(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0094296
(43) 공개일자 2014년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0006933
(22) 출원일자 2013년01월22일
심사청구일자 2013년01월22일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
송인혁
경남 창원시 성산구 외리로34번길 13, 102동 1402호 (성주동, 한림푸르지오)
김영욱
서울특별시 도봉구 해등로 32, 108동 403호 (창동, 서울가든아파트)
엄정혜
서울특별시 성북구 정릉로 402 현대아파트 101-1412
(74) 대리인
김정수

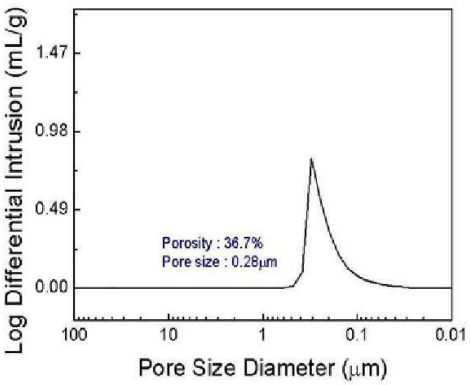
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물, 이를 이용한 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법, 이에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막, 및 이를 포함하는 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물, 이를 이용한 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법, 이에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 점토계 원료 분말 70 내지 99.8 중량% 및 강도증진제 0.2 내지 12 중량%를 포함하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물, 이를 이용한 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법, 이에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터에 대한 것이다. 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물을 이용해 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조할 경우, 점토 입자들을 결합시키기 위해 소듐 보레이트 등의 결합재를 강도증진제로 사용하고, 필요에 따라 선택적으로 기공형성제를 첨가함으로써, 소결 분위기의 제약 없이 종래보다 현저히 저렴한 원료를 사용하여 기름이 오염된 수용액의 정화특성이 우수한 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 경제적으로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막은 소듐 보레이트 등의 결합재를 강도증진제로 사용하여 점토광물 입자들 상호 간을 강하게 결합시켜 고강도를 가지며, 강도증진제의 함량 또는 강도증진제 및 기공형성제의 함량에 의해 제어된 소정의 기공율을 가지기 때문에 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인, 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3300
부처명	지식경제부
연구사업명	주요사업
연구과제명	다공성 세라믹 분리막 제조 기술 개발(2/3)
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원부설재료연구소
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

점토계 원료 분말 70 내지 99.8 중량% 및 강도증진제 0.2 내지 12 중량% 를 포함하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 점토계 원료는 벤토나이트(bentonite), 규조토(diatomite), 헥토라이트(hectorite), 카오리나이트(kaolinite), 할로이사이트(halloysite), 파이로필라이트(pyrpphyllite), 라포나이트(laponite), 몬트모릴로나이트(montmorilonite), 마이카(mica), 일라이트(illite), 활석(talc) 및 스멕타이트(smectite)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 점토광물인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 강도증진제는 BaO, SrO, CaO, 소듐보레이트(sodium borate, $Na_2B_4O_7.10H_2O$) 및 열분해되어서 BaO, SrO, CaO, 소듐보레이트 무수물($Na_2B_4O_7$), 소듐보레이트 오수화물($Na_2B_4O_7.5H_2O$) 또는 소듐보레이트 비정질상을 산출하는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 기공형성제 18 중량% 이하를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 기공형성제는 카본블랙인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물.

청구항 6

(a) 점토계 원료 70 내지 99.8 중량% 및 강도증진제 0.2 내지 12 중량%를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 점토계 원료는 벤토나이트(bentonite), 규조토(diatomite), 헥토라이트(hectorite), 카오리나이트(kaolinite), 할로이사이트(halloysite), 파이로필라이트(pyrpphyllite), 라포나이트(laponite), 몬트모릴로나이트(montmorilonite), 마이카(mica), 일라이트(illite), 활석(talc) 및 스멕타이트(smectite)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 점토광물인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 강도증진제는 BaO, SrO, CaO, 소듐보레이트(sodium borate, $Na_2B_4O_7.10H_2O$) 및 열분해되어서 BaO, SrO, CaO, 소듐보레이트 무수물($Na_2B_4O_7$), 소듐보레이트 오수화물($Na_2B_4O_7.5H_2O$) 또는 소듐보레이트 비정질상을 산출하는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 기공형성제 18 중량% 이하를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 기공형성제는 카본블랙인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 단계 (b)는 프레스 성형, 냉간 정수압 프레스 성형, 압출성형 또는 분말 사출 성형을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 단계 (c)는 800 ~ 1200 ℃의 온도에서 10분 내지 12 시간 동안 유지하면서 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법.

청구항 13

제6항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막.

청구항 14

제13항에 있어서, 기공율(porosity)이 20 내지 55 %인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막.

청구항 15

제13항에 있어서, 굽힘 강도(flexural strength)가 6 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막.

청구항 16

제13항에 있어서, 기공크기 분포가 단일 기공크기 분포 (unimodal pore size distribution)을 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막.

청구항 17

제13항에 있어서, 평균기공크기가 0.01 내지 3 ㎛인 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막.

청구항 18

제14항 내지 제17항에 기재된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 포함하여 이루어지며, 기름의 제거율이 95% 이상인 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물, 이를 이용한 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법, 이에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 점토계 원료 및 강도 증진제를 포함하는 다공성 세라믹 분리막 제조용 조성물, 상기 조성물을 이용하여 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하는 방법, 상기 방법에 의해 제조된 기름에 오염된 물(oily water)의 정화용 다공성 점토 기반 세라믹 분리막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 세라믹 분리막은 식료품이나 의약품의 정제, 폐기가스의 여과 등 다양한 산업적 응용분야를 가지며, 그

중에 대표적인 것은 수질 정화용 분리막으로 사용되는 것이다. 산업적으로는 고분자 분리막이 광범위하게 사용되고 있지만, 기계적 강도가 낮고, 화학적 안정성이 떨어지며, 온도저항성이 낮은 단점이 있다. 반면에 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 내산성이 우수하고, 고온 안정성이 우수하여 고분자 분리막 보다 가혹한 조건, 예를 들면, 강산성, 강알칼리성, 유기용매, 기름을 포함하는 용액의 분리 및 정화에 사용 가능하고, 고온에서도 사용가능한 장점을 가진다. 또한, 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 생물학적 저항성이 우수하여 내구성이 우수한 장점을 가진다.

[0003] 이러한 세라믹 분리막과 관련된 종래의 기술로서, 대한민국 등록 특허 10-0508692호에서는 알루미나 분말, 지르코니아 분말, 실리카 중에서 선택되는 무기입자를 주요 원료로 사용하여 제조되는 다공성 세라믹 중공사 무기질 지지체를 1300~1400°C 온도 범위에서 소결함으로서 제조하는 제조방법을 제시한다. 또한, 미국 특허 6,077,800호에서는 알루미나, 티타니아, 뮬라이트, 지르코니아, 실리카, 스피넬 및 상기 원료의 혼합물로 구성된 다공성 세라믹 멤브레인 및 필터의 제조방법 및 다공성 세라믹 멤브레인 및 필터를 제공한다.

[0004] 이와 같이, 현재 널리 연구되거나 사용 중인 다공성 세라믹 분리막의 재질은 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 뮬라이트 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 또는 탄화규소(SiC) 등으로 한정되어 있다.

[0005] 하지만, 상기와 같은 재질로 이루어진 세라믹 분리막은 그 가격이 고분자 분리막에 비하여 매우 높기 때문에, 상술한 바와 같이 다공성 세라믹분리막이 고분자 분리막에 비하여 여러 가지 측면에서 우수한 장점을 가짐에도 불구하고 산업적으로 광범위하게 사용되지 못하고 있다.

[0006] 따라서, 상기에서 언급한 종래 기술에 비해 다공성 세라믹 분리막을 제조하는 비용을 현저히 낮출 수 있는 방안에 대한 요구가 절실한 상황이다. 본 발명에서는 기존의 다공성 세라믹 분리막의 원료보다 현저하게 경제적인 원료를 다공성 세라믹 분리막의 원료로 사용함으로서 종래 기술의 문제점을 해결하고자하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 종래 기술에서 사용된 원료보다 현저하게 저렴한 원료를 사용하여 소정의 기공율, 기공크기, 기공크기 분포, 굽힘 강도 및 기름에 대한 분리 특성을 가지는 다공성 세라믹 분리막을 제조하는데 사용되는 조성물, 상기 조성물을 이용한 다공성 세라믹 분리막의 제조방법, 상기 방법에 의해 제조된 다공성 세라믹 분리막, 및 상기 다공성 세라믹 분리막을 포함하여 이루어진 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 점토계 원료 분말 70 내지 99.8 중량% 및 강도증진제 0.2 내지 12 중량% 포함하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물을 제안한다.

[0009] 또한, 본 발명은 (a) 점토계 원료 70 내지 99.8 중량% 및 강도증진제 0.2 내지 12 중량%를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법을 제안한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제안한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 포함하여 이루어지는 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터를 제안한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물을 이용해 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조할 경우, 점토 입자들을 결합시키기 위해 소듐 보레이트 등의 결합재를 강도증진제로 사용하고, 필요에 따라 선택적으로 기공형성제를 첨가함으로써, 소결 분위기의 제약 없이 종래보다 현저히 저렴한 원료를 사용하여 기름이 오염된 수용액의 정화특성이 우수한 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 경제적으로 제조할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막은 소듐 보레이트 등의 결합재를 강도증진제로 사용하여 점토광물 입자들 상호 간을 강하게 결합시켜 고강도를 가지며, 강도증진제의 함량 또는 강도증진제 및 기공형성제의 함량에 의해 제어된 소정의 기공율을 가지기 때문에 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인, 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본원 실시예 1 내지 3에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 시편에 대한 기공도(porosity) 측정 결과이다.

도 2는 본원 실시예 7에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 시편에 대한 기공크기 분포도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0016] 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물은 점토계 원료 분말 및 강도증진제를 포함한다.

[0017] 여기서, 다공성 점토 기반 세라믹 분리막이란, 결합재로 작용하는 강도증진제에 의해 결합된 점토광물 입자들이 골재를 이루고, 이와 같이 결합된 점토광물 입자 간의 공극 및 기공 형성제에 의해 형성되는 기공에 의해 다공성을 가지는 세라믹 재질의 분리막을 의미한다.

[0018] 상기 점토계 원료는 벤토나이트(bentonite), 규조토(diatomite), 헥토라이트(hectorite), 카오리나이트(kaolinite), 할로이사이트(halloysite), 파이로필라이트(pyrpphyllite), 라포나이트(laponite), 몬트모릴로나이트(montmorilonite), 마이카(mica), 일라이트(illite), 활석(talc), 및 스멕타이트(smectite)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 점토광물인 것이 바람직하다.

[0019] 그리고, 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물은 상기 점토계 원료 분말을 전체 조성물 중량 기준으로 70 내지 99.8 중량%의 범위로 포함하는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명에 있어서 상기 점토계 원료 분말의 입도는 특별히 제한되지는 않으나, 평균 직경이 0.01 내지 10 ㎛인 것이 바람직하다. 점토계 원료 분말 입자의 평균 직경이 0.01 ㎛ 미만인 경우에는 최종 제조되는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 평균 기공 직경이 지나치게 작아져 기름에 오염된 수용액의 정화 처리 용량(보통 '통기도'로 표현)이 현저히 떨어져, 통상의 기름에 오염된 수용액의 정화 처리에서 요구되는 세라믹 분리막의 평균 기공 직경을 만족할 수 없고, 점토계 원료 분말 입자의 평균 직경이 10 ㎛를 초과하면, 거대 기공의 비율이 높아짐에 따라 기름에 오염된 수용액의 정화 처리 능력이 현저히 떨어지고, 기계적 강도가 저하되어 재료의 내구성 측면에서 바람직하지 못하다.

[0021] 상기 강도증진제는 BaO, SrO, CaO, 소듐보레이트(sodium borate, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 및 열분해되어서 BaO, SrO, CaO, 소듐보레이트 무수물($Na_2B_4O_7$), 소듐보레이트 오수화물($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) 또는 소듐보레이트 비정질상을 산출하는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0022] 여기서, 열처리 공정 중에 열분해되어 BaO, SrO 또는 CaO를 산출하는 화합물은 800°C 이하의 온도에서 분해되어 BaO, SrO 또는 CaO를 산출하는 화합물이라면 어떤 것이라도 무방하며, 구체적으로, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ 등의 카보네이트 화합물 또는 $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 등의 나이트레이트 화합물을 예로 들 수 있다.

[0023] 상기 강도증진제의 함량은 최종적으로 얻어지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기공율이 20~55 %가 되도록 적절히 조절하여 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 전체 조성물 중량 기준으로 0.2 내지 12 중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 참고로, 카보네이트 또는 나이트레이트 형태로 첨가할 때에는 산화물 기준으로 전체 조성물 중량의 0.2 내지 12 중량%가 되도록 첨가할 수 있다.

[0024] 한편, 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물은 상기 점토계 원료 분말 및 강도증진제 외에 기공형성제를 추가로 포함할 수 있다.

[0025] 상기 기공 형성제는 최종적으로 얻어지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기공율은 물론 기공 크기를 제어하기 위해 선택적으로 첨가되는 것으로서, 소결 공정중에 열분해 되어 제거되고 기공을 형성할 수 있는 유기 또는 무기 물질이면 그 종류에 제한 없이 채택 가능하나, 3 μm 이하의 기공크기를 얻기 위해서는 입자크기가 nm 크기로서 충분히 작고, 가격이 저렴하여 경제적인 카본블랙을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0026] 그리고, 상기 기공 형성제의 함량은 최종적으로 얻어지는 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기공율이 20~55 %가 되도록 적절히 조절하여 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 전체 조성물 중량 기준으로 18 중량% 이하인 것이 바람직하다. 기공 형성제의 함량이 18 중량% 초과인 경우에는 거대 기공 및 과도한 기공 형성으로 인해 점토 기반 세라믹 분리막의 분리특성이 저하되고 기계적 강도가 저하되는 문제점이 유발된다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 조성물은 해당 조성물을 이용해 점토 기반 세라믹 분리막을 제조함에 있어서 성형체 형성시 성형성을 증가시키고 취급이 용이한 정도의 강도를 부여하기 위해 상기에서 언급한 주성분 외에 유기 바인더를 추가로 포함할 수 있고, 균일한 조성물을 형성하기 위해 용매를 추가로 포함할 수 있다. 유기 바인더로서는 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 아세테이트, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복실메틸셀룰로오스 등을 구체적인 예로서 들 수 있다. 한편, 유기 바인더의 함량은 전체 조성물 중량 기준으로 0.2 내지 7 중량% 추가로 포함할 수 있다. 유기 바인더의 함량이 0.2 중량% 미만이면 성형체의 성형성 및 강도 증가 효과가 기대에 미치지 못하며, 7 중량%를 초과하면 유기 바인더의 탈지에 따른 기공 형성이 과도하게 이루어져 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 강도 부족을 초래하는 문제점을 가진다. 용매는 그 종류가 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로, 경제성 측면을 고려하여 물을 사용할 수 있다.

[0028] 다음으로, 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법에 대해 설명한다.

[0029] 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조방법은, (a) 점토계 원료 70 내지 99.8 중량% 및 강도증진제 0.2 내지 12 중량%를 포함하는 혼합 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계를 포함하며, 이하에서 상기 각 단계에 대해 상세히 설명한다.

[0030] 본 제조방법의 단계(a)에서는 점토계 원료 70 내지 99.8 중량% 및 강도증진제 0.2 내지 12 중량%를 혼합하여 균일한 조성물을 형성하는 공정을 거쳐 혼합 분말을 제조하며, 필요에 따라 상기 조성물을 건조하는 과정을 더 거칠 수 있다. 이때, 상기 조성물은 위에서 설명한 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 제조용 조성물인 것이 바람직하다.

[0031] 본 단계(a)에서 각 성분들을 혼합하여 균일한 조성물을 형성하기 위한 방법은, 해당 성분들이 균일하게 혼합되어 조성물을 형성할 수 있는 방법이기만 하면 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등을 이용한 밀링(milling)을 통해 기계적으로 혼합하여 조성물을 형성할 수 있다.

[0032] 본 제조방법의 단계 (b)는 단계 (a)에서 얻어진 혼합 분말을 이용하여 성형체를 제조하는 단계로서, 이때 사용되는 성형 방법은 프레스 성형, 냉간 정수압 프레스 성형, 압출성형, 분말 사출 성형 등의 성형 등 소결 공정을

진행하기에 적합한 형상을 지니는 성형체를 얻을 수 있는 방법인 이상 그 제한이 없으나, 프레스 성형이 단순한 방식에 의한 성형체 제조의 용이성 측면 및 경제적인 측면에서 바람직하다. 한편, 상기 성형체는 디스크(disc), 펠릿(pellet), 튜브(tube) 형상 등 사용하고자 하는 용도에 적합하게 그 형태의 제약 없이 제조될 수 있다.

[0033] 본 제조방법의 단계 (c)는 단계 (b)에서 얻어진 성형체를 소결하는 단계로서, 본 단계 (c)에서 이루어지는 소결은 800℃ 내지 1200℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 소결 온도가 800℃ 미만이면 소결이 불충분하여 다공성 세라믹 분리막으로 사용하기에 충분한 기계적 강도가 나오지 않으며, 소결 온도가 1200℃를 초과하면 소결이 과도하게 진행되어 기공율이 20% 미만으로 낮아져, 다공성 분리막으로 적합하지 않을 뿐만 아니라 무엇보다도 높은 소결 온도에 따른 경제성 저하라는 종래 기술의 단점을 그대로 답습하게 되는 문제가 생긴다.

[0034] 본 단계의 소결은 상기 소결 온도 범위에 속하는 임의의 온도 T1 및 T2 (단, T1 < T2)를 결정한 후, T1으로부터 T2까지 소결 시간 동안 서서히 상승시키면서 수행해도 좋고, 상기 소결 온도 범위에 속하는 소정 온도로 소결 시간 내내 유지하면서 수행해도 좋다. 소정 온도로 유지하여 소결하는 경우, 하나의 온도 수준만으로 유지할 수도 있고, 복수의 온도 수준으로 유지할 수도 있으며, 이때, 복수 온도 수준으로 유지하는 경우에는, 각 온도 수준에서의 유지 시간을 동일 또는 상이하게 할 수 있다.

[0035] 소결 시간과 관련해서는, 상기 소결 온도에서 10분 내지 12 시간 동안 유지하면서 소결하는 것이 바람직하다. 소결 시간이 10분 미만이면 소결이 어려우며, 소결 시간이 12 시간을 초과하면 제조 공정의 비용 면에서 바람직하지 않다.

[0036] 소결 분위기와 관련해서는, 진공 분위기, 환원 분위기, 불활성 분위기 등에서 소결을 해도 좋으나, 대기압 하에서 소결하는 것이 가장 바람직하다.

[0037] 본 발명에 따른 다공성 점토 기반 세라믹 분리막은 상기 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 제조방법에 의해 제조되어 20 내지 55 %의 기공율(porosity)을 가지고, 기공크기가 3 μm 이하여서 다공성 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인, 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등의 재료에 요구되는 충분한 내구성, 우수한 분리 효율, 압력 손실 저감 등의 특성을 가진다.

[0038] 또한, 상기 다공성 점토 기반 세라믹 분리막은 강도증진제가 첨가되어 점토광물 입자 사이를 강하게 결합시키는 결합상으로서 작용하기 때문에 다공성 분리막으로 사용시 유체의 누설을 최소화할 수 있으며, 6 MPa 이상의 굽힘 강도(flexural strength)를 가져 필터 등에 요구되는 내구성을 충족시킨다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인 및 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터는 상기 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 포함하여 이루어진다. 즉, 상기 다공성 점토 기반 세라믹 분리막은 세라믹 멤브레인용 지지체는 물론, 그 자체가 수질정화용 세라믹 멤브레인 및 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등의 용도로 효과적으로 사용될 수 있다.

[0040] 아래에서 본 발명에 대해 실시예를 기초로 하여 상세하게 설명한다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0041] <실시예 1>

[0042] 점토광물로서 상용 카오리나이트 36.50 중량%, 상용 벤토나이트 28.84 중량%, 상용 탈크 28.84 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 1.94 중량% 및 $BaCO_3$ 0.97 중량%, 유기바인더로서 폴리에틸렌글리콜 2.91 중량%를 증류수 및 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 볼 밀링하였다. 이렇게 해서 얻어진 슬러리를 건조하고, 시빙(seiving)하고, 금형몰드로 50 MPa의 압력으로 일축 가압 성형을 하여 성형체를

제작하였다. 상기 성형체를 3 ℃/분의 승온 속도로 가열하여 대기 중에서 1000℃에서 8시간 동안 소결한 후 노냉하여 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0043] <실시예 2>

[0044] 점토광물로서 상용 카오리나이트 34.63 중량%, 상용 벤토나이트 27.35 중량%, 상용 탈크 27.35 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 1.94 중량% 및 $BaCO_3$ 0.97 중량%, 기공형성제로서 입자크기 70 nm의 카본블랙 4.85 중량% 및 유기바인더로서 폴리에틸렌글리콜 2.91 중량%를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0045] <실시예 3>

[0046] 점토광물로서 상용 카오리나이트 32.75 중량%, 상용 벤토나이트 25.85 중량%, 상용 탈크 25.85 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 1.94 중량% 및 $BaCO_3$ 0.97 중량%, 기공형성제로서 입자크기 70 nm의 카본블랙 9.72 중량%, 및 유기바인더로서 폴리에틸렌글리콜 2.92 중량%를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0047] <실시예 4>

[0048] 점토광물로서 벤토나이트 30.20 중량%, 규조토 20.99 중량%, 카오리나이트 20.99 중량%, 몬트모릴로나이트 20.89 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 2.97중량%, $BaCO_3$ 1.98 중량%, $CaCO_3$ 0.99중량%, 유기바인더로서 폴리비닐알콜 0.99 중량%를 증류수 및 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 볼 밀링하였다. 이렇게 해서 얻어진 슬러리를 건조하고, 시빙(seiving)하고, 금형몰드로 38 MPa의 압력으로 일축 가압 성형을 하여 성형체를 제작하였다. 상기 성형체를 4 ℃/분의 승온 속도로 가열하여 대기 중에서 1050℃에서 8시간 동안 소결한 후 노냉하여 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0049] <실시예 5>

[0050] 점토광물로서 카오리나이트 32.18 중량%, 규조토 20.00 중량%, 파이로필라이트 19.90 중량%, 활석 15.94 중량%, 규조토 5.05 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 3.96 중량%, $SrCO_3$ 0.99 중량%, $CaCO_3$ 0.99 중량%, 유기바인더로서 폴리비닐알콜 0.99 중량%를 증류수 및 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 볼 밀링하였다. 이렇게 해서 얻어진 슬러리를 건조하고, 시빙(seiving)하고, 금형몰드로 38 MPa의 압력으로 일축 가압 성형을 하여 성형체를 제작하였다. 상기 성형체를 3 ℃/분의 승온 속도로 가열하여 대기 중에서 950℃에서 10시간 동안 소결한 후 노냉하여 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0051] <실시예 6>

[0052] 점토광물로서 벤토나이트 27.23 중량%, 규조토 18.91 중량%, 카오리나이트 18.91 중량%, 일라이트 18.91 중량%, 활석 4.16 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 2.97 중량%, $BaCO_3$ 1.98 중량%, $SrCO_3$ 0.99 중량%, 기공형성제로서 입자크기 65 nm의 카본블랙 4.95 중량%, 유기바인더로서 폴리비닐알콜 0.99 중량%를 사용한 것 외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0053] <실시예 7>

[0054] 점토광물로서 카오리나이트 95.15 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 1.94중량%, 유기바인더로서 폴리에틸렌글리콜 2.91 중량%를 증류수 및 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 볼 밀링하였다. 이렇게 해서 얻어진 슬러리를 건조하고, 시빙(seiving)하고, 금형몰드로 50 MPa의 압력으로 일축 가압 성형

을 하여 성형체를 제작하였다. 상기 성형체를 3 ℃/분의 승온 속도로 가열하여 대기 중에서 1100℃에서 2시간 동안 소결한 후 노냉하여 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0055] <실시예 8>

[0056] 점토광물로서 카오리나이트 92.23 중량%, 강도증진제로서 소듐보레이트 4.86 중량%, 유기바인더로서 폴리에틸렌 글리콜 2.91 중량%를 증류수 및 알루미나(Al_2O_3) 볼과 함께 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 동안 볼 밀링하였다. 이렇게 해서 얻어진 슬러리를 건조하고, 시빙(seiving)하고, 금형몰드로 50 MPa의 압력으로 일축 가압 성형을 하여 성형체를 제작하였다. 상기 성형체를 3 ℃/분의 승온 속도로 가열하여 대기 중에서 900℃에서 2시간 동안 소결한 후 노냉하여 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0057] <실시예 9>

[0058] 소결이 1000℃에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0059] <실시예 10>

[0060] 소결이 1100℃에서 수행되는 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0061] <실험예 1>

[0062] 실시예 1 내지 3에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 시편에 대해 아래 식 (1)을 이용해 그 부피밀도(bulk density)를 구한 후, 이를 이용해 아래 식 (2)로부터 기공도(porosity)를 산출하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0063] $부피밀도(g/cm^3) = 건조질량(g) / 부피(cm^3)$ (1)

[0064] $기공도(\%) = (1 - 부피밀도/이론밀도) \times 100$ (2)

[0065] 도 1로부터 실시예 1 내지 3에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 시편의 기공도는, 카본블랙을 첨가하지 않은 실시예 1의 시편은 기공율이 33.8%이고, 카본블랙을 4.85중량% 첨가한 실시예 2의 시편은 기공율이 38.6%이고, 카본블랙을 9.72 중량% 첨가한 실시예 3의 시편은 기공율이 44.1%이다. 도 1의 결과로부터 일정 소결 온도(실시예 1 내지 3의 경우 1000℃)에서 일정 시간(실시예 1 내지 3의 경우 8시간) 동안 소결한 경우 카본블랙 함량이 증가함에 따라 기공율도 함께 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 따라서, 기공형성제 함량을 조절함으로써 33.8% 내지 44.1%의 범위에서 기공율을 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0066] <실험예 2>

[0067] 실시예 4 내지 10에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 시편에 대해 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 기공율을 측정하였고, 그 결과를 표 1에서 보여준다.

표 1

[0068] 실시예 4-10에서 제조된 시편의 기공율

시편	소결온도	소결시간	기공율
실시예4	1050°C	8시간	25.3%
실시예5	950°C	10시간	32.5%
실시예6	950°C	10시간	38.1%
실시예7	1100°C	2시간	36.7%
실시예8	900°C	2시간	39.5%
실시예9	1000°C	2시간	37.2%
실시예10	1100°C	2시간	36.9%

[0069] [표 1]에서 조성은 동일하지만 소결 온도가 다른 실시예 8-10에서 제조된 시편의 기공율을 살펴보면, 900°C에서 소결한 실시예 8에서 제조된 시편의 기공율은 39.5% 이었고, 1000°C에서 소결한 실시예 9에서 제조된 시편의 기공율은 37.2% 이었고, 1100°C에서 소결한 실시예 10에서 제조된 시편의 기공율은 36.9% 이었다. 즉, 동일 조성의 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 원료 조합을 사용하여 제조된 시편의 소결시, 소결 시간을 일정하게 하고 (실시예 8내지 10의 경우 2시간), 소결온도를 일정범위에서 달리하면(실시예 8 내지 10의 경우 900~1100°C 범위) 기공율을 36.9%에서 39.5% 범위에서 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0070] <실험예 3>

[0071] 실시예 1 내지 10에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 시편의 굽힘 강도를 3점 굽힘 시험을 통하여 측정하였다. 이 때, 응력을 가하는 속도(cross-head speed)는 0.5 mm/min 로 하였고, 3점 굽힘 시험의 지지대간 거리(span)은 30 mm로 하였으며, 이와 같이 측정된 굽힘 강도를 [표 2]에서 보여준다. [표 2]에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 다공성 점토 기반 세라믹 분리막은 굽힘 강도가 6 MPa 이상으로 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인 및 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등의 용도로 사용하기에 충분한 기계적 강도를 가졌다.

표 2

[0072] 실시예 1-10에서 제조된 시편의 굽힘 강도

시편	곡강도
실시예1	57.9 MPa
실시예2	40.4 MPa
실시예3	31.7 MPa
실시예4	75.2 MPa
실시예5	60.5 MPa
실시예6	51.4 MPa
실시예7	6.4 MPa
실시예8	7.8 MPa
실시예9	17.7 MPa
실시예10	19.0 MPa

[0073] <실험예 4>

[0074] 실시예 1 내지 10에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기공크기 및 분포를 수은 기공도 측정 장치(AutoPore IV9500 v1.04, Micromeritics Instrument Corporation)를 사용하여 측정하였고, 평균 기공크기를 [표 3]에 나타내었다. 도 2는 실시예 7에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막 시편에 대한 기공크기 분포도이며, 평균기공크기가 0.26 μm이고 단일 기공크기 분포(unimodal pore size distribution)를 갖는 것을 알

수 있다.

표 3

[0075] 실시예 1-10에서 제조된 시편의 평균기공크기

시편	평균기공크기
실시예1	0.65 ㎛
실시예2	0.74 ㎛
실시예3	1.25 ㎛
실시예4	0.08 ㎛
실시예5	0.23 ㎛
실시예6	0.34 ㎛
실시예7	0.26 ㎛
실시예8	0.40 ㎛
실시예9	0.43 ㎛
실시예10	0.51 ㎛

[0076] <실험예 5>

[0077] 실시예 1 내지 10에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막이 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터로 사용되기에 적합한 품질을 가졌는지 확인하기 위해 각 분리막 시편에 대해 다음과 같이 기름 제거율(rejection rate)을 측정하였다.

[0078] (1) 1000 ppm의 기름 농도를 갖는 기름(kerosine)과 물의 혼합 용액에 기름의 분산제로서 트윈 80번(Tween #80)을 100 ppm 첨가하여 고속 호머지나이저(homogenizer) 및 초음파 분산기를 사용하여 기름-물 에멀전(emulsion) 용액을 제조하였고, (2) 본 발명에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막을 사용하여 공기압 1 기압을 가하여 여과(filtration) 실험을 하였고, (3) 본 발명에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 여과성능을 UV/VIS 스펙트로미터(Spectrometer)(SHIMAZU사의 UV-1650 사용)를 이용하여 여과 전과 후의 기름에 대한 흡광 파장 및 흡광 강도를 측정하여 아래 식 (3)을 사용하여 제거율을 측정하였다.

[0079] *제거율(%) = (1-여과액의 기름농도(ppm) / 여과전 용액의 기름농도(ppm)) X 100* (3)

[0080] 상기 식 (3)을 사용하여 계산된 실시예 1 내지 10에서 제조된 다공성 점토 기반 세라믹 분리막의 기름 제거율은 [표 4]에 나타내었다.

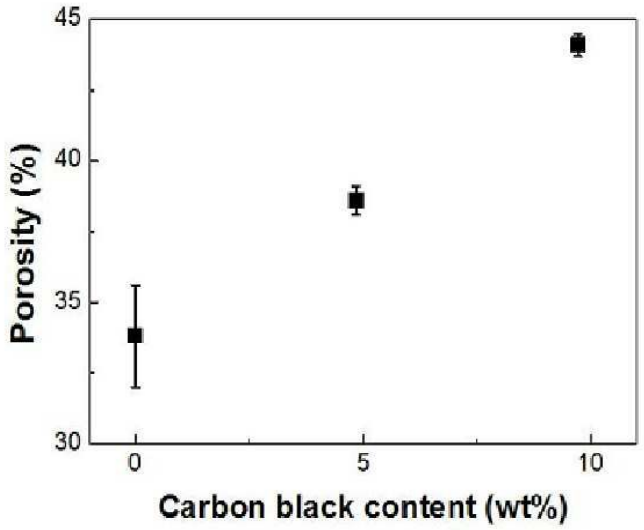
표 4

[0081] 실시예 1-10에서 제조된 시편의 기름 제거율

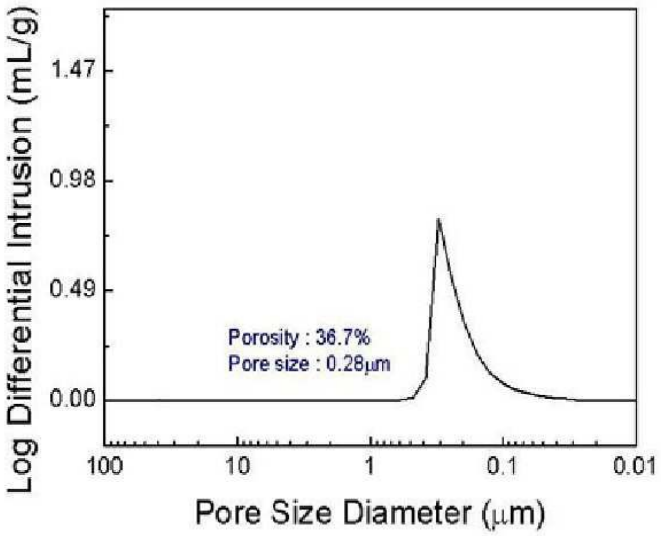
시편	제거율 (rejection rate)
실시예1	96.8%
실시예2	96.7%
실시예3	96.3%
실시예4	99.9%
실시예5	98.7%
실시예6	97.6%
실시예7	97.9%
실시예8	97.5%
실시예9	97.2%
실시예10	97.1%

도면

도면1


45
40
35
30
Porosity (%)
0
5
10
Carbon black content (wt%)

도면2


1.47
0.98
0.49
0.00
Log Differential Intrusion (mL/g)
Porosity : 36.7%
Pore size : 0.28μm
100
10
1
0.1
0.01
Pore Size Diameter (μm)