



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월27일

(11) 등록번호 10-1892108

(24) 등록일자 2018년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/10 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)

B01D 69/08 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01) B01D 71/44 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7011268

(22) 출원일자(국제) 2011년09월30일

심사청구일자 2016년07월19일

(85) 번역문제출일자 2013년04월30일

(65) 공개번호 10-2014-0040065

(43) 공개일자 2014년04월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/001701

(87) 국제공개번호 WO 2012/047282

국제공개일자 2012년04월12일

(30) 우선권주장

61/404,302 2010년09월30일 미국(US)

61/465,871 2011년03월25일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP59059213 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

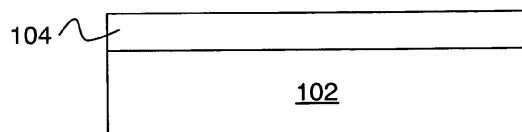
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 정삼투용 박막 복합 멤브레인 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 복합 박막 멤브레인에 친수성 지지층 및 폴리아미드 거부층을 지닌 정삼투 멤브레인에 관한 것이다. 바람직한 지지층 물질은 아라미드 폴리머 및 PVDF를 포함한다. 멤브레인의 처리 특성을 개선시키기 위해 직조 또는 부직 메쉬가 포함될 수 있다. 플랫 시트 및 중공 섬유 형태가 가능하다. 방오 기술이 제공된다. 폴리아미드층이 계면 중합에 의해 친수성 지지층 상에 형성될 수 있다. 적용은 정삼투 및 압력 지연 삼투 적용, 예컨대 산업 생성물 및/또는 폐기물 농축, 수난, 에너지/압력 생성, 및 화학물질의 조절된 전달(예를 들어, 약제 적용을 위위해)을 포함한다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

클라레, 제니퍼, 이.

미국 94703 캘리포니아 버클리 맥킨리 애비뉴 2124
#15

노이, 알렉산드르

미국 94070 캘리포니아 샌 카를로스 크레스트뷰 드
라이브 1080

바카진, 올가카

미국 94578 샌리앤드로 그레이머시 드라이브 16091

(56) 선행기술조사문헌

JP2010094641 A*

US20100062156 A1*

US20100206811 A1

US20100059433 A1

US06413070 B1

US20020063093 A1

US20110132834 A1

US20110220574 A1

US20120008038 A1

US20130203873 A1

WO2009039467 A1

WO2010144057 A1

WO2011028541 A2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 아라미드 폴리머를 포함하는 친수성의 다공성 지지층;

70 내지 170개/cm의 메쉬 수를 갖는, 지지층에 내재된 직조 메쉬(woven mesh); 및

제 1 폴리아미드 거부층을 포함하는 정삼투 멤브레인(forward osmosis membrane)으로서,

지지층 및 거부층이 박막 복합 멤브레인에 포함되고, 지지층 및 거부층이 박막 복합 멤브레인 내에서 서로에 대해 인접층인, 정삼투 멤브레인.

청구항 2

제 1항에 있어서, 박막 복합 멤브레인에 제 2 폴리아미드 거부층을 추가로 포함하고, 지지층이 제 1 거부층과 제 2 거부층 사이에 개재되는, 정삼투 멤브레인.

청구항 3

제 1항에 있어서, 멤브레인이 플랫 시트(flat sheet)로서 구성되는, 정삼투 멤브레인.

청구항 4

제 1항에 있어서, 멤브레인이 중공 섬유로서 구성되는, 정삼투 멤브레인.

청구항 5

제 4항에 있어서, 제 1 폴리아미드 거부층이 중공 섬유의 외측 표면에 있는, 정삼투 멤브레인.

청구항 6

제 4항에 있어서, 제 1 폴리아미드 거부층이 중공 섬유의 내측 표면에 있는, 정삼투 멤브레인.

청구항 7

제 1항에 있어서, 지지층에 위치한 복수의 탄소 나노튜브를 추가로 포함하는, 정삼투 멤브레인.

청구항 8

제 1항의 멤브레인을 포함하는, 멤브레인 요소.

청구항 9

제 1항에 있어서, 박막 복합 멤브레인 상에 위치한 하나 이상의 방오층(anti-fouling layer)을 추가로 포함하는, 정삼투 멤브레인.

청구항 10

제 1항의 멤브레인을 포함하는 수낭(hydration bag).

청구항 11

제 1항의 멤브레인을 포함하는 정삼투 장치를 사용하여 산업 생성물 또는 산업 폐기물을 농축시키는 방법.

청구항 12

제 1항의 멤브레인을 포함하는 압력 지연 삼투(PRO) 장치를 사용하여 압력 지연 삼투에 의해 압력 및/또는 에너지를 생성시키는 방법.

청구항 13

제 1항의 멤브레인을 포함하는 조절 방출 장치를 사용하는, 화학물질의 조절 방출 방법.

청구항 14

정삼투 멤브레인을 제조하는 방법으로서,

하나 이상의 아라미드 폴리머를 포함하는 친수성 지지층을 제공하는 단계;

70 내지 170개/cm의 메쉬 수를 갖는 직조 메쉬를 지지층에 내재시키는 단계; 및

계면 중합 공정에 의해 지지층 상에 폴리아미드 거부층을 형성시켜 박막 복합 멤브레인을 형성시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 박막 복합 멤브레인을 도파민과 방오 폴리머의 혼합물에 노출시킴으로써 박막 복합 멤브레인 상에 하나 이상의 방오층을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정삼투용 멤브레인에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 정삼투는 물이 투과성 멤브레인을 통해 상대적으로 높은 수질 농도(water concentration)를 지닌 용액(공급 용액)으로부터 상대적으로 낮은 수질 농도를 지닌 용액(유도 용액(draw solution))으로 흐르는 공정이다. 정삼투를 위한, 그리고, 압력 지연 삼투의 관련 공정을 위한 멤브레인이 오래 동안 연구되어 왔다. 그러나, 다른 요망하는 멤브레인 특성, 예컨대 낮은 용질 플럭스, 내오염성, 우수한 기계 처리성 등과 함께 높은 물 플럭스(water flux)를 제공하기 위한 과제가 남아있다. 따라서, 정삼투 및 압력 지연 삼투를 위한 개선된 멤브레인을 제공하는 것이 당 분야를 발전시킬 것이다.

발명의 내용

[0003] 요약

[0004] 박막 복합 멤브레인이 개선된 정삼투(FO) 및 압력 지연 삼투(PRO) 성능을 제공하기 위해 사용된다. 이들 멤브레인은 바람직하게는 다공성인, 친수성 지지층을 포함한다. 하나 이상의 폴리아미드 거부층이 지지층의 표면에 형성되고, 이로써 박막 복합 멤브레인을 형성한다. 본원에서 사용되는 "박막 복합 멤브레인"은 단일 멤브

레인을 형성하도록 합쳐진 상이한 물질의 층을 지닌 멤브레인으로서 정의된다. 이러한 층형성된 구성은 멤브레인의 성능 및 내구성을 최적화하는 물질 조합을 사용가능하게 한다. 본원에서 사용되는 "폴리아미드"는 하나 이상의 이- 또는 다작용성 아민과 하나 이상의 이- 또는 다작용성 아실 클로라이드 간의 중합에 의해 형성되는 $R1-C(=O)-NH-R2$ 결합을 지닌 어떠한 폴리머로서 정의된다. 이러한 중합은 바람직하게는 하기에서 보다 자세히 기술되는 바와 같은 계면 중합(interfacial polymerization)이다. 이- 또는 다작용성 아민은 방향족 및/또는 지방족일 수 있다. 이- 또는 다작용성 아실 클로라이드는 방향족 및/또는 지방족일 수 있다.

[0005] 지지층 물질에 대한 바람직한 선택은 아라미드 폴리머, 예컨대 메타-아라미드, 및 메타-아라미드(예를 들어, Nomex®)와 파라-아라미드(예를 들어, Kevlar®)의 혼합물을 포함한다. 지지층 물질의 다른 바람직한 선택은 아크릴레이트-개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 폴리머를 포함한다.

[0006] 부직 메쉬(non-woven mesh) 또는 직조 메쉬(woven mesh)가 지지층에 혼입되어 멤브레인의 처리 특성을 개선시킬 수 있다. 그러나, 몇몇 경우에는 지지층에 메쉬가 포함되는 않는 것이 바람직하다.

[0007] 몇몇 경우, 지지층은 두개의 폴리아미드 거부층 사이에 개재된다. 본 발명의 실시는 박막 복합 멤브레인의 전체 모양에 크게 의존하지 않는다. 플랫 시트(flat sheet) 및 중공 섬유 형태가 이러한 전체 모양에 대한 두 가지 가능성이다. 플랫 시트 멤브레인에 있어서, 폴리아미드 거부층은 상부 표면, 저부 표면, 또는 지지층의 양쪽 표면 상에 있을 수 있다. 중공 섬유 멤브레인에 있어서, 폴리아미드 거부층은 지지층의 내측 표면, 지지층의 외측 표면, 지지층의 내측 표면 및 외측 표면 둘 모두 상에 있을 수 있다. 탄소 나노튜브(CNT)가 지지층 내에 분산될 수 있다.

[0008] 폴리아미드 거부층은 바람직하게는 반응물을 두 개의 비혼화성 상에 두고, 중합이 두 개의 비혼화성 상의 계면에서 일어나는 방식으로 수행되는, 다작용성 아실 할라이드(예를 들어, 트리메소일 클로라이드)와 디아민 시약(예를 들어, m-페닐렌디아민)의 축합에 의해 생성되는, 계면 중합 공정에 의해 친수성 지지층 상에 형성된다.

[0009] 방오층(Anti-fouling layer)이 박막 복합 멤브레인의 어느 한 표면 또는 양쪽 표면 상에 침착될 수 있다. 바람직하게는, 방오층(들)은 박막 복합 멤브레인을 도파민과 방오 폴리머의 혼합물에 노출시킴으로써 박막 복합 멤브레인 상에 형성된다.

[0010] 본 발명의 몇몇 예는 상기 기술된 바와 같은 FO 멤브레인을 포함하는 멤브레인 요소이다. 본원에서 사용되는 "멤브레인 요소"는 적용을 위해 유체 또는 가스 처리를 가능하게 하는 하우징에 사전 정해진 형태로 정렬된 단일 멤브레인 또는 다중 멤브레인을 함유하는 조립체로서 정의된다. 예시적 형태로는 셸(shell), 판틀(plate-and-frame), 나선형(spiral-wound), 및 중공-섬유 다발(hollow-fiber bundle)을 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 구체예에 따른 멤브레인 및/또는 멤브레인 요소는 다양하게 적용된다. 일반적으로, 그러한 적용으로는 본원에서 기술되는 하나 이상의 FO 멤브레인을 포함하는 정삼투 장치를 사용하여 산업 생성물 및/또는 산업 폐기물을 농축시키는 것을 포함한다. 이러한 적용은 식품 및 음료 산업, 바이오연료 생산 산업 및 오일 및 가스 산업과 같은 산업에서 기대된다. 예로서, 수낭(hydration bag)은 상기 기술되는 박막 복합 멤브레인을 포함할 수 있다. 추가의 적용은 압력 및/또는 에너지가 본원에서 기술되는 하나 이상의 FO 멤브레인을 포함하는 압력 지연 삼투(PRO) 장치를 사용하여 생성되는 PRO에 관한 것이다. 그 밖의 적용은 본원에서 기술되는 하나 이상의 FO 멤브레인을 포함하는 조절 방출 장치(controlled release apparatus)를 사용하는, 화학물질의 조절 방출을 포함한다. 이러한 조절 방출 적용은 약물 전달 및 그 밖의 약제학적 적용에 대해 관심을 받는다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1a-d는 본 발명의 여러 플랫 시트 구체예를 도시한 것이다.

도 2a-b는 방오층을 포함하는 본 발명의 구체예들의 예를 도시한 것이다.

도 3a-c는 본 발명의 여러 중공 섬유 구체예를 도시한 것이다.

도 4a-b는 본 발명의 정삼투(FO) 및 압력 지연 삼투(PRO) 구체예의 작동을 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 구체예에 따른 멤브레인 요소의 예를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 구체예에 따른 수낭을 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 구체예와 관련된 비교 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 하기에서는 본 발명의 구체예와 관련하여 더욱 상세히 기재한다. 내용 목록은 하기와 같이 제시된다:
- [0014] 섹션 A는 본 방법 및 특정 플랫폼 시트 방법의 원리에 관련된 보다 상세한 사항 및 예를 제공한다.
- [0015] 섹션 B는 중공 섬유 방법에 관한 것이다.
- [0016] 섹션 C는 본 방법의 여러 적용을 기술한다.
- [0017] 실시예 1은 본 방법에 따른 플랫폼 시트 멤브레인 제조 및 이들 멤브레인의 상업적 FO 멤브레인과의 성능 비교에 관한 것이다.
- [0018] 실시예 2는 지지층 내에 혼입된 탄소 나노튜브를 지닌 형태에 관한 것이다.
- [0019] 실시예 3은 아크릴레이트-개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 폴리머 지지층에 관한 것이다(나머지 실시예들은 메타-아라미드 지지층에 관한 것이다).
- [0020] 실시예 4는 본 방법에 따른 중공 섬유 FO 멤브레인의 제조에 관한 것이다.
- [0021] 실시예 5는 바람직한 구체예로 실시될 수 있는 방오 수단들에 관한 것이다.
- [0022] 실시예 6은 수납에서의 본 발명의 구체예의 용도에 관한 상세한 사항을 제공한다.
- [0023] **섹션 A. 정삼투용 멤브레인 및 정삼투용 플랫폼 시트 멤브레인에 대한 일반적인 방법**
- [0024] 도 1a에 도시된 예시적인 멤브레인 구조는 (바람직하게는 30-150 마이크로미터) 친수성 지지층(102)(예를 들어, 다공성 Nomex®(폴리-메타-페닐렌 이소프탈아미드)) 상부 상에 (바람직하게는 50-500 nm 두께) 폴리아미드 배리어층(104)을 포함한다. 더욱 구체적으로, 폴리아미드 배리어층(104) 물질은 하나 이상의 이- 또는 다작용성 아민과 하나 이상의 이- 또는 다작용성 아실 클로라이드 간의 중합에 의해 형성된 R1-C(=O)-NH-R2 결합을 지닌 폴리머이다. 이러한 중합은 바람직하게는 하기에서 보다 상세히 기술되는 바와 같은 계면 중합이다. 이- 또는 다작용성 아민은 방향족 및/또는 지방족일 수 있다. 이- 또는 다작용성 아실 클로라이드는 방향족 및/또는 지방족일 수 있다. 지지층(102)에 대한 바람직한 물질 선택은 아라미드 폴리머, 예컨대 메타-아라미드, 및 메타-아라미드(예를 들어, Nomex®)와 파라-아라미드(예를 들어, Kevlar®)의 혼합물을 포함한다. 지지층 물질에 대한 그 밖의 바람직한 선택은 아크릴레이트-개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 폴리머를 포함한다.
- [0025] 도 1b는 친수성 지지층(102)이 개재되어 있는 폴리아미드층(104 및 106)을 지닌 샌드위치 구조를 나타낸다. 이들 구조는 정삼투 적용에 증진된 성능을 제공한다. 증진된 성능은 상전이 방법에 의해 형성된 친수성의 매우 투과성인 지지층과 계면 중합에 의해 형성된 얇은 고-거부(high-rejection) 폴리아미드층의 조합으로부터 비롯된다.
- [0026] 이들 정삼투 멤브레인은 멤브레인 거부 성능을 증진시키는 폴리아미드 박층으로 피복되어 있는 메타-아라미드(예를 들어, Nomex®) 또는 그 밖의 친수성 폴리머가 혼입되어 있는 친수성 지지층을 포함하는 박막 복합체(TFC) 구성을 갖는다. 메타-아라미드 또는 유사한 친수성 멤브레인 지지 물질은 최근 기술의 물질(예컨대, 폴리설폰)에 비해 수 가지의 이점, 예컨대 (1) 탁월한 멤브레인 성형성(formability) 및 가요성(flexibility), (2) 증진된 내화학성(chemical resistance), (3) 증진된 구조 안정성(structural stability), 및 (4) 수 가지의 적용 타입(예를 들어, 정삼투)에서의 멤브레인을 통한 증진된 플럭스, 및 증진된 방오성을 유도할 수 있는 친수성을 제공한다. 메타-아라미드 폴리머층은 또한 작용성화되거나 비작용성화된 탄소 나노튜브를 포함하여 멤브레인 성능을 증진시킬 수 있다.
- [0027] 이러한 구성의 복합 멤브레인은 증진된 플럭스 및 거부 특성을 나타내지만, 그것의 기계적 강도는 모든 적용에 대해서는 적합하지 않을 수 있다. 본 시험은 보강 메쉬 구조를 지지층에 혼입시킴으로써 이러한 문제를 해결한다. 일례가 메쉬(108)가 지지층(102) 내로 혼입되어 있는 도 1c에 도시된다. 메쉬(이는 직조되거나 부직될 수 있음)는 멤브레인 분리 성능에 크게 영향을 미치지 않으면서 멤브레인의 기계적 안정성 및 처리 능력(handling capability)을 제공한다. 역삼투 멤브레인의 제조에 사용되는 통상적인 부직 지지체 구조와는 달리, FO 멤브레인에서의 부직 지지체는 폴리머성 멤브레인에 내재된다. TFC FO 멤브레인을 제조하기 위한 부직 지지체의 밀도는 약 5 g/m² 내지 60 g/m², 바람직하게는 약 10 g/m² 내지 40 g/m²이다. 부직 지지체의 두께는 약 20 마이크로론 내지 100 마이크로론, 바람직하게는 30 내지 70 마이크로론이다. 직조된 지지체에 있어서, 바람직한 메쉬 수는 70 내지 170개/cm이고, 두께는 30 내지 100 마이크로론이다.

- [0028] 일 구체예에서, 메타-아라미드 지지층 및 폴리아미드 거부층을 지닌 FO 멤브레인은, 높거나 낮은 pH의 유체에 대한 그것의 높은 저항성으로 인해 많은 적용에 이점을 갖는다.
- [0029] 본 시험에서, 본 발명자들은 또한 계면 중합 방법을 사용하여 보강 친수성 폴리머 지지체(메타-아라미드(예를 들어, Nomex®)) 상에 초박(ultra thin) 폴리아미드층을 혼입시키는 방법을 기술한다. 연구 및 통상 산업 보고서에 기술된 상기 공정의 통상적인 용도는 단지 소수성 폴리머 지지체(예를 들어, 폴리설폰) 상에 폴리아미드층을 형성시키는 과정으로 간주되었다. 친수성 지지체 상에 동일한 층을 형성시키는 것은 팽윤 특성에서의 부조화(mismatch) 및 상 분리로 인해 상당히 어렵다. 본 발명의 실시예들은 폴리아미드에 화학적으로 유사한 표면을 제공하는 폴리머성 지지체를 사용함으로써, 친수성의 거친 표면을 제공하여 계면적으로 중합된 층을 고정시킴으로써, 또는 이 둘을 조합함으로써 이러한 어려움을 피하고 있다. 친수성 지지층은 투과성을 증진시키기 위해 작용성화되거나 작용성화되지 않은 탄소 나노튜브를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 도 1d는 지지층(102)에 혼입된 탄소 나노튜브(110)의 예를 도시한 것이다.
- [0030] 또한, 본 발명은 TFC-FO 멤브레인을 도파민과 방오 폴리머의 혼합물로 피복시킴으로써 TFC-FO 멤브레인의 방오 특성을 증진시키는 방법을 포함한다. 멤브레인 상에 방오 폴리머를 단독으로 사용하는 것은 이들 폴리머의 IP 층에 대한 불량한 부착성으로 인해 문제가 된다. 반응 혼합물로의 도파민의 첨가는 보다 안정한 코팅을 형성시킬 수 있다. 종래 기술은 방오 폴리머의 부착을 보조하기 위해 도파민을 사용하였지만, 그러한 연구에서 멤브레인은 두 개의 연속 단계로 피복되었다(먼저 도파민 집착층으로 피복된 후, 방오 폴리머 그래프트로 피복됨). 본 발명의 방법은 이를 한 단계로 달성하며, FO 멤브레인의 전달 특성을 보존한다.
- [0031] 도 2a-b는 본 방법의 예를 도시한 것이다. 이들 예에서, 방오층(202 및 204)은 친수성 지지층(102) 및 폴리아미드 거부층(104)을 포함하는 박막 복합 멤브레인의 두 표면 상에 침착된다. 도 2a는 플랫 시트 형태에 관한 것이고, 도 2b는 하지에서 기술된 중공 섬유 형태에 관한 것이다. 방오층의 부가는 박막 복합 멤브레인의 상세한 사항에 크게 의존하지 않으며, 예를 들어, 방오층은 도 1a-b 및 도 3a-c의 예들 중 어느 하나의 한쪽 또는 양쪽 표면 상에 침착될 수 있다.
- [0032] **섹션 B. 중공 섬유 멤브레인**
- [0033] 본 발명의 또 다른 구체예는 중공 섬유 복합 멤브레인이다. 이러한 멤브레인은 지지층의 표면(들) 상에 얇은 배리어층(들)을 포함하는 복합 구조를 지닌다. 지지 멤브레인층은 탄소 나노튜브를 지니거나 지니지 않고 상전 이 방법에 의해 친수성 폴리머(들), 예컨대 메타-아라미드(예를 들어, Nomex®)로 제조될 수 있다. 이러한 얇은 배리어층은 지지 멤브레인의 한 표면(예를 들어, 내측 표면 또는 외측 표면) 또는 지지 멤브레인의 양쪽 표면 상에서 계면 중합에 의해 합성될 수 있다. 도 3a는 폴리아미드 거부층(104)이 지지층(102)의 외측 표면 상에 있는 예를 도시한 것이다. 도 3b는 폴리아미드 거부층(106)이 지지층(102)의 내측 표면 상에 있는 예를 도시한 것이다. 도 3c는 폴리아미드 거부층(104 및 106)이 지지층(102)의 양쪽 표면에 있는 예를 도시한 것이다. 친수성 중공 섬유 지지체 상에 안정한 폴리아미드층을 형성하는 것은 팽윤 특성에서의 부조화 및 박리로 인해 상당히 어렵다. 본 실시예는 폴리아미드에 화학적으로 유사한 표면을 제공하는 폴리머성 지지체를 사용함으로써, 미세다공성의 거친 표면 구조를 제공하여 계면적으로 중합된 층을 고정시킴으로써, 또는 이 둘을 조합함으로써 이러한 어려움을 피하고 있다. 임의로, 탄소 나노튜브가 지지층의 폴리머에 혼입되어 멤브레인의 유동 특성을 변경시킬 수 있다.
- [0034] **섹션 C. 적용**
- [0035] 일반적으로, 본 발명의 구체예에 따른 멤브레인은 어떠한 정삼투(FO) 적용 또는 어떠한 압력 지연 삼투(PRO) 적용에 사용하기에 적합하다. 도 4a는 정삼투의 예를 도시한 것이다. 이러한 예에서, 유도 용액(404)(예를 들어, 고농도 염수)은 FO 멤브레인(406)(예를 들어, 본원에서 기술된 종류의 멤브레인)에 의해 공급 용액(402)(예를 들어, 맑은 물 또는 저농도의 폐수)으로부터 분리된다. 멤브레인(406)이 물에 대해 투과성이고, 수질 농도가 유도 용액(404) 중에서 보다 공급 용액(402) 중에서 더 높기 때문에 두 용액 간의 삼투압에서의 차가 물을 정삼투에 의해 멤브레인(406)을 통해 흐르게 한다.
- [0036] 도 4b는 압력 지연 삼투의 예를 도시한 것이다. 이 실시예는 피스톤(408)이 유도 용액 측에 배치되고 압력 P_{rev} 가 삼투 흐름에 대해 밀어내는 피스톤에 가해지는 것을 제외하고, 도 4a의 실시예와 유사하다. 그러나, 상기

압력은 멤브레인(406)을 가로질러 물의 흐름을 중단시키거나 반전시키기에 충분하지 않다. 대신에, 도시된 바와 같이 피스톤(408)이 P_{rev} 의 방향에 대항하여 움직이고, 이에 따라 기계적 작동이 이러한 배열에 의해 수행될 수 있다. 동등하게, PRO 장치에서 발생된 압력을 사용함으로써 에너지가 생성될 수 있다.

[0037] 전형적으로, FO 멤브레인은 적용에서의 충분한 유체 흐름 및 기계적 지지를 제공하기 위해 적절하게 설치될 필요가 있다. FO 멤브레인과 이러한 마운트(mount)의 조합을 "멤브레인 요소"로서 언급하는 것이 편리하다. 도 5는 멤브레인 요소의 일반적 예를 도시한 것이다. 이러한 예에서, 공급측(502)은 FO 멤브레인(406)에 의해 유도측(504)으로부터 분리된다. 공급측 상에서, 입구(506) 및 출구(508)는 공급 용액 흐름을 제어한다. 유사하게, 유도 측 상에서, 입구(510) 및 출구(512)는 유도 용액 흐름을 제어한다. 본 발명의 실시는 멤브레인 요소의 상세한 사항에 크게 의존하지 않는다. 다양한 멤브레인 설치 방법이 당해 공지되어 있으며, 본원에서 기술되는 박막 복합 멤브레인으로 사용하기에 적합하다.

[0038] 상기 기술된 멤브레인은 다수의 특이적인 적용을 갖는다. 예를 들어, 도 6은 수냉 예를 도시한 것이다. 여기서, 수냉(602)은 수냉 적용을 위한 적합한 멤브레인 요소(604) 내에 포함된 FO 멤브레인(406)을 지닌다. 일 구체예에서, 멤브레인(406)은 아교 또는 열 용접 또는 초음파 용접을 사용하여 플라스틱 시트 또는 멤브레인의 또 다른 시트에 대해 밀봉되고, 소정 양의 고 농도의 유도 용액이 수냉(602) 내에 놓인다. 일례로, 유도 용액은 초기에 수냉(602)내에 놓여진 농축된 영양 음료이다. 이후, 수냉은 미처리된 물 공급원 중에 놓이고, 물 공급원과 수냉내 용액 간의 삼투 구배가 물을 수냉내로 유도하는데 사용되어, 소비용 즉석 영양 음료를 생성한다. 또 다른 구체예는 보증된 것이거나 깨끗한 수원이 입수가 가능하지 않거나 사용하기에 경제적이지 않는 장소에서 적합하게 희석된 음료를 제공하기 위해 판매 시점 또는 제조 시점에서 공급되는 농축 용액(영양 음료 또는 그외 농축물)을 희석하도록 카트리리지 내에 밀봉된 멤브레인을 사용한다. 대규모로, 이러한 적용은 폐수 처리 및/또는 병에 든 음료 제품 생산을 위한 음료수 공장에 의해 사용될 수 있다. 유도 용액으로서 음료수 시럽을 사용한 후, 음료수를 분배함으로써 물을 처리하는 음료수 디스펜서(beverage dispenser)가 생산될 수 있다.

[0039] 식품 산업에서의 적용은 식품의 제조 동안에 물을 제거 또는 회수하기 위해 이러한 멤브레인을 사용할 수 있다. 멤브레인은 주스 농축물을 생성하거나 높은 물함량의 식품, 예컨대, 감자 또는 토마토에서 물을 제거하는데 사용될 수 있다.

[0040] 또 다른 구체예는 의료 분야 적용에서 멸균 염수 백을 생성하기 위해 전해질 유도 용액으로 충전된 사전제조된 백을 사용한다.

[0041] 그 밖의 적용으로는 폐수 처리 적용, 압력 지연 삼투를 이용한 에너지 생성, 가열 또는 자기 또는 그 밖의 필드(field)의 사용을 통해 제거될 수 있는 유도 용액을 이용하는 직접 탈염, 수재순환, 및 생성수 적용을 포함한다. 예를 들어, 멤브레인 및 멤브레인 모듈은 유도 용액과 함께 사용되어 구동력으로서 삼투 구배를 이용하는 멤브레인을 통해 폐수를 끌어낼 수 있다. 이후, 투과물은 실제로 요구되는 전체 물 요구량을 감소시키는 제조 공정 또는 시스템 공정의 일부로서 재순환될 수 있다.

[0042] 이들 멤브레인 및 멤브레인 카트리지는 또한 역삼투 적용을 위한 전처리 시스템의 일부로 사용되어 매우 내오염성인 분리 매체를 제공하고, 처리된 물과 생성된 물 간의 이중-기밀(double-tight) 멤브레인 배리어를 형성할 수 있으며, 이는 붕소와 같은 오염물 제거가 어려운 것의 농도를 감소시킬 수 있다.

[0043] 실시예 1: 복합 FO 멤브레인의 제조 및 성능

[0044] 본 실시예는 본 방법에 따른 멤브레인의 제조 및 이러한 멤브레인의 투과성(permeability) 및 리버스 염 플럭스(reverse salt flux) 특징의 조정을 허용하는 이러한 방법의 변형을 기술한다. 또한, 수개의 상업적으로 입수 가능한 FO 멤브레인에 대해 본 멤브레인의 성능 비교를 나타낸다. 고려된 세 개의 상업적 멤브레인은 벤더(vendor) HTI(Hydration Technology Innovations)사로부터의 멤브레인 모델 HTI-NW, HTI-ES 및 HTI-HydroWell이다. 본 실시예에서 고려된 본 방법에 따른 세 개의 멤브레인은 Porifera-IP-1, Porifera-IP-2, 및 Porifera-IP-3으로 명명된다.

[0045] 일반적인 멤브레인 제조 과정

[0046] 일반성을 잃지 않고, 본 발명자들은 멤브레인 Porifera-IP-2를 제조하는데 사용된 과정을 제공한다. 이들 과정에 사용된 용액들의 정확한 조성에서의 변동이 멤브레인의 특정 특성을 변경시킬 수 있기는 하지만, 그것들은 본 발명의 실시하는데 중요하지 않다.

- [0047] **단계 1:** 지지체 제조. 4시간 동안 일정하게 교반하면서 100℃에서 Nomex® 폴리머를 디메틸아세트아미드-리튬 클로라이드(DMAc-LiCl) 염 용액에 용해시킴으로써 7 내지 15 wt%의 Nomex®(Red Seal 또는 Dupont) 용액을 제조하였다. DMAc 중의 염 농도는 2.5 내지 5.0 wt%로 유지시켰다. 이후, 폴리머 용액을 캐스팅(casting) 전에 적어도 10시간 동안 데시케이터(desiccator) 내에 저장하였다. 폴리머 용액을 제조하는데 사용될 수 있는 그 밖의 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 디메틸포름아미드(DMF)이다.
- [0048] 상기 폴리머 용액을 깨끗한 유리판 상에서 또는 약 40 마이크론 두께의 직조 또는 부직 폴리머 지지체 상에서 50 내지 150 마이크론의 두께로 캐스팅하고, 0 내지 5분 동안 70℃에서 건조시켰다. 멤브레인을 실온에서 수침 전조(water precipitation bath)에 즉시 침지시켜서 상 분리를 개시시켰다. 멤브레인을 1시간 동안 또는 폴리머 용액 중 존재하는 염이 제거될 때까지 상기 침전조에서 유지되게 하였다. 습윤화된 멤브레인 지지체 두께는 약 30 내지 100 마이크론이었다.
- [0049] **단계 2:** 계면 중합체 의한 배리어층 형성
- [0050] 지지 멤브레인을 3 내지 8분 동안 부분적으로 건조시킨 후, 프레임 지지체 상에 탑재하였다. 소량의 수성상 용액을 그 위에 스프레딩하였다. 수성상 용액의 조성은 수중 1.5wt%의 1,3 페닐렌디아민(MPDA), 1.5wt%의 DABA (디아미노벤조산), 1wt%의 트리에틸아민(TEA), 1wt%의 소듐 도데실벤젠설포네이트(SDBS), 및 6wt% 캄포-10-설폰산(CSA)이었다. 2 내지 5분 후, 용액을 배출시키고, 남은 과량을 짜내었다. 이후, 멤브레인을 10 vol%의 Isopar, 10 vol%의 클로로포름 및 80 vol%의 헥산 용액 중의 0.1 wt/vol의 벤젠트리카르보닐 트리클로라이드(TMC)로 이루어진 과량의 유기 상 용액으로 1 내지 2분 동안 습윤화시켰다. 과량의 유기 용액을 배출시키고, 멤브레인을 1 내지 5분 동안 90 내지 135℃의 오븐에서 경화시켰다. 수조에 담금으로써 잔류 화학물질을 제거하였다.
- [0051] 유기상 용액에 대한 용매 조성이 10 vol% Isopar 및 90 vol% 헥산인 것을 제외하고, 상기 지지체 제조 및 계면 중합에 대해서와 동일한 과정을 사용하여 Porifera-IP-1 멤브레인을 제조하였다. 이 멤브레인은 Porifera-IP-2 멤브레인보다 낮은 리버스 염 플럭스 및 낮은 수투과성을 나타내었다.
- [0052] 유기상 용액에 대한 용매 조성이 5 vol% Isopar, 15 vol% 클로로포름 및 80 vol% 헥산인 것을 제외하고, 상기 지지체 제조 및 계면 중합에 대해서와 동일한 과정을 사용하여 Porifera-IP-3 멤브레인을 제조하였다. 이 멤브레인은 Porifera-IP-2 멤브레인보다 높은 리버스 염 플럭스 및 높은 수투과성을 나타내었다.
- [0053] 도 7은 동일 시험으로 상업적 FO 멤브레인의 성능과 비교한 정삼투 시험에서의 Porifera-IP-1, Porifera-IP-2, Porifera-IP-3 멤브레인의 성능을 도시한 것이다.
- [0054] 멤브레인 성능 특징에서의 추가의 개선/변경을 제공하도록 본 실시예에서 기술된 과정에 대한 추가의 변형예가 실시될 수 있다.
- [0055] 1) 0 내지 5wt%의 폴리비닐피롤리돈(PVP)이 지지 멤브레인을 캐스팅하는데 사용되는 폴리머 용액에 첨가될 수 있다. 이러한 첨가는 전형적으로 멤브레인의 물 플럭스를 20 내지 30% 더 높게 한다. 제조 후, 지지 멤브레인은 또한 1시간 동안 이소프로판올로 처리될 수 있다. 이 과정이 멤브레인 Porifera-IP-4을 제조하기 위해 사용되었다.
- [0056] 2) 0 내지 5wt%의 글리세롤이 지지 멤브레인을 캐스팅하는데 사용되는 폴리머 용액에 첨가될 수 있다. 이러한 첨가는 전형적으로 리버스 염 플럭스를 20 내지 30% 감소되게 할 뿐만 아니라 수투과성을 10 내지 30% 증가되게 한다. 이 과정이 멤브레인 Porifera-IP-5를 제조하기 위해 사용되었다.
- [0057] 표 1은 동일 시험으로 상업적 FO 멤브레인의 성능과 비교한 정삼투 시험에서의 Porifera-IP-1, Porifera-IP-2, Porifera-IP-3, Porifera-IP-4 및 Porifera-IP-5 멤브레인의 성능을 나타낸다.

[0058]

표 1: 정삼투 시험에서의 멤브레인 성능

	멤브레인	플럭스 (LMH)		리버스 엠 플럭스 (g/L)	
		외피측에서 유도 용액으로	외피측에서 물로	외피측에서 유도 용액으로	외피측에서 물로
1	상업적 멤브레인 1 (HTI-NW)	4.8	5	0.63	0.525
2	상업적 멤브레인 2 (HTI-ES)	11.2	5.1	1.48	1.37
3	상업적 멤브레인 3 (HTI-Hydrowell)	20.5	11.7	0.4	0.37
4	Porifera- IP-1	40.2	30.4	0.08	0.08
5	Porifera- IP-2	60.1	40	0.14	0.12
6	Porifera- IP-3	75	55	0.25	0.2
7	Porifera- IP-2 과정을 사용하여 제조된 15 개의 멤브레인의 평균치	60±2	40±1.5	0.12±0.03	0.1±0.02
8	Porifera- IP-4	80	60	0.5	0.4
9	Porifera- IP-5	55	35	0.06	0.06

[0059]

[0060]

모든 FO 시험을 1.5M NaCl 유도 용액, 및 공급 용액으로서 순수한 물로 수행하였다. 이 시험은 유동 셀(flow cell) 및 순환 펌프가 구비된 실험실용 셋업으로 수행되어 멤브레인 쿠폰 위에 저속 횡류(low-speed cross-flow)를 개시시켰다.

[0061]

실시예 2. 멤브레인 지지체 중에 탄소 나노튜브가 혼입된 복합 FO 멤브레인의 제조

[0062]

폴리머 혼합물이 나노튜브 용해성 및 이들 분산물의 안정성을 개선시키기 위해 추가의 화합물로 작용성화되거나 작용성화되지 않을 수 있는, 0.1 내지 3 wt%의 탄소 나노튜브를 포함할 수 있는 것을 제외하고, 제조 과정이 실시예 1과 유사하였다.

[0063]

실시예 3. PVDF 지지 멤브레인

- [0064] 등명한 PVDF 폴리머 용액이 형성될 때까지 일정하게 교반하면서 2 내지 4시간 동안 50 내지 70℃에서 8 내지 20 wt%의 친수성 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 폴리머가 디메틸포름아미드(DMF) 및/또는 디메틸아세트아미드 용매 혼합물에 용해될 수 있다.
- [0065] 등명하고, 기포가 없는 PVDF 용액이 약 40 내지 100 마이크론 두께 PET/Nylon 메쉬 또는 부직 폴리머 지지체 상에 캐스팅될 수 있거나, 깨끗한 유리판 상에 50-150 마이크론의 두께로 캐스팅될 수 있다. 이후, 캐스팅된 필름이 실온으로 유지된 수침전조에 즉시 침지되어 상 분리를 개시시킬 수 있다. 지지 멤브레인은 용매를 제거하도록 1 내지 5시간 동안 상기 침전조에 유지되게 된다. 이후, 멤브레인은 이소프로판올조로 옮겨지고, 거기에서 저장된다. 습윤화된 멤브레인 지지체의 두께는 약 30 내지 100 마이크론이다. 이후, 폴리아미드 배리어층은 실시예 1에서 기술된 과정에 따라 지지체 상에 형성된다.
- [0066] **실시예 4. 중공 섬유 FO 멤브레인의 제조.**
- [0067] 복합 중공 섬유 멤브레인에 대한 제조 과정은 하기를 포함한다:
- [0068] 1) 친수성 폴리머(들), 무기 염, 및 용매를 포함하는 폴리머 도프(dope) 용액 및 상기 폴리머에 대한 비용매, 또는 비용매와 용매의 혼합물을 지닌 보어 용액 제조. 폴리머 도프 용액은 친수성 폴리머, 폴리머 첨가제, 염, 및 용매를 포함할 수 있다. 친수성 폴리머의 예는 선형 1,3-방향족 폴리아미드(Nomex®), 1,4-방향족 폴리아미드(Kevlar®), 또는 아크릴레이트-개질된 폴리(비닐리덴 플루오라이드)이다. 친수성 폴리머의 농도는 약 3 내지 30wt%, 바람직하게는 약 5 내지 25wt%이다. 도프 용액의 점도를 조절하고, 다공성 지지 멤브레인의 마이크로구조를 조절하기 위해, 첨가제가 도프 용액에 첨가될 수 있다. 첨가제의 예는 폴리-비닐피롤리돈이다. 첨가제 폴리머의 농도는 약 0 내지 30wt%, 바람직하게는 약 0 내지 20wt%이다. 약 0 내지 10wt%, 바람직하게는 약 1 내지 7wt%의 무기 염(예컨대, LiCl)이 또한 도프 용액에 첨가될 수 있다. 균질한 도프 용액을 제조하기 위한 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N-메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 및 디메틸포름아미드(DMF)이다. 보어 용액의 구성요소의 예는 폴리머에 대한 용매, 폴리머에 대한 용매와 비용매의 혼합물이다. 비용매의 예는 물, 알코올, 및 글리세린, 및 이들의 혼합물이다.
- [0069] 2) 외측 튜브로부터 도프 용액을, 그리고 방사구 튜브의 홀로부터 보어 용액을 압출함으로써 튜브-인 오리피스 타입(tube-in orifice type) 방사구(spinneret)를 사용하여 중공 섬유 스피닝한 후, 초기(nascent) 중공 섬유를 수조에 도입.
- [0070] 3) 실시예 1의 일반적인 과정에 따라 배리어 폴리아미드층 형성. 과량의 수성 용액이 가압 공기에 의해, 또는 중력류에 의해, 또는 기계적 짜내기에 의해 지지 멤브레인의 표면으로부터 제거될 수 있다.
- [0071] **실시예 5: 멤브레인 표면 상에 방오 코팅을 형성하기 위한 과정**
- [0072] 본 실시예의 방오 코팅을 제조하기 위해 하기 물질을 사용하였다:
- [0073] 1) 폴리머 A: 폴리에테르아민(상표명 JEFFAMINE)(대략 1000 내지 5000 Da의 분자량을 지닌 폴리에틸렌 글리콜(PEG)로 이루어진 Jeffamine 모노아민, Jeffamine 디아민, Jeffamine 트리아민. Jeffamine 모노아민을 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation, USA)으로부터 입수하였음).
- [0074] 2) 폴리머 B: 메톡시 PEG 아민(메톡시 PEG 아민, PEG 분자량이 500 및 5000인 PEG 디아민을 젠켄 테크놀로지 코퍼레이션 리미티드(JenKem Technology Corporation Limited, USA)로부터 입수하였음).
- [0075] 3) 폴리머 C: 폴리(사이클로옥텐-그래프트-포스포릴콜린)을 메사추세츠 대학 토드 엠릭, 폴리머 사이언스 디파트먼트(Todd Emrick, Polymer Sci Dept, University of Massachusetts., Amherst, MA, USA)로부터 입수하였음.
- [0076] 1-20 mg/mL의 폴리머 A, B 또는 C를 10 내지 50 mM의 트리스-HCL 완충 용액(pH 범위 8-10)에 용해시켰다. 이 용액에 1 내지 4 mg/mL 도파민을 첨가한 후, 그것을 프레임에 부착된 FO 멤브레인에 붓고, 프레임을 5 내지 30 분 동안 교반하여 폴리머의 균일한 코팅을 달성하였다. 이 과정의 변형으로, 정삼투 TFC 멤브레인이 원만한 교반과 함께 5 내지 30분 동안 폴리머-도파민 용액 중에 담구어질 수 있다. 나중의 과정은 방오 폴리머가 양쪽면에 코팅되어 있는 FO 멤브레인을 생성하였다. 먼저 멤브레인을 과량의 물로 세척한 후, 1 내지 4시간 동안 이 소프로판올 중에 담금으로써 과량 및 미반응 성분들을 제거하였다.

[0077] FO 멤브레인의 비가역적 오염 내성을 평가하기 위해, 멤브레인을 3시간 동안 폴리머성 오염제의 용액에 노출시켰다. 이러한 노출 전 및 후의 멤브레인 성능을 1.5 NaCl 유도 용액 및 탈이온수 공급 용액을 사용하는 정삼투 시험으로 평가하였다(표 2).

[0078] 표 2. 방오 코팅 성능.

멤브레인	오염물질로의 노출 전		오염물질로의 노출 후		비가역적 오염으로 인한 플럭스 감소
	플럭스 (LMH)	리버스 염 플럭스 (g/L)	플럭스	리버스 염 플럭스	
폴리머 A 로 개질된 Porifera	32.5-35.4	0.12-0.16	31.5-28.3	0.17-0.3	3-25 %
비개질된 Porifera	33.4-38.4	0.15-0.25	13.5-9.7	0.3-0.6	>60 %
HTI	12.2-13.2	0.3-0.4	4.7-6.1	0.7-0.9	>55 %

[0079]

[0080] 실시예 6: FO 멤브레인 기반 드링크백(drinking bag)/수낭의 제조

[0081] 본 실시예는 실제로 사용되는 휴대용 영양 음료의 빠른 생성을 위해 사용될 수 있는 드링크 파우치의 제조 및 용도를 기술한 것이다. 이러한 파우치는 전해질 및 영양 화학물질(예를 들어, 당)을 포함하는 밀봉된 고삼투성 유도 용액을 함유한다. 본원에서 기술된 바와 같이 제조된 멤브레인으로 형성된 윈도우를 포함하는 이러한 종류의 파우치의 이점 중 하나는 그것이 백을 신속하게 채울 수 있다는 점이다(전형적인 퍼스널-사이즈(personal-size)의 음료 용량에 대해 30분 미만으로). 이러한 파우치는 또한 통상적인 음료 또는 스포츠 음료를 모방한 폼 팩터(form factor)로 제조되고, 패키징될 수 있으며, 이에 따라 판매를 보다 유망하게 한다.

[0082] 이들 FO 백은 고온 용융 밀봉 또는 야고 밀봉, 또는 초음파 용접에 의해 제조될 수 있다. 투명한 플라스틱 필름을 지닌 두 개의 FO 멤브레인 또는 하나의 FO 멤브레인을 보호용 폴리에스테르 또는 폴리아미드 메쉬, 패브릭, 또는 부직포와 함께 스택킹(stack)하였다. 이러한 스택을 고온 용융 장치를 사용하여 엷지에서 가압 밀봉하였다. 가열 장치의 온도는 약 300℃ 내지 500℃, 바람직하게는 350℃ 내지 420℃였다. 가열 시간은 약 1 초 내지 50 초, 바람직하게는 약 3 초 내지 20 초였다. 마지막 엷지를 밀봉하기 전에, 당(sugar)과 그 밖의 영양 화학물질의 분말형 혼합물을 백에 넣었다. 이러한 분말형 믹스는 고농도 시럽 용액으로 대체될 수 있다.

[0083] 야고 밀봉을 사용한 백을 제조하기 위해, FO 멤브레인의 세 엷지 상에 야고를 바른 후, FO 멤브레인의 또 다른 시트 또는 투명한 플라스틱 필름을 멤브레인의 상부에 추가하였다. 야고 구역을 가압하여 기밀 밀봉되게 하고, 1 내지 3 시간 동안 실온 내지 100℃의 온도로 오븐에서 경화시켰다. 분말 또는 액체형 영양 화학물질을 백에 넣은 후, 고온 용융 밀봉에 대해 기술된 것과 유사한 과정을 사용하여 최종 밀봉시켰다.

[0084] 폐쇄형 셀 포움(closed cell foam) 또는 그 밖의 물질의 스트립이 또한 그것의 부유 특성을 개선시키고, 멤브레인 구역의 완전한 이용을 보장하도록 적절한 배향으로 백을 유지시키기 위해 백의 엷지 상에 야고 접촉될 수 있다. 표 3은 Porifera FO 멤브레인을 사용하는 백과 하이드레이션 테크놀로지 이노베이션스(Hydration Technology Innovations(HTI))에 의해 제조된 상업적 FO 멤브레인을 사용하는 백의 성능을 비교한다.

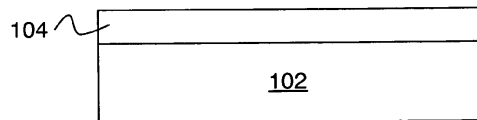
[0085] 표 3. 본 발명의 구체예에 따른 멤브레인 팩 및 상업적 FO 멤브레인 팩의 FO 성능 비교

		Porifera FO 멤브레인 팩	HTI FO 멤브레인 팩 (HydroPack™)
멤브레인 구역		10.0 X 16.5 cm ²	10.5 X 16.5 cm ²
분말		30g 의 전해질 및 영양 분말	30g 의 전해질 및 영양 분말
물		수도물	수도물
물 온도		21 °C	21 °C
물 흡수량	10 분 동안 수중 침지	38.7 g	10.7 g
	20 분 동안 수중 침지	75.1 g	19.0 g
	30 분 동안 수중 침지	110.8 g	27.1 g
	40 분 동안 수중 침지	134.7 g	33.6 g

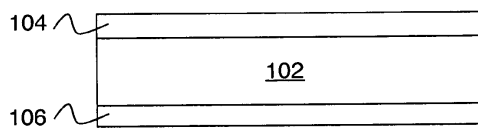
[0086]

도면

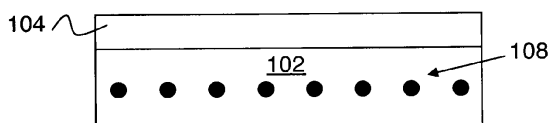
도면1a



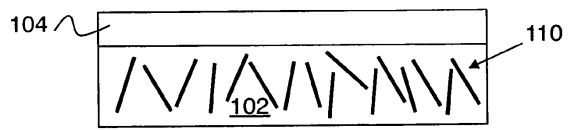
도면1b



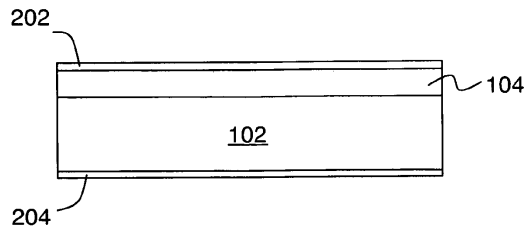
도면1c



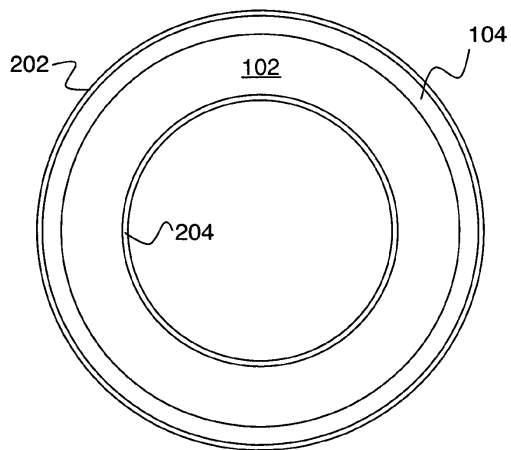
도면1d



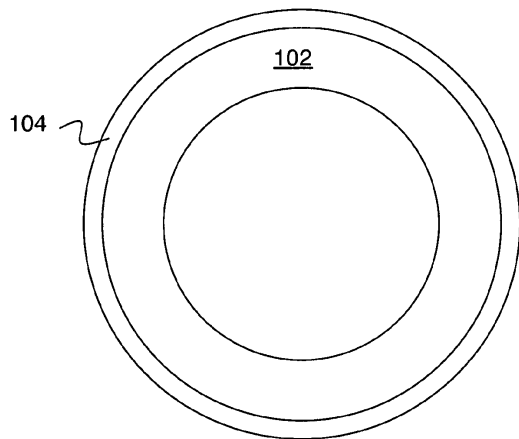
도면2a



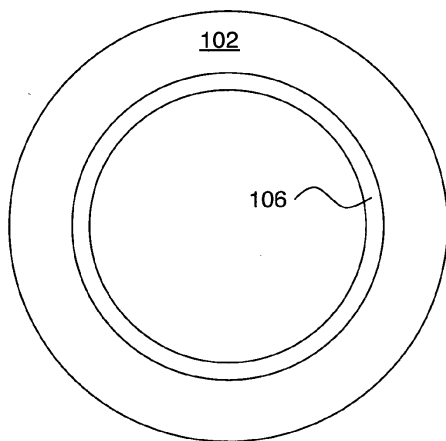
도면2b



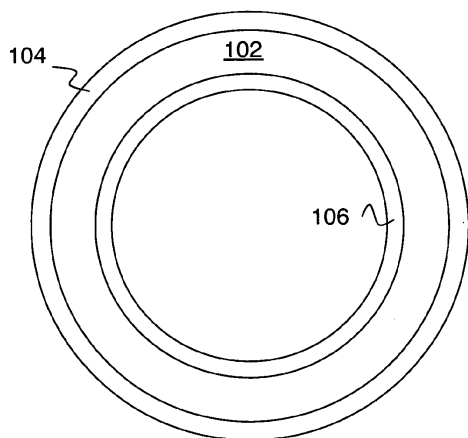
도면3a



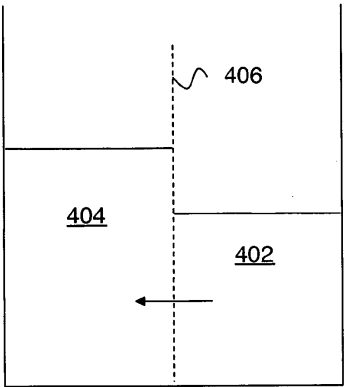
도면3b



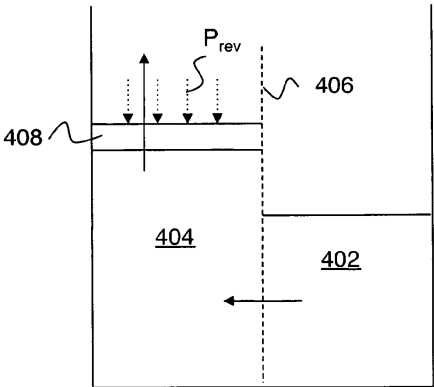
도면3c



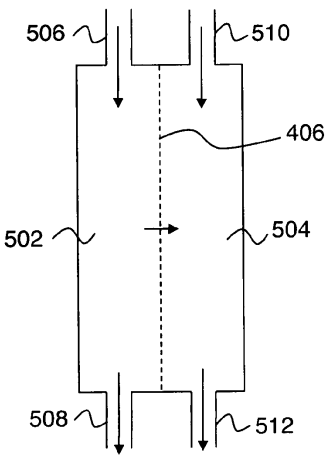
도면4a



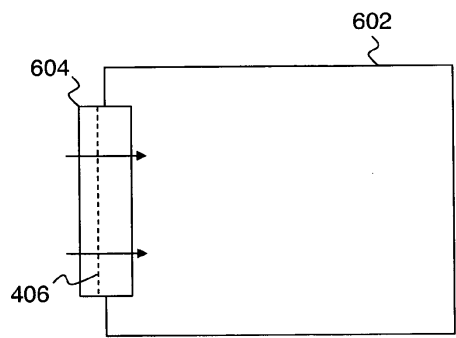
도면4b



도면5



도면6



도면7

