



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월05일
(11) 등록번호 10-1682729
(24) 등록일자 2016년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 65/08 (2006.01) B01D 65/02 (2006.01)
B01D 65/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7005174
(22) 출원일자(국제) 2009년09월04일
심사청구일자 2014년08월05일
(85) 번역문제출일자 2011년03월04일
(65) 공개번호 10-2011-0056287
(43) 공개일자 2011년05월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/055964
(87) 국제공개번호 WO 2010/028196
국제공개일자 2010년03월11일
(30) 우선권주장
12/204,488 2008년09월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001224933 A*
JP61125497 A*
EP0451434 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
날코 컴퍼니
미합중국, 일리노이주 60563-1198, 네이퍼빌, 웨
스트 딜 로드 1601
(72) 발명자
류세일, 디팍, 에이
미국 60502 일리노이주 오로라 하버힐 드라이브
3240
(74) 대리인
양두열

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 AA-AMPS 공중합체를 이용한 분리막 시스템의 스케일 형성과 퇴적의 억제 방법

(57) 요약

분리막 시스템을 통과하는 투입수 스트림에서 스케일의 형성과 퇴적을 억제하는 방법을 개시한다. 이 방법은 (a) 상기 투입수 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 8.2의 범위 내로 조절하는 단계, (b) 분리막 시스템이 역삼투, 나노여과, 전기투석, 전기탈이온화 또는 이들 방법의 조합인 경우 선택적으로 상기 투입수 스트림의 온도를 약 5 °C 내지 약 40°C의 범위 내로 조절하는 단계, (c) 분리막 시스템이 막 증류인 경우 선택적으로 상기 투입수 스트림의 온도를 약 40°C 내지 약 80°C의 범위 내로 조절하는 단계와 (d) 상기 투입수 스트림에 AA-AMPS 공중합체를 함유하는 스케일 억제제를 유효량으로 부가하는 단계를 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

스케일의 형성 및 퇴적 억제 방법에 있어서,

상기 스케일의 형성 및 퇴적 억제가 역삼투 시스템을 통과하는 철(Fe^{3+}) 함유 투입수 스트림을 대상으로 하고, 이 때 상기 역삼투 시스템은 첫번째 단계와 두번째 단계를 지니며, 상기 첫번째 단계에서 나온 농축수 스트림이 상기 두번째 단계의 투입수가 되고,

상기 방법이

상기 투입수 스트림의 pH를 7.5 내지 8.2의 범위 내로 조절하는 단계;

상기 투입수 스트림의 온도를 5℃ 내지 40℃의 범위 내로 조절하는 단계; 및

상기 투입수 스트림에 중량 평균 분자량이 1,000 내지 100,000 돌턴이고, 아크릴산과 2-아크릴아미도-2-메틸프로필술포산의 물 비가 80:20인 아크릴산과 2-아크릴아미도-2-메틸프로필술포산의 공중합체로 이루어지는 스케일 억제제를 유효량으로 부가하는 단계로 이루어지며,

이 때 상기 스케일 억제제의 유효량은 상기 역삼투 시스템의 투입수 스트림 또는 반류수 스트림 또는 양 스트림 모두에 대한 안정적인 탁도 측정값에 기초하여 결정하는 스케일의 형성 및 퇴적 억제 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 공중합체의 중량 평균 분자량은 20,000 돌턴인 것을 특징으로 하는 스케일의 형성 및 퇴적 억제 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 스케일 억제제의 유효량은 고분자 활성 물질 기준으로 0.01 ppm 내지 30 ppm인 것을 특징으로 하는 스케일의 형성 및 퇴적 억제 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 투입수 스트림이 호수, 강, 우물, 폐수, 산업 공정수, 해수 또는 이들의 조합에서 유래한 원수인 것을 특징으로 하는 스케일의 형성 및 퇴적 억제 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 아크릴산과 2-아크릴아미도-2-메틸프로필술포산 공단량체들은 상기 공중합체 내에서 산 형태 또는 염 형태인 것을 특징으로 하는 스케일의 형성 및 퇴적 억제 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 스케일 억제제의 유효량은 상기 역삼투 시스템의 두번째 단계의 반류수 스트림에 대한 두 시간에 걸친 안정적인 탁도 측정값에 기초하여 결정하는 것을 특징으로 하는 스케일의 형성 및 퇴적 억제 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분리막 시스템에서 스케일 형성과 퇴적을 억제하는 방법에 관련된다.

배경 기술

[0002] 나노여과(nanofiltration, NF), 역삼투(RO), 전기투석(electrodialysis, ED), 전기탈이온화(electrodeionization, EDI)와 막 증류(membrane distillation, MD) 분리막 공정은 (지표수와 지하수인) 기수(汽水 brackish water), 해수와 수처리된 폐수의 처리에 스여 왔다. 이 분리막 공정의 농축 과정에서는 칼슘·바륨·마그네슘과 스트론튬의 황산염, 칼슘·마그네슘·바륨의 탄산염 및 칼슘의 인산염 등의 난용성(sparingly solouble) 염류가 용해도 한계치를 넘게 되어, 분리막 표면과 분리막 시스템에 스케일(scale)이 형성되게 된다. 분리막에 스케일이 생기면 분리막을 통과하는 투과수 유속(permeate flux)이 감소하고 분리막을 통과하는 염류의 양이 늘어나며(MD 공정 제외) 분리막 요소(membrane element)를 통과할 때의 압력 저하가 커진다. 이러한 요인은 전술한 공정의 운영 비용을 높이고 이 분리막 시스템에서 나오는 처리수 생산성을 떨어뜨린다.

[0003] 스케일 방지제(antiscalants)는 스케일 형성 억제를 위하여 단독으로 쓰이거나 pH 조절(탄산염과 인산염 스케일의 경우)과 함께 쓰일 수 있다. 대부분의 시판되는 스케일 방지제는, 예를 들어 나노여과(NF)와 역삼투(RO) 공정의 경우 폴리아크릴레이트, 유기 포스포산화물(organo-phosphonates), 아크릴아미드 공중합체 및/또는 이들의 혼합물이다. 인 계열의 물질에 대한 규제가 점점 엄격해지고 있기 때문에 인이 없는 스케일 방지제가 필요하다. 폴리아크릴레이트계 스케일 방지제는 일부 수처리 화학 반응에서만 효과가 있고 나머지에서는 별 효과가 없는데, 특히 철을 함유하는 화학 반응에서 그러하다. 따라서 NF, RO, ED, EDI와 MD 공정을 위하여 인이 포함되지 않은 스케일 방지제를 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 분리막 시스템을 통과하는 투입수 스트림(feed stream)에서 스케일의 형성과 퇴적을 억제하는 방법을 제공한다. 이 방법은 (a) 상기 투입수 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 8.2의 범위 내로 조절하는 단계, (b) 분리막 시스템이 역삼투, 나노여과, 전기투석, 전기탈이온화 또는 이들 방법의 조합인 경우 선택적으로 상기 투입수 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃의 범위 내로 조절하는 단계, (c) 분리막 시스템이 막 증류인 경우 선택적으로 상기 투입수 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃의 범위 내로 조절하는 단계와 (d) 상기 투입수 스트림에 AA-AMPS 공중합체를 함유하는 스케일 억제제를 유효량으로 부가하는 단계를 포함한다.

[0005] 본 발명은 또한 분리막 시스템을 통과하는 투입수 스트림에서 탄산칼슘 스케일의 형성과 퇴적을 억제하는 방법을 제공하는데, 이 방법은 (a) 상기 투입수 스트림의 pH를 약 7.0 내지 약 8.2의 범위 내로 조절하는 단계, (b) 분리막 시스템이 역삼투, 나노여과, 전기투석, 전기탈이온화 또는 이들 방법의 조합인 경우 선택적으로 상기 투입수 스트림의 온도를 약 5℃ 내지 약 40℃의 범위 내로 조절하는 단계, (c) 분리막 시스템이 막 증류인 경우 선택적으로 상기 투입수 스트림의 온도를 약 40℃ 내지 약 80℃의 범위 내로 조절하는 단계와 (d) 상기 투입수 스트림에 AA-AMPS 공중합체를 함유하는 스케일 억제제를 유효량으로 추가하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0006] 도 1은 제품 A, 제품 B, 제품 C와 제품 D에 대한 응집 시험(jar test)에서 스케일 억제를 보여 준다.

도 2는 철의 존재 하에서 제품 A의 응집 시험(jar test) 효과를 보여 준다. 제품 A는 1 ppm Fe³⁺, 0.5 ppm Fe³⁺ 및 Fe³⁺ 무함유 조건하에서 시험하였다.

도 3은 응집 시험(철 무함유)의 서로 다른 두 온도에서 제품 A의 효율을 보여 준다. 제품 A는 12℃와 25℃에서 시험하였다.

도 4는 제품 A의 역삼투 스케일 형성 완화 효과를 보여 준다.

도 5는 제품 A의 역삼투 스케일 형성 완화 효과를 보여 준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 용어의 정의

[0008] "분리막 시스템(membrane system)"이란 역삼투(RO) 시스템 및/또는 나노여과(NF) 시스템 및/또는 전기투석(ED) 시스템 및/또는 막 증류(MD) 시스템 및/또는 전기탈이온화(EDI) 시스템 또는 이들의 조합 시스템을 포함하는 분리막 시스템을 가리킨다. 분리막 시스템에는 당업자라면 잘 알고 있을 구성 요소들이 있는데, 예를 들어 특정 종류의 분리막이나 이들의 조합, 투입수 스트림, 농축수(concentrate) 스트림, 투과수 스트림, 스트림의 이전을 촉진하는 한 가지 이상의 장치, 이들의 조합 및 기타 당업자가 이해할 시스템 구성 요소가 있다. 분리/여과할 표적 스트림(target stream)은 여러 수원으로부터 나올 수 있고, 이 분야의 당업자라면 특정 분리막 시스템이 원하는 표적 스트림을 그 구성 성분들로 분리/여과해낼 수 있는지 알고 있을 것이다.

[0009] AA: 아크릴산(acrylic acid)

[0010] AMPS: 2-아크릴아미도-2-메틸프로필술폰산(2-acrylamido-2-methylpropyl sulfonic acid)

[0011] RO: 역삼투(reverse osmosis)

[0012] RO 시스템: 적어도 하나의 역삼투막을 갖춘 분리막 시스템

[0013] NF: 나노여과(nanofiltration)

[0014] NF 시스템: 적어도 하나의 나노여과막을 갖춘 분리막 시스템

[0015] ED: 전기투과(electrodialysis) 또는 전기투과 역전(electrodialysis reversal)

[0016] ED 시스템: 전기투과 또는 전기투과 역전을 수행할 수 있는 장치를 적어도 하나 갖추고 있는 분리막 시스템

[0017] MD: 막 증류(membrane distillation)

[0018] MD 시스템: 막 증류를 수행할 수 있는 장치를 적어도 하나 갖추고 있는 분리막 시스템

[0019] EDI: 전기탈이온화(electrodeionization)

[0020] EDI 시스템: 전기탈이온화를 수행할 수 있는 장치를 적어도 하나 갖추고 있는 분리막 시스템

바람직한 실시 형태

[0022] 전술한 바와 같이 본 발명은 분리막 시스템을 통과하는 투입수 스트림에서 스케일의 형성과 퇴적을 억제하는 방법을 제공한다. 한 실시 형태에서는 이 스케일이 탄산칼슘으로 이루어진다. 다른 실시 형태에서는 이 스케일이 황산칼슘, 인산칼슘, 플루오르화칼슘 및/또는 황산바륨을 제외한다.

- [0023] 다른 실시 형태에서는 이 스케일 억제제가 1종 이상의 인 화합물을 제외한다.
- [0024] 다른 실시 형태에서는 이 스케일 억제제가 3원 공중합체(terpolymer)를 제외한다.
- [0025] 다른 실시 형태에서는 이 스케일 억제제에서 AA와 AMPS 공단량체 사이의 몰 비율이 2:98에서 98:2이다.
- [0026] 다른 실시 형태에서는 상기 AA와 AMPS 공단량체가 산 형태이거나 염 형태이다.
- [0027] 다른 실시 형태에서는 AA와 AMPS 염들에 대한 반대이온이 Na^+ , K^+ 또는 NH_4^+ 이온이다.
- [0028] 다른 실시 형태에서는 상기 공중합체가 약 1,000 내지 약 100,000 돌턴의 중량 평균 분자량을 지닌다.
- [0029] 스케일 억제용 화학 물질은 스케일 형성 및/또는 퇴적을 완화/최소화하기 위하여 다양한 양으로 쓰일 수 있다. 당업자라면 해당 분리막의 유형에 따라 스케일 억제제의 양을 저감할 수 있는데, 이러한 분리막 유형에는 투입수 스트림의 사전 분석과 스케일 유형의 동정(同定)이 포함되지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 어떠한 분리막 시스템에 스케일 억제용 화학 물질을 얼마만큼 가할지를 결정하는 데는 당업자라면 기타 요소들도 고려할 수 있을 것이며, 이러한 결정을 위해서 과도한 실험이 필요한 것은 아니다.
- [0030] 한 실시 형태에서는 상기 스케일 억제제의 유효량이 고분자 활성 물질 기준으로 약 0.01 ppm에서 약 30 ppm이다.
- [0031] 다른 실시 형태에서는 상기 스케일 억제제의 유효량을 투입수 스트림 정도 및/또는 상기 분리막 시스템의 반류수(返流水 reject) 스트림의 정도에 기초하여 결정한다.
- [0032] 다른 실시 형태에서는 상기 스케일 억제제의 유효량을 상기 투입수 스트림 및/또는 상기 분리막 시스템의 반류수 스트림의 랑겔리어 포화 지수(Langelier saturation index, LSI)에 기초하여 결정한다. LSI 분석은 스케일 억제와 분리막 시스템 분야에서 잘 알려져 있다.
- [0033] 다른 실시 형태에서는 상기 스케일 억제제의 유효량을 상기 분리막 시스템에서 수집한 투입수/반류수의 시료의 탁도를 측정함으로써 결정한다.
- [0034] 상기 투입수 스트림의 함량과 투입수 스트림의 종류는 여러 가지 형태일 수 있다.
- [0035] 다른 실시 형태에서는 상기 투입수 스트림 속에 철(Fe^{3+})이 존재한다.
- [0036] 다른 실시 형태에서는 상기 투입수 스트림이 호수, 강, 우물, 폐수, 산업 공정수 또는 해수에서 유래한 원수(raw water)이다.
- [0037] [실시예]
- [0038] 이하 실시예는 발명을 제한하기 위함이 아니다.
- [0039] 아크릴산-AMPS(AA-AMPS) 공중합체의 탄산칼슘 스케일 억제에 대한 효율을 두 가지 방법으로 측정하였다: (1) 탁도 측정법(turbidimetry)으로 감시한 병(jar) 속의 탄산칼슘 침전 억제 및 (2) 나선 권취(捲取) 역삼투막의 유속 감소 억제. 이하에서 언급하는 모든 제품 투여량은 고상의 활성 고분자(active polymer solid) 기준이다.
- [0040] 응집 시험(jar testing)에서 사용한 물의 화학 조성*

표 1

[0041]

양이온	ppm	음이온	ppm
Na^+	5883	Cl^-	5037
K^+	129	F^-	3
Ca^{2+}	818	CO_3^{2-}	6
Ba^{2+}	0.5	HCO_3^-	1769
Mg^{2+}	632	NO_3^-	43
		SiO_2	75

Fe ³⁺	0.5~1		
pH	8.1	LSI	2.54
온도	13±2와 25±2℃		

[0042] * 역삼투 설비에서 얻은 기수의 역삼투 농축수에 기초한 시물레이션

[0043] 역삼투 스케일 시험에서 사용한 물의 화학 조성**

표 2

[0044]

양이온	ppm	음이온	ppm
Na ⁺	2496	Cl ⁻	2179
K ⁺	34.4	F ⁻	1.5
Ca ²⁺	425	CO ₃ ²⁻	3.4
Ba ²⁺	0.27	HCO ₃ ⁻	891
Mg ²⁺	330	NO ₃ ⁻	22.3
		SiO ₂	38.4(SiO ₂ 형태)
pH	8.0		
온도	25±2℃		

[0045] ** 역삼투 설비에서 얻은 기수의 역삼투 투입수 농도의 2.5배(2.5× RO feed concentration of brackish water from an RO plant)에 기초한 시물레이션

[0046] I. 응집 시험에서의 스케일 억제

[0047] (a) 철 무함유, 25℃

[0048] 응집 시험(jar testing)에서는 서로 다른 비인계(非磷系) 스케일 방지제 조성물에 대하여 유도 시간(용액의 탁도가 2 네펠로법 탁도 단위(nephelometric turbidity unit, NTU) 이상 올라가는데 걸린 시간)을 살폈다. 도 1은 제품 A(AA-AMPS 공중합체, AA:AMPS 몰 비가 80:20, 분자량 20,000 Da)의 경우, 유도 시간이 0.47 ppm의 제품 A만으로 2시간이어서 바람직한데 반하여 나머지 아크릴아미드-아크릴산 공중합체 계열의 제품들(제품 B, C, D)은 같은 유도 시간에 이르기 위해서 더 많은 투입량이 필요하다는 것을 보여 준다.

[0049] (b) 25℃에서 철 존재하의 제품 A의 효율

[0050] 도 2에 나타난 것처럼 제품 A는 0.5 ppm과 1 ppm의 Fe³⁺ 농도 양 쪽 모두에서 탄산칼슘 결정 형성을 통제하였는데, 2시간 동안 탁도가 안정적이라는 점이 이를 가리킨다. Fe³⁺의 존재하에서는 최초 탁도가 Fe³⁺ 입자들 때문에 높았지만 이 시험의 목적은 탄산칼슘의 형성으로 말미암아 탁도가 더 높아지는지 여부를 관찰하는 것이었다.

[0051] (c) 12℃와 25℃에서의 제품 A의 효율

[0052] 도 3에 나타난 것처럼, 제품 A는 0.47 ppm으로 저온인 12℃와 주위 온도인 25℃ 양 쪽 모두에서 유도 시간을 2시간으로 받쳐 주었으나, 제품 B는 12℃에서 0.88 ppm이 필요하였고, 제품 D의 경우는 비록 12℃에서 제품 A와 같은 분량으로 효과를 보았지만 25℃에서의 유도 시간이 고작 70분이었다.

[0053] II. 역삼투막 시스템에서의 스케일 억제

[0054] 각 단계마다 2.5인치×21인치의 분리막 요소 세 개가 직렬로 존재하는 2단계 RO 시스템(즉 총 6개의 분리막 요소)을 사용하여 탄산칼슘 스케일 억제에 대한 제품 A의 효율을 측정하였다. 첫번째 단계에서 나온 농축수는 두번째 단계의 투입수로 연결되었다. 양 단계에서 나오는 최종 농축수와 투과물 양 쪽 모두를 투입수 탱크로 돌

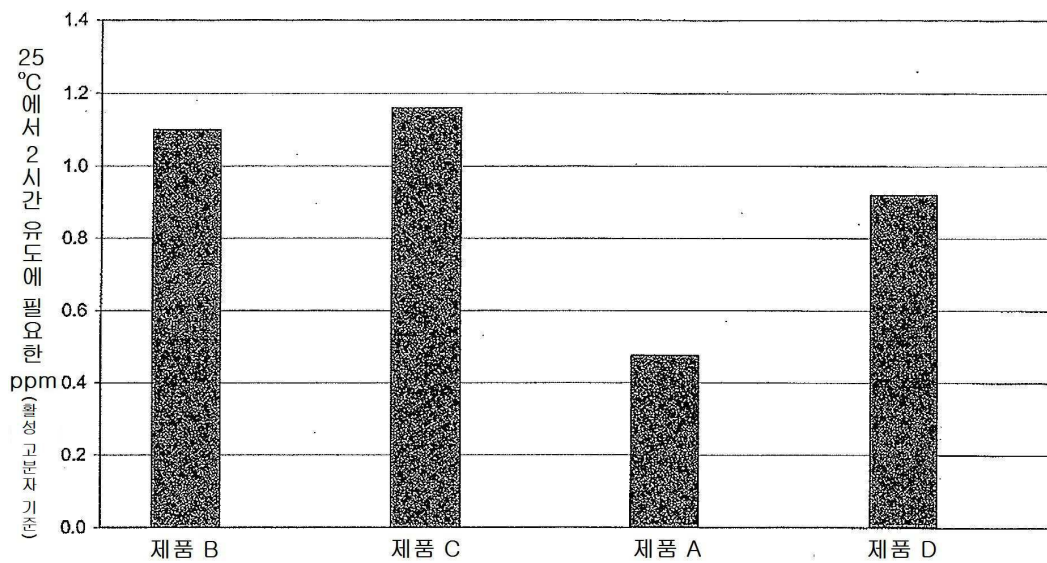
려보내어 재활용하였다. 대부분의 스케일이 형성될 가능성이 높은 두번째 단계에 대한 투과수 유속, 투입수 pH와 반류수 탁도(도 4) 및 전도도 제거(도 5) 결과를 아래에 나타내었다.

[0055]

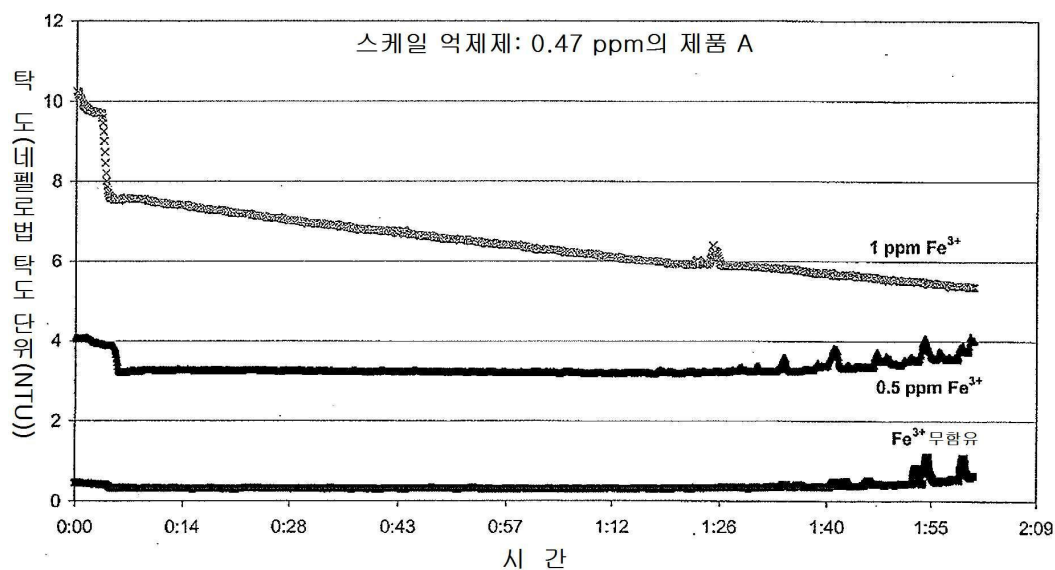
도 4에 나타난 것처럼, 대조군의 경우에는 처리 운전의 처음 한 시간 동안 유속이 줄어들었고, pH는 감소하였으며 농축수의 탁도는 늘어났고, 이는 분리막 표면에 탄산칼슘이 퇴적하였음을 가리키는데 반하여, 0.47 ppm의 제품 A를 처리한 경우 투과수 유속, pH와 탁도는 안정적이었다. 유사하게, 도 5에 나타난 것처럼, 대조군의 경우 처리 운전의 처음 한 시간 동안은 전도도 제거율이 감소하였지만 제품 A로 처리한 경우는 감소가 거의 없었다. 이러한 결과는 스케일 형성이 대조군에서 농도 분극(concentration polarization)이 일어나는 것을 도와 염류의 통과율이 높아졌지만(제거율이 감소) 제품 A 사용으로 이러한 경향을 완화하였음을 가리킨다. 제품 A로 처리한 경우에 24시간 동안 투과수 유속과 염류 제거율이 안정적이었다는 것은 또한 0.47 ppm의 제품 A가 해당 분리막을 오염시키지 않았다는 것을 가리킨다. 이 비인계 스케일 방지제는 분리막과 상용성이 있다고 할 수 있다.

도면

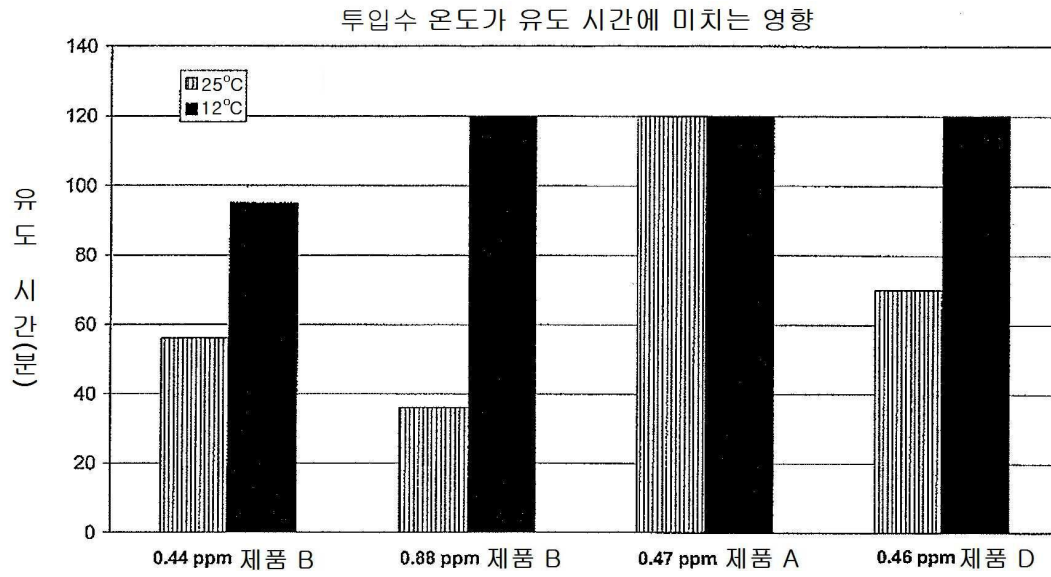
도면1



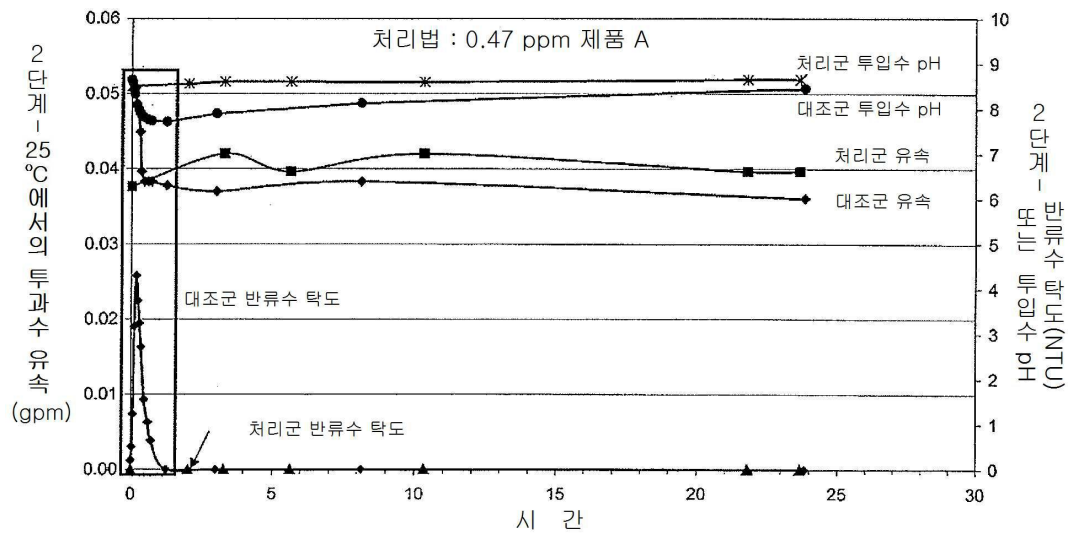
도면2



도면3



도면4



도면5

