



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0009156

(43) 공개일자 2024년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)

B01D 71/06 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01) C02F 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 69/12 (2022.08)

B01D 69/10 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2022-0086299

(22) 출원일자 2022년07월13일

심사청구일자 2022년07월13일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이정현

서울특별시 성북구 종암로25길 30, 115동 1101호 (종암동, 삼성 래미안아파트)

박성준

서울특별시 성동구 동호로 100, 111동 1201호(금호동3가, 두산아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

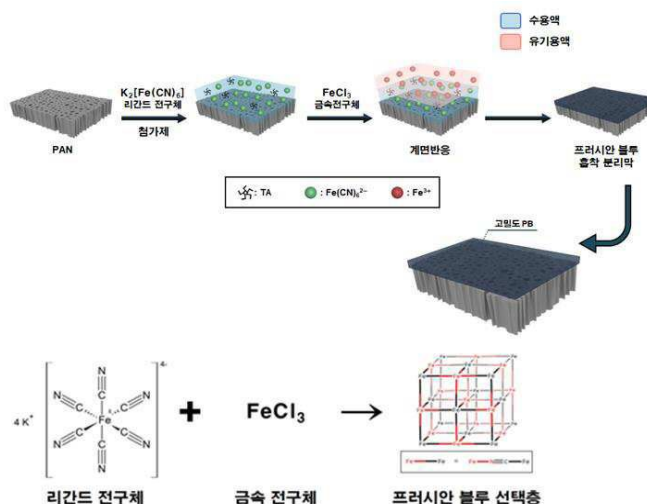
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 세습 제거용 프러시안 블루 유사체 기반의 흡착 분리막 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 기계적 강도가 우수한 다공성 지지체 위에 세습 흡착능이 우수한 프러시안 블루 유사체 기반의 선택층을 고밀도로 균일하게 형성하여, 흡착제와 분리막의 기능을 동시에 갖는 신개념의 세습 흡착 분리막을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/06 (2013.01)

B01J 20/226 (2013.01)

C02F 1/285 (2013.01)

C02F 1/44 (2013.01)

G21F 9/12 (2013.01)

B01D 2253/204 (2013.01)

B01D 2311/2626 (2013.01)

C02F 2101/006 (2013.01)

(72) 발명자

조준희

경기도 고양시 일산동구 고봉로 422, 203동 203호
(중산동, 중산마을2단지아파트)

신승수

서울특별시 성북구 고려대로27길 52-9, 509호(안암
동5가, 청안)

정찬희

서울특별시 동대문구 약령사로5길 4-4, 101호(제기
동, 제기 파크빌 1)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711167806
과제번호	R1901594
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(중견연구)
연구과제명	유해물질의 고속제거를 위한다기능성 물질 기반 고성능·저오염 나노여과 분리막 개

발

기 여 율	30/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711172982
과제번호	2022R1A5A1032539
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업-선도연구센터지원사업
연구과제명	탄소중립형 물-에너지 통합시스템 선도연구센터
기 여 율	30/100
과제수행기관명	한양대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180158
과제번호	R2011103
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	바이오 여과막용 고성능 분리막 개발 및 특성평가 분석기술 개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711160163
과제번호	Q2130951
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국화학연구원
연구사업명	위탁연구
연구과제명	저활용 화학자원 Value-up을 위한 친환경 공정기술 개발
기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하거나, 제2 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및
상기 제1 용액 상에 제2 용액을 함침 또는 도포하거나, 상기 제2 용액 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하는 단계를 포함하며,
상기 제1 용액은 리간드 전구체를 포함하고,
상기 제2 용액은 금속 전구체를 포함하며,
상기 리간드 전구체 및 금속 전구체 간의 계면반응을 통해 프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층이 형성되는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
세습은 방사성 세습 및/또는 비방사성 세습인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
다공성 지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리설펜(polysulfone), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아이소뷰틸렌(polyisobutylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 테프론(polytetrafluoroethylene), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리에테르설펜(polyethersulfone), 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리비닐플루라이드(polyvinylfluoride), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride) 및 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
다공성 지지체의 평균 기공 크기는 1 nm 내지 100 μm 이고, 표면 기공도는 10 내지 90%이며, 두께는 1 내지 1000 μm 인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
리간드 전구체는 페로시아나화 칼륨($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 페리시아나화 칼륨($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), 페로시아나화 나트륨($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 페리시아나화 나트륨($\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), 페로시아나화 암모늄($(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 페리시아나화 암모늄

$((\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6))$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

제1 용액은 바인더를 추가로 포함하며,

상기 바인더는 탄닌산(tannic acid), 시트르산(citric acid), m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), 피틱산(phytic acid), 엘라그산(ellagic acid), 카페산(caffeic acid), 갈산(gallic acid), 옥살산(oxalic acid), 타타르산(tartaric acid), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리(4-스틸렌 설포닉 산)(poly(4-styrene sulfonic acid)), 폴리(비닐설포닉 산)(poly(vinylsulfonic acid)), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 및 셀룰로오스(cellulose)계 고분자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

제1 용액의 용매는 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 이소프로판올(isopropanol), 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 및 디메틸설포사이드(dimethyl sulfoxide)로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

금속 전구체는 염화철(III)(iron(III) chloride), 질산철(III)(iron(III) nitrate), 염화구리(copper chloride), 질산구리(copper nitrate), 황산구리(copper sulfate), 염화망간(manganese chloride), 질산망간(manganese nitrate), 황산망간(manganese sulfate), 염화코발트(cobalt chloride), 질산코발트(cobalt nitrate), 황산코발트(cobalt sulfate), 염화아연(zinc chloride), 질산아연(zinc nitrate) 및 황산아연(zinc sulfate)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

제2 용액의 용매는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 이소프로판올(isopropanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 프로필아세테이트(propyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸설포사이드(dimethyl sulfoxide), 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate), 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate), 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform), 및 아이소파라핀(isoparaffin)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

상기 제2 용액의 용매는 제1 용액의 용매와 섞이지 않고 계면을 형성하는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 따른 제조 방법에 의해 제조되며,

다공성 지지층; 및

프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층을 포함하는 세습 흡착 분리막.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

선택층의 평균 기공 크기는 1 내지 100 nm이고,

선택층의 표면 기공도는 0.1 내지 10%인

세습 흡착 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 세습 제거용 프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogue; PBA) 기반의 흡착 분리막 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 방사성 세습은 주로 원자력 발전소에서 발생하는 물질로서, 강한 감마선을 방출하여 환경오염 및 생태계 파괴를 일으켜 인류의 삶을 위협하고 있다. 방사성 세습은 다른 방사성 물질에 비해 크기가 작고 유동성이 커 제거하기 어렵고, 반감기가 길어 위험성이 높다.

[0004] 방사성 세습을 제거하기 위해서는 오염수를 농축시킨 뒤, 방사능을 차단할 수 있는 특수 용기에 밀폐시키는데, 방사성 세습을 농축시키는 과정에서 흡착제 또는 분리막 기술을 사용할 수 있다.

[0005] 먼저, 방사성 세습 흡착제로는 세습과 친화력이 높아 이를 선택적으로 흡착할 수 있는 활성탄소, 제올라이트(zeolite), 프러시안 블루 유사체 등이 사용되었다. 특히, 프러시안 블루 유사체는 격자구조를 가지고 있는 금속-유기 골격체(metal organic frameworks, MOF) 물질로서, 방사성 세습에 대해 이온교환을 통한 화학적 흡착과 격자구조 내로의 물리적 흡착을 통해 높은 세습 흡착성능을 나타낸다.

[0006] 흡착제를 이용한 방사성 세습의 제거 공정은 제거 효율이 높다는 장점이 있지만, 공정 규모가 작고 회분식(batch) 공정으로 작동되기 때문에, 대량의 방사성 오염수를 처리하는 데는 한계가 있다.

[0007] 반면, 분리막을 이용한 방사성 세습의 제거 공정은 공정 규모가 크고 연속공정이 가능하여 대량의 오염수를 처리할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 방사성 세습의 크기가 매우 작기 때문에 고밀도의 역삼투 분리막을 이용함에도 불구하고, 제거율과 수투과도가 낮아 공정 효율이 떨어진다는 한계가 있다.

[0009] 따라서, 기존 흡착제와 분리막 각각이 가지고 있는 한계를 극복하고자 많은 연구를 진행하였으며, 본 발명에서는 흡착제와 분리막의 장점을 결합한 흡착 분리막을 제공한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 1. 한국공개특허공보 제10- 2018-0043877호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 전술한 바와 같이, 흡착제를 사용한 세습 제거 공정은 공정의 규모가 작고 상기 흡착제의 회수에 어려움이 있을 뿐만 아니라, 회분식 공정으로 인해 효율이 떨어진다는 단점이 있다. 또한, 분리막을 사용하는 공정은 규모가 크고, 연속공정이 가능하여 고효율의 공정이 가능하지만, 세습에 대한 제거 성능이 낮다는 단점이 있다.
- [0013] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 기계적 강도가 우수한 다공성 지지체 위에 세습 흡착능이 우수한 프러시안 블루 유사체 기반의 선택층을 고밀도로 균일하게 형성하여, 흡착제와 분리막의 기능을 동시에 갖는 신개념의 세습 흡착 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 다공성 지지체 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하거나, 제2 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및
- [0016] 상기 제1 용액 상에 제2 용액을 함침 또는 도포하거나, 상기 제2 용액 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하는 단계를 포함하며,
- [0017] 상기 제1 용액은 리간드 전구체 및 바인더를 포함하고,
- [0018] 상기 제2 용액은 금속 전구체를 포함하며,
- [0019] 상기 리간드 전구체 및 금속 전구체 간의 계면반응(interfacial reaction)을 통해 프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층이 형성되는 것인 세습 흡착 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 전술한 세습 흡착 분리막의 제조 방법에 의해 제조된 세습 흡착 분리막을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 세습 흡착 분리막은 기계적 강도가 우수한 다공성 지지체로 지지되므로, 고압의 조건에서도 공정이 가능하다는 장점을 가진다.
- [0024] 또한, 상기 흡착 분리막은 프러시안 블루 유사체가 균일하고 고밀도로 형성된 선택층을 포함하므로, 방사성 세습 및/또는 비방사성 세습에 대한 흡착제 기능과 분리막 기능이 동시에 작동되어, 상용 분리막과 비교하여 매우 우수한 세습 제거 성능을 가질 수 있다. 또한, 상대적으로 고밀도의 구조를 가져 크기 배제 기작으로 세습을 제거하는 상용 분리막과 비교하여, 본 발명의 흡착 분리막은 높은 수투과도를 가질 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 기존 흡착제를 이용한 제거 공정 및 분리막을 이용한 제거 공정의 단점을 보완하여, 분리막과 흡착제의 장점을 모두 활용할 수 있으며, 높은 세습, 특히 방사성 세습 제거 효율과 처리속도를 가지는 공정을 구현할 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 프러시안 블루 유사체는 높은 유해물질 제거율과 더불어 우수한 전기 전도성을 가지므로, 제약과 연료전지, 해수전지 등 다른 2차전지 분야에서도 광범위하게 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 계면반응을 활용한 세습 제거용 흡착 분리막의 제조 공정을 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 다공성 지지체와 실시예 1 및 2에서 제조된 흡착 분리막의 구조를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 세습 흡착 분리막의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0029] 본 발명의 세습 흡착 분리막의 제조 방법은 다공성 지지체 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하거나, 제2 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및

- [0030] 상기 제1 용액 상에 제2 용액을 함침 또는 도포하거나, 상기 제2 용액 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하는 단계를 포함한다.
- [0031] 여기서, 제1 용액은 리간드 전구체를 포함하고, 상기 제2 용액은 금속 전구체를 포함하며, 상기 리간드 전구체 및 금속 전구체 간의 계면반응을 통해 프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층이 형성된다.
- [0032] 즉, 세습 흡착 분리막의 제조 방법은 다공성 지지체 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및
- [0033] 상기 제1 용액 상에 제2 용액을 함침 또는 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0034] 또는, 세습 흡착 분리막의 제조 방법은 다공성 지지체 상에 제2 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및
- [0035] 상기 제2 용액 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 세습은 방사성 세습 및/또는 비방사성 세습일 수 있다. 본 발명에 따른 흡착 분리막은 방사성 세습 및 비방사성 세습에 대해 높은 제거 성능을 가질 수 있으며, 특히, 방사성 세습의 제거 효율이 매우 우수하다.
- [0038] 본 발명에서 다공성 지지체는 선택층을 지지하고, 기계적 강도를 보강하여 세습 흡착 분리막의 고압 운전을 가능하게 할 수 있다.
- [0039] 일 구체예에서, 다공성 지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리설펜(polysulfone), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아이소부틸렌(polyisobutylene), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 테프론(polytetrafluoroethylene), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide), 폴리에테르설펜(polyethersulfone), 폴리스틸렌(polystyrene), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리비닐플루라이드(polyvinylfluoride), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에테리미드(polyetherimide), 폴리비닐리덴 플루라이드(polyvinylidene fluoride) 및 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고분자로부터 형성될 수 있다.
- [0040] 일 구체예에서, 지지체의 평균 기공 크기는 1 nm 내지 100 μm , 10 nm 내지 1 μm , 또는 150 내지 500 nm일 수 있다. 이때, 기공 크기는 기공측정기(capillary flow porometer, CFP 1500A, Porous Materials Inc.)를 사용하여 측정할 수 있다. 상기 크기 범위에서 균일하고 밀도가 높은 선택층 제조가 가능하며, 또한 우수한 수투과도를 가지는 흡착 분리막을 제공할 수 있다. 상기 기공 크기가 100 μm 를 초과하는 경우 선택층에 핀홀성 결함이 발생할 우려가 있으며, 세습 제거율의 저하를 가져올 수 있다.
- [0041] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 표면 기공도는 10 내지 90%, 10 내지 40% 또는 10 내지 30%일 수 있다. 이때, 표면 기공도는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 표면이미지를 얻은 후, 기공분석 소프트웨어(ImageJ)를 사용하여 측정할 수 있다. 상기 범위에서 수투과도가 우수하고, 또한 지지체의 강도가 우수하다.
- [0042] 일 구체예에서, 다공성 지지체의 두께는 1 내지 1000 μm , 1 내지 100 μm , 10 내지 70 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서 세습의 흡착 및 분리를 위한 흡착 분리막으로 우수한 성능을 구현할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서, 전술한 다공성 지지체 상에 선택층이 형성되며, 상기 선택층은 프러시안 블루 유사체를 포함한다.
- [0044] 상기 프러시안 블루 유사체는 두 종류의 전이금속이 시안화물 리간드와 배위결합을 통해 서로 연결되어 만들어진 구조체이다. 상기 프러시안 블루 유사체는 격자구조를 가지고 있는 금속-유기 골격체 물질로서, 세습에 대해 이온교환을 통한 화학적 흡착과 격자구조 내로의 물리적 흡착을 통해 높은 세습 흡착성능을 나타낼 수 있다. 본 발명에서, 선택층은 상기 프러시안 블루 유사체를 포함하므로, 화학적 흡착과 물리적 흡착을 통해 세습의 흡착 분리가 가능하다. 또한, 상기 프러시안 블루 유사체는 계면반응을 통해 다공성 지지체 상에 균일하고 고밀도로 형성되므로, 크기 배제 및 확산 저해(diffusion retard) 기작을 통해 세습의 분리가 가능하다.
- [0045] 본 발명에서 선택층은 계면반응을 통해 형성될 수 있다. 본 발명에서는 계면반응을 사용하여 두 종류의 용매 사이의 계면에서 반응이 일어나므로, 보다 균일하고 고밀도를 가지는 선택층을 형성할 수 있다. 또한, 계면반응을 통해 프러시안 블루 유사체의 합성 반응 제어를 용이하게 할 수 있다.
- [0046] 이러한 선택층의 제조 공정은 다공성 지지체 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하거나, 제2 용액을 함침 또는 도포하는 단계; 및

- [0047] 상기 제1 용액 상에 제2 용액을 함침 또는 도포하거나, 상기 제2 용액 상에 제1 용액을 함침 또는 도포하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 제1 용액 및 제2 용액은 서로 섞이지 않고, 계면을 형성할 수 있다.
- [0049] 일 구체예에서, 제1 용액은 리간드 전구체 및 제1 용매를 포함할 수 있다.
- [0050] 일 구체예에서, 리간드 전구체는 페로시아나화 칼륨($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), 페리시아나화 칼륨($K_3Fe(CN)_6$), 페로시아나화 나트륨($Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$), 페리시아나화 나트륨($Na_3Fe(CN)_6$), 페로시아나화 암모늄($(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot xH_2O$) 및 페리시아나화 암모늄($(NH_4)_3Fe(CN)_6$)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0051] 일 구체예에서, 제1 용액은 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 바인더는 생성되는 프러시안 블루 유사체 입자들 간의 결합력을 높이고, 상기 프러시안 블루 유사체 입자와 다공성 지지체 간의 호환성을 높여, 균일하면서도 고밀도의 선택층 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [0052] 상기 바인더로 탄닌산(tannic acid), 시트르산(citric acid), m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), 피틱산(phytic acid), 엘라그산(ellagic acid), 카페산(caffeic acid), 갈산(gallic acid), 옥살산(oxalic acid), 타타르산(tartaric acid), 폴리에테리미드(polyetherimide), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리(4-스틸렌 설포닉 산)(poly(4-styrene sulfonic acid)), 폴리(비닐설포닉 산)(poly(vinylsulfonic acid)), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 및 셀룰로오스(cellulose)계 고분자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0053] 일 구체예에서, 제1 용매는 리간드 전구체 및 바인더를 용해시키는 용매라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 이소프로판올(isopropanol), 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide)로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0054] 일 구체예에서, 제1 용액에서 리간드 전구체는 제1 용매 100 중량부 대비 0.1 내지 25 중량부 또는 1 내지 15 중량부로 포함될 수 있다.
- [0055] 또한, 일 구체예에서, 바인더의 함량은 제1 용매 100 중량부 대비 0.001 내지 100 중량부, 0.001 내지 10 중량부, 0.001 내지 1 중량부 또는 0.01 내지 0.1 중량부로 포함될 수 있으며, 리간드 중합체 100 중량부 대비 0.05 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0056] 일 구체예에서, 제2 용액은 금속 전구체 및 제2 용매를 포함할 수 있다.
- [0057] 일 구체예에서, 금속 전구체는 리간드 전구체와 반응하여 금속-유기골격체인 프러시안 블루 유사체를 형성할 수 있다.
- [0058] 상기 금속 전구체는 염화철(III), 질산철(III)(iron(III) nitrate), 염화구리(copper chloride), 질산구리(copper nitrate), 황산구리(copper sulfate), 염화망간(manganese chloride), 질산망간(manganese nitrate), 황산망간(manganese sulfate), 염화코발트(cobalt chloride), 질산코발트(cobalt nitrate), 황산코발트(cobalt sulfate), 염화아연(zinc chloride), 질산아연(zinc nitrate) 및 황산아연(zinc sulfate)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0059] 일 구체예에서, 제2 용매는 금속 전구체를 용해할 수 있다면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol), 이소프로판올(isopropanol), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 프로필아세테이트(propyl acetate), 부틸아세테이트(butyl acetate), 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate), 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate), 디부틸프탈레이트(dibutyl phthalate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 클로로포름(chloroform), 및 아이소파라핀(isoparaffin)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0060] 일 구체예에서, 금속 전구체의 함량은 제2 용매 100 중량부 대비 0.1 내지 25 중량부 또는 1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0061] 상기 제2 용매는 제1 용매와 섞이지 않고 계면을 형성할 수 있다.
- [0062] 본 발명에서 전술한 제1 용액은 리간드 전구체를 포함하고, 제2 용액은 금속 전구체를 포함한다. 상기 전구체들

은 제1 용매 및 제2 용매의 계면에서 계면반응을 통해 프러시안 블루 유사체가 합성되며, 이를 통해 프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층이 형성될 수 있다.

[0063] 일 구체예에서, 선택층의 두께는 1 내지 1000 nm일 수 있다.

[0064] 일 구체예에서, 제1 용액 및/또는 제2 용액을 함침 또는 도포한 다음 제1 용액 및/또는 제2 용액의 함량을 조절하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이는 함침 또는 도포된 표면의 과잉의 제1 용액 및/또는 제2 용액을 제거하기 위한 것으로, 에어건을 사용하거나 롤러를 사용하여 수행할 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명에 따른 세습 흡착 분리막의 제조 방법에서는 선택층을 형성한 후 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0067] 또한, 본 발명은 전술한 세습 흡착 분리막의 제조 방법에 의해 제조된 세습 흡착 분리막에 관한 것이다.

[0068] 본 발명에 따른 세습 흡착 분리막은 높은 기계적 강도를 가지는 다공성 지지체; 및 균일하고 고밀도의 프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층으로 구성된다. 따라서, 기존의 상용 분리막과 비교하여 높은 세습 제거율 및 우수한 수투과도를 가질 수 있다.

[0069] 특히, 선택층에 포함되는 프러시안 블루 유사체는 서로 섞이지 않는 두 용매에 각각 용해되어 있는 리간드 전구체 및 금속 전구체 간의 계면반응을 통해 형성된다. 따라서, 프러시안 블루 유사체는 균일한 막으로 생성되며, 또한 고밀도의 구조를 가질 수 있다.

[0070] 또한, 계면반응시 바인더는 프러시안 블루 유사체들을 서로 결합시켜줌과 동시에, 프러시안 블루 유사체와 다공성 지지체 간의 호환성을 높여 준다. 따라서, 본 발명에 따른 선택층은 안정하며 고밀도를 가질 수 있다. 또한, 결합 없는 고밀도의 선택층은 흡착과 분리막의 기능을 동시에 부여할 수 있다.

[0071] 일 구체예에서, 선택층의 평균 기공 크기는 1 내지 100 nm, 10 내지 50 nm 또는 15 내지 30 nm일 수 있다.

[0072] 또한, 일 구체예에서, 선택층의 표면 기공도는 0.1 내지 10%, 0.1 내지 9% 또는 0.1 내지 1%일 수 있다. 상기 표면 기공도를 통해 선택층이 고밀도의 막임을 확인할 수 있다.

[0073] 상기 선택층의 평균 기공 크기 및 표면 기공도는 다공성 지지체의 평균 기공 크기 및 표면 기공도 측정 방법과 동일한 방법으로 측정할 수 있다.

[0075] 실시예

[0076] 실시예 1.

[0077] 1) 다공성 지지체

[0078] 다공성 지지체로 두께가 50 μm 인 다공성의 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)을 사용하였다.

[0080] 2) 선택층 제조

[0081] 도 1은 계면반응을 활용한 세습 제거용 흡착 분리막의 제조공정을 나타내는 모식도이다. 본 발명에서는 상기 도 1과 같이, 다공성 지지체 위에, 계면반응법을 이용하여 균일하고 고밀도의 프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층을 형성할 수 있다.

[0082] 제1 용액은 리간드 전구체인 페로시안화 칼륨, 용매인 물 및 바인더인 탄닌산을 포함하며, 물에 탄닌산 및 페로시안화 칼륨을 각각 0.1 g/L 및 100 g/L로 용해시켜 제조하였다.

[0083] 또한, 제2 용액은 금속 전구체인 염화철(III) 및 용매인 에틸아세테이트를 포함하며, 에틸아세테이트에 염화철(III)을 100 g/L로 용해시켜 제조하였다.

[0084] 상기 선택층은 계면반응법을 이용하여 하기와 같이 제조하였다.

- [0086] 1) 제1 용액을 다공성 지지체 위에 1 시간 동안 함침시킨다.
- [0087] 2) 표면의 과잉 용액을 롤러로 제거한 후, 제2 용액을 함침시키고, 25℃에서 12 시간 동안 반응시킨다.
- [0088] 3) 표면에 남은 용액을 물로 세척한 후, 제조된 분리막을 물에 보관한다.
- [0090] **실시예 2.**
- [0091] 바인더를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [0093] **실시예 3.**
- [0094] 바인더로 시트르산(citric acid)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [0096] **실시예 4.**
- [0097] 바인더로 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [0099] **비교예 1.**
- [0100] 상용 역삼투 분리막인 Hydranautics/Nitto Denko사의 SWC4+ 분리막을 사용하였다.
- [0102] **비교예 2.**
- [0103] 상용 나노여과 분리막인 Dupont FilmTec™사의 NF270 분리막을 사용하였다.
- [0105] **실험예 1. 분리막 구조 관찰**
- [0106] 다공성 지지체와 실시예 1 내지 2에서 제조된 흡착 분리막의 구조를 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석하였다.
- [0108] 도 2는 다공성 지지체와 실시예 1 내지 2에서 제조된 흡착 분리막의 구조를 나타낸 것으로, a), b) 및 c)는 SEM의 표면이미지이고, d), e) 및 f)는 SEM의 측면이미지이며, g), h) 및 i)는 TEM의 측면이미지이다.
- [0109] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 흡착 분리막이 균일하고 고밀도의 프러시안 블루 유사체를 포함하는 선택층이 다공성 지지체 표면과 기공 내부에 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0110] 또한, a), b) 및 c)의 표면이미지를 바탕으로 표면 기공도를 측정한 결과, 탄닌산을 첨가한 실시예 1의 흡착 분리막이 가장 낮은 다공성을 가졌으며, 고밀도의 선택층이 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0112] **실험예 2. 분리막 성능 측정**
- [0113] 분리막의 성능은 교차-여과 필터레이션(cross-flow filtration) 장비를 이용하여, 25℃, 5 bar의 조건에서 1 ppm의 비방사성 세슘 수용액을 분리막에 투과시켜, 상기 분리막의 비방사성 세슘 제거율과 수투과도를 평가하였다.
- [0114] 또한, 데드-엔드 필터레이션(dead-end filtration) 장비를 이용하여, 25℃, 5 bar의 조건에서 37 Bq/mL의 방사성 세슘 수용액을 분리막에 투과시켜, 상기 분리막의 방사성 세슘 제거율과 수투과도를 평가하였다.
- [0115] 이때, 수투과도는 분리막 단위면적, 단위시간, 단위압력당 투과된 물의 양으로부터 계산하였다. 비방사성 세슘

의 제거율은 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS, NexION 300D, Perkin Elmer)를 사용하여 측정 및 계산하였고, 방사성 세슘의 제거율은 고순도 게르마늄 감마핵종 분광기(HPGe Gamma-ray Spectroscopy System)를 사용하여 측정 및 계산하였다.

[0117] 분리막 성능 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0119]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
비방사성 세슘 제거율 (%)	94.5	60.6	79.8	94.4	89.3	77.1
수투과도($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)	12.1	52.6	39.7	8.1	1.8	12.7
방사성 세슘 제거율 (%)	94.9	-	-	-	80.7	64.8
수투과도($L\ m^{-2}\ h^{-2}\ bar^{-1}$)	18.1	-	-	-	1.4	13.4

[0121]

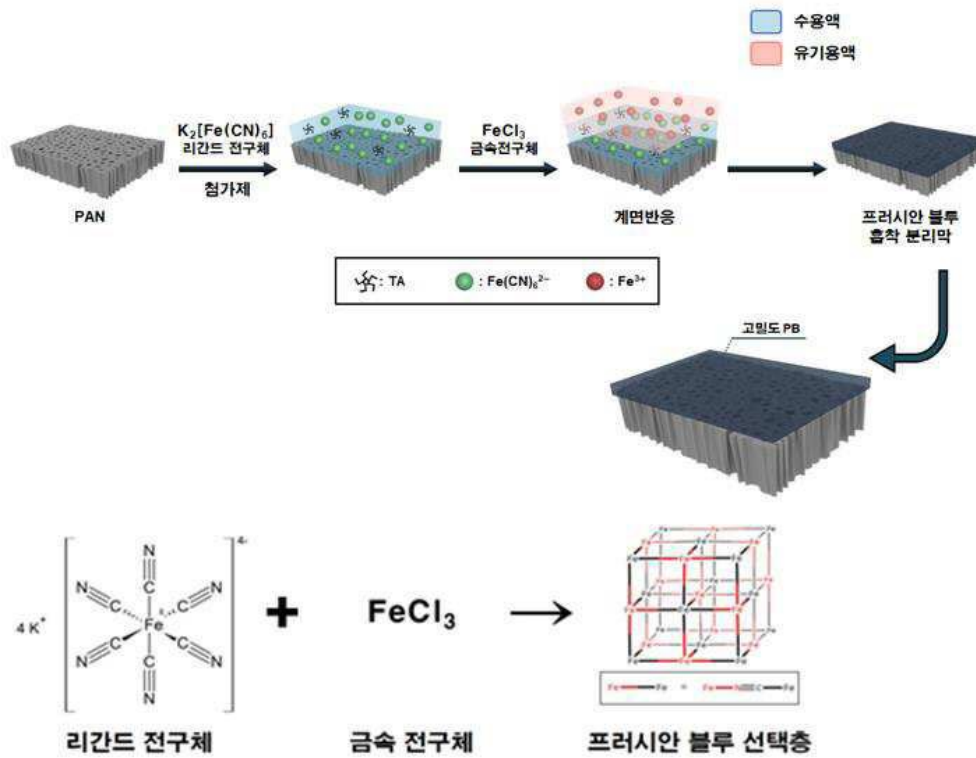
상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예에 의해 제조된 분리막은 비교예의 상용 분리막과 비교하여, 비방사성 세슘 및 방사성 세슘 제거율이 모두 우수함을 확인할 수 있다. 그리고, 첨가제로 탄닌산을 사용할 경우 세슘 제거율 및 수투과도에서 모두 우수한 결과를 나타내었다. 또한, 실시예에 의해 제조된 분리막은 방사성 세슘의 제거에 특히 효과적임을 확인할 수 있다.

[0122]

이를 통해, 본 발명에 따른 분리막을 세슘 제거 공정에 적용할 경우, 높은 세슘 제거율을 가져 높은 농축효율을 확보할 수 있으며, 높은 수투과도를 가져 많은 양의 오염수를 빠르게 처리할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

