



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0045164
(43) 공개일자 2017년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/06 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) C02F 101/10 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/06 (2013.01)
B01D 61/025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0047223(분할)
(22) 출원일자 2017년04월12일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2015-0049202
원출원일자 2015년04월07일
심사청구일자 2015년04월07일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
원용선
부산광역시 남구 유엔로183번길 38 ,401호(대연
동, 한지봉원룸)
김수한
부산광역시 해운대구 대천로103번길 9 ,202
동1902호(좌동, 대림아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이성수

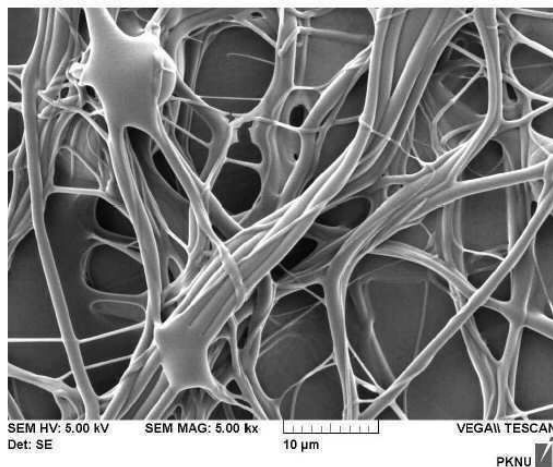
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막, 그 제조 방법 및 용도

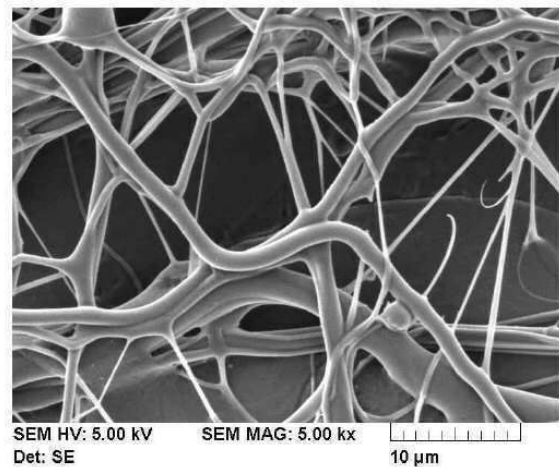
(57) 요약

본 발명은 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막 및 그 제조 방법과, 이를 포함하는 해수 담수화 처리용 분리막, 이를 이용하여 수용액 중의 보론을 제거하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(a) 메탄올 처리 후



(b) 메탄올 처리 전

(52) CPC특허분류

C02F 1/44 (2013.01)

C02F 1/441 (2013.01)

C02F 2101/108 (2013.01)

C02F 2103/08 (2013.01)

(72) 발명자

임준혁

부산광역시 수영구 광안해변로 100, 213동 407호(남천동, 비치아파트)

이태운

경기도 고양시 일산서구 중앙로 1557 1012호 (대화동, 삼운트루아오피스텔)

이제근

부산광역시 남구 황령대로 504, 103동 102호 (대연동, 대연비치아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20110141

부처명 해양수산부

연구관리전문기관 한국해양과학기술진흥원

연구사업명 미래해양자원기술개발

연구과제명 가스하이드레이드 형성원리를 이용한 해수담수화 기반기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국생산기술연구원

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

평균 분자량 50,000~150,000 g/mol의 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수산화기 함유 폴리머는 수산화기 함유 에틸렌성 폴리머, 수산화기 함유 셀룰로오스, 수산화기 함유 (메타)아크릴계 폴리머 및 폴리알킬렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 보론 선택성 흡착막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 수산화기 함유 폴리머는 폴리비닐알코올, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시 알킬 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 보론 선택성 흡착막.

청구항 4

제1항에 있어서,

전기방사막인 것을 특징으로 하는 보론 선택성 흡착막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 따른 보론 선택성 흡착막을 포함하는 해수 담수화 처리용 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서,

역삼투막을 더 포함하는 것인 해수 담수화 처리용 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

역삼투막의 한쪽 면에 보론 선택성 흡착막이 코팅되어 있는 것인 해수 담수화 처리용 분리막.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 따른 보론 선택성 흡착막을 이용하여 수용액 중의 보론을 제거하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 수용액이 해수인 수용액 중의 보론을 제거하는 방법.

청구항 10

수산화기 함유 폴리머의 용액을 전압 20~30 kV, 분사 속도 1.5~2.5 mL/h, 분사 거리 5~15 cm의 조건에서 전기 방사하는 것을 포함하는, 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

수산화기 함유 폴리머가 수산화기 함유 에틸렌성 폴리머, 수산화기 함유 셀룰로오스, 수산화기 함유 (메타)아크릴계 폴리머 및 폴리알킬렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

수산화기 함유 폴리머가 폴리비닐알코올, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 수산화기 함유 폴리머의 평균 분자량이 50,000~150,000 g/mol인 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 수산화기 함유 폴리머의 용액을 역삼투막의 표면에 전기 방사하여 역삼투막의 한쪽 면에 수산화기 함유 폴리머 막을 코팅하는 것인, 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

전기 방사로 제조한 수산화기 함유 폴리머 막을 메탄올로 처리하여 안정화하는 단계를 더 포함하는 것인, 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막 및 그 제조 방법과, 이를 포함하는 해수 담수화 처리용 분리막, 이를 이용하여 수용액 중의 보론을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 해수 담수화는 다양한 염류가 함유되어 있는 해수로부터 각종 염류 등을 제거하여 음료수나 기타 용도로 이용할 수 있도록 하는 공정으로서, 역삼투막을 이용하는 공정이 널리 적용되고 있다. 통상적으로 보론(B)의 농도가 3~6 ppm 범위인 해수를 담수화하는 경우, 역삼투막을 이용하는 기존의 해수 담수화(SWRO) 공정(1 벡셀 1단)으로 해수를 처리하면, 해수 내에 존재하는 보론(B)의 60~70% 정도만 제거된다. 그러나 이렇게 처리된 처리수의 보론(B) 농도는 국내 음용수 수질 기준인 1 ppm과, 국제보건기구(WHO)의 권고 기준인 0.5 ppm을 초과하게 되어, 먹는 물 수질 기준을 충족시키지 못한다.

[0003] 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로서, 최근 해수 담수화(SWRO) 공정의 처리수를 역삼투막으로 재여과하는 공법(2단 역삼투막 공법)이 적용되고 있다. 해수 내에서 보론은 붕산($B(OH)_3$)과 테트라하이드로보레이트 음이온($B(OH)_4^-$)의 두 가지 형태로 존재한다. $B(OH)_3$ 는 극성이 없고, 입자의 크기가 미세하기 때문에 종래의 역삼투막 해수 담수화 공법으로는 제거가 어렵다. 이에 따라 비특허문헌 1에서와 같이, 현재 적용되고 있는 역삼투막 공법에서는 일부 흐름(stream)을 바이패스(by-pass)하는 2-패스(pass) 시스템을 적용하여, 해수 내에 함유된 보론 농도를 처리수의 기준치 이하로 맞추고 있다.

[0004] 도 1은 해수(S)를 1차 역삼투막(30a) 및 2차 역삼투막(30b)을 통과시켜 처리하는 공정을 포함하는 기존 기술에

따른 2-패스(pass) 시스템의 개략도이다. 이 시스템에서는 1차 역삼투막(30a)을 통과한 1차 농축수(Ca)를 외부로 배출시키고, 1차 처리수(Pa)에 가성소다(N)를 투입하여 pH를 11 이상으로 올려서 1차 처리수(Pa) 내에 함유된 $B(OH)_3$ 가 $B(OH)_4^-$ 형태로 전환되도록 하고, 이 착화합물을 2차 역삼투막(30b) 공정에서 제거하여 2차 처리수(Pb)를 생산한다. 2차 역삼투막(30b) 공정에서 배출되는 2차 농축수(Cb)는 해수(S)와 합류시켜 다시 1차 역삼투막(30a) 공정으로 재처리된다. 이 방법에서 1차 처리수(Pa)의 pH를 11 이상으로 높이면, $B(OH)_3$ 이 $B(OH)_4^-$ 이온으로 전환되고, 전하 분포가 공간상으로 넓어지면서 입자 크기가 커져서 역삼투막에서 효과적으로 제거된다. 그 다음, 처리수의 흐름(stream)을 중화하여 기존 흐름(stream)에 넣어줌으로써 배출수의 보론 농도가 제어된다. 그러나 이 방법은 2-패스(pass) 시스템을 적용하기 때문에 운전 방식이 복잡하고, 보론 제거 효율이 낮으며, 특히 가성소다의 투입에 의해 강알칼리화된 해수를 중화하는 번거로운 작업이 필요하고, 강염기 조건에 의한 마그네슘, 칼슘 염 등의 침전으로 스케일링 문제가 발생한다.

[0005]

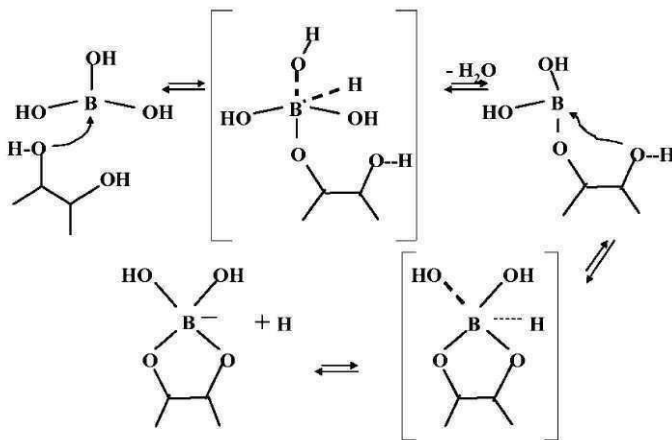
한편, 특허문헌 1에서는 붕소를 함유하는 물에 붕소와 착체를 형성하는 물질, 예를 들면, 불화나트륨, 만니톨, 소르비톨, D-글루시톨 등의 폴리올 또는 크루크민을 첨가하여 착체를 형성시키고, 역삼투막을 통해 착체를 분리하는 것을 포함하는 붕소 함유수의 처리 장치를 제시하였다. 이 장치에서는 역삼투를 이용한 수처리 장치에 붕소와 착체를 형성하는 물질을 첨가하는 수단 및 형성된 착체를 분리하여 제거하는 수단이 추가되어야 하므로 불편하다.

[0006]

한편, 흡착막 여과 방식으로 해수로부터 붕소를 제거하는 방법이 알려져 있다. 예를 들면, 비특허문헌 1에서는 해수로부터 붕소를 제거하기 위한 흡착막 여과 (AMF: adsorption-membrane filtration) 하이브리드 공정에 보론 선택성 수지를 적용하는 것을 설명한다. 이 문헌에 언급되어 있는 상업적으로 구입 가능한 보론 선택성 수지는 폴리스티렌을 클로로메틸화하고, N-메틸 글루카민으로 아민화하여 제조한 미세 다공성 폴리스티렌 매트릭스로서, 인접한 2개의 하이드록실기가 하기 반응식 1과 같이 붕산 및 보레이트와 안정한 착물이 형성되도록 한다.

[0007]

[반응식 1]



[0008]

[0009]

이 문헌에서는 비드 직경 0.355 내지 0.500 mm의 상업적으로 구입 가능한 보론 선택성 수지 Diaion CRB (일본 미쓰비시 제품) 및 Dowex XUS-43594 (미국 다우 케미칼 제품)를 45 내지 75 μm 크기의 입자로 분쇄하고, 이를 사용하여 해수로부터 붕소를 제거한 실험 결과를 제시하였다. 그러나 이 문헌에서와 같이 보론 선택성 수지를 입자 형태로 첨가하게 되면 해수 담수화 장치에 흡착탑과 같은 별도의 장치가 추가되어야 하므로 불편하다. 나아가, 클로로메틸화 및 아민화 반응으로 폴리머 수지의 표면을 개질하여 수산화기를 도입하는 것이 용이하지 않아 보론 선택성 수지의 제조 단가가 상승되어 경제성이 없다.

[0010]

따라서, 해수에 함유되어 있는 붕소 화합물을 간단하면서도 효과적으로 제거할 수 있는 보론 선택성 흡착막 및 이를 제조하는 경제적인 방법의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011]

(특허문헌 0001) 일본공개특허공보 H10-080684 (공개일: 1998.3.31.)

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2002-361246 (공개일: 2002.12.17.)

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 한국공개특허공보 2014-0045824 (공개일: 2014.4.17.)

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Desalination, 223 (2008) 38-48.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 해수에 함유되어 있는 붕소 화합물의 효과적인 제거에 사용할 수 있는 보론 선택성 흡착막 및 이를 제조하는 경제적인 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 한 가지 목적은 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 흡착막과 역삼투막이 일체화된 보론 선택성 흡착막을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 다른 한 가지 목적은 붕산 형태의 보론과 화학 반응에 의한 흡착이 가능한 보론 선택성 흡착막을 전기방사법을 이용하여 제조하는 것을 포함하는, 보론 선택성 흡착막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 한 가지 목적은 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 흡착막과 역삼투막이 일체화된 보론 선택성 흡착막을 이용하여 해수로부터 보론을 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상술한 본 발명의 기술적 과제는 다음과 같은 수단에 의해 해결된다.
- [0018] 1. 평균 분자량 50,000~150,000 g/mol의 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막.
- [0019] 2. 수산화기 함유 폴리머가 수산화기 함유 에틸렌성 폴리머, 수산화기 함유 셀룰로오스, 수산화기 함유 (메타)아크릴계 폴리머 및 폴리알킬렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 1의 보론 선택성 흡착막.
- [0020] 3. 수산화기 함유 폴리머가 폴리비닐알코올, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시 알킬 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 2의 보론 선택성 흡착막.
- [0021] 4. 전기방사막인 것을 특징으로 하는, 상기 1의 보론 선택성 흡착막.
- [0022] 5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 따른 보론 선택성 흡착막을 포함하는 해수 담수화 처리용 분리막.
- [0023] 6. 역삼투막을 더 포함하는 것인 상기 5의 해수 담수화 처리용 분리막.
- [0024] 7. 역삼투막의 한쪽 면에 보론 선택성 흡착막이 코팅되어 있는 것인 상기 6의 해수 담수화 처리용 분리막.
- [0025] 8. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 따른 보론 선택성 흡착막을 이용하여 수용액 중의 보론을 제거하는 방법.
- [0026] 9. 수용액이 해수인 상기 8의 방법.
- [0027] 10. 수산화기 함유 폴리머의 용액을 전압 20~30 kV, 분사 속도 1.5~2.5 mL/h, 분사 거리 5~15 cm의 조건에서 전기 방사하는 것을 포함하는, 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.
- [0028] 11. 수산화기 함유 폴리머가 수산화기 함유 에틸렌성 폴리머, 수산화기 함유 셀룰로오스, 수산화기 함유 (메타)아크릴계 폴리머 및 폴리알킬렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 10의 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.
- [0029] 12. 수산화기 함유 폴리머가 폴리비닐알코올, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시 알킬 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것인 상기 11의 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

- [0030] 13. 수산화기 함유 폴리머의 평균 분자량이 50,000~150,000 g/mol인 상기 10의 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.
- [0031] 14. 수산화기 함유 폴리머의 용액을 역삼투막의 표면에 전기 방사하여 역삼투막의 한쪽 면에 수산화기 함유 폴리머 막을 코팅하는 것인 상기 10의 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.
- [0032] 15. 전기 방사로 제조한 수산화기 함유 폴리머 막을 메탄올로 처리하여 표면의 수산화기를 안정화하는 단계를 더 포함하는 것인, 상기 10의 보론 선택성 흡착막의 제조 방법.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따라 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막, 그 제조 방법 및 이를 이용하는 보론 제거 방법이 제공되었다.
- [0034] 본 발명에 따른 보론 선택성 흡착막은 수산화기를 함유하는 폴리머를 포함하여 붕산 형태의 보론을 선택적으로 흡착할 수 있으므로, 수용액, 특히 해수 중의 보론을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0035] 또한 본 발명에 따라 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막을 제조하고, 이를 기존 역삼투막에 추가하거나, 또는 보론 선택성 흡착막을 역삼투막에 코팅하여 일체화함으로써 수용액 중의 보론을 효율적으로 제거하는 것이 가능하다.

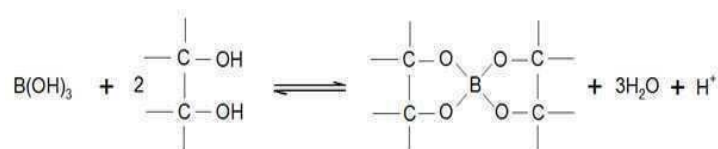
도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 해수(S)를 1차 역삼투막(30a) 및 2차 역삼투막(30b)을 통과시켜 처리하는 공정을 포함하는 기존 기술에 따른 2-패스(pass) 시스템의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 전기방사 장치를 사용하여 보론 선택적 보론 흡착막을 제조하는 것을 보여주는 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에서 제조한 폴리비닐알코올(PVA) 매트 표면의 주사전자현미경 사진이다(3a: 메탄올 처리 후, 3b: 메탄올 처리 전).
- 도 4는 본 발명의 실시예에서 제조한 PVA 매트의 $B(OH)_3$ 과의 반응 전후의 라만 분광 분석 결과이다(4a: $B(OH)_3$ 과의 반응 전, 4b: $B(OH)_3$ 과의 반응 후)
- 도 5는 본 발명의 실시예에서 제조한 PVA 매트를 5 cm x 5 cm 크기로 절단하여 메탄올로 안정화 처리한 시편이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 중성에서 수용액 중의 보론은 붕산, 즉 $B(OH)_3$ 의 형태로 존재하며, 붕산은 다가 알코올의 수산화기와 반응식 2와 같이 반응하여 불용성 착화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다.

- [0038] [반응식 2]



- [0039]
- [0040] 수처리용 막의 표면에 수산화기가 존재하는 경우 수중의 보론이 막 표면의 수산화기와 반응식 2에 나타난 것과 같이 반응하여 흡착됨으로써 제거될 수 있을 것이다. 본 발명은 이에 착안하여 수산화기를 가지는 폴리머로 여과막을 제조하여 막 표면에 존재하는 수산화기와 보론 사이의 화학 결합을 유도함으로써 보론을 효과적으로 제거할 수 있도록 한 데에 특징이 있는 것이다.
- [0041] 따라서 본 발명은 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 보론 선택성 흡착막, 그 제조 방법, 이를 포함하는 해수 담수화 처리용 분리막 및 이를 이용하여 수용액 중의 보론을 제거하는 방법에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명에 있어서 '보론 선택성 흡착막'은 막의 표면에 존재하는 수산화기가 수중의 보론과 화학적으로 결합하

여 보론이 막에 흡착되도록 할 수 있는 폴리머 막을 의미한다.

[0043] 본 발명에 따른 보론 선택성 흡착막은 수산화기 함유 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 수산화기 함유 폴리머는 바람직하게는 분자 구조 내에 수산화기를 1개 이상 가지는 폴리머이다. 분자 구조 내에 수산화기를 1개 이상 갖는 폴리머는 본 발명이 속하는 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 본 발명에서는 분자 구조 내에 수산화기를 갖는 폴리머이면 어떤 것이라도 사용할 수 있다. 수산화기 함유 폴리머의 구체적인 예로는 수산화기 함유 에틸렌성 폴리머, 수산화기 함유 셀룰로오스, 수산화기 함유 (메타)아크릴계 폴리머, 폴리알킬렌 글리콜 등을 들 수 있다. 바람직하게는 상기 수산화기 함유 폴리머는 폴리비닐알코올, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시 알킬 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

[0044] 상기 수산화기 함유 폴리머는 평균 분자량이 50,000~150,000 g/mol인 것이 바람직하다. 수산화기 함유 폴리머는 수용성일 수 있어서 이러한 폴리머를 사용하여 제조한 매트나 막은 수중에서 안정하지 않을 수 있다. 따라서 이들 폴리머로부터 제조되는 흡착막의 안정성을 확보하려면 적절한 분자량 범위의 폴리머를 선택하는 것이 중요하다. 수산화기 함유 폴리머 막의 안정성은 폴리머의 분자량에 의해 좌우되며, 분자량이 큰 폴리머로부터 제조한 섬유가 상대적으로 안정한 것으로 알려져 있다. 본 발명에서는 상기와 같은 분자량 범위를 갖는 폴리머를 선택함으로써 막의 안정성 확보가 가능하도록 한다.

[0045] 본 발명에 따른 보론 선택성 흡착막은 수산화기를 가지고 있어서 기존 역삼투 공정에서 역삼투막만으로는 효율적으로 제거하기 어려웠던 수중의 보론을 막 표면의 수산화기와 화학 결합을 통해 막에 흡착시켜 제거할 수 있다.

[0046] 상기 보론 선택성 흡착막은 해수 담수화 처리용 분리막에 적용될 수 있다. 이 경우, 상기 해수 담수화 처리용 분리막은 역삼투막과 본 발명에 따른 보론 선택성 흡착막을 포함할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 해수 담수화 처리용 분리막은 사전에 제작한 보론 선택성 흡착막을 역삼투막의 한쪽 면에 부착한 것일 수도 있고, 기존 역삼투막의 한쪽 면에 보론 선택성 흡착막이 코팅된 것일 수도 있다.

[0047] 본 발명에 따른 보론 선택성 흡착막은 전기 방사법으로 제조한 전기방사막일 수 있다. 수산화기 함유 폴리머를 전기 방사에 적당한 농도로 방사액을 만들고, 이를 전기 방사법으로 서서히 토출시키면 실모양의 폴리머 섬유가 만들어지고 그것이 쌓여 매트(mat) 또는 막(membrane)이 형성된다. 수산화기 함유 폴리머가 수용성인 경우, 방사액은 수용액일 수 있다. 수산화기 함유 폴리머가 수용성이 아닌 경우에는 물에 현탁시키거나 전기 방사에 적합한 유기 용매에 용해시켜 전기 방사할 수도 있다. 전기 방사법을 이용하면 폴리머 막을 용이하게 제작할 수 있으므로, 기존 역삼투막에 보론 선택성 흡착막을 용이하게 추가할 수 있다. 보론 선택성 흡착막을 전기 방사법으로 제조하는 경우, 수산화기 함유 폴리머를 함유하는 방사액을 전압 20~30 kV, 분사 속도 1.5~2.5 mL/h, 분사 거리 5~15 cm에서 전기 방사한다. 이에 의해 수중의 보론은 흡착시키면서 물은 그대로 여과되도록 할 수 있는 섬유 직경 및 기공 크기를 갖는 막을 얻을 수 있다.

[0048] 수산화기 함유 폴리머가 분자 구조 내에 다수의 수산화기를 함유하는 경우, 이들은 수용성일 수 있어서 수용액 중에서 막의 형태를 유지하는 것이 어려워질 수 있다. 이 경우 제조된 수산화기 함유 폴리머 막을 Yao 등의 방법 (Yao et al., Chem. Mater., 2003, 15(9), pp 1860-1864)에 따라 메탄올로 처리하여 안정화시킬 수 있다. Yao 등에 기술되어 있는 바와 같이, 메탄올로 처리한 수산화기 함유 폴리머 막은 안정화되어 수용액 중에서도 사용할 수 있게 된다.

[0050] 실시예

[0051] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 실시예는 본 발명의 예시로서, 본 발명을 실시예의 범위로 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0053] 보론 선택성 흡착 매트 제조

[0054] 평균 분자량 130,000 g/mol의 폴리비닐알코올(PVA)을 사용하여 Yao 등의 실험 방법 (Yao et al., Chem. Mater., 2003, 15(9), pp 1860-1864)에 따라 하기와 같이 폴리비닐알코올 매트를 제작하였다.

[0055] PVA와 물을 1:9의 중량비로 혼합하고, 80℃에서 24시간 동안 교반하여 용해시키고, 계면활성제로서 Triton X-

100를 첨가한 다음 15분간 교반하였다. 만들어진 PVA 수용액 10 mL를 전압 25 kV, 분사 속도 2.0 mL/h, PVA 용액이 분사되는 주사 바늘과 PVA 매트가 만들어지는 드럼 사이의 분사 거리 10 cm의 조건에서 전기 방사하여 PVA 매트를 제조하였다.

[0056] 그 다음, 전기 방사로 제조한 PVA 매트를 Yao 등이 제시한 안정화 방법에 따라 메탄올에 담그고 약 24시간 동안 방치한 후 자연 건조시켰다.

[0057] 도 3은 제조된 PVA 매트 표면의 주사전자현미경 사진이다 (3a: 메탄올 처리 후, 3b: 메탄올 처리 전). 도 3에서 보는 것과 같이, 전기방사로 제조한 PVA 매트는 직경이 수십 마이크로미터인 섬유들이 서로 얽혀 있는 형상이었다. 메탄올을 처리 전후에 매트의 형상에는 차이가 없으나, 메탄올로 처리하지 않은 매트는 물에 녹는 데에 비해, 메탄올로 처리한 매트는 물속에서도 형상이 그대로 유지되는 것을 확인하였다.

[0059] PVA 매트의 보론 흡착 성능 평가

[0060] 메탄올로 처리한 PVA 매트를 0.1 M의 $B(OH)_3$ 용액에 담갔다가 꺼낸 다음 건조시키고, $B(OH)_3$ 과의 반응 전후의 PVA 매트에 대해 라만 분광 분석을 수행하였다. 도 4는 $B(OH)_3$ 과의 반응 전후의 PVA 매트의 라만 분광 분석 결과를 각각 나타낸 것이다(4a: $B(OH)_3$ 과의 반응 전, 4b: $B(OH)_3$ 과의 반응 후). $B(OH)_3$ 과의 반응 전후의 PVA 매트의 라만 분광 분석 결과를 비교해보면, 반응 후에 약 450 cm^{-1} 영역과 800 cm^{-1} 영역에 새로운 피크가 나타난 것을 볼 수 있다. 이는 PVA 매트와 $B(OH)_3$ 의 반응으로 화학적 결합이 생성된 것으로 해석된다.

[0061] 그 다음, 도 5에 나타낸 것과 같이, 전기방사로 얻은 PVA 매트를 5 cm x 5 cm 크기로 잘라내어 메탄올로 안정화 처리한 시편의 무게는 0.44 g이었다. 0.1 g의 $B(OH)_3$ 를 물 100 mL가 담긴 비이커에 녹여 $B(OH)_3$ 수용액을 만들고, 준비한 PVA 매트 시편을 약 5분 동안 담갔다가 꺼내서 완전 건조시킨 다음 무게를 재어보니 0.49 g이었다. 이로부터 0.05 g의 $B(OH)_3$ 이 PVA 매트에 흡착되었다는 것을 알 수 있다. 실제 해수 중 보론의 농도는 3-6 ppm 수준이므로, 본 발명에서 제조한 PVA 매트는 해수 중의 보론을 흡착 제거하는 데에 충분한 정도의 붕소 흡착 성능을 나타내는 것이 확인되었다.

[0063] 이상과 같이 실시예를 통하여 본 발명을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실시예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

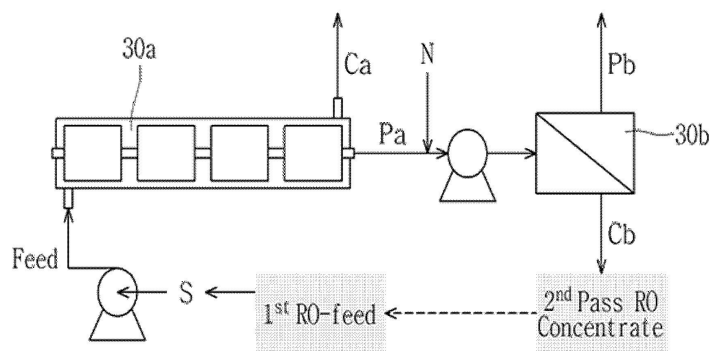
부호의 설명

[0064] 30a: 1차 역삼투막 30b: 2차 역삼투막

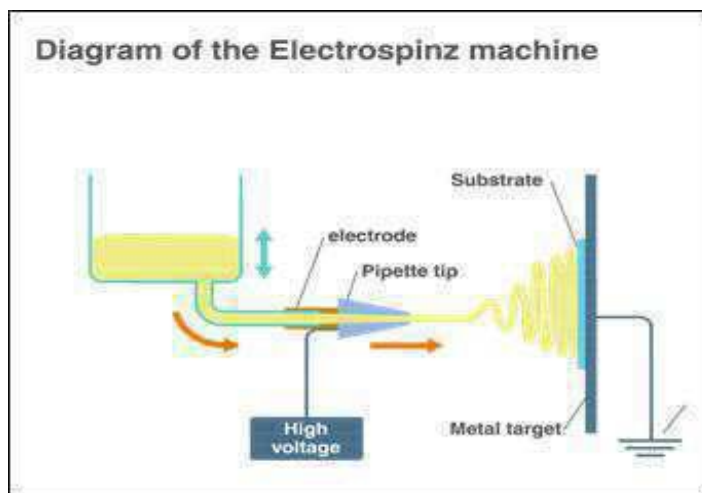
S: 해수

도면

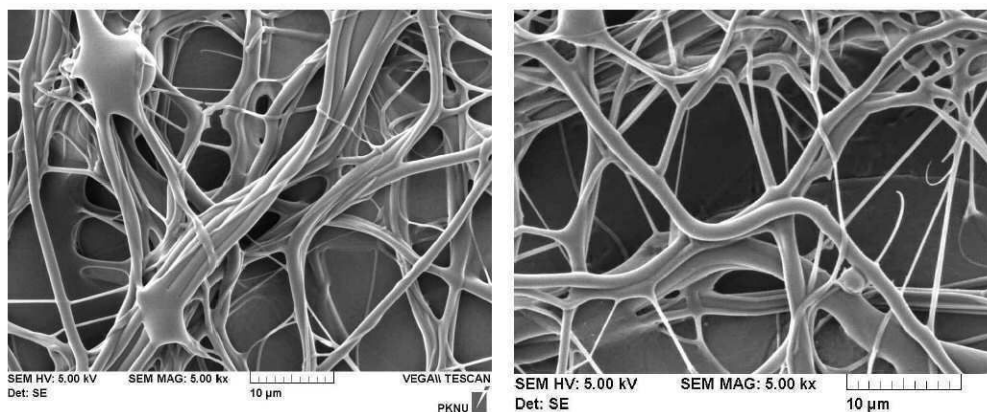
도면1



도면2



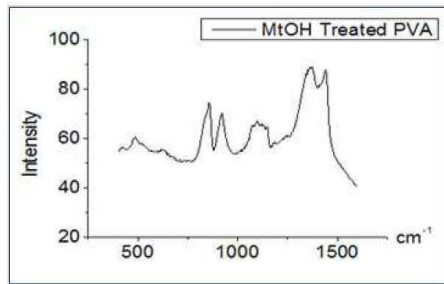
도면3



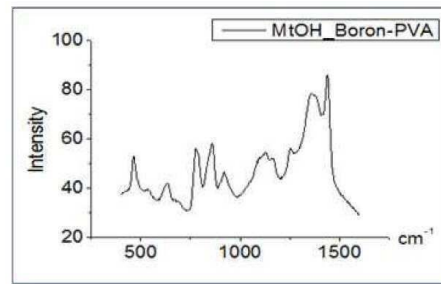
(a) 메탄올 처리 후

(b) 메탄올 처리 전

도면4



(a) B(OH)_3 과의 반응 전



(b) B(OH)_3 과의 반응 후

도면5

