

## 수용액상의 As 제거를 위한 기능성 세라믹 필터 제조

### Functional Ceramic Filter Fabrication for As Removal in Aqueous Solutions

조강희(Kanghee Cho)<sup>1</sup> · 최낙철(Nag-Choul Choi)<sup>1</sup> ·  
김성배(Song-Bae Kim)<sup>1</sup> · 박천영(Cheon-Young Park)<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 농생명과학대학

(Department of Rural Systems Engineering/Research Institute of Agriculture and Life Sciences,  
Seoul National University, Seoul, Korea)

<sup>2</sup>조선대학교 에너지·자원공학과

(Department of Energy and Resource Engineering, Chosun University, Gwang-ju, Korea)

요약 : 본 연구는 알루미나 기반의 기능성 세라믹 필터의 물리적 특성(강도와 기공률)에 대하여 소결 온도와 영가철(ZVI) 함량의 영향을 파악하는 것이다. 기능성 세라믹 필터의 제조공정은 다양한 소결 온도(1150°C, 1250°C)와 ZVI 함량(10, 20, 30, 50%)조건에서 수행하였다. 소결온도와 ZVI 함량의 증가됨에 따라 기능성 세라믹 필터의 강도는 증가하였지만 기공률은 감소하였다. 기능성 세라믹 필터의 강도와 기공률은 50%의 ZVI 함량과 1250°C의 조건에서 각각 99.01 MPa과 34.5%로 나타났다.

주요어 : 세라믹 필터, 소결온도, 영가철, As, 강도

**ABSTRACT** : In this study, the effect of sintering temperature and zero valent iron (ZVI) content on the physical properties of functional ceramic filter(alumina based materials) such as strength and porosity were investigated. The fabrication process of the functional ceramic filter were performed under various sintering temperature (1150°C, 1250°C) and ZVI content (10, 20, 30, 50%) conditions. With increasing the sintering temperature and ZVI content, strength was increased but porosity was decreased. The physical properties for functional ceramic filter showed that the strength and porosity were obtained under ZVI content (50%) and sintering temperature (1250°C) of 99.01 MPa and 34.5%, respectively.

**Key words** : ceramic filter, sintering temperature, zero valent iron, arsenic; strength

#### 서 론

일반적으로 수처리 공정에 있어 분리막 공정은 기존의 물리, 화학적 공정에 비하여 단순하고, 처리 효율이 높으나 높은 제조비용과 운영유지비용 등의

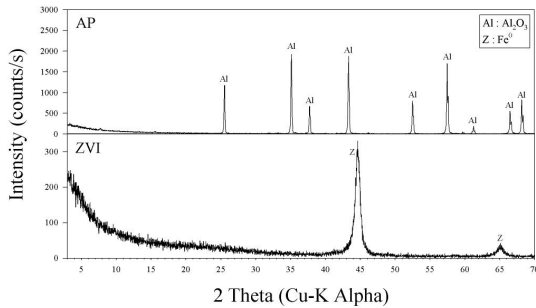
경제적인 문제점 및 고액분리의 한계성이 있다.

특히 유기 분리막은 무기 분리막에 비하여 기공 제어가 용이하고, 재현성이 우수하고, 제품의 단가가 저렴하나 내열성과 내약품성에 약하며, 기계적인 강도가 낮은 단점을 가지고 있다(Bea *et al.*,

\*Corresponding author: +82-62-230-7878, E-mail: cybpark@chosun.ac.kr

**Table 1.** The physical properties for raw materials

	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /kg)	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
AP	10,870	0.212	0.788	11.4
ZVI	22,150	0.130	0.248	7.90

**Fig. 1.** XRD pattern of AP and ZVI.

2014a).

이를 보완할 수 있는 세라믹소재를 이용한 세라믹 분리막은 내화학적 및 내마모성이 우수하고, 고온/고압에서도 물리화학적인 특성을 유지할 수 있으며 넓은 pH 범위에서 사용가능하여 고분자 분리막으로 적용할 수 없는 극한 환경의 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 현재, 세라믹 분리막 원료로 활용되고 있는 알루미늄의 경우, 국내 원료 광물의 부존량 부족으로 인해 대부분 수입에 의존하며, 세라믹 분리막을 제조에 관련 기술 또한 부족한 실정이다.

국내 세라믹 분리막을 포함한 세라믹 수처리 필터소재 개발에 관한 연구는 압출법을 이용하여 수처리용 평판형 알루미늄 필터에 대한 특성평가(Bea *et al.*, 2014a), 실리카 분말이 코팅된 수처리용 구조토계 세라믹 필터제조(Bea *et al.*, 2014b), 산업 부산물인 플라이 애쉬를 이용하여 코디어라이트 세라믹 하니컴 필터 제조(Kim *et al.*, 2006) 및 석탄가스화 공정에 적용하기 위한 다공성 SiC 캔들 필터 소재 개발을 위해 진공 압출성형 및 래밍성형 공정에 의한 탄화규소 캔들 필터 제조(Han *et al.*, 2010)를 수행하였다. 하지만 국내에서 세라믹 소재를 이용한 수용액 내 이온성 물질을 처리하기 위한 소재개발은 수행된 적이 없다.

따라서 본 연구의 목적은 산업폐수 등에 존재하는 대표적인 유해원소인 As를 제거하기 위하여 전기적 특성을 가지는 기능성 세라믹 필터의 제조 가능성을 파악하고자 하였다.

## 실험재료 및 방법

### 세라믹 필터 원료 특성

본 연구에 사용된 As 제거용 세라믹 필터를 제조하기 위하여 알루미늄 분말(Alumina Powder, AP)은 AP 400 (POS-HIAL, Korea)을 이용하였으며, As 제거의 기능성을 부여하기 위하여 독일의 Basf사에서 판매하는 97.5%의 순도를 가진 영가철(Zero Valent Iron, ZVI)을 이용하였다.

세라믹 필터 원료에 대한 단위질량당 비표면적, 입경분포 등의 물리적 특성을 파악하기 위하여 입도분석기(Mastersizer, Malvern)를 이용하여 분석하였다(Table 1).

또한 원료의 광물학적 특성을 파악하기 위하여 XRD (X'pert Pro MRD, ANalytical, Netherlands)를 이용한 X선 회절 분석을 실시한 결과 원료의 주 구성광물로 AP는 Al산화알루미늄인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 관찰되었으며, ZVI는 Fe<sup>0</sup> (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 확인되었다(Fig. 1).

### 세라믹 필터 제조

As 제거용 세라믹 필터를 제조는 압출법(extrusion)을 이용하였다. 압출법은 경제적인 세라믹 성형방법 중 하나로 튜브나 하니컴 유형 등과 같은 다공체를 만드는데 적합하나 기공크기가 크기 때문에 복합 막의 담체제조에 주로 사용되며, 제조 조건에 따라 정밀여과(MF, Micro-Filter)용 막으로 사용되기도 한다. MF막은 다른 막분리 공정보다 높은 투과플럭스를 가지며, 재래식 응집, 침전 여과에 비하여 투과수질이 좋으며, 높은 투과플럭스, 용이한 세척, 적용의 유연성 및 경제성 등으로 적용이 넓고, 발전 속도가 빠른 장점을 가지고 있다(Hwang *et al.*, 2009)

필터의 압출 성형을 위한 바인더로 메틸셀룰로오스계([C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>x</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>)를 사용하였으며, 물은 3차 증류수를 사용하였다(Rajeswari *et al.*, 2015). 필터의 지지체 제조를 위한 기본 조성(S<sub>0</sub>)은 Table 2에 나타내었으며, 시료와 물은 리본 믹

**Table 2.** The basic composition ( $S_0$ ) for ceramic filter fabrication

Elements	%	g
AP	55.7	1760
Clay	2.5	80
Felspar	2.5	80
Silica	2.5	80
Binder	10.1	320
Water	22.8	720
Wetting agent	3.8	120
Total	100	3160

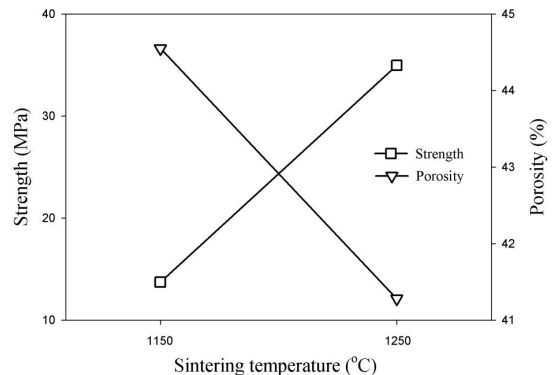
서기(Ribbon mixer, Techinkorea, Korea)와 교반기(PK-50, Kikusui, Japan)를 이용하여 10분과 15분 동안 혼합 및 혼수하였다.

이렇게 준비된  $S_0$ 에 As 제거의 기능성을 부여하기 위하여 ZVI를 4가지 함량(10%, 20%, 30% 및 50%)으로 혼합하였다. 혼합된 시료를 진공압출기(Dongkwang tech, Korea)를 통해 압출시편(40 mm × 200 mm × 5 mm)을 압출 성형체를 제조하였다. 수분을 제거하기 위하여 건조기(Forced Convention Oven, Jeio Tech, Korea)에서 80°C, 12시간 동안 건조하여 함수량 2% 이하의 건조 성형체를 제작하였다. 소결(sintering)온도에 따른 세라믹 필터의 특성을 파악하기 위하여 전기로(SH-MF2C, Samheung, Korea)를 이용하여 1,150°C와 1,250°C의 각각 다른 소결온도조건에서 2시간 동안 소결하여 세라믹 필터를 제조하였다. 제조된 필터에 대한 강도측정은 만능강도시험기(Shimadzu사, EHF-ED10-20L)를 이용하여 제조된 필터의 휨시험방법(KSF 2208)에 의하여 스펠(span) 300 mm로, 크로스헤드 속도(cross head speed) 2.5 mm/min로 수직방향으로 3점의 중앙집중방식으로 하중을 가하여 휨강도를 측정하였다.

기공률은 수은기공 측정기(AutoPore IV 9520, Micromeritics)를 이용하여 수은압입(Mercury intrusion porosimetry)방법으로 측정하였다.

#### 원료물질을 이용한 As제거 실험

As 제거용 세라믹 필터 제조를 위한 원료물질(AP와 ZVI)의 As 제거 가능성을 파악하기 위하여 소성(baking) 온도에 따른 제거실험을 실시하였다. AP (산화알루미늄)의 경우 필터의 원료물질로써

**Fig. 2.** The strength and porosity variation of ceramic filter on the sintering temperature.

첨가물인 점토, 장석, 석영들의 유리화 온도인 1100~1250°C에서 소성하였을 때 AP의 열적변형으로 인하여 As제거 가능성을 확인하고자 하였으며, 영가철의 경우는 소성에 따른 광물학적 상변화가 일어남으로써 As제거 어떠한 영향을 주는지 파악하고자 하였다. 소성은 전기로를 이용하여 세라믹 필터의 소결조건과 동일하게 수행하였으며, 소성 후 원료의 광물 특성변화를 관찰하기 위하여 XRD분석을 수행하였다. 제거실험에서 사용된 As 용액은  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Wako, Japan)를 이용하여 10 mg/L의 농도로 제조하였다. 제거실험은 제조된 As 용액과 소성온도별 AP와 ZVI를 15 mL conical tube에 working volume 5 mL : 1 g (powder)의 고액비로 혼합하여 2시간 동안 250 rpm의 조건으로 교반시켰다. 제거실험 후의 용액은 0.45  $\mu\text{m}$  GFC filter를 이용하여 여과한 후 AAS (AA-7000, Shimadzu, Japan)를 사용하여 수용액 내 As의 농도를 분석하였다.

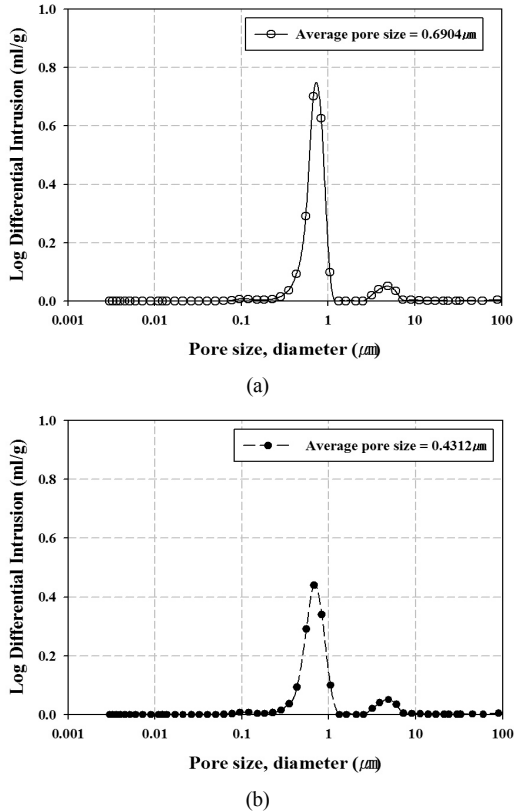
#### 결과 및 고찰

소결온도에 따른 세라믹 필터의 물리적 특성변화

소결온도에 따른 세라믹 필터의 특성변화를 파악한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 100% AP 조성 조건인 경우, 소결온도가 1,150°C에서 1,250°C로 증가되었을 때 세라믹 필터의 강도는 13.74 MPa에서 34.96 MPa로 254.4% 증가하였으나, 기공률은 반대로 44.55%에서 41.28%로 7.3% 감소하였다. 이는 동일한 소재원료인 경우, 소결온도가 증가할수록 필터의 강도증가와 기공률은 반비례관계

**Table 3.** The density of ceramic filter on the sintering temperature

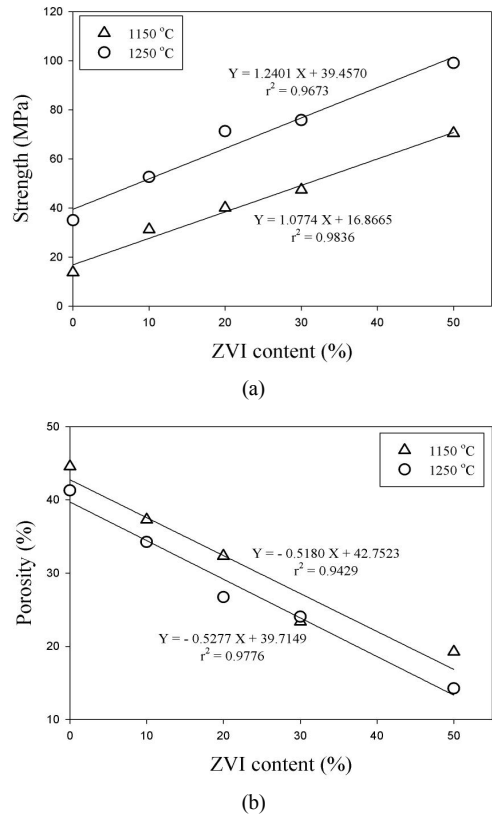
Temperature (°C)	1150	1250
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.51	3.51



**Fig. 3.** The pore size 1150°C (a) and 1250°C (b) of ceramic filter on the sintering temperature.

로 나타나며, 이러한 이유는 모두 밀도 증가로 인한 결과로 판단된다(Table 3).

Bae *et al.* (2014)는 평균입도 2.4 μm의 알루미늄 분말(ALM-44)로 이루어진 평관형 압출 성형체에 대하여 소결온도를 1400°C에서 1600°C로 증가시켰을 때 밀도가 2.36 g/cm<sup>3</sup>에서 3.20 g/cm<sup>3</sup>로 증가하였다고 하였다. 강도의 경우, 1400°C에서 1500°C 이상으로 소결하였을 때 8.3 MPa에서 25.8 MPa로 증가하였다. 본 연구에서 기존의 연구(Bae *et al.*, 2014)와 동일한 광물특성을 보이는 알루미늄 분말을 사용하였음에도 불구하고, 상대적으로 낮은 소결온도(1250°C)에서 높은 강도(34.96 MPa),



**Fig. 4.** The strength (a) and porosity (b) variation of ceramic filter on the ZVI content.

밀도(3.51 g/cm<sup>3</sup>)를 보인 이유는 기존 연구에 사용된 ALM-44보다 본 연구에 사용된 AP의 입도(0.788 μm)가 더 작았기 때문이다. 분말의 입자 크기의 감소를 통하여 입자표면적이 증가하여 소결 구동력인 입자의 표면에너지 감소를 촉진함으로써 소결성을 증가시켰기 때문이다. 즉 고상소결과정 중의 수축에 대한 이론적인 해석은 Particle model을 이용하여 이들의 접촉부에 생성되는 Neck와 입자표면간의 Vacancy 농도차를 상정하고 이로 인한 확산을 근거로 삼고 있다. 이때 소결의 구동력으로는 Neck 형성에 따른 표면에너지의 감소만이 고려되었으나 실제로는 소결이 진행됨에 따라 입계가 형성되고 또 확장되므로 이러한 입계에너지의 증가도 수축과정에 영향을 미친다(Raven *et al.*, 1998, Jain A., and Loeppert R.H., 2000, Dixit S., and Hering J.G., 2003). 이와 반대로 소결온도 증가에 따른 기공률 감소는 소결 온도의 증가에 따른 수축률 증가로 인한 기공의 크기 감소로 판단되어진다(Fig. 3).

**Table 4.** The result of As removal experiment

	Removal (%)	
	AP	ZVI
Raw	76.4	81.9
1150°C	0	100.0
1250°C	0	95.3

## ZVI 함량에 따른 세라믹 필터의 물리적 특성변화

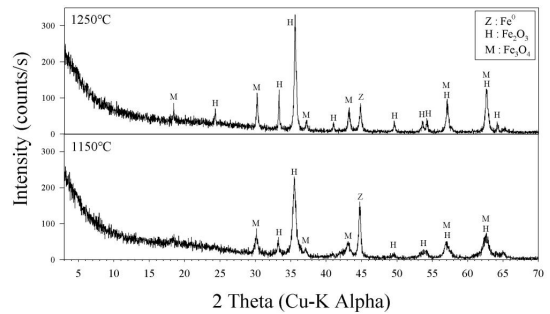
Fig. 4는 As 제거 목적으로 ZVI의 함량에 따른 세라믹 필터의 특성변화를 파악한 결과를 나타낸 것이다. ZVI 함량이 증가할수록 필터의 강도는 증가하였으나 기공률은 감소하였다. 50%의 ZVI 함량의 경우, 강도는 소결온도 1150°C 조건에서 70.46 MPa, 1250°C 조건에서 99.01 MPa로 나타남에 따라 0%의 ZVI 조건에 비하여 각각 512.8%와 283.2% 증가하였다. 이와 반대로 기공률은 43.2%와 34.5%로 감소하였다.

ZVI 함량 증가에 따른 필터의 강도 증가와 기공률 감소는 기본조성 원료 내 존재하는 장석과 점토 등내 존재하는 불순물 성분( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  등)들로 인하여 ZVI가 불순물(장석, 점토, 석영)들과 공정(eutectic)반응이 용이하여 소결온도가 낮추어 줌으로써 결합을 원활하게 하는 효과와 액상에 의한 치밀화가 이루어지며 이에 따라 밀도 값의 증가에 기인한 것으로 판단되어진다(Bae *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2006).

Bae *et al.*(2014)는 실리카 입자가 코팅된 구조도 필터 제조를 위하여 구형 실리카에 대하여 소결온도를 1000°C에서 1200°C로 증가 시 1100°C에서부터 실리카가 서로 neck를 형성하며 결합을 이루기 시작하는 것을 관찰하였다.

## 소성온도에 따른 As 제거

본 연구에서 제조되는 As 제거용 세라믹 필터의 원료소재(분말) 대하여 소성온도가 As 제거능 변화에 미치는 영향을 파악하기 위하여 소성온도에 따른 As 제거율을 Table 4에 나타내었다. 소성전의 AP와 ZVI는 수차 등에 의하여 As 제거 가능하였다. 특히 AP보다 ZVI의 As 제거율이 높은 것은 본 연구에 사용된 ZVI의 비표면적이 AP보다 높기 때문이다. 일반적으로 수용액상에 용존되어 있는 As는 철이 산화되는 과정에서 생성된 ferrous hydroxides, ferric

**Fig. 5.** XRD pattern of ZVI on the roasting temperature.

hydroxide 및  $\text{Fe}^{3+}$  등이 As를 흡착 및 불용화하는 것으로 알려져 있다(Sparks, 1995; Rau *et al.*, 2003).

소성온도 증가에 따라 AP의 As 제거능력은 감소하였으나 ZVI는 증가하였다. 소성온도에 따른 ZVI의 광물상변화를 파악하기 위하여 XRD 분석한 결과를 비교한 결과, ZVI는 소성온도증가에 따라 ZVI이 Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )에서 Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )로 광물상 변화가 일어났기 때문이다(Fig. 5). Fe 산화광물인 적철석 또는 능철석(siderite)과 Fe 수산화광물인 침철석을 자성광물인 자철석으로 환원 소성시킨 연구가 일부 수행되었다(Znamenackova *et al.*, 2005; Barani *et al.*, 2011; Omran *et al.*, 2014). Fe 광물에 활성탄 등의 환원제를 첨가하고 가열하면, 침철석( $\text{FeOOH}$ )은 약 450°C에서 탈수되어 약 530°C에서 적철석으로 변환되고(Guo *et al.*, 2009), 적철석( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )은 약 1000~1250°C에서 자철석( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )으로 환원된다(Ellid, *et al.*, 2003; Gaviria, *et al.*, 2007).

Yannick *et al.* (2011)에 의하면 Fe광물을 이용한 As 제거는 표면전하 차이에 의하여 제거되며, Fe광물 조성에 따라  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ 가 차이난다(hematite  $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 8.1$ , magnetite  $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 6.40$ ).

## 결론

As를 제거하기 위하여 기능성 세라믹 필터를 제조 가능성을 파악한 결과는 다음과 같다. 소결온도에 따른 세라믹 필터의 특성변화는 100% AP 조성 조건의 경우, 소결온도가 증가되었을 때 세라믹 필터 내 밀도가 증가와 소결 온도의 증가에 따른 수축률 증가로 인하여 필터의 강도는 증가하였으나, 기공률은 감소하였다. ZVI의 함량에 따른 세라믹

필터의 특성변화를 파악한 결과, 50%의 ZVI 함량 조건에서 강도는 소결온도 1150°C 조건에서 70.46 MPa, 1250°C 조건에서 99.01 MPa로 나타남에 따라 0%의 ZVI 조건에 비하여 각각 512.8%와 283.2% 증가하였다. 이와 반대로 기공률은 43.2%와 34.5%로 감소하였다. 세라믹 필터의 원료소재 대하여 소성온도가 As 제거능 변화에 미치는 영향은 소성온도 증가에 따라 AP의 As 제거능력은 감소하였으나, ZVI는 증가하였다.

## 사 사

이 논문은 환경부의 환경산업선진화기술개발사업(과제번호 : 2017000140009)의 지원을 받아 수행된 연구이며, 연구비를 지원해준 환경산업기술평가원에 감사한다.

## REFERENCES

- Bae, B.S., Ha, J.H., and Song, I.H. (2014a) Characterization and Microstructure of an Extruded Flat-Tubular-Type Alumina Filter, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 51, 406-412.
- Bae, B.S., Ha, J.H., and Song, I.H., Hahn, Y.D. (2014b) Characterization of the Silica Coated Diatomite Based Ceramic Filter for Water Treatment, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 21, 21-27.
- Barani, K., Javed Koleini, S.M., and Rezaei, B. (2011) Magnetic properties of an iron ore sample after microwave heating, *Separation and Purification Technology*, 76, 331-336.
- Dixit S. and Hering J.G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, *Environmental Science & Technology*, 37, 4182.
- Ellid, M.S., Murayed, Y.S., Zoto, M.S., Music, S., and Popovic, S. (2003) Chemical reduction of hematite with starch, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258(2), 299-305.
- Gaviria, J.P., Bohe, A., Pasquevich, A., and Pasquevich, D.M. (2007) Hematite to magnetite reduction monitored by Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 389, 198-201.
- Han, I.S., Seo, D.W., Kim, S., Hong, K.S., Woo, S.K., and Kim, Y.W. (2010) Fabrication and Properties of SiC Candle Filter by Vacuum Extrusion and Ramming Process (II), *Journal of the Korean Ceramic Society*, 47, 515-523.
- Hwang Y.J., Lim, J.R., Choi, Y.J., and Wang, C.G. (2009) Effect of coagulation on ceramic micro-filtration membrane fouling, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 23(4), 459-469.
- Jain A. and Loeppert R.H. (1999) Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite, *Journal of Environmental Quality*, 29, 1422-1430.
- Kim, S.J., Bang, H.G., and Park, S.Y. (2006) Fabrication and physical properties of honeycomb type cordierite ceramic filter using fly-ash, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 43, 351-357.
- Omran, M., Fabritius, T., Elmahdy, A.M., Abdel-Khalek, N.A., El-Aref, M., and El-Hamid Elmanawi, A. (2014), Effect of microwave pre-treatment on the magnetic properties of iron ore and its implications on magnetic separation, *The Canadian Mineralogist*, 44, 213-227.
- Rajeswari, K., Chaitanya, S., Biswas, P., Buchi Suresh, M., Rao, Y.S., and Johnson, R. (2015) Binder burn-out and sintering kinetic study of alumina ceramics shaped using methylcellulose. *Journal of Ceramic Processing Research*, 16, 24-31.
- Rau, I., A. Gonzalo, and M. Valiente. (2003) Arsenic (V) adsorption by immobilized iron mediation. *Reactive and Functional Polymers*, 54, 85-94.
- Raven K.P., Jain A., and Loeppert R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes, *Environmental Science & Technology*, 32, 344.
- Sparks, D.L. (1995) *Environmental soil chemistry*. Academic Press, USA, 99-185.
- Yannick, M.P., Charlotte, H., Nicolas, M., and Michele, R. (2011) Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 281, 93-99.
- Znamenackova, I., Lovas, M., Mockovciakova, A., Jakabsky, S., and Briancin, J. (2005) Modification of magnetic properties of siderite ore by microwave energy, *Separation and Purification Technology*, 43, 169-174.

---

Received October 27, 2017, Revised December 26, 2017, Accepted December 27, 2017, Associate Editor: Yeongkyoo Kim