

# 환경용 다공성 세라믹스의 응용

정 훈, 황광택, 정덕수\*  
 요업기술원 도자기연구센터 \*한국과학기술연구원 복합기능세라믹연구센터

## 1. 서 론

급격한 산업발전으로 인하여 자원 재활용, 환경오염 방지와 더불어 에너지 절약에 대한 중요성이 증가되면서 분리공정을 이용한 환경오염 방지 및 에너지 절약에 대한 관심이 확대되고 있다.<sup>1)</sup> 세라믹 다공성 재료들은 고도산업에서의 분리공정과 같은 열악한 환경에서 적용이 가능하다는 강점을 가지고 있다. 뛰어난 특성을 가진 재료가 요구되면서 열적, 화학적, 기계적으로 안정한 특성을 가진 세라믹 재료들의 활용이 부각되고 있다. 세라믹을 이용하여 다공성 담체의 표면에 균일한 미세기공을 갖는 최종 여과막을 형성시켜 분리특성을 가진 세라믹 재료들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>2-4)</sup>

최근 관심을 가지게 된 분야는 환경오염 제어로서, 수질과 대기에 대한 오염억제 및 개선에 대한 시각이 달라지고 있다. 수질의 경우 UN에서 발표한 자료에 의하면, 국내는 2005년부터 물부족 국가로 분류되어지고 있을 정도로 심각한 문제로 대두되고 있다. 우리나라의 경우 다른 사막 국가와 달리 년 강수량은 높지만, 연중 강수량이 일정하지 않고 강수량이 우기에 집중되어 수자원의 저장이 미흡한 상태에 있다. 따라서 현재 사용하고 있는 공업용수나 생활용수를 재활용하는 기술의 개발이 매우 시급한 실정이다.

또한 대기분야에서 오염의 주요 물질인 CO<sub>2</sub>는 온실효과 기여도가 가장 클 뿐만 아니라 화석연료 사용에 따라 배출량 또한 증가하게 되고, CO<sub>2</sub> 배출량은 에너지

수요증가와 매우 밀접한 관계가 있다. 에너지 사용량의 증가에 따른 CO<sub>2</sub> 배출량 증가로 현재 미국, 일본, 그리고 유럽 선진국에서 실시하고 있는 CO<sub>2</sub> 배출 규제에 대한 국제협약기준을 지켜야 하는 실정이다. 따라서 다가올 물부족과 화석원료 의존도가 높은 우리나라로서는 수질 및 대기오염 물질제거 막분리 기술개발은 다른 어느 나라의 경우에서보다 훨씬 중요하고 시급한 연구 과제이다. 또한 공기의 주성분인 산소와 질소의 부하(enrichment) 및 농축에 세라믹 분리막을 사용하게 되면 유기질 막을 사용할 수 없는 연소공정이나 내연기관 등의 고온공정에서 효율을 극대화시킬 수 있고, 강산과 강염기 물질이 함유되어 있는 수질에 적용하면 에너지 절감효과를 기대할 수 있다.<sup>5,6)</sup>

세라믹 다공성 재료를 이용한 여과 공정은 기존의 다른 공정에 비해 에너지 소모가 적고 공정이 단순하여 용수 및 폐수 처리, 해수의 담수화, 초순수 제조, 제약 및 식품제조, 개스의 응축 그리고 대기 오염 정화 등의 수질뿐만 아니라 대기 분야에 이르기까지 다양하게 이용될 수 있고 분야에 따라 다양한 형태와 재료들이 사용되고 있으며 이들의 활용에 대해서 고찰하고자 한다.

## 2. 환경 정화용 세라믹 다공체

### 2-1. 세라믹 다공체의 특징

일반적인 다공성 세라믹 재료는 1000°C 이상의 고온에서 사용이 가능하고 금속 용융이나 증기의 세척에 응용될 수 있다. 내화학적성은 용매, 산, 알칼리, 세제 등과

같이 다양한 분야에 전될 수 있으며, 고압에서 견디는 특성에 의하여 30 기압 이상의 압력에서 견디며 역세척과 같은 방법으로 대량처리 공정에서도 사용할 수 있다. 이는 오염 (fouling)이 큰 문제가 되는 공정에서 에너지 효율을 높일 수 있다.

아직까지 세라믹 다공체가 널리 사용되지 못하는 이유는 높은 가격과 기공크기 분포의 조절에 있다. 재료공정의 발달로 인해 균일한 기공크기와 경제적으로 세라믹 분리막이 제조될 수 있게 되어 수요가 증가하고 있다.

응용에서 가장 중요한 사항은 여과할 입자의 크기이다. 다른 인자들로써는 확산, 이온 전하, 기압, 용해도, 표면 activity, 밀도를 포함한 공정 단가이다. 고순도를 얻을 수 있는 방법은 생산품의 품질과 부가가치를 높이는 데 필수적이다.

## 2-2. 세라믹 다공체의 상용화

대부분은 산화물이지만 고온특성, 열충격 저항성을

Table 1 세라믹 다공성 필터의 활용

Industry	Use
Food and beverages	Clarifies and sterilizes fruit juices and vinegar; concentration and homogenizes milk and eggs; separates constituents in whey; removes phenols, tannins, colors and heat-unstable proteins for wine
Biotechnology/ pharmaceutical	Concentrates vaccines and enzymes; purifies amino acids, vitamins and organic acids; removes viruses from culture broths
Gas separation	Removes hydrogen from refinery stream, carbon dioxide and hydrogen sulfide from natural gas; nitrogen enrichment; methane recovery in mining operations
Environmental control	Removes precipitated radionuclides and metal oxide, waste-water processing and dewatering of hazardous waster, recycling of machining coolants, degrades PCBs
Petrochemical	Wast-oil hydrogenation process(Regelube); catalytical dehydrogenation of large molecules at low temperature and pressures; coal gasification
Metal refining	Removes impurities and undesirable metal oxide for molten aluminum, magnesium and superalloys
Electronic	Purification for water, acids, solvents and organic compounds

가지는 비산화물계(SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등)도 개발되고 있다. 분리막의 형상은 중공사, 평판 그리고 honeycomb이다.<sup>7)</sup> 복잡한 단면조직 때문에 허니콤은 매우 큰 여과면적을 제공한다. 지지체는 비록 전통적인 세라믹 제조방법으로 만들어지지만 내부에는 줄결에 의한 최종막을 가지게 된다.

응용은 많은 분야에서 진행되고 있으며, 특히 식품, 음료 분야에서 최초로 상업화 되었다. 기타 응용분야를 Table 1에 나타내었다. 주요 세라믹 분리막 제조업체는 미국의 Norton, 일본의 NGK이며, 재료 공급처는 Du Pont과 Alcoa이다.

세라믹의 장점으로 인하여 기존의 여과시장 이외에도 MF, UF, 기체분리 등으로 응용분야가 확대되고 있다. 여과의 단가는 유량(flux)에 달려있으며, 유량은 여과막의 투과도와 표면적에 의해 결정된다. 표면적이 100 m<sup>2</sup>에서 1000 m<sup>2</sup>으로 증가하면 여과량은 10배 증가하지만 가격은 5배 증가할 뿐이며, 운영비는 1/3수준으로 낮출 수 있다. 세라믹 막의 응용이 확대되기 위해서는 단가 이외에 고인성화, 간단한 제조공정의 개발, 기공의 세밀한 조정 등이 개발되어야 할 과제이다.

## 3. 환경 정화용 세라믹 다공성 재료의 활용

### 3-1. 수질 정화용 튜브형 다중 채널 세라믹 필터

금속이나 폴리머를 사용한 필터 시스템에서보다 세라믹 필터가 극복해야 할 분야가 여러가지 있다. 우선 세라믹의 난소결성에 의해 제조공정이 복잡하고 공정의 제어가 어려우며, 또한 세라믹이 가지는 단점인 취성이

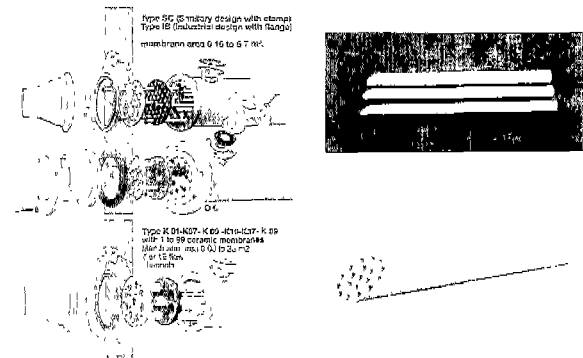
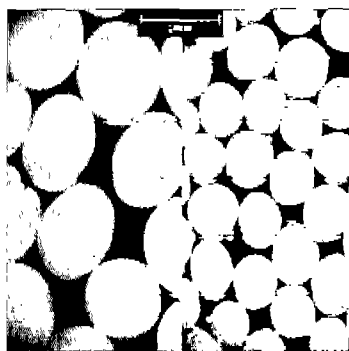


Fig.1. 수질 정화용 세라믹 다중채널 필터의 모듈 및 필터 형태



(a) D사의 큐빅형 담체



(a) S사의 펠렛형 담체

Fig. 2. 수질 정화용 다공성 담체

나 대량생산에서의 신뢰성 문제를 들 수 있다. 과거 수질 속에 함유되어 있던 부유 입자의 제거에만 사용되었지만 최근에는 음용수, 발효식품의 정제 그리고 초순수의 제조에까지 적용범위가 넓어지고 있다.

국내에는 발효균의 분리를 위한 대량생산 공정에 세라믹스 필터가 사용되고 있으며, 공장 폐수 및 지하수의 정수분야 등으로 이용 분야가 점차 확대되고 있다. 일반적인 수질 정화용 튜브형 다공성 필터의 모듈 및 제조된 필터를 Fig. 1에 나타내었다.

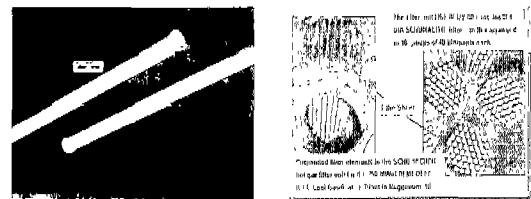
필터의 적절한 활용을 위해서는 적용하고자 하는 수질의 오염 정도에 따라 일정 크기의 기공이 형성된 필터를 사용한다. 또한 세라믹의 장점인 내열·내식성 및 내화학성을 이용하여 다양한 분야에 적용이 가능하며, 장시간 사용 후 정화작업의 작동을 중지하지 않고 단순 역세척만으로 지속적으로 사용 가능하며 장기간 사용 후 간단한 처리에 의해 재활용이 가능하여 이차 오염물이 발생하지 않는다.<sup>8,9)</sup>

### 3-2. 수질 정화용 세라믹 담체

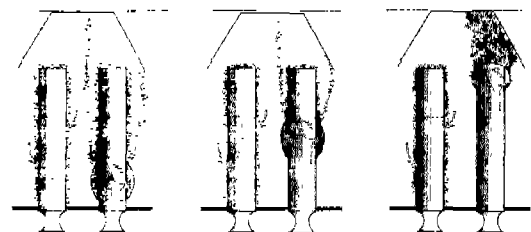
세라믹 담체를 이용한 생물막 폐수처리 공정은 반응기 내에 다양한 미생물이 증식할 수 있을 뿐만 아니라, 담체의 수명이 길고 슬러지의 자기 산화가 촉진되기 때문에 폐슬러지의 발생량이 적은 이점이 있다. 또한 다양한 미생물종이 군집을 형성함으로써 온도와 pH변동, 충격부하 및 난분해성 물질유입에 따른 대처능력이 뛰어나고 슬러지 부상 등과 같은 문제점을 줄일 수 있다고 알려져 있다.<sup>10)</sup>

폐수처리에 사용되는 담체는 초기에는 폴리머나 천연석을 이용하기도 하였으나, 점차로 미생물의 부착을 고려하여 인위적인 기공을 형성한 세라믹 담체로 바뀌어가고 있으며, 운전 특성에 적합하도록 담체를 설계<sup>11,12)</sup>하여 제조할 수 있는 수준에 이르렀다. 현재 상용화되고 있는 세라믹 다공성 담체는 펠렛형의 담체와 큐빅형의 담체로 구분할 수 있으며, 국내에서 생산되는 큐빅형 담체와 펠렛형 담체를 Fig. 2에 나타내었다.

최근 일본에서는 미생물 담체에 요구되는 물성치로 흡수율 150% 이상, 기공율 80% 이상, 충전밀도 0.2~0.24 등으로 설정하였다. 외국의 경우, 제질과 용도에 따라 기공의 크기를 제어하고 고기공율에 큰 비표면적을 갖는 담체가 개발되어 이용되고 있다. 유럽에서는 세라



(a) 세라믹 캔들 필터의 모양 및 모듈



(b) 분진 제거 공정

Fig. 3. 분진 제거용 세라믹 캔들 필터의 모양과 정화 과정



믹 담체를 이용하여 생물학적 질소·인 제거가 일부 실용화 되어 있으며 일본에서도 담체를 이용한 합병정화조가 운전되고 있다.

### 3-3. 대기 정화용 세라믹 캔들 필터

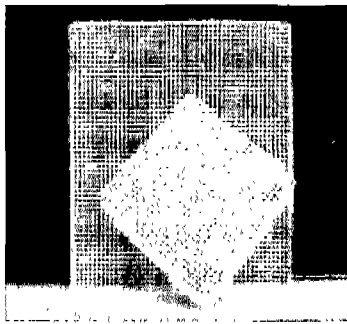
세라믹 캔들 필터(ceramic candle filter)는 발전소나, 소각로 등과 같은 고온에서 발생하는 분진제거 등에 주로 사용되고 있다. 이러한 캔들 필터는 세라믹 분말과 섬유 중 하나 또는 이들을 혼합한 후 압출, 슬립캐스팅 (slip casting), 진공성형 등의 성형방법을 이용하여 제조되는데 캔들의 길이가 길지 않을 경우 가압성형하는 방법도 사용되어진다. 제조된 대기 정화용 캔들 필터의 모양 및 정화 과정을 Fig. 3에 나타내었다. 고온·고압 가스의 분진제거 용도에 쓰이는 캔들 필터의 경우 일반적으로 열충격에 강한 SiC나 코디어라이트(cordierite) 등이 주로 사용되어 지고 있다. 분진제거용 캔들필터의 실용화에 중요한 요인은 대형 필터의 무게를 줄이는 것과 열 충격에 대한 저항이다. 이 캔들 필터는 cross

flow 필터와 마찬가지로 PFBC, IGCC 발전소 등의 용도에서 많은 실증시험을 거친 것으로 알려져 있으며, Jalovaara 등은 PFBC에 캔들 필터를 이용하여 99.9 % 이상의 여과효율을 보이는 등 만족할 만한 결과를 나타내었다고 보고하였다.<sup>13)</sup> Honeywell사의 IGCC용 PRD-66필터는 자체 개발한 공법으로 제조하여 porosity가 약 60%이상으로 캔들 필터의 무게를 대폭 감소시켜, 실용화가 시도되고 있다. 그러나 이러한 캔들 필터는 그 표면적이 작아 장치의 소형화에 대한 기술개발이 향후 주요과제이다.

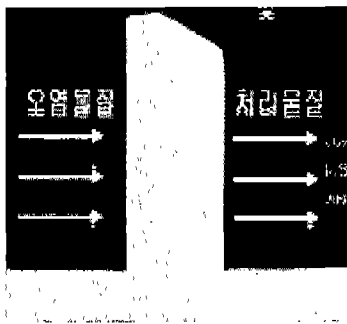
### 3-4. 대기 정화용 세라믹 허니컴 필터

세라믹 허니컴 필터는 월 플로우 필터(wall-flow filter)라고도 불리우는데, 이 필터 제품의 모양과 정화 모식도를 Fig. 4에 나타내었다. 허니컴 필터는 담체의 양끝단을 서로 엇갈리게 체크무늬 모양으로 밀봉한 것으로 배기가스가 필터를 통과 시 끝단이 막혀 있기 때문에 반드시 다공성의 벽을 통과하여 지나가야만 한다. 이 과정에서 입자상 물질은 다공성벽에 의해 여과되어 벽에 축적되며 여과된 청정가스만이 대기중으로 방출된다.

이러한 허니컴 필터의 경우, 다른 형태의 필터에 비해 큰 표면적을 가진 장점이 있어 가장 많이 사용되고 있으며 경유차량용 후처리 장치용으로는 배압과 배압상승속도가 다소 높다고 알려져 있다. 그러나 배압의 경우 여과효율과 상관관계가 있어 조절이 가능하며 배압상승속도 역시 필터의 크기를 증가시키거나 재생을 자주 할 경우 해결할 수 있다. 이 필터의 적용시 가장 문제시 되는 것은 열충격에 의한 필터의 균열이나 파손이다. 이러한 열충격 현상은 재생 시 필터 중심부분의 온도는 높은 반면, 열손실이 많은 외부는 온도가 낮아 그 온도차이에 기인하여 발생된다. 이 문제를 해결하기 위하여 여러가지의 방법이 모색되고 있는데 재생시스템의 적절한 조절에 의하여 입자의 축적량, 가스의 속도 및 온도 등을 적절하게 조절하는 방법과 열팽창계수를 줄일 수 있는 필터의 소재 개발, 및 모듈설계 등을 통하여 해결할 수 있다.

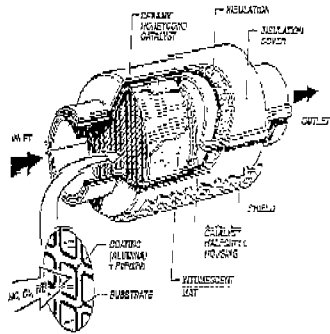


(a) 세라믹 허니컴 필터 제품



(b) 허니컴 필터를 이용한 정화 모식도

Fig. 4. 대기 정화용 세라믹 허니컴 필터



(a) 촉매전환기의 구조



(b) 다양한 촉매전환기 제품

Fig. 5. 디젤 엔진 배기 가스 정화용 촉매전환기

### 3-5. 대기 정화용 세라믹 촉매 담체

세라믹 소재를 활용한 대기오염 정화분야 중 대표적인 것이 휘발유 자동차에 쓰이는 배기가스 정화용 촉매 담체라 할 수 있다. 이들을 사용하는 촉매전환기의 모식도와 다양한 제품을 Fig. 5에 나타내었다. 국내의 경우 1987년부터 모든 휘발유 차량에 촉매전환기(catalytic converter)의 부착을 의무화하였는데 이를 통하여 배기가스 중의 CO, HC(hydrocarbon), NO<sub>x</sub> 등 유해가스가 정화되어 배출되게 된다. 일반적인 소재로는 통상 코디어라이트(cordierite: 2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>)가 사용되는데 이는 코디어라이트의 저열팽창계수, 우수한 내열성 및 고온강도를 이용한 것이다. 일반적으로 자동차용 촉매전환기는 이러한 코디어라이트 담체에 그 비표면적을 넓히기 위하여 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 코팅하고, 그 위에 다시 Pt, Rh, Pd 등의 촉매를 다시 코팅한 후 이를 금속제 캔(can)으로 감싸서 제조한다. 이 때 담체와 금속제 캔 사이에는 담체를 고정하는 물질이 삽입되는데 이의 재료로

는 주로 세라믹 매트나 금속 와이어 메쉬 등이 이용되어진다.

한편 세라믹 촉매 담체는 이러한 자동차용 촉매담체 뿐만 아니라 각종 공장, 발전소, 소각로 등의 유해가스를 제거하기 위한 용도로도 사용되어진다. 즉, 질소산화물(NO<sub>x</sub>)을 제거하기 위하여 가장 일반적으로 사용되는 방법은 촉매환원법(SCR ; selective catalytic reduction)이라 할 수 있는데, 이는 SCR법이 유해가스 처리효율이나 경제성 면에서 보다 우수하기 때문이다. 이 방법은 배기가스들 촉매와 접촉시키면서 암모니아와 같은 환원성 물질을 분사하여 질소산화물을 질소와 물로 환원시키는 기술로, 각종 세라믹스가 이 공정에서의 촉매(제올라이트, 알루미나 등)나 촉매담체(코디어라이트, 알루미나, 몰라이트, 제올라이트, 섬유형 세라믹 등)용으로 사용되어진다.

## 4. 결 론

환경오염의 심각성을 인식하고 수질 및 대기의 개선을 위한 연구는 지속적으로 수행되어져야 하며 우선 오염된 환경을 재생하려고 노력하는 것보다는 오염물 발생 억제에 더욱 깊은 관심을 가져야 할 것이다. 수질이나 대기에서 현재까지는 폴리머나 금속을 이용한 필터가 주를 이루고 있었으나, 산업의 고도화와 2차 오염물질의 발생의 문제 등으로 인하여 세라믹 다공성 재료의 사용량이 매우 증가되어지고 있다. 따라서 세라믹을 이용한 필터의 연구는 오염 인자에 대한 분석 그리고 세라믹 다공성 담체의 신뢰성을 확신 및 부가적인 기능을 첨가할 수 있도록 지속적인 연구 개발이 필요하다. 또한 현재 발생되어지고 있는 재활용이 가능한 무기계 폐기물을 이용하여 세라믹 다공성 재료를 제조하고 다양한 종류의 오염원의 분야까지 세라믹 필터 시장 및 분야를 확대시켜야 할 것이다. 환경산업에 적용하기 위해서는 적절한 장치 및 효율적인 필터와 모듈 설계의 연구가 환경산업과 필터제조기술이 접목하여 이루어야 한다. 이러한 다공성 세라믹스의 환경산업에 적용은 대용량의 처리기술이 요구되는 과제이므로 국가적인 차원에서 중, 장기 연구개발이 필수적이다. 또한 이 분야의 기술은 선



진국의 경우, 도입기 단계에 있으므로, 이에 대한 기술의 실용화는 국제적으로 기술 및 산업경쟁력을 확보 할 수 있다.

### 참고 문헌

1. H. K. Lonsdale, "The Growth of Membrane Technology", *J. Membr. Sci.*, **10**(81), 543(1985).
2. A. S. Michaels, "New Vistas for Membrane Technology", *J. Membr. Sci.*, **10**(81), 219(1985).
3. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 219 (1991).
4. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer, A.J. Burggraaf, "Formation and Characterization of Supported Microporous Ceramic Membranes Prepared by Sol-Gel Modification Techniques", *J. Membrane Sci.* **99**, 57 (1995).
5. L. Cot, A. Larbot and C. Guizard, "Ultrafilters by the Sol-Sel Process," 211-221 in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramic*, Edited by John D. Mackenzie, Wiley-Interscience Publication, New York(1998).
6. N. McMillen and M. Hojsak, "Reconsider Noncryogenic Systems for On-Site Nitrogen Generation," *Chem. Eng. Prog.*, **Sep**, 58-61(1993).
7. K. k. Chan and A. M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunites", *Ceram. Bull.* **7**(4), 703(1991).
8. H. Cheong, D. K. Choi, D. S. Cheong, "Phase Transformation and Microstructural Change of Alumina Membrane", *Kor. J. Mater. Res.* **9**, 619(2000).

9. J. H. L. Voncken, C. Lijzenga, K.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, B.C. Bonekamp, "New Method for the Measurement produced during the formation of ceramic membranes", *J. Mater. Sci.* **27**, 472(1992).
10. F. M. Tiller, B. J. Cooper, "Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting. *J. Amer. Ceram. Soc.* **69**(12), 882(1986).
11. A. P. Annachhatre, "Anaerobic Treatment of Industrial Wasterwaters", *Res. Conservation and Recycling*, **16**, 161(1996).
12. C. S. Harendranath, K. Anuja, A. Gunaseelan, K. Satish and K. Lala, "Immobilization in Fixed Film Reactors : An Ultrastrutural Approach", *Wat. Sci. Tech.* **33**(8), 7(1996).



### 정 훈

- 1994년 국립경상대학교 공학 학사
- 1996년 국립경상대학교 공학 석사
- 2000년 한양대학교 공학박사과정 수료
- 1996-2000년 한국과학기술연구원 학생연구원
- 2000-현재 요업기술원 위촉연구원



### 황 광택

- 1992년 한양대학교 무기재료공학과 공학사
- 1994년 한양대학교 무기재료공학과 공학석사
- 1997년 한양대학교 무기재료공학과 공학박사
- 1997년 한국과학기술연구원, Post-Doc.
- 1997-1998년 산업기술시험원, 위촉선임연구원
- 1998-1999년 Lawrence Berkeley National Lab., Post-Doc.
- 2000-현재 요업기술원 선임연구원



### 정 덕수

- 1972-1980년 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1981-1984년 Iowa State University 금속공학 석사 U.S.DOE Amcs Lab. 연구조교
- 1985-1989년 Case Western Reserve University 요업학 박사
- 1989-1990년 NASA Lewis Research Center, Research Associate
- 1991-현재 KIST 재료연구부, 책임연구원