

Fabrication of nanoporous ceramic membrane for water treatment

Hyuk Su Han, Ho Jun Lee* and Jeong Ho Ryu*[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Sejong 30016, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received April 9, 2019)

(Revised April 15, 2019)

(Accepted April 18, 2019)

Abstract Recently, as the problem of environmental pollution emerges, various methods of eco-friendly water treatment method are being developed. Polymer membranes, which are currently leading the market, are inexpensive, but have many problems in terms of chemical resistance and durability. Thus, ceramic membrane has been attracted great attention as high-efficiency water treatment due to excellent durability and chemical resistant. In this study, ceramic membranes were developed via pore structure, size control, and surface treatment. The pore size of the membrane was controlled through the formation of ZrO_2 and TiO_2 coating films. Tape casting and sol-gel process were used to form a ceramic coating film with nanopores on the surface of the membrane. Microstructure analysis of ceramic membrane and pore size analysis of the coating film were conducted and the change of water treatment characteristics was observed.

Key words Ceramic membrane, Water treatment, Pore structure, Ceramic coating film

수처리용 나노스케일 다공성 세라믹 멤브레인 제조

한혁수, 이호준*, 류정호*[†]

홍익대학교 재료공학부, 세종, 30016

*한국교통대학교 신소재공학전공, 충주, 27469

(2019년 4월 9일 접수)

(2019년 4월 15일 심사완료)

(2019년 4월 18일 게재확정)

요약 최근 환경오염에 관한 문제가 대두됨에 따라서 친환경 수처리 공법에 관한 다양한 방법들이 논의되고 있다. 현재 시장을 주도하고 있는 고분자 멤브레인은 저가이나, 내화학적 및 내구성 측면에서 많은 문제점을 안고 있다. 이에 따라 친환경적이며 내구성, 내화학적이 뛰어난 세라믹 멤브레인의 기공 구조, 크기 및 표면 처리를 통하여 고효율의 수처리용 세라믹 멤브레인을 제작하였다. ZrO_2 및 TiO_2 의 균일한 코팅막 형성을 통하여 멤브레인의 기공 크기를 조절 하였다. 테이프 캐스팅, 졸겔 공정법을 활용하여 멤브레인 표면에 성공적으로 나노기공을 가지는 세라믹 코팅막을 형성하였다. 세라믹 멤브레인의 미세조직 분석, 코팅막의 기공의 크기 분석을 진행하였으며 이에 대한 수처리 특성 변화를 관측하였다.

1. 서론

4대강 사업 등으로 인해 하천의 유속이 감소하고 오염 물질의 유입이 증가되어 극심해지는 부영양화(녹조발생)를 억제하기 위하여 환경부는 2012년 1월 1일자로 하수도법 시행규칙을 일부개정하며 방류수수질기준을 대폭 강화하면서 특히 방류수 내 인 성분의 기준을 더욱 높였고, 이에 대응하기 위하여 ‘후단공법’이라는 약품처리 방

안을 권고하여 대부분의 하폐수처리 시설에 추가적인 인 제거 시설을 설치하였다. 그러나 소규모 하폐수 처리시설에서는 이러한 화학처리공정이 잘 이루어지지 않을 뿐만 아니라 화학처리공정 이후에 여과설비의 운영관리에 큰 어려움을 겪고 있고, 이는 각 지자체의 마을하수도 기술 진단의 결과를 통해 유추하면 거의 대부분의 마을하수도에서 여과설비에 대한 문제점이 지적되고 있는 실정이다.

도시화와 산업화에 따른 수질악화, 난분해성 폐수의 증가, 환경규제강화 및 생활수준 향상 등으로 환경 친화적인 수처리 기술의 필요성이 증가하고 있고 이에 따라 MBR과 같은 분리막을 이용한 수처리 공정이 각광을 받

[†]Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

고 있다. 중요성이 증대되고 있는 분리막 기술에서 현재 저가의 중공사막과 같은 고분자 멤브레인이 시장을 주도하고 있으나 내화학적 및 내구성, 유지관리에 많은 문제점을 안고 있어 최근에는 평막형 세라믹 멤브레인의 개발에 대한 중요성이 강조되고 있다[1-4]. 특히 중소규모 하폐수 처리시설에서는 인력수급이나 비용문제, 부하변동, 막 세정문제 등으로 인해 유지관리에 어려움이 있으며 MBR에 적용되고 있는 고분자 멤브레인인 중공사막을 정상상태로 운전하는데 어렵다. 세라믹 멤브레인은 내열성, 내화학적, 내구성 및 우수한 유지관리 특성 등의 우수한 물성에도 불구하고 높은 제조단가 때문에 환경 하폐수처리 분야에서 매우 제한적으로 응용되고 있으며 이를 개선하기 위한 기술개발이 시급하다. 현재 세라믹 멤브레인은 수입의존적이며 국내의 경직된 소재산업 분야의 특성상 세라믹 멤브레인에 대한 국내 기술 수준은 환경 하폐수처리 분야의 요구를 수용하지 못하고 있으며, 환경 하폐수처리 분야에서는 소재산업에 대한 이해 부족으로 인해 개발 투자에 소극적으로 시장의 형성과 확대를 주도하지 못하고 있는 실정이다.

환경 및 소재분야의 기술선진국에서는 이미 다양한 세라믹 분리막이 개발되어 환경 하폐수처리 분야에서 적극적으로 사업화가 진행되고 있으나 국내에서는 여러 문제점을 안고 있음에도 대부분 저가의 고분자 중공사막이 적용되고 있다. 이에 물리적 특성이 우수하고 유지관리가 용이하며 또한 기존의 고분자 중공사막에 대해 설치 및 유지관리비의 경쟁력을 갖춘 세라믹 분리막 시스템의 개발의 필요성이 점점 증대되고 있으며 환경 하폐수처리 분야에서 적극적인 도입이 필요한 실정이다. 세라믹 멤브레인은 막구조상 대칭막과 비대칭막으로 나누어질 수 있는데 대칭막은 막 전체가 균일한 구조를 갖는 것으로서 막힘 현상이 극심해 현재는 거의 사용되지 않으며 비대칭막은 기공이 작은 여과면과 기공이 큰 내부의 구조로써 상대적으로 막힘 현상이 양호해서 대부분 비대칭막이 주류를 이룬다[5-8].

따라서, 본 연구에서는 세라믹 기반의 수처리용 고효율 세라믹 멤브레인을 개발하고자 한다. 일반적으로 평판형, 관형 및 모노리스 등의 모든 세라믹 분리막은 압출공정

에 의해 제조되는데, 이는 압출공정에서 요구되는 레올로지를 위해 바인더와 세라믹 원료의 비율이 일정 범위로 고정되기 때문에, 투수성에 직접적인 영향을 주는 기공도의 증가가 용이하지 않다. 또한 세라믹 분리막의 압출공정은 대량생산구조로써 막대한 비용의 설비투자가 요구될 뿐만 아니라 공정특성상 생산규모가 과다하여 재고 부담이 크며 생산품을 다양화할 수 없기 때문에 결과적으로 제조단가 증가를 초래한다. 이에 본 연구에서는 독자적으로 생산성이 우수하고 설비투자를 최소화하면서도 효율적인 세라믹 분리막을 양산할 수 있는 테이프 캐스팅 공법을 적용하여 신공법을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

세라믹 분리막 지지체를 테이프 캐스팅에 의해 제조하기 위한 세라믹 원료는 기본소재로 Al_2O_3 에 소결조제로써 SiO_2 분말을 첨가하였다. 분산제와 혼합 용매 및 혼합 바인더를 적절한 비율로써 $26.1^\circ C$ 에서 27,000 cps, $25^\circ C$ 에서 34,900 cps의 점도를 갖도록 슬러리를 제조하였다. 원료의 균일한 혼합을 위해서 각각의 원료의 첨가제는 순서에 따라 첨가되었으며, 볼밀링과 슬러리의 토출 및 탈포공정을 통해 슬러리를 제조하였으며, 매 슬러리의 점도체크를 통해서 제조된 슬러리의 품질관리를 진행하였다. 준비된 슬러리는 캐스팅 갭이 2.15~2.27 mm가 되도록 하여 시트 두께가 약 1 mm가 되도록 캐스팅하였으며, 약 $20^\circ C$ 에서 20시간 건조한 후 $70^\circ C$ 에서 3시간 동안 최종적으로 건조하여 세라믹 시트를 제조하였다. 건조된 세라믹 시트는 최종적으로 세라믹 분리막 지지체의 크기가 200×200 mm가 되도록 재단하여 5장을 가열 가압하여 세라믹 분리막 지지체를 성형하였는데, 이때 가장 가운데 시트는 유로홀이 형성될 수 있는 형태로 재단하여 삽입함으로써 여과된 물이 잘 투수될 수 있도록 구성하였다. 성형된 세라믹 분리막 지지체는 $1200^\circ C$ 에서 대기분위기에서 소결하였으며, 소결된 세라믹 분리막 지지체는 모서리 등의 간단한 연마 가공처리를 통해 완료하였다.

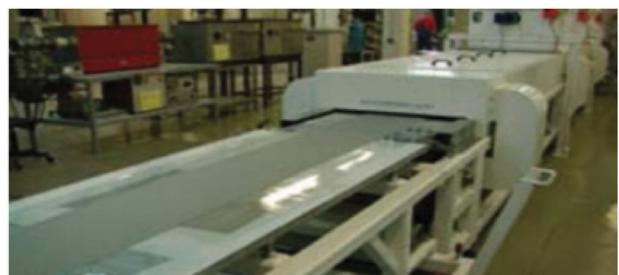


Fig. 1. Ceramic membrane manufacturing method. (left) Ceramic extrusion and (right) tape-casting processes.

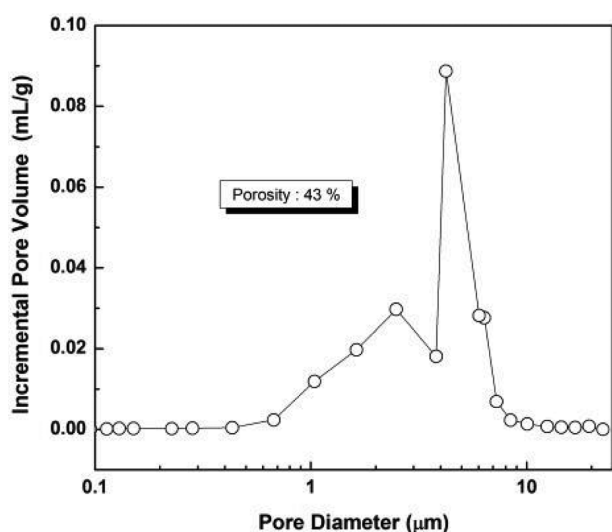


Fig. 2. Porosity distribution of ceramic membrane support.

3. 결과 및 고찰

제조된 세라믹 분리막 지지체는 가로세로 200~200 mm, 두께는 약 4.5 mm이며, 내부 유로홀은 폭 0.5 mm, 너비 5 mm가 되도록 구성하였다. 판도는 0.2 mm 이내로 기계부품으로써 장착하는 데 어려움이 없도록 제어되었다. 제조된 세라믹 분리막의 기공도는 기공을 분석결과 약 43 %였으며, 이는 폐사의 세라믹 분리막의 두께가 얇고 유로홀의 면적이 넓기 때문에 강도를 확보하기 위하여 조절된 결과이며, 기공크기는 5~10 μm 의 기공이 균일하게 분포하고 있음을 Fig. 2와 같이 확인할 수 있었다.

세라믹 분리막의 수처리 특성을 더욱 향상시키고자 표면에 ZrO_2 코팅막을 제작하였다. ZrO_2 코팅막의 경우 0.05 μm 의 기공크기를 갖는 코팅면을 제조하기 위하여 상용 ZrO_2 나노분말을 분산재와 용매, 그리고 바인더를 알맞은 배합비율로 혼합하였다. 혼합된 원료는 20시간의 볼밀링을 통하여 균일하게 혼합된 슬러리를 제조하였으며, 점도제어를 위해 핫플레이트에서 온도를 제어하며 일정한 rpm으로 용매의 일부를 증발시켰다. 세라믹 분리막 지지체의 모양이 정확히 구성된 메쉬 스크린에 일정한 횟수의 스크래핑으로 슬러리를 코팅하였으며, 20°C에서 일정시간 건조 후 오븐에서 최종 건조하였다. 스크린 프린팅된 세라믹 분리막은 1050°C에서 소결되었다. 스크린 프린팅된 코팅면은 매우 균일하게 Fig. 3과 같이 기공크기는 약 20~60 nm 크기로서 평균기공크기는 약 40 nm로 확인되었다. 기공을 분석결과, 코팅면의 기공율은 약 60%로써 매우 높은 반면, 미세조직상 매우 균일한 구조를 갖는 것으로 확인되었다.

나노미터 크기의 기공을 지니는 세라믹 분리막을 형성하고자 TiO_2 코팅막을 습식방법으로 제조하여 세라믹

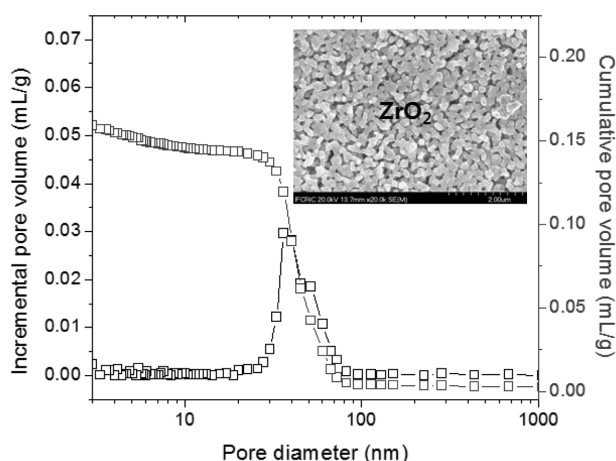


Fig. 3. Surface electron microscope and pore size distribution of coated surfaces.

분리막 코팅 공정 최적화를 진행하였다. Oxalate 공침법을 통한 타이타니아 졸 합성 및 in-situ 코팅 공정 최적화 진행하였는데, pH 조절을 통한 공침현상 최적화 진행하였으며, pH 5에서 최적의 공침 현상 발생 확인하였음. 또한 교반시간 조절을 통한 공침현상 최적화 진행하였는데, 교반시간 30분 이상에서는 코팅막 형성에 큰 차이점이 없음을 육안 및 SEM 분석을 통해 확인하였다. 기관위에 균일한 졸의 코팅을 위한 코팅 공정을 진행하기 위하여 기관을 수직 상태로 용액안에 고정 후 연속적인 교반을 통하여 TiO_2 졸이 형성시 기관위에 고르게 코팅이 되도록 진행하였다. 기관이 교반용 마그네틱 바에 충돌하는 것을 방지하고자 최대한 비커의 벽면에 밀착하여 위치시켰다.

코팅막 소성 열처리 조건 최적화를 위하여 온도, 시간에 따른 소성 후 코팅막 미세조직 분석 진행하였으며 열처리 온도가 500도 이상에서 Anatase 결정상이 형성되는 것을 확인하였다. 하지만 열처리 시간의 경우 2시간 이상 열처리 시 결정립 성장에 의한 다공성 구조의 소멸을 확인하였다. 또한, 열처리 조건 및 pH 변화에 따른 제조된 코팅막의 미세구조 분석을 진행하였다. pH 2, 5에서 형성된 TiO_2 졸의 코팅막을 온도범위 400~700°C에서 각 100°C 별로 나누어 열처리를 진행하였다(Fig. 4). 최고 온도에서의 유지시간을 5, 10, 15, 30, 60분으로 나누어서 열처리 공정 최적화를 진행하였다. 각각의 온도 조건에서 소성된 TiO_2 코팅막의 미세조직 및 결정상을 SEM 및 XRD 분석법을 통해 분석을 진행하였다. 온도 유지 시간에 따른 결정립 및 결정상 변화는 미미하였으나 최고 온도가 500°C 이하일 때 anatase 단일상이 형성되지 않음을 확인하였으며, 최적의 열처리 조건을 500°C 2시간으로 결정되었다.

추가적으로 ex-situ 코팅법을 활용하여 세라믹 분리막의 평균 기공크기 7 nm의 코팅층을 개발하고자 하였다.

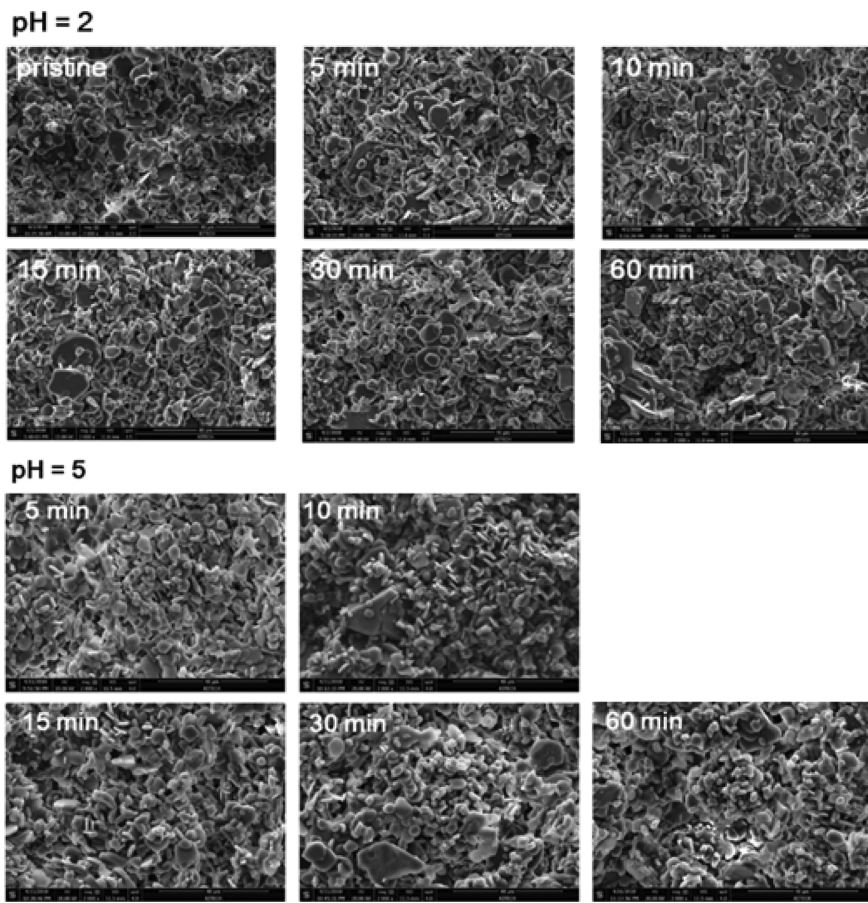


Fig. 4. Microstructure change of TiO₂ coating film by pH and heat treatment condition.

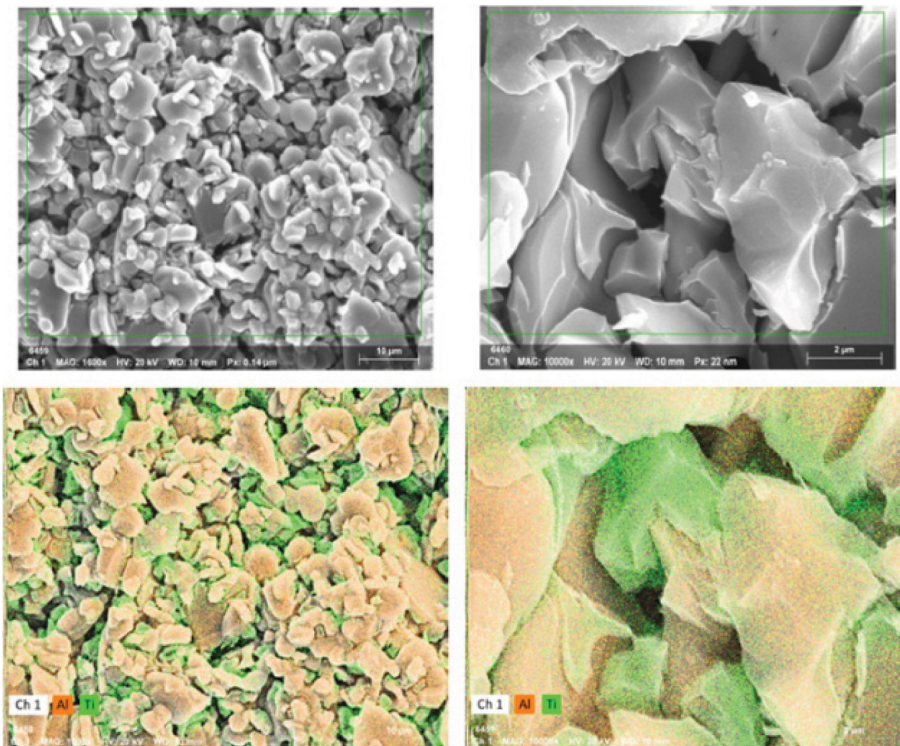


Fig. 5. Microstructure and EDX mapping of ex-situ coating and after sintering TiO₂ coating film.

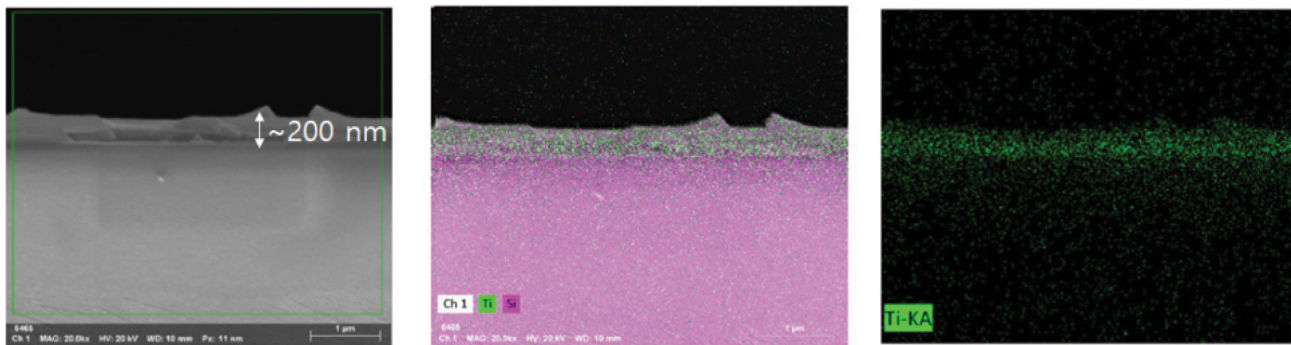


Fig. 6. SEM and EDX mapping result of TiO_2 coating film cross section view.

Ex-situ 코팅 공정 진행시 타이타니아 졸이 기존 형성되어 있던 기관의 macro pore로의 침투 현상을 확인하였다. 소성후 macro pore 사이에 코팅된 타이타니아 졸이 TiO_2 나노분말로 형성되며 TiO_2 상이 macro pore 사이에 존재하는 것을 EDX 분석을 통하여 확인하였다(Fig. 5).

결정상 분석을 위하여 X선 회절 분석법을 통하여 형성된 TiO_2 코팅막이 결정질 아나타세 상을 지니는 것을 확인하였으며 BET 분석법을 통하여 형성된 TiO_2 코팅막이 약 6 nm 이하의 기공크기를 지니는 것을 확인하였다. 또한 코팅층 두께를 전자주사현미경으로 분석한 결과 Fig. 6과 같이 약 200 nm 이하의 코팅막이 형성될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

코팅층 기공크기 60 nm의 ZrO_2 분말의 스크린 프린팅 공정으로 40 nm 크기의 코팅막의 제조에 성공하였으며, 특히 10 nm 내외의 극미세 기공크기의 코팅막을 구현하기 위하여 본 연구에서는 TiO_2 나노 졸 합성 및 졸-겔 코팅공정을 통하여 6 nm 이하의 기공크기의 코팅막 제조에 성공하였다. ZrO_2 코팅막의 두께는 약 20 μm 로써 내구성 및 강도, 특히 마크로 크랙을 통한 리크를 방지하기 위하여 적절한 두께를 유지하고 있으며, TiO_2 의 경우 6 nm 크기의 기공 코팅막의 두께는 200 nm로써 극미세한 두께를 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2016

R1D1A3B03933765). 또한 본 연구는 홍익대학교 신임 교수 연구지원비에 의하여 지원되었음.

References

- [1] M.M. Pendergast and Eric M.V. Hoek, "A review of water treatment membrane nanotechnologies", *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1946.
- [2] S.R.H. Abadi, M.R. Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar and T. Mohammadi, "Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater", *Desalination* 265 (2011) 222.
- [3] X. Fan, Y. Tao, L. Wang, X. Zhang, Y. Lei and Z. Wang, "Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water", *Desalination* 335 (2014) 47.
- [4] J.M. Benito, M.J. Sanchez, P. Pena and M.A. Rodriguez, "Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water", *Desalination* 214 (2007) 91.
- [5] K. Wang, W. Yiming, J. Saththasivam and Z.Y. Liu, "A flexible, robust and antifouling asymmetric membrane based on ultra-long ceramic/polymeric fibers for high-efficiency separation of oil/water emulsions", *Nanoscale* 9 (2017) 9018.
- [6] M. Lee, Z. Wu and K. Li, "Advances in ceramic membranes for water treatment", *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* (Woodhead Publishing, 2015) p. 43.
- [7] L. De Angelis and M.M.F. de Cortalezzi, "Ceramic membrane filtration of organic compounds: Effect of concentration, pH, and mixtures interactions on fouling", *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 762.
- [8] A. Mansourizadeh and A.J. Azad, "Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil-water separation", *J. Polymer Res.* 21 (2014) 375.