

## 수열반응을 이용한 미생물 담체용 다공성 세라믹스의 제조

양성구\* · 정승화\*\* · 강종봉<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학부

\*경남대학교 공동기센터(대학원 재료공학과)

\*\*경남대학교 재료공학과

(2003년 10월 17일 접수; 2003년 12월 2일 승인)

## Fabrication of Porous Ceramics for Microorganism Carrier by Hydrothermal Reaction

Seong-Koo Yang,\* Sung-Hwa Jung,\*\* and Jong-Bong Kang<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

\*The Center for Instrument Analysis in Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

\*\*Department of Materials Science and Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted December 2, 2003)

### 초 록

비정질알루미나에 기공형성제를 첨가하여 성형하고 수열반응, 열처리 및 수세를 통해 pellet 형태의 다공성 세라믹 담체를 제조하였다. 기공형성제는 64, 222, 405  $\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가지는 활성탄, 폴리머와 무기염의 변화를 두었으며, 200°C에서 24시간동안 수열반응 한 다음 650°C에서 5시간동안 열처리 및 80°C에서 48시간 동안 수세하고, 결정의 생성 및 변화, 기공률, 기공의 분포 및 압축 강도를 측정하였다. 수열반응 이후 활성탄이 첨가된 시편은 boehmite로의 상전이가 이루어졌으나, 기공형성제로 폴리머 및 무기염이 첨가된 시편은 수열 반응 시 비정질알루미나의 aquohydroxoy complex gel의 형성을 방해하여 boehmite 결정성장 억제를 가져왔다. 활성탄을 기공형성제로 첨가하여 제조한 시편의 경우, 70% 이상의 기공률과 40 kgf/cm<sup>2</sup> 이상의 강도를 갖는  $\gamma$ -알루미나의 담체를 제조할 수 있었다.

### ABSTRACT

Porous ceramics for microorganism carriers were prepared with amorphous alumina and pore formers by hydrothermal reaction, burn-out and wash-out method. Activated carbon with average size of 67, 222, and 405  $\mu\text{m}$ , organic polymer and inorganic salt were used as pore formers. Specimens were hydrothermally treated at 200°C for 24 h, heat-treated at 650°C for 5 h, and washed out at 80°C for 48 h. The formation of crystalline phase, porosity, pore size distribution and compressive strength were measured. The specimen with activated carbon was transformed to boehmite phase, but organic polymer and inorganic salt inhibited the aquohydroxoy complex gel and crystalline formation. The porous ceramics for microorganism carriers using activated carbon as a pore formers was successfully prepared, which is composed of  $\gamma$ -alumina phase with porosity of above 70 vol% and the compressive strength of 40 kgf/cm<sup>2</sup>.

**Key words :** Microorganism carrier, Amorphous alumina, Hydrothermal reaction, Pore former

### 1. 서 론

미생물을 이용하여 오·폐수처리 및 악취제거공정에 대한 연구개발이 진행되면서 미생물 담체용 다공성 세라믹스의 연구도 활발히 진행되고 있다. 미생물을 이용하는 오·폐수처리 방법은 생물학적 처리방법으로서 담체 내부에 다양한 미생물을 증식하여 자연 친화적으로 처리함으로써 폐수처리의 발생량이 적고, 다양한 미생물종이 군집을 형성함으로써 온도나 pH 변동, 충격부하 및 난분해성 물질유

입에 따른 대처능력이 뛰어나다고 알려져 있다.<sup>1)</sup> 폐수를 처리하는데 쓰이는 담체의 재질은 세라믹스, 무기입자, 섬유, 합성물질, 플라스틱 등<sup>2-6)</sup>이 있으며 대체로 비표면적을 늘리거나 표면 거칠기를 높이는 방향으로 설계되어 왔다.

일반적인 다공성 세라믹스 제조방법에는 고분자 스펀지를 함침하고 열처리하는 방법<sup>7)</sup>과 세라믹 분말에 유기 고분자를 혼합하여 성형한 후 소결하는 방법이 있으며, 슬러리에 발포제를 첨가한 후 성형하여 열처리하는 방법이 있다. 그 외 sol-gel법을 이용하는 방법<sup>8)</sup>과 등가압을 이용하는 방법<sup>9)</sup> 그리고 입자표면의 일부만을 소결하는 방법<sup>10)</sup> 등 제조방법 또한 다양하다. 그러나 성형체의 강도를 증진시키기 위하여 소결온도를 증진시키면, 치밀화가 진행되어, 기공률이 급격히 떨어지는 단점을 가지고 있다.

Corresponding author : Jong-Bong Kang

E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2698 Fax : +82-55-248-5033

본 연구에서는 높은 에너지 상태로서 열역학적으로 매우 불안정하여 물에는 쉽게 용해하여 수화 겔(aquohydroxoy complex gel,  $[Al(H_2O)OH]^{2+}$ )<sup>11)</sup>을 형성하게 되고, 형성된 gel은 boehmite 결정으로 성장이 이루어지는 비정질알루미나의 수화특성을 이용하여 다양한 크기의 기공형성과 제어를 통해 다공성 세라믹 담체의 제조를 목적으로 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 수열반응을 이용한 미생물 담체용 다공

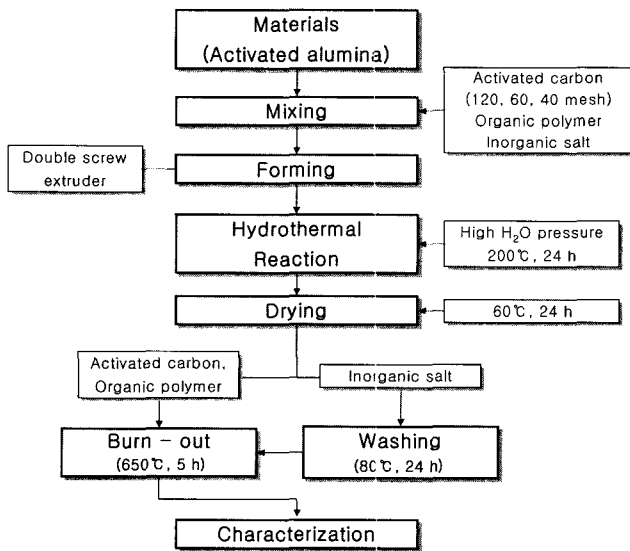


Fig. 1. Flow chart of experiment.

성 세라믹스의 제조를 위하여 Fig. 1과 같이 실험을 진행하였다.

Gibbsite( $Al(OH)_3$ )를 급속 열분해하여 제조된 비정질알루미나와 기공형성제로 사용한 활성탄, 폴리머와 무기염의 평균입자크기는 Table 1에서 나타내었다. 혼합한 원료를 이축가압 성형기로 20 MPa의 압력을 가하여 직경 30 mm의 pellet 시편을 제조하였다. 기공형성제는 pellet 시편의 붕괴가 일어나지 않은 범위 내에서 Table 2와 같이 첨가하였다. 제작된 green body는 200°C(14.5 MPa)의 온도에서 24시간동안의 수열반응으로 인해 비정질 알루미나 주위에 aquohydroxoy complex gel의 형성을 촉진하여 solid bridge가 형성된 boehmite로 결정화되었다. 수열반응이 끝난 이후의 pellet 시편은 60°C에서 24시간동안 충분히 건조하였고, 활성탄과 폴리머를 첨가한 시편은 650°C(3°C/min)에서 5시간 동안 유지하여 열처리하였으며, 무기염을 첨가한 시편은 80°C 온도에서 48시간동안 수세하여 기공의 형성을 유도하였다.

원료의 입도분석은 입도 분석기(LS230, Coulter, U.S.A.)를 사용하여 입도분석을 행하였으며, 수열반응 후 비정질알루미나의 결정상과 열처리 후 시편의 결정상의 변화는 X-선 회절 분석기(X'Pert, Philips, Netherlands)를 사용하여 분석하였다. 담체의 밀도는 pycnometer(AccyPyc1330, Micromeritics, U.S.A)를 사용하여 참밀도를 측정하였으며, 기공 크기분포는 porosimeter(AutoPore IV 9510, Micromeritics, U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 기공률과 흡수율은 KS규격(L3114)에 의해 측정하였으며, 수열반응 후 미세구조의 관찰을 위해 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, S-4200, Hitach, Japan)을 이용하였다.

Table 1. Particle Size Distribution of Start Materials

	Amorphous alumina	Activated carbon			Organic polymer	Inorganic salt
		40 mesh	60 mesh	120 mesh		
Mean (µm)	31.81	405	222	64	164	144
Median (µm)	30.27	403	217	56	166	145
S.D. (%)	52	205	118	51	68	71
C.V. (%)	76.2	50.8	53	79.7	41.4	49.5

Table 2. Recruitment Stock of Addition

Recruitment Stock (wt%)	Activated carbon			Organic polymer	Inorganic salt
	40 mesh	60 mesh	120 mesh		
2	◎	◎	◎	◎	◎
4	◎	◎	◎	◎	◎
6	◎	◎	◎	◎	◎
8	◎	◎	◎	◎	◎
10	◎	◎	◎	◎	◎
15	◎	◎	Not make	Not make	Not make
20	◎	Not make	Not make	Not make	Not make

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 비정질알루미나의 결정상 변화

출발 물질인 비정질알루미나는 높은 에너지 상태이므로 물에 대한 용해도가 높기 때문에 물과 접촉하면 표면에서부터 용해되기 쉽다. 그러나 일단 용해된 알루미늄은 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 곧바로 boehmite나 bayerite로 재결정된다. 비정질알루미나가 용해되면서 재결정될 때, 초기에는 aquohydroxoy complex gel이 생성되어 OH기들의 중합그물망(polymeric network)으로부터 점차 침상 혹은 판상구조<sup>12)</sup>의 boehmite 또는 bayerite로 결정화된다.

Gibbsite를 급속 열분해하여 제조된 비정질알루미나는 Fig. 2와 같은 hollow pattern으로 비정질의 특성을 나타내며, 이것은 Fig. 3에서 나타난 것처럼 급속 열분해에 의한 OH기들이 특정 면에서 이탈되어 규칙적인 미세기공이 생성되며, 이 때 변형용력이 증가하여 여러 개가 병합되어 동일 방향으로 거대기공이 성장해 있음을 확인할 수 있었다.

비정질알루미나를 수열반응 중 미세한 pseudo-boehmite 결정이 석출되고, Fig. 4와 같은 침상 혹은 판상구조의 결

정이 생성하게 된다.<sup>13)</sup> 이는 반응이 완전히 진행된 후에는 Fig. 5에서 보는바와 같이 X-선 회절 패턴에 의해서 crystalline boehmite로 상전이가 되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 수화 mechanism은 다음 단계로 요약할 수 있다.

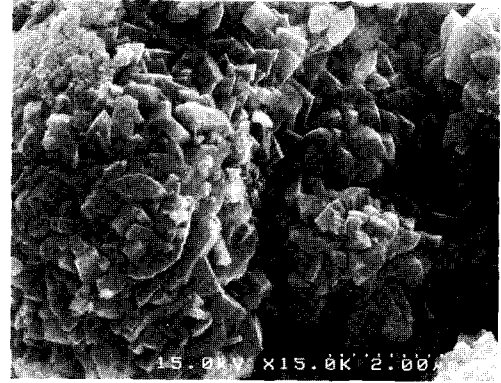


Fig. 4. SEM image of pseudo-boehmite powder after hydrothermal reaction.

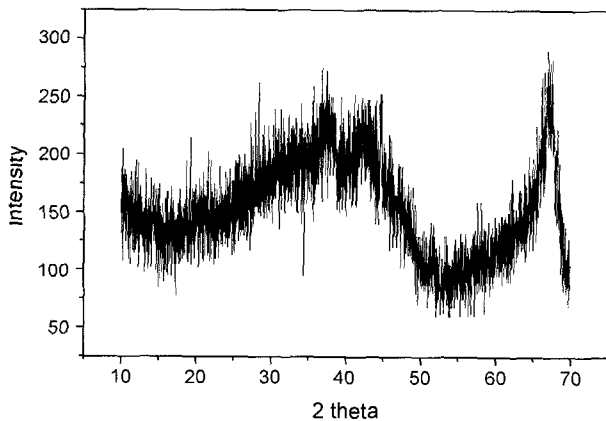


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of raw material before hydrothermal reaction.

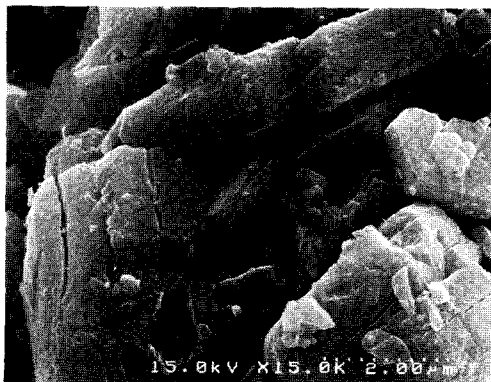


Fig. 3. SEM image of amorphous alumina powder.

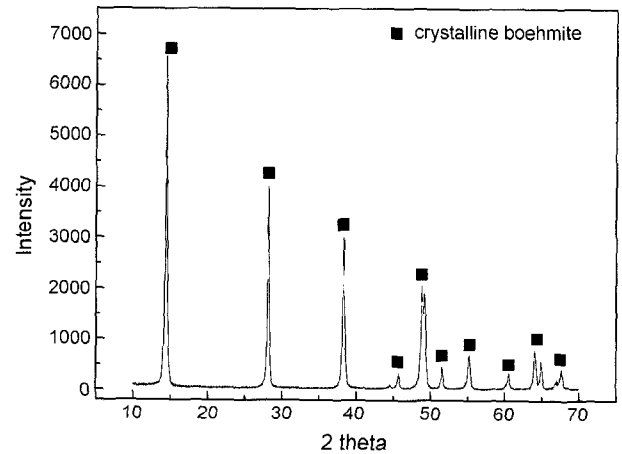


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of crystalline boehmite after hydrothermal reaction.

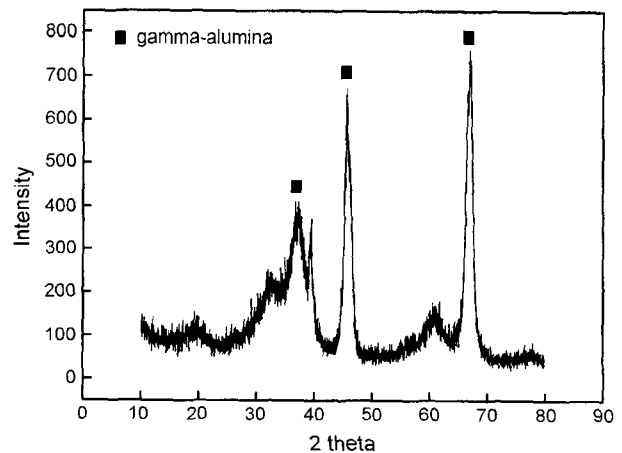


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of  $\gamma$ -alumina after hydrothermal reaction and burn-out.

- i) Amorphous alumina+water → Aluminum hydrate
  - ii) Aluminum hydrate → Aquohydroxoy complex gel
  - iii) Aquohydroxoy complex gel → Pseudo-boehmite or aluminum hydroxide gel or crystalline boehmite
  - iv) Pseudo-boehmite or aluminum hydroxide gel or crystalline boehmite → Bayerite, pseudo-boehmite, crystalline boehmite
- 수열처리 후 기공형성체의 제거를 위하여 열처리 또는

수세를 하였다. 열처리를 한 활성탄은 Fig. 6과 같이  $\gamma$ -알루미나 패턴을 보였으며, 폴리머가 첨가되어진 시편은 수열반응에 의해 pseudo-boehmite를 생성시켰기 때문에 비정질알루미나가 많이 포함된  $\gamma$ -알루미나 패턴을 보였다.

3.2. 기공률 변화

비정질알루미나 100%인 시편의 경우 30%의 기공률을 나타내었는데 참밀도 측정 결과  $2.8 \text{ g/cm}^3$ 을 나타내었다.

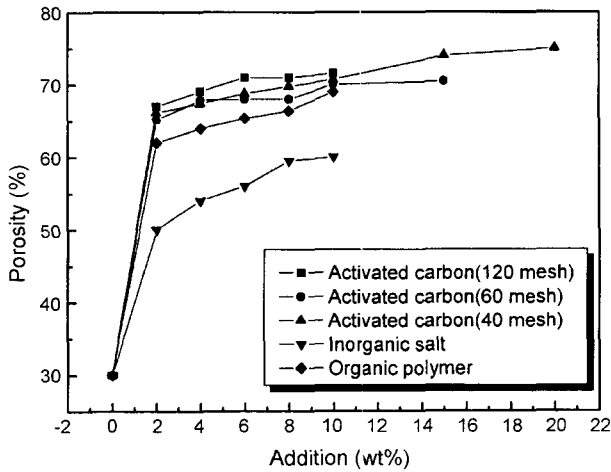


Fig. 7. Porosity of pressed amorphous alumina after hydrothermal reaction with burn-out or washing.

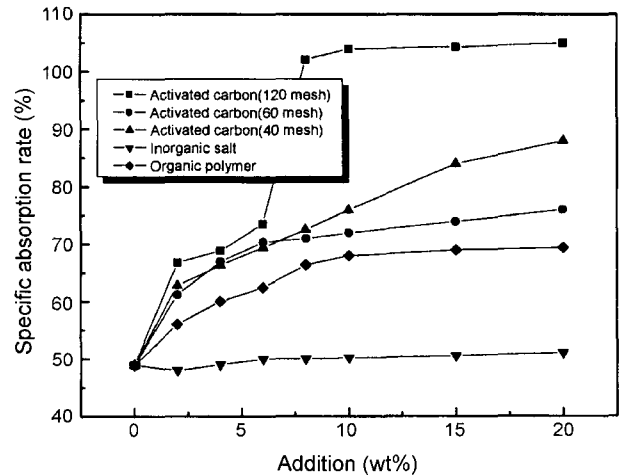


Fig. 8. Specific absorption rate of pressed amorphous alumina after hydrothermal reaction with burn-out or washing.

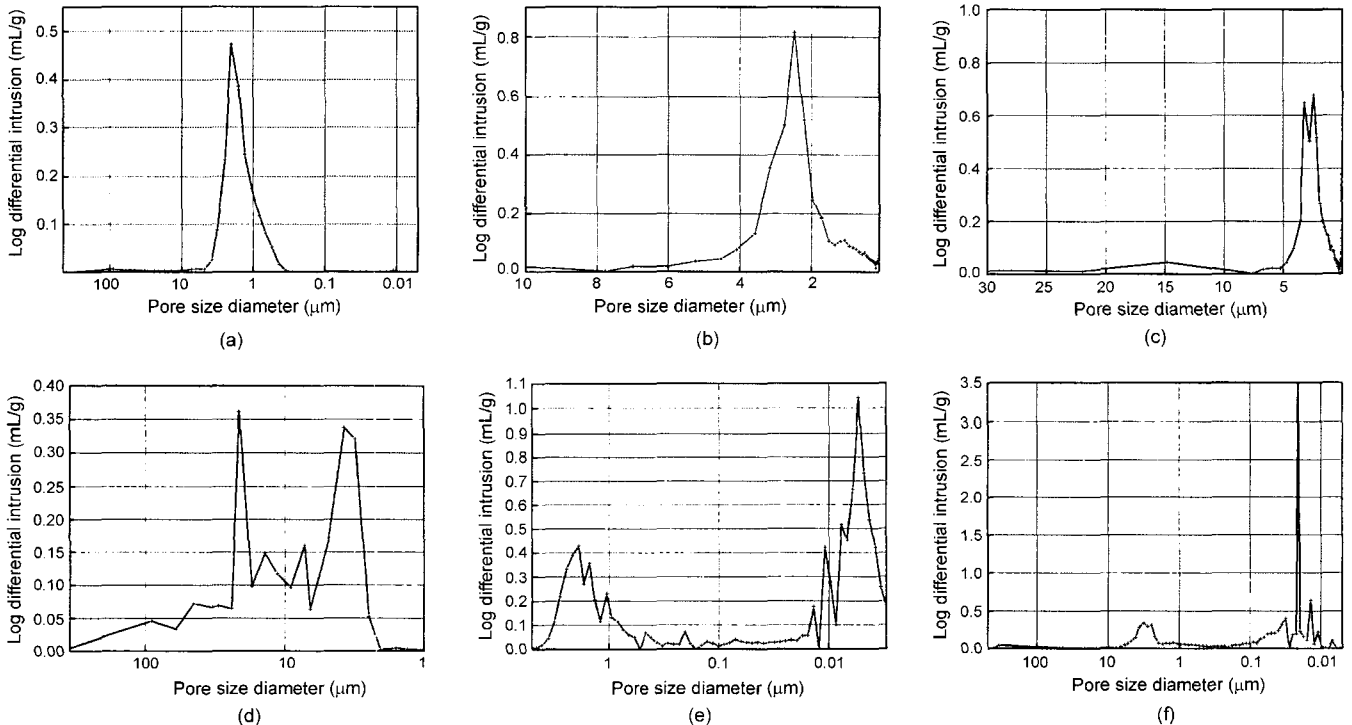


Fig. 9. Pore volume diameter of amorphous alumina after hydrothermal reaction with burn-out or washing. (a) without additive, (b) with activated carbon (120 mesh), (c) with activated carbon (60 mesh), (d) with activated carbon (40 mesh), (e) with organic polymer, and (f) with inorganic salt.

분말상태의 밀도 측정결과가 3.02 g/cm<sup>3</sup>를 나타내는 것과 비교하였을 때 상당부분이 고립기공으로 형성되어 있는 것으로 판단되어진다. 각각의 기공형성제가 첨가된 시편의 기공률 및 흡수율을 Figs. 7와 8에 나타내었다.

기공형성제인 활성탄, 폴리머 및 무기염의 첨가량이 증가할수록 시편의 기공률은 증가하였으며, 비슷한 크기의 기공형성제를 첨가하였을 때, Fig. 9의 활성탄((b), (c), (d))은 폴리머((e))와 무기염((f))보다 큰 기공분포를 나타내며, 기공형성 및 제어가 가장 용이한 것으로 판단되어진다.

Fig. 7에서 보여주는 바와 같이 수열반응 후 시편의 기공률은 첨가되는 첨가제의 부피와 비례하여 기공률의 증가를 보이고 있으며, 무기염을 제외한 나머지 첨가제들은 60% 이상의 기공률을 보인다. 이것은 무기염의 Na 이온이 비정질 알루미늄의 발생되는 수화반응을 저해하여 aluminum hydrate의 생성을 억제하고, 이는 aquohydroxoy complex gel이 crystalline boehmite로 상전이하는 것을 방해하여 pseudo-boehmite의 결정상이 나타난다(Fig. 10).

평균입자크기가 405 μm을 가지는 활성탄을 15 wt% 첨가하였을 경우, 최고 74 %까지 기공률을 나타내었다. 20 wt% 이상의 기공형성제가 첨가되었을 때는 성형 시 또는 수열반응 후에도 붕괴가 일어났는데 이는 기공형성제로 첨가되어진 미세 입자들이 비정질알루미늄의 접촉에 의한 aquohydroxoy complex gel의 형성을 방해하게 되고 이

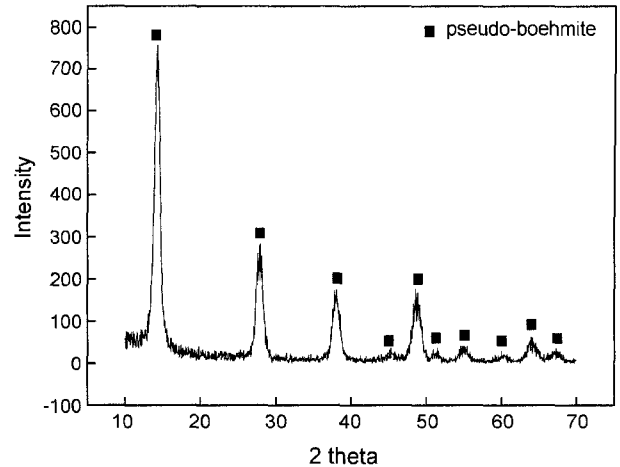


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of pseudo-boehmite with inorganic salt after hydrothermal reaction (before burn-out).

는 성형강도의 급격한 저하로 판단되어진다.

폴리머의 경우 수열 반응 시 주성분인 자당은 알칼리 성분에는 매우 안정하기 때문에 고압, 고온의 분위기에서 비정질 구조의 유동성을 가진 저점도의 caramel 형태로, 비정질알루미늄의 입자 표면을 코팅하게 되고 이는 수화 반응 중 aquohydroxoy complex gel과 boehmite의 생성을

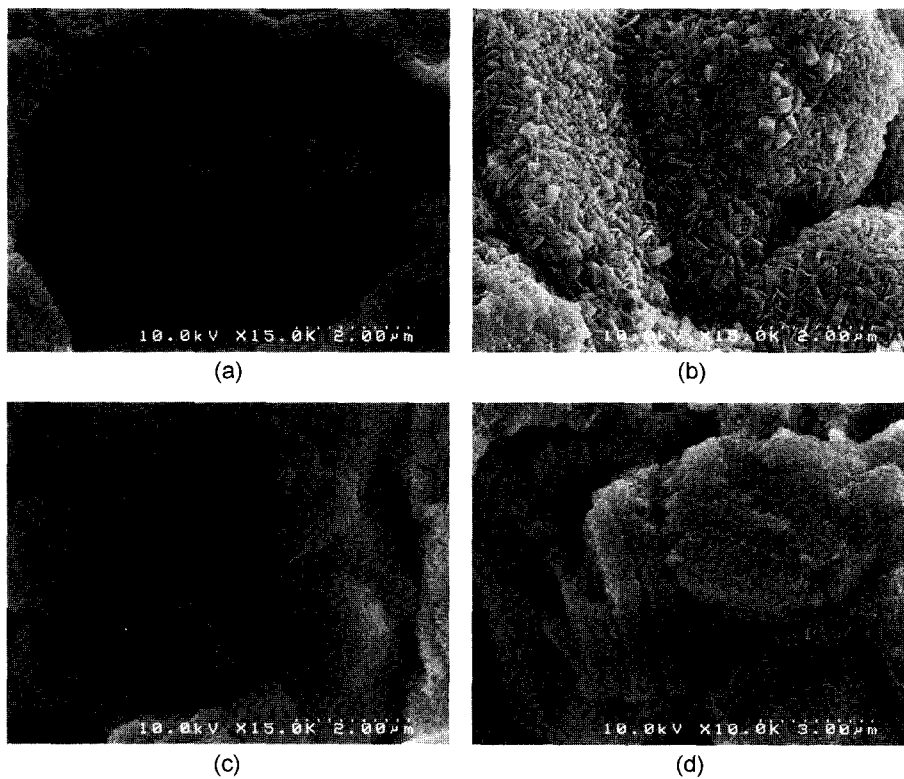


Fig. 11. SEM image of amorphous alumina after hydrothermal reaction with burn-out or washing. (a) without additive, (b) with activated carbon, (c) with organic polymer, and (d) with inorganic salt.

억제하여 Fig. 11(c)와 같은 미세한 pseudo-boehmite의 결정을 성장시키고, 열처리 후에는 결정성이 낮은  $\gamma$ -alumina의 XRD pattern(Fig. 12)을 보였다.

3.3. 기공분포 및 형상

단미의 비정질알루미나로 수열반응에 의하여 제작되어진 시편의 경우, 생성되는 기공은 1~5  $\mu\text{m}$  부근의 직경크기를 가지고 있었으며, 활성탄을 첨가한 경우, 첨가되는

기공형성체의 크기에 비례하며 생성 기공의 크기가 증가하는 반면, 폴리머 및 무기염의 첨가는 0.1  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 가지는 기공을 생성하였다. 이처럼 미세기공이 발달하게 된 것은 수열반응 시 폴리머와 무기염에 의해 pseudo-boehmite가 생성되어 0.1  $\mu\text{m}$  이하의 크기를 가지는 기공을 생성한 것으로 사료되며, 기공의 형상은 수은의 함침과 유출에 의한 hysteresis 곡선에 의해 모델링이 가능하며, 각 시편의 hysteresis 곡선을 Fig. 13에 나타내었다.

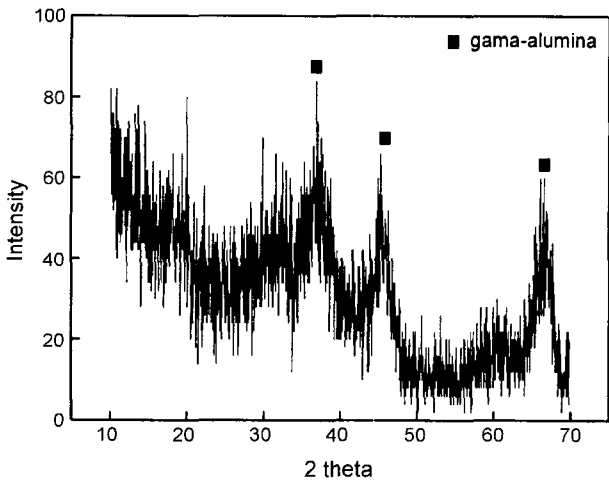


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of  $\gamma$ -alumina after burn-out.

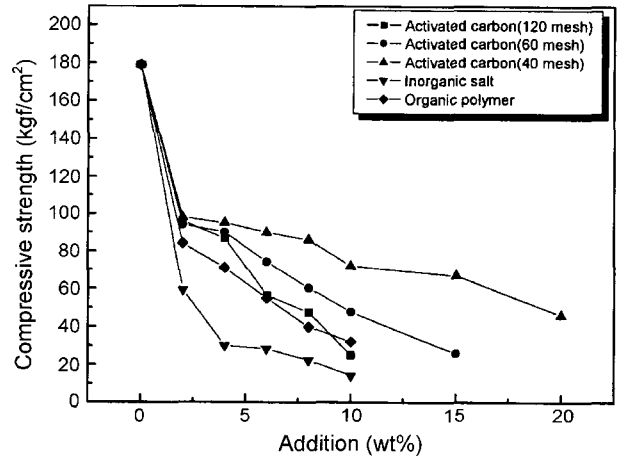


Fig. 14. Compressive strength of pressed amorphous alumina after burn-out or washing.

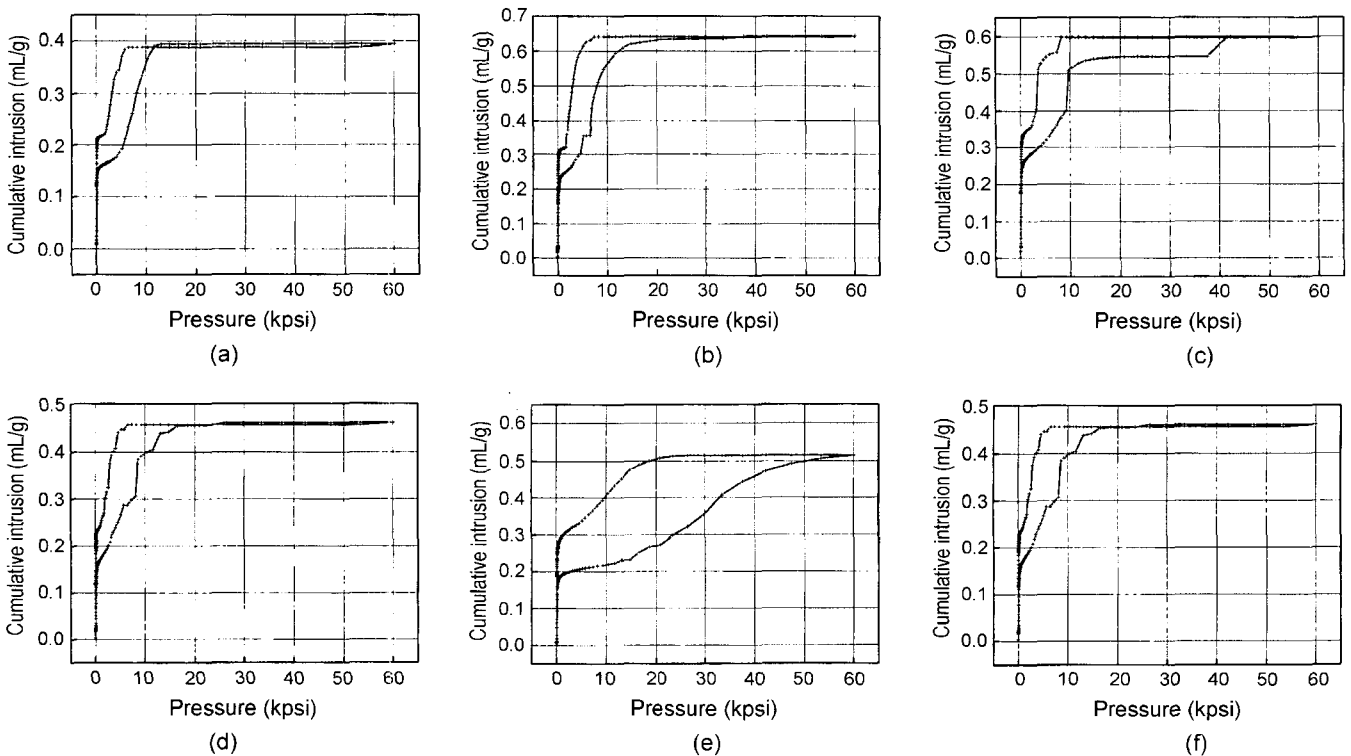


Fig. 13. Hysteresis loop of cumulative intrusion and extrusion of amorphous alumina after hydrothermal reaction with burn-out or washing. (a) without additive, (b) with activated carbon (120 mesh), (c) with activated carbon (60 mesh), (d) with activated carbon (40 mesh), (e) with organic polymer, and (f) with inorganic salt.

Fig. 13(a)는 실린더형태의 기공의 경우이며, Fig. 13(b)~(f)의 경우 구형 또는 가지 형상의 기공이 형성되었을 것으로 판단된다.

### 3.4. 압축강도

단미의 비정질알루미나로 구성된 시편의 강도는 179 kgf/cm<sup>2</sup>의 강도를 보였다. Fig. 14에 나타낸 것과 같이 모든 시편은 첨가물의 양이 증가함에 따라 압축강도는 감소하고 있으며, 무기염을 첨가한 경우를 제외하면 대부분이 40 kgf/cm<sup>2</sup> 이상의 강도를 나타내었다. 무기염이 10 wt%가 첨가되어진 시편은 20 kgf/cm<sup>2</sup> 이하의 가장 낮은 강도를 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 미생물을 배양하기 위한 세라믹 담체의 제조를 목적으로 하였다. 담체에서 요구되는 기공은 기공형성제의 첨가에 의해 기공크기 및 분포를 제어하였으며, 요구되어지는 강도는 비정질알루미나의 수화특성에 의한 입자들의 응집력으로 유도하였다. 제조되어진 시편은 결정상 분석, 밀도, 기공률, 기공분포, 미세구조관찰 등을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

비정질알루미나에 기공형성제로 활성탄, 폴리머와 무기염을 첨가하였을 때, 활성탄을 첨가한 시편은 첨가량이 증가함에 따라 기공률도 증가하였으며, 첨가 입자크기의 분포도에 따라 생성되는 기공의 분포도 일정하게 변화하였으며, 평균입자크기 405  $\mu\text{m}$ 의 활성탄을 20 wt% 첨가한 시편은 74%의 기공률과 46 kgf/cm<sup>2</sup>의 직경인장강도를 가지는  $\gamma$ -알루미나 담체를 제조할 수 있었다.

폴리머의 첨가는 수열반응 시 고온 고압의 분위기에 의해 자당이 caramel 형태로 존재하며, 비정질알루미나의 입자 표면을 코팅하게 되고, 이는 수화반응 중 aquohydroxy complex gel과 boehmite의 생성을 억제하여 pseudo-boehmite 결정상을 나타내었다.

무기염의 첨가는 수열반응 때 비정질알루미나의 aluminum hydrate의 생성을 억제함으로써 비정질알루미나의 미세구조를 pseudo-boehmite의 결정상을 나타내면서도 초기의 미세구조를 유지하고 있었다.

기공형성제로 폴리머와 무기염을 첨가한 시편의 경우 낮은 기공률과 함께, 형성되는 기공의 분포 및 크기를 제어하기 힘들었으며, 비정질을 상당히 함유한  $\gamma$ -알루미나 및

pseudo-boehmite의 결정상을 지닌 담체를 제조할 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 2003년도 경남대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. G. Bitton, "Wastewater Microbiology," John Wiley & Sons, INC., New York, NY, 89-198 (1994).
2. M. Kawas, T. Nomrua, and T. Majima, "An Anaerobic Fixed Bed Reactor with Porous Ceramic Carrier," *Wat. Sci. Tech.*, **21** 77-86 (1989).
3. A. Johns, D. N. Wood, T. Eazniewska, and G. M. Gaucher, "Continuous Production of Penicillin-G by Penicillium Chrysogenum Cells Immobilized on Celite Biocatalyst Support Particles," *Can. J. Chem. Eng.*, **64** 547-52 (1986).
4. G. Valentis and J. Lesavre, "Wastewater Treatment by Attached-growth Microorganism on a Geotextile Support," *Wat. Sci. Tech.*, **22** [1/2] 43-51 (1990).
5. K. Breitenbacher, M. Siegl, A. Knupfer, and M. Radke, "Open-pore Sintered Glass as a High-efficiency Support Medium in Bioreactors; New Results and Long-term Experiments Achieved in High-rate Anaerobic Digestion," *Wat. Sci. Tech.*, **22** [1/2] 25-32 (1990).
6. C. J. Buisman, B. Wit, and G. Lettinga, "Biotechnological Sulphide Removal in Three Polyurethane Carrier Reactors; Stirred Reactor, Bioreactor Reactor and Upflow Reactor," *Wat. Res.*, **24** [2] 245-51 (1990).
7. J. K. Lee, J. O. Kim, Y. H. Beak, J. S. Lee, B. H. Lee, and D. W. Shin, "Ceramics Raw Materials (in Kor.)," *Bando*, pp. 327-29 (1996).
8. S. Sakka, "Preparation of Porous Materials by Sol-gel Method," *Ceram. Trans.*, **31** 27-40 (1992).
9. A. Kazjkevics, "Production of Porous Alumina by Hot Isostatic Press," *Ceram. Trans.*, **30** 11-116 (1991).
10. Y. Kondo, "Slip Casting of Alumina Using Porous Alumina Mould," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** [8] 928-31 (1993).
11. C. C. Huang and H. O. Kono, "Granulation and Rehydration of Rehydratable Aluminas Powders," *Ind. End. Chem. Res.*, **28** 910-19 (1989).
12. J. Y. Yun, H. K. Kim, and C. H. Park, "Fabrication of Double-layered Porous Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 919-27 (2002).
13. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of High-capacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 246-51 (2002).