

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0109435

(43) 공개일자 2021년09월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**B01D 39/20** (2006.01) **C02F 1/28** (2006.01)  
**C02F 1/62** (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
**B01D 39/2068** (2013.01)  
**C02F 1/288** (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0180412  
 (22) 출원일자 2020년12월22일  
 심사청구일자 2020년12월22일
- (30) 우선권주장  
 1020200024392 2020년02월27일 대한민국(KR)

- (71) 출원인  
 고려대학교 산학협력단  
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자  
 이선용  
 경기도 성남시 분당구 판교원로 68 산운마을11단지아파트 1104동 202호
- 이영재  
 서울특별시 양천구 목동서로 38 목동신시가지아파트1단지 122동 706호  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 최훈식

전체 청구항 수 : 총 14 항

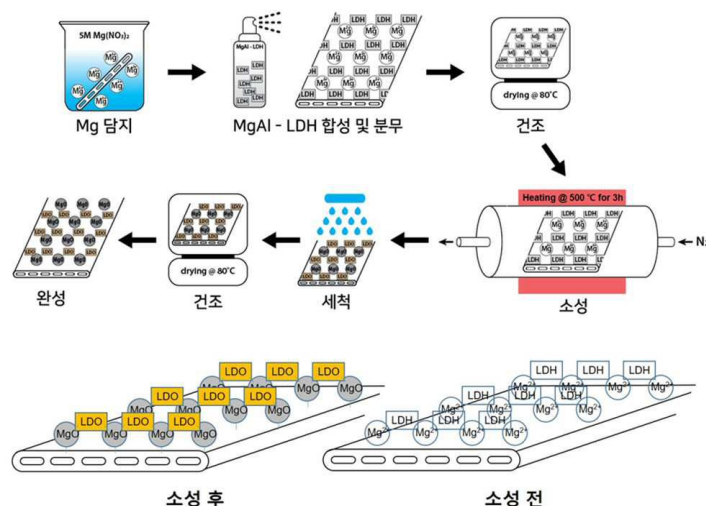
## (54) 발명의 명칭 중금속 흡착을 위한 표면 개질된 기능성 세라믹 필터 및 이의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 오염된 하·폐수의 여과를 위해 이용되는 세라믹 필터의 표면 개질을 통해 중금속 제거 기능이 추가된 기능성 세라믹 필터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 세라믹 필터는 그 표면에 마그네슘알루미늄-이중층산화물(MgAl-LDO)과 마그네슘산화물(MgO)로 구성된 복합체를 포함하여 음이온성 중금속과 양이온성 중금속의 흡착능이 동시에 향상되고, 미세공극 구조가 개선되고 비표면적이 증가하여 중금속 흡착 및 촉매 반응에 유리하다.

또한, 본 발명에 따른 세라믹 필터는 용해도가 낮고 안정한 MgAl-LDO를 포함하여 마그네슘 용출 및 코팅물질의 물리화학적 박리현상은 감소하고, 중금속 흡착과정에서는 층간 구조가 복원되어 층간 음이온 교환 기작을 통해 음이온성 중금속의 흡탈착 효율이 증가하는 이점이 있다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C02F 1/62** (2013.01)

**B01D 2239/0471** (2013.01)

**B01D 2239/10** (2013.01)

(72) 발명자

**조호영**

서울특별시 서초구 반포대로 275 래미안퍼스티지아  
파트 111동 1702호

**이순재**

서울특별시 동대문구 전농로16길 51 래미안아름숲  
110동 503호

**김재현**

서울특별시 성북구 화랑로 114 대운빌딩 501호

**장봉수**

서울특별시 은평구 가좌로7가길 35-10 세영메트로  
301호

**나선원**

서울특별시 동대문구 안암로 104-1 한강뉴스타 40  
3호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485016030

과제번호 ARQ201703020003

부처명 환경부

과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원

연구사업명 환경산업선진화기술개발사업(R&D)

연구과제명 유해중금속 제거를 위한 고기능성 Ceramic Microfilter 적용 기술 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.04.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711090375

과제번호 2017R1A2B4008454

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 미시분광학적 특성 분석을 통한 유기-금속이 도핑된 나노 탄소염 광물의 형성 및 반

응메커니즘 연구

기 여 율 1/2

과제수행기관명 고려대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

양이온 중금속 및 음이온 중금속의 흡착 및 탈착 기능을 갖는 세라믹 필터로서,

제1 기공을 갖는 필터부; 및

상기 필터부 상에 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물을 포함하는 복합체층을 포함하고,

상기 복합체층은 상기 금속산화물과 이중층산화물이 필터부와 결합하여 코팅되어 형성되고,

세라믹 필터에는 평균 기공직경이 13 내지 18 nm인 제2 기공을 포함하고, 상기 세라믹 필터의 BET 비표면적은 0.8 내지 10 m<sup>2</sup>/g인 세라믹 필터.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물은 산화마그네슘, 산화칼슘 및 산화철 중 어느 하나 이상을 포함하는 세라믹 필터.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속합금 이중층산화물은 마그네슘, 칼슘, 코발트, 니켈, 철, 망간, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄 중 둘 이상을 포함하여 서로 다른 산화수의 금속성분들이 판상 형태의 금속합금 산화물을 형성하고, 상기 금속합금 이중층산화물은 2개 이상의 판상 형태의 금속합금이 적층되어 이중층을 형성한 구조인 세라믹 필터.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 필터부의 제1 기공의 평균 직경은 8 내지 12 nm인 세라믹 필터.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 세라믹 필터의 흡착배치 실험 시 양이온 중금속 또는 음이온 중금속의 흡착률은 독립적으로 70 % 이상인 세라믹 필터.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 세라믹 필터의 양이온 중금속 또는 음이온 중금속의 탈착률은 독립적으로 55 % 이상인 세라믹 필터.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 세라믹 필터는 재사용이 가능한 세라믹 필터.

#### 청구항 8

제1 금속을 포함하는 담지용액에 필터부를 담지하는 단계;

제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 용액을 혼합하여 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액을 제조하는 단계;

상기 담지된 필터부에 제1 금속 및 제2 금속이 혼합된 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액을 분무 및 건조하

는 단계; 및

상기 분무-건조된 필터부를 500℃ 내지 700℃ 온도에서 2시간 이상 동안 질소 조건에서 소성하는 단계를 포함하고,

상기 금속합금 전구체 현탁액은 제1 금속 및 제2 금속이 2 내지 5: 1의 몰 비율로 혼합된 것인 세라믹의 제조방법

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 금속을 포함하는 담지용액은 3M 이상의 제1 금속을 포함하고,

상기 제1 금속은 마그네슘, 칼슘 및 철 중 어느 하나 이상을 포함하는 세라믹 필터의 제조방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 금속합금 이중충산화물 전구체 현탁액을 제조하는 단계는 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 혼합용액을 pH 8 이상의 염기성 조건 및 60℃ 내지 100℃의 온도에서 20시간 이상 반응시키고,

상기 제1 금속은 마그네슘, 칼슘 및 철 중 어느 하나 이상을 포함하고,

상기 제2 금속은 코발트, 니켈, 철, 망간, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄 중 어느 하나 이상을 포함하는 세라믹 필터의 제조방법.

#### 청구항 11

제8항에 있어서,

상기 분무 및 건조하는 단계는 금속합금 이중충산화물 전구체 현탁액을 필터부에 분무한 후 60℃ 내지 100℃의 온도로 20시간 이상 오븐에서 건조하는 것인 세라믹 필터의 제조방법.

#### 청구항 12

제8항에 있어서,

상기 소성하는 단계는 300℃ 내지 700℃의 온도로 2 시간 내지 5 시간 동안 소성하는 것인 세라믹 필터의 제조방법.

#### 청구항 13

제8항에 있어서,

상기 소성하는 단계는 필터부 상에 금속 산화물 및 금속합금 이중충산화물을 포함하는 복합체를 코팅하는 것인 세라믹 필터의 제조방법.

#### 청구항 14

제8항에 있어서,

상기 소성하는 단계 이후에, 제조된 세라믹 필터부는 중금속 흡착 사용 후 용리제와 반응시켜 흡착된 중금속을 탈착시키는 단계; 및 중금속이 탈착된 세라믹 필터를 음이온성 용액에 담지하여 세라믹 필터를 재생시키는 단계를 더 포함하는 세라믹 필터의 제조방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 오염된 하·폐수의 여과를 위해 이용되는 세라믹 필터의 표면 개질을 통해 중금속 제거 기능이 추가된 세라믹 필터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 세라믹 필터 표면에 고반응성 마그네슘알루미늄

[0001]

-이중층산화물(MgAl-LDO)과 마그네슘산화물(MgO)의 복합체(MgAl-LDO/MgO)를 최소 공정으로 효율적이면서 안정적으로 코팅함으로써 오염수로부터 양이온뿐만 아니라 비소와 같은 음이온성 중금속을 효과적으로 흡착 제거할 수 있다.

## 배경 기술

- [0002] 최근 인구 증가 및 산업의 발달로 인한 수질 환경 내 중금속 오염의 심각성이 증감됨에 따라 효과적인 폐수처리 기술 개발이 요구되고 있다. 이러한 수처리 방법들 중 세라믹 필터와 같은 막분리 기술은 화학적 처리 기술에 비해 폐수의 화학성에 대한 영향이 적으며, 화학약품 사용을 최소화하여 슬러지 발생을 줄일 수 있고, 높은 수율로 처리수를 회수 및 재이용하여 폐수 오염원의 부하를 줄일 수 있다. 또한, 간편한 설치, 운전 자동화, 뛰어난 내구성으로 인해 재사용 및 장기 운전이 가능하여 처리비용을 크게 절감할 수 있는 장점이 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고, 부족한 표면 반응성과 물리적 여과에 의존하는 주된 오염물질 제거 기작으로 인해 세라믹 필터를 이용한 고농도 중금속 오염 폐수의 처리효율은 높지 않으며 성능 유지를 위해서는 필터 교체주기가 짧아지는 단점이 있다.
- [0003] 이에, 업계에서는 세라믹 필터의 장점을 활용하면서 중금속 오염 폐수를 효과적으로 정화할 수 있는 기능성 세라믹 필터에 대한 개발이 요구되고 있다.
- [0004] 이러한 업계에서의 요구에 부응함과 더불어 종래의 세라믹 필터를 개선하기 위해 본원출원인은 다양한 연구 및 개발을 수행하고 있으며, 특정 중금속을 선택적으로 흡수할 수 있는 흡착제를 첨가한 세라믹 분리막에 대한 기술을 개발 및 출원한 바 있다. 본원출원인이 제안한 기술들을 통해 폐수 분리공정 중 상기 세라믹 분리막을 사용하여 단순 고액 분리 이외에 이온성 물질의 흡착과 대기 정화, 기체 분리 등에도 사용할 수 있는 기술을 제시하였다.
- [0005] 이에, 본원출원인은 기존에 출원한 세라믹 분리막 기술들과 비교하여 중금속 흡착능과 필터의 표면 안정성을 더욱 향상시킬 수 있는 세라믹 필터 개질 기술을 이하에 제안하려고 한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0861012  
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 10-2159552

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 양이온성 및 음이온성 중금속 흡착성능을 향상시키고, 효과적인 탈착 및 재사용을 가능하게 하는 기능성 세라믹 필터 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 양이온 및 음이온 중금속 흡착 및 탈착 기능을 갖는 세라믹 필터로서,
- [0009] 제1 기공을 갖는 필터부; 및
- [0010] 상기 필터부 상에 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물을 포함하는 고반응성의 복합체층을 포함하고,
- [0011] 상기 복합체층은 상기 금속산화물과 이중층산화물이 필터부와 결합하여 코팅되어 형성되고,
- [0012] 세라믹 필터에는 평균 기공직경은 13 내지 18 nm인 제2 기공을 포함하고, BET 비표면적은 0.8 내지 10 m<sup>2</sup>/g인 세라믹 필터를 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 제1 금속을 포함하는 담지용액에 필터부를 담지하는 단계; 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 용액을 혼합하여 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액을 제조하는 단계; 상기 담지된 필터부에 제1 금속 및 제2 금속이 혼합된 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액을 분무 및 건조하는 단계; 및 상기 분무-건조된 필터부

를 500℃ 내지 700℃ 온도에서 2시간 이상 동안 질소 조건에서 소성하는 단계를 포함하고,

[0014] 상기 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액은 제1 금속 및 제2 금속이 2 내지 5: 1의 몰 비율로 혼합된 용액의 pH가 6 이상으로 조절되어 용액 내에 결정화된 금속합금 이중층산화물 전구체(LDH) 물질을 포함한 것인 기능성 세라믹의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 기능성 세라믹 필터는 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물(LDO)을 포함하는 복합체를 포함하여 음이온성 중금속과 양이온성 중금속의 흡착능이 동시에 향상되고, 미세공극 구조 형성 및 비표면적이 증가하여 중금속 흡착 및 촉매 반응에 유리하다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 세라믹 필터는 용해도가 낮고 안정한 금속합금 이중층산화물을 복합체에 포함함으로써 단순 금속 산화물 코팅에 따른 금속의 용출율을 낮추고, 코팅물질의 물리화학적 박리현상을 감소시키며, 층간 구조에 의한 음이온 교환 반응이 기작이 새로 추가됨으로써 음이온 중금속의 흡탈착 효율이 증가하는 이점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 세라믹 필터를 제조하는 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 세라믹 필터를 제조하는 방법을 나타낸 이미지 및 제조된 실시예 및 비교예의 세라믹 필터이미지이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 세라믹 필터를 제조하는 방법의 흐름도를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 세라믹 필터의 향상된 비소 흡착 성능과 코팅 물질(Mg)의 안정성을 보여주는 고해상도 X선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 분석결과 그래프이다: (A) As3d, (B) Mg2p.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 비소 흡착 전/후 기능성 세라믹 필터의 와이드(Wide) X선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 분석결과 그래프이다: (A) raw필터, (B) MgAl-LDO필터, (C) 비소 흡착 전 MgAl-LDO/MgO필터, (D) 비소 흡착 후 MgAl-LDO/MgO필터.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 세라믹 필터의 비소 흡탈착 성능 및 표면 안정성 비교실험 결과이다: (A) 흡착실험 결과, (B) 탈착실험 결과, (C) 흡착 후 코팅 물질인 LDO 결정의 박리현상을 관찰한 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 표면 개질 전/후 세라믹 필터의 주사전자현미경/에너지분산형분광분석(SEM/EDS)의 이미지 및 맵핑 성분분석 결과 그래프이다: (A) 개질 전 raw필터, (B) 개질 후 MgAl-LDO/MgO필터.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 세라믹 필터의 비소 흡착 전/후 주사전자현미경(SEM) 이미지이다: (A) 비소 흡착 전, (B) 비소 흡착 후.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 기능성 세라믹 필터의 비소 흡착 후 주사전자현미경/에너지분산형분광분석(SEM/EDS)의 이미지 및 맵핑 성분분석 결과 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0020] 본 발명은 양이온 중금속 및 음이온 중금속 흡착 및 탈착 기능을 갖는 기능성 세라믹 필터로서,

[0021] 제1 기공을 갖는 필터부; 및

[0022] 상기 필터부 상에 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물을 포함하는 복합체층을 포함하고,

[0023] 상기 복합체층 내 금속합금 이중층산화물은 금속 산화물과 혼합 및 건조-소성되어 복합체를 이루고, 이 과정에서 금속 산화물을 매개로 상기 필터부에 결합되어 상기 복합체층이 상기 필터부에 코팅되어 형성되고,

- [0024] 코팅된 세라믹 필터의 표면에는 평균 기공직경이 13 내지 18 nm인 제2 기공을 포함하고, 상기 코팅된 세라믹 필터의 BET 비표면적은 0.8 내지 10 m<sup>2</sup>/g인 세라믹 필터를 제공한다.
- [0025] 상기 필터부는 일반적으로 세라믹 필터 또는 세라믹 재료의 소재라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 필터부는 코팅되지 않은 raw 형태의 필터로 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al) 산화물을 포함하는 다공성의 필터일 수 있다.
- [0026] 상기 필터부는 제1 기공을 갖는데, 상기 제1 기공의 평균 직경은 8 내지 12 nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 기공의 평균 직경은 9 내지 12 nm 또는 10 내지 12 nm일 수 있다.
- [0027] 예를 들어, 상기 필터부는 산화알루미늄 75 내지 85 wt%, 점토 3 내지 5 wt%, 장석 3 내지 5 wt%, 산화실리콘 3 내지 5 wt%, 바인더 5 내지 10 wt%이 배합된 혼합물에 증류수, 식물성 글리세린 및 계면 활성제를 투입하여 제조된 반죽을 금형에 넣고 평판형 구조로 압출된 형태이며, 이를 1200 °C 내지 1300 °C 또는 그 이상의 온도에서 소성하여 제조된 필터일 수 있다.
- [0028] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 기능성 세라믹 필터는 필터부의 표면 상에 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물을 포함하는 복합체가 코팅되어 복합체층을 형성하고, 구체적으로, 상기 복합체층은 필터부의 표면과 결합하여 코팅된 구조일 수 있다. 상기와 같이 필터부의 표면에 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물을 포함하는 복합체가 코팅되어 복합체층을 포함함으로써, 본 발명에 따른 기능성 세라믹 필터는 중금속 흡착에 유리하도록 BET 비표면적, 총 공극부피 및/또는 공극직경이 증가될 수 있다. 또한 상기와 같이 복합체층을 형성함으로써, 코팅된 물질의 박리현상을 최소화하여 필터 및 코팅물질의 물리화학적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 상기 금속 산화물은 산화마그네슘, 산화칼슘, 및 산화철 중 고농도의 금속용액 제조가 가능하며, 세라믹 필터부가 금속용액에 담지될 때 필터부에 흡착된 금속 이온에 의해 표면 점착성을 보유하여 분무된 금속합금 이중층산화물(LDH) 현탁액 부착 효과를 증가시키고 동시에 필터부에 결합된 금속이온이 소성과정에서 상변환되어 산화물이 될 수 있는 형태의 금속 산화물 어느 하나 이상을 포함한다.
- [0030] 구체적으로, 상기 금속산화물은 산화마그네슘일 수 있다.
- [0031] 상기 금속합금 이중층산화물은 마그네슘, 칼슘, 코발트, 니켈, 철, 망간, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄 중 둘 이상을 포함하여 서로가 다른 산화수를 가진(+2~4)의 금속성분이 일정 비율로 판상 형태의 금속합금 산화물을 형성하고, 이들중 하나는 상기 금속 화합물의 금속 성분을 포함하여 격자구조 동질성을 증가시키고, 2개 이상의 판상 형태의 금속합금 산화물이 적층되어 이중층 구조를 형성할 수 있는 형태의 어느 하나 이상을 포함한다. 구체적으로, 금속합금 이중층산화물은 마그네슘알루미늄 이중층산화물(MgAl-LDO)일 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 금속합금 이중층산화물은 금속 동형치환 기작을 따르는 2개 이상의 금속 양이온과 산소 음이온으로 구성되어 결정 구조 내에 양성의 영구전하 및 활발한 전자 이동을 야기하여 반응 촉매제의 역할을 수행할 수 있다.
- [0033] 또한, 수용액 내 유해중금속 흡착 과정에서 상기 금속합금 산화물(layered double oxide, LDO)의 층간구조가 복원되어 공극 및 비표면적이 증가되고, 추가적인 중금속 이온을 층간에 삽입 흡착하여 중금속 흡착능을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 본 발명의 기능성 세라믹 필터는 복합체에 포함된 금속들 중 낮은 산화수의 금속의 함량이 세라믹 필터 전체를 기준으로 1 내지 10 wt%일 수 있다. 상기 세라믹 필터의 복합체에 포함된 상기 금속의 함량은 2 내지 10 wt%, 3 내지 9 wt%, 4 내지 8 wt% 또는 4 내지 7 wt%일 수 있다. 이때, 복합체에 포함된 금속은 필터부의 표면에 코팅된 물질에 의해 새로 추가된 복합체 내에 금속들을 의미하고, 복합체는 서로 다른 산화수의 금속 이 섞이게 되는데 그 중에서 낮은 산화수를 가진 금속의 함량을 기재한다. 그 이유는 제조방법을 살펴보면, 낮은 산화수의 금속(예, Mg<sup>2+</sup> Al<sup>3+</sup> 복합체의 경우 Mg)으로 1차 용액담지가 실시되고, 그 위에 다시 금속합금 이중층산화물 전구체(MgAl-LDH) 현탁액 분무가 이루어지기 때문에 복합체 내에 가장 많은 금속은 낮은 산화수의 금속이고, 세라믹 필터 전체를 기준으로 함량을 비교할 때 높은 산화수의 금속(예, Al)에 비해 좀더 분석 오차를 줄일 수 있기 때문이다.
- [0035] 또한, 본 발명의 기능성 세라믹 필터는 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물을 포함하는 복합체를 포함함으로써, 흡착 실험시에 복합체에 포함된 금속의 용출율이 초기 함량 대비 3 % 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 세라믹 필터에 포함된 복합체에 포함된 금속의 용출율이 초기 함량 대비 2.5 % 이하, 2 % 이하, 1.9% 이하 또는

0.5 내지 1.9 %일 수 있다. 이와 동시에, 본 발명의 기능성 세라믹 필터는 필터부에 코팅된 상기 복합체층의 박리현상이 현저하게 감소할 수 있다.

[0036] 예를 들어, 본 발명의 기능성 세라믹 필터는 필터부의 표면에 마그네슘산화물 및 마그네슘알루미늄-이중층산화물 복합체를 포함하고, 세라믹 필터 전체를 기준으로 마그네슘 함량이 1 내지 10 wt%일 수 있다. 상기 세라믹 필터의 마그네슘 함량은 2 내지 10 wt%, 3 내지 9 wt%, 4 내지 8 wt% 또는 4 내지 7 wt%일 수 있다.

[0037] 구체적으로, 본 발명의 기능성 세라믹 필터는 마그네슘산화물 및 마그네슘알루미늄-이중층산화물 복합체를 동시에 포함함으로써, 흡착 실험시에 마그네슘 용출율이 초기 함량 대비 3% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 세라믹 필터의 마그네슘 용출율이 초기 함량 대비 2.5 wt% 이하, 2 wt% 이하, 1.9wt% 이하 또는 0.5 내지 1.9 wt% 일 수 있다. 이와 동시에, 본 발명의 기능성 세라믹 필터는 마그네슘알루미늄-이중층산화물 복합체의 박리현상이 현저하게 감소할 수 있다.

[0038] 하나의 예로서, 상기 세라믹 필터는 raw필터 표면부에 마그네슘알루미늄-이중층산화물 복합체의 코팅으로 비표면적이 증가하며, 상기 세라믹 필터의 BET 비표면적은  $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 세라믹 필터의 BET 비표면적은  $0.8 \text{ 내지 } 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.8 \text{ 내지 } 4 \text{ m}^2/\text{g}$  또는  $0.9 \text{ 내지 } 3 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

[0039] 또한, 상기 세라믹 필터는 raw필터의 제1 기공 외에 추가로 마그네슘알루미늄-이중층산화물 복합체의 코팅으로 인한 제2 기공을 포함하여 공극부피가 증가하며, 총 공극부피는  $4 \times 10^{-3}$  내지  $10 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다. 구체적으로, 상기 세라믹 필터의 총 공극부피는  $4.5 \times 10^{-3}$  내지  $10 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $4.5 \times 10^{-3}$  내지  $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  또는  $5 \times 10^{-3}$  내지  $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.

[0040] 더불어, 상기 제2 기공을 포함한 평균 공극직경은 13 내지 20 nm일 수 있다. 구체적으로 상기 세라믹 필터의 평균 공극직경은 13 내지 18 nm, 14 내지 17 nm 또는 14 내지 16 nm일 수 있다.

[0041] 상기와 같은 비표면적과 공극부피의 증가로 인해 세라믹 필터에 더 많은 양의 양이온 중금속 및 음이온 중금속을 흡착할 수 있다.

[0042] 하나의 예로서, 본 발명의 기능성 세라믹 필터는 양이온성 중금속 및 음이온성 중금속의 흡착률이 모두 우수하다. 구체적으로, 상기 중금속은 구리(Cu), 아연(Zn), 비소(As), 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중금속은 2가 구리, 2가 아연, 5가 비소, 6가 크롬일 수 있다. 예를 들어, 상기의 세라믹 필터는 필터 표면부에 코팅된 복합체 내에 마그네슘산화물(MgO)을 포함하여 양이온성 중금속 이온인 2가 구리( $\text{Cu}^{2+}$ ) 및 2가 아연( $\text{Zn}^{2+}$ )의 흡착능이 우수하다.

[0043] 또한, 상기의 세라믹 필터는 필터부의 표면에 코팅된 복합체 내에 마그네슘알루미늄-이중층산화물(MgAl-LDO)을 포함하여 흡착 과정에서 마그네슘알루미늄-이중층산화물로(MgAl-LDH) 복원되며, 상기의 복원된 층간 구조에 5가 비소( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) 및 6가 크롬( $\text{CrO}_4^{2-}$ )과 같은 음이온 중금속이 수화된 형태로 삽입되어 음이온 중금속을 우수한 효율로 흡착 및 탈착할 수 있다.

[0044] 예를 들어, 본 발명의 세라믹 필터는 흡착배치 실험 시 중금속 흡착률은 70 % 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 세라믹 필터의 중금속 흡착률은 75 % 이상, 78 % 이상, 80 % 이상, 80 % 내지 95 % 또는 80 % 내지 90 %일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 세라믹 필터는 5가 비소의 흡착률이 80 % 내지 90 %일 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명의 세라믹 필터의 중금속 탈착률은 55 % 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 세라믹 필터의 탈착률은 58 % 이상, 60 % 이상, 60 내지 80 %, 또는 62 내지 70 %일 수 있으며 또한, 사용된 흡착된 중금속의 종류 및 용리제(NaOH)의 농도와 고액비 조건, 온도와 반응시간 등에 따라 더 증가될 수 있다. 이때, 중금속 탈착률은 탈착량(wt)/흡착량(wt)X100으로 계산된 것이다. 상기와 같은 탈착률을 나타냄으로써, 본 발명의 세라믹 필터의 재생 및 재사용이 가능하다.

[0047] 또한, 본 발명은 제1 금속을 포함하는 담지용액에 필터부를 담지하는 단계; 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 용액을 혼합하고 pH를 조절하여 금속합금 산화물의 전구체(LDH) 현탁액을 제조하는 단계; 상기 담지된 필터부에 제1 금속 및 제2 금속이 혼합된 금속합금 이중층산화물 전구체(LDH) 현탁액을 분무 및 건조하는 단계; 및 상기 분무-건조된 필터부를  $500^\circ\text{C}$  내지  $700^\circ\text{C}$  온도에서 2시간 이상 동안 질소 조건에서 소성하고 이를 세척하여 건조

하는 단계를 포함하는 세라믹의 제조방법을 제공한다.

- [0049] 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 세라믹 필터의 제조방법을 나타낸 이미지이고, 도 3은 본 발명에 따른 세라믹 필터의 제조방법의 흐름도를 나타낸 것이다. 도 1 내지 도 3을 살펴보면, 본 발명의 세라믹 필터의 제조방법은 1)고농도의 제1 금속을 포함하는 담지용액에 필터부를 담지하는 단계(S100); 2) 제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 용액을 혼합하고 pH를 조절하여 금속합금 이중층산화물 전구체(LDH) 현탁액을 제조하는 단계(S200); 3)담지 후 꺼낸 필터부에 제1 금속 및 제2 금속이 혼합된 금속합금 이중층산화물 전구체(LDH) 현탁액을 분무하는 단계(S300); 4)상기 금속합금 이중층산화물 전구체(LDH) 현탁액이 분무된 필터부를 60℃ 내지 100℃의 오븐에서 건조하는 단계(S300); 5)분무-건조(spray-dry)된 필터를 500℃ 내지 700℃ 온도에서 2시간 이상 동안 질소 조건에서 소성하는 단계(S400); 및 6)소성단계를 거친 필터를 세척 및 건조하여 세라믹 필터를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0050] 이하, 도 1 내지 도 3에 나타난 세라믹 필터의 제조방법을 구체적으로 서술하기로 한다.
- [0052] 하나의 예로서, 상기 제1 금속을 포함하는 담지용액에 필터부를 담지하는 단계는 3M 이상, 4M 이상 또는 3M 내지 5M의 제1 금속을 포함하는 담지용액에 필터부를 20시간 이상, 22시간 이상 또는 24시간 이상 담지하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 금속을 포함하는 담지용액은 제1 금속을 포함하고, 상기 제1 금속은 독성이 없고 2가로 존재하면서 산화물 형태로 변환되어 반응성이 크게 증가할 수 있는 금속으로 마그네슘, 칼슘, 및 철 중 어느 하나 이상을 포함한다.
- [0053] 상기 제1 금속을 포함하는 담지용액은 점성 확보를 위해 고농도로 제작이 가능해야하며, 산화물로의 상변환시 금속합금 이중층산화물(LDO) 보다는 상대적으로 용해도가 높지만 독성이 낮은 것이 특징이다.
- [0054] 예를 들어, 상기 제1 금속을 포함하는 담지용액은 3M 이상, 4M 이상 또는 5M의 상기 제1 금속의 질산염 또는 염화물 중 하나를 포함한다. 구체적으로, 상기 제1 금속을 포함하는 담지용액은 질산마그네슘 또는 염화마그네슘을 포함할 수 있으나 질소 소성에 따른 불순물(예, 염화금속착물) 발생을 최소화하기 위해 질소가스로 변환될 수 있는 질산염 형태의 질산마그네슘이 더 적절하다. 상기와 같은 방법을 통해 필터부의 표면에 마그네슘 이온이 1차 코팅될 수 있다. 예를 들어, 상기 담지하는 단계를 거침으로써, 필터부의 표면에  $Mg^{2+}$  이온을 흡착 및 포화시켜 고반응성 물질인 마그네슘산화물(MgO)의 전구물질인 마그네슘(Mg)을 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 점착성이 높은 고농도 마그네슘(Mg) 이온에 의해 필터 표면에 금속합금 이중층산화물 전구체인 마그네슘알루미늄 이중층수산화물(MgAl-LDH) 입자들을 쉽게 고정할 수 있다.
- [0055] 상기 금속합금 이중층산화물 전구체(LDH) 현탁액을 제조하는 단계는 먼저 금속 혼합용액을 제조하는 단계로, 제1 금속을 포함하는 용액 및 제2 금속을 포함하는 용액을 2 내지 5 : 1, 3 내지 5 : 1, 2 내지 4.5 : 1 또는 3 내지 4.5 : 1의 몰 비율로 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 제2 금속은 상기 제1 금속과 상이한 산화수를 가진 금속으로 이루어진 것이다.
- [0056] 또한, 금속합금 이중층산화물 전구체(LDH) 현탁액은 상기 비율로 혼합된 용액을 pH 8 이상 또는 pH 9 이상의 염기성 조건과 60℃ 내지 100℃, 70℃ 내지 100℃ 또는 70℃ 내지 90℃의 온도에서 20시간 이상, 22시간 이상 또는 24시간 이상 숙성하여 제조할 수 있다.
- [0057] 상기 제1 금속은 마그네슘, 칼슘 및 철 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 제2 금속은 알루미늄, 코발트, 니켈, 철, 망간, 티타늄 및 지르코늄 중 어느 하나 이상을 포함한다. 구체적으로, 제1 금속은 마그네슘일 수 있고, 제2 금속은 알루미늄일 수 있다.
- [0058] 상기 제1 금속을 포함하는 용액은 상기 제1 금속의 질산염 또는 염화물 중 하나를 포함하고, 구체적으로는 질산마그네슘 또는 염화마그네슘을 포함하나, 질소 소성에 따른 불순물(예, 염화금속착물) 발생을 최소화하기 위해 질소가스로 변환될 수 있는 질산염 형태의 질산마그네슘이 더 적절하다.
- [0059] 또한, 제2 금속을 포함하는 용액은 상기 제2 금속의 질산염 또는 염화물 중 하나를 포함하고, 구체적으로는 질산알루미늄 또는 염화알루미늄을 포함한다. 이에, 상기 두 용액을 혼합하여 제조되는 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액은 금속합금 이중층수산화물 현탁액일 수 있고, 상기 금속합금 이중층수산화물 현탁액은 마그네슘알루미늄 이중층수산화물(LDH)을 포함할 수 있다.

- [0060] 상기 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액을 분무하는 단계는 제1 금속을 포함하는 담지용액에 담지된 필터부에 상기 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액을 스프레이 코팅방법을 이용하여 분무할 수 있다. 구체적으로, 상기 담지용액에 담지된 필터부를 꺼내 담지 용액이 건조되기 전에 필터부의 표면에 금속합금 이중층산화물 전구체 현탁액을 스프레이 코팅방법을 이용하여 분무함으로써 필터부의 표면에 금속합금 전구체인 금속합금 이중층수산화물이 부착될 수 있으며, 상기 필터부에 흡착된 제1 금속이온이 가진 점착성에 의해 부착이 더욱 강화될 수 있다. 상기 분무하는 단계를 거침으로써 필터부의 표면 전체에 제1 금속 이온과 금속합금 이중층수산화물의 함께 혼합 부착되어 복합체의 전구물질이 될 수 있다.
- [0061] 하나의 예로서, 상기 현탁액 용액이 분무된 필터부를 건조하는 단계는 상기 필터부를 60℃ 내지 100℃, 70℃ 내지 100℃ 또는 70℃ 내지 90℃의 온도에서 20시간 이상, 22시간 이상 또는 24시간 이상 동안 오븐에서 건조할 수 있다.
- [0062] 하나의 예로서, 상기 분무-건조(spray-dry)된 필터부를 소성하는 단계는 500℃ 내지 700℃ 온도 및 질소 조건에서 2시간 이상 소성하여 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 소성하는 단계는 분무-건조된 필터부를 질소 분위기(100mL/min 내지 그 이상) 하에서 300℃ 내지 700℃, 300℃ 내지 600℃ 또는 400℃ 내지 600℃의 온도로 2 시간 내지 5 시간, 2 시간 내지 4 시간 또는 2.5 시간 내지 4 시간 동안 소성할 수 있다.
- [0063] 상기 분무-건조된 필터부를 소성하는 단계에서는 필터부의 표면에서 세라믹 필터부의 주 구성 광물질인  $Al_2O_3$  또는  $SiO_2$ 의 산소(O) 원자에 결합되어 흡착된 제1 금속이온이 제1 금속 산화물로 변환되고, 금속합금 이중층수산화물(LDH) 결정이 금속합금 이중층산화물(LDO)로 변환되어 복합체를 형성하여, 필터부 상에 금속 산화물 및 금속합금 이중층산화물을 포함하는 복합체를 코팅하여 복합체층을 형성할 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 상기 질소 조건에서 소성하는 단계에서 담지를 통해 필터부의 표면에 흡착되었던 마그네슘( $Mg^{2+}$ ) 이온이 필터부의 표면에 존재하는  $Al_2O_3$  또는  $SiO_2$ 의 O와 결합하여 고반응성 금속산화물형태인 마그네슘산화물(MgO) 형태로 상변환될 수 있다.
- [0065] 또한, 분무를 통해 필터부의 표면에  $Mg^{2+}$ 와 함께 부착되었던 MgAl-LDH 결정 구조 내 수산화기( $OH^-$ )와 층간물질( $H_2O$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ )이 제거됨과 동시에 고반응성 금속산화물형태인 마그네슘알루미늄-이중층산화물(MgAl-LDO)로 상변환되고 MgO와 함께 MgAl-LDO/ MgO 복합체층을 형성할 수 있다.
- [0066] 상기와 같이 한 번의 소성을 통해 각각의 고반응성 금속산화물 형태인 MgO와 MgAl-LDO로 상변환되어 에너지 효율적이다.
- [0067] 또한, 기존 층간물질이 제거된 MgAl-LDO는 수용액 내 흡착 과정에서 층간 구조가 복원되면서 새로운 음이온 중금속의 층간 삽입을 통해 추가적인 흡착 효과를 얻을 수 있어 그 흡착율이 더 향상될 수 있다.
- [0068] 상기 소성하는 단계 이후에 필터부를 세척 및 건조하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 세척하는 단계는 탈이온수(DI-water)를 용매로 사용하여 수행할 수 있다. 상기와 같은 세척 단계를 통해 필터부에 남아있을 수 있는 불순물을 제거할 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 건조하는 단계는 전 단계에서 제조한 필터부를 60℃ 내지 100℃, 70℃ 내지 100℃ 또는 70℃ 내지 90℃의 온도에서 20시간 이상, 22시간 이상 또는 24시간 이상 동안 오븐에서 건조하여 수분을 제거할 수 있다.
- [0070] 그러나 상기의 소성된 필터부의 세척 및 건조는 불순물이 최소화된 복합체층이 코팅된 세라믹 필터를 얻기 위한 절차로서 오염수 정화를 위해 반드시 필요한 단계는 아니며, 필요에 따라 생략될 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 소성하는 단계 이후에, 제조된 기능성 세라믹 필터는 중금속 흡착 후 염기성 용액과 반응시켜 흡착된 중금속을 탈착시키는 단계; 및 중금속이 탈착된 세라믹 필터를 음이온성 용액에 담지하여 세라믹 필터를 재생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 흡착된 중금속을 탈착시키는 단계는 중금속을 흡착한 세라믹 필터를 0.5M 내지 2M의 염기성 용액에 12 내지 48 시간 동안 담지하여 중금속을 탈착시킬 수 있다. 상기 염기성 용액은 수산화나트륨일 수 있다. 상기 흡착된 중금속을 탈착시키는 단계에서 지나치게 높은 농도의 염기성 용액의 사용은 코팅물질인 복합체(금속합금 이중층산화물)의 용해도를 높일 수 있으므로, 상기와 같은 적정 농도를 유지해야 세라믹 필터에서 흡착된 중금속만을 효율적으로 탈착시킬 수 있다.

- [0073] 상기 세라믹 필터를 재생시키는 단계는 중금속이 탈착된 세라믹 필터를 pH 3 내지 5의 음이온성 용액에 6 내지 24 시간 동안 담지하여 중화시키고 세라믹 필터의 층간에 음이온을 삽입하여 세라믹 필터를 재생시킬 수 있다.
- [0074] 상기 세라믹 필터를 재생시키는 단계에서, 상기 음이온성 용액은 염소 이온( $\text{Cl}^-$ ), 질산 이온( $\text{NO}_3^-$ ) 또는 중탄산 이온( $\text{HCO}_3^-$ )을 포함하는 용액을 사용할 수 있다.
- [0075] 상기와 같은 염기성 용액에 담지하는 과정을 통해 세라믹 필터로부터 흡착된 중금속을 탈착시키고, 음이온성 용액에 담지하는 재생 과정을 거쳐 세라믹 필터를 재사용할 수 있도록 한다.
- [0077] 이하 본 발명의 실시예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.
- [0079] **[실시예]**
- [0081] 실시예 1
- [0082] 1) raw필터(하기 비교예 1에서 제조한 필터)를 1일간 5M의 고농도  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  담지용액에 담지하고, 2)  $\text{Mg}:\text{Al}=3:1$ 의 비율로 혼합된 용액( $0.3 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0.1 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$ )의 pH를 9를 유지하며  $80^\circ\text{C}$  오븐에서 1일간 보존하여 마그네슘알루미늄-이중층수산화물( $\text{MgAl-LDH}$ )을 합성하고 원심분리를 통해 상층액 제거 후 탈이온수로 세척한  $\text{MgAl-LDH}$  현탁액 용액을 준비하였다. 3) 고농도  $\text{Mg}$ 용액에 담지했던 필터를 꺼내 점착성 있는 필터 표면에 상기 제조한  $\text{MgAl-LDH}$  현탁액 용액을 분무하여 부착하였다. 4) 필터 표면에  $\text{MgAl-LDH}$ 와  $\text{Mg}$ 가 혼합 부착된 필터를  $80^\circ\text{C}$  오븐에서 1일간 건조한 후, 5) 건조된  $\text{MgAl-LDH/Mg}$  필터를  $500^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$ 조건( $100\text{mL/min}$ )에서 3시간 소성하여  $\text{MgAl-LDO/MgO}$  복합체로 코팅되어 표면 개질된 기능성 세라믹 필터( $\text{MgAl-LDO/MgO}$ 필터)를 제조하였다. 소성과정에서 담지를 통해 필터 표면에 흡착되었던  $\text{Mg}^{2+}$ 는 필터 표면  $\text{Al}_2\text{O}_3$  또는  $\text{SiO}_2$ 의 O와 결합하여 고반응성 금속산화물 형태인  $\text{MgO}$  형태로 상변환 되었다. 분무를 통해 필터 표면에 부착되었던  $\text{MgAl-LDH}$  또한 구조 내 수산화기( $\text{OH}^-$ )와 층간이온( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )이 제거되면서 고반응성 금속산화물형태인  $\text{MgAl-LDO}$ 로 상변환되며, 상변환된  $\text{MgO}$ 를 매개체로  $\text{MgAl-LDO/MgO}$  복합체를 이루어 필터 표면부에 함께 강하게 결합될 수 있었다.
- [0083] 비교예 1
- [0084] 산화알루미늄 1760g, 점토 80g, 장석 80g, 산화실리콘 80g, 바인더 160g이 배합된 혼합물에 200 ml의 증류수, 80 ml의 식물성 글리세린 및 80 ml의 계면 활성제를 투입하여 제조된 반죽을 금형에 넣고 평판형 구조로 압출된 형태이며, 이를  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소성하여 세라믹 재료의 raw필터를 제조하였다.
- [0085] 비교예 2
- [0086] 1)  $\text{Mg}:\text{Al}=3:1$ 의 비율로 혼합된 용액( $0.3 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0.1 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$ )의 pH를 9를 유지하며  $80^\circ\text{C}$  오븐에서 1일간 보존하여 마그네슘알루미늄-이중층수산화물( $\text{MgAl-LDH}$ ) 합성 및 원심분리를 통해 상층액 제거 후 탈이온수로 세척한  $\text{MgAl-LDH}$  현탁액 용액을 준비하였다. 2) 그런 다음 raw필터 표면에  $\text{MgAl-LDH}$  현탁액 용액을 분무하여 부착하였다. 3) 필터 표면에  $\text{MgAl-LDH}$ 가 부착된 필터를  $80^\circ\text{C}$  오븐에서 1일간 건조한 후, 4) 건조된  $\text{MgAl-LDH}$ 필터를  $500^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$ 조건( $100\text{mL/min}$ )에서 3시간 소성하여  $\text{MgAl-LDO}$ 로 표면 개질된 세라믹 필터( $\text{MgAl-LDO}$ 필터)를 제조하였다.
- [0088] **[실험예]**
- [0090] 실험예 1

[0091] 본 발명에 따른 세라믹 필터의 화학적 특성을 확인하기 위해서, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2를 대상으로 X선 광전자분광기(XPS), X선 형광분석기(XRF) 및 유도 결합 플라즈마 원자방출 분광법(ICP-OES)로 분석하였으며, 그 결과는 표 1 및 도 4 내지 5에 나타내었다.

[0092] 구체적으로, 표면 개질 전/후 세라믹 필터의 화학성분 변화는 XRF 분석(표 1) 을 통해 확인되었다. 반응성 물질(Mg)의 코팅은 필터 표면에 집중되므로 중금속 이온의 흡착 전/후 흡착된 물질 및 코팅물질의 변화는 필터의 표면 특성분석에 적합한 XPS의 분석을 통해 확인되었다.

[0093] 표 1를 살펴보면, XRF로 측정된 각 필터의 Al 성분은 raw필터의 주성분이므로 그 변화폭을 확인하기는 어렵지만 Mg의 성분의 경우에는, raw필터에서는 검출되지 않았으며 MgAl-LDO 물질의 코팅 후 0.356wt.%의 Mg가 검출되었다. 이와 비교하여 MgAl-LDO/MgO 물질의 코팅 후에는 4.086wt.%의 Mg가 검출되어 고농도 Mg담지에 따른 MgO의 존재로 인해 큰 폭의 Mg 성분 증가가 확인되었다.

표 1

| 필터종류           | 화학성분 (wt.%) |       |        |        |       |       |    |
|----------------|-------------|-------|--------|--------|-------|-------|----|
|                | Na          | Mg    | Al     | Si     | K     | Fe    | As |
| raw필터          | 0.381       | -     | 85.744 | 11.912 | 1.293 | 0.302 | -  |
| MgAl-LDO필터     | 0.866       | 0.356 | 80.948 | 14.177 | 1.538 | 0.255 | -  |
| MgAl-LDO/MgO필터 | 0.908       | 4.086 | 74.511 | 15.598 | 1.354 | 0.218 | -  |

[0095] 도 4는 5가 비소(As(V)) 흡착 후 세라믹 필터 표면의 As의 결합 에너지를 분석하기 위한 고해상도 X선 광전자분광기(XPS) 분석의 narrow 스펙트럼 결과 그래프이다. 도 4를 살펴보면, XPS의 narrow 스펙트럼 분석 결과로, As(V) 흡착 전과 비교하여 As(V) 흡착 후의 raw필터, MgAl-LDO필터 및 MgAl-LDO/MgO필터에서 As3d 피크가 새롭게 관찰되며(도 4(A)), 각 As3d 피크의 강도는 MgAl-LDO/MgO필터 > MgAl-LDO필터 > raw필터 순으로 높게 나타났다. 또한, As(V) 흡착 후 MgAl-LDO/MgO필터의 Mg2p 피크 강도가 소폭 감소하며 결합에너지가 낮은 쪽으로 이동하여(도 4(B)), 흡착과정에서의 소량의 코팅물질(Mg)의 용출 및 코팅물질과의 강한 공유결합(예, Mg-O-As(V))에 의한 As(V)의 제거 기작이 확인되었다. 이러한 XPS 결과는 As(V) 흡착 배치실험의 As(V) 제거율 및 Mg 용출 결과 경향과도 잘 일치하며, MgAl-LDO/MgO 복합체 형성을 통해 표면 개질된 세라믹 필터의 반응성이 향상되었음을 보여준다(도 6(A)).

[0096] 도 5는 세라믹 필터 종류별 구성성분과 As(V) 흡착 후 성분변화를 확인하기 위한 X선 광전자분광기(XPS) 분석의 wide 스펙트럼 결과 그래프이다. (A)와 (B)는 각각 As(V) 흡착 후 raw 필터와 MgAl-LDO필터 그래프이고, (C)와 (D)는 각각 As(V) 흡착 전과 후 MgAl-LDO/MgO필터 그래프이며, 파란색 화살표는 As3d의 위치를 나타낸다. 도 5를 살펴보면, 코팅된 세라믹 필터의 전체에 대해 bulk한 화학성분 결과를 보여주는 XRF와는 다른 필터 표면부에 집중된 화학성분 결과가 확인되었다. 구체적으로, 도 5(B)를 살펴보면, MgAl-LDO 물질로 코팅된 필터의 경우, Mg와 Al의 함량이 각각 9.5 At.%, 9.4 At.%로 나타나 표 1의 XRF로 측정된 Mg보다는 높고 Al보다는 낮은 결과가 나타났다.

[0097] 이는 MgAl(3:1 몰비율)로 구성된 MgAl-LDH 물질이 분무에 의해 필터의 겉표면에 부분적으로 부착되고, 소성 후 필터 표면에 코팅물질 MgAl-LDO가 부분적으로 남아있으면서 raw필터 표면부의 주된 Al의 성분이 MgAl-LDO 물질의 Mg 및 Al 성분이 함께 측정된 결과로 사료된다. 이러한 XRF와 XPS 성분분석 결과는 분무법만을 이용해 반응물질을 코팅할 경우, 반응물질 (예, MgO 또는 MgAl-LDO)가 필터 내부 공극이나 안쪽 채널까지 코팅되기는 어려운 분무법의 한계를 보여주며, 따라서 필터 내부와 외부를 고르게 코팅하기 위해서는 분무법과 담지 방법이 함께 병행되어야 함을 보여준다.

[0098] 도 5(C)를 살펴보면, MgAl-LDO 물질만 코팅된 필터의 Mg와 Al의 성분과 비교할 때(도 5(B)), 고농도 Mg용액에 담지 후, 이 필터 표면에 MgAl-LDH 현탁액을 분무하여 제조된 MgAl-LDO/MgO필터 같은 경우, Mg와 Al의 함량이 각각 18.3 At.%, 2.0 At.%로서 Mg는 증가하고, Al은 감소하였다. 이는 MgAl-LDO의 Mg 성분 외에 함께 형성된 MgO의 존재로 인한 Mg 성분 증가 및 두꺼운 복합체 층의 형성으로 기존 세라믹 필터 표면부가 코팅되어 필터의 주 구성 성분인 Al가 상대적인 낮게 측정되기 때문으로 사료된다(도 7). As(V) 흡착 후에도 MgAl-LDO/MgO필터의 Mg와 Al 성분은 각각 17.0 At.%, 2.2 At.%로 높게 유지되어 MgAl-LDO/MgO필터 코팅물질의 뛰어난 내화확성이 확인되었다(도 5(D)).

[0099] 또한, 코팅물질의 내화확성과 관련된 Mg 용출율의 경우, MgAl-LDO/MgO 필터를 이용하여 ICP-OES를 통해 측정된

As(V) 흡착 후 Mg 용출 농도는 74.9mg/L으로 높게 나타났지만, 이 결과와 표 1에 나타낸 XRF를 통해 측정된 필터 내 Mg 초기함량을 함께 이용하여 계산된 MgAl-LDO/MgO필터의 Mg 용출율은 1.83%로서 MgAl-LDO필터의 Mg 용출율 1.47%와 비교하여 차이가 크지 않았다. 이는 또한 5M의 고농도 Mg로 담지된 필터임을 고려하면 Mg 용출율이 매우 낮은 결과이며, MgO보다 용해도가 낮은 LDO 물질이 필터 표면에서 MgO와 함께 복합체를 형성함으로써 코팅 물질의 내화학적성을 높여 용해도가 낮아질 수 있음을 보여준다.

[0100] 또한, 도 2의 아래를 살펴보면, 표면 개질 전·후 필터표면 비교 사진으로, 사진에서 나타난 것처럼 Mg 담지 없이 세라믹 필터 표면에 직접 LDH의 부착 후 소성하여 제조된 MgAl-LDO필터는 코팅물질의 박리현상이 뚜렷하게 관찰되는데 반해, Mg 담지 및 LDH의 부착 후 소성하여 제조된 MgAl-LDO/MgO필터는 코팅물질의 박리현상이 현저하게 감소하였다. 이는 필터 표면 MgAl-LDO/MgO 복합체 형성에 따른 결합력 증가로 인해 소성 및 세척 건조 과정 중에 발생할 수 있는 코팅물질의 박리가 억제되며(도 6(C) 참조), 세라믹 필터 표면 코팅물질의 물리적 안정성이 크게 향상됨을 보여준다.

[0102] 실험예 2

[0103] 본 발명에 따른 세라믹 필터의 흡·탈착 성능을 확인하기 위해서, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2를 대상으로 As(V) 흡·탈착 실험을 통해 음이온성 중금속 흡·탈착 성능 및 표면 안정성을 평가하였으며, 그 결과는 도 2 및 도 6에 나타내었다.

[0104] 구체적으로, 흡착실험 조건은 204~236 mL의 50mg/L, pH5 As(V) 용액에 100g/L의 고액비로 각각의 필터를 주입하여 25℃에서 24시간 흡착실험을 진행하였고, 탈착실험은 흡착반응이 종료된 반응용기에서 As(V) 용액을 제거한 후, 같은 고액비의 탈착용액(0.5M NaOH)을 주입하여 흡착반응과 같은 조건에서 탈착반응을 진행하였다.

[0105] 도 6은 세라믹 필터 종류에 따른 흡·탈착 실험 결과 그래프 및 이미지이다. 도 6(A)를 살펴보면, MgAl-LDO필터는 raw필터에 비해 As(V) 제거율은 3.5%에서 29.5%로 향상되었으나, 도 6(C)을 살펴보면, 심각한 수준의 코팅물질(MgAl-LDO)의 박리현상이 관찰되었다. 이에 반해, MgAl-LDO/MgO필터의 경우 As(V) 제거율이 81.9%로 더욱 향상되고 코팅물질(MgAl-LDO)의 박리현상은 극미한 수준으로 감소되었다.

[0106] As(V)의 탈착률(%)은 흡·탈착 후 용액 내 As 농도를 측정한 뒤 용액 부피를 곱하여  $100 \times \text{탈착량(mg)} / \text{흡착량(mg)}$  식을 통해 계산되었다. 도 6(B)는 탈착실험 결과로, raw필터의 경우 초기 As(V) 흡착량이 0.36mg으로 매우 적었기 때문에 탈착효과가 높게 나타난다. MgAl-LDO필터와 MgAl-LDO/MgO필터의 경우, 더 많은 양의 As(V)가 흡착되었음에도 불구하고(각각 3.49mg, 9.38mg) Mg 용출이 전혀 없이 탈착률이 각각 61.9%와 62.0%로 높게 나타났다. 이러한 결과는 세라믹 필터 표면의 MgAl-LDO 물질의 존재로 인해 음이온성 중금속에 대한 높은 흡·탈착 성능이 추가되고, 흡착과정에서 복원된 LDH 구조가 사용된 필터의 재생 및 재사용에도 효과적으로 응용될 수 있음을 보여준다.

[0108] 실험예 3

[0109] 본 발명에 따른 세라믹 필터의 비소 흡착 전후의 특성 변화를 확인하기 위해서, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2를 대상으로 비소 흡착 전후의 주사전자현미경/에너지분산형분광(SEM/EDS) 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 7 내지 9에 나타내었다.

[0110] 도 7에 나타난 SEM/EDS 분석을 통해 MgAl-LDO/MgO 물질의 코팅 전·후 필터 표면 구조 및 화학성분 변화를 확인하였다. 도 7(A)을 살펴보면, raw필터는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과  $\text{SiO}_2$ 가 혼합된 수 마이크로미터 크기의 입자들이 필터 표면에 고르게 펼쳐진 표면 구조를 이루고 있으며, 주성분인 Al, Si, O 외에 응집제 성분인 C, K, Na이 미량으로 검출되었다(Pt는 표면 EDS분석을 위한 코팅제 성분). 이에 반해, 도 7(B)를 살펴보면 실시예 1의 MgAl-LDO/MgO 물질로 코팅된 필터는 필터 표면 위에 부분적으로 갈라져 있는 수십 마이크로미터 두께의 코팅층이 관찰되며, 해당 부분의 EDS 맵핑 분석상으로 Mg 성분이 크게 증가하고 표면 코팅층의 경계 지점과 유사한 분포 특성을 보여준다. 이러한 결과는 코팅층의 존재를 잘 보여주며, 앞서 XRF(표 1) 및, narrow XPS(도 4(B))의 분석 결과와 잘 일치한다.

[0111] 또한 도 8(A)의 좌측 위를 보면, MgAl-LDO/MgO필터를 서로 다른 배율로 관찰한 SEM 이미지에서는 건조 및 소성에 따른 탈수화와 상변환으로 인해 수축되어 갈라진 수십마이크로 두께의 MgAl-LDO층이 뚜렷하게 관찰된다. 점

차 고배율로 확인한 결과(노란색 화살표 부근 우상→좌하→좌우), 판상의 LDO 결정들이 서로 응집되어 있는 모습(파란색 글씨)과 구형의 MgO 결정들(빨간색 글씨)이 함께 관찰된다. 이는 전형적인 육각 판상의 결정형상을 가진 MgAl-LDH가 500℃ 소성 과정에서 중간물질(예, H<sub>2</sub>O분자, OH<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온)이 제거되면서 MgAl-LDO로 상변환되고, 필터 표면에 흡착되어 있던 Mg<sup>2+</sup>도 MgO로 상변환되면서 나타나는 결정형상의 변화로서 MgAl-LDO/MgO 코팅물질이 필터 표면에 복합체로 잘 형성되어 있음을 보여준다.

[0112] 한편, 도 8(B)에서 As(V) 흡착 후 MgAl-LDO/MgO필터의 MgAl-LDO층이 일부 박리된 부분이 SEM 이미지로 확인되며, 도 9에서 해당 부분의 EDS 맵핑 분석을 통해 MgAl-LDO층이 박리된 필터 표면에서 많은 양의 Al 성분(붉은색)과 함께 Mg 성분(흰색)이 함께 분포하는 것으로 확인됨에 따라, MgAl-LDO층 하부에는 필터 표면에 가장 처음 흡착되었던 Mg<sup>2+</sup>이온의 상변환에 의한 MgO 코팅층이 주로 존재하며, raw필터 표면의 노출은 높지 않은 것으로 확인된다. 이는 즉, raw필터 표면의 수직 위로 1차 MgO층의 코팅, 그 위에 2차적으로 MgAl-LDO와 일부 MgO가 혼합된 코팅층이 이중으로 이루어지면서 MgAl-LDO/MgO 복합체를 이루고 있음을 보여준다(그림 8(B) 왼쪽 위).

[0113] 또한, 도 8(B)의 오른쪽 아래 이미지(노란색 화살표 지점의 확대 이미지)를 보면, 수용액 내 As(V) 흡착과정에서, MgAl-LDO 코팅층 내에 MgAl-LDH로 추정되는 수십나노미터 크기의 결정 집합체가 관찰된다. MgAl-LDH는 층간 음이온 치환에 의해 As(V) 이온 흡·탈착 효과가 뛰어나므로(도 6 (B)), As(V)를 포함한 다양한 음이온 중금속들의 흡착 제거 시 MgAl-LDO/MgO필터는 재사용 효과가 매우 높을 것으로 기대된다.

[0115] 실험예 4

[0116] 본 발명에 따른 기능성 세라믹 필터의 비표면적 및 공극 특성을 확인하기 위하여 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2를 대상으로 질소 흡·탈착-BET 분석을 수행하였으며, 그 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2

| 필터종류               | 비표면적(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 공극부피<br>×10 <sup>-3</sup> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 평균공극직경<br>(nm) |
|--------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------|
| raw                | 0.600                                  | 0.962                                                         | 11.38          |
| MgAl-LDO           | 0.767                                  | 4.367                                                         | 13.29          |
| MgAl-LDO/MgO       | 0.942                                  | 5.183                                                         | 14.09          |
| As(V)_MgAl-LDO/MgO | 1.761                                  | 6.083                                                         | 11.10          |

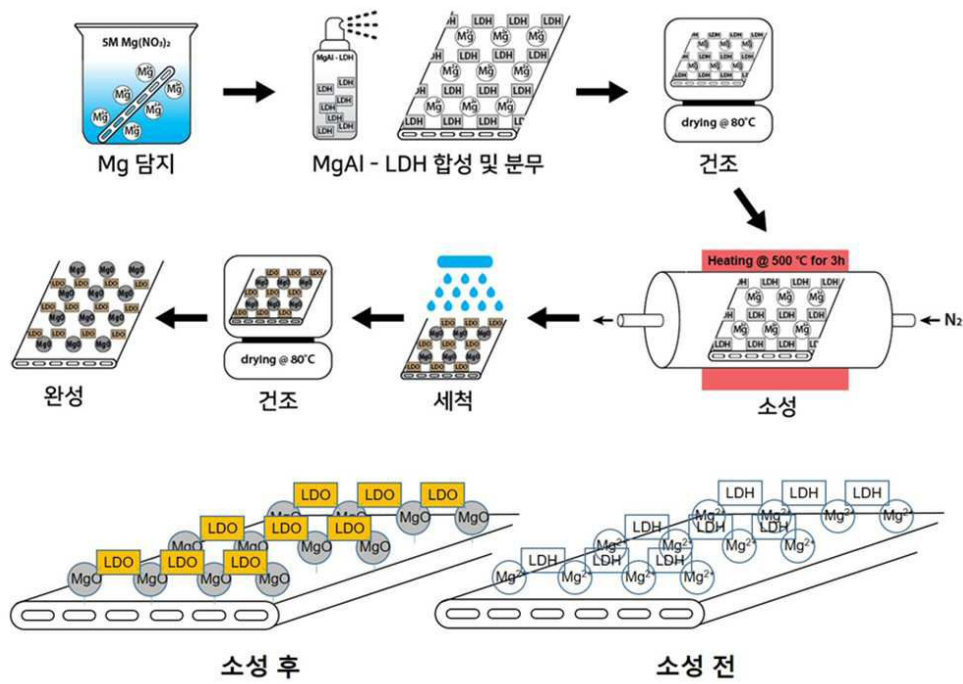
[0118] 표 2를 살펴보면, 세라믹 필터의 표면 개질 및 As(V) 흡착에 따른 비표면적과 공극 특성 변화가 확인되었다. 표면 개질 결과, raw필터에 비해 MgAl-LDO필터의 비표면적과 공극 부피가 크게 상승하여 MgAl-LDO 물질의 코팅이 다공성 세라믹 필터의 표면 공극 구조를 개선함을 확인하였다. MgAl-LDO/MgO필터의 경우, 비표면적과 공극부피가 더욱 증가하였으며, 이로서 고농도 Mg 용액 담지가 MgAl-LDO 물질의 고정화 효과 뿐만 아니라 필터 표면 MgO층을 형성하여 필터의 비표면적과 공극 구조 개선에도 크게 기여하는 것으로 확인되었다.

[0119] As(V) 흡착된 MgAl-LDO/MgO필터 또한, 비표면적과 공극부피가 크게 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 MgAl-LDO가 As(V) 흡착 과정에서 수화된 이온의 삽입에 의해 복원된 층간 구조를 가진 나노 크기의 MgAl-LDH로 변화되기 때문으로 사료되며, 이러한 물리적 특성 변화는 중금속 흡착에 사용된 필터의 탈착-재사용에도 유리하게 작용할 수 있다.

[0120] 따라서 지금까지의 중금속 흡·탈착 배치실험 및 흡착 전후 필터의 특성분석 결과를 종합하여 볼 때, 본 발명에 따른 기능성 세라믹 필터는 MgAl-LDO/MgO 복합체 형성이라는 독창적인 표면 개질을 통해 1) 소성 과정에서 두 가지 서로 다른 코팅물질을 함께 소성함으로써 시간 및 비용 절약이 가능하며, 2) 기존의 MgO만으로 코팅된 경우보다 코팅물질의 이화학적 안정성을 높일 뿐만 아니라, 3) 고반응성 물질의 추가 및 필터 표면 공극 구조의 개선을 통해 음이온성 중금속 흡착성능도 더욱 향상시킬 수 있고, 4) 높은 탈착율과 탈착과정에서의 안정성을 기반으로 재생 및 재사용이 가능하다는 큰 장점을 보유하는 것으로 확인된다.

도면

도면1



도면2



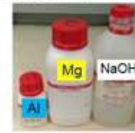
<표면개질 전> raw필터



- ① 필터 담지
- 5M  $Mg(NO_3)_2$
  - 25°C, 1일간



- ② LDH 현탁액 제조
- 0.3M  $Mg(NO_3)_2$
  - 0.1M  $Al(NO_3)_3$
  - pH 9 (NaOH),
  - 80°C, 1일간



- ③ LDH 현탁액 부착
- 5M Mg 담지필터 표면  
LDH 현탁액 분무



- ④ 건조
- 80°C 오븐, 1일간

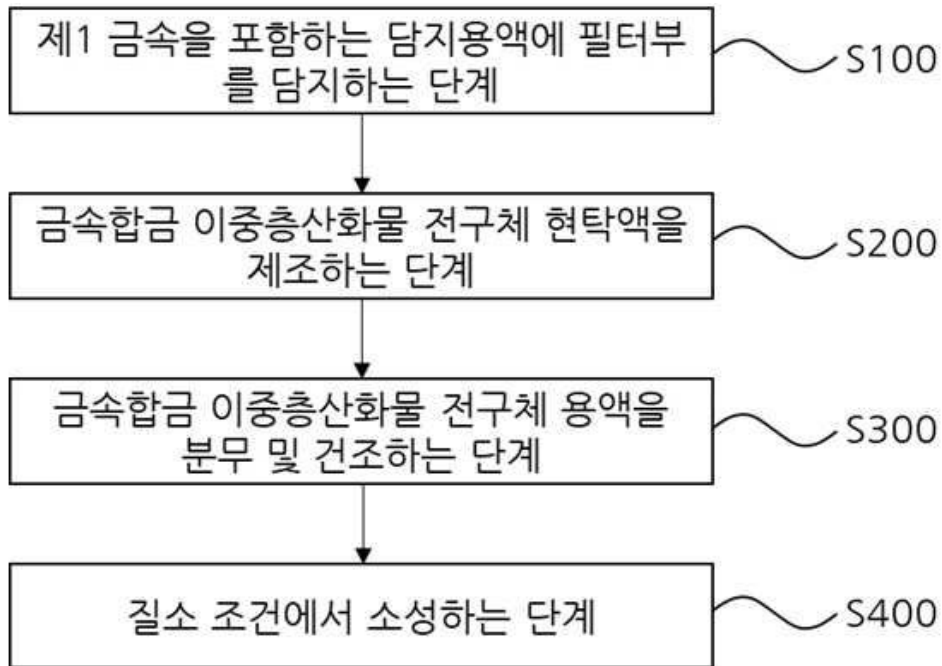


- ⑤ 소성
- $N_2$ 조건
  - 500°C, 3시간

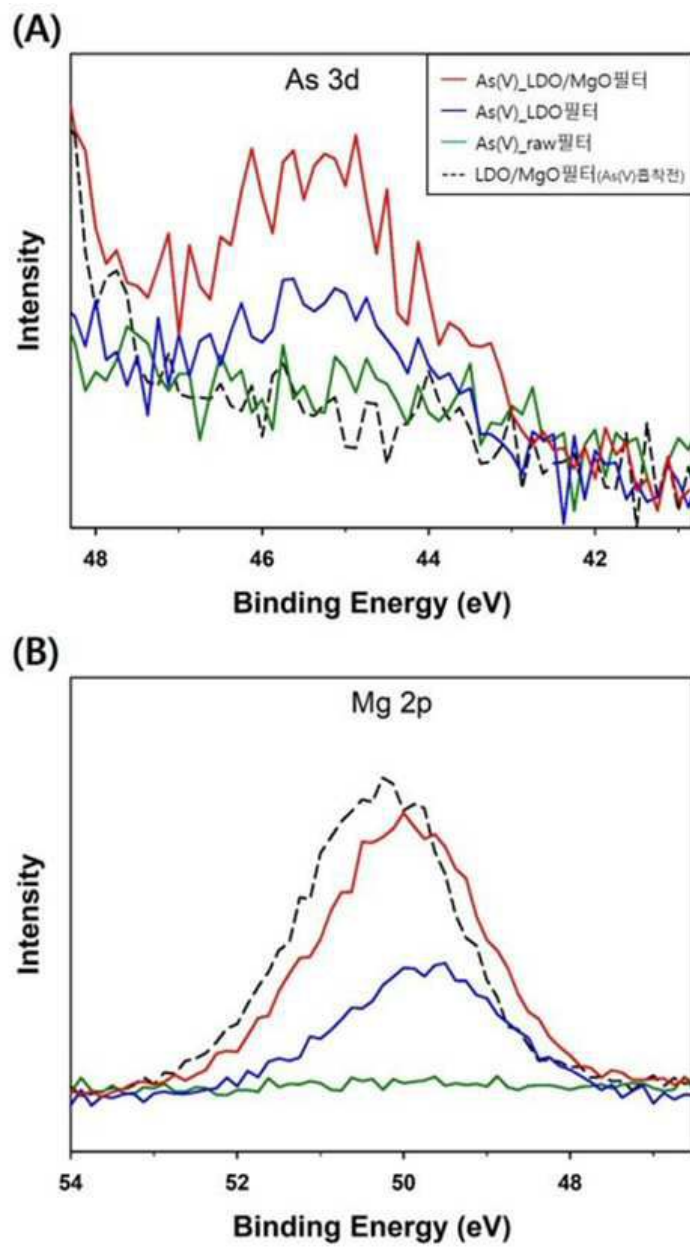


<표면개질 전·후 세라믹 필터 표면>

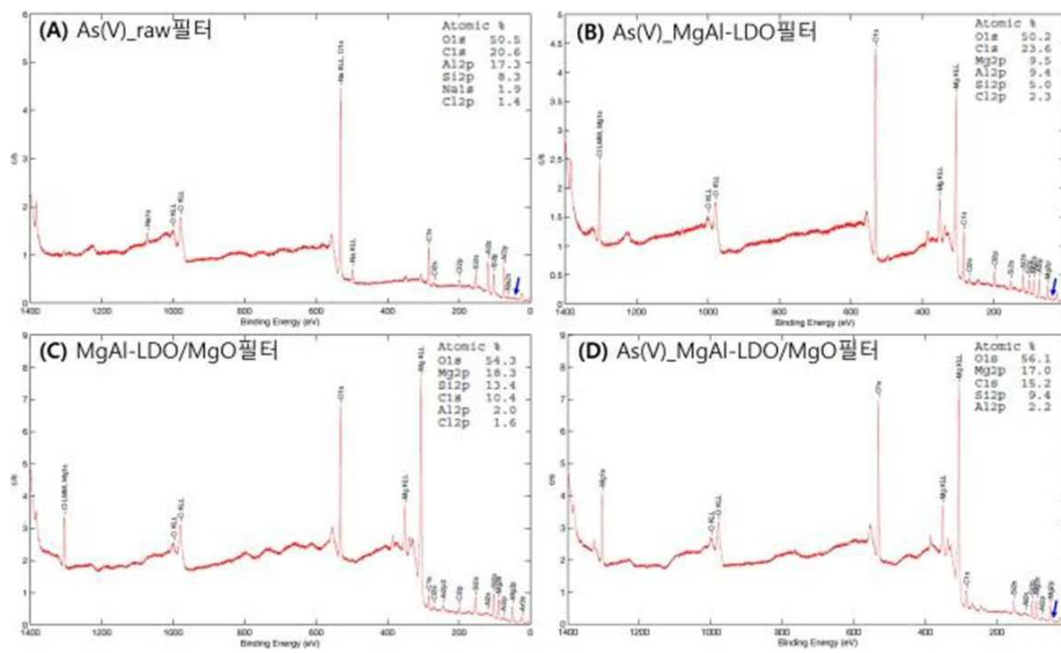
도면3



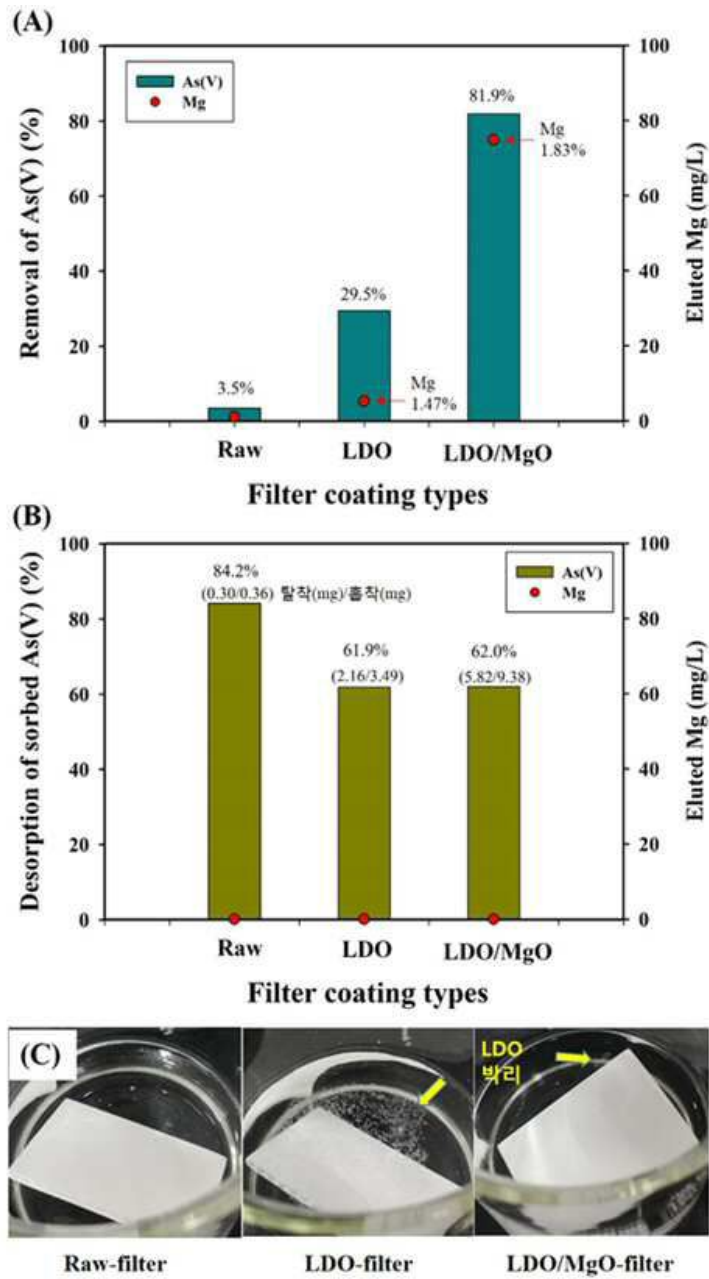
도면4



도면5

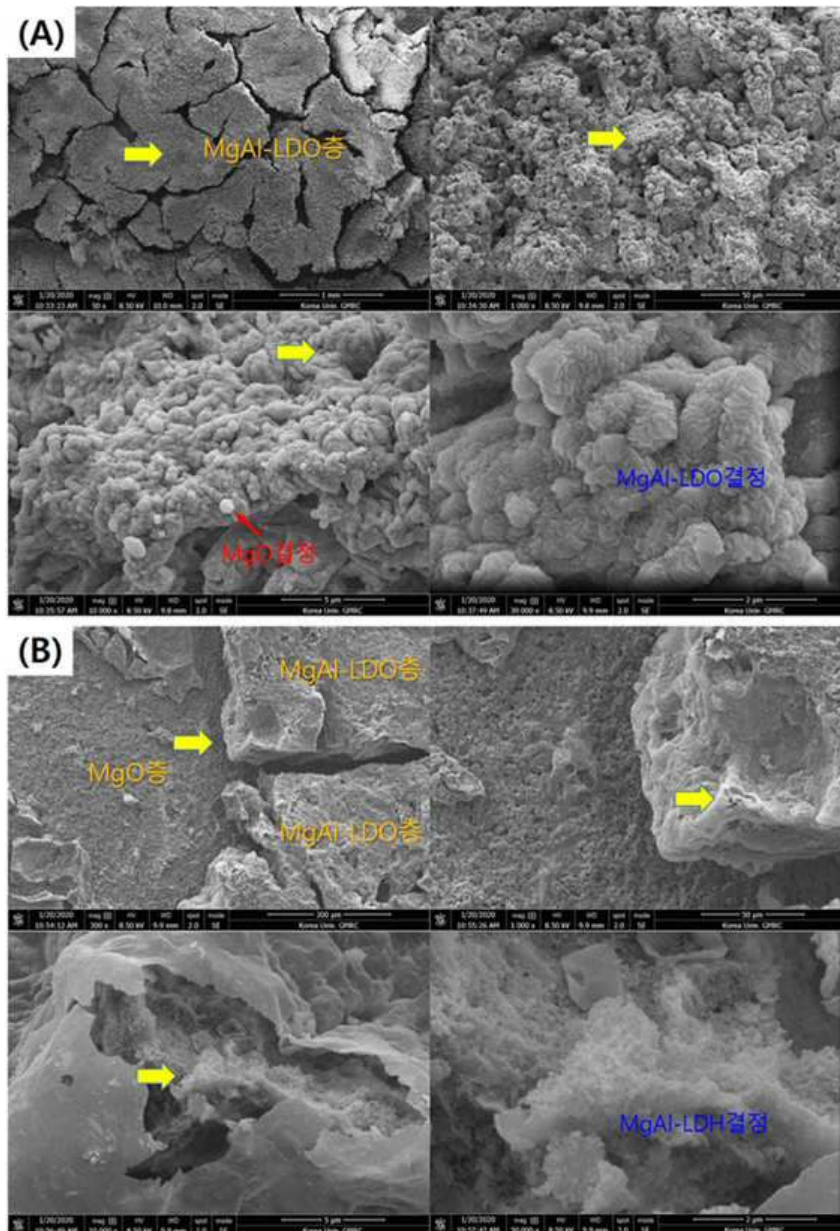


도면6





도면8



도면9

