

Silver Coating on the Porous Pellets from Porphyry Rock and Application to an Antibacterial Media

Yo-Sep Han, Hyun-Jung Kim**, Young-Seop Shin, Jai-Koo Park[†], and Jae-Churl Ko*

Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Graduate School of Knowledge Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, Gyeonggi-do, 429-739, Korea

**Department of Chemical and Environmental Engineering, University of California, Riverside, CA92521, USA

(Received October 8, 2008; Revised December 1, 2008; Accepted December 8, 2008)

반암(맥반석)으로 제조한 다공성 펠렛의 Ag 담지 및 항균 미디어로서의 적용

한요셉 · 김현중** · 신영섭 · 박재구[†] · 고재철*

한양대학교 지구환경시스템공학과

*한국산업기술대 에너지대학원

**University of California, Riverside

(2008년 10월 8일 접수 ; 2008년 12월 1일 수정 ; 2008년 12월 8일 승인)

ABSTRACT

The porous pellets were prepared from porphyry by slurry foaming method. The effect of sintering temperatures on pore structure of porous porphyry pellets with different extension ratio (E_R) was investigated by specific surface area, water absorption and porosity, which changed with sintering temperatures. When the sintering temperatures increased from 975°C to 1075°C, specific surface area and water absorption of the all samples decreased. In case of the sample with an equal sintering temperature, $E_R=3.0$ pellets had little influence on pore structure compared to the $E_R=2.0$ pellets. As a results, it was shown by SEM that facilitated formation of micro pores at $E_R=2.0$ pellets shrunk increasingly after sintering process. At $E_R=3.0$ and sintering temperature at 1025°C, optimum conditions of the porous porphyry porous pellets was found. Also, *Escherichia coli* removal efficiency of the silver-containing porphyry porous pellets was measured for the feasibility as an antibacterial media. The antibacterial activity of prepared silver-containing sample was maintained above 90% for 40 days.

Key words : Porphyry rock, Porous pellets, Pore structure, Silver, Antibacterial media

1. 서 론

다공성 소재(porous material)는 단열재, 촉매지지체, 분리여과 필터 등등 산업 현장에 다양한 범위로 사용하고 있다. 다공성 소재는 기공구조에 따라 특성이 달라지며, 기공구조는 기공 형태(pore type), 기공율(porosity) 그리고 기공크기(pore size)로 나누어진다. 기공 형태는 크게 두 가지로 나누어지는데, 이는 열린 기공(open pore)과 닫힌 기공(closed pore)이다. 특히, 열린 기공의 경우 유체가 투과할 수 있는 penetrating pore와 ink-bottle pore로 불리는 nonpenetrating pore로 구분된다. 열린 기공은 필터의 중요한 인자로서 separation-filtration의 특성을 부여하며, 닫힌 기공은 경량화 소재 및 단열재의 특성에 주요 인자로서 작용하게 된다. 따라서 기공 형태에 따라 다공성 소재의

산업 현장 적용 범위가 달라진다. 이에 기공 형태의 조절은 다공성 소재의 산업 적용에 필요한 중요한 작업이라고 할 수 있다.¹⁾

이러한 다공성 소재의 원료로는 금속, 플라스틱 그리고 세라믹 등 여러 가지들이 사용되고 있지만 가격이 저렴하여 경제적이며, 비표면적이 클 뿐만 아니라 내열성도 우수한 세라믹이 주로 많이 쓰이고 있다. 반암(porphyry rock ; 이하 맥반석)은 알칼리장석과 석영을 주성분으로 하는 반상조직의 암석으로 예로부터 정수작용이 있는 약석(medicine rock)으로 알려져 있다. 또한 맥반석에 함유된 장석은 $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$ 그리고 $MgAl_2Si_2O_8$ 등의 화학조성을 가지며, 그 중 SiO_2 는 SiO_4 의 정사면체가 3차원의 입체 구조를 갖는 규산염 광물로서 SiO_4 사면체와 AlO_4 사면체가 상호 1개씩 산소원자를 공유하여 결합한 원상구조의 결정격자를 가지고 있다.²⁾

현재 맥반석은 법정광물이 아니므로 공인 통계 및 연구가 미진한 상태이지만, 최근에 맥반석의 중금속 흡착,

[†]Corresponding author : Jai-Koo Park

E-mail : jkpark@hanyang.ac.kr

Tel : +82-2-2220-0416 Fax : +82-2-2281-7769

Table 1. Properties and Chemical Analysis of Porphyry Powder

| Material | d _p (μm) | ρ _{td} (g/cm ³) | S _{BET} (m ² /g) | Chemical analysis (wt%) | | | |
|----------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|
| | | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO |
| Porphyry | 39.2 | 2.52 | 6.9 | 67.2 | 18.8 | 3.03 | 1.34 |
| | | | | K ₂ O | MgO | Na ₂ O | Ig-loss |
| | | | | 4.11 | 2.27 | 2.72 | 0.53 |

미네랄 용출 특성, 항균 및 약취제거 특성 등에 관하여 연구가 활발히 진행되고 있다. 맥반석의 중금속 흡착 특성은 철, 카드뮴, 납, 구리에 대한 흡착 성능이 우수한 것으로 알려져 있으며, 미네랄 용출의 경우 맥반석의 화학 성분에 따라 다르게 나타났다. 또한, 약취는 황화수소(H₂S)와 암모니아(NH₃)에 대해, 항균은 대장균(*E. coli*)에 대해 각각 효능이 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 맥반석의 성능의 주원인으로는 내·외부에 존재하는 무수히 많은 기공들로 인하여 이온교환이 이루어 졌으며, 맥반석에서 방출하는 원적외선에 의하여 일반 열보다 깊숙이 피하에 스며들기 때문이라고 알려져 있다.³⁻⁵⁾

본 연구에서는 수질 개선에 탁월한 효능을 가지는 맥반석을 발포법을 이용하여 다공성 펠렛을 제조하였다. 발포 공정을 통하여 나오는 샘플은 소성 공정을 거치게 되는데 이 공정을 거치게 되면 기공구조에 변화를 일으키게 됨에 따라, 최종 제품의 물리적 특성의 변화를 가져오게 된다. 따라서 기공구조를 통하여 발포법으로 제조된 맥반석 다공성 펠렛에 미치는 소성온도의 영향을 살펴본 것이며, 제조된 맥반석 다공체에 항균 물질로 잘 알려진 은(Silver, Ag)을 담지하여 대장균 제거 실험을 통하여 항

균 미디어로서의 기능을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

원료는 국내산 맥반석 분말을 사용하였다. 사용된 원료의 기본 물성 및 화학분석을 Table 1에 나타내었다. 화학분석의 결과, SiO₂와 Al₂O₃의 두 성분이 전체 성분 중에 85 wt.% 이상을 차지하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 1은 본 연구에서 사용된 맥반석의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용된 맥반석은 주로 실리카와 알루미늄 성분으로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있다.

2.1. 다공성 맥반석 펠렛 제조

본 연구에서는 슬러리 발포법을 이용하여 맥반석 다공성 펠렛을 제조하였다. Fig. 2는 맥반석 다공성 펠렛의 제조 과정을 나타낸 것이다. 제조 과정은 출발원료, 슬러리 제조, 발포, 깔-캐스팅, 건조 그리고 소성의 순서로 진행하였다. 발포법으로 다공성 펠렛을 제조하기 위해서는 슬러리 내에 존재하는 맥반석 입도가 3 μm 이하로 유지되

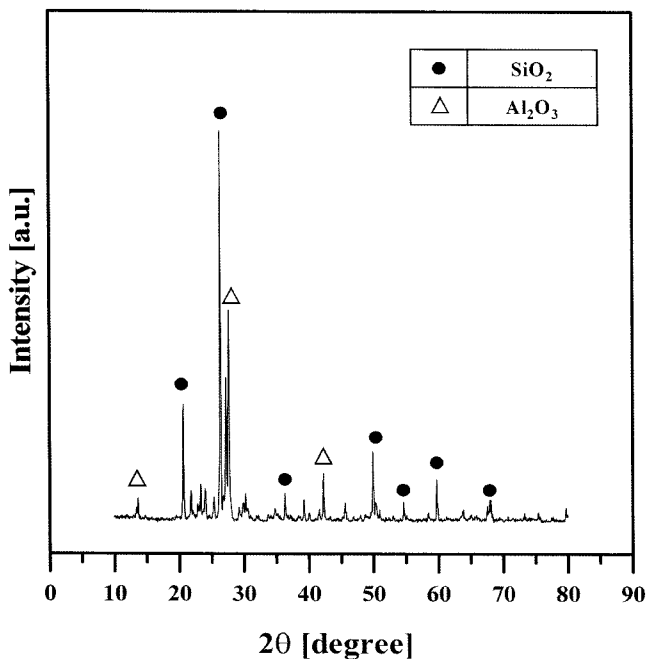


Fig. 1. XRD patterns of porphyry as starting material in this used.

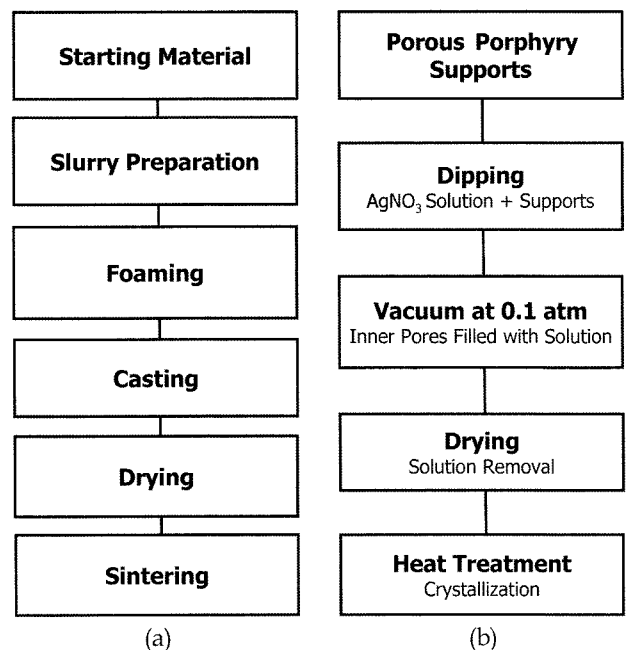


Fig. 2. Flow chart of preparing for porous quartz porphyry pellets (a) and silver impregnation process (b).

어야 한다. 따라서 고농도이며 안정한 슬러리를 제조하기 위해 어트리션 밀(atrition mill, Korea Material Development, Korea)을 이용하여 3시간 동안 분쇄하였다.

이 때 슬러리가 분산 상태로 유지되어야 하기 때문에 분산제, SHP(sodium hexametaphosphate, Samchun Pure Chemical, Korea)를 0.8 wt%를 첨가하여 슬러리의 농도를 40 vol%로 하였다. 이 후 슬러리에 음이온성 계면활성제, SLS(sodium lauryl sulfate, Samchun Pure Chemical, Korea)를 일정량 첨가하여 발포 슬러리를 제조하였다. 발포비(Extension ratio, E_R)는 발포전후의 슬러리의 부피비이다.

발포슬러리는 이중에멀전법에 의해 구형 펠렛으로 겔 캐스팅하여 성형체를 제조하였다.^{6,16)} 건조된 성형체는 975~1075°C에서 각각 1시간 동안 공기 분위기에서 소성하였다.

2.2. 은담지 공정

최근 물에 대한 관심이 증가함에 따라 수인성 질병을 유발시킬 수 있는 병원 미생물의 제거에 대하여 많은 관심이 이루어지고 있다. 미생물의 재생 및 증식은 물의 체류시간이 긴 물탱크등에 많이 발생하므로 정수기 같은 물을 보관하여 사용되는 장치의 경우에는 미생물의 제거 및 억제제가 아주 중요하다고 할 수 있다. 이에 항균 특성을 가지는 여러 금속 중 Ag, Cu, Zn 중에서 Ag이 가장 높은 항균성을 나타낸다고 보고되었다.⁷⁾ 또한, 일부 내성균을 제외하고는 Ag는 대부분의 광범위한 항균효과를 나타낸다고 보고되었다.^{8,9)}

따라서, 제조된 맥반석 다공성 펠렛에 항균성을 증가시키기 위해 질산은(silver nitrate, Aldrich Co., USA) 용액을 이용하여 Ag을 표면 및 내부기공에 담지하였다. 은 담지 공정은 딥-코팅법을 이용하였으며, 0.5%의 질산은 용액에 다공성 맥반석 펠렛을 침적시킨 후, 0.1 atm으로 30분간 감압 증류하여, 600°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

2.3. 특성 평가

미세구조는 주사형 전자 현미경(SEM, JSM-6300, JEOL, Japan)을 이용하였으며, 질소 흡착법(NOVA-1000, Quantachrome, USA)인 BET법을 이용하여 샘플의 비표면적을 측정하였다.

제조된 샘플의 벌크 밀도(bulk density, ρ_b)는 무게(weight) : 볼륨(volume) 비에 의해 계산되었다. 그리고 출발원료인 맥반석 분말의 진밀도(true density, ρ_{td})와 제조된 샘플의 겉보기 밀도(apparent density, ρ_{ad})는 헬륨 피코노메터(helium pycnometer, Accupyc 1330, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였다. 따라서, 총 기공율(total porosity, ϵ_t), 열린 기공율(open porosity, ϵ_o) 그리고 닫힌 기공율(closed porosity, ϵ_c)은 아래의 식에 의해 계산되었

다.¹⁰⁾

$$\epsilon_t = 1 - \left(\frac{\rho_b}{\rho_{td}} \right)$$

$$\epsilon_o = 1 - \left(\frac{\rho_b}{\rho_{ad}} \right)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_t - \epsilon_o$$

다공성 맥반석 펠렛의 기공크기 분포는 화상해석 프로그램(Image-Pro Plus ver. 4.0, I&G Plus, USA)을 이용하여 측정하였다.¹¹⁾

2.4. 항균성능 평가

Ag 담지된 다공성 맥반석 펠렛의 항균성능 평가에 사용된 박테리아 종은 그람 음성균인 대장균 KCTC 1682 (*Escherichia coli*)으로 하였다. 분양 받은 균주는 nutrient broth 액상 배지에 접종 후 진탕배양기 (37°C, 160 rpm)에서 16시간 동안 배양하였다. 배양된 박테리아의 농도는 $10^4 \sim 10^5$ CFU/mL으로 제조하여 사용하였다. 박테리아 감소율 방법은 shake flask 방법으로 삼각플라스크 용기에 조제수와 제조된 다공성 맥반석 펠렛을 넣고 시간에 따른 박테리아의 집락수를 측정하여 평가하였다.¹²⁾

항균성능 평가는 순간 항균 성능과 지속성 항균 성능을 나누어 실시하였다. 우선 순간 항균 성능 평가는 박테리아와 샘플의 접촉시간을 24시간동안 진행하여 측정하였다. 지속성 항균 성능 평가는 원통형(직경 5 cm, 높이 20 cm, 총 용적 500 mL) 아크릴 반응기를 제작하여 진행하였다. 반응기에 들어간 샘플의 양은 전체 반응기의 부피에 5%로 충전하였다. 반응기의 운전은 일정량이 반응기 상부에서 들어가는 상하류 시스템을 채택하였으며, 반응 운전 기간은 40일 동안 진행하였다. 이에 시간에 따른 대장균 감소율로부터 항균성을 평가하였다.¹³⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 기공 특성

Fig. 3은 제조된 다공성 맥반석 펠렛의 사진이다. 다공성 맥반석 펠렛의 크기는 3~6 mm이며, SEM을 통하여 내부기공을 보았을 때 구형의 기공을 가지고 있다. 또한, 기공과 기공이 연결된 3차원 망상형 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 다공성 맥반석 펠렛의 비표면적 및 흡수율을 Table 2에 나타내었다. 소성온도의 증가에 따른 비표면적과 흡수율이 점점 감소하는 경향을 보였다. $E_R=2.0$ 에서의 샘플의 경우, 소성온도가 1050°C 이상부터 출발원료의 비표면적 보다도 적게 나타났다. 또한, 소성온도가 증가

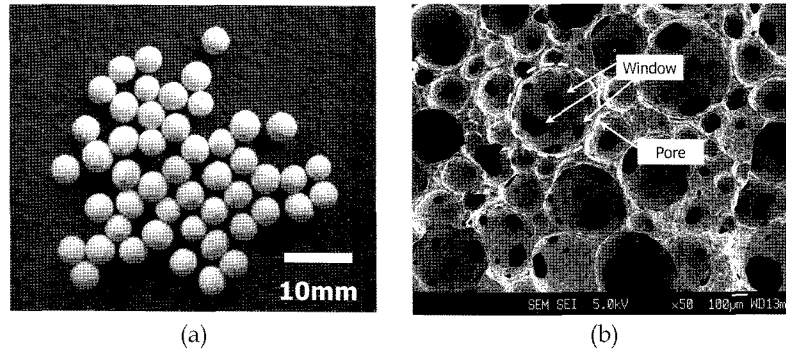


Fig. 3. Image of prepared porous porphyry pellets (a) and inter-connected pore (b).

Table 2. BET Surface Area and Water Absorption (W_A) of Sintered Porous Pellet from Porphyry Rock

| Temperature (°C) | | 975 | 1000 | 1025 | 1050 | 1075 |
|------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | E_R | | | | |
| 2.0 | S_{BET} (m ² /g) | 11.5 | 10.5 | 6.5 | 5.2 | 3.2 |
| | W_A (%) | 118.2 | 104.2 | 97.5 | 77.6 | 43.1 |
| 3.0 | S_{BET} (m ² /g) | 13.7 | 12.4 | 10.8 | 9.6 | 4.8 |
| | W_A (%) | 194.5 | 187.0 | 157.8 | 151.8 | 96.6 |

할수록 흡수율이 감소하였으며, 다른 온도에서보다도 1025°C 이상에서 급격히 흡수율이 감소함을 나타냈다. $E_R=3.0$ 에서의 샘플의 경우, 전반적으로 소성온도가 증가될수록 비표면적 및 흡수율이 감소를 나타내었지만, $E_R=2.0$ 에서의 보다는 감소율이 적게 나타났다.

Fig. 4와 Fig. 5는 샘플의 소성온도에 따른 기공구조의 영향을 나타낸 그래프이다. Fig. 4는 $E_R=2.0$ 샘플의 소성온도에 의한 기공구조를 나타낸 그래프이다. 소성온도가 증가될수록 기공율이 감소함에 따라 열린 기공율 감소 및 닫힌 기공율 증가가 나타나고 있다. 전반적으로, $E_R=2.0$ 샘플의 기공율이 감소하는 경향을 나타내지만, 1025°C 이상부터는 급격히 기공율이 감소함에 따라 열린 기공율 감소에 따른 닫힌 기공율이 증가하는 것을 알 수 있었다. $E_R=3.0$ 에서도 감소하는 경향이 나타나지만, 상대적으로 $E_R=2.0$ 에 비하여 기공구조의 변화가 크지 않다는 것을 Fig. 5를 통하여 알 수 있었다.

소성온도 1025°C에서 $E_R=2.0$ 과 3.0의 평균 기공크기는 각각 21 μm 과 95 μm 을 가지는 것을 Fig. 6에서 나타내고 있다. 일반적으로 물리적 발포법을 이용하여 다공체를 제조할 때 발포비가 증가할수록 기공크기가 상대적으로 낮은 발포비 보다는 커진다.^{14,15} 위의 기공크기 결과는 일반적 연구결과와 유사하게 나온 것으로 확인되었다.

본 연구에서 제조된 다공성 백반석 펠렛의 총 기공율 (total porosity, ϵ_t)을 기공크기에 따라 분류하여 평가하였다. 기공크기에 의한 총 기공율의 구성은 거대 기공율 (macroporosity, ϵ_{macro} , $D_p \geq 10 \mu\text{m}$), 미세 기공율 (micropo-

rosity, ϵ_{micro} , $D_p \leq 2 \mu\text{m}$)으로 설정되었으며, 각각 발포비로 제조된 샘플의 총 기공율에 의해 계산되었다. 이 결과로 인하여 발포 공정 중에서 발포비로 인하여 총 기공율을 조절할 수 있는 지표가 될 수 있다. ϵ_{macro} 와 ϵ_{micro} 은 아래의 식에 의하여 계산되었다.¹⁶⁾

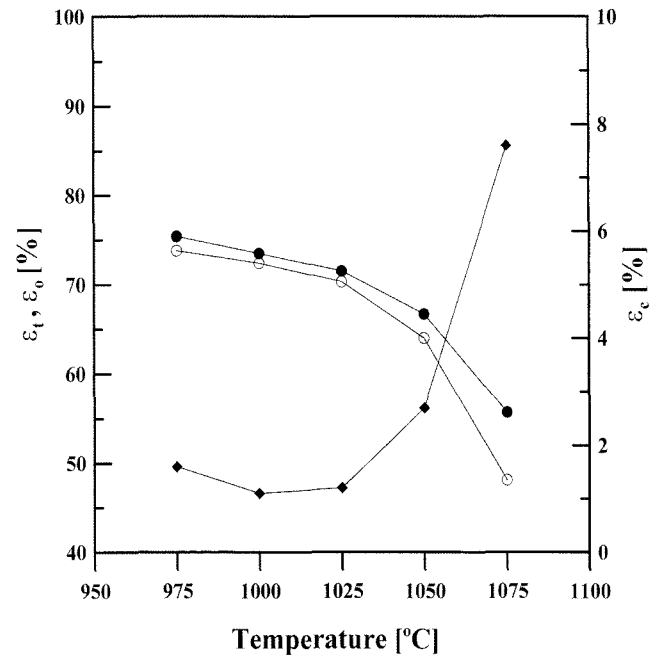


Fig. 4. Total (●), open (○) and closed (◆) porosities of sintered porous materials at $E_R=2.0$, respectively

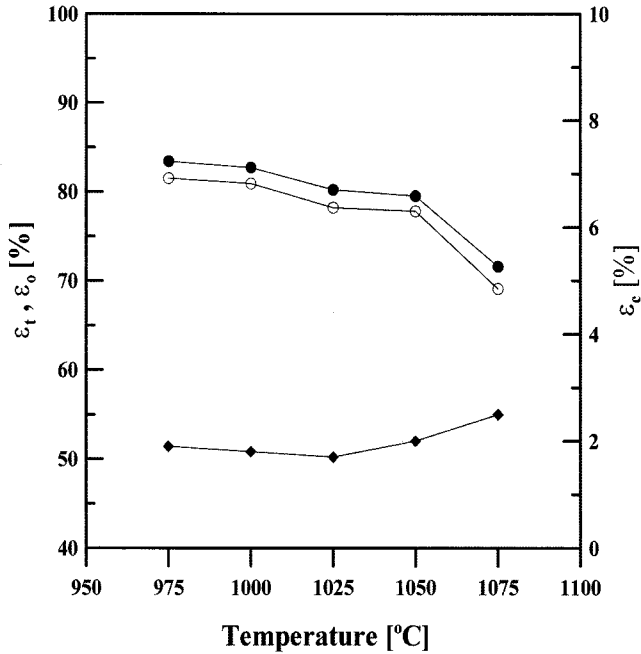


Fig. 5. Total (●), open (○) and closed (◆) porosities of sintered porous materials at $E_R=3.0$, respectively.

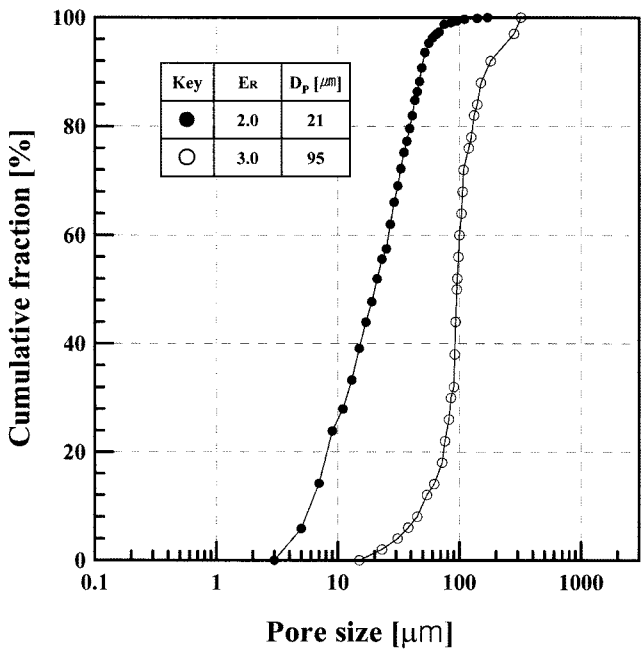


Fig. 6. Pore size distribution of sintered porous materials at 1025°C ($E_R=2.0$ and $E_R=3.0$).

$$\epsilon_{macro} = \frac{\epsilon_t - \epsilon_{strut}}{1 - \epsilon_{strut}}$$

$$\epsilon_{micro} = \epsilon_t - \epsilon_{macro}$$

Fig. 2(a)의 공정에서 발포단계를 진행하지 않고 마지막 단계인 소성온도를 1025°C에서 제조된 시편의 벌크 밀도를 측정하여 골격 기공율(ϵ_{strut})을 계산하였다. 계산된 ϵ_{strut}

는 0.29으로 나타났다. 따라서, 1025°C에서 소성된 $E_R=3.0$ 그리고 2.0 다공성 맥반석 펠렛의 총 기공율은 각각 81%, 72%이었으며, 계산된 거대 기공율은 $E_R=3.0$ 일 때 75%이었으며 $E_R=2.0$ 샘플은 61%로 나타내었다. 본 연구에는 겉보기 기공율(apparent porosity, $\epsilon_{apparent}$)이 총 기공율 보다 더 중요한 역할을 한다. 왜냐하면 열린 기공들 사이로 존재하는 채널의 형성이 우수 할수록 담지 시키는 Ag의 고정화 장소를 많이 제공 할 수 있다. 또한, 물 흡수율이 높아짐에 따라 물과의 접촉면적을 증가시켜 활성 성능을 향상시킬 수 있다고 판단되기 때문이다.

다공성 맥반석 펠렛의 비표면적은 소성온도 1025°C 그리고 발포비가 다른 두 샘플 모두 원료의 비표면적보다도 높게 나타내었다. 비록 잘 알려진 제올라이트, 활성탄 등이 본 연구에서 제조된 다공성 물질에 비해 높은 비표면적을 나타내었지만, 대부분의 기공크기가 수~수십 나노크기 이므로 물 흡수율 및 Ag 담지 능력에 대해 효과적이지 못하다. 또한, 매디아 내부의 유체 흐름이 원활하지 못할 것이다. 이와 반대로, 본 연구에서 제조된 다공성 펠렛의 경우 큰 기공과 열린 기공의 형태로 보아 항균 매디아로서 적합한 소재라고 판단되어진다. 그러므로, $E_R=3.0$, 소성온도 1025°C의 제조 조건에 만들어진 다공성 맥반석 펠렛이 항균 매디아로서 가장 우수한 것을 기공구조의 관찰을 통하여 설명할 수 있었다.

3.2. 표면 특성

본 연구에서 제조된 다공성 맥반석의 미세구조를 파악하고자 SEM-EDX를 통하여 소성온도에 따른 표면상태를 확인하였다. 또한, Ag 담지공정을 통해 제조된 샘플의 침적된 표면 및 Ag 상태를 파악하고자 동일한 분석을 시행하였다.

Fig. 7은 $E_R=2.0$ 의 소성온도에 따른 미세구조를 나타낸 사진이다. 사진은 균일하게 절단된 내부 구조 중 기공과 기공이 연결된 내부 연결 기공인 window 크기가 20~30 μm 범위 중심으로 1500배 확대하여 촬영하였다. 소성온도가 975°C~1025°C로 증가하여도 골격을 형성하는 입자와 입자 사이의 공극이 일정하게 존재하는 것으로 확인할 수 있었다. 그러나 1050°C의 소성온도에서부터 골격에 존재하는 미세기공이 감소하였으며 1075°C에서는 1500 배 확대사진에서도 거의 보이지 않았다.

이것은 기공구조 특성 결과와 유사하게 나왔다. 소성온도가 1025°C 이상에서는 골격에 존재하는 미세한 입자의 표면이 용해되어 미세공극의 막힘 현상 때문으로 생각된다.¹⁷⁾

Fig. 8은 다공성 맥반석 내부 표면에 Ag 입자가 담지된 사진이다. Ag 입자를 보면 내부의 골격에 Ag 입자가 담지 되어있는 것을 확인 할 수 있었으며, EDX를 통하여 담지된 입자가 Ag 이었다는 것 또한 확인할 수 있었다.

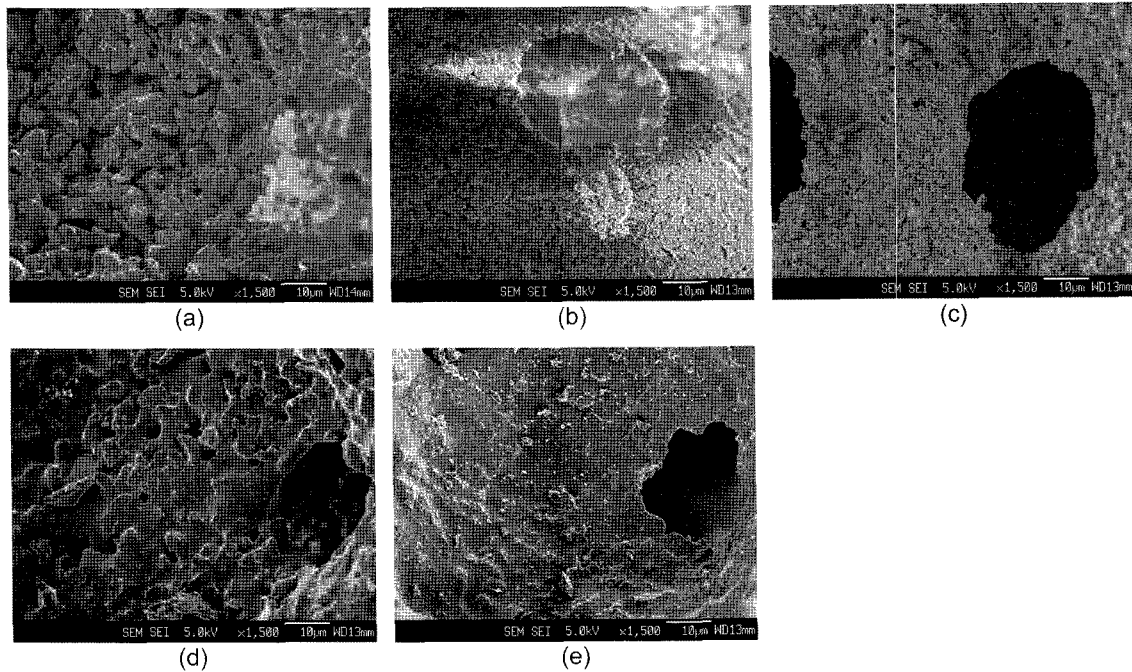


Fig. 7. SEM photographs of sintered porous porphy pellets at $E_R=2.0$ ((a) 975°C, (b) 1000°C, (c) 1025°C, (d) 1050°C, and (e) 1075°C).

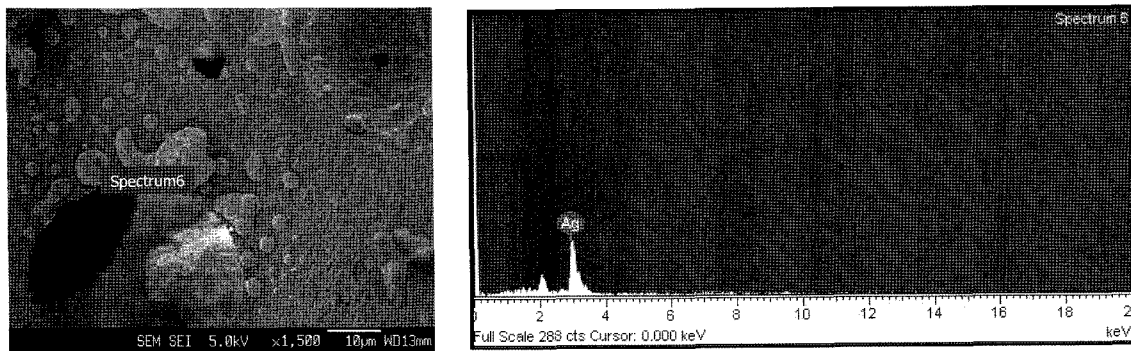


Fig. 8. SEM-EDX photographs of silver-containing porous porphy pellets.

3.3. 항균특성

본 연구에서 제조된 Ag 담지된 펠렛을 항균 매디아로서 사용하고자 순간 항균 성능과 지속성 항균 성능을 각각 평가하였다. 순간 항균 성능은 샘플과 박테리아의 접촉시켜 박테리아의 감소율을 측정하여 나타내었다. 접촉 시간은 24시간으로 진행하였으며, 측정 조건은 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 교반 속도 160 rpm이었다. Fig. 9는 Ag 담지된 다공성 백반석 펠렛에 대한 순간 항균성을 나타낸 사진이다.

순간 항균 특성은 발포비에 따라 두 개의 샘플로 실험을 진행하였다. 결과에서 보듯이, 발포비에 따라 다르게 항균 성능이 다르게 나타났다. 24시간 접촉시킨 결과, $E_R=3.0$ 샘플에서의 대장균 제거율이 $E_R=2.0$ 샘플보다는 우수하게 나왔다. 일반적으로 물속에서의 Ag가 항균 작용으로서 나타나는 것은 Ag^+ 이온으로 해리됨에 따라 항

균성이 나타난다고 알려져 있다.^{18,19)}

이에 위의 결과에 따른 차이를 확인하기 위해 Ag이 물속에서 존재하는 양을 분석하였다. Ag 농도 분석결과, $E_R=3.0$ 과 2.0 샘플이 각각 0.161 mg/L, 0.071 mg/L으로 나타났다. 발포비가 높은 샘플에서 항균성능이 우수한 것은 기공구조 특성에 따라 담지된 Ag 양에 따라 해리되는 Ag^+ 이온의 양도 다르게 되어 성능에 차이가 나타난 것으로 판단된다.¹⁸⁾ 따라서, 실제 음용수 처리에서는 펠렛의 공극율을 조절함에 따라 Ag 용출량을 조절 할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 음용수에 Ag 허용 농도는 미국 EPA 기준인 0.1 mg/L와 비교할 경우²⁰⁾ Ag 농도가 크게 높지 않음을 확인 할 수 있었다.

항균성이 가장 우수한 $E_R=3.0$ 샘플과 같은 제조공정으로 제조된 다공성 실리카 펠렛, 상용 Ag-활성탄의 항균성

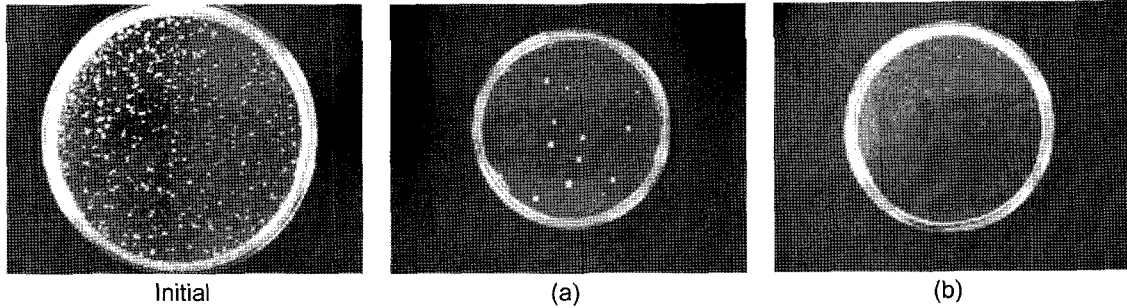


Fig. 9. Antibacterial results of *E. coli*. after reaction time at 24 h ((a) $E_R=2.0$ and (b) $E_R=3.0$).

을 Fig. 10에 나타내었다. 실제 음용수 처리에서는 지속적인 항균성을 나타내는 것이 중요한 특성 중 하나이다. 평가 기간은 40일이며, 유입수의 온도는 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 으로 진행하였다. 상용 Ag-활성탄의 입자 크기는 10~20 mesh이며, 비표면적은 $800 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 그리고 활성탄에 담지된 Ag 함량은 0.1~0.2 wt%으로 나타났다.

대장균 제거율 지속성 실험 결과, 본 연구에서 제조된 항균 매디아가 상용 Ag-활성탄에 비해 전반적으로 우수하게 나타났다. 맥반석과 실리카로 제조된 항균 매디아가의 경우 30일 동안 대략 95% 이상을 꾸준히 유지하였다. 그러나 30일 이상 지났을 때 두 샘플에서 제거율이 감소하는 것을 확인할 수 있지만, 실리카가 맥반석보다는 항균성이 약간 떨어지는 것으로 나타났다. 또한, Ag-활성탄도 항균성의 감소가 나타났다. Ag-활성탄의 경우에는 전반적으로 제거율의 감소가 10일 이후로부터 꾸준히 감소하여, 최종 40일까지 제거율이 대략 60%까지 크게 떨어졌다. 따라서 본 연구에서 제조된 맥반석 항균 매디아가 항균 지속성이 우수함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 슬러리 발포법을 이용하여 맥반석 다공

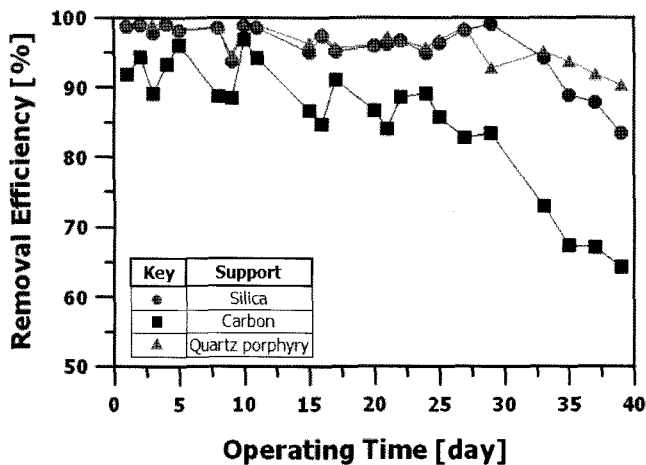


Fig. 10. Removal efficiency of *E. coli* over the silver-containing prepared antibacterial media.

성 펠렛을 제조하여 소성온도에 따른 기공구조 특성을 파악하였으며, Ag 담지를 통하여 항균 매디아로서 적용하고자 대장균 제거율 실험을 진행하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

발포비에 따라 제조된 맥반석 다공성 펠렛을 소성온도에 따라 기공구조 및 SEM, BET의 기기를 통하여 물성평가를 진행하였다. 실험을 통하여 소성온도에 의해 기공구조에 영향을 주는 것을 확인하였으며 특히, 발포비에 관계없이 소성온도가 증가됨에 따라 총 기공을 감소가 나타났다. 발포비가 더 큰 $E_R=3.0$ 이 상대적으로 기공구조의 변화율이 낮게 나타났다. 이는 거대기공 사이에 존재하는 골격부에 미세기공이 더 잘 형성된 $E_R=2.0$ 이 소성온도의 증가로 인하여 쉽게 막힘 현상이 나타난 것으로 판단된다.

이 두 샘플에 같은 방법으로 Ag 담지하여 순간 항균성을 보았으며, $E_R=3.0$ 샘플이 $E_R=2.0$ 보다 항균성이 우수하였다. 이는 Ag이 열린 기공을 통해 쉽게 내부기공까지 침투하여 고정화된 양이 많아짐에 따라 Ag 농도가 높아 졌기 때문으로 생각된다. 따라서, $E_R=3.0$, 소성온도 1025°C 조건에서 Ag 담지 할 수 있는 최대 용량을 제시하고 있음에 따라 항균 매디아로서 가장 적합한 것으로 판단되었다.

따라서 $E_R=3.0$, 소성온도 1025°C 으로 제조된 다공성 맥반석 펠렛에 Ag을 담지하여 제조된 샘플을 항균 매디아로서 40일간 대장균 지속성 항균성능을 평가하였다. 맥반석을 원료로 사용된 Ag 펠렛의 경우 40일 동안 90% 이상의 대장균 제거율을 꾸준히 유지하였다. 상용 Ag-활성탄에 비해 본 연구에서 제조된 맥반석 항균 펠렛이 보다 우수함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, "Kluwer Academic Publishers, Porous Materials : Process Technology and Applications," 1-11, London, 1998.
2. J. B. Hwang, M. O. Yang, and M. S. Koo, "Extraction of Minerals and Elimination Effect of Heavy Metals in Water by Nohwado Quartz Porphyry," *Analytical Sci. & Tech.*, 9

- 210-19 (1996).
3. H. H. Kim, S. K. Park, K. B. Chung, and S. H. Chang, "Preparation of Adsorbent from Quartz Porphyry : NaOH Activation," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11** 183-89 (2000).
 4. J. B. Hwang, M. O. Yang, M. A. Kim, and S. H. Park, "Extraction of Minerals and Elimination Effect of Heavy Metals in Water by Korean Quartz Porphyry," *Analytical Sci. & Tech.*, **9** 310-19 (1996).
 5. Z. X. Quen, C. R. Yin, Y. S. Jin, M. S. Seok, and S. T. Lee, "Removal of Heavy Metal and Hydrogen Sulfide / Nitrophenol Using Mackban-Stone," *J. of KOWREC*, **9** 45-51 (2001).
 6. J. K. Park and J. S. Lee, "Preparation of Porous Cordierite Using Gelcasting Method and its Feasibility as a Filter," *J. Porous Mater.*, **9** 203-10 (2003).
 7. T. N. Kim, Q. L. Feng, J. O. Kim, J. Cui, H. H. Wang, G. C. Chen, and F. Z. Cui, "Antimicrobial Effects of Metal Inos(Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}) in Hydroxyapatite," *J. Mater. Sci : Mater. Med.*, **9** 129-34 (1998).
 8. Ar. Hendry and IO. Strwart, "Silver-Resistant Enterobacteriaceae from Hospital Patients," *Can. J. Microbial.*, **25** 915-21 (1979).
 9. S. J. Kramer, J. A. Spadaro, and D. A. Webster, "Antibacterial and Osteoinductive Properties of Demineralized Bone Matrix Treated with Silver," *J. Clin Ortho.*, **161** 154-62 (1979).
 10. S. Biloe and S. Mauran, "Gas Flow through Highly Porous Graphite Matrices," *Carbon*, **41** 525-37 (2003).
 11. J. K. Park and S. H. Lee, "Observation and Segmentation of Gray Images of Surface Cells in Open Cellular Foams," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109** 7-12 (2001).
 12. K. S., Handbook of Bactericide and Fungicide, Tokyo, 1986.
 13. W. H. Seo, Y. S. Han, Y. Jeong, and J. K. Park, "Preparation of Ag-Impregnated Porous Ceramic Beads and Antibacterial Properties," *J. KSEE*, **5** 549-54 (2005).
 14. K. H. Lee, H. J. Kim, and J. K. Park, "Preparation of Porous Lime Filters and SOx Removal Characteristics," *J. KOSAE*, **20** 153-59 (2004).
 15. J. K. Park, H. Y. Kim, and J. S. Lee, "Preparation of Macroporous Pellet from Industrial Waste Flyash by Foaming Method," *Geosystem Eng.*, **4** 112-16 (2001).
 16. J. S. Lee and J. K. Park, "Processing of Porous Ceramic Spheres by Pseudo-Double-Emulsion Method," *Ceram. Int.*, **29** 271-78 (2003).
 17. Y. S. Han, J. B. Li, Q. M. Wei, and Ke Tang, "The Effect of Sintering Temperatures on Alumina Foam Strength," *Ceram. Int.*, **28** 755-59 (2002).
 18. H. Y. Kang, M J. Jung, and Y. K. Jeong, "Antibacterial Activity and the Stability of an Ag^+ Solution made Using Metallic Silver," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **5** 521-24 (2000).
 19. Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim, "A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*," *J. of Biomed. Mater. Res.*, **52** 662-68 (2000).
 20. EPA., Drinking Water Standards and Health Advisories, Washington DC : EPA 822-R-04-005 (2004).