

TiO₂-MMT를 이용한 디젤오염 철도토양의 개선방안에 관한 연구

A Study on Remediation Method of Diesel-Contaminated Railroad Soil using TiO₂-MMT

양영민†
Youngmin Yang

허현수*
Hyun Sue Huh

이재영**
Jae-Young Lee

이철규***
Cheul-Kyu Lee

전유미**
Yumi Jeon

ABSTRACT

Soil pollution around railroad has been occurred mainly by diesel and lubricant oil, which is difficult to treat due to high carbon number. In this study, we investigated the feasibility of inorganic-inorganic nanohybrid photo-catalyst for the remediation of diesel-contaminated railroad soil. Generally, the TiO₂ nanoparticle easily removes organic pollutants due to photo and natural clay of layer structure. Also, montmorillonite (MMT) have an excellent absorption property with organic component. So, we prepared TiO₂ pillared MMT nanohybrid photo-catalyst as a chemical oxidant through the integration of theses advantage. As a result, the removal efficiency of diesel was more than 45% at a laboratory-scale test with diesel concentration and the amount of TiO₂-MMT. In future, we will improve the removal efficiency of diesel to optimize experimental parameters and apply the field soil. The remediation method using photo-catalyst can be used to clean up the railroad soil polluted with high concentration instead of common methods such as soil washing, bioremediation, etc..

1. 서론

철도토양오염은 기관차의 유류 공급라인 또는 지하저장탱크 주변에서의 폐윤활유의 누출, 운반탱크차의 사고로 인한 누출, 정류 시 사용된 모래에 부착된 디젤 등이 원인이 된다. 철도토양오염의 주요 오염물질인 디젤은 200여 화합물로 조성되며 정류탑으로부터 중간비점에서 유출된 탄화 수소류로 벵커유, 난방유 등과 성분 및 특성이 유사하다. 일반적으로 유기물을 분해시키는 방법으로는 토양경작법, 생물학적 처리방법, 화학적 산화법, 토양세척방법 등이 있다. 특히, 고급산화법(Advanced Oxidation Processes : AOP)은 오존이나 UV를 통해 생성된 OH 라디칼로 유기물을 산화 처리하는 기술로 펜톤 산화, H₂O₂ 또는 O₃의 광분해, TiO₂ 광촉매반응 등이 있다[1-2]. 그 중 TiO₂ 광촉매 반응은 광조사를 통해 생성된 정공(h⁺)과 전자(e⁻)가 TiO₂ 표면의 O₂ 및 H₂O 등을 흡착하여 일련의 반응을 발생한다. 반응에서 생성된 수산화기(OH), 수퍼옥사이드라디칼(O₂⁻) 및 H₂O 자유기들은 모두 매우 강한 분해 능력이 있어 각종 유기물을 CO₂ 및 H₂O 등 무기소분자로 직접 산화시킬 수 있다[3-5]. 또한 설치비가 적게 들고 오염물질에 광원만 있으면 활성화되므로 운반비도 적게 든다. 최근에 TiO₂ 광촉매의 활성화효율 및 수명 연장을 위해 전이금속이나 알칼리이온을 TiO₂에 도핑하여 밴드 gap을 줄이고자 많은 연구들이 진행되고 있다[6]. 하지만 TiO₂는 디젤과의 접촉이 용이하지 않으므로 디젤에 오염된 토양복원에 직접적으로 사용하기 어렵다. 이에 본 연구에서는 담지체인 momtmorillonite에 TiO₂를 흡착한 비균질 촉매(Heterogeneous catalyst)를 이용해 디젤에 오염된 토양을 정화 효율을 높이고자 한다. Momtmorillonite는 양이온성 층상구조를 가진 점토

† 교신저자, 한국철도기술연구원, 기술마케팅지원실
E-mail : yym1021@krii.re.kr

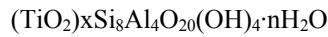
* 한국화학연구원, 중소기업지원단

** 한국철도기술연구원, 친환경연구실

*** 한국철도기술연구원, 녹색교통물류본부

**** 한국철도기술연구원, 친환경연구실

로 일반적으로 층상 안에 Na^+ , Ca^{2+} 등의 양이온 종을 포함하고 있다. 이러한 층상구조는 쉽게 유기물을 흡착 할 수 있는 성질을 가지고 있다. 또한 montmorillonite는 자체표면작용기인 하드록시 그룹(OH)에 의한 유기물 분해 촉매 특성을 보유하고 있다. 뿐만 아니라 층상 안에 Na^+ , Ca^{2+} 를 이온교환방법으로 TiO_2 혹은 $\text{Ti}^{4+}(\text{OH}_2)$ 로 쉽게 치환(층간삽입, intercalation) 할 수 있으므로 층상 및 표면에 흡착되어 있는 TiO_2 의 광촉매 반응을 활성화 시킬 수 있다. 이때 TiO_2 광촉매가 흡착된 양이온성 층상구조 montmorillonite의 화학식은 다음과 같다.



본 연구에 사용된 촉매는 원소분석 결과 TiO_2 가 담지체에 전체 대비 50%가 흡착되어 있다. 표면에 흡착되어 있는 TiO_2 광촉매가 먼저 1차 촉매반응 한 후 층상에 층간 삽입되어 있는 TiO_2 광촉매가 천천히 방출(서방, slow release) 되어 2차 촉매 반응을 일으키므로 효과적으로 폐유기물을 제거할 수 있다. 사용된 montmorillonite 촉매는 다시 회수하여 산처리 방법으로 여러 번 재생 할 수 있다.

2. 실험방법

2.1 TiO_2 -MMT 광촉매 합성

TiO_2 -MMT 촉매는 Na-MMT의 양이온성 화합물을 쉽게 이온 교환하는 성질과 표면에 쉽게 흡착되는 성질로 인해 비교적 쉽게 합성 할 수 있다. 잘 알려진 대로 MMT는 층상 양이온성 화합물로 1nm 정도 되는 층상에 Na^+ 이온이 흡착되어 있어 다른 양이온과 쉽게 이온 교환 반응할 수 있다. TiO_2 의 전구체인 TnBT ($\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$)는 수화되면 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 생기며, 산 수용액에 의해 더 수화되면 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 혹은 그와 유사한 양이온성 Ti 유도 수화물을 얻을 수 있다. 양이온성 수화물은 층상의 Na^+ 이온과 교환 반응이 일어나 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ -MMT를 얻을 수 있다. 하지만 층상의 비표면적 흡착 한계에 의해 MMT 대비 최고 30% 정도의 Ti 양이온성 유도체만 흡착된다. 이를 보완하기 위해 TiO_2 을 첨가하여 MMT 표면의 수산화기(-OH)를 통해 쉽게 표면 흡착하여 TiO_2 함량을 증가 할 수 있다. Titanium tetra-n-butoxide (TnBT, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$)는 Dupont사에서 구입하여 정제없이 사용하였다. Na-montmorillonite(Na-MMT)는 Volclay사의 DC-2 모델이며, 추가로 첨가된 TiO_2 는 Millennium사의 20nm 크기의 anatage 결정형을 가지는 G-5 모델을 사용하였다. TnBT 12g을 100ml 증류수를 첨가하여 가수분해 시 하얀색 미세 침전물이 생긴다. 이 후 1시간 정도 지난 후에 상등액의 80%를 제거하였다. 다음으로 10% HNO_3 수용액 35g 첨가하여 미세 침전물을 다시 녹인 후 Na-MMT 8g과 TiO_2 2.4g를 첨가한 후 1시간 교반 시키면 미세 단일 상의 화합물이 침전된다. 본 침전물을 감압 여과한 후 암모니아수(NH_4OH)를 사용하여 모액이 pH 6~7 정도가 될 때까지 여러 번 세척한다. 이를 100°C에서 2시간 정도 1차 건조한 후 550°C 소성로에서 2시간 더 건조시켜 최종적으로 TiO_2 -MMT를 얻었다.

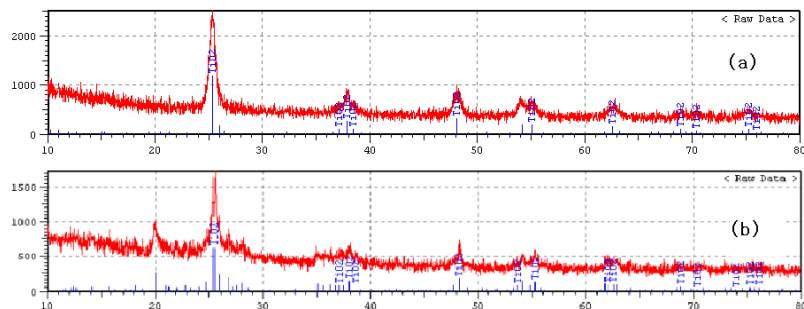


Figure 1. XRD patterns of TiO_2 and TiO_2 -MMT

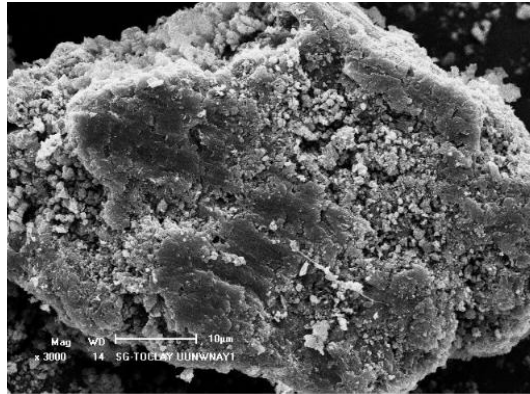


Figure 2. SEM images of TiO₂-MMT

형광 X-선(XRF) 분석결과, 약 50~52% 정도의 TiO₂가 흡착되어 있음을 확인하였다. XRD 분석결과, Figure 1에서 볼 수 있듯이 anatase 결정형 TiO₂와 비교해보면 성공적으로 TiO₂-MMT를 얻었다는 것을 알 수 있다. SEM 이미지를 통해 수십 µm 크기의 MMT에 수십 nm의 TiO₂가 흡착되어 있음을 알 수 있다(Figure 2).

2.2 디젤제거효율

Figure 3과 같이 수분을 제거한 Quartz vial에 디젤 5ml와 일정량의 촉매를 넣어 준다. 상온에서 30분 동안 교반시킨 후 UV 램프 하에서 일정시간 동안 교반시킨다. 반응이 종료된 후 상온에서 250rpm의 속도로 30분 정도 교반시킨다. Dichloromethane(Merck)으로 잔류 디젤을 추출하여 GC/FID(CP3900, Varian, USA)로 TPH 농도를 분석하였다.

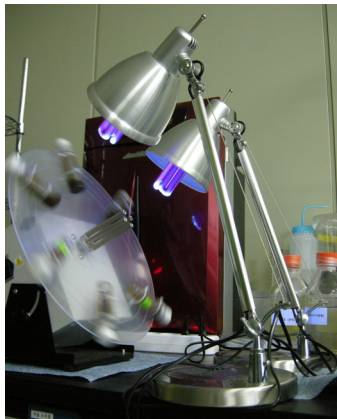


Figure 3. Photo-catalytic system using TiO₂-MMT

3. 결과 및 토론

Table 1과 Figure 4는 TiO₂-MMT 촉매량에 따라 디젤의 제거효율을 나타낸 것이다. TiO₂-MMT 0.5g 및 1g를 사용한 경우에 각각 30%, 42.2%의 디젤제거효율을 얻었으며, 1.5g를 사용한 경우에는 48.7%로 가장 높은 제거효율을 확보하였다. 반면에 촉매량을 2g 및 2.5g로 증가시킨 경우에는 각각 28%, 34.6%로 오히려 디젤제거효율이 감소하였다. 결국 일정량 이상의 촉매가 첨가되면 오히려 활성이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 과잉의 촉매가 첨가될 경우에 빛을 받을 수 있는 담지체 표면에 붙어있는 TiO₂만 산화되어 반응할 뿐 담지체 층상구조 안에 있는 TiO₂ 까지 영향을 끼치지 못하기 때문으로 판단된다.

Table 1. Diesel removal efficiency with the amount of TiO₂-MMT

측매량(g)	디젤제거효율(%)
0.5	30.5
1	42.2
1.5	48.7
2	28.0
2.5	34.6

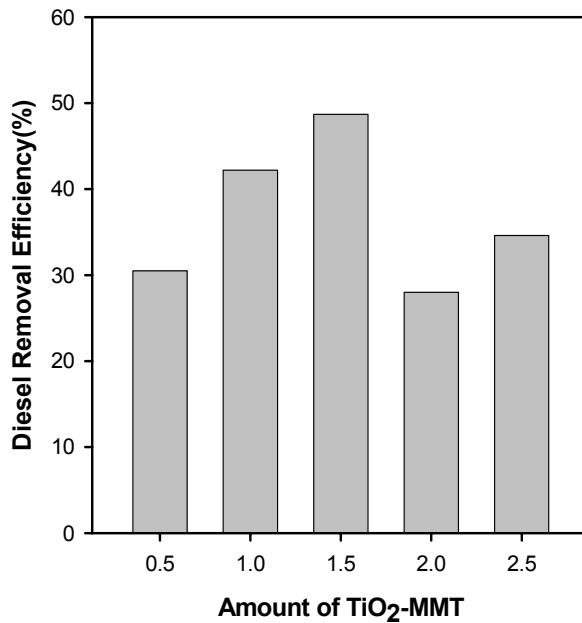


Figure 3. Diesel removal efficiency with the amount of TiO₂-MMT

4. 결론

철도토양은 주로 디젤 및 윤활유 등의 유류에 의한 오염이 다수 발생하며, 일반 가솔린과 달리 탄소가 많아 처리가 어려운 경우가 많다. 이에 본 연구에서는 무기-무기 나노하이브리드 광촉매를 이용하여 디젤오염 철도토양의 개선을 위한 적용가능성을 살펴보았다. 일반적으로 TiO₂ 나노입자는 쉽게 광원에 의해 유기 오염원을 제거하고, 층상 구조를 가진 천연 점토인 몬모릴로나이트(MMT)는 유기 성분과 우수한 흡착 성질을 가진다. 이들 각각의 장점을 결합하여 본 연구에서는 화학적 산화제로 TiO₂가 기둥으로 흡착되어 있는 MMT 나노하이브리드 광촉매를 합성하였다. 실험실 규모에서 디젤농도 및 TiO₂-MMT의 양에 따라 분해특성을 살펴본 결과, 45% 이상의 분해효율을 확인하였다. 추가적으로 향후 운전조건의 최적화를 통해 디젤의 분해효율을 향상시키고, 현장적용을 위해 실제 토양을 대상으로 테스트를 진행할 계획이다. 광촉매를 이용한 철도토양 오염개선 방안은 일반적인 처리방법의 적용이 어려운 고농도 지역을 정화하는데 활용가능성이 높을 것으로 판단된다.

5. 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 ‘철도 환경성 개선 및 평가시스템 개발’ 과제의 일환으로 수행되었음에 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

- (1) Mattock. G, Eilbeck. W. J., Chemical Processer in Wastewater Treatment, Ellis Horowood Ltd, 1987.
- (2) Sano, T., Kutsuna, S., Negishi, N., Takeuchi, K., Effect of Pd-Photodeposition over TiO₂ on Product Selectivity in Photocatalytic Degradation of Vinyl Chloride Monomer, J. Catal. A, pp. 263-270, 2002.
- (3) Hashimoto, K., Kawai, T., Sakata, T., Photocatalytic Reactions of Hydrocarbons and Fossil Fuels with Water, J. Phys. Chem., pp. 4083-4088, 1984.
- (4) Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R., Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions, Environ. Sci. Technol, pp. 494-500, 1991.
- (5) Mills, G., Hoffmann, M. R., Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol on Titanium Dioxide Particles: Identification of Intermediates and Mechanism of Reaction, Environ. Sci. Technol, pp. 1681-1689, 1993.
- (6) V. Subramanian, E. Wolf, P. V. Kamat, J. Phys. Chem. B., Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films?, J. Phys. Chem. B, pp. 11439-11446, 2001.