

## 지르코늄 메조구조체의 합성조건 변화에 따른 인 흡착 특성

이승학 · 이관용 · 이상협<sup>†</sup> · 최용수

한국과학기술연구원 환경공정연구부 수질환경 및 복원연구센터

(2005년 11월 30일 접수, 2006년 5월 30일 채택)

### Phosphate Adsorption Characteristics of Zirconium Mesostructure Synthesized under Different Conditions

Seung-Hak Lee · Kwan-Yong Lee · Sang-Hyup Lee<sup>†</sup> · Yong-Su Choi

Water Environment and Remediation Research Center, Korea Institute of Science and Technology

**ABSTRACT :** In this study, the phosphate adsorption characteristics of zirconium mesostructures synthesized under different conditions were estimated. X-ray diffraction analysis, phosphate adsorption isotherm test and kinetic test was performed for the zirconium mesostructures synthesized at different inorganic/surfactant molar ratio and with different surfactant templates. The test results were analyzed with adsorption models. From this work, it was found that at the inorganic/surfactant molar ratio of  $1/0.50(0.013 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 : 0.068 \cdot \text{surfactant} : 5.55 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , the meso-pores in the material could be most uniformly and clearly formed and thus the adsorption capacity and reaction rate of material could be maximized. And the pore size in the mesostructure increased with the chain length of surfactant template used, and maximum phosphate adsorption amount and reaction rate could be achieved with the zirconium mesostructure synthesized with the surfactant template of dodecyltrimethylammonium bromide.

**Key Words :** Mesostructure, Zirconium, Phosphate, Ion Exchange

**요약 :** 본 연구에서는 지르코늄 메조구조체를 인 흡착제로 사용함에 있어, 구조체 합성에 사용된 지르코늄 무기물과 계면활성제의 물비와 계면활성제의 종류가 지르코늄 메조구조체의 인 흡착능 및 흡착속도에 미치는 영향을 평가하였다. 이를 위해, 무기물/계면활성제의 비율 및 계면활성제의 종류를 달리하여 지르코늄 메조구조체를 합성하고 X선 회절분석을 통해 구조적 특성을 파악하였으며, 등온 흡착과 kinetic 실험을 수행하여 흡착해석모델을 적용한 뒤 각 특성상수를 비교하였다. 결과적으로, 지르코늄 메조구조체를 합성함에 있어 무기물/계면활성제의 물비를  $1/0.50(0.013 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 : 0.068 \cdot \text{surfactant} : 5.55 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 로 하는 경우 가장 규칙적이고 뚜렷한 형태의 메조기공을 가지는 구조체를 얻을 수 있고, 이로부터 인에 대한 흡착능과 흡착속도를 최대로 할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 계면활성제의 탄소체인이 길어짐에 따라 구조체의 기공크기가 커짐을 알 수 있었고, 본 실험에 사용된 계면활성제중 dodecyltrimethylammonium bromide을 형판으로 지르코늄 메조구조체를 합성할 경우 인에 대한 흡착능과 흡착속도를 최대로 할 수 있음을 알 수 있었다.

**주제어 :** 메조구조체, 지르코늄, 인, 이온교환

## 1. 서론

인은 호소 부영양화를 일으키는 주요 원인물질로, 지금까지 수 중의 인을 제거하기 위해 많은 처리공법들이 개발되어 왔다.<sup>1,2)</sup> 인 제거를 위해 사용된 기존의 처리공법들로는 활성 슬러지 법과, Al, Fe, Ca 등과의 결합침전법 등을 들 수 있다. 하지만, 활성 슬러지법은 미생물 반응을 이용하므로 안정적인 제거효 율 확보 및 유지 관리가 어렵고, 결합침전법은 약품비가 많이 소요되고 잉여 슬러지가 과량 발생하는 문제가 있는 것으로 평가되고 있다.<sup>3)</sup> 이에 비해, 흡착제를 이용한 인 제거방법은 제어 및 관리가 용이하고, 특히 폐수 내 저농도로 존재하는 인 제거에 탁월한 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>4)</sup>

최근 메조구조체(mesostructure)는 일정한 크기의 메조기공 (2~50 nm)을 규칙적으로 가지며 큰 비표면적(>1,000 m<sup>2</sup>/g)을 나타내는 특성을 바탕으로, 여러 오염물질에 대한 흡착제로 적용된 바 있다.<sup>5-7)</sup> Zhao et al.은 계면활성제가 포함된 메조구조체를 이용하여 수중의 유기오염물을 제거하였고,<sup>5)</sup> Merchier and Pinnavaia는 Thiol을 주입한 메조구조체를 이용해 수은과 같은 양이온을 흡착 제거하였다.<sup>6)</sup> 또한, 이병천 등은 계면활성제를 형판으로 하는(surfactant-templated) 지르코늄(zirconium, Zr) 메조구조체를 합성하여 인 흡착제로의 적용성을 평가한 결과, 음이온교환수지와 같은 기존의 흡착제에 비해 약 2배 가까이 높은 흡착능을 보임을 보고한 바 있다.<sup>7)</sup>

기존 연구결과에서 지르코늄 메조구조체는 인에 대한 뛰어난 흡착제로 제안되었지만,<sup>7)</sup> 흡착효율 및 흡착기작에 대한 보고가 이루어졌을 뿐, 구조체의 합성조건에 따른 인 흡착 특성변화 등에 대한 연구는 아직 미진한 실정이다. 따라서

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: yisanghyup@kist.re.kr

Tel: 02-958-6945

Fax: 02-958-5839

본 연구에서는, 형판(template)을 구성하는 계면활성제와 구조체의 반응표면을 형성하는 지르코늄 무기물의 합성비, 그리고 구조체 합성에 사용되는 계면활성제의 종류가 지르코늄 메조구조체의 인 흡착능 및 흡착속도에 미치는 영향을 평가하였다. 이를 위해, 무기물/계면활성제의 비율 및 계면활성제의 종류를 달리하여 지르코늄 메조구조체를 합성하고 X선 회절분석을 통해 그 구조적 특성을 파악하였으며, 등온흡착과 kinetic 실험을 수행하여 흡착해석모형을 적용한 뒤 각 특성 상수를 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 지르코늄 메조구조체의 합성

우선, 구조체 합성에 사용된 무기물/계면활성제의 몰비율이 1/0.25, 1/0.50, 1/1.00 으로 되게 하여 지르코늄 메조구조체를 합성하였다. 이를 위해 zirconium sulfate tetrahydrate ( $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , Aldrich Chemical Co., USA) 4.55 g을 증류수 15 g에 용해시켜 지르코늄 용액을 준비하고, hexadecyltrimethyl ammonium bromide(HDTMA-Br,  $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ , Aldrich Chemical Co., USA) 1.25, 2.50, 5.00 g 씩을 각각 증류수 85 g에 용해시켜 계면활성제 용액을 준비하였다. 이후 무기물 용액과 계면활성제 용액을 섞고 2시간 동안 강하게 교반시켰다. 이때, 두 용액의 혼합과 동시에 무색의 고형 침전물이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이후 혼합액을 100 °C에서 48시간 동안 정치시키고, 생성된 침전물을 0.45  $\mu m$  멤브레인 필터로 여과한 뒤, 증류수 50 mL로 5회 세척하였다. 마지막으로 여과된 침전물을 80 °C에서 4시간 동안 건조 뒤, 분쇄하여 분말형태로 실험에 사용하였다.

다음으로, 구조체 합성에 사용된 계면활성제의 꼬리부 탄소체인 길이(carbon chain length of tail)를 달리하여 구조체를 합성하였다. 이를 위해, do-(C<sub>12</sub>-), hexa-(C<sub>16</sub>-), octa- decyltrimethylammonium bromide(C<sub>18</sub>TMA-Br, Aldrich Chemical Co., USA) 2.50 g을 각각 증류수 85 g에 용해시켜 계면활성제 용액을 준비하였고, 이를 지르코늄 용액과 교반시켰다. 이때, 무기물/계면활성제의 비는 1/0.50으로 일정하게 하였으며, 이후 합성절차는 앞서 설명한 방법과 같이 하였다. 합성된 지르코늄 메조구조체의 결정 및 기공구조는 X선 회절분석(X-ray diffraction analysis, DMAX-2500, RIGAKU, Japan)을 통해 평가하였다.

### 2.2. 지르코늄 메조구조체를 이용한 인 흡착

각 조건에서 합성된 지르코늄 메조구조체의 인 흡착능은 등온흡착평형실험을 통해 평가하였다. 이를 위해 57 mL 용량의 유리 시험관에 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 g의 흡착제를 넣고 약 1000 mg/L의 초기농도를 가지는 인 용액을 50 mL씩 주입한 뒤, rotary shaker를 이용해 상온(25 °C)에서 24 시간 동안 교반하였다. 인 용액은 anhydrous potassium phosphate(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Junsei Chemical Co., Japan)를 증류수에 용해시켜 준비하였고, 예비실험을 통해 본 실험에 사용한 모든

흡착제는 6시간 내에 흡착평형에 도달함을 확인하였다. 반응 후, 0.45  $\mu m$  멤브레인 필터를 이용해 액상과 고상을 분리하고 액상에 존재하는 인과 황산이온(sulfate,  $SO_4^{2-}$ )의 농도를 이온 크로마토그래피(Ion chromatography, DX-120, DIONEX, USA)를 이용해 분석하였다.

지르코늄 메조구조체의 흡착속도는 kinetic 실험을 통해 구하였다. 이를 위해 57 mL 용량의 유리 시험관에 각각 0.4 g의 흡착제를 넣고 1000 mg/L의 초기농도를 가지는 인 용액을 50 mL씩 주입한 뒤 rotary shaker(주문제작)에서 반응시켰으며, 교반 후 20, 40, 80, 160, 240 분에 꺼내어 고상과 액상을 분리하였다. 이후 액상 내 존재하는 인 농도를 이온 크로마토그래피를 이용해 분석하였다.

### 2.3. 흡착해석모형

각 조건에서 합성된 지르코늄 메조구조체의 흡착능은 Langmuir isotherm 모델을 이용해 평가하였다. Langmuir isotherm 모델은 식 (1)로 표현할 수 있다.

$$q_e = \frac{bQ_{max}C_e}{1+bC_e} \quad (1)$$

이때,  $q_e$ 는 흡착제에 흡착된 인의 양(mg/g),  $b$ 는 Langmuir 계수(L/kg),  $Q_{max}$ 는 최대흡착량(g/g),  $C_e$ 는 평형상태에서 액상 내 인의 농도를 나타낸다.

지르코늄 메조구조체의 kinetic 실험결과와 Ho and Mackay에 의해 제안된 유사이차반응모형(pseudo-second order kinetic model)을 이용해 해석하였다.<sup>8)</sup> 유사이차반응모형은 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

이때,  $q_t$ 는  $t$ 시간에 흡착된 인의 양(mg/g)을,  $q_e$ 는 평형상태에 도달했을 때 인 흡착량(mg/g)을,  $k$ 는 반응속도 상수(g/mg · min)를 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 메조구조체의 구조적 특성

Fig. 1의 (a), (b), (c)는 각각, 무기물/계면활성제의 몰비가 1/0.50, 1/1.00, 1/0.25로 합성된 지르코늄 메조구조체에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸다. Fig. 1에서 모든 구조체는 비슷한 크기의 회절각( $2\theta$ )에서 피크값을 나타냄을 확인할 수 있었고, 무기물/계면활성제의 몰비가 1/0.50인 경우 지르코늄 메조구조체내 육각기공(hexagonal pore)의 특성피크값((100), (110), (200))중<sup>7)</sup> (100)과 (200) 피크가 다른 경우에 비해 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있었다. 이로부터 무기물/계면활성제의 몰비가 1/0.50인 조건에서, 지르코늄 메조구조체내 메조기공이 가장 규칙적이고 안정적인 육각의 형태를 가짐을

알 수 있었다.

Fig. 2의 (a), (b), (c)는 각각, octa-, hexa-, do-decyltrimethylammonium bromide 계면활성제를 형판(template)으로 하여 합성한 지르코늄 메조구조체에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸다. 여기서 형판으로 사용한 계면활성제의 탄소체인이 짧아짐에 따라(octa > hexa > do) 면지수(100)의 특성피크가 나타나는 회절각의 크기가 2.06°, 2.28°, 2.6°로 커짐을 확인할 수 있었다. 이로부터 구조체내 형성된 기공의 크기는 octa > hexa > do순으로 됨을 알 수 있었다.

3.2. 메조구조체의 인 흡착능

Fig. 3과 Fig. 4는 각각, 서로 다른 무기물/계면활성제 몰비로 합성된 지르코늄 메조구조체와 서로 다른 계면활성제 형판으로 합성된 지르코늄 메조구조체의 인에 대한 등온흡착 실험결과를 나타낸다. Table 1과 Table 2는 각 실험결과에

Langmuir 모델을 적용하여 구한 특성계수값들을 나타낸다.

Table 1에 제시된 각 지르코늄 메조구조체의 최대 흡착량( $Q_{max}$ )을 비교하면 계면활성제/무기물의 비가 1/0.50인 경우 인에 대한 흡착량이 최대가 됨을 알 수 있다. 반응 후 용액 내 잔존하는 황산이온의 농도 역시 1/0.50인 경우 가장 크게 관찰되었다. 이는 지르코늄 메조구조체의 인 제거기작이 구조체내에 포함된 황산이온과의 음이온교환임을 제시한 기존 연구보고<sup>7)</sup>와 일치하는 결과라 할 수 있다. 다른 합성비에 비해 1/0.50에서 인 흡착량이 가장 크게 나타난 이유는 구조체 내에 형성된 기공의 형태로 설명할 수 있다. Fig. 1에서 확인한 바와 같이 1/0.50인 경우 메조기공의 형성이 가장 뚜렷하였고, 이로부터 흡착사이트(이온교환사이트)로 작용하는 구조체의 내부표면(interior surface)이, 치환이온의 이동을 방해하는 구조없이 가장 안정적으로 형성되었기 때문으로 판단된다.

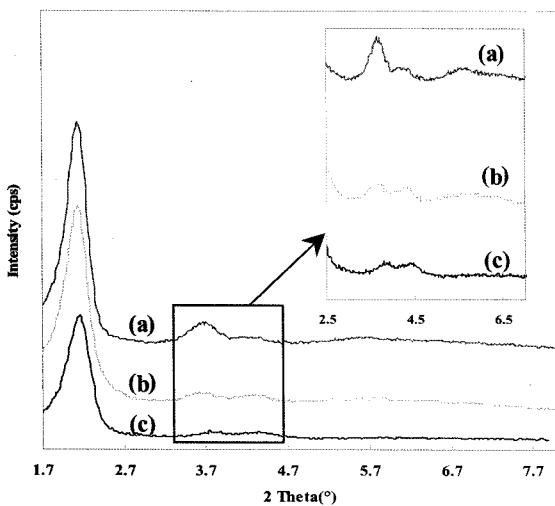


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of zirconium mesostructures synthesized at inorganic/surfactant molar ratio of (a) 1/0.50, (b) 1/1.00 and (c) 1/0.25.

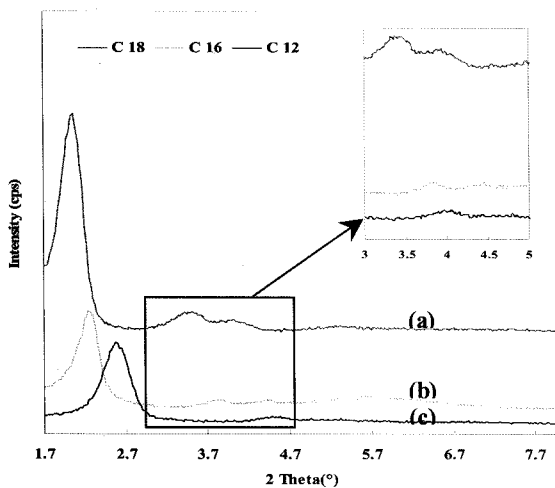


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of zirconium mesostructures synthesized with different surfactant template of (a) octa- (b) hexa- and (c) do-decyltrimethylammonium bromide.

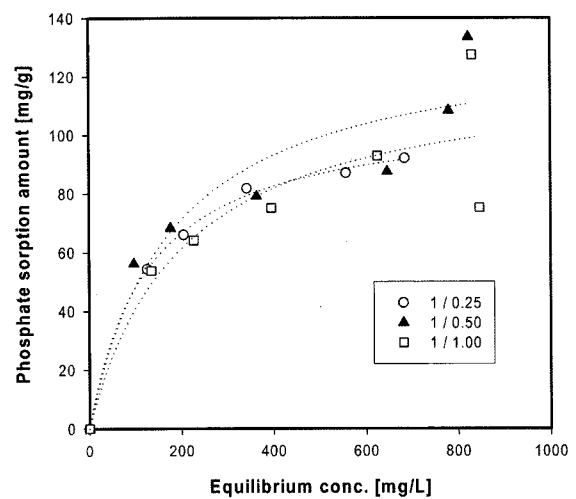


Fig. 3. Phosphate adsorption isotherms on the zirconium mesostructures synthesized at different inorganic/surfactant molar ratio.

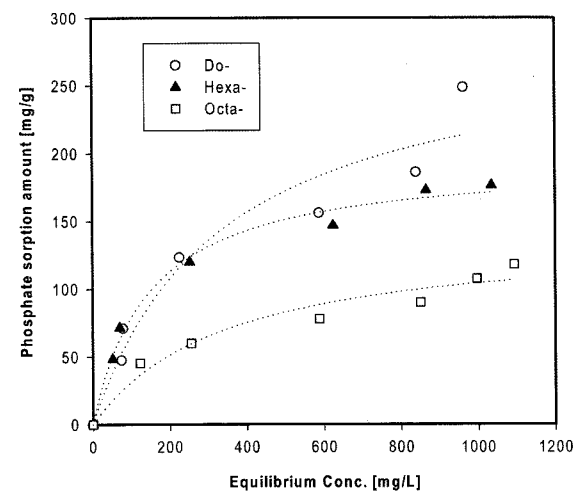


Fig. 4. Phosphate adsorption isotherms on the zirconium mesostructures synthesized with different surfactant( $C_x$ TMA) templates.

**Table 1.** Lanmuir parameters of Zr-mesostructures synthesized at different inorganic/surfactant molar ratios

Inorganic / Surfactant	$r^2$	$b(L/mg)$	$Q_{max}(mg/g)$
1 / 0.25	0.998	0.0079	108.67
1 / 0.50	0.902	0.0056	134.65
1 / 1.00	0.837	0.0049	123.18

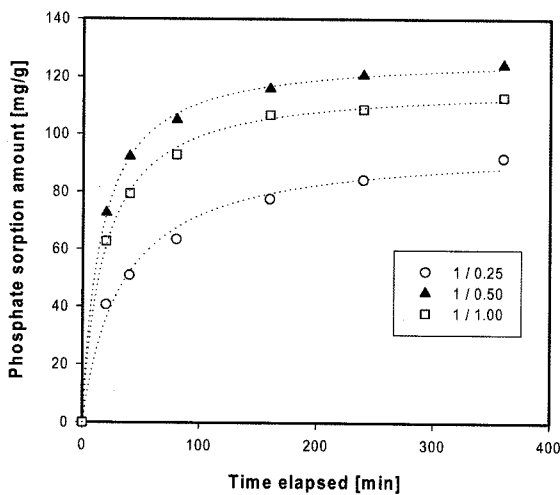
**Table 2.** Lanmuir parameters of Zr-mesostructures synthesized with different CTMA-surfactant templates

Surfactant(CTMA)	$r^2$	$b(L/mg)$	$Q_{max}(mg/g)$
Do-	0.939	0.0029	287.52
Hexa-	0.989	0.0067	195.86
Octa-	0.953	0.0029	140.53

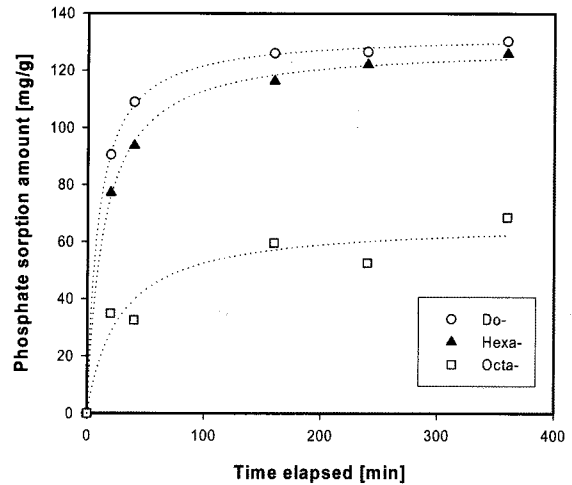
Table 2에서, dodecyltrimethylammonium bromide를 형판으로 하여 지르코늄 메조구조체를 합성한 경우 인에 대한 흡착량이 최대가 됨을 확인할 수 있었다. 본 실험에 사용한 메조구조체는 기공 내부에 계면활성제를 포함하고 있기 때문에 BET법 등을 통해 재료의 비표면적을 정량할 수 없었다. 하지만, 계면활성제를 형판으로 하여 합성한 메조구조체의 경우, sol-gel법을 기반으로 합성한 메조구조체가 불규칙적인 기공분포를 보이는 것과는 달리, 규칙적이고 반복적인(highly ordered) 기공배열을 보이므로 기공의 반지름(탄소체인 길이)을 구조체의 비표면적 변화에 대한 지배인자로 판단할 수 있다. 이에 do-에서 관찰된 최대 흡착량은, do-의 경우 기공의 반지름에 해당하는(기공의 형태를 원으로 가정할 경우) 탄소체인의 길이가 가장 짧아 구조체내 메조기공의 크기가 가장 작게 형성되고, 이로부터 구조체의 비표면적이 최대로 된 데 기인한다고 판단된다.

**3.3. 메조구조체의 인 흡착속도**

Fig. 5와 Fig. 6은 각각, 서로 다른 무기물/계면활성제 몰



**Fig. 5.** Phosphate adsorption kinetics on the zirconium mesostructures synthesized at different inorganic/surfactant molar ratio.



**Fig. 6.** Phosphate adsorption kinetics on the zirconium mesostructures synthesized with different surfactant( $C_x$ TMA) templates.

비로 합성된 지르코늄 메조구조체와 서로 다른 계면활성제 형판으로 합성된 지르코늄 메조구조체의 인에 대한 kinetic 실험결과를 나타낸다. Table 3과 Table 4는 각 실험결과에 유사 이차반응모델을 적용하여 구한 특성계수값들을 나타낸다.

Table 3에 제시된 각 지르코늄 메조구조체의 반응속도상수( $k$ )를 비교해 보면, 무기물/계면활성제의 비가 1/0.50인 경우 인에 대한 흡착속도가 최대가 됨을 알 수 있다. 이는 Shin et al.이 제시한 바와 같이,<sup>9)</sup> 1/0.50인 경우 기공의 형성이 가장 규칙적이어서(Fig. 1), 기공을 통한 구조체 내부 흡착사이트(이온교환사이트)로의 인 확산(diffusion)이 가장 원활히 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 반면 1/0.25의 경우, 계면활성제의 양에 비해 상대적으로 많은 무기물이 구조체를 합성하면서, 일부 간극이 폐색(clogging)하는 현상이 발생하고, 간극이 불규칙적으로 형성되어 구조체 내부 기공분포가 병목 형태(bottle-neck shape)를 이루게 되어 인의 확산이 방해된 것으로 판단된다.

Table 4에 제시된 구조체의 반응속도상수( $k$ )를 비교해 보면, dodecyltrimethylammonium bromide를 형판으로 하여 지르코늄 메조구조체를 합성한 경우 인에 대한 흡착속도가 최대가 됨을 확인할 수 있었다. 가장 작은 크기의 기공을 가짐에도 불구하고 Do-의 경우 흡착속도가 최대가 된 이유는, Do-에서 관찰된 (100)의 피크값이 다른 경우에 비해 큰 것으로부터(Fig. 2) 안정적인 기공형태를 확보했기 때문일 것으로 추정되나, X-선 회절분석결과만으로는 정확한 원인을 파악할 수 없었다.

**Table 3.** Kinetic parameters of Zr-mesostructures synthesized at different inorganic/surfactant molar ratios

Inorganic / Surfactant	$r^2$	$q_c(mg/g)$	$k(g/mg \cdot min)$
1 / 0.25	0.989	96.338	$0.303 \times 10^{-3}$
1 / 0.50	0.999	128.048	$0.497 \times 10^{-3}$
1 / 1.00	0.998	117.523	$0.458 \times 10^{-3}$

**Table 4.** Kinetic parameters of Zr-mesostructures synthesized with different CTMA-surfactant templates

Surfactant(CTMA)	$r^2$	$q_e$ (mg/g)	$k$ (g/mg · min)
Do-	0.999	132.865	$0.818 \times 10^{-3}$
Hexa-	0.998	128.85	$0.550 \times 10^{-3}$
Octa-	0.935	67.074	$0.537 \times 10^{-3}$

#### 4. 결론

본 연구를 통해, 지르코늄 메조구조체를 합성함에 있어 무기물/계면활성제의 몰비를 1/0.50로 하는 경우 가장 규칙적이고 뚜렷한 형태의 메조기공을 가지는 구조체를 얻을 수 있고, 이로부터 인에 대한 흡착능과 흡착속도를 최대로 할 수 있다는 결론을 도출하였다. 또한  $C_xTMA$  계열의 계면활성제를 구조체 합성의 형판으로 사용할 경우, 탄소체인의 길이가 길어짐에 따라 구조체의 기공크기가 커짐을 알 수 있었고, 본 실험에 사용된 계면활성제중 탄소체인의 길이가 가장 짧은 dodecyltrimethylammonium bromide을 형판으로 지르코늄 메조구조체를 합성할 경우 인에 대한 흡착능과 흡착속도를 최대로 할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 사 사

본 연구는 2005년 환경부 “차세대 핵심 환경 기술개발사업”의 지원으로 수행되었기에 관계 지원기관에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Bashan, L. E. and Bashan, Y., “Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use

as fertilizer(1997-2003),” *Water Res.*, **38**(19), 4222~4246 (2004).

2. Kwon, H. B., Lee, C. W., Jun, B. S., Yang, J. D., Weon, S. Y., and Koopman, B., “Recycling waste oyster shells for eutrophication control,” *Resources, Conservation and Recycling*, **41**(1), 75~82(2004).

3. 김민수, 강선홍, “난각을 이용한 폐수중의 인 제거에 관한 연구,” *상하수도학회지*, **18**(2), 174~180(2004).

4. Zhao, D. Y. and Sengupta, A. K., “Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers,” *Water Res.*, **32**(5), 1613~1625(1998).

5. Zhao, H, Nagy, K. L., Waples, J. W., and Vance, G. F., “Surfactant-Templated Mesoporous Silicate Materials as Sorbents for Organic Pollutants in Water,” *Environ. Sci. Technol.*, **34**(22), 4822~4827(2000).

6. Mechier, L. and Pinnavaia, T. J., “Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves: Factors Affecting Hg(II) Uptake,” *Environ. Sci. Technol.*, **32**(18), 2749~2754(1998).

7. 이병천, 이관용, 이상협, 최용수, 박기영, “지르코늄 메조기공 구조체를 이용한 수중의 인 제거,” *상하수도학회지*, **19**(4), 455~461(2005).

8. Ho, Y. S. and McKay, G., “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat,” *Water Res.*, **34**(3) 735~742(2000).

9. Shin, E. W., Han, J. S., Jang, M., Min, S. H., Park, J. K., and Rowell, R. M., “Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents,” *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 912~917(2004).