



표면 개질된 메조기공실리카를 이용한 수중의 인 제거

Surface modified mesoporous silica (SBA-15) for phosphate adsorbents in water

이승연³ · 최재우¹ · 이상협¹ · 이해군² · 이기봉³ · 홍석원^{1*}

Seung-yeon Lee³ · Jae-woo Choi¹ · Sang-hyup Lee¹ · Hae-Goon Lee² · Ki-bong Lee³ · Seok-won Hong^{1*}

1 한국과학기술연구원 국가기반기술연구본부 물환경센터, 2 (주)태성종합기술 기술연구소, 3 고려대학교 화공생명공학부

(2011년 7월 29일 접수 ; 2011년 10월 7일 수정 ; 2011년 10월 12일 채택)

Abstract

The excessive phosphate in water causes eutrophication which destroys water environment. In this study, mesoporous silica was synthesized and several functional groups were attached on it. Samples were tested to identify the ability to remove phosphate. The structures of synthesized materials were analyzed by X-ray diffractions (XRD), Fourier transform-infrared (FT-IR) and surface area analysis, Brunauer-Emmett-Teller (BET). To determine the maximum phosphate adsorption capacities and sorption rate, the equilibrium test and kinetic test was conducted. Among functionalized SBA-15 samples, pure SBA-15 didn't adsorb phosphate but Al-SBA-15 and Ti-SBA-15 showed good performances to remove phosphate. The maximum phosphate adsorption capacity of Al-SBA-15 was efficient compared to other adsorbents.

Key words : Functionalized SBA-15, Mesoporous materials, Phosphate adsorption, Surfactant

주제어 : 기능화된 SBA-15, 메조기공구조체, 인산 흡착, 계면활성제

1. 서 론

인(Phosphorous)은 순환되지 않는 자원임과 동시에 인간의 몸을 구성하는 중요한 성분 중 하나이며 살충제, 세제, 비료와 같은 물질에 포함되어 널리 사용되고 있다. 그러나 이러한 물질들의 과도한 사용은 강, 호수 및 해양에 유입되어 수 생태계에 무기 영양소를 증가시키고 이를 통해 부영양화를 유발하여 수 환경을 파괴시키는 주요한 요인이 된다 (Lee, 1993). 이러한 이유로 수중에 유출되는 인에 대한 기준이 지속적으로 강화되고 있다.

수중에서 인은 산소와 수소의 결합에 의해 인산염 이온

(Phosphate ion) 형태로 존재한다. 이 이온의 화학적 특성을 이용하여, 화학적 침전, 생물학적 처리, 흡착 그리고 이온교환 등의 방법을 통해 수중의 인 제거가 이루어지고 있다. 이 가운데 Ca, Al 과 Fe 등의 물질을 이용한 화학적 침전과 미생물을 통한 생물학적 처리 방법은 가장 널리 이용되고 있는 기법들이다. 하지만 이 두 가지 방법은 낮은 농도에 적용하기 어려우며, 높은 처리 비용과 많은 슬러지 발생량은 실용적인 측면에서 제한 요소로 작용하고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 대체 방법으로 다양한 흡착제들이 수 년간 연구되어지고 있다. Red mud, fly ash, hydrotalcite, activated alumina, zeolite, ion exchange

* Corresponding author Tel:+82-2-958-5844, Fax:+82-2-958-5839, E-mail: swhong@kist.re.kr(Hong, S.)

resin 등이 대표적인 인 제거용 흡착제로 현재 사용되고 있다.

최근 메조기공을 갖는 물질이 다양한 용도에서 새로운 흡착제로서 연구되어지고 있다. 넓은 비표면적과 변형 용이한 반응 표면 크기 등의 특성을 갖는 메조기공구조체는 제올라이트를 대체할 수 있는 물질로서 각광 받고 있다. 또한 기공 크기의 조절 편이성, 균일한 기공과 기능기는 흡착제로서의 이용에 장점이 되고 있다 (김, 2004). 이와 같은 이유로, 메조기공구조체는 중금속, 이온, 유기물 및 이산화탄소 흡착을 위한 흡착제로서 많이 이용되고 있다. 더 나아가, 낮은 가격과 유·무기 기능기와의 좋은 반응성을 갖는 메조기공 실리카는 기능기를 붙이는 기본 물질로 용이하게 이용할 수 있다.

다양한 연구에서, 유독성 물질의 흡착제로 이용되고 있는 메조기공실리카를 인 흡착에 적용하는 방안이 제안된 바 있다(박, 2007). 하지만 실리카의 인산염과의 낮은 화학적 친화도 때문에 인 흡착에 이용하기 위한 기능기를 붙이는 과정이 수반되어야 한다.

본 연구에서는 육방 배열(hexagonal) 구조를 갖는 메조기공실리카(SBA-15)의 기능화와 이를 통한 인 흡착에 응용 연구를 수행하였다. 메조기공구조체의 표면에 반응기 부착을 통한 특정 물질에 대한 기능화는 기존 여타 연구를 통해 다양하게 제시되어 있다. 그러나, 이를 특정 수환경 오염물질을 제거하는데 적용한 사례는 거의 없는 실정이다. 이에 본 연구를 수행하게 되었으며, SBA-15를 합성한 후 두 가지의 기능기를 이용하여 표면 개질된 SBA-15는 수중 인과의 친화도가 향상되었다. 또한 인 평형 흡착, 비평형 흡착 실험을 통하여 기능화된 SBA-15의 인 흡착제로서의 타당성을 입증하였다. 본 연구는 기능화된 SBA-15의 인 흡착의 실용화에 근거 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험방법

2.1 메조기공구조체 물질 합성

메조기공구조체 물질의 합성방법은 유기물질인 계면활성제와 무기 물질을 사용하여 수열 반응을 통해 합성되어지는 것으로, 최초로 개발되었던 메조기공 물질은 실리카 기반을 이용하였다.

본 연구에서는 실리코 기반 메조기공구조체 가운데 산성 조건에서 형성되어지는 육방정계 구조를 갖는 SBA-15를 합성하였고, 이것의 표면에 기능기를 부착하였다.

SBA-15를 합성하기 위하여 유기성 고분자 물질, P123 (Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol))

-block-poly(ethylene glycol))을 micelle 형성하는 계면활성제로, 실리코 전구체로는 TEOS (Tetraethyl orthosilicate)를 사용하였다.

4 g의 P123 을 2 M의 염산 수용액 125 mL에 넣고 녹인 후, 313 K 까지 반응 온도를 올렸다. 위의 수용액에 8.5 g의 TEOS를 넣고 온도를 유지시키며 20 시간 동안 교반시켰다. 완성된 불투명의 혼합물은 373 K의 autoclave에서 24 시간 동안 수열 합성 하였다. 수열 합성이 종료된 생성물은 에탄올/증류수로 세척 후 유기물을 제거하기 위하여 823 K에서 6 시간 소성하였다. 합성된 SBA-15의 결정은 X선 회절분석 (X-ray diffraction analysis, DMAX-2500, RIGAKU, Japan)을 통해 평가하였다.

2.2 기능화된 메조기공구조체 물질 합성

알루미늄 기능기를 합성된 SBA-15의 기공과 표면에 부착하기 위하여 알루미늄 전구체로 aluminum nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$)를 사용하였다. 2.1의 방법으로 합성된 SBA-15 5 g을 125 mL 증류수에 교반 시킴으로써 분말을 분산시킨다. 이후 혼합물에 1.684 g의 알루미늄 전구체, aluminum nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$)를 넣고 24 시간 교반 조건하에서 반응시켰다. 반응된 혼합물은 용매를 휘발시키기 위해 353 K 온도에서 건조한 후, 생성물에 남아있는 유기물들을 제거하기 위해 773 K 고온에서 소성시켰다.

티타늄 기능기의 부착은 TBOT (Tetrabutyl orthotitanate)의 티타늄 전구체와 glycerol (99 wt%), TPAOH (Tetrapropylammonium hydroxide) 용매를 이용하여 이루어졌다. 7.5 mL의 20 % TPAOH (Tetrapropylammonium hydroxide)을 40 mL glycerol (99 wt%)를 포함하고 있는 용액에 0.566 g의 TBOT를 용해시킨다. 이 용액에 2.1에서 합성된 SBA-15 2 g을 주입한 후 373 K에서 24 시간 동안 교반하여 반응 시킨다. 반응이 종료된 생성물은 증류수로 여과, 건조 과정을 거친 후 유기물을 없애기 위해 773 K에서 4 시간 동안 소성시켜 마무리하였다.

위의 두 가지 기능화된 SBA-15은 FT-IR (Mattson Infinity Gold FT-IR spectrometer, USA) 분석을 통해 기능기의 부착 여부를 확인하였다.

2.3 기능기 종류에 따른 인의 평형 흡착 실험

기능기의 종류에 따라 형성된 SBA-15의 인 흡착 능력을 알아보기 위하여 각기 다른 농도의 인 용액에 다른 기능기가 붙여진 SBA-15를 넣고 인 평형 흡착 실험을 수행하였다.

인 용액은 potassium dihydrogen phosphate (K_2HPO_4)를 이용하여 제조하였다. 각기 기능화된 메조기공구조체 0.1 g을 100, 250, 500, 1000 mg/L의 농도를 갖는 50 mL 인 용액에 주입하여 24 시간 동안 20 °C의 온도를 유지시킨 air-shaker에서 반응시켰다. 반응 이후 수용액 상의 구조체와 인 용액을 분리시키기 위하여 45 μ m의 syringe filter를 이용하였다. 인의 농도는 ion chromatography (Dionex, USA)를 사용하여 측정하였다 (Yin, 2006). 각각의 경우에 대한, 기능화된 SBA-15의 최대 흡착 능력을 구하기 위하여 Langmuir equilibrium sorption model을 이용하였으며, equation은 다음과 같다(Bellier, 2006).

$$S = \frac{\alpha\beta C_e}{1 + \alpha C_e}$$

여기서 S 는 평형농도상태에서의 흡착제에 흡착된 인의 양 (mg/g)을 뜻하며 α 는 흡착상수 (L/g)이다. β 는 최대 흡착량 (grams adsorbate/grams adsorbent)을 나타낸다. 그리고 C_e 는 수용액 내에 존재하는 인의 평형농도를 의미한다 (최, 2010)

2.4 기능기의 종류에 따른 인의 비평형 흡착 실험

기능기를 붙인 SBA-15의 시간에 따른 인 흡착능을 확인하기 위해 일정 농도의 인 용액에 합성된 메조기공구조체를 넣고 반응시켜 시간에 따른 농도의 저감양상을 확인하였다.

평형 흡착 실험과 동일한 방법으로, 인 용액은 potassium dihydrogen phosphate (K_2HPO_4)을 이용하였다. 각기 기능화된 SBA-15는 0.1 g 씩 50 mg/L 농도의 인 용액 50mL에 주입하여 반응시켰다. Sampling 방법과 반응 후 농도 분석 방법은 상기 언급한 2.3의 방법과 동일하게 수행되었다.

시간에 따른 인의 흡착 양상에 대해 파악하기 위하여 흡착 실험에서 가장 적합하게 적용된 pseudo-third-order kineitc model이 이용되었으며, equation은 다음과 같다.

$$q_t = q_e - \frac{q_e - q_0}{\sqrt{(1 + 2kt)}}$$

Table 1. The BET results of mesoporous silica(SBA-15) with different functional groups

Samples	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	$V(cm^3g^{-1})$	$D_A(nm)$	$D_{BJH}(nm)$
Pure-SBA-15	1076.7833	1.718222	6.7228	6.0476
Ti-SBA-15	638.6582	0.691040	4.7737	4.2970
Al-SBA-15	842.4602	0.642049	3.0516	2.9664

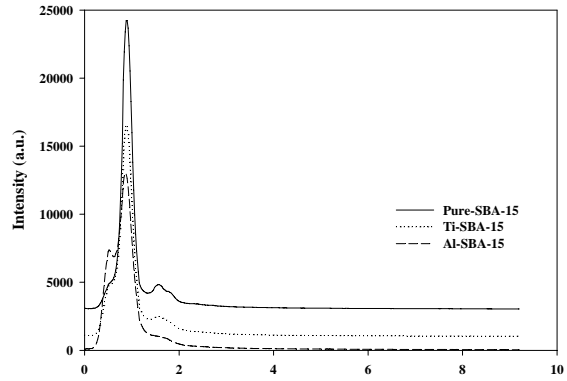


Figure 1. X-ray diffraction patterns for modified mesoporous silica with (a) non (b) titanium (c) aluminium

여기서 q_e 는 평형농도상태에서의 흡착제에 흡착된 인의 양 (mg/g)을 뜻하며 q_t 는 시간 t 에서의 흡착제에 흡착된 인의 양 (mg/g)을 나타낸다. k 는 pseudo-third-order reaction constant를 의미한다 (Choi, 2011).

3. 결과 및 토의

3.1 메조기공구조체의 구조적 특성

Fig 1은 각기 합성된 SBA-15의 XRD 패턴을 나타내었다. 각기 Bragg diffraction peaks (100), (110) 과 (220)에서 피크가 나타나면서 SBA-15 구조가 형성되었다는 것을 증명하였다. 더불어 합성된 SBA-15와 비교하여 기능기를 붙인 SBA-15의 두 번째, 세 번째 피크의 강도가 줄어드는 것을 확인하였다. 이는 SBA-15에 부착된 기능기에 의하여 메조크기의 잘 정렬된 기공의 벽이 두꺼워져 기공의 크기가 줄고 균일성도 낮아지기 때문이다. 이와 같은 현상은 Table 1의 BET 결과 값에서도 동일하게 제시되어 있다. 모든 합성된 SBA-15의 기공들은 메조 크기 범위 안에서 형성되었고, 기능기가 붙지 않은 Pure-SBA-15의 비표면적 값과 기공 크기가 각각 $1076.78 m^2g^{-1}$ 과 6.73 nm로 합성된 SBA-15 중에서 가장 큰 것으로 확인되었다. 또

한 기능이 합성된 SBA-15에 붙을수록 비표면적 값과 기공 크기가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 위의 XRD 값과 동일하게 기능이 붙을수록 기공의 벽이 두꺼워져 기공의 크기 및 균일성이 줄어드는 것을 입증하는 것이다.

합성된 SBA-15에 기능기의 부착 여부는 FT-IR을 통해 확인하였다 (Fig 2). 모든 합성된 실리콘 기반의 SBA-15는 Si-O, Si-OH의 결합을 나타내는 피크 (960 cm^{-1} , $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$)를 나타내었다. 또한 알루미늄과 티타늄이 붙여진 SBA-15는 기능이 부착됨으로써 실라놀 결합이 감소하여 실라놀 피크(960 cm^{-1} , $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$)가 작아지게 되는 것을 확인하였다. Fig 2의 변화된 피크를 통해 기능기들이 화학적으로 SBA-15에 잘 부착되었다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 기능을 붙인 메조기공구조체의 인 평형 흡착 실험

각기 기능화 시킨 SBA-15의 농도에 따른 인 흡착능을 알아보기 위하여 인 흡착 평형 실험을 수행하였다 (Fig 3). 인 흡착능 결과를 Langmuir isotherm model에 적용함으로써 최대 인 흡착량과 흡착 형태를 확인할 수 있었다.

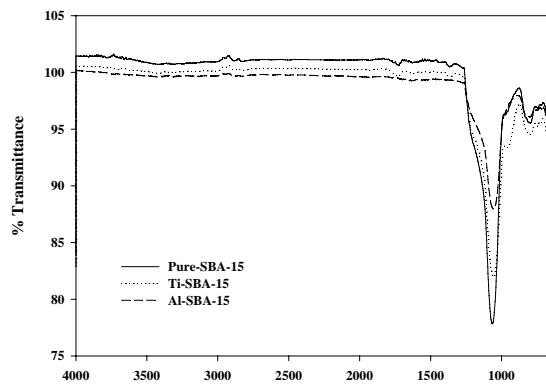


Figure 2. FT-IR peaks of modified mesoporous silica with (a) non (b) titanium (c) aluminium

Table 2에서와 같이 SBA-15는 0.46 mg/g , Ti-SBA-15는 16.22 mg/g 그리고 Al-SBA-15는 39.60 mg/g 의 최대 흡착량을 나타내었다. 기존의 활성 알루미늄, 산화철과 이온교환수지의 인 흡착량 17.50 mg/g (Urano, 1991), 2.00 mg/g (Zeng, 2004) 및 8.21 mg/g (Chen, 2002)과 비교하였을 때, 두 기능화된 SBA-15는 높은 인 흡착능을 갖고 있었다. 또한 티타늄의 낮은 가격을 고려하였을 때, Ti-SBA-15의 인 흡착능은 실제 하수처리 공정에 적용함에 있어 가격 경쟁력이 있음을 확인하였다 (Kurniawan, 2006).

3.3 기능을 붙인 메조기공구조체의 인 비평형 흡착 실험

Fig 4는 시간에 따른 인 제거 양상을 확인하기 위하여 합성한 SBA-15와 기능을 붙인 SBA-15의 인 흡착 비평형 실험 결과를 나타낸 것이다. 3.2에서와 같이 최종 시간에서 기능을 붙이지 않은 SBA-15는 인 제거능을 보이지 않았으며, 기능을 붙인 Al-SBA-15와 Ti-SBA-15를 비교하였을 때 Al-SBA-15가 상대적으로 높은 인 제거능을 나타냈다. 초기 시간에서는 Ti-SBA-15가

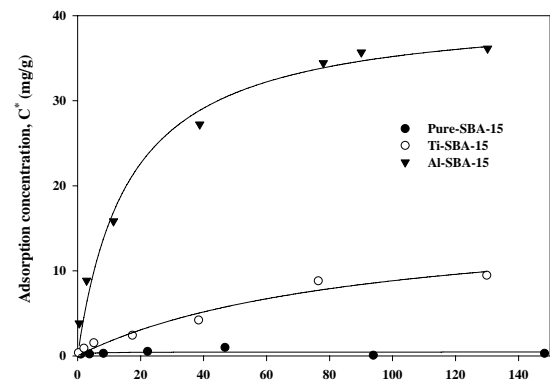


Figure 3. Phosphorous sorption isotherms of modified mesoporous silica with non, titanium and aluminium

Table 2. Langmuir parameters for mesoporous silica (SBA-15) with different functional groups

Functionalized SBA-15	Langmuir parameters		
	a (l kg^{-1})	b (mg g^{-1})	R^2
Pure-SBA-15	0.4567	0.7661	0.0923
Ti-SBA-15	16.2162	0.0111	0.9653
Al-SBA-15	39.6006	0.0666	0.9729

Table 3. Kinetic parameters for mesoporous silica(SBA-15) with different functional groups

Surfactant	Pseudo-third-order kinetics parameters		
	q_e (mg g ⁻¹)	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Pure-SBA-15	0.5817	0.0112	0.2706
Ti-SBA-15	7.28112	0.0719	6.7906
Al-SBA-15	15.597	0.0223	16.0493

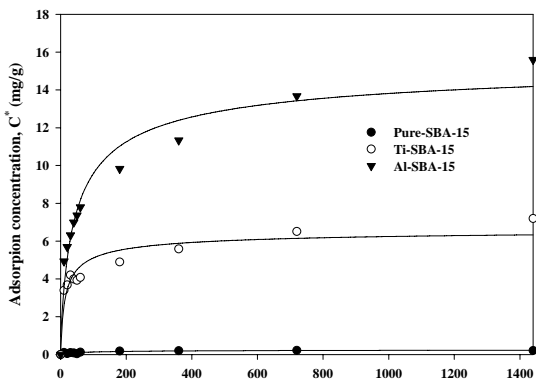


Figure 4. Phosphorous sorption kinetics of modified mesoporous silica with non, titanium and aluminium

Al-SBA-15에 비하여 빠르게 인 제거와 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. Pseudo-third-order model에 적용해 본 결과인 **Table 3**에서도 볼 수 있듯이 Ti-SBA-15 가 0.0719 g/mg/min의 가장 높은 k 값을 나타냈다.

4. 결론 및 제언

실리콘 기반 무기물질과 계면활성제를 이용하여 인과의 친화도가 높은 기능을 붙인 메조기공구조체 (SBA-15)를 합성하여 수용액 상의 인 흡착능을 확인하였다. 기능을 붙이지 않은 SBA-15는 인 흡착능이 거의 나타나지 않았으나, 알루미늄과 티타늄 기능을 붙인 SBA-15는 인 흡착능이 상대적으로 높게 나타났다. 특히 알루미늄을 붙인 SBA-15는 기존 연구되어진 다른 메조기공구조체와 비교하여 높은 인 흡착능을 보였다. 각기 합성된 SBA-15의 인 흡착력은 Langmuir isotherm model을 적용하여 최대 흡착량을 구할 수 있었다. 또한 비평형 흡착과 pseudo-third-order model을 이용하여 기능화된 SBA-15가 시간에 따른 효율 측면에서도 높은 인 흡착능을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 흡착능력이 소진된 메조기

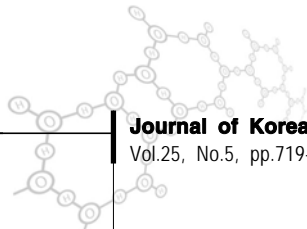
공구조체는 전기화학적 역이온 교환 반응을 이용하여 흡착된 인의 회수 및 소재의 재이용이 가능할 것으로 예상되어 경제성 확보에도 여타 물질과 비교하였을 때 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 예상된다. 이를 통해 실제 하수 처리에 적용시 효율적인 인 흡착제로 이용될 수 있는 가능성을 제시하였다. 향후 알루미늄과 티타늄 외의 유기물 또는 고분자 등의 다른 기능기에 대한 SBA-15의 표면 부착 가능성 및 인 흡착에 응용하는 연구의 필요성과 하수 내에 존재하는 다양한 공존 이온에 대한 경쟁흡착능 확인에 대한 보완 조사가 본 연구를 통해 제시되었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 ‘글로벌탑 환경기술개발사업(Global Top Project)’ 과 ‘환경융합신기술개발사업(Converging Technology Project, 191-101-001)’ 에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

김지만 (2004) 메조포러스 물질의 합성 및 응용, *물리학과 첨단기술*, pp.12-17.
 박상원 (2007) 나노 메조포러스 흡착제를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, *한국환경과학회지*, **16**(6), pp.689-698.
 최재우, 최지윤, 이승연, 이상협(2010) 계면활성제의 다양한 조건에서 합성된 티타늄 메조구조체를 이용한 수중의 인 흡착 특성 연구, *상하수도학회지*, **24**(4), pp.413-423
 Bellier N., Chazarenc F., Comeau Y. (2006) Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite, *Water Research*, **40**, pp.2965-2971.
 Chen, J.P., Chua, M.L., Zhang, B. (2002) Effects of competitive ions, humic acid, and pH on removal of ammonium and phosphorous from the synthetic industrial effluent by ion exchange resins, *Waste Manage.* **22**, pp.711-719.



- Choi, J.W., Lee, S.Y., Park, K.Y., Lee K.B., Kim D.J., Lee, S.H. (2011) Investigation of phosphorous removal from wastewater through ion exchange of mesostructure based on inorganic material, *Desalination*, **266**, pp.281-285
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S. (2006) Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of the Total Environment*, **366**, pp.409-426.
- Lee, A.J., Lee, G.F. (1993). The relationship between phosphorous load and eutrophication response in lake vanda. *Physical and biological processes in Antarctic lakes Antarctic research series*, **59**, pp.197-214
- Yin C., Huo F., Yang P. (2006) UV-vis spectroscopic study directly detecting inorganic phosphorus in urine and our reagent kit, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **384**, pp.774-779.
- Urano, K., Tachikawa, H. (1991) Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**, pp.1893-1896.
- Zeng, L., Li, X., Liu, J. (2004) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings, *Water Res.* **38**, pp.1318-1326.