



티타늄과 실리콘 기반의 메조구조체를 이용한 수중의 인 제거

Phosphate removal in water by mesostructure based on titanium and silica

이승연² · 최재우¹ · 이상협¹ · 이기봉² · 홍석원^{1*}

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

1 한국과학기술연구원 국가기반기술연구본부 물환경센터, 2 고려대학교 화공생명공학과

(2011년 8월 1일 접수 ; 2011년 10월 7일 수정 , 2011년 10월 12일 채택)

Abstract

In this study, it was investigated that the feasibility of utilizing inorganic mesostructures for removal of phosphate in water. The comparison of the efficiency for phosphate adsorption between inorganic mesostructures was conducted. X-ray diffraction(XRD) and Brunauer-Emmett-Teller(BET) methods were used to characterize these mesostructures. The efficiencies of silica and titanium mesostructures for the removal of phosphate from aqueous solution were investigated. Equilibrium data were analyzed using the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacities of mesostructure adsorbents were found to be 49.3 and 19.5 mg g⁻¹ for the titanium and silica mesostructures, respectively. The adsorption kinetics was described by a pseudo third-order kinetic model. The results from this study indicated that the titanium mesostructure has the potential to be utilized for the cost-effective removal of phosphate from wastewater.

Key words : Mesostructure, Phosphate removal, Silica, Titanium

주제어 : 메조구조체, 인 제거, 실리카, 티타늄

1. 서론

인(Phosphorous)은 생명체와 자연계 내에서 이온(Phosphate ion) 형태로 대부분 낮은 농도에서 존재하며 생명체에 필수적인 영양소이자 세제와 비료 등 인간의 삶에서 꼭 필요한 요소이다. 하지만 축산 및 산업 폐수를 통해 유출되는 과도한 양의 인은 수중에서 부영양화를 일으켜 수 생태계를 파괴하고 인간의 건강까지 위협하는 성분이기도 하다 (Lee, 1993). 이러한 이유로 지표수의 부영양화 및 오염을 방지하기 위한 축산·제조업의 폐수 관리가 매우 중

요하다.

많은 연구자들이 수중의 인을 제거하는 방법에 대해 연구를 진행하고 있으며, 이를 통해 화학·생물학적 처리와 흡착 기법 등의 여러 가지 인 제거 기술들이 발달하였다. 하지만 이러한 기술들은 복잡한 처리과정, 높은 가격, 저농도에서의 낮은 인 제거 효율 등으로 인하여 현재 수중의 인 제거에는 문제점을 갖고 있다. 반면, 이와 같은 문제를 보완할 수 있는 기법으로서 흡착은 적은 양의 슬러지 발생, 기술의 용이성, 인 회수 가능성 등의 장점을 갖고 있다 (Liu, 2008).

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

최근에는 무기물 기반 메조구조체가 지니고 있는 높은 흡착력을 이용하여 인 제거 기술에 도입한 연구들이 증가하고 있다 (김, 2004). 무기 기반 메조구조체는 계면활성제의 자가 조립(self-assembly)을 통해 메조 크기의 균일한 기공을 형성하여 오염물질과 반응할 수 있는 비표면적을 증가시킬 수 있는 특성을 지니고 있다. 또한 메조구조체의 기반이 되는 무기물을 다양하게 변화시킬 수 있고 쉽고 빠르게 합성이 가능하며, 계면활성제의 체인 길이에 따라 입자와 기공 크기 조절 (2~50 nm)이 용이하다. 이러한 메조구조체가 갖는 넓은 비표면적 및 다공성 구조는 중금속이나 이온 등과 같은 오염 물질에 대한 높은 흡착 효율을 가지고 있다 (Kresge, 1992; 박, 2007).

최근 연구에서는 기존의 상용화 된 흡착제보다 높은 비표면적을 지닌 지르코늄 메조구조체가 인 제거 효율이 높다고 보고된 바도 있다 (이, 2005; Lee, 2007; Yeon, 2008). 그러나 지르코늄 메조구조체의 높은 합성 비용으로 인하여 실용화에는 어려움이 있기 때문에 경제성과 효율성 측면에서 우수한 기반 물질인 실리카와 티타늄이 메조구조체의 기반으로 이용될 수 있다. 이들은 지르코늄과 화학적 특성이 비슷하며, 더 강하고 조밀하게 안정한 메조구조체를 형성하여 지르코늄 메조구조체의 낮은 경제성을 보완할 수 있는 기반으로 사용이 가능하다. 1992년 Mobil Oil company에서 처음으로 실리카 기반 메조구조체를 합성하였으며, 최근 티타늄 기반 메조구조체의 합성이 이루어졌음이 기존 연구에 의해 알려져 있다 (Choi, 2011).

본 연구에서는 실리카와 티타늄을 기반으로 한 메조구조체의 합성과 다양한 농도와 시간에 따른 인 흡착 효율 및 흡착 양상을 확인하였으며, 각각의 다른 무기물 기반 메조구조체의 흡착 효율을 비교하였다. 또한 다른 기반의 무기물 메조구조체를 이용한 인 흡착 연구는 실제 하수 인 제거에 적용할 수 있는 근거 자료로 활용될 것으로 판단된다.

2. 실험방법

2.1 메조구조체 합성

실리카 기반의 메조구조체(SM)를 합성하기 위해 micelle 을 형성하는 계면활성제 hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), 실리카 전구체 silica sulfate ($\text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$), 염화수소 (HCl)와 증류수를 사용하였다. 3.5 g의 CTAB를 0.4 M 50 mL의 염산 수용액에 일정 시간 용해시키고, 50 mL의 증류수에 녹아있는 2.5 g의 silica sulfate를 강하게 교반 하여 계면활성제가 용해되어 있는 수용액에 떨어뜨린 후 2 시간 동안 반응시킨다. 실리카 전구체는 반응과 동시에 계면활성제 수용액과 반응하

여 흰색 침전이 형성되는 것을 확인하였다. 반응시킨 불투명한 혼합물을 363 K autoclave에서 48 시간 동안 수열합성시킨 후 계면활성제를 제거하기 위하여 에탄올과 증류수로 반복 세척한다. 세척된 생성물은 여과와 건조과정을 통해 파우더 형태의 메조구조체로 완성되었다 (Choi, 2011).

티타늄 기반 메조구조체(TM)의 합성은 계면활성제 hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)와 티타늄 전구체 titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate ($\text{TiOSO}_4\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$), 염화수소 (HCl)와 증류수를 사용하였고, 합성 방법은 상기 실리카 기반 메조구조체(SM)와 동일한 과정이다.

합성된 TM과 SM의 물질 특성을 확인하기 위하여 X-ray diffraction(XRD)와 Brunauer-Emmett-Teller (BET)를 이용하였다. XRD는 X선을 물질과 충돌하게 하면 일부가 회절을 일으키게 되는데, 그 회절각과 강도는 물질의 구조상 고유한 것으로서 이 회절 X선을 이용하여 물질의 종류와 특성에 대한 정보를 확인할 수 있는 방법이다. BET 측정법은 저온 질소 흡착법이라고도 하며, 합성된 물질에 일정한 압력을 갖는 질소 가스를 주입한다. 이 때 질소 가스 가운데 일부가 물질의 표면에 흡착되게 되는데 이와 동시에 가스의 압력이 변하게 된다. 이 압력변화를 측정하여 흡착된 기체의 부피와 분자의 개수를 산정할 수 있다. 분자의 개수와 압력 변화, 그리고 물질의 비표면적 사이의 관계를 나타낸 식이 BET equation이다. 이를 통해 합성된 물질의 비표면적과 기공의 크기 등을 산출해 낼 수 있다.

2.2 인 평형 흡착 실험

합성된 실리카와 티타늄 메조기공구조체의 인 흡착 능력을 알아보기 위하여 각기 다른 농도의 인 용액에 각각 기반이 다른 메조구조체를 넣고 인 평형 흡착 실험을 하였다. 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 반응시켰다. 반응 이후 수용액 상의 구조체와 인 용액을 분리시키기 위하여 0.45 μm 의 syringe filter를 이용하였다. 인의 농도는 ion chromatography (Dionex, USA)를 사용하여 측정하였다.

실리카와 티타늄 메조구조체의 인에 대한 최대 흡착능을 구하기 위하여 Langmuir equilibrium sorption model을 이용하였으며, equation은 다음과 같다.

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

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).

2.3 인 비평형 흡착 실험

시간에 따른 인 흡착 양상을 확인하기 위해 합성된 실리카와 티타늄 메조구조체의 인 비평형 흡착을 수행하였다.

Potassium dihydrogen phosphate (K_2HPO_4)를 인 농도 조절용 시약으로 이용하였고 각기 합성된 메조구조체 0.1 g을 50 mg/L의 농도를 갖는 50 mL 인 용액에 주입하여 반응시켰다. 반응 이후 일정 시간 (30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 540, 720, 1440 min) 간격에 따라 수용액 상의 인 농도를 측정하였다. 시료의 획득 방법과 농도의 측정 방법은 2.2에서 언급한 것과 동일하게 수행되었다.

시간에 따른 인의 흡착 양상에 대해 파악하기 위하여 가장 일반적으로 이용되고 있는 pseudo-third-order kinetic model이 이용되었으며, equation은 다음과 같다.

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

여기서 q_e 는 평형농도상태에서의 흡착제에 흡착된 인의 양 (mg/g)을 뜻하며 k 는 third-order reaction constant이다. q_t 는 시간 t 에서의 흡착제에 흡착된 인의 양 (mg/g)을 나타낸다 (Peleka, 2009).

3. 결과 및 토의

3.1 메조구조체의 특성

메조기공구조체는 큰 비표면적과 기공 조절의 용이성에 의해 흡착제로 많이 사용된다. 본 연구에서 합성된 실리카와 티타늄 메조구조체의 넓은 비표면적은 수중에 존재하는 분자 또는 촉매 표면과 반응할 수 있는 면적을 증가시켜주고 다양한 기공의 크기와 균일한 기공의 형상은 반응하는 분자들의 확산을 용이하게 해줄 수 있다. SM과 TM의 BET 비표면적 값은 각각 910 과 950 $m^2 g^{-1}$ 이다. 기존 연구 가운데 가장 큰 비표면적을 갖는 실리카 기반 메조구조체는 959 $m^2 g^{-1}$ 이었다 (Cooper, 1999).

대부분의 고체 물질은 결정화를 통해 구조적 특성이 파악되며 결정성 물질의 X-ray diffraction 패턴을 통해 결정의 구조를 알 수 있다. SM과 TM의 XRD 결과가 Fig 1에 도시되었다. 낮은 각에서 측정된 SM의 XRD 세 피크(Fig

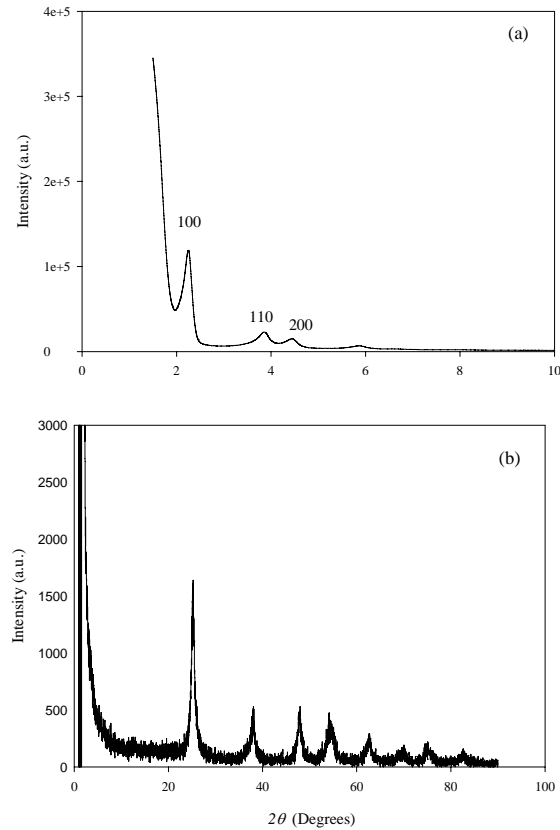


Figure 1. (a) X-ray diffraction patterns of synthesized Silica Mesostucture (SM)
(b) X-ray diffraction patterns of synthesized Titanium Mesostucture (TM)

1a)는 전형적인 실리카 메조구조체를 나타내는 육방형 (hexagonal) 격자 구조를 나타내고 있다. TM의 넓은 범위의 각에서 측정된 XRD 피크 또한 TM이 육방형 구조를 갖는 메조구조체임을 보여주고 있다. 또한 나노 구조의 (110) 면에서 강한 1차 피크와 (220) 면에서 1차 보다 약한 2차 피크를 나타내는 결정 구조를 갖는 입방 구조의 메조기공을 확인할 수 있다. Fig 1b는 TM의 높은 범위의 2θ XRD 패턴을 나타내고 있는 것으로서, 23° 근처의 넓은 피크를 통해 육방형의 메조기공구조를 보여주고 있다.

3.2 평형 흡착 실험

Table 1과 Fig 2는 다양한 인 농도에서 SM과 TM의 인 흡착 실험을 Langmuir sorption isotherm model에 적용한 결과와 파라미터를 나타내고 있다. 본 결과를 통해 티타늄 메조구조체가 실리카 기반의 메조구조체 보다 높은 인

Table 1. Langmuir parameters for silica and titanium mesostructure

Material	Langmuir parameters		
	a (l kg ⁻¹)	b (mg g ⁻¹)	R^2
TM	0.61	49.3	0.8996
SM	0.25	19.5	0.9202

Table 2. Langmuir parameters for adsorbents of phosphate

Material	Langmuir parameters	
	a (L mg ⁻¹)	b (mg g ⁻¹)
Titanium Mesostructure	0.61	49.28
Silica Mesostucture	0.25	19.52
Zirconium Mesostucture	0.06	51.74
Steel slag	-	2.20
Apatite	0.44	8.21
Aluminium oxide S	-	34.57

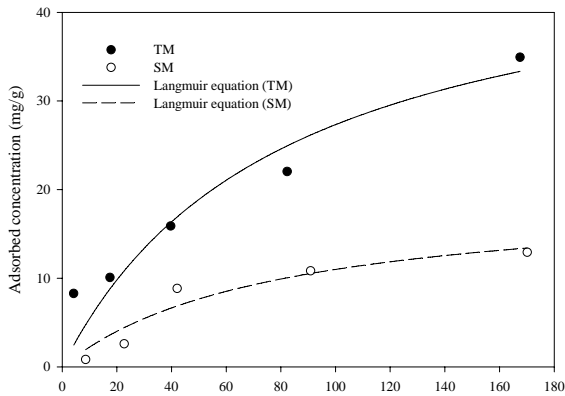


Figure 2. Phosphate sorption isotherms of silica and titanium mesostructure

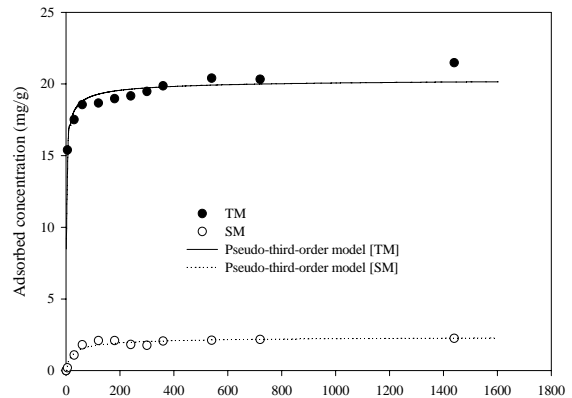


Figure 3. Phosphate sorption kinetics of silica and titanium mesostructure

흡착능을 갖고 있는 것을 확인하였다. 특히 티타늄 메조구조체 단위 질량당 (g) 약 49.3 mg의 인이 흡착되었으며, 결합에너지(α)를 통해 저농도에서의 흡착효율이 실리카 메조구조체보다 높은 경향을 나타내고 있음을 확인하였다. 이는 티타늄이 산화되면서 인과 친화도가 높은 티타늄 옥사이드를 형성하고, 이는 인과 착물 형태로 부착되어 높은 흡착능을 이루는 것으로 판단된다. Table 2의 Langmuir parameter 중 최대 흡착량(β)을 통해 티타늄 메조구조체가 다른 기존의 흡착제인 steel slag (11.12 mg/g), ion exchange resin (2.00 mg/g), 그리고 aluminium oxide

(17.50 mg/g) 보다 높은 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다 (Urano, 1991; Chen, 2002; Penn, 2011). 또한 비교된 모든 메조구조체에서 기존 물질보다 인에 대한 높은 흡착능이 나타나는 것으로 미루어 볼 때, 메조구조체가 흡착제로서 우수한 특성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

3.3 비평형 흡착실험

반응 시간에 따른 합성된 메조구조체의 인 흡착 양상을 확인하기 위한 비평형 흡착 실험 결과를 Fig 3에 나타내었다. 3.2의 평형 흡착 실험 결과와 동일하게 인과의 친화도가

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

Materials	Pseudo-third-order kinetics parameters		
	q_e (mg g ⁻¹)	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
TM	21.48	1.2256	0.9894
SM	2.25	0.0016	0.9437

높은 TM에 의한 흡착량이 SM 보다 빠르게 일어나는 것을 확인 하였다. 두 가지 메조구조체 모두 120 분 이내에 인 흡착 평형에 도달 하였고, 1440 분 후의 비평형 흡착 결과 값은 합성된 두 가지 메조구조체의 시간에 따른 흡착 양상을 예측하기 위한 pseudo-third-order model 에 적합하게 적용되었다. 또한 상기 모델을 이용하여 구득한 파라미터 가운데 third-order reaction constant (k)의 값을 비교하였을 때, 수중의 인에 대한 초기 반응 속도 역시 TM이 빠르다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론 및 제언

본 연구에서는 수중의 인 제거를 위해 실리카와 티타늄으로 구성된 메조구조 흡착제를 사용하였다. 티타늄 메조구조체가 실리카 메조구조체에 비하여 효율적인 인 흡착능을 갖는 것을 확인하였다. 평형 흡착 결과는 Langmuir sorption isotherm에 적절하게 대응 되었고, 이를 통해 구득한 SM과 TM의 최대 흡착량은 각각 19.5mg/g과 49.3mg/g으로 나타났다. 비평형 흡착 결과는 pseudo-third-order model을 이용하여 실측치와 모델치를 비교하였으며, 각 자료에 모델이 높은 적용성을 나타냈다. 본 연구를 통해 티타늄 메조구조체는 상대적으로 낮은 가격과 높은 인 흡착 능력을 지닌 물질이며, 초기 반응 흡착 속도가 매우 빠르게 때문에 수중의 인 제거에 있어 시간적, 경제적으로 효율적인 흡착제임을 확인하였고 실제 하수에 경제적인 흡착제로 사용될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 티타늄 메조구조체를 이용하여 반응기 내에서의 다양한 운전조건에 대한 영향성 평가를 추가적으로 고찰해 볼 필요가 있다.

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.

이관용, 이병진, 이상협, 최용수, 박기영 (2005) 지르코늄 메조기공구조체에 의한 인 제거, *대한토목학회 정기학술대회*, pp.368-371.

최재우, 최지운, 이승연, 이상협 (2010) 계면활성제의 다양한 조건에서 합성된 티타늄 메조구조체를 이용한 수중의 인 흡착 특성 연구, *상하수도학회지*, **24**(4), pp.413-423

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 Management*, **22**, pp.711-719.

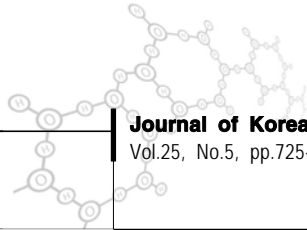
Choi, J.W., Choi, Y.S., Kim, D.J., Lee, S.H. (2011) Characteristics of phosphorus adsorption for a titanium mesostructure synthesized with various surfactants, *Environmental Technology*, **32**(12), pp.1419-1425.

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

Cooper, C., Burch, R. (1999) Mesoporous materials for water treatment processes, *Water Research*, **33**, pp.3689-3694.

Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, pp.710-712.

Lee, R.B. (1993) Control of net uptake of nutrients by regulation of influx in barley plants recovering from



- nutrient deficiency, *Annals of Botany*, **72**(3), pp.223–230.
- Lee, S., Lee, B.C., Lee, K.Y., Lee, S.H., Iwamoto, M. (2007) Phosphate sorption characteristics of zirconium meso-structure synthesized under different conditions, *Environmental Technology*, **28**, pp.785–792.
- Liu H., Sun X., Yin C., Hu C. (2008) Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 , *Journal of Hazardous Materials*, **151**, pp.616–622.
- Peleka, E.N., Deliyanni, E.A. (2009) Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions, *Desalination*, **245**, pp.357–371.
- Penn, C.J., McGrath, J.M. (2011) Predicting phosphorus sorption onto steel slag using a flow-through approach with application to a pilot scale system, *Journal of Water Resource and Protection*, **3**(4), pp.235–244.
- 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 and Engineering Chemistry Research*, **20**, pp.1893–1896.
- Yeon, K.H., Park, H.S., Lee, S.H., Park, Y.M., Lee, S.H., Iwamoto, M. (2008) Zirconium mesostructures immobilized in calcium alginate for phosphate removal, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25**(5), pp.1040–1046.