

TiO₂ 기반의 다양한 금속산화물 첨가와 중공사형 흡착제의 비소 흡착 특성

엄한기 · 장영희* · 김성수†

경기대학교 환경에너지공학과, *경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
(2019년 3월 11일 접수, 2019년 4월 3일 심사, 2019년 4월 30일 채택)

Various Metal Oxide Additions Based on TiO₂ and Adsorption Characteristics of Hollow Fiber Adsorbent on Arsenic

Hanki Eom, Younghee Jang*, and Sung Su Kim†

Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42 Gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received March 11, 2019; Revised April 3, 2019; Accepted April 30, 2019)

초 록

본 연구에서는 TiO₂를 기반으로 한 중공사형 흡착제를 제조와 다양한 금속산화물 첨가에 따른 비소 흡착 특성을 평가하였다. 실험 결과 TiO₂ 중공사형 흡착제가 가장 우수한 비소 흡착 성능을 보였으며, 금속산화물을 첨가한 경우 금속산화물이 TiO₂ 표면의 산점을 막음으로 인해 오히려 비소 흡착 성능이 저하되었다. 그러나 장시간 비소 흡착 성능을 비교한 결과 Al₂O₃를 첨가한 중공사형 흡착제의 비소 흡착 성능이 증진되었다. 또한 비표면적 및 기공 크기가 상대적으로 클수록 비소 흡착 성능이 우수하였으며, 루이스 산점과 브뢴스테드 산점이 풍부하게 존재할수록 흡착에 유리한 사이트가 제공됨을 확인하였다. 이를 통해 기존 파우더 형태의 상용 TiO₂를 담체 형태로도 제조하여 소규모 정수처리 시설에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

Abstract

In this study, the hollow fibers from TiO₂ and various metal oxides additives were fabricated and characterized in order to remove the arsenic substance from a contaminated water. Experimental results showed the best arsenic adsorption performance from pristine TiO₂ hollow fibers. When metal oxides were added, the metal oxides reduced the acid sites on the surface of TiO₂ and the arsenic adsorption performance decreased. However, the long term arsenic adsorption performance was enhanced and showed better performance than that of using pristine TiO₂ hollow fibers when Al₂O₃ was added during the hollow fiber fabrication. In addition, the arsenic adsorption performance showed a high dependency on the specific surface area of hollow fibers. It was confirmed that the abundance of Lewis and Bronsted acid sites provided was favorable for the arsenic adsorption. It was also demonstrated that commercially available TiO₂ powders can be an attractive candidate material for manufacturing hollow fibers for a small scale water treatment plant.

Keywords: Adsorption, Arsenic, Hollow fiber, Metal oxide, Specific surface, TiO₂

1. 서 론

비소(arsenic)는 주기율표상 15족의 질소족에 해당되며, 지구에서 20번째로 가장 많이 분포된 원소이다. 비소는 자연환경에서 산소, 염소 등과 결합된 상태로 존재한다[1]. 또한 발암성 물질로 독성이 매우

큰 증폭속으로 알려져 있다[2,3]. 음용수를 통해 인체가 비소에 노출될 경우 암 유발뿐만 아니라 심혈관 질환 등 만성 질환이 유발된다. 수계에서 비소는 일반적으로 0.05 mg/L 이하로 존재하지만 pH 및 주변 환경에 따라 국부적으로 2.0 mg/L까지 고농도로 발생되기도 한다[4]. EPA에서는 비소의 음용수 법적 기준을 0.01 mg/L 이하로 규제하고 있으며, 유럽 등 선진국에서도 동일한 기준을 적용하고 있다. 국내의 경우 전국 지하수에 대한 비소농도를 분석한 결과, 10 µg/L 이상 검출되는 지역이 상당한 것으로 보고되었다[5]. 보통 대규모 정수처리 시설에 비해 지하수를 관리하는 소규모 정수처리시설은 비소 관리가 매우 미흡한 실정이다[6]. 이에 따라 소규모 정수처리시설에 적용하기

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 154-42 Gwanggyosanro,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-257-7689 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

위한 비소 제거기술의 상용화가 필요하다[7].

지하수 내 포함된 비소를 제거하는 가장 효율적인 방법에는 금속산화물을 이용한 흡착법이 있다[8]. 수중 비소는 As(III), As(V)로 존재하고, 형태는 As(III)의 경우 $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, As(V)는 $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ 등 산화음이온 또는 중성의 상태로 존재한다. 비소 흡착은 흡착제의 비표면적에 의한 흡착 메커니즘 연구와 흡착제의 나노화 및 흡착 성능 증가에 관한 연구가 집중되었다. 비소는 흡착제 표면의 OH 또는 OH_2 와 리간드 교환반응에 의해 제거되는 것으로 알려져 있다. 또한 금속산화물은 철, 마그네사이트 등 분말 형태의 연구가 주를 이루었으며, TiO_2 등을 이용한 담체 형태의 연구는 미비한 실정이다[8].

TiO_2 는 백색 안료로써 합성섬유, 도료, 고무, 종이, 플라스틱 등에 널리 쓰이는 무기재료로 오래전부터 활성촉매의 지지체로 연구가 많이 진행되었다[9]. TiO_2 는 제조방법에 따라 구성 비율이 달라지며, 이로 인해 지지체 표면의 산도 및 표면 격자산소의 비화학적 양론비에 영향을 준다[10]. 일반적인 상용 TiO_2 는 원료인 ilmenite ($FeO \cdot TiO_2$)를 황산으로 처리하는 황산법과 원료인 rutile 광을 환원제 존재 하에 염소 또는 염화수소로 처리하는 염소법으로 제조된다. 황산법에 의해 제조된 TiO_2 는 anatase 구조를 가지며, 표면에 남아 있는 황 이온이 TiO_2 구조에 영향을 미친다. 이와 달리 염소법에 의해 제조된 TiO_2 는 균일한 입자크기 분포를 가지며, 단일구조의 TiO_2 순도가 높지 않은 특징이 있다. TiO_2 는 anatase, rutile, brookite, amorphous의 4가지 구조를 나타내며, 이 중 anatase, rutile만이 촉매로서 활성을 갖는다[11]. Anatase는 TiO_2 의 준안정성의 형태로 약 700 °C 이상 고온에서 rutile로 전환되며, rutile의 경우 열역학적으로 안정된 형태이다. TiO_2 제조 시 소성온도가 낮은 경우 anatase TiO_2 가 생성되고, 소성온도가 높은 경우 rutile TiO_2 가 제조됨에 따라 소성온도 차이에 의해 TiO_2 의 비표면적 변화가 발생하는 것으로 알려져 있다[12].

중공사 제조 연구는 1960년대부터 시작되었으며, 고분자 분리막 기술은 하·폐수처리, 정수처리, 막 증류, 기체분리 등 다양한 산업에 응용되면서 빠르게 성장하였다. 중공사는 단위 부피당 막 면적의 비율이 매우 커 단위 모듈이 처리할 수 있는 처리수의 생산성이 높다. 또한 중공사는 inside-out, outside-in 공정에서 모두 적용이 가능하여 다양한 조건에서 적용이 용이하다[13]. 중공사는 주로 상전이법을 이용한 방사공정을 통해 제조된다. 상전이법을 이용한 중공사 제조는 고분자 용액의 상전이를 유도하는 힘의 종류에 따라 크게 비용매유도 상전이법(nonsolvent induced phase separation, NIPs)과 열유도 상전이법(thermally induced phase separation, TIPs)으로 나뉜다[14]. 비용매유도 상전이법은 중공사 제조에 있어 고분자 응고속도가 중공사 구조를 결정하는 중요한 인자이다. 고분자 응고속도는 고분자 용액에 포함된 용매와 외부 비용매 사이의 교환속도와 밀접한 관련이 있다. 중공사 방사공정에서 용매와 비용매 사이의 교환속도에 영향을 미치는 인자로 노즐과 외부 응고조 사이의 거리, 외부 응고조의 조성, 고분자 용액의 조성, 방사속도, 내부 응고제의 조성 및 유속 등이 있다[14]. Wang 등(1999)의 연구에서 방사 노즐과 외부 응고제 사이의 거리가 중공사 외부 활성층 구조 형성에 영향을 미치는 요인이라고 보고하였다[15]. Deshmukh and Li (1998)는 외부 응고제에 많은 양의 에탄올이 포함될수록 용매와 외부 응고제 사이의 교환속도는 감소하며, 중공사 단면에 sponge-like 구조가 형성되는 것을 관찰하였다[16]. 또한 고농도의 고분자 용액은 표면 활성층의 기공 부피를 감소시키는 등 담체 형태의 중공사에서 다양한 기공 구조를 형성하기 위한 공정 인자를 파악하는 연구가 진행되었으나 이를 비소 제거에 적용한 연구는 미비한 실정이다.

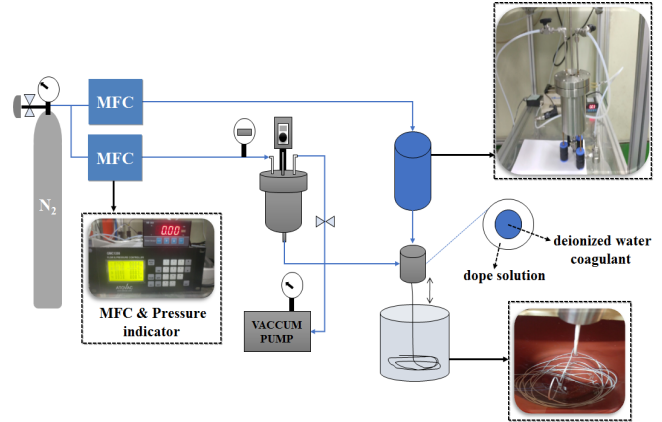


Figure 1. Process diagram for manufacturing hollow fiber.

따라서 본 연구에서는 지하수 내 비소 제거를 목적으로 소규모 정수처리시설에 적용을 위해 TiO_2 를 이용한 중공사형 흡착제를 제조하였다. 또한 비소 흡착 성능을 증진시키기 위해 다양한 금속산화물의 첨가와 이에 따른 중공사형 흡착제의 표면 및 흡착 특성을 연구하였다. 주요 연구내용은 TiO_2 중공사형 흡착제와 첨가제 추가에 의한 비소 흡착 성능을 비교하였으며, 중공사형 흡착제의 비표면적, 기공 크기, 표면 전하밀도 및 등온흡착을 통한 비소 흡착 특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 방법

2.1.1. 중공사형 흡착제 제조

본 연구에서는 TiO_2 를 기반으로 한 중공사를 제조하고 이를 흡착제 형태로 성형하여 중공사형 흡착제의 비소 흡착 성능을 확인하였다. 실험에 사용된 금속산화물은 TiO_2 (G-5, Millenium Co.), CeO_2 (Sigma Aldrich Co.), Al_2O_3 (alpha phase, Alfa Aesar Co.), SiO_2 (Sigma Aldrich Co.), WO_3 (Sigma Aldrich Co.)이다. 중공사 제조를 위한 슬러리는 polymer, NMP, PVP를 혼합하였으며, 각각 polysulfone (Solvay Co.), N-methyl-2-pyrrolidone (Sigma Aldrich Co.), polyvinylpyrrolidone (Sigma Aldrich Co.)을 사용하였다.

슬러리 제조는 다음과 같다. 105 °C 오븐에 4 h 건조시킨 polysulfone을 NMP 용매와 6 h 교반을 통해 혼합하였다. 이후 첨가제인 PVP와 TiO_2 를 넣고 jar-tester에서 24 h 충분히 교반하였으며, 교반이 종료된 슬러리 용액을 50 mL 주사기에 넣고 진공 데시케이터에서 5 h 탈기 과정을 진행하였다. 탈기가 끝난 주사기를 실린지 펌프에 연결 후 내부 응고제를 흘려주면서 중공사를 방사하여 외부 응고액에 6 h 보관 후 0.5 cm 길이로 절단하여 중공사를 제조하였다. 중공사형 흡착제의 제조 과정은 Figure 1에 나타난 바와 같다.

2.1.2. 등온흡착 특성

중공사형 흡착제의 등온흡착 특성을 평가하기 위해 등온흡착 실험을 진행하였다. 실험은 KH_2AsO_4 (Sigma Aldrich Co.)을 사용하여 초기 비소 농도 1,000 mg/L에 대해 중공사형 흡착제의 무게를 다르게 한 후 shaking incubator에서 50 h 동안 반응시켰다. 시료의 투입량은 200 mL로 일정하며, 반응온도 20 °C에서 진행하였다. 등온흡착 특성은 흡착반응식 중 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm을 통해 도출할 수 있다. 이 흡착반응식은 흡착제의 흡착 성능뿐만 아니라 등온

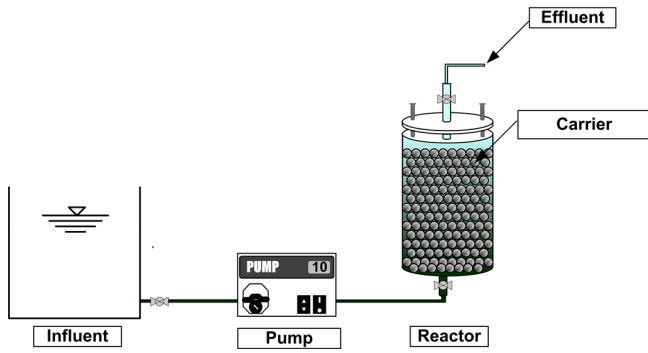


Figure 2. Configuration of lab-scale reactor.

식의 매개변수의 값으로부터 흡착제의 공정 적용 시 나타낼 수 있는 효과와 흡착제 적용 가능성을 수치적으로 평가할 수 있다[17]. 본 연구에서 사용된 중공사형 흡착제에 흡착질인 비소가 흡착되는 과정을 파악하기 위해 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm을 적용하였다. Equation (1)에서 C_e 는 액체의 평형농도(mg/L), q_e 는 평형에 도달한 흡착량(mg/g), q_m 은 흡착제의 최대 흡착량을 나타낸다. b 는 흡착제와 흡착질 사이에 관계된 Langmuir 상수이다. Equation (2)에서 K_f 와 n 은 Freundlich 상수로 각각 흡착능력과 흡착세기를 나타낸다.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1) \text{ Langmuir isotherm}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2) \text{ Freundlich isotherm}$$

2.1.3. 비소 흡착 성능 평가

Lab-scale 연속식 반응기를 이용하여 제조된 중공사형 흡착제의 비소 흡착 성능을 평가하였다. 반응기의 제원은 두께 8 mm, 높이 500 mm, 지름 20 mm로 아크릴을 사용하여 구성하였다. 반응기는 원통형으로 상부, 중간부, 하부에 100 mm 간격으로 4의 밸브를 설치하여 유입과 유출이 원활히 이루어지도록 하였다. 비소 흡착 성능을 평가하기 위한 실험장치는 비소 함유 원수가 유입되는 원수조, 정량펌프, column으로 구성하였으며, 상향류식으로 일정량 원수를 공급하였다. 비소 흡착 성능은 column에 중공사형 흡착제를 채운 후 동일한 EBCT 15 min에서 일정시간 간격으로 비소 농도를 측정하여 평가하였다. 반응기에 주입되기 전 초기 비소 농도는 0.2 mg/L로 설정하였으며, 중공사형 흡착제의 담지량은 0.1 g이다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. 중공사형 흡착제의 물리화학적 특성 분석

중공사형 흡착제의 물리화학적 특성을 파악하기 위해 BET (Brunauer Emmett Teller), FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer) 분석을 수행하였다. 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며, BET식을 이용하였다. 기공 크기는 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착층 두께를 이용하여 BJH (Barrett Joyer Hanlenda)에 의해 도출하였다. 중공사 제조 과정에서 흡착제의 상태 변화를 추적하거나 중공사와 금속산화물 사이의 상호작용을 분석하는 FT-IR은 JASCO Co.의 FT-IR 660 Plus를 통해 수행하였다.

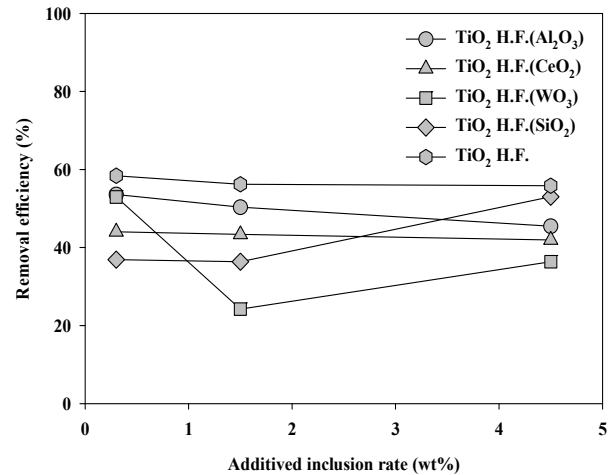


Figure 3. Results of arsenic adsorption with TiO₂ hollow fiber according to metal oxide type and content.

2.2.2. 비소 측정

비소의 측정은 디에틸 디티오 카르바미네법(silver diethyl dithiocarbamate, SDDC method)을 이용하였다[7]. 시료에 HCl, KI 및 SnCl₂을 주입하여 수 min 간 방치하였으며, 비소 발생 장치에 사용된 유리섬유는 Pb(CH₃COO)₂에 담근 후 건조시켜 사용하였다. 준비된 시료에 아연분말을 넣고 반응시킨 후 디에틸 디티오카르바미네산은 용액에 발생된 가스를 포집하였으며, 용해시킨 흡수용액을 UV spectrometer를 이용하여 520 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 비소 표준물질을 이용하여 비소 농도 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mg/L에 대한 검량선을 작성하였으며, $Y = 0.5840X - 0.002$ ($R^2 = 0.9899$)의 높은 신뢰도를 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 기반 중공사형 흡착제 및 금속산화물 첨가에 따른 비소 흡착 성능 평가

중공사형 흡착제의 산점을 극대화시키기 위해 TiO₂와 전기음성도가 차이가 큰 금속산화물을 슬러리에 일부 첨가하고자 하였으며, 금속산화물 함량에 따른 중공사형 흡착제의 비소 흡착 성능을 비교하였다. 슬러리의 혼합조건은 TiO₂ 32 wt%, NMP 50 wt%, Polymer 17 wt%, PVP 1 wt%이다. 금속산화물 첨가제는 CeO₂, Al₂O₃, SiO₂, WO₃를 사용하였다. 흡착제 제조 시 첨가제의 정의를 고려하여 5 wt% 미만으로 첨가되도록 기준을 설정하였다. 따라서 TiO₂ 함량을 일부 대체하여 각각의 금속산화물 첨가제를 각각 0.3, 1.5, 4.5 wt%로 추가하였다. 금속산화물 종류 및 함량에 따른 비소 흡착 성능을 Figure 3에 나타냈다.

실험 결과, 금속산화물 첨가제 추가에 따른 비소 흡착 성능은 증진되지 않았으며, 첨가제 함량과 비소 흡착 성능과의 상관성 또한 관찰되지 않았다. 이는 추가된 금속산화물 첨가제가 표면에 노출되어 있던 TiO₂ 산점을 오히려 막음으로 인해 생긴 결과로 판단된다. 금속산화물과 달리 철 산화물은 비소에 대한 친화력이 강하지만 인과 실리카는 산화철 표면에 흡착하는데 경쟁관계를 가지게 되어 비소 제거효율이 감소된다고 보고하고 있다[18,19]. 이런 결과를 보다 정확하게 확인하기 위해 금속산화물 첨가제 함량 4.5 wt%가 추가된 중공사형 흡착제의 반응시간을 증가시켜 비소 흡착 성능을 비교하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타냈다.

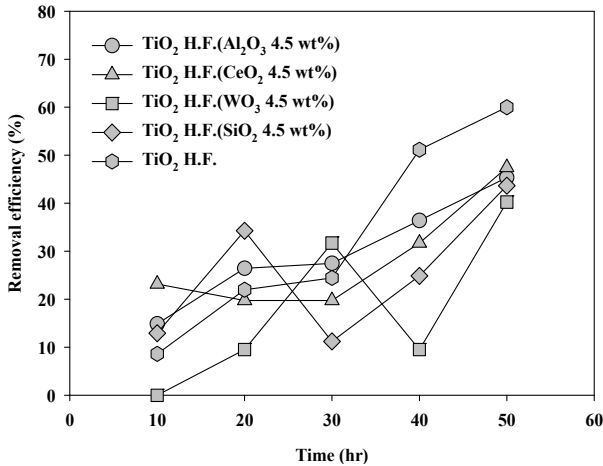


Figure 4. Results of arsenic adsorption with TiO₂ hollow fiber (metal oxide addition 4.5 wt%) over reaction time.

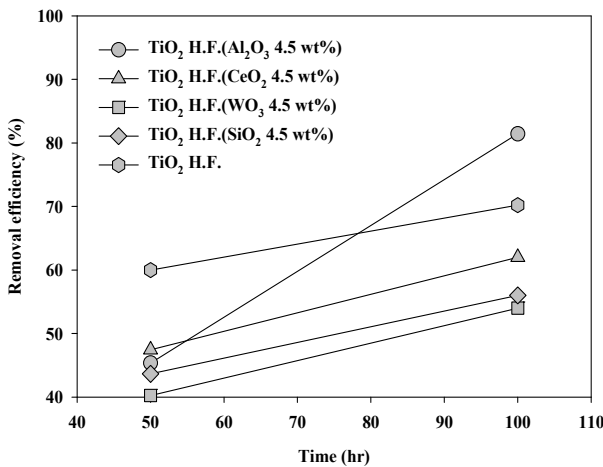


Figure 5. Results of long-term arsenic adsorption of TiO₂ hollow fiber (metal oxide addition 4.5 wt%).

실험 결과에서 반응시간에 따라 비소 흡착 성능의 변화가 존재하는 것을 알 수 있었으며, 금속산화물 첨가제가 추가되지 않은 TiO₂ 중공사형 흡착제가 가장 우수한 비소 흡착 성능을 보였다. 그러나 Figure 5에 나타난 바와 같이 100 h 동안 반응시켰을 경우 Al₂O₃ 4.5 wt%를 첨가한 중공사형 흡착제의 성능이 더 우수한 것을 확인하였다. 비소 제거에 있어 TiO₂의 성능을 증진시키기 위해 UV 또는 태양광에 TiO₂를 노출시키는 방법이 있는데, 이 경우 TiO₂는 As(III) 및 유기 비소를 산화하여 흡착하는데 매우 유리한 성질을 보인다고 알려져 있다[20]. 본 실험을 통해 금속산화물 첨가에 따른 성능 증진은 흡착 속도 차이에 기인한 것으로 판단되며, 향후 소규모 정수처리시설에 적용 시 매우 큰 이점으로 작용할 것으로 기대된다.

3.2. 중공사형 흡착제의 표면 특성 및 전자밀도

TiO₂ 중공사형 흡착제와 금속산화물 첨가제를 추가한 중공사형 흡착제의 비표면적과 기공 크기를 측정하였다. BET 분석을 통해 금속산화물 첨가제 종류에 따라 비표면적이 각각 다르게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 각각의 비표면적은 TiO₂ 중공사 113.73 m²/g, Al₂O₃를 첨가한 중공사 104.68 m²/g, CeO₂를 첨가한 중공사 79.42 m²/g, WO₃

Table 1. Specific Surface Area and Pore Size of Hollow Fiber

Parameter	Surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)
TiO ₂ hollow fiber	113.73	6.89
TiO ₂ hollow fiber (Al ₂ O ₃ 4.5 wt%)	104.68	6.16
TiO ₂ hollow fiber (CeO ₂ 4.5 wt%)	79.42	7.27
TiO ₂ hollow fiber (WO ₃ 4.5 wt%)	95.51	6.50
TiO ₂ hollow fiber (SiO ₂ 4.5 wt%)	99.27	5.82

를 첨가한 중공사 95.51 m²/g, SiO₂를 첨가한 중공사 99.27 m²/g로 나타났다. 기공 크기의 경우 TiO₂ 중공사 6.89 nm, Al₂O₃를 첨가한 중공사 6.16 nm, CeO₂를 첨가한 중공사 7.27 nm, WO₃를 첨가한 중공사 6.50 nm, SiO₂를 첨가한 중공사 5.82 nm를 보였다. TiO₂ 중공사는 금속산화물 첨가제를 추가한 중공사에 비해 상대적으로 큰 기공 크기와 비표면적을 갖는 것으로 나타났다. 이는 첨가제인 금속산화물이 오히려 TiO₂의 미세한 기공을 막는다는 것을 시사하며, 동일한 물질이 기반인 소재에서의 금속산화물 첨가제 추가가 오히려 최대 흡착량 및 흡착 속도를 저하시킬 것으로 판단된다.

기존의 연구에서는 중공사 표면의 전하 특성 즉, 전자 밀도 차이가 흡착 성능에 직접적인 관련이 있다고 보고하였다. 비록 금속산화물 첨가제에 의해 중공사의 미세 기공이 막히더라도 전자밀도 특성 변화에 대한 관찰은 매우 중요하다. 이에 FT-IR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타냈다. 암모니아를 이용한 FT-IR 분석은 시료 표면의 전자밀도와 관련 있는 루이스, 브뢴스테드 산점을 측정하기에 매우 용이하다[21]. 흡착된 암모니아는 다양한 wavenumber에서 관찰되며, 1,430, 1,670, 2,808, 3,019 cm⁻¹에서 관찰된 peak는 브뢴스테드 산점을 1,605, 3,070, 3,256, 3,364 cm⁻¹에서 관찰된 peak는 루이스 산점의 존재를 알려준다[21]. 다양한 금속산화물을 첨가하여 제조한 중공사의 경우 각각의 물질 첨가가 중공사 표면의 산점 분포에 미치는 영향이 다를 수 있었다. 비소 흡착 성능이 우수했던 TiO₂ 중공사는 루이스 산점, 브뢴스테드 산점이 고루 잘 형성된 것을 알 수 있다. 이는 TiO₂ 원재료가 갖는 산점 형성 특성과 매우 잘 부합되며, 원재료의 특성이 중공사에서도 동일하게 나타남을 의미한다. 또한 TiO₂ 중공사와 성능이 유사했던 SiO₂를 첨가한 중공사에서도 산점 형성이 잘 관찰됨을 확인할 수 있었다. 그러나 비교적 비소 흡착 성능이 저조했던 Al₂O₃, CeO₂, WO₃를 첨가한 중공사에서는 산점이 덜 형성된 것을 알 수 있었다. 이를 통해 중공사의 산점 발달과 비소 흡착 성능은 높은 상관성을 보인다고 제시할 수 있다.

3.3. 중공사형 흡착제의 등온흡착 결과

TiO₂와 금속산화물을 첨가한 중공사형 흡착제의 비소 흡착특성을 비교하기 위해 Langmuir와 Freundlich 등온흡착 분석을 진행하였으며, Tables 2 및 3에 결과를 나타내었다. 등온흡착 분석 결과 흡착점 수, 흡착 강도, 이론적 최대 흡착량 관점에서 금속산화물 첨가제를 추가하지 않은 TiO₂ 중공사형 흡착제의 비소 흡착 성능이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 이는 Figure 4에서 확인했던 비소 흡착 성능 테스트와 부합하는 결과를 보였다. Langmuir 등온흡착 분석을 통해 TiO₂ 중공사형 흡착제의 최대 흡착량은 3.448 mg/g로 금속산화물 첨가제를 추가한 중공사형 흡착제에 비해 월등히 높은 흡착특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 흡착세기를 나타내는 1/n 값은 각각 0.946, 0.194, 0.716, 1.934, 0.243로서 일반적으로 1/n 값이 2 이상일 경우 흡착이 불량하다

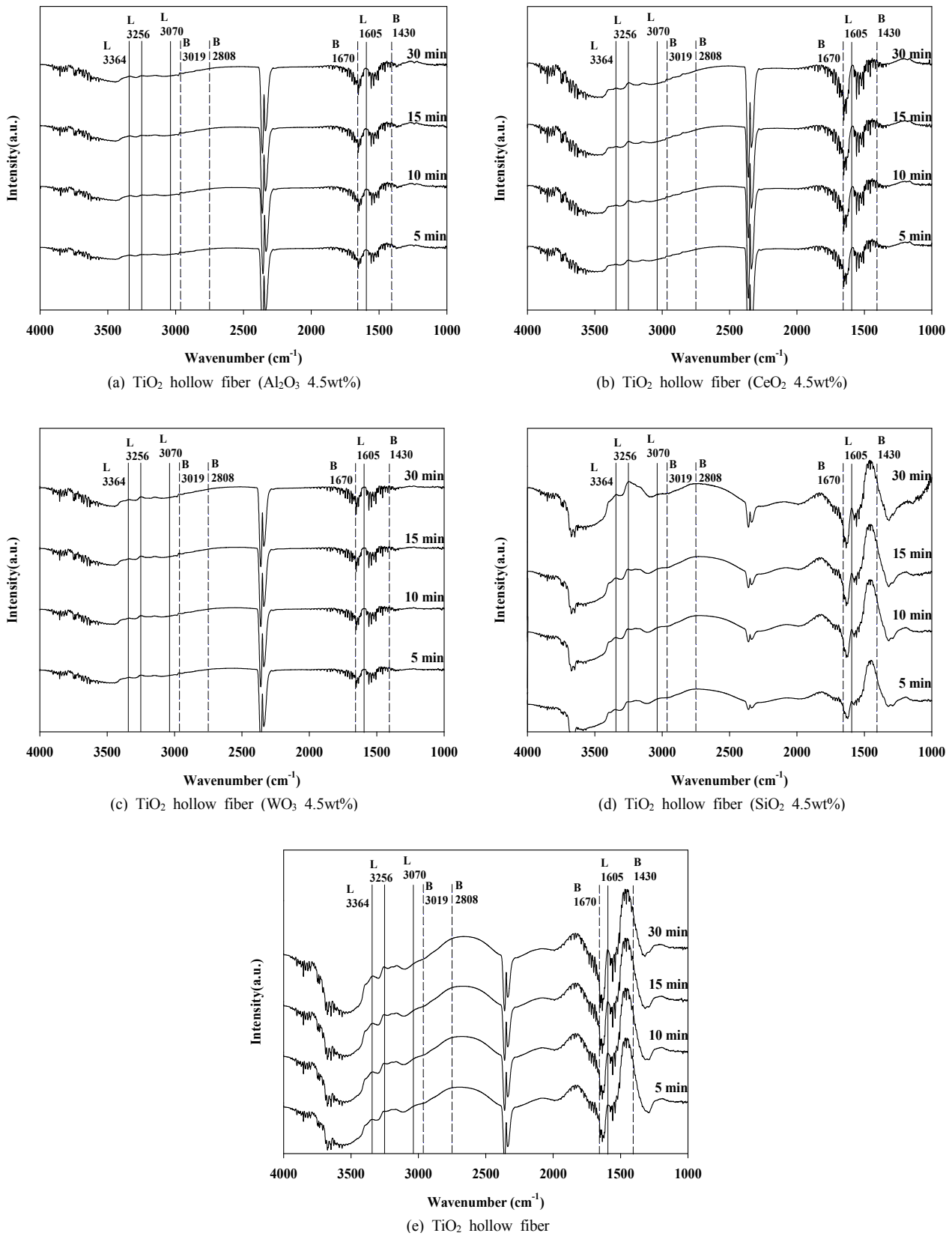


Figure 6. FT-IR analysis results of hollow fiber.

Table 2. Adsorption Results of Langmuir Isotherm with Hollow Fiber

Parameter	q_m	b	R^2
TiO ₂ hollow fiber	3.448	0.968	0.638
TiO ₂ hollow fiber (Al ₂ O ₃ 4.5 wt%)	0.121	24.405	0.908
TiO ₂ hollow fiber (CeO ₂ 4.5 wt%)	0.172	2.210	0.908
TiO ₂ hollow fiber (WO ₃ 4.5 wt%)	0.088	2.701	0.973
TiO ₂ hollow fiber (SiO ₂ 4.5 wt%)	0.225	20.158	0.907

Table 3. Adsorption Results of Freundlich Isotherm with Hollow Fiber

Parameter	K_f	1/n	R^2
TiO ₂ hollow fiber	2.673	0.946	0.941
TiO ₂ hollow fiber (Al ₂ O ₃ 4.5 wt%)	0.137	0.194	0.953
TiO ₂ hollow fiber (CeO ₂ 4.5 wt%)	0.167	0.716	0.914
TiO ₂ hollow fiber (WO ₃ 4.5 wt%)	2.371	1.934	0.975
TiO ₂ hollow fiber (SiO ₂ 4.5 wt%)	0.268	0.243	0.941

고 보고하였다[22]. 따라서 모든 중공사형 흡착제에서 흡착세기는 안정적이거나 WO₃가 첨가된 중공사형 흡착제는 다소 흡착세기가 불안정한 것으로 나타났다.

4. 결 론

1. TiO₂를 기반으로 한 중공사형 흡착제와 금속산화물을 첨가한 중공사형 흡착제의 비소 흡착 성능을 비교한 결과 금속산화물 첨가 및 함량에 따른 비소 흡착 성능은 큰 상관성이 나타나지 않았으며, 이는 금속산화물이 TiO₂의 산점을 막음으로 인해 나타난 결과로 판단된다.

2. TiO₂ 중공사형 흡착제가 가장 우수한 비소 흡착 성능을 보였으나, 장시간 반응을 진행한 결과 Al₂O₃ 4.5 wt%를 첨가한 중공사형 흡착제의 비소 흡착 성능이 증진된 것으로 보아 향후 소규모 정수처리 시설에 적용 시 금속산화물 첨가제로서 Al₂O₃의 사용을 충분히 고려할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 비표면적 및 기공 크기가 상대적으로 클 경우 비소의 흡착이 더 유리하며, 루이스 산점과 브뢴스테드 산점이 풍부하게 존재할수록 흡착에 더 유리한 사이트가 많아지는 것을 확인하였다. 이를 통해 다양한 물리화학적 특성과 비소 흡착 성능은 높은 상관관계를 갖는 것으로 사료된다.

4. 등온흡착 분석을 통해 TiO₂ 중공사형 흡착제가 흡착점 수, 흡착 강도, 최대 흡착량 관점에서 가장 우수한 비소 흡착 성능을 나타냄으로써 기존의 상용 파우더 형태의 TiO₂를 담체 형태로도 제조하여 적용할 수 있을 것으로 보이며, 소규모 정수처리시설에 흡착제로 상용화가 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2019년 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. B. H. Jeon, S. J. Kim, S. H. Lee, and W. S. Jung, Arsenic pollution of soil and groundwater, and removal technology trends, *J. Mine Reclam. Technol. (Mine Reclamation Corp., Korea)*, **2**(1), 3-13 (2008).
2. K. A. Fields, A. Chen, and L. Wang, Arsenic Removal from Drinking Water by Coagulation/Filtration and Lime-Softening Plants, US EPA (2000).
3. WHO, *World Health Report 2000-Health Systems: Improving Performance*, Fifty-third World Health Assembly (WHO) (2000).
4. S. B. Bang, X. Meng, and K. W. Bang, A study of dissolved oxygen and pH effects on arsenate removal using zero-valent iron, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(11), 1429-1435 (2003).
5. S. I. Choi and G. L. Park, Development of remediation technology for heavy metal contaminated soil and groundwater by using mesoporous media, Research Report, Ministry of Environment of Korea (2005).
6. E. A. M. Abdallah and G. A. Gagnon, Arsenic removal from groundwater through iron oxyhydroxide coated waste products iron, *J. Environ. Eng. Sci.*, **8**(2), 223-230 (2013).
7. H. G. Yoo, K. H. Lee, and H. J. Joo, A study on the characteristic of iron oxide carrier for the removal of arsenic in small water treatment plant, *J. Korean Soc. Water Environ.*, **31**(2), 209-215 (2015).
8. D. H. Lee and S. S. Kim, A study on the arsenic removal characteristics of TiO₂ powders in ground water, *J. Korean Soc. Water Environ.*, **31**(6), 632-636 (2015).
9. M. R. Bankmann, R. Brand, B. H. Enger, and J. Ohmer, Forming of high surface area TiO₂ to catalyst supports, *Catal. Today*, **14**(2), 225-242 (1992).
10. S. H. Choi, S. P. Cho, J. Y. Lee, S. H. Hong, S. C. Hong, and S. I. Hong, The influence of non-stoichiometric species of V/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction at low temperature, *J. Mol. Catal. A*, **304**, 166-173 (2009).
11. U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 53-229 (2003).
12. R. D. Shannon and J. A. Pask, Kinetics of the anatase-rutile transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 391-398 (1965).
13. T. S. Chung, J. J. Qin, and J. Gu, Effect of shear rate within the spinneret on morphology, separation performance and mechanical properties of ultrafiltration polyethersulfone hollow fiber membranes, *Chem. Eng. Sci.*, **55**(6), 1077-1091 (2000).
14. F. Liu, N. A. Hashim, Y. T. Liu, M. R. M. Abed, and K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**(1-2), 1-27 (2011).
15. D. L. Wang, K. Li, D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, **163**(2), 211-220 (1999).
16. S. P. Deshmukh and K. Li, Effect of ethanol composition in water coagulation bath on morphology of PVDF hollow fibre membranes, *J. Membr. Sci.*, **150**(1), 75-85 (1998).
17. S. H. Won and Y. C. Lee, Adsorption behavior of p-chloro phenol on nonionic polymeric adsorbents: Adsorption equilibrium behavior and evaluation for adsorbability of adsorbents, *Korean J. Environ. Health Saf. (EHS) Assess.*, **5**(4), 13-23 (2007).
18. X. Meng, S. Bang, and G. P. Korfiatis, Effects of silicate, sulfate,

- and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, *Water Res.*, **34**, 1255-1261 (2000).
19. Z. Hongshao and R. Stanforth, Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4753-4757 (2001).
 20. G. Xiaohong, D. Juanshan, M. Xiaoguang, S. Yuankui, S. Bo, and H. Qinghai, Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review, *J. Hazard. Mater.*, **215-216**, 1-16 (2012).
 21. S. S. Kim, K. H. Park, and S. C. Hong, A study of the selectivity on reverse water gas shift reaction over Pt/TiO₂ catalysts, *Fuel Process. Technol.*, **108**, 47-54 (2013).
 22. J. Weber and C. Miller, Organic chemical movement over and through soil, in: B. L. Sawhney, K. Brown (eds.), *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy (SSSA) Special Publication 22, pp. 305-334, Madison WI, USA (1989).