



## 계면활성제의 다양한 조건에서 합성된 티타늄 메조구조체를 이용한 수중의 인 흡착 특성 연구

### Characteristics of Phosphorus Adsorption on Titanium Meso-structure Synthesized under Various Conditions of Surfactant

최재우 · 최지윤 · 이승연 · 이상협\*

Jae-woo Choi · Ji-youn Choi · Seung-yeon Lee · Sang-hyup Lee\*

한국과학기술연구원 환경본부 물환경센터

(2010년 6월 18일 접수 ; 2010년 7월 30일 수정 ; 2010년 8월 6일 채택)

#### Abstract

Eutrophication caused by the excessive supply of phosphorus to water has been considered as one of the most important environmental problems. In this study, the titanium mesostructure, which was prepared with the template of different surfactant, was tested to confirm the applicability as an adsorbent for phosphorus removal and evaluate the phosphorus removal efficiency. X-ray diffraction analysis, phosphorus adsorption isotherm and kinetic test were performed for the titanium mesostructure, synthesized at various base material/ surfactant molar ratio and with different surfactant templates. From the results, we found that mesostructure was synthesized at the base material/surfactant molar ratio of 1/0.25 was most uniformly and clearly formed and thus the adsorption capacity was also maximized.

**Key words** : Mesosturcture, titanium, phosphorus, adsorption, surfactant

**주제어** : 메조구조체, 티타늄, 인, 흡착, 계면활성제

#### 1. 서론

인(phosphorous)은 농경산업에서 사용되는 퇴비 이외에도 축산분뇨를 포함한 배출수에 많이 함유되어 있으며, 가정에서 사용되는 세제에도 많은 양이 함유되어 있다. 또한 인산과 적린의 제조 원료로, 농업에 해를 주는 쥐나 두더지 및 그 외의 설치류를 방제할 목적으로 이용되기도 한다. 이러한 산업폐수 및 가정 하·폐수로 인해 발생하는 유·무기 인은 자연에 미량으로 존재하는 인의 농도를 증가시켜왔다. 농도가 높아진 인은 생태계 내의 자정능력으로 제거되지 않고 결국 부영양화 현상을 초래하는데 상당한 영향을

주는 요소로서 부각되게 되었다. 일반적으로 높은 농도의 인은 활성슬러지법 등의 생물학적 처리 방법과 Al, Fe, Ca 등의 물질로 구성된 화합물을 사용하거나 혹은 이 물질들을 모두 혼합하여 이용하는 화학적 처리 방법을 통해 제거된다. 하지만 낮은 농도의 인을 제거하고자 할 때, 생물학적 처리 방법으로는 원하는 수준까지의 농도저감 효과를 얻어내기 어렵다. 따라서 이러한 저농도의 인을 처리하기 위해서는 이온교환법, 역삼투압법, 전기투석법등의 특수한 처리 기술이 요구된다. 특히 이온교환법과 흡착법은 온도 및 농도의 영향에 관계없이 처리 효율이 비교적 일정하고, 처리 공정이 단순할 뿐만 아니라 재생성이 우수하다는 장점을 가

\* Corresponding author Tel:+82-2-958-6945, Fax:+82-2-958-5839, E-mail: yisanghyup@kist.re.kr(Lee, S.)

지고 있어 폐수 내 중금속은 물론 암모니아성 질소, 인산성 인, 휘발성 유기 화합물 등의 제거방법으로 폭넓게 활용되고 있다(정, 2007). 지금까지 일반적으로 sand, fly ash, slag, iron oxide tailings, aluminium oxide hydroxide, Ca-based sorbent, alunite, red mud 그리고 iron-based compound 등 여러 물질들이 인을 제거하기 위한 흡착제로 이용되어 왔다(Liu, 2008). 하지만 앞서 열거한 기존의 흡착제는 불균일한 기공입자를 가지고 있어 흡착 효율이 낮다. 또한 유가자원으로 재활용할 수 있는 흡착된 물질의 회수가 어렵고, 낮은 농도의 유독성 오염물질에 대한 흡착력이 매우 낮으며 단일 매질에 대하여 단일 성분만을 흡착시키기 때문에 중금속류 또는 유기 화합물이 혼합되었을 경우에 흡착을 통한 복합적인 제거가 어렵다는 단점이 있다. 하지만 본 연구에 사용된 메조구조체는 1992년 모빌사(Mobil Co.)의 연구진에 의하여 합성된 물질로서, 합성조건에 따라 입자와 기공의 크기(2~50 nm)를 조절할 수 있고, 넓은 비표면적(900 m<sup>2</sup>/g 이상)과 그 배열이 마치 벌집을 연상시키는 균일한 다공성의 구조이기 때문에 제거하고자 하는 오염물질에 대한 흡착효율이 매우 높다(Kresge, 1992). 그리고 수용액 상에서 물리/화학적으로 안정하고, 기계적 강도가 높다는 장점도 갖고 있다. 또한 다공성 메조포러스 합성 물질의 표면 개질에 따라 중금속 또는 유기 화합물을 선택적으로 흡착이 가능하며, 사용 후 회수도 용이하다(박, 2007). 모빌사에 의해 메조포러스 실리카 물질의 합성이 보고된 이후, 실리카 이외의 다양한 골격 특성을 갖는 메조포러스 전이금속 산화물에 대한 관심이 꾸준히 증가되어 왔다(허, 2006). 이러한 추세에 기인하여 최근 계면활성제의 종류에 따른 지르코늄 메조구조체에 의하여 인을 제거한 연구 결과가 보고된 바 있다(이, 2005). Hexa-decyltrimethylammonium bromide를 계면활성제로 사용하여 지르코늄계 설페이트(zirconium sulfate) 메조구조체를 합성시켜 높은 효율로 인을 제거한 연구 결과가 발표되었다. 지르코늄 메조구조체는 인산이온에 대하여 높은 친화도 특성으로 가지고 있으며, 음이온의 교환을 기본 메커니즘으로 사용하여 음이온 교환 수지에 비해 2~3배 가량 높은 인 흡착능을 나타내는 것으로 알려진 바 있다. 하지만 지르코늄은 그 자체가 갖고 있는 인 제거에 대한 효율에 비하여 상당히 높은 가격 때문에 경제성이 매우 낮은 것으로 평가되고 있다. 그러나 티타늄은 지르코늄과 같은 족에 있는 화합물로서 유사한 특성을 갖고 있기 때문에 티타늄계 설페이트(Titanium oxysulfate-sulfuric acid complex hydrate)는 인을 흡착시키고 제거 하는데 높은 효과를 나타낼 것으로 예상된다. 이에 본 연구에서는 3가지 종류의 계면활성제(Do-decyltrimethylammonium

bromide, Hexa-decyltrimethylammonium bromide, Octa-decyltrimethylammonium bromide)를 이용하여 전이 금속 산화물인 티타늄계 설페이트(Titanium oxysulfate-sulfuric acid complex hydrate) 메조구조체를 합성, 인의 흡착 가능성을 평가하고자 한다. 또한 가장 흡착 효율이 우수한 메조구조체를 형성하는 계면활성제를 확인하고, 기반 물질과 반응하는 계면활성제의 최적 비율을 확인하기 위해서 계면활성제의 몰 비에 따른 인의 흡착 효율도 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 메조포러스 물질의 합성

메조포러스 물질의 합성방법은 계면활성제나 친양쪽성 고분자와 같은 유기 분자를 유도 물질로 사용하여 수열 반응을 통해 합성되어지는 것으로, 모빌사에서 처음 제안되었다(Kresge, 1992).

본 연구에서는 micelle 구조를 형성하기 위한 template로 계면활성제인 hexa-decyltrimethylammonium bromide (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN; 분자량 364.45; 수용성; 녹는점 248°C), do-decyltrimethylammonium bromide (C<sub>15</sub>H<sub>34</sub>NBr; 분자량 308.34; 수용성; 녹는점 246°C), octa-decyltrimethylammonium bromide (C<sub>21</sub>H<sub>46</sub>NBr; 분자량 392.50; 수용성; 녹는점 250°C)를 사용하였다. 각각의 계면활성제의 구조는 Figure 1에 나타내었다. 기반 물질은 titanium oxysulfate-sulfuric acid complex hydrate (TiOSO<sub>4</sub>)를 이용하였다.

기반 물질인 TiOSO<sub>4</sub>를 40 mL의 증류수에 2 시간 이상 용해시키고, 동시에 hexa-decyltrimethylammonium bromide, do-decyltrimethylammonium bromide, octa-decyltrimethylammonium bromide를 각각 2.5 g,

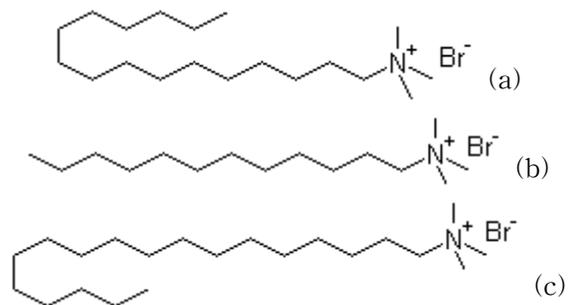


Figure 1. Molecular structures of (a) hexa- (b) do- and (c) octa-decyltrimethylammonium bromide

1.96 g, 2.5 g씩 60 mL의 증류수에 용해시켰다. 이는 1:0.5의  $TiOSO_4$ 와 계면활성제의 몰 비율을 갖는 메조구조체를 합성하기 위한 조건이다. 이후 계면활성제 용액에 35%의 HCl을 3.5 mL 주입하였다.

계면활성제 용액과 기반 물질을 용해한 후, 뷰렛을 이용하여 계면활성제 용액에  $TiOSO_4$  용액을 천천히 떨어뜨려 반응시켰다. 이 때 용액의 혼합속도는 1,100 rpm을 유지하여 주었다.  $TiOSO_4$  용액이 모두 계면활성제 용액으로 떨어지게 되면 이후 약 2 시간 정도 stirring plate를 이용하여 혼합을 지속시켜 주었다.

완성된 용액은 90 °C 온도의 autoclave에서 48 시간 동안 수열 합성을 하였다. 수열 합성 반응 종료 후 용액을 1:1의 비율로 섞은 EtOH/ $H_2O$ 로 세척하고, 이를 80 °C의 온도에서 건조시켜 합성된 파우더 형태의 메조구조체를 완성시켰다. 합성된 메조구조체의 결정은 X선 회절분석(X-ray diffraction analysis, DMAX-2500, RIGAKU, Japan)을 통해 평가하였다.

## 2.2 계면활성제의 종류에 따른 인의 평형 흡착 실험

계면활성제의 종류에 따라 형성된 메조구조체의 인 흡착 능력을 알아보기 위하여 각기 다른 농도의 인 용액에 계면활성제의 종류를 달리하여 합성한 메조구조체 일정량을 반응시켜 주었다.

인 용액은 potassium dihydrogen phosphate ( $K_2HPO_4$ )를 이용하여 준비하였다. 각기 합성된 메조구조체 0.1 g을 100, 250, 500, 1000 mg/L의 농도를 갖는 50 mL 인 용액에 주입하여 24 시간 동안 반응시켰다. 반응 이후 수용액 상의 구조체(90~110 $\mu$ m)와 인 용액을 분리시키기 위하여 45  $\mu$ m의 syringe filter를 이용하였다. 인의 농도는 C-MAC phosphorus kit (C-MAC, Korea)와 UV spectrometer (OPTIZEN, mecasy co, Korea)를 사용하여 측정하였다(Yin, 2006).

각각의 경우에 있어 메조구조체의 최대 흡착능을 구독하기 위하여 Langmuir equilibrium sorption model을 이용하였으며, equation은 다음과 같다(Bellier, 2006).

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

여기서 S는 평형농도상태에서의 흡착제에 흡착된 인의 양(mg/g)을 뜻하며  $\alpha$ 는 흡착상수(L/g)이다.  $\beta$ 는 최대 흡착량(grams adsorbate/grams adsorbent)을 나타낸다. 그리고  $C_e$ 는 수용액 내에 존재하는 인의 평형농도를 의미한다.

## 2.3 Surfactant의 비율에 따라 형성된 메조구조체를 이용한 인의 평형 흡착 실험

메조구조체 합성을 위해서 사용한 3 가지의 계면활성제 가운데 인 흡착능이 좋은 do-decyltrimethylammonium bromide와 hexa-decyltrimethylammonium bromide를 전이금속 물질인  $TiOSO_4$ 와 몰 비율을 달리하여 합성한 후 인 흡착 실험을 수행하였다. 기반 물질과 계면활성제의 비율을 1:0.25, 1:0.5, 그리고 1:1의 비율로 혼합하여 메조구조체를 합성하였다. 기반 물질인  $TiOSO_4$ 를 40 mL의 증류수에 2 시간 이상 용해시키고, 동시에 do-decyltrimethylammonium bromide와 hexa-decyltrimethylammonium bromide를 비율의 순서대로 0.978 g, 1.96 g, 3.91 g을 60 mL의 증류수에 용해시켰다. 이후 메조구조체의 합성 방법은 2.1.의 내용과 동일하게 진행되었다. 또한 반응에 사용된 인 용액은 potassium dihydrogen phosphate ( $K_2HPO_4$ )를 이용하여 제작하였다.

합성된 메조구조체 0.1 g을 50, 100, 150, 200 mg/L의 농도를 갖는 50 mL 인 용액에 주입하여 24 시간 동안 반응시켜 주었다. 반응 이후 구조체와 용액을 분리시키기 위하여 45  $\mu$ m의 syringe filter를 이용하였다. 인의 농도는 C-MAC phosphorus kit (C-MAC, Korea)와 UV spectrometer (OPTIZEN, mecasy co, Korea)를 이용하여 분석하였다. 분석되어 나온 결과는 2.2에서와 같이 Langmuir equilibrium sorption model을 통해 최대 흡착능을 비교하였다.

## 2.4 계면활성제의 종류에 따른 인의 비평형 흡착 실험

계면활성제의 종류에 따라 형성된 메조구조체의 시간에 따른 인 흡착 양상을 알아보기 위하여 일정 농도를 갖는 인 용액에 계면활성제 종류에 따라 합성된 메조구조체 일정량을 반응시켜 주었다.

인 용액은 potassium dihydrogen phosphate ( $K_2HPO_4$ )를 이용하여 준비하였다. 각기 합성된 메조구조체 0.4 g을 1000 mg/L의 농도를 갖는 200 mL 인 용액에 주입하여 반응시켰다. 반응 이후 정해진 시간 간격에 따라 수용액 상의 인 농도를 측정하였다. Sample의 획득 방법과 농도의 측정 방법은 2.2에서 언급한 것과 동일하게 수행되었다.

시간에 따른 인의 흡착 양상에 대해 파악하기 위하여 가장 일반적으로 이용되고 있는 pseudo-second-order kinetic model이 이용되었으며, equation은 다음과 같다(Yeon, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

여기서  $q_e$ 는 평형농도상태에서의 흡착제에 흡착된 인의 양(mg/g)을 뜻하며  $k_2$ 는 second-order reaction constant이다.  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착제에 흡착된 인의 양(mg/g)을 나타낸다.

### 2.5 Surfactant의 비율에 따라 형성된 메조구조체를 이용한 인의 비평형 흡착 실험

2.2의 실험을 통해 인에 대한 흡착능이 우수한 2 가지 메조구조체를 선정하여 기반 물질인  $TiOSO_4$ 와 계면활성제의 몰 비율을 달리하여 합성한 후 인 비평형 흡착 실험을 수행하였다. 기반 물질과 계면활성제의 비율을 1:0.25, 1:0.5, 그리고 1:1의 비율로 혼합하여 메조구조체를 합성한 후 0.1 g을 50, 100, 150, 200 mg/L의 농도를 갖는 50 mL 인 용액에 주입하여 반응시켜 주었다. 수용액 상의 인 농도 측정을 위한 sampling method와 분석방법은 앞서 2.4에서 언급한 내용과 동일하게 수행되었다. 분석되어 나온 결과는 2.4에서와 같이 pseudo-second-order kinetic model을 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 티타늄 메조구조체의 구조적 특성

메조구조체는 그것의 큰 표면적으로 인하여 촉매나 흡착

용도로서 많은 연구가 수행되어져 왔다. 최근에는 다공성 실리카 물질 자체로서 정형화 되어있는 여러 가지 메조포러스 구조체의 주형으로 사용되어 유-무기 메조구조체를 합성하는데 이용되기도 한다. Figure 2은 3 가지 종류의 계면활성제를 이용하여 합성한 티타늄 메조구조체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. CTAB의 탄소체인의 길이에 따라 나타난 패턴은 대략적인 peak가 거의 유사해 보이나, peak intensity와 sharpness에서 약간씩 차이를 나타냈다. 특히 hexa-decyltrimethylammonium bromide의 경우 상대적으로 가장 높은 intensity를 갖는 것으로 확인되었다. 이것은 hexa-의 경우, 다른 두 가지 계면활성제에 비하여 가장 명확하고 정렬된 hexagonal 형태의 기공이 형성되었음을 나타내는 것이다.

3 가지 계면활성제를 사용하여 합성한 메조구조체를 이용하여 평형 흡착실험을 수행한 결과, hexa-와 do-에서 거의 유사한 흡착능을 나타내었다. 그러나 octa-를 이용한 경우는 위 두 가지에 비하여 상대적으로 낮은 인 제거 능력을 나타내었다. 이에 계면활성제의 비율에 따른 메조구조체의 특성을 알아보기 위하여 hexa-와 do-에 대한 XRD 패턴을 확인하여 보았다(Figure 3, 4). Do-와 hexa-의 두 가지 경우에 대하여 측정해 본 결과, 1/0.25에서 상대적으로 약간 높은 peak 패턴을 나타내어 기공의 크기가 보다 균일한 것으로 확인되었다. 이는 계면활성제의 종류와 그

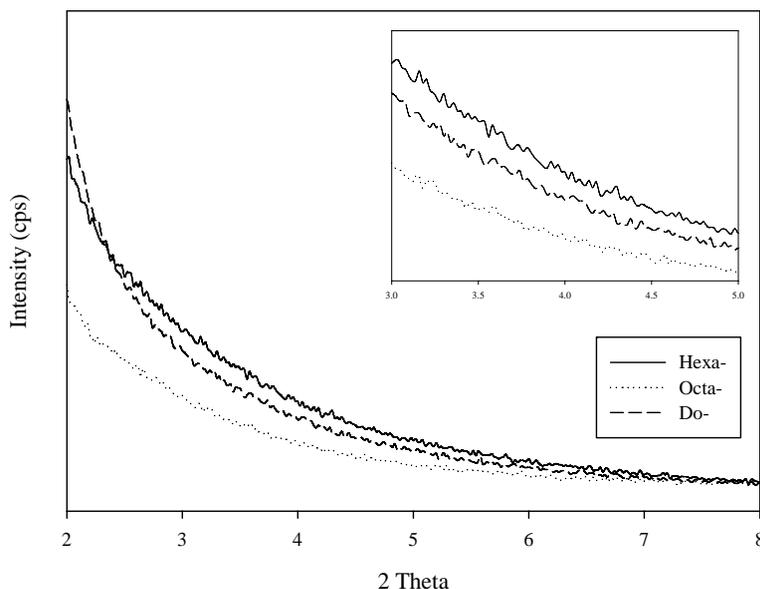
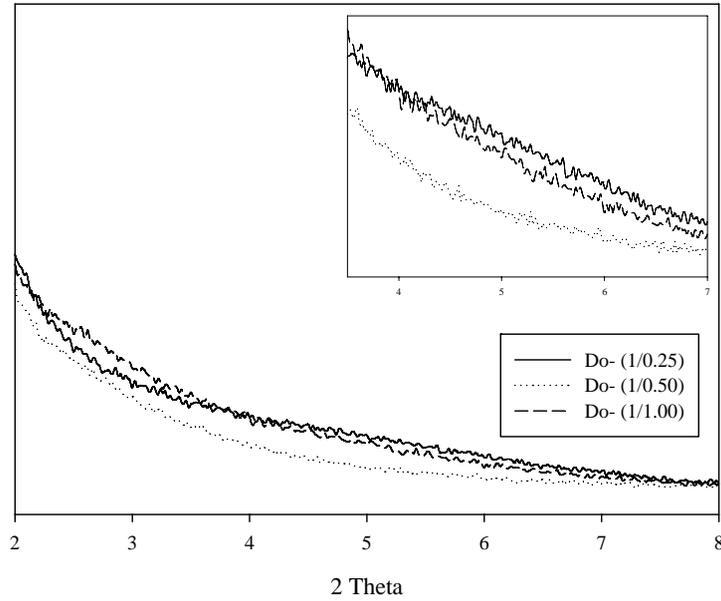
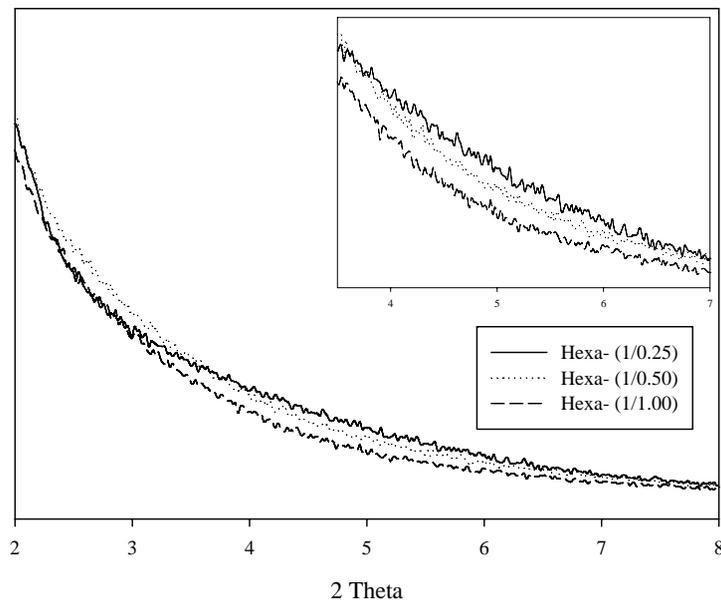


Figure 2. X-ray diffraction patterns for titanium meso-structures synthesized with different surfactant template of (a) octa- (b) hexa- and (c) do-decyltrimethylammonium bromide



**Figure 3.** X-ray diffraction patterns for titanium meso-structures synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/dodecyltrimethylammonium at different molar ratios



**Figure 4.** X-ray diffraction patterns for titanium meso-structures synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/hexadecyltrimethylammonium at different molar ratios

혼합비율에 따라 다양한 액정구조가 존재할 수 있기 때문에 합성 조건에 변화를 주게 되면 구조가 다른 메조구조체를 합성할 수 있다는 기존 연구에 부합되는 결과라 할 수 있다 (김, 2004). 특히 기반 물질과 계면활성제의 비율이 낮을수

록 intensity가 작게 나타나는 것은 메조구조를 형성할 수 있는 계면활성제의 양이 증가함에 따라 미세기공이 일차원의 나노기공들이 규칙적으로 육방 배열(hexagonal)을 하고 있는 상태에서 서로 독립적으로 연결된 입방 구조

(cubic)로 바뀌는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이로 인하여 계면활성제의 주입비율이 높은 경우에 인에 대한 흡착력도 감소하게 되는 것이다.

### 3.2 계면활성제의 종류와 비율에 따른 인의 평형 흡착 실험

Figure 5는 do-와 hexa-, 그리고 octa-decyltrimethylammonium bromide의 수용액 상의 인 흡착능을 알아보기 위해 수행한 평형 흡착실험의 결과를 도시한 것이다. 각기 경우에 있어 최대 흡착능과 흡착 형태를 분석하기 위하여 Langmuir adsorption isotherm을 이용하였다. Do-의 경우에는 77.89 mg/g, hexa-는 69.20 mg/g, 그리고 octa-는 61.64 mg/g의 최대 흡착능을 나타

내었다(Table 1). 반면 흡착상수  $a$ 는 hexa-의 경우 0.0334 L/kg으로 가장 크게 나타나 고농도에서 보다는 낮은 초기 농도에서 인 흡착이 더 원활하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 한편 octa-의 경우에는 저농도에서의 흡착능은 hexa-와 유사하였으나, 최대 흡착능에서 상대적으로 낮은 값을 나타내었고 Langmuir model을 적용해 본 결과  $R^2$  value도 낮게 나타나 형성된 메조 구조체가 인 흡착 제거에 있어 안정적이지 않은 것으로 확인되었다. Do-와 hexa-decyltrimethylammonium bromide의 결과를 분석해 보면, 최대 흡착능에서는 do-가, 저농도에서의 흡착능에서는 hexa-가 우수한 것으로 나타나 이 두 가지 계면활성제에 대하여 추가적인 실험을 수행하였다(Figure 6, 7). Micelle을 형성하여 template의 역할을 하고 있는 계면

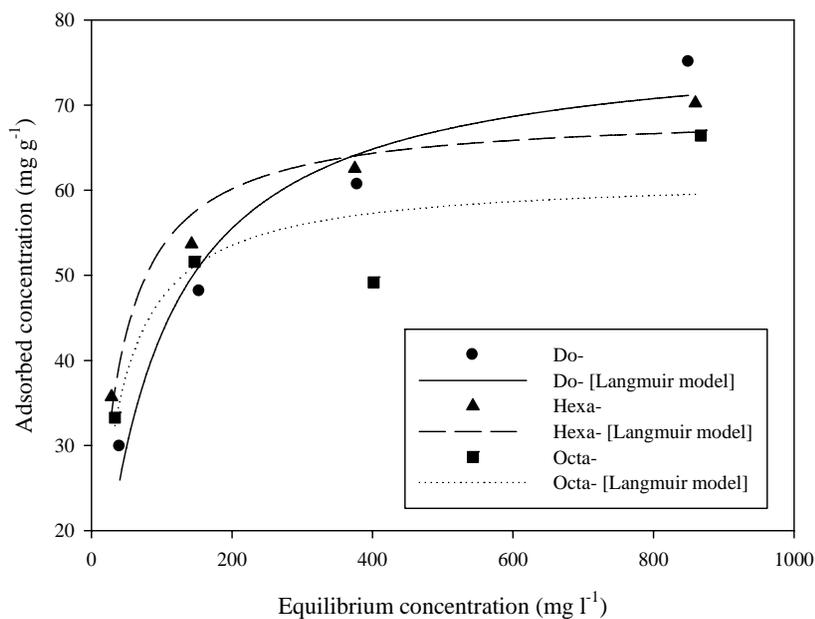


Figure 5. Phosphorous sorption isotherms of titanium meso-structures synthesized with different surfactant (CxTMA) templates

Table 1. Langmuir parameters for titanium meso-structure synthesized with different surfactant species

Surfactant	Langmuir parameters		
	$a$ (l kg <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Do- (C <sub>12</sub> TMA-Br)	0.0124	77.89	0.953
Hexa- (C <sub>16</sub> TMA-Br)	0.0334	69.20	0.955
Octa- (C <sub>18</sub> TMA-Br)	0.0330	61.64	0.793

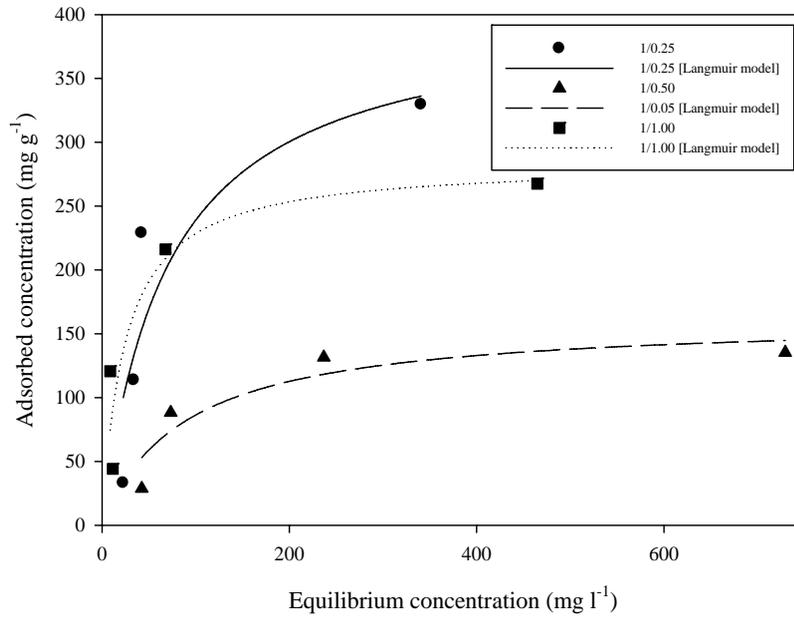


Figure 6. Phosphorous sorption isotherms of titanium meso-structures synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/dodecyltrimethylammonium at different molar ratios

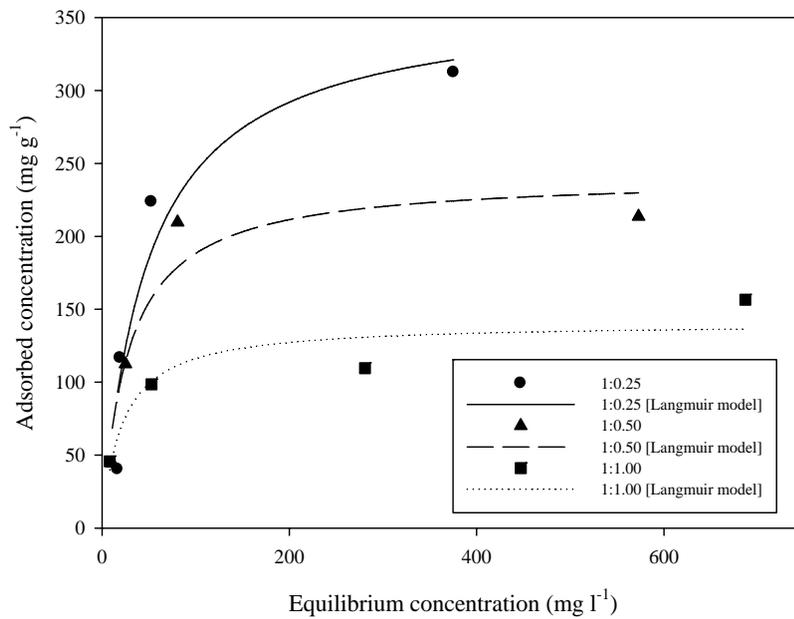


Figure 7. Phosphorous sorption isotherms of titanium meso-structures synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/hexadecyltrimethylammonium at different molar ratios

활성제의 비율이 인 제거율에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 기판 물질과 계면활성제의 비율을 1/0.25, 1/0.50, 1/1.00으로 조절하여 메조구조체를 형성, 인 제거

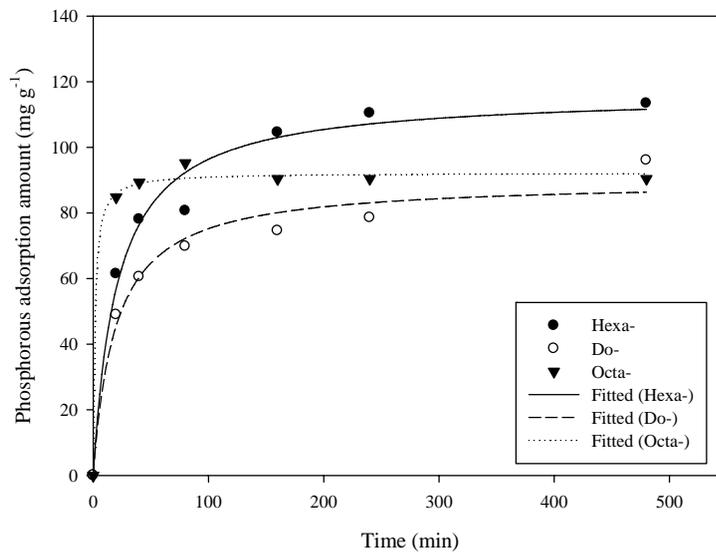
를 위한 평형 배치실험을 수행하여 보았다. Table 2에 나타난 바와 같이, do-의 경우에는 1/0.25의 비율에서 404.78 mg/g의 최대 흡착능을 나타내었고 이는 가장 낮은 흡착능

**Table 2.** Langmuir parameters for titanium meso-structure synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/dodecyltrimethylammonium at different molar ratios

Inorganics/Surfactant	Langmuir parameters		
	$\alpha$ (l kg <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
1/0.25	0.0144	404.78	0.802
1/0.50	0.0114	162.07	0.857
1/1.00	0.0410	283.91	0.853

**Table 3.** Langmuir parameters for titanium meso-structure synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/hexadecyltrimethylammonium at different molar ratios

Inorganics/Surfactant	Langmuir parameters		
	$\alpha$ (l kg <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
1/0.25	0.0208	392.06	0.902
1/0.50	0.0357	240.77	0.911
1/1.00	0.0475	140.66	0.856



**Figure 8.** Phosphorous sorption kinetics of titanium meso-structures synthesized with different surfactant (CxTMA) templates

을 나타낸 1/0.50일 때의 162.07 mg/g과 비교하였을 때, 약 2.5 배 정도 높은 인 제거 수치였다. Hexa-의 경우도 마찬가지로 1/0.25의 비율일 때 392.06 mg/g으로 가장 높은 흡착능을 보여주었다(Table 3). 이 결과는 3.1에서 언급하였던 XRD 결과와도 일치하는 것으로서, do-의 계면활성제 비율별 흡착능과 XRD 패턴에서의 intensity가 1/0.25, 1/1.00, 1/0.50의 순서로 동일하게 나타났으며,

hexa-의 경우에도 1/0.25, 1/0.50, 1/1.00의 순서로 그 값이 감소되는 양상을 보여주었다. 또한  $\alpha$  값을 비교하여 보았을 때, hexa-가 do-에 비하여 2배 정도 높게 나타났으며 이는 계면활성제 종류에 따른 Langmuir fitting 결과와 유사한 경향성이다.

### 3.3 계면활성제의 종류와 비율에 따른 인의 비평형 흡착실험

시간에 따른 수용액 상의 인 제거 기작을 분석하기 위하여 계면활성제 종류에 따라 합성된 메조구조체를 이용하여 인에 대한 비평형 흡착실험을 수행하였다(Figure 8). 최종 시간에서의 흡착능을 비교하여 보면 hexa-, do-, octa-의 순으로 나타났으나, 반응 후 초기에서는 octa-가 hexa-나 do-에 비하여 빠르게 인을 제거하는 양상을 보였다. Pseudo-second-order kinetic model을 적용해 본 결과에서도  $k$  값이 octa-의 경우 0.007383 g/mg/min으로 가장 높은 수치를 나타냈다(Table 4).

한편 3.2에서 구득한 결과를 토대로 do-와 hexa-의 비율에 따른 인 흡착양상을 확인하기 위하여 비평형 흡착실험을 수행하였다(Figure 9, 10). Do-의 경우, 1/0.25와 1/1.00이 거의 유사한  $q_e$  (mg/g)와  $k$  (g/mg/min) 값을 보여주었고, 1/0.50에서는 평형 흡착실험에서와 마찬가지로 가장 낮은 값을 나타내었다(Table 5). Hexa-의 경우에는 1/0.25, 1/0.50, 1/1.00의 순으로  $q_e$  (mg/g)의 값이 감소하였다(Table 6). 시간에 따른 인 제거 양상의 차이가 크게 나타나지는 않았으나, 평형 흡착실험에서 확인하였던 경향성과 유사하게 약간의 제거능 차이를 보여준 결과였다.

Table 4. Kinetic parameters for titanium meso-structure synthesized with different surfactant species

Surfactant	Pseudo-second-order kinetics parameters		
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
Do- (C <sub>12</sub> TMA-Br)	89.8303	0.000573	0.9712
Hexa- (C <sub>16</sub> TMA-Br)	116.4341	0.000412	0.9812
Octa- (C <sub>18</sub> TMA-Br)	92.2479	0.007383	0.9961

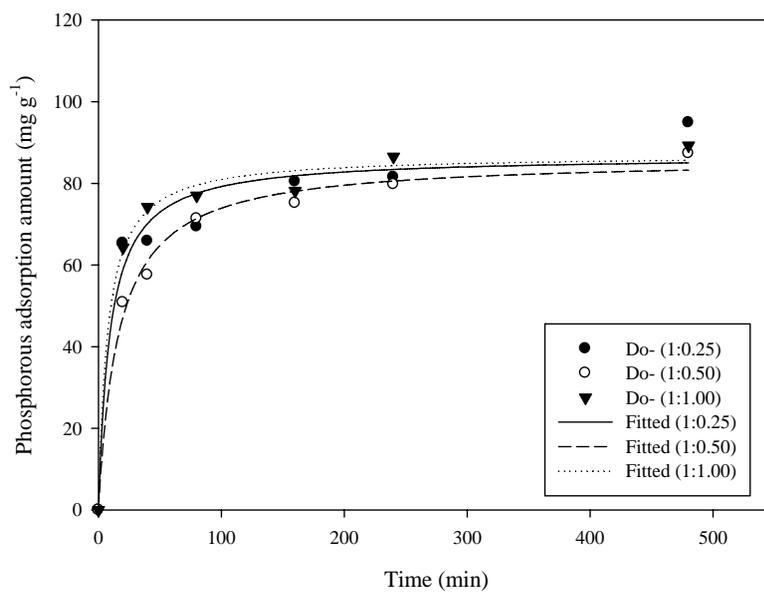


Figure 9. Phosphorous sorption kinetics of titanium meso-structures synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/dodecyltrimethylammonium at different molar ratios

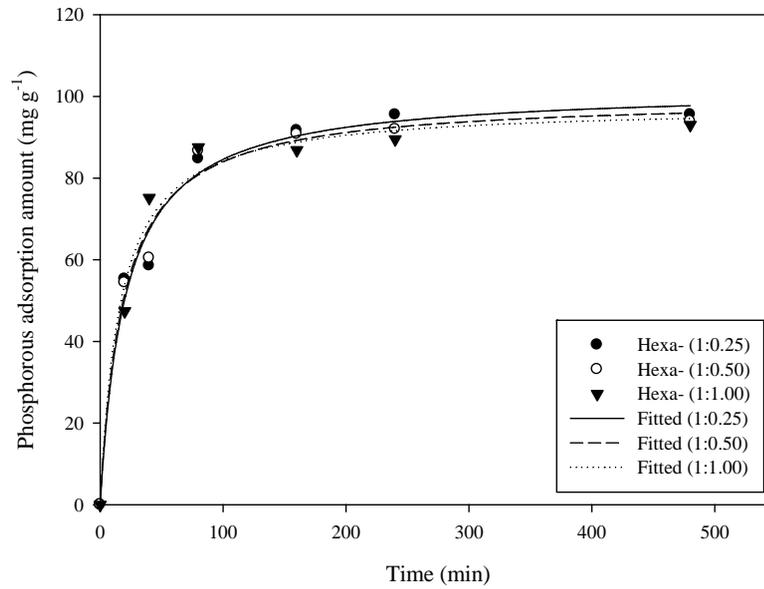


Figure 10. Phosphorous sorption kinetics of titanium meso-structures synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/hexadecyltrimethylammonium at different molar ratios

Table 5. Kinetic parameters for titanium meso-structure synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/dodecyltrimethylammonium at different molar ratios

Inorganics/Surfactant	Pseudo-second-order kinetics parameters		
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
1 / 0.25	86.6658	0.001225	0.9593
1 / 0.50	86.0804	0.000705	0.9902
1 / 1.00	86.9629	0.001544	0.9911

Table 6. Kinetic parameters for titanium meso-structure synthesized using titanium oxysulfatesulfuric acid complex hydrate/hexadecyltrimethylammonium at different molar ratios

Inorganics/Surfactant	Pseudo-second-order kinetics parameters		
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
1 / 0.25	101.8915	0.000479	0.9827
1 / 0.50	99.6490	0.000538	0.9849
1 / 1.00	97.8065	0.000632	0.9820

#### 4. 결론 및 제언

기반 물질로서 titanium oxysulfate-sulfuric acid complex hydrate( $TiOSO_4$ )을 이용하고 template으로서 do-, hexa-, octa-decyltrimethylammonium bromide을 이용한 메조구조체를 합성하여 수용액 상의 인 흡착능을 확인하였다. 3 가지 계면 활성제 가운데 do-와 hexa-decyltrimethylammonium bromide의 인의 흡착능이 비슷하였으나 kinetic adsorption test 결과 hexa-decyltrimethylammonium bromide의 시간에 따른 인에 대한 흡착능이 do-의 경우보다 우수하다는 사실을 확인하였다. 또한 기반 물질과 계면활성제의 비율이 1/0.25, 1/0.50, 1/1.00의 순서로 점차 인에 대한 흡착능이 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 계면활성제의 비율이 상대적으로 높았을 때, 더 많은 template가 형성되어 구조적으로 안정적인 메조구조체가 합성됨과 동시에 인에 대한 흡착능도 높게 나타날 것이라는 예상과는 다른 결과이었다. 이러한 결과는 기존의 Lee (2007)의 연구결과와도 유사한 경향을 보이는 것이다. 본 연구에서 합성한 티타늄 메조구조체를 이용하여 수용액 상의 인을 효율적으로 제거하기 위해서는 메조구조체의 합성단계에서 계면활성제로서 hexa-decyltrimethylammonium bromide를 이용하고, 기반 물질과의 비율을 1/0.25로 맞춰야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

또한 기존의 지르코늄 메조구조체와 비교하였을 때, 인에 대한 흡착능은 유사하지만 기반물질의 경제성이 크게 확보되어 향후 하폐수 내 존재하는 인의 처리에 있어 티타늄 메조구조체의 적용성이 부각될 수 있을 것으로 예상된다. 추후 티타늄 메조구조체에 흡착된 인을  $SO_4^{2-}$ 기를 갖는 물질과 재차 반응시켜 다시 회수할 수 있는 부분에 대하여 연구할 필요성도 본 연구를 통해 대두되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업의 연구비지원(071-091-005)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 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, 이병천, 이상협, 최용수, 박기영 (2005) 지르코늄 메조기공구조체에 의한 인 제거, *대한토목학회 정기학술대회*, pp.368-371.
- 정진화, 박현주, 손장인, 송명기, 나춘기, 송재준 (2007) 음이온 교환 수지와 활성탄의 인 흡착특성 규명을 위한 흡착모델의 적용성 평가, *Environmental Societies Joint Conference*, pp.1406-1410.
- 허재영, 이형익, 박영권, 주오심, 배귀남, 김지만 (2006) 재현성 있는 메조포러스  $TiO_2$  박막의 제조에 대한 연구, *Korean Chemical Engineering Research*, **44**(4), pp.399-403.
- Bellier N., Chazarenc F., Comeau Y. (2006) Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite, *Water Research*, **40**, pp.2965-2971.
- 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 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.
- 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.
- 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.