

최 종  
연구보고서

지하수 및 토양에 오염된 유기염소 화합물과  
중금속 처리 시스템 개발

**Development of treatment-system for  
hazardous organic compounds and  
heavy metals contaminated in  
groundwater and soil**

조 선 대 학 교

농 립 부

## 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “지하수 및 토양에 오염된 유기염소화합물과 중금속  
처리 시스템 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004 년 8 월 18 일

주관연구기관명 : 조선대학교

총괄연구책임자 : 정 오 진

세부연구책임자 : 이 창 신

세부연구책임자 : 정 경 훈

연 구 원 : 김 삼 혁

연 구 원 : 정 중 언

연 구 원 : 유 진 호

# 요 약 문

## I. 제 목

지하수 및 토양에 오염된 유기염소화합물 및 중금속 처리 시스템 개발에 관한 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

지하수와 토양중의 중금속 오염 처리기술로서 차폐처리, 고화처리, 가열처리, 토양 세정기술, 및 전극에 의한 분리기술등이 그 주류를 이루고 있다. 특히 휘발성 정화기술로서는 토양굴착, 토양증기 추출, 지하수의 양수기술, PEIP(Pneumatic Fracturing Iron Powder)법(Zero Valent 철분을 이용한 오염물질의 환원처리 기술), 토양 점토의 변형기술(organoclay)에 의한 흡착처리 및 생물처리 방법이 이용되고 있다. 미국에서 수행되고 있는 기술은 굴착처리, 토양증기 추출기술, 차폐처리, 생물 복원기술, 고화, 열탈착, 토양세정(Fenton 산화, 오존산화) 및 소각처리 등이 있다. 일본의 주요한 오염토양처리 복원기술은 생물정화 기술을 이용하고 있다. 특히 TCE(trichloroethylene)와 같은 유기염소계 화합물로 오염된 토양에 특정 미생물, 비료성분과 무해한 촉매를 미량 혼합하여 생물 처리하는 기술, 토양증기 추출법과 바이오 반응기를 병용하는 기술을 개발하는 연구들을 수행하고 있다. 국내의 기술을 보면 폐금속 광산의 오염방지를 위해 유실방지 시설, 준설, 및 복토 등의 사업을 수행한 바 있으나, 이는 근본적인 토양정화기술이라기 보다 오염원의 확산방지 수준에 머물렀다. 그 후 점도가 높은 유압기름으로 오염된 토양과 PCB로 오염된 토양에 대한 가열 탈착기술과 토양세정기술을 이용하여 처리한 바 있으나, 이는 외국의 기술과 연구수준에 비교하였을

경우 매우 빈약한 수준이라고 할 수 있다. 즉 우리나라의 오염된 토양과 지하수 처리기술은 극히 초보적이며, 특히 오염토양과 지하수중의 오염물질의 제거를 위한 원천기술(열 탈착, 토양세척, 경작법, 토양증기추출법, 및 생분해법)조차도 매우 빈약한 실정이다.

따라서, 본 과제에서는 토양 및 지하수 중의 독성 오염물질을 제거하기 위해서 Organoclay를 제조하여 중금속 이온, 독성 무기 음이온 및 독성 유기화합물을 제거하고 Electrokinetic process 기술을 이용하여 중금속 이온과 비휘발성 독성 유기화합물을 제거하며, EDTA 용액을 사용하여 중금속으로 오염된 토양을 세정한 후 발생된 EDTA-중금속 킬레이트액을 Electromembrane 기술을 이용하여 중금속과 EDTA를 분리·회수하고, 또한 독성유기화합물을 처리하기 위하여 광촉매-광산화 공정을 개발 하고자 한다.

### III. 연구개발 내용 및 범위

본 과제의 연구개발 내용 및 범위를 요약하면 다음과 같다.

#### 1. Organoclay(ZeoSTMA)에 의한 독성 무기 음이온, 금속이온 및 독성 친수성-소수성 유기화합물 흡착제거

독성 무기 음이온, 금속이온 및 독성 친수성-소수성 유기화합물을 제거하기 위하여 Organoclay를 제조하고, 제조된 Organoclay의 양이온 교환능력, 휴민산과 소수성유기오염물질과의 상관관계, 소수성 유기오염물질제거에 따른 최적 pH 결정, Organoclay에 의한 HOCs의 흡착, Organoclay에서 휴민산 존재시 HOCs의 흡착특성, 흡착제거시 sorbent

농도변화 및 활성탄을 비롯한 다른 Organoclay와 본 과제에서 제조된 ZeoSTMA의 흡착특성 비교 등의 다양한 인자의 실험을 수행한 후 ZeoSTMA의 효율성 증대를 위한 실험을 지속하고 대량생산공정을 위한 공정을 개발한다. 또한 연속흐름 장치를 설계하고 제작하여 각종 오염물에 대한 파과곡선을 작성하고 성능평가를 실시한다.

## 2. Electrokinetic(EK) Process와 EDTA에 의한 오염토양처리

중금속과 독성 유기화합물로 오염된 지하수 및 토양을 처리하기 위하여 Electromembrane에 의한 비투과-비휘발 친수성 유기화합물 처리장치를 개발하고 난분해성 독성유기물로 오염된 토양을 처리한다. 또한, EK Process에 의한 중금속 오염 토양 처리장치를 사용하여 중금속으로 오염된 토양을 세척한 후 세척용액에 대한 처리(EDTA와 중금속의 회수)를 위한 다양한 변수에 대하여 검토한다.

## 3. 독성 유기화합물로 오염된 지하수의 처리를 위한 광촉매-광산화공정 개발

독성 유기화합물로 오염된 지하수의 처리를 위한 광촉매-광산화공정 개발을 위해  $TiO_2$  극세분말, 입자,  $TiO_2$  thin film 을 합성하여 제조된 광촉매에 대한 구조적 특성을 규명한다. 제조된 광촉매의 지지체로 황토와 제오라이트를 이용하며 Ag, Pd, Pt, 및 La 이온으로 치환된 황토 ZeoSTMA 알갱이 합성,  $TiO_2$  Film 합성(금속- $TiO_2$ -황토-ZeoSTMA 광촉매 재료합성)을 한 후, 이들의 물리·화학적 특성을 규명하며, 이들 광촉매의 효율을 극대화 시킬 수 있도록 각종 실험 인자에 대한 실험을 실시하여, 최적 광촉매-광산화 조건을 찾는다.

또한, 실증실험을 위한 광산화-광분해 장치를 제작하기 위하여, UV를

이용한 광촉매-광산화 장치 개발과 황토-ZeoSTMA-광촉매-UV-모래필터의 연속 시스템에 의한 정수처리 및 음용지하수 처리장치를 개발한다.

#### IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

##### 1. 연구개발 결과

###### ○ 1차년도

국내산 Zeolite와 양이온 계면활성제를 이용하여 Zeolite-Surfactant라는 경제적인 Organoclay를 개발하였으며, Zeolite-Surfactant를 이용하여 친수성 및 소수성 독성유기화합물을 분리-제거하는 기술을 확보 하였다. 그 내용으로 Zeolite-Surfactant의 구조적 특성, pH, 온도, 및 교반속도 등에 따른 흡착특성, 분배계수 결정과 경쟁이온의 존재 시 분배계수와 흡착반응속도 결정, 또한 Humine 물질의 존재 시 친수성과 소수성 유기화합물의 흡착특성을 밝혀, 지하수와 토양세척과정에서 오염되어 있는 독성유기화합물을 제거하는 기초기술을 확보하였다.

토양 중에 오염된 독성 유기화합물의 제거를 위한 전기운동시스템 (electrokinetic system)장치(bench-scale)를 제작하고 토양에 오염된 독성유기염소화합물의 제거를 위한 기초 실험을 수행하여 그 가능성을 검토하였다. 또한, EDTA용액으로 중금속으로 오염된 토양을 세척하여 토양을 복원하는 기초실험을 수행하기 위한 중금속 제거 장치 (bench-scale)를 제작하였다. 또한 EDTA로 중금속 오염토양을 세척한 후 중금속 제거장치를 이용하여 중금속을 분리제거하고 EDTA를 회수 하는 기초기술을 확보 하였다.

광촉매-광산화 공정에 의한 지하수와 오염토양의 세척 수에 포함된 독성 유기물질의 파괴기술을 연구하였다. 우리는 광촉매로 사용하고자 하는  $\text{TiO}_2$  나노분말 입자를 제조하는 NT기술을 확보 하였다. 그리고 고체 받침대(황토 알갱이)위에  $\text{TiO}_2$  나노분말 입자를 coating하는 film 합성기술과 film의 광촉매 효율을 증가시킬 수 있는 전이금속들의 혼입 기술을 이용하여 지하수중의 독성 유기화합물의 광촉매-광분해 특성을 밝혔다.

#### ○ 2차년도

한국산 Na형-Zeolite와 황토-Na형-Zeolite 담체 알갱이에 HDTMAB 나 STAC(Stearly Trimethyl Ammonium Chloride)와 같은 4급 아민 계면활성제를 반응시켜 유기점토광물(HDTMA<sup>+</sup>-Zeolite 혹은 STMA<sup>+</sup>-Zeolite)을 얻었다 이 신소재를 이용한 column 과 batch실험을 통해 친수성과 소수성 독성 유기염소화합물, 중금속이온 및 유해성 무기음이온( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ )을 흡착제거하여 그들의 흡착특성을 각각 규명하였다.

현재 Electrokinetic Process는 금속오염 토양처리에만 그 연구가 한정 되어 있으나 우리들은 비휘발성-친수성 독성 유기오염물에 대한 처리 가능성에 대하여 계속 평가하였다. 또한, 중금속으로 오염된 토양을 복원시키는 기술로 EDTA를 이용하여, 오염토양을 세척하고 세척 후 생성된 용액으로부터 중금속과 킬레이트제를 분리-회수하였다.

농촌지역 음용지하수에 잔류하는 독성 유기화합물의 산화분해처리를 위한 연속흐름장치를 개발하였다. 이들의 목적을 달성하기위하여, 첫째, 우리들은 근자외선-가시광선을 효율적으로 흡수하는  $\text{TiO}_2$ 의 나노분말 입자를 다음과 같이 실용적으로 조제하였다.

- ① 1- 20 nm 사이의 나노입자크기를 갖는 TiO<sub>2</sub>분말 입자 생산.
  - ② 나노분말 입자의 구조 화학적 및 광학적 특성을 규명
  - ③ 순수 및 변형된 TiO<sub>2</sub> 극세분말 입자의 화학적 및 광화학적 성질을 규명하고, 특히 TiO<sub>2</sub> 나노분말 입자의 표면에 Nd, La, Pt 및 Ag의 전이금속 입자들을 도핑하는 기술개발
  - ④ 전이금속-TiO<sub>2</sub> 도핑재료의 광학적 감응성질의 이론을 세우기 위한 체계적인 원자레벨의 연구를 수행하였다.
- 둘째, TiO<sub>2</sub>의 나노분말 입자를 이용하여 효율적인 고체지지체(support) 표면에 TiO<sub>2</sub> 나노분말 입자를 Coating할 수 있는 기술과 여기에 촉매 금속 입자를 혼입(dope)할 수 있는 기술을 확보하였다.
- 세 번째, TiO<sub>2</sub> film이나 doped TiO<sub>2</sub> film을 이용하여 독성 유기화합물로 오염된 지하수를 연속적으로 산화처리 하였다.

### ○ 3차년도

#### 1) 흡착기술에 의한 오염토양 및 지하수 처리

ZeoSTA 흡착제를 이용하여, 농업용 토양과 지하수를 오염시킬 가능성이 큰 독성 유기오염물로 환경부 지정 인간의 환경보호에 관한 수질 환경기준과 먹는 샘물의 수질기준 항목 중 농약류로 용해도가 비교적 큰 유기인계 농약 Diazinone, Parathion, 및 Fenitrothion과 난용성 유기염소계 독성 농약인 Chlorothalonil과 비농약 성분으로 독성 유기화합물인 Chloroform, Dichloroacetonitrile, Toluene, PCE, Ethylbenzene, Bromoform, Dichloromethane, 1,1,1-Trichloroethane, Tetrachloromethane, Benzene, 1,1-dichloroethylene, Chloral hydrate, Trichloroethylene, 및 Trichloroacetonitrile 혼합용액의 흡착제거효율에 대한 연구를 연속흐름법으로 수행하였다. 그리고 중금속오염 토양의



복원기술로 흡착제를 적용할 목적으로 우선 중금속오염 토양을 EDTA 용액으로 세척한 후 생성된 중금속( $M^{n+} = Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}$ ) 킬레이트 용액( $MY^{n-4}$ )을 처리하였다. 또한 지하수와 음용수에 오염된 중금속이온( $M^{n+}$ )과 중금속 음이온( $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ )을 황토-Zeolite 와 황토-ZeoSTMA 알갱이로 흡착제거하여 그들의 흡착특성을 각각 검토하였다.

황토-ZeoSTMA에 의한 독성 중금속음이온과 독성 친수성-소수성 유기화합물 흡착 제거를 위해 ① 황토-ZeoSTMA 알갱이의 대량생산을 위한 공정개발 ② 황토-ZeoSTMA를 이용한 pilot형 장치 제작 및 중금속이온, 무기음이온 및 독성 친수-소수성 유기화합물의 흡착 제거를 위한 실험을 수행하였다.

## 2) EDTA용액에 의한 중금속오염토양 복원기술

중금속 오염토양을 복원하는 기술로 다양한 연구들이 진행되고 있다. EDTA용액에 의한 중금속 오염토양 세척기술은 다른 기술과 비교할 때 경제적이며 효율적이고 간편하다는 장점이 있다. 또한 본 연구의 시스템은 EDTA 용액을 회수하고 재사용하는 기술로 경제성과 자원 재이용이라는 관점에서 매우 유리한 연구라 할 수 있다. 그리고 이들의 연구결과는 도시 생활하수 슬러지의 중금속처리 후 하수 슬러지의 飼料-肥料化 기술로 유도할 수 있다. 또한 본 연구결과는 중금속 도금 폐수 처리기술로 이용되어 금속자원의 확보와 재이용기술로서 가치가 있다.

본 연구에서는 2차년도에 이어 EDTA 용액에 의한 토양세척기술과 전기분해 및  $H_2S$  처리공정에 의한 EDTA와 금속회수 기술공정을 개발하여 그들의 효율성을 검토하였다.

### 3) Electrokinetic(EK) Process에 의한 독성 유기물과 중금속 오염 토양 처리

EK 기술에 의한 오염토양 복원은 실험실 및 Pilot-scale 연구에 적합하기 때문에 지난 10년간 외국과학 기술자나 정부 관료들의 매력적인 연구 분야로 큰 관심을 가져왔다. 이것은 유기물 또는 중금속으로 오염된 토양에 직류전류를 흘려보내어 투과성이 낮은 토양으로부터 중금속이나 유기물을 이동시켜 제거하는 기술이다. 그러나 좋은 실험결과를 얻을 수 있음에도 불구하고, 이 기술은 전해질로 사용되는 아세트산의 농도 조건에 의존하기 때문에 실험용액상으로 중금속이나 유기물이 방출하기 쉽다. 그리고 토양의 완충용량이 높을 경우 산성조건을 조절하기가 쉽지 않을 뿐만 아니라, 토양을 직접 산성화 하는 것은 환경에 치명적인 해악을 줄 수 있기 때문에 과도한 산성조절은 삼가야 한다. 또한 EK 기술은 토양처리 시간의 함수로 경제성과 처리효율성이 결정되기 때문에 처리시간을 줄여 주어야 하는 기술적인 문제점을 갖고 있다. 본 연구에서는 ① EK 시스템의 pilot 장치 제작, ② EK시스템에 의한 난분해성 독성유기물(PCB, Phenol, Chlorophenol, Toluene, 및 Trichloroethane)로 오염된 토양 처리 ③ EK 시스템에 의해서 처리 이동된 독성 유기물-계면활성제의 복합체에 대한 미생물 분해반응속도와 반응기구 해석, ④ 중금속(Pb, Cr, Cd, 및 Cu) 으로 오염된 토양에 대한 EK 기술 적용을 검토하였다.

### 4) 미량 독성 유기화합물로 오염된 지하수와 음용수의 처리를 위한 광촉매-광산화 공정 개발

2 차년도에 수행한 기술에 의하여 ① Ag, Pt, 및 Nd 금속이온으로 교환된 이온으로 치환된 황토-ZeoSTMA 알갱이 합성, ② (황토

-ZeoSTMA)-광촉매-UV-모래 필터의 연속 시스템에 의한 정수처리 및 음용지하수 실증처리장치 개발-제작, ③ 정수처리 장치의 기술-경제성평가를 수행하였다. 우리들은 ① 황토-Zeolite와 황토-ZeoSTMA에 의한 지하수와 음용수 중의 독성 친수성-소수성 유기화합물, 중금속이온 및 중금속 음이온 흡착제거 장치개발 ② 광촉매-광산화 공정에 의한 잔류독성 유기화합물의 분해 및 살균처리 장치를 개발한 다음, 이들의 공정을 다음과 같이 배열 시켜 Clean Water System(CWS)의 Pilot와 실증장치를 개발하고 그들의 효율을 평가하였다.

③ Electrokinetic Process 기술에 의한 오염토양중의 비휘발 독성 유기화합물 및 중금속제거 장치개발, ④ EDTA용액을 이용한 중금속 오염토양 세척 후 electromembrane-electrolysis기술에 의해 중금속이온과 킬레이트 회수-재이용 장치를 개발 하여 오염토양과 지하수를 복원하고 EDTA와 중금속을 회수하였다.

## 2. 결과 활용에 대한 건의

4개 분야 ① ZeoSTMA에 의한 수처리 시스템의 개발, ② Electromembrane-Electrolysis 공정에 의한 중금속제거 및 EDTA회수 장치 개발, ③ Electrokinetic process에 의한 비 휘발성-소수성유기화합물로 오염된 토양복원 기술 개발, ④ 광촉매-태양광 광산화반응에 의한 음용지하수 정화기술 및 소독후부산물 정수처리 시스템개발에 대한 특허 출원을 신청하여 득한 후 참여기업인 (주) 세양수질로 하여금 지하수 정수처리 공정의 사업화추진 하도록 하고, 참여 연구원(김삼혁)으로, 위의 과제를 내용으로 하는 기술을 이용하여 지하수 및 토양복원, 그리고 도금폐수와 하수 Sludge 처리를 위한 창업을 추진하고 있으며,

아울러 하수 Sludge를 이용한 사료-비료화 기술사업을 함께 할 계획이다.

또한, 연구결과를 원활히 활용하기 위해서는 태양광을 이용하여 유해 유기화합물로 오염된 음용지하수 및 정수처리시 소독후부산물을 처리하기 위한 실증장치를 보급할 필요가 있다. 이 기술은 에너지를 태양광으로 직접사용하기 때문에 매우 경제적이며 친환경적이며 처리 효율성이 어느 기술보다 우수하다. 그러나 이들의 기술을 적용하기 위해 근자외선 영역의 파장을 투과할 수 있는 소재의 개발이 우선 필요하다.

또한, 하수 Sludge의 비료-사료화 기술에 대한 추가 연구와 Electrokinetic process에 의한 실증연구가 필요하다.

## SUMMARY

Ground water soil contamination are among the most complex and challenging environmental problems faced by many countries. Superfund site and other locations with contaminated soil and ground water represent a technological challenge both in this region and nationwide. Surface waters in some locations regionally suffer from contamination due to low levels of chlorinated organic compounds, pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and heavy metals.

We have studied to assess the use of surfactant-modified zeolite clays(called 「organoclay」) to preferentially sorb and remove these organic pollutants, hazardous inorganic oxoanions and some heavy metals from contaminated natural and engineered systems and also evaluated the use of EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)to wash contaminated soil with toxic heavy metals, posing a subsequent potential fouling of ground water at many hazardous waste site. The most commonly detected nickel, zinc, copper, arsenic, cadmium, manganate, chromium, lead and selenium. The organic-clay has been offered an alternative to activated carbon and other remediation technologies, with particular advantages in leachate and contaminated soil and ground water that contain significant quantities of natural organic matter that impair treatment when activated carbon and other non-preferential process are used.

Previous work by the many researchers has demonstrated such possibilities in similar, but simplified systems of zeolite plus loess clay balls produced in Korea, which has been modified by insertion of cationic surfactant into its interlamellar spacings, acquires a selective adsorption zone with dimensions and hydrophobicity adjustable depending on the surfactant used and on the cation

exchange capacity of the clay. This selectivity for lower molecular weight, nonpolar organics is not exhibited by activated carbon which, though possessing a high overall adsorption capacity, is relatively non-selective and subject to 「pre-loading」 such as the rapid uptake of innocuous, natural organic matter, consuming 40–90% of this capacity. In addition, it is not possible to selectively desorb chemical species that have adsorbed on to the carbon.

In this study, we have focused on aspect of organoclays application such as the proper choice of surfactant and clay to optimize sorbent selectivity, the amount of surfactant to insert, effect of pH, stiller rate, reaction temperature and flow-rate, and the kinds of target chemicals.

The sorption of target chemicals to zeolite and balls of zeolite plus loess, activated carbon, and two organoclays synthesized with quaternary ammonium organic cation stearlytrimethylammonium chloride(STMA) and hexadecyltrimethylammonium bromide(HDTMA) was quantified as a function of total organic carbon content. The unmodified zeolite sorbed the heavy metals but sorbed no organic compounds , oxyanions and metal-chelate ions. While the activated carbon exhibited the strong target chemical uptake. For the organoclays, organic cations were exchanged onto Korea Zeolite at four different percentages of the cation exchange capacity of clay. For STMA and HDTMA clay, in which partitioning is the dominant sorptive medium, it was determined that target chemicals sorption increased the total organic carbon content increased. the organoclays sorbed much more target chemicals than the unmodified zeolite, but nearly similar the activated carbon.

Since STMA and HDTMA is too large to enter into the internal

portion of the zeolite, sorption of the amine only occurred on the external exchange site of the zeolite. STMA was exchanged with extrastructural cations of the zeolite up to the external cation exchange capacity. The STMA-modified surface was stable when exposed to extremes in pH and ionic strength and to organic solvents. The sorption data for target chemicals including organic compounds, heavy metal ions, oxyanions and metal-chelate anions were well described by the Freundlich isotherm equation. Target chemicals was highest when the zeolite was modified such that STMA satisfied 100% of its external cation-exchange capacity. The mechanism of target chemicals retention appears to be the formation of an STMA-target chemical such as STMA-anion precipitate on the zeolite surface.

The sorption was found to be reversible, but sorption kinetic may have an effect on target chemicals transport over the range of flow velocities encountered in aquifers. The conclusions of this study are applicable to a wide range of sorption and transport problems including artificial ground water recharge and leaching of pollutants from landfills.

Heavy metals contaminated soil at uncontrolled waste sites has been a problem of major concern in recent years. Ethylenediamine-tetraacetic acid(EDTA) and dimethyltriaminepentaacetic acid(DTPA) have proven an effective extracting agent for the removal of heavy metals from contaminated soil. Due to chelate agents are high cost and to metals should be recovery after soil remediation, it is necessary to regenerate and reuse Chelate agent and metals. This research investigated the feasibility of a batch and pilot

electromembrane process for the regeneration of chelate agent and heavy metals from metal-chelate complex ions.

Heavy metals such as Cu, Ni, Cd, and Pb were chemically extracted from the contaminated soil using the chelate agent, EDTA and DTPA. These chemical extraction have been focused on its applicability to a wide range of soil. Initial work investigated the effect of chelate agent concentration on release of heavy metals from soil. Then metal and EDTA were regenerated by electromembrane process.

Results of extractive efficiencies for heavy metal follow the order: Cu-EDTA > Ni-EDTA > Pb-EDTA > Cd-EDTA > Cu-DTPA > Pb-EDTA. This result is coincided with order of conditional formation constant( $K_f$ ) of metal-chelate. The optimize concentration of EDTA and DTPA to wash the heavy metal contaminated soil was 0.05M and 0.01M, respectively. And all results indicate that the heavy metal extracted by EDTA and DTPA were increased with decrease of organic matter in soil. Therefore, extracting efficiency of heavy metals which have been absorbed by organic matter in soil is controlled by concentration of kinds of chelate ion.

Electrolysis of metal-EDTA chelate was investigated as a means by which the heavy metal can be separated from the chelating agent. This provides a separated heavy metal that can be recycled or is amenable to further treatment and disposal by more conventional technologies. Also, a reclaimed EDTA stream can be recycled to treat additional contaminated soil. The recycling of the EDTA will offset the high chemical cost and make the use of EDTA in treating metal contaminated sites more economical.

The electromembrane process showed that copper could be chosen



as an electrode to plate Cd, Cu, and Pb. At least 95% of EDTA and associated Cu or Pb could be recovered by the electromembrane process. The EDTA recovery is equal to the percentage of metal electroplated from the chelate. Electrodeposition of cadmium was done at controlled current of 0.1 A. Within the first three minutes, Cd(OH)<sub>2</sub> precipitate was formed in the cathode chamber and pH was increased from 3 to 12. When the pH value was greater than 8, the cathodic electrolyte was severely cloudy, and hydrogen evolution is responsible for carrying the current. The electrolysis time take longer from the initial pH 2.9 to the final 11.49 than applying 1.0 A to the electromembrane cell. The percentage of cadmium and copper removal was 90% and 99.15% at 0.1 A.

The percentage of free EDTA yield of the nickel cathode was smaller than that of the copper cathode. The recovery of Pb from the Pb-EDTA chelate was less efficient than recovery of Cu from the Cu-EDTA chelate. The percentage of Pb removal and EDTA recovered were 99.0% and 91.74% respectively while the current efficiency was 14.12%. In this study, the percent of Pb removal imply that only slightly less Pb was deposited with the soil extraction process than when pure Pb-EDTA chelate solution was applied in the electromembrane process.

This study has successfully proven that the electromembrane process is applicable to the regeneration of heavy metal and EDTA in the soil extract. According to the data calculation, regeneration of 1.0kilogram of Pb at current density of 1.0 mA/cm<sup>2</sup> would require approximately 3.26 Kw/hour of electric energy.

Based on experimental results and model simulation for the nonionic

organic pollutant under the EK treatment, the following conclusions were obtained.

Buffer and circulation neutralization system can eliminate the acid front generated at the anode. A constant pH throughout the soil mass can be maintained to produce a stable electro-osmotic flow rate. The higher the water solubility of a chlorinated organic, the higher its transport rate in the soil. The EK process can effectively remove chlorinated organic compound such as PCE, TCE, Chloroform, and carbon tetrachloride from the soil at an efficiency ranging from 85 to 98% in a matter of days. In addition, the desorption behavior of the organic in the unsaturated soil can be obtained by EK process.

The desorption of chlorinated organic compound follows a first-order kinetic reaction. The rate constant is 0.61, 0.70, 1.15, and 1.03 day, respectively, for PCE, TCE, Chloroform, and carbon tetrachloride.

The DAS model based on the linear sorption isotherm at equilibrium can simulate the movement of chlorinated organic contaminants under the EK process. This indicates that the sorption behavior of PCE, TCE, carbon tetrachloride, and chloroform is at equilibrium status during the EK process. In this model, the partition coefficient is one of major factors controlled in the organic transport. It is seen that the partition coefficient of organic in the EK system is higher than that obtained in oversaturated soil-water system. This can be attributed to the soil to solution effect on the organic sorption. In addition, the simulation value of partition coefficient increases with increasing time because of the coefficient effect on the organic sorption.

In contrast, the DAS model based on the linear sorption isotherm at nonequilibrium condition is able to simulate the movement of

phenanthrene during the EK process in the presence of Triton X-100. A desorption rate constant of  $10^{-3} \text{ hr}^{-1}$  was obtained. However, the DAS model does not predict well the distribution of phenanthrene in the presence of rhamnolipid. The presence of rhamnolipid, apparently promotes microbial growth in the soil-water system which may bring about biodegradation of phenanthrene. As a result, the desorption behavior of phenanthrene is nonequilibrium.

Photo-catalyst processing skill dissolves perfectly organic matter pollutant, and application is possible in water settlement and gas processing system.

TiO<sub>2</sub> film particulate systems have been employed to photo-decomposition of organic pollutants. In such a system, the thin films are excited with ultraviolet or visible light to induce charge separation. The photogenerated holes would then oxidize the organic pollutant. Upon irradiation, the TiO<sub>2</sub> particle generates electron/hole pairs with positive holes in the valence band and free electron produced in the conduction band. The holes migrate to the TiO<sub>2</sub> particle surface, and then are reacted with the absorbed water molecules to generate hydroxyl radicals, which can oxidize a host of organic pollutants.

A better TiO<sub>2</sub> surface adhesion technique is necessary to be achieved. By optimizing the catalyst coating procedure, an improvement on the photodegradation technology has also been achieved. Different coating procedures were investigated to improve the TiO<sub>2</sub> immobilization technique. And the enhance-effects of photocatalytic activity for the target organic chemicals were discussed in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> in water. The metallorganic chemical

vapor deposition(MOCVD) and various sol-gel method have been used prepared TiO<sub>2</sub> films for the degradation of some hazardous organic chemicals such as by-products after disinfection, aquatic vaporized organic compounds(VOC), endocrine disrupting chemicals, and toxic organic chemicals in water. The effect of supporting materials and metal doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films also have been studied. TiO<sub>2</sub> films were coated onto various supporting materials, including stainless steel cloth(SS), quartz glass tube(QGT), silica-gel(SG), loess balls(LB). and balls of zeolite plus loess(9+1, ZeoLB).

TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using the MOCVD process. Particles with and without metal ion dopants were obtained. X-ray spectroscopic measurements confirmed the stoichiometry of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles. X-ray diffraction patterns showed a polycrystalline anatase structure of TiO<sub>2</sub>. Transition electron microscopy revealed that these particles are of nanoscale dimensions. Exact particle size and size distribution analyses were carried out by dynamic light scattering. The average particle size was determined to be about 18nm. The nanosize particles provide large surface area for catalyst and a large number of free surface-charge carrier, which are crucial for the enhancement of photocatalytic activity. To improve the photocatalytic activity, metal ions including transition metal ions(Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>) and lanthanide ion(Nd<sup>3+</sup>) were added to pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

TiO<sub>2</sub> nanoparticles with small size distribution and low temperature dependence were successfully deposited on the supporting substrate by MOCVD. For pure TiO<sub>2</sub>, only amorphous TiO<sub>2</sub> was obtained below 250°C. Anatase to rutile phase transformation occurred at

about 700°C. Pure anatase polycrystals with narrow size distribution and average size ranging from 10 to 30 nm were obtained in the temperature range 350–600°C. The particles deposited at 600°C were found to have the smallest size and narrowest size distribution. The growth of anatase particles was attributed to the competition between the effect of calcination and deposition rate. At low temperature, the effect of deposition rate dominated the anatase nucleation and growth process. The change of TTIP concentration and residence time in the chamber and the increased nucleation density decreased the size of anatase nanoparticles with the increase in substrate temperature between 350°C and 600°C. Rutile type started to form above 600°C. Above the phase transition point, the growth process of anatase was dominated by the calcination effect from the substrate. The effects of dopants on photocatalytic kinetics were investigated by the degradation of the target organic compounds under a sunlight. The results showed that the TiO<sub>2</sub> nanoparticles with the metal ion dopants have higher photocatalytic activity. The Nd<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, and Pt<sup>4+</sup> ion showed the higher catalytic activity than the Pd<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ion. The difference in photocatalytic activity is related to the difference of ionic radii and photosensitivity of the dopants. Therefore Ag<sup>+</sup> ion of these dopant metal ions in this study showed the highest catalytic activity.

Among all supporting substrates in this study, LB and ZeoLB appears to be best support. The coating process of TiO<sub>2</sub> nanoparticles onto the LB or ZeoLB surface was investigated for improvement of the photo-destruction efficiency. The degradation result of target organic compounds in groundwater and drinkingwater follows the order: TiO<sub>2</sub> film prepared by CVD > dipping > sol-gel > direct UV.

The photodegradation efficiency increased with decrease of the number of the chlorine atoms substitute on the phenol ring. The rate of photodegradation for monochlorophenols was the follow the order ; 3-CP < 4-CP < 2-CP. Also results of chlorophenols ; trichlorophenol < dichlorophenol < monochlorophenol.

Bisphenol A(abbreviated as BPA), a representative endocrine disrupting chemical, is exhausted in plastics making factory mainly and as cooling beverage can. Although BPA is readily degraded by microorganisms, biological methods commonly require long times for the wastewater-treatment containing BPA of high concentration. Therefore, the rapid and correct wastewater treatment of BPA is now required urgently.

The photocatalytic efficiencies were enhanced at pH 3.0 and by the introduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. The results indicate that activities enhanced in the order of TiO<sub>2</sub> thin films of CVD > heating sol-gel > heating dip > spray coating method. Also the efficiency of photocatalytic-degradation for the BPA solution was increased with increasing the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution added as an auxiliary oxidant in this process.

The intermediates and by products generated during the process were identified by GC/MS. The major by products were two carboxylic acids; formic and acetic acid. The intermediates of BPA produced in this process were some compounds as follow; HOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH(m/z=151+proton[IV]), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH(m/z=135 + proton[III]), CH<sub>2</sub>=CHC(OH)CH=CH<sub>2</sub>(m/z=95+proton[II]), OHC-CH<sub>2</sub>-C(OH)=CH-CH=CH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH=CH-CH=C(OH)-CH<sub>2</sub>COOH(m/z=279+proton[IV])

A field test of solar photocatalytic process for detoxification of

ground- and drinking water was conducted at Chosun University, Gwang-Ju, South Korea, where benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene(BTEX) compounds were found in the fuel-contaminated groundwater. The silverized titanium dioxide supported on ZeoLB is packed in tubular photoreactors and used for single-pass or continues-pass operations. Catalyst fouling, destruction inhibit, and water pre-treatment have been investigated in addition to BTEX destruction. Ionic species were found to be primarily responsible for photocatalyst fouling and destruction inhibition. A simple pre-treatment unit was developed for removing turbidity, adding oxidant, and ionic species. By using pre-treatment, the reactor system operated efficiently, and no loss in catalyst photoactivity was found during the month-long test. On a rainy day, BTEX compounds of total influent concentration of more than 2 mg/L were destroyed within 6.0minutes of empty-bed contact time. Test results with various flow rates, reactor diameter, influent concentrations, solar irradiations, and weather conditions confirm the application potential of this process.

## 목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요	27
제 2 장	국내외 기술개발 현황	34
제 1 절	Organic Clay의 제조와 흡착특성	34
제 2 절	EDTA용액에 의한 중금속 오염토양의 복원 후 EDTA 와 중금속 회수기술	46
제 3 절	Electrokinetic process에 의한 중금속과 비휘발성 독성 유기화합물의 오염토양에 대한 복원기술	50
제 4 절	독성유기화합물로 오염된 지하수의 복원 및 정수처리를 위한 광촉매-광산화 공정개발	53
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	63
제 1 절	흡착기술에 의한 오염토양 및 지하수 처리	63
1.	organoclay 제조	63
2.	친수-소수성 유기화합종의 흡착실험	65
3.	무기음이온 및 중금속이온의 흡착특성과 경쟁이온의 흡착분배	66
4.	연속실험법(Column법)에 의한 친수성과 소수성 유기 화합물, 무기 음이온, 및 중금속 이온의 흡착특성평가	67



5. Pilot 실험장치(Column 법)시스템에 의한 친수성과 소수성 유기화합물, 무기음이온 및 중금속이온의 동시흡착제거.....	70
6. 음용수 정수처리 장치 개발과 흡착 특성.....	71
7. Organic Clay의 흡착기술에 의한 오염토양 및 지하수 처리 실험결과와 검토.....	73
제 2 절 EDTA용액에 의한 중금속 오염토양의 복원 후 EDTA와 중금속 회수기술에 대한 실험 결과와 검토.....	143
제 3 절 Electrokinetic process에 의한 중금속과 비휘발성 독성 유기화합물로 오염된 토양의 복원에 대한 실험결과 및 고찰.....	165
제 4 절 독성유기화합물로 오염된 농업용 지하수의 복원 및 정수처리를 위한 광촉매-광산화 공정개발에 대한 실험 및 검토.....	193
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도.....	273
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	278
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보.....	280
제 7 장 참고문헌.....	308

# CONTENTS

1. Introduction .....	27
2. Present research situations in the domestic and foreign countries .....	34
2.1 Preparations of organoclay and characteristics of sorption .....	34
2.2 Recovery Technology of EDTA and heavy metals after remediation of contaminated soil .....	46
2.3 Remediation Technology of soils contaminated by heavy metals and non-vaporized compounds using Electrokinetic process .....	50
2.4 Development of process for photocatalytic photooxidation of drinking- and groundwater contaminated by hazardous organic compounds .....	53
3. Results and Discussion .....	63
3.1 Treatments of contaminated groundwater and soil by sorption technology.....	63
3.1.1 Preparations of organoclay .....	63
3.1.2 Sorption of hydrophobic and hydrophilic organic compounds .....	65
3.1.3 Sorptive characteristics of oxyanions and heavy metal ions, and sorptive distribution of competitive ions .....	66
3.1.4 Sorptive characteristics of hydrophobic and hydrophilic organic compounds, oxyanions and heavy metal ions by column experiments .....	67

3.1.5 Simultaneous sorption of hydrophobic and hydrophilic organic compounds, oxyanions and heavy metal ions by column experiments .....	70
3.1.6 Purifier-development of drinking water using ornoclay process .....	71
3.1.7 Results and discussion on the treatment of contaminated groundwater and soil by organoclay process .....	73
3.2 Results and discussion on the recovery of EDTA and heavy metals by electromembrane process after removal of heavy metals contaminated in soil .....	143
3.3 Results and discussion on the remediation of soil by electrokinetic process .....	165
3.4 Results and discussion on the remediation of drinking- and groundwater by photocatalytic photooxydation process .....	193
4. Achivement of research purpose and its contribution to other fields .....	273
5. Application plans based on results from this research .....	278
6. Foreign science and technology informations collected from the research processes .....	280
7 References .....	308

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

### ○ 1차년도

국내산 Zeolite와 양이온 계면활성제를 이용하여 Zeolite-Surfactant라는 경제적인 Organoclay를 개발하였다. 그리고 Zeolite-Surfactant를 이용하여 친수성 및 소수성 독성 유기화합물을 분리-제거하는 기술을 확보 하였다. 그 내용으로 Zeolite-Surfactant의 구조적 특성, pH, 온도, 및 교반속도 등에 따른 흡착특성, 분배계수 결정 그리고 경쟁이온의 존재 시 분배계수와 흡착반응속도 결정, 또한 Humine 물질의 존재시 친수성과 소수성 유기화합물의 흡착특성을 밝혀, 지하수와 토양세척과정에서 오염되어 있는 독성유기화합물을 제거하는 기초기술을 확보하였다.

토양 중에 오염된 독성 유기화합물의 제거를 위한 전기운동시스템(electrokinetic system)장치(bench-scale)를 제작하고 토양에 오염된 독성유기염소화합물의 제거를 위한 기초 실험을 수행하여 그 가능성을 검토하였다. 또한, EDTA용액으로 중금속으로 오염된 토양을 세척하여 토양을 복원하는 기초실험을 수행하기 위한 중금속 제거 장치(bench-scale)를 제작하였다. 또한, EDTA로 중금속 오염토양을 세척한 후 중금속 제거장치를 이용하여 중금속을 분리제거하고 EDTA를 회수하는 기초기술을 확보 하였다.

광촉매-광산화 공정에 의한 지하수와 오염토양의 세척 수에 포함된 독성 유기물질의 파괴기술을 연구하였다. 우리는 광촉매로 사용하고자 하는  $TiO_2$  나노분말 입자를 제조하는 NT기술을 확보 하였다. 그리고 고체 받침대(황토 알갱이)위에  $TiO_2$  나노분말 입자를 coating하는 film

합성기술과 film의 광촉매 효율을 증가시킬 수 있는 전이금속들의 혼입 기술을 이용하여 지하수중의 독성 유기화합물의 광촉매-광분해 특성을 밝혔다.

## ○ 2차년도

우리들은 한국산 Na형-Zeolite와 황토-Na형-Zeolite 담체 알갱이에 HDTMAB나 STMAC(Stearly Trimethyl Ammonium Chloride)와 같은 4급 아민 계면활성제를 반응시켜 유기점토광물(HDTMA<sup>+</sup>-Zeolite 혹은 STMA<sup>+</sup>-Zeolite)을 얻었다 이 신소재를 이용한 column과 batch실험을 통해 친수성과 소수성 독성 유기염소화합물, 중금속이온 및 유해성 무기음이온(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)을 흡착제거하여 그들의 흡착특성을 각각 규명하였다.

현재 Electrokinetic Process는 금속오염 토양치리에만 그 연구가 한정되어 있으나 우리들은 비휘발성-친수성 독성 유기오염물에 대한 처리가능성에 대하여 계속 평가하였다. 또한, 중금속으로 오염된 토양을 복원시키는 기술로 EDTA를 이용하여, 오염토양을 세척하고 세척 후 생성된 용액으로부터 중금속과 킬레이트제를 분리-회수하였다.

제 3의 과제로 농촌지역 음용지하수에 잔류하는 독성 유기화합물의 산화분해처리를 위한 연속흐름장치를 개발하였다. 이들의 목적을 달성하기 위하여, 첫째, 우리들은 근자외선-가시광선을 효율적으로 흡수하는 TiO<sub>2</sub>의 나노분말 입자를 다음과 같이 실용적으로 조제하였다.

- ① 1- 20 nm 사이의 나노입자 크기를 갖는 TiO<sub>2</sub>분말 입자 생산
- ② 나노분말 입자의 구조 화학적 및 광학적 특성을 규명
- ③ 순수 및 변형된 TiO<sub>2</sub> 극세분말 입자의 화학적 및 광화학적 성질을 규명하고, 특히 TiO<sub>2</sub> 나노분말 입자의 표면에 Nd, La, Pt 및 Ag의

전이금속 입자들을 도핑하는 기술개발

④ 전이금속-TiO<sub>2</sub> 도핑재료의 광학적 감응성질의 이론을 세우기 위한 체계적인 원자레벨의 연구를 수행하였다.

둘째, TiO<sub>2</sub>의 나노분말 입자를 이용하여 효율적인 고체지지체(support) 표면에 TiO<sub>2</sub> 나노분말 입자를 Coating할 수 있는 기술과 여기에 촉매금속 입자를 혼입(dope)할 수 있는 기술을 확보하였다.

세 번째, TiO<sub>2</sub> film이나 doped TiO<sub>2</sub> film을 이용하여 독성 유기화합물로 오염된 지하수를 연속적으로 산화처리 하였다.

## ○ 3차년도

### 1. 흡착기술에 의한 오염토양 및 지하수 처리

2차년도에 개발한 ZeoSTMA 흡착제를 이용하여, 농업용 토양과 지하수를 오염시킬 가능성이 큰 독성 유기오염물로 환경부 지정 인간의 환경보호에 관한 수질 환경기준과 먹는 샘물의 수질기준 항목 중 농약류로 용해도가 비교적 큰 유기인계 농약 Diazinone, Parathion, 및 Fenitrothion과 난용성 유기염소계 독성 농약인 Chlorothalonil과 비농약 성분으로 독성 유기화합물인 Chloroform, Dichloroacetonitrile, Toluene, PCE, Ethylbenzene, Bromoform, Dichloromethane, 1,1,1-Trichloroethane, Tetrachloromethane, Benzene, 1,1-dichloroethylene, Chloral hydrate, Trichloroethylene, 및 Trichloroacetonitrile 혼합용액의 흡착제거효율에 대한 연구를 연속 흐름법으로 수행하였다. 그리고 중금속오염 토양의 복원기술로 흡착제를 적용할 목적으로 우선 중금속오염 토양을 EDTA 용액으로 세척한 후 생성된 중금속 ( $M^{n+} = Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}$ ) 킬레이트 용액( $MY^{n-4}$ )을 처리하

었다. 또한, 지하수와 음용수에 오염된 중금속이온( $M^{n+}$ )과 중금속 음이온( $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ )을 황토-Zeolite와 황토-ZeoSTMA 알갱이로 흡착제거하여 그들의 흡착특성을 각각 검토하였다.

황토-ZeoSTMA 에 의한 독성 중금속음이온과 독성 친수성-소수성 유기화합물 흡착 제거를 위해 ① 황토-ZeoSTMA 알갱이의 대량생산을 위한 공정개발 ② 황토-ZeoSTMA를 이용한 pilot형 장치 제작 및 중금속이온, 무기음이온 및 독성 친수-소수성 유기화합물의 흡착 제거를 위한 실험공정평가 ③ 실증실험 수행 및 실증실험장치의 경제성 평가를 수행하였다.

## 2. EDTA용액에 의한 중금속오염토양 복원기술

중금속 오염토양을 복원하는 기술로 다양한 연구들이 진행되고 있다. EDTA용액에 의한 중금속 오염토양 세척기술은 다른 기술과 비교할 때 경제적이며 효율적이고 간편하다는 장점이 있다. 또한 본 연구의 시스템은 EDTA 용액을 회수하고 재사용하는 기술로 경제성과 자원 재이용이라는 관점에서 매우 유리한 연구라 할 수 있다. 그리고 이들의 연구결과는 도시 생활하수 슬러지의 중금속처리 후 하수 슬러지의 飼料-肥料化 기술로 유도할 수 있다. 또한 본 연구결과는 중금속 도금 폐수 처리기술로 이용되어 금속자원의 확보와 재이용 기술로서 가치가 있다.

본 연구에서는 2차년도에 이어 EDTA 용액에 의한 토양세척기술과 전기분해와  $H_2S$  처리공정에 의한 EDTA와 금속 회수기술 공정을 개발하여 그들의 효율성과 경제성을 각각 검토하였다.

### 3. Electrokinetic(EK) Process에 의한 독성 유기물과 중금속 오염 토양 처리

EK 기술에 의한 오염토양 복원은 실험실 및 Pilot-scale 연구에 적합하기 때문에 지난 10년간 외국과학 기술자나 정부 관료들의 매력적인 연구 분야로 큰 관심을 가져왔다. 이것은 유기물 또는 중금속으로 오염된 토양에 직류전류를 흘려보내어 투과성이 낮은 토양으로부터 중금속이나 유기물을 이동시켜 제거하는 기술이다. 그러나 좋은 실험결과를 얻을 수 있음에도 불구하고, 이 기술은 전해질로 사용되는 아세트산의 농도 조건에 의존하기 때문에 실험용액상으로 중금속이나 유기물이 방출하기 쉽다. 그리고 토양의 완충용량이 높을 경우 산성조건을 조절하기가 쉽지 않을 뿐만 아니라, 토양을 직접 산성화 하는 것은 환경에 치명적인 해악을 줄 수 있기 때문에 과도한 산성조절은 삼가야 한다.

또한, EK 기술은 토양처리 시간의 함수로 경제성과 처리효율성이 결정되기 때문에 처리시간을 줄여 주어야 하는 기술적인 문제점을 갖고 있다. 본 연구에서는 ① EK 시스템의 pilot 장치 제작, ② EK시스템에 의한 난분해성 독성유기물(PCB, Phenol, Chlorophenol, Toluene, 및 Trichloroethane)로 오염된 토양 처리, ③ EK 시스템에 의해서 처리 이동된 독성 유기물-계면활성제의 복합체에 대한 미생물 분해반응속도와 반응기구 해석, ④ 중금속(Pb, Cr, Cd, 및 Cu)으로 오염된 토양에 대한 EK 기술 적용, 그리고 ⑤ 문헌비교연구를 통한 본 실험장치와 다른 토양처리 기술에 대한 경제성 평가를 수행 하였다.



#### 4. 미량 독성 유기화합물로 오염된 지하수와 음용수의 처리를 위한 광촉매-광산화 공정 개발

2 차년도에 수행한 기술에 의하여 ① Ag, Pt, 및 Nd 금속이온으로 교환된 이온으로 치환된 황토-Zeolite 알갱이 합성, ② 황토-ZeoSTMA-광촉매-UV-모래 필터의 연속 시스템에 의한 정수처리 및 음용지하수 실증처리장치 개발-제작, ③ 정수처리 장치의 기술-경제성평가를 수행하였다. 우리들은 ① 황토-Zeolite와 황토-ZeoSTMA에 의한 지하수와 음용수 중의 독성 친수성-소수성 유기화합물, 중금속이온 및 중금속 음이온 흡착제거 장치개발 ② 광촉매-광산화 공정에 의한 잔류독성 유기화합물의 분해 및 살균처리 장치를 개발한 다음, 이들의 공정을 다음과 같이 배열 시켜 Clean Water System(CWS)의 Pilot와 실증장치를 개발하고 그들의 효율을 평가하였다.

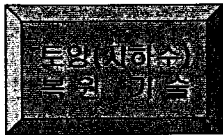
③ Electrokinetic Process 기술에 의한 오염토양중의 비휘발 독성 유기화합물 및 중금속제거 장치개발, ④ EDTA용액을 이용한 중금속오염토양 세척 후 electromembrane-electrolysis기술에 의해 중금속이온과 킬레이트 회수-재이용 장치를 개발하여 오염토양과 지하수를 다음의 공정으로 복원하고 EDTA와 중금속을 회수하였다.



유기-점토 광물에 의한 독성 유기화합물  
및 독성 무기 음이온 처리장치 개발  
(지하수, 생활용수, 농업용수 처리)

광산화 공정 개발

Clean Water



Electromembrane에 의한 비투과-비회발  
친수성 유기화합물 처리장치 개발

EK Process에 의한  
중금속 오염 토양 처리장치 개발

Clean Soil and ground water

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 Organic Clay의 제조와 흡착특성

21세기의 환경기술과제는 오염된 지하수-토양의 복원기술로서, 원위치 (in-situ)와 현장적용 기술개발에 대한 관심이 더욱 증가하고 있다.

Table 1. 산화제의 화학적 주입에 의한 원위치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	산화제의 화학적 주입		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 법	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 법	O <sub>3</sub> 법
처리할 수 있는 화합물	유기염소용매, 여러고리 방향족 탄화수소(PAHc)와 석유 생성물질들, 그러나 알칸계 염소화합물과 포화지방족 탄화수소는 효과적이지 못함		
적당한 물질 영향 인자	토양과 지하수		
pH	pH 2-4의 낮은 pH영역에서 매우 좋음, 그러나 자연 pH 영역까지는 실행 가능함	자연 pH 7-8이 매우 좋음, 그러나 넓은 영역의 pH에서도 효과가 큼	천연토양 pH에서 효과적임
천연유기물 (NOM)과 다른 환원화학종	이 계의 어떠한 환원화학종도 산화시킬 수 있다. 특히 중요한 것은 NOM, 인위적 유기물질 및 환원성 무기물질이 주요한 변수 이다.		

투과성	높은 투과성에서 유리함. 그리고 낮은 투과성에서도 고급 산화 유도기술(깊은 지역의 토양 혼합이나 토양의 갈라진 틈)을 이용하면 낮은 투과성을 갖는 토양에서도 이 기술을 사용할 수 있음. Fenton 시약과 오존기술은 유리 반응성기 생성에 의존하며, 이 유리 반응성기가 주입지점으로부터 수송되는 정도는 느리다.		
온도	모든 산화제는 온도의 변화에 영향을 받는다.		
깊이	고급 유도기술을 이용하면, 일반적으로 깊이는 제한받지 않는다.		
산화분해	토양/지하수의 접촉부 분에서 쉽게 분해됨	산화제의 안정성	토양의 오존분 해는 제한되지 않음
다른 요인들	Fenton 시약을 형성 시키기 위해 FeSO <sub>4</sub> 공급이 필요함		
유해한 영향	미세한 입자들이 생성될 수 있고 투과성이 손실될 수 있음. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 와 O <sub>3</sub> 사용 시 부반응기체 생성, 간혹 독성기체 발생 가능성 있음. 토양중의 잔류금속에 영향 받음 그리고 생물총량물질(biomass)를 산화시킬 수 있음		
참고문헌	Siegrist(1998); and U. S. EPA(1998) <sup>1-2)</sup>	Siegrist(1998); and U. S. EPA(1998) <sup>1-2)</sup>	U. S. EPA (1998); and Masten and Davis <sup>3)</sup>

지하수와 토양에 오염된 독성 유기화합물(유기염소 화합물, 여러 고리 방향족탄화수소 화합물, 내분비 장애 오염물, 및 중금속이온)의 최근 원 위치 처리기술과 현장적용 처리기술에 대한 연구사례를 GWRTAC(Ground-water Remediation Technologies Analysis Center)

에서 발행한 Technology Evaluation Report를 근거로 하여 Table 1-4에서 나타내었다.

Table 2. 환원제의 화학적 주입에 의한 원위치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	환원제의 화학적 주입		
	디티온산염(dithionite)	가스상의 H <sub>2</sub> S	콜로이드성 영가철(Fe <sup>0</sup> )
처리할 수 있는 화합물	산화환원에 예민한 원소(Cr, U, Th) 및 넓은 영역에 분산되어 있는 유기염소 용매	Cr과 같은 산화-환원 반응에 예민한 금속	산화-환원 반응에 예민한 원소(Cr, U, Th)와 유기염소 용매
적당한 물질 영향인자	일반적으로 지하수계		
pH	알칼리 조건에서 유리	pH 조절이 필요 없음	철 표면에 피막을 형성하기 때문에 높은 pH는 반응을 제한함.
천연유기물(NOM)	알려지지 않음		철 표면에 피막 형성
투과성	높은 투과성	높고 낮은 투과성	콜로이드성 철에 의존
다른 요인들	물로 포화된 지역에서 유리	N <sub>2</sub> 기체의 운반체가 필요함	높은 함수의 토양과 낮은 산소함량이 요구됨
유해한 영향	취급하기 어렵고 독성기체의 생성 가능		독성 중간체의 생성 가능
참고문헌	Fruchter et al. <sup>4)</sup>	Thornton and Jackson <sup>5)</sup>	Kaplan et al(1994a) Cantrell and Kaplan(1994); and Siegrist et al. <sup>6)</sup>

Table 3. 화학적 흐름세척(chemical flushing)법에 의한 원위치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	화학적주입- 원위치 화학적 흐름세척		
	계면활성제와 공동용매(cosolvents)	계면활성제와 공동용매 성형제	산성 및 킬레이트 용액
처리할 수 있는 화합물	많은 화합물 처리에 효과적임. 특히, 진한 비수용성 액체에 효과적임		금속 오염물
적당한 물질	토양		
영향 인자			
pH	넓은 pH 영역에서 효과적임. 그러나 높은 pH는 계면활성제 용해도를 증가시킴. 그리고 오염물의 추출을 증가시킴		산 용액은 pH 3 부근에서 유리함. 그리고 킬레이트 용액에서는 넓은 pH 영역에서 유리함
천연유기 물 (NOM)	NOM은 오염물질을 강하게 결합할 가능성이 있음. 그리고 추출효율을 감소시킴		
투과성	높은 투과성	높고 낮은 투과성	높은 투과성
유해한 영향	이동된 오염물이 환경계 주위로 탈출할 가능성 있음		
참고문헌	Jafvert(1997); and Roote <sup>7)</sup>	Peters et al <sup>8)</sup>	Evanko and Dzombak(1997); and Smith et al <sup>9-11)</sup>

Table 4. 투과성 화학적 처리장벽(chemical treatment walls)에 의한 원위  
치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	투과성 화학적 처리벽		
	흡착	침전	분해
처리할 수 있는 화합물	넓은 영역의 무기 및 유기 오염물	중금속 및 방사성 화학종	음이온성 금속 및 유기오염물
적당한 물질	지하수		
영향 인자			
pH	사용된 흡착제와 처리하고자 하는 오염물질의 종류에 의존	일반적으로 높은 pH 요구	분해 반응의 특성에 의존
천연유기물 (NOM)	용해성 유기물질은 오염물을 이동시킬 수 있음		
깊이	전형적으로 얇은 깊이(3-12 m)에서 사용됨		
유해한 영향	고정화된 오염물(흡착된 오염물이나 침전된 오염물)은 환경조건의 변화에 따라 이동될 수 있다. 분해과정에서 독성 중간체가 생성될 수도 있다.		
참고문헌	Vidic and Pohland <sup>11)</sup> ; <a href="http://www.ftdf.org/barrdocs.htm">http://www.ftdf.org/barrdocs.htm</a>		

이상에서 논의한 기술들은 미국을 위시한 선진제국에 의해 개발되었고 도입된 기술로 대부분은 기술평가가 완료되어 사용되고 있는 기술들이다. 우리 연구진이 관심을 보이고 있는 계면활성제에 의한 지하수 및 토양오염처리 기술은 다음의 참고문헌(Chard T. Jafvert : Surfactant/Cosolvents Technology Evaluation Report, TE-96-02, GWRTAC(<http://www.gwrtac.org>)) 13쪽 Table 1이 보여준 바와 같이 일부가 완료되었거나 진행 중 혹은 계획되고 있다. 이들의 연구결과들은 DNAPL, PCE, TCE PCBs Oil, Chlorinated solvents 및 hydrocarbon 등 독성 유기화합물의 처리에 중점을 두고 있으며, 이들의 처리기술들로 surfactant flushing, surfactant mobilization, micelle solubilization, surfactant foam flushing 및 cosolvent solubilization 혹은 mobilization 등이 사용되고 있으며. 이들의 기술은 실질적으로 미국의 오염지역의 복원기술로 사용되고 있다(이상의 참고문헌 기술보고서 참조). 그리고 이 기술들은 활성탄흡착기술에 대한 대체기술로 도입하고 있다. 그 이유는 활성탄은 오염물질을 처리하는데 다양한 비선택성 오염물질을 흡착할 수 있는 가장 훌륭한 물질임에 틀림없으나 활성탄은 매우 고가이고 흡착처리 후 활성탄을 재생하는데 대단히 많은 경비가 소요됨으로 그리고 오염물질과 함께 존재하는 천연용해성 유기물질(NOM)에 의하여 영향을 받아, 흡착력이 현저히 감소된다는 단점이 있기 때문이다. 흡착제의 결점을 해결하기위해 도입된 기술이 Surfactants를 이용한 기술이다. 그러나 이 기술도 과량의 Surfactants 가 소비되어 경제적인 문제가 발생하고, 과량의 사용으로 인하여 지하수와 강·하천수를 부영양화시킬 수 있다. 많은 연구자들에 의해 이러한 Surfactants 주입기술 대신에 이온교환이 가능한 천연광물인 Montmorillonites나 Zeolite의 표면을 양이온 계면활성제로 변형시킨 유기-점토광물이라는 소재들을 개발



하게 되었다.

Montmorillonites는 8면체 혹은 4면체 3층구조 광물로 양이온 동형 치환으로 인하여 양전하의 결합 성질을 갖는 Smectite형 점토광물이다. 따라서, montmorillonites를 양이온 계면 활성제로 처리하면 유기점토광물로 쉽게 변형시킬 수 있다. 유기점토광물에 의해 소수성 유기화합물(HOCs)을 흡착할 경우 전하밀도와 CEC, 점토광물의 수화정도, 흡착제의 크기 및 계면활성제 특성에 의하여 영향을 받는다<sup>12)</sup>.

Lee 등<sup>13)</sup>은 TMA(Trimethylammonium)-Smectite와 HDTMA(Hexadecyltrimethylammonium bromide)-Smectite의 유기 점토광물을 이용하여 수용액 중에서 방향족화합물(BTX)의 흡착에 관한 연구를 수행한 바 있다. TMA-Smectite에 대한 BTX의 흡착등온식은 선형적이지 않았으며, 물에 대하여 보다 가용성인 benzene은 용해도가 보다 낮은 trichlorobenzene보다도 흡착친화도가 감소하였다. 그리고 HDTMA-Smectite가 유기성 탄소 함량이 보다 많음에도 불구하고, benzene에 대한 흡착력이 HDTMA-Smectite보다도 TMA-Smectite가 더욱 큼을 보고하였다.

Mortland 등<sup>14)</sup>은 4종류의 4급 암모늄 화합물, HDPY(hexadecylpyridium), HDTMA, TMPA(trimethylphenylammonium) 및 TMA가 결합된 Smectite을 이용하여 Phenol과 Chlorophenol을 흡수제거하는 실험을 수행한 바, 그들의 소수성 크기에 비례해서, 물로부터 Phenol을 흡착시키는 능력이 증가함을 알았다. 그리고 HDTMA에 대한 흡착력은 치환 염소원자수에 따라 Chlorophenol < Dichlorophenol < Trichlorophenol 순으로 증가하였다. Boyd<sup>15)</sup>는 DODMA, HDTMA, 및 TMA에 의해서 변형된 Smectite형의 유기 점토광물에 의해서 Pentachlorophenol(PCP)의 흡착연구를 수행한 바 있다. 일반적으로,

소수성의 크기를 증가시키면 PCP의 흡착력이 증가되었다. 소수성 유기 점토광물에 의한 PCP흡착과정은 유기성 계면활성제의 흡착기와 alkyl (C16과 C18)기들 사이의 비극성 상호작용에 의해서 지배된다. 즉, 물과 점토-계면활성제에 흡착된 유기화합물질의 분배비차에 따라 유기화합물의 흡착력이 지배된다<sup>20)</sup>.

유기점토광물을 흡착제로 사용할 경우, 소수성이 큰 오염물(PCBs, PAHs 혹은 살충제)의 이동성과 물에 대한 용해도에 영향을 주는 인자로서 용해성 유기물(DMO)에 대한 연구가 많은 연구자들<sup>15~19)</sup>에 의해서 수행되어 왔다. 여기에서 착물화나 회합의 척도는 오염물질의 소수도(소수성크기), 혹은 용해도와 DMO의 농도나 반응성에 대한 함수에 의존한다<sup>19)</sup>. 이러한 운반체에 의한 수송증진 효과는 소수성이 큰 화합물과 DMO농도의 크기에 의존한다. Carter와 Suffet<sup>23)</sup>는 평형 투석법을 이용하여 DDT와 휴민물질(Humic materials)사이의 결합 특성을 규명한 바 있다. 그들은 자연수 중에 용해된 DDT의 일정 분율이 용해성 휴민물질에 의해서 흡착된다는 사실을 알았다. 즉 자연수 중에 수소이온이나 금속이온(이 연구에서는  $Ca^{2+}$ )의 농도가 증가함에 따라, 휴민고분자의 전하는 감소하고 친수성이 줄어들게 되어 소수성 물질인 DDT는 휴민고분자의 비하전 分率과 쉽게 회합한다.

수용성 천연 유기물질(NOM)과 고체상 NOM의 존재 하에 PAH의 분배와 수송현상을 batch와 column실험으로 검토한 바 있다<sup>24)</sup>. 그들은 다음과 같은 결과들을 얻었다.

- (1) PAH와 수용성 천연 유기물질 NOM사이의 상호작용은 NOM의 종류에 의존하고, 고체상 NOM와 PAH의 상호작용은 광물질의 성질에 의존한다.
- (2) 수용성 NOM은 PAH의 수송을 촉진하지만 고체상 NOM은 PAH

수송을 제한한다.

Lanfrance 등<sup>20)</sup>은 토양을 이용한 지하수 중의 PCP (Pentachloro-phenol)의 흡착-수송 실험에서 천연 용해성 유기물(NOM)의 영향을 검토한 바 있다. 0.4 nmol/mL이하의 낮은 PCP 농도와 pH 5.2 - 6.1영역에서 NOM은 PCP의 등온흡착에 영향을 나타내지 않지만 높은 농도(< 3 nmol/mL)에서는, pH 5.4와 pH 6.1에서 높은 농도의 NOM이 존재(15 mg/L-DOC)하면 PCP흡착량은 증가하였다.

전형적인 환경조건에 존재하는 NOM농도, 즉 대수층 침적토양에 존재하는 미량농도의 유기탄소 농도에 의해서도 PAH의 수송과 탈착은 쉽게 일어난다<sup>21)</sup>. 그리고 대수층의 침적토양의 NOM보다 토양에서 유래된 NOM이 난용성 유기염소화합물을 더욱 쉽게 수송하고 탈착된다. 이 현상은 소수성이 보다 큰 오염물질에서 더욱 커지게 된다. 따라서 토양 유기탄소에 의해서 일시적으로 흡착된 독성이 큰 난분해성 화합물들은 지하수 흐름에 의하여 쉽게 반복적으로 탈착되어 수송되어 짐으로써 지하수를 오염시킬 뿐만 아니라 다른 토양으로 쉽게 확산되어 오염토양은 더욱 넓어지게 된다. 그 결과로 오염토양과 지하수 처리는 더욱 어렵게 된다.

우리들은 이미 1차년도에 점토광물로서 1차적으로 montmorillonite와 Zeolite를 사용한 바 있다. 즉 연구에 필요한 Organocly를 합성하는 방법과 기술을 보유하게 되었으며, 그 중에서 국내산 Zeolite와 양이온 계면활성제를 이용하여 Zeolite-surfactant라는 경제적인 Organoclay를 개발하였다. 그리고 Zeolite-surfactant를 이용하여 친수성 및 소수성 독성 유기화합물을 분리-제거하는 기술을 확보 하였다. 그 내용으로 Zeolite-surfactant의 구조적 특성, pH, 온도, 및 교반속도 등에 따른 흡착특성, 분배계수 결정 그리고 경쟁이온의 존재 시 분배계수와 흡착반응속도를

결정하였고 또한 Humine 물질의 존재 시 친수성과 소수성 유기화합물의 흡착특성을 밝혀, 지하수와 토양세척과정에서 오염되어 있는 독성 유기화합물을 제거하는 기초기술을 확보하였다. 그리고 토양에 오염된 독성 유기화합물의 제거를 위한 전기운동시스템(electrokinetic system) 장치(bench-scale)를 개발하고 토양에 오염된 독성 유기화합물의 제거를 위한 기초 실험을 수행하여 그 가능성을 검토하였다.

Zeolite는 새장과 같은(Cage-like)구조, 그램당 수백m<sup>2</sup>까지의 내부/외부 표면적 및 kg당 수당량(eq/kg)까지의 양이온 교환용량을 갖는 수화된 알루미늄 실리케이트 무기질 광물이다. 지구상에는 41종류 이상의 천연 Zeolite광물이 존재한다. 그리고 많은 Zeolite광물이 합성되고 있다.

Clinoptilolite는 Zeolite중에서 가장 풍부하게 산출되고 있다. Clinoptilolite의 단위세포에 대한 화학식은  $(Ca, Na, K)_3[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24H_2O$ 이다. 그리고 Zeolite 표면화학은 Smectite 점토구조와 비슷하다. 이러한 성질을 갖는 Zeolite 점토광물은 오염된 지하수의 확산을 조절 방지하기 위한 투과성벽과 같은 다양한 환경 기술 응용에 매우 유용하게 이용되고 있다. 양이온 계면활성제를 갖는 이온교환체는 점토의 표면 성질을 변형시키기 위해서 이용되어 왔다. 고체 표면위에 존재하는 이온성 계면활성제에 대한 일반적인 흡착 모델은 그 자체의 임계미셀농도(cmc)이하에서 강한 쿨롱결합에 의해 고체-액체 경계면의 단일층 혹은 반미셀(hemimicelle)을 형성한다. 만일 용액 중에서 계면활성제 농도가 cmc를 초과하면, 계면활성제 분자의 소수성 꼬리부분은 두 분자층을 형성하기 위해 회합 한다<sup>22)</sup>. Smectite 점토처럼, 대부분의 Zeolite는 결정격자내의 양이온이 동형치환 한 결과 알짜음전하 구조를 갖는다. 이 음전하 구조 때문에, 천연 Zeolite는 음이온 화학종과는 거의 친화력을 갖지 못한다. Zeolite의 외부표면에서 한 개의 4급 아민과 한 개의

여분구조(extrastructure)의 양이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  등)이 이온교환 함으로서 Zeolite구조내의 알짜전하는 중화될 수 있다. 결국 양이온성 유기분자로 포화되어 있는 유기점토광물 표면에 의해서 음이온성 유기 및 무기 이온을 쉽게 흡착할 수 있을 것으로 예상된다.

4급 암모늄염인 HDTMA(hexadecyltrimethylammonium)와 BTEA(benzyltriethylammonium)으로 합성된 2종류의 유기점토광물에 의한 benzene의 흡착특성과 bentonite와 활성탄의 그것을 총 유기탄소의 함량비의 함수로 연구한 결과<sup>25)</sup> bentonite는 거의 흡착효율이 나타나지 않았으나 활성탄은 가장강한 흡착율을 보여 주었다. HDTMA로 처리한 bentonite는 총유기탄소의 함량에 비례하여 benzene의 흡착율이 증가하였다. 그러나 BTEA로 처리한 bentonite에 대한 benzene의 수착율은 총유기탄소의 함량에 대하여 반비례하였다. BTEA로 처리한 bentonite는 표면은 양하전의 2합체(dimers)구조를 형성하기 때문에 이러한 현상이 나타난다. 현재 대부분 유기점토광물의 합성연구<sup>25-36)</sup>는 bentonite, kaolinite 및 montmorillonite의 점토광물과 양이온 계면활성제로 4급 암모늄염인 TMA(tetramethylammonium), Dodecyltrimethylammonium(DTMA), 및 Hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)가 이용되고 있으며, 이 중 bentonite-HDTMA연구가 주종을 이루고 있다. 이들의 연구는 대부분 공통적으로 합성재료의 구조적 특성을 X선 회절분석법(XRD)과 적외선 분광광도법(FT-IR)에 의해 규명하고 난용성 유기화합물과 일부의 금속이온에 대한 흡착특성을 관찰한바 있다. 흡착특성을 확인한 결과 계면활성제의 첨가농도(% CEC)의 크기에 따라 흡착농도가 증가하며 양이온 계면활성제중 HDTMA가 가장 우수하였다. 이상의 양이온 계면활성제와 Bentonite, Montmorillonite 등의 점토광물이외에 토양에 Alachlor나 BTEA(benzyltriethyl ammonium)을 주입한 후 깊이에 따른

토양-0.2BTEA-0.8Alachlor의 column을 만들어 greenhouse 와 field에서 원위치 실험을 수행하여 Chloroacetaanilide herbicide의 내구성, 이동성, 효율성, 및 활동성을 검토하여<sup>37)</sup> 유기점토 광물의 실용성을 평가한 바 있다. 강산성하에서 CP(cetylpyridinium)로 처리한 montmorillonite를 고정화시킨 모래를 이용한 column법으로 PCP와 PAHs로 오염된 지하수를 처리하여 그 실용성을 입증하였고 다양한 양이온 계면활성제로 처리한 점토광물<sup>38-40)</sup>로 증류수, 반도체 세정용액, 유기독성 폐수를 처리하여 그 효율성을 규명한 바 있다. 또한 polyethylene glycol ether와 같은 비이온성 계면활성제의 농도에 따른 유기 점토광물에 대한 결정구조를 XRD와 <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)NMR로 확인하고 유기폐수에 대한 그들의 흡착능력을 탄소의 함량에 따라 조사하여 유기- 점토광물의 최적 합성조건을 얻은 바있다<sup>41-43)</sup>. 최근에는 유기점토광물의 응용연구로 탄소여과를 증진할 목적<sup>44)</sup>으로 이온교환 선택성을 검토하기 위해 전극의 film<sup>44, 45)</sup>으로, 그리고 유기점토광물에 흡착된 유기화합물의 광분해효율을 측정하여 유기점토광물의 광촉매가능성<sup>46)</sup>을 제시하여 주었다.

위에 진술한 내용은 최근 3년간 국제 저명학술지에 본과제의 내용으로 발표된 연구결과이다. 그러나 이들의 연구내용에 논의된 양이온성 또는, 비이온성 계면활성제나 그리고 점토광물은 비싼 재료로 실용적으로 적용하기 위해서는 경제성이 없다. 따라서 우리 연구진들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 HDTMA의 흡착효율에 비견할 수 있는 경제적인 계면활성제를 선택하고 투수성이 우수한 국산 황토-Zeolite 알갱이를 생산하여 이들 재료를 이용하여 유기점토광물을 대량생산하는 공정을 개발하였다. 이 유기점토광물은 매우 경제적이고 사용 후 재생이 가능하고 HDTMA-bentonite 이나 활성탄의 흡착력과 비교할 때 매우 우수하였을 뿐만 아니라, 흡착화합종이 매우 다양하여 친수성 또는 소수성

유기화합물, 중금속-킬레이트 음이온 및 중금속음이온을 효율적으로 흡착 제거 하였다.

## 제 2 절 EDTA용액에 의한 중금속 오염토양의 복원 후 EDTA와 중금속 회수기술

토양에 오염된 중금속이온의 최근 원위치 처리기술 과 현장적용 처리 기술에 대한 연구사례를 GWRTAC(Ground-water Remediation Technologies Analysis Center)에서 발행한 Technology Evaluation Report를 근거로 하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에 표시된 기술은 국제적으로 중금속오염 복원을 위한 실용기술로 사용되고 있다. 그러나 본 연구에서는 EDTA용액에 의한 토양세척 기술과 중금속 또는 EDTA 회수기술과 EK(electrokinetic)에 대하여 중점적으로 논의하고자 한다.

중금속으로 오염된 토양의 복원기술로 중금속흡착 및 세척방법이 제안된 바 있다<sup>47-49)</sup>. 이와 같은 방법은 고정화 물질을 토양에 주입하여 금속을 고정화시키는 기술과 금속 세척 제거하는 원리<sup>50)</sup>를 기본으로 하고 있다. 토양에 오염된 중금속으로 Cd, Cu, Ni, 및 Zn를 Tetraethylenepentamine 이라는 킬레이트제로 금속착물을 형성시켜 중금속을 제거함으로써 오염토양을 복원한 바 있다<sup>50)</sup>. 이들 금속착이온은 유리 금속이온 보다 점토에 의하여 강하게 붙잡힌다. 그리고 토양 중에 중금속의 머무름을 증가시키기 위해 그리고 생체이용률의 감소를 위해 점토, 합성수지, 및 Zeolite를 토양에 첨가하기도 한다. 또한 중금속오염

토양을 산-염기용액으로 처리하여 중금속이온을 황화물, 탄산-인산 화합물, 및 수산화물로 침전하여 제거하기도 한다. 중금속을 고정화할 수 있는 가장 일반적인 방법으로 토양 유리고화기술이나 시멘트와 같은 「Pozzolonic agent」에 의한 금속 고정화기술이 사용되고 있다. 이들 방법은 고정화된 중금속이 토양 중에 잔류하는 실정이기 때문에 이 방법은 실로 바람직하지 않는 기술이다. 중금속오염 토양으로부터 중금속을 추출하는 용매로 킬레이트나 산성용액을 흔히 사용한다<sup>51-52)</sup>. 이들 용액은 토양으로부터 중금속이온을 추출하는데 효과적이지만 산성용액은 토양의 성질을 변화시켜 생태계에 유해한 영향을 준다. 특히 탄산이 풍부한 토양은 산성용액으로 처리하기가 매우 어렵다. 중금속 오염토양을 효과적으로 처리할 수 있는 흥미로운 방법은 chelation에 의해 중금속을 제거하는 기술이다<sup>53)</sup>. 토양으로부터 독성 중금속을 제거하는데 효율적인 킬레이트제는 EDTA이다. Peter와 Shem<sup>54)</sup>은 EDTA용액을 사용하여 납으로 오염된 토양을 세척한 결과 54-68%의 제거효율이 있음을 보고한 바 있다. 그리고 다른 연구<sup>55, 56)</sup>에서는 80% 이상의 Pb 제거효율을 보여주었다. 산성용액으로 중금속오염토양을 처리한 방법과 달리 EDTA 용액으로 세척한 토양은 식물성장을 포함한 토양생태계에 피해를 주지 않기 때문에 이 기술은 훌륭한 토양복원기술 중의 하나임에 틀림없다. 게다가 중금속-EDTA용액( $MY^{n-4}$ )을 양이온 교환막이 장치된 전기분해기술에 의해 분리한 후 음극표면에 금속을 석출하고 양극 전해조로부터 EDTA( $Y^{4-}$ )용액을 회수 할 수 있다. 이 기술은 보다 편리한 방법으로 금속과  $Y^{4-}$ 이온을 분리하여 재순환 및 재사용할 수 환경 기술이다. 그리고 이 기술을 쉽게 현장에 적용 할 수 있으며 토양복원경비가 매우 경제적이라는 장점을 가지고 있다<sup>57)</sup>. Allen<sup>58)</sup>과 Jung<sup>59)</sup>은 EDTA( $Y^{4-}$ )용액으로 납 오염 토양을 세척하여 100% 추출효율을 얻었으



며, 전기분해기술로  $Pb^{2+}$ 과  $Y^{4-}$ 이온을 분리하여 92%이상의  $Y^{4-}$ 이온을 그리고 100%의 납을 회수한 바 있다. 또한, 옥살산<sup>60, 61, 62, 64</sup>, citric acid<sup>61</sup>, 주석산<sup>62, 63</sup>, 및 Iminodiacetic acid<sup>63</sup>에 의한 환경방사성 핵종, 납, 카드뮴, 크롬, 및 구리로 오염된 토양의 복원연구를 국내 학자들이 수행한바 있으나 이들의 연구는 대부분 실험실 수준의 batch 실험으로 저분자 유기산로 중금속오염토양을 세척함에 있어 세척율에 미치는 실험인자를 결정하는 수준에 머무르고 있다. 그러나 철폐광산 오염토양을 복원함에 있어 EDTA 용액보다 이들이 연구한 옥살산에 의한 철의 추출효과가 더욱 큼을 주장한바 있다<sup>64</sup>. 현장에서 중금속(Fe, Cu, 및 Pb) 오염토양에 EDTA용액을 살수하여 세척한 후 침전에 의해 금속염과 EDTA를 회수한바<sup>64</sup> 95-98%의 Cu 와 Pb을 추출하였다. EDTA 회수 실험은 2단계로 수행하였는데 먼저 추출용액을 약 75%까지 농축하고 산성으로 조정하여 EDTA용액을 93%이상 침전 분리한 다음 알칼리용액으로 처리하여 EDTA 용액으로 회수하였다. 다음으로 알칼리 용액 중에서 생성된 금속침전물은  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  이온 및  $Na_2HPO_4$  용액으로 처리하여 Pb와 Cu를 회수하였다.

Table 5. 중금속으로 오염된 토양과 지하수의 복원기술

복원 기술	처리 금속	가격	장시간 사용에 대한 효율성/내구성	상업성	일반적 응용성	고농도 금속에 대한 처리 응용	혼합 폐기물(금속/유기물) 처리 응용성	독성 감소율	이동성 감소율	부피 감소율
캡핑(Capping)	1-3	+	<	+	+	<	+	<	+	<
표면장벽(Subsurface barriers)	1-3,5	+	<	+	+	<	+	<	+	<
응고/안정화-현장기술 (solidification/stabilization <i>Ex situ</i> )	1-3,5	.	.	+	+	+	+	<	+	<
응고/안정화-원위치기술 (solidification/stabilization <i>In situ</i> )	1,2,4,6	+	.	+	+	+	+	<	+	<
유리고화-현장기술(vitrification <i>Ex situ</i> )	1-3,5	<	+	.	.	+	+	<	+	<
유리고화-원위치기술(vitrification <i>In situ</i> )	1-3,7	<	+	.	.	+	+	<	+	<
투과처리벽(permeable treatment walls)기술	2	-	.	.	.	-	-	+	+	<
화학학적 처리(biological treatment)	2	-	.	.	.	-	-	+	+	<
생물학적 처리(biological treatment)	1-5	+	<	.	.	<	-	+	+	<
물리적 분리(physical separation)	1-6	.	+	+	+	+	<	<	<	+
토양세척(Soil Washing)	1-3,5-7	.	+	+	+	+	.	<	<	+
고온 야금 추출(pyrometallurgical extraction)기술	1-5,7	<	+	+	+	+	<	<	<	+
원위치 토양흐름 세척( <i>In situ</i> soil flushing)	1,2,7	+	<	+	+	+	+	<	<	+
전기운동 속도 처리 (electrokinetic treatment)기술	1-6	.	+	+	+	+	-	<	<	+

1-납(Pb), 2-크롬(Cr), 3-비소(As), 4-아연(Zn), 5-카드뮴(Cd), 6-구리(Cu), 7-수은(Hg)

+ 양호, . 평균, < 한계치 이하, - 부적절한 정보

우리들은 현장에서 중금속(Cu, Pb, Cd, 및 Zn)오염토양을 EDTA용액으로 세척하여 토양을 복원하는 실험을 수행하여 토양복원 최적실험조건(EDTA 용액의 농도, 세척시간, 및 여과 이후 복원토양에 대한 물의 세척시간)을 정하고 세척용액을 20%이하로 농축하여 양이온 선택막이 장치된 전기분해 장치로 중금속과 EDTA 용액을 회수하였다. 또한 Palma 등<sup>65)</sup>의 방법에 따라 EDTA와 금속을 회수하였으며 이와는 별도로 EDTA용액을 산 처리한 후 알칼리 처리하여 EDTA용액을 회수하고 알칼리 용액중의 잔류금속이온을 H<sub>2</sub>S로 처리하여 금속황화물로 회수하였다. 그리고 앞서 진술한 3종류의 방법으로 수행한 금속 및 EDTA용액의 회수-재사용에 대한 경제성을 비교평가 하였다.

### 제 3 절 Electrokinetic process에 의한 중금속과 비휘발성 독성유기화합물의 오염토양에 대한 복원기술

Electrokinetic(EK)기술에 의한 탈오염과정은 토양으로부터 중금속이나 유기화합물을 제거할 수 있는 매우 훌륭한 원위치 환경기술 가운데 하나이다. 또한 EK Process에 의한 토양복원은 실험실과 현장에서 적용이 가능하기 때문에 지난 10년간 과학자와 정부 관료들 사이에서 가장 관심을 가져왔던 매력인 환경기술 중의 하나이기도 하다. 이 기술은 투과성이 낮은 오염토양에 직류를 흘려보내어 오염토양으로부터 중금속을 제거하는 데 사용된다. 그러나 이 방법은 훌륭한 결과들을 얻을 수 있음에도, EK 기술을 적용함에 있어 토양의 溶液狀에서 중금속오염을

방출시킬 수 있을 만큼 높은 산성조건으로 유지되어야하지만, 토양의 완충용량이 높은 경우에는 높은 산성조건으로 조정하기가 어려울 뿐만 아니라 토양을 산성화하는 일은 환경적으로 수용할 수 없는 일이다. 또한, 토양을 복원하는 기간이 너무 많이 걸린다는 결점을 갖고 있다.<sup>73)</sup>

EK현상은 전기장을 다공성 매질에 적용할 때 일어난다<sup>66)</sup>. EK process는 다양한 오염물의 처리에 적용될 수 있어, 중금속의 EK처리에 대한 많은 연구들<sup>67-69)</sup>이 보고된 바 있으나 유기성 오염물의 제거에 대한 정보는 거의 없는 실정이다. 그럼에도 불구하고 Bruell<sup>69)</sup>은 Kaolinite에 흡착된 benzene, toluene, ethylene, xylene(BTEX) 및 trichloroethylene이 electro-osmosis process의 음극으로 이동함을 알았다. 또한 Phenol<sup>67)</sup>과 아세트산<sup>70)</sup>과 같은 극성유기화합물이 음극으로 수송되어 제거됨을 알았다. 그러나 대부분의 연구들은 가용성이거나 이온성유기 화합물을 제거하는데 관심을 두어왔다. 그 이유는 EK system으로 비이온성 유기화합물을 처리하기가 어렵기 때문이다.

일반적으로 EK system에서, 비이온성 유기오염물의 수송현상을 DAS(diffusion advection sorption) 방정식으로 시뮬레이션 할 수 있다<sup>71)</sup>. 비이온성 유기화학종의 정확한 수송에 대한 시뮬레이션 자료를 얻기 위해서는 안정한 전기삼투흐름속도와 수착효과의 예측이 요구된다.

수송 시뮬레이션에 관한 다른 중요한 쟁점은 EK process로 오염물질을 처리하는 동안 비이온성 유기화학종의 수착-탈착 행동에 대한 관찰이다. 오염물질의 수송현상을 설명하기 위해 화학평형상태에 기초한 많은 연구들<sup>72, 69)</sup>이 진행되었지만 일정한 환경상태에서 등온평형의 응용에 관한 연구결과들은 없다. 유기오염물질의 수착-탈착의 수송과정은 비평형조건에서 일어나기 쉽다. 즉 비이온성 유기화학종의 수송현상을 관찰하는 연구에서는 평형과 비평형조건들을 마땅히 고려하여야한다.

흑색간극수가 존재하는 오염토양으로부터 크롬과 카드뮴을 제거하는 EK 기술<sup>72)</sup>에 의한 현장연구로, 67 m<sup>3</sup>의 지역의 토양을 복원하는데 넓이 4.45 m, 깊이 3 m인 전극을 사용하여 6개의 양극사이에 3개의 음극을 배열한 다음 4개월 동안 13 V/m의 전류를 흘려보내 처리한 후 초기농도 180-1,100 mg/kg의 크롬과 5-20 mg/kg의 카드뮴으로 오염된 토양을 78% 와 70%까지 각각 복원하였다. 그리고 처리과정에서 사용된 전력은 약 200 kWh/m<sup>3</sup>이며, 이는 비교적 적은 에너지로 높은 제거효율을 얻을 수 있는 현장 적용기술임을 이들은 주장하고 있다.

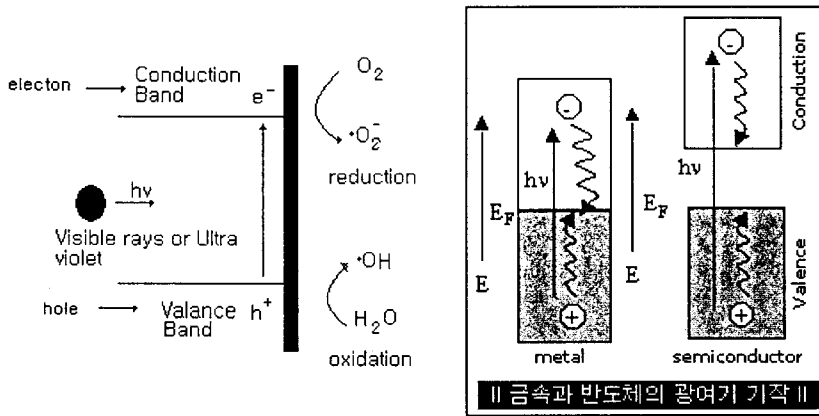
계면활성제가 포함된 EK(SAEK = surfactant-aided electrokinetic) process를 이용하여 ethylbenzene으로 오염된 토양을 복원한 결과에 대한 경제성<sup>73)</sup>과 다른 토양복원기술[soil heating/vapor extraction technology, chemical oxidation(with potassium permanganate or hydrogen peroxide), 및 CEHIX(couple electric-hydraulic assisted by ion exchange medium) process를 이용하여 사질토양으로부터 중금속을 제거하는 기술<sup>74)</sup>에 대한 그것과 비교 검토한 결과 SAEK기술이 가장 우수하였다.

우리 연구진은 polychloroethylene(PCE), trichloroethylene(TCE), carbon tetrachloride, 및 chloroform을 포함한 비이온성 유기염소화합물을 EK process법으로 그리고 PAH화합물인 Phenanthrene과 중금속(Cd, Cr, Cu, Pb 및 Zn)을 계면활성제인 Triton X-100 과 rhamnolipid로 처리한 후 EK process법으로 각각 처리하였다. 또한 유기화학종의 이동에 대한 실험결과를 처리하는데 평형과 비평형의 DAS방정식을 이용하였다.

## 제 4 절 독성유기화합물로 오염된 지하수의 복원 및 정수처리를 위한 광촉매-광산화 공정 개발

화학물질의 산화파괴(oxidative destruction)는 위해 폐기물의 처리를 위한 중요한 기술이다. 유기오염물의 산화파괴는 생물학적, 화학적 및 물리적 방법과 같은 다양한 수단에 의하여 수행되어 왔다. 조작방법은 서로 다르다 할지라도, 유기물질의 산화파괴라는 기본개념은 비슷하다. 넓은 범위의 band-gap을 갖는 광촉매는 수용액이나 기체상의 매질<sup>75-78)</sup>에서 특정 화학물질의 처리와 복원을 위해 매우 효과적으로 사용되어 왔다. 특히  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ 계에 대한 광촉매는 화학적 안정성, 저렴한 가격, 및 무독성 물질이라는 이유 때문에 광범위하게 연구되고 있다<sup>75, 79-82)</sup>. 그러나  $\text{TiO}_2$  광촉매 입자는 특히 실내에서 휘날리기 쉬워 실내공간에 잔류물로 남아있거나 근자외선만을 흡수한다는 단점을 가지고 있다. 즉,  $\text{TiO}_2$ 의 band-gap은 태양 에너지를 쉽게 흡수하지 않는다<sup>83-87)</sup>. 순수한 반도체의 광흡수에 대한 주요한 반응기구(mechanism)는 화학띠간(interband)의 전자전이이다. 이들은 전자가 광파로부터 얻어진 모멘트가  $\pi\hbar/a$ ( $a$ =격자상수)보다 작기 때문에 직접적으로 전이한다. 특히 띠의 중심 사이에서 일어나는 직접적인 전자전이는 반도체의 광흡수 계수를 감소시킨다<sup>88-91)</sup>. 이러한 경우는  $\text{TiO}_2$ 에서도 나타난다. 그리고 광흡수가 두 결정사이의 경계면에서 일어난다면 모멘트는 보존되지 않는다. 따라서 광흡수의 증대를 위해서는 간접적인 전자전이가 아울러 필요하다. 이러한 간접전자전이는 광흡수력과 광촉매의 표면적이 크고, 넓은 표면 원자를 공유할 수 있는 나노분말 입자에서 관찰된다. 즉 이러한 화학 띠

들의 흡수 증강현상은  $\text{TiO}_2$  미세분말 입자의 표면에서 나타난다. 광촉매는 분자상태로 용액 중에 존재하는 균일계 광촉매와 매질에 입자상으로 분산되어 있는 불균일계 광촉매로 분류할 수 있으며 불균일계 광촉매가 주로 연구 또는 응용대상이 되고 있다. 불균일계 광촉매는 대부분 반도체물질로 이루어져 있다<sup>92)</sup>. 반도체표면에 광에너지를 조사하면 띠분리가 일어나 원자가 전자와 전도띠사이 band-gap이 생성된다. 반도체의 에너지 구조를 Scheme 1에 나타내었다<sup>93)</sup>.



Scheme 1. Semiconductor of energy structure.

반도체에 일정 빛을 조사하게 되면 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자가 흡수되어 원자가 전자띠에서 전도띠로 전자 들뜸(electron excitation)을 일으키고 valance band에는 hole이 conduction band에는 electron이 생성된다. 이렇게 생성된 전자( $e^-$ )와 양정공( $h^+$ )은 반도체 표면으로 확산 이동하여 양정공은  $\text{H}_2\text{O}$ 나  $\text{OH}^-$  이온과 반응하여  $\cdot\text{OH}$ 을 생성하고 전자는 산소분자와 반응하여  $\cdot\text{O}_2^{2-}$  이온의 생성을 거쳐  $\cdot\text{OH}$

을 생성한다.

현재 활용되고 있는 반도체 광촉매로는 금속산화물계[TiO<sub>2</sub>(3.2 eV), WO<sub>3</sub>(2.8 eV), SrTiO<sub>3</sub>(3.2 eV), α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.1 eV), ZnO(3.2 eV)] 이거나 금속 황화물 계[ ZnS(3.6 eV)] 등 이다<sup>94)</sup>. 일반적으로 우수한 반도체 광촉매가 가져야 할 기준은 산화 환원전위가 산화/환원시키고자 하는 물질의 띠간격 영역 안에 존재해야 한다는 점과 장시간 사용 후에도 안정해야 한다는 것이다.

금속 황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-FeOOH, β-FeOOH, δ-FeOOH, γ-FeOOH) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다. ZnO의 경우 용액 속에 존재할 때 ZnO표면에서 Zn(OH)<sub>2</sub>를 형성하여 일정 시간 후에는 불활성화가 발생한다는 단점이 있다. 그러나 TiO<sub>2</sub>는 생물학적 혹은 화학적으로 불활성이고, 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며 값이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 TiO<sub>2</sub>(anatase) > TiO<sub>2</sub>(rutile) > ZnO > ZrO<sub>2</sub> > SnO<sub>2</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로, TiO<sub>2</sub>가 가장 큰 광화학적 활성도를 나타낸다<sup>95, 96)</sup>.

TiO<sub>2</sub>의 구조에는 판티탄석(anatase), 금홍석(rutile), 예추석(Brookite)의 3종류가 있다<sup>97)</sup>. Rutile형은 변형된 사방정계를 띄며 기둥모양 또는 바늘모양의 결정으로 적갈색, 적색, 흑색 등을 띄며 투명광선은 진한 홍색, 투명에서 반투명으로 나타난다. Anatase는 tetragonal 구조를 그리고 Brookite는 triagonal 구조를 띈다. Brookite형은 Ti에 O가 6배위한 비틀린 8면체의 모서리를 공유하는 구조를 취한다. TiO<sub>2</sub>의 이론적 밀도는 Anatase형은 3.94, Rutile은 4.27이며, 평균 굴절률은 두께 550 nm인 박막의 경우 Anatase 2.57, Rutile 2.74이다<sup>98)</sup>.



Rutile과 Anatase는 공통적으로  $Ti_4^+$ 이온 주위에 6개의  $O_2^-$ 이온이 둘러싸여 있는  $TiO_2$  팔면체구조이다. 그리고 두 결정 구조의 차이는 팔면체 구조의 뒤틀림과 반복구조의 차이로 특징지어진다. 그리고 Ti-Ti간 거리는 Anatase가 Rutile보다 크나 Ti-O의 거리는 Anatase가 Rutile보다 짧다<sup>99)</sup>. 또한 Rutile구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면, Anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이러한 구조적 차이에 의해 Anatase와 Rutile사이에는 밀도와 전기적인 결합의 차이를 나타낸다. Anatase(3.2 eV)가 Rutile(3.0 eV)보다 약간 높은 띠틈격을 가지며, 광양자효율도 Anatase가 Rutile보다 높다. 이는 Rutile 표면에서 음전자와 양정공의 빠른 재결합 반응이 일어나고, 표면에 달라붙은 반응물들의 수와 표면 위의 수산화기의 양이 대조적으로 Anatase보다 Rutile이 더 적기 때문이다<sup>100)</sup>. 3종류의  $TiO_2$ 구조에 대한 물리적 성질을 요약한 결과는 다음과 같다

Anatase, Rutile, Brookite crystal constant.

	Rutile	Anatase	Brookite
	$TiO_2$	$TiO_2$	$TiO_2$
Form. Wt.	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Crystal System	<i>Tet.</i>	<i>Tet.</i>	<i>Orth</i>
Point Group	4/mmm	4/mmm	mmm
Space Group	P42/mnm	141/amd	Pbca
Unit Cell			
a(A)	4.5845	3.7842	9.184
b(A)			5.447
c(A)	2.9533	9.5146	5.145
Vol.	62.07	136.25	257.38
Molar Vol.	18.693	20.156	19.377
Density	4.2743	3.895	4.123

TiO<sub>2</sub>는 반도체로서 3.2 eV의 band-gap 에너지를  $E = h\nu = hc/\lambda$ 에 대입하여 이를 파장으로 고치면 380 nm에 해당된다. TiO<sub>2</sub> 표면에 Band gap 이상의 에너지를 갖는 파장( $\lambda < 400$  nm)의 자외선(UV)을 조사할 경우, TiO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 전자(electron)는 Valence band에서 Conduction band로 전이가 일어나게 되는데, 이로 인하여 Valence band에는 hole(h<sup>+</sup>)이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 hole(h<sup>+</sup>)은 TiO<sub>2</sub> 표면으로 확산 이동하게 되고 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 물이나 OH<sup>-</sup>과 hole(h<sup>+</sup>)은 서로 반응하여 ·OH 라디칼을 생성하기도 하며 수중에 존재하는 산소의 경우에는 전자와 반응하여 ·O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 라디칼을 생성한다. 빛의 에너지는 양자화된 에너지이기 때문에 빛의 파장이 일정하면 개개의 광자가 갖는 에너지 값 또한 동일하다. 약한 조명광이나 자연광 중에 포함되어 있는 자외선 광이라도 TiO<sub>2</sub> 표면에 조사되는 순간 광화학 반응이 TiO<sub>2</sub> 입자 단위로 진행되면서 유기화합물은 소각 분해되어 최종적으로 CO<sub>2</sub> 또는 물로 무기화된다.

TiO<sub>2</sub>의 광촉매 작용의 활동도는 물과 고체 경계면에서의 화학과정에 의해 현저하게 영향을 받는다<sup>101)</sup>. TiO<sub>2</sub> 표면이 (액체 또는 증기로서) 물에 노출되어 하이드록시화 반응을 하게 되는데, 물분자의 부분적인 해리 과정에 따라 공동으로 불포화 된 Ti<sup>4+</sup> 이온들의 표면에서 화학흡착 과정을 통해 진행된다. 즉 루이스 염기로 행동하는 물분자가 Ti<sup>4+</sup> 이온을 화학흡착 하여 물 표면에서 생성된 ·OH라디칼이나 과산화 음이온(·O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) 라디칼까지 양성자 전달반응을 진행 시키는 것이다<sup>102)</sup>.

제올라이트<sup>96)</sup>는 미세 다공질 결정성 무기물로서 여러 가지 크기의 유기 분자들과 착물을 이루거나, 흡수할 수 있다. 입자의 크기는 0.1~10 μm이며, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있다. 유기물과 제올라이트의 착물은 제올라이트 결정의 내부와 외부에서 모두 형성될 수

있다. 제올라이트 내부에서 착물이 형성된 경우에는 guest 물질이 채널이나 동공으로 확산되며 크기와 모양은 선택적이다<sup>103-105)</sup>.

제올라이트의 활용성이 높은 이유는 전하를 띠거나 중성화합종을 선택적으로 제올라이트의 빈 공간에 넣을 수 있는 특이한 구조를 가지고 있기 때문이다. 제올라이트는  $\text{SiO}_4$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 사면체가 삼차원 공간 내에서 각각 산소를 공유함으로써 다양한 구조를 만들어 낸다. 이 경우 개개의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 음전하를 생성시킨다. 그리고  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 사면체 구조들이 서로 연결되어 선형이나 혹은 유사선형구조를 갖는 4.2~7.4 Å크기의 채널이 형성되며 직경 6.4~12 Å의 cage 모양의 구멍과 2.3~13 Å크기인 창이 형성된다. 제올라이트의 골격을 구성하는 원소인 Al과 Si을 전이 금속 등의 원소로 치환시키면  $\text{AlPO}_4$ 나 SAPO계열의 분자체가 합성된다. 그리고 다양한 종류의 원자, 이온, 금속 무기화합물, 배위화합물 및 유기 금속화합물 등을 제올라이트의 동공내에 혼입시킬 수 있다<sup>96)</sup>.

제올라이트 동공 내에 광활성을 갖는 특정 물질을 혼입하여 빛을 조사하면 선택적 광촉매 반응을 일으킬 수 있다<sup>106)</sup>. 제올라이트 구조내의 광들뜸 전자전달과정은 host와 guest사이의 구조적 관계 및 화학적 상호작용, 교환가능한 양이온의 전하와 위치, 전자 주개-받개 역할을 하는 구조적 결함 및 전하분포에 의한 전자장 구배 등 여러 가지 인자들에 의해서 영향을 받는다.

$\text{TiO}_2$  광촉매의 코팅기술은 광촉매제조에서 매우 중요한 부분을 차지한다<sup>107), 108)</sup>.

$\text{TiO}_2$  코팅기술은 그 코팅 방법에 따라 습식코팅법과 건식코팅법으로 나누어 설명할 수 있다. 습식코팅은 접착층을 담체에 담지하는 방법으로 Dip-coating, Screen printing coating, Spin coating, spray coating,

Sol-gel coating 등이 있다. 건조시키는 온도는 용매나 수지 등의 담체와 바인더의 종류에 따라 적절하게 선택되어야 한다.

건식코팅은 기체상의 화학종을<sup>109)</sup> 진공 혹은 강압상태에서 코팅하는 방법으로 CVD나 PVD 등이 있다. 용액 중에서 광촉매를 제조하는 방법은 주로 sol-gel방법이 사용된다. Sol-gel방법은 출발물질을 가수분해/중·축합반응시켜 1  $\mu\text{m}$  크기 이하인 콜로이드 입자를 분산하여 sol상태의 화합물로 만든 후 담체에 접촉하여 gel을 형성시킨 다음 calcination 또는 pyrolysis과정을 거쳐 산화물 또는 복합 산화물을 만드는 방법이다. Sol-gel방법의 출발원료는 가용성 알콕사이드(alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착화합물이 일반적으로 사용되지만 이중 가장 많이 사용되고 있는 것은 알콕사이드이다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 중합되어 gel을 형성한다. 금속 알콕사이드는 일반 유기 용매에 잘 녹고, 입자 성장시 화학반응 속도를 조절할 수 있다. 금속 알콕사이드의 가수분해에 의하여 금속산화물을 합성하는 연구는 1960년대 Mazdiyasn이 99.95% 순도 이상의 금속산화물을 합성할 목적으로 연구가 시작되었다. 그 이후 1968년에 Stober, Fink, Bohn(SFB법)은 TEOS (Tetraethylorthosilicate)를 알콜 용매중에서 암모니아수와 반응시켜 단분산 구형  $\text{SiO}_2$  미립자를 얻는데 성공<sup>95), 110)</sup>하였다. 그 후 SFB 방법을 각종 금속 알콕사이드로부터 응집이 없는 미립자를 얻기 위해 많은 연구가 계속되어 왔다<sup>95)</sup>.

Sol-gel방법을 이용하면 고도의 화학적 균질성을 가진 다성분의 분말을 얻을 수 있다. 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조절해야하고, 또 가격이 비싼 점이 흠이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 균일한 구형의 분말 입자를 합성할 수가 있다. 여러 가지 반도체 콜로이드( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )가 sol-gel법에 의해서

합성되어 그 특성이 연구된 바 있다. 특히,  $TiO_2$ 광촉매를 실험실에서 합성하는 경우 대부분이 sol-gel법에 의해 만들어지며 출발물질로는  $TiCl_4$ 나  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 가 주로 사용된다. Sol-gel 방법의 경우 주로 넓은 표면적을 필요로 하는  $TiO_2$ 촉매를 만드는데 유리하게 이용되고 있으며, CVD방법으로 증착된  $TiO_2$ 박막은 주로 전기적 용도로 사용하기 위해 활발히 연구되어지고 있다.

박막을 증착하는 방법에 의해서 산화방법(oxidation), 기상물리증착방법(physical vapor deposition, PVD), 졸-겔(sol-gel) 방법, 기상화학증착방법(CVD)등으로 나눌 수도 있다. Hass는<sup>111)</sup> Ti를 증발시켜 증착한 후  $200^\circ C$ 에서 산화시켜  $TiO_2$ 박막을 얻었는데, 이렇게 얻어진 박막은 Rutile 구조를 가진다고 보고되었다. 또한  $TiCl_4$ 를 열분해 시키는 방법으로  $TiO_2$ 박막을 증착하여 결정구조를 조사하였는데,  $280^\circ C$  이하에서 비정질이,  $300^\circ C$  이상에서는 anatase구조가 얻어졌으며, 이때 박막의 굴절률은 약 2.3이었다. PVD방법의 하나인 Ion-assisted deposition 방법은 electron-beam evaporation 방법으로 ion gun을 결합하여 더욱 균일하게 박막을 증착할 수 있다<sup>112)</sup>. 이 방법은 광학적 용도의  $TiO_2$  coating 박막을 얻기 위해 연구되었다.

CVD방법은 기존의 방법에 비해 증착온도를 낮추거나, 증착 속도를 증가시키거나, 증착된 박막의 순도를 향상시키기 위해 연구가 진행되어 왔다. 특히 증착온도를 감소시키면 계면 산화막의 생성과 불순물의 확산이 억제되고, 폴리머나 생화학 물질과 같이 온도에 민감한 물질을 CVD 공정에 적용할 수도 있다. 일반적으로 CVD용 전구체가 가져야 할 조건은 높은 증기압, 대기 중 안정성, 증발 온도에 비해 높은 분해온도 등이다. 증기압이 높을수록 공정에 유리하며, 따라서 고체보다는 증기압이 높은 액체가 유리하다. 안정성이 높으면 취급이 용이하며, 증발 온도에

비해 분해 온도가 높으면 공정 도중 전구체의 분해가 적게 일어난다. 또한, 분해온도 이상에서는 완전히 분해하여야 하며, 이때 발생하는 부산물은 휘발성이 좋아야 한다.  $TiO_2$  증착을 위해 CVD법에서 사용되어 온 전구체로는 titanium chloride계열, titanium alkoxide계열, trititanium(III)등이 있다. titanium chloride계열에 속하는 화합물로서는  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ 등이 있으며 반응성이 좋고 증기압이 높아  $TiO_2$  합성연구를 위해 초기에 많이 사용되었으나  $Cl^-$  이온을 불순물로 남기기 쉬운 단점이 있어 최근에는 잘 사용되지 않는다<sup>113)</sup>.

Titanium alkoxide계열은 제조가 쉽고, 안정하며, 부식성이 없어 건조한 분위기중에서 거의 무한한 시간동안 보관할 수 있고 값이 싸면서도 순도가 높아 산업용으로 많이 사용되고 있다.

Titanium alkoxide계열에 속하는 화합물 중에서는 titanium tetra-ethoxide(TTE), titanium tetra-isopropoxide(TTIP)등이 있으며, 특히 TTIP는 titanium alkoxide계열 중에서 가장 증기압이 높고(1 torr, 5  $^{\circ}C$ ) 안정성이 뛰어나 널리 이용되고 있다<sup>114)</sup>. Titanium alkoxide는 산소를 가지므로 반응가스를 쓰지 않고 열이나 플라즈마 등에 의해 분해하여  $TiO_2$ 를 만들 수 있지만, 증착 속도와 박막의 특성을 향상시키기 위하여 산소 계열의 반응 가스와 함께 사용하기도 한다.

우리들은  $TiO_2$ 의 이러한 단점을 해결하고  $TiO_2$ 의 광촉매의 효율을 증가시킬 수 있는 나노크기의  $TiO_2$ 입자를 제조하는 기술을 확보 후 광촉매-광산화 공정에 의해 독성 유기화합물로 오염된 지하수를 처리하는 기술을 개발하였다. 그리고 고체 받침대(황토 알갱이, 황토-Zeolite 알갱이)위에  $TiO_2$  나노분말 입자를 coating하는 film 합성기술과  $TiO_2$  film의 광촉매 효율을 증가시키기 위해 전이금속들을 film에 혼입 하는 기술을 확보 하여 독성 유기화합물에 대한 광촉매-광분해 특성을 규명

하였다.

농림부가 2001-2004년간 지원한 연구에 참여한 우리 연구진은 ① 독성 친수성-소수성 유기화합물, 중금속양이온 및 중금속음이온의 흡착 제거를 위한 유기-점토광물의 생산 및 장치개발(지하수-용수처리), ② Electrokinetic Process 기술에 의한 비휘발성 독성 유기화합물과 중금속의 제거장치개발(토양복원), ③ EDTA를 이용한 중금속오염 토양 세척 후 중금속 과 킬레이트 회수-재이용 장치 개발(지하수-토양복원) ④ 광촉매-광산화 공정에 의한 잔류독성 유기화합물의 분해 및 살균처리 장치를 개발하였다. 이들의 공정을 배열하여 Clean Water System(CWS)의 장치를 구성하여 지하수-토양-정수처리시스템으로 활용하고자 한다. 위에 진술한 기술은 수돗물이 유입되지 못한 농어촌 지역의 지하수나 상수원수의 청정기술로 이용될 수 있으며 폐광 지역을 포함한 중금속 오염지역과 독성 유기물로 오염된 일반토양, 농업용수, 및 지하수의 복원기술로 활용할 수 있을 것으로 기대한다. 또한 정수장의 수돗물의 고도처리 시스템으로 이용할 수 있을 뿐만 아니라 다른 환경과학 기술(고형폐기물과 Slurry에 포함된 중금속처리 후 비료와 飼料化 기술) 과 첨단과학 기술에도 응용할 수 있어 파급효과가 클 것으로 기대된다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 흡착기술에 의한 오염토양 및 지하수 처리

#### 1. 유기점토광물의 제조

유기점토광물을 제조하기 위한 담체로 Zeolite(Zeobuilder Co., LTD. Seoul, Korea)분말을 Zeobuilder Co. Ltd (충남, 천안)에서, 황토분말은 경남 하동 지리산 신선마을 사람들로부터 또한 양이온 계면활성제로 STAC (stearyltrimmonium chloride)는 KCI Limited Co( 경기도 시흥)로부터 그리고 HDTMA(Hexadecylthylammonium bromide)는 Aldrich chemical Co.(Milwaukee, WI, USA)로부터 각각 구입하여 사용하였다. 그 외의 시약은 시중에서 특급시약을 구입하여 사용하였다.

0.15-2.00 mm의 입자크기를 갖는 40 g Zeolite에 1 L탈염수를 가하고 한 시간 동안 교반하여 2  $\mu\text{m}$ 이상의 입자를 제거한 후 3.0 M HCl 용액으로 pH 5.0으로 조정된 용액을 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 교반하여 점토광물의 표면으로부터  $\text{CO}_3^{2-}$  ion을 제거하였다. 그리고 실온(25 $^{\circ}\text{C}$ )까지 냉각한 1.0 L용액에 1 M 상당의 NaCl를 가하여 24시간 동안 교반한 용액을 거르고, 탈염수로 3회 이상 세척한 다음 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하여  $\text{Na}^+$ -Zeolite를 조제하였다. 그러한 다음 0.1 M  $\text{MgCl}_2$ 와  $\text{CaCl}_2$  200 mL 용액에 10 g의  $\text{Na}^+$ -Zeolite를 가하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 교반하고 원심분리한 후 상등액을 취하여 ICP(inductively coupled plasma spectrophotometer)로  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 의 양이온교환용량을 측정하였



다.

50 g- $\text{Na}^+$ -Zeolite 와 60 g의 일정한 크기의 황토-Zeolite 알갱이(황토 분말 + zeolite 분말 = 10 + 90)를 넣고 미리 1.0 L의 증류수에 적셔놓았다. 이를 CEC의 0, 25, 50, 75, 100%가 되도록 0.2 M의 HDTMA와 STAC를 각각 다른 비율로 더하여 25°C에서 24시간 동안 교반하고 원심 분리하거나 경사여과 하여 얻은 침전물을 5회 이상 탈염수로 세척하고 80°C 건조기에서 40시간 동안 건조시킨 후 1시간동안 110°C에서 활성화시킨 계면활성제-점토광물(organoclay)을 EDS(electron dispersive spectrophotometer)와 SEM(scanning electron microscope)로 구조를 분석한 다음 HDTMA와 STMAC에 의해 교환된 Zeolite 중의  $\text{Na}^+$  이온의양을 ICP에 의해서 분석하였다.

흡착된 HDTMA와 STMA의 탈착여부를 알아보기 위해 25 mL 원심분리용 병에 각각의 유기점토광물을 0.5 g을 넣은 후 0.1 mol/L 질산나트륨용액 25 mL을 넣고 교반기에서 25°C에서 250 rpm으로 2일 동안 교반하여 원심분리하여 탈착된 HDTMA 와 STMA의 유기탄소농도를 TOC- 5000A(Shimadzu)로 측정하였다.

100% CEC STMA<sup>+</sup>으로 처리한Zeolite인 STMA<sup>+</sup>-Zeolite라는 유기점토광물에 일정농도의  $\text{CrO}_4^{2-}$  이온의 흡착실험을 수행하고 또한, STMAC 용액과  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  용액을 2 : 1의 mole 비로 혼합하여 침전물을 얻어 각각의 침전물을 5 mm의 NMR tube에 넣어 1,064 nm에서 고체상태의 laser를 방출하는 다이오드가 부착되어 있는 910 FT-Raman Spectrophotometer (Nicolet Instrument Corp., Madison WI)로 분석하였다.

## 2. 친수-소수성 유기화학종의 흡착실험

친수성유기염소화합물로 2-chlorophenol phenol, 2,3-dichlorophenol (2,3-DCP), 2,4-dichlorophenol(2,4=DCP), 및 2,3,4-trichlorophenol (2,3,4-TCP)을 그리고 소수성 독성유기화학종(HOCs)으로 Benzene, Toluene, p-Xylene, TCE, 및 Phenanthrene을 Aldrich 社로부터 구입하여 사용하였다. Na<sup>+</sup>-Zeolite, STMA<sup>+</sup>-Zeolite, HDTMA<sup>+</sup>-Zeolite 및 활성탄을 이용하여 이들의 화학종에 대하여 회분흡착실험을 수행하였다. amber glass 용기로 다양한 실험조건(Zeolite, Organic zeolite, pH, 온도, 교반속도, 초기농도, 경쟁 유기오염물질의 종류, humine 물질의 영향)에서 친수-소수성 유기화학종과 흡착제 사이의 상호작용들을 각각 검토하였다. 그리고 일정 시간마다 분취한 용액을 HPLC(SYKAM 2100, Column; Phenomenex model Luna 5 $\mu$  C<sub>18</sub>(2) size; 125 × 4.6 mm, Eluent; 100% acetonitrile)와 GC-FID((Shimadzu, GC-17A, column; DB-5 [30 m × 0.32 mm, I.D.= 0.25  $\mu$ m])로 분석하여 흡착된 화합물의 양과 용액중의 평형농도로 부터 분배상수와 흡착반응속도 상수를 결정한 다음 흡착제에 대한 친수성유기화학종의 흡착 특성을 각각 검토하였다. 친수성 독성 유기 화합물로 2-CP, phenol, 2,3-DCP, 2,4-DCP, 및 2,3,4-TCP를 Batch 실험으로 ZeoSTMA 분말의 흡착특성을 검토하고 경쟁화학종의 흡착특성도 검토하였다. 소수성 독성 유기오염물질(HOCs)로 Benzene, Toluene 및 p-Xylene를 Batch 실험으로 소수성 유기오염물질(HOCs)과 ZeoSTMA 사이의 상호작용을 검토하였다. 그리고 소수성유기화학종과 경쟁화학종과의 상호작용의 특성 및 토양 유기물(Humic acid; Aldrich 제품)의 농도의 영향에 따른 소수성 유기화합물의 흡착특성을 아울러 검토하였다.

### 3. 무기음이온 및 중금속이온의 흡착특성과 경쟁이온의 흡착분배

무기 음이온( $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )의 흡착실험을 수행하기 위하여  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ 을 Aldrich와 Junsei 제품 GR급을 각각 사용하였다. 그리고 중금속이온( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )의 흡착실험은 Merck사 AA용 표준용액을 사용하였다. ZeoSTMA<sup>+</sup>를 흡착제로 하여 batch 실험을 수행하였다. 회분실험에서, amber glass 용기를 이용하여 무기음이온 및 중금속이온과 흡착제사이의 상호작용을 검토하였다. 그리고 모든 흡착 실험장치에서 일정 시간마다 분취한 용액을 ICP(JY-70plus), UV-visible spectrophotometer(HP-8452), 및 Ion Chromatography(Waters)법에 의하여 분석하였다. 이 분석 자료로부터 흡착된 화합물의 흡착된 화합물의 양과 용액중의 평형농도를 구하여 분배계수와 흡착반응속도상수를 결정하였다. 또한 이들의 결과로부터 ZeoSTMA의 흡착 특성을 검토하고 경쟁화학종의 흡착특성과 토양 유기물(Humic acid; Aldrich 제품)의 농도의 영향도 아울러 검토한 다음 ZeoSTMA의 흡착성능을 평가하기 위하여 무기음이온과 양이온에 대한 흡착특성을 양이온 교환수지, 활성탄 분말,  $\text{Na}^+$ -Zeolite Zeocarbon(Zeobuilder 회사 제품)입상분말의 그것과 비교하였다.

#### 4. 연속실험법(Column법)에 의한 친수성과 소수성 유기화합물, 무기 음이온, 및 중금속 이온의 흡착특성평가

본 실험을 효과적으로 수행하기 위하여, 황토-Zeolite 혼합분말을 이용하여 균일한 입상 알갱이로 만들어 소성시킨 후 STMAC와 반응하여 황토-ZeoSTMA 입상 분말을 조제 하였다. EDS와 ICP법을 이용하여 이들에 대한 구조분석을 수행하고,  $STMA^+$ 이온에 의한  $Na^+$  이온의 이온교환 용량을 검토하였다.

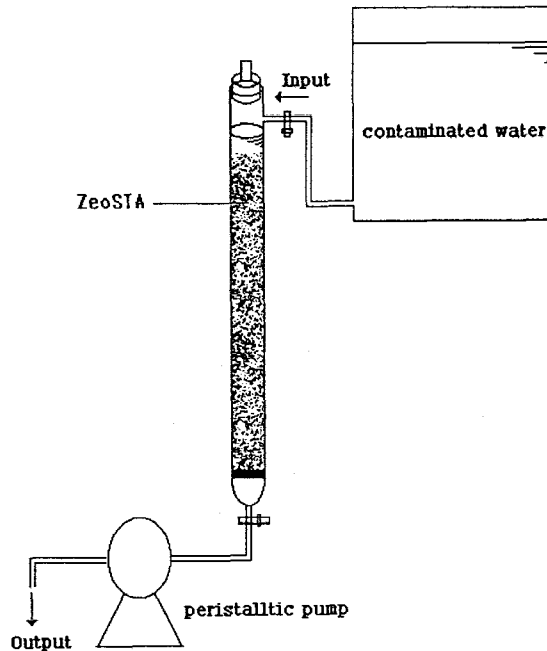


Figure 1. Schematic of the continuous experimental setup used for the sorption test.

무기 음이온( $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ )과 중금속 이온( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) 그리고 친수-소수성 유기화합물(Table 6)의 흡착실험을 위하여, 황토-ZeoSTMA 입상 분말의 일정한 양을 Figure 1 과 같은 column에 채워 넣은 다음 실험조건을 달리 하면서 실험용액에 대한 흡착특성을 조사하여 그들의 분배계수와 반응속도를 얻었다. 흡착 실험장치에서 일정 시간마다 분취한 용액을 GC-FID와 GC-FPD (Shimadzu, GC-17A, column; DB-5[30 m  $\times$  0.32 mm, I.D.= 0.25  $\mu\text{m}$ ])와 GC/MS(Shimadzu, QP5050A, column; DB-5[60 m  $\times$  0.32 mm, I.D.= 0.25  $\mu\text{m}$ ])로 분석하였다. 이 분석 자료로부터 흡착된 화합물의 양과 용액 중의 평형농도를 구하여 분배계수 와 흡착 반응속도 상수를 결정하였다. 이들의 결과로부터 ZeoSTMA의 흡착 특성을 검토하였다.

Table 6. Toxic organic compounds to be used in this study.

Chemicals	An Empirical formular	A standard of drinking water	Solubility
페놀(Phenol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	0.005mg/L	82,000mg/L (15℃)
1.1.1-Trichloroethane (methtychloroform)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.1mg/L	4,400mg/L (20℃)
Tetrachloroethylene (PCE)	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0.01mg/L	150mg/L (25℃)
Trichloroethylene (TCE)	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	0.03mg/L	1,100mg/L (25℃)
Dichloromethane (methtychloride)	CH <sub>3</sub> Cl	0.02mg/L	6,500mg/L (30℃)
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.01mg/L	1,780mg/L (20℃)
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.7mg/L	515mg/L (20℃)
Ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	0.3mg/L	152mg/L (20℃)
Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0.5mg/L	175mg/L (20℃)
1.1-Dichloroethylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.03mg/L	2,500mg/L (25℃)
Tetrachlorocarbon	CCl <sub>4</sub>	0.002mg/L	
Diazinon	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	0.02mg/L	40mg/L (실온)
Parathion	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> PS	0.06mg/L	24mg/L
Malathion	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	-	145mg/L (20℃)
Fenitrothion	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS	0.04mg/L	30mg/L
Carbaryl	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	0.07mg/L	120mg/L (30℃)
1,2-Dibromo-3- Chloropropan 잔류염소	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> Cl	0.003mg/L	1,000mg/L (실온)
(Residual Chlorine)		4.0mg/L	
Trihalomethanes (THMs) (Bromoform+Trichloroform)		0.1mg/L	
Chloroform (trichloromethane)	CHCl <sub>3</sub>	0.08mg/L	8,000mg/L (20℃)
Chloralhydrate	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O · H <sub>2</sub> O	0.03mg/L	6,600g/L (20℃)

5. Pilot 실험장치(Column법)시스템에 의한 친수성과 소수성 유기화합물, 무기음이온 및 중금속이온의 동시흡착제거

대표적인 무기 음이온과 중금속 이온 그리고 친수-소수성 유기화합물 (Table 6)을 일정농도씩 혼합한 용액을 Figure 2의 장치에 도입하여 흡착특성을 조사하였다.

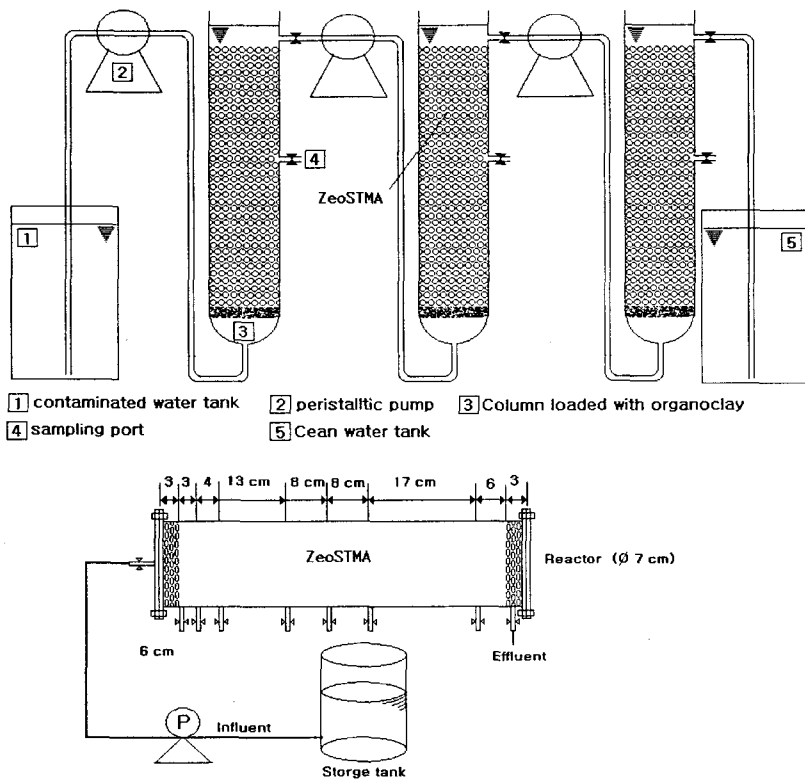


Figure 2. Schematic of column apparatus loaded by ZeoSTMA for continuous separation of target pollutants aqueous solution.

## 6. 음용수 정수처리 장치 개발과 흡착 특성

음용수 정수처리를 위하여 Figure 3과 같은 장치를 개발하였다.

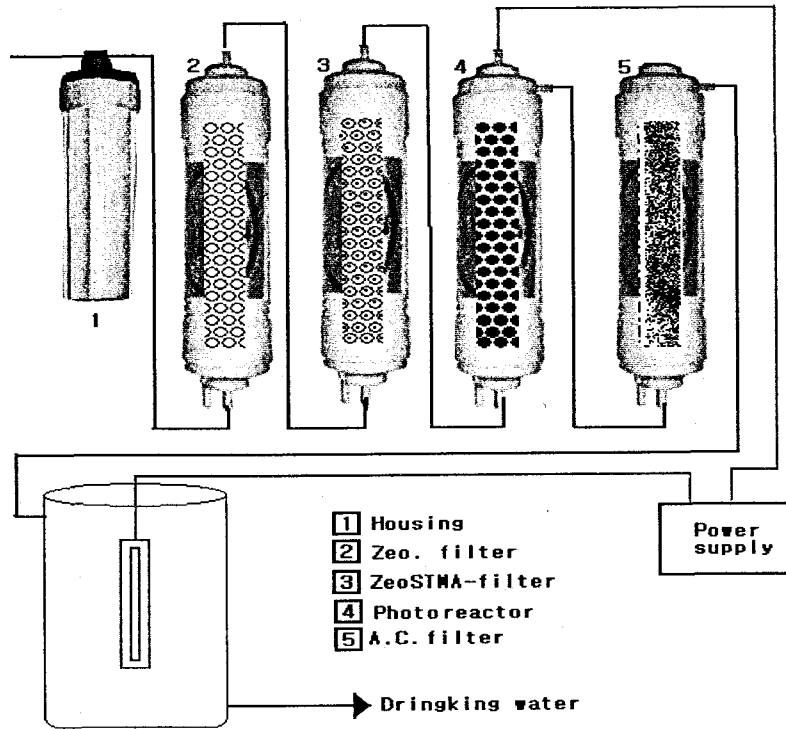


Figure 3-1. Schematic of apparatus for clean water treatment.



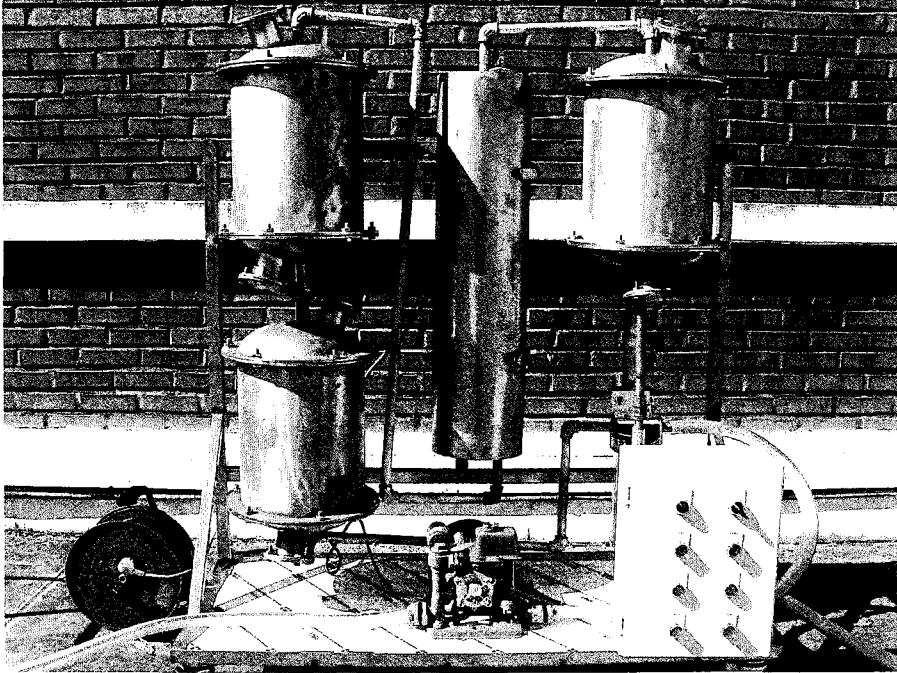


Figure 3-2. Photograph on the pilot-scale setup for clean water treatment.

현재 널리 사용되고 있는 정수기들은 대부분 값 비싼 Carbon이나 membrane filter를 사용하고 있다. 그리고 이들은 이미 지적한 바 있는

친수성과 소수성 유기화합물, 무기 음이온, 및 중금속 이온들을 동시에 흡착제거하기가 어렵다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 황토-ZeoSTMA filter를 만들어 Figure 3과 같은 장치를 제작하였다. 또한 Figure 3의 내부에 Ag(I)TiO<sub>2</sub>-황토-ZeoSTMA 막대의 촉매가 결합된 UV 등 살균 정화장치를 삽입하여 두었다. 이 장치를 이용하여 대표적인 무기 음이온과 중금속이온 그리고 친수-소수성 유기화합물(Table 6)을 일정농도씩 혼합한 용액을 Figure 3의 장치에 도입하여 정수처리능력을 평가하였다. 이상의 모든 실험과정에서 배출될 것으로 예상되는 Surfactant는 TOC Analyser(Shimadzu, TOC-5000)를 이용하여, 그 잔류 양을 분석하고 ZeoSTMA의 기계적 특성을 검토하였다.

## 7. Organic Clay의 흡착기술에 의한 오염토양 및 지하수 처리 실험 결과와 검토

Zeolite에 대하여 결정구조를 확인하지 않고 개개의 Zeolite의 알갱이의 전자현미경 사진(Figure 5)을 얻었다 이것은 미세결정 덩어리로서 전형적인 Clinoptilolite의 외관 모습으로 나타난다<sup>115)</sup>. XRD측정결과 결정덩어리성분은 미량성분의 석질과 점토, 60%의 clinoptilolite 및 20%의 석영으로 이루어졌다. Zeolite의 총 CEC는 50 mequiv/100 g(500 mmole/kg)이며 이 값은 일반적인 clinoptilolite의 그것과 같다<sup>116)</sup>.

합성된 STMA<sup>+</sup>-Zeolite에 대한 EDS spectrum은 Figure 4와 같다.

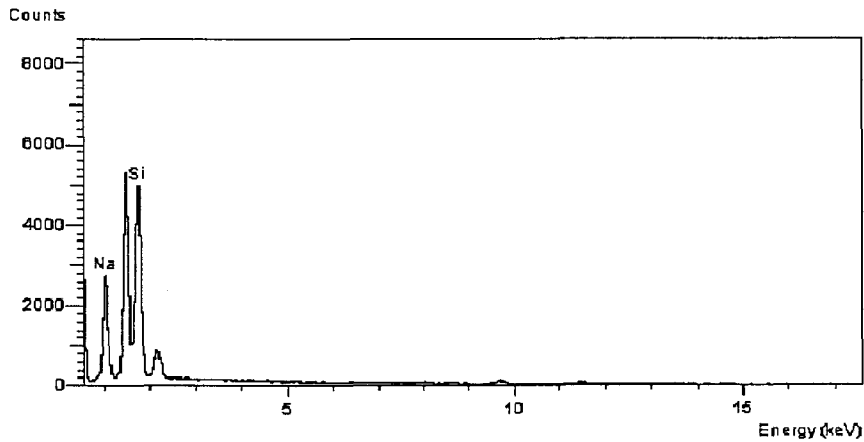


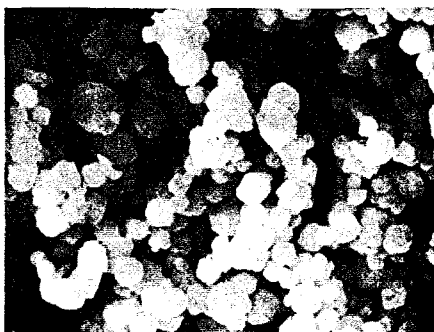
Figure 4. Principal EDS spectrum of Na<sup>+</sup>-Zeolite.

Figure 4는 Zeolite에 Na<sup>+</sup> 이온이 양이온 교환기로 존재함을 보여준다. Figure 4의 spectrum에서 2개의 원소 함량비 만을 비교하였을 경우 Na와 Si의 백분율 비는 36.36 : 63.64 이며 이 화합물의 화학적조성은 다음과 같았다.

Na<sub>2</sub>O ; 17.0-17.6Wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 28.0-29.0%, SiO<sub>2</sub> ; 33.0-34.0%, H<sub>2</sub>O ; 20±2%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 0.01% 이하 이었다. 따라서 본 연구에서 사용할 Zeolite의 화학적 조성은 Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> · (SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>] · 27H<sub>2</sub>O 이며 그 결정구조는 A-type Zeolite 이었다.

Na<sup>+</sup>-Zeolite(A) 와 STMA<sup>+</sup>-Zeolite(B)구조에 대한 SEM의 사진은 Figure 5와 같다.

(A)  $\text{Na}^+$ -Zeolite



(B)  $\text{STMA}^+$ -Zeolite

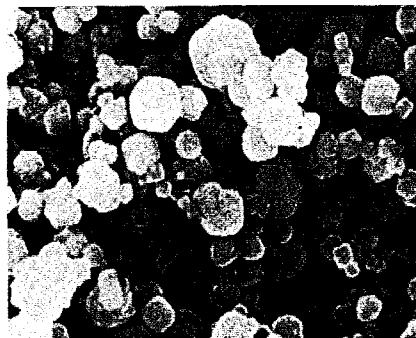


Figure 5-1. Scanning Electron microscopy image( $\times 5,000$ ) of  $\text{Na}^+$ -Zeolite(A) and  $\text{STMA}^+$ -Zeolite(B).

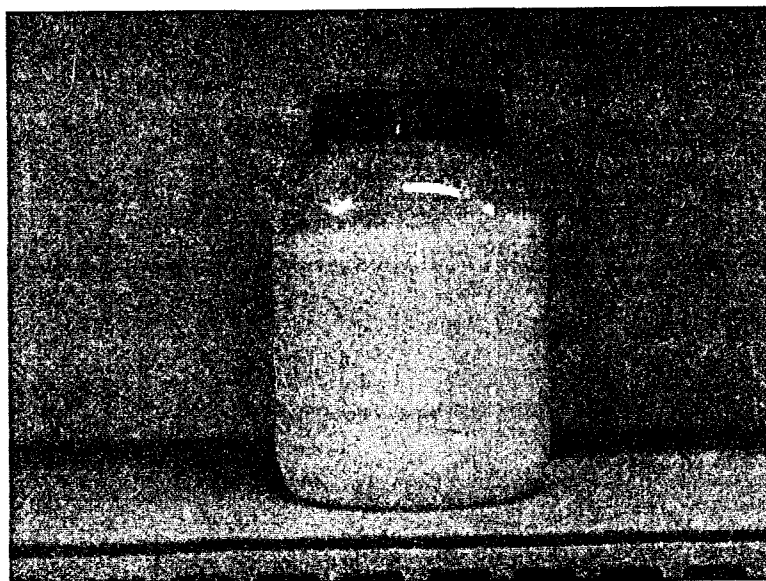
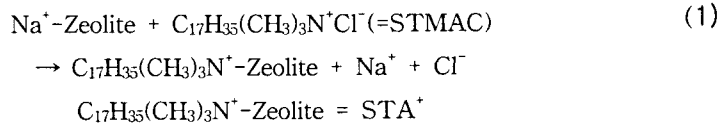


Figure 5-2. Photograph on the  $\text{STMA}^+$ -Zeolite-loess ball produced in this study.

Figure 5에서 (A)와 (B)의 구조는 외관상으로 거의 비슷한 결정구조를 갖고 있는 것처럼 보이나, STMA<sup>+</sup>-Zeolite(B)를 합성하는 과정에서 Na<sup>+</sup> 이온의 양이온교환 농도를 분석한 결과 1.75g-Na<sup>+</sup>/100g-Na<sup>+</sup>-zeolite 이었다. 따라서 식(1)과 같은 양이온 교환반응이 일어남을 알 수 있다.



Na<sup>+</sup>-Zeolite에 대한 Mg<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>양이온 교환용량 그리고 Ca<sup>2+</sup>-Zeolite에 대한 Mg<sup>2+</sup>양이온용량을 분석한 결과는 Table 7과 같다.

Na<sup>+</sup>-Zeolite에 대한 Mg<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>이온의 교환용량은 12.31 meq/100 g-Na<sup>+</sup>-Zeolite 와 11.13 meq/100 g- Na<sup>+</sup>-Zeolite 이며 Ca<sup>2+</sup>-Zeolite에 대한 Mg<sup>2+</sup> 이온의 교환용량은 4.77 meq/100 g-Ca<sup>2+</sup>-Zeolite이었다. 여기에서 중요한 인자는 Na<sup>+</sup>-Zeolite에 대한 Mg<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 이온의 교환용량이다. 이들 값은 미국 Texas Tilden 광산의 광물로부터 조제한 Na<sup>+</sup>-Zeolite의 양이온교환 용량값(10.05 meq/100 g)보다 높았다.

Table 7. Cation Exchange Capacity of Na<sup>+</sup>-Zeolite and Ca<sup>2+</sup>-Zeolite(mg/100 g-Clay)

C <sub>0</sub> (Mg <sup>2+</sup> )	C(Mg <sup>2+</sup> )	C <sup>1</sup> <sub>(EX)</sub> (Mg <sup>2+</sup> )	C <sub>0</sub> (Ca <sup>2+</sup> )	C(Ca <sup>2+</sup> )	C <sub>(EX)</sub> Ca <sup>2+</sup>	C <sup>2</sup> <sub>(EX)</sub> (Mg <sup>2+</sup> )
38560	31280	7280	63600	41333	22266	28620

C<sub>0</sub>(Mg<sup>2+</sup>): Mg<sup>2+</sup>의 초기농도

C(Mg<sup>2+</sup>): Na<sup>+</sup>-Zeolite 에 Mg<sup>2+</sup>이온을 흡착시킨 후 상등액 중에 남아있는 Mg<sup>2+</sup>의 농도

C<sup>1</sup><sub>(EX)</sub>(Mg<sup>2+</sup>): Na<sup>+</sup>-Zeolite 에 대한 Mg<sup>2+</sup>이온의 이온교환 농도

C<sub>0</sub>(Ca<sup>2+</sup>): Ca<sup>2+</sup>의 초기농도

C(Ca<sup>2+</sup>): Na<sup>+</sup>-Zeolite 에 대한 Ca<sup>2+</sup>이온을 흡착시킨 후 상등액 중에 남아있는 Mg<sup>2+</sup>의 농도

C<sub>(EX)</sub> (Ca<sup>2+</sup>): Na<sup>+</sup>-Zeolite 에 대한 Ca<sup>2+</sup>이온의 이온교환 농도

C<sup>2</sup><sub>(EX)</sub>(Mg<sup>2+</sup>): Ca<sup>2+</sup>-Zeolite 에 대한 Mg<sup>2+</sup>이온의 이온교환 농도.

합성한 STMA<sup>+</sup>-Zeolite 와 HDTMA<sup>+</sup> -Zeolite의 재현성을 검토하기 위해 Zeolite CEC 0%에서 100%까지 STMA<sup>+</sup> 과 HDTMA<sup>+</sup> 용액을 반응시킨 총 10개의 유기점토광물을 합성을 5회씩 반복하였고 총 50개의 시료들에 대하여 TOC 원소분석(Shimadzu)과 XRD로 확인한 결과를 Table 8에 나타내었다.

분석결과를 보면 첨가된 양이온 계면활성제의 양이 증가할수록 유기탄소의 함량은 직선적으로 증가하였다. CEC의 100%이하로 HDTMA를 Na-bentonate에 첨가하였을 때 99%이상이 흡착하였다. XRD분석결과 계면활성제의 양이 증가할수록 틈새 층의 길이가 점진적으로 증가하였다. 대부분의 유기화합물은 Zeolite의 틈새 층 부분에 양이온계면활성제가 침투하기 때문에 이 길이가 늘어날수록 보다 많은 양의 유기화합물을 흡착시킬 수 있다<sup>117-121</sup>).

HDTMA-Zeolite 나 STMA-Zeolite에 대하여 2일간의 탈착실험을 한 결과 Zeolite에 흡착된 유기탄소총량은 모두 1%이내의 탈착율을 보여 주었다.이 결과는 HDTMA-Zeolite의 탈착율을 검토한 바 있는 Robert의 연구의 결과<sup>22</sup>)와도 잘 일치하였다.

Table 8. Organic Carbon Contents and Interlayer Spacings of Organozeolites.

STMA <sup>+</sup> and HDTMA <sup>+</sup> (% CEC)	TOC(%) and interlayer spacing(Å) for STMA <sup>+</sup>	TOC(%) and interlayer spacing(Å)for HDTMA <sup>+</sup>
0 %	0.57(%) 12.32(Å)	0.58(%) 12.28(Å)
25 %	5.68(%) 14.21(Å)	5.65(%) 14.09(Å)
75 %	9.04(%) 15.15(Å)	9.02(%) 15.07(Å)
100 %	12.52(%) 17.68(Å)	12.47(%) 17.48(Å)
	15.68(%) 20.06(Å)	15.28(%) 20.11(Å)

Figure 6에  $\text{STMA}^+$ -Zeolite와  $\text{Na}^+$ -Zeolite에 의한 2-CP(Chlorophenol) 흡착특성을 나타내었다.

Figure 6에서 보면  $\text{STMA}^+$ -Zeolite는 20분에  $\text{Na}^+$ -Zeolite는 흡착시간 약10분에 최대 흡착효율을 보여 주었으며 최대 흡착효율을 보여준 시간 이후에는 흡착된 2-CP가 공통적으로 부분 해리함을 보여준다. 그러나  $\text{Na}^+$ -Zeolite에 비하여  $\text{STMA}^+$ -Zeolite는 시간의 함수에 따라 부분 해리 반응속도는 훨씬 느려짐을 알 수 있었다. 흡착능력과 흡착속도를 비교하여 보면,  $\text{Na}^+$ -Zeolite보다  $\text{STMA}^+$ -Zeolite가 약 2배 이상 증가하였다. 이는  $\text{Na}^+$ -Zeolite보다  $\text{STMA}^+$ -Zeolite와  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}^-$  이온과의 정전기적 인력이 크기 때문에  $\text{STMA}^+$ -Zeolite와  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}^-$ 이온 사이의 화학흡착 반응속도가 증가하게 된다.

온도변화에 대한  $\text{STMA}^+$ -Zeolite에 의한 2-CP 흡착특성을 Figure 7에 나타내었다.

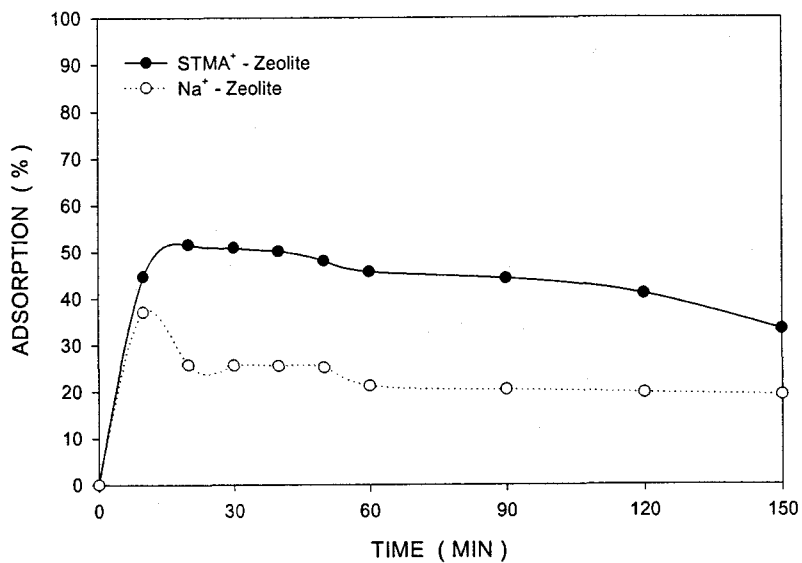


Figure 6. Adsorption Percent of 2-CP on the STMA<sup>+</sup>-Zeolite and Na<sup>+</sup>-Zeolite(20 g). C<sub>0</sub>=40 mg in 200 mL at pH 11.5 and 25°C, and the stirring rate is 200 rpm.



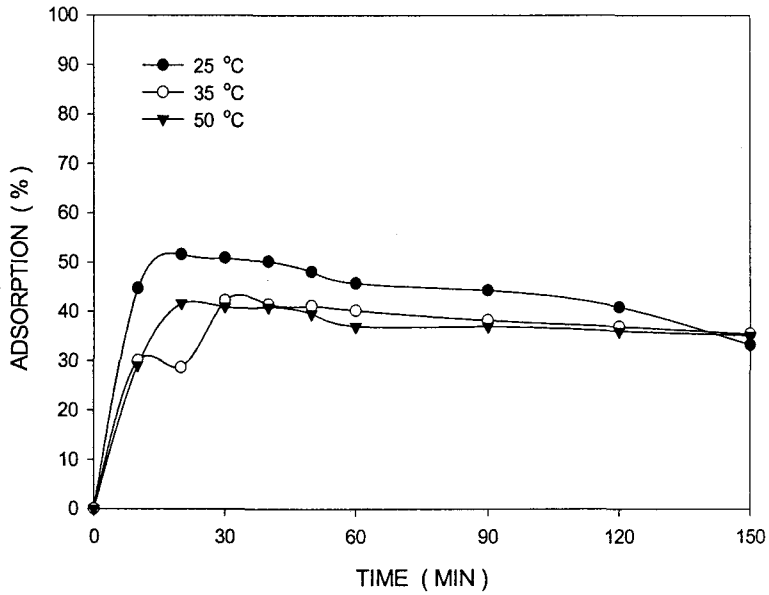


Figure 7. Adsorption Percent of 2-CP on the STMA-Zeolite(20 g) According to the funtion of time.  $C_0 = 40$  mg in 200 mL at pH 11.5 and 200 rpm.

흡착온도의 증가는 흡착율과 흡착속도를 감소시킨다<sup>122)</sup>. 온도의 증가는 탈착속도를 증가시킴으로 흡착효율을 감소시킬 것으로 생각된다. 따라서 실온에서 흡착실험을 수행함이 바람직하다.

Figure 8에 pH변화에 대한 STMA<sup>+</sup>-Zeolite에 의한 2-CP 흡착특성을 나타내었다.

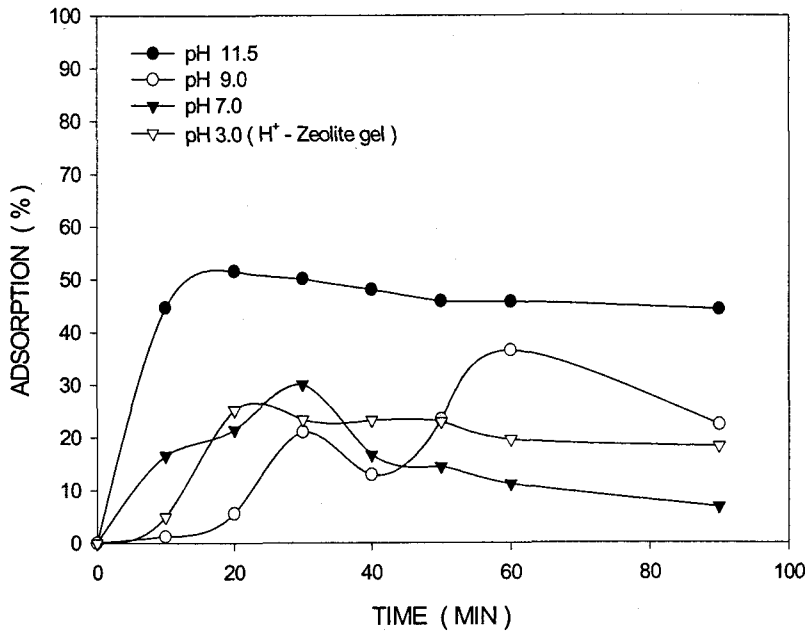


Figure 8. Adsorption Percent of 2-CP on the STMA-Zeolite(20 g) According to the funtion of pH.  $C_0 = 40$  mg in 200 mL at 25°C and 200 rpm.

STMA<sup>+</sup>-Zeolite가 분산된 용액에 2-CP을 가한후 pH를 달리하여 흡착율을 분석한 결과 Figure 8에서 처럼 pH 7.0 < pH 9.0 < pH 11.5 의 순으로 증가함을 알 수 있다. 그리고 pH 3으로 조정한 경우 STMA<sup>+</sup>-Zeolite가 산축매 반응에 의하여 가수분해반응이 신속히 진행된 결과 sol-gel 반응이 일어난다. 젤라틴 생성물을 이용하여 흡착실험을 한

결과 pH 11.5의 경우 보다 흡착율과 흡착속도가 훨씬 감소함을 알 수 있다. pH가 감소함에 따라 2-CP의 Chlorophenolate( $C_6H_4ClO^-$ ) 음이온의 분율이 감소함으로  $STMA^+$ -Zeolite에 대한 화학흡착 반응속도와 흡착효율은 감소된다. 그리고 산도의 증가에 따라  $H^+$  이온이  $STMA^+$ -Zeolite의 계면활성제를 해리하여 흡착제의 구조를 변화시킬 것으로 판단된다. 그래서  $H^+$ -Zeolite는  $C_6H_4ClO^-$  이온의 흡착효율을 감소시켰다. 본 실험에서 사용된  $STMA$ -Zeolite 분산용액의 pH는 약 12.05에 해당됨으로 앞으로  $STMA^+$ -Zeolite에 대한 모든 흡착실험을 위한 pH는 조정하지 아니하고 실험을 수행한다. Figure 9에 교반속도 변화에 대한  $STMA^+$ -Zeolite에 의한 2-CP 흡착특성을 나타내었다.

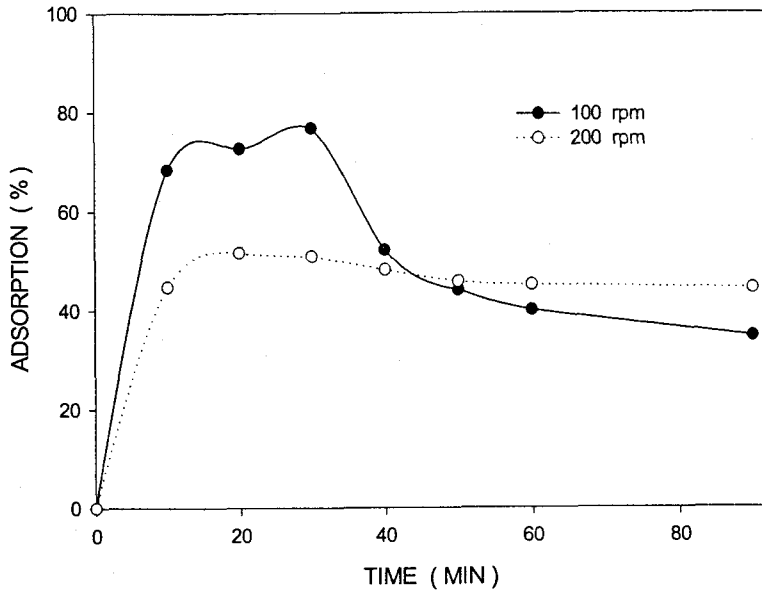


Figure 9. Adsorption Percent of 2-CP on the STMA<sup>+</sup>-Zeolite(20 g) According to the function of Stirring rate. C<sub>0</sub> = 40 mg in 200 mL at pH 11.5 and 25°C.

Figure 9에 STMA<sup>+</sup>-Zeolite와 2-CP 혼합용액의 교반속도를 100과 200 rpm으로 달리하여 흡착시간의 함수에 따라 STMA<sup>+</sup>-Zeolite에 대한 2-CP 흡착 백분율을 나타낸 결과 흡착효율은 교반속도가 감소함에 따라 증가하였다 이는 STMA<sup>+</sup>-Zeolite의 STMA site에 화학흡착된 음이온이 교반속도라는 외력에 의하여 흡착-해리 평형반응이 영향을 받기 때문으로 볼 수 있다.

Figure 10에  $STMA^+$ -Zeolite 와  $Na^+$ -Zeolite에 의한 2-CP 흡착량 (mg/Kg)을 평형농도의 함수로 나타내었다.

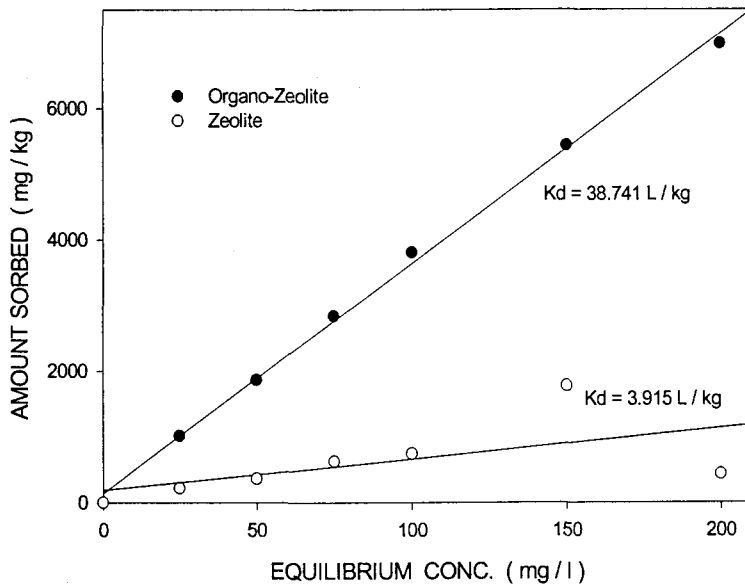


Figure 10. Sorption(mg) of 2-CP on the treated Zeolite(kg) versus untreated Zeolite(kg) according to the function of equilibrium concentration(mg/L) at pH 11.5 and 25°C.

천연 혹은 계면활성제로 처리한 Zeolite와 비교하였을 경우, 계면활성제로 처리한  $STMA^+$ -Zeolite는 2-CP 흡착용량을 크게 증가시킴을 Figure 10의 결과로부터 알 수 있다. 이 결과에서 나타낸 바와 같이,

STMA<sup>+</sup>-Zeolite에 대한 2-CP의 흡착효율은 약 10배 이상 증가하였으며 실험용액의 평형농도에 대하여 선형적이었다(Figure 10). 유기점토광물에 의한 2-CP의 흡착현상은 zeolite의 interlayer에 결합된 STMA에 의해서 형성된 유기성 꼬리부분과 수용중의 2-CP이 상호작용한 결과로 흡수된다<sup>22)</sup>. STMA<sup>+</sup>-Zeolite 와 2-CP의 평형용액(mg/L)중에서 2-CP의 농도 대 2-CP의 흡착농도(mg/kg)의 관계로부터 얻어진 직선의 기울기인 분배계수,  $K_d(L/kg)$ 에 의해 흡착친화도를 결정할 수 있으므로 분배계수가 클수록 화학물질의 흡착효율은 보다 증가하게 된다.

Figure 11은 천연 Zeolite와 STMAC로 처리한 Zeolite(Organoclay)를 각각 사용하여 Benzene을 흡착처리 한 결과이다. 이결과는 천연 Zeolite 보다 STMA<sup>+</sup>-Zeolite가 보다 흡착용량이 약20배 증가함을 보여준다. Figure 11에 STMA<sup>+</sup>-Zeolite 상단에 흡착된 benzene의 흡착 특성을 검토하여 보면 흡착용량과 benzene의 평형농도 사이에는 선형적 관계가 유지됨을 보여준다. 또한 Figure 12에 STMA<sup>+</sup>-Zeolite에 대한 benzene의 유도체인 Toluene과 p-Xylene이 경쟁적으로 흡착에 관여할 경우, benzene에 대한 유도체의 흡착특성을 나타내었다.

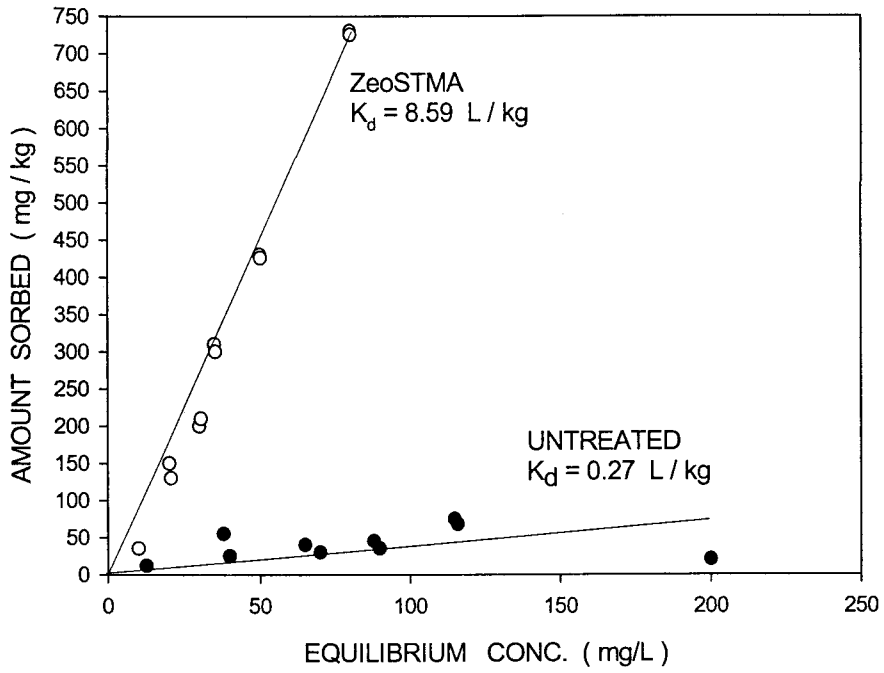


Figure 11. Sorption of benzene to treated versus untreated zeolite

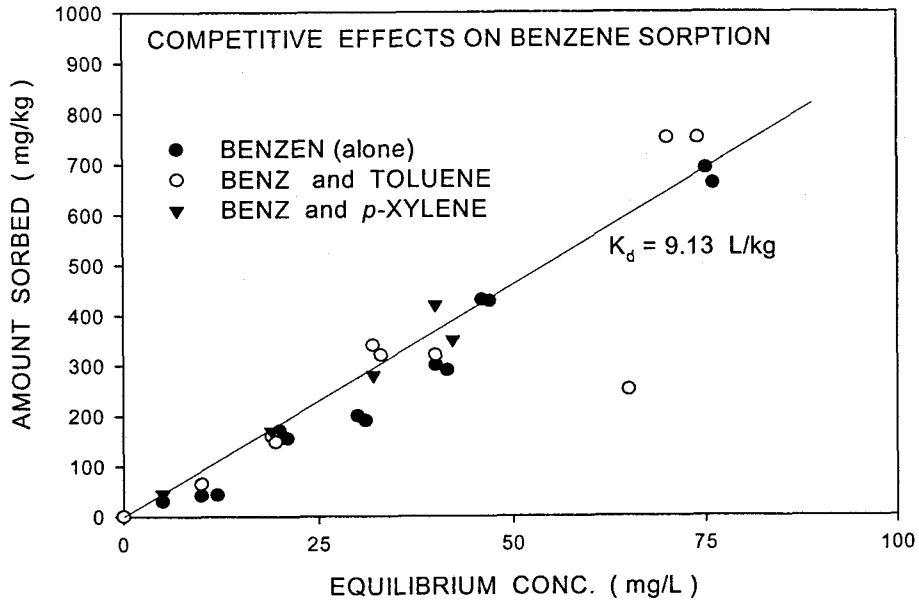


Figure 12. Sorption of benzene using STMA<sup>+</sup>-zeolite individually and with multiple sorptates

그리고 이들의 결과로부터 계산한 각각의 화학종에 대한 분배계수 값을 Table 9에 나타내었다.

STMA<sup>+</sup>-zeolite에 대한 유기탄소의 분배계수( $K_{oc}$ )를 관계식(2)으로부터 구한 STMA<sup>+</sup>-zeolite에 대한 유기화학종의 수착특성의 문헌값과 비교한 결과(Table10) 실험값은 문헌값<sup>123)</sup>과 잘 일치하였고 이는 Table 9의 분배계수의 크기 Benzene < Toluene < p-Xylene의 순서로 증가하였으며 이는 STMA<sup>+</sup>-zeolite에 대한 소수성유기화학종의  $\text{Log}K_{oc}$ 의 그것과 잘 일치한다.



$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (2)$$

여기에서  $f_{oc}$ 는 유기탄소의 질량 분율(mass fraction)이다.  $K_{oc}$ 의 문헌값은 Dragun<sup>124)</sup>의 방정식 6.20에서 보여준  $K_{ow}$ (octanol-water distribution coefficient)로부터 계산되었다.

Table 9. Distribution coefficients( $K_d$ ) of competition experiments.

pollutants	Distribution coefficients( $K_d$ )
Benzene(alone)	8.61
Benzene with Toluene	8.48
Benzene with p-xylene	9.43
Toluene(alone)	19.8
Toluene with benzene	19.3
p-Xylene(alone)	70.8
p-Xylene with benzene	57.1

(실험조건: 수용액; 0.005 M  $CaCl_2$ , 소수성 유기오염물의 농도; 10, 50, 100, 150, 200 mg/L, 주입용액; 15 mL, 유기점토광물의 주입량 (surface-modified zeolite); 2.5 g, pH=7.0)

Table 10. Comparison of experimental  $K_{oc}$  values with literature values.

pollutants	Log $K_{oc}$ (문헌값)	Log $K_{oc}$ (실험값)
Benzene	2.02	2.14
Toluene	2.43	2.48
p-Xylene	2.76	3.00

Table 10의 실험값은 이상적인 분배과정으로 BTX 가 STMA-zeolite 에 수착 함을 의미한다<sup>125)</sup>.

본 연구에서 합성한 ZeoSTMA의 흡착능력을 비교하기 위하여 대조 흡착제로 HDTMA<sup>+</sup>-Zeolite, Activated Carbon, 및 Na<sup>+</sup>-Zeolite를 이용하여 회분식으로 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온에 대한 흡착특성을 검토한 결과를 Figure 13 에 나타내었다.

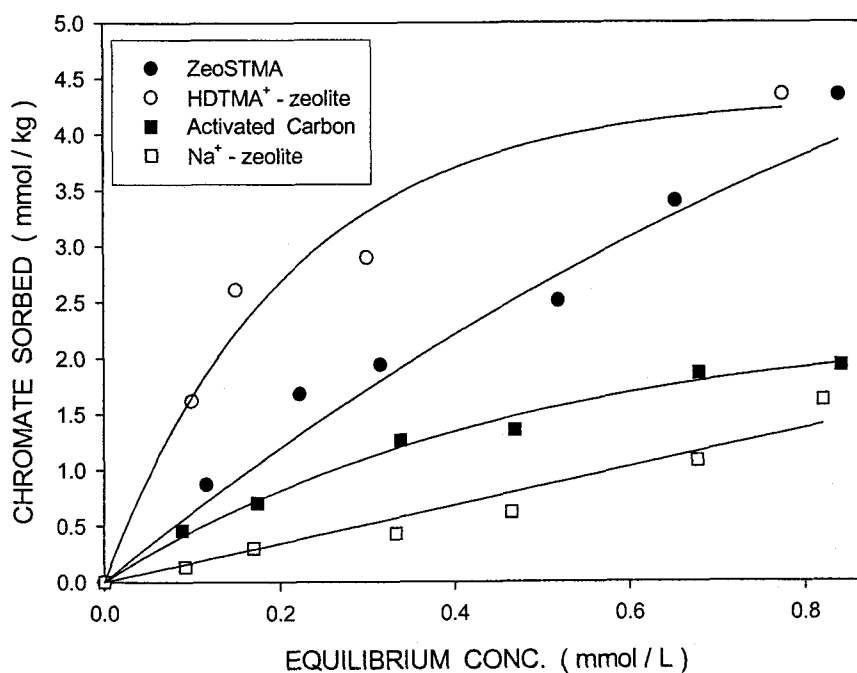


Figure 13. Chromate sorption by Na<sup>+</sup>-zeolite, Activated carbon, HDTMA<sup>+</sup>-zeolite ZeoSTMA treated 100% of the external CEC in batch experiment.

흡착효율은  $\text{Na}^+$ -Zeolite < Activated Carbon < ZeoSTMA<sup>+</sup> < HDTMA<sup>+</sup>-Zeolite의 순서로 증가하였다.  $\text{CrO}_4^{2-}$  이온은 유기점토광물표면의  $\text{R}_4\text{N}^+$ 와의 상호작용에 의한 그리고 활성탄은 유기탄소에 의해 흡착 과정이 지배되어 흡착력이 높지만 천연  $\text{Na}^+$ -Zeolite은 이러한 현상이 작용하지 않기 때문에 흡착력이 훨씬 감소한다. 현재까지 보고된 바에 따르면 대부분의 환경오염물질의 처리를 위하여 일반적으로 활성탄분말이나 입상물질을 사용하고 있으나 이는 경제적으로 고가이며, 특히 이는 처리 후 복원이 어렵거나 그 처리비용이 매우 높다. 또한 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력으로, HDTMA<sup>+</sup>-Zeolite를 합성하여 활성탄의 대체물질로 사용하고 있으나, 여기에서 사용된 HDTMAB(Hexadecyl trimethylammonium bromide)는 매우 고가라는 문제점을 가지고 있다. 그러나 본 연구진이 개발한 ZeoSTMA는 매우 경제적이다. 그리고 이들은 환경 중에 방출할 경우 그 해로움이 전혀 없고 환경 미생물에 의하여 쉽게 분해 제거되며, 미분해성 물질은 그 자체가 토양성분이므로 흡착제로 매우 만족스럽게 사용될 수 있다. 또한 ZeoSTMA는 친수-소수성 유기화합물과 무기음이온에 대하여 흡착력이 매우 우수하여 이들의 오염물질을 동시에 제거할 수 있는 흡착제로 사용할 수 있다.

음용수나 지하수 중에서 흔히 발견되고, 감시 화학종으로 지정하고 있는 무기 음이온( $\text{F}^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 및  $\text{MnO}_4^-$ )에 대한 ZeoSTMA의 흡착특성을 조사한 결과는 Figure 14와 같다. 이들의 흡착력은  $\text{F}^- < \text{SeO}_4^{2-} < \text{AsO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{CrO}_4^{2-} < \text{MnO}_4^-$  순으로 증가하였다. 모든 음이온들은 10분-20이내에 최대 흡착효율을 보여 주었으며, 최대 흡착효율을 보여준 시간 이후에는 흡착된 무기음이온 및 양이온들은 공통적으로 부분 해리함을 보여주었다. Manganate ion은 거의 초기

농도(50 mg/L)의 100%가 흡착되었고, Chromate ion은 70%, arsenate와 nitrate ion은 50% 전후의 흡착효율을, 그리고 fluoride와 selenate ion은 30% 이하의 흡착효율을 각각 보여주었으나  $\text{Na}^+$ -Zeolite의 경우에는 이들 음이온들의 흡착력이 매우 낮았다.

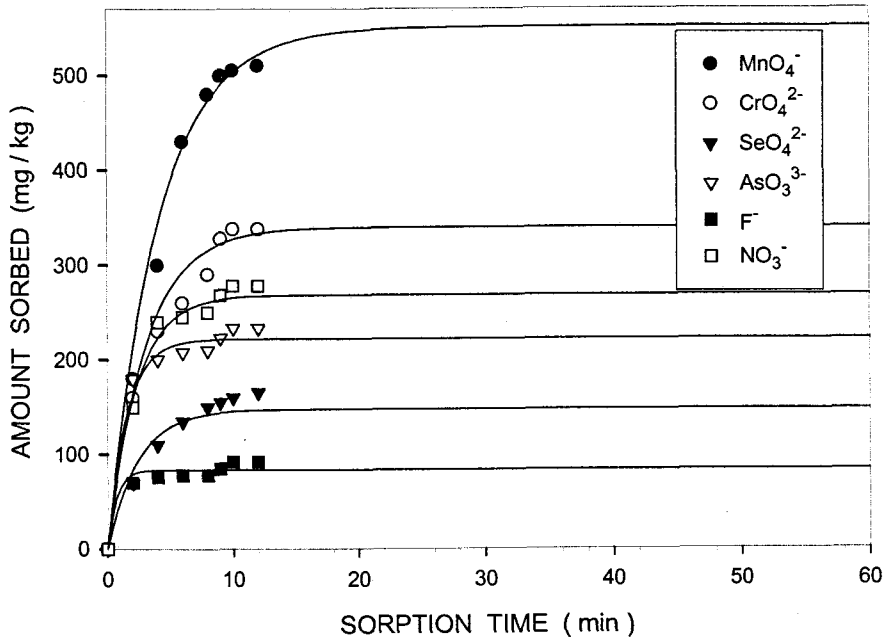


Figure 14. Sorption of some inorganic anions by ZeoSTMA<sup>+</sup> in batch experiment.

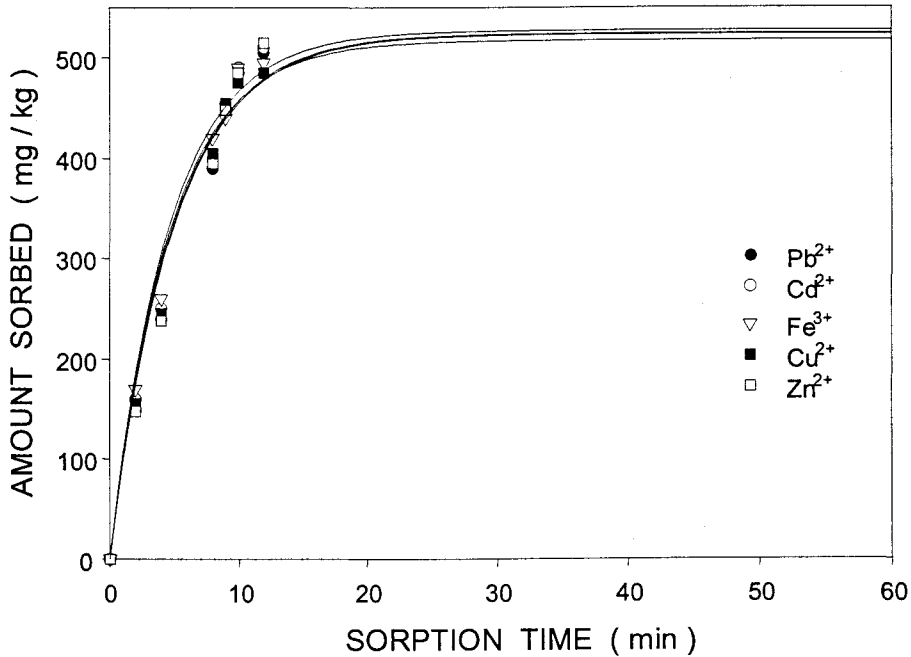


Figure 15. Sorption of heavy metal ions by Na<sup>+</sup>-zeolite in batch experiment.

음용수나 지하수 중에서 흔히 발견되고, 감시 화학종으로 지정하고 있는 중금속이온(Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)에 대한 Na<sup>+</sup>-Zeolite의 흡착특성을 조사한 결과는 Figure 15과 같다. 이들의 흡착력은 매우 강하였다. 즉 Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, 및 Cu<sup>2+</sup>이온은 10분 이내에 초기농도(50 mg/L)에 대하여 99%이상의 흡착효율을 나타내었다.

이미 언급한 유기점토광물에 의한 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 흡착특성에서처럼 실험대상인 중금속이온 및 무기음이온의 흡착효율은 STMA표면과의 상호 작용 척도의 크기에 의존하지만 중심하전의 법칙에 따라 Na<sup>+</sup>-Zeolite

의 1가 양이온은 중금속이온의 양이온 교환척도에 의존하여 흡착력이 결정된다<sup>126-127)</sup>.

Chromate 이온을 흡착시킨 ZeoSTMA<sup>+</sup>·CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 생성물을 FT-Ramann 분광법으로 분석한 결과는 Figure 16과 같다.

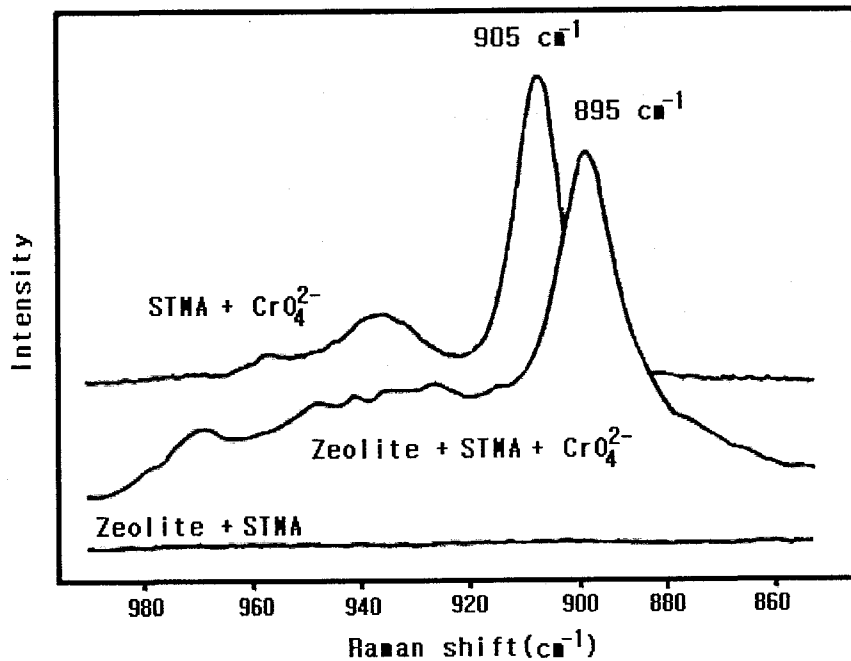


Figure 16. FT-Raman spectra of STMA-zeolite, STMA-zeolite with sorbed chromate, and an STMA-chromate precipitate(2:1 molar ratio).

ZeoSTMA<sup>+</sup>, STMA<sup>+</sup>-CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 ZeoSTMA<sup>+</sup>-CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 대한 FT-Raman spectra를 비교하여 보면, ZeoSTMA<sup>+</sup>는 관찰된 파수영역에서 spectrum

이 관찰 되지 않았지만  $\text{STMA}^+-\text{CrO}_4^{2-}$ 와  $\text{ZeoSTMA}^+-\text{CrO}_4^{2-}$ 의 경우는  $990-850\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 spectrum을 관찰할 수 있었다. 특히  $\text{STMA}^+-\text{CrO}_4^{2-}$ 의 침전물은  $905\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 피크를 보여준다. 그러나  $\text{ZeoSTMA}^+-\text{CrO}_4^{2-}$ 의 경우는  $\text{STMA}^+-\text{CrO}_4^{2-}$ 의 피크 보다 짧은 파수방향으로 이동한 강한 spectrum을 보여주었다. 이 결과는 ZeoSTMA의 양하전 교질이온과  $\text{CrO}_4^{2-}$  이온 사이의 정전기적 인력에 의해 전하 이중층을 형성함으로써 강력한 흡착력이 나타남을 증거하고 있다<sup>128)</sup>. 따라서 흡착하는 음이온의 종류에 따라 전하 이중층의 크기가 달라진 결과 음이온의 종류에 따라 흡착력이 달라진다.

ZeoSTMA에 의한 무기음이온(oxyanions)의 흡착효율의 차이가 생기는 메카니즘은 교질입자의 형성으로 인한 수착, 용해성 화학종을 줄여주는 음이온의 환원 그리고  $\text{STMA}^+$ 에 의한 무기음이온의 표면 침전정도에 따라 달라진다<sup>22)</sup>.

ZeoSTMA와  $\text{Na}^+$ -Zeolite에 의한 무기 음이온 과 중금속이온에 대한 흡착특성을 평형농도의 변화에 따라 측정한 결과는 Figure 17-18과 같다. 이 결과에 따르면, 모든 무기음이온과 중금속이온은 농도의 증가에 따라 흡착량도 비례하여 증가함을 보여 주었다. 그리고 이들은 1차 흡착속도로 Freundlich 등은 흡착 방정식에 의존함을 보여준다<sup>127)</sup>.

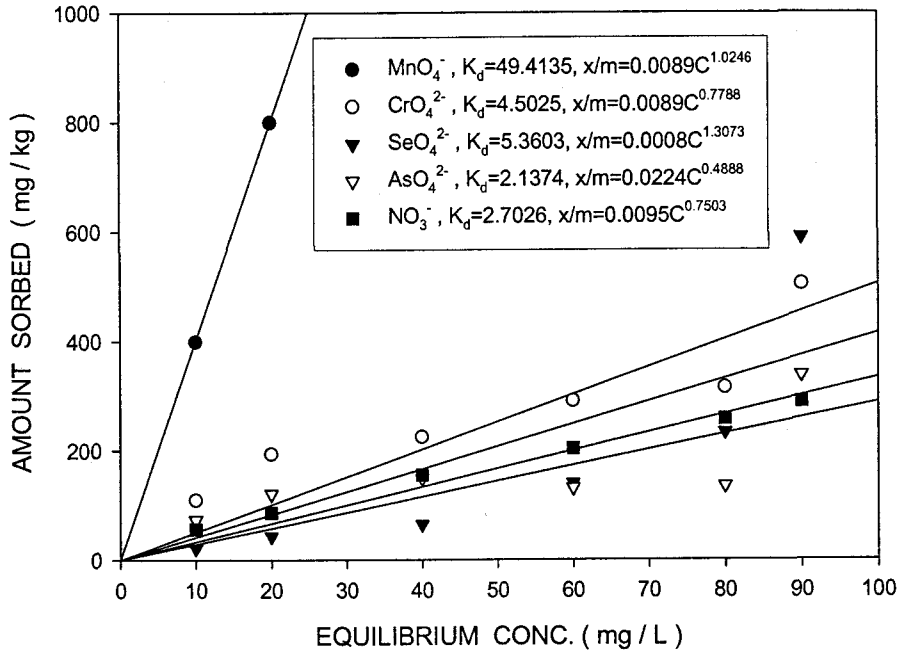


Figure 17. Sorption of inorganic anions on ZeoSTMA in batch experiment.

무기음이온의 경쟁화학종에 대한 흡착특성을 검토한 결과 Manganate 이온은 공존이온에 대하여 영향을 거의 받지 않았으나, 다른 음이온 화학종들의 흡착력은 경쟁관계에 있는 공존이온들이 존재할 경우 현저히 감소함을 알 수 있다(Figure 19).  $Na^+$ -Zeolite에 대한 중금속 이온들의 흡착특성을 순수한 수용액 및 20 mg/L의 Humic 산의 수용액 중에서 조사한 결과, 토양 유기물이 공존할 경우에도 거의 영향을 받지 않았



다(Figure 20). 이러한 결과는  $MnO_4^-$  이온은 다른 음이온들 보다 흡착력이 매우 크기 때문에 공존이온으로서  $CrO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , 및  $AsO_4^{2-}$  이온의 흡착력이 무시되기 때문에 그리고 그들의 흡착속도도  $MnO_4^-$  이온의 그것보다 느리기 때문에  $MnO_4^-$  이온의 경우 공존이온의 영향을 거의 받지 않았다. 그러나 다른 음이온의 경우는 흡착력이 거의 비슷하고 흡착력이 낮기 때문에 경쟁 화학종이 공존할 경우 영향을 크게 받는다. 또한 비교적 낮은 농도의 토양 유기물이 존재할 경우  $Na^+$ -Zeolite에 대한 중금속이온의 흡착 반응속도가 매우 빠르기 때문에 공존하는 토양 유기물에 대하여 거의 영향을 받지 않는다(Table 11).

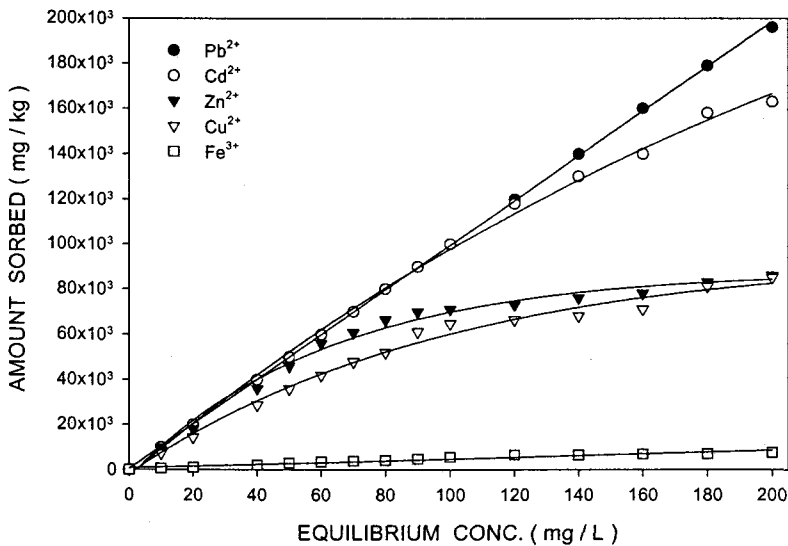


Figure 18. Sorption of heavy metal ions by  $Na^+$ -Zeolite in batch experiment.

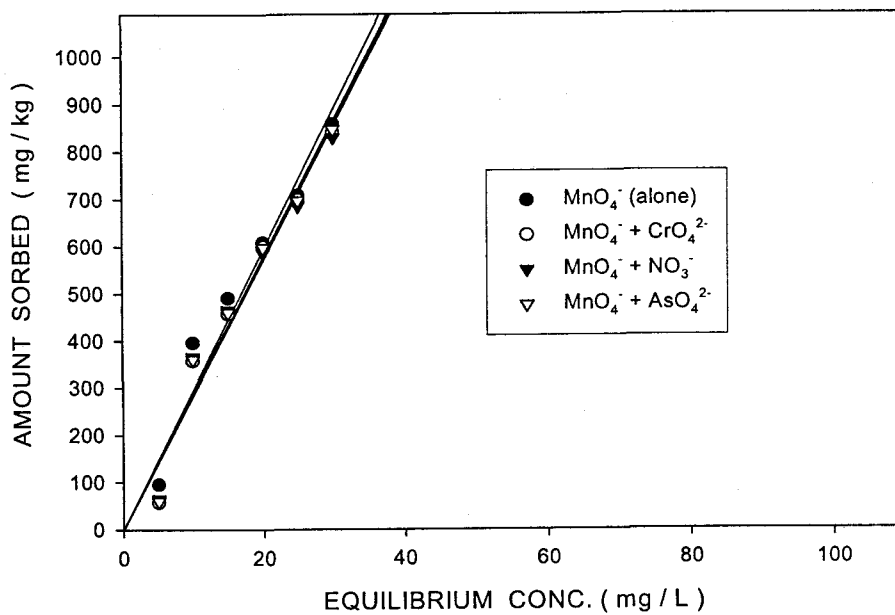


Figure 19. Sorption-effect of  $\text{MnO}_4^-$  and its multiple ions by ZeoSTMA in batch experiment.

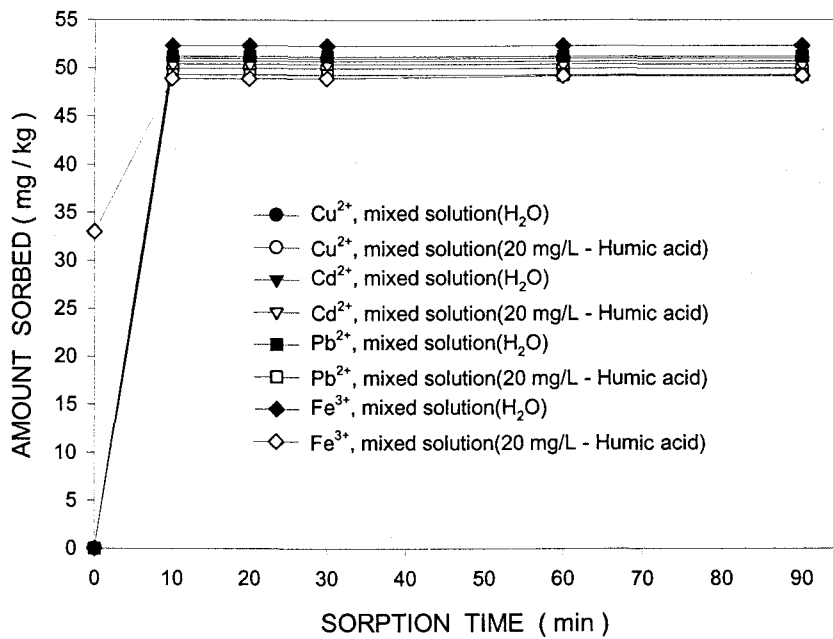


Figure 20. Humic acid effect for mixed solution of heavy metal ions sorpted by Na<sup>+</sup>- Zeolite in batch experiment.

Table 14. Summary of distribution coefficient(Kd) on competition chemical species sorpted by ZeoSTMA<sup>+</sup> in batch experiment.

Chemical	Kd(L/kg)
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (alone)	15.516
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> with CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14.491
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> with NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.443
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> with AsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14.020
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (alone)	1.2245
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> with MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.1507
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (alone)	0.6175
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> with MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0320
AsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (alone)	0.5243
AsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> with MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.0920

용해성 토양 유기물(NOM)의 농도를 달리한 수용액 중에서, ZeoSTMA에 대한 무기 음이온의 흡착특성을 음이온 평형농도의 함수에 따라 측정된 결과를  $K_d$ 값과 함께 Figure 21에 나타내었다.

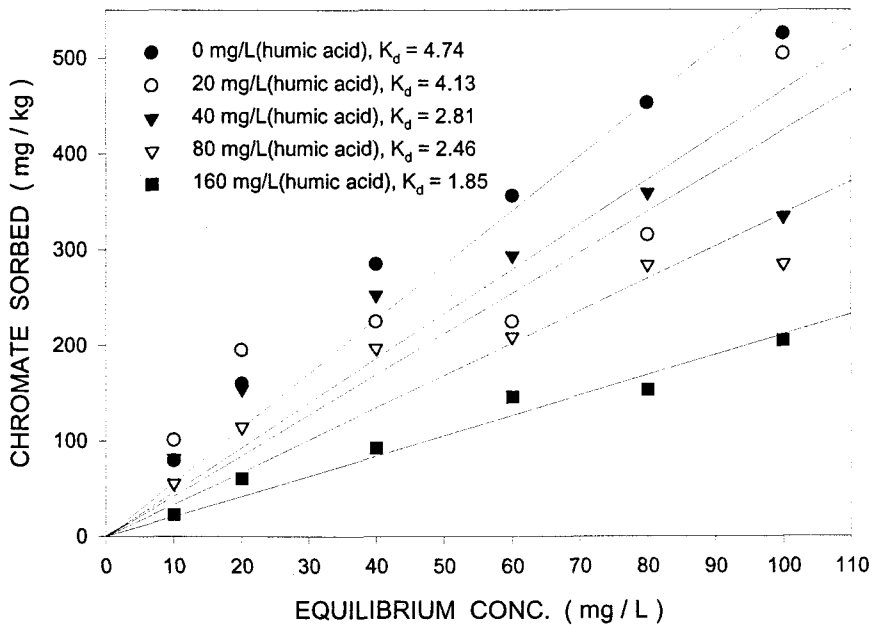


Figure 21. Humic acid - effect for chromate ion sorption by ZeoSTMA in batch experiment.

이 결과에서 보면 NOM의 농도의 증가에 따라 음이온의 흡착력이 선형적으로 감소하며  $K_d$ 값도 감소한다. 중금속 이온과 달리 20 mg/L의 같은 농도의 NOM이 공존할 경우에도  $CrO_4^{2-}$  이온의 흡착력은 NOM에 의해 영향을 받는다. 중금속이온의 흡착속도는  $CrO_4^{2-}$  이온의 그것보

다도 훨씬 빠르기 때문에 이러한 결과가 나타난다. 그러나 흡착속도가 비교적 빠른  $MnO_4^-$  이온의 경우는 NOM의 영향을 훨씬 적게 받을 것으로 예상할 수 있다.

ZeoSTMA에 대한 무기음이온 및 중금속이온의 등은 흡착특성을 Freundlich 식에 의하여 계산한 결과,  $SeO_4^{2-}$  이온을 제외하고, 이들은 모두 선형적인 흡착특성( $n=1$ )을 나타내었다(Table 11)

Table 11. Comparison of Sorption Characteristics on the Inorganic anions and heavy metal ions by ZeoSTMA<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>-Zeolite in batch experiment.

Ions	Item	n	K	Kd(L/kg)	logk <sub>oc</sub>	R <sup>2</sup>
Cations	Pb <sup>2+</sup>	1	9.9×10 <sup>-1</sup>	89.27	3.16	1.0000
	Cd <sup>2+</sup>	1	9.6×10 <sup>-1</sup>	100.0	4.21	0.9959
	Fe <sup>3+</sup>	1	7.8×10 <sup>-2</sup>	57.39	2.97	0.9775
	Cu <sup>2+</sup>	1	1.34	69.9	4.05	0.9672
	Zn	1	2.3	89.92	4.16	0.9318
Anions	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	2.38	15.52	2.40	0.9388
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	9.0×10 <sup>-3</sup>	4.570	1.87	0.9525
	AsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	22.4×10 <sup>-3</sup>	2.081	1.53	0.6529
	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0.8×10 <sup>-3</sup>	5.363	1.94	0.9240
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	9.5×10 <sup>-3</sup>	2.703	1.64	0.9977

무기음이온의 경우와 마찬가지로 ZeoSTMA에 대한 친수성-소수성 유기화합물(bisphenol-A, benzene)의 흡착특성을 실험용액의 평형농도의 변화에 따라 측정한 결과 활성탄이나 처리하지 않은  $\text{Na}^+$ -Zeolite 보다는 흡착력이 증가하였다(Figure 22-23).

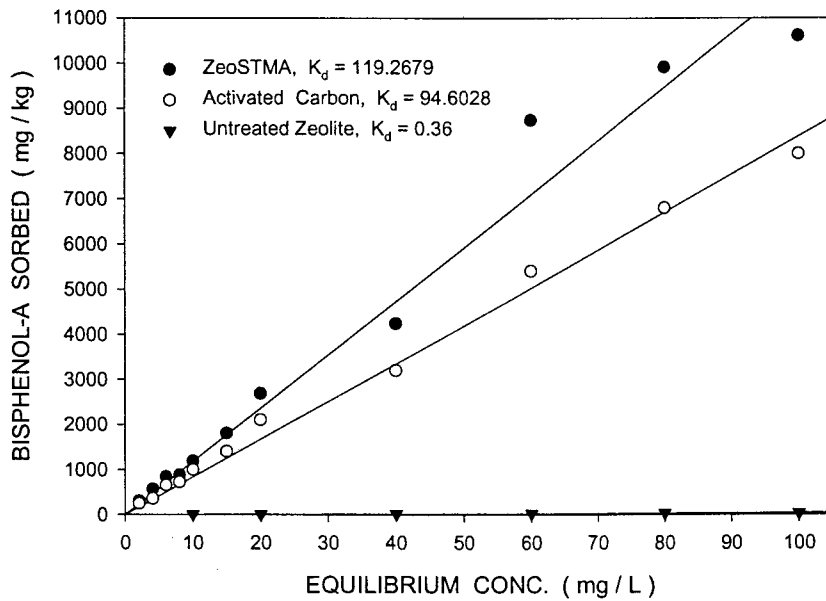


Figure 22. Sorption of bisphenol-A by  $\text{Na}^+$ -Zeolite, activated carbon, and ZeoSTMA treated by 100% of the external CEC in batch experiment.

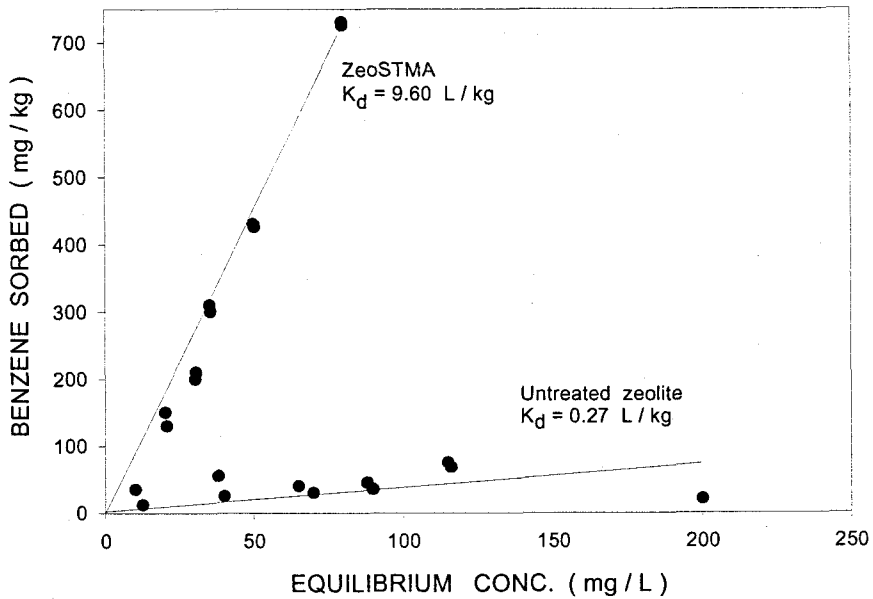


Figure 23. Sorption of benzene on treated versus untreated zeolite in batch experiment.

Bisphenol-A, 2,4-dichlorophenol, 2-chlorophenol, 및 phenol 수용액에 대한 ZeoSTMA<sup>+</sup>의 흡착특성을 실험용액의 평형농도의 변화에 대하여 X/M의 변화를 Freundlich 등온 흡착식에 의하여 검토한 결과를 Figure 24에 나타내었다.



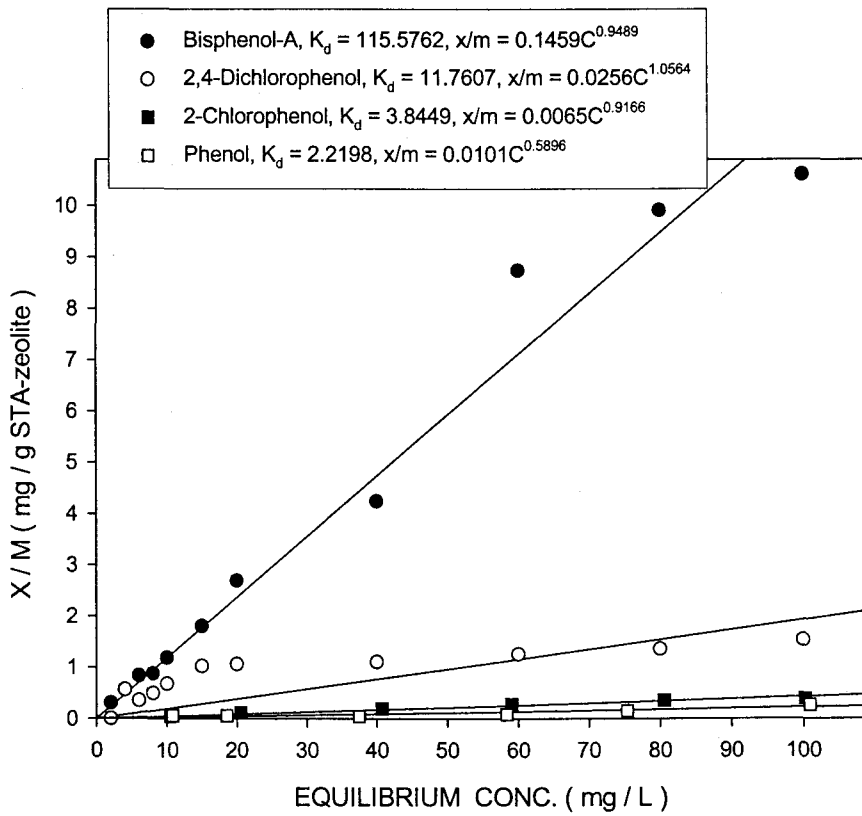


Figure 24. Sorption of some phenols by ZeoSTMA in batch experiment.

Figure 24의 결과에서 보면 phenol < 2-chlorophenol < 2,4-dichlorophenol < bisphenol-A의 순으로 그들의 흡착력이 증가하고 실험용액의 평형농도의 증가에 따라 흡착 양과 흡착제의 양의 비는 선형적으로 증가하였다. 이결과는 실험용액의 분배상수(Kd)값의 크기에 의존하고 본 실험용액의 흡착경향은 Freundlich 흡착 등온식에 잘 일치함을 보여주었다.

Phenol 수용액과 경쟁하는 화학종으로서, 2-CP bisphenol-A, 2,4-DCP, 및 4-CP를 동일한 농도로 혼합하여 ZeoSTMA<sup>+</sup>에 대한 흡착특성을 조사한 결과, Phenol를 홀로 흡착하였을 때 분배계수( $K_d = 3.8.49 \text{ L/Kg}$ ) 보다 감소하였다(Figure 25). 그리고 이들의 분배계수값의 크기는 2-CP/2-BP < 2-CP/2,6-DCP < 2-CP/4-CP < 2-CP/Phenol < 2-CP순으로 증가하였다.

흡착제에 대한 실험용액의 주 화학종과 방해 화학종의 분배계수 차가 클수록 경쟁 화학종의 방해현상은 작아진다. 이결과를 Table 12에 정리하였다.

무기 음이온 화학종과 NOM과의 상호작용과 마찬가지로, NOM이 공존하였을 때 유기화합물의 흡착력은 감소하였다(Figure 26). 그리고 이 결과에서 보면 NMO의 농도가 증가함에 따라 유기화합물의 흡착력은 지수 함수적으로 증가하였다.

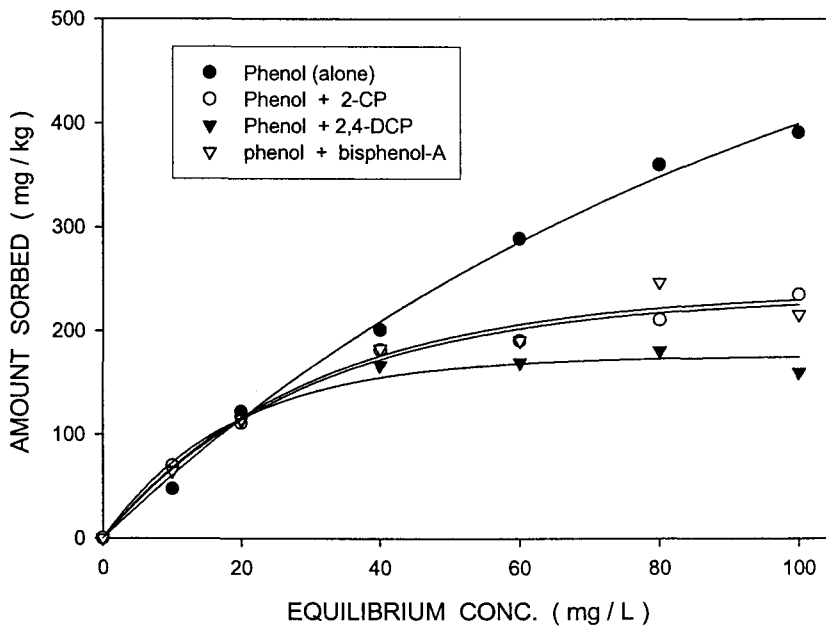


Figure 25. Sorption-effect of Phenol and its multiple chemicals on ZeoSTMA calculated by Freundlich isotherm equation.

Table 12. Summary of distribution coefficients(Kd) and organic carbon coefficients(Koc) for competition chemicals by ZeoSTMA in batch experiment.

Chemical	Kd(L/kg)	Log K <sub>oc</sub>
Phenol(only)	3.8449	1.79
Phenol with 2-CP	1.7083	
Phenol with 2,4-DCP	0.9810	
Phenol with BPA	1.7180	
2-CP(only)	2.2198	1.55
2-CP with phenol	6.8710	
2,4-DCP(only)	11.761	2.29
2,4-DCP with phenol	9.7815	
BPA(only)	115.68	3.27
BPA with phenol	103.52	

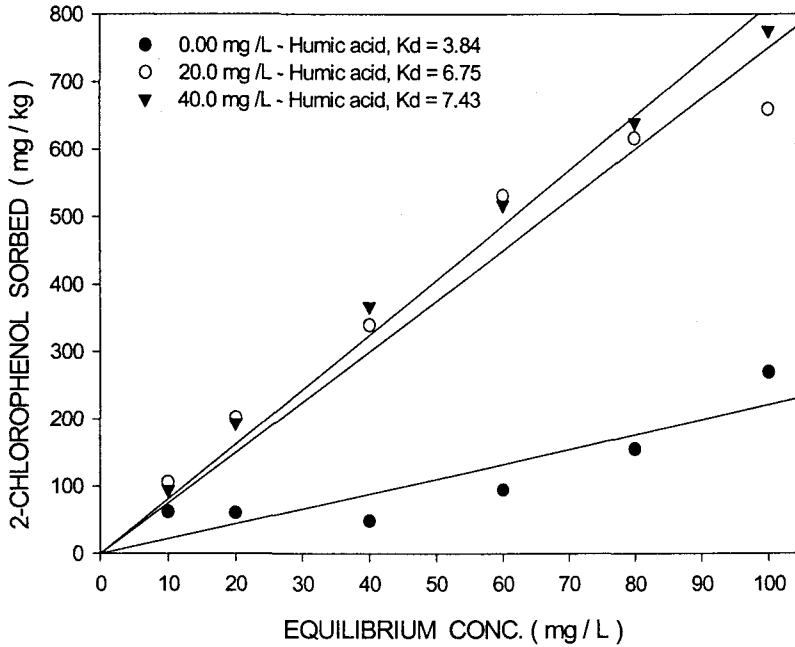


Figure 26. Humic acid effect of 2-chlorophenol sorption on ZeoSTMA calculated by Freundlich isotherm equation.

이미 언급한 바와 같이 소수성의 크기가 클수록 흡착제에 대한 흡착력은 증가하였다. 따라서 용해도와 흡착력의 관계를 알아 보기위하여 실험 수용액으로 o-Xylene, bisphenol-A, Toluene, 2,4,6-TCP, benzene, 2,4-DCP, acetophenone, 2-CP, 및 phenol를 선정하여 ZeoSTMA<sup>+</sup>에 대한 흡착 특성을 검토하였다. 본 실험에서 얻은 실험 자료를 Freundlich 등온흡착 방정식에 대입하여 구한 Log Kd 값과 실험용액의 용해도(Log S)와의 관계를 Figure 27에 나타내었다.

이 결과에서 보면 Log Kd와 Log S의 관계는 선형적으로 반비례함을 보여준다. 즉 소수성의 성질이 증가할수록 흡착력(Koc)이 증가함을 알 수 있다. Octanol/H<sub>2</sub>O 중에서 유기염소화합물 35종에 대한 분배계수와 이들의 용해도와의 관계를 검토한 결과 이들의 관계는 본 실험의 결과와 같이 선형적으로 반비례하였다<sup>129)</sup>. 따라서 본 실험결과도 이들의 관계는  $\text{Log } P = 5.00 - 0.670 \text{ Log } S$ 의 관계식이 성립함을 보여준다.

Figure 27의 실험 자료를 Freundlich 등은 흡착식으로 계산한 결과를 Table 13에 정리하여 두었다.

Table 13. Freundlich isotherm characteristics of organic chemicals sorpted by batch experiment with ZeoSTMA.

Chemicals	Items	n	k	K <sub>d</sub> (L/kg)	Log K <sub>oc</sub>	R <sup>2</sup>
2-Chlorophenol		1	5.1×10 <sup>-3</sup>	1.9069	1.49	0.9874
Phenol		1	2.2×10 <sup>-3</sup>	1.2173	1.29	0.9898
2,4-Dichlorophenol		1	2.56×10 <sup>-2</sup>	11.760	2.29	0.5016
Benzene		1	10.2×10 <sup>-3</sup>	9.6026	2.19	0.9993
2,4,6-Trichlorophenol		1	10.8×10 <sup>-3</sup>	9.8350	2.20	0.9995
Toluene		1	11.2×10 <sup>-3</sup>	19.200	2.49	0.9998
Bisphenol-A		1	1.46×10 <sup>-4</sup>	115.62	3.27	0.9914
o-Xylene		1	11.8×10 <sup>-3</sup>	25.175	2.61	0.9999
Acetophenone		1	5.1×10 <sup>-3</sup>	4.2626	1.84	0.7888

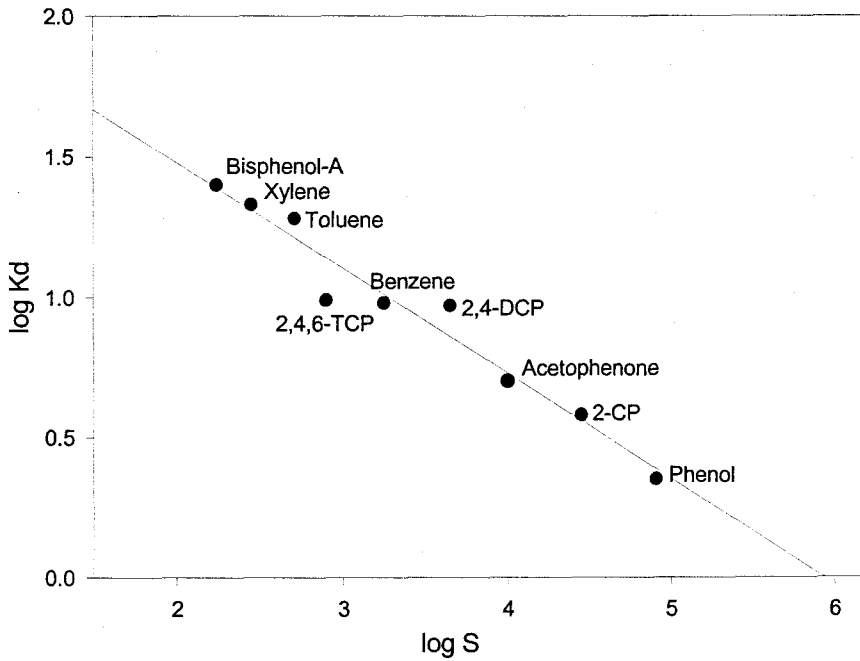


Figure 27. Correlation of distribution coefficients and solubility on some organic chemicals sorpted by ZeoSTMA in batch experiment.

흡착제의 양(60 g, 90 g, 및 120 g-ZeoSTMA)을 달리하면서, 20 mg/L의 중금속 이온( $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , 및  $Fe^{2+}$ )에 대한 흡착특성을 60 mL/min의 유속의 실험조건에서 검토한 결과를 Figure 28(Left)에 나타내었다.



이미 앞 절에서 논의한 바와 같이 회분식 실험 결과에서처럼, 이 결과에서도  $Fe^{3+}$  이온의 흡착력은 다른 중금속이온 보다 감소하였다. 그리고 모든 실험 중금속이온을 황토-ZeoSTMA 알갱이가 충전된 column에 도입하자마자 완전히 흡착제거되기 시작하였다. ZeoSTMA에 흡착된 각 실험 중금속이온들의 파괴점은 ZeoSTMA의 충전 양의 증가 순서에 따라 비례하여 증가하였다. 즉 모든 실험 중금속 이온들의 흡착력은 평균  $1.3 \text{ mg-M}^{n+}/\text{g-황토-ZeoSTMA} \cdot \text{min}$ 이었다. 일정한 흡착제의 양(120 g-ZeoSTMA)과 일정한 초기농도( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ )의 조건에서, 중금속이온들에 대한 흡착특성을 유속을 달리하면서 검토한 결과를 Figure 28(Rigit)에 나타내었다.

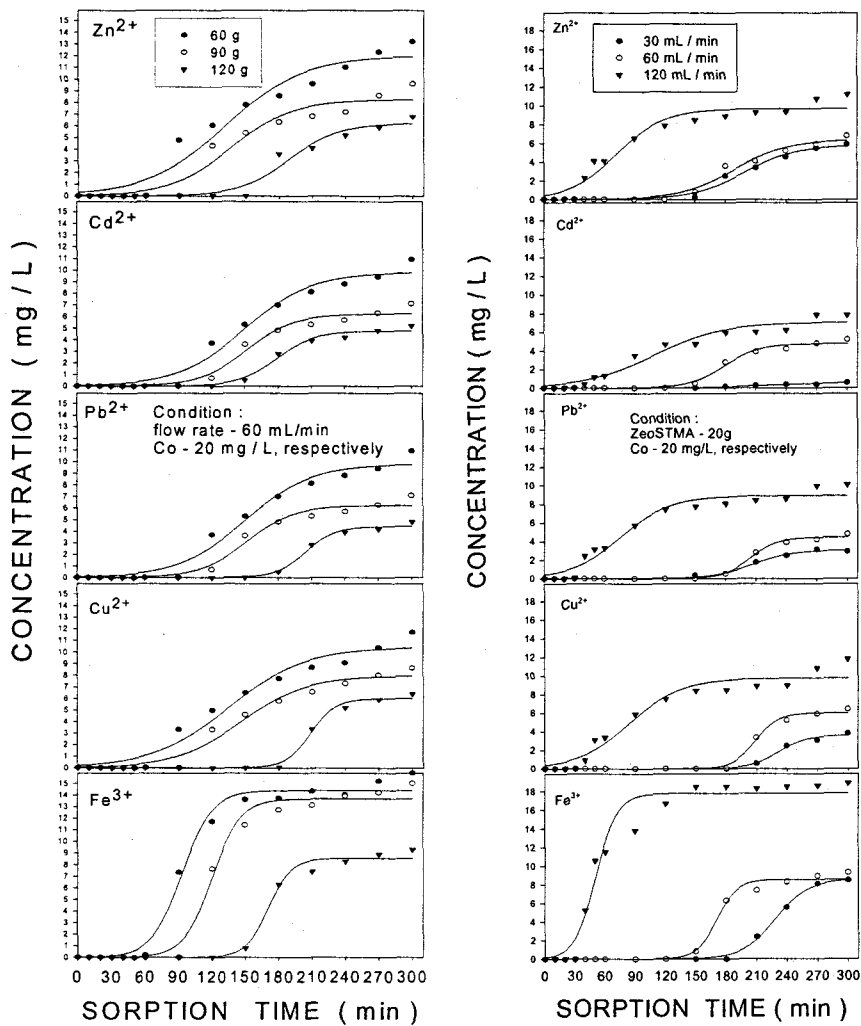


Figure 28. Removal concentration of heavy metal ions sorpted by weight of leoss-ZeoSTMA balls and flow-rate in column test.

본 실험 결과에서 보면, 유속의 증가에 따라 빠른 파과점이 나타나며 이 중에서도  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 다른 중금속이온들에 비해 빠른 파과점이 얻어지며 초기농도를 유지하게 된다. 그러나 각각의 유속에서  $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$  의 순으로 파과점이 늦게 나타났다. 따라서 이들의 분리 제거 순서는 양이온교환 능력과 아울러 ZeoSTMA 중의 배위자에 의한 중금속이온의 배위결합 능력 즉 착화합물의 형성상수의 크기와 관계가 있을 것이라고 생각된다. 그래서 ZeoSTMA와 중금속 이온이 착화합물을 형성할 수 있을 것인가를 알아 보기위해  $\text{Na}^+$ -Zeolite 와 ZeoSTMA를 이용하여 일정 실험조건(유속, 초기농도, 및 충전제의 양)에서 연속 실험법으로 중금속이온들의 흡착특성을 검토한 결과는 Figure 29와 같다.

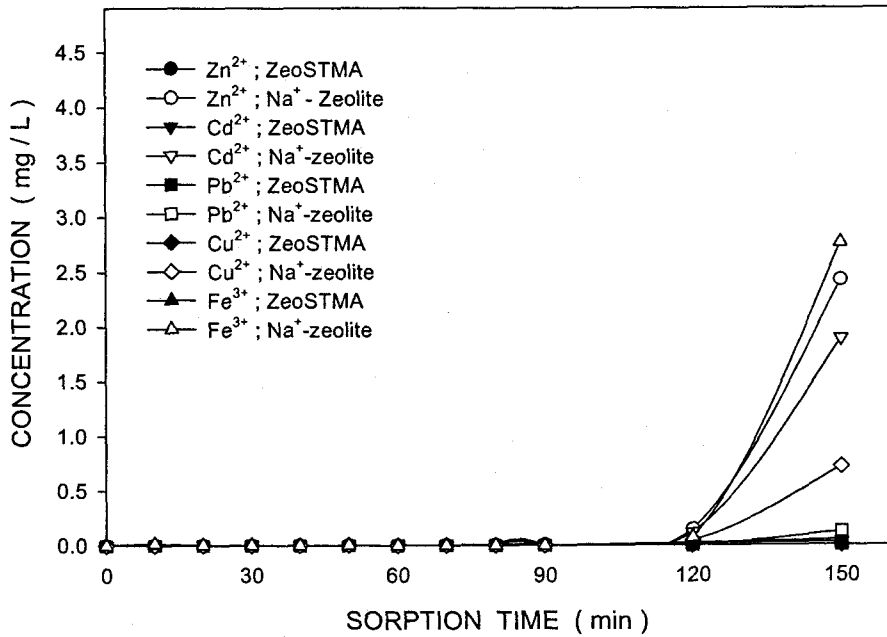


Figure 29. Comparison of results sorpted by column test packed with ZeoSTMA and untreated zeolite(Experimental condition: packing weight = 120 g,  $C_0 = 20$  mg/L, flow-rate= 60 mL/min).

120 g의 Na<sup>+</sup>-Zeolite로 7,200 mL의 시료용액 즉 144 mg의 중금속이온을 처리할 수 있었고 중금속이온의 파과점은 가파르게 나타난다. 그러나 ZeoSTMA에 대한 그들의 파과점은 매우 완만하게 나타나며, 특히 Fe<sup>2+</sup> 이온을 제외한 다른 중금속 이온들은 9000 mL이상 까지 완전히 흡착 제거 되었다. 이러한 결과는 ZeoSTMA라는 유기점토 광물은 Na<sup>+</sup>-Zeolite

의 양 이온교환뿐만 아니라 소수성, 수소결합, 배위자 교환, 및 정전기적 인력 등이 작용한 결과  $\text{Na}^+$ -Zeolite보다 ZeoSTMA의 흡착력이 우수하고 흡착속도도 빨라짐을 알 수 있다.

황토-Zeolite와 황토-ZeoSTMA 소재의 활용성을 현장실험에 적용하기 위해 pilot용 지하수처리 장치(Figure2)에 황토-Zeolite와 황토-ZeoSTMA 알갱이를 채워 넣은 다음 인공폐수(중금속 이온, 중금속-EDTA의 Chelate ion, 농약, 음용수 감시대상 화합물)를 만들어 일정유속으로 흘려보내면서 체류시간별로 이들의 흡착특성을 알아보았다.

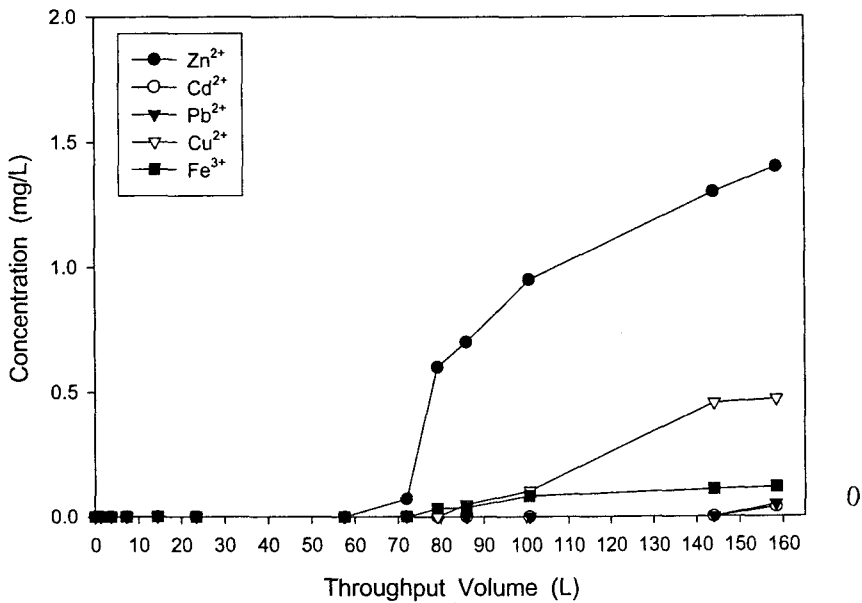


Figure 30. Sorption of heavy metal ions by  $\text{Na}^+$ -Zeolite in continuous experiment.

Na<sup>+</sup>-Zeolite를 Column에 충전하였을 경우 중금속의 연속제거결과를 Figure 30에 나타내었다. 실험 조건으로, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 Fe<sup>3+</sup>는 각각 5 mg/L의 용액을 사용하였고, Flow rate는 60mL/min 하였다. 통수량 58 L까지는 모든 중금속이 흡착 제거되었으나 이후에는 유출되는 양상을 보이고 있었으며, Na<sup>+</sup>-Zeolite를 사용한 경우 실험대상 양이온 중금속은 평균 제거량은 498 mg/kg-Na<sup>+</sup>-Zeolite로 확인되었다.

Figure 31은 ZeoSTMA를 Column에 충전하여 양이온(metal ions)의 연속제거를 나타낸 결과로 Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 Fe<sup>3+</sup>는 각각 5 mg/L의 용액을 사용하였고, Flow rate는 60 mL/min 하였다. 실험대상 중금속 이온은 통수량이 188 L까지는 제거되는 것으로 나타났으나 이후에는 점차 유출되기 시작하였다. 통수량 188 L까지의 흡착된 Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 Fe<sup>3+</sup>의 평균 제거량은 950 mg/kg-ZeoSTMA의 제거효율을 나타내고 양이온 중금속제거는 ZeoSTMA가 Na<sup>+</sup>-Zeolite보다 더욱 효율적임을 알 수 있었다.

Figure 32와 33에 Na<sup>+</sup>-Zeolite와 ZeoSTMA를 Column에 충전하여 무기음이온인 AsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 연속적으로 통수할 때의 제거변화를 나타내었다. 각각의 무기음이온의 유입 초기농도는 5 mg/L이며 Flow rate는 60 mL/min이었다.

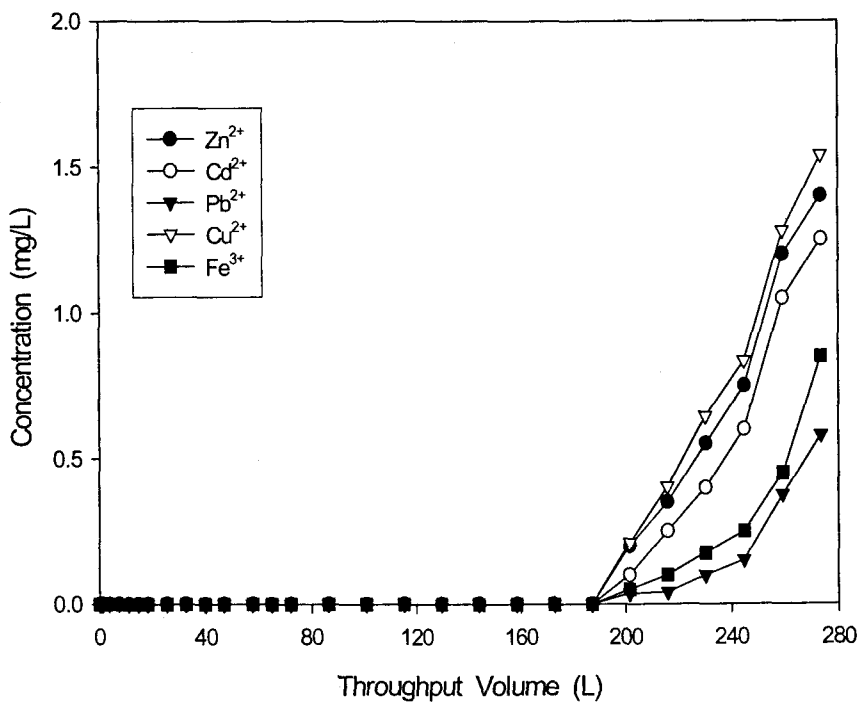


Figure 31. Sorption of heavy metal ions by ZeoSTMA in continuous experiment.

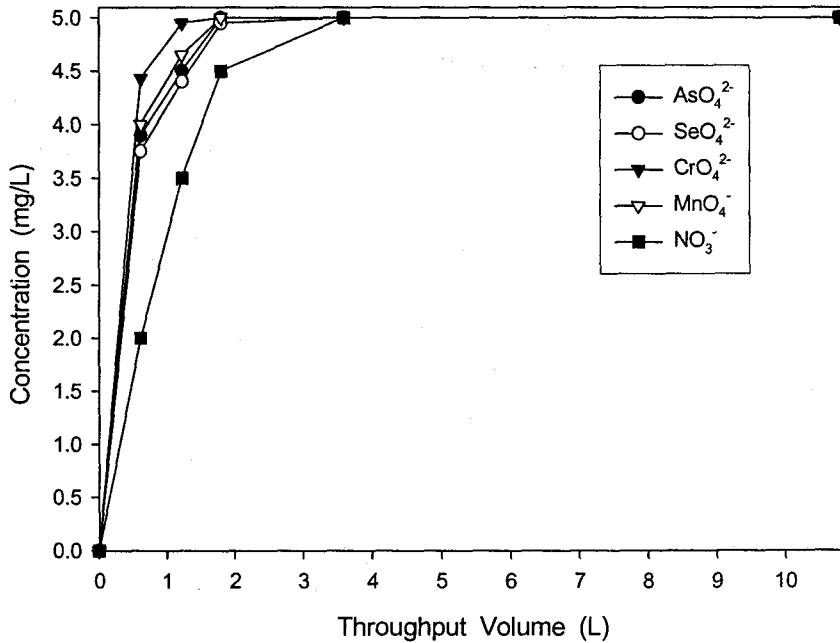


Figure 32. Sorption of inorganic anions by Na<sup>+</sup>-Zeolite in continuous experiment.

Na<sup>+</sup>-Zeolite를 사용한 경우 실험에 사용한 무기 음이온 물질은 거의 제거되지 않았으나 ZeoSTMA를 사용한 경우에는 통수량 130 L 까지는 실험 대상물질 모두가 제거되는 경향을 나타내었다. 통수량 130 L 까지의 ZeoSTMA에 의해 제거되는 무기 음이온은 평균 650 mg/kg-ZeoSTMA이다. 이와 같이 무기음이온 물질들이 Na<sup>+</sup>-Zeolite보다 ZeoSTMA에서 제거가 더욱 잘 이루어지는 현상은 양이온 교환뿐만 아니라 소수성 수소결합, 배위자 교환 및 정전기적 인력이 작용하기 때문



인 것으로 판단되며, 수중의 음이온 물질을 제거하기 위해서는 ZeoSTMA를 사용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

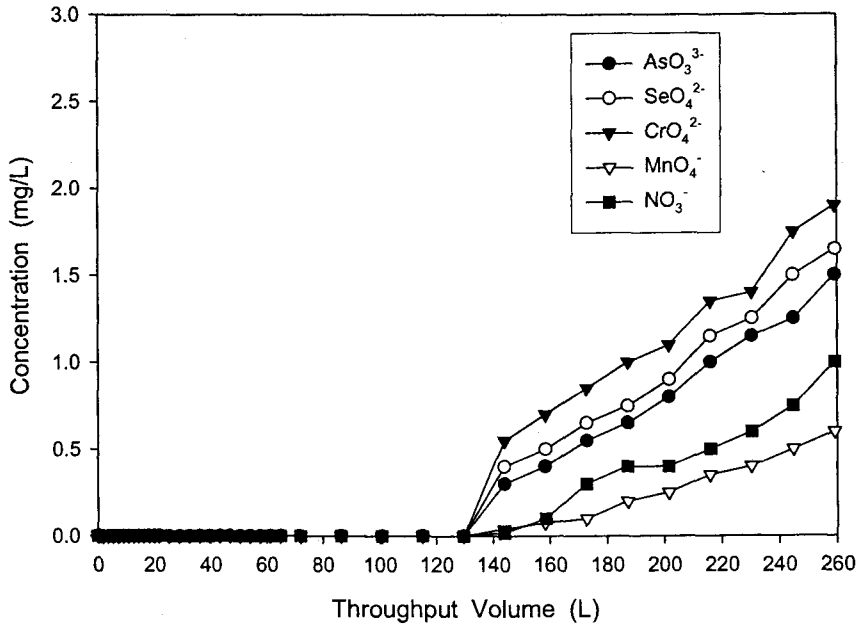


Figure 33. Sorption of inorganic anions by ZeoSTMA in continuous experiment.

ZeoSTMA를 사용한 무기음이온의 흡착제거에서와 마찬가지로 Figure 34와 Figure 35에는 먹는 물 및 먹는 샘물의 기준항목인 건강상 유해물질(독성유기화합물)과 소독부산물에 대한 흡착실험결과를 나타내었다. Figure 34는 건강상 유해물질 항목인 Toluene, PCE, Ethylbenzene, 1,1-Dichloroethylene, Trichloroethylene, Dichloromethane, Trichloro-

ethane 및 CCl<sub>4</sub>을 대상으로 ZeoSTMA를 충전한 Column으로 초기농도는 각각 5 mg/L, Flow rate 60 mL/min로 하였을 때의 흡착제거 경향을 나타낸 것이다.

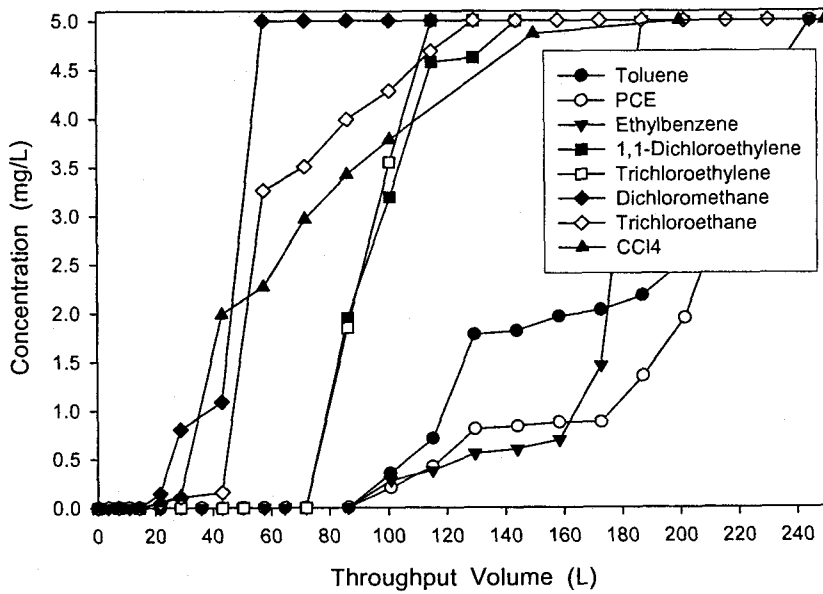


Figure 34. Sorption of hazardous pollutants in drinking water quality standard by ZeoSTMA in continuous experiment.

이들 실험대상 물질의 먹는 물 및 먹는 샘물의 수질기준은 Toluene 0.7 mg/L, PCE 0.01 mg/L, Ethylbenzene 0.01 mg/L, 1,1-Dichloroethylene 0.03 mg/L, Trichloroethylene 0.04 mg/L, Dichloromethane 0.02 mg/L, Trichloroethane 0.03 mg/L, CCl<sub>4</sub> 0.004 mg/L이다. 이들 물질의 수질기

준을 초과점으로 할 때의 통수량과 ZeoSTMA 1kg당 흡착제거량은 Toluene, PCE, Ethylbenzene, 1,1-Dichloroethylene, 및 Trichloroethylene은 통수량 87 L와 435 mg, Dichloromethane, Trichloroethane, 및 CCl<sub>4</sub>는 15 L와 75 mg으로 나타났으며 Trichloroethane과 Dichloromethane의 흡착제거량이 가장 낮고, 이 두 가지 물질을 제외한 실험 대상물질은 약 435 mg/Kg-ZeoSTMA이 흡착 제거되었다. 이와 같이 ZeoSTMA는 먹는 물 및 먹는 샘물 중의 건강상 유해물질도 제거 가능하였으며 ZeoSTMA의 충전량의 약 435배까지 제거 할 수 있음을 알 수 있다.

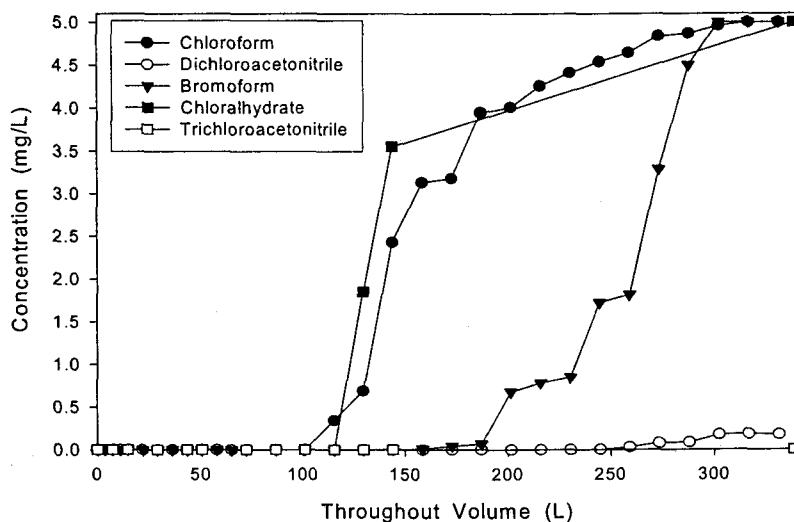


Figure 35. Sorption of disinfection by-products in drinking water quality standard by ZeoSTMA in continuous experiment.

Figure 35는 먹는 물 및 먹는 샘물의 소독부산물의 흡착제거에 대한 실험결과이다. 실험대상 항목은 Chloroform(기준치: 0.08 mg/L), Dichloroacetonitrile(기준치: 0.09 mg/L), Bromoform(기준치: 0.08 mg/L), Chloralhydrate(기준치: 0.09 mg/L), Trichloroacetonitrile(기준치: 0.004 mg/L)이다. ZeoSTMA 컬럼에 각 물질의 ZeoSTMA 1 kg당 흡착제거량은 Chloroalhydrate의 경우 통수량 115 L까지 575 mg이 제거되었으며, 그 다음 Chloroform이 통수량 101 L까지 505 mg, Bromoform이 통수량 130 L까지 650 mg, Dichloroacetonitrile이 통수량 230 L까지 1,150 mg이 제거되었고 Trichloroacetonitrile은 통수량 340 L까지도 불검출 되었다. 이와 같이 소독부산물인 경우에는 ZeoSTMA에 의해 효율적으로 제거되었으며 특히 Dichloroacetonitrile과 Trichloroacetonitrile은 매우 흡착제거가 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

Figure 36과 37에 먹는 물 및 먹는 샘물의 수질항목인 Diazion, Parathion, Fenitrothion(이상 유기인계 농약)과 지하수와 토양 중에 상당량 잔류하고 있는 Chlorothalonil(유기염소계 농약)을 실험대상 물질로 사용하여 ZeoSTMA를 충전한 Column에 의한 연속 흡착제거 실험결과를 나타내었다. Figure 36에서 유입농도는 Diazinon은 1.8 mg/L, Parathion은 0.376 mg/L, 그리고 Fenitrothion은 0.984 mg/L이고 유속은 60 mL/min으로 하였다.

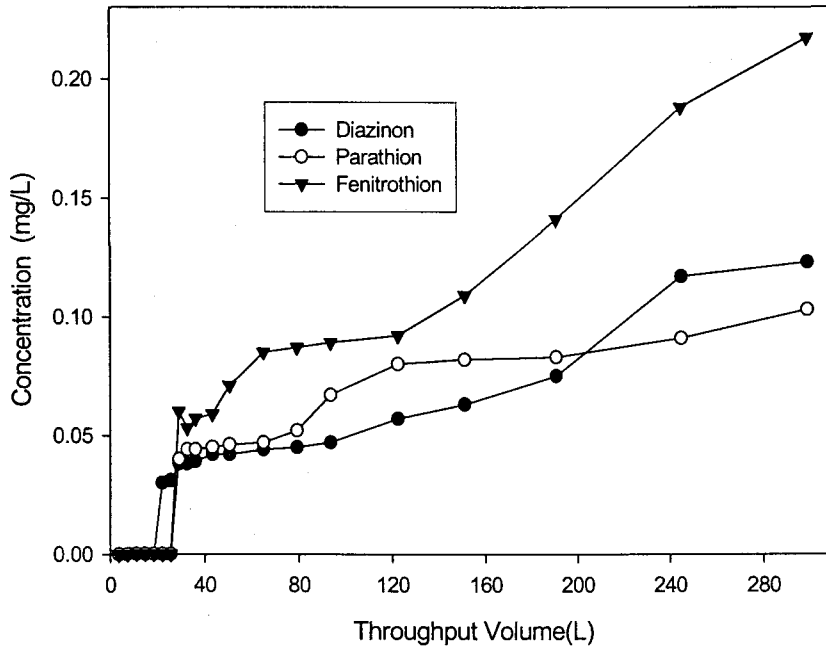


Figure 36. Sorption of pesticides in drinking water quality standard by ZeoSTMA in continuous experiment.

실험대상 농약물질 모두 통수량 20 L까지는 ZeoSTMA에 의해 흡착 제거되었으나 이후부터는 유출수에 농약물질이 검출되기 시작하였다. 파과점까지의 ZeoSTMA에 의해 제거된 Diazinon, parathion, 및 Fenitrothion은 각각 32.4, 7.896, 및 20.7 mg/kg-ZeoSTMA 이었다. 한편, Figure 37에서와 같이 유기염소계 농약인 Chlorothalonil(유입농도:

0.6 mg/L인 경우에는 통수량 39 L까지는 유출수에 검출되지 않았다. ZeoSTMA에 의한 파괴점까지의 Chlorothalonil의 제거량은 약 103mg/kg- ZeoSTMA로써 ZeoSTMA는 유기인계 농약보다 유기염소계 농약을 흡착 제거하는데 더욱 효율적임을 알 수 있었다.

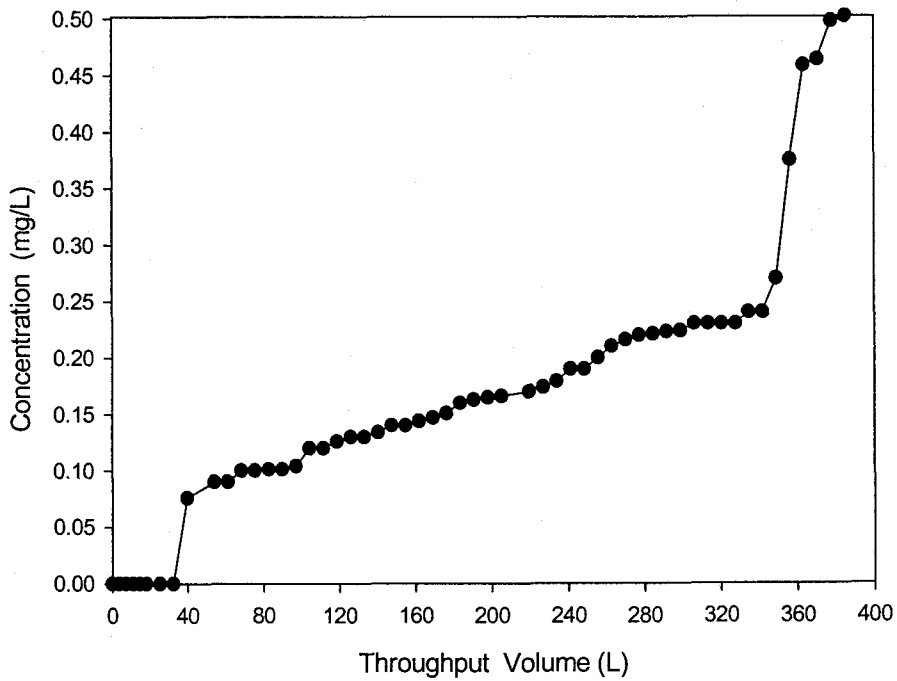


Figure 37. Sorption of chlorothalonil in drinking water quality Standard by ZeoSTMA in continuous experiment.

Figure 38은 ZeoSTMA 充填 Column에서 Phenol, Bisphenol-A(BPA), 2,4-Dichlorophenol(2,4-DCP)의 흡착 제거실험 결과이다. 각 물질의 농도는 5 mg/L이고 Flow rate는 60 mL/min이다.

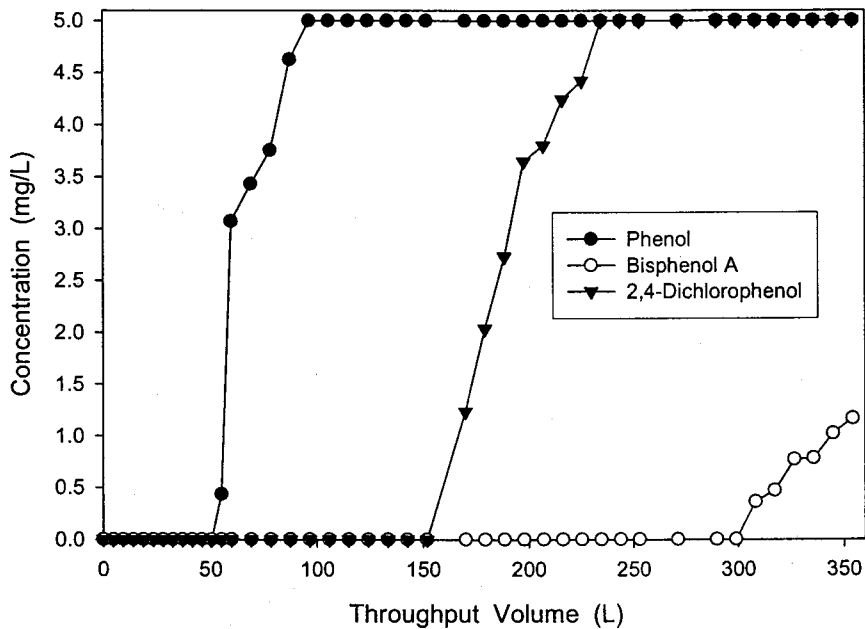


Figure 38. Sorption of some phenols by ZeoSTMA in continuous experiment.

Phenol의 경우 통수량 50 L에서 파과점에 도달하였고 BPA의 경우는 통수량 300 L에서 2,4-DCP의 경우는 통수량 150 L에서 각각 파과점에 도달하였다. ZeoSTMA를 충전한 Column실험을 수행한 결과 Phenol이 먼저 파과점에 도달하였고 그다음으로 2,4-DCP와 BPA순으로 파과점에

도달하는 것은 회분실험에서 설명한바와 같이 실험대상 용액의 분배상수 값의 크기에 따라 흡착경향이 달라지기 때문이다. ZeoSTMA 1kg당 흡착 제거된 Phenol, 2,4-DCP, BPA의 양은 각각 250 mg, 1,500 mg, 및 750 mg이었다. 이와 같이 지하수가 Phenol이나 BPA 및 2,4-DCP에 오염이 되었을 때, ZeoSTMA를 사용하면 충분히 이들 오염물질을 흡착 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

한편, Figure 39는 동일한 ZeoSTMA Column실험으로 수행한 Benzene에 대한 흡착제거 실험결과이다. 연속적으로 5 mg/L의 Benzene을 60 mL/min의 유속으로 흘려보내었을 때 파과점은 25 L에서 나타났다. 마찬가지로 ZeoSTMA 1 kg당 제거량은 125 mg으로 ZeoSTMA의 充填量의 약 125배까지 제거됨을 알 수 있었다.



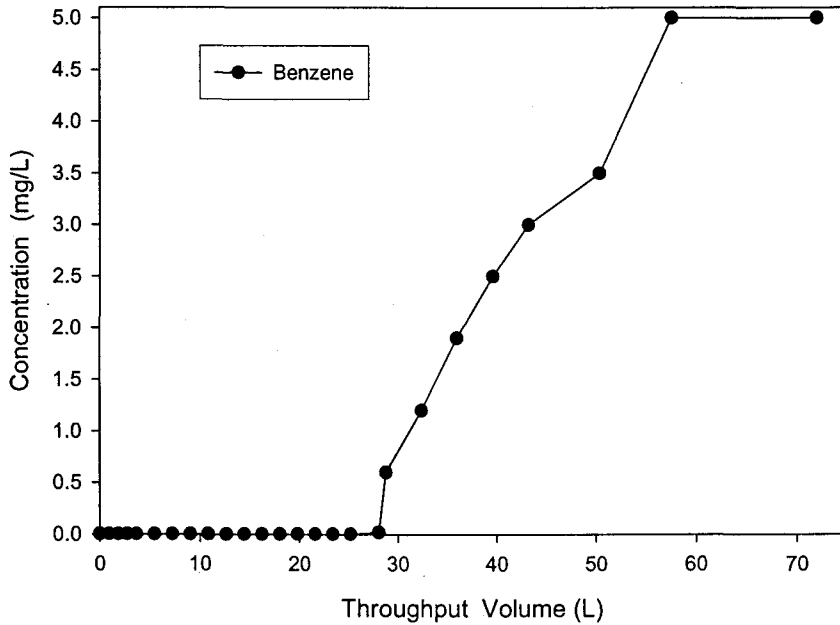


Figure 39. Sorption of benzene by ZeoSTMA in continuous experiment.

Figure 40은 ZeoSTMA와 Na<sup>+</sup>-Zeolite를 Column에 충전하여 중금속의 EDTA 착화합물을 제거하기 위한 연속실험을 수행한 결과이다. 중금속으로 오염된 토양에서 중금속을 제거하기 위하여 EDTA용액으로 세척하였을 때 토양중의 중금속은 EDTA와 Chelate ion을 형성한다. 이때 생성된 중금속-EDTA(MY<sup>2-</sup>)이 본 연구에서 개발한 ZeoSTMA에 의해 흡착제거가 가능한지를 검토하였다.

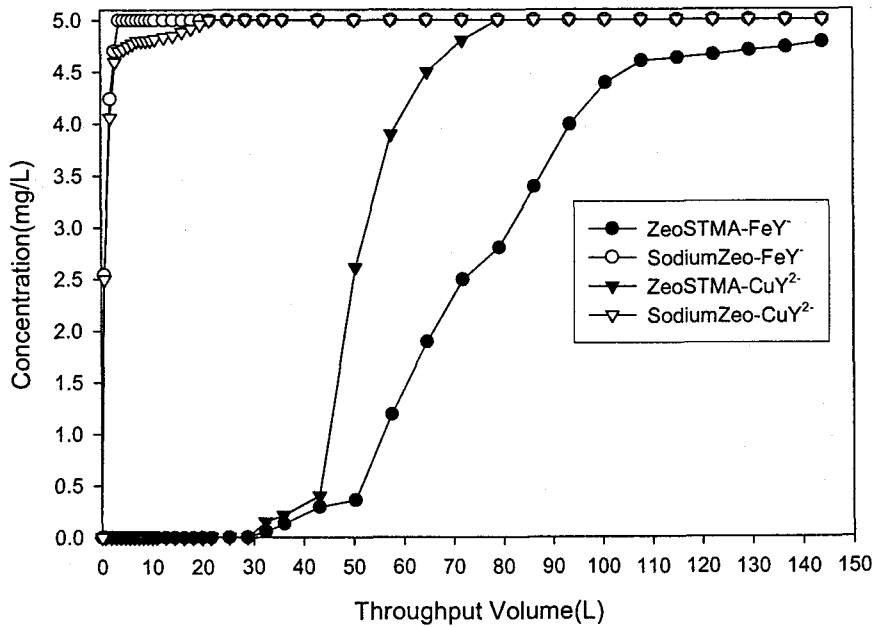


Figure 40. Sorption of  $M^{2+}$  and  $MY^{2-}$  by  $Na^+$ -Zeolite and ZeoSTMA in continuous experiment.

중금속-EDTA 형태의 킬레이트로는  $FeY^-$ 와  $CuY^{2-}$ 를 사용하였으며 농도는 모두 5 mg/L이다. Figure 40에서와 같이  $Na^+$ -Zeolite를 사용한 경우 중금속-EDTA chelate ion을 제거하지 못하였으나 ZeoSTMA를 사용한 경우에는 통수량 약 29 L까지 흡착제거가 가능하였고, 흡착 제거된 중금속-EDTA량은  $FeY^-$ 와  $CuY^{2-}$ 가 각각 145 mg/kg-ZeoSTMA이다. 이와 같이  $Na^+$ -Zeolite, 즉, 천연 Zeolite를 사용하면 중금속-EDTA chelate ion을 흡착제거할 수 없지만 본 연구에서 생산한 ZeoSTMA는

중금속-EDTA Chelate ion을 제거할 수 있었다. Figure 41은 Figure 40에서 얻은 결과를 토대로 중금속-EDTA Chelate ion인  $\text{FeY}^-$ 와  $\text{CuY}^{2-}$  외에  $\text{ZnY}^{2-}$ 와  $\text{PbY}^{2-}$  및  $\text{CdY}^{2-}$ 에 대해서도 흡착제거가 가능한지를 검토한 결과이다. 유입속도는 60 mL/min이고 유입 농도는 모두 5 mg/L이다.

$\text{CuY}^{2-}$ 와  $\text{FeY}^-$ 는 통수량 29 L에서 파과점이 나타나기 시작하였으며,  $\text{CdY}^{2-}$ ,  $\text{ZnY}^{2-}$ , 및  $\text{PbY}^{2-}$ 는 27L부터 유출되기 시작하였다. 이때 ZeoSTMA Column에 의해 제거된  $\text{MY}^{2-}$ 의 각각의 양은  $\text{CuY}^{2-}$ 와  $\text{FeY}^-$ 는 145mg/kg-ZeoSTMA이었으며,  $\text{CdY}^{2-}$ ,  $\text{ZnY}^{2-}$ , 및  $\text{PbY}^{2-}$ 는 135 mg/kg-ZeoSTMA이었다. 이와 같이 ZeoSTMA는  $\text{CuY}^{2-}$ 와  $\text{FeY}^-$ 뿐만 아니라  $\text{CdY}^{2-}$ ,  $\text{ZnY}^{2-}$ ,  $\text{PbY}^{2-}$  등의 중금속-EDTA Chelate ion의 흡착제거에도 즉 중금속오염토양을 EDTA용액으로 세척하여 토양을 복원하고 여기에서 얻어진 중금속-EDTA Chelate ion의 흡착제거에 ZeoSTMA가 효율적으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

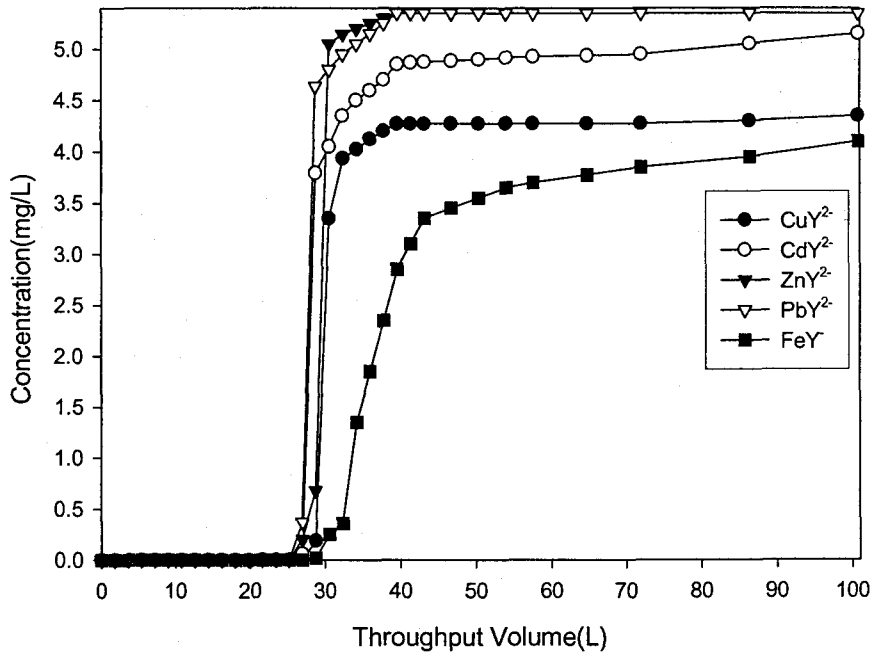


Figure 41. Sorption of  $MY^{2-}$  by and ZeoSTMA in continuous experiment.

Figure 42-43에 STMA-Zeolite의 대표적인실용 장치를 나타내었다. Figure 42는 오염된 지하수의 복원을 위한 펌프처리 시스템으로 여기에 STMA-Zeolite를 충전하여 사용한다. Figure 43은 오염된 지하수가 이동하는 장소에 직접 STMA-Zeolite를 투과벽의 형태로 충전하여 오염된 지하수를 흘려보내 지하수를 정화하는 현장적용시스템이다. 오염된 지하수가 STMA-Zeolite의 투과벽에 잠기게 되면, 유기화합물이나 금속이

은은 투과벽의 표면에 수착된다. 이장치는 좁은 지역에 오염된 지하수를 보다 효과적으로 처리할 수 있고 수착된 오염물질은 미생물분해에 의해 동시에 제거되기 때문에 오염물질의 제거효율은 증강되며, Zeolite표면은 자연적으로 재생되므로 반영구적으로 사용할 수 있는 환경기술이다.

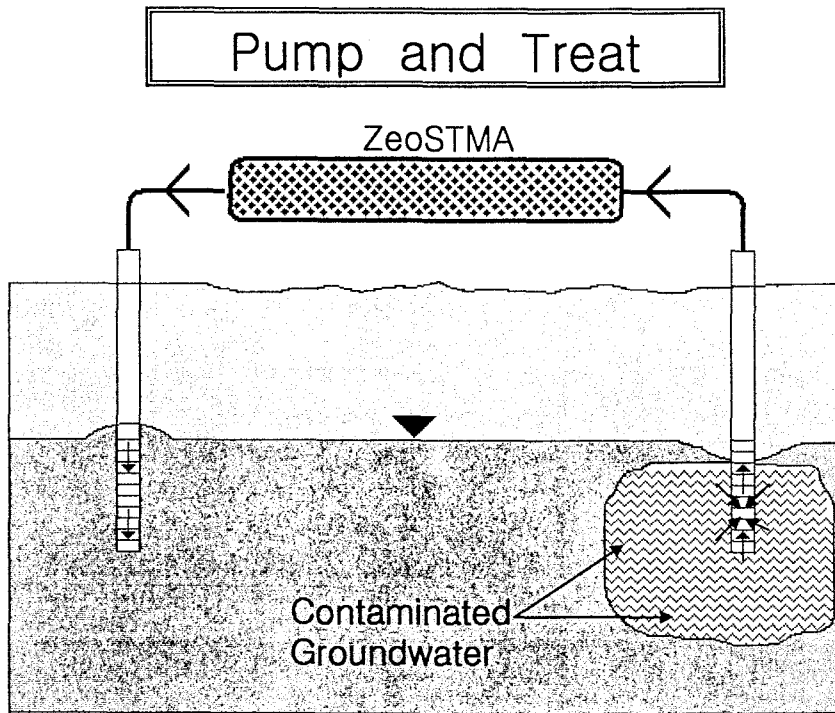


Figure 42. Possible practical use of ZeoSTMA in a pump and treat groundwater system.

# Permeable Slurry Wall

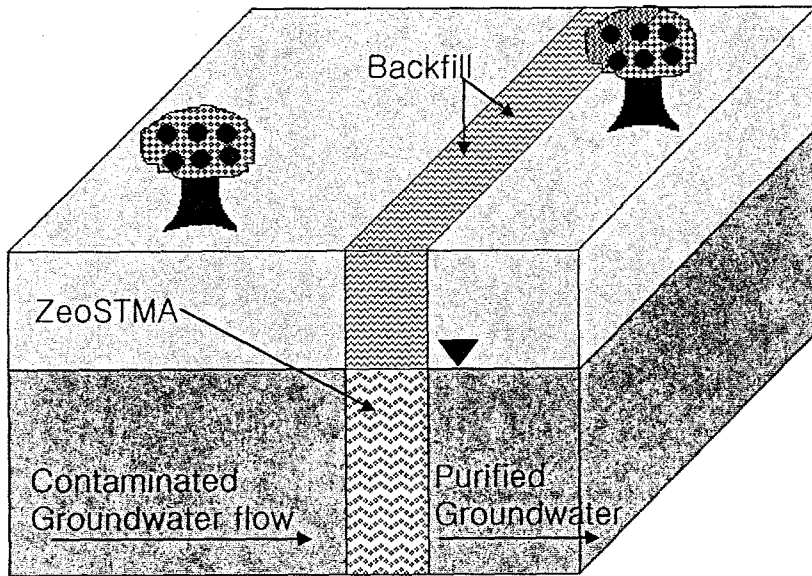


Figure 43. Potential use of ZeoSTMA as a permeable slurry wall

## 제 2 절 EDTA용액에 의한 중금속 오염토양의 복원 후 EDTA와 중금속 회수기술에 대한 실험 결과와 검토

본 연구에서 토양오염물질의 추출, 중금속의 제거 및 중금속과 킬레이트제의 회수라는 3단계의 실험과정이 수행되었다. 우선 회분식으로 중금속 오염토양의 추출실험에서 중금속 추출제로 사용된 킬레이트제인 DTPA(dimethyl triamine pentaacetic acid) 와 EDTA(ethylenediamine tetraacetic acid)의 농도의 영향을 검토하였다. 2번째 실험은 중금속 킬레이트용액으로부터 중금속과 킬레이트제를 회수하는 일이다.

킬레이트제를 이용하여 중금속 오염토양을 세척하는 실험과정은 Figure 44와 같다.

5개의 광주광역시와 그 인근지역의 전라남도의 논토양의 표면을 벗겨내고 인위적 오염이 유발되지 않도록 하여 15-18 cm 깊이의 토양시료 100-150 kg을 채취하여 Plastic용기에 보관한 후 실험실로 운반하였다. 토양시료는 plastic 용기 중에 보관된 상태로 촘촘히 구멍이 난 알루미늄 호일로 시료상자의 상단을 싸놓은 상태로 풍건하였다. 풍건된 시료를 가는 분말로 하여 2.0 mm의 polyethylene제품의 체로 처리하여 실험 시료로 하였다.

5개 지역에서 채취한 토양 실험시료에 50 mg/L의 중금속( Cd, Cu, Ni, Pb, 및 Zn)을 주입하여 100 rpm으로 24시간동안 교반기로 교반한 후 모든 시료를 4000 rpm으로 원심분리 하여 0.45  $\mu$ m의 cellulose membrane filter로 여과하고 풍건하여 두었다. 5개의 중금속 오염토양시료에 대하여 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 및 0.25 M EDTA 와 0.002, 0.005,

0.01, 0.05, 0.1, 및 0.25 M의 DTPA용액으로 중금속을 100 rpm으로 24 시간동안 3회씩 추출하였다. 추출 혹은 회수된 금속은 ICP 방출 분광법의 표준물 첨가법으로 분석하였다.

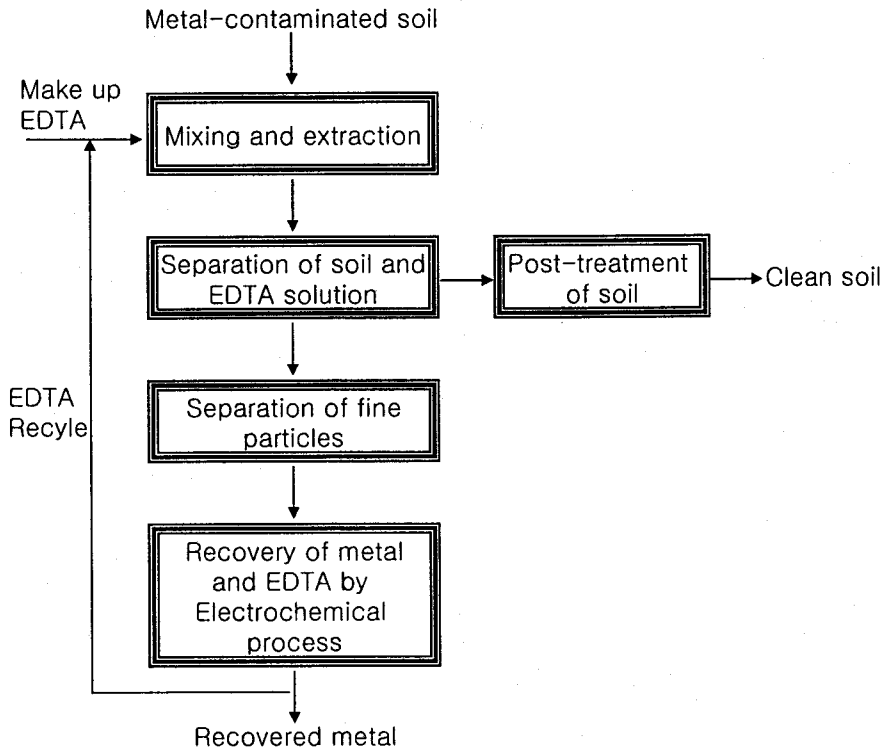


Figure 44. Flow sheet for soil clean-up by extraction process.

토양에 오염된 중금속은 탈착이나 용해에 의해 해리된다<sup>130)</sup>. 탈착과정은 일차적으로 토양의 특성, 착이온과 chelate ion의 형성, 실험용액의 pH, 와 이온세기, 및 용액에서 이온교환 하는 화학종의 특성 등에 의존



한다. 토양에 존재하는 금속의 행동에 대한 연구로 여러 종류의 화학적 추출기술이 이용되고 있다<sup>130)</sup>. DTPA<sup>132)</sup>를 이용하여 토양으로부터 Zn, Fe, Mn, 및 Cu를 그리고 EDTA<sup>130)</sup>를 이용하여 농업토양으로부터 Cu를 세척하여 토양을 복원한 바 있다.

5개의 Cu로 오염된 토양을 EDTA의 농도를 달리하여 세척한 결과 (Figure 43) 0.05 M이 최대 Cu의 세척효율을 보여주었다. Figure 45와 동일조건으로 Cd를 세척한 결과(Figure 46)에서도 0.05 M EDTA가 최대 세척효율을 나타내었다. 그리고 여기에 실험 자료를 표시하지는 않았지만, Zn, Pb, 및 Ni도 동일한 실험결과를 나타내었다. EDTA용액의 농도의 증가에 비례하여 중금속이온의 추출효율은 일반적으로 증가하였으나 0.05 M EDTA 용액이후의 농도에서는 추출효율의 크기에 영향을 줄만큼의 추출효과를 주지 못하였다. 그 이유는 EDTA용액은 모든 금속 이온과 1 : 1 mole 비로 반응하는데 여기에서 사용된 0.05 M EDTA 농도에 비하여 토양에 오염된 중금속의 농도가 훨씬 적기 때문에 이러한 현상이 나타난다. 그리고 높은 농도의 EDTA용액은 토양중의 유기물질을 용해하여 진한갈색으로 바뀌어지기 때문에<sup>133)</sup> 중금속 오염토양을 고농도의 EDTA 용액으로 세척하는 것은 불리하다. 그러나 토양 중에 일반적으로 함유되어 있는 CaCl<sub>2</sub>에 대한 EDTA의 추출효율이 중금속의 그것 보다 훨씬 작기<sup>131)</sup> 때문에 0.05 M EDTA 용액은 중금속오염 토양을 세척하기에 최적 농도의 킬레이트제라 할 수 있다. 그리고 0.05 M 보다 적은농도의 용액은 중금속이온과 킬레이트 하는 반응속도가 보다 느려지기<sup>132)</sup> 때문에 반응속도를 고려하여 중금속의 농도보다 진한 EDTA 용액의 과포화용액으로 중금속오염 토양을 세척함이 바람직하리라 생각한다.

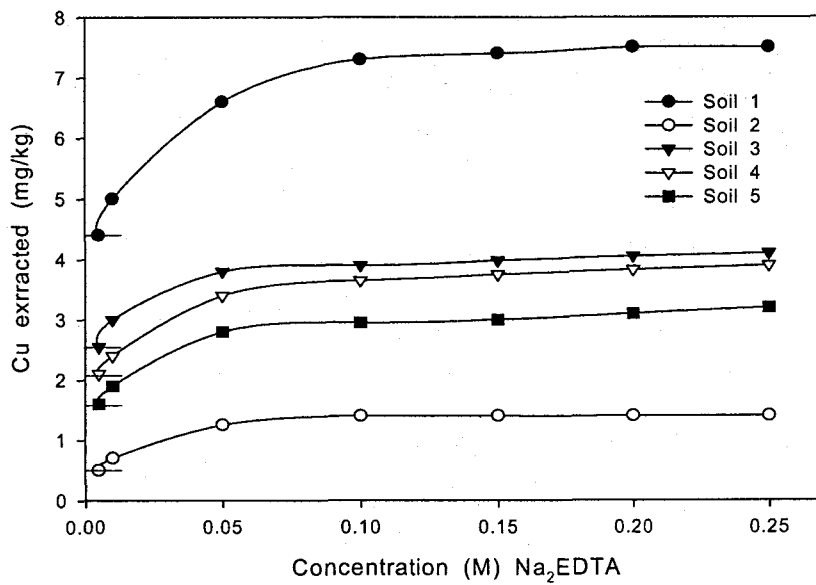


Figure 45. Cu extracted in varying concentration of Na<sub>2</sub>EDTA.

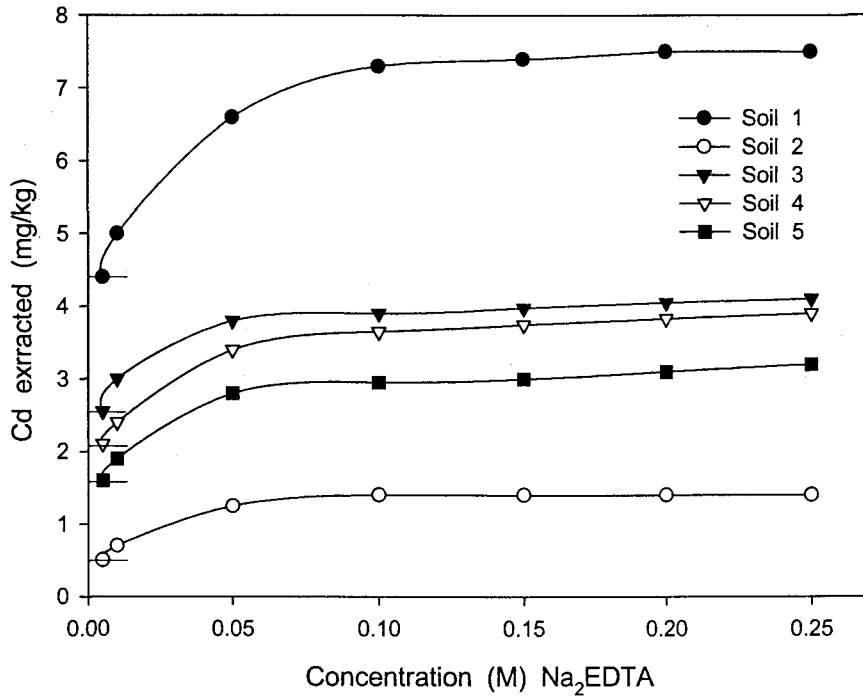


Figure 46. Cd extracted in varying concentration of Na<sub>2</sub>EDTA.

DTPA용액을 이용하여 Cd, Zn, Pb, Ni, 및 Cu로 오염된 토양을 세척하여 이중 Cu에 대한 세척효율을 DTPA용액 농도의 함수로 나타낸 결과(Figure 47) 0.01 M DTPA이 Cu의 최대 세척효율을 나타내었다. 그리고 여기에 실험 자료를 표시하지는 않았지만, Zn, Pb, 및 Ni도 동일한 실험결과를 나타내었다.

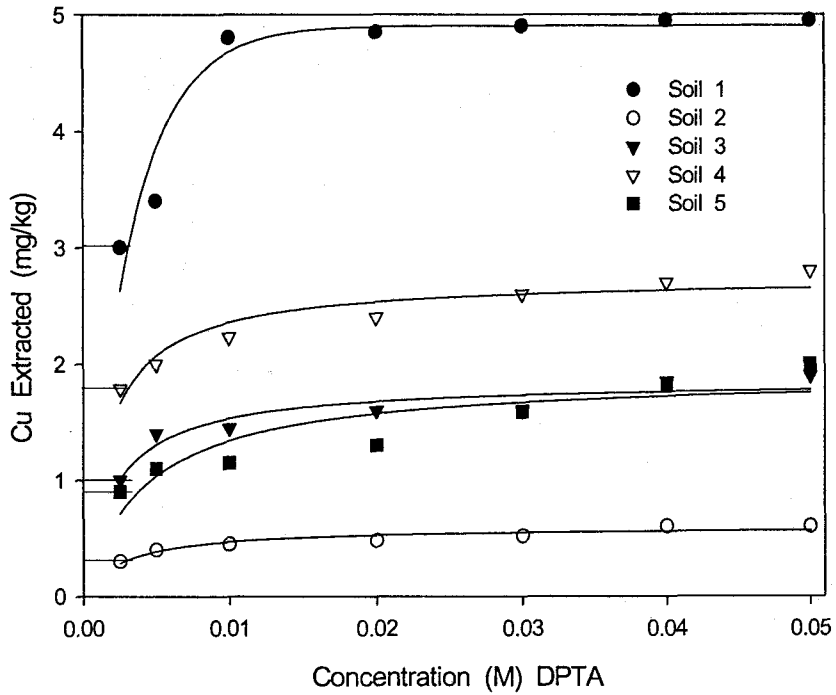


Figure 47. Cu extracted in varying concentrations of DTPA.

EDTA 용액과 마찬가지로 DTPA 용액의 농도가 증가하면 토양 유기물에 분배되어 용액의 색이 진해진다. 따라서 이러한 결과로 인하여 Figure 45-47의 soil 2(23%OM) 5(21%), 3(16%), 4(10), 및 1(1.6)의 순서로 토양유기물(organic materials = OM)이 작을수록 EDTA나 DTPA 용액에 의한 중금속의 추출효율은 증가하게 된다. 여기에서 OM의 함량은 중금속으로 오염된 마른토양에 계면활성제(STAC)로 미리 조절하여 두고 실험하였다. 그리고 모든 실험은 미리 OM 이나 중금속의 함량을

측정하여둔 바탕값을 실험값에서 뺀 값을 실험 자료로 사용하였다. OM의 표면은 이온성 혹은 극성 화학종의 흡착에 영향을 주는 전하의 성질을 갖기 때문에 전기적으로 중성을 유지하기 위해 용액 중에서 반대이온과 균형을 이루려고 흡착반응을 한다. 그 결과로 OM과 물의경계면에서 전기이중층이 만들어진다. 그리고 OM은 Na, Ca, Mg, K 등의 원소와 확산이중층을 만든다<sup>134)</sup>. 이들의 영향으로 인해 용액 중에서 흡착과 탈착과정은 OM-금속과 EDTA-금속(혹은 DTPA-금속)의 형성 과정에 의하여 조절되어진다.

중금속이온과 DTPA와 EDTA 같은 킬레이트제가 포함된 용액은 쉽게 반응하여 킬레이트 이온을 형성하는 데 수용액중의 OH<sup>-</sup> 이온에 의하여 방해받는다. 결국 토양유기물에 의해 흡착되는 중금속의 추출효율은 킬레이트제의 종류와 농도에 의해서 조절된다. 위의 현상을 검토하기 위해 0.01 M CaCl<sub>2</sub>, 0.1 M HCl, 0.05 M EDTA, 0.01 M DTPA, 및 H<sub>2</sub>O를 오염토양 1 g당 10 mL로 하여 전체용액 100 mL에 대하여 추출실험을 수행하여 Figure 48-49에 그 결과를 회수된 총 중금속 함량의 함수로 나타내었다.

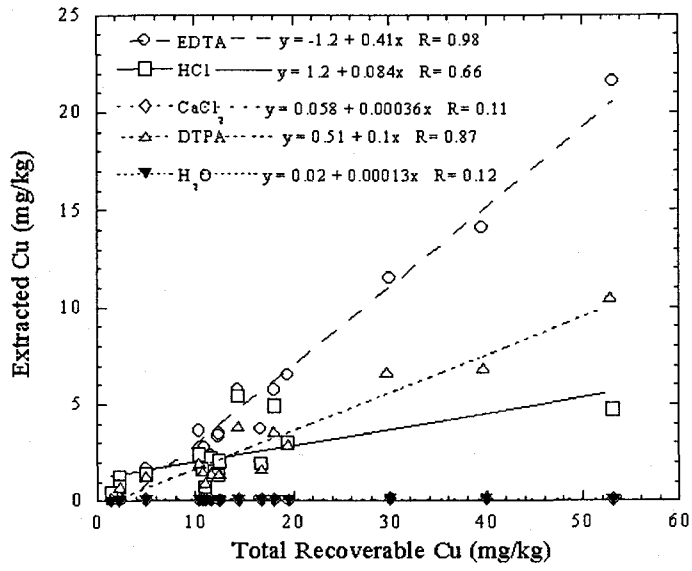


Figure 48. Extractable Cu vs. total recoverable Cu for soils.

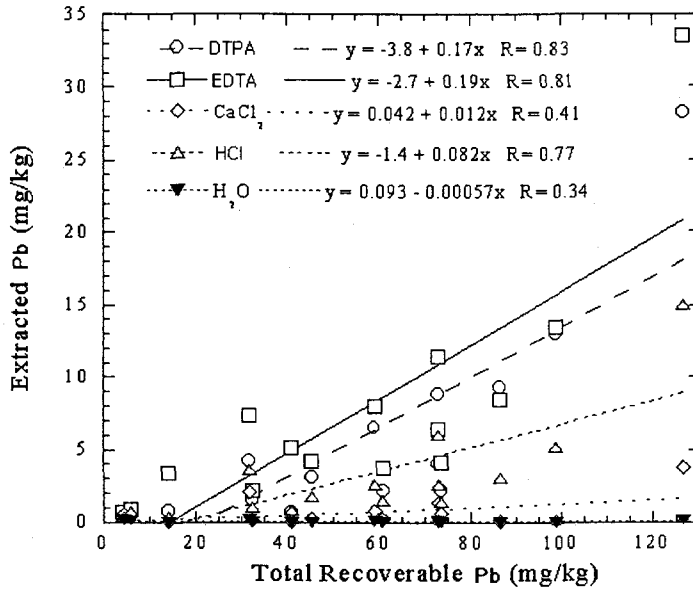


Figure 49. Extractable Cd vs. total recoverable Cd for soils.

H<sub>2</sub>O에 대한 추출실험결과는 이미 연구된 바 있다<sup>135)</sup>. EDTA와 DTPA용액에 의한 Cu의 추출효율은 회수율과 잘 일치하였다. 그러나 물과 CaCl<sub>2</sub> 용액에 의한 Cu와 Cd의 추출효율은 회수효율과 일치하지 않았다. 0.1 M HCl은 Cu와 Cd 금속을 추출하기에 충분할 만큼의 pH를 유지하기 때문에 Cu와 Cd추출효율은 총회수효율과 선형적으로 일치하였다. 그리고 여기에 실험 자료를 표시하지는 않았지만, Zn, Pb, 및 Ni도 동일한 실험결과를 나타내었다. 사용하고자 하는 추출제는 중금속 토양의 입자에 물리·화학적으로 결합하여 오염금속을 이동 시켜야한다. 기본적으로 추출과 회수과정은 다음과 같은 3단계의 과정을 거친다. 첫째, 중금속은 토양입자에 흡착되거나 혹은 입자들 사이에 위치한 중금

속은 추출제와 오염토양을 혼합함으로써 용해되거나 분산된다. 2번째 추출용액과 토양입자를 분리하고 마지막으로 추출용액으로부터 중금속과 추출제를 회수하고 재이용한다.

본 실험결과에 의하면 최대추출효율을 나타내는 DTPA 용액의 농도는 EDTA의 그것보다 높은 농도로 실험 중금속이온의 추출효율을 조절할 수 있지만 DTPA는 EDTA에 비하여 비싸고 DTPA는 대량생산을 하지 않아 산업화가 불가능하다 그러나 EDTA는 이러한 문제점이 없으며  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  상태로 대량생산되어 가격이 저렴하고 용해성이 커 대부분의 금속과 안정한 킬레이트 이온을 형성한다<sup>136)</sup>. 또한 EDTA는 환경에 영향을 주지 않으며 생물 분해성 화합물이어서 중금속오염토양의 세척제로 용이하게 사용할 수 있다.

EDTA용액에 의한 중금속 오염토양의 세척과 EDTA 와 중금속 회수를 위한 실험과정의 흐름도는 Figure 50과 같으며 EDTA 용액과 중금속 회수를 위한 실험장치는 Figure 51과 같다.



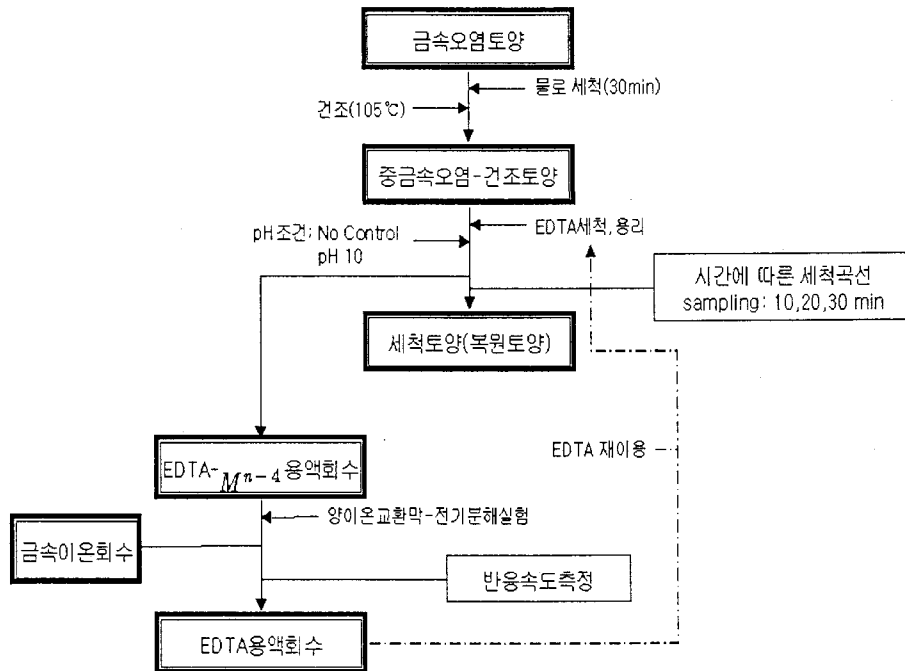


Figure 50. Procedure of contaminated soil clean-up by EDTA extraction process, and recovery of EDTA solution and heavy metals by electromembrane process.

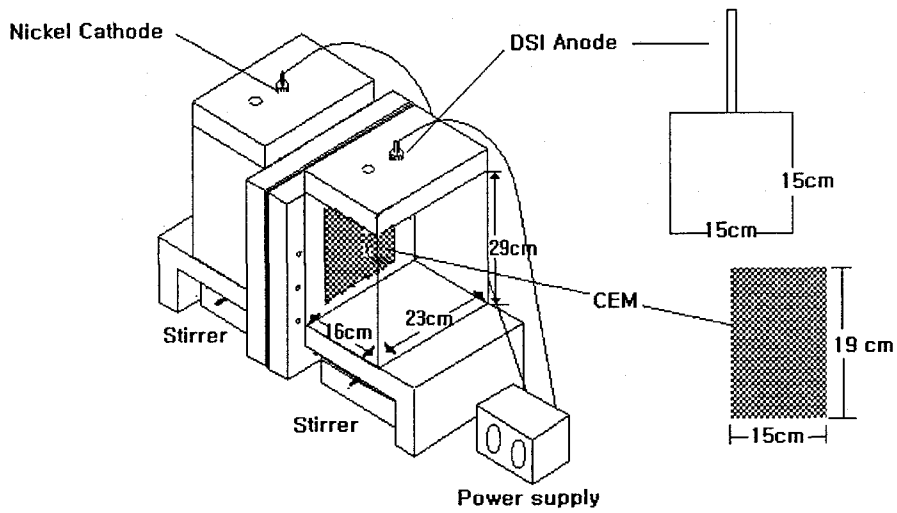


Figure 51-1. Schematic pilot scale for recovery of heavy metals and EDTA after washing of heavy metal contaminated soil.

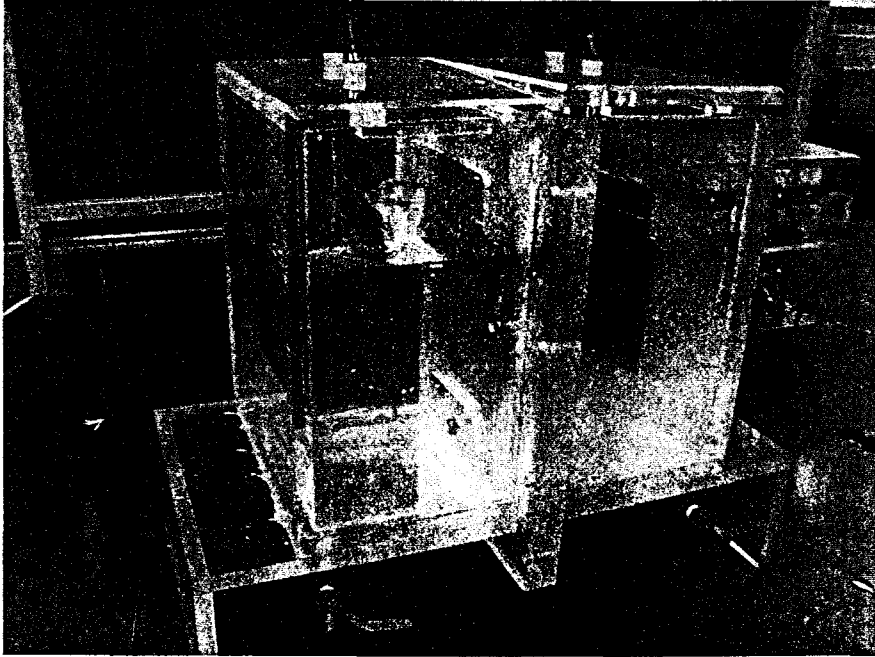


Figure 51-2. Photograph on the pilot scale-setup for recovery of heavy metals and EDTA after washing of heavy metal contaminated soil.

Figure 51의 과정에 의하여 중금속 오염토양을 EDTA용액으로 세척한 결과는 Figure 52-53과 같다.

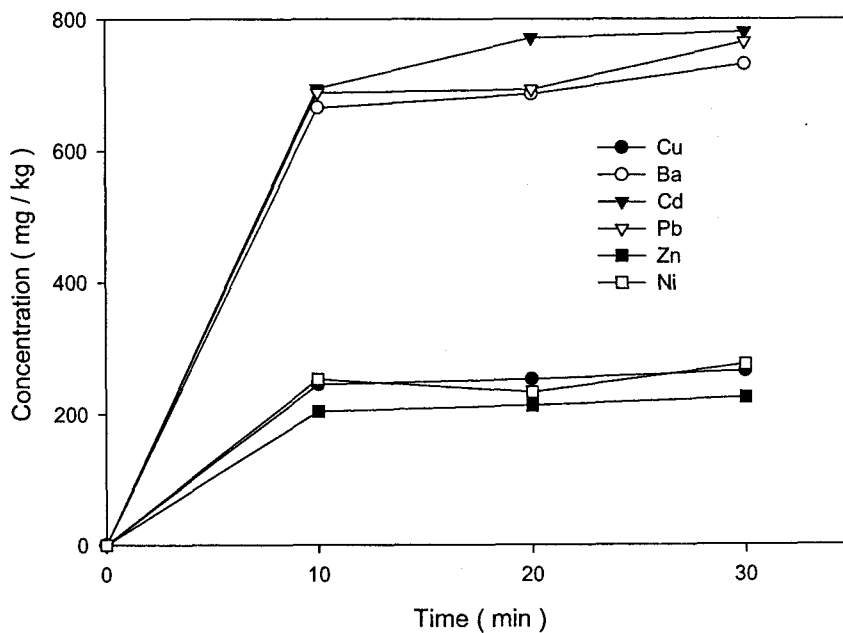


Figure 52. Washing removal of heavy metals by  $10^{-2}$  M EDTA solution from contaminated soil( pH of EDTA solution= no control).

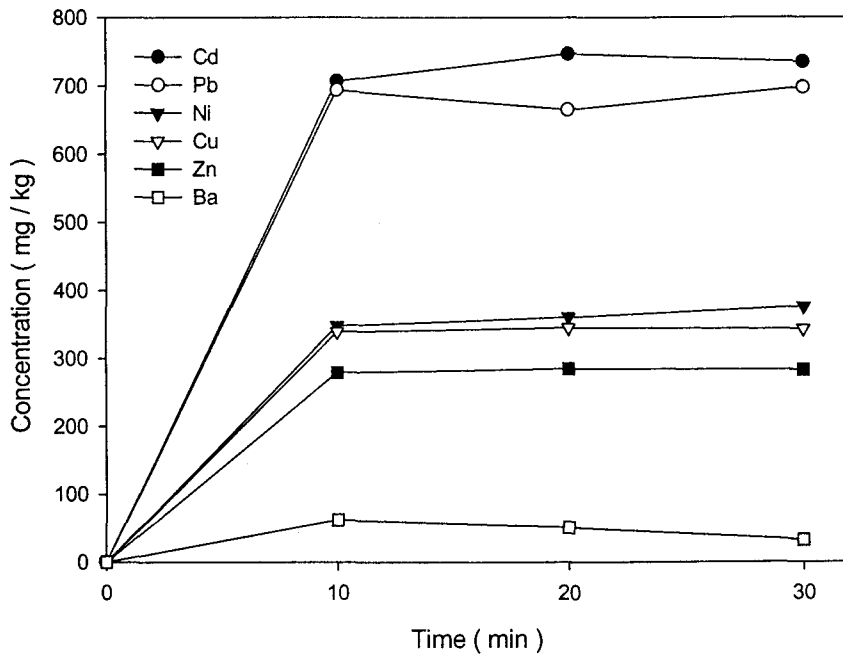


Figure 53. Washing removal of heavy metals by  $10^{-2}$  M EDTA solution from contaminated soil( pH of EDTA solution= 10).

Cu, Ba, Cd, Pb, Zn, 및 Ni를 침적시키고 건조한 다음 토양에 오염된 중금속의 초기농도를 결정하였다. Figure 51은 pH를 조정하지 않는 EDTA-2Na용액으로 그리고 Figure 50은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 이용하여 pH 10으로 조정된 EDTA-2Na용액으로 각각 중금속 토양을 세척한 결과, 대부분의 실험 중금속들을 pH 10의 EDTA-2Na용액으로 세척하는 경우가 pH를 조절하지 않는 EDTA-2Na용액으로 세척하는 경우

보다 세척효율이 증가되었다. 그러나 Pb 와 Cd은 EDTA-2Na용액( $Y^{4-}$ )의 pH 조절 여부에 관계없이 그 세척효율은 거의 일정하였다. 물론 중금속과 EDTA이온( $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$ , 및  $Y^{4-}$ )사이의 킬레이트 형성상수는 실험용액의 pH에 따라 달라진다<sup>136)</sup>. 따라서, 개개의 중금속에 대하여 EDTA 용액의 pH 조건을 달리 하면서 그들의 세척효율을 검토하여야 마땅하나, 본 실험은 중금속으로 오염된 토양을 총체적으로 세척하여야 할 필요가 있으므로,  $Y^{4-}$ 이온의 분율이 큰 조건을 선택하기로 하고 EDTA-2Na 용액의 pH를 10으로 하고 이를 세척용액으로 하였다.

pH 10의  $Y^{4-}$ 용액의 농도를 달리 하면서 Pb로 오염된 토양(1,000 mg-Pb/Kg-soil)을 세척하여 검토한 결과는 Figure 54와 같다.

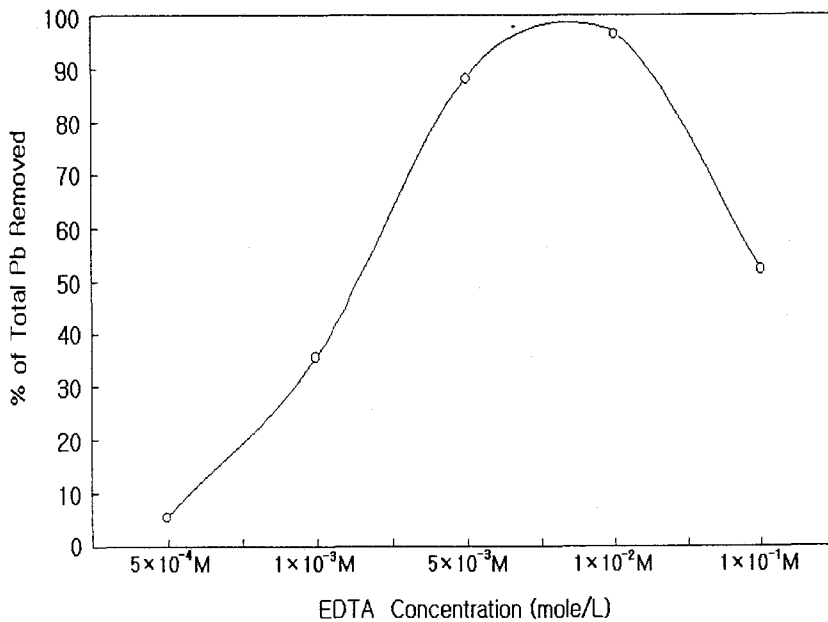


Figure 54. Pb extracted in varying concentration of  $Na_2EDTA$  solution adjusted by pH 10.

이 결과에서 보면  $Y^{4-}$  이온의 농도가 증가하면 일반적으로 중금속의 세척효율은 증가 하였다. 여기에서는  $1.0 \times 10^{-2} M Y^{4-}$  일 경우 중금속의 세척효율이 가장 높았다. 중금속으로 오염된 토양을  $1.0 \times 10^{-2} M Y^{4-}$  용액으로 세척하여 오염토양을 복원시킨 후 중금속-EDTA 용액 ( $MY^{2-}$ )을 Figure 50과 같은 Pilot scale의 양이온교환 막- 전기분해 장치를 이용하여 중금속과 EDTA용액을 회수하였다

비록 한번 토양으로부터 중금속을 추출한 바 있는 EDTA용액을 재 이용한다는 것이 번거로울 지라도 EDTA와 중금속 회수는 2차 오염원을 줄일 수 있다는 점에서 매우 유리하다. 중금속과 EDTA의 착화합물 용액으로부터 중금속(Cd, Cu, 및 Pb)을 회수하는 실험을 양이온교환 막-전기분해장치에 의하여 수행 하였다. 전류는 1.0 A을 생산할 수 있는 전위차계를 사용하였다. 1.0 A의 전류는 약  $25.8 mA/cm^2$ 의 막 표면의 전류밀도를 생산한다. 이 값은 산업적인 전기투석 시스템에서 제한하고 있는  $30 mA/cm^2$ 의 그것보다 작다<sup>137)</sup>. 전해조를 통해 작동하는 전압은 일정한 전류를 유지시키기 위해 가변된다. 금속이온의 농도가 음극 전해조 중에서 감소된 만큼 주어진 전류를 유지하기위해 필요한 전압은 최소값으로 감소한다. 음극에서 수산화이온을 양극에서 수소이온을 방출하기 때문에 전기분해하는 동안 음극 전해질의 pH는 변화한다. 다른 실험인자에 의해 조절되지 않는 한 전기분해하는 동안 음극전해질의 pH는 조정된다.

Electromembrane process의 Ni 전극을 음극으로 사용하고 0.1 A의 전류를 흘려보내었을 때 전기분해 시간에 따라 음극전해질 중에 잔류하는 Cd와 Cu % 함량을 Figure 55에 나타내었다

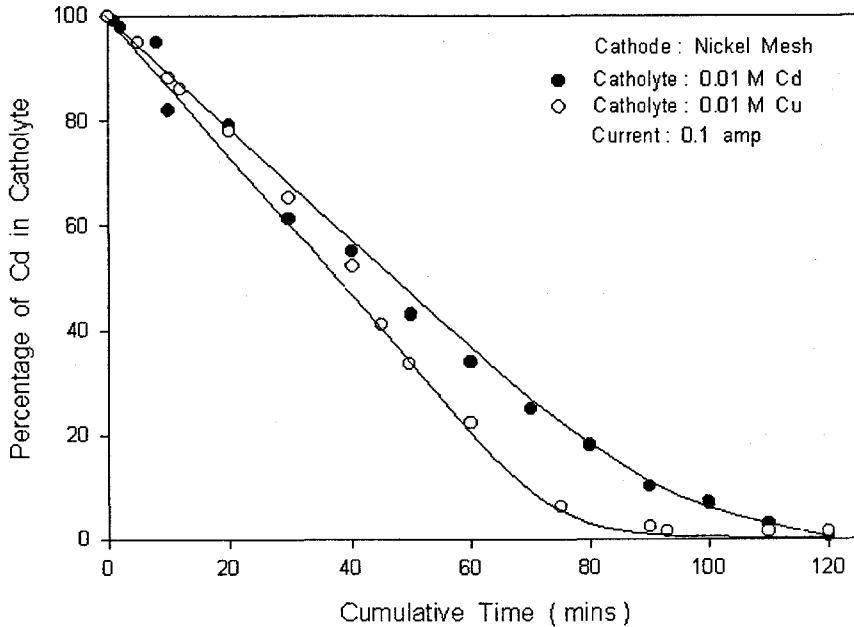


Figure 55. The variation of cadmium and copper concentration as a function of electrolysis time when Nickel electrode has been used as a cathode.

0.1 A의 조절전류 하에서 Cd의 전극석출 실험을 수행한 결과. 처음 3분 이내에,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 의 침전물이 음극전해조 중에 석출되기 시작하였다. 그리고 pH는 3에서 12까지 상승하였다. pH가 8이상일 때, 음극 전해질은 뿌옇게 흐려지고 수소방출이 일어났다. 전기분해가 진행되면서 시료용액의 pH는 2.9에서 11.49까지 변화하였다. 그러나 응용전류를 상승시켜 주면 양극 전해질의 백색 흐림 현상은 감소하게 된다. 그리고 pH의 변화폭은 느려진다. 0.1 A의 조건에서, Cd 제거 백분율은 90% 이었



고 전류효율은 65.4%이었다. 0.1 A에서 Cu에 대한 전극석출 실험을 수행한 결과, pH는 느리게 변화하였으며 Cu의 제거 백분율은 99.15% 이었고 전류효율은 49.42% 이었다.

Electromembrane process의 Ni 전극을 음극으로 사용하고 0.1 A의 전류를 흘려보내었을 때 전기분해 시간에 대하여 음극으로부터 제거되는 Cd 와 Cu % 함량을 Figure 56에 나타내었다.

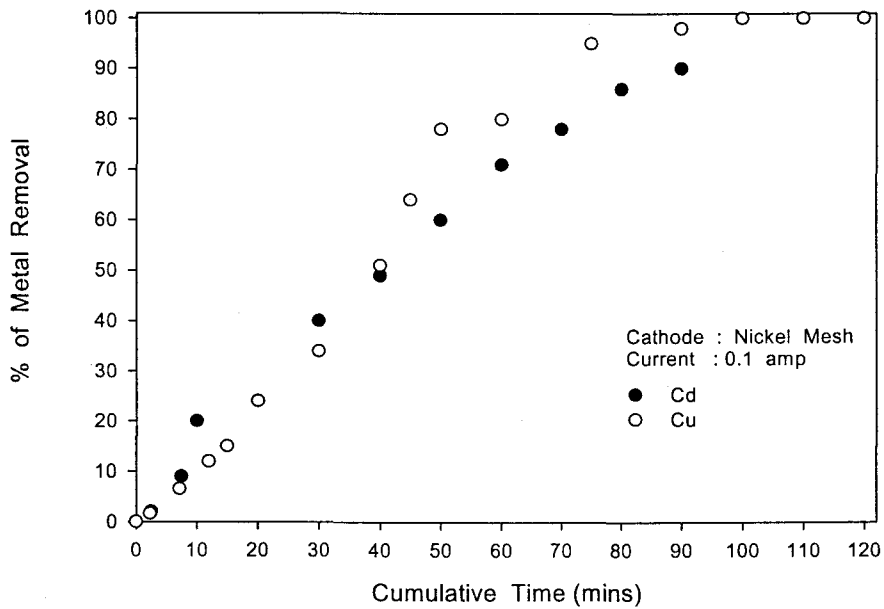


Figure 56. The percentage of metal removal s a function of electrolysis time at 0.1 amp applied current.

전기분해시간 40분 이전에는 Cu와 Cd의 전극침전 효율은 거의 비슷하

였으나 40분 이후에는 Cu의 제거 백분율이 훨씬 증가하였다. Cu가 Cd에 비하여 음극석출 속도가 빠른 이유는  $CdY^{2-}$ 의 킬레이트 형성상수가  $CuY^{2-}$ 와  $NiY^{2-}$ 의 그것보다 작기 때문이다. 전기분해하는 동안  $NiY^{2-}$ 는 Ni음극에 의해 생성되고  $CdY^{2-}$ 는 분해되어  $Cd^{2+}$ 이온으로 해리되기 때문에 pH가 증가함에 따라 과량의  $Cd^{2+}$ 이온은  $Cd(OH)_2$ 로 음극전해질 중에 석출된다. 그러나 전기분해이 시간이 증가함에 따라 니켈전극은 음극전해질 중에 더 이상 용해되지 않게 됨으로 더 이상  $Cd(OH)_2$ 의 석출 현상은 나타나지 않았다. 즉 음극전해질 중에 용해된  $Ni^{2+}$ 이온은  $Cd^{2+}$ 이온 총량의 5%이내이었다. 결국 음극의 전극으로 사용된 Ni의 해리를 억제하기 위해 전기분해과정 중에 음극전해질의 pH를 3이하로 조정하여 주어야 한다.

Electromembrane process의 Ni 전극을 음극으로 하고 0.1과 1.0 A의 전류로 조절하면서  $CuY^{2-}$ 용액으로부터 Cu의 양극석출효율을 검토한 결과는 Figure 57과 같다.

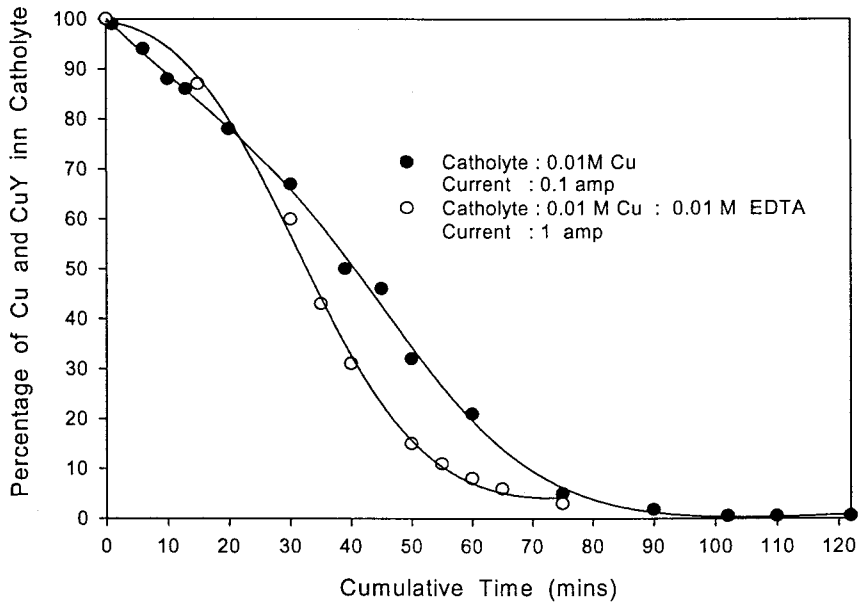


Figure 57. The variation of copper concentration s a functionof electrolysis time.

0.1 A의 전류를 작동하였을 경우, 음극에서는 어떠한 반응도 일어나지 않았으나 1.0 A의 전류를 흘려보낼 경우 음극전해질은 빠른 환원반응이 일어나 수소기체를 생성하기 시작하고 pH가 10까지 빨리 상승한 결과 0.1 A에서 보다 1.0 A의 전류를 흘려보낼 때 Cu의 석출반응속도는 보다 느려진다. 또한 Cu의 제거율(%)은 97.27%이었고 EDTA의 재생효율은 94.99%이며, 전류효율은 단지 9.01% 이었다. 그러나 0.1 A인 경우의 Cu의 제거율은 99.15%이었고 전류효율은 단지 49.42% 이었다

Electromembrane process의 Cu 전극을 음극으로 하고 0.1과 1.0 A의

전류를 각각 흘려보내었을 때 전기분해 시간에 따라 음극 전해질 중에 잔류하는 Pb 함량(%)의 변화를 Figure 58에 나타내었다.

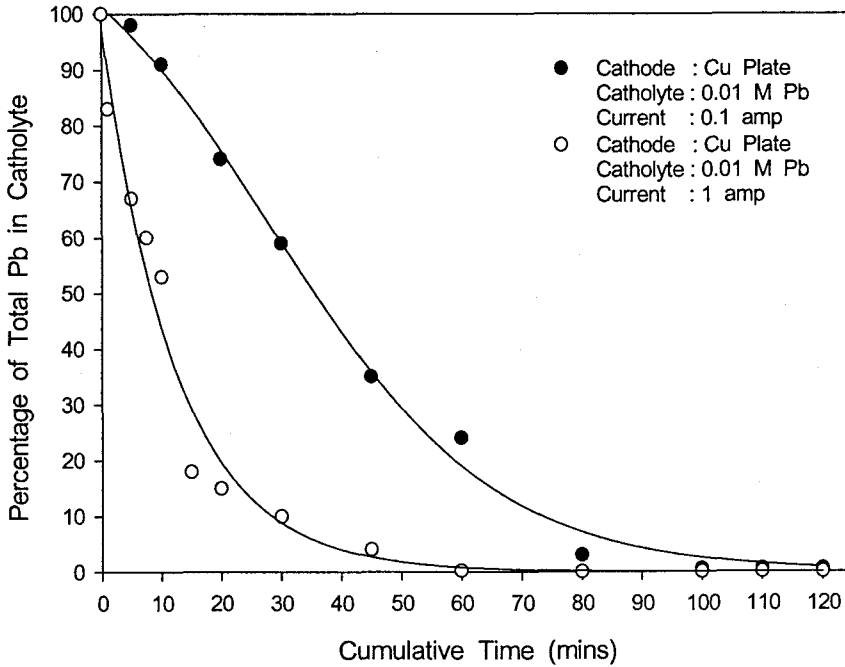


Figure 58. The variation of lead concentration as a function of electrolysis time at 0.1 and 1 amp applied current.

Figure 59는 Figure 58의 조건의 실험에서 보여준 양극에서의 Pb 금속의 석출백분율을 전해시간의 함수로 나타낸 결과이다. 이 결과를 보면, 응용전류가 작을수록 즉 응용된 전류밀도가 클수록 용액으로부터 Pb 금속의 제거효율은 증가하였다. 0.1 A에서는 Pb의 제거효율과 전류밀도

는 98.56% 와 52.39%이었으나 1.0A에 대해서는 Pb의 제거효율과 전류 밀도는 각각 93.41% 와 17.20%이었다.

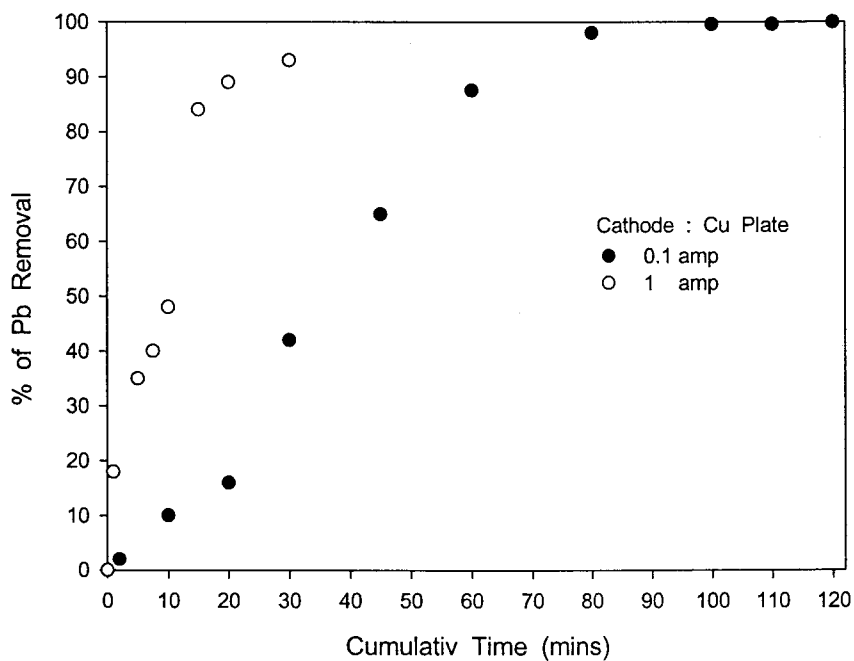


Figure 59. The percentage of lead removal as a function of electrolysis time at 0.1 and 1 amp applied current.

Ni와 Cu전극을 각각 음극으로 하여  $CuY^{2-}$  용액으로부터 Cu금속과 EDTA의 회수효율을 나타낸 결과는 Table 14와 같다.

Table 14. Recovery Cu and EDTA from Cu-EDTA solution by electromembrane process on different cathodes.

Cathode	Cu Conc. (ppm)	EDT A Conc. (M)	Initial pH	Current Applied (amp)	Reaction time (min)	Final pH	Final Cu Conc. (ppm)	Cu Removal (%)	Free EDT A (%)	Current efficiency (%)
copper	50	0.01	3.27	1.00	220	12.74	1.16	97.68	99.26	9.02
nickel	50	0.01	3.27	1.00	220	12.78	2.37	95.27	94.99	3.12

Table 14의 동일한 실험조건에서 Ni 전극보다 Cu전극을 음전극으로 사용하였을 때 전류효율이 높았으며 이 결과로 인하여 Cu와 EDTA의 회수효율이 증가함을 보여 주었다. 이러한 값이 얻어진 이유는 초기전해 시간에 음극전해질의 EDTA용액이 음극의 표면에서 Ni과 반응하여  $NiY^{2-}$  용액을 생성하기 때문이다. 그러나 Cu전극은 이러한 반응을 유발하지 않는다.

Electromembrane process의 Cu 전극을 음극으로 하고 전류를 0.1-1.0 A로 변화시켜 흘려보내었을 때 전기분해 시간에 따라 음극전해질로부터 제거되는 %Pb 함량의 변화를 Figure 60에 나타내었다.

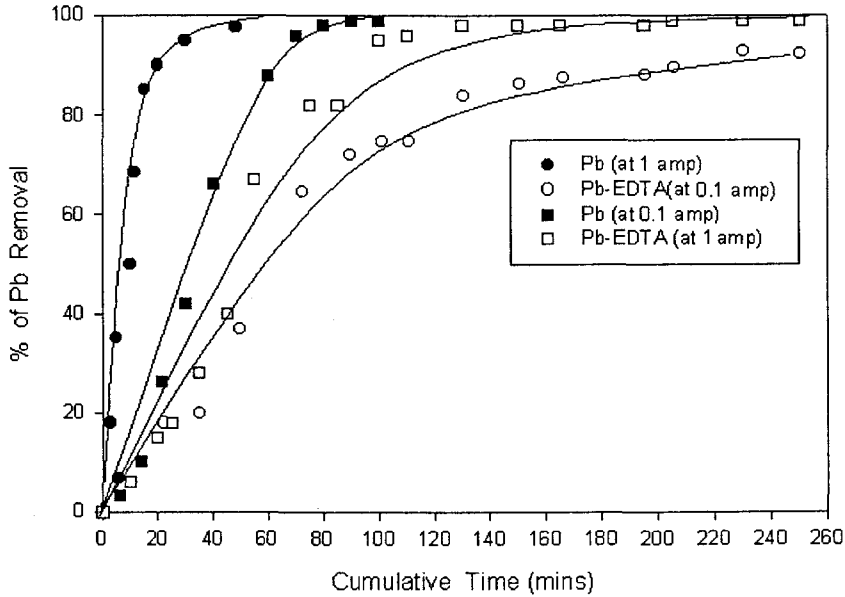


Figure 60. Percentage of lead removal as a function of cumulative time at Cu electrode and different applied current in the presence of  $Pb^{2+}$  and Pb-EDTA electrolyte.

$Pb^{2+}$  금속이온과  $PbY^{2-}$  킬레이트이온용액을 각각 음극전해질로 하고 음극을 Cu 전극으로 하여  $Pb^{2+}$  이온의 제거효율을 검토한 결과  $Pb^{2+}$  금속이온의 전해질이  $PbY^{2-}$  의 그것보다  $Pb^{2+}$  이온이 쉽게 음극으로부터 제거되었다. 그리고 응용 전류세기의 크기에 비례하여  $Pb^{2+}$  이온의 제거효율이 약간 증가하였다. 즉, 제거효율은  $PbY^{2-}(0.1 A) < PbY^{2-}(1 A) < Pb^{2+}(0.1 A) < Pb^{2+}(0.1 A)$ 의 순서로 증가하였다.

Electromembrane process의 Cu 전극을 음극으로 하고 전류밀도를 1.9, 4.74, 9.48, 및 18.96  $mA/cm^2$ 로 변화시켜 전기분해 시간에 따라 음극

전해질 중에 잔류하는 %Pb함량의 변화를 Figure 61에 나타내었다.

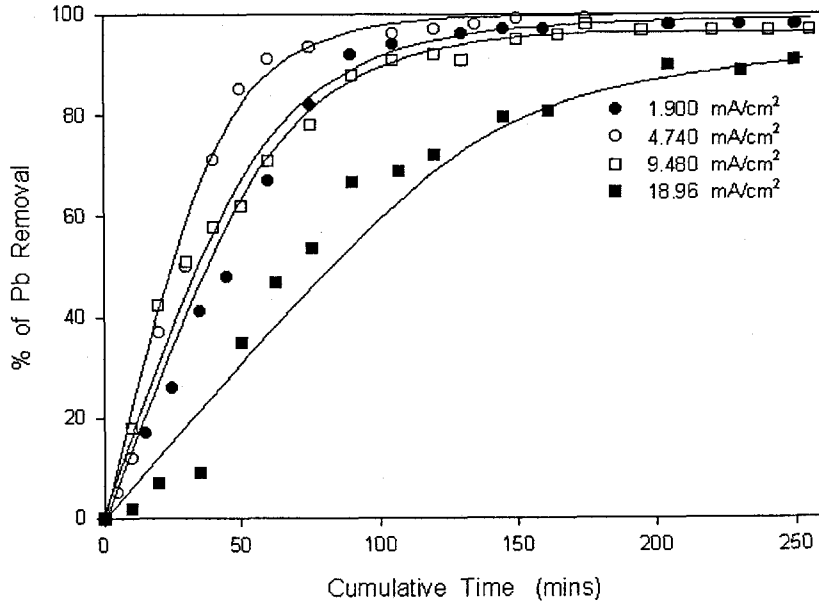


Figure 61. The percentage of lead removal as a function of electrolysis time at various current densities and Cu electrode in the presence of Pb-EDTA electrolyte.

이들 결과의 모든 실험조건의 60분 이내에  $Pb^{2+}$ 이온은 음극전해질로부터 거의 제거되었으며 그 제거효율은  $18.96 \text{ mA/cm}^2 < 1.9 \text{ mA/cm}^2 < 9.48 \text{ mA/cm}^2 < 4.74 \text{ mA/cm}^2$ 의 순으로 증가하였다. 이결과로 미루어 볼 때 전해조의 응용전류를 0.25A로 조절할 때 가장 높은 Pb 제거효율을 나타내었다. 전류밀도는 응용전류의 세기와 반비례하는데 전류의 세기를 높게 하여 전해조에 흘러 보내준다고 하여 전기분해효율이 증가하지는



않는 이유는 높은 전류에 의해 음극전해질로부터 수소기체가 방출되거나 금속수산화물이 생성되는 등 부반응이 일어나기 때문이다. 따라서 전기분해시 응용전류의 크기는 전해질의 종류, 농도, pH 등의 음극전해질의 특성에 따라 선택적으로 달라짐을 알 수 있다.

PbY<sup>2-</sup> 킬레이트 전해질 용액으로부터 Pb와 EDTA용액을 회수한 결과를 Table 15에 종합하였다.

Table 15. Recovery Pb and EDTA from Pb-EDTA electrolyte in electromembrane process.

Cathode	Pb Conc. (ppm)	EDTA Conc. (M)	Initial pH	Current Applied (amp)	Reaction time (min)	Final pH	Final Pb (ppm)	Pb removal (%)	Free EDTA (%)	Current Efficiency (%)
copper	1786.2	0.01	2.12	0.10	250	11.48	34.20	98.10	71.16	21.5
copper	1946.6	0.01	2.17	0.25	250	12.16	27.82	98.57	91.96	18.4
copper	1707.7	0.01	2.20	0.50	250	12.50	141.11	91.74	90.79	9.76
copper	1746.0	0.01	2.14	1.00	90	12.20	470.2	73.07	74.16	5.20

Table 15의 0.1 A에서 유리 EDTA의 수율은 Pb금속 제거율(%)과 일치하지 않았지만 전기분해 250시간이후 음극의 pH는 2.12로부터 11.48까지 변화한 최종용액으로부터 EDTA를 회수할 수 있었다. 장시간동안 음극에서는 낮은 pH가 유지되기 때문에 극히 일부의 EDTA용액은 금속

수산화물로 침전되고 양이온 교환 막 표면에 부착되기 쉽다. 이러한 이유로 인하여 EDTA의 회수율은 실질적으로 감소한다. Graven<sup>135)</sup>은 순수한 EDTA는 pH 3.5이하에서 물에 거의 녹지 않음을 지적하고 있다. 이것은 양극 전해질을 적당한 것으로 치환하면 즉 질산 나트륨 수용액을 전해질로 사용하면 EDTA의 침전을 억제할 수 있다. Allen 등<sup>58)</sup>은 electromembrane process의 양극 전해질의 조성(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액)을 연구한 바 있는데, HCl 이나 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하였을 때 음극 전해조를 재생시키는 동안 EDTA가 부분적으로 양이온 교환 막 표면 위에 침전되었다. 그리고 막의 전기 전도도가 감소되었다. 따라서 양극 전해질을 탄산 나트륨용액으로 바꾸어 주면 이러한 문제점을 해결 할 수 있었다. Table 14와 15를 비교하여 보면, CuY<sup>2-</sup> 용액으로부터 Cu 금속의 회수율은 PbY<sup>2-</sup>로부터 Pb 금속의 그것보다 높았다. 그 이유는 Pb 금속의 환원전위가 Cu의 그것보다 낮기 때문에 전해시간은 보다 길어지고, 전류효율은 Cu의 그것보다 감소한다.

Pilot scale의 Electromembrane process의 Cu 전극을 음극으로 하고 응용전류를 0.5A로 조절하여 CuY<sup>2-</sup> 전해질 용액으로부터 양전극표면에 구리금속을 석출하여 EDS와 Mapping 분석결과에 양극표면으로부터 회수한 구리금속 시료를 부착하여 Figure 62에 나타내었다.

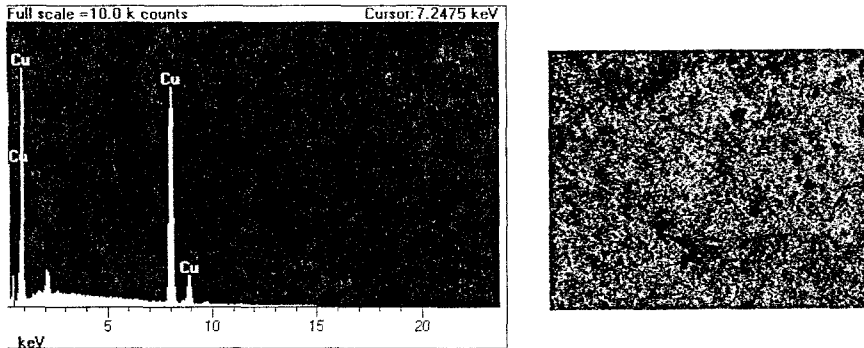


Figure 62. Surface analytical results on copper particles deposited on the surface of nickel - electrode in the presence of Cu-EDTA electrolyte.

(a) EDS data (b) Mapping-analytical data

Figure 62의 결과는 본 연구에서 수행하여 회수한 금속은 거의 100%의 순도를 함유한 구리금속임이 판명되었다. 이미 진술한 바와 같이 EDTA는 매우 저렴하게 국내에서 대량생산하고 있으므로 구입이 간편하다. 그리고 전기분해과정에서 사용되는 양이온교환 막은 세척하여 반영구적으로 사용이 가능하고 모든 장치는 영구적으로 사용할 수 있으며 전기분해시 소요되는 전류는 미소 직류로 매우 경제적이다. 동시에 중금속 토양세척 후 금속과 EDTA용액의 회수, 도금폐액으로부터 금속회수와 폐수처리 및 중금속오염 Slurry와 Sludge로부터 유해금속 회수<sup>57)</sup> 후 비료나 사료화 기술에 의하여 비료와 사료확보 등의 기술에 활용할 수 있다. 중금속토양 세척 후 토양복원 기술로 현장에서 활용할 수 있는 바, 현장처리과정은 다음과 같다. 첫째 중금속오염 종류와 정량분석, 2번째 적당농도로 조절된 EDTA용액과 중금속오염토양을 「레미콘」차량에 넣고 수회 세척함, 3번째 세척토양과 중금속-EDTA용액을 분리하여

보관함, 4번째 세척토양을 물로 수회 세척하여 세척수를 EDTA용액에 더함, 5번째 EDTA 용액을 현장에서 최소부피로 농축하여 실험실로 운함, 마지막 단계로 EDTA 농축액을 Pilot scale의 Electromembrane process에 의해 중금속과 EDTA용액을 동시에 회수할 수 있다. 만일 전기분해기술을 사용하지 않고 난용성 금속염과 EDTA 화합물 상태로 회수하는 기술<sup>54)</sup>을 이용할 수 있다. 그러나 이 기술은 Electromembrane process에 의한 기술과 비교할 때 회수율이 적고 금속으로 회수가 불가능하다는 단점이 있다. 또한 본 연구과제와는 별도의 방법으로 시도한 다음의 기술(Figure 63)에 의해 중금속 오염토양을 EDTA용액으로 세척하고 금속-황화물로 침전분리한 후 EDTA용액을 회수하여 재이용할 수 있다.

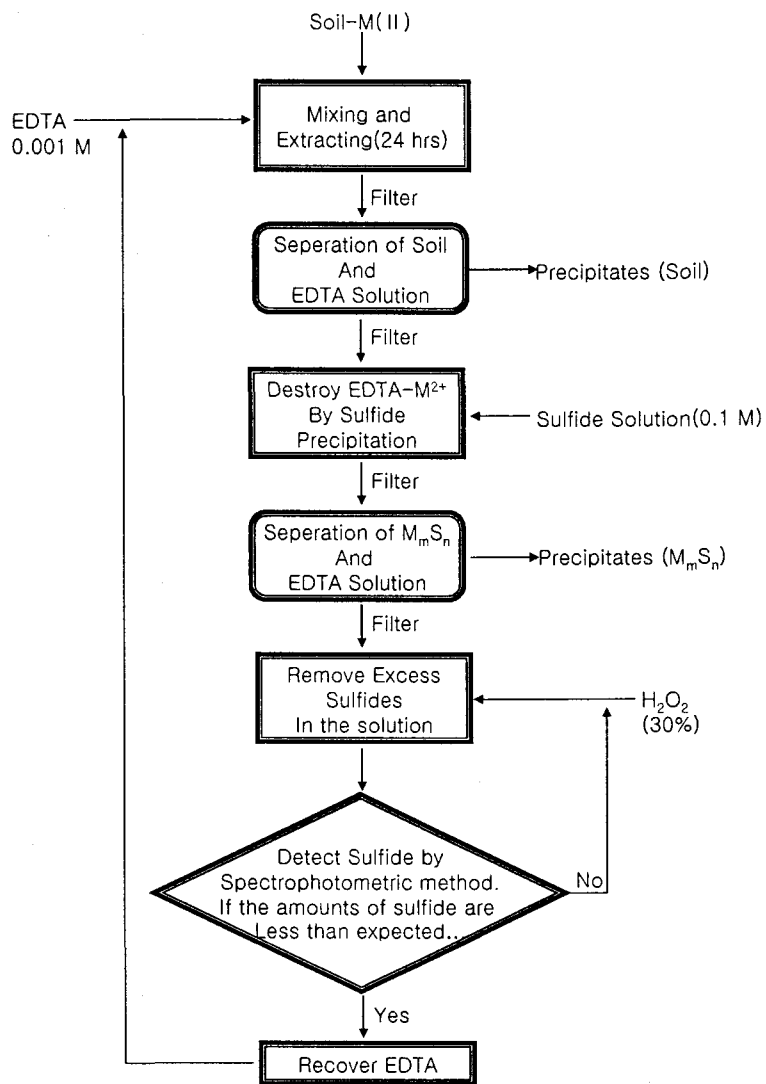


Figure 63. Flow sheet for soil clean-up by extraction process.

### 제 3 절 Electrokinetic process에 의한 중금속과 비휘발성 독성유기화합물로 오염된 토양의 복원에 대한 실험결과 및 고찰

Stokes-Einstein 방정식<sup>138)</sup>에 의하여 유기오염물의 확산계수를 얻어 그 결과를 Table 16에 나타내었다. 이들 값은 DAS방정식의 확산계수의 항으로 이용하였다.

Table 16. The diffusion coefficient of selected organic compounds.

Orgnaic Species	Molar volume (cm <sup>3</sup> /mole)	Diffusion Coefficient (×10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /sec)	Diffusion Coefficient (cm <sup>2</sup> /hour)
PCE	116.0	8.71	0.314
TCE	98.1	9.63	0.347
Chloroform	83.3	10.60	0.0382
Carbon Tetrachloride	101.2	9.45	0.0340
Phenanthrene	238.2	5.65	0.0203

토양은 광주광역시 근교( 북구 첨단산업단지)의 토양을 채취하여 토양의 입자크기, pH, EC, OM, 토양수분, 투수전도율, zeta potential pHzpc, 및 비표면적을 분석하였다. 이들의 실험결과는 Table 17에 나타내었다.

Table 17. Physical-chemical characteristics of the soil sample.

Physical-chemical characteristics	Result	Method
Snad(%)	14.0	Hydrometer
Silt(%)		Hydrometer
Clay(%)		Hydrometer
pH		In 0.01M CaCl <sub>2</sub>
ECEC(meq/100g)		The sum of exchangeable K, Ca, and Mg
Organic Matter(%)		Heating at 105°C for 2 hours, then at 360°C for 2 hours
Moisture(%)		Heating at 105°C for 24 hours
Hydraulic Conductivity(10 <sup>-8</sup> cm/s)		Constant-head
pHzpc		pH meter and Zetameter
Specific Surface Area(m <sup>2</sup> /g)		Coccine Dye Adsorption

ECEC : effective cation exchange capacity

본 실험에 사용된 모든 시약은 Aldrich Co.(Milwaukee, WI. USA)로부터 구입하였고 이들의 순도는 99.0%이상이었다. 물-토양계 내의 유기염소화합물의 수착실험과정은 Figure 64와 같다.

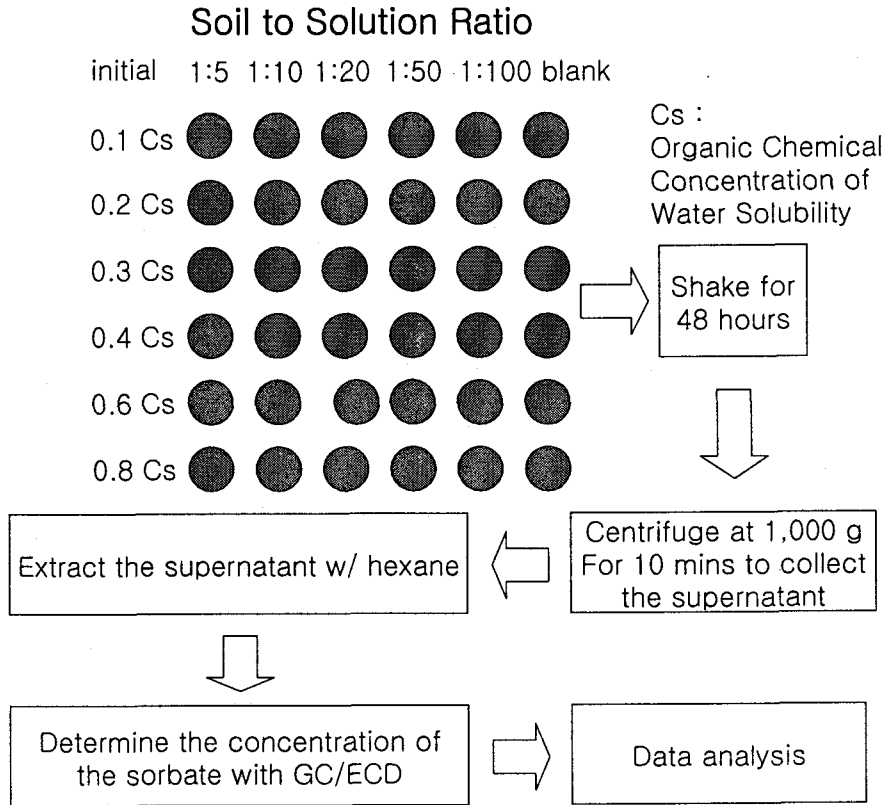


Figure 64. Flowchart of the sorption experimental procedure for chlorinated organic compounds.



회분식 실험을 위한 electrokinetic system를 Figure 65처럼 설계 제작 하였다.

Figure 65는 독성 유기화합물로 오염된 토양을 처리하기 위하여 제작 된 반응기로, 본장치의 회분식 실험을 위하여 4 종류[실험용액의 pH, 전해질의 농도, 토양의 함수율, 및 전기장의 세기(인가전압)]의 조작인자들을 변화 시키면서 실험을 수행 하였다. 그리고 음극의 pH는 1 M HCl로 그리고 양극의 pH는 1 M NaOH로 각각 조절하며, 전해질은  $1 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-1}$  M NaCl이나  $\text{CH}_3\text{COONa}$  용액을사용 하였다. 또한 전극의 전원은 직류 전원장치를 사용하여 공급하였다.

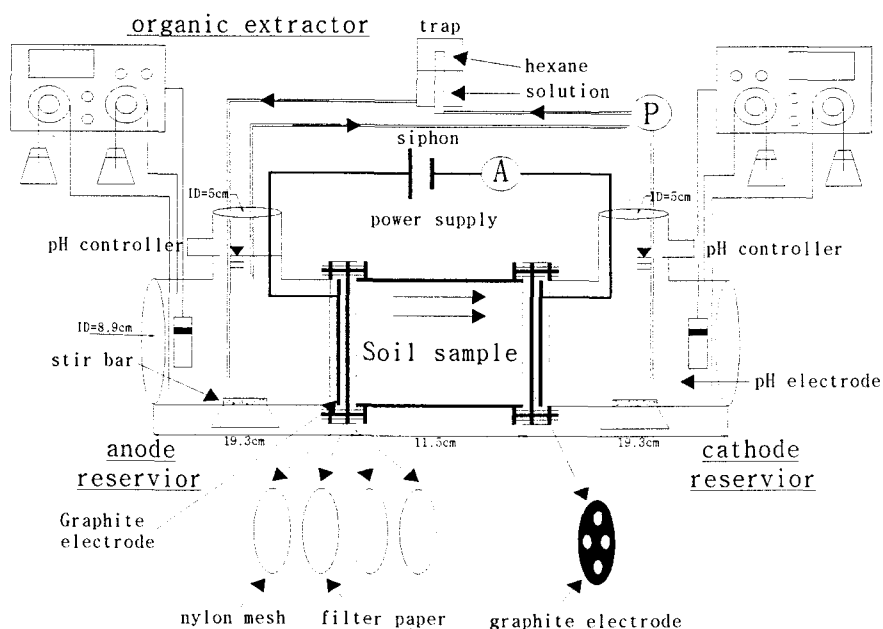


Figure 65-1. Schematic diagram of the electro-osmosis(EK) reactor.

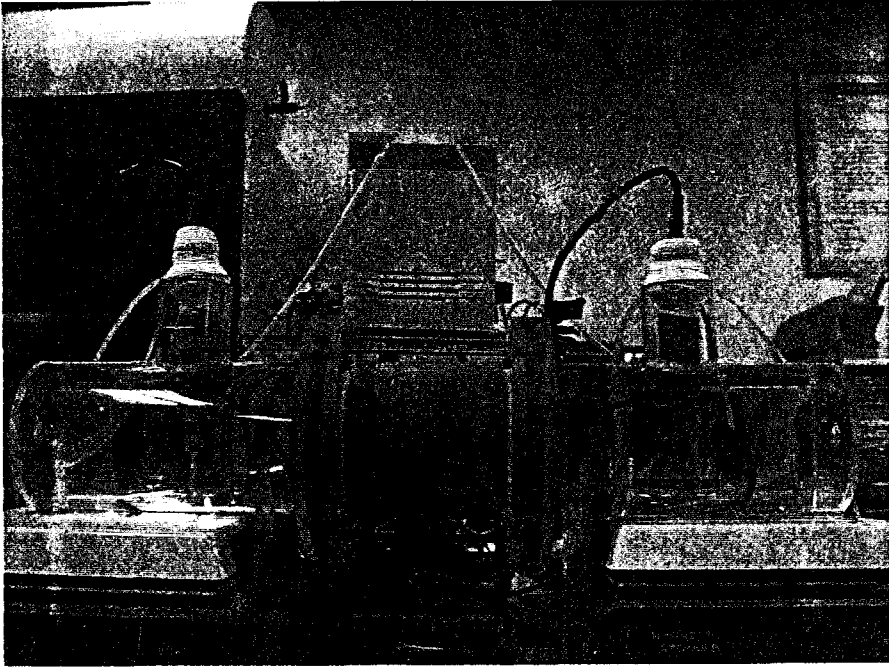


Figure 65-2. Photograph on the electro-osmosis(EK) reactor for continues experiment.

풍건 토양을 105°C에서 24시간동안 건조한 다음, 0.01 M 아세트산나트륨 용액과 독성 유기화합물(TCE, PCE, CCl<sub>4</sub>, 및 CHCl<sub>3</sub>)을 혼합하고 토양의 함수율을 20%로 조절하여 Figure 65의 장치 중앙부에 채워 넣고 양단을 Membrane으로 막고 외부로 난 구멍으로 유기화합물이 휘발되는 현상을 방지하기 위해 parafilm으로 밀봉한 상태로 24 시간동안 평형을 유지하였다. 실험하는 동안 최적의 pH 조건을 유지하기 위해 EK process를 작동하는 동안 양극에서 생성되는 산을 중화하기 위해 pH 조절장치를 사용하였다. 그리고 전해질 용액으로 0.01 M CH<sub>3</sub>COONa 수용액을 사용하였다. 이 전해질용액은 완충성을 갖으며, 값이 싸고 생물분해성일뿐 아니라 무독성이다<sup>139)</sup>. 또한 오염토양으로부터 방출 되는 기체를 흡착할 수 있는 Hexane trap을 장치하였다. 모든 실험의 EK 장치는 12 V의 인가전압으로 작동하였다. 1, 3, 5, 및 7일 동안 EK 장치를 작동시킨 다음, 토양 시료를 정확히 10등분하여 일정한양 씩 잘라내어 표적성분을 추출[토양시료: 2g, 추출용액: 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(2 mL) + 5 mL-Hexane, 추출시간: 24시간)하여 추출용액과 토양중의 실험성분의 잔류물을 GC-ECD(Hewlett Packard 5890A)로 분석하였다.

비휘발성 유기화합물인 PAH로 오염된 토양을 처리하기 위한 EK process는 Figure 65의 장치에서 Hexane trap이 제거된 것이다. hexane에 PHA를 용해한 용액을 이용하여 PAH오염토양을 만들었다. 이 오염토양의 PAH 농도는 약 100 µg/g이었다. 이 토양을 0.01 M CH<sub>3</sub>COONa 수용액으로 혼합하여 토양의 함수율을 20%로 유지하였다. 이 실험토양을 EK 장치 중앙부에 주의하여 넣어 membrane set로 양단을 막았다. 그리고 10배의 CMC 해당하는 계면활성제용액을 EK장치 양방향의 용기에 채워 넣었다. 이 때 사용한 계면활성제는 Triton X-100과 Rhamnolipid이었다. 실험을 하는 동안 TCE 등의 처리방법처럼 처리

하여 얻은 추출용액중의 PAH변화량을 형광검출기가 부착된 HPLC/FLD (Hewlett-Packard, model 110 series, USA)로 분석하였다.

실험용액의 pH와 응용전류의 변화를 자동시간의 함수에 대하여 검토한 결과를 Figure 66에 나타내었다.

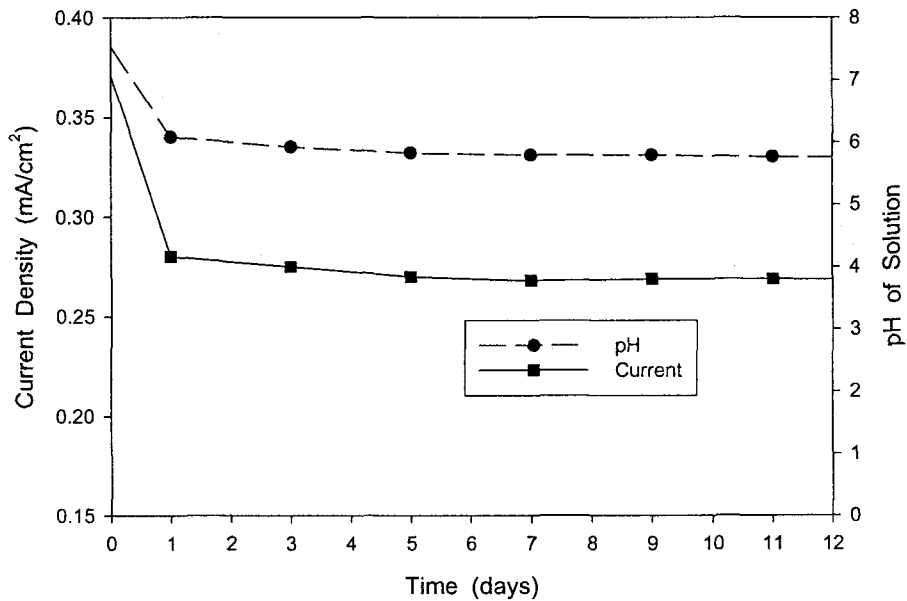


Figure 66. The solution pH and current as a function of time. Experimental conditions: electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : water content = 20%(w/w); voltage = 12 V.

10일 동안 용액의 pH는 약 5.9 그리고 전류밀도는 0.26-0.37 mA/cm<sup>2</sup> 이

었다. 이 pH로 CH<sub>3</sub>COONa 수용액의 완충성이 유지되도록 pH 조절용액을 순환시켜 준다. 그리고 EK 장치의 작동시간을 증가하여도 전류밀도는 일정하게 유지되었다. 또한 토양의 pH와 함수량 역시 EK장치를 작동하는 동안 일정하였다. 그 결과를 Figure 67에 나타내었다.

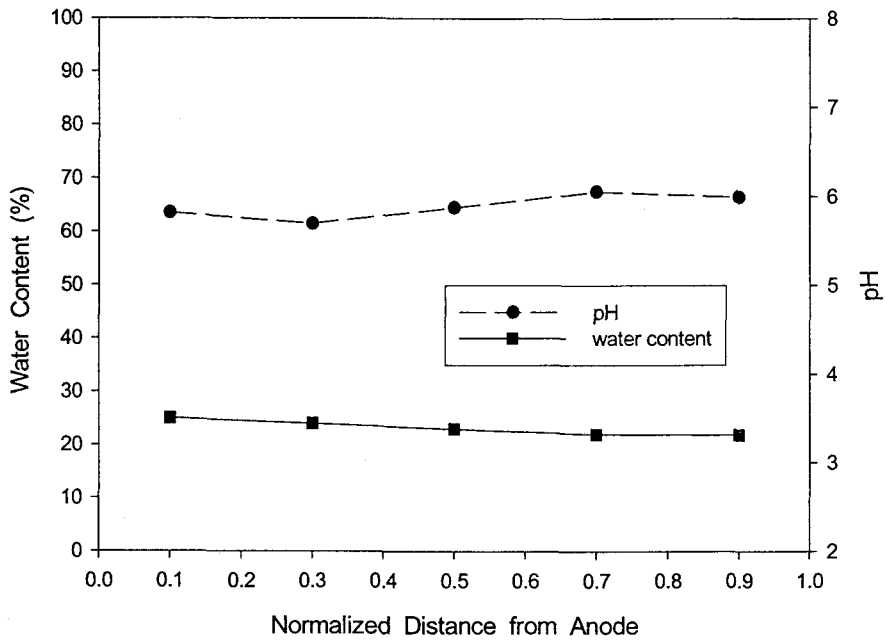


Figure 67. The average pH and water content profiles as function of normalized distance from the anode. Experimental conditions : electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M CH<sub>3</sub>COONa; Water content = 20 %(w/w); Voltage = 12 V.

그리고 전해삼투유속은 일정한 pH, 전기장세기, 및 함수량 때문에

일정하게 유지된다. 따라서 본 연구에서 사용된 EK process는 작동하는 동안 일정한 전해삼투유속을 그리고 중성 pH가 유지된다. 그래서 모든 시험용액의 전위차 기울기를 1.2 V/cm 로 작동하였다. 양단의 저장실의 수위는 동일하게 유지되었다. 순환계의 전해삼투유속을 결정하기 위하여, EK 장치는 동일한 pH, 함수율 및 전기장의 세기가 유지되어야 한다. 시간의 함수로 평균 간극부피와 전해삼투유속의 결과를 Figure 68에 나타내었다.

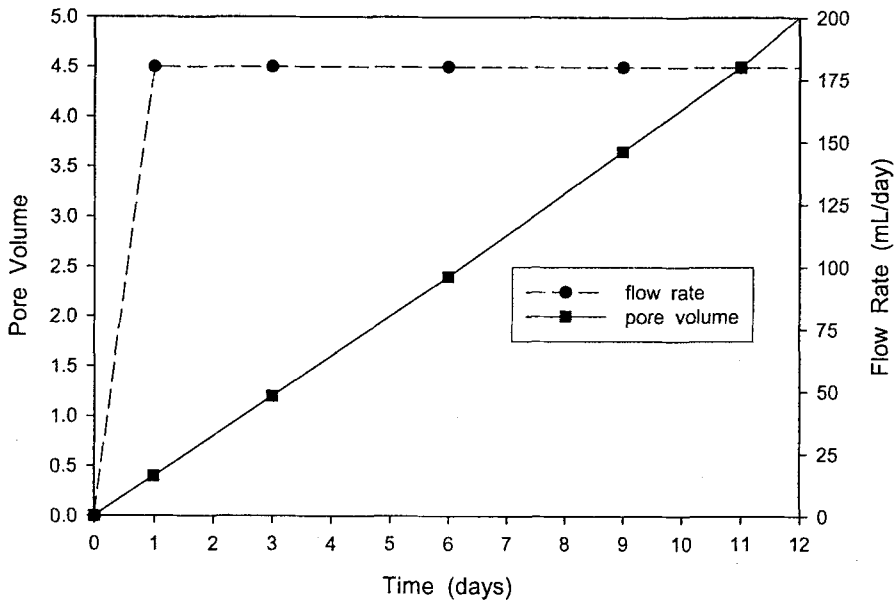


Figure 68. The average pore volume and flow rate of electro-osmosis as a function of time. Experimental condition : electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; Water content = 20 % (w/w); Voltage = 12 V.

이 결과에 의하면, 전해삼투유속은 안정하게 작동되었고 평균유속은 180 L/day로 작동되었다.

Figure 69에 유기염소화합물의 제거효율을 시료단위채취부피의 함수로서 나타내었다.

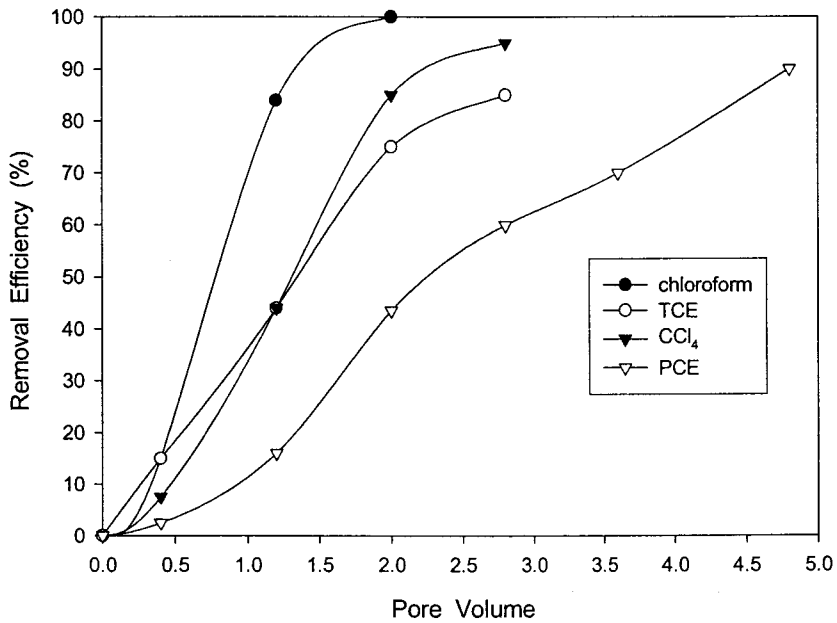


Figure 69. The removal efficiency of chlorinated organic compounds as a function of pore volume. Experimental condition : electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; Water content = 20 % (w/w); Voltage = 12 V.

즉, Chloroform은 2번째의 시료단위채취부피이후 98%가, TCE와 사염화

탄소는 3번째의 시료단위채취부피이후 각각 85와 95%가 그리고 PCE는 5번째의 시료단위채취부피이후 90%이상까지 세척되었다. 일반적으로 용해도가 높은 유기화합물은 토양에 오히려 수착하기가 쉽지 않다(Figure 27). 즉, PCE의 용해도(110 mg/L)는 TCE(1,100 mg/L)의 그것보다 훨씬 크기 때문에 TCE가 PCE보다 상대적으로 쉽게 토양으로부터 제거된다. 마찬가지로 Chloroform(8,000 mg/L)의 제거율은 검토된 다른 유기염소화합물보다 낮았다. 그리고 사염화탄소는 TCE와 용해도가 거의 비슷하기 때문에 그 제거효율은 TEC와 비슷하다.

EK process에 의한 비이온성 유기오염물의 제거과정은 수송과정이라기보다 이송과 수착에 의해 지배된다. 본 연구에서, 모든 시험에서 유속이 동일하기 때문에 이송효과는 모든 시료에 대하여 동일하였다. 따라서, EK process에 의한 유기염소화합물의 제거효율은 주로 수착에 의해서 조절되었다. 이 실험결과에 의하면, EK process는 토양으로부터 유기염소화합물을 제거할 수 있는 효과적인 기술이다.

Phenanthrene를 처리하기위한 EK process에 사용한 계면활성제인 Triton X-100과 rhamnolipid 에 대한 양극의 pH와 응용전류의 변화를 조작시간의 함수로 Figure 70에 나타내었다.



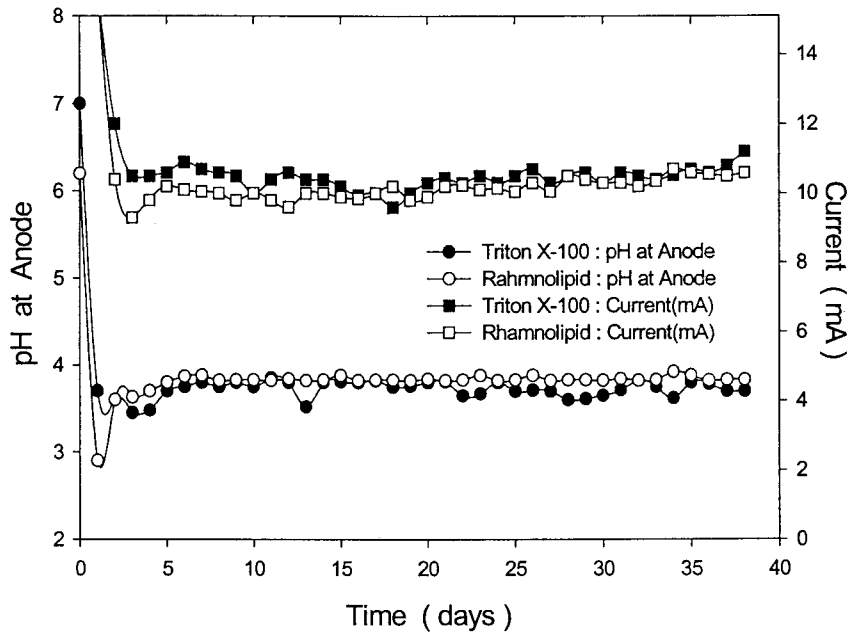


Figure 70. The solution pH at anode and current as a function of time experimental conditions: electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); voltage = 12 V.

2개의 계면활성제사이의 pH와 전류는 중요한차이가 없다. 즉 37일동안 작동한 결과 양극의 pH는 약 3.8 그리고 전류는 11-12 mA의 범위로 유지되었다. 양극전해질의 pH를 일정히 유지하기위해 매일  $\text{CH}_3\text{COONa}$  용액으로 조정하였다.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 용액의 첨가로 인해 전해질의 농도가 증가하여 EK process의 전해삼투유속을 감소시킨다.

Figure 71에 전해삼투유속을 전해시간의 함수로 나타내었다.

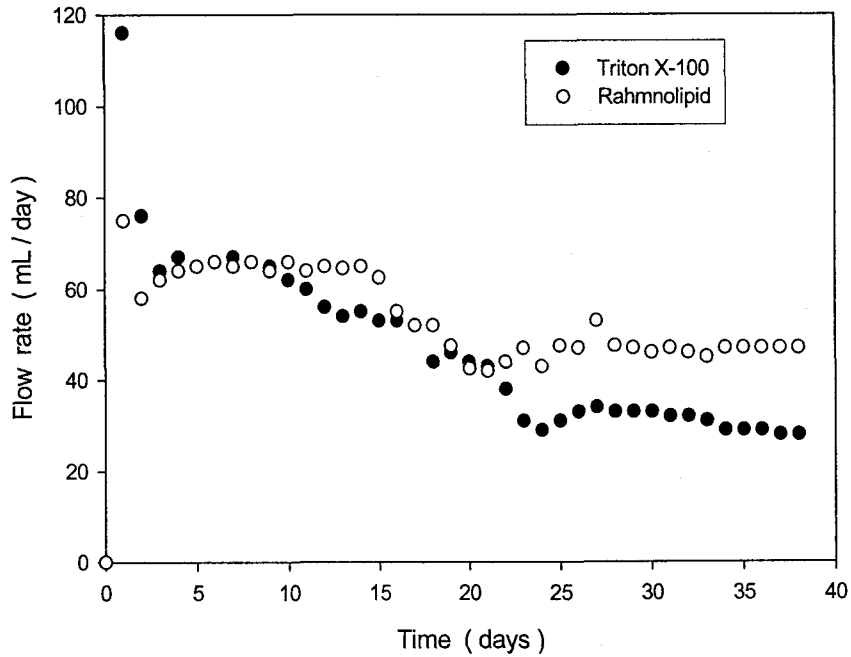


Figure 71. The electro-osmotic flow with surfactants as a function of time. Experimental conditions:  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); voltage = 12 V.

이 실험결과에 따르면, 유속은 작동시간에 반비례하였다. 즉 Rhamnolipid의 전해삼투유속은 Triton X-100보다 높았다. 여기에서 Triton은 비이온성 계면활성제이지만 Rhamnolipid는 음이온성이며 이것

은 양이온과 착이온<sup>140</sup>을 형성한다. 그래서 Rhamnolipid는 Triton X-100보다 전해질의 농도가 낮아진다. 결국 Rhamnolipid는 보다 높은 전해삼투유속을 나타냄으로 phenanthrene의 제거효율은 Triton X-100보다 높을 것으로 예상된다.

2종류의 계면활성제를 사용하였을 때 전해시간의 함수에 따른 전해삼투유속의 변화를 Figure 72에 나타내었다.

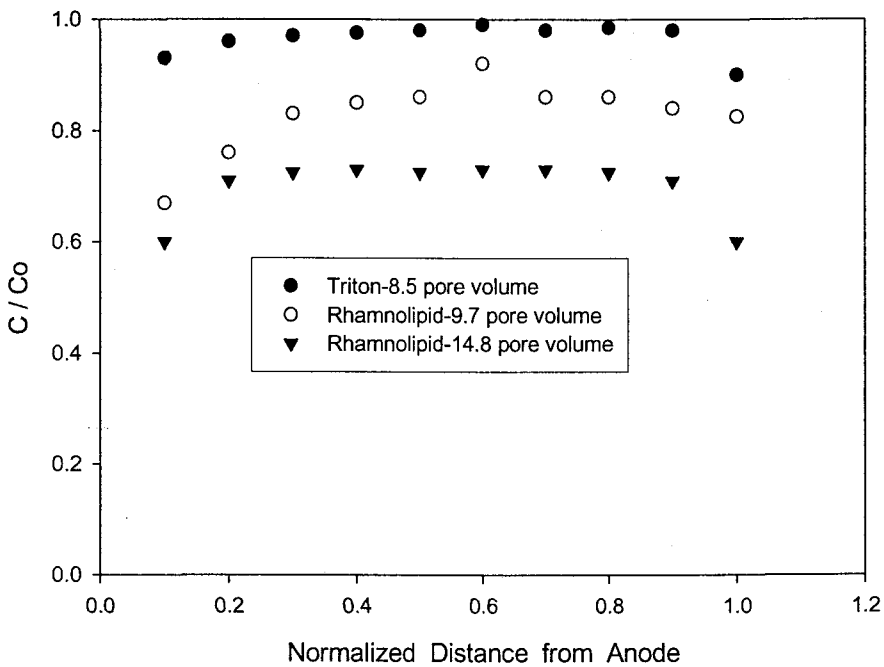


Figure 72. Phenanthrene concentration profile in the soil as a function of normalized distance. Experimental conditions:  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); voltage = 12 V.

이 결과는 Rhamnolipid가 Triton X-100보다 phenanthrene의 제거효율이 높음을 보여주었다. 그리고 EK process에서 phenanthrene이 수확된 Rhamnolipid는 보다 높은 생물분해 효율을 갖는다. PAH탈착에서 얻어진 용해화 지수( $\beta$ )는 rhamnolipid에 대해 0.44이고 triton X-100에 대해 0.4이다<sup>138)</sup>. 따라서 rhamnolipid가 보다 강한  $\beta$ 값을 갖기 때문에 토양으로부터 PAH가 탈착하기가 쉬워진다(Figure 71). 또한 rhamnolipid는 보다 높은 생물분해 효율을 갖는다는 사실은 토양 미생물의 성장을 보다 쉽게 하여 PAH의 분해를 촉진시켜 토양복원속도를 증강시킬 수 있다. EK process에서 Rhamnolipid에 의해 처리된 phenanthrene의 제거효율은 9.7과 14.8 공극부피(pore volume)에 대하여 각각 약20%와 30%이었다(Figure 72).

DAS model을 풀기위한 계산은 비 평형조건에 기초하여 개발되었다. 더욱이 선형 등온식은 토양의 채취 지역에서 사용될 수 있다. 따라서 식  $\partial q/\partial t = Kr(KdC_i - q)$  를 DAS model에 이용하였다. EK장치로 처리하기 위한 유기염소화합물을 DSA model로 해석하기 위해 사용된 수송인자들을 Table 18에 나타내었다.

Table 18. Simulation parameters of the transport for chlorinated organic compounds under electrokinetics.

	Diffusion Ceof. (cm <sup>2</sup> /hr)	Partition Coef. (L/Kg)	EO Velocity (cm/hr)	Dispersion Coef. (cm <sup>2</sup> /hr)
<b>PCE</b>				
24 hours	0.0314	1.0	0.05	0.13
72 hours	0.0314	1.2	0.10	0.26
120 hours	0.0314	1.3	0.18	0.47
168 hours	0.0314	1.3	0.19	0.49
<b>TCE</b>				
24 hours	0.0347	0.4	0.05	0.13
72 hours	0.0347	0.5	0.10	0.26
120 hours	0.0347	0.5	0.18	0.47
168 hours	0.0347	1.0	0.19	0.49
<b>Carbon Tetrachloride</b>				
24 hours	0.034	0.3	0.05	0.13
72 hours	0.034	0.3	0.1	0.26
120 hours	0.034	0.4	0.18	0.47
168 hours	0.034	0.4	0.19	0.49
<b>Chloroform</b>				
24 hours	0.038	0.15	0.05	0.13
72 hours	0.038	0.15	0.10	0.26
120 hours	0.038	0.15	0.18	0.47
168 hours	0.038	0.15	0.19	0.49

EK process에서 관찰된 함수량, 오염농도, 토양-용액혼합물의 무게, 토양밀도, 수송거리, 및 조작시간은 일정하였다.  $\theta$ 값은 안정한 전산처리를 0.5로 고정하였다. 그리고 모든 실험물질의 분배계수는 Stokes-Einstein 방정식<sup>138)</sup>에 의하여 구하였다(Figure 73). 그 결과는 Table 16과 같다. 전해삼투유속(EO)이 안정상태에 도달하기 위해서는 장시간을 요구하기 때문에, 평균유속은 작동시간에 따라 변화한다. 실험결과에 따라 EO의 유속은 0.05, 0.1, 0.18, 및 0.19 cm/hour의 순서대로 1, 3, 5, 및 7 까지 변화한다. 분배계수와 분산상수는 Table 18을 사용하였다.

분배계수의 차이는 토양과 용액의비에 영향을 준다. 이들의 효과에 따라 분배계수는 토양용액의 농도증가에 따라 감소한다. 결국 EK process에서 토양대 용액의비가 5 : 1의 분배상수는 1 : 5인 경우인 그것보다 작다<sup>69)</sup>.

방정식[ $D_L = av$  ;  $D_L$ =세로 확산계수( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ),  $a$ = 토양혼합물의 세로분산 계수( $\text{cm}$ )]의  $D_L$ 는 토양층의 유속( $v$ )에 비례하여 증가하고 분산계수는 상수이다<sup>141)</sup>.

TCE와 PCE의 분배계수 값은 작동시간에 비례하여 증가한다. 즉 1.0에서 1.3 L/kg까지 그리고 0.4에서 1.0 L/kg 까지 각각 증가한다(Table 18). 이것은 유기화합물의 수축에 대한 농도효과에 기여한다. 분배계수는 토양-용액의 경계면에서 유기화합물의 농도가 감소함에 따라 증가한다. EK process를 작동할 경우 오염물이 제거되기 시작 하고 그 농도는 감소한다. 결국 EK process 작동 시 유기화합물의 농도는 점차 감소한다. 그러나 상대적으로 극성인 염소화합물에 대한 농도효과는 거의 나타나지 않는다. 사염화탄소의 분배계수는 작동시간에 따라 약간( 0.3에서 0.4 L/kg) 변한다. 그리고 Chloroform은 일정한 값(0.15 L/kg)을 유지한다. 따라서 Chloroform은 선형등온수축에 의해서 지배됨을 의미한다.

<b>Organic Contaminant Transport</b>	<b>Nonequilibrium Linear Sorption</b>	Initial concentration in solution 50	<b>Calculate</b>
Size of timestep[hour].dk	Size each grid[cm].dk	Velocity[cm/hr]	Times of calculation [total 4]
0.1	0.1	0.06	1
Total time steps	Total grids	Diffusion coeff [cm <sup>2</sup> /hr]	Dispersity [cm]
8880	100	0.02	2
theta	Initial contaminant Concentration [mg/kg]	Sorption constant k2	Sorption constant k1
0.5	100	0	30
Soil density[g/cm <sup>3</sup> ]	Initial concentration in solution	Weight of total soil-solution Mixture[g]	Desorption rate Constant kr
2.65	0.2	1000	0.001

Figure 73. The parameters input menu of the diffusion-advection-sorption model for phenanthrene under electrokinetic influence.

EK process중에서 PCE, TCE, CCl<sub>4</sub> 및 CH<sub>3</sub>Cl 의 이동거리의 함수로서 토양중의 유기화합물농도의 변화를 Figure 74-77에 각각 나타내었다.

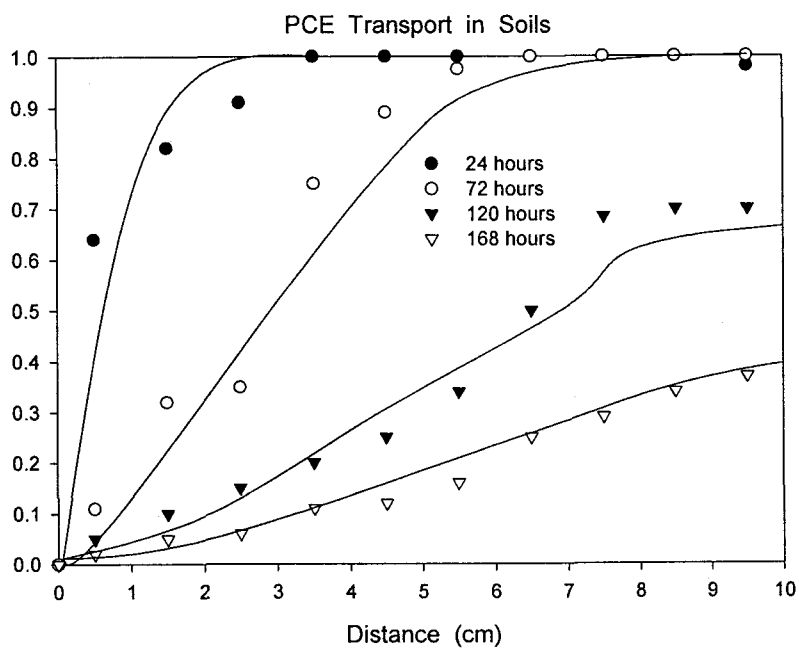


Figure 74. PCE concentration profile in the soil as a function of transport distance. Experimental conditions: electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); Voltage = 12 V.



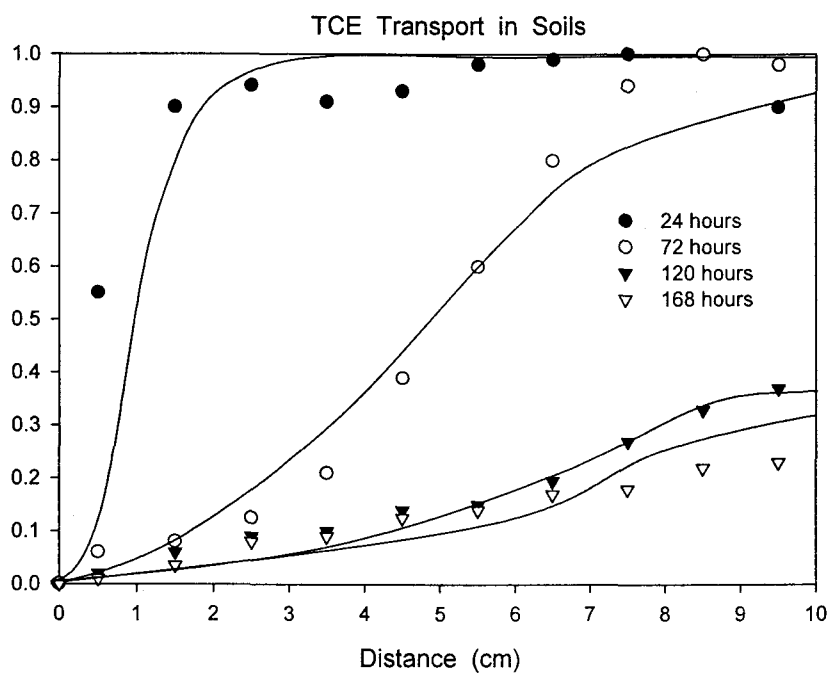


Figure 75. TCE concentration profile in the soil as a function of transport distance. Experimental conditions: electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); Voltage = 12 V.

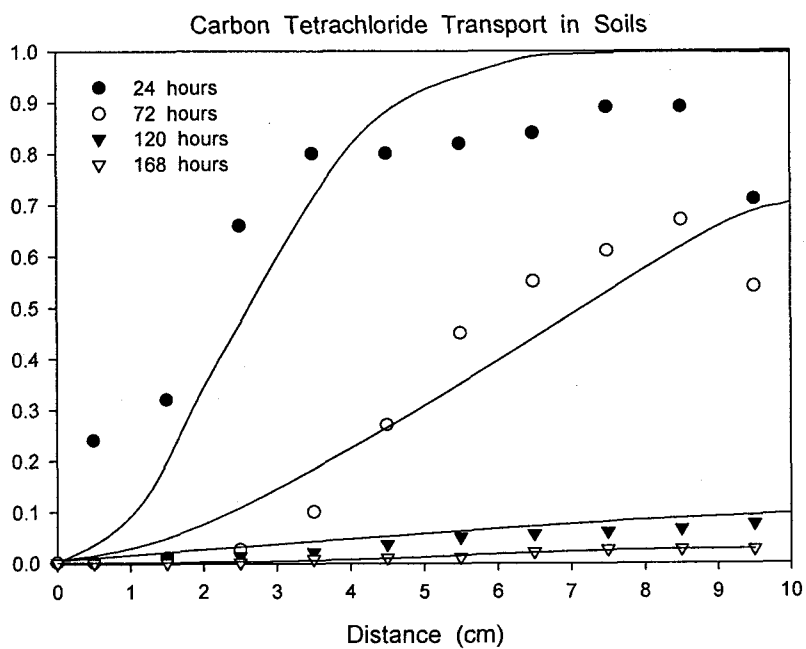


Figure 76. Carbon Tetrachloride concentration profile in the soil as a function of transport distance. Experimental conditions: electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); Voltage = 12 V.

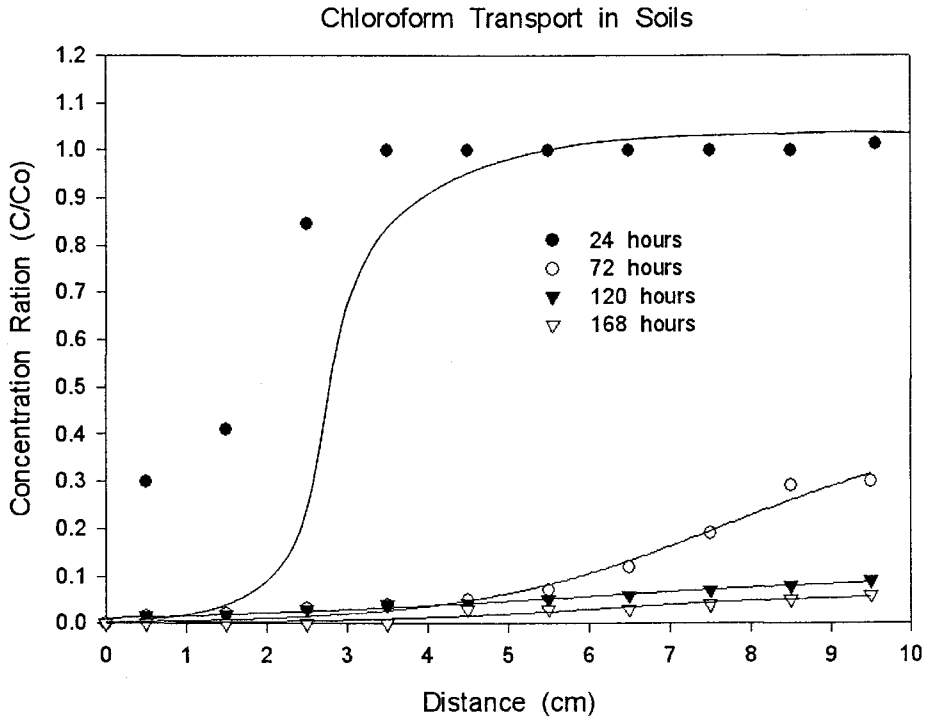


Figure 77. Chloroform concentration profile in the soil as a function of transport distance. Experimental conditions: electrolyte concentration =  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); Voltage = 12 V.

이들 그림에서, dot point의 데이터는 실험 자료이고 실선은 model simulation 결과이다. 이들 사이에 나타난 오차는 양극 방향에서 상대적으로 높았다. 이러한 결과는 hexane에 의한 추출효율이 불완전하였기

때문에 나탄 것으로 예측된다. 오염물질을 음극 전해조로부터 씻어낼 때, 유출물은 hexane 추출기를 통해 양극전해조로 펌프 되면서, 추출 후 유출물은 미소량의 오염물이 묻어있거나 토양으로 이동할 수 있다. 즉 음극전해조의 끝단에서 이러한 결과로 실험오차가 발생하게 된다. 이러한 낮은 유기화합물의 농도 때문에, 음극경계면에서 농도기울기는 증가하게 된다. 분자확산의 추진력은 농도기울기와 밀접한 관계가 있다. 결국 음극부근의 유기오염물은 시뮬레이션의 그것 보다 빨리 방출된다.

PAH 화합물의 DAS model을 풀기위해 비평형 선형등온식인  $\partial q / \partial t = k_r(K_d C_i - q)$ 가 이용되었다. EK장치로 처리하기 위한 phenanthrene을 DSA model로 해석하기 위해 사용된 수송인자들을 Table 19에 나타내었다.

Table 19. Simulation parameters of phenanthrene transport under influence of electrokinetics.

	Diffusion Coef. (cm <sup>2</sup> /hr)	Partition Coef. (L/kg)	EO Velocity (cm/hr)
Triton X-100 -37 days	0.02	30	0.06
Rhamnolipid -37 days	0.02	400	0.10
Rhamnolipid -60 days	0.02	400	0.10

	Initial Solute Conc.(mg/L)	Dispersivity (cm)	Desorption Rate Const. (hr <sup>-1</sup> )
Triton X-100 -37 days	50	1.0	0.001
Rhamnolipid -37 days	400	1.6	0.001
Rhamnolipid -60 days	1500	1.6	0.001

EK장치로 처리한 phenanthrene 수송을 시뮬레이션 하기위해 용액의 parameter를 Figure 78에 나타내었다.

<b>Organic Contaminant Transport</b>	<b>Nonequilibrium Linear Sorption</b>	<b>Initial concentration solution</b>	<b>Calculate</b>
		50	
size of time step(hr), dt	size of each grid(cm), dx	velocity (cm/hr)	times of calculation (total 4)
0.1	0.1	0.06	1
total time steps	total grids	Diffusion Coef. (cm <sup>2</sup> /hr)	Dispersisty(cm)
8880	100	0.02	2
theta	Initial contaminant concentration(mg/kg)	sorptionconstant, K2	sorption constant,k1
0.5	100	0	30
soil density(g/cm <sup>3</sup> )	waer content(w/w)	weight of total soil-solution mixture(g)	desorption rate constant, Kr
2.65	0.2	1000	0.001

Figure 78. The parameters input menu of the diffusion-advection-sorption moldel for phenanthrene under electrokinetic influence.

Figure 78에서, 함수량, 오염물의 농도, 토양-용액의 혼합물의 무게, 토양밀도, 수송거리, 및 작동시간은 본 실험과정에서 얻었다. phenanthrene의 확산계수는  $0.02 \text{ cm}^2/\text{h}$ 로 이는 유기염소화합물에서처럼 구하였다. 그리고 전해삼투유속(EOF<sub>R</sub>)은 실험결과로부터 결정되었다. Rhamnolipid 와 Triton X-100의 평균 EOF<sub>R</sub>는 각각 0.06과 0.1  $\text{cm}/\text{hr}$ 이었다. PAHcs 탈착실험으로부터 측정된 분배계수  $K_{d,cmc}$ 는 비평형 선형등온 식의  $K_d$  값으로 치환하여 사용하였다. Triton X-100과 rhamnolipid으로 처리한 phenanthrene의 분배계수  $K_{d,cmc}$ 의 측정값은 각각 30 과 400  $\text{L}/\text{kg}$  이었다. 유기염소화합물에 대한 수송시물레이션의 결과로부터 구한 분산도  $\alpha = 2.6 \text{ cm}$ 이다. 수용액중의 초기농도에 대한 파라미터는 계면활성제 용액중의 phenanthrene의 용해도로 치환되었다. Phenanthrene의 용해화 실험을 통해 구한 초기농도 phenanthrene 50  $\text{mg}/\text{L}$ 를 각각의 계면활성제 용액으로 사용하였다. 결국 탈착속도 상수를 phenanthrene의 수동에 대한 실험 자료를 분석하고 적용하는데 사용하였다. Figure 79의 dot point는 실험결과이고 실선은 model simulation의 결과이다. Triton X-100에 응용된 model simulation 결과는 실험결과에 거의 근접하였다. 실험결과와 model simulation 결과를 이용하여 Phenanthrene의 탈착속도( $0.001 \text{ h}^{-1}$ )를 구하였다. 그러나 이 model simulation은 rhamnolipid계에서는 적용할 수 없다.

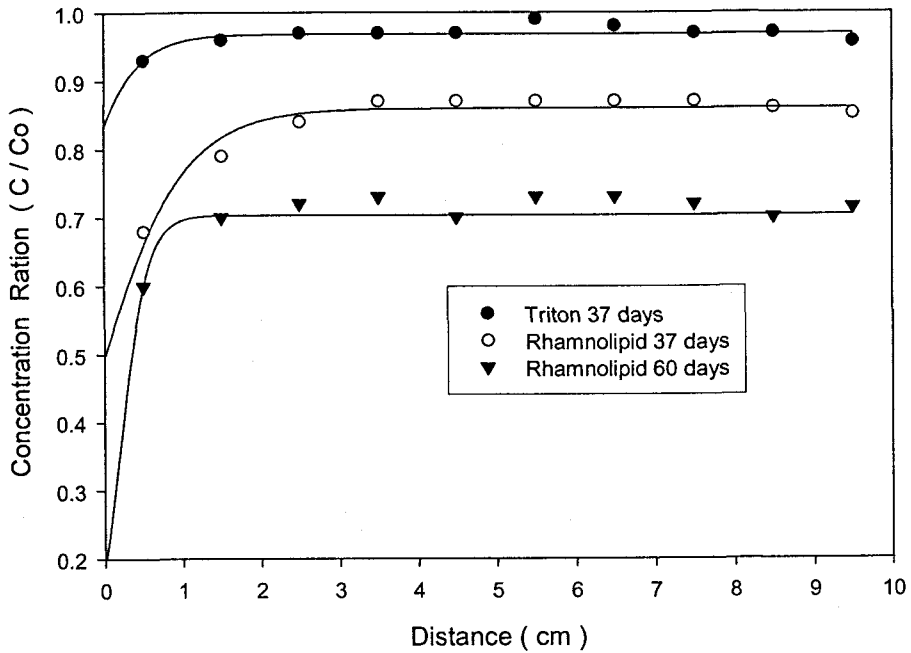


Figure 79. The phenanthrene concentration profile in the soil as a function of transport distance. Experimental conditions:  $10^{-2}$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; water content = 20%(w/w); voltage = 12 V; surfactant concentration = 10 CMC.

실험결과를 적용하기위해 초기 용질의 농도는 37과 60일의 작동기간동안 약 400과 1,500 mg/L로 각각 조절하였다. 실로 10 CMC에서 rhamnolipid중의 phenanthrene의 용해도는 8 mg/L로, 이는 simulation의 결과(400과 500 mg/L)보다 훨씬 적었지만 Rhamnolipid를 적용한 EK



Process로 제거된 용질의 농도에 의해 토양미생물의 증식속도는 증강하였다<sup>142)</sup>. 시뮬레이션과 실험 데이터사이의 오차는 EK process의 양극방향의 끝단에서 상대적으로 커진다. 이러한 현상은 역시 유기염소화합물의 수송 시뮬레이션의 결과에서도 발견되었다. 이 사실은 반응기 경계에서 확산력이 증가함을 의미한다. EK process에 의해 구한 phenanthrene의 이동 실험결과를 이용하여 비평형조건에서 선형수착 등온식에 기초한 수송모델을 시뮬레이션 한 결과, phenanthrene의 수착 행동은 선형적이었다. 그리고 Phenanthrene의 탈착속도상수(0.001 /hr)는 유기염소화합물(PCE, TCE, CCl<sub>4</sub>, 및 Choroform)의 그것(0.03-0.05 /hr)보다 작았다.

## 제 4 절 독성유기화합물로 오염된 농어촌 음용 지하수의 복원 및 정수처리를 위한 광촉매-광산화 공정개발에 대한 실험 및 검토

### 1. 재료

TiO<sub>2</sub>(P25)와 Type 304 stainless steel cloth(SS,37 μm, 4π × 10 cm<sup>2</sup>)는 Degussa Co.(Ridgefield park, NJ. USA), 와 MSC industrial supply Co.(Plainview, NY. USA)에서 구입 하였다. P25 분말의 일차 입자 크기는 40 μm 이며, 비표면적은 50 ± 1.5 m<sup>2</sup>/g 이며 결정은 20%-rutile과 80%-anatase로 구성되었다. 그리고 Aldrich로부터 구입된 Titanium (IV)isopropoxide(TIP), neodymium(III)acetylacetonate, palladium (II)acetylacetonate, iron(III)acetylacetonate, silver(I)acetylacetonate, silver nitrate(I) 및 hexachloroplatinum(IV)을 각각 사용하였다. 모든 화학 약품들은 분석용 등급으로 더 이상 정제함이 없이 사용되었다. 그리고 탈염수와 2차 증류수가 본 실험을 통하여 사용되었고 pH는 진한 NaOH 용액으로 조정되었다.

### 2. 국산 점토알갱이의 TiO<sub>2</sub> thin film 조제 및 혼입 방법

한국산 점토- TiO<sub>2</sub> 광촉매로 사용할 기질(고체 받침대)는 국내산으로 그 종류를 Table 20에 나타내었다.

Table 20. Kinds of substrates and photocatalystse used in this study.

Sample Number	Components	Sample Number	Components
1	Only organoclay	8	A.C.-2%
2	Mixtrure (5%-TiO <sub>2</sub> + A.C.-5%)	9	A.C.-5%
3	1%-TiO <sub>2</sub>	10	A.C.-10%
4	2%-TiO <sub>2</sub>	11	Bamboo charcoal-5%
5	5%-TiO <sub>2</sub>	12	Waste oystershell-5%
6	10%-TiO <sub>2</sub>	13	Oak charcoal-5%
7	A.C.-1%		A.C.(activated carbon)

본 실험을 수행하기 위하여, Figure 80과 같은 장치를 설계제작 하였다. 이장치는 다양한 점토알갱이들을 P25 현탁 수용액 및 TIP sol-gel 용액 중에서 일정한 속도로 끌어 올리거나 혹은 내리도록 설계되었다.

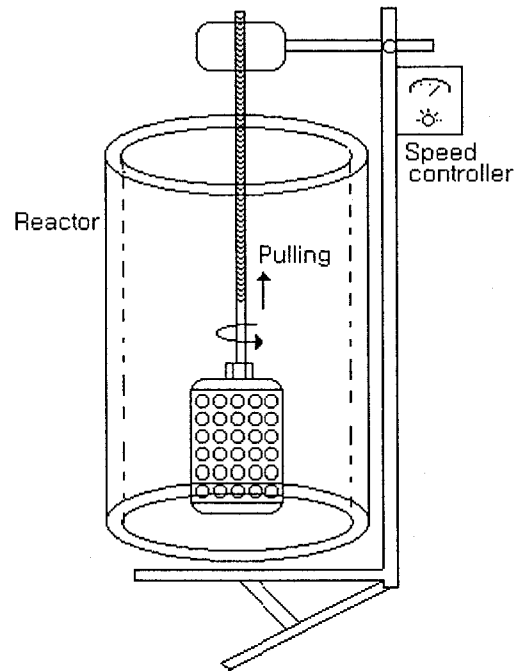


Figure 80. Schematic diagram of pulling system.

이 장치를 이용하여  $\text{TiO}_2$  thin film 조제 및 혼입하는 실험을 한다. 그리고 실험에서 coating 과 혼입횟수 및 그 함량을 조절한 다음 이들을 적당한 온도( $400\text{--}600^\circ\text{C}$ )에서 24 시간동안 소성 하였다. 그리고 coating 방법(Heating dip, sol-gel 및 spray)에 따른 각각의 실험과정을 Figure 81-83에 나타내었다.

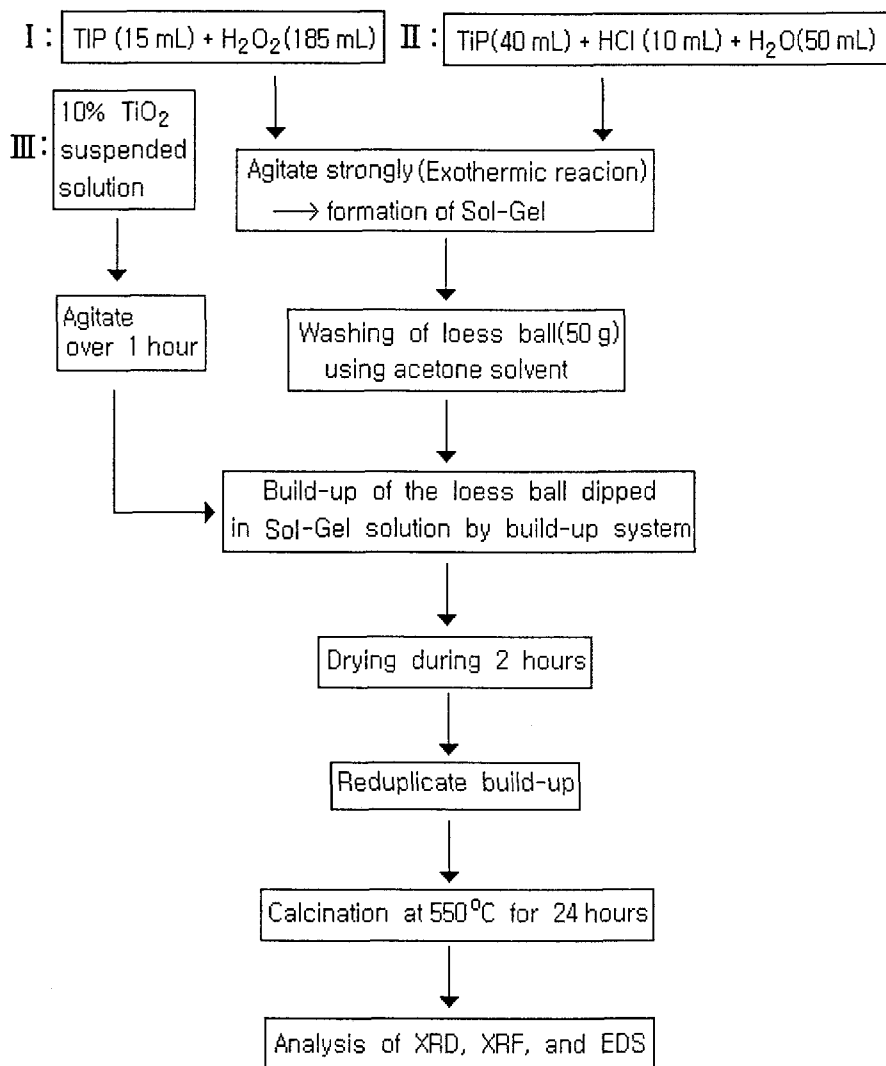


Figure 81. Schematic diagram for preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by Sol-Gel method.

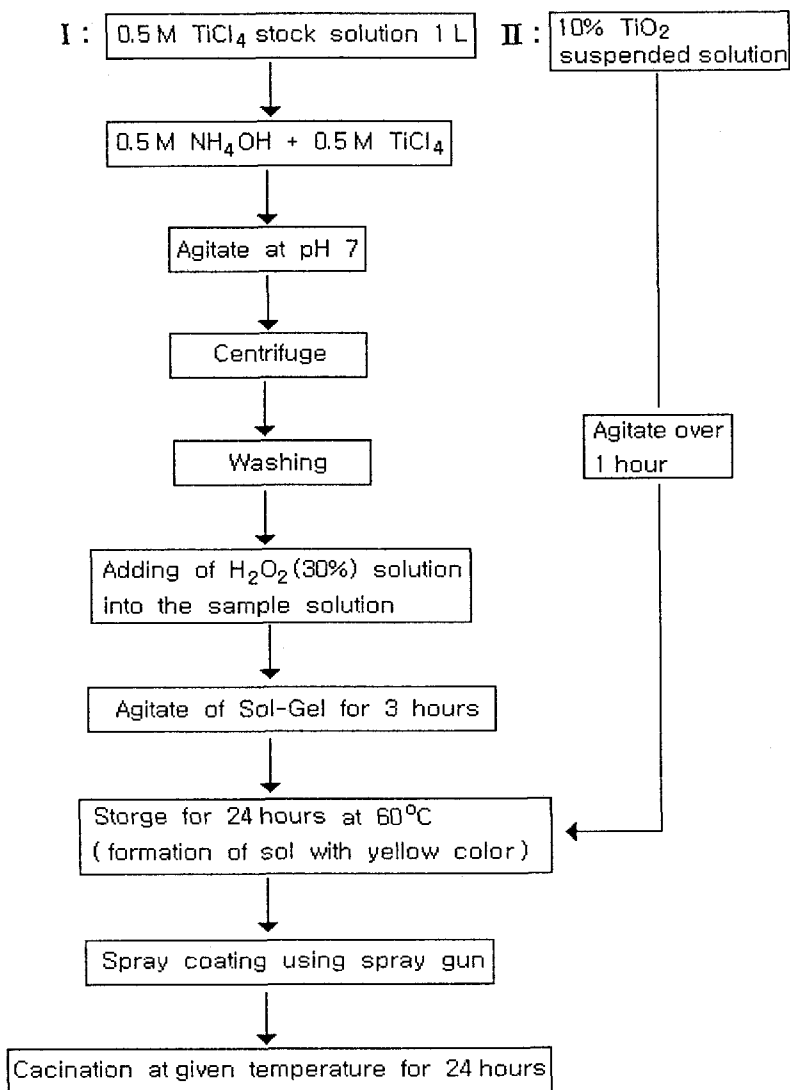


Figure 82. Schematic diagram for preparation of TiO<sub>2</sub> thin film by spray method.

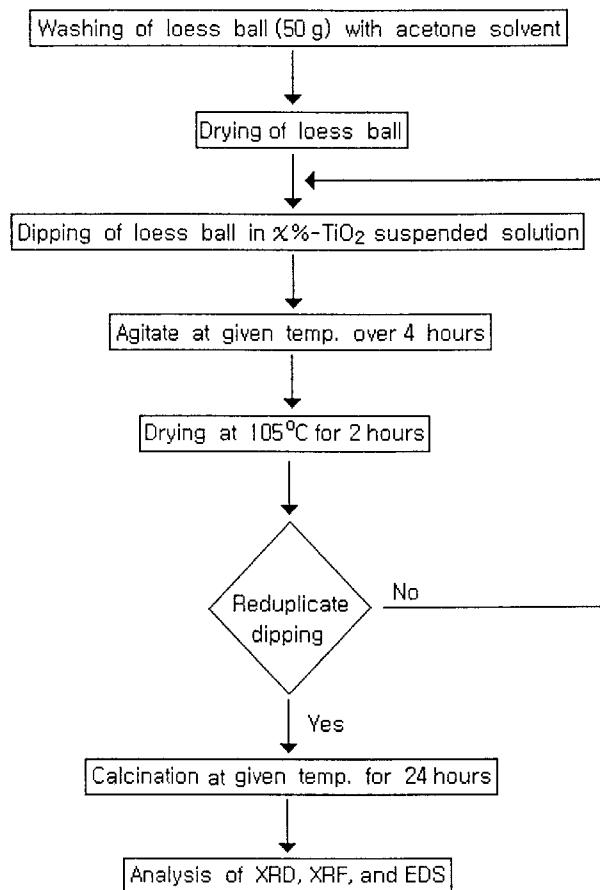


Figure 83. Schematic diagram for preparation of TiO<sub>2</sub> thin film by heating dip method.

### 3. 전이금속이온의 doping과 TiO<sub>2</sub> thin film 조제 방법

Metallorganic chemical vapor deposition(MOCVD) system을 제작하여 TiO<sub>2</sub> nanoparticle을 생산하였다. 이 hot-wall low-pressure 반응 장치의 개략 그림은 Figure 84와 같다. 수평으로 장치한 Aluminum metal 혹은 석영유리관의 반응기는 지름 7 cm와 길이 90 cm의 원통이며, 반응기의 중심부는 전기로로 가열한다. 그리고 이 반응기 중심부의 좌우 40 cm의 영역은 1,000°C 이상의 온도로 균일하게 유지되도록 하고, mechanical pump를 이용하여 반응기의 압력을 수 mTorr 까지 감압시킬 수 있도록 설계 제작하였다. 그리고 반응기내부에 일정속도로 회전이 가능한 회전석영유리관을 장치하고 이 유리관 내부에 소성된 황토 알갱이 등 지지체를 넣고 아르곤 운반기체와 산소기체를 유속을 달리 하여 통과시키면서, TiO<sub>2</sub> nanoparticles와 Nd<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup> 및 Pt<sup>4+</sup>이온을 coating하고 doping한다. 반응기 온도의 profiles는 doping 물질의 온도 함수를 고려하여 달리 조정한다(Figure 85). 또한 반응기의 중심온도는 ± 5.0K 정도로 일정하게 유지시킨다. 증착하기 전 지지체의 표면을 아세트론, 메탄올, 및 탈 이온수로 차례로 씻은 다음 TTIP(97%)를 Ti의 precursor로 하여 황토 지지체에 TiO<sub>2</sub> nanoparticles를 coating하였다. neodymium(III) acetylacetonate 등의 dopant와 TTIP를 구리용기(boat)와 증발용기에 각각 넣어 이 2개의 용기를 될 수 있는 한 매우 가까운 위치에 놓아둔다. 이 물질들의 증발온도(TIP: 323-350K; neodymium(III) acetylacetonate: 483-553K) 또는 TIP와 neodymium(III) acetylacetonate의 농도비를 변화 시켜 가면서, 지지체에 TiO<sub>2</sub>와 Nd<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup> 및 Pt<sup>4+</sup>이온을 동시에 증착한다. 이상의 실험과정에서, Argon (99.999%)기체는 운반기체로 사용되며 이 기체의 유속은 20 sccm으로,



반응기 중심부의 산소유속은 2 sccm으로 한다. Precursor의 유속은 bubbling chamber의 온도와 Ar 기체의 유속을 조정하여 조절하였다. 이 실험에서,  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 doping 온도는  $600^{\circ}\text{C}$  이었고 구리용기는 온도중심에서 bubbling chamber 방향으로 21.5 cm 떨어진 거리에 놓여졌다. 그리고 doping 농도는  $\text{Nd}^{3+}$  이온의 증착 온도의 함수로서 측정하였다.

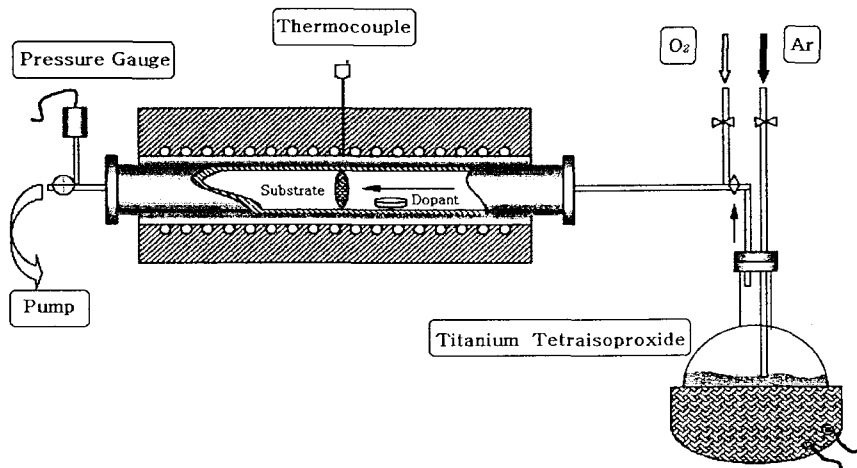


Figure 84-1. Schematic of metallorganic chemical vapor deposition system.

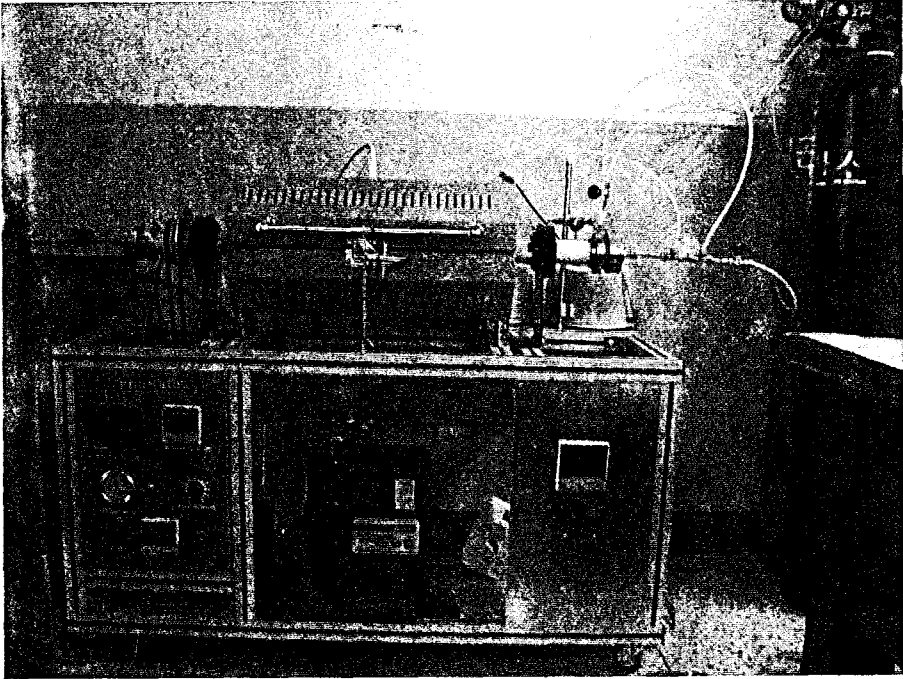


Figure 84-2. Photograph of metallorganic chemical vapor deposition system.

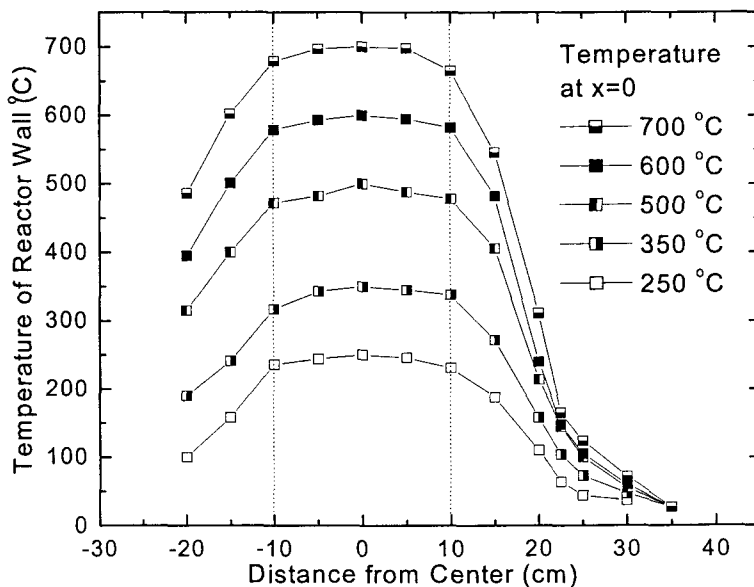


Figure 85. Temperature profiles of the hot wall reactor for 250, 350, 500, 600, and 700 °C setup central temperatures.

흑연결정 단색화 장치가 부착된 X-선 회절분석기(XRD: Rigaku D-Max B)를 이용하여  $\text{TiO}_2$ 와 (M) $\text{TiO}_2$  시료의 구조특성을 확인 하였다.  $\theta$ - $2\theta$  scans는 CuK $\alpha$  복사선을 이용하여 주사하고, 회절 피크의 반면 적과 정확한  $2\theta$  위치들은 XFIT software<sup>143)</sup>를 이용하여 얻어졌다. 시료의 조성들은 AlK $\alpha$  들뜸 복사선을 방출하는 SSI-M Probe가 달린 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)와 energy dispersive X-ray

spectroscopy(EDS)에 의하여 측정되었다. 이 장치를 이용하여 Ti의 2p, Nd의3d, 4d, O의 1s 및 C의 1s의 띠에 대한 고 분해능 scan들을 얻었다. TiO<sub>2</sub>의 nanoparticle의 조성을 측정하기 위해서 그리고 Ti와 Nd의 원자가전자 상태를 확인하기위해 Ti의 2p, Nd의3d, 및 4d의 띠가 사용되었다,

Amray 1810T scanning electron microscopy (SEM)를 이용하여 평균 입자크기와 표면상태를 측정하였다. 그리고 JEOL 2000 FX Transmission electron microscope(TEM)를 이용하여 nanoparticle 의 다결정성 고체의 구조와 Nano입자 크기를 확인하였다. 또한 488 nm laser 광원을 부착된 Lexel 95 dynamic light scattering(DLS) 장치에 의하여 입자크기의 분배현상을 검토하였다. 메탄올 용매 중에서 분산된 입자들의 엉김 현상을 감소시키기 위해 125 W, 50/60 Hz 초음파 세척기로 약 3분 동안 破碎한 다음, 빛산란 실험을 수행하기 전에 커다란 엉김 입자들을 제거하기 위해 0.45  $\mu\text{m}$  크기의 여과지로 여과하였다.

#### 4. 광반응기 제작

회분실험을 위한 광반응기의 개략적 그림은 Figure 86과 같다.

이 장치는 안지름 20 cm, 와 높이 30 cm의 용기 내부에 거울 처리한 cylindrical pyrex-glass와 stainless steel의 외피로 구성 되었다. 그리고 이 장치의 중심부는 power supply에 연결된 UV lamp( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ , Ace Glass Inc. 의 저압 수은 램프)의 광원을 장치하도록 되어 있으며, 이 장치에서 발생하는 열에너지는 찬 공기로 냉각 시킨다.

이장치는 중심부의 광원에서 가장 가까운 거리에 수개의 구멍에 cylindrical pyrex-glass tube의 pellet이 장치되도록 하였으며, 여기에 일

정량의 thin-film 광촉매 알갱이를 넣거나 stainless steel cloth나 quartz glass tube 표면에 코팅된 thin film을 장치한다. 그리고 별도로 반응과정 중에 pH controller로 실험용액의 pH를 일정하게 유지하였다. 그리고 이 장치 내부에 적당한 pH로 조정된 실험용액을 넣고 공기를 불어 넣어 교반과 함께 광반응 산소를 포화 시켰다.

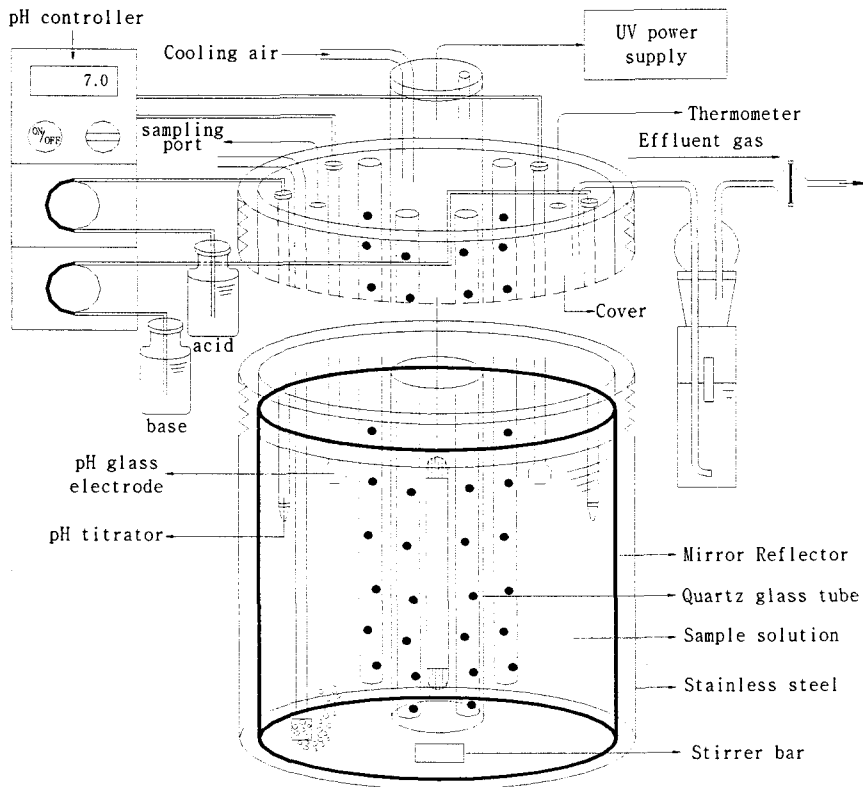


Figure 86. Schematic diagram of photocatalytic reactor for batch experiment.

연속 흐름용 광촉매-광분해 장치의 개략그림을 Figure 87에 나타내었다.

100 cm 길이의 석영유리관(안지름: 7.5 cm)의 연속 흐름용 광촉매 반응용기에 시료용액의 순환, 과산화 수소용액의 공급 및 광산화 반응 후 유출물을 채취할 수 있는 valve를 장치하였다. 그리고 광 반응기중에 광촉매 알갱이를 충전하고 용기 중심부에 lamp를 넣을 수 있는 석영관을 넣어 두었다. 그리고 일정유속으로 공기를 포화 시키고 일정 pH로 조정 한 시료용액과 과산화수소 용액을 pump로 광 반응기에 각각 공급하였다. 또한 광 반응기에 UV lamp(최대 파장: 385 nm, 및 245 nm, 8.0 watt)로 조사하면서 일정시간 마다 T자형 cork에서 분석용 용액을 일정 양씩 분취 하였다.

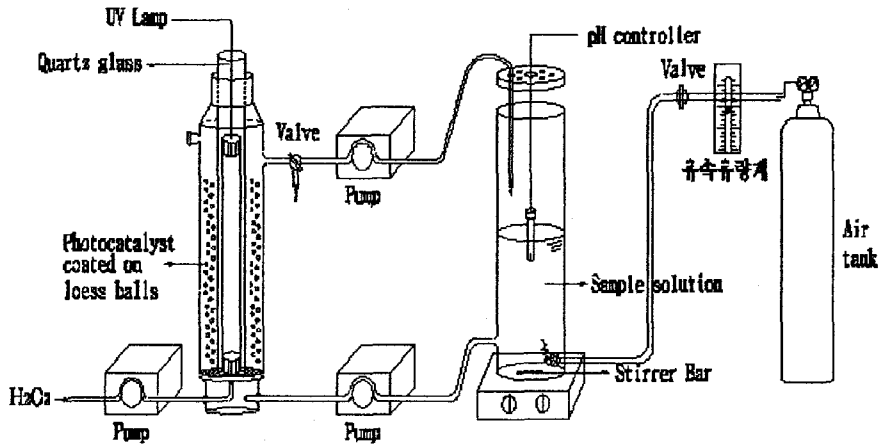


Figure 87. Schematic of photocatalytic reactor for continuous flowing test.

본 실험의 광반응장치는 다양한 규격의 Plastic tube(M-7<sup>®</sup> plastic, American Energy Technologies, Inc., Green Cove Springs, FL)로 제작되었다. 반응기의 안지름은 0.25 와 0.5 인치이다. 반응기의 외피 두께는 0.0625 인치이다. M-7<sup>®</sup> plastic 재료는 기계적으로 매우 안정하며, 태양광중 근 자외선(300 - 400 nm)파장을 투과하는 성질( 0.125 인치의 M-7<sup>®</sup> plastic은 약 80% 이상의 근자외선 파장을 투과함)을 가지고 있다<sup>144)</sup>. 전형적인 광반응장치의 개략그림은 Figure 88과 같다.

Figure 88의 광반응장치는 25, 50, 75 및 100 cm의 지점에 각각 시료를 채취할 수 있도록 설계되었다. 그리고 평평한 금속판(aluminum) 반사체 위에는 4개의 광반응기(Figure 88-b)가 장치되어 있고, 그곳에는 Nd(Pt, Ag)-TiO<sub>2</sub>-황토-Zeolite 과립 알갱이의 광촉매가 충전 되어있다. 이 광반응기의 간격은 서로서로 15 cm 그리고 반사체위로 8 cm 떨어지도록 하여 장치 되어있다. 태양광-광촉매산화반응 장치를 작동하는 동안, 최대의 태양광이 입사할 수 있도록 남향으로 30°가 되도록 수직방향으로 세워두었다. 그리고 입사광의 세기를 285-385 nm 범위의 Radiometer를 이용하여 측정하였다. 시료를 일정시간 마다 채취하여 분석하였다. 실험시료로 BTEX 화합물을 사용하였다. 광분해하기 전, 어두운 곳에서 30 분 동안 기계적으로 교반하거나 흘려보내어 실험용액과 광촉매 사이의 흡착과 탈착 평형을 유지하였다. 그리고 광분해하는 동안 일정간격 마다 시험관이나 vial에 일정양의 용액을 분취하여 분석하였다.

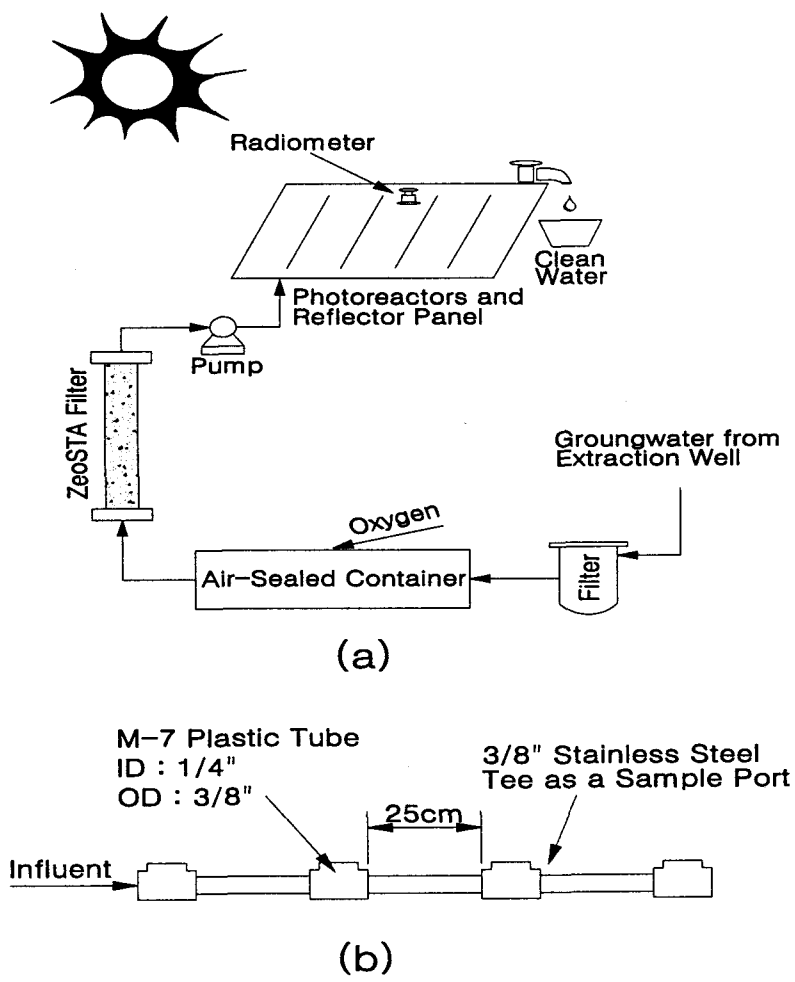


Figure 88-1. Schematic of the experimental setup used for the field test(a); Detail schematic of a typical photocatalytic-photoreactor(b).



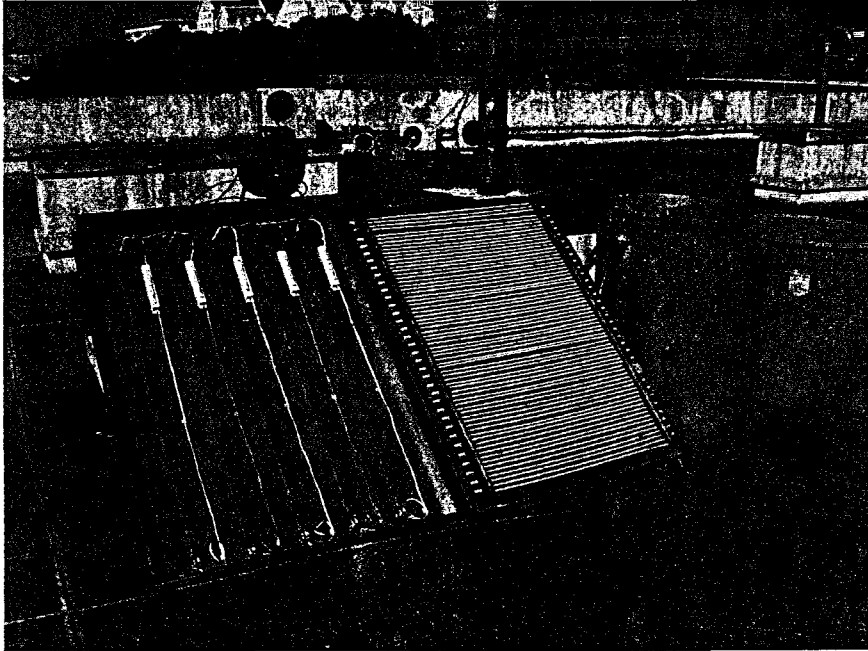


Figure 88-2. Photograph of the pilot-scale setup used for the field test with the SUN right.

## 5. 실험방법 및 분석

각각의 분취용액을 UV검출기(280 nm)와 column[bis-phenol A: Phenomenex Luna 5 $\mu$ -C<sub>18</sub>(2)(150 × 4.60 mm), 유기산: Supelcogel C-610H(30 cm × 7.8 mm)]이 부착된 HPLC(Sykam S2100)로 분석하였다. 그리고 2-CP에 대해서 65% acetonitrile solution을 그리고 bis-phenol A는 100% acetonitrile를, 또한 유기산은 1.0% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 각각의 용리액으로 사용하였다.

Cl<sup>-</sup> 이온 함량은 전기화학 검출기와 Dionex Pax-100 metal-free 음이온 컬럼(25 cm × 4.6 mm)이 부착된 이온 크로마토그래프(Dionex Bio LC Ch10% 191 mM NaOH 혼합물을 사용하였고 유속은 1 mL/min이며 주입 루프양은 50  $\mu$ L 이었다.

BTEX 화합물 농도는 EPA 실험방법 8020에 따라 기체 크로마토그래피(GC)법에 의하여 분석하였다. PAT-30 Auto sampler(College Station, TX. USA)가 부착된 Hewlett-Packard 5890 series II (Palo,Alto, CA.,USA) GC를 그리고 OIC 4460A 시료농축기(College Station, TX. USA)를 각각 사용하여 BTEX를 분석하였다. 분취용액에 대한 총 유기탄소(TOC)는 TOC분석기(Simadzu)로 그리고 Cl<sup>-</sup> 이온 함량은 전기화학 검출기와 Dionex Pax-100 metal-free 음이온 컬럼(25 cm × 4.6 mm)이 부착된 이온 크로마토그래프(Dionex Bio LC Chromatography)를 이용하여 분석 하였다. 그리고 용리 용액은 80% H<sub>2</sub>O, 10% acetonitrile 과 10% 191 mM NaOH 혼합물을 사용하였고 유속은 1 mL/min 이며 주입 루프양은 50  $\mu$ L 이었다. 광원으로부터 방출되는 광량의 세기는 total UV radiometer( Eppley Laboratory, Inc., Newport, RI. USA)를, pH의 조절은 pH/ORP controller -800

series(Oakion, Singapore)을 그리고 용존산소의 측정을 위하여 DO meter(Orion, model 810A+)을 각각 사용하였다.

## 6. 실험결과 및 고찰

Table 20의 기질과 제조된 한국산 점토-한국산 점토-  $TiO_2$  광촉매에 대한 XRF 분석결과는 Table 21과 같다. SH-1는 광촉매 조제시와 동일한 조건으로 열처리한 한국산 점토로 그 분석결과는 Table 21과 같다. 여기에서 주목할 점은  $TiO_2$ 의 함량은 0.410%의 바탕값을 갖고 있다. 여기에  $TiO_2$ 를 혼입하고 coating하여 열처리한 광촉매를 분석한 결과 이들의 값은 혼입 혹은 coating한 함량과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 예컨대 시료번호 SH-6는 약10%의  $TiO_2$  함량을 보여준다. 그리고 Table 21의 시료번호 SH-7에서 SH-13까지의 한국산 점토와 일정양의  $TiO_2$ 로 coating하여 적당한 온도로 가열 처리한 광촉매알갱이에 대한 XRD Patterns는 Figure 89와 90에 나타내었다.

Table 21. XRF-Analytical results for surface-powder of substrates and photocatalysts.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
SH-1	51.79	37.72	4.460	0.410	0.020	0.380	0.520	0.300	1.100	0.040	0.009
SH-2	49.16	35.12	3.900	6.360	0.400	0.400	0.500	0.290	1.090	0.080	0.005
SH-3	51.16	37.18	4.330	1.560	0.360	0.360	0.510	0.400	1.090	0.030	0.010
SH-4	50.63	36.80	4.260	2.530	0.360	0.360	0.510	0.300	1.080	0.040	0.008
SH-5	49.16	35.22	3.910	5.980	0.350	0.350	0.490	0.270	1.070	0.040	0.005
SH-6	46.78	33.03	3.460	11.63	0.330	0.330	0.460	0.270	1.040	0.060	0.002
SH-7	51.75	37.65	4.430	0.410	0.370	0.370	0.530	0.300	1.100	0.030	0.012
SH-8	51.54	38.23	4.410	0.390	0.370	0.370	0.510	0.290	1.040	0.030	0.013
SH-9	51.46	38.11	4.350	0.390	0.400	0.400	0.520	0.290	1.060	0.030	0.013
SH-10	51.73	38.27	4.490	0.390	0.440	0.440	0.520	0.300	1.090	0.040	0.013
SH-11	51.50	38.30	4.380	0.370	0.370	0.370	0.530	0.280	1.110	0.050	0.013
SH-12	49.36	36.19	4.070	0.340	3.750	3.750	0.510	0.310	0.990	0.030	0.010
SH-13	51.47	38.35	4.470	0.420	0.480	0.480	0.530	0.300	1.080	0.030	0.012

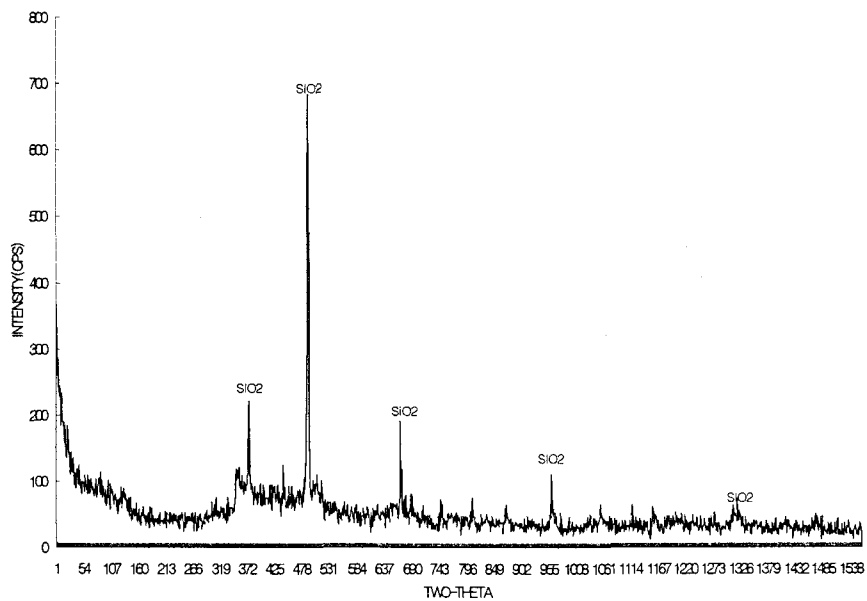


Figure 89. XRD patterns for surface-powder of sample SH-1.

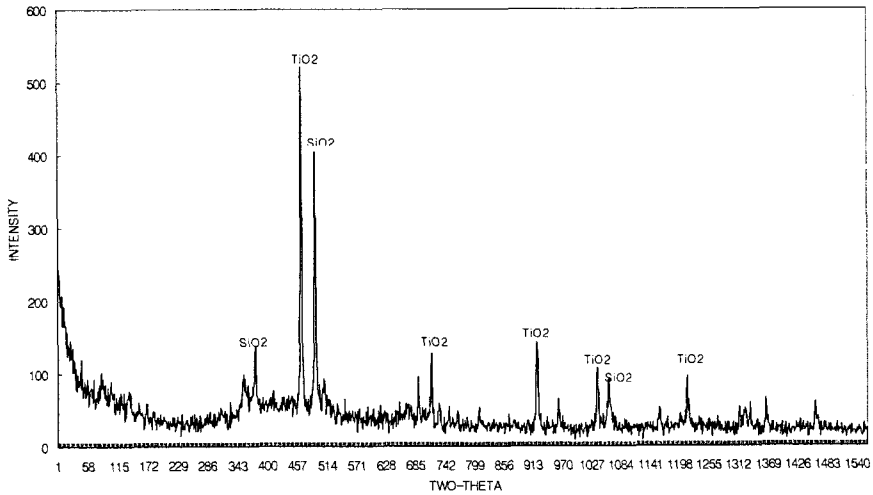


Figure 90. XRD patterns for surface-powder of sample SH-6.

Figure 89-90은 시료번호 SH-1과 SH-6의 표면분말에 대하여 분석한 X-선 회절그림이다. 그리고 다른 시료번호에 대한 XRD 분석결과는 본 보고서에서는 생략 하였다. Figure 89-90의 XRD patterns에서 보면,  $\text{TiO}_2$  함량의 증가(SH-1:0% 와 SH-6; 10%)에 따라 XRD patterns 의 강도가 증가함을 보여주고 있다. 그리고 이들의 patterns는  $2\theta$  48.03(hkl=200)에서 가장 큰 강도를 보여준 것으로 보아 이는 anatase형  $\text{TiO}_2$  임을 확인 할 수 있었다. 그리고 우리가 조제한 점토- $\text{TiO}_2$ 광촉매는 기계적으로 매우 안정하며, 표면적이 매우 크기 때문에 광촉매효율이 증가시켜 될 것으로 예상된다.

Hot wall reactor의 중심부분의 온도를 달리하면서 황토 알갱이나 원통형막대위에  $\text{TiO}_2$  nanoparticle을 coating시킨  $\text{TiO}_2$  film의 XRD pattern

를 Figure 91에 나타내었다.

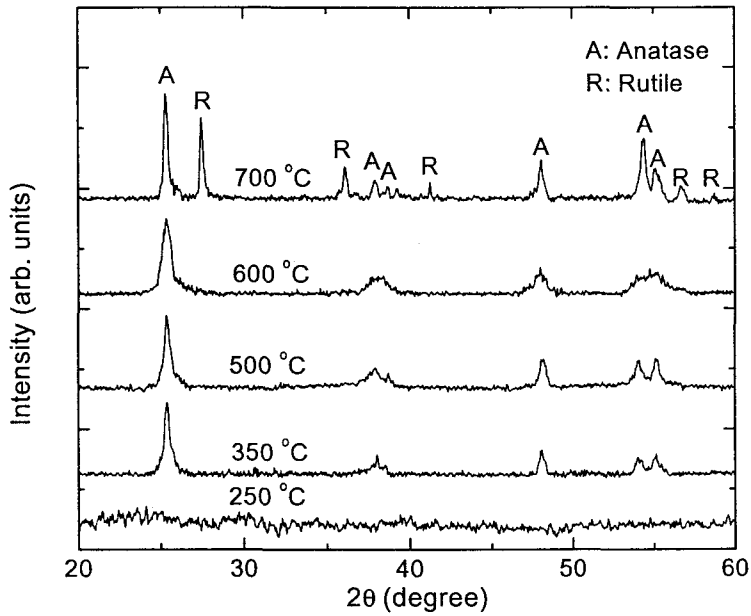


Figure 91. XRD patterns of pure TiO<sub>2</sub> particles deposited at 250, 350, 500, 600, and 700 °C.

이 TiO<sub>2</sub> nanoparticle 들은 220 °C로 가열된 TTIP bubbler로 조제되었다. 그리고 운반기체인 Ar의 유속은 2 sccm이고 산소의 유속은 20 sccm 이었다. 250 °C의 증착온도에서, X-ray 회절피크는 나타나지 않는 것으로 보아 비정질구조임을 알 수 있다. 증착온도를 250 °C까지 증가시

키면, Anatase형  $\text{TiO}_2$  nanoparticle이 생성되기 시작하고 이것은 (101), (004), (200), (105) 및 (211)의 회절특성 피크를 보여준다. 증착온도를 350에서 600°C로 증가시키면, 회절피크는 넓어진다. 이는 온도 증가에 따라, 입자크기가 감소함을 알 수 있다. 700°C 이상에서는 Rutile형  $\text{TiO}_2$  nanoparticle이 생성되기 시작한다. 그리고 이것은 회절피크는 anatase의 그것 보다 좁아지게 된다. Scherrer's 식을 이용하여  $\text{TiO}_2$  nanoparticle의 평균결정입자 크기를 결정하였는데, 그 크기의 순서는 350, 500, 600, 및 700°C에 따라  $34\pm 3$ ,  $29\pm 3$ ,  $27\pm 3$  및  $30\pm 3$  nm 순으로 계산되었다. 우리는 600°C에서  $\text{TiO}_2$  nanoparticle에  $\text{Nd}^{3+}$  이온을 doping 하였다. 그러나 Nd는 X-선 회절피크에 나타나지 않았다. 이 사실은 대부분의 dopant ion은 치환이나 틸새기 자리를 이용하여  $\text{TiO}_2$  입자 사이에 내포됨을 의미한다.

Figure 92에  $\text{TiO}_2$  nanoparticle에 대한 TEM의 밝은 부분의 영상을(왼쪽), 회절모양(삽입부분), 및 그들 각각에 대한 분배상태(오른쪽)를 각각 나타내었다. 700°C에서 증착된 것을 제외하고 모든 시료들은 anatase형을 나타내었다.

분말입자의 크기와 분배상태는 어두운 부분의 영상과 시판하고 있는 분석 자료(Scion Image)<sup>145)</sup>를 이용하여 통계학적으로 비교 분석하였다. 입자크기 분배의 막대그림은 작은 분배꼬리를 갖고 있는 비교적 균일한 입자임을 알 수 있다.  $34\pm 3$ ,  $29\pm 3$ ,  $27\pm 3$  및  $30\pm 3$  nm의 입자 크기는 350, 500, 600, 및 700°C에서 합성된 입자로부터 측정되었다. 이들의 결과는 XRD로 측정된 입자크기와 잘 일치한다. 600°C에서  $\text{TiO}_2$  nanoparticle에 doping한  $\text{Nd}^{3+}$  이온 입자의 크기는 평균 약 22 nm이었다. 그리고 이 구조는 Tetragonal Bravais 격자구조임을 알 수 있다. 즉 이 입자는 nanoparticle로 황토 알갱이나 황토 원통형 막대라는 지지체에 film의



형태로 coating 되었음을 알 수 있다. 또한 dope된 입자의 크기는 600°C에서 증착된 순수한 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기와 비슷하였다.

TEM의 결과를 이용하여 TiO<sub>2</sub> nanoparticle 입자의 크기를 coating 된 기질의 온도 함수로 Figure 92의 오른쪽에 나타내었다.

입도에 따른 입자크기의 변화는 크지 않다. 그리고 최대 입자크기의 차이는 15 nm이었다. Anatase TiO<sub>2</sub>형으로부터 Rutile형으로 변환은 700°C에서 나타난다. Anatase nanoparticle 크기는 반응장치의 중심부분 온도가 증가함에 따라 약간씩 감소한다. 전이온도이상에서, Rutile형이 출현하면 입자의 크기는 감소하기 시작한다. TiO<sub>2</sub>가 생성하는 동안, 복잡한 속도론이나 다른 증착조건 때문에, MOCVD 과정에서의 anatase 성장속도와 기질의 온도 사이의 관계는 sol-gel방법 등으로 coating 된 물질을 소성할 때의 온도와 서로 달리 나타난다. 이 연구에서 사용된 MOCVD 방법은 동시증착과 소성과정이 포함된 1단계 과정으로 이루어진다. 황토 알갱이(황토원형막대)와 관계된 소성온도의 효과와 TTIP 농도와 분해와 관계된 증착속도의 효과가 서로 경쟁하기 때문에 MOCVD에서 생성된 anatase 입자크기가 서로 달리 나타날 수 있다. 만일 입자들이 성장하는 동안 기질온도와 관련된 소성온도가 지배적이라면 입자크기는 온도의 증가에 따라 열역학적으로 보다 증가하게 된다. 이러한 사실은 이전의 연구에서 밝혀진 바 있다<sup>146-148</sup>. 만일 증착속도의 효과가 입자의 성장과정을 지배한다면 핵의 성장속도가 증가하면 작은 입자의 성장 속도에 관여하는 온도는 증가할 것으로 예상된다. 이와 같은 사실은 본 연구의 증착과정에서도 나타났다.

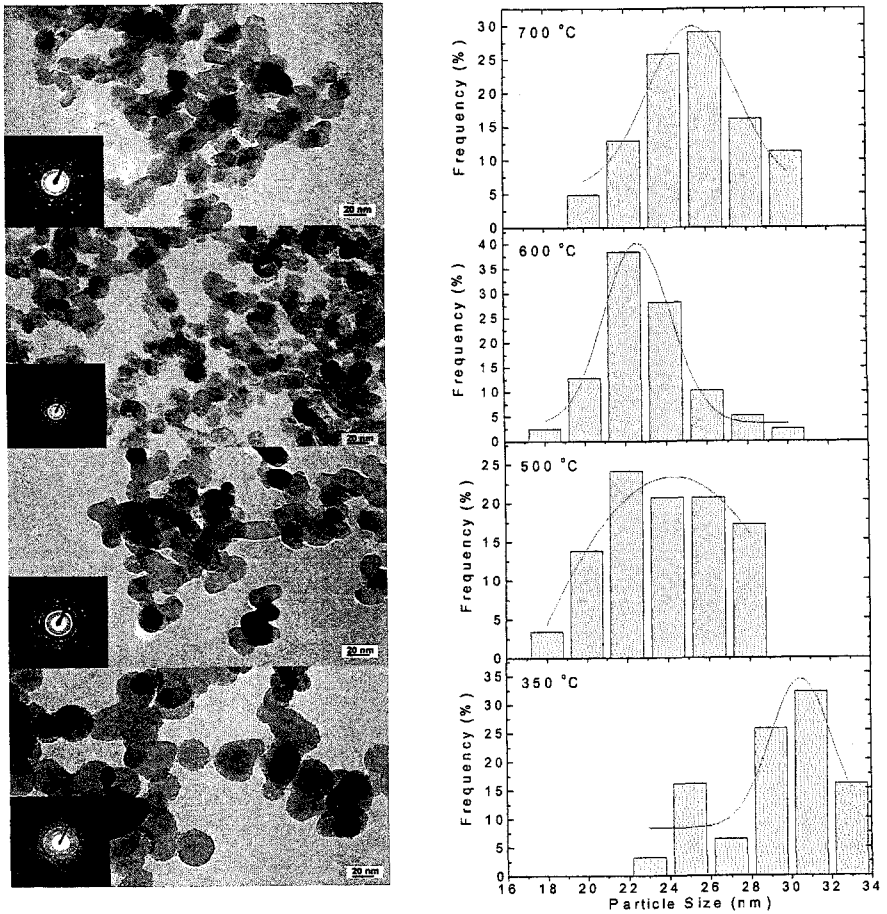


Figure 92-1. TEM bright field images(left column), diffraction patterns(insert), and particle size distribution histograms(right column) of pure TiO<sub>2</sub> deposited at (A) 350°C, (B) 500°C, (C) 600°C, and (D) 700°C.

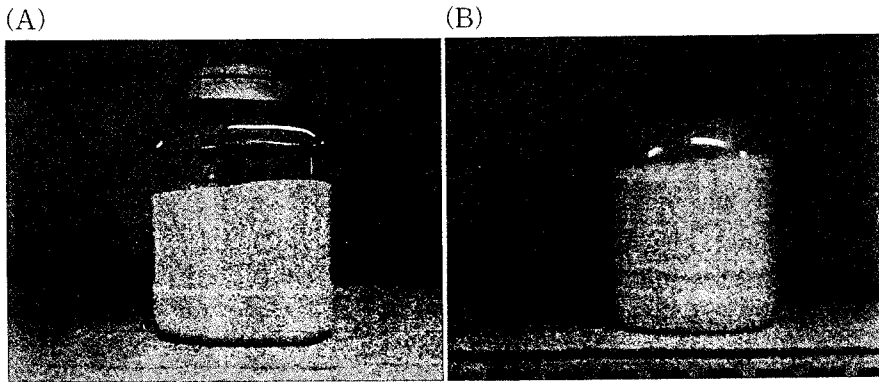
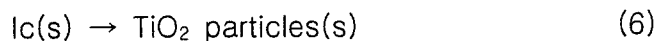
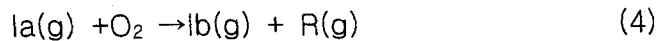
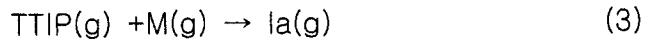


Figure 92-2. Photograph on the (Pt)TiO<sub>2</sub> deposited on Silica-gel grains(A) and (Ag)(Pt)TiO<sub>2</sub> deposited on Zeolite-loess balls(B) produced by Figure 84-2.

MOCVD 시스템을 이용한 TiO<sub>2</sub> 입자들의 생성에 대한 mechanism은 다음과 같다.



이상의 4개의 속도론적 과정을 살펴보면, (3) 낮은 온도 영역에서 TTIP증기와 산소가 기계적으로 도입되어 혼합되고, TTIP 증기는 운반 기체, (M) Ar과 혹은 보다 높은 활동도를 가진 중간체 Ia를 생성하기

위해 2번째 TTIP 분자와 충돌함으로써 활성화된다. (4) 보다 높은 온도 영역에서, TTIP와 O<sub>2</sub>가 반응하여 TiO<sub>2</sub> monomer들이 생성된다. 그리고 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O와 같은 부산물 R이 생성된다. (5) Ib와/혹은 Ic의 충돌 메커니즘에 따라 기체상의 균일핵심생성 과정에 의해 큰 Cluster, Ic를 생성하기 위해 TiO<sub>2</sub> monomer, Ib를 응축시킨다. (6) 기질(황토 알갱이)표면에 TiO<sub>2</sub> 입자들이 증착된다. 입자의 크기에 영향을 주는 부가적인 인자인, 온도의 증가는 기체상의 열팽창을 증가시킨다. 높은 온도영역에서 성장 온도가 높아짐에 따라 TTIP의 농도는 감소된다. 예컨대 이것은 증착과정 동안 총 기체의 유속이 일정하게 유지되기 때문에 응축영역에서는 TTIP의 머무름 시간을 감소시킨다. 즉 낮은 농도 와 머무름 시간을 갖는 TTIP는 TiO<sub>2</sub> monomer의 평균자유행로를 크게 증가시켜 충돌빈도를 감소시킬 수 있다. 입자성장 온도가 증가함에 따라, TTIP의 분해속도가 증가하고 TiO<sub>2</sub> monomer의 수도 아울러 증가한다. 그러나 TTIP의 농도가 감소시키기 때문에 이들의 핵심 성장속도는 감소된다. TiCl<sub>4</sub>로부터 TiO<sub>2</sub> nanoparticle이 생성한다는 비슷한 결과들이 다른 실험을 통하여 역시 관찰된 바 있다<sup>149-153</sup>.

성장온도가 상전이 온도를 초과하였을 때 anatase 입자의 크기는 증가한다. 이것은 소성효과로 인하여 나타날 수 있다. 증착된 복수상의 입자들의 입자 알갱이 크기는 전체적인 증착시간 동안 반응장치 중에 입자들이 남아 있으면 그만큼 계속 증가한다. 더욱이 Edelstein 등<sup>154</sup>에 의해 제안된 모델을 해석하면, 입자의 알갱이 성장속도는 내부소결 고(밀)도화 속도보다 빠르다. 상대적으로 낮은 온도에서, 어떠한 다른 상도 anatase에 혼입되어 있지 않기 때문에 anatase상의 성장상태는 내부소결 고(밀)도화 상태에 속한다. 높은 온도에서는 anatase matrix로부터 rutile 상이 형성되기 때문에 내부소결 이나 내부소결 고(밀)도화의 성장모델이

공존하게 된다. 700°C 이상에서 Degussa P25를 소성 하였을 때 이런 비슷한 실험결과가 얻어진 바 있다. 이러한 과정에 대한 더욱 자세한 메커니즘을 검토하기 위해서는 보다 더 많은 실험이 요구된다.

성장온도의 함수로서 입자크기의 분배를 검토한 결과, 600°C에서 증착된 순수한 TiO<sub>2</sub> nanoparticle의 최소 평균 입자크기는 18nm 이었으며, 이는 가장 좁은 입자크기의 분배상태를 가진다. 따라서 TiO<sub>2</sub> nanoparticle film에 Nd<sup>3+</sup>이온을 doping하기위해는 위에서 논의한 최적 실험조건들을 검토하여야한다. 1.0 at. % Nd<sup>3+</sup>이온을 doping한 그리고 doping하지 않은 TiO<sub>2</sub> nanoparticle에 대한 EDS 결과를 Figure 93에 나타내었다.

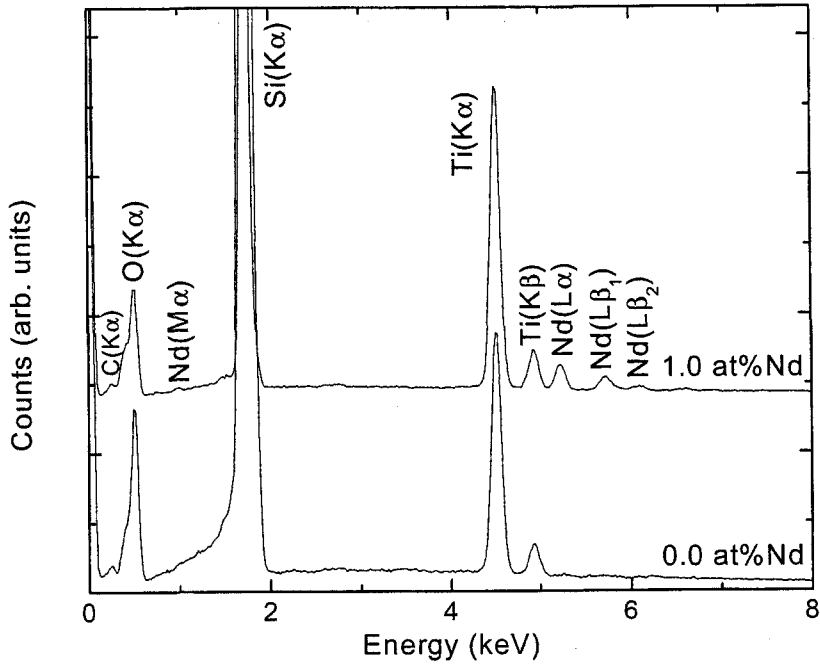


Figure 93. EDS spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with 0 and 1 at. % of Nd<sup>3+</sup>.

Figure 93의 코팅 물질에 대한 Ti, Nd, 및 O의 피크가 그리고 황토 알갱이의 기질로부터 연유된 C의 피크가 각각 관찰되었다. EDS에 의해 측정된 Ti, Nd, 및 O 피크의 농도는 XPS 결과의 실험범위 이내에 일치하였다.

600°C로 소성한 황토알갱이에 1.0 at. %  $\text{Nd}^{3+}$  이온을 혼입한  $\text{TiO}_2$  film에 대한 XPS의 분석결과를 Figure 91에 나타내었다. 이 결과에 따르면 Nd (III) 농도는 1.02 at. %로 관찰되었으며 Ti, O, Nd의 3개 피크가 효과적으로 분리되었다. 산소 피크를 제외하고, 458.2 eV와 464.1 eV에서, 2개의 Ti 피크 [ $\text{Ti}(2\text{p}_{3/2})$ 와  $\text{Ti}(2\text{p}_{1/2})$ ]가 나타나고 있는데, 이는  $\text{TiO}_2$  thin film 중에서 서로 다른 원자결합 환경을 갖고 있음을 말한다. 그리고 5.7 eV 결합 에너지가 이동된 것으로 보아 이는 Anatase형  $\text{TiO}_2$  film 구조를 가지고 있음을 보여준다.

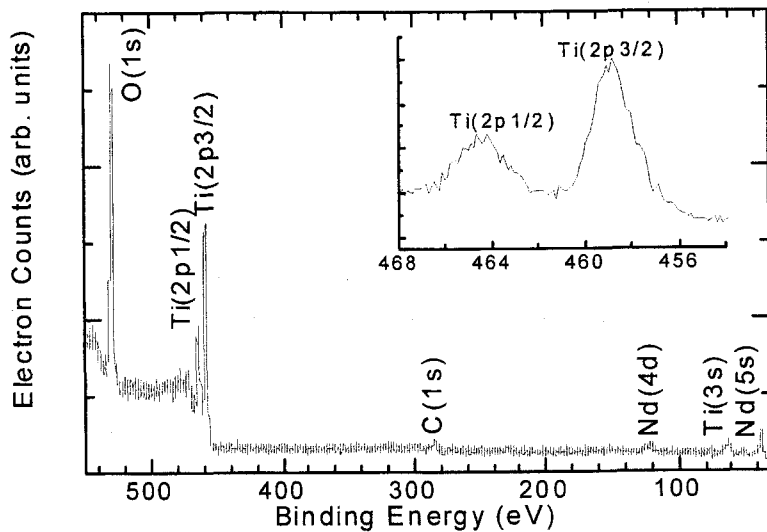


Figure 94. XPS patterns for the  $\text{TiO}_2$  thin film doped with Nd(III) on loess balls produced in Korea.

다양한 종류의 지지체에(SS, QGT=Quartz Glass Tube, 및 SG) 전이 금속들을 doping 한  $\text{TiO}_2$  thin film을 이용하여 2-CP를 광분해 시킨 결과를 Figure 95-96에 나타내었다. 그리고 1.0%  $\text{TiO}_2$  현탁용액을 사용한 2-CP의 광분해 실험결과와 비교하였다.

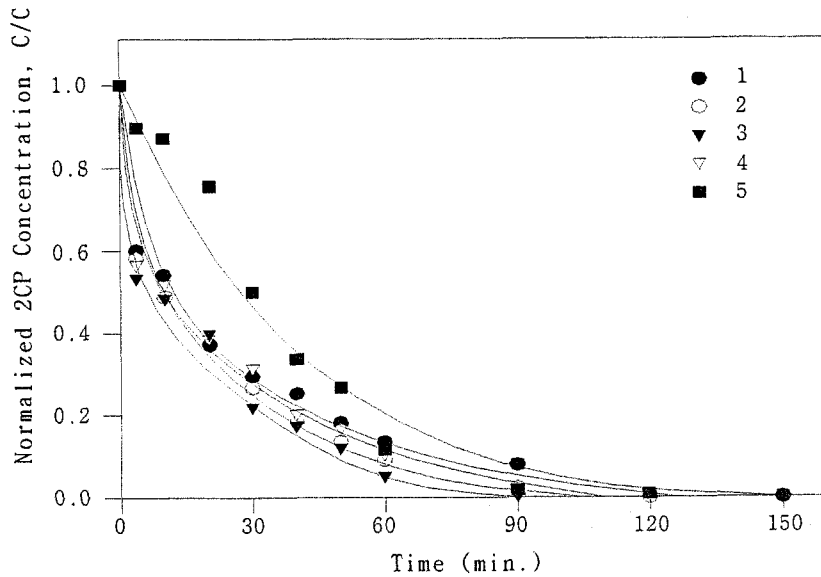


Figure 95. Comparison of 2-CP photodegradation by 1.0%  $\text{TiO}_2$  thin films doped with four different transition metal on outside of QGT( $15 \times 2.723\pi \text{ cm}^2$ ), and by  $\text{TiO}_2$ -QGT thin film.[  $\text{TiO}_2$ -QGT thin films doped with : 1: Pd(II), 2: Pt (IV), 3: Nd(III) and 4: Fe(III), and 5:  $\text{TiO}_2$ -QGT thin film].



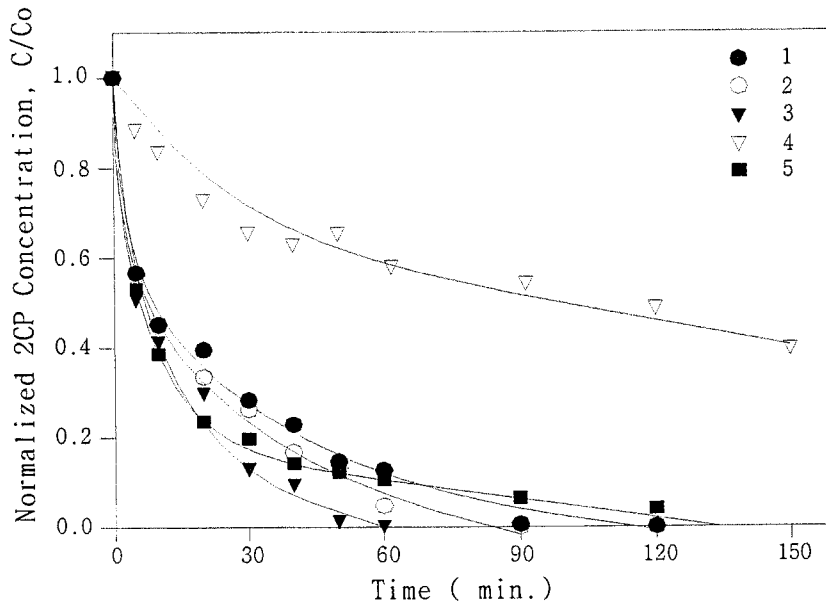
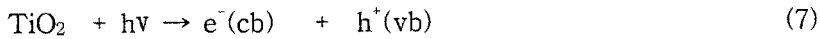


Figure 96. Comparison of 2-CP photodegradation by 1.0%wt TiO<sub>2</sub> thin films doped with four different transition metal on SS(37 μm, 40π cm<sup>3</sup>), and by 1.0%wt TiO<sub>2</sub>-SS thin film.[TiO<sub>2</sub>-SS thin films doped with : 1: Pd(II), 2: Pt(IV), 3: Nd(III), 4: Fe(III), and 5: TiO<sub>2</sub>-SS thin film].

여기에 나타낸 QGT와 SS는 quartz glass tube 와 Stainless steel cloth의 약어이다.

Figure 95-96의 결과를 보면 광조사시간의 함수에 따라 2-CP 농도는 감소하였다. 그리고 동일한 실험조건하에서, 전이금속을 dope한 TiO<sub>2</sub> thin film들이 TiO<sub>2</sub>만을 코팅한 thin film광촉매 보다 광분해효율이 훨씬 증가하였다. 또한 이들의 결과는 Nd(III) > Pt(IV) > Pd(II) > Fe(III)의

순으로 그리고 SS > QGT의 순서로 각각 광촉매 효율이 증가하였다. 특히 Nd(III)-TiO<sub>2</sub>-SS의 촉매를 이용하여 광분해한 결과 60분 이내에 99%의 2-CP(25 mg/L)가 분해되었다. 따라서 TiO<sub>2</sub>에 전이금속을 dope 한 결과, 다음과 같은 이유 때문에 광촉매 효율이 증가된다. Nd(III)의 4d 전자가 122.0 eV의 결합에너지를 갖는다는 것은 반응계에 산소 원자의 부족으로 인해 dope된 전이금속은 금속이온상태를 유지한다. 따라서 이 계의 주요한 광화학 반응은 식(8)에 의해 지배된다.



여기에서 e<sup>-</sup>는 환원을 그리고 h<sup>+</sup>는 산화반응을 주도한다. 따라서 광촉매-광화학 반응으로부터 생성된 e<sup>-</sup>와 h<sup>+</sup>는 동일 bulk 내에서 쉽게 재결합함으로써 광 산화반응을 주도하는 h<sup>+</sup>이 광촉매-시료용액의 경계면까지 쉽게 이동되는 것을 억제한다. 그래서 TiO<sub>2</sub> thin film 표면에 dope된 전이금속인 Nd(III)는 다음과 같이 전도띠의 e<sup>-</sup>를 제거하여 e<sup>-</sup>와 h<sup>+</sup>의 재결합(식 8)을 억제하여 h<sup>+</sup> 이온을 증가 시켜준다.



Nd(III)의 광 증착효율은 Langmuir-Hinshwood(L-H)기구에 의해 진행된다고 보면, 이에 대한 속도 방정식은 식(9)와 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Ln}(\omega_1 - \omega)\omega = kt \quad (9)$$

$\omega$  와  $\omega_1$ 는 광 환원반응 시간(t) 전후에 증착된 Nd(III)의 무게이다.

광 환원반응 시간(t) 의 함수로서  $\ln(\omega_1 - \omega)/\omega$ 를 도시한 결과를 Figure 97에 나타내었다.

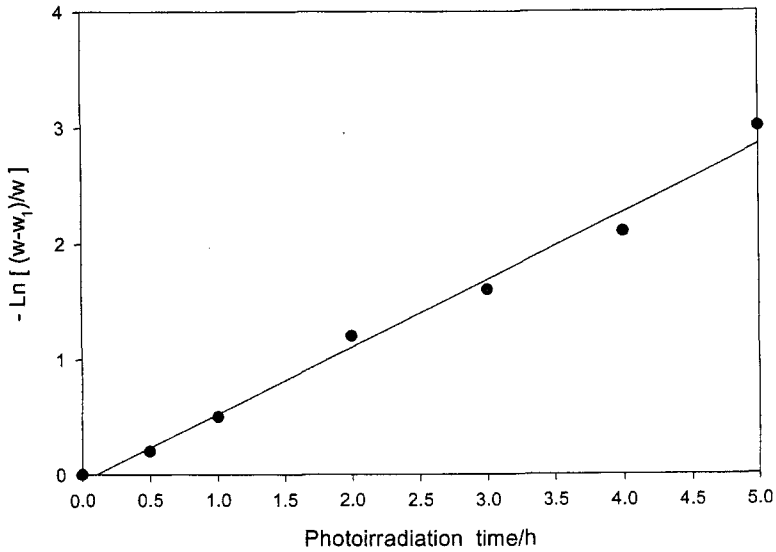


Figure 97. The plot of  $\ln(\omega_1 - \omega)/\omega$  as function of t on the dependence of the deposited amount of Nd(III)-TiO<sub>2</sub>-SS/UV system.

L-H 메커니즘과 TiO<sub>2</sub> thin film 표면위에 존재하는 Nd(III)의 양을 통하여 광화학반응이 일어나며 그것은 t에 의해 조절된다. 용액의 pH가 감소함으로서 TiO<sub>2</sub>의 프랫밴드전위의 감소는 반응속도를 감소시킨다<sup>155)</sup>. 결국 산소분자와 Nd(III), Pt(IV) 및 Pd(II)의 전이금속과 같은 전자받개의 존재 하에서 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 효율이 증가함을 알 수 있다. 그 이유는

전자/양정공의 재결합이 감소하기 때문이다.  $\text{TiO}_2$  thin film 중의 전이금속의 실질 doping 농도는 이온 반경에 의존한다. 이 금속 이온들의 이온 반경은  $\text{Ti}^{4+}$ 의 이온반경( $0.60\text{\AA}$ ) 보다 훨씬 크다. 따라서  $\text{TiO}_2$  결정에 들어가는 금속 이온의 농도는 매우 작기 때문에,  $\text{Nd}^{3+}$  이온은  $\text{TiO}_2$  격자 속으로 쉽게 들어갈 수 없다.  $\text{TiO}_2$  thin film 표면위에 혼입된 Nd(III), Pt(IV) 및 Pd(II)은 매우 적은 양으로 존재하기 때문에, 그 이온의 일부는  $\text{TiO}_2$  thin film 표면위에 흡착된다. 그러나 적은 양의 혼입금속은  $\text{TiO}_2$  가 광 에너지를 흡수하면 음전자와 양정공( $h^+$ )을 효과적으로 분리 시켜준다. 이들의 재결합이 억제됨으로 유기물의 광촉매- 광분해 효율은 증가한다.

SS 나 QGT의  $\text{TiO}_2$  thin film 표면위에 혼입된 Fe(III)의 광촉매 효율은 P25 분말 현탁 광촉매 보다 훨씬 감소하였다. 이결과는 다른 연구자들의 실험결과와도 잘 일치하고 있다. Gratzel 과 Howe<sup>156)</sup>는  $\text{Fe}^{3+}$  이온들이  $\text{Ti}^{4+}$  격자점 내부에 궁극적으로 위치함으로  $\text{Fe}^{3+}$  이온에 의하여  $\text{TiO}_2$  가 치환된다고 하였다. 우리의 연구결과에서도, SS표면위에 증착된  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  thin film은 낮은 반응성을 보여 주었는데 이는  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 전하 운반체로서 재결합 부위를 점유하고 있기 때문이다. 본 연구에서 합성된 광촉매들을 사용한 후 탈염수로 세척하여 수회 광분해 실험에 사용하여도 그 광촉매 효율은 거의 일정하였다.

한국산 황토- $\text{TiO}_2$  광촉매 중 시료번호 SH-6를 이용하여, 50 mg/L의 고농도 2-CP 수용액을 광분해한 결과를 Figure 98에 나타내었다.

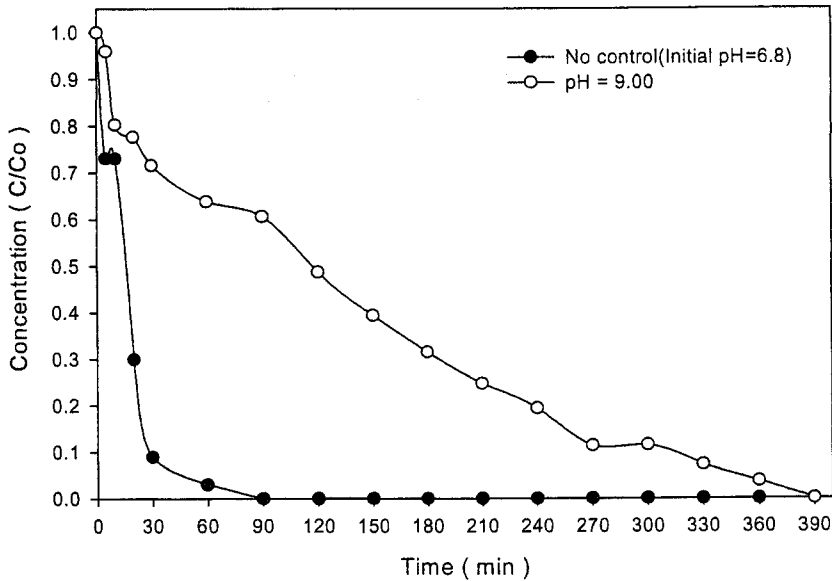
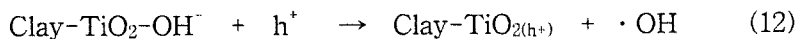
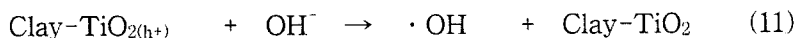


Figure 98. 2-CP photodegradation using photocatalyst, SH-6(SH-6 40 g, Co; 50 mg(2-CP)/L, initial volume; 2 L and O<sub>2</sub> -flow rate; 8 L/min).

Figure 98의 결과에서 보면 60분 이내에 2-CP용액은 거의 파괴되었다. 이는 위에서 논의한 바 있는 Nd(III)-TiO<sub>2</sub>-SS thin film의 광촉매효율에 상응하는 광촉매 효율을 보여주었다. 이 사실은 광촉매를 coating하거나 혼입하는데 지지체로 사용하고 있는 활성점토질에 의해 유기물질의 흡착력이 증가 될 뿐 아니라, 광분해 반응의 활성화 에너지를 크게 감소시켜 주기 때문에 식(10-12)과 같이 ·OH radical의 생성량이 증가됨으로 인해 유기화합물의 산화반응 속도가 증강됨을 알았다.



광촉매와 산화제 없이 단지, pH의 조건만을 3.0으로 조정된 상태에서 UV 파장에 따른 광분해 결과를 Figure 99에 나타내었다. Figure 99에서 알 수 있듯이, 365 nm의 파장을 사용했을 때보다 254 nm의 파장을 사용하였을 때 훨씬 높은 광분해 효율을 확인할 수 있었다. 파장이 작을 수록 더 큰 에너지의 강도를 나타내므로 Figure 99와 같은 결과는 당연한 것이다.

이처럼 광촉매 없이 UV의 조사만으로도 기본적인 분해는 일어나지만, 여기에 광촉매가 적용된다면 위의 다른 결과에서 보여주듯이 99% 이상의 가까운 제거효율을 기대할 수 있다. 특히, 380 nm에 해당하는 에너지를 갖는 TiO<sub>2</sub> 반도체 촉매를 사용할 경우에 385 nm 파장의 빛 흡수도 가능하므로 실질적으로 지표면에 도달하는 빛의 파장영역(370 nm 이상)을 이용하여 미량 독성 유기물질들을 광산화 시키고자 한다면 우리들이 제시하고 있는 광촉매-광산화 공정이 효율적으로 이용될 수 있으리라 생각하고 365 nm의 최대파장을 갖는 시판용 자외선램프(Sankyo Dekni, black light, 15 W)를 사용하여 BPA 수용액의 광촉매-광분해 반응효율을 검토하였다.

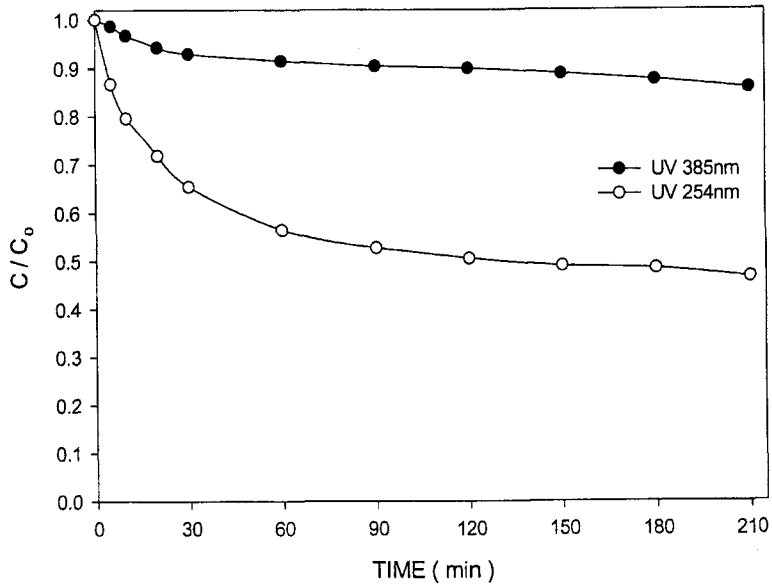


Figure 99. Photodestruction of BPA by TiO<sub>2</sub> films coated on a loess bar with different wavelength in continuous flow experimental system. Initial concentration of BPA, C<sub>0</sub>=10 mg/L and volume of test solution=2500 mL at pH=3.0, air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

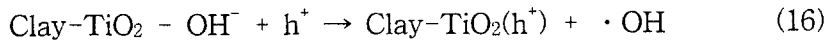
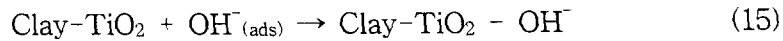
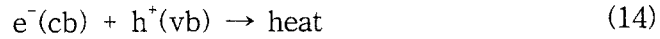
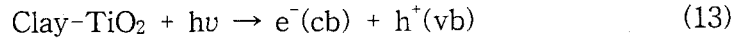
우선 pH에 대한 최적조건을 알아보기 위해 회분식실험으로 100 W와 24 W(8 W\*3개)의 램프로 pH 3과 pH 9의 조건에서 광분해 시킨 결과를 Figure 100에 나타내었다. 여기에는 온침 sol-gel 방법을 이용하여

제조된 광촉매가 사용되었다. 그 결과, BPA 수용액의 광산화 반응은 산과 염기의 조건 모두에서 효과적으로 일어났다. 광분해 과정은 용액의 pH에 따라 크게 영향을 받는다. 높은 pH에서  $\text{TiO}_2$  표면에 있는 수산기 이온의 수는 그들의 존재비에 의존하여 증가할 것이다. 그리고  $\text{OH}^-$  이온의 분율에 비례하여  $\cdot\text{OH}$  라디칼들의 입자수를 증가시킬 것이다. Hickling와 Hill<sup>157)</sup>은 높은 pH에서 흡착된  $\text{OH}^-$  이온들은 방사선 조사에 의해 쉽게  $\cdot\text{OH}$  라디칼로 바뀔 수 있음을 제안하였다( $\text{OH}^- \leftrightarrow \cdot\text{OH} + e^-$ ;  $E_0 = +2.0 \text{ Volt vs. NHE}$ ). 낮은 pH 조건일 경우 물분자에 방사선을 조사하면 물분자 표면으로부터  $\cdot\text{OH}$  라디칼이 생성된다( $\text{H}_2\text{O} + h\nu \leftrightarrow \cdot\text{OH}$ ;  $E_0 = +2.8 \text{ Volt vs. NHE}$ ). 방사선의 조사 과정 중에 관찰된  $E_0$  (표준산화-환원 전위) 값들은  $\text{TiO}_2$ 의 양극 valance band 에너지보다 낮아진다. 그러므로 발생은 높은 pH와 낮은 pH의 모든 조건에서  $\cdot\text{OH}$  라디칼을 자발적으로 생성할 수 있지만, 보다 높은 pH 영역에서 낮은  $E_0$  값을 갖게 되므로 보다 많은  $\cdot\text{OH}$  라디칼의 생성분율을 얻을 수 있다. 예컨대, 2-chlorophenolate 이온은  $\text{pH} > \text{pKa}$  영역에서(높은 pH 영역) 많은 양의  $\cdot\text{OH}$  라디칼을 생성하였으나, 본 연구의 물질인 BPA의 경우엔 pH 9의 영역에서보다 pH 3의 산성영역에서 그 분해 효율이 약간 높음을 보여주었다. 그 이유는 BPA가 pH 2-3에서  $\cdot\text{OH}$  라디칼 생산을 위한 가장 많은 흡광 계수 그리고 양자 수득률을 가지고 있기 때문에<sup>158)</sup> pH 3.0의 영역에서 BPA 수용액의 광촉매-광산화 반응이 보다 효과적으로 일어난 것으로 판단된다<sup>159)</sup>. pH 조건에 따른 황토- $\text{TiO}_2$ 와의 광분해 과정 중의  $\cdot\text{OH}$  라디칼 생성과정을 식(13-21)에 나타내었다. 이 결과에서 보면 광분해하고자 하는 시료용액의 화학종의 종류에 따라 광분해 효율의 pH 영역이 달라지는데 BPA와 같이 pH 3의 산성영역에서 용해도가 높거나, halogen 치환체를 포함하지 않는 화학종은

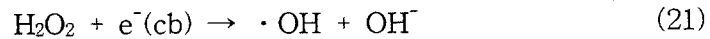
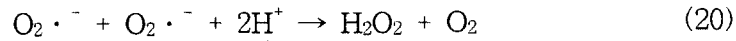
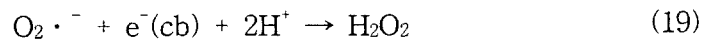
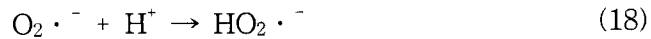


일반적으로 산성영역에서 보다 빠른 광분해 반응을 함을 알 수 있다.

**At pH = 9.0**



**At pH = 3.0**



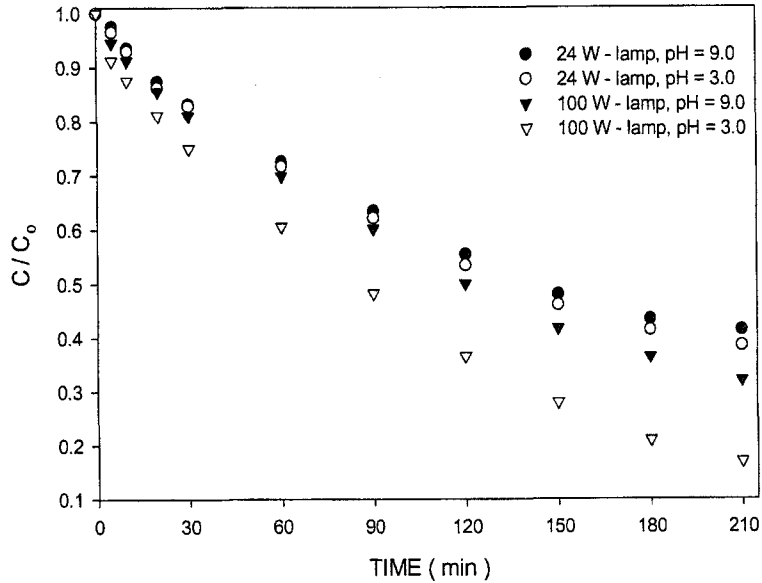


Figure 100. Photodestruction of BPA by  $\text{TiO}_2$  films coated on a loess bar with spray coating method under a 100W UV lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ) and three 8 W UV lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ) in batch experimental system. Initial concentration of BPA,  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  and volume of test solution = 2000 mL at pH = 9.0 and 3.0, air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

회분식 실험으로 황토원형막대 표면위에 spray, heating dip, 및 sol-gel 법으로 각각 coating한  $\text{TiO}_2$  film을 이용하여 BPA 수용액을 UV광원( $\lambda$

$\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ , 8 W)으로 광분해 시킨 결과는 Figure 101과 같다. film을 제조하는 방법에 따른 광산화 효율을 확인할 수 있는데, 광산화 효율의 크기는 spray < heating dip < sol-gel coating 법의 순으로 증가하였다. 육안으로 확인 시에는 spray 방법을 사용하여 coating 하였을 때 가장 많은  $\text{TiO}_2$  함량이 coating되어 있었으나, 실제 광분해 과정 중에는 coating입자의 기계적 강도가 불안정하여 실험하는 동안  $\text{TiO}_2$ 가 흘러내려 손실됨에 따라 UV 광원이 실험용액 중에 투과하는 UV 광량을 감소시킨다. 그리고 UV 광원이 일정 표면적에만 반응하므로 spray 방법으로 coating된 것보다 훨씬 적은  $\text{TiO}_2$  함량이 coating된 온침 sol-gel방법의 그것보다 광분해 효율이 감소하였다. 또한,  $\text{TiO}_2$  광촉매를 이용한 2-CP 수용액의 광촉매-광분해 실험에서도  $\text{TiO}_2$  함량(각각 1%, 2%, 5%, 10%, 50%)을 달리하여 제조한 광촉매를 사용하여 실험한 결과, 10%의  $\text{TiO}_2$ 의 경우에 가장 높은 효율을 나타내었다<sup>160)</sup>.

Figure 101과 동일한 실험조건에서 단지 조사된 광량의 세기를 달리하여 실험한 결과를 Figure 102에 나타내었다. 이 결과에서 보면 spray coating방법으로 조제한 광촉매를 사용하여 pH 3과 9의 조건에서 실험한 결과, pH 3의 영역에서 광분해 효율이 약간 높았음을 확인할 수 있다. 또한 동일한 pH 조건하에서 spray, 온침침적, sol-gel법 등 광촉매의 coating방법을 달리 하여 조제한 광촉매를 사용하여 광촉매-광분해 실험을 한 결과 온침 sol-gel법으로 조제한 광촉매 분해효율이 최대이었으며 이는 90분 이내에 99%이었다.

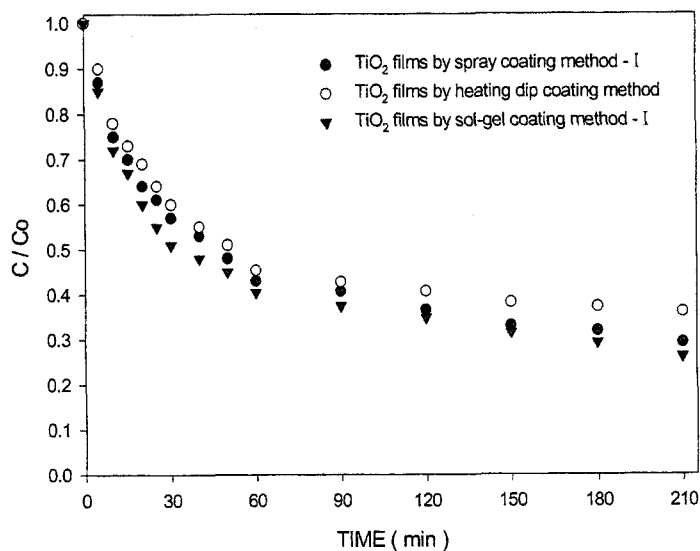


Figure 99. Photodestruction of BPA by TiO<sub>2</sub> films coated on a loess bar with different coating method under three 8 W UV lamp ( $\lambda_{\max} = 365$  nm) in batch experimental system. Initial concentration of BPA,  $C_0 = 5$  mg/L and Volume of test solution = 2000 mL at pH = 3.0 and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

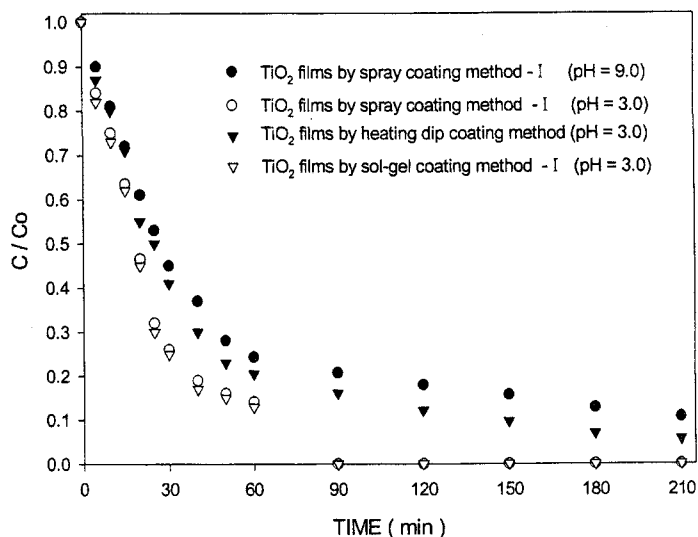


Figure 102. Photodestruction of BPA by TiO<sub>2</sub> films coated on a loess bar with different coating method under a 100 W UV lamp( $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ ) in batch experimental system. Initial concentration of BPA,  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  and volume of test solution = 2000 mL at pH = 9.0 and 3.0, air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

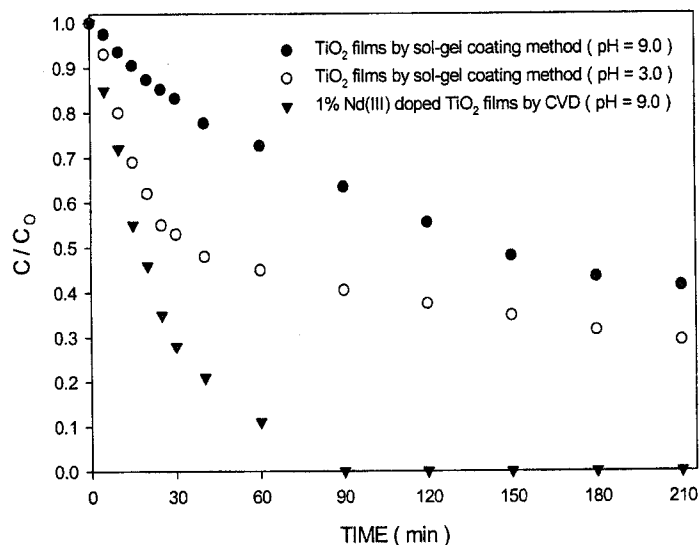


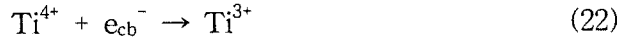
Figure 103. Photodestruction of BPA by TiO<sub>2</sub> films coated on a loess bar and 1.0 at.% Nd<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on a loess bar under three 8 W UV lamp ( $\lambda_{\max} = 365$  nm) in batch experimental system. Initial concentration of BPA, C<sub>0</sub> = 5 mg/L and Volume of test solution is 2000 mL at pH 9.0 and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

Figure 103은 CVD법으로 coating한 순수한  $\text{TiO}_2$  film과 1.0 at. %  $\text{Nd}^{3+}$ 이온이 dope된  $\text{TiO}_2$  film의 황토원형 막대를 이용하여 동일한 조건에서 회분식 실험을 수행한 결과 순수한  $\text{TiO}_2$  film 보다  $\text{Nd}^{3+}$ 이온이 dope된  $\text{TiO}_2$  film의 광산화 효율이 현저히 증가함을 확인할 수 있었다.

CVD 법에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$  thin film은 평균 22 nm의 입자크기를 갖는 나노 입자의 광촉매로 이것의 표면적은 크고  $\text{Ti}^{4+}$ 의 host site에서 식(21)과 같이 전자를 상당량 포획할 수 있다 할지라도,  $\text{Nd}^{3+}$ 이온이 혼입된  $\text{TiO}_2$  film보다 전자의 포획 효율이 작다. 따라서  $\text{Nd}^{3+}$  이온이 혼입된  $\text{TiO}_2$  film은 양정공의 수와 수명을 증가 시켜준다. 이러한 이유로 인하여  $\text{Nd}^{3+}$ 이온이 혼입된  $\text{TiO}_2$  나노입자는 광촉매-광산화 효율을 증가시켜준다. 전자포획 효율(Trapping efficiency)은  $\text{TiO}_2$  격자 중에 존재하는  $\text{Nd}^{3+}$ 이온의 자리와 관련이 있다<sup>161)</sup>.

Pt, Rh, Ru 및 Pd와 같은 금속들은 두 가지 중요한 과정(광촉매 작용과 전자-양정공쌍의 띠 간격 분리)에 의해서 반도체결정의 표면층 내부로 이동하여 공간을 차지한다.  $\text{TiO}_2$  나노 분말 입자에 백금이 혼입되는 경우, 낮은 과전위로 인해  $\text{H}_2$ 기체의 발생을 증가시키기 때문에 전하의 분리는 광촉매 효율에 영향을 미친다<sup>102)</sup>.

$\text{TiO}_2$  film 표면에 존재하는 유리전하 운반체의 총수는 생성된 전하쌍의 비에 의해서 결정된다. 혼입금속이온의 역할은 금속이온이 광화학 반응에 참여하여 음전자와 양정공 사이의 재결합 방지나 음전자의 트랩 등에 의해 전하쌍의 비를 조절하는 기능을 한다. 이들의 과정 중에서도 음전자나 혹은 양정공을 트랩하는 일은 매우 중요하다. 즉, 전하의 운반체들의 트랩은  $e^-/h^+$ 쌍의 재결합을 감소시킴으로서, 전하 운반체의 수명 시간을 증가시켜준다. 전하를 트랩하는 과정은 다음의 식에 의해 설명될 수 있다.



$\text{M}^{n+}$  이온은 혼입된 금속이온이다.  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ 의 에너지 준위는 전도띠 최대값 이하를 그리고  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ 의 에너지 준위값은 원자가 띠 최대값 (valance band edge) 이상을 각각 가져야 한다. 그러므로 트랩핑 효율은 금속이온의 에너지 준위에 의해서 영향을 받는다<sup>148)</sup>.

음전자의 잡힘(trapping)은 양정공이온( $h^+$ )들이  $\text{TiO}_2$  표면으로 쉽게 옮겨가서 물의 해리과정에서 생성된  $\text{OH}^-$  이온이나 실험용액의 염기성 pH 조절과정에 주입된  $\text{OH}^-$  이온과 반응하여 산화력이 강력한  $\cdot\text{OH}$  radical을 생성한다. 그리고  $\cdot\text{OH}$  반radical은 유기물을 파괴시키는데 참여하게 된다. BPA 수용액은 제한된 수명시간을 갖는 양정공에 의하여 산화 반응 속도가 조절된다. 음전자를 포획함으로써 양정공의 수명시간을 증가시킬 수 있다. 따라서 음전자와의 재결합율을 감소시켜줌으로써 양정공이 입자표면으로 확산하기가 쉬워진다. 만일, 혼입금속이온의 에너지가 전도띠 가장자리로 옮겨간다면 음전자의 잡힘 효율은 보다 증가한다. 따라서 유리 양정공의 수명시간은 증가하게 된다. 금속이온이 틸새나 치환자리로 이동하면 그들의 전위차 준위의 변화가 일어나서 음전자의 잡힘 효율은 달라진다. 틸새효과에 의해서 유발되는 전위차 에너지의 뒤틀림 효율은 치환원자의 효과에서 나타나는 그것보다 크다.



Nd(III)가 혼입된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 XRD분석결과에서 보면, 대부분의 나노입자는 anatase형으로 관찰되었다. 이 결과(XRD와 XPS)는 Nd(III)가 혼입된 TiO<sub>2</sub> 나노입자는 Nd(III)이 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 팔면체 틈새자리를 차지하고 있음을 알 수 있다. 즉, 팔면체 틈새자리는 a축 3.78 Å과 c축 9.51 Å로 Nd<sup>3+</sup>이온이 에너지적으로 틈새자리를 차지하기 쉽고<sup>148)</sup>, Nd<sup>3+</sup>이온 반지름은 Ti<sup>4+</sup>의 그것보다 크기 때문에 치환자리를 차지하기가 어렵다.

TiO<sub>2</sub> 나노입자들의 틈새자리를 차지하기 쉬운 Nd<sup>3+</sup>이온이 혼입되면 혼입금속의 에너지준위를 변화시키기가 쉽지 않아 음전자 포획효율에 큰 영향을 준다. TiO<sub>2</sub> 나노입자의 틈새위치를 차지하고 있는 Nd<sup>3+</sup>이나 Pd<sup>2+</sup>이온의 산소원자에 대한 높은 친화력은 Ti<sup>4+</sup>이온 주위에 국부적인 양하전을 효과적으로 생성시키거나 결합자리를 형성한다<sup>148)</sup>. 따라서 Nd<sup>3+</sup>이온이 혼입된 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 코팅된 광촉매는 BPA 수용액의 광산화 반응 효율을 보다 증가시킨다. 특히, 본 연구에서 담체로 사용된 황토알갱이나 막대는 황토자체에 미량으로 존재하는 Zr<sup>4+</sup>이온 등에 의한 광분해효율이 증가되고 그 자체의 유기화합물 수확 능력이 우수할 뿐만 아니라 담체자체가 매우 경제적이라는 장점이 있어 Nd<sup>3+</sup>이온이 혼입된 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 황토알갱이라는 담체에 코팅한 광촉매는 이전의 연구 결과<sup>162)</sup>의 광촉매들보다 광분해효율이 훨씬 증가될 뿐만 아니라 광촉매 제조과정이 단순하고 경제적이어서 실용성이 클 것으로 판단된다.

연속실험장치(Figure 87)를 이용하여 BPA 실험용액의 유속을 달리하면서 장치하단의 실험조건으로 광촉매-광분해한 결과는 Figure 104와 같다 이 경우에 사용된 광촉매는 온침 sol-gel 방법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 황토 알갱이였다. Figure 104의 실험용액의 유속이 증가할수록 광촉매-광산화 효율은 증가하였다. 이것은 실험용액의 머무름 시간이 감소할수

록 광분해 효율이 증가함을 의미한다. 유속이 가장 느린 10 L/h에서 시료용액 농도(1 mg/L)의 99%를 분해하는데 걸리는 반응 시간은 약 150분이었다.

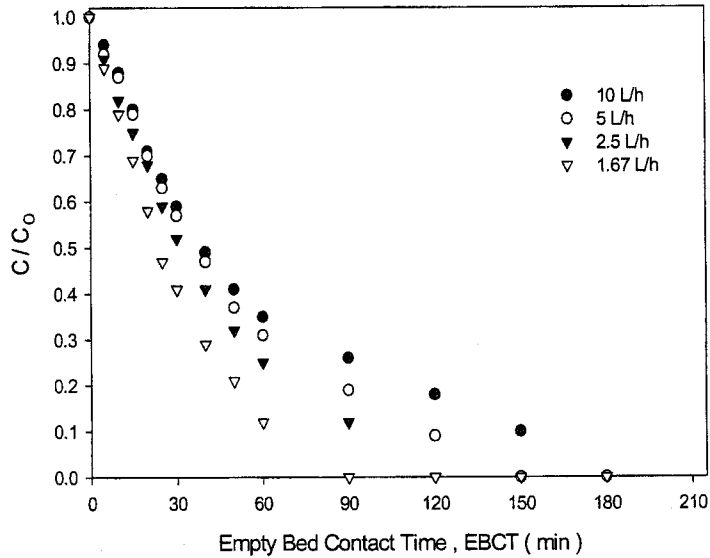


Figure 104. Photodestruction of BPA using the TiO<sub>2</sub> films coated on loess balls(1.2 kg) by heating sol-gel coating method in continuous flow experimental system. Initial concentration of BPA, C<sub>0</sub> = 10 mg/L and volume of test solution = 2500 mL at pH 3.0, air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min, power source: 15 W UV-lamp( $\lambda_{\max}$  = 385 nm).

보조 산화제로 일정유속(5.0 mL/min)의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액(5 mmole/L)을 주입하고 BPA 수용액의 유속을 달리하여 광촉매-광분해 한 결과, 주입된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 5 mmole/L로 실험용액에 미량 주입되었기 때문에 광촉매-광분해 결과는 Figure 104의 결과와 큰 차이가 없었다. 이 경우에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액의 부피는 미량이므로 실험용액의 농도의 변화에 크게 영향을 주지 않는다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 실험용액의 광촉매-광분해 효율을 관찰하기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 변화시켜 시료용액에 일정유속(5.0 mL/min)으로 주입하거나 환원제인 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 일정 농도의 수용액을 흘려보내면서 광촉매-광분해 실험을 한 결과를 Figure 105-106에 나타내었다. 그리고 시료용액에 대한 광촉매-광분해 효율에 대한 Fenton 반응의 영향을 검토하기 위해 실험한 결과를 Figure 107에 나타내었다.

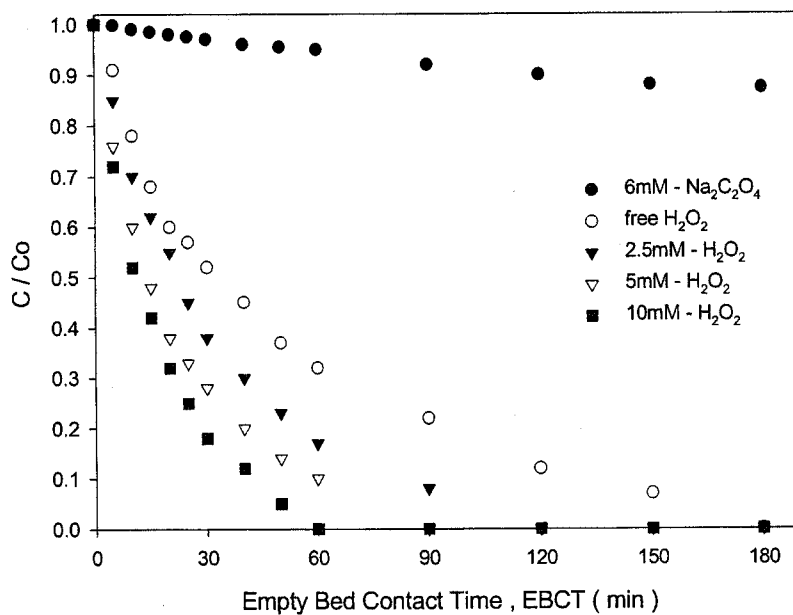


Figure 105. Effect of hydrogen peroxide on photocatalytic-photo destruction of aquatic BPA solution in continuous flow system.  $C_0 = 10$  mg/L at pH 3.0, test solution flow-rate = 5 L/h,  $H_2O_2$  flow-rate = 5.0 mL/min, air flow-rate = 4 L/min, power source: 15 W UV-lamp( $\lambda_{max} = 385$  nm).

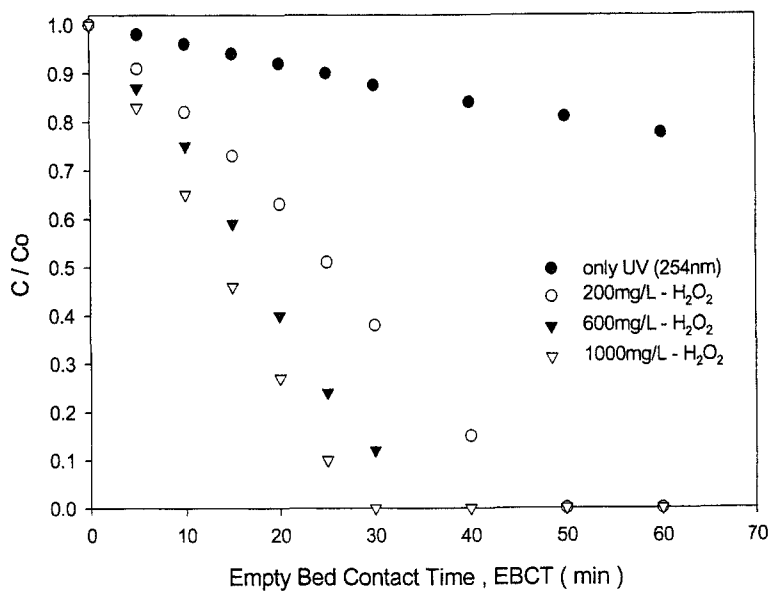


Figure 106. Effect of hydrogen peroxide-concentration on photodestruction of BPA solution in continuous flow system.  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  at pH 3.0, test solution flow-rate = 5 L/h,  $\text{H}_2\text{O}_2$  flow-rate = 5.0 mL/min, air flow-rate = 4 L/min, power source: 15 W UV-lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ).

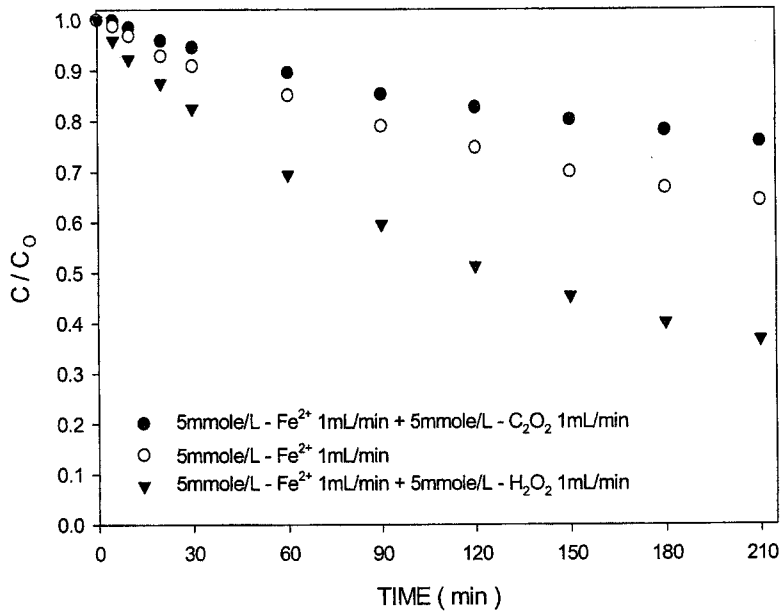


Figure 107. Effect of Fentone reagent solution photodestruction of aquatic BPA solution in continuous flow system.  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  at pH 3.0, test solution flow-rate = 5 L/h,  $\text{H}_2\text{O}_2$  flow-rate = 5.0 mL/min, air flow-rate = 4 L/min, power source: 15 W UV-lamp ( $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$ ).

예상한 바와 같이, 주입된  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도 증가에 비례하여 BPA의 광산화 효율은 증가하였다. 이 결과는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 광분해 결과 생산된  $\cdot\text{OH}$  라디칼의 효과로 설명할 수 있다<sup>164)</sup>.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 주입하지 않고 최대파장 385 nm의 15 W UV 램프로 10 mg/L의 BPA 수용액을 조사하였을

경우 BPA 실험 용액의 광분해 시간은 약 180분이었으나  $H_2O_2$  용액의 농도를 증가시켜 동일한 실험조건으로 광분해 하였을 경우 그들의 광산화 효율 역시 증가하였다. 그리고 이들의 결과들(Figure 105-106)은  $H_2O_2$ 의 농도 증가에 비례하여 광촉매-광산화 효율이 증가하였다. 여기에서  $H_2O_2$  수용액의 주입 부피는 시료부피에 비해 매우 작기 때문에  $H_2O_2$  주입 부피가 시료용액의 농도변화에 영향을 주지 않는다. 이러한 사실을 고려하여 관찰하였을 때  $H_2O_2$ 의 존재는 광촉매-광산화 효율에 크게 영향을 줌을 알 수 있다. 예컨대 10 mg/L의 실험 용액을 광촉매-광분해 하였을 때(Figure 105) 150분 이내에 99%의 BPA가 제거되었다. 즉, 1 mg/L 농도의 시료용액에 대해서는 15분 이내에 99%를 제거할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 10 mg/L BPA 수용액에 10 mM- $H_2O_2$  용액을 첨가하면서 Figure 107의 실험조건으로 광촉매-광분해 한 결과 10 mg/L의 BPA 수용액에 대하여 60분 이내에 99% BPA를 제거할 수 있었다. 과산화수소 용액에 장시간 자외선을 조사하면  $\cdot OH$  라디칼이 생산될 수 있다 할지라도, 난분해성 고농도의 BPA 수용액을 분해할 수 있을 만큼의  $\cdot OH$  라디칼을 충분히 생산하는 데에는 한계가 있다<sup>163)</sup>. 그러므로 광촉매가 도입된  $H_2O_2$ -TiO<sub>2</sub>-UV 시스템이 광산화 효율을 보다 유리하게 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한, 비교적 환원력이 큰 옥살산 이온을 첨가한 경우엔 오히려 광분해 효율을 감소시켰다. Figure 107에서도 이와 같은 결과를 나타내었는데,  $H_2O_2$ 에 Fe(II)를 첨가하여 실험조건으로 흘려보내면서 광산화 효율을 검토한 결과, 예상한대로 광산화 효율을 증가시키는 반면, 환원제인 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 광산화 효율을 오히려 감소시켰다. 또한 일정농도의 Fenton 시약 수용액을 실험조건으로 흘려보낼 경우, Fe(II)만을 주입하였을 때보다 2배 가량의 높은 광산화 분해효율을 보여 주었다. 최대방출 파장 254 nm를 갖는 UV 광원을

사용하여 광촉매 없이 Figure 105와 동일한 조건으로 10 mg/L의 BPA 수용액을 광분해 하였을 때 과산화수소용액의 농도가 증가할수록 광분해 효율은 증가하였다(Figure 106). 이상의 결과들로 보아 광산화 반응시 광촉매와 더불어 산화제가 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 그러나 Figure 107의 광산화 분해효율은 Figure 105의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도변화에 따른 그것보다 감소하였다. 또한, Figure 105의 실험조건으로 온칩 sol-gel 방법으로 조제한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 중에서 광촉매-광분해 한 결과 254 nm에서는 광촉매 효율이 거의 나타나지 않았다. 그러므로 광촉매-광산화 실험에서는 광조사 파장의 선택이 매우 중요함을 할 수 있다. 즉, TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매-광분해 실험을 할 경우 최대파장 385 nm의 자외선 등을 사용하여야 한다.

연속실험으로 BPA 수용액의 광촉매-광분해시 방향족 고리의 UV-흡수에 대한 소멸과정을 Figure 108에 나타내었다. BPA 방향족 고리의 특성은 UV-조사 시간의 함수에 비례하여 감소하였으며, 광촉매-광분해 실험 2시간 이후 BPA 수용액은 거의 소멸되었다. 이들의 방향족 고리의 특성의 소멸속도는 1차 반응으로, 반응속도 상수  $k = -1.71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 이었다. 따라서 1차적으로 BPA 용질 화학종이 TiO<sub>2</sub>/기질의 표면으로 이동하여 흡착한 후 2차적으로 TiO<sub>2</sub> film에서 생성된  $\cdot\text{OH}$  라디칼에 의해 광산화 분해함을 알 수 있다.

BPA 수용액에 대한 광촉매-광산화 과정에서 발생하는 CO<sub>2</sub>의 발생량을 조사시간의 함수로 나타낸 결과는 Figure 109와 같다. CO<sub>2</sub>를 수용액 중에 흡수하고 농축한 후 음이온 칼럼(Dionex PAX-100 metal free anion column)과 전기화학 검출기가 부착된 ion chromatography(Dionex Bio LC)에 의해 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 정량분석한 후 CO<sub>2</sub>함량으로 환산하였다. 광촉매-광분해 30분 이후에 화합물 수용액의 약 10%가 그리고 4시간



후에 약 90%의 무기화가 각각 진행되었다. 그러나 광촉매-광산화 분해 시간 210분 이후에는 CO<sub>2</sub> 발생량이 크게 증가하지 않았다. 따라서 본 실험 반응의 종결시간은 210분일 것으로 생각된다.

BPA 수용액의 광촉매-광분해 과정에서 나타나는 carboxylic acid들의 생성농도를 광분해 시간의 함수로 Figure 110에 나타내었다. 여기에서 acetic acid와 formic acid의 함량은 C-610H(30 cm × 7.8 mm)의 column이 부착된 HPLC(용리액: 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)로 확인하였다. carboxylic acid들은 광분해 이후 2시간 이내에 생성 완료되었다. BPA 수용액의 광촉매-광산화 분해 과정 중에 생성된 formic acid는 지속적으로 분해되어 methyl기가 생성되어 acetic acid를 만들어 낸다. 또한, 반응이 일어나는 중에 formic acid는 광반응이 시작된 지 30분 후에 0.036 mM의 농도가, acetic acid는 광반응 후 1시간 이내에 0.032 mM의 최대 농도 값을 나타내었다.

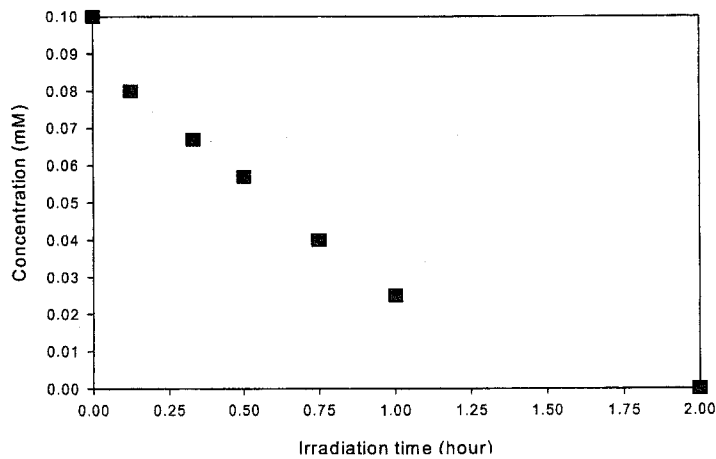


Figure 108. Disappearance of the aromatic moiety of BPA.

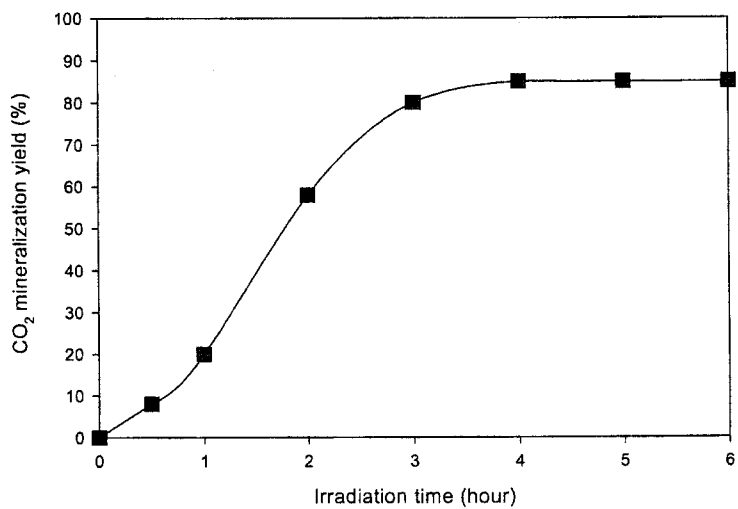


Figure 109. Evolution of CO<sub>2</sub> in the photooxidation aquatic of BPA solution.

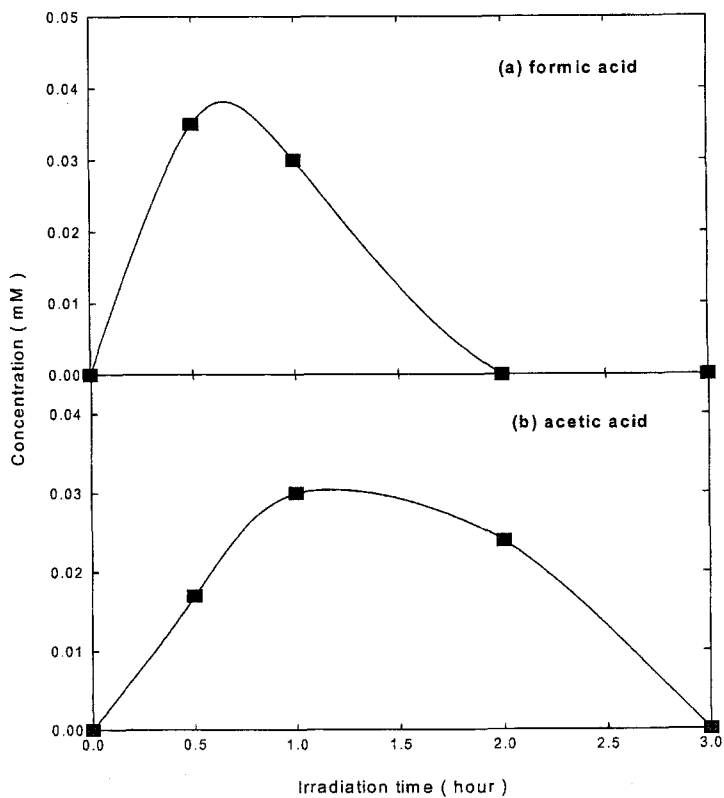


Figure 110. Temporal formation of formic and acetic acids in the photodegradation of BPA at the  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  interfaces.

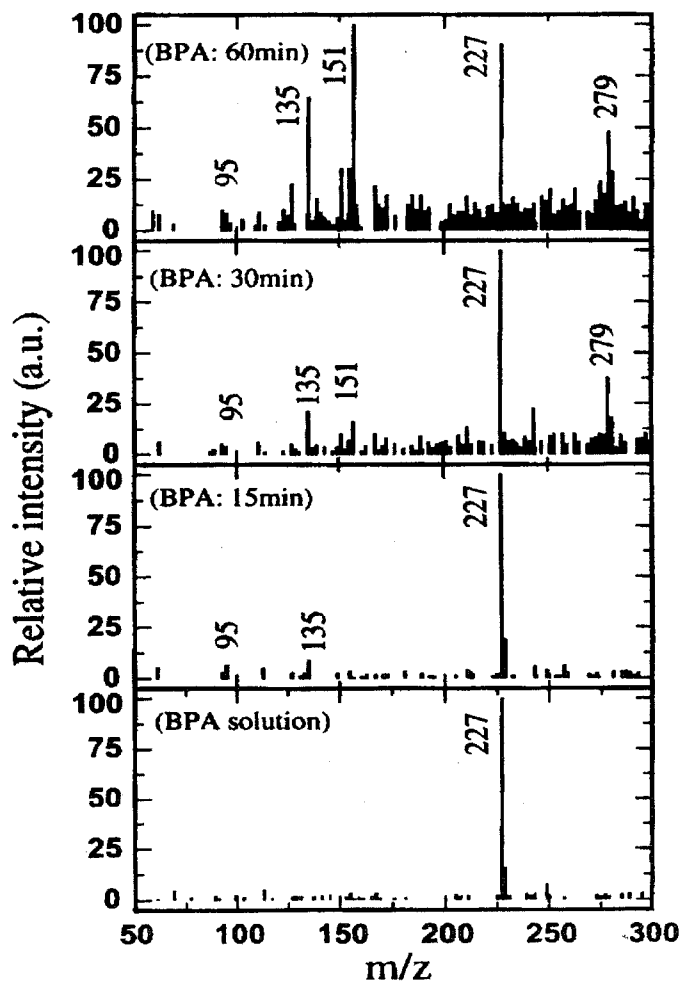


Figure 111. Mass spectral patterns for the photooxidation of BPA after 15, 30 and 60 min of UV-irradiation, and for that of BPA solution.

negative 방법으로 BPA 수용액의 광분해 과정을 GCMS로 분석하여 관찰한 mass spectrum( $m/z = 227$ )을 Figure 111에 나타내었다. Figure 109의 결과에서 보면 BPA 수용액의 광촉매-광분해 과정 중에 다양한 중간체들이 생성·소멸되고 있음을 알 수 있다. 특히 이 중에서 중요한 중간체의 질량 대 전하비( $m/z$ )인 279, 135 및 95의 값들은 광조사 후 15, 30 및 60분에 각각 관찰되었다. 이 값을 GCMS 표준 프로그램(Library)으로 확인한 결과,  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  ( $m/z=151+\text{proton}$  [IV]),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$  ( $m/z=135+\text{proton}$  [III]),  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{OH})\text{CHCH}=\text{CH}_2$  ( $m/z=95+\text{proton}$  [II]),  $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $m/z=279+\text{proton}$  [IV])의 구조로 확인되었다.  $m/z = 151$ 의 단편은 광 조사 후 30분과 60분에 각각 관찰되었다.  $m/z = 121$ 을 갖는 중간체는 BPA 수용액의 광촉매-광분해 과정에서 뚜렷하게 나타나지 않았지만 광조사 시간 함수에 따라 121( $m/z$ ) 피이크의 세기는 크게 감소되었다.

이들의 결과를 종합하여 얻은 BPA 수용액의 광분해 메커니즘을 Figure 112에 나타내었다. 초기 광산화 과정에서, BPA의 2개의 OH 부분은  $\text{TiO}_2$  표면에 우선적으로 흡착한 다음 그리고 4-isopropylphenol (III)은 BPA의 페닐기에  $\cdot\text{OH}$  라디칼들이 공격하여 C3 또는 C8의 광분해 반응을 일으킨다. 만약  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 와 같은 중간체가 형성된다면  $\cdot\text{OH}$  라디칼이 결합되어 분자량 152(IV)를 가진 물질이 생성될 것이다. 분해 화합물의 1차적 구조는 96(II)의 분자량을 갖고 있는 짧은 원자고리 물질일 것으로 생각된다. 그리고 280(I)의 분자량을 갖는 중간체는 본래의 조각보다 더 큰 분자량을 갖고 있지만 이는 페닐기의 C3 혹은 C8의 전자가 분열되어, 280의 분자량과 긴 원자고리 구조를 갖고 있는 중간체들을 생산하게 될 것이다. 만약 긴 원자고리를 가진

중간체들이 생성된다면, 그들의 분해는 고리부분의 분해보다 더 어려워질 것이다. 이러한 긴 원자고리 중간체들은 BPA의 광분해에서 CO<sub>2</sub> 무기화 반응속도를 느리게 할 수 있다<sup>164)</sup>.

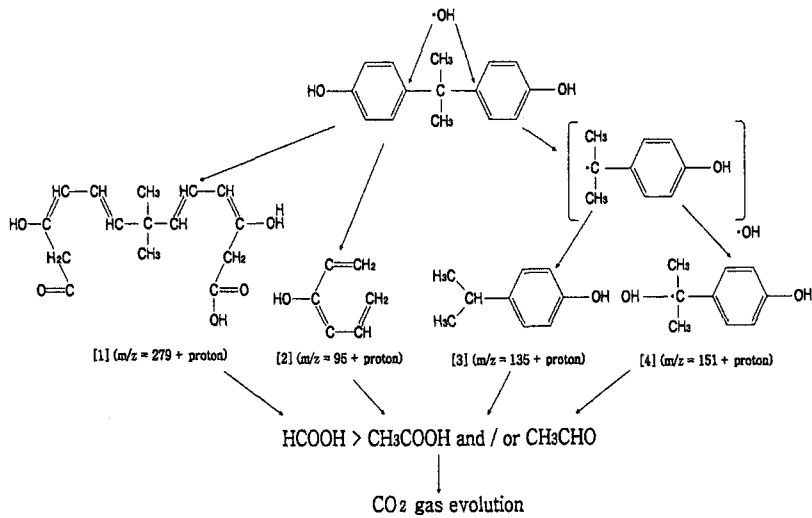


Figure 112. The Photodegradation mechanism of BPA.

음용수 수질기준에 의하면 benzene(B) 0.01 mg/L 이하, toluene(T) 0.03 mg/L 이하, ethyl-benzene(E) 0.01 mg/L 및 xylene(X)은 0.03 mg/L 이하로 규정하고 있다. 이들이 음용수 처리과정에서나 원수에서 유입 또는 생성되는 경우에는 발암독성을 갖는다. 이들을 정수처리 과정에서 완전히 제거시켜야만 한다. 그러므로 이들을 효율적으로 제거할 수 있는 고도 정수처리 공정이 매우 필요한 실정이다. 우리들은 이러한 문제를 해결할 목적으로 Figure 87의 공정을 이용하여, BTEX 수용액에

대하여 광촉매-광산화 실험을 수행하였다. 광촉매-광산화 공정에 의한 BTEX의 소멸과정은 광촉매에 의한 분해나, 촉매 혹은 황토알갱이와 같은 기질에 의한 흡착과정에 의하여 지배된다. 즉 광원이 없이 연속흐름 실험을 할 경우, BTEX는 흡착과정에 의해서 소멸된다. 이 연속실험을 위해 시료용액의 유속은 5.0 L/H로 하고 시료 주입용액의 농도는 benzene 0.60, toluene 0.65, ethylbenzene 0.07 및 o-xylene 0.10 mg/L이었다 그리고 실험용액의 pH는 6.5로, DO는 15 mg/L로 각각 조절하였다. 또한 광촉매로는 TiO<sub>2</sub> film으로 coating된 황토알갱이를 사용하였다. Figure 113에서 보여준 바와 같이 분해속도는 m-xylene < p-xylene < o-xylene < toluene < benzene의 순으로 증가하고 BTEX의 분해속도는 빨랐다. 이 사실로 미루어 보아 이 실험 용액의 소멸과정은 황토알갱이와 같은 기질에 의한 흡착과정에 의하여 지배됨을 알 수 있다.

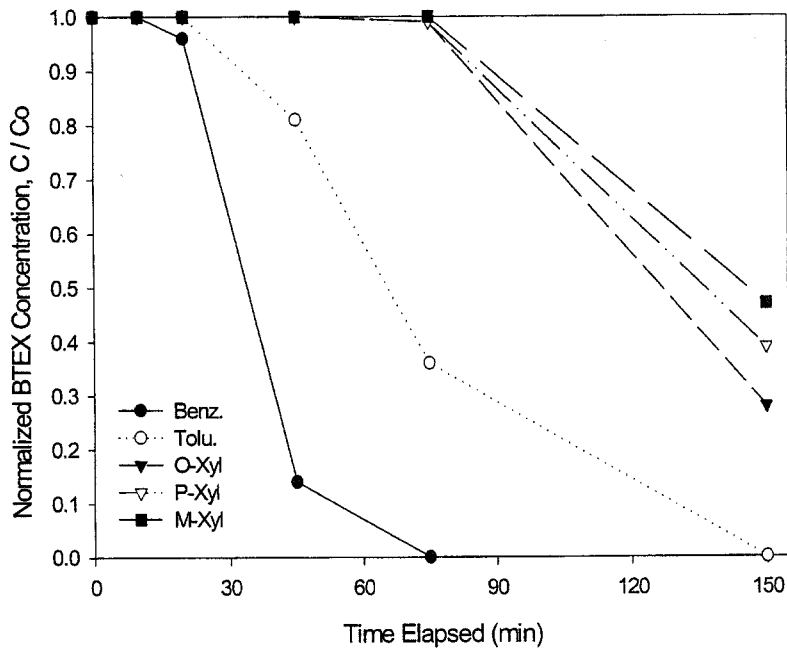


Figure 113. Control test conducted in the dark using a photoreactor packed with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles coated on loess balls(1.2 kg) under solar light system. Flow-rates of test solution is 5.0 L/h and influent of DO is 15 mg/L.

광분해는 그 자체의 산화-환원성 때문에 전자받개 혹은 산화제를 필요로 한다. 즉, 풍부한 전자 받개는 전자와 양정공의 재결합을 감소시켜



$\cdot\text{OH}$  radical의 소멸을 막아준다.  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ (oxone),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 및  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 같은 다양한 화합물이 광분해의 전자받개로 검토된 바 있다. 이들이 산화효율을 높여준다 할지라도, 이들의 구입가격이나 조작하는 데 들어가는 비용이 비싸다. 더욱이 이들의 활동으로 인하여 부산물이 생성될 우려가 있어 이를 처리하는데 있어 여러 단계의 과정이 필요하다.

그래서 달헨계 중에 존재하는 실험용액의 용존산소(DO)의 양이 광분해에 얼마나 영향을 미치는가를 검토하기로 하였다. 초기에 BTEX를 빨리 광촉매-광분해하는데 7.5 mg/L 이상의 DO가 요구 된다. Figure 114에서 보여준 바와 같이, 600°C로 소성시킨 한국산 황토알갱이 표면위에 MOCVD법으로 1.0 at. %  $\text{Nd}^{3+}$  이온을 혼입한  $\text{TiO}_2$  film을 이용하여 2.0 mg/L의 BTEX 수용액을 10 L/h의 유속으로 흘려보내면서 태양광으로 광분해 시킨 결과 3.2분의 EBCT 동안에 약 90%의 BTEX가 분해되었다.

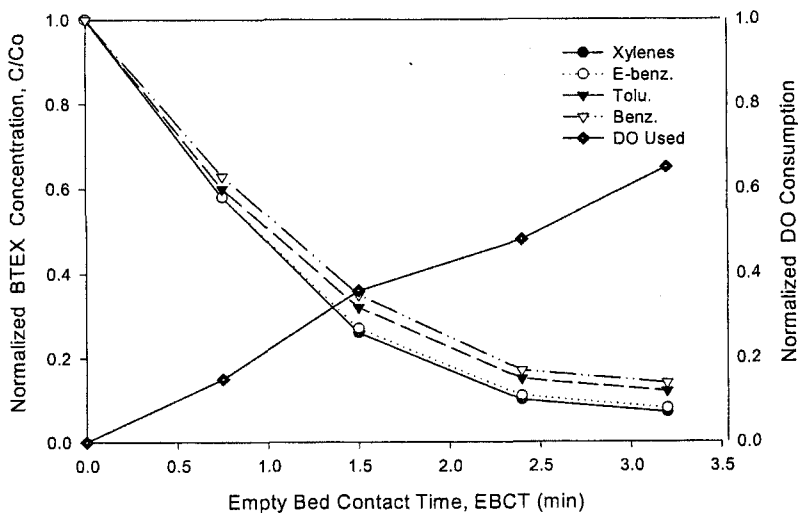


Figure 114. BTEX photodestruction v.s. Do consumption DO consumption is normalized to starting DO concentration. This test solution was photodeconstructed by 1.0 at.% Nd<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on loess balls(1.2 kg) under solar light system. (Initial concentration of BTEX solution, C<sub>0</sub> = 2.0 mg/L at pH 6.5 and flow rate of test solution is 10 L/h.)

Figure 114의 실험 중에 초기농도 7.5 mg/L의 DO값은 BTEX 가 약 90%까지 광촉매-광분해 되면서 3 mg/L 이하로 감소하였다. 이 실험결과와 다른 초기실험에서도 DO값이 3 mg/L 이하로 될 때 BTEX 분해

속도는 매우 느려짐을 보여준다. 반응물질에 산소를 포화시켜 주면 광촉매-광분해속도는 증가한다. 그 이유는  $O_2$ 는  $e^-(cb)$ 를 포획하여 전자를 재거시켜 주기 때문에  $e^-(cb)$ 와  $h^+(vb)$ 의 재결합을 억제하여 유기물의 광산화반응속도를 증가 시켜준다. 그리고 산소 자체가 산화제의 역할을 하게 되어 광산화효율을 증가시켜준다. 600°C로 소성시킨 한국산 황토알갱이 표면위에 MOCVD법으로 1.0 at. %  $Nd^{3+}$  이온을 혼입한  $TiO_2$  film을 이용하여 BTEX 수용액을 10 L/h의 유속으로 흘려보내면서 태양광으로 광분해 시킨 결과를 Figure 115에 나타내었다.

BTEX의 초기 유입농도는 각각 benzene 0.12 mg/L, toluene 0.81 mg/L, ethylbenzene 0.28 mg/L이고 0-, m-, 및 p-xylene은 0.28 mg/L, 0.21 mg/L, 및 0.62 mg/L 이었다. Figure 115에서 보여준 바와 같이 총 BTEX 농도가 7분 이내에 파괴되었다. 5.0%의 걸보기 양자 수득율이 이 실험에 照射되었다. 걸보기 머무름 양자 수득율은 파괴된 총 BTEX 화합물의 몰수를 반응기에 조사된 UV 광자의 einstein의 수로 나눈 값으로 정의된다. 분해반응 속도를 연구하기 위하여, 걸보기 1차 반응속도를 질량 균형식으로 치환시키면 EBCT식을 얻을 수 있다 (식 27).

$$EBCT = \frac{1}{K^{1st}} \ln \left( \frac{[BTEX]_{influent}}{[BTEX]_{effluent}} \right) = \frac{1}{K^{1st}} \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \quad (27)$$

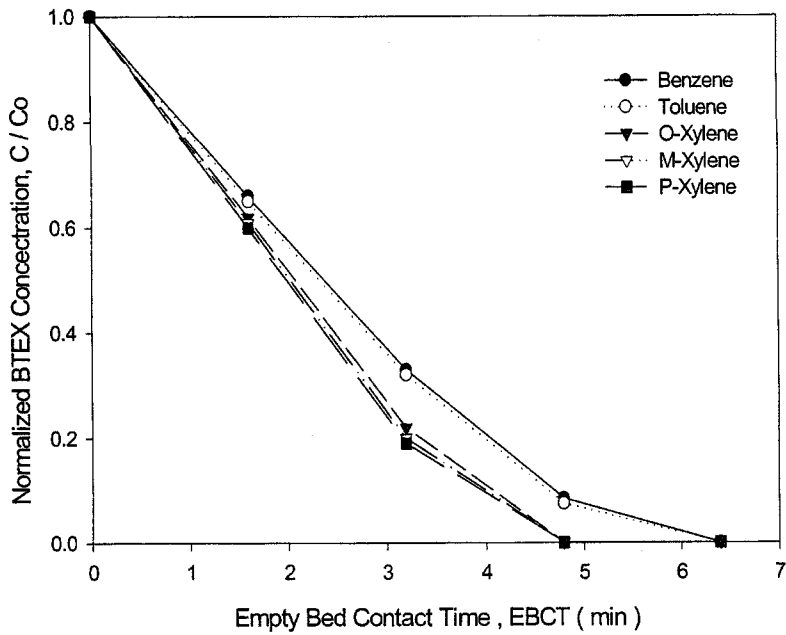


Figure 115. Photocatalytic photodestruction of BTEX using  $\text{TiO}_2$  films doped with 1.0% at  $\text{Nd}^{3+}$  on loess balls(1.2 kg) produced in Korea under solar light system (  $C_0$  of BTEX solution = 0.60 mg/L at pH 6.5, flow rates of test solution = 10 L/h and DO of influent = 15 mg/L)

여기에서  $K^{1st}$ 는 겉보기 1차 속도상수이고, [EBCT]는 BTEX 화합물의 평형농도이다. 그리고  $x$ 는 파괴된 BTEX 화합물의 분율이다. Figure 114

의 data를 식(27)에 의해 도시하여 겉보기 1차 속도상수를 얻었다. 그 결과는 Table 22와 같다.

Table 22. Apparent First Order Destruction Rate Constants for BTEX Compounds Shown Figure 113.

Compound	Influent Concentration (mg/L)	1st Order Rate Constant (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Initial Destruction Rate (mg/L · min)
Benzene	0.12	0.49	0.85	0.25
Toluene	0.81	0.51	0.84	0.41
Ethylbenzene	0.21	0.50	0.91	0.11
o-xylene	0.28	0.44	0.94	0.12
m-xylene	0.21	0.49	0.91	0.10
p-xylene	0.62	0.48	0.93	0.30

총 BTEX 화합물의 파괴를 식(27)으로 설명할 수 있는데, 여기에서 총괄 겉보기 1차 속도상수는 식(28)에 대입하여 구할 수 있다.

$$K^{1st} = \frac{aI}{1 + bI} \quad (28)$$

여기에서  $I$ 는 측정된 광원의 조사광량( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )이다. 그리고  $a$ 와  $b$ 는 실험상수이다. 선형방정식에 의한 그래프( $R^2 = 0.99$ )를 이용하여 구한 실험상수  $a$ 와  $b$ 는 각각  $2.51 \text{ cm}^2/\text{mW} \cdot \text{min}^{-1}$ 과  $1.44 \text{ cm}^2/\text{mW} \cdot \text{min}^{-1}$ 이었다. 예컨대 Figure 115의 실험에서 사용된 총 BTEX 유입농도는  $2.25 \text{ mg/L}$ 이고 식(23)으로부터 구한  $K^{1st}$ 는  $0.67 \text{ min}^{-1}$ 이었다. 그러나 식(28)로부터 구한  $K^{1st}$ 는  $0.32 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 의 광원에 대하여  $0.55 \text{ min}^{-1}$ 로 계산되었다.

BTEX의 유입속도와 유입농도를 달리하면서 Figure 114와 같은 실험조건으로 BTEX의 광촉매-광산화 반응속도를 측정한 결과는 Figure 116과 같다.

BTEX의 초기 유입농도는 각각 benzene  $0.12 \text{ mg/L}$ , toluene  $0.81 \text{ mg/L}$ , ethylbenzene  $0.28 \text{ mg/L}$ 이고 0-, m-, 및 p-xylene은  $0.28 \text{ mg/L}$ ,  $0.21 \text{ mg/L}$ , 및  $0.62 \text{ mg/L}$ 이었다. Figure 115에서 보여준 바와 같이 총 BTEX 농도가 7분 이내에 파괴되었다. 5.0%의 겔보기 양자 수득율이 이 실험에 照射되었다. 겔보기 머무름 양자 수득율은 파괴된 총 BTEX 화합물의 몰수를 반응기에 조사된 UV 광자의 einstein의 수로 나눈 값으로 정의된다. 분해반응 속도를 연구하기 위하여, 겔보기 1차 반응속도를 질량 균형식으로 치환시키면 EBCT식을 얻을 수 있다(식 27).

$$EBCT = \frac{1}{K^{1st}} \ln \left( \frac{[BTEX]_{influent}}{[BTEX]_{effluent}} \right) = \frac{1}{K^{1st}} \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \quad (27)$$

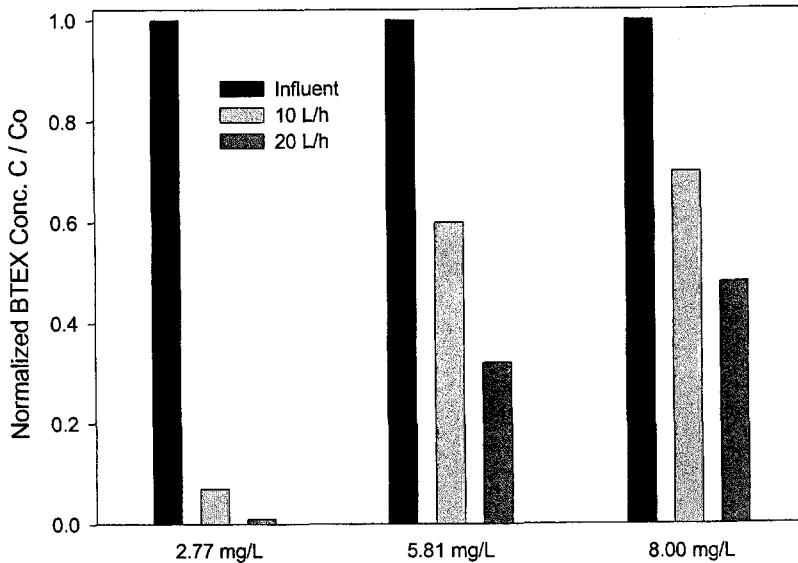


Figure 116. BTEX photodestruction as a function of total influent BTEX concentration. (Analytical solution was sampled by one hour, light intensity and max wavelength = 8watt and 365 nm and DO of influent=15 mg/L)

BTEX의 유입농도는 2.771, 5.81, 및 8.01 mg/L 이었고 유입속도는 10 과 20 L/h 이었다. BTEX의 유입농도는 2.771, 5.81, 및 8.01 mg/L에서 측정된 총 결보기 1차 반응속도 상수는 1.31, 0.17, 및 0.13  $\text{min}^{-1}$  이었다. 이들 속도상수를 근거로 하여 유입속도 10과 20 L/h에서 측정된 EBCT

시간 42와 60분에서의 광촉매-광산화 효율은 BTEX 유입농도 5.81과 8.01 mg/L에 대하여 BTEX의 유출농도는 약 5  $\mu\text{g/L}$  이하로 측정되었다. Ag(I)이 dope된 황토-Zeolite알갱이에 대한 광촉매의 이론적 배경은 이미 설명한 Nd(III)의 그것과 같다. CVD코팅시간과 TTIP용액의 용매를 서로 달리하면서 황토-zeolite 알갱이에  $\text{TiO}_2$  나노입자를 60~70°C에서 증착한 후 EDS표면분석한 결과 (Ti%)를 Table 23에 나타내었다.

Table 23. EDS analytical data(Ti%) for the  $\text{TiO}_2$  nanoparticle coated on the loess-zeolite balls by CVD method in the condition of different deposition time and solvent of TTIP solution.

Solvent of TTIP \ Deposition time(min)	None		MeOH	
	Ti (%)	Ag (%)	Ti (%)	Ag (%)
100 min	34.18%	3.4	37.29%	4.2
150 min	41.67%	5.2	44.59%	6.7

MOCVD장치의 2개의 둥근바닥 플라스크에 TTIP원액과 아세틸아세톤-은 용액을 넣고 각각 coating하여 표면분석을 한 결과 반응시간 100분 후  $\text{Ag}^+$ 이온이 3.4%와 Ti 34.18%가 각각 검출되었다. 그리고 증착시간을 150분까지 증가시키면 Ti 41.67%와  $\text{Ag}^+$  5.2%까지 함량이 각각 증가하였다. 또한 TTIP원액을 MeOH용매에 용해한 용액(1+1)을 이용하여  $\text{TiO}_2$ 를 증착한 결과 TTIP원액을 사용하는 경우보다 Ti 함량이 증가하였다. 그리고 증착온도를 60~70°C에서 120°C로 승온하여 동일 실험 조건



에서 증착한 결과  $\text{TiO}_2$  나노입자의 증착효율이 80~95%까지 증가하였다. 이와 같은 원인은 TTIP원액보다 TTIP-MeOH 용액이 보다 낮은 온도에서 증발하기 때문이다.

이상의 결과에서 보면 증착실험수행의 증착온도, 증착시간, 운반기체 유속 및 전구물질의 종류와 전구물질을 용해하는 용매의 종류 등이 증착효율에 영향을 미침을 알 수 있었다<sup>166)</sup>.  $\text{TiO}_2$  나노입자의 증착효율에 영향을 주는 최적 실험조건을 Table 24에 나타내었다.

Table 24. Deposition condition, ionic radii of transition metals for a coordination number 6, particle sizes obtained from XRD and TEM as well as its histogram,

sample	Pure $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$ ( $\text{Ag}^+$ )
Substrate temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	600	600
TTIP temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	220	220
$\text{O}_2$ pressure(Torr)	10	10
Ar pressure(Torr)	1.0	1.0
Position of dopant precursor	-	21.5
Dopant ionic radii	-	0.95
Particle size from XRD(nm)	17 $\pm$ 3	17 $\pm$ 3
Particle size from TEM(nm)	13 $\pm$ 3	12 $\pm$ 3

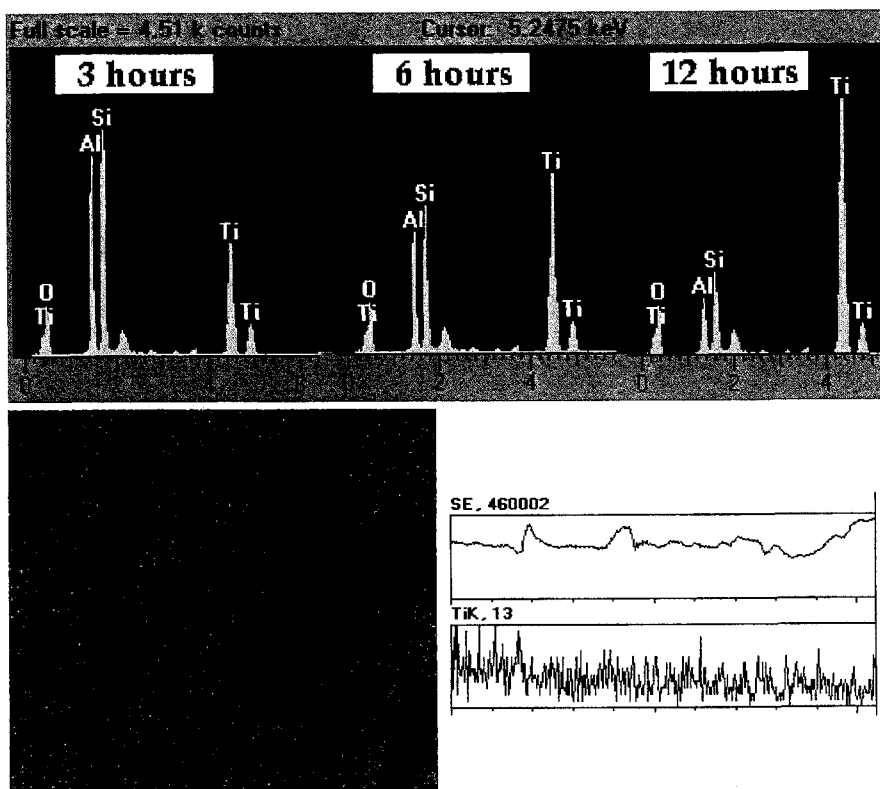


Figure 118. Surface analytical results on the  $\text{TiO}_2$  nanoparticle films coated on the loess-zeolite ball by CVD method. (a) EDS data (b) Mapping-analytical data (c) Line scanning data.

코팅시간을 달리하면서  $\text{Ag}^+$ 이온이 dope된  $\text{TiO}_2$ 나노입자 film을 EDS로 분석한 결과를 Figure 118에 나타내었다. Figure 118의 (a)는 코팅시간 별 Energy dispersive X-ray spectrum (b)은  $\text{TiO}_2$ 의 분포를 나타내기 위해 mapping한 결과를 그리고 (c)는 표면에  $\text{TiO}_2$  나노입자가 안정하게 증착되었는지를 관찰할 수 있는 Line profile에 대한 결과이다. 코팅

시간의 증가에 따라 담체표면의  $\text{TiO}_2$  film 성장속도가 증가하였으며<sup>105)</sup> mapping분석결과 담체표면전체에  $\text{Ag}^+$ 이온이 균일하게 분포되었음을<sup>167)</sup> 또한 관찰할 수 있었다.

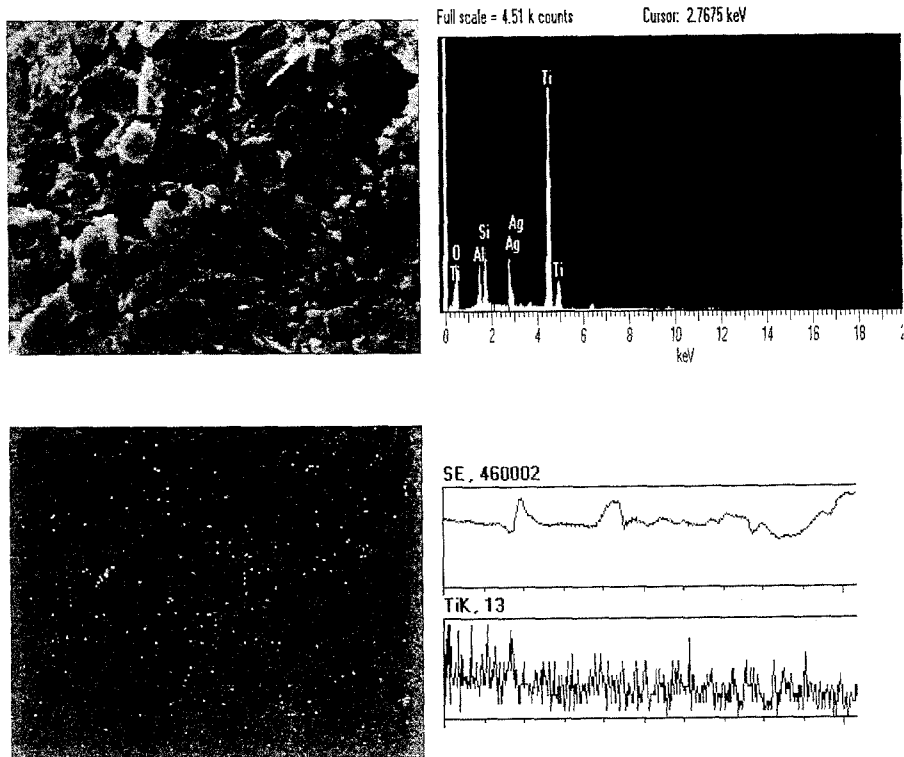


Figure 119. Surface analytical data for  $\text{Ag}^+$  doping  $\text{TiO}_2$  nanoparticle films coated on the loess-zeolite ball by CVD method.  
 (a) SEM photograph (b) EDS data (c) Mapping-analytical data (d) Line scanning data

Figure 119는  $Ag^+$  이온이 혼입된  $TiO_2$  film<sup>165)</sup>을 EDS분석한 결과이다. 표면에 6~8%의 Ag가 검출 되었으며 100번의 mapping 결과 Ag입자가 표면에 균일하게 코팅되었음을 그리고 line scanning의 관찰결과  $Ag^+$  이온이  $TiO_2$  film의 담체에 안정하게 증착되었음<sup>167)</sup>을 알 수 있었다. 따라서  $TiO_2$  film에 대한 Ag(I)의 dope 증착백분율은 실험조건에 따라 조절할 수 있다. 이들의 광촉매에 대한 광분해효율을 검토하기위해 음용수중의 미량으로 포함되어있을 가능성이 있는 소독후부산물과 VOC의 용액에 대하여 광촉매-광분해 연속실험을 수행하였다. 여기에서  $TiO_2$  film에 대한 Ag(I)의 dope 증착백분율은 1%로 하였다.

5 mg/L의 VOC 및 소독후부산물이 함유된 음용수를 인공적으로 조제한 후 이들의 유입속도를 50 L/hr로 하여 Figure 87의 장치를 이용하여 실험을 수행하고 이들의 실험결과를 광촉매의 접촉시간의 함수로 나타내었다. 이들의 실험의 광촉매의 종류는 화학증착법으로 합성한 황토알갱이와 황토-Zeolite 알갱이에 코팅한  $TiO_2$  film 및 1%Ag(I)를 dope한  $TiO_2$  film을 각각 사용하였고 이들의 실험조건은 Figure 120-125의 하단에 표시하여 두었다. Figure 120, Figure 121, Figure 123 및 Figure 124의 실험용액은 소독후부산물로 음용수감시항목으로 규제(Chloroform : 0.08 mg/L, Dichloroacetonitrile : 0.09 mg/L, Bromoform : 0.08 mg/L, Chloralhydrate : 0.09 mg/L, Trichloroacetonitrile : 0.004 mg/L)하고 있다. 이들의 실험결과를 비교하여 보면 즉 광 흡수량의 크기, 광촉매의 종류 및 Ag(I) dope 상태에 따라 실험용액 중의 각각의 성분에 대하여 Figure 120 < Figure 121 < Figure 123 < Figure 124의 순으로 그리고 개별성분에 대하여 bromoform < dichloroacetonitrile < chloroform < trichloacetonitrile의

순으로 광분해 및 흡착효율이 증가되었다. 그러나 bromoform을 제외하고 나머지 성분에 대하여 광분해효율의 크기는 의미가 없다. 이 실험결과는 대부분의 성분들이 황토알갱이와 황토-Zeolite 알갱이에 코팅한 TiO<sub>2</sub> film에 의해 쉽게 흡착(Figure 120)된 후 조사된 태양광에 의해 광분해효율이 증가됨을 주목할 필요가 있다(Figure 121, Figure 123). 그리고 특히 이들을 1%Ag(I)를 dope한 TiO<sub>2</sub> film으로 태양광 분해한 결과 광분해의 시너지효과<sup>146), 102)</sup>가 발생함을 관찰할 수 있었다(Figure 124).

Figure 122와 Figure 125는 음용수중의 휘발성유기화합물에 대한 광촉매-광분해 실험결과를 광촉매 접촉시간의 함수로 나타내었다. Figure 122의 모든 실험용액의 성분의 광분해효율보다 Figure 125의 그것이 훨씬 높았다. 또한 이들의 실험결과는 ethylbenzene < toluene < tetrachloromethane < dichloromethane < 1,1,1 trichloromethane < 1,1dichloromethane < TCE < PCE의 순으로 증가하였지만 이들의 증가 폭은 차이 거의 없었다. 이들의 결과도 소독후 부산물의 광촉매-광분해 실험결과의 경향과 같았다. 본 실험의 결과는 유입수의 농도가 5 mg/L 임을 유념할 필요가 있다. 이들의 값은 일반적인 음용수에는 포함되기 어렵다. 따라서 실질적인 정수장의 소독후 부산물의 농도는 0.1 mg/L 이하로 이들에 대한 사후처리기술로 태양광을 이용한 광촉매-광분해기술을 사용함이 바람직할 것으로 생각된다. 이전의 실험에서<sup>148)</sup> dope된 금속의 종류에 따른 광촉매효율을 검토한 결과 Nd(III)과 Pt(IV)는 거의 비슷한 광촉매효율의 증강효과를 보여주었다. 그리고 Ag(I)이 dope 된 TiO<sub>2</sub> film 역시 Pt(IV) 그것<sup>102), 81)</sup>과 거의 비슷한 광촉매 시너지효과를 나타내었다. 이들 논문의 실험결과에서도 주목화학종의 광분해효율의 크기는 CCl<sub>4</sub> < PCE순으로 증가하였다. 특히 단위시간당 CCl<sub>4</sub>의 광촉매

-광분해효율은 PCE의 그것에 비해 훨씬 감소하였다. 이러한 실험결과의 경향은 우리의 실험결과와도 잘 일치하였다.

본 연구에서는 Ag(I)의 dope 된 TiO<sub>2</sub> film의 광분해효율 검토시 미생물살균효과는 검토한 바 없으나 이전의 우리 연구진이 검토한 바 있는 적조살균연구 결과<sup>168)</sup>와 Ag<sup>+</sup>이온자체의 살균효과에 관한 많은 문헌<sup>169-177)</sup>에서도 검토된바 있다. 따라서 Ag(I)의 dope 된 TiO<sub>2</sub> film의 광분해는 독성유기화합물의 광분해증강효과 뿐만 아니라, 살균효과를 동시에 갖기 때문에 농어촌지역의 음용수로 사용하는 지하수의 처리시스템과 정수처리 후 광분해장치로 효과적으로 사용할 수 있을 것으로 생각한다. 또한 Jhon, C. Crittenden등이 미국특허<sup>81)</sup>를 득한 (Pt)TiO<sub>2</sub> film-Silica Gel을 이용한 정수처리 시스템과 비교할 때 광분해효율과 살균효과가 컸다. 그리고 이들이 합성한 (Pt)TiO<sub>2</sub> film-Silica Gel의 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>와 Silica-gel 보다 우리들의 합성재료인 AgNO<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 황토, 및 Zeolite의 구입비용은 훨씬 싸고 환경친화적이란 매력을 갖고 있어, 본 연구의 광촉매-광분해장치는 실용성이 큰 기술임을 알 수 있다.

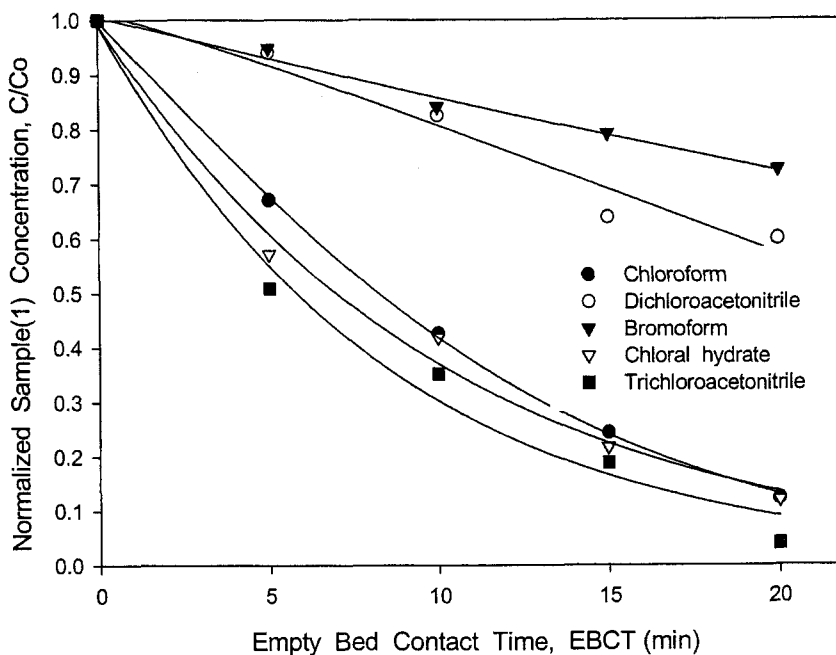


Figure 120. Photocatalytic photodestruction of some by-products(1) after disinfection using  $\text{TiO}_2$  films on loess balls (1.2 kg) produced in Korea without solar light source ( $C_0$  of sample(1)solution = 5.0 mg/L, flow rates of test solution = 50 L/h and DO of influent = 15 mg/L).

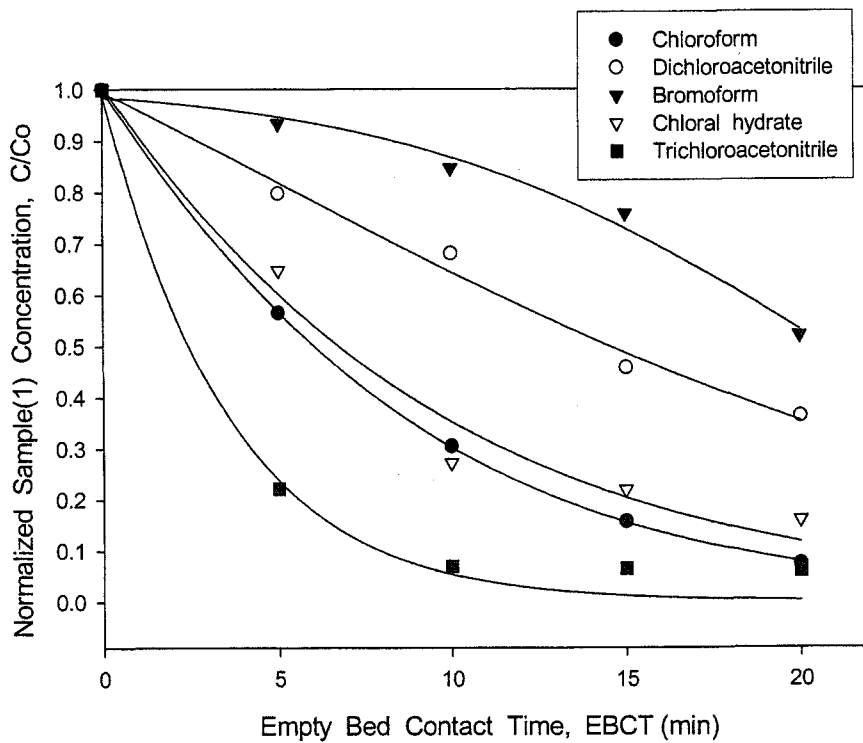


Figure 121. Photocatalytic photodestruction of some by-products(1) after disinfection using  $\text{TiO}_2$  films on loess balls (1.2 kg) produced in Korea under solar light system. ( $C_0$  of sample(1)solution = 5.0 mg/L, flow rates of test solution = 50 L/h and DO of influent = 15 mg/L).



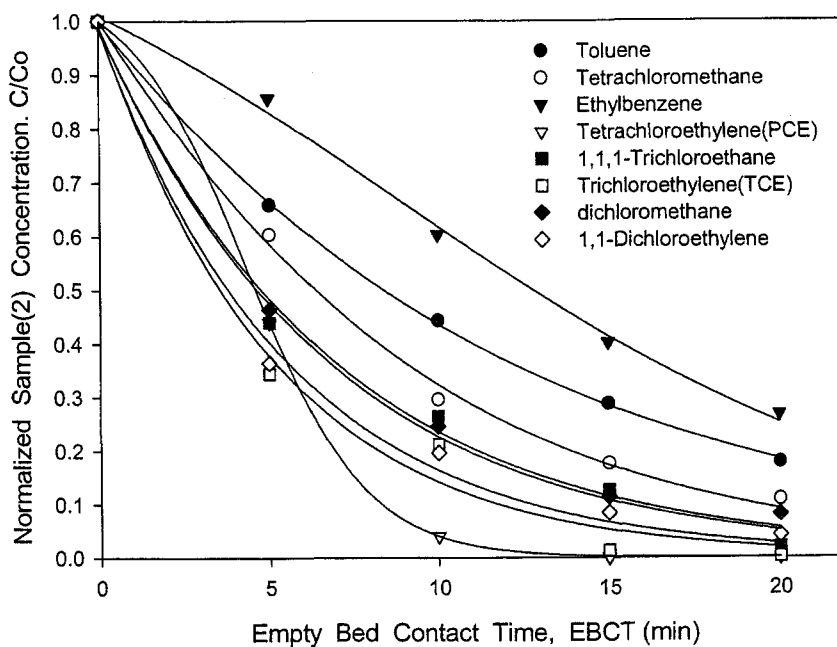


Figure 122. Photocatalytic photodestruction of some by-products(2) after disinfection using  $\text{TiO}_2$  films on loess balls (1.2 kg) produced in Korea under solar light system. ( $C_0$  of sample(1)solution = 5.0 mg/L, flow rates of test solution = 50 L/h and DO of influent = 15 mg/L) .

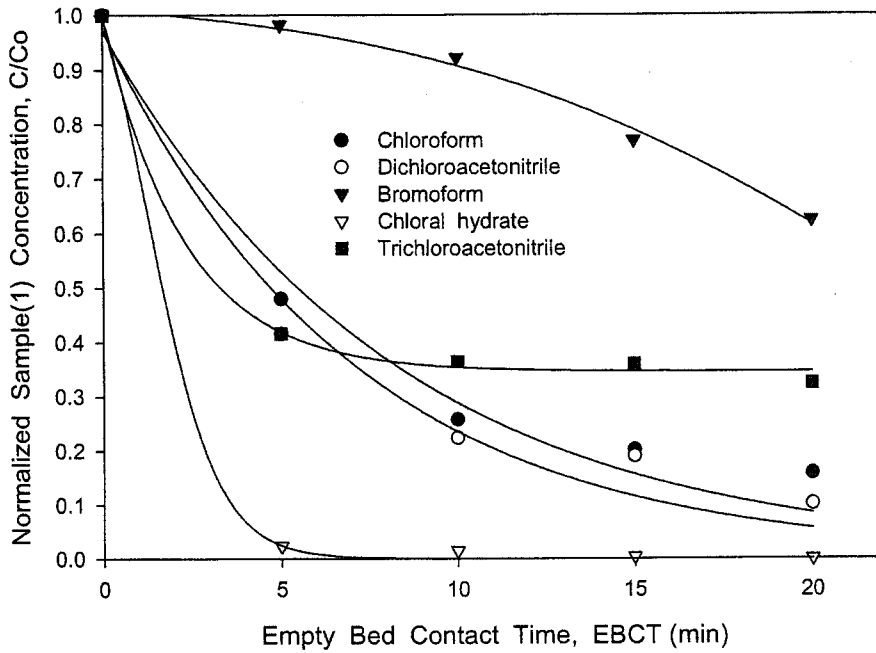


Figure 123. Photocatalytic photodestruction of some by-products(1) after disinfection using  $\text{TiO}_2$  films coated on loess plus zeolite balls (1.2 kg) produced in Korea under solar light system. ( $C_0$  of sample(1)solution = 5.0 mg/L, flow rates of test solution = 50 L/h and DO of influent = 15 mg/L).

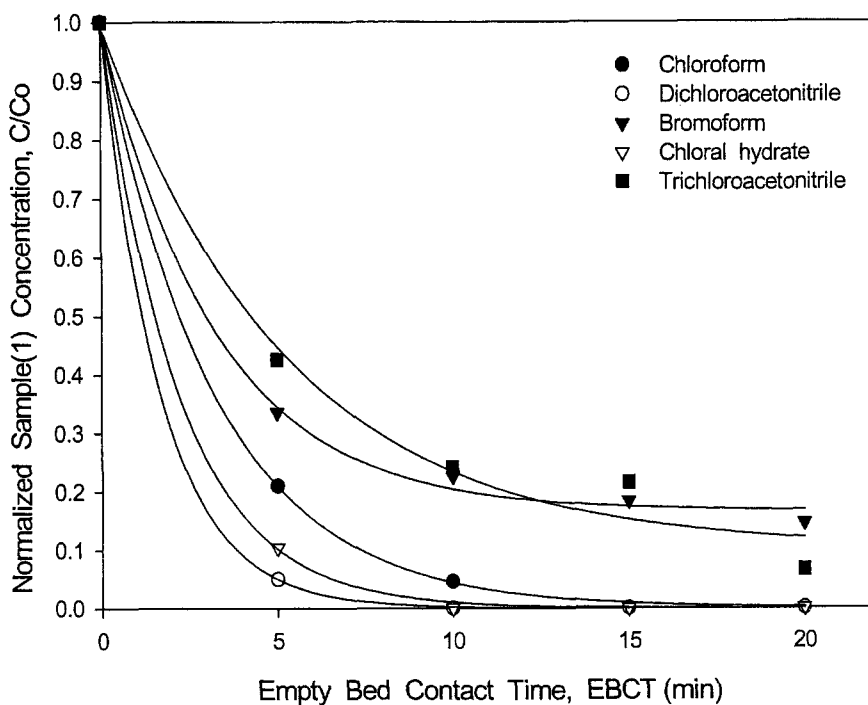


Figure 124. Photocatalytic photodestruction of some by-products(1) after disinfection using  $\text{TiO}_2$  films doped with 1.0% at  $\text{Ag}^+$  on loess plus zeolite balls (1.2 kg) produced in Korea under solar light system. ( $C_0$  of sample(1)solution = 5.0 mg/L, flow rates of test solution = 50 L/h and DO of influent = 15 mg/L).

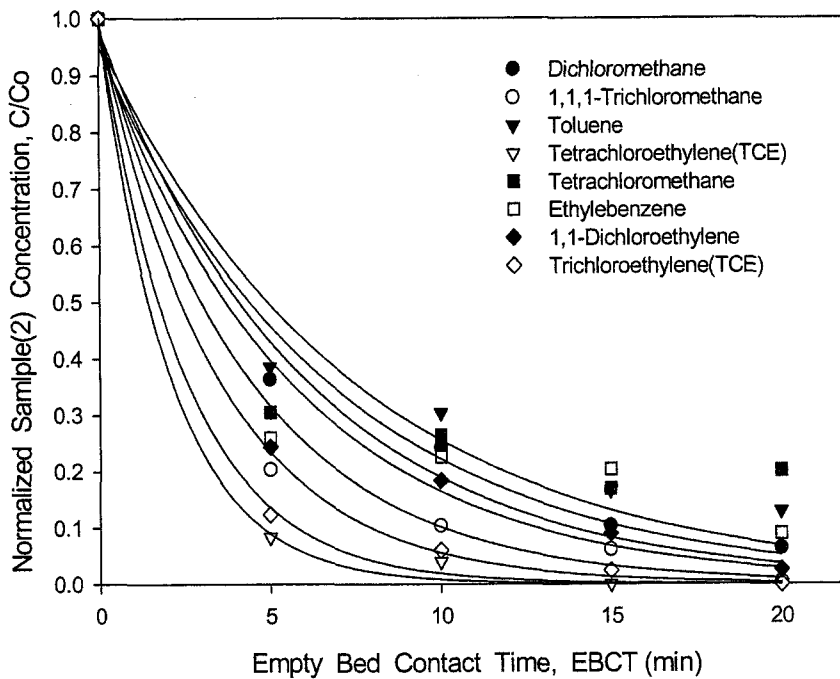


Figure 125. Photocatalytic photodestruction of some by-products(2) after disinfection using  $\text{TiO}_2$  films doped with 1.0% at  $\text{Ag}^+$  on loess plus zeolite balls (1.2 kg) produced in Korea under solar light system. ( $C_0$  of sample(2)solution = 5.0 mg/L, flow rates of test solution = 50 L/h and DO of influent = 15 mg/L).

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

연 도	연구목표(평가착안점)	달성 도	기여도
1 차 년 도	Organo clay의 제조(합성)	100 %	폐수, 음용수 지하수 처리기 술에 응용, 대기오염물질 및 악취 제거기술에 이용
	Organo clay의 특성과 유기염소화합물 및 음이온 무기이온, 중금속제거에 영향을 주는 실험인자검토	100 %	폐수, 음용수 지하수 처리기 술에 응용, 대기오염물질 및 악취 제거기술에 이용
	Electromembrane-Electrolysis 공정에 의한 회분식 규모의 중금속 제거 및 EDTA 회수실험	100 %	중금속오염토양의 복원기술 중금속 및 EDTA 자원회수 하수sludge의 肥料-飼料化
	광촉매 나노분말 및 TiO <sub>2</sub> -고체반침대 thin film합성	100 %	NT기술 응용, 정수-지하수의음용수기술, 폐수처리, 악취 및 VOC 제거-모니터링기술
2 차 년 도	다양한 종류의 organoclay 합성(조제) 및 친수-소수성 유기염소화합물과 독성 무기음이온의 흡착 특성 그리고 방해물질의 영향검토	100 %	폐수, 음용수 지하수 처리기 술에 응용, 대기오염물질 및 악취 제거기술에 이용
	Organoclay의 흡착기술을 이용한 column 및 pilot규모의 반응기 제작 그리고 독성 유기화합물, 중금속 이온, 및 독성 무기음이온들로 오염된 지하수 처리	100 %	폐수, 음용수 지하수 처리기 술에 응용, 대기오염물질 및 악취 제거기술에 이용
	회분식형 electrokinetic process에 의한 비 휘발성-소수성 유기화합물로 오염된 토양복원 기술 개발	100 %	독성 유기화합물로 오염된 토양 복원기술
	Electromembrane-Electrolysis 공정에 의한 pilot 규모의 중금속제거 장치 개발(중금속으로 오염된 토양-지하수 처리용)	100 %	중금속오염토양의 복원기술 중금속 및 EDTA 자원회수 하수sludge의 肥料-飼料化 중금속오염지하수 복원기술 도금폐수-광산폐수 처리기술
	독성 잔류 유기오염물질로 오염된 지하수처리 및 살균처리를 위한 pilot형 광촉매-태양광 광산화공정 개발	100 %	NT기술 응용, 정수-지하수의음용수기술, 폐수처리, 악취 및 VOC 제거-모니터링기술

연 도	연구목표(평가착안점)	달 성 도	기여도
3 차 년 도	pilot형 electrokinetic process에 의한 비휘발성-소수성 유기 화합물로 오염된 토양복원 기술 개발	80 %	독성 유기화합물로 오염된 토양 복원기술
	ZeoSTA 분말 및 황토ZeoSTA 입상 재료의 평가 그리고 환경오염물의 처리공정 평가	95 %	폐수, 음용수 지하수 처리기술에 응용, 대기오염물질 및 악취 제거기술에 이용
	광촉매(금속-TiO <sub>2</sub> -황토-ZeoSTA)재료의 광촉매-태양광 광산화반응 효율성 평가	90 %	NT기술 응용, 정수-지하수의 음용수기술, 폐수처리, 악취 및 VOC제거-모니터링 기술
	황토-ZeoSTA와 광촉매(금속-TiO <sub>2</sub> -황토-ZeoSTA)재료를 응용한 복합 시스템 활용을 통한 음용수처리 공정(기술적) 및 경제성 평가	85 %	중금속 과 유해유기화합물로 오염된 음용지하수처리 및 소독후부산물의 정수처리기술

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### ○ 추가연구 필요성

- ① 태양광을 이용하여 유해 유기화합물로 오염된 음용지하수 및 정수처리 시 소독후부산물을 처리하기 위한 실증장치를 보급할 필요가 있다. 이 기술은 에너지를 태양광으로 직접사용하기 때문에 매우 경제적이며 친환경적이며 처리효율성이 어느 기술보다 우수하다. 그러나 이들의 기술을 적용하기 위해 근자외선 영역의 파장을 투과할 수 있는 소재의 개발이 우선 필요하다.
- ② 하수Sludge의 비료-사료화 기술에 대한 연구가 필요함.
- ③ Electrokinetic process에 의한 실증연구가 필요함

### ○ 타연구에의 응용

- ① 중금속 및 유해유기화합물의 폐수, 지하수 토양, 및 대기오염물질(VOC)의 처리를 위한 고급 환경기술로 활용
- ② 도금폐수로부터 중금속등 자원회수 기술로 활용
- ③ 하수Sludge의 飼料 및 肥料化 기술로 활용

### ○ 기업화 추진방안

4개 분야 ① ZeoSTA에 의한 水處理 시스템의 개발, ② Electromembrane-Electrolysis 공정에 의한 중금속제거 및 EDTA회수장

치 개발, ③ Electrokinetic process에 의한 비 휘발성-소수성유기화합물로 오염된 토양복원 기술 개발, ④ 광촉매-태양광 광산화반응에 의한 음용지하수 정화기술 및 소독후부산물 정수처리 시스템개발에 대한 특허 출원 신청하여 득한 후

- ㉓ 참여기업인 (주) 세양수질로 하여금 지하수 정수처리 공정의 사업화 추진 하도록 함.
- ㉔ 연구 참여자인 김삼혁이 위의 과제를 내용으로 하는 기술을 이용하여 지하수 및 토양복원 그리고 도금폐수와 하수 Sludge 처리를 위한 창업을 추진하고 있음.

아울러 하수 Sludge를 이용한 사료-비료화 기술사업을 함께 할 계획임.



## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학 기술정보

21세기의 환경기술과제는 오염된 지하수-토양의 복원기술로서, 원위치 (in-situ)와 현장적용 기술개발에 대한 관심이 더욱 증가하고 있다.

Table 1. 산화제의 화학적 주입에 의한 원위치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	산화제의 화학적 주입		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 법	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 법	O <sub>3</sub> 법
처리할 수 있는 화합물	유기염소용매, 여러고리 방향족 탄화수소(PAHc)와 석유 생성물질들, 그러나 알칸계 염소화합물과 포화지방족 탄화수소는 효과적이지 못함		
적당한 물질 영향 인자	토양과 지하수		
pH	pH 2-4의 낮은 pH영역에서 매우 좋음, 그러나 자연 pH 영역까지는 실행 가능함	자연 pH 7-8이 매우 좋음, 그러나 넓은 영역의 pH에서도 효과가 큼	천연토양 pH에서 효과적임
천연유기물 (NOM)과 다른 환원화합물	이 계의 어떠한 환원화합물도 산화시킬 수 있다. 특히 중요한 것은 NOM, 인위적 유기물질 및 환원성 무기물질이 주요한 변수이다.		

투과성	높은 투과성에서 유리함. 그리고 낮은 투과성에서도 고급 산화 유도기술(깊은 지역의 토양 혼합이나 토양의 갈라진 틈)을 이용하면 낮은 투과성을 갖는 토양에서도 이 기술을 사용할 수 있음. Fenton 시약과 오존기술은 유리 반응성기 생성에 의존하며, 이 유리 반응성기가 주입지점으로부터 수송되는 정도는 느리다.		
온도	모든 산화제는 온도의 변화에 영향을 받는다.		
깊이	고급 유도기술을 이용하면, 일반적으로 깊이는 제한받지 않는다.		
산화분해	토양/지하수의 접촉부 분에서 쉽게 분해됨	산화제의 안정성	토양의 오존분 해는 제한되지 않음
다른 요인들	Fenton 시약을 형성 시키기 위해 FeSO <sub>4</sub> 공급이 필요함		
유해한 영향	미세한 입자들이 생성될 수 있고 투과성이 손실될 수 있음. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 와 O <sub>3</sub> 사용 시 부반응기체 생성, 간혹 독성기체 발생 가능성 있음. 토양중의 잔류금속에 영향 받음 그리고 생물총량물질(biomass)를 산화시킬 수 있음		
참고문헌	Siegrist(1998); and U. S. EPA(1998) <sup>1-2)</sup>	Siegrist(1998); and U. S. EPA(1998) <sup>1-2)</sup>	U. S. EPA (1998); and Masten and Davis <sup>3)</sup>

지하수와 토양에 오염된 독성 유기화합물(유기염소 화합물, 여러 고리 방향족탄화수소 화합물, 내분비 장애 오염물, 및 중금속이온)의 최근 원위치 처리기술과 현장적용 처리기술에 대한 연구사례를 GWRTAC(Ground-water Remediation Technologies Analysis Center)

에서 발행한 Technology Evaluation Report를 근거로 하여 Table 1-4에서 나타내었다.

Table 2. 환원제의 화학적 주입에 의한 원위치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	환원제의 화학적 주입		
	디티온산염(dithionite)	가스상의 H <sub>2</sub> S	콜로이드성 영가철(Fe <sup>0</sup> )
처리할 수 있는 화합물	산화환원에 예민한 원소(Cr, U, Th) 및 넓은 영역에 분산되어 있는 유기염소 용매	Cr과 같은 산화-환원 반응에 예민한 금속	산화-환원 반응에 예민한 원소(Cr, U, Th)와 유기염소 용매
적당한 물질 영향인자	일반적으로 지하수계		
pH	알칼리 조건에서 유리	pH 조절이 필요 없음	철 표면에 피막을 형성하기 때문에 높은 pH는 반응을 제한함.
천연유기물(NOM)	알려지지 않음		철 표면에 피막 형성
투과성	높은 투과성	높고 낮은 투과성	콜로이드성 철에 의존
다른 요인들	물로 포화된 지역에서 유리	N <sub>2</sub> 기체의 운반체가 필요함	높은 함수의 토양과 낮은 산소함량이 요구됨
유해한 영향	취급하기 어렵고 독성기체의 생성 가능		독성 중간체의 생성 가능
참고문헌	Fruchter et al. <sup>4)</sup>	Thornton and Jackson <sup>5)</sup>	Kaplan et al(1994a) Cantrell and Kaplan(1994); and Siegrist et al. <sup>6)</sup>

Table 3. 화학적 흐름세척(chemical flushing)법에 의한 원위치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	화학적주입- 원위치 화학적 흐름세척		
	계면활성제와 공동용매(cosolvents)	계면활성제와 공동용매 성형제	산성 및 킬레이트 용액
처리할 수 있는 화합물	많은 화합물 처리에 효과적임. 특히, 진한 비수용성 액체에 효과적임		금속 오염물
적당한 물질 영향 인자	토양		
pH	넓은 pH 영역에서 효과적임. 그러나 높은 pH는 계면활성제 용해도를 증가시킴. 그리고 오염물의 추출을 증가시킴		산 용액은 pH 3 부근에서 유리함. 그리고 킬레이트 용액에서는 넓은 pH 영역에서 유리함
천연유기 물 (NOM)	NOM은 오염물질을 강하게 결합할 가능성이 있음. 그리고 추출효율을 감소시킴		
투과성 유해한 영향	높은 투과성	높고 낮은 투과성	높은 투과성
	이동된 오염물이 환경계 주위로 탈출할 가능성 있음		
참고문헌	Jafvert(1997); and Roote <sup>7)</sup>	Peters et al <sup>8)</sup>	Evanko and Dzombak(1997); and Smith et al <sup>9-11)</sup>

Table 4. 투과성 화학적 처리장벽(chemical treatment walls)에 의한 원위  
치 화학처리 기술에 대한 요약

기술	투과성 화학적 처리벽		
	흡착	침전	분해
처리할 수 있는 화합물	넓은 영역의 무기 및 유기 오염물	중금속 및 방사성 화학종	음이온성 금속 및 유기오염물
적당한 물질	지하수		
영향 인자			
pH	사용된 흡착제와 처리하고자 하는 오염물질의 종류에 의존	일반적으로 높은 pH 요구	분해 반응의 특성에 의존
천연유기물 (NOM)	용해성 유기물질은 오염물을 이동시킬 수 있음		
깊이	전형적으로 얇은 깊이(3-12 m)에서 사용됨		
유해한 영향	고정화된 오염물(흡착된 오염물이나 침전된 오염물)은 환경조건의 변화에 따라 이동될 수 있다. 분해과정에서 독성 중간체가 생성될 수도 있다.		
참고문헌	Vidic and Pohland <sup>11)</sup> ; <a href="http://www.ftdf.org/barrdocs.htm">http://www.ftdf.org/barrdocs.htm</a>		

이상에서 논의한 기술들은 미국을 위시한 선진제국에 의해 개발되었고 도입된 기술로 대부분은 기술평가가 완료되어 사용되고 있는 기술들이다. 우리 연구진이 관심을 보이고 있는 계면활성제에 의한 지하수 및 토양오염처리 기술은 다음의 참고문헌(Chard T. Jafvert : Surfactant/Cosolvents Technology Evaluation Report, TE-96-02, GWRTAC(<http://www.gwrtac.org>)) 13쪽 Table 1이 보여준 바와 같이 일부가 완료되었거나 진행 중 혹은 계획되고 있다. 이들의 연구결과들은 DNAPL, PCE, TCE PCBs Oil, Chlorinated solvents 및 hydrocarbon 등 독성 유기화합물의 처리에 중점을 두고 있으며, 이들의 처리기술들로 surfactant flushing, surfactant mobilization, micelle solubilization, surfactant foam flushing 및 cosolvent solubilization 혹은 mobilization 등이 사용되고 있으며. 이들의 기술은 실질적으로 미국의 오염지역의 복원기술로 사용되고 있다(이상의 참고문헌 기술보고서 참조). 그리고 이 기술들은 활성탄흡착기술에 대한 대체기술로 도입하고 있다. 그 이유는 활성탄은 오염물질을 처리하는데 다양한 비선택성 오염물질을 흡착할 수 있는 가장 훌륭한 물질임에 틀림없으나 활성탄은 매우 고가이고 흡착처리 후 활성탄을 재생하는데 대단히 많은 경비가 소요됨으로 그리고 오염물질과 함께 존재하는 천연용해성 유기물질(NOM)에 의하여 영향을 받아, 흡착력이 현저히 감소된다는 단점이 있기 때문이다. 흡착제의 결점을 해결하기 위해 도입된 기술이 Surfactants를 이용한 기술이다. 그러나 이 기술도 과량의 Surfactants 가 소비되어 경제적인 문제가 발생하고, 과량의 사용으로 인하여 지하수와 강·하천수를 부영양화시킬 수 있다. 많은 연구자들에 의해 이러한 Surfactants 주입기술 대신에 이온교환이 가능한 천연광물인 Montmorillonites나 Zeolite의 표면을 양이온 계면활성제로 변형시킨 유기-점토광물이라는 소재들을 개발

하게 되었다.

Montmorillonites는 8면체 혹은 4면체 3층구조 광물로 양이온 동형 치환으로 인하여 양전하의 결합 성질을 갖는 Smectite형 점토광물이다. 따라서, montmorillonites를 양이온 계면 활성제로 처리하면 유기점토광물로 쉽게 변형시킬 수 있다. 유기점토광물에 의해 소수성 유기화합물(HOCs)을 흡착할 경우 전하밀도와 CEC, 점토광물의 수화정도, 흡착제의 크기 및 계면활성제 특성에 의하여 영향을 받는다<sup>12)</sup>.

Lee 등<sup>13)</sup>은 TMA(Trimethylammonium)-Smectite와 HDTMA(Hexadecyltrimethylammonium bromide)-Smectite의 유기점토광물을 이용하여 수용액 중에서 방향족화합물(BTX)의 흡착에 관한 연구를 수행한 바 있다. TMA-Smectite에 대한 BTX의 흡착등온식은 선형적이지 않았으며, 물에 대하여 보다 가용성인 benzene은 용해도가 보다 낮은 trichlorobenzene보다도 흡착친화도가 감소하였다. 그리고 HDTMA-Smectite가 유기성 탄소 함량이 보다 많음에도 불구하고, benzene에 대한 흡착력이 HDTMA-Smectite보다도 TMA-Smectite가 더욱 큼을 보고하였다.

Mortland 등<sup>14)</sup>은 4종류의 4급 암모늄 화합물, HDPY(hexadecylpyridium), HDTMA, TMPA(trimethylphenylammonium) 및 TMA가 결합된 Smectite을 이용하여 Phenol과 Chlorophenol을 흡수제거하는 실험을 수행한 바, 그들의 소수성 크기에 비례해서, 물로부터 Phenol을 흡착시키는 능력이 증가함을 알았다. 그리고 HDTMA에 대한 흡착력은 치환 염소원자수에 따라 Chlorophenol < Dichlorophenol < Trichlorophenol 순으로 증가하였다. Boyd<sup>15)</sup>는 DODMA, HDTMA, 및 TMA에 의해서 변형된 Smectite형의 유기 점토광물에 의해서 Pentachlorophenol(PCP)의 흡착연구를 수행한 바 있다. 일반적으로,

소수성의 크기를 증가시키면 PCP의 흡착력이 증가되었다. 소수성 유기 점토광물에 의한 PCP흡착과정은 유기성 계면활성제의 흡착기와 alkyl (C16과 C18)기들 사이의 비극성 상호작용에 의해서 지배된다. 즉, 물과 점토-계면활성제에 흡착된 유기화합물질의 분배비차에 따라 유기화합물의 흡착력이 지배된다<sup>20)</sup>.

유기점토광물을 흡착제로 사용할 경우, 소수성이 큰 오염물(PCBs, PAHs 혹은 살충제)의 이동성과 물에 대한 용해도에 영향을 주는 인자로서 용해성 유기물(DMO)에 대한 연구가 많은 연구자들<sup>15~19)</sup>에 의해서 수행되어 왔다. 여기에서 착물화나 회합의 척도는 오염물질의 소수도(소수성크기), 혹은 용해도와 DMO의 농도나 반응성에 대한 함수에 의존한다<sup>19)</sup>. 이러한 운반체에 의한 수송증진 효과는 소수성이 큰 화합물과 DMO농도의 크기에 의존한다. Carter와 Suffet<sup>23)</sup>는 평형 투석법을 이용하여 DDT와 휴민물질(Humic materials)사이의 결합 특성을 규명한 바 있다. 그들은 자연수 중에 용해된 DDT의 일정 분율이 용해성 휴민 물질에 의해서 흡착된다는 사실을 알았다. 즉 자연수 중에 수소이온이나 금속이온(이 연구에서는  $Ca^{2+}$ )의 농도가 증가함에 따라, 휴민고분자의 전하는 감소하고 친수성이 줄어들게 되어 소수성 물질인 DDT는 휴민 고분자의 비하전 分率과 쉽게 회합한다.

수용성 천연 유기물질(NOM)과 고체상 NOM의 존재 하에 PAH의 분배와 수송현상을 batch와 column실험으로 검토한 바 있다<sup>24)</sup>. 그들은 다음과 같은 결과들을 얻었다.

- (1) PAH와 수용성 천연 유기물질 NOM사이의 상호작용은 NOM의 종류에 의존하고, 고체상 NOM와 PAH의 상호작용은 광물질의 성질에 의존한다.
- (2) 수용성 NOM은 PAH의 수송을 촉진하지만 고체상 NOM은 PAH



수송을 제한한다.

Lanfrance 등<sup>20)</sup>은 토양을 이용한 지하수 중의 PCP (Pentachloro-phenol)의 흡착-수송 실험에서 천연 용해성 유기물(NOM)의 영향을 검토한 바 있다. 0.4 nmol/mL이하의 낮은 PCP 농도와 pH 5.2 - 6.1영역에서 NOM은 PCP의 등온흡착에 영향을 나타내지 않지만 높은 농도(< 3 nmol/mL)에서는, pH 5.4와 pH 6.1에서 높은 농도의 NOM이 존재(15 mg/L-DOC)하면 PCP흡착량은 증가하였다.

전형적인 환경조건에 존재하는 NOM농도, 즉 대수층 침적토양에 존재하는 미량농도의 유기탄소 농도에 의해서도 PAH의 수송과 탈착은 쉽게 일어난다<sup>21)</sup>. 그리고 대수층의 침적토양의 NOM보다 토양에서 유래된 NOM이 난용성 유기염소화합물을 더욱 쉽게 수송하고 탈착된다. 이 현상은 소수성이 보다 큰 오염물질에서 더욱 커지게 된다. 따라서 토양 유기탄소에 의해서 일시적으로 흡착된 독성이 큰 난분해성 화합물들은 지하수 흐름에 의하여 쉽게 반복적으로 탈착되어 수송되어 짐으로서 지하수를 오염시킬 뿐만 아니라 다른 토양으로 쉽게 확산되어 오염토양은 더욱 넓어지게 된다. 그 결과로 오염토양과 지하수 처리는 더욱 어렵게 된다.

우리들은 이미 1차년도에 점토광물로서 1차적으로 montmorillonite와 Zeolite를 사용한 바 있다. 즉 연구에 필요한 Organocly를 합성하는 방법과 기술을 보유하게 되었으며, 그 중에서 국내산 Zeolite와 양이온 계면활성제를 이용하여 Zeolite-surfactant라는 경제적인 Organoclay를 개발하였다. 그리고 Zeolite-surfactant를 이용하여 친수성 및 소수성 독성 유기화합물을 분리-제거하는 기술을 확보 하였다. 그 내용으로 Zeolite-surfactant의 구조적 특성, pH, 온도, 및 교반속도 등에 따른 흡착특성, 분배계수 결정 그리고 경쟁이온의 존재 시 분배계수와 흡착반응속도를

결정하였고 또한 Humine 물질의 존재 시 친수성과 소수성 유기화합물의 흡착특성을 밝혀, 지하수와 토양세척과정에서 오염되어 있는 독성 유기화합물을 제거하는 기초기술을 확보하였다. 그리고 토양에 오염된 독성 유기화합물의 제거를 위한 전기운동시스템(electrokinetic system) 장치(bench-scale)를 개발하고 토양에 오염된 독성 유기화합물의 제거를 위한 기초 실험을 수행하여 그 가능성을 검토하였다.

Zeolite는 새장과 같은(Cage-like)구조, 그램당 수백 $m^2$ 까지의 내부/외부 표면적 및 kg당 수당량(eq/kg)까지의 양이온 교환용량을 갖는 수화된 알루미늄 실리케이트 무기질 광물이다. 지구상에는 41종류 이상의 천연 Zeolite광물이 존재한다. 그리고 많은 Zeolite광물이 합성되고 있다.

Clinoptilolite는 Zeolite중에서 가장 풍부하게 산출되고 있다. Clinoptilolite의 단위세포에 대한 화학식은  $(Ca, Na, K)_3[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24H_2O$ 이다. 그리고 Zeolite 표면화학은 Smectite 점토구조와 비슷하다. 이러한 성질을 갖는 Zeolite 점토광물은 오염된 지하수의 확산을 조절 방지하기 위한 투과성벽과 같은 다양한 환경 기술 응용에 매우 유용하게 이용되고 있다. 양이온 계면활성제를 갖는 이온교환체는 점토의 표면 성질을 변형시키기 위해서 이용되어 왔다. 고체 표면위에 존재하는 이온성 계면활성제에 대한 일반적인 흡착 모델은 그 자체의 임계미셀농도(cmc)이하에서 강한 쿨롱결합에 의해 고체-액체 경계면의 단일층 혹은 반미셀(hemimicelle)을 형성한다. 만일 용액 중에서 계면활성제 농도가 cmc를 초과하면, 계면활성제 분자의 소수성 꼬리부분은 두 분자층을 형성하기 위해 회합 한다<sup>22)</sup>. Smectite 점토처럼, 대부분의 Zeolite는 결정격자내의 양이온이 동형치환 한 결과 알짜음전하 구조를 갖는다. 이 음전하 구조 때문에, 천연 Zeolite는 음이온 화학종과는 거의 친화력을 갖지 못한다. Zeolite의 외부표면에서 한 개의 4급 아민과 한 개의

여분구조(extrastructure)의 양이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  등)이 이온교환 함으로써 Zeolite구조내의 알짜전하는 중화될 수 있다. 결국 양이온성 유기분자로 포화되어 있는 유기점토광물 표면에 의해서 음이온성 유기 및 무기 이온을 쉽게 흡착할 수 있을 것으로 예상된다.

4급 암모늄염인 HDTMA(hexadecyltrimethylammonium) 과 BTEA(benzyltriethylammonium)으로 합성된 2종류의 유기점토광물에 의한 benzene의 흡착특성과 bentonite 와 활성탄의 그것을 총 유기탄소의 함량비의 함수로 연구한 결과<sup>25)</sup> bentonite는 거의 흡착효율이 나타나지 않았으나 활성탄은 가장강한 흡착율을 보여 주었다. HDTMA로 처리한 bentonite는 총유기탄소의 함량에 비례하여 benzene의 흡착율이 증가하였다. 그러나 BTEA로 처리한 bentonite에 대한 benzene의 수착율은 총유기탄소의 함량에 대하여 반비례하였다. BTEA로 처리한 bentonite는 표면은 양하전의 2합체(dimers)구조를 형성하기 때문에 이러한 현상이 나타난다. 현재 대부분 유기점토광물의 합성연구<sup>25-36)</sup>는 bentonite, kaolinite 및 montmorillonite의 점토광물과 양이온 계면활성제로 4급 암모늄염인 TMA(tetramethylammonium), Dodecyltrimethylammonium(DTMA), 및 Hexadecyltrimethylammonium(HDTMA)가 이용되고 있으며, 이 중 bentonite-HDTMA연구가 주종을 이루고 있다. 이들의 연구는 대부분 공통적으로 합성재료의 구조적 특성을 X선 회절분석법(XRD)과 적외선 분광광도법(FT-IR)에 의해 규명하고 난용성 유기화합물과 일부의 금속이온에 대한 흡착특성을 관찰한바 있다. 흡착특성을 확인한 결과 계면활성제의 첨가농도(% CEC) 의 크기에 따라 흡착농도가 증가하며 양이온 계면활성제중 HDTMA가 가장 우수하였다. 이상의 양이온 계면활성제와 Bentonite, Montmorillonite등의 점토광물이외에 토양에 Alachlor나 BTEA(benzyltriethyl ammonium)을 주입한 후 깊이에 따른

토양-0.2BTEA-0.8Alachlor의 column을 만들어 greenhouse 와 field에서 원위치 실험을 수행하여 Chloroacetaanilide herbicide의 내구성, 이동성, 효율성, 및 활동성을 검토하여<sup>37)</sup> 유기점토 광물의 실용성을 평가한 바 있다. 강산성하에서 CP(cetylpyridinium)로 처리한 montmorillonite를 고정화시킨 모래를 이용한 column법으로 PCP와 PAHs로 오염된 지하수를 처리하여 그 실용성을 입증하였고 다양한 양이온 계면활성제로 처리한 점토광물<sup>38-40)</sup>로 증류수, 반도체 세정용액, 유기독성 폐수를 처리하여 그 효율성을 규명한 바 있다. 또한 polyethylene glycol ether와 같은 비이온성 계면활성제의 농도에 따른 유기 점토광물에 대한 결정구조를 XRD와 <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)NMR로 확인하고 유기폐수에 대한 그들의 흡착능력을 탄소의 함량에 따라 조사하여 유기- 점토광물의 최적 합성조건을 얻은 바있다<sup>41-43)</sup>. 최근에는 유기점토광물의 응용연구로 탄소여과를 증진할 목적<sup>44)</sup>으로 이온교환 선택성을 검토하기 위해 전극의 film<sup>44, 45)</sup>으로, 그리고 유기점토광물에 흡착된 유기화합물의 광분해효율을 측정하여 유기점토광물의 광촉매가능성<sup>46)</sup>을 제시하여 주었다.

위에 진술한 내용은 최근 3년간 국제 저명학술지에 본과제의 내용으로 발표된 연구결과이다. 그러나 이들의 연구내용에 논의된 양이온성 또는, 비이온성 계면활성제나 그리고 점토광물은 비싼 재료로 실용적으로 적용하기 위해서는 경제성이 없다. 따라서 우리 연구진들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 HDTMA의 흡착효율에 비견할 수 있는 경제적인 계면활성제를 선택하고 투수성이 우수한 국산 황토-Zeolite 알갱이를 생산하여 이들 재료를 이용하여 유기점토광물을 대량생산하는 공정을 개발하였다. 이 유기점토광물은 매우 경제적이고 사용 후 재생이 가능하고 HDTMA-bentonite 이나 활성탄의 흡착력과 비교할 때 매우 우수하였을 뿐만 아니라, 흡착화합종이 매우 다양하여 친수성 또는 소수성

유기화합물, 중금속-킬레이트 음이온 및 중금속음이온을 효율적으로 흡착 제거 하였다.

## 제 2 절 EDTA용액에 의한 중금속 오염토양의 복원 후 EDTA와 중금속 회수기술

토양에 오염된 중금속이온의 최근 원위치 처리기술 과 현장적용 처리 기술에 대한 연구사례를 GWRTAC(Ground-water Remediation Technologies Analysis Center)에서 발행한 Technology Evaluation Report를 근거로 하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에 표시된 기술은 국제적으로 중금속오염 복원을 위한 실용기술로 사용되고 있다. 그러나 본 연구에서는 EDTA용액에 의한 토양세척 기술과 중금속 또는 EDTA 회수기술과 EK(electrokinetic)에 대하여 중점적으로 논의하고자 한다.

중금속으로 오염된 토양의 복원기술로 중금속흡착 및 세척방법이 제안된 바 있다<sup>47-49)</sup>. 이와 같은 방법은 고정화 물질을 토양에 주입하여 금속을 고정화시키는 기술과 금속 세척 제거하는 원리<sup>50)</sup>를 기본으로 하고 있다. 토양에 오염된 중금속으로 Cd, Cu, Ni, 및 Zn를 Tetraethylenepentamine 이라는 킬레이트제로 금속착물을 형성시켜 중금속을 제거함으로써 오염토양을 복원한 바 있다<sup>50)</sup>. 이들 금속착이온은 유리 금속이온 보다 점토에 의하여 강하게 붙잡힌다. 그리고 토양 중에 중금속의 머무름을 증가시키기 위해 그리고 생체이용률의 감소를 위해 점토, 합성수지, 및 Zeolite를 토양에 첨가하기도 한다. 또한 중금속오염

토양을 산-염기용액으로 처리하여 중금속이온을 황화물, 탄산-인산 화합물, 및 수산화물로 침전하여 제거하기도 한다. 중금속을 고정화할 수 있는 가장 일반적인 방법으로 토양 유리고화기술이나 시멘트와 같은 「Pozzolonic agent」에 의한 금속 고정화기술이 사용되고 있다. 이들 방법은 고정화된 중금속이 토양 중에 잔류하는 실정이기 때문에 이 방법은 실로 바람직하지 않는 기술이다. 중금속오염 토양으로부터 중금속을 추출하는 용매로 킬레이트나 산성용액을 흔히 사용한다<sup>51-52)</sup>. 이들 용액은 토양으로부터 중금속이온을 추출하는데 효과적이지만 산성용액은 토양의 성질을 변화시켜 생태계에 유해한 영향을 준다. 특히 탄산이 풍부한 토양은 산성용액으로 처리하기가 매우 어렵다. 중금속 오염토양을 효과적으로 처리할 수 있는 흥미로운 방법은 chelation에 의해 중금속을 제거하는 기술이다<sup>53)</sup>. 토양으로부터 독성 중금속을 제거하는데 효율적인 킬레이트제는 EDTA이다. Peter와 Shem<sup>54)</sup>은 EDTA용액을 사용하여 납으로 오염된 토양을 세척한 결과 54-68%의 제거효율이 있음을 보고한 바 있다. 그리고 다른 연구<sup>55, 56)</sup>에서는 80% 이상의 Pb 제거효율을 보여주었다. 산성용액으로 중금속오염토양을 처리한 방법과 달리 EDTA 용액으로 세척한 토양은 식물성장을 포함한 토양생태계에 피해를 주지 않기 때문에 이 기술은 훌륭한 토양복원기술 중의 하나임에 틀림없다. 게다가 중금속-EDTA용액( $MY^{n-4}$ )을 양이온 교환막이 장치된 전기분해기술에 의해 분리한 후 음극표면에 금속을 석출하고 양극 전해조로부터 EDTA( $Y^{4-}$ )용액을 회수 할 수 있다. 이 기술은 보다 편리한 방법으로 금속과  $Y^{4-}$ 이온을 분리하여 재순환 및 재사용할 수 환경 기술이다. 그리고 이 기술을 쉽게 현장에 적용 할 수 있으며 토양복원경비가 매우 경제적이라는 장점을 가지고 있다<sup>57)</sup>. Allen<sup>58)</sup>과 Jung<sup>59)</sup>은 EDTA( $Y^{4-}$ )용액으로 납 오염 토양을 세척하여 100% 추출효율을 얻었으

며, 전기분해기술로  $Pb^{2+}$  과  $Y^{4-}$  이온을 분리하여 92%이상의  $Y^{4-}$  이온을 그리고 100%의 납을 회수한 바 있다. 또한, 옥살산<sup>60, 61, 62, 64)</sup>, citric acid<sup>61)</sup>, 주석산<sup>62, 63)</sup>, 및 Iminodiacetic acid<sup>63)</sup>에 의한 환경방사성 핵종, 납, 카드뮴, 크롬, 및 구리로 오염된 토양의 복원연구를 국내 학자들이 수행한바 있으나 이들의 연구는 대부분 실험실 수준의 batch 실험으로 저분자 유기산로 중금속오염토양을 세척함에 있어 세척율에 미치는 실험인자를 결정하는 수준에 머무르고 있다. 그러나 철 폐광산 오염토양을 복원함에 있어 EDTA 용액보다 이들이 연구한 옥살산에 의한 철의 추출효과가 더욱 큼을 주장한바 있다<sup>64)</sup>. 현장에서 중금속(Fe, Cu, 및 Pb) 오염토양에 EDTA용액을 살수하여 세척한 후 침전에 의해 금속염과 EDTA를 회수한바<sup>64)</sup> 95-98%의 Cu 와 Pb을 추출하였다. EDTA 회수 실험은 2단계로 수행하였는데 먼저 추출용액을 약 75%까지 농축하고 산성으로 조정하여 EDTA용액을 93%이상 침전 분리한 다음 알칼리용액으로 처리하여 EDTA 용액으로 회수하였다. 다음으로 알칼리 용액 중에서 생성된 금속침전물은  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  이온 및  $Na_2HPO_4$  용액으로 처리하여 Pb와 Cu를 회수하였다.

Table 5. 중금속으로 오염된 토양과 지하수의 복원기술

복원 기술	처리 금속	가격	장시간 사용에 대한 효율성/내구성	상업성	일반적 응용성	고농도 금속에 대한 처리 응용	혼합 폐기물(금속/유기물) 처리 응용성	독성 감소율	이동성 감소율	부피 감소율
캡핑(Capping)	1-3	+	≪	+	+	≪	+	≪	+	≪
표면장벽(Subsurface barriers)	1-3,5	+	≪	+	+	≪	+	≪	+	≪
응고/안정화-현장기술 (solidification/stabilization <i>Ex situ</i> )	1-3,5	-	.	+	+	+	+	≪	+	≪
응고/안정화-원위치기술 (solidification/stabilization <i>In situ</i> )	1,2,4,6	+	.	+	+	+	+	≪	+	≪
유리교화-현장기술(vitrification <i>Ex situ</i> )	1-3,5	≪	+	.	.	+	+	≪	+	≪
유리교화-원위치기술(vitrification <i>In situ</i> )	1-3,7	≪	+	.	.	+	+	≪	+	≪
투과처리벽(permeable treatment walls)기술	2	-	.	.	.	-	-	+	+	≪
화학학적 처리(biological treatment)	2	-	.	.	.	-	-	+	+	≪
생물학적 처리(biological treatment)	1-5	+	≪	.	.	≪	-	+	+	≪
물리적 분리(physical separation)	1-6	-	+	+	+	+	≪	≪	≪	+
토양세척(Soil Washing)	1-3,5-7	.	+	+	+	+	.	≪	≪	+
고온 야금 추출(pyrometallurgical extraction)기술	1-5,7	≪	+	+	+	+	≪	≪	≪	+
원위치 토양흐름 세척( <i>In situ</i> soil flushing)	1,2,7	+	≪	+	+	+	+	≪	≪	+
전기운동 속도 처리(electrokinetic treatment)기술	1-6	-	+	+	+	+	-	≪	≪	+

1-납(Pb), 2-크롬(Cr), 3-비소(As), 4-아연(Zn), 5-카드뮴(Cd), 6-구리(Cu), 7-수은(Hg)

+ 양호, . 평균, ≪ 한계치 이하, - 부적절한 정보



우리들은 현장에서 중금속(Cu, Pb, Cd, 및 Zn)오염토양을 EDTA용액으로 세척하여 토양을 복원하는 실험을 수행하여 토양복원 최적실험조건(EDTA 용액의 농도, 세척시간, 및 여과 이후 복원토양에 대한 물의 세척시간)을 정하고 세척용액을 20%이하로 농축하여 양이온 선택막이 장치된 전기분해 장치로 중금속과 EDTA 용액을 회수하였다. 또한 Palma 등<sup>65)</sup>의 방법에 따라 EDTA와 금속을 회수하였으며 이와는 별도로 EDTA용액을 산 처리한 후 알칼리 처리하여 EDTA용액을 회수하고 알칼리 용액중의 잔류금속이온을 H<sub>2</sub>S로 처리하여 금속황화물로 회수하였다. 그리고 앞서 진술한 3종류의 방법으로 수행한 금속 및 EDTA용액의 회수-재사용에 대한 경제성을 비교평가 하였다.

### 제 3 절 Electrokinetic process에 의한 중금속과 비휘발성 독성유기화합물의 오염토양에 대한 복원기술

Electrokinetic(EK)기술에 의한 탈오염과정은 토양으로부터 중금속이나 유기화합물을 제거할 수 있는 매우 훌륭한 원위치 환경기술 가운데 하나이다. 또한 EK Process에 의한 토양복원은 실험실과 현장에서 적용이 가능하기 때문에 지난 10년간 과학자와 정부 관료들 사이에서 가장 관심을 가져왔던 매력인 환경기술 중의 하나이기도 하다. 이 기술은 투과성이 낮은 오염토양에 직류를 흘려보내어 오염토양으로부터 중금속을 제거하는 데 사용된다. 그러나 이 방법은 훌륭한 결과들을 얻을 수 있음에도, EK 기술을 적용함에 있어 토양의 溶液狀에서 중금속오염을

방출시킬 수 있을 만큼 높은 산성조건으로 유지되어야하지만, 토양의 완충용량이 높은 경우에는 높은 산성조건으로 조정하기가 어려울 뿐만 아니라 토양을 산성화하는 일은 환경적으로 수용할 수 없는 일이다. 또한, 토양을 복원하는 기간이 너무 많이 걸린다는 결점을 갖고 있다.<sup>73)</sup>

EK현상은 전기장을 다공성 매질에 적용할 때 일어난다<sup>66)</sup>. EK process는 다양한 오염물의 처리에 적용될 수 있어, 중금속의 EK처리에 대한 많은 연구들<sup>67-69)</sup>이 보고된 바 있으나 유기성 오염물의 제거에 대한 정보는 거의 없는 실정이다. 그럼에도 불구하고 Bruell<sup>69)</sup>은 Kaolinite에 흡착된 benzene, toluene, ethylene, xylene(BTEX) 및 trichloroethylene이 electro-osmosis process의 음극으로 이동함을 알았다. 또한 Phenol<sup>67)</sup>과 아세트산<sup>70)</sup>과 같은 극성유기화합물이 음극으로 수송되어 제거됨을 알았다. 그러나 대부분의 연구들은 가용성이거나 이온성유기 화합물을 제거하는데 관심을 두어왔다. 그 이유는 EK system으로 비이온성 유기화합물을 처리하기가 어렵기 때문이다.

일반적으로 EK system에서, 비이온성 유기오염물의 수송현상을 DAS(diffusion advection sorption) 방정식으로 시뮬레이션 할 수 있다<sup>71)</sup>. 비이온성 유기화학종의 정확한 수송에 대한 시뮬레이션 자료를 얻기 위해서는 안정한 전기삼투흐름속도와 수착효과의 예측이 요구된다.

수송 시뮬레이션에 관한 다른 중요한 쟁점은 EK process로 오염물질을 처리하는 동안 비이온성 유기화학종의 수착-탈착 행동에 대한 관찰이다. 오염물질의 수송현상을 설명하기 위해 화학평형상태에 기초한 많은 연구들<sup>72, 69)</sup>이 진행되었지만 일정한 환경상태에서 등온평형의 응용에 관한 연구결과들은 없다. 유기오염물질의 수착-탈착의 수송과정은 비평형조건에서 일어나기 쉽다. 즉 비이온성 유기화학종의 수송현상을 관찰하는 연구에서는 평형과 비평형조건들을 마땅히 고려하여야한다.

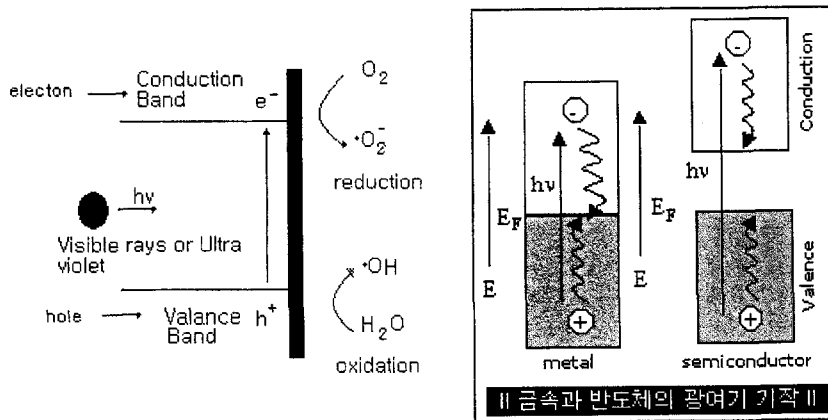
흑색간극수가 존재하는 오염토양으로부터 크롬과 카드뮴을 제거하는 EK 기술<sup>72)</sup>에 의한 현장연구로, 67 m<sup>3</sup>의 지역의 토양을 복원하는데 넓이 4.45 m, 깊이 3 m인 전극을 사용하여 6개의 양극사이에 3개의음극을 배열한 다음 4개월 동안 13 V/m의 전류를 흘려보내 처리한 후 초기 농도 180-1,100 mg/kg의 크롬과 5-20 mg/kg의 카드뮴으로 오염된 토양을 78% 와 70%까지 각각 복원하였다. 그리고 처리과정에서 사용된 전력은 약 200 kWh/m<sup>3</sup>이며, 이는 비교적 적은 에너지로 높은 제거효율을 얻을 수 있는 현장 적용기술임을 이들은 주장하고 있다.

계면활성제가 포함된 EK(SAEK= surfactant-aided electrokinetic) process를 이용하여 ethylbenzene으로 오염된 토양을 복원한 결과에 대한 경제성<sup>73)</sup>과 다른 토양복원기술[soil heating/vapor extraction technology, chemical oxidation(with potassium permanganate or hydrogen peroxide), 및 CEHX(couple electric-hydraulic assisted by ion exchange medium) process를 이용하여 사질토양으로부터 중금속을 제거하는 기술<sup>74)</sup>에 대한 그것과 비교 검토한 결과 SAEK기술이 가장 우수하였다.

화학물질의 산화파괴(oxidative destruction)는 위해 폐기물의 처리를 위한 중요한 기술이다. 유기오염물의 산화파괴는 생물학적, 화학적 및 물리적 방법과 같은 다양한 수단에 의하여 수행되어 왔다. 조작방법은 서로 다르다 할지라도, 유기물질의 산화파괴라는 기본개념은 비슷하다. 넓은 범위의 band-gap을 갖는 광촉매는 수용액이나 기체상의 매질<sup>75-78)</sup>에서 특정 화학물질의 처리와 복원을 위해 매우 효과적으로 사용되어 왔다. 특히 TiO<sub>2</sub>/UV계에 대한 광촉매는 화학적 안정성, 저렴한 가격, 및 무독성 물질이라는 이유 때문에 광범위하게 연구되고 있다<sup>75, 79-82)</sup>.

그러나  $\text{TiO}_2$  광촉매 입자는 특히 실내에서 휘날리기 쉬워 실내공간에 잔류물로 남아있거나 근자외선만을 흡수한다는 단점을 가지고 있다. 즉,  $\text{TiO}_2$ 의 band-gap은 태양 에너지를 쉽게 흡수하지 않는다<sup>83-87)</sup>. 순수한 반도체의 광흡수에 대한 주요한 반응기구(mechanism)는 화학띠간(interband)의 전자전이이다. 이들은 전자가 광파로부터 얻어진 모멘트가  $\pi\hbar/a$ ( $a$ =격자상수)보다 작기 때문에 직접적으로 전이한다. 특히 띠의 중심 사이에서 일어나는 직접적인 전자전이는 반도체의 광흡수 계수를 감소시킨다<sup>88-91)</sup>. 이러한 경우는  $\text{TiO}_2$  에서도 나타난다. 그리고 광흡수가 두 결정사이의 경계면에서 일어난다면 모멘트는 보존되지 않는다. 따라서 광흡수의 증대를 위해서는 간접적인 전자전이가 아울러 필요하다. 이러한 간접전자전이는 광흡수력과 광촉매의 표면적이 크고, 넓은 표면 원자를 공유할 수 있는 나노분말 입자에서 관찰된다. 즉 이러한 화학 띠들의 흡수 증강현상은  $\text{TiO}_2$  미세분말 입자의 표면에서 나타난다.

광촉매는 분자상태로 용액 중에 존재하는 균일계 광촉매와 매질에 입자상으로 분산되어 있는 불균일계 광촉매로 분류할 수 있으며 불균일계 광촉매가 주로 연구 또는 응용대상이 되고 있다. 불균일계 광촉매는 대부분 반도체물질로 이루어져 있다<sup>92)</sup>. 반도체표면에 광에너지를 조사하면 띠분리가 일어나 원자가 전자와 전도띠사이에 band-gap이 생성된다. 반도체의 에너지 구조를 Scheme 1에 나타내었다<sup>93)</sup>.



Scheme 1. Semiconductor of energy structure.

반도체에 일정 빛을 조사하게 되면 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자가 흡수되어 원자가 전자띠에서 전도띠로 전자 들뜸(electron excitation)을 일으키고 valance band에는 hole이 conduction band에는 electron이 생성된다. 이렇게 생성된 전자(e<sup>-</sup>)와 양정공(h<sup>+</sup>)은 반도체 표면으로 확산 이동하여 양정공은 H<sub>2</sub>O나 OH<sup>-</sup> 이온과 반응하여 ·OH을 생성하고 전자는 산소분자와 반응하여 ·O<sub>2</sub><sup>2-</sup>이온의 생성을 거쳐 ·OH을 생성한다.

현재 활용되고 있는 반도체 광촉매로는 금속산화물계[TiO<sub>2</sub>(3.2 eV), WO<sub>3</sub>(2.8 eV), SrTiO<sub>3</sub>(3.2 eV), α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.1 eV), ZnO(3.2 eV)] 이거나 금속 황화물 계[ ZnS(3.6 eV)] 등 이다<sup>94)</sup>. 일반적으로 우수한 반도체 광촉매가 가져야 할 기준은 산화 환원전위가 산화/환원시키고자 하는 물질의 띠간격 영역 안에 존재해야 한다는 점과 장시간 사용 후에도 안정해야 한다는 것이다.

금속 황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH,  $\delta$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다. ZnO의 경우 용액 속에 존재할 때 ZnO표면에서 Zn(OH)<sub>2</sub>를 형성하여 일정 시간 후에는 불활성화가 발생한다는 단점이 있다. 그러나 TiO<sub>2</sub>는 생물학적 혹은 화학적으로 불활성이고, 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며 값이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 TiO<sub>2</sub>(anatase) > TiO<sub>2</sub>(rutile) > ZnO > ZrO<sub>2</sub> > SnO<sub>2</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로, TiO<sub>2</sub>가 가장 큰 광화학적 활성도를 나타낸다<sup>95, 96)</sup>.

TiO<sub>2</sub>의 구조에는 판티탄석(anatase), 금홍석(rutile), 예추석(Brookite)의 3종류가 있다<sup>97)</sup>. Rutile형은 변형된 사방정계를 띄며 기둥모양 또는 바늘모양의 결정으로 적갈색, 적색, 흑색 등을 띄며 투명광선은 진한 홍색, 투명에서 반투명으로 나타난다. Anatase는 tetragonal 구조를 그리고 Brookite는 triagonal 구조를 띈다. Brookite형은 Ti에 O가 6배위한 비틀린 8면체의 모서리를 공유하는 구조를 취한다. TiO<sub>2</sub>의 이론적 밀도는 Anatase형은 3.94, Rutile은 4.27이며, 평균 굴절률은 두께 550 nm인 박막의 경우 Anatase 2.57, Rutile 2.74이다<sup>98)</sup>.

Rutile과 Anatase는 공통적으로 Ti<sub>4</sub><sup>+</sup>이온 주위에 6개의 O<sub>2</sub><sup>-</sup>이온이 둘러싸여 있는 TiO<sub>2</sub> 팔면체구조이다. 그리고 두 결정 구조의 차이는 팔면체 구조의 뒤틀림과 반복구조의 차이로 특징지어진다. 그리고 Ti-Ti간 거리는 Anatase가 Rutile보다 크나 Ti-O의 거리는 Anatase가 Rutile보다 짧다<sup>99)</sup>. 또한 Rutile구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면, Anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이러한 구조적 차이에 의해 Anatase와 Rutile사이에는

밀도와 전기적인 결합의 차이를 나타낸다. Anatase(3.2 ev)가 Rutile(3.0 ev)보다 약간 높은 띠틈격을 가지며, 광양자효율도 Anatase가 Rutile보다 높다. 이는 Rutile 표면에서 음전자와 양정공의 빠른 재결합 반응이 일어나고, 표면에 달라붙은 반응물들의 수와 표면 위의 수산화기의 양이 대조적으로 Anatase보다 Rutile이 더 적기 때문이다<sup>100)</sup>. 3종류의 TiO<sub>2</sub>구조에 대한 물리적 성질을 요약한 결과는 다음과 같다

Anatase, Rutile, Brookite crystal constant.			
	Rutile	Anatase	Brookite
	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Form. Wt.	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Crystal System	<i>Tet.</i>	<i>Tet.</i>	<i>Orth</i>
Point Group	4/mmm	4/mmm	mmm
Space Group	P42/mnm	141/amd	Pbca
Unit Cell			
a(A)	4.5845	3.7842	9.184
b(A)			5.447
c(A)	2.9533	9.5146	5.145
Vol.	62.07	136.25	257.38
Molar Vol.	18.693	20.156	19.377
Density	4.2743	3.895	4.123

TiO<sub>2</sub>는 반도체로서 3.2 ev의 band-gap 에너지를  $E = h\nu = hc/\lambda$ 에 대입하여 이를 파장으로 고치면 380 nm에 해당된다. TiO<sub>2</sub> 표면에 Band gap 이상의 에너지를 갖는 파장( $\lambda < 400$  nm)의 자외선(UV)을 조사할 경우, TiO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 전자(electron)는 Valence band에서 Conduction band로 전이가 일어나게 되는데, 이로 인하여 Valence band에는 hole(h<sup>+</sup>)이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 hole(h<sup>+</sup>)은 TiO<sub>2</sub> 표면으로 확산 이동하게 되고 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 물이나 OH<sup>-</sup>과 hole(h<sup>+</sup>)은

서로 반응하여  $\cdot\text{OH}$  라디칼을 생성하기도 하며 수중에 존재하는 산소의 경우에는 전자와 반응하여  $\cdot\text{O}_2^{2-}$  라디칼을 생성한다. 빛의 에너지는 양자화된 에너지이기 때문에 빛의 파장이 일정하면 개개의 광자가 갖는 에너지 값 또한 동일하다. 약한 조명광이나 자연광 중에 포함되어 있는 자외선 광이라도  $\text{TiO}_2$  표면에 조사되는 순간 광화학 반응이  $\text{TiO}_2$  입자 단위로 진행되면서 유기화합물은 소각 분해되어 최종적으로  $\text{CO}_2$  또는 물로 무기화된다.

$\text{TiO}_2$ 의 광촉매 작용의 활동도는 물과 고체 경계면에서의 화학과정에 의해 현저하게 영향을 받는다<sup>101)</sup>.  $\text{TiO}_2$  표면이 (액체 또는 증기로서) 물에 노출되어 하이드록시화 반응을 하게 되는데, 물분자의 부분적인 해리 과정에 따라 공동으로 불포화 된  $\text{Ti}^{4+}$  이온들의 표면에서 화학흡착 과정을 통해 진행된다. 즉 루이스 염기로 행동하는 물분자가  $\text{Ti}^{4+}$  이온을 화학흡착 하여 물 표면에서 생성된  $\cdot\text{OH}$  라디칼이나 과산화 음이온( $\cdot\text{O}_2^{2-}$ ) 라디칼까지 양성자 전달반응을 진행 시키는 것이다<sup>102)</sup>.

제올라이트<sup>96)</sup>는 미세 다공질 결정성 무기물로서 여러 가지 크기의 유기 분자들과 착물을 이루거나, 흡수할 수 있다. 입자의 크기는  $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 이며, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있다. 유기물과 제올라이트의 착물은 제올라이트 결정의 내부와 외부에서 모두 형성될 수 있다. 제올라이트 내부에서 착물이 형성된 경우에는 guest 물질이 채널이나 동공으로 확산되며 크기와 모양은 선택적이다<sup>103-105)</sup>.

제올라이트의 활용성이 높은 이유는 전하를 띠거나 중성화합종을 선택적으로 제올라이트의 빈 공간에 넣을 수 있는 특이한 구조를 가지고 있기 때문이다. 제올라이트는  $\text{SiO}_4$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 사면체가 삼차원 공간 내에서 각각 산소를 공유함으로써 다양한 구조를 만들어 낸다. 이 경우 개개의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 음전하를 생성시킨다. 그리고  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  사면체 구조



들이 서로 연결되어 선형이나 혹은 유사선형구조를 갖는 4.2~7.4 Å 크기의 채널이 형성되며 직경 6.4~12 Å의 cage 모양의 구멍과 2.3~13 Å 크기인 창이 형성된다. 제올라이트의 골격을 구성하는 원소인 Al과 Si을 전이 금속 등의 원소로 치환시키면 AlPO<sub>4</sub>나 SAPO계열의 분자체가 합성된다. 그리고 다양한 종류의 원자, 이온, 금속 무기화합물, 배위화합물 및 유기 금속화합물 등을 제올라이트의 동공내에 혼입시킬 수 있다<sup>96)</sup>.

제올라이트 동공 내에 광활성을 갖는 특정 물질을 혼입하여 빛을 조사하면 선택적 광촉매 반응을 일으킬 수 있다<sup>106)</sup>. 제올라이트 구조내의 광들뜸 전자전달과정은 host와 guest사이의 구조적 관계 및 화학적 상호작용, 교환가능한 양이온의 전하와 위치, 전자 주개-받개 역할을 하는 구조적 결합 및 전하분포에 의한 전자장 구배 등 여러 가지 인자들에 의해서 영향을 받는다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매의 코팅기술은 광촉매제조에서 매우 중요한 부분을 차지한다<sup>107), 108)</sup>.

TiO<sub>2</sub> 코팅기술은 그 코팅 방법에 따라 습식코팅법과 건식코팅법으로 나누어 설명할 수 있다. 습식코팅은 접착층을 담체에 담지하는 방법으로 Dip-coating, Screen printing coating, Spin coating, spray coating, Sol-gel coating 등이 있다. 건조시키는 온도는 용매나 수지 등의 담체와 바인더의 종류에 따라 적절하게 선택되어야 한다.

건식코팅은 기체상의 화학종을<sup>109)</sup> 진공 혹은 강압상태에서 코팅하는 방법으로 CVD나 PVD 등이 있다. 용액 중에서 광촉매를 제조하는 방법은 주로 sol-gel방법이 사용된다. Sol-gel방법은 출발물질을 가수분해/중·축합반응 시켜 1 μm 크기 이하인 콜로이드 입자를 분산하여 sol상태의 화합물로 만든 후 담체에 접촉하여 gel을 형성시킨 다음

calcination 또는 pyrolysis 과정을 거쳐 산화물 또는 복합 산화물을 만드는 방법이다. Sol-gel 방법의 출발원료는 가용성 알콕사이드(alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착화합물이 일반적으로 사용되지만 이중 가장 많이 사용되고 있는 것은 알콕사이드이다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 중합되어 gel을 형성한다. 금속 알콕사이드는 일반 유기 용매에 잘 녹고, 입자 성장시 화학반응 속도를 조절할 수 있다. 금속 알콕사이드의 가수분해에 의하여 금속산화물을 합성하는 연구는 1960년대 Mazdiyasn이 99.95% 순도 이상의 금속산화물을 합성할 목적으로 연구가 시작되었다. 그 이후 1968년에 Stober, Fink, Bohn(SFB법)은 TEOS (Tetraethylorthosilicate)를 Alcohol 용매 중에서 암모니아수와 반응시켜 단분산 구형  $\text{SiO}_2$  미립자를 얻는데 성공<sup>95), 110)</sup>하였다. 그 후 SFB 방법을 각종 금속 알콕사이드로부터 응집이 없는 미립자를 얻기 위해 많은 연구가 계속되어 왔다<sup>95)</sup>.

Sol-gel 방법을 이용하면 고도의 화학적 균질성을 가진 다성분의 분말을 얻을 수 있다. 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조절해야하고, 또 가격이 비싼 점이 흠이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 균일한 구형의 분말 입자를 합성할 수가 있다. 여러 가지 반도체 콜로이드( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )가 sol-gel법에 의해서 합성되어 그 특성이 연구된 바 있다. 특히,  $\text{TiO}_2$ 광촉매를 실험실에서 합성하는 경우 대부분이 sol-gel법에 의해 만들어지며 출발물질로는  $\text{TiCl}_4$ 나  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 가 주로 사용된다. Sol-gel 방법의 경우 주로 넓은 표면적을 필요로 하는  $\text{TiO}_2$ 촉매를 만드는데 유리하게 이용되고 있으며, CVD방법으로 증착된  $\text{TiO}_2$ 박막은 주로 전기적 용도로 사용하기 위해 활발히 연구되어지고 있다.

박막을 증착하는 방법에 의해서 산화방법(oxidation), 기상물리증착방법

(physical vapor deposition, PVD), 졸-겔(sol-gel) 방법, 기상화학증착방법(CVD)등으로 나눌 수도 있다. Hass는<sup>111)</sup> Ti를 증발시켜 증착한 후 200℃에서 산화시켜 TiO<sub>2</sub>박막을 얻었는데, 이렇게 얻어진 박막은 Rutile 구조를 가진다고 보고되었다. 또한 TiCl<sub>4</sub>를 열분해 시키는 방법으로 TiO<sub>2</sub>박막을 증착하여 결정구조를 조사하였는데, 280℃이하에서 비정질이, 300℃ 이상에서는 anatase구조가 얻어졌으며, 이때 박막의 굴절률은 약 2.3이었다. PVD방법의 하나인 Ion-assisted deposition 방법은 electron-beam evaporation 방법으로 ion gun을 결합하여 더욱 균일하게 박막을 증착할 수 있다<sup>112)</sup>. 이 방법은 광학적 용도의 TiO<sub>2</sub> coating 박막을 얻기 위해 연구되었다.

CVD방법은 기존의 방법에 비해 증착온도를 낮추거나, 증착 속도를 증가시키거나, 증착된 박막의 순도를 향상시키기 위해 연구가 진행되어 왔다. 특히 증착온도를 감소시키면 계면 산화막의 생성과 불순물의 확산이 억제되고, 폴리머나 생화학 물질과 같이 온도에 민감한 물질을 CVD 공정에 적용할 수도 있다. 일반적으로 CVD용 전구체가 가져야 할 조건은 높은 증기압, 대기 중 안정성, 증발 온도에 비해 높은 분해온도 등이다. 증기압이 높을수록 공정에 유리하며, 따라서 고체보다는 증기압이 높은 액체가 유리하다. 안정성이 높으면 취급이 용이하며, 증발 온도에 비해 분해 온도가 높으면 공정 도중 전구체의 분해가 적게 일어난다. 또한, 분해온도 이상에서는 완전히 분해하여야 하며, 이때 발생하는 부산물은 휘발성이 좋아야 한다. TiO<sub>2</sub> 증착을 위해 CVD법에서 사용되는 전구체로는 titanium chloride계열, titanium alkoxide계열, trititanium(III)등이 있다. titanium chloride계열에 속하는 화합물로서는 TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>등이 있으며 반응성이 좋고 증기압이 높아 TiO<sub>2</sub>합성연구를 위해 초기에 많이 사용되었으나 Cl<sup>-</sup>이온을 불순물로 남기기 쉬운 단점

이 있어 최근에는 잘 사용되지 않는다<sup>113)</sup>.

Titanium alkoxide계열은 제조가 쉽고, 안정하며, 부식성이 없어 건조한 분위기중에서 거의 무한한 시간동안 보관할 수 있고 값이 싸면서도 순도가 높아 산업용으로 많이 사용되고 있다.

Titanium alkoxide계열에 속하는 화합물 중에서는 titanium tetra-ethoxide(TTE), titanium tetra-isopropoxide(TTIP)등이 있으며, 특히 TTIP는 titanium alkoxide계열 중에서 가장 증기압이 높고(1 torr, 5 2°C) 안정성이 뛰어나 널리 이용되고 있다<sup>114)</sup>. Titanium alkoxide는 산소를 가지므로 반응가스를 쓰지 않고 열이나 플라즈마 등에 의해 분해하여  $TiO_2$ 를 만들 수 있지만, 증착 속도와 박막의 특성을 향상시키기 위하여 산소 계열의 반응 가스와 함께 사용하기도 한다.

## 제 7 장 참고문헌

- 1) Siegrist, R. L., K. S. Lowe, L. C. Murdoch, T. Case and D. A. Pickering, et al., "In Situ Oxidation by Fracture Emplaced Reactive Solid" , *J. Environ. Engin.* 125, 429-440(1992)
- 2) U. S. EPA. 1998a, "In Situ Remediation Technology: In Situ Chemical Oxidation" , Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. DPA 542-R-98-008(1998).
- 3) U. S. EPA. 1998b, "Proceedings of Treatment Walls and Permeable Reactive Barriers" , 1998 Special Session of the NATO/CCMS Pilot Study on Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater. EPA 542-R-98-003(1998).
- 4) Ffuchter, J. S., C. R. Cole, M. D. Williams, V. R. Vermeul, S. S. Teel, J. E. Amonette, J. E. Szecsody and S. B. Yabusaki., "Creation of a Subsurface Permeable Treatment Barrier Using In Situ Redox Manipulation" , Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA(1997).
- 5) Takenori, D., I. Kiyohisa, I. Mitsunobu, T. Hiroaki, and Saishiro, I., "Photocatalytically Highly Active Nanocomposite Films Consisting of TiO<sub>2</sub> Particles and ZnO Whisker Formed on Steel Plates" , *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2263~2267(2000).
- 6) Kaplan, D. I., K. J. Cantrell and T. W. Wietsma, "Formation of a Barrier to Groundwater Contaminants by the Injection of

- Zero-valent Iron Colloids: Suspension Properties. In: In Situ Remediation: Scientific Basis for Current and Future Technologies", *Processings of the 33rd Hanford Symposium on Health and the Environment*, November 7-11, Pasco, Washington, Batelle Press, Columbus, OH.(1994)
- 7) Jafvert, C. T., "Surfactants/Cosolvents", Technology Evaluation Report. EPA Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA(1996).
  - 8) Peters, R. W., M. V. Enzien, J. X. Bouillard, J. R. Frank, V. J. Srivastava, J. Kilbane and T. Hayes., "Nonaqueous-Phase-Liquids-Contaminated Soil/Groundwater Remediation Using Foams. In: In situ remediation: Scientific Basis for Current and Future Technologies", *Processings of the 33rd Hanford Symposium on Health and the Environment*, November 7-11, Pasco, Washington, Batelle Press, Columbus, OH(1994).
  - 9) Evanko, C. R. and D. A. Dzombak, "Remediation of Metals-contaminated Soils and Groundwater", Technology Evaluation Report, EPA Ground-water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA.(Available at <http://www.gwrtac.org>)(1997)
  - 10) Smith, L. A., J. L. Means, A. Chen, B. Alleman, C. C. Champman, J. S. Tixier, Jr., S. E. Brauning, A. R. Gavaskar and M. D. Royer. "Remedial Options for Metals-contaminated Sites", Lewis Publishers, Boca Raton, FL(1995)

- 11) Vidic, R. D. and F. G. Pohland, "Treatment Walls. Technology Evaluation Report", EPA Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA.(1996)
- 12) Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Lykins, B. W., and Adams, J. Q., "Using powered activated carbon: a critical review", *Journal of WWA* 83(1), 65(1991)
- 13) Lee, J. F., Mortland, M. M., Chiou, C. T., Kile, D. E., and Boyed, S. A., "Adsorption of benzene, toluene, and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities", *Clays and Clay Minerals* 38(2), 113(1990)
- 14) Mortland M. M., Shaobai S., and Boyd S. A., "Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols" *Clays and Clay Minerals* 34(5), 581-585(1986)
- 15) Boyd, S. A., Lee, J.-F., Mortland, M. M. "Attenuating organic contaminant mobility by soil modification", *Nature* 333, 345-347(1988)
- 16) Johnson W. P. and Amy G., "Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments", *Environ. Sci. Technol.* 29, 807-817(1995)
- 17) McCarthy J. F. and Zachara J. M., "Subsurface transport of contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 23, 496-502(1989)
- 18) Murphy E. M., Zachara J. M., and Smith S. C., "Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic compounds", *Environ. Sci. Technol.* 24, 1507-1516(1990)

- 19) Magee B. R., Lion L. W., and Lemley A.T., "Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media" , *Environ. Sci. Technol.* **25**, 323-331(1991)
- 20) Lafrance P., Marineau L., and Villeneuve J. P., "Effect of natural dissolved organic matter found in groundwater on soil adsorption and transport of pentachlorophenol" , *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2314-2320(1994)
- 21) Jamrah A. I. and Dentel S. K., "Selective removal of organics by surfactant-modified Clays" *Proceeding of joint CSCE-ASCE nation conference of environmental engineering*, Montreal, Canada. 1073-1080(1993)
- 22) Grace M. Haggerty and Robert S. Bowman, "Sorption of chromate and other anions by organo-zeolite" , *Environ. Sci. & Technol.* **28**, 452(1994)
- 23) Carter C. W., and Suffet I. J., "Binding of DDT to dissolved humic materials" , *Environ. Sci. Technol.* **16**, 735-740(1982)
- 24) Liu H. and Amy G., "Modeling partitioning and transport interactions between natural organic matter and polynuclear aromatic hydrocarbons in groundwater" , *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1553-1562(1993)
- 25) Jams A. Smith, "Orgnaoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content" , *Journal of Colloid and Interface Science* **250**, 261-264(2004)
- 26) S. Y. Lee, S. J. Kim, S. Y. Chung, C. H. Jeong, "Sorption of



- hydrophobic organic compounds onto organoclays” , *Chemosphere* **55**, 781-785(2004)
- 27) Williams-Daryn, S., and Thomas, R. K., “The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and its Subsequent Swelling with Organic Solvents” , *Journal of Colloid and Interface Science* **255**, 303-311(2002)
- 28) Smith, J. A., Bartelt-Hunt, S. L., and Burns, S. E., “Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media” , *Journal of Hazardous Materials* **B96**, 91-97(2003)
- 29) Lee, S. Y., and Kim, S. J., “Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites” , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **211**, 19-26(2002)
- 30) Bartelt-Hunt, S. L., Burns, S. E., and Smith, J. A., “Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content” , *Journal of Colloid and Interface Science* **266**, 251-258(2003)
- 31) Shen, Y.-H., “Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics” , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **232**, 143-149(2004)
- 32) Smith, J. A., Bartelt-Hunt, S. L., and Burns, S. E., “Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media” , *Journal of Hazardous Materials* **B96**, 91-97(2003)
- 33) Lee, J. J., Choi, J. Y., and Park, J. W., “Simultaneous sorption

- of lead and chlorobenzene by organobentonite". *Chemosphere* **49**, 1309-1315(2002)
- 34) Lee, S. Y., and Kim, S. J., "Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science* **248**, 231-238(2002)
- 35) Moronta, A., Ferrer, V. Quero, J. Arteaga, G., and Choren, E., "Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium-exchanged clays", *Applied Catalysis A: General* **230**, 127-135(2002)
- 36) Pal, O. R., and Vanjara, A. K., "Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by calyx and organoclays", *Separation and purification Technology* **24**, 167-172(2001)
- 37) Yasser El-Nahhal, "Persistence, mobility, efficacy and activity of chloroacetanilide herbicide formulation under greenhouse and field experiments", *Environmental Pollution* **124**, 33-38(2003)
- 38) Hongting Zhao and Kathryn L. Nagy, "Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water", *Journal of Colloid and Interface Science* **274**, 613-624(2004)
- 39) Yasser El-Nahhal, and Jamal M. Safi, "Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water", *Journal of Colloid and Interface Science* **269**, 265-273(2004)
- 40) C. L. Ake, M. C. Wiles, H. J. Huebner, T. J. McDonal, D. Cosgriff, M. B. Richardson, K. C. Donnelly, and T. D. Phillips, "Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic

- aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater  
", *Chemosphere* **51**, 835-844(2003)
- 41) Yun-Hwei Shen, "Preparations of organobentonite using nonionic surfactants", *Chemosphere* **44**, 989-995(2001)
- 42) Mikhail Borisover, Ellen R. Graver, Fernando Bercovich, Zev Gerstl, "Suitability of dye-caly complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions", *Chemosphere* **44**, 1033-1040(2001)
- 43) M. Haber, J. Miéché-Brendlé, L. Delmotte, R. Le Dred, "New range of Al-Mg organoclays with tailored hydrophobicity: in corporation of fluoride as a local probe to study the octahedral character", *Microporous and Mesoporous Materials* **65**, 155-163(2003)
- 44) George Alter, "Using organoclays to enhance carbon filtration", *Waste Management* **22**, 507-513(2002)
- 45) Ignas K. Tonle, Emmanuel Ngameni, Alain Walcarius, "From clay- to organoclay-film modified electrodes: tuning charge selectivity in ion exchange voltammetry", *Electrochimica Acta* **49**, 3435-3443(2004)
- 46) Youbin Si, Jing Zhou, Huaniman Chen, Dongmei Zhou, "Photostabilization of the herbicide bensulfuron-methyl by using organoclays", *Chemosphere* **54**, 943-950(2004)
- 47) Richard Martel, Alain Hébert, René Lefebvre, Pierre Gélinas and Uta Gabriel, " Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a

- five-spot pattern” , *Journal of Contaminant Hydrology* 75, 1-29(2004)
- 48) Förster, U., “In Metal Speciation and Contaminated of Soil”, Allen, H. E., Huang, C. P., Baily, G. W., Bowers, A. R., Eds, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, Chapter 1, 1-33(1995)
  - 49) Kasari, J., Puglionesi, P. S. Popp, S., and Corbin, M. H., “Heavy Metal Contaminated Soil Treatment” , *Conceptual Develepment, U.S. Army Toxic & Harzardous Materials Agency, Aberdeen Proving Ground, MD, AMXTH-TE-CR-86101*(1987)
  - 50) Rulkens, W.H., Tichy, R., and Grotenjuis, J. T. C., “Proceedings of the 10th International Conference on Heavy Metals in the Environment” , Hamburg, Germany, Sept., CEP Consultant, Edinburgh, U.K. Vol. 1, 10-19(1995)
  - 51) Sims, R. C., Sims, J. L., Soensen, D. L., McLean, J., Mahmood, R., and Dupont, R. R., “Review of In-Place Treatment Techniques for Contaminated Surface Soil” , *National Technical Information Service, Springfield, VA, 1, PB 85-124, 881*(1985)
  - 52) Ehrenfeld, J., and Bass, J., “Evaluation of Remedial Action Unit Operations at Harzdous Waste Diposal Sites” , Noyes Publications, Park Ridge, NJ(1984)
  - 53) Rulkens, W. H., and Assink, J. W., “Proceedings of the 5th National Conference on Management of Uncontrolled Harzardous Waste Sites, Washington, DC, 1984” , Harzardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, MD, 576-83(1984)

- 54) Peters, R. W., and Shem, L., "In Environmental Remediation" , Vandegrift, G. F., Reed, D. T., and Taker, I. R., EDs., ACS Symposium Series 509, American Chemical Society, Washington DC, 70-84(1992)
- 55) Elliott, H. A., Brown, G. A., Shields, G. A., *Haz. Waste Ha. Mater.* **6**, 223-229(1989)
- 56) Elliott, H. A., Brown, G. A., Shields, G. A., and Linn, J. H., " Proceedings of The seventh International Conference on Heavy Metals in the Environment" , Geneva, Switzerland, 1989, Vernet, J-P., Ed., CEP Consultants, Edinburgh, U.K., 2. 64-67(1989)
- 57) Martin, J. S. B., and Allen, H. E., "Recycling EDTA after Heavy Metals Extraction" , *CHEMTECH* April, 23-25(1996)
- 58) Martin, J. S. B., Dougherty, D. J., and Allen, H. E., " Electrochemical Recovery of EDTA and Heavy Metals from Washing of Metal Contaminated Soil" , *Emerging Technologies in Harzardous Waste Management 7*, Ed., Tedder and Pohland, Plenum Press, NY, 13160-165(1997)
- 59) Jung, O. J., "Recycling of Chelating agents after extraction of heavy metals contaminated in soil" , *Bulletin of The Korean Environmental Sciences Society* **10**(s-3), 139-138(2001)
- 60) Gye-Nam Kim, Won-Zin Oh, Hui-Jun Won, Jin-Ho Park, and Jung-Hoon Kim, "Remediation of the soil contaminated with radionuclides by soil washing" , *J. Korean Society of Waste Management* **20**(2), 169-178(2003)
- 61) Sung Ho Kong, and Eun Kyung Bak, "A study on the

- recovery and Reuse of chelating agent for remediation of Heavy metal-contaminated soil” , *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **12**(6), 632-636(2001)
- 62) Euh-Duk Jeong, Mi-sook Won, Jang-He Yoon, Byung-Ho Lee, U-Hyon Park, and Joeseph A. Gardella, Jr., “Remidiation of contaminated soil with heavy metal using low molecular weight organic acids” , *J. of the Kor. Env. Sci. Soc* **10**(4), 299-304(2001)
- 63) Euh-Duk Jeong, Shin-won Kang, Deog-su Park, Hak-Ki Shin, and U-Hyon Paek, “A study on the Pb-contaminated soil remediation by organic acid washing” , *J. of the Kor. Env. Sci. Soc* **9**(5), 437-441(2000)
- 64) Euh-Duk Jeong, Shin-won Kang,, and U-Hyon Paek, and “ Ex-situ Remediation of contaminated soil of Re abandoned mine using organic acid extractants” , *J. of the Kor. Env. Sci. Soc* **9**(1), 43-47(2000)
- 65) L. Di Palma, P. Ferrantelli, C. Merli, and F. Biancifiori, “ Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions” , *Journal of Harzardous Matrials* **B113**, 153-168(2003)
- 66) Michell, J. K. and T. C. Yeung, “Electrokinetic Flow Barriers in Compacted Clay” , Transportation Research Records, No. 1289, TRB, Washington, D.C., 53-64(1991)
- 67) Acar, Y. B., J. T. Hamed, A. N. Alshawabkeh, and R. J. Gale, “Removal of cadmium(II) from saturated kaolinite by the application of electrical current” , *Geotechnique* **44**(2),

- 239-254(1994)
- 68) Reed, B. E., P. C. Carriere, J. C. Thompson and J. H. Hatfield, "Electroic(EK) remediation of a contaminated soil at several Pb concentrations and applied voltages" , *J. Soil Contam.* 5(2), 95-120(1993)
- 69) Bruell, C. J., B. A. Segall, and M. T. Walsh, "Electro-osmosis removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay" , *J. Environ. Eng.* 118(1), 68-83(1992)
- Li, Z., W. Yu, and I. Neretnieks, "A new approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals" *J. Contam. Hydrol.* 22, 241-253(1996)
- 70) Renaud, P.C. and R. F. Prostein, "Electroosmotic control of hazardous wastes" , 6th Int. Conf, Dedicated to the memory of Veniamin Levich Apr 6-8 1987, 9(1-2), 345-360(1987)
- 71) Prostein, R. F. and R. E. Hicks, "Removal of contaminants from soils by electric fields" , *Science* 260(23), 498-503(1993)
- 72) Sharpiro A. P. and R. F. Prostein, "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis" , *Environ. Sci. Technol.* 27(2), 283-291(1993)
- 73) Ching Yuan, and Chih-Huang Weng, "Remediating ethylbenzene-contaminated clayey soil by a surfactant-aided electrokinetic(SAEK) process" , *Chemosphere* 57, 225-232(2004)
- 74) Karin, M. A., and Khan, L. I., "Removal of heavy metals from sandy soil using CHHIXM process" , *Journal of Hazardous Materials* B81, 83-102(2001)

- 75) M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.* **95**, 69(1995).
- 76) D. F. Ollis and H. Al;-Ekabi, Phpotocatalytic Purification and Treatment of water and Air, Elsevier, Amesterdam(1993).
- 77) Proceedings of NATO Advanced Research Workshop on Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, Maratea, Italy p.721(1995).
- 78) M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis" , *Chem. Rev.* **93**, 341(1993)
- 79) M. Schiavello, Photocatalysis and Environment: Trends and Applications, NATO ASI Series C, Vol. 238, Kluwer Academic, London, England(1987)
- 80) J.-M. Hermann, C. Guillard, and P. Pichat, "Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment" , *Catal. Today* **17**, 7 (1993)
- 81) R. P. S. Suri, J. C. Crittenden, P. E. Fellow and D. W. Hand, "Removal and Destruction of Organic Compounds in water Using Adsorption, Steam Regeneration, and Photocatalytic Oxidation Process" , *J. Environ. Eng.* **125**, 897(1999)
- 82) N. J. Peill and M. R. Hoffmann, "Chemical and Physical Characterization of TiO<sub>2</sub>-coated fiber optic cable reactor" , *Envir. Sci. Technol.* **30**. 2809(1996)
- 83) N. I. Litter and J. A .Navio, "Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>, iron oides and mixed Ti(IV)-Fe(III)oxides:



- photodegradation of oligocarboxylic acids” , *J. Photochem. Photobiol. A* **98**, 183(1994)
- 84) R. I. Bickley and T. Gonzalez-carreno, “Characterization of iron/titanium oxide photocatalysts. Part 2. Surface studies” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 2257(1994)
- 85) Y. murata, S. Fukuta, S. Ishikawa and S. Yokoyana, “Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> rutile microalloyed with 4d and 5d transition element” , *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62**, 157(2000).
- 86) Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li and S. Cai, “Preparation, Characterization and Photoelectrochemical Behaviors of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles” , *J. Mater. Sci.* **34**, 3721(1999)
- 87) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortels, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Gratzel, “Solid-state Dye-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiency” , *Nature* **395**, 583(1998)
- 88) D. Meisel in Semiconductor Nanoclusters, P.V. Kalamat an D., Meisel(Eds) *Surface Science and Catalysis* **103**, 79-97(1996)
- 89) L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice, V. Shklover, “Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting titania layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of titanium trichloride” , *J. Phys. Chem.* **97**, 9493(1993)
- 90) A. J. Nozik and R. Memming, “PhysicalChemistry of

- Semiconductor-Liquid Interfaces” , *J. Phys. Chem.* **100**, 13601(1996)
- 91) M. A. Gerla, M. A. Brusa, A.J. Colussi, “Harnessing Excess Photon Energy in Photoinduced Surface Electron Transfer between Salicylate and Illuminated Titanium Dioxide Nanoparticles” , *J. Phys. Chem.* **101**, 10986(1997)
- 92) Fox, M. A., Dulay, M. T., *Chem. Rev.* **93**, 341(1993)
- 93) 정오진, “기본환경화학” pp 405-410, 자유아카데미, 서울, 대한민국 (2003)
- 94) A. Mills and Stejphen Le Hunte, “Anoverview of semiconductor photocatalysis” , *Journal of photochemistry otobiology A :Chemistry* **108** (1996)
- 95) Seung-Hoon Jang, “A Study on the Formation of TiO<sub>2</sub> Thin films using Titanium” , Korea Advanced Institute of Science and Technology” graduation thesis(2001)
- 96) 최원용 “광촉매세미나 참고자료” 포항공대 환경공학부
- 97) B.R. Weinber, R.B.Garber, *Appl. Phys. Lett.* **66**(18), 2409(1995)
- 98) C. A. Koval & J. N.Howard, “Electron Transfer at Semiconductor Electrode-Liquid Electrolyte Interfaces” , *Chem. Rev.* **92**, 411-433 (1992)
- 99) J. K. Burdett et al. *G. Am. Chem. Soc.* **109**, 3639
- 100) Fahmi A., Minot C., Silvi B., and causa M., “Theoretical analysis of the Titanium dioxide Crystals” , *Physical Review B.* **47**(18), 11717-11724(1993)
- 101) H. Wise, M. Sancier, “Photocatalyzed Oxidation of Crude-Oil

- Residue by Beach Sand” , *Catal. Lett.* **11**, 277-284(1991)
- 102) Volker H, Selzer, “Technological Advances of High Performance Photocatalytic Air and Water Treatment Process” , Michigan Tech. University, Houghton, Mi., USA(2004)
- 103) S. L. Suib : *Chem. Rev.* **93**, 803(1993)
- 104) K. B. Yoon, *Chem. Rev.* **93**, 321(1993 )
- 105) V. Ramamurty, D. R. Corbin and D. F. Johnston, *Chem. Commun.* 1213, (1989)
- 106) Ikeue, K., Yamashita, H., Anpo, M., Takewaki, T., “ Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Ti-beta Zeolite Photocatalysts” , *Journal of physical chemistry* **B105**, 8350-8355(2001)
- 107) Fernande Z , A., Lassaletta, G., Timenez., V. M., Justo, A., Elipe, A. R. G., Herrmann, J. M., Tahiri, H., and Tchou, Y. A., *Applied catalysis B: Environmental* **7**. 49 (1995)
- 108) Herrmann, J. M. H., Guillard, C., and Pichat, P., *Catalysis Today* (1999)
- 109) Van de Krol R., Albert G., and Eric A. N., “In situ X-Ray Diffraction of Lithium Intercalation in Nanostructured and Thin Film anatase TiO<sub>2</sub>” , *Journal of the Electrochemical Society* **146**(9), 3150-3154(1997)
- 110) C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.* **22**, 798(1988)
- Sung Joon Yoon, “The Preparation and Characterization of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Thin Films via Sol-Gel Methods” Dept. of

Ceramic Eng. Yonsei Univ. graduation thesis(2001)

- 111) Hass, *Vacuum* **2**, 331(1952)
- 112) K. Narashima and S. Mohan, *J. Vac., sci Technol.* **A8**, 3260 (1990)
- 113) Q. Zhang and G. L Griffin, *J. Elelctrochem. Soc.* **137**, 120 (1995)
- 114) J. Yan, and D. C. Gilmer, *J. Vac. Sci. Thecnol. B* **14**, 1706 (1996)
- 115) Gottardi, G., and Galli, E., *Natural Zeolite*, -Verlag, Berlin, p261(1985)
- 116) Minng, D. W. and Mumption, F. A., "Zeolite in soil, In minerals in soil environments" , 2nd ed., Dixon, J.B., Weed, S.B., Eds., Soil Science Society of America, Madison, WI, pp 873-911,(1986)
- 117) Zhang, Z. Z., Sparks, D. L., and Scrivner, N. C., "Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays" , *Environ. Sci. Technol.* **27**(8), 1625-1631(1993)
- 118) Zhu, L., Li, Y., and Zhang, J., "Sorption of Organobentoites to Some Organic Pollutants in Water" , *Environ. Sci. Technol.* **31**(5), 1407-1410(1997)
- 119) Zhu, L., Ren, X., and Yu, S., "Use of Cetyltrimetylammonium Bromide-Bentonite to Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from water" , *Environ. Sci. Technol.* **32**(21), 3374-3378(1998)
- 120) Jaynes, W. F., and Vance, G. F., "BTEX Sorption by Organo-clays: Cosorptive Enhancement and Equivalence of

- Interlayer Complexes” , *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 1742-1749(1996)
- 121) Sheng, G., Xu, S., and Boyd, S. A., “Mechanism(s) Controlling Sorption of Neutral Organic Contaminants by Surfactant-derived and Natural Organic Matter” , *Environ. Sci. Technol.* **30**(5), 1553-1557(1996)
- 122) Gozen B., Ayse Z. A., and Mustafa, Z.,O., *J. colloid and interface Sci.* **187**, 338 (1997)
- 123) Dopfne, N., and Robert S., B., “Agencies and science working for the future” , New Mexico water resources research institute, November(1995)
- 124) Dragun, J., “The soil chemistry of hazardous materials” , hazardous materials control research institute, Silver Spring, MD., USA(1988)
- 125) Chiou, C. T., “Reactions and Movement of organic chemicals in Soil” , Soil Sci., Soc., of America, Madison, WI.(1989)
- 126) McBride, M. B., “Environmental Chemistry of soils” , Oxford University Press, New York(1994)
- 127) Gozen B., Ayse Z. A., and Mustafa, Z., O., *J. colloid and interface Sci.* **187**, 338 (1997)
- 128) Enid J. S., Douglas B. H., and Robert S, B., *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1948(1998)
- 129) Leo, A., Hansch, C., and Elkins, D., *Chem. Rev.* **71**, 525(1971)
- 130) Sparks, D. L., “Environmental soil cheistry” , Academic press Sand Diago, CA.

- 131) Lindsay, W. L., and Norvell, W. A., "Development of a DTPA soil test for Zinc, iron, magnesium, and copper" , *J. Am. Soil. Sci. Soc.* **42**, 421-426(1978)
- 132) Allen, H. E., and Chen, P., "Remediation of metal contaminated soil by incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA" , *Environ. Progress* **11**, 284-293(1993)
- 133) Stevenson, F. J.. "Humus chemistry" , John wiley & sons Inc., New York, NY.
- 134) Orhan Altin, H. Onder Ozbelge and Timur Dogu, "Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interaction" , *J. colloid and interface science* **198**, 130-140(1998)
- 135) Gravan, F. L., "Chelating agents and metal chelates" , Academic Press, New York, NY(1964)
- 136) Skoog, West Holler, Analytical Chemistry 7th edition, Sanders collage publishing 282-290
- 137) Lacity, R. E., and Loeb, S., Industrial processing with membrane, wiley interscience, New York, NY(1972)
- 138) Werther, "convective solids transport in large diameter gas fluidized beds" , *J. Powder technology* **15**, 155-167(1976)
- 139) Baraud, F., S. Tellier, and Astruc, M., *J. Haz. Mat.* **56**, 315-332
- 140) Miller R. M., *Health Perspect.* **103**(1), 59-62
- 141) Fetter, C. W., Applied Hydrogeology, 2nd Ed., Merril publishing, Columbus, Ohio
- 142) Tiehm, A. M., Wener S. P., and Frimmel F. H., *Environ. Sci.*

- and Technol.* **31**, 2570-2576(1997)
- 143) <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/xfit-95>
- 144) Yin Zhang, "Detoxification of water using fixed-bed photocatalyst", Tyndall AFB, FL, Michigan Technological University, 101-103(1994)
- 145) Lee, K. M. and Han, C. D., "Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites", *Polymer*, Article in Press(2003)
- 146) Jung, O. J., "Synergistic effect on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol using TiO<sub>2</sub> thin films doped with some transition metals in water", *Bull. Kor. Chem. Soc.* **22**, 1183-1191(2002)
- 147) Jung, O. J., *Materials Science and Eng.* **B96**, 242-253(2002)
- 148) Jung, O. J., *et. al.*, "Study of Nd<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup> dopant effect on photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Proceedings of the National Academy of the National Academy of Science(PNAS)* **99**, 6482-6486(2002)
- 149) Kyeong Youl Jung, Seung Bin Park and Hee Dong Jang, "Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl<sub>4</sub>", *Catalysis Communications* **5**(9), 491-497(2004)
- 150) B. Arvan, A. Khakifirooz, R. Tarighat, S. Mohajerzadeh, A. Goodarzi, E. Asl. Soleimani and E. Arzi, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of titanium dioxide films from TiCl<sub>4</sub>", *Materials Science and Engineering B* **109**, 17-23(2004)

- 151) Yasuteru Saito, Shingo Kambe, Takayuki Kitamura, Yuji Wada and Shozo Yanagida, "Morphology control of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films for performance of dye-sensitized solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**(1), 1-13(2004)
- 152) Dongshe Zhang, Tsukasa Yoshida, Ken Furuta and Hideki Minoura, "Hydrothermal preparation of porous nano-crystalline TiO<sub>2</sub> electrodes for flexible solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164**, 159-166(2004)
- 153) Ji Eun Lee, Seung-Min Oh and Dong-Wha Park, "Synthesis of nano-sized Al doped TiO<sub>2</sub> powders using thermal plasma", *Thin Solid Films* **457**(1), 230-234(2004)
- 154) Edelstein, A. S., Chow, G. M., Alman, E. I., Colton, R. J., and Hwang, D. M., *Science* **252**, 1590(1991)
- 155) Toda, H. and Honda, H., *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3438(1995)
- 156) Gratzel, M. and Howe, R. F., *J. Phy. Chem.*, **94**, 2556(1990)
- 157) A. Hickling, S. Hill, "Oxygen Overvoltage. Part III. A Not on the Standard Potentials of the Hydroxyl Radical and Atomic Oxygen", *Disc. Faraday Soc.* **45**, 557-559(1950)
- 158) J. J. Pignatello, D. Liu, and P. Huston, "Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction", *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1832-1839(1999)
- 159) H. J. Benkelberg, and P. Warneck, "Photodecomposition of Iron(III) Hydroxide and Sulfate Complexes in Aqueous Solution:



- Wavelength Dependence of OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> Quantum Yields” , *J. Phys. Chem.* **99**, 5214-5221(1995)
- 160) 정오진, 이창신, 조지은, 황철호, “Photocatalytic-Photooxidation of Aquatic 2-Chlorophenol Solution Using TiO<sub>2</sub> Thin Films Coated on Loess ball” , 2002 대한환경공학회 추계학술발표회 논문집 **1**, 319-320(2002)
- 161) O. J. Jung, S. H. Kim, J. E. Jo, and C. H. Hwang, “ Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol Using TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared By Chemical Vapor Deposition and Ion Beam Sputtering Method” , *Environ. Eng. Res.* **7**(4), 227-237(2002)
- 162) (a) A. N. Jose, J. T. Juan, D. Pablo, R. P. Javier, R. Dina, I. L. Marta, “Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties” , *Applied Catalysis A: General* **178**, 191-203(1998)
- (b) P. Sawunyama, A. Yasumori, K. Okada, *Material Res. Bulletin*, **33**, 795(1998).
- 163) W. C. Schumb, C. N. Satterfield, R. L. Wentworth, Hydrogen peroxyde, New York, Reinhold Publishing Company(1955)
- 164) Natsuko Watanabe, et. al., “Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O interfaces.” *Chemosphere*, **52**, 851-859(2003)
- 165) C.Kormann, D.W.Bahnmann, M.R.Hoffman : *Environ. Sci. Technol.* **25**, 494(1991)
- 166) J. E. Lee, W. Choi, and B. J. Mhin, “ DFT Calculation on the Electron Affinity of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins”, *Bull.*

*Korean Chem. Soc.* **24**, 792-796(2003)

- 167) S. Hwang, M. C. Lee, and W. Choi, " Highly Enhanced Photocatalytic Oxidation of CO on Titania Deposited with Pt Nanoparticles: Kinetics and Mechanism", *Appl. Catal. B: Environ.* **46**, 49-63(2003)
- 168) 김삼혁, 최칠남, 정경훈, 정오진., "적조생물 *Amphidinium Carterae*의 사멸에 미치는 자외선의 영향", *한국환경과학회지* **9**(6), 463-468(2000)
- 169) Volker Alt , Thorsten Bechert , Peter Steinrücke , Michael Wagener , Peter Seidel , Elvira Dingeldein , Eugen Domann and Reinhard Schnettler, "An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement" , *Biomaterials* **25**(18), 4383-4391(2004)
- 170) Georg Gosheger, Jendrik Hardes, Helmut Ahrens, Arne Streitburger, Horst Buerger, Michael Erren, Andreas Günsel, Fritz H. Kemper, Winfried Winkelmann and Christof von Eiff, "Silver-coated megaendoprostheses in a rabbit model—an analysis of the infection rate and toxicological side effects" , *Biomaterials* **5**(24), 5547-5556(2004)
- 171) yben Top and Semra Ülkü, "Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity" , *Applied Clay Science* **27**, 13-19(2004)
- 172) S. Di Nunzio, C. Vitale Brovarone, S. Spriano, D. Milanese, E. Verné, V. Bergo, G. Maina and P. Spinelli, "Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion-exchange" ,

- Journal of the European Ceramic Society* 24, 2935-2942(2004)
- 173) Volker Alt , Thorsten Bechert , Peter Steinrücke , Michael Wagener , Peter Seidel , Elvira Dingeldein , Eugen Domann and Reinhard Schnettler, “An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement” , *Biomaterials* 25(18), 4383-4391(2004)
- 174) Vinod Acharya, C. Ratna Prabha and Chivukula Narayanamurthy, “Synthesis of metal incorporated low molecular weight polyurethanes from novel aromatic diols, their characterization and bactericidal properties” , *Biomaterials* 25(19), 4555-4562(2004)
- 175) Té Vuong, Eduardo Franco, Shirley Lehnert, Christine Lambert, Lorraine Portelance, Elie Nasr, Sergio Faria, John Hay, Stephan Larsson, George Shenouda *et al.*, “Silver leaf nylon dressing to prevent radiation dermatitis in patients undergoing chemotherapy and external beam radiotherapy to the perineum” , *International Journal of Radiation Oncology\*Biology\*Physics* 59(3), 809-814(2004)
- 176) Jin-Woong Kim, Jung-Eun Lee, Su-Jin Kim, Jong-Suk Lee, Jee-Hyun Ryu, Junoh Kim, Sang-Hoon Han, Ih-Seop Chang and Kyung-Do Suh, “Synthesis of silver/polymer colloidal composites from surface-functional porous polymer microspheres” , *Polymer* 45(14), 4741-4747(2004)
- 177) J. J. Blaker, S. N. Nazhat and A. R. Boccaccini, “sutures for tissue engineering and wound healing applications” ,

*Biomaterials* 25, 1319-1329(2004)