

18CT
AP-
C133
297-
02

보안 과제(), 일반 과제(✓) / 공개(✓), 비공개()발간등록번호()
국토교통기술촉진연구사업 제2차 연도 최종보고서

R&D / 18CTAP-C133297-02

무기물 도핑 TiO_2 가 코팅된 세라믹 중공사막 및 양이온과 음이온 동시 제거 메조기공 중금속 흡착제 개발 최종보고서

2019. 03. 27.

주관연구기관 / 동국대학교 산학협력단
협동연구기관 / 한국산업기술시험원

최
종
보
고
서

2019

국
토
교
통
과
학
진
흥
원
국
토
교
통
부

국토교통부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통부 장관 귀하

‘무기물 도핑 TiO_2 가 코팅된 세라믹 중공사막 및 양이온과 음이온 동시 제거 메조기공 중금속 흡착제 개발’(연구개발 기간 : 2017. 06. 30 ~ 2018. 12. 31) 과제의 최종보고서 부를 제출합니다.

2019 . 03 . 27.

주관연구기관명 : 동국대학교 산학협력단 김 대영 (인)
협동연구기관명 : 한국산업기술시험원 정 동희 (인)
참여기관명 :

주관연구기관책임자: 박 정훈
협동연구기관책임자: 박 찬규
참여기관책임자:

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	18CTAP-C13 3297-02	해당 단계 연구 기간	2017.06.30. ~ 2018.12.31	단계구분	1/1
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명				
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	무기물 도핑 TiO ₂ 가 코팅된 세라믹 중공사막 및 양이온과 음이온 동시 제거 메조기공 중금속 흡착제 개발			
연구책임자	박정훈	해당단계 참여연구원 수	총: 11 명 내부: 11 명 외부: 0 명	해당단계 연구비	정부: 370,000 천원 민간: 천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 370,000 천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 11 명 내부: 11 명 외부: 0 명	총 연구비	정부: 370,000 천원 민간: 천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 370,000 천원
연구기관명 및 소속 부서명	한국산업기술시험원 환경융합기술센터			참여기업명	없음
국제공동연구	상대국명: 없음			상대국 연구기관명: 없음	
위탁연구	연구기관명: 없음			연구책임자: 없음	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	없음
-------------------------	----

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 · 장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
10-2018-014 6550		√									
10-2017-013 5734		√									
10-2018-003 5337		√									
10-2017-013 5734		√									
10-2018-003 5337		√									
10-2018-004 3313		√									
Korean Chem.Eng. Re s., 56(2), 15 6-161 (2018)	√										
KSWST Jour. Wat. Treat., 26(6), 125-1 32(2018)	√										
Ceramics Internation al 45 (2019) 3359-3367	√										

Desalination and Water Treatment, 123 (2018) 150-155	√										
Desalination and Water Treatment, 123 (2018) 203-210	√										

국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설 · 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호
-	-	-	-	-	-	-	-	-

요약 다양한 TiO_2 전구체를 이용하여 TiO_2 분말을 제조하였음. 제조한 TiO_2 분말의 특성을 분석하고 유기물 분해 실험을 통한 유기물 제거능을 측정하였음. TiO_2 코팅법에 대한 문헌조사를 통하여 Si계 바인더를 이용한 TiO_2 코팅 중공사 제조 기술을 개발하였음. TiO_2 코팅용액의 조성 최적화를 통하여 TiO_2 코팅 중공사의 유기물 분해능을 최대화하여 유기물 분해율 90% 달성하였음. N, S, F, Pt가 도핑된 TiO_2 제조 기술 개발하였음. 제조한 무기물 도핑 TiO_2를 이용한 TiO_2 코팅 중공사 제조 및 가시광 조사 조건에서의 유기물 제거능을 측정 및 평가하였음.	보고서 면수 147 페이지
--	------------------------------

〈국문요약문〉

연구의 목적 및 내용	○ 연구의 목적 1) 수처리 적용 기공제어 알루미나 중공사막 제조 기술 개발 2) 알루미나 중공사막 표면에 TiO₂ 및 doping 물질 코팅 기술 개발 3) 자외선 및 가시광선 이용 유기물 제거 기술 개발 4) 메조 알루미노 실리케이트가 코팅 알루미나 다공 흡착제 개발 5) 구조유도된 중공사 알루미나 개질 및 중금속 제거 기술 개발 ○ 연구개발 내용 1) 기공제어 세라믹 중공사막 제조 및 중공사막 표면에 TiO₂ 코팅 기술 개발 - 수처리를 위한 알루미나 중공사막 제조 및 기공제어 기술 확립 - TiO₂ 광촉매를 코팅하여 촉매 활성도 개선 및 코팅량이 증가된 분리막 제조 - 광촉매 성능 평가 시스템 구축 및 UV에 따른 유기물 제거 실험 수행 2) TiO₂가 코팅된 분리막에 다양한 doping 물질 코팅 기술 개발 - 광촉매인 TiO₂가 코팅된 중공사막 표면에 N, C, F, S 등을 도핑하는 기술 개발 3) 메조기공 알루미노 실리케이트가 코팅된 알루미나 다공체 개발 - 마이크로 공극(공극<2 nm) 보다 중금속 제거효율이 높다고 알려져 있는 메조공극(2 nm < 공극 < 30 nm)의 알루미노 실리케이트 합성 방법 연구 - 메조기공 알루미노 실리케이트 기술개발에 따른 중공사 알루미나 다공체 제조 4) 구조유도된 중공사 알루미나 지지체 펠렛의 개질 기술 최적화 - 접목중합을 이용한 메조세공제올라이트가 코팅된 알루미나 다공체 개질을 통해 중금속 흡착능이 30% 증가된 흡착제 개발				
연구개발성과	1) UV 및 가시광선 이용 알루미나 분리막의 하수 재이용 기술 개발 2) 알루미나 지지체 이용 양이온과 음이온 동시 제거 메조기공 중금속흡착제 개발				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	1) 활용계획: 본연구과제의 결과를 바탕으로 대량화 및 성능을 최적화 할 수 있는 시스템을 개발하여 상용화를 위한 후속연구개발을 진행할 것이며, 경제성 있는 결과가 도출 될 경우 사업화 추진 예정 2) 활용 분야: 본 기술로 처리한 재활용수는 수세식화장실용수, 공업용수, 조경용수, 하천유지용수, 기타 도로용수 등에 적용하여 미래 수자원 확보 기술로 적극 활용 3) 기대효과: 하수처리수 재이용 신기술 확보를 통해 노후 지자체 시설을 대체할 수 있으며, 개발도상국으로의 기술이전 및 제품판매로 해외 수처리 시장 선점 기대				
핵심어 (5개 이내)	중공사막	하수재이용	자외선	가시광선	중금속

〈 SUMMARY 〉

Purpose & Contents	○ Purpose					
	1) Development of manufacturing technology of pore controlled alumina hollow fiber membrane for water treatment					
	2) Development of coating technology of TiO ₂ and doping materials on the surface of alumina hollow fiber membrane					
	3) Development of removal technology of organic impurities under the ultraviolet and visible light irradiation					
	4) Development of mesoporous aluminosilicate coated alumina porous adsorbent					
	5) Organic treatment of structure-induced hollow alumina for heavy metal removal technology					
	○ Contents					
	1) Development of pore control alumina hollow fiber membrane technology and TiO ₂ coating technology for water treatment					
	– Establishment of alumina hollow fiber membrane manufacturing technology					
	– Implementation of photocatalytic performance evaluation system under UV irradiation					
Results	2) Doping N, C, F, S, etc. on the surface of hollow fiber membrane coated with TiO ₂					
	3) Development of mesoporous aluminosilicate-coated alumina hollow fiber membrane					
	– Study of aluminosilicate synthesis of mesopores (2 nm <pore <30 nm), which is known to have higher removal efficiency of heavy metals than micropores (pores <2 nm)					
	– Manufacture of meso-pore aluminosilicate coated hollow alumina membrane by meso-pore aluminosilicate synthesis technology					
	4) Optimization of modification technology of structure-induced hollow alumina support pellets					
	– Development of adsorbent with 30% increase in heavy metal adsorption capacity through alumina membrane modification by graft polymerization					
	1) Development of sewage recycling technology by using alumina hollow fiber membrane using UV and visible light					
	2) Development of simultaneous removal technology of cation and anion by using meso-pore aluminosilicate coated hollow alumina support pellets					
	Expected Contribution	1) Based on the results of this study successive research may be conducted to find cost-effective process to develop the sorbent as commercial products.				
		2) Application fields: the water with treatment of sewage using the developed technologies will be applied to industrial water, agricultural water, road clean water, instream Water etc.				
3) The developed technologies can be exported for a developing countries.						
Keywords	hollow fiber membrane	sewage reuse	ultraviolet ray	visible ray	heavy metal	

< Contents >

1. Outline of research	
1-1. Purposes of the research	
1-2. Necessity of the research	
1-3. Scope of the research	
2. Status of technology in domestic and aboard	
3. Content and result of research	
3-1. Contents of the 1st research year	
3-2. Contents of the 2nd research year	
3-3. Result of research	
4. Achievements and Contribution to related industry	
4-1. The attainment of this research's goal	
4-2. Contribution to related industries	
4-3. Cause and Countermeasure	
5. Practical Use and plan for field application	
6. Technical information from aboard during the research	
7. Security rating of research	
8. Present equipments of research facilities	
9. The result of safety perform at laboratory on during research progress ..	
10. The typical point of research result on research progress	
11. The Others	
12. References	

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	
1-1. 연구개발의 목적	
1-2. 연구개발의 필요성	
1-3. 연구개발 범위	
2. 국내외 기술 개발 현황	
3. 연구수행내용 및 성과	
3-1. 1차년도 연구수행 내용	
3-2. 2차년도 연구수행 내용	
3-3. 연구수행 성과	
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	
4-1. 목표달성도	
4-2. 관련 분야 기여도	
4-3. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책	
5. 연구개발성과의 활용 계획	
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	
7. 연구개발성과의 보안등급	
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	
9-1. 안전 조치 이행 계획	
9-2. 안전 관리 대책	
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	
11. 기타 사항	
12. 참고 문헌	

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발의 목적

○ 국제적인 물부족 현상의 심화

- 세계적으로 급속하게 진행된 산업화와 도시화로 물은 심각하게 오염되고 있고, 수요량 또한 급격히 증가해 최근 사용가능한 물마저 점점 부족해지고 있음.
- 최근 기후 변화로 가뭄이 증가되고 있고, 수질 오염으로 깨끗한 물이 줄어들면서 물 부족 문제가 심화되고 있으며, 지난 2008년 7월 UN은 세계 물 부족 인구가 현재 7억 명에서 2025년에는 30억 명에 이를 것으로 전망하고 있음.
- 우리나라도 산업의 발달과 생활수준의 향상으로 인하여 물 수요량은 매년 증가하고 있으며 1인당 강수량(연 2,591㎥)이 세계 평균의 약 1/8 수준이고 특히 하천 취수율이 36%에 그쳐 물에 관한 스트레스가 높은 국가군에 속함.
- 따라서 국내 뿐 아니라 전 세계적으로 수자원 확보가 미래 중요한 지속 가능 기술로 부상하고 있는 실정임.



[그림 1] 물부족현상의 심화 및 물수급 전망

○ 하수처리 재이용기술의 활성화 필요

- 우리나라에서도 물 재이용 기술을 이용해 버려진 하수를 공업용수로 재활용하는 경우가 늘고 있음. 물 부족 문제는 심화하는데 공업용수 수요가 크게 늘면서 전국 각지에 하수 재이용 시설이 들어서고 있음.
- 심각한 물부족 문제를 극복하기 위해서는 한번 사용한 물을 재사용하는 친환경 수자원 확보가 필요함. 이와 같은 배경으로 수자원 관리 및 개발을 위한 하수처리수 재이용이 확산되고 있는 추세임.
- 따라서, 이러한 물 부족 상황에 대처하기 위해, 댐 건설 등의 방법을 통해 수자원을 확보하는 정책을 추진해왔으나, 환경파괴 논란 및 민원 등으로 댐 설치의 한계에 도달하여 새로운 수자원의 개발이 필요하게 되었으며, 하수처리수 재이용과 해수담수화가 현실적인 대안으로 부상하고 있음.
- 하수처리수 재이용은 하수처리설비를 통해 처리한 물을 재이용할 목적에 부합하는 용수

로 생산하는 것을 말하며, 하수처리수의 재이용은 해수담수화보다 비교적 처리방법이 간단하며 공공수역으로 배출되는 오염부하량을 저감시킬 수 있고 상수사용량 절감과 수자원의 효율적 이용 측면에서 그 필요성이 증가하고 있음.

○ 고효율 저비용 하수처리수 재이용 기술 개발 필요성

- 우리나라의 수자원은 대부분 강수를 이용하고 있으나 강수량의 계절적 편차가 심해 우기인 7~8월에 전체 강수량의 60% 이상이 집중되고 있어 건기에는 수량부족 현상을 겪고 있으며 지역적인 수자원의 편중으로 일부 지역에서는 용수부족으로 생산 활동에 차질을 빚고 있음.
- 그러나 용수부족 문제의 해결을 위해 필요한 다목적댐 및 수도시설의 확충은 개발 단계의 상승 및 지역주민의 반발 등으로 사업추진이 어려우며 지방자치의 폭이 넓어짐에 따라 이러한 현상은 더욱 심화될 전망이다.
- 또한 한강 유역에 시행된 오염총량제가 도입되어 하수처리장의 오염배출량의 저감이 요구되고 있으며, 최근 환경부에서는 하수처리수의 재이용 활성화를 위한 다양한 지침 및 기준을 제시하고 있어, 하수도법에 의해 의무적으로 처리수의 5%를 재이용 하도록 하고 있음.
- 계속되는 물 부족현상의 심화와 대책마련 미흡 등의 이유로 하수처리수 재이용에 대한 중요성은 점점 부각될 것으로 예상되며, 하수처리수 재이용 기술에 대한 수요는 점차적으로 증가할 것으로 예상됨.
- 기존의 하수처리수 재이용 기술은 대부분 정밀여과, 한외여과법, 역삼투법 등 막을 이용한 기술과 염소소독법 등 화학적 처리방법이 주를 이루고 있음.
- 그러나 염소소독법의 화학적 처리방법의 고비용 및 고분자 분리막의 짧은 수명 때문에 보다 경제적이며 정제 효과가 뛰어난 재이용 기술이 필요한 실정임.

○ 광촉매를 이용한 수처리 기술의 활용 및 세라믹 분리막 기술개발 필요성

- 기존 제조업이나 가정용수 및 매립지의 침출수에서 흘러나오는 오염된 폐수에는 난분해성 유기화학물질이 많이 존재하지만, 광촉매와 UV를 이용한 상기 유독물질의 분해기술은 기존의 염소소독 기술에 비하여 운영비의 절감이 가능하며, 2차부산물이 발생하지 않고, 하수의 처리효율을 극대화 할 수 있는 기술임.
- 따라서 고분자에 TiO_2 같은 광촉매를 혼합시키거나 코팅하여 사용하는 복합막이 개발되었으나 유무기 복합막 제조가 어려울 뿐 아니라 성능이 낮은 단점이 있음.
- 한편 기존의 정밀여과나 한외여과에 사용되는 고분자 분리막의 경우 기공 크기를 이용한 다양한 처리 기술이 개발되었지만 막오염이 크고, 열안정성이 낮으며, 폐분리막 폐기 시 환경문제를 야기시키는 단점이 있음.
- 고분자막의 오염을 방지하기 위해 정밀여과 막의 경우 화학적 역세척(CEB, Chemical enhanced backwash)을 사용하고 있으나 $NaOCl$ 등 화학세정 물질에 의한 고분자의 팽윤(swelling) 현상으로 수명단축 문제가 제기되고 있는 실정임.
- 반면에 세라믹 분리막의 경우 내산성 및 열적안정성이 높아 오염 시 화학적 역세척으로 재생이 쉽고, 광촉매 표면 개질을 통해 유기물제거 특성의 극대화가 가능하여 처리용량을 증대시킬 수 있으며, 분리막의 폐기 시에도 환경오염을 적게 일으키는 것으로 알려져 있어 세라믹 분리막에 대한 기술 개발이 필요함.
- 최근에는 자외선 램프의 전력 소비를 낮추기 위해 자연광을 이용하는 유기물 제거 기술이 개발되고 있으며, 자연광을 이용할 경우 자연친화적이며 경제성 높은 공정으로 에너지소비를 낮출 수 있어 이에 대한 기술개발이 필요함.

○ 폐수배출기준의 강화로 인한 고효율 중금속 처리기술 필요

- 환경부에서는 자연이나 인간에게 악영향을 미치고 있는 수질오염물질의 배출에 대하여 법적으로 규제하고 있으며, 산업폐수 배출시설의 폐수처리수 방류 기준의 경우 다음 표와 같이 4단계의 지여 구분을 통해 규제하고 있음.
- 시안, 구리, 크롬의 청정지역 배출허용농도를 강화함에 따라 이들 오염물질을 배출하는 산업체들은 큰 문제에 직면하게 되었으며, 처리의 어려움과 함께 처리 비용의 증가로 인한 생산원가 상승을 유발.
- 따라서 이들 오염물질을 효율적이며 안정성 있고, 용이하게 처리하는 새로운 기술개발이 시급히 요구되고 있음.

<표 1> 폐수의 배출허용기준 중 중금속 기준

항 목	지 여 구 분	청 정 지 여	가 지 여	나 지 여	특 례 지 여
시안함유량(mg/L)		0.2 이하	1 이하	1 이하	1 이하
크롬함유량(mg/L)		0.5 이하	2 이하	2 이하	2 이하
용해성철함유량(mg/L)		2 이하	10 이하	10 이하	10 이하
아연함유량(mg/L)		1 이하	5 이하	5 이하	5 이하
구리(동)함유량(mg/L)		1 이하	3 이하	3 이하	3 이하
카드뮴함유량(mg/L)		0.02 이하	0.1 이하	0.1 이하	0.1 이하
수은함유량(mg/L)		0.001 이하	0.005 이하	0.005 이하	0.005 이하
유기인함유량(mg/L)		0.2 이하	1 이하	1 이하	1 이하
비소함유량(mg/L)		0.05 이하	0.25 이하	0.25 이하	0.25 이하
납함유량(mg/L)		0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
6가크롬함유량(mg/L)		0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
용해성망간함유량(mg/L)		2 이하	10 이하	10 이하	10 이하
니켈(mg/L)		0.1 이하	3.0 이하	3.0 이하	3.0 이하

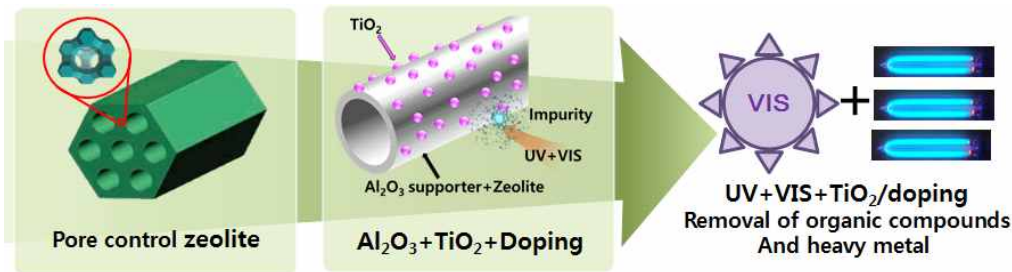
○ TiO_2 가 코팅되고 구조유도된 다공체를 이용한 하수재이용 시스템 기술

- 하수처리 및 재이용에 일반적으로 많이 사용되는 소독제는 염소임. 그러나 최근들어 강화되는 환경법규와 염소 소독 시 발생하는 소독부산물의 위해성, 염소가스 저장 시 안전 문제 등의 이유로 자외선(UV)을 이용한 소독공정이 1980년대부터 계속 증가하고 있음.
- 자외선 소독공정은 미생물 소독 효율이 높고 염소 등의 화학적 소독과정에서 발생하는 발암성 부산물이 거의 발생하지 않으며, 반영구적인 사용이 가능하여 하수처리비용의 절감효과가 높음.
- 최근에는 자외선 램프의 에너지 비용을 낮추기 위해 자연광을 이용하는 유기물 제거 기술이 개발되고 있으며, 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있는 실정임.
- 또한 하수를 재이용할 때 중금속의 제거도 중요한 이슈이며, 기공 구조를 제어하여 다양한 중금속을 제거하여 활용할 수 있는 기술 개발이 필요함.

○ 본 연구에서 개발하고자 하는 기술의 개요 및 적용분야

- 본 연구에서는 동국대와 한국산업기술시험원이 공동으로 연구를 진행하고자 함.
- 동국대에서는 알루미늄 중공사 지지체를 제조하여 TiO_2 및 다양한 첨가물을 코팅하여 자외선 및 가시광선 영역에서 유기물을 제거하는 연구를 수행하고자 함.

- 한국산업기술시험원에서는 알루미늄 중공사 지지체에 메조 기공 알루미늄 실리케이트를 코팅하고 접목중합방식의 개질을 통하여 흡착성능이 우수하고 양이온과 음이온 동시 제거가 가능한 중금속 흡착제 개발 연구를 수행하고자 함.



[그림 2] 하수 재이용 기술 개발의 개요

- 본 과제의 기술개발 시스템은 하수재이용에 활용되는 용도로써 민간하수처리장에서 배출되는 처리원수에 존재하는 대장균 및 유해물질을 2차적으로 처리하여 일상생활에 사용할 수 있음. 양질의 수질확보를 통해 **수세식 변소용수, 살수용수, 조경용수, 세차·청소용수** 등 재생용수로 사용이 용이할 것으로 판단됨.
- 또한 하수처리시설이 설치된 **군부대** 및 근처 민간 하수처리시설이 근접한 부대에 본 기술을 적용하여 재이용수를 공급함으로써 군대의 물부족 문제를 해결가능하며, **지하수 및 하천수를 처리하지 않고 이용하는 지역**에도 적용이 가능함.
- 하수처리수 재이용 기준은 하수도법 시행규칙 제21조(표. 1 참조)에 명시되어 있으며, 그에 따라 기준에 적합한 수질의 안정성을 확보하여 안전한 재이용수를 각각의 용도에 맞게 사용할 수 있도록 최적화할 수 있음.

<표 2> 중수도의 수질기준(하수도법 시행규칙 제21조)

구분	수세식변소용수	살수용수	조경용수	세차·청소용수
총대장균군수	불검출/100ml	불검출/100ml	불검출/100ml	불검출/100ml
잔류염소	0.2mg/L 이상	0.2mg/L 이상	-	0.2mg/L 이상
외관	이용자가 불쾌감을 느끼지 않음	이용자가 불쾌감을 느끼지 않음	이용자가 불쾌감을 느끼지 않음	이용자가 불쾌감을 느끼지 않음
탁도	2NTU를 넘지 아니할 것	2NTU를 넘지 아니할 것	2NTU를 넘지 아니할 것	2NTU를 넘지 아니할 것
생물화학적 산소요구량	10mg/L를 넘지 아니할 것	10mg/L를 넘지 아니할 것	10mg/L를 넘지 아니할 것	10mg/L를 넘지 아니할 것
냄새	불쾌한 냄새가 나지 아니할 것	불쾌한 냄새가 나지 아니할 것	불쾌한 냄새가 나지 아니할 것	불쾌한 냄새가 나지 아니할 것
pH	5.8 ~ 8.5	5.8 ~ 8.5	5.8 ~ 8.5	5.8 ~ 8.5
색도	20도를 넘지 아니할 것	-	-	20도를 넘지 아니할 것
화학적 산소요구량	20mg/L를 넘지 아니할 것	20mg/L를 넘지 아니할 것	20mg/L를 넘지 아니할 것	20mg/L를 넘지 아니할 것

2. 연구개발의 필요성

○ 신규 물시장 개척 및 미래 수자원 확보

- 심각한 물부족 문제를 극복하기 위해 한번 사용한 물을 재사용하는 수자원 관리 및 개발을 위한 하수처리수 재이용 기술 개발이 추진되고 있으며, 공공수역으로 배출되는 오염부하량을 저감시킬 수 있고 상수사용량 절감과 수자원의 효율적 이용 측면으로도 하수 재이용 기술 개발이 중요함.
- 하수 재이용 기술은 공업용수뿐 아니라 일상생활에 필요한 수세식화장실용수, 조경용수, 세척용수 및 농업용수로 그 적용분야가 매우 다양하기 때문에, 본 기술이 개발된다면 경제성 있는 기술로 국내뿐 아니라 세계시장을 선점할 수 있음.
- 본 기술이 성공적으로 개발된다면 다양한 생활/산업 현장에의 적용이 가능하며 향후 인구분포에 비하여 가용 수자원량이 적고, 경제수준과 환경 의식 수준 및 수자원 공급이나 위생시설 측면에서도 상대적으로 낙후되어 물 스트레스 심한 개발도상국으로 진출이 용이할 것으로 생각됨.

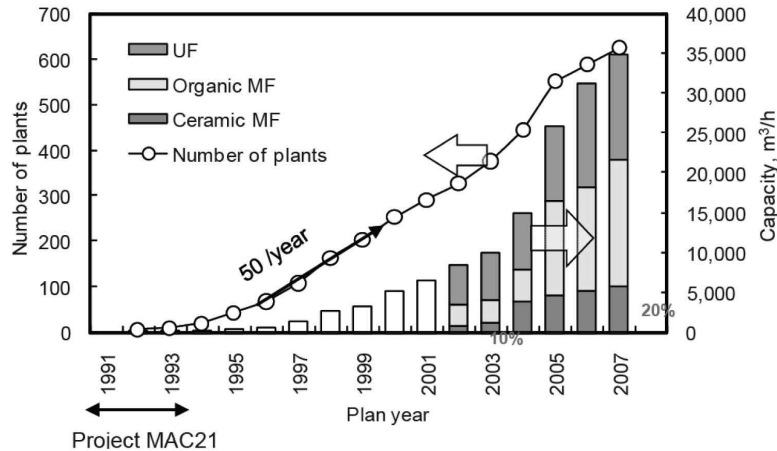
<표 3> 주요 지역별 물 시장 현황(Development Data & Statistics)

지역별	주요 내용
동남아	경제발전과 인구증가에 따른 인프라 구축 적극 추진 수자원분야(상하수도, 관개 포함) 투자계획: \$42억(2013년 까지)
중국	상하수도 시설정비 및 지방도시 수도건설 확충 추진
이라크, 아프간	전후 복구사업 추진(KOICA 원조 등)
CIS국가	IBRD 차관을 통한 수도시설 운영관리사업 시행
남미	외국자본에 의한 수자원, 수도사업 적극 유치
아프리카	2010년 이후 주요 물시장으로 부각 예상

○ 고효율 저비용 하수처리수 재이용 기술 개발

- 지난 20여년에 걸쳐 광촉매 이용 수처리 기술개발은 급속히 증가하고 있으며, 소위 고도산화법(AOP: Advanced Oxidation Process)을 이용하여 오염된 물 안에 존재하는 유기오염물질의 분해기술은 많은 성과를 내고 있음.
- 본 연구에서는 막여과, 염소소독 방법에 비하여 처리효율을 높이고 운영비용을 절감하기 위하여 TiO_2 코팅 기술 및 doping 광촉매 코팅 분리막 기술을 적용하여 자외선 뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 이용 가능한 하수처리수 재이용 기술을 개발하고자 함.
- 한국산업기술시험원의 메조기공 다공체 구조유도기술과 동국대가 개발한 기공제어 무기막 제조 기술을 이용하여 TiO_2 코팅, doping 기술, 접목중합 개질 기술을 개발한다면, UV 및 visible 광원을 이용한 고효율의 재이용 기술을 개발할 수 있음.
- 본 세라믹 분리막 처리 기술이 개발된다면 고분자 분리막법(정밀, 한외여과 등)의 환경오염 및 유기성 분리막의 단수명 문제를 해결하고, 하수내에 존재하는 내분비계 장애물질 같은 난분해성 물질 제거와 살균을 동시에 수행하여 보다 경제적으로 하수처리수의 재이용 기술을 확립할 수 있음.
- 뿐 만 아니라 수처리 분리막 운영의 고질적인 문제인 막 파울링을 현저히 저감하여 유지관리를 용이하게 하고, 운영비를 절감할 수 있음.
- 따라서 선진국은 이미 MF 막에 세라믹을 사용하여 공정을 운전하고 있으며, 아래 그림과 같이 세라믹을 이용한 분리막 기술이 보편화되고 있는 실정임. 따라서 본 연구를 통해

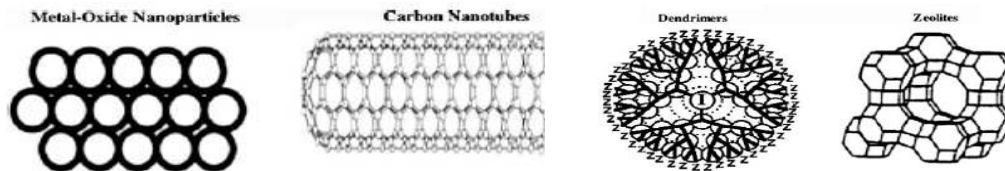
세라믹 막을 이용한 재처리 기술을 개발함으로써 국내 하수처리수 재이용 기술을 확립하고자 함.



[그림 3] 일본의 세라믹 막 적용사례1)

○ 메조공극 물질을 이용한 수처리 기술 개발의 중요성

- 미세기공 물질은 뛰어난 흡착 특성을 지니고 있어 액상이나 기상에서 불순물 및 오염물질을 제거하는 용도로 널리 이용되며 아래와 같은 다양한 흡착소재가 개발됨.



[그림 4] 흡착제로 선택 가능한 고효율 메조기공 물질의 종류

- 이 중에 제올라이트의 경우, 특이한 고체상 특성과 이온교환 능력을 지니고 있어 여러 분야에서 다양하게 응용되어왔는데 상대적으로 기공 크기가 작아, 기공보다 큰 물질에 사용하는데 한계점이 있음.
- 이러한 문제점을 보완하기 위한 방안으로 Mobil사의 연구진에 의한 M41S군(Mobil 사)이라 명명된 합성 메조공극 물질 등이 개발되기 시작하였고, 합성 조건에 따라 메조 기공의 크기를 조절할 수 있는 장점을 갖게 되면서 메조 공극 물질 개발의 연구가 활발하게 진행됨.
- MCM(Mobil Composition of Matter) 계열의 메조포러스 실리카 물질을 시작으로 SBA-n, MSU-n, KIT-n 등의 다양한 형태의 메조포러스 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 메조 기공의 물질은 주형으로 친수성기와 소수성기를 동시에 지니는 계면활성제나 양친성 블록공중합체 및 세공벽 구성 물질로 실리카 원료를 사용하여 자기조립과정과 수열 반응을 통해 제조됨.

○ 알루미늄 실리케이트-알루미나 다공체 연계 신흡착 기술 개발

- 일반적으로 제올라이트를 이용한 막은 다공성 지지체 표면에 제올라이트 결정성장의 핵역할을 하는 Seed를 도입시킨 후 수열합성하여 제올라이트 결정을 성장시켜 층을 형성하는 기술에 의해 제조됨.

- 지지체 표면에 도포되는 제올라이트 seed의 크기 및 함량 등은 제올라이트 분리막 형성과 이에 따른 성능에 결정적 영향을 줄 수 있을 것으로 예상.
- 또한, 제올라이트 코팅 된 중공사막의 성능을 결정짓는 요인으로는 기공뿐만 아니라 결정입계면 등 비제올라이트 기공에도 큰 영향을 받는다는 사실에 밝혀짐.
- 따라서 제올라이트 seed의 코팅상태(두께, 결정성, 균일성)뿐만 아니라, 결정립크기, 비제올라이트 기공 등에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 필요함.
- 본 연구에서는 다공성 알루미늄 튜브형 지지체 표면에 Seed법/Post synthesis 법을 이용하여 제올라이트를 도입한 후 성장시켜 제조된 제올라이트-알루미늄 막의 성능평가 및 결정입크기와 두께에 미치는 영향에 대하여도 고찰할 것임.

3. 연구개발 범위

○ 선행연구 과제

◆ 신개념 메조기공 알루미늄 실리케이트 합성 설계기술 도입

- 본 연구에서는 메조기공 Y형 알루미늄 실리케이트 합성방법을 개발하고 그 방법을 확립하고자 함. Y형 알루미늄 실리케이트의 메조기공 형성 재합성 기술은 많은 연구가 이루어지지 않아 합성 방법이 확립되어있지 않음.
- A형 알루미늄 실리케이트보다 높은 중금속 제거효율을 가지는 것으로 알려진 Y형 알루미늄 실리케이트의 메조기공체 형성 기법의 개발을 통하여 고효율의 환경 소재로 활용할 수 있는 메조기공 Y형 알루미늄 실리케이트 생산 기술을 확립하고자 함.
- 메조기공 알루미늄 실리케이트는 일반 알루미늄 실리케이트에 비해 메조 기공 형성에 따른 표면적이 확대되는 것으로 알려져 있음. 선행 연구에서 메조기공체를 형성한 제올라이트의 BET 표면적이 당초 601 m²/g에서 654 m²/g으로 약 10% 가까이 증가한 것을 확인함.
- 흡착제로 사용되는 알루미늄 실리케이트의 표면적 증가는 흡착 용량의 증가와 같은 의미로 해석될 수 있으며, 표면 개질을 통해 처리 효과를 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대됨.
- 일반적으로 2~50nm 크기의 기공을 가지는 물질을 메조 기공체라고 한다. 본 연구에서는 2~30 nm 범위의 메조수준의 균일한 기공을 가지는 알루미늄 실리케이트 합성법을 개발하고자 함.

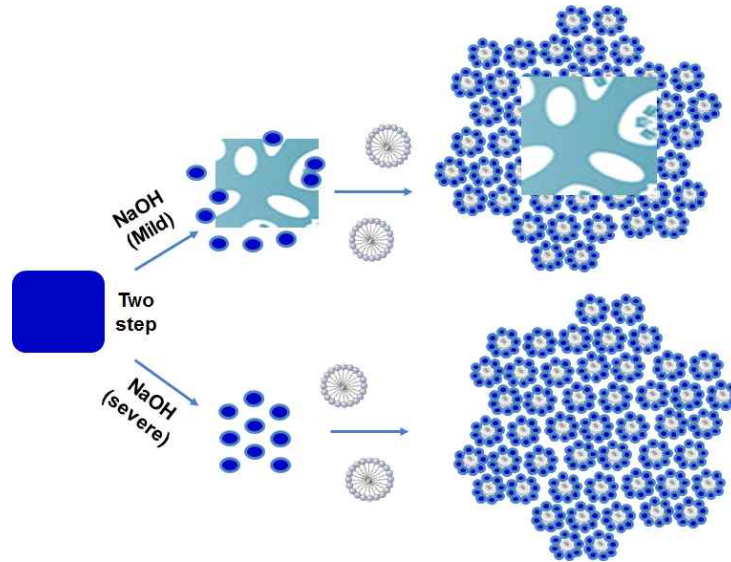
<표 4> 메조기공 재합성 전 후의 제올라이트 표면적 비교

구분	Parent Beta zeolite	NaOH treated BETA Zeolite (2M)
BET surface area (m ² /g)	601	654
Total pore volume (cm ³ /g)	0.88	0.82
Micropore volume (cm ³ /g)	0.2	0.1

- 메조기공 형성을 위한 알루미늄 실리케이트 합성 공정 단순화를 통하여 환경소재로서 상용화 할 수 있는 기술 개발을 실현할 수 있을 것으로 판단됨.
- 기존 공정 대비 NaOH 사용량을 줄인 친환경 합성 공정으로의 개발이 가능하며, 메조 기공체의 기공 분포 균일성을 높여 고품질의 알루미늄 실리케이트 기공체를 생산하는 기술

을 개발하고자 함.

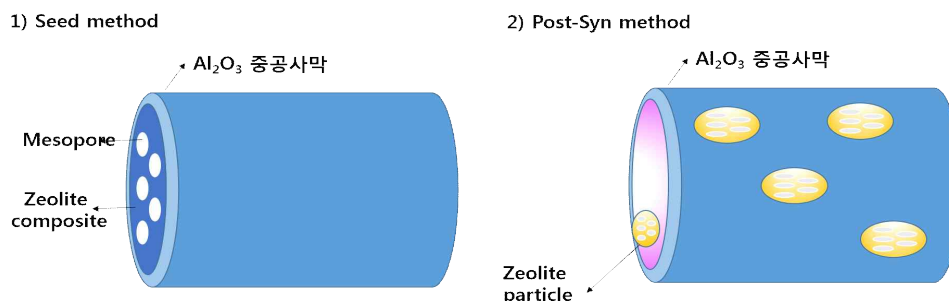
- $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (AHFS)를 이용하여 알루미늄 실리케이트 합성 시 기공 크기 및 세부 형태를 조절하는 기술을 개발 및 확립할 수 있음. 전처리 과정에 따라 메조기공만을 가지는 알루미늄 실리케이트와 내부의 베타구조를 유지하고 표면에 메조기공체를 생성시킨 형태의 알루미늄 실리케이트를 생성 가능하며, 이를 통해 사용 용도에 따라 기공체의 형태를 조절하는 기술을 확립할 수 있음.



[그림 5] 메조기공을 가지는 알루미늄 실리케이트 합성 개념도

◆ 메조기공 알루미늄 실리케이트가 코팅된 알루미나 다공체 개발

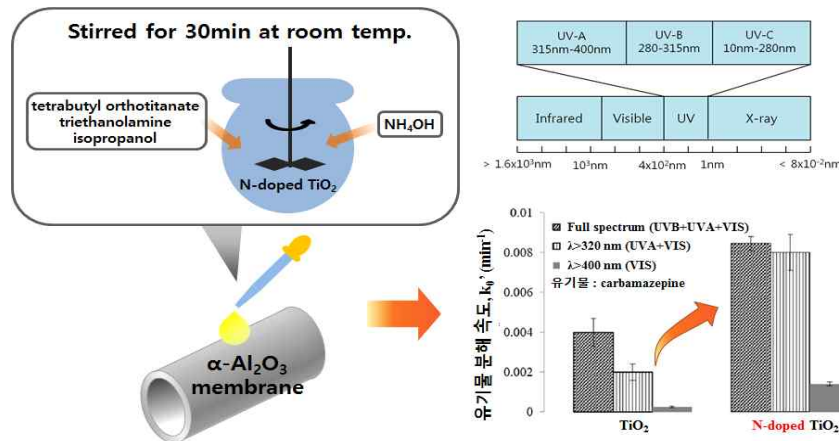
- 지지체에 알루미늄 실리케이트 층을 코팅하는 연구는 다방면으로 진행 되고 있으며 활용도가 높은 물질이라고 알려졌으나 중공사막에 코팅하는 연구는 미비한 상태임.
- 본 연구에서는 중공사 알루미나를 지지체로 사용하고 수열합성반응에 의해 메조알루미늄 실리케이트 층을 형성하고자하며, 알루미늄 실리케이트 종류별로 중공사 알루미나에 도포할 예정임. 특히, 알루미늄 실리케이트 Y의 경우 다른 알루미늄 실리케이트보다 세공의 크기가 크며 Si 함량이 높아 금속흡착제로의 활용이 용이함.
- 균일한 메조 기공 분포를 가지는 알루미늄 실리케이트를 알루미나 지지체에 코팅할 경우, 내부의 분자 확산 속도를 증진시켜 높은 처리 효율을 기대할 수 있음.
- 또한 알루미늄 실리케이트를 코팅할 경우 기존의 알루미나 지지체보다 안정성 및 접근사이트가 증가하여 금속 흡착제로 활용도가 높아짐.
- 코팅법으로는 1) dip-coating 2) Seed 법 3) Insitu method 등이 있으며, 본 연구에서는 Seed를 이용한 방법 및 후처리 방법을 활용하여 코팅할 예정임.



[그림 6] 메조기공을 가지는 알루미늄 실리케이트가 코팅 중공사 알루미나 지지체

◆ 촉매활성을 높이기 위한 파장영역 확대 기술

- UV와 광촉매를 이용한 유기물 제거 기술은 제거 효율이 높은 장점을 가지고 있으나 UV 광원을 위한 전기 사용과 UV 램프 수명에 따른 지속적인 유지 관리 비용을 초래하는 단점이 있음
- 반면에 자연광을 이용하여 OH· 라디칼을 발생시킬 수 있다면 전기비와 운영비를 줄일 수 있어 경제성을 높일 수 있음. 따라서 최근에는 광촉매에 다른 doping 물질을 첨가하여 파장 영역을 가시광선까지 확대하기 위한 연구가 활발히 진행 중임.



[그림 7] 자연광에서 N-doping TiO_2 의 활성 효율 증가²⁾

- 본 연구에서는 다양한 doping 물질에 대한 연구를 통해 선진국에서도 최근 진행되고 있는 가시광선 활용 유기물 제거 기술을 개발하고자 함.

◆ 안전성을 극대화할 수 있는 세라믹 분리막 기술

- 수처리에 사용되고 있는 고분자 분리막의 경우 유기물이나 불순물의 오염에 민감하여 산 세 및 수세 등을 통해 재생하고 있으나 이 경우 분리막이 부풀어 오르는 팽윤 현상 (swollen) 때문에 수명이 낮아지는 단점이 있음.
- 또한 작은 기공을 투과해서 물을 정수해야 하기 때문에 높은 압력으로 가압하는 것이 필요함. 그러나 고분자의 경우 내구성이 낮아 가압에 한계를 가지고 있음.
- 반면에 세라믹 분리막의 경우 고분자 대비 높은 열적, 기계적 안정성을 가지고 있기 때문에 가압 운전과 산세 및 수증기 수세 등의 가혹한 조건에서 내구성이 탁월.
- 고분자에 TiO_2 등을 코팅하거나 혼합하여 분리막을 제조하는 MMM (Mixed Matrix Membrane) 기술이 개발되고 있으나 유무기 물질의 친화성 부족으로 무기물이 뭉쳐서 성능이 저하되는 단점을 보임. 그러나 세라믹 분리막은 UV 활성의 TiO_2 및 가시광선 활성의 N, C, F, S 등의 무기물과 친화성이 높아 복합막 제조가 용이함.
- 고분자 중공사막의 장점은 낮은 비용으로 높은 충진밀도를 갖는 분리막 모듈을 제조할 수 있는 것인데 최근에는 세라믹 분리막도 다양한 형태의 허니컴 모노리스 타입, 엘레먼트 타입 및 관형 세라믹 필터 타입 등이 개발되고 있어 모듈당 15~30 m^2 의 높은 막면적이 가능함.
- 특히 세라믹 중공사막 기술은 최근에 연구되고 있으며, 허니컴이나 관형 분리막 대비 더 높은 충진밀도를 가질 수 있음. 본 연구에서는 1~2 mm 직경의 중공사 세라믹 분리막을 제조하여 경제성 높은 하수처리수 재이용 기술을 개발하고자 함.

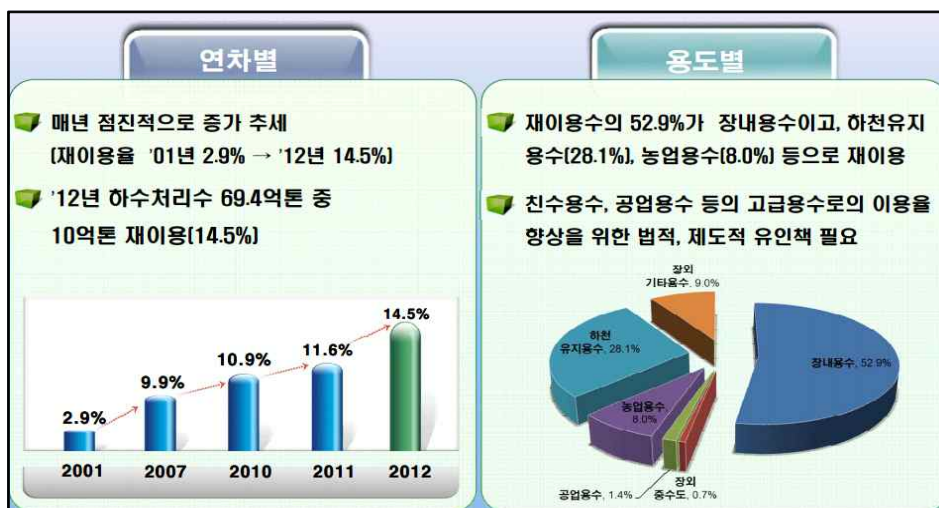
2) Inna Horovitz, Journal of Hazardous Materials 310 pp. 98-107, (2016)

제2장. 국내외 기술 개발 현황

○ 국내 현황

◆ 하수재이용 국내 동향

- 최근 수질오염 및 수자원 고갈로 인한 용수원의 확보가 사회적 이슈가 되고 있는 가운데 용수의 재이용을 통한 수자원의 효율적 이용이 필요하여 하수처리장 배출수가 용수 재이용의 대상으로 검토되고 있음.
- 우리나라는 1995년 ‘하수도법’을 제정한 이후 2010년에 환경부에서 ‘하수재이용법’, ‘물의 재이용 촉진 및 지원에 관한 법률’을 제정했으며 이 법에 따르면 공공 하수도 관리청은 하수 재생과 재이용 분야에 있어서 처리수를 필요로 한다면 공급해야함.
- ‘하수도법’에서는 하수처리장에서 처리한 방류수를 수세식화장실용수, 공업용수, 조경용수, 하천유지용수, 기타 도로용수 등으로 활용하도록 제정하였으나 우리나라의 물 재이용률은 2000년대 들어 꾸준히 증가하고 있으면서도 아직도 하수처리수의 재이용이 전체의 10%도 미치지 못하는 실정임.
- 과거 국내의 폐수 재이용 기술은 대부분 일본 업체에 의존하고 있었으나, 2000년대 초부터 환경규제강화, 용수확보 문제, 친환경 기업 이미지 제고 등의 이유로 국내에서도 폐수 재이용의 시도가 점차 확대되어 가고 있는 추세임.
- 또한 국가적인 물 부족에 대한 불안과 물재이용에 대한 인식의 증가로 물재이용 기술에 대한 수요가 계속 증가하고 있는 추세이며, 매년 점진적으로 물의 재이용률이 높아지고 있는 추세임.
- 특히 하수처리수 재이용률 현황은 2001년 2.9 %에서 2012년 14.5 %로 꾸준히 증가하고 있으나, 대부분의 재이용수가 장내용수로 활용되면서, 조경용수, 공업용수 등의 고급용수로의 이용을 향상을 위한 법적, 제도적 유인책이 필요함.



[그림 8] 하수처리수 재이용 현황('12년 기준)

◆ 하수재이용 국내 사례

■ 아산탕정 Display City(삼성전자)

- 전자산업은 공업용수를 가장 많이 필요로 하는 산업 분야이나, 국가가 보유하고 있는 수자원은 한정되어 있으므로 기업의 생산 활동 역시 한정된 수자원에 의존할 수밖에 없음.
- 전자산업 중에서 반도체와 디스플레이 분야에서는 공정용수 내에 불순물이 극히 적은 초순수의 사용이 필수적인 분야이고 사용되는 물의 양도 가장 많음.
- 이러한 점을 해결하기 위해 삼성엔지니어링(주)은 한정된 수자원을 최대한 이용해 공업

용수를 확보할 필요성을 느끼고 대량의 전자폐수를 공업용수로 전환하는 친환경적인 재이용 기술을 개발해 아산시 탕정면에 위치한 산업단지 전자폐수를 재이용하고 있음.



[그림 9] 탕정 Display City 산업폐수처리장 전경

- 삼성엔지니어링(주)의 산업폐수(전자폐수) 재이용 시스템은 폐수종류별 처리 및 재이용을 위한 SEMBR, SMIC, A-AOP의 3가지 시스템으로 구성되어 있음.
- ① SEMBR(Samsung Enhanced Membrane Bioreactor)은 고농도 유기물의 담체 공정으로 선행 처리한 후 잔여 유기물을 Membrane Bio-Reactor(MBR)로 처리함으로써 유기물의 처리효율 및 분리막 공정의 오염제어를 동시에 가능케 하는 기술임. 이 기술은 기존에 적용하던 일본 기술과 비교하여 부지면적 50%, 투자비 20%를 절감하는 효과가 있음.
- ② SMIC(Specific Microbes Immobilized Cells)는 저농도 유기계 폐수처리 및 재이용을 위한 기술임. 이 기술은 기존 일본 기술과 비교하여 부지면적 37%, 투자비 25%를 절감하는 효과가 있음.
- ③ S-AOP(Solid-Advanced Oxidation Process)는 초저농도 유기물을 제거하기 위한 요소 기술임. 현재까지 재이용수를 이용한 초순수 생산 시, 재이용수에 함유된 저분자 유기물은 초순수 수질을 만족시키지 못하는 주요한 원인 물질로 알려져 있음. 기존 일본 기술과 비교하여 TOC 제거율은 20%가 향상됐으며, 운영비는 60% 절감하는 효과를 보임.

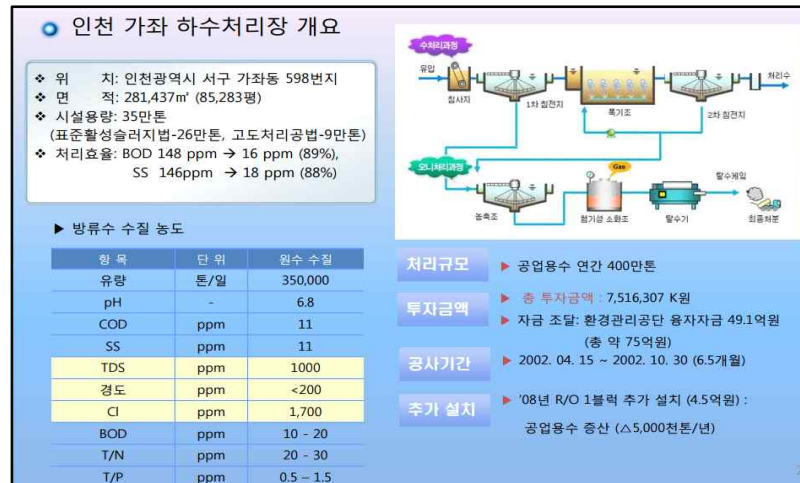
<표 5> 삼성엔지니어링(주)의 폐수종류별 처리 및 재이용을 위한 시스템 개요

폐수처리 및 재이용 시스템	대상폐수	적용효과
SEMBR (Samsung Enhanced Membrane Bioreactor)	고농도 유기계 폐수	소요부지 50% 축소 투자비 20% 절감
SMIC (Specific Microbes Immobilized Cells)	저농도 유기계 폐수	소요부지 37% 축소 투자비 25% 절감
S-AOP (Solid-Advanced Oxidation Process)	초저농도 유기계 폐수	TOC 제거율 20% 향상 운영비 60% 절감

■ 인천 가좌하수처리장

- 인천가좌사업소 하수처리장은 시설용량 35만 톤이며, 표준활성슬러지법으로 26만 톤, 고도처리공법으로 9만 톤의 하수를 처리할 수 있는 시설이 설치되어 있음. 배수구역은 6개 구 51개동이며, 처리효율은 BOD 89%(148ppm→16ppm), SS(부유물질) 88%(146ppm→18ppm)임. 매년 인상되는 상·하수도료로 인해 원가 부담이 가중됨에 따라 그간 연안에 방류

처리됐던 하수처리수를 인근 물 대량 사용업체인 임광토건(주), INI steel(주) 등에 조경 및 공업용수로 무상 공급하고 있음.



[그림 10] 인천가좌 하수처리장의 개요

- 가좌하수처리장의 재이용 시설규모는 1단계 처리장 19 만톤/일 중 1만 6860톤(최대 1.96 만톤/일)을 재이용하고 있으며, 시설은 취수설비, 압송관로, 마이크로필터, 역삼투(R/O) 여과시설, 소독시설, 송수관로 3.8km로 이루어져 있음.

<표 6> 가좌하수처리장 하수재이용 현황

업체명	소재지	평균취수량(톤/일)	배관연장	주용도
임광토건(주)	인천 서구 원창동	860(최대 1,600)	2.3km	조경용수
INI Steel(주)	인천 동구 송현동	16,000(최대 18,000)	1.5km	냉각용수

- 가좌하수처리장의 방류수질이 pH 7.0~7.5, COD 50 ppm 인데 반해 재활용수의 방류수질은 pH 6.5, COD 3 ppm 이하임. 또한 재활용수 수질의 BOD와 총인(T-P)은 0으로 나타났으며, 총질소(T-N)도 1이하로 검출되는 등 상수도 수질과 비교해서도 비교적 우수한 것으로 조사됐음.



[그림 11] 가좌하수처리장 처리수 공급 및 재처리 과정

◆ UV램프를 이용한 살균기술의 동향

- UV램프를 이용한 살균은 최근 하수처리 방류수를 UV로 살균하도록 법제화되면 시장규모가 급격하게 신장될 것을 예상하여 외국의 램프 제조사들이 국내시장에 관심을 가지고 진출하고 있음.
- 현재 자외선 소독시 사용되고 있는 UV 살균처리방법은 자외선의 강한 살균력으로 바이러스에 대해 효과적으로 작용하는데, UV램프는 방전(전극방식)방법을 이용한 램프를 사용하고 있으나, UV발생효율이 30% 밖에 되지않고, UV의 출력 50~70W, 램프의 수명도 7,000~10,000시간으로 단수명인 단점을 가지고 있음.
- 고출력의 UV램프는 Arc방전을 이용한 고압램프를 사용하고 있으나, 에너지 효율이 발생열 때문에 5~7% 정도이며, 램프의 수명도 짧은 단점이 있음.
- UV Lamp는 국내에서도 일부 생산되고 있으나 발생 UV 강도와 램프의 수명 및 신뢰성 때문에 일부 소형을 제외하고는 전부 외국에서 수입된 것(미국 - Primearc, 일본 - Sankyo, 헝가리 - Lightetch 등)을 사용하고 있음.
- 국내 대부분의 기술들(방전관 등의 핵심기술)은 외국기술에 의존하고 있으며, UV램프의 수명이 보통 5,000~10,000시간 수준이기 때문에 램프를 교환 하는데 드는 유지비용이 상대적으로 큰 문제점이 있음.
- UV 처리기술을 적용하기 이해서는 UV에 의해 손상된 미생물 DNA의 광회복 가능성을 최소화하고, 탁도의 유동성에 관계없이 안정적인 소독효율을 확보하기 위해서는 보다 강력한 UV 투과강도 및 조사량을 생성할 수 있어야 할 뿐 아니라 동시에 강산화제를 발생시켜 소독효율을 극대화할 수 있어야 함.
- 또한 효과적인 UV소독을 위해서는 램프의 주기적 교환이나 세척이 필요 없는, 유지 관리적인 측면에서 UV램프의 단점을 보완해야할 필요성이 있으며, 관련 기술을 순수한 국내 기술로서 개발할 필요가 있음.
- 국내에서 자외선을 이용한 많은 소독 연구가 진행되어 왔으며, 2009년 현재 하수처리장 내 소독시설이 설치된 65개소의 82%가 UV를 이용한 소독시설임. 10만톤/일 규모기준 각 소독시설의 운영비를 비교해 보면 자외선 소독 13억원, 오존산화 168억원, 염소소독 12억원 등으로 자외선 소독의 유지관리비가 비교적 양호한 편임.
- 국내 대부분의 하수처리장은 그 처리 용량 때문에 Open Channel형의 UV 소독시설을 도입하고 있으나, 효과적인 소독을 실시하기 위해서는 살균소독을 하기 위한 방류수의 수질조건(탁도, 방류수 배출조건, 미생물의 분석 등)과 UV 조사강도, 접촉시간, 시스템의 운전특성 등에 관한 충분한 기술적 검토가 필요함.
- 소독설비 설계의 주요 인자는 방류수의 수질(TDS, BOD, 탁도, 철, 경도 등)과 수량(최소유량, 최대유량, Peak time등), 하수처리 공법, UV 램프의 수, 배열방법, 형상 UV 램프의 오염방지 및 세척방법 등이 고려되어야 함.
- 이상과 같이 UV를 이용한 하수 방류수의 살균 소독은 국내에서는 도입 초기단계에 있으며, 대부분이 외국기술에 의존하고 있는 실정임. 그러나 UV를 도입한 선진 외국에서는 UV 램프의 수명 연장, UV 강도의 향상, 시스템의 효율화 및 운전비용 절감을 위한 연구개발이 진행되고 있음.
- 최근에는 UV 뿐 아니라 가시광선을 이용하여 살균효과를 극대화시키기 위한 다양한 첨가제(dopant) 연구가 외국을 중심으로 진행되고 있으나 국내에서는 이에 대한 연구가 부족한 실정임.

◆ 국내 UV-광촉매를 이용한 수처리기술의 현황

- UV 기반, Fenton, 고상 촉매, 광촉매 고도산화법 기술을 가진 국내외 기업 및 기관의 현황을 조사하였음. 전체적으로 UV 기반 및 Fenton 산화법이 많은 개발이 이루어진 상태이

며 상용화 단계에 있었음. 그러나 상기 기술들은 고에너지 및 슬러지 발생 등의 단점이 있어 고상 촉매 및 광촉매 기술이 새로 떠오르고 있는 추세임.

- 두합크린텍(주)는 UV/오존법을 적용한 기술을 개발하였는데, H_2O_2 를 주입하지 않고 오존을 사용하여 UV가 오존과 직접 반응하는 과정에서 H_2O_2 를 생성할 수 있어 비용이 저렴하고, OH radical 발생 효율이 우수하다는 점을 보고.
- 이윤호 등은 DMSO를 UV/ H_2O_2 로 처리할 때 얻어지는 산화물을 동정하고 각 물질의 생성 동력학에 대하여 연구. 이들에 의하면 DMSO는 UV/ H_2O_2 에 의해 산화되어 먼저 Methansulfinat($CH_3SO_2^-$)와 Methansulfonate($CH_3SO_3^-$) 및 황산이온으로 전환되고, 다시 Methansulfonate는 OH radical과 반응하여 Formaldehyde와 Formate로 산화된다고 보고함. 이들의 연구는 DMSO의 고도 산화 시 생성물을 명확히 규명했다는 점에 의미가 있음.

◆ 중금속 처리기술 현황

- 현재 국내에 많이 적용되고 있는 중금속의 처리는 대부분 응집/침전법을 사용하고 있음. 응집/침전 공정에 사용되는 응집/침전제로는 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, 고분자 응집제 등이 있으며, 주 메카니즘은 pH를 증가시켜 중금속 침전물을 생성시키는 것임.
- 그러나 이러한 응집/침전 공정은 1) 응집/침전제를 도입해야하며, 2) 폐수 원수의 100배에 달하는 중금속을 포함하는 슬러지 생성과 더불어 매립 후 침출수에 의한 2차 오염 우려가 있고, 3) 도금폐수와 같은 다양한 중금속 착화합물을 포함하고 있는 경우, 그 처리 효율이 낮다는 단점을 가지고 있음.
- 각각의 중금속마다 침전물을 이루는 적정 pH 범위가 다양함에 따라 개별적인 중금속 처리에는 효과적일 수 있으나, 여러 종류의 중금속이 포함된 도금폐수 처리에는 어려움이 따름.
- 중금속 제거를 위해 적용되는 흡착제로는 활성탄, 제올라이트와 같은 고전적 흡착제와 고전적 흡착제를 개질한 흡착제들, 그리고 최근에는 chitosan, lignin과 같은 저비용 흡착제 (low-cost adsorbent)가 있음. 저비용 흡착제에 포함되는 폐자원을 이용한 흡착제 (waste slurry adsorbent, waste-reclaimed adsorbent 등)도 많은 연구가 이루어지고 있음
- 망간산화물에 의해 코팅된 제올라이트의 구리(Cu)와 납(Pb)에 대한 제거 연구는 제거 효율이 pH에 의존한다는 결과를 보였음. 저비용 흡착제로 비산재(fly ash)를 원료로 하는 흡착제는 활성탄과 비슷한 흡착능력을 보이며, 비산재의 성분 중 칼슘 (CaO)의 함량이 증가할수록 흡착능이 증가함을 보임.
- 이러한 흡착제의 흡착력은 주로 표면특성에 의해 결정되는데, 표면특성은 기공분포와 화학적 표면특성으로 구분될 수 있음. 대부분의 중금속제거에 적용되는 흡착제는 pH에 대한 의존도가 가장 높는데 이는 흡착제의 화학적 표면특성과 관계됨.

◆ 알루미늄 실리케이트 합성기술 동향

- POSTECH은 나노다공성 재료인 제올라이트 촉매의 결정화 과정을 실험적으로 규명하였으며, 가장 복잡한 구조의 새로운 제올라이트 합성 성공함. 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)으로 구성된 NAT 구조의 제올라이트를 처음으로 합성, 제올라이트의 골격 속 원소들의 동역학적 움직임을 규명하는데 성공.
- 서강대학교는 제올라이트 합성과정에서 품질저하의 원인이 되는 결정변형을 3차원으로 그려내고 그 원인을 밝혀냄.
- 한국화학연구원의 탄소자원 전환촉매팀은 올레핀 생산용 납사 촉매분해 공정에 수열안정성과 납사 유분 분해능이 뛰어난 ZSM-5 계열의 제올라이트 촉매를 개발함.
- SK Innovation은 C9 방향족 화합물 부산물의 활용을 위해 톨루엔을 반응물로 트랜스알킬화 반응을 거쳐 Xylene 혼합물을 생산하는 일명 ATATM 공정을 개발.

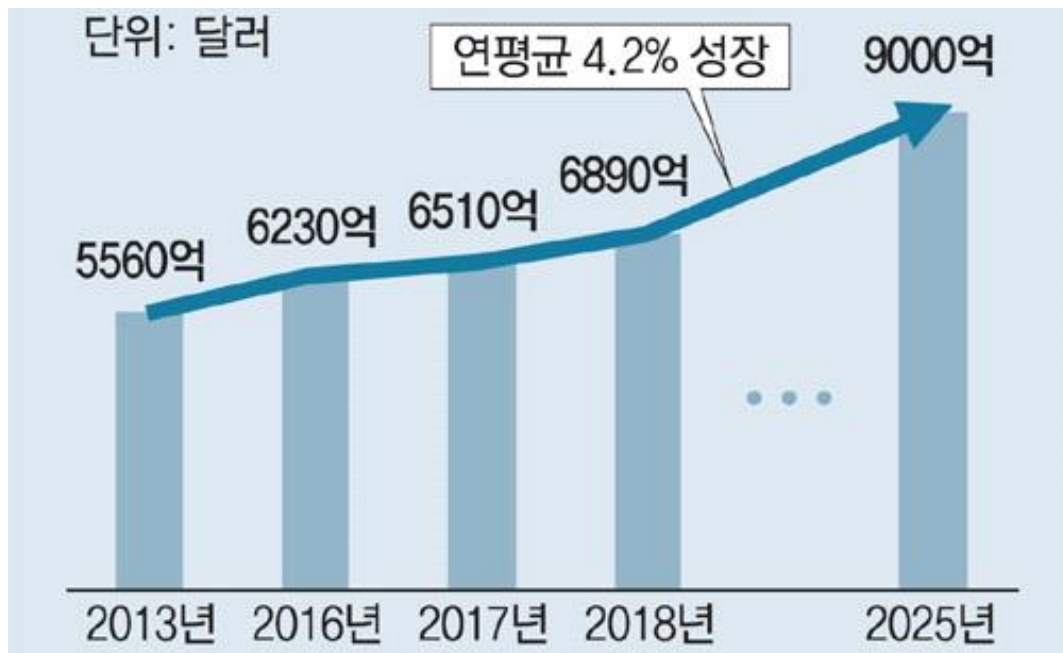
◆ 메조기공 알루미늄 실리케이트 합성기술 동향

- 2~50nm의 일정한 기공의 크기를 가지는 실리카계 메조 다공체는 MCM(Mobile Composition of Matter)-41과 SBA(Santa Barbara Amorphous)-15가 가장 일반적인 형태이고 FSM(Folded Sheets Mesoporous Materials)-16이나 MSU-, KSW- 및 HMM-형도 보고되고 있음.
- 메조 다공실리카의 제조공정은 1970년대 특허를 얻었으나 특별한 주목을 받지 못하다가 1997년에 다시 시작하게 되었으며, 메조 다공실리카 나노입자는 1990년 일본에서 독자적으로 합성하였음. 이후 Mobil은 Crystalline Materials 혹은 MCM-41라는 이름으로 다공성 실리카를 생산하기 시작함.
- 일반적으로 메조포러스 물질들은 계면활성제(surfactant)나 친양쪽성 고분자(amphiphilic polymer)와 같은 유기 분자를 구조유도 물질로 사용하여 수열 반응을 통해 합성되며, 계면활성제나 친양쪽성 고분자는 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리부분으로 이루어져 있어 수용액 내에서 자기조립(self-assembly) 현상을 통해 다양한 구조의 마이셀(micelle) 또는 액정(liquid crystal) 구조를 이룬다는 것은 잘 알려져 있음. 이렇게 형성된 다양한 형태의 거대 분자를 거푸집(template)으로 사용하면 원하는 형태의 메조포러스 물질을 합성할 수 있음.
- 메조세공 제올라이트는 기본적으로 정사면체 $[SiO_4]$ 와 $[AlO_4]$ 가 서로 연결된 1.2 nm 이하의 세공크기의 규칙적인 3차원 나노세공 구조를 갖고 있으며, 400-600 m^2/g 범위의 고표면적, 균일한 다공성(0.7~10nm), 분자크기의 세공크기, 접근 가능한 높은 세공부피, 높은 흡착능, 양이온 교환 특성, 높은 촉매활성, 세공형태 및 크기에 따른 선택성 등의 특징을 갖기 때문에 산업적으로 중요한 물질로 활용되어 왔음. 이는 석유화학산업을 비롯하여 산업 전반에 걸쳐 세계적으로 가장 널리 이용되는 촉매물질이며, 다양한 화학 반응에서 적용되어 반응을 촉진시키고, 반응 시간을 단축시켜 경제성을 높이는 데 활용되고 있음.
- 가장 최근에는 KAIST의 유룡 교수연구팀이 벌집 모양의 메조나노기공과 보다 미세한 크기의 마이크로나노기공이 규칙적으로 배열되어 있는 육방정계 구조 규칙적 위계나노다공성 제올라이트 신물질을 개발하는데 성공함.
- 산업적으로는 국내 기업 중에서는 SK Innovation이 일부 석유화학 공정에 제올라이트 촉매 공정을 개발하여 R&D에서 사업화까지 성공함.

○ 국외 현황

◆ 세계 수처리 시장규모

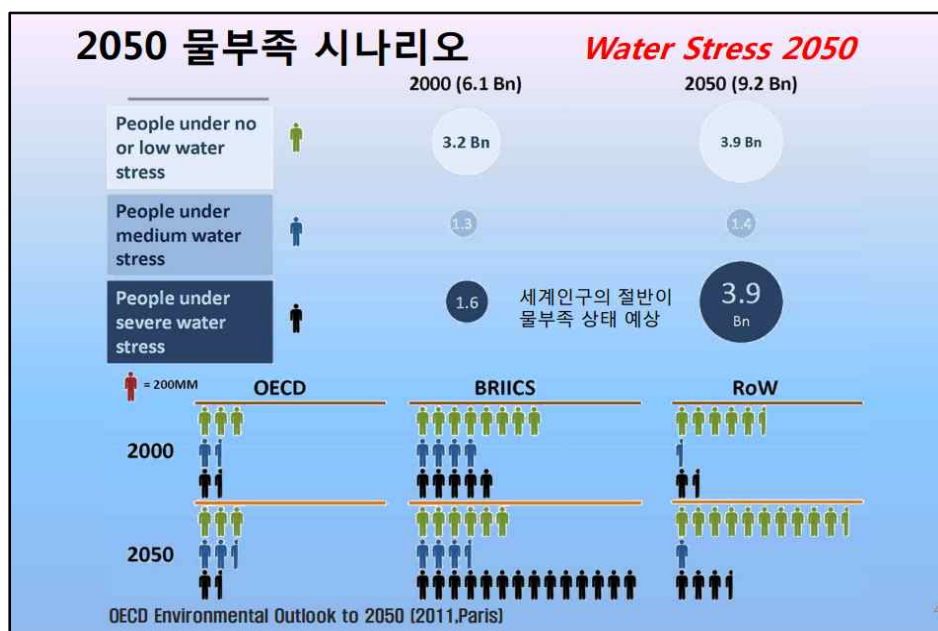
- 2010년 세계 수처리 시장규모는 약 2,900억 달러이며, 민간기업의 참여가 확대되는 추세임. 영국의 물 전문 리서치기관인 GWI에 따르면 2010년 세계 물시장 규모는 4,828억 달러로 추정되며 이 중 수처리 비중은 80%, 약 2,900억원에 달함.
- 시장 성장률은 상수도 시장 43.3%, 하수도 33.5%, 생수 12.2%, 수처리 시설 5.8% 순으로 나타남. 세계 물시장은 연평균 4.2% 성장해 오는 2025년 9천억 달러에 이를 전망이며, 지역별로 중동 및 아프리카, 아시아 지역이 연평균 10% 고성장 예상.
- 최근 물시장 규모의 급격한 증가와 각국의 물산업 육성 정책으로 글로벌 물기업의 수도 증가하고 있음. (1999년 전세계 70여 개 → 2010년 164개로 2배 이상 증가).
- 한편 세계적 수처리 운영 사업의 민영화율은 9%에 불과하며, 프랑스, 영국, 스페인 등 유럽의 일부 국가들에서만 민영화가 활발하게 전개. 물 산업을 선도하고 있는 서유럽, 오세아니아에서 약 40%가 민영화 되었고, 미주 15%, 그외 지역 5% 수준.



[그림 12] 세계 물산업 시장규모 및 전망³⁾

◆ 하수재이용 해외 동향

- 물 분야는 금융, 석유·가스·전기, 교통, 통신, 자동차, 컴퓨터 소프트 등 그 어느 분야보다도 기후변화에 큰 영향을 받음.
- 물 전문가들은 급속한 기후변화로 오는 2050년에는 신흥경제대국(BRICs)이 가장 심각한 물 부족난에 처하게 되며, OECD와 나머지 국가들도 비슷한 환경에 처하게 될 것이라고 전망함.

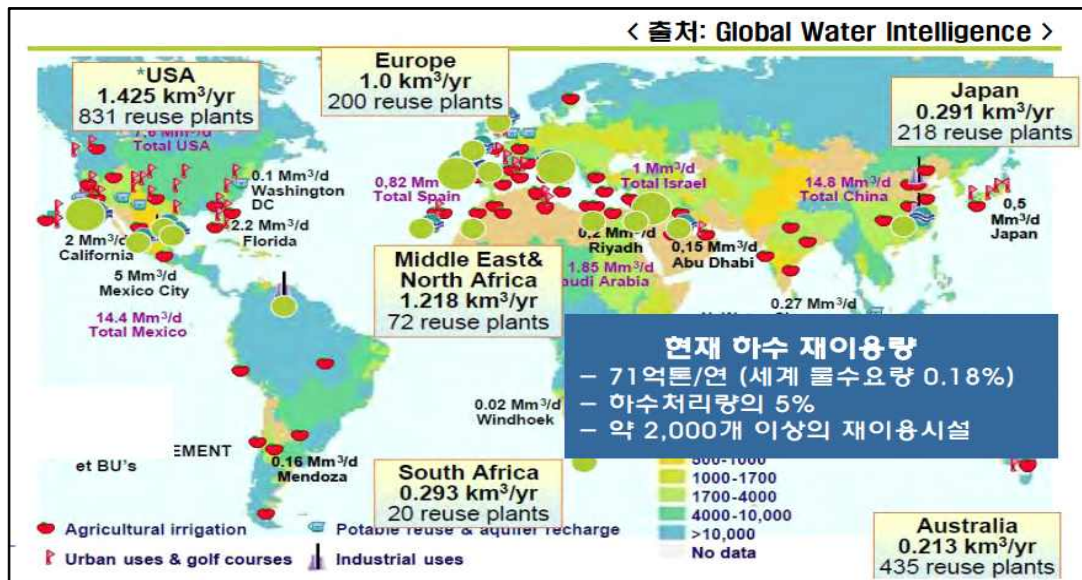


[그림 13] 2050년 전세계의 물부족 시나리오

- 이러한 물부족 현상의 심화로 하수재이용 기술에 대한 필요성이 점점 확대되고 있는 추세이나 아직 물수요량에 비하여 하수 재이용량은 턱없이 부족한 상황임.
- 2015년 기준 전 세계 하수 재이용량은 71억톤/년으로 세계 물수요량의 약 0.18%에 불과하며, 전체하수처리량의 5%정도로 추산되고 있음.

3) GWI(Global Water Intelligence) 2013년 기준 2016년부터 전망치

- Global Water Intelligence에 따르면 하수 재이용은 전세계적으로 추진되고 있으며, 약 200여개 이상의 재이용 시설이 운전되고 있음. 미국에 가장 많은 시설이 있으며, 호주가 435개소, 일본이 218개소, 유럽이 200개소로 그 뒤를 잇고 있음.
- 하수재이용 시설은 미국이 831개소로 가장 많으며, 재이용량 또한 미국이 1.425km³/yr로 다른 국가들에 비하여 가장 많은 양을 보이고 있음.



[그림 14] 세계 각국의 물재이용량 및 시설 현황

◆ 하수재이용 해외 사례

■ 미국 캘리포니아 남부 오렌지카운티 Water Factory 21

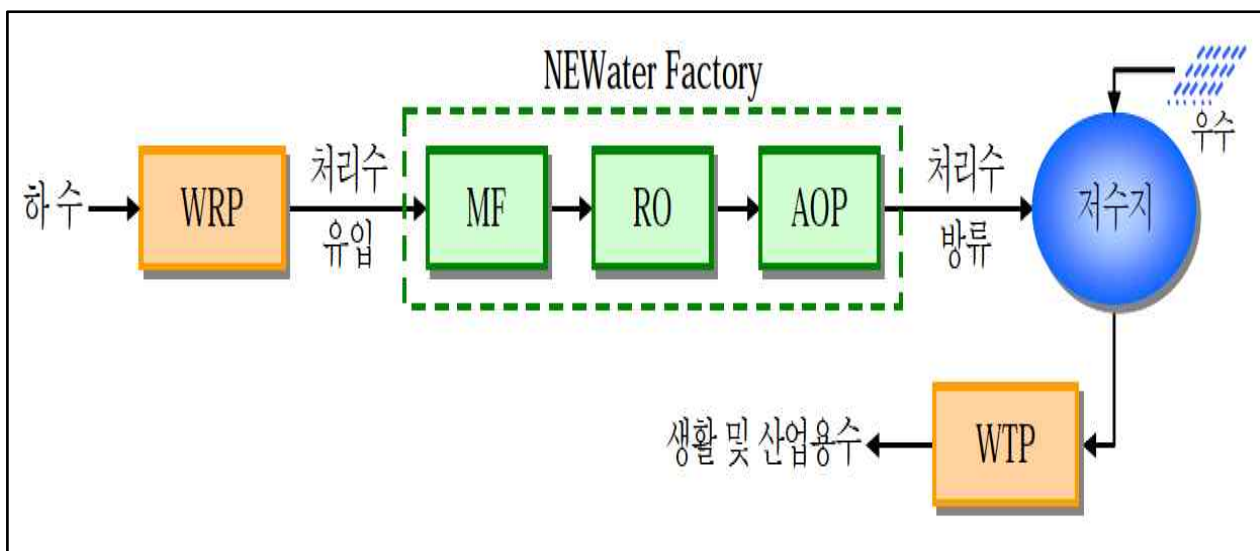
- 미국 캘리포니아 남부 오렌지카운티의 파운틴 밸리시(Fountain Valley)에는 하수처리장 방류수를 재이용하는 Water Factory 21(이하 WF21)이 있음. WF21은 1976년부터 하수처리장 방류수를 재이용하기 시작했으며, 다른 시설물과 달리 하수처리장 방류수를 처리한 후 간접적이지만 음용수로 재이용하고 있음.
- 오렌지카운티의 재이용처리 시설은 크게 OCSD(Orange County Sanitation District)와 OCWD(Orange County Water District)로 이루어져있음. OCSD는 2차 처리하는 하수처리장이며, OCWD는 OCSD에서 나오는 방류수를 재처리하는 곳인데, 이러한 OCWD에는 GWR 시스템이 도입되었으며, GWR시스템은 ‘Ground Water Refreshment’ 시스템의 약자로 막여과와 고도산화 공정으로 구성돼 있음.
- 지하수 보충 시스템(GWR)은 OCSD에서 고도 처리된 2차 처리수를 이용하고, 이를 주 및 연방 음용수 기준을 충족시키는 수준(시판되는 생수만큼 정화)까지 정화시킴. 이 시스템에는 정밀여과와 역삼투압법 뿐만 아니라 자외선 및 과산화수소를 이용한 고도산화 처리 공정이 이용됨.



[그림 15] 지하수 보충 시스템(GWR) 공정도

■ 싱가포르 NEWater

- 2003년 2월 이후 싱가포르는 상업 건물과 비즈니스 건물로 NEWater이라고 불리는 고도의 처리수(음용수 수질지표를 만족하는)를 공급하고 있음. 2011년까지 비음용수 용도로 NEWater를 245,000m³/d(64.5MGD) 공급하는 것이 목표인데, NEWater는 또한 간접적 음용수로도 사용됨.
- 2003년 2월 이래로 9,000m³/d의 NEWater가 저수지로 충전되었고, 음용수로 공급하기 위해서 관망 시스템으로 들어가기 전에 수처리 시설에서 재처리되었음. 간접적 음용수를 위한 처리수의 양은 연간 4,500m³/d(1.2MGD)에서 2011년에는 45,000m³/d(12MGD)로 점차적으로 증가하였고, NEWater 생산 비용은 해수를 담수화하는 데 드는 비용의 절반이 드는 것으로 평가되었음(EPA, 2004).
- 싱가포르의 NEWater 시스템은 MF공정, RO공정 그리고 고도산화를 거쳐 나오는 물을 저수지에 저장하여 지표수 등으로 이용하고, 빗물을 비롯한 각종 지표수와 섞인 처리수를 다시 취수해서 정수과정을 통해 각 수요처에 공급하고 있음.



[그림 16] 싱가포르 NEWater 시스템 공정도

◆ UV램프를 이용한 살균기술의 동향

- 현재 하수처리 방류수의 UV 소독은 미국을 비롯한 전 세계적으로 사용하고 있는 기술로 미국의 경우 총 2,000개 이상의 하수처리장에서 UV를 이용한 살균 소독이 사용되고 있으며, 특히 플로리다주에서 지난 10년간 118개 처리장에서 444개 처리장으로 그 사용 확대가 증가되어 총 826MGD의 하수처리를 살균 소독하고 있음.
- 캘리포니아주에서도 현재 250개 처리장이 UV 살균소독을 사용하고 있으며 앞으로 250개의 처리장에서 100MGD의 하수를 처리하고 있으며, 160개의 하수처리장이 UV 살균 소독을 도입 할 예정임.
- 선진국의 경우 하수처리 시 살균목적으로 사용되는 공정은 주로 염소소독처리이나, 최근에는 염소소독의 부산물인 THM이 문제가 되어 자외선 살균이 추진되는 실정.
- 일본의 Kashimada 등은 자외선 살균의 광회복 반응에 대해 연구하였는데, 자외선 강도가 적을 경우 광회복 반응에 의한 미생물의 회복은 더욱 많이 발생하는 것으로 알려져 있음.

<표 7> 미국의 하수처리장 운영 자료

소독방법	처리장수(개소)	시설용량
염소 소독	8,564	23,800 mgd(90,000,000 m ³ /d)
오존 소독	33	462 mgd(1,750,000 m ³ /d)
자외선 소독	25	67 mgd(0,250,000 m ³ /d)
염화브롬 소독	오존, 자외선보다 적음(Data 없음)	

◆ **국외 UV-광촉매를 이용한 수처리기술의 현황**

- 국외에서 UV/오존법을 적용한 사례로서 미국의 Ultrox사는 UV/오존법을 적용하여 미국 내 침출수 및 오염된 지하수를 처리하는데 이용하고 있으며, 미국의 GE사는 핵발전소 폐수처리에도 적용하였음. 또한 미국의 EnvirOzone Technology사는 Mazzei injector를 통한 오존 주입, 가압 체류, 혼입가스 제거, 자외선 조사를 통합한 형태의 고급 산화 장치를 개발하였음.
- UV/H₂O₂방법을 이용하는 대표적인 회사로는 캐나다의 Solarchem사(Calgion Eng.로 흡수합병)를 들 수 있음. 상기 방법으로 세계 250여개 수처리 시설에서 운영하고 있으며, UV/오존법에 비하여 운전비가 적다고 보고함.
- 일본의 NEC는 UV/H₂O₂방법을 이용하여 DMSO를 처리하는 방법을 개발 하였음. DMSO는 폐수처리공정에서 악취물질로 전환되기 때문에 처리가 필요하며 생물학적 공정으로 처리하기 힘든 DMSO를 UV/H₂O₂방법을 이용하여 MSA로 분해하였음.
- 상기 UV 방법은 OH radical을 생성시키기 위해 UV 생성 장치를 설치, 운영해야하므로 운전비 상승과 슬러지가 발생하는 단점이 있는 것으로 보고되었음.
- 최근에는 가시광선을 이용하여 살균시키고자 하는 연구가 진행되어 TiO₂에 황, 탄소, 질소, 플루오르 등을 dopant로 첨가하여 유기물을 제거하는 기술이 추진됨.

◆ **메조세공물질 국외 연구현황**

- 메조/나노세공체 분야의 대상특허 1,977건 전체에 대한 각 국가의 연도별 출원동향을 보면, 미국이 전체의 53.3%로서 이 분야에서 가장 활발한 출원활동을 하고 있으며, 한국과 유럽에서도 활발한 출원활동이 나타남. 반면 일본은 특허 출원활동이 상대적으로 저조한 것으로 나타남.
- 독일 프라운호퍼 실리케이트 연구소의 연구원들은 건축용 합판에서 개질된 제올라이트를 사용하여 포름알데히드를 줄이는 새로운 방법을 발견함.
- 일본 Shimane현 산업기술센터는 제올라이트의 공업적 응용으로 촉매 및 냉열발생장치 제작, 제올라이트 거대결정의 합성 및 세공내에 폴리아닐린의 복합화 연구 중.

○ **기술개발 성숙도**

- 본 연구는 기술적 응용개념 단계(TRL 2)에서 시작해서 실험실 성능 평가 단계(TRL 4)까지 연구를 수행코자 하며, 최종적으로 UV/가시광선을 이용 광촉매 적용 고도산화기술과 양극성 메조기공 중금속 흡착제를 실험실 수준까지 개발할 예정임.

구분		연구 착수	연구 종료	단계별 설명	
기초연구 단계	TRL 1	☐	☐	TRL 1	이론적 연구단계
	TRL 2	■	☐	TRL 2	기술적 개념정립 단계
실험 단계	TRL 3	☐	☐	TRL 3	실험적 증명 단계
	TRL 4	☐	■	TRL 4	실험실 성능평가 단계
시작품 단계	TRL 5	☐	☐	TRL 5	유사환경 시험 단계
	TRL 6	☐	☐	TRL 6	유사환경 기술시험 단계
실용화 단계	TRL 7	☐	☐	TRL 7	실제환경 시작품 데모 단계
	TRL 8	☐	☐	TRL 8	시제품 설치 및 성능시험 단계
사업화 단계	TRL 9	☐	☐	TRL 9	현장적용/사업화 단계

○ 선행연구 과제

부처명	사업명	과제명	예산 (천원)	비 고
미래부	Korea CCS 2020사업	CO ₂ 포집용 분리막/흡수제 하이브리드 기술개발	670,000	기공제어 Al ₂ O ₃ 분리막 개발
환경부	에코 이노베이션 사업	개도국 맞춤형 정수처리 시스템 개발	500,000	합성제올라이트 이용 정수처리 시스템 개발

○ 연구개발과제의 차별화 방안

- 국토교통연구개발사업 관련 연구개발사업 및 타 부처 연구개발사업으로 기 수행되었거나 수행 중인 유사과제와의 중복 여부에 대하여 조사한 결과 하였으며, 본과제와 유사과제 사례가 없는 것으로 조사

◆ 동국대의 선행연구

- 동국대에서 수행한 상기 과제의 연구에서는 알루미나 증공사막의 기공제어 기술을 개발 하였으며, 본 연구에서는 상기 개발된 알루미나 증공사막을 이용하여 광촉매 및 doping 물질을 코팅하여 하수 재이용 수처리 기술을 개발하고자 함.
- 또한 상기 과제에서는 이산화탄소를 분리하는 접촉막으로 알루미나막을 사용한 반면 본 연구에서는 MF막 및 UV, 가시광선을 이용한 유기물 제거용 수처리막으로 알루미나 분리 막을 사용하기 때문에 본질적으로 차이가 있음.

◆ 한국산업기술시험원의 선행연구

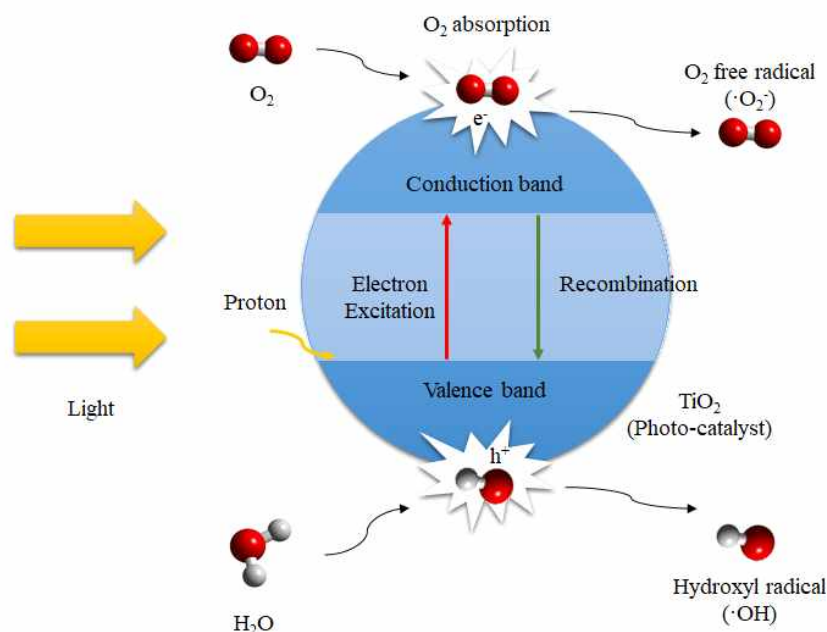
- 한국산업기술시험원에서 수행한 상기 연구에서 정수처리용 합성 제올라이트를 개발하였 으며, 본 연구에서는 기 개발된 합성법을 응용하여 기존 대비 더욱 균질한 메조기공 (2-30 nm) 알루미노 실리케이트를 합성하고, 마이크로미터 이상의 기공을 갖는 알루미노 지지체에 코팅하여 성능이 우수하고 가격이 저렴한 중금속 흡착제를 개발하고자 함

제3장. 연구수행내용 및 성과

1. 1차년도 연구수행내용

○ TiO_2 코팅 및 중공사막 관련 문헌조사

- 기술 개념 정립을 위한 학위 논문 조사 및 리뷰
- 기술 개발 동향 확인을 위한 학술지 조사 및 리뷰
- 광촉매는 빛을 받아서 광화학반응을 가속화시키는 물질을 말하며, 밴드갭 에너지(band gap) 이상의 빛을 받아 전자가 가전도대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 튀어올라 전기전도도가 증가할 수 있는 물질을 광반도체라고 하며, 이를 활용하여 유기물 분해가 가능
- TiO_2 , SiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS 등의 금속산화물과 SrTiO_3 , BaTiO_3 등의 페로브스카이트 소재가 광촉매 효과를 나타내는 것으로 알려져 있음
- 특히, TiO_2 는 높은 산화·환원력과 더불어 광촉매능이 뛰어나고, 가격이 저렴할 뿐만 아니라 물리화학적으로 매우 안정하며, 인체에 무해한 물질로 알려져 있기 때문에 다양한 분야에서 많은 연구가 수행되어오고 있는 물질임
- TiO_2 는 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 브루카이트(brookite) 등의 결정상 형태로 존재
- 이 중에서 광촉매 활성이 높은 아나타제와 루타일상의 TiO_2 가 상업적으로 널리 활용
- 아나타제와 루타일상 TiO_2 는 밴드갭 에너지가 각각 3.2 eV와 3.0 eV로써, 파장이 400 nm 이하인 자외선 영역에서 광촉매의 활성이 나타남
- 그림. 17과 같이 TiO_2 표면에 밴드갭 에너지 이상의 빛 에너지가 조사되면 가전도대에 있는 전자가 전도대로 전이하면서, 전자(e^-)와 정공(h^+) 쌍이 생성
- 가전도대에서 생성되는 정공은 산화반응에 기여하며, 표면에 흡착된 물 분자와 반응하여 하여 hydroxyl 라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성시키거나 직접 반응을 통하여 유기물을 산화시킴
- 전도대에서 생성되는 전자는 산소분자의 환원반응을 일으켜 superoxide 이온($\cdot\text{O}_2^-$)을 형성하고, 몇 단계의 반응을 통하여 hydroxyl 라디칼을 생성시킴
- 정공과 전자에 의해서 생성된 hydroxyl 라디칼에 의해 유기물이 이산화탄소와 물로 분해 됨



[그림 17] TiO_2 광촉매 메커니즘

<표 8> 광촉매를 이용한 유기물 분해 실험 관련 학술지 논문 (인용 많은 논문 16건 선정하여 정리)

TiO ₂ form	TiO ₂ source	도핑 물질	지지체	물성분석	수처리 장치	실험조건	대상(반응) 물질	UV 광원	특성 분석	결과요약	논문제목	연구기관	논문 정보	비고
rutile, anatase, mesoporous	TiCl ₄	-	-	XRD, BET, TEM	회분식	20±0.2 °C, 반응용액 농도 100 mg/L(부피 200ml), 0.1 g의 TiO ₂ 촉매 첨가, 시간에 따른 농도 변화 분석	congo red	500 W Xe/Hg	-	특성: 메조포러스 >anatase>rutile TiO ₂ 순 (비표면적 영향)	서로 다른 구조 및 형태를 가지는 TiO ₂ 나노입자의 광촉매 활성	계명대학교	Applied Chemistry, 14(1) (2010) 21-24	국내논문
anatase+ rutile	TTIP (Titanium isopropoxide)	N	-	XRD, XPS, SEM	회분식	반응용액 농도 10 ppm(부피 100 ml), 0.3 g의 TiO ₂ 촉매 첨가, 시간에 따른 농도 변화 분석	Methylene blue (MB)	태양광 (조도측정기로 측정)	UV-vis	N 도핑량이 적당한 범위일때 촉매 특성이 최고점	암모니아 표면처리 된 질소 도핑 TiO ₂ 광촉매의 합성 및 광분해반응	충남대학교	Appl. Chem. Eng. 23(3) (2012) 308-312	국내논문
anatase	상용 분말	-	상용 ceramic bead (직경3~4mm)	SEM	순환식 (도면)	MTBE의 초기농도, 주입 공기유량, pH, H ₂ O ₂ 등의 조건 변화	Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)	40W (파장범위185~577nm, 주파장254nm, Woonjin UV)	GC/FID	MTBE의 초기농도, 주입 공기유량, pH, H ₂ O ₂ 등의 조건 변화에 따른 결과	순환식 반응기에서 ceramic bead에 코팅된 TiO ₂ 광촉매를 이용한 MTBE의 광분해	제주대학교	Bull. Mar. Environ. Res. Inst 28(2) (2004) 29-35	국내논문
anatase+ rutile	TTIP (Titanium isopropoxide)	-	-	XRD	순환식 (도면)	반응용액 농도 50 ppm, 6 g/l 농도로 촉매첨가, 시간에 따른 농도 변화 분석	Phenol	BLB, General Electric Co.	UV-vis	TiO ₂ 제조 시 산이나 염기를 첨가하지 않은 경우가 촉매 성능 향상	솔-젤법에 의한 TiO ₂ 광촉매 제조 및 특성 평가	전북대학교	Applied Chemistry, 4(1) (2000) 149-152	국내논문
anatase+ rutile	(상용 분말) (Degussa, P-25)	-	-	-	순환식 (도면) (상세한 size)	용존산소, pH, 유속 등에 따른 농도 변화 분석	HCOOH (formic acid, 개미산)	15W (General Electric Co. F15T8 .bib)	TOC	용존산소, pH, 유속 등에 따른 결과	순환식 반응기에서 분말 TiO ₂ 광촉매반응을 이용한 개미산 분해에 미치는 영향인자	전력연구원	J. KSWQ. SEP. 14(4) (1996) 289-296	국내논문
anatase+ rutile	Titanium propoxide	Zn, Fe, Nb	다공성 TiO ₂ 담체 튜브	BET, Mercury porosimeter, XRD, SEM	회분식 (도면) (막반응기)	막의 미세구조(코팅질의 pH), 공급산소량, H ₂ O ₂ 첨가(1차 산화제), 도핑제 첨가 등에 따른 특성 분석	HCOOH (formic acid, 개미산)	15W (Sylvania BlacklightBulb)	전기전도계	1차 산화제, 도핑제 등에 의한 산화효율 증가 가능	TiO ₂ 광촉매 막반응기를 이용한 유기물의 산화	연세대학교	Membrane Journal 4(3) (1994) 152-162	국내논문

anatase	Tetrabutyl titanate	N	α -alumina 평막(기공 크기 200-800 nm)	XPS, permeability	순환식(도면)(막반응기)	20 °C와 40 °C에서 반응용액 농도 1 mg/l를 펌프로 공급하고, 시간에 따른 농도 변화 분석(분리막 반응기)	Carbamazepine (CBZ)	300 W ozone-free Xe arc lamp	HPLC	압력, 온도 등에 따른 특성 확인	Carbamazepine degradation using a N-doped TiO ₂ coated photocatalytic membrane reactor: Influence of physical parameters	이스라엘 Tel Aviv University	Journal of Hazardous Materials 310 (2016) 98-107	SCI급
anatase	Tetrabutyl titanate	F	Fluorinated Tin Oxide (FTO) 산화주석	SEM, TEM, EDS, XRD, UV-vis, XPS, BET	회분식	반응용액 농도 10 mg/l (부피 80 ml), 2 g/l 농도로 촉매 첨가, 시간에 따른 농도 변화 분석	Methylene blue (MB)	가시광선 400W metal halogen lamp (cut off filter)	UV-vis PLmeter	F 도핑량이 적당한 범위일 때 촉매 특성이 최고점	Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO ₂	중국 East China Normal University	Applied Surface Science 319 (2014) 107-112	SCI급
anatase	Tetrabutyl titanate ECT-10(상용)	N, GO	γ -alumina 튜브막 (상용 분리막)	-	순환식(막반응기)	반응용액 (MO 농도: 6.4 mg/l, MB 농도: 2 mg/l), dead end 튜브형 분리막에 공급하여 필터링	Methylene range (MO) Methylene blue (MB)	UV: 9W (Phillips-UVA (PUVA) PL-S/PLL) 가시광선: 9W (Osram DURUXS)	UV-vis	여러 TiO ₂ 광촉매의 비교, 유속 등에 따른 막반응기 성능 비교, UV와 Vis 광원에 따른 에너지 소비 비교	Ceramic photocatalytic membranes for water filtration under UV and visible light	그리스 NCSR Demokritos	Applied Catalysis B: Environmental 178 (2015) 12-19	SCI급
anatase	Tetrabutyl titanate	graphite/C	-	XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis	회분식(도면)	120분간 반응기에서 dark/visible/UV 광원 하에서 반응시킨 후에 degradation rate 확인	Methylene range (MO)	500W short arc Xenon lamp	UV-vis (464nm)	특성: G/C-doped TiO ₂ >TiO ₂ >P25 TiO ₂	Characterization and mechanism analysis of graphite/C-doped TiO ₂ composite for enhanced photocatalytic performance	중국 Heilongjiang Province	Journal of Industrial and Engineering Chemistry 33 (2016) 162-169	SCI급
anatase	(상용 분말) ST-31, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.	-	Composite TiO ₂ -Zeolite Sheets (지지체가 아닌 TiO ₂ 자체를 성형)	-	회분식	20±1 °C, 반응용액 농도 100 μ M (부피 50 ml), 100 mg의 TiO ₂ -Zeolite sheet 첨가, 시간에 따른 농도 변화 분석	Bisphenol A	Hg-Xe lamp (365-nm band-pass filter)	HPLC	TiO ₂ -Zeolite sheet의 조성 및 형태 등에 따른 특성 분석	Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite TiO ₂ -Zeolite Sheets Prepared by a Papermaking Technique	일본 Kyushu University	Environmental Science and Technology 37 (2003) 1048-1051	SCI급

anatase	TTIP (Titanium isopropoxide)	Pt	-	XRD, TEM, EDX, BET, XPS, XAS, EXAFS, spectrophotometer	회분식	TiO ₂ 촉매 0.5 g/l 로딩, DCA, 4-CP, TCA의 photocatalytic degradation(PCD) 특성 분석, HClO ₄ 를 이용하여 용액의 pH=3 유지, O ₂ 농도는 10 μM 이상 유지	Dichloro acetate(DCA), 4-chlorophenol(4-CP), trichloroacetate (TCA)	300 W Xe arc lamp (Oriel), 10-cm IR water filter+UV cutoff filter(λ>295 nm(UV), λ>420 nm(vis))	HPLC IC	Pt ion-TiO ₂ 는 N-doped, C-doped TiO ₂ 와 마찬가지로 가시광영역에서 사용가능한 유망한 광촉매	Visible light active platinum-ion-doped TiO ₂ photocatalyst	한국 이화여대	J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24260-24267	SCI급
anatase+rutile	(상용분말) (Degussa, P-25)	-	-	-	회분식	20 °C, TiO ₂ 촉매 0.5-2.5 g/l 로딩, pH는 NaOH와 HNO ₃ 로 조절, 시간에 따른 농도변화 분석	Alizarin S(AS), Crocein Orange G(OG), Methyl Red(MR), Congo Red(CR), Methylene Blue(MB)	mercurylamp(PhilipsHPK-125W) cut-offfilter(λ>290,340 nm)	UV-vis HPLC TOC COD	유기물은 모두 광촉매 반응기 하에서 CO ₂ 로 전환 가능 (*분해 반응 메커니즘 자세히 나옴)	Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania	프랑스 EcoleCentraleLyon	Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 75-90	SCI급
anatase+rutile	(상용분말) (Degussa, P-25)	-	-	UV-vis, FT-IR	회분식 (도면)	22 °C, 반응용액 농도(부피 50 ml), 초기 pH=4.6-4.8 조절, 시간에 따른 농도변화 분석	Indigo, Indigo carmine	mercurylamp(PhilipsHPK-125W) cut-offfilter(λ>290,440 nm)	HPLC GC/MS TOC	TiO ₂ 로 Indigo 분해 가능 (*분해 반응 메커니즘 자세히 나옴)	Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine	프랑스 EcoleCentraleLyon	Journal of Catalysis 201 (2001) 46-59	SCI급
anatase+rutile	TTIP (Titanium isopropoxide)	-	Activated carbon powders	BET, XRD, TGA	회분식	반응용액 농도 0.05 g/L(부피 500ml), 0.3 g의 촉매 첨가, 시간에 따른 농도 변화 분석	Phenol	20W lamp	TOC UV-vis	900 °C에서 열처리할 경우 대부분 rutile 상으로 존재하며, 이때의 Phenol 제거량이 가장 많았음	Application of TiO ₂ -mounted activated carbon to the removal of phenol from water	폴란드 Technical University of Szczecin	Applied Catalysis B: Environmental 41 (2003) 427-433	SCI급
anatase	TTIP (Titanium isopropoxide)	PANI (polyaniline)	-	XRD, TGA, FTIR, PL meter	회분식	반응용액 농도 20 ppm(부피 150ml), 0.08 g의 촉매 첨가, 시간에 따른 농도 변화 분석	Methyl orange(MO), 4-chlorophenol(4-CP)	가시광선:500W Xe-arc lamp(Institute of Electric Light Source, Beijing) 420,550,800nm cut off filters UV:4W(Philips, TUV4W/G4-TS)	UV-vis TOC	PANI-doped TiO ₂ 가 일반 TiO ₂ 보다 광촉매 성능이 높음(*분해 반응 메커니즘 도식화하여 표현)	Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by PANI-Modified TiO ₂ Composite	중국 FuzhouUniversity	J. Phys. Chem. C 116 (2012) 5764-5772	SCI급

<표 9> 광촉매를 이용한 유기물 분해 실험 관련 학위 논문 (Riss : 검색어 + TiO₂)

논문 제목(국문)	논문 제목(영문)	졸업학교	지도교수	졸업년도	석사/박사	저자	Page
TiO ₂ 광촉매를 이용한 실내유해가스 제거에 관한 연구	A study on Photocatalytic Degradation of Noxious gases in indoor using TiO ₂ photocatalyst	경기대학교	홍성창	2010	석사	박재홍	139
황을 첨가한 TiO ₂ 광촉매 무기도로 개발에 관한 실험 연구	An experiment research about TiO ₂ development of a repository catalyst weapon paint which adds s doped	경북대학교	김화중	2006	석사	정기웅	80
가시광선 반응형 TiO ₂ 광촉매 개발에 관한 실험 연구	An experiment research about a repository photocatalyst visible light reaction TiO ₂ development	경북대학교	김화중	2006	석사	김의웅	60
TiO ₂ 광촉매를 이용한 페놀 제거에 관한 연구		경북대학교	김민찬	2005	석사	박창식	37
TiO ₂ 광촉매 및 V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ 계 SCR 탈질촉매의 특성 연구	Characteristics of Photocatalytic TiO ₂ and De-NO _x SCR V ₂ O ₅ -WO ₃ -TiO ₂ system	경상대학교	신동우	2016	박사	천혜연	143
의치 침착물의 분해에 미치는 TiO ₂ 광촉매 작용의 영향	(The)Effects of Photocatalytic reacTiO ₂ n of TiO ₂ on the Decomposition of Denture Deposits	경상대학교	배원태	2005	석사	최부림	36
RF 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 TiO ₂ 광촉매 물성에 관한 연구	A study of physical properties of TiO ₂ photocatalyst prepared by RF magnetron sputtering	계명대학교	김경찬	2005	석사	김태우	47
PEG 와 NH ₄ ⁺ 으로 개질된 TiO ₂ 광촉매 특성에 관한 연구	Photoactivity of TiO ₂ modified by NH ₄ ⁺ and PEG	계명대학교	박상원	2010	석사	박재동	100
전이금속을 첨가한 TiO ₂ 광촉매의 제조와 색도제거에 관한 연구	Study of transition metal doped TiO ₂ photocatalyst preparation for color decomposition	계명대학교		2003	석사	김태우	63
TiO ₂ 광촉매를 이용한 염색폐수처리에 관한 연구		계명대학교	정호진	2003	석사	김종규	69
규조류 배양을 통한 TiO ₂ 광촉매의 대량 생산과 이를 이용한 수내 유기물 제거	High production of Biogenic TiO ₂ through the diatom cultivation for degradation of organic compound in water	고려대학교	백승필	2014	석사	ShipraKumari	69
UV/TiO ₂ 광촉매를 이용한 Cr(VI)과 Phenol 의 제거		관동대학교		2001	석사	이태우	58
가시광에 반응하는 TiO ₂ 광촉매의 제조 및 특성평가	Preparation and Characterization of Visible-light responsive TiO ₂ Photocatalysts	금오공과대학교	김태오	2008	석사	최재영	73
가시광 감응형 TiO ₂ 광촉매 제조 및 NO 저감 평가	Synthesis of Visible-light Responsive TiO ₂ Photocatalysts and Evaluation of NO Degradation	금오공과대학교	김태오	2010	석사	임희수	57
PCSM 을 이용한 TiO ₂ 광촉매 제조 및 특성 평가	Fabrication and Characterization of Photocatalytic TiO ₂ prepared Polymer Complex Solution Method	금오공과대학교	김태오	2005	석사	강정욱	64
Ag-TiO ₂ 광촉매 공정을 이용한 천연유기물질의 제거	Natural Organic Matter Removal using Ag-TiO ₂ Photocatalytic Process	부경대학교	이병현	2017	석사	김민경	98
Cu 가 도핑된 TiO ₂ 광촉매의 산화환원 시스템에 대한 활성 평가	Activity evaluation of oxidation-reduction system of Cu doped TiO ₂ photocatalyst	부경대학교	남기우	2014	석사	이장원	54
TiO ₂ 광촉매를 이용한 4-chlorophenol 및 trichloroethylene 의 광분해 특성 연구	Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol & Trichloroethylene using Titanium Dioxide	부경대학교		2005	박사	이상근	171

나노튜브형 TiO ₂ 광촉매 제조와 AOP 특성평가	Manufacturing of nano-tube photocatalytic TiO ₂ and AOP characterization	부산대학교		2012	석사	김재천	67
졸-겔법에 의한 금속 양이온이 도핑된 TiO ₂ 광촉매의 제조 및 광분해 특성에 관한 연구	A Study on the Synthesis of Metal Ion doped TiO ₂ Photocatalyst by Sol-Gel Method and Photocatalytic Degradation	서강대학교	박형상	2009	석사	정민규	74
화학적으로 개질된 TiO ₂ 광촉매의 제조 및 유기물 분해로의 응용	(A)Novel synthesis of TiO ₂ with chemical modification for the application to the organic destruction under UV/VIS lights	서울대학교		2005	박사	윤창연	102
고급산화공정을 이용한 수중 1,4-dioxane, triclosan, TNT 분해 반응속도와 기전에 대한 연구 : 초음파, 광반응, TiO ₂ 광촉매 반응을 중심으로	Degradation kinetics and mechanism of 1,4-Dioxane, triclosan, and TNT in water using advanced oxidation processes: sonolysis, photolysis, and TiO ₂ photocatalysis	서울대학교	조경덕	2007	박사	손현석	220
TiO ₂ 광촉매를 이용한 methyl parathion 농약의 분해기전과 독성저감에 관한 연구	Degradation of methyl parathion and reduction of acute toxicity using TiO ₂ photocatalysis . G426d	서울대학교	조경덕	2005	석사	김탁수	39
유해물질 정화용 고기능성 TiO ₂ 광촉매 복합소재 제조 공정	Studies on the Development of High Functionality TiO ₂ Photocatalyst Composite Materials for Pollutant Purification.	서울시립대학교	김정식	2007	석사	박진우	84
ERE 시스템을 이용한 TiO ₂ 광촉매의 물 분해 시스템의 효율 증대	Efficiency increase of TiO ₂ photocatalytic water decomposition system using ERE system	선문대학교	김학희	2013	석사	장준환	49
CVD 법으로 제조된 TiO ₂ 광촉매를 이용한 p-니트로페놀 분해	Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol Using TiO ₂ Photocatalysts by Chemical Vapor Deposition Method	순천대학교	정상철	2007	석사	이강준	41
CVD 법으로 제조된 TiO ₂ 광촉매를 이용한 Ethylene 의 광분해	Photocatalytic Degradation of Ethylene on TiO ₂ Photocatalysts by CVD Method	순천대학교	정상철	2003	석사	오미영	48
CFBCVD 법으로 제조된 TiO ₂ 광촉매를 이용한 포름알데히드의 분해	Photocatalytic Degratation of Formaldehyde Using TiO ₂ Film Manufactured by CFBCVD	순천대학교	정상철	2007	석사	김경환	47
마이크로파와 UV 동시 조사 하에서의 TiO ₂ 광촉매 효율 연구	A Study of the TiO ₂ Photocatalyst Efficiency by a Microwave and UV Simultaneity Illumination	순천대학교	정상철	2007	석사	조아라	52
침전법으로 제조된 분말형 TiO ₂ 광촉매에 의한 phenol 의 분해 연구		아주대학교		1998	석사	박용환	81
TiO ₂ 광촉매를 이용한 VOC 의 기상분해에 관한 연구		연세대학교		1998	석사	윤재경	75
졸겔법에 의한 TiO ₂ 광촉매 박막의 제조 및 특성		연세대학교		1998	석사	윤성준	66
TiO ₂ 광촉매를 이용한 공기 정화 시스템 설계에 관한 파라미터 연구	A Parameter Study on the Design of TiO ₂ based Photocatalytic Air Cleaning System	영남대학교	장혁상	2007	석사	한창석	79
탄소와 CuxO 그리고 PbS 로 개조된 TiO ₂ 광촉매의 효율	Photocatalytic efficiency of modified TiO ₂ with Carbon, CuxO and PbS	원광대학교	정동운	2014	석사	이용임	49
UV lamp 와 TiO ₂ 광촉매를 이용한 공기 정화에 관한 연구	A Study of Air Freshing by UV lamp and TiO ₂ Catalyst	인천대학교	우인성	2010	석사	이건덕	52
초음파 발생기를 이용한 TiO ₂ 광촉매 시스템에서의 가스상 톨루엔 제거에 관한 연구	A Study on the Removal of Gaseous Toluene Using a TiO ₂ Photocatalytic System with an Ultrasonic Mist Generator	인하대학교	정용운	2009	석사	최민석	52

TiO ₂ 광촉매를 이용한 반응성염료(Reactive Orange)의 처리에 관한 연구	A Study on Treatment of Reactive Dye(Reactive Orange) Using TiO ₂ Photocatalyst	전남대학교	조성용	2008	석사	홍지승	66
교정용 와이어에 코팅된 TiO ₂ 광촉매의 항균 효과에 관한 연구	Antibacterial effect of photocatalytic TiO ₂ -coated orthodontic wire	전남대학교	황현식 옥승호	2006	박사	심은주	21
TiO ₂ 광촉매를 이용한 Pseudomonas sp.의 살균에 관한 연구	A study of sterilization of Pseudomonas sp. using Titanium Dioxide Photocatalyst	전남대학교	김승재	2006	석사	나재현	52
스테인레스 강 섬유에 담지된 TiO ₂ 광촉매에 의한 광산화 반응	Photo-oxidation by TiO ₂ Photocatalysts Supported on Stainless Steel Fiber	전남대학교		2004	석사	나경주	53
TiO ₂ 광촉매를 활용한 꾀감 부패미생물의 생육 저해	Growth Inhibition of Decomposition Microorganism in Dried Persimmon using TiO ₂ photocatalyst	전북대학교	윤순일	2010	석사	이은실	54
TiO ₂ 광촉매에서 밸리알데히드의 분해 반응	The Decomposition of Valeraldehyde on TiO ₂ Photocatalyst	전북대학교	안병준	2000	석사	강명수	40
TiO ₂ 광촉매를 이용한 LAS의 제거에 관한 연구	A Study on the Removal of LAS using TiO ₂ Photocatalyst	제주대학교	오윤근	2001	석사	김효정	36
스테인레스 mesh에 도포된 TiO ₂ 광촉매를 이용한 Phenol 및 Chlorophenol류 수용액의 광산화분해 반응	Photocatalytic Photooxidation of phenol and chlorophenols aqueous solution using TiO ₂ nanoparticles coated on the surface of stainless wire mesh	조선대학교	정오진	2011	석사	김종국	52
나노크기 TiO ₂ 광촉매를 이용한 Ag 및 Au 입자의 흡착특성	Adsorption characteristics of Ag and Au particles by nanocrystalline TiO ₂ photocatalyst	조선대학교	이종국	2003	석사	유해근	59
TiO ₂ 광촉매를 이용한 Benzene과 TCE의 제거 효과에 관한 연구	Degradation of Benzene and TCE with use of TiO ₂ Photocatalyzer	중앙대학교	임남웅	2000	석사	박순제	69
TiO ₂ 광촉매를 이용한 염색폐수의 색도 제거에 관한 연구	A study on the treatment of dyeing wastewater by photocatalysis using TiO ₂	중앙대학교	최승일	2000	석사	강성훈	
TiO ₂ 광촉매반응을 이용한 구리 함유 폐수처리 연구	Treatment of Wastewater Containing Copper with Illuminated TiO ₂	카톨릭관동대학교		2004	석사	신인수	57
TiO ₂ 광촉매를 이용한 Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin의 분해 연구	Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin on TiO ₂	포항공과대학교	최원용	2000	석사	홍수진	22
광섬유에 지지된 TiO ₂ 광촉매를 이용한 휘발성 유기 화합물의 분해 연구	Photocatalytic degradation of volatile organic compounds using an optical fiber reactor	포항공과대학교	정종식	2000	석사	고정윤	55
기계적합금화법과 침전법을 적용한 나노 TiO ₂ 광촉매의 합성과 광활성 평가에 관한 연구 및 일방향성 TiO ₂ 제조와 적용	Synthesis and Photocatalytic Properties of Nano-sized TiO ₂ Photocatalyst by Mechanical Alloying and Precipitation Method & One dimensional TiO ₂	한양대학교	이경섭	2007	박사	김동현	142
수열 합성화법을 통한 나노튜브형 TiO ₂ 광촉매 제조	Study of synthesis of nanotube-type TiO ₂ photocatalysts by hydrothermal method	한양대학교		2007	석사	조재한	92
자동차 VOC 저감을 위한 금속 첨가 TiO ₂ 광촉매 제조 및 광활성 평가	Preparation and photoactivity evaluation of TiO ₂ added metal for removal of VOC in automobile indoor air	홍익대학교	오명숙	2008	석사	백승미	75

○ TiO₂ 코팅 및 중공사막 관련 특허 조사

- 관련 분야 전문 용어를 이용하여 검색 식 설정
- 독자적인 기술 개발 및 핵심 원천 특허 확보를 위한 기존 특허 조사

<표 10> 특허 검색 방법

		한 국	미 국	일 본	EP
조사대상 국가	대상기간	1998-2017	1998-2017	1998-2017	1998-2017
	조사건수	52	390	70	66
기술 분류	IPC분류번호	분 류 명			
	C02F 9/00	물, 폐수 또는 하수의 다단계 처리			
	C02F 1/32	자외선에 의한 것			
	B01J 21/06	실리콘, 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄			
	B01D 35/30	여과장치의 하우징구조			
	C02F 9/08	물리적 처리 단계를 최소한 한 개 갖는 것			
키 워 드	국 문	산화 알루미늄, 산화티타늄, 광촉매, 도핑, 수처리, UV			
	영 문	aluminium oxide, titanium dioxide, Photocatalyst, Doping, water treatment, ultraviolet			
검색 방법	·kipris검색 사이트 이용, IPC 분류번호() 범위에서 검색 ·검색어: ((Al ₂ O ₃ +알루미나+산화알루미늄+세라믹+무기물)*(평판+관형+중공사+지지체+펠렛+펠릿+분말))*((TiO ₂ +산화티타늄+광촉매)*(딥코팅+졸겔법+담지+제조법+코팅))*((비금속+질소+황+불소+탄소+도핑))*((유기물제거+정수+수처리+하수재이용)*(UV+자외선+자연광+가시광선+촉매+광분해))*!(접촉막+투과증발+막증류+공기) ((alumina+ceramic+Al ₂ O ₃ +inorganic)*(flat+tubular+tube+holllfiber+support+substrate+pellet+powder))*((TiO ₂ +titanium+titaniumdioxide+photocatalyst)*(dip+coating+sol+gel+recipe+coated))*((nonmetal+nitrogen+carbon+sulfur+fluorine+doped+doping))*((organic+treatment+integer+water+sewage+recycling+purificaTiO ₂ n+removal)*(UV+ultraviolet+rays+visible+light+natural+catalyst+photolysis))*!(contactor+pervaporator+distillation+air+antibacterial+textile+architecture+semiconductor+adhesion+luminous+exposure+electrode+olefin)				

<표 11> 주요 국내 특허

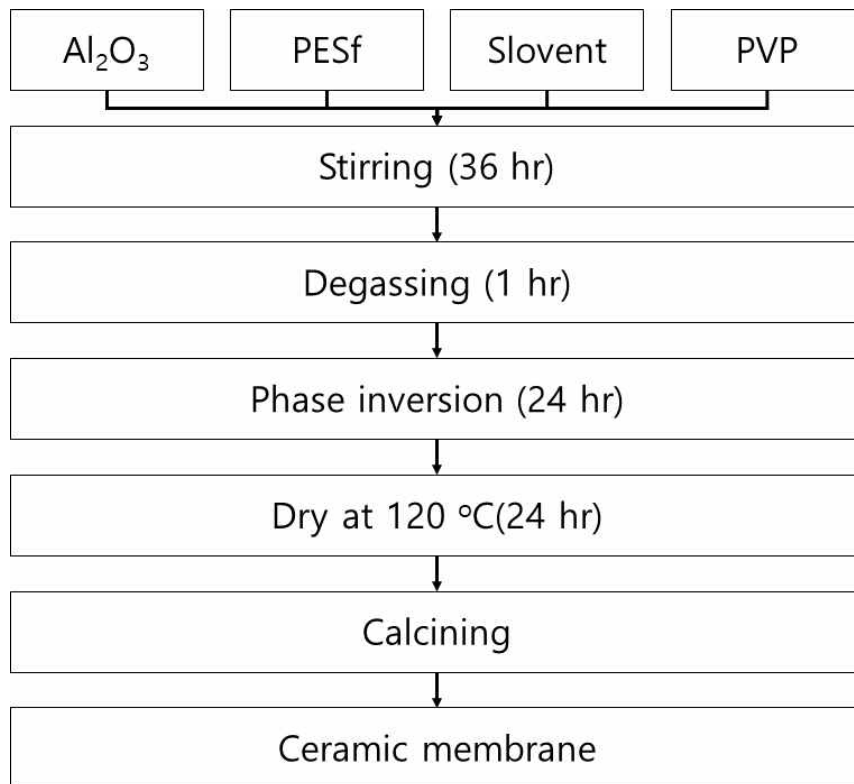
특허 제목	출원인	출원/ 특허번호	국가	상태
질소가 도핑된이산화티타늄 및 이의 제조방법	세라믹기술원	1014206770000	대한민국	등록
산화티타늄 광촉매막의 제조방법	쌍용양화공업(주)	1002253420000	대한민국	등록
이산화티탄 코팅액 제조방법	창성나노텍(주)	1016843290000	대한민국	등록
광촉매에 의한 브롬산의 분해방법 및 그 분해장치	메이덴샤코포레이션	1003427860000	대한민국	등록
광촉매와 은분말이 코팅된 정수용 세라믹여과필터	(주)현진기업	1008295360000	대한민국	소멸

<표 12> 주요 국외 특허

특허 제목	출원인	출원/ 특허번호	국가	상태
Apparatus and method for photocatalytic purification and disinfection of water and ultrapure water	Titan Technologies	06524447	미국	등록
PHOTOCATALYST COMPRISING TiO ₂ AND ACTIVATED CARBON MADE FROM DATE PITS	The NaTiO ₂ nal Titanium Dioxide Co., Ltd. (Cristal)	15165680	유럽	출원
PHOTOCATALYST ELECTRODE, PHOTOLYSIS DEVICE FOR WATER, AND PHOTOLYSIS METHOD FOR WATER	株式会社東芝	25127441	일본	출원

○ 알루미늄 중공사막 제조 및 기공 제어 기술 개발

- 중공사막 기공 구조 제어 메커니즘 개념 정립
- 세라믹 중공사막 방사 장치 제작(상전이 방적법)
- 중공사막 제조 및 기공 구조 제어 기술 확보
- 중공사막은 도프용액 교반, 탈포, 방사, 상전이를 통한 사출공정과 세척, 건조, 소결을 통한 후처리 과정을 거쳐 제조



[그림 18] 세라믹 중공사막 제조 과정

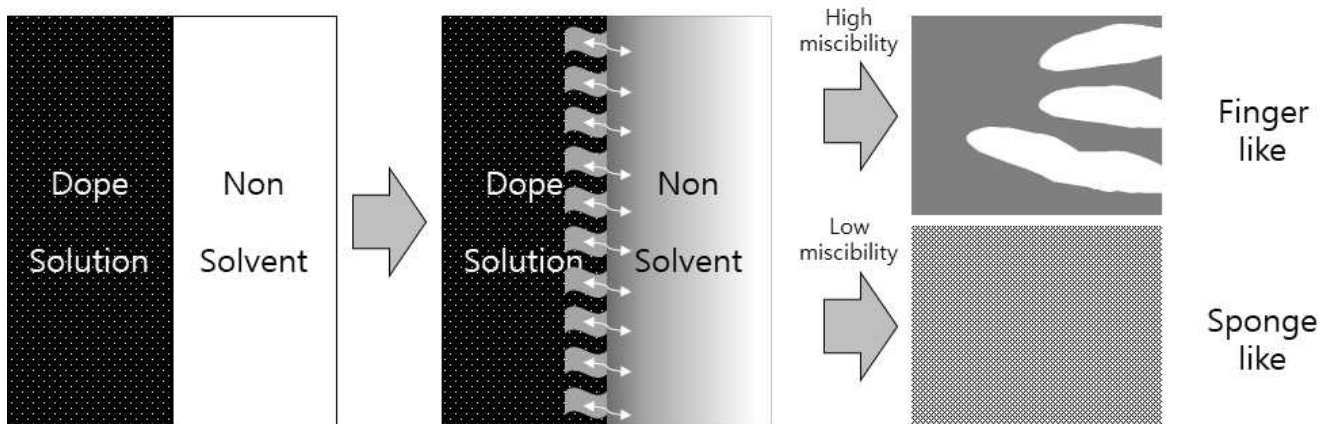
- 그림 . 19는 동국대 내에 설치된 세라믹 중공사막 방사 장비 및 제조 과정을 나타냄



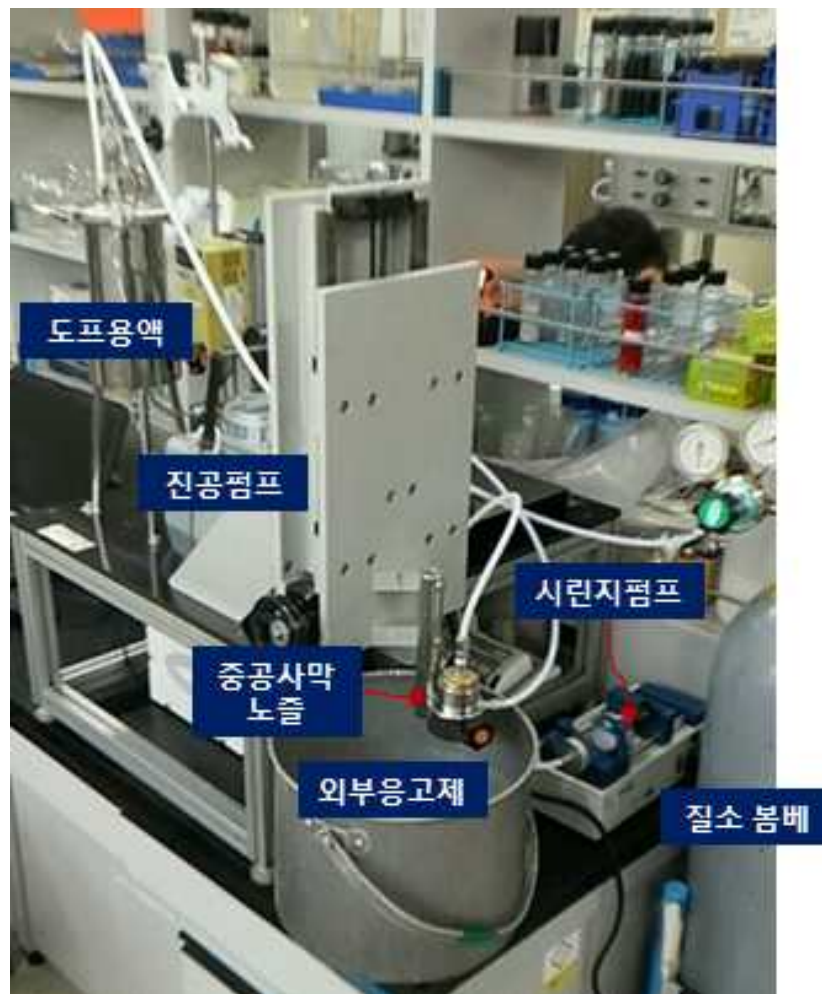
[그림 19] 세라믹 중공사막 방사과정

- 비용매유도 상분리법(NIPS, non- solvent induced phase separation)에서의 기공 생성 원리

- 용매-비용매 간의 상호교환 속도의 조절이 기공제어 기술의 핵심(중공사막 기공 구조 생성 메커니즘)
- 용매-비용매 조성 및 종류 변경을 통한 상호교환 속도 조절: 중공사막 기공 제어 및 최적화
- 표. 12 은 중공사막 도프용액 조성과 방사조건을 정리한 내용임



[그림 20] 중공사막 기공 구조 생성 메커니즘



[그림 21] 세라믹 중공사막 방사 장치

- 도프용액 조성을 변화시키거나, 방사 장치에서 내부 응고제 유량, 방사 압력, 에어갭(air gap) 등의 방사 조건을 제어하면서 용매-비용매 상호교환 속도를 조절하여 세라믹 중공사막 기공 구조를 제어하였음
- 세라믹 중공사막은 1300 °C에서 4시간동안 유지하여 소결하였음

<표 11> 세라믹 중공사막 소결 조건

	온도		승온속도 (°C/min)	시간 (h)
	시작 (°C)	끝 (°C)		
1 (승온)	상온	600	2	
2 (유지)	600	600		2
3 (승온)	600	1000	5	
4 (유지)	1000	1000		2
5 (승온)	1000	1300	5	
6 (유지)	1300	1300		4
7 (감온)	1300	상온	5	

<표 12> 기공 구조 제어를 위한 중공사막 도프용액 조성과 방사조건

중공사막 조성				
용매	NMP*	DMSO**	DMAC***	TEP****
용매 (g)	201	201	201	201
PESf (g)	36	36	36	36
Al ₂ O ₃ (g)	360	360	360	360
PVP (g)	3	3	3	6
방사 조건				
도프용액 압력 (N ₂ , bar)	1	1	1	2
내부 응고제 유량 (ml/min)	10	10	10	5
에어갭 (cm)	10	10	10	10

*NMP: 1-methyl-2-pyrrolidone

**DMSO: Dimethylsulfoxide

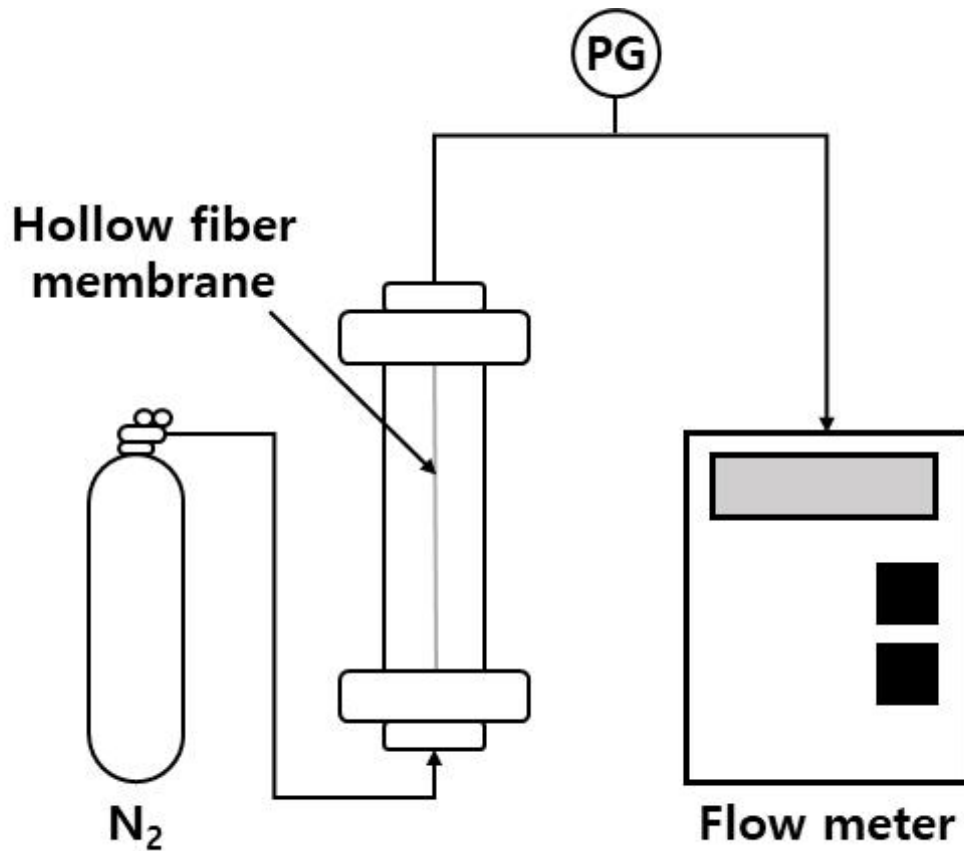
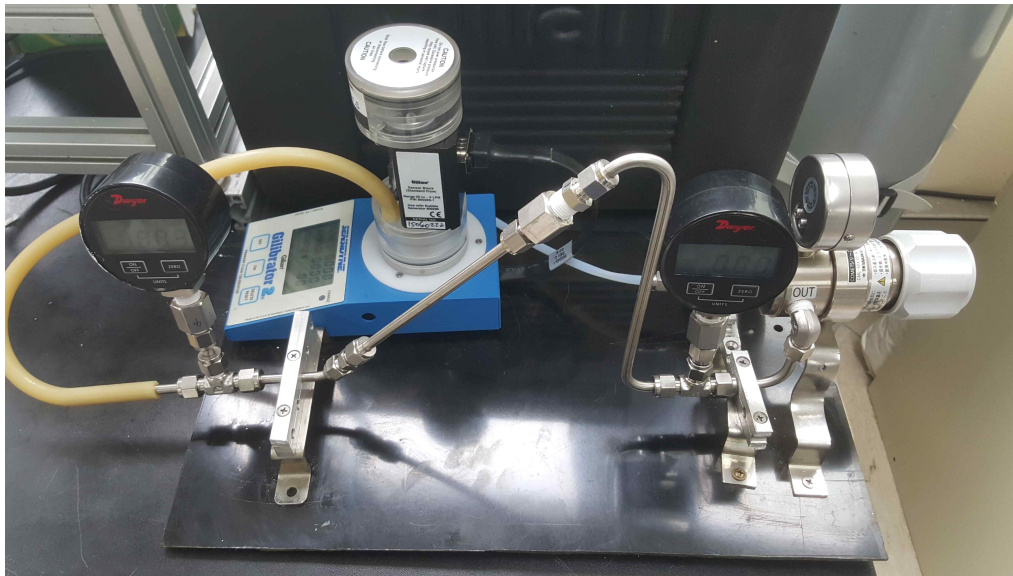
***DMAC: Dimethylacetamide

****TEP: Triethylphosphite

○ TiO₂ 광촉매 지지체 용 세라믹 중공사막 중공사막 특성분석

- 아래와 같은 기기분석을 이용하여 중공사막 기공 구조 특성 분석 수행
- 전자 주사 현미경(FE-SEM, S-4800, HITACHI, Japan)
- X-선 회절분석기(XRD, ultima IV, Rigaku, U.S.A)
- Energy-dispersive X-ray sepectroscopy (EDS, S-4800, S-4800, HITACHI, Japan)

- 수은 기공도 측정법(Mercury porosimetry method, AutoPore IV 9500, Micrometrics Instruments Corp., U.S.A)
- 기체투과도 측정 (본 연구진이 고안)



[그림 22] 기체투과도 측정 장치

- 분리막 기공을 통한 기체 투과도를 측정하기 위하여 [그림 22]와 같이 에폭시 접착제를 이용하여 한쪽 끝을 막은 중공사막을 스테인리스 튜브에 넣어 테스트 장치를 제작
- 중공사막 바깥쪽(shell side)에 레귤레이터로 압력을 조절하여 기체를 공급하고, 이 때 중공사막 외부와 내부의 압력 차이에 따른 투과도를 유량계(Universal gas flowmeter, ADM2000, Agilent Technologies, U.S.A)로 측정

- 기체투과도 결과를 이용하여 분리막의 평균 기공 크기(mean pore size)와 유효 표면 기공도 (effective surface porosity)는 기체투과 이론에 근거한 다음 식으로 계산 가능

$$J_A = \frac{2r_p \epsilon}{3RTL_p} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} + \frac{r_p^2}{8\mu RTL_p} \bar{p}$$

$$J_A = K_0 + P_0 \bar{p}$$

$$r_p = 5.33 \left(\frac{P_0}{K_0} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu$$

$$\frac{\epsilon}{L_p} = \frac{8\mu RTP_0}{r_p^2}$$

J_A : 기체투과도, $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

r_p : 기공반지름, m

ϵ/L_p : 유효 표면 기공도, m^{-1}

R : 기체상수, $8.314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$

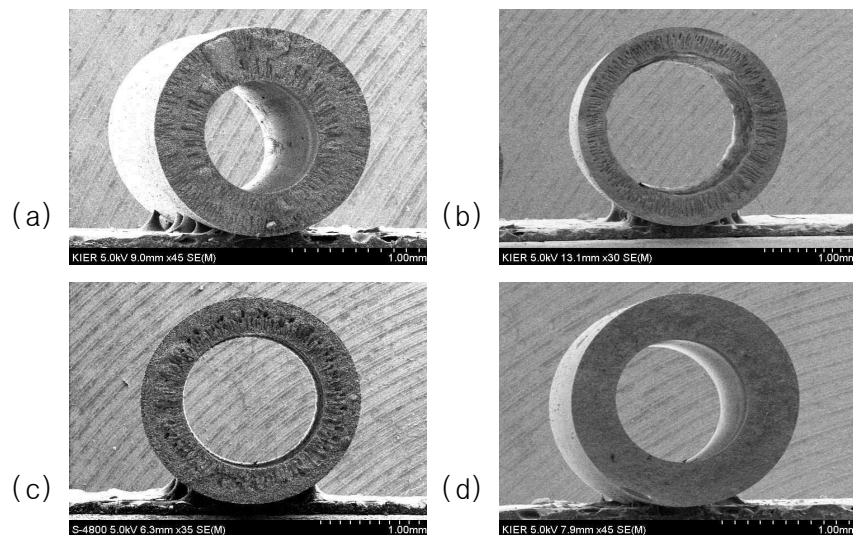
T : 절대온도, K

M : 기체의 분자량, kg/mol

μ : 기체의 점도, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

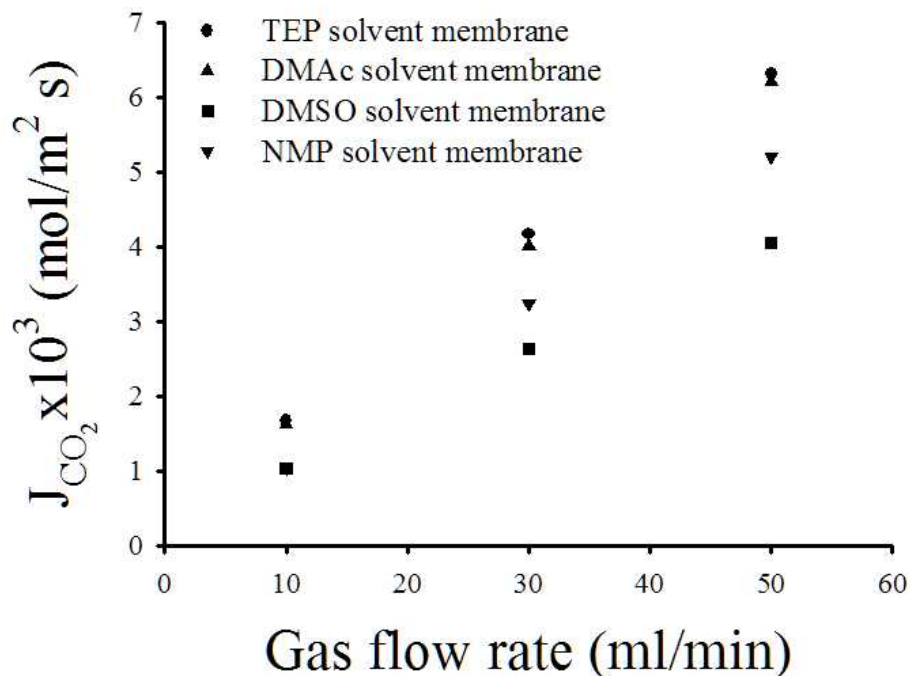
$\bar{p}$: 평균 압력, Pa

- 중공사막 도프용액 제조 시 조업 변수 조절과 NMP, TEP, DMAc, DMSO 용매 등을 이용하여 sponge, finger 기공 구조 제어 기술 확보



[그림 23] 손가락 기공 구조: (a) DMAc 용매, 혼합 기공 구조: (b) DMSO 용매, (c) NMP 용매, sponge 기공 구조: (d) TEP 용매 중공사막 SEM 결과

- DMAc 용매로 제조한 알루미나 중공사막은 내부와 외부에 모두 지상구조가 형성됨
: DMAc 용매를 사용할 경우 에어갭을 지나면서 일부 방사액이 내부응고제에 의해 상전이 되어 내부의 지상 구조를 형성하고, 상전이가 되지 않은 외부의 방사액이 에어갭을 지나 외부 응고제에 의해 상전이가 일어나 외부의 지상 구조를 형성
- DMSO와 NMP 용매를 사용한 중공사막은 내부에 큰 지상 구조가 형성되고 외부에는 망상 구조가 형성된 비대칭 구조를 가짐
: 이는 방사액이 내부응고제에 의해 빠르게 상전이가 일어나 에어갭을 통과하기 전에 내부에 거대한 지상 구조를 형성시킨 것으로 보임
- TEP 용매를 사용한 중공사막의 경우 전체에 망상 구조가 발달된 대칭형 구조
: TEP 용매가 비용매인 물과 느린 상호작용을 하여 지상 구조를 형성하지 않는 것으로 보임
- 기공 구조가 다른 중공사막의 기체투과도 분석
- TEP>DMAc>NMP>DMSO 용매 알루미나 중공사막의 순으로 기체투과도가 증가함
- 기체 투과도가 높은 중공사막은 물질전달 흐름을 증대시키고 비표면적을 증가시킬 수 있기 때문에 광촉매 지지체로 유리함

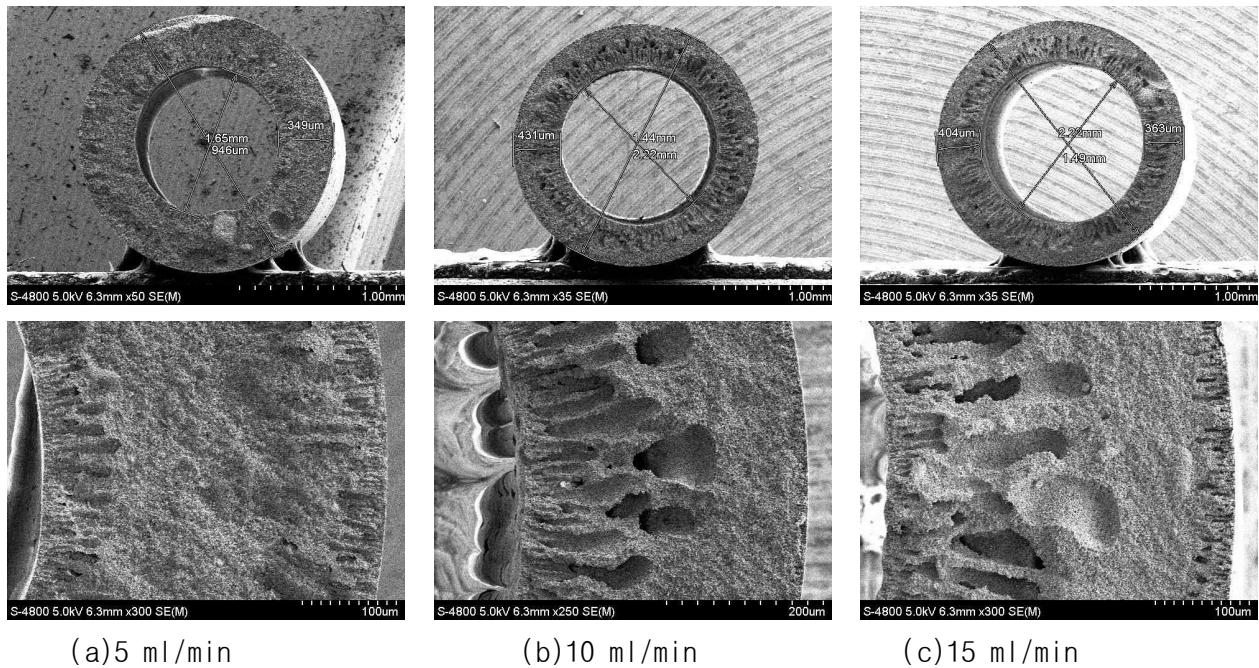


[그림 24] 중공사막 기공구조에 따른 기체투과도 결과

- 기체투과도 실험 결과와 이론적 계산을 통하여 중공사막들의 기공 특성을 분석하여 표. 13에 정리하여 나타냄

<표 13> 기체투과도 분석을 통한 기공 특성 결과

중공사막 용매	NMP	DMSO	DMAc	TEP
기공크기 (μm)	0.1458	0.0918	0.0804	0.1226
표면 기공도 (m^{-1})	2727	2893	4791	1961



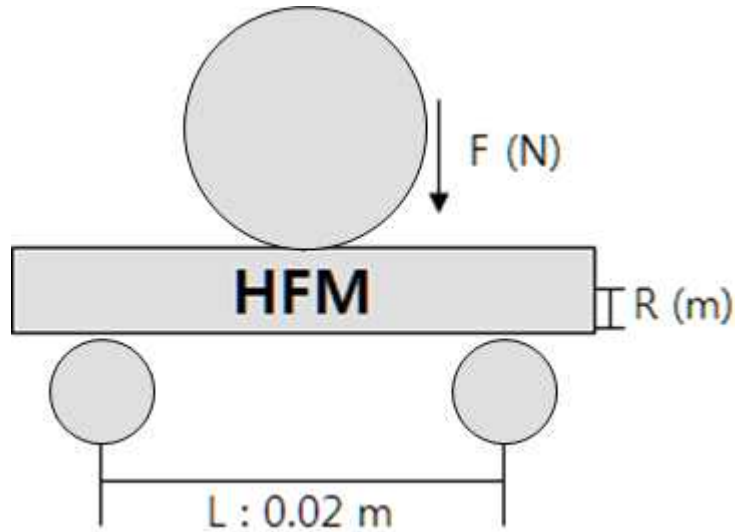
[그림 25] 내부 응고제 유량 변화에 따라 제조한 중공사막을 1300 ℃에서 4시간 소결한 후 SEM 결과 (방사압력 : 1 bar, 에어갭 : 10 cm)

- 도프용액 조성뿐만 아니라 중공사막 방사 조업 변수(방사압력, 내부응고제 유량, 에어갭 등)에 따라서 중공사막 기공 구조를 제어할 수 있음을 확인하였음
- 그림. 25는 내부 응고제 유량 변화에 따른 중공사막 기공 구조를 SEM으로 확인한 결과임
- 내부응고제 유량이 증가할수록 중공사막 내부측(lumen side)에 거대 손가락 기공 구조가 형성되는 것을 확인할 수 있었음
- 중공사막 기공 구조를 정량화하기 위하여 수은 기공도 측정법을 이용하여 기공 크기와 기공도를 분석하였으며, 결과를 표. 13에 나타냄
- 1차년도 연구 목표치인 세라믹 중공사막 기공을 30% 이상을 달성하였으며, 기공 구조 제어를 통해 50% 이상의 기공율도 달성 가능함을 확인
- 추후 연구를 통해 광촉매 성능 향상을 위한 중공사막 기공구조와 기공도 최적화 수행 예정

<표 14> 중공사막 평균 기공 크기, 기공도 분석

샘플	중공사막 방사 조건			Average pore size (μm)	Porosity (%)
	방사 압력 (bar)	내부 응고제 유량 (ml/min)	에어갭 (cm)		
(a)	1	5	10	0.2756	49.07
(b)	1	10	10	0.3091	54.27
(C)	1	15	10	0.2959	56.07

- 중공사막의 기계적 강도를 측정하기 위하여 Fig. 8과 같은 굽힘강도를 측정하였음



[그림 26] 기계적강도(굽힘강도) 측정 원리

- 굽힘강도 계산식

$$\sigma_F = \frac{8F_m L D_o}{\pi(D_o^4 - D_i^4)}$$

σ_F : 굽힘강도, MPa F_m : 파단시 하중에 의한 힘, N
 L : 분리막 길이, m D_o : 분리막 외경, m
 D_i : 분리막 내경, m

<표 15> 중공사막의 기계적 강도

중공사막 용매	NMP	DMSO	DMAc	TEP
기계적강도(MPa)	48.03	54.67	56.45	30.01

○ TiO₂ 광촉매 제조 및 코팅 기술 개발

- TiO₂ 광촉매 제조 방법 탐색을 위한 자료 조사 수행
- 문헌조사를 통하여 TiO₂ 광촉매 제조 방법을 표. 16에 정리하여 나타냄
- 1차년도 연구에서는 염소법과 졸-겔법을 후보군으로 선정하고 TiO₂ 광촉매 제조를 수행하였음
- 실험실 규모(논문)에서는 주로 제조가 쉬운 염소법과 졸-겔법을 이용함
- 상용화 공정에서는 주로 경제성이 높은 황산법과 염소법을 이용(기존 설비의 대부분)
- 건조와 소결 과정을 거쳐 TiO₂ 분말을 제조하여 특성을 평가하였으며, 건조 전 단계의 TiO₂ 용액으로 중공사막을 딥코팅하여 광촉매를 제조하였음

<표 16> TiO₂ 광촉매 제조 방법 비교

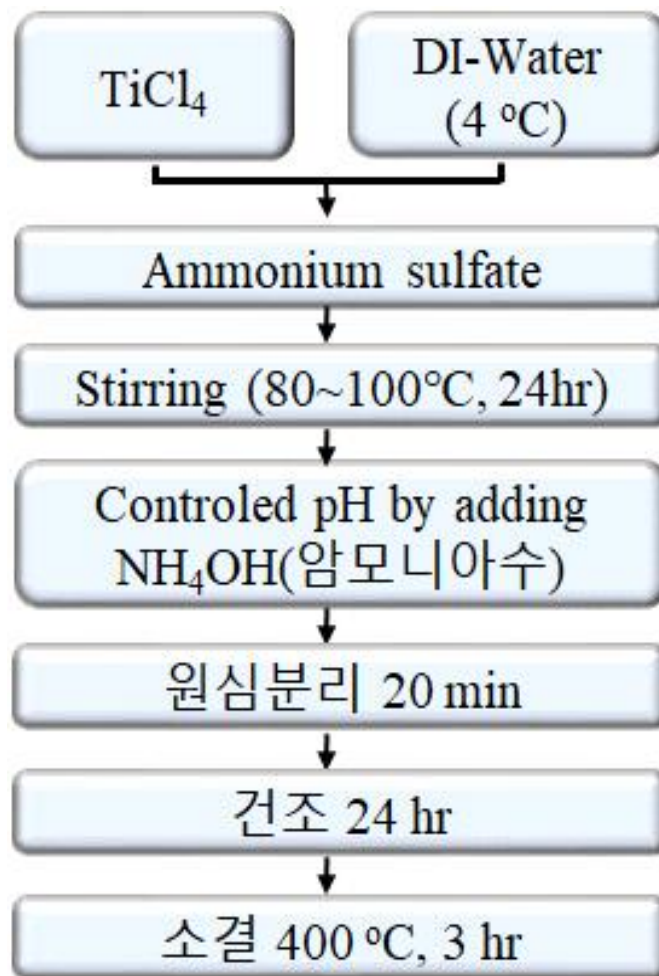
제조방법	출발원료	특징
황산법	TiO ₂ SO ₄ (FeTiO ₂ or TiO ₂)	- Anatase form - 공정중폐황산 발생 - 미립자 분말 제조 용이 - 불순물 유입
염소법	TiCl ₄ (TiO ₂)	- Rutile form - 고가설비 - 환경친화적 설비
수열합성법	Ti(OR) ₄ , TiCl ₃ TiO ₂ (OH) ₂ Ti(OH) ₄	- 다양한 출발물질 적용가능 - 고효성의광촉매 제조 가능 - 고가의 출발원료
졸-겔법	Ti(OR) ₄	- 낮은 수율 - 고가의 출발원료 - 이온에 의한 활성저하 유발 없음
고상열분해	TiO ₂ SO ₄	- 출발원료의 불안정성 - 출발원료의 독성 - 잔류이온에 의한 입도성장 촉진

◆ 염소법을 이용한 TiO₂ 제조

- 시약 가격을 고려한 TiO₂ 1 g 당 제조단가는 수율 70 % 기준으로 약 1,844원
- 원심 분리 후에 얻어지는 용액의 점도가 너무 높아 증공사막 딥코팅 용으로는 부적합

<표 17> TiO₂ 제조(염소법)에 사용된 시약

시약 업체	코드번호	시약명	용량	순도
Sigma Aldrich	208566-200G	Titanium(IV) chloride	200 g	99.90%
삼전(KANTO)	A0936	Ammonium sulfate	500 g	>99%
삼전(JUNSEI)	A0624	Ammonia solution	1 L	28.00%



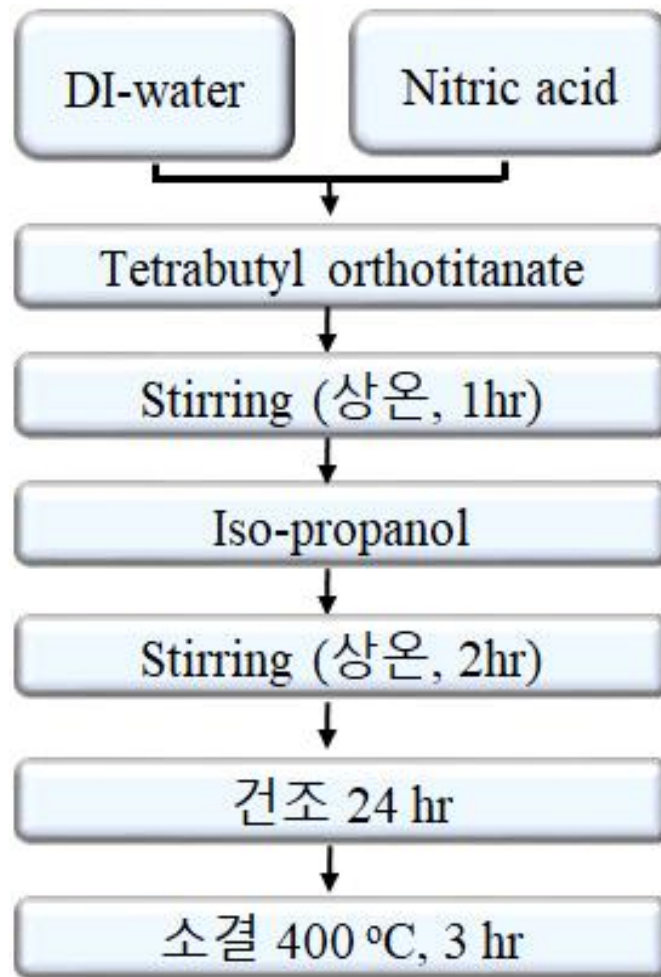
[그림 27] TiO_2 제조 방법 (염소법)

◆ 졸-겔법을 이용한 TiO_2 제조 (시작물질 TBOT)

- 시약 가격을 고려한 TiO_2 1 g 당 제조단가는 수율 70 % 기준으로 약 1,747원

<표 18> TiO_2 제조(졸-겔법, 시작물질 TBOT)에 사용된 시약

시약 업체	코드번호	시약명	용량	순도
Sigma Aldrich	244112-500G	Tetrabutylorthotitanate	500 g	97%
삼전	I0347	2-propanol	1 L	>99.0%
삼전	N0558	Nitric acid	1 kg	60.0%



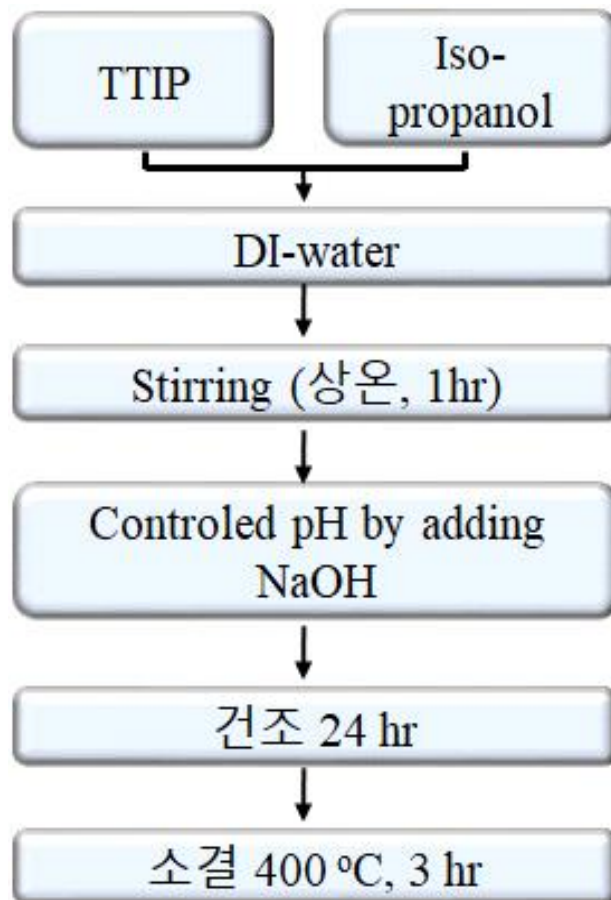
[그림 28] TiO_2 제조 방법 (졸-겔법, 시작물질 TBOT)

◆ 졸-겔법을 이용한 TiO_2 제조 (시작물질 TTIP)

- 시약 가격을 고려한 TiO_2 1 g 당 제조단가는 수율 70 % 기준으로 약 1,725원

<표 19> TiO_2 제조(졸-겔법, 시작물질 TTIP)에 사용된 시약

시약 업체	코드번호	시약명	용량	순도
Sigma Aldrich	205273-500ML	Titanium isopropoxide	500 ml	97%
삼전	I0347	2-propanol	1 L	>99.0%
삼전	S1762	Sodium hydroxide Solution(N/2)	1 L	0.5 mol/L



[그림 29] TiO_2 제조 방법 (졸-겔법, 시작물질 TTIP)



1. 증류수 250 ml를 ice-bath에서 온도 4°C 이하로 내림(TiCl_4 의 경우 물과 격렬한 반응)



2. TiCl_4 를 Dropwise로 점차적으로 첨가(TiCl_4 25 ml) - 마그네틱 스티로러 500 rpm 교반



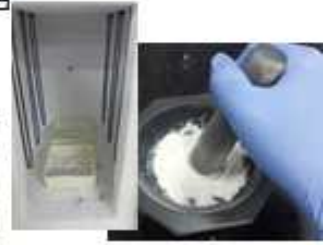
3. Ammonium sulfate를 $\text{TiCl}_4 : (\text{NH}_4)\text{SO}_4 = 1:2$ 로 첨가 - $80-100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 반응 시킴



4. 암모니아수를 통해 pH를 7-8로 조절



5. 침전물은 원심분리기를 이용하여 분리, 오븐에서 24시간 건조



6. 소결로에서 400°C 로 3시간 소성, 물타르로 분쇄

[그림 30] TiO_2 제조 실험 수행 내용 (염소법)



1. 증류수 100 ml에 nitric acid(60%)를 1.5 ml 첨가하고 교반기를 이용하여 10 min 교반



2. 위의 용액에 15 ml의 tetrabutyl orthotitanate를 첨가 1 시간 교반(500 rpm)



3. 위의 용액에 30 ml의 IPA(iso-propanol) 첨가 2시간 교반(500 rpm)



4. 중공사막 딥코팅



5. 오븐에서 24시간 동안 건조



6. 소결로에서 400 °C로 3시간 소성, 물타르로 분쇄

[그림 31] TiO_2 제조 실험 수행 내용 (졸-겔법, 시작물질 TBOT)



1. TTIP 28.4 g과 IPA 200 ml를 10분 교반 (300 rpm)



2. 제조된 용액에 물 72 g을 천천히 넣어주면서 1시간 교반(500 rpm)



3. 교반 후 pH 측정 NaOH 수용액 첨가하여 pH 7-8로 맞추어 TiO_2 졸 제조



4. 중공사막 딥코팅



5. 오븐에서 24시간 동안 건조



6. 소결로에서 400 °C로 3시간 소성, 물타르로 분쇄(분말의 경우)

[그림 32] TiO_2 제조 실험 수행 내용 (졸-겔법, 시작물질 TTIP)

- 세라믹 중공사막 TiO_2 코팅 방법 문헌 조사
- TiO_2 코팅법 1안: 내열 기재로의 광촉매 고정화법(가열 소성법)
 - : 내열 재료에 산화티탄을 400 °C 이상에서 소성하고 고정화하는 방법
 - : 기재와의 밀착성을 유지하고 균열을 방지하기 위해 필요 시상으로 두껍게 성막하지 않는 것 중요
 - : 기재에서 불순물 원소의 확산 방지를 위해 필요하면 확산 방지층(SiO_2 층 등)을 형성
 - : 세라믹 중공사막 코팅법으로 적합(내열성이 약한 지지체는 바인더를 써서 고정시켜야함)

<표 20> TiO_2 코팅법 (고정화법) : 가열소성법

성막방법		장점	단점
분무흡착법	스프레이법	양산성	균일성
	파이로졸법	치밀성, 균일성	특수장치 필요
	CVD법	치밀성, 균일성	특수장치 필요
도포법	딤핑법	편이성, 이형기재 가능	양산성
	스핀코팅법	편이성, 소량도포액	성막크기, 균일성
	롤코팅법	양산성	도포액제 개발 어려움
	스크린인쇄법	양산성, 균일성	도포액제 개발 어려움

- 단순한 딤코팅 방법으로 세라믹 중공사막에 TiO_2 가 코팅되는지 여부를 확인하기 위하여, 상용 TiO_2 (anatase form, 98.5%, Samchun chemical Co.)를 아세트산 수용액에 녹여 TiO_2 졸로 만들어 코팅 실험을 수행해보았음
- 그림 33처럼 TiO_2 코팅층이 쉽게 떨어져버림



[그림 33] TiO_2 코팅 전(좌), 코팅 후(우)

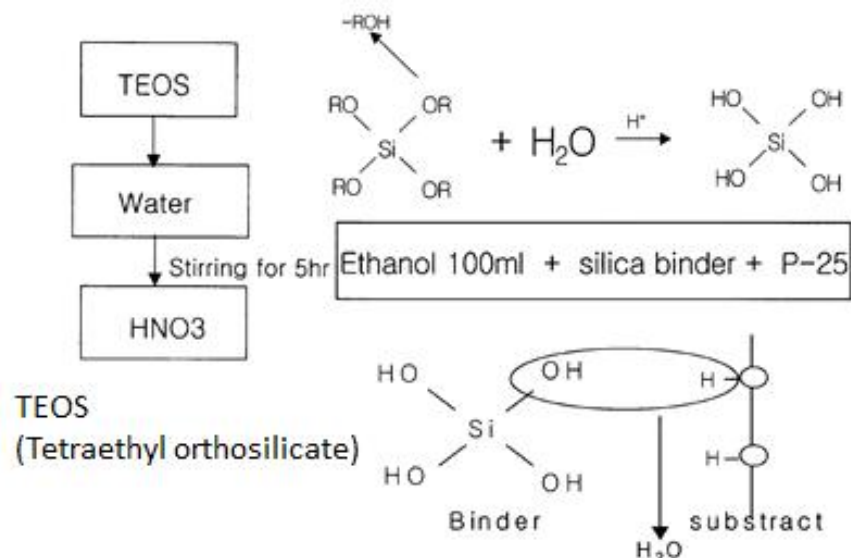
- TiO_2 코팅법 2안: 무기 바인더 사용

- : 유기 바인더는 400 nm 이하의 파장광에서 TiO_2 광촉매에 의해 분해되기 때문에 적용 불가
- : 접착을 위해 사용한 무기 바인더가 TiO_2 표면을 피복하여 광촉매 활성이 크게 저하될 수 있음
- : 상온 경화가 가능한 바인더를 사용하거나, 종이나 흡착성을 이용하여 소량 담지시키는 방법

<표 21> TiO_2 코팅법 (고정화법) : 바인더 사용

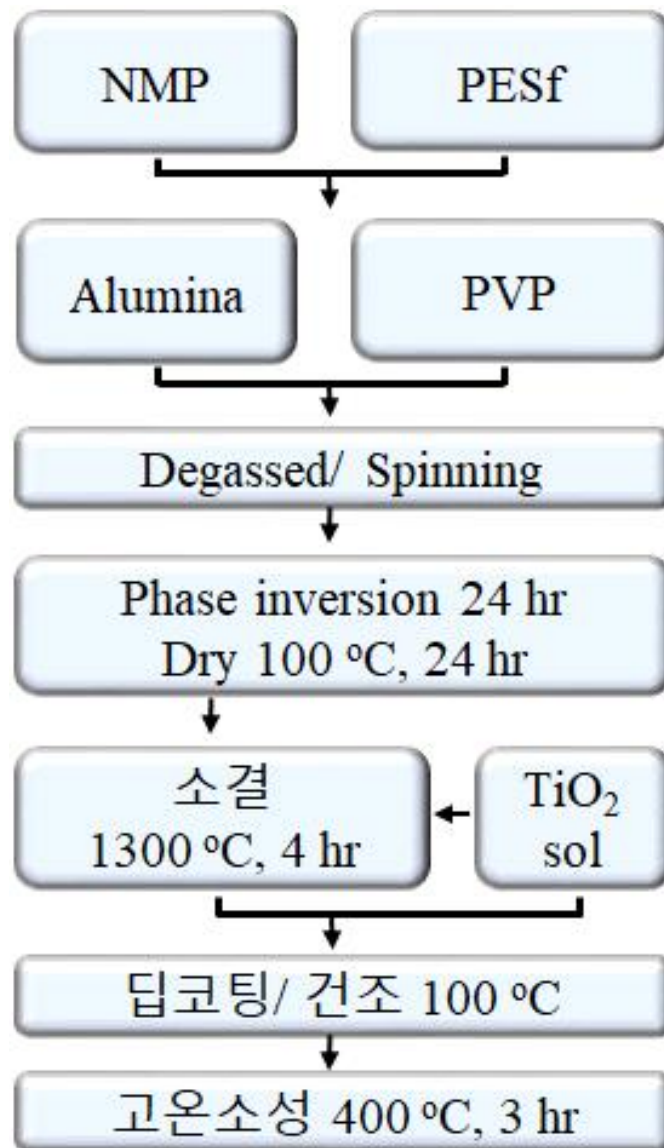
바인더, 담체	내용
불소계 수지	산화티탄분말 + 불소계수지 시트를 Ni 다공질 기체에 적층 압착 불소계 수지 분말과 산화티탄 분말을 혼련 시트화(활성탄을 혼합) 저온경화형불소계 수지 + 산화티탄 슬러리를 기재에 도포
실리카 졸	실리카졸과티타니아졸로 유리섬유 초지에 고정화 산화티탄과 실리카졸을 세라믹 시트나 복사지에 도포
폴리실록산 또는 실리콘 알콕시드 가수분해 생성물	금속알콕시드 가수분해 생성물 + 산화티탄 혼합물을 유리, 고분자, 부직포에 도포 산화티탄 + 폴리실록산을 수지 기판에 도포 실리콘알콕시드 가수분해생성물 + 산화티탄 혼합물을 도포 티타니아졸과실리카졸/메틸알콕시실란의 혼합물의 도포
다공질 유리, 제올라이트, 다공질 담체	다공성PS, PVA, 질산셀룰로오스 등의 막에 산화티탄을 고정화 유리크로스, 부직포 등에 산화티탄을 고정화(JP01-139139) 활성탄, 다공성알루미나 또는 실리카 표면에 산화티탄과 산화주석 10% 첨가물을 함침

- 그림. 33의 결과에서 알 수 있듯이, 상용 TiO_2 분말을 지지체 위에 접착하기 위해서는 바인더가 필요하며 Si계 바인더가 주로 사용됨



[그림 34] Si계 바인더를 이용한 TiO_2 고정 메커니즘

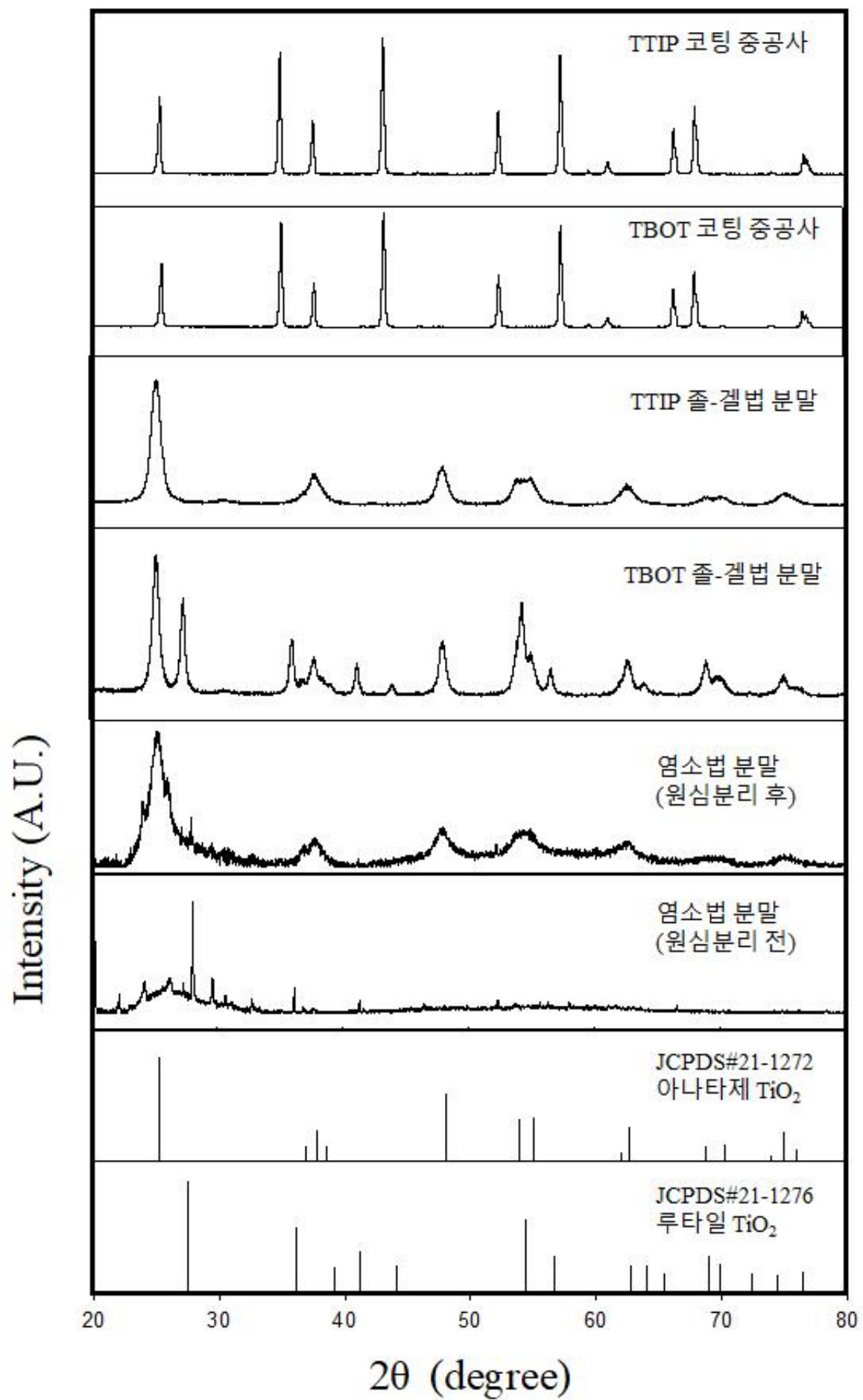
- 단, 바인더는 내열성이 약한 유기 지지체에 TiO_2 를 코팅하기 위한 방법으로 사용되며, 바인더 피독에 의해 광촉매 특성 저하 현상 발생 가능
- 세라믹 지지체의 경우에는 TiO_2 전구체 졸을 만들어 딥코팅한 후 고온 소성하여 접착하는 방법이 적합할 것으로 판단하고, 그림. 35과 같은 방법으로 세라믹 중공사막을 제조하고 TiO_2 를 코팅하였음



[그림 35] 중공사막 제조 및 TiO_2 코팅 방법

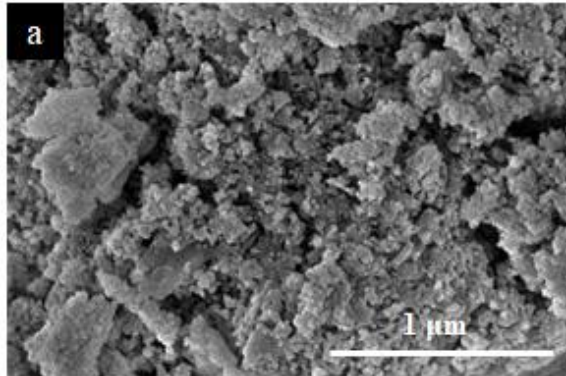
○ TiO_2 광촉매 및 TiO_2 코팅 중공사막 특성 분석

- 제조한 TiO_2 분말과 TiO_2 가 코팅된 세라믹 중공사형 촉매의 결정구조 및 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, ultima IV, Rigaku, U.S.A)로 분석
- 이 때 광원은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 의 주사범위로 분석
- 그림. 36는 400 °C에서 소결된 다양한 제조법으로 만든 TiO_2 분말과 중공사 촉매의 XRD 결과임
- JCPDS#21-1272는 #21-1276은 각각 아나타제상, 루타일상 TiO_2 의 XRD 피크
- 염소법으로 제조한 TiO_2 분말(원심분리 후)과 TTIP를 시작물질로 만든 TiO_2 분말은 아나타제상이었으며, TBOT를 시작물질로 제조한 TiO_2 분말은 아나타제상과 루타일상 TiO_2 가 혼합하여 존재하는 것을 확인할 수 있었음
- 특히, TTIP 졸-겔법으로 제조한 TiO_2 가 가장 아나타제 피크가 선명하게 나타났으며, 높은 결정성을 가지는 것을 알 수 있었음



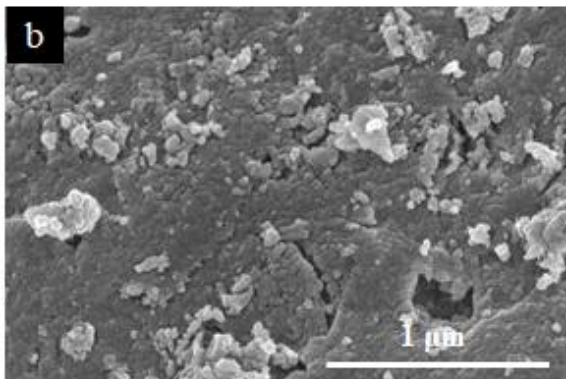
[그림 36] TiO_2 광촉매의 XRD 결과

- 염소법 TiO_2 는 원심분리 전에는 졸 형태이기 때문에 중공사 지지체의 코팅이 가능하지만 XRD 결과에서 TiO_2 결정을 형성하지 못함
- 하지만 원심분리 후에는 졸의 점도가 너무 높아지며, 따라서 염소법으로 중공사 지지체에 코팅하는 것은 부적합한 것으로 판단하고 졸-겔법으로만 세라믹 중공사 지지체에 TiO_2 코팅을 수행
- TiO_2 코팅 중공사형 촉매의 경우에는 TiO_2 의 코팅량이 매우 적기 때문에 XRD 분석으로는 확인이 어려움
- 따라서, EDS를 이용하여 대략적인 정량분석을 실시하고자 하였음
- 전자 주사 현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 TiO_2 코팅 중공사 촉매의 코팅 여부와 형태학적 특성을 대략적으로 확인



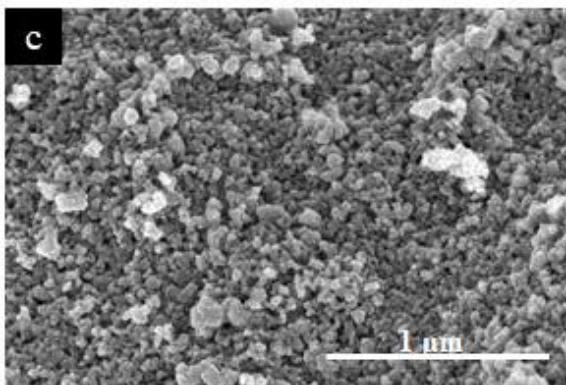
Chlorination method

입자크기: 10~20 nm



Sol-gel(TBOT)

입자크기: 30~40 nm

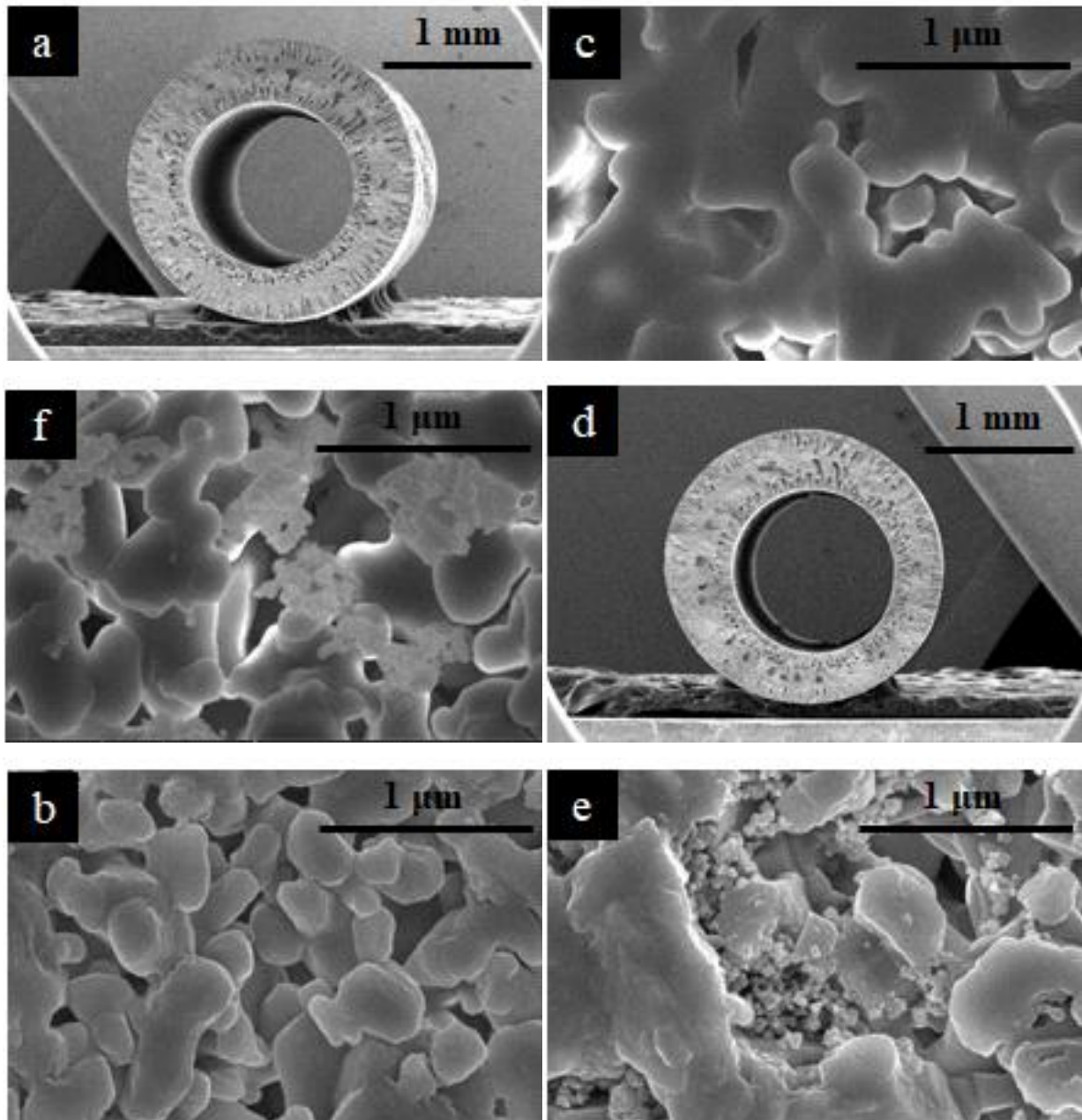


Sol-gel(TTIP)

입자크기: 10~20 nm

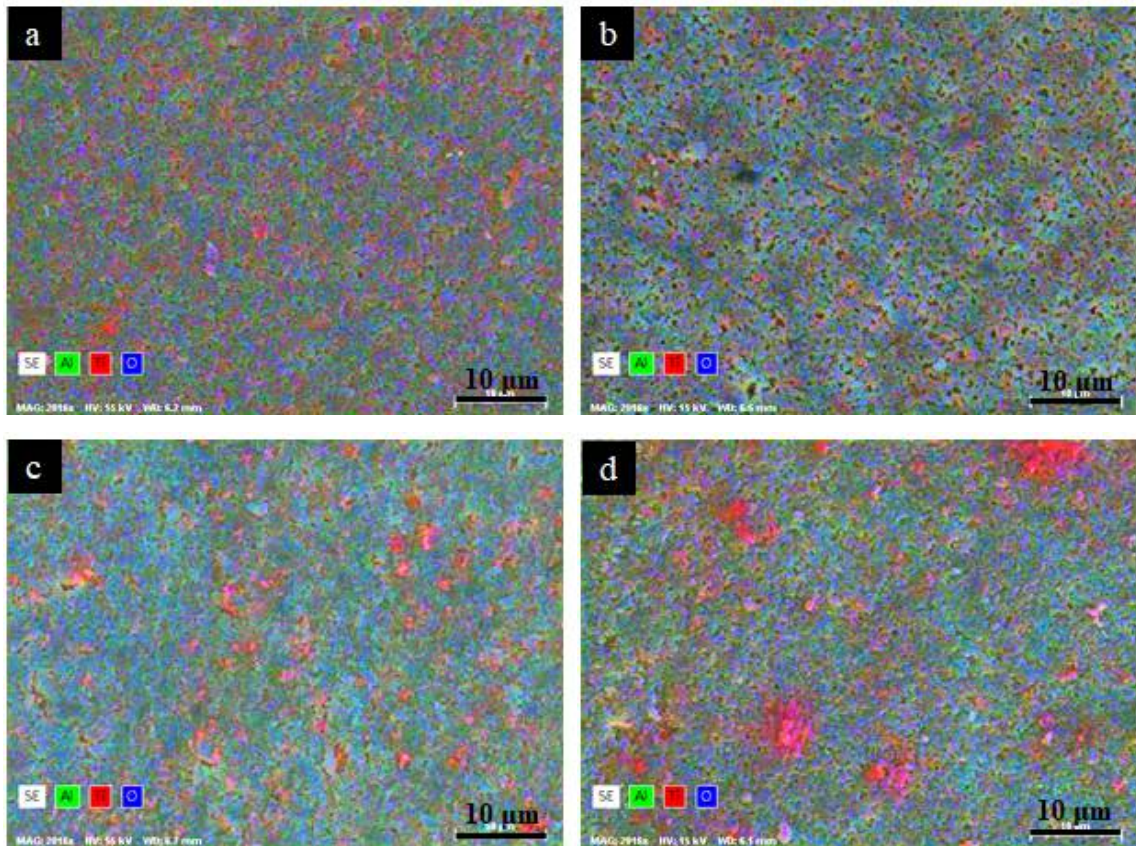
[그림 37] TiO_2 광촉매의 SEM 결과

- SEM으로 확인한 결과, 염소법과 졸-겔법 (시작물질:TTIP)으로 제조한 TiO_2 의 입자크기는 대략 10~20 nm였으며, 졸-겔법 (시작물질:TBOT)으로 제조한 TiO_2 의 입자크기는 대략 30~40 nm였음
- 제조법에 따라서 입자크기가 달라질 수 있음을 확인하였으며, 본 연구에서는 이와 같은 TiO_2 입자 크기가 비표면적과 광촉매 활성(유기물 제거 특성)에 미치는 영향을 분석하고자 하였음



[그림 37] TiO_2 코팅 알루미나 중공사형 광촉매 SEM TBOT 졸 코팅 (a) 단면, (b) 외부 표면, (c) 내부 표면 TTIP 졸 코팅 (d) 단면, (e) 외부 표면, (f) 내부 표면

- TTIP 졸-겔 TiO_2 로 코팅한 경우에는 TiO_2 코팅층이 뭉쳐서 성장한 것을 확인할 수 있었음
- TBOT 졸-겔 TiO_2 로 코팅한 경우에는 SEM으로 확인을 하기 어려울 정도로 작고 고르게 코팅됨
- 세라믹 중공사 지지체 표면과 기공의 TiO_2 코팅층의 확인을 위하여 에너지 분산 X선 분광분석기(EDS, S-4800, Hitachi, Japan)로 분석
- 맵핑을 통하여 다공성 지지체에 TiO_2 코팅층 분포를 확인하고자 하였음
- TiO_2 가 세라믹 중공사 지지체에 얼마나 골고루 코팅되어 있는지 확인하기 위하여 EDS를 분석
- EDS 분석 결과 TiO_2 가 비교적 고르게 코팅이 되었으나, 양이 매우 적은 것을 확인함
- Ti 원소의 함량은 1~2% 내외임
- SEM 결과와 유사하게 TTIP 졸-겔 TiO_2 로 코팅한 경우에는 TiO_2 가 약간 뭉쳐서 성장한 곳이 확인되었으며, BOT 졸-겔 TiO_2 로 코팅한 경우에는 매우 고르게 코팅층이 형성된 것을 확인 가능함
- Micromeritics(미국)의 ASAP 2020(Accelerated Surface Area and Porosimetry를 이용하여 비표면적(BET) 분석
- 200 °C, N_2 조건에서 전처리



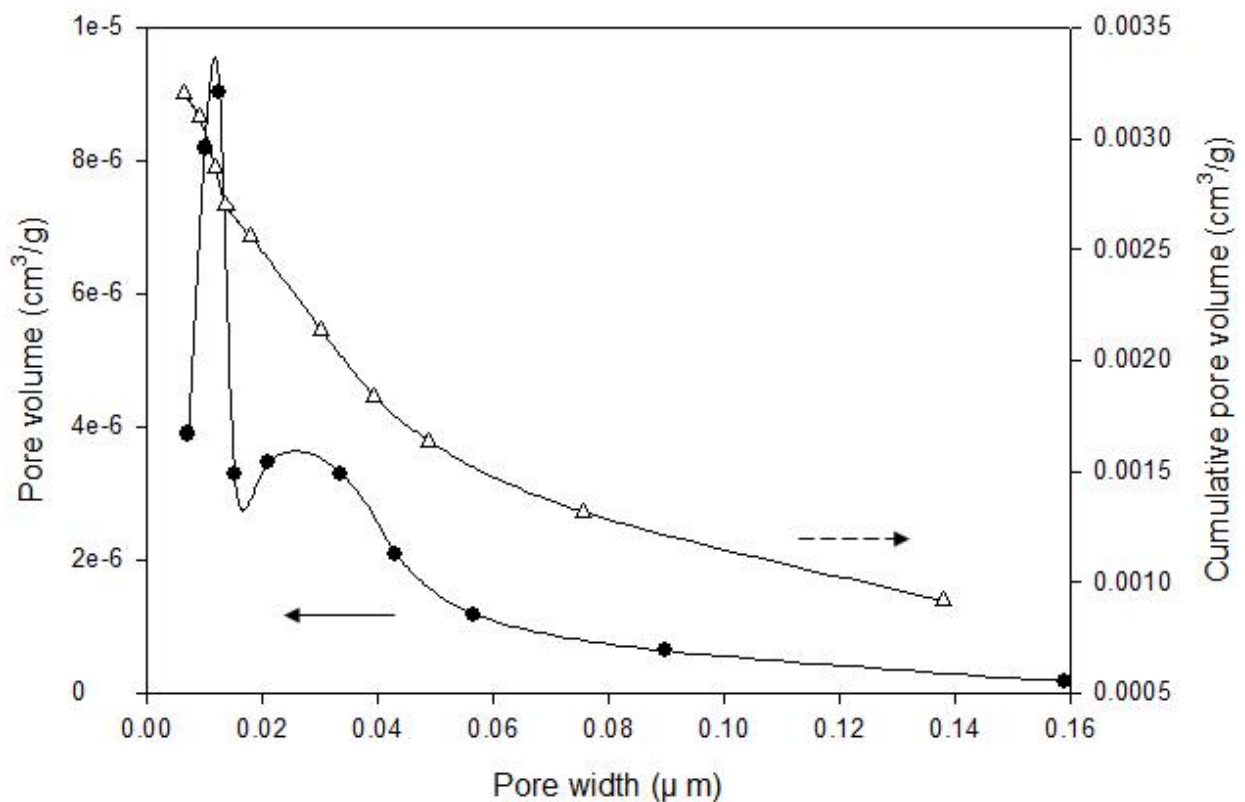
[그림 38] TiO_2 코팅 알루미늄 중공사막 EDS
Tet-Ti sol 코팅 (a) 외부, (b) 내부, TTIP sol 코팅 (c) 외부, (d) 내부

<표 22> Degas conditions

Evacuation Phase		
Temperature ramp rate:	10.0	oC/min
Target temperature:	90	oC
Evacuating rate:	50.0	mmHg/s
Unrestricted evac. from:	5.0	mmHg
Vacuum setpoint:	500	μ mHg
Evacuation time:	120	min
Heating Phase		
Ramp rate:	10.0	oC/min
Hold temp:	200	oC
Hol time:	120	min
Evacuation and Heating Phases		
hold pressure:	20	mmHg

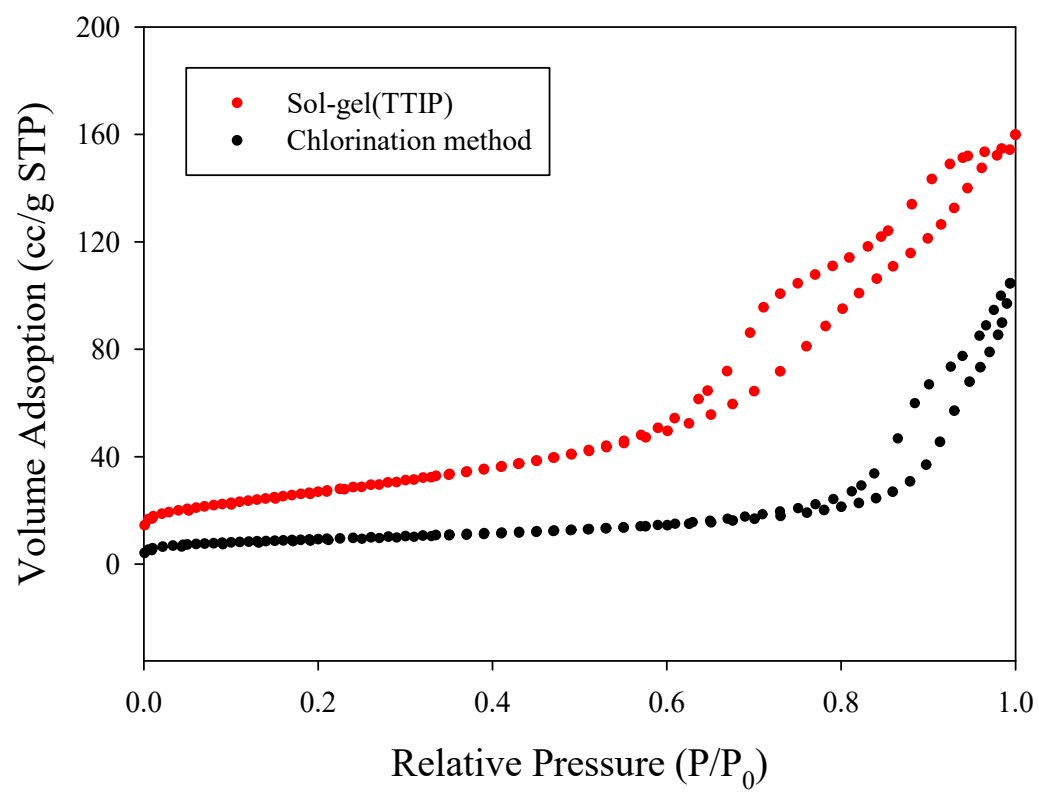
<표 23> Adsorptive properties

Adsorptive	N ₂ @ 87.29 K	
Maximum manifold pressure:	925.00	mmHg
Density conversion factor:	0.0012800	
Therm. tran. hard-sphere diameter:	3.625	Å
Molecular cross-sectional area:	0.152	nm ²



[그림 39] 세라믹 중공사막(TiO₂ 코팅 전)의 BET 측정 결과

- BET로 측정한 코팅 전 세라믹 중공사막의 비표면적은 매우 낮은 수준임(1-2 m²/g)
- 하지만, 중공사 형태의 촉매의 BET 측정이 매우 까다롭고, 신뢰성 확보가 어렵기 때문에 간접적으로 TiO₂ 코팅층의 비표면적을 측정하여 코팅 전 중공사막의 비표면적과 비교하였음
- 염소법, 졸-겔법(TTIP)으로 제조한 TiO₂의 코팅층의 경우에는 각각 상대압력 0.8, 0.6 이상인 지점에서 branch가 생기고 흡탈착 곡선이 있는 것으로 보아 메조기공이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 기공의 존재로 비표면적이 획기적으로 증가할 수 있음을 알 수 있었음
- 표. 24의 결과에서 볼 수 있듯이, 졸-겔법(TTIP)의 경우가 가장 높은 비표면적을 얻을 수 있었으며, 코팅 전 세라믹 중공사막의 경우에 비해서 매우 높은 비표면적임(50배 이상)



<표 24> Adsorptive properties

Sample name	BET (m ² /g)
코팅 전 세라믹 중공사막	1.8757
염소법	33.1597
졸-겔법(TTIP)	98.6265

- TiO₂ 광촉매 활성의 정량적 평가를 위하여 발광스펙트럼(photoluminescence) 분석



[그림 41] PL 측정 장치 (FS-2 Fluorescence Spectrometer. SCINCO, Korea)

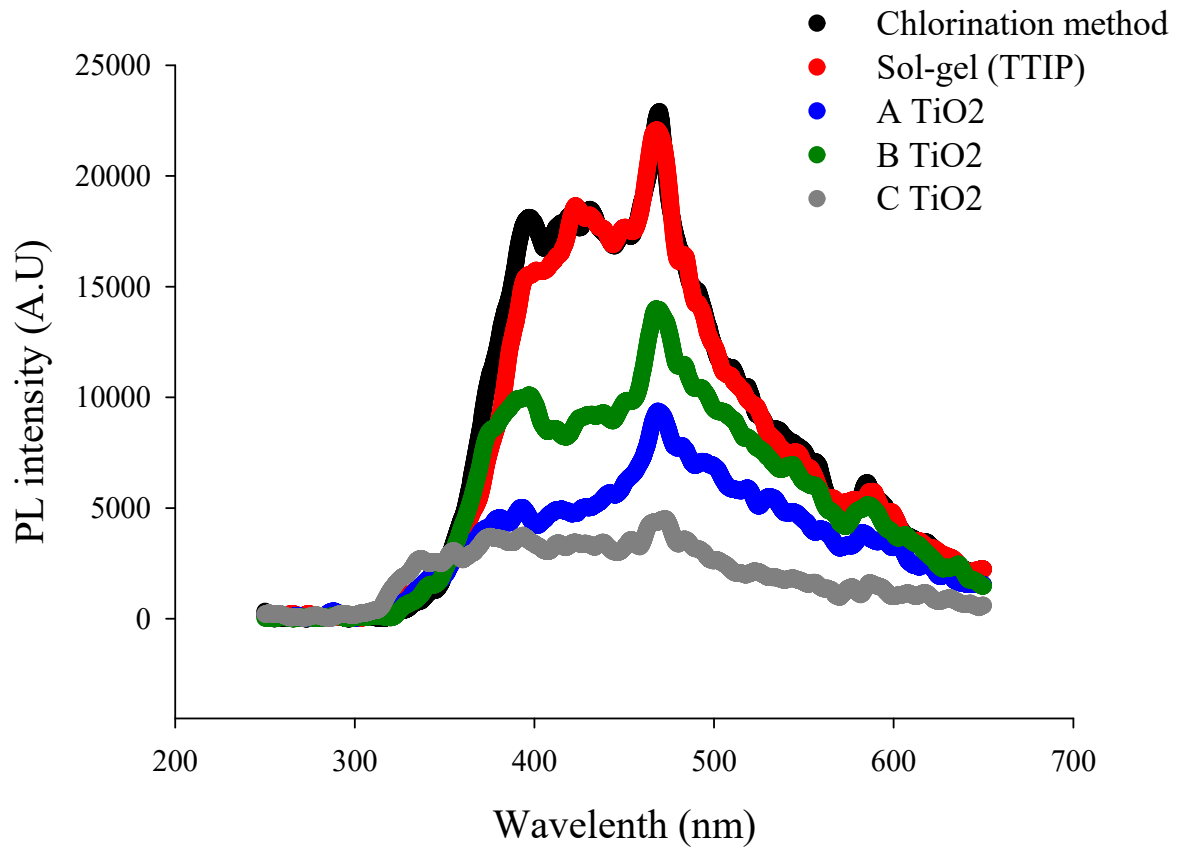
<표 25> Photoluminescence 분석 조건

Scan_Mode	EX_Wave	Start_Wave	End_Wave	Interval
Emission	230	250	650	1

- A, B, C TiO₂는 각각 [Applied catalysis A: General 265 (2004) 115-121], [Applied surface science 319 (2014) 107-112], [J. Hazard. Mater. 310 (2016) 98-107] 논문의 실험 방법을 그대로 따라서 제조한 광촉매임
- TiO₂ 광촉매의 밴드갭 에너지는 약 3.0-3.2 eV이므로, PL 측정을 위한 excitation wavelength는 UV 영역인 230 nm로 설정하였음
- 중공사막 소재인 알루미나의 밴드갭 에너지는 8.0 eV 이상으로 알려져 있으며, 광발광을 위해서는 매우 큰 에너지의 빛이 필요함
- 측정에 사용된 장치로는 알루미나의 PL 측정이 어려웠으며, excitation wavelength 230 nm에서는 PL intensity는 대략 0으로 볼 수 있음
- 일반적인 UV-lamp의 주파장이 200-300 nm 사이이므로, 이하의 파장 영역에서 측정하는 것은

광촉매 활성 평가를 위한 방법으로 부적합함

- 본 연구에서 chlorination method와 sol-gel (TTIP)법으로 제조한 광촉매는 그림. 40에서 확인한 것처럼 메조기공을 유도할 수 있으므로 A-C TiO₂에 비해서 효율이 높은 것으로 보임 (기존 논문에 보고된 C TiO₂에 비해서 PL이 약 500% 이상 향상된 결과를 얻을 수 있었음)





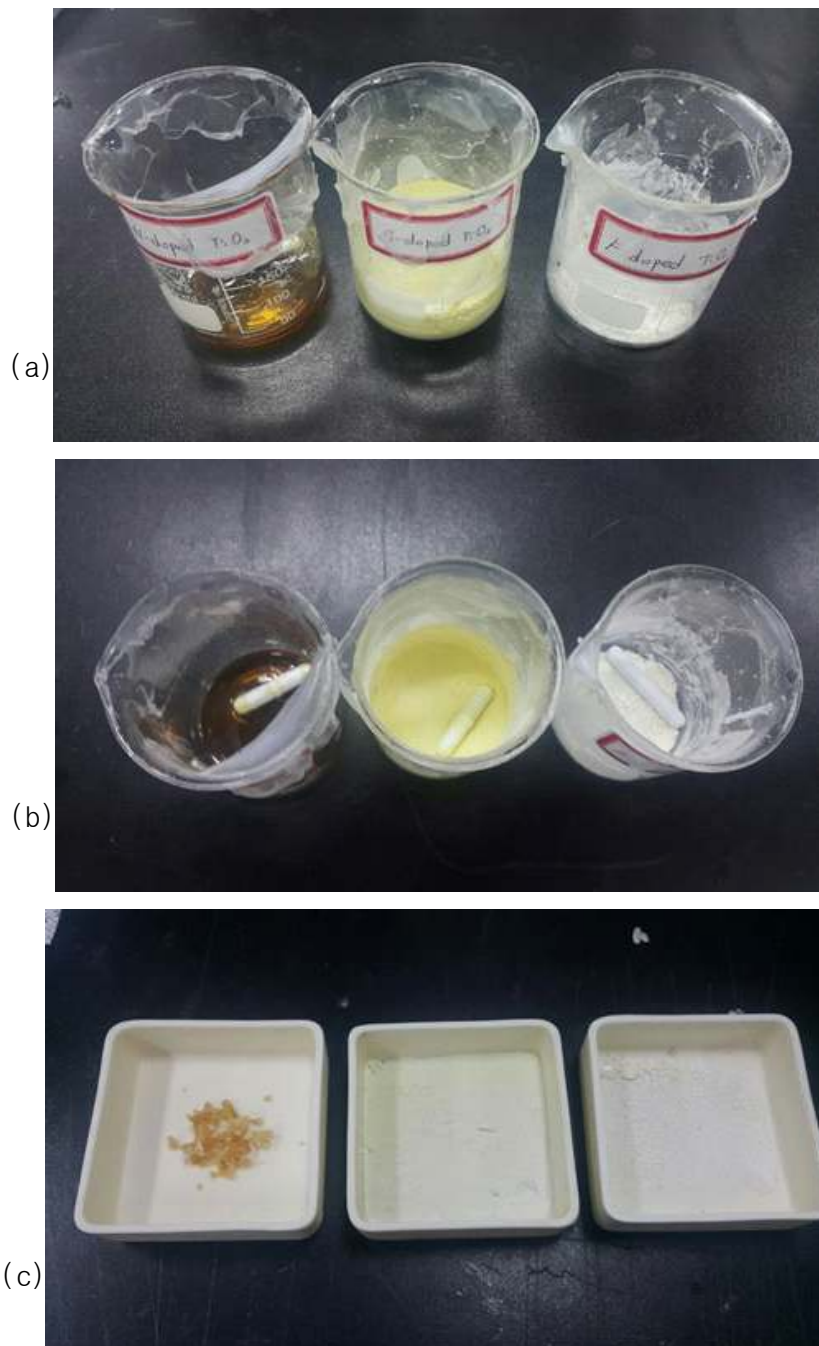
Ethanol+titanium isopropoxide +thiourea

[그림 44] S-doped TiO_2 제조



Ethanol+tetrabutyl titanate + NH_4F +acetic acid+DI water +hydrochloric acid

[그림 45] F-doped TiO_2 제조

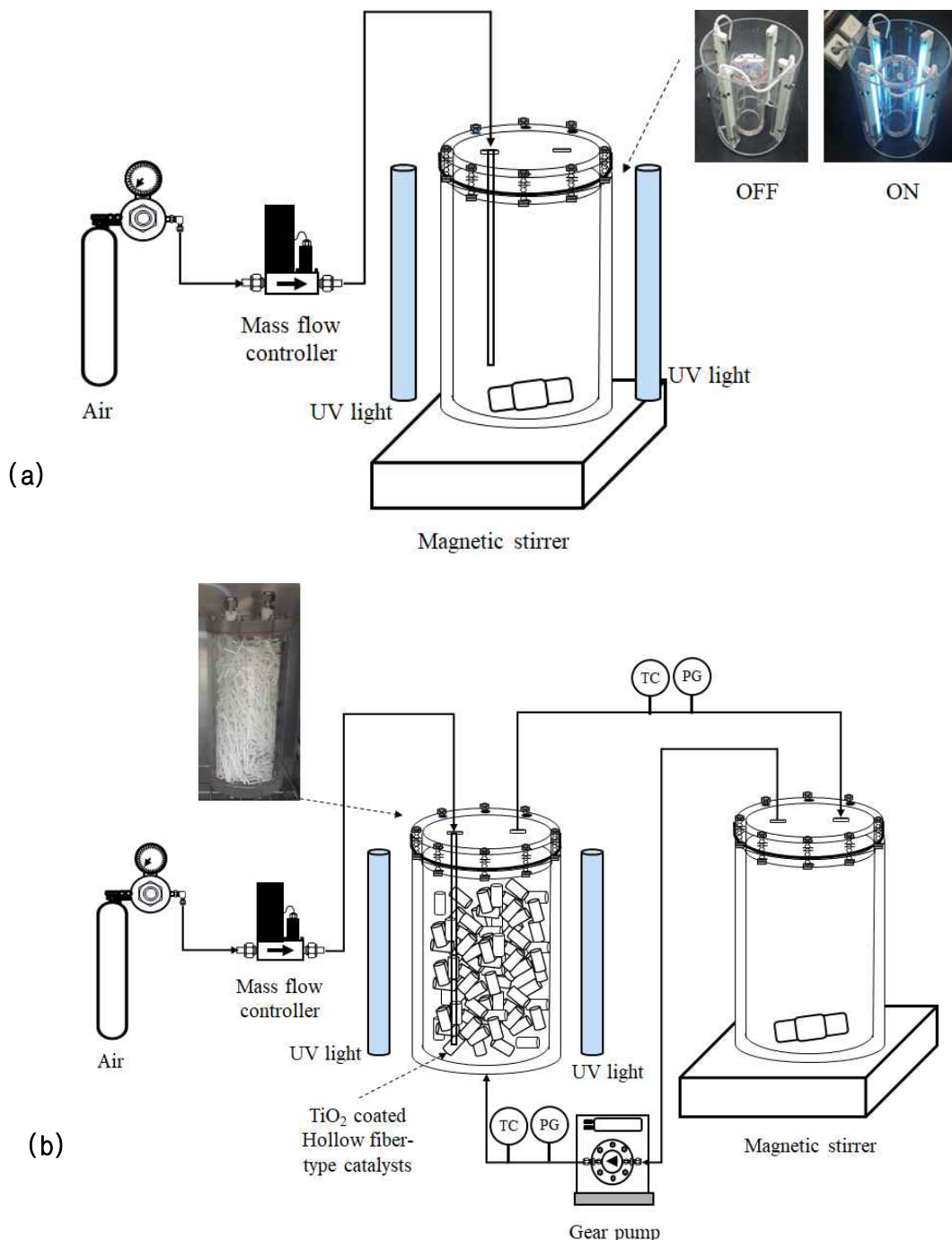


[그림 46] (a) 좌측부터 N-, S-, F-doped, (b) 건조 후 TiO_2 광촉매, (c) 소결 후 TiO_2 광촉매

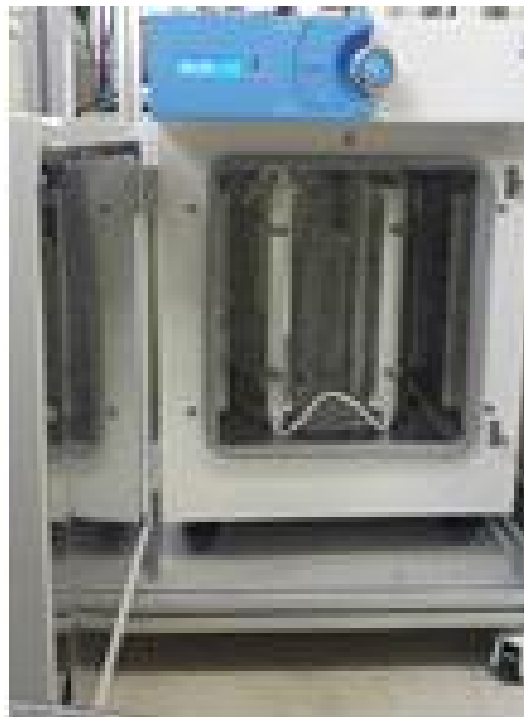
○ 유기물 제거 특성 평가를 위한 광촉매 반응기 제작

- 회분식 반응기(batch reactor)
- 염소법, 졸-겔법으로 제조한 분말형 TiO_2 광촉매의 유기물 분해 특성을 측정하기 위해 메틸 오렌지(Methyl orange, MO)와 메틸렌블루(Methylene blue, MB)를 사용
- 회분식 광촉매 반응기는 그림. 47(a)와 같이 구성되어 있으며, 20 ppm의 MO, MB 수용액 200 ml에 TiO_2 분말 0.5 g을 로딩(loading)한 광촉매 반응기에 8 W UV-램프(Osram, Germany)로 광을 조사함
- 광촉매 반응기에 사용한 UV-램프의 주파장은 254 nm이며, Table. 11는 스펙트럼 방사선 분포를 나타냄
- 반응기 내부로 산소 공급을 위하여 air를 50 ml/min의 유량으로 공급하면서, 자력 교반기를 이용하여 MO, MB 수용액을 계속 혼합
- 광촉매 반응 실험을 시작하고 10분 간격으로 60분까지 샘플을 채취하여, UV-visible

- spectrometer(UV-vis, Optizen Pop, Mecasys, Korea)을 이용하여 유기물 분해 특성을 분석
- 분말 TiO_2 광촉매의 경우 M0, MB 용액에 분산되어 쉽게 회수하기 어렵기 때문에 원심분리기를 이용하여 1000 rpm에서 20분간 분리하여 가라앉은 광촉매를 회수하고 UV-vis 분석을 수행
 - 모든 실험은 상온에서 수행
 - 순환식 반응기(circular type reactor)
 - 순환식 광촉매 반응기는 그림. 47(b)에 나타냄
 - 순환식 반응기에는 약 3~4 cm 길이의 TiO_2 가 코팅된 중공사형 촉매를 15 g 로딩
 - 초기 반응물은 회분식 반응기와 동일하게 20 ppm의 M0, MB 수용액 200 ml를 사용
 - 기어펌프(Gear Pump, REGL0-Z Digital, ISMATEC, U.S.A.)를 이용하여 M0, MB 수용액을 100 ml/min의 유량으로 공급
 - UV-램프 및 공기 주입 조건과 UV-vis 분석방법은 회분식 반응기 실험과 동일하게 수행
 - 단, 순환식 반응기에서는 용액이 일정하게 순환될 수 있도록 저장조를 교반



[그림 47] 실험 장치 도면(광촉매 반응기)
 (a) 회분식 광촉매 장치, (b) 순환식 광촉매 장치



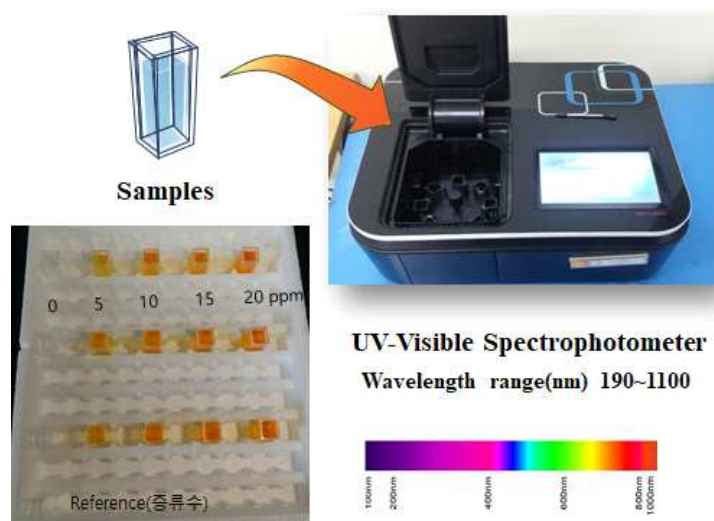
[그림 48] 광촉매 반응기 사진(동국대)

<표 26> 광촉매 반응기 UV-lamp 스펙트럼 방사선 분포(spectral radiation distribution)

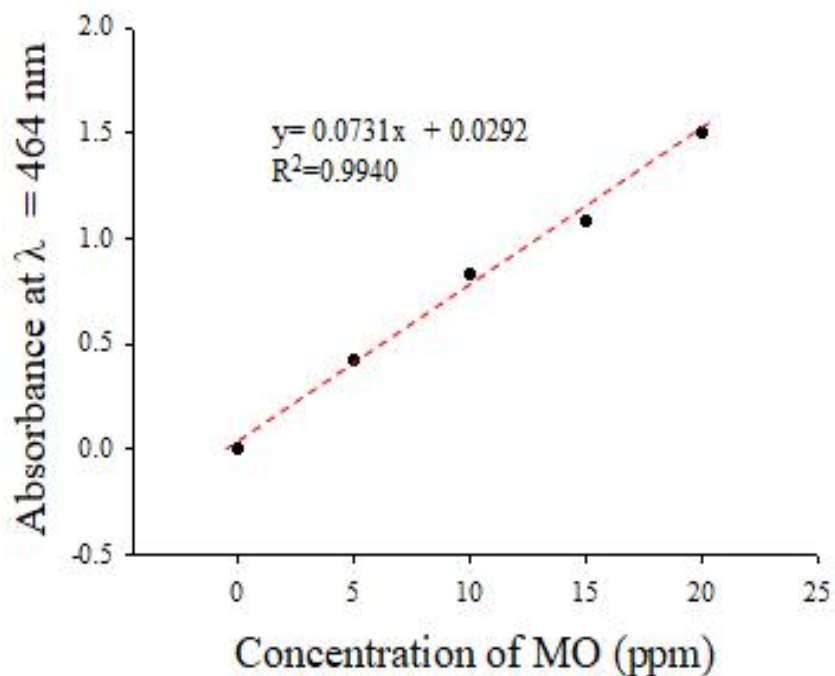
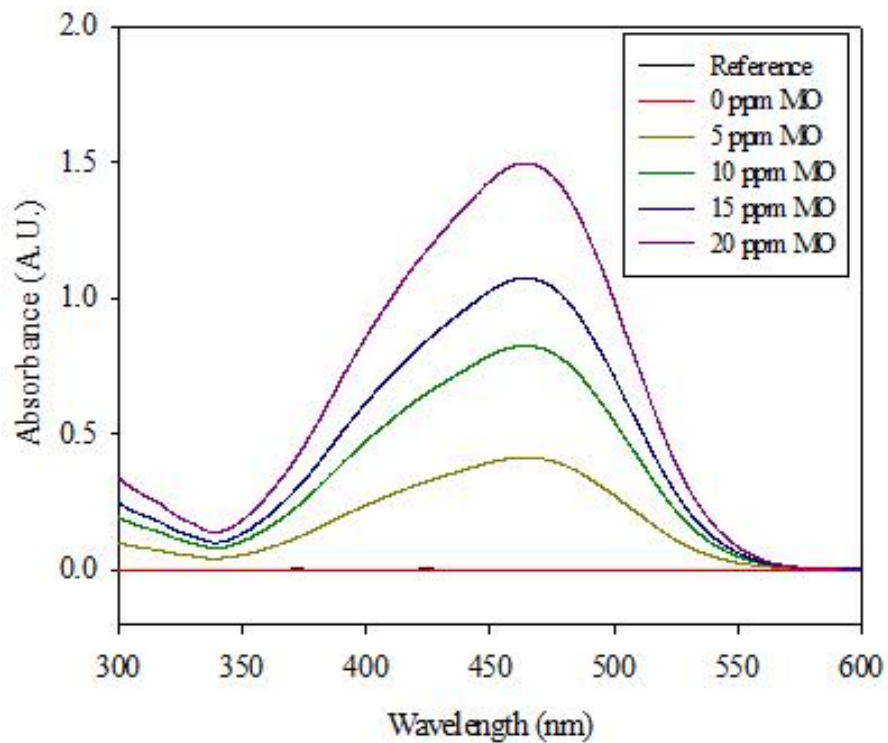
	Wavelength, λ	Relative strength
UV region	254 nm	90.0%
	297 nm	0.2%
	302 nm	0.3%
	312 nm	1.3%
	365 nm	1.2%
Visible light region	404 nm	1.6%
	436 nm	3.3%
	546 nm	1.6%
	577 nm	0.3%

○ Methyl orange를 이용한 광촉매 유기물 분해 실험

- UV-vis는 M0 수용액 5, 10, 15, 20 ppm 표준 샘플을 제조하여, 최고 파장 범위($\lambda_{\max}=464\text{nm}$)를 기준으로 3회 측정 평균값을 이용하여 캘리브레이션 커브를 작성
- 광촉매 회수 및 분리를 위하여 원심분리 및 필터페이퍼 이용하여 분리
- 추가 분리공정을 통해 광촉매를 최대한 회수하려고 했지만, 약간 잔존하는 광촉매에 의해서 용액의 pH가 변화하고, M0 수용액의 경우 pH에 따라 UV-vis 피크가 달라짐
- 따라서 pH에 따라 피크 위치, 크기가 변화가 없는 MB 수용액을 이용하여 유기물 분해 실험 수행

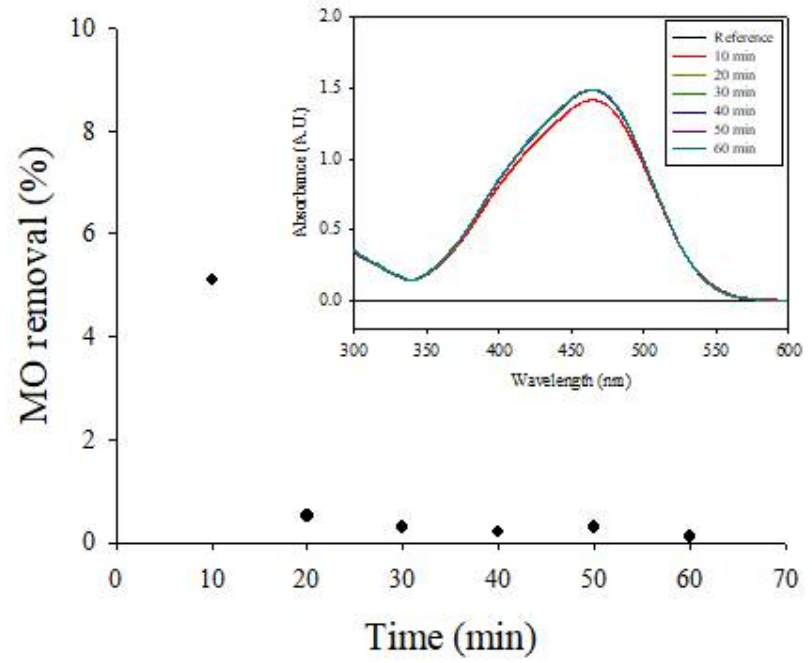


[그림 49] Methyl orange를 이용한 UV-vis 측정 사진



[그림 50] Methyl orange를 이용한 UV-vis 캘리브레이션 결과

- TiO_2 광촉매 성능 평가(blank)
 - : 제작한 광촉매 반응기에서 UV lamp만 존재했을 때, 유기물 분해 정도를 확인
 - : 광촉매 없이 20 ppm Methyl orange를 사용하여 유기물 분해 실험
 - : 공기(21% O_2 , N_2 balance) 약 0.5 l/min으로 공급(유량계)
 - : 초기온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 1시간 후 램프 발열로 인하여 온도 55 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승
 - : Blank 실험에서도 약간의 유기물이 분해됨



[그림 51] 광촉매 반응기 blank test

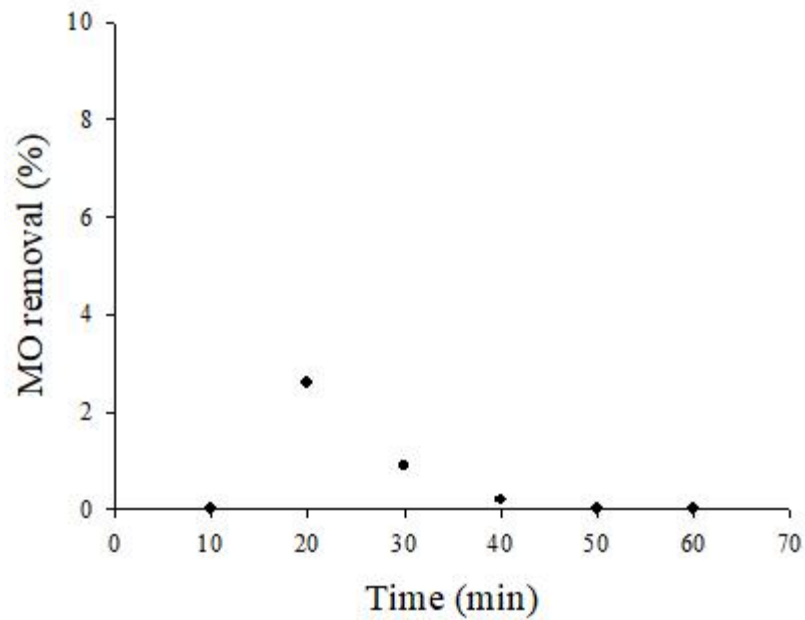
- 상용 rutile TiO_2 를 이용한 유기물 분해 실험
- 분말 형태의 광촉매가 유기물이 용해되어 있는 용액에 분산되어 회수가 어려움
- 따라서, 분말형 광촉매를 회수하기 위하여 원심분리, 여과지를 이용한 필터링을 수행함

원심분리 TiO_2 분리 불가



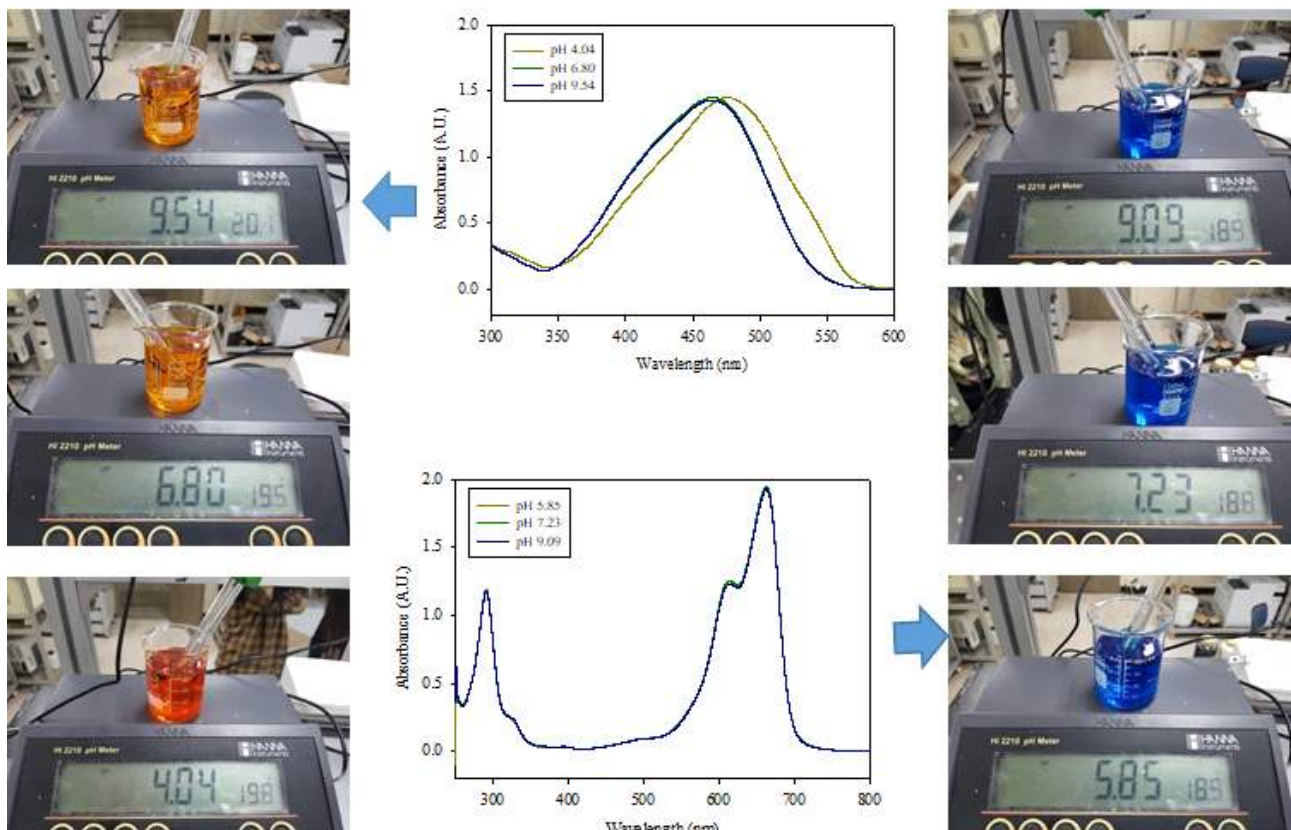
[그림 52] 분말형 광촉매 회수를 위한 분리 실험

- 원심분리기로는 TiO_2 분리가 불가능했으며, 여과지를 이용하여 회수함
- 상용 rutile TiO_2 분말로는 유기물 분해가 거의 되지 않는 것을 확인



[그림 53] 상용 rutile TiO_2 분말을 이용한 유기물 분해 실험

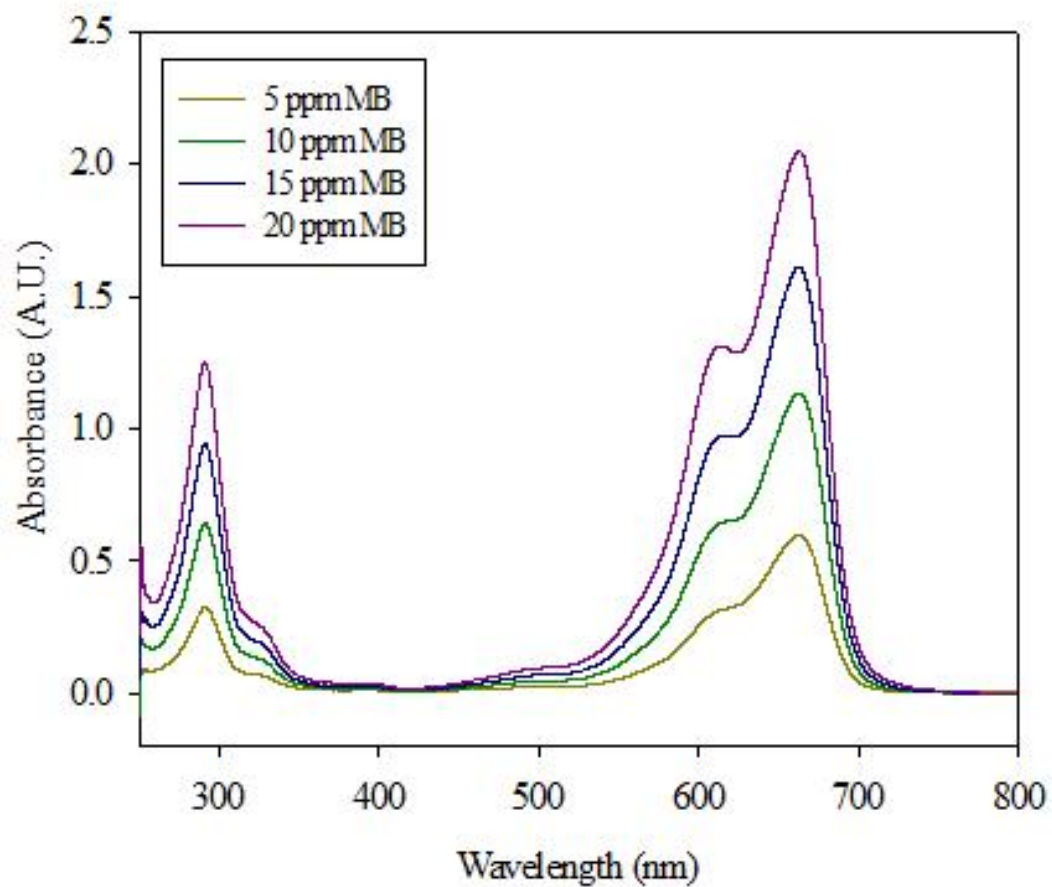
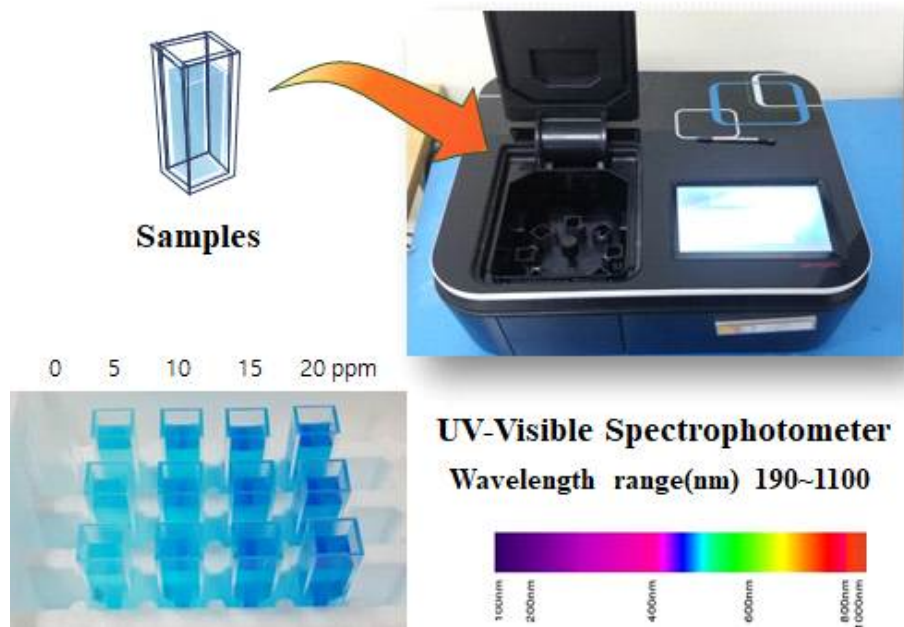
- 제조 방법에 따라 TiO_2 가 산성/염기성을 띄며, 메틸오렌지는 pH에 따라서 UV-vis spectrum 이 이동하기 때문에 분석이 어려움
- 메틸렌 블루는 pH에 따라 UV-vis spectrum이 일정하기 때문에 분석이 가능



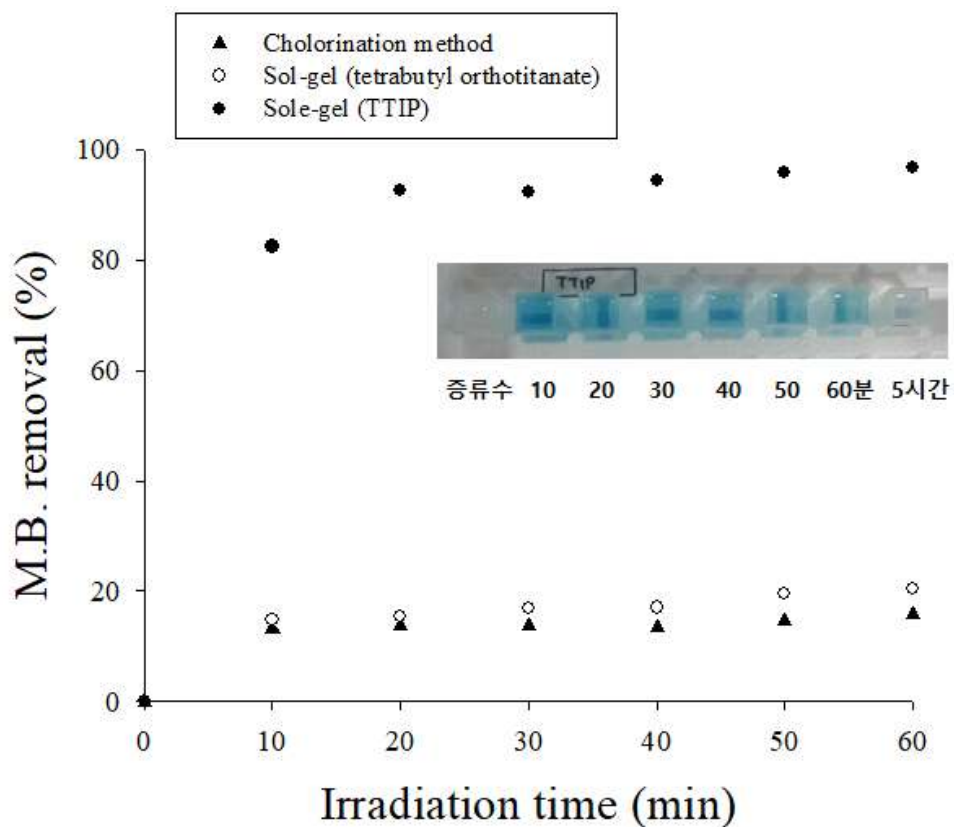
[그림 54] pH에 따른 MO, MB 수용액 UV-vis 결과

○ Methylene blue를 이용한 광촉매 유기물 분해 실험

- UV-vis는 MB 수용액 5, 10, 15, 20 ppm 표준 샘플을 제조하여, 최고 파장 범위($\lambda_{\max}=663$ nm)를 기준으로 3회 측정 평균값을 이용하여 캘리브레이션 커브를 작성



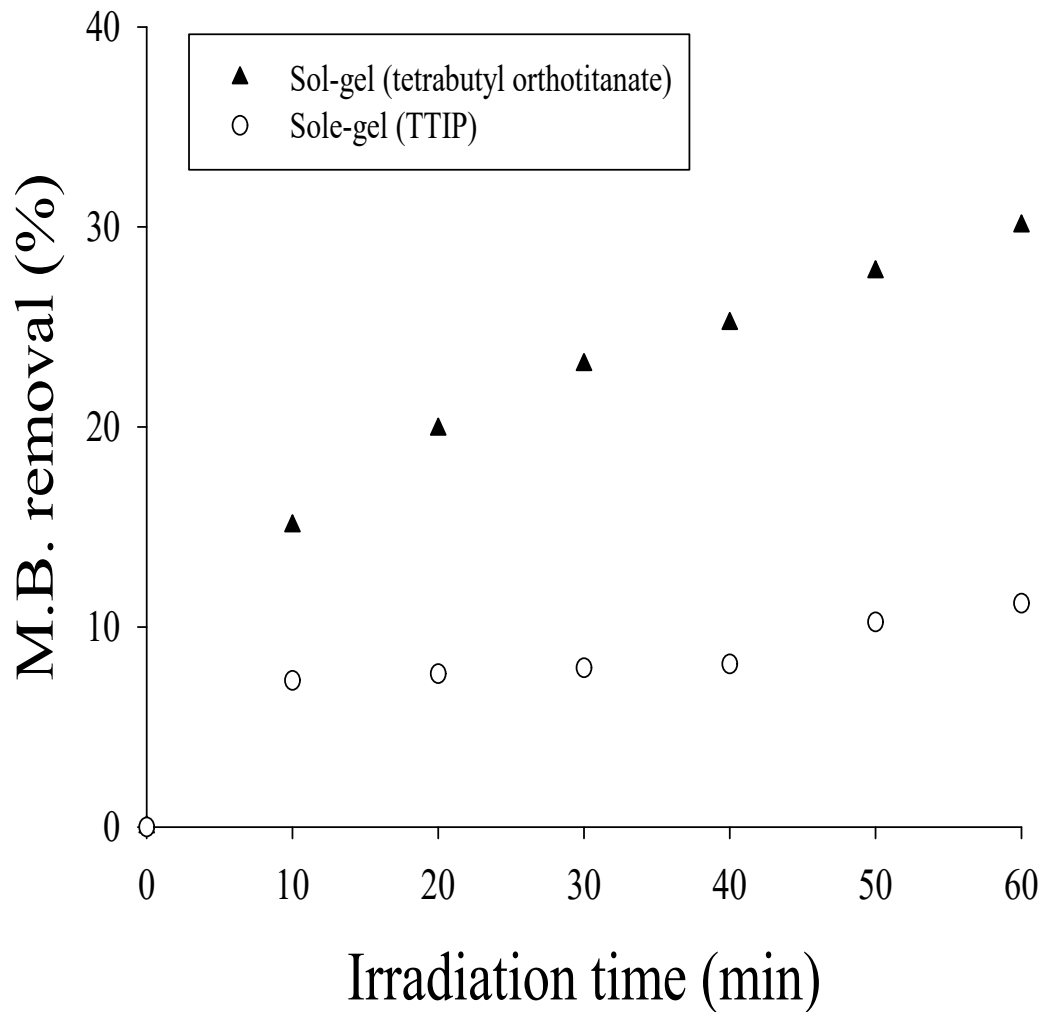
[그림 55] Methylene blue를 이용한 UV-vis 캘리브레이션



[그림 56] TiO_2 제조법에 따른 촉매특성- 회분식.

- 그림. 56은 염소법과 졸-겔법으로 제조한 TiO_2 분말 광촉매의 반응시간에 따른 MB 제거율(%)
- 염소법과 TBOT-sol로 제조한 TiO_2 광촉매는 MB 제거율이 약 15~20% 수준이었으나, TTIP-sol로 제조한 TiO_2 광촉매는 이에 비해 월등한 MB 분해 특성을 가지는 것을 확인
- TTIP-sol로 제조한 TiO_2 광촉매는 UV광 조사 10분 만에 80% 이상의 MB를 분해하였으며, 60분 반응시간 이후에는 약 96.7%의 MB가 분해됨
- 이와 같은 결과는 우선 TiO_2 결정상 형태에 따른 촉매 특성 변화로 볼 수 있으며, 단일 아나타제상을 갖는 TTIP-sol로 제조한 광촉매가(그림. 36) MB 분해능이 뛰어난 것으로 확인됨

- 기존 연구 결과에서도 아나타제상 TiO_2 가 다른 구조의 TiO_2 에 비해 수중의 유기 물질을 광분해 하는데 뛰어난 광촉매능을 가지고 있다고 보고됨
- 또한, 빛 에너지를 받아 hydroxyl 라디칼을 형성하는 광촉매 반응은 TiO_2 표면에 일어나기 때문에 TTIP-sol로 제조한 광촉매가 다른 광촉매에 비해서 비표면적이 높아 유리함



○ 메조세공을 지닌 제올라이트 Y 합성법 개발 및 최적화

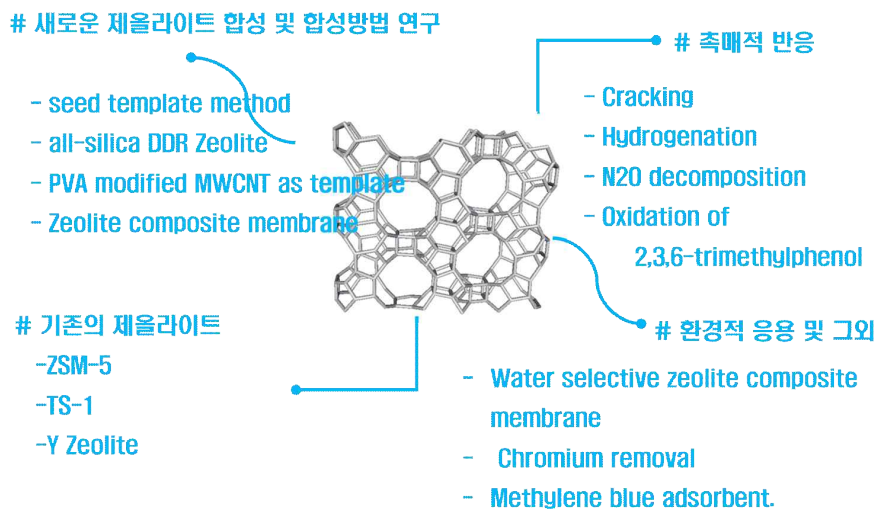
세부 수행내용	- 제올라이트 및 메조세공 제올라이트 관련 문헌 조사 - 기술 개념 정립 및 동향 파악을 위한 논문 조사 및 리뷰 - 합성법 개발에 관한 타당성 검토 - 합성법 최적화
주요 결과물	최적화 된 메조세공제올라이트 Y 합성법

◆ 수행 절차 및 방식 : 문헌 수집 및 합성법 개발

- 논문 수집 및 분석
- 기술 개념 정립 및 기술 개발 동향 확인을 위한 학술지 조사
- 독자적인 기술 개발 및 핵심 원천 특허 확보를 위한 특허 조사
- 메조세공제올라이트 Y 합성법 개발
- 메조세공제올라이트 Y 합성법 최적화

◆ 세부내용

◆ 제올라이트 연구 동향 파악



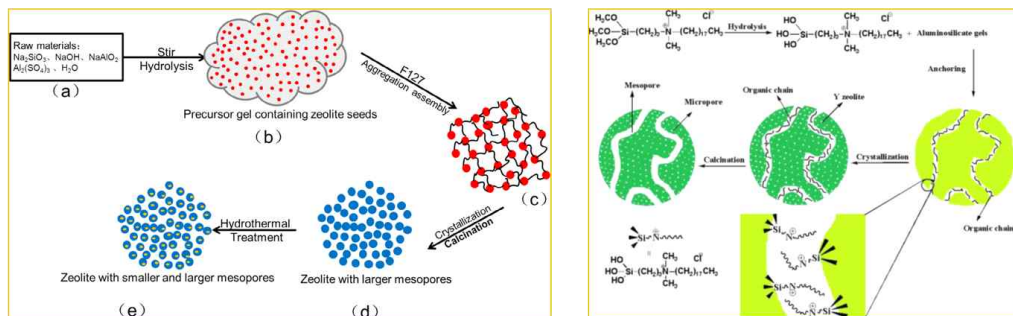
[그림 58] 제올라이트 연구동향

- 제올라이트는 결정성 알루미늄 규산염을 일컫는 말이며, 알루미늄 원자와 규소원자가 정사면체 배위 상태로 결합된 결정성 복합 산화물을 의미함.
- 2 nm 이하의 미세세공을 가지고 있으며, 기본적으로 실리콘과 알루미늄 원자가 산소 원자 네 개와 배위한 상태의 단위체는 산소 원자를 서로 공유하면서 결합하여 여러 종류의 2차 구조를 만들고, 3차원적 규칙성을 유지하면서 서로 결합하여 제올라이트 결정이 만들어 짐.
- 2차 구조 단위체들은 사각형 면과 육각형 면이 결합하게 되며 이들을 소달라이트 덩어리라고 하며, 소달라이트 덩어리의 육각형 면이 겹 육각형 고리를 만들며 결합하면 제올라이트 X,Y가 됨. 현재 제올라이트는 ZSM-5, TS-1, Y제올라이트가 활발히 연구 되며, 촉매적 반응 및 환경적 응용에 많이 연구 되고 있다는 점을 확인.
- 제올라이트 Y는 큰 기공과 안정한 결정구조를 가지고 있으며 미세기공으로 인한 독특한 활성 (세공크기의 제한으로 인하여 분자크기에 따라 선택적으로 흡착된다는 현상), 순수한 결정 구조 및 높은 표면적등과 같은 장점을 제공하기 때문에 크래킹 (Cracking), 수소화 (Hydrogenation), N₂O 분해 및 메틸렌 블루 흡착제와 같은 분야에서 다양하게 응용.
- 메조세공제올라이트의 연구 : 최근 메조세공제올라이트의 연구 경향을 조사
- 제올라이트의 미세기공 내에 위치한 Active Center에 대한 접근성의 한계 및 느린 반응물의 확

산 속도 등의 단점을 가지고 있음.

- 미세기공 제올라이트 여재는 부피가 큰 오염물질로 인해 기공의 폐쇄가 일어나게 되면 흡착이 가능한 표면적의 손실이 발생하게 됨
- 메조공극을 형성할 수 있는 유기물질을 공극을 형성하기 위한 Template로 이용하여 복잡한 처리 과정 없이 간단하고 용이하게 메조세공 제올라이트를 형성시킴.
- 연구개발을 통해 얻고자 하는 메조공극 합성 제올라이트 여재의 경우, 공극의 크기를 키움으로써 제올라이트와 메조세공물질의 장점을 같이 구현함으로써 이와 같은 단점을 극복할 수 있음.
- 메조세공 도입 시 템플레이트는 P123, F127, TPOACL, TMAOH, CTAB 등을 활용함.

Entry	starting	template	Syn. time/Syn .temp.	표면적/기공크기
Catalysis Communications 73 (2016) 98 - 102	aluminosilicate gel	P123	24 h /102°	540 / ~3.32 nm
Chemical Engineering Journal 284 (2016) 405 - 411	aluminosilicate gel	F 127	24 h/102	540
Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 3406-3411	aluminosilicate gel	TPOACI	24 h/102	650~690
Chem. Commun., 2010, 46, 7840 - 7842	HY [Si/Al=16]	TMAOH CTAB	20 h/150	772-805 /4.3 nm

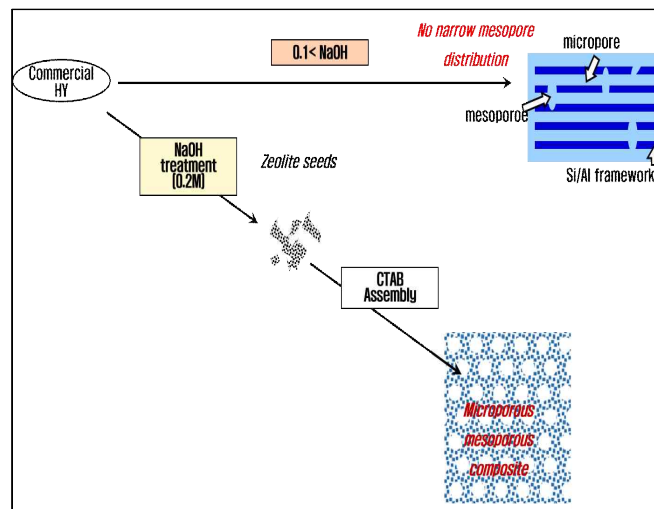


[그림 59] 다양한 제올라이트 기공 크기

- 메조세공을 제올라이트의 성질을 유지하면서 구현 된 촉매의 경우, 산세기가 강하면서 표면적이 넓고 메조세공에 의하여 반응물과 접촉 면적이 용이해지며 큰 분자 반응에도 사용이 가능해 짐.

◆ 메조세공제올라이트 Y 합성법 개발 및 최적화

- NaOH의 농도와 CTAB의 농도를 조절하면서 최적의 합성방법 개발.



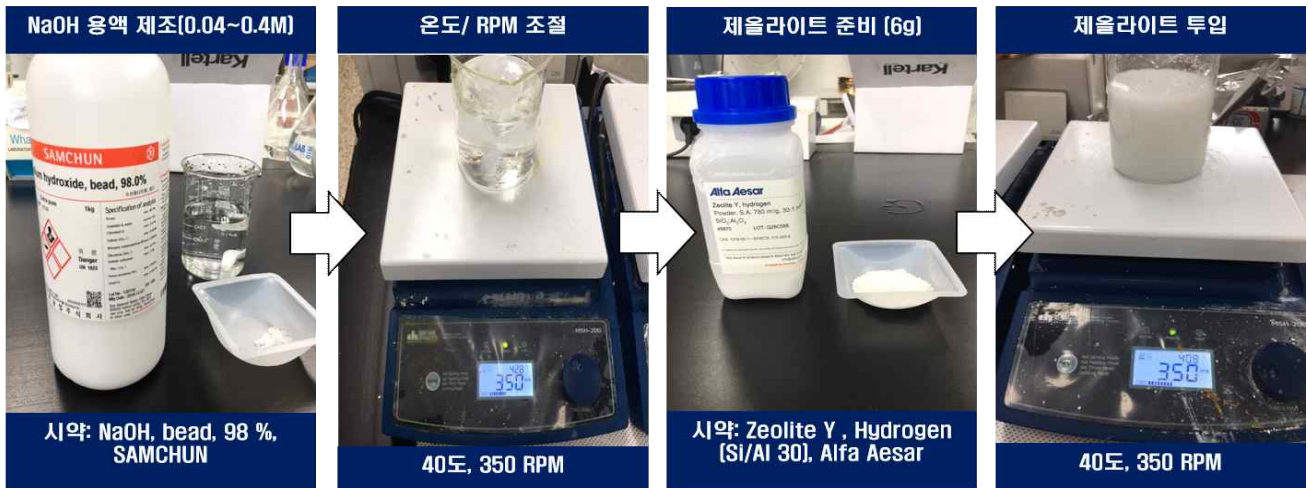
[그림 60] 메조세공 제올라이트 Y 합성 Scheme

- 최적화 된 메조세공 제올라이트 Y 의 합성은 두단계로 진행 됨.

1) NaOH에 의한 탈실리카화 단계 :

상용 제올라이트 Y와 서로 다른 무게비의 NaOH용액을 첨가한 후 교반을 시켰다. NaOH 농도 0.2M인 경우에서 균일한 메조세공과 제올라이트 결정성도 같이 잘 유지된 것을 확인 할 수 있었음.

➤ 메조세공 제올라이트 Y 합성 과정 (1)- 제올라이트 NaOH 처리 과정

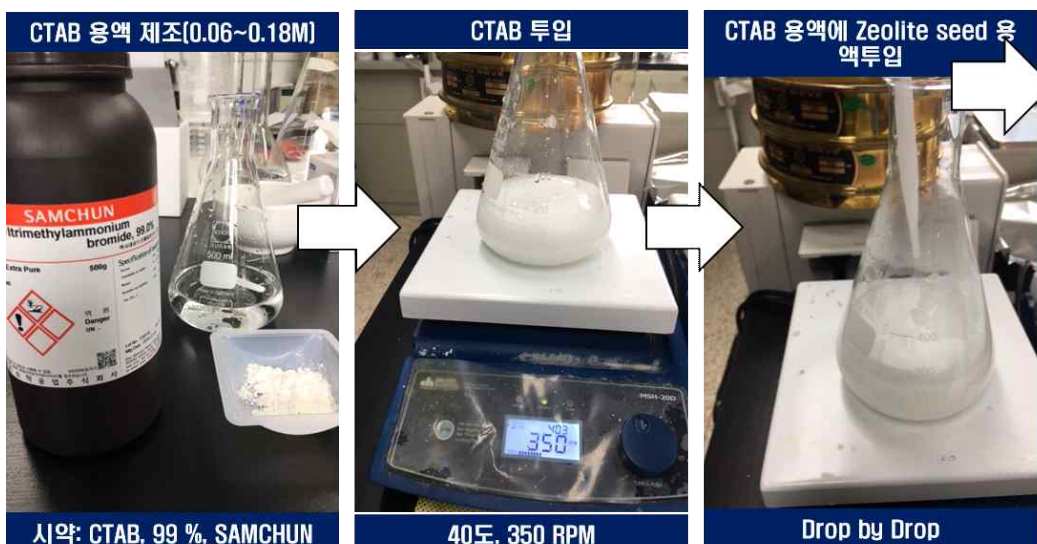


[그림 61] 메조세공 제올라이트 Y 합성 과정

2) 계면활성제에 의한 기공 형성단계 :

상용 제올라이트 Y와 NaOH용액 (0.2M) 을 첨가한 후 교반을 시켰다. 이 때 Template 역할을 할 수 있는 계면활성제인 CTAB은 Y와의 무게 비 기준으로 0.1~ 1을 넣어주었다. 제올라이트 무게비가 계면활성제 1에 대하여 너무 농도가 낮은 경우 제올라이트의 구조내에 Si와 반응 시 적절한 pH범위를 유지하지 못하는 문제가 있음.

➤ 메조세공 제올라이트 Y 합성 과정 (2)- CTAB 에 의한 Zeolite Seed 재조합 단계

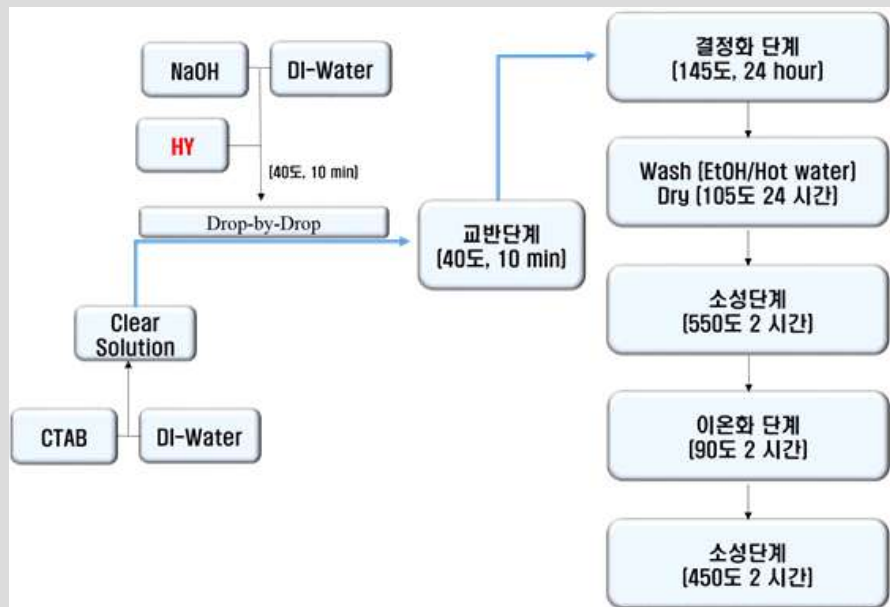


[그림 62] 메조세공 제올라이트 Y 합성 과정

◆ 최적화 된 메조세공 제올라이트 Y 합성법

<표 26> 메조세공 제올라이트 Y 합성법

- ① 비이커1 에 0.1 ~ 0.2 M NaOH 용액 준비.
- ② 비이커2 에 비이커1 용액과 상용 제올라이트 Y 를 넣고 교반.
- ③ 비이커3 에 0.18M CTAB 용액 준비
- ④ 비이커2의 용액을 빠르게 회전시키면서 비이커 3에 Drop-By-Drop으로 첨가 후 0.5 시간동안 교반
- ⑤ 수열합성(145도, 24 hour)
- ⑥ 증류수/에탄올로 세척하여 여과하고 100도 오븐에서 24시간 건조한다
- ⑥-1 계면활성제의 제거를 위하여 550도에서 2 간 소성해준다.



○ 메조세공을 지닌 제올라이트 Y의 성능평가

세부 수행내용	- X선분석 : X-선 회절패턴과 메조공극 확인 - 표면적 및 기공률 분석 - 투과전자현미경을 통한 메조세공 분석 - 중금속 흡착성능 조사
주요 결과물	기공크기(2-30 nm), 비표면적 (650 m ² /g이상)

◆ 수행 절차 및 방식 : 다양한 분석법을 통해 개발 된 제올라이트의 메조공극 확인

- XRD 측정을 통한 메조세공 확인
- 질소 흡탈착 분석을 통한 기공크기 분석
- TEM 분석을 통한 메조기공 확인
- 중금속 흡착성능조사

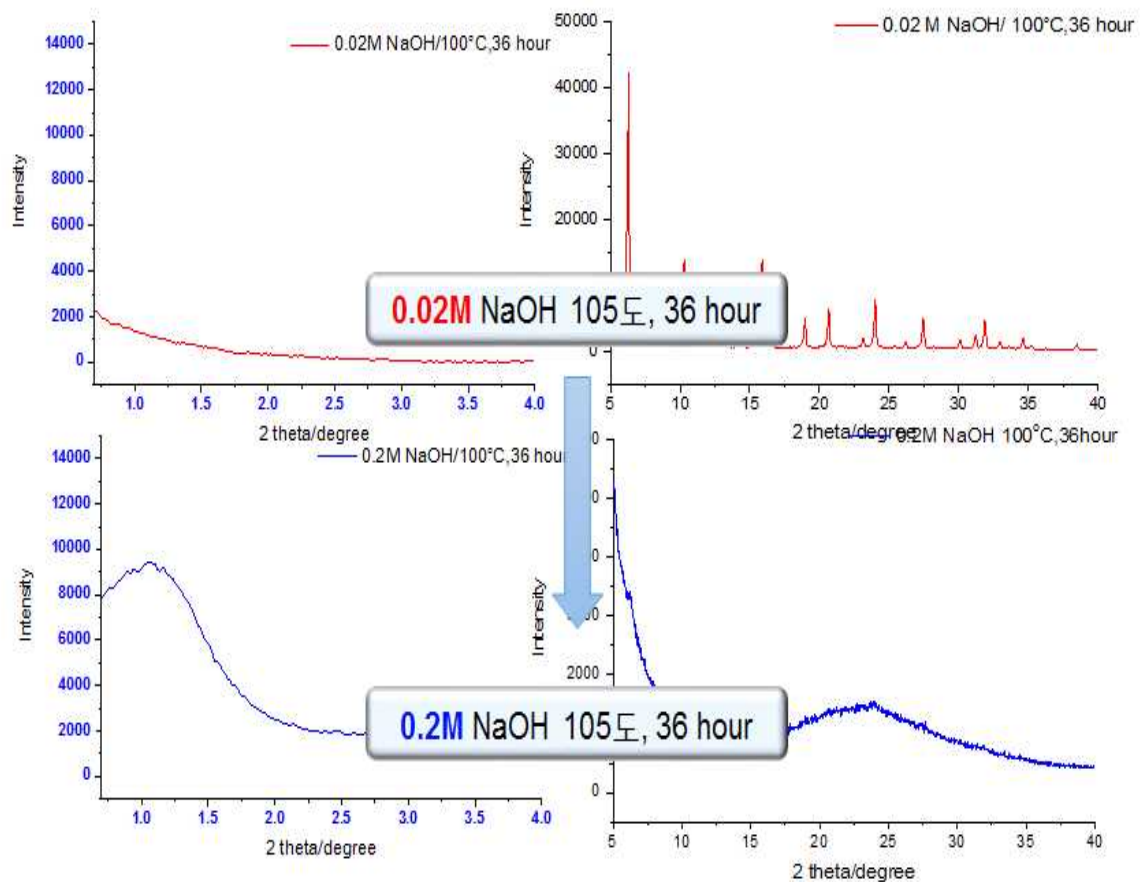
◆ 세부내용

◆ 메조 공극 제올라이트의 구조분석_X선 분석

- X선 분석법이란 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 위한 분석방법으로서, X선을 결정에

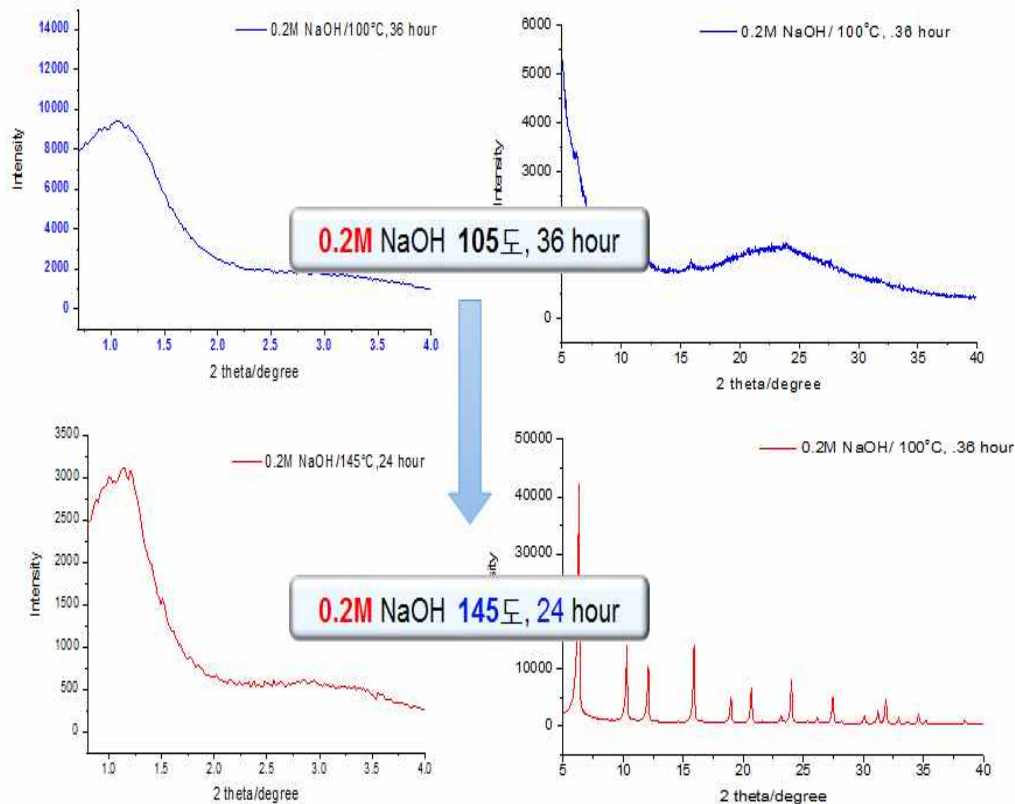
부딪히게 하여 회절을 일으키고 그에 따른 각도와 강도를 이용하여 물질고유의 특성을 파악하는 것이다. 자세하게는, 임의로 원자가 간격 d 를 가지고 평행한 격자면 A, B, C ...로 배열되어 있을 때 이 결정에 파장 λ 인 X선을 입사각 θ 로 조사하면, X선은 원자에 의해 모든 방향으로 산란 되며, 행로에 따라 간섭효과에 의해 강해진다. 이러한 현상을 회절현상이라 하고 이렇게 발생 된 X선을 회절 X선이라고 한다. 또한 Bragg관계식을 이용하여 패턴을 얻을 수 있다. 결정성 물질이나 세공 물질들은 고유의 회절형식을 갖고 있기 때문에 X선을 이용한 구조분석 방법은 보편적으로 이용 되고 있다

- 합성 메조세공 제올라이트의 메조공극 유무와 표면의 Crystallinity를 X선 분석을 통하여 메조세공제올라이트의 성능을 평가함.
- X선 분석을 통해 제올라이트의 X-선 회절패턴과 메조공극 확인.
- 2 theta 범위 1~5도 사이에서 나오는 세개의 피크는 (100), (110), (200)로 명명해지며, 이는 메조세공이 형성되었음을 의미한다
- 저각을 나타내는 X 선 그래프에서는 2.5도와 3~5도 사이에서 피크가 명확히 나타났으며 이는 계면활성제인 CTAB에 의해서 Hexagonal p6mm symmetry 메조세공 형성을 확인
- 고각에서 제올라이트 Y의 특성 회절 피크를 모든 샘플에서 확인함. 또한 합성 시작할 때 사용한 상용제올라이트와 비교했을 때, Crystallinity가 많이 감소되지 않은 것을 확인



[그림 63] NaOH 처리농도가 다른 제올라이트 XRD 피크

- NaOH농도가 너무 저농도일 경우, 메조공극이 잘 형성 되지 않으며, 0.2M 일 때 균일한 메조공극이 나타나는 것을 확인함. 하지만, 고각에서 Crystallinity가 너무 감소 된 것을 확인함. NaOH농도 이외에 다른 영향인자 고려하여 합성 수행

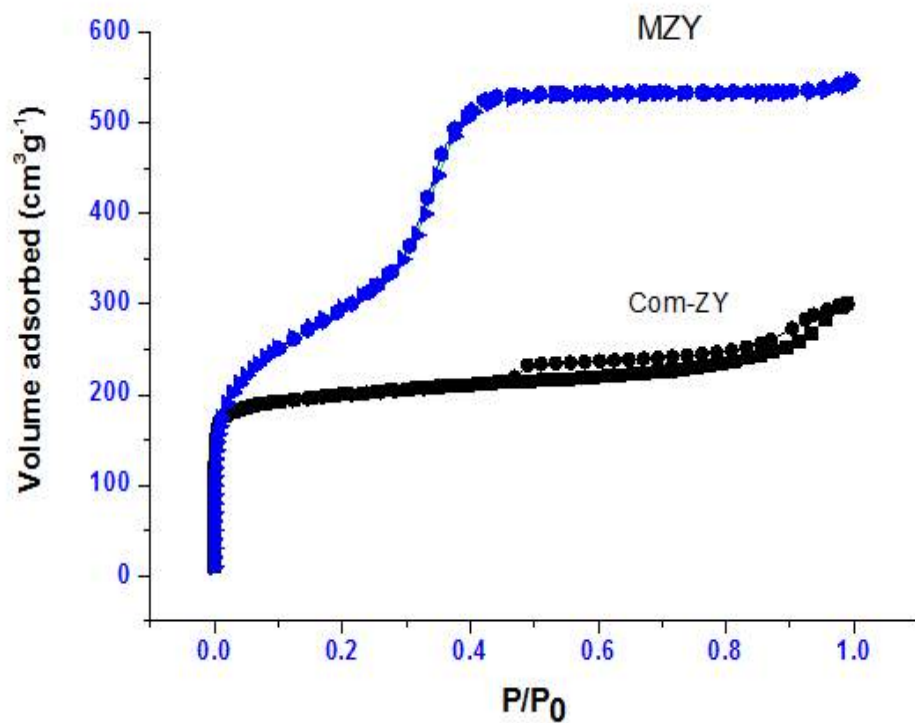


[그림 64] 처리온도가 다른 제올라이트 XRD 피크

- 기존의 합성 조건에서 온도를 145도까지 올릴 경우, 균일한 메조공극을 가지면서 Crystallinity가 감소되지 않는 메조세공 제올라이트 Y가 형성된 것을 확인함
- 최종적으로 합성 중에 Zeolite Y의 unit cell이 부서지지 않고 Character를 유지 하였으며, CTAB과 재조합 반응 후 메조공극을 지닌 제올라이트 Y가 잘 형성됨을 확인

◆ 질소 흡탈착 분석을 통한 기공크기 분석

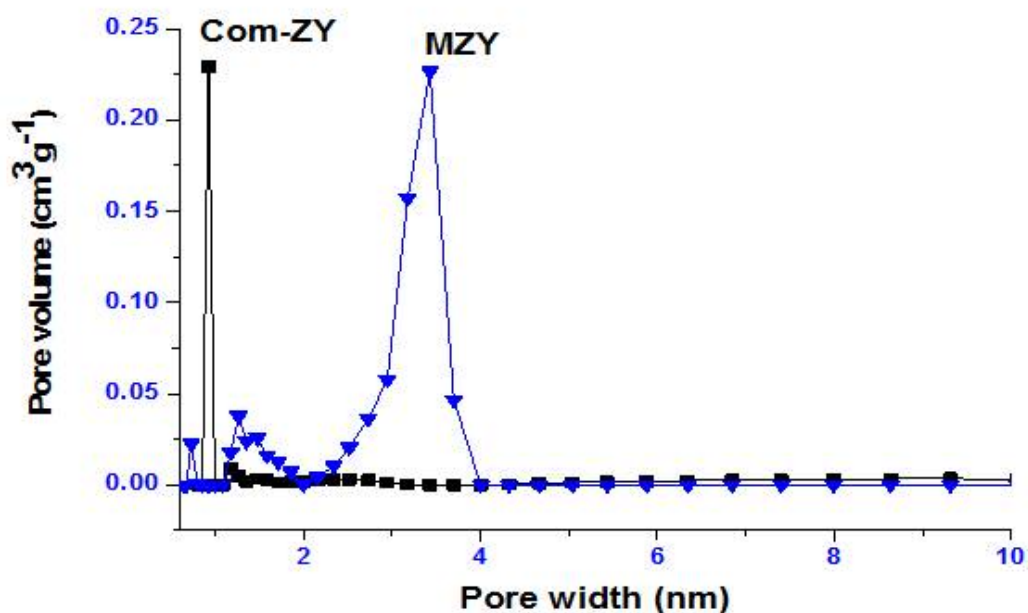
- 흡착원리 및 BET장비(ASAP2020, Micrometric, America)
- Gas 분자들이 다양한 방향과 속도로 고체의 표면과 충돌할 시 고체의 표면은 내부보다 불안정 상태에 있으며 이를 만족시키기 위해 Gas의 분자는 고체의 표면에 달라붙거나 분리되거나 하며 압력, 온도 등의 변화를 주었을 경우 고체의 표면에 Gas가 응축하는 현상을 볼 수 있으며 이는 Van der Waals 힘에 의한 것이며 차가운 창문에 수증기가 응축하는 현상과 유사한 현상이고 이 현상을 흡착이라 한다. 또한 응축된 즉 흡착된 분자들이 표면으로부터 분리(증발)되는 현상을 탈착이라 하며 이러한 흡착, 탈착은 고체표면의 온도, 가스의 특성, 주어진 압력 등에 의하여 결정됨
- 흡착용량법의 원리에 따라, 압력의 측정으로부터 흡착 된 기체의 부피를 계산할 수 있고 그에 따른 분자의 개수를 산정해 낼 수 있다. 이를 근거하여 Brunauer, Emmett and Teller 등에 의해 개발 된 다분자층 흡착 이론을 이용하여 표면적 결과치를 얻을 수 있음.
- 합성 전구체에 활용한 상용제올라이트 Y와 최종산물인 메조세공 제올라이트 Y의 기공률을 조사하기 위해 질소 흡·탈착장치를 이용하여 분석을 의뢰 함
- 비표면적이 650 m²/g이상인 메조세공 제올라이트 Y의 합성 성공
- 질소흡탈착을 통하여 그림. 65과 같은 등온선을 통하여 비표면적을 얻었으며, 등온선은 Type 1과 Type 4를 나타냄 (미세&메조 모두 가짐)



	S^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D^b (nm)	V^c ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
메조세공제올 라이트 Y	1072	0.78, 3.3	0.84

[그림 65] 질소 흡탈착 분석을 통한 기공크기 분석

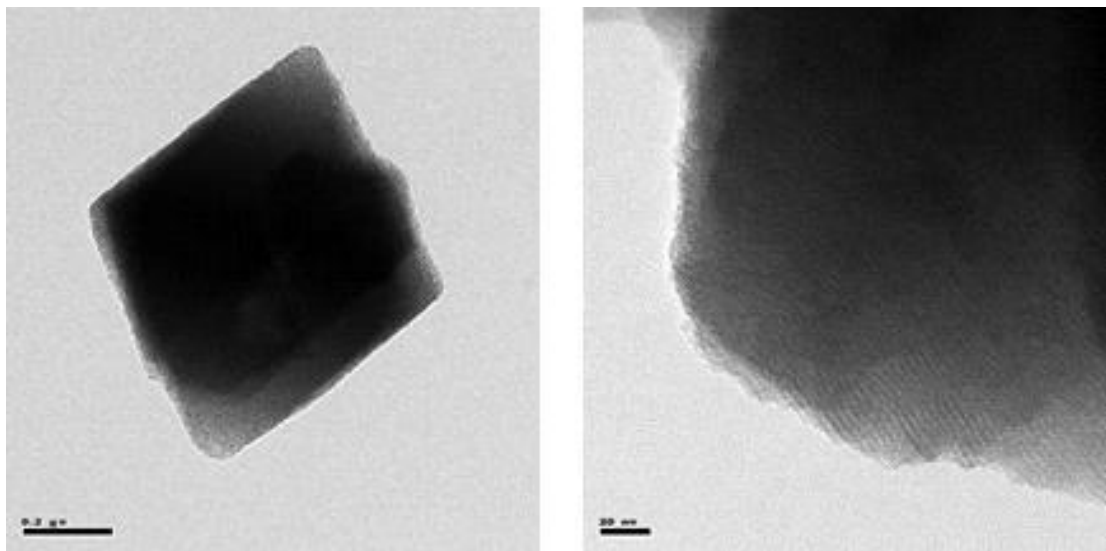
- 3-4 nm의 균일한 메조세공을 갖는 메조세공 제올라이트 Y의 합성성공
- 전구체로 사용된 시판용 commercial zeolite Y는 0.7 nm의 미세공을 갖는 반면, 본 기술을 통하여 메조기공을 도입한 시료는 3-4 nm의 균일한 메조세공을 갖는 것을 확인하였음



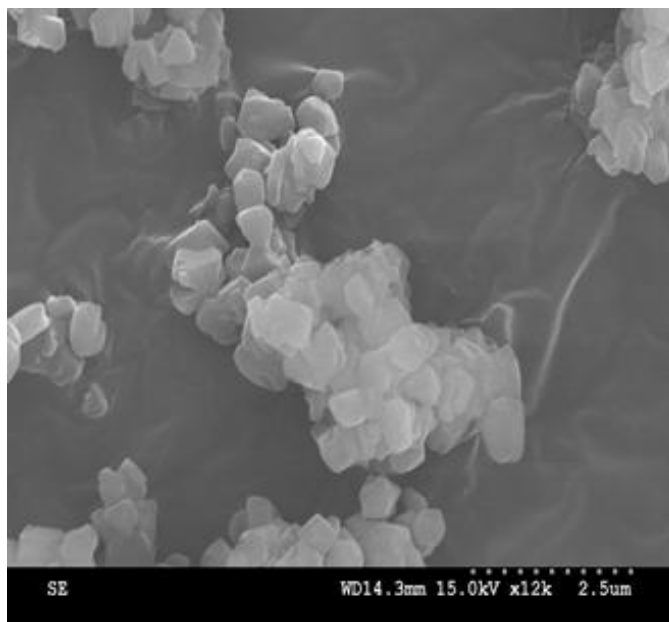
[그림66] PSD를 통한 기공크기 분석

◆ SEM/TEM 분석

- 투과전자현미경은 전자선을 이용하여 시료를 투과시키고 투과시킨 전자선을 렌즈로 확대하여 관찰하는 전자 현미경이다. 이는 전자총과 집광렌즈, 대물렌즈, 검출기 등으로 이루어져 있으며, 배율의 범위는 10배에서 100만 배정도이며 상을 형광판에 투영하여 관찰할 수 있다
- [그림 67]은 메조세공제올라이트 Y의 TEM 분석 결과로서 CTAB에 의해서 형성된 3-4 nm의 메조기공을 확인할 수 있었음



[그림67] TEM 분석(메조세공제올라이트 Y)

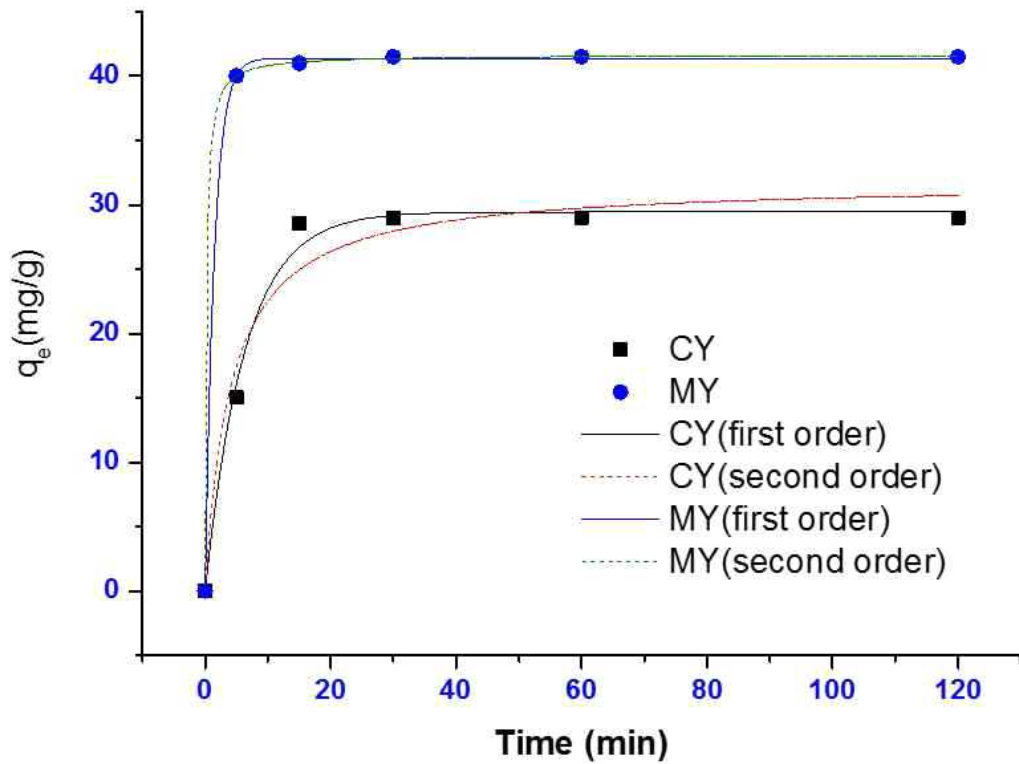


[그림68] SEM 분석(메조세공제올라이트 Y)

- SEM: 주로 사각모양의 Particle (Size avr. 0.5 μm)을 갖는 것을 확인.

◆ 중금속 흡착성능 조사

- 망간 흡착실험은 298 K에서 초기농도 10mg/L인 중금속 용액 40 ml에 제올라이트 흡착제를 넣은 다음 150 rpm의 속도로 2시간 동안 흡착. 잔류 농도를 5, 15, 30, 60, 120분에 UV-Vis 흡수 분광기(DR 5000, Hach Co., and USA)로 측정하여 흡착량을 결정.



ads	Heavy Metal	$q_{e,exp}$ (mg/g)	First-order rate constants			Second-order rate constants		
			$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2	R^2
CY	Mn	29.0	29.43	0.15	0.96	32.29	0.007	0.84
M-Y		41.5	41.37	0.68	0.96	41.64	0.11	0.98

[그림 69] 유사일차반응 및 유사 이차반응에 따른 Q_e 값 및 fitting 그래프 (CY와 M-Y여재의 시간에 따른 망간의 제거율)

- 메조 세공의 존재 여부에 따른 최대 흡착량은 비교 여재인 상용 제올라이트 Y (CY) 여재를 포함하여 각각 0.041×10^{-3} , 0.029×10^{-3} g/g이었으며, 표면적이 넓고 균일한 메조 세공이 존재하는 M-Y가 CY보다 최대 흡착량이 높은 경향을 보임
- NaOH 처리 및 CTAB의 재조합을 통해 생성된 메조기공 표면에는 미세기공의 표면과 마찬가지로 제올라이트 존재하는 흡착 Site들이 존재하며, 분자들의 확산이 이러한 메조기공 표면에서 이루어지고 2차 확산이 미세기공을 통해서 이루어짐으로써 CY와는 달리 분자의 확산이 원활하게 이루어지면서 중금속 흡착이 이루어지기 때문에 흡착능이 향상됨
- 메조 세공이 존재하는 활성탄과 망간에 대한 흡착특성을 비교해보았을 때, EDTA등의 킬레이팅 물질이 기능화된 활성탄을 이용한 망간의 흡착특성을 연구했으며, 흡착량은 14.7 mg/g이었음. 본 연구에서 개발된 M-Y의 망간에 대한 흡착량은 41.5 mg/g 이므로 위의 비교된 흡착제보다 높은 것으로 나타남
- M-Y여재의 경우, CY 여재 보다 상관계수가 높으며, 유사 이차반응 속도식에 더 잘 맞음을 알 수 있음

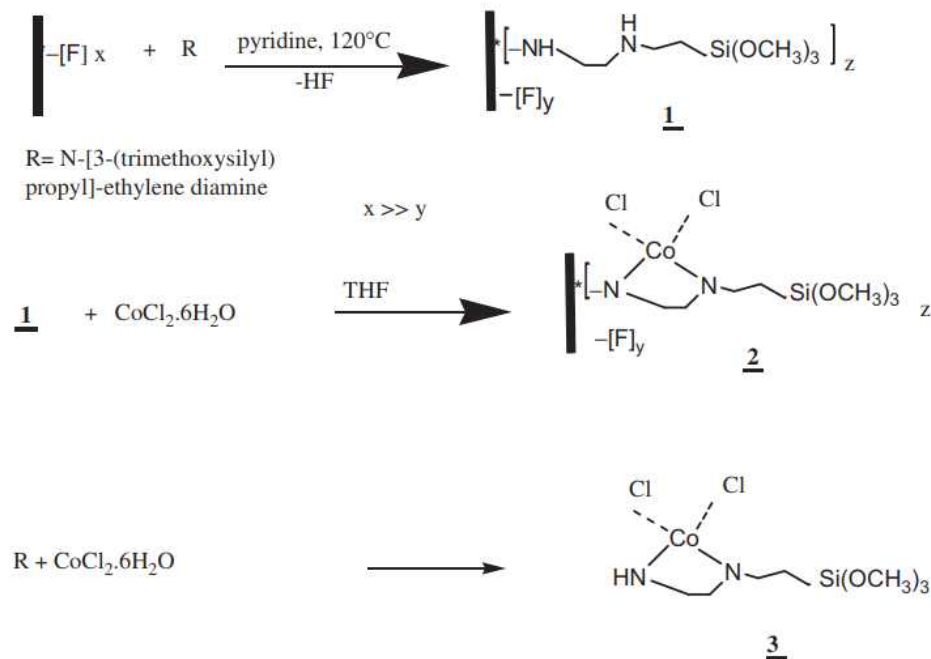
2. 2차년도 연구수행내용

○ Si계 바인더를 이용한 TiO₂ 코팅 기술 개발

- 실험결과 바인더 없이 딥코팅을 이용하여 중공사에 TiO₂ 광촉매를 코팅하였을 때 코팅량이 많지 않음을 확인
- 바인더를 이용하여 중공사에 TiO₂ 코팅

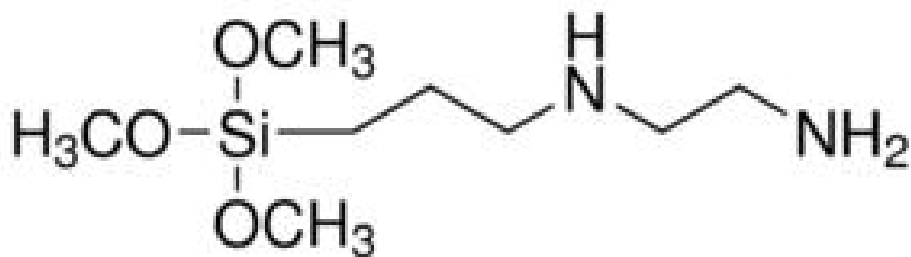
◆ TiO₂ 졸을 이용한 코팅

- 그림. 70과 같은 구조를 가지고 있는 N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin를 바인더로 이용하여 TiO₂ 광촉매를 중공사에 코팅
- TBOT를 전구체로 하여 제조한 TiO₂ 졸을 이용하여 그림. 72, 그림. 73과 같이 코팅
- 그림. 71과 같은 메커니즘을 통해 N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin를 이용 TiO₂를 중공사에 코팅됨⁴⁾



Scheme 1.

[그림 70] N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin 이용 코팅 메커니즘



N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin

[그림 71] TiO₂ 졸을 이용한 코팅법에 사용한 Si계 바인더의 구조



0.01M 농도로 Silica based binder와 Hexane을 혼합



중공사를 제조한 용액에 10분간 담지 후 Hexane으로 3회 세척

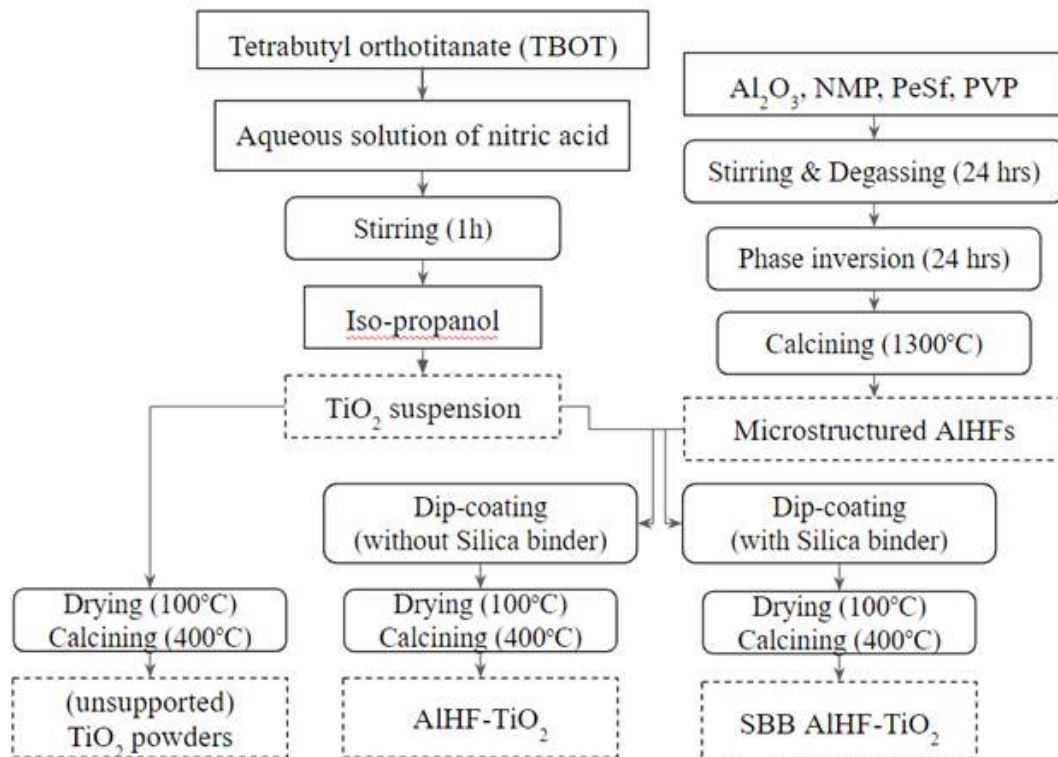


TBOT를 전구체로 하여 제조한 TiO_2 졸을 이용하여 10분간 딥코팅 후 오븐에서 건조



소결로를 이용하여 400°C 에서 소결

[그림 72] Si계 바인더와 TiO_2 졸을 이용한 TiO_2 코팅 방법

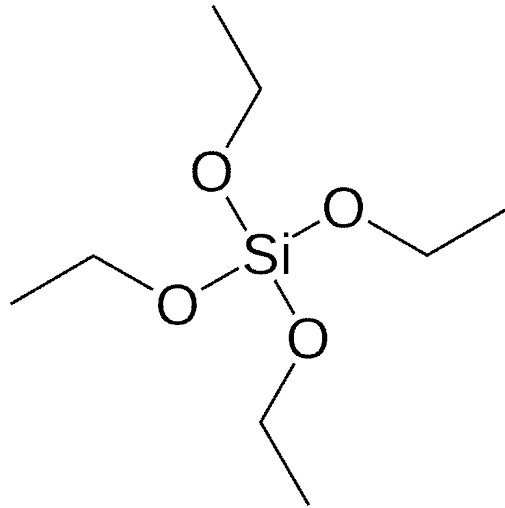


[그림 73] Si계 바인더와 TiO_2 졸을 이용한 TiO_2 코팅법 순서도

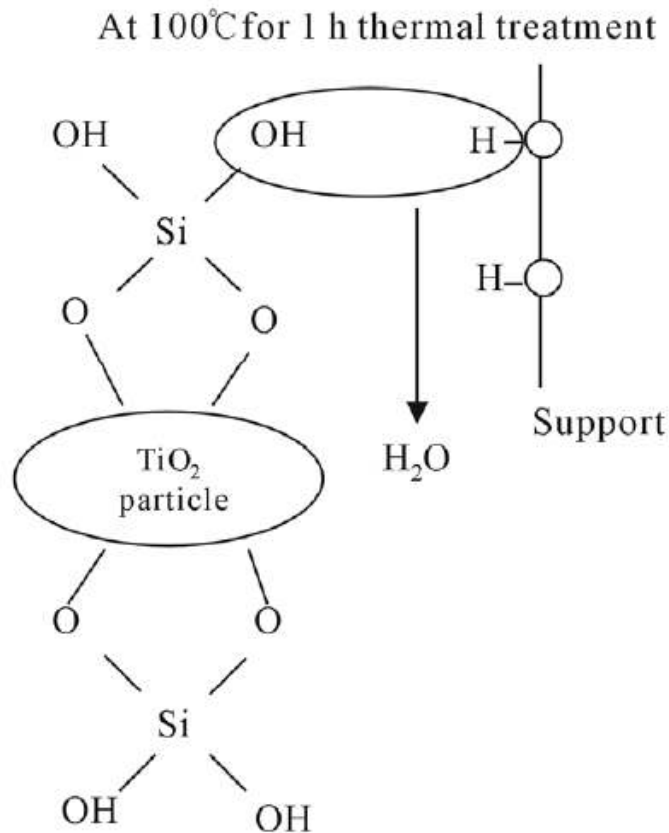
◆ TiO_2 분말을 이용한 코팅

- 그림. 74과 같은 구조를 가지고 있는 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 바인더로 이용하여 TiO_2 광촉매를 중공사에 코팅
- 그림. 75와 같은 메커니즘을 통하여 중공사에 TiO_2 분말이 코팅됨이 보고됨⁵⁾

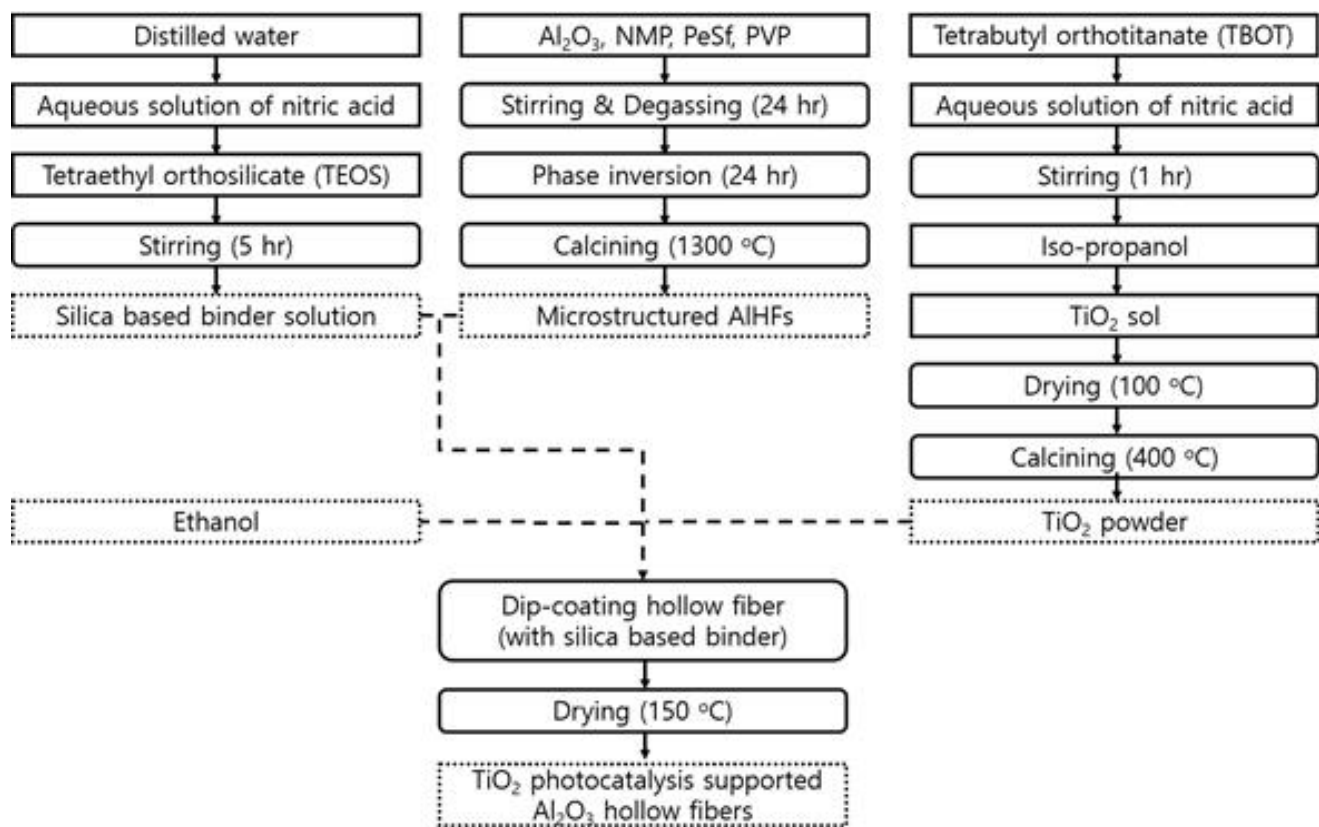
- T0BT를 전구체로 하여 제조한 TiO_2 분말을 이용하여 그림. 76과 같이 코팅
- 그림. 77와 같이 Si계 바인더 용액, TiO_2 분말, 에탄올을 혼합하여 TiO_2 코팅 용액 제조
- 코팅용액의 TiO_2 분말을 2.5 ~ 17.5 wt%로 변화시키며 코팅용액을 제조, 이때 Si계 바인더의 조성은 7.5 wt%로 고정
- 다중 코팅을 통한 TiO_2 코팅 최적화를 위하여 같은 방법을 통하여 1회, 3회 코팅



[그림 74] Tetraethyl orthosilicate의 구조



[그림 75] Tetraethyl orthosilicate의 구조



[그림 76] TEOS와 TiO₂ 분말을 이용한 TiO₂ 코팅법 순서도

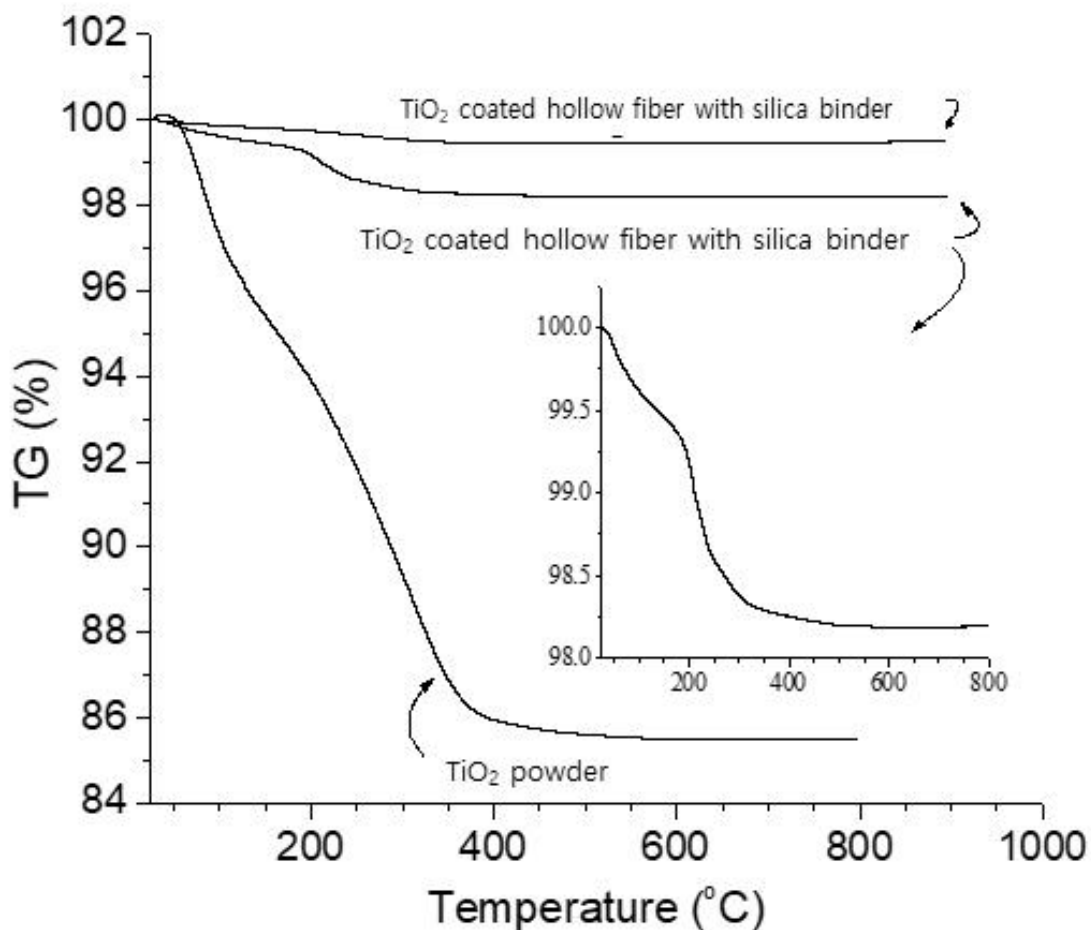


[그림 77] 제조한 Si계 바인더 용액 (좌), TiO₂ 코팅 용액 (우)

○ TiO₂ 코팅 중공사 특성 분석

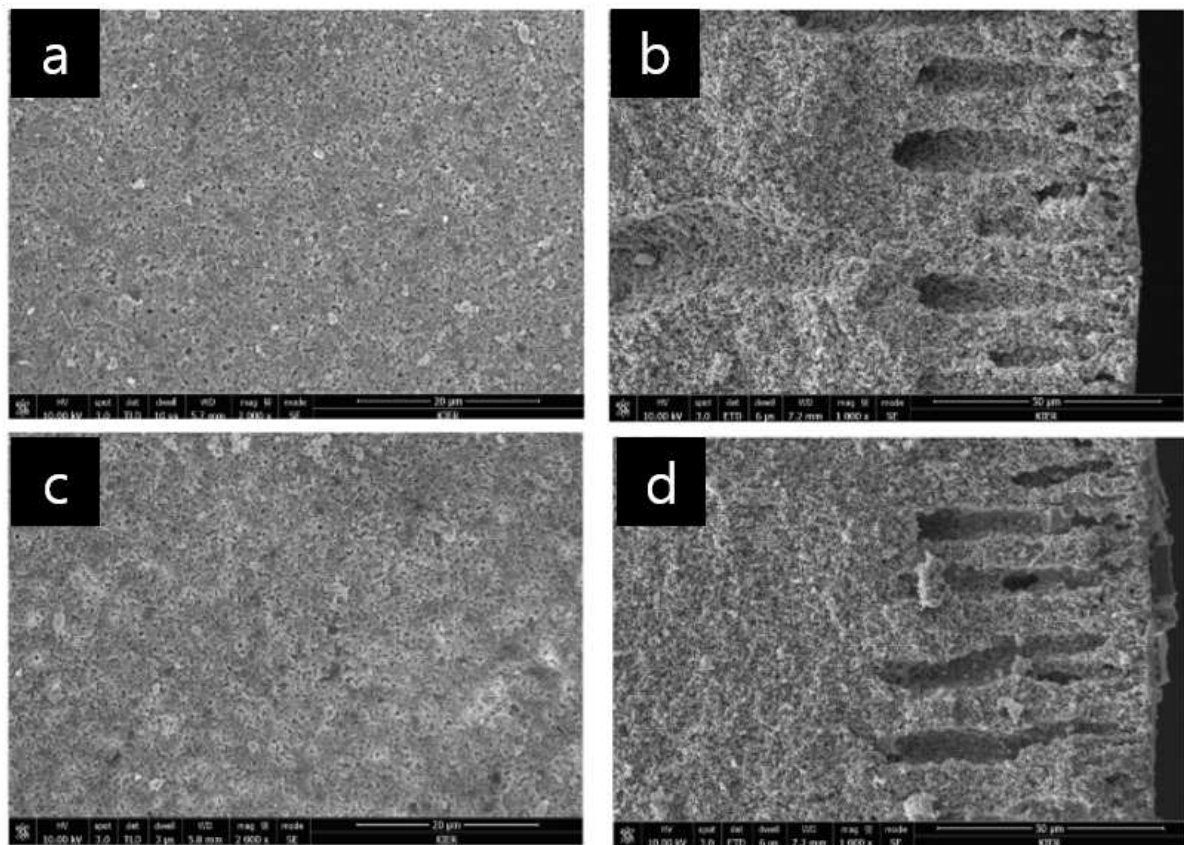
◆ Si계 바인더와 TiO₂ 졸을 이용한 TiO₂ 코팅 중공사

- TiO₂ 코팅 중공사의 소성온도 및 열분해 특성 확인을 위하여 TGA 분석
- 그림. 78는 400 °C에서 소성 전의 Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사, Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사, TiO₂ 분말의 TGA 분석 결과임
- TiO₂ 분말의 경우 온도가 상온에서 800 °C로 증가함에 따라 2개의 질량 손실 영역을 나타냄
- 첫번째 영역은 100 - 130 °C의 온도범위에서 3.8 %의 질량감소이며 이는 남아있는 물의 증발에 의한 것
- 두번째 영역은 180 - 400 °C의 온도범위에서 10 %의 질량감소이며 이는 TBOT, IPA 등 유기 물질의 열분해에 의한 것
- Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 경우 180 - 450 °C 영역에서 매우 적은 0.5 %의 질량감소를 보임
- Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 경우 180 - 400 °C 영역에서 1.8 %의 질량감소를 보임
- 모든 시료에서 400 °C 이상의 온도에서 거의 일정한 질량을 가지며 유기물질의 분해가 완료 되었음을 확인
- 실험결과를 바탕으로 400 °C로 하소온도를 결정하여 실험 진행



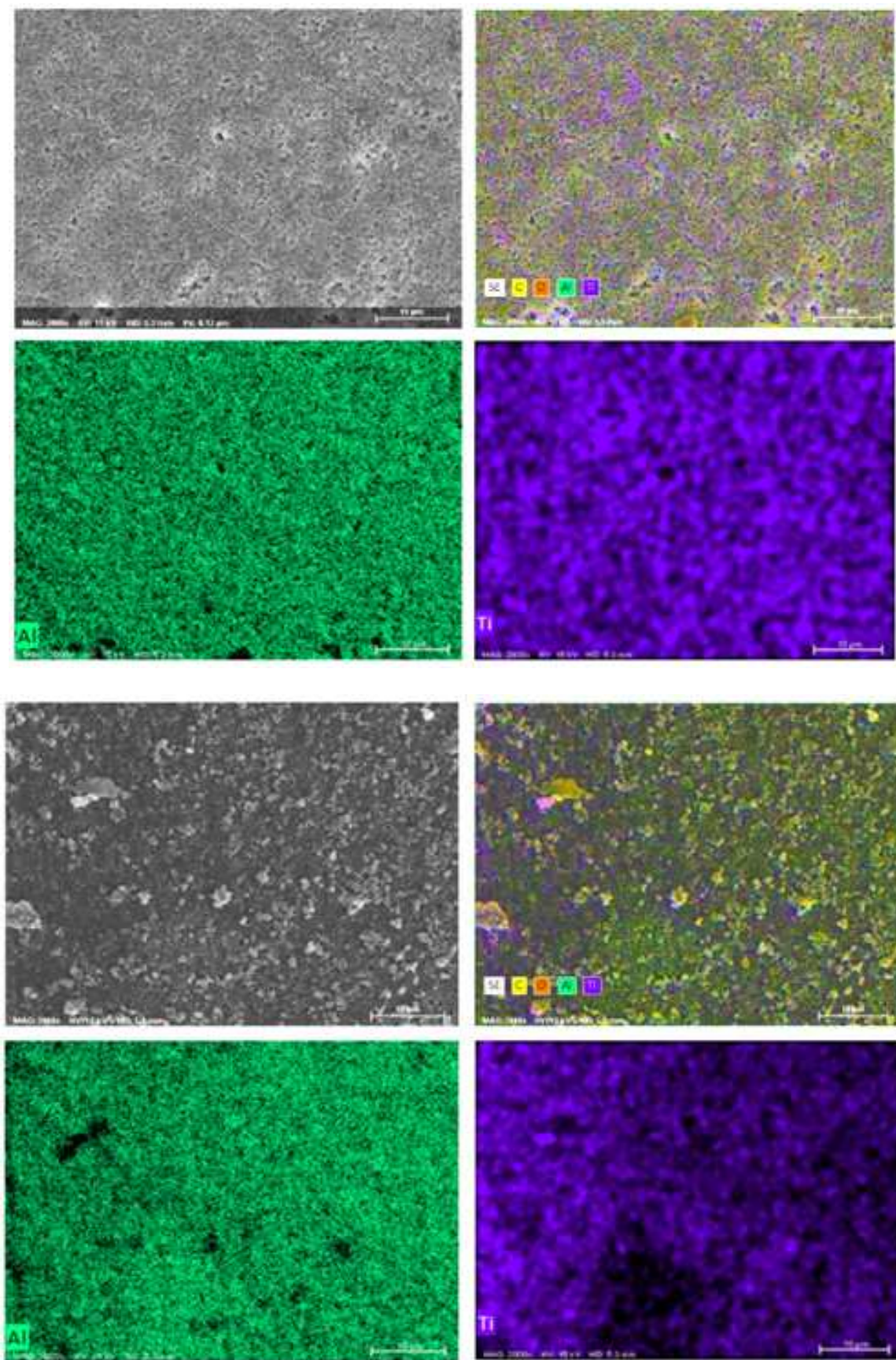
[그림 78] 제조한 TiO₂ 분말 및 TiO₂ 코팅 중공사의 TGA 결과

- Si계 바인더(N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin)와 TiO_2 졸을 이용하여 TiO_2 를 코팅한 중공사의 코팅 표면 특성 분석을 위하여 SEM/EDS 분석
- Si계 바인더의 TiO_2 코팅에 미치는 영향을 확인하기 위하여 바인더를 이용하지 않고 TiO_2 를 코팅한 중공사와 Si계 바인더를 이용하여 TiO_2 를 코팅한 중공사를 비교
- 그림. 79은 TiO_2 코팅 중공사의 표면과 단면 SEM 분석 결과임
- TiO_2 코팅 중공사의 표면 SEM 결과로는 코팅 특성의 큰 변화를 분석하기 어려움
- TiO_2 코팅 중공사의 단면 SEM 결과에서 Si계 바인더를 이용하지 않은 TiO_2 코팅 중공사에 비해 Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 표면에 TiO_2 코팅층이 더 두껍게 형성되었음을 확인



[그림 79] Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 (a)표면, (b) 단면
Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 (c)표면, (d) 단면 SEM 결과

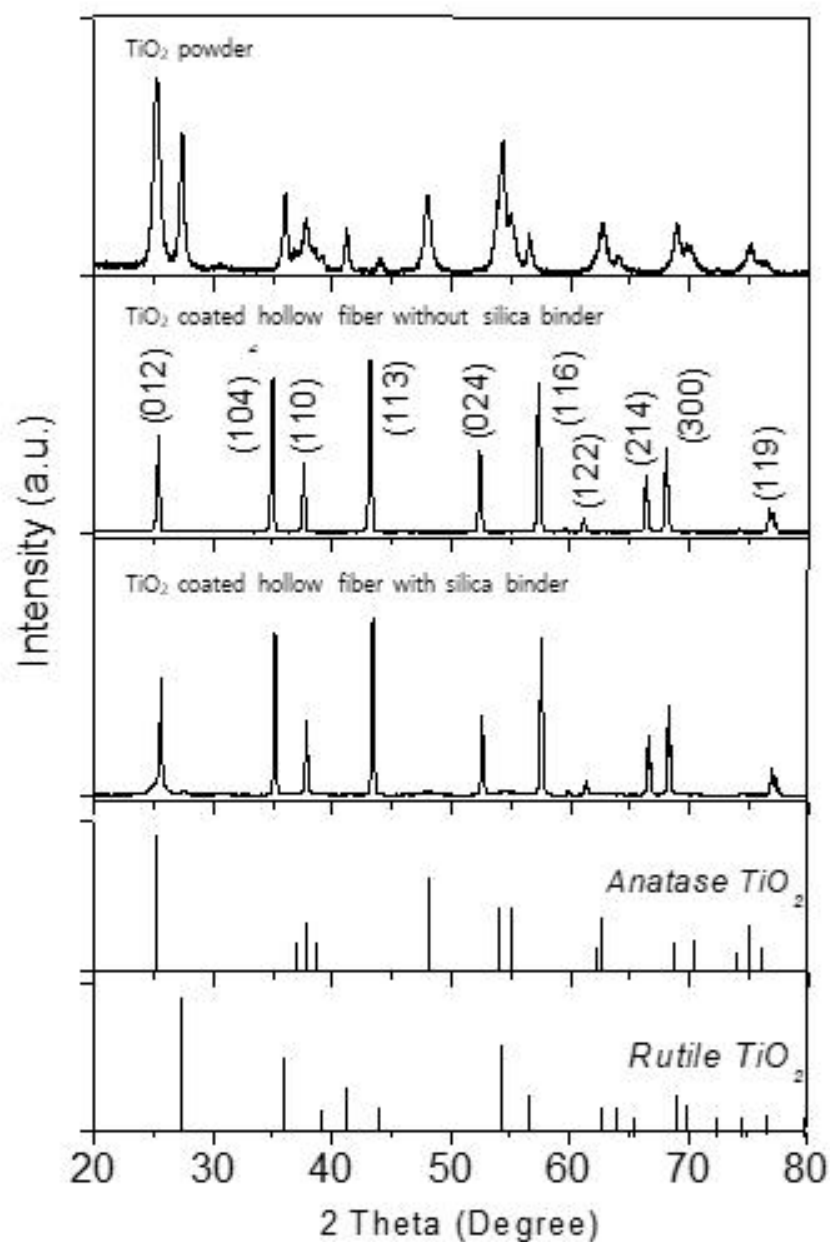
- 그림. 80는 TiO_2 코팅 중공사의 표면 EDS 분석 결과임
- Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 와 Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO_2 모두 중공사 표면에 TiO_2 가 고르게 코팅 되었음을 확인
- Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 경우 비교적 더 많은 TiO_2 가 표면에 코팅되었음을 확인



[그림 80] Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO_2 코팅 중공사(상)의 표면
Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사(하)의 표면 EDS 결과

- TiO_2 코팅 중공사의 결정상 분석을 위하여 XRD 분석
- 그림. 81는 400 °C에서 소성된 후의 Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO_2 코팅 중공

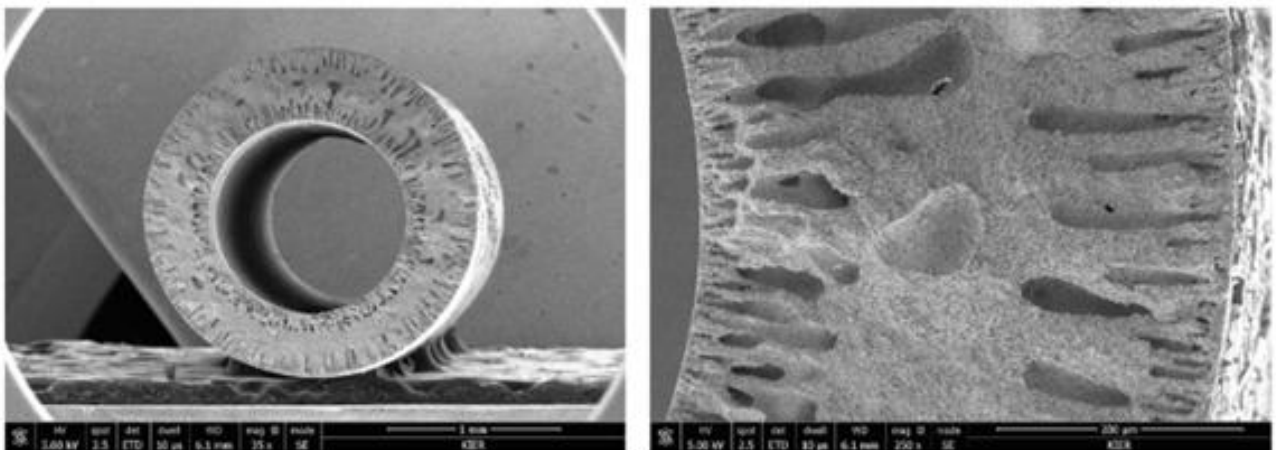
- 사, Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사, TiO_2 분말의 XRD 분석 결과임
- XRD 분석은 20 - 80 2θ 범위에서 측정됨
 - TiO_2 분말은 아나타제와 루타일상이 혼재되어 존재 하는 것을 확인
 - Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO_2 코팅 중공사에서 지지체의 알루미나 XRD 피크만 나타남
 - Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사에서도 지지체의 알루미나 XRD 피크만 나타남
 - 이는 XRD 분석의 한계점으로 알루미나와 TiO_2 의 두가지 상이 섞여 있을 때 TiO_2 의 양이 너무 적어 분석할 수 없기 때문



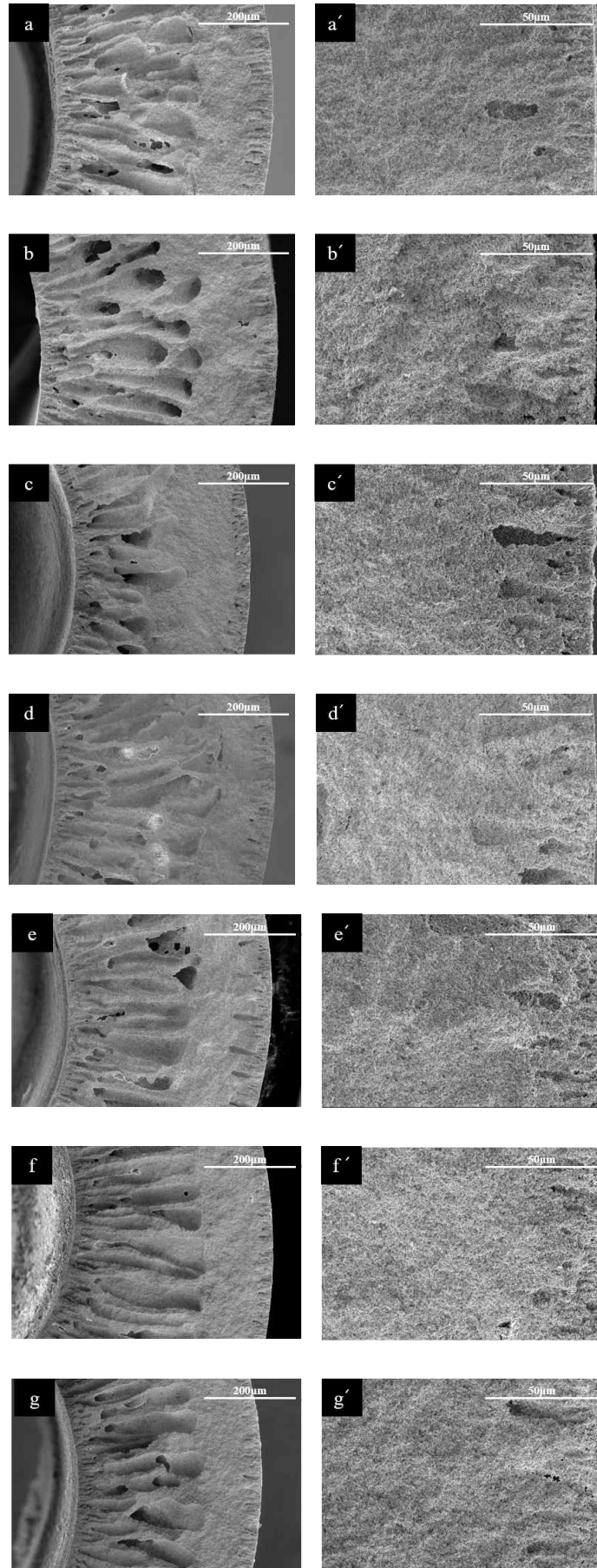
[그림 81] 제조한 TiO_2 분말 및 TiO_2 코팅 중공사의 XRD 분석 결과

◆ Si계 바인더와 TiO₂ 분말을 이용한 TiO₂ 코팅 중공사

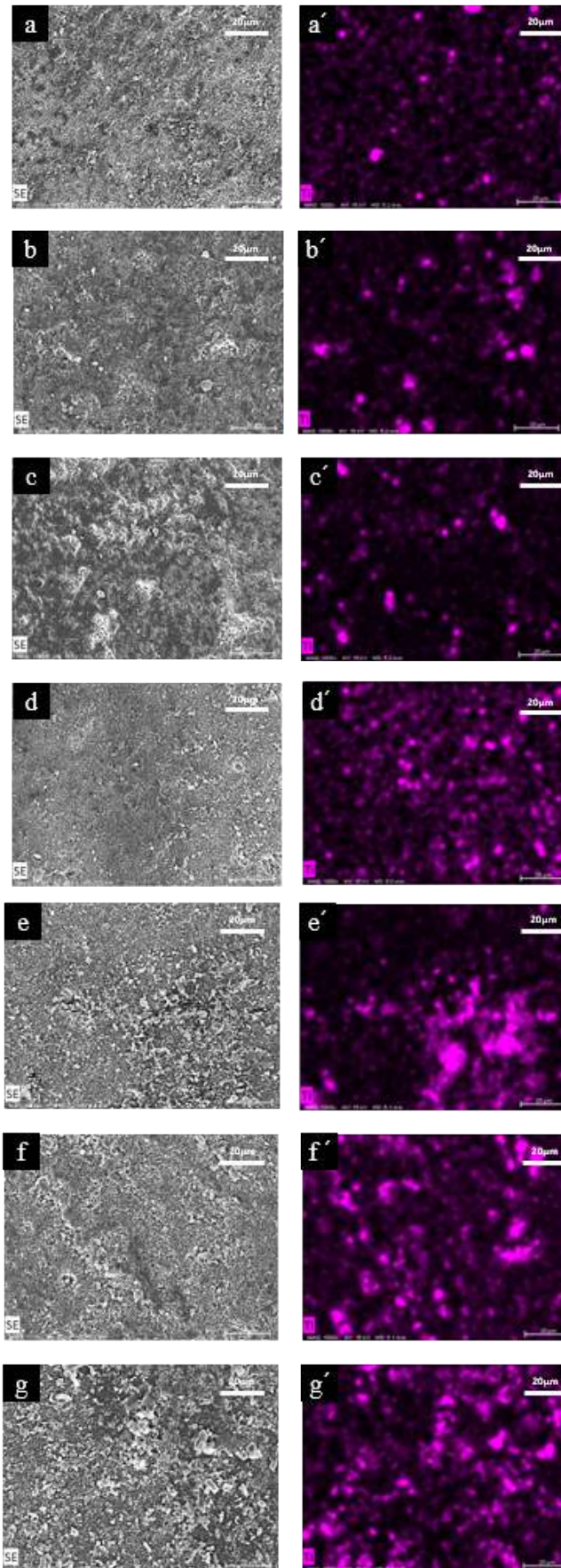
- Si계 바인더(TEOS)와 TiO₂ 분말을 이용하여 TiO₂를 코팅한 중공사의 코팅 표면 특성 분석을 위하여 SEM/EDS 분석
- Si계 바인더 용액의 조성을 7.5 wt%로 고정하고 TiO₂ 분말의 조성을 2.5 ~ 17.5 wt% 까지 변화시키며 제조한 코팅용액을 이용한 TiO₂ 코팅 중공사 특성 분석
- 그림 . 82은 TiO₂가 코팅되지 않은 중공사의 단면 SEM 분석 결과임
- TiO₂가 코팅되지 않은 중공사는 비대칭성 기공구조를 가지고 있으며 손가락 기공구조와 스폰지 기공구조를 동시에 가지고 있음
- 그림 . 83은 Si계 바인더와 TiO₂ 분말을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 단면 SEM 분석 결과임
- TiO₂ 분말의 조성비가 증가함에 따라 표면에 코팅되는 TiO₂ 코팅층의 두께가 증가하는 것을 확인
- 그림 . 84과 그림 .85는 Si계 바인더와 TiO₂ 분말을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 유기물 실험 전 표면 EDS 분석 결과임
- 표면에 코팅된 TiO₂의 코팅량이 매우 많은 것을 확인 할 수 있으며 균일하게 코팅됨
- TiO₂ 분말의 조성비가 증가함에 따라 표면에 코팅되는 TiO₂의 양이 증가하며 TiO₂ 분말의 조성비가 12.5 wt% 이상일 때 코팅되는 TiO₂가 뭉치는 현상이 발생함
- 그림 . 86과 그림 . 87는 Si계 바인더와 TiO₂ 분말을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 유기물 분해 실험 후 표면 EDS 분석 결과임
- 유기물 분해 실험 후에도 표면에 코팅된 TiO₂가 떨어져 나가지 않고 코팅되어 있으며 코팅 용액의 TiO₂ 분말의 조성에 따른 코팅특성 또한 유기물 분해 실험 전과 같은 경향을 나타냄을 확인



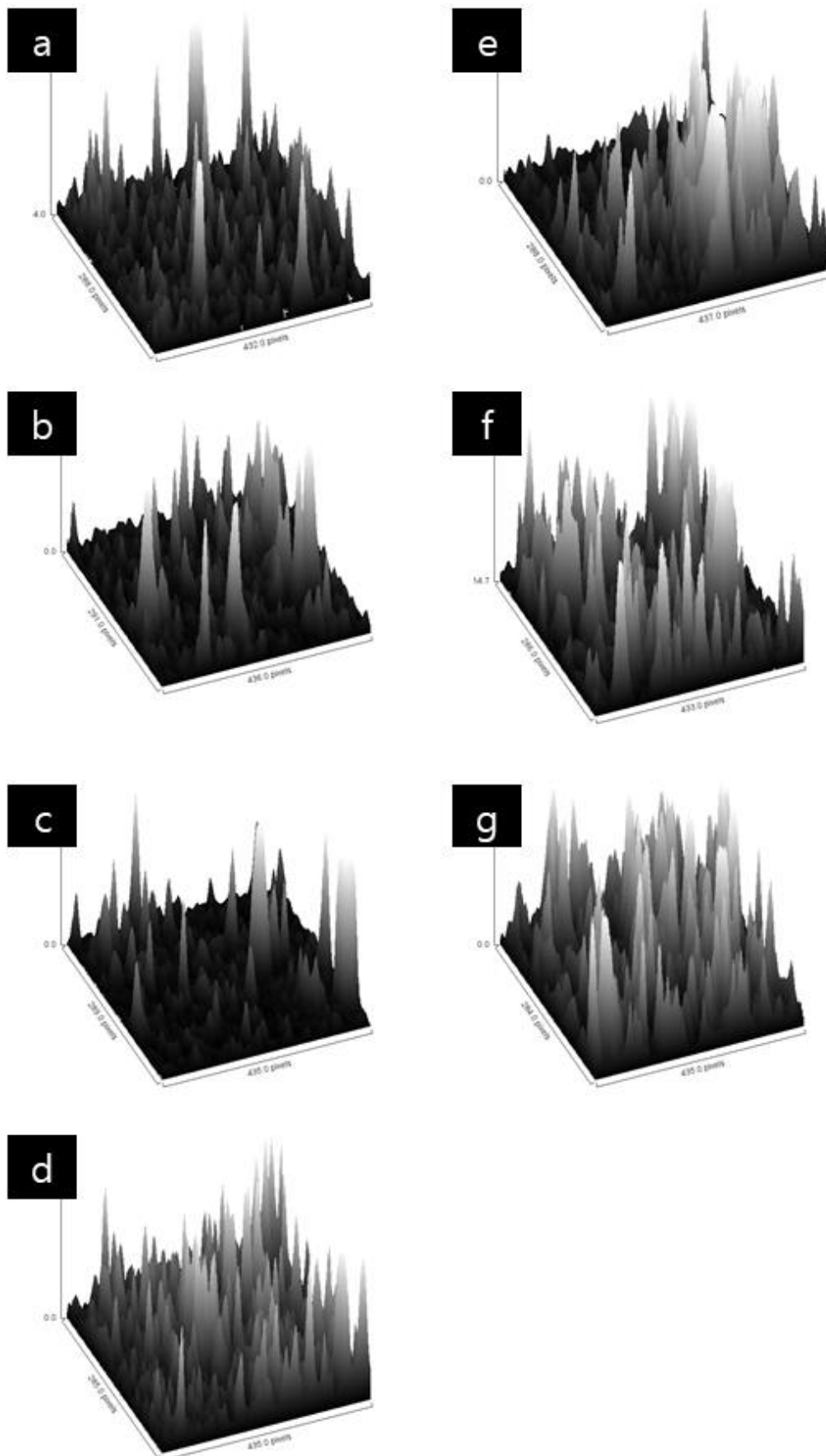
[그림 82] TiO₂가 코팅되지 않은 중공사의 단면 SEM 결과



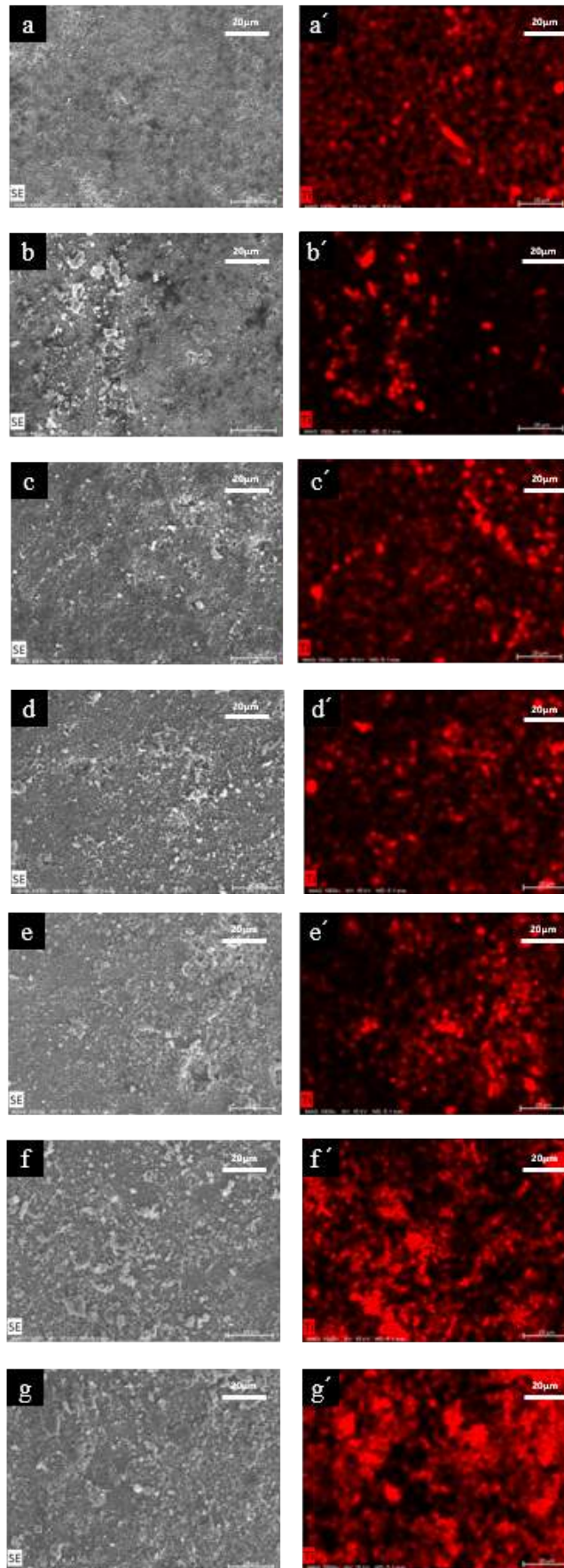
[그림 83] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한 TiO_2 코팅중공사의 단면 SEM 결과
(2.5 wt% (a, a'), 5 wt% (b, b'), 7.5 wt% (c, c'),
10 wt% (d, d'), 12.5 wt% (e, e'), 15 wt% (f, f'), 17.5 wt% (g, g'))



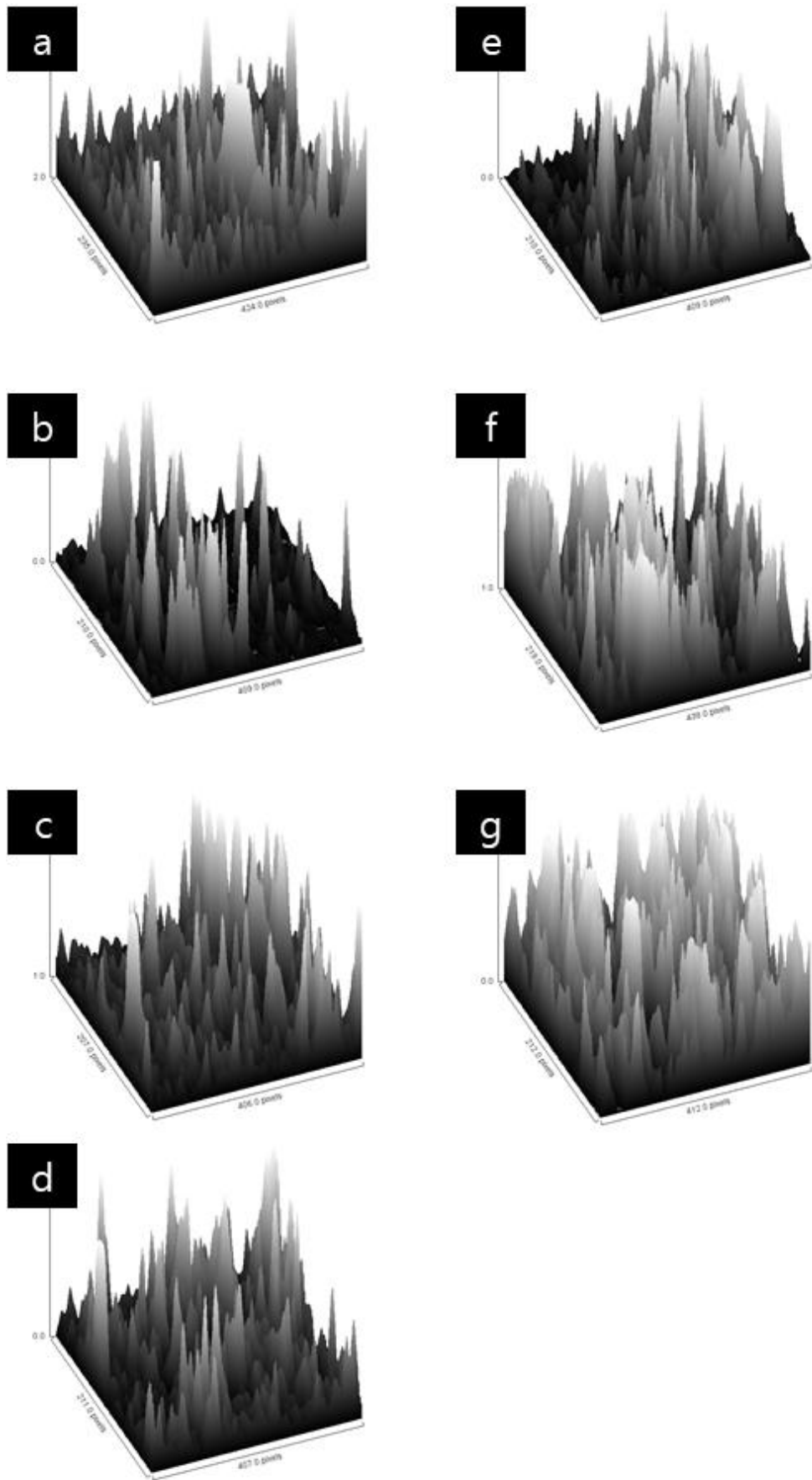
[그림 84] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한 TiO_2 코팅중공사의 표면 EDS 결과 (유기물 분해 실험 전)
 (2.5 wt% (a, a'), 5 wt% (b, b'), 7.5 wt% (c, c'),
 10 wt% (d, d'), 12.5 wt% (e, e'), 15 wt% (f, f'), 17.5 wt% (g, g'))



[그림 85] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한 TiO_2 코팅중공사의 표면 EDS 결과 (유기물 분해 실험 전)
 (2.5 wt% (a, a'), 5 wt% (b, b'), 7.5 wt% (c, c'),
 10 wt% (d, d'), 12.5 wt% (e, e'), 15 wt% (f, f'), 17.5 wt% (g, g'))

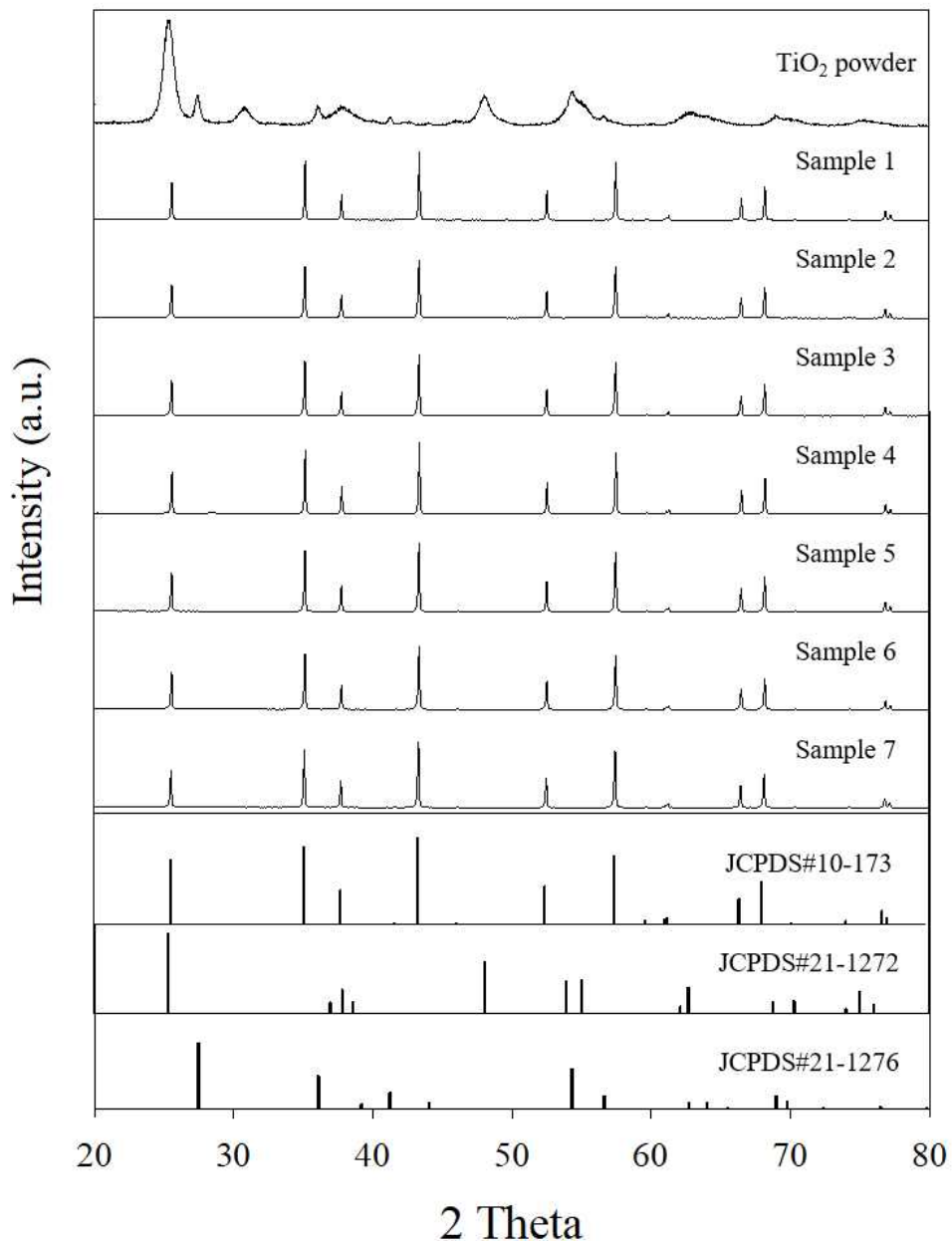


[그림 86] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한 TiO_2 코팅중공사의 표면 EDS 결과 (유기물 분해 실험 후)
 (2.5 wt% (a, a'), 5 wt% (b, b'), 7.5 wt% (c, c'),
 10 wt% (d, d'), 12.5 wt% (e, e'), 15 wt% (f, f'), 17.5 wt% (g, g'))



[그림 87] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한 TiO_2 코팅중공사의 표면 EDS 결과 (유기물 분해 실험 후)
 (2.5 wt% (a, a`), 5 wt% (b, b`), 7.5 wt% (c, c`),
 10 wt% (d, d`), 12.5 wt% (e, e`), 15 wt% (f, f`), 17.5 wt% (g, g`))

- TiO_2 코팅 중공사의 결정상 분석을 위하여 XRD 분석
- 그림. 88는 400 °C에서 소성된 후의 Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사, TiO_2 분말의 XRD 분석 결과임
- XRD 분석은 20 - 80 2theta 범위에서 측정됨
- TiO_2 분말은 아나타제와 루타일상이 혼재되어 존재 하는 것을 확인
- Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사에서도 지지체의 알루미나 XRD 피크만 나타남
- 이는 XRD 분석의 한계점으로 알루미나와 TiO_2 의 두가지 상이 섞여 있을 때 TiO_2 의 양이 너무 적어 분석할 수 없기 때문



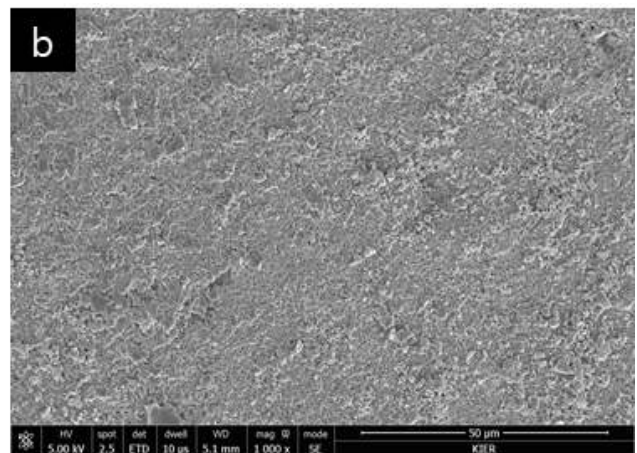
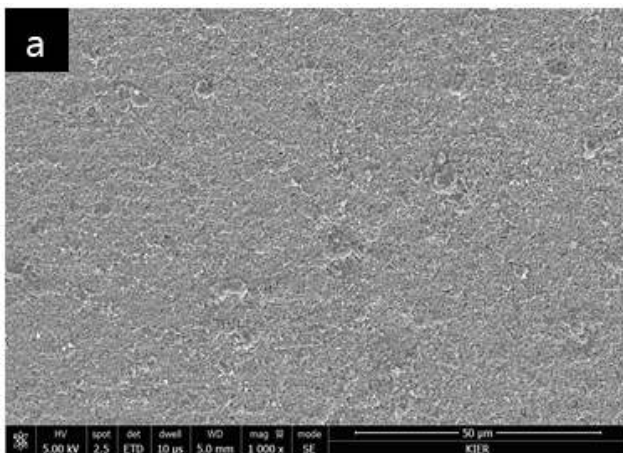
[그림 88] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한

TiO_2 코팅중공사의 XRD 결과

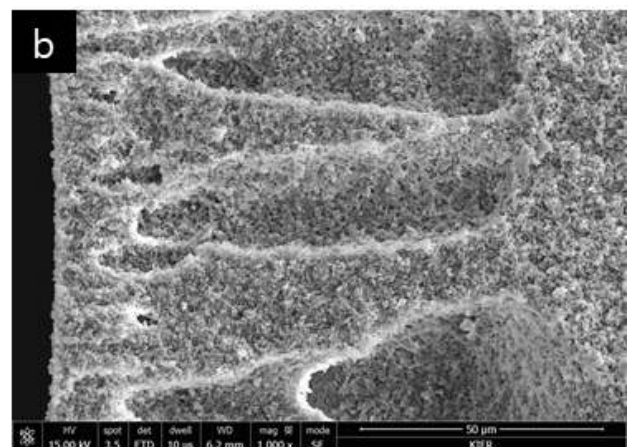
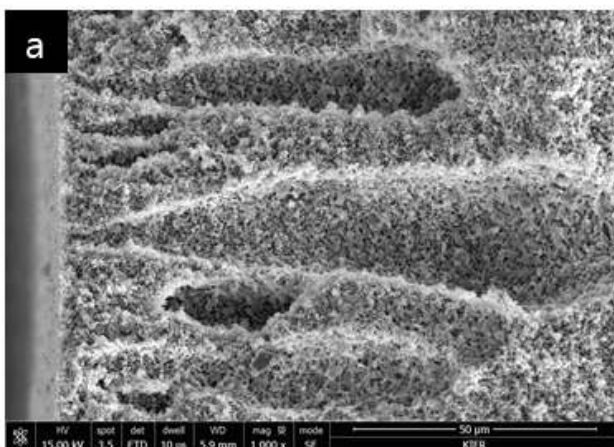
(2.5 wt% (Sample 1), 5 wt% (Sample 2), 7.5 wt% (Sample 3),
10 wt% (Sample 4), 12.5 wt% (Sample 5), 15 wt% (Sample 6), 17.5 wt% (Sample 7))

◆ 다중 코팅 TiO₂ 코팅 중공사

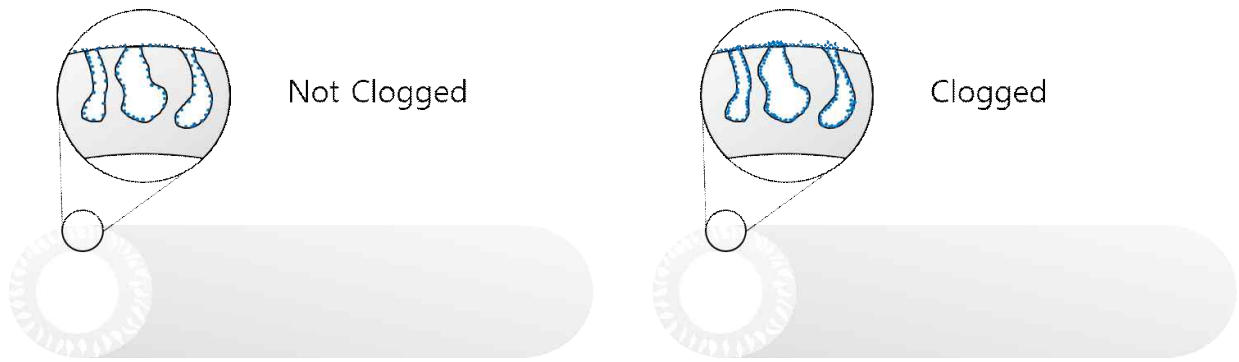
- Si계 바인더(TEOS)와 TiO₂ 분말을 이용한 코팅 방법을 이용하여 1회, 3회 다중 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사 표면 특성 분석을 위하여 SEM/EDS 분석
- 그림. 89은 TiO₂를 1회, 3회 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 표면 SEM 분석 결과
- 3회 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 표면에 비교적 더 많은 TiO₂가 코팅되었으며 코팅된 TiO₂가 더 많이 뭉쳐서 코팅 되었음을 확인
- 그림. 90은 TiO₂를 1회, 3회 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 단면 SEM 분석 결과
- 3회 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 경우 그림. 91와 같이 코팅된 TiO₂ 층에 의하여 기공이 막히는 것을 확인
- 다중 코팅으로 인한 두꺼운 TiO₂ 코팅층이 비표면적에 미치는 영향을 확인하기 위하여 BET 측정
- 표. 28는 TiO₂를 코팅하지 않은 중공사와 1회, 3회 코팅한 중공사의 BET 측정 결과
- 3회 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 경우 오히려 비표면적이 감소함을 확인하였으며 이는 TiO₂ 코팅층에 의한 기공막힘 현상 때문으로 생각됨



[그림 89] 1회(좌), 3회(우) 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사 표면 SEM 결과



[그림 90] 1회(좌), 3회(우) 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사 단면 SEM 결과



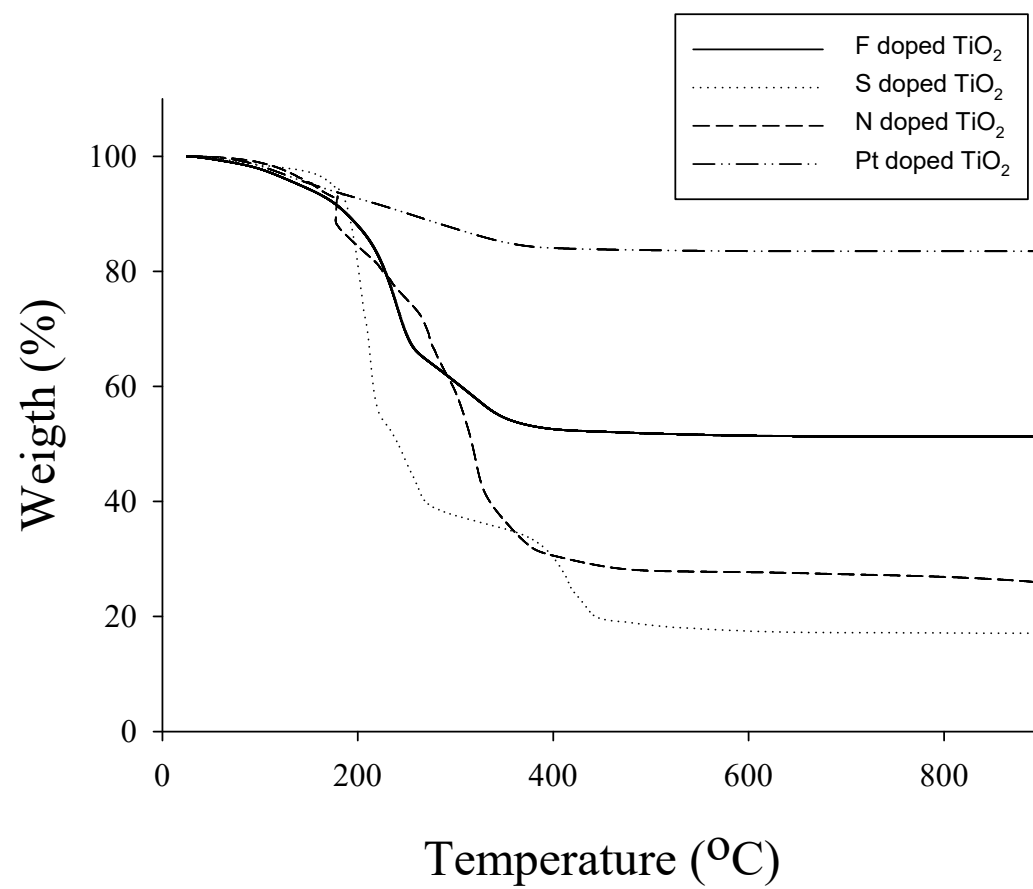
[그림 91] TiO₂ 코팅 층으로 인한 기공 막힘

<표 28> 코팅 횟수에 따른 비표면적 측정 결과

코팅 횟수	비표면적 (m ² /g)
Non-coating	1.2232
1	2.8640
3	0.5539

○ 가시광 감응형 도핑 TiO₂ 특성 분석

- F, N, S, Pt가 도핑된 가시광 감응형 TiO₂ 제조
- 소성온도 및 열분해 특성을 분석하기 위하여 TGA 분석
- 그림. 92은 소성 및 하소 전의 F, S, N, Pt 도핑 TiO₂의 TGA 분석 결과
- 잔여 수분과 유기물질의 분해로 인한 질량감소를 확인
- 550 °C 이상의 온도에서 거의 일정한 질량을 나타내며 실험 결과를 바탕으로 소성 및 하소 온도를 550 °C로 결정
- 제조한 가시광 감응형 TiO₂의 가시광 영역에서의 흡광도를 분석하기 위하여 UV-vis Spectrometer 반사 모드를 이용하여 흡광도 측정
- 그림. 93은 F, S, N, Pt 도핑 TiO₂와 P25 상용 분말의 UV-vis Spectrometer 흡광도 측정 결과
- P25 상용분말의 경우 400 nm 이상의 가시광영역에서 흡광도를 보이지 않음
- F, S, N, Pt 도핑 TiO₂의 경우 400 nm 이상의 가시광영역에서 흡광도를 보이며 특히, N 도핑 TiO₂가 가장 높은 가시광영역에서의 흡광도를 보임
- 분석 결과를 통하여 제조한 도핑 TiO₂가 가시광영역에서 활성을 보이는 것을 확인



○ TiO₂ 코팅을 위한 중공사 기공구조 최적화를 위한 방사 조건 제어

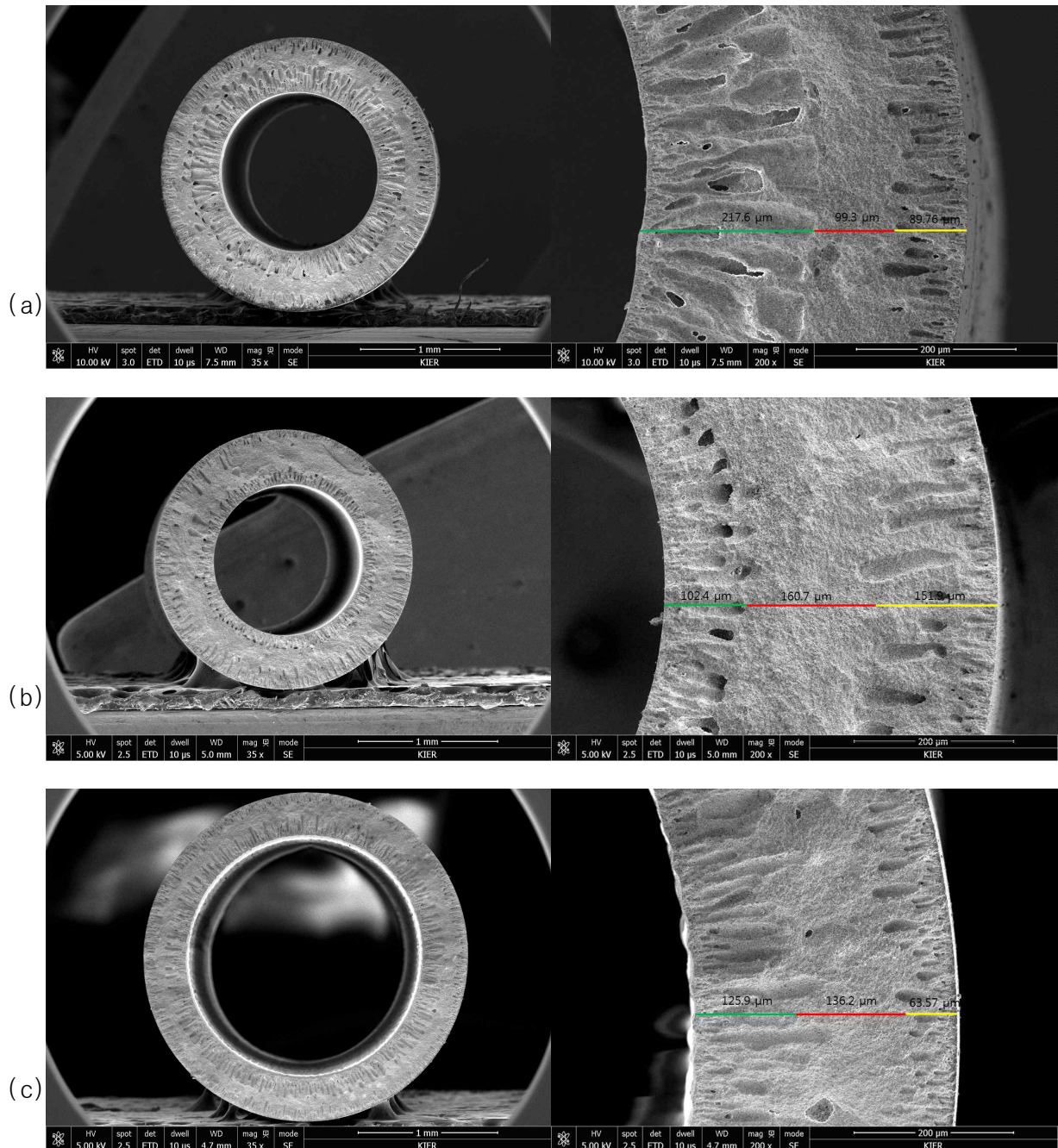
- TiO₂ 광촉매가 중공사 표면에 코팅되기 때문에 빛이 조사되는 외부의 기공이 발달 되는 것이 유리
- 중공사의 외부기공 발달을 위하여 방사조건 중 내부응고제 유량과 Air gap을 조절
- 기존 중공사 방사 조건인 내부응고제 유량 5 ml/min, Air gap 10 cm를 내부응고제 유량 5, 10 ml/min, Air gap 0 cm로 조절하여 중공사 제조
- 내부응고제 5 ml/min, Air gap 0 cm의 방사조건으로 제조한 중공사의 외부기공이 발달하는 것을 확인
- 내부응고제 10 ml/min, Air gap 0 cm의 방사조건으로 제조한 중공사의 경우 외부기공이 발달 하였으나 중공사의 두께가 얇아 부적절

<표 29> 중공사 방사 조건

Dope solution composition	wt%
Alumina	60
NMP	33.5
PESf	6
PVP	0.5
Spinning condition	Value
Extrusion pressure (bar)	1
Flow rate of internal coagulant (ml/min)	5 → 5. 10
Air gap (cm)	10 → 0



[그림 94] 세라믹 중공사 방사 과정



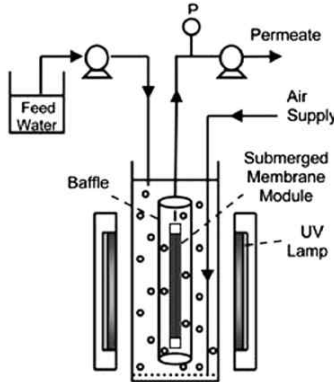
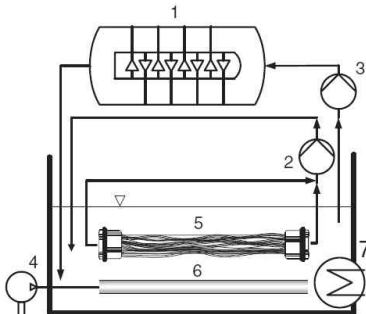
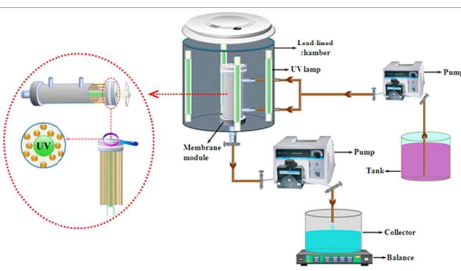
[그림 95] 제조한 중공사의 SEM 분석 결과 (a) 내부응고제 10 ml/min, Air gap 10 cm
(b) 내부응고제 5 ml/min, Air gap 0 cm (c) 내부응고제 10 ml/min, Air gap 0 cm

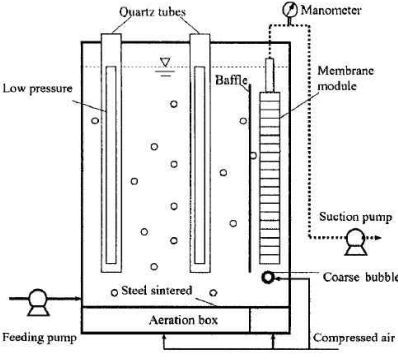
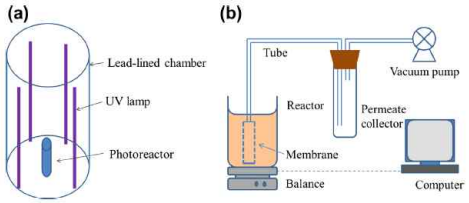
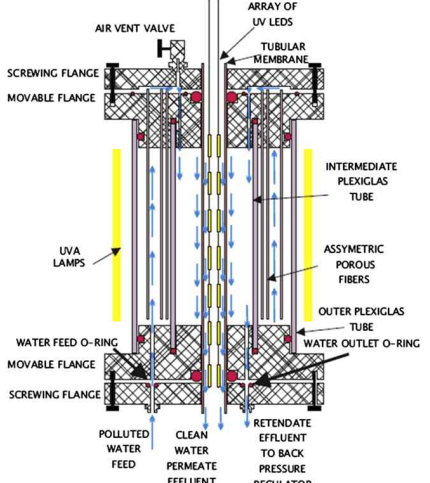
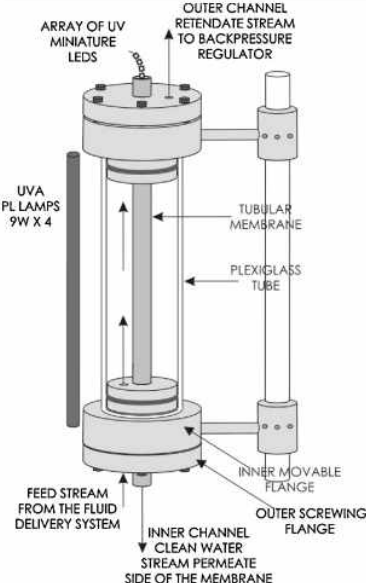
○ 유기물 제거 특성 분석을 위한 가시광 조사 광촉매 반응기 제작

◆ 광촉매 반응기 제작을 위한 문헌조사

- 가시광 감응형 TiO_2 의 유기물 제거 특성 분석을 위한 반응기 제작
- 반응기 제작을 위한 논문 등 문헌조사
- 대표 7개 논문 참고하여 반응기 구성 및 제작

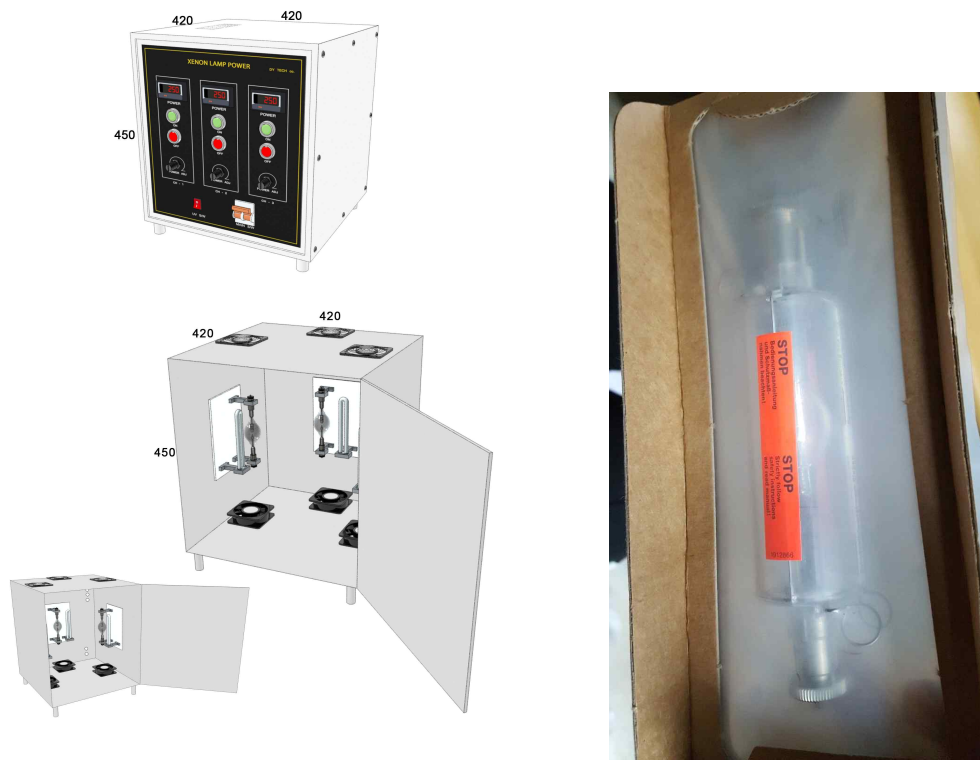
<표 30> 반응기 제작을 위한 논문 조사

제목	저자	대표 도
Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR)	Raquel Lopez Fernandez et. al.	
Submerged hollow fiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment	Szabolcs Kertész et al.	
Fabrication of TiO ₂ nanofiber membranes by a simple dip-coating technique for water treatment	Q Zhang et al.	

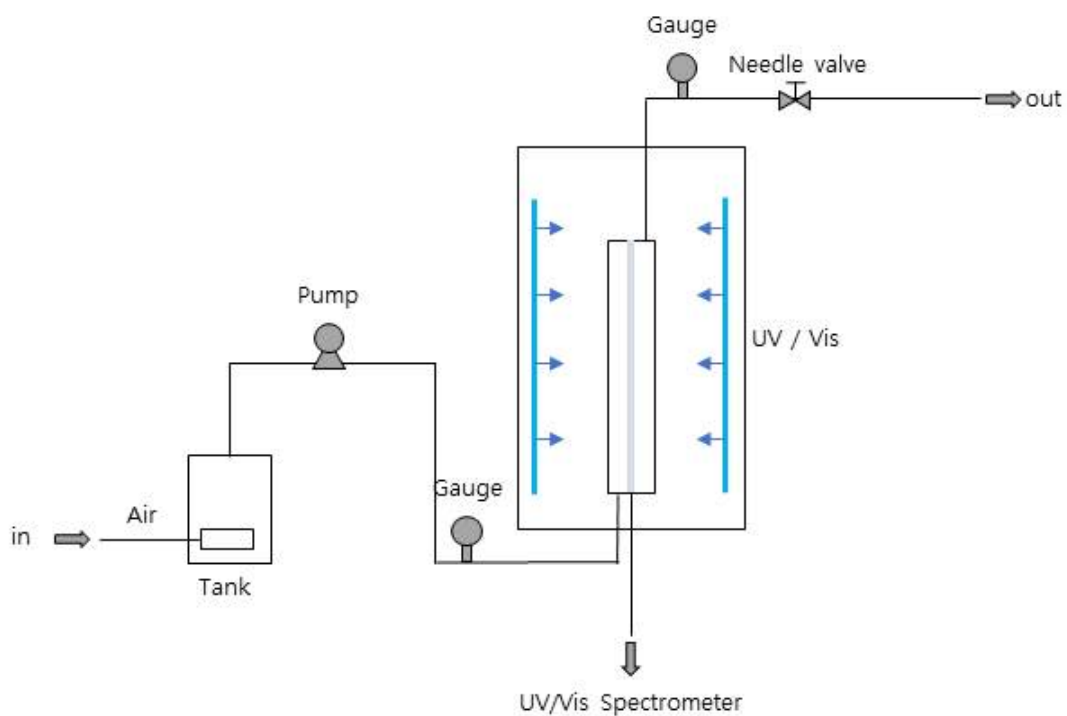
Treatment of polluted river water with a photocatalytic slurry reactor using low-pressure mercury lamps coupled with a membrane	Y Meng et al.	
Fabrication of nanostructured TiO_2 hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment	Xiwang Zhang et al.	
Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes	S.K. Papageorgiou et al.	
Double-side active TiO_2-modified nanofiltration membranes in continuous flow photocatalytic reactors for effective water purification	GE Romanos et al.	

◆ 광촉매 반응기 제작

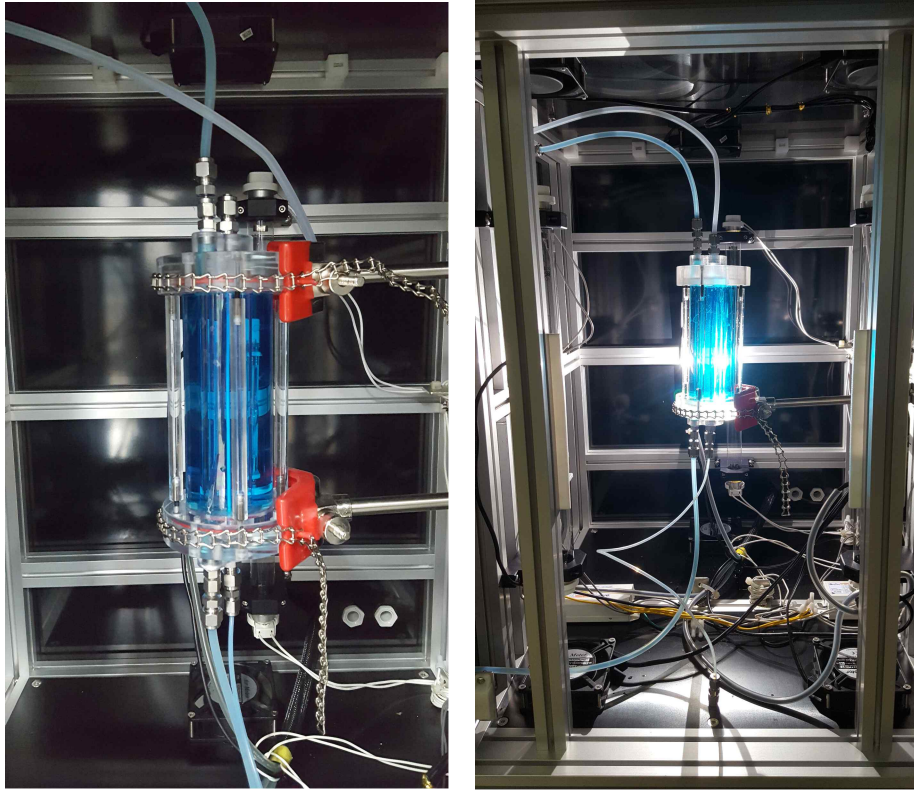
- 분리막형 광촉매의 유기물 제거 특성 분석을 위함
- 가시광 조사를 위하여 그림. 96와 같이 반응기를 구성하고 3개의 제논램프를 이용하였음
- 그림. 97의 공정도와 같이 공정을 구성
- 그림. 98와 같이 반응기 중심에 모듈을 위치 및 고정하고 세방향에서 가시광을 조사



[그림 96] 제논램프 파워서플라이 및 반응기(좌), 제논램프(우)



[그림 97] 유기물 분해 실험 장치 도면



[그림 98] 가시광 조사 전(좌), 후(우) 내부 모듈

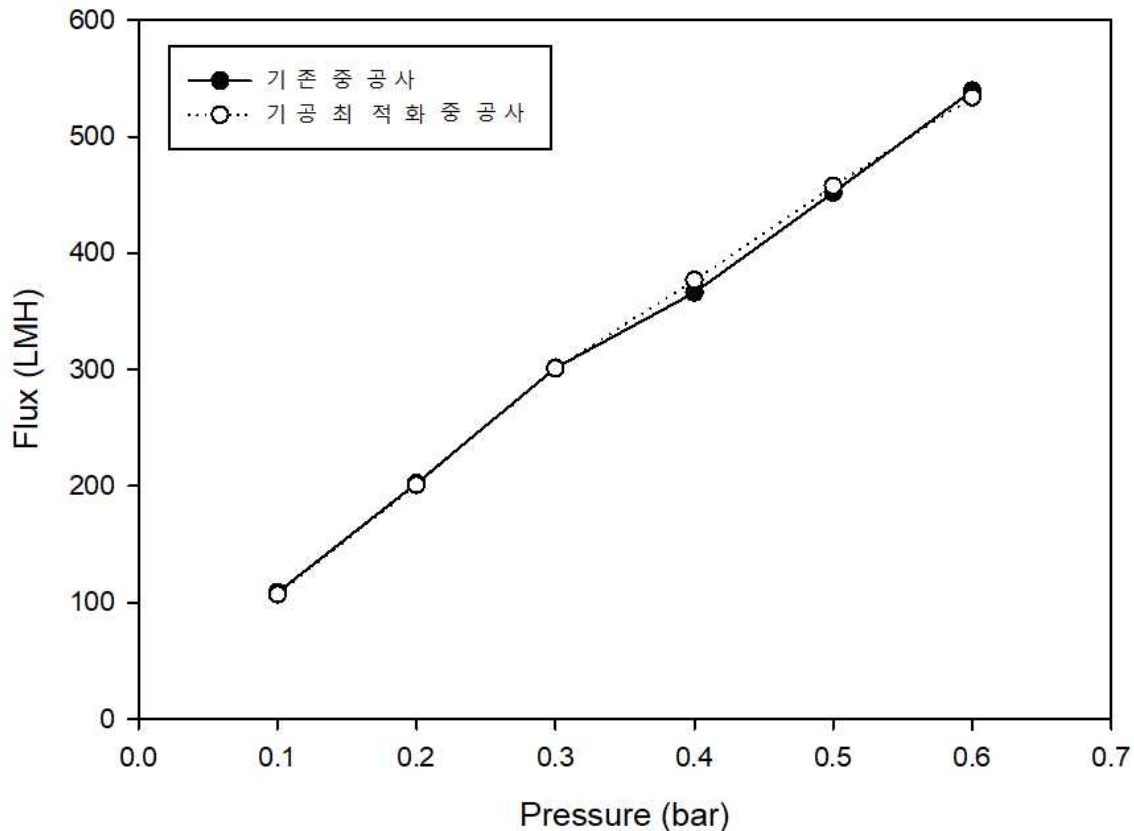
○ 기공구조 제어 중공사의 수투과도 측정

- 제조한 기공구조 제어 중공사의 수투과도 측정을 위하여 그림. 99와 같이 장치를 구성
- 3회 반복 측정 하여 평균값 이용



[그림 99] 수투과도 측정 장치

- 기공구조 제어 전 기존 중공사와 기공구조 제어 중공사 모두 0.6 bar 압력에서 약 550 LMH의 수투과도를 보임
- 기공구조 제어 후에도 수투과도를 유지함을 확인



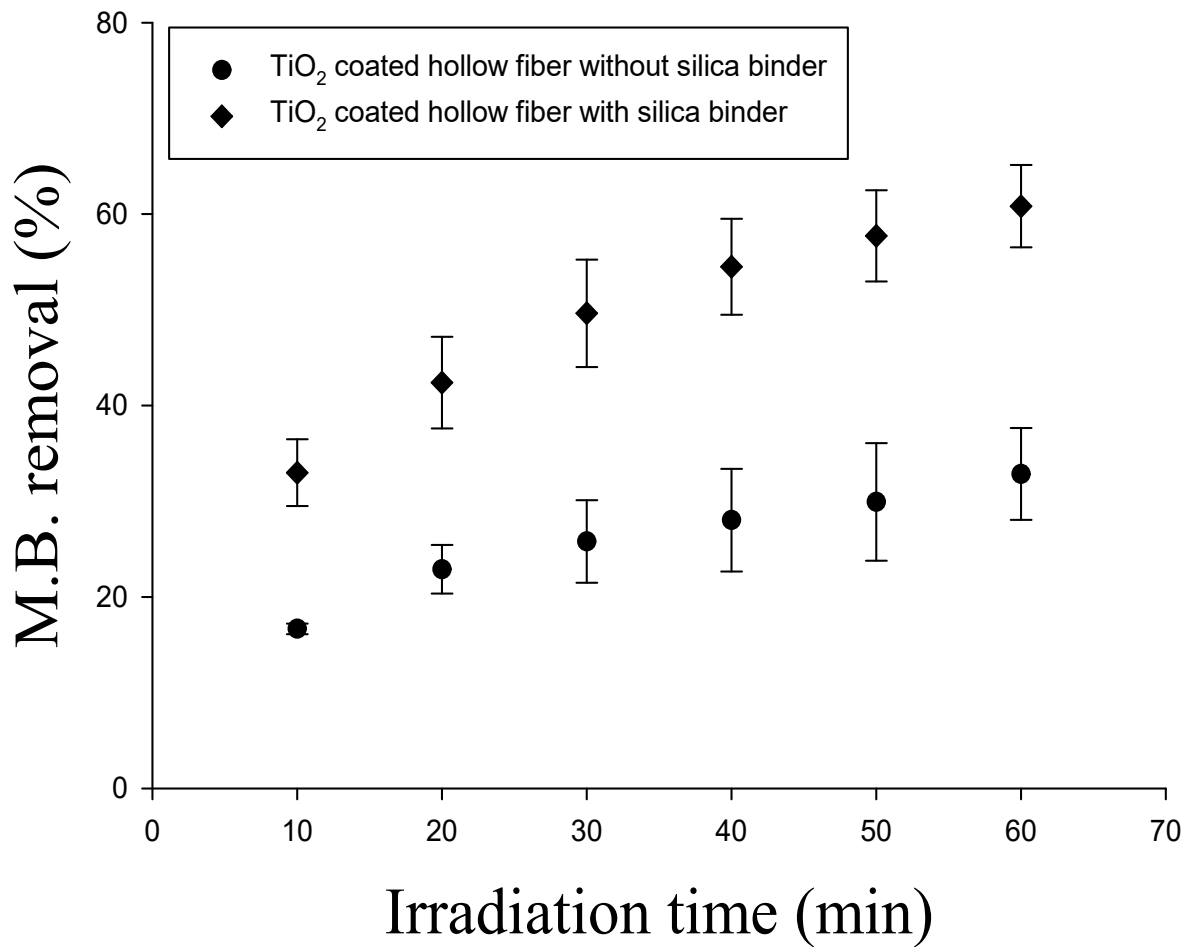
[그림 100] 기존 중공사와 기공구조제어 중공사의 수투과도 측정 결과

○ Methylene blue를 이용한 유기물 분해 실험 (자외선)

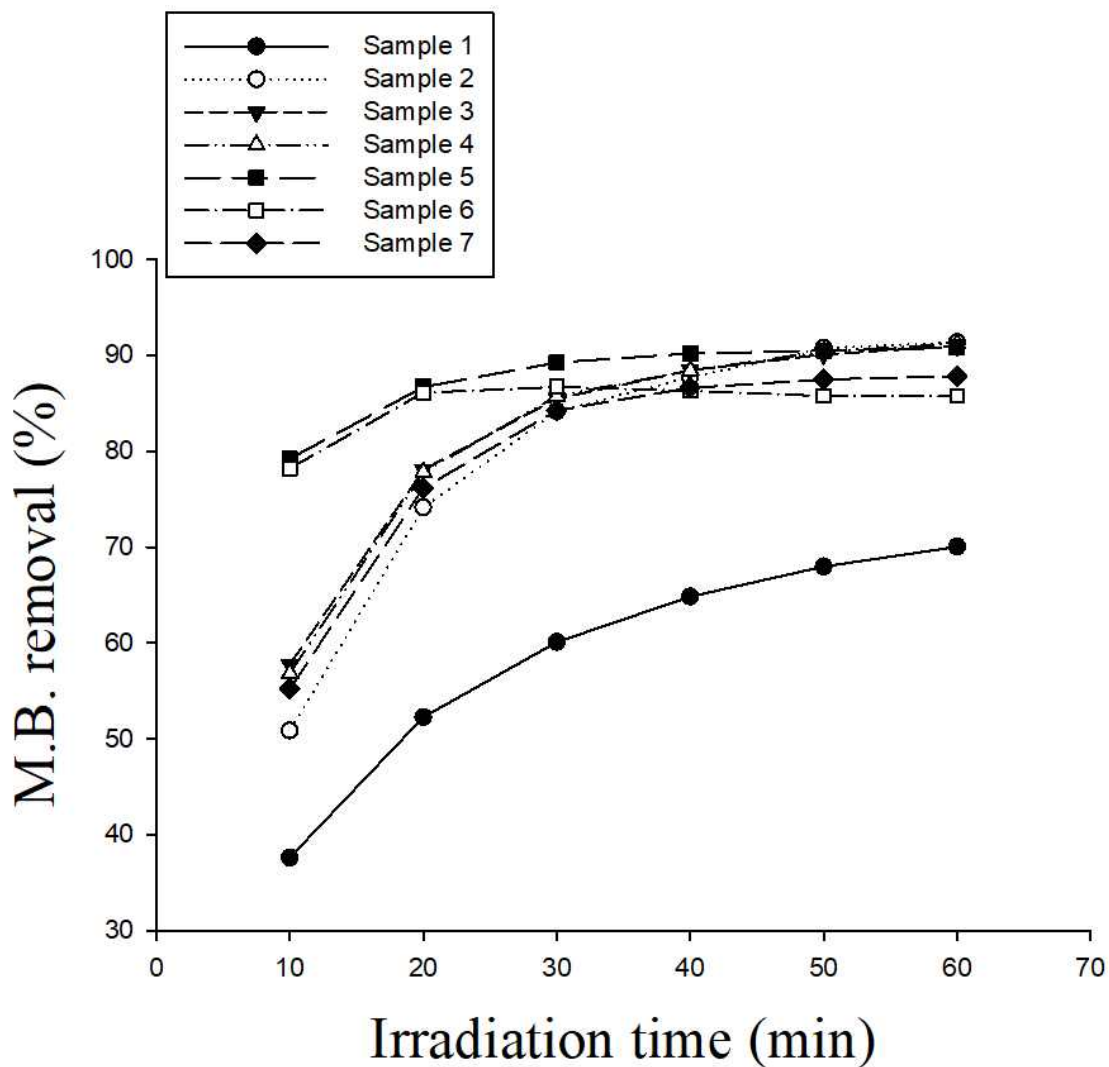
◆ Si계 바인더와 TiO_2 졸을 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사

- 자외선 조사, 순환식 반응기를 이용하여 실험 진행
- Methylene blue를 오염물질 모델로 하였으며 UV-vis Spectrometer로 농도 계산
- 그림. 101은 Si계 바인더를 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사와 이용하지 않고 코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 유기물 분해 실험 결과임
- Si계 바인더를 이용하지 않고 코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 경우 자외선 10분 조사시 약 18 %의 유기물 분해율을 보이며 60분 조사시 약 21 %의 유기물 분해율을 보임
- Si계 바인더와 TiO_2 졸을 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 경우 자외선 10분 조사시 약 30 %의 유기물 분해율을 보이며 60분 조사시 약 60 %의 유기물 분해율을 보임
- Si계 바인더를 이용하여 코팅하였을 때 약 3배의 유기물 분해능 증가가 있음을 확인
- 이는 Si계 바인더로 인하여 중공사와 TiO_2 의 부착성이 증가하고 표면에 코팅된 TiO_2 의 양이 증가하여 유기물 분해능이 향상된 것으로 생각됨

- 바인더 이용에 의한 TiO_2 코팅 중공사 광촉매의 유기물 분해능 향상 확인
- 지지체 표면에 코팅되는 TiO_2 의 양을 늘려 광촉매의 유기물 분해능을 더 향상 시킬 수 있을 것으로 생각됨



- 12.5 wt%의 TiO_2 분말 조성일 때 10분 자외선 조사시 약 80 %의 유기물 분해율을 보이며 60분 조사시 약 90 %의 유기물 분해율을 보임
- 17.5 wt%의 TiO_2 분말 조성일 때 10분 자외선 조사시 약 53 %의 유기물 분해율을 보이며 60분 조사시 약 83 %의 유기물 분해율을 보임
- 코팅용액의 TiO_2 분말의 조성이 증가함에 따라 표면에 코팅되는 TiO_2 의 양이 증가하지만 12.5 wt% 이상의 조성에서 표면에 코팅되는 TiO_2 의 뭉침현상에 의하여 광촉매의 유기물 분해능이 오히려 감소
- 코팅용액의 최적 TiO_2 분말 조성비는 12.5 wt%으로 확인
- 그림 104는 다중코팅에 따른 유기물 분해 실험 결과이며 다중 코팅시 오히려 성능이 감소

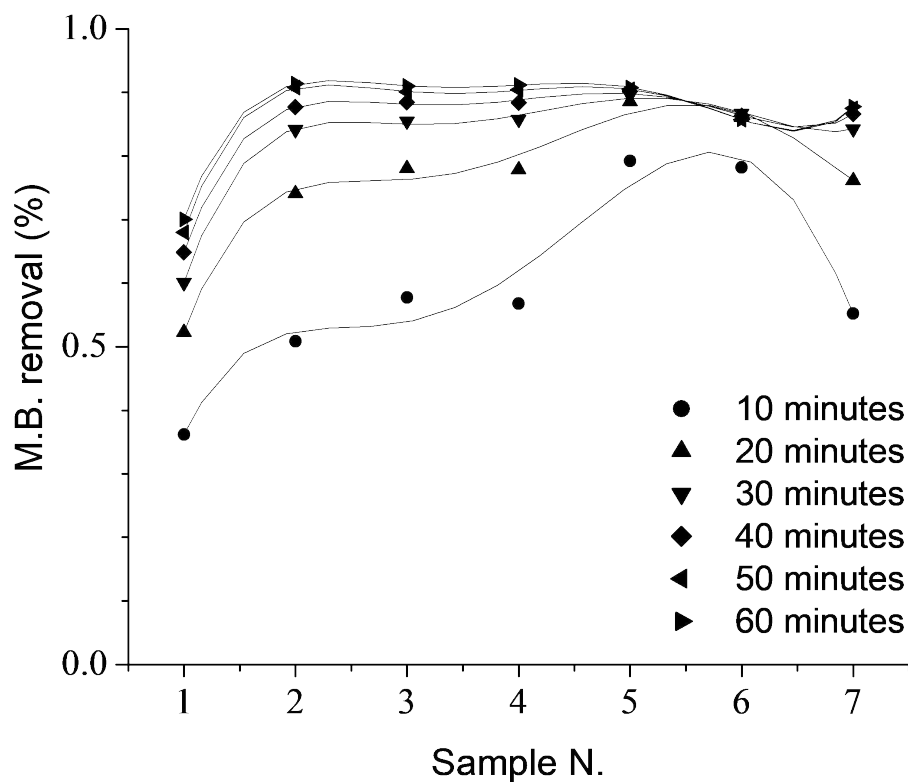


[그림 102] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한

TiO_2 코팅중공사의 유기물 분해 실험 결과

(2.5 wt% (Sample 1), 5 wt% (Sample 2), 7.5 wt% (Sample 3),

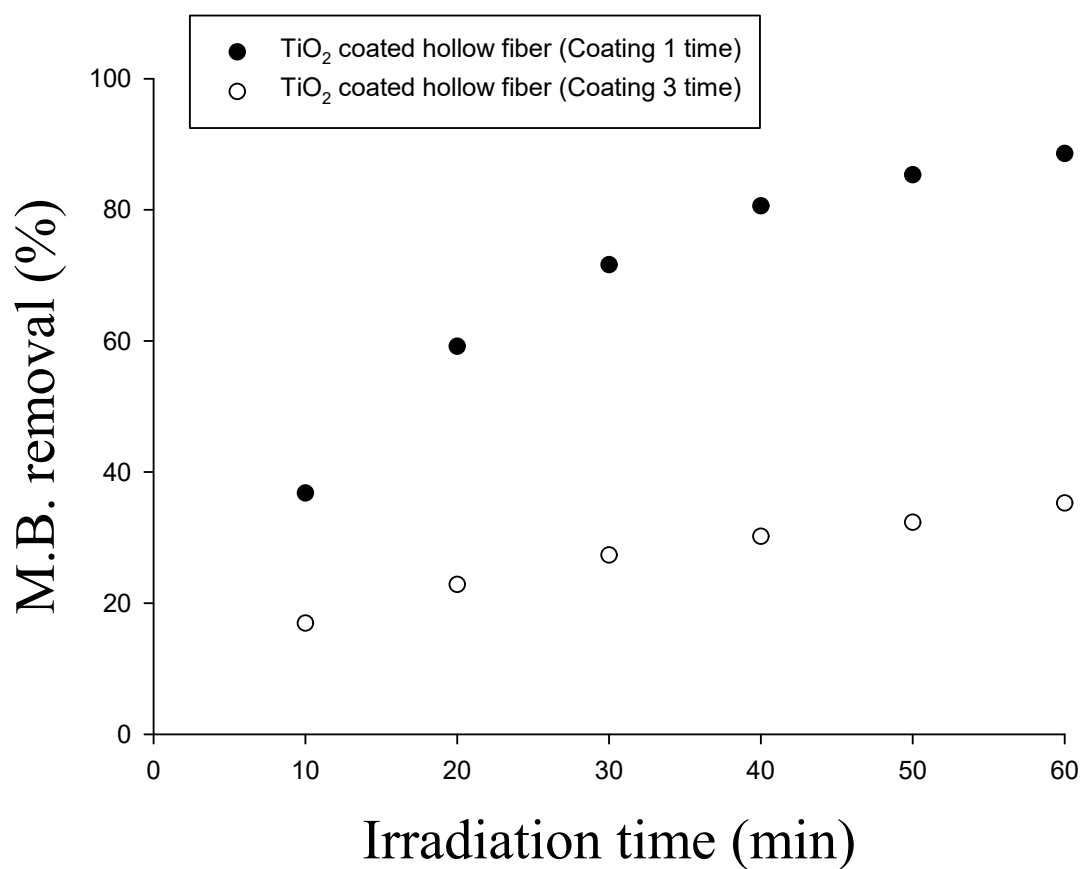
10 wt% (Sample 4), 12.5 wt% (Sample 5), 15 wt% (Sample 6), 17.5 wt% (Sample 7))



[그림 103] 코팅용액의 TiO_2 분말 조성을 2.5 - 17.5 wt%로 하여 제조한

TiO_2 코팅중공사의 유기물 분해 실험 결과

(2.5 wt% (Sample 1), 5 wt% (Sample 2), 7.5 wt% (Sample 3),
10 wt% (Sample 4), 12.5 wt% (Sample 5), 15 wt% (Sample 6), 17.5 wt% (Sample 7)

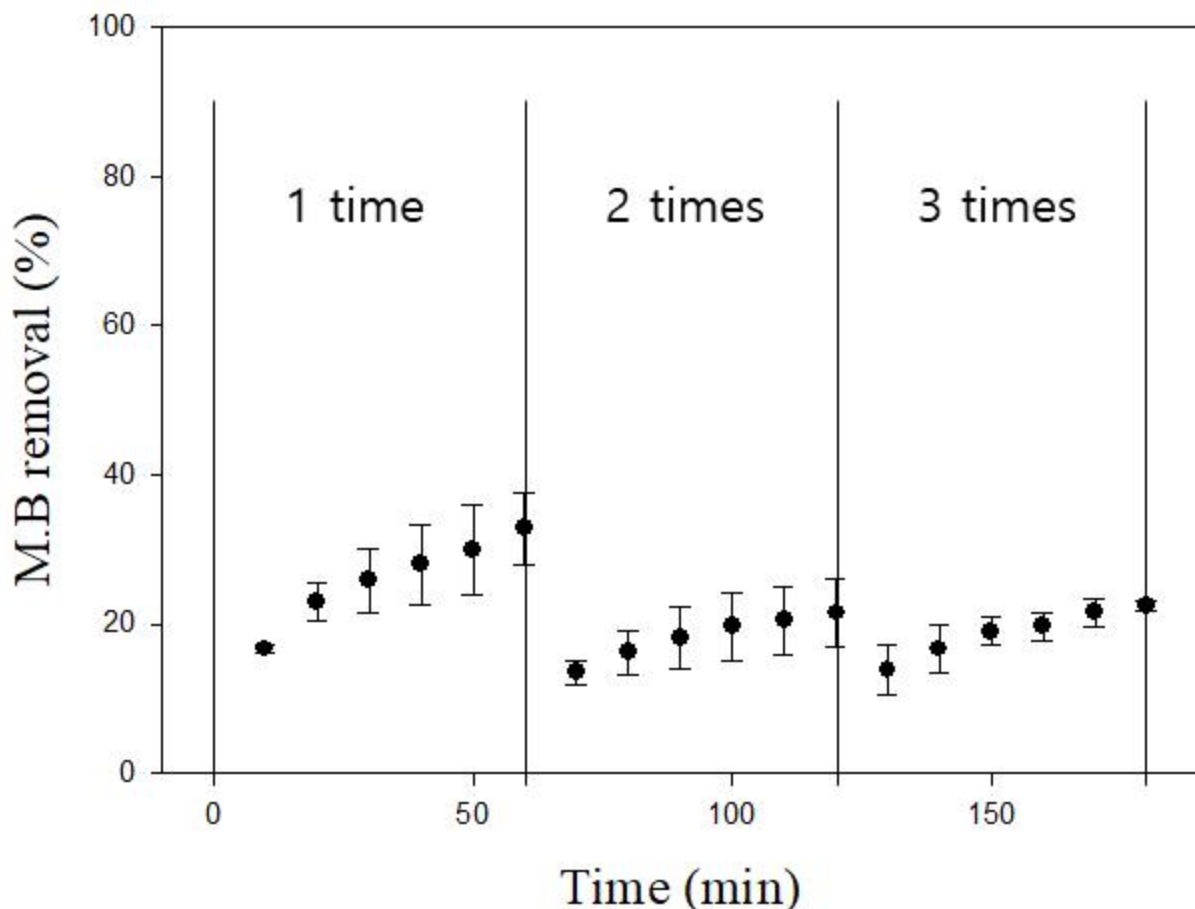


○ TiO₂ 코팅 중공사의 유기물 분해능 안정성 평가

- 유기물 분해 실험 후 100 °C 오븐에서 1일간 건조
- 동일한 광촉매를 이용하여 3, 5 회 반복 재이용하여 유기물 분해능 안정성 평가
- Methylene blue를 오염물질 모델로 하여 유기물 분해능 평가
- UV-vis spectrometer를 이용하여 Methylene blue의 농도 측정 및 분해율 계산
- 자외선 조사, 60 분간 반응 조건으로 실험
- 모든 실험은 상온에서 수행 되었음

◆ Si계 바인더 없이 TiO₂ 졸을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사

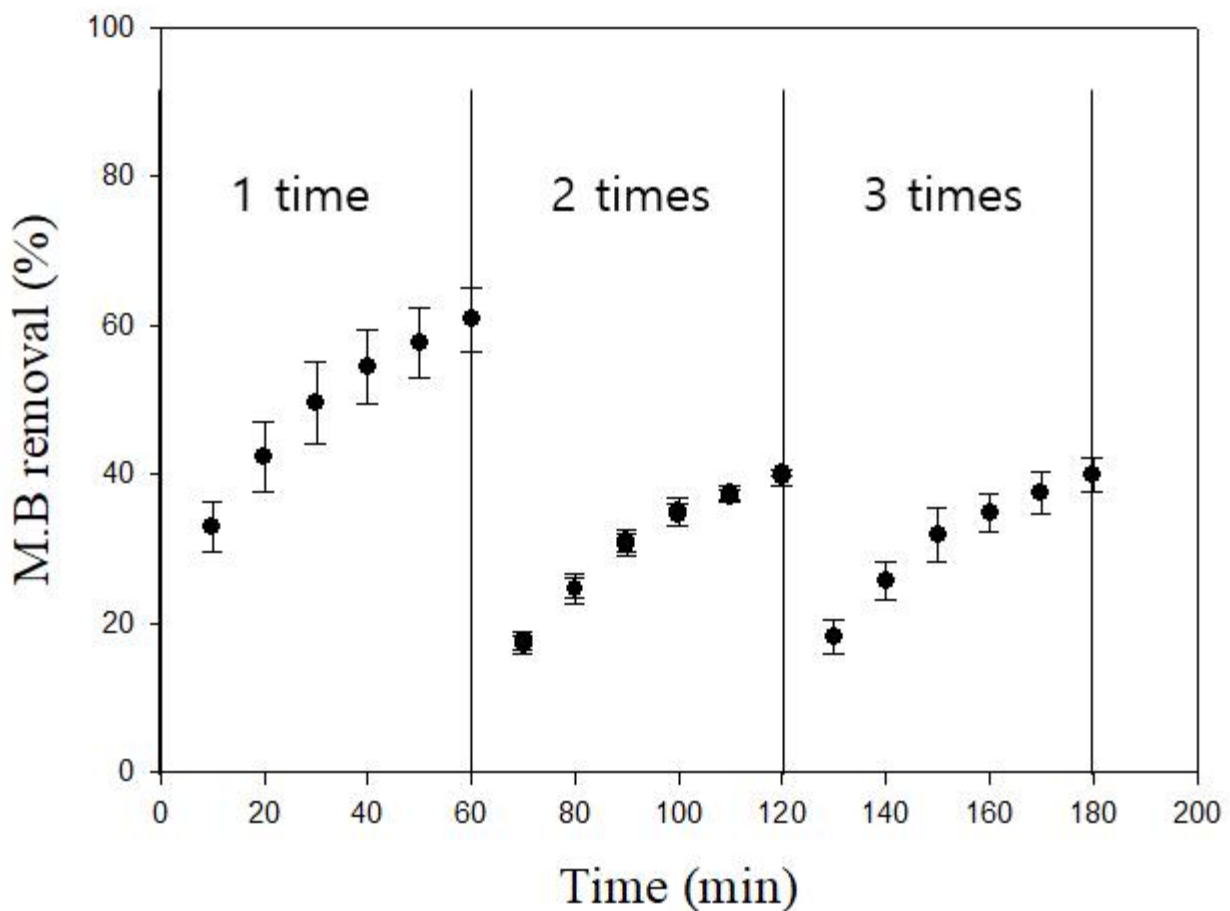
- 그림. 105은 Si계 바인더를 이용하지 않고 TiO₂ 졸을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 유기물 분해능 안정성 평가 결과임
- 1회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 30 %의 유기물 분해율을 보임
- 2회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 20 %의 유기물 분해율을 보임
- 3회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 20 %의 유기물 분해율을 보임
- 3회 반복 실험시 초기 실험 결과에 비하여 약 33 %의 유기물 분해능 감소를 보임
- 바인더를 이용하지 않고 코팅하였기 때문에 지지체와 TiO₂ 사이의 부착력이 약해 유기물 분해 실험 중 표면에 코팅된 TiO₂가 탈락되었기 때문에 분해능이 감소한 것으로 생각됨



[그림 105] Si계 바인더 없이 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 안정성 평가 실험 결과

◆ Si계 바인더와 TiO₂ 졸을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의

- 그림. 106은 Si계 바인더를 이용하여 TiO₂ 졸을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 유기물 분해능 안정성 평가 결과임
- 1회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 60 %의 유기물 분해율을 보임
- 2회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 40 %의 유기물 분해율을 보임
- 3회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 40 %의 유기물 분해율을 보임
- 3회 반복 실험시 초기 실험 결과에 비하여 약 33 %의 유기물 분해능 감소를 보임
- 바인더를 이용하여 코팅하여 중공사 표면에 코팅된 TiO₂가 비교적 많이 남아있어 3회 유기물 분해 실험에도 자외선 60분 조사시 40 %의 유기물 분해율을 보이는 것으로 생각됨
- 바인더를 이용한 코팅법이 유기물 분해능 안정성에도 영향을 미치는 것을 확인

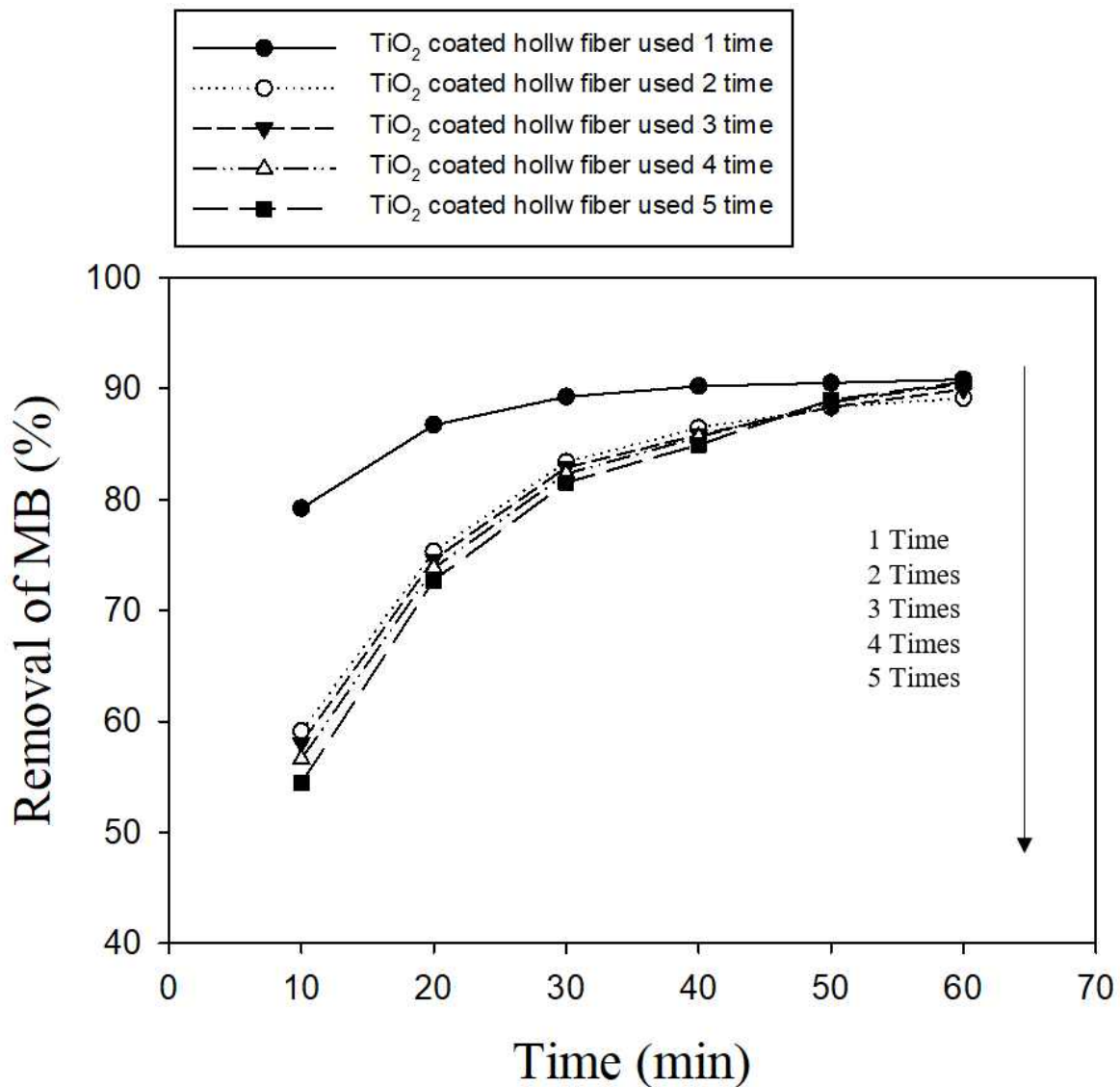


[그림 106] Si계 바인더와 TiO₂ 졸을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 안정성 평가 실험 결과

◆ Si계 바인더와 TiO₂ 분말을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사

- 그림. 107은 Si계 바인더와 TiO₂ 분말을 이용하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사의 유기물 분해능 안정성 평가 결과임
- 코팅용액의 TiO₂ 분말 조성을 12.5 wt%로 하여 코팅한 TiO₂ 코팅 중공사 이용
- 동일한 광촉매를 이용하여 총 5회 반복 실험하여 안정성 평가
- 1회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 90 %의 유기물 분해율을 보임

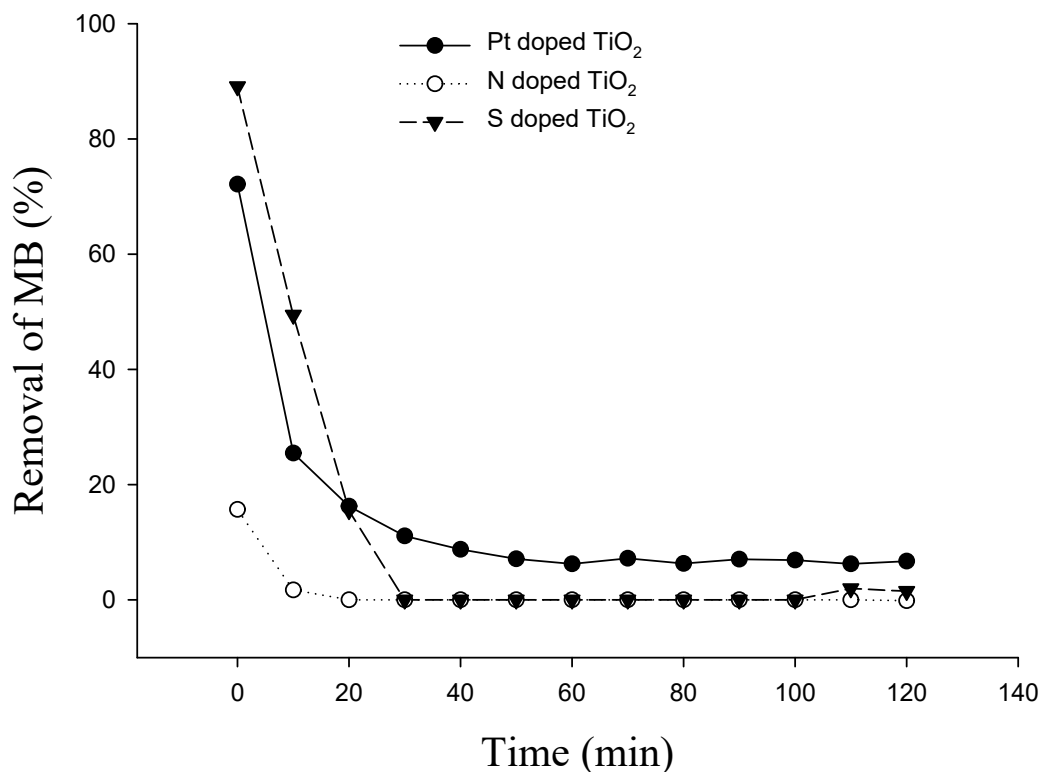
- 2회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 90 %의 유기물 분해율을 보임
- 3회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 90 %의 유기물 분해율을 보임
- 4회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 90 %의 유기물 분해율을 보임
- 5회 유기물 분해 실험시 자외선 60분 조사 하였을 때 약 89 %의 유기물 분해율을 보임
- 5회 반복 실험 후에도 60분 자외선 조사시 초기 실험에 비하여 유기물 분해능이 거의 감소하지 않음을 확인
- 10분 자외선 조사 기준으로 하였을 때 초기 실험에 비하여 5회 반복 실험 후 유기물 분해능이 30 % 감소
- Si계 바인더와 TiO_2 분말을 이용하여 코팅하였을 때 표면에 코팅되는 TiO_2 의 양과 지지체와 TiO_2 간의 부착력이 크게 증가하여 높은 유기물 분해능을 보이며 5회 반복 실험 후에도 유기물 분해능 감소가 거의 없는 것으로 생각됨



[그림 107] Si계 바인더와 TiO_2 분말을 이용하여
코팅한 TiO_2 코팅 중공사의 안정성 평가 실험 결과

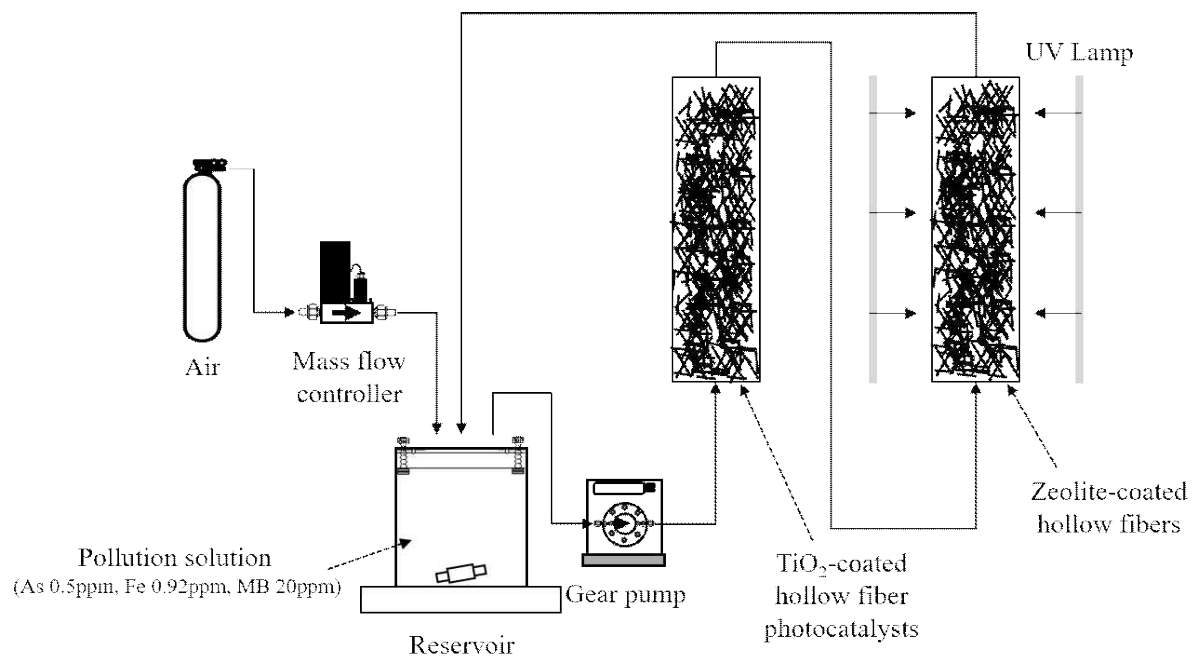
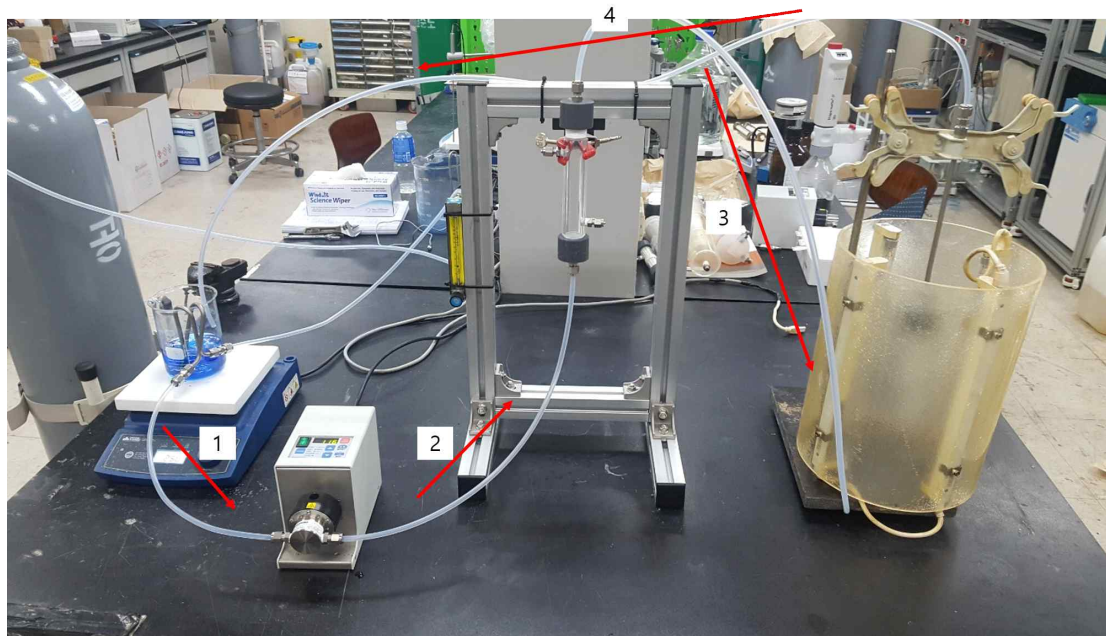
○ Methylene blue를 이용한 유기물 분해 실험 (가시광)

- 그림. 108는 N, S, Pt가 도핑 된 TiO₂가 코팅된 중공사를 이용한 유기물 분해 실험 결과임
- 제조한 N, S, Pt 도핑 TiO₂ 분말과 Si계 바인더(TEOS)를 이용하여 중공사에 코팅
- 분리막식 반응기를 이용하여 실험하였으며 Methylene blue를 유기오염물질 모델로 실험
- 초기 투과되는 물의 양이 1 ml/min일 때의 압력으로 실험
- 제작한 가시광 조사 장치 및 반응기, 모듈을 이용하여 단일 분리막으로 실험
- 그림. 96와 같이 구성된 장치를 이용하여 실험
- N, S 도핑 TiO₂가 코팅된 중공사의 유기물 분해 실험 결과 유기물 분해율이 가시광 조사 60분 이후 1 % 미만으로 낮은 유기물 분해능을 보임
- Pt 도핑 TiO₂가 코팅된 중공사의 경우 유기물 분해 실험 결과 유기물 분해율이 가시광 조사 60분 이후 약 10% 달성
- 40 분 이후 유기물 분해능이 안정적으로 나타나는 것을 확인
- 초기 Methylene blue의 높은 제거율은 중공사 표면에 코팅되어 있는 TiO₂에 의한 Methylene blue의 흡착 때문으로 생각됨
- 순환식이 아니라 분리막을 이용한 공정이기 때문에 연속적으로 유기물을 제거 할 수 있는 장점을 가지고 있음
- 도핑 물질 종류 및 도핑 농도 최적화를 통한 유기물 분해능 향상 필요



○ TiO_2 코팅 중공사와 제올라이트 코팅 중공사를 이용한 유기물 및 중금속 동시제거 실험

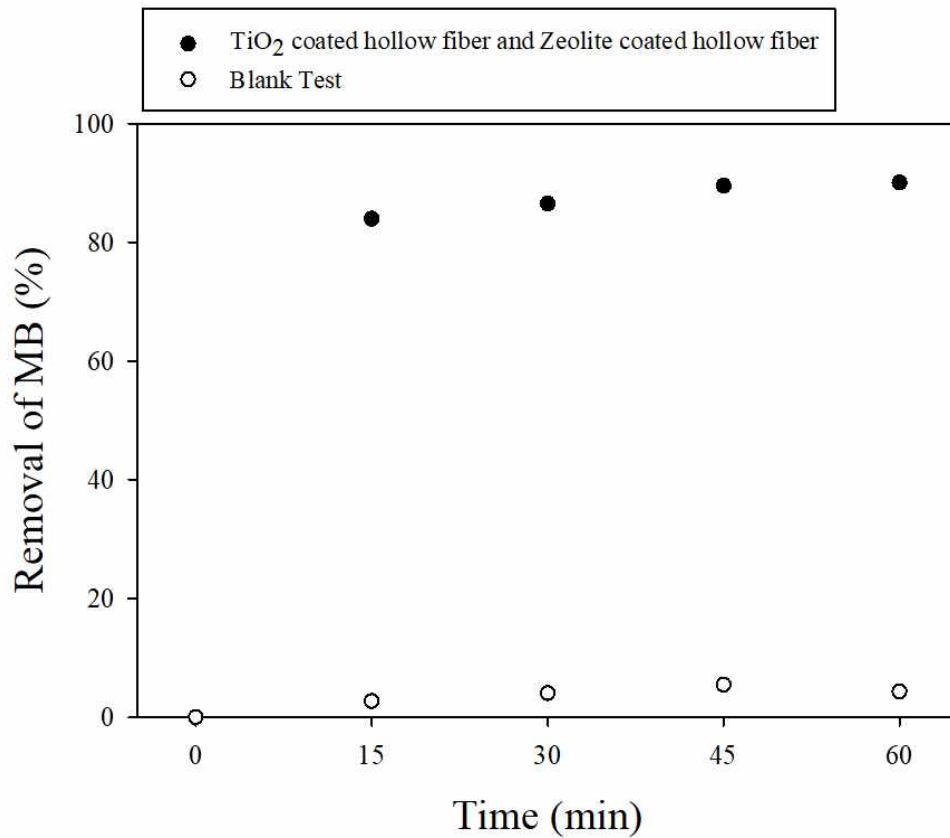
- 광촉매를 통한 유기물 분해와 제올라이트 흡착제를 통한 중금속 제거를 동시에 할 수 있는 공정을 그림. 109과 같이 구성
- 20 ppm Methylene blue, 0.5 ppm As, 0.92 ppm Fe 농도의 유사 오염용액 500 ml를 이용
- 자외선 조사, Si계 바인더와 TiO_2 분말을 이용하여 코팅한 TiO_2 코팅 중공사를 이용
- Blank test를 위하여 TiO_2 와 제올라이트를 코팅하지 않은 중공사를 같은 양만큼 로딩하여 같은 시간동안 반응시켜 실험



[그림 109] 유기물 및 금속이온 동시제거 실험 장치

- 그림. 110은 유기물 및 중금속 동시제거 실험의 Methylene blue 분해 결과임

- 초기 15분 반응시 약 80 %의 제거율을 보이며 60분 반응시 약 90 %의 제거율을 보임
- 이는 TiO_2 코팅 중공사의 광분해 반응과 제올라이트 흡착제의 흡착반응이 함께 일어나기 때문에 높은 제거율을 보이는 것으로 생각됨
- Blank test결과 자외선 60분 조사시 약 5 %의 낮은 제거율을 보임
- 이는 광분해 반응에 의한 제거가 아닌 중공사 표면 흡착에 의한 제거로 생각됨
- 그림. 111은 실험 전 유사 오염용액과 실험 후 유사 오염용액이며 육안으로 Methylene blue가 대부분 제거되어 푸른색이 얼어짐을 확인



[그림 110] 유기물 및 금속이온 동시제거 Methylene blue 분해 실험 결과



[그림 111] 유기물 및 금속이온 동시제거 실험 전(좌), 실험 후(우)

○ 메조 제올라이트 Y 코팅 중공사막 제조 및 개질 기술 개발

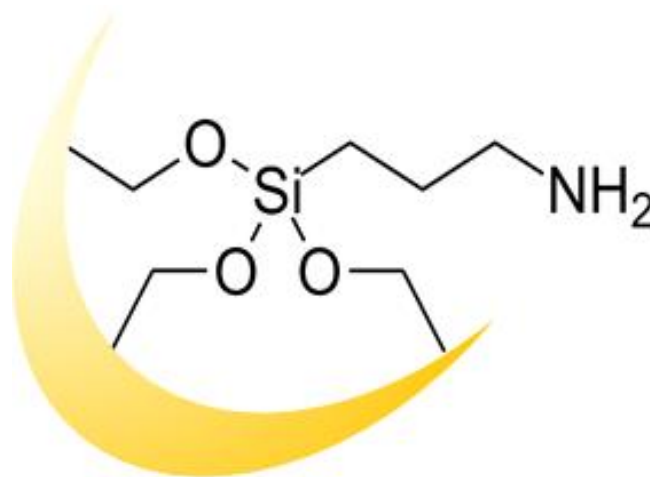
세부 수행내용	- 메조제올라이트 Y 코팅 중공사막 코팅방법 개발 - 메조제올라이트 Y 코팅 중공사막 개질방법 개발
주요 결과물	SEM을 통한 코팅 두께 확인 (100 μm 이하), 처리 후 기공크기 (변화율 <10 %)

◆ 수행 절차 및 방식 :

- 알루미나 멤브레인 유기기능기 개질방법 수행
- 코팅 방법 최적화 및 성능평가
- 개질방법 관련 선행연구
- 최종 흡착제의 개질방법 개발

◆ 메조제올라이트 Y 코팅 중공사막 코팅방법 개발

- 제올라이트를 코팅하기 위해서는 졸에 대한 분산성과 이와 결합 가능한 기능기가 필요.
- 아민기는 제올라이트 졸과 결합 될 수 있는 기능기이므로, 이를 기반으로 표면처리 수행.

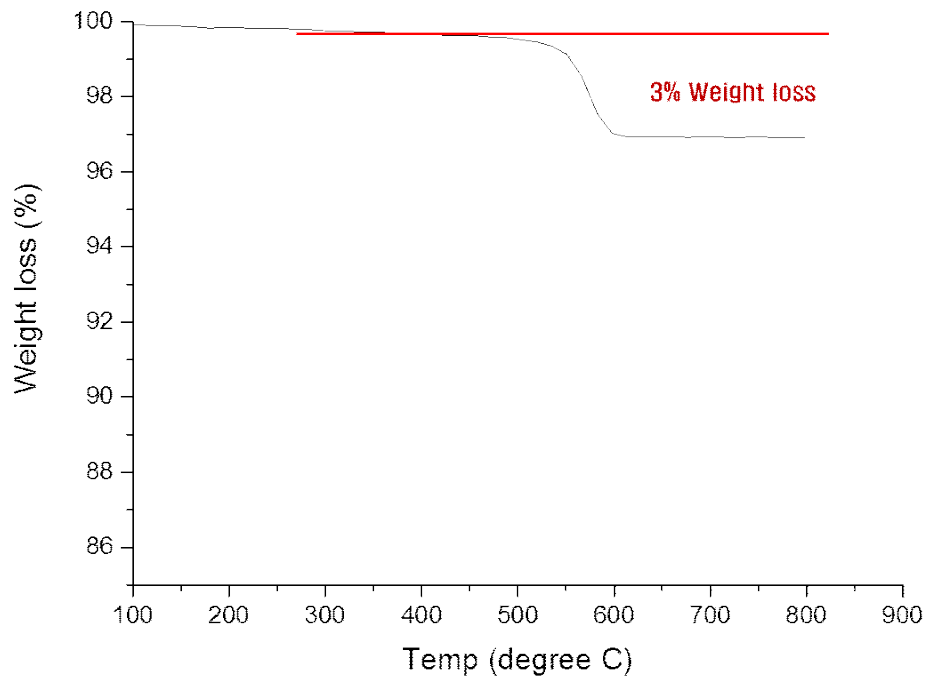


NH₂-Alumina

[그림112]APTES 처리된 Alumina 다공체

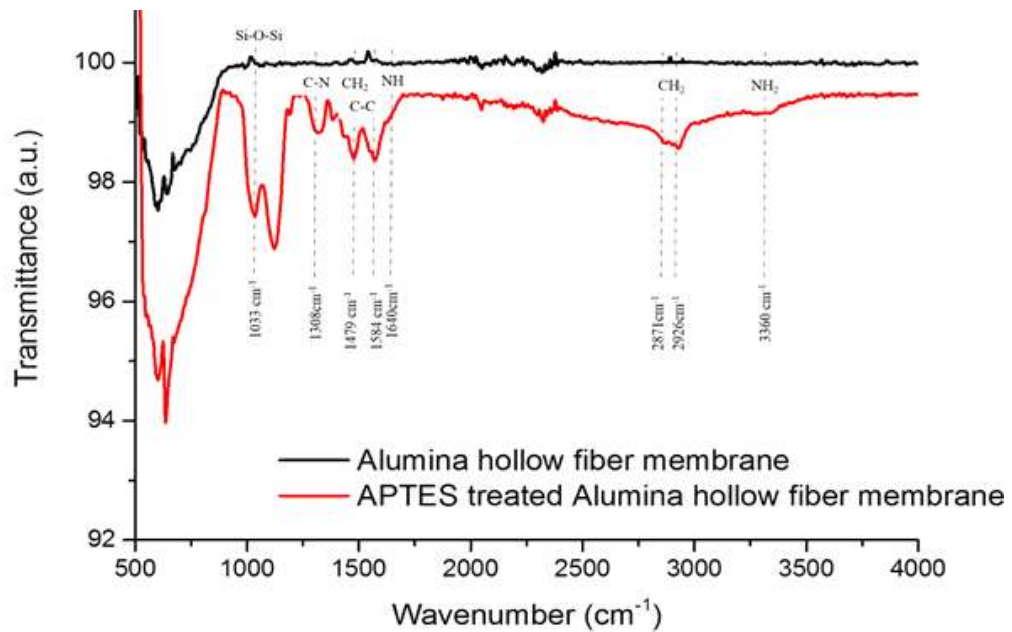
- 제올라이트 표면에 많이 존재하는 실란올 기와 결합 가능한 아민 기가 존재하는 실리콘 화합물인 (3-Aminopropyl)Triethoxysilane를 이용하여 알루미나 다공체의 표면을 처리하였고, 정량적으로 분석.
- 3-APTES가 처리 된 중공사 알루미나를 지지체로 사용하고 수열합성반응에 의해 메조알루미노 실리케이트를 코팅함
- FT-IR과 TG-DTA를 통하여 APTES가 처리 된 멤브레인을 분석하였으며, 처리 된 APTES기능기

의 함량과 유기기능기의 존재여부를 판단하였음.



[그림113]APTES 처리된 Alumina 다공체의 TG분석

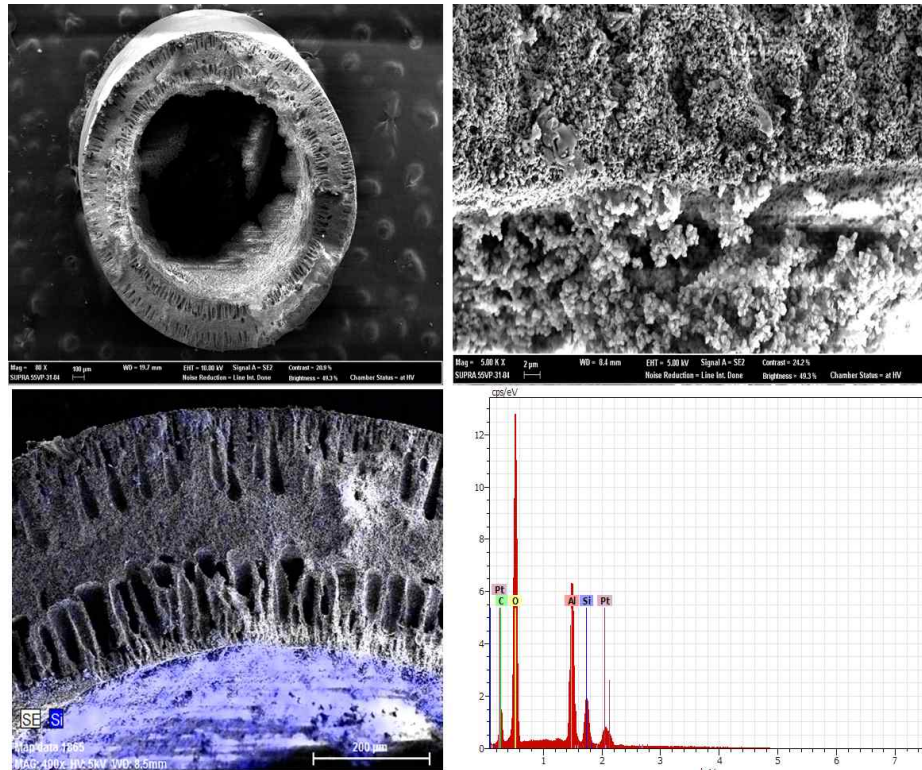
- TG 열분석을 통하여 Membrane 1g당 0.13mmol의 3-APTES NH_2 기능기가 개질 된 것을 확인함



[그림114]APTES 처리된 Alumina 다공체의 FT-IR 분석

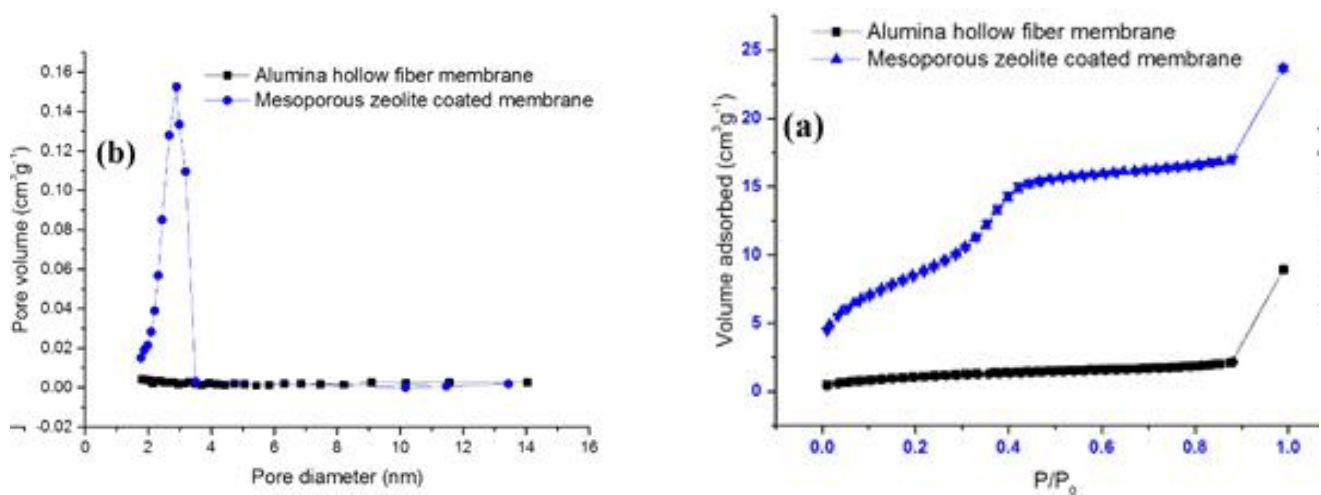
- FT-IR과 통하여 APTES가 처리 된 멤브레인을 분석하였으며, 처리 된 APTES기능기의 존재여부를 판단하였음.

- SEM 분석을 통하여 메조세공제올라이트 Y 의 코팅 여부 및 두께를 확인하였음. 내부에 메조세공제올라이트 Y 가 코팅되었음을 Si Mapping을 통하여서도 알 수 있었음.



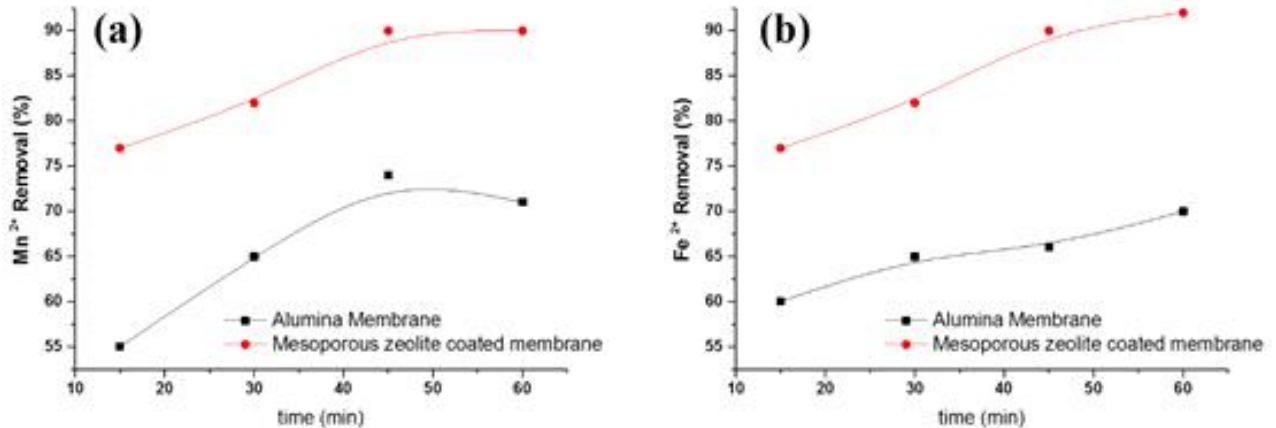
[그림 115]APTES 처리된 Alumina 다공체의 SEM Analysis, Si Mapping

- 질소 흡/탈착 분석을 통하여 메조세공제올라이트 Y 의 메조세공 크기와, 기공크기 감소율을 확인함.
- 기공크기 분석 결과, 처리후 기공크기 변화율 10% 이하로 기술개발 성공 (3.3 nm --> 3.2 nm)
- 기존의 알루미나 다공체 표면적 4 m²/g 에서 34 m²/g 으로 비표면적을 높임.



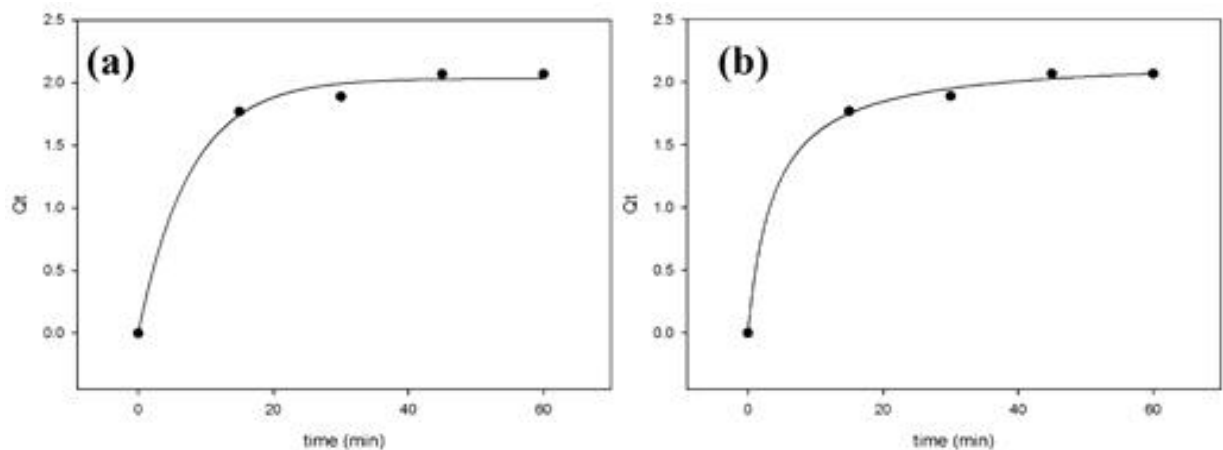
[그림 116]APTES 처리된 Alumina 다공체의 질소 흡/탈착 분석(ASAP 2020)

- 망간을 이용한 최대 흡착량 비교 분석을 통하여 여재의 메조세공 존재에 따른 흡착량 차이를 비교함.



[그림 117]APTES 처리된 Alumina 다공체의 망간과 철 흡착량 분석

- 메조 세공 제올라이트의 코팅여부에 따른 망간/철의 최대 흡착량은 비교 여재인 알루미나 멤브레인 여재를 포함하여 각각 0.0021×10^{-3} , 0.0016×10^{-3} g/g임
- 표면적이 넓어지고 균일한 메조 세공이 존재하는 메조세공 제올라이트가 코팅 된 여재가 비교여재인 알루미나 멤브레인보다 최대 흡착량이 높은 경향을 보임. 자세하게는 아래의 표에 나타냈음.
- 메조기공 표면에는 제올라이트 존재하는 흡착 Site들이 존재
- 분자들의 확산이 이러한 메조기공 표면에서 이루어지고 2차 확산이 미세기공을 통해 서 이루어짐으로써 분자의 확산이 원활하게 이루어지면서 중금속 흡착이 이루어지기 때문에 흡착능이 향상 됨.



[그림 118]APTES 처리된 Alumina 다공체의 망간 흡착량 분석
(유사 1차반응 및 유사 2차반응 fitting)

<표 31> 유사 1차 반응 및 유사 2차반응 방정식 및 Plot

Kinetic model	EquaTiO ₂ n	Eq.	Plot
Pseudo-first-order	$q_t = q_e(1 - e^{-(k_1 t)})$	(1)	q_t vs t
Pseudo-second-order	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)}$	(2)	q_t vs t

◆ 메조제올라이트 Y 코팅 중공사막 개질 방법 개발

◆ 개질방법 최적화: 자료 조사

- 산화철 코팅 및 접목중합 관련
- 국내외 논문 470편, 국내외 특허 536편 조사
- 주 연구 내용은 아래 그림. 119과 같음.

논문명[1]: [Alkane oxidation by dinuclear iron complexes in hexagonal mesoporous solids]	
논문명[2]: [Preparation and characterization of metal oxide supported silica pillared zirconium phosphates with high surface area]	
논문명[3]: [Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic applications]	
논문명[4]: [Akaganite-type γ -FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization]	
논문명[5]: [Studies on the state of iron oxide nanoparticles in MCM-41 and MCM-48 silica materials]	
논문명[6]: [Iron (III) oxide nanoparticles within the pore system of mesoporous carbon CMK-1: intra-pore synthesis and characterization]	
논문명[7]: [Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite]	
논문명[8]: [Porosity appearance in cobalt ferrite and changes under the thermal treatment of co-precipitated iron(III) and cobalt(II) oxalates]	
논문명[9]: [Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/ZSM-5 zeolites prepared by different methods]	
논문명[10]: [The synthesis of hierarchical porous iron oxide with wood templates]	
논문명[11]: [Tailoring the porous properties of iron containing mixed oxides for As (V) removal from aqueous solutions]	
논문명[12]: [Iron oxide modified mesoporous carbons: Physicochemical and catalytic study]	
논문명[13]: [Porous crystalline iron oxide thin films templated by mesoporous silica]	
논문명[14]: [Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions]	
논문명[15]: [Iron oxide nanoparticles inside the MCM-41 channels: Study of the structural stability of the support]	
논문명[16]: [Coordination structures of vanadium and iron in MCM-41 and the catalytic properties in partial oxidation of methane]	
논문명[17]: [Preparation, characterization and catalytic behavior in methanol decomposition of nanosized iron oxide particles within large pore ordered mesoporous silicas]	
논문명[18]: [Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic adsorption]	
논문명[19]: [Iron oxide nanoparticle impregnated mesoporous silicas as platforms for the growth of carbon nanotubes]	
논문명[20]: [Aqueous route for mesoporous metal oxides using inorganic metal source and their applications]	
논문명[21]: [Various nano-size iron oxide polymorphs on mesoporous supports I: New mesoporous catalyst supports synthesized in acidic and alkaline media]	
논문명[22]: [Mesoporous ferrosilicates with high content of isolated iron species synthesized in mild buffer solution and their catalytic application]	
논문명[23]: [A new and generic preparation method of mesoporous clay composites containing dispersed metal oxide nanoparticles]	
논문명[24]: [Formation of carbon nanotubes on iron/cobalt oxides supported on zeolite-Y: Effect of zeolite textural properties and particle morphology]	
논문명[25]: [Soft-templating approach for the synthesis of high surface area and superparamagnetic mesoporous iron oxide materials]	
논문명[26]: [Complementary use of IR and EPR spectroscopies for characterization of iron species in thermally treated MFI-type zeolites]	
논문명[27]: [Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water]	
논문명[28]: [Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over iron or copper oxide-supported allophane clay materials: Influence of catalyst SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio]	
논문명[29]: [Synthesis of recyclable catalyst-sorbent Fe/CMK-3 for dry oxidation of phenol]	
논문명[30]: [Impact of silica structure of copper and iron-containing SBA-15 and SBA-16 materials on toluene oxidation]	
논문명[31]: [One-step solvothermal synthesis of an iron oxide-graphene magnetic hybrid material with high porosity]	
논문명[32]: [Role of Pt(0) in bimetallic (Pt/Fe)-FER catalysts in the N ₂ O decomposition]	

[그림 119] 개질 관련 논문 조사 내용 예시

◆ 개질방법 관련 선행연구

- 천연 제올라이트를 이용하여 산화철 및 접목중합 개질 선행 실험을 실시
- 기능기의 유무를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행 하였음.

[그림 120] FT - IR 스펙트럼 (개질된 천연제올라이트 , 선행연구)

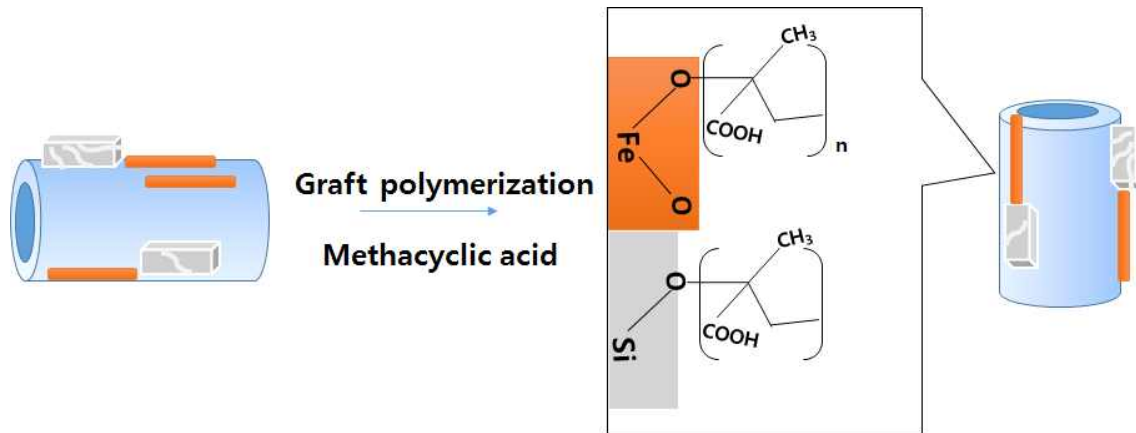
- 여재의 양을 조절하여 실험을 실시한 후, FT-IR 분석을 통해 카르복실기 기능이 개질되었는지 확인하였고, 결과는 그림. 120 과 같다. 분석 결과, 용액 1,000 ml 당 여재 량은 400 mg이 최적 조건으로 선정됨
- 상기에 나타낸 바와 같이, methacrylic acid가 접목중합 반응하여 고분자를 합성할 수 있으며 이를 통해 개질 된 여재는 중금속과 결합 할 수 있는 기능을 함유하고 있어 양이온에 대한 흡착성능을 더욱 향상시킬 수 있게 한다.

◆ 멤브레인 개질 최적화 실험 조건

특허 내 접목중합 개질 실시 예 (등록번호 10-1639359)	최적 실험 조건
- 여재: 산화철 제올라이트 - 용액 20ml : 여재 2mg - 용액 구성 · DI Water 19 ml (w/ 나트륨메타비아황산염 40mg, 나트륨퍼설페이트 60mg] · Methacrylic acid 1ml	- 여재: 메조공극제올라이트 Y - 용액 1,000ml : 여재 400 mg - 용액 구성 · DI Water 950 ml (w/ 나트륨메타비아황산염 2g, 나트륨퍼설페이트 3 g] · Methacrylic acid 40 ml

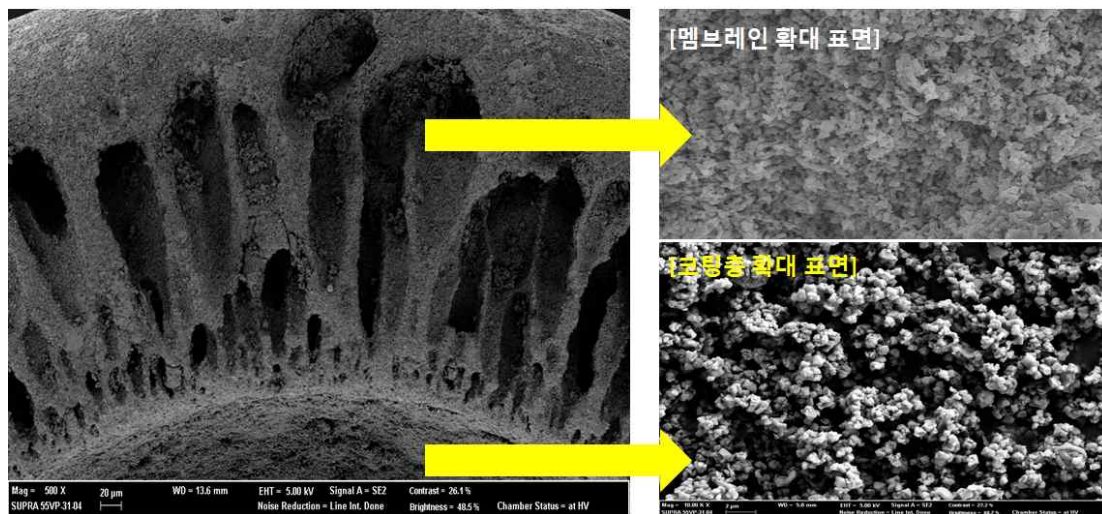
◆ 최종 흡착제의 개질방법 개발 연구 결과

- 산화철 및 접목중합 개질
- 선행연구를 통해 도출된 최적의 개질 조건을 토대로 여재의 개질화 연구를 수행



[그림 121] 산화철 개질 및 접목중합 된 메조세공 제올라이트 Y 코팅 중공사막 Scheme

- SEM 분석을 통한 개질한 메조세공제올라이트 Y 코팅 중공사의 표면분석

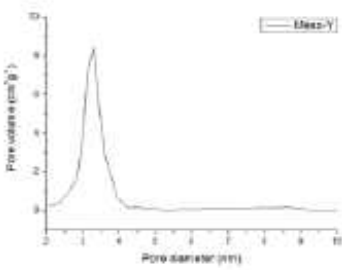
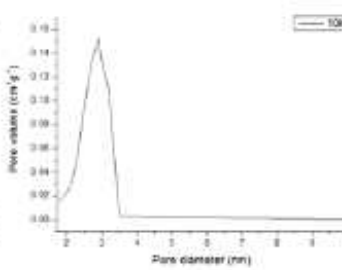
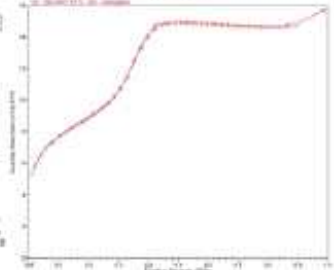


[그림 122] 개질 메조세공제올라이트 Y 코팅 중공사의 단면 SEM 분석

- 그림. 122은 개질한 메조세공제올라이트 Y 코팅 중공사의 단면 SEM 분석 결과
- 코팅 층 파티클도 기존의 메조세공 제올라이트 Y 의 파티클과 같은 모양임을 확인.
- 개질한 메조세공제올라이트 Y 코팅 중공사의 경우 그림. 122와 같이 코팅된 메조세공제올라이트층을 확인 : 개질 과정 중 코팅층 손상현상 없음을 확인.
- 개질 후 메조세공 제올라이트 Y 코팅 중공사의 비표면적에 미치는 영향을 확인하기 위하여 BET 측정
- 메조제올라이트 코팅 중공사막의 표면적 $34 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 비표면적이 감소됨.
- 개질로 인한 표면적 감소 최소화 (감소를 10% 미만)

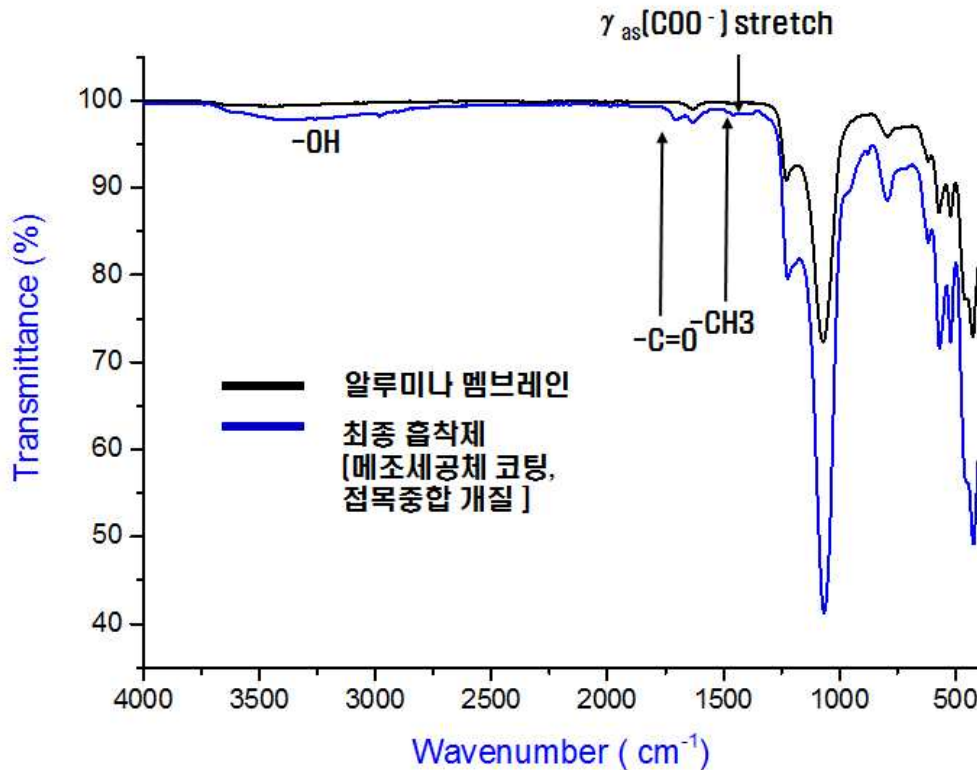
시험분석 결과서

시험 분석 제목	메조세공 제올라이트 Y가 코팅된 펠트레이의 분석				
의뢰자	박서현	소속	KTL		
시험분야	분석기기명	분석일자	시료수	시료 투입시간	분석료
반응분석	자동제곱분석기	2018-11-24	1	24	100,000
VAT					10,000
합 계					110,000

분 석 결 과	
실험명 실험내용	실험이름 : 100
세공크기 분석결과 메조세공제올라이트가 코팅된 펠트레이의 세공크기는 2.9-3.3으로 나타난다. 비표면적 분석 결과, 표면적이 34에서 32로 감소 됨.   	
위와 같이 시험분석 결과서를 발행합니다. 2018 년 11 월 29 일 인하대학교 나노경민화학융합기술센터 	
위와 같은 시험분석 결과를 나노경민화학융합기술센터로부터 수령하여 확인하였습니다. 의뢰자 : 박서현 (인)	

[그림 123] 외부시험성적서(개질 된 메조 제올라이트 코팅 중공사막)

- 개질 후 메조세공 제올라이트 Y 코팅 중공사의 FT-IR 분석 결과
- 개질 후 메조세공 제올라이트 Y 코팅 중공사의 산화철 및 접목중합 개질 실험을 실시
- 접목중합에 의해 나타나는 카복실기 및 코팅 된 제올라이트의 구조 밴드 나타남.
 - 1730 cm^{-1} : 카복실기의 C=O
 - 2800-3200 cm^{-1} : -OH밴드
 - 1000 cm^{-1} : 제올라이트 Framework 밴드



[그림 124] FT-IR 분석(개질 된 메조 제올라이트 코팅 중공사막)

○ 메조세공 제올라이트 Y 코팅 중공사막의 중금속(양이온, 음이온) 흡착 성능 평가

세부 수행내용	- 중금속(철, 비소) 및 질산성 질소 흡착 장치 개발 및 검증 - 중금속(철, 비소) 및 질산성 질소 처리 시스템 구축 - 중금속(철, 비소) 및 질산성 질소의 흡착성능평가 - 공동 개발을 통한 유기물, 중금속 동시제거성능평가 장치구축 및 검증
주요 결과물	처리 후 철 최종 농도 (0.1 ppm 이하), 질산성 질소 흡착성능 (5.7 mg/g), 비소 흡착성능 (20 mg/g), 유기물, 중금속 동시제거성능평가 장치 개발(도면) 및 유기물/중금속 동시 제거 시 중금속 제거율 (30 %이상)

◆ 수행 절차 및 방식 : 최종 여재를 이용한 실내실험 및 검증

- 흡착제의 화학적 개질기술 개발을 통한 중금속 제거 성능 향상 기술 개발
- 최종 흡착제를 이용한 철 제거 기술 개발
- 최종 흡착제를 이용한 비소 제거 기술 개발
- 최종 흡착제를 이용한 질산성 질소 제거 기술 개발
- 공동 개발을 통한 유기물, 중금속 동시제거 성능평가장치 구축
- 유기물/중금속 동시 제거 시 중금속 제거율 확인

- 개질 된 최종 여재를 통하여 철 에 대한 회분식 실험을 수행
- 실험은 1 L 반응기내에서 여재 1 g을 오염물질수용액에 주입하여 반응기 내의 오염물질 잔류 농도를 측정하며 실험을 진행
- 오염물질의 초기 농도는 1.39 ppm 으로 조정하였으며, ICP-OES를 이용하여 잔류 농도를 측정.
- 개질 된 최종여재 철 100% 제거 (공인성적서 첨부)

[illegible]

- 123 -

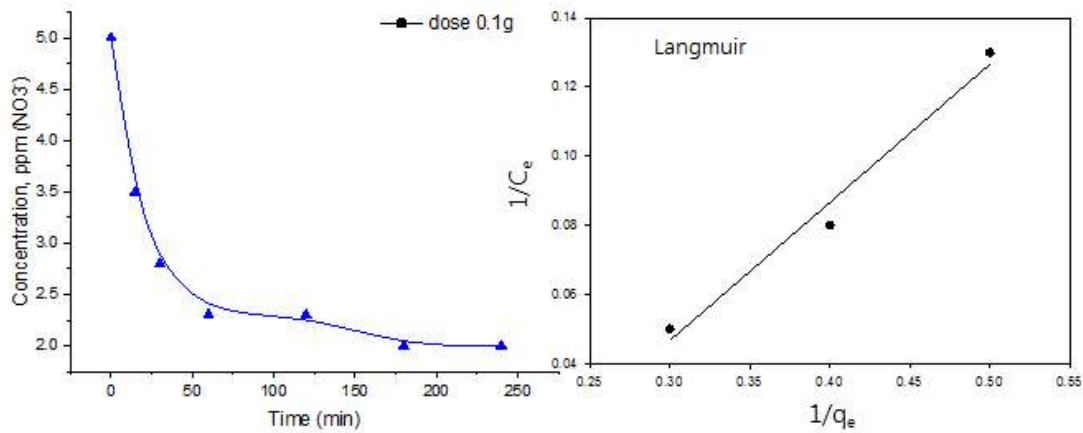
- 개질 된 최종 여재를 통하여 비소에 대한 회분식 실험을 수행
- 실험은 1 L 반응기내에서 여재 0.005 g을 오염물질수용액에 주입하여 반응기 내의 오염물질 잔류 농도를 측정하며 실험을 진행
- 오염물질의 초기 농도는 0.1 ppm 으로 조정하였으며, ICP-OES를 이용하여 잔류 농도를 측정.
- 개질 된 최종여재 As 100% 제거 (공인성적서 첨부)

[illegible]

- 124 -

◆ 개질 된 메조세공제올라이트 Y 코팅 중공사막을 이용한 질산성질소 제거기술 개발

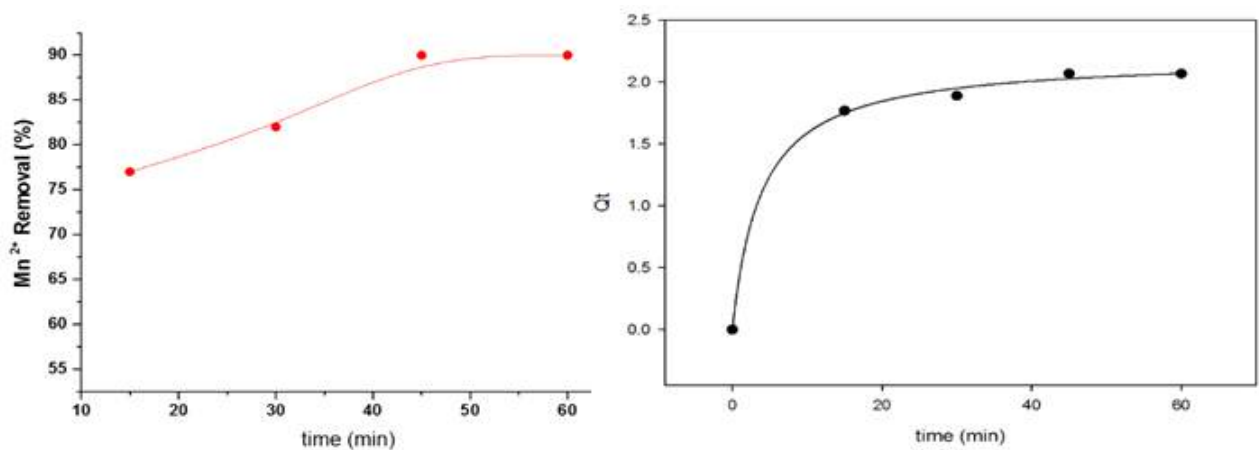
- 개질 된 최종 여재를 통하여 질산성질소에 대한 회분식 실험을 수행
- 실험은 반응기내에서 여재 0.1 g을 오염물질수용액에 주입하여 반응기 내의 오염물질 잔류 농도를 측정하며 실험을 진행
- 오염물질의 초기 농도는 5 ppm 으로 조정하였으며, ICP-OES를 이용하여 잔류 농도를 측정.
- 개질 된 최종여재 질산성 질소 60 % 제거 (자체시험)
- Langmuir fitting을 수행 했으며, 최대 흡착량은 5.71 mg/g 로 나타남 ($R^2 = 0.971$).



[그림 129] 여재의 질산성 질소 흡착량 평가

◆ 개질 된 메조세공제올라이트 Y 코팅 중공사막을 이용한 망간 제거기술 개발

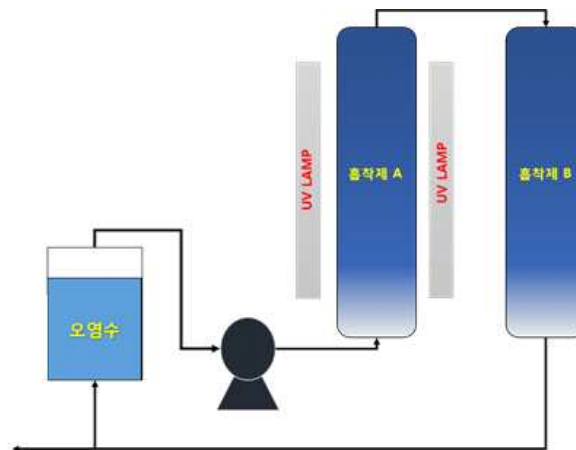
- 개질 된 최종 여재를 통하여 추가적으로 망간에 대한 회분식 실험을 수행
- 개질 된 최종여재 망간 85 % 제거 (자체시험)
- PF0 로 fitting을 수행 했으며, 최대 흡착량은 2.03 mg/g 로 나타남.



[그림 130] 여재의 망간 흡착량 평가

◆ 유기물 및 중금속 동시제거 광촉매 성능평가 시스템 구축

- 공동연구를 통해 개발된 흡착시스템을 통한 유기물 및 중금속 제거 성능평가
- 동국대학교와 KTL에서 개발된 최종 여재와 시스템을 통하여 유기물과 중금속(비소, 철)에 대하여 연속식 실험을 수행
- 2개의 회분식 반응기와 광반응기 설치
- 1시간 연속식 흡착 후 ICP-OES 및 UV 장비로 결과 확인
- 개질된 최종여재 철 30% 제거, 비소 50% 제거



[그림 131] 여재의 유기물 및 중금속 동시제거 광촉매 성능평가 시스템

○ 연구 개발 성과

번호	구분	논문명/특허명	논문 게재지/ 특허 등록 국가	Vol. (NO.)	논문 게재일 /특허 등록일	특기 사항
1	특허 출원	중공사형 광촉매 및 이의 제조방법	대한민국	-	2018.11.23.	
2	특허 출원	메조기공 및 미세기공을 동시에 갖는 FAU 제올라이트의 제조방법	대한민국		2017.10.19	
3	특허 출원	메조 기공 및 미세기공을 갖는 Y제올라이트로 개질된 알루미나 멤브레인 제조방법	대한민국		2018.03.27	
4	특허 등록	메조기공 및 미세기공을 동시에 갖는 FAU 제올라이트의 제조방법	대한민국		2017.12.20	
5	특허 등록	메조 기공 및 미세기공을 갖는 Y제올라이트로 개질된 알루미나 멤브레인 제조방법	대한민국		2018.10.23	
6	특허 등록	양이온성 오염물질과 음이온성 오염물질의 동시 흡착이 가능한 제올라이트 제조방법	대한민국		2018.11.30	
7	논문	제조방법에 따른 TiO_2 의 광촉매 특성 분석	Korean Chem. Eng. Res	56(2)	2018.4.15	국문 논문

번호	구분	논문명/특허명	논문 게재지/ 특허 등록 국가	Vol. (NO.)	논문 게재일 /특허 등록일	특기 사항
8	논문	메조 세공 제올라이트 Y 합성 및 이를 이용한 중금속(Mn^{2+} , Fe^{2+})의 흡착	한국수처리학회	26	2018.10.05	국문 논문
9	논문	Testing and substantial improvement of TiO_2 /UV photocatalysts in the degradation of Methylene Blue	Ceramics International	45	2019.02.15	SCI
10	논문	Mesoporosity development in zeolite beta by using desilication and CTAB assembly for removal of Mn^{2+}	Desalination and water treatment	123	2018.06.26	SCI
11	논문	Mesoporosity development in zeolite beta by using desilication and CTAB assembly for removal of Mn^{2+}	Desalination and water treatment	123	2018.06.26	SCI
12	논문	In-depth study of the optimization of dip-coating conditions for TiO_2 photocatalysis supported $\alpha-Al_2O_3$ ceramic hollow fibers using a TEOS binder	Journal of Thermal Analysis and Calorimetry	-	-	SCI 투고완료
13	논문	-	-	-	-	-

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

○ 1차년도 목표달성 여부

구분(연도)	세부 과제명	세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
1차 연도 (2017)	TiO ₂ 코팅 중공사막 기술 개발	기공 구조가 제어된 세라믹 중공사막 제조	- 세라믹 중공사막 방사 장치 구축 - 기공 구조 제어 메커니즘 개념 정립 - 세라믹 중공사막 기공 제어 기술 개발 - 기기 분석을 통한 중공사막 기공 구조 분석 및 정량화	- SEM을 통해 중공사막 방사 조건에 따라서 sponge, finger 기공 구조를 제어할 수 있음을 확인함 - 기체 투과도, 수은 기공도 측정법 결과 기공을 50% 이상의 다공성임을 확인 - 50 MPa 이상의 기계적 강도 달성
		광촉매 활성을 갖는 TiO ₂ 제조 및 코팅 기술 개발	- TiO₂ 광촉매 제조 및 코팅 기술 개발 - 염소법, 졸-겔법을 이용한 TiO₂ 제조 - 중공사막에 TiO₂가 고정화될 수 있는 조건 탐색	- 염소법, 졸-겔법을 이용한 TiO₂ 분말 및 코팅 용액 제조 - 딥코팅, 고온 소성법을 이용한 TiO₂ 코팅 및 고정화 기술 개발
	광촉매 성능 평가 시스템 구축	TiO ₂ 코팅 중공사막 특성 분석 및 성능 평가	- TiO₂ 광촉매 및 TiO₂ 코팅 중공사막 특성 분석(XRD, SEM, EDS, BET, PL 측정) - 음이온 도핑형 TiO₂ 광촉매 제조(2차년도 연구 목표 달성을 위한 예비 실험)	- 제조 방법에 따라서 TiO₂ 광촉매는 anatase, rutile 구조를 가질 수 있음을 확인(XRD) - SEM, EDS를 이용하여 TiO₂가 세라믹 중공사막에 성공적으로 코팅되었음을 확인 - 메조기공 유도를 통해 TiO₂ 광촉매 BET 98.6 m²/g 달성 - 기존 문헌의 제조방법(비다공성)에 비해 500% 이상 향상된 PL 결과 달성 - 음이온 도핑형 TiO₂ 나노 분말 합성

		광촉매 유기물 제거 성능 평가 시스템 구축	- 회분식, 순환식 광촉매 반응기 설계 및 제작 - Methyl orange, Methylene blue를 이용한 광촉매 유기물 분해 실험	- 광촉매 유기물 제거 성능 평가 시스템 구축(회분식, 순환식) - 유기물 제거율 90% (Methylene blue 기준)
메조기공 알루미늄 실리케이 트 제조	메조기공을 지닌 제올라이트 Y 제조	- 구조유도방법을 이용한 금속 흡착용 알루미늄 실리케이트 설계 개념 정립 - 마이크로 공극(공극<2 nm) 보다 중금속 제거효율이 높다고 알려져 있는 메조공극(2 nm < 공극 < 30 nm)의 알루미늄 실리케이트 합성 방법 연구	- 상용화 된 기존의 제올라이트를 재조립 합성 하여 메조세공을 지닌 제올라이트 Y 합성 기술 개발 - 최적의 NaOH 농도 N및 CTAB의 농도를 이용한 메조세공을 지닌 알루미늄 실리케이트 Y 합성 성공	
	제조 된 메조기공을 지닌 제올라이트 Y 의 성능 평가	- TEM, XRD 및 질소흡탈착 등온선)을 이용한 성능평가 수행	- 3-5nm 사이의 균일한 메조세공을 지닌 제올라이트 Y의 개발 - 제올라이트의 Crystalline 이 잘 보존 된 메조세공 제올라이트 Y의 합성 성공	
메조기공 알루미늄 실리케이 트 코팅된 알루미나 다공체의 제조	메조기공 알루미늄 실리케이트 코팅된 알루미나 다공체의 제조	- 알루미나 다공체의 표면의 modification 수행 - 표면 개질 된 알루미나 다공체를 이용한 메조기공 제올라이트 Y 코팅 수행	- 알루미늄 실리케이트물질과 결합 가능한 3-APTES의 표면처리법 개발 - 위의 기술을 이용한 메조제올라이트를 이용한 표면 코팅	
	메조기공 알루미늄 실리케이트 코팅된 알루미나 다공체의 성능평가	- SEM 및 질소흡탈착 등온선)을 이용한 성능평가 수행	- SEM 을 통한 분리층 확인 - 질소 흡탈착을 이용한 안정성 확인	

○ 2차년도 목표달성 여부

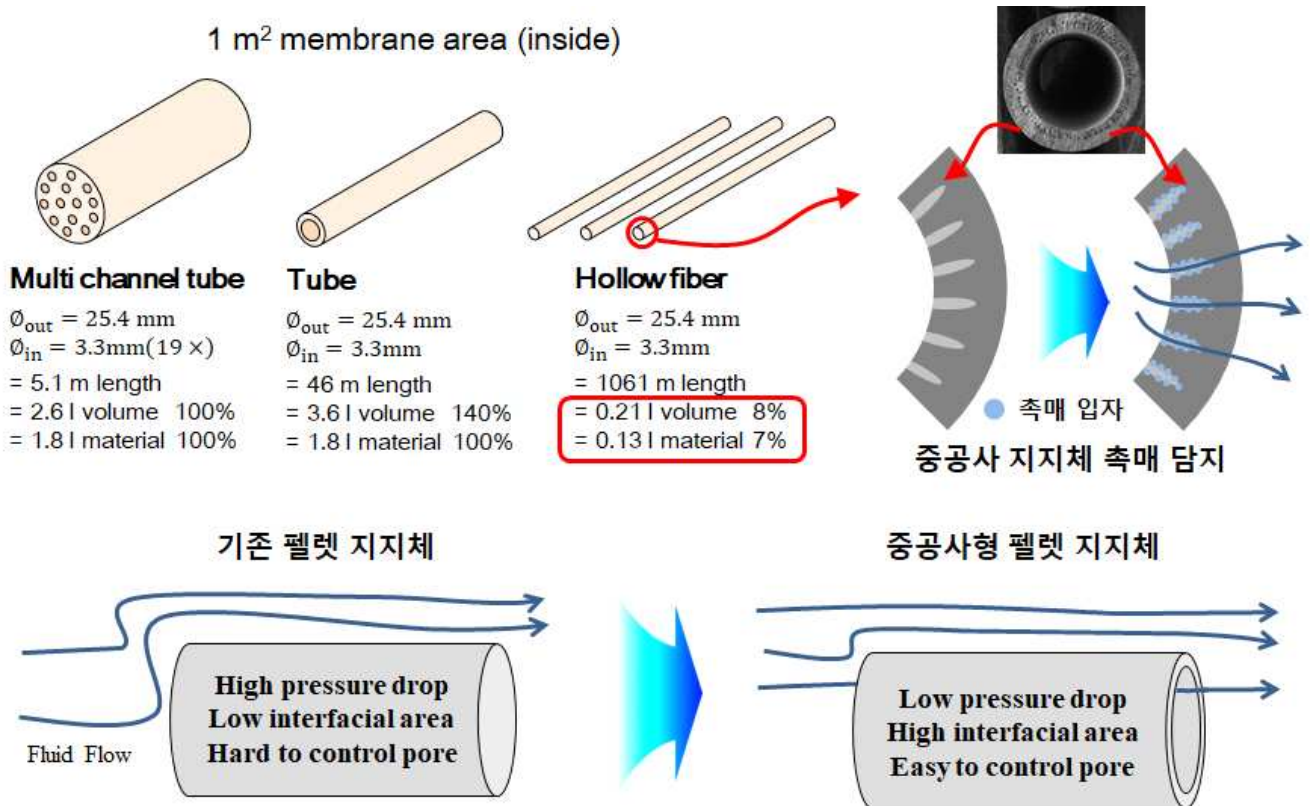
구분(연도)	세부 과제명	세부 연구 목표	연구개발 수행 내용	연구 결과
2차 연도 (2018)	Doping 기술 개발	Doping 물질 개발	- N, S, F, Pt 등의 doping 기술 개발 - UV-vis spectromter를 이용하여 제조한 음이온 양이온 doping TiO₂ 특성 분석	- 문헌 조사를 통하여 N, S, F, Pt 등의 doping 기술 조사 - 음이온 양이온 doping TiO₂ 제조 - UV-Vis spectrometer를 이용하여 가시광 영역에서 흡광 특성을 보임을 확인
		중공사막 최적화	- 중공사 방사조건 최적화를 통한 중공사 기공 구조 제어 - 수투과도 측정을 통한 적합성 판단	- 내부 응고제, Air gap의 조절을 통한 중공사의 기공구조 조절 조건 확인 - SEM을 이용한 제조한 중공사의 외부기공이 발달함을 확인 - 기공 제어 후에도 500LMH 이상의 수투과도 확보
	광촉매 성능 향상 및 안정성 평가	TiO ₂ 가 코팅된 중공사 광촉매 성능 향상 및 평가	- Silica based binder를 이용한 TiO₂ 코팅 중공사 제조 - 음이온 양이온 doping TiO₂가 코팅된 중공사 제조 및 광촉매 성능 평가 - TiO₂ 광촉매 및 TiO₂ 코팅 중공사막 특성 분석(XRD, SEM, EDS, BET)	- TEOS를 Silica based binder로 하여 TiO₂를 코팅하였을 때 높은 광촉매 성능을 보임을 확인 - 자외선 60분 조사시 90 % 유기물 분해율 보임 - SEM, EDS를 이용하여 TiO₂가 세라믹 중공사막에 균일하게 코팅

		광촉매 성능 안정성 평가	- TiO_2가 코팅된 중공사를 5회 재활용 하여 광촉매 성능의 감소를 확인 - Methylene blue를 이용한 광촉매 유기물 분해 실험	- 5회 반복 실험 후에도 유기물 광분해능이 유지됨을 확인 - 5회 반복 실험 후에도 유기물 제거율 90% 유지 됨
구조 유도된 중공사 알루미늄 지지체 펠릿의 제조 및 개질 최적화	메조기공 알루미늄 실리케이트 코팅된 알루미늄 다공체의 제조 최적화	-알루미나 멤브레인 유기기능기 개질방법 수행 -코팅 방법 최적화 및 성능평가	- SEM : 100μm 이하로 코팅 -기공크기 및 표면적: 처리후 변화율 <10% 이하 (외부 성적서)	
	메조기공 알루미늄 실리케이트 코팅된 알루미늄 다공체의 개질 최적화	-개질방법 관련 선행연구 (천연제올라이트) -최종 흡착제의 개질방법 개발	-FT-IR을 통한 유기물질 확인 (자체평가)	
메조기공 알루미늄 실리케이트 코팅된 알루미늄 흡착제 중금속 흡착 성능평가	메조기공 알루미늄 실리케이트 코팅된 알루미늄 다공체의 성능평가	-흡착제의 화학적 개질기술 개발을 통한중금속 제거 성능 향상 기술 개발 -최종 흡착제를 이용한 철 제거 기술 개발	- 처리 후 철 최종 농도 :0.1 ppm 이하 달성 (외부공인성적서)	
		-최종 흡착제를 이용한 비소 제거 기술 개발 -최종 흡착제를 이용한 질산성 질소 제거 기술 개발 -공동 개발을 통한 유기물, 중금속 동시제거 성능평가장치 구축 -유기물/중금속 동시 제거 시 중금속 제거율 확인	-질산성 질소 흡착성능: 5.7 mg/g 달성(자체평가) -비소 흡착 성능 : 20 mg/g 달성 (외부공인성적서) -유기물, 중금속 동시제거성능평가 장치 개발 및 유기물/중금속 동시 제거 시 중금속 제거율 (30 %이상 달성)	

2. 관련 분야 기여도

○ 촉매 제조 분야로서의 기여도

- 본 연구에서 사용된 TiO_2 는 석유화학, 정유 및 다양한 화학 공정에서 촉매로 사용되고 있으며, 현재 개발된 중공사형 알루미나 지지체에 촉매를 코팅하는 기술은 압력강하를 낮추고, 단위면적당 비표면적을 높이는 다양한 촉매 분야에 사용이 가능함.
- 특히 본 연구에서 개발된 알루미나 지지체의 기공 구조 제어 기술은 표면과 단면에 다양한 형태의 기공을 조업변수인 인가압력, 에어갭(air gap), 상전이 시간(phase inversion time) 등을 조절하여 원하는 구조로 조절할 수 있어 촉매의 제형 및 특성향상에 기여할 수 있음.
- 또한 소결온도에 따라 강도 및 기공도를 조절할 수 있기 때문에 기존의 펠렛 촉매 보다 더 높은 활성을 갖는 촉매의 제조가 가능한 장점이 있어 촉매 제조 분야에 기여할 것으로 기대됨. 이상의 특성을 아래 그림으로 정리하였음.



[그림 132] 기공구조 제어형 중공사 지지체의 특성

○ 하수 재이용 및 불순물 제거를 위한 일체형 분리 기술

- 본 연구에서 개발된 알루미나 지지체는 $0.1 \mu\text{m}$ 수준의 기공을 가지고 있어, 본 지지체를 이용하면 하수 혹은 처리수에 남아있는 미세 플라스틱이나 잔존 의약품 등을 제거하는 기술로 활용가능함.
- TiO_2 이외의 다양한 물질을 코팅하여 가시광선 영역에서 불순물을 제거하는 기술은 1차 처리수를 조경용수, 청소용수 등으로 재이용할 때 사용가능하며 특히 UV 뿐 아니라 태양광의 자연에너지를 이용하여 불순물을 처리할 수 있기 때문에 그 활용도가 높다고 사료됨.

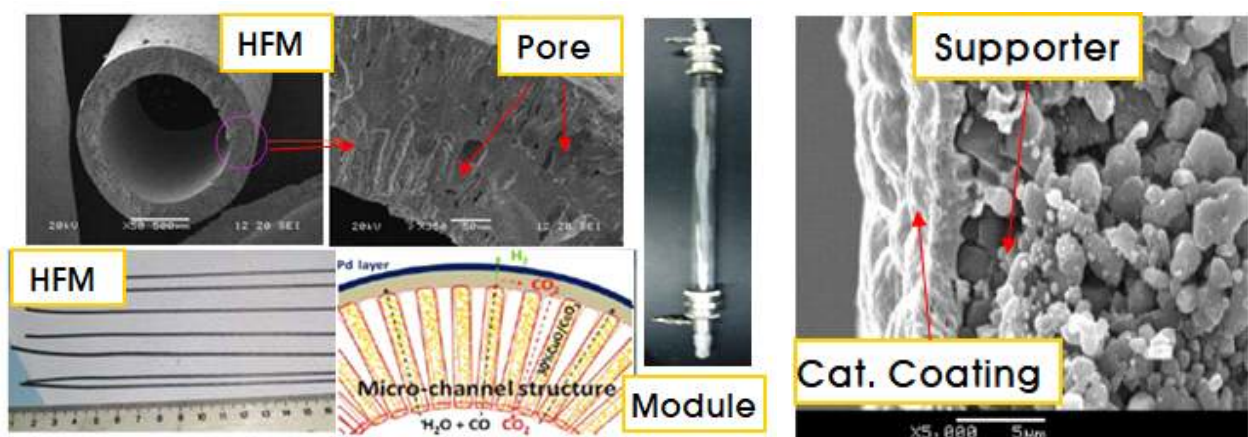
3. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

○ 목표 미달성 시 원인(사유)

- 논문 1편 미달: 최종 공정에 대한 평가를 위해 동국대와 KTL이 공동으로 공정을 구성하여 불순물 및 중금속 제거를 연속공정으로 수행하였음. 이 때 KTL 공정을 동국대 공정에 병렬로 연결하여 실험을 수행하였기 때문에 시간이 많이 걸리게 됨. 따라서 논문을 게재하지 못함. 현재 실험을 완료한 상태이고 분석에 대한 해석을 통해 이번 달 안에 투고를 할 예정이다.

○ 차후 대책(후속연구의 필요성)

- 하수 혹은 처리수에 남아있는 미세 플라스틱이나 잔존 의약품 등을 제거하는 기술로 활용하기 위해 신규 과제를 개발하고자 함.
- 특히 최근에 미세 플라스틱은 큰 문제를 일으키고 있으며 우리나라의 경우 폐기물을 외국에 수출하고 있으나 최근 중국이 폐플라스틱의 수입을 금지하는 등 국내 폐플라스틱의 처리는 주요한 이슈가 되고 있음.
- 현재 가장 쉽게 적용할 수 있는 방법은 플라스틱의 소각을 들 수 있으나 소각에 따른 미세 분진 등 2차 오염 문제가 대두되어 이 방법도 해결책이 되지 못함. 또한 하수나 방류수에 포함된 미세플라스틱은 해양 오염, 생태계 파괴 등 많은 문제를 야기하고 있음.
- 본 연구에서 개발한 알루미나 지지체는 이런 미세플라스틱을 제거하기에 적합한 MF(Micro filtration) 수준의 기공을 가지고 있으며, 기공구조 제어를 통해 한쪽은 미세플라스틱을 제거하는 미세기공은 다른 한쪽에는 TiO_2 나 가시광선 영역에서 작용하는 촉매를 담지시킴으로써 잔존 의약품 등의 불순물의 제거 뿐 아니라 미세플라스틱도 동시에 제거하는 기술로 활용 가능할 것으로 판단됨.



[그림 133] 불순물 및 미세 플라스틱 제거 기술 적용 예시

제5장. 연구개발성과의 활용계획

○ 추가 연구의 필요성

◆ 하수 재이용 기술

- 본 연구에서 개발된 UV와 TiO_2 광촉매를 이용한 유기물 제거 기술은 제거 효율이 높은 장점을 가지고 있으나 UV 광원을 위한 전기 사용과 UV 램프 수명에 따른 지속적인 유지 관리 비용을 초래하는 단점이 있음
- 반면에 자연광을 이용하여 $OH\cdot$ 라디칼을 발생시킬 수 있다면 전기비와 운영비를 줄일 수 있어 경제성을 높일 수 있음. 따라서 최근에는 광촉매에 다른 doping 물질을 첨가하여 파장 영역을 가시광선까지 확대하기 위한 연구가 활발히 진행 중임.
- 본 연구에서는 N, C, F, S 등의 무기물과 TiO_2 광촉매를 코팅한 후 무기물 제거 실험으로 메틸렌블루라는 모델 물질을 이용, 특성을 검증하여 가시적인 결과를 얻었으나 2년의 짧은 연구 기간으로 하수를 연속적으로 처리하는 기술까지는 개발되지 못한 상태임.
- 따라서 향후 대용량의 하수를 연속적으로 재이용하기 위한 연속 장치의 개발이 요구되며 이에 대한 추가 연구가 필요하다고 판단됨.

◆ 미세플라스틱 제거 기술

- 플라스틱 생산량은 1964년 13백만 톤에서 2014년 311백만 톤으로 20배 증가하였고, 2050년까지 4배가 또다시 증가할 것으로 예상됨. 플라스틱 생산 증가와 비례하여 플라스틱 폐기물 발생량(2015년 3억톤) 또한 지속적으로 증가하고 있으며 매년 800만 톤의 플라스틱 쓰레기가 바다로 유입되고 있는 실정임.
- 국내에서는 2018. 10월 노컷뉴스에서 취재한 결과 시중에 판매되는 조개류에 미세 플라스틱이 발견된 바 있으며 전남을 비롯한 연안 환경도 미세플라스틱 오염이 심각한 것으로 나타났다.
- 2018년은 UN이 선정한 세계 환경의 날 공식 주제로 ‘플라스틱 오염으로부터의 탈출’이며, 전세계적으로 플라스틱 사용을 줄여야 한다는 논의가 일고 있음
- 이와 때를 맞춰 국내에서는 2018. 8월부터 카페 매장에서 플라스틱 일회용컵 사용이 금지됐으며, 환경부는 일회용 플라스틱 빨대 등을 단계적으로 사용 금지하려고 하고 있음.
- 또한 2018년 11월 23일에 환경부 주최로 미세 플라스틱 통합관리 기술개발사업 기획공청회가 열렸으며 2020년부터 2024년의 총 5년간 300억원의 예산으로 미세플라스틱을 제거하는 연구가 진행될 예정임.
- 본 연구에서 개발된 MF(Micro filtration) 기공을 가진 중공사 지지체는 향후 하수에 포함되어 있는 미세플라스틱을 제거하는 기술로 활용될 수 있음.
- 따라서 하수처리시설 방류수 내 미세플라스틱 제거를 위한 고속 분리용 세라믹 멤브레인 제조 및 처리 공정 개발 기술로 본 연구에서 개발된 알루미나 세라믹 분리막을 적용할 수 있을 것으로 기대하며, 이에 대한 추가 연구를 추진하고자 함.

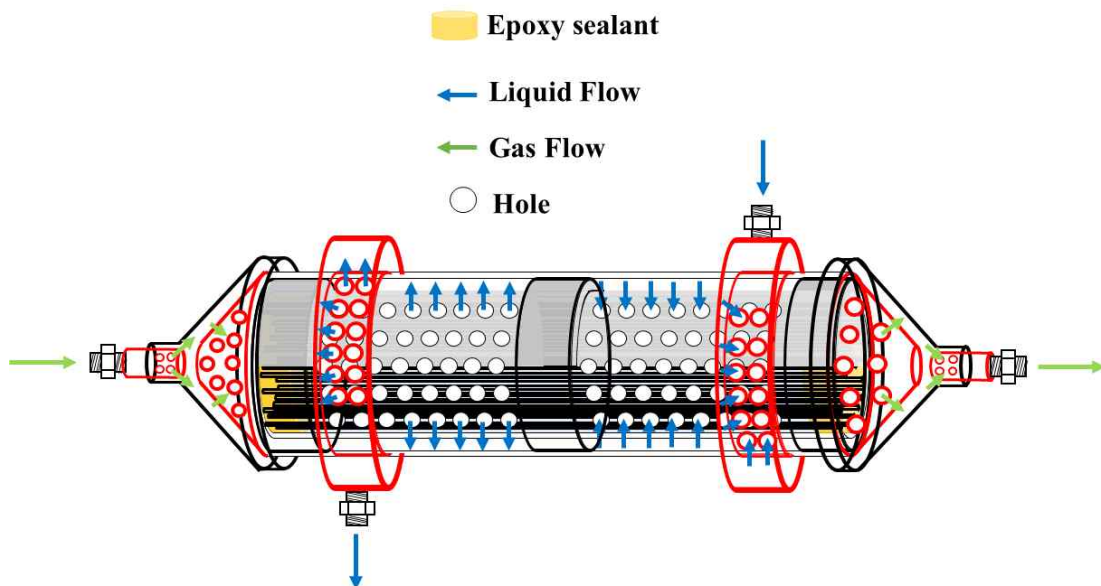
◆ 수중 안정성 확보를 위한 추가 연구

- TiO_2 코팅을 위한 신규 바인더 탐색, 코팅 방법 최적화 등 추가적인 연구를 통하여 TiO_2 코팅의 수중 안정성 확보가 가능할 것으로 판단 됨.
- 또한 바인더 없이 TiO_2 를 코팅하는 방법에도 연구가 이루어지고 있어 추가적인 연구

가 필요할 것으로 판단됨⁶⁾.

◆ 현장 적용을 위한 업 스케일 방안

- 본 연구에서 지지체로 이용한 알루미나 중공사막은 기업과의 기술이전을 통하여 대용량 방사장치가 구성될 예정에 있으며 대용량 처리 공정을 위한 지지체 대량 생산이 가능할 것으로 판단됨.
- 본 연구에서 개발한 TiO_2 코팅 기술은 TiO_2 코팅액을 이용한 딥 코팅 방법으로 코팅을 하였으며 본 코팅 기술은 대용량의 TiO_2 코팅 중공사형 광촉매를 제조하는데 있어 적합하다고 판단됨.
- 랩스케일에서 대용량으로 업스케일을 위하여 TiO_2 코팅 중공사형 광촉매의 모듈화가 요구되며 연구실에서 보유하고 있는 모듈화 기술을 활용하여 대면적화가 가능할 것으로 판단됨.

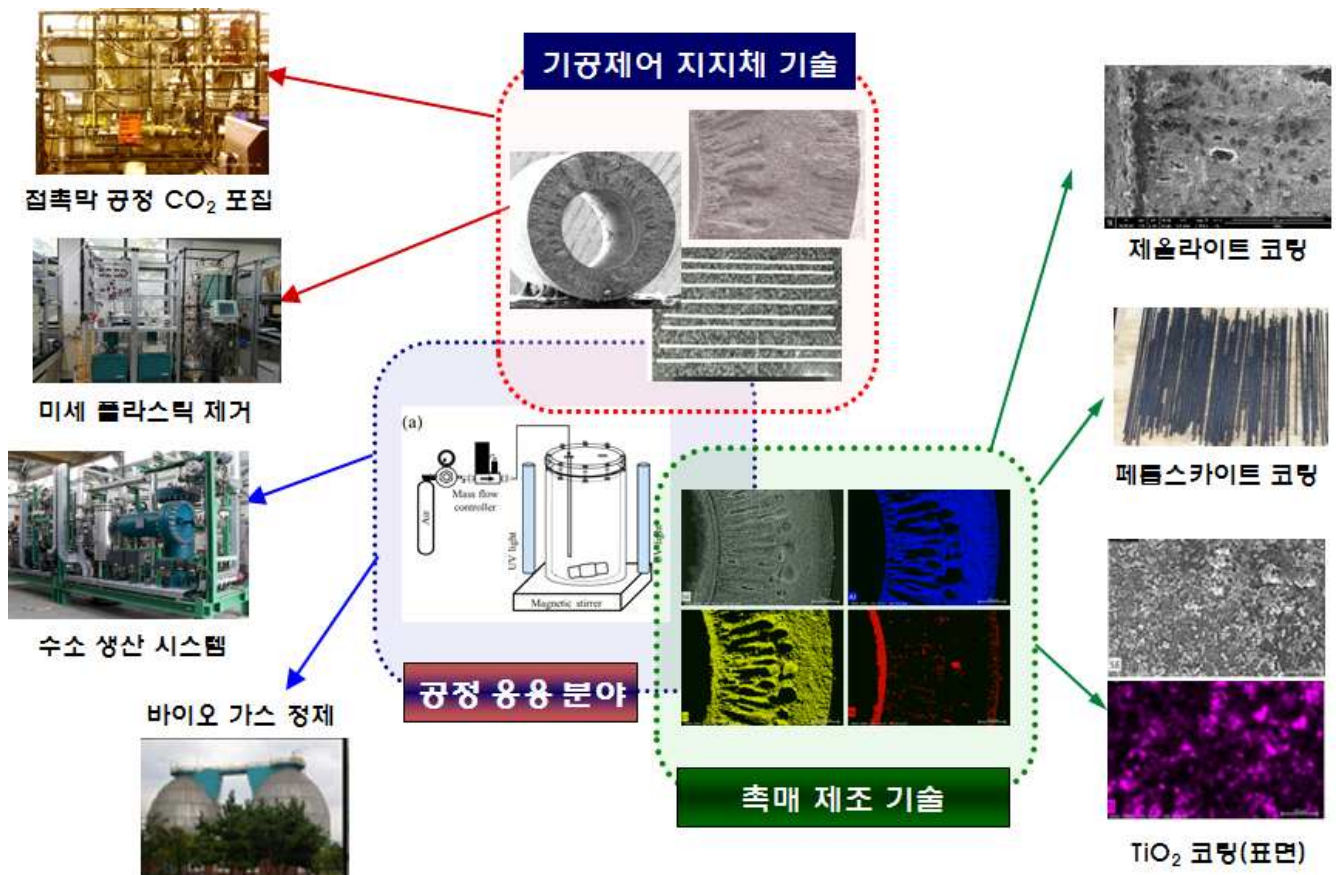


[그림 134] 보유하고 있는 모듈 기술

○ 타 연구에 응용

- 본 연구에서 개발된 알루미나 지지체의 기공 구조 제어 기술은 바이오 가스에 포함되어 있는 산소 제거 촉매 담지 기술 혹은 흡열 촉매 용 지지체로 활용가능하며, 이를 적용하는 연구를 현재 진행 중에 있음.
- 기공구조 제어 지지체를 플랫폼으로 하여 개발 가능한 연구 분야를 아래에 도식적으로 표시하였으며, 그 분야로는 분리막 지지체, 촉매 지지체, 촉매 제조, 반응 분리 동시공정, 이산화탄소 포집용 접촉막 공정, 수처리 분야, 미세플라스틱 제거 등 다양한 연구에 응용 가능할 것으로 기대됨.

6) Kijitori, Y., Ikegami, M., & Miyasaka, T. Chemistry Letters, 36(1), 190-191.(2007).

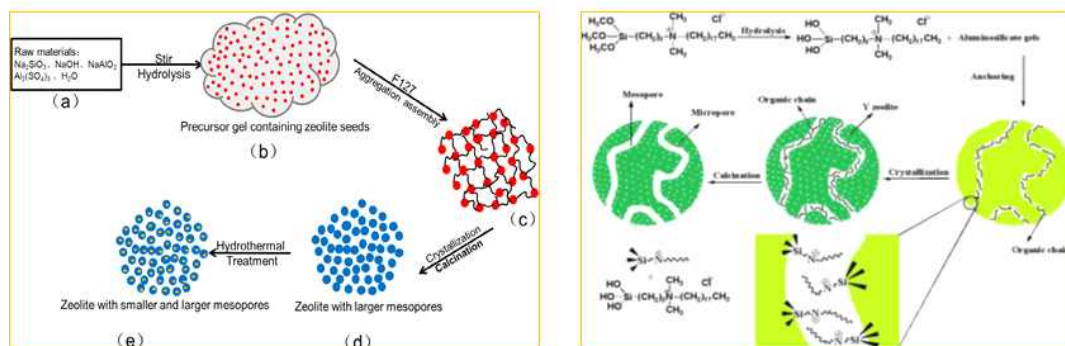


[그림 135] 지지체 플랫폼으로 개발 가능한 연구 분야

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

본 과제가 목표하고 있는 메조세공을 지닌 제올라이트 Y 연구는 현재도 많은 연구가 이루어지고 있었다. 다양한 템플레이트와 시작 물질을 이용하여 균일한 메조세공과 높은 표면적을 가지는 제올라이트 Y에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다. 아래 그림에서 메조세공제올라이트를 도입하기 위하여 F127 이 적용 되었고, 오른쪽 그림은 자체개발 된 템플레이트를 도입하여 합성하였다. 그 외에도 P123, CTAB/TMAOH를 사용하였다. 이러한 연구추세에 따라 템플레이트/시작물질의 사용과 합성방법은 최소화 될 것으로 전망할 수 있다. 위와 같은 내용으로 미루어 볼 때, 본 과제에서 개발하고자 하는 합성 방법과 최종 물질은 현재의 연구 범위뿐만 아니라 더 넓은 범위에서도 응용 가능 할 것으로 예상할 수 있었다.

Entry	starting	template	Syn. time/Syn. temp.	표면적/기공크기
Catalysis Communications 73 (2016) 98-102	aluminosilicate gel	P 123	24 h /102°	540 / ~3,32 nm
Chemical Engineering Journal 284(2016) 405-411	aluminosilicate gel	F 127	24 h/102	540
Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 3406-3411	aluminosilicate gel	TPOACI	24 h/102	650~690
Chem. Commun., 2010, 46, 7840-7842	HY (Si/Al=16)	TMAOH CTAB	20 h/150	772-805/4.3 nm



[그림 136] F127 적용 메조세공제올라이트 및 자체개발 템플레이트 도입 제올라이트

제7장. 연구개발성과의 보안등급

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제24조의 4 제1항 제2호에 의거하여 보안과제로 지정되지 아니한 과제로서 일반과제에 해당

보안등급 분류	보안	일반
	N	Y
결정 사유	해당 사항 없음	

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호
-	-	-	-	-	-	-	-	-

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

1. 연구실 안전 조치 이행 계획

1) 기술적 위험 요소 분석

① 실험실 정기 및 정밀안전진단 실시

- 시행근거 : 연구실 안전환경조성에 관한 법률 제8, 9조(안전점검 및 정밀안전진단 실시)
- 대상 : 총 295개소
- 시행일자 : 총 7일, 2017년 12월 26일 ~29일 / 2018.01.04. ~ 06
- 안전진단 결과

연구실 정밀안전진단 결과 1등급 연구실은 9.83%(29개), 경미한 보수가 필요한 2등급 연구실은 69.15%(204개), 전체적인 안전에는 크게 영향을 미치지 않는으나 일부 보수가 필요한 3등급 연구실은 21.02%(62개), 결함으로 긴급 보수, 보강이 필요한 4등급 연구실 그리고 심각한 결함으로 인해 위험발생가능성이 커서 긴급보수 및 즉각 사용중지조치를 취해야 하는 5등급 연구실은 없는 것으로 파악되었음.

- 분야별 지적사항 분포

분야	일반	기계	전기	화공	소방	가스	산업 위생	생물	합계
백분율(%)	16.43	1.32	25.39	18.38	14.10	5.76	9.42	9.19	100
개수	211	17	326	236	181	74	121	118	1,284

2. 안전 관리 대책

① 실험실 안전 점검 체계

- 안전관리 조직 및 안전관리 위원회



<안전관리조직>

위 원	직 위	이름	비고
위원장	관리처장	박정훈	당연직
	시설팀장	김용석	당연직
위원	예산팀장	정경훈	당연직
	교무팀장	김태형	당연직
	연구지원실장	박서진	당연직
	총무팀장	변민우	당연직
	바이오시스템대학장	아광근 교수	당연직
	이과대학학장	김형상 교수	당연직
	공과대학 학장	박준영 교수	당연직
	약학대학 약학과학과장	김영우 교수	당연직
실무 위원	시설팀 팀원	이진복	안전환경관리자(정)
	시설팀 팀원	허 준	안전환경관리자(부)
	BMC 관리팀	이대희	안전환경관리자(부)

<안전관리 위원회>

② 실험실 안전 관리 현황

○ 실험실 기초 안전장비 배치

- 공통 현황 : 개인보호구 및 보호함, 구급상자, 안전수칙, 연구실 안전환경 조성에 관한 법률, 비상긴급연락망, 안전표지, 안전자료함 소화기 등 구비
- 전기/기계 : 고압 가스용기 고정장치, 회전 보호대, 누전차단기 등
- 화학/생물 : 배기시약장, 방폭캐비닛, 아이샤워기, 화학 및 가스 MSDS 등

			
안전표지	의료폐기물 뚜껑	밀폐시약장	구급상자
			
개인보호구	안전자료함	방폭캐비닛	비상기구함

○ 안전관리 시스템 운영

- 주요 구축 : 일상점검 온라인, 화학물질관리, 안전장비배치, MSDS(물질보건자료) 자료 DB화 방사능실험실, 동물실험실, 폐기물 처리, 교육 콘텐츠 등
- 주요 구성도

			
메인화면	위험물	일상점검	안전교육

○ 안전사고 대응 처리 및 비상연락체계

	
응급처리체계도	비상연락체계도
	
안전관리 지침	안전관리 가이드북

③ 건강검진 현황 : 매년 1회 건강검진 실시

④ 교육 훈련

- 개요 : 개별 연구실험실의 특성에 따른 맞춤형 안전교육 실시
- 교육대상 : 본교 재학 중인 대학원생, 조교(행정, 교육, 연구), 연구프로젝트 연구원, 실험실 사용자
- 교육내용 : 연구실 안전환경 조성에 관한 법률, 보호구 사용법, 분야별(가스, 화학, 기계, 소방, 산업위생 등) 교육, 보험, 응급처치 등

⑤. 사고대응 모의 훈련 및 안전캠페인

- 사고대응모의훈련 : 총 2회(학기별 1회 실시)
 - 훈련내용사항 : 2017년 2학기

			
실험실내 화재, 폭발 시 사고대응 훈련 / 11월 17일(금)			

- CPR(심폐소생술) 및 AED(자동제세동기) 교육

		
유사사고 발생 시 신속한 대응 하고자 함 / 9월 21일(목)		

- 리플릿 제작 및 안전캠페인 실시

			
안전 캠페인 1	안전 캠페인 2	안전리플릿 1	안전 리플릿 2

⑥. 보험 가입 현황

○ 연구활동종사자 상해보험

- 가입대상 : 총 5,074명(학부생:4,417명 / 대학원생:556명 / 연구원:101명)
- 보장내용 : 사망 - 1인기준 1억 원 보상 / 후유장애 - 1억 원(1급)을 한도로 후유장애 등급별 정액보상
상해의료비 - 1천만 원 한도로 1인당 상해등급별 정액 및 손실 보상
- 가입기간 : 2017. 11. 21 ~ 2018. 11. 21 (1년 단위 연장 계약)
- 주관부서 : 관리처 시설팀(내선 8568)

○ 교직원 단체보험

- 가입대상 : 전임교원 및 직원
- 보장내용 : 재해사망 - 5천만 원 / 일반사망 - 2천만 원 보상 / 재해 장애 - 3천만 원
보상 입원의료비 1천만 원 / 상해통원의료비 30만 원
- 가입기간 : 2017. 9. 1 ~ 2018. 8. 31 (1년 단위 연장 계약)
- 주관부서 : 총무처 총무팀(내선 3074)

○ 대학종합보험

- 가입대상 : 학부/대학원생, 시간강사, 교직원
- 보장내용 : [상해] 사망 및 후유장애 1천만 원 / 신입생 학교행사 중 상해 2천만 원 /
치료비 2백만 원
[배상책임담보] 학교시설배상 1인당 2억 원, 사고당 20억 원
- 가입기간 : 2018. 3. 31 ~ 2019. 3. 31 (1년 단위 연장 계약)
- 주관부서 : 학생처 학생지원팀(내선 3043)

○ 건축물 화재보험

- 가입대상 : 정각원, 박물관 및 교내 건물 전체
- 보장내용
 - △ 건물·물품 : 전손의 경우 건물의 현시가와 관계없이 신축단가 지급, 분손의 경우 복구실소요액 지급
 - △ 사망·장애 : 호프만계수에 의해 산출한 실손해액 무한 지급
 - △ 부상 : 치료실비 전액 지급
- 가입기간 : 2017. 1. 1 ~ 2018. 12. 31(1년 단위 연장 계약)
- 주관부서 : 관리처 시설팀(내선 8565)

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	특허	중공사형 광촉매 및 이의 제조방법	동국대 학교	주발 명자	대한민국	-	2018.11.23.	단독 사사	출원
2	특허	메조기공 및 미세기공을 동시에 갖는 FAU 제올라이트의 제조방법	한국산 업기술 시험원	주발 명자	대한민국	-	2017.10.19	단독 사사	출원
3	특허	메조 기공 및 미세기공을 갖는 Y제올라이트로 개질된 알루미나 멤브레인 제조방법	한국산 업기술 시험원	주발 명자	대한민국	-	2018.03.27	단독 사사	출원
4	특허	메조기공 및 미세기공을 동시에 갖는 FAU 제올라이트의 제조방법	한국산 업기술 시험원	주발 명자	대한민국	-	2017.12.20	단독 사사	등록
5	특허	메조 기공 및 미세기공을 갖는 Y제올라이트로 개질된 알루미나 멤브레인 제조방법	한국산 업기술 시험원	주발 명자	대한민국	-	2018.10.23	단독 사사	등록
6	특허	양이온성 오염물질과 음이온성 오염물질의 동시 흡착이 가능한 제올라이트 제조방법	한국산 업기술 시험원	주발 명자	대한민국	-	2018.11.30	중복 사사	등록

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
7	논문	제조방법에 따른 TiO_2 의 광촉매 특성 분석	동국대 학교	교신 저자	한국화학공 학회지	-	2018.4.15	단독 사사	국문 논문
8	논문	메조 세공 제올라이트 Y 합성 및 이를 이용한 중금속(Mn^{2+} , Fe^{2+})의 흡착	한국산 업기술원	교신 저자	한국수처리 학회지	-	2018.10.05	단독 사사	국문 논문
9	논문	Testing and substantial improvement of TiO_2/UV photocatalysts in the degradation of Methylene Blue	동국대 학교	교신 저자	Ceramics Internatio nal	3.057	2019.01.03	단독 사사	SCI
10	논문	Adsorption behavior of poly(methacryl ic acid)/iron-oxi de-coated zeolite for the removal of $\text{Mn}(\text{II})$, Fe (II), and As (III) from aqueous solution	한국산 업기술원	교신 저자	Desalinati on and water treatment	1.63	2018.06.17	단독 사사	SCI
11	논문	Mesoporosity development in zeolite beta by using desilication and CTAB assembly for removal of Mn^{2+}	한국산 업기술원	교신 저자	Desalinati on and water treatment	1.63	2018.06.26	단독 사사	SCI

제11장. 기타 사항

- 기타사항 없음

제12장. 참고 문헌

- 각주에 필요한 참고문헌을 명시함

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.