

금속 알콕사이드의 가수분해법으로 제조한 Al_2O_3 - TiO_2 복합옥사이드의 Co^{2+} 흡착 특성에 관한 연구

류 재 춘 · 양 현 수 · 김 유 환* · 성 기 웅* · 김 용 익*

충남대학교 정밀공업화학과, *한국원자력연구소
(1996년 9월 13일 접수, 1996년 11월 18일 채택)

Co^{2+} Adsorption Characteristics of Al_2O_3 - TiO_2 Composite Oxide Prepared by Hydrolysis of Metal Alkoxide

Jae-Chun Ryu, Hyun-Soo Yang, Yu-Hwan Kim*, Ki-Woung Sung*, and Yong-Ik Kim*

Dept. of Fine Chem. Eng., Chung-Nam National Univ., Daejeon 305-764, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 105, Daejeon 305-606, Korea

(Received September 13, 1996, Accepted November 18, 1996)

요 약 : 알루미늄 및 티타늄 알콕사이드의 가수분해방법을 이용하여 고온수중에 적용할 수 있는 Al_2O_3 - TiO_2 복합옥사이드형 흡착제를 제조하였다. 제조한 흡착제는 600~1400°C의 온도로 하소되었으며, 결정전이, 열적 특성, 비표면적 등의 물성변화를 알아 보기 위하여 X선회절, 적외선분광분석, 열분석, 전자현미경 관찰, BET 방법에 의한 측정 등을 수행하였다. 그리고 Autoclave를 이용한 회분식 흡착실험으로 이 흡착제들의 TiO_2 함량 및 하소 온도 변화에 따르는 고온수중에서의 Co^{2+} 흡착 특성을 알아 보았다. 150~250°C의 온도 범위에서 Al_2O_3 - TiO_2 흡착제의 Co^{2+} 흡착반응에 대한 표준 엔탈피 변화값은 TiO_2 함량이 26mol%, 43mol%, 80mol%에 대하여 16.5~26.0 kJ·mol⁻¹ 범위에 있었으며, 이 흡착반응이 비가역적인 흡열반응임을 알 수 있었다. 250°C의 고온수에서 하소 온도가 600°C, TiO_2 함량이 26mol%인 흡착제의 코발트 평형흡착용량은 0.1674 meq·g⁻¹이었다.

Abstract: Al_2O_3 - TiO_2 composite oxide adsorbents which could be applied in high-temperature water were prepared by hydrolysis of aluminum and titanium alkoxide. The prepared adsorbents were calcined at 600~1400°C and in order to investigate the various properties – the transition of crystals, thermal properties, and specific surface area, X-ray diffractometry, thermal analysis, FT-IR, SEM and BET method were employed. And the Co^{2+} adsorption characteristics of these adsorbents in high-temperature water were investigated by batch adsorption experiment in a stirred autoclave. Since the adsorption of Co^{2+} on the Al_2O_3 - TiO_2 adsorbents was irreversible endothermic in the temperature range of 150~250°C, the standard enthalpy changes of 26, 43, and 80mol% of TiO_2 on Al_2O_3 were in the range of 16.5~26.0kJ·mol⁻¹. The adsorbent of 26mol% of TiO_2 on Al_2O_3 which was calcined at 600°C for 2 hours showed the adsorption amount of 0.1674meq·g⁻¹ in the high temperature water at 250°C.

1. 서 론

원자력 발전소에서는 원자로 계통수에 대한 엄격한

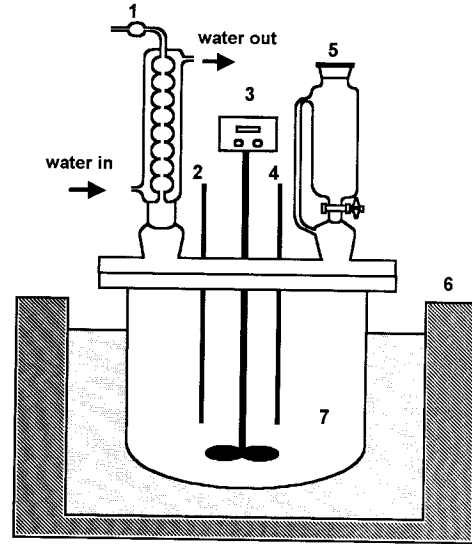
수질관리에도 불구하고 ⁵¹Cr, ⁹⁵Zr, ⁵⁹Fe, ⁵⁴Mn, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co 등과 같은 방사선 피폭을 초래하는 방사성 부산 생성물이 생기게 되며 이들은 원자로 보수 및 검사시

에 큰 장애요인이 되고 있다. 이들 중에서 ⁶⁰Co는 긴 반감기와 높은 감마선 준위를 가지는 핵종으로서 우선적인 관리대상이 되고 있다. 현재의 계통수 정화장치의 운영방식은 유기고분자 물질을 성분으로 하는 이온교환수지나 필터를 사용하는 방식을 채택하고 있는데, 이들 유기 고분자 물질은 고온에서 열분해를 하는 단점을 가지고 있어 고온, 고압(약 300°C, 160kg/cm²)인 계통수의 조건에 직접 적용될 수 없으므로 계통수를 60°C 이하의 온도로 낮추어야 한다. 따라서 열교환 과정에 필요한 계통 및 계통 요소들과 이 계통들을 보호하기 위한 우회 배관 및 관련 제어 명령들이 필요하게 되고 그 과정에서 많은 열손실이 있게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 목적으로 고온에서 안정한 무기 이온 교환제나 흡착제에 대한 연구가 진행되어 왔다. 1958년 C. B. Amphlett에 의해 고온수에서의 천연 및 합성 무기 이온 교환 물질에 대한 응용개념이 도입된 이래[1], ZrO₂[2-5], Zr₂(PO₄)₃[2], Al₂O₃[3, 5], Fe₃O₄[4], NiFe₂O₄[3, 5], TiO₂[6, 8], Fe-Ti-O[7], Al₂O₃를 담체로 한 TiO₂[9] 등 고온수중에서의 금속이온에 대한 흡착 특성을 가지고 있는 금속 산화물들에 대한 연구가 보고된 바 있으나, 아직 실용화된 사례는 없는 것으로 알려져 있다. 특히 TiO₂는 Co²⁺에 대한 흡착 특성이 다른 금속산화물에 비해 뛰어난 것으로 알려져 있으나, 고온수중에서의 열적 특성이나 기계적 강도에서 다른 산화물에 비해 약한 단점을 가지고 있기 때문에, 수열안정성 및 흡착용량의 증대를 위하여 TiO₂ 성분을 중심으로 한 복합옥사이드 흡착제의 연구가 수행되고 있다[10]. 본 연구는 금속 알콕사이드 가수분해방법을 이용하여 Al₂O₃-TiO₂ 복합옥사이드를 제조하고, Al₂O₃에 대한 TiO₂ 함량 및 열처리 온도 변화에 따른 흡착제의 물성변화와 고온수중에서의 Co²⁺에 대한 흡착 특성을 고찰해 봄으로서 원자력 발전소의 계통수 조건과 같은 실제조건에서의 적용 가능성을 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에서 사용된 출발원료는 Aldrich Chemical 사 제품인 순도 98% 이상의 aluminum isopropoxide [Al(OC₃H₇)₃]와 titanium tetraisopropoxide[Ti(OC₃H₇)₄]이며, 용매로서 사용된 isopropyl alcohol은 순도 98%



- 1. Reflux condenser
- 2. pH meter electrode
- 3. stirrer
- 4. Thermometer
- 5. Dropping funnel
- 6. Water bath
- 7. Reaction vessel

Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus for preparation of Al₂O₃-TiO₂ powder.

이상의 시판용 특급시약을 사용하였다. 가수분해시 사용된 물은 2차 정제처리된 탈이온수를 사용하였으며 촉매로서 암모니아수를 사용하였다.

2.2. 분말 합성

본 실험에 사용된 합성장치를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응기는 휘발물질의 손실 방지를 위하여 reflux condenser를 부착하였고, pH meter, 교반기, 온도계를 사용하여 합성조건을 조절 하였다. 반응기에 출발원료인 aluminum isopropoxide[Al(OC₃H₇)₃]를 isopropyl alcohol과 1:20의 물비율로 혼합한 후, 항온조내에서 80°C의 온도로 60분 동안 용해시켰다. 그리고 titanium tetraisopropoxide [Ti(OC₃H₇)₄]를 dropping funnel을 통하여 반응기에 천천히 투입한 후, 80°C의 온도를 유지하면서 1000rpm의 교반 속도로 60분 동안 혼합을 하였다. 그리고 혼합 용액이 담긴 반응기에 2차 처리된 탈이온수를 80°C로 가열한 후 암모니아수를 일정량 첨가한 암모니아수용액을 aluminum isopropoxide[Al(OC₃H₇)₃]와 100:1의 물비율로 dropping funnel을 통하여 천천히 투입한

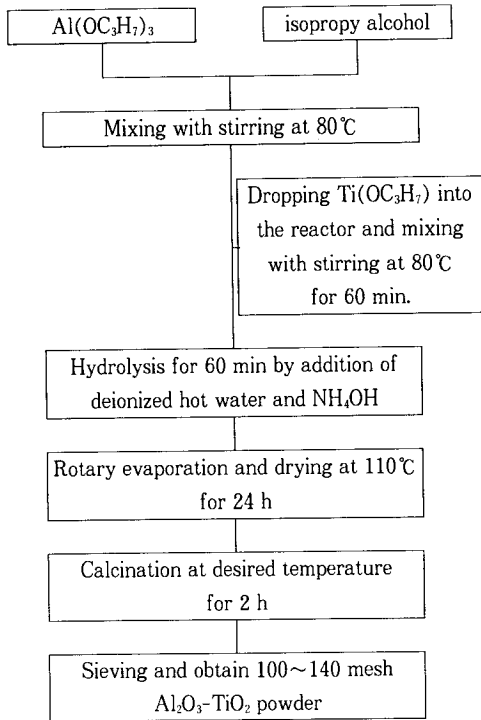


Fig. 2. Procedure for preparing Al₂O₃-TiO₂ powder by hydrolysis of metal alkoxide.

후 1시간 동안 유지하였다. 이때 교반속도는 1000rpm, 반응온도는 80℃, pH는 8~9를 유지하였다. 가수분해 반응은 수 초안에 격렬히 진행되었으며 반응 후 백색 침전물이 생성되었다. 침전물은 회전증발기를 사용하여 용매 및 물과 분리되었고 상압건조기에서 110℃로 24시간 동안 건조 및 겔화하였다.

2.3. 열처리

2.2에서 얻어진 Al₂O₃-TiO₂ 겔을 box형 전기로(Nabertherm HT 12/17)를 사용하여 공기중에서 600℃~1400℃의 온도범위로 열처리하였으며, 이때 승온율은 10℃/min, 하소시간은 2시간이었다. 하소산물은 sieve에 의해 입자크기가 분류되었으며, 100~140 mesh의 입자를 취하여 특성 분석에 사용하였다. 본 실험에서 사용된 간략한 제조공정을 Fig. 2에 나타내었다.

2.4. 회분식 Co²⁺ 흡착 실험

제조한 Al₂O₃-TiO₂ 흡착제의 고온수중에서의 Co²⁺

흡착 특성을 알아 보기 위하여 autoclave를 이용한 회분식 흡착실험을 수행하였다. Co²⁺의 원료로서 Aldrich사 제품인 cobalt nitrate hexahydrate(Co(NO₃)₂·6H₂O)를 사용하여 탈이온수에 용해시킴으로써 Co²⁺이온의 농도가 5×10⁻⁵mol/l의 수용액을 제조하였다. 이 농도영역에서는 300℃까지의 고온수 조건하에서도 Co(OH)₂ 침전의 형성이 매우 소량인 것으로 보고되어 있어[11] 침전에 의한 실험오차를 고려하지 않았다. 회분식 흡착실험에 사용된 autoclave는 Parr사 제품(Model 4521M)으로서 압력용기는 강한 내부식성을 갖는 Hastelloy C-276으로 코팅되어 있고 벽면 흡착이 전혀 없으며 교반기가 부착되어있는 것을 사용하였다. 우선, 제조한 흡착제를 100~140mesh의 크기를 가지도록 sieve로 입자크기를 분류한 후 0.2g 평량하여 미리 제조한 코발트 수용액 500ml와 함께 용기에 투입하였다. 그리고 정해진 온도에서 6시간 동안 흡착을 진행시킨다음 주사기를 사용하여 용액상부의 약 10ml를 채취하고 이를 3200rpm의 속도로 원심분리한 후 코발트이온의 농도를 측정하였다. 흡착량은 흡착전 농도 및 흡착후 농도의 차이로부터 계산되었다.

2.5. 흡착제의 물성 분석

2.5.1. 제조한 흡착제의 정량 분석

제조한 흡착제의 Al₂O₃:TiO₂의 몰비율을 확인하기 위하여 Electron Probe Micro Analyzer(EPMA)를 사용하여 분석하였다. 분석방법은 흡착제 분말시료를 카본 양면테이프에 부착하여 카본 코팅한 후 단면을 미세 분석하였다.

2.5.2. 열중량 및 시차주사 열계량분석(TGA/DSC)

Al₂O₃-TiO₂ 겔의 열적 특성 및 상변화 과정을 관찰하기 위하여 Dupont TA instruments 2000을 사용하여 열중량분석(TGA)을 수행하였다. 승온율은 10℃/min이었으며, 공기분위기에서 1400℃까지 승온하여 온도변화에 따르는 중량변화를 관찰하였고, Netzsch사의 DSC 404 기기를 사용하여 승온율을 10℃/min로 20~1500℃의 온도범위에 걸쳐 시차 주사 열계량 분석(DSC)을 수행하였다.

2.5.3. X선 회절 분석

합성한 시료의 하소 온도에 따른 상변태를 관찰하기 위하여 MAC Science사의 분석장비(MO3×HF)를 사용하여 10~70°의 2θ 범위에서 X선 회절분석을 수행

Table 1. Composition Analysis for Al₂O₃-TiO₂ Powder

TiO ₂ TiO ₂ +Al ₂ O ₃	Element	Atom %	wt %	Compound	Compound %
0.2572	Al K	33.12	41.63	Al ₂ O ₃	78.66
	Ti K	5.73	12.79		
	O K	61.15	45.58	TiO ₂	21.84
0.4298	Al K	27.54	33.26	Al ₂ O ₃	62.85
	Ti K	10.38	22.27		
	O K	62.08	44.47	TiO ₂	37.15
0.7954	Al K	12.00	13.08	Al ₂ O ₃	24.72
	Ti K	23.33	45.13		
	O K	64.67	41.79	TiO ₂	75.28

하였다. 분석조건은 target를 CuK α , 전압 및 전류는 40KV/30mA, scan speed는 4°/min로 하였다.

2.5.4. 비표면적 측정

합성한 시료의 하소온도변화에 따르는 BET 비표면적(specific surface area), 총 기공부피(total pore volume), 평균기공경(average pore diameter)의 변화를 관찰하기 위하여 액체질소 물리 흡착법을 사용하였다. 사용한 기기는 Macromeritics사의 ASAP 2400이였으며, 분석시료는 200℃에서 12시간 동안 degassing하여 수분 및 공기를 충분히 제거한 후, Manifold 내에서 흡착된 질소량 대 압력의 변화를 연속적으로 측정하였다.

2.5.5. Fourier Transform 적외선 분광(FT-IR) 분석

열처리 온도변화에 따른 탈수 중합 거동 및 결정 전이 과정을 확인하기 위하여 시료와 KBr의 혼합비를 1:200으로 하여 펠렛을 제조한 후 400~4000cm⁻¹의 파수범위에서 적외선 분광분석을 수행하였다. 사용된 기기는 Perkin Elmer 1725X이며 resolution을 8로 하고 scan수를 30으로 하였다.

2.5.6. 주사 전자현미경 사진 관찰(SEM)

합성한 시료의 하소온도변화에 따른 입자크기, 결정상의 변화, 표면의 거시적 변화를 고찰하기 위하여 SEM(JEOL, JSM-5200)을 사용하여 관찰하여 보았다.

2.5.7. 원자 흡수 스펙트럼 분석

회분석 흡착 실험 수행 후에 제조한 흡착제의 코발트

트 흡착용량을 계산하기 위하여 Thermo Jarrel Ash사의 Smith-Hieftje 4000을 사용한 원자 흡수 스펙트럼 분석을 수행하여 흡착후의 잔여 코발트 이온의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 물성 고찰

3.1.1. 흡착제의 조성 분석

합성한 시료의 Al₂O₃에 대한 TiO₂의 몰비율을 확인하기 위하여 EPMA 분석을 수행한 결과를 Table 1과 Fig. 3에 나타내었다. Table. 1에서 보는 바와 같이 가수분해시 출발물질인 aluminum isopropoxide [Al(OC₃H₇)₃] 양과 titanium tetraisopropoxide[Ti(OC₃H₇)₄]의 양을 조절함으로써 제조된 흡착제의 Al₂O₃에 대한 TiO₂의 상대적인 함량이 약 26, 43, 80mol%임을 알 수 있었다.

3.1.2. 열적 특성

합성한 Al₂O₃-TiO₂ 건조겔의 열중량 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 급격하게 진행하던 중량감소가 600℃ 이상의 온도에서는 거의 없음을 볼 수 있다. 또한 Al₂O₃에 대한 TiO₂의 몰비율이 증가할수록 최종 중량 감소가 발생하는 온도가 낮아지고 있음을 볼 수 있으며, TiO₂의 몰비율이 43%이었을 경우에 잔여중량이 약 84%로서 26mol% 및 80mol%에 비해 가장 높았다. 제조한 분말의 1500℃까지의 시차주사 열계량(DSC) 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 130℃ 전후의 크고 넓은 흡열 피크가 관찰되는데 이

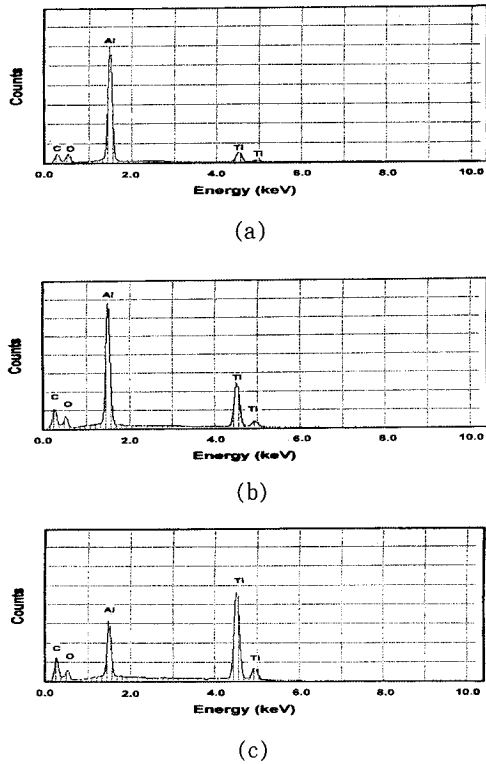


Fig. 3. EPMA analysis of Al_2O_3 - TiO_2 powder. (a) 26mol% (b) 43mol% (c) 80mol% of TiO_2 on Al_2O_3

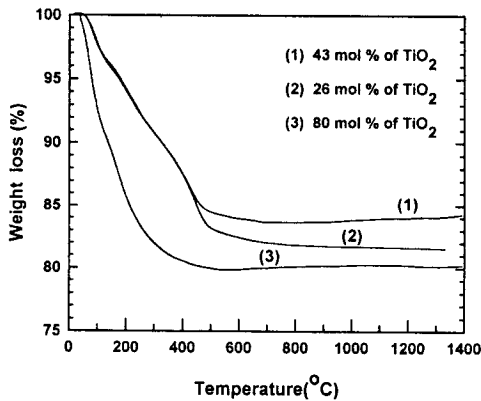


Fig. 4. TGA curves of Al_2O_3 - TiO_2 dried gel. (in air, heating rate : $10^\circ C/min$)

는 흡착수 및 유리 물 분자의 탈수에 기인한 피크로 생각되며, 앞서 설명한 열중량분석 결과에서 보는 바와 같이 급격한 일차 중량감소의 원인 것으로 사료된

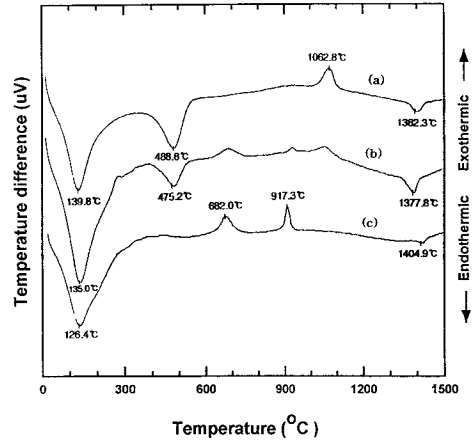


Fig. 5. DSC curves of Al_2O_3 - TiO_2 dried gel. (in air, heating rate : $10^\circ C/min$) (a) 26mol% (b) 43mol% (c) 80mol% of TiO_2 on Al_2O_3

다. 또한 $480^\circ C$ 부근에서의 비교적 큰 흡열피크가 TiO_2 의 몰비율이 26%, 43%인 시료에서 관찰되는데 이는 OH기의 탈수에 기인한 것으로서 열중량 분석 결과의 이차 중량감소의 원인으로 생각된다. 그리고 $682^\circ C$ 에서의 발열피크는 anatase 형태의 TiO_2 의 결정형성에 기인하며, $917^\circ C$ 에서의 발열피크는 rutile 형태의 TiO_2 결정형성에 기인하는 것으로 생각된다. TiO_2 함량변화에 따른 피크에서의 변화를 살펴 보면 TiO_2 의 함량이 증가할수록 피크가 크고 뚜렷하게 나타나는 것이 관찰된다. 또한 $1062^\circ C$ 에서의 발열피크가 관찰되는데 이는 α -알루미나의 형성에 기인한 것으로 사료되며 TiO_2 함량이 증가할수록 피크의 크기가 감소함을 볼 수 있다. $1300\sim 1400^\circ C$ 에 이르는 범위에서 크기가 비교적 작은 흡열 피크가 관찰되는데 이는 Al_2TiO_5 의 형성에 기인한 피크로 생각되며 Al_2O_3 에 대한 TiO_2 의 몰비율이 43%인 시료가 26% 및 80%인 시료보다 큰 흡열피크를 가짐을 볼 수 있다. 또한 Al_2TiO_5 의 형성온도는 TiO_2 함량이 43mol%이었을 때 $1377.8^\circ C$ 로서 TiO_2 함량이 26mol% 및 80mol%인 시료에 비해 가장 낮았다.

3. 1. 3. X-선 회절분석결과

제조한 흡착제의 열처리 온도 변화에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 TiO_2

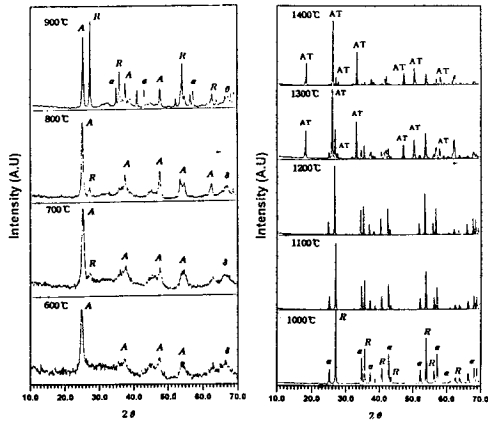


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Al₂O₃-TiO₂ powder(43mol% TiO₂ on Al₂O₃) calcined at various temperature.

δ : δ-Al₂O₃, θ : θ-Al₂O₃, α : α-Al₂O₃,
A : anatase, R : rutile, AT : Al₂TiO₅

의 결정상 변화를 관찰한 결과 600~800°C 범위에서는 대부분 anatase 형태로 존재하며 소량의 rutile이 존재하고 있음을 알 수 있다. 그리고 900°C 이상에서 anatase의 회절 피크가 급격히 감소하고 rutile 상의 회절피크의 세기가 증가하고 있으며 그 이상에서는 오직 rutile상만이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 3.1.2에서 고찰한 시차주사 열계량 분석 결과와 일치함을 보여주고 있으며, 따라서 TiO₂의 가열 변화는 열처리 온도가 600~900°C의 범위에서 anatase상으로 존재하며 900°C 이상의 온도에서는 rutile상으로 변화되어 존재하는 것으로 판단된다. Al₂O₃의 결정상 변화를 관찰한 결과 600~800°C의 온도범위에서 δ-알루미나상이 존재함을 볼 수 있고 900°C에서 소량의 θ-알루미나상이 새로이 나타나 δ-알루미나상 및 소량의 α-알루미나상과 공존하고 있음을 알 수 있었다. 또한 900°C에서부터 α-알루미나상이 관찰되었으며 1000°C 이상에서는 오직 α-알루미나상만이 존재함을 알 수 있었다. 열처리 온도가 1300°C 이상에서는 α-알루미나 및 티타니아 회절피크들의 세기가 감소됨과 동시에 새로운 피크들이 나타나기 시작하며, 1400°C에서는 α-알루미나 및 티타니아 회절피크가 거의 사라짐이 관찰되었다. 새로이 나타난 회절피크는 Al₂TiO₅의 특성피크들이며, 이것은 3.1.2에서의 시차 주사 열계량 분

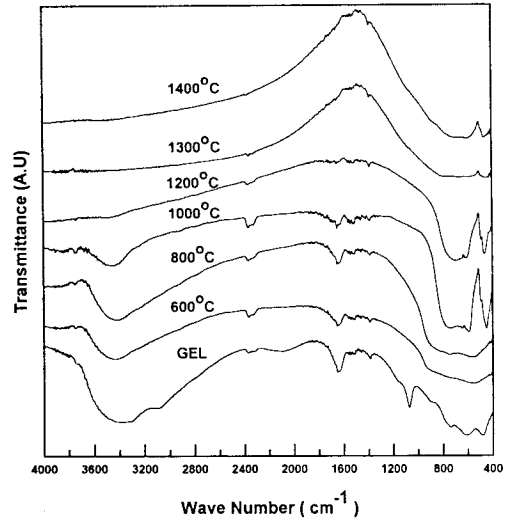


Fig. 7. FT-IR spectra of Al₂O₃-TiO₂ powder(26mol% TiO₂ on Al₂O₃) calcined at various temperature.

석결과에서 고찰한 바와 같이 1380°C를 전후하여 나타나는 흡열피크들이 Al₂TiO₅의 형성에 기인한 피크임을 입증하였다. Al₂O₃에 대한 TiO₂의 함량이 43mol%인 경우에 Al₂TiO₅ 생성이 1300°C에서부터 시작되어 1400°C에서는 회절선이 예리하게 발달하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Al₂TiO₅ 결정성장에 따른 결정면의 발달에 기인하는 것으로 사료된다.

3.1.4. FT-IR 분석

제조한 분말을 600~1400°C 범위에서 열처리를 한 후 적외선 분광 분석을 수행한 결과를 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 3000~3500cm⁻¹에 이르는 파수범위의 흡수피크는 O-H 결합의 신축진동 의한 피크이며 1640cm⁻¹에서의 흡수피크는 H-O-H 결합의 굽힘방식(banding mode)에 의한 것이고, 1400cm⁻¹에서의 피크는 NH₃의 굽힘에 의한 흡수피크이다. 또한 1070cm⁻¹에서의 피크는 Al-OH 결합의 굽힘에 의한 흡수대가 보이는데 이들 피크들은 열처리 온도가 높아짐에 따라 사라지며 1200°C 이상에서는 거의 존재하지 않음을 볼 수 있다. 이는 탈수 중합에 의한 결정의 형성에 기인 한 결과라고 사료된다. 또한 -OH 결합의 흡수피크를 관찰하여 보면 1000°C의 열처리 온도에서도 -OH 결합의 피크가 관찰되며, TiO₂에 대한 Al₂O₃의 함량이 많을수록,

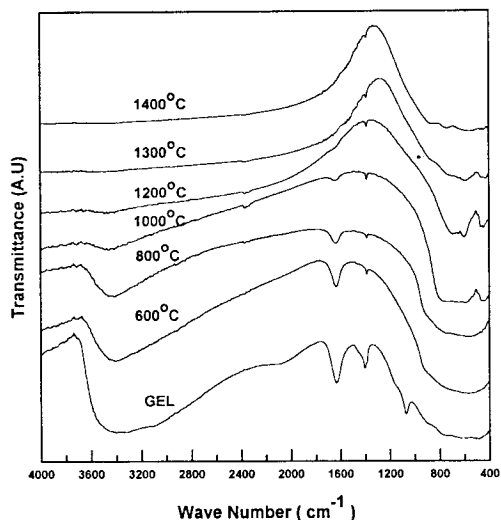


Fig. 8. FT-IR spectra of Al₂O₃-TiO₂ powder(43mol % TiO₂ on Al₂O₃) calcined at various temperature.

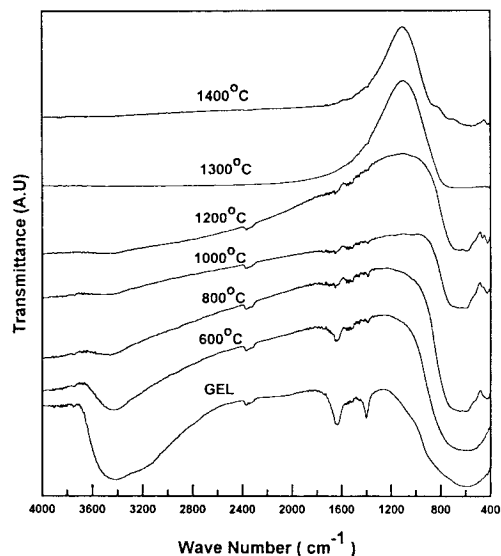


Fig. 9. FT-IR spectra of Al₂O₃-TiO₂ powder(80mol % TiO₂ on Al₂O₃) calcined at various temperature.

이 피크의 투광도가 증가하는 것이 관찰되는데 이것은 3.1.2에서 고찰한 바와 같이 α-알루미나가 1062.8 °C에서 형성됨과 비교해 보면 불완전한 결정전이로 인해 입자 내부에 -OH기들이 잔존하는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 400~800cm⁻¹의 저주파

Table 2. Calcination Temperature Dependence of Textural Properties of Al₂O₃-TiO₂ Powder

TiO ₂ / TiO ₂ +Al ₂ O ₃	Calcination temperature (°C)	Specific surface area(m ² /g)	Average pore diameter(Å)
0.26	110	260.4154	54.7781
	600	207.5956	94.5000
	800	130.6878	144.2285
	1000	14.1904	46.5495
	1200	3.6657	52.9916
0.43	110	302.4897	58.0473
	600	149.1623	121.2190
	800	96.0945	190.2703
	1000	11.4175	44.0524
	1200	1.6667	21.9487
0.80	110	366.8776	35.7991
	600	104.5211	79.7045
	800	16.7150	143.7135
	1000	6.1287	58.2790
	1200	4.6373	51.5492

수 영역에서는 α-알루미나에 기인한 특성피크가 575 cm⁻¹, 432cm⁻¹에서 관찰되며, 695cm⁻¹, 605cm⁻¹, 423 cm⁻¹에서 rutile상의 TiO₂에 기인한 특성피크가 1000 °C 이상의 열처리 온도에서 관찰되었다.

3. 1. 5. 비표면적 및 평균기공경의 변화

제조한 흡착제의 BET 방법에 의하여 측정한 열처리 온도에 따른 비표면적 및 평균기공경의 변화를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가할수록 비표면적은 급격한 감소를 보이며, 평균기공경은 1000°C까지의 열처리 온도에서는 증가하지만 그 이상에서는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이 경향은 열처리 온도가 증가할수록 결정상의 생성에 따른 수축의 효과라고 생각된다.

3. 1. 6. 주사 전자 현미경 사진 관찰

제조한 흡착제의 열처리 온도 변화에 따르는 표면 상태의 변화를 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 결정면이 발달하며 입자크기가 증가를 하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 1200 °C 이상의 열처리 온도에서는 입자들의 성장 및 치밀

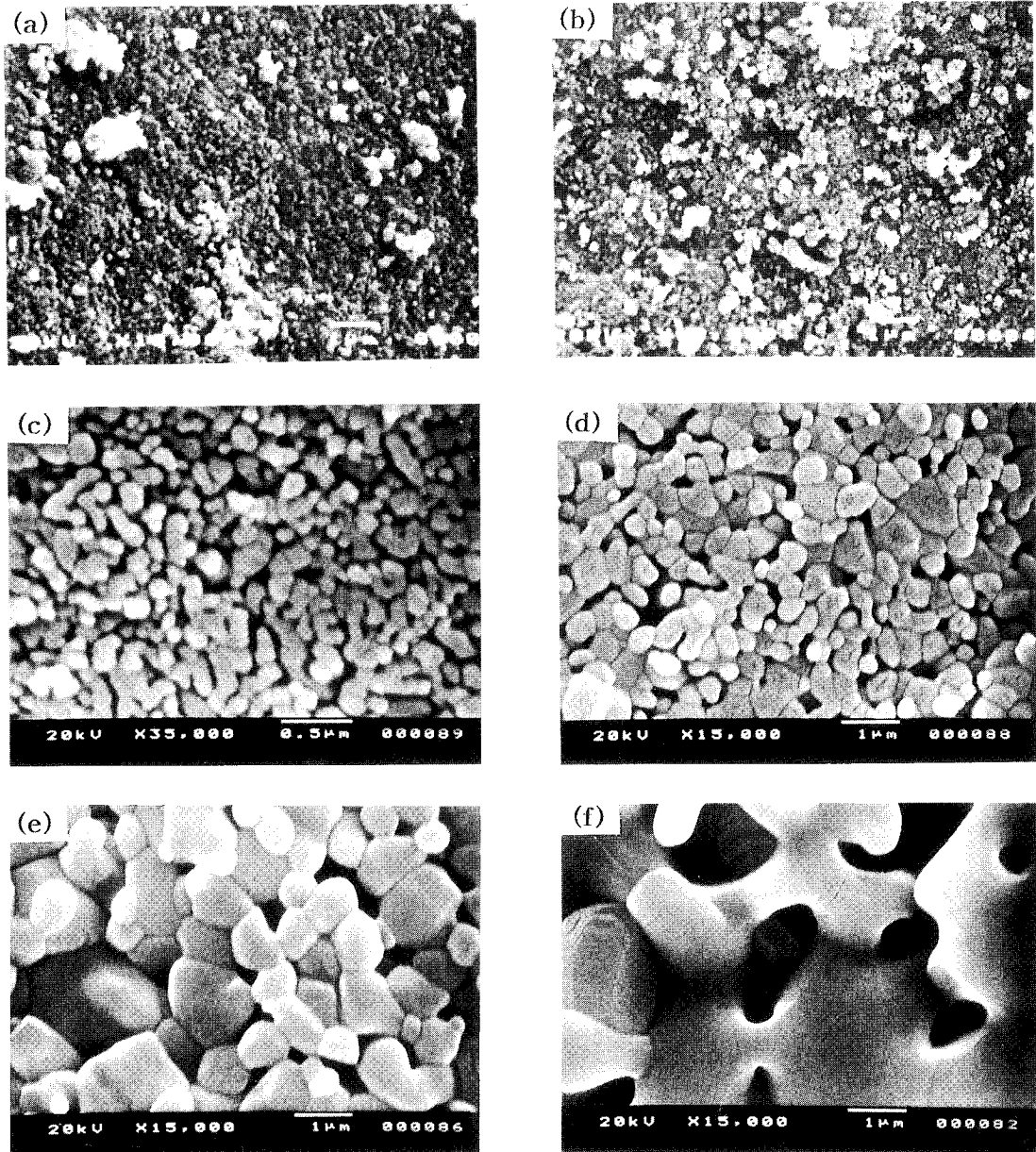


Fig. 10. Scanning electron micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powder(43mol% of TiO_2 on Al_2O_3) calcined at various temperature. (a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C (d) 1200°C (e) 1300°C (f) 1400°C

화가 진행되며, 1400°C의 열처리 온도에서는 새로운 결정인 Al_2TiO_5 가 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다.

3.2. 제조한 흡착제의 Co^{2+} 흡착 특성

3.2.1. 흡착온도의 영향

제조한 흡착제의 250°C에서의 시간에 따른 코발트 흡착량을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 제조한 흡착제는 고온수중에서 흡착시간이 증가

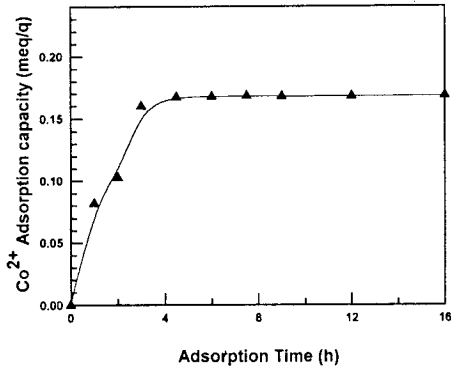


Fig. 11. Variation of Co²⁺ adsorption capacity of Al₂O₃-TiO₂ adsorbents with adsorption time.
(Calcination temperature : 600°C/2 h Initial Co²⁺ concentration : 5 × 10⁻⁵ mol/ℓ Adsorption temperature : 250°C)

함에 따라 코발트 흡착량이 증가하여 6시간 이내에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 모든 흡착 실험은 6시간 동안 수행되었다. 단위흡착제당 Co²⁺ 흡착량의 계산은 다음과 같은 식으로 계산되었다.

$$\text{Adsorption capacity (meq Co}^{2+} / \text{g)} = (C_0 - C_\infty) \times \frac{V}{W_s} \times 2 \times 1000$$

여기에서, C₀ : 코발트 이온의 초기농도 (mol/ℓ)
 C_∞ : 코발트 이온의 최종농도 (mol/ℓ)
 V : 용기내의 코발트 용액 부피 (ℓ)
 W_s : 투입한 흡착제의 중량 (g)

Fig. 12에는 600°C에서 열처리한 흡착제의 흡착온도에 따른 코발트 흡착량의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 100~250°C의 온도범위에서 흡착온도가 증가함에 따라 흡착량이 계속적으로 증가함을 볼 수 있다. 이것은 흡착온도가 증가함에 따라 가수분해된 코발트종이 증가하며 이들의 흡착제 표면의 침적과 새로운 산화물을 형성하는 기질과의 반응에 기인하는 것으로 생각된다. 고온수중에서의 흡착 메카니즘은 비가역적인 화학흡착반응이 더 지배적인 것으로 알려져 있다[3-5]. 일반적으로 흡착 평형의 온도의존성은 다음과 같은 Van't Hoff equation에 의

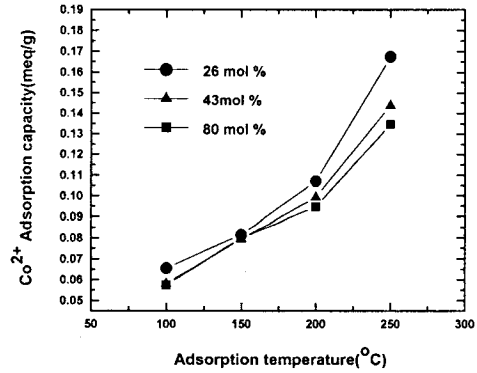


Fig. 12. Variation of Co²⁺ adsorption capacity of Al₂O₃-TiO₂ adsorbents with adsorption temperature.
(Calcination temperature : 600°C /2 h Initial Co²⁺ concentration : 5 × 10⁻⁵ mol/ℓ Adsorption time : 6 h)

한 표준 엔탈피 변화와 관계가 있다[6, 8].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_\infty)}{C_\infty} \times \frac{V}{W_s}$$

$$\log K_d = \frac{-\Delta H^0}{2.303RT} + C$$

여기서, K_d : 분배계수 (cm³·g⁻¹)
 ΔH⁰ : 표준엔탈피변화 (kJ·mol⁻¹),
 R : 기체상수 (kJ·K⁻¹·mol⁻¹),
 T : temperature (K),
 C : constant.

Fig. 13에 분배계수 K_d 값을 온도역수(1/T)의 함수로 linear regression 방법으로 나타내었다. 일반적으로 가역적인 이온교환 반응의 ΔH⁰는 약 8.4kJ/mol 인 것으로 알려져 있는데[12], Fig. 13에 도시된 직선의 기울기로부터 계산된 150~250°C 범위에서의 제조한 흡착제의 표준엔탈피변화값은 TiO₂의 함량이 26mol%, 43mol%, 80mol%일 때 16.5~26.0kJ/mol 의 값을 보였으며, 단순한 이온교환 반응의 경우보다 높은 값을 나타내었다. 따라서, 150°C 이상의 온도에서의 흡착반응은 단순한 이온교환반응이 아니며 비가역적인 흡열반응으로 생각할 수 있다. 이 결과는 Tewari에 의해 고찰된 바와 같이 150°C 이상의 고온수에서의 흡착반응은 새로운 코발트를 함유하는 복합

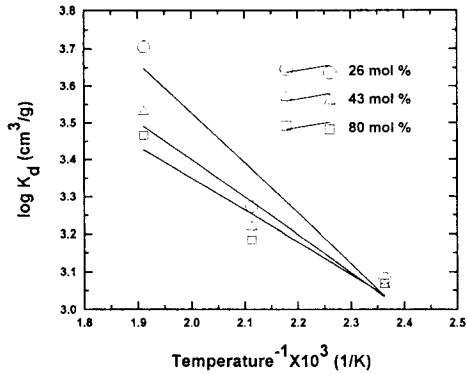


Fig. 13. Variation of log Kd with 1/T for Al₂O₃-TiO₂ adsorbents. (Initial Co²⁺ concentration : 5 × 10⁻⁵ mol/l Adsorption time : 6 h)

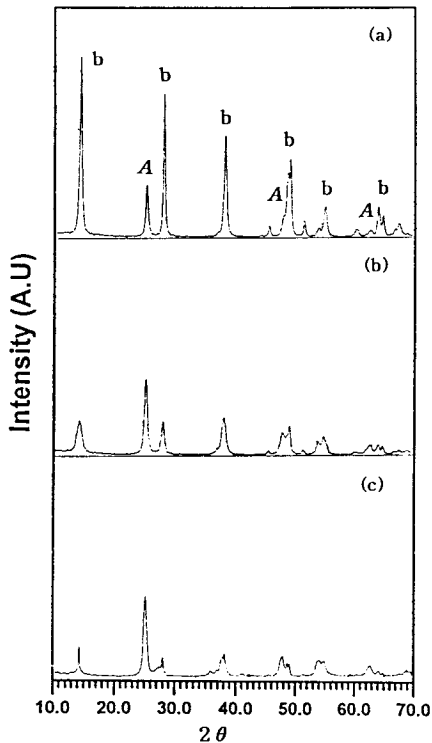


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of the adsorbents after an adsorption run. (a) 26mol% (b) 43mol% (c) 80mol% of TiO₂ on Al₂O₃ (Calcination temperature : 600 °C /2 h Initial Co²⁺ concentration : 5 × 10⁻⁴ mol/l Adsorption temperature/time : 250 °C /6 h), b : boehmite, A : anatase

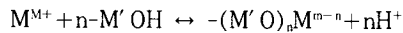
산화물 생성의 촉진에 의해 흡착용량이 더 지배받는 것으로 해석할 수 있다[3].

Fig. 14에는 600°C에서 열처리한 시료를 250°C에서 6시간 동안 흡착실험 수행후에 흡착제의 상변화를 관찰하기 위한 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 고온수중에서의 흡착실험 수행후 boehmite(AlOOH)상의 알루미늄이나 나타나며, anatase상의 TiO₂ 결정이 성장하는 것이 관찰되는데, 이는 고온수중에서의 수열에 의한 상변화가 일어나는 것으로 생각된다.

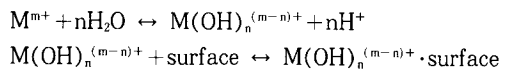
3.2.2. 열처리온도의 흡착용량에 대한 영향

단일 금속산화물에 의한 중금속 이온들의 흡착 특성에 관한 연구 결과에 의하면 이들의 흡착 반응기구는 다음과 같은 과정중의 하나인 것으로 알려져 있다 [13].

- 1) 표면 hydroxyl group -M' OH(surface chelation 또는 surface complexation)의 양자(proton)와 금속이온 M^{m+}과의 이온교환반응기구:



- 2) 금속이온의 hydrolysis후 일어나는 흡착반응기구:



가수분해는 금속이온과 hydration water 사이의 상호작용을 약하게 하여 금속산화물 표면의 접근을 용이하게 한다.

- 3) 금속이온과 금속산화물표면과의 정전기적 상호작용

제조한 흡착제의 열처리 온도에 따른 흡착용량의 변화를 비표면적의 변화와 비교하여 Fig. 15에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 티타니아 함량이 26 및 43mol%인 흡착제에 대하여 1000°C까지의 열처리 온도 범위에서는 비표면적이 감소하는 것과 같이 흡착용량이 대체적으로 감소하고 있으나, 1200°C의 열처리 온도에서는 비표면적은 감소하는데 반해 흡착용량은 증가함을 볼 수 있다. 그리고 80mol%인 경우에도 800°C의 열처리 온도까지는 비표면적의 감소에 따라 감소하나 1000°C 이상의 열처리 온도에서는 증가함을 알 수 있다. Fujita의 연구결과에 의하면 [9-10] 티타니아의 함량이 55mol%이었을 경우에

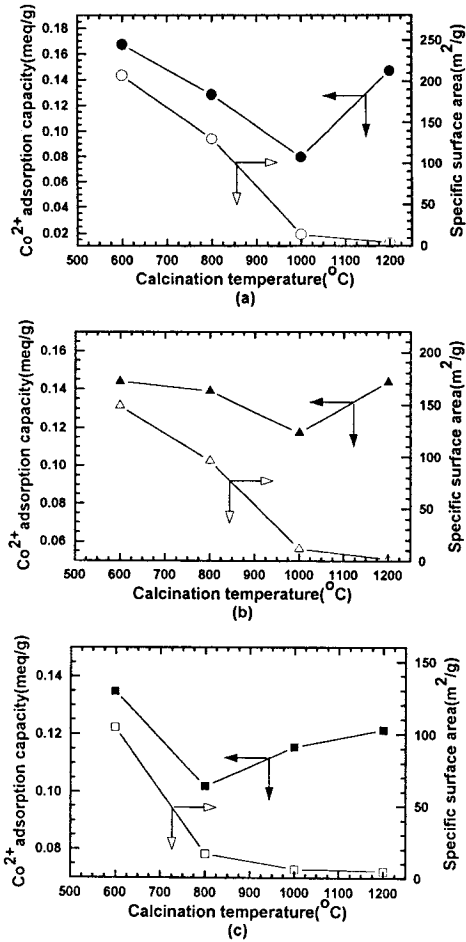


Fig. 15. Variation of Co^{2+} adsorption capacity and specific surface area of Al_2O_3 - TiO_2 adsorbents with calcination temperature. (Initial Co^{2+} concentration : $5 \times 10^{-5} \text{mol}/\ell$, Adsorption temperature/time : $250^{\circ}\text{C}/6 \text{h}$) (a) 26mol% (b) 43mol% (c) 80mol% of TiO_2 on Al_2O_3

500~900 $^{\circ}\text{C}$ 열처리 온도영역에서 온도상승에 따라 anatase형 티타니아의 함량 및 비표면적은 감소하며 흡착용량도 직선적으로 감소한다고 보고하였다. 그러나 그 이상의 열처리 온도에서의 흡착용량에 대한 언급은 없었다. 본 연구결과에서는 Fig. 6 및 Fig. 15의 결과에서 알 수 있듯이 약 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 열처리 온도에서는 Fujita의 연구결과와 같은 경향을 보이나, 그 이상의 열처리온도에서는 작은 비표면적에도 불구하고

흡착용량은 증가함을 관찰할 수 있었다. 따라서 열처리 온도 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서의 흡착용량감소는 열처리 온도 증가에 따르는 비표면적 감소와 이온교환 흡착의 활성부분인 -OH기들의 감소에 기인한다고 생각된다. 그러나 고온의 열처리 온도 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 흡착용량 증가에 대한 이유를 정확히 규명하기는 어렵지만 상기의 금속 산화물 표면에서의 중금속 이온의 흡착기구에 대한 Matijevic의 제안[13]에 따라 추정해 본다면, 우선 Fig. 15의 결과로서 고비표면적이 흡착용량의 증가에 영향을 미치는 우세한 인자가 아닌 것으로 생각된다. 또한 앞서 3.1.4의 FT-IR 분석 결과에서 고찰한 바와 같이 이온 교환 흡착의 활성부분인 옥사이드의 표면 -OH기는 열처리 온도가 증가함에 따라 계속적으로 감소하는데 비해 거의 -OH기의 특성피크가 검출되지 않는 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 열처리 온도에서 흡착용량이 증가함을 볼 수 있는데, 이 결과로서 흡착제 표면에 존재하는 -OH기가 흡착용량 증가에 영향을 미치는 우세한 인자가 아닌 것으로 생각된다. 따라서, 앞서 설명한 Fig. 6의 X-선 회절 분석결과에서 고찰한 바와 같이 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 열처리 온도에서 순수한 α -알루미나 및 rutile상의 티타니아 결정만이 존재함을 감안할 때, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 열처리 온도에서의 흡착용량 증가는 고온의 열처리에 의해 발달한 α -알루미나 및 rutile상의 티타니아 결정으로 이루어진 흡착제 표면과 코발트 양이온간의 정전기적 인력과 새로운 화합물을 형성하는 화학흡착반응이 흡착용량의 증가에 영향을 미치는 우세한 인자로서 작용한 결과라고 생각된다.

4. 결 론

Al_2O_3 - TiO_2 복합옥사이드형 고온흡착제를 금속알루미늄산화물의 가수분해법으로 제조하고 TiO_2 함량 변화에 따르는 흡착제의 특성 및 Co^{2+} 흡착용량을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조한 Al_2O_3 - TiO_2 복합옥사이드형 고온흡착제는 고온수중에서 Co^{2+} 에 대한 다른 옥사이드형 흡착제에 비해 우수한 흡착 특성을 보였으며, TiO_2 함량이 26mol%, 열처리 온도가 600 $^{\circ}\text{C}$ 인 흡착제의 흡착용량은 $0.1674 \text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 이었다.

2. 제조한 흡착제는 150~250 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 이온교환반응의 ΔH° (8.4kJ/mol)값에 비해 높은 16.5~26kJ/mol의 ΔH° 값을 가지며 이 결과로서 본 연

구에서의 흡착반응은 흡열반응이며 비가역적인 화학 흡착반응 생각된다.

3. 제조한 흡착제는 흡착온도가 증가할수록 코발트 흡착용량이 증가하며, 열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적은 급격히 감소하는데 비해 흡착용량은 1000°C까지의 열처리 온도에서는 대체로 감소하였으나 1200°C의 열처리 온도에서는 흡착용량이 증가하였다.

4. 금속 옥사이드형 흡착제의 흡착용량 증대에 영향을 미치는 인자는 비표면적 및 흡착제 표면의 OH기 뿐만 아니라 화학적인 활성이 높은 결정성 및 정전기적 성질 등과 같은 표면성질이 중요한 인자인 것으로 생각된다.

참고문헌

1. C. B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier Publishing, Co., Amsterdam(1964).
2. N. Michael, W. D. Fletcher, M. J. Bell, and D. E. Croucher, "Inorganic Ion-Exchange Materials for Waste Purification in CVTR", Westinghouse Electric Corporation Report CVNA-135(1961).
3. P. H. Tewari and W. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 77(1975).
4. P. H. Tewari, R. H. Tuxworth, and W. Lee, "Specific Adsorption of $Co(II)$ by ZrO_2 and Fe_3O_4 ",

Proceedings of symposium on oxide-electrolyte interfaces, J. Electrochem. Soc.(1973).

5. P. H. Tewari and N. S. McIntyre, *AIChE Symposium Series*, **71**, 134(1975).
6. M. Kikuchi, E. Ga, K. Funabashi, H. Yusa, S. Uchida, and K. Fujita, *Nucl. Eng & Design*, **53**, 387(1979).
7. K. Hata, H. Kitao, T. Miyazaki, and Ohsawa, "Development of High Temperature Adsorbent", *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 4. BNES*, London(1986).
8. M. Kikuchi, E. Ga, H. Funabashi, and H. Yusa, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **33**, 331(1978).
9. K. Fujita, H. Yamashita, S. Takeuchi, and F. Nakajima, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 188(1980).
10. K. Fujita, S. Takeuchi, and H. Yamashita, *J. Chem. Soc. Japan*, **9**, 1656(1985).
11. K. R. Kim, A study on the characteristics of cobalt adsorption on prepared TiO_2 and Fe-Ti-O adsorbents in high temperature water, Ph. D Thesis, KAIST(1995).
12. F. Helfferich, "Ion Exchange", chap. 6, McGraw-Hill, New York(1962).
13. H. Tamura, E. Matijevic, and L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 303(1983).