

인산기를 함유한 Glycidylmethacrylate-Divinylbenzene 공중합체의 제조와 우라늄 흡착특성(제2보)

- RGP수지에 대한 우라늄의 흡착평형과 흡착속도 -

허 광 선[†] · 박 상 욱*

경남정보대학 공업화학과, *부산대학교 화학공학과
(1998년 3월 20일 접수, 1998년 7월 6일 채택)

Preparation of Glycidylmethacrylate-Divinylbenzene Copolymers Containing Phosphoric Acid Groups and Their Adsorption Characteristics of Uranium(II)

- Adsorption Equilibrium and Kinetics of Uranium on RGP Resins -

Kwang Sun Huh[†] and Sang Wook Park*

Department of Industrial Chemistry, Kyungnam College of Information & Technology, Pusan 617-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received March 20, 1998; Accepted July 6, 1998)

요 약: 가교도와 회석제량을 변화시켜 제조한 인산기를 갖는 MR형 양이온 교환수지(RGP)에 대하여 우라늄의 흡착평형, 흡착속도 및 흡착 율속 단계를 고찰하였다. RGP수지에 대한 우라늄의 흡착 평형은 가교도, 회석제량 및 흡착온도 변화 모두 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식으로 잘 나타났다. RGP수지에 대한 우라늄의 흡착량과 흡착속도는 흡착 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 이때 흡착열은 $\Delta H = 11$ kcal/mol이었다. RGP 수지에 대한 우라늄의 흡착속도는 가교도의 영향인 경우 RGP-10(50) > RGP-1(50) > RGP-2(50) > RGP-5(50) > RGP-0(50)이며, 회석제량의 영향인 경우 RGP-2(75) > RGP-2(100) > RGP-2(50) > RGP-2(30) > RGP-2(0) 순으로 증가하였다. RGP수지에 대한 우라늄의 확산저항은 분자확산 < 세공확산 < 표면확산순이었으며, 수지내의 우라늄의 확산 율속은 세공 확산보다 표면 확산이 율속이었다.

Abstract: In this work, we studied the equilibrium, rate and rate determining step of uranium adsorption on RGP resins of MR type prepared by varying the degree of crosslinking and the amount of diluent. The equilibrium of uranium adsorption on RGP resins were well explained by Freundlich isotherm as well as Langmuir isotherm model. The amount of adsorption and adsorption rate increased with the adsorption temperature. The heat of the adsorption was 11 kcal/mol. The adsorption rates of uranium on RGP resins were decreased in the order of RGP-10(50) > RGP-1(50) > RGP-2(50) > RGP-5(50) > RGP-0(50) and RGP-2(75) > RGP-2(100) > RGP-2(50) > RGP-2(30) > RGP-2(0). The diffusion resistance of uranium into RGP resin increased as follows: molecular diffusion < pore diffusion < surface diffusion. On the other hand, the surface diffusion was more dominative than the pore diffusion in intraparticle region. Thus, this result indicates that the adsorption mechanism of uranium on RGP resins is intraparticle diffusion controlled.

Key words: MR Type of RGP Resin, Phosphoric Acid, Equilibrium, Kinetic Uranium, Diffusion

1. 서 론

미량으로 용존하고 있는 우라늄을 경제적으로 회수하기 위해서는 우라늄에 대한 흡착능, 선택성 및 흡착속도가 크고 물성이 안정하면서 경제성이 있는 고성능 흡착제 개발이 필수적이며 이중 우라늄에 대한 흡착용량과 흡착속도는 기본적으로 흡착제에 도입된 배위자의 양과 흡착제 수지의 구조에 크게 영향을 미친다고 알려져 있다[1-3]. 이온 교환수지와 킬레이트 수지는 이온교환기와 킬레이트기를 생성하는데는 수지내부에 적당한 macropore와 micropore를 가진 MR형 양이온 교환수지 또는 MR형 킬레이트 수지가 흡착능과 흡착속도가 빠른 것이 좋으며 이러한 흡착제를 산업적으로 이용하기 위해서는 흡착평형과 흡착속도 및 흡착 율속 단계를 고찰하여

야 한다.

액상 흡착에서 다공질 고체에 의한 용질의 흡착속도는 입자의 외부 물질 전달저항, 세공내의 확산저항, 세공의 모양과 크기 및 흡착 등온선 형태에 크게 영향을 받으며 대부분의 확산모델은 세공내에서 세공확산 혹은 표면확산중 하나가 무시된 경우, 세공내에서 용질의 축적이 무시된 경우, 선형등온식으로 가정된 경우, 비선형 등온식으로 가정된 경우에만 해석되어지고 있다. 흡착속도에 영향을 미치는 수학적 모델식의 해를 구하기 위해서는 모든 인자들을 포함한 일반 확산모델, 세공 확산모델, 표면 확산모델과 비선형 등온식과의 관계로부터 대수적인 해와 이론곡선들이 연구되어지고 있는데 액상 회분 흡착계에서 흡착 등온식과 확산계수에 관한 연구를 보면 Komiyama[4] 등은 amberlite 이온 교환 수지를 사용하여 수용액중의 benzaldehyde에 대한 흡착에서 선형 흡착 등온식에서 외부 물질 전달 저항을 고려하여 표면확산계수를 구하였으며, Hashimoto 등 [5]은 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식에서 외부 물질전달 저

[†] 주 저자 (e-mail: kwangsun@nengjung.kit.ac.kr)

항과 세공 부피내에서의 축적량을 무시한 경우에 대해 세공 확산계수와 표면 확산계수를 구하는 이론 곡선을 제시하여 이를 활성탄을 사용하여 Dodecylbenzene sulfonate (DBS)와 폐놀의 흡착실험을 통하여 입자내 유효확산계수를 구하여 Dryden-Kay의 방법과 서로 비교하여 큰 차이가 없음을 확인하였으며, Suzuki 등[6,7]은 Freundlich 등온식에서 세공내 축적량을 무시하여 세공 확산계수와 표면 확산계수를 구하는 방법을 제시하였으며, Neretnieks[8,9]는 회분 흡착계에서 비선형 등온식에 대한 수학적 모델을 제시하여 모델식에 대한 수치 해석한 값을 그림으로 도시한 후 실험 데이터를 일치시켜 유효 세공확산 계수와 유효 표면확산 계수를 결정하였다.

이와 같이 흡착 등온식과 흡착속도 및 확산 율속 단계에 관한 연구는 주로 활성탄을 사용하여 유기물 흡착에만 이용되었으며 유기 고분자수지를 사용하여 우라늄에 대한 흡착 등온식과 흡착속도 및 확산 율속 단계에 관한 연구는 아주 미비하다. 유기 고분자 수지에 대한 우라늄 흡착 등온식과 흡착속도 및 확산 율속 단계에 관한 연구를 보면, Hirotsu 등[10,11]은 TEGDM-DVB 공중합체를 amidoxime화한 수지로 우라늄의 흡착평형과 수지내의 우라늄의 확산 분포를 X-ray microanalysis를 이용하여 밝힌 후 Freundlich 등온식에서 확산계수를 구하였으며, Suzuki 등은[12,13] TEGDM-DVB 공중합체를 amidoxime화한 수지에 대하여 해수에서 우라늄의 흡착평형, 흡착속도, 탈착속도에 대하여 고찰하였으며, Uezu 등[14]는 amidoxime형 수지에 대한 해수중의 우라늄 흡착속도와 fixed bed에서 탈착속도를 수치해석으로 고찰하였으며, Guzman 등[15]는 amidoxime형 수지를 사용하여 구리이온의 흡착평형에 대하여 고찰하였으며, Loureiro 등[16]은 인산형 수지인 Duolite-346을 사용하여 회분 반응기에서 중금속 이온에 대한 흡착평형과 CSTR과 fixed bed에서 흡착속도를 측정하여 수학적인 모델식으로 유효 확산 계수를 구하였으나, 인산기를 갖는 MR형 양이온 교환 수지의 합성시 가교도와 희석제양의 변화에 따른 우라늄의 흡착평형, 흡착속도 및 흡착 율속 단계에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 해수나 방사선 폐기물에서 미량으로 용존하는 우라늄을 회수하기 위한 우수한 유기 흡착제 개발과 공정설계의 기초 자료인 흡착 등온식과 확산계수를 구하기 위하여 전보[17]에서 제조한 인산기를 갖는 MR형 양이온 교환수지 (RGP)를 사용하여 우라늄에 대한 평형 흡착, 흡착속도 및 흡착 율속 단계를 고찰하였다.

2. 수학적인 확산 모델

액상 회분흡착에서 흡착질의 농도와 세공내 흡착질의 농도를 시간과 위치의 함수로서 수학적인 모델을 얻기 위해서는 흡착제 수지를 반경 R인 구형으로서 입자내 세공 구조는 균일하고 표면확산계수와 세공확산계수는 농도와 입자내의 위치에 관계없이 일정하고, 입자 표면에서의 액체 경막중의 물질전달 저항은 무시하며, 흡착속도가 확산속도보다 아주 빨라서 세공내의 흡착질과 세공벽에서의 흡착질 사이에는 평형이 성립된다고 가정할 경우 세공확산 모델과 세공벽에서 흡착량 구배를 추진력으로 하는 표면 확산 모델의 기초식과 경계조건 및 초기조건을 식 (1)~(10)으로 나타낼 수 있다[6-9, 18].

1) 세공확산 모델

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{ep}}{\rho_p} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \tag{1}$$

초기조건 및 경계조건

$$t = 0, \quad 0 \leq r < R, \quad C = 0 \tag{2}$$

$$t = 0, \quad r = R, \quad C_o = C \tag{3}$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \tag{4}$$

$$t > 0, \quad r = R, \quad \frac{3mD_{ep}}{R\rho_p} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} = -V \frac{(C_L - C_s)}{\partial t} \tag{5}$$

2) 표면확산 모델

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Des \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \tag{6}$$

초기조건 및 경계조건

$$t = 0, \quad 0 \leq r < R, \quad q = 0 \tag{7}$$

$$t = 0, \quad r = R, \quad q = q_0 \tag{8}$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \tag{9}$$

$$t > 0, \quad r = R, \quad \frac{3mD_{es}}{R} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} = -V \frac{\partial C}{\partial t} \tag{10}$$

용기내의 농도 C_L 의 시간적 변화는 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$V \frac{dC_L}{dt} = - \left(\frac{3m}{\rho R} \right) k_f (C_L - C_s) \tag{11}$$

여기서 V는 수용액의 부피 (mL), m은 흡착제의 질량 (g), C_o 는 수용액의 초기농도 (mg), q_0 는 C_o 에 평형한 흡착량 (mg/g), C는 교반조내에서 수용액 농도 (mg)로 액체 경막의 물질 이동 저항이 없는 경우 C는 입자 표면 농도 (C_L)와 같으며, D_{ep} 와 D_{es} 는 각각 유효세공 확산계수 (cm^2/sec) 및 유효표면 확산계수 (cm^2/sec)이다.

C와 평균 흡착제량 \bar{q} 관계를 조작선에 의해 식 (12)으로 나타낼 수 있다.

$$\bar{q} = \frac{V(C_o - C)}{m} \tag{12}$$

또한 식 (12)는 식 (13)으로 나타낼 수 있다.

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^R q r^2 dr \tag{13}$$

액상 흡착에서는 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식을 식 (14)와 (15)로 나타낼 수 있다.

Langmuir 등온식

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \tag{14}$$

Freundlich 등온식

$$q = K C^{1/n} \tag{15}$$

여기서 b, n, K, q_m 는 실험 상수이다.

3) 확산 모델의 무차원화

흡착 등온 모델식과 확산 모델식을 무차원화하기 위해 다음과 같은 무차원 변수를 도입한다.

$$\eta = \frac{C}{C_o}, \quad \zeta = \frac{r}{R}, \quad F(\eta) = \frac{q}{q_o} \tag{16}$$

$$F'(\eta) = \frac{dF(\eta)}{d\eta}, \theta = \frac{D_0 t}{R^2}, \alpha = \frac{V \rho_p}{m}, \omega = \frac{\rho_p q_0}{C_0} \quad (17)$$

$$B_i = \frac{k_i R}{D_0}, \chi = \frac{D_{es}}{D_{ep}}, \tau = \frac{\theta}{\omega}, \alpha' = \frac{\omega}{\alpha} \quad (18)$$

여기서 α 는 흡착제의 부피와 용액 본체의 부피비, χ 는 유효 표면확산 계수와 유효 세공확산 계수와의 비, B_i 는 Biot수이며 $D_0 = D_{ep} + D_{es}\omega$ 로 D_0 를 무차원 χ 로 치환하면 식 (19)와 같이 나타낼 수 있다.

$$D_0 = D_{ep}(1 + \chi\omega) = D_{es}\left(\frac{1}{\chi} + \omega\right) \quad (19)$$

세공확산 모델식을 무차원화 하면 식 (20)~(25)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{dF(\eta)}{d\eta}\right) \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \quad (20)$$

초기조건 및 경계조건

$$\tau = 0, \quad 0 \leq \xi < 1, \quad \eta = 0 \quad (21)$$

$$\tau = 0, \quad \xi = 1, \quad \eta = 1 \quad (22)$$

$$\tau > 0, \quad \xi = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0 \quad (23)$$

$$\tau > 0, \quad \xi = 1, \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = B_i(\eta_L - \eta_s) \quad (24)$$

$$\tau > 0, \quad \xi = 1, \quad \frac{\partial \eta_L}{\partial \tau} = -3\alpha' B_i(\eta_L - \eta_s) \quad (25)$$

표면확산 모델식을 무차원화 하면 식 (26)~(31)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial F(\eta)}{\partial \theta} = \frac{\partial F(\eta)}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial F(\eta)}{\partial \xi} \quad (26)$$

초기조건 및 경계조건

$$\theta = 0, \quad 0 \leq \xi < 1, \quad F(\eta) = 0 \quad (27)$$

$$\theta = 0, \quad \xi = 1, \quad F(\eta) = 1 \quad (28)$$

$$\theta > 0, \quad \xi = 0, \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi}\right) = 0 \quad (29)$$

$$\theta > 0, \quad \xi = 1, \quad \frac{\partial F(\eta)}{\partial \xi} = B_i(\eta_L - \eta_s) \quad (30)$$

$$\theta > 0, \quad \xi = 1, \quad \frac{\partial \eta_L}{\partial \tau} = -3\alpha B_i(\eta_L - \eta_s) \quad (31)$$

Langmuir등온식을 무차원화 하면 식 (32)와 (33)로 나타낼 수 있다.

$$F(\eta_A) = \frac{\gamma_L \eta}{1 + (\gamma_L - 1)\eta} \quad (32)$$

$$F'(\eta_A) = \frac{\gamma_L}{(1 + (\gamma_L - 1)\eta)^2} \quad (33)$$

여기서 $\gamma_L = 1 + bC_{A0}$ 로 정의한다.

Freundlich등온식을 무차원화 하면 식 (34)와 (35)로 나타낼 수 있다.

$$F(\eta) = \eta^{1/n} \quad (34)$$

$$F'(\eta) = \frac{1}{n} \eta^{1/n-1} \quad (35)$$

4) 유효 확산계수의 계산

입자내 유효 세공확산 계수 (D_{ep})와 유효 표면확산 계수 (D_{es})

는 무차원화된 모델식 식 (16)~(35)를 차분화하여 입자내 흡착량 분포 계산에 Saul'yev법에 근거한 수치해법을 사용하여 회귀 분석법을 구한다. Saul'yev 수치해법은 음해법 (L-Method)과 양해법 (R-Method)의 특징을 일치시켜 해를 구하는데 세공확산 모델에서 무차원 시간을 $\tau_p = D_{ep}t/R^2$ 라 두고 τ 방향에서 미소구간을 $\Delta\tau$ 로 표시할때 반경 r , 시간 $\tau + \Delta\tau/2$ 에서 $\partial\eta/\partial\xi$ 과 $\partial^2\eta/\partial\xi^2$ 을 2방법으로 차분화하고, 표면확산 모델에서는 무차원 시간을 $\tau_s = D_{es}t/R^2$ 라 두고 θ 방향에서 미소구간을 $\Delta\theta$ 로 표시할때 반경 r , 시간 $\theta + \Delta\theta/2$ 에서 $F(\eta)/\partial\xi$ 와 $\partial^2F(\eta)/\partial\xi^2$ 를 2방법으로 차분화 한다[18-20].

흡착 등온식으로부터 흡착 등온상수를 구한 후 외부 물질전달을 무시하여 B_i 를 ∞ 로 두면 세공내 확산을속으로 가정할 수 있다. 세공확산 및 표면확산으로 표현된 무차원식을 수치해법으로 풀어 각각의 τ_p 대 η_L , τ_s 대 η_s 를 구할 수 있으며, $\tau_p = \frac{D_{ep}t}{R^2\omega}$, $\tau_s = \frac{D_{es}t}{R^2}$ 이므로 실행시킨 시간 t 에서 농도 C/C_0 에 대응하는 τ_p , τ_s 를 각각 구할 수 있다. 계산된 τ_p 또는 τ_s 값을 시간 t 에 대하여 도사하면 원점으로부터 직선을 얻는다. 이 직선의 기울기로부터 유효 세공확산 계수 (D_{ep})와 유효 표면확산계수 (D_{es})를 각각 식 (36)과 (37)로 결정한다.

$$D_{ep} = (\text{기울기}) \times R^2 \times \omega \quad (36)$$

$$D_{es} = (\text{기울기}) \times R^2 \quad (37)$$

3. 흡착평형 및 흡착속도 실험

가교도와 회석제량을 변화시켜 제조한 RGP수지에 대한 우라늄의 흡착 평형 실험은 초기 pH 4.86인 질산 우라늄 50 ppm, 100 mL에 RGP수지의 광과 흡착 온도를 변화시켜 24시간 동안 진탕 시킨후 우라늄의 평형 흡착량을 측정하였으며, 우라늄의 흡착속도 실험은 1L용량의 삼구 플라스크에 초기 pH 4.86인 질산 우라늄 용액 50 ppm, 500 mL에 RGP수지 0.4 g을 넣고 교반속도 410 rpm과 흡착 온도 25 °C에서 시간 변화에 따른 우라늄 농도 변화를 측정하였다. 또한 교반속도와 흡착온도의 영향 실험에서는 RGP-2(50)에 흡착온도와 교반속도를 각각 25 °C~45 °C, 0~410 rpm으로 변화시켜 우라늄의 흡착속도를 측정하였으며 채취한 시료 용액과 같은 농도의 우라늄 용액을 플라스크에 주입하여 시료 채취로 인한 오차를 줄이도록 노력하였으며 우라늄 농도 분석은 전보[17]와 동일하게 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 우라늄의 흡착평형에서 가교도의 영향

가교제량을 변화시켜 합성한 RGP 수지를 흡착 온도 25 °C, 초기 질산 우라늄 농도 50ppm, 용액의 부피 100 mL에서 RGP의 양을 변화시키면서 회분흡착법으로 실험한 결과를 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식에 따라 Figure 1에 도시하였다.

회석제량 50 vol %에서 가교도를 변화시켜 제조한 RGP 수지당 우라늄의 최대 평형흡착량은 RGP-1(50), RGP-2(50), RGP-5(50), RGP-10(50) 및 RGP-0(50)에 대해 각각 144.62, 129.25, 117.11, 116.06과 93.13 mg/g이었으며, RGP-1(50)은 RGP-0(50)에 비해 약 1.5배에 가까운 높은 흡착량을 나타내고 있다.

Figure 1을 최소 자승법으로 구한 Freundlich상수 K와 1/n, Langmuir상수 q_m 과 b를 Table 1에 나타내었으며, 상수 K, n, q_m 과 b의 값이 크면 클수록 평형 흡착량은 증가한다. Table 1에서 보면 K는 55.326~109.281, 1/n은 0.134~0.214, q_m 은 86.253~185.246 및 b는 0.714~1.123로서 이들 수치중에서 RGP-1(50)인 경우가 k, q_m 상수의 값들이 가장 크게 나타나 우라늄의 흡착량이 많음을 알 수

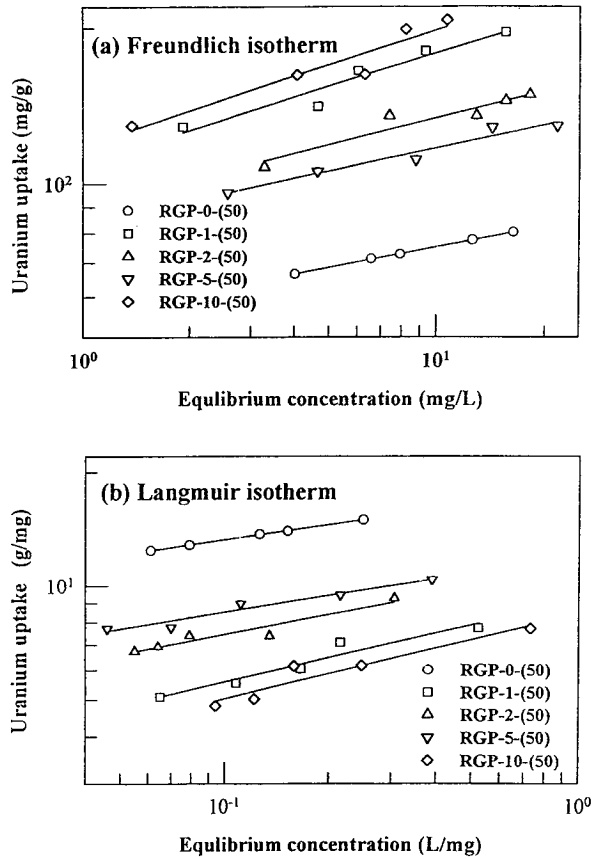


Figure 1. Adsorption isotherm of uranium for various of degree of cross-linking (a) Freundlich isotherm, (b) Langmuir isotherm.

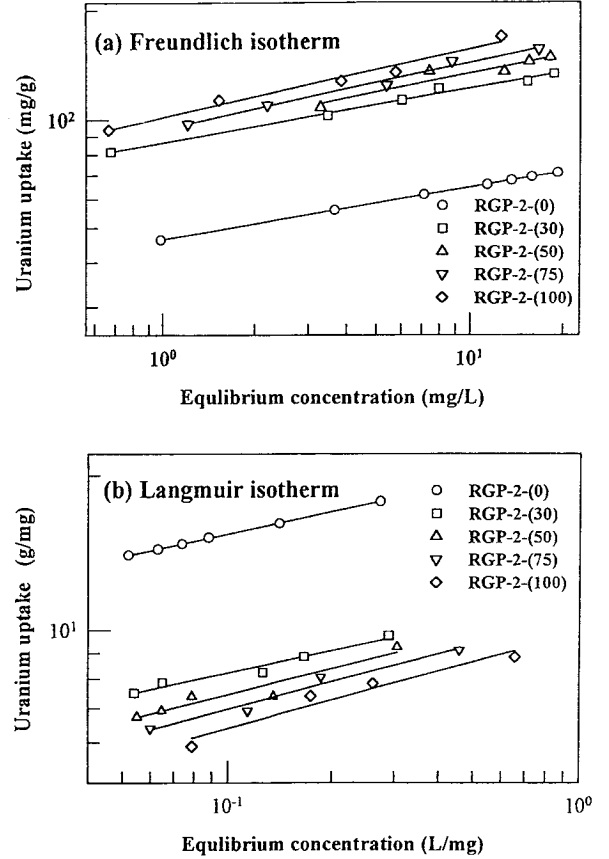


Figure 2. Adsorption isotherm of uranium for various amount of diluent (a) Freundlich isotherm, (b) Langmuir isotherm.

Table 1. Freundlich and Langmuir Constants Obtained from the Experiments

Sample	Freundlich constant			Langmuir constant			Adsorption temp. (°C)
	K	1/n	Correlation coefficient	q _m	b	Correlation coefficient	
RGP-0(50)	55.326	0.134	0.999	86.253	0.714	0.990	25
RGP-1(50)	109.281	0.214	0.943	185.246	1.123	0.889	
RGP-2(50)	89.984	0.173	0.913	154.354	0.728	0.968	
RGP-5(50)	83.589	0.147	0.950	137.539	0.670	0.928	
RGP-10(50)	80.564	0.140	0.953	130.999	0.610	0.930	
RGP-2(0)	46.502	0.145	0.999	76.439	0.589	0.992	25
RGP-2(30)	86.316	0.149	0.970	137.534	0.831	0.991	
RGP-2(50)	89.984	0.173	0.913	154.354	0.728	0.968	
RGP-2(75)	94.130	0.183	0.980	159.181	0.953	0.949	
RGP-2(100)	101.317	0.189	0.970	160.381	1.443	0.891	
RGP-2(50)	89.984	0.173	0.913	154.354	0.728	0.968	25
RGP-2(50)	100.605	0.209	0.949	178.048	0.905	0.940	35
RGP-2(50)	112.643	0.214	0.962	200.934	0.928	0.880	45

있다.

Hirotsu 등[10], Suzuki 등[13] 및 Hori 등[21]의 연구에서 amidoxime수지의 해수중에서의 우라늄 흡착 평형 관계는 Freundlich 등온식을 따른다고 보고하였다. 본 연구에서도 가교도를 변화시켜 제

조한 RGP 수지가 가교도에 관계없이 상관계수가 Freundlich 등온식인 경우 0.913~0.999 (평균치 ; 0.952)이고, Langmuir 등온식인 경우는 0.889~0.990 (평균치 ; 0.941)로 두 흡착 등온식을 잘 만족하지만 엄밀히 말하면 Freundlich 등온식이 잘 만족한다고 할 수 있다.

4.2. 우라늄의 흡착평형에 희석제량의 영향

RGP수지에 대한 희석제량의 영향에서 흡착온도 25 °C, 초기 질산 우라늄 농도 50 ppm, 용액의 부피 100 mL에 RGP의 양을 변화시키면서 우라늄에 대한 흡착평형을 실험한 결과들을 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식에 따라 Figure 2에 도시하였다.

가교도 2 mol %에서 희석제량을 변화시켜 제조한 RGP수지당 우라늄의 평형흡착량은 RGP-2(0), RGP-2(30), RGP-2(50), RGP-2(75) 및 RGP-2(100)에서 각각 80.60, 124.61, 129.25, 131.69과 144.79 mg/g이었으며, RGP-2(100)은 RGP-2(0)에 비해 약 1.8배에 가까운 높은 흡착량을 나타내고 있다.

Figure 2에서 최소 자승법으로 Freundlich상수 K와 1/n, Langmuir상수 q_m과 b를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 K는 46.502~101.317, 1/n은 0.145~0.189, q_m은 76.439~160.381 및 b는 0.589~1.443로서 희석제의 량이 증가함에 따라 K와 q_m 상수의 값이 증가함을 알 수 있고 이들 상관계수가 Freundlich 등온식인 경우는 0.913~0.999 (평균치 ; 0.966)이고, Langmuir 등온식인 경우 0.891~0.992 (평균치 ; 0.958)로 흡착 등온식을 잘 만족하지만 가교도 변화에 따른 흡착 등온선과 마찬가지로 Freundlich 등온식이 잘 만족한다고 할 수 있으며 가교도 변화보다는 희석제량 변화가 Freundlich 등온식을 더 잘 만족한다고 할 수 있다.

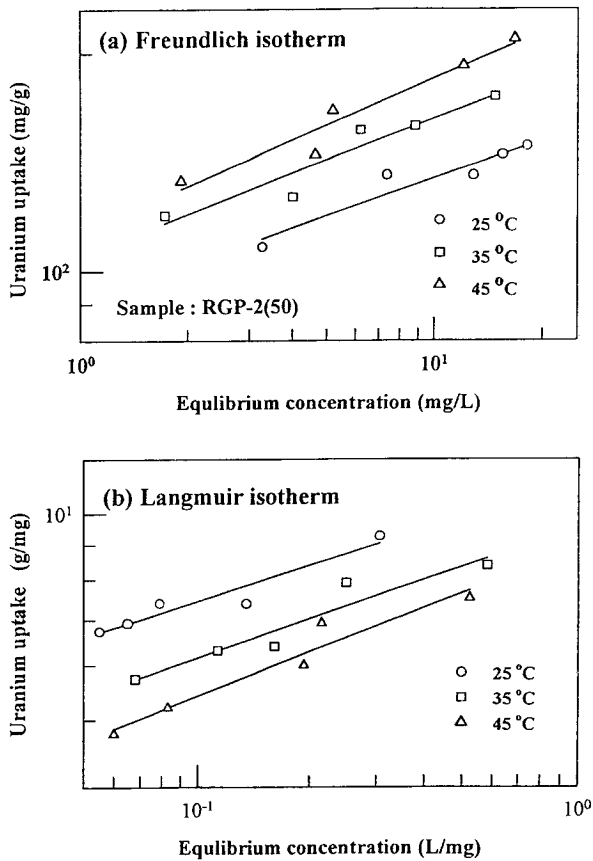


Figure 3. Adsorption isotherm of uranium for various temperatures (a) Freundlich isotherm, (b) Langmuir isotherm.

Neretnieks 등[8]은 Freundlich지수 n 값이 2 이상이면 흡착이 효과적이며 K 값이 클수록 평형 흡착량이 증가하여 흡착에 좋은 조건이 된다고 밝혔는데 본 연구에서 합성한 인산기를 갖는 MR형 양이온 교환수지도 우수한 우라늄 흡착제임을 확인할 수 있다.

따라서 본 연구의 MR형 양이온 교환수지에 의한 우라늄의 세공내 유효흡착 계수를 구하는데 Freundlich 등온식을 적용하였다.

4.3. 우라늄의 흡착평형에서 흡착온도의 영향

흡착 온도와 우라늄의 흡착 평형과의 관계를 고찰하기 위하여 RGP-2(50)을 초기 pH 4.86, 초기 질산 우라늄 농도 50 ppm, 용액 부피 100 mL에서 흡착 온도 25 °C, 35 °C, 45 °C에서 흡착 평형을 실험한 결과들을 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식에 따라 Figure 3에 도시하여 이들 등온식의 상수값을 최소자승법으로 구하여 Table 1에 나타내었다.

흡착 온도가 25 °C, 35 °C, 45 °C일 때 최대 평형 흡착량은 129.25, 137.01, 144.52 mg/g으로서 흡착온도가 증가함에 따라 우라늄의 흡착량이 증가함을 알 수 있으며 흡착 온도가 10 °C 상승함에 따라 흡착량은 약 5.5~6%로 증가하였다. Figure 3에서는 흡착 온도에 관계없이 Freundlich 등온식일 경우 상관계수가 0.913~0.962 (평균치 ; 0.941)이고 Langmuir 등온식인 경우는 0.88~0.968 (평균치 ; 0.929)로 두 흡착 등온식이 만족하지만 Freundlich 등온식이 더 잘 적용된다고 볼 수 있다. Table 1에서 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식에서 K 는 89.984~112.643, $1/n$ 은 0.173~0.209, q_m 은 154.354~200.934, b 는 0.728~0.928로서 흡착 온도가 증가함에 따라 이들 상수값들이 증가함을 알 수 있다.

Table 2. Effective Pore and Surface Diffusion Coefficients Obtained from Curve Fitting

Sample	Dep ($\times 10^5$ cm ² /sec)	Des ($\times 10^1$ cm ² /sec)	Dep/D _{AB} (-)	Des/D _{AB} ($\times 10^6$)	Des/Dep ($\times 10^6$)
RGP-0(50)	0.725	11.59	0.511	8.168	15.98
RGP-1(50)	0.458	0.985	0.323	0.694	2.151
RGP-2(50)	1.351	2.058	0.952	1.450	1.523
RGP-5(50)	1.367	1.856	4.487	1.308	0.291
RGP-10(50)	1.555	2.801	1.096	1.974	1.801
RGP-2(10)	0.650	27.63	0.458	19.47	42.48
RGP-2(30)	1.507	1.943	1.062	1.369	1.289
RGP-2(50)	1.351	2.058	0.952	1.450	1.523
RGP-2(70)	0.158	0.614	0.112	0.433	3.906
RGP-2(100)	0.266	0.119	0.187	0.084	0.448

물리 흡착계에서는 흡착 온도가 높을수록 흡착량은 감소하지만, 본 흡착계에서는 반대 현상을 나타내므로 복잡한 화학 흡착현상이 일어난다고 볼 수 있으며, 이는 Table 2에서 알 수 있듯이 흡착 온도가 증가함에 따라 흡착계의 최종 pH 변화량이 크다는 것으로도 입증된다. 따라서 RGP수지에서 흡착 온도가 증가함에 따라 우라늄의 흡착량이 증가하는 이유는 높은 온도 일수록 RGP수지 자체의 흡착 활성이 높고 micropore내의 흡착질의 확산과 흡착이 활성화되면서 세공내의 작은 세공까지 흡착질이 들어갈 수 있기 때문이라 사료된다.

4.4. RGP수지에 대한 우라늄의 흡착열

RGP수지에서 우라늄 흡착이 일어날 때 복잡한 화학 흡착이라고 여겨져 Figure 3의 데이터로부터 흡착에 의한 enthalpy변화 (ΔH)를 구하기 위하여 식 (38)의 Vant Hoff식을 이용하여 등량 흡착열을 계산하였다.

$$\frac{d(\ln K_d)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{38}$$

여기서 R은 기체상수 1.987 (kcal/kg-mol K), T는 흡착 온도 (K), ΔH 는 enthalpy의 변화량 (kcal)이며 K_d (-)는 분배계수로서 다음과 같이 정의한다.

$$K_d = \frac{\text{분배계 흡착제에 흡착된 우라늄의 농도}}{\text{액상 우라늄의 평형 농도}}$$

Figure 4에 $q = 100$ mg/g일때 Vant Hoff식에 따라 도시하였으며, 이 기울기로부터 구한 ΔH 값은 11 Kcal/mol이었다. 또 각 q 값에 대응하는 등량 흡착 ΔH 를 구하여 Figure 5에 도시한 결과 우라늄의 흡착량이 증가할수록 ΔH 값이 증가함을 알 수 있다. Figure 6에는 ΔH 대 $\log q$ 을 도시한 결과 직선 관계가 성립하는 것으로 보아 흡착 평형 관계가 Freundlich 등온식을 잘 만족함을 알 수 있다.

물리 흡착계에서 흡착은 일반적으로 발열 반응으로 흡착 ΔH 는 음 (negative)이지만, 흡착량이 증가함에 따라 ΔH 의 절대값은 감소하는데 이는 흡착계 표면의 불균일성 때문에 일어난다고 알려져 있다. 본 흡착계에서는 ΔH 값이 양 (positive)로 나타나기 때문에 물리 흡착이 아닌 화학 흡착이며, 이들 화학 흡착 현상에서는 단순히 흡착계의 표면 불균일성이 아닌 흡착 분자 상호간의 이온 교환과 질산 우라닐 이온의 해리로 인한 우라닐 이온 (UO_2^{2+})과 질산 이온의 액상중에서의 해리 평형 관계등에 영향이 있다고 여겨진다.

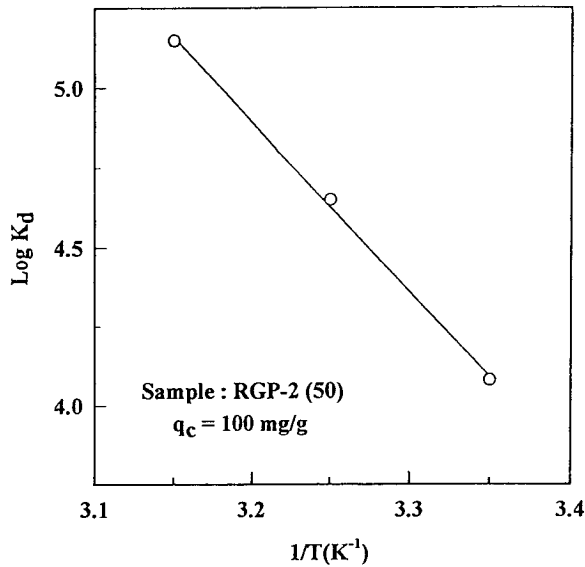


Figure 4. Relation between adsorption temperature and distribution coefficient.

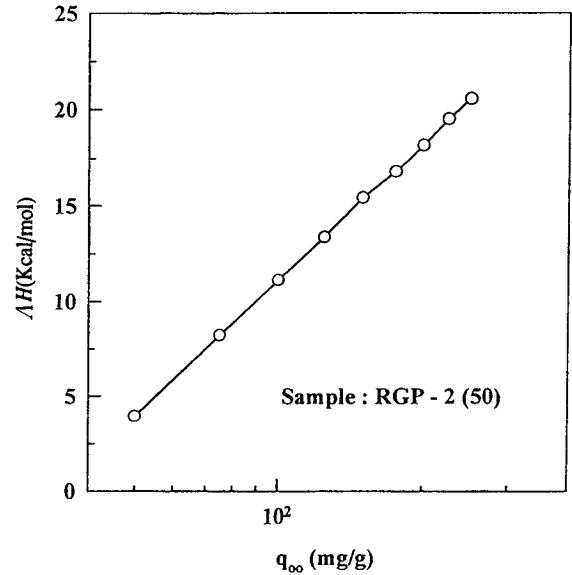


Figure 6. Relation between adsorbed amount and enthalpy change of adsorption.

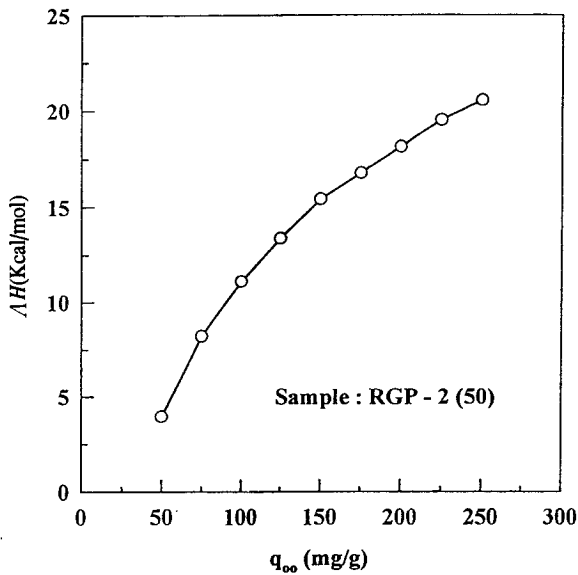


Figure 5. Relation between adsorbed amount and enthalpy change of adsorption.

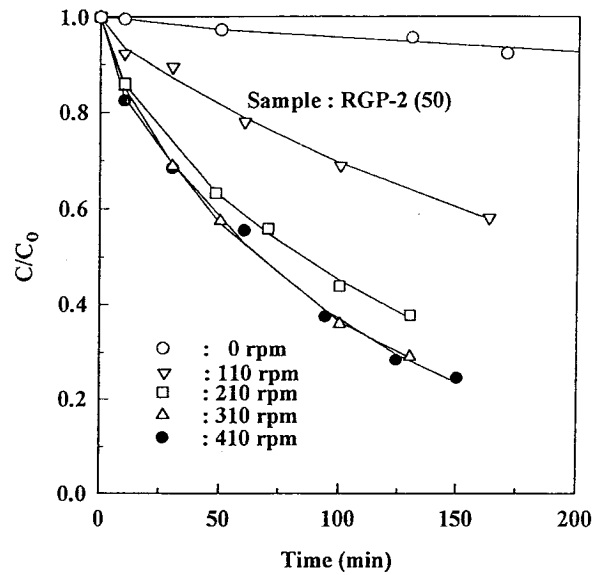


Figure 7. Adsorption rate of uranium at various of agitated speed.

4.5. 우라늄의 흡착속도에서 교반 속도의 영향

우라늄의 흡착 속도를 고찰하기 위하여 흡착 온도 25 °C, 초기 농도 50 ppm, 용액 부피 500 mL, 입경 80~100 mesh 및 RGP-2(50) 0.4 g을 사용하여 교반 속도를 0~410 rpm까지 변화시키면서 시간 변화에 따른 초기 우라늄 농도와 용액상의 우라늄 농도비에 대해 Figure 7에 도시하였다.

Figure 7에서 보면 교반속도가 증가함에 따라 우라늄의 흡착 속도가 증가하다가 교반 속도 310 rpm 이상에서는 교반속도가 증가하여도 흡착 속도가 거의 일정함을 알 수 있다. 교반속도 310 rpm 이상에서는 입자와 외부 경막저항을 무시할 수 있는 영역이기 때문에 본 흡착속도 실험에서는 교반속도를 410 rpm에서 행하였다.

4.6. 우라늄의 흡착속도에서 가교도의 영향

가교도별로 제조한 인산기를 갖는 MR형 양이온 수지 (RGP)에 대한 우라늄의 흡착 속도를 고찰하기 위하여 흡착온도 25 °C, 교반속도 410 rpm, 초기 농도 50 ppm, 500 mL, 입경이 80~100 mesh인 RGP수지 0.4 g를 사용하여 회분현탁법으로 행한 결과를 시간 변화에 따른 초기 농도와 용액상의 우라늄 농도비에 대해서 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8에서 보면 가교도가 1 mol %인 경우 시간에 따른 초기 농도와 용액상의 우라늄 농도의 감소비가 다른 가교도에 비해 크며, RGP-10(50) > RGP-1(50) > RGP-2(50) > RGP-5(50) > RGP-0(50) 순으로 우라늄의 흡착속도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 가교도가 1 mol %이고 회석제량이 50 vol %인 RGP-1(50)인 경우가 흡착 평형

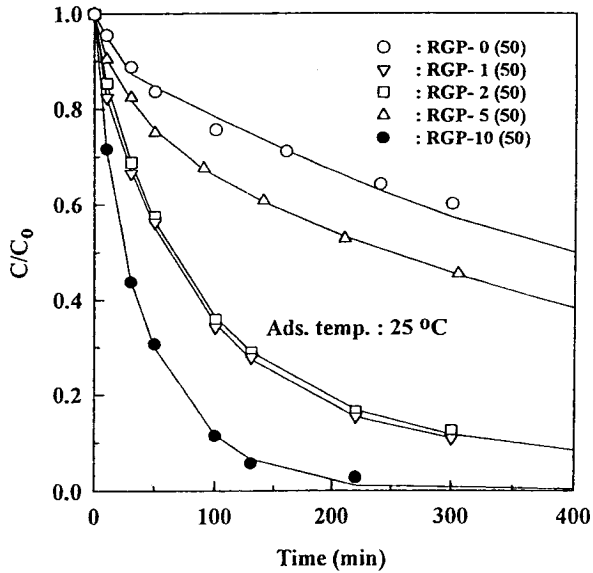


Figure 8. Adsorption rate of uranium at various of degree of cross-linking.

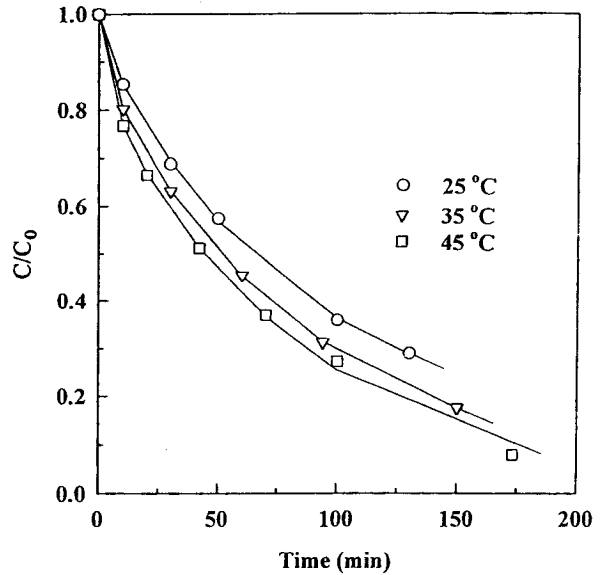


Figure 10. Adsorption rate of uranium at various of adsorption temperature.

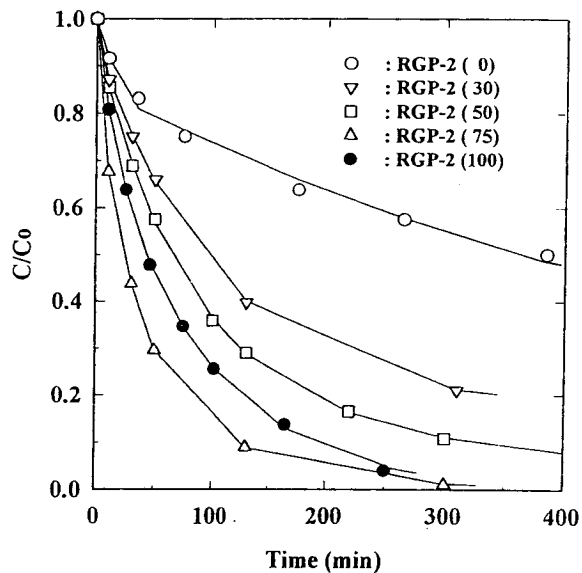


Figure 9. Adsorption rate of uranium at various amount of diluent.

에서와 마찬가지로 흡착 속도가 빨라 우수한 흡착제임을 알 수 있다

4.7. 우라늄의 흡착속도에서 희석제량의 영향

희석제량을 변화시켜 제조한 인산기를 갖는 MR형 양이온 교환 수지에 대한 우라늄의 흡착 속도를 고찰하기 위하여 입경이 80~100 mesh인 RGP 수지 0.4 g, 교반속도 410 rpm, 초기 농도 50 ppm, 500 mL, 흡착온도 25 °C에서 회분현탁법으로 실험한 결과를 시간 변화에 따른 초기 농도와 용액상의 우라늄의 농도비에 대해서 Figure 9에 도시하였다.

Figure 9에서 보면 RGP-2(75) > RGP-2(100) > RGP-2(50) > RGP-2(30) > RGP-2(0) 순으로 우라늄의 흡착 속도가 증가함을 알 수 있는데 흡착평형에서는 RGP-2(100)이 RGP-2(75)보다도 평형

흡착량이 많은데도 흡착속도는 반대 현상을 나타내고 있다. RGP수지의 물성면에서 보면 희석제의 양을 75 vol % 이상으로 했을 경우는 분말 형태이기 때문에 흡착제의 취급과 경제적인 면에서 희석제의 양을 50 vol %로 했을 경우보다는 경제성이 낮을 것으로 사료된다.

4.8. 우라늄의 흡착속도에서 흡착온도의 영향

Figure 10에 RGP수지에 대한 흡착 속도의 온도 의존성을 고찰하기 위하여 RGP-2(50)에서 25 °C, 35 °C, 45 °C로 변화시키며 회분현탁법으로 실험한 결과를 도시하였다.

Figure 10에서 보면 흡착 평형과 같이 흡착 속도도 흡착 온도가 높을수록 흡착량이 증가함을 알 수 있다. 따라서 인산기를 갖는 MR형 양이온 교환수지(RGP)에 대해 우라늄에 대한 흡착제로서는 가교도가 10 mol %, 희석제의 양을 단량체에 50 vol %로 합성한 RGP-10(50)수지가 우라늄의 흡착 평형량과 흡착속도에서 높은 흡착량과 빠른 흡착 속도를 나타내기 때문에 우수한 흡착제라고 생각된다.

4.9. RGP수지 입자내의 확산 물속 단계

RGP수지의 입자내 우라늄의 확산계수를 구하기 위하여 회분식 교반조에서 흡착온도 25 °C, 초기농도 50 mg/L, 용액 부피 500 mL, 입경 0.163 mm, RGP의 수지량 0.4 g으로 흡착시간의 경과에 따른 우라늄의 농도 변화를 측정하였다. RGP수지의 입자내 우라늄의 확산계수는 흡착속도 모델식을 무차원화한 식 (20)~(35)을 차분화하여 입자내 분할수를 초기에는 161로 시작하여 순차적으로 81, 41로 분할하고 입자내 흡착량 분포 계산은 Saul'yev법[18]에 의해 computer program으로 수치 계산한 결과와 실험결과를 비교하여 구하였다.

확산계수를 구하는 순서는 다음과 같다. (1) 흡착 평형실험으로부터 흡착등온식과 흡착상수를 구한다. 본 흡착계에서는 Langmuir 등온식보다 Freundlich등온식을 더 만족하였으므로 Freundlich등온식과 흡착상수를 적용하였다. (2) 흡착속도 실험에서 외부 물질전달을 무시할 수 있는 교반속도로 행하면 식 (18)의 B는 ∞로 되어 세공내 확산물속으로 가정할 수 있다. (3) 세공확산과 표면확산으로 표현된 무차원식을 수치해법으로 풀어 각각의 τ_p 대 η_L, τ_s 대 η_s

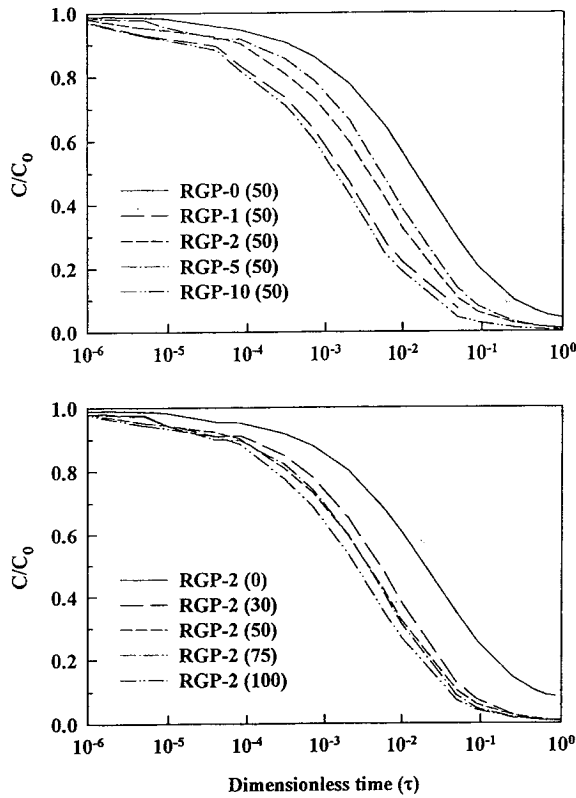


Figure 11. Concentration profiles versus dimensionless time(τ) on Dep.

를 구한다. (4) $\tau_p = \frac{D_{ep} t}{R^2 \omega}$, $\tau_s = \frac{D_{es} t}{R^2}$ 이므로 실행시킨 시간 t 에서 농도 C/C_0 에 대응하는 τ_p , τ_s 를 각각 구한다. (5) 계산된 τ_p 또는 τ_s 값을 시간 t 에 대하여 도시하면 원점으로부터 직선을 얻는다. (6) 이 직선의 기울기로부터 유효 세공확산 계수 (D_{ep})와 유효 표면확산계수 (D_{es})를 식 (36)과 (37)로 결정하였다.

$$D_{ep} = (\text{기울기}) \times R^2 \times \omega \tag{36}$$

$$D_{es} = (\text{기울기}) \times R^2 \tag{37}$$

본 흡착계에서 구한 RGP수지에 대한 우라늄의 확산계수를 Table 2에, 세공 확산모델과 표면 확산모델에 유효 확산계수들을 Figure 11, 12에 도시하였다.

Figure 11, 12에 RGP수지에 대한 우라늄의 흡착과정을 세공 확산모델인 경우와 표면 확산모델인 경우를 가정하여 각 유효 확산계수에 대하여 도시한 결과 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 2에서 RGP수지에 대한 가교도 영향에서 우라늄 흡착에 대한 유효 세공 확산계수 (D_{ep})와 유효 표면 확산계수 (D_{es})는 각각 $0.458 \sim 6.367 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $0.985 \sim 11.59 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이며, 화석재량의 영향에서 우라늄 흡착에 대한 유효 세공 확산계수 (D_{ep})와 유효 표면 확산계수 (D_{es})는 각각 $0.158 \sim 1.507 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 유효 표면 확산계수는 $0.119 \sim 27.63 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로서 유효 세공 확산계수 (D_{ep})가 유효 표면 확산계수 (D_{es})보다도 큰 값을 알 수 있다. 또한 $D_{es}/D_{ep} < 0.291 \times 10^{-6}$ 로서 유효 표면확산 계수가 유효 세공 확산계수에 비하여 아주 작은 값을 가짐을 알 수 있는데 이는 세공확산보다 표면 확산에서의 저항이 크다는 것을 의미하는

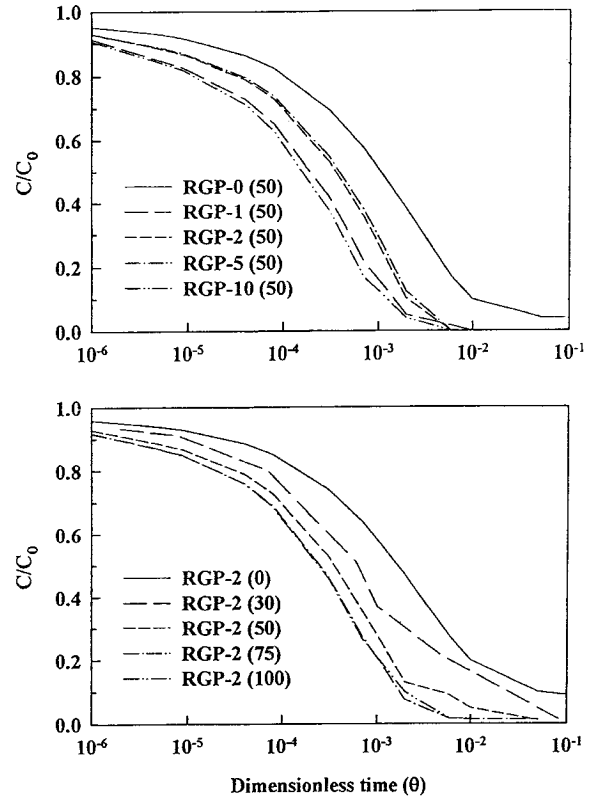


Figure 12. Concentration profiles versus dimensionless time(θ) on Des.

것으로서 RGP수지의 입자내 우라늄의 확산 율속 단계는 표면확산 율속임을 추론할 수 있다.

입자 외부 확산을 나타내는 수용액에서 질산 우라늄의 분자 확산 계수 (D_{AB})는 Saito[22]에 의해 계산한 값이 $1.419 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로서 RGP-2(50), RGP-5(50), RGP-10(50) 및 RGP-2(30)인 경우는 유효 세공확산 계수 (D_{ep})와 질산 우라늄의 분자 확산 계수 (D_{AB})와 비슷한 값을 가지지만 나머지는 유효 표면 확산계수 (D_{es})와 유효 세공 확산계수 (D_{ep})보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

입자내 확산계수인 유효 표면 확산계수 (D_{es})와 분자 확산계수의 비는 $D_{es}/D_{AB} < 0.084 \times 10^{-6}$ 이며, 유효 세공 확산계수 (D_{ep})와 분자 확산계수의 비는 $D_{ep}/D_{AB} < 0.112$ 이상의 값으로 RGP 수지에 대한 우라늄의 확산 저항의 크기는 분자 확산저항 < 세공 확산 저항 < 표면 확산저항의 크기 순서로서 표면 확산저항이 RGP수지에 대한 우라늄의 전체 흡착 과정에서 율속 단계임을 알 수 있다.

RGP-2(50)인 경우에 대해 유효 세공확산 계수 (D_{ep})가 $1.351 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 유효 표면확산 계수 (D_{es})는 $2.058 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로서 다른 연구결과와 비교하면 三宅哲也 등[23]이 인공해수에서 amidoxime 형 수지에 대한 유효 세공확산 계수 $3.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, 許 등[24]이 amidoxime형 수지중 RNH-17.5에서의 유효 세공 확산 계수 $1.26 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 河添邦太郎 등[25]이 황산티타늄으로 조제한 함유 산화티탄(IV)의 유효 세공 확산계수 $0.6 \sim 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, Kanno 등[26]이 밝힌 인공 해수에서 amidoxime형 수지에 대한 유효 세공 확산계수 $3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 Suzuki 등[12,13]이 밝힌 유효 세공 확산계수 $6 \sim 9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값보다는 크며 許 등[27]이 titanium (IV) alkoxide로 합성한 함유 산화티탄(IV)의 최대값인 $2.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 과 거의 같은 값을 나타냄을 알 수 있다.

5. 결 론

해수나 핵폐기물 등에서 미량으로 용존하는 우라늄을 회수하기 위한 유기체 흡착제 개발과 공정의 기초 자료를 얻기 위하여 가교도 및 회석제량을 변화시켜 GMA-DVB공중합체를 현탁중합법으로 합성한 후 공중합체에 인산기를 도입시켜 MR형 양이온 교환수지를 제조하여, 가교도 및 회석제 변화에 따른 우라늄의 흡착평형 및 흡착속도를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) RGP수지에 대한 우라늄의 흡착 평형은 가교도, 회석제량 및 흡착온도 변화 모두 Freundlich 등온식과 Langmuir 등온식으로 잘 나타났으며, 가교도의 영향인 경우 Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 는 55.33~118.56, 0.13~0.22, Langmuir상수 q_m 과 b 는 86.25~207.99, 0.67~1.18, 회석제량의 영향인 경우 Freundlich상수 K 와 $1/n$ 는 46.50~101.32, 0.15~0.19, Langmuir상수 q_m 과 b 는 76.44~160.38이며, 흡착온도 변화인 경우 Freundlich상수 K 와 $1/n$ 는 89.98~112.64, 0.17~0.22, Langmuir상수 q_m 과 b 는 154.35~200.93, 0.73~0.93이었다.

2) RGP 수지에 대한 우라늄의 흡착속도에서 가교도의 영향인 경우 RGP-10(50) > RGP-1(50) > RGP-2(50) > RGP-5(50) > RGP-0(50)이며, 회석제량의 영향인 경우 RGP-2(75) > RGP-2(100) > RGP-2(50) > RGP-2(30) > RGP-2(0) 순으로 흡착속도가 증가하였다.

3) RGP수지에 대한 흡착온도의 영향에서 흡착 온도가 증가함에 따라 흡착량과 흡착속도가 증가하였으며 이때 RGP수지에 대한 우라늄의 흡착열은 $\Delta H = 11$ kcal/mol이었다.

4) RGP수지에 대한 우라늄의 확산저항은 분자확산 < 세공확산 < 표면확산 순이었으며 입자내의 확산 속도는 세공 확산보다 표면 확산이 더 지배적이며, Freundlich 등온식에서 외부 물질전달저항이 없는 영역에서 가교도의 영향인 경우 유효 세공 확산계수 (Dep)와 유효 표면 확산계수 (Des)는 각각 $0.458 \sim 1.555 \times 10^{-5}$ cm²/sec, $0.985 \sim 11.59 \times 10^{-11}$ cm²/sec이며, 회석제량의 영향인 경우 유효 세공 확산계수 (Dep)와 유효 표면 확산계수 (Des)는 각각 $0.158 \sim 1.507 \times 10^{-5}$ cm²/sec, $0.119 \sim 27.63 \times 10^{-11}$ cm²/sec이었다.

참 고 문 헌

1. 古崎新太郎, 케미칼 엔지니어링, 921(1989).
2. H. Egawa, Polymer Processing (Japan), 32, 38(1983).
3. 江川博明, 高分子加工, 38(1986).
4. H. Korniyama, and J. M. Smith, *AIChE J.*, 20, 1110(1974 b).
5. K. Hashimoto, K. Miura and L. S. Nagata, *J. Chem. Eng. Japan*, 8, 367(1975).
6. M. Suzuki and K. Kowazoe, Seisankenku, *J. Inst. Ind. Sci. University of Tokyo*, 26, 275(1974).
7. M. Suzuki and K. Kowazoe, Seisankenku, *J. Inst. Ind. Sci. University of Tokyo*, 26, 295(1974).
8. I. Neretnieks, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 107(1976 a).
9. I. Neretnieks, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 465(1976 b).
10. T. Hirotsu, S. Katoh and K. Sugasaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983(1986).
11. T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaki, N. Takai, M. Seno and T. Itagaki, *Sep. Sci. Technol.*, 23, 49(1988).
12. M. Suzuki, T. Fuji and S. Tanaka, Rep. Spec. Proj. Res. energy, 49(1987).
13. M. Suzuki, K. Chihara, M. Fujimoto, H. Yagi and A. Wada, *Bull. Soc. Seawater Sci. Japan*, 39, 152(1985).
14. K. Uezu, K. Saito, T. Hori, S. Furusaki, T. Sugo and J. Okamoto, *J. Atom Energy Soc. Japan*, 30, 359(1988).
15. P. Guzman, I. Ortiz and A. Irablen, *IEC Proc. Des. Dev.*, 25, 771(1986).
16. J. M. Loureiro, C. A. Costa and A. Z. Roudrigues, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 1115(1988).
17. 許光善, 辛世建, 공업화학, 9, 5(1998).
18. 三浦孝一, 分離技術, 13, 340(1983).
19. 丹保憲仁, 高由哲男, 福原英夫, 湯淺 晶, 水道協會雜誌, 8, 496(1976).
20. 湯淺晶, 丹保憲仁, 水道協會雜誌, 14, 520(1978).
21. T. Hori, S. Furusaki, T. Sugo and J. Okamoto, *Nippon Kagaku Kaishi*, 6, 1071(1987).
22. K. Saito and T. Miyauchi, 化學工學論文集, 7, 545(1981).
23. 三宅哲也, 武田邦彦, 池田章彦, 表面, 20, 21(1982).
24. 許光善, 徐吉德, 化學工學, 29, 1, 63(1991).
25. 河添邦太朗, 本正彦, 化學工學 論文集, 9, 159(1983).
26. M. Kanno, *J. Atom Energy Soc. Japan*, 23, 36(1981).
27. 許光善, 徐吉德, 金鐘現, 化學工學, 28, 303(1990).