

함수 산화티탄(IV)에 의한 우라늄의 흡착

서길덕 · 김종현* · 허광선

부산대학교 공과대학 화학공학과

*경남전문대학 화학공학과

(1989년 10월 25일 접수, 1990년 5월 1일 채택)

Adsorption of Uranium by Hydrus Titanium(IV) Oxides

Gil-Duk Suh, Jang-Hyon Kim* and Kwang-Sun Hea

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

*Dept. of Chem. Eng., Kyoung Nam Junior College

(Received 25 October 1989; accepted 1 May 1990)

요 약

해수 중에 용존하고 있는 우라늄 채취용 흡착제 개발과 공정의 기초자료를 얻기 위하여 출발물질인 titanium(IV) alkoxides 을 가수분해 온도별로 제조하여 얻은 함수 산화티탄(IV)을 그의 물성과 우라늄의 흡착량, 흡착평형과 흡착과정의 유속단계, 유효 세공용적 확산계수 등을 측정하였다.

흡착제의 물성은 가수분해 온도, 출발물질에 따라 영향이 있었으며, titanium(IV) alkoxides 중에서 높은 가수분해 온도로 TTPO 에 의해 조제된 함수 산화티탄(IV)이 TTPO 와 TTBO 로 조제한 것보다 우라늄 흡착제로서 가장 우수한 흡착능을 보였으며, 조제시의 가수분해 온도와 흡착온도가 증가할수록 흡착량이 증가하였다.

우라늄에 대한 흡착 평형관계는 Freundlich 등온식을 따르며, 흡착열은 흡열반응이었고, 이 때 Freundlich constant(1/n), 흡착열 및 활성화에너지는 각각 0.11-0.28, 1.11-7.54 kcal/mol, 0.96-1.97 kcal/mol 범위이었다.

함수 산화티탄(IV)에 대한 우라늄의 흡착과정은 세공용적 확산속도이며, 유효 세공용적 확산계수는 7.5×10^{-7} - 2.24×10^{-5} cm²/sec 범위이었다.

Abstract — In order to develop an effective adsorbent for the recovery of dissolved uranium in sea water, hydrus titanium(IV) oxides were prepared by the hydrolysis of titanium(IV) alkoxides under aqueous alkaline solution. Effects of hydrolysis temperature on the adsorptive characteristics of adsorbents were investigated in terms of the physical properties of adsorbents and the mechanism of adsorption.

The physical properties of hydrus titanium(IV) oxides are dependent on starting material and hydrolysis temperatures.

Hydrus titanium(IV) oxide prepared by TTPO at high hydrolysis temperature was more effective for the adsorption of uranium than that prepared by either TTPO or TTBO.

The amount of uranium adsorbed on hydrus titanium(IV) oxides increased with rising hydrolysis and adsorption temperature.

Adsorption equilibrium relation and heat of adsorption for uranium were correlated with Freundlich equation and

endothermic process respectively.

Freundlich constant($1/n$), heats of adsorption and activation energy values were ranged 0.11–0.28, 1.11–7.54 kcal/mol and 0.96–1.97 kcal/mol respectively.

The mechanism of adsorption of uranium on hydrous titanium(IV) oxides were elucidated as intraparticle diffusion controlling, an effective pore volume diffusivities were ranged of 7.5×10^{-7} – 2.24×10^{-5} cm²/sec.

1. 서 론

세계 각국에 있어서 장래 석유의 대체 에너지로서 원자력에 의존하는 비율이 점차 증가하고 있으며, 이에 필요한 우라늄 자원의 탐사가 계속되어 확인 매장량이 증가하고 있으나 장래의 수요를 만족시키기에는 충분하지 못하며, 멀지않아 핵연료인 우라늄의 확보가 중요한 자원문제로 대두될 것이다[1-3].

해수 중에는 비록 저농도(약 3 ppb)이지만 총량으로 보면 약 40억톤이라는 막대한 우라늄이 용존하고 있으므로 일찍부터 세계각국, 특히 일본에서는 해수로부터 우라늄을 회수하기 위한 많은 연구가 활발히 진행되어 왔으며 거의 실용화 단계에 있는 실정이다. 해수 중의 우라늄은 거의 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 로서 존재하고 있기 때문에 선택성이 큰 채취방법의 개발이 시급히 요청되고 있으며, 해수 중의 우라늄을 회수하는 방법으로서, 현재 흡착법이 가장 적합하다고 알려져 있다. 흡착법에 의한 최대 과제는 고농도의 많은 이온 중에서 극미량으로 존재하는 우라늄만을 선택적으로 채취하는 흡착제의 개발이다[4-8].

Ogata와 Kakikana[4]는 1969년 Ti, Al, Mg, Ca, Si, Pb, Sn 등의 수화물, 산화물, 황화물 등 약 50여종의 화합물에 대하여 우라늄 흡착성을 비교 검토한 결과 함수 산화티탄(IV)이 가장 성능이 좋음을 밝혔으며, 그 후 함수 산화티탄(IV)의 물성에 관한 연구로서 Bonsack[9]은 함수 산화티탄(IV)의 조제 pH와 표면특성을 고찰하였으며, Maki[10]은 함수 산화티탄(IV)의 화학조성, 비표면적 및 세공용적, 결정화도 등에 미치는 조제 pH의 영향을 검토하여 이들 물성과 우라늄 흡착성과의 관계를 고찰하였고, Ooi 등[11]은 염화티탄(IV) 용액에 암모니아수로 실온에서 모액의 pH가 3-8.7이 되도록 가하여 함수 산화티탄(IV)을 조제하였으며, 그 표면물성 및 세공구조와 우라늄 흡착성과의 관계에 대하여 연구하였고, Yamashita 등[12]은 염화티탄(IV) 용액을 암모니아수로 가수분해하였으며, 모액의 pH와 가수분해 온도에 따른 함수 산화티탄(IV)을 조제하여 함수 산화티탄(IV)의 물리적 특성과 우라늄 흡착성을 고찰한 결과 조제시의 pH보다는

조제온도의 영향이 더 크다고 밝혔다.

우라늄 흡착용량에 있어서 Ogata[4]는 천연 해수에서 우라늄 흡착량이 $1550 \mu\text{g-U/g-Ti}$ 이었음을 보고하였으며, Kanno[13], Ogata[4] 및 Kawazoe와 Fujimoto[14]는 흡착 등온선이 Freundlich 식을 따르며 또한 흡착속도가 상당히 느려 평형 도달까지는 수일간 걸리지만 흡착제의 크기가 작으면 작을수록 흡착속도가 빠르다고 밝히고 있다.

그러나 함수 산화티탄(IV) 조제시의 조제온도에 따른 물성과 우라늄의 흡착특성 특히 흡착 율속단계에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 해수 중의 용존 우라늄을 회수하는 공정의 기초자료를 얻기 위하여 출발물질로서 titanium(IV) alkoxides (titanium tetrapropoxide, titanium tetrabutoxide, titanium tetraisopropoxide)를 사용하고 암모니아수로 최종 pH를 8로 일정하게 하고 가수분해 온도를 각각 다르게 하여 흡착제인 함수 산화티탄(IV)을 제조하고, 이에 대한 우라늄의 평형 흡착량과 흡착속도에 미치는 가수분해 온도와 alkyl 기의 영향을 함수 산화티탄(IV)의 물성과 세공구조와 관련하여 고찰하였으며, 또 흡착 율속단계와 입자내 유효 세공용적 확산계수를 측정 비교하였다.

2. 이 론

입자내 흡착질의 확산은 대체로 세공확산과 표면확산으로 나누어지고, 세공확산의 driving force는 세공내의 흡착물질의 농도에 관계되고, 표면확산의 driving force는 세공벽에서 흡착량의 구배에 관계되므로 회분계 액농도 변화곡선의 기초식을 얻기 위해 흡착제 입자는 구형, 입자내 세공구조는 균일, 입자표면에서의 물질전달 저항은 무시, 입자내 세공에서의 축적을 무시, 흡착속도가 확산속도보다 아주 빨라서 세공내의 흡착질과 세공벽에서의 흡착질 사이에는 평형이 유지된다고 가정하면 식 (1)과 같이 얻어진다.

$$\rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ep} \left(\frac{\partial^2 C_{Ar}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right)$$

$$+ \rho_p D_{es} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

표면확산이 유효인 경우

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{es} \left(\frac{\partial^2 q^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2)$$

초기조건과 경계조건은

$$t=0, 0 \leq r < R, q=0 \quad (3)$$

$$t=0, r=R, q=0 \quad (4)$$

$$t>0, r=0, \frac{\partial q}{\partial r}=0 \quad (5)$$

$$t>0, r=R, \frac{3D_{es}m}{R} \left(\frac{dq}{dC_{Ar}} \right) \frac{\partial q}{\partial r} = -V \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6)$$

세공확산이 유효인 경우

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_{ep}}{\rho_p} \left(\frac{\partial^2 C_{Ar}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right) \quad (7)$$

초기조건과 경계조건은

$$t=0, 0 \leq r < R, C_{Ar}=0 \quad (8)$$

$$t=0, r=R, C_{Ar}=C_{Ao} \quad (9)$$

$$t>0, r=0, \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r}=0 \quad (10)$$

$$t=0, r=R, \frac{3D_{ep}m}{R\rho_p} \left(\frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right) = -V \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} \quad (11)$$

위 식을 무차원화하여 Saul'yev 수치해법[15]에 의하여 해석되며, 실험 data와 맞추어서 얻어진 최적해로부터 표면확산 계수와 세공확산 계수를 구한다.

3. 실험

3-1. 함수 산화티탄(IV)의 조제

흡착제로 사용된 함수 산화티탄(IV)은 일정온도로 유지된 항온조내의 삼구 플라스크에 titanium tetrapropoxide[TTPO, $(CH_3CH_2CH_2O)_4Ti$, Fluka AG] 100 ml에 증류수 500 ml를 넣은 다음 3시간 동안 교반하면서 7% 암모니아수를 가하여 용액의 pH가 8로 유지되도록 조정한다. 생성된 백색침전의 속성을 위하여 다시 24시간 같은 온도로 유지한다. 생성된 백색 침전을 데칸테이션으로 충분히 수세 여별하고, 약 24시간 100°C에서 열풍 건조한 다음 얻어지는 함수 산화티탄(IV)을 ball mill로 분쇄하여 sieving하고 다시 100°C에서 24시간 열풍 건조시켜 데시케이터에 보관하여 흡착제로 사용하였다. Titanium tetraisopropox-

ide[TTIPO, $((CH_3)_2CHO)_4Ti$, Fluka AG]와 titanium tetrabutoxide[TTBO, $CH_3(CH_2)_3O)_4Ti$, Fluka AG]가 원료인 경우도 위와 같은 방법으로 흡착제를 조제하였으며, 조제한 함수 산화티탄(IV)을 각각의 가수분해 온도에 따라 titanium tetrapropoxide의 경우에는 PT-20, PT-30, PT-50, PT-70, titanium tetraisopropoxide의 경우에는 IT-20, IT-30, IT-50, IT-70, IT-90 그리고 titanium tetrabutoxide의 경우에는 BT-20, BT-40, BT-60, BT-80 등으로 표시하였다.

3-2. 흡착제의 물성측정

흡착제의 비표면적(BET 표면적) 측정은 석영 스프링식 중량흡착장치를 사용하여 50°C에서 30분간 감압 건조시킨 후 -196°C에서의 질소 흡착법으로 측정하였으며, 세공분포는 Dollimore 법[16]에 따라 계산기 programming으로 계산하였으며, 또한 흡착제의 밀도는 pycnometer를 사용하여 측정하였다.

함수 산화티탄(IV)의 결정화도는 X-선 회절기(Rigaku, Geiger Flex-D/NaX)로써 scan speed 8/min 15 mv(Cuka)의 조건에서 행하였다.

3-3. 우라늄의 흡착

흡착속도는 회분현탁법으로 행하였으며, 흡착 평형실험은 100 ml 용량의 갈색병에 50 ppm의 질산우라늄 $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, Fluka GR]용액 40 ml와 소정량의 함수 산화티탄(IV)을 넣고, 24시간 동안 65 rpm의 shaking speed로 흡착 평형되게 하였다. 그 후 내용물을 millipore filter로 여별하고 여액 중의 잔존 우라늄 농도를 Arosenazo III $[C_{22}H_{16}As_2N_4Na_2O_{11}S_2]$, Fluka GR]를 발색제로 하는 비색법[17]으로 UV-spectrophotometer(CECIL-594)를 이용하여 650 nm에서 측정하였으며, 다음 식에 따라 평형 흡착량을 구하였다.

$$q_{\infty} = \frac{(C_0 - C_{\infty}) \cdot V}{m} \quad (12)$$

여기서 C_0 는 초기농도, C_{∞} 는 평형농도, V 는 용액의 부피, m 은 함수 산화티탄(IV)의 무게이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 함수 산화티탄(IV)의 물성

4-1-1. 함수 산화티탄(IV)의 물리적 특성

Table 1. Physical properties of adsorbents

Sample	S (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	ρ_t (g/cm ³)	ρ_p (g/cm ³)	\bar{r} (Å)	ϵ_p (-)
PT-20	161.2	0.077	2.063	1.780	9.56	0.121
30	173.3	0.093	2.077	1.749	10.75	0.139
50	268.4	0.162	2.310	1.681	12.05	0.214
70	339.1	0.196	2.385	1.624	11.56	0.241
IT-20	141.4	0.216	1.998	0.659	22.32	0.124
30	163.6	0.247	1.559	0.889	30.21	0.180
50	199.7	0.241	1.516	0.901	24.14	0.178
70	162.3	0.234	1.511	0.896	28.82	0.173
90	130.4	0.247	1.654	0.851	37.95	0.174
BT-20	188.2	0.190	1.210	1.592	20.19	0.231
40	148.2	0.196	1.180	1.543	26.99	0.233
60	141.5	0.123	1.300	1.505	16.96	0.162
80	150.2	0.152	1.230	1.481	17.31	0.160

Titanium(IV) alcoxides 을 가수분해하여 함수 산화티탄(IV)을 조제한 후 각 시료(100-120 mesh)에 대한 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 TTPO를 가수분해하여 조제한 함수 산화티탄(IV)은 가수분해 온도가 증가함에 따라 비표면적, 세공용적과, 입자의 진밀도와 공극률은 증가한 반면 입자의 겉보기밀도는 오히려 감소함을 보이고, TTIPO를 가수분해한 경우 비표면적은 50°C까지는 증가하다가 50°C 이상에서는 감소하고 세공용적, 공극률, 입자의 진밀도 및 겉보기밀도는 가수분해 온도 20°C를 제외하고는 거의 같은 값을 가지며, TTBO를 가수분해한 경우 가수분해 온도가 증가함에 따라 비표면적, 입자의 겉보기밀도와 공극률은 감소하는 경향을 나타내는 반면 세공용적과 입자의 진밀도는 불규칙적이며, 공극률은 가수분해 온도가 낮은 경우는 TTPO와 거의 같은 값을 가지고 가수분해 온도가 높을 경우 TTIPO와 같은 값을 가짐을 알 수 있다.

본 연구에서 titanium(IV) alcoxides를 가수분해하여 얻은 함수 산화티탄(IV)의 비표면적을 다른 연구결과와 비교하면 Maki[10] 및 Ooi 등[11]은 pH가 높게 되면 비표면적이 증가하는 경향을 나타내고, Bonsack[9]은 pH 6에서 최대의 비표면적을 나타낸다고 보고하였으나, Bonsack[9]은 황산티탄(IV)과 NaOH을, Maki[10]는 황산티탄(IV)과 NH₄OH, Ooi 등[11]은 염화티탄(IV)과 NH₄OH을 사용하였기 때문이라 생각되며, Bonsack[9]은 비표면적에 영향을 미치는 것은 Na⁺이온이라고 하였고, Maki[10]와 Ooi 등[11]은 NH₄⁺는 비표면적에 그다지 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.

본 실험에서는 함수 산화티탄(IV) 조제시의 출발물질과 가수분해 온도에 따른 물리적 특성변화를 알고자 한 것이다. 가수분해 온도가 증가함에 따라 반응은 격렬하게 진행될 것으로 여겨져 가수분해로 생성되는 alcohol은 겔로부터 급속히 방출되면서 세공반경은 크게 될 것이다. 또, 세공용적은 결정화도에도 관계가 있는 것으로 추측된다. 이 때 alkyl기의 탄소수가 적은 경우에는 탄소수가 많은 경우보다 세공반경이 감소할 것이며, 같은 탄소수의 경우에는 alkyl기가 곁가지형(branch)로 된 경우와 직쇄형으로 된 경우에 비표면적, 세공반경 및 결정화도는 상이함을 알 수 있었다. 따라서 함수 산화티탄(IV)의 물리적 특성(세공분포, 세공용적, 비표면적, 결정화도, 밀도, 공극률)은 출발물질 및 조제조건(모액의 pH, 가수분해 온도)에 따라 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

4-1-2. X-선 회절

Titanium(IV) alcoxides로 가수분해하여 함수 산화티탄(IV)을 조제한 후 가수분해 온도에 따른 X-선 회절도를 Fig.1에 각각 나타내었다. Fig.1에서보면 TTPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 경우에는 가수분해 온도에 관계없이 peak가 나타나지 않는 것으로 보아 가수분해 온도와는 무관하게 무정형임을 알 수 있으며, TTIPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 경우에는 가수분해 온도가 상승할수록 점차 peak가 증가하는 것으로 보아 가수분해 온도가 높을수록 결정화도가 커짐을 알 수 있어 그 결정구조가 anatase임이 확인되었다. TTBO로 조제한 함수 산화티탄(IV)인 경우는 가수분해 온도가 40°C까지는 peak가 없는 것으로 보아 무정형임을 알 수 있는 반면 가수분해 온도가 60°C

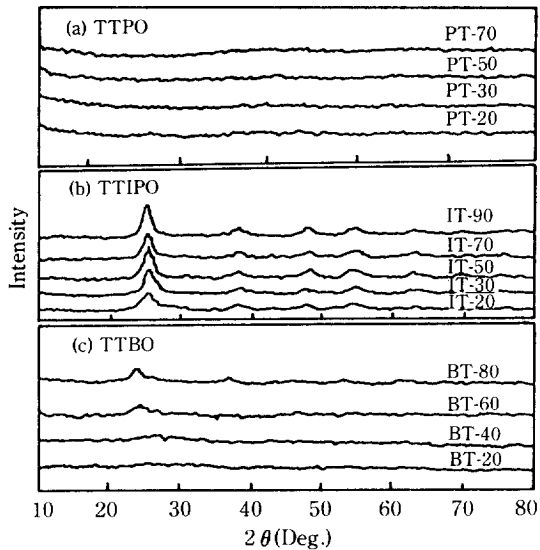


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of hydrous titanium(IV) oxides.
(a) TTPO, (b) TTIPO, (c) TTBO

이상으로 증가하면 점차 peak 가 커져 결정화도가 증가하며, 이 때의 결정구조는 $2\theta = 25.8^\circ$ 에서 anatase임을 알 수 있다. 따라서 가수분해 온도가 높아짐에 따라 결정화도가 커짐을 알 수 있으며, 이 결과는 함수 산화티탄(IV)의 물리적 특성에서 언급한 바와 같이 일치한다.

Maki[10]는 출발 원료로서 염화티탄(IV)을 사용할 경우 rutile 형, 황산티탄(IV)을 사용할 경우 anatase 형, 또한 이들 혼합형일 경우 anatase 형으로 되며 가수분해 온도를 높이면 anatase 화가 촉진된다고 밝히고 있다.

본 연구에서도 출발물질에 따라 결정화도가 다르며 TTIPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)인 경우 가수분해 온도가 높을수록 결정화도가 촉진됨을 알 수 있는데 이는 Maki[10]의 결과와 일치하며, TTBO로 조제한 함수 산화티탄인 경우는 Ooi 등[11]이 염화 티탄(IV) 용액을 암모니아수로 pH 8, 25°C에서 조제한 경우 무정형으로 보고하였으며, 이 결과와도 일치한다.

4-1-3. 평균 세공반경

각 시료의 평균 세공반경(\bar{r})은 비표면적(S)과 세공용적(V_p)으로부터 $\bar{r} = 2 \cdot V_p / S$ 식을 사용하여 계산한 결과를 Table 1에, 세공반경에 따른 누적 세공용적을 Fig. 2에 각각 시도하였으며 세공분포해석은 Mikhail 등[21]이 제안한 방법으로 행하였다. Fig. 2의 (c)에서 보면 TTPO로 조제된 함수 산화티탄(IV)의 경우

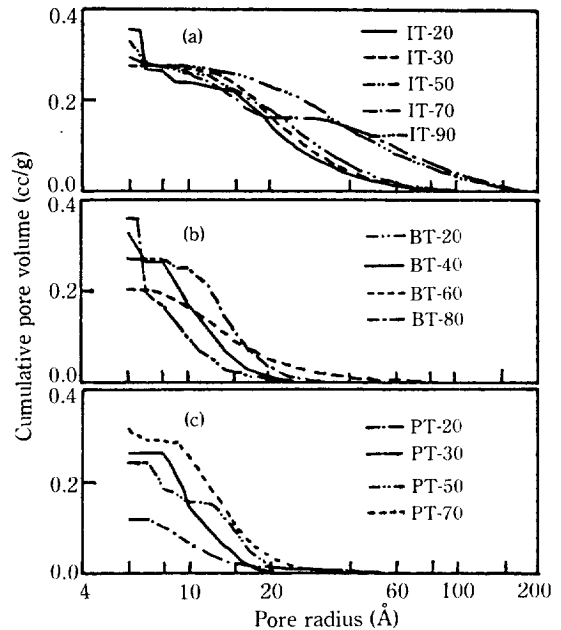


Fig. 2. Pore volume distribution of hydrous titanium(IV) oxides.
(a) TTIPO, (b) TTBO, (c) TTPO

세공분포가 대부분 6-20Å 범위에 있는 micropore로서 가수분해 온도가 증가함에 따라 micropore에서 mesopore 분포를 이루고 있는 것을 알 수 있다. (a)에서 보면 TTIPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 경우는 세공분포가 6-200Å 범위인 micropore에서 mesopore를 가지고 있으며, 가수분해 온도가 증가함에 따라 세공분포는 mesopore를 많이 가진다. 또 (b)에서 보면 TTBO로 조제한 함수 산화티탄(IV)은 가수분해 온도가 40°C 이하인 경우는 TTPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 세공분포와 비슷하나, 40°C 이상에서는 TTIPO에서 조제한 함수 산화티탄(IV)의 세공분포와 비슷하게 됨을 알 수 있다.

따라서 TTPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 경우는 주로 micropore을 가지며, TTBO 및 TTIPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)은 micropore에서 mesopore를 가짐을 알 수 있다. Table 1에서 보면 가수분해 온도가 증가함에 따라 평균 세공반경이 증가함을 알 수 있으며, 특히 anatase 결정으로 된 TTIPO의 평균 세공반경이 무정형으로 된 TTPO의 평균 세공반경보다 크다는 것을 알 수 있고 TTBO인 경우 TTIPO와 TTPO 사이의 평균 세공반경을 가짐을 알 수 있다.

무정형인 경우 세공구조는 명확하지는 않지만 -Ti

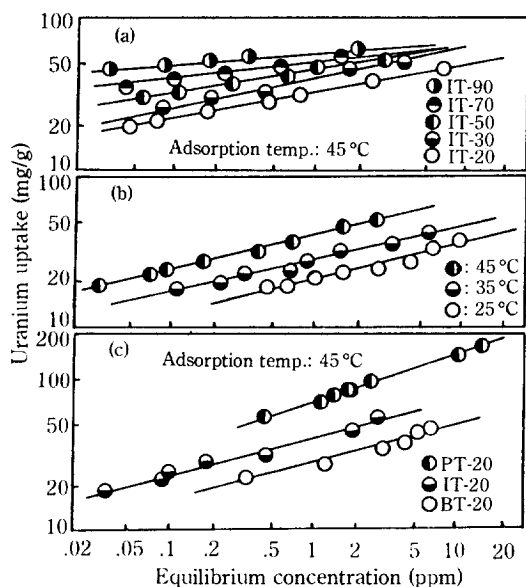


Fig. 3. Freundlich isotherms of hydrous titanium (IV) oxides.

(a) various hydrolysis temp. at adsorption temperature 45°C

(b) various adsorption temperature at PT-20

(c) various adsorbents at adsorption temperature 45°C

-O-Ti-결합이 가교되어 3차원의 망상구조를 형성하고 있기 때문에 대부분이 20Å 이하인 micropore을 가진다고 생각되며, anatase인 경우의 세공은 거의가 미소 입자간의 공극에 상당한다고 추측되어, 대부분의 입자 세공은 mesopore을 이루고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 세공구조는 결정의 형태, 출발물질, 가수분해 온도 등에 의존함을 알 수 있다.

4-2. 우라늄의 흡착평형

4-2-1. 평형 흡착량과 흡착등온선

Titanium(IV) alkoxides로 가수분해 온도에 따라 제조한 함수 산화티탄(IV)을 우라늄에 대한 흡착등온선을 Freundlich식에 따라 plot한 것 중 대표적으로 흡착온도 및 가수분해 온도별로 Fig.3에 도시하였다.

Fig.3에서 보면 TTPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)은 모두 가수분해 온도가 증가함에 따라 우라늄의 평형 흡착량이 증가함을 알 수 있으며, TTIPO와 TTBO로 조제한 함수 산화티탄(IV)도 같은 경향이었으며, 같은 가수분해 온도에서는 TTPO>TTIPO>TTBO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 순으로 흡착량이 많음을 알 수 있었다. 또한 흡착온도가 높을수록 우라늄 흡착량이 증가함을 알 수 있는데, 이는 Kanno

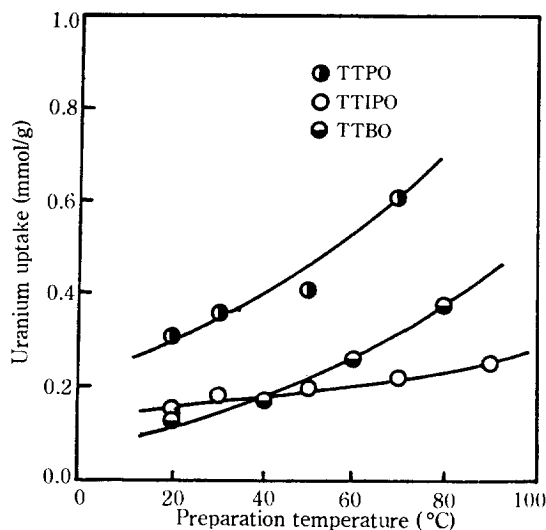


Fig. 4. Effects of preparation temperature on amount of uranium adsorbed at equilibrium concentration 1 ppm.

[13], Ogata와 Kakikana[4] 및 Yamashita 등[12]의 결과와도 일치하며, 일반적으로 물리 흡착계에서는 흡착온도가 높을수록 흡착량이 감소한다. 그러나 본 흡착계에서는 완전히 반대현상을 나타내고 있는 것으로 보아 함수 산화티탄(IV)에 대한 우라늄 흡착은 물리 흡착이 아닌 복잡한 화학 흡착이 일어난다고 생각된다.

Fig.4에서 보면 모든 흡착등온선이 Freundlich 식으로 잘 표현됨을 알 수 있으며, 이를 최소자승법으로 구한 Freundlich 상수 K와 1/n의 값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면 가수분해 온도가 높으면 높을수록 K 값은 증가하는 반면 1/n 값은 감소하였고 또 흡착온도가 높으면 높을수록 K 값은 증가하나, 1/n의 값은 거의 같은 값을 나타내고 있다.

여기서 1/n 값은 염화티탄(IV)로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 문헌치[13] 0.47-0.66, 황산티탄(IV)으로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 문헌치[18] 0.6-0.7, 황산티탄(IV)을 요소법으로 조제한 함수 산화티탄(IV)에 대한 문헌치[14] 0.21-0.40의 값보다 비교적 작은 값을 나타내고 있다.

4-2-2. 우라늄 흡착량과 물리적 특성

흡착온도 45°C에서의 평형농도 1ppm에 대한 우라늄의 평형 흡착량을 가수분해 온도에 따라 Fig.4에 도시하였다. Fig.4에서 보면 각 시료 모두 가수분해 온도가 증가함에 따라 우라늄 흡착량이 증가함을 알 수 있으며, 특히 PT-70인 경우 흡착량이 0.61 mmol/g,

Table 2. Freundlich constants obtained from the experiments

	25 °C		35 °C		45 °C	
	K	1/n	K	1/n	K	1/n
PT-20	32.457	0.286	32.277	0.270	72.678	0.262
30	43.251	0.253	53.210	0.245	86.099	0.232
50	70.550	0.181	77.804	0.196	98.351	0.161
70	83.157	0.151	96.605	0.162	117.308	0.147
IT-20	21.15	0.23	28.14	0.23	38.45	0.21
30	23.85	0.16	29.66	0.15	39.16	0.16
50	35.05	0.13	42.54	0.16	52.32	0.15
70	39.16	0.14	45.89	0.13	48.98	0.13
90	42.92	0.11	53.82	0.12	55.89	0.11
BT-20	23.44	0.16	26.71	0.17	31.76	0.17
40	27.90	0.12	33.15	0.16	41.80	0.20
60	51.58	0.19	54.25	0.17	51.96	0.19
80	77.82	0.12	78.90	0.13	94.46	0.14

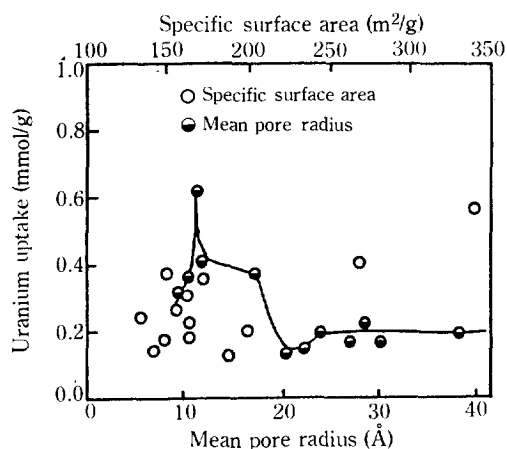


Fig. 5. Effects of mean pore radius and specific surface area on uranium uptake of hydrous titanium(IV) oxides.

IT-70인 경우 흡착량이 0.25mmol/g, BT-80인 경우 0.38mmol/g으로서 TTPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)이 가장 우수한 우라늄 흡착제임을 알 수 있다. 또 가수분해 온도가 20°C일 때 평형 흡착량은 TTPO>TTIPO>TTBO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 순으로 되었지만 가수분해 온도가 70°C일 때는 TTPO>TTBO>TTIPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)의 순으로 평형 흡착량이 증가됨을 알 수 있다.

Fig.5에는 우라늄의 흡착량을 평균 세공반경과 비표면적에 대하여 도시하였다. 여기서 보면 평균 세공반경이 10-20Å 범위일 때의 흡착량이 20Å 이상에서의 흡착량보다 많음을 알 수 있고, 또한 비표면적이 증가함

에 따라 우라늄 흡착량이 증가하여, 평형 흡착량과 비표면적이 직접적인 상관관계가 있음을 알 수 있는데, Ooi[11]가 밝힌 최적평균 세공반경 18Å과 거의 일치한다.

따라서 함수 산화티탄(IV)의 세공반경이 10-20Å, 비표면적이 클수록 우라늄 채취용 흡착제로서 유망하다고 생각된다.

4-2-3. 흡착열

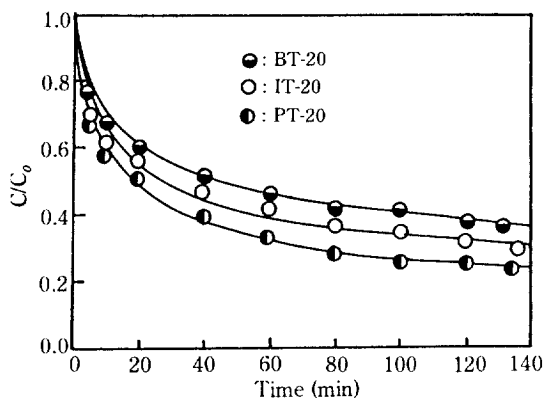
Titanium(IV) alkoxides법 함수 산화티탄(IV)에 대한 우라늄 흡착의 특이성을 enthalpy 변화(ΔH)로 검토하기 위하여 평형흡착 data로부터 구한 분배계수 K와 흡착온도를 plot 하여 직선의 기울기로부터 Van't Hoff 식을 이용하여 ΔH 를 구하였으며, 모든 시료에 대한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 흡착열은 가수분해 온도에 따라 상이하나 1.1-7.54kcal/mol로서 비교적 높은 흡열값을 가지며, 그 중 TTPO인 경우는 다른 경우보다 더 높은 흡착열을 가진다. 일반적으로 물리 흡착계에서는 발열반응인 반면 함수 산화티탄(IV)에 대한 우라늄의 흡착은 높은 흡열을 수반하는 반응임을 알 수 있는데 이는 흡착활성이 큰 site에서 흡착이 일어난다고 생각된다.

Yamashita 등[12, 19]은 함수 산화티탄(IV)에 의한 우라늄과 K⁺의 흡착특이성을 고찰한 결과 K⁺ 흡착의 ΔH 는 -3.4kcal/mol의 발열과정으로서 이온 교환적 반응이나 우라늄 흡착에 대한 ΔH 는 11.1kcal/mol로서 매우 큰 흡열과정과 복잡한 화학반응을 수반하는 비이온 교환적 과정이라고 추론하였으며,

Table 3. Heat of adsorption and activation energy of pore volume process

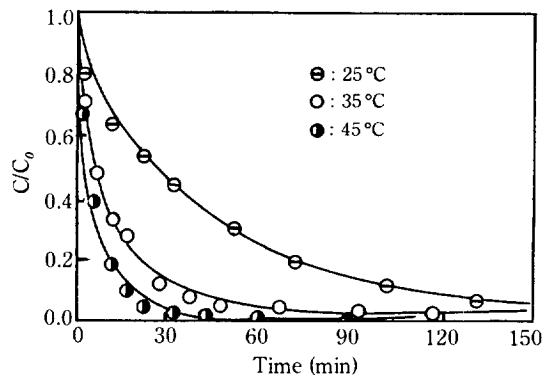
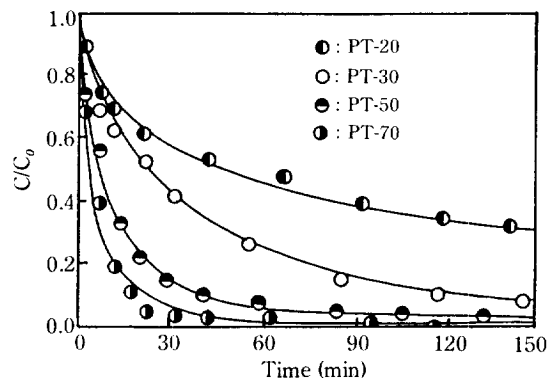
Sample	Heat of adsorption (kcal/mol)	Activation energy (kcal/mol)
PT 20	7.54	0.53
30	6.46	1.31
50	3.11	1.97
70	5.35	0.96
IT 20	2.48	0.41
30	2.28	0.75
50	1.66	0.37
70	1.11	0.70
90	1.97	0.60
BT 20	3.62	0.22
40	2.74	0.72
60	5.65	0.52
80	5.32	0.68

**Fig. 6. Adsorption rate of various hydrous titanium(IV) oxides (Adsorption temp.: 25°C).**

Takemaka 등[20]은 titanium isopropoxide로부터 얻은 함수 산화티탄(IV)에 대한 AsO_4^{3-} 의 흡착에서 ΔH 가 1.62 kcal/mol의 흡열과정을 수반하는 비이온 교환적이라고 밝히고 있다. 따라서 alkoxides법 함수 산화티탄(IV)에 대한 우라늄의 흡착에서도 복잡한 화학반응을 수반하는 비이온 교환적 과정임을 추론할 수 있다.

4-3. 흡착속도

각 함수 산화티탄(IV) 1g을 우라늄 초기농도가 50 ppm인 질산 우라닐 용액 400 ml에 넣고 일정한 교반 속도에서 회분현탁법으로 우라늄의 흡착속도를 측정된 결과들을 대표적으로 흡착온도 25°C, 가수분해 온도

**Fig. 7. Adsorption rate at various adsorption temperatures (PT-70).****Fig. 8. Adsorption rate at various preparation temperatures (Adsorption temp.: 45°C, Initial conc.: 50 ppm).**

20°C에서 조제한 각 함수 산화티탄(IV)에 대해 Fig. 6, PT-70을 흡착온도에 대해서는 Fig. 7, 흡착온도 45°C에서 TTPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)을 가수분해 온도에 대해서는 Fig. 8에 도시하였다.

Fig. 6에서 보면 TTPO로 조제한 함수 산화티탄(IV)이 TTPO와 TTBO로 조제한 함수 산화티탄(IV)보다 흡착속도가 빠른 것을 알 수 있으며, 각 시료 모두 평형 흡착량과 마찬가지로 흡착온도가 높을수록, 또 가수분해 온도가 높을수록 흡착속도가 빠르다는 것을 Fig. 7, 8에서 알 수 있다.

우라늄의 흡착과정의 율속단계가 세공화산인지 표면 화산인지를 결정하기 위하여 흡착속도 이론식을 수치계산하여 그 결과를 실험결과와 비교 검토하였다.

본 흡착계에서는 온도변화에 의한 가역성이 없는 점과 복잡한 화학 흡착이라는 점에서 표면화산 율속이기 보다는 세공화산 율속이라고 가정하여 해석을 행하였

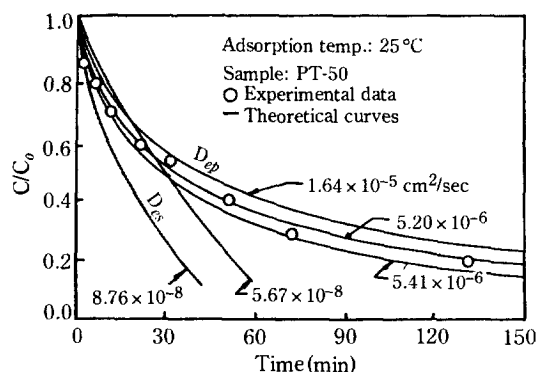


Fig. 9. Adsorption and calculated curve for estimation of pore diffusion coefficients.

다. 수치계산은 외부액 경막저항을 무시하고 흡착속도 이론식을 무차원화한 다음 이들 식을 차분화하고 입자 내 분할수를 40, 입자내 흡착량 분포 계산에 의한 Saul'yev 법[15]에 기준한 programming으로 유효 확산 계수를 구하였다.

Fig. 9에 세공확산 율속인 경우와 표면확산 율속인 경우의 수치 계산결과 및 실험결과를 각 시료에 대해서 비교하였는데, 여기서 보면 세공확산 율속으로 가정한 결과가 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있으며, 각 시료의 세공확산 율속인 경우에 유효 세공확산 계수(D_{ep})를 시행오차범위로 구한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 흡착온도가 45°C, 조제온도가 70°C에 대해서 세공확산 계수는 TTPO > TTBO > TTIPO로 조제한 합수 산화티탄(IV)의 순으로 크다는 것을 알 수 있으며, 또 흡착온도가 증가하고 가수분해 온도가 증가할수록 세공 확산계수는 대체적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다.

본 흡착계에서 구한 세공확산 계수가 황산티탄(IV)으로 조제된 합수 산화티탄(IV)[14]에 대한 우라늄 흡착에서의 세공확산 계수 값 0.6×10^{-6} - 1.6×10^{-6} cm²/s 보다 크다는 것을 알 수 있으며, 이것은 합수 산화티탄(IV)을 조제시 출발물질이 다를 뿐만 아니라 초기 우라늄 농도가 다르기 때문이라고 생각된다.

유효 세공확산 계수의 온도의존성을 검토하기 위하여 Curve fitting method로 구한 유효 확산 계수에 대한 Arrhenius형 plot의 직선의 기울기로부터 계산한 확산과정의 활성화에너지를 Table 3에 나타내었다. 그 값은 TTPO로 조제한 합수 산화티탄(IV)인 경우 0.53-1.97 kcal/mol, TTIPO로 조제한 합수 산화티탄(IV)인 경우 0.376-0.415 kcal/mol, TTBO로 조제한 합수 산화티탄(IV)인 경우 0.22-0.72 kcal/mol

Table 4. Pore diffusion coefficients obtained from curve fitting

	25 °C	35 °C	45 °C
PT-20	1.55 E-6	1.79 E-6	1.86 E-6
30	1.76 E-6	2.56 E-6	4.36 E-6
50	5.20 E-6	1.25 E-5	1.79 E-5
70	8.38 E-6	1.48 E-5	2.24 E-5
IT-20	1.60 E-6	1.82 E-6	1.91 E-6
30	2.65 E-6	2.68 E-6	3.74 E-6
50	4.21 E-6	4.35 E-6	4.84 E-6
70	3.21 E-6	6.96 E-6	8.49 E-6
90	7.99 E-6	8.23 E-6	1.32 E-5
BT-20	7.5 E-7	9.1 E-7	9.81 E-7
40	1.6 E-6	2.9 E-6	4.03 E-6
60	5.7 E-6	7.5 E-6	8.84 E-6
80	9.8 E-6	1.5 E-5	1.22 E-5

로서 Yamashita 등[19]이 발표한 6.48 kcal/mol 값 보다 훨씬 적은 값이며, 이것은 흡착제의 조제조건과 흡착기구에 다소 차이가 있는 것으로 생각되며, 본 흡착계에서는 흡착 율속단계가 낮은 흡열반응을 수반하는 세공용적 확산 율속이라 생각된다.

5. 결 론

Titanium(IV) alkoxides의 가수분해로 얻은 합수 산화티탄(IV)의 물성, 우라늄 흡착평형과 흡착과정을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합수 산화티탄(IV)의 물리적 특성(비표면적, 세공분포, 세공용적, 밀도, 결정화도, 공극률)은 출발물질과 가수분해 온도에 따라 영향이 있었다.
2. 합수 산화티탄(IV)은 가수분해 온도와 흡착온도가 증가함에 따라 우라늄의 평형 흡착량과 흡착속도가 증가하였으며, titanium alkoxides 중에서 TTPO를 가수분해 온도를 높게 하여 조제한 합수 산화티탄(IV)이 우라늄 흡착제로서 가장 우수한 흡착능을 보였다.
3. 우라늄에 대한 흡착 평형관계는 Freundlich 등온식을 따르며, 흡착열은 흡열반응이었고, 이 때 Freundlich constant(1/n), 흡착열 및 활성화에너지는 각각 0.11-0.28, 1.11-7.54 kcal/mol, 0.96-1.97 kcal/mol 범위이었으며, 흡착기구는 세공용적 확산율속이며 유효 세공확산 계수는 7.5×10^{-7} - 2.24×10^{-5} cm²/sec 이었다.
4. 합수 산화티탄(IV)에 대한 우라늄의 흡착은 복잡한 화학반응을 수반하는 높은 흡열반응이며, 세공용적

확산과정은 낮은 흡열반응이었다.

감 사

본 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원에 의해서 이루어졌으며, 연구비를 지원해 준 학술진흥재단에 심심한 사의를 표합니다.

NOMENCLATURE

C_A	: concentration of solute A in bulk solution [g/ml]
C_{A0}	: initial concentration of solute A in bulk solution [g/ml]
C_{Ar}	: concentration of solute in the pore volume at a distance [g/ml]
$C_{A\infty}$: equilibrium concentration [g/ml]
D_{ep}	: effective pore volume diffusivity [m^2/sec]
D_{es}	: effective surface diffusivity [m^2/sec]
K	: Freundlich constant [—]
n	: Freundlich constant [—]
m	: mass of adsorbent [g]
q_∞	: amount adsorbed at point r [g/g]
q_o	: equilibrium amount adsorbed at C_{A0} [g/g]
q	: equilibrium amount adsorbed at C [g/g]
r	: radial position within particle [cm]
\bar{r}	: mean pore radius [Å]
R	: radius of particle [cm]
S	: specific surface area [m^2/g]
t	: adsorption time [sec]
T	: temperature [$^{\circ}C$]
V	: volume of solution [ml]
V_p	: pore volume [cm^3/g]
ϵ_p	: total porosity [—]
ρ_p	: apparent density of particle [g/cm^3]
ρ_t	: true density of particle [g/cm^3]

REFERENCES

1. Miyasaki, H.: *J. Mech. Soc. Japan*, **81**, 475 (1978).
2. Keen, N.J.: *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, **7**, 178 (1968).
3. Davies, R.V., et al.: *Nature*, **203**, 110 (1964).
4. Ogata, N. and Kakikana, H.: *J. Atm. Energy Soc. Japan*, **11**, 82 (1969).
5. Egawa, H., Harada, H. and Nonaka, T.: *J. Chem. Soc. Japan*, 1767 (1980).
6. Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T. and Okamoto, J.: *Sep. Sci. Technol.*, **20**, 163 (1985).
7. Hirotsu, T., Fujii, A., Sakane, K., Katoh, S., Sugasaka, K. and Miyazaki, H.: *Bull. Soc. Water Sci. Japan*, **35**, 16 (1981).
8. Ozawa, Y. and Murata, T.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**, 671 (1979).
9. Bonsack, J.P.: *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, 430 (1973).
10. Maki, T.: *J. Chem. Soc. Japan*, 945 (1978).
11. Ooi, K., Kitamura, T., Kath, S. and Sugasaka, K.: *J. Chem. Soc. Japan*, 534 (1984).
12. Yamashita, H., Ozawa, Y., Nakajima, F. and Murata, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 3050 (1980).
13. Kanno, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 155 (1977).
14. Kawazoe, K. and Fujimoto, M.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 159 (1983).
15. Liu, S.L.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 871 (1967).
16. Dollimore, D. and Heal, G.R.: *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
17. Willard, H.H. and Winter, O.B.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**, 7 (1933).
18. Ogata, N.: *Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan*, **24**, 127 (1971).
19. Yamashita, H., Ozawa, Y., Nakajima, F. and Murata, T.: *J. Chem. Soc. Japan*, 1057 (1978).
20. Takemaka, Y., Nakatani, M., Sugimori, S. and Uchida, H.: *J. Chem. Soc. Japan*, 1650 (1985).
21. Mikhail, R. Sh., Brunauer, S. and Rodor, E.E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 54 (1968).