

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 복합옥사이드 흡착제의 고온수에서 코발트 흡착 연구

° 김유환, 류재춘\*, 양현수\*, 김용익, 김연구

한국원자력연구소

\*충남대학교 정밀공업화학과

### Characteristics of Cobalt Adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Adsorbents in High-Temperature Water

° Yu-Hwan Kim, \*Jae-Chun Ryu, \*Hyun-Soo Yang, Yong-Eak Kim and Yeon-Ku Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Daejeon 305-600

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

#### 1. 서론

대부분의 원자로수 정제시스템에서는 폴리스타이렌과 같은 유기고분자들이 사용되는데, 이들은 원자로수 조건인 약 300℃, 160 kg/cm<sup>2</sup>에서 수지의 특성상 내열성의 한계로 인해 열분해를 일으키는 취약점을 가지고 있다. 따라서 원자로수 중의 방사성 부식생성물인 <sup>51</sup>Cr, <sup>95</sup>Zr, <sup>59</sup>Fe, <sup>54</sup>Mn, <sup>58</sup>Co, <sup>60</sup>Co등을 제거하기 위해 약 60℃ 이하로 원자로수를 냉각하여 화학 및 체적제어계통으로 유입하여 원자로수를 정화한 후, 다시 원자로수의 정상운전 조건인 약 300℃, 160 kg/cm<sup>2</sup>로 승온한 후 재 유입하는 과정을 되풀이하면서 원자로수를 정화하고 있다. 이러한 목적으로 원자로수 조건인 약 300℃, 160 kg/cm<sup>2</sup> 조건에서도 사용이 가능한 고온용 무기흡착소재들에 대한 연구가 수행되고 있으며, 현재까지는 주로 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>등에 대한 무기흡착제들이 개발되어 오고 있다.

방사성부식생성물의 일종인 코발트성 이온을 제거하는 고온용 무기흡착제로서 특히 TiO<sub>2</sub>가 우수하지만, TiO<sub>2</sub>는 고온, 고압조건에서 충분한 열적 특성 및 기계적 강도를 가지지 못하기 때문에 이점을 극복하기 위하여, 본 연구는 열적 특성 및 기계적 강도가 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본으로 하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>의 복합옥사이드 흡착제를 금속알콕사이드 가수분해법으로 제조하고, 제조한 고성능 고온용 무기흡착제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 복합옥사이드 흡착제의 고온수중에서 코발트 흡착특성을 고찰함으로써 발전소 작업종사자에 대한 방사선 피폭 (Radiation Exposure) 저감화에 기여하고자 한다.

#### 2. 실험

본실험에 사용한 출발원료는 Aluminum Isopropoxide [Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]와 Titanium Propoxide [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]를 사용하였으며, 용매로는 isopropyl alcohol을 사용하였고, 분산매로는 증류수를 사용하였다. 우선 Aluminum Isopropoxide [Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]를 80℃의 반응조에서 isopropyl alcohol 용매에 용해시킨 뒤, Titanium Propoxide [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]를 각각 20, 60, 80 wt%가 되도록 첨가하고 반응용기내에서 2 시간

동안 1000 rpm의 속도를 가지는 교반기로 충분히 혼합을 하였다. 그리고 Dropping Funnel을 통하여 Aluminum Isopropoxide  $[Al(OC_3H_7)_3]$  1 몰에 대하여 증류수를 100몰의 비로 혼합물에 투입하여 1시간 동안 가수분해 반응을 하였다. 이때 사용한 증류수는 80°C 정도의 뜨거운 물을 사용하였다. 이와같이 얻어진 분말과 용매를 감압 여과로서 분리시킨 후, 110°C의 Oven속에서 24시간 건조시켜 백색분말의 겔을 얻었다. 합성한 겔을 다시 전기로 (Nabertherm HT 12/17)에서 600~1200°C까지의 온도에서 2시간 하소한 후, Sieve에 의해 100~140 mesh에 해당하는 입자만을 취하여 고온용 무기흡착제로서 사용하였다. 그리고 합성한  $Al_2O_3-TiO_2$  복합옥사이드 흡착제의 고온수에서 코발트 흡착특성을 Autoclave (Parr 4521M)를 이용한 회분식 흡착 실험으로 알아보았다. 흡착 전 후의 코발트 농도 변화를 atomic absorption spectroscopy(Perkin-Elmer 5100PC)를 사용하여 분석하였다. 또한, 합성한  $Al_2O_3-TiO_2$  복합옥사이드 흡착제의 물성을 BET 비표면적, X선 회절분석, FT-IR, 밀도측정, SEM, EPMA 분석등을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Table. 1.과 Fig. 1.은 금속 알콕사이드 가수분해법을 이용하여 제조한  $Al_2O_3-TiO_2$  복합옥사이드 흡착제( $Al_2O_3 : TiO_2 = 40 : 60$ )의 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. Table 1.에서 보는바와 같이 제조한 복합옥사이드 흡착제는  $TiO_2$ 가  $Al_2O_3$ 보다 약 20 wt% 과량으로 존재하였다. Fig. 2.는 제조한  $Al_2O_3-TiO_2$  복합옥사이드 흡착제( $Al_2O_3 : TiO_2 = 40 : 60$ )의 하소온도에 따르는 비표면적의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2.에서 보는바와 같이 하소온도가 증가함에 따라 흡착 용량에 영향을 미치는 비표면적은 감소함을 보여준다. Fig. 3.은 250°C의 고온수에서  $Al_2O_3-TiO_2$  복합옥사이드 흡착제( $Al_2O_3 : TiO_2 = 40 : 60$ )의 회분식 흡착실험 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3.에서와 같이 하소 온도가 증가하면  $Co^{2+}$ 의 흡착량은 감소함을 알수있으며, 흡착온도가 높을수록 새로운 코발트를 함유하는 복합산화물의 생성촉진으로  $Co^{2+}$  흡착능이 증가하였다.

고온에서는  $Al_2O_3-TiO_2$  복합옥사이드 흡착제가  $Al_2O_3$ 나  $TiO_2$ 보다 우수하였다.  $Al_2O_3-TiO_2$  복합옥사이드 흡착제는 원자로수 조건인 약 300°C, 160 kg/cm<sup>2</sup> 조건에서 코발트성 이온을 중심으로 한 용해성 방사성부식생성물 제거에 응용될 수 있는 고성능 고온용 무기흡착제로 개발 가능성이 있음을 알 수 있었으며, 이들 흡착제의 사용은 기존 원자력발전소의 열교환 과정에 필요한 계통들을 단순화시킬수 있고, 아울러 많은 양의 우회 배관 및 관련 제어명령들이 제거 될 수 있어 계통 운전의 편의성까지도 도모할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 1. Composition analysis of  $Al_2O_3-TiO_2$  composite adsorbents by EPMA.

Element	%Element	Atom%	Oxide	% Oxide
Al	21.151	18.598	$Al_2O_3$	39.959
Ti	35.994	17.835	$TiO_2$	60.041
O	42.855	63.567	TOTAL	100.00
TOTAL	100.00	100.00		

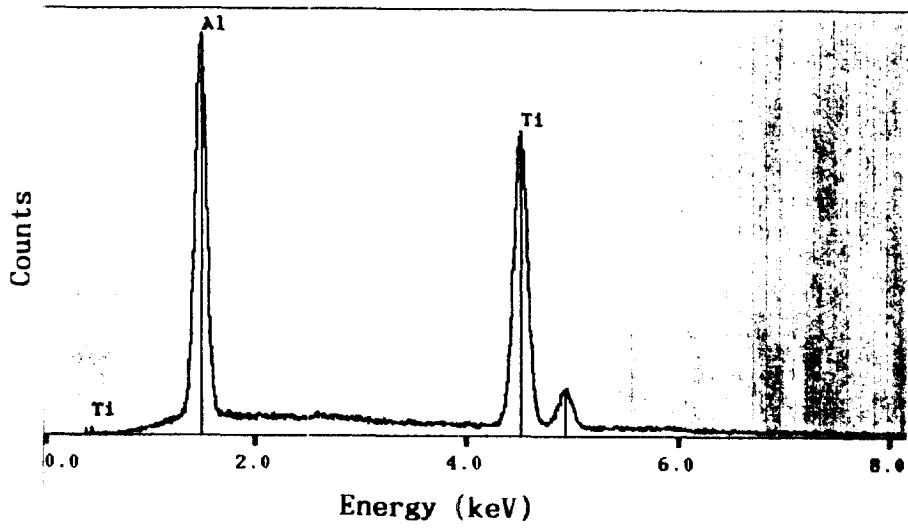


Fig. 1. EPMA analysis for  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  composite adsorbents.

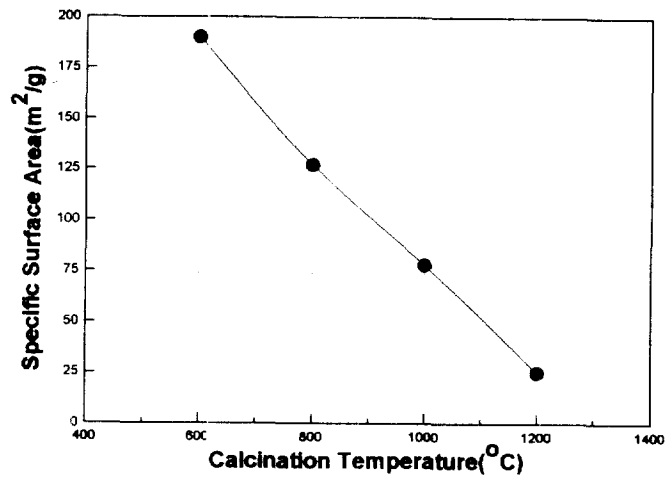


Fig. 2. Variation of specific surface area with the calcination temperature.

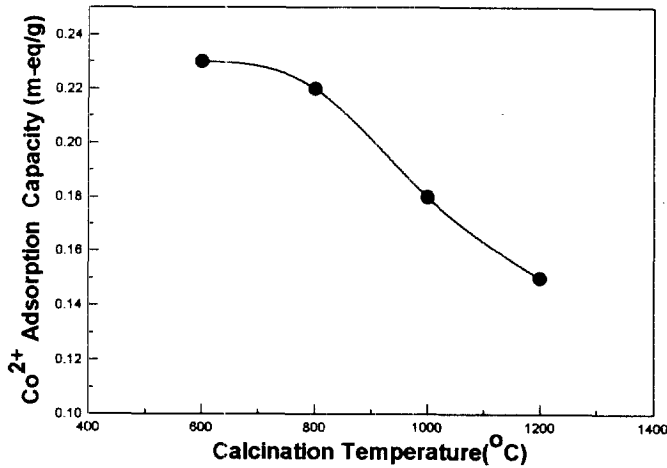


Fig. 3. Variation of Co<sup>2+</sup> adsorption capacity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite adsorbent with the calcination temperature.

#### 4. 참고문헌

- 1) O. Yamaguchi and Y. Mukaida, "Formation and Transformation of TiO<sub>2</sub> Solid Solution in the System TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(2), 330 (1989).
- 2) P. A. Brugger and A. Mocellin, "Preparation of composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> particles from organometallic precursors and transformations during heating", *J. Mater. Sci.*, 21, 4431 (1986).
- 3) 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.
- 4) P. H. Tewari and W. Lee, "Adsorption of Co(II) at the Oxide-Water Interface", *J. Colloid Interface Sci.*, 52(1), 77 (1975).
- 5) P. H. Tewari, R. H. Tuxworth, and W. Lee, "Specific Adsorption of Co(II) by ZrO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Proceedings of Symposium on Oxide Electrolyte Interfaces*, Electrochemical Society, 1973.
- 6) P. H. Tewari and N. S. McIntyre, "Characterization of Adsorbed Cobalt at the Oxide-Water Interface", *AIChE Symp. Ser.*, 71(150), 134 (1975).