

Sol-Gel법을 이용한 이산화티타늄-알루미나 혼합물의 제조 및 수용액에서 혼합물에 대한 납(II)이온 흡착에 관한 연구

홍성철, 김문선, 정재관[†]
성균관대학교 화학공학과

Study on Synthesis of Mixture of Titanium dioxide and Alumina by Sol-Gel Method and Its Adsorption Characteristics of Pb(II) Ion in Aqueous Solutions

Sung Chul Hong, Moon-Sun Kim, and Jaygwan G. Chung[†]
Dept. of Chem. Eng. Sungkyunkwan Univ.

서론

무기분체를 이용한 분리공정은 높은 기술이나 복잡한 설비없이 쉽게 사용할 수 있다는 장점 때문에 무기분체를 이용한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1, 2]. 흡착성이 우수한 무기분체로는 탄산칼슘, 실리카, 고령토, 활석, 알루미나(Al_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2) 등이 있으며 이산화티타늄은 토양을 구성하고 있는 주요 성분 중의 하나로 저렴하게 얻을 수 있을 뿐 아니라[3] 다양한 합성기술을 이용하여 흡착능력이 우수한 이산화티타늄을 쉽게 제조할 수 있다[4].

알루미나는 흡착능이 우수하여 폐수공정에서 응집제로 많이 사용되고 있으며, 화학적으로 안정하고 용점이 높으며 전기 절연성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적 성질도 탁월하기 때문에 광범위하게 사용되고 있다[5, 6].

무기분체의 합성법 중에서 졸-겔법은 금속 알콕사이드의 가수분해와 축중합을 이용한 방법으로, 고순도의 원료를 쉽게 얻을 수 있고 상온에서 반응하기 때문에 반응조건의 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 TTIP (titanium-tetra-isopropoxide)와 AIP(aluminum-isopropoxide)를 에탄올 용액에서 반응시켜 이산화티타늄-알루미나의 혼합물을 제조하였으며, 미분층 반응기에서 혼합물에 대한 납(II)이온 용액의 흡착특성을 비교하였으며 각 조건에 대한 총괄흡착속도식을 구명했다[7~9].

이론

이산화티타늄-알루미나 혼합물과 납이온(II) 간의 흡착특성은 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식을 사용하여 정량적으로 비교했으며 미분층 반응기에 의한 총괄흡착반응식은 (1)식과 같은 형태로 나타냈다

$$r = k_1 C_e^{a_1} - k_2 q_e^{a_2} \quad (1)$$

r_0 는 특정시간($t=0$)에서의 A물질의 제거에 대한 반응속도식이며 (2)식과 같이 정의된다.

$$r_0 = \frac{F}{W} (C_{Ai} - C_{Af})_{t=0} \quad (2)$$

$$r_0 = k_1 C_e^{a_1} \quad (3)$$

$$\log r_0 = a_1 \log C_e + \log k_1 \quad (4)$$

(3), (4)식을 사용하여 직각좌표에서 외삽하고, (5)~(8)식을 이용하여 시간에 따른 유출액의 납이온(II) 농도 값들의 파과곡선(breakthrough curve)을 도식적분하여 q_e 와 $k_2 q_e^{a_2}$ 의 값을 구했다.

$$q_e = \int_0^t r dt \quad (5)$$

$$r = \frac{F}{W}(C_i - C_f)_t \quad (6)$$

$$q_e = \frac{F}{W} \int_0^t (C_i - C_f) dt \quad (7)$$

$$k_2 q_e^{a_2} = k_1 C_e^{a_1} - r \quad (8)$$

q_e : 평형상태에서 흡착제 단위 질량당 흡착된 흡착질의 양

C_e : 평형상태에서 용액에 남아 있는 흡착질의 농도

실험방법

졸-겔법을 이용한 이산화티타늄-알루미나의 합성은 전구체로 TTIP (titanium-tetra-isopropoxide, Junsei Co., Japan)와 AIP (aluminum-isopropoxide, Aldrich, U.S.A.)를 사용했다. 두 전구체를 Fig. 1과 같은 반응기에서 알코올에 녹여 졸 용액을 만들었는데, TTIP와 AIP는 수분에 매우 민감하므로 제조조건이 중요하다. 제조된 혼합졸을 30 분간 교반한 후 염산을 이용하여 pH를 조절했다. TTIP는 AIP보다 몰비로 2배 이상이 되도록 하고, 충분히 교반된 후에 물을 서서히 첨가하면 2 시간 이내에 겔이 형성되었다. 이렇게 생성된 혼합물의 겔은 150 °C에서 6 시간 건조시킨 후 500 °C에서 2 시간 동안 결정화시키면 Fig. 2와 같은 혼합물 결정을 얻을 수 있었으며 이렇게 제조된 이산화티타늄-알루미나 혼합물을 이용하여 미분층 반응기에서 납(II)이온의 흡착 특성을 평가했다.

Fig. 3과 같이 미분층 반응기의 컬럼에 스테인레스강 체와 클립으로 0.5 cm의 두께를 갖는 이산화티타늄 층을 구성하고 상단과 하단에 직경 6 mm의 비드를 채워 편류 현상을 방지했다. 총괄흡착속도식을 계산하기 위해 경막저항이 최소가 되는 유속 이상에서 Fig. 4와 같이 장치를 구성하여 실험했다. 납(II)이온 수용액은 평판상의 납(Yakuri Pure Chemicals Co., Japan)분말을 6 N 질산 수용액에 용해시켜 질산납산화물로 만들고 다시 1 N 질산 수용액과 섞어서 1,000 Pb^{2+} mg/l의 용액을 제조했다. 이렇게 만든 납 수용액을 희석하여 5 Pb^{2+} mg/l의 수용액으로 만들어 실험에 사용했다.

결과 및 고찰

pH 2~4의 범위에서 TTIP가 AIP에 비해 2 배이상의 몰비로 혼합되었을때 이산화티타늄-알루미나 혼합물이 가장 우수한 흡착능을 나타냈으며 이렇게 제조된 혼합물을 흡착제

로 사용하여 Fig. 5와 같은 Langmuir 흡착등온식을 결정했으며 신뢰도는 0.9100이었다. Fig. 6과 같은 관계식을 이용하여 다음과 같은 총괄흡착속도식을 얻었다.

$$r = 1.02C_e^{11.022} - 0.87q_e^{5.71}$$

참고문헌

1. Yang, H. C., Yung, J. S., Kang, M. J., and Kang, Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(5), 646(1999).
2. Zaporozhets, O., Gawer, O., and Sukhan, V.: *Colloids Surf.*, **A 147**, 273(1999).
3. Hong, S. C., Kim, M. S., and Chung, J. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **40**(1), 22(2002).
4. Kim, M. S., Lee, S. C., and Chung, J. G.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(1), 83(2001).
5. Doroszkowski, A., Lambourne, R., and Walton, J.: *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, 896(1997).
6. Lee, S. C., and Chung, J. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**(1), 48(2001).
7. Hong, S. C., Kim, M. S., and Chung, J. G.: *Theories Applications Chem. Eng.*, **8**(1), 757(2002).
8. Winkler, B. F.: "Kinetic study for the removal of orthophosphates from aqueous solutions using activated alumina", M. S. Thesis, Northwestern University, Illinois, U.S.A. (1969).
9. Cheong, B. S., and Chung, J. G.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 591(2000).



Fig. 1. The reactor for titanium dioxide -alumina mixture.

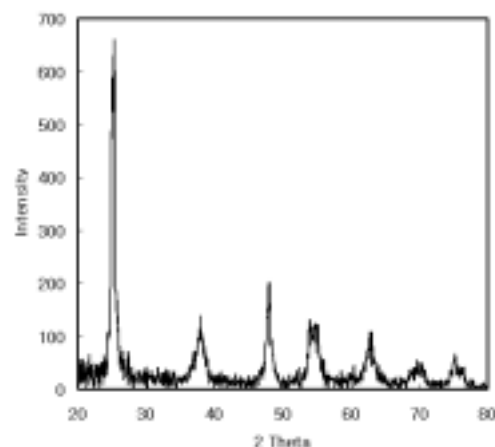


Fig. 2. XRD image of mixture particle prepared by a Sol-Gel method.

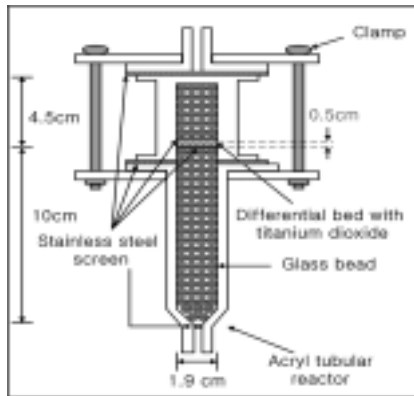


Fig. 3. Schematic diagram of differential bed reactor.

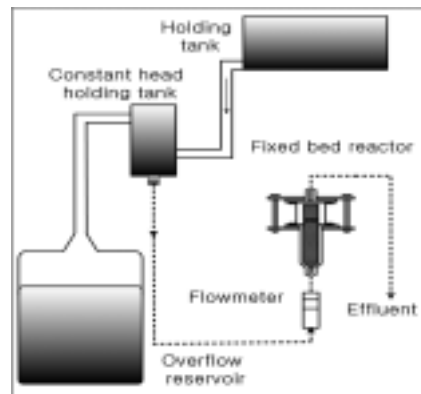


Fig. 4. Schematic diagram of experimental unit.

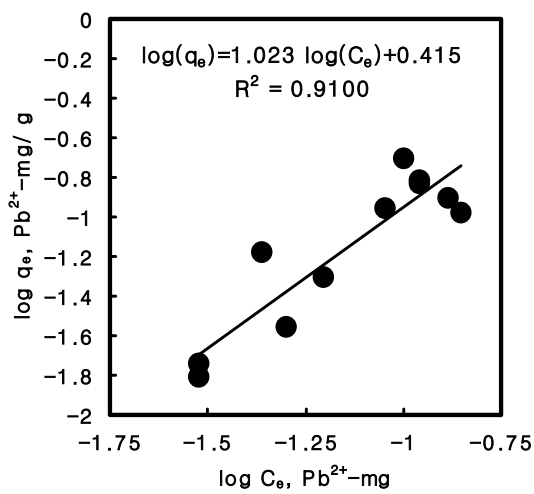


Fig. 5. Langmuir adsorption isotherm of Pb^{2+} on mixture (pH: 6, temp. 26 °C).

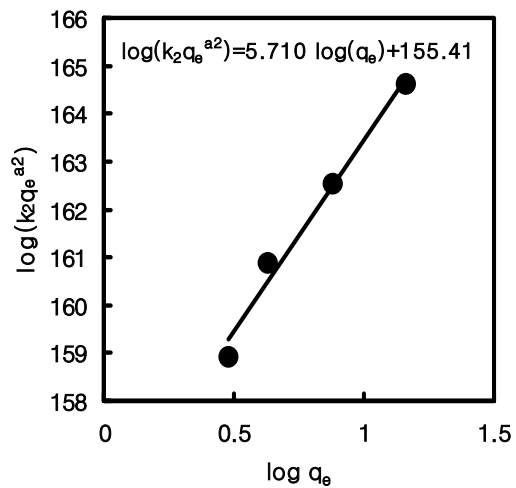


Fig. 6. Relationship between $\log q_e$ and $\log(k_2 q_e^{a_2})$ in a differential bed reactor.