

고온수중에서 ZrO_2 의 코발트흡착 특성에 대한 연구

김 유 환 · 배 성 렬*

한국원자력연구소, *한양대학교 화학공학과
(1995년 11월 10일 접수, 1997년 2월 24일 채택)

A Study on the Adsorption Characteristic of Cobalt on ZrO_2 in High-Temperature Water

Yu-Hwan Kim and Seong-Youl Bae*

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

*Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

(Received November 10, 1995, Accepted February 24, 1997)

요 약 : 본 연구는 졸-겔법을 이용하여 제조한 ZrO_2 의 하소 온도에 따른 분말특성을 조사하고, 고온수에서 ZrO_2 의 Co^{2+} 흡착특성을 교반기가 달린 압력용기를 이용한 회분식 흡착 실험으로 알아보았다. 졸-겔법을 이용하여 ZrO_2 분말을 제조하고, 600°C ~ 1400°C로 하소한 후, X-선 회절법, SEM, BET 방법, Fourier transform 적외선 (FT-IR), 열중량 및 열시차분석법(TG-DTA)등을 이용하여 특성 변화를 조사하였다. 비정질의 질코니아는 480°C부터 tetragonal 질코니아가 생성되고 600~1000°C 온도범위에서는 tetragonal 질코니아와 monoclinic 질코니아가 공존하며, 1200°C에서는 tetragonal 질코니아에서 monoclinic 질코니아로의 상변태가 나타났으며, 고온수에서 하소온도가 600°C인 ZrO_2 의 흡착제의 코발트 평형흡착용량은 0.16 meq/g 이었다. 125°C 이상의 고온에서의 흡착반응은 비가역 흡열반응이며, 600°C에서 하소한 ZrO_2 의 표준엔탈피 변화값(ΔH°)은 약 18 kJ/gmol 이었다.

Abstract : ZrO_2 powder was prepared by sol-gel process and the adsorption characteristic of cobalt(Co^{2+}) by ZrO_2 adsorbent in high-temperature water was investigated using batch adsorption experiment with a stirred autoclave. The prepared ZrO_2 was calcined at 600°C ~ 1400°C and analyzed by X-ray diffractometry, SEM, BET surface area, FT-IR and TG-DTA measurement. The tetragonal phase of ZrO_2 is produced 480°C from amorphous gel at temperature 480°C. Both tetragonal and monoclinic phase of ZrO_2 exist at temperature between 600°C and 1000°C. At temperature 1200°C, tetragonal to monoclinic phase transition is occurred. The Co^{2+} adsorption capacity of ZrO_2 calcined at 600°C for 4 hours is 0.16 meq Co^{2+} /g adsorbent in the high temperature at 250°C. The adsorption of Co^{2+} on the ZrO_2 adsorbent is irreversible endothermic in the temperature range (125-175°C). The standard enthalpy change (ΔH°) of ZrO_2 calcined at 600°C for 4 hours is 18 kJ/gmol.

1. 서 론

원자로계통수 조건(300°C, 160 Kg/cm²)에서도 용해성 부식생성물 제거에 바로 사용할 수 있는 내열성 무기흡착제는 가압경수로 또는 비등경수로발전소의 계통수 정화장치에서 사용상 제약조건이 까다로운 유기이온교환수지를 대체할 수 있는 것으로 주목되어 오고 있다. 현존하는 계통수 정화장치들은 방사성 부식생성물을 계통

수로부터 제거하기 위해 계통수가 화학체적제어계통으로 유입될 때에는 계통수의 온도를 약 60°C 이하로 낮추어 냉각을 시키므로써 유기고분자수지들의 열분해를 방지하고 있으며, 이렇게 일단 냉각된 계통수들은 정화장치를 통과하면서 어느 정도 방사선원들이 제거된 후 다시 300°C로 승온된 후 일차냉각계통으로 재 유입되며, 이러한 과정을 위해서 필요한 열교환장치들이 부착되고 있다. 현재 연구되어 오고 있는 고온용 무기흡착제

들 중에서 ZrO_2 [1], TiO_2 [2-4], Al_2O_3 [5] 그리고 이들의 복합옥사이드[6] 등이 고온수 조건에서 용해된 형태의 부식생성물 제거에 응용될 수 있음이 밝혀졌다.

ZrO_2 분말 제조방법으로 공침법[7], 졸-겔법[8], 금속 알콕사이드 가수분해법[9] 등이 있지만, 공침법은 값싼 원료와 간단한 장치만으로도 우수한 분말을 얻을 수 있고, 또 분말 특성을 적절히 조절할 수 있으므로 공업적으로 유용한 방법이며, 또한, 금속알콕사이드의 가수분해법에 의하여 얻어진 분말은 조성의 균일성과 반응성이 풍부하며 저온에서 원료를 용액상태로 반응시켜 제조함으로써 에너지 절감과 고균일성 그리고 고 반응성 재료를 얻을 수 있어 고체 상태의 분체 및 혼합원료로부터 제조하는 재래식 방법 보다 많은 잇점을 가지며, 특히 저온에서 투명성 다결정체를 합성할 수 있다. 졸-겔법에 의한 분말제조는 낮은 소결온도 및 결정화 온도, 고순도의 분말제조, 조성의 균일성 유지, 다양한 형상의 제조용이, 입도 조절 용이, 낮은 공해물질의 배출 등이며, 또한 단점으로 높은 단가의 출발 물질, 많은 공정으로 인한 시간 소비와 가격의 증가 등은 졸-겔법의 단점으로 지적되고 있다.

본 연구에서는 화학적 안전성, 알칼리에 대한 저항성, 내산화성이 우수한 ZrO_2 를 졸-겔법으로 제조하고, 제조한 질코니아의 하소 온도에 따른 분말 특성을 조사하고, 고온수에서 질코니아의 Co^{2+} 흡착특성을 교반기가 달린 압력용기를 이용한 회분식 흡착실험으로 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 질코니아 분말 제조

본 연구에 사용한 제조공정은 Fig. 1과 같다. 1M의 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich chemical사)용액 100ml 대하여 15% 암모니아수 약 15ml를 주입하면서 교반시킨 후, 1000ml 메스실린더를 사용하여 15% 암모니아수를 약 1/3 만큼 채운후 diethylether의 양이 암모니아 수용액과 거의 같은 높이가 되도록 메스실린더에 채운다. 메스실린더 상부에서 질코니아 졸 용액을 일정한 속도로 diethylether층을 낙하시키면 비표면적이 큰 질코니아가 겔화한다. 질코니아 겔을 건조기에서 $130^\circ C$ 로 유지하면서 4시간 건조시킨 후, 전기로(Nabertherm HT 12/17)에서 각각 $600^\circ C$, $800^\circ C$, $1000^\circ C$, $1200^\circ C$ 및 $1400^\circ C$ 온도별로 승온을 $10^\circ C$ /분, 4시간 하소하였다. 이것을 막자사발로 분쇄 후 sieve에 의한 100~140 mesh에 해당하는 입자만을 취하여 질코니아 흡착제로 하였다.

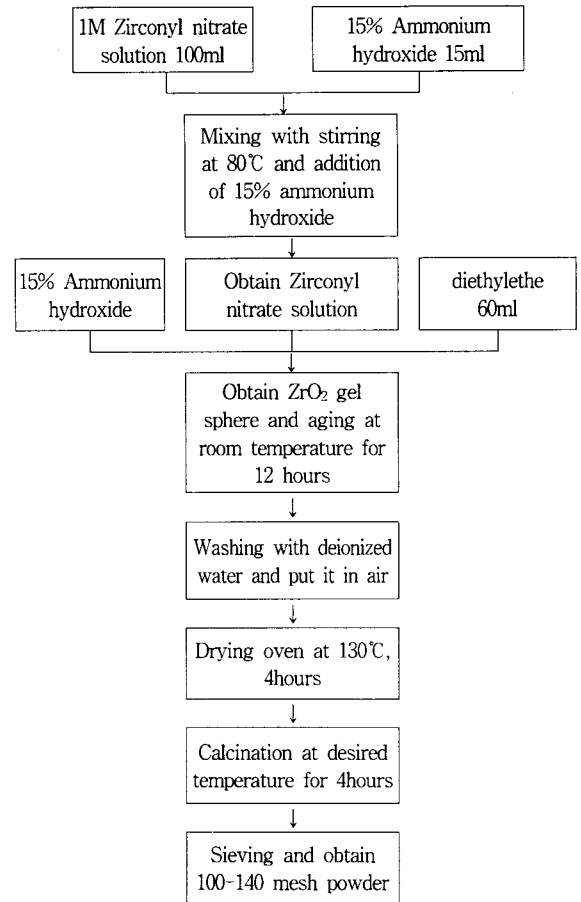


Fig. 1. Preparation scheme for ZrO_2 adsorbent by sol-gel method.

2.2. 특성조사

2.2.1. 열중량 분석 및 열시차 분석

제조된 질코니아 분말의 열분해 특성 및 상변화과정을 관찰하기 위하여 TA instruments SDT 2960형을 사용하여 열중량 및 열시차 분석을 하였다. 이때 승온 온도는 $10^\circ C$ /min로 공기중에서 $1500^\circ C$ 까지 관찰하였다.

2.2.2. X선 회절 분석

졸-겔법에 의하여 얻어진 분말의 하소온도에 따른 분말의 상을 분석하기 위하여 각 온도단계로 열처리한 시료에 대하여 $20 \sim 70^\circ$ 의 2θ 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다. 사용한 기기는 Simens Diffraktometer D5000 이었고, $CuK\alpha$ (Ni-filter), 40KV, 30mA, scanning 2° /min, Tube Max. 3KW 이었다. 이때 얻어진 Peak 중 정량분석을 위하여 Garvie[10] 등이 제안한 식을 사용하였다. 이때 monoclinic상과 tetragonal상의 존재비는 Garvie와 Nicholson에 의해서 보고된 polymorph method를 사용하여 식(1)로부터 계산하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \quad (1)$$

- 여기서, X_m : monoclinic 질코니아의 분율
 $I_m(111)$: monoclinic 질코니아의 (111)면의 회절강도
 $I_m(11\bar{1})$: monoclinic 질코니아의 (11 $\bar{1}$)면의 회절강도
 $I_t(111)$: tetragonal 질코니아의 (111)면의 회절강도

2.2.3. BET 비표면적 측정

액체질소 물리흡착장치(Liquid nitrogen physisorption method, Micromeritics ASAP 2400)를 이용하여 제조된 ZrO₂ 분말의 하소 온도변화에 따른 BET 비표면적(specific surface area)을 측정하였다. 분석시 분석시료를 200℃에서 4시간 동안 degassing시켜 충분히 수분을 제거한 후 분석장치(sampling tube)에 담는다. 그리고 computer system에 연결하여 자동으로 valve가 조절되는 manifold내에서 흡착된 질소가스대 압력변화를 연속적으로 측정하였다.

2.2.4. 기공율

ZrO₂ 분말의 크기를 관찰하기 위하여 Micromeritics사 제품의 Autopore II 9220 (수은주입식)를 이용하여 저압 0.5~25 psia, 고압 25~60,000 psia 영역에서 600~1400℃의 하소온도에 따른 기공율(porosity), 총세공부피(total pore volume), 평균 세공경(average pore diameter) 등을 측정하였다.

2.2.5. Fourier transform 적외선 (FT-IR) 분광분석법

각 온도별로 열처리한 시료들의 탈수 중합거동, 투광도 그리고 결정 전이과정을 확인하기 위하여 FT-IR 흡수 스펙트라를 측정하였다. ZrO₂ 겔 및 600℃~1400℃로 하소된 분말시료와 KBr의 혼합비를 2:250으로 하여, 막자사발로 혼합한후 펠렛을 제조한 후 측정하였다. 사용한 기기는 Nicolet 800이며, Number of scan 32, Resolution 4, 4000~400cm⁻¹ 파수범위에서 적외선 분광분석을 실시하였다.

2.2.6. 분말의 형태 관찰

하소온도에 따른 입자 및 결정상의 크기변화를 파악하고 하소후의 치밀성을 관찰하기 위하여 SEM(Akashi ISI-DS130C)으로 관찰하였다.

2.2.7. 광전자 분광분석(XPS)

제조된 ZrO₂ 흡착제의 표면에 흡착된 코발트 이온의 결합에너지(binding energy)를 살펴 보기 위하여 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA, Fisons ESCALAB 220i)를 사용하였다. 이때 시료는 두께 1mm, 직경 13mm의 Disc 형태로 제조하였다.

2.3. 회분식 흡착실험

모의코발트용액은 Cobalt(II) nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₂·6H₂O)를 탈이온수에 용해하여 Co²⁺ 이온의 농도가 5.0 × 10⁻⁵ mol/l로 하고 고온수 조건에서의 질코니아 흡착제에 의한 코발트 흡착실험은 5.0 × 10⁻⁵ mol/l의 Co²⁺ 용액이 들어있는 교반기가 달린 회분식 압력용기(Parr 4521M)에서 수행하였다. 500ml 모의 코발트 용액에 0.2g의 질코니아 흡착제를 넣고 회분식 압력용기내에서 24시간 동안 일정한 온도로 충분히 교반시킨 다음, 용액 상부의 약 10cm 정도의 양을 취하여 3200 rpm의 속도로 10분 동안 원심분리시킨다. 원심분리시험관 상부액의 농도를 측정하여 초기 모의 코발트 용액의 농도와 차이로부터 흡착량을 계산한다. 이때 Co²⁺ 이온의 농도 분석은 Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectrometer (I.S.A Jobin Yvon model JY50P)를 사용하여 1.0 × 10⁻⁶에서 1.0 × 10⁻⁴ mol/l 범위의 농도를 측정 하였다. 회분식 흡착실험 장치도를 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 특성

3.1.1. 열중량 분석 및 열시차 분석

질코니아겔 분말의 열중량 분석 및 열시차 분석 결과

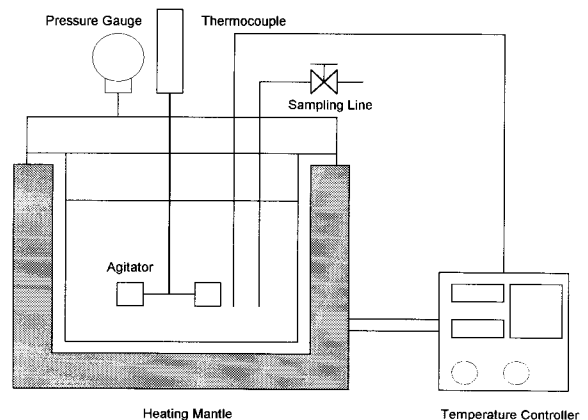


Fig. 2. Schematic diagram of high temperature apparatus.

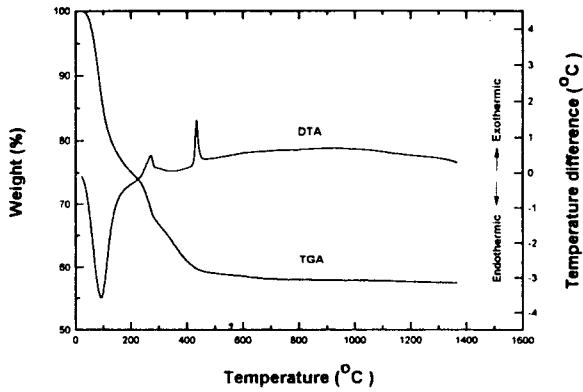


Fig. 3. DT-DTA curve of ZrO₂ dried gel prepared by sol-gel method.

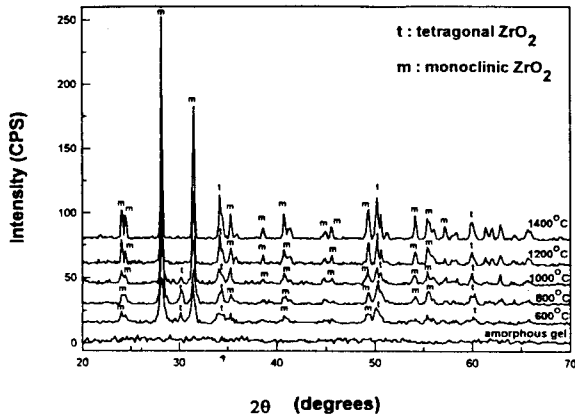


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of ZrO₂ powder calcined at various temperature for 4hrs.

를 다음 Fig. 3에 도시하였다. 질코니아 건조 겔의 열시차 분석 결과 120°C 전후에서의 흡열 Peak는 건조겔의 내부에 남아있던 흡착수분 및 diethylether등과 같은 유기물의 증발에 기인한다. 또한, 480°C에서의 급격한 발열 pak는 결정성의 tetragonal 질코니아가 생성되기 때문으로 생각된다.

3.1.2. X-선 회절 분석

질코니아의 하소온도에 따른 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 4와 같다. 비정질의 질코니아는 480°C에서부터 tetragonal 질코니아가 생성되기 시작한다. monoclinic 상의 질코니아와 tetragonal상의 질코니아 존재를 구별하기 위하여 28°~32°구간의 회절피크를 비교한 결과 열처리 온도가 600°C에서 1000°C로 증가함에 따라 tetragonal상의 질코니아가 줄어지는 반면, monoclinic상 질코니아 생성량이 많아졌다. 이는 온도가 높아지면,

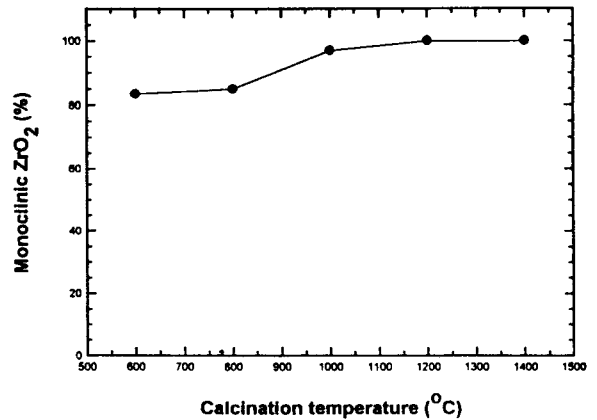


Fig. 5. Monoclinic-to-tetragonal ratio of prepared ZrO₂ powder calcined for 4hrs versus calcination temperature.

Table 1. Effects of Calcination Temperature on ZrO₂ Characterization

Calcination temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Phase present (%) [7]	
		Tetragonal ZrO ₂	Monoclinic ZrO ₂
130	129.1	0.0	0.0
600	24.0	16.6	83.4
800	19.7	15.1	84.9
1000	11.0	2.9	97.1
1200	1.4	0.0	100.0
1400	0.5	0.0	100.0

tetragonal 입자가 성장하여 임계 입자크기를 초과하는 입자의 양이 많아지기 때문에 하소 온도가 증가함에 따라 monoclinic상의 질코니아가 많이 생성된다[11]. Fig. 5에서 보는 바와 같이 열처리온도가 1200°C와 1400°C에서는 monoclinic상의 질코니아만 존재하였다.

3.1.3. 기공분포 변화

Fig. 6은 하소온도에 따른 ZrO₂ 분말의 표면을 주사현미경으로 관찰한 것으로, 제조된 질코니아는 많은 다공성을 가지고 있으며 하소온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 성장하였고 서로 응집됨을 알 수 있다. 또한, 1200°C 및 1400°C로 하소한 (e), (f)의 사진을 보면 1200°C에서부터 tetragonal상 질코니아에서 monoclinic상의 질코니아로 상전이가 일어났음을 알 수 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 비정질 분말시료의 경우 129.1m²/g의 매우 큰 비표면적을 가지고 있으나, 각각을 하소한 후에는 입자의 성장으로 인하여 비표면적의 감소를 보였으며, Table 2에서 보는 바와 같이 하소온도가 증가함에

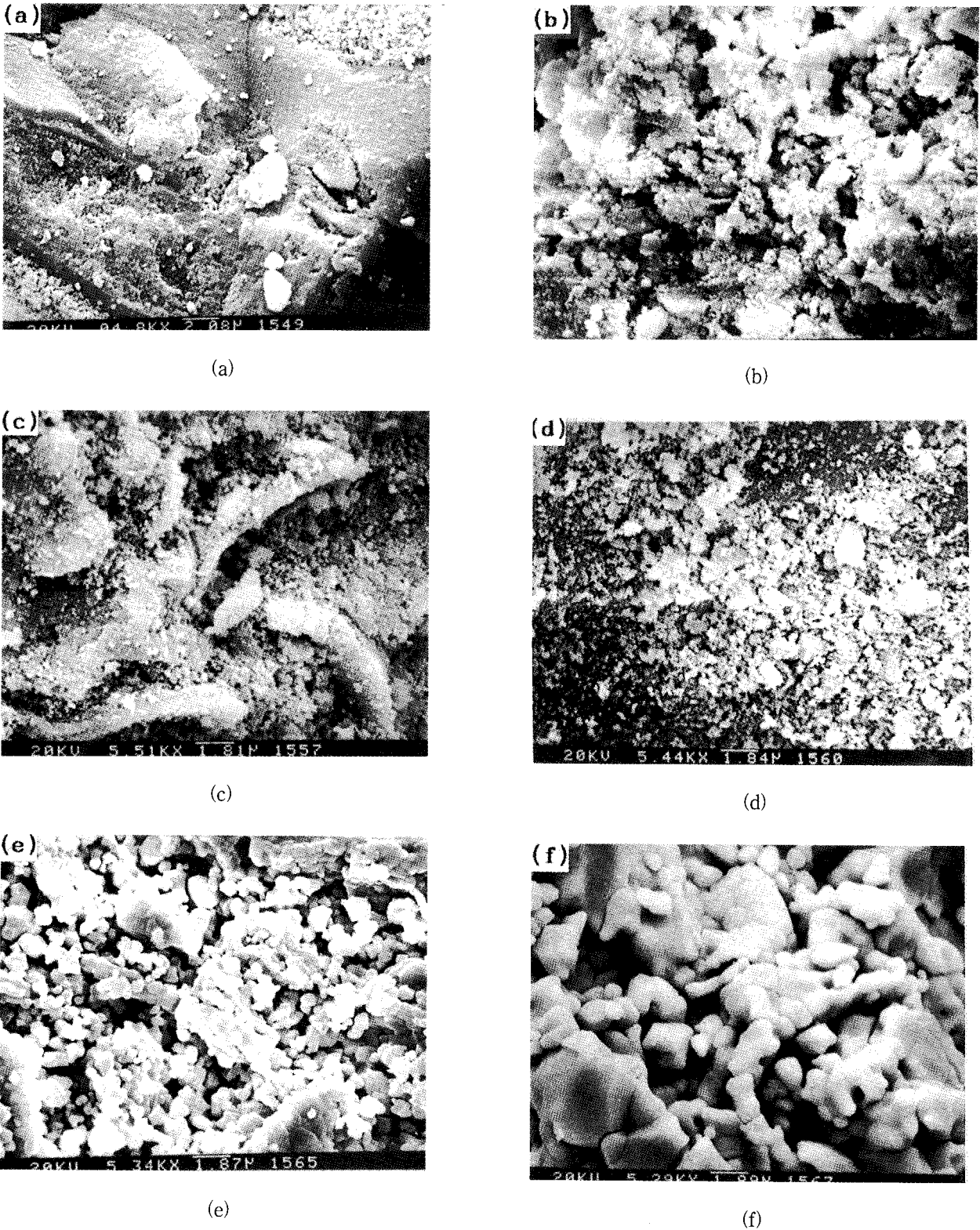


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the ZrO_2 powder calcined for 4hrs at (a) 130°C, (b) 600°C, (c) 800°C, (d) 1000°C, (e) 1200°C and (f) 1400°C.

따라 총세공부피(total pore volume)는 점진적으로 감소 하였으며, 평균세공경(average pore diameter)는 입자의

성장으로 인하여 그 크기가 점차 증가하는 경향을 보였 으며, 기공율은 입자가 서로 응집됨에 따라 감소하였다.

Table 2. Temperature Dependence of Textural Properties of ZrO₂ Powder

Calcination temperature (°C)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (μm)	Porosity (%)
130	0.503	17.57	74.8
600	0.659	23.32	79.5
800	0.530	32.89	75.7
1000	0.482	32.00	74.0
1200	0.320	36.62	65.3
1400	0.257	38.80	60.2

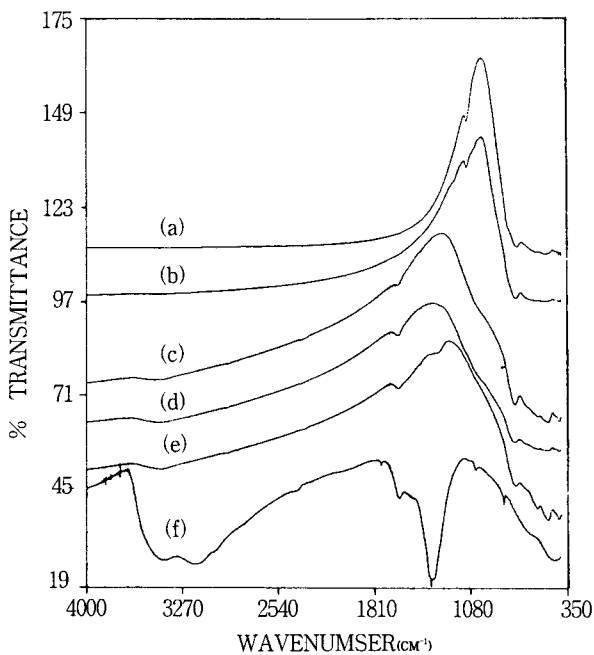


Fig. 7. FT-IR spectra of ZrO₂ powder calcinated at a) 1400°C, b) 1200°C, c) 1000°C, d) 800°C, e) 600°C and f) amorphous gels.

3.1.4. Fourier transform 적외선 분광분석

건조한 ZrO₂ 겔을 600°C~1400°C까지 여러 단계로 열처리한 후, Fourier transform 적외선 분광분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 의하면 130°C에서 열처리한 ZrO₂ 겔시료(f)의 경우 3000~3500 cm⁻¹ 파수 범위에서의 비교적 넓은 흡수대는 O-H 결합에 의한 것이고, 1640 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 H-O-H의 굽힘방식(bending mode)에 의한 흡수대이며, 600°C, 800°C, 1000°C로 하소한 시료 (e), (d), (c)의 스펙트라에서는 1640cm⁻¹에서의 흡수대의 강도가 감소되어 1200°C 및 1400°C로 하소한 시료 (b), (a)에서는 완전히 소멸하였다. 1390cm⁻¹, 1050cm⁻¹ 및 780cm⁻¹ 파수범위의 흡수대는 NO₃에 의한

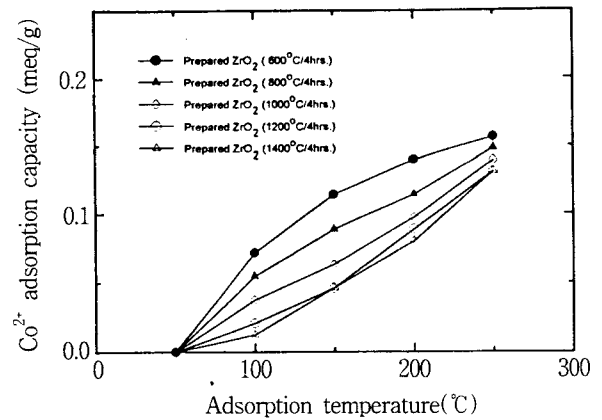


Fig. 8. Variation of Co²⁺ adsorption capacity of ZrO₂ powder calcined at various temperature with adsorption temperature(Adsorption time:24 hrs., Initial Co²⁺ concentration : 5x10⁻⁵ M/ℓ).

것으로서, 하소온도가 600°C로 높아짐에 따라 소멸되었다. 또한, 1000~350cm⁻¹ 파수범위에서는 하소온도가 600~1400°C로 상승함에 따라 피크가 가파른 것은 Zr-O의 결합에 의한 것이다. 600°C로 하소한 시료 (e)의 740cm⁻¹ 파수범위의 흡수대는 Zr-O 결합중 monoclinic ZrO₂상에 의한 피크이며, 640cm⁻¹ 및 473cm⁻¹ 파수범위의 흡수대는 Zr-O결합중 tetragonal ZrO₂상에 의한 피크이다.

3.2. Co²⁺ 흡착용량

Fig. 8는 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C의 온도에서 열처리한 ZrO₂의 흡착온도변화에 따른 흡착용량을 나타낸 것으로 낮은 온도에서 열처리한 ZrO₂가 높은 온도에서 열처리한 ZrO₂보다 Co²⁺ 흡착용량이 우수하였는데, 이는 Table 1에 나타난 바와 같이 높은 온도에서 열처리한 ZrO₂의 비표면적이 낮은 온도에서 열처리한 ZrO₂의 비표면적보다 작기 때문이다. Fig. 9는 600°C~1400°C의 각온도에서 하소한 ZrO₂의 하소온도 변화에 따른 Co²⁺ 흡착용량과 비표면적의 변화를 나타낸 것으로, Fig. 9와 Table 1에서 보는 바와 같이 하소온도 600°C에서 비표면적이 24 m²/g인 질코니아를 250°C의 고온수에서 24시간 흡착 실험한 후의 코발트 흡착용량은 0.16meq/g 이었으나, 하소온도 1400°C에서 비표면적이 0.5m²/g인 질코니아를 250°C의 고온수에서 24시간 흡착 실험한 후의 코발트 흡착용량은 0.13 meq/g으로 감소하였다.

또한, 제조된 ZrO₂ 흡착제의 흡착용량에 미치는 온도의 영향은 온도가 상승함에 따라 가수분해된 코발트가 흡착되기 때문에 온도가 증가할수록 흡착용량이 증가

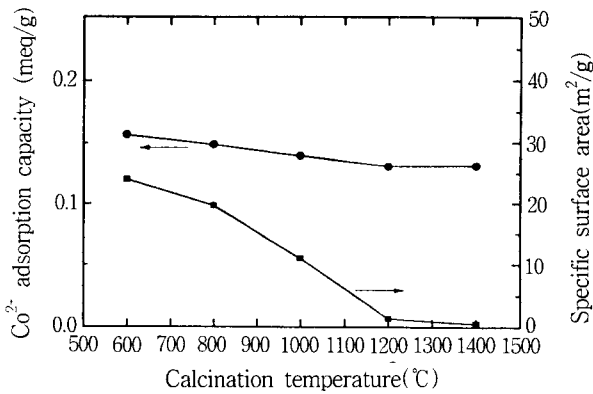


Fig. 9. Effect of calcination temperature on Co²⁺ adsorption capacity of ZrO₂ adsorbent. (Adsorption temperature : 250 °C/24 Hrs., Initial Co²⁺ concentration : 5x10⁻⁵ M/ℓ).

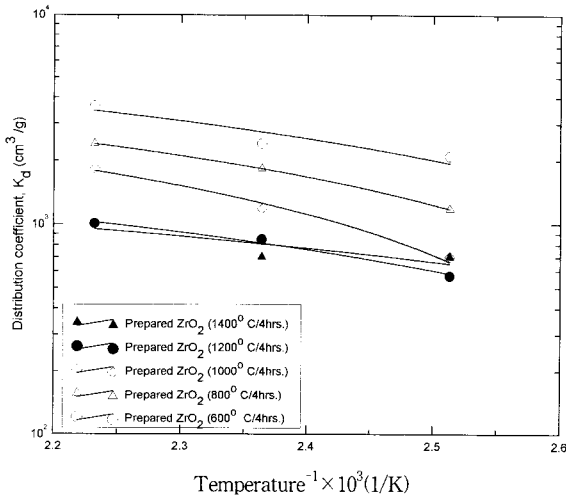


Fig. 10. Distribution coefficient versus temperature. (Adsorption time : 24 Hrs., Initial Co²⁺ concentration : 5x10⁻⁵ M/ℓ).

하였다. 수분을 가진 코발트이온($r = r_{Co} + 2r_{H_2O}$)의 표면흡착밀도 보다 탈수된 코발트이온의 표면흡착밀도가 훨씬 크기 때문이다. 즉 25°C의 저온에서 흡착된 코발트 이온은 수분을 가진 코발트 이온이며, 250°C의 고온에서 흡착된 코발트는 탈수된 코발트이온이다.

코발트이온은 아래 (2), (3)식에서 보는 바와 같이 가수분해에 의해 ZrO₂ 흡착제의 표면에 불용성의 Co(OH)₂의 침전막을 형성한 후, 고온에서는 (4)식과 같이 ZrO₂ 흡착제 표면에서 Co(OH)₂와 반응하여 물분자를 상실하고 불용성의 코발트를 함유하는 복합산화물인 CoZrO₃를 생성한다.

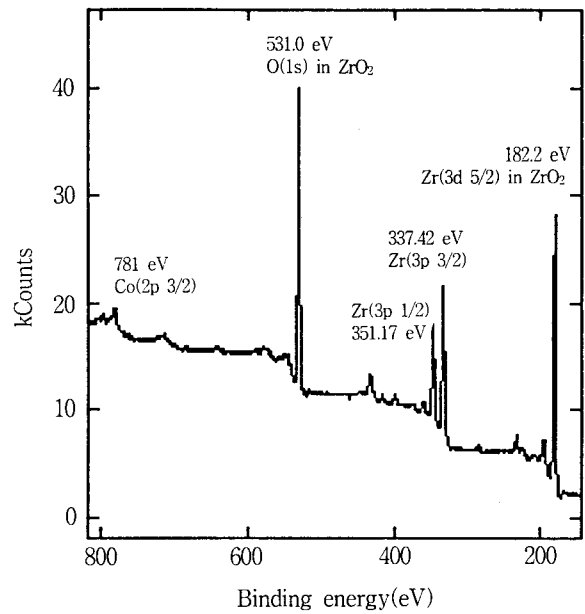


Fig. 11. XPS spectra of surface cobalt adsorbed on ZrO₂ at 250°C.

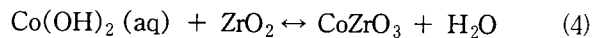
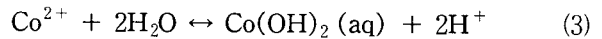
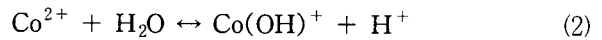


Fig. 10은 분배계수의 온도의존성을 알아보기 위해 좌표 K_d 값을 온도역수(1/T)의 함수로 나타내었다. 분배계수 및 분배계수의 온도의존성(van't Hoff equation 사용)은 아래의 (5), (6)식으로 계산하였다.

$$K_d = \frac{C_o - C_\infty}{C_\infty} \frac{V}{W_s} \quad (5)$$

$$\log K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303RT} + C \quad (6)$$

이 곡선의 기울기로부터 125°C에서 175°C 범위의 표준엔탈피변화값(ΔH°) 약 18 KJ/gmol로 나타났다. 일반적으로 가역적인 이온교환반응의 표준엔탈피 변화값(ΔH°)은 약 8 KJ/gmol인 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 고온에서의 흡착반응은 단순한 이온교환반응이 아님을 표준엔탈피 변화값(ΔH°)으로 알 수 있으며, Fig. 10의 기울기로부터 125°C 이상의 고온에서의 반응은 흡열반응임을 알 수 있다. 이와 같은 큰 표준엔탈피 변화값(ΔH°)은 ZrO₂ 표면에 코발트를 함유하는 복합산화물인 CoZrO₃가 생성됨을 Fig. 11의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로부터 확인할 수 있었다[13]. 흡착된

Table 3. XPS Binding Energies for Cobalt Adsorbed on ZrO₂

	Co(2P 3/2) eV	Co(3P) eV	Co(3S) eV
Cobalt on ZrO ₂ at 30°C	780.6±0.2	61.3±0.2	-
CoO	779.7±0.15	60.0±0.1	101.9±0.2
Co(OH) ₂	780.7±0.2	61.1±0.2	102.9±0.2
Co ₂ O ₃	779.6±0.2	61.4±0.2	103.0±0.2
CoOOH	779.7±0.2	61.2±0.2	103.0±0.2

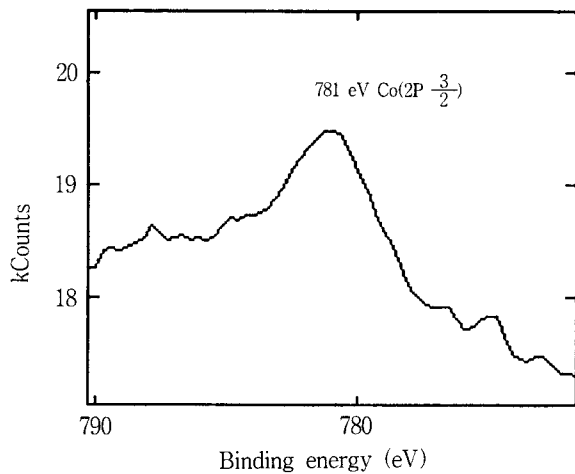


Fig. 12. XPS spectra of cobalt adsorbed on ZrO₂ at 250°C in Co(2P 3/2) line position.

광전자선(photoelectron line)의 절대결합에너지를 흡착제 표면에 흡착된 코발트를 확인하기 위해 여러 가지 코발트 화합물의 결합 에너지와 비교하였다. 코발트(II) 화합물에 대한 XPS 데이터를 Table 3에 나타내었다. Fig. 12로부터 250°C에서 ZrO₂ 흡착제의 표면에 흡착된 코발트에 대한 Co(2P 3/2) 결합에너지는 약 781 eV였다. Table 3과 Fig. 12로부터 흡착된 성분은 코발트(II) 화합물임을 XPS Peak로부터 알 수 있었다. 또한, 이 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 결합에너지가 780.7±0.2인 Co(OH)₂의 Peak와 거의 근접한 Peak이다. 용액 내에서 Co(OH)₂의 침전을 야기하지 않을 정도의 범위에서 Co(OH)₂는 흡착제인 ZrO₂ 표면 침전 생성을 가져오기 때문이다.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 질코니아 세라믹스 분말을 제조하고 하소온도에 따른 물성 및 코발트 흡착용량을 알아

본 결과는 다음과 같다.

1) zirconyl nitrate을 출발물질로 하여 졸-겔법으로 제조한 비정질의 질코니아는 480°C에서 tetragonal 질코니아가 생성되고, 하소온도 600°C일때 tetragonal상 17%, monoclinic상 83%, 하소온도 800°C일때 tetragonal상 15%, monoclinic상 85%, 하소온도 1000°C일 때 tetragonal상 3%, monoclinic상 97%, 하소온도 1200°C에서 부터 tetragonal상에서 monoclinic상으로 상전이 일어나서, 하소온도 1200°C 및 1400°C에서는 monoclinic상의 질코니아만이 존재하였다.

2) ZrO₂ 흡착제 제조시 하소온도가 높을수록 입자의 성장으로 인하여 비표면적, 총세공부피 및 기공율은 감소하였으며, 평균세공경은 증가하였다.

3) 125°C 이상의 고온에서의 흡착반응은 비가역 화학 흡열반응이며, 600°C에서 하소한 ZrO₂의 표준엔탈피 변화값은 약 18 KJ/gmol이었다.

4) 고온수에서의 코발트 흡착용량은 흡착온도가 상승함에 따라 가수분해된 코발트가 ZrO₂ 흡착제 표면에 흡착되어 불용성의 코발트를 함유하는 복합산화물인 CoZrO₃의 생성으로 인하여 코발트 흡착량이 증가하였다.

5) 250°C 고온수에서 하소온도가 600°C인 ZrO₂ 흡착제의 코발트 평형흡착용량은 0.16 meq/g 이었다.

기 호 설 명

K_d : distribution coefficient (cm³/g)

ΔH° : standard enthalpy change (kJ/gmol)

R : gas constant (kJ/K gmol)

T : temperature (°K)

C : constant

C_o : initial concentration(mol/ℓ)

C_∞ : final concentration(mol/ℓ)

V : volume of bath(ℓ)

W_s : weight of adsorbent(g)

meq : milliequivalent

참 고 문 헌

1. C. B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier Publishing, Co., Amsterdam(1964).
2. P. H. Tewari and W. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 77(1975).

3. P. H. Tewari, R. H. Tuxworth, and W. Lee, "Specific Adsorption Co(II) by ZrO₂ and Fe₃O₄" *Proceedings of symposium on oxide-electrolyte interfaces. J. Electrochem. Soc.*(1973).
4. F. Kawamura, K. Funabashi, M. Kikuchi, and K. Ohsumi, *Nucl. Tech.*, **65**, 332(1984)
5. B. E. Yoldas, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803 (1973).
6. K. Fujita, H. Yamashita, S. Takeuchi, and F. Nakajima, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 188(1980).
7. A. Benedetti, et al., *J. Mater. Sci.*, **25**, 1473(1990).
8. S. D. Ramamurthi, et. al., *J. Am. Ceram. Sci.*, **73**, 2760(1990).
9. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1080(1986).
10. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 303(1972).
11. F. F. Lange and D. J. Green, "Effect of Inclusion Size on the Retention of Tetragonal ZrO₂ : Theory and Experiments", **3**, "Science and Technology of Zirconia", The Am. Ceram.Soc.Inc., 217(1981).
12. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York(1962).
13. P. H. Tewari and N. S. McIntyre, *AICHE Symposium Series*, **71**, 134(1975)