

환원동에 의한 염화암모늄의 열 분해 반응

김 훈 식 · 이 문 득

서울대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1980. 4. 24)

Thermal Decomposition of ammonium chloride with the Aid of Reduced Copper

Kim Hoon-Sik and Lee Moon-Deuk

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 150, Korea*

(Received April 24, 1980)

ABSTRACT

The two-stage decomposition of ammonium chloride into ammonia and hydrogen chloride with the aid of reduced copper and other additives was investigated. The mechanism of the reaction is as follows;

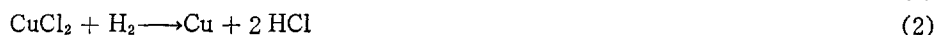


The most effective promoter for this reaction turned out to be the one obtained from the mixture of NiCl_2 , CuCl_2 , alumina, NaCl and KCl and reduced under the hydrogen atmosphere at 500°C .

The maximum yields of ammonia for the stage (1) and hydrogen chlorides for the stage (2) are 83% and 80%. and the flow rates of hydrogen are 1 ml/min at 420°C and 5 ml/min at 530°C respectively.

요 약

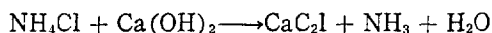
환원동을 주 성분으로 하는 promoter로서 염화암모늄을 암모니아와 염화수소로 분리하는 다음과 같은 2단계 열 분해 반응에 대해서 연구하였다.



가장 효과적인 promoter는 NiCl_2 , CuCl_2 , Alumina NaCl 및 KCl의 혼합물을 500°C 에서 수소로 처리하여 얻어진 것이었으며, 이들 promoter를 사용하였을 때 얻어진 최대 수율은 (1)의 반응에서는 420°C 수소 기체의 유속 1 ml/min 에서 NH_3 가 83%, (2)의 반응에서는 530°C , 수소기체의 유속 5 ml/min 에서 80%였다.

1. 서 론

Solvay 법에 의한 탄산나트륨 제조공정에서 중탄산나트륨을 분리한 모액에 수산화칼슘을 넣어 가열증류하면 암모니아가 회수되고 용액 중에는 염화칼슘이 남게된다.



따라서 이 용액을 농축하면 염화칼슘이 부생되나, 이는 농축 연료비 관계로 염화칼슘 수요 공급에 맞추어 일부는 농축시켜 판매되고 나머지는 공장 폐액으로 방류된다.

한국의 Solvay 법공장과 같이 수입되는 공업 염을 사용하기 위해 임해공업형으로 발전한 공장에서는 해수성분과 유사한 공장 폐수는 바다로 방류하여도 별로 문제가 되지 않으나, 구미와 같이 지하 간수를 원료로 사용하는 내륙형 공장에 있어서는 폐수 문제가 심각하다.

Solvay 법은 약 한 세기동안 획기적인 방법으로 지속되었지만, 소금의 이용율, 암모니아 회수 비용 및 공장 폐수란 점에서 큰 고민을 안고 발전한 화학 공업이다.

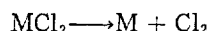
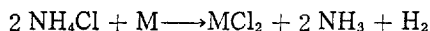
구미 선진 각국에서 탄산나트륨 공장이 염화칼슘에 의한 공해 문제를 해결하지 못하여 조업을 중단한 곳도 있다.^{1,2,3,4)}

뿐만아니라 화학 공업에서 염소의 수요가 날로 증가되는 추세에 비추어 볼 때 염화칼슘의 미이용은 막대한 염소원의 손실을 의미하는 것이라 하겠다.

따라서 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 염화암모늄으로부터 암모니아, 수소 및 염소를 회수하려는 많은 연구가 행해지고 있으며, 그 내

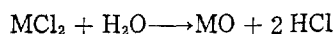
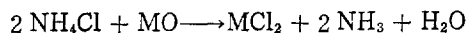
용은 대략 다음과 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다.

첫째 방법으로는 S. Yoshizawa^{5,6)} 등에 의해 발표된 용융염에 의한 전해법으로 반응은 다음과 같이 2단계로 진행된다.



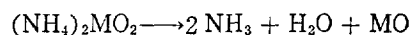
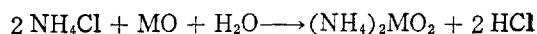
여기서 M은 pb , Sn , Zn 등의 금속을 나타내며 제 1단계 반응에서 생성된 금속염화물은 전해되어 음극에서 금속이 재생되고 양극에서 염소가 발생한다. 이 방법은 염소를 직접 얻을 수 있을 뿐만 아니라 에너지원으로 쓸 수 있는 수소까지 회수할 수 있는 잇점을 갖고 있으나 수율이 낮고 동력이 많이 들어 경제성에 문제가 있다.

둘째 방법은 금속 산화물을 써서 암모니아 및 염화수소를 회수하는 2단계 공정으로서 A. Glasner⁷⁾, D. Araten^{8,9,10)} 등에 의해 많은 연구가 행해졌으며 반응 기구는 금속 산화물이 종류에 따라서 2가지로 나타낼 수 있다.



MO : 염기성 금속 산화물

혹은



MO : 산성 금속 산화물

이 방법은 각 공정을 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 라는 비교적 낮은 온도에서 행할 수 있는 장점이 있으나 수증기 발생 장치가 필요하고 또한 비열이 큰 수증기를 반응 온도까지 가열해야 하는 어려움이 따른다.

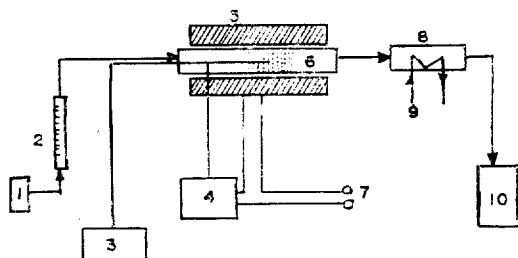
본 연구에서는 위의 두가지 방법에 대한 단점의 보완책으로 염화수소의 회수공정을 전기분해나 가수분해 방법이 아닌 수소로써 금속 염화물을 환원하는 방법을 택했다. 또한 제 1 단계 반응에 사용되는 금속으로 구리를 선정하고 여기에 여러 첨가물을 가하여 수율의 증대를 기하였으며 적절한 반응장치를 고안하여 고체반응계(이하 promoter 라고 칭하기로한다.)의 활성화, 반응장치의 최적 조건등을 실험 결과로부터 해석하였다.

본 연구에서 제조한 promoter 는 수율, 내구성 등에 있어 그 실용성이 있다고 믿어지며 또한 장치가 간단하여 공업적으로 응용가치가 있을 것으로 기대된다. 뿐만아니라 암모늄염으로 부터 에너지원인 수소를 회수하려는 최근의 연구 동향¹¹⁾에 비추어 보더라도 본 연구의 의의는 크다고 하겠다.

2. 실험

2-1. 장 치

실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 표시하였다. 반응관은 내경이 1.2 cm 인 pyrex 유리관을 사용했으며 가열장치는 승화부, 예열부, 및 반응부의 3부분으로 나뉘진 관상전기로를 썼고, 온도조절기, 변압기 및 전위차계를 사용하여 정확한 온도 측정 및 조절을 기하였다. 그리고 수소기체의 유속은 로타미터를 써서 조절하였고, 염



- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. Hydrogen bomb | 6. Reactor |
| 2. Rota meter | 7. Transformer |
| 3. Potentio meter | 8. Cooling system |
| 4. Temperature controller | 9. Coolant |
| 5. Furnace | 10. Sampling bottle |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

화암모늄의 공급속도는 승화로의 온도를 변화시킴으로써 조절하였다. 또 발생된 암모니아 및 염화수소의 냉각을 위해 냉각장치를 반응기에 부착하였다.

2-2. 시 약

염화암모늄은 염화나트륨, 메틸아민 및 철 등의 분순물을 제거하기 위하여 2차증류수로 2회 재결정 시킨후 사용하였다.^{11,12)} 무수염화니켈(NiCl_2)은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 에서 탈수시킨 후 오산화인이 들어있는 데시케이터 속에서 건조시켜 제조했으며⁷⁾ 또한 분말상태의 구리는 산화구리(國產社製)를 300°C 에서 수소로 환원하여 얻었고, 알루미늄(和光社製)은 입도가 300 메쉬인 것을 사용하였다.

2-3. Promoter 의 제조

반응의 최적조건 및 promoter 의 영향을 조사하기 위하여 네가지 형태의 promoter 를 제조하였으며 Cu 4.76g을 기준으로 한 각 promoter 의 조성을 table 1에 나타내었다.

promoter A는 미리 800°C 로 소성한 분말상태 알루미늄(γ -Alumina)와 분말상태의 구리를 수용액에서 잘 분산시켜 300°C 에서 2시간 건조시킨 후 400°C 에서 3시간 수소로 숙성시켜 제조하였으며, promoter B는 A에 알칼리 금속 염화물을 promoter C는 B에 금속 니켈을 첨가한 것이고, promoter A와 동일한 방법으로 제조하였다.

promoter D는 염화제일구리, 무수염화니켈, 염화나트륨, 알루미늄을 일단 염산에 녹인 다음 염화칼륨을 가해 200°C 에서 3시간 건조시킨 후 500°C 에서 5시간 동안 수소를 통과시켜 금속염화물을 금속으로 완전히 환원시킨후 사용하였다.

2-4. 실험방법

약 11 cm 정도의 promoter 가 들어있는 반응관을 로내에 삽입하고, 일정한 온도에 달했을 때 일정량의 염화암모늄을 승화시킨 후 운반기체로서 수소를 사용하여 염화암모늄 증기를 promoter 층으로 통과시켰다.

Table 1. Composition of Promoter A. B. C and D

Promoter	Materials	Wt. (g)	Wt. %
A	Cu	4.76	61.34
	Alumina	3.00	38.66
B	Cu	4.76	50.16
	Alumina	3.00	31.61
	KCl	1.25	13.17
	NaCl	0.48	5.06
C	Cu	4.76	47.79
	Ni	0.47	4.72
	Alumina	3.00	30.12
	KCl	1.25	12.55
	NaCl	0.48	4.82
D	CuCl	7.42	56.21
	NiCl ₂	1.05	7.95
	KCl	1.25	9.47
	Alumina	3.00	22.73
	NaCl	0.48	3.64

1 단계 반응에서 암모니아 발생이 끝난 후에는 수소의 공급을 중단하고 온도를 100°C 정도로 올린 후 제 2 단계 반응을 진행시킨다.

제 1 단계 반응의 개시점 및 종말점은 벤텔러 시약 및 질산은 용액으로 확인하였고, 제 2 단계 반응의 개시점은 수소공급을 시작한 점으로 잡았다.

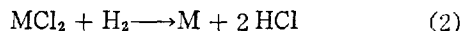
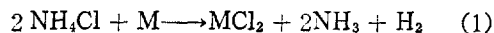
또한 발생한 암모니아 및 염화수소는 각기 0.2 N-HCl 및 0.2 N-NaOH 용액에 흡수시킨 다음 0.2 N-NaOH와 0.2 N-H₂SO₄ 표준용액으로 역 적정하여, 일정시간 동안에 가입된 전체 염화암모늄을 기준하여 그 수율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

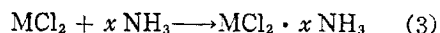
3-1. 반응기구 및 열역학적 고찰

금속을 이용하여 염화암모늄으로 부터 염화수

소 및 암모니아를 회수하는 2 단계 반응은 다음과 같이 진행된다.



한편 (1)의 반응에서 생성된 MCl₂는 반응조건에 따라 암모니아 혹은 염화수소와 반응하여 다음의 반응식과 같이 ammoniate를 형성한다.^{13,14}



(1) 및 (2)의 반응에 대한 열역학적 Data^{15,16,17,18}를 Table 2. 및 Fig. 2에 수록하였다.

또한 구리 및 니켈을 실재로 위의 반응(1) 및 (2)에 사용할 수 있는가의 여부 또 이들 금속과 염화암모늄과의 반응성, 생성된 금속염화물과 수소의 반응성을 열역학적 입장에서 고찰하고 423°C에서 반응(1) 및 523°C에서 반응(2)에 대한 표준자유에너지변화(ΔG°)를 계산한 결과를 Table 2에 표시하였다. Table 2에서 명백한 것은 이들 금속은 모두 $-\Delta G^\circ$ 가 정의 값을 나타내고 있으므로 염화암모늄과 반응하여 금속염화물을 생성할 가능성이 있으며 또 생성된 금속염화물이 수소와 반응할 가능성이 있음을 알 수 있다.

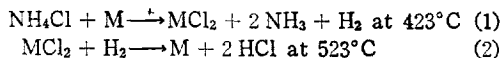
Table 2에서 (1) 및 (2)의 반응에 대하여 구리와 니켈의 반응성을 비교한 결과 (1)의 반응에 있어 구리가 -0.99 kcal/mole , 니켈은 -17.93 kcal/mole 로서 니켈이 유리한 데 비해 반응(2)에서는 구리가 -19.05 kcal/mole 니켈이 -3.50 kcal/mole 로서 구리가 유리함을 알 수 있다.

따라서 구리와 니켈을 적당히 혼합하면 (1)의 반응의 ΔG° 를 감소시켜 암모니아의 수율을 높일 수 있다고 본다.

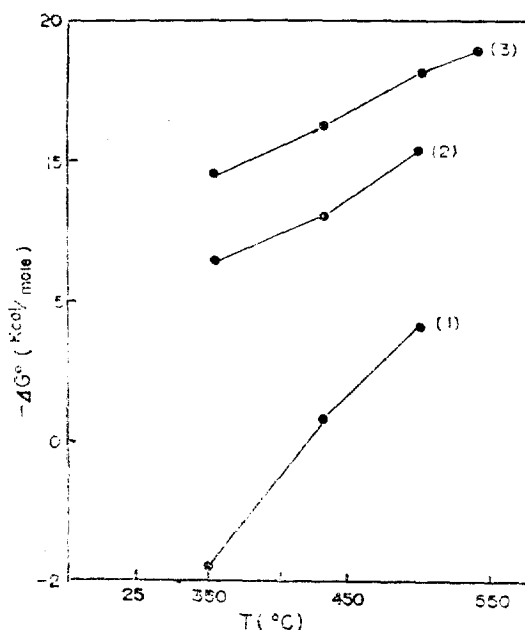
Fig. 2에서 (1)의 반응에 대한 ΔG 는 352°C에서 1.82 kcal/mole , 427°C에서 -0.98 kcal/mole 로서 반응이 일어나려면 약 420°C 이상의 온도가 필요함을 알 수 있다.

(3) 및 (4)의 반응은 발열반응으로서, (3)의 반응은 280~380°C, (4)의 반응은 340~400°C에서 유리하게 일어난다고 보고 되어 있다.^{13,14}

Table 2. Free energy change for the following reactions



Metal	$\Delta G. (1)$	$\Delta G. (2)$
Cu	- 0.96	- 19.05
Ni	- 17.93	- 3.50
Ca	- 143.54	114.85



- (1) $2\text{NH}_4\text{Cl}(\alpha) + \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$
 (2) $2\text{NH}_4\text{Cl}(\beta) + \text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$
 (3) $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + 2\text{HCl}$

Fig. 2. Free energy change ($\Delta G.$) vs Temperature plot

α : inner complex
 β : outer complex

따라서 ammoniate의 형성을 막아서 암모니아의 수율을 높이려면 적어도 ammoniate의 분해 온도보다 높은 온도가 필요함을 알 수 있다.

3-2. 구리에 대한 각종 첨가물 가입량이 NH_3 수율에 미치는 영향

400°C, 1 atm 下에서 염화암모늄은 거의 99%

이상 분해가 일어난다는 E. Clementi¹⁰와 P. Goldfinger¹⁵의 연구 및 앞에서 논한 열역학적인 고찰을 토대로 하여 온도를 $400 \pm 5^\circ\text{C}$, 압력을 1 atm, 수소의 유속을 promoter 총 1 cc 당 1 ml/min, 염화암모늄 증기의 유입량을 0.025 mole/hr로 일정하게 유지하면서 아래와 같이 promoter의 조성을 변화시켜, 암모니아의 수율을 비교한 결과를 토대로 promoter A, B, C 및 D를 제조하였다.

i) promoter A에 대한 염화암모늄의 적정 가입량: 구리와 알루미늄으로 이루어진 promoter (mole Cu/mole $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.55$)에서 mole NH_4Cl /mole Cu 변화가 암모니아 수율에 미치는 영향을 조사한 결과를 Table 3-a에 실었다.

ii) promoter B에 대한 염화칼륨의 적정 가입량: 구리, 알루미늄 및 염화칼륨으로 이루어진 promoter (mole Cu/mole $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.55$, mole NH_4Cl /mole Cu = 0.25)에서 mole KCl /mole Cu의 변화가 암모니아 수율에 미치는 영향을 조사한 결과를 Table 3-b에 표시하였다.

iii) promoter C에 대한 니켈의 적정 가입량: 구리, 알루미늄, 염화칼륨, 니켈 및 염화나트륨으로 이루어진 promoter (mole Cu/mole $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.55$, mole NH_4Cl /mole Cu = 0.25, mole KCl /mole Cu = 0.33, mole NaCl /mole Cu = 0.11)에서 wt. Ni/wt. Cu의 변화가 암모니아 수율에 미치는 영향을 조사한 결과를 Table 3-c에 실었다.

위의 3가지 promoter를 사용하였을 때 1시간후의 암모니아 수율을 비교 검토한 결과 구리에 대해 염화암모늄은 25 mole%, 알칼리 금속 염화물은 30 mole%, 니켈은 5~10 wt%가 첨가된 것이 적합하다는 것을 알았으며, 이것을 Table 3-a, b, c에 종합하였다.

3-3. 온도의 영향

제 1 및 제 2 공정에서 수소 기체의 유속을 각기 promoter 총 1 c.c 당 제 1 공정에서 1 ml/min, 제 2 공정에서 5 ml/min로 고정 시킨 후 암모니아 및 염화수소의 수율에 미치는 온도의 영향을 promoter C 및 D를 사용하여 실험한 결과를

Table 3-a. Effect of the amount of NH_4Cl in promoter A, on ammonia yield

Ratio:moles Cu /moles NH_4Cl	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
% of NH_3	32.1	45.5	56.0	59.8	59.9

3-b. Effect of the amount of KCl in promoter B, on ammonia yield

Ratio:moles Cu /moles KCl	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
% of NH_3	53.4	62.7	66.8	69.1	69.4

3-c. Effect of the amount of Ni in promoter C, on ammonia yield

Wt. Ni Wt. Cu $\times 100$	2.5	5.0	10.0	15.0	—
% of NH_3	70.5	77.7	78.0	77.4	—

Fig. 3 및 4에 도시하였다. 이때 제 1 공정에서 염화암모늄 유입량은 0.025 mole/hr 이며, 수율은 가입된 염화암모늄양을 기준으로 하여, 제 1 및 2 공정에 대해서, 각기 1 시간과 2 시간 후의 최대 수율을 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 제 1 공정에서는 400~460°C에서 좋은 결과를 얻을 수 있었으며 특히 420°C에서 암모니아의 수율이 83%로서 최대가 되었다.

또한 Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 제 2 공정에서는 500~550°C에서 좋은 결과를 얻었으며 특히 530°C에서 80%라는 최대 수율을 기록하였다.

제 1 공정의 최적 반응온도가 420°C 이상으로 나타난 것은 E. Clementi¹⁹⁾ 등의 실험결과 및 앞서 논의한 열역학적 고찰과도 잘 일치한다고 볼 수 있다.

또한 제 1 단계 반응의 운반기체로서 수소를 썼을 때 암모니아의 발생과 더불어 염화수소의 발생도 염려되었으나 400~460°C 온도 범위에서는 암모니아 발생이 완전히 끝나기 전에는 염화수소가 관찰되지 않는 점으로 보아 암모니아의 존재가 염화구리 및 염화니켈의 환원 반응을 억제시키는 것으로 보여진다. 그러나 480°C 이상

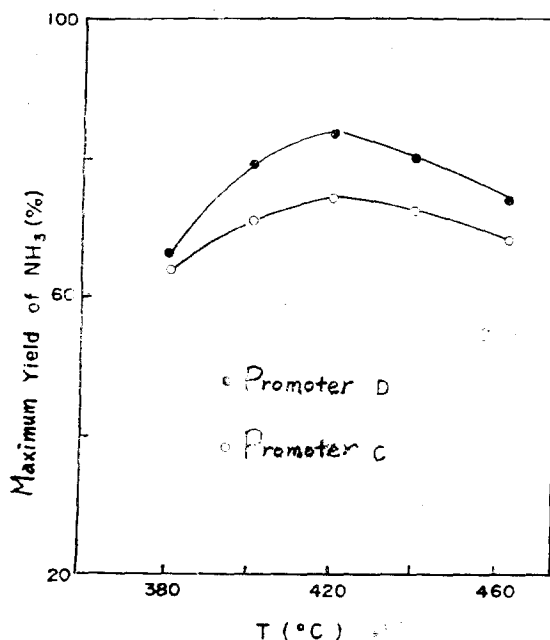
에서는 암모니아의 억제력에 관계없이 (2)의 반응이 충분히 활성화 됨으로써 염화수소가 발생되는 것으로 생각된다.

또한 제 2 공정의 온도 범위가 500°C 이상인 것은 염화제이구리(m.p. 498°C)가 알루미늄의 표면에서 보다 잘 분산되어 수소와의 반응면적이 커짐으로 해서 반응이 훨씬 용이하게 일어나기 때문이라고 믿어진다.

3-4 유속의 영향

반응관에 promoter D를 12.6 c.c 채운후 반응 온도를 일정하게 유지하면서 수소의 유속이 암모니아 및 염화수소의 수율에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 5 및 6에 도시하였다.

제 1 공정에서는 promoter 총 1 c.c 당 1 ml/min 일때 1 시간후의 NH_3 수율이 83%, 제 2 공정에서는 promoter 총 1 c.c 당 5 ml/min 일때, 2 시간후의 염화수소의 수율이 80%로서 최대치를 기록하였다. 이때 제 1 공정에서 염화암모늄 증기의 공급량은 0.025 mole/hr 로 일정하게 유지하였다.

**Fig. 3.** Effect of the reaction temperature for promoter C and D

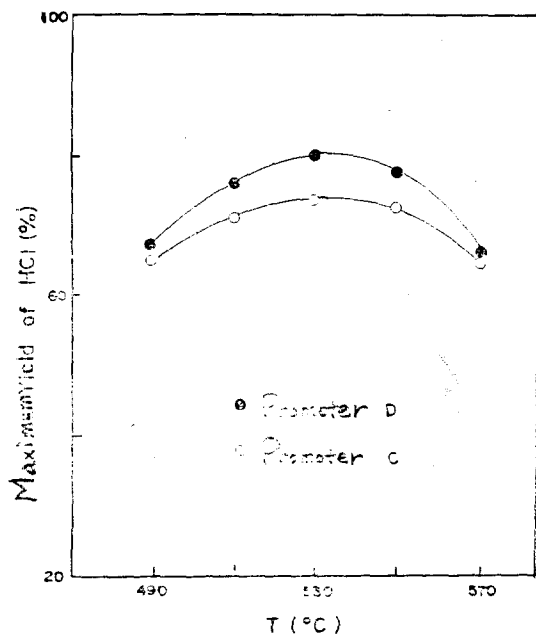


Fig. 4. Yield vs Temperature curve for the second stage

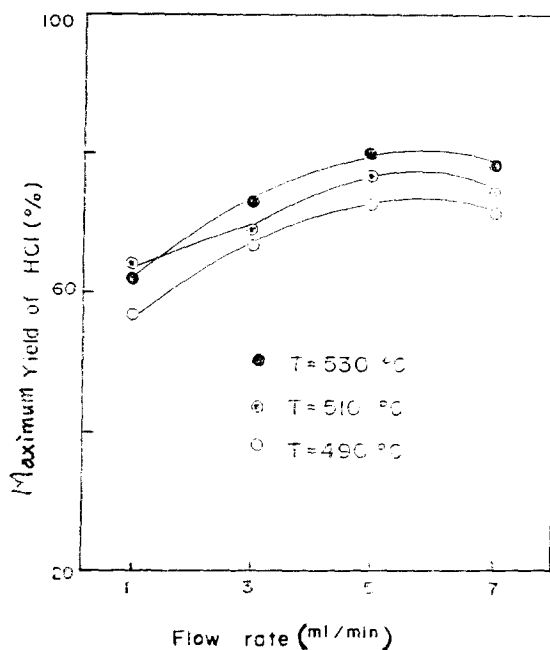


Fig. 6. Flow rate effect of hydrogen gas on the HCl Yield for various temperatures.

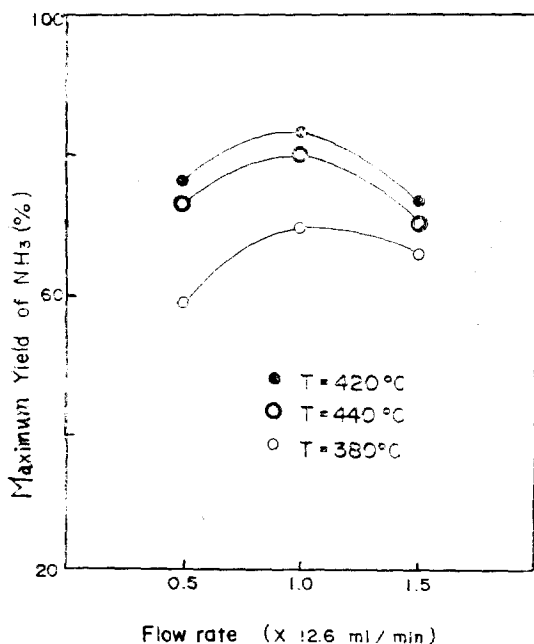


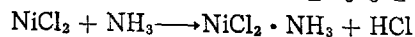
Fig. 5. Flow rate effect of carrier gas for various temperatures.

3-5. promoter 첨가제의 영향

구리를 주성분으로 하는 promoter A,B,C,D를 사용하여 온도 420°C, 수소의 유속을 promoter 총 1 c.c 당 1 ml/min, 염화암모늄 유입량 0.025 ml/hr의 일정한 조건하에서 시간에 따른 암모니아 및 염화수소의 수율을 Fig. 7 및 8에 나타내었다. 여기서 암모니아의 수율은 1시간 동안에 가입된 전체 염화암모늄에 대한 수율이다.

3-5-1. 알칼리 금속 염화물의 영향

일반적으로 금속염화물은 암모니아와 결합하여 다음과 같이 ammoniate를 형성한다.^{13,20)}



이러한 ammoniate의 존재는 V.A. Konakova¹⁴⁾ 등에 의해 X-ray 분석으로써 이미 확인되었으며 또한 ammoniate는 400°C 이상에서 분해가 시작된다고 알려져 있다.

그러나 첨가된 염화칼륨, 염화나트륨이 MCl_2

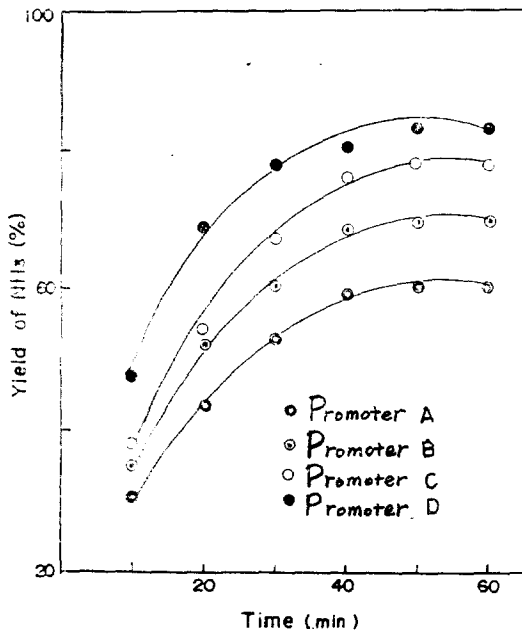


Fig. 7. Yield vs Time curve at 420°C and flow rate 1ml/min. for various promoters

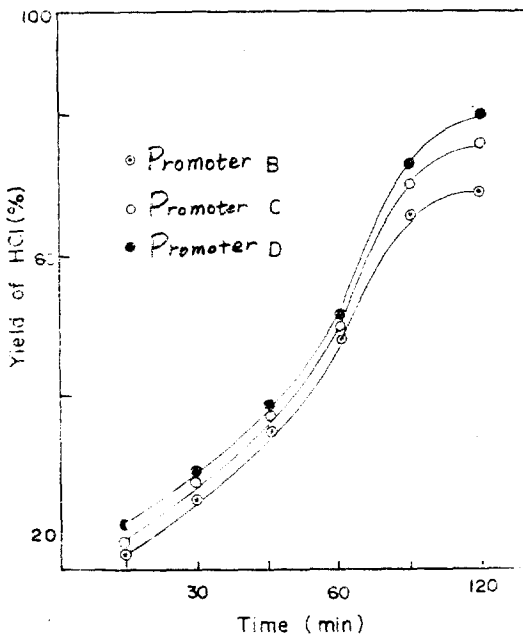


Fig. 8. Yield vs Time curve at 530°C and flow rate 5ml/min for various promoters.

와 정사면체 혹은 정팔면체로 배위되어 높은 온도에서도 비교적 안정한 배위결합물을 형성함으로써²¹⁾, 제 1 공정에서 생성된 암모니아의 배위를 막아 암모니아 발생을 용이하게 할 뿐만 아니라 480°C 이하의 온도에서 염화수소의 동시 발생을 막아주는 역할을 하는 것으로 생각된다.

3-5-2. 니켈의 영향

소량의 니켈을 구리에 첨가했을 때 암모니아의 수율이 현저하게 증가하는 데 이는 니켈의 첨가가 (1)의 반응에 대한 표준자유에너지변화(ΔG°)를 감소시켜 열역학적인 면에서 (1)의 반응을 보다 유리하게 만들뿐만 아니라 니켈이 구리와 합금을 이루므로써 구리의 d 궤도의 전자밀도를 감소시켜 구리와 염화수소와의 반응을 보다 용이하게 만들어 주기 때문이라고 추측된다.

그러나 많은 양의 니켈 첨가는 오히려 암모니아의 수율을 감소시키는 것으로 보아 과량의 Ni가 ammoniate 형성을 촉진하여 암모니아의 발생을 저지했다고 볼 수 있다.

3-5-3. 염화구리 및 염화니켈을 환원한 promoter D

promoter D를 사용했을 때 Fig. 7에서 보는 것처럼 promoter A, B, C에 비해 훨씬 큰 수율을 얻을 수 있는 점으로 보아 promoter D에서는 promoter A, B, C에 비해 활성요소가 훨씬 균일하게 퍼져있어 염화암모늄 증기와의 접촉면적이 커진 때문이라고 추측된다.

즉 promoter D의 제조 온도는 500°C 이므로 이 온도에서는 용융점이 422°C 인 염화제 1 구리가 녹아서 promoter 층에 보다 균일하게 분포하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) 구리에다 첨가제로서 알칼리 금속 염화물 및 니켈을 사용함으로써 암모니아 및 염화수소의 수율 증대를 기할 수 있었으며, 금속 염화물을 환원한 promoter D를 사용했을 때 제 1 공정에 대해서는 반응 온도 420°C, 수소 유속이 pro-

moter 총 1 c.c 당 1 ml/min 에서 수율 83%였고 제 2 공정점에 대해서는 반응온도 530°C, 수소 유속이 promoter 총 1 c.c 당 5 ml/min 에서 80%의 수율을 얻을 수 있었다.

(2) promoter C와 D를 비교했을 때, D를 사용한 경우 수율이 현저히 좋은 것으로 보아, 알루미늄나상에서의 활성 성분의 분산도가 큰 역할을 하고 있는 것으로 추측된다.

(3) 반응이 진행됨에 따라 명백한 색의 변화를 promoter 총에서 관찰할 수 있었으며, 제 1 공정에서 생긴 CuCl_2 에 소량의 물을 가해 X-ray로 분석한 결과 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 임을 확인하였다. 이것으로 부터 본 연구에서 제시한 메카니즘의 타당성을 알 수 있었다.

끝으로 본 연구는 1979년도 산학협동 재단의 연구비로 수행되었음을 밝히고 관계 당국에 심심한 사의를 표하는 바입니다.

참고 문헌

1. Chem. Eng. News, **31**(1971), 7.
2. Chem. Eng. News, **20**(1970), 17.
3. Loogk Siegfried, Silikattechnik, **29**(2) (1978), 42.
4. Finkel' shtein B.I., Prom-St. Arm., **12** (1978), 43.
5. 吉澤四郎竹原, 伊藤, 山野, 電氣化學, **39** (1971), 331.
6. 吉澤四郎, 伊藤靖彦, 旭硝子工業研究報告, **25** (1974), 55.
7. A.Glasner and J.Mayer, Bull. Res. Counc. of Israel, **A.8**(1959), 27.
8. D.Araten, J.Appl. Chem., **18**(1968), 118.
9. D.Araten. Israel J.of chemistry, **11**(1973), 37.
10. D.Araten and F.Korob, ibid., **11**(1973), 661.
11. N. A. Sedova, Tsvetn. Metall, **11**(1975), 28.
12. D. D. Perrin, W.L.F. Armarego, Purification of laboratory chemicals, Pergamon Press Ltd., London,(1966), 12.
13. U. S. Patent, 3117837, (1964).
14. V. A. Konakova, Tsvetn. Metall, **12** (1976).
15. P. Goldfinger and G. Verhaegen, J. of chemiact physics, **50**(1969), 1467.
16. J. O. Bockris, J. L. White et al., Physicochemical mesurement at high temp., Butterworths, London,(1959) : Gibbs free energy of formation, in thermodynamic properties of 65 elements.
17. 東洋曹達研究報告, **19**(1)(1975), 41.
18. Chal  roux, Annales de Chime, **5**(1960), 1070.
19. E. Clementi, J. of chemical physics, **47** (1967), 3837.
20. Merck Index, 9th Ed, U.S.A.(1976), 2635, 6313.
21. C.A. Angell and D. M. Gruen, J. of physical chemistry, **70**(1966), 1601.

