

## 황산암모늄에 의한 $\text{TiO}_2$ 의 황산화반응

홍성완·김재용·이철태\*·유영홍

고려대학교 공과대학 화학공학과

\*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1988년 10월 11일 접수, 1989년 2월 20일 채택)

## Reaction of Titanium Dioxide with Ammonium Sulfate

S.W. Hong, J.Y. Kim, C.T. Lee\*, and Y.H. Yoo

Department of Chemical Engineering, Korea University

\*Department of Chemical Engineering, Dankook University

(Received 11 October 1988; accepted 20 February 1989)

### 요 약

황산암모늄을 황산화제로 한  $\text{TiO}_2$ 의 황산화반응에 대해 연구하였다. 본 실험에서 이들 반응은 batch-boat system에서 수행되었으며 반응변수로서 반응온도, 반응시간, 황산암모늄의 양, carrier gas 질소의 유량 및  $\text{TiO}_2$ 의 입도 등을 선정하여 이들이  $\text{TiO}_2$ 의 황산화반응에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과 본 황산화반응의 적당한 반응조건은 반응온도  $375^\circ\text{C}$ , 반응시간 2h,  $\text{TiO}_2$ 에 대한 황산암모늄의 mole ratio 9.0, 질소가스의 유량  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ (반응관: ID=2.8 cm, L=100 cm), 시료  $\text{TiO}_2$ 의 입도 -140 mesh였으며 이 조건하에서  $\text{TiO}_2$ 의 98.61%가 Ammonium Titanyl Sulfate  $[(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]$ 로 전환되었다.

**Abstract**—The reactions of  $\text{TiO}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were studied. These reactions were carried out in the batch-boat system under nitrogen atmosphere with such variables as reaction temperature, reaction time, mole ratio of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  to  $\text{TiO}_2$ , flow rate of carrier gas ( $\text{N}_2$ ) and particle size of  $\text{TiO}_2$ .

The proper conditions for the reaction were as follows; reaction temperature  $375^\circ\text{C}$ , reaction time 2h, mole ratio of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  to  $\text{TiO}_2$  9.0,  $\text{N}_2$  gas flowrate  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  (reactor size: ID=2.8 cm, L=100 cm) and particle size of  $\text{TiO}_2$  -140 mesh. Under these conditions, conversion  $\text{TiO}_2$  to Ammonium Titanyl Sulfate  $[(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]$  was 98.61%.

### 1. 서 론

천연 rutile광은 높은  $\text{TiO}_2$  함량(90% 이상)과 염소법에 의해 금속티탄 및 티탄화합물을 제조하는데 적합한 원료이다. 그 부족량의 부족과 편재로 인해 풍부한 부존량을 갖는 티탄철광(ilmenite)이나 함티탄자철광(titaniferous magnetite)으로부터  $\text{TiO}_2$ 의 품위를 향상시켜 인공 rutile을 합성하려는 것이 세계적인 추세

이다[1, 2]. 이러한 인공 rutile 제조공정에는 황산법[3], 염소법[4], 기타 품위향상법[5] 등이 있으나 폐산처리, 조업조절 및 장치상의 문제가 뒤따르게 되며 더욱 부차적인 산업폐기물의 처리 등 환경보존이라는 측면에서 여러가지 어려움을 초래하고 있어 새로운 공정 개발이 절실히 요구되어 지고 있다.

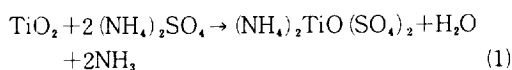
본 연구에서 황산화제로 사용된 황산암모늄에 대해서는 전보[6-8]에서 밝힌 바와 같이 coke oven gas 제

조 및 caprolactam 재조공정 등의 부산물로 다량 배출되고 있어 그 용도 개발이 요청되고 있다.

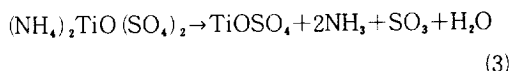
따라서 본 연구에서는 이상의 양면적 관점에서 황산암모늄의 새로운 용도개발과 아울러 합티탄 광물로부터 Ti 성분의 선택적 분리의 새로운 공정개발에 대한 기초 자료를 얻고자, 황산암모늄을 황산화제로 하여 합티탄 광물의 주요 구성성분인 rutile form의  $\text{TiO}_2$ 와 황산암모늄과의 반응을 시도하였다. 또한 각 조건에서 얻은 목적반응생성물에 대한 X-선 회절분석을 실시하여 이들의 반응기구를 추정하였으며 반응생성물로부터 Ti 성분의 침출조건과 황산암모늄의 황산화제로서의 사용가능성 여부를 조사하고자 하였다.

## 2. 이 론

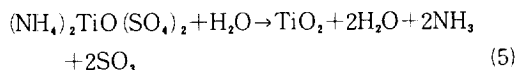
황산암모늄의 열분해에 대한 반응기구는 Halstead [9] 및 Kiyoura 등[10]의 연구결과를 종합하여 전보 [6, 7]에서 고찰한 바 있다. 이를 참작하여  $\text{TiO}_2$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응을 본 연구의 반응온도 영역에서 아래와 같이 표현할 수 있을 것이다.



한편 이들 각 생성물들은 고온에서 불안정하여 분해되어질 수 있으므로 이때의 반응도 고려되어져야 할 것이다.



끝으로 반응생성물의 부반응을 생각할 수 있으며 그 중 생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 가  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하여



의 반응이 진행될 수 있으며 이 반응은 원하는 반응생성물의 전화율 감소를 초래하게 된다.

따라서 이상의 이론적 고찰에서  $\text{TiO}_2$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응은 실험조건에 따라 다양한 반응들이 전개될 것으로 사려된다.

## 3. 시료 및 실험

### 3-1. 시료

본 실험에 사용된 시료  $\text{TiO}_2$ 는 시판용 특급시약으로

서 화학분석[11] 및 X-선 회절분석[12]에 의해 순도 99.9%의 rutile form임을 확인하였고 황산화제로서의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 시판용 특급시약으로서 desiccator속에 보관 사용하였으며  $\text{TiO}_2$ 는  $105^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 의 air-bath속에서 12시간 건조시키고 desiccator속에서 냉각시킨 후 시료병에 넣어 이후의 실험에 사용하였다. 또한 carrier gas인  $\text{N}_2$ gas는 시판용으로 순도는 99%의 것이며 습식 및 건식세척병으로 수분을 제거한 뒤에 사용하였다.

### 3-2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 전보[6]에서 사용한 것과 동일하다. 또한 반응생성물로부터 Ti 성분을 추출하기 위한 침출장치는 전보[6]에서 사용한 것과 동일하다.

### 3-3. 실험방법 및 분석

시료  $\text{TiO}_2$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 각각 일정량씩 취하여 균일하게 혼합한 후 이것을 반응 capsule에 담아 quartz 반응관속의 정해진 위치에 넣고  $\text{N}_2$ gas로 충분히 공기를 치환시킨 다음 유량을 일정하게 유지하면서 소정온도에서 소정시간 반응시킨다. 반응이 종료되면 반응관을 움직여 capsule이 로가열부외로 나가게 하여 실온까지 냉각시킨 후 반응 capsule을 꺼내어 일정량의 물로써 침출장치에서 일정온도, 일정시간 침출시킨 다음 filter paper(5C)로 여과하고 여액을 500 ml volumetric flask에 담아 표선까지 묽힌다. 그중 100 ml를 분취하여 황산제이철 암모늄을 사용하는 화학분석[11]에 의해 Ti 성분의 전화율을 측정하였다.

여기서 전화율(X)는 다음과 같이 정한다.

$$\text{전화율}(X)\% = \frac{\text{물로써 침출된 Ti량}}{\text{시료 TiO}_2 \text{ 중의 Ti량}} \times 100$$

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 황산화된 반응생성물로부터 Ti 성분 침출조건의 결정

황산화반응 변수들의 영향을 조사하기에 앞서 일정한 반응조건하에서 황산화된 생성물을 대상으로 침출조건에 따른 Ti 성분의 침출율을 조사하였다. 이때 침출율은 3-3에서 정의된 전화율 계산과 동일개념을 적용하였다.

#### 4-1-1. 침출온도의 영향

$\text{TiO}_2$  0.5 g 을 반응온도  $375^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2$ 에 대한

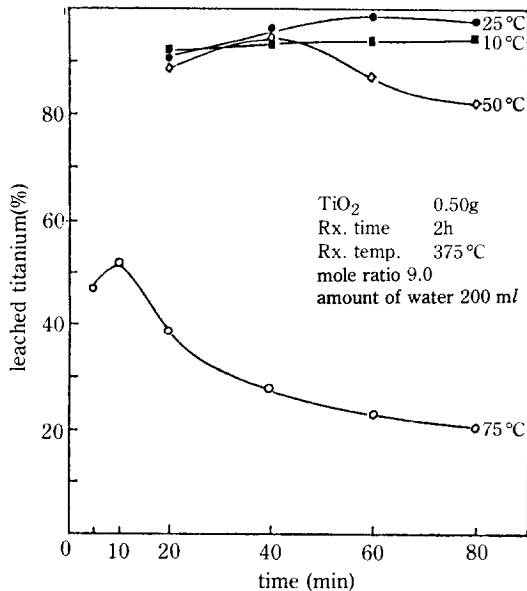


Fig. 1. Effect of leaching time and temperature on the leaching of sulfated  $\text{TiO}_2$ .

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 9.0, 반응시간 2h,  $\text{N}_2$  gas 유량  $30\text{ cm}^3/\text{min}$ 의 일정반응조건에서 황산화시켜 얻은 생성물을 침출액량 200 ml로 고정시키고 침출온도를 10, 25, 50, 75°C로 변화시키면서 각 시간에 따른 침출율을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 침출온도가 10°C에서 25°C로 증가함에 따라 전시간 범위에 걸쳐 침출율은 증가하여 침출시간 1h, 침출온도 25°C에서 가장 높은 침출율을 나타내었다. 그러나 그 이상의 온도인 50, 75°C에서는 전화율이 도리어 감소하고 있으며 이러한 현상은 75°C에서 80min 동안 침출하여 얻어진 침출물을 X-선 회절분석한 결과, 반응생성물의 가수분해반응에 의해 생성된  $\text{TiO}_2$ 임을 확인할 수 있었고 앞서 이론적 고찰에서의 반응식 (5)의 타당성이 입증되었다.

#### 4-1-2. 침출액량의 영향

4-1-1의 일정반응조건에서 최고 침출율을 보인 침출온도 25°C, 침출시간 1h의 경우, 침출액량을 100, 200, 300 ml로 변화시키면서 이들 침출액량이 침출율에 미치는 영향을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Effect of amount of water

amount of water(ml)	100	200	300
leached titanium(%)	96.37	98.61	98.62

Table 1에서 알 수 있듯이 침출액량이 침출율에 미치는 영향은 그다지 크지 않으며 200 ml 정도면 충분하리라 사려된다. 따라서 앞으로의 황산화반응에 있어서 전화율결정을 위한 모든 침출조건을 침출온도 25°C, 침출시간 1h, 침출액량 200 ml로 고정하였다.

#### 4-2. 반응온도와 황산암모늄의 양의 영향

$\text{TiO}_2$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에 있어 여러 반응변수 중  $\text{TiO}_2$ 에 대한 황산암모늄의 양과 반응온도가 예비실험결과 비교적 반응에 큰 영향을 미치는 것으로 사려되어 이들 두 변수를 동시에 변화시키면서 이들이 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 이의 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 그 전화율은 증가하여 반응온도 375°C에서 최고 전화율에 도달한 후 그 이상의 온도에서는 도리어 전화율이 감소하고 있다. 이와 같은 현상은  $\text{TiO}_2$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 황산화반응에 있어서 반응의 전화율이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 열분해와 직접적인 상관성이 있음을 의미한다. 즉 375°C 영역에서는 앞서 이론적 고찰에서 설명한 (1)반응이 용이하게 진행되어 반응목적생성물  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 생성이 증가되므로 전화율이 향상되는 것으로 사려된다. 하지만 반응온도 400°C의 경우, 황산암모늄의 분해반응이 375°C보다 더욱 왕성하

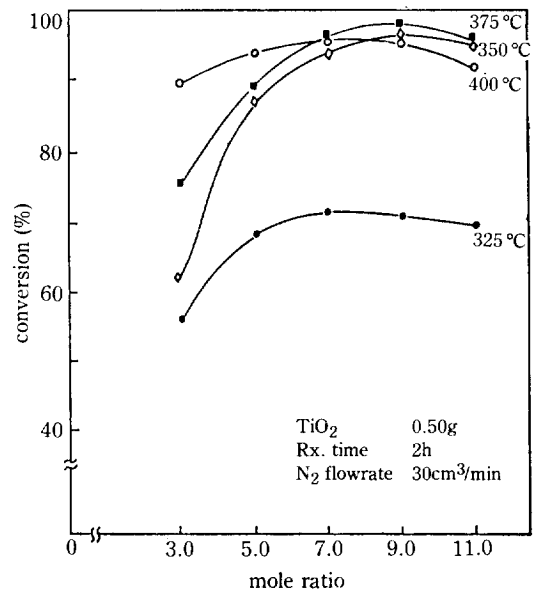
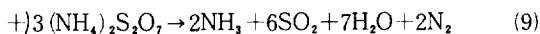
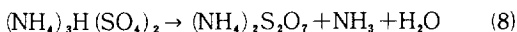
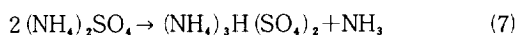


Fig. 2. Effect of mole ratio of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  to  $\text{TiO}_2$  and temperature on the sulfating of  $\text{TiO}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

게 진행될 것임에도 불구하고 전화율이 375°C보다 떨어지는 현상은 반응온도 400°C의 영역에서는 생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 가 불안정한 까닭에 이의 분해반응 또한 고려되어야 하기 때문이다. 즉  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 분해반응으로 물에 대한 용해도가 적은  $\text{TiOSO}_4$ 를 생성하게 되어 전화율 감소를 초래하는 것으로 사려된다[(3)식 참조]. 또한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양이 반응에 미치는 영향을 살펴보면 전반응온도 범위에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio가 증가함에 따라 전화율도 증가하여 각각의 조건에서 도달할 수 있는 최고점에 이른 후에는 도리어 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이러한 전화를 감소현상은 반응온도가 고온이 될수록 더욱 현저하게 나타나고 있다. 이와 같이 일정량 이상의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 존재하는 경우 전화율이 감소하는 현상은 Nakaish[12]와 Kiyoura[10] 등의 연구에서 조사된  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해반응이



임을 고려할 때 일정량 이상의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 존재하는 경우 과량의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해에 의해  $\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되고 이렇게 생성된  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 주생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 가 분해되기 때문이며 또한 반응온도가 높아질수록 이러한 현상이 더욱 뚜렷이 나타나는 것으로 사려된다.

#### 4-3. 반응온도와 반응시간의 영향

반응온도가 전화율에 미치는 영향을 좀 더 자세히 검토하기 위하여  $\text{TiO}_2$  0.5g에 대해  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양을 mole ratio 9.0으로 고정하고 반응온도를 325°C에서 400°C까지 변화시키며 각각의 온도에 대해 반응시간에 따른 전화율을 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 본 실험의 반응조건내에서 반응온도에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 높아짐에 따라 초기반응속도 및 전화율이 증가되어 각각의 조건에서 최고 전화율의 차이는 있으나 최고점에 도달하는 시간이 빨라지며 이후 다시 전화율이 감소한다. 즉 고온일수록 각 조건에서의 최고 전화율에 도달하는 시간이 짧아지는 것은 반응온도가 높아짐에 따라  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해가 용이해서 전체반응을 빠르게 진행시키기 때문이며, 최고점 이후 전화율의 감소는 앞서 설명한 바와 같이  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 분해반응에

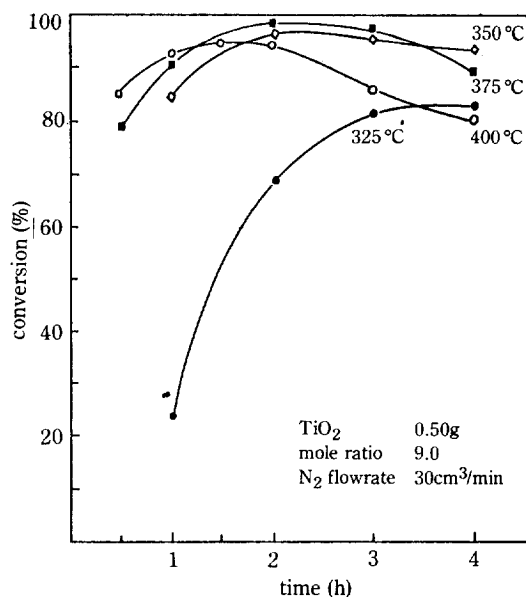


Fig. 3. Effect of reaction time and temperature on the sulfating of  $\text{TiO}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

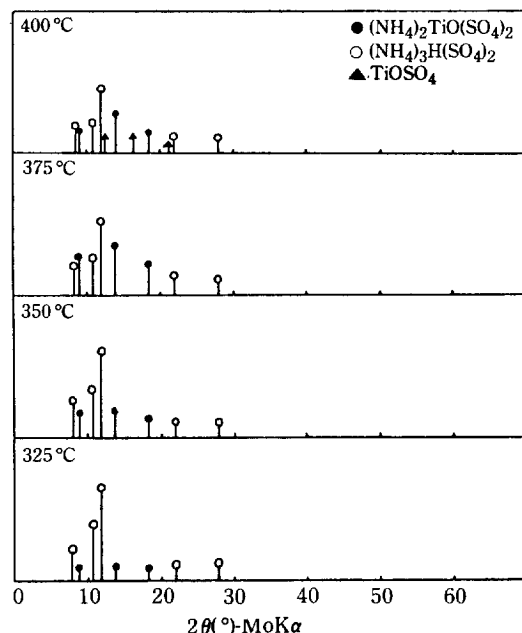
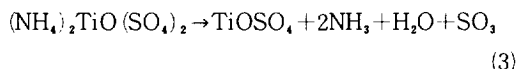


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the products at various reaction temperature.

기인하는 것으로 사려된다. 이와 같은 현상을 다음의 X-선 회절분석에 의해 재차 확인할 수 있었다. Fig. 4에  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 9.0, 반응시간 2h의 경우 각 반응온도의 생성물에 대한 X-선 회절선을 나타

내었으며 주생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선은 반응온도가 증가함에 따라 더욱 크게 나타나지만 반응 온도 400°C에서는  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 분해반응



이 용이하게 일어남에 따라 이의 생성물인  $\text{TiOSO}_4$ 의 회절선이 나타나기 시작한다.

#### 4-4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양의 영향

황산암모늄의 양이 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여  $\text{TiO}_2$  0.50g에 대해 반응온도를 앞서의 최적조건인 375°C로 고정하고  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio를 3.0에서 11.0까지 변화시키며 반응시간에 따른 그 전환율을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 반응시간 2h, 반응온도 375°C의 조건에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio만을 달리한 반응생성물의 X-선 회절분석을 시도하여 그 결과를 Fig. 6에 표시하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio가 증가함에 따라 그 반응전환율도 증가하여  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 9.0에서 최고 전환율에 도달한 후 그 이상의 mole ratio에서는 도리어 전환율이 감소하고 있다. 이와 같이 일정량 이상의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 존재할 경우 전환율이 감소하는 원인은 본 실험의 반응계가  $\text{TiO}_2$ 의

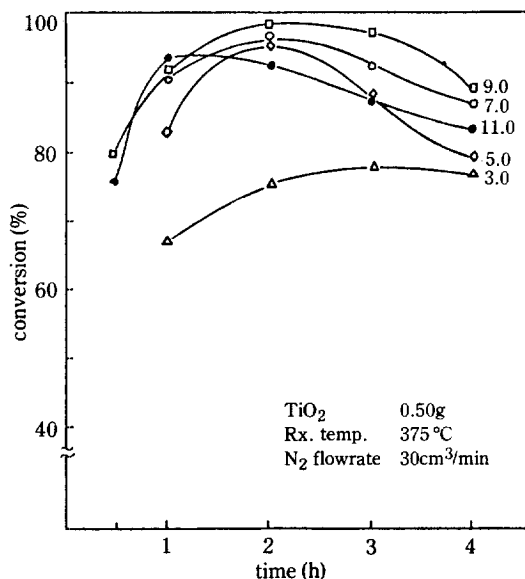


Fig. 5. Effect of reaction time and mole ratio of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  to  $\text{TiO}_2$  on the sulfating of  $\text{TiO}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

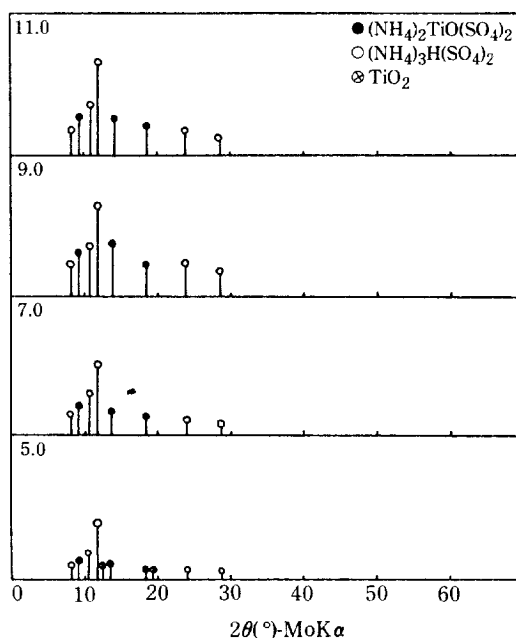
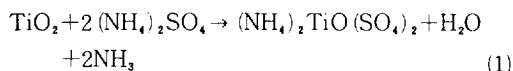


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the products at various mole ratio of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  to  $\text{TiO}_2$ .

황산화반응,



및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해총괄반응



임을 고려할 때 각각의 두 반응에서  $\text{H}_2\text{O}$  생성량은  $\text{TiO}_2$  황산화반응시 1mole이 생성되나 과잉의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해에서는 3mole의  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해에서 6mole의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되므로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 반응에 관련치 않고 과량으로 존재하여 분해가 계속 진행되는 경우 반응계내에는  $\text{H}_2\text{O}$ 가 급증하게 되고 그 결과 반응생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 를 가수분해시켜  $\text{TiO}_2$ 의 황산화를 방해하기 때문에 전환율 감소를 초래하는 것으로 사려된다. 이와같은 현상은 Fig. 6의 반응생성물에 대한 X-선 회절분석도에서 확인할 수 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio가 증가함에 따라  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선이 증가하여 최고 전환율을 보이는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 9.0에서 가장 크게 나타난 후 mole ratio 11.0에서는 오히려  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 상대 강도가 작아지고 있다. 따라서 본 실험에서 높은 전환율을 얻기 위해서는 반응온도 375°C의 조건에서 반응시간 2h,

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 9.0이 적합한 것으로 사려된다.

#### 4-5. $\text{N}_2$ gas 유량의 영향

Carrier gas  $\text{N}_2$ 의 유량이 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 4-4의 일정한 조건에서  $\text{N}_2$  gas의 유량을 30, 60, 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 변화시키며 반응시간에 따른 전화율을 조사하여 그의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 유량 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ 에서는 반응시간이 경과함에 따라 전화율도 증가하다가 반응시간 2h에서 최고 전화율에 도달한 후 그 이상의 시간에서는 도리어 전화율이 감소하는 경향을 나타내나 유량이 60, 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 증가하게 되면 전반적으로 전화율은 유량 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ 의 경우보다는 떨어지나 반응시간 경과에 따른 전화를 감소현상이 나타나고 있지 않다. 이와같은 현상은  $\text{N}_2$  gas의 유량을 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ 에서 60, 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 증가하게 되면 원하는 반응생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 를 생성하기 위한  $\text{NH}_3$ 나  $\text{SO}_2$  gas를 반응관 밖으로 빨리 배출하므로써 전체적인 반응전화율은 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ 에서 보다는 떨어지나 전화율이 일정점에 도달한 후에는 황산암모늄의 열분해와 주생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 생성시 생성되는  $\text{H}_2\text{O}$ 도 함께 배출하므로써 반응생성물인  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 가수분해반응을 억제하게 되어 반응시간

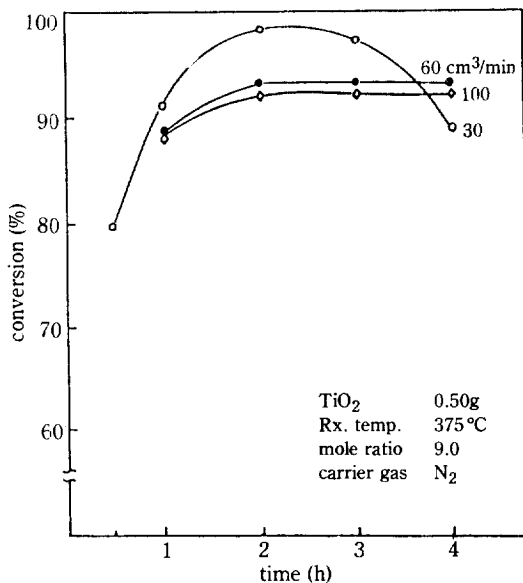


Fig. 7. Effect of carrier gas on the sulfating of  $\text{TiO}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Table 2. Effect of particle size

particle size(mesh)	80/100	140/170	200/250	-325
conversion (%)	97.29	98.61	98.98	99.11

경과에 따른 전화율 감소현상이 나타나지 않는 것으로 사려된다. 이러한 사실은 앞서 고찰한 바 있는 유량 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ 의 경우에 전화율이 최고점에 이른 후 전화율이 다시 감소하는 이유가  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 반응생성물  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ 의 가수분해라는 반응기구를 입증해 주는 결과로 보아야 할 것이다.

#### 4-6. $\text{TiO}_2$ 의 입도의 영향

시료  $\text{TiO}_2$ 의 입도가 반응에 미치는 영향을 검토하기 위해  $\text{TiO}_2$  0.50g, 반응시간 2h, 반응온도 375°C,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole ratio 9.0인 반응조건하에서  $\text{TiO}_2$  입도에 따른 반응전화율을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타난 바와 같이  $\text{TiO}_2$  입도가 작아짐에 따라 그 반응전화율도 증가하나 입도 -140 mesh 이상에서는 반응전화율에 그다지 큰 영향을 미치지 않고 있다. 이의 결과로 미루어 볼 때  $\text{TiO}_2$ 의 황산화반응의 결과를 광물에 적용하는 경우 공업적인 견지에서 광물의 입도는 대체로 -140 mesh 정도가 적당할 것으로 사려된다.

## 5. 결 론

$\text{TiO}_2$  (rutile form)와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 황산화반응을 통해 본 연구의 실험조건에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 높을수록 초기반응속도 및 그 전화율은 증가하며 해당온도 조건에서 최고점에 이른 후 다시 감소한다. 황산암모늄의 mole ratio 9.0, 반응시간 2h의 조건에서 반응온도 375°C가 적정온도 조건이었으며 그 이상의 온도에서는 생성물의 열분해반응으로 인해 전화율이 감소한다.
2. 황산암모늄의 mole ratio가 증가함에 따라 전화율이 증가하여 mole ratio 9.0에서 최고점에 이른 후 그 이상에서는 도리어 전화율이 감소하는데 이러한 이유는 과량의 황산암모늄이 존재하는 경우 이의 자체분해에 의해  $\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되고 이  $\text{H}_2\text{O}$ 가 생성물의 가수분해를 초래하기 때문이다.

3. Carrier gas  $N_2$ 의 유량 증가는 생성물의 가수분해반응을 억제하기 때문에 최고 전화율 이후의 시간경과에 따른 전화율 감소현상이 나타나지 않는다.

4. 시료  $TiO_2$ 의 입도가 작을수록 전화율은 증가하지만 그 폭은 작고 실제 공업적 여건을 감안할 때 시료의 입도는 -140 mesh면 충분하다.

5. 이상의 결론에서  $TiO_2$ 와  $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응에 대한 적정반응조건은 반응시간 2h, 반응온도  $375^\circ C$ ,  $TiO_2$ 에 대한 황산암모늄의 mole ratio 9.0,  $N_2$ gas 유량  $30\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $TiO_2$ 의 입도 -140 mesh이었으며 이때 최고 전화율은 98.61%이다.

## 감 사

본 연구는 1987년 후반기의 한국과학재단의 지원을 받은 연구과제의 일부로써 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Conser, B.W.: *J. Metals*, **1**, 6 (1949).
2. Dooley, G.J.: *J. Metals*, **27**, 8 (1975).
3. O'brien, W.J.: *Chem. Eng. Prog.*, **44**, 809 (1948).
4. Othmer, D.F. and Nowak, R.: *Chem. Eng. Prog.*, **69**, 113 (1973).
5. Jain, S.K. and Prasud, P.M.: *Metal Trans.*, **1**, 127 (1970).
6. 박용성, 이철태, 유영홍: 화학공학, **24**, 291 (1986).
7. 박용성, 이철태, 유영홍: 화학공학, **24**, 399 (1986).
8. 박용성, 이철태, 유영홍: 화학공학, **25**, 193 (1987).
9. Halstead, W.D.: *J. Appl. Chem.*, **20**, 129 (1970).
10. Kiyoura, R. and Urano, K.: *Ind. Eng. Chem. Process. Dev.*, **9**, 529 (1973).
11. JIS. M 8311.
12. ASTM. 4-0551.
13. Nakaishi, T., Ishiyama, S., Yosimura, J., Matsumoto, M., and Yoshinaga, S.: *J. Therm. Anal.*, **1**, 207 (1982).