

ZrO₂와 황산염의 반응

김원배** · 이건직 · 김재용* · 유영홍

**경기화학 연구소

고려대학교 공과대학 화학공학과

*충북대학교 공과대학 환경공학과

(1992년 3월 11일 접수, 1992년 7월 27일 채택)

The Reaction of ZrO₂ with Sulfates

Won Bae Kim**, Gun Jik Lee, Jae Young Kim* and Young Hong Yoo

**Kyunggi Chemical Research Institute

Dept. of Chem. Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

*Dept. of Envir. Eng., Chungbuk Univ., Cheungju, Chungbuk

(Received 11 March 1992; accepted 27 July 1992)

요 약

고순도의 ZrO₂를 얻기 위한 방법으로서 (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄ 및 KHSO₄ 등의 황산화제인 ZrO₂와의 반응을 조사하였다. 이들 황산화제 중 (NH₄)₂SO₄와 NaHSO₄는 아래와 같은 관점에서 가치있는 황산화제로 볼 수 있다. 즉 낮은 반응온도, 빠른 반응속도, 수용성생성물 그리고 적은 양의 황산화제의 사용을 들 수 있다. ZrO₂와 각 황산화제의 반응에서 반응생성물은 최적조건에서 수용성복염인 2(NH₄)₂SO₄·Zr(SO₄)₂, 2Na₂SO₄·Zr(SO₄)₂ 그리고 2K₂SO₄·Zr(SO₄)₂이었다. 최적조건은 (NH₄)₂SO₄의 경우는 반응온도 450°C, 몰비 5.00, 반응시간 10분이고, 이 때 전화율은 96.1%이며, NaHSO₄·H₂O의 경우는 반응온도 425°C, 몰비 5.00, 반응시간 5분이고 이 때 전화율은 99.8%이며, KHSO₄의 경우는 반응온도 500°C, 몰비 5.00, 반응시간 10분이며 이 때 전화율은 97.6%이었다.

Abstract—The reaction of ZrO₂ with sulfating agents, such as (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄, were primarily investigated in order to produce high purity ZrO₂. (NH₄)₂SO₄ and NaHSO₄ were found to be as the valuable sulfating agents in the view of following; low reaction temperature, fast reaction rate, water soluble products, and small excess of sulfating agents. The reaction products in the reactions of ZrO₂ with the sulfating agents were water soluble complex salts; 2(NH₄)₂SO₄·Zr(SO₄)₂, 2Na₂SO₄·Zr(SO₄)₂ and 2K₂SO₄·Zr(SO₄)₂ at optimum conditions. The optimum conditions were reaction temp.: 450°C, mole ratio: 5.00, reaction time: 10 min, conversion: 96.1% for (NH₄)₂SO₄, reaction temp.: 425°C, mole ratio: 5.00, reaction time: 5 min, conversion: 99.8% for NaHSO₄·H₂O, reaction temp.: 500°C, mole ratio: 5.00, reaction time: 10 min, conversion: 97.6% for KHSO₄.

1. 서 론

지르코니아는 고융점과 내마모성 및 내화학적 등의 특성이 우수하여 비철용융금속의 용기, 철강 및 유리

공업의 각종 내화물, 고온구조재료, 고온 및 내마모용 coating제, 압축노즐, 유리첨가제 등으로 사용되고 있다. 한편 특유의 전기·전자적인 특성을 이용하여 산소센서, 압전세라믹스, H₂O의 고온 열분해, MHD electrode 및

PLZT세라믹스 등으로 이용되고 있다[1-3]. 지르코니아의 원료로는 zircon이 대표적인데 ZrO₂와 SiO₂가 1:1로 결합한 물질이다. 자연에서 ZrO₂상태로 산출되는 baddeleyite는 ZrO₂의 함량은 높으나 매장량이 적기 때문에 상당히 고가로 거래되고 있으며 간단한 정제과정만을 거친 후 thermal process에 의해 내화물이나, settler powder, 안료 및 연마제 등 비교적 저급의 지르코니아 제조용으로 사용되고 있다. 반면에 zircon은 SiO₂와의 화합물이지만 SiO₂ 이외의 다른 불순물들은 거의 존재치 않는 순수한 상태로 얻을 수 있기 때문에 고순도 지르코니아 제조를 위한 원료로 많이 이용되고 있다.

Zircon으로부터 ZrO₂를 제조하는 방법으로는 alkali fritting process, lime sintering process, thermal decomposition process, hydrothermal decomposition process, fluoride 및 chloride process 등이 있다[4-17]. 위의 방법 중 alkali fritting process는 사용원료인 NaOH가 고가이고 또한 불순물로 Si가 혼입되어 순도저하 및 이의 제거의 문제점이 있으며 기타의 방법은 고온(약 1000℃) 및 장시간의 반응시간을 요구하는 문제점들이 있다. 따라서 본 실험에서는 zircon으로부터 고순도 ZrO₂를 얻을 수 있는 새로운 제조방법을 개발코자 하였으며, 이에 대한 기초자료를 얻기 위해 ZrO₂와 (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄, KHSO₄의 반응을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

본 실험에 사용한 ZrO₂는 단사정계구조의 순도 99.9%이었으며 (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄·H₂O와 KHSO₄는 특급 시약을 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험장치는 전보[18]의 경우와 동일한 장치를 사용하였으며 ZrO₂와 황산화제를 혼합한 반응물을 용기에 넣고 양쪽을 glass wool로 막아 반응물이 튀어 나가거나 넘쳐 흐르지 않도록 하였고 반응이 끝난 후에는 반응 용기를 꺼내어 물로 침출한 후 이 여액에 NH₄OH를 첨가하여 Zr(OH)₄ 침전을 만들어 이를 1000℃에서 소성시켜 ZrO₂ 형태로 무게를 측정하여 분석하였으며 전 화율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전화율(\%)} = \frac{\text{용액 중으로 녹아 나온 } \text{ZrO}_2(\text{g})}{\text{시료 } \text{ZrO}_2(\text{g})} \times 100$$

3. 이론적 고찰

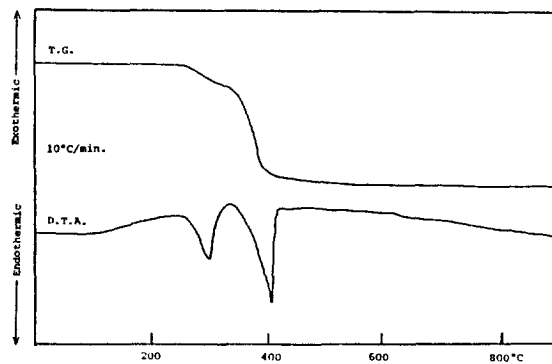


Fig. 1. T. G. and D. T. A. curves of (NH₄)₂SO₄.

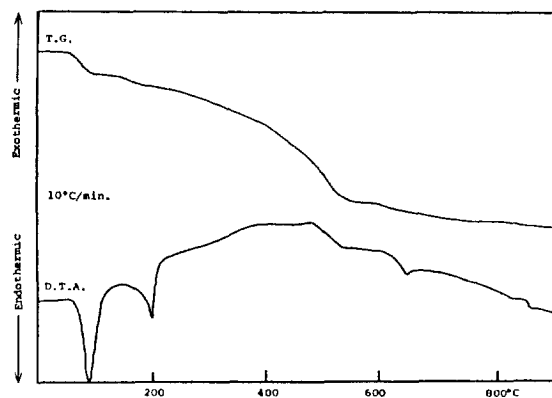


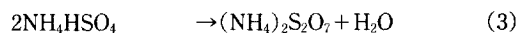
Fig. 2. T. G. and D. T. A. curves of NaHSO₄·H₂O.

3-1. (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄, KHSO₄의 T.G./D.T.A. 분석

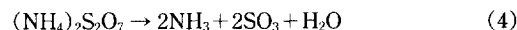
3-1-1. (NH₄)₂SO₄

Fig. 1-3에 황산화제로 사용된 (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄, KHSO₄의 T.G./D.T.A. 결과를 나타내었다. (NH₄)₂SO₄의 경우는 300℃ 부근에서 1차 흡열 peak가 나타나고 410℃ 부근에서 커다란 2차 흡열 peak가 나타나고 있는데 다음과 같은 분해반응에 기인한다[19].

1차 흡열 peak :



2차 흡열 peak :



일부의 문헌들에서는 2차흡열 peak의 반응을 다음과

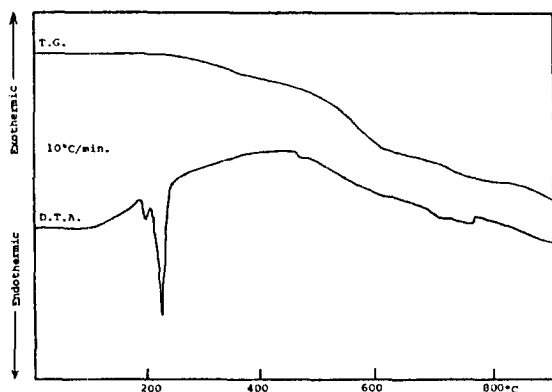


Fig. 3. T. G. and D. T. A. curves of KHSO₄.

같이[20] 나타내기도 하나

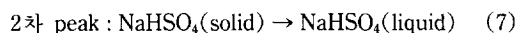
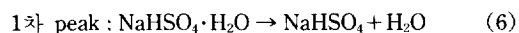


황산화물들이 반응관외벽에 석출되는 것으로 미루어 본 반응계에서는 (4)번 반응이 지배적으로 일어난다고 볼 수 있으며 (5)번 반응은 매우 소규모로 진행된다고 판단된다.

이같은 열분해 특성을 갖는 황산암모늄을 황산화제로 사용하여 ZrO₂를 황산화시키고자 할 때는 (NH₄)₂SO₄의 1차분해반응이 일어나는 온도 이상과 완전분해가 일어나는 온도 사이에서 반응온도를 유지하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

3-1-2. NaHSO₄·H₂O

NaHSO₄·H₂O의 경우(Fig. 2)는 다음과 같은 반응식에 기인된 peak들이 나타난다.



그러나 (NH₄)₂SO₄의 경우와는 달리 300-400°C 부근에서 어떠한 특징적인 peak는 나타나지 않는다. 이는 (NH₄)₂SO₄의 경우는 분해하여 NH₃ gas를 방출할 수 있으나 NaHSO₄는 NH₃ 대신 Na가 존재하므로 급격한 흡열 peak를 나타내지 않고 있다. 오히려 낮은 온도인 약 200°C 부근에서부터 (8)식과 같이 서서히 분해되어 황산분(H₂O, SO₃)이 증발되어 나와 최종적으로 Na₂SO₄를 생성하며 분해가 완료된다고 할 수 있다.



따라서 Na₂HSO₄는 반응물 자체에 금속산화물을 황산화시킬 수 있는 유리황산기를 갖고 있기 때문에 NH₃를 방출하고서야 비로소 반응성이 있는 유리황산기를 갖게 되는 (NH₄)₂SO₄와 비교하여 보다 낮은 온도에서

반응이 일어날 수 있을 것으로 예상된다. 고온의 경우에도 (NH₄)₂SO₄의 경우는 410°C 부근의 peak 이후 완전히 분해되어 없어져버리지만 NaHSO₄는 분해가 계속될수록 Na⁺ 이온과 HSO₄⁻ 이온의 결합이 강해져 분해가 서서히 일어나게 되어 고온에서까지도 분해현상이 계속되고 있음을 알 수 있다. 이같은 고온에서의 안정성 때문에 (NH₄)₂SO₄ 보다 더 높은 온도에서도 안정성있는 반응이 일어날 것으로 예상할 수 있다.

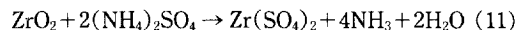
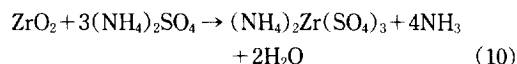
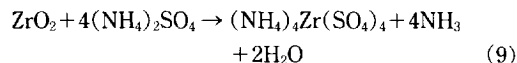
3-1-3. KHSO₄

KHSO₄의 경우(Fig. 3)는 NaHSO₄·H₂O와 비슷한 유형을 나타내고 있는데 225°C 부근에서 용융에 따른 예리한 흡열 peak가 나타나고 있다. NaHSO₄·H₂O와 다른 점은 무게감량이 상대적으로 작을 뿐 아니라 고온인 900°C에서도 감량이 계속되고 있다. 즉 K⁺ 이온과 HSO₄⁻와의 결합력이 매우 강하여 황산분이 쉽게 빠져나오지 못하기 때문이라고 생각할 수 있다.

3-2. ZrO₂와 (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄ 및 KHSO₄의 반응식

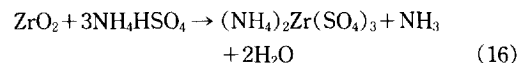
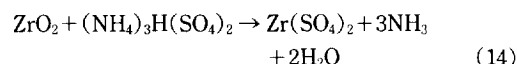
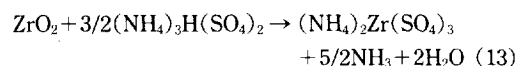
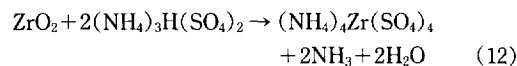
3-2-1. ZrO₂와 (NH₄)₂SO₄의 반응

ZrO₂와 (NH₄)₂SO₄의 황산화반응 결과 일어날 수 있는 총괄반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그러나 T.G./D.T.A. 조사와 실제 반응결과들을 참고로 하여 볼 때 (NH₄)₂SO₄가 분해되지 않고 반응할 가능성은 매우 작다고 볼 수 있다.

따라서 실질적으로는 분해결과 생성되는 (NH₄)₃H(SO₄)₂, NH₄HSO₄ 및 (NH₄)₂S₂O₇과의 반응이 주된 반응이라고 볼 수 있으므로 이들의 반응식을 나타내보면



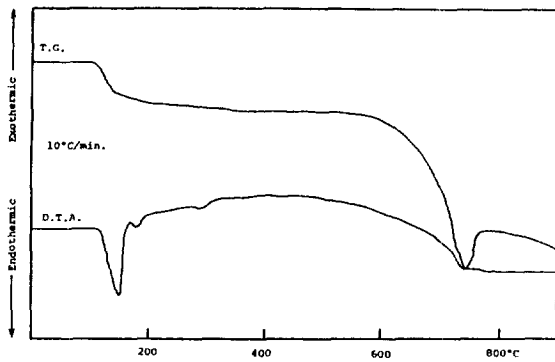
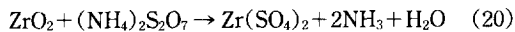
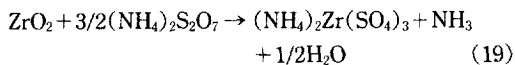
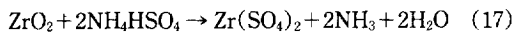


Fig. 4. T. G. and D. T. A. curves of $Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.



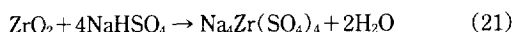
와 같다.

반응생성물들은 반응온도가 높아지거나 반응시간의 증가에 따라 $(NH_4)_4Zr(SO_4)_4 \rightarrow (NH_4)_2Zr(SO_4)_3 \rightarrow Zr(SO_4)_2$ 의 형태로 변해갈 것으로 예상할 수 있다. 따라서 $(NH_4)_4Zr(SO_4)_4$ 는 비교적 낮은 반응온도나 짧은 반응시간의 경우에 주로 생성될 것이며 $(NH_4)_2Zr(SO_4)_3$ 는 직접반응 및 $(NH_4)_4Zr(SO_4)_4$ 의 분해에 의해서도 생겨날 수 있다. $Zr(SO_4)_2$ 는 고온이나 장시간에서 나타나는 생성물로 이것 역시 직접반응이나 앞의 두 가지 생성물들의 분해반응으로 생겨난다고 볼 수 있다.

최종적으로 고온이나 장시간에서 얻을 수 있는 $Zr(SO_4)_2$ 자체의 T.G./D.T.A.를 Fig. 4에 나타내었다. 저온의 흡열 peak는 $Zr(SO_4)_2$ 수화물의 탈수에 기인하는 것이다. 그림에서 보듯이 열에 매우 안정함을 알 수 있다. 따라서 ZrO_2 와 $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응에서는 위의 3가지 중 어느 것이나 원하는 생성물로서 택할 수 있지만 반응온도 및 반응시간 그리고 용액상에서의 안정성 등을 고려하면 복염형태인 $(NH_4)_4Zr(SO_4)_4$ 와 $(NH_4)_2Zr(SO_4)_3$ 등의 형태가 바람직할 것이다.

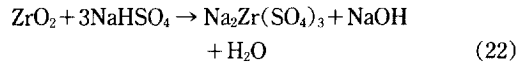
3-2-2. ZrO_2 와 $NaHSO_4$ 의 반응

ZrO_2 와 $NaHSO_4$ 의 반응은 $(NH_4)_2SO_4$ 의 경우와 달리 $[HSO_4^-]$ 가 존재하므로 저온에서도 빠르게 진행되며 가능한 반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



한편 $NaHSO_4$ 가 (21)식의 당량보다 부족한 경우에는

다음과 같은 반응식도 예상할 수 있으나 반응생성물 중 $NaOH$ 가 존재하게 된다. 따라서 이같은 반응은 ZrO_2 - $NaHSO_4$ 반응계에서는 실제로는 일어날 수 없다고 할 수 있다.



그리고 $(NH_4)_2SO_4$ 와 ZrO_2 의 반응에서 생성된 복염들은 500°C 정도에서 분해되어 파괴되지만 $NaHSO_4$ 와의 반응에 의해 만들어진 $Na_4Zr(SO_4)_4$ 는 훨씬 높은 온도에서도 안정하게 존재한다.

3-2-3. ZrO_2 와 $KHSO_4$ 의 반응

ZrO_2 와 $KHSO_4$ 의 반응은 $NaHSO_4$ 의 경우와 유사하다고 생각되며 $NaHSO_4$ 보다 $KHSO_4$ 의 분해가 더 높은 온도에서 천천히 일어나므로 반응온도도 더 높아야 할 것으로 생각된다.

ZrO_2 와 $KHSO_4$ 의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



4. 결과 및 고찰

4-1. ZrO_2 와 $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응

4-1-1. 반응온도와 반응시간이 전화율에 미치는 영향

위에 열거한 여러 반응 변수들 중 반응온도와 시간이 반응에 미치는 영향이 매우 크다는 것을 예비실험으로부터 확인하였으므로 먼저 이 두 가지 변수를 변화시키면서 ZrO_2 의 황산화 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 5는 예비실험의 결과로부터 ZrO_2 에 대한 $(NH_4)_2SO_4$ 의 몰비를 5.00으로 고정하고 반응관 내의 분위기를 조절하기 위해 N_2 gas 유량을 30 cm³/min으로 유지하면서 반응온도 및 시간의 변화에 따른 전화율을 나타내고 있다.

반응온도는 400°C에서 550°C의 범위를 택해 실험을 행하였다. 400°C와 425°C의 경우에는 초기전화율이 낮으며 반응시간 2시간 이후에도 전화율이 계속 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이는 반응 capsule을 glass wool로 packing하였기 때문에 황산암모늄의 분해가 지연되어 일어난 현상이라고 생각되며 또한 이 온도에서는 ZrO_2 와 황산암모늄 분해생성물들간의 반응이 늦게 일어나기 때문에 반응초기의 전화율이 낮고 2시간까지도 지속적으로 전화율이 증가하고 있다고 볼 수 있다.

450°C의 온도에서는 본 실험의 전시간에 걸쳐 최고

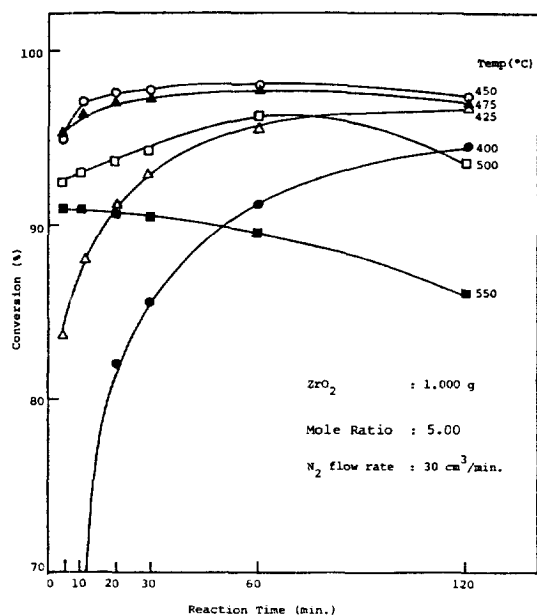


Fig. 5. Effect of temperatures and time on the reaction of ZrO_2 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

전화율을 나타내고 있으며 그 이상의 온도에서는 오히려 450°C 보다 전화율이 낮다. 450°C에서는 반응시간 1시간까지는 시간이 경과함에 따라 전화율이 증가하였으나 1시간에서 최고전화율을 보인 후 시간에 따라 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 전화율 감소의 크기는 매우 작은 편이다.

475°C와 500°C의 경우는 450°C와 비슷한 경향을 보이고 있으나 너무 고온인 탓으로 황산암모늄의 분해가 빠르게 일어나기 때문에 전화율이 450°C의 경우보다 낮게 나타나고 있으며 최고전화율을 나타내는 1시간 이후 감소하는 전화율의 크기도 고온으로 인해 생성물의 분해가 활발해지므로 450°C보다 더욱 크게 나타나고 있다.

550°C의 경우에는 이러한 경향들이 더욱 심해져서 반응초기인 반응시간 5분에서 최고전화율을 보이고 있으며 이후의 시간에서는 생성물의 ZrO_2 로의 열분해로 인한 전화율감소가 심화되고 있다.

이와 같이 고온 및 장시간으로 감에 따라서 전화율이 낮아지고 있는 이유는 고온일 경우 황산암모늄의 전분해과정이 매우 급격히 진행되어 반응에 참여할 황산암모늄 분해물의 양이 부족해질 뿐만 아니라 고온으로 인해 생성된 생성물의 열분해과정을 동시에 수반하기 때문이며 장시간반응에 따른 전화율 감소는 생성물의 ZrO_2 로의 열분해가 그 원인이었다. 반응시 생성된 H_2O 에 의해 가수분해되는 영향을 살펴보기 위해 합성한

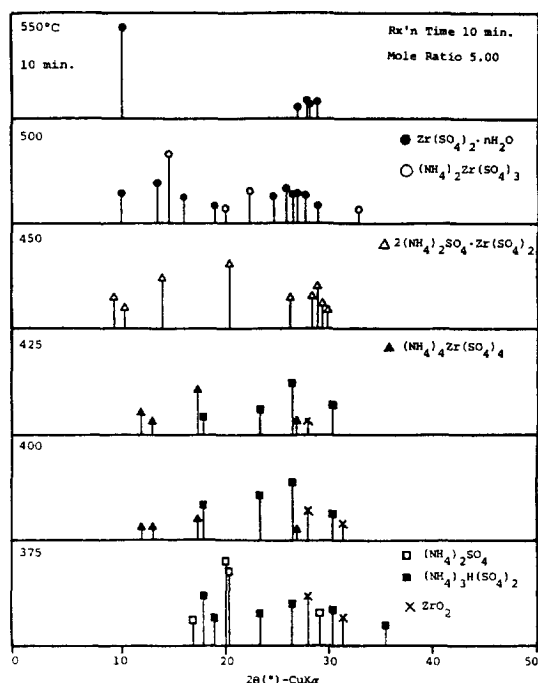


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the reaction products at various temperature.

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 를 직접 열분해시키는 경우와 H_2O 를 불어 넣으며 각 온도, 1시간 이하에서 열처리한 경우를 비교해 본 결과에서 475°C 이하의 온도에선 ZrO_2 로의 가수분해가 쉽게 일어나기 어려우나 475°C 이상의 온도에선 장시간으로 갈수록 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 의 ZrO_2 로의 열분해가 보다 잘 일어난다는 것을 확인하였다.

반응온도와 반응시간을 조사한 실험결과 몰비 5.00에서 최고 전화율은 450°C 1h의 경우 97.8%로 나타났으나 450°C에서 반응시간이 10분만 되어도 전화율이 96%를 넘기 때문에 실제 새로운 공정을 개발할 경우에는 450°C, 10min을 택하는 것이 바람직하다고 본다.

Fig. 6은 반응시간 10분의 경우 각 온도별로 얻어진 생성물들에 대한 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 375°C 생성물의 X-선 회절도는 미반응 상태의 ZrO_2 peak와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 peak들만이 확인되었다. 400°C에서는 미반응 상태의 ZrO_2 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해생성물인 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 peak가 보이지만 원하는 반응생성물의 하나인 $(\text{NH}_4)_4\text{Zr}(\text{SO}_4)_4$ 의 peak가 나타나고 있다.

더욱 온도가 증가함에 따라 반응생성물은 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 의 형태로 변화되고 있으며 이는 고온으로 인해 복염을 이루었던 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 분해되어가는 과정이라고 볼 수 있다.

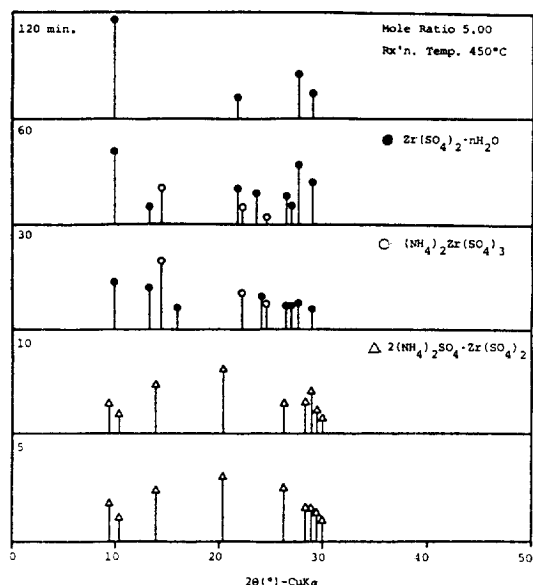


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of the reaction products at various time.

Fig. 7은 반응온도 450°C에서 반응시간에 따른 생성물들의 X-선 회절도이다. 그림에서와 같이 반응시간 5분에서도 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 의 peak가 뚜렷하게 나타나고 있으며 10분에서도 이 현상이 계속되고 있다. 그러나 반응시간 30분에서는 $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{SO}_4)_3$ 와 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 peak가 나타나고 있다. 60분에서는 주생성물이 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 임을 알 수 있었으므로 반응시간의 증가에 따라 반응온도의 경우와 마찬가지로 복염이 분해되는 과정을 잘 알 수 있다.

4-1-2. 몰비 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{ZrO}_2]$ 가 전환율에 미치는 영향

앞 실험의 결과로부터 반응온도를 450°C로 고정시키고 몰비를 변화시키며 시간에 따른 전환율의 변화를 조사하였다. Fig. 8은 이 결과를 나타낸 것이다. 몰비는 3.00-6.00 범위에서, 반응시간은 5-60 min의 범위에서 실험을 행하였다. 도표에서 알 수 있듯이 전 몰비에서 시간의 경과에 따라 전환율은 증가하고 있는 것으로 나타났다. 몰비의 증가에 따라 전환율은 계속 증가하는 경향을 보여 몰비 6.00, 반응시간 1시간의 경우 전환율은 98.9%에 달하였다.

그러나 모든 시간에서 몰비 5.00과 몰비 6.00간의 전환율 차이는 1% 정도에 불과하므로 공정개발이라는 입장에서는 몰비 5.00을 택하는 것이 바람직하다고 본다.

Fig. 5와는 달리 몰비의 증가에 따라 전환율 감소현상이 나타나지 않고 있다. 이러한 이유로 반응시간이 1시간 이내로 짧고, 반응온도도 450°C로서 이 온도에서는 생

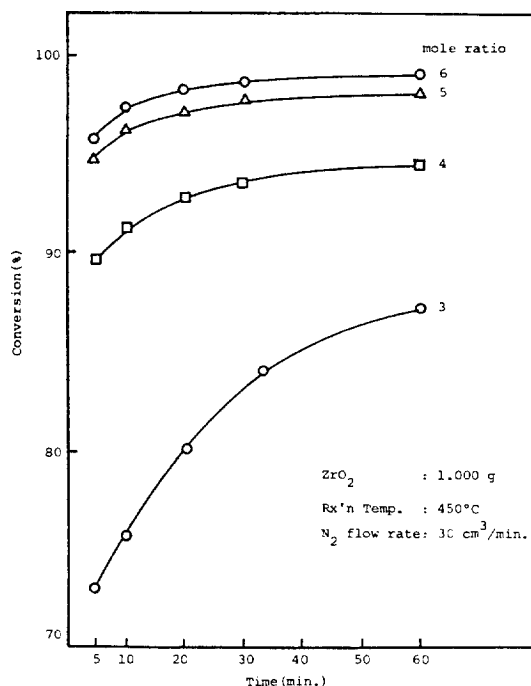
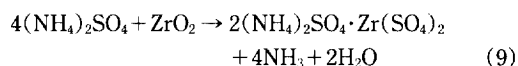


Fig. 8. Effect of mole ratio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{ZrO}_2]$ and time on the reaction of ZrO_2 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

성된 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 의 열분해가 빠르게 진행되지 않는 반면 황산암모늄의 분해가 일어나기에 충분한 온도이므로 다량의 황산암모늄으로 인한 전환율 감소현상이 일어나지 않기 때문이다.

앞질의 450°C에서 시간에 따른 X-선 회절도로부터 본 반응을 초기에는 총괄적으로 표현하여



와 같이 나타낼 수 있고 그 이후의 시간에서는 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 로 분해가 진행되고 있는 것을 확인하였는데 이같은 반응기구는 Fig. 8에서도 입증되고 있다. 즉, 몰비 3의 경우 웬 식을 따르자면 전환율이 75%를 넘지 못하지만 실제로 반응시간 10분 이상에서는 75%를 넘고 있으며 60분의 경우에는 87.2%에 이르고 있다. 즉, 초기 생성물인 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 가 시간의 증가에 따라 분해되며 이와 동시에 분해된 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 성분들은 미반응 ZrO_2 와 반응하여 전환율이 높아진다고 볼 수 있다.

Fig. 9에는 반응온도 450°C, 반응시간 10분에서 각 몰비에 따르는 X-선 회절도를 나타내었다. 몰비 3의 경우에도 반응시간이 10분으로 짧았기 때문에 분해에 따른 peak들이 나타나지 못하고 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 의

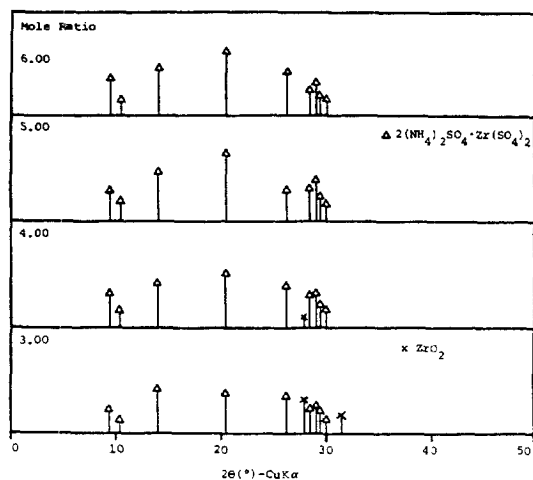


Fig. 9. X-ray diffraction diagrams of the reaction products at various mole ratio.

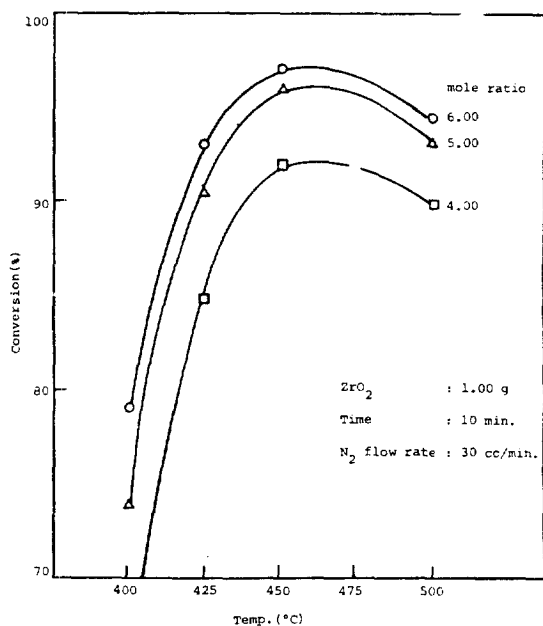


Fig. 10. Effect of mole ratio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{ZrO}_2]$ and temperature on the reaction of ZrO_2 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

peak만이 나타나고 있다. 몰비 3.00과 4.00에서는 미반응상태의 ZrO_2 존재를 확인하였으나 그 이상의 몰비에서는 주생성물인 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 의 peak만이 나타남을 알 수 있었다.

4-1-3. 몰비와 반응온도가 전환율에 미치는 영향

ZrO_2 와 황산암모늄의 반응에서 몰비와 반응온도의 상관관계를 Fig. 10에 나타내었다. 앞의 고찰에서와 마

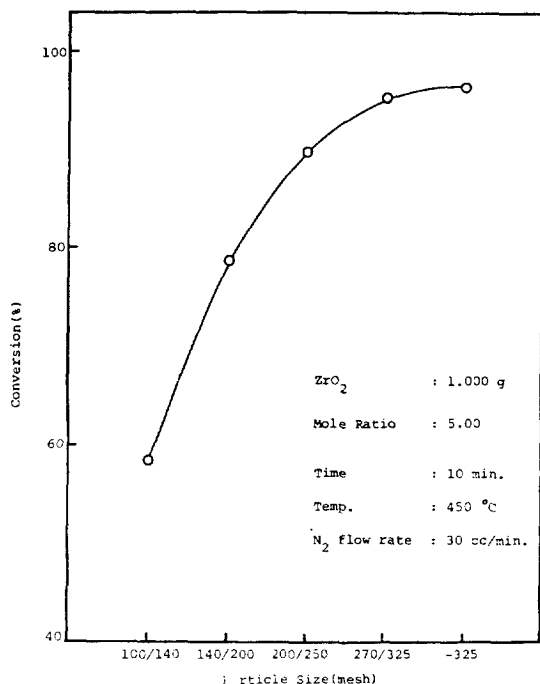


Fig. 11. Effect of ZrO_2 particle size on the reaction of ZrO_2 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

찬가지로 ZrO_2 와 황산암모늄의 반응은 온도에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으며, 특히 적정시간으로 택한 반응시간 10분이라는 짧은 시간에는 이러한 경향이 뚜렷함을 보여주고 있다. 따라서 반응온도가 높아질수록 반응은 잘 이루어져서 450°C 의 온도까지는 전환율이 급격히 증가하며 이 온도에서 최고 전환율을 나타내고 더 높은 온도에서는 오히려 전환율이 감소하고 있다. 이와 같은 경향은 모든 몰비에서 동일한데 4-1-1에서 언급한 바와 같이 너무 고온으로 인해 황산암모늄이 빨리 분해되어 버리기 때문으로 생각된다.

몰비의 증가에 따라서는 전환율이 계속 증가하는 경향을 보이고 있는데 몰비 4.00과 5.00의 경우는 그 차이가 상당히 크지만 그 이상의 몰비 증가로 인한 전환율 증가는 그다지 크지 않은 것으로 나타나고 있다. 그러므로 실제 조업에 적용할 경우에는 몰비 5.00이면 충분하다고 볼 수 있다.

한편 반응분위기의 영향에 대한 조사에서는 전환율에 큰 영향이 없어 반응분위기에 대해 고려할 필요가 없는 것으로 사료된다.

4-1-4. ZrO_2 입자 크기가 전환율에 미치는 영향

Fig. 11은 실제 공정에 적용할 기초 data로서 ZrO_2 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에 미치는 ZrO_2 입도의 영향을 반응

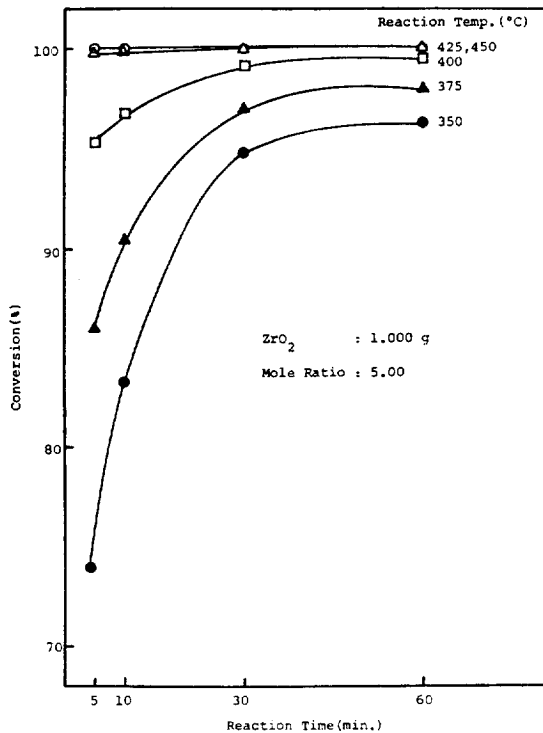


Fig. 12. Effect of temperature and time on the reaction of ZrO₂ with NaHSO₄·H₂O.

온도 450°C, 반응시간 10분, 몰비 5.00의 조건에서 구하여 본 것이다. 전환율은 입도의 변화에 따라서 매우 크게 변화하고 있으며 입자의 크기가 작을수록 높은 전환율을 보이고 있는데 평균입경 125 μm의 경우는 전환율이 58% 정도로 매우 낮고 69 μm의 경우도 89% 정도에 불과하다. 따라서 실제 조업에 적용할 경우 위의 조건에서 95% 이상의 전환율을 보이는 49 μm는 되어야 할 것으로 생각된다.

4-2. ZrO₂와 NaHSO₄의 반응

4-2-1. 반응온도와 반응시간이 전환율에 미치는 영향
ZrO₂와 NaHSO₄의 반응에 미치는 반응온도, 반응시간 및 ZrO₂에 대한 NaHSO₄의 몰비의 영향을 알아보기 위하여 먼저 몰비를 5.00으로 고정하고 행한 실험결과를 Fig. 12에 나타내었다.

실험범위 내에서 전체적으로 황산암모늄과 ZrO₂의 반응과 비교하여 더 낮은 온도, 짧은 시간에 더 높은 전환율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 350°C 라는 비교적 저온에서도 반응시간 1시간이면 96% 이상의 높은 전환율을 얻을 수 있었으며 375°C, 1시간에서는 98%, 400°C, 30분에서는 99% 이상의 거의 완전한 반응진행상

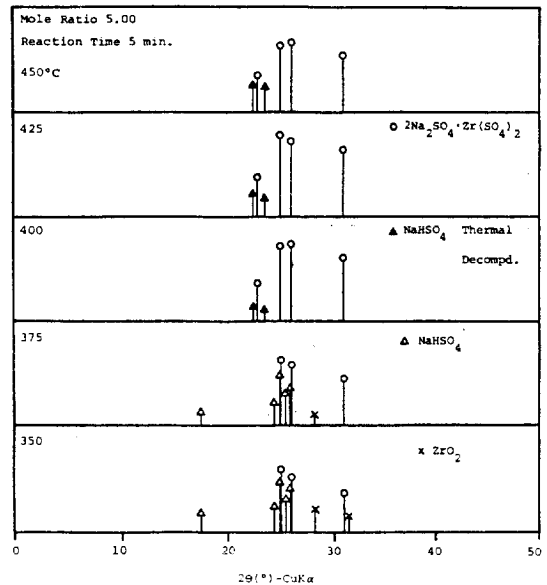


Fig. 13. X-ray diffraction diagram of the reaction products at various temperature.

태를 보여주고 있다. 더욱 425°C 이상의 온도에서는 반응의 초기단계라고 볼 수 있는 반응시간 5분이면 100%의 전환율로 반응이 종료되었음을 알 수 있다.

그리고 반응이 진행되어 최고 전환율에 도달한 뒤에도 황산암모늄을 사용한 경우와는 달리 전환율 감소현상을 볼 수 없었다. 이는 본 실험범위가 비교적 저온이었다는 점과 반응시간을 1시간 까지만 택하였던 것 등을 이유로 들 수 있다.

낮은 온도에서도 반응이 잘 진행되었던 이유로는 앞서 예상한 바와 같이 (NH₄)₂SO₄의 경우는 [HSO₄⁻]이 없으므로 ZrO₂와의 실제반응에 필요한 유리 [HSO₄⁻]를 만들려면 우선적으로 분해과정을 수반해야 하며 더욱, 최적조건으로 택한 10분이라는 짧은 시간에서 반응이 빠르게 진행될 수 있기 위해서는 황산암모늄의 급격한 분해가 필요하고 이에 따라 황산암모늄 자체의 T.G./D.T. A. 결과보다 상당히 높은 450°C 정도의 고온이 필요하였다고 생각할 수 있다. 그러나 황산화제로서 NaHSO₄를 사용하였을 경우는 T.G./D.T.A. 결과에서 보듯이 저온에서부터 황산분의 분해 및 증발이 서서히 일어나기 시작하므로 ZrO₂와의 반응이 용이하여 저온에서도 높은 전환율을 얻을 수 있다고 할 수 있다.

Fig. 13은 반응시간 5분에서 각 온도별로 얻은 생성물에 대한 X-선 회절도이다. 375°C 까지의 저온에서는 미반응된 ZrO₂와 분해되지 않은 NaHSO₄ peak가 나타나고 있으나 400°C 이상의 온도에서는 이들 peak는 보

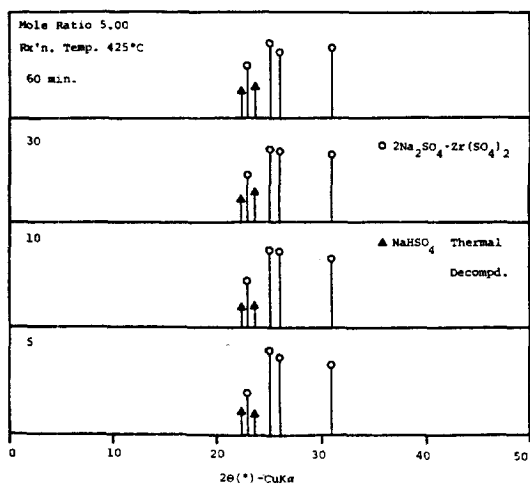


Fig. 14. X-ray diffraction diagram of the reaction products at various time.

이지 않고 있으며 모든 온도에서 주생성물은 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 로 나타났다.

Fig. 14에는 425°C 에서 시간의 변화에 따른 생성물의 X-선 회절 peak를 나타냈는데 시간에 따른 변화는 X-선 회절상으로는 볼 수 없었다. 이는 실제 전화율이 시간에 따라 변화하지 않은 것과 비슷한 결과라고 볼 수 있다.

4-2-2. 몰비와 반응시간이 전화율에 미치는 영향

Fig. 12의 결과로부터 반응온도를 425°C 로 고정시키고 몰비를 변화시키며 시간에 따른 전화율의 변화를 구하여 Fig. 15에 나타내었다. 몰비는 3.00, 4.00 및 5.00을 택하여 반응시간 5분-60분의 범위에서 실험을 행하였다.

몰비가 증가할수록 전화율은 급격히 증가하고 있는데 이와 같은 경향은 황산암모늄을 사용한 경우와 동일하며 시간의 경과에 따라라도 전화율이 증가하고 있는 경향을 볼 수 있으나 증가폭은 황산암모늄의 경우와 비교하여 매우 작고 몰비 5.00과 같은 경우는 반응시간 5분에서도 거의 100%의 전화율로 반응이 완결되었음을 알 수 있다. 이와 같이 반응시간에 대하여 완전한 곡선이 나타나는 이유도 앞서와 마찬가지로 $[\text{HSO}_4^-]$ 의 존재로 인하여 황산암모늄의 경우와 같이 자체분해에 시간이 필요하지 않고 곧바로 ZrO_2 와 반응하기 때문이라고 생각된다. 이 그림에서도 최고점 이후의 전화율 감소현상이 일어나지 않고 있는데 앞절의 경우와 마찬가지로 비교적 저온인 425°C 로서 복염형태가 아닌 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 자체의 T.G./D.T. A.만을 보더라도 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 가 매우 안정하게 존재하는 온도범위에 속하므로 전화율 감소현상이 일어날 수 없을 것이다. 더구나 본 실험으로부터 얻어진 Na_2SO_4 과의 복염들은 800°C 이후에서나 SO_3 를 방출하므로 본 실험

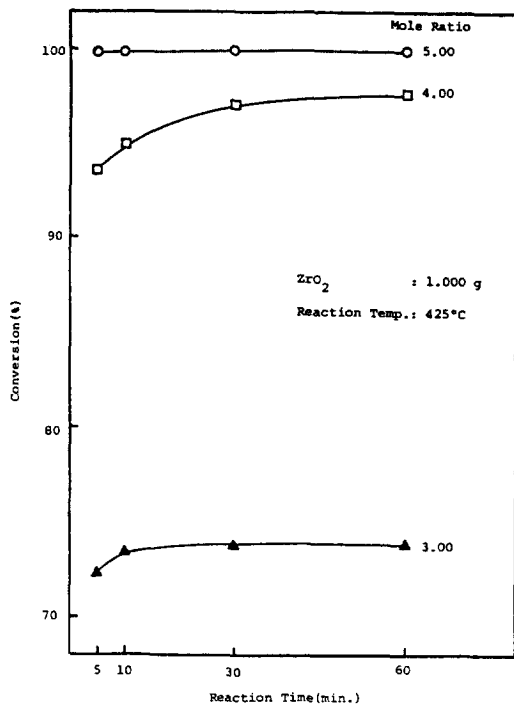


Fig. 15. Effect of mole ratio $[\text{NaHSO}_4/\text{ZrO}_2]$ and time on the reaction of ZrO_2 with $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

험에서 사용한 온도범위에서는 전혀 전화율 감소가 일어날 수 없을 것이다.

몰비 3.00의 경우에는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용한 경우와는 달리 전화율이 75%를 넘지 못하고 있다. 이같은 원인은 본 반응이 이론적 고찰에서 추정된 바와 같이 다음과 같은 반응식을 따라서 일어나므로



가능한 전화율은 75% 이하일 것이며 ZrO_2 와 반응하지 않는 Na_2SO_4 와 복염을 이루고 있기 때문에 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 경우에는 다르게 시간의 증가에 따라 복염의 분해로 인해 전화율이 증가하는 현상은 나타나지 않고 있다.

Fig. 16에는 반응온도 425°C , 반응시간 5분의 경우에 몰비에 따른 X-선 회절도를 나타내었다. 주생성물의 peak가 몰비가 증가함에 따라 몰비 5와 6은 큰 차이가 없으며 몰비 6의 경우 반응시간이 5분으로 짧은 까닭에 미분해 NaHSO_4 의 peak가 존재함을 알 수 있었다.

4-2-3. 몰비와 반응온도가 전화율에 미치는 영향

앞의 결과로부터 반응온도 425°C 와 몰비 5.00의 경우 99.8%의 전화율을 나타내는 반응시간 5분을 고정하고 몰비 3.00, 4.00 및 5.00에 대하여 반응온도 $350\text{--}450^\circ\text{C}$ 의 범위에서 반응을 시도하였다.

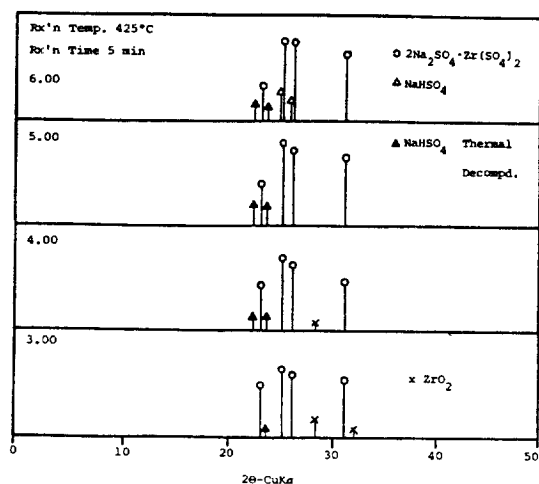


Fig. 16. X-ray diffraction diagrams of the reaction products at various mole ratio.

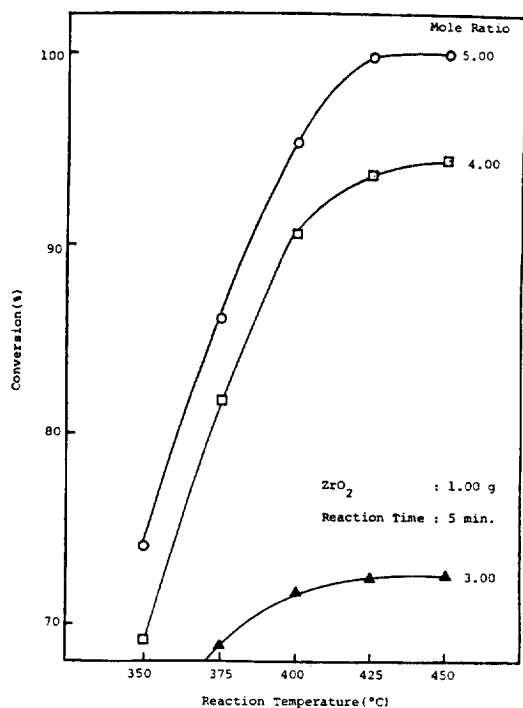


Fig. 17. Effect of mole ratio $[\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{ZrO}_2]$ temperature on the reaction of ZrO_2 with NaHSO_4 .

각 온도에서 몰비의 증가에 따라 전화율은 큰 폭으로 증가하고 있으며 몰비 4.00과 5.00 사이에도 큰 폭의 전화율 차이가 존재하는 이유는 반응시간이 5분이라는 짧은 시간이기 때문에 NaHSO_4 의 많고 적음에 따라 반응초기에 전화율에 미치는 영향이 크다고 볼 수 있다.

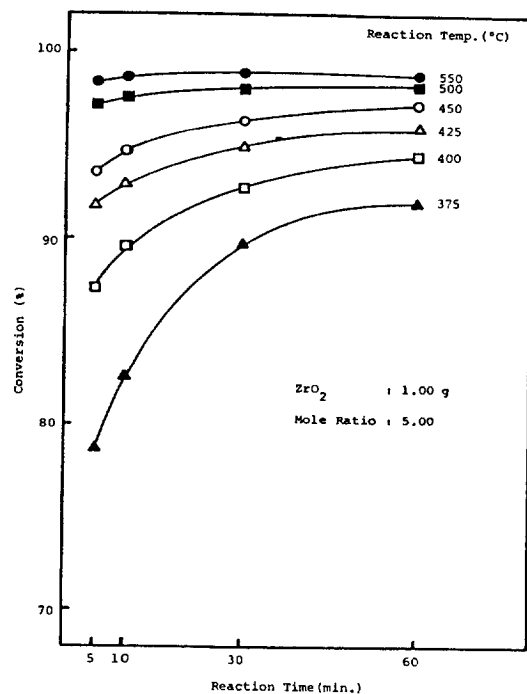


Fig. 18. Effect of temperature and time on the reaction of ZrO_2 with KHSO_4 .

(Fig. 17).

반응온도에 따라서는 425°C 이하의 온도에서는 온도가 증가할수록 전화율도 급격히 증가함을 알 수 있으며 425°C에서는 거의 평형전화율에 도달하였으며 더 높은 온도에서도 전화율의 증가는 거의 나타나지 않았다. 이와 같은 경향성은 반응시간이 길어질수록 더 낮은 온도쪽으로 이동할 것으로 생각된다.

4-3. ZrO_2 와 KHSO_4 의 반응

본 실험에서는 황산화제로서 KHSO_4 를 택하여 ZrO_2 와의 반응을 조사하였다. KHSO_4 도 분자식 자체로 볼 때 NaHSO_4 의 경우와 마찬가지로 $[\text{HSO}_4^-]$ 를 갖고 있으므로 반응변수로는 NaHSO_4 의 경우에 준하여 반응온도, 반응시간, ZrO_2 에 대한 KHSO_4 의 몰비를 택하여 이들이 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

실험결과들은 NaHSO_4 를 황산화제로 사용하였을 경우와 매우 유사하였으나 단지 3-1-3 및 3-2-3에서 예측한 결과대로 반응시간이 오래 걸리며 반응온도가 훨씬 높음을 보이고 있다. 이의 결과들 중 일부만을 Fig. 18에 나타내었다.

5. 결 론

(1) 본 황산화법은 기존의 alkali fritting법에 비해

반응온도가 낮으며 반응시간도 매우 짧다.

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaHSO_4 , KHSO_4 등을 모두 ZrO_2 의 황산화제로 사용할 수 있으나 KHSO_4 는 다른 두 가지에 비해 반응성이 훨씬 떨어진다.

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 분해 및 석출과정으로 인한 취급상의 어려움이 있으며 NaHSO_4 는 최종제품의 Na 혼입 문제 등이 예상되므로 실제 공정에 적용시 이들 문제점을 함께 고려하여야 할 것으로 판단된다.

(4) 최적조건은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 경우는 반응온도 450°C , 몰비 5.00, 반응시간 10분이고, 이 때 전화율은 96.1%이며, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 경우는 반응온도 425°C , 몰비 5.00, 반응시간 5분이고, 이 때 전화율은 99.8%이며, KHSO_4 의 경우는 반응온도 500°C , 몰비 5.00, 반응시간 10분이며 이 때 전화율은 97.6%이었다.

참고문헌

1. 동력자원연구소, "희유금속과 첨단기술", 223-231 (1985).
2. Kirk-Orthmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 24, 863-902(1983).
3. Somiya, S.: "Zirconia Ceramics 1", 1-19, Uchida Rokakuho(1984).
4. Somiya, S.: "Zircon-Science and Engineering", Uchida Rokakuho(1989).
5. British Patent: 350,728(1929).
6. Beyer, G. H., Spink, D. R., West, J. B. and Wilhelm, H. A.: U. S. Atomic Energy Comm. ISC-437, 15 (1954).
7. Choi, H. S. and Cross, H.: *C. I. M. Bulletin*, **57**, 966 (1964).
8. Choi, H. S.: 금속학회지, **2**(1), 3(1964).
9. Choi, H. S.: 화학과 공업의 진보, **4**(2), 131(1964).
10. Choi, H. S. and Lilge, E. O.: 금속학회지, **4**(4), 103 (1966).
11. Juneja, J. M., Krishnam, T. S., Paul, C. M.: *Trans. Indian Inst. Metals*, **26**(5), 59(1973).
12. Eroshin, P. K., Dovgyallo, V. P., Safronov, E. K., Laube, L. G. and Belyavskaya, I. A.: *Chemical Abstract*, **80**, 85920z(1974).
13. British Patent: 345,291(1929).
14. U. S. Patent: 2,270,527(1942).
15. Reynen, P., Bastius, H., Pavlovski, B. and von Maglincrodt, D.: "Advances in Ceramics 3", 464-475 (1981).
16. Manieh, A. A. and Spink, D. R.: *Can. Metall. Q.*, **12**, 331(1973).
17. McBerty, F. H.: "Anhydrous Chlorides Manufactures", Hobart Publishing Co., Washington(1953).
18. 박용성, 이철태, 유영홍: 화학공학, **24**(5), 399(1986).
19. Kiyoura, R. and Urano, K.: *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, **9**, 529(1973).
20. Halstead, W. D.: *J. Appl. Chem.*, **20**, 129(1970).