

Oxyhydroxide 입자의 산화침전반응에 관한 연구

신동욱 · 설수덕†

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 8월 29일 접수, 1997년 2월 24일 채택)

A Study on Oxidative Precipitation of Oxyhydroxide

Dong-Ock Shin and Soo-Duk Seul†

Department of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A Univ., Pusan, Korea
(Received 29 August 1996; accepted 24 February 1997)

요 약

황산제일철에 수산화칼륨을 침전제로 공기를 산화제로 하여 자유 pH 변화 및 고정 pH 실험법에 의하여, 공기 유속, 초기 침전제의 몰비($R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$) 및 반응온도의 변화에 따른 oxyhydroxide의 산화침전과정과 핵생성 산화반응속도에 관하여 알아보았다. 공기 유속, 반응온도 및 R_0 값이 증가할수록 oxyhydroxide 입자의 핵생성부터 핵성장까지의 산화 침전속도는 점차적으로 증가하였으며, 이때 생성물은 1 μm 이하의 균일한 침상형의 α -oxyhydroxide였으며, R_0 값이 작아 질수록 결정 입자의 길이가 종축 방향으로 성장하였다. 핵생성의 활성화 에너지는 11.71 KJ/mol이며, 공기 유속, R_0 값 및 반응온도의 영향에 대한 핵생성 산화반응속도 상관관계식은 다음과 같다.

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = 1.69 \times 10^4 [\text{F}_{\text{O}_2}]^{0.56} [\text{OH}^-]^{1.71} \exp\left(-\frac{11.71}{RT}\right)$$

Abstract—The aerial oxidative precipitation and kinetics of oxyhydroxide formation from aqueous solution of ferrous sulfate with KOH as a precipitant have been studied. The influence of air flow rate, reaction temperature and initial mole ratio, $R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$, on the morphology and oxidation rate of oxyhydroxide particles and kinetics of seed formation are investigated by free pH drift and static pH experiment. The results show that the increase of air flow rate, reaction temperature and initial mole ratio increases the oxidation rate through the seed formation and seed growth on the free pH drift experiment. Needle-like α -oxyhydroxide particle of submicron size was obtained. When R_0 value was decreased the particle was grown to longitudinal direction. The activation energy of seed formation is 11.71 KJ/mol and rate equation of seed formation can be written as follows:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = 1.69 \times 10^4 [\text{F}_{\text{O}_2}]^{0.56} [\text{OH}^-]^{1.71} \exp\left(-\frac{11.71}{RT}\right)$$

Key words: Oxyhydroxide, α -Ferric Oxyhydroxide, Kinetics of Oxyhydroxide, Iron Oxide, Goethite

1. 서 론

자기 기록용 소재 및 안료 등에 사용하는 산화철[1-3]은 Table 1에 서와 같이, 그 화학적 조성 및 결정 입자 구조에 따라 색상 및 물리적 특성이 구분되며 특히, 정보화 시대의 도래로 인하여 정보를 기억, 저장할 수 있는 고성능의 자기 기록용 소재의 개발 및 대량생산의 필요성이 증대됨에 따라 α -oxyhydroxide(α -FeOOH)를 원료로 한 고품질의 γ -Fe₂O₃에 대한 중요성이 커지고 있다.

γ -Fe₂O₃의 경우 높은 자기 기록 밀도를 위하여 미크론 이하의 균일한 입자 크기 분포[4]와 침상 또는 방추형의 일정한 결정 모양을 필요로 하며 이들 입자의 모양 및 크기는 γ -Fe₂O₃ 합성의 원료가 되는

α -oxyhydroxide의 합성[5-8] 과정에서 결정된다.

이 oxyhydroxide를 합성하는 습식법으로는 ferrous salts의 산화침전법이 산화철 입자의 형태학적 특성 및 화학적 조성을 조정하기가 용이하다고 Matijevic[9]과 Schewertmann, Cornell[10]의 연구에서 알려져 있으며, 산화침전법에 의해서는 pH, 온도 및 알칼리의 적절한 선택 및 산화 조건[11-13]에 따라 Table 2에서와 같이 α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH[14, 15], δ -FeOOH[16], Fe₃O₄[17-19], α -Fe₂O₃ [20-24] 및 γ -Fe₂O₃[25]가 생성된다.

일반적으로, 공기 및 알칼리 침전제 존재하의 황산제일철의 산화과정, 즉, oxyhydroxide의 생성 경로는 Domingo[26]와 Rodriguez[27] 등에 의해서 제시되었듯이 Fe(OH)₂의 생성 및 용해, Fe²⁺의 산화(산

Table 1. Chemical formula and structure of iron oxides

Iron oxides	Formula	Structure	Color
Wüstite	FeO		
Goethite	α -FeOOH	Orthorhombic	Yellow brown
Akaganeite	β -FeOOH	Tetragonal	Yellow brown
Lepidocrocite	γ -FeOOH	Orthorhombic	Orange
Feroxyhyte	δ -FeOOH	Hexagonal	Red brown
Ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Trigonal	Red brown
Magnetite	Fe_3O_4	Cubic	Black
Hematite	α - Fe_2O_3	Trigonal	Bright red
Maghemite	γ - Fe_2O_3	Tetragonal	Red brown

Table 2. The principal methods of preparation of iron oxides

Reaction conditions	Iron oxides
air NH ₄ OH, 40 °C, pH<5, pH>12	α -FeOOH
air NaOH, 35-40 °C, pH=9.5-13	
O ₂ NaOH, 27-60 °C, pH<7	
no O ₂ H ₂ SO ₄ , 90 °C, 48 hr	
air (NH ₄) ₂ CO ₃ , 80 °C	
air Na ₂ CO ₃ , 30-50 °C, 8 hr	
air KOH, 30-70 °C, pH=6.5-13.5	
FeSO ₄ no O ₂	
FeCl ₂ NaOH, 25 °C, 24 hr	
FeCl ₃ NaOH, 25 °C, 24 hr	
FeCl ₂ Urea, 95-99 °C	β -FeOOH
FeSO ₄ NaOH, 40-100 °C, pH>7	δ -FeOOH
FeCl ₂ NaOH, 40 °C	
FeCl ₂ NaOH, 27-60 °C, pH=6-8	γ -FeOOH

화철 입자의 핵생성), Fe²⁺의 완전 산화(산화철 입자의 핵성장) 과정을 통하여 일어나며 이 과정 동안 pH의 변화를 관찰할 수 있다.

Oxyhydroxide의 합성에 사용되는 ferrous salts로는 대개 황산제일철을, 침전제로는 NaOH 및 Na₂CO₃ 등을 주로 사용하여 왔으나 반응시간이 대개 8-24시간 정도 소요됨으로 인하여 대량생산이 곤란한 점이 있으나, KOH를 침전제로 하여 산화철을 합성하는 경우 빠른 시간내에 산화반응이 가능하다. 현재까지 황산제일철과 NaOH 및 Na₂CO₃를 침전제로 하는 연구에서는 산화철 입자의 생성 기구 및 산화침전반응속도에 대한 많은 고찰이 있어 왔으나[28-31], KOH를 침전제로한 산화철 합성에 대한 연구로서는 입자 형성 메커니즘을 규명하는 단계이며, 이러한 핵생성 및 핵성장[32, 33]에 관한 반응속도론적 연구가 시작된 것은 최근의 일이다.

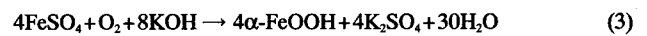
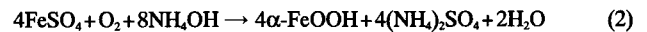
본 연구에서는 황산제일철과 KOH를 침전제로, 공기를 산화제로 하여, 공기 유속, 초기 침전제와 황산제일철과의 농도비($R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 /$

$[\text{OH}^-]_0$) 및 반응온도의 변화에 따른 산화침전과정을 자유 pH 변화 실험에 의하여 알아보았으며, 산화반응속도는 산화반응이 진행되는 동안 이온 변화에 의한 pH변화를 일정하게 고정(static pH)하는데 소모되는 알칼리의 소모 속도를 측정함으로써 oxyhydroxide 핵생성에 따른 산화반응속도를 구하고, 아울러 실제적인 생산 공정에 적용이 가능한 반응기 설계의 기초 자료에 활용함을 목적으로 하였다.

2. 이 론

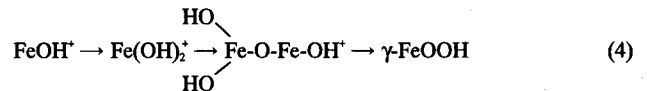
Iron oxide(γ -Fe₂O₃)는 황산제일철로부터 다음과 같은 합성 단계[11-13]로서 생성된다.

단계 1. 황산제일철로부터 침상 α -oxyhydroxide(α -FeOOH) 핵생성 및 성장



여기서 γ , δ -FeOOH의 생성 경로는 아래와 같다.

1) γ -FeOOH



2) δ -FeOOH



단계 2. α -FeOOH의 탈수(dehydration)에 의한 α -Fe₂O₃의 생성



단계 3. α -Fe₂O₃의 환원에 의한 Fe₃O₄의 생성



단계 4. Fe₃O₄의 산화에 의한 γ -Fe₂O₃의 생성



3. 실험

실험에 사용한 시약은 모두 분석용 특급 시약을 사용하였으며, FeSO₄·7H₂O는 Junsei Chem. Co. KOH는 SHINYO Pure Chem. Co. 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 물은 증류수를 초순수 제조 장치(Millipore, Waters, USA)를 통하여 얻어진 초순수를 사용하였다.

자유 pH 변화 실험은 Fig. 1의 장치를 이용하여 1000 ml 5口 flask에 0.5 M FeSO₄·7H₂O 250 ml와 소정 농도의 KOH 250 ml를 N₂ 존재하에서 혼합하여 소정의 R_0 (initial ratio)=[Fe²⁺]₀/[OH⁻]₀값으로 조정 후 반응온도를 일정하게 유지한 상태에서 N₂ 투입을 중단하고 연이어 일정한 속도의 공기를 투입하면서 산화침전반응을 시작한다. 산화반응이 진행되는 동안 일정시간 간격으로, pH의 변화가 더이상 없을 때까지 Titroprocessor(M686-Titroprocessor, Metrohm, Swiss)를 이용하여, R_0 값, 반응온도, 공기유속에 따른 각각의 pH 변화를 연속적으로 자동 기록한다.

핵생성속도를 산출하기 위한 고정 pH 실험(static pH)은 Fig. 1의 장치를 이용하여 R_0 값에 따라 시료를 자유 pH 변화 실험조건과 같이 준비한 다음, 공기를 투입하여 소정의 pH가 될 때까지 pH를 자유 변화시킨 다음, 정해진 pH를 계속 유지하도록 매순간 소정 농도

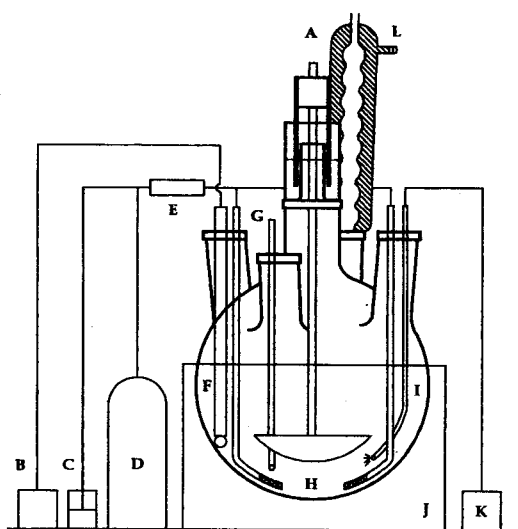


Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus for oxidative precipitation.

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| A. 5-Necked round flask | G. Thermometer |
| B. Titroprocessor | H. Air bubble tube |
| C. Air generator | I. Injection tube for alkaline |
| D. Nitrogen cylinder | J. Thermostated water bath |
| E. Air flow rate control unit | K. Dosimet |
| F. Electrode for titroprocessor | L. Condenser |

의 KOH solution을 Dosimet(M665-Dosimat, Metrohm, Swiss)를 이용하여 연속적으로 분사하고, 일정 시간당 소모되는 KOH 용액의 소비량을 연속적으로 기록하여 공기 유속, R_o 값 및 반응온도의 영향에 대한 반응속도 상관식을 계산한다.

모든 반응 완료된 시료는 여과 후 초순수로서 수차례 수세를 반복 후 에탄올에 분산한 다음 초음파 수조에서 수분간 골고루 분산 후 입자의 모양 및 크기 관찰을 위해 SEM(JEOL JSM-6100, Japan) 분석을 하였으며, 성분분석을 위하여 초음파 분산된 시료 중의 침전물을 실온 건조 후 X-ray diffraction(XRD) 분석을 행하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 자유 pH 변화 측정

자유 pH 변화 실험을 통하여 oxyhydroxide 입자의 핵생성 및 핵성장과정에 대한 반응온도, R_o 값 및 공기 유속의 변화에 대하여 pH와 시간과의 관계를 알아보았다.

4-1-1. R_o 값의 영향

R_o 값을 1에서 12까지 변화시켰을 때 pH 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시간에 따른 pH 변화 곡선의 형태는 R_o 값의 크기에 관계없이 모두 유사하였다. 여기서 R_o 값이 1일 때의 pH 변화 곡선의 모양을 보면, A-B 구간에서는 Fe^{2+} 의 급격한 산화에 따른 생성된 $Fe(OH)_2(s)$ 의 해리에 해당하는 oxyhydroxide 입자의 핵생성 구간이며, 이로 인하여 산화에 의한 pH값이 감소하는 경향을 나타낼 수 있고, B-C 구간은 핵생성된 입자의 OH^- 의 방출과 Fe^{2+} 와의 반응으로 인하여 pH의 변화가 거의 없는 구간으로 반응액의 점도도 증가됨을 알 수 있었다. 구간 C-D는 핵생성된 입자가 완전히 성장하는 단계로서 자유 Fe^{2+} 의 산화가 일어나는 것으로 이것은 Domingo와 Rodrigues[26, 27]의 연구 결과와 일치하였다. 또한 R_o 값이 커질수록 B-C 구간의 길이가 짧아지는 것은 oxyhydroxide 입자의 산화침전속도가 증가되어 핵생성과 핵성장이 빨리 진행된 것이다. Oxyhydroxide 입자의 핵생성은 pH=7-6.2 구간에서, 핵성장

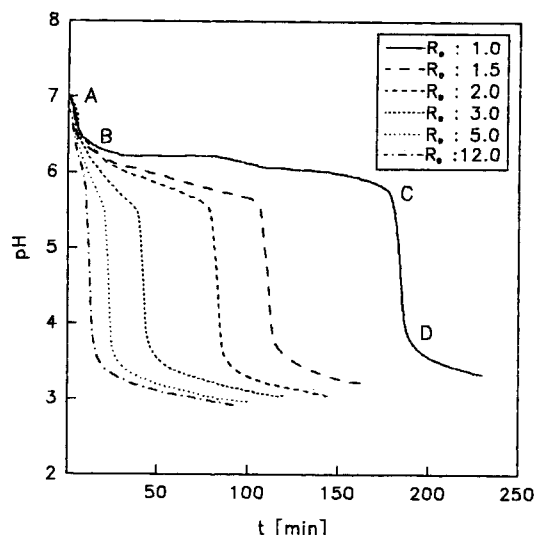


Fig. 2. The pH drift vs. time for six different R_o at air flow rate=3 L/min, $T=40^\circ C$.

은 pH=6-3.5에서 일어남을 확인하였다. Fig. 3의 반응에서 얻어진 산화철의 SEM 촬영 결과 입자의 모양은 모두 균일한 $1\mu m$ 이하의 침상형입자였으며, R_o 값이 작아질수록, 즉 초기반응 pH가 높을수록 생성된 산화철입자의 핵결정이 점차 중축 방향으로 성장함을 알 수 있었으며, R_o 값이 커질수록 산화철입자의 크기는 작아짐을 알 수 있다. 이는 산화철입자가 알칼리의 농도에 따라 결정입자의 생성 및 성장속도를 결정해 주고 있음을 알 수 있으며 전자현미경으로 관찰된 여러 개의 입자에 대해 횡축과 종축의 비(aspect ratio, L/D)를 Fig. 4에 나타내었다. 또한, XRD 분석결과 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 생성된 산화철은 α -oxyhydroxy이었다.

4-1-2. 공기 유속의 영향

동일한 R_o 값과 반응온도에서 공기 유속을 2에서 4 L/min까지 변화시켰을 때 시간에 따른 pH 변화 곡선은 R_o 값의 변화에 따른 pH 변화 곡선과 유사한 형태로 나타났으며, 공기유속이 증가할수록 핵생성으로부터 핵성장까지 변화곡선이 점차 급격해짐을 Fig. 6에서 나타내었다.

4-1-3. 반응온도의 영향

일정한 R_o 값과, 공기 유속 2 L/min에서 반응온도를 30에서 $50^\circ C$ 까지 변화시켰을 때 pH 변화를 Fig. 7에 나타내었는데 핵생성부터 핵성장까지의 변화곡선은 반응온도가 증가할수록 공기유속에 의한 변화보다 더 급격해짐을 알 수 있다.

즉, R_o 값, 공기 유속 및 반응온도 변화는 결정구조의 분석결과 oxyhydroxide 입자의 생성과 입자의 크기에 영향을 미치는 요인임을 확인하였다.

4-2. 핵생성 속도

자유 pH 변화 실험을 통하여 R_o 값에 관계없이 oxyhydroxide 입자의 핵생성은 pH=7-6.2 구간에서 생겼으므로, 핵생성속도 실험에서는 pH가 6.5로 하여 이 pH를 유지하는 동안 소모되는 알칼리(KOH) 용액 소비 속도를 측정하여 공기 유속, R_o 및 반응온도의 변화에 대한 영향을 알아보았으며 이에 대한 반응속도 상관관계식을 구하였다.

4-2-1. 공기 유속의 영향

Fig. 8은 반응온도 $40^\circ C$, R_o 값 12에서 공기 유속을 2에서 5 L/min 사이로 변화시키면서 반응전환율을 도식한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 $-\ln[Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0$ 와 시간은 선형관계로 모두 1차의 반응속도식에 근접하였고 공기 유속이 클수록 반응속도가 점차 증가되었

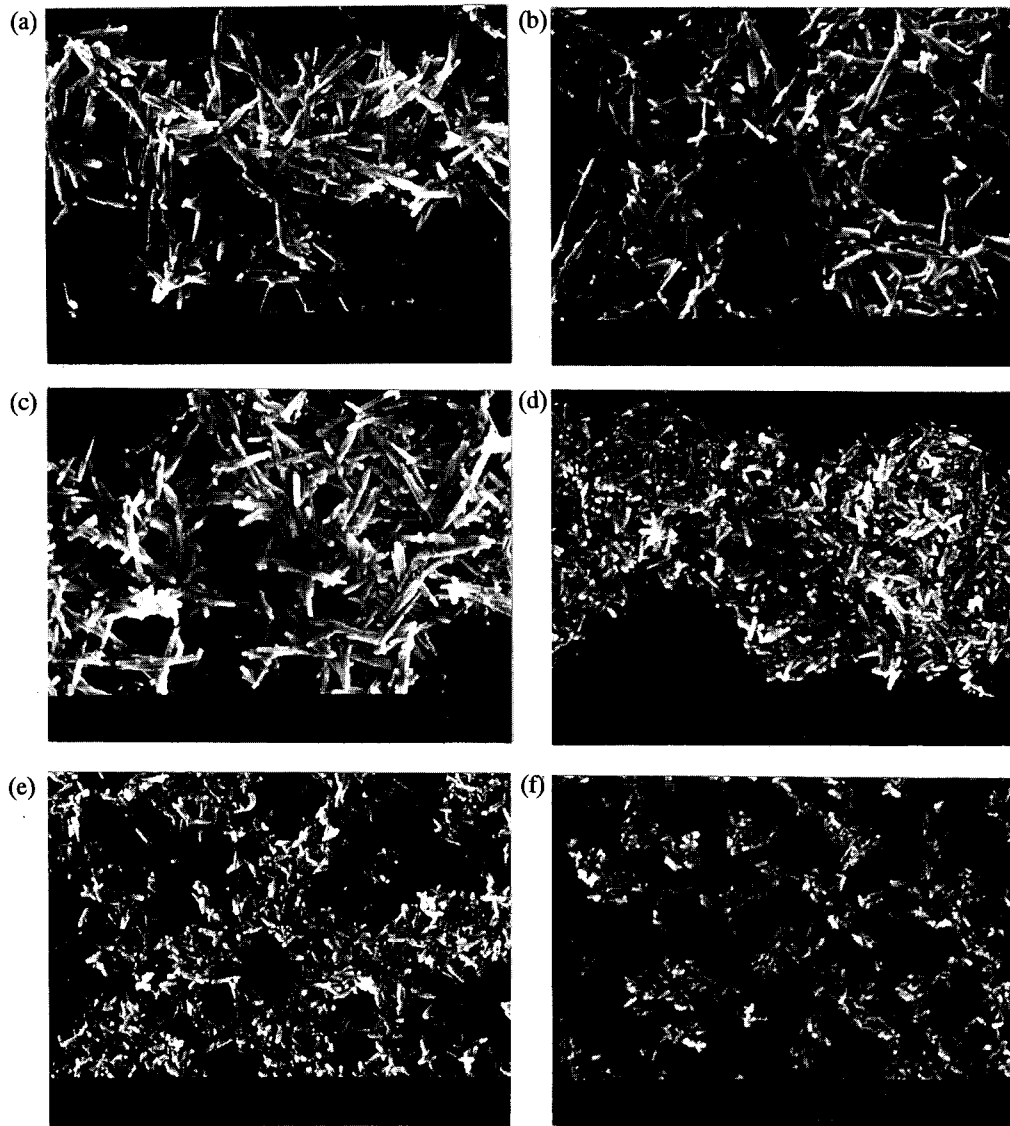


Fig. 3. SEM of the oxyhydroxide(α -FeOOH) particles in the conditions.

(a) $R_0=1$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, air flow rate=3 L/min. (b) $R_0=1.5$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, air flow rate=3 L/min. (c) $R_0=2$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, air flow rate=3 L/min. (d) $R_0=3.0$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, air flow rate=3 L/min. (e) $R_0=5$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, air flow rate=3 L/min. (f) $R_0=12$, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$, air flow rate=3 L/min.

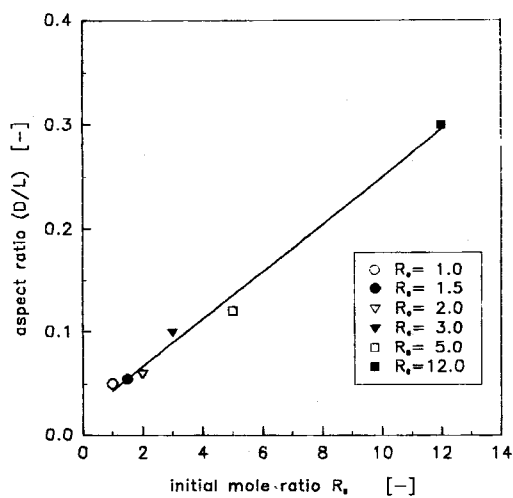


Fig. 4. Relationship between oxyhydroxide aspect ratio(D/L) and R_0 value at air flow rate=3 L/min and $T=40\text{ }^\circ\text{C}$.

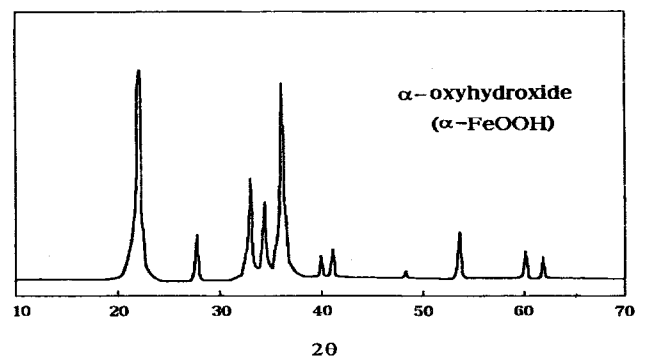


Fig. 5. Representative XRD pattern for the α -oxyhydroxide particles precipitated($R_0=2$, Air flow rate=3 L/min, $T=40\text{ }^\circ\text{C}$).

다. 공기 유속 변화에 따라 반응속도와 공기 유속과의 상관관계를 Fig. 9에 도시하였으며 이때 평균기울기는 0.56이었다.

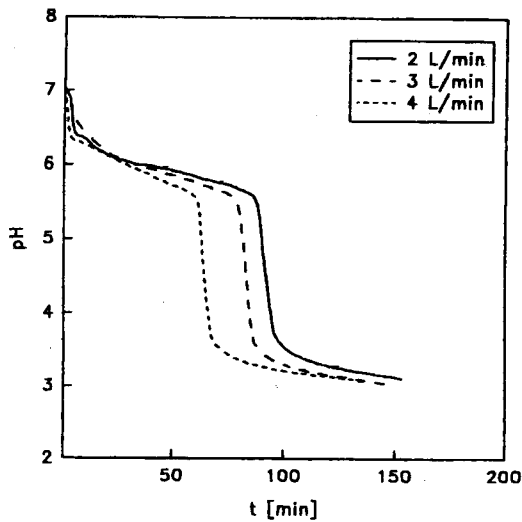


Fig. 6. The pH drift vs. time for three different air flow rate (2, 3 and 4 L/min) at the $R_0=[Fe^{2+}]_0/[OH^-]_0=2$ and $T=40^\circ C$.

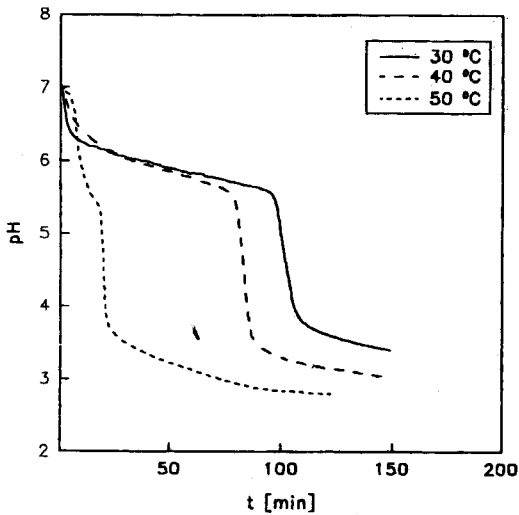


Fig. 7. The pH drift vs. time for three different reaction temp. (30, 40 and 50 °C) at the $R_0=[Fe^{2+}]_0/[OH^-]_0=2$ and 2 L/min air flow rate.

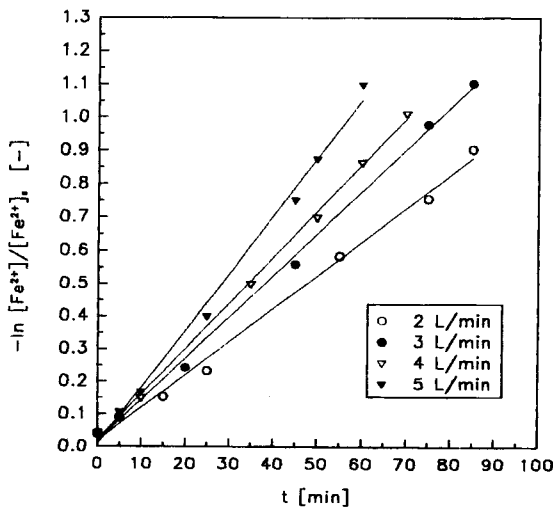


Fig. 8. 1st order kinetics plot for various air flow rate at $40^\circ C$, $pH=6.5$ and $R_0=12$.

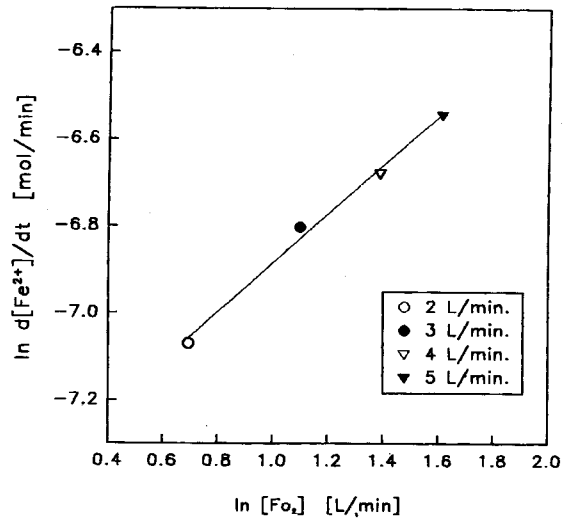


Fig. 9. Reaction rates vs. air flow rate at $R_0=12$, $T=40^\circ C$ and $pH=6.5$.

4-2-2. R_0 값의 영향

Fig. 10은 반응온도 $40^\circ C$, 공기 유속 4 L/min에서 R_0 값을 2에서 12 사이로 변화시키면서 반응전환율을 도식한 것이다. 각 R_0 값에서 $-\ln[Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0$ 와 반응시간은 선형관계가 있고 R_0 값이 클수록 즉, 초기의 알칼리의 농도가 낮을수록 반응속도가 증가함을 알 수 있다. R_0 값 변화에 따라 반응속도와 R_0 값의 상관관계를 Fig. 11에 나타내었으며 이때 평균기울기는 1.71이었다.

4-2-3. 반응온도의 영향

R_0 값 12, 공기 유속 4 L/min에서 반응온도를 30에서 $50^\circ C$ 사이로 변화시키면서 반응시간 경과에 따른 반응전환율을 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 $-\ln[Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0$ 와 반응온도관계는 선형이며 모두 1차 반응속도식에 근접하였다. 또한 반응온도의 증가에 따라 기울기가 증가되었으며 Fig. 13의 Arrhenius plot 결과 활성화에너지는 11.71 KJ/mol 되었다.

위의 실험결과로 공기 유속, R_0 값 및 반응온도의 영향에 대한 핵생성속도 상관관계식을 구하였다.

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = 1.69 \times 10^4 [F_{O_2}]^{0.56} [OH^-]^{1.71} \exp\left(-\frac{11.71}{RT}\right) \quad (9)$$

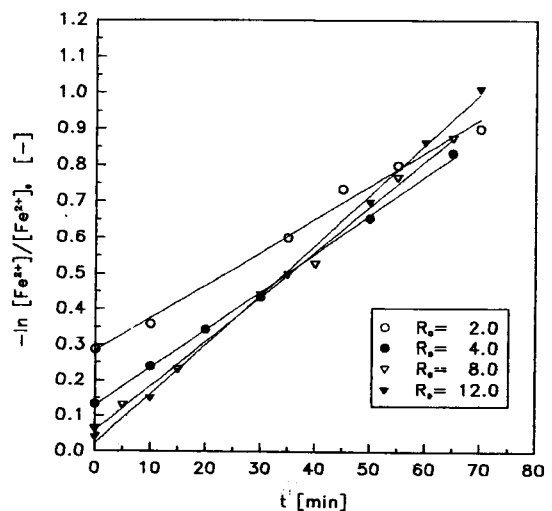


Fig. 10. 1st order kinetics plot for various initial mole ratio at $40^\circ C$, $pH=6.5$ and 4 L/min air flow rate.

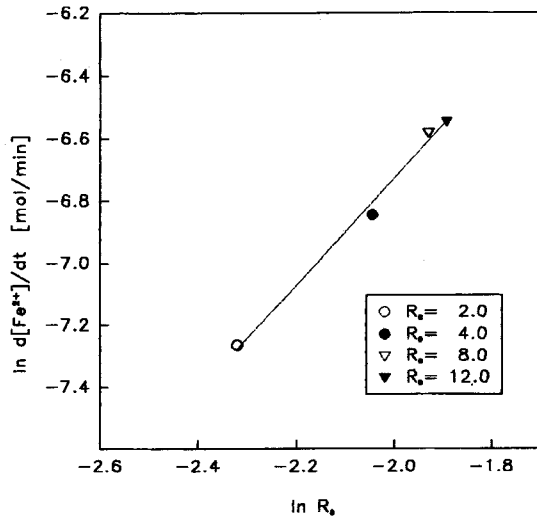


Fig. 11. Reaction rates vs. $R_o=12$ at air flow rate 4 L/min, $T=40^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=6.5$.

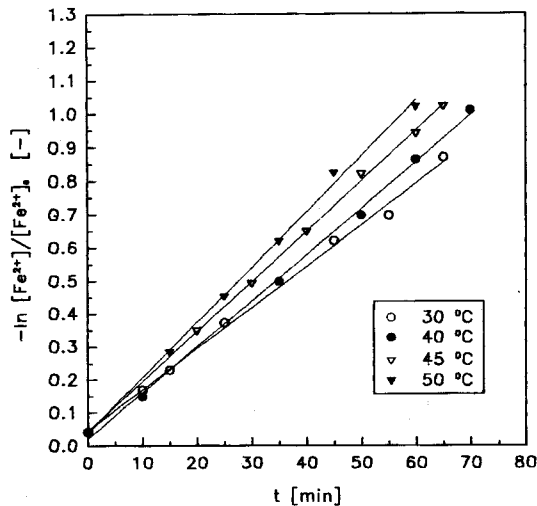


Fig. 12. 1st order kinetics plot for various temp. at $\text{pH}=6.5$, $R_o=12$ and 4 L/min air flow rate.

5. 결 론

황산제일철과 KOH를 침전제로, 공기를 산화제로 하여 자유 pH 변화 및 고정 pH 실험에 의하여, 공기 유속, 초기 침전제의 몰비($R_o = [\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{OH}^-]_0$) 및 반응온도의 변화에 따른 oxyhydroxide의 산화침전 과정과 핵생성 산화반응속도에 관하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 자유 pH 변화 실험에서 공기 유속, 반응온도 및 R_o 값이 증가할수록 oxyhydroxide 입자의 핵생성부터 핵성장까지의 산화침전속도는 점차적으로 증가하였다.

(2) 고정 pH 실험에서 얻어진 공기 유속, R_o 값 및 반응온도의 영향에 대한 핵생성 산화반응속도 상관관계식은 다음과 같다.

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = 1.69 \times 10^4 [\text{F}_{\text{O}_2}]^{0.56} [\text{OH}^-]^{1.71} \exp\left(-\frac{11.71}{RT}\right)$$

(3) 자유 pH 변화 실험에서 얻어진 생성물은 $1\mu\text{m}$ 이하의 침상형의 균일한 α -oxyhydroxide였으며 R_o 값이 작아질수록 결정 입자의

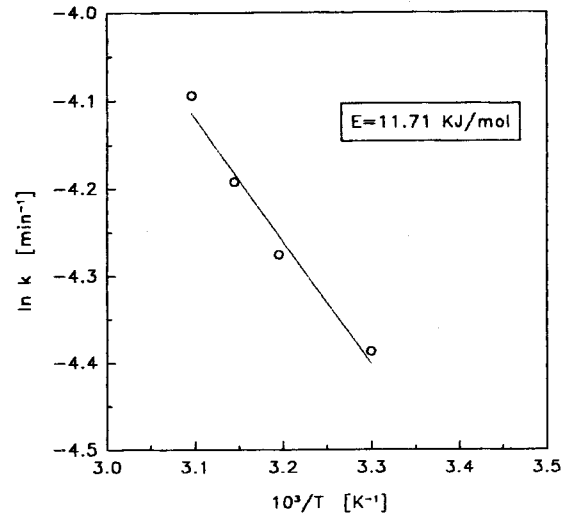


Fig. 13. Arrhenius plots at $\text{pH}=6.5$, $R_o=12$ and 4 L/min air flow rate.

길이가 종축 방향으로 성장하였다.

사용기호

- $[\text{F}_{\text{O}_2}]$: air flow rate [ml/min]
 $[\text{Fe}^{2+}]_0$: initial concentration of iron(II) sulfate [mol/ml]
 $[\text{OH}^-]$: concentration of alkali [mol/ml]
 R : gas constant [KJ/mol·K]
 R_o : initial alkali precipitant mole ratio($R_o = [\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{OH}^-]_0$)
 T : absolute temperature [K]

참고문헌

1. Leskela: *Thermochim. Acta*, **77**(1-3), 177(1984).
2. Kinoshita and Noboru: JP 04238818, A2(1992).
3. 설수덕, 성주경, 황용길: 대한화학회, **21**(2), 121(1977).
4. Jang, H.D., Park, K.Y. and Choi, C.S.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **13**(4), 573(1996).
5. Mackenzie, R.C. and Meldau: *Miner. Mag.*, **32**, 163(1959).
6. Feitknecht, W. and Michaelis, W.: *Helv. Chim. Acta*, **45**, 212(1962).
7. Van Oosterhout, G.W.: *Acta Cryst.*, **13**, 932(1960).
8. Atkinson, R.J., Posner, A.M. and Quirt, J.P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2371(1968).
9. Matijevic, E.: *Acc. Chem. Res.*, **22**, 14(1981).
10. Schwertmann, U.: *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH, Weinheim (1991).
11. Kiyama, M.: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **64**, 4(1986).
12. Misawa, T.: *Zairyo*, **19**(201), 537(1970).
13. Belsa, M.A.: *Mater. Sci. Forum, Trans. Tech Aadermannsdorf Switz.*, **28**, 31(1988).
14. Kiyama, M.: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**(1), 323(1973).
15. Hashimoto, K., Sato, T. and Toda, Y.: *Yogyo Kyokaishi*, **86**(9), 381(1978).
16. 박영도, 이훈화, 김태욱: *J. of the Korean Ceram. Soc.*, **32**(12), 1501(1994).
17. Sugimoto, T. and Matijevic, E.: *J. Colloid. Interface Sci.*, **74**(1), 227(1980).
18. Kiyama, M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**(7) 1646(1974).

19. 신회덕, 조동성, 오재현 : 대한광산학회, **25**(5), 340(1988).
20. Pelino, M., Toro, L. and Petroni, M.: *J. Mater. Sci.*, **24**(2), 409 (1989).
21. Yamaguchi, T. and Kimura, T.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 333 (1976).
22. Goss, C. J.: *Mineral. Mag.*, **51**(361) 437(1987).
23. 권기웅, 윤병준 : 화학공학, **34**(3), 288(1996).
24. 김종득, 노승백, 이진성 : 화학공학, **27**(5), 613(1989).
25. Domingo, C. and Rodriguez-Clemente, R.: *Mat. Res. Bull.*, **26**, 47(1991).
26. Domingo, C.: *Solid State Ionics*, **59**, 187(1993).
27. Rodriguez-Clemente, R.: *Colloids Surf., A*, **79**(23), 177(1993).
28. Fumin, R.: Beijing Huagong Xueyuan Xuebao, Ziran Kexueban, **19**(2), 50(1992).
29. Kotowski: Therm. Treat. Radioact., Hazard. Chem., Mixed Med. Wastes, Proc. Incineration Conf., 11th, 81(1992).
30. Wenzhong, L.: *Huagong Yejin*, **11**(1), 27(1990).
31. Misawa, T. and Hashimoto, K.: *Corros. Sci.*, **14**(2), 131(1974).
32. 박균영 : 화학공학, **34**(2), 253(1996).
33. 박균영, 오의경, 김선근, 장희동 : 화학공학, **34**(4), 534(1996).