

KR - 95(C) - 19

研究報告書(KIGAM Research Report)

金屬氧化物 微粉體 製造 및 活用 研究

Preparation and Utilization of Metal Oxide
Fine Powder

RECEIVED

AUG 06 1996

OSTI

MASTER

韓國資源研究所

Korea Institute of Geology, Mining & Materials

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED.
FOREIGN SALES PROHIBITED RB

KR - 95(C) - 19

研究報告書(KIGAM Research Report)

金屬酸化物 微粉體 製造 및 活用 研究

Preparation and Utilization of Metal Oxide
Fine Powder

韓國 資源 研究所

Korea Institute of Geology, Mining & Materials

DISCLAIMER

**Portions of this document may be illegible
in electronic image products. Images are
produced from the best available original
document.**

金屬氧化物 微粉體 製造 與 活用 研究

*金俊秀, 張喜棟, 林英雄, 金聖敦,
李熙宣, 李厚仁, 金哲主, 沈建周, 張大圭

Preparation and Utilization of Metal Oxide Fine Powder

Joon-Soo Kim, Hee-Dong Jang, Young-Woong Lim, Sung-Don Kim,
Hi-Sun Lee, Hoo-In Lee, Chul-Joo Kim, Gun-Joo Shim and Dae-Kyu Jang

summary

Metal oxide fine powders finds many applications in industry as new materials. It is very much necessary for the development of such powders to improve the domestic industry.

The purpose of present research is to develop a process for the preparation and utilization of metal oxide fine powder. This project is consisted of two main subjects and summary of each subject is as follows;

Subject I : Production of Ultrafine Metal Oxide Powder

Ultrafine metal oxide powder is defined as a metal oxide powder of less than 100 nanometer in particle size. Ultrafine titanium dioxide powder is used in cosmetics, coating materials as protection against sunlight and catalyst. Ultrafine aluminum oxide powder is used as a free-flow aid in powder and coating materials for plastics and light bulbs. Many new applications of ultrafine powders are expected in future in the field of

advanced materials.

Purpose of this study is to develop gas-phase reaction process by which ultrafine metal oxide powder can be produced. This project starting in 1993 is a laboratory scale research to investigate the effects of various operating variables and powder characteristics and to develop a mathematical model which can predict the particle size and distribution. The development of this system will be further extended later to the stage of commercialization.

The contents of research during the first year were as follows: A laboratory scale apparatus to produce ultrafine metal oxide powder (TiO_2 , Al_2O_3) by oxidizing metal chlorides in vapor phase with oxygen was designed and installed. Test runs have been made for the experimental apparatus with satisfactory results on mechanical and control performances of the apparatus. Ultrafine titanium dioxide powder and aluminum oxide powder having a particle size less than 100nm were produced by a gas-phase reaction in the test runs.

The content of second year research were as follows: Experimental variables for the control of particle size and distribution were investigated in the $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ system. Ultrafine TiO_2 powders ranging from 30 to 70 nm in average particle sizes were produced. The preheating temperature of reactants was found to be an effective factor for particle size and distribution of ultrafine powder. As the preheating temperature was increased, average particle size became smaller and size distribution more uniform. Larger particles having narrow size distribution were produced with the increase in TiCl_4 mole fraction under the control of preheating temperature. The variation of O_2 mole fraction did not show much difference on the average particle size. As reaction temperature was increased, average particle size became smaller. With the decrease in the residence time of reactants in the reaction zone smaller particles were obtained. Ultrafine Al_2O_3

powder having 10nm in particle size are also prepared. Pure anatase, anatase and rutile mixture, and pure rutile phase TiO_2 powders were produced by the variation of reaction temperature and composition of feeding gas.

The dispersion of ultrafine TiO_2 particles was evaluated with the variation of pH value of solution. Particles were well dispersed at the value of pH 3.0 in the solution. The absorbance of dispersed solution on ultraviolet ray was showed the highest value at pH 3.0.

A mathematical basic model that can predict the particle size and distribution was developed. The model predictions were compared with the experimental results. However, there were discrepancies between model prediction and data. Such discrepancies were due to some simplified assumption.

The content of this year as a third year research were as follows: Experiments for the control of particle size and distributions in the various reaction system and compared with results of 2nd year research. Various reaction systems were adopted for the development of feasible process. In the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ reaction system, as the concentration of H_2O increased, average particle size became more smaller than $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ system, but particle size distribution was not uniform. In the case of $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, as the concentration of H_2O increased, change in average particle size showed same results as $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, but particle size distribution was more uniform than that system. In the $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ system, as the concentration of H_2O increased, change in average particle size and distribution became same as $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. Ultrafine particles could be prepared even higher concentration of TiCl_4 and lower gas flowrate compared to $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ system in the $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ system.

Ultrafine Al_2O_3 powders also prepared with the change of concentration and gas flowrate. As the concentration of AlCl_3 increased, particle size

changed from 15nm to 35nm. The crystal structure of particles changed from amorphous to mixture of α and γ -phase as gas flow rate decreased.

Experiments on the treatment of surface characteristics of ultrafine TiO_2 powders were investigated using esterification and surface treating agents (Isopropyl tristearyl titanate, methyltrichloro silane and stearic acid). In the case of esterification of powders, autoclave was used but the degree of hydrophobicity of powders could not be obtained. However, the high degree of hydrophobicity of powders could be obtained using surface treating agents. Among three agents for surface treatment, silane was found to be the most effective agent. The degree of dispersion showed same results in the case of surface treating experiments. Surface characteristics of treated powders in this research were compared with commercial powders used in cosmetic companies. The quality of powder treated in this experiment showed same property.

A mathematical model that can predict the particle size and distribution was also developed. The model predictions were compared with the experimental results and model predictions developed in 2nd year research. The model developed in this year showed more close to experimental result than the results of previous model. Agreement was in the effects of reactants concentration and residence time to the particle size. However, in the effects of reaction temperature, there were still discrepancies between model prediction and data in absolute value.

Subject II : Preparation of Cerium Oxide for High-Grade Polishing Powder

Used cerium polishing powder was recycled for preparation of high grade cerium oxide polishing powder. Also, cerium hydroxide which was generated as by-product in processing of monasite ore was used as another

material. These two materials were leached respectively by using acid, and the precipitate was gained in each leached solution by adjusting pH of the solution, and by selective crystallization. These precipitates were calcined to make high grade cerium oxide polishing powder. The effect of several experimental variables were investigated, and the optimum conditions were obtained through the experiments.

Cerium oxide was dissolved well in sulfuric acid solution containing $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ as additive. H_2O_2 was used as reductant of cerium ion. 10 gr of CeO_2 was dissolved completely at 110°C in 200 ml of 12M H_2SO_4 solution in which 10 gr of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was dissolved and 10 ml of 28% H_2O_2 was added. The used cerium polishing powder was leached at the same experimental condition, and the rare earth elements in the used cerium polishing powder was almost dissolved into the leaching solution. Cerium precipitate was obtained from the leach liquor by adjusting pH of the solution to 3 and by adding H_2O_2 as oxidant. Purity of CeO_2 in the precipitate was 72%, and the recovery of CeO_2 from the used cerium polishing powder was 88%. The cerium hydroxide which was a by-product in processing of monasite ore was dissolved well in nitric acid solution. 10 gr of cerium hydroxide was dissolved completely in 25 ml of conc. HNO_3 solution at 80°C . Ten minutes was sufficient for the dissolution. Cerium double salts, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was crystallized in the leach liquor of the cerium hydroxide by addition of two equivalents of NH_4NO_3 into the solution. Cerium complex was redissolved and recrystallized for increasing the grade of cerium oxide. However, the higher was the grade, the lower was the recovery of cerium oxide. The purity of the obtained CeO_2 through four times recrystallization was 78%.

Contents

Chapter 1. Introduction	1
Section 1 Status and purpose of the research	1
Section 2 Content of the research	5
Chapter 2. Investigation on preparation of metal oxide fine powder	8
Section 1 Preparation of ultrafine metal oxide	8
Section 2 Preparation of rare earth oxide	19
Chapter 3. Preparation of ultrafine metal oxide	46
Section 1 Overview	46
Section 2 Synthesis of ultrafine metal oxide	46
Section 3 Surface treatment of ultrafine powder	73
Section 4 Modeling on the formation of ultrafine powder	98
Chapter 4. Preparation of C_eO_2 as polishing powder	121
Section 1 Overview	121
Section 2 Synthesis of C_eO_2 from spent polishing powder	121
Section 3 Synthesis of C_eO_2 from by-product of monasite	130
Chapter 5. Conclusion	137
References	142

目 次

第1章 序 論	1
第1節 研究開發의 現況과 目的	1
第2節 研究開發의 範圍	5
第2章 金屬酸化物 微粉體의 製造에 관한 考察	8
第1節 超微粒 金屬酸化物 製造	8
第2節 稀土類 酸化物 製造	19
第3章 超微粒 金屬酸化物 製造 研究	46
第1節 概 要	46
第2節 超微粒 金屬酸化物 製造	46
第3節 超微粒 金屬酸化物 表面 處理	73
第4節 超微粒 金屬酸化物 粒子生成 모델	98
第4章 高級 研磨劑用 세륨酸化物 製造 研究	121
第1節 概 要	121
第2節 廢세륨研磨劑로부터 세륨酸化物 製造	121
第3節 모나자이트 副産物로부터 세륨酸化物 製造	130
第5章 結 論	137
參考文獻	142

List of Tables

- Table 2. 1. Thermodynamic data.
- Table 2. 2. Extractants used in separation of rare earths(Phosphates).
- Table 2. 3. Extractants used in separation of rare earths(Quaternary Ammonium Salts).
- Table 2. 4. Extractants used in separation of rare earths (Acidic Organophosphorus Compounds).
- Table 2. 5. Extractants used in separation of rare earths(Carboxylic Acid).
- Table 2. 6. Separation of light rare earths.
- Table 2. 7. Patents for yttrium separation by solvent extraction.
- Table 2. 8. Physical and chemical data of Chinese polishing powder.
- Table 2. 9. Physical and chemical properties for the polishing powder of Davison Specialty Chemical Co. (product name : VITROX C).
- Table 2.10. Physical and chemical properties for the polishing powder of Davison Specialty Chemical Co. (product name : RAREOX 14).
- Table 2.11. Physical and chemical properties for the polishing powder of Davison Specialty Chemical Co. (product name : RAREOX 90).
- Table 2.12. Physical and chemical properties for the polishing powder of Davison Specialty Chemical Co. (product name : X-OX).
- Table 2.13. Physical and chemical properties for the polishing powder of Cercoa Co. (product name : Lensmax Z).
- Table 2.14. Physical and chemical properties for the polishing powder of Cercoa Co. (product name : Lensmax R).

- Table 3. 1. Differences between sol and suspension on particle size.
- Table 3. 2. Application of surface treating materials for hydrophobic property.
- Table 3. 3. Experimental conditions in the operation of autoclave.
- Table 3. 4. Degree of hydrophobic on various surface treating materials.
- Table 3. 5. Degree of dispersion on surface treated powders.
- Table 3. 6. Variation in process variables.
- Table 4. 1. Chemical compositions of cerium polishing powder before & after using Lensmax-z at Samsung Corning Co.
- Table 4. 2. Chemical reagent used in the experiment.
- Table 4. 3. Formed conditions of rare earth hydroxide according to pH & atmosphere.
- Table 4. 4. Chemical compositions of prepared CeO_2 from the waste abrasive ceria.
- Table 4. 5. Chemical compositions of cerium hydroxide obtained by monazite treatment.
- Table 4. 6. Chemical compositions of crystallized product obtained by adding NH_4NO_3 through 1st stage crystallization.
- Table 4. 7. Chemical compositions of crystallized product obtained by adding NH_4NO_3 through multi stage crystallization.

List of Figures

- Fig. 2. 1. Generation and growth of ultrafine particles.
- Fig. 2. 2. Flowsheet of monazite treatment.
- Fig. 2. 3. Flowsheet of bastnasite treatment.
- Fig. 2. 4. Diagram of a counter current extraction system.
- Fig. 2. 5. Experimental conditions for separation of middle/heavy rare earths.
- Fig. 2. 6. Flowsheet of the preparation of glass additive & polishing powder from bastnasite.
- Fig. 3. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.
- Fig. 3. 2. Effect of molar ratio of H_2O to TiCl_4 on particle size in the $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ system.
- Fig. 3. 3. Log-probability plots of powders with different molar ratio of H_2O to TiCl_4 in $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ system.
- Fig. 3. 4. Transmission electron microscopic images of TiO_2 powder.
- Fig. 3. 5. X-ray diffraction pattern of produced ultrafine TiO_2 powder at different molar ratio of H_2O to TiCl_4 in $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ system.
- Fig. 3. 6. Effect of molar ratio of H_2O to TiCl_4 on particle size in the $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system.
- Fig. 3. 7. Log-probability plots of powders with different molar ratio of H_2O to TiCl_4 in $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system.
- Fig. 3. 8. Transmission electron microscopic images of TiO_2 powder.
- Fig. 3. 9. X-ray diffraction pattern of produced ultrafine TiO_2 powder at different molar ratio of H_2O to TiCl_4 in $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system.
- Fig. 3.10. Effect of molar ratio of H_2O to TiCl_4 on particle size in the $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ system.
- Fig. 3.11. Log-probability plots of powders with different molar ratio of

H₂O to TiCl₄ in TiCl₄-Air-H₂O system.

- Fig. 3.12. X-ray diffraction pattern of produced ultrafine TiO₂ powder at different molar ratio of H₂O to TiCl₄ in TiCl₄-Air-H₂O system.
- Fig. 3.13. Effect of molar ratio of H₂O to TiCl₄ on particle size in the TiCl₄-Air-H₂O system.
- Fig. 3.14. X-ray diffraction pattern of produced ultrafine TiO₂ powder at different molar ratio of H₂O to TiCl₄ in TiCl₄-Air-H₂O system.
- Fig. 3.15. Transmission electron microscopic images of Al₂O₃ powder.
- Fig. 3.16. X-ray diffraction pattern of produced ultrafine Al₂O₃ powder.
- Fig. 3.17. Schematic diagram of autoclave system.
- Fig. 3.18. General flowsheet for azeotropic distillation.
- Fig. 3.19. Flowsheet of surface modification from hydrophilic to hydrophobic.
- Fig. 3.20. View of dispersion of ultrafine powder.
- Fig. 3.21. IR absorption spectra of ultrafine TiO₂ powders(P25) treated with different materials.
- Fig. 3.22. IR absorption spectra of ultrafine TiO₂ powders(KIGAM) treated with different materials.
- Fig. 3.23. IR absorption spectra of ultrafine TiO₂ powders treated with stearic acids.
- Fig. 3.24. Photograph of dispersion of ultrafine powders treated with various materials.
- Fig. 3.25. Photograph of dispersion of ultrafine powders treated with various materials(P25 and KIGAM).
- Fig. 3.26. Photograph of dispersion of ultrafine powders after 50 days.
- Fig. 3.27. Transmittance of treated TiO₂ powder with a variation of wave number.
- Fig. 3.28. Axial distribution of TiCl₄, TiO₂ concentration and 1st moment

(model 2).

- Fig. 3.29. Axial distribution of average M_0 using model 1 and 2.
- Fig. 3.30. Axial distribution of average M_1 using model 1 and 2.
- Fig. 3.31. Axial distribution of average M_2 using model 1 and 2.
- Fig. 3.32. Axial distribution of average particle diameter using model 1 and 2.
- Fig. 3.33. Axial distribution of geometric standard deviation using model 1 and 2.
- Fig. 3.34. Effect of reaction temperature on the average particle diameter using model 1 and 2.
- Fig. 3.35. Effect of reaction temperature on geometric standard deviation using model 1 and 2.
- Fig. 3.36. Effect of TiCl_4 concentration on the average particle diameter using model 1 and 2.
- Fig. 3.37. Effect of TiCl_4 concentration on geometric standard deviation using model 1 and 2.
- Fig. 3.38. Effect of volumetric flow rate on the average particle diameter using model 1 and 2.
- Fig. 3.39. Effect of preheating temperature on the average particle diameter using model 1 and 2.
- Fig. 4. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.
- Fig. 4. 2. Effect of H_2SO_4 concentration for CeO_2 dissolution under reducing atmosphere.
- Fig. 4. 3. Effect of H_2SO_4 concentration for CeO_2 dissolution under adding $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and reducing atmosphere.
- Fig. 4. 4. Effect of HNO_3 concentration for cerium hydroxide obtained by monazite treatment.

第 1 章 序 論

第 1 節 研究 開發의 現況과 目的

金屬酸化物 微粉體는 化學 및 窯業工業 분야에서 매우 중요하게 사용되고 있는 原料 素材이다. 賦存資源이 없는 우리나라에서는 현재까지 각종 산업분야에서 요구되는 원료소재를 거의 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 이에 본 과제에서는 金屬酸化物 微粉體 중 超微粒 金屬 酸化物(TiO_2 , Al_2O_3) 및 稀土類 酸化物(CeO_2)의 2가지 粉末을 대상으로 이에 대한 技術을 開發하고자 하였다. 이러한 2가지 金屬酸化物에 대한 研究開發의 現況과 目的은 다음과 같다.

1. 超微粒 金屬酸化物 製造

超微粒 粉末이란 일반적으로 입자크기가 $100\text{nm}(0.1\mu\text{m})$ 이하의 분말을 말하며 粉碎방법에 의해서는 제조가 불가능하기 때문에 핵(nuclei)으로부터 成長시키는 방법에 의해서만 제조가 가능하다.

超微粒 金屬酸化物의 제조에는 크게 나누어 物理的 方法和 化學的 方法이 있다. 물리적 방법이란 금속을 가열하여 蒸發시킨 후 금속증기를 酸素와 結合, 凝縮시켜 超微粒 金屬酸化物 粉末을 만드는 방법이다. 화학적 방법은 金屬化合物을 酸化劑와 反應시켜 超微粒 金屬 酸化物 粉末을 얻는 방법으로서 反應에 참여하는 金屬化合物의 狀態에 따라 氣相, 液相, 固相 反應法으로 나누어지는데 어느 것이든 化學反應을 전제로 하기 때문에 자유에너지 변화가 음(negative)의 값을 가져야 하는 제한성이 있다. 물리적 방법에 의해 超微粒 金屬 酸化物 粉末을 제조하는 공정은 금속을 증발시키기 위해 많은 에너지를 필요로 하여서 제조비용이 높고 생산성이 낮은 반면 高純度의 粉末을 제조할

수 있는 장점이 있다. 화학적 방법은 反應物質 또는 生成物質로 부터의 汚染이 되기 쉬운 단점이 있으나 제조비용이 낮고 생산성이 높은 장점이 있다.

超微粒 金屬酸化物 粉末은 新素材로서 많이 활용되고 있다. 초미립 분말은 입자크기가 작아질수록 단위 무게당 表面積이 증가하게 된다. 表面積의 증가는 觸媒로서의 活性과 센서로서의 感應度를 증가시키게 된다. 초미립 이산화티타늄 분말은 촉매로서 많이 사용되고 있으며 또한 紫外線 遮斷性이 우수하여 이를 이용한 化粧品, 藥品 및 透明防音板의 코팅재료로서 사용되고 있다. 그 외에도 초미립 이산화티타늄 분말은 顔料 및 토너 원료 등 여러 분야에서 사용되고 있다. 초미립 산화 알루미늄 분말은 분말의 흐름성 증진을 위한 添加劑, 유리와 플라스틱 및 형광등과 電球의 靜電氣 遮斷을 위한 코팅재료로서 사용되고 있다. 초미립 분말은 新素材 물질로서 현재의 용도보다도 미래의 용도와 수요가 크게 기대되는 材料이다[1-1,2,3,4].

초미립 금속 산화물 분말은 獨逸의 Degussa社 및 日本의 Ishihara社에서 생산되고 있다. 독일에서는 化學反應法 중 氣相反應法에 의해 超微粒 粉末이 생산되고 일본에서는 化學方法 중 氣相反應法과 液相反應法 모두에 의해 생산되고 있다. 國內에서는 초미립 금속산화물이 생산되지 않아 이에 대한 수요는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 초미립 분말의 製造와 用度 개발에 대한 연구는 일본이 가장 두드러진다. 일본에서는 여러 가지 초미립 분말 제조기술을 이용한 반도체의 코팅기술 개발 및 초미립 분말을 이용한 우수한 성능의 化粧品, 醫藥品 및 觸媒 등의 開發을 하고 있다. 國內에서의 초미립 금속 산화물 분말 제조연구는 시작단계에 있는 상황으로 大學에서 최근에 실험실 규모의 실험을 수행하는 중 이다. 그러나 大學에서의 연구는 부분적이고 基礎的인 면에 치중하는 반면 본 연구는 최종적으로 實用化를 목표로 하

고 있는 점에서 차이가 있다. 따라서 대학에서의 연구와는 相互 補完的인 입장에 연구가 진행되어야 한다고 생각된다.

本 研究의 目的은 超微粒 金屬酸化物 粉末 제조방법 중 化學的 方法인 氣相反應法을 이용하여 超微粒 金屬 酸化物을 제조하는 기술을 개발하는 데 있다. 本 研究는 實驗室規模에서 蒸氣相의 金屬鹽化合物을 산소로 반응시켜 초미립 금속산화물을 제조하는 방법에 대하여 여러 가지 실험변수의 영향을 검토함으로써 생성되는 초미립 분말의 粒子크기 및 분포를 조절하는 기술을 개발하고 商品化를 고려하여 생성된 분말의 應用 分野별 表面 特性 調節技術 開發 및 常用化를 위한 반응기 설계 등의 기초자료를 제시하고자 한다. 또한, 초미립 분말의 생성시 반응기내의 입자의 성장과 유동현상, 입자크기 및 분포를 예측할 수 있는 粒子生成 모델을 개발하고자 한다. 熱力學的으로 氣相反應法에 의해 제조가능한 금속 산화물은 이산화티타늄(TiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 이산화 규소(SiO_2), 이산화지르코늄(ZrO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화아연(ZnO) 등[5]이 있는데 제조방법이 유사하기 때문에 한 두 가지 금속 산화물에 대한 제조기술이 개발되면 나머지 금속에 대해서는 반응조건을 조정하는 정도로서 적용이 가능하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 상기 금속산화물 중에서 紫外線 遮斷材料, 코팅材料 및 백색顏料의 원료로 사용되는 이산화티타늄과 산화알루미늄을 대상으로 금속염화물의 酸化反應에 의한 超微粒 金屬酸化物 粉末 製造技術을 開發하고자 한다.

2. 稀土類 酸化物 製造

稀土類元素들은 일반적으로 Lanthanides라고도 불리워지는데, 원자번호 57번인 란타넘으로부터 71번인 루테튬의 15元素에 同族 원자번호 21번의 스

칸듐과 39번인 이트륨을 포함시킨 총 17개 원소를 말한다.

이 稀土類元素들의 각 원소는 화학적 성질이 유사하기 때문에 원소간의 상호분리가 어려워 각 원소별로 분리하지 않고 혼합 稀土類 및 미시메탈(mischmetal)의 상태로 이용하여 왔으나, 최근에는 分離精製 技術이 발달하여 원소별 高純度 稀土類를 공업적으로 생산하여 尖端素材로 사용하고 있다. 산업발달과 더불어 稀土類金屬 및 酸化物들은 電氣, 電子, 觸媒, 光學, 特殊琉璃製品, 特殊合金 및 超傳導體材料 등 尖端産業의 소재로서 그 용도가 매우 다양해지고 있다.

또한 稀土類酸化物 및 금속의 국내소비량은 연간 250억원 정도로 추정되나, 향후 새로운 용도가 개발되면, 그 수요가 급증할 것으로 예상된다. 특히, 特殊琉璃(음극관용)의 첨가원료와 表面光澤研磨劑 및 觸媒원료로 이용되는 세륨酸化物은 국내 T.V 브라운관과 광학유리제조 및 관련제품의 급격한 생산증가에 따라 사용량이 엄청나게 늘어나고 있는 현실이다. 이와 같은 용도와 수요를 가진 稀土類元素들은 주로 monazite, bastnasite, xenotime 및 이온吸着型鑛(ion absorption type), 기타(apatite, loparite) 등의 광석으로부터 얻어진다.

위에 열거한 광석으로부터 稀土類元素는 먼저 산이나 알칼리로 광석을 분해시켜 얻어진 산물을 재용해한 다음, chemical separation, ion exchange 및 solvent extraction method 등을 이용하여 원소별로 分離精製함으로써 稀土類化合物 형태로 얻는다. 稀土類化合物은 다시 金屬還元劑를 이용하여 금속으로 환원하거나 溶融鹽電解法으로 환원 및 정제함으로써 적절한 형태의 금속 또는 합금을 제조한다.

본 연구의 당해년도에서는 이들 稀土類 機能素材 중 高品位 세륨酸化物 및 고급 세륨研磨劑를 제조할 목적으로 자원재활용 측면에서 폐세륨研磨劑 및 모나자이트 처리 副産物을 원료로 하여 酸處理, 選擇沈澱, 復鹽結晶化 및 熱處理

의 일련의 공정에 의하여 研磨劑 및 기타 관련제품에 이용될 수 있는 세륨산화물 소재 원료를 제조하고자 하였다.

미국, 프랑스, 일본, 영국 및 중국 등과 같은 선진국에서는 이미 稀土類원소별分離精製技術, 금속 및 화합물 제조, 각종 稀土類機能素材製造 기술개발을 완료한 바 있고, 현재에도 많은 연구개발비를 투자하여 미래 지향적인 尖端機能素材 개발에 매진하고 있는 현실이다. 그러나 한국은 monazite의 매장국으로 알려져 있음에도 불구하고 일부 分離精製技術 및 초보적인 稀土類機能素材의 연구개발 단계에 머물러 있는 실정이며, 더구나 산업계에서 필요로 하는 소재의 제품생산 단계에는 크게 미치지 못하고 있다. 물론 이는 그 동안 국내의 시장 규모가 적어서 관심이 적었으며, 국내에 賦存되어 있는 monazite가 지역적으로 散在되어 있어 精鑛으로 회수하기 어려웠던 탓도 있겠으나 근본적으로 기술수준의 낙후에 기인할 것 이다.

본 연구를 통해서 국내에서 高品位 세륨酸化合物과 고급 세륨研磨劑가 개발되면 자원의 부가가치 향상 뿐만아니라 첨단소재의 국산화와 관련산업의 발전에도 크게 이바지할 것으로 사료된다.

제 2 절 研究開發의範圍

1. 超微粒 金屬酸化合物 製造

本 研究는 1993년에 시작하여 3년간 수행되었다. 1차년도 연구내용은 文獻調査 및 超微粒 金屬酸化合物 제조장치 설계, 설치 후 시운전을 수행하여 평균 입자크기 50nm의 超微粒 이산화티타늄粉末 및 산화알루미늄粉末을 제조하였다. 실험장치는 기존의 연구자들이 수행하였던 결과를 토대로 하여 보다 효율적이고 정확한 결과를 얻기 위한 방향으로 개선시켜 설계 및 제작하였

다. 또한 초미립 금속분말 생성시 반응기내의 입자의 성장과 유동현상, 입자 크기 및 분포를 예측할 수 있는 粒子生成 모델식을 제안하였다.

2차년도 연구내용은 1차년도에 제작된 실험장치를 사용하여 초미립 이산화티타늄분말 제조시 反應物의 濃度, 豫備加熱 溫度, 反應溫度 및 滯留時間 등이 생성된 입자의 크기 및 크기분포에 미치는 영향을 조사하였고 기상반응에 의한 超微粒子의 생성을 모사하는 수학적 모델링을 통하여 실험결과와 비교하였다. 實用化시 초미립 TiO_2 분말의 用度別 개발을 위해 結晶形態 調節 실험을 수행하였다. 또한 생성된 超微粒 이산화티타늄 粉末의 表面特性을 조절하는 기술 개발을 위한 기초실험을 수행하였고 이산화티타늄 초미분체 제조시의 조건을 참조하여 같은 제조방법으로 반응물의 농도변화에 따른 초미립 알루미늄 분말 제조실험을 수행하였다. 실험결과 평균입자크기 범위가 10-70nm인 초미립 TiO_2 및 Al_2O_3 분말을 제조하였다.

3차년도인 今年度 研究에서는 超微粒 金屬酸化物 제조시 實用化를 考慮하여 2차년도 실험결과로부터 最適 條件을 결정한후 반응시스템을 변화시켜 단위 시간당 생산량을 증가시키기 위한 실험을 수행하였고, 생성된 粉末의 表面 特性과 分散性 조절을 위해 여러가지 표면 개질제를 사용하여 농도, 용해제의 변화에 대한 영향을 조사한후 기존의 제품들과 특성을 비교 검토하였다. 또한 2차년도에 제안한 초미립자 생성과 성장을 모사하는 수학적 모델을 보완하여 실험결과와 비교 검토하였다.

2. 稀土類 酸化物 製造

국내에서는 高品位 세륨酸化物 및 고급 세륨研磨劑의 제조에 관한 연구가 단편적이고 이미 기술을 확보하고 있는 외국에서도 자세한 정보를 차단하고 있기 때문에, 생산공정은 물론 상세한 기초자료조차도 확보하지 못한 실정이다. 이와

같은 현황을 고려하여 볼때 이에 대한 체계적이고 종합적인 연구 개발이 요구되고 있다. 이상과 같은 관점에서 본 연구에서는 폐 세륨研磨劑, 모나자이트 처리 副産物 혹은 低級 稀土類鑛을 分離精製 처리하여 일단 高品位 세륨酸化物을 제조한 다음, 이를 다시 열처리 및 첨가제를 위하여 光學제품에 사용할 수 있는 고급 세륨연마제를 제조하고자 하였다.

1995년도는 본 연구사업의 제1차년도로써 연구개발의 범위는 다음과 같다.

1. 음극관 제조공장에서 表面光澤研磨劑로 사용하고 폐기되는 폐세륨研磨劑를 산침출, 산도조절, 산화처리, 선택침전 및 열처리하여 高品位 세륨酸化物로 제조시 처리과정의 변수가 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 모나자이트 처리 과정에서 부산물 형태로 얻어지는 세륨수산화물을 산침출, 산도조절, 산화처리, 복염결정화 및 열처리하여 高品位 세륨酸化物로 제조시 처리과정의 변수가 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

3. 폐 세륨研磨劑 및 모나자이트 처리의 부산물로부터 高品位 세륨酸化物 제조시, 처리변수가 세륨酸化物의 회수율 및 불순물 거동에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

第 2 章 金屬酸化物 微粉體의 製造에 관한 考察

第 1 節 超微粒 金屬酸化物 製造

1. 粒子 生成 理論

1) 概 要

超微粒子는 그 생성과정이 종래의 미립자처럼 단순히 큰 입자들을 분쇄나 풍화 등에 의하여 만들어 질 수 있는 것이 아니라 그들을 구성하고 있는 原子나 分子들로 부터의 成長과정을 통하여 만들어 진다. 본 연구에서 시도하고 있는 금속염의 증기와 산화기체들 사이의 反應에 의한 초미립분말의 제조도 이의 범주에 속한다. 초미립 이산화티타늄 분말 제조의 경우를 보면 염소와 이산화티타늄이 생성되는데 염소는 반응기의 조건하에서 氣體상태로 존재하고 이산화티타늄은 끓는점이 반응기의 내부온도보다 훨씬 높기 때문에 過飽和 상태에 쉽게 도달할 수 있게 된다. 이 過飽和의 상태가 입자의 핵을 만들게하고 이 핵으로부터 입자의 성장이 이루어 지게 되는 것이다. 즉 입자의 생성과 성장과정은 다음으로 구분할 수 있다[2-1,2].

- (1) 氣相化學反應에 의한 原料分子나 原子의 生成
- (2) 過飽和 상태에 의한 核의 生成(nucleation)
- (3) 核으로 부터 粒子로의 成長

Fig. 2.1에는 이러한 초미립자의 생성과정을 나타내었다. 핵의 성장과정은 크게 凝縮과 凝集으로 나누어 질 수 있다. 응축(condensation)이란 핵의 표면에 핵생성시 참여하지 못한 원자나 분자가 결합하여 입자가 자라나는 것을 말하고 응집(coagulation)이란 이렇게 자라나는 핵들끼리 서로 충돌하여 더 큰 입자가 되는 상황을 말한다. 응집과정을 다시 나누면 입자를 이루는 상이 고체나

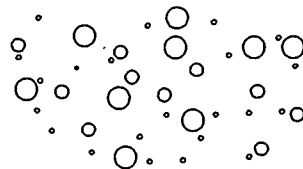
(1) Generation of Atoms by Chemical Reaction



(2) Formation of Nuclei (Nucleation)



(3) Growth by Coagulation and Condensation



(4) Formation of Single Domain-size Particles

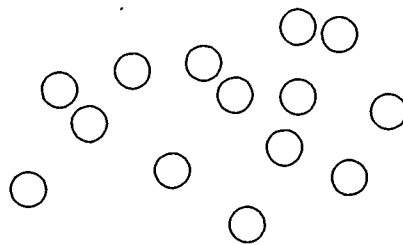


Fig.2.1. Generation and growth of ultrafine particles.

액체나에 따라 만들어지는 입자의 모양이 달라진다. 즉 액상 입자들끼리의 응집은 완전한 승체(coalescence)가 이루어져서 그들의 表面張力 때문에 구형입자를 만드나 고체의 경우는 입자가 가지는 동질성(identity)를 그대로 가진채로 응집체를 형성하기 때문에 void를 가진 열기설기한(fractal) 응집체를 만들게 된다.

초미립자는 왕성한 이동능력(mobility)을 가지고 있다. 따라서 이보다 큰 입자(coarse particle)들을 다룰 때와는 달리 입자의 성장은 이들의 이동상황을 고려하지 않고는 무의미하다고 할 수 있다. 이상과 같은 입자의 성장 및 이동현상에 대하여 다음과 같이 살펴보고자 한다.

2) 粒子的 成長

입자의 성장과정과 이동현상을 함께 알기 위해서는 먼저 많이 사용되고 있는 입도분포함수 $n(x, \underline{r}, t)dx$ 를 알아야 한다. 입도분포함수 $n(x, \underline{r}, t)dx$ 란 위치 $\underline{r}$, 시간 t 에서 질량이 x 와 $x + dx$ 사이에 있는 입자들의 농도, 보통 수농도(입자의 수/단위 부피, number concentration)를 나타내는 것으로서 입도분포함수 만으로 입자의 성장(x 값의 변화)과 유동($\underline{r}$ 의 변화)을 함께 시간(t)에 따라 살펴볼 수 있어 이 하나에 중요한 모든 정보를 담고 있는 것이다. 다음으로 입자의 생성과 성장에 관해 간략히 살펴본다.

(1) 核生成

입자가 되면 그 증기압은 bulk의 증기압보다 일반적으로 낮다. 이경향은 입자가 작아질 수록 더욱 뚜렷이 나타나는데 그 관계를 나타내는 식이 다음의 Kelvin(또는 Thomson-Gibb)의 식이다.

$$\ln \frac{P}{P_{\infty}(T)} = \frac{4\gamma M}{\rho R T d} \quad (2)$$

여기서 P 는 크기가 d 인 입자의 증기압, $P_{\infty}(T)$ 는 곡률(d)이 ∞ 인 평면에서의 증기압(보통 말하는 bulk에서의 증기압)을 가리키며 γ 는 입자를 이루는 물질의

표면장력, M 은 그물질의 분자량, ρ 는 밀도, T 는 그 당시의 주변의 온도라 할 수 있다. 따라서 증기분자의 응축은 bulk때보다 입자의 경우 더 어려워지고 증기에서 입자로의 응축은 평면이 존재하지 않는 한 상당한 과포화도가 요구되어 진다. 실제 이 과포화도는 입자로의 최초응축, 즉 핵생성 속도를 좌우하는 중요한 인자이다. 핵생성 속도에 대한 이론은 수많은 이론이 있다. 그러나 같은 조건하에서 이들 이러한 이론에 의해 각각 핵생성 속도를 구하여 보면 제일 큰 값을 주는 것과 작은 값을 주는 것 사이에 10^{17} 의 차이가 나는 것이 알려져 있어 이에 대한 이론의 정립이 얼마나 어려운 것인가를 잘 대변해 주고 있다. 이중에서 역사가 오래되고 권위 있는 이론이 Volmer, Becker 그리고 Doring이 개발한 소위 "classical theory"로 이것은 수십 개의 화합물질에 대해 실험으로 시험한 결과 5% 이내의 실험오차 만을 가짐이 알려져 왔다[2-3]. 이 이론에 의하면 시간당 만들어 지는 핵의 농도, 즉 핵생성 속도 I 는

$$I = 2 \left[\frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \right] (n_m v_m^{2/3}) \left[\frac{\gamma v_m^{2/3}}{kT} \right]^{1/2} \exp \left[- \frac{16\pi \gamma^3 v_m^3}{3(kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (3)$$

으로 표시되어 앞서 기술한 것처럼 과포화도 S 의 값에 따라 크게 증가함을 확인할 수 있다. 식(3)에서 P 는 증기분압, m, v_m 은 증기분자의 질량, 부피 그리고 n_m 은 증기분자의 수농도를 가리킨다. 또 Kelvin의 식을 다음과 같이 변형하면 과포화도 S 에서 얻어지는 핵의 크기 d^* 를 구할 수 있다.

$$d^* = \frac{4\gamma M}{\rho RT \ln S} \quad (4)$$

위식 들에서 보면 과포화도가 커질수록 생성되는 핵의 크기가 작아지고 핵생성 속도 즉 핵의 갯수는 증가함을 알 수 있다. 지금까지 기술한 방법의 핵생성은 증기분자들이 매체내에서 과포화되어 핵의 생성으로 직접 연결되는 것으로서 증기분자와 핵은 같은 물질로 구성되어 있는 경우이다. 이와 같은 핵생성 방법을 均一 核生成(homogeneous nucleation)이라 부르는데 이와는 달리 不均

一 核生成(heterogeneous nucleation)과정도 있다. 이는 이미 존재하는 외부핵(foreign nuclei)에 증기분자가 응축하여 핵이 생성되는 것으로 서로 다른 물성을 가진 두물질이 핵을 만드는 것이다. 이때는 두물질 사이의 성질이 그 속도에 영향을 주게 되므로 균일 핵생성의 경우와는 달리 그 기구(mechanism)가 달라지게 되는데 이에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 인공강우를 위한 AgI 핵이나 바닷가에서 발생하는 NaCl 핵, 그리고 지상 혹은 우주에서의 복사(radiation)으로 얻어지는 대기중의 이온 등이 대기권에 존재하는 외부핵의 대표적인 예이다.

(2) 凝 縮(condensation)

핵이 위의 방법들로부터 일단 만들어지면 입자로서 입문하게 되는 셈인데 이때부터 입자라는 이름으로 성장하게 된다. 성장과정 중에서도 입자의 주변에 있는 증기 또는 액체내 분자가 하나씩 둘씩 충돌하여 기존의 액체 또는 고체 입자를 각각 성장시키는 것이 응축과정이라 할 수 있다. 이와 같은 응축과정은 분자들의 열적 무질서 운동과 입자의 브라운 운동간의 상대운동에 따라 일어나지만 보통 이론의 유도과정에서 후자의 크기는 같은 조건에서 전자의 크기보다 상당히 작으므로 무시된다. 응축에 의한 입도분포 함수의 변화 속도는 다음과 같다.

$$\frac{\partial n(x, r, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \{ \phi(x, t, n(x, r, t)) \} \quad (5)$$

여기서 ϕ 는 성장속도라 부르며 보통

$$\phi(x, t) = \frac{\pi(6x/\rho\pi)^{2/3}D_m\rho_p v_m}{k} \left(\frac{P_\infty}{T_\infty} - \frac{P_s}{T_s} \right) \left(1 + \frac{1.333 + 0.71(d/\lambda)}{1 + (d/\lambda)} \right) \quad (6)$$

로 주어지는데 D_m 은 분자 확산계수 ρ_p 는 입자의 밀도이고 P와 T에서의 ∞ 는 입자에서 멀리 떨어진 매체에서 s는 입자 표면에서의 값을 가리킨다. ϕ 의 부

호가 (+) 이면 응축이, (-) 이면 증발이 일어나게 된다.

(3) 凝 集(coagulation)

입자와 입자의 충돌에서 기인하여 입자의 성장을 이루는 과정을 응집이라 하는데 입자와 입자의 충돌이 일어나기 위한 상대운동은 보통 브라운 운동이 가장 중요한 요인이 된다. 이외에 이 브라운 응집을 도우는 혹은 방해하는 각종의 상호작용이 이에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로 응집속도의 계산은 $1/2b(x_1, x_2)n(x_1, t)n(x_2, t)$ 로 행해지는데 $b(x_1, x_2)$ 는 질량이 각각 x_1, x_2 인 두 입자 사이의 응집계수라 정의하며 $1/2$ 이란 인자는 $x_1 - x_2$ 의 충돌응집이나 $x_2 - x_1$ 의 충돌응집이나 모두 같은 현상으로 취급하기 위함이다. $b(x_1, x_2)$ 는 Fuchs에 의해 다음과 같이 정의된다.

$$b(x_1, x_2) = (4\pi)^{2/3} (3/\rho_p)^{1/3} (x_1^{1/3} + x_2^{1/3}) (D_1 + D_2) \beta \quad (7)$$

이 식에서 D_1, D_2 는 응집하는 각 입자의 확산 계수를 나타내고 β 는 다음과 같다.

$$\beta = \frac{1}{\{ 1 + 4 (D_1 + D_2) (V_1^2 + V_2^2) / (x_1^{1/3} + x_2^{1/3}) \}} \quad (8)$$

여기서 V 는 입자의 속도를 나타낸다. 브라운 응집 이외에도 두입자 사이의 상호작용이 존재한다. 예를 들면 구성분자 간의 Van der Waals 힘이 입자 전체에 총체적으로 나타나는 힘과 입자가 전하를 띠는 경우에는 전기적인 힘, 자기를 띄면 자기적인 힘들이 고려될 수 있다. 브라운 응집외에 이러한 여러 가지 상호작용이 존재시에는 그 효과를 보정하기 위해 보정인자를 도입하여 응집계수에 곱하여 사용한다. 원래 브라운 응집은 방향성이 없는 것이고 이를 도와주는 Van der Waals 작용 역시 특정한 방향성이 있는 것이 아니다. 이와 같이 응집의 방향이 있고 없음은 구형의 액체입자 들처럼 응집 후 계속 구형을 유지하는 경우에는 별 문제가 없으나 고체입자 들과 같이 응집 후에도 자기 고유의

형태를 유지하여 단순히 엉킨 상태가 되는 응집체의 형상에는 결정적인 영향을 준다. 방향성이 없는 응집에 의해서는 random한 형태의 응집체를 만든다. 즉 구형처럼 꼭찬 모양은 아니지만 random한 만큼 윤곽에 있어서는 구형에 가까운 모양을 만든다. 반면 방향성이 있는 응집으로 만들어지는 응집체는 선형적인 응집체를 만든다. 특히 외부 전장이나 자장에 의해 이들 입자들의 배열이 이루어진 상태에서 응집이 일어나면 완전 직선형 응집체의 형상을 가지게 된다.

응집에 의한 입도분포 함수의 시간에 따른 변화속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial n(x, \Gamma, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_{x^{**}}^x b(x', x-x') n(x', \Gamma, t) n(x-x', \Gamma, t) dx$$

$$- \int_x^{\infty} b(x', x) n(x', \Gamma, t) n(x, \Gamma, t) dx' \quad (9)$$

여기서 우변의 첫번째 항은 작은 두입자가 응집하여 질량 x 인 입자를 생성하는 항이고 두번째 항은 원래 질량 x 인 입자가 다른 입자와의 충돌로 성장함으로써 질량 x 인 입자의 소멸을 나타내는 항이다.

응집 현상은 입자의 수농도는 변화하지 않고 단지 입자의 크기만이 성장하는 응축과정과는 달리 입자수 농도의 감소가 입자의 성장과 함께 일어난다. 보통 입도의 분포가 협소한 단분산 입자들이 응축만에 의해 성장하면 그 분산도가 크게 넓어지지 않으나 응집에 의한 성장시에는 그 분산도를 어느 정도로 크게 넓혀 주는 특성을 가진다고 알려져 있다.

3) 超微粒子的 流動

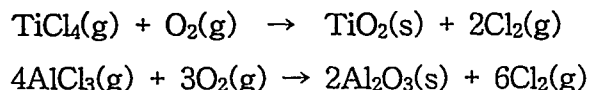
모든 물질의 초미립자는 앞서 기술한 구조적 물성에서의 특성 뿐 아니라 그들의 유동적 특성 또한 매우 편이함을 알 수 있다. 즉 이와 같은 성질에 대한 이해는 초미립자를 생산, 수송, 포집, 보관하는데 있어 필수적이다. 초미립자가 매체 즉 기체나 액체 속에 존재하여 이동하게 되면 이들 매체를 이루는 분자

들과 끊임없는 접촉을 하게 된다. 이때 초미립자와 매체분자의 상호작용에 있어 중요한 무차원의 수가 바로 Knudsen수라 할 수 있다. Knudsen수는 매체분자의 평균 자유항로(λ)와 입자의 크기의 비로 정의된다. 초미립자는 그 크기가 아주 작은 것이므로 이 수의 값이 매우 커진다. 이에 비해 입자의 크기가 비교적 큰 미립자 또는 그 이상의 경우에는 이 수가 점점 작아 질 것이다. 여기서 전자와 같은 상호작용을 free-molecule regime에 있다 하고 후자의 경우를 continuum regime에 있다고 구분한다. continuum regime은 우리들이 흔히 유체역학 등에서 다루고 있는 영역을 가리켜 우리와 생소하지 않으나 free-molecule regime에서는 초미립자 하나하나를 매체의 분자와 마찬가지로 비교적 큰 분자의 하나로서 다루게 된다. 따라서 이 경우에 입자와 매체분자의 상호작용, 즉 입자의 이동현상을 취급할 때 기체분자의 운동론으로 부터 필요한 관계식을 도출할 수 있다. 그러나 초미립자가 성장을 하고 있을 때는 free-molecule regime으로부터 점차적으로 continuum regime으로 이행을 하게 된다. 여기서 두 regime사이의 gap을 메워주는 영역을 transition regime이라 부르고 이 중간 영역은 이론적으로는 아직 미답의 영역이기 때문에 오직 두 regime의 내삽에 의한 경험식 만이 존재할 따름이다. 공기가 1기압, 20°C에서 가지는 자유항로(λ)의 값이 $0.066\mu\text{m}$ 인 것을 생각하면 초미립자의 유동과 성장 과정의 상당부분을 이 transition regime에서 보내기 때문에 이 regime에 대한 이론적인 연구가 선행되면 초미립자의 유동과 성장에 대한 이해도 완벽해 질 것이다.

초미립자의 매체 속에서 유동현상을 표현하는 것으로 초미립자의 확산(diffusion), 열영동(thermophoresis)등을 들 수 있다. 초미립자의 확산은 입자들이 브라운 운동의 결과로 인하여 입자의 농도가 높은 지역에서 농도가 낮은 지역으로 입자의 이동현상을 나타내는 것이며 열영동 현상은 입자가 매체에 형성된 온도 구배가 있을 때 그에 따라 높은 온도 쪽에서 낮은 온도 쪽으로 이동하는 현상을 말한다. 이러한 유동현상의 세부적인 식들은 제3장의 입자생성 및 성장모델 개발 부분에서 나타내었다.

2. 熱力學的 調査

열역학적으로 기상화학 반응에 의해 제조 가능한 초미립 금속 산화물은 7가지 금속 산화물(TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO_2 , MgO)이 있다. 이 중 본 연구에서 대상물질로 선정한 TiO_2 와 Al_2O_3 를 제조하는 반응식은 다음과 같다.



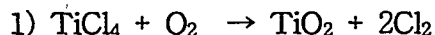
TiCl_4 의 산화반응 속도식은 일차반응 속도식으로 규명되어 있고[2-4] 반응속도 상수식은 다음과 같다.

$$k = 8.26 \times 10^{-4} \exp(-E/RT)\text{s}^{-1}, \quad E = 88.8 \text{ kJ/mol}$$

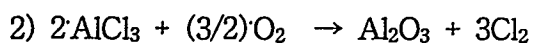
AlCl_3 의 산화반응에 대한 반응속도식은 아직 알려져 있지 않다.

본 연구에서 대상물질로 선정한 금속염화물(TiCl_4 , AlCl_3)의 산소와의 반응에 대한 Gibb's 자유에너지 변화값, 반응열 및 평형상수에 대한 데이타[2-5]가 Table 2.1 에 표시되어 있다. 본 연구에서 대상물질로 선정한 금속산화물들은 전체적으로 800 - 1400 °K 범위에서 Gibb's 자유에너지 변화 값이 음(negative)의 값을 가지므로 열역학적으로 반응이 잘 진행될 수 있다.

Table 2.1. Thermodynamic data on the formation of TiO_2 and Al_2O_3 .



Temperature(°K)	800	1,000	1,200	1,400
Gibbs Free Energy(ΔG°), Kcal/mol	-30.250	-27.486	-24.804	-23.160
Heat of Reaction(ΔH°), Kcal/mol	-41.486	-41.089	-40.662	-40.461
Equilibrium Constant(log Kp)	8.263	6.006	4.517	3.615



Temperature(°K)	800	1,000	1,200	1,400
Gibbs Free Energy(ΔG°), Kcal/mol	-76.120	-66.628	-57.397	-51.183
Heat of Reaction(ΔH°), Kcal/mol	-254.363	-253.128	-251.775	-251.769
Equilibrium Constant(log Kp)	20.793	14.560	10.452	7.989

3. 既存의 研究結果 檢討

금속염화물을 기상 화학 반응에 의해 산화시켜 초미립 금속산화물을 제조하는 연구는 일본이 주도하였으며 특히 일본의 Kato 등[2-6,7,8], Morooka 등[2-9,10], Okuyama 등[2-11,12] 및 Komiyama 등[2-13,14] 여러 연구자들이 1975년부터 최근까지 화학적 방법 중 기상 산화반응에 의한 금속 산화물제조 및 mechanism 규명 등의 다수의 연구 결과를 발표하였다. 이들 중 Kato 등과 Morooka 등은 금속 산화물 중 이산화티타늄을 대상으로 많은 실험을 수행하였고, Okuyama 등과 Komiyama 등은 금속 알콕사이드를 열분해시켜 초미립 이산화 티타늄분말을 제조하는 실험을 수행하였다. 미국에서는 Pratsinis 등[2-15,16] 과 Friedlander 등[2-17,18]의 여러 연구자들이 금속산화물 분말 제조에 관한 연구결과를 발표하였다. 일본의 연구방향은 초미분체를 제조하는 실험에 치중하였고 미국은 초미분체 생성모델 등의 이론적인 면에 치중한 것을 알 수 있었다.

Kato 등과 Morooka 등의 연구자들이 수행하였던 연구결과를 정리하여 보면 다음과 같다. 반응온도는 900 - 1,200°C 범위이고 반응기의 재질은 석영, 알루미늄, 몰라이트 등 비금속 물질을 사용하였으며 형태는 단순한 원통관을 사용하였다. 반응기의 직경은 2 - 3cm 로서 거의 비슷한 것을 사용하였다. 생성입자의 포집은 탈지면, 종이필터, glass wool 등을 사용하였다. 반응 속도의 측정은

금속염화물이 산화되면서 생성되는 염소가스를 KI용액에 흡수시켜 적정하는 방법과 FTIR Spectroscopy를 사용하여 배기가스 중의 미반응 기체량을 측정하여 계산하는 방법을 사용하였다. 제조된 초미분체의 입자크기 및 분포는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)이나 전자빔을 이용한 입도 분석기인 DMPS(Differential Mobility Particle Sizer)를 사용하였고 입자의 물성은 XRD(X-Ray Diffractometer)를 사용하였다.

이산화 티타늄의 경우에는 무정형의 amorphous와 결정형의 anatase, rutile의 결정형태를 가지고 있다. 대부분의 연구자들은 결정형태의 제어보다 입자크기 및 분포에 주관점을 두고 실험하였는데, 일본의 Kato는 결정형태의 조절실험시에 반응가스를 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 등으로 변화시키거나 또는 반응물질에 첨가제를 주입하여 실험하였다. 또한, 기존의 연구자들은 생성입자의 크기 및 반응율에 영향을 미치는 실험변수로서 반응개스의 유속, 반응온도, 반응개스의 농도 및 반응기내 체류시간 등을 채택하여 실험하였다. 기존의 결과들에서 보면 반응물질인 금속염화물의 정확한 증발속도 조절 및 반응물질이 주입되어 반응을 하는 부분에 도달하기 전에 반응물질들의 온도를 조절하는 예비가열 실험이 수행되지 않았다. 또한, 반응기도 간단한 튜브형태의 반응기를 사용하여서 한쪽 끝에서 직경이 작은 튜브를 꽂아 시료를 공급하는 단순한 형태이다. 그러므로 이들의 결과를 살펴보면 생성된 입자크기의 범위가 0.1 - 0.3 미크론이었고 크기분포 또한 균일하지 않았음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 점들을 고려하여 보다 효율적인 방향으로 개선하여 실험하고자 하였다.

第 2 節 稀土類 酸化物 製造

1. 稀土類 元素의 分離精製

1) 稀土類 鑛物의 浸出

稀土類 鑛物의 浸出法은 산분해법 및 알칼리分解法 등이 있으나 광물 종류별로 분류하여 간단히 설명하면 다음과 같다.

(1) Monazite Ore[2-19]

Monazite 鑛物은 黃酸分解法과 NaOH 分解法으로 대별되는데, 黃酸分解法은 광물에 濃黃酸을 가하고 가열하여 용해시키는 방법으로서 세계적으로 가장 많이 이용되어 왔다. 반면에 NaOH 分解法은 1953년 인도에서 대규모 操業을 실시한 이래 비로소 주목받기 시작하여 브라질, 프랑스 및 미국 등에서 이 방법에 의해 操業하기에 이르렀다. 현재는 monazite광 처리에 NaOH 分解法이 상식화되었다. Fig. 2.2는 monazite광의 NaOH 처리법의 개요를 나타낸 것이다.

NaOH 分解法은 토륨(Th)의 분리가 용이하고 磷酸의 회수가 가능 할 뿐 아니라, 純度가 높은 鹽化稀土(ReCl_3)를 얻을 수 있는 특징을 가지고 있다.

(2) Bastnasite Ore[2-20,21,22]

Bastnasite 鑛物은 Eu의 採取를 최대의 목적으로 1967년 Mountain Pass 광산에서 가동한 방법으로서, 염산에 의한 처리방법을 Fig. 2.3에 간단히 圖示하였다. 이 방법은 鹽酸에 의해 분해시킨 다음 약간의 不純物을 처리한 후 溶媒抽出을 행하여 稀土類 원소별로 분리할 수 있는 특징을 가지고 있다.

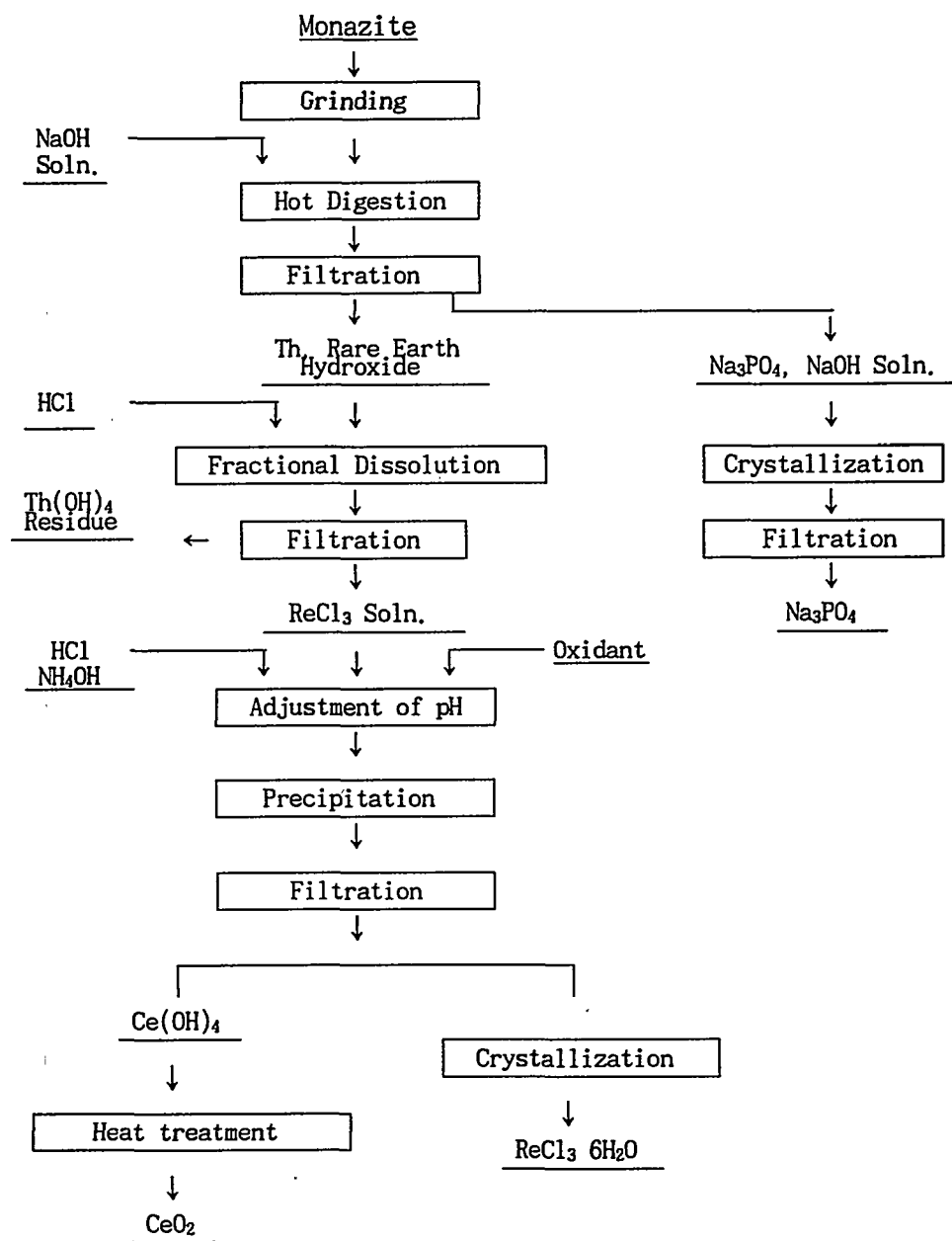


Fig. 2.2 Flowsheet of monazite treatment.

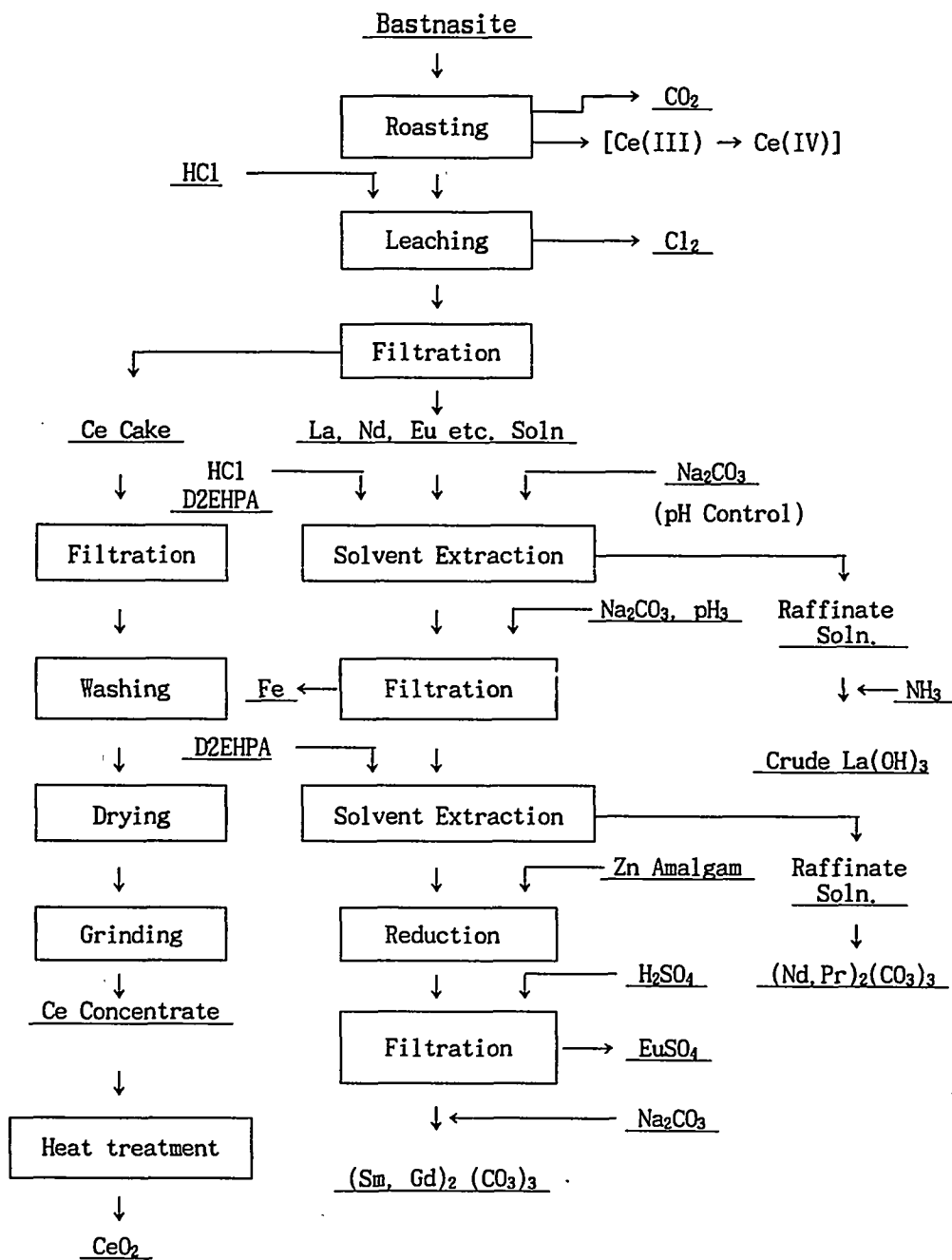


Fig. 2.3 Flowsheet of bastnasite treatment.

(3) Xenotime Ore

Xenotime 鑛物은 산출량이 적어서 소규모 생산에 적합한 黃酸分解法이 적용되는 경우가 많다. 黃酸分解法에 의해 침출시킨 다음 NH_4OH 를 가하여 중화시켜 토륨을 제거한 후, 옥살산을 가하면 稀土類元素는 oxalic salt로 沈澱된다. 다음에 固液分離하여 소성하면 yttrium 酸化物을 얻는다.

(4) 이온吸着型鑛

이온吸着型鑛은 중국의 江西省 등에서 주로 산출되는 特殊鑛이다. 중국 이외에는 아직 발견되지 않았으며 尋鳥鑛과 龍南鑛 두가지로 나뉜다. 尋鳥鑛은 monazite형인데 輕稀土類가 비교적 적으며 이트륨과 사마리움이 많다. 原鑛石을 酸分解法으로 침출하여 0.1% 정도의 稀土類가 채취되지만 중국에서 자세한 발표가 없어 확실한 것은 알 수 없다. 龍南鑛은 8% 정도의 稀土類를 함유하고 있으며 稀土類의 조성은 Xenotime 성분에 가깝고 이트륨이 많다. 이온吸着型鑛은 화강암이 風化되어 濃縮, 變成한 2차 鑛床인 것으로 알려져 있다.

(5) 기 타

우라니나이트(Uraninite)는 우라늄광석인데 稀土類가 함유되어 있다. 노르웨이, 미국, 캐나다, 인도 등에서 산출된다. 캐나다는 몬타리오 광산의 광석에서 우라늄을 抽出한 다음 슬러지에서 採取하는데 稀土類 成分은 이트륨이 50% 이며 重稀土類가 많다.

아파타이트(Apatite)는 磷酸肥料 製造用 鑛石으로 稀土類가 0.5% 이상 함유되어 있고 소련에서는 이 광석에서 稀土類를 회수하고 있다.

2) 세륨酸化物의 分離回收

(1) Monazite로부터 세륨산화물의 제조

Monazite 정광으로부터 세륨산화물은 일반적으로 Fig 2.2에 나타낸 처리 공정에 의하여 제조된다. 먼저 Monazite를 50% NaOH용액으로 가온분해 처리하여 생성된 稀土類 수산화물을 다시 염산으로 용해시켜 용액을 얻는다. 이와같이 얻어진 용액중에서 우라늄과 토륨 원소를 분리제거하여 정제된 희토류용액을 얻는다. 이 용액에 산화제를 가하여 세륨을 4가로 酸化시키고 산도를 조절하여 얻은 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 상태의 침전물을 하소함으로써 CeO_2 를 제조한다. 또한 50% NaOH 용액을 이용한 분해 대신 NaOH로 Fritting한 다음 수침출하여 얻은 희토류 수산화물을 염산으로 용해시킨후 전술한 과정에 의해서 CeO_2 를 분리 회수하기도 한다.

(2) Bastnasite로부터 세륨산화물의 제조

세륨산화물은 일반적으로 Bastnasite 정광으로부터 Fig. 2.3에 나타낸 처리공정에 의하여 Cerium Concentrate를 얻은다음, 이를 산화 열처리하여 제조한다. 또한 Bastnasite 정광을 황산으로 배소하고 얻은 산물에 물을 가하여 용해한 다음, 얻어진 희토류용액에 산화제를 가하고 산도를 조절하여 생성된 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 침전물을 하소함으로써 CeO_2 를 제조하기도 한다.

(3) 혼합 염화 稀土化合物로부터 제조

Monazite와 bastnasite鑛의 처리에 의하여 얻어진 鹽化稀土(TREO 40%, CeO_2 /TREO 50%)용액에 酸化劑를 첨가하여 세륨을 4가로 산화시킨 다음, 알칼리를 가하여 稀土類 水酸化物로 만든다. 그리고 얻어진 稀土類 水酸化物中에 함유된 세륨을 제외한 稀土類元素를 제거하기 위하여 다시 弱酸處理함으로써 세륨이 다량 함유된 용액을 만들고, 여기에 沈澱劑를 가하여 생성된 沈澱物을 하소함으로써 CeO_2 를 얻는다.

3) 稀土類元素의 分離

浸出溶液으로부터 稀土類元素를 분리하는 방법은 chemical separation (fractional crystallization, fractional precipitation), ion exchange 및 solvent extraction 등이 있는데, 그 중에서도 solvent extraction에 대해서 구체적으로 설명하고자 한다.

(1) 稀土類元素의 分離 및 精製

稀土類 용액에 함유된 성분은 다음과 같이 3 영역으로 구분할 수 있다.

가) 목적으로 하는 稀土類元素와 그 이외의 稀土類元素

나) Fe, Co, Ca, Si, Na 및 Al과 같은 금속계 不純物

다) C, H, O, N 및 F와 같은 기체 不純物

稀土類元素의 상업적인 분리법으로는 solvent extraction법과 ion exchange법이 사용되나 현재는 solvent extraction법이 더욱 많이 이용되고 있다. 이의 특징은 다음과 같다.

i) 작은 設備에서 생산성이 높으며 連續操業이 가능하다.

ii) 이온교환법보다 산물의 分析量이 작다.

iii) 99% 이상의 순도 높은 稀土類를 생산할 수 있다.

iv) 매우 정교한 조작이 요구되며 投入溶液과 生産溶液의 조성이 잘 조절 되어야 한다.

v) 설계가 복잡하고 工程過程에 많은 양의 稀土類가 hold-up 되어 있다.

vi) 試藥값이 비싸다.

(2) 溶媒抽出의 有機相

溶媒는 상업적으로 사용되기 위해서 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다.

i) 충분한 이온 선택성이 있어야 한다.

- ii) 抽出反應은 빠르고 가역적이어야 하며 stripping이 쉬워야 한다.
- iii) 추출제 자체나 그의 금속복합체는 有機溶媒에 잘 녹아야 하며 물에 不溶性이어야 한다.
- iv) organic/aqueous 상 분리가 만족스러워야 한다.
- v) 抽出劑는 화학적으로 안정되고 장시간의 사용이 가능하여야 하며 有毒性이 없어야 한다.
- vi) 값이 싸고 쉽게 합성되어야 한다.

抽出劑는 抽出된 金屬의 농도를 원하는 수준으로 끌어 올리는것 외에 유기물 상의 粘性, 比重 및 界面張力 등의 성질을 향상시키기 위해, 그리고 상분리능을 간직하기 위해 희석제를 사용하여 희석시킨다. 稀釋劑는 抽出平衡과 抽出速度에 영향을 미치므로 그 중요성이 점차 증대되고 있으며 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

- i) 추출제와 相調節劑의 溶解도가 클 것
- ii) 수용액에 대한 용해도가 작을 것
- iii) 표면장력이 작을 것
- iv) 값싸고 쉽게 구할수 있을 것
- v) 낮은 揮發性 및 점성을 갖출 것
- vi) 抽出 金屬種에 대한 溶解도가 커서 제3상의 析出을 방지할 것
- vii) 화학적 안정성이 뛰어나 것

또한 제3상이나 emulsion의 형성을 피하기 위하여 TBP나 보다 높은 알코올기를 가진 調整劑가 사용되며 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

- i) 유기상에 잘 용해될 것
- ii) 수용액에 대한 용해도가 낮을 것
- iii) 값이 싸고 쉽게 구할 수 있을 것

(3) 희토류원소의 분리 정제에 사용되는 추출제

溶媒抽出에 의한 稀土類의 분리정제는 有機溶媒와 稀土類사이의 선택적인 친화력을 이용하는 것이다. 溶媒抽出로 稀土類를 분리할 때 사용하는 抽出劑들은 稀土類元素들과 稀土類水溶液系에 따라 달라진다. 실험적으로 많은 추출제가 연구되고 있지만 오직 몇 개의 값이 싸고 대량 생산되는 추출제들이 현장에서 사용되고 있다. 현장에서 사용되는 추출제는 Table 2.2 - 2.5와 같다.

(4) 分離精製 工程

稀土類元素를 分離精製하는 공정은 Fig. 2.4에 간단히 나타내었다. 쉽게 추출되는 원소 B는 抽出段階에서 추출되고, 원소 A는 餘液으로 수용액에 분리된다. 그러나 B에는 A가 존재하기 때문에 scrubbing 단계에서 scrubbing 용액이 B의 순도를 높이기 위해 使用된다. B는 stripping에 의해 strip되어 B의 용액이 얻어진다.

Perforated-plate columns, pulsed columns 그리고 centrifugal extractors 등이 사용되기도 하지만 평형에 도달하는 시간이 빠른 mixer-settler가 가장 보편적으로 사용된다.[2-26]

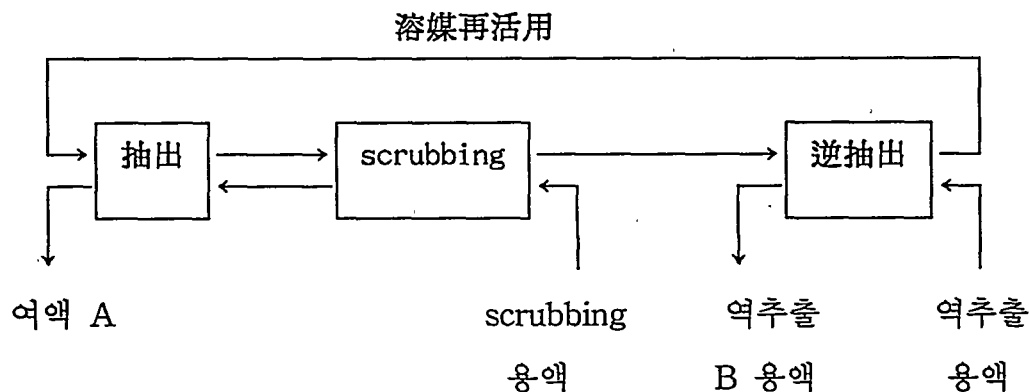


Fig. 2.4 Diagram of a counter current extraction system.

Table 2.2 Extractants used in separation of rare earths (Phosphates).

化 合 物	Phosphates
타 입	溶媒抽出劑
化 學 式	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{O} \\ \text{R} - \text{O} \text{ ——— } \text{P} = \text{O} \\ \text{R} - \text{O} \end{array}$
抽 出 劑	TBP(tri-n-butyl phosphate)
稀釋劑 (例)	trimethyl, bezene, kerosene
系, 種	nitric acid system $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{TBP})_3$
分配係數 (D)	D는 有機溶液의 Ln濃도가 增加함에 따라 增加한다.
分離係數 (B)	B는 水溶液의 Ln濃도가 增加함에 따라 커지는데, 水溶液의 Ln濃도가 Dy을 위한 選擇性이 가장 큰 450 g/l일 때 1.2 에서 2.5로 增加한다.
逆 抽 出	물 또는 묽은 窒酸溶液이 使用된다.
其他 性質	TBP·HNO ₃ 가 생긴다. 窒酸溶液이 7N을 넘으면 많은 量의 窒酸이 有機相에서 發見되며, 1:1보다 더 큰 比率로 窒酸을 包含하는 化合物의 存在가 豫想된다. 溶媒抽出에서 이러한 化合物들은 稀土 類 窒酸 複合物들과 競爭的으로 생긴다.

Table 2.3 Extractants used in separation of rare earths (Quaternary Ammonium Salts).

化 合 物	Quaternary Ammonium Salts
타 입	액체 음이온교환재료
化 學 式	$\left[\begin{array}{cc} R & R \\ & N \\ R & R \end{array} \right]^+ X^-$
稀釋劑 (例)	trimethyl, bezen, kerosene
系, 種	nitric acid system $[(R_4N)_3]^{3+}[Ln(NO_3)_6]^{3-}$
分配係數 (D)	D는 수용액의 질산염 농도가 증가함에 따라 증가한다. 분배계수를 증가시키기 위해서 질산염으로의 salting-out이 때때로 행해진다.[2-23]
分離係數 (B)	질산을 사용해서 輕稀土類는 重稀土類보다 쉽게 추출된다; B = 1.2 에서 1.5
逆 抽 出	물 또는 묽은 窒酸溶液이 사용된다.
其他 性質	溶媒抽出에서 금속이온과 NO_3^- , 그리고 NO_3^- 이온들 사이에 형성된 복합 음이온들이 반응에서 경쟁적으로 생긴다. 그래서 보통은 어떤 NO_3^- 농도에서 최대 분배계수가 존재한다.

Table 2.4 Extractants used in separation of rare earths (Acidic Organophosphorus Compounds).

化 合 物	산성 有機燐酸 化合物
타 입	액체 양이온교환재료
化 學 式	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{O} \quad \text{OH} \end{array}$
抽 出 劑	EHPA(PC-88A), D2EHPA
稀釋劑 (例)	aliphatic hydrocarbons
系, 種	nitric acid or hydrochloric acid system $\text{Ln}(\text{HP}_2)_3$
分配係數 (D)	D는 수용액의 H^+ 농도가 증가함에 따라 증가한다. Ln의 추출을 진행하기 위해서는, Ln추출작용에서 생성되는 산이 알칼리로 중화되어야 한다. 평형 H^+ 농도가 6N을 초과하면, 용매추출이 관찰된다. 복합물이 희토류 이온과 수용액의 음이온들 (Cl^- , NO_3^- etc.)에 의해 형성되면, Ln^{3+} 농도가 감소하며 D는 변한다.[2-24]
分離係數 (B)	稀土類의 원자량이 증가할수록 추출은 더욱 쉽게 이루어지고, $B = 1.4$ 에서 6으로 증가한다. 수용액의 Ln 농도는 B에 거의 아무런 영향이 없다.
逆 抽 出	높은 酸性濃度가 사용된다. 역추출은 PC-88A에서 D2EHPA보다 덜 높은 농도로 가능하다.
其他 性質	산성 有機燐酸化合物은 非極性 용매에서 dimer가 된다. 유기상에서 금속농도가 증가하면, 추출된 종의 polymer化가 진행되고 유기상으로부터 gel 형태로 隔離된다. 이러한 gel 隔離가 시작되는 유기상에서의 금속농도는 추출조성에서 기대되는 값보다 다소 낮으며, 처음 D2EHPA 농도의 0.15에서 0.16배 정도가 된다.[2-25]

Table 2.5 Extractants used in separation of rare earths (Carboxylic Acid).

化 合 物	Carboxylic Acid
타 입	액체 양이온교환재료
化 學 式	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{R} \end{array}$
抽 出 劑	versatic acid-10
稀釋劑 (例)	aliphatic hydrocarbons
系, 種	nitric acid or hydrochloric acid system $\text{Ln}(\text{RCOO})_3$
分配係數 (D)	抽出反應은 pH 3 - 6에서 進行한다. Ln 의 추출이 進行되기 위해서는 Ln 의 抽出反應에서 발생하는 산은 반드시 알칼리로 中和되어야 한다.
分離係數 (B)	$B = 1.1$ 에서 1.5
逆 抽 出	역추출은 낮은 산농도에서 쉽다.

가) PC-88A를 사용한 Xun Wu Ore의 분리

輕/重 稀土類를 함유하는 Xun Wu Ore는 中/重 稀土類 分離工程(輕稀土類는 餘液으로), 낮은 농도의 산으로 중희토류를 stripping 하는 공정 그리고 높은 농도의 산으로 重稀土類를 stripping 하는 공정을 결합하여 크게 輕/中/重 稀土類로 분리할 수 있으며 이를 Fig. 2.5에 나타내었다.

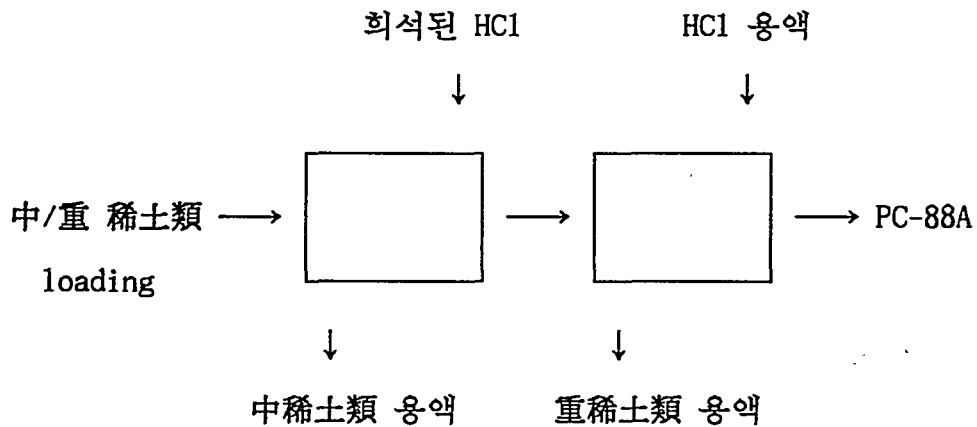


Fig. 2.5 Experimental conditions for separation of middle/heavy rare earths.

나) La의 분리

Lanthanum염을 산업적으로 分離精製하는 溶媒抽出系는 D2EHPA-HCl계나 TBP-HNO₃계이다. 前者는 bastnasite의 分離精製를 위해서 미국의 Morycorp Inc.에서 사용하는 것이다. Table 2.6는 D2EHPA-HCl계와 TBP-HNO₃계의 輕 稀土類 분리를 설명한 것이다.

Table 2.6 Separation of light rare earths.

D2EHPA-HCl SYSTEM 1. 平均 分離係數는 2.5 이다. 2. 鹽酸溶液이 사용될 때, 장치는 반드시 耐酸性 재료이어야 한다. 3. Feed용액의 농도는 비교적 낮을 수 있다. ($R_2O_3 = 100 \text{ g/l}$) 4. 용매는 90% kerosene, 10 % D2EHPA이다. 5. 强酸은 역추출을 위해서 요구된다. (4N HCl) 6. Emulsion은 계면에서 형성되는 경향이 있다. 7. 有機相의 稀土類 濃度가 증가하면, 상은 gel 상태가 된다.
TBP-HNO₃ SYSTEM 1. 平均 分離係數는 1.5 이하이다. 2. 窒酸이 사용되기 때문에 stainless steel 裝置가 사용되어야 한다. 3. 비교적 높은 농도의 窒酸溶液이 사용될 때, 장치는 compact해야 한다. 4. 높은 농도의 TBP가 사용될 수 있다. 5. 물을 이용하는 逆抽出은 간단하다. 6. 有機相과 水溶液의 분리는 분명하고 신속하다.

다) 酸性 有機磷酸 化合物을 이용한 Gd 분리

酸性 有機磷酸 化合物이 抽出劑로 사용될 때 Gd을 정제하기 위해서는 近接元素인 Eu과 Tb으로부터 Gd의 분리가 필요하다. Tb으로 대표되는 重稀土類는 抽出劑에 稀土類元素의 전 영역에 걸쳐서 추출된다. Tb/Gd의 分離係數가 5에서 10이기 때문에 6N의 Gd을 생산하기 위해서는 20단에서 40단의 mixer-settler가 要求된다. 또한 Gd/Eu의 分離係數가 1.4에서 1.6이기 때문에 100단 이상의 mixer-settler가 필요하다. 有機相에 추출된 Gd은 높은 濃度의 窒酸溶液을 이용해 strip할 수 있다.

라) Yttrium의 高純度 精製

위에서 설명한 어떤 抽出劑를 사용하더라도 Y과 그 근접 稀土類元素들간의 分離係數는 매우 작다. 그렇지만 사용하는 抽出劑의 종류에 따라 稀土類元素 사이의 Y의 추출 순서는 바뀐다. 이것은 단일 抽出劑를 사용해서는 분리가 매우 어렵지만 다른 抽出劑들을 사용한 2단 추출이 행해지면 분리가 쉽다는 것을 뜻한다. 따라서, 처음 抽出劑를 사용해서 輕/重 稀土類를 분리하고 남아있는 輕 또는 重稀土類元素들을 분리하기 위해 두번째 抽出劑가 사용된다. 추출은 보통 수십단을 가진 二重의 mixer-settler를 사용해서 행하며 대표적인 특허는 Table 2.7에 나타내었다.

Table 2.7 Patents for yttrium separation by solvent extraction.

Versatic acid와 TBP는 2단으로 행해진 분리로 전체 reflux 방법에서 抽出劑로 사용된다.	Thorium Ltd.	영국 특허 1, 180, 921
抽出劑로 versatic acid와 quaternary ammonium 염을 사용해서 분리는 2단으로 행해진다.	Molybdenum Corp.	미국 특허 3, 640, 678
Quaternary ammonium 염은 2단 抽出에서 thiocyanate 이온을 水溶液相에 첨가하여 抽出劑로 사용된다.	MCI/MEGON	미국 특허 3, 751, 553
Versatic acid와 酸性 有機磷酸 化合物은 2단 분리에서 抽出劑로 사용된다.	Nippon Yttrium	일본 특허 55-45495
Versatic acid를 사용하고 鹽化物和 窒化物を 포함하여 분리가 2단으로 행하여졌다.	Shin-Etsu Chemical	일본 특허 53-39896
TBP와 酸性 有機磷酸 化合物을 이용한 抽出에서 polyaminoacetate가 분리를 쉽게하기 위하여 水溶液에 첨가되었다.	Mitsubishi Chemical Ind.	일본 특허 63-2892

(5) 溶媒抽出의 研究

分離係數가 클수록 高純度를 얻기 위한 mixer-settler의 단수는 감소하기 때문에 分離係數를 증가시키기 위해서 抽出劑의 개발, 抽出條件의 選擇과 같은 溶媒抽出 技術開發에 대한 연구가 進行중이다. 이외에 다음의 영역에 대한 연구도 활발하다.

가) Synergy 효과 (제2추출제의 유기상에 첨가)

나) 희석제의 선택

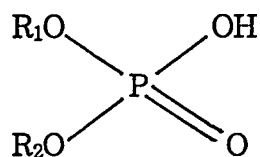
다) 비수용액 용매의 수용액상에 첨가

라) EDTA나 다른 혼합제의 수용액상에 첨가

Pr-Nd의 分離係數를 증가시키기 위해 Nishimura 등[2-27]은 versatic acid에 여러가지 제2추출제의 첨가를 연구했으며, 연구된 첨가제는 tri-octyl phosphine oxide (TOPO), 2-ethylhexanal oxide (EHO), di-hexyl sulfoxide (DHSO), di-hexyl sulfide (DHS), bis-2-ethylhexyl acetamide (BEHAA), TBP, LIX 63 및 alamin 308이다. 또한 Nishimura 등[2-28]은 추출제로 D2EHPA를, 첨가제로 TBP, TOPO, amines 및 다른 작용제를 유기상에 사용하고, methanol, acetonitril (AN) 및 DMSO를 수용액상에 사용하여 Pr-Nd의 分離係數를 향상시키기 위한 연구를 하였다. Saeki 등[2-29]은 산성 有機磷酸 화합물을 사용하는 용매추출에서 稀釋劑의 종류가 현저한 효과를 갖는다고 보고하였다. Komazawa 등[2-30]은 tri-n-octylmethylammonium을 사용한 Pr-Nd 분리에서 diethylene-triamine-pentaacetic 산의 첨가가 분리계수를 8 또는 9까지 증가시켰다고 보고하였다.

D2EHPA나 PC88-A는 近接 稀土類元素들간의 分離係數를 비교적 크게해서 가장 널리 쓰이고 있지만 많은 量의 酸과 알칼리를 사용하게 된다. 또한, 이 추출제들은 금속이온의 high loading 상태에서 gel이나 非溶解性 polymers를 발생시키는 단점이 있다.

다음의 構造式을 가진 산성 有機磷酸 化合物은 D2EHPA보다 抽出能이 크며 알칼리의 첨가도 필요하지 않고, 또한 逆抽出에서는 황산에 의한 solid back-extraction 방법이 이용되는 특성을 가지고 있다.



R_1 : alkyl-phenyl group

R_2 : alkyl-group

황산을 이용한 solid back-extraction 기술은, 예를들어 stripping 용액의 황산 농도가 40%를 초과할 때 逆抽出된 Y은 거의 모두 yttrium sulfate 결정으로 沈澱된다는 사실을 이용한 것이다. Yttrium sulfate는 물에 잘 녹으므로 oxalate method나 다른 방법들을 이용해서 회수될 수 있다. 이때 과잉 황산은 거의 없기 때문에 pH를 조절하기 위해서 알칼리를 사용할 필요가 없다.

酸性 有機磷酸 化合物 추출 system이나 탄산 추출 system에서는 추출반응중에 水溶液相의 수소이온 濃度를 증가시켜서 알칼리로 중화하여야 하지만, 이 방법은 알칼리를 투입한 부분의 pH 상승을 야기시키는 경향이 있고 非溶解性 水酸化化合物을 형성시킨다. 또한 多段抽出을 할 때, pH가 매단마다 측정되고 보정되어야 한다. 따라서 이 방법에 대한 改善策으로 金屬 抽出 抑制를 위해 알칼리 염을 포함한 抽出劑들을 사용한다. Takahashi 등[2-31]은 TNDA (tri-n-octylamine)이나 弱酸鹽을 酸性 抽出劑와 함께 유기상에 첨가하여 추출 전 水溶液의 pH와 큰 변화없이 적절한 pH를 유지할 수 있었으며, 금속이온의 high loading 상태에서 gel의 생성을 억제할 수 있었다고 보고하였다.

D2EHPA를 使用할 때 각각의 稀土類元素를 분리하기 위해서 非平衡狀態 즉, 각 稀土類 성분의 추출 속도나 逆抽出 速度의 差異를 이용하는 것이 가능하다 [2-32,33].

현재까지도 稀土類元素 多成分系의 抽出平衡을 위한 이론적인 처리는 분명하지 않으며, 최적 조건을 결정하는 것은 매우 어렵다. 따라서 mixer-settler나 다른 裝置를 사용한 count-current 多段抽出의 實驗에 대한 문제를 해결하기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다.

2. 세름 光澤研磨劑의 種類와 特性

1) 概要

稀土類 세름研磨劑는 현재 尖端産業用 유리제품의 각종 表面光澤研磨劑 (polishing powder)로 그 사용 범위가 매우 넓은데, 개발 과정을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

L.K. Duncan[2-34]은 세계 최초로 1933년 유럽 유리생산공장에서 稀土類 研磨劑를 사용하기 시작하여 1940년에는 캐나다의 광학유리 생산공장으로까지 그 이용이 확대되었다고 설명하였다. 제2차 세계대전중인 1943년 미국 J. Barnes 회사는 45% CeO_2 함유 稀土類 酸化物을 精密光學유리의 光澤研磨劑로 개발하여 사용함으로써 그 應用範圍를 넓혔다. 또한 미국의 Lindsay Chemical Co.는 初創期 稀土類 제조 회사로서 제2차 세계대전중 Cerox라고 불리어지는 안경렌즈용 光澤研磨劑를 개발하여 사용한 바 있다. 그리고 1960년 R. V. Horrigan[2-35]은 거울, 판유리, TV Braun관, 안경렌즈 및 精密機器의 광학유리용 光澤研磨劑를 연구 개발함으로써 그 使用範圍를 더욱 확대시켜 놓았다. 또한 稀土類鑛石 최대 매장국인 중국에서는 北京有色金屬研究總院 稀土冶金研究所를 중심으로 1973년부터 광학유리용 研磨劑를 성공적으로 개발하여 상용화한 바 있다.

그리고 최근에는 미국의 Cercoa Co.에서 Lensmax Z 또는 Lensmax R 이라는 상품명으로 光澤研磨劑를 대량 생산하여 세계시장을 상대로 수출하고 있는

실정이다.

2) 光澤研磨 特性

유리의 光澤研磨(polishing) 전에 모든 유리는 먼저 表面研磨(abrasive) 處理가 필수적이고, 이 表面研磨劑로는 corundum, emery, garnet, silicon carbide 등을 물과 혼합하여 슬러리(slurry) 형태로 사용하는데, 이와 같은 研磨劑를 이용하여 일련의 공정을 거친 연마를 表面研磨處理(rough treatment, rough grinding and fine grinding)라고 말한다.

光澤研磨 단계에서는 表面研磨 단계를 거친 유리를 깨끗이 세척하고 광택연마기에 올려놓고 처리한다. 일반적으로 이때 사용하는 光澤研磨劑는 물과 혼합하여 5% 내외의 슬러리 상태로 조절된 CeO_2 분말을 이용하는데, 光澤研磨劑의 성능은 광택도 및 表面研磨率이 그 효과를 좌우하게 된다. 지금까지 언급된 자료에 의하면 光澤研磨機構는 정확한 理論定立은 되어있지 않지만 다음과 같은 네가지로 大別하여 설명할 수 있다.

(1) 微小切削說

Rayleigh[2-36] 및 Thomson[2-37]의 주장에 의한 微小切削說은 유리면의 미세한 요철 및 平滑面이 研磨布 및 光澤研磨劑의 슬러리에 의하여 破碎除去되는 주로 機械的 연마를 이야기한 것을 말하는데, 이때 연마는 주로 研磨劑의 경도, 입자형태, 입자크기 및 구조가 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

(2) 流動說

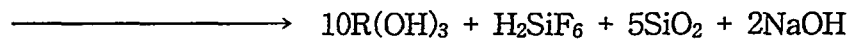
Beilby[2-38] 및 Rawstron[2-39]의 주장에 의한 流動說은 유리表面層, 슬러리 研磨劑 및 研磨布 사이에 瞬間的인 高溫 高壓 狀態가 일어나 粘性流動이 발생함으로서 塑性流動 현상에 의한 연마를 말한다. 이때 연마는 주로 연마제의 고른 분산에 의한 粘性增加에 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

(3) 化學作用說

Grebentshikov[2-40] 및 Kaller[2-41]의 주장에 의한 化學作用說은 光澤研磨時 유리의 主成分인 실리카(SiO_2)와 稀土類 세륨光澤研磨劑에 함유된 성분인 稀土類 불화물(RF_3)이 상호 화학작용하여 침식에 의한 光澤研磨 효과가 나타나는 것을 말한다. 이 때의 水和浸蝕 化學反應式은 아래 식과 같다.



荷重, 摩擦熱



(4) 水和反應說(Hydrolysis)

Cornish와 Watt[2-42] 및 Silvernail과 Goetzinger[2-43]는 稀土類 세륨研磨劑를 사용하면 hydrolysis 작용에 의해 O-Si-O 결합이 파괴되는 CeO-Si의 활성 복합작용을 일으키는데, 이 복합작용이 유리표면에서 CeO-Si를 각각 분리시킴으로써 수화실리카 형태로 제거되어 침식 光澤研磨가 원활하게 이루어지게 한다고 보고하였다. 그리고 이때 稀土類 세륨光澤研磨劑가 일종의 촉매작용을 하는 좋은 예라고 이들은 설명한 바 있다.

위에서 설명한 4가지의 연마특성에 관한 의견들을 종합하여 볼때 光澤研磨能은 어느 하나의 주된 요인이 지배하는 것이 아니고 복합적으로 작용하여 연마의 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

3) 光澤研磨劑의 國內外 製造現況 및 製造法

(1) 國內의 製造現況

國內에서 세륨光澤研磨劑 및 유리原料用 稀土類化合物 제조는 서울대학교에서 monazite로부터 일부 연구개발을 시도하였고, 럭키금속(주)기술연구소에서도 시도한 바 있으나 본격적인 연구는 한국자원연구소와 대백물산(주)이 공동개발을 시도한 것이 처음이다.

(2) 外國의 製造現況

이미 미국, 프랑스, 일본 및 선진국에서는 세륨光澤研磨劑 및 유리原料用 稀土類化合物의 연구 개발[2-44]을 완료하여 양산 체제를 갖추어 세계시장을 상대로 제품을 판매하고 있다. 최근에는 미국의 Cercoa Co.에서 Lensmax Z 및 Lensmax R이라는 光澤研磨劑를 개발하였고, 프랑스 Rhone Poulenc Co. 및 기타 日本의 여러 제조회사에서 각종 이들 제품을 개발 완료하여 量産하고 있다. 그리고 稀土類埋藏量의 약 80% 이상을 점유하고 있는 중국에서도 이 개발에 나서서 이의 실용화 내지 규격에 맞는 제품개발 및 본격적인 생산을 서두르고 있는 실정이다.

중국의 研磨劑 제조공정[2-45]은 독특하게 고농도 염화세륨 용액에 silicofluoric acid(H_2SiF_6) 및 ammonium sulfate $[(NH_4)_2SO_4]$ 를 가하여 rare earth fluosilicate 혹은 複鹽(double salt) 沈澱으로 한다. 다시 여기에 ammonium bicarbonate $[(NH_4)_2HCO_3]$ 를 넣은 다음 加熱, 洗滌 및 여과하여 얻은 산물, 혹은 $(NH_4)_2HCO_3$ 를 가하지 않고 단순히 複鹽을 여과만하여 얻은 산물의 熱處理, 磨鑛 및 분급 과정을 거쳐 研磨劑를 제조하는 곳도 있다.

(3) 稀土類 光澤研磨劑 製造法

稀土類 光澤研磨劑는 CeO_2 의 함량에 따라서 크게 두가지 종류인 고품위 CeO_2 (80% 以上)와 저품위 CeO_2 (50% 程度)로 분류하여 사용하는데, 하나는 高級 研磨劑로 다른 하나는 低級 研磨劑로 이용된다.

研磨劑 製造에 이용되는 原料物質은 bastnasite(fluorocarbonate mineral containing rare earth), monazite 및 이들 광석들로부터 제조된 혼합 鹽化稀土 化合物이다.

가) Monazite광으로부터 製造

이들 제품들은 monazite에 H_2SO_4 혹은 NaOH 를 가하여 완전히 분해시켜 제2 장 제2절에서 전술한 방법에 의해 분리 정제하여 cerium concentrate를 얻은 다음, 이를 $900 - 1300^\circ\text{C}$ 범위내에서 열처리한다. 열처리 결과 얻은 산물은 다시 ball mill 혹은 zet mill에서 磨鑢하여 일정입도로 분급하고 필요한 添加劑를 가하여 잘 혼합하는 일련의 과정을 거쳐 黃酸鹽을 함유한 稀土類 光澤研磨劑로 제조된다. 그리고 유리原料用 稀土類化合物은 monazite의 분리 결과 얻은 cerium concentrate를 成分調節이 가능한 방법으로 재처리하여 다음의 용도 부분에서 설명할 규격치에 맞는 제품을 만드는데, 연마제 제조는 bastnasite가 monazite보다는 훨씬 용이하다.

나) Bastnasite鑛으로부터 製造

이들 제품들은 froth flotation 기술을 이용하여 60% 이상 rare earth oxide(REO)를 함유한 bastnasite를 10% 염산에 침출하여 calcite를 제거한 다음 건조 하소하여 CO_2 를 제거한 80%(total REO) 이상의 산물을 묽은 염산으로 재처리하여 제조한다.[2-44] 이때 bastnasite가 건조 하소 단계를 거치면 세륨은 불용성 화합물인 CeO_2 로 변환된다. Fig. 2.6과 같은 일련의 製造工程을 거쳐 만들어진 cerium concentrate는 규격치에 부합되면 바로 유리原料用 稀土類化合物

物로 이용된다. 여기에서 얻어진 산물은 다시 900 - 1300°C의 열처리, 평균입경 1 - 5 μm 정도의 磨鑛과 분급 및 適定量의 添加劑 혼합등의 공정을 거쳐서 現場使用이 가능한 稀土類 光澤研磨劑로 제조된다. 또한 세륨光澤研磨劑의 다른 제조법으로써 bastnasite광에 약산인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 가한 다음 水蒸氣 雰圍氣下에서 550 - 600°C로 bastnasite광을 배소하여 얻어진 산물을 酸處理, 熱處理 및 磨鑛 분급함으로써 제조하는 방법[2-46]도 소개되고 있다.

(4) 연마제의 종류 및 특성

稀土類 光澤研磨劑는 용도에 따라 각각 다른 특성을 가지고 있는데, 특히 세륨의 함량, 添加劑의 種類, 添加劑의 양 및 입자 크기에 따라 고급 및 저급 研磨劑로 각각 분류한다.

일반적인 중국 제품의 稀土類 光澤研磨劑의 특성은 Table 2.8과 같다.[2-45]

Table 2.8 Physical and chemical data of Chinese polishing powder.

Content	Properties
Appearance	beige to pink powder
Composition (%)	TREO 85% min., CeO ₂ /TREO 50%, F 6-7%, CaO 3% max., FO ₂ O ₃ 0.05%, ThO ₂ 0.001% max.
Average particle size	1.5 μm
Specific gravity	6.2
Radioactivity	$\alpha 1 \times 10^{-8}$ curie / kg

그리고 美國 W. R. Grace의 Davison Specialty Chemical Co.의 各 用途別 세륨 光澤研磨劑의 特性은 다음 Table 2.9, 2.10, 2.11, 2.12에 나타낸 바와 같다.[2-47]

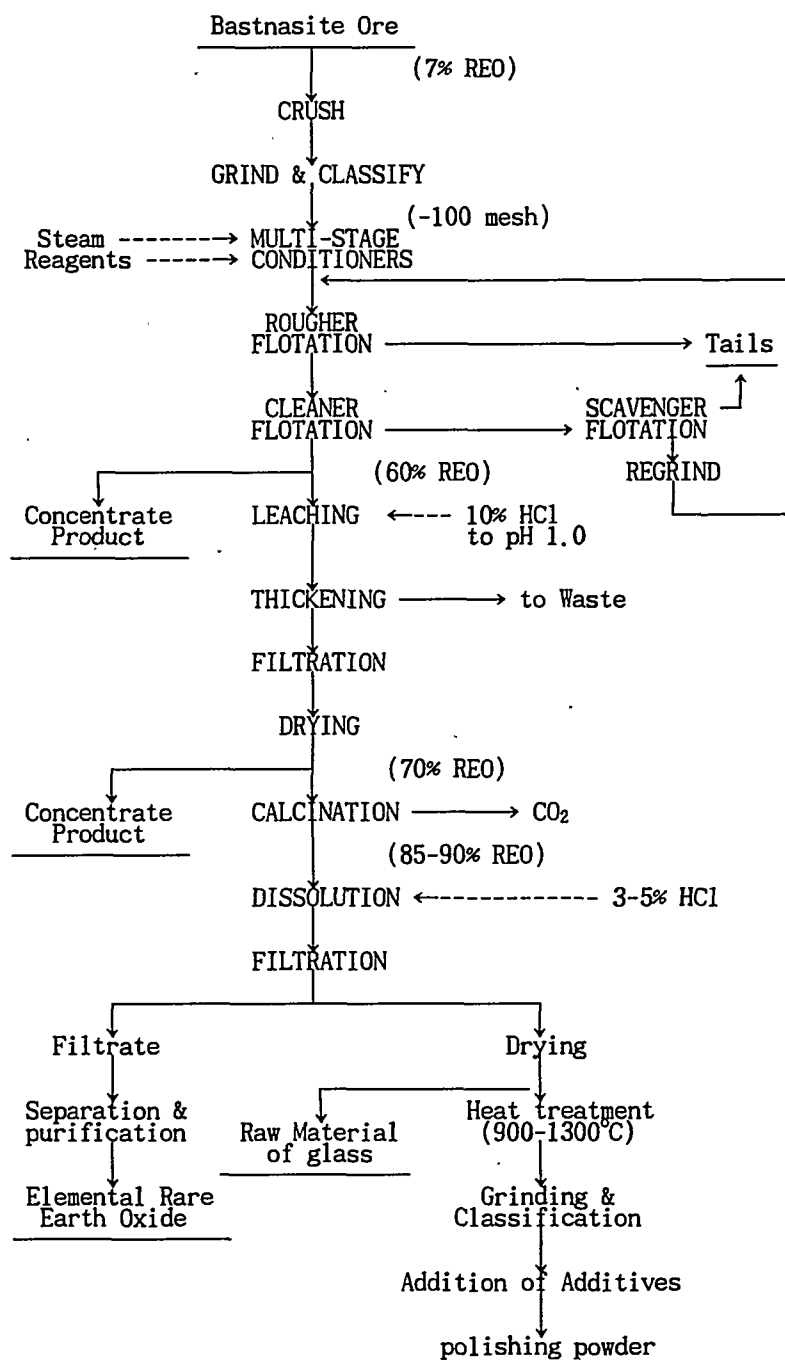


Fig. 2. 6. Flowsheet of the preparation of glass additive & polishing powder from bastnasite.

Table 2.9 Physical and chemical properties for the polishing powder of
Davison Specialty Chemical Co. (Product Name : VITROX C).

Contents	Properties and usages
Appearance	pink to beige powder
Compositions	TREO 90%, CeO ₂ /TREO 80%
Average particle size	2.5 μ m
Tapped bulk density	1.4 gr/cc
Usages	ophthalmic optical surfaces, granite stone products, quartz crystal.

Table 2.10 Physical and chemical properties for the polishing powder of
Davison Specialty Chemical Co.(Product Name : RAREOX 14).

Contents	Properties and usages
Appearance	beige to pink powder
Compositions	TREO 87%, CeO ₂ /TREO 65%
Average particle size	3.3 μ m
Tapped bulk density	1.1 gr/cc
Usages	ophthalmic lenses, TV tube, face plates, windshields and mirrors

Table 2.11 Physical and chemical properties for the polishing powder of Davison Specialty Chemical Co.(Product Name : RAREOX 90).

Contents	Properties and usages
Appearance	beige powder
Compositions	TREO 85%, CeO ₂ /TREO 50%
Average particle size	3.4 μm
Tapped bulk density	1.7gr/cc
Usages	mirror, plate glass, ophthalmic lenses TV tube, face lates, optical devices

Table 2.12 Physical and chemical properties for the polishing powder of Davison Specialty Chemical Co. (Product Name : X-OX).

Contents	Properties and usages
Appearance	dark brown powder
Compositions	TREO 98%, CeO ₂ /TREO 45%
Average particle size	2.9 μm
Tapped bulk density	0.67gr/cc
Usages	precision lense, prism, glass plates, optical windows, gratings, filters, other optical glass specialties

또한 현재 국내에서 상용되고 있는 미국 Cercoa Co.의 세륨 光澤研磨劑의 특성은 다음 Table 2.13, 2.14에 나타낸 바와 같다[2-48].

Table 2.13 Physical and chemical properties for the polishing powder of
Cerca Co. (Product Name : Lensmax Z).

Contents	Properties and usages
Appearance	deep pink powder
Compositions	TREO 66%, CeO ₂ /TREO 68% CeO ₂ 45%, Al ₂ O ₃ 6.6%, SiO ₂ 9.3% CaO 10.9%, BaO 4.2%, P ₂ O ₅ 2.0% La ₂ O ₃ 6.9%, Nd ₂ O ₃ 2.2%, Pr ₆ O ₁₁ 0.8% SrO 2.8%, Fe ₂ O ₃ 1.1%, F 6.0% SO ₃ 2.4%
Average particle size	2.1 μ m
Tapped bulk density	0.66 gr/cc
Usages	TV tube, lenses

Table 2.14 Physical and chemical properties for the polishing powder of
Cerca Co. (Product Name : Lensmax R).

Contents	Properties and usages
Appearance	brownish pink
Compositions	TREO 51%, CeO ₂ /TREO 86%, CeO ₂ 44% La ₂ O ₃ 4.2%, P ₂ O ₅ 1.7%, Pr ₆ O ₁₁ 0.9% Fe ₂ O ₃ 0.7%, Nd ₂ O ₃ 1.0%, SiO ₂ 10.1% Al ₂ O ₃ 5.4%, ZnO ₂ 2.7%, BaO 5.8% CaO 12.7%, SrO 1.1%, F 6.6%
Average particle size	1.8 μ m
Tapped bulk density	0.70 gr/cc
Usages	TV tube, lenses

第 3 章 超微粒 金屬酸化物 製造 研究

第 1 節 概 要

초미립 금속산화물 제조 연구는 세부내용이 초미립 금속산화물의 제조, 표면 처리 및 입자생성 모델의 3부분으로 구성되어 수행되었다. 초미립 금속산화물의 제조부분에서는 증기상의 금속염화물을 기상반응에 의해 산화반응시켜 평균입자크기가 100nm이하인 TiO_2 , Al_2O_3 분말의 제조실험을 수행하였다. 초미립 금속산화물 제조시 평균입자크기, 크기분포 및 결정형태 조절을 목적으로 하여 여러 가지 변수들을 조절하여 실험하였다. 초미립 금속산화물의 표면처리 부분에서는 초미립자의 표면을 코팅처리하여 친수성에서 소수성으로의 전환 실험 및 분산특성을 조사하였다. 표면 처리실험은 액상에서 여러가지 표면 개질제와 용해제를 사용하여 표면개질제의 농도, 용해제 농도 및 초미분체의 鑛液濃度 등에 대한 변수실험 수행후 그때의 분산특성을 비교 분석하였다. 초미립자 생성 모델 개발 부분에서는 화학반응에 의한 초미립자 제조시 생성되는 입자의 성장 및 거동을 수학적으로 모델링하여 반응기의 설계 및 해석에 이용하고자 하였다.

第 2 節 超微粒 金屬酸化物 製造

1. 實驗 裝置, 方法 및 分析

1) 실험 장치

실험에 사용한 금속염화물은 TiCl_4 와 AlCl_3 시약을 사용하였다. 시약은 일본

Yakuri社의 특급시약이다. 상기 시약 중 $TiCl_4$ 는 상온에서 액체 상태로서 흡습성이 강해 공기 중의 수분과 반응하여 고체화되어 시료의 공급이 중단되는 등 취급상의 주의를 요하는 시료이다. $AlCl_3$ 는 분말상태이나 역시 흡습성이 강하고 수분과 접촉시 상당한 발열반응을 하여 취급시 주의를 요하는 시료이다.

기상반응법에 의한 초미립자 제조장치는 크게 구분하여 4부분 즉 시료가스 주입부분, 반응장치, 입자포집 및 배기가스 처리부분, 그리고 컴퓨터에 의한 data acquisition 및 제어 부분으로 나누어진다. 실험장치의 전체적 개략도는 Fig. 3.1에 나타내었다.

시료가스 주입부분은 가스청정장치, 가스유량계 등으로 구성되어 있다. 실험에 사용한 알곤 가스는 가스 중에 존재하는 산소를 제거하기 위해 입자크기가 20/30 mesh인 copper분말(Kwang jin Co.)로 충전된 column을 $400^{\circ}C$ 로 가열하여 통과시킨 후 수분의 함량을 0.005 mg/l 까지 줄이는 흡습제와 기타 불순물을 제거하는 molecular sieve로 구성된 gas purifier(Hammond Drierite Co.)를 통과시켜 사용하였다. 산소가스는 gas purifier만을 통과시켜 사용하였다. 유량계는 유량 범위가 $0-1\text{ l/min}$ 와 $1-10\text{ l/min}$ 인 것 두개를 병렬로 연결하여 사용하였다. 두개를 사용하는 것은 유량 범위를 넓은 범위에서 조절하기 위해서 이었다. 또한 가스 청정장치와 유량계 사이에 압력계를 설치하여 유량계에 걸리는 압력을 측정하도록 했는데 이것은 로타미터식 유량계에서의 유량을 보정하는 목적과 반응시스템에 걸리는 압력을 측정하기 위함이다. 액체상태의 실험시료인 $TiCl_4$ 를 연속적으로 주입하기 위해서 digital 방식의 정량펌프인 syringe펌프(Keun-a mechatronics Co.)를 사용하였고 분말형태의 $AlCl_3$ 는 vibration feeder를 제작하여 높은 온도로 유지되고 있는 반응기 증발부분으로 소량씩 시료를 주입하면서 증발시켜 반응에 참가시키는 방법을 택하였다. 또한 TiO_2 제조실험시 H_2O 의 영향을 살펴보기위해 산소가스 주입부분에 heat chamber를 부착하여 증류수를 syringe 펌프로 주입, 증발시켜 수증기를 산소와 같이 주입하였다.

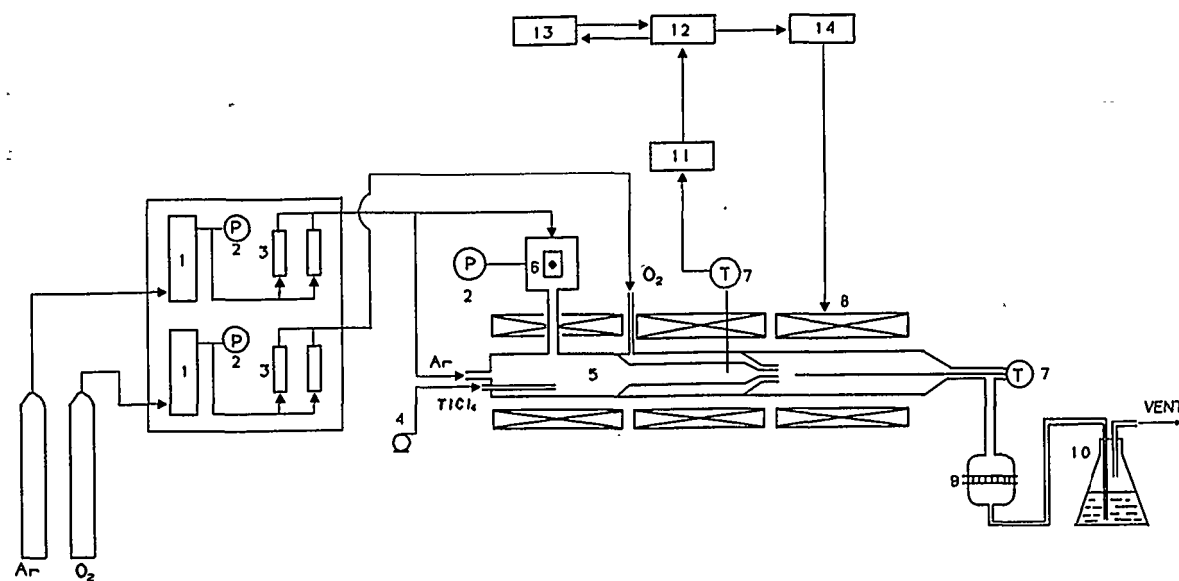


Fig.3.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | | |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1. Gas purifier | 6. Load cell | 11. Amplifier |
| 2. Pressure Indicator | 7. Thermocouple | 12. A/D, D/A converter |
| 3. Flowmeter | 8. Tube furnace | 13. Computer |
| 4. TiCl ₄ feed pump | 9. Powder collector | 14. SCR |
| 5. Reactor | 10. Chlorine absorber | |

초미립자 생성을 위한 기상반응시 중요한 변수인 온도를 제어하고 금속염화물 증발량을 조절하고 반응기 각부분의 온도, 반응기내의 압력 등의 측정을 위해 컴퓨터(AT)와 A/D 및 D/A 변환기, 증폭기(amplifier), SCR 등과 PID 제어 및 data acquisition이 가능한 소프트웨어인 SPECIFIX(Intellution Co.)을 사용하였다. Data acquisition은 sensor에서 감지된 전기적 신호를 증폭기에서 컴퓨터가 인지할 수 있는 범위의 신호로 증폭시킨 후 A/D 변환기에서 아날로그 신호를 디지털신호로 변환한 후 컴퓨터로 전달되는 시스템을 구성하였다. 온도 제어는 sensor로부터 컴퓨터에 수집된 data를 소프트웨어에서 제어하여 새로이 계산된 디지털 신호를 아날로그 신호로 변환하는 D/A 변환기와 컴퓨터에서 출력된 전압에 의해 가열로로 들어가는 전압을 조절하는 SCR(Silicon Controlled Rectifier)를 사용하여 제어하였다. 반응기내의 압력을 측정하기 위해 압력신호를 전기적신호로 출력하는 압력변환기(Pressure Transducer)를 사용하였다.

2) 실험 방법

반응기내 알콘가스를 반응기 내로 주입하여 비활성 분위기로 유지한 후 시료인 금속 염화물이 증발부분에서 주입 즉시 증발할 수 있는 온도로 증발부분을 가열하였다. 반응기의 예열부분과 반응부분의 온도를 알콘 및 산소가스 주입에 미리 정해진 온도로 컴퓨터 제어에 의해 유지시킨 후 증발부분의 금속 염화물을 주입시키면서 반응을 시작시켰다. 반응시 반응기의 각 부분의 온도는 PID 제어에 의해 정해진 온도로 일정하게 유지하였다.

3) 분 석

생성된 초미립 분말의 입자 모양, 크기 및 분포를 측정하기 위해 기존의 연구자들이 많이 사용하는 방법인 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, Jeol Co.) 촬영을 하여 500개 정도의 입자들의 크기를 측정하여 분석하였다[2-6,7]. 분말의 입자크기 분포는 초미분체의 크기분포 표현시 대표적

으로 사용되는 log-probability plot로부터 기하표준편차(geometric standard deviation)를 구하여 사용하였다[3-1]. XRD(X-ray Diffractometer, Rigaku Co., Model RTP 300 RC)를 사용하여 생성된 분말의 결정형태를 살펴보았다. 반응물은 배출가스를 KI용액에 흡수시켜 이때 생성된 I(Iodine) 이온을 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 적정하여 구하였다[3-2].

2. 超微粒 TiO_2 粉末 製造實驗

1) 전년도 연구결과

전년도 연구에서는 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2$ 반응계에서 기상반응에 의한 초미립 산화티탄의 제조시 입자의 크기나 분포에 미치는 새로운 변수인 반응물의 예열온도를 포함한 반응온도, 반응물질의 농도 및 체류시간에 대한 영향을 조사하였다. 전년도 연구결과를 간략하게 요약하면 다음과 같다[3-3].

(1) 입자크기 및 분포 조절

가. 예열온도의 영향: 반응온도, 반응물의 물분율, 그리고 체류시간이 동일 할 때 예열온도를 720°C 에서 1000°C 까지 올림에 따라 생성된 TiO_2 의 평균입자크기는 62에서 41nm로 변하며 입자분포를 나타내는 기하학적 표준편차가 1.55에서 1.35로 변하였다. 이로부터 예열온도가 증가할 수록 평균입자크기는 작아지고 크기는 더 균일해 짐을 알 수 있었다.

나. 반응물 농도의 영향: TiCl_4 농도가 0.05에서 1.0mole%로 증가할 때 생성된 TiO_2 분말의 평균입자크기가 32nm에서 70nm로 증가하였고 크기분포는 기하표준편차 값이 1.4부근에서 일정한 값을 유지하고 있음을, 즉 균일한 입자크기분포를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과에서 보면 반응물질의 예비가열하에 제조된 분말의 크기분포가 예측한바와 같이 균일함을 알 수 있었다. 또

한 다른 모든 변수들이 일정한 조건에서 O_2 농도가 12.4에서 49.7% 까지 변하여도 그 범위에서는 입자의 크기변화가 크지 않았다. 이로부터 본 실험 범위에서는 산소 농도의 변화보다 $TiCl_4$ 의 농도변화가 입자크기 변화에 대한 영향이 큼을 알 수 있었다.

다. 반응온도의 영향: 반응온도가 900에서 1100°C로 증가할 때 생성된 입자의 평균크기는 47에서 35nm로 줄어들었다. 반응온도가 증가하면 반응기내의 가스 부피가 증가하여 반응부에서 반응물질의 체류시간이 감소하게 된다. 반응기내에서 입자의 성장은 핵생성(nucleation)후 임계핵크기 이상으로 커진 작은 입자들이 응집(coagulation)현상에 의해 큰 입자로 성장하는데 체류시간이 짧아지면 입자들 간의 응집에 의한 성장의 기회가 적어져 최종적으로 작은 입자들이 제조되는 것으로 생각되었다.

라. 체류시간의 영향: 일정한 반응온도에서 반응기로 주입되는 가스유량을 증가시키면서 이때 금속염화물의 주입량을 늘려 물분율을 일정하게 유지하여 실험하였다. 체류시간이 0.94에서 0.54초로 감소함에 따라 입자크기가 50에서 35nm로 감소하였다. 반응물의 체류시간이 감소함에 따라 핵사이의 응집에 의한 성장의 기회가 감소하기 때문에 생성입자의 크기가 작아졌음을 알 수 있었다.

(2) TiO_2 분말의 결정성 제어

기상반응에 의해 TiO_2 분말 제조시 결정형태 조절을 위한 방법으로는 반응온도 조절, 반응가스 조절, 불순물의 혼입 등의 방법이 있는데 본 연구에서는 순수한 TiO_2 분말을 얻고자 다음의 두가지 방법을 선택하여 실험하였다. 첫번째 방법은 TiO_2 초미분체 제조시 반응온도를 변화시키는 실험을 수행하였다. 반응온도를 800에서 1100°C까지 변화시키면서 TiO_2 분말을 제조한 결과 반응온도 800°C에서 제조된 TiO_2 분말은 순수한 아나타제형이었고 반응온도가 900°C 이상에서 루틸형의 peak가 나타나기 시작하여 반응온도가 1100°C로 높아짐에 따라 루틸형의 조성이 높아짐을 알 수 있었다. 반응온도 1100°C에서 제조한 분말의 루틸

형의 함량은 35%이었다. 두번째 방법은 반응가스를 변화시키는 실험으로서 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2$ 系에서 TiO_2 분말 제조실험을 수행하였다. 반응온도 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 100% 순수한 루틸형의 분말이, 900°C 에서 루틸함량 52%인 분말이 제조되었음을 알 수 있었다.

2) 금년도 연구결과

금년도에는 전년도의 연구결과를 참조하고 실용화를 고려하여 단위시간당 생성되는 초미립 분말의 양을 증가시키는 방법을 개발하고자 하였다. 초미립분말의 경우 단위시간당 생산량을 증가시키기 위해서는 반응물질의 농도를 증가시켜야 하는데 반응물질의 농도를 증가시키면 생성입자의 평균 입자크기가 증가하게 되어 초미립분말이 가지는 여러가지 특성을 잃게될수 있다. 이에 본 연구에서는 반응물질의 농도가 증가하여도 초미립분말의 입자크기를 유지할 수 있는 방법을 개발하고자 여러가지 반응계에서 기초실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 반응계

기상에서 TiCl_4 와 H_2O 의 반응은 반응속도가 TiCl_4 와 O_2 의 반응에 비해 매우 빠르다. 그러므로 반응초기에 생성된 TiO_2 분자들이 과포화상태에 매우 빨리 도달하여 핵들이 생성되는 속도또한 빠르게 되어 입자크기가 작은 분말이 생성될 확률이 높다. 그러나 반응초기에 생성된 작은 입자들이 응집하여 큰입자로 성장할 수 있는 확률또한 배제할 수 없다. 그러므로 TiCl_4 의 가수분해 반응을 이용한 입자제조시 생성입자의 크기 및 분포조절이 용이치 않다고 알려져 있다. 기존의 연구결과[3-4]를 살펴보면 TiCl_4 의 가수분해반응에 의해 제조한 분말의 경우 실험범위에서 입자크기가 크고 분포가 매우 넓은 것을 볼수 있었다.

본 연구에서는 TiCl_4 와 H_2O 의 가수분해반응을 이용하여 기상에서 초미립 TiO_2 분말 제조 실험을 수행하였다. 반응온도, 반응물질의 예비가열온도, 체류시

간, TiCl_4 주입농도가 일정한 조건에서 $\text{H}_2\text{O}(\text{vapor})$ 의 주입량을 TiCl_4 와의 몰비로 2배에서 12배까지 변화시키며 실험하였다. Fig. 3.2, 3.3에는 실험에서 제조한 분말의 입자크기 변화 및 크기분포의 변화를 나타내었다. Fig. 3.2에서 보면 H_2O 의 양이 증가 함에 따라 평균입자크기가 45nm에서 19nm까지 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 3.3의 크기분포 결과에서 보면 H_2O 의 양이 증가 함에 따라 Log-Probability Plot에서 직선의 기울기 값이 증가함을 즉 크기분포가 불균일 해짐을 알 수 있었다. Fig. 3.4에는 실험에서 제조된 분말의 전자현미경사진을 나타내었는데 전술한바와 같이 H_2O 의 양이 증가 함에 따라 입자크기는 감소하나 크기분포가 불균일 해지는 것을 확인 할 수 있었다. 실험 결과에서 H_2O 의 양이 증가 함에 따라 제조된 분말의 평균입자크기가 감소하는 이유는 H_2O 의 양이 과잉으로 공급됨에 따라 반응에 의한 과포화 상태로의 도달 속도가 빨라 핵생성속도가 증가해서 작은 입자들이 생성된 것이라고 생각되었다. 또한 생성된 분말의 입자크기 분포가 넓어지는 이유는 반응속도가 너무 빨라 반응기의 노즐형태에 예민하게 영향을 받아 국부적인 과포화 현상이 존재하여 입자크기가 불균일 해졌을 것이라고 생각되었다.

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 H_2O 농도변화에 따라 제조된 분말의 결정형을 조사하였다(Fig. 3.5). H_2O 농도가 증가 함에 따라 루틸형의 조성이 21%에서 54%까지 증가 함을 알 수 있었다. 이로부터 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서는 반응초기에 생성된 입자들이 아나타제형에서 루틸형으로의 상전이 속도가 빠른 것을 알 수 있었다.

(2) $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계

$\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서의 결과를 참조하여 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 초미립 분말 제조실험을 수행하였다. 문헌[3-5]에 의하면 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서는 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ mole ratio가 1보다 작은 경우 가수분해반응이 우세하게 일어나고, 큰 경우에는 가수분해와 산화 반응 모두가 동시에 일어난다고 보고되었다. 본 연구에서는 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ mole ratio가 1보다 작은 경우에는 정량적인 실험 즉

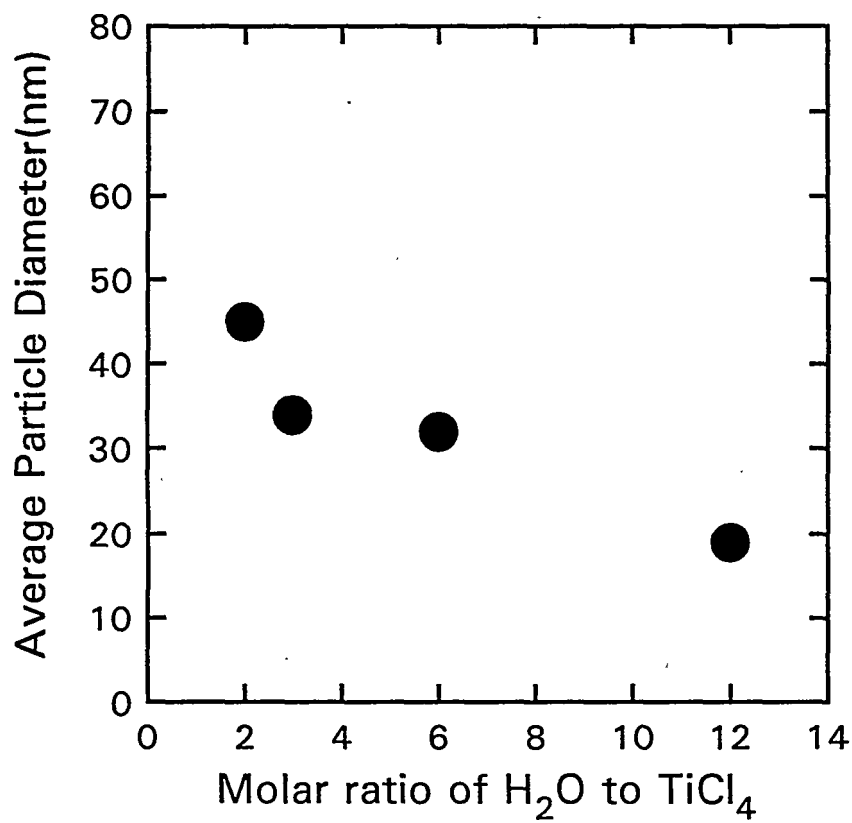


Fig.3.2. Effect of molar ratio of H₂O/TiCl₄ on the particle size in the TiCl₄- H₂O system
(Reaction temp. 1000°C, TiCl₄ mole fraction : 0.5%,
Preheating temp. : 900°C, Gas flowrate : 4 l/min).

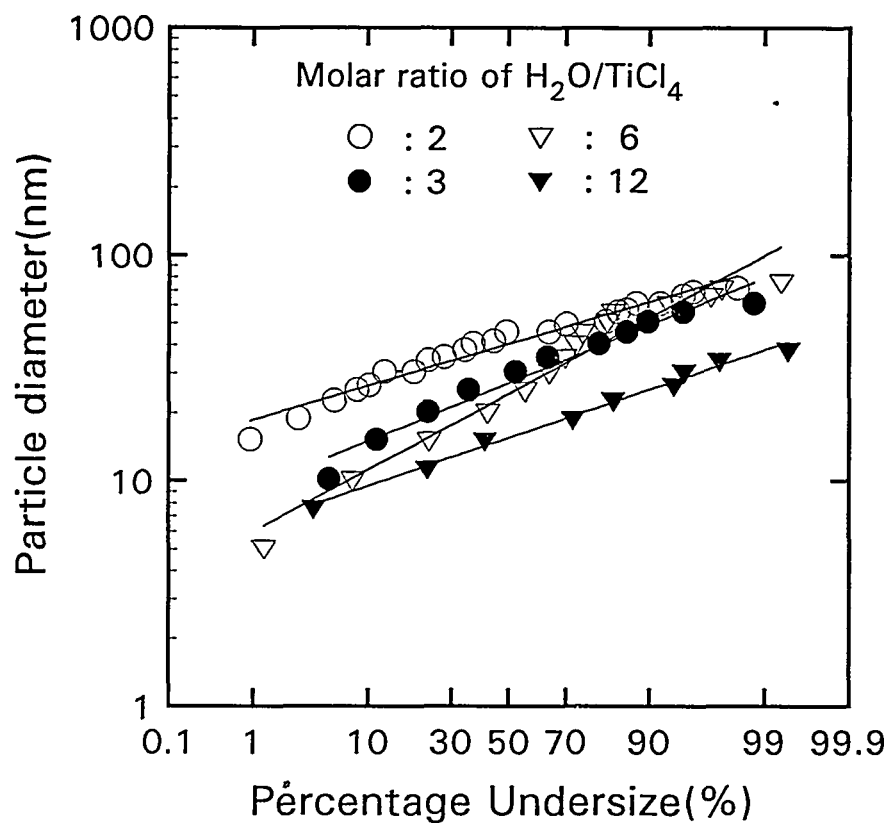
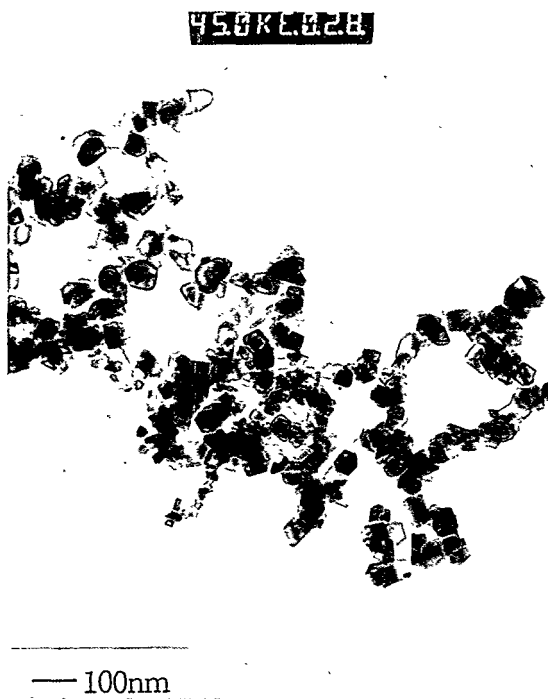


Fig.3.3. Log-probability plots of powders with different molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ in TiCl_4 - H_2O system.

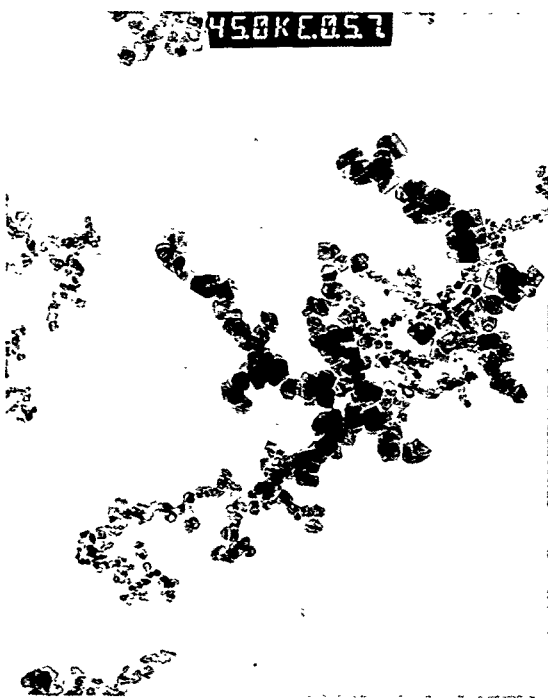
(A) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 2



(B) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 3



(C) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 6



(D) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 12



Fig. 3. 4. Transmission electron microscopic images of TiO_2 powder.

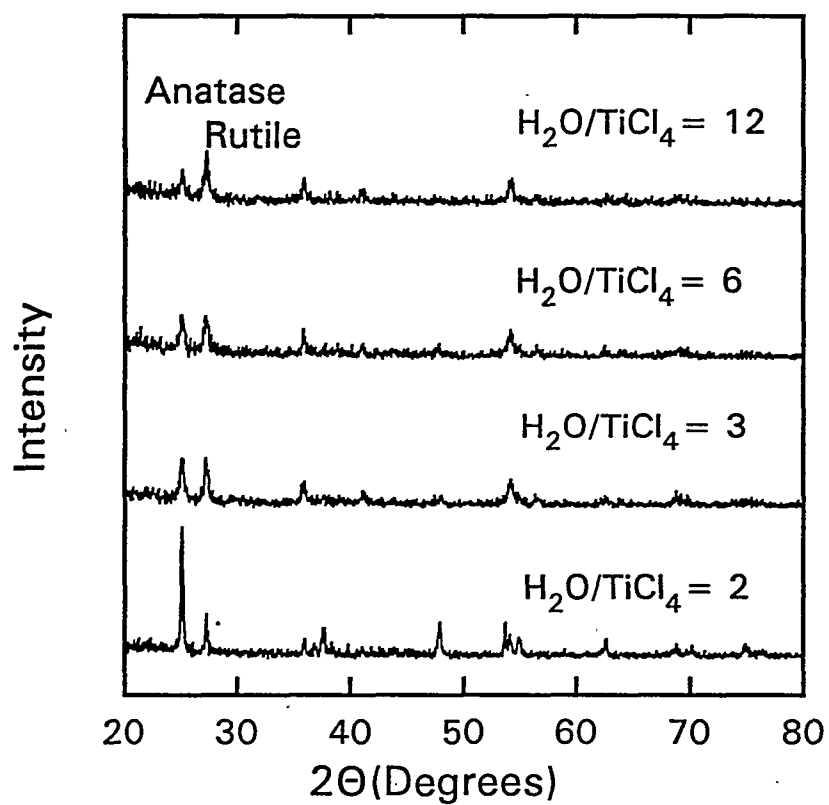


Fig.3.5. X- ray diffraction patterns for TiO_2 powders at different molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ in TiCl_4 - H_2O system.

H_2O 의 주입량을 조절할수 없어 $H_2O/TiCl_4$ mole ratio가 1보다 큰 경우에서 실험하였다. $TiCl_4-H_2O$ 반응계에서와 동등한 실험조건(반응온도, 반응물질의 예비 가열온도, 체류시간, $TiCl_4$ 주입농도가 일정)에서 산소가스를 2 l/min로 주입하면서 동시에 $H_2O(vapor)$ 도 주입량을 $TiCl_4$ 와의 몰비로 2배에서 12배까지 변화시켜 함께 주입하면서 실험하였다. Fig. 3.6.과 3.7에는 이때의 실험결과를 나타내었다. Fig. 3.6에서 보면 H_2O 주입량이 증가함에 따라 생성된 분말의 평균입자크기가 46nm에서 19nm까지 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 $TiCl_4-H_2O$ 반응계에서 실험한 결과와 비슷한 결과를 나타내었으나 입자크기 감소율이 $TiCl_4-H_2O$ 반응계 경우보다 조금 큰것을 알수 있었다. Fig. 3.7에는 H_2O 농도가 증가 함에 따라 생성된 입자들의 크기분포를 Log-probability plot으로 나타내었다. Fig. 3.7에서보면 H_2O 농도가 증가하여도 크기분포는 변하지 않고 거의 균일함을 알 수 있었다. Fig. 3.8에는 상기 실험에서 제조한 분말의 전자현미경사진을 나타내었다. 전술한 바와 같이 $TiCl_4-O_2-H_2O$ 반응계에서 H_2O 농도 증가에 따라 입자크기가 작고 균일해짐을 알 수 있었다.

$TiCl_4-O_2-H_2O$ 반응계에서 H_2O 농도변화에 따라 제조된 분말의 결정형을 조사하였다(Fig. 3.9). H_2O 농도가 증가함에 따라 루틸형의 조성이 16%에서 28%까지 증가 함을 알수 있었다. 이러한 결과는 $TiCl_4-H_2O$ 반응계에서 제조한 입자보다 루틸형의 함량이 낮음을 알 수 있었다. 기상반응에서는 초기에 생성된 입자는 아나타제 입자로 탄생하게 되는데 입자성장 과정중에 루틸형으로 상전이하게 된다. 상전이 속도는 반응온도가 높을수록, 또는 아나타제 입자의 산소결손량이 많을수록 빠르게 된다. 문헌[3-6]에 의하면 가수분해반응에 의해 제조된 입자가 산화반응에 의해 제조된 입자보다 루틸형으로의 상전이가율이 빠르다고 나타나 있어 본 연구결과와 일치하고 있음을 알 수 있었다.

이상의 결과를 $TiCl_4-H_2O$ 반응계의 결과와 비교해 볼때 $TiCl_4-O_2-H_2O$ 반응계에서 조업하는 것이 동일한 실험조건에서 입자크기가 더 작고 균일한 분말을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 이로부터 $TiCl_4$ 의 주입량을 증가하여도

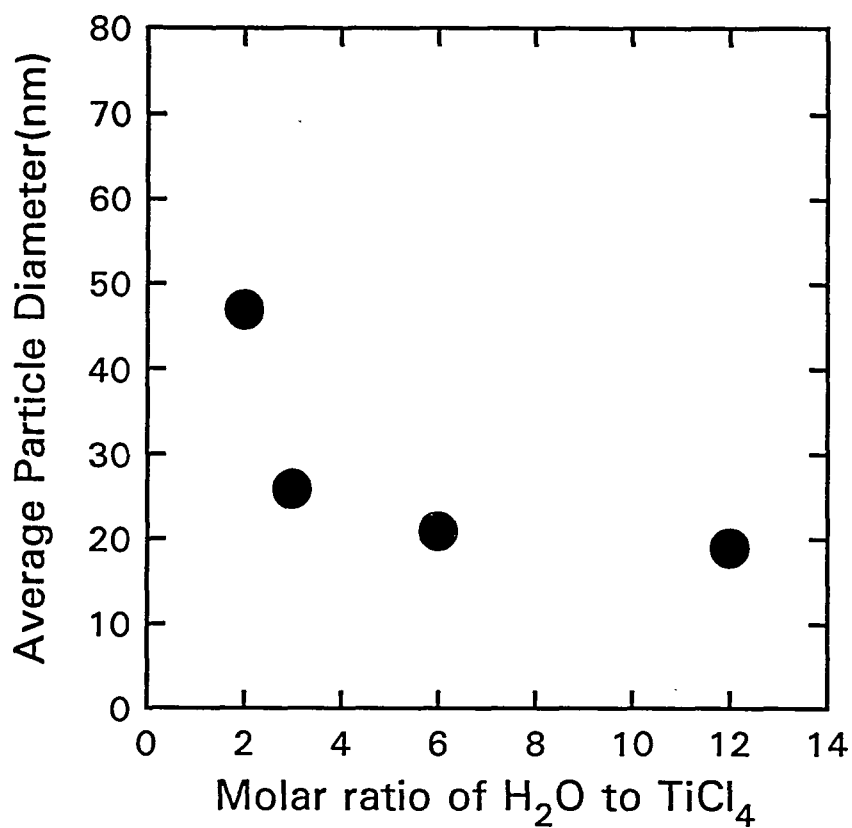


Fig.3.6. Effect of molar ratio of H₂O/TiCl₄ on the particle size in the TiCl₄-O₂-H₂O system
(Reaction temp. 1000°C, TiCl₄ mole fraction : 0.5%,
Preheating temp. : 900°C, Gas flowrate : 4 l/min).

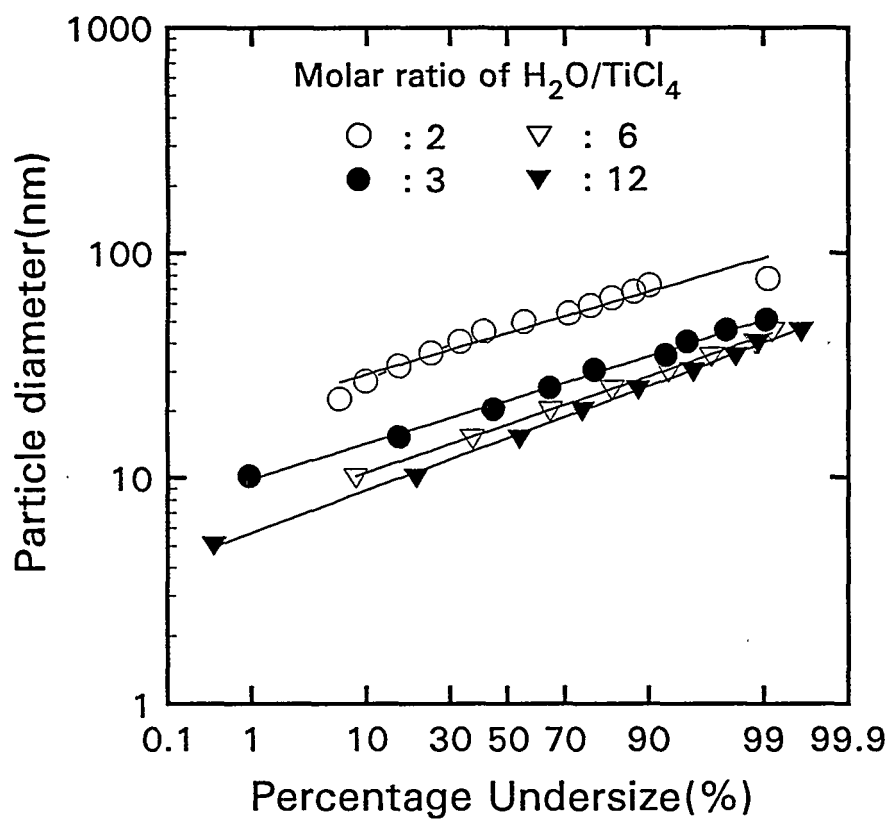
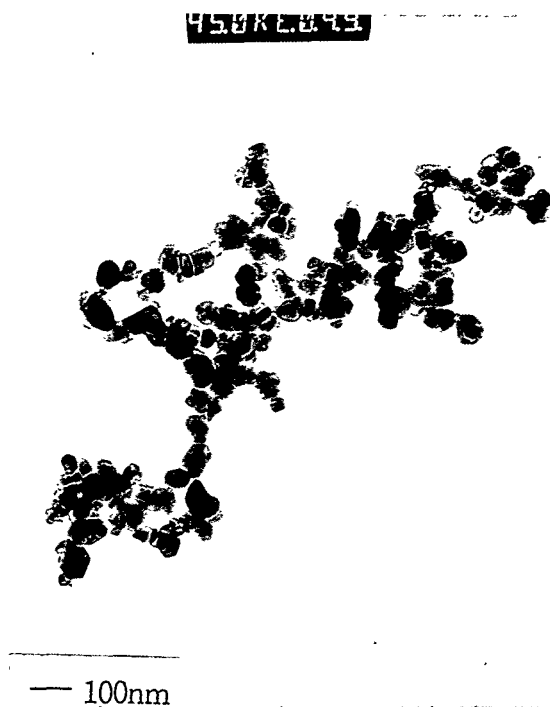
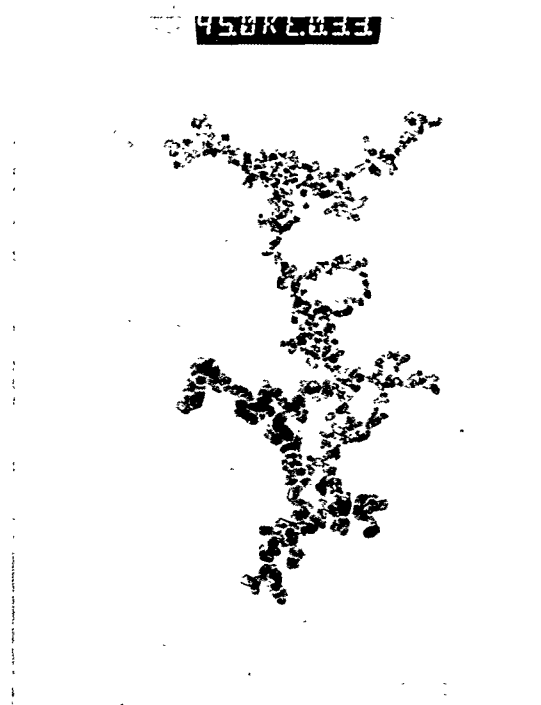


Fig.3.7. Log-probability plots of powders with different molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ in TiCl_4 - O_2 - H_2O system.

(A) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 2



(B) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 3



(C) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 6



(D) $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ molar ratio: 12

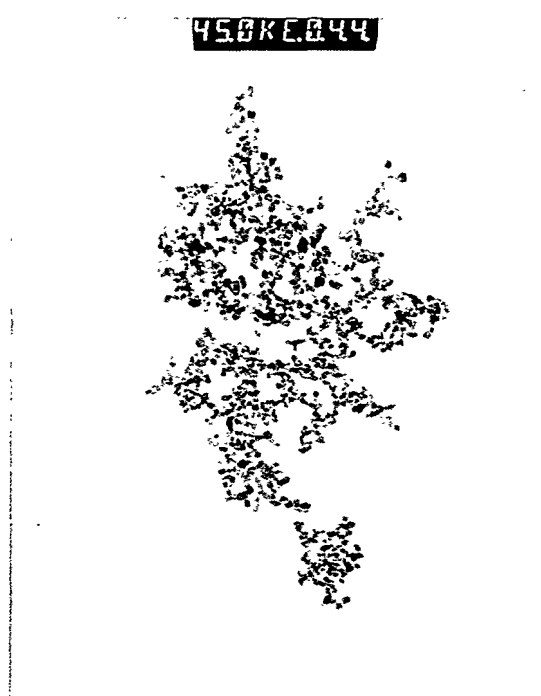


Fig. 3. 8. Transmission electron microscopic images of TiO_2 powder.

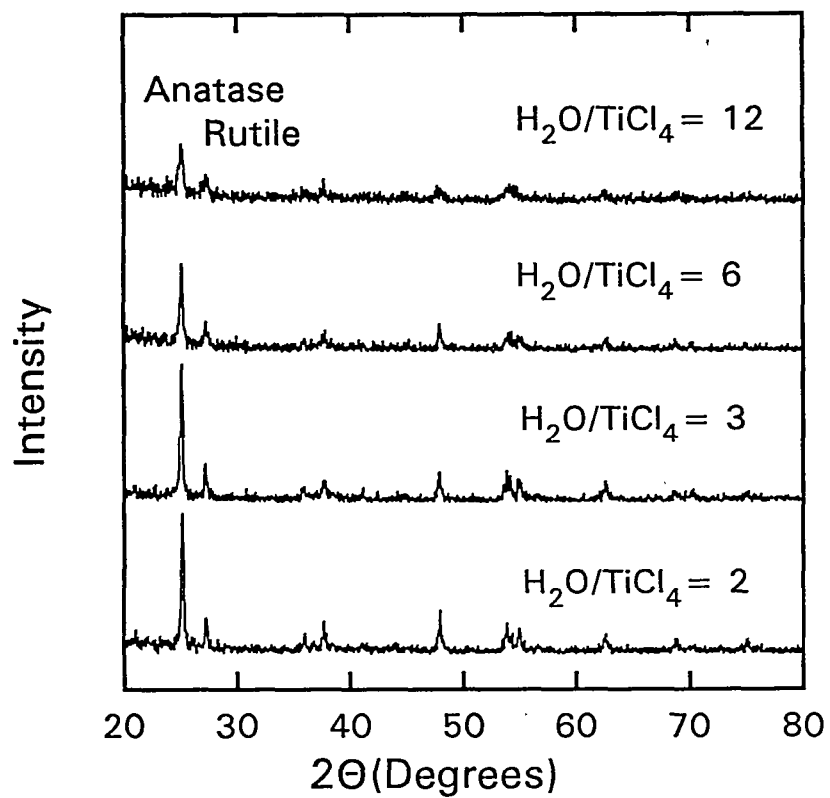


Fig.3.9. X- ray diffraction patterns for TiO_2 powders at different molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ in $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system.

초미립분말을 제조할 수 있음을 즉 단위시간당 초미립분말의 생산량을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

(3) $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ 반응계

$\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계 결과를 보면 기상반응에 의한 초미립 금속산화물 제조시 H_2O 의 첨가로 인해 작고 균일한 초미립자들을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 단위시간당 생산량의 증가도 예측할 수 있었다. 그러나 실용화를 고려할 때 반응가스 중 산소가스 대신에 공기(air)를 사용하여 비슷한 결과를 얻는다면 더욱 경제적으로 초미립 분말을 생산할 수 있을 것으로 생각되었다. 이에 본 연구에서는 $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ 반응계에서 초미립 분말 제조실험을 수행하였다. $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ 반응계의 실험에서도 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계와 같은 조건에서 H_2O 의 주입량을 증가시키면서 초미립 분말을 제조하였다. Fig.3.10, 3.11에는 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 몰비 변화에 따른 입자의 크기 및 분포변화를 나타내었다. Fig. 3.10, 3.11에서 보면 주입되는 H_2O 의 농도가 증가할수록 입자크기가 47nm에서 22nm까지 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 입자크기 분포도 균일함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서의 결과와 매우 유사하였다.

Fig.3.12에는 상기 실험에서 제조한 분말의 결정형 분석을 나타내었다. Fig. 3.12에서 보면 H_2O 의 농도가 증가할수록 루틸형의 함량이 증가하였는데 이는 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 얻은 결과와 같은 경향을 나타내었음을 알 수 있었다.

또한 본 연구에서는 $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ 반응계에서 단위시간 당 생산량을 증가시키기 위해 주입되는 반응가스의 양을 줄여 전체유량을 감소시켜 그때 생성되는 입자의 크기 및 분포를 조사하였다. 반응온도, 예비가열온도는 상기 실험시와 동일한 조건으로 고정시킨 후 TiCl_4 의 주입농도를 0.5 mole%에서 1.0 mole%로 증가시키고 반응가스 전체유량은 4 l/min에서 2 l/min로 감소시킨 조건에서 수행하였다. 실험결과 H_2O 가 주입되지 않았을 경우에는 평균입자크기가 103nm로

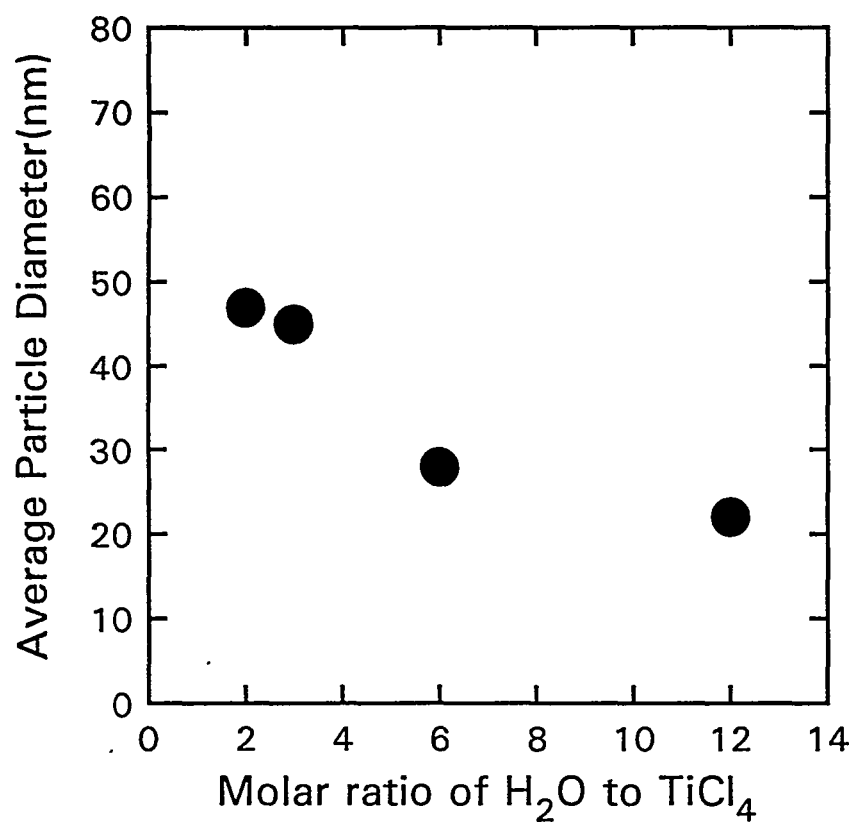


Fig.3.10. Effect of molar ratio of H₂O/TiCl₄ on the particle size in the TiCl₄-Air- H₂O system

(Reaction temp. 1000°C, TiCl₄ mole fraction : 0.5%,
Preheating temp. : 900°C, Gas flowrate : 4 l/min).

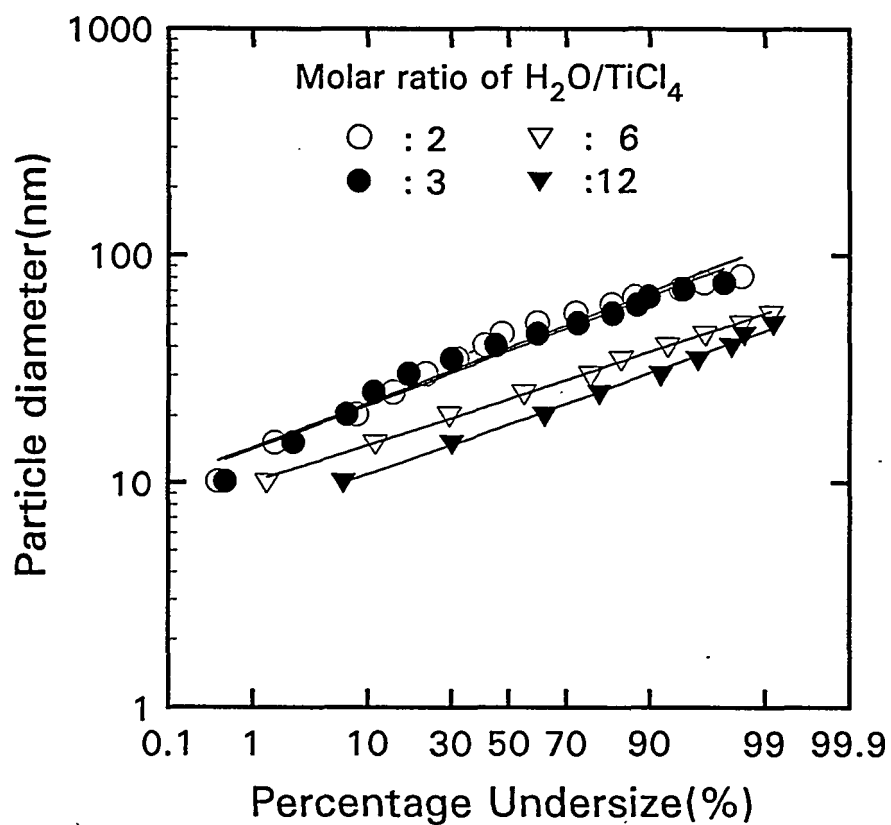


Fig.3.11. Log-probability plots of powders with different molar ratio of $H_2O/TiCl_4$ in $TiCl_4$ -Air- H_2O system.

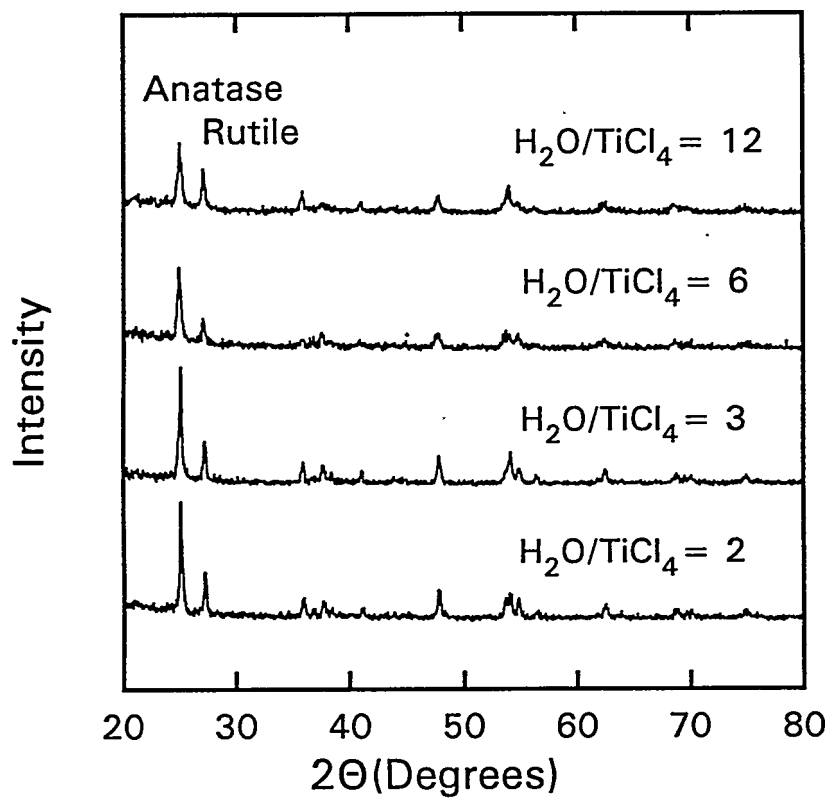


Fig.3.12. X- ray diffraction patterns for TiO_2 powders at different molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ in TiCl_4 -Air- H_2O system.

상당히 큰 분말이 제조되었음을 알 수 있었고 H_2O 가 주입됨에 따라 입자크기가 55nm에서 32nm까지 감소하는 것을 알 수 있었다(Fig. 3.13). Fig. 3.14에는 상 조건에서 제조한 분말의 결정형 분석결과를 나타내었는데 이 결과 또한 $TiCl_4-O_2-H_2O$ 반응계에서의 결과와 마찬가지로 H_2O 의 농도가 증가 할수록 루틸형의 함량이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 $TiCl_4$ 의 산화반응의 경우 $TiCl_4$ 의 농도를 증가시키고 전체 유량을 감소시키면 생성되는 입자의 크기가 100nm이상인 분말이 제조되어 초미립자의 영역을 벗어나게 되는데 본 연구에서는 $TiCl_4-Air-H_2O$ 반응계에서 초미립 분말을 제조할 수 있다는 중요한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 이러한 결과는 상용화를 위한 반응기 설계자료에 적용 가능한 매우 중요한 결과라고 생각되었다.

3. 超微粒 Al_2O_3 粉末 製造實驗

초미립 Al_2O_3 분말 제조 실험은 초미립 TiO_2 분말 제조 실험과 같은 반응 mechanism을 갖는 것으로서 초미립 TiO_2 분말제조 기술을 기초로해서 몇 가지 반응조건만 조정하여 쉽게 수행할 수 있었다.

전년도의 연구에서는 Al_2O_3 분말 제조 실험시 연속적으로 시료를 공급하면서 분말을 제조하기 위해 반응기 증발부분의 상부에 vibration feeder를 장착하여 기초실험을 수행하였다. 그러나 Al_2O_3 분말 제조 실험 경우 시료인 $AlCl_3$ 가 분말형태이고 흡습성이 강해 연속적인 시료의 공급이 실험실 규모의 실험에서는 용이치 않았다. 연구내용은 Al_2O_3 분말 제조 실험시 일정한 실험조건($AlCl_3$ 농도: 1.0 mole%, 가스유량: 4 l/min, 예비가열온도: 1000℃)에서 반응온도 변화 실험을 수행하여 반응온도 1,100℃에서 분말의 평균입자크기가 25nm, 반응온도 1,000℃에서 10nm의 입자크기를 가진 초미립 Al_2O_3 분말을 제조하였다. 이때 제조된 분말의 결정성 조사를 위해 XRD 분석을 한 결과 무정형의 분말임을

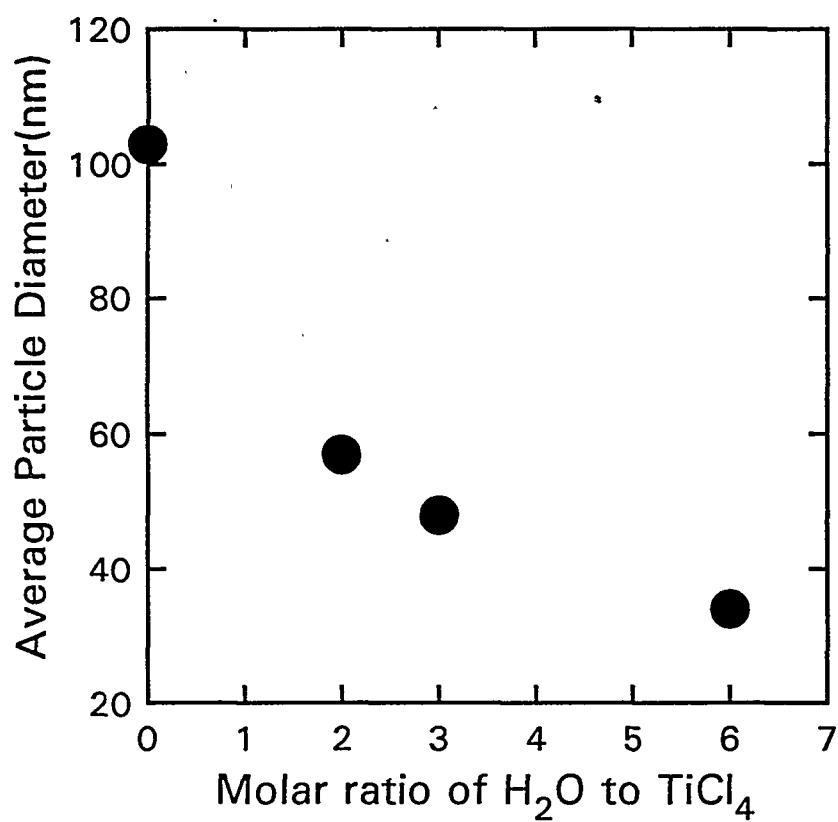


Fig.3.13. Effect of molar ratio of H₂O/TiCl₄ on the particle size in the TiCl₄-Air-H₂O system
(Reaction temp. 1000°C, TiCl₄ mole fraction : 1.0%,
Preheating temp. : 900°C, Gas flowrate : 2 l/min).

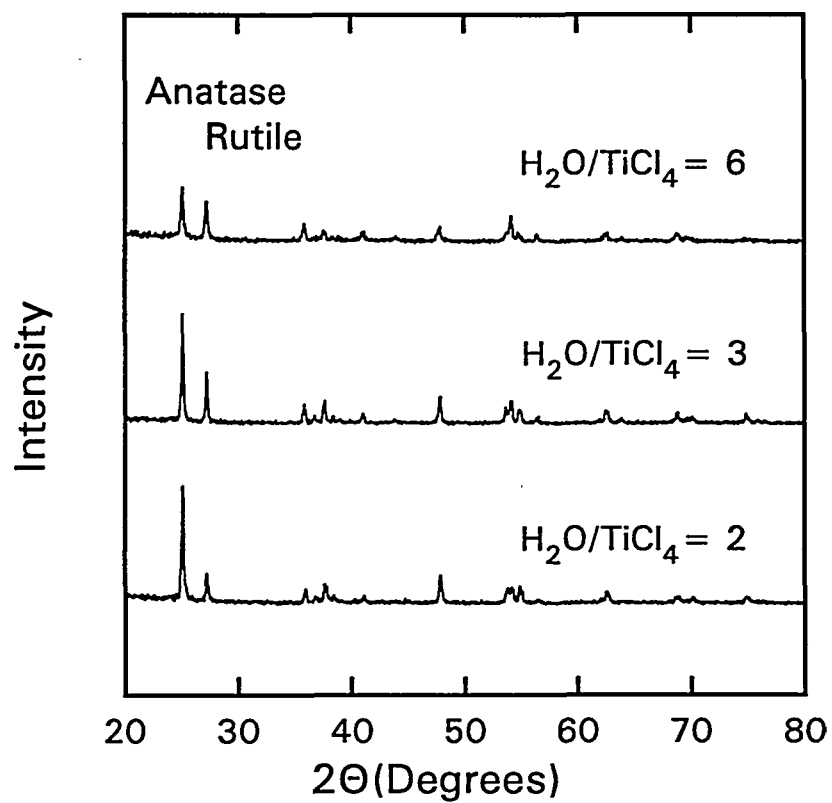


Fig.3.14. X- ray diffraction patterns for TiO_2 powders at different molar ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ in TiCl_4 -Air- H_2O system.

알 수 있었다.

금년도의 연구에서는 반응온도 1100℃에서 반응물질(AlCl_3)의 농도변화 및 체류시간의 변화시 생성되는 입자크기 및 결정형에 대하여 조사하였다. 반응물질의 농도를 0.5 mole%에서 2.0 mole%로 증가시킴에 따라 평균 입자크기가 15nm에서 35nm로 증가함을 알 수 있었다. Fig. 3.15에는 이상과 같이 제조한 분말의 전자현미경사진을 나타내었다. 또한 반응물질농도 0.5 mole%, 반응온도 1100℃에서 전체가스 유량을 2 l/min로 유지하여 실험한 결과 평균 입자크기가 15nm에서 25nm로 증가함을 알 수 있었다. Fig. 3.16에는 체류시간을 감소시켰을 때 제조된 분말의 결정형 분석결과를 나타내었는데 α 형과 γ 형의 결정형이 함께 존재하는 분말을 제조 할 수 있었다. 결정형 조절에 대한 부분은 계속적인 연구가 요구되나 이상의 결과로부터 기상 산화 반응에 의한 초미립 Al_2O_3 분말 제조에 관한 기초자료가 확보되었다고 생각되었다.

(A) AlCl_3 conc.: 0.5 mole%



(B) AlCl_3 conc.: 2.0 mole%

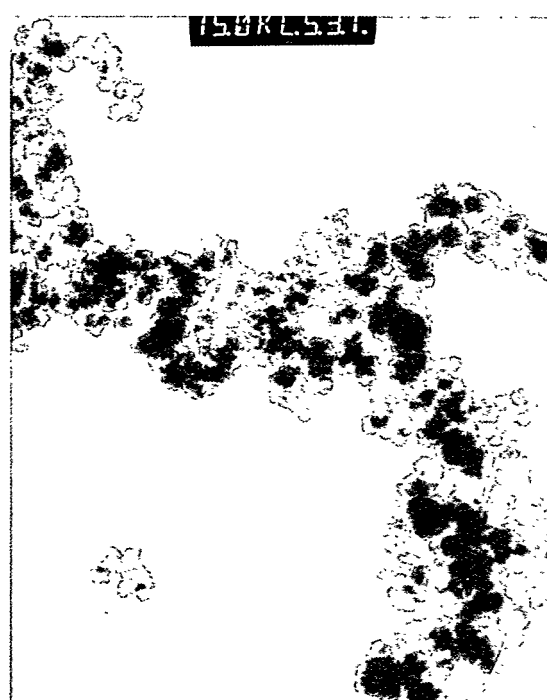


Fig. 3.15. Transmission electron microscopic images of Al_2O_3 powder.

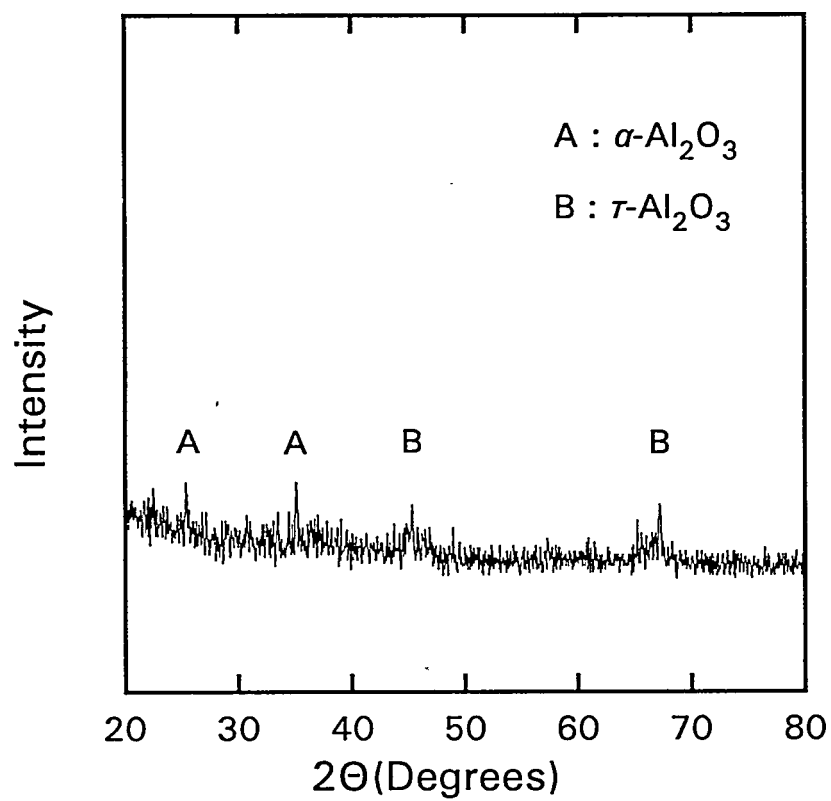


Fig.3.16. X- ray diffraction patterns for Al₂O₃ powders .

第 3 節 超微粒 金屬酸化物 表面處理

1. 概 要

초미립 무기소재 예를 들면, TiO_2 , SiO_2 및 Al_2O_3 등을 그대로 처리않고 사용하면, 고분자 물질(樹脂, plastics)의 충전보강제, 유동성 개선제, 안료 등의 침강 방지제, 전자사진 토너, 자성재료, 도전성 도료 및 액체제품의 고결방지 등에 문제가 발생하여 제품의 결함이 발생하고 품질 저하의 원인이 된다. 이와 같은 원인은 무기소재의 특성인 친수성(親水性) 때문이다. 그러므로 친수성인 무기질은 그 사용 용도가 제한적일 수 밖에 없다.

이와 같은 초미립 무기질 용도의 제한성, 제품의 고기능성 향상 및 품질의 고신뢰성을 향상시키기 위해서는 친수성인 물질의 특성을 소수성(疎水性)으로 전환하므로서 그 특성이 개선되어진다. 즉 친수기(親水基)의 부분과 수지(樹脂)와의 친화성을 부여한다든가, 반응에 따른 친유기(親油基)를 갖게함으로써 즉 무기재료와 유기재료를 결합하여 부분적으로 화학반응시켜 복합계 재료의 기능을 갖게 함으로써 고기능성이 달성되게 하는 것이다.

위에서 언급된 무기질의 특성을 개선하는 방법에는 하전법(荷電法)을 이용하는 방법, 금속산화물의 alcohol처리, 침전반응을 이용한 무기분체의 표면처리 등 [3-7]이 있으나, 여기서는 초미립 TiO_2 의 alcohol에 의한 esterification[3-8]과 초미립 이산화티탄의 표면처리에 titanate coupling agent[3-9], silane coupling agent[3-10] 및 stearic acid[3-11] 를 표면개질제로 하고 용매제(溶媒劑)를 여러 가지로 하여 표면처리할 때 소수성, 수분 흡착성 및 분산성이 가장 양호한 표면처리제 및 용매를 선정하는 실험을 수행하고 또한 본연구에서 제조한 TiO_2 초미분체와 외국 수입품(Degussa社의 P25)의 특성을 비교 실험함으로써 본 연구에서 제조한 초미립 TiO_2 분말의 응용분야를 개발하고자 하였다.

2. 疏水性 콜로이드(졸)의 特性

1) 일반적 特性

콜로이드 상태로 안정한 소수성 졸은 개개의 고체 입자들이 액체 중에 균질하게 분산되어 있는 것을 말하는데, 이러한 분산은 오랫동안 변하지 않는 상태로 남아있게 된다. 그러나 열역학적인 의미에서는 이러한 계(system)는 안정한 것은 아니며, 아주 느리지만 작은 변화가 일어난다. 즉 침강이라는 현상이 일어난다. 고체입자가 액체보다 무거울 때는 천천히 침강이 일어나서 졸의 균질성은 깨어진다. 고체 입자들의 느린 재결정화는 시간이 걸리게 마련인데, 말하자면 시효경화(時效硬化)현상이 일어난다. 그러다가 마침내는 안정한 졸일지라도 아주 느린 고체 입자의 응집(Agglomeration→Flocculation)이 일어난다[3-12].

가. 침 강

안정한 콜로이드 분산 상태에 놓여 있는 고체입자의 침강속도는 입자들의 크기와 형태 그리고 입자의 밀도와 액체 밀도의 차이에 따라 다르다. 침강 속도는 졸과 현탁액(懸濁液=Suspension)에도 차이가 있다. 졸과 현탁액의 차이는 입자의 크기로 비교하면 Table 3.1와 같다.

현탁액의 큰 입자와 조악한 졸은 밑바닥에 침강하여 입자가 없는 상등액이 존재하는 반면, 잘 분산된 졸에서의 침강은 분산력에 의거 효과적으로 방해를 받게된다. 대류흐름의 방해를 받아서 대기중의 가스 분자처럼 일종의 평형상태가 이루어진다. 침강은 입자의 상호작용으로 방해받기도 한다.

나. 時 效

고체와 액체의 큰 계면은 계면 자유에너지의 영역으로, 하나의 계는 자유에너지를 낮추려는 경향이 있어서 입자들의 표면적을 자발적으로 감소시키려고 한다. 작은 입자는 큰 입자보다 쉽게 용질화 되어 없어지고, 큰

것은 작은 것의 희생하에 크게 된다. 개개의 입자의 불규칙한 표면은 더욱 규칙적으로 되려는 경향이 있게 된다. 이러한 과정을 “시효”라 할 수 있는데, 이는 고체의 용해도가 너무 작지만 았다면 비교적 급속하게 일어난다. 그러나 대부분의 계에 있어서는 용해도가 아주 작다. 따라서 이러한 계에서의 “시효”는 현실적으로 무시된다.

Table 3.1. Differences between sol and suspension on particle size[3-13]

Units, Dimensions, and Resolution Limits											
Light microscope						Electron microscope				X-ray diffraction	
10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}
dm	cm	mm		μm					nm	$\text{\AA}$	pm
Suspension						Sol		Atom molecule			

다. 凝 結(입자 응집)

응결이나 혹은 입자의 응집은 염(鹽)류를 안정한 졸에 투입하면 일어난다. 그러나 흔히 안정한 졸에서도 입자들의 응집이 아주 느린 속도로 일어난다. 그러므로 졸의 안정성은 깨어지게 마련이다. 이러한 이론적인 설명은 소수성 졸의 안정성에 대한 정량적인 이론이 충분히 입증될때 설명이 가능하게 된다.

입자들의 응결은 비가역적인 것이다. 졸의 입자들은 이것들이 결합하는 것보다 더욱 빠르게 자발적으로 분해 할 수는 없을 것이다. 이러한 이유에서 소수성 졸은 비가역적인 계라 하는데, 다른 면에서, 거대한 분자 졸은 진정한 용액이라 하고 가역적인 계이기도 한다. 진정한 콜로이드에서도 같은 원리이다. 콜로이드 과학에서 콜로이드 계를 비가역적인 계(소수성 콜로이드)와 가역적인

계(거대분자와 친수성 콜로이드)로 나눈다.

2) 소수화용 표면처리제의 종류[3-13]

Titanate 계 : - isopropyl tristearyl titanate

- isopropyl tris(dioctyl pyrophosphate) titanate
- isopropyl trioctanoyl titanate
- isopropyl tri(N-aminoethyl-aminoethyl) titanate
- tetraoctyl bis (ditridecyl phosphate) titanate
- bis(dioctyl pyrophosphate) oxyacetate titanate
- isopropyl tridodecyl benzene sulfonyl titanate

Silane 계 : - vinyltrichlorosilane

- trimethylchlorosilane
- ethyltrichlorosilane
- methylchlorosilane
- methyltrichlorosilane
- trichlorosilane
- tetramethylsilane
- ethyldichlorosilane

Carboxylic acid 계 : -stearic acid

- oleic acid
- lauric acid
- myristic acid
- palmitic acid
- capric acid

3. 應用 分野

응용영역은 상당히 광범위하며 개략하여 구분하면 Table 3.2와 같이 이용되고 있다.

Table 3.2. Application of surface treating materials for hydrophobic property.

구 분	응용 분야	용 도	효 과
Titanate 계	자성자료	bond 자석:복사기 roll,소형 모-타, 자성기록: tonner,disc,tape	고충진 및 표면의 절연성 향상
	도전재료	EMI 대응:도료,성형품,도전잉크	도전특성 향상
	난연재료	저발연성 복합제: 전선,건재	난연성 증가
	기타 복합제	각종기능재료 고충진 및 무기충진발포	가소성부여,내습성향상
	금속재료	샌드위치 재:제진제	밀착성 양호,복잡가공
	안 료	도료, 잉크	작업성 개선,내식
	고분자재료	polyurethane,polyester 등의 중합개질	촉매활성,유동성,내습성
	소성 이용	산화티탄 투명도(glass 처리)	작업성개선
silane 계	구조재료	glass 장섬유처리:FRP,F RTP	강성부여
		resine concrete	강성부여
	고분자재료	polyethylene silane bridge	수지개질
	기타	glass 단섬유처리:단열 matte	강성부여
carboxylic 계	계면활성제	윤활제,PE안정화제,화장품 안정화제	분산성부여

4. 實驗

본 실험에서 실험(1)은 butanol을 이용하여 초미립 이산화티탄을 autoclave내에서 표면처리하는 실험이고 실험(2)는 소수화용 표면처리제를 사용하여 초미립 이산화티탄을 표면처리하는 실험이다.

1) 실험(1)

가. Degussa사 제품 이산화티탄(P25)에 대한 특성[3-14]은 다음과 같다.

수중에서 특성 : hydrophilic

겉모양 : fluffy white powder

BET surface area : $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$

평균 입자경 : 21 nm

밀도 : 대략 3.7 g/ml

moisture : < 1.5

pH value(4 % aqueous dispersion) : 3 - 4

SiO₂ % : < 0.2

Al₂O₃ % : < 0.3

Fe₂O₃ % : < 0.01

TiO₂ % : > 99.5

ZrO₂ % : -

HfO₂ % : -

HCl % : < 0.3

sieve residue : < 0.05

나. Butanol 은 extra pure 급 시약용을 사용하였다.

다. 실험(1)의 autoclave의 개략도는 Fig.3.17과 같다.

미분체(Degussa社제품 : P25) 산화티탄을 값싼 공업용 butanol로 소수화(hydrophobic)하기 위한 esterification 실험.

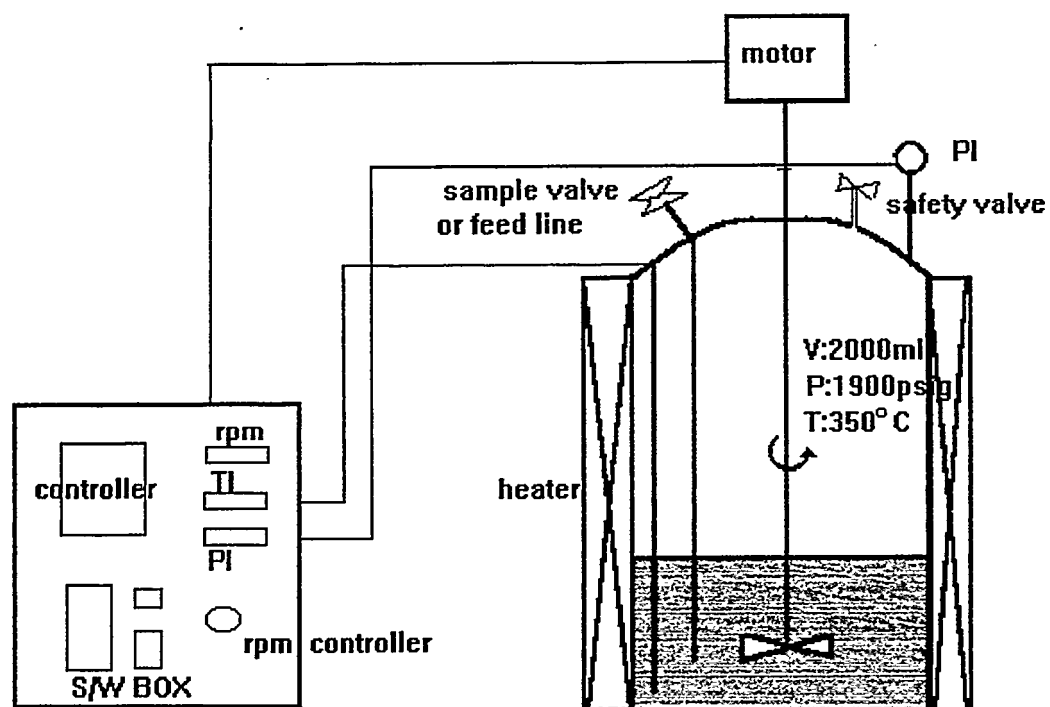


Fig.3.17 Schematic diagram of autoclave system

-총 6회 실험 -

조건 : heating 약 50분, 반응압력 : 30 ~ 35 기압, 반응온도 : 250~270°C

반응시간 : 6시간(상세 반응조건은 Table 3.3. 참조)

(TiO₂ : 20 grams, butanol : 60ml, set temp : 250°C 기준)

Table 3.3 Operating conditons in the experiment of autoclave.

Time	Stirrer RPM	Operating temp(°C)	PI (lbs/in ₂)
08:40	301	26	-
09:00	300	129	40
09:15	296	224	260
09:23	295	249	273
09:30	296	246	384
09:50	293	241	356
10:20	294	242	358
11:20	294	242	354
13:20	294	242	354
14:20	294	242	356
15:20	294	242	354
Heating off	294	242	364
16:25	294	168	57
17:30	297	119	-
18:05	298	104	-

1회 : 시료 : 100g, butanol : 350ml로 반응결과 반응이 좋지 않음. 용기에 비해 시료가 적어서 stirrer의 impeller가 반응 zone에서 혼합을 제대로 못한다고 생각됨. stirrer의 shaft를 2cm 늘려서 재 실험.

2회 : 시료 : 50g, butanol : 300ml로 반응결과 바닥에 검은 찌꺼기가 생

김. 온도의 set 280℃로 약간 높게 올려서 알콜이 분해되어 탄소 생성한 것으로서 다음 실험시 참조.

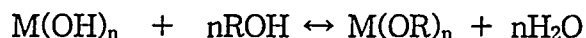
3회 : 시료 : 50g, butanol : 350ml로 반응결과 stirrer의 impeller가 약간 밑으로 내려가 용기바닥을 scratching되어 완전 검게 됨.

4회 : 시료 : 35g, butanol : 350ml로 1), 2) 및 3)항을 참작하여 반응시켜 재 실험 결과 불량

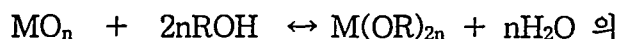
5-6회 : 반응온도 및 초미분체의 농도 등을 조정하여 재차 실험하여 소수화를 확인하기 위한 친유화도 측정결과 상태 불량 확인

★★★ 원인규명 및 이에 따른 대처방안 모색 ★★★

당초 D.C Bradley & R.C.Mehrotra, " Metal Alkoxides ", Academic Press, London, 1978) 및 宇津木(粉體 및 粉末冶金, 28, 157(1981)), 岡崎(日化, No.7, 1973, p.1285-1290,) 등을 참고로 하여,



or



반응식을 응용하여 실험한 결과, autoclave로 반응은 진행되어진다고 생각되나 에스테르화한 코팅된 초미립 산화티탄과의 100%완결을 위해서는 다음과 같은 조건이 선행되지 않으면 반응완결이 일어나지 않는 것으로 생각되어 진다. 반응완결을 위해서는 반응하여 생성된 생성물이나 물을 계속제거하여야 하고, 생성물은 알콜보다도 증기압이 높고 비등점이 낮기 때문에 생성된 물과의 혼합물을 분리하는 특수장치(Fig.3.18.)가 추가되어야 한다. 즉 'Azeotropic and extractive distillation process'가 필요하다[3-15].

이는 장치제작비용에 따른 예산이 문제될 뿐만아니라 original autoclave의 구

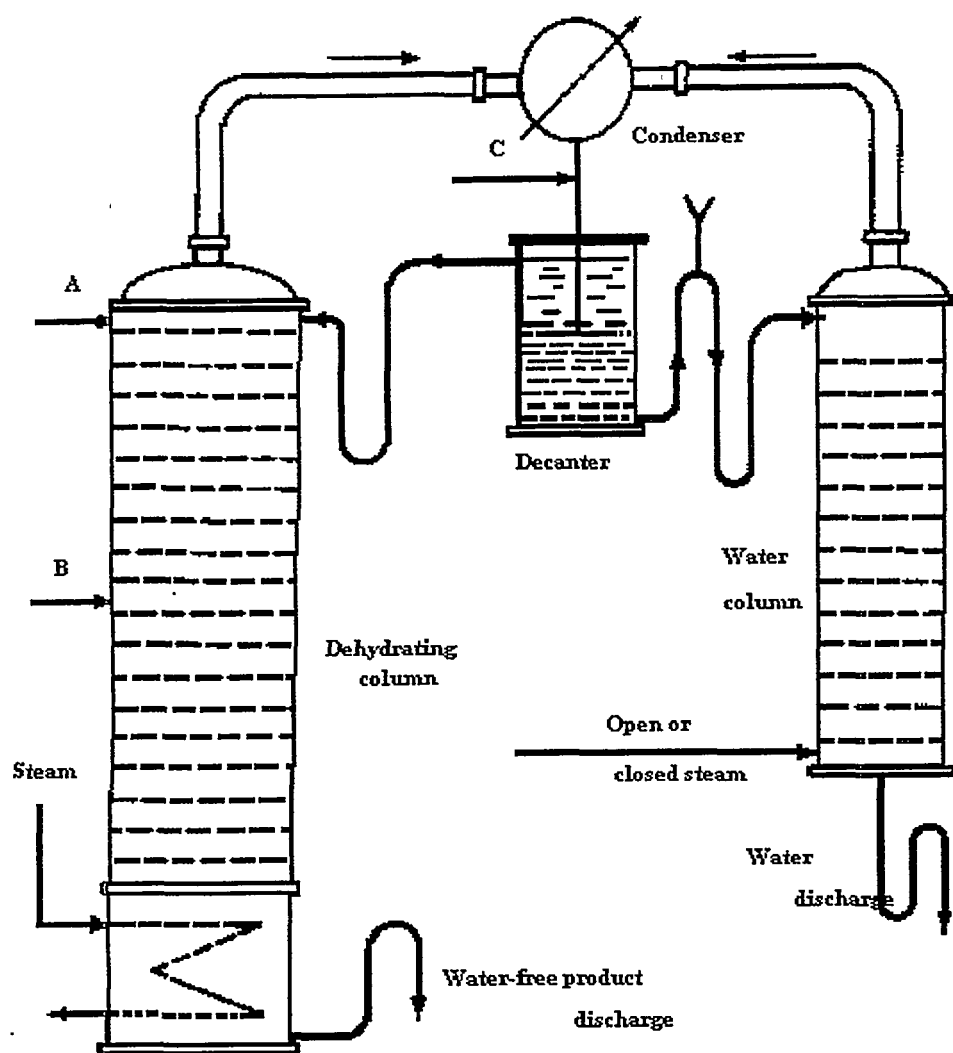


Fig. 3.18 General flow sheet for azeotropic distillation

조변경이 불가피하게 되어 본 실험장비를 타목적에 재차 사용하는 것이 불가하여 1회용 실험장비로 전락하여 끝내는 폐기장치화할 우려가 있어서 초미립이산화티탄에 대한 소수화실험은 유기화합물을 이용하여 표면개질하는《실험(2)》로 방향전환하였다.

2) 실험(2)

실험(2)는 여러가지 표면처리제 중 공업적으로 가장 많이 사용되는 isopropyl tri-aryl titanate(TTS), methyltrichlorosilane(silane) 및 stearic acid 을 선정하여 Fig. 3.19과 같은 공정으로 실험하였다.

가. 실험과정

i) 예를 들면 hexane 35ml (22.8gr)중에 표면처리제를 TTS로 사용하면 용해제 22.8gr의 3wt%인 0.684 gr, 5wt%는 1.14gr, 또한 10wt%로 하면 2.28gr을 각각 magnetic stirrer로 교반하면서 완전히 용해시킨다. 약 10분이상 1시간정도 교반 후 완전한 용해가 육안으로 확인되면 P25(초미립 이산화 티탄) 7gr을 투입하여 1시간 정도 더 교반하여 완전히 혼련한다. 항은 건조기에 혼련된 slurry 상태의 처리된 것을 투입하기 전에 혼련된 것은 어느 정도 용해제가 증발된 상태에서 넣어야 건조기에서 시간이 덜 걸린다.

ii) 완전히 혼련·혼합되어 약간 건조된 slurry 상태의 것을 항은 건조기에서 용해물질이 hexane인 경우에는 비등점 이하인 69.0℃에서 건조한다. 대략 5 ~ 6시간 정도면 건조 되나 대개 저녁에 넣고 아침에 꺼내서 미분화과정으로 넘어 간다.

iii) 건조된 케이크 상태의 것을 파쇄 및 미분화한다. 표면처리제가 7%이상 일 때는 잘 용해되지 않으며, 설령 용해된다 하더라도 건조 후 끈적끈적한 상태로 파쇄자체가 어려운 경우도 있다.

iv) 200ml의 비커에 증류수 50ml을 채우고, 미분화 된 분말 0.2gr을 증류수에

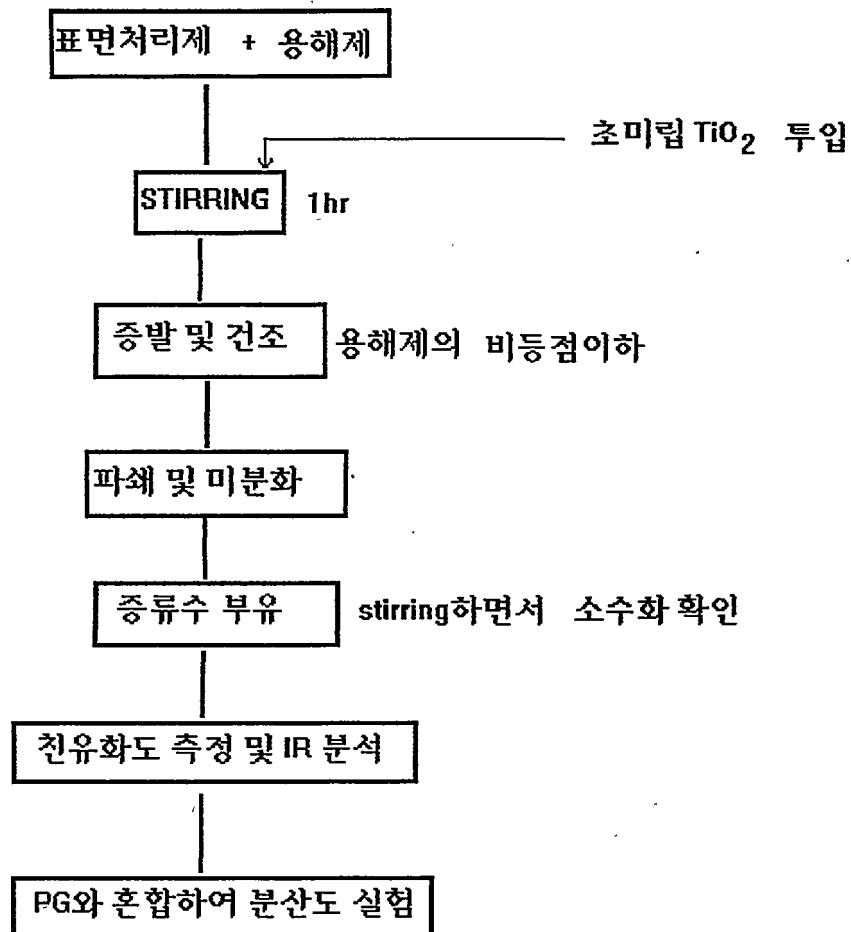


Fig. 3.19 Flowsheet of surface modification from hydrophilic to hydrophobic

떠난다. 분말이 증류수 중에서 완전히 浮遊(floating)하면 소수화(hydrophobic)되어 있는 상태인 것이다.

v) 이와 같이 증류수 상태 즉, 위 라.항의 것을 rpm 60 ~ 100으로 교반하면서 시약급 methanol을 투입한다. 일정량의 methanol이 주입되면 부유된 초미립분말이 침전하기 시작한다. 부유화된 즉, 소수화된 초미립분말이 완전히 침전되었을 때의 메탄올 주입량으로부터 친유화도 값을 구하는 식[3-16]과 같다;

$$\text{친유화도 \%} = a / 50 + a = 70 / 50 + 70 \quad (a : \text{주입된 메탄올의 부피})$$

vi) 이와 같이 계산된 친유화도의 백분율 값을 Table 3.4에 나타내었다.

Table 3.4 Degree of hydrophobic on various surface treating materials.

구 분 용해제	표 면 처 리 제								
	TTS			silane			stearic acid		
	3wt%	5←	10←	3wt%	5←	10←	3wt%	5←	10←
Hexane 35ml (22.8gr) B.Pt : 69.0 °C	46.2	51.7	50.5	50.0	44.4	46.2	61.8	66.9	67.5
Ethanol 35ml (27.2gr) B.Pt : 78.3 °C	44.8	45.6	45.6 ★	X	X	X	61.8	64.3	47.3
Toluene 35ml (30.0gr) B.Pt : 110.6 °C	46.9	45.8	46.3	26.5	48.0	47.4	62.1	64.4	66.7
Acetone 35ml (27.2gr) B.Pt : 56.2 °C	28.6	42.5	50.0	26.5	40.1	49.0	64.5	66.9	67.1
Benzene 35ml (30.1gr) B.Pt : 80.1 °C	39.4	39.0	46.2	43.2	37.5	44.4	46.5	45.6	45.6

◆ Table 3.4에서의 ★ 및 X 기호 설명

★ : TTS(isopropyl tristearyl titanate coupling agent)을 ethanol의 7%로 용해 (10%로 용해시 점도가 너무 커서 건조시킨 cake 덩어리가 파쇄되지 않음)

X : Silane을 ethanol의 농도를 증가시켜 용해하여, 초미립 이산화티탄을 혼련

및 건조후 파쇄한 미분말이 증류상에서 소수화되지 않음.

◆ 기타 실험시 나타나는 특이사항

i) TTS는 hexane, ethanol 및 toluene 등에 대부분 잘 용해하여 전반적으로 소수화가 잘 되나 친유화도는 낮은 편이며, 농도가 낮은 것은 약간의 황갈색을 나타내고 10%이상에서는 진한 황갈색을 띠며, 다른 것에 비하여 점도가 강한 편이다.

ii) Silane은 대부분 최종 처리한 분말이 완전 백색임.

iii) TTS의 10%를 benzene에 용해시키면, 건조 후 파쇄시 조해성이 있으며 점성이 강하다.

iv) Stearic acid를 용제(hexane, ethanol, toluene 등)로 용해시 처음에는 용해되지 않으나 stirrer로 1 ~ 2시간 정도 stirring하면 용해되고 10%이상일 때는 시간이 더 오래 걸린다.

v) Stearic acid를 ethanol로 용해시 10% 이상에서 갑자기 친유화도가 떨어진 것은 다른 것에 비교하여 이시점에서 표면처리된 분말이 쉽게 재 분해되는 것으로 생각된다.

vi) TTS, silane 및 stearic acid를 1%로 하여, 친유화 보강 실험 TTS 1wt%에서 50.5%, stearic acid 1wt%에서 55.6% 그리고 TTS를 hexane으로 용해하여 초미립이산화티탄을 표면개질하였을 때, 농도에는 거의 영향을 받지 않고 표면개질되어 소수화는 되나 용해제가 충분치 못하면 초미립분체에 부분적으로 표면처리되어 소수화는 잘안된다. 그러므로 용해제는 5 wt%가 적절하고 너무 많으면 비경제적이라고 생각된다. 또한 hexane 1wt %의 silane으로 표면처리시 소수화는 되나 rpm 200 으로 교반하면서 초기에 methanol을 투입하지 않아도 분해되어 침전된다. stearic acid의 농도변화에 따른 친유화도는 농도가 1%, 3%, 및 5%로 증가시 약 5% 정도의 친유화도가 증가하나 5% 이상 10% 로 농도를 증가시켜도 친유화도는 거의 변화지 않는다. 즉 5% 증가시 66.9%의 친유화도에

서 67.5%로 그 증가폭이 0.6% 증가에 지나지 않아 실험오차를 고려한다면 증가는 없다고 본다. 따라서 stearic acid에 있어서도 5wt%가 경제적이라고 판단되었는다.

vii) 연구소에서 자체 제조한 초미립이산화티탄을 용해제 hexane으로 TTS, silane 및 stearic acid를 용해하여 표면처리한 결과 친유화도(용제의 5wt% 표면처리제)는 각각 56.1%, 59.0% 및 66.2%로 나타났다. 이는 Degussa社 제품 P25를 TTS 및 silane 에서 표면처리한 것보다 친유화도에서 약간 높은 편이고, stearic acid에서는 거의 같은 값으로 나타났다. 그리고 polypropylene glycol (1,000)으로 분산도 측정실험에서는 본연구에서 제조한 초미립 이산화티탄을 silane 으로 처리한 분산도는 Fig.3.20과 Table 3.5에서 보는 바와 같이 72시간 이상 자연방치 후 완전 100% 분산되었고 분산된 색은 완전 순백색을 나타내었다. 이는 본연구에서 자체 제조한 초미립 이산화티탄의 원료를 시약급으로 사용하였기 때문에 불순물의 혼입이 적은 것에 그 이유가 있다고 생각된다.

나. 소수화된 분말의 IR(Infrared Ray)분석

i) Degussa 사의 무처리 제품(P25), TTS, silane 및 stearic acid 의 hexane 용해제에 의한 초미립이산화티탄의 표면처리된 분말의 IR 분석

Fig. 3.21에서 보면 대체로 2개의 functional group의 peak가 나타나고 있다. 즉 wavenumber 3,600 nm 부근, 및 2,900 nm 부근으로 나뉘진다. 3,600 nm 의 범위에서 나타날수 있는 기능기는 -OH, NH₂ , 및 SH 등이 있으나, 표면처리과정에서 -OH, NH₂ 및 SH 기가 포함된 화합물로 처리되지 않았다면 존재하는 것은 -OH 기(基) 뿐이다. 그러므로 Fig.3.21 의 맨 아랫쪽 Degussa社 P25 는 무처리하였기 때문에 -OH 기의 peak가 많이 나타나고, 반면에 표면처리한 다른 3 개의 그래프에서는 감소하는 것으로 나타나고 있다. 즉 결과적으로 소수화 처리하면 3,600 nm 이상에서 Peak가 감소하는 것으로 나타난다.

분산의 기준

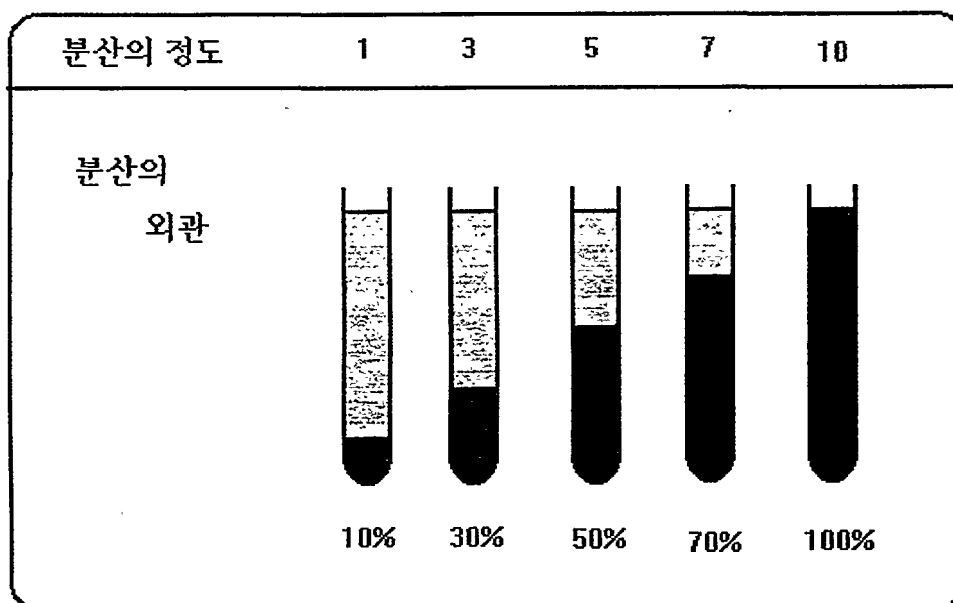


Fig.3.20. View of dispersion on ultrafine powder

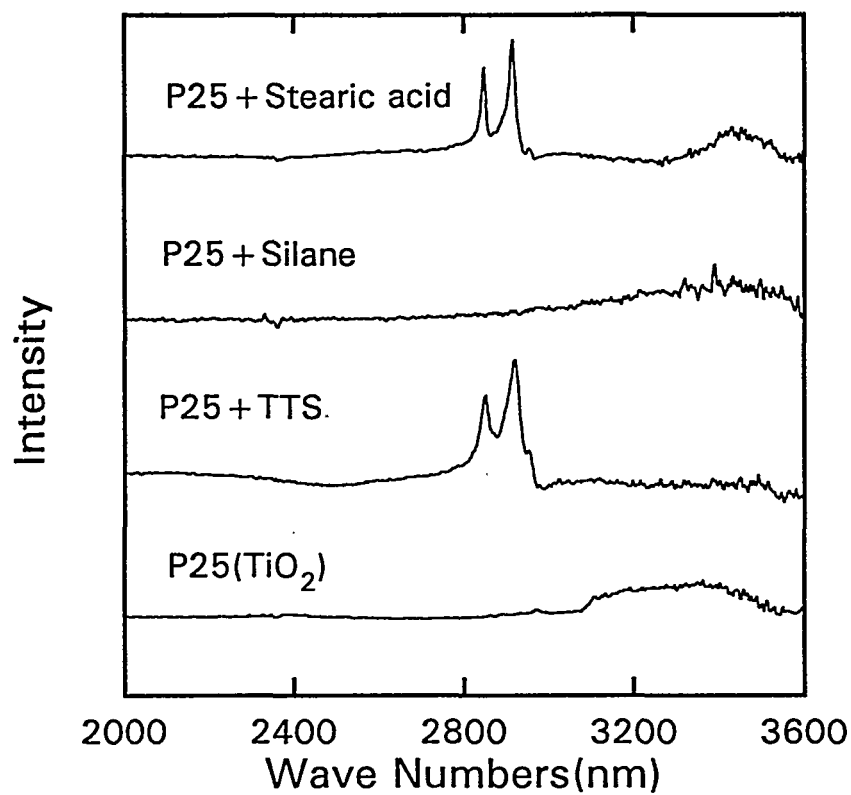


Fig.3.21. IR absorption spectra of ultrafine TiO₂ powders (P25) treated with different materials.

Table 3.5 Degree of dispersion on surface treated powders

소수화시킨 표면개질제의 종류	분산의 정도 (72시간 이상 자연방치)	비 고 (PG의 5 wt.%로 첨가)
Degussa사의 무처리 할때	20%	윗쪽 약10%백색 밑부분 약 10% 엷은 푸른색 혼합(불균질 분산)
silane (hexane 용해)	100%	밑으로 약 60%엷은 푸른색
silane (toluene 용해)	100%	완전 백색
TTS (hexane 용해)	46 %	"
TTS (ethanol 용해)	35 %	엷은 푸른색
stearic acid (hexane용해)	75 %	"
자체제조,silane(")	100%	완전 백색
자체제조,TTS(")	25 %	"
자체제조,stearic(")	60 %	"

그리고 2,900 nm에서의 2번째(P25 + TTS) 및 4번째(P25 +stearic acid) 그래프에 대한 peak가 2개로 나타나는 것은 표면처리제로 stearic acid 계 화합물로 처리한 결과와 비슷한 양상이며, 이것은 CH_3- 및 CH_2- 등의 functional group 이다. 이는 표면처리제에 stearyl group 이 포함되었기 때문이다. Fig. 3.21의 세번째(P25 + silane) 것은 표면처리제인 methyltrichlorosilane의 구조상 TiO_2 의 친수기인 $-\text{OH}$ 는 증발 건조시 HCl 로 다 빠져 나가고, 또한 $-\text{CH}_3$ 기가 원래 적게 포함되어 IR 분석에 나타나지 않는 것으로 본다.

- ii) TTS, silane 및 stearic acid의 표면개질제와 용해제(hexane)를 사용하여 본 연구에서 제조한 초미립 TiO_2 분말에 대한 표면처리 실험 및 IR 분석
Fig.3.22 에서는 연구소 자체에서 제조한 초미립이산화티탄으로 Degussa사

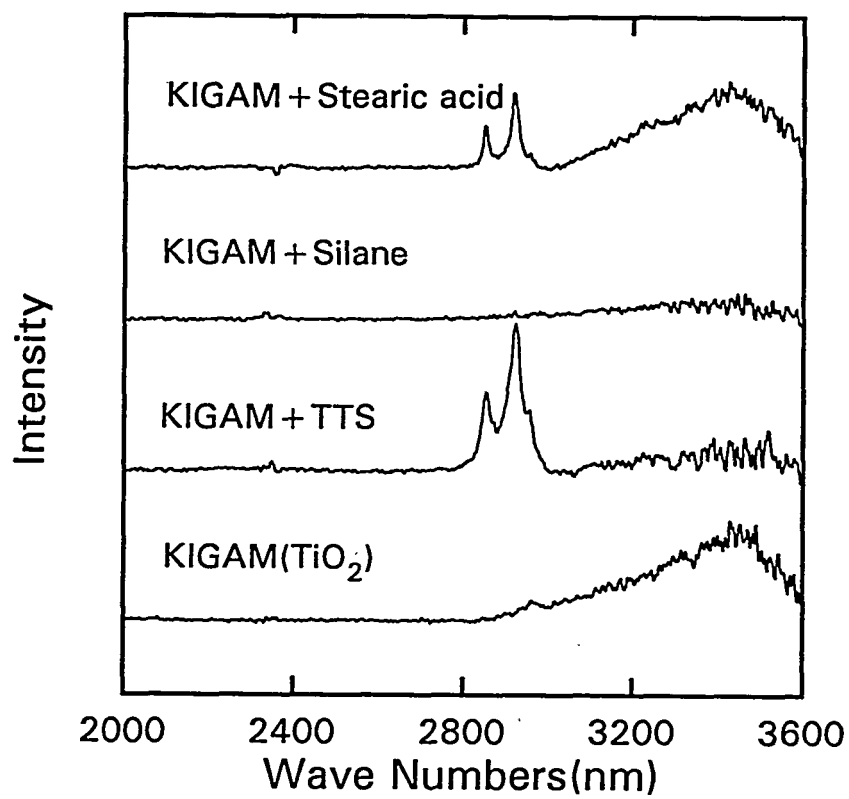


Fig.3.22. IR absorption spectra of ultrafine TiO₂ powders (KIGAM) treated with different materials.

P25와 같은 실험과정을 거쳐 표면처리한 IR 분석 그래프이다. KIGAM (TiO_2) 그래프는 무처리한 초미립 이산화티탄을 IR 분석한 것으로 Degussa사 제품과 비교할 때 양상은 비슷하나 -OH group 작게 나타나고 있다. 이는 앞에서 설명한 것처럼 초미립이산화티탄 제조시 원료를 시약급으로 사용한 결과로 생각된다. 이와 같은 특성은 분산도 측정에서도 같은 양상을 보여준다. 또한 KIGAM에서 제조한 것을 TTS,silane 및 stearic acid으로 처리하여 보면 전체적으로 같은 양상을 나타내고 있다.한가지 주목할만한 것은 나중에 분산도 측정 사진설명에서도 언급되었지만 연구소 자체에서 제조한 것으로 silane에 의해 표면처리된 것이 100% 분산되어진 것으로 나타난다. 그런데 자외선 차단용(화장용)으로 사용되는 표면처리한 초미립 이산화티탄은 silane으로 처리한 것을 기피하고 분산도가 조금은 나빠도 stearic acid로 표면처리한 분말로 사용되는 것은 silane의 염소가 잔류되어 피부에 손상으로 인한 부작용이 유발되지 않나 하는 우려에서 stearic acid로 처리한 초미립 이산화티탄을 사용하지 않나 생각된다.

iii) stearic acid로 표면처리된 일본제품 분말, Degussa 사의 분말 표면 처리 및 연구소 자체에서 제조한 것과 비교

Fig.3.23 에서는 표면처리제를 stearic acid 로 하고, 용해제는 일본 제품인 맨 윗쪽 그래프(MT-100T)를 제외하고, 모두 hexane으로 처리한 초미립이산화티탄의 분말에 대한 IR 분석 비교 그래프이다. 일본 제품과 KIGAM 자체에서 제조한 것과 비교하면 거의 그래프의 양상이 같다. 일본 제품도 용해제는 hexane 이 아닌가 생각된다. 독일 Degussa 사 제품, 일본제 및 KIGAM의 것과 비교할 때 wavenumber가 2,900 nm 부근에서는 2개의 peak가 있는데 이는 앞에서 설명한 것이고, 3,450 nm 부근에서 일본제와 연구소 자체에서 제조한 표면처리된 분말이 급격히 peak 가 줄어든 것을 볼 수 있다. 이는 초미립이산화티탄의 소수화가 잘되어진 것으로 볼 수 있고, 이러한 이유는 원료분말의 특성에 그 원인이 있지 않나 생각되어진다.

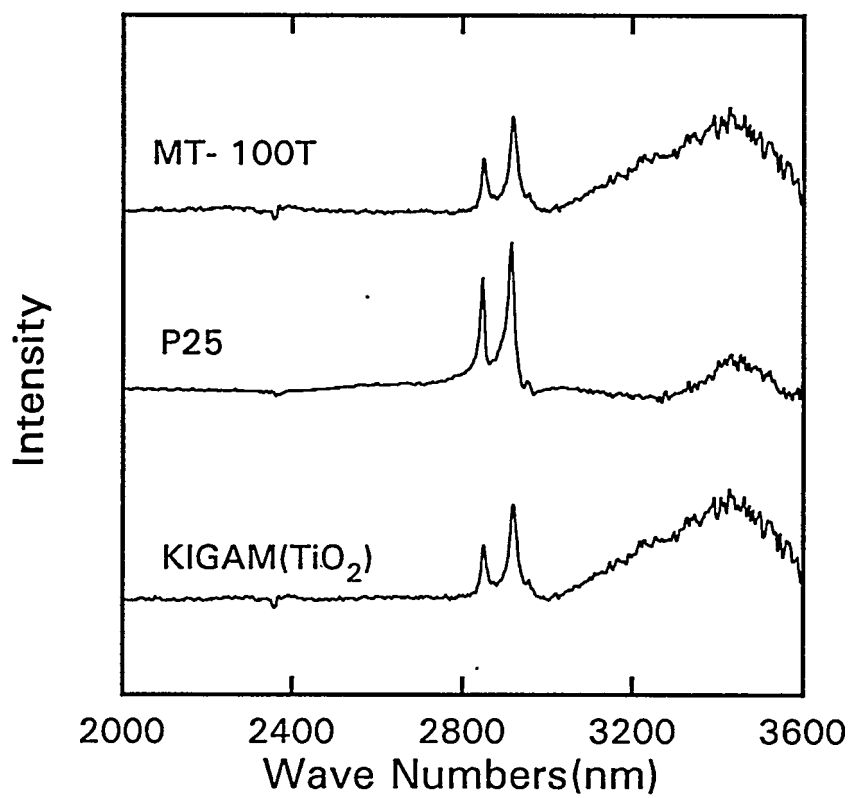


Fig.3.23. IR absorption spectra of ultrafine TiO_2 powders treated with stearic acids.

다. 분산에 대한 육안 측정

Fig. 3.24는 8개 중 (1)을 제외하고, 각종 표면처리제로 초미립이산화티탄을 처리한 분말을 polypropylene glycol(1000) 상에 분산시켜 약 72 시간 후 분산도를 육안측정한 사진이다.

Fig. 3.24 중 (1)은 증류수에 소수화를 확인한 것으로 소수화시킨 초미립이산화분말이 증류수에 완전히 부유하는 것을 볼 수 있다.

(2)는 stearic acid 를 ethanol로 용해한 것이고, (3)은 연구소 자체 제조한 초미립분말을 TTS의 표면처리제 및 hexane으로 용해, (4)도 자체 제조한 것을 stearic acid 및 hexane으로, (5)는 Degussa사 제품을 stearic acid 및 hexane, (6)도 Degussa사 제품을 silane 및 hexane으로 처리, (7)도 자체 제조한 것을 silane 및 hexane 으로 처리, 끝으로 (8)은 Degussa사 제품을 silane 및 toluene 으로 표면처리하여 분산시킨 사진이다.

Fig. 3.25는 Degussa사 제품 P25와 자체에서 제조한 것을 비교한 사진으로 A(1), (2) 및 (3)은 P25의 것인데, (1)은 silane 및 hexane 으로 처리한 것으로 표면상으로는 100% 분산된 것으로 보이나 사진에는 나타나지 않으나 밑으로 약 2/3 정도가 엷은 푸른색을 띠고 있다. (2)는 TTS 및 ethanol 로, (3)은 silane 및 toluene으로 처리한 것으로 72시간 자연 방치 후에는 100 % 분산된 것으로 보였으나 약 1200시간(약 50일)방치 후에는 약 83%만 분산되어진 것으로 육안 관찰되었다.

Fig. 3.25 의 B (1), (2) 및 (3)은 자체 제조한 것으로, (1)은 silane, (2)는 TTS, (3)은 stearic acid 를 각각의 표면처리제로 용해제는 모두 hexane 으로 처리한 것이다. 이 중에서 (1)은 silane 및 hexane으로 표면처리한 것인데 100 %로 분산된 것으로 관찰되었다. (2) 및 (3)은 TTS 및 stearic acid를 표면처리제 및 용해제로는 hexane으로 사용한 것이다. Fig. 3.26은 약 50일 자연방치 후 분산도 육안측정한 사진으로서, 그림에서 왼쪽 첫번째 것은 silane 및 toluene으로 표면처리한 것인데 약 83%만이 분산되어진 반면 두번째와 세번째

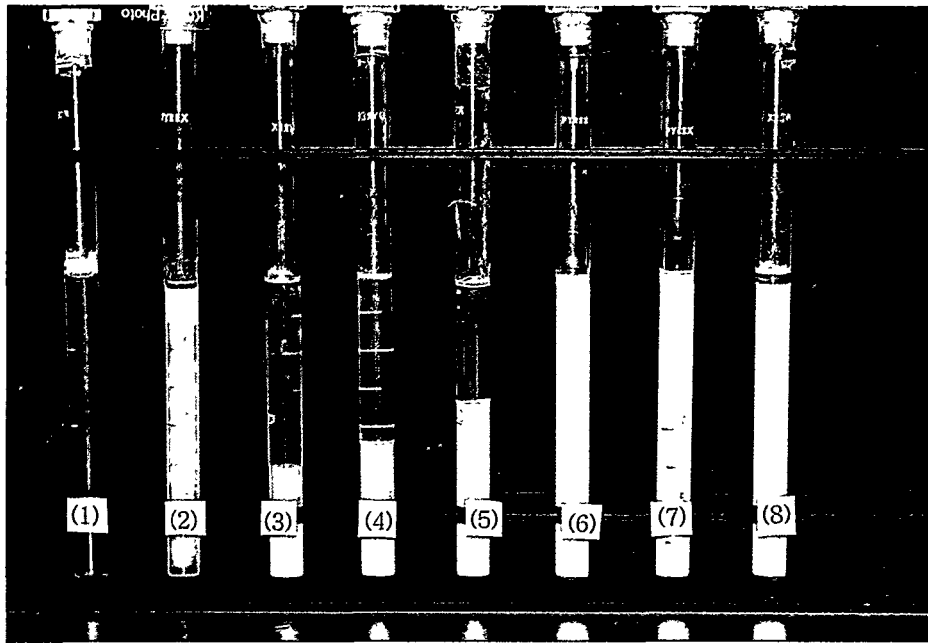


Fig.3.24. Photograph of dispersion on ultrafine powders
treated with various materials

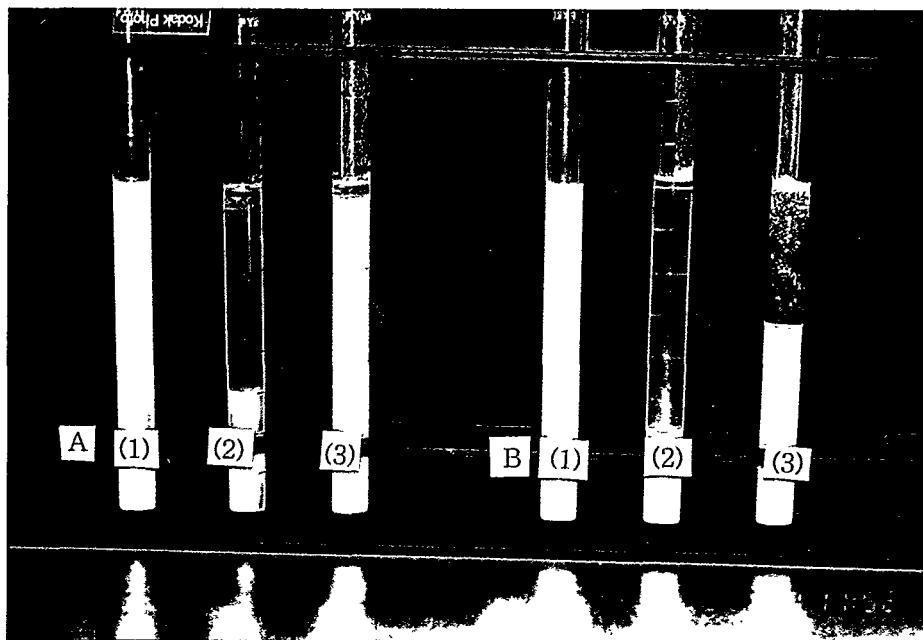


Fig.3.25. Photograph of dispersion on ultrafine powders
treated with various materials (P25 and KIGAM)

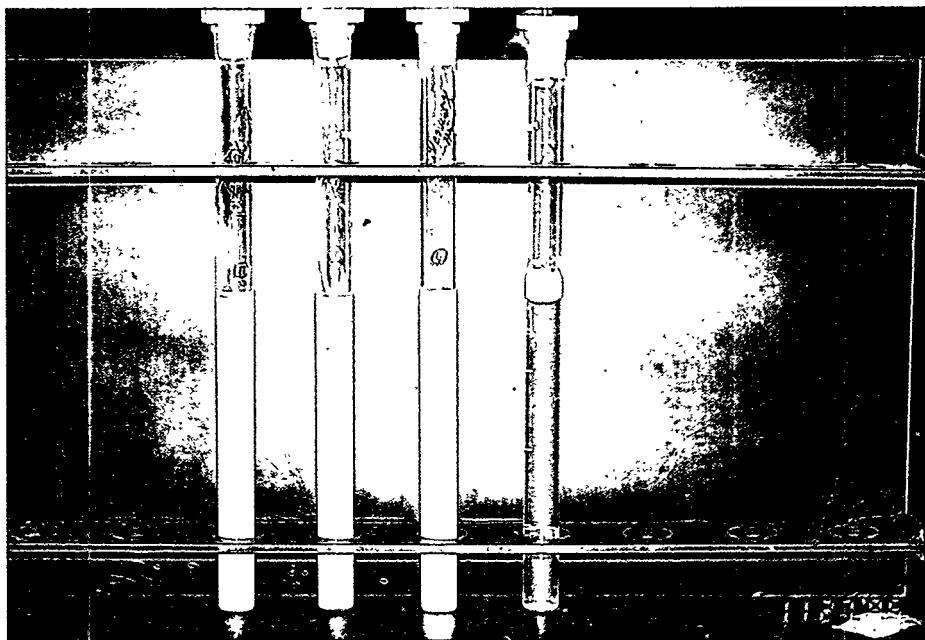


Fig.3.26. Photograph of dispersion on ultrafine
powders after 50days

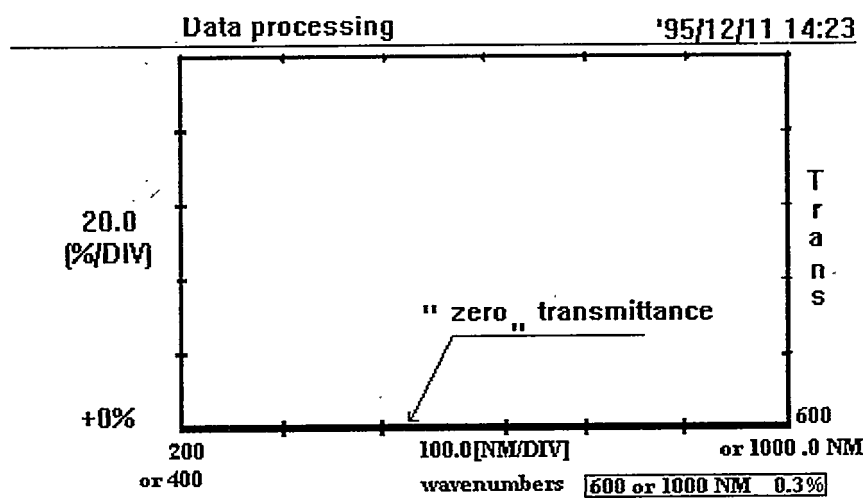


Fig.3.27. Transmittance of treated TiO_2 powder
with a variation of wave number

의 것은 silane 및 hexane 으로 표면처리한 것으로 50일이 지나도 100% 분산이 유지된 상태이다. 두번째 것은 Degussa사 초미립이산화티탄으로 한 것이고 세번째 것은 연구소 자체에서 제조한 것이다. 사진에서는 잘 보이지 않으나, 실제 현물에서 관찰할 때는 Degussa사 것보다 백색이 더 강한 편이다.

Fig. 3.27은 육안 측정으로 100%로 분산된 Degussa사 제품과 자체 제조한 초미립이산화티탄에 대한 UV spectrophotomete 160A 의 투과율 분석 chart이며 여기서도 wavenumber 200 ~ 1000 nm에 걸쳐 거의 100% 차단된 것으로 나타났다.

第 4 節 超微粒 金屬酸化物 粒子生成 모델

1. 概 要

粒子的 성장 과정을 살펴보면, 먼저 反應이나 物理的 요인에 의해 monomer의 발생이 일어나고, 이 monomer의 농도가 매체내에서 증가함에 따라 어느 시점에서 과포화의 상태가 되면 核形成에 의해 입자가 탄생되며, 여기에 monomer가 응축되거나, 입자끼리의 衝突에 의해 입자의 크기가 성장하는 절차를 거치게 된다. 또 이 성장은 매체의 흐름에 따라 여러 요인의 입자 독자적인 운동에 의해 입자가 이동하면서 일어나므로 입자의 생성과 성장, 그리고 이동현상을 포괄하는 거동을 모사하기 위해서는 입경분포함수(particle size distribution function) $n(x, \vec{r}, t)$ 를 정의 하고 이에 대한 連續 方程式 또는 收支式을 세워 해결하게 된다. 이 방정식을 general dynamic equation(GDE)라 하고, 이는 미분과 적분을 포함한 미적분 방정식으로 나타난다[3-17, 2-1]. 이 GDE의 해법으로는 지금까지 크게 이산법(discrete method)과 연속법(continuous method)이 있다. 여기서 이산법은 전체의 입경분포를 몇 개의 구획으로 구분하여 각 구획의 거동을 살피는 sectional method[3-18,19]가 가장 유력하게 쓰이고, 연속법에는 입경분포함수의 모멘트들을 이용하는 모멘트 법이 많이 쓰인다. 이 연구에서는 후자인 모멘트 법을 선택하여 $TiCl_4$ 의 기상 산화 반응에 의해 생성되는 TiO_2 입자의 성장에 대해 입경 분포를 모사하였다.

원래 모멘트 법이 에어러졸의 성장에 본격적으로 사용된 것은 Lee등[3-20]이 에어러졸의 응집성장에 처음으로 사용하면서 부터였다. 초기에 그들은 입경분포의 상황(표준편차)이 전체 입자의 성장에 미치는 영향을 고려하여 다분산되는 입자일수록 입자성장이 더욱 빠른 것을 보였다. 후에 다른 성장 기구, 즉 핵생성, 응축, 입자의 이동 중 확산과 열영동에 따른 거동을 모두 고려한 모델의 개발이 Kim[3-21] 등에 의해 이루어 졌다. 이들은 입자의 성장과 이동에 있어

free molecule regime을 가정하여 문제에 접근 하였다. 후에 Pratsinis 등 [3-22,23]은 입자의 핵생성과 응축은 제외하는 대신 transition regime을 고려하고 입자의 대류이동을 함께 GDE를 풀어 입자성장의 모델을 한 차원 높였다. 이 두 그룹들은 모두 대수정규분포식을 입경분포함수로 보아, 분수 모멘트들을 처리하였다.

Pratsinis 등의 경우 핵생성과 응축을 제외하고는 모델의 완성도에 상당한 진전을 이룬 것은 사실이다. 그러나 그들의 모델로는 핵형성과 응축을 고려하지 않고 모든 성장을 응집성장으로 일괄처리되어, 입자 성장의 초기 현상이 무시되고, 반응기 후반에서 일어나는 일차 입자에서 이차입자로의 이행을 모사하기 어렵다. 즉 핵형성과 응축은 monomer의 존재가 있는 동안 무시될 수 없으며 이들의 기구가 일부 응집성장에 포함되어 계산된다하더라도 실제 상황에서 왜곡된 결과를 얻어낼 수 있음은 반응 온도의 효과 등에서 명확히 들어난다. 즉 입자의 응집만이 강조되면 반응온도의 증가는 당연히 더 많은 핵을 만들어 내고 이 들이 응집에 의해 더욱 크게 자라남을 보여 주어 언제나 입자는 크게 결과한다. 따라서 종종 반응온도가 늘어날 수록 입자가 작아지는 많은 실험결과 [3-24]들을 제대로 모사하지 못하게 된다. 또한 일차입자로서 어느 정도 성장하게 되면 두 입자의 충돌, 접촉으로 즉각적인 입자의 합체가 어려워진다. 이는 입자가 커지면 각 입자 내부에 있는 분자들이 서로 다른 입자로 이동하는 데 오랜 시간이 걸리기 때문이다. 이 현상, 즉 소결 합체가 일어나면 두 입자의 응집의 액체입자처럼 일차입자로서 계속 자라나나, 많은 경우 응집은 고체 입자로서의 성장하게 되어, 합체하지 않고 단순한 aggregation에 의해 이차입자로서의 성장하게 된다. 아직 이 이론은 완벽히 수치해석에 이용할 단계는 아니지만, 소결합체의 가능여부를 GDE에 포함시키려면 모든 응집을 인정하는 것이 아니라 일부만을 응집으로 허용하여 야 한다. 또한 많은 경우 입자의 성장이 응집은 극히 제한되고(slow coagulation) 응축성장의 지배를 받아 이루어지기도 한다. 다시 말하면 전기이중층(electrical double layer)에 의한 액체에서의 성장이나 불

균일 핵생성(heterogeneous nucleation)의 경우가 바로 그것이다. 이와 같은 세 가지 이유, 즉 반응온도의 효과, 일·이차 입자 성장의 구분, 응축지배 형 성장의 모사 등을 대비하여, 입자 성장의 모사에 핵생성, 응축, 응집을 따로 고려할 필요가 있다. 전년도 보고서에서 종래의 Pratsinis 모델 (Model 1)에 의한 결과를 보였는데 비해 올해의 이 연구는 이와 같은 입자의 성장의 개별 기구들을 따로 고려한 새로운 모델 (Model 2)을 제시하였다. 이 보고서는 Model 2의 결과를 종래의 Model 1과 아울러 실험의 결과와 함께 비교 검토하여 종래의 모델을 상당부분 보완하여 초미립자 반응기 설계에 진일보한 모델을 제시하였다.

2. 基本 方程式과 數値解析

1) GDE의 일반식

반응기에 적용되는 기본 방정식에는 운반기체의 유속과 온도에 대한 유체의 모멘텀식 및 에너지 식이 포함된다. 이 두 식은 잘 알려진 TEACH code [3-25]에 의해 수치적으로 계산된다. 한편 이 들 식에서 얻어진 운반기체에 대한 정보는 반응기체인 $TiCl_4$ 의 mass balance식과 TiO_2 의 monomer수지식, 그리고 GDE의 식에 직접 이용된다. 여기서 유체의 모멘텀 식과 에너지 수지식은 전 보고서의 것과 전적으로 같으므로 여기서 다시 기술하지는 않는다. 그 다음의 세가지 식은 아래와 같이 표시된다.

$TiCl_4$ 의 mass balance 식 :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} C) = \nabla \cdot (\rho D \nabla C) - RXN \quad (1)$$

TiO_2 monomer 수지식 :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} C_1) = \nabla \cdot (\rho D_1 \nabla C_1) + RXN - \int_{x^*}^{\infty} x v(x) \delta(x-x^*) dx - \int_{x^*}^{\infty} \psi(x, C_1, t) n(x, \vec{r}, t) dx \quad (2)$$

GDE 식 :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \vec{V} n) = & \nabla \cdot (\rho D \nabla n + \vec{V} n) + v(x) \delta(x-x^*) dx - \frac{\partial}{\partial x} [\psi(x, C_1, t) n(x, \vec{r}, t)] \\ & + \frac{1}{2} \int_{x^*}^{\infty} b(x-x', x') n(x-x', \vec{r}, t) dx' - n(x, \vec{r}, t) \int_{x^*}^{\infty} b(x', x) n(x', \vec{r}, t) dx' \end{aligned} \quad (3)$$

위 식에서 ρ , k , $\vec{V}$, $\vec{V}_t$ 는 장치를 지나가는 모든 기체혼합물의 밀도, 열전도도 및 유속과 입자의 열영동 속도를 나타내고, D , D_1 은 TiCl_4 증기 및 TiO_2 monomer의 확산계수이고 C , C_1 은 TiCl_4 증기 및 TiO_2 monomer의 질량농도이다. (1)과 (2)식의 RXN 은 화학반응에 의한 TiCl_4 의 반응속도로 부호 (-)가 소멸을 뜻한다. (2)식과 (3)식의 $v(x) \delta(x-x^*)$ 는 핵생성 속도를 말하고 $\psi(x, C_1, t)$ 는 응축에 의한 입자 성장속도(growth rate)를 뜻한다.

2) 반응속도, 핵생성 속도와 응축속도의 표시

TiCl_4 의 산화반응의 반응속도 식은 전 보고서에서 표시한 것과 같은 식을 사용하였다. 한편 반응 TiO_2 증기의 증기압은 일반적으로 고려하는 온도에서 상당히 낮다. 여기에 대한 상세한 정보는 알려지지 않으나 문헌에 의하면 임계핵의 크기가 분자 5개 이하로 이루어진다는 보고가 있어[2-7] classical nucleation theory을 적용시키기에는 너무 작은 값임이 분명하다. 그래서 본 연구에서는 TiO_2 의 경우 두개의 분자로서 하나의 임계핵을 이루는 것으로 보았다. 이 점에서 분자 하나를 임계핵으로 본 Pratsinis 등의 가정과 차이가 있다. 본 연구에서는 전에 기술한 것처럼 핵생성과 응축 과정을 입자 성장의 기구에서 독자적으로 모사할 필요성 때문에 일단 dimer를 임계핵으로 본 것이다. 따라서 반응에 의해 생겨난 TiO_2 증기 분자 두 개는 dimer를 만들면서 핵을 생성하여 입자로

서 입문함과 동시에 이 이상의 크기의 입자는 증기분자를 받아들여 응축을 통한 성장을 하거나, 다른 입자와 충돌하여 응집에 의한 성장을 수행한다. 따라서 핵생성 속도는 monomer끼리의 응집 속도 식으로 표시할 수 있어

$$v(x)\delta(x-x^*)=b_{11}C_1^2/m_1^2 \quad (4)$$

로 표시된다. 여기서 b_{11} 는 두 분자의 응집계수로 free molecule regime에서

$$b_{11}=\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6}(6kT)^{1/2}\rho_p^{-2/3}4\sqrt{2}m_1^{1/6} \quad (5)$$

로 나타난다. 이 두식에서 m_1 은 monomer의 질량이다.

한편 응축에 의한 입자성장 속도는

$$\psi(x, C_1, t) = \frac{\pi}{2} d_p^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} C_1(S-1)\pi^{1/2}Kn \left[1 + \frac{\frac{8\pi}{3}Kn^2 + 1.016}{\frac{8}{3}Kn + 1} \right]^{-1} \quad (6)$$

로 표시되는 데 이는 Knudsen number Kn 의 전 범위, 즉 transition regime에서 일반적으로 적용될 수 있다.

3) 모멘트 변환

입경분포함수는 다음과 같이 정의 된 모멘트에 의해 변환될 수 있다.

$$M_k(\vec{r}, t) = \int_{x^*}^{\infty} x^k n(x, \vec{r}, t) dx \quad (7)$$

이 정의에 의해 GDE식의 좌우변에 x^k 를 곱하고 임계핵의 질량인 x^* 에서 부터 무한대의 크기까지 각 변을 적분하면 모멘트 변환이 완성된다. 여기서 응집계수의 표시는 전 보고서의 내용과 같고 응축계수는 식 (6)에서 보는 바와 같이 Knudsen number의 뒀분수로 나타나므로 이를 모멘트 변환하기 편하도록 $1/Kn$ 의 Taylor 급수로 전개하여 변환시켰다.

이제 이 (7) 식에 의하여 GDE식 전체를 모멘트 변환할 수 있다. 0, 1 2 차로 변환된 GDE식은 $TiCl_4$ 증기와 TiO_2 monomer식과 함께 연립되어 다섯개의

initial-value 형 미분방정식으로 구성된다. 이들 방정식은 전 보고서와 같이 initial-value problem slover인 LSODE package에 의해 풀어 반응물인 TiCl_4 , 생성 TiO_2 증기분자의 질량농도, 입자크기 분포함수의 0, 1, 2차 모멘트의 값을 얻는다. 결과는 우선 전 보고서에서 사용한 Model 1과 이 연구의 Model 2를 같은 기준조건에 대해 풀어 얻어진 결과를 비교하여 두 모델의 특징을 검토하였다. 다음으로 공정변수를 바꾸어 가며 반응기 출구에서 얻어진 평균입경과 입경 분포의 표준편차를 실험결과, Model 1과 Model 2에서 얻은 수치해석 결과를 함께 실어 모델의 적용성을 비교하였다. 사용한 공정변수의 조건은 실험에서와 일치하며 Table 3.6에 실었다.

Table.3.6 Variation in process variables

Process variables	Values
Reaction temperature($^{\circ}\text{K}$)	1173, 1273, 1373
Inlet TiCl_4 concentrations(mol %)	0.05, 0.1, 0.5
Inlet O_2 concentrations(mol %)	12.4, 37.3, 49.7
Carrier gas flow rates(l/min)	3, 4, 5

3. 結果 및 檢討

1) 축방향 길이에 따른 변화

Fig. 3.28에서 Fig. 3.33까지는 실험의 표준 조건에서 계산된 수치해석의 결과를 하나는 종래의 방법(Model 1)으로 다른 하나는 본 연구에서 수행한 방법(Model 2)으로 각각 구한 결과를 함께 실었다.

Fig. 3.28에는 이 방법에 의해 각각 계산된 반응물 TiCl_4 , 생성 TiO_2 증기분자, 생성 입자의 질량농도를 축방향에 대해 그려 보았다. 축방향의 눈금의 초기

변화를 부각시키기 위하여 대수 눈금으로 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 TiCl_4 의 농도는 반응기 입구로부터 약 1 cm 근처에서 급격히 감소하나 TiO_2 의 증기 농도는 10^{-2} cm 을 최대값으로 하여 증가하다가 다시 감소함을 알 수 있었다. 이에 비해 입자의 농도는 꾸준히 증가하였다. 그림에서 분명한 것은 TiO_2 증기 농도와 입자의 농도를 비교했을 때 TiO_2 증기 농도에 최대값이 나타나는 10^{-2} cm 까지는 monomer의 질량농도가 우세함을 알 수 있다. 이 점은 종래 방법에서 입자의 농도에 monomer의 농도까지를 포함하고, 초기부터 입경 분포 함수를 대수정규분포로 하는 데 문제점을 제시하고 있다. 일반적으로 대수정규 분포에서는 평균입경이 커짐에 따라 입경이 최소인 monomer의 농도는 0으로 취급된다. 그러나 이 그림에서 확인 되는 바와 같이 성장의 초기인 반응기 입구 상당한 거리에 이르도록 monomer의 농도는 입자 전체 농도에 상당한 비율로 존재하고 있음이 입증된다. 여기에다 monomer의 경우 그 질량이 입자에 비해 아주 작으므로 수농도에 있어서는 입구로부터 상당한 거리까지 영향을 미치고 있을 것으로 생각된다. 따라서 이 monomer의 존재를 무시하고 평균입경 중심의 비교적 큰 입자를 대부분으로 하여 응집만을 고려하는 종래의 모델의 정확성에 의문이 제기된다. 이 연구에서는 monomer를 따로 떼어 내어 그 존재를 인정하고 이를 응축의 과정으로 별도 고려 하고 있기 때문에 종래 방법의 결점을 어느 정도 보완하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.29에는 축방향에 따라 입경분포함수 0차 모멘트의 변화를 그린 것으로 종래 모델(Model 1)과 이 연구의 모델(Model 2)과를 비교하여 그린 것이다. 이 그림에서 monomer를 입자의 집합에서 제외한 Model 2가 훨씬 낮은 농도를 보이는 것은 당연한 일로 생각된다. 그러나 실제 Model 2에서 계산된 monomer의 농도를 입자 농도에 합산한 결과를 이 그림에 함께 그려 보면 상황은 그리 단순하게 보이지만은 않는다. 즉 초기를 제외하고는 입구에서 멀어 질수록 입자의 농도가 Model 1의 그것에서 점점 더 작아지고 있음을 알 수 있다. 이 차이는 주로 monomer농도의 변화에서 오는 것으로 보인다. Monomer의 수농도는

핵생성, 응축 등에 의해 감소하는 데 특히 큰 입자에 충돌하는 응축 성장은 Ostwald ripening 등을 고려 할 때 비슷한 입자끼리의 충돌에 비해 아주 빠른 속도로 일어 날 것이므로 그 농도의 큰 감소가 예상된다. 한편 이 감소는 이미 monomer 농도를 거의 0으로 가정해 버린 Model 1에서는 전혀 나타나지 않으며, 여기서는 비교적 큰 평균입경 중심의 비슷한 입도끼리의 응집만이 고려되므로 응집속도가 저하되고 입자 수 농도의 감소가 Model 2에 비해 두드러지게 일어나지 않는다.

예상되는 바와 같이 Fig. 3.30의 입경분포함수의 1차 모멘트에서는 두 모델 사이에 전혀 차이를 보이지 않는다. 이는 이 연구의 Model 2의 계산에 정당성을 부여함과 아울러 두 모델 사이에 monomer 취급 방법 이외에는 접근방법이나 계산 상에 차이가 없음을 입증하고 있다. Fig. 3.31의 제2차 모멘트의 plot에서는 Model 1에 비해 Model 2의 결과가 훨씬 낮은 값을 주고 있음을 보인다. 2차 모멘트가 입경의 분산도와 관계있음을 감안하면 Model 2에서 계산된 입경의 분산도가 훨씬 작을 것임을 예고하는 데 이어 나올 Fig. 3.33의 설명에서 대신 하기로 한다.

Fig. 3.32와 3.33에는 앞서 구한 입경분포함수의 세 모멘트를 이용하여 평균 입경과 입경분포의 표준편차를 반응기 입구로 부터 출구에 이르기 까지 그린 것이다. 먼저 Fig. 3.32에서 보면 적은 수농도가 나온 Model 2의 경우가 당연히 작은 입경의 값을 보여 주고 있다. Fig. 3.33의 표준 편차의 값 역시 Model 2가 낮은 값을 주는 것으로 나타난다. 두 모델의 차이 역시 입자의 성장을 보는 두 모델의 차이에서 설명할 수 있다. 즉 입자의 성장이 monomer로 부터의 일관된 응집 성장을 가정한 Model 1에 있어서는 입자의 성장이 단분산인 monomer 상태에서 그 크기 분포를 분산시키는 과정이 초기에 급격히 진행되는 것으로 본다. 이에 비해 monomer를 따로 떼어내어 응축을 고려한 Model 2에서는 응축과정이 그 분산을 억제하여 입경의 분산도의 증가 추세를 둔화시키는 것으로 생각된다. 반응기의 출구에서 Model 2는 계산된 표준편차가 self-preserving 분포

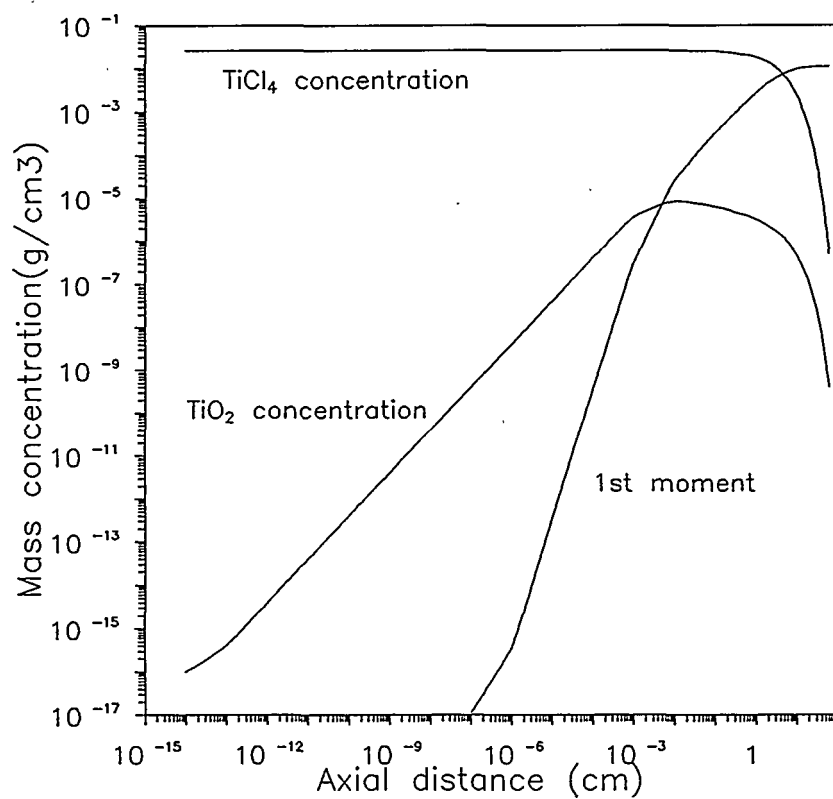


Fig. 3.28. Axial distribution of TiCl_4 , TiO_2 concentrations (g/cm^3) and 1st moment (model 2) ($T_{\text{in}}=1173\text{K}$, $T_w=1173\text{K}$, $\text{TiCl}_4=0.5\text{mole}\%$, $\text{O}_2=49.75\text{mole}\%$).

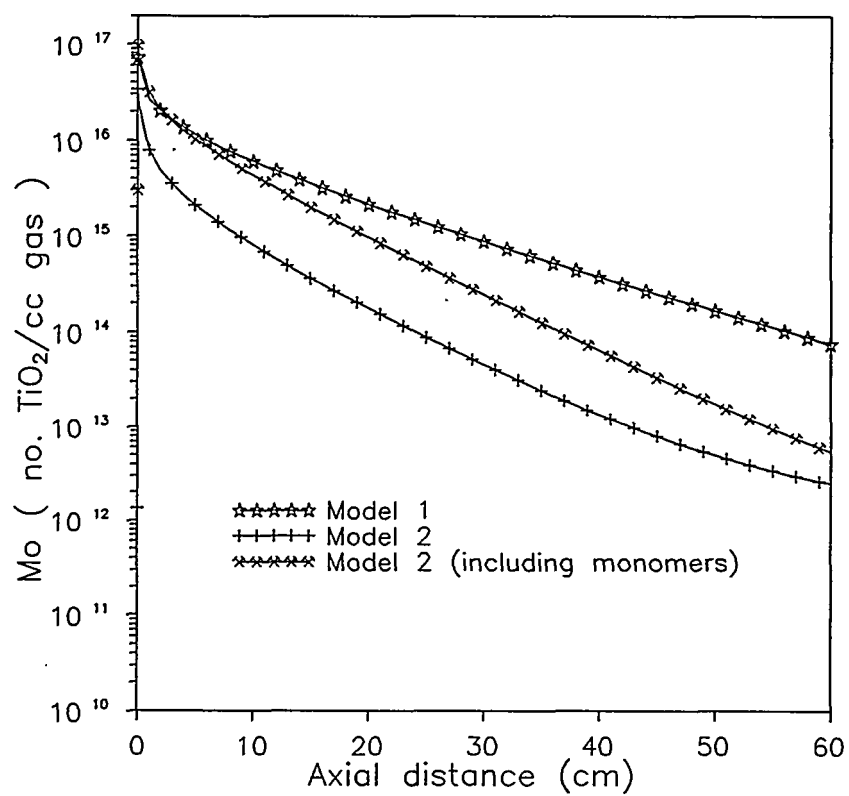


Fig. 3.29. Axial distribution of average M_0
using model 1 and 2
($T_{in}=1173K, T_w=1173K, TiCl_4=0.5mole\%$, $O_2=49.75mole\%$).

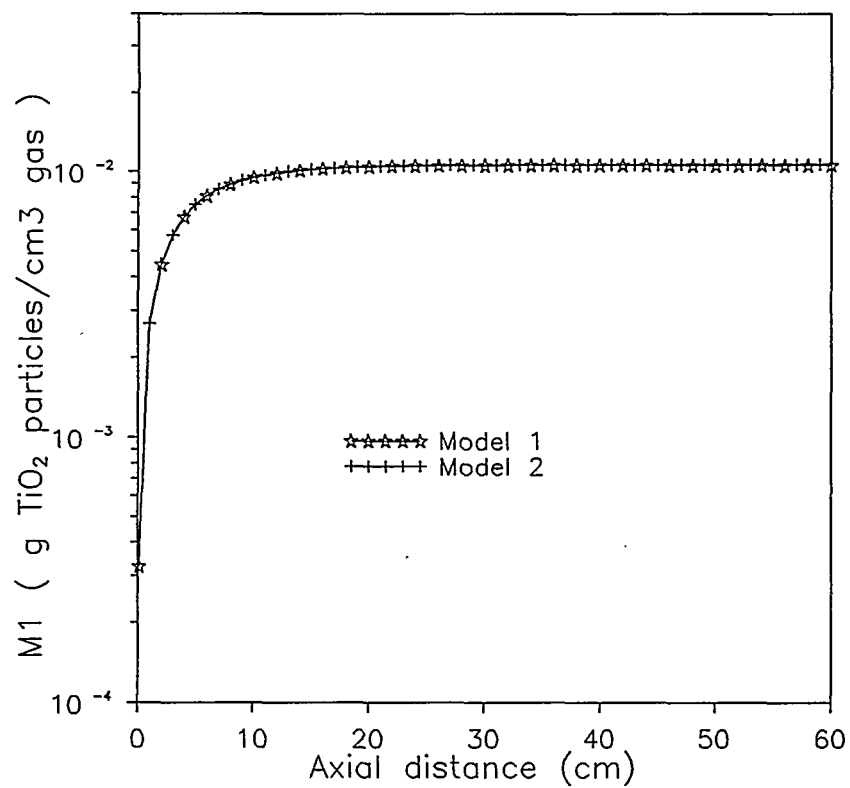


Fig. 3.30. Axial distribution of average M_1
using model 1 and 2
($T_{in}=1173K, T_w=1173K, TiCl_4=0.5mole\%, O_2=49.75mole\%$).

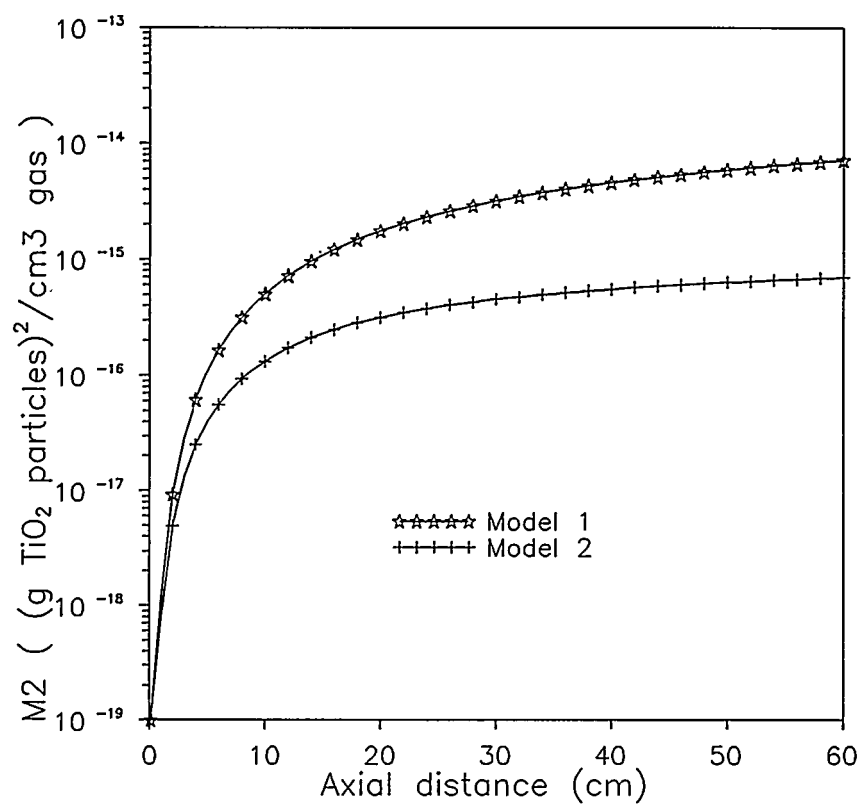


Fig.3.31. Axial distribution of average M_2
using model 1 and 2
($T_{in}=1173K, T_w=1173K, TiCl_4=0.5mole\%, O_2=49.75mole\%$).

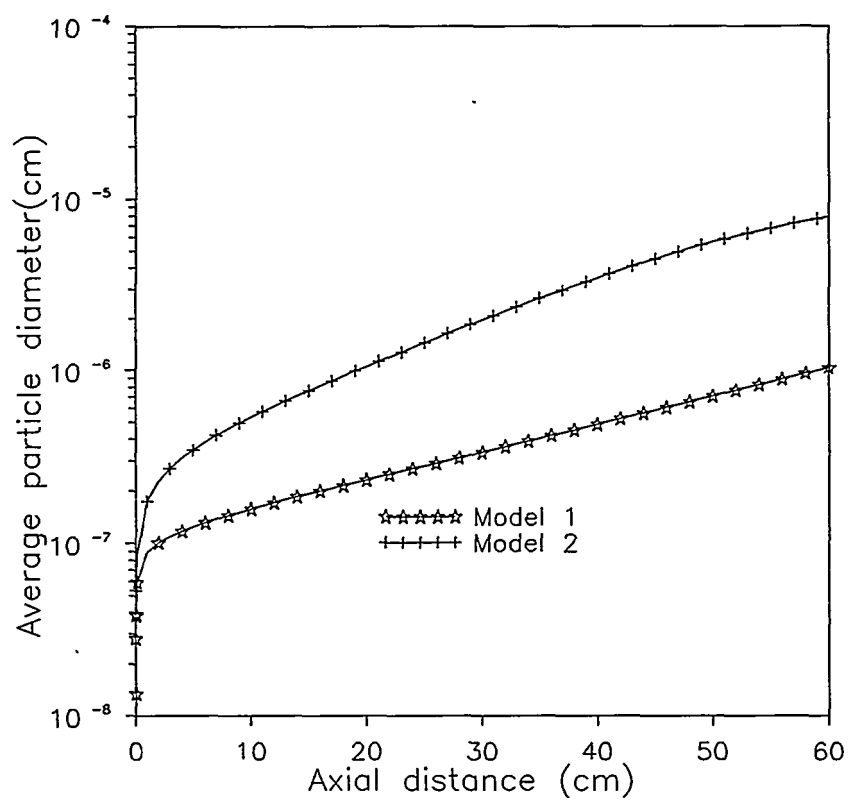


Fig. 3.32. Axial distribution of average particle diameter using model 1 and 2
 $(T_{in}=1173K, T_w=1173K, TiCl_4=0.5\text{mole}\%, O_2=49.75\text{mole}\%)$.

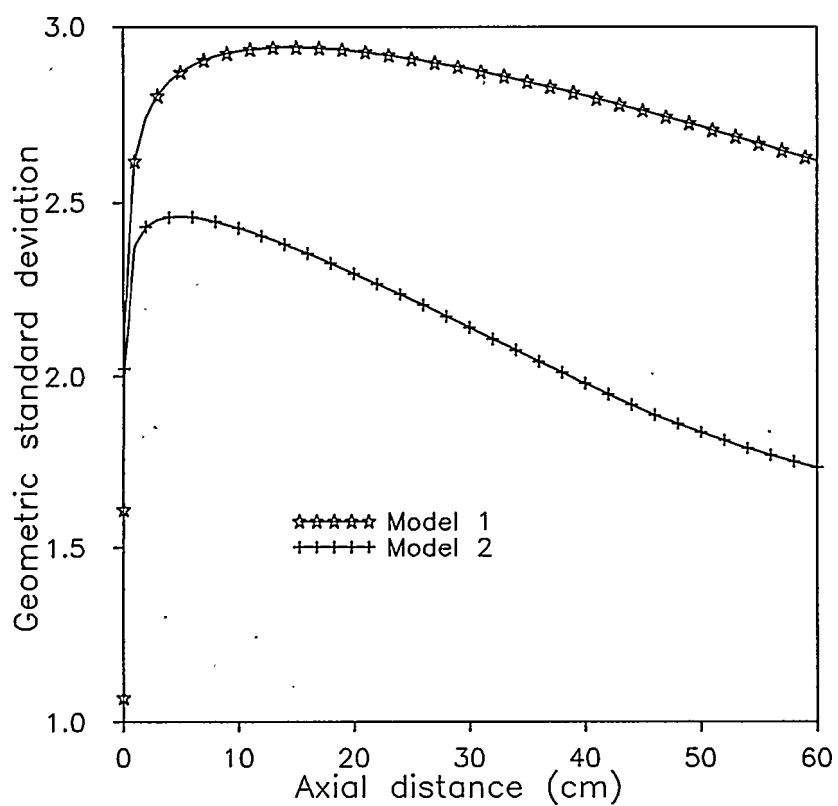


Fig.3.33. Axial distribution of geometric standard deviation using model 1 and 2
 $(T_{in}=1173K, T_w=1173K, TiCl_4=0.5\text{mole}\%, O_2=49.75\text{mole}\%)$.

의 1.4 값에 상당히 근접함을 알 수 있었다.

2) 실험 결과와의 비교

Fig. 3.34에서 Fig. 3.43까지는 공정 변수인 반응기 온도, $TiCl_4$ 의 농도, 운반기체의 부피유량, 그리고 예열온도를 함수로 하여 실험의 결과와, Model 1과 Model 2에서 각각 계산된 수치해석의 결과를 함께 실어 그 결과를 비교하였다.

먼저 Fig. 3.34에서 보면 온도의 증가가 입자 크기의 증가로 나타난다. 그러나 이는 실험결과와는 배치되는 결과이며, 입자의 크기도 대체로 실험에 나타난 결과에 비해 크게 나타난다. 입자의 초기 성장은 핵형성과 응축의 상대적 크기에 의해 더 큰 입자가 적은 수로 만들어지느냐, 더 작은 입자가 많은 수로 만들어지느냐의 차이가 있는 데 핵형성과 응축을 따로 고려하는 Model 2의 경우 이것이 계산 결과에 반영될 것으로 보여 진다. 다만 반응 온도가 올라 가면 반응기 체류시간이 짧아지고, 위치가 반응기 입구에서 들어올수록 monomer가 없어지면서 입자간 응집 성장이 전체 성장을 주도해 가면 오히려 상황이 달라질 것이므로 전체적인 양상이 어떻게 달라질지는 미지수이다. 이에 비해 Model 1은 응집만을 고려하므로 온도의 증가가 응집을 촉진하여 전술한 바 대로 온도가 낮을 때보다 훨씬 더 큰 입자를 만든다. 결과적으로 그림에서 보면 핵형성과 응축 성장을 고려한 Model 2에서 온도 증가에 대해 입자 성장이 둔화됨을 알 수 있어 실험 결과의 추세에 어느 정도 근접함을 알 수 있다. 한편으로 실험에서의 결과란 일차입자의 크기이고 두 모델의 결과는 일차와 이차 입자로의 성장을 구분 없이 수용하였기 때문에 어느 정도의 차이가 있을 것으로 예측된다. 이차 입자의 성장은 액체에서 고체의 성장으로 넘어가는 상황이나, 고체라 하더라도 두 입자간의 소결 합체의 시간이 반응기 체류시간보다 짧을 경우에 나타나는 것으로 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나[2-17] 그 결과를 모델에 이용할 만큼 진행되어 있진 않다. 다만 반응기의 온도가 올라 갈 수록 일차 입자로의 성장이 좀 더 오래 진행될 것이 기대되나, 앞서 기술한 것처럼 반응기 내 체류

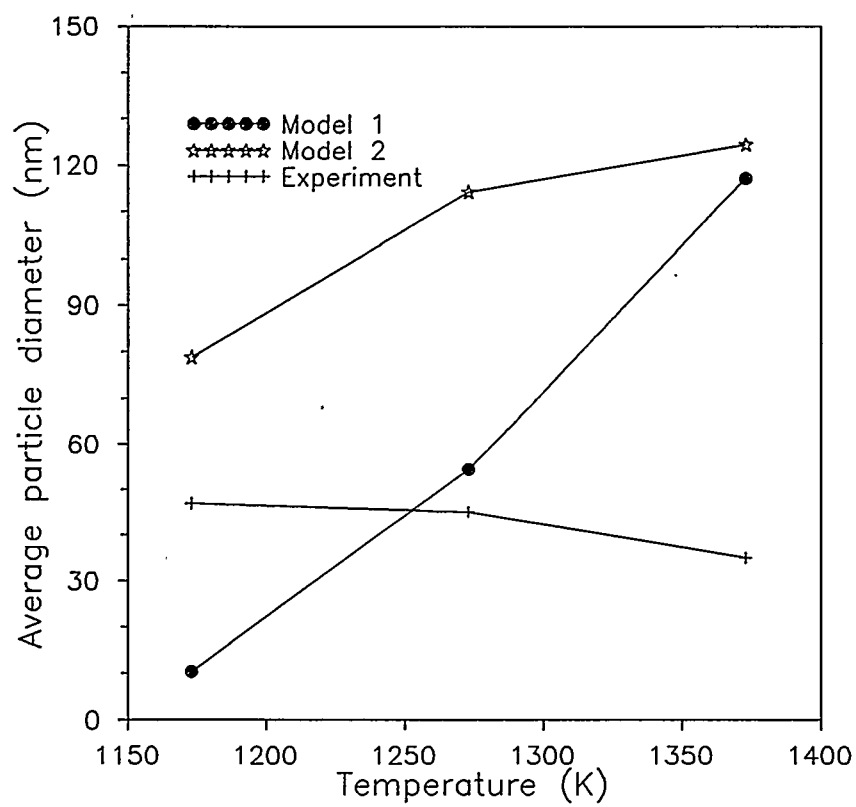


Fig.3.34. The effect of reaction temperature on average particle diameter using model 1 and 2 ($\text{TiCl}_4=0.5\text{mole}\%$, $\text{O}_2=49.75\text{mole}\%$).

시간의 감소에 따른 입자 성장 마이너스 적인 요소와 경쟁할 것으로 보인다. 실험결과와의 비교에서 보면 후자의 요소, 즉 체류시간의 요소가 상당히 더 크게 작용하는 것으로 보인다. 다시 말하면 온도의 상승에서 오는 소결 합체속도의 증가가 체류시간의 감소에 압도되어 일차입자로서의 성장이 먼저 종료되고 이차입자로서의 성장이 시작되기 때문이다. Fig. 3.35의 표준편차를 보면 Model 2가 Model 1에 비해 상당히 실험치에 근접한 결과를 나타낸다. 그러나 2차입자로서의 성장까지를 포함한 것이기 때문에 이 결과를 정량적인 결과의 일치로 보기는 어렵다고 본다.

Fig. 3.36에서 Fig. 3.39까지의 공정변수 효과를 보면 경향이 실험과 각 Model 들에서 일치하고 있음을 보여주고 있다. 그런데 실제 값에 있어서는 입경의 경우, Model 2, 실험치, Model 1의 순서로 나타난다. 즉 Model 1의 경우 실험치보다 오히려 그 크기가 낮게 나타나고 이차입자로서의 성장까지 고려하더라도 실험의 일차입자의 크기보다 작아지는 결과를 보여주는 것으로 보아 그 적합성에 더욱 의심을 가게 한다. Fig. 3.36, 37의 $TiCl_4$ 의 효과는 monomer의 생성량을 늘려 입자로 자라날 자원을 늘렸다는 점에서 그 입경크기의 증가 및 크기분포의 균일함은 전년도 보고서에서 결과와 같다. Fig. 3.38에서는 운반기체 부피유량의 증가하면 체류시간의 감소가 반영되어 입경 감소가 일어난다는 점 등을 반영하고 있다. 예열 온도의 효과를 나타내는 Fig. 3.39의 평균입경의 경우, 경향은 Model 1보다는 Model 2에서 더 좋은 일치를 보이나, 그 정량적인 값은 이차입자의 효과까지를 고려한 수치해석의 결과가 훨씬 큰 결과를 보이고 있다. 입경분포의 표준편차는 일반적으로 Model 1, Model 2, 실험의 순으로 나타난다. 경향은 세 경우 모두 대체로 일치하나 이차입자의 성장을 고려하면 쉽게 말할 수는 없을 것 같다. 실제로 일차입자에서 이차 입자으로의 성장의 이행(transition)은 두 합체 입자의 크기 차가 클수록 더욱 늦게 일어날 것으로 본다. 다시 말하면 같은 크기의 입자가 합체하여 일차입자를 만드는 것 보다 큰 입자와 작은 입자의 합체에 의한 일차입자 성장이 더욱 쉽게 일어날 것이기 때문에

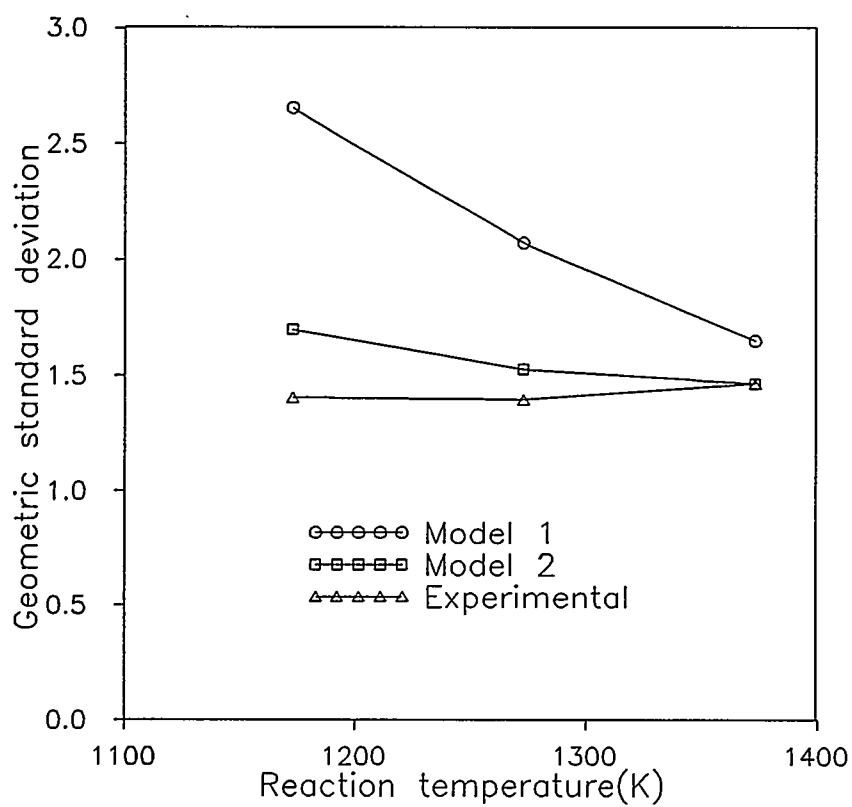


Fig.3.35. The effect of reaction temperature on geometric standard deviation using model 1 and 2 ($T_w=1173K, TiCl_4=0.5mole\%$).

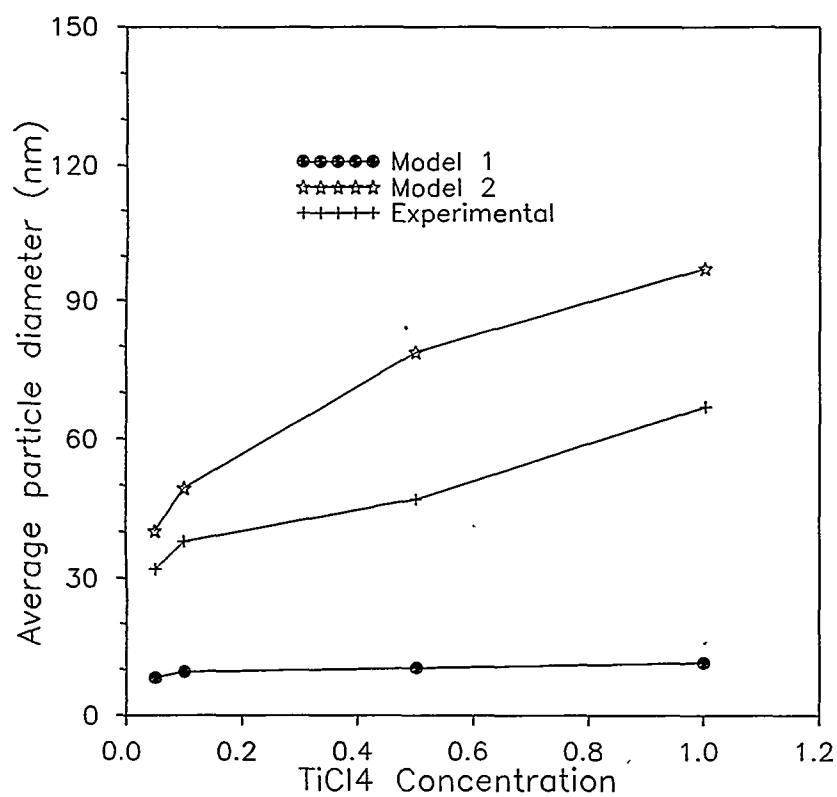


Fig.3.36. The effect of TiCl₄ concentration on average particle diameter using model 1 and 2 ($T_w=1173K$, $TiCl_4=0.5mole\%$, $O_2=49.75mole\%$).

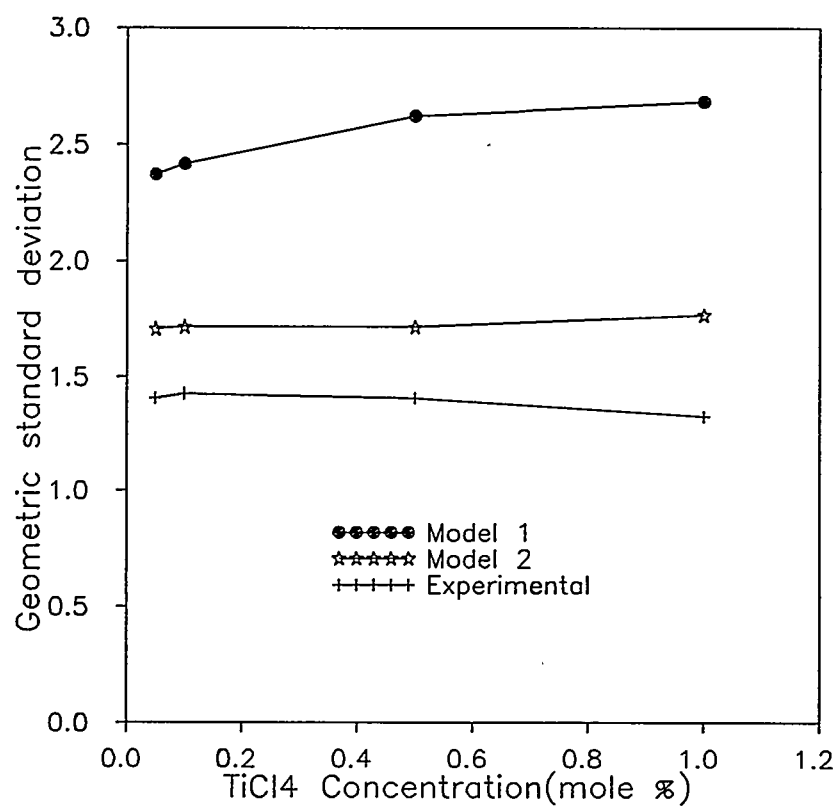


Fig.3.37. The effect of TiCl₄ concentration on geometric standard deviation using model 1 and 2 ($T_w=1173K$, $TiCl_4=0.5mole\%$, $O_2=49.75mole\%$).

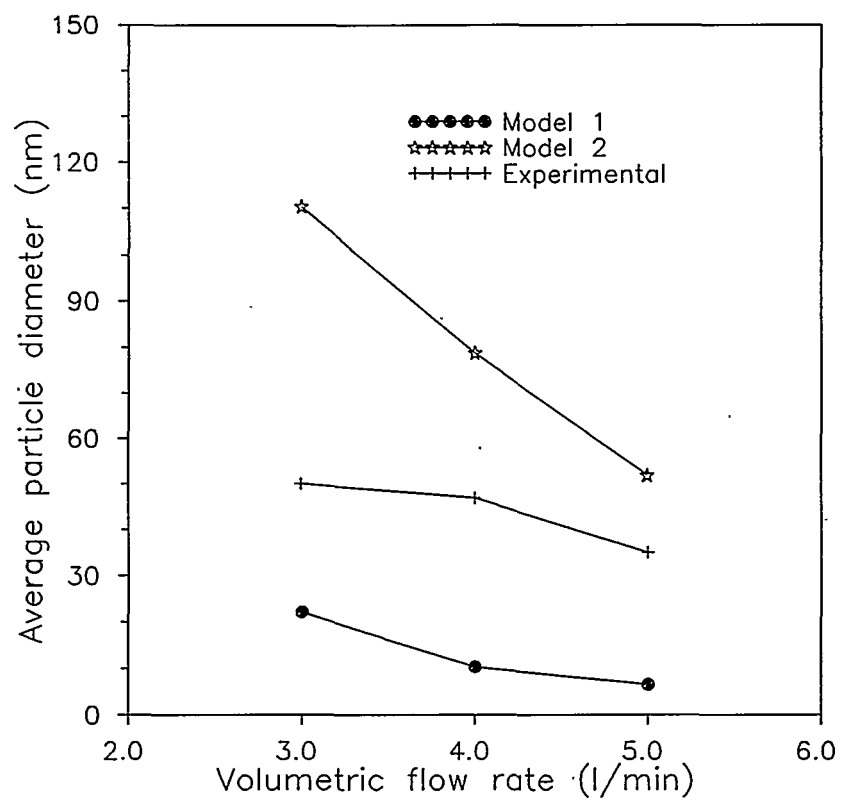


Fig.3.38. The effect of volumetric flow rate on average particle diameter using model 1 and 2 ($T_{in}=1173K, T_w=1173K, TiCl_4=0.5mole\%$, $O_2=49.75mole\%$).

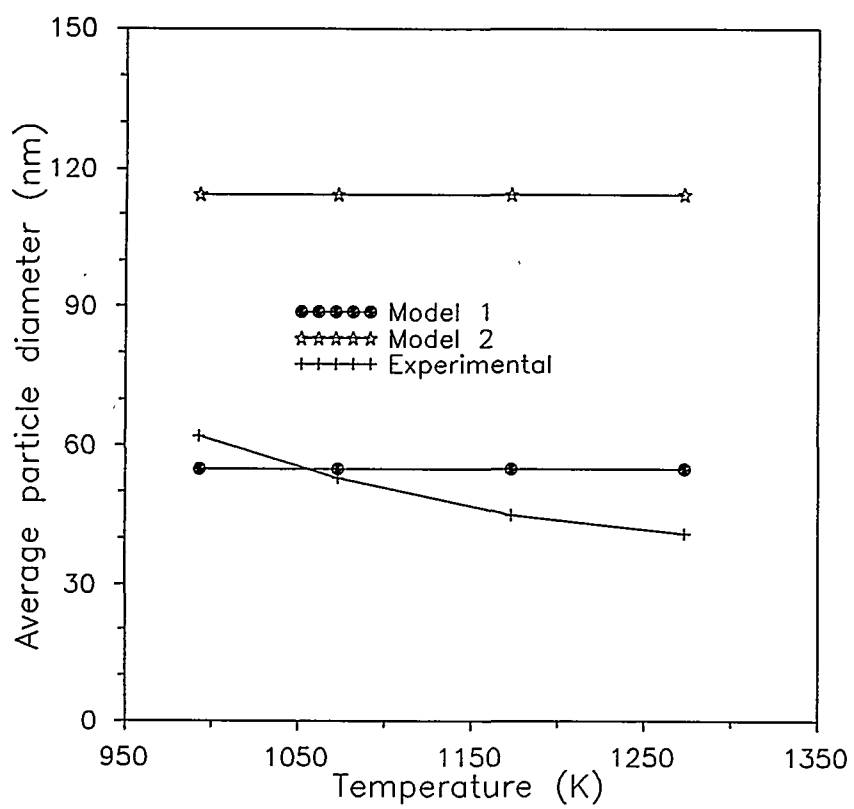


Fig.3.39. The effect of preheating temperature on average particle diameter using model 1 and 2 ($T_w=1173K$, $TiCl_4=0.5mole\%$, $O_2=49.75mole\%$).

이 현상이 일차입자 크기의 분산을 훨씬 줄여 줄 것으로 본다. 따라서 수치해석상의 값이 실제로 상당히 줄어들 것으로 예상되며 실험치가 수치해석의 결과보다 낮은 이유를 설명할 수 있을 것으로 본다.

第 4 章 高級研磨劑用 세륨산화물 製造 研究

第 1 節 概 要

세륨산화물은 주로 陰極管(cathode ray tube, Braun tube)용 유리 및 세륨 연마제의 원료와 촉매등의 소재로 이용되는데, 연간 국내소비량은 1993년을 기준으로 약 2,500톤 이상으로 추정되나, 그 증가량은 관련산업의 발전에 따라 점점 늘어나고 있는 현실이다. 특히 국내 TV 및 personal computer의 급격한 생산량의 증가는 브라운관 유리의 消色劑 및 유리의 表面光澤研磨劑로 이용되는 세륨산화물의 소비량을 증대시켰을 뿐만아니라, 기타 고급 유리제품의 생산량 증가 또한 소비량 증가의 한 원인이 되었다. 이외에 세륨 관련 화합물은 석유화학 분해 촉매 및 水處理劑로도 사용되는데, 향후 관련산업의 발전은 더욱 더 세륨관련화합물 소재에 대한 관심을 고조시킬 것이다.

이와 같은 용도와 소요량을 가진 세륨산화물 및 화합물은 제2장에서 전술한 공정과 방법에 의해 제조되는데, 주로 세륨원소를 많이 함유한 Monazite 및 Bastnasite를 처리하여 얻는다. 그러나 본 연구의 당해년도에는 자원재활용 측면에서 폐세륨연마제 및 모나자이트광 처리시 부산물로 발생된 세륨수산화물을 산침출, 산도조절, 침전생성, 결정화 및 하소(calcination)와 같은 처리공정을 거쳐 세륨산화물을 제조하고자 하였다.

第 2 節 폐 세륨研磨劑로부터 세륨산화물 製造

1. 試料 및 試藥

試料는 Lensmax-Z(상품명)라는 表面光澤研磨劑로서, 삼성코닝(주)에서 TV 브라운관의 연마공정에서 사용하고 난 후 발생된 폐세륨연마제를 사용하였다.

Lensmax-Z의 사용전과 사용후의 성분분석 결과는 Table 4.1에 나타난 바와 같다. Table 4.1에서 보는바와 같이 CeO_2 의 함량은 연마제로 사용전에 비하여 사용후에 현저히 감소한 반면, SiO_2 는 유리연마 가공중 유리표면으로부터 혼입된 실리카 성분에 의해서 3배 정도 증가한 결과를 알 수 있었다.

Table 4.1 Chemical compositions of cerium polishing powder Lensmax-Z before & after using in Sam Sung Corning Co.

(unit : %)

Component Sample	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
Lensmax-Z(before)	6.9	45.0	0.8	2.2	1.1	6.6	9.3
Lensmax-Z(after)	4.6	26.4	0.26	1.3	0.9	9.9	25.4

그리고 본 실험에서 사용한 試藥의 種類와 特性은 Table 4.2에 나타난 바와 같다.

Table 4.2 Chemical reagent used in the experiment

Reagent Name	Chemical formula	Grade	Manufacturer
Cerium Oxide	CeO_2	C.P.	Alfa Chemical Co.
Nitric Acid	HNO_3	E.P.	Junsei Chemical Co.
Sulfuric Acid	H_2SO_4	"	"
Ammonium Sulfate	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	G.R.	"
Hydrogen Peroxide	H_2O_2	E.P.	Oriental Chemical Co.
Sodium Hydroxide	NaOH	"	"
Ammonium Hydroxide	NH_4OH	G.R.	"

2. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에 사용한 實驗裝置로는 Fig 4.1에 나타낸 바와 같은 침출조를 이용하였다. 침출조의 크기는 직경 8.5 cm 및 높이 10 cm 로서 침출용액의 증발을 막기 위한 콘덴서가 부착된 반응기를 이용하였고, 이때 반응온도 및 교반속도는 자석 교반기가 부착된 hot plate를 사용하여 조절하였다. 그리고 침전반응은 비이커에서, 침전물의 하소에 의한 산화물 제조는 muffle furnace에서 행하였다.

實驗方法은 기초실험의 경우 시약급 CeO_2 를 침출반응조에 넣고 일정량의 황산 또는 질산을 가하여 교반하면서 용해시킨후, 여과 건조한 다음 잔사를 칭량함으로써 용해율을 계산하였다. 그리고 응용실험의 경우 폐세륨연마제를 前述한 방법에 의해 용해 및 여과하여 불용성 불순물인 Al_2O_3 및 SiO_2 성분을 제거한 후, 얻어진 용액을 산도조절하여 수산화세륨 침전을 생성시킨 다음 여과하였다. 이를 다시 muffle furnace에서 $850^{\circ}C$ 로 2시간 하소하고 얻어진 산물을 칭량 및 성분조사하여 그 결과를 분석하였다.

3. 實驗結果 및 考察

폐세륨연마제에 함유된 CeO_2 를 효과적으로 침출시키기 위하여 먼저 시약급 CeO_2 를 대상으로 황산에 의한 용해 거동을 살펴보았다. 염산 및 질산만을 사용시에는 잘 용해되지 않았다.

(1) CeO_2 용해시 黃酸濃度の 影響

CeO_2 10gr을 침출조에 넣고 황산용액 200ml 를 가한 후 여기에 다시 28% H_2O_2 10ml 를 첨가하여 환원성 분위기를 조성한다. 이를 교반하면서 반응온도 $110^{\circ}C$ 에서 8시간 동안 반응시켜 얻은 CeO_2 용해의 결과를 Fig 4.2에 황산농도의 변수로 나타내었다.

Fig 4.2 에서 보는 바와 같이 황산농도의 증가에 따라 CeO_2 용해율은 급격

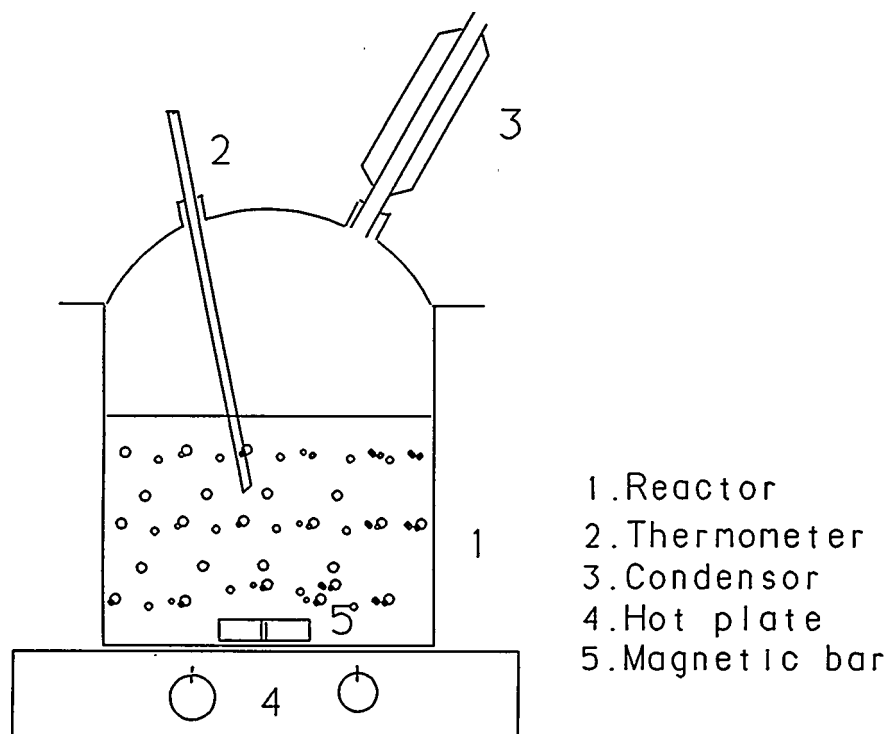


Fig.4.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

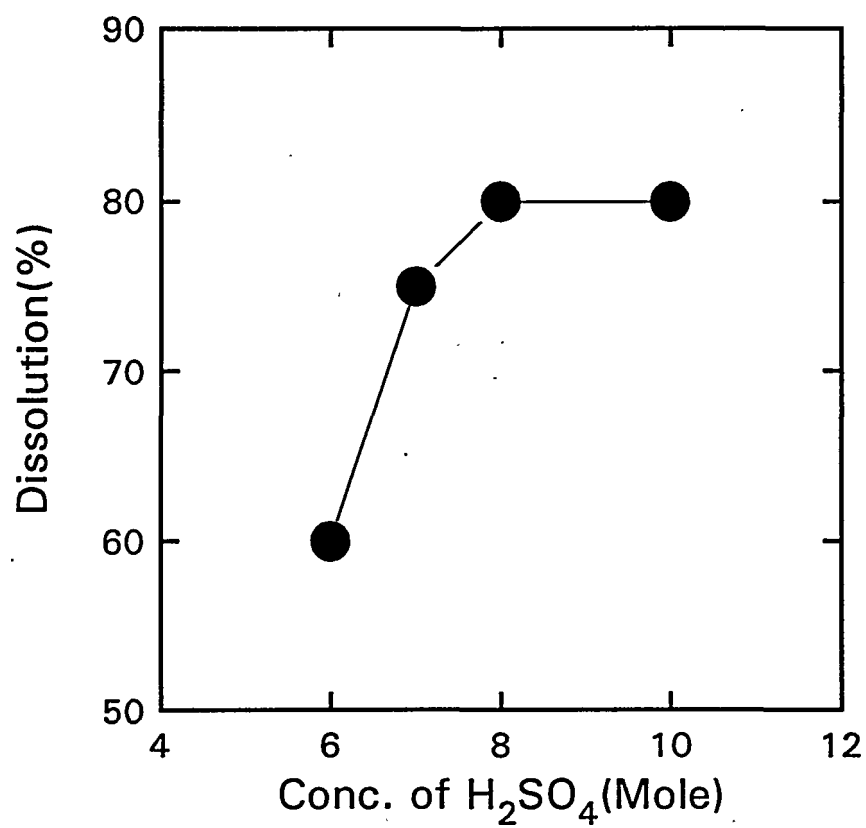
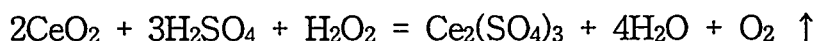


Fig.4.2. Effect of H_2SO_4 concentration for CeO_2 dissolution under reducing atmosphere.

히 증가하는 경향을 보이다가 8M H₂SO₄ 이상에서는 더 이상의 용해율 향상이 없는 경향을 보이고 있다. 이상의 결과로 미루어 보아 CeO₂ 용해시 적절한 황산농도는 8M 정도인 것으로 생각되나, 황산 단독 용해시 용해율이 87% 정도 밖에 되지 않아 완전한 CeO₂의 용해를 위해서는 다른 浸出 試藥의 첨가가 요망됨을 알 수 있다.

황산에 의한 CeO₂ 용해 반응식은 아래와 같이 표시할 수 있는데, 반응식에서 보는 바와 같이 H₂O₂는 강산화 분위기에서 세륨원소의 還元劑로 작용하여 세륨산화물의 용해를 용이하게 해 준다는 사실을 알 수 있었다.



그리고 침출시약으로 황산에 질산을 가하여 CeO₂를 용해하여도 큰 효과가 없어서, 질산 대신에 (NH₄)₂SO₄가 용해된 진한 H₂SO₄ 침출용액으로 CeO₂를 용해하고자 하였다.

(2) 진한 黃酸溶液에 (NH₄)₂SO₄ 添加의 影響

Fig. 4.3 은 (NH₄)₂SO₄ 10gr 이 용해된 진한 황산용액 200ml 에 CeO₂ 10gr 을 가하여 110℃에서 용해시킬때, 황산의 농도 변화가 CeO₂ 용해에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 나타낸 것이다. 환원제로 작용하는 28% H₂O₂ 용액 10ml 는 조금씩 방울상태로 침출용액중에 첨가 되어졌다.

Fig. 4.3 에서 보는 바와 같이 황산농도의 증가에 따라 CeO₂ 용해율은 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었는데, 황산농도 12M 에서는 100% 용해가 이루어졌다. 이상의 결과로 미루어보아, 침출용액중에 (NH₄)₂SO₄의 첨가는 CeO₂ 용해에 매우 효과적이라는 사실을 알았다. 이때 CeO₂ 용해는 다음과 같은 단계별 반응식으로 나타낼 수 있는데, CeO₂가 효과적으로 용해된 이유는 아래 반응식에서 알 수 있는바와 같이 (NH₄)₂SO₄ 첨가에 의한 복합염 생성에 기인한다.[4-1]

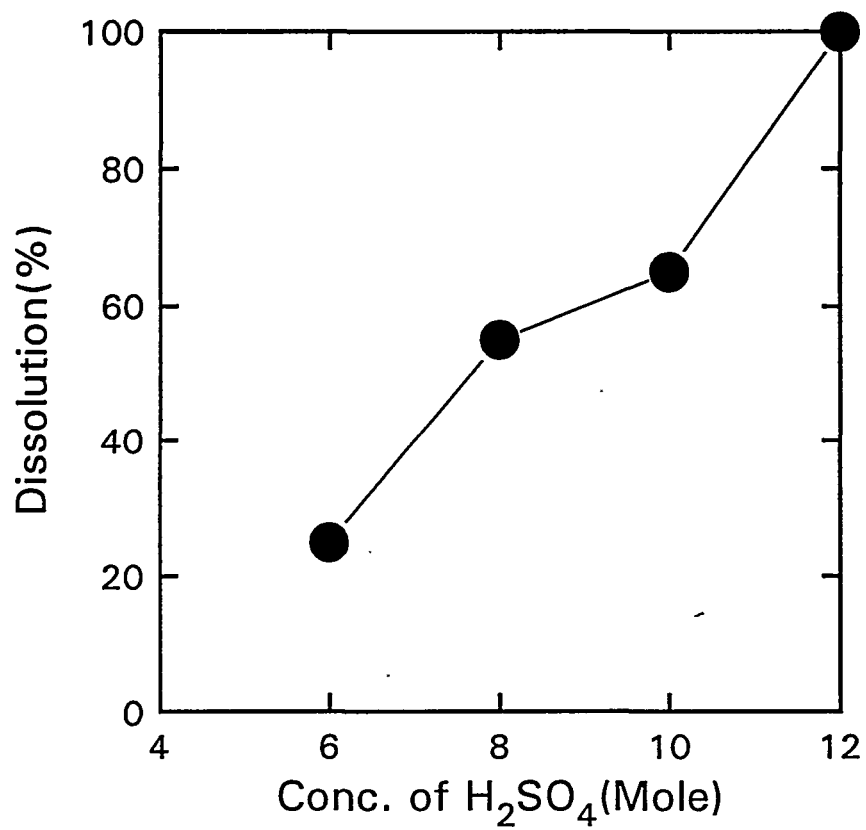
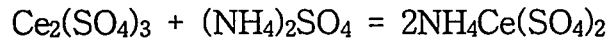
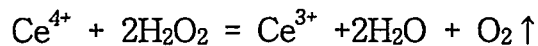
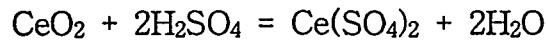


Fig.4.3. Effect of H_2SO_4 concentration for CeO_2 dissolution under adding $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and reducing atmosphere.

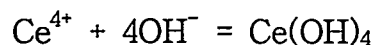
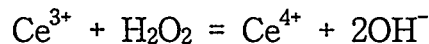


(3) 폐 세륨研磨劑의 處理結果 얻은 產物의 조성

CeO₂ 용해 기초실험 결과를 이용한 폐세륨연마제 중의 희토류원소의 용해는 폐세륨연마제 10gr을 (NH₄)₂SO₄ 10gr이 용해된 12M H₂SO₄ 용액에 가하여 110℃에서 2시간 동안 교반 침출함으로써 행하였다. 이때 환원제로 사용된 28% H₂O₂ 10ml는 침출반응 중 방울상태로 첨가되어졌다.

그리고 침출용액 중에 함유된 불용성 잔사인 SiO₂ 및 Al₂O₃ 등을 제거하기 위하여 固液分離를 행하였다. 그 결과 얻어진 침출모액으로부터 고품위 산화세륨을 얻기 위하여 침출 모액에 NaOH 용액을 가하고 산도를 pH 3.0으로 조절한 후, 약산성 분위기에서 酸化劑로 작용하는 28% H₂O₂ 10ml를 서서히 첨가함으로써 Ce(OH)₄의 선택적 침전을 유도하였다.

이때 침출모액 중에 존재하는 Ce³⁺는 H₂O₂ 산화제에 의해 Ce⁴⁺로 산화되면서 Ce(OH)₄의 선택적 침전이 이루어지는데, 이를 반응식으로 표시하면 다음과 같다.



희토류원소의 산도 변화에 따른 수산화물 생성조건은 용액의 분위기에 따라 다른데, 문헌에 의하면 Table 4.3 과 같다.[4-2]

Table 4.3 의 문헌자료에 의하면 세륨 4가와 3가의 수산화물로의 침전 생성 pH 에 큰 차이가 있을뿐만 아니라, 용액의 분위기에 따라서도 매우 다른바, 바로 이 성질을 이용하여 세륨 원소를 다른 희토류원소들과 분리할 수 있다. 前述한 방법과 반응식에 의해서 얻어진 세륨수산화물의 침전물(세륨 외의 다른 희토류 수산화물도 일부 함유됨)은 850℃에서 2시간동안 하소함으로써

써 산화물 형태로 얻어지는데, 이때 반응식은 다음과 같다.



Table 4.3 Conditions for the formation of rare earth hydroxide according to pH & atmosphere.

Hydroxide \ Atmosphere & Acidity (pH)	NO_3^-	Cl^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}
La(OH)_3	7.82	8.03	7.93	7.41
Ce(OH)_3	7.6	7.41	7.77	7.35
Ce(OH)_4	3.5	3.5	2.96	2.75
Pr(OH)_3	7.35	7.05	7.66	7.17
Nd(OH)_3	7.31	7.02	7.59	6.95
Sm(OH)_3	6.92	6.83	7.40	6.70
Eu(OH)_3	6.82	-	7.18	6.68
Gd(OH)_3	6.83	-	7.10	6.75
Er(OH)_3	6.96	-	6.59	6.50
Tm(OH)_3	6.40	-	6.53	6.21
Yb(OH)_3	6.30	-	6.50	6.18
Lu(OH)_3	6.30	-	6.46	6.18
Y(OH)_3	6.95	6.78	6.83	6.83

앞서 기술한 분리 회수 공정을 거쳐서 얻어진 세륨산화물의 조성은 Table 4.4 와 같은데, Table 4.4 에서 보는바와 같이 세륨원소의 분리회수 조건이 완전하지 않아 일부 희토류 원소가 상당량 포함된 사실을 알 수 있었다.

그리고 폐세륨연마제로부터 분리회수 공정에 의해 제조된 세륨산화물의 품위는 72% 정도이었고 회수율은, 88% 정도에 이른 것으로 조사되었는데, 이와 같은 점으로 미루어보아 고급세륨연마제 소재원료로 이용하기 위하여서는 향

후 좀 더 구체적인 연구가 이루어져야 할 것으로 思料된다.

Table 4.4 Chemical compositions of prepared CeO_2 from the waste abraasive ceria.

(Unit : %)

Components	CeO_2	La_2O_3	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
Content(%)	71.55	5.75	0.47	2.24	0.073	0.16	0.18

第 3 節 모나자이트 副産物(세륨水酸化物)로부터 세륨酸化物 製造

1. 試料 및 試藥

試料는 모나자이트광 처리 결과 副産物 형태로 얻은 불순물이 다량 포함된 세륨수산화물을 사용하였다. 모나자이트광 200gr에 50% NaOH 용액 800ml 를 가하여 반응온도 140℃에서 4시간동안 유지시켜 분해된 모나자이트 mud를 1시간동안 800ml 물로 침출하고 여과한다. 얻어진 침전물에 10N HCl 300ml 를 가하여 침출시켜 여과하면 염화 희토류용액을 얻는다. 염화 희토류용액에 존재하는 U 및 Th를 수산화물로 침전제거한 다음, 얻어진 용액에 KMnO_4 를 산화제로 첨가하여 용액중의 3가 상태로 존재하는 세륨을 4가로 산화시키고 NH_4OH 로 pH를 조절하여 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 상태의 세륨을 얻었다. 이와같은 처리방법으로 얻어진 모나자이트 부산물인 세륨수산화물을 시료로 사용하였으며, 그 성분은 Table 4.5 와 같다.

Table 4.5 에서 보는바와 같이 세륨산화물 함량은 50% 정도이고, 나머지는 기타 희토류와 KMnO_4 로 용액을 산화시에 유입된 망간성분이 대부분인 것으

로 조사되었다. 그리고 세륨수산화물 제조시 세륨을 제외한 기타 희토류원소가 상당량 포함된 것으로 미루어 보아, pH 조절에 의한 세륨수산화물의 분리 회수는 완전하지 않은 것으로 판명되었다.

그리고 본 실험에서는 前述한 Table 4.2 에 나타난 것과 동일한 種類와 特性을 가진 試藥을 사용하였다.

Table 4.5 Chemical compositions of cerium hydroxide obtained by monazite treatment.

(Unit : %)

Components	CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Content	50.05	5.94	1.83	6.40	0.52	0.11
Components	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	SiO ₂	TiO ₂
Content	0.39	0.12	0.03	8.38	0.24	0.02

2. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에서 사용한 實驗裝置는 前述한 Fig 4.1의 장치와 muffle furnace를 이용하였다.

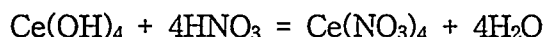
實驗方法은 일정량의 세륨수산화물(모나자이트 부산물) 10gr을 진한 질산으로 용해한 후 적당량의 NH₄NO₃를 가하고 加熱濃縮한 후에 냉각한다. 이때 선택적으로 복합염인 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ · 3H₂O 의 오렌지색 결정이 생성되는데, 이 용액을 固液分離하고, 얻어진 결정을 다시 진한 질산에 溶解, 加熱, 濃縮, 冷却 및 分離操作을 數回反復한다. 이와같이 처리하여 얻어진 결정을 850℃에서 2시간 동안 muffle furnace에서 하소하면 세륨산화물 분말을 얻는다.

3. 實驗結果 및 考察

세륨水酸化物(모나자이트 副産物)을 질산으로 용해한 결과, 얻어진 추출母液中에 함유된 4가 세륨은 NH_4NO_3 와 반응하여 용해도가 적은 ammonium cerium nitrate $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 複合鹽 結晶을 선택적으로 형성한다.[4-30] 이때 다른 희토류원소들은 母液中에 이온상태로 존재하는데, 두세 번 결정화 과정을 반복하면 品位가 높은 세륨화합물을 얻을 수 있다. 본 실험에서는 바로 이와같은 성질을 이용하여 효과적으로 세륨산화물을 얻고자 하였다.

(1) 窒酸濃度の 影響

세륨수산화물(모나자이트 부산물) 10gr을 침출조에 넣고 질산 100ml를 가한후 80°C 에서 2시간동안 교반 용해할때, 질산의 농도 변화가 세륨수산화물의 용해에 미치는 영향을 Fig. 4.4에 나타내었다. Fig. 4.4 에서 보는바와 같이 질산농도의 증가에 따라 모나자이트 부산물인 세륨수산화물의 용해율은 낮은 질산 농도에서 급격히 증가하는 경향을 보이다가, 3M HNO_3 이상의 농도에서는 용해율의 증가가 둔화되는 경향을 나타내고 있다. 그리고 8M HNO_3 에서 모나자이트 부산물이 거의 100% 용해되는 결과로 미루어 보아, 그 이상의 농도 증가는 무의미한 것으로 판단된다. 그러나 세륨을 복합염 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 결정 형태로 회수하고자 할 경우, 진한질산에서 복합염의 용해도가 적은 성질을 이용하기 때문에, conc. HNO_3 25ml로 80°C 에서 10분간 완전히 용해하여 후처리의 결정화를 쉽게하는 것이 더 바람직할 것이다. 일반적으로 金屬水酸化物은 약산에 쉽게 용해되는 것으로 알려져 있으나, 모나자이트 부산물인 세륨수산화물의 경우, 진한질산 농도에서 용해가 이루어진다는 사실은 세륨산화물의 용해가 용이하지 않은 점과 기타원소가 상당량 함유되어 있는 것에 기인할 것으로 思料된다. 질산에 의한 세륨수산화물의 용해 반응식은 아래와 같이 표시할 수 있다.



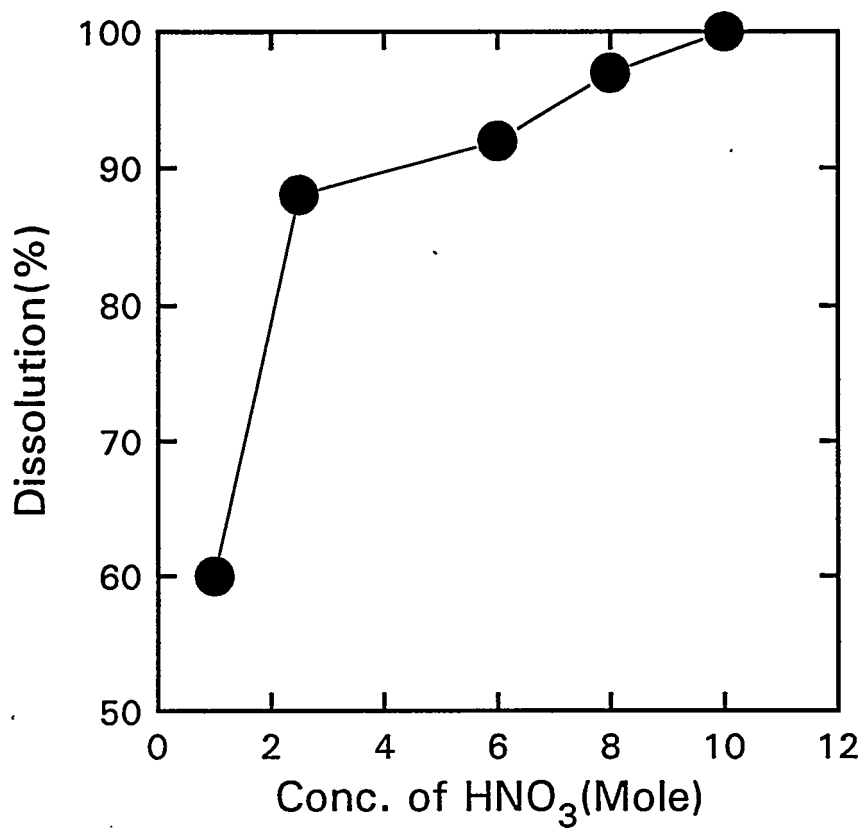


Fig.4.4. Effect of HNO₃ concentration for Cerium hydroxide obtained by monazite treatment.

(2) 세륨結晶産物 製造時 NH_4NO_3 添加量이 미치는 影響

세륨산화물은 모나자이트 부산물인 세륨수산화물 10gr에 25ml conc. HNO_3 을 가하여 80°C 에서 용해하고, 다시 일정량의 NH_4NO_3 을 첨가하여 결정화시킨 다음, 얻어진 결정산물을 여과 및 하소함으로써 제조하고자 하였다.

Table 4.6은 위에서 설명한 방법에 의해 1차 결정화시켜 제조할때, NH_4NO_3 첨가당량의 변화가 산물의 조성에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

Table 4.6 Chemical compositions of crystallized product obtained by adding NH_4NO_3 through 1st stage-crystallization.

(Unit : %)

Elements Eqv. of NH_4NO_3	CeO_2	La_2O_3	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Y_2O_3	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3
1.0 (5.0gr)	53.3	8.1	1.5	4.6	0.17	3.1	1.7	0.94
1.5 (7.5gr)	53.4	7.6	1.6	5.5	0.26	5.1	1.7	0.95
2.0 (10gr)	57.1	8.9	1.4	4.5	0.11	2.9	2.1	0.92

Table 4.6에서 보는바와 같이 CeO_2 의 함량은 원시료에 비하여 NH_4NO_3 첨가 당량의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나, 다른 희토류원소 및 불순물성분들의 함량 변화는 일정한 경향이 없다. 특기할만한 사실은 희토류를 제외한 불순물 원소중 가장 많이 함유된 망간 함량의 감소인바, 이와같은 결과는 상당히 바람직스럽다.

이와같은 사실로 미루어보아 NH_4NO_3 첨가에 의한 단 한번의 분별결정 (fractional crystallization)으로 세륨회수는 효과적이지 못하다는 점을 알았는데, 좀 더 고품위 CeO_2 를 얻기 위해서는 반복적인 결정화가 이루어져야 할 것이다.

세륨수산화물을 질산으로 용해한 다음, 얻어진 용액에 NH_4NO_3 를 가하여

암모늄 복합염으로 결정화시킬때 반응식은 아래와 같다.



그리고 결정화 결과 얻어진 산물의 열분해에 의한 세륨산화물 제조시 하소(calcination) 반응식은 다음과 같다.



(3) 세륨結晶産物 製造時 結晶化回數가 미치는 影響

前述한 실험방법에 의해서 세륨結晶産物 제조시 NH_4NO_3 添加量을 2當量(10gr)으로 고정하고, 다만 再結晶化回數만 변화시켜 얻은 산물의 분석 결과를 Table 4.7에 나타내었다.

Table 4.7 Chemical compositions of crystallized product obtained by adding NH_4NO_3 through multistage-crystallization.

(Unit : %)

Elements Stage of crystallization	CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	57.1	8.9	1.4	4.5	0.11	2.9	2.1	0.94
2	60.3	5.8	0.8	3.1	0.08	2.5	2.2	0.52
3	77.1	3.5	0.46	1.9	0.06	2.0	1.8	0.27

Table 4.7 에서 보는바와 같이 CeO₂의 함량은 복합염 결정화회수가 반복됨에 따라 계속해서 증대되었으나, 다른 희토류 및 불순물 원소들의 함량은 오히려 감소되는 경향을 나타내었다.

이와같은 결과로 미루어보아 NH_4NO_3 첨가에 의한 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

복합염으로 結晶化가 반복되면, 세륨성분을 제외한 모든 원소들을 제거할 수 있어 高品位 세륨산화물을 제조할 수 있다. 다만 結晶化回收가 증대되면 세륨산화물의 품위를 향상시킬 수 있으나, 전체 세륨성분의 회수율은 오히려 감소하므로 품위와 回收率을 고려하여 結晶化回收를 결정하여야 한다. 4회의 복합염 결정화 과정을 거쳐서 얻어진 세륨산화물의 품위는 78%이었다.

이상의 기초실험 결과로 미루어볼때 폐 세륨研磨劑 및 세륨수산화물(모나자이트 處理의 副產物)로부터 세륨 산화물의 제조는 前述한 방법에 의해서 가능하였지만, 分離回收한 세륨酸化物の 品位가 높지 않으므로 基礎實驗結果를 이용하여 지속적인 연구개발이 이루어져야만이 高品位 세륨酸化物の 製造가 가능할 것이다.

第 5 章 結 論

본 과제에서는 金屬酸化物 微粉體 중 超微粒 金屬 酸化物(TiO_2 , Al_2O_3) 및 稀土類 酸化物(CeO_2)의 2가지 粉末을 대상으로 이에 대한 技術을 開發하고자 하였다. 이러한 金屬酸化物들의 製造技術開發에 대한 今年度 研究의 結論은 다음과 같다.

1. 超微粒 金屬酸化物 製造研究

1) 超微粒 金屬酸化物 製造

금속염화물 증기와 산소가스를 기상에서 반응시켜 입자크기가 0.1 미크론 (100nm)이하인 초미립 금속산화물 분말을 제조시 입자크기, 입도분포 조절 및 실용화를 고려하여 단위시간 당 생성되는 초미립 분말의 양을 증가 시키기 위한 여러 가지 反應界에서 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 초미립 TiO_2 분말 제조시 H_2O 의 농도가 증가 함에 따라 생성되는 초미립 분말의 평균입자크기가 19nm까지 작아 졌고, 크기 분포는 불균일 해지는 것을 알 수 있었다. 생성된 분말 중의 결정형 분석 결과 루틸형의 함량이 최고 54%인 분말이 제조됨을 알 수 있었다.

(2) $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 초미립 TiO_2 분말 제조시 일정한 반응조건에서 H_2O 와 TiCl_4 의 몰비가 증가함에 따라 생성된 분말의 평균입자크기가 19nm까지 감소하였고, 크기분포 또한 매우 균일한 분말이 제조 되었다. 생성된 분말의 결정형 분석 결과 루틸형의 조성이 최대 28%인 분말이 제조 되었다. 이러한 결과로부터 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 초미립 분말을 제조하는 것이 $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 분말을 제조하는 것보다 작고 균일한 초미립 분말을 제조 할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 동일한 조건에서 반응물질의 농도를 2.0 mole% 까지 증가시켜도 초미립 분말을 제조할 수 있는 중요한 결과를 알 수 있었다.

(3) 실용화를 고려하여 산소대신 공기를 사용하여 $\text{TiCl}_4\text{-Air-H}_2\text{O}$ 반응계에서 초미립 분말 제조 실험을 수행하여 $\text{TiCl}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 반응계에서 얻은 결과와 유사한 결과를 얻었다. 또한 일정한 조건에서 반응물질의 농도를 2배로 증가시 입자크기가 커지지 않고 단위시간 당 초미립 분말의 생성량만 2배로 증가되는 중요한 결과를 얻었다.

(4) Al_2O_3 제조 실험은 시료를 연속적으로 주입하며 반응물질의 농도 변화 및 체류시간의 변화에 대한 실험을 수행하였다. 반응물질의 농도가 증가 함에 따라 생성된 분말의 입자크기가 15nm에서 35nm까지 증가하였고, 체류시간이 감소함에 따라 분말의 결정형이 무정형 및 α 형과 γ 의 혼합형인 분말을 제조 할수 있었다.

2) 超微粒 金屬酸化物의 表面處理

초미립 분말의 표면특성을 친수성에서 소수성으로 전환시키고 분산특성을 조사하기 위해 초미분체의 표면처리 실험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(1) 초미립 이산화티탄과 공업용 butanol로 autoclave를 이용하여 esterfication 하여 소수화로 표면처리실험을 수행하였으나 소수화 전환이 용이치 않았다.

(2) 유기물 표면처리제인 isopropyl tristearyl titanate, methyltrichlorosilane 및 stearic acid 와 유기용제인 hexane, ethanol, toluene, acetone 및 benzene 를 사용하였다. 초미립 TiO_2 분말은 독일 Degussa社의 제품인 P25 와 본 연구에서 제조한 것을 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

가. 유기 용제당 5 wt%의 표면처리제를 사용하는 것이 표면처리시 양호한 결과를 나타냈고 그이하 에서는 고체 및 액체를 용해하는데 시간이 오래 걸려 비효율적이였다. 표면처리제의 농도가 5wt% 보다 높을 시는 친유화도의 증가도 미약하고, 건조·증발 후 표면처리된 분말을 파쇄하는 데 시간이 걸리고 점성이

생겨 파쇄자체가 안되는 경우도 있었다.

나. methanol을 사용한 친유화도 측정시에는 각종 표면처리제 중 hexane 를 용해제로 사용시, 다른 용해제보다 농도의 증감에도 불구하고 비교적 높은 친유화도를 나타냈다. 그러나 표면처리제로 stearic acid를 사용시에는 용해제로서 acetone과 hexane을 사용할 때 모두 같은 친유화도 값을 나타냈다.

다. 본 연구에서 제조한 초미립 TiO_2 분말을 TTS, silane 및 stearic acid로 표면처리 할 때도 메탄올 소비량에 의한 친유화도 측정 값이 P25와 같은 경향을 보였다. 또한 이때 표면처리한 초미립분말을 IR분석시 같은 결과를 얻었다.

라. 초미립이산화티탄을 소수성 표면처리 할 때 여러가지 종류의 유기물 표면처리제 중 silane을 hexane에 5wt%로 용해하여 소수화처리시, 가장 양호한 즉 100% 분산성을 나타내었고 순백색의 색깔이 나타나는 것을 확인하였다.

3) 超微粒 金屬酸化物 粒子生成 모델

금년도 연구에서는 지난 해의 입자성장 모델, 즉 기상 반응기에서의 $TiCl_4$ 산화반응에 의한 TiO_2 초미립자의 생성과 성장에 대한 모델을 더욱 다듬어 입자 성장에서 핵생성 속도와 응축 현상을 함께 고려하여 Model 2를 완성하고 모델의 완성도를 높히면서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Model 2의 경우가 Model 1의 경우에 비해 입자 성장을 촉진하였으며 이는 monomer의 존재를 상당기간 인정하여 얻어진 응축성장의 결과임을 밝혔다.

(2) 역시 Model 2의 응축 성장은 입자의 크기 분산도를 줄여 실험에서의 결과에 근접함을 보여 주었다.

(3) 일차입자에서 이차입자로의 성장으로 가는 이행 현상은 반응기 후반에 나타나는 것으로 보인다. 이는 두 입자 간의 소결 합체의 수행 여부에 의해 이루어지는 데 체류시간이 이를 결정하였다.

(4) $TiCl_4$ 의 농도, 반응온도가 입자 성장에 영향을 주었으며, 반응물의 예열온

도는 입자 성장에 큰 영향이 없었다.

(5) 일차입자까지의 성장에 있어 같은 조건에서 큰 입자와 작은 입자 간의 충돌이 두 큰 입자의 충돌에 비해 더욱 쉽게 일어나 일차입자 크기의 분산도를 감소시키는 데 기여하는 것으로 보인다.

2. 高級 研磨劑용 세륨산화물 製造研究

本 研究에서는 폐 세륨研磨劑 및 세륨水酸化物(모나자이트 처리 副産物)을 酸浸出, 酸度調節 및 分別結晶化 處理하여 選擇的 沈澱物을 生成시킨 다음, 이를 하소함으로써 高品位 세륨산화물을 製造하는 조건들을 研究調査하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) CeO_2 10gr 을 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10gr 이 용해된 12M H_2SO_4 침출용액 200ml 에 넣고 H_2O_2 10ml 를 가하여 110°C 에서 반응시키면 세륨산화물은 거의 100% 용해되었다.

2) CeO_2 용해의 기초실험과 동일한 조건으로 폐세륨연마제를 침출 시키면, 폐세륨연마제 중의 희토류원소들은 대부분 용해되었다.

3) 폐세륨연마제의 침출결과 얻어진 용액을 pH 3.0 으로 조절하고, 산화제로 H_2O_2 를 가하여 생성된 침전물을 하소하면 함량 72%의 CeO_2 산물이 얻어진다. 이때 폐세륨연마제로부터 CeO_2 회수율은 88% 이었다.

4) 세륨수산화물(모나자이트 부산물) 10gr에 Conc. HNO_3 25ml를 가하여 80°C 에서 10분간 반응시키면 세륨수산화물은 완전히 용해되었다.

5) 세륨수산화물의 침출결과 얻어진 용액으로부터 세륨원소를 복합염 형태의 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 회수시, NH_4NO_3 첨가량은 2당량이 적절하였다.

6) 복합염 결정화 회수가 증가하면 증가할수록 CeO_2 의 품위는 계속 향상되었으나, 오히려 회수율은 감소되는 경향을 보였다. 이때 4회의 결정화 과정을 거쳐서 얻어진 CeO_2 의 품위는 78%이었다.

REFERENCES

- 1-1. Rice, R.W, AiChE 36:481(1990)
- 1-2. 日本化学會, 超微粒子-科學と應用, 學會出版center(1985)
- 1-3. Kuhn, W.E., Ultrafine Particles, Wiley(1908)
- 1-4. 長崎誠三, 超微粒子, 超微粒子編輯委員會(1984)
- 2-1. Friedlander, S.K., Smoke, Dust and Haze, Wiley, New York(1977)
- 2-2. Hinds, W.C., Aerosol Technology, Wiley, New York(1982).
- 2-3. Mullin, J.W., Crystallisation, CRC press, Ohio(1972)
- 2-4. Pratsinis, S.E., H.Bai, P.Biswas, M. Frenklah and S. Mastrangelo,
J. Am. Ceram. Soc., 73, 2158(1990).
- 2-5. Pankrats, L.B., Sture, J.M., and Gokcen, N.A., Thermodynamics data
for minral Technology, U.S. Bureau of Mines Bulletin 677.(1984)
- 2-6. Suyama, Y., K. Ito and A. Kato, J. Inorg. Nucl. chem., 37, 1883(1975)
- 2-7. Suyama, Y. and A. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 59, 146(1976).
- 2-8. Suyama, Y. and A. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 68, 154(1985).
- 2-9. Morooka, S., T. Yasudake, A. Kobata, K. Ikemisu and Y. Kato, Int.
Chem. Eng., 29, 119(1989)
- 2-10. Kobata, A., K. Kusakabe and S. Morooka, AiChE, 37, 347(1991).
- 2-11. Okuyama, K., J. Jeung, Y. Kousaka, H. Nguyen, J. Wu and R.C.
Flagan, Chem. Eng. Sci., 44, 1369(1989).
- 2-12. Okuyama, K., R. Ushio, Y. Kousaka, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld,
AiChE, 36, 409(1990).
- 2-13. Komiyama, H., T. Kanai and H. Inoue, Chem. Soc. Japan, 1283(1984).
- 2-14. Kirkbir, F., and H. Komiyama, Chem. Soc. Japan, 791(1988).
- 2-15. Akhtar, M. K., Y. Xiong and S. E. Pratsnis, AiChE, 37, 1561(1991).

- 2-16. Akhtar, M. K., S. Vemury and S. E. Pratsnis, *AiChE*, 40, 1183(1994).
- 2-17. Wu, M.K., R.S. Windeler, C.K. Steiner, T. Bors, and S.K. Friedlander,
Aerosol Sci. Technol., 19, 527(1993)
- 2-18. S. K. Friedlander, R. S. Windler, and A.P. Weber, *Nanostructured
Material*, 4, 521(1994).
- 2-19. Z.B.: *Rare Earth Industry in China, Hydrometallurgy*, 9, 205(1982)
- 2-20. C.J. Baroch, M. Smutz and E.H. Olson: *Mining Engineering*, 315(1956)
- 2-21. Van E. Shaw : U. S. Bureau of Mines, RI-5475 (1959)
- 2-22. J.S. Berber, V.E. Shaw, A.C. Rice, R. E. Lindstrom and D. J. Bauer :
U. S. Bureau of Mines, RI-5599 (1960)
- 2-23. J. M. Drobnick : U. S. Patent 3,575,678, 1987
- 2-24. T.G. Lenz and M. Smutz : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 621(1968)
- 2-25. T.C. Dweno and M. Smutz : *J. Inorg. Nucl.Chem.*, 30, 1617(1968)
- 2-26. *New Application Technologies of Rare-Earths*, CMC(1985)
- 2-27. H. Ohmori, J. Shibata, M. Sano and S. Nishimura: *J. Japan
Inst. Metal*, 51, 645(1987).
- 2-28. J. Shibata, M. Sano and S. Nishimura : *J. Japan Inst. Metals*,
51,749(1987)
- 2-29. N. Saeki, M. Imai, T. Honda and K. Shimizu : *Proc. Soc. Chem.
Eng., Japan*(1988)
- 2-30. I. Komasaawa, K. Hisada : *Proc. Symp. Solv. Extra., Osaka*(1987)
- 2-31. N. Takahashi, I. Asano : *Symp. 69th Committees (Materials
Processing and Applications)*(1988)
- 2-32. Y. Minagawa, K. Kojima, T. Kaneko, Y. Yamaguchi and T.
Niwa : *Proceedings of Oslo Symp.*, 1982
- 2-33. A. Ohga, Y. Hirashima and Shiokawa : *J., Proc. Symp. Solv.*

Extra., Tokyo(1985)

- 2-34. L. K. Duncan : "Cerium Oxide for Glass Polishing", Glass Industry, 44, 387(1970).
- 2-35. R. V. Horrigan : "Rare Earth Compounds" (1981)
- 2-36. L. Rayleigh : "Polishing", Trans.Opt. Soc., 19, 38(1917).
- 2-37. E. Thomson : "The Mechanism of Optical Polishing", J. Opt. Soc. Amer. Rev. Sci. Instrum., 6, 843(1922).
- 2-38. G. T. Beilby : "Reserches on polishing Surface", Trans. Opt. Soc., 9, 22(1907)
- 2-39. G. O. Rawstron : " The Nature of Polishing Glass Surface", J. Soc. Glass Tech., 42, 253(1958).
- 2-40. I.V. Grebentschikov : "The Superficial Properties of Glass", Keramisteklo, 7, 36(1931)
- 2-41. A. Kaller: "Zur Poliertheorie des Glasses", Silikattechnik, 7, 380(1956)
- 2-42. D. C. Cornish, J.M. Watt : "The Mechanism of Glass Polishing", A Report Presented at the Symposium on the Surface Chemistry of Glass, Am. Ceramic Soc. Meeting, Wash. D. C. (May 11, 1966)
- 2-43. W. L. Silvernail, N. J. Goetzinger : "The Mechanism of Glass Polishing", Glass Industry, Vol.52, No.4, pp.130-152, 172-175
- 2-44. L. K. Duncan : U. S. Pat., No. 3 (May 21, 1974) p. 233, 812
- 2-45. Qin Shuncheng : "Technology for the Preparation of Rare Earth Polishing Powder", Rare Earth Research Institute General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing China, (1993)
- 2-46. Fredrick C. Nonamaker : United State of America, 特許出願公告, 昭 43-24517.
- 2-47. Davison Specialty Chemical Co. of W. R. Grace Co. (A Grace

Subsidiary) : Technical Bulletin

- 2-48. Cataloges of Cercoa Co. : 1365 N. Killian Drive-Lake Park, Florida
U. S. A.
- 2-49. Ibid. 95, p. 73
- 3-1. Stockham, J.D. and Fochtman, E.G., Particle Size Anaysis, Ann Arbor
Science, Michigan(1978).
- 3-2. Kolthoff, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd Ed.(1936)
- 3-3. 장희동, 임영웅, 정진기, 강태원, 심건주, 한국자원연구소 보고서,
KR-94(C)2-6(1994).
- 3-4. Yeom, S.M., S.H. Lee and K.H. Kim, J. of the Korean Ceramic Society,
32, 37(1995)
- 3-5. Yoo, J.Y.: Preparation Methods for Ceramic Powders, KINITI technical
report No. 75(1992).
- 3-6. Reynolds, W.C., "STANJAN-Interactive Computer Program for Chemical
Equilibrium Analysys", Dept. Mech.Eng., Stanford Univ.(1987).
- 3-7 荒川正文.最新粉體の材料設計,p.393(1988)
- 3-8 日化,No.7,p.1285 - 1290 (1973)
- 3-9 U.S patent 4,098,758(1978), 및 日本 特開昭 平1-153529(1989)
- 3-10 日本 特公開(A) 平3-258861(1991)
- 3-11 D.Hotza,O.Sahling,P.Greil,Hydrophobic of Aluminium Nitride
Powder, J. of Materials Science, Vol.30, No.1, Chapman &Hall,(1995)
- 3-12 H.van Olphen, Clay Colloid Chemistry,John Wiley & Sons,(1963)
- 3-13 3-1 ibid, p95
- 3-14 Degussa,Technical Bulletin pigments, No. 56, p.37
- 3-15 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1.3, John Wiley
& Sons,p.352,(1978)

- 3-16 日本 特開昭 平1-153529(1989)
- 3-17. Brock, J. R., 'Simulation of Aerosol Dynamics' in Theory of Dispersed Multiflow, Mayer, R. E. ed., Academic Press, New York (1983)
- 3-18. Wu, J.J. and Flagan, R.C., J. Colloid and Interface Sci., 123, 339(1988)
- 3-19. Wu, J.J., Nguyen, H.V., Flagan, R.C., Okuyama, K. and Kousaka, Y., J. AIChE, 34, 1249(1988)
- 3-20. Lee, K.W. and Chen, H. and Gieseke, J. A., Aerosol Sci. and Technol., 3, 53 (1984)
- 3-21. Kim, S. G. and Brock, J. R., J. Appl. Phys., 60, 509 (1986)
- 3-22. Pratsinis, S. E. and Kim, K. S., J. Aerosol Sci. (1989)
- 3-23. Kim, K. S. and Pratsinis, S. E., Chem. Eng. Sci., 44, 2475 (1989)
- 3-24. Kim, S. G., HWAHAK KONGHAK, 27, 784 (1989)
- 3-25. Gosman, A. D., Launder, B. E., Reece, G. J., 'Computer-Aided Engineering Heat Transfer and Fluid Flow', Wiley, New York (1985)
- 4-1. Moeller, T., Kremers ; H.E. Chem. Rev., 37, 97(1945)
- 4-2. Quang S.; Chemistry of Rare Earths, Henan Science and Technology Publishing House, China, 208(1993).
- 4-3. Ibid No. 4-2, p87

研究報告 KR-95(C)-19

金屬酸化物 微粉體 製造 및 活用 研究

1996년	2월	일	인쇄
1996년	2월	일	발행

발 행 소 : 대전광역시 유성구 가정동 30
재단법인 한국자원연구소

발 행 인 : 강 필 중

인 쇄 : 태 영 문 화 사