

Basic Zirconium Sulfate 의 제조와 그 열분해 거동

석상일 · 정하균 · 주명희 · 박도순

한국화학연구소 무기체2연구실

(1990년 2월 17일 접수)

The Preparation and Thermal Decomposition of the Basic Zirconium Sulfate

Sang-II Suck, Ha-Kyun Jung, Myung-Hee Joo and Do-Soon Park

Inorganic Research Lab. 2, KRICT

(Received February 17, 1990)

요 약

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 H_2SO_4 를 $90^\circ C$ 로 유지된 수용액 중에서 반응시켜 basic zirconium sulfate 를 제조하였다. 반응이 완료된 용액의 pH 는 0.2이었고, 용액중 미 반응 Zirconium 의 양은 약 10%이었는데 암모니아수로 pH 를 1.4로 조절하여 zirconium 의 완전한 침전화가 가능 하였다.

그러나 pH 를 조절하여 얻어지는 침전물은 basic zirconium sulfate 와 zirconium hydroxide 의 혼합물이었다.

그리고 pH 1.4에서 얻어진 침전물을 열분석(DT-TGA), 적외선 분광분석, X-선 회절분석 그리고 SO_3 분석 등을 통하여 열분해 거동을 조사하여 최적 하소 조건을 찾았다.

그 결과, $250^\circ C$ 이하에서 흡착수 및 결정수는 제거되고, $600^\circ C$ 정도에서 sulfate 의 85%가 분해된 후 $850^\circ C$ 에서 완전히 분해되었다. 분해된 ZrO_2 는 무정형에서 준안정 정방정상을 거쳐 $1000^\circ C$ 에서 전부 단사정 ZrO_2 로 전이하였다.

ABSTRACT

The basic zirconium sulfate was prepared from $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and H_2SO_4 in the $90^\circ C$ aqueous solution.

The pH and amount of unreacted zirconium in the solution that reaction had completed was 0.2 and 10%.

As the pH was increased to 1.4 by NH_4OH the resulting precipitates were the mixtures of the basic zirconium sulfate and the zirconium hydroxide although the precipitates were recovered completely

The thermal decomposition behavior of this sample has been examined by thermal analysis(TG-DTA), X-ray diffraction study, infrared spectroscopy and sulfur analysis.

As a result, it was found that the precipitates have perfectly been decomposed at $850^\circ C$ accompanying to the release of a molecule of water below $250^\circ C$ and 85% sulfate at about $600^\circ C$. The thermally decomposed products were initially amorphous phase, which were become metastable tetragonal phase with increment of temperature and finally transformed to the stable monoclinic phase at $1000^\circ C$.

1. 서 론

구조용 및 기능성 재료로서 주목받고 있는 ZrO₂ ceramics의 원료분말은 일반적으로 Zircon 광으로부터 얻어지고 있다.

Zircon 광으로부터 고순도 ZrO₂를 얻는 데는 sodium zirconyl silicate process^{1,2)}, potassium fluozirconate process³⁾, calcium zirconyl silicate process^{4,5)}, 등의 방법으로 중간화합물로 분해시킨 후 산처리하여 만든 용액을 Zirconium hydroxide의 형태로 침전시켜 하소하여 ZrO₂ 분말을 얻고 있다.

그러나 이 방법으로 고순도 ZrO₂를 얻기 위해서는 침전시키기 전에 미리 별도의 복잡한 정제공정이 필요하다.

최근 우리는 별도의 불순물 정제과정 없이 basic zirconium sulfate 침전법으로 Zircon 광으로부터 고순도 ZrO₂를 제조할 수 있었다⁶⁾.

이것은 basic zirconium sulfate가 매우 낮은 pH에서도 침전이 생성되므로 주요 불순물인 Fe, Al, Ti, Si 등이 용액중에 그대로 남아 있을 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 시약급 ZrOCl₂ · 8H₂O로 basic zirconium sulfate를 제조하였으며, 그때 용액중에 미반응으로 남은 zirconium ion이 암모니아수로 pH를 증가시킬 때 어떤 형태로 침전되는가를 조사하고, 얻어진 침전물의 온도변화에 따른 열분해거동을 조사하여 최적 하소 조건을 알아보았다.

이울리 일분해 된 분말의 X-선회절분석을 행하여 ZrO₂의 결정상전이를 조사하였다.

2. 실험 현

2.1. 실험 방법

칭량된 ZrOCl₂ · 8H₂O(독일 Merck사) 분말을 beaker에서 탈이온수와 함께 약 1시간 교반하여 완전히 녹인 다음, 착화학적 방법으로 zirconium을 분석하여 zirconium-sulfate비가 5:2가 되도록 진한 H₂SO₄(Yakuri Pure Chemical Co.LTD)을 서서히 가하면서 교반시켜 혼합용액을 만들었다.

이 용액이 든 beaker를 항온조에 넣고 가온하여 용액의 온도가 90℃에 이르렀을 때 90℃ 이상으로 가온되어있는 증류수로 희석한후 1 NH₄OH로 pH를 조절하였다.

이때 생성되는 침전용액을 약 1시간 교반시킨 후 여과

및 수세하여 105℃로 유지된 oven에서 2시간 건조하였다.

2.2. 분석

2.2.1. 열분석

Basic zirconium sulfate의 온도에 따른 무게변화를 Dupont 9900의 열중량 분석기로 측정하였다. 측정은 상온에서 1000℃까지였고, 50ml/min의 공기를 흘리면서 승온 속도는 10℃/min, 시료량은 약 20mg을 사용하였다. 아울러 Dupont 9900 시차 주사 열분석기로 온도에 따른 열 변화량을 측정하였다.

2.2.2. 적외선 분광 분석

pH 변화에 따라 얻어진 basic zirconium sulfate와 250, 450, 500, 800℃에서 각 1시간 열처리한 분말의 SO₃기의 변화거동을 조사하기 위하여 shimadzu model 435의 적외선 분광 분석장치를 이용하여 1800cm⁻¹~300cm⁻¹의 파수범위에서 측정하였다.

측정용 시편은 IR 용 mortar에 KBr와 시료를 잘 혼합하여 600kg/cm²의 압력으로 성형하여 만들었다.

2.2.3. X-선 회절 분석

Basic zirconium sulfate의 precursor와 250, 400, 500, 750, 1000℃에서 각 1시간 열처리 한 분말의 결정상을 분석하기 위하여 CuKα, Ni filter를 써서 50kV, 25 mA 하에서 주사속도 5°/min, 주사범위는 2θ=15-60°에서 X-선 회절 분석을 하였다.

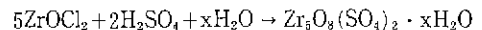
사용한 기기는 Phillips사의 PW/710형 X-선 회절 분석장치이다.

2.2.4. SO₃ 분석

pH에 따라 얻은 basic zirconium sulfate 중의 SO₃양과 250, 400, 450, 500, 600, 750, 800℃에서 각 1시간 열처리한 것의 SO₃양을 Fisher sulfur analyzer model 475로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 basic zirconium sulfate 제조
ZrOCl₂와 H₂SO₄를 반응시켜 얻은 침전물은 다음 반응식에 따라 생성되는 것으로 보고 되었다⁷⁾.



침전이 얻어진 후의 용액의 pH는 0.2인데 이때의 용액 중 zirconium의 양을 분석한 결과 Table 1에 나타낸 바

Table 1. Effect of pH on the Zirconium Weight Loss.

pH	Zirconium loss (wt%)
0.2	9.47
0.6	1.75
1.0	0.22
1.4	0
1.8	0

와 같이 Zr^{+1} ion의 손실이 9.47 wt%인 것으로 보아 $Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ 로의 전환율이 약 90%인 것으로 생각된다.

그런데 Sulfate의 양을 zirconium에 대해서 증가시키도 전환율은 거의 변화가 없지만 암모니아수로 pH를 조금 올리면 Zirconium 손실이 급격히 떨어지고 pH 1.4에서는 zirconium 손실이 0으로 될을 알 수 있다.

pH 0.2에서 침전으로 전환되지 않는 zirconium이 pH를 증가시키에 따라 어떤 형태로 침전되어 있는가를 알기 위하여 각 pH에 따라 얻어진 침전생성물의 적외선 분광 분석을 행하여 그 결과를 Fig.1에 나타내었다.

$1630cm^{-1}$ 에서 나타나는 흡수피크는 흡착수 등에 의한 H-OH 굽힘진동에 의한 것으로 생각되며 $1400cm^{-1}$ 에서 나타나는 흡수피크는 Zr-OH에 굽힘진동에 의한 것

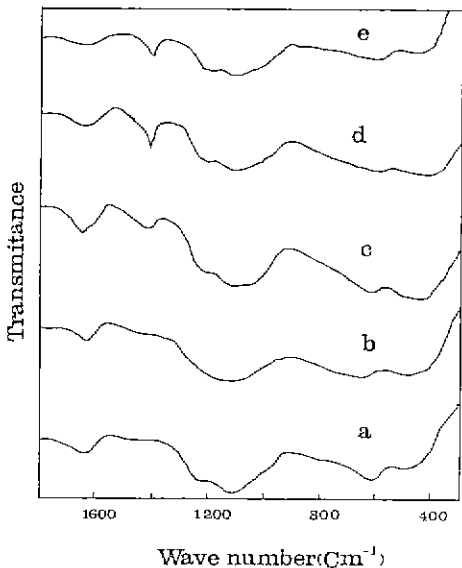


Fig.1 Infrared spectra of the basic zirconium sulfate obtained at pH (a) 0.2, (b) 0.6, (c) 1.0, (d) 1.4, (e) 2.0.

으로 판단된다.

pH가 0.2-1.4로 증가됨에 따라 낮은 pH 0.2에서는 나타나지 않는 $1400cm^{-1}$ 피크가 pH 1.0, 1.4에서 나타내고 있는데 이것은 zirconium hydroxide만의 적외선 분광 분석에 나타나는 결과¹⁴⁾와 일치한다.

pH가 증가되어 혼합되는 zirconium hydroxide 양이 많아지면 단위무게당 SO_3 의 양은 줄어들 것이므로 이것을 확인하기 위하여 pH를 조절하지 않는 것과 pH 0.6, 1.0, 1.4에서 얻어진 침전물을 $250^\circ C$ 에서 1시간 열처리하여 흡착수 및 결정수를 제거한 분말을 sulfur 분석기로 분석하여 그 결과를 Fig 2에 나타내었다.

pH가 0.2에서 1.4로 증가함에 따라 SO_3 유효량은 감소하고 있는 것으로 보이 미반응된 zirconium은 NH_4OH 적하로 pH를 증가시키에 따라 zirconium hydroxide 형태로 침전되어 basic zirconium sulfate에 혼합되는 것으로 생각된다.

따라서 basic zirconium sulfate 공정을 거쳐서 고순도 ZrO_2 를 얻을 때는 불순물 함유 정도와 zirconium의 손실을 고려하여 적당한 점을 찾는 것이 중요할 것이다.

3.2. Basic zirconium sulfate의 열분해 거동

$ZrOCl_2$ 와 H_2SO_4 가 수용액 중에서 반응하여 생성된 basic zirconium sulfate 침전 분말의 온도에 따른 분해 거동을 알기 위하여 pH 1.4로 조절한 시료에 대해서 일중량 및 시차주사 열분석을 행하여 그 결과를 Fig.3, 4에 나타내었다.

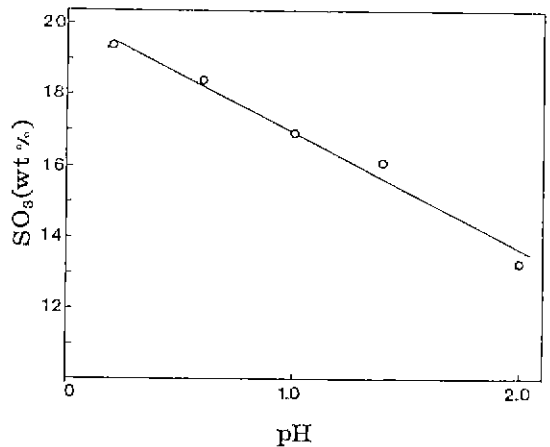


Fig.2 SO_3 value of the powders obtained at pH 0.2-1.4.

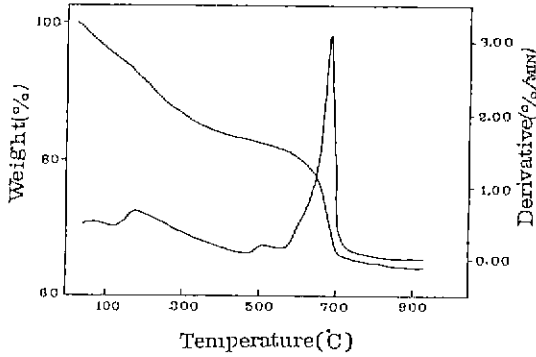


Fig. 3 TG & DTG curve of the basic zirconium sulfate obtained at pH 1.4

Fig. 3의 열중량 변화를 보면 50-600°C에서 비교적 완만한 무게 감소와 600-700°C에서 급격한 무게감소의 두 개의 영역으로 크게 나눌 수 있다.

Taichi Sato et. al⁸⁾이 보고한 Zirconium hydroxide 만의 열분해에 대한 열중량 무게 감소에서는 50-220°C에서 급격한 무게 감소를 보이고 그 이후의 온도에서는 무게가 거의 일정한 것으로 보아 흡착수 및 zirconium hydroxide에 관련된 결정수는 250°C이하에서 전부 분해를 알 수 있다

그러나 600°C까지 완만한 무게 감소가 지속되는 것으로 코아 basic zirconium sulfate에 결합된 sulfate의 ligand 결합형태가 ZrO-OZr 사이에 sheet로 끼어 결합되어 있는 것과 ZrO에만 결합되어 있는 두가지 형태인 것으로 추정된다

이것은 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 를 수열처리하여 얻은 $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ 를 열분해하면 sheet 형태로 이중다리 결합을 하고 있는 OH기는 600°C까지도 견딘다는 보고⁹⁾와 유사한 결과인데 Fig. 4에 나타낸 시차 주사 열분석 결과를 보면 500°C 및 700°C 근방에서 큰 흡열 피크가 관찰되고 있는데 이것은 앞에서 가정한 바와 같이 ZrO에만 결합되어 있는 ligand가 1차로 분해되고 ZrO-OZr 사이에서 이중으로 결합되어 있는 ligand는 700°C에서 분해되는 것으로 생각된다.

그러나 그 구조에 대해서는 보다 자세한 연구가 필요하다.

110°C와 250°C에서 나타나는 시차 주사 열분석의 흡열 피크는 흡착수 및 결정수의 분해에 의한 것으로 생각된다.

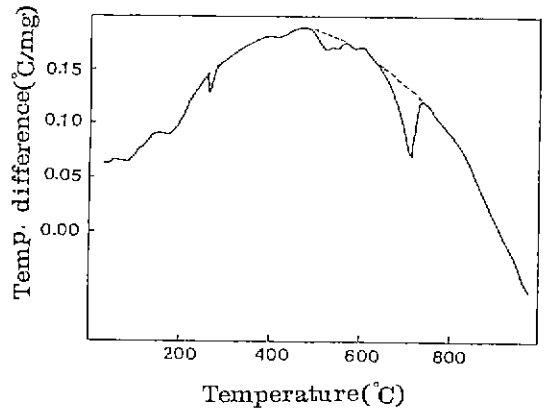


Fig. 4 DTA curve of the basic zirconium sulfate obtained at pH 1.4.

그런데 일정한속도로 온도를 올리지않고 고정된 온도에서 1시간 열처리한 Fig. 5의 적외선 분광분석 결과를 보면 열중량 분석과는 다르게 500°C이하의 낮은 온도에서도 SO_3 에 의한 흡광피크로 판단되는 $1100cm^{-1}$ 근처의 피크가 급격히 줄어들고 있다.

그래서 precursor를 250°C, 450°C, 500°C, 800°C에서

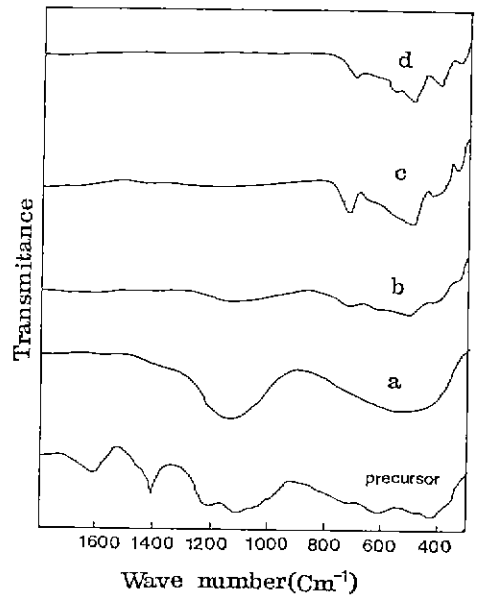


Fig. 5 Infrared spectra for the materials derived from the basic zirconium sulfate heated at (a) 250°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 800°C for 1hr.

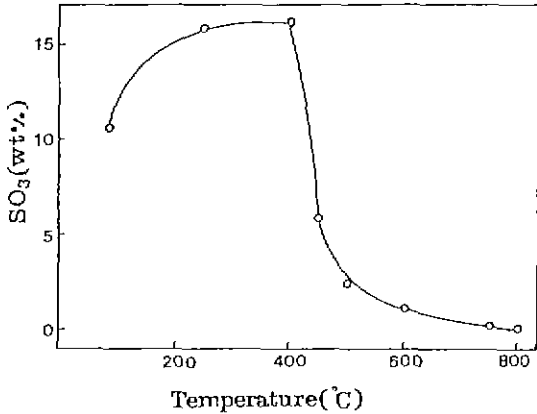


Fig. 6 SO₃ value of the powders heated at various temperature for 1hr.

각 1시간 열처리한 분말 중에 남아있는 SO₃ 함량의 정량적인 변화를 알아보기 위하여 sulfur 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

450°C까지는 함유된 흡착수 및 결정수의 분해로 단위무게당 SO₃ 함량이 최대로 증가하다가 400-500°C에서 약 85.1%의 SO₃가 급격히 열분해되고, 그 이후에는 완만한 함량 감소를 보이고 있다.

이러한 SO₃의 분해거동으로 보아 basic zirconium sulfate의 중간체를 거쳐 그 열분해로 응집성이 적은 미립의 ZrO₂ 분말을 얻기 위해서는 400-500°C에서 1차로 비교적 긴시간 그리고 850°C에서는 짧은 시간 열처리를 행하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

Fig. 6의 적외선 분광분석 결과에서도 어느 정도 알 수 있지만, 열분해된 생성물은 산화물 형태의 ZrO₂로 석출되는데 그때의 결정상을 알기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다.

Fig. 7에 나타낸 X-선 회절 분석결과를 보면 precursor 및 250°C에서 1시간 열처리한 시료는 무정형의 전형적인 회절 패턴을 보이고 있으며, 400°C 1시간 열처리한 시료는 정방정상 ZrO₂의 회절패턴을 나타내고 있는데 이것으로 보아 앞의 시차 주사 열분석 결과에 나타난 300°C에서의 예리한 흡열피크는 무정형에서 정방정상으로의 구조전이에 의한 것으로 판단된다.

그러나 500°C, 750°C에서는 정방정상이 trace로 나타나다 1000°C에서 전부 단사정 ZrO₂구조로 전이하고 있는데 이것은 R. C. Garvie¹⁰⁾가 보고한 결정립이 임계크기 이

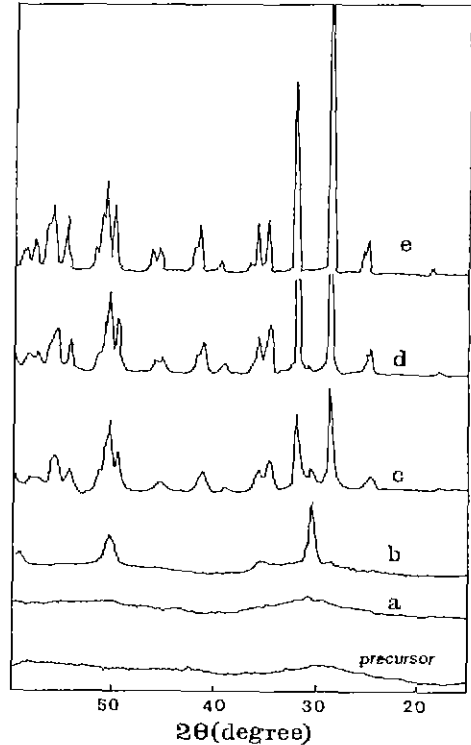


Fig. 7 XRD patterns of the powders heated at (a) 250°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 750°C, (e) 1000°C for 1hr.

상으로 증가되어 단사정 구조로 모두 전이한 것으로 판단된다.

4. 결 론

ZrOCl₂와 H₂SO₄를 mole 비 5 : 2로 첨가한 후 pH를 0.2-1.4로 조절하여 basic zirconium sulfate를 제조하고, 그 열분해 거동을 살펴본 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

1) pH 0.2에서의 basic zirconium sulfate로의 전환율은 약 90%인데 pH를 1.4로 증가시키면 미반응된 zirconium의 완전 회수는 가능하였지만 zirconium hydroxide 형태로 침전되어 basic zirconium sulfate에 혼입되었다.

2) pH 1.4에서 인어진 침전물의 열분해는 H₂O, OH⁻가 250°C이하에서 1차 제거되고 2차로 400-600°C에서 SO₃의 85%가 급격히 분해된 후 850°C에서 완전히 분해

되는 것으로 보아 basic zirconium sulfate 의 열분해로 ZrO_2 을 제조하기 위해서는 500°C 정도에서 긴 시간 850°C 에서 짧은 시간 열처리 하는 것이 좋을것으로 판단되었다.

3) basic zirconium sulfate 의 열분해에 의해 생성된 ZrO_2 의 결정상은 준안정상 ZrO_2 를 거쳐서 1000°C에서 전부 단사정 ZrO_2 로 변화였다.

REFERENCES

1. H.S. Choi and E.O. Lilge, "Fritting Characteristics of Zircon Sand at Low NaOH to $ZrSiO_4$ Ratio," *J. Kor. Inst. Metals*, **4** (4) 103-108 (1986).
2. P.R. Menson, J.M. Juneja and T.S. Krishnan, "Decomposition of Zircon by Soda Ash Sintering Process," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (6) 635-636 (1980).
3. P.B. Chakravarti and J. Baneryee, "Production of Potassium Fluozirconate and Zirconium Oxide from Travancore Zircon," *J. Sci. Ind. Res.*, **12B**, 389 (1953).
4. J.M. Juneja, T.S. Krishnan and C.M. Paul, "Preparation of Commercial Grade Zirconium Oxide(Zirconia) by Lime Sintering of Zircon," *Tans. Ind. Inst. Met.*, **26** (5) 59-64 (1973).
5. 막도순, 주명희, 석상일, 정하균, "Zircon 활용에 관한 연구(II)," 과학 기술처 특정 연구 사업 개발보고서 (1987).
6. R.A. Schoonlaub, et al., U.S. Patent 2.721, 117 (1955).
7. R.H. Nielsen and R.L. Govro, "Zirconium Purification Using a Basic Sulfate Precipitation," U.S. Bur. Mines Report Invest 5214 (1956).
8. T. Sato, F. Ozawa, T. Nakamura, H. Watanabe and S. Ikoma, "Thermal Decomposition of Zirconium Hydroxide," *Thermochim Acta*, **34** (2) 211-220 (1978).
9. F. Gareth R. Gimblett and A. Hussain, "Influence of Thermal Treatment on the Porosity and Surface Characteristics of Basic Zirconium Sulfate," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **43**, 187-194 (1988).
10. R.C. Garvie, "Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystalline Size Effect," *J. Phys. Chem.*, **69** (4) 1238-43 (1965).