

## $K_2Ti_6O_{13}$ whisker의 제조 공정에서 Potassium 및 Flux 성분의 회수

이 철 태 · 이 진 식 · 오 치 훈 · 김 영 명\*

단국대학교 공과대학 화학공학과, \*한국자동차 부품기술연구소  
(1996년 9월 2일 접수, 1996년 10월 4일 채택)

### Recovery of Potassium and Flux Component in the Production Process of $K_2Ti_6O_{13}$ Whisker

Chul-Tae Lee, Jin-Sik Lee, Chi-Hoon Oh, and Young-Myoung Kim\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea.

\*Korea Automotive Tech. Inst., ChungChongnam-do, 333-910, Korea.

(Received September 2, 1996, Accepted October 4, 1996)

**요 약 :** 공업용  $TiO_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $K_2MoO_4$ 를 출발원료로 사용하여 소성법과 용제법에 의해 육티탄산칼륨 섬유를 합성하였다. 소성법의 경우 비등수로 처리한 후의 여액이 pH 9 이상의 알칼리성이 되므로 적절한 중화 처리가 필요하였으며, 칼륨 성분의 회수는 미량이므로 회수한다는 것이 경제적으로 부적합하였다. 또한 용제법의 경우 초생상 10g을 100ml로 10번 처리하였을 때 용제인  $K_2MoO_4$  중 Mo성분이 96.1%, K성분이 91.8%가 회수되었다.

**Abstract:** Potassium hexatitanate whisker was effectively prepared with calcination and flux method by using industrial  $TiO_2$ ,  $K_2CO_3$  and  $K_2MoO_4$  as the starting materials. When it was synthesized by the calcination method, the filtrate after boiling water treatment was required a neutralization, as the pH of filtrate was higher than 9. Because K component was very small, recovery of K component was not economically suitable. In case of flux method, flux was recovered 96.1% of Mo component and 91.8% of K component at  $K_2MoO_4$  for 10th treatment in boiling water of 100ml to 10g.

#### 1. 서 론

육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 섬유는 터널 구조를 이루고 있어서 매우 안정할 뿐 아니라 기계적 강도, 내열성 및 수지와의 복합성이 좋기 때문에 강화·보강재, 마찰재, 열저항 및 단열재, 필터 재료, 내알칼리재료, 촉매기질재료 등 많은 용도를 갖는다[1]. 특히 기존에 자동차 브레이크용 마찰재로 사용되고 있는 석면이 폐암, 석면침착증 등을 일으키는 발암물질로서 인체에 치명적인 독성물질이므로 선진국에서 사용이 금지됨에 따라 자동차 브레이크용 마찰재로 사용되는

석면의 대체 물질로 육티탄산칼륨 섬유가 가장 주목을 받고 있다[2-4].

이러한 육티탄산칼륨 섬유의 합성을 위한 여러 가지 방법이 제안되어 있으나[5-9] 경제적으로 대량생산에 가장 적합한 방법은 소성법과 용제법이다. 이 가운데 소성법의 경우 공정이 단순하고 공업적으로 비교적 단섬유의 제조가 용이하나 해섬처리 공정에서 발생하는 여액에 대한 적절한 처리 방안이 검토되어야 할 것이다. 또한 용제법은 용제를 이용해서 효율적으로 단결정 섬유를 성장시키는 방법으로  $TiO_2$ 와  $K_2CO_3$ 에 용제를 첨가하여 일정 온도에서 가열용융 반응시

켜 로냉 또는 섬유 식출 개시 온도까지 서냉 후 냉수 또는 비등수에서 용제를 용해 제거시켜서 티탄산칼륨 섬유를 합성하는 방법으로 다른 방법들에 비해 균일하고 긴섬유상을 얻을 수 있으며, 용제의 양을 조절함으로 육티탄산칼륨만의 단상이 얻어지게 하여 그 수율을 높일 수 있는 장점이 있으나 추가적인 용제의 비용이 필요하다는 단점이 있다. 그러나 용제의 분리 및 회수의 문제가 해결될 수 있다면 공업적으로 매우 효율적인 생산 방법이 될 것이다.

저자들은 이미 전보[10]에 시약을 이용하여 용제법에 의해 육티탄산칼륨 섬유의 합성을 시도하였고 그 결과 이 육티탄산칼륨 섬유를 성공적으로 제조할 수 있었다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 이 용제법의 경우 사용된 용제의 추가 비용 때문에 공정의 실용화를 위해서 용제의 회수는 반드시 연구 검토되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 출발 원료를 대량생산에 적합한 공업용 시약으로 TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 그리고 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>를 사용하여 합성하고 용제법에서 용제의 회수 방안을 조사하였으며, 아울러 소성법에서 사용된 칼륨의 회수 여부 및 그 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 시료 및 실험

### 2.1. 출발 원료

소성법과 용제법으로 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>을 합성할 때 출발 원료는 전보[10, 11]의 경우 모두 1급 시약을 사용하였으나 실제 상용화의 과정에서 필요한 칼륨 및 용제의 회수를 위해서는 모든 원료를 분석용 시약으로 사용하는 것은 적당치 못하다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 소성법과 용제법을 이용한 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 제조 실험을 상용화의 측면과 연관지어 모든 원료를 공업용으로 대체하였으며, 전보[10, 11]에 조사된 합성 조건을 적용하여 그 적절성 여부를 시약으로 사용한 경우와 비교 검토하였다.

Table 1은 사용된 공업용 TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 그리고 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 화학분석치다. 용제로 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>만을 사용한 것은 전보[10]의 연구 결과 경제성 측면에서나 실험 결과 측면에서 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>보다 더 나은 결과를 나타냈기 때문이다.

### 2.2. 칼륨 및 용제의 회수 실험

칼륨 및 용제의 회수 실험을 위해 초생상을 10배

**Table 1.** Chemical Analysis of Sample TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

#### (a) Industrial TiO<sub>2</sub>

Comp.	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	93.93	2.41	2.16	1.05	0.45

#### (b) Industrial K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Comp.	K <sub>2</sub> O	Fe	K	Cl
%	67.52	0.43	0.0028	0.0026

#### (c) Industrial K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

Comp.	K <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>
%	40.74	48.55	2.66	1.29

증가시켜서(1batch에 500~600g의 초생상을 제조) 제조하였으며, 이 전체량에서 일정량 씩 분취하여 칼륨 및 용제 회수 실험을 진행하였다.

그리고 해섬처리 후에 발생하는 여액의 농도는 AA를 사용할 경우 Na 등의 방해 이온으로 인해 그 결과가 정확하지 않은 관계로 ICP(PSX-18, Baird)를 이용하여 분석하였으며, 해섬처리 후에 발생하는 여액에 대한 pH를 알아보기 위하여 pH meter(ORION 520A)를 사용하여 pH를 측정하였다.

### 2.3. 비색 측정[12]

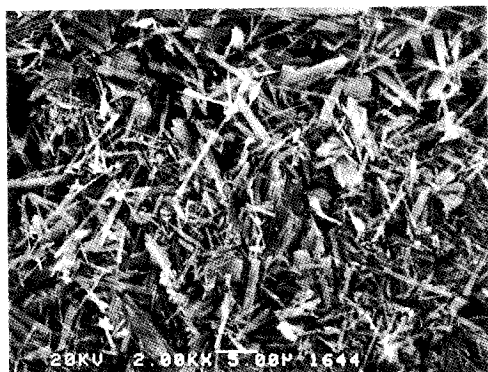
색도의 측정은 단순 색도차 또는 단일 색도차를 계산하는 아담스-니켈슨(Adams-Nickerson)의 색도 공식을 근거로 하였으며, 이때 사용된 기기는 Beckmann Spectrometer(DU70)을 사용하였고 해섬처리 후의 여액을 검액으로 하여 정하였다. 이를 위해 먼저 미리 세제를 사용하여 잘 닦고 물로 잘 씻어 준 증장 10mm 흡수셀을 검액으로 2회 씻어 준 다음 검액을 채워 흡수셀의 표면을 깨끗이 닦은 다음 물을 바탕 시험액으로 하여 10분할법의 선정 파장표의 각 파장에서 검액의 투과율(%)을 측정하였다. 그리고 색도 표준액을 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 및 50.0ml를 각각 정확히 취하여 100ml용량 플라스크에 넣고 물을 넣어 정확히 100ml씩으로 하여 검액과 같은 방법으로 흡수셀에 옮기고 물을 바탕 시험액으로 하여 10분할법의 선정 파장표의 각 파장(nm)에서 각각의 농도별 색도 표준액의 투과율(%)을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

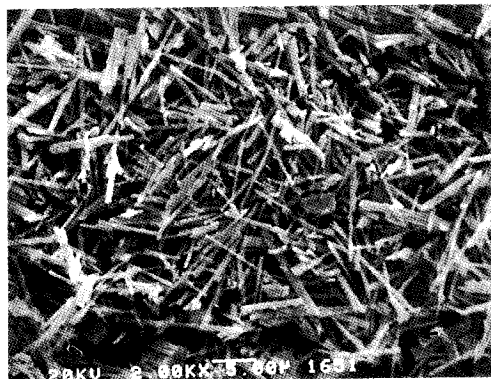
#### 3.1. 소성법 및 용제법에 의한 $K_2Ti_6O_{13}$ whisker의 합성

##### 3.1.1. 소성법에 의한 $K_2Ti_6O_{13}$ whisker의 합성

소성법에 의한  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 합성은 전보[11]의 시약을 사용해서 합성한 조건을 그대로 적용하여 실험하였다. 반응 온도  $1100^{\circ}C$ , 반응시간 5시간,  $K_2O$ 에 대한  $TiO_2$ 의 몰비 4.5로 합성하였을 경우 출발원료를 시약으로 사용한 전보[10, 11]의 경우와 마찬가지로 6티탄산칼륨의 섬유를 얻을 수 있었으나 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 섬유상 결정의 발달은 시약용을 사용한 것에 비해 매끄럽지 못하다. 이는 본 실험에 사용한



(a)



(b)

Fig. 1. Scanning Electron micrographs of (a) initial product and (b) product after boiling water treatment synthesized by calcination method. (Fixed cond.;  $TiO_2/K_2O=4.5$ , Rx. temp.:  $1100^{\circ}C$ , Rx. time: 5hrs).

공업용  $TiO_2$ 가 페인트 안료용인 까닭에  $TiO_2$ 의 품위가 93% 정도로 시약의 99%보다 더 낮은데 있다. 즉 6%에 이르는  $ZrO_2$ 를 비롯한 첨가물들로 인해서 결정화에 지장을 미치므로 섬유상 표면에 이들 물질에 의한 또 하나의 표면반응 등이 존재하기 때문으로 사료된다.

##### 3.1.2. 용제법에 의한 $K_2Ti_6O_{13}$ whisker의 합성

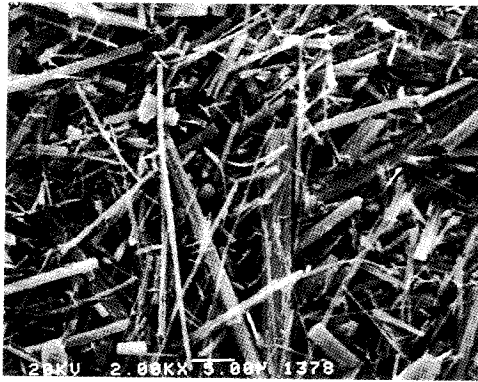
전보[10]의 시약으로 합성한 조건에 따라 용제법에 의해  $K_2Ti_6O_{13}$ 을 제조할 때  $K_2O$ 에 대한  $TiO_2$ 의 몰비 6.0 그리고  $K_2O$ 와  $TiO_2$ 의 혼합물에 대한 flux의 몰비를 4.0으로 하여 반응 온도와 반응시간을 조절하여 초생상을 합성하였다.

용제로 시약용  $K_2MoO_4$ 를 사용하는 경우 반응 온도는  $1000\sim 1100^{\circ}C$ , 반응시간은 5시간이 적절한 것으로 조사되었다. 이 결과에 따라 시료를 공업용으로 대체한 경우도  $K_2Ti_6O_{13}$  제조시 반응 온도를  $1050^{\circ}C$ 와  $1100^{\circ}C$ 의 두 경우에 대해 반응시간을 변화시키며, 그 영향이 섬유상 결정화에 미치는 바를 조사하였다. Fig. 2는  $1050^{\circ}C$ 에서 합성하였을 때의 전자현미경 사진이다. Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼  $1050^{\circ}C$ 의 온도 조건에서는 반응시간을 5시간으로 합성한 경우가 3시간으로 합성한 경우보다 훨씬 바람직한 것을 알 수 있다. 그러나  $1100^{\circ}C$  경우는 3시간의 조건이 더욱 바람직함을 알 수 있으며, 5시간의 조건은 섬유상 결정화가 지나쳐 오히려 판상의 결정 형태가 많이 나타나 고온에서의 지나치게 긴 시간 동안의 반응은 결정화에 오히려 좋지 못함을 알 수 있다. 따라서 반응 온도  $1050^{\circ}C$  경우 반응시간 5시간이 바람직하나, 반응시간  $1100^{\circ}C$ 의 경우 반응시간 3시간이 바람직한 조건임을 알 수 있다. 따라서 반응 온도를  $1100^{\circ}C$ , 반응시간을 3시간으로 하여 합성하였다.

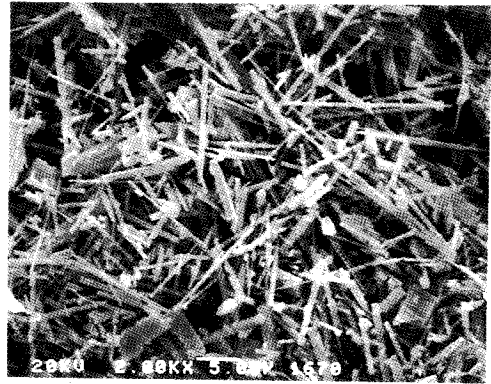
이상의 결과로 볼 때 시약으로 합성한 경우보다 순도가 낮은 공업용시약을 사용하여 합성할 때 소성법을 사용할 경우 합성조건에 큰 영향을 미치지 않았으나 용제법으로 합성할 경우에는 시약을 사용한 경우보다 반응시간이 줄어든 것을 알 수 있다.

#### 3.2. 소성법에 의해 제조된 $K_2Ti_6O_{13}$ whisker에서 칼륨의 회수

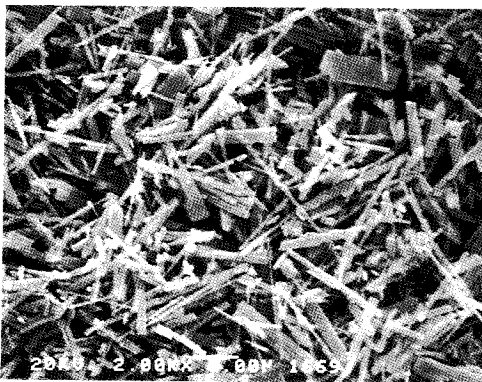
해설처리는  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 섬유상을 제조할 때 소성 후 얻어지는 뭉쳐진 형태의 초생상에서 섬유상을 분리하고  $K_2Ti_6O_{13}$  이외의  $K_2Ti_4O_9$  등에서 칼륨을 분리



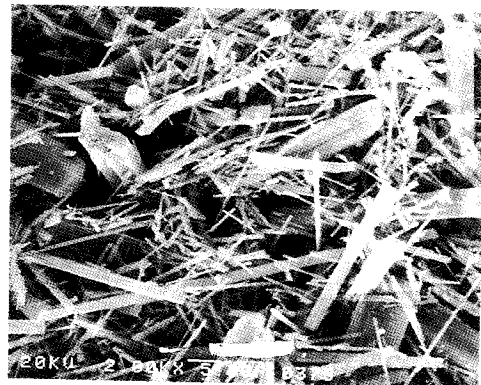
(a) 3hrs, 1050°C



(b) 5hrs, 1050°C



(c) 3hrs, 1100°C



(d) 5hrs, 1100°C

Fig. 2. Scanning Electron micrographs of products synthesized by flux method (Fixed cond.;  $K_2MoO_4/K_2O \cdot 6TiO_2 = 4.0$ , boiling water treatment : 10hrs).

해 냄으로써  $K_2Ti_6O_{13}$  만의 단독상을 얻기 위해서 반드시 필요한 공정이다.

그러나 이때 발생하는 여액은 그 자체가 강한 알칼리성을 나타내기 때문에 이를 바로 배출시키게 될 때 폐수 문제를 야기시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 해섬처리 후 얻어지는 여액을 효과적으로 처리하고 더 나아가 이를 재활용할 수 있는 방안을 검토하고자 하였다.

### 3.2.1. 해섬처리 후에 발생하는 여액의 농도 측정

Table 2에 나타난 것은 해섬처리한 후 여액 중의 칼륨에 대한 분석 결과이다. 이 Table의 가로축인 1~10번은 순수 100ml에 초생상을 10g을 넣고 1시간 동안 끓여서 해섬처리한 후 나오는 여액에 다시 초생상을 10g넣는 방식으로 반복해서 10단계를 해섬처리

한 여액의 측정치며, 세로축인 A~J는 초생상 10g에 순수 100ml를 넣어서 비등수로 1시간 동안 해섬처리 후 잔사인 초생상을 다시 100ml가하여 단계별로 처리한 여액의 측정치다.

Table 2에서 나타난 것처럼 초생상을 해섬처리한 결과 1-A에서 5-F까지는 칼륨 성분이 검출되지 않았으며, 1-G에서 1-J까지는 측정된 자료와 같이 미량 성분의 칼륨이 검출됨을 확인할 수 있었다. 그러나 칼륨의 양이 매우 적으므로 직접 활용하기는 어려우며, 가로축의 1~4, 세로축의 G~J 이상의 여액을 모아 농축해서 사용하는 것이 적절할 것이다.

그리고 1-A에서 5-F까지의 칼륨이 검출되지 않은 여액은 모두 폐수로 버려야 하나 이 여액을 그대로 버릴 경우 환경오염을 유발하게 되므로 이에 대한 적절한 처리 방안의 검토가 필요할 것이다.

Table 2. Potassium Concentration (ppm) of Filtrate after Boiling Water Treatment

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C	0	0	0	0	0	0	0	0		
D	0	0	0	0	0	0	0			
E	0	0	0	0	0	0				
F	0	0	0	0	0					
G	0.13	0.21	0.28	0.32						
H	0.45	0.73	1.11							
I	1.02	1.27								
J	1.35									

Table 3. pH of Filtrate after Boiling Water Treatment

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	10.49	11.51	11.25	11.40	11.40	11.51	12.14	12.39	12.16	12.27
B	9.58	10.50	10.25	10.54	11.29	12.34	11.87	12.38	12.49	
C	9.63	9.99	11.00	10.51	11.64	11.76	12.22	12.22		
D	9.52	9.85	10.18	11.82	11.59	11.96	11.92			
E	9.46	10.33	10.36	11.54	11.84	11.41				
F	9.75	10.82	10.48	11.47	11.03					
G	9.60	9.64	10.34	11.26						
H	9.27	10.75	10.81							
I	9.28	10.22								
J	9.76									

3.2.2. 해섬처리 후에 발생하는 여액의 pH 측정

Table 3에 나타난 것처럼 1-A에서 1-J에 이르는 전범위에서 pH는 9.5 이상의 강한 알칼리성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이는 칼륨 및 나트륨 등의 강알칼리에 의한 영향으로 이를 폐수로 버리기 위해서는 산처리에 의한 중화 처리가 필요하다.

3.2.3. 비색 측정

본 연구에서는 색도를 측정하여 폐수로서의 허용치와의 상관관계를 알아보고자 하였으며, 이에 대한 측정 결과를 Table 4에 나타냈다. 환경관계법규 제2장 8조 폐수배출허용기준[13]을 보면 청정 지역(환경기준 I등급)의 경우 색도가 200이하이며, 가 지역(환경기준 II등급)의 경우 300이하, 나 지역(환경기준 III, IV, V등급)의 경우 400이하로 규정하고 있다. 따라서 Table 4에 나타난 결과와 같이 색도가 200 이하인 1-C에서 5-C까지는 폐수허용기준에 적합함을 알

수 있다.

3.3. 용제법에 의해 제조된 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> whisker에서 칼륨 및 Mo의 회수

해섬처리한 후 여액을 재 사용하는 것은 고가인 용제를 회수하여 사용함으로써 용제법에서 문제점으로 지적되고 있는 고가인 용제의 사용에 따른 경제성의 문제를 해결할 수 있는 좋은 방안이 될 것이다. 이를 위해 본 연구에서는 용제를 다단 추출을 통해 회수 및 재사용 여부를 검토코자 하였다. 본 연구에서는 초생상 10g을 증류수 100ml로 1시간 동안 hot plate에서 끓여서 해섬처리를 하였다. 이때 10g 중에 포함된 용제의 양은 6.5058g이며 이를 이론적으로 계산할 때 용제 중에 포함된 이론적인 K의 양과 Mo의 양은 다음과 같다.

$$6.5058g \times \frac{2K}{K_2MoO_4} = 2.1362g \tag{1}$$

**Table 4.** Chromaticity Analysis of Filtrate after Boiling Water Treatment

	A	B	C
1	711.766	273.954	107.804
2	924.002	384.271	115.729
3	1020.817	689.049	116.292
4	1023.585	921.854	138.390
5	1243.641	1002.599	199.429
6	1957.759	1304.552	214.131
7	1989.921	1616.767	261.591
8	2099.791	1920.927	490.008
9	2230.954	2237.567	
10	2315.998		

$$6.5058g \times \frac{Mo}{K_2MoO_4} = 2.6209g \quad (2)$$

얻어진 초생상에 대해 해섬처리한 후 여액을 A.A와 ICP로 분석한 결과는 Table 5와 6과 같다. 초생

상 10g을 해섬처리 하였을 경우 칼륨은 1.9614g이었고 Mo는 2.519g임을 알 수 있다. 이러한 결과는 초생상 10g을 1시간씩 10번 해섬처리 하였을 때 칼륨의 경우 이론적인 양의 91.8% 그리고 Mo의 경우 이론적인 양에 96.1%이 회수됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 실제 회수된 칼륨 성분은 거의 용제 중에 함유된 칼륨 성분이며, 원료 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 대한 TiO<sub>2</sub>의 물비가 6.0으로 TiO<sub>2</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중의 K<sub>2</sub>O는 거의 양론적으로 필요량이 소요되기 때문이다. 그리고 96.1% Mo 성분의 회수에 비해 칼륨 성분의 회수율이 5% 낮은 것은 반응 온도가 1050℃인 까닭에 칼륨 성분의 휘발로 인한 감소 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 용제법에 의해 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 제조시 용제의 회수는 충분히 가능할 것이다.

**4. 결 론**

1. 소성법과 용제법으로 공업용 시약을 사용하여

**Table 5.** Potassium Component(%) Obtained by Multistage Extraction from Flux Recovery Process

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	17.25	36.5	80	90	103	107	115	135	141.5	145
B	1.430	3.430	7.530	7.837	9.197	9.652	10.44	12.07	12.15	
C	0.354	1.994	4.528	6.073	8.863	9.084	9.694	10.49		
D	0.141	0.301	1.658	3.064	4.318	6.137	7.320			
E	0.111	0.221	1.124	2.004	2.824	4.014				
F	0.085	0.191	1.102	1.143	1.611					
G	0.076	0.160	0.844	1.047						
H	0.069	0.154	0.696							
I	0.054	0.139								
J	0.044									

**Table 6.** Molybdenum Component(%) Obtained by Multistage Extraction from Flux Recovery Process

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	22.79	51.04	64.47	76.56	112.2	120.6	137.4	179.3	192.9	200.3
B	1.750	4.720	6.146	7.636	10.79	11.78	13.50	17.63	18.97	
C	0.286	1.634	2.198	3.329	8.972	9.135	10.46	13.66		
D	0.063	0.210	0.410	1.311	3.533	3.597	4.121			
E	0.054	0.188	0.390	0.447	1.204	1.225				
F	0.050	0.177	0.294	0.344	0.926					
G	0.049	0.149	0.279	0.293						
H	0.049	0.145	0.195							
I	0.043	0.118								
J	0.042									

합성하였을 때 소성법으로 합성한 경우 시약용으로 합성한 경우의 조건을 적용하여도  $K_2Ti_6O_{13}$  섬유의 제조가 가능하였으며, 용제법으로 합성한 경우는 반응온도 1100°C, 반응시간 3시간이 적절하였다.

2. 소성법에서 칼륨 성분의 회수는 경제적인 측면에서 거의 기대하기 어려우며, 칼륨 성분의 회수를 위해서는 여액을 모아서 농축하는 별도의 공정이 필요할 것이다.

3. 소성법에 의한  $K_2Ti_6O_{13}$  섬유의 제조시 해섬처리 공정에서 발생하는 여액은 pH 9 이상의 알칼리성이므로 중화 처리가 필요하다.

4. 비색 측정 결과 초생상을 3배수 이상의 순수로 해섬처리할 경우 환경관계 법규의 폐수배출허용기준의 청정 지역에 해당되는 색도가 얻어졌다.

5.  $K_2MoO_4$ 를 용제로 사용하여  $K_2Ti_6O_{13}$  섬유를 합성할 때  $K_2MoO_4$  중 Mo 성분을 기준으로 할 때 이론적인 양의 96.1%가 회수되며, 칼륨 성분은 91.8%가 회수되므로 용제인  $K_2MoO_4$ 의 회수는 가능하다.

## 감 사

본 연구는 통상산업부 공업기반기술개발사업 과제 의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 연구비를 지원해 주신 통상산업부에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, *セラミックス*, **19**, 200(1984).
2. W. Buchner, : R. Schiebs, G. Winter, and K. H. Buchel, "Industrial Inorganic Chemistry", VCH pub. N.Y(1989).
3. W. Noll, *Wilmanns Encyclopedia der technischer chemie* 4th Ed., **8**, Verlag chemiic, Weinheim-Deerfield Beach-Basel(1974).
4. F. Muto, T. Nakagome, and S. Take, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **86**, 443(1978).
5. N. Ohta and Y. Fujiki, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **89**, 134(1981).
6. T. Shimizu et al, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **85**, 567(1977).
7. T. Shimizu et al, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **83**, 305(1975).
8. T. Shimizu et al, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **86**, 339(1978).
9. Y. Fujiki & N. Ohta, *Yogyo-kyokai-shi, Japan*, **88**, 112(1980).
10. 이철태, 김성원, 이진식, 김영명, 권공택, *공업화학*, **5**, 478(1994).
11. 이철태, 최웅수, 김영명, *공업화학*, **5**, 160 (1994).
12. 환경처, 환경오염공정시험법(수질분야) (1995).
13. 환경처, 환경관계법규 수질환경보전법 시행규칙 (1995).
1. Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, *セラミックス*, **19**,