

黃酸第一鐵로부터 含水酸化鐵生成에 관한 研究

成周慶* · 薛秀德* · 黃龍吉**

*東亞大學校 工科大學 化學工學科

**東亞大學校 工科大學 金屬工學科

(1975. 1. 8 접수)

A Study on the Formation of Hydrus Ferric Oxide from Ferrous Sulfate

Joo Kyung Sung, Soo Duk Suhl and Yong Kil Whang

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong A
University, Busan, Korea

**Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering,
Dong A University, Busan, Korea

(Received Jan. 8, 1975)

요 약. 황산제일철을 원료로 해서 합수산화철 안료를 제조하기 위한 실험이다.

황산제일철을 암모니아로 중화해서 Mohr's salt(ferrous ammonium sulfate)을 만들고 Mohr's salt의 농도를 Fe(II) 이온농도, 14~72 g/l, 수소이온농도를 pH 3 또는 6으로 조절한뒤, 반응온도는 90~100 °C로 일정하게 유지하고 반응시간 2시간, 3기압으로 공기 가압한 결과는 다음과 같다.

Mohr's salt의 농도가 진하고, 중성으로 갈수록 합수산화철의 수득율이 증가되며, Mohr's salt 농도가 Fe(II) 이온농도, 42.81 g/l일때, 91.5% 이상의 수득율을 얻었다.

이렇게하여 생성된 합수산화철의 결정형은 α -goethite형이며, 색상도 천연 α -goethite와 유사하였다. 이것을 500 °C로 하소(煨燒: calcination)하니 미려한 적갈색을 띤 α -Fe₂O₃가 생성되었다.

Abstract. The formation of iron oxide hydroxide in a ferrous sulfate was studied in different contents of iron in the solution at a temperature range of 90 to 100 °C under 1~3 atmospheres.

The Mohr's salt thus formed was hydrolyzed under 1 to 3 atmospheres, in 14 to 72 g/l of iron content in the solution pH 3 or 6 for two hours at 90 to 100 °C.

The results obtained was as follows;

- 1) In Mohr's salt solution, as the iron content was increased, with decreasing the concentration of hydrogen ion, the yield of iron oxide hydroxide was gradually increased.
- 2) When iron content in Mohr's salt solution was 42.81 g/l, 91.5% of iron was recovered in the form of α -goethite similar to yellow grade of natural goethite.
- 3) When α -goethite obtained was calcined of 500 °C, it was turned into α -ferric oxide with a reddish brown colour.

서 론

산화철안료의 제조법으로는 황화철광이나 황산제일철의 배소법¹, 황산제일철수용액의 가수분해² 및 수산화제일철을 황산제일철용액과 혼합하여 가온, 공기가압하에서 가수분해하는법 등이 있다.

황산제일철을 함유한 피크링페황산(pickling liquor)을 암모니아로 중화하여 전황산을 황산암모늄으로 회수하고 철을 함수산화철로 회수하는 법³, 또 피크링페황산을 암모니아로 중화하면서 공기를 불어넣어 함수산화철과 부생 황산암모늄을 제조하는 법⁴ 등이 있으나 이들은 함수산화철을 안료로 활용할 수 있는 품질로는 미달되었다.

그래서 본실험에서는 황산제일철을 원료로 하여 황색의 함수산화철안료의 색상 및 수득율을 향상하기 위하여 황산제일철용액을 암모니아로 중화하여 Mohr's salt을 만들어 가온 및 공기가압하에서 제조하는 생성조건을 규명하였다.

실 험

시 료. Mohr's salt는 황산제일철에 암모니아를 불어넣어 제조하였다^{5,6}.

시료조제에 사용한 황산제일철 및 암모니아수는 일본 Wako Pure Chemical Industries의 일급시약이다.

장 치. 실험에 사용한 장치는 3l 용량의 고압솥(autoclave)이다. 실험 중 고압솥의 부식을 피하기 위하여 반응기내에서 2l 용량의 비커를 넣고 시료를 1l씩 취하여 실험하였다.

실험방법. Mohr's salt농도를 Fe(II) 이온농도, 14.27~71.35 g/l까지 임의로 조정하고 반응조건을 알기위하여 각각의 액성을 pH3 또는 6으로 조절한뒤에 고압솥에 1, 2, 3기압으로 공기를 가압하여 반응시킨다.

실험 중 대 기압마다 30분간격으로 시료를 채취하여 화학분석하여 반응조건을 검토하였다.

이렇게 하여 생성된 함수산화철의 결정을 속성⁷ 하기 위하여 고압솥 생성물질을 50~60°C로 유지시키면서 1%의 과산화수소용액으로 함수

산화철이 황색침전으로 될때까지 서서히 주입시킨다.

이때 사용한 과산화수소량은 용액중의 철함량당 1~3%였다.

이것을 침강정사법으로 몇회 씻은후 여과하여 얻은 함수산화철케이크를 40~60°C로 건조하여 색상 및 결정구조를 X-선회절법으로 조사하였다.

결과 및 고찰

Mohr's salt의 농도(Fe(II)이온농도 14.27~71.35 g/l)변화, 각 농도를 pH3 또는 6, 반응온도 90~100°C로 하고, 각 농도별 공기송입압력을 1, 2, 3기압하에서 실험한 결과는 Fig. 1~6과 같다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 Mohr's salt 농도가 진하고 중성에 가까울수록 가수분해율이 증가하여 실 수득율이 좋다.

미려한 황색과 좋은 침상결정이 나타난 조건은 Mohr's salt농도가 Fe(II) 이온농도, 42.81g/l일때다.

Fig. 2는 Mohr's salt농도(Fe(II)이온농도, 42.81 g/l)에서 공기가압력이 1기압이 되면서 부터

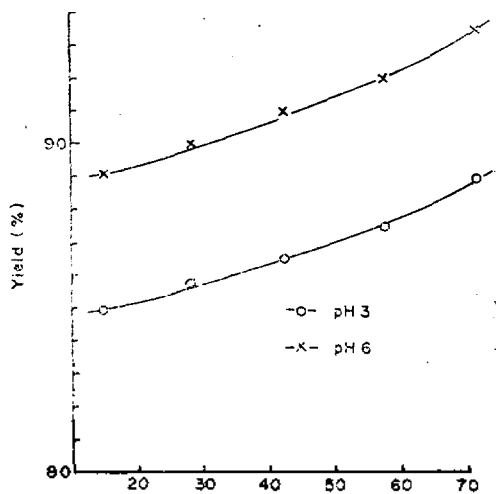


Fig. 1. Yield of iron oxide hydroxide vs. concentration of iron content in Mohr's salt solution.

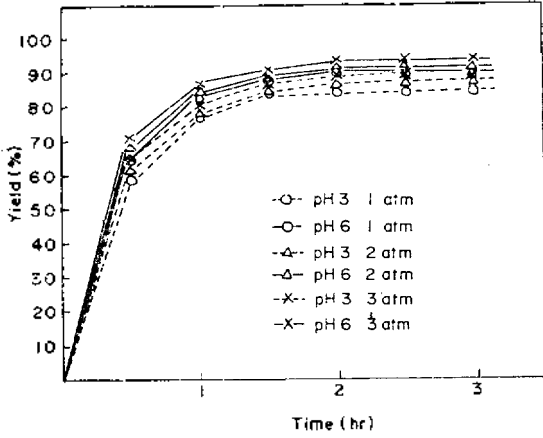


Fig. 2. Yield of iron oxide hydroxide vs. reaction time.

가수분해율이 60 % 이상 진행되다가 3기압에 도달하면 90 % 이상이 됨을 보여 주었다. 3기압 이상까지 공기가압하여도 변화가 거의 없다.

다음에 수소이온농도를 pH3, 반응온도 90~100 °C, 공기가압력을 3기압으로 하고 반응물질의 농도를, Fe(II)이온농도 14.27~71.35 g/l 까지 변화시킬때의 가수분해속도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 농도가 높을수록 시간의 흐름에 따라 모액중의 철함량이 급격히 감소하여 가수분해가 빨리 진행됨을 알 수있다.

각 농도별로 가수분해한 여액 중 철함량은 모액 중 철농도에 관계없이 약 2시간 후에 Fe(II)이온농도, 0.6~0.8 g/l로 감소하여 더 이상 시간이 경과하여도 변화가 없는 것을 보아 2시간 정도로 가수분해가 완결된다고 보는 것이 합당하다.

Mohr's salt 농도를 Fe(II)이온농도 42.81 g/l로 일정하게 하고 수소이온농도를 pH3 또는 6으로 하고 반응온도를 90~100 °C의 일정온도에서 공기가압력을 변화시키면서 생성된 함유산화철^{9,10}의 X-선회절분석한 결과를 Fig. 4에 도식하였다.

이들은 모두 황색을 띠며 ASTM card No. 13-534에 일치하는 α -goethite로서 수소이온농도가 낮을수록 공기가압력이 높을수록 결정구조가 뚜렷하였다.

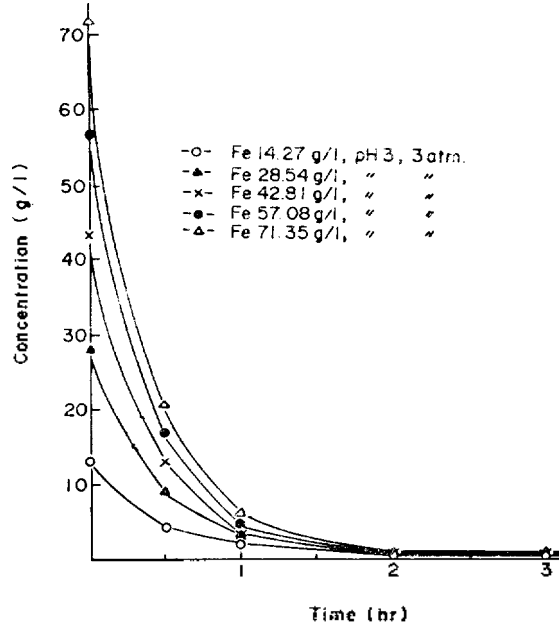


Fig. 3. Concentration of iron content in Mohr's salt solution vs. reaction time.

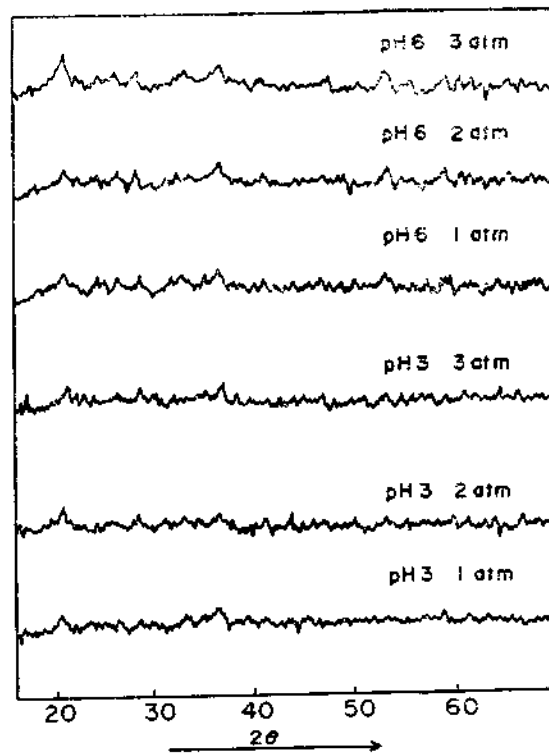


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of α -goethite(Cu-K α)

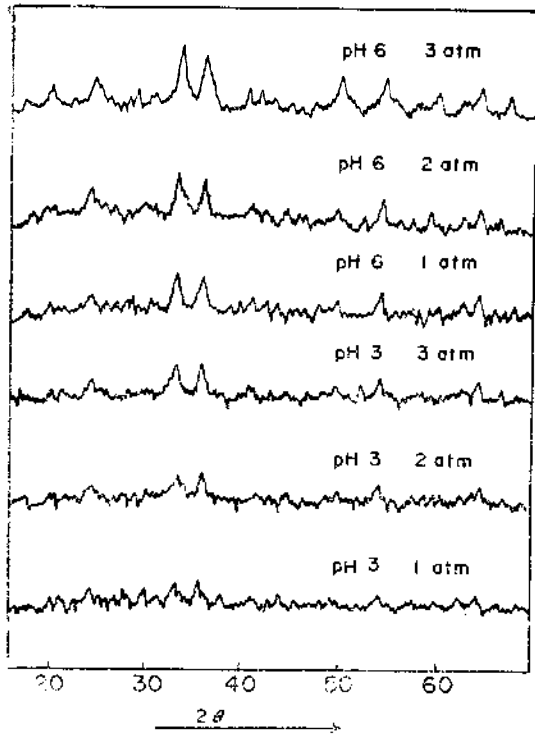


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Cu $K\alpha$)

그리고 각각을 500°C로 하소하여 생성된 산화제이철¹¹⁻¹³의 X-선회절분석결과를 Fig. 5에 도시하였다.

이들은 모두 미러한 적갈색을 띠고 ASTM card No. 17-536에 일치하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이며 Fig. 4와 같이 수소이온농도가 낮고, 공기압력이 높을수록 결정구조는 뚜렷하였다.

각 실험조건별로 생성된 $\alpha\text{-goethite}$ 의 황색도를 알기 위하여 분광광도계로 분석한 것을 Fig. 6에 도시하였다.

표준시료인 산화마그네슘의 투과광도율을 100%로 하였을때, 황색의 대표적인료인 chrome yellow는 파장이 510 m μ 에서는 투과광도율이 20%이하이고 파장이 그 이상되면 급격히 상승하여 약 600 m μ 에서는 투과광도율이 100%에 도달하였다.

천연 $\alpha\text{-goethite}$ 의 분광광도분석치(곡선 13)는 파장이 510 m μ 이하에서는 투과광도율이 약 30%이고 그 이상은 서서히 증가하다가 700 m μ 에

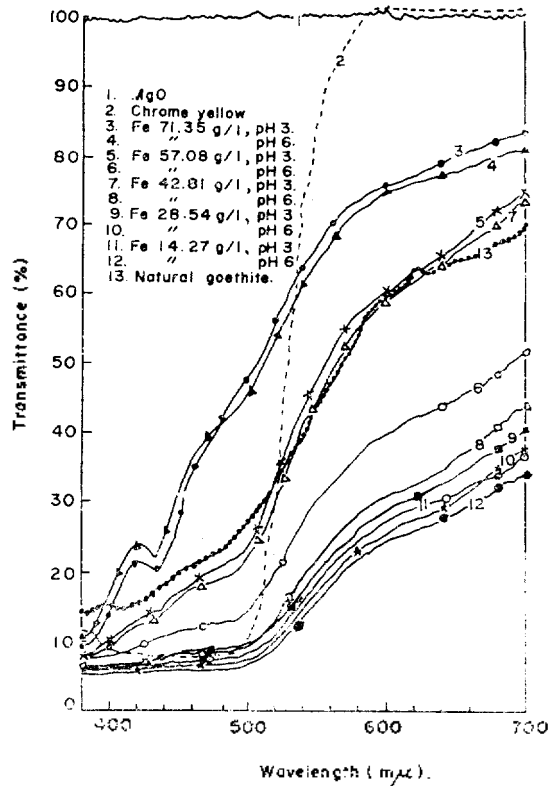


Fig. 6. Spectrum of $\alpha\text{-goethite}$.

서 약 70%에 도달하였다.

그림 중 7번은 Fe(II)이온농도 42.81 g/l, pH 3에서 가수분해하여 얻은 $\alpha\text{-goethite}$ 인데 이것의 색상은 천연 $\alpha\text{-goethite}$ 와 유사한 곡선을 나타내었다.

곡선 7번 이상은 황색도가 약하고 흰빛을 너무 많이 띠나 이 곡선이하는 검고 어두운 색상을 나타내어 좋지못했다. 결국 chrome yellow에서 보여주는 바와 같이 510 m μ 이하에서 나타난 투과광도율 20%이하는 강한 황색도와 510 m μ 이상에서 100%에 가까운 투과광도율은 매우 밝고 선명함을 나타내고 있다.

그러므로 그림에서와 같이 파장 510 m μ 이하에서는 투과광도율 30% 이하이고, 이이상의 파장에서는 투과광도율이 약 70% 이상을 가진 곡선 7번의 $\alpha\text{-goethite}$ 가 가장 우수하였다.

결 론

황산 제일철로 부터 Mohr's salt을 만들고, Mohr's salt의 농도를 Fe(II)이온농도 14.27~71.35g/l, 수소이온농도를 pH 3 또는 6, 반응온도 90~100°C, 공기가압력을 1, 2, 3 기압으로 변화시켜본 결과는 다음과 같다.

1) Mohr's salt농도가 높고 수소이온농도가 낮을수록 수득율이 증가(85~93.5%)하였으며 색상은 Mohr's salt농도가 진하고 수소이온농도가 증가할수록 밝게 나타났다. 각 조건별로 생성된 α -goethite를 분광광도계에 의해 분석한 결과, 실험조건 Fe(II)이온농도 42.81 g/l, pH 3, 3 atm에서는 파장 510 m μ 이하에서는 투과광도율이 30% 이하이고 700 m μ 에서는 약 70%에 도달하였는데 이것은 천연 α -goethite의 색상과 유사한 곡선을 보였다.

2) Mohr's salt농도가 진할수록 가수분해가 빨리 진행되나 2시간 이후부터는 도액의 농도에 관계없이 Fe(II) 이온농도 0.6~0.8 g/l로 되어 그 이상 가수분해는 진행되지 않았다.

3) Mohr's salt농도가 Fe(II)이온농도 42.81 g/l, 수소이온농도 pH 6, 반응시간 2시간, 공

기가압력 3기압에서 미려한 황색과 좋은 침상 결정을 가진 α -goethite가 91.5% 이상 생성되었다.

인 용 문 헌

1. H.B. Gmelin's, *Anorg. Chem.*, **59**, 63~94 (1932).
2. 黃龍吉, 成周慶, 김재호, 금속학회지, **12**(2), 122~126(1974).
3. R.D. Hoak, *U.S.P.*, **2**, 529, 874(1950).
4. 木村恒行, 化學と工業, **17**(1), (1964).
5. Demmerle, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 9(1950).
6. Brundin, *U.S.P.*, **2**, 694, 657(1954).
7. Brauer, "Präp. Anorg. Chem.," S. 1121, 1937.
8. Glemser *O. Ber.*, **70**, 2117(1937).
9. H.B. Weiser and W.O. Milligan, *J. Phys. Chem.*, **39**, 25(1935).
10. A. Krause and K. Dobrznska, *Kollid Z.*, **81**, 45(1937).
11. M. Kranz, *Przem. Chem.*, **11**(34), 152, 174 (1955).
12. Hartung, Baudisch, *Inorg. Syn.*, **1**, 185(1939).
13. R. M. Taylor, *J. Soil Sci.*, **10**, 309~315 (1959).