

황산제1철의 乾濕式에 의한 酸化反應에 對한 研究

薛秀德 · 成周慶 · 黃龍吉*

동아대학교 공과대학 공업화학과

(1976. 7. 2 접수)

A Study on the Oxidation Reaction of Iron(II) Sulfate by Dry and Wet Process

Soo Duk Suhl, Joo Kyung Sung and Yong Kil Whang*

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Dong A University, Busan, Korea.

(Received July 2, 1976)

요 약. 황산제 1 철을 전기로내에서 하소(煨燒)시키고, 물에 침출시켜 몰비(Fe(III)/Fe(II))를 변화시킨 각각의 수용액을 가수분해하여 산화철 생성반응을 검토하였다.

하소온도가 증가함에 따라 소광(燒鑼)중의 Fe(III)/Fe(II)비가 증가하였고, 500°C에서 1시간 동안 하소시킨 시료가 등몰이 됨을 알았다.

등몰로 형성된 시료를 20% 수용액으로 만든 다음 pH 7~8로 조절하고 반응온도 100°C, 가압 설비 압력 3기압 및 반응시간 2시간으로 하여 가수분해 하였더니 진한흑색의 산화철이 93% 이상 생성되었다.

ABSTRACT. A study on the formation of black iron oxide was carried in differents of Fe(III), Fe(II)ion in the aqueous solution that iron(II) sulfate was calcined under various temperature and leached in water.

The results obtained was follows;

(1) It was found that the sample calcined in an electric muffle furnace maintained at 500°C for 1 hour and leached in water was equivalent mole (Fe(III)/Fe(II)=1) in 20% aqueous solution.

(2) When the above mentioned solution was hydrolyzed at pH range of 7 to 8 for 2 hours at 100°C, 93% and over of iron was recovered in the form of α -Fe₃O₄ with a black colour.

1. 서 론

흑색산화철의 생성조건으로는 철황산염 또는 철염산염의 수용액을 산소, 과산화수소, 과망간산칼륨 등의 산화제를 활용하여 철염중의 2가 철이온과 3가철이온의 함량비를 조절¹ 다음 가수분해² 시키거나 또는 hematite형의 산화철을 수소로 환원^{3,4}하여 만드는 등 습식법과 건

식법이 있다.

중래의 습식법에서와 같이 시약을 사용하여 산화시킨다는 것은 힘들고 또 수소환원법으로는 균일한 색상의 흑색산화철이 생성되지 않았기 때문에, 본실험에서는 건식으로 황산제 1 철을 하소시켜 2가 철이온 및 3가 철이온이 소정의 비율로 함유되어 있도록 한다음 물에 침출시켜 암모니아로 중화하고 가운 및 가압하에서 흑색산화철의 생성조건을 검토하였다.

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

2. 실험

2.1. 시약 및 기기. 실험에 사용한 황산제 1 철 및 암모니아수는 일본 Wako 제 1급시약을 사용하였고, 황산제 1 철의 열분석에 사용한 기기는 Stanton Redcraft HT-F-STA 661의 TG-DTA 이며, 반응에 사용한 장치는 3l 용량의 고압솥이고, 실험중 부식을 피하기 위하여 반응기 내에 2l 용량의 비이커를 넣고 실험하였다.

2.2. 실험방법. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 시료를 100°C 로 건조시킨후, 상압하의 전기로내에서 온도범위 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 로 1시간 하소시킨 시료를 pH 1.7의 수용액에 20% 정도가 되도록 침출시킨 뒤 여과하고 여액에 암모니아가스를 통과시켜 pH 7~8 까지 중화시키고, 그중 1l 을 취하여 고압솥내에 넣고 반응온도 100°C 로 일정하게 유지시키고 고압솥내의 압력 및 반응시간을 변화 시키면서 반응시켰다.

하소실험에 대해서는 온도별로, 고압솥내의 가수분해실험은 각기압에서 30분간격으로 시료를 채취, 분석하여 반응조건을 검토하였다.

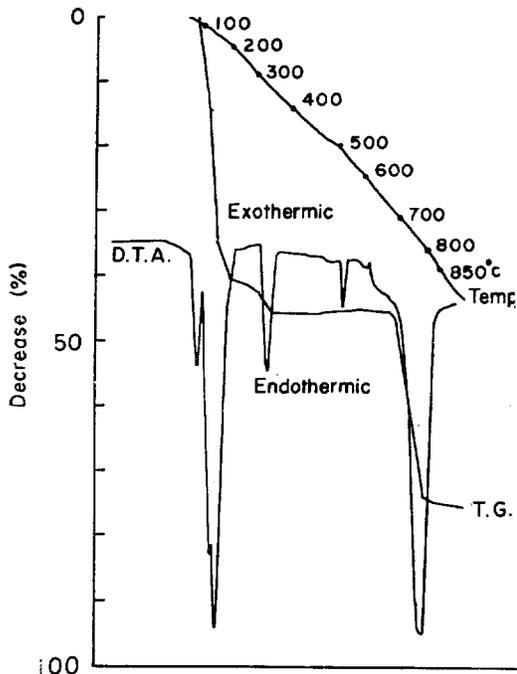


Fig. 1. TG-DTA curves of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 황산제철의 열분석^{8,9}. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 시료의 열에 대한 변화를 알기위하여 TG-DTA 로 실험하였다.

TG-DTA 의 실험조건을 시료량 200 mg, 표준 시료 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 감도 $\pm 100\mu\text{V}$, 승온속도 $18^\circ\text{C}/\text{min}$ 로한 결과를 Fig. 1에 표시하였다.

그림에서 보는 바와 같이, 상온에서 부터 300°C 까지의 흡열은 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 중 H_2O 가 떨어져 나가 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 변화된 것으로 사료되어 300°C 의 시료를 X선분석한 결과 Fig. 2(a)와 같은 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 임을 확인하였다.

370°C 에서는 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 무수황산제 1 철로 되는 탈수과정이 흡열로 나타났으며, 370°C 이후에는 무수황산제 1 철이 황산제 2 철¹⁰로 변화가 서서히 시작되다가 약 500°C 에서는 황산제 2 철의 생성에 기인되는 흡열을 보였으며 780°C 정도에서는 황산철이 분해하여 산화철로 변화됨을 나타낸다.

이때의 시료를 X선분석하여 Fig. 2(b)에 도시하였다.

그림에서 보는 바와 같이 500°C 로 가열한 것은 대략 FeSO_4 와 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 피이크가 거의 비슷한 강도를 보였으며, 이때를 비색분석한 결과 몰비 (Fe(III)/Fe(II))가 1인 범위였다.

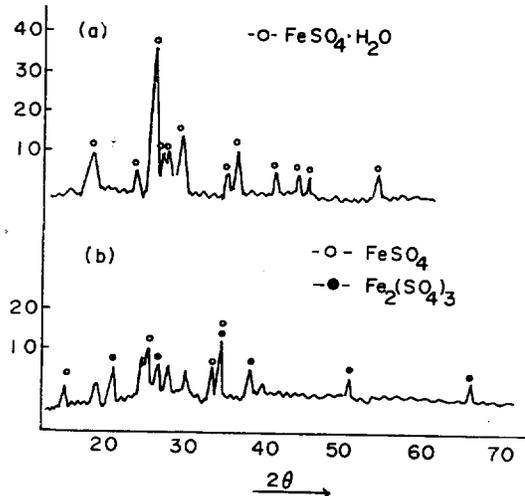


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) the sample obtained in DTA at 300°C and (b) the sample obtained in DTA at 500°C (CuK α)

3.2. 하소 및 중화. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 곡선에서 설명한 바를 기초로 하여 상압하의 전기로내에서 하소실험을 하였다.

실험한 결과를 Fig. 3과 4에 도시하였다.

Fig. 3은 황산제1철을 각하소온도별로 가열하였을때, 각온도별로 생성된 시료의 가용성염과 불용성염의 함량관계를 도시한 그림이다. 측정방법은 각하소온도별로 생성된 시료를 채취하여 물에 침출시킨 용액(20% 수용액)을 여과하여 얻어진 찌꺼기의 양을 분석한 결과로, 그림에서 보는 바와 같이 500°C이하의 온도에서는 불용해성 산화제 2철^{11~13}의 생성량은 0.8~4.5% 정도였으나, 560°C 이후의 온도에서는 급격한 증가를 나타내었다.

Fig. 4는 각하소온도별 시료를 물로 침출한 20% 수용액중에 함유되어 있는 2가 철이온 및 3가 철이온의 함량비를 도시한 그림인데, 그림에서 보는 바와 같이 500°C이하의 온도에서는 2가 철이온이 3가 철이온의 용존량보다 많고, 500°C 이상의 온도에서는 2가 철이온이 3가 철이온의 용존량보다 적음을 나타내나, 500°C에서의 2가 철이온 및 3가 철이온의 용존량은 거의 같아서 2가 철이온 및 3가 철이온의 물비가 등몰($\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}=1$)이 되는 점이며,

이 실험결과는 열분해실험(Fig. 1) 및 X선분석 실험(Fig. 2(b))과 거의 일치한다.

이들 철염수용액의 흑색산화철 생성효과를 검토하기 위하여 각시료 용액별로 암모니아가스를 흡입시켜 pH을 7~8이 되도록 만든뒤 고압솥내에 넣고 반응온도 100°C로 하고 반응시간 및 고압솥내의 압력을 변화시키면서 가수분해한 결과를 Fig. 5에서 도시하였는데, 그림에서 보는 바와 같이 반응시간 및 압력이 증가할수록 가수분해율이 증가하다가 반응온도 100°C, 반응시간 2시간 및 압력 3가압하에서 93% 이상의 산화철의 수득률을 나타내므로 이때를 가수분해 최적조건으로 보는 것이 합당하다고 사료된다.

그러나 색상에 있어서는 가수분해 최적조건하에서 황산제1철의 하소온도에 따라 다소 차이가 있는데, $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} < 1$ 에서 가수분해시킨 반응생성물은 육안으로 푸른색을 띠며 흑색이 없으며, $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} > 1$ 에서 가수분해시킨 반응생성물은 적색을 띠며 흑색을 나타내었으나, $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} = 1$ 에서 가수분해시킨 반응생성물은 진한 흑색을 나타내었다.

육안관정으로 색상이 가장 미려한, 물비가 1

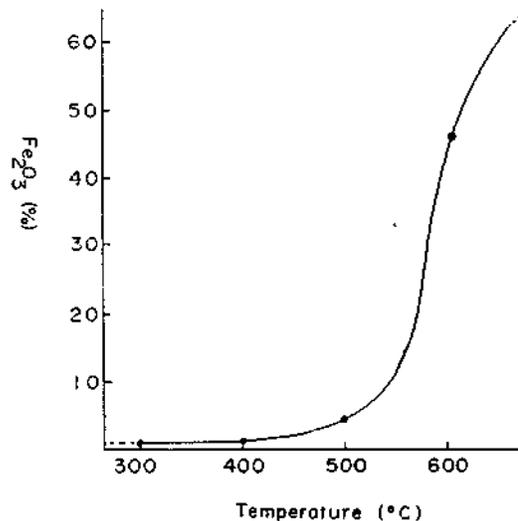


Fig. 3. Plot of Fe_2O_3 (%) vs. treating temperature.

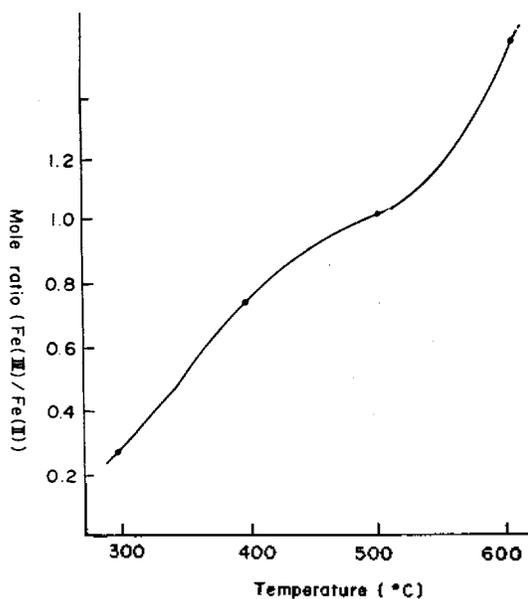
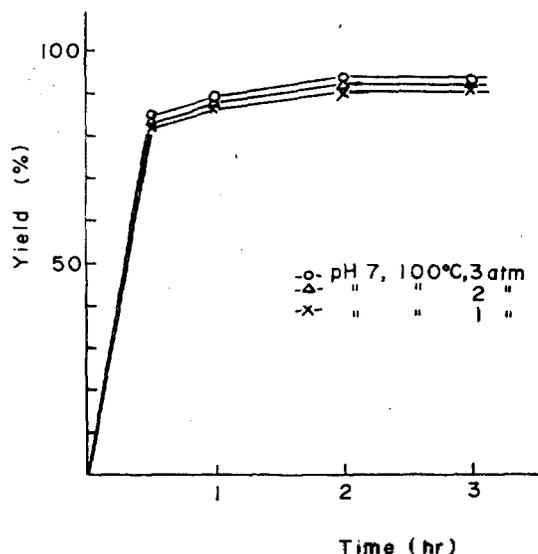
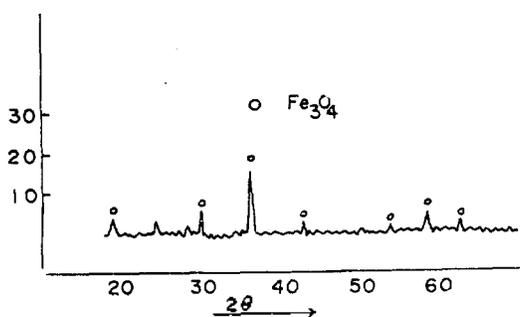


Fig. 4. Plot of mole ratio ($\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$) vs. treating temperature.

Fig. 5. Yield of α - Fe_3O_4 vs. reaction time.Fig. 6. X-Ray diffraction patterns of α - Fe_3O_4 formed ($\text{CuK}\alpha$).

일때의 시료의 결정구조를 알기 위하여 X선분석¹⁴한 결과 Fig. 6에서 보는 바와같이, $d=2.51, 1.61, 1.47, 2.95, 2.11, 1.70, 4.87$ 의 회절피크를 볼 수 있어 α - Fe_3O_4 가 생성되었음을 확인하였다.

4. 결 론

각 온도별로 하소시킨 황산제 1철 시료를 물에 침출시킨 결과는 다음과 같다.

(1) 500°C 이하의 온도($\text{Fe(III)/Fe(II)} < 1$)에

서는 황산제 1철의 생성이 적고, 500°C 이상의 온도($\text{Fe(III)/Fe(II)} > 1$)에서는 온도가 증가할수록 황산제 2철의 생성량이 증가하고, 불용해성산화제 2철의 량도 560°C 이후부터 급격한 증가를 나타내었는데, 약 500°C 에서는 $\text{Fe(III)/Fe(II)} = 1$ 이었다.

(2) $\text{Fe(III)/Fe(II)} = 1$ 인 시료를 pH 7~8, 반응온도 100°C , 가압솥내 압력 3기압 및 반응시간 2시간으로 가수분해시킨 결과 93% 이상의 수득률을 가진 미려한 흑색산화철이 생성되었다.

인 용 문 헌

1. 並河守, 粉末磁性酸化鉄の製造法, 特許公報, 10307 (1964).
2. 舩尾開藏, 硫酸第1鉄, 硫酸第2鉄, 硫酸アルミニウム及び遊離硫酸を含む鉱工業廃渣の処理法, 特許公報, 744 (1965).
3. W. A. Lloyd *et al.*, *I. E. C.*, **53**, 19 (1961).
4. N. J. Themelis *et al.*, *A. I. Ch. E. J.*, **8**, 437 (1962).
5. M. Ozawa *et al.*, *Tetsu-to-hagane*, **58**, 821 (1972).
6. 가스토스테지레아히레카이만, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末을 γ - Fe_2O_3 에連續的に轉換する方法, 特許公報, 24854 (1963).
7. 成周慶, 薛秀德, 黃龍吉, 대한화학회지, **19**, 144 (1975).
8. 岩佐安·鳴下寛, 水田土壤斑紋について(続), 日本土壤肥料学雑誌, **32**(2), (1961).
9. R. M. Taylor, *J. Soil Sci.*, **10**, 309~315 (1959).
10. Gmelin's Handb. anorg. chem., System no. 59 (Iron), part B, p. 439~462 (1932).
11. Gmelin's Handb. anorg. chem., System no. 59 (Iron), part B, p. 63~94 (1932).
12. *Ullmans Encyklopadie der Technischen Chemie*, Vol 6, 421~423 (1955).
13. Baudisch, and Hartung, *Inorg. Syn.*, **1**, 185 (1939).
14. 小島道也, 人工の非晶質第二鉄酸化物の色とその晶結化, 日本土壤肥料学雑誌, **32**(6) (1961).