

염화철과 탄산나트륨 용액에 의한 철 침전물의 열반응

이서우, 김태옥, 김종희
(부산대학교 무기재료공학과)
(1981년 2월 10일 접수)

Thermal Reaction of Iron Precipitates Prepared by Adding Sodium Carbonate Solution to Ferrous Chloride and Ferric Chloride Solutions

Seo-Woo Lee, Tae-Ok Kim and Jong-Hee Kim
Dept. of Inorganic Materials Eng., Busan National University
(Received Feb. 10, 1981)

ABSTRACT

The iron precipitates were prepared by adding sodium carbonate solution to ferrous chloride and ferric chloride solutions to pH=9 and pH=4.5, respectively. The thermal reaction of the iron precipitates was investigated by means of TGA, DTA and X-ray diffraction.

In the former the crystallization of α -Fe₂O₃ begins at about 350°C, while in the latter at about 300°C, during the calcination in air.

In the iron precipitate from ferrous chloride solution, the activation energy for the crystallite-growth of α -Fe₂O₃ in air is about 7.6×10^4 J/mole between 800 and 1000°C.

As the result of X-ray diffraction for the reduction product of hematite, it was found that maghemite, magnetite and wüstite are formed and that hematite is transformed to magnetite through maghemite.

I. 서 론

산화철 미분말은 수용액중에서 침전을 만들어 탈수, 산화, 환원 및 열분해에 의한 화학처리를 하여 제조하는데, 이의 생성 과정과 물성 등은 전자현미경과 X-선 회절법 등으로 조사하게 된다.

각종 함유산화철—goethite(α -FeOOH)^{1)~3)}, akaganeite(β -FeOOH)^{3)~7)}, lepidocrocite(γ -FeOOH)^{2), 3)} 및 δ -FeOOH^{10)~12)}—은 여러 합성 방법들에 의해 철염으로부터 제조되며 특히 Kiyama와 Takada¹⁴⁾는 제 1 철염으로부터 산화시간, 온도 및 pH 등에 의하여 형성되는 질 화합물에 관한 실험 결과들을 보고하였다.

α - 및 γ -FeOOH의 구조에 대해서는 이미 Ewing^{15), 16)}에 의해 발표되었으며 β -FeOOH의 구조^{3)~9)}와

δ -FeOOH의 자기적 성질^{12), 13)}에 관해서도 보고되고 있고, 이들 함유산화철의 가열에 따른 상전이 과정도 연구되어 있다^{2), 3), 6), 17), 18)}.

한편 철 수산화물의 침전 생성은 철염 용액과 가성 소다 및 암모니아 용액의 반응으로 많이 다루어져 왔으나 탄산나트륨 용액에 의한 탄산—수산화철 침전물로부터 산화철 제조에 관한 연구보문은 별로 없는 것 같다.

본 연구에서는 염화철과 탄산나트륨 용액에 의한 철 침전물로부터 산화, 환원의 일차리에 다른 상전이 과정을 조사하고 그 색상 및 자성 등을 관찰하였으며, α -Fe₂O₃의 결정성장 속도를 구하였다.

2. 실험

2-1 시료 제조

$FeCl_2 \cdot nH_2O$ (일본 純正), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (일본 島久), Na_2CO_3 (일본 島久)의 1급시약을 모두 0.5M 용액으로 하였다.

염화제 1철 및 염화제 2철 용액과 탄산나트륨 용액을 대기중 실온에서 빠른 교반으로 각각 pH 9와 pH 4.5에서 반응시켜 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 아교상철전 (gelatinous precipitate)을 얻었다.

이들 침전을 흡인 여과, 수세하고 80°C에서 건조시켰다.

2-2 측정 기기

시험용 기기로는 영국 Stanton 사제의 열중량분석기 및 시차열분석기기와 일본 JEOL 사제의 X-선 회절장치를 사용하였다.

TGA와 DTA의 가열속도는 각각 6°C/min과 10°C/min으로 공기중 상온에서 900°C까지 측정하였으며 DTA의 열적 증성물질은 $\alpha-Al_2O_3$ 이었다.

X-선 회절장치의 사용조건은 다음과 같다.

target: Fe, filter: Mn, voltage: 30kV, current: 10mA, scanning speed: 4°C/min, range of 2θ : 25~75°.

2-3 실험 방법

2-1에서와 같이 제조한 시료를 산화 및 환원 분위기와 공기중에서 하소하고 노빙시켰다. 공기중 하소는 200°C/hr의 가열속도로써 100°C 간격으로 1000°C까지 행하였으며, 각 분위기에서의 하소온도와 가열속도 및 기체유입 속도는 산화 분위기에서 800°C, 200°C/hr, 산소 1200ml/min, 환원 분위기에서 800°C, rapid heating, LPG 250ml/min과 질소 600ml/min이고 유지시간은 모두 1시간이었다.

여기에서 각 건조시료와 하소물의 자성을 영구자석으로써 관찰하고 색상은 JIS Z 8721-1964에 의거 비교하였다. 시료의 열변화를 조사하기 위하여 DTA 및 TGA 시험을 하고, 하소된 생성물을 X-선회절분석법으로 결정하였다. 이때 결정입자 크기는 Scherrer 식²⁰⁾으로부터 구하였으며, 반가너비는 주 회절 peak에 대하여 Warren 식²¹⁾으로 결정하고 기체상의 띄짐은 1200°C로 소성된 분말시료에 대한 측정으로 결정하였다.

3. 실험 결과

3-1 건조시료의 특성

염화제 1철과 탄산나트륨 용액반응에 의한 암청색의

침전물은 건조 과정에서 검은 색을 거쳐 진한 갈색으로 변화하고 그 건조시료는 다소 높은 자성을 띠었으며, 염화제 2철과 탄산나트륨 용액에 의한 적갈색 침전물의 건조시료는 자성이 없는 흑갈색을 나타내었는데, 이들 시료에 대한 색상 및 자성의 관찰 결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Color and magnetic senses of the iron-precipitates obtained by adding 0.5M- Na_2CO_3

sample	starting solution	precip. pH	drying temp. (°C)	color sense	magnetic sense
A	0.5M- $FeCl_2$	9.0	80	5YR2/1	strong
B	0.5M- $FeCl_3$	4.5	80	10R2/3	none

3-2 열분석

시료에 대한 DTA 및 TGA의 결과는 Fig. 1과 같다.

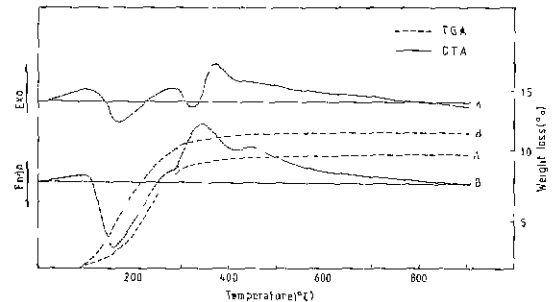


Fig. 1 DTA and TGA curves of samples A and B.

이 그림에서 열중량분석에 의한 A, B 두 시료의 중량감소 곡선을 보면 열분해는 대체로 300°C까지 각각 8.3%와 10.4%의 급격한 중량감소를 나타내고, 그 뒤 450°C까지는 완만한 감량 곡선을 보여주고 있다.

시차열분석 곡선을 보면 시료 A에서 두 개의 흡열 peak가 나타나고 있는데, 그것은 첫번째의 170°C와 더 작은 peak 변적을 가진 두번째의 325°C이다. 발열반응은 두번째 흡열반응에 잇달은 370°C 부근에서 나타나고 있다. 시료 B에서는 A의 첫번째 흡열과 비슷한 160°C의 강한 흡열 peak와 뒤이어 290°C부터 시작된 345°C 부근의 발열을 보여주고 있다.

3-3 하소물의 특성

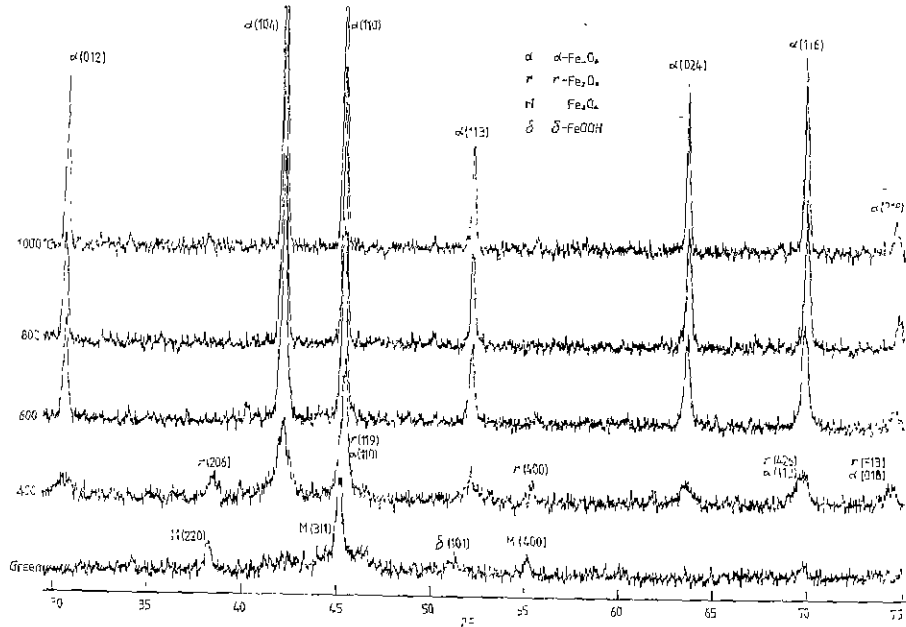
3-1에서 기술한 A, B 두 시료를 각종 분위기에서 800°C로 하소하였을 때 얻어진 시편들의 색상, 자성

및 하소감량을 조사한 결과는 Table 2 와 같다.

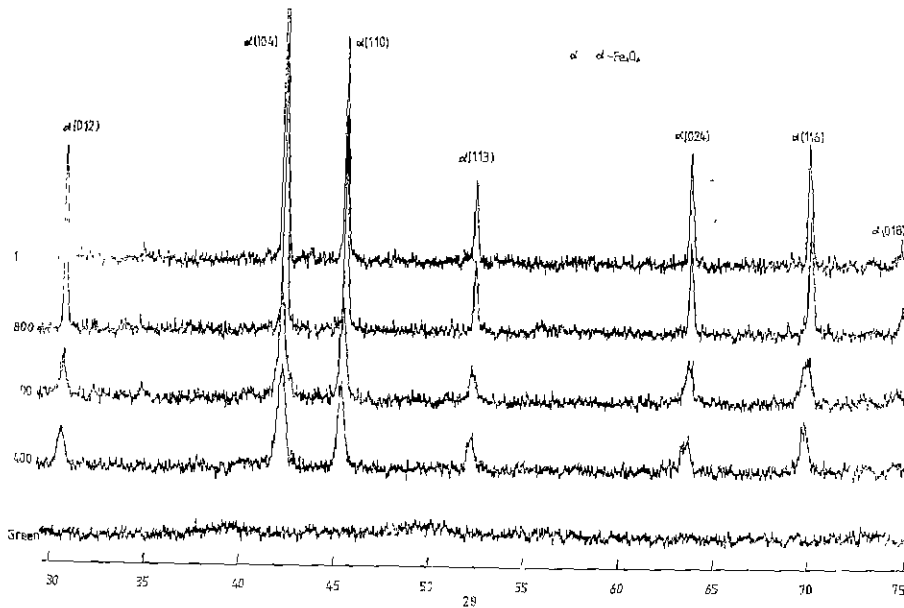
산화 분위기에서 하소함으로써 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 대표적 세

Table 2 에서 알 수 있는 바와 같이 공기중보다도

상에 원저히 가까워지며, 또한 시편 A-3 및 B-3 가



(a)



(b)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns($\text{Fe-K}\alpha$) of the specimens obtained by calcining sample (a) A and (b) B at various temperatures in air.

Table 2. Color and magnetic senses of the specimens calcined 1hr at 800°C in various atmospheres

treated sample	aerial calcination				oxidizing calcination				reducing calcination			
	specimen No.	color sense	magnetic sense	loss (wt. %)	specimen No.	color sense	magnetic sense	loss (wt. %)	specimen No.	color sense	magnetic sense	loss (wt. %)
A	A-1	5R4/6	none	8.0	A-2	7.5R4/6	none	8.2	A-3	black	strong	12.1
B	B-1	10RP3/3	"	12.2	B-2	7.5R3/6	"	13.0	B-3	"	"	25.0

cf. The representative color of a reagent grade of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 7.5R4/10

큰 중량감소와 함께 흑색의 강자성을 띠는 것으로 보아 magnetite 나 wüstite 트 전이되었다고 생각할 수가 있다.

3-4 X-선 회절분석

시료 A 및 B의 공기중 하소 과정에서 일어나는 상변화에 대한 X-선 회절분석의 결과를 Fig. 2 (a), (b) 에 각각 나타내었다.

Fig. 2(a)를 보면 green 에서 magnetite 와 d: 2.236Å 에서 $\delta\text{-FeOOH}$ (101)면에 대응하는 아주 약한 peak 가 나타나고 있다. 하소온도가 높아짐에 따라 Fe_3O_4 는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 산화하고 $\delta\text{-FeOOH}$ 도 없어져 400°C 에

서는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 주상으로 하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 peak 가 나타나 있으며, 600°C 부터는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 peak 만이 보이고 있다.

Fig. 2(b)에서는 비정질의 green 에서 400°C 부터는 단지 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 상만 보여진다.

열분석 결과와 함께 생각할 때 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정화가 일어나는 온도는 Fig. 2(a)에서 350°C, (b)에서 300°C 정도가 된다는 것을 알 수 있다.

또한 3-3에서 기술한 A-2를 환원 분위기에서 800°C, 1시간 하소할 시편에 대해 X-선 회절로써 조사한 결과는 Fig. 3 과 같다.

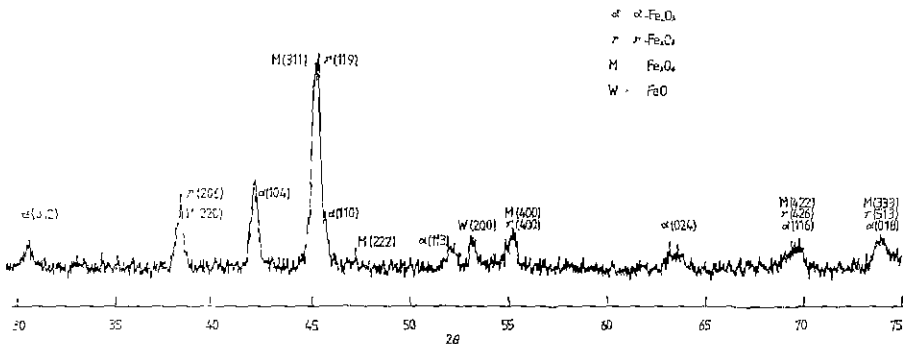


Fig. 3 X-ray diffraction pattern (Fe-K α) of the specimen obtained by calcining A-2 at 800°C for 1hr in reducing atmosphere.

이 그림을 보면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 및 FeO 를 가진 네 상의 혼합된 형태를 나타내고 있는데, 이들의 결정입자 크기를 측정할 결과는 Table 3 에 나타내었다.

Table 3 을 보면 환원에 따라 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정입자 크기가 작아지면서 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 거쳐 Fe_3O_4 트 점점 결정입자가 커져감을 알 수 있다.

Table 3. The crystallite-size of the phases formed by calcining A-2 at 800°C for 1 hr in reducing atmosphere

phase	crystallite-size (Å)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	305
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	340
Fe_3O_4	410

cf. The crystallite-size of A-2 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): 1630Å

4. 고찰

4-1 열화학 반응

열분석 결과로부터 시료 A에서는 당백히 이중 분해 반응이 나타나는데, 시차열분석 곡선에서 첫번째 170°C 부근은 결정수의 이탈에 의한다고 생각되고 두번째 325°C 부근의 흡열은 FeCO₃ 분해로 인한 CO₂의 탈기에 의한 것 같은데, 400~600°C 범위의 FeCO₃ 분해 온도²²⁾보다 낮은 것은 수증기의 존재에 의해 분해반응이 촉진된 때문¹⁹⁾이라고 설명할 수 있으며 잇따라서 나타난 370°C 부근의 발열은 Fe(OH)₂의 탈수, 산화로서 생성된 γ-Fe₂O₃와 함께 α-Fe₂O₃ 결정에로의 결정화 enthalpy 변화라고 생각할 수 있다. 시료 B의 시차열 분석 곡선에서 160°C 부근의 흡열은 시료 A에서의 첫번째 흡열반응과 마찬가지로 보여지나 peak 면적의 큰 값과 TGA 곡선의 중량 감소량으로부터 수산화철(III)이 침전할 때 흡착된 음이온의 이탈에 의해서도 야기된다고 생각할 수 있다. 다음에 나타나는 340°C에서의 발열 peak는 침전에 의해 형성된 비정질 산화철의 발열 peak 범위인 250~500°C²³⁾와 비교할 때 낮은 반응온도와 수소이온의 존재에 의해 결정화가 촉진된 것^{(17), (16), (23)}이라고 설명할 수 있을 것이다. 또한 TGA 곡선에서 300°C 이후의 완만한 중량감소는 미분해된 음이온의 탈기에서 비롯된 것으로 보여지며 이것은 DTA 곡선상에서 탈기에 의한 흡열 peak와 결정화에 의한 발열 peak가 겹쳐져 전체적으로 enthalpy 변화량이 큰 발열반응이 peak로서 나타나게 된 결과라고 해석할 수 있다.

4-2 결정성장 속도

Idzikowski²⁴⁾는 coalescence 기구를 수반하는데 따른 결정입자 크기와 성장속도에 관하여 다음 (1), (2), (3) 식을 제안하였다.

$$D = D_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{(KT/E_0)^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$k = \frac{dD}{dt} = \frac{D_0 \alpha T^2}{t_0} \left(\frac{t}{t_0} \right)^{\alpha T^2 - 1} \dots\dots\dots (2)$$

$$= \frac{D_0 \alpha T^2}{t_0} \left(\frac{D}{D_0} \right)^{1-1/\alpha T^2} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 α: Exponent coefficient, (K/E₀)²

t: 유지시간, hr

T: 절대온도, °K

K: Boltzmann constant

상수 값들은 Table 4에 나타내었다.

시료 A의 공기증 수소시편들에 대해 X-선 회절분석법으로 측정된 결정입자 크기와 (1) 식으로부터 제

Table 4. Constants for grain coalescence in α-Fe₂O₃ described by Idzikowski²⁴⁾

grain size at 0°K (D ₀)	135.44Å
inertness time (t ₀)	2.214×10 ⁶ hr
activation energy (E ₀)	0.2224eV

산한 값을 비교한 결과는 Fig. 4와 같다.

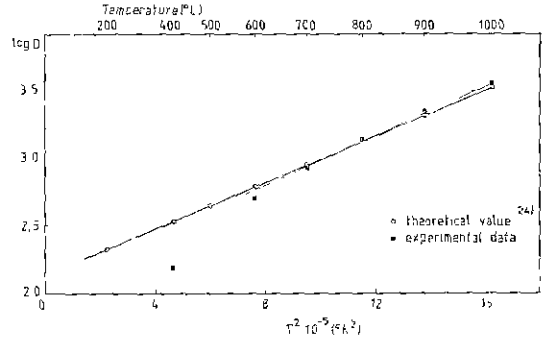


Fig. 4 Comparison of experimental data for crystallite-size with theoretical value.

Fig. 4에서 α-Fe₂O₃의 self-diffusion이 일어나기 시작하는 600°C²³⁾부터 좋은 일치율을 보여주고 있다. 700~1000°C 범위의 온도에서 (2) 식으로부터 이론 속도를 계산하고 X-선 회절분석법에 의해 측정된 D 값을 (3) 식에 대입하여 성장속도 k를 구한 다음, 속도와 온도 역수와의 관계를 그리면 700°C를 제외하고는 Arrhenius식이 성립되어 Fig. 5와 같은 직선을 얻게 된다.

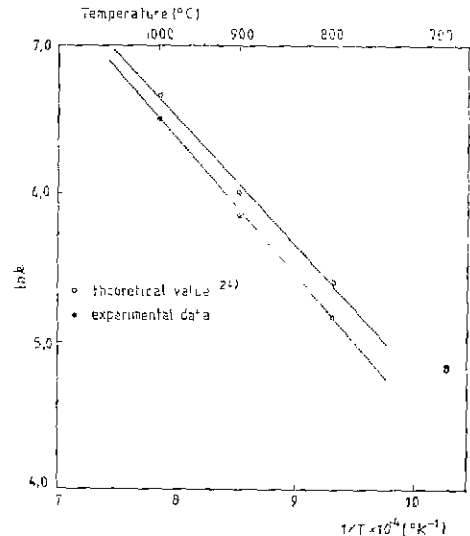


Fig. 5 The growth rate k of α-Fe₂O₃ crystallites in air

여기서 속도의 온도의존성에 대한 활성화 에너지가 구해지므로 800~1000°C 범위에서 완전한 식을 나타낼 수 있으며 그 결과를 Table 5에 표시하였다.

Table 5. Activation energy and rate expression for the growth process of α -Fe₂O₃ crystallite between 800 and 1000°C in air

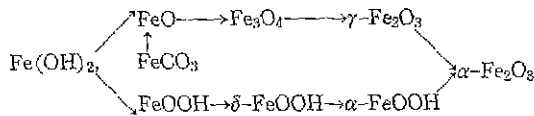
	activation energy ($\times 10^4$ J/mole)	rate expression
experimental	7.6	$8.86 \times 10^5 \exp(-7.6 \times 10^4/RT)$
theoretical ²⁴⁾	7.1	$6.20 \times 10^5 \exp(-7.1 \times 10^4/RT)$

4-3 상변화

염화제 1철 용액으로부터 Fe(OH)₂ 침전이 건조 과정에서 탈수, 산화반응으로 Fe₃O₄, 및 δ -FeOOH를 보이고 있으나 염화제 2철 용액으로부터 Fe(OH)₃의 적갈색 침전이 건조로 인해 비정질 산화철 형태를 가진다는 것은 전자가 불안정한 γ 계열에 속하고 후자가 더 안정한 α 계열에 속한다는 Bernal 등²⁵⁾의 생각과 일치하고 있다.

Fig. 2(a)의 green에서 δ -FeOOH의 약한 peak는 Fe(OH)₂ 침전 표면에서의 빠른 공기 산화에 의한 것으로 岡本²⁶⁾은 이러한 δ -FeOOH가 α -FeOOH를 거쳐 ~300°C에서 α -Fe₂O₃로 분해한다고 보고하고 있고, Burkin²⁷⁾은 FeCO₃의 CO₂ 방출에 의한 FeO 생성이 격자 배향을 유지한다고 기술하고 있다.

따라서 제 1철 용액에 의한 철 침전물로부터의 고체상태 전이가 topotactic 한 구조 관계의 변화^{25)~27)}를 다음과 같이 나타내게 될 것이다.



제 2철 용액으로부터 제조된 철 침전물의 하소물에 대한 분석 결과는 비정질 산화철을 거쳐 α -Fe₂O₃의 결정화가 일어나며 중간단계에 어떠한 상도 존재하지 않는다고 생각된다.

한편 α -Fe₂O₃의 환원에 대한 X-선 회절도, Fig. 3에서 hematite, maghemite, magnetite 및 wüstite의 혼상과 Table 3에서 결정입자 크기의 변화를 생각할 때, α -Fe₂O₃에서 γ -Fe₂O₃로 전이함을 알 수 있다.

5. 결 론

염화철과 탄산나트륨 용액에 의한 철침전물에 대하

여 열반응에 따른 상변화를 관찰하고, 공기중 하소 과정에서 α -Fe₂O₃의 결정성장 속도를 다룬 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 염화제 1철 용액에 의한 반응침전물(pH 9)과 염화제 2철 용액에 의한 반응 침전물(pH 4.5)을 공기중에서 가열하였을 때, α -Fe₂O₃의 결정화는 각각 350°C와 300°C 정도에서 시작하였다.

(2) 염화제 1철 용액에 의한 탄산-수산화 침전물로부터 α -Fe₂O₃의 결정 성장에 따른 활성화 에너지는 800~1000°C 범위에서 7.6×10^4 J/mole 이었으며, 그 속도 k 는 다음과 같이 표시할 수 있었다.

$$k = 8.86 \times 10^5 \exp(-7.6 \times 10^4/RT)$$

(3) α -Fe₂O₃의 환원은 γ -Fe₂O₃를 거쳐 Fe₃O₄로 전이했으며 그에 따라 α -Fe₂O₃의 결정입자 크기가 작아지면서 Fe₃O₄로 점차로 크게 되었다.

참 고 문 헌

- 1) 信岡聡一郎, 長江 明, 阿部和明, 二階堂富子, "酸化鐵粒子の大きさ と顔料適性", 日本工業化學雜誌, 66(4), 412-416(1963).
- 2) 朴金喆, 崔錫珍, 朴鎬甲, "國產 Kaolin 鑛物에 隨伴된 鐵化合物의 種類 및 存在狀態 究明에 關한 研究", 窯業學會誌, 11(2), 53-61(1974).
- 3) 久保輝一郎, 加藤誠敏, 白崎信一, " α, β, γ -FeOOH의 熱分解 と生成酸化鐵粉末의 格子面間隔變位", 日本工業化學雜誌, 65(11), 1767-1771(1962).
- 4) I. M. Koltzoff and B. Moskovitz, "The Constitution of β -Iron Oxide Monohydrate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 777-779(1936).
- 5) D. R. Dasgupta and A. L. Mackay, " β -Ferric Oxyhydroxide and Green Rust", *J. Phy. Soc. Japan*, 14(7), 932-935(1959).
- 6) A. L. Mackay, " β -Ferric Oxyhydroxide", *Mineral Mag.*, 32, 545-557(1960).
- 7) S. T. Galbraith, T. Baird and J. R. Fryer, "Structural changes in β -FeOOH Caused by Radiation Damage", *Acta Cryst.*, A35, 197-200 (1979).
- 8) H. B. Weiser and W. O. Milligan, "An Electron Diffraction Study of Hydrous Oxides Amorphous to X-rays", *J. Phys. Chem.*, 44, 1081-1094(1940)
- 9) K. J. Gallagher, "The Atomic Structure of Tubular Subcrystals of β -Iron(III) Oxide Hydroxide", *Nature*, 226, 1225-1228 (1970).
- 10) O. Glemser und E. Gwiner, "Über eine neue, ferromagnetische Modifikation des Eisen(III)-oxyd",

- Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **240**, 161-166 (1939).
- 11) 岡本祥一, “ δ -옥신 수산화철의 화학組成”, *日本工業化學雜誌*, **67**(11), 1845-1850 (1964).
 - 12) A. W. Simpson, “Some Superparamagnetic Properties of Fine Particle δ -FeOOH”, *J. Appl. Phys.*, **33**(3), 1203-1205 (1962).
 - 13) R. F. Conley, “Structural and chemical Alterations of Delta Fe₂O₃ and Their Effect on Magnetic Properties”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(3), 124-128 (1967).
 - 14) Masao Kiyama and Toshio Takada, “Iron Compounds Formed by the Aerial Oxidation of Ferrous Salt solutions”, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1923-1924 (1972).
 - 15) F. J. Ewing, “The Crystal Structure of Diaspore”, *J. Chem Phys.*, **3**, 203-207 (1935).
 - 16) *idem*, “The Crystal Structure of Lepidocrocite”, *ibid.*, **3**, 420-424 (1935).
 - 17) J. L. Kulp and A. F. Trites, “Differential Thermal Analysis of Natural Hydrrous Ferric Oxide”, *Am. Mineral.*, **36**, 23-44 (1951).
 - 18) A. Blažek, “Thermal Analysis”, pp. 180-183, Van Nostrand Reinhold Company, London, (1973).
 - 19) *idem, ibid.*, pp. 196-197.
 - 20) 原 尚道, 井上憲弘, 松田應作, “X線回折半値幅法による 11Å トバモライトの結晶化過程に関する研究”, *日本窯業協會誌*, **87**(7), 333-339 (1979).
 - 21) K. J. D. Mackenzie and P. J. Melling, “The Calcination of Titania”, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **73**(1), 23-27 (1974).
 - 22) 日本窯業協會編, “窯業工學ハンドブック”, pp. 178-179, 技報堂, (1967).
 - 23) R. C. Mackenzie, “Nature of Free Iron Oxides in Soil Clays”, *Nature*, **164**, 244 (1949).
 - 24) S. Idzikowski, “The Growth of Crystalline Grains in α -Ferric Oxide”, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **76**(4), 74-81 (1977).
 - 25) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta and A. L. Mackay, “Oriented Transformations in Iron Oxides and Hydroxides”, *Nature*, **180**, 645-647 (1957).
 - 26) 岡本祥一, “ δ -옥신 수산화철의 생성および分解”, *日本工業化學雜誌*, **67**(11), 1850-1855 (1964).
 - 27) A. R. Burkin, “The Chemistry of Hydrometallurgical Processes”, pp. 87-89, D. Van Nostrand Inc., New Jersey, (1966).