

산세폐액을 이용한 Maghemite의 제조

변태봉 · 이재영 · 김대영 · 손진균 · 권순주*

산업과학기술연구소

*포항공과대학

(1991년 8월 22일 접수)

Preparation of Maghemite Using Waste Pickling Acid

T.B. Byeon, J.Y. Lee, D.Y. Kim, J.G. Shon and S.J. Kwon

Research Institute of Industrial Science & Technology

POSTECH

(Received August 22, 1991)

요 약

본 연구에서는 제철소 산세라인에서 부생되는 폐산을 이용하여 수평자기기록체로에 적당한 수산화철을 합성하고자 하였다. 이를 위하여 침상 수산화철 합성시 반응물의 초기 pH, 반응온도 및 반응시간이 생성되는 수산화철의 입자특성과 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 반응물의 초기 pH가 증가함에 따라 $\beta\text{-FeOOH}$ (pH=4.5), $\beta\text{-FeOOH}$ 와 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 혼합상(4.5<pH<5.5), $\alpha\text{-FeOOH}$ 와 Fe_3O_4 의 혼합상(6.4<pH<12), $\alpha\text{-FeOOH}$ (pH>13)순으로 생성되었으며 특히 pH 13 이상에서 생성된 $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 침상성이 우수한 $\alpha\text{-FeOOH}$ 단일상이었다. 반응물의 초기 pH가 높아질수록 $\alpha\text{-FeOOH}$ 단일상이 생성되는 온도범위는 증가하며 반응온도가 높아질수록 입자의 침상비는 증가하였으며 합성반응온도 40~60°C 범위에서 제조된 시료의 자기적 특성은 우수하였다. 합성반응시간 1시간 이후부터는 $\alpha\text{-FeOOH}$ 단일상이 생성되었으며 반응시간의 증가에 따라서는 입자특성에 큰 변화가 없었다.

ABSTRACT

In this study, we tried to synthesis iron hydroxide suitable for longitudinal magnetic recording media from waste acid, which is a by-product of an iron works factory. Effects of initial pH of reactants, reaction temperature, reaction time for the synthesis of acicular iron hydroxide were studied in relation to particle properties of iron hydroxide and magnetic properties of maghemite powders. As the pH in reactant solution increased, $\beta\text{-FeOOH}$ (pH=4.5), mixture of $\beta\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-FeOOH}$ (4.5<pH<5.5), mixture of $\alpha\text{-FeOOH}$ and Fe_3O_4 (6.4<pH<12), $\alpha\text{-FeOOH}$ (pH>13) was found to form in order. Especially, $\alpha\text{-FeOOH}$ formed above pH 13 was single phase with superior acicularity. The temperature range over which the single-phase goethite can be formed increased as the initial pH of reactants increased (pH 13:10~50°C, pH 13.2:10~70°C, pH 13.5:10~80°C). The goethite formed between 40~60°C has superior characteristics because the acicularity increased with increasing temperature but at high temperature (>60°C) Fe_3O_4 (pH=13) was found to start to form. Generally, single phase of goethite was found to form after one hour when an optimized condition. The particle size of goethite did not change as the reaction time increased over one hour. Accordingly, the magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ produced from goethite were not altered.

1. 서 론

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite : 마게마이트) 분말은 audio, video tape, computer tape, floppy disk, card. ticket 등 각종 정보 기록용으로 다양하게 활용되고 있는 소재이

다¹⁾. 이 재료는 페리 자성체로서 입자의 침상형태로 인한 형상자기 이방성의 기어로 보자력의 증가와 분산성의 용이성, 경시변화에 대한 안정성, 헤드 마모가 적으며, 큐리온도가 높다²⁾는 기록매체로서의 자기적 특성 구비 조건외에 가격이 다른 기록매체에 비해 저렴하다는

경제적인 잇점으로 현재 가장 많이 사용되고 있는 자성분말이다.

자기기록용 산화철의 공급원료는 주로 산화티타늄 제조시 ilmenite 광석속에 함유되어 있는 철을 황산으로 용해 추출 제거하는 과정에서 부생되는 황산제일철이며⁵⁾, 제철소 열연 강판의 압연 후 표면에 발생하는 scale을 산으로 세정할 때 부생되는 황산제일철 및 염화제일철을 사용하는 경우도 있다.

철강의 산세에는 1950년대 초까지만 하여도 황산이 주로 사용되었으나, 황산폐액처리에 따른 환경공해 문제와 염산의 산세 효율이 황산에 비하여 매우 높다는 사실 때문에, 현재에는 세계 제철소의 약 90%가 염산 산세법을 이용하고 있다. 이와 같은 추세로 인한 황산철의 원료 공급부족으로 황산제일철 대신에 염화제일철을 이용하여 자성분말을 제조하는 방법이 개발되었으나⁴⁾, 이에 대한 자세한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 제철소 냉연공장에서 다량으로 부생되는 폐산을 이용하여 자기기록용에 적합한 마계마이트 분말을 제조하기 위한 중간과정으로서 수산화철의 합성 조건과 그에 따른 생성물의 반응기구, 최종 마계마이트 분말의 특성과의 상관관계에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 제철소 냉연공장의 산세공정에서 다량으로 부생되는 폐산을 출발원료인 제일철염으로 사용하였으며, 침전제인 알카리는 NaOH(Junsei, 시약특급, 95%)를 사용하였다. 이들을 이용한 수산화철의 제조방법은 Fig. 1에 보인 바와 같다.

2.1. 폐산 정제

산세공정에서 배출된 폐산은 2차에 걸친 정제과정을 통하여, 수산화철 합성에 투입되었다. 제 1차 정제는 주로 폐산 중 부유 입자들을 제거하기 위한 과정으로 단순히 여과막(Toyo filter paper 5A)를 이용한 여과 공정이다. 제 2차 정제는 자기기록용 분말 제조에 쓰일 수 있는 고순도의 침상 수산화철을 침전에 의하여 생성시키는데 저해요소로 알려져 있는 Fe^{3+} 및 불순물들을 제거하기 위한 공정이다. 이 과정은 용액의 염기도 변화에 따른 각 이온들의 용해도 차이를 이용하는 방법으로 편의상 "알카리 침전법"이라 부른다. 1차 정제한 폐산을 서서히 교반하면서 NaOH 수용액을 pH 4 범위가 될 때까지 소량씩 첨가하면 붉은 색의 염화제일철 침전물이 생성된다. 염화제일철 침전물을 여과하면 침상의 수산화철

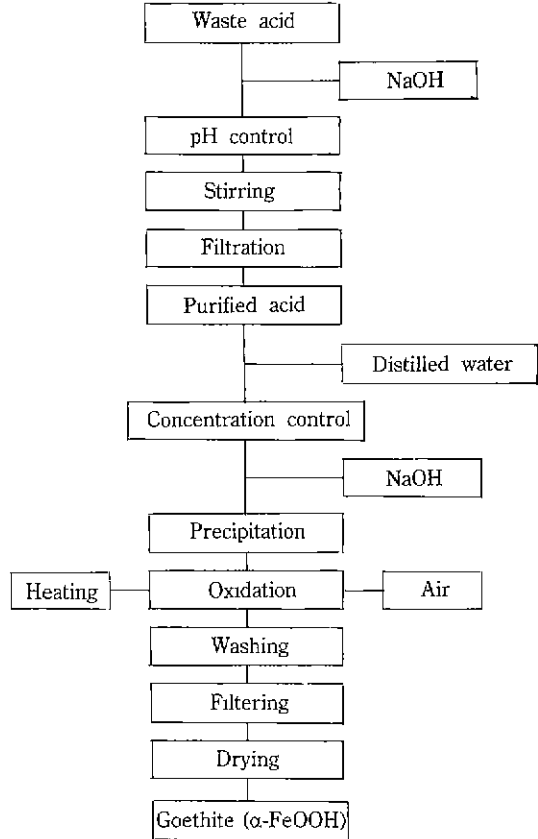


Fig. 1. Preparation of goethite.

합성에 적합한 맑은 연한 초록색의 염화제일철 용액을 얻는다.

2.2. 수산화철 합성

2차의 정제과정을 거친 후의 염화제일철 용액 중의 제일철이온은 공기 중의 산소와 접촉으로 쉽게 제이철이온으로 산화되는 까닭에, 이의 후처리 과정에서 분위기 조절은 매우 중요한 의미를 지닌다. 질소분위기속에서 염화제일철 용액을 교반하면서 NaOH 수용액의 첨가량을 달리하여, pH가 다른 침전 현탁액, 즉 반응물을 얻었다. 이 현탁액을 가열함과 동시에 공기를 분당 3리터로 불어넣어 산화반응을 유도하며, 반응이 끝날 때까지의 pH 및 현탁액의 색상을 관찰하였다.

반응조건의 변화는 용액의 초기 염기도(pH), 반응온도, 반응시간의 세변수를 이용하였다. 이 중 용액의 염기도가 일반적으로 가장 중요한 변수로 알려져 있는 관계로, 최초의 변화는 반응온도 및 시간을 각각 45°C와 4시간으로 고정하고 염기도만의 변화에 의한 영향을 관

찰하였다. 이때 용액의 교반속도는 1500 rpm으로 일정하게 유지하였다. 이러한 실험결과를 토대로 자성분말 제조에 적합하다고 판단되는 침상 게사이트(α -FeOOH, goethite)가 생성되는 용액의 염기도를 정한 후, 이러한 염기도를 지닌 용액을 대상으로 반응온도 및 시간을 각각 10~90°C 및 1~10시간 사이에서 변화를 주어가며 실험을 행하였다. 반응 후 얻어진 수산화철 slurry를 증류수로 수세하여 침전제로부터 함유된 Na 및 (OH) 이온들을 충분히 제거한 후, 이를 여과하여 건조기에서 100°C로 건조시켜 시료분말을 제조하였다.

2.3. 수산화철의 열처리

침상형의 입자형태를 가지는 시료분말을 550°C, 30분 탈수한 후 수소분위기에서 350°C, 30분 환원하고 250°C, 30분 재산화하여 γ -Fe₂O₃ 분말을 제조하였다.

2.4. 분석 및 측정방법

폐산의 성분은 습식화학분석을 통하여 확인하였으며 합성되는 분말의 종류는 XRD(Rigaku사, Geigerfiex D/max-III C)를 사용하여 정성분석하였다. 침상분말의 입도는 TEM(Jeol사, Jem-200CX)을 통하여 장축과 단축을 50회 이상 측정하여 그 평균값으로부터 구하였으며 장축과 단축의 평균입도로부터 침상비(aspect ratio)를 측정하였다. γ -Fe₂O₃의 자기적 성질은 VSM(DMS사, 1880 model)을 사용하여 측정하였으며 인가자장은 최대 10 kOe, 충전밀도는 약 0.5 g/cm³으로 하였다. 자기이력 곡선으로부터 포화자화(I_s), 잔류자속밀도(I_r), 보자력(H_c), 각형비(R_s)를 각각 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 폐산 정제

1차 정제에 의하여 부유입자만 제거된 것으로 판단되는 폐산용액에는 제이철이온 및 Mn, Si 등의 불순이온들이 많이 용해되어 있었다. 용액 중의 제이철이온은 추후 침전 반응시 제이철이온과 함께 침상수산화철이 아닌 구상의 마그네타이트(magnetite, Fe₃O₄)를 생성시킴으로써, 자기기록용 입자 제조에 저해요인으로 작용한다. 또한 Si를 비롯한 기타 불순이온들은 기록매체의 자기적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있으므로, 이들의 제거는 폐산을 이용하고자 하는 공정상 매우 중요한 의미를 지닌다. 1차 정제로 여과과정을 거친 용액의 염기도는 pH=0 부근의 매우 강한 산성이었다. 이는 정성적으로 보다 많은 철이 용액 중으로 용해되어

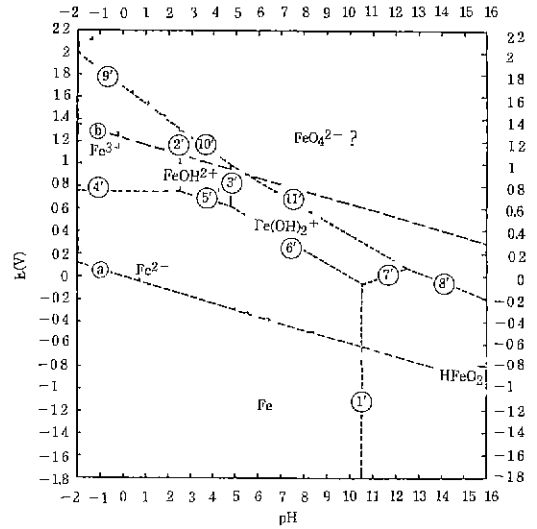


Fig. 2. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃)⁹⁾.

들어갈 수 있음을 의미한다.

알카리 중화법에 의해 2차 정제된 용액에는 상기 불순이온들의 함량이 매우 적었다. 그러나 이러한 불순이온들의 감소와 함께 제이철이온의 양도 감소하였는데, 이에 대한 고려의 기회는 추후 마련되어야 할 것이다. 제이철이온은 pH 2.5~3.5 범위에서 침전이 시작되어 pH 6.5에서 침전이 종료된다⁶⁾. 제 2철 이온의 제거 과정은 적정량의 알카리 첨가로 소위 “green rust”라는 녹색의 비정질 물질을 형성시킨 후, 이를 숙성단계를 통하여, 다시 적갈색의 수산화 제 2철, Fe(OH)₃로 변화시켜 여과함으로써 행하여진다.

수산화제이철은 석출시에 수용액 중에 공존하는 미량의 다양한 중금속 이온을 공침제거^{7,8)}하고 수질을 정화하는 작용이 강한 것으로 알려져 있다. 용액 중 미량 존재하는 중금속이온은 일반적으로 낮은 pH에서도 수산화물을 잘 형성하여 석출하는 것으로 알려져 있으나, 이러한 석출물은 매우 미세한 크기로 나타나는 것이 일반적 이어서, 침전이 되기 보다는 현탁된 상태로 존재하여 용액으로부터의 분리가 매우 어렵다. 그러나 수산화제이철, 즉 Fe(OH)₃의 콜로이드 입자와 함께 석출하는 경우, 이들 미세한 입자는 높은 표면에너지를 줄이기 위하여, 상호 강하게 흡착하여 조대한 입자로 침전되게 된다. 이러한 과정을 통하여 제이철이온 및 여타 중금속이온의 제거가 용이하게 된다.

3.2. 반응액의 염기도에 따른 생성물

반응과정과 생성물이 보여주는 매우 다양한 실험결과
의 해석은 그리 쉬운 일은 아니다. 그러나 이의 해석에
필수적이라고 여겨지는 지식은 철-물계의 평형, 산화
전위-염기도 상태도로부터 얻어질 수 있다. Fig. 2는 수
용액 중에서 존재가능한 철이온의 종류 및 존재 영역을
보여주고 있다⁹⁾. 존재 가능한 철이온의 종류는 매우 다
양하여, 2가의 제 1철은 Fe^{2+} (ferrous ion) 및 $HFeO_2^-$
(dihydropoferrite ion)의 두 종류이고 이들의 영역은, 두
이온의 농도비에 따라 변화하지만, 대체로 염기도 10.5
부근에서 나타난다. 한편 3가의 제 2철은 강산성 영역에
서는 Fe^{3+} (ferric ion), 염기도 2.5에서 5 사이에서는
 $FeOH^{2+}$ (ferric ion), 그리고 염기도 5에서 12 사이의
영역에서는 $Fe(OH)_2^+$ (ferric ion)의 형태로 각각 용존
한다. 특기할 사실은 염기도 12 이상의 용액에는 3가의
제 2철이 존재할 수 없다는 것이다.

비록 반응이 진행되는 동안의 과정이 전체적인 계의
평형상태에 도달하려는 과정으로 이해함이 당연하지만,
국부적으로 고상을 제외한 계, 즉 용존하는 이온들간의
평형상태는 극히 짧은 시간내에 도달될 것이 틀림없으
므로, 반응 중의 각 시점에서 용액내의 용존이온은 Fig. 2
에 나타난 평형상태에 매우 근접할 것으로 추정할 수
있다. 본 절에서는 이러한 사실을 바탕으로 반응용액의
염기도에 따라 생성된 생성물의 반응진행 상태와 그
반응기구에 대해 조사하였다.

3.2.1. 반응의 진행 상태

2차 정제가 완료된 용액에 질소를 주입하면서, 적정
량의 알칼리를 첨가하여, 백색의 수산화 제 1철이 형성
되고, 이러한 상태가 어느 정도 평형에 이르렀을 때의
염기도("초기 염기도")가 각각 다른 백록색의 현탁액을
마련하였다. 이때의 색깔은 녹색의 제 1철 이온과 백색의
수산화 제 1철이 공존하기 때문에 나타나는 것이다. 이
러한 상태에서 공기를 주입하여 산화반응이 진행되면서
변화하는 용액의 염기도를 공기 주입 후의 시간 경과에
따른 함수로 측정하여 Fig. 3에 보였다. Fig. 3에서 뚜렷이
나타나는 경향은 다음과 같이 요약될 수 있을 것이다.

(1) 초기 염기도가 4.5인 용액은 산화반응이 시작될과
동시에 급격한 염기도의 감소, 즉 수소이온의 증가를
보인 후 염기도가 큰 변화를 보이지 않는 영역이 계속
된다.

(2) 초기 염기도가 5에서 8 사이인 용액은 염기도에
큰 변화를 보이지 않은 영역이 한동안 지속되다가, 급
격한 감소를 보인 후, 다시 변화가 없는 영역으로 진입
한다. 초기에 염기도의 변화가 크게 나타나지 않는 시

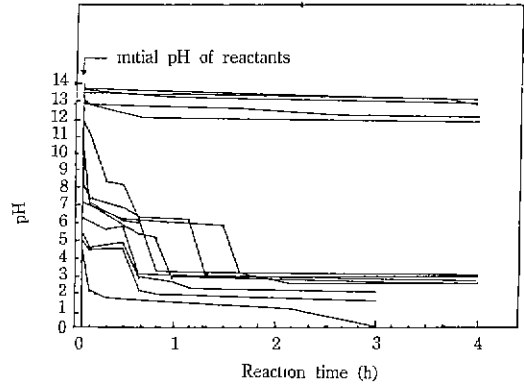


Fig. 3. Variation of pH as a function of reaction times.

간은 용액의 초기 염기도가 증가할수록 길어진다.

(3) 초기 염기도가 9에서 11 사이인 용액은 반응시작
후 급격한 염기도 감소를 보이다가, 어느 정도 변화없이
반응이 진행된 후, 다시 급격한 감소를 보이고, 곧이어
염기도 변화없이 반응이 진행된다. 중간에 나타나는 염
기도 무변화 영역은 초기 염기도의 증가에 따라 길어
진다.

(4) 초기 염기도 12인 용액은 급격한 염기도 감소가
반응초기에 나타난 후, 염기도가 변화하지 않는 영역에
들어간다. 중간에 염기도 8.5 부근에서 염기도 변화에
약간의 정체 현상이 나타난다.

(5) 초기 염기도 13 이상의 용액은 산화반응이 진행
됨에도 불구하고 염기도의 변화가 크게 나타나지 않는다.

(6) 많은 시간이 경과되어, 반응이 완전히 진행되었
다고 판단되는 시점에서의 용액은, 초기 염기도 12 이
하의 용액은 모두 염기도 3 이하의 강산성으로, 초기
염기도 13 이상의 용액은 염기도 12 이상의 강염기성
으로 나타났다.

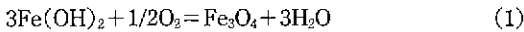
이상과 같은 반응과정을 통하여 생성된 물질의 특성은
반응액의 초기 pH가 5.5보다 낮은 조건에서는 β -FeOOH,
혹은 α -FeOOH와 β -FeOOH의 혼합상이 침상으로 생성
되었다. 용액의 초기 염기도가 증가해 갈수록 침상의
 α -FeOOH에 비하여 구상의 Fe_3O_4 가 생성되는 양이 증
가하였으며, 이들이 공존하는 영역은 염기도 6.4부터 11
사이였다. 용액의 초기 염기도가 12인 경우에는 구상의
 Fe_3O_4 단일상만이 생성되었음이 확인되었다. 조건을 바
꾸어 초기 염기도를 13 이상으로 하였을 경우에는 자
기기록용 분말 제조에 적합한 침상의 α -FeOOH 단일상
만을 얻을 수 있었다.

3.2.2. 반응의 해석
(전반적인 반응기구)

수산화 제1철과 철의 이온들이 공존하는 용액에 공기를 주입함으로써 진행되는 반응은 일반적으로 다음과 같은 용해-석출 기구에 의존하고 있다. 즉 (1) 수산화 제일철(Fe(OH)₂) 침전물로부터 ferrous 혹은 dihypoferrite 형태의 제1철 이온으로 용해되어 나오는 반응, (2) 용해된 이온이 산화제로 주입된 산소와 반응하여 제2철 이온으로 산화되는 반응, (3) 산화된 제2철 이온이 용액 중의 산소이온 및 수산화기 이온과 반응하여 제2철 산소수산화물(FeOOH)을 생성하는 반응, (4) 용액 중의 제1철 이온과 제2철 이온이 함께 산소이온과 반응하여 마그네타이트를 생성하는 반응이 그것이다.

이러한 반응에 수반하여 나타나는 각 물질의 일반적인 색상은 3가철의 침전물은 대체로 황갈색과 적갈색 사이로 나타나는 반면, 마그네타이트는 흑색과 흑녹색 사이로 나타난다.

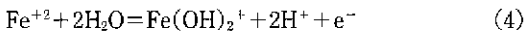
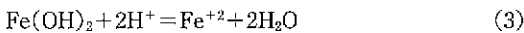
실험 대상인 반응계에서 일어나는 현상은 용액 중의 이온을 매개체로 하는 고상-고상간의 상변화로 파악될 수 있다. 이러한 현상은 여러 반응들의 조합으로 이루어져 있으나, 결국 수산화 제1철이 주입된 산소와 반응하여 마그네타이트 혹은 수산화 제2철을 생성하는 다음 두 식으로 요약될 수 있을 것이다.



위의 두 식은 용해-석출의 전 과정을 통하여, 반응이 완전히 평형조건에서 이루어진 상태라면, 염기도의 변화가 수반되지 않음을 의미한다. 그러나 Fig. 3의 실험 결과는 극히 강염기의 반응액을 제외하고는 일반적으로 상당한 염기도의 감소를 보이고 있으며, 이는 고상-고상간 변화의 전과정을 표시하는 위의 두 반응 이외에도 부분적인 반응들이 진행되었음을 의미한다.

(산성 및 중성용액에서의 반응)

실험결과(Fig. 3)에 의하면 염기도 8 이하의 중성 및 산성용액으로부터 반응이 진행됨에 따라 나타나는 색상은, 수산화 제2철의 생성에 의한, 노란색이 우세하다. 이는 반응(2)로 표시되는 수산화철의 석출이 일어남을 의미한다. 그러나 식 (2)는 전체적인 반응일 뿐이며, 이를 부분적인 반응으로 나누어 보면 다음과 같다.



이러한 전체적인 반응을 통하여 염기도의 변화는 기대할 수 없다는 사실은 이미 언급한 바 있다. 본 실험의 결과 중 극히 강산성 용액(염기도 4.5)을 제외하고는 반응의 진행상 염기도 변화를 크게 보이지 않고 있다. 이는 해당용액내에서 상기 네가지의 반응이 정상상태(steady state)로 진행되고 있다는 사실을 반증하는 것이다. 한편 산화반응인 식 (4)는 산소의 환원반응인 식 (5)에 의하여 촉진되는 까닭에, 반응(4)와 (5)는 두 반응간에 부분적인 정상상태(steady state)가 유지되고 있다고 판단함이 옳을 것이다. 이러한 사실로부터 해당 염기도 영역의 용액내 반응은 산화-환원, 즉 식 (4)와 (5)간의 정상상태 뿐 아니라, 용해-석출, 즉 식 (3)과 (6)간의 정상상태도 유지되는 것으로 보아야 한다.

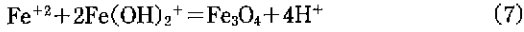
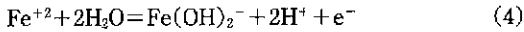
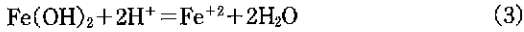
일반적으로 고상으로부터의 용해, 즉 식 (3)이 고상의 석출, 즉 식 (6)에 비하여 상당히 늦게 진행되는 반응을 감안한다면, 상기의 정상상태를 유지하기 위하여는 반응(3)을 촉진시킬 수 있는 조건이 마련되어야 하며, 이는 강산성 용액에서의 ferrous ion의 용해도가 매우 높다는 사실로부터 부분적으로 충족되고 있다.

한편 반응이 상당히 경과한 후 염기도가 감소하는 현상과 염기도 4.5의 용액이 반응 초기부터 급격한 염기도 감소를 보이는 현상은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. 용액의 급격한 염기도 감소는 앞으로 설명될 마그네타이트의 석출과도 연관을 지을 수 있겠으나 염기도 5.5 이하의 용액에서는 마그네타이트의 석출이 생기지 않음을 감안할 때, 그 원인을 주로 반응(6), 즉 수산화 제2철의 석출에 관련지을 수 있겠다. Ferrous ion의 용해, 식 (3)은 용액 중의 ferrous ion의 농도와 관계가 있음이 틀림없지만, 고상의 수산화 제1철의 양과도 밀접한 관계가 있다. 즉 반응전 용액에 존재하는 수산화 제1철의 양은 용액의 염기도가 산성쪽으로 치우칠수록 줄어들게 된다. 또한 반응이 진행될수록 이 양이 줄어들 것은 틀림없는 사실이다. 이로부터 추론할 수 있는 사항은 초기 염기도가 낮을수록, 반응이 진행될수록 용해반응, 식 (3)의 진행속도는 감소하며, 상대적으로 석출반응, 식 (6)이 우세하게 된다는 것이다. 이는 염기도의 급격한 감소를 수반할 것이 명확하다.

(초기 염기도 9~12인 용액에서의 반응)

한편, 초기 염기도 9에서 12 사이의 용액에서 나타나는, 급격한 염기도의 감소와 함께 ferrous ion으로부터 마그네타이트가 생성되는 반응은 다음과 같이 이해될 수 있을 것이다. 실제로 이 과정에서는 2가의 철이온 중 일부가 3가로 산화되고, 산화된 3가철과 잔존하는 2가 철이 함께 반응하여야 마그네타이트의 생성이 가능하다.

이러한 과정은 다음 식으로 표시될 수 있다.



실험결과가 보여주는 반응초기의 급격한 염기도의 감소 현상은 상기 식 중 (4)와 (7)의 반응이 우세하여야 가능할 것이다. 만약 (4)의 반응이 우세하다면, 용액의 색상은 녹색으로부터 급격히 무색으로 변화하여갈 것이 틀림없는 반면, (7)의 반응이 상대적으로 우세하다면, 녹색의 ferrous ion이 많이 소모될 것은 틀림없는 사실이지만 용액의 색상은 반응(4)가 우세한 경우에 비하여 긴 기간 녹색을 유지할 것이다. 나아가 이미 언급하였듯이 부분적인 정상상태에 있는 두 반응, 식 (4)와 (5)에 의한 염기도 변화는 기대할 수 없다. 따라서 본 실험에서 나타난 염기도의 급격한 감소는 마그네타이트의 석출, 즉 식 (7)이 ferrous ion의 용해, 즉 식 (3)에 비하여 극히 우세하게 진행되고 있기 때문으로 판단된다.

또한 상기 염기도 영역은 수산화 제 1철과 공존하는 ferrous ion 혹은 dihypoferrite ion의 농도가 상당히 낮은 구간이다. 따라서 3가철로 산화된 이온의 농도 또한 다른 영역에 비하여 낮다. 이러한 상황이 수산화 제 2철의 석출보다는 마그네타이트의 석출을 유리하게 하였을 것으로 판단된다. 그러나 초기 염기도 12인 용액의 반응이 상당히 빨리 진행되는 것은 용액 중에 존재하는 제 1철 이온이 dihypoferrite ion이며, 이의 용해도가 염기도의 증가와 함께 증가하기 때문일 것이다.

(초기 염기도 13 이상인 용액에서의 반응)

염기도 13 이상의 영역에서 일어나는 반응은 상기 두가지 경우에 비하여 비교적 간단할 것으로 추정된다. 이 영역에서는 이미 언급하였듯이 3가철의 이온이 존재하는 것은 허용되지 않고, 단지 2가철의 dihypoferrite ion만이 안정된 상태로 존재한다. 이 이온의 산화는 3가철을 거치지 않고 바로 FeO_4^{2-} 로 표시되는 6가 철의 ferrate ion을 형성하며, 이러한 변화도 단지 물이 안정적으로 존재할 수 없는 극히 높은 산소 분압하에서만 가능하다. 따라서 이 영역에서는, 단지 용해와 석출로 이해될 수 있는 두개의 부분적인 반응만이 가능하며, 이들은 다음과 같은 반응식으로 표시된다.



이 경우 흥미있는 사실은 산소의 산화효과가 어디에 작용하는가 하는 것이다. 앞에서의 모든 경우에는 산소가 용존이온 산화결과로 발생하는 수소이온과 전자를 소모하여 자신이 환원되고 물분자를 생성함으로써, 용존이온의 산화를 촉진하는 역할을 하였다. 그러나 강염기성 영역에서는, 이러한 반응이 불가능한 까닭에 FeOOH의 석출과정에서 발생하는 전자를 소모하여 산소 자신이 환원되고, Fe(OH)₂ 용해과정에서 발생하는 수소이온과 결합하여 물분자를 생성함으로써, 철의 산화 뿐 아니라 용해 및 석출의 전 과정을 동시에 동일한 효과로 촉진시키는 역할을 한다. 따라서 강염기성 영역에서의 모든 반응은 산소 주입에 의하여 조절되며, 특정반응이 우세하거나 미약하게 나타나는 상황이 존재할 수 없어, 항상 평형상태의 반응이 지속된다. 따라서 전 반응 과정을 통하여 염기도의 변화가 크게 나타나지 않는다.

(석출물의 생성요인)

이상의 검토 결과는 용액 중에 존재하는 이온의 종류 및 상대적인 양이 생성물의 결정에 지대한 영향을 미치고 있음을 보여주고 있다. 이러한 효과는 다음과 같은 두 가지로 요약될 수 있을 것이다. (1) 어떠한 상황에서도 2가철의 이온과 3가철의 이온이 공존하는 경우는 마그네타이트가 생성될 가능성이 높다. 이러한 경우 공급되는 3가철의 농도가 상대적으로 높지만, 절대적인 양이 부족할수록 마그네타이트가 많이 생성된다. 따라서 이 경우 급격한 산소의 주입은 수산화 제 2철 생성에 저해요인이 된다. (2) 수산화 제 2철을 생성시키기 위하여는 용액 중의 철을 완전히 3가 상태로 만든 후 석출반응을 진행시키거나, 용액 중의 철은 항상 2가로 유지하되 산화와 석출을 분리시킬 수 없는 반응이 선택되어야 한다.

(수산화 제 2철의 종류)

여러 형태의 수산화 제 2철 중 β-FeOOH는 일반적으로 염화철을 출발원료로 사용하였을 경우, 특히 강산성 영역에서만 얻어지는 물질로 알려져 있다. 이러한 물질의 생성에 관하여, Bernal 등은 Cl⁻나 F⁻를 함유하는 제 1철 용액의 가수분해반응으로 얻어진다고¹⁰⁾, Misawa 등은 제 1철의 약산성 염소용액의 침전물인 β-Fe₂(OH)₃Cl의 공기산화에 의해 생성된다고¹¹⁾ 보고하였으나, 그 생성기구에 대한 정확한 학설은 아직까지 정립되어 있지 않은 상태이다.

본 저자들은 β-FeOOH의 생성에 관하여 다음과 같은 의견을 지니고 있다. 염기도 5 이하의 강산성 용액에서 ferrous ion의 산화는 다음 식으로 표시된다.

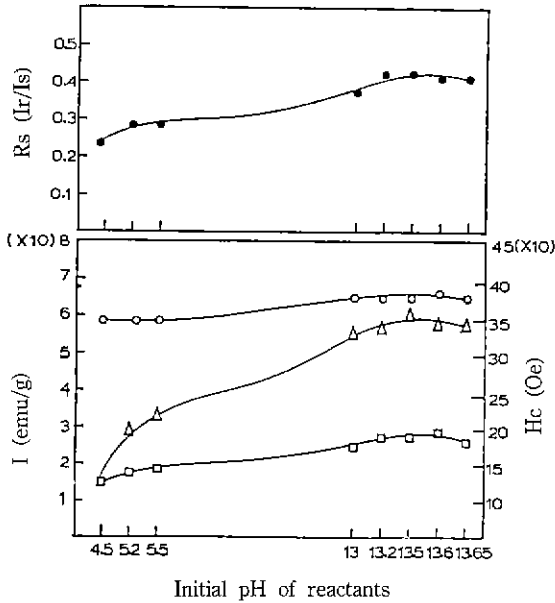
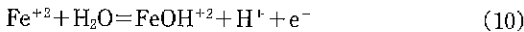
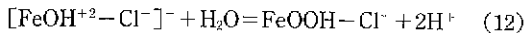
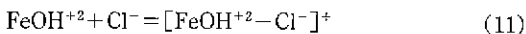


Fig. 4. Magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder produced from samples formed with pH of reactants. \circ : Is, \triangle : Hc, \square : Ir, \bullet : Rs



이러한 반응의 결과로 생성된 FeOH^{+2} 이온은 전기적으로 Cl^- 이온과 상호인력을 나타낼 것이다. 이러한 상황은 두 이온의 결합으로 인한 거대 분자이온의 형성을 촉진할 것이다. 나아가 염소를 함유하는 이러한 거대 분자이온은 가수분해에 의하여, 역시 염소이온을 함유하는 것으로 알려져 있는 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 형성을 매우 유리하게 하여줄 것이 틀림없다. 이와 같은 일련의 반응은 다음과 같은 식으로 표시될 수 있을 것으로 생각되나, 추후 이의 확인 작업이 뒤따라야 할 것이다.



위의 두 식에서 염소이온이 결합된 상태는 완전한 이온결합이 아니고, 단지 정전기적으로 근접하여 함께 움직여 나가는 상태를 가정한 것이다.

3.2.3. 자성분말의 형상 및 특성

Fig. 4는 상기 반응생성물 중 침상형의 입자형태를 지니는 시료분말들만을 후속 열처리하여 제조한 마그네타이트의 자기적 특성을 나타낸 것이다. 저농도 알칼리영역 즉 pH 4.5~6.4에서 생성된 것은 좋지 못한 자기적 특성을

나타낸 반면 고농도 알칼리영역 즉 pH 13 이상에서 생성된 것은 비교적 우수한 자기적 특성값을 나타내고 있다. 포화자화 및 잔류자화의 값에는 큰 차이가 없으나 보자력값에는 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 고농도 알칼리 영역에서 생성된 $\alpha\text{-FeOOH}$ 는 후속 열처리 과정 중에서도 침상 입자형태를 그대로 유지하여, 침상형태에 따른 형상자기이방성의 기여효과가 크기 때문에 높은 보자력값을 나타내었다고 생각된다. 저농도 알칼리 영역에서 생성된 $\beta\text{-FeOOH}$ 및 $\beta\text{-FeOOH}$ 와 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 혼합상은 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 구조적인 특징 즉 결정구조내에 존재하는 큰 Cl^- 이온이 후속열처리 과정시 이탈되면서 큰 부피변화를 일으켜 침상형태를 소실하고 입자의 구상화를 초래하여 입자의 침상형태에 의한 형상자기 이방성을 기대할 수가 없어 낮은 보자력값을 나타내었다고 생각된다.

3.3. 석출물 형성에 미치는 반응온도의 영향

반응액의 초기 pH를 13으로 고정하고 반응온도를 변화하여 석출물 형성에 미치는 반응온도의 영향을 조사하였다. 반응온도 10~30°C에서 생성된 침상의 goethite 입자는 장축의 길이 약 0.1 μm , 침상비 약 6~7를 나타내는 미세한 입자이나 반응온도가 증가함에 따라 장축 및 침상비는 증가하며 반응온도 50°C에서는 장축이 약 0.3 μm , 침상비 약 15인 형태를 나타내었다. 반응온도 50°C 이상에서는 magnetite의 생성으로 침상과 구형이 혼재하였으며, 반응온도 60°C 이상에서는 구형의 입자만이 생성되었다.

앞에서 설명하였듯이, 마그네타이트의 생성에는 3가철 이온의 농도와 2가철 이온의 농도가 적절한 비례관계를 유지하여야만 한다. 수산화 제 1철과 공존하는 2가철 이온의 용해도는 염기도 10.5를 전후한 용액에서 가장 낮다. 이러한 상태에서 산소의 주입에 의한 급격한 산화반응은 2가철 이온 중 많은 부분을 3가 철로 변화시켜, 3가철의 이온농도가 2가철의 이온농도보다 높은 비례관계를 유지한다. 한편 용존하고 있는 철의 각종 이온들의 총합된 양은 다른 염기도 영역의 용액보다 적은 상태를 유지한다. 3가철의 이온이, 비록 2가철의 이온에 비하여 많다고는 하지만, 충분히 공급되지 못하는 상황에서 2가철의 이온이 공존하는 경우는, 석출 과정에서 수산화 제 2 철보다 불안정한 마그네타이트를 생성시킬 가능성이 높아진다.

한편 염기도가 10.5에서 멀어질수록 초기 용액내의 2가철의 농도는 높아진다. 산소 주입에 의하여 이를 3가철의 이온으로 산화시키게 되면, 일반적으로 수산화 제 2

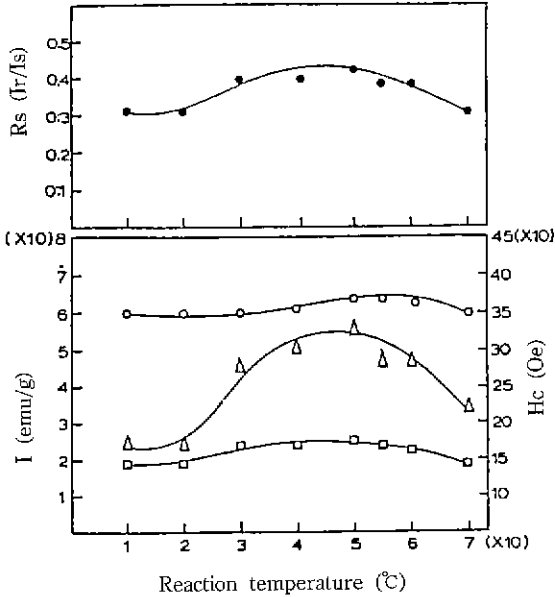


Fig. 5. Magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder produced from samples formed with reaction temperature (initial pH of reactants is 13).
○: Is, △: Hc, □: Ir, ●: Rs

철의 생성에 충분한 양의 3가철의 이온이 존재하게 되어 마그네타이트로 석출되는 상대적인 양은 감소한다. 그러나 비록 산성 영역에서 2가철의 농도가 높다고는 하지만, 이들이 3가로 산화되는 반응이 지연된다면 마그네타이트가 석출될 확률은 높아진다. 용액의 온도증가는 외부의 산소분압과 평형상태를 유지하기 위하여, 산소의 용해도 감소를 수반하게 된다. 이는 주입된 산소가 용액내에 분자(혹은 원자) 상태로 용해되기 힘들다는 사실을 의미하며, 이러한 용해도의 감소는 당연히 철이온의 산화속도를 낮추게 된다. 따라서 용액온도의 증가는 마그네타이트의 석출에 유리한 조건으로 작용하는 것이다. Fig. 5는 상기의 조건에서 생성된 시료를 후속 열처리하여 제조한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성을 나타낸 것이다. 반응온도 20°C 이하에서 제조한 시료의 자기특성은 낮은 값을 나타내고 있는데, 이것은 침전입자의 크기가 매우 미세하여 후속 열처리시 입자간 소결을 일으켜 침상성을 소실하는데 기인되는 것으로 생각된다. 반응온도 30°C 이상에서 제조한 시료의 포화자화 및 잔류자화는 반응온도의 증가에 따라 거의 비슷한 특성값을 유지하고 있으며 보자력 및 각형비는 반응온도 50°C까지는 증가하다가 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반응온도가 증가함에 따라 보자력 및

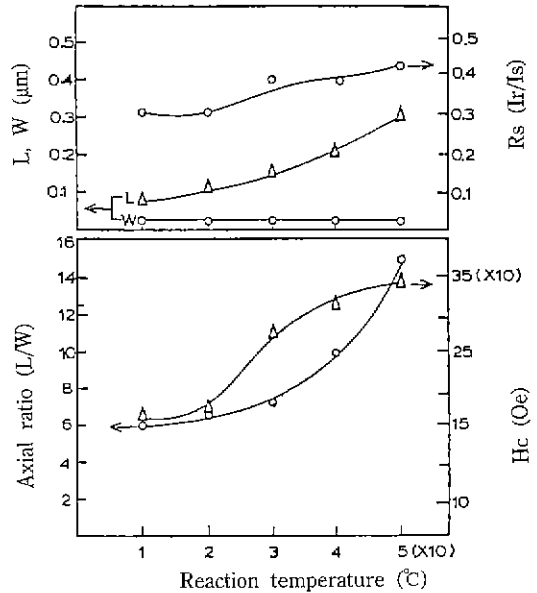


Fig. 6. Relation between magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and axial ratio of goethite.

각형비가 증가하는 것은 Fig. 6의 자기특성과 goethite 침상비와의 관계로부터 알 수 있는 바와 같이 반응온도의 증가에 따라 goethite의 침상비가 증가하기 때문이며 50°C 이상에서 보자력 및 각형비가 점차 감소하는 것은 구형의 magnetite 입자생성으로 형상 이방성이 감소해 가기 때문이라고 생각된다.

3.4. 게사이트 생성에 미치는 반응시간의 영향

반응액의 초기 pH를 13.5로 하고 반응시간을 변화하여 게사이트 생성에 미치는 반응시간의 영향을 조사하였다. 반응시간 1시간 이후부터는 goethite 단일상이 생성되었으며 반응시간의 증가에 따라 입자의 크기에는 거의 변화가 없었으며 이들 시료를 후속열처리하여 제조한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 자기적 특성 또한 반응시간의 증가에도 불구하고 거의 비슷한 값을 나타내었다.

4. 결 론

자기기록용 마케마이트 분말 제조를 목적으로 제철소 부산물인 염화철 용액을 이용하여 수산화철을 합성하였다. 합성반응 조건들이 생성되는 수산화철의 입자특성 및 후속 열처리에 의해 제조된 마케마이트의 자기적 특성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 알카리 중화를 이용하여 제철소 부산물인 염화철 용액을 정제하는 방법은 침상의 수산화철 제조 및 마게마이트의 자기적 특성에 해로운 불순이온을 제거하는데 매우 효과적인 방법이다.

(2) 반응액의 초기 염기도가 낮으면 β -FeOOH(pH=4.5)나 α -FeOOH와 β -FeOOH의 혼합상(4.5<pH<5.5)이 생성된다. 염기도가 증가하면 입상의 Fe_3O_4 와 α -FeOOH 혼합상(6.4<pH<12), 또는 Fe_3O_4 단일상(pH=12)이 생성되며, 고농도 알카리 영역인 pH 13 이상에서는 침상성이 우수한 α -FeOOH 단일상이 생성되었다.

(3) 마그네타이트의 생성을 억제하고, 수산화 제 2철만을 얻고자 하는 경우에는 용액내에 2가철의 이온과 3가철의 이온이 공존하는 것을 방지하여야 한다. 이를 위하여는 용존이온의 산화반응이 완전히 종료된 후 석출반응을 진행시키거나, 석출과 동시에 산화가 진행되는 방법을 택하여야 한다. 이온의 산화 도중에 석출이 진행될 경우에는 마그네타이트의 생성을 억제할 수 없다.

(4) 온도가 50°C 이하인 용액은 침전 반응온도가 높아질수록 침상성이 우수한 게사이트가 생성되었으며, 이보다 높은 온도에서는 구상의 마그네타이트가 생성되었다. 40~60°C에서 생성된 게사이트로부터 만들어진 시료가 우수한 자기적 특성을 나타내었다.

(5) 게사이트 생성에 미치는 반응시간의 영향으로서는 반응시간 1시간 이후부터는 게사이트 단일상이 생성되었으며, 반응시간의 증가에 따라 입자의 크기에는 큰 변화가 없었다. 이들로부터 제조된 마게마이트 또한 자

기적 성질에 큰 변화를 보이지 않았다.

REFERENCES

1. G. Bate and J.K. Alstad, "A Critical Review of Magnetic Recording Materials," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-5** (4), 821 (1969).
2. G. Bate, "A Survey of Recent Advances in Magnetic Recording Materials," *IEEE Trans. Magn.*, **Mag-14**(4), 136 (1978).
3. G. Bate, "Recent Development in Magnetic Recording Materials," *J Appl. Phys.*, **53**(3), 2447 (1981).
4. H. Sugihara and Y. Imaoka, "Technical Trends in Tape Recording Fine Particles. A Short Review," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 330 (1984).
5. 金明喆, "酸化鐵 磁性材料의 技術動向과 展望," 産業研究院 (1985).
6. T.V. Arden, "The Solubility Products of Ferrous and Ferrosic Hydroxides," *J. Chem. Soc.*, 882 (1950).
7. K. Uchino, T. Ogasawara, "水酸化 第2鐵 沈殿の生性による各種イオンの除去," 川崎製技報, 73 (1979).
8. 岡本祥一, 岡本敏子, "水酸化 第1鐵 沈殿による 二價金屬イオンの共沈," 窯業協會誌, **85**(10), 518 (1977).
9. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution," National Association of Corrosion Engineers, Chapter 4~12.
10. J.D. Bernal, D.A. Dasgupta and A.L. Macky, *Clay Miner. Bull.*, **4**, 15 (1959).
11. T. Misawa, *Corros. Sci.*, **13**, 659 (1973).