

## 酸化鐵의 技術開發動向

孫 晋 君

浦項産業科學研究院

### An Update Technology Trend in Iron Oxide

Jin-Gun Sohn

Research Institute of Industrial Science & Technology, Korea

#### 요 약

산화철의 제조에는 기존의 습식화학제조법과 건식화학제조법이 있는데, 모두 환경에 영향을 미치는 화학물질을 대량으로 사용하여 산화철을 제조하는 기술이다. 본 기술보고에서는 환경친화적 제조법으로 스크랩을 원료로 박테리아를 이용하여 산화철을 제조하는 생화학 기술과 자전고온합성법을 이용하여 산화철을 제조하는 신개념의 산화철제조 기술을 소개하였다.

**주제어** : 산화철, 환경친화, 생화학 제조, 박테리아, 자전고온합성

#### Abstract

For the manufacture of iron oxide, the hydro-process and the pyro-process are conventionally used. Both processes use a huge amount of chemicals in reaction which affect the environment harmfully. This paper introduced the new environment friendly processes; the bio-chemical process and the self propagating high temperature synthesis process.

**Key words** : iron oxide, environment friendly, bio-chemical, self propagating synthesis

#### 1. 서 론

산화철에 관련되는 국제학술회의로는 4년마다 개최되는 국제 페라이트 컨퍼런스(International Conference on Ferrite)와, 매년 개최되는 미국의 인터텍(Intertech Co.) 주관의 산화철 세미나(Iron Oxides for Colorant & Chemical Applications)가 있다. 그 외 국제적 안료 제조회사인 바이엘의 미국소재 회사(Bayer USA)가 부정기적으로 산화철 안료 수요가의 교육을 위하여 개최하는 산화철 안료 워크샵이 있다. 2001년에 일본에서 국제 페라이트 컨퍼런스가 열렸는데 페라이트 원료 부문에서 산화철을 자성재료의 원료측면 과 다양한 활용측면을 연구한 논문이 몇 편 발표 되었다. 작년 3월에는 인터텍

회사 주관으로 국제 산화철 세미나가 미국에서 개최되었으며, 11월에는 산화철 생산이 최근 급속하게 증가하고 있는 중국에서 중국 산화철산업계에 대한 주제로 국제 산화철 세미나가 개최되었다. 일본에서 개최된 국제 페라이트 컨퍼런스(ICF)의 경우 우리나라 학계, 페라이트 및 산화철 업계에서 다수 참석 하였으나, 미국에서 개최되는 인터텍의 산화철 세미나에는 그동안 한국에서 소수 인원이지만은 꾸준히 참석하여 오다가 2001년도 세미나부터는 아무도 참석하지 않고 있는 실정이다. 올해는 인터텍 회사에서 유사한 분야로 지난 4월 기능성 안료에 관한 세미나만 개최하였을 뿐 산화철 관련 세미나는 개최하지 않고 내년 3월에 네델란드에서 국제 산화철 세미나를 계획하고 있다. 산화철 관련하여 인터텍의 세미나는 학문적인 면 보다는 상업적인 기술중심으로 국내 산화철 업계에 많은 도움이 되는 세미나이다. 본 기술보고에서는 지난해 인터텍 산화철 세미나에서 다루어

\* 2003년 9월 25일 접수, 2003년 11월 14일 수리

\* E-mail: jgsohn@rist.re.kr

진 기술내용 중 최근에 더욱 강조되고 있는 환경친화적인 산화철 제조기술을 중심으로 분석하여 소개코져 한다.

## 2. 기술 동향

### 2.1. 철스크랩에서 고품질 투명산화철의 생화학적 제조 생산기술

합성산화철의 전형적인 화학적 제조방법은 잘 알려져 있는데 다음과 같다. 제조생산에서 원료로 황산철( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )과 고품질 철성분, 가성소다( $\text{NaOH}$ )를 사용한다. 첫 번째 반응단계에서 황산철용액을 가성소다와 반응시켜 수산화철( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ )을 제조한다. 두 번째 반응단계에서는 85-90°C에서 용액중에 공기를 취입하여 수산화철중 10% 정도를 피타이트 핵으로 제조한다. 그 다음에는 산화반응에서 피타이트 핵을 성장시켜 수산화철을 모두 피타이트로 제조한다. 산화반응중 용액의 pH는 반응이 진행함에 따라 pH 9.5-10.0에서 산성인 pH 4.0-4.5로 변하는데, 용액의 pH 저하방지와 철황화물의 석출을 지속하기 위하여 철성분을 계속 공급하여 주어야 한다.  $\text{Fe}^{2+}$ 가 반응하여  $\text{Fe}^{3+}$ 로 산화되는데 5-18시간이 소요된다. 세번째 단계에서는 산화철입자를 성장시킨다. 그후 산화철을 용액중에서 여과한후, 수세, 건조 과정을 거쳐 제품으로 완성한다. 이와 같은 공정으로 제조한 산화철은 직경 0.1-0.3 마이크론, 길이 0.5-0.9 마이크론의 황색 산화철안료가 된다. 투명산화철이 되기 위하여는 입자크기가 반드시 직경이 0.05-0.1 마이크론 이하가 되어야 한다. 안료입자는 침상형이며 광물학적으로는 피타이트(알파- $\text{FeOOH}$ )이다.

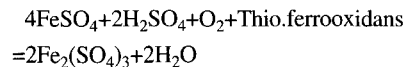
앞에서 설명한 전형적인 황색산화철안료의 제조방법에 대한 문제점을 열거하면 다음과 같다:

- 고알칼리 영역반응으로 반응중 용액중에 용해되어 있는 모든 금속성분이 석출하여 산화철안료를 오염시키므로, 오염방지를 위하여 고품질의 원료를 준비하여야 한다.
- 중간 핵 생성 과정을 비롯하여 전 반응 공정이 85-90°C 고온으로 공정비가 많이 든다.
- 반응에 장시간이 소요된다.
- 안료의 품질을 균일하게 하기 위하여 고순도의 철 성분 원료가 필요하다.
- 안료의 형상이 침상형으로 용매와의 혼합성이 떨어진다.
- 제조공정에서 발생하는 부산물인 황산나트륨은 가격이 싸서 재활용가치가 없다.

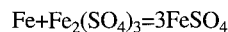
반면, 생물학적으로 황색산화철을 제조하는 방법은 매

우 가격이 저렴하며, 생태학적으로도 깨끗하고, 고품질의 산화철을 제조할 수 있으며, 저품질 원료의 사용도 가능하여 철스크랩을 원료로 사용하는 등 여러 장점이 있다. 생물학적으로 황색산화철을 제조하는 방법을 설명하면 다음과 같다. 첫 번째로 철성분을 황산 제이철 [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ]과 황산으로 반응시켜 황산철 [ $\text{FeSO}_4$ ]을 제조한다. 두 번째, 황산 제이철을 제조하기 위하여 호기성 조건에서 용액 1 ml당 치오바실러스 페로옥시당 박테리아를 10<sup>7</sup>개 함유한 용액에서  $\text{FeSO}_4$ 를 산화시킨다. 세 번째, 반응이 완료되면 용액에서 박테리아 세포를 분리하고 용액은 발효기에서 재사용한다. 네 번째, 반응이 진행함에 따라 물과 반응한 황산제이철에서 피타이트를 석출한다. 다섯 번째, 반응과정에서 사용한 황산과 황산철은 재순환하여 사용한다.

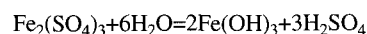
제조공정에서 원료는 40-100% 순도의 철 스크랩이나 철폐기물을 사용한다. 18-25°C 상온의 호기성분위기 하에서 용액의 pH는 2.25-2.28 정도의 산성 황화물 분위기, 철의 농도는 12-40 g/l 정도가 적당하다. 생물학적 반응식은 아래와 같다.



박테리아를 이용하여 생산후 박테리아를 분리한 황산 제이철 용액은 다시 산화제로서 작용하여 다음 반응식과 같이 철 스크랩을 산화하여 황산철을 생산하는데 사용된다.



박테리아 작용과 형성된 황산제이철의 가수분해에는 3가지 중요조건이 있다. 예로 황산용액의 pH를 2.3-2.5로 유지하며, 황산제이철의 부분 가수분해에 의한 나노 크기의 3-5 nm 콜로이드 수산화철 [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] 입자생성 과 황산제이철을 완전 가수분해하여서는 안되는 것등이다. 이 수산화철이 황색 투명 피타이트를 제조하기 위한 초기물질이다. 이 용액을 계속 사용하기 위하여 우선 박테리아를 필터로 용액에서 여과분리후 다시 발효조에 투입하여 재활용한다. 반응에 잉여의 물을 공급하고 발효기에서 황산제이철을 부분 가수분해하여 30%의 철성분을  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 상의 콜로이드 형태로 형성 시킨다. 반응식은 다음과 같다.



콜로이드 입자의 형태는 구형이다. 만약 안료 생산에

서 추가적인 황산제이철의 가수분해가 없다면 생산되는 안료형태는 구형일 것이다. 그러나 잔여 황산제이철이 반응에 관여함에 따라 최종 산물은 침상형이 된다. 따라서 필요에 따라 황색 산화철 안료를 구형, 구형과 침상형 혼재, 침상형등 다양한 형태로 만들 수 있다.

수요가의 요구에 따라 박테리아공법으로 제조한 용액을 130°C에서 1.5-2시간 수열반응을 하여 고품질의 황색 투명산화철을 제조할 수도 있다. 수열처리에 의해 Fe(OH)<sub>3</sub> 콜로이드 용액은 피타이트로 전환 된다. 반응중 용액의 pH가 2.3-2.5에서 1.5-1.8로 감소함에 따라 황산제이철만 가수분해하여 피타이트로 전환 되고, 용액중 다른 금속성분은 pH가 너무 낮아 석출하지 못한다. 수열반응 처리후에 석출한 황색 산화철 안료는 용액으로부터 여과하여 분리한후 pH가 7.0-7.5가 되도록 수세하고 건조한다. 황색산화철 안료는 침상 또는 침상과 구형이 혼재된 입자로 15-80 nm 크기이다. 여과한후 용액에는 가수분해하지 못한 황산 제이철, 황산, pH 1.5-1.8의 용액이 있는데, 이 부산물은 황산제이철 용액의 제조와 용액에서 철의 산화에 의한 석출에 재활용된다. X-선회절분석에 의하면 이 안료는 피타이트이다. 전자현미경으로 관찰한 결과 5-15 nm의 침상입자가 모여서 10-80 nm의 구형 덩어리를 형성하고 있는 것을 확인 하였다.

잘 알려진 BASF, 존슨매티, 바이엘 화학사의 황색 산화철안료와 비교하면 입자형태가 기존의 제품은 침상이나 사방정계의 입자인데 비교하여 본 제조공정에서 제조된 산화철은 구형으로 입자형태가 매우 다르다. 페인트나 안료로 사용시 구형 입자가 선호된다. 안료의 화학조성은 바이엘 회사의 황색산화철 안료와 같다. 생산된 황색산화철 안료는 86.7%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 13%의 분자결정수로 구성되어 있다. 입자의 크기가 매우 작아 빛이 투과한다. 제조된 안료에 대한 시험을 Kromachem (영국), Brockhues AG(독일) 회사의 실험실에서 행하였다. 시험결과, 안료는 완전한 투과성과 높은 담색 강도를 갖고 있다. 황색 안료를 가소하면 동일 형태 및 크기의 적색 투과성 산화철 안료를 만들 수 있다.

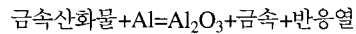
결론적으로, 스크랩을 가지고 단순하고 경제적인 방법으로 고품질의 황색 투명 산화철안료를 만들 수 있다. 또한, 공정이 환경적으로 깨끗하며 부산물인 황산제이철과 황산을 재활용할 수 있는 장점이 있다.

**2.2. 자전고온합성법을 이용한 합성 흑색산화철의 생산**

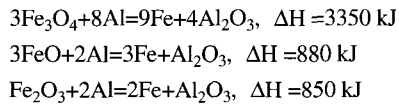
미국의 PEL Technologies 사는 펜실베이니아주 몽고메리에 파일럿플랜트와, 플로리다주 사라소타에 개발연구

실을 보유하고 있으며 자전고온합성법으로 제조한 흑색 산화철을 magPEL 이란 상표로 연구개발중에 있다.

자전고온합성법(SHS : Self Propagating High Temperature Synthesis)은 산화반응시 발생하는 고온의 산화열을 이용하여 물질을 합성하는 방법으로 기존에 카바이드, 보라이드, 질화물, 산화물을 생산하는데 이용되어 왔다. 특히 합성에 고온이 필요한 경우 주로 이용되어 왔다. 예를 들면 철분과 산소가 반응하면 1150°C에서 산화하여 산화철이 되며, 산화열을 발생하게 된다. 이때 반응계가 단열이 되어 있으면 발생한 열은 다시 반응을 촉진하여 반응이 급속하게 진행하게 되어 더욱 고온을 얻을 수 있다. 이 반응을 테르밋(Thermite) 반응 이라 한다. 일반적으로 알루미늄이나 마그네슘이 반응에 사용된다.



예로, 다음과 같은 반응에서 반응열이 발생한다.



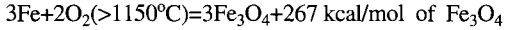
테르밋 반응에는 알루미늄, 마그네슘, 실리콘을 사용하여 발열반응을 유도 하는데, Table 1에 각종 테르밋 반응에서 발생하는 반응열을 나타내었다.

PEL 공정에서는 철성분으로는 밀스케일, 특수합금,

**Table 1.** Enthalpies of formation of various oxidation-reduction reaction.

Reaction	-H(kJ/mol)	Tmax(K)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2Al=2Fe+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	836	3753
3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +8Al=9Fe+4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	816	3509
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2Al=2Cr+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530	2460
3NiO+2Al=3Ni+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	928	3546
3MnO <sub>2</sub> +2Al=3Mn+2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	878	4123
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3Mg=3MgO+2Fe	316	3148
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3Mg=2Cr+3MgO	221	2181
NiO+Mg=MgO+Ni	353	2579
MnO <sub>2</sub> +2Mg=Mn+2MgO	337	3665
2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3Si=4Fe+3SiO <sub>2</sub>	311	2626
2NiO+Si=3Fe+2SiO <sub>2</sub>	298	1808
2NiO+Si=2Ni+SiO <sub>2</sub>	373	2602
MnO <sub>2</sub> +Si=Mn+SiO <sub>2</sub>	339	3024

산화물이 사용될수 있다. PEL 반응기 내에서 철분을 용융후 분사는 산소 렌스에 의해 조절되는데 반응은 다음과 같다.



반응기에서 열량과 물질수지는 원료 브릿켓트로 조정한다. 반응기에서는 구형도, 표면평활도, 입자분포, 냉각속도를 조절할 수 있다. 제조된 산화철은 수요가의 요구대로 체가름으로 입자를 분리조절 한다. 연마제로 사용하는 경우는 입자를 보다 미세하게 할 수 있다. 본공정의 장점은 화학조성, 미세구조, 형태를 임의대로 조정할 수 있다. magPEL 공정에서 생산된 제품은 용도에 따라 색상, 입자형태, 밀도, 기공도, 겉보기밀도, 미세조직, 경도, 화학조성, 전기저항성, 자성 등을 분석 및 조절한다.

생산품으로 흑색산화철 안료의 경우 색상 값은 L 값이 50-60, a 값은 -1.78에서 -0.06, b 값은 -5.51에서 -4.48이다. 열안정 흑색 산화철은  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{MnCu}) \text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Mn/Cu})(\text{Fe/Cr})_2\text{O}_4$ 의 다양한 조성으로 제조되는데 실온에서  $1000^\circ\text{C}$  까지 안정하다. 열적 반응안료는 흑색, 갈색, 적색 등 다양하다. 가소한 적색산화철의 색상 값은 L 값이 54-59, a값은 -17에서 28, b값은 -3에서 17이다. 아연 페라이트의 황갈색 색상은 L 값이 55에서 60, a는 5.6, b는 2.7이다. 색상의 강도는 비표면적과 비례하는데 비표면적이  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  정도면 상대 색상 강도는 30%이며, 비표면적이  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 이면 상대 색상강도는 150%에 해당 된다. magPEL 공법으로 제조 가능한 안료는 흑색, 적색 산화철 안료, 열안정 복합무기 안료, 열적 반응 안료, 토너 등이다. magPEL 공정의 장점은 할라이드나 황화물이 없으며 색상조절이 가능하다는 점이다. 유동성을 조절할 수 있으며, 슬러리 안료를 만들 수 있다. 화학조성은 조정가능하며, 환경친화적이고, 경제적이다.

크기와 형태에 따른 장점으로는 복사기 토너 케리어 비드, 쇼트, 유동 조제, 무거운 매체 분리, 촉매 기관에 적용할 수 있으며, 장점으로는 우수한 구형성, 생산 용이성, 수요가 요구 조성 제조가능, 우수한 균일성이 장점이다. 또한, 물 젯트용 연마제, 입자연마제, 점착연마제, 미세 연마제 제품 제조 시는 다양한 형상, 다양한 장단비가 장점이다. 주조 마그네타이트 제품은 유일하게 용융공정에서 제조가능하다. magPEL 제품의 일례를 Table 2에 나타내었다. 고밀도에 의해서 다양한 사용처 적용이 가능한 것을 알 수 있다. 화학적인 특성으로서 마그네타이트, 망간페라이트, 허시나이트( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), 마그네슘 페라이트, 니켈 페라이트, 뷔스타이트 등을 제조할 수 있다. 비스타이트의 경우 이론밀도  $5.7 \text{ g/cc}$  보다 약간 작은  $5.6 \text{ g/cc}$  제조가 가능하며,  $400^\circ\text{C}$  까지 안정한 뷔스타이트를 제조할 수 있다. 뷔스타이트의 색상은 L값이 50, a값이 -1.3, b값이 -5에서 -5.5 정도이다.

Table 2. magPEL properties & products.

True density, Apparent density, Bulk density		4.8-5.65 g/cc 4.0-4.8 g/cc 1.1-3.0 g/cc
Application	Filler for rubber/ plastic	UV absorbant Inert High density Economics
	Abrasive powders, Ballast, Heavy media seperation	High momentum Flowable Non-rusting

Table 3. magPEL product for hardness application.

Product	Hardness (Kgf/mm <sup>2</sup> )	Measured Vickers hardness (Kgf/mm <sup>2</sup> )
Potters glass beads	500	478
Zirblast spheres	700	622
Steel shot	400-830	490
PEL magnetite spheres	500-650	485
PEL wustite	-	487
PEL zircon doped	-	640-760
PEL series H	-	1200-1500

또한 경도도 조정이 가능하여 다양한 경도 제품이 있는데 Table 3에 나타내었다. 특히 제품 중 H 시리즈는 경도가 강철 볼보다 2배 이상 높은 제품도 제조 가능함을 알 수 있다.

### 3. 결 론

산화철의 제조방법에는 여러 방법이 있으나, 일반적으로 화학약품을 대량으로 사용하는 공법으로 환경친화적인 방법으로서 개선이 필요하다. 본고에서 소개한 생화학적인 산화철 제조법은 박테리아와 제조공정 중 발생하는 부산물을 재활용하여 기존의 습식화학법 보다 화학물질 사용량을 절감하기 때문에 환경친화적인 제조법이다. 또한 자전고온합성법은 산화반응열을 이용한 신개념의 산화철 제조방법으로 다양한 신용도의 산화철 개발이 용이하다.

참고문헌

1. Raymond, Will., 2002: Biochemical Production of High Quality Transparent Iron Oxide Pigments from Scrap Iron, Intertech Conference, Raleigh North Carolina, March, 20-22.
2. Ashvin, Srivastava., 2002: Production of A Synthetic Black Iron Oxide Using Self Propagating High Temperature Synthesis(SHS), Intertech Conference, Raleigh North Carolina, March, 20-22.



孫 晉 君

- 1977년 고려대학교 공학학사
- 1982년 고려대 대학원 공학박사
- 1983년 포항제철 기술연구소 책임연구원
- 1987년 포항산업과학연구원 책임연구원
- 현재 포항산업과학연구원 수석연구원

신간 안내

- 제 목 : 오재현의 자동차리사이클링기행
- 저 자 : 吳 在 賢
- 발행처 : MJ 미디어
- 4\*6 배판, 312P
- 정 가 : 20,000원



경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리사이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돕기도 하지만 생생한 우리의 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

- 제1장 「자연과 환경과 리사이클링」,
- 제2장 「자동차의 수명과 리사이클링」,
- 제3장 「자동차의 리사이클링 시스템」,
- 제4장 「자동차 해체의 실제」,
- 제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」,
- 제6장 「자동차 리사이클링의 국제동향」,
- 제7장 「自動車 리사이클링의 꿈」