

## 황산제일철 용액의 오존 처리에 의한 산화철 합성

김삼중<sup>†</sup> · 서동수 · 엄태형 · 송경섭 · 노재승

충남대학교 재료공학과

## Synthesis of Iron Oxide Using Ferrous Sulfate by Ozone Treatment

Sam-Joong Kim<sup>†</sup>, Dong-Soo Suhr, Tae-Hyoung Eom, Kyung-Sub Song and Jea-Seung Roh

Department of Material Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

(2004년 4월 6일 받음, 2004년 5월 10일 최종수정본 받음)

**Abstract** The influences of the ozone oxidation, reaction temperature and NaOH equivalent ratio on the iron oxide formation were studied with fixed ferrous sulfate concentration(0.5M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Goethite( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and/or Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were synthesized depending on the reaction conditions. The characteristics of the synthesized powders were evaluated by XRD, SEM and quantitative phase analysis. The synthetic conditions to get Goethite were quite different from the results of Kiyama's and the Goethite was conveniently synthesized at low temperature and at low NaOH equivalent ratio.

**Key words** ferrous sulfate, ozone, ozone oxidation, magnetite, goethite

### 1. 서 론

우리나라의 전자기 산업은 자성재료의 개발로 인하여 획기적으로 발전하였다고 할 수 있다. 특히 자성재료 중에서 산화철은 카세트 테이프, 비디오 테이프, 컴퓨터의 마그네틱 테이프, 플로피 디스크, 신용카드의 기록장치 등 우리 주위에서 광범위하게 사용되고 있다. 그리고 산업용 설비와 가정용 설비 등에 사용되는 각종 모터와 음향기기 등에 널리 쓰이고 있으며, 안료, 전자 세라믹스 용의 원료로 사용되고 있어 우리 생활과 밀접한 관계를 유지하고 있다.

이러한 산화철은 천연산을 사용하기도 하지만 제철소에서 열연 강판 표면의 산화 스케일을 염산으로 세척하는 산세 공정에서 배출되는 폐산으로부터 염산을 회수하여 재생하는 공정에서 부산물로 발생하는 것을 사용하기도 한다. 그리고 다른 방법은  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  수용액에 알칼리를 첨가하여 수산화철로 침전시킨 후 산소로 산화시켜 Goethite를 만들고 이를 열처리하여  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  등의 산화철을 제조한다.<sup>1,2)</sup>

오존은 대기 중 또는 수중에서  $\text{O}_2$ 와 발생기 산소[O]로 분해되고, 이때 분해된 [O]는 강력한 반응성과 산화력을 가지고 있으며 수중에서는 산화력이 강한 OH기를 형성한다. 따라서 본 연구에서는 산소보다 산화력이 매우 큰 오존을 이용하여 철 수화물을 산화시켰을 때 반응조건에 따라 생성되는 철 산화물의 특성변화를 조사하였다.

### 2. 이 론

#### 2.1. 산화철의 제조방법

산화철의 습식 제조방법은  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  등의 수용액을 알칼리로 중화하고, 산화 반응시켜 제조한 제이철 수산화물을 열처리하여 제조하거나,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 수용액 중에서 직접 산화철로 생성시키는 강제 가수분해법과 수열반응법이 있다.<sup>3,4)</sup>

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  수용액으로부터 철 수산화물을 생성시킬 경우에 가열에 의한 가수분해 반응으로 제조할 경우에는 생성물이 결정화가 잘 이루어진 상태로 생성되나, 알칼리 첨가에 의한 중화반응에 의해서 철 수산화물이 생성되는 경우에는 비정질 상태로 생성된다.<sup>5)</sup> 황산제일철 용액에 알칼리를 당량 이상으로 첨가하여 생성된 알칼리성 현탁액을 산소로 산화시킬 경우에는 고온에서는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 저온에서는  $\alpha\text{-FeOOH}$ 가 석출된다고 알려져 있다.<sup>6)</sup>

$\alpha\text{-FeOOH}$ 는 다른 침상형의  $\beta\text{-FeOOH}$ 나  $\gamma\text{-FeOOH}$ 에 비해 입형 조절이 용이하고 자기 기록용 재료로 특성이 우수하여 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>2,7)</sup>

#### 2.2. 오존의 특성

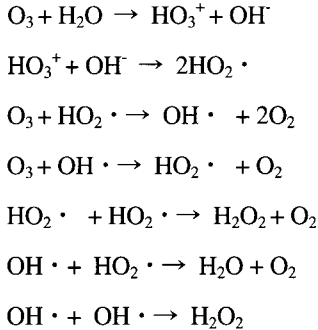
오존의 표준 생성 자유에너지는 높고 역반응이 자발적으로 진행하며 모든 온도에서 산소로 분해된다.



수중에서 용존 오존은 산성 용액 중에서는 안정하지만, pH와 온도의 상승에 따라 급격하게 산소로 분해된

<sup>†</sup>E-Mail : samjkim27@empal.com

다. 수중에서 오존의 분해기구는 복잡한데 가수분해에 의해서 HO·를 생성하고, 이것이 출발 물질이 되어 다음과 같은 연쇄 반응에 의하여 분해한다.<sup>8)</sup>



오존의 산화작용에는 직접산화와 간접산화가 있는데, 직접산화는 물질과 오존이 접촉반응 하는 것이고 간접산화는 오존이 물에서 흡수·분해된 수산 자유기(OH·: OH free radical)가 반응하는 것이다. 산화 반응의 세기는 수산 자유기(OH·)가 가장 크고, 오존의 직접산화, 염소(Cl<sub>2</sub>), 산소(O<sub>2</sub>) 순으로 반응 세기가 감소한다.

### 3. 실험 방법

#### 3.1. 시약

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O는 코스모 화학에서 TiO<sub>2</sub> 제조시 부산물로 얻어지는 것을 사용하였으며 순도 99.5% 이상이였다. 알칼리 중화제는 시약급(EP급) 수산화나트륨(NaOH, 동양화학)을 사용하였다.

#### 3.2. 오존

실험에 사용한 오존은 평판형 오존발생기(Wako OR-30ZW, Japan)를 이용하여 발생시켰다.

산소를 5 l/min의 유량으로 흘려주었을 때의 오존농도는 26.7 g/m<sup>3</sup>이었으며, 이때 오존 발생량은 8 g/hr 이었다.

#### 3.3. 실험방법

0.5M FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 용액과 규정된 당량비의 NaOH 용액을 각각 1 l로 제조하여 혼합하였다. 혼합용액을 아크릴관에 주입하고, 용액 속에 테프론재의 오존 주입관이 잠기도록 하였다. 반응시간은 60분으로 일정하게 하였으며, 반응온도는 25°C, 50°C, 70°C로 하였으며, 침전제로 사용한 NaOH의 당량비를 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0로 변화시켰다. 침전물은 Whatman No. 42 여과지를 사용하여 여과한 후 증류수로 세척하여 상온에서 완전 건조시켰다.

합성된 분말의 특성분석은 X-선 회절 분석기(XRD, Philips PW 1710, Cu Kα, 40 KV, 20 mA)를 이용하여 결정상을 분석하고, TOPAS software(Bruker AXS)로 결정상 정량을 하였으며, 반응에 의해서 생성된 침전물의 입형 및 미세구조는 주사형 전자현미경(SEM, Topcon

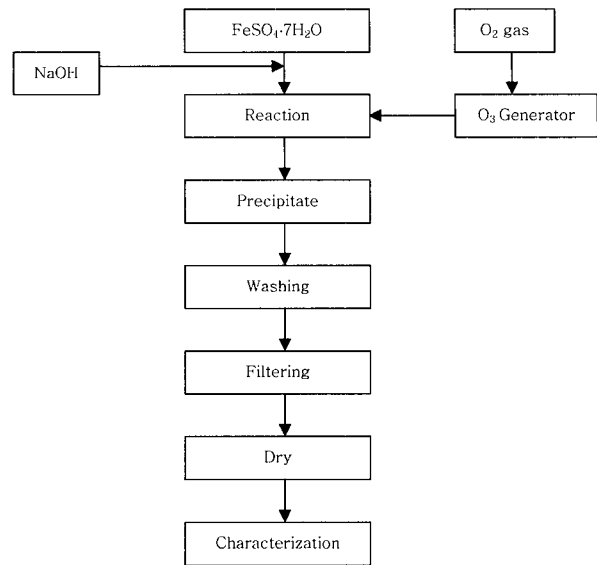


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

ABT 150F)으로 관찰 하였다.

황산철 수용액의 오존처리에 의한 산화철 합성공정은 Fig. 1과 같다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. pH 변화

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 용액에 NaOH 용액을 당량비 별로 첨가하여 25°C에서 침전반응이 완료된 후 현탁액의 pH를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

당량비가 0.1에서 0.5로 변화할 때는 pH가 6에서 7정도로 완만하게 상승하며, 당량비 0.7 일때 pH는 7.3정도로 약 알칼리성 용액이 되었다. 그러나 당량비 1.0에서는 pH가 11.9로 급격히 증가하였다. 이는 당량비 1.0 일 때 강염기에 의한 중화반응의 endpoint를 지나 급격

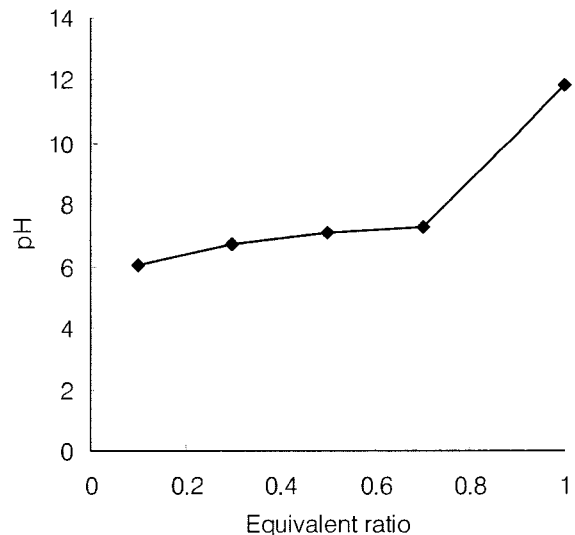


Fig. 2. pH of the solution after O<sub>3</sub> reaction at 25°C.

하게 pH가 증가된 것이다.

#### 4.2. 결정상

반응온도 50°C에서 합성된 분말의 당량비에 따른 X-선 회절 분석한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. XRD pattern을 비교 분석하여 보면 당량비가 증가할수록 결정성이 발달하며 당량비 0.1~0.5일 때의 산성영역에서는 Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)로 존재하며, 당량비 0.7의 약알칼리 영역에서는 주로 Goethite가 존재하며 소량의 Magnetite( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )가 존재하였다. 그러나 당량비 1.0의 강알칼리 영역에서는 주로 Magnetite가 존재하였다. 반응온도 25°C 및 70°C에서도 유사한 경향을 나타내었다.

#### 4.3. 결정상 정량

X-선 회절 분석 결과를 가지고 결정상 정량법인 Rietveld법으로 Goethite와 Magnetite의 2상에 대한 정량 분석 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 반응온도가 낮은 25°C, 50°C의 경우 당량비가 0.5 이하에서 100% Goethite만 존재하며, 당량비를 0.5에서 1.0으로 증가시킬수록 Goethite 함량은 감소하고 Magnetite가 증가하였다.

한편, 반응온도를 70°C로 한 경우, 당량비가 0.1에서는 100% Goethite가 존재하나, 당량비가 0.1에서 0.5까지 증가할 때 Goethite함량이 완만히 감소한다. 한편, 당량비를 0.7로 할 때 Goethite함량은 급격히 감소하며, Magnetite는 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 70°C의 경우, 저온에 비해 당량비가 낮은 영역에서도 Goethite에서 Magnetite로의 전이가 촉진된 것은 반응온도가 높을수록  $\text{O}_3$ 의 분해반응이 활성화되어 산화반응이 촉진되기 때문인 것으로 생각된다.

Kiyama<sup>9)</sup>는  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  용액에 산소를 이용한 산화 반응을 통해 산화철을 제조하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Kiyama의 연구결과는 30°C 이하에서 당량비를 0.7 이하로 할 경우 Goethite와 Lepidocrocite( $\gamma$ -FeOOH)가 혼재하며, 당량비 1.0에서는 Goethite와 Magnetite가 혼재하는 것으로 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 반응온도 25°C에서, 당량비 0.1~0.5에서는 Goethite만 존재하였고, 당량비 0.7~1.0에서는 Goethite와 Magnetite가 존재하였다. 또한 반응온도 50°C에서 당량비를 0.1~0.2로 하면 Goethite가 단독으로 존재하고 당량비 0.3~0.9에서는 Goethite와 Magnetite가 혼재하며, 당량비 1.0에서는 Magnetite 단독으로 존재하는 것으로 보고하고 있다.

본 실험의 연구결과와 Kiyama의 연구 결과가 상이하게 나타나는 원인은 다음과 같이 생각된다.

2.2.항에서 고찰한 바와 같이,  $\text{O}_3$ 가 물에 용해하여  $\text{HO}_3^+$ 이온과  $\text{OH}^-$ 이온을 형성하게 되고 이때 발생한  $\text{HO}_3^+$ 이온은  $\text{Na}^+$ 이온과 반응하여 중화된다. 한편  $\text{NaOH}$ 의  $\text{OH}^-$ 이온과  $\text{O}_3$ 가 분해할 때 발생한  $\text{OH}^-$ 이온은  $\text{OH}^-$ 농도를 증가시켜 Goethite의 생성을 촉진 시키고 Magnetite로의 산화반응을 지연시킨다. 따라서  $\text{O}_3$ 를 산

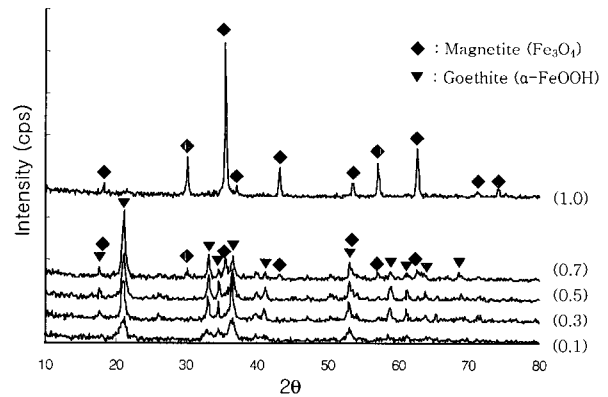


Fig. 3. XRD patterns of the oxidized precipitates :  $\text{O}_3$  reaction at 50°C

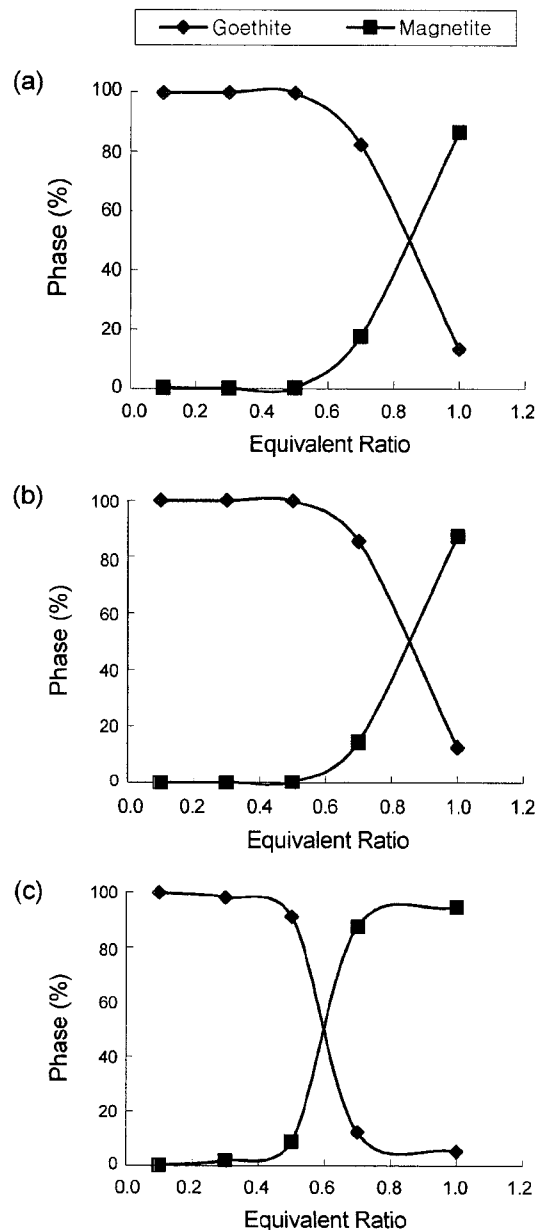


Fig. 4. Results of quantitative phase analysis :  $\text{O}_3$  reaction at (a) 25°C (b) 50°C (c) 70°C.

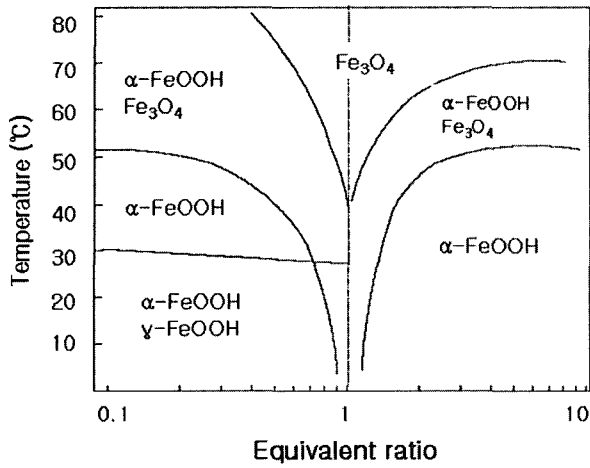


Fig. 5. Result of Kiyama's.<sup>9)</sup>

화제로 사용할 경우에는 산소를 산화제로 사용한 Kiyama의 결과에 비하여 Goethite를 합성하기 위한 반응조건이 넓어 졌다. 따라서 대기중 또는 수중에서 강력한 반응성과 산화력을 가지고 있는 O<sub>3</sub>를 이용하면 철 화합물로부터 Goethite를 합성하는데 수반되는 제반 공정과 조건을 단순화시킬 수 있다. 또한 발생하는 폐기물의 양도 최소한으로 줄일 수 있어 경제적인 뿐만 아니라 환경오염을 최소화 할 수 있을 것으로 생각된다.

4.4. 미세구조

Fig. 6은 산화반응 후 생성된 침전물을 전자현미경으로 관찰한 미세구조로서 산화반응 조건에 따라 입자의 형상 및 크기가 크게 달라짐을 알 수 있다. 일반적으로 형상은 구형과 침상형으로 구분할 수 있으며, 구형 입자는

Reaction Temp. / Equiv. Ratio	25 °C	50 °C	70 °C
0.1			
0.3			
0.5			
0.7			
1.0			

Fig. 6. SEM photographs of the oxidized precipitates depending on reaction temperature and equivalent ratio.

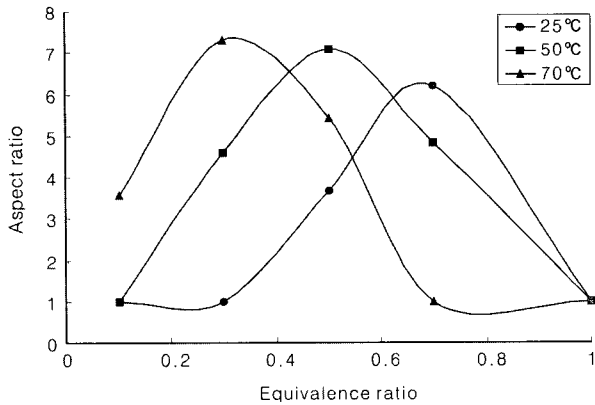


Fig. 7. Changes of aspect ratio with equivalent ratio and reaction temperature.

입자의 크기가 60 nm의 1차 입자가 분산 되어 있거나 응집된 상태로 존재함을 알 수 있다.

당량비가 낮은 당량비 0.1의 조건에서는 반응온도가 25°C 및 50°C에서는 구형의 입자형상을 나타내나, 반응온도가 70°C에서는 구형과 침상형이 혼합된 것을 알 수 있다. 저온(25°C, 50°C)과 낮은 당량비의 반응 조건에서는 핵 생성은 일어나지만 충분한 핵 성장은 일어나지 않았기 때문에 생각된다. 한편, 고온(70°C)에서는 당량비 0.1 에서도, 구형과 침상형의 입자가 혼재되어 있다. 이것은 반응 온도가 높을수록 반응 속도가 빨라지고, 핵 성장이 가능하기 때문에 판단된다.

당량비 0.3에서 0.7의 영역에서는 반응온도에 따라 침상형 입자의 분율이 달라지며, aspect ratio(장/단축 비)가 달라짐을 알 수 있다. 침상형 Goethite의 장/단축 비는 Fig. 7과 같이 일정한 반응온도에서 당량비에 따라 증가하다가 다시 감소하였으며, 반응온도가 증가할수록 장/단축비가 최대가 되는 알칼리 당량비는 감소하는 것을 알 수 있다. 반응온도 25°C에서는 당량비 0.7, 50°C에서는 당량비 0.5, 70°C에서는 당량비 0.3일 때 최대값을 나타내었다.

한편, 당량비 1.0의 알칼리 영역에서는 모든 반응온도에서 구형의 1차입자들이 응집된 형태를 이루고 있다. 이는 등방성의 Magnetite가 생성되었기 때문에 생각된다.

## 5. 결 론

황산철 용액( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )을 NaOH 알칼리로 중화시킨 후 산소보다 산화력이 우수한  $\text{O}_3$ 로 산화시켜 산화철을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응용액의 pH가 약산성 및 중성의 경우에는 Goethite가 주로 생성되었으며, pH가 강알칼리성일 경우에는 Magnetite가 주로 생성되었다.

2. Goethite 입자의 형상은 반응온도와 당량비에 따라 달라졌으며, 낮은 반응온도와 당량비에서는 구형의 입형을 갖는다.

3. 침상형 Goethite의 장/단축 비는 반응온도와 당량비에 영향을 받으며, 반응온도가 높아질수록 장/단축 비가 최대가 되는 알칼리 당량비는 감소하였다.

4. 산화력이 우수한  $\text{O}_3$ 를 산화제로 사용한 본 연구결과와 산소를 산화제로 사용한 Kiyama의 결과에 비하여 Goethite를 합성하기 위한 반응조건이 넓어져 낮은 반응온도와 당량비에서도 100% Goethite를 합성할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 충남대학교 고기능성 자성재료연구센터의 연구지원에 의한 것입니다.

## 참 고 문 헌

1. Y. Tamura, G. S. Chyo and I. Katsura, *Water Res.*, **13**, 21 (1979).
2. J.-H. Oh, S.-H. Lee, N.-K. Kang and M. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **31**(10), 1345 (1993).
3. T.-B. Byun, J.-Y. Lee, T.-H. Kim, J.-G. Son and S.-W. Kweon, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **30**(8), 911 (1992).
4. K. Matsumoto, T. Akiraka, K. Hukai and S. Nakatani, *Japan Patent Koukai*, 56-17290 (1981).
5. S. Okamoto and I. Konkasura, *Magnetic Ceramics*, Shihoudou, Tokyo, (1985).
6. J.-H. Oh, *Prog. Chem. & Chem. Indus.*, **24**(11), 722 (1984).
7. A. A. V. D. Giessen, *J. Phys. Chem. Solid*, Pergamon Press, **28**, 343 (1967).
8. "Advanced Technology of the Utilization of Ozon (New Edition)", Sansyuyobou.
9. M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1646 (1974).