

## 황산제일철과 암모니아수를 이용한 산화철 합성

김삼중<sup>†</sup> · 엄태형 · 왕웨이 · 서동수  
충남대학교 재료공학과

## Synthesis of Iron Oxide Using Ferrous Sulfate and Ammonia Water

Sam-Joong Kim<sup>†</sup>, Tae-Hyoung Eom, Wei-Wang and Dong-Soo Suh

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

(2008년 3월 17일 접수 : 2008년 4월 11일 채택)

**Abstract** A  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  suspension was prepared by mixing iron sulfate and a weak alkali ammonia solution. Following this, iron oxides were synthesized by passing pure oxygen through the suspension (oxidation). The effects of different reaction temperatures (30°C, 50°C, 70°C) and equivalent ratios (0.1~10.0) on the formation of iron oxides were investigated. An equilibrium phase diagram was established by quantitative phase analysis of the iron oxides using the Rietveld method. The equilibrium phase diagram showed a large difference from the equilibrium phase diagram of Kiyama when the equivalent ratio was above 1, and single  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase only formed above an equivalent ratio 2 at all reaction temperatures. Kiyama synthesized iron oxide using iron sulfate and a strong alkali NaOH solution.

**Key words** ferrous sulfate, ammonia water, goethite, lepidocrocite, magnetite.

### 1. 서 론

중화반응에 의하여 산화철을 합성할 때 주로 사용되는 철염은 질산철( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ), 황산철( $\text{FeSO}_4$ ) 또는 염산철( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ )이며, 침전제로는 강알칼리성의 NaOH, KOH, 약알칼리인 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 중탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 등이 주로 사용되며 출발물질의 선택조건에 따라 다양한 종류의 산화철이 생성된다.<sup>1-6)</sup> 또한, 반응온도, 당량비, 산화조건에 따라  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  등의 수산화물과  $\text{Fe}_3\text{SO}_4$ 가 단일상 또는 복합상으로 생성된다.<sup>7-10)</sup>

원료물질로 철염은 철강제조업의 산세과정에서 염산철, 질산철이 부산물로 생성되며, 또한  $\text{TiO}_2$  생산공정의 일종인 염산법에 의해 염산철이 부산물로 얻어지며 황산법에 의해 황산철이 부산물로 다량 얻어진다. 특히, 염산철, 황산철은 질산철에 비해 확보가 용이하다.

철염 중에서 염산철의 경우 대기중에서 산화반응이 발생하여 시료의 안정성 확보가 곤란하며, 반응생성물에 존재하는 염소이온의 제거가 어렵다. 또한, 질산철이나 염산철은 반응 후에도 수용성 이온으로 존재하므로 폐수처리가 용이하지 못하다. 반면, 황산철을 사용하는 경우는 폐액에 석회석 분말 또는 소석회를 첨가하면 용해도가 낮

은 석고가 생성되며 이를 고액 분리함으로써 황산이온을 제거할 수 있어 폐수처리가 용이하다.

침전제로 강알칼리인 NaOH, KOH를 사용하면 반응 후 알칼리 이온이 침전물 중에 잔류하여 세척이 곤란하며 입자가 응집되는 경향이 크다. 또한 소결 특성 및 자기적 특성에도 나쁜 영향을 미친다. 약알칼리성의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 경우도 상기한 문제점 외에 소결 과정 중 탄산의 분해, 휘발에 의해 소결 밀도를 낮추는 문제가 있다. 그러나 약알칼리성의  $\text{NH}_4\text{OH}$ 는 강알칼리성의 침전제보다 입자응집이 적고 분해, 휘발에 의한 악영향도 적은 장점이 있으나 이에 대한 연구보고가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 황산철과 침전제로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용하였을 때, NaOH를 사용한 Kiyama 연구결과<sup>11)</sup>와 비교 분석하여 반응온도 및 당량비에 따른 반응생성물의 결정상을 정량 분석함으로써 산화철의 생성조건을 규명하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 시약 및 산소

출발 원료인 황산철( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )은 코스모 화학에서  $\text{TiO}_2$  제조시 부산물로 얻어지는 시료를 사용 하였고 순도는 99.9% 이상이었으며, 침전제로  $\text{NH}_4\text{OH}$  (암모니아수, 동양화학, 28%)를 사용하였다. 또한 현탁액의 산화를 위한 산소는 공업용 고순도(99.9%) 산소를 사용하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : samjkm27@hanmail.net (S. J. Kim)

2.2. 실험 방법

0.5 M FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 용액 1L에 황산철 용액에 대해 당량비 0.1~10.0에 해당하는 NH<sub>4</sub>OH 용액을 1 L 첨가하고, 교반기로 혼합함으로써 콜로이드 상태의 현탁액을 제조하였다. 이 현탁액은 온도를 30°C에서 70°C로 변화시키며 산화반응이 끝날 때까지 충분한 산소(2 L/min)를 불어넣으면서 현탁액의 pH 변화를 관찰하였다. 산화가 완료된 시료를 진공여과하고 초순수로 세척하고 건조 후 입자의 응집을 방지하기 위하여 에탄올로 세척하였다. 건조는 50°C에서 수행하였다.

산화반응이 진행되는 동안 용액의 염기도 측정은 pH meter (Istek, Model 750P)를 이용하여 측정하였다. 합성된 분말의 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD, PANalytical X'Pert Pro PW 3040, Cu Kα, 40 kV, 35 mA)로 측정하고 TOPAS software (Bruker AXS)로 결정상의 분율을 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 변화

반응온도를 30°C로 고정하고 침전제의 당량비를 0.1~10.0으로 변화시키며 pH 변화를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 당량비에 따라 반응중의 pH는 다음과 같이 변화하였다.

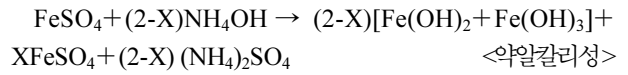
첫째, 당량비가 1.0 미만에서는 3단계의 pH 변화가 관찰되었고, 둘째, 당량비가 1.0 일 때는 3 단계의 pH 변화가 관찰되었으나 pH 감소정도가 적었다. 셋째, 당량비가 2.0 이상으로 증가하면 1 단계의 pH 변화만 관찰되었다. 이와 같은 pH 변화를 나타내는 이유는 다음과 같다.

1) 당량비 1.0 미만에서의 pH 변화

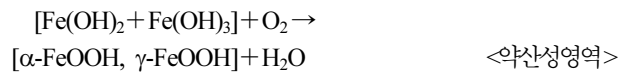
당량비를 0.1에서 0.7까지 변화시킬 경우 3단계의 반응이 정도의 차이는 있지만 1시간 이내에 종료되는 것으로 확인되었으며, 단계별 pH 변화는 다음과 같다.

1단계는 반응초기 과정으로 pH가 8.0~7.5 정도의 약 알

칼리성 영역이다. 이 반응은 NH<sub>4</sub>OH와 FeSO<sub>4</sub> 반응초기 단계로 Fe(OH)<sub>2</sub>와 Fe(OH)<sub>3</sub>의 생성에 의해 용액 내에 OH<sup>-</sup> 그룹이 많아져 용액의 pH가 약 알칼리성으로 유지된다. 이 반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



2단계는 반응중기 과정으로 pH가 6.5~6.0정도의 약산성 영역이다. 이 반응은 미 반응 FeSO<sub>4</sub>가 약알칼리의 Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>와 반응하고 산소의 유입으로 Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>가 [α-FeOOH, γ-FeOOH]로 전이되며 용액이 약산성을 유지하게 된다. 이것을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

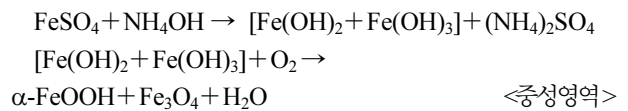


3단계는 반응말기 과정으로 pH가 4.0~3.0의 산성 영역이다.

반응이 종료되면 출발물질의 중화로 생성되는 황산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 반응에 참여하지 못한 일부의 FeSO<sub>4</sub>가 용액에 남아 pH를 감소하게 한다.

2) 당량비 1.0 에서의 pH 변화

당량비를 1.0으로 하였을 경우에도 3단계의 반응을 일으키며 1시간 이내에 반응이 종료되었다. 그러나 당량비가 0.7 이하의 경우와 상이하게 1단계에서는 pH 8.9, 2 단계에서는 pH 7.4, 3단계에서는 pH 7.2로 변화 하였고 알칼리 영역에서 시작하여 중성영역에서 반응이 종료되었다. 이 경우에는 다음의 반응식이 적용되며 모든 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 반응하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성하고 [α-FeOOH, γ-FeOOH]는 산화되어 α-FeOOH와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 생성한다. 황산암모늄의 약산성과 α-FeOOH의 약 알칼리성이 중화되어 반응이 종료되면 중성을 유지하게 된다. 이때 반응식을 간략화 하면 다음과 같다.



3) 당량비 2.0 이상에서의 pH 변화

당량비가 2.0~10.0까지 증가되면 pH는 큰 폭으로 감소하지 않았다. 모든 반응이 강알칼리 영역에서 진행되었으며 반응종료 시점에서의 pH는 당량비가 증가할수록 증가하였다. 이때는 침전제의 당량비가 1.0보다 크므로 미 반응 NH<sub>4</sub>OH가 반응이 종료 된 후에도 존재하여 용액의 pH가 높다.

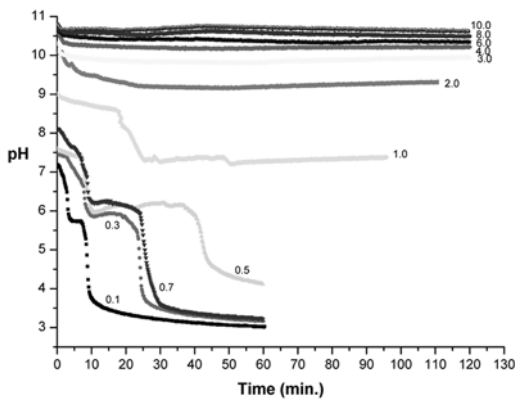


Fig.1. pH change during oxidation (reaction temperature ; 30°C).



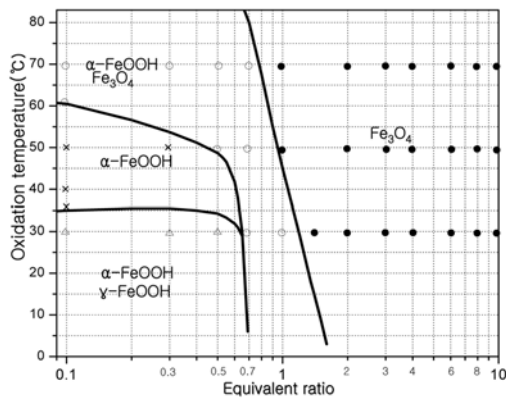


Fig. 3. Equilibrium phase diagram from this study.

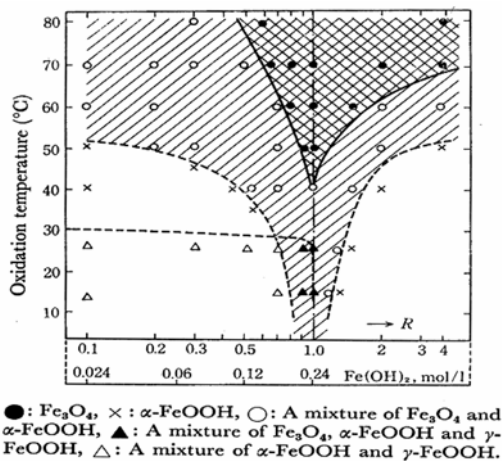


Fig. 4. Kiyama's equilibrium phase diagram.<sup>11)</sup>

NaOH를 침전제로 사용한 Kiyama의 연구결과로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 침전제로 사용한 본 연구결과와 비교하기 위하여 도 시하였다.

당량비가 1.0 이하의 조건에서는 안정상의 영역이 본 실험의 연구결과와 Kiyama의 연구결과가 유사하게 나타 났으나, 당량비가 1.0 이상의 조건에서는 큰 차이를 보 이고 있다. Kiyama의 연구결과는 당량비 1.0 이상에서 반응온도 및 당량비에 따라  $\alpha\text{-FeOOH}$  단일상 구역,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  혼재구역,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  혼재구역,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  단일상 구역의 4구역으로 구분됨을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  상의 안정구역이 넓 어져 낮은 반응온도 및 넓은 당량비 조건에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  단 일상을 얻을 수 있었다.

Kiyama의 연구결과에서는 당량비가 2.0이상, 온도  $50^\circ\text{C}$  이하의 영역에서  $\alpha\text{-FeOOH}$  상만 존재하며, 온도가  $60^\circ\text{C}$  정도로 증가하면  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  상만 존재하는 것으로 발표하였

으나, 본 연구에서는 당량비 1.0이상, 온도가  $30^\circ\text{C}$ 이상 의 영역에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 상만 존재하는 것으로 확인된 점에 차 이가 있다. 이는 Kiyama의 연구결과와 같이 강알칼리 침 전제를 사용하면  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 침전이 생성되며 산소에 의 해  $\text{FeOOH}$  group을 형성하지만 본 연구에서 사용한 암 모니아수는 약 알칼리성으로  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  상태의 침전을 생성하고 산소의 산화작용으로  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 생성하는 부분의 차이를 확인하였다.

#### 4. 결 론

황산제일철과 약 알칼리성인 암모니아수를 침전제로 사 용하고 반응온도 및 당량비에 따른 반응생성물의 결정상 을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 당량비 1.0미만의 합성조건에서는 강알칼리성인 NaOH 를 침전제로 사용한 Kiyama의 연구결과와 같이  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  혼재구역,  $\alpha\text{-FeOOH}$  단일상 구역,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  혼재구역으로 나타났다.

2) 당량비 1.0이상의 조건에서는 Kiyama의 연구결과와 큰 차이를 보였는데, 본 연구에 사용한 암모니아수는 약 알칼리성으로  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  상태의 침전을 생성하 고 산소의 산화작용으로  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 생성되었으며, 특히, 당 량비 2.0이상에서는 모든 반응온도 및 당량비에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  단일상의 안정구역 을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 충남대학교 고기능성 자성재료연구센터의 연 구지원에 의한 것입니다.

#### 참 고 문 헌

1. 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).
2. K. Matsumoto, T. Akiraka, K. Hukai and S. Nakatani, Japan Patent Koukai, 56-17290 (1981).
3. R. J. Atkinson, A. M. Posner and J. P. Quirk, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 3271 (1968).
4. B. Gillot, J. Solid State Chem., **113**(1), 163 (1994).
5. W. O. Milligan, H. B. Weiser, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 238 (1935).
6. A. L. Mackay, Mineral. Mag., **32**, 545 (1960).
7. S. J. Kim, K. S. Song, T. H. Eom, D. S. Suhr and J. S. Roh, Kor. J. Mater. Res., **14**, 5 (2004).
8. S. J. Kim, K. S. Song, T. H. Eom and D. S. Suhr, Kor. J. Mater. Res., **15**, 12 (2005).
9. T. Takada, Chemistry and Industry (Japan), **37**, 817 (1984).
10. T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corrosion Sciences, **14**, 131 (1974).
11. M. Kiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., **47**, 1646 (1974).