

α -Ferric oxyhydroxide 입자의 핵성장 반응에 관한 연구

신 동 옥 · 설 수 덕

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 3월 6일 접수, 1997년 6월 2일 채택)

Kinetics of Seed Growth of α -Ferric Oxyhydroxide

Soo-Duk Seul and Dong-Ock Shin

Department of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A Univ., Pusan 604-020, Korea
(Received March 6, 1997, Accepted June 2, 1997)

요 약 : 공기를 산화제로 하여 황산제일철 용액에 침전제로서 KOH, NaOH, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 를 사용하여 산화침전반응을 행하여 생성되는 α -ferric oxyhydroxide 입자의 생성 및 성장과정을 자유 pH 변화실험을 통하여 관찰하였다. α -ferric oxyhydroxide 입자의 생성 및 성장과정은 모든 침전제에서 동일한 형태를 나타내었으며 KOH, NaOH에 의해 생성된 α -ferric oxyhydroxide 결정입자의 길이는 Na_2CO_3 및 K_2CO_3 에 의해 생성된 것보다 약 1.5배 정도 짧았다. KOH를 침전제로 황산제일철을 공기 산화한 결과 초기침전제의 몰비 ($R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$) 값이 작아질수록 결정 입자의 길이가 종축 방향으로 길게 성장하였으며 생성물은 1 μm 이하의 균일한 침상형의 α -ferric oxyhydroxide였다. 또한 황산제일 철에 KOH를 침전제로 공기를 산화제로 하여 고정 pH 실험법에 의하여, 공기 유속, 초기 침전제의 몰비 ($R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$) 및 반응 온도의 변화에 따른 α -ferric oxyhydroxide의 핵성장 반응속도에 관하여 알아보았다. 공기 유속, 반응 온도 및 R_0 값이 증가할수록 α -ferric oxyhydroxide 입자의 핵성장 반응속도는 점차적으로 증가하였으며, 핵성장의 활성화 에너지는 16.16 KJ/mol 이며, 공기 유속, R_0 값 및 반응온도의 영향에 대한 핵성장 반응속도 관계식은 다음과 같다.

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = 1.46 \times 10^4 [P_{O_2}]^{0.66} [\text{OH}^-]^{2.19} \exp\left(-\frac{16.16}{RT}\right)$$

Abstract : The seed formation and growth of α -ferric oxyhydroxide with aerial oxidative precipitation from aqueous solution of ferrous sulfate with KOH, NaOH, Na_2CO_3 and K_2CO_3 as precipitants have been studied by free pH drift experiment. It has been shown that all precipitants give same particle formation and growth path, and average particle length from KOH and NaOH as precipitants was about 1.5 times shorter than that of K_2CO_3 and Na_2CO_3 . When initial mole ratio, $R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$, of KOH was decreased the particle was grown to longitudinal direction and needle-like α -ferric oxyhydroxide particle of submicron size was obtained. The kinetics of α -ferric oxyhydroxide seed growth from aqueous solution of ferrous sulfate with KOH has been studied. The influence of the air flow rate, reaction temperature and initial mole ratio, $R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$, on the kinetics of seed growth are investigated by static pH experiment. The oxidation rate of seed growth increased with increases in the air flow rate, reaction temperature and initial mole ratio. The activation energy of seed growth is 16.16 KJ/mol and the rate equation of seed growth can be written as follows:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = 1.46 \times 10^4 [P_{O_2}]^{0.66} [\text{OH}^-]^{2.19} \exp\left(-\frac{16.16}{RT}\right)$$

1. 서 론

오늘날 선박 및 건축산업의 발달과 기초원자재인 철강소비의 계속적인 증가로 인하여 철강산업의 경우 제강공정중 철강의 표면처리를 위해 사용된 염산 또는 황산용액에 의해 발생하는 황산제일철 용액 및 염화제일철 용액 등의 대량의 산업폐

기물이 발생하고 있으며, 또한, 정밀화학제품 합성공정중의 상당부분이 니트로 방향족 화합물의 환원시 수소환원대신 상대적으로 반응의 위험성이 적고 설비가 적게 드는 철환원에 의존함으로 인하여 이로부터 발생하는 폐철분 역시 환경오염원으로 부상하고 있는 실정이다.

폐황산제일철, 염화제일철 및 폐철분을 고부가가치의 자원으로

로 재활용하기 위한 방법으로는 황색, 적색 등의 산화철안료 [1-10]을 제조하는 방법과 자기기록용 소재인 자성체[11-13]를 제조하는 방법이 있으며 산화철안료 및 자성체를 통칭하는 산화철(Iron Oxides)에는 산화철 입자의 결정구조에 따라 색상 및 물리, 화학적 성질이 결정되는데, 일반적으로 ferric oxyhydroxide인 Goethite(α -FeOOH, yellow brown), Akaganeite(β -FeOOH, yellow brown), Lepidocrocite(γ -FeOOH, orange), Feroxyhyte(δ -FeOOH, red brown)와 Magnetite(Fe_3O_4 , black), Hematite(α - Fe_2O_3 , bright red) 및 Maghemite(γ - Fe_2O_3 , red brown)로 분류된다.

안료용으로 사용되는 산화철로는 황색의 α -FeOOH(α -ferric oxyhydroxide, goethite)와 적색의 α - Fe_2O_3 (hematite)가 대표적인데 이들은 우수한 내산성, 내알칼리성, 내광성, 고분산성, 무독성 및 높은 착색력[14]을 가지고 있으며 특히 석유 화학 원료에 의존하지 않고 제강공업등에서 부산물로 얻어지는 폐철화합물을 원료로 하여 합성되는 특성으로 인하여 다른 유색 안료에 비해 아주 낮은 원가로서 합성이 가능하며 177°C 부근의 고온에서 탈수가 되어 색상이 변화하기 때문에 내열성이 우수하며 고순도로서 합성이 가능하고 천연 산화철 안료를 대체하고 있다. 이러한 고유의 특성과 고기능성으로 인하여 도료, 세라믹, 종이, 화장품, 고무, 플라스틱 및 시멘트 등의 조색제로도 널리 사용하고 있으며 UV 과장범위의 빛을 매우 강하게 흡수하는 특성[15]으로 인하여 α -FeOOH를 탈수하여 얻어진 α - Fe_2O_3 의 경우는 UV 차단용 페인트와 플라스틱에 사용되는 polymers의 파괴를 방지하는데 이용되고 있으며 매우 미세한 입자 크기로 제조할 경우 매우 낮은 은폐력을 가지므로 자동차의 금속 처리된 완성품의 체색 등에 이용되고 구리, 납 등의 중금속 함량이 무시할 정도로 적어 통조림 용기의 내부 coating에 이용하기도 한다. 일반적으로 α -FeOOH 입자의 길이는 0.01 μm 에서 1.2 μm 정도 범위의 큰 비표면적을 가지는 침상 모양으로 입자의 길이가 0.01-0.1 μm 정도의 것은 투명 황색 산화철로서 사용되고 이보다 입자가 큰 것은 일반 황색 산화철 안료로 사용하거나 자기기록용 자성체인 γ - Fe_2O_3 를 제조하기 위한 전구체로서 사용한다. 이러한 γ - Fe_2O_3 는 자화보자력을 증가시키기 위하여 코발트 등을 첨가하여 합성하기도 한다.

정보를 기억, 저장하기 위한 대표적인 자기기록용 자성체로서는 α -FeOOH를 원료로 한 고품질의 γ - Fe_2O_3 가 사용되는데 침상 또는 방추형의 γ - Fe_2O_3 의 경우 입자의 길이가 0.1에서 0.7 μm 정도가 사용되며 자화보자력[16]은 보통 250~400Oe (15.9-31.8 kA/m) 정도가 요구된다. α -FeOOH 입자는 일반적으로 γ - Fe_2O_3 로 되기까지 크기와 모양이 변화하지 않으므로 자성체에서 필요한 성질 및 규격에 맞는 γ - Fe_2O_3 를 제조하려면 반드시 이의 원료가 되는 α -FeOOH의 합성[17-20]과정에서 미크론 이하의 균일한 입자 크기 분포와 침상 또는 방추형의 일정한 결정 모양을 조절하는 것이 매우 중요하다.

이러한 α -FeOOH는 1920년에 Penniman과 Zoph[21]가 최초로 합성하였고 1960년에는 이를 보완한 합성 방법이 John Martin에 의해 발표되었으며 α -FeOOH를 합성하는 습식법으로는 황산철염의 산화침전법이 산화철 입자의 형태학적 특성 및 화학적 조성을 조정하기가 용이하다고 Matijevic[22]과 Schewertmann, Cornell[23]의 연구에서 알려져 있다. 산화침전

법에 의해서 생성되는 산화철에는 pH, 온도 및 알칼리의 적절한 선택 및 산화 조건[24-26]에 따라서 α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH[27, 28], δ -FeOOH[29], Fe_3O_4 [30, 31], α - Fe_2O_3 [32-36] 및 γ - Fe_2O_3 [37]가 생성된다. 공기 및 알칼리 침전제 존재하의 황산제일철의 산화 과정, 즉, α -FeOOH의 생성 경로는 Domingo[38]와 Rodriguez[39] 등에 의해서 제시되었듯이 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 생성 및 용해, Fe^{2+} 의 산화(산화철 입자의 핵생성), Fe^{2+} 의 완전 산화(산화철 입자의 핵성장) 과정을 통하여 일어나며 이 과정 동안 pH의 변화를 관찰할 수 있다.

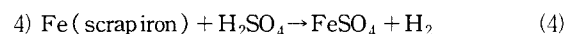
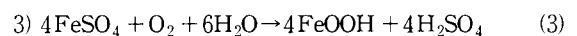
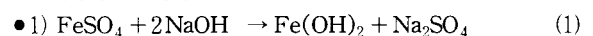
α -FeOOH의 합성에 사용되는 ferrous salts로는 대개 황산제일철과 염화제일철을, 침전제로는 NaOH 및 Na_2CO_3 등을 주로 사용하고 있으며 이들을 침전제로 하는 연구에서는 산화철 입자의 생성 기구 및 산화 침전반응 속도에 대한 많은 고찰이 있어 왔으나[40-43], KOH를 침전제로한 α -FeOOH 합성에 대한 연구로서는 입자 형성 메커니즘을 규명하는 단계이며, 이에 관련한 핵생성 및 핵성장[44,45]에 관한 반응속도론적 연구가 시작된 것은 최근의 일이다.

KOH를 침전제로 사용할 경우에는 염료의 염색제 및 비료용으로 최근 사용량이 증대하고 있는 K_2SO_4 를 부산물로서 얻을 수 있어 본 연구에서는 KOH, NaOH, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 를 침전제로 공기를 산화제로 하여 침전제의 종류에 따른 산화 침전 과정을 자유 pH 변화 실험에 의하여 알아보았으며, α -FeOOH 입자의 핵성장 산화반응속도는 KOH를 침전제로 공기를 산화제로 산화 반응이 진행되는 동안 이온 변화에 의한 pH 변화를 일정하게 고정(static pH)하는데 소모되는 알칼리의 소모 속도를 측정 함으로서 공기 유속, 초기 침전제와 황산제일철과의 농도비 ($R_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$) 및 반응 온도의 변화에 따른 α -FeOOH 입자의 핵성장 반응속도 관계식을 구하여 실제적인 생산 공정에 적용이 가능한 반응기 설계의 기초 자료로 활용하고자 한다.

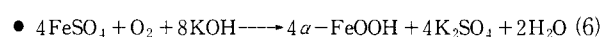
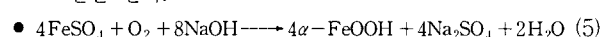
2. 이 론

Ferric oxyhydroxides는 황산제일철로부터 다음과 같은 합성 단계[21, 24-26]로서 생성된다.

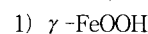
단계 1. 황산제일철로부터 침상 α -ferric oxyhydroxide(α -FeOOH) 핵생성 및 성장.

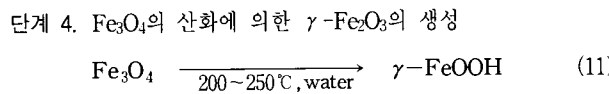
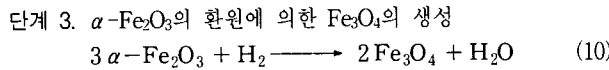
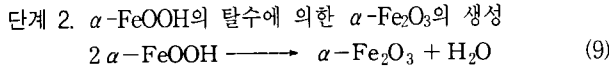
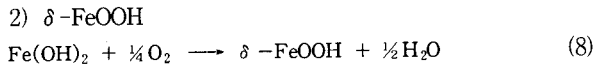
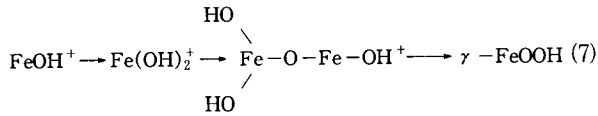


4)에서 scrap iron은 생성된 황산을 중화하는 역할을 하며 이로 인하여 연속적으로 황산제일철을 공급하는 역할을 한다.



여기서 γ, δ -FeOOH의 생성 경로는 아래와 같다.





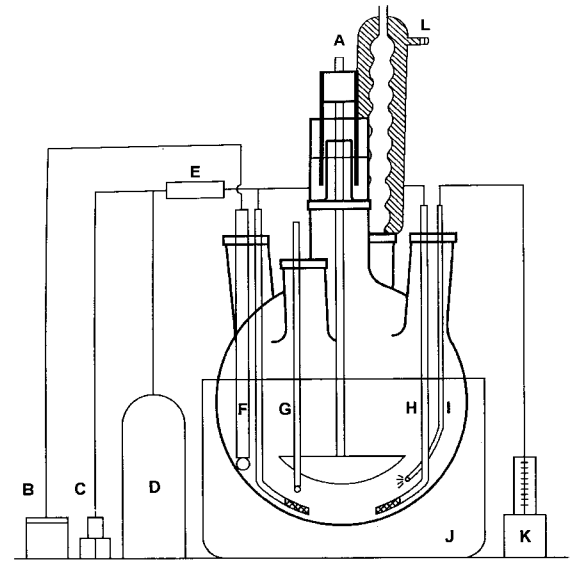
3. 실험

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1에서와 같이 반응온도를 일정하게 유지하기 위한 자동온도조절장치가 장착된 수조에 교반기가 부착된 1000 ml 5구 round flask를 장착하였으며 반응 중 반응액의 증발을 방지하기 위하여 condenser를 장치하였다. 자유 pH 변화 실험 및 고정 pH 실험(static pH)시 연속적인 pH변화를 빠른 시간내에 감지하여 자동기록하고, 알칼리용액의 정량주입이 가능한 Titroprocessor(M686-Titroprocessor, Metrohm, Swiss)와 Dosimet(M665-Dosimat, Metrohm, Swiss) 및 온도계를 설치하였으며 정량적인 공기 및 질소 purge를 위하여 공기발생기와 질소 bomb 및 flow rate 조절장치를 장치하였다.

실험에 사용한 시약은 모두 분석용 특급 시약을 사용하였으며, 실제로 생산현장에서 발생하는 황산제일철폐액의 경우 농도 및 품질등의 차이가 있어 정확한 기초 data의 산출을 위하여 본 실험에서는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 Junsei Chem. Co. 제품을 KOH (Shinyo Pure Chem. Co.) 및 사용약품은 모두 특급시약을 사용하였으며, 실험에 사용된 물은 증류수를 사용하여 초순수 제조 장치(Millipore, Waters, USA)를 통하여 얻어진 초순수를 사용하였다.

산화침전과정을 관찰하기 위한 자유 pH 실험은 0.5M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250 ml와 소정 R_0 (initial mol ratio) = $[\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{OH}^-]_0$ 값에 따른 각각의 KOH , NaOH , K_2CO_3 및 Na_2CO_3 용액 250 ml를 N_2 존재 하에서 혼합한후 반응 온도를 일정하게 유지한 상태에서 N_2 투입을 중단하고 연이어 일정한 속도의 공기를 투입하면서 산화 침전반응을 시작한다. 산화 반응이 진행되는 동안 일정 시간 간격으로, pH의 변화가 더이상 없을 때까지 Titroprocessor를 이용하여, R_0 값, 반응 온도, 공기유속에 따른 각각의 pH 변화를 연속적으로 자동 기록한다.

KOH 를 침전제로 공기를 산화제로한 $\alpha\text{-FeOOH}$ (α -ferric oxyhydroxide)입자의 생성 및 성장속도를 산출하기 위한 고정 pH 실험(static pH)은 R_0 값에 따라 시료를 준비한 다음, 공기



A . 5-necked round flask G . Thermometer
 B . Titroprocessor H . Air bubble tube
 C . Air generator I . Injection tube for alkaline
 D . Nitrogen cylinder J . Thermostated water bath
 E . Air flow rate control unit K . Dosimet
 F . Electrode for titroprocessor L . Condenser

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for oxidative precipitation.

를 투입하여 소정의 pH가 될 때까지 pH를 자유 변화시킨 다음, 정해진 pH를 계속 유지하도록 매순간 소정 농도의 KOH solution을 Dosimet를 이용하여 연속적으로 분사하고, 일정 시간당 소모되는 KOH 용액의 소비량을 연속적으로 기록하여 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 생성량과 KOH 용액의 소비와의 상관관계는 아래와 같이 정의할 수 있으므로 용액중의 어느 한순간 Fe^{2+} 의 농도는 아래식과 같이 쓸 수 있으므로

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{in solution}} = [\text{Fe}^{2+}]_0 - [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]_0 - (V_p + V_0)N \quad (12)$$

여기서 $[\text{Fe}^{2+}]_0$ = 투입된 FeSO_4 의 농도

$[\text{Fe}^{3+}]$ = 생성된 FeOOH 의 농도

V_p = 초기 static pH 조정에 소모된 KOH 용액 부피

V_0 = static pH를 유지하는데 소모된 KOH 용액 부피

N = KOH 용액 농도

따라서 위식을 통하여 KOH 용액의 소비 속도와 $-\ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]_0}$ 와의 상관관계를 알 수 있으므로 이를 이용하여 공기 유속, R_0 값 및 반응 온도의 영향에 대한 반응속도를 고찰하였다.

모든 반응 완료된 시료는 여과후 초순수로서 수차례 수세를 반복후 에탄올에 분산한 다음 초음파 수조에서 수분간 골고루 분산후 입자의 모양 및 크기 관찰을 위해 SEM(JEOL JSM-6100, Japan)촬영을 통하여 입자의 모양을 관찰하였고 입자의 크기는 성장한 $\alpha\text{-FeOOH}$ 입자의 모양이 침상인 관계로 종축과 횡축의 길이는 완전히 분산된 시료입자의 SEM 결과를 확대 scanning한 다음 이를 graphic program에서 정밀히 길이를

측정하여 계산하였으며 성분분석을 위하여 X-ray diffraction (XRD) 분석을 행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 침전제의 종류에 따른 자유 pH 변화

KOH, NaOH, K_2CO_3 및 Na_2CO_3 를 침전제로 공기를 산화제로 하여 침전제의 종류에 따른 산화침전과정을 자유 pH 변화 실험에 의하여 알아본 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 침전제의 종류에 관계없이 모두 같은 형태의 산화침전과정을 나타내었다. 이는 모든 침전제가 황산제일철과 반응하여 α -FeOOH 입자의 핵인 $Fe(OH)_2$ 를 생성한 다음 이것이 계속적으로 공기 산화하면서 α -FeOOH의 결정 입자가 성장하는 단계를 가지기 때문이라 생각된다. 이들 핵이 생성, 성장하기까지의 Fig. 2에서 분류한 구간 A-B-C-D 과정을 고찰해 보면 A~B 구간에서는 Fe^{2+} 의 급격한 산화에 따른 생성된 $Fe(OH)_2(s)$ 의 해리에 해당하는 α -FeOOH입자의 핵생성 구간이며, 이로 인하여 산화에 의한 pH 값이 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있고, B~C 구간은 핵생성된 입자의 OH의 방출과 Fe^{2+} 와의 반응으로 인하여 pH의 변화가 거의 없는 구간으로 반응액의 점도가 약간 증가하는 경향을 알 수 있었다. 구간 C~D는 핵생성된 입자가 완전히 성장하는 단계로서 자유 Fe^{2+} 의 산화가 일어나는 것으로 이것은 Domingo 와 Rodrigues[38, 39]의 연구 결과와 일치하였으며 침전제의 종류에 관계없이 핵생성은 pH = 6.8~5.8 구간에서, 핵성장은 pH = 5.8~3.5 구간에서 일어났으며 침전제의 종류에 따라 특히 B~C구간의 길이, 즉, 핵생성된 입자의 OH의 방출과 Fe^{2+} 와의 반응으로 인하여 pH의 변화가 거의 없는 구간의 길이가 차이가 남을 알 수 있었고, 반응에서 얻어진 산화철의 SEM 촬영 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 입자의 모양은 모두 균일한 1 μm 이하의 침상형 입자였으며 비카르보네이트인 KOH 와 NaOH에 의해 생성된 입자의 길이는

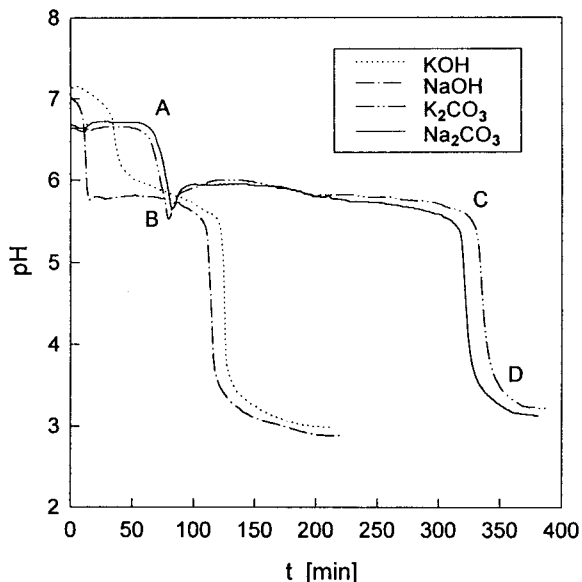
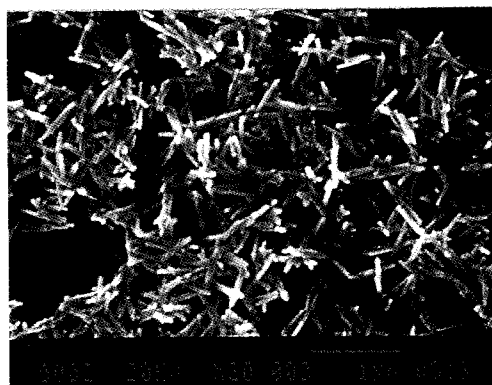
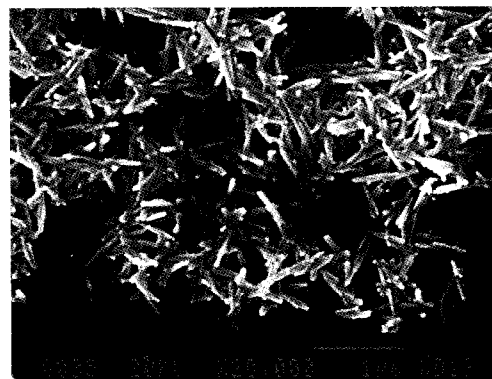


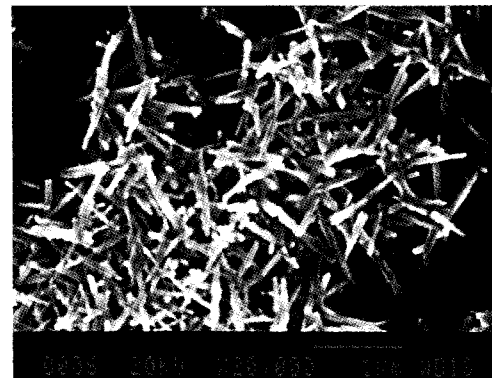
Fig. 2. The free pH drift for four kinds of precipitants at $R_o = 2$, air flow rate 4 ℓ /min and $T = 40^\circ C$.



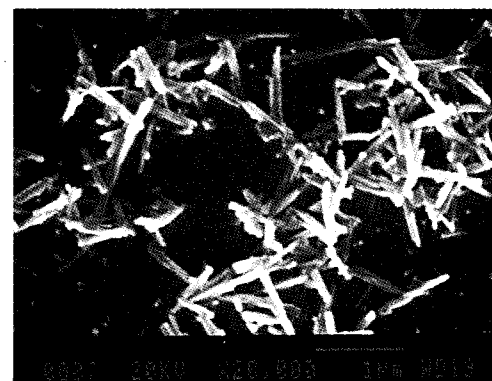
(A) KOH



(B) NaOH



(C) Na_2CO_3



(D) K_2CO_3

Fig. 3. SEM of the α -ferric oxyhydroxide particles from several kinds of precipitants.

(A) KOH (B) NaOH (C) Na_2CO_3 (D) K_2CO_3

카르보네이트 계열인 K_2CO_3 와 Na_2CO_3 에 의해 생성된 α -FeOOH 입자보다 약 1.5배 정도 짧은 침상입자임을 알 수 있는데 이는 앞의 Fig. 2에서 보는 바와 같이, KOH나 NaOH를 침전제로 하여 산화침전반응한 경우의 핵생성된 입자의 OH의 방출과 Fe^{2+} 와의 반응으로 인하여 pH의 변화가 거의 없는 구간 B~C가 K_2CO_3 와 Na_2CO_3 를 침전제로 한 것보다 짧다는 것을 알 수 있으므로 침전제의 적절한 선택에 의해서도 α -FeOOH 입자의 길이를 조절할 수 있음을 알 수 있으며 이들 침전제의 종류에 따른 생성입자의 결정성장의 상관관계에 관한 좀더 심층적인 연구가 필요하겠다.

자성체인 γ - Fe_2O_3 의 전구체가 되는 α -FeOOH 입자의 길이는 대개 $0.7\mu m$ 이하의 것이 필요하므로 KOH 나 NaOH 침전제에 의해 생성된 α -FeOOH가 K_2CO_3 와 Na_2CO_3 를 침전제로 한 것보다 전구체로서 적합함을 알 수 있었으며 KOH를 침전제로 하여 R_0 값을 변화시켜 공기산화침전반응한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 생성된 산화철의 SEM 촬영 결과 입자의 모양은 모두 균일한 침상형 입자였으며, R_0 값이 작아질수록, 즉 초기반응 pH가 높을수록 생성된 산화철입자의 핵결정이 점차 종축 방향으로 성장하였고, R_0 값이 커질수록 산화철입자의 크기는 작아짐을 알 수 있다. 이는 산화철입자가 알칼리의 농도에 따라 결정입자의 생성 및 성장속도를 결정해 주고 있음을 나타내며 전자현미경으로 관찰된 여러개의 입자에 대해 횡축과 종축의 비(aspect ratio, L/D)와 R_0 와의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었다. 또한, XRD 분석결과 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 생성된 산화철은 α -FeOOH이었다.

4.2. α -FeOOH 입자의 핵성장 속도

자유 pH 변화 실험을 통하여 α -FeOOH 입자의 핵성장은 pH = 5.8~3.5 구간에서 생겼으므로, 핵성장속도 실험에서는 pH를 4.5로 하여 이 pH를 유지하는 동안 소모되는 KOH용액 소비 속도를 측정하여 공기 유속, R_0 및 반응 온도의 변화에 대한 α -FeOOH 입자의 핵성장 반응속도 관계식을 구하였다.

4.2.1. 공기 유속의 영향

Fig. 7은 반응 온도 $40^\circ C$, R_0 값 12에서 공기 유속을 2에서 $5\ell/min$ 사이로 변화시키면서 반응전환율을 도시한 것으로서 $-\ln [Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0$ 와 시간은 선형관계로 모두 1차의 반응속도식에 근접하였고 공기유속이 클수록 반응속도가 점차 증가되었다. 공기유속변화에 따라 반응속도와 공기유속과의 상관관계를 Fig. 8에 도시하였으며 이때 평균기울기는 0.66이었다.

4.2.2. R_0 값의 영향

Fig. 9는 반응 온도 $40^\circ C$, 공기 유속 $4\ell/min$ 에서 R_0 값을 2에서 12 사이로 변화시키면서 반응전환율을 도시한 것으로 각 R_0 값에서 $-\ln [Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0$ 와 반응시간은 선형관계가 있고 R_0 값이 클수록, 즉, 초기의 KOH의 농도가 낮을수록 반응속도가 증가함을 알 수 있다. R_0 값 변화에 따라 반응속도와 R_0 값의 상관관계를 Fig. 10에 나타내었으며 이때 평균기울기는 2.19이었다.

4.2.3. 반응 온도의 영향

R_0 값 12, 공기 유속 $4\ell/min$ 에서 반응 온도를 $30^\circ C$ 에서 $50^\circ C$ 사이로 변화시키면서 반응시간경과에 따른 반응전환율을 Fig.

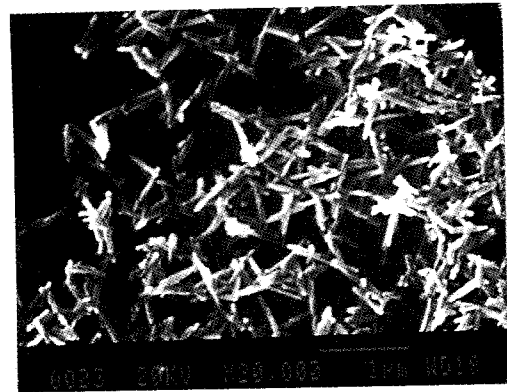
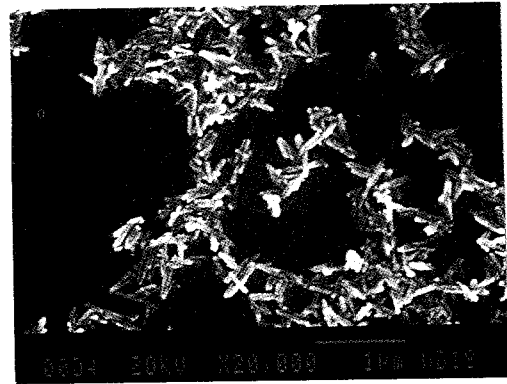
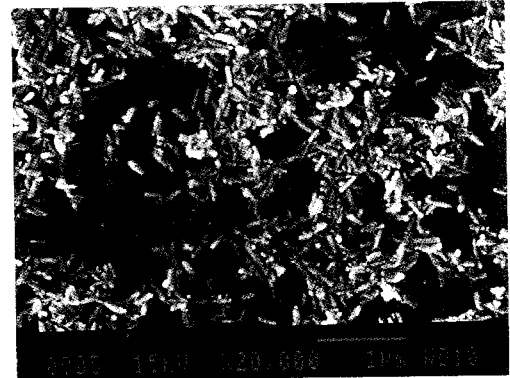
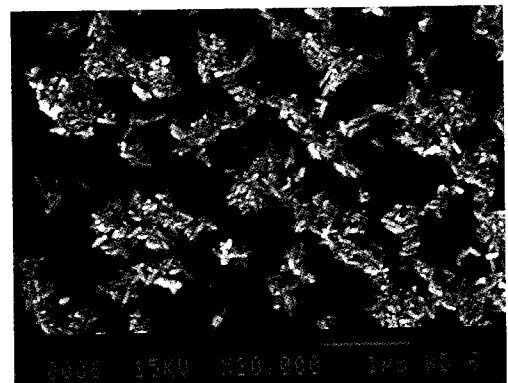
(A) $R_0 = 2$ (B) $R_0 = 3$ (C) $R_0 = 5$ (D) $R_0 = 12$

Fig. 4. SEM of the α -ferric oxyhydroxide particles in the conditions ; (A) $R_0 = 2$ (B) $R_0 = 3$ (C) $R_0 = 5$ (D) $R_0 = 12$ at $T = 40^\circ C$, air flow rate = $3\ell/min$.

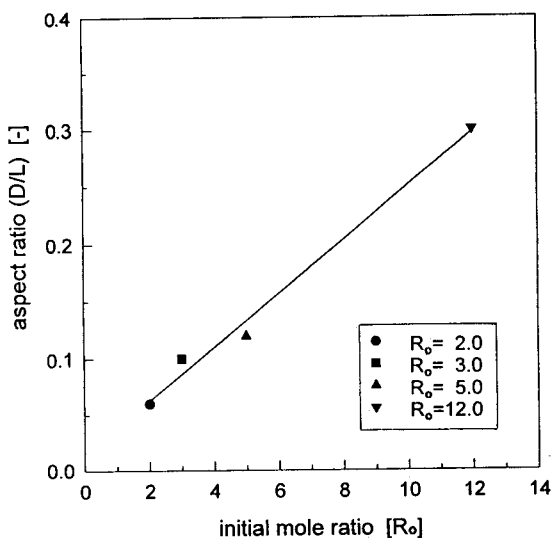


Fig. 5. Relationship between ferric oxyhydroxide aspect ratio and R_o value at air flow rate 3 l/min and $T = 40^\circ\text{C}$.

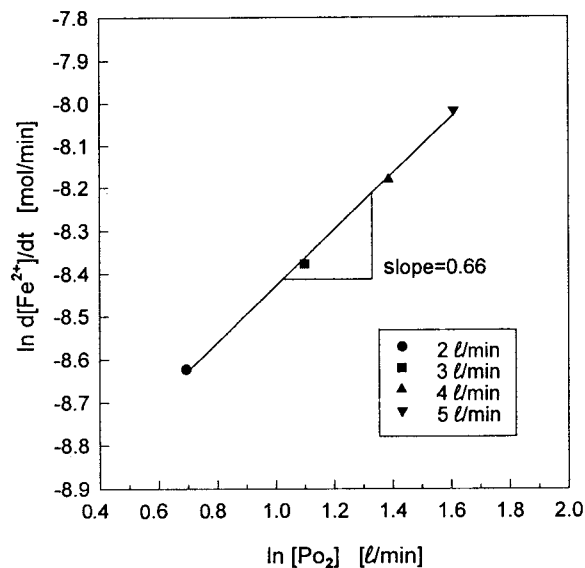


Fig. 8. Determination of the reaction order for seed growth at $R_o = 12$, $T = 40^\circ\text{C}$ and $\text{pH} = 4.5$.

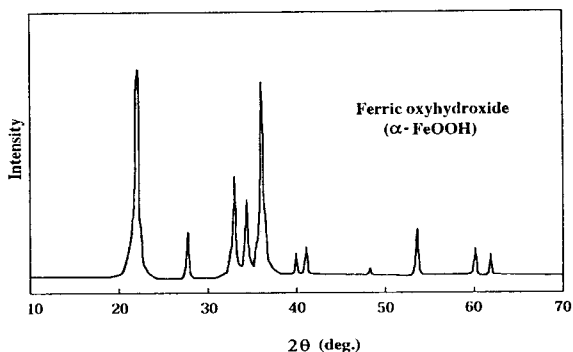


Fig. 6. Representative XRD pattern for the precipitated α -ferric oxyhydroxide particles. ($R_o = 2$, KOH, Air flow rate = 3 l/min, $T = 40^\circ\text{C}$)

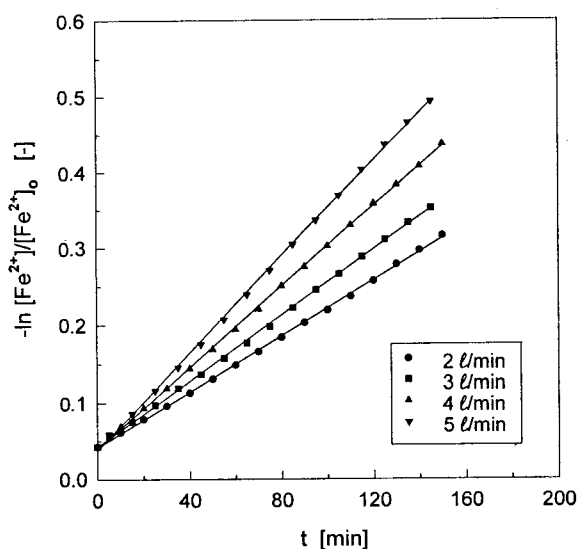


Fig. 7. 1st order kinetics plot for various air flow rate at 40°C , $R_o = 12$ and $\text{pH} = 4.5$.

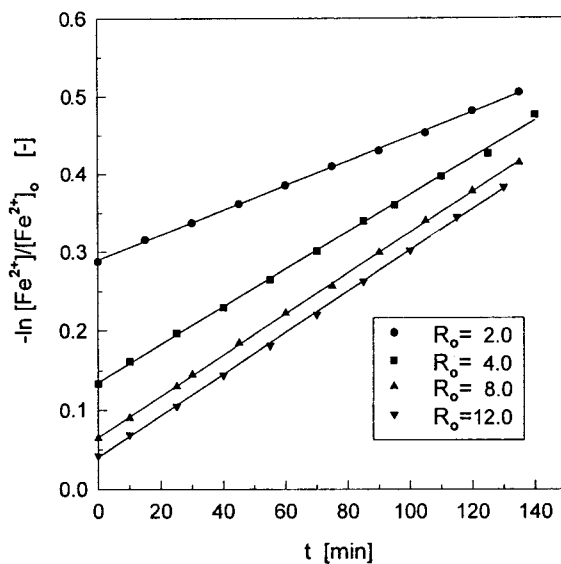


Fig. 9. 1st order kinetics plot for various initial mole ratio at 40°C , air flow rate 4 l/min and $\text{pH} = 4.5$.

11에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 $-\ln [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]_0$ 와 반응온도관계는 선형이며 모두 1차반응속도식에 근접하였다. 또한 반응온도의 증가에 따라 기울기가 증가되었으며 Fig. 12의 Arrhenius plot 결과 활성화에너지는 16.16 KJ/mol이었다. 위의 실험 결과로 공기 유속, R_o 값 및 반응 온도의 영향에 대한 α -FeOOH 입자의 핵성장 반응속도 관계식을 구하였다.

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = 1.46 \times 10^4 [\text{P}_{O_2}]^{0.66} [\text{OH}^-]^{2.19} \exp\left(-\frac{16.16}{RT}\right) \quad (13)$$

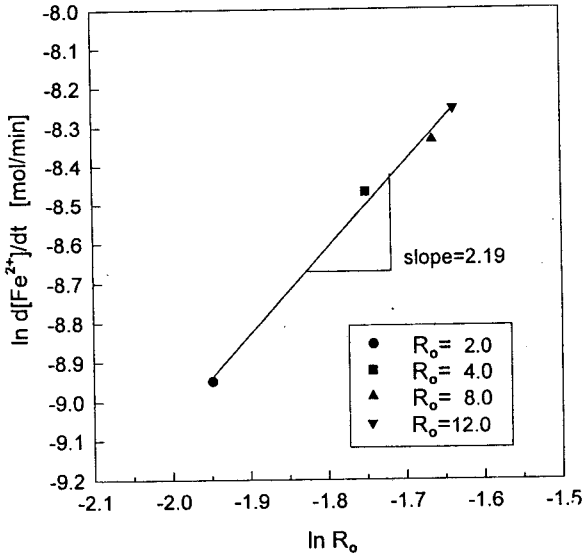


Fig. 10. Determination of the reaction order for seed growth at air flow rate 4 l/min, 40°C and pH = 4.5.

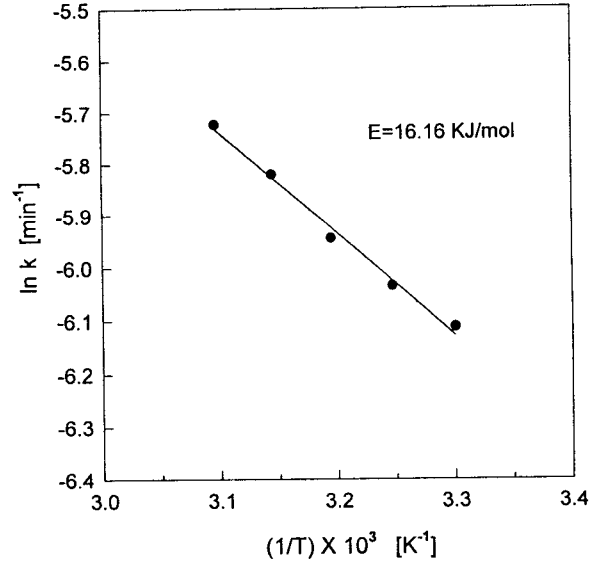


Fig. 12. Arrhenius plot for ferric oxyhydroxide seed growth at $R_0 = 12$, air flow rate 4 l/min. and pH = 4.5.

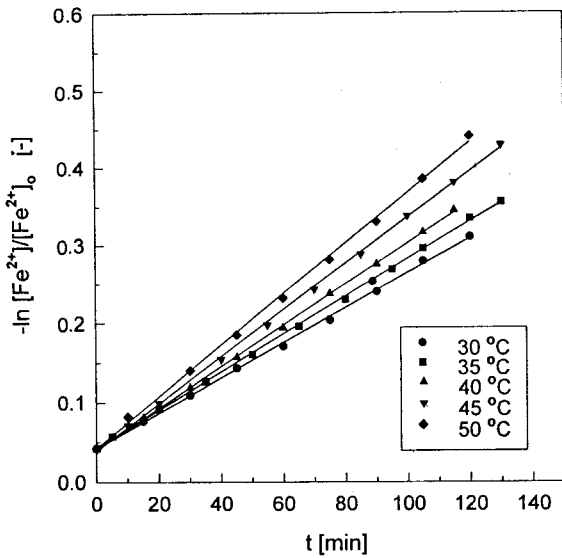


Fig. 11. 1st order kinetics plot for various temp. at $R_0 = 12$, air flow rate 4 l/min and pH = 4.5.

5. 결 론

KOH, NaOH, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 를 침전제로 공기를 산화제로 하여 침전제의 종류에 따른 산화침전과정을 자유 pH 변화 실험에 의하여 다음과 같은 결과를 얻었으며, 황산제일철과 KOH를 침전제로, 공기를 산화제로 하여 자유 pH 변화 및 고정 pH 실험에 의하여, 공기 유속, 초기 침전제의 몰비($R_0 = [Fe^{2+}]_0/[OH^-]_0$) 및 반응 온도의 변화에 따른 α -FeOOH 입자의 핵성장 반응속도에 관하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) KOH, NaOH, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 모두 핵생성 및 핵성장의 동일한 형태의 산화침전과정을 나타내었다.

2) 비카르보네이트인 KOH와 NaOH를 침전제로한 황산제일철의 공기산화반응에 의해 생성된 ferric oxyhydroxide 입자의 길이는 비카르보네이트인 K_2CO_3 와 Na_2CO_3 에 의한 것보다 약 1.5배 정도 짧았으며 0.7 μm 이하의 γ - Fe_2O_3 의 전구체로서 사용하기에 적합함을 알 수 있었다.

3) 자유 pH 변화 실험에서 얻어진 생성물은 1 μm 이하의 균일한 침상형의 α -ferric oxyhydroxide였으며 R_0 값이 작아질수록 결정 입자의 길이가 종축방향으로 성장하였다.

4) 고정 pH 실험에서 얻어진 공기 유속, R_0 값 및 반응 온도의 영향에 대한 α -FeOOH 입자의 핵성장 산화반응속도 관계식은 다음과 같다.

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = 1.46 \times 10^4 [P_{O_2}]^{0.66} [OH^-]^{2.19} \exp\left(-\frac{16.16}{RT}\right)$$

사 용 기 호

- $[P_{O_2}]$: Air flow rate [ml/min]
- $[Fe^{2+}]_0$: Initial concentration of iron(II) sulfate [mol/ml]
- $[OH^-]_0$: Concentration of alkali [mol/ml]
- R : Gas constant [KJ/mol · K]
- R_0 : Initial alkali precipitant mole ratio $R_0 = [Fe^{2+}]_0/[OH^-]_0$
- T : Absolute temperature [K]

참 고 문 헌

1. 설수덕, 성주경, 황용길, 대한화학회지, 21, 121~124(1977).
2. Y. Guilin, O. Hongying and L. Ruipeng, CN 1033786(1989).
3. New Japan Steel and Chemical Co. Ltd, JP 60090832(1985).

4. S. Masakatsu and E. Shunichi, JP 60204629(1985).
5. S. Laijiu, C. Yanchun and G. Renmin, Huaxue Shijie, **30**, 178~179(1989).
6. X. Meiyun, Z. Keli, Y. Youzu and L. Dong, Huaxue Shijie, **33**, 183-186(1992).
7. Z. Yuefei, Xiandai Huagong, **9**, 34~36, 52(1989).
8. B. Czeslawa, Przem. Chem., **62**, 621-623(1983).
9. N. Helio and E. Luis, EP 272548(1988).
10. K. Hidenobu and Shigematsu, JP 63112427(1988).
11. 방계룡, 대한민국 특허 공개번호 89-008034(1989).
12. 김영삼, 대한민국 특허 공고번호 90-002547(1990).
13. 신회덕, 조동성, 오재현, 대한광산학회지, **25**, 340~347(1988).
14. Temple C. Patton, "Pigment Handbook", 341-345, A Wiley-Interscience Publication(1976).
15. D. H. Solomon and D. G. Hawthorne, "Chemistry of Pigments and Fillers", 100-107, A Wiley-Interscience Publication(1983).
16. G. Bate, "Ferromagnetic Materials", Vol. 2, 381-507, North-Holland Publishing Company(1980).
17. R. C. Mackenzie and Meldau, Miner. Mag, **32**, 163(1959).
18. W. Feitknecht and W. Michaelis, Helv. Chim. Acta **45**, 212(1962).
19. G. W. Van Oosterhout, Acta Cryst. **13**, 932(1960).
20. R. J. Atkinson, A. M. Posner and J. P. Quirt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2371(1968).
21. Penniuman and Zoph, USP 1327061(1920).
22. E. Matijevic, Acc. Chem. Res., **22**, 14(1981).
23. U. Schwertmann, "Iron Oxides in the Laboratory", Weinheim, VCH(1991).
24. M. Kiyama, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **64**, 4(1986).
25. T. Misawa, Zairyo, **19**, 537~542(1970).
26. M. A. Belsa, Mater. Sci. Forum, Trans. Tech Aadermannsdorf Switz., **28**, 31~97(1988).
27. M. Kiyama, Bull. Chem. Soc. Jap., **46**, 323~324(1973).
28. K. Hashimoto, T. Sato and Y. Toda, Yogyo Kyokaishi, **86**, 381~387(1978).
29. 박영도, 이훈화, 김태욱, *J. of the Korean Ceram. Soc.*, **32**, 1501~1506(1994).
30. T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Colloid. Interface Sci.*, **74**, 227~243(1980).
31. M. Kiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., **47**, 1646~1650(1974).
32. M. Pelino, L. Toro and M. Petroni, *J. Mater. Sci.* **24**, 409~412(1989).
33. T. Yamaguchi and T. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 333~335(1976).
34. C. J. Goss, Mineral. Mag., **51**, 437~451(1987).
35. 권기웅, 윤병준, 화학공학, **34**, 288~292(1996).
36. 김종득, 노승백, 이진성, 화학공학, **27**, 613~619(1989).
37. C. Domingo and R. Rodriguez-Clemente, Mat. Res. Bull., **26**, 47~55(1991).
38. C. Domingo, Solid State Ionics, **59**, 187~195(1993).
39. Rodriguez Clemente, Colloids Surf., A, **79**, 177~189(1993).
40. R. Fumin, Beijing Huagong Xueyuan Xuebao, Ziran Kexueban, **19**, 50~56(1992).
41. Kotowski, Therm. Treat. Radioact., Hazard. Chem., Mixed Med. Wastes, Proc. Incineration Conf., 11th, 81~85(1992).
42. L. Wenzhong, Huagong Yejin, **11**, 27~32(1990).
43. T. Misawa and K. Hashimoto, Corros. Sci., **14**, 131~149(1974).
44. 박균영, 오의경, 김선근, 장희동, 화학공학, **34**, 534~542(1996).
45. 박균영, 화학공학, **34**, 253~256(1996).