

황산제일철 용액의 오존산화에 의한 FeOOH 합성 (오존농도 및 반응시간의 영향)

김삼중[†] · 송경섭 · 엄태형 · 서동수
충남대학교 재료공학과

Synthesis of FeOOH by Ozone Oxidation Using Ferrous Sulfate (Effect of Ozone Concentration and Reaction Time)

Sam-Joong Kim[†], Kyung-Sub Song, Tae-Hyoung Eom and Dong-Soo Suhr

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

(2005년 8월 3일 받음, 2005년 11월 7일 최종수정본 받음)

Abstract The influences of the oxidant (O_2 and O_3) on the FeOOH formation were studied with fixed $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ concentration (0.5M) and NaOH equivalent ratio (0.5). The characteristics of the synthesized powders were evaluated by XRD, and quantitative phase analysis. α -FeOOH (Goethite) and/or γ -FeOOH (Lepidocrocite) powders were synthesized depending on the reaction conditions. The reaction time and preservation time were shortened in order to get 100% α -FeOOH and the reformation of γ -FeOOH was promoted when O_3 was used as a oxidant which is stronger oxidizing agent than O_2 .

Key words ferrous sulfate, ozone oxidation, α -FeOOH, γ -FeOOH.

1. 서 론

산화철 분말은 천연산 또는 합성 산화철로 공급되고 있으며, 전자 산업의 발달로 인해 그 용도가 다양해지고 수요도 크게 증가하고 있다. 천연으로 산출되는 산화철은 대부분이 안료용으로 사용되고 있으나, 합성 산화철은 제조 방법에 따라 생성되는 철 산화물의 결정구조, 입자형상 등이 다르기 때문에 그 용도가 다양하다.

합성 산화철 제조 방법은 그 용도에 따라 크게 두 가지 방법을 구별되고 있다. 첫째는 제철소의 산 회수 공정에서 활용되고 있는 분무 열분해법^{1,3)} 또는 유동베스로법⁴⁾으로 이 방법으로 제조되는 산화철은 입자의 형상이 구상이며 자성을 띄지않는 반 강자성체로 소프트 페라이트나 하드페라이트, 안료용 등의 원료로 공급되고 있다. 둘째는 습식산화법⁵⁻⁸⁾으로 철염 용액을 중화제로 중화 시킴으로써 생성되는 수산화철을 후속 열처리하여 제조하는 방법으로 수산화철 합성 시 각종 반응변수⁹⁾에 따라 물리적 및 화학적 특성이 다른 여러 가지 생성물이 제조된다. 이 방법으로 제조되는 생성물은 반응조건에 따라 입자의 형상을 침상으로 조절할 수 있어 각종 기록 매체에 사용되고 있다.

철염 용액은 여러 가지 반응조건에 따라서 다양한 철

화합물이 생성되어서 생성물과 반응조건은 복잡한 관계를 이루고 있다. 이러한 생성물과 반응조건을 구명하고 산화철 입자의 자기적 특성을 감소시키지 않고 산화철을 제조하는 많은 연구가 이루어 졌다. 지금까지의 연구들은 산소(O_2)를 이용한 산화반응으로 α -FeOOH를 제조하였지만, 산소보다 산화력이 우수한 오존(O_3)을 이용한 FeOOH의 제조에 관한 연구¹⁰⁾는 초기 단계라 하겠다.

본 연구에서는 오존농도 및 반응시간이 FeOOH의 합성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 오존

출발 원료인 황산철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)은 코스모 화학에서 TiO_2 제조시 부산물로 얻어지는 것을 사용 하였으며 순도는 99.5% 이상이였다. 중화제인 알칼리는 수산화나트륨(NaOH, 동양화학, 98%)을 사용하였다. 또한 실험에 사용한 오존은 평판형 오존 발생기(Wako, OR-30ZW, Japan)를 이용하여 발생시켰으며, 산소 유량에 따라 발생된 오존농도는 Table 1과 같다.

2.2 실험방법

0.5M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 용액 1 l에 황산철 용액에 대한 당

[†]E-Mail : samjkim27@empal.com

Table 1. Ozone concentration depending on oxygen flow rate

Oxygen flow rate (l/min)	1	2	3
Ozone concentration (g/m ³)	42.6	32.5	25.3

량비 0.5에 해당하는 1M NaOH 용액을 1l 첨가하고, 교반기로 혼합함으로써 콜로이드 상태의 현탁액을 제조하였다. 이 현탁액을 아크릴 반응용기에 넣은 후 산화반응이 끝날 때까지 충분한 오존을 불어넣으면서 현탁액의 pH의 변화를 관찰하였다. 반응 후 침전물을 증류수로 수세하여 Na 및 OH⁻ 이온들을 제거한 후 이를 여과, 건조하였다.

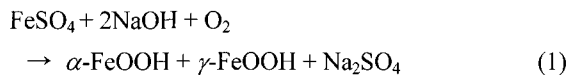
산화반응이 진행되는 동안에 용액의 염기도 측정은 pH meter(Istek, Model 750P)를 이용하여 측정하였고, 합성된 분말의 결정상은 X-선 회절 분석기(XRD, Philips PW 1710, Cu K α , 40 kV, 25mA)로 분석하고 TOPAS software (Bruker AXS)로 결정상 정량을 하였다.

3. 결과 및 고찰

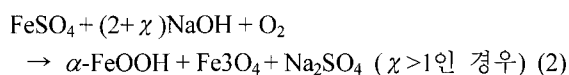
3.1 pH 변화

일반적으로 황산철과 NaOH에 의한 중화반응이 완료되면 pH는 8~9가 되며 산화반응이 진행되면서 당량비에 따라 Fig. 1과 같은 모델로 표현할 수 있으며 세가지 유형의 반응식으로 표현할 수 있다.¹¹⁾

1) 당량비가 1인 경우



2) 당량비가 1보다 클 경우



3) 당량비가 1보다 작을 경우

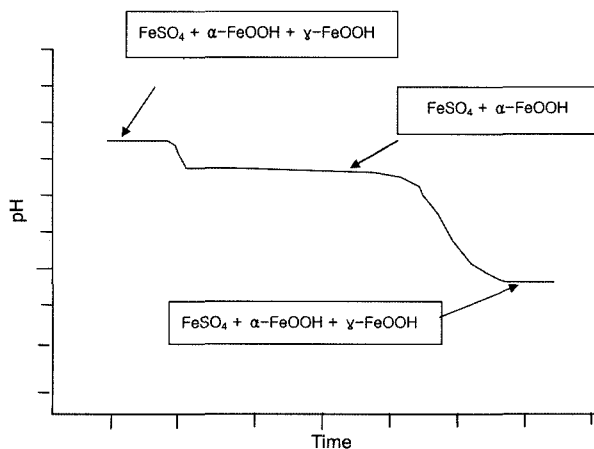
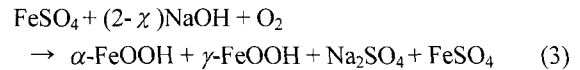


Fig. 1. Schematic diagram for changes of pH and reaction products depending on oxidation time.



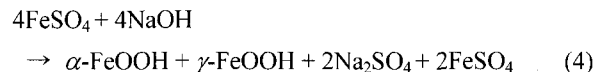
본 실험에서는 0.5M FeSO₄·7H₂O 용액에 당량비 0.5의 NaOH 용액을 첨가한 후 상온(25°C)에서 산소와 오존에 의한 산화반응을 통해 pH의 변화를 측정 하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 산화반응이 진행되는 동안에 용액의 pH 변화는 3단계에 걸쳐서 나타났다.

1단계는 반응 초기의 과정으로 pH가 7.5정도로 약 알칼리성의 영역이다.

2단계는 반응 중기의 과정으로 pH가 6.5~6.0정도의 약 산성의 영역이다.

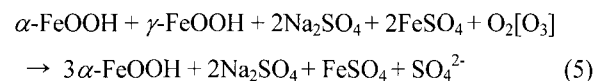
3단계는 반응 말기의 과정으로 pH가 4.0~3.0의 산성 영역이다.

중화반응이 종료되는 시점의 pH는 7.5~8정도였다. 이 반응은 (4)식으로 나타낼 수 있다

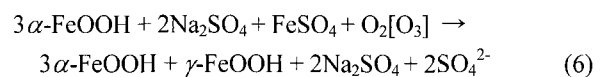


산소(또는 오존)를 첨가하여 산화반응이 진행되면 pH가 6~6.5 수준으로 감소하는데 이때의 반응은 (5)식으로 표현 할 수 있다.

$\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite)는 산화하여 $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite)로 전이하며 FeSO₄는 산화반응을 일으켜 $\alpha\text{-FeOOH}$ 와 유리 황산이온을 생성하고 일부 FeSO₄는 미반응 상태로 남게 된다. 이때 생성된 유리황산은 물에 용해되어 강산성인 황산과 같은 역할을 하기 때문에 pH가 감소한다.



산화반응이 계속 진행되어 반응이 완료되는 시점은 (6)식과 같으며, FeSO₄는 완전히 산화하여 SO₄²⁻이 증가하여 pH를 3~4로 감소하고 동시에 $\alpha\text{-FeOOH}$ 와 반응하여 $\gamma\text{-FeOOH}$ 를 생성한다.



산소를 사용하여 산화를 시키는 경우 (5)식 반응은 산소유량 1 l/min에서는 50분에 종료되나 산소유량을 2~3 l/min으로 증가하면 반응종료 시간은 20분으로 단축되었다. (6)식 반응도 1 l/min에서는 200분, 2 l/min에서는 100분, 3 l/min에서는 60분으로 단축됨을 확인하였다.

오존을 사용한 경우에는 (5)식 반응은 산소유량 1 l/min에서는 50분, 2 l/min에서는 20분, 3 l/min에서는 15분으로 단축되었다. (6)식 반응도 1 l/min에서는 190분, 2 l/min에서는 80분, 3 l/min에서는 50분으로 단축됨을 확인

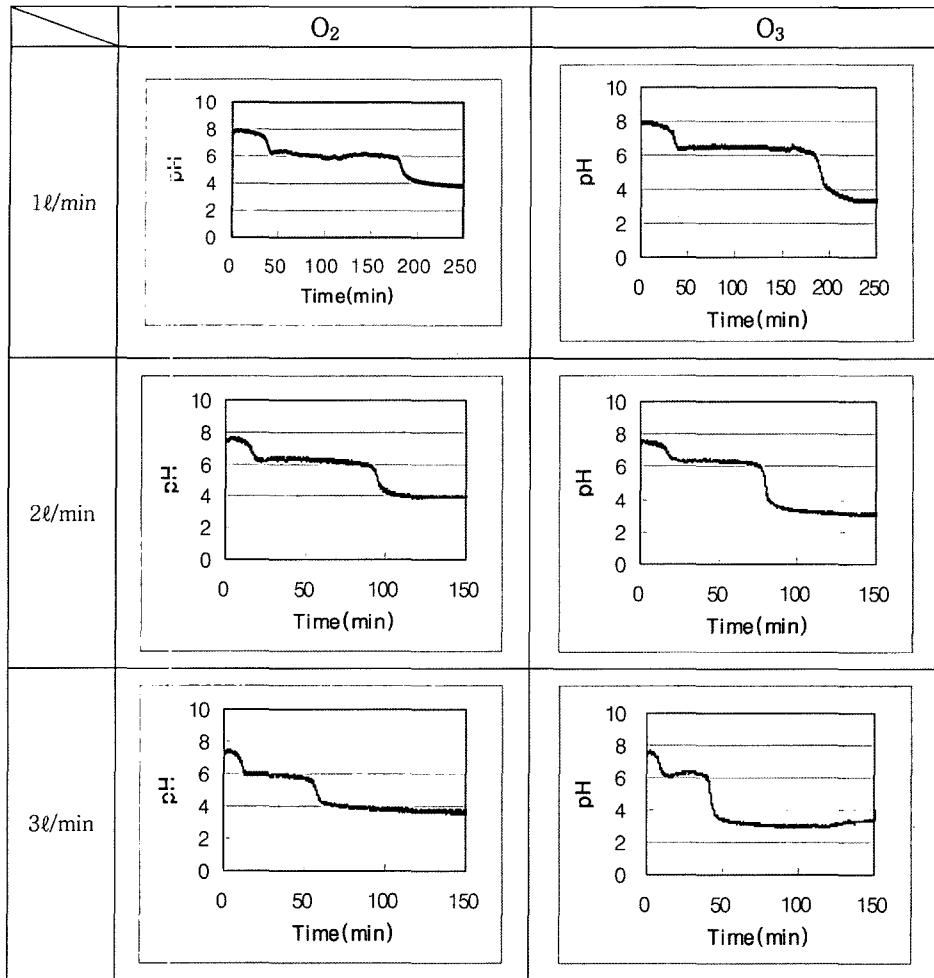


Fig. 2. Changes of pH depending on oxygen flow rate and reaction time.

하였다.

또한 (6)식 반응이 진행될 때 pH는 산소를 사용한 경우 2정도 감소하나 오존을 사용한 경우 3정도 감소하였으며 이는 오존의 산화력이 산소보다 크기 때문으로 판단된다.

3.2 결정상 및 결정상 정량분석

산소 및 오존 유량이 2 l/min일 때 산화반응 시간에 따른 합성분말의 X-선 회절 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 반응초기의 결정상은 γ -FeOOH가 미량 존재하고 α -FeOOH가 대부분을 차지하고 있으나 산화반응시간이 증가하면서 α -FeOOH는 증가하고 γ -FeOOH는 감소하여 α -FeOOH 단일상으로 구성되었다. 반응시간이 더욱 길어지면 γ -FeOOH상이 다시 생성되었다. XRD pattern을 비교 분석하여 보면 산소나 오존에서의 결정성 및 생성된 결정상은 α -FeOOH와 γ -FeOOH로 비슷하지만 반응시간에 따라 약간의 차이를 볼 수 있다. 즉, 산소유량이 많아 질수록, 또한 산소보다 오존에서 γ -FeOOH상이 없

어지고 α -FeOOH상 단독으로 존재하는 시간이 빨라짐을 알 수 있다. 또한 산소유량이 1 l/min, 3 l/min인 경우와 유사한 결과를 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 산소 및 오존 유량과 반응시간에 따른 Rietveld법¹²⁾으로 결정상 정량분석 결과이다. 산소 유량이 증가할수록 100% α -FeOOH가 생성되는 시간은 점점 짧아져 1 l/min에서는 100분, 2 l/min에서는 55분, 3 l/min에서는 20분으로 단축되었다. 또한 산소 유량이 증가할수록 100% α -FeOOH가 안정되게 유지되는 시간도 짧아졌으며, 반응시간이 길어짐에 따라 α -FeOOH는 식(6)에 의한 산화반응에 의하여 γ -FeOOH로 상전이 되었으며 산소 유량이 증가할수록 γ -FeOOH로 상전이가 촉진되기 때문인 것으로 생각된다.

한편 오존을 이용하여 산화시킬 경우에는 100% α -FeOOH가 생성되는 시간이 더욱 짧아져 1 l/min에서는 50분, 2 l/min에서는 30분, 3 l/min에서는 20분으로 단축되었다. 그러나 100% α -FeOOH가 안정하게 유지되는 시간은 1 l/min 및 2 l/min에서 각각 120분, 40분이었으나

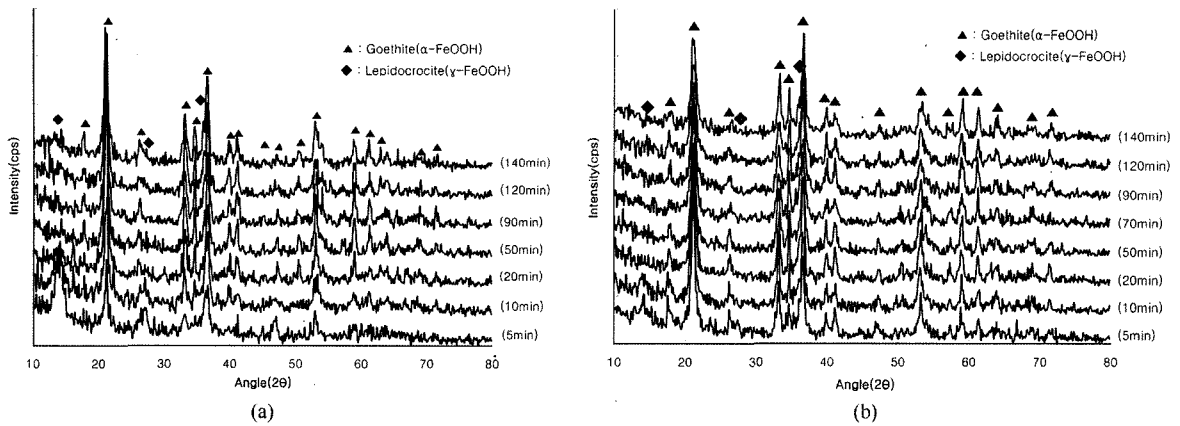


Fig. 3. XRD patterns of the oxidized precipitates depending on reaction time (oxygen flow rate: 2 l/min) (a) O₂ oxidation (b) O₃ oxidation.

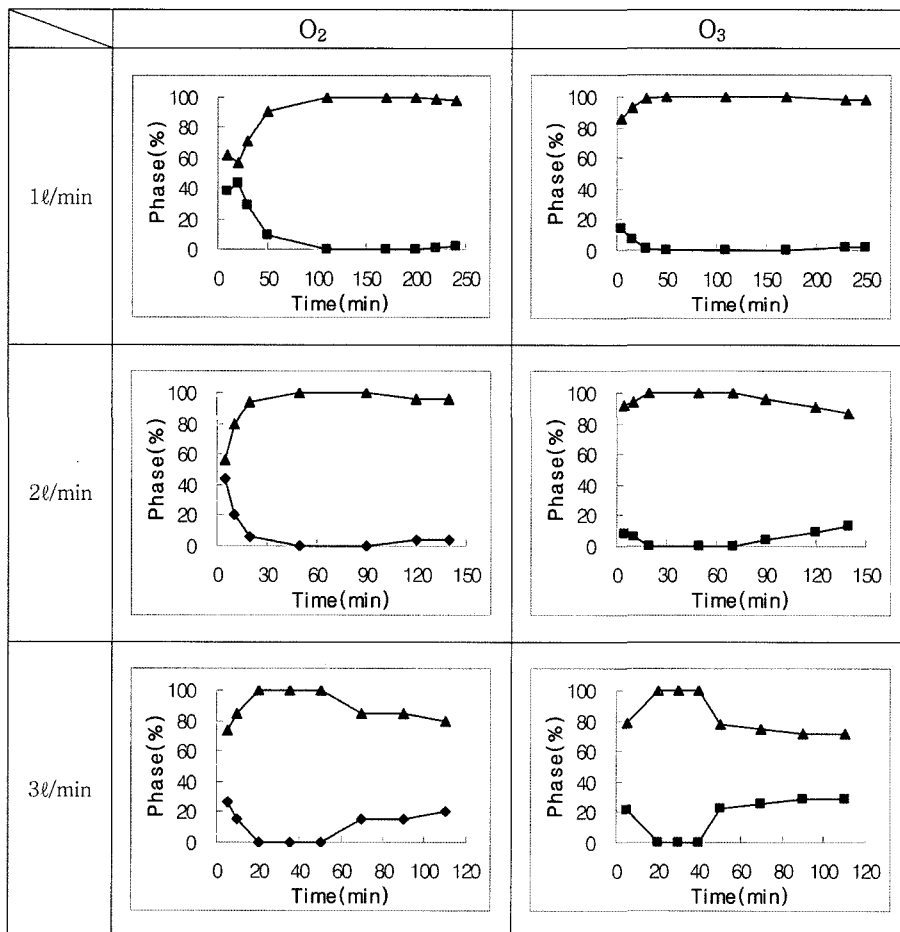


Fig. 4. Results of quantitative phase analysis of the oxidized precipitates depending on oxygen flow rate and reaction time. {▲: Goethite(α -FeOOH), ◆: Lepidocrocite(γ -FeOOH)}

3 ℓ/min에서는 유지되는 시간이 매우 짧아져 20분동안 유지되었다.

4. 결 론

황산철 용액 (0.5M FeSO₄·7H₂O)에 당량비 0.5의 NaOH

용액을 첨가하고 산소와 오존을 이용하여 산화반응시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 콜로이드 상태인 현탁액의 산화반응동안의 pH는 반응초기의 약알칼리 영역에서 반응중기인 약산성 영역을 거쳐 반응말기인 산성 영역으로 3단계의 과정을 거치면서 변화하였다.

2) 반응초기에는 α -FeOOH와 γ -FeOOH 결정상이 혼재되어 있으나 일정 반응시간이 지나가면서 100% α -FeOOH가 생성되며, 반응시간이 더욱 증가되면 γ -FeOOH가 다시 생성된다.

3) 산소보다 강한 산화력을 갖는 오존을 산화제로 사용할 경우 100% α -FeOOH를 얻을 수 있는 반응시간 및 유지시간이 짧아졌으나, γ -FeOOH의 재생성을 촉진하였다.

감사의 글

본 연구는 충남대학교 고기능성 자성재료연구센터의 연구지원에 의한 것이며, 실험 원료를 제공해 준 코스모 화학에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Kato and F. Tokunaga, Powder and Powder metallurgy(Japan), **24**, 1 (1977).
2. S. Itoh, I. Endo, K. Maki and A. Kosaka, Iron and Steel(Japan), **8**, 1035 (1976).
3. A. Kato, H. Ishimatsu and Y. Suyama, Powder and Powder metallurgy(Japan), **26**, 13 (1979).
4. T. Obt and T. Ohkubo, Iron and Steel(Japan), **14** (1984).
5. T. Takada, Chemistry and Industry(Japan), **37**, 817 (1984).
6. M. Kondo, S. Nakajima, T. Hirashaku, Powder and Powder metallurgy(Japan), **29**, 236 (1982).
7. T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, Corrosion Sciences, **14**, 131 (1974).
8. M. Kondo, S. Nakajima, K. Watabe, K. Miki, T. Hirashaku, Sumitomo Heavy Machinery Review(Japan), **25**, 40 (1977).
9. T. Takada, Electric Chemistry(Japan), **37**, 328 (1969).
10. S. J. Kim, D. S. Suhr, T. H. Eom, K. S. Song, J. S. Roh, J. Kor. Mater. Res., **14**(5), 353 (2004).
11. J. H. Oh, S. H. Lee, N. K. Kang and M. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **31**(10), 1345 (1993).
12. J. C. Tayler, Powder Diffraction, **6**(1), 2-9 (1991).