

鋼鐵의 酸洗廢液으로 부터 Ferrite 의 主原料인  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 製造에 관한 研究

崔 錫 珍

全南大學校 窯業工學科

(1976年 1月 9日 接受)

A Study on the Manufacture of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Major Material of Ferrite)  
 by Waste Pickling Liquor of Steel.

Suck-Jin Choi

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University

(Received Jan. 9 1976)

ABSTRACT

The properties vary with quality of ferric-oxide that is major material of ferrites. In this point of view, a manufacturing method of pure and homogeneous fine ferric oxide is very important. The characters of this study are as follows:

- 1) Ferric oxide was made from waste pickling liquor of steel.
- 2) The crude ferric-oxide that is made by roasting the pickling liquor was dissolved in 20% HCl solution and then produced ferric chloride is purified by ethyl ether extraction.
- 3) The methanol solution of purified ferric chloride was sprayed into the refractory tube with compressed air and propane gas and then ignited leading to the ferric-oxide powder.
- 4) The produced oxide powder was introduced to the scrubber type vessel through cooling system in order to collect the powder.
- 5) Crystalline phase of the powder was identified by X-ray diffraction and particle size, crystalline shape of the powder were investigated by settling method and electron microscope and the effects of concentration of ferric chloride in methanol on grain size were discussed.

Results were obtained as follows:

- 1) Total impurity in the ferric oxide produced from waste pickling liquor was 3.7%.
- 2) The solubility of crude ferric oxide that was made from waste pickling liquor in HCl solution increased with the HCl concentration and reached to saturation range at 15% HCl concentration.
- 3) Extraction of  $\text{FeCl}_3$  increased with HCl concentration which is solvent.
- 4) Alpha ferric oxide obtained was very fine crystalline particles, the mean crystalline grain increased with the concentration of ferric chloride, and mean grain size distributed from  $3.5\mu$  (at 0.5mole/l) to  $0.5\mu$  (at 0.05mole/l)

I 緒言

酸化鐵은 Ferrite의 組成中에 大體的으로 半量以上の 比率로 含有되기 때문에 Ferrite의 素材中 酸化鐵의 粒度和 純度및 諸性質은 他素材보다 重要視되는수가 많다. 現在 Ferrite의 素材로서는 大部分  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 粉末이 使用되고 있으나 一部  $\alpha\text{-FeOOH}$  등의 鐵鹽이 使用되는 일도 있다.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 原料로는<sup>(1)</sup>  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 등이 使用되고 있으며 이 原料들은 焙燒나, 脫水, 蒸發 酸化等에 依하여 酸化第二鐵로 變換시키고 있다. 그러나 工業的인 規模로 生産되는 第二酸化鐵은 ilmenite에서 titanium 化合物 製造時의 副産物이나 鋼의 酸洗廢液에서 얻은 黃酸第一鐵을 焙燒하고 있는데 Ferrite用으로는 거의 後者가 擇하여지고 있다. 또한 黃酸第一鐵의 焙燒는 倒焰窯, tunnel 窯. 迴轉窯가 主로 使用되고 있으나 一般 ceramic 粉末의 焙燒方法으로는 流動層<sup>(2)</sup>, 噴霧法<sup>(3)(4)(5)</sup>等도 알려져 있다.

本報에서는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 出發物質로서 鋼板의 鹽酸洗液을 使用하였다. 이 液은 主成分이 鹽化第一鐵이며

各種 不純物이 含有되어 있으므로 이를 蒸發乾固後 焙燒하여 第二酸化鐵로 酸化한 다음 鹽酸에 溶解시켜 鹽化第二鐵溶液을 만들고 이를 ethylether 로 抽出精製한後 有機溶媒는 回收하고 純粹한 鹽化第二鐵은 methanol에 溶解시켰다. 그리고 이를 壓縮空氣와 propane gas의 混合氣體에 噴出시켜 点火하여 耐火反應管에서 噴霧化焙燒反應을 일으켜 一舉에 純도와 均一性이 良好한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 微細粉末을 얻을수 있었다.

II 使用原料 및 試藥

I-1 鹽酸洗液廢液

本實驗에 使用된 原料는 日新産業(株)(서울梧柳洞所在)의 鋼鐵板의 鹽酸洗液廢液인 鹽化鐵鹽酸溶液이다. 이原料의 濃度는 20wt% 이며 이를 蒸發乾固한後 焙燒한 酸化物의 化學組成은 Table. 1과 같다.

II-2 試藥

本實驗에 使用한 試藥은 日本和光製藥製의 一級試藥이고 methanol은 韓國化學 羅州工場製品이며 分析値는 Table. 2와 같다.

Table. 1 Chemical composition of roasted oxide of original sample

Chemical components	Ig. loss	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
wt%	2.50	0.27	0.34	0.16	0.25	0.11	0.10	trace	0.01	96.3

Table. 2 Analytical value for methanol product reported by Han Kuk Chemical Co.

Purity % wt	Water % wt	Density 15.5/4°C	Boiling Interval °C	Evaporating Residue P. P. M	Aldehydes Ketones P. P. M	KMnO <sub>4</sub> Test minutes	Alkalinity as NH <sub>3</sub> P. P. M	Acidity as CH <sub>3</sub> COOH P. P. M	Fe P. P. M
99.92	0.070	0.796	0.5	5.7	26.7	43	0.1	70.2	0.060

III 實驗

III-1 第二鹽化鐵의 methanol 溶液 製造

1. 原料의 焙燒

使用原料를 Gooch 도가니로 濾過한後 濾液을 water bath 위에서 蒸發乾燥시키고 이것을 도가니에 얹게 잘아 담아 加熱酸化하였다. 이때 急熱하면 酸化鐵의 鹽酸에 對한 溶解度가 減少 하므로 100°C/hr의 率로 加熱하고 650°C에서 2時間 維持시켜 第二酸化鐵로 하였다.

2. 第二鹽化鐵溶液의 製造

第二鹽化鐵은 5, 10, 15, 20, 25%인 五種의 鹽酸溶液으로 溶解시켜 第二鹽化鐵溶液으로 만들었다.

3. 抽出에 依한 第二鹽化鐵의 精製

III-1에서 만든 鹽化第二鐵의 鹽酸溶液中에는 Table. 1에 表示된 것과 같은 不純物中 SiO<sub>2</sub>를 除外하고는 全部 金屬鹽化合物로 轉換되어 있을 것이며 SiO<sub>2</sub>는 不溶의 狀態로 있을 것이다. 따라서 SiO<sub>2</sub>는 濾過에 依해서 除去하고 鹽化第二鐵外의 不純物인 其他鹽化合物은 鹽化第二鐵탄을 選擇抽出하는 抽出溶媒 Ethyl ether<sup>(6)</sup>을 써서 除去하는 方法을 썼다. 使用한 抽出容器는 分液알짜기이다.

4. 第二鹽化鐵의 分離

分液깔때기의 上層에 있는 ether 層만을 取하여 40°C로 一定하게 維持된 水浴上에서 우선 ether를 蒸溜冷却으로 回收하였다. ether가 나가고 溫度가 上昇하면 남은 水分은 蒸發시켜 純粋한 鹽化第二鐵을 얻었다.

5. 鹽化第二鐵 methanol 溶液의 製造

鹽化第二鐵을 火焰에 噴射시켜 酸化第二鐵로 變化시키기 爲하여 鹽化鐵을 methanol에 溶解시켰으며 第二鹽化鐵 methanol 溶液의 濃度は 各各 0.5mole/l, 0.3mole/l, 0.1mole/l, 0.05mole/l의 4種이다.

이때 使用한 鹽化第二鐵은 酸化鐵의 溶解度 ether 抽出을 勘案하여 焙燒한 酸化鐵을 20% 鹽酸에 녹여 ether 抽出한 것이다.

III-2  $\alpha-Fe_2O_3$ 의 製造

鹽化第二鐵 methanol 溶液은 壓縮空氣와 propane gas의 混合氣體中에 噴射시켜  $\alpha-Fe_2O_3$ 로 變化 시키는때 그 裝置는 Fig. 1과 같다.

이裝置는 大別해서 噴霧裝置 耐火反應管 捕集裝置의 三個部分으로 되어 있으며 各各 Fig. 1의 (a) (b) (c)로 表示된 部分이다. 噴霧裝置는 Fig. 1의 (a)와 같은 emission type의 flame spectroscopy 用的 total consumption type의 atomizer<sup>(7)</sup>에 準한 것으로 G는 試料, I는 壓縮空氣 H는 propane이 各各 導入되는 管으로 되어있다. 이로부터의 噴出流는 耐火反應管을 거쳐 捕集裝置의 圓筒下部水層에  $\alpha-Fe_2O_3$ 를 남기게 하고 gas는 suction pump를 통해서 排하게 하였다.

이때의 空氣의 壓力은 0.2kg/cm<sup>2</sup>이고 propane gas의 壓力은 0.15kg/cm<sup>2</sup>이며 試料의 噴霧速度는 調節裝置를 附着시켜 1/3~1/4 liter/hr로 調整하였는데 各各對應한 試料의 濃度は 0.05~0.5 mole/l이다. 主要裝置部의 寸수는 G와 I의 噴出口內徑은 0.45mm, H는 1.3mm이며 그材質은 stainless steel 管이다.

燃燒反應管은 內徑 6.13cm 길이 171.3cm인 耐火管이다. 噴霧裝置와 燃燒反應管 사이에는 內徑 2.2cm 길

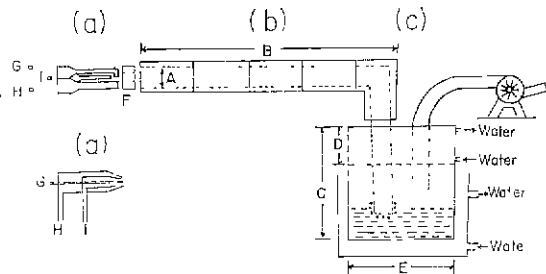


Fig. 1 Spray roasting apparatus

이 5cm인 耐火管을 두어 点火와 燃燒를 完全케 했다.

捕集裝置의 suction fan은 1Hp인 motor로 驅動되며 捕集筒은 水冷式冷却裝置가 달린 stainless steel筒이다.

精製된 第二鹽化鐵의 methanol 溶液은 0.5mole/l, 0.3mole/l, 0.1mole/l, 0.05mole/l인것을 다 같이 各各 使用하여 보았는데 0.5mole/l 以上の 濃度は 前述한 空氣 propane의 噴出條件下에서는 焙燒가 不完全하기 때문에 0.5mole/l 以下の 濃度を 使用하였다. 反應中 火焰의 溫度는 nozzle에 가까운 部分 即 緩衝部 近方에서는 500°~600°C 이고 火焰의 끝의 中心部分에서는 1250°~1300°C 이며 그 表面에서는 1000°C 程度이다.

生成된  $\alpha-Fe_2O_3$ 는 水中捕集이므로 3分間單位로 焙燒시켜 放置沈澱시킨 後 傾瀉시켜 oven에 넣어서 乾燥시켰다.

III-3  $\alpha-Fe_2O_3$ 의 確認

最終 生成物의 確認은 X線回折分析法을 用하고 粒度와 形狀은 電子顯微鏡과 重力沈降法을 適用하였다.

IV 結果 및 考察

本實驗에서 얻어진 結果는 다음과 같다.

IV-1 焙燒物의 鹽酸에 對한 溶解度

原料 焙燒物의 鹽酸의 濃度에 따른 溶解度 關係는 Fig. 2와 같다. 이結果를 보면 鹽酸의 濃도가 클수록 第二酸化鐵의 溶解度는 커지고 있으나 15% 以上の 濃도가 되면 거의 飽和點에 達한다.

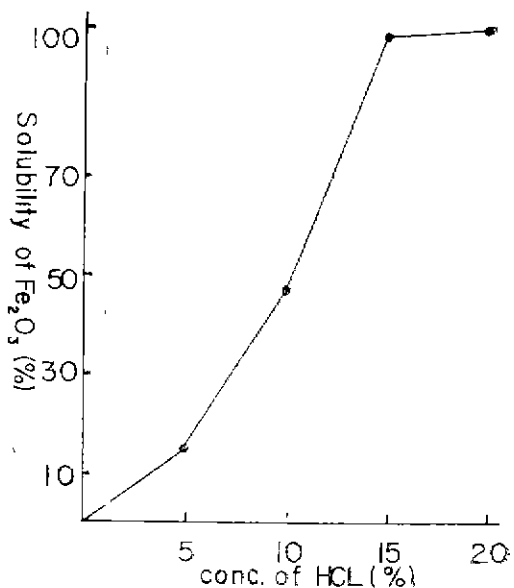


Fig. 2 Solubility of crude  $Fe_2O_3$  with various HCl concentration

IV-2 第二鹽化鐵溶液的 ether 의 抽出現象

濃도가 다른 鹽酸으로 處理한 鹽化第二鐵溶液의 ethyl ether 에의 抽出率은, 使用한 鹽化第二鐵溶液과 抽殘相中の 鐵의 定量으로 求한 結果는 Fig. 3 과 같다. 여기서 보면 濃도가 높은 鹽酸으로 處理한것 일수록 抽出率의 變化가 甚하며 E. H. Swift의 報告의 一致 되고 있다. 鹽酸의 濃도가 낮을수록 抽出率이 減少되고 있는 點은 鹽化第二鐵과 ethyl ether 間에 物質移動抵抗이 低濃度의 鹽酸溶液일수록 크기 때문 이라고 생각된다

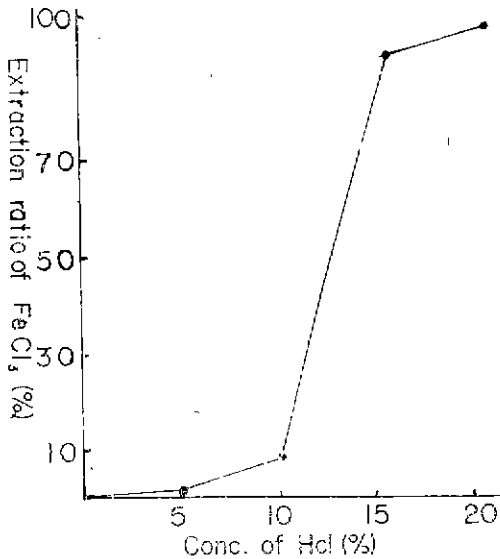


Fig. 3 Extraction ratio of FeCl<sub>3</sub> with FeCl<sub>3</sub> solution dissolved in various concentration of HCl

또한 20% 鹽酸으로 處理한 鹽化第二鐵溶液의 ethyl ether 에의 抽出에서 抽出相中の 不純 金屬이온의 定量値는 Table. 4 와 같다. 여기서 보면 抽出相中에는 Cu<sup>+</sup> 와 Zn<sup>+</sup> 이 痕跡으로 나타날뿐 Mn<sup>+</sup>, Ca<sup>-</sup>, Mg<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup> Pb<sup>+</sup> 는 確認되고 있지 않다. 이事實은 ethylether 層에는 原料中에 含有된 鐵以外의 他金屬이온은 溶解되지 않음을 말해주고 있으며 ethylether 抽出로 얻어진 鹽化第二鐵은 極히 高純度임을 立證하고 있다.

Table. 4. Concentration of impure metal ion in extracted layer

impure-metal ion	Mn <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>++</sup>	Al <sup>+++</sup>	Cu <sup>+</sup>	Pb <sup>+</sup>	Zn <sup>+</sup>
concentration	0	0	0	0	trace	0	trace

IV-3 鹽化第二鐵 methanol 溶液과 噴霧熱炭生成粉末

20% 鹽酸으로 處理된 鹽化第二鐵溶液을 ethyl ether 로 抽出精製한後 濃도가 다른 methanol 溶液을 만들어 噴霧熱炭生成粉의 X線回折圖는 Fig-4 와 같고 電子顯微鏡寫眞은 Fig-5. 重力沈降法에 의한 粒度分布值는 Fig-6 과 같다. Fig-4 의 X線回折圖를 보면 特性峰은 CoK<sub>α</sub> 때 d=3.68, 2.69, 2.51, 2.20 Å 에서 最盛 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 特性 Peak 가 나타나고 있으며 回折強度는 試體로 methanol 溶液의 濃도가 낮을수록 커지고 있다

그리고 Fig 5 의 電子顯微鏡像을 보면 methanol 溶液의 濃도가 낮을수록 粒子는 微細하미 形狀은 球狀을 이루고 있다 이事實은 미루어 보아 鹽化第二鐵의 濃도가 낮을수록 結晶度는 높아지고 凝集現象이 덜 일어나나 濃도가 높으면 結晶度는 낮아지고 凝集現象을 일으킨 것으로 생각된다.

Fig-6 의 粒度分布曲線을 보면 5μ 까지의 微粒이 80% 이상을 차지하고 있으며 低濃度 methanol 溶液일수록 微粒의 分佈가 廣다. 이事實은 高濃度 methanol 溶液은 凝集된 것이 있기 때문이라 解釋된다.

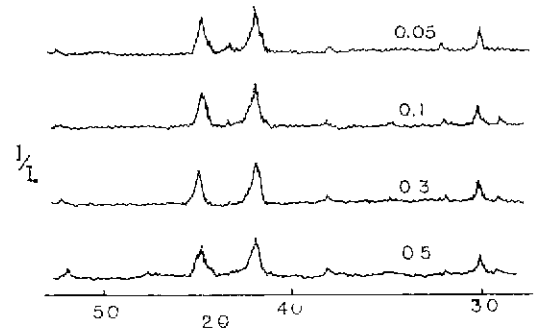


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of samples

V 結 言

銅板의 鹽酸處理液으로 부터 純도가 높은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 얻기 위한 實驗 鹽酸處理 ether 抽出 및 噴霧熱炭酸化過程에서 얻어진 主要結果는 다음과 같다.

1. 工場에서 얻어진 鹽酸處理液의 焙燒物은 3.7% 程度의 不純物이 含有된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 얻어진다.
2. 原料의 焙燒物은 鹽酸의 濃도가 높을수록 溶解度가 커지며 15% 以上의 鹽酸에서는 거의 飽和點에 到達한다
3. 鹽化第二鐵의 ether 에의 抽出率은 焙燒物處理의 鹽酸의 濃도가 높을 수록 커진다.
4. Propane-壓縮空氣流에 鹽化第二鐵 methanol 溶

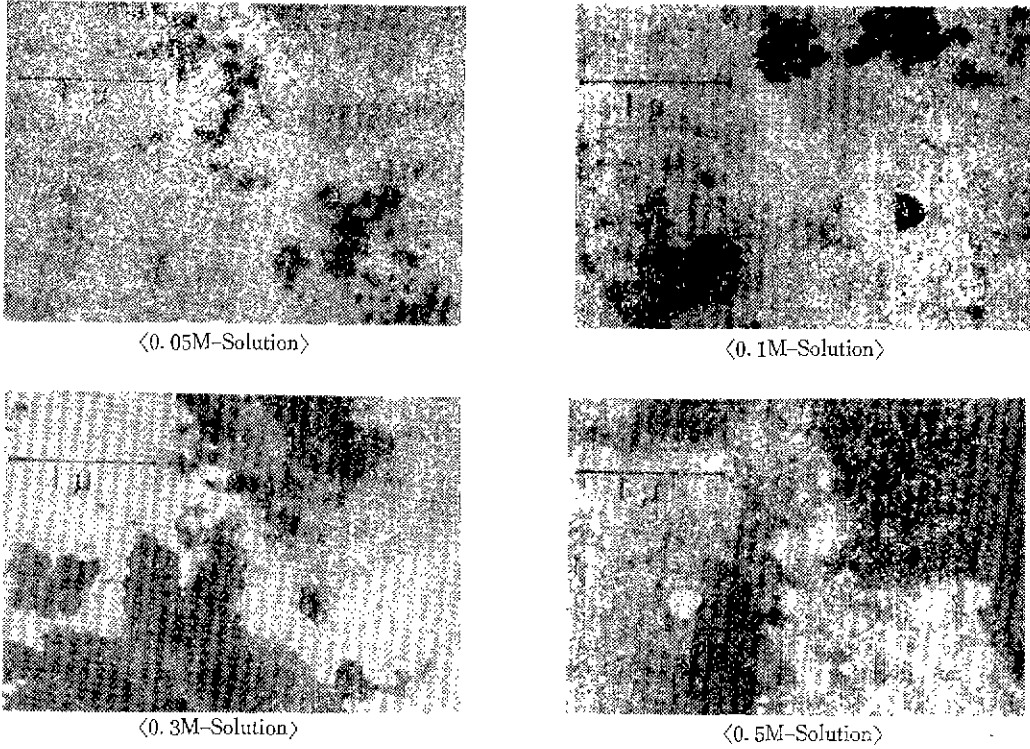


Fig. 5 Electron micrographs of the oxide particles.

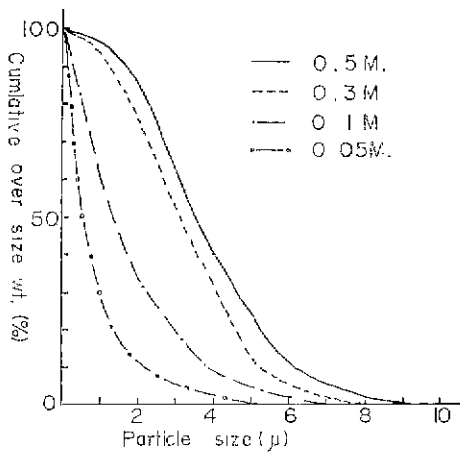


Fig. 6 Cumulative over size curves of the samples.

液을 噴霧焙燒로 酸化시키면 methanol에 溶解된 鹽化 第二鐵의 濃度가 낮을수록  $\alpha-Fe_2O_3$ 의 結晶度는 커지고 粒子는 微細해진다.

本 研究는 財團法人 産學協同財團의 研究助成費에 依 하여 이루어 졌음을 銘記한다.

參 考 文 獻

- (1) 粉末冶金技術協會編, "磁性材料" 粉末應用製品(II) p.66~75 日刊新聞社 (1964).
- (2) 同上 p.53
- (3) Ito, Morioka, Endo, "Iron powder from Iron oxide produced by waste pickling Liquor treatment. JSPM 20(5), 117 (1973).
- (4) Yamazaki and Sato, "Preparation of ceramic powder by spray roasting method." JSPM 18 (7), 280. (1972).
- (5) J. G. M. deLAU, "Preparation of ceramic powder from sulfate solution by spray Drying and roasting." *Ceramic Bulletin*, 49, 572 (1970).
- (6) R. ADAY, JR, and A. L. Underwood, Quantitative analysis 2nd ed. "solvent extraction" p.392 (1972).
- (7) Galen W Ewing, Instrumental method of chemical analysis 3rd ed. "flame spectroscopy". p.176 (1972).