

공침법에 의한 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ 붉은색색감의 합성

리훈, 강철준

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《과학을 연구하고 발전시키는 목적은 혁명과 건설에서 나서는 과학기술적문제들을 해결하여 나라의 부강발전과 인민의 유족한 물질문화생활을 보장하는데 있습니다.》

(《김정일선집》 제15권 증보판 489페이지)

산화철계색감은 착색력과 내구성이 좋고 원료원천이 무진장하기때문에 화구용, 칠감용으로 광범히 리용되고있으며 산화철 그자체는 웨리트재료로 중요하게 쓰이고있다.

공업적으로 산화철계색감은 습식공기산화법[1], 류산철(Ⅱ)이나 황토의 건식소성법[2] 등 여러가지 방법으로 생산하고있다.[3-5] 그러나 산화철계색감은 색깔이 선명하지 못하기때문에 그 리용에서 일련의 부족점이 있다.

우리는 산화철계색감의 밝기도와 순도를 개선하기 위하여 중화공침법으로 류산철(Ⅲ)과 류산알루미늄의 혼합염용액으로부터 Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 공침물을 얻고 그것을 소성하여 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ 붉은색색감을 합성하였다.

실험 방법

출발시료로는 0.1mol/L Fe^{3+} 및 Al^{3+} 단독용액과 혼합염용액, 0.5mol/L NaOH용액을 리용하였다.

공침실험은 방온도(25℃)에서 혼합염용액을 250r/min의 속도로 교반하면서 NaOH침전제용액을 0.5mL/min의 속도로 적하시키면서 하였다.

Fe^{3+} 의 침전률은 반응액 10mL를 취하여 묽은 류산으로 pH 2정도로 조절한 다음 약 70℃까지 가열하고 5% 술폰살리칠산알림약의 색깔이 적자색으로부터 누런색으로 될 때까지 0.02mol/L EDTA로 적정하여 계산하였다.

Al^{3+} 의 침전률은 시료용액에 0.02mol/L EDTA를 과잉량으로 넣고 pH 5인 초산완충용액과 판(PAN)알림약의 존재하에서 누런색이 적자색으로 될 때까지 0.02mol/L CuSO_4 로 역적정하여 계산하였다.

공침물에서 SO_4^{2-} 기가 검출되지 않을 때까지 증류수로 충분히 세척하고 려과하여 110℃에서 충분히 건조시킨 다음 전기로에서 소성하였다.

용액의 pH는 페하메터(《pH-300》)로, 색감의 구조는 푸리에변환적외선분광기(《FT-IR 8010》), X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》), 주사식전자현미경(《Quantor-200》)으로 분석하였다.

색감의 색도는 색도분석기(《Mongcolour》)로 측정하였다.

실험결과 및 고찰

Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 단독 및 혼합용액에 NaOH 침전제를 첨가할 때 pH에 따르는 Fe^{3+} 및 Al^{3+} 의 침전률은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 단독용액에서 Fe^{3+} 은 pH 2.5근방에서 침전되기 시작하여 3.5근방에서 침전이 끝나며 Al^{3+} 은 pH 4.0근방에서 침전되기 시작하여 5.0근방에서 완전히 침전된다.

혼합용액에서는 pH 3.0에서 침전이 시작되어 4.0에서 Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 공침률은 약 13%에 이르며 pH 4.5에서 60%, pH 4.7근방에서 거의 100%에 도달한다.

개별용액에서 Al^{3+} 은 pH 4.0에서 침전률이 0%이지만 혼합용액에서는 약 14% 공침된다. 이것은 Fe^{3+} 이 수산화물로 침전될 때 Al^{3+} 이 Fe^{3+} 침전물에 흡착되면서 수산화물로 공침되기때문이며 이로부터 개별용액에서보다 더 빨리 침전된다는 것을 알 수 있다.

공침물($\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 1$)의 적외선 흡수스펙트럼 분석 결과는 그림 2와 같다.

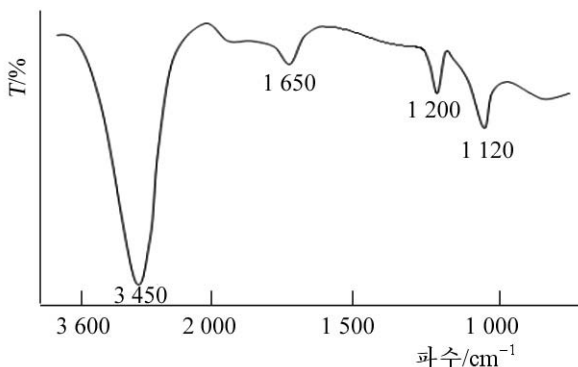


그림 2. 공침물의 적외선 흡수스펙트럼

소성시간 1h일 때 소성온도에 따르는 공침물($\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 1 : 0.3$)의 X선 회절스펙트럼 분석 결과는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 은 소성온도 500°C에서부터 생성되기 시작하는데 소성온도의 증가에 따라 회절선들의 상대세기가 세지다가 700°C에서 최대가 되며 그 이상의 온도에서는 세기가 크게 변하지 않는다.

Al_2O_3 에 해당하는 회절선은 나타나지 않았는데 이것은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 결정상 내에 Al_2O_3 이 고용되었기때문이다.

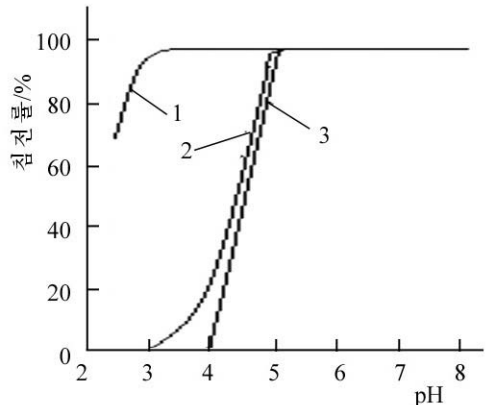


그림 1. 혼합용액에서 pH에 따르는 침전률
1- Fe^{3+} , 2- $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$, 3- Al^{3+}

그림 2에서 보는바와 같이 파수 1 120, 1 200 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수띠는 SO_4^{2-} 기의 변각 및 신축진동에 의한 것이고 파수 1 650, 3 450 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수띠는 OH-기의 변각 및 신축진동에 의한 것이다. 이로부터 공침물은 Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 염기성 류산염이라는 것을 알 수 있다.

X선 회절스펙트럼 및 전자현미경분석에 의하면 공침물은 무정형이며 평균알갱이 크기가 0.06~0.08 μm 인 구형이었다.

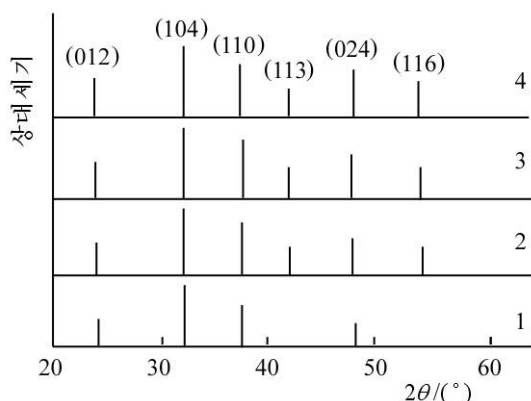


그림 3. 소성온도에 따르는 공침물의 X선회절도형

1-4는 소성온도가 각각 500, 600, 700, 800°C인 경우

700°C에서 1h동안 소성한 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ 색감의 혼합물질량비에 따르는 색도측정자료는 표와 같다.

표. 혼합물질량비에 따르는 색감의 색도측정자료

혼합물질량비 ($\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+}$)	색상	밝기도 /%	포화도 /%	순도 /%	주파장 /nm
1 : 0	4.32	3.27	4.07	23.01	612
1 : 0.15	6.79	4.20	6.62	47.85	605
1 : 0.20	5.14	4.29	5.49	33.40	608
1 : 0.25	7.53	4.38	7.41	71.02	604

표에서 보는바와 같이 Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 혼합물질량비가 1 : 0.25인 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.25\text{Al}_2\text{O}_3$ 색감의 색상, 밝기, 색순도가 비교적 높다는 것을 알 수 있다.

맺는 말

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 과 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 혼합염용액에서 Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 공침반응은 pH 3.0근방에서 시작되어 pH 4.7근방에서 끝난다.

공침물은 Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 염기성류산염이며 무정형침전물로서 평균알갱이크기가 0.06~0.08 μm 인 구형이다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ 색감의 소성조건은 소성온도 700°C, 소성시간 1h이며 Fe^{3+} 과 Al^{3+} 의 혼합물질량비가 1 : 0.1~0.3범위에서 Al_2O_3 은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 고용된다.

참고 문헌

- [1] 리훈; 화학과 화학공학, 1, 30, 주체99(2010).
- [2] 리홍명; 화학공업, 1, 23, 1988.
- [3] 陈白珍; 无机盐工业, 34, 5, 1, 2002.
- [4] 周宏敏; 无机盐工业, 33, 3, 16, 2001.
- [5] 宗俊; 无机盐工业, 31, 4, 12, 1999.

주체103(2014)년 5월 5일 원고접수

Synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ Red Pigment by Coprecipitation Method

Ri Hun, Kang Chol Jun

We have studied on the coprecipitation reaction of Fe^{3+} and Al^{3+} by the precipitant of NaOH, the optimal coprecipitation pH, composition of coprecipitate and the color property of the $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ red pigment according to mole ratio($\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+}$).

Key words: coprecipitation, red pigment, Fe_2O_3