

## 塩化암모늄에 의한 鉄酸化物의 塩素化 反応 (I)

李鐵泰 · 崔雄秀 · 柳榮鴻

고려대학교 공과대학 화학공학과  
(1984년 6월 21일 접수, 1984년 8월 18일 채택)

### Chlorination of Iron Oxides with Ammonium Chloride (I)

Chul Tae Lee, Woong Su Choi, Young Hong Ryoo

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea Univ.  
(Received 21 June 1984; accepted 18 August 1984)

#### 要 約

塩化암모늄으로부터 HCl 및 NH<sub>3</sub>의 선택분리의 가능성 및 塩化암모늄을 새로운 염소원으로로서의 사용가능성을 조사하기 위하여 철산화물( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 FeO)과 塩化암모늄의 반응을 시도하였다.

세가지 鉄酸化物 중  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 塩素化가 가장 잘 진행되었으며 N<sub>2</sub>가스의 유량=30cm<sup>3</sup>/min, 반응시간=1h의 조건하에서 적정반응온도는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 300°C, FeO의 경우 350°C이고, 塩化암모늄의量は當量比로  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 2.5, FeO의 경우 3.5가 적정조건이었다. 위 조건에서 反應轉化率 및 NH<sub>3</sub>回收率は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 공히 99%이상이며, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 85.44%, 86.35%이고 FeO의 경우는 84.34%, 85.47%였다.

본 염소화반응에서 鉄分の轉化형태는 Fe(II)산화물은 Fe(II)塩化物로, Fe(III)산화물은 Fe(III)塩化物로 전화되어진다.

**Abstract** — The reactions between iron oxides, such as  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and FeO and NH<sub>4</sub>Cl were thermodynamically and experimentally investigated in order to find the possibility of NH<sub>4</sub>Cl being an alternative chlorine source and of the selective recovery of NH<sub>3</sub> from NH<sub>4</sub>Cl.

The chlorination of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was best among the three iron oxides. Under N<sub>2</sub> flow rate=30cm<sup>3</sup>/min, reaction time=1h, the optimum reaction temperatures were 300°C for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 350°C for FeO, respectively, and the NH<sub>4</sub>Cl ratio to the equivalent is 2.5 for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 3.5 for FeO, respectively.

Under above mentioned conditions, the conversion of iron and the recovery of NH<sub>3</sub> were all over 99% for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in both cases, however 85.44% and 86.35% for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and 84.34% and 85.47% for FeO, respectively.

In this chlorination, iron(II) oxide and iron(III) oxide were converted to iron(II) chloride and iron(III) chloride, respectively.

## 1. 序 論

塩素化工程은 화학야금에서 저품위광물의 품위 향상 및 특히 광물중 鐵分의 선택분리에 효과적인 工程이다. 이 塩素化工程에서는 塩素化劑로서 塩素가스 또는 塩化水素가스가 使用되고 있으나 그 安定性 및 經濟性의 問題로 因해 값싸고 取扱이 容易한 새로운 塩素源의 개발이 요구되는 실정이다.

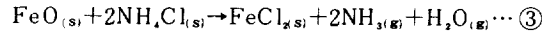
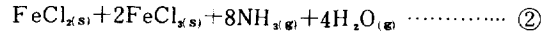
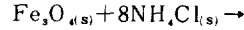
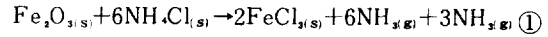
이러한 實情과는 달리 soda ash의 제조공정인 solvay法 및 塩安소오다法에서는 주 제품인  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와 거의 同量의  $\text{CaCl}_2$  및  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 각각 副産될 수 있으나 이들의 附加價值가 낮아 副産物에 依한 soda ash의 원가절감에 도움이 되지 못하는 까닭에 重費을 여과한 母液에서 그 一部分을 回收하고 나머지는 폐액으로 방류하고 있다. 이로인해 기존의 soda ash제조공정은 소금의 이용율,  $\text{NH}_3$ 의 회수비용 및 공장재수[1, 2]란 점에서 큰 고민을 안고 있으며 무엇보다도 유용한 塩素源의 손실을 묵인하고 있는 화학공업인 것이다.

따라서 이러한 soda ash제조공정의 문제점을 해결하기 위한 한 方法으로서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 로부터  $\text{NH}_3$  및  $\text{HCl}$ 를 효과적으로 분리 회수할 수 있는 方法들이 研究 검토되었으며 그 결과 Araten[3, 4], Mikhailov와 Khomenko[5] 등에 의한 金屬鹽化物를 이용하는 方法과 Yoshizawa등[6, 7]에 의한 용융법 전해에 의한 方法, Linn과 Forrester[8]의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 사용하는 方法, 이문득과 김훈식[9]의 환원동( $\text{Cu}$ )을 이용하는 방법등 수 편의 報文이 발표된 바 있다.

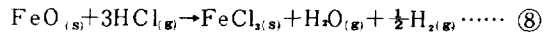
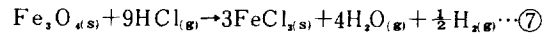
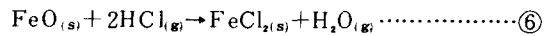
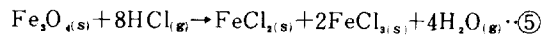
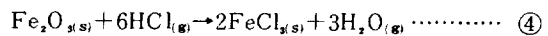
本 研究에서는 새로운 塩素源의 개발과 soda ash제조공정의 개선에 관련하여 塩化암모늄의 용도개발이라는 양면적 관점에서 塩化암모늄을 塩素源으로서의 사용가능성을 조사하고자 塩化암모늄에 의한 鐵酸化物의 塩素화를 시도하였다. 본 실험에서는 鐵酸化物( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및  $\text{FeO}$ )로부터 鐵鹽化物로의 轉化率, 生成物의 轉化형태, 그리고  $\text{NH}_3$ 의 분리 회수의 가능성을 조사하기 위하여  $\text{NH}_3$ 의 回收率의 조사 등, 塩素化反應에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 熱力學的 考察

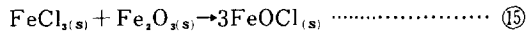
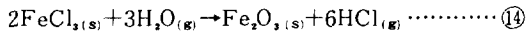
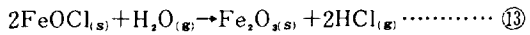
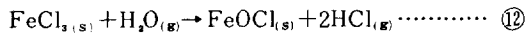
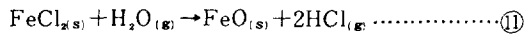
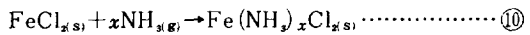
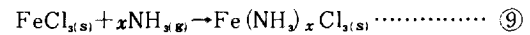
鐵酸化合物과 塩化암모늄의 총괄반응은,



으로 表現될 수 있다. 이들 반응에서  $\text{NH}_{3(g)}$ 는 유리되어 생성되므로 이 반응을  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 이  $\text{NH}_{3(g)}$ 와  $\text{HCl}_{(g)}$ 로 분해되어  $\text{HCl}_{(g)}$ 만이 鐵酸化合物과 反應하고  $\text{NH}_{3(g)}$ 는 反應하지 않고 남는 것으로 가정한다면 鐵酸化合物의 塩素化反應은 다음과 같이 생각할 수 있다.



그러나 이 반응(④~⑧)들은  $\text{HCl}_{(g)}$ 만에 의한 경우로  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 의 熱分解에 依해 생성된  $\text{NH}_{3(g)}$ 의 존재下에서  $\text{HCl}_{(g)}$ 에 依한 塩素化反應과는 그 反應機構 및 반응성은 다를 것이며  $\text{NH}_{3(g)}$ 의 존재하에서는 다음과 같은 부반응도 일어날수가 있을 것이다.



이 부반응은 생성된 鐵鹽化合物과  $\text{NH}_{3(g)}$  및  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  그리고 未反應 鐵酸化合物과의 反應으로 원하는 生成物인 鐵鹽化合物의 生成을 저하시키는 反應들이다.

Fig. 1은 이상의 반응들에 대한 표준 자유에너지 변화[10]을 溫度에 따라 나타낸 것으로 이들중 ⑨, ⑩, ⑫, ⑬, ⑮ 반응은 제외되어 있으나 ⑨, ⑩ 반응은 ammoniate生成反應으로  $\text{NH}_{3(g)}$ 분위기에서 가능하며 ⑪, ⑫, ⑬, ⑮의  $\text{FeOCl}_{(s)}$  생성반응 등은 Saeki등[12] 및 Schafer[13]에 의해 진행 가능한 것으로 發表된 바 있다.

Fig. 1에서 보면 鐵酸化合物과  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 의 총괄반응(①, ②, ③)에서는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 약  $410^\circ\text{C}$  이상에서,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 약  $400^\circ\text{C}$  이상에서,  $\text{FeO}$ 가 약  $260^\circ\text{C}$  이상에서 각각 해당 鐵鹽化合物의 생성이 가능하고,

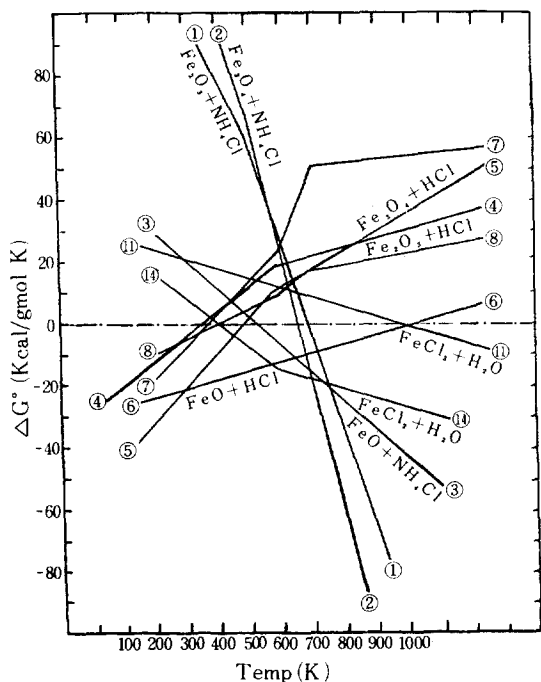


Fig. 1. Standard free energy changes for the reactions between iron oxides and  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

鉄酸化物과  $\text{HCl}_{(g)}$ 의 反應에서는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 약 150℃ 이하에서,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 약 250℃ 이하에서,  $\text{FeO}$ 는 약 720℃ 이하에서 각각 鉄塩化物の 생성이 가능하다. 이러한 결과는  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 의 분해압 diagram[14]에 따르면  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 은 약 150℃ 이상에서 분해되어  $\text{HCl}_{(g)}$ 가 생성되므로 총괄반응時 反應가능온도인 410℃ 이상이 아니라도 塩化암모늄에 의해 鉄酸化물의 생성이 가능함을 의미한다. 그리고 ⑪과 ⑭ 반응은 鉄酸化물의 塩素화에 의해 생성된 鉄塩化물이 또 하나의 생성물인  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 철산화물로 되돌아가는 가수분해반응으로 이들은 고온일수록 그 가능성은 더 커지고 있다.

반응 ⑦, ⑧은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및  $\text{FeO}$ 의 경우  $\text{Fe(II)}$ 가 酸化되어  $\text{Fe(III)}$ 塩化물이 생성되는 경우를 나타낸 것으로 이들 반응은  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 이 분해되어  $\text{HCl}_{(g)}$ 이 생성되는 150℃ 이상의 온도에서는 일어나지 않음을 알 수 있으며 Fig. 2의 partial pressure diagram에서도 검토될 수 있다. 이것은 600K에서 鉄酸化物과  $\text{HCl}_{(g)}$ 의 사이에서 가능성 있는 반응을 검토한 결과 얻어진 것[15]으로,  $\text{Fe}$ 나  $\text{FeO}$ 가  $\text{Fe(III)}$ 塩化물로 轉化되기 위해서는  $\text{HCl}_{(g)}$ 의 분

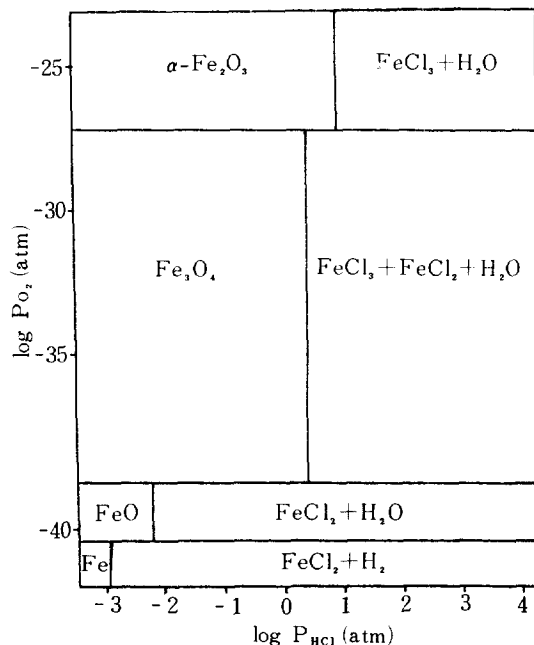


Fig. 2. Partial pressure diagram for Fe-O-HCl system at 600K.

압은 물론  $\text{O}_{2(g)}$ 의 분압도 높아야 함을 나타내고 있다. 그러므로 酸素가 존재치 않는 반응분위기에서 鉄酸化물의 塩素화는 각각 해당 鉄塩化물로 轉化될 것이며  $\text{Fe(II)}$ 酸化物에서  $\text{Fe(III)}$ 塩化물을 얻기는 매우 어려울 것으로 예측된다.

### 3. 試料 및 實驗

#### 3-1. 試料

本實驗에 使用한 鉄酸化物  $\alpha\text{-Hematite}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ , Magnetite( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 및 Wuestite( $\text{FeO}$ )은 모두 각각의 合成方法[16, 17, 18]에 의해 製造한 것으로 이들의 粒度를 共히 -200mesh로 하여 使用하였다. 이들의 化學分析[19, 20]結果는 Table 1에 나타낸 바와 같으며 X-線廻折分析에 의해 각각 해당 물

Table 1. Chemical analyses of iron oxides.

| Iron Oxides                    | Total Fe(%) |             | Fe(II) (%) | Fe(II) total Fe |
|--------------------------------|-------------|-------------|------------|-----------------|
|                                | analytical  | theoretical | analytical |                 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 70.05       | 69.94       | —          | —               |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$        | 70.91       | 72.36       | 26.14      | 0.369           |
| $\text{FeO}$                   | 74.08       | 77.73       | 72.76      | 0.982           |

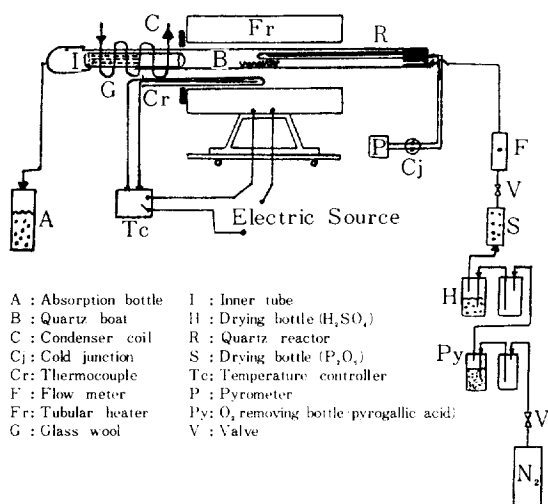


Fig. 3. Schematic flow diagram for the reaction between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl(s).

質임을 확인하였다. 그리고 試料 塩化암모늄은 시판용 특급시약이며 carrier gas인 窒素가스도市販용으로 그 純度는 99.9%이다.

### 3-2. 實驗裝置

本實驗에 使用한 裝置는 Fig. 3에 나타낸바와 같이 反應管은 내경이 2.8cm, 길이 100cm인 투명한 quartz tube로관상 爐(길이 30cm)의 내부를 자유로이 움직일 수 있도록하고 反應試料는 quartz boat(가로 7.2cm, 세로 1.6cm, 높이 0.9cm) 담아 관내의 소정위치에 올수 있도록 하였다. 反應관의 출구를 나오는 gas는 0.3N HCl이 담겨있는 6개의 흡수병을 통과시켜 생성된 NH<sub>3</sub>를 정량토록 하였으며 反應관의 출구부분에는 내부에 glass wool로 packing한 inner tube를 삽입하고 외부에는 냉각 coil을 감아 反應生成물의 냉각 효과를 기하였다.

### 3-3. 實驗方法 및 分析

각각 일정량씩 취해진 鉄酸化물과 塩化암모늄의 混合物을 quartz boat에 담아 反應管의 정해진 위치에 집어넣고 N<sub>2</sub>가스로 충분히 공기를 치환시킨다음 그 유량을 일정하게 유지하면서 소정온도에서 소정시간 反應시킨다. 反應이 종료되면 試料boat가 위치된 反應管 중심부를 加熱部外로 움직여 급냉시키며 질소가스의 유량을 증가시켜 反應관의 가스를 purge되도록 한다. boat부분이 室溫까지 냉각된

다음 온수로 boat 및 反應管 내부를 세척하여 glass filter로 여과하고 그 여액중 Fe양을 정량하여 轉化率을 구한다. 여기서 轉化率(X)는 다음과 같이 정한다.

$$\text{轉化率}(X)\% = \frac{\text{鉄塩化物로 轉化된 Fe量}}{\text{鉄酸化物중의 total Fe量}} \times 100$$

그리고 NH<sub>3</sub>가 흡수되어 있는 흡수병중의 HCl 용액을 0.3N NaOH 표준용액으로 역적정하여 소정조건에서 生成된 암모니아의량을 정량하여 회수율을 구한다.

$$\text{NH}_3 \text{ 회수율}(\%) = \frac{\text{鉄酸化物과 NH}_4\text{Cl과의 反應결과 회수된 NH}_3 \text{ 量}}{\text{이론적으로 필요한 NH}_4\text{Cl 量중의 NH}_3 \text{ 量}} \times 100$$

## 4. 結果 및 考察

### 4-1. α-Hematite와 塩化암모늄의 反應

Fig. 4, 5 및 Table 2는 질소가스의 유량 30cm<sup>3</sup>/min, 反應時間 1h의 조건하에서 試料 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5g에 대해 NH<sub>4</sub>Cl의 量을 當量比로 1.0에서 4.0까지 변화시키고 同時に 反應溫度를 250°C에서 450°C까지 변화시키며 轉化率과 NH<sub>3</sub>회수율을 조사한 결과

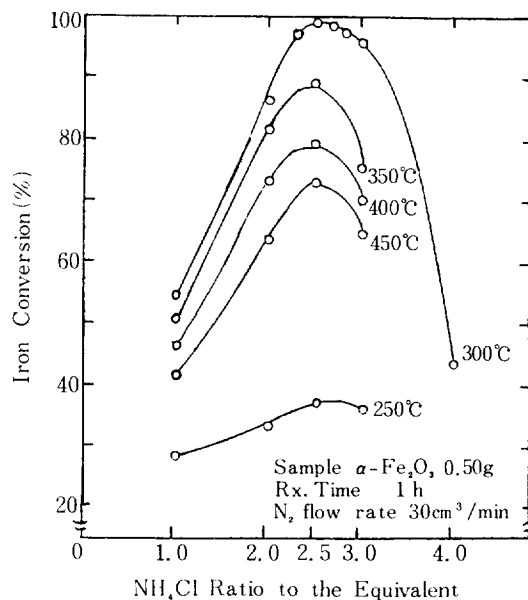


Fig. 4. Effect of NH<sub>4</sub>Cl ratio to the equivalent and reaction temperature for the iron conversion.

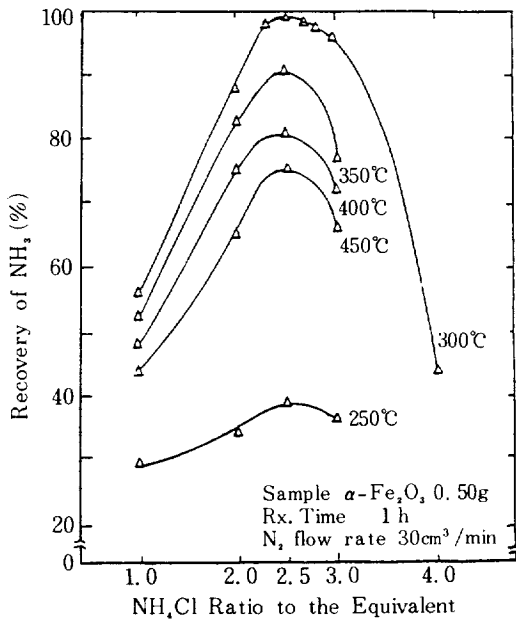


Fig. 5. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ratio to the equivalent and reaction temperature for the recovery of  $\text{NH}_3$ .

이다.

#### 4-1-1. 反應生成物의 轉化형태

反應生成物인 鐵塩化物에 대해 鐵分을  $\text{Fe(II)}$ 와  $\text{Fe(III)}$ 의 형태로 별도 정량하였으며 그 결과 생성된 鐵塩化物은 100% 가까이  $\text{Fe(III)}$ 의 형태로 나타났으며  $\text{Fe(II)}$  塩化物의 형태는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 塩化암모늄에 의해 鐵酸化物의 塩素化時  $\text{Fe(III)}$  酸化物은  $\text{Fe(III)}$  塩化物로만 轉化되며 이러한 결과는 앞서 열역학적 고찰의 결과와 일치되고 있다.

#### 4-1-2. 當量比의 영향

Fig. 4, 5에서 塩化암모늄의 當量比가 反應에 미치는 영향을 보면 주어진 어떤 反應溫度조건에서도 當量比가 1.0에서 2.5까지 증가됨에 따라 反應의 轉化率 및  $\text{NH}_3$  회수율은 증가되며 當量比 2.5에서 각각 모두 最高點에 이르고 그 이상의 當量比에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 塩素化 反應이  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 의 分解결과 생성된  $\text{HCl}_{(g)}$ 의 濃度만에 全的으로 기인하는 것이 아님을 의미하며 이러한 원인은 첫째, 塩化암모늄이 너무 과량으로 존재하는 경우 生成物  $\text{FeCl}_3$ 의 주위에  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 의 分해결과 생성되는  $\text{NH}_3$ 의 量도 증가되므로 다음과 같은 반응에 의해 생성된  $\text{FeCl}_3$ 와  $\text{NH}_3$ 가 反應하여 Ammoniate의 생성이 용이해지기 때문으로 이러한 Ammoniate의 생성은 當量比 3.0 이상의 조건에서 반응시킨 生成物의 잔사로 부터 확인될수 있었다.



그리고 둘째는, 塩化암모늄의 量이 지나치게 많을 경우 이는 시료boat내 反應物( $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 두께가 두꺼워지기 때문에 反應生成物  $\text{FeCl}_{3(s)}$ 의 기화를 억제시키므로  $\text{FeCl}_{3(s)}$ 가 ash layer로 남게 되어 反應의 속도를 느리게 하기 때문으로 사료된다.

#### 4-1-3. 反應溫度의 영향

反應溫度 250°C부터 溫度上昇에 따라 轉化率 및  $\text{NH}_3$  회수율은 증가하여 反應溫度 300°C에서 각각 最高點에 이르고 350°C 이상의 溫度條件에서는 어떤 當量比의 條件에서도 감소하며 溫度가 높아질수록 이들의 감소현상은 더욱 심하게 나타났었다. 反應溫度 350°C 이상에서 轉化率 및  $\text{NH}_3$  회수율이 감

Table 2. Results for the reaction between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ .

| NH <sub>4</sub> Cl Ratio to the Equivalent<br>Temp (°C) | 1.0      |         |                | 2.0      |         |                | 2.5      |         |                | 3.0      |         |                |
|---|----------|---------|----------------|----------|---------|----------------|----------|---------|----------------|----------|---------|----------------|
|   | $\alpha$ | $\beta$ | $\beta-\alpha$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\beta-\alpha$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\beta-\alpha$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\beta-\alpha$ |
| 250   | 28.51    | 29.45   | 0.94           | 33.42    | 33.81   | 0.39           | 38.53    | 38.67   | 0.14           | 36.51    | 36.61   | 0.10           |
| 300   | 54.44    | 55.52   | 1.08           | 86.32    | 87.03   | 0.71           | 99.72    | 99.86   | 0.14           | 95.88    | 95.98   | 0.10           |
| 350   | 50.81    | 52.38   | 1.57           | 81.68    | 82.64   | 0.96           | 89.39    | 90.75   | 1.36           | 75.34    | 76.27   | 0.93           |
| 400   | 46.83    | 47.93   | 1.10           | 73.32    | 74.52   | 1.20           | 79.51    | 80.56   | 1.05           | 70.32    | 71.41   | 1.09           |
| 450   | 41.92    | 43.54   | 1.62           | 63.50    | 64.93   | 1.43           | 73.17    | 74.72   | 1.55           | 64.62    | 65.78   | 1.16           |

$\alpha$ : Conversion to  $\text{FeCl}_3$  (%)

$\beta$ : Recovery of  $\text{NH}_3$  (%)

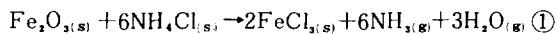
소하는 것은 反應生成物  $\text{FeCl}_3$ 가 또 하나의 反應生成物인  $\text{H}_2\text{O}$ 와 反應하여  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 생성하는 逆反應이 고온일수록 유리해지기 때문에 이는 앞서의 열역학적 고찰의 결과와 일치된다.

따라서 이상의 결과로 부터 反應시간 1 hr,  $\text{N}_2$  가스의 유량  $30\text{cm}^3/\text{min}$ 의 조건하에서 塩化암모늄에 의한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 塩素化는 反應溫度  $300^\circ\text{C}$ , 塩化암모늄의 當量比는 2.5가 적정조건임을 알 수 있다.

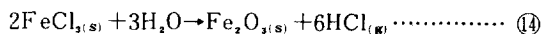
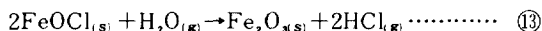
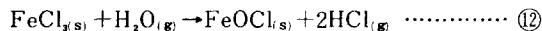
#### 4-1-4. 고려되는 부반응

Table 2에서  $\text{FeCl}_3$ 로의 轉化率( $\alpha$ )과  $\text{NH}_3$  회수率( $\beta$ )을 비교해보면 두 값은 거의 비슷한 값을 나타내지만 주어진 모든 조건에서  $\text{NH}_3$  회수率은 언제나 轉化率보다 높으며 그 차이( $\beta - \alpha$ )는 실험전반에 걸쳐 當量比가 증가될수록 감소하지만 反應溫度가 높을수록 증가되는 경향을 나타내었다. 이러한 결과에 대해서 다음과 같은 反應기구들을 고려할 수 있다.

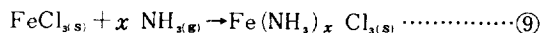
i)  $\text{FeCl}_3$ 의 생성반응;



ii) 생성된  $\text{FeCl}_3$ 의  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 逆반응;



iii)  $\text{FeCl}_{3(s)}$ 와  $\text{NH}_{3(g)}$ 가 反應하여 Ammoniate의 형성;



이상의 反應에서  $\text{NH}_3\text{Cl}$ 과  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 反應이 反應(1), (4)만으로 진행된다면 轉化率과  $\text{NH}_3$  회수率은 일치해야 하며, 反應(9)는 오히려  $\text{NH}_3$  회수率을 줄어 들게 하는데 관련한다. 따라서  $\text{NH}_3$  회수率이 轉化率보다 높은 것은 反應(2)의  $\text{FeOCl}$ 의 생성에 원인이 있다. 이  $\text{FeOCl}$ 은 물에 불용성인 까닭에  $\text{FeOCl}$ 로 생성된 철분은 鐵塩化物의 定量에 포함되지 못하므로  $\text{NH}_3$  회수率이 轉化率보다 높게 淸량되어진다. 이  $\text{FeOCl}_{(s)}$ 의 生成은 反應管에 生成된 物質을 채취하여 溶解된 증류수로 충분히 세척한 잔사로 부터 확인될 수 있었으며  $\text{FeCl}_3$ 로 부터 산화반응에 의해  $\text{FeOCl}$ 의 생성가능성은 Saeki등[12] 및 Schafer[13]의 연구결과에서도 확인된 바 있다.

#### 4-2. Magnetite와 塩化암모늄의 反應

Fig. 6, 7 및 Table 3은 反應時間 1 h, Carrier gas  $\text{N}_2$  流量을  $30\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 고정시킨 후 試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.494g에 대해 塩化암모늄의 量을 當量比

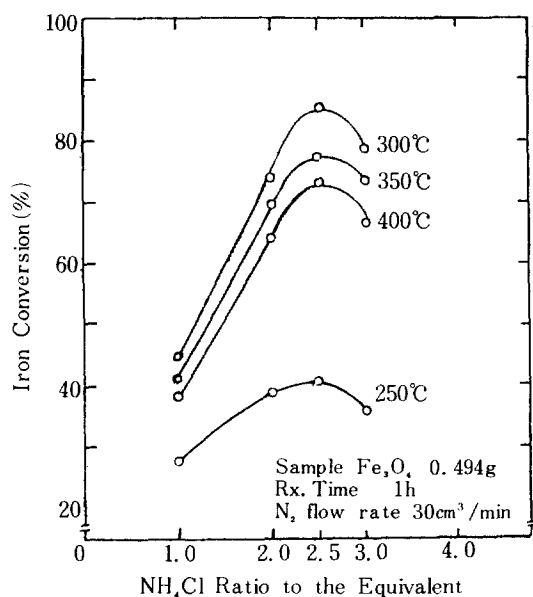


Fig. 6. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ratio to the equivalent and reaction temperature for the iron conversion.

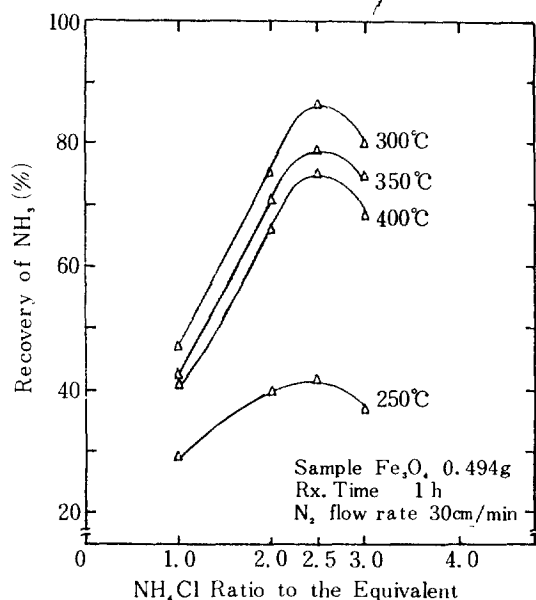


Fig. 7. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ratio to the equivalent and reaction temperature for the recovery of  $\text{NH}_3$ .

Table 3. Results for the reaction between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ .

| Temp (°C)<br>ratio<br>to Eq. | 250            |          |                    | 300      |        |                    | 350      |        |                    | 400      |        |                    |
|------------------------------|----------------|----------|--------------------|----------|--------|--------------------|----------|--------|--------------------|----------|--------|--------------------|
|                              | conversion (%) | total Fe | Fe(II)<br>total Fe | total Fe | Fe(II) | Fe(II)<br>total Fe | total Fe | Fe(II) | Fe(II)<br>total Fe | total Fe | Fe(II) | Fe(II)<br>total Fe |
| 1.0                          |                | 27.81    | 10.46<br>0.38      | 45.19    | 16.72  | 0.37               | 40.95    | 15.66  | 0.38               | 38.48    | 14.84  | 0.37               |
| 2.0                          |                | 38.80    | 14.36<br>0.37      | 73.56    | 27.74  | 0.38               | 69.48    | 26.71  | 0.38               | 64.17    | 24.83  | 0.39               |
| 2.5                          |                | 40.53    | 14.81<br>0.37      | 85.44    | 31.81  | 0.37               | 77.21    | 30.46  | 0.39               | 73.32    | 27.36  | 0.37               |
| 3.0                          |                | 35.76    | 13.49<br>0.38      | 78.62    | 29.38  | 0.37               | 73.46    | 27.51  | 0.37               | 66.75    | 25.63  | 0.38               |

로 1.0에서 3.0까지 변화시키고 동시에 反應溫度를 250°C에서 400°C까지 변화시키며 轉化率과  $\text{NH}_3$  回收率을 조사한 결과이다. 여기서 試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 0.494g 취한 것은 試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  중의 Fe 함량이 試料  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 0.50g 중의 Fe의 含量 (0.3503g) 과 일치하도록 택한 값이다.

#### 4-2-1. 反應生成物의 轉化형태

Table 3 은 각각의 所定 조건에서 轉化된 鐵鹽化物 중 total Fe 분과 Fe(II)를 정량한 결과이다. Fe(II) 量의 total Fe 量에 대한 분율 ( $\frac{\text{Fe(II)}}{\text{total Fe}}$ ) 은 어느 反應條件에서든지 그 값이 0.37~0.39 사이에 존재하고 있으며 그 전체 평균치는 0.376이다. 이 0.376이라는 값은 試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 化学分析值인 Table 1에서의 total Fe의 含量에 대한 Fe(II) 함량의 분율인 0.369와 근사한 값이다. 이러한 결과는 鹽化암모늄에 의한 鐵酸化物의 鹽素化時 Fe(II) 형태의 酸化物은 Fe(II) 형태의 鹽化物로, Fe(III) 형태의 酸化物은 Fe(III) 형태의 鹽化物로 轉化됨을 의미하며 이는 앞서의 熱力學的 考察과도 일치한다.

#### 4-2-2. 當量比의 영향

Fig. 6, 7에서 보다시피 주어진 反應溫度 條件에서 當量比가 증가함에 따라 反應의 轉化率 및  $\text{NH}_3$  回收率은 증가하여 當量比 2.5에서 最高點에 이르고 그 이상의 當量比에서 오히려 감소하였으며 이는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우와 同一한 傾向이다.

#### 4-2-3. 反應溫도의 영향

反應溫度에 대한 영향은 각각의 當量比 條件에 대해 反應溫度 300°C에서 轉化率 및  $\text{NH}_3$  回收率은 각각 最高點에 이르고 그 이상의 溫度에서는 감소하는 傾向을 나타내고 있다.

以上的 모든 결과는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 의 反應과 同一한 傾向을 나타내고 있으며 이러한 同一

한 傾向성은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 의 反應의 여러가지 현상에 대한 그 이유가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우에서 고찰한 바와 같음을 의미하는 것이다.

#### 4-2-4. 轉化율의 검토

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우 最高轉化率은 85.4%에 그치고 있어, 100% 가까이 얻어지는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우에 비해 많은 차이가 있으며 실험전반의 각각의 同一反應條件에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우의 轉化率은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우의 각 轉化率보다 낮은 값을 나타내었다. 이러한 傾向의 이유는 反應生成物인 鐵鹽化物中,  $\text{FeCl}_3$ 가  $\text{FeCl}_2$ 보다 비점이 높은데 기인한다. 즉 본 실험의 반응온도 영역인 250°C~400°C에서는 생성된  $\text{FeCl}_3$ 는 쉽게 기화하여 未反應 鐵酸化物部分이 fresh site로 유지되게 하거나, 또는 남아있다고 하더라도 그 두께가 얇기 때문에  $\text{HCl}_{(g)}$ 과의 접촉을 용이하게 하지만  $\text{FeCl}_3$ 는 본 반응온도 영역에서는 ash layer로 남게되어  $\text{HCl}_{(g)}$ 의 확산을 방해하게 되는 것이다.

따라서 鹽化암모늄에 의한 鐵酸化物의 鹽素化反應은 고급산화물이 저급산화물의 경우보다 유리하게 진행되며 이러한 현상은 Titimanyaka[21]의 연구결과에서도 볼 수 있다.

결과적으로 鹽化암모늄에 의한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 鹽素化反應時  $\text{N}_2$ 가스의 유량  $30\text{cm}^3/\text{min}$ , 반응시간 1h의 조건하에서 적정반응온도는 300°C, 鹽化암모늄의 當量比는 2.5로서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우와 同一하였다.

#### 4-3. Wuestite와 鹽化암모늄의 反應

Fig. 8, 9 및 Table 4는 反應時間 1h, Carrier gas  $\text{N}_2$  流量을  $30\text{cm}^3/\text{min}$ 으로 고정시킨후 試料  $\text{FeO}$  0.473g에 대해 鹽化암모늄의 量을 當量比로 1.0에서 4.0까지 변화시키고 동시에 反應溫度를 300°C에서 450°C까지 변화시키며 轉化率과  $\text{NH}_3$  回收率을

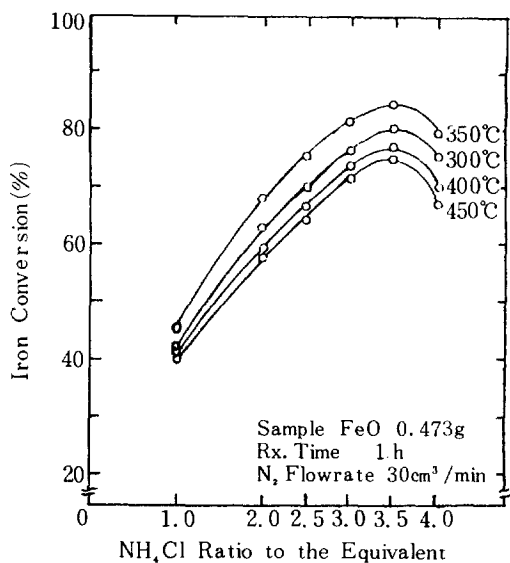


Fig. 8. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ratio to the equivalent and reaction temperature for the iron conversion.

조사한 것이다. 여기서 試料  $\text{FeO}$ 의 量을 0.473g으로 취한 것은 試料  $\text{FeO}$ 중의  $\text{Fe}$ 含量이 試料  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  0.5g 중의  $\text{Fe}$ 의 含量과 일치되도록 택한 값이다.

#### 4-3-1. 反應生成物의 轉化형태

Table 4는 反應轉化率의 결정시 total  $\text{Fe}$  分の 精량과 同時에  $\text{Fe(II)}$  형태의 鐵分을 별도 精量한 결과이다. 그 결과 생성물중의 鐵分은 거의  $\text{Fe(II)}$  형태의 鹽化物로 나타났으며 total  $\text{Fe}$  분에 대한 이의 분율 ( $\frac{\text{Fe(II)}}{\text{total Fe}}$ )은 0.97~0.98로서 그 평균치는 0.974였다. 이 값은 Table 1에서의 試料  $\text{FeO}$  중의 含量에 대한  $\text{Fe(II)}$  含量의 분율인 0.982와 거의

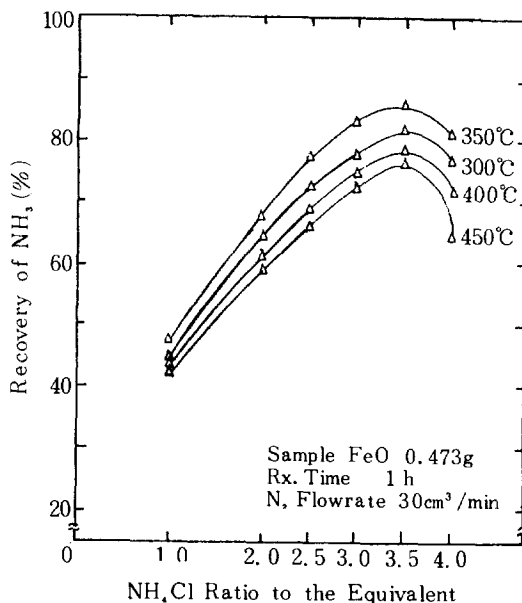


Fig. 9. Effect of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ratio to the equivalent and reaction temperature for the recovery of  $\text{NH}_3$ .

일치된다. 이러한 결과는 鐵酸化物이 鹽化암모늄에 의해 鹽化되는 경우  $\text{Fe(II)}$  형태의 酸化物은  $\text{Fe(II)}$  형태의 鹽化物로,  $\text{Fe(III)}$  형태의 酸化物은  $\text{Fe(III)}$  형태의 鹽化物로 轉化된다는 앞서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서의 고찰과 일치되고 있다.

#### 4-3-2. 當量比 및 反應溫도의 영향

鹽化암모늄의 當量比 및 反應溫도의 변화에 따른 反應의 轉化率 및  $\text{NH}_3$  回收率은 當量比 3.5, 反應溫度 350°C에서 각각, 最高點에 이르고 그 이상의 當量比 및 反應溫도의 條件下에서는 共히 감소되어, 反應의 全體的인 傾向성은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경

Table 4. Results for the reaction between  $\text{FeO}$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ .

| Temp.(°C)<br>conversion<br>ratio<br>to<br>Eq. | 300         |        |                    | 350         |        |                    | 400         |        |                    | 450         |        |                    |
|---|-------------|--------|--------------------|-------------|--------|--------------------|-------------|--------|--------------------|-------------|--------|--------------------|
|   | total<br>Fe | Fe(II) | Fe(II)<br>total Fe | total<br>Fe | Fe(II) | Fe(II)<br>total Fe | total<br>Fe | Fe(II) | Fe(II)<br>total Fe | total<br>Fe | Fe(II) | Fe(II)<br>total Fe |
| 1.0   | 42.31       | 41.36  | 0.98               | 45.76       | 44.58  | 0.97               | 40.42       | 39.66  | 0.98               | 40.35       | 39.14  | 0.97               |
| 2.0   | 62.54       | 60.98  | 0.98               | 67.56       | 66.27  | 0.98               | 59.12       | 57.35  | 0.97               | 57.52       | 56.19  | 0.98               |
| 2.5   | 70.14       | 67.95  | 0.97               | 75.69       | 73.68  | 0.97               | 66.51       | 64.71  | 0.97               | 64.17       | 63.18  | 0.98               |
| 3.0   | 75.98       | 73.86  | 0.97               | 81.50       | 79.23  | 0.97               | 73.62       | 71.94  | 0.98               | 71.34       | 69.31  | 0.97               |
| 3.5   | 80.63       | 78.21  | 0.97               | 84.34       | 81.54  | 0.97               | 76.91       | 74.88  | 0.97               | 75.36       | 73.24  | 0.97               |
| 4.0   | 75.52       | 73.82  | 0.98               | 79.56       | 76.97  | 0.97               | 69.82       | 68.13  | 0.98               | 62.33       | 60.16  | 0.97               |



우와 同一하였다.

이러한 전체적인 同一 경향성에도 불구하고 FeO의 경우는 그 적정반응조건이 N<sub>2</sub>가스의 유량 30cm<sup>3</sup>/min, 反應時間 1h의 조건하에서 反應溫度 350℃, 當量比 3.5이며 이 조건에서 얻어지는 轉化率은 83.34%로서, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 反應溫度 300℃, 當量比 2.5에서 얻어진 轉化率 99.72% 및 85.44%에 비해 낮으며, 특히 이 同一 條件에서는 그 轉化率이 70.14%에 그치고 있다. 이러한 원인은 앞서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우에 언급한 바와같이 본 실험의 溫度범위에서 비점이 높은 FeCl<sub>3</sub>의 생성이 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 비해 가장 많으며 FeCl<sub>3</sub>의 생성이 많을수록 HCl<sub>(g)</sub>의 미반응 철산화물로의 확산에 대한 방해작용이 더 커지므로 轉化율은 더 감소하게 된다.

따라서 이상의 결과로부터 염화암모늄에 의한 FeO의 염소화時 적정반응온도 및 염화암모늄의 當量比는 N<sub>2</sub>가스의 유량 30cm<sup>3</sup>/min, 反應時間 1hr의 조건하에서 350℃, 3.5가 적합하다.

## 5. 結 論

1) 염화암모늄의 當量比는 N<sub>2</sub>가스의 유량=30cm<sup>3</sup>/min, 反應時間=1h, 反應溫度 범위=250℃~450℃의 조건하에서 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 2.5, FeO의 경우 3.5가 적당하다.

2) 反應溫度는 N<sub>2</sub>가스의 유량=30cm<sup>3</sup>/min, 반응시간=1hr, 염화암모늄의 當量比=1.0~4.0의 조건하에서 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 300℃, FeO의 경우 350℃가 적정온도이다.

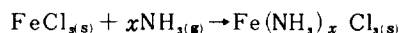
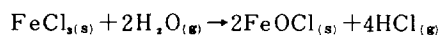
3) 위 조건에서 얻어진 각각의 最高轉化率 및 NH<sub>3</sub>回收率은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 99.72%, 99.86%이고, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 85.44%, 86.35%이며, FeO의 경우 84.34%, 85.47%로서 염화암모늄으로부터 NH<sub>3</sub>의 분리회수는 가능하다.

4) 同一反應條件에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 FeO의 경우, 그 轉化率들은 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에 비하여 낮으며 이의 원인은 Fe(II)염화물의 생성에 기인한다.

5) 염화암모늄에 의한 鐵酸化물의 鐵塩化物로의 轉化는 Fe(II)산화물은 Fe(II)塩化物로, Fe(III)산화물은 Fe(III)塩化物로 轉化된다.

6) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub>Cl의 反應에서는 주 반응인

鐵塩化物의 생성반응외에 다음의 부반응도 일어날 수 있다.



## 感 謝

本 研究는 1982年度 文教部學術研究造成費에 의하여 遂行되었으며 이에 感謝드립니다

## REFERENCES

1. Chem. Eng. News, 17 (July 20, 1970).
2. Chem. Eng. News, 7 (May 31, 1971).
3. Araten, D. : Isr. J. Chem., **11**, 1, 37 (1973).
4. Araten, D. and Korob, F. : Isr. J. Chem., **11**, 5, 661 (1973).
5. Mikhailov, F.K. and Khomenko, A.Z. : Chem. Abstr. 5289n, **80**, 2, 118 (1974).
6. Yoshizawa, S., Takehara, A., Ito, Y. and Yamano, A. : Denki Kagaku, **39**, 4, 331 (1971).
7. Yoshizawa, S. : Japan, 7120/30 (Jan. 1971).
8. Lynn, S. and Forrester, R.C. : US Patent, 3792153 (Feb. 1974).
9. 이문득, 김훈식 : Hwahak Konghak, **18**, 5, 401 (1980).
10. Stull, D.R. and Prophet, H. : JANAF Thermochemical Tables (1966).
11. 化学大辭典, 共立出版, 1 (1960).
12. Saeki, Y., Matsuzaki, R. and Fujiwara, S. : Bull. of the Chem. Soc. Japan, **51**, 12, 3527 (1978).
13. Schafer, H. : Zeitschrift fur Anorganische Chemie, **259**, 53 (1949) and **260**, 127 (1949).
14. 東洋曹達研究報告, **19**, 1, 41 (1975).
15. Garrels, R.M. and Christ, C.L. : Solutions Minerals and Equilibria, A Happer International Student Print, New York, 144 (1965).
16. Ryoo, Y.H., Araki, H., Eguchi, M. and Saeki, Y. : Bull. Chem. Soc. Japan, **53**, 8, 2271 (1980).

17. 新実験化学講座, 日本化学会編, 8-1, 丸善, 日本, 297 (1976).
18. Sohn, J.K. : Ph.D. Dissertation, Korea Univ., 23 (1982).
19. K.S., E 3013.
20. JIS, M 8312.
21. Titi-Manyaka, R. and Iwasaki, I. : Soc. Min. AIME Trans., 252, 307 (1972).