

알칼리 영역에서 용존산소에 의한 제일철 이온의 산화반응속도

고재천·이정민·이보성 *

한국화학연구소 화공제 1연구실

*충남대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 11월 18일 접수, 1987년 6월 23일 채택)

Kinetics of Ferrous Ion Oxidation by Dissolved Oxygen in Alkaline Region

Jeacheon Koh, Jungmin Lee and Bosung Rhee*

Chemical Engineering Lab. 1., KRICT

* Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University

(Received 18 November 1986; accepted 23 June 1987)

요 약

알칼리 수용액에서 이가철 이온이 용존산소에 의하여 산화되는 산화속도를 초기농도 측정법에 따라 측정하여 반응차수를 구하고 산화반응기구를 추정하였으며 활성화에너지를 구하였다. 각각의 농도에 대한 산화반응차수는 이가철 이온농도에 대하여 1차였으며, 알칼리농도에 대한 반응차수는 알칼리농도가 0.025 mole/l 부근에서 양의 차수에서 음의 차수로 변화되는 변곡점이 있음을 알았다. 용존산소에 의한 제일철의 산화반응속도식은 30°C 이하에서 $-d[O_2]/dt = k'[Fe^{II}][OH^-]^{1/2}[O_2]^{3/4}/(K_{FeOH^+} + [OH^-])$ 이었고 40°C 에서 $-d[O_2]/dt = k''[Fe^{II}][OH^-][O_2]^{1/2}/(K_{FeOH^+} + [OH^-])$ 로 나타낼 수 있었으며 산화에 필요한 활성화에너지는 6.8 Kcal/mole 이었다. 본 연구에서 제일철 이온의 산화생성물은 무정형 함수산화철인 δ -FeOOH임을 X-선회절 및 IR로서 확인하였다.

Abstract—The kinetics for the oxidation reaction of ferrous ion in alkaline solution in with the dissolved oxygen was determined using initial rate method. The oxidation was conducted by injecting the ferrous ion into NaOH solution and the reaction orders in terms of oxygen consumption were the first order with respect to the ferrous ion concentration but varied with the alkali and the dissolved oxygen concentration. The deflection of reaction order with respect to alkali concentration was found to occur near 0.025 mole/l NaOH concentration. The rate equations for the oxidation were two types according to the temperature level; one of these was $-d[O_2]/dt = k [Fe^{II}][OH^-]^{1/2}[O_2]^{3/4}/(K_{FeOH^+} + [OH^-])$ below 30°C and another $-d[O_2]/dt = k''[Fe^{II}][OH^-][O_2]^{1/2}/(K_{FeOH^+} + [OH^-])$ at 40°C The activation energy for the oxidation of ferrous ion was 6.8 Kcal/mole. Amorphous iron oxy-hydroxide (δ -FeOOH) which had produced as reacting the iron sulfate to the NaOH in the aforementioned solution was confirmed by the X-ray diffractometer and the IR spectrophotometer.

1. 서 론

철의 산화에 대한 연구는 아주 오래 전부터 행하여져

왔다. 특히 실온에서 녹이 형성되는 현상을 규명하기 위하여 Bernal 등[1]과 Misawa 등[2]이 금속철의 수중산화에 의한 산화결과 수산화철의 형성과정을 규명한

바 있으며, 또한 Misawa[3]와 Schwertmann 등[4, 5]은 수용액중에서 음이온 및 양이온의 종류와 농도가 철의 산화에 미치는 영향에 대하여 연구한 바 있다.

최근 함수산화철의 침상구조가 단자구에 가깝게 수용액상에서 제조되어 자기기록용 자성재료인 자기기록매체의 기본원료로 사용된 후 제조방법에 대한 많은 특허와 연구보고서가 발표되고 있다. Takada[6]와 Kiyama[7, 8]는 산성, 혹은 알칼리성 수용액상에서 단자구에 가까운 함수산화철(α -FeOOH, Goethite)을 제조하기 위한 연구를 수행한 바 있으며, 특히 특허 전반에 대한 종합정리는 일본의 DIA연구소에서 보고서[11]로 출판한 바 있다.

McBain[12]은 처음으로 이가철 이온의 산화반응에 대한 실험을 행하여 황산산성(pH 2 이하)하에서 황산 제일철과 산소는 다음과 같은 반응속도식으로 나타내었다.

$$-d[Fe^{II}]/dt = k[Fe^{II}][O_2] \quad (1)$$

또한 같은 조건하에서 황산, 질산, Perchloric acid의 음이온 농도변화에 대하여 산화반응율이 변하지 않음을 발표한 보문[13-15]도 있다. 그러나 Holluta 등[16]은 약산성 용액인 pH 5 부근에서 이가철 이온이 강산성에서 보다 더욱 산화속도가 빠르게 진행한다고 하였으며 이가철 이온과 산소 및 수산화 이온농도의 각각에 대하여 1차반응식으로 나타내었다.

$$-d[Fe^{II}]/dt = k[Fe^{II}][O_2][OH^-] \quad (2)$$

그리고 중성 용액인 pH 6과 8 범위에서 Just[17]와 Stumm 등[18]은 다음과 같은 식을 발표하였다.

$$-d[Fe^{II}]/dt = k[Fe^{II}][O_2][OH^-]^2 \quad (3)$$

따라서 이가철 이온의 산화는 pH의 영향을 많이 받고 있음을 나타낸다. 그 후 중성 영역에서 Tamura 등[19]에 의하여 위의 식이 증명된 바 있고 음이온의 영향에 대하여 반응속도를 나타낸 바에 의하면 Phosphate, Metaphosphate와 Bromium, Iodide, Silicate 등은 반응을 촉진하는 것으로, Sulfate 및 Chloride는 반응에 무관한 것으로 발표된 바 있다[18-20].

상기의 식들은 산성 및 중성 영역에서 함수산화철의 제조에 중요한 자료이지만 우수한 성능을 가지는 자성 재료원료로서 침상형태가 균일하고 크기가 적은 함수산화철의 제조를 위한 알칼리 영역의 반응속도 관계식은 아직 연구 발표된 바 없다.

따라서 본 실험은 알칼리 영역에서 기-액-고 Slurry bubble column system중 이가철의 산화반응에 필요

한 산소의 물질전달현상을 규명하기 위하여 먼저 이가철 이온의 산화반응속도식과 반응기구의 Model을 확립하였다.

2. 실험

2-1. 표준시약의 제조

2-1-1. FeSO₄ 용액 (0.2 mole/l)의 제조

Shinyo pure chemical Co.의 황산제일철(FeSO₄·7H₂O) 특급시약을 2.78g/평량하여 질소분위기의 밀폐된 상자속에서 제조한 0.01 mole/l의 묽은 황산 수용액으로 질소분위기속에서 완전히 녹인 후 100 ml mass flask에 넣고 묽은 황산 용액으로 눈금을 맞춘 후 고무마개를 하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용하기전 검량된 주사기로 일정량 채취하여 비색법[21]으로 철 이온을 검량하여 사용하였다.

2-1-2. NaOH 용액의 제조

알칼리 수용액은 Anachemia Tedia사의 1N NaOH 표준시약으로 질소를 충분히 통과시킨 증류수를 이용하여 0.005N에서 0.1N까지 각각의 농도로 제조한 후 Osaka 일본약리공업사의 일급시약인 Na₂SO₄로 이온강도를 조절하여 사용하였다.

2-1-3. 포화용존산소 용액의 제조

2-1-2에서 제조한 알칼리 용액을 2l삼각플라스크에

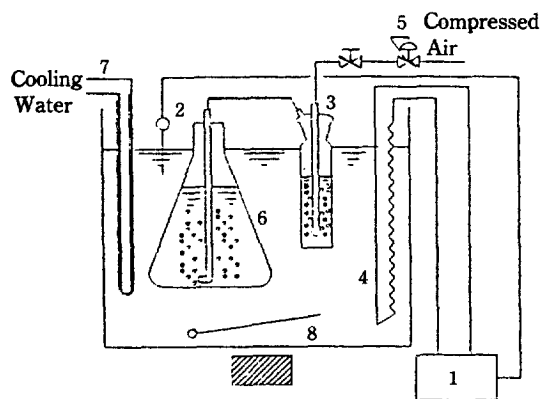


Fig. 1. Oxygen dissolving apparatus.

1. Electric temp. controller
2. Thermo regulator sensor
3. CO₂ scrubber & humidifier
4. Heater
5. Air regulator
6. 2l-△ flask for oxygen dissolving
7. Cooler
8. Magnetic water circulator

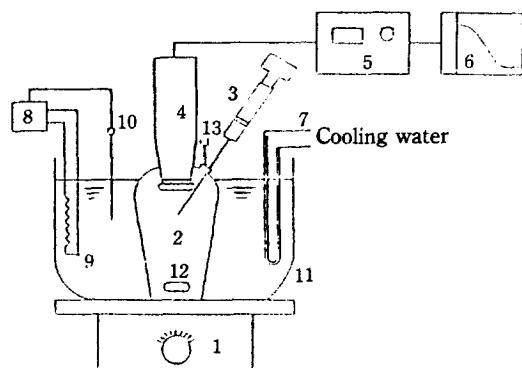


Fig. 2. Experimental apparatus.

1. Magnetic stirrer
2. D.O. bottle
3. Fe^{III} injection syringe
4. D.O. probe
5. D.O. meter
6. Strip chart recorder
7. Cooling coil
8. Temp. controller
9. Heater
10. Thermo regulator
11. Water bath
12. Magnetic bar
13. Liquid release needle

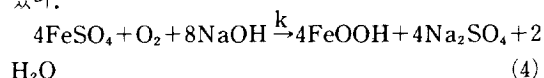
넣고 Fig. 1과 같이 항온장치속에 설치하여 산화속도측정실험과 같은 온도로 조절한 후 탄산가스를 제거하고 가습을 한 공기를 통과시켜 산소를 충분히 포화시켜 사용하였다. 알칼리농도변화에 대한 산소의 용해도에 대하여 F. Link[22]는 2N-NaOH까지 농도변화에 영향이 없다고 보고하였으므로 용존산소측정계기로 측정된 값을 그대로 사용하였다.

2-2. 실험장치

이가철 이온의 산화속도측정을 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 조립하였으며 용존산소에 의한 산화과정을 추적하기 위하여 용존산소병②을 개조하여 외부공기와 차단시켰다. 검량된 이가철 이온 용액을 주입하기 위하여 주사기③을 사용하였고 압력제거용 주사침⑬을 꽂아 두었다. 용존산소계⑤는 미국제인 YSI Model 58이며 사용된 membran은 0.5 mil (1×10⁻³ inch)인 고감도 용이고 기록계⑥은 Varian model 9176이다.

2-3. 산화속도측정방법

이가철 이온의 총괄산화반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



(4)식에 의하여 소모되는 용존산소의 속도식은 다음과 같다.

$$-d[\text{O}_2]/dt = k[\text{Fe}^{II}]^a[\text{O}_2]^b[\text{OH}^-]^c \quad (5)$$

총괄산화반응속도식인 (5)식에서 각각의 반응물에 대한 반응차수를 실험에 의하여 구하기 위해서 초기농도 측정법[23]을 사용하였다. 즉 산소가 용존된 알칼리 용액에 이가철 이온을 신속히 주입하면 용존된 산소는 시간에 따라 그 농도가 감소하는 바 이가철 이온이 주입된 순간부터 감소되는 용존산소량을 시간에 따라 기록하여 이가철 이온이 주입된 순간의 시간에 대한 용존산소의 미분곡선을 구하였다. 이때 그 미분값과 주입된 이가철농도를 쌍방대수좌표에 나타내고 기울기를 구하면 그 기울기가 이가철 이온에 대한 산화반응차수이다. 산소와 알칼리농도에 대한 반응차수도 같은 방법으로 구하였으며 산소가 용존된 알칼리 수용액과 주입된 이가철 이온의 산화반응시 야기되는 교반효과 및 용존산소계의 시정수에 의하여 일어날 수 있는 측정오차에 대하여는 충분한 검토를 병행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

이가철 이온의 산화과정을 실험하기 위하여 설정된 조건은 Table 1과 같다.

용존산소에 의한 이가철 이온의 산화반응은 이온반응으로서 용액속의 이온종류와 이온강도가 많은 영향을 주므로 음이온의 영향을 받지 않는 물질로서 이온강도를 0.1로 조절하여 사용할 필요가 있다. 따라서 Na₂SO₄로서 아래의 Debye-Hückel 이론식에 따라 이온강도를 0.1로 조절하여 측정하였다.

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (6)$$

3-1. 반응차수

이가철 이온의 산화에 대한 연구는 반응속도가 느린 산의 영역에서 중성 영역까지 행하여졌으나 반응속도가 빠른 알칼리 영역에서의 반응속도에 대한 연구를 행한 연구논문은 많지 않다.

Tsuda 등[24]은 Na₂CO₃ 완충 용액을 사용하여 pH가 10.2인 곳에서 공기를 불어 넣어 이가철 이온의

Table 1. Experimental conditions.

Temperature (°C)	10...40
Pressure (mmHg)	745...768
O ₂ Concentration (×10 ⁻⁵ mole/l)	19.7...35.5
FeSO ₄ Concentration (×10 ⁻⁵ mole/l)	3.333...33.33
NaOH Concentration (mole/l)	0.005...0.1
Ionic strength	0.1
Balance	Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O

산화속도를 구하였으나 알칼리농도에 대한 영향을 조사하지 못하고 다음과 같이 식 (7)로 나타내었으며 이가철 이온의 산화반응속도는 이가철 이온농도에 대해 0차로 나타내었다.

$$-d[Fe^{II}]/dt = 4k'[O_2] \quad (7)$$

상기의 식 (7)은 산성과 중성 및 약알칼리 용액에서 나타낸 앞의 식 (1), (2) 및 (3)과 대치되고 있다. 일정한 알칼리농도와 용존산소농도에서 이가철 이온의 농도를 변화시키면서 측정한 용존산소의 초기변화속도를 쌍방대수좌표에 나타낸 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3의 기울기로 부터 구한 이가철 이온농도에 대한 반응차수는 1차인 것으로 나타났으며, 이와같은 결과는 산성과 중성 용액에서 나타낸 반응속도식에서의 이가철 이온농도에 대한 차수와 잘 일치한다. 그러나 30-40°C의 반응속도가 20°C의 반응속도보다 낮게 나타난 것은 알칼리 수용액에 용존된 산소의 농도에 많은 영향을 받고 있음을 시사하고 있다.

용존산소의 농도에 대한 반응차수를 구하기 위해서는 40°C의 반응온도에서 일정량의 산소를 용존시킨 알칼리 용액 (0.1 N, 0.05 N)에 일정량의 이가철 이온 (1×10^{-4} mole/l)을 반복주입하여 초기용존산소의 양과 이가철 이온이 주입과 동시에 반응할 때 소모되는 용존산소를 시간에 대하여 기록하여 그 미분값을 쌍방대수좌표로 Fig. 4에 도시하였고 이 결과의 기울기로 부터 좁은 범위의 용존산소농도 영역에서 측정점의 많은 산란을 고려하여 0.5의 반응차수를 구하였다.

Fig. 5는 알칼리농도에 대한 반응차수를 구하기 위하여 알칼리 농도대 “용존산소 감소속도/ 이가철 이온농도”의 비와의 관계를 쌍방대수좌표에 나타낸 것이며 기울기가 알칼리농도에 따라 변화하고 있음을 보이고 있

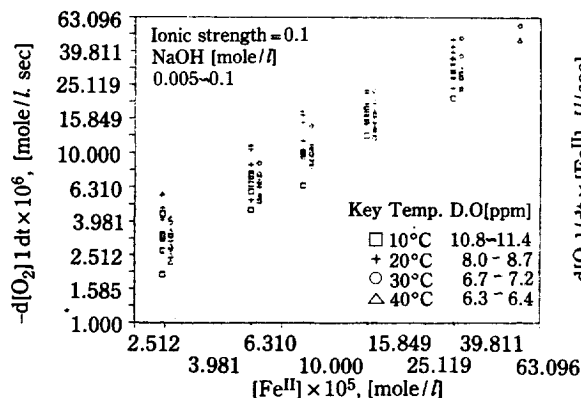


Fig. 3. Relation of the reaction rate vs. Fe^{II} concentration.

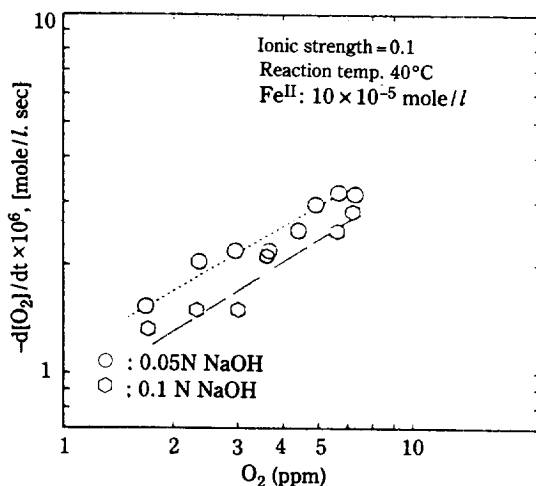


Fig. 4. Relation of the reaction rate vs. D.O. concentration.

고 특히 알칼리농도가 0.025 N을 전후하여 반응차수가 전이됨을 알 수 있다. 이와같은 결과는 산성에서 중성 용액으로 알칼리농도가 증가함에 따라 알칼리농도에 대한 차수가 증가하고 있는 것과는 상반되는 것이며 오히려 강알칼리 용액에서 산화반응속도가 감소함을 보이는 것이다.

또한 Fig. 5에서 30°C에서의 반응속도가 20°C에서의 반응속도보다 낮게 나타난 것과 일정 알칼리농도에서 산란점이 넓게 분포된 원인은 용존산소의 영향에 기인한다고 본다.

3-2. 반응기구

Misawa 등[2]의 연구에 의하면 용액속에서 산화철

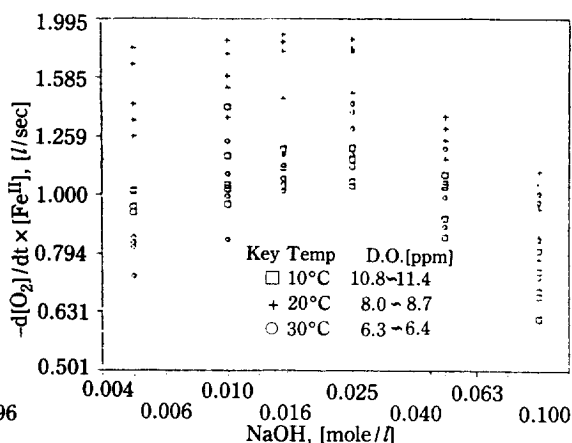
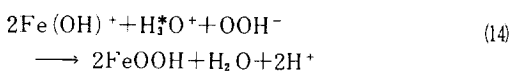
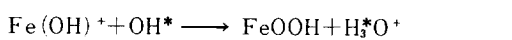
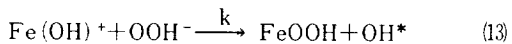
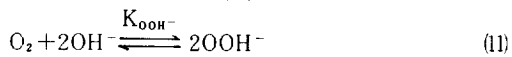
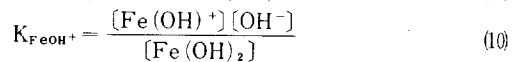
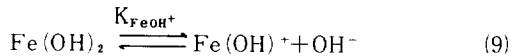
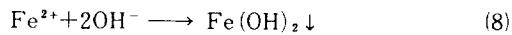


Fig. 5. Relation of the reaction rate vs. alkali concentration.

이나 함수산화철의 형성기구에 대하여 잘 설명하고 있다. 이가철 이온의 산화는 중성이나 알칼리 영역에서 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 이온으로부터 산화가 시작된다고 하였으며, 강알칼리 영역(pH 14부근)에서는 $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$ 이온으로부터 산화가 시작된다고 하였다. 본 연구에서 이가철 이온을 0.1N 이하의 알칼리 영역에서 용존산소와 산화반응을 시켰으므로 알칼리 용액에 주입된 이가철 이온은 먼저 알칼리와 중화하고 그 후 알칼리 용액내에서 용해되어 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 가 되어 반응하며 용존된 산소는 그 일부가 알칼리와 결합분해되어 Oxy-hydroxide 이온으로 존재하며 용해된 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 이온과 반응하고 이 반응이 율속단계(rate determining step)라 가정했다. 이를 식으로 표현하면 식 (8)에서 식 (15)와 같다. 그러나 실험에서는 이가철 이온의



앞서의 Mechanism으로 부터 총괄속도식 (4)를 만들 수 있다. 식 (13)에 비해 식 (14)의 반응이 빠르다고 가정하고 $[\text{OH}^*]$ 와 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 의 상태는 매우 활성화된 상태로서 이 농도는 매우 작고 따라서 이것의 시간에 대한 미분치는 0으로 볼 수 있다. 이 가정과 식 (4)로부터 유도된 관계식 $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{II}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ 로 식 (15)가 유도된다. 그러나 실험에서는 이가철 이온의 총농도나 용존산소의 농도만이 측정되며 이가철 이온의 총농도는 식 (16)으로, 그리고 용존산소의 총농도는 식 (17)로 표현되므로 이 관계를 원식인 식 (15)에 대입하면 식 (18)이 된다.

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{OOH}^-] \quad (15)$$

$$[\text{Fe}^{II}] = [\text{Fe}(\text{OH})_2] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] \quad (16)$$

$$[\text{O}_2^T] = [\text{O}_2] + \frac{1}{2} [\text{OOH}^-] \quad (17)$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \cdot K_{\text{FeOH}^+} \cdot K_{\text{OOH}^-}^{1/2} \cdot \frac{[\text{Fe}^{II}][\text{OH}^-]}{K_{\text{FeOH}^+} + [\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{O}_2^T]^{1/2}}{\sqrt{1 + 1/2 K_{\text{OOH}^-}^{1/2} [\text{OH}^-] [\text{O}_2]^{-1/2}}} \quad (18)$$

F. Linke[22]는 NaOH 용액의 농도변화에 대하여 산소의 용해도에 영향을 주지 않는다고 하였으므로 알칼리와 용존산소의 평형상수 K_{OOH^-} 는 작은 값을 가질 것이며, $[\text{O}_2\text{OH}^-]$ 보다 $[\text{OOH}^-]$ 의 상태가 유지하기 어렵기 때문에 H. Tamura 등[19]이 제시한 $K_{\text{O}_2\text{OH}^-} = [\text{O}_2\text{OH}^-] / ([\text{O}_2][\text{OH}^-]) < 10^{-0.3}$ 의 $K_{\text{O}_2\text{OH}^-}$ 값보다 K_{OOH^-} 의 값이 적을 것으로 예상된다. 따라서 용존산소계에 의하여 측정된 용존산소농도 $[\text{O}_2]$ 는 용존산소의 총농도 $[\text{O}_2^T]$ 와 같게 보아도 좋을 것이다. 상기의 식 (18)에서 반응온도 30°C 이하에서 $1/2 K_{\text{OOH}^-}^{1/2} [\text{OH}^-] [\text{O}_2]^{-1/2} \gg 1$ 이라고 가정하면 식 (19)로 되고 이를 다시 식 (20)으로 고쳐 쓸 수 있다.

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \sqrt{2} \cdot k \cdot K_{\text{FeOH}^+} \cdot K_{\text{OOH}^-}^{1/4} \cdot \frac{[\text{O}_2^T]^{1/2}}{[\text{O}_2]^{-1/4} [\text{OH}^-]^{1/2}} \cdot \frac{[\text{Fe}^{II}][\text{OH}^-]}{K_{\text{FeOH}^+} + [\text{OH}^-]} \quad (19)$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k' \cdot \frac{[\text{Fe}^{II}][\text{OH}^-]^{1/2} [\text{O}_2^T]^{3/4}}{K_{\text{FeOH}^+} + [\text{OH}^-]} \quad (20)$$

$$k' = \sqrt{2} \cdot k \cdot K_{\text{FeOH}^+} \cdot K_{\text{OOH}^-}^{1/4} \quad (21)$$

또한 반응온도 40°C 이상에서 $1/2 K_{\text{OOH}^-} [\text{OH}^-] [\text{O}_2]^{-1/2} \gg 1$ 이라면 식 (21)과 같이되어 실험에 의하여 구하여진 반응차수와 일치하게 된다. 따라서 40°C를 전후로 2가지의 Model식을 식 (18)로부터 도출할 수 있으며, 상기의 두 Model식에 실험에서 사용한 각각의 농도와 측정된 반응속도값으로 최소자승법[24]을 이용하여 k' , k'' 및 K_{FeOH^+} 값을 각 온도에 대하여 구할 수 있고

Table 2. Kinetic constants (k' , k'') and equilibrium constant (K_{FeOH^+}) were obtained from eq. (20) & (21) at each reaction temp..

Temp.(°C)	k' or k''	K	Model Eq.
10	8.99	9.75×10^{-3}	(20)
20	15.83	9.94×10^{-3}	(20)
25	18.32	9.18×10^{-3}	(20)
30	19.43	2.32×10^{-3}	(20)
40	5.64	1.89×10^{-3}	(21)

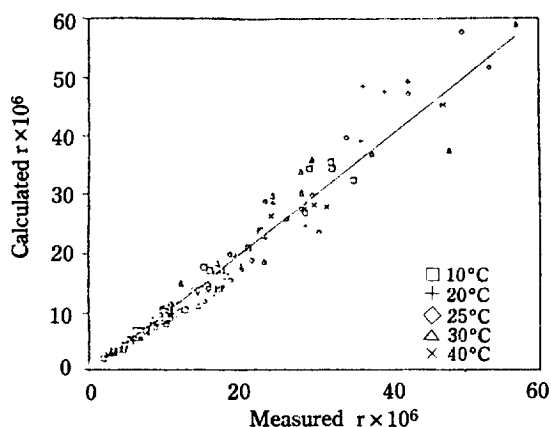


Fig. 6. Comparison of experimental reaction rate vs. calculated reaction rate.

값은 Table 2와 같다.

상기의 Model식에 의하여 구하여진 이가철 이온의 평형 상수 값은 Freier[25]의 $[\text{Fe}(\text{OH})^+][\text{OH}^-]/[\text{Fe}(\text{OH})_2]=1.2 \times 10^{-6}$ 과 상당한 차이가 있으나 이는 전해질 용액에서 행한 실험의 결과라 본다.

Fig. 6은 Model식에서 구하여진 상수값을 대입하여 계산된 값(Table 2)과 측정값에 대하여 상관관계를 도시한 것이며 2가지 Model식이 낮은 반응속도에서는 실측치와 잘 일치하지만 높은 반응속도에서는 측정치와의 오차가 큼을 보이고 있다. 이와같은 현상은 초기농도 측정법을 이용하여 얻어진 결과에 의하여 일어날 수 있는 오차라고 볼 수 있으며 본 실험범위에서 행한 실험결과와 Model식과의 평균오차는 1.48%, 오차의 표준편차는 12.12%로서 비교적 잘 일치하고 있다. 따라서 Model식에 의한 반응속도상수인 k' 와 온도와의 관

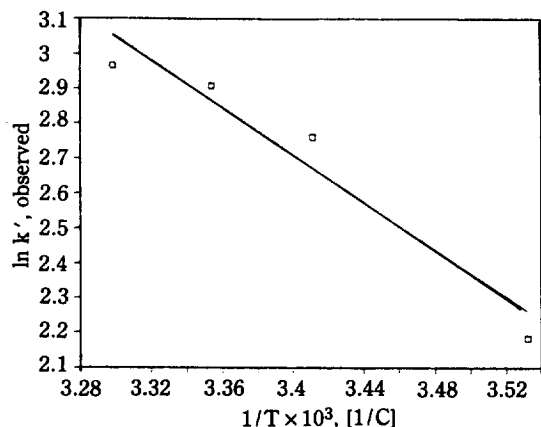


Fig. 7. Correlation of observed kinetic constant vs. reaction temperature.

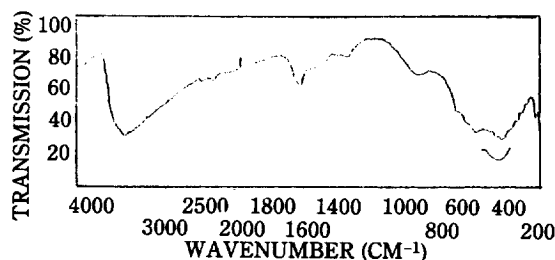


Fig. 8. I.R. absorption spectrum of the product.
(The chart was obtained by using KBr disk technique) Solid line is characteristic peak of δ -FeOOH from Misawa.

계를 Arrhenius식에서 의하여 나타내면 Fig. 7과 같고 여기에서 구한 기울기에서 얻어진 활성화 Energy는 6.8 Kcal/mole이었다.

3-3. 반응생성물

이가철 이온의 산화반응, 생성물에 대하여 Bernal 등[1]과 Misawa 등[2]은 이가철이 다만 알칼리 수용액중에서 용존산소에 의하여 산화가 일어날 경우, 무정형인 Ferric oxyhydroxide($\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$)를 거치거나, 또는 황산제일철 수용액과 반응할 경우 중간생성물인 green-rust II를 거쳐서 함수산화철 혹은 magnetite(Fe_3O_4)가 생성된다고 하였으며 이때의 생성물 조건은 알칼리와 이가철 이온의 비($R=2[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{II}]$)와 온도에 의하여 결정[9]된다고 하였다. 즉 R이 매우 크고 온도가 낮은 경우 이가철의 산화과정은 함수산화철이 생성되는 쪽으로 이동한다. 본 실험의 범위가 함수산화철이 잘 생성될 수 있는 조건이다. 산소의 공급이 억제된 용존산소에 의하여 알칼리 용액중에서 이가철의 산화는 중간생성물인 green-rust를 거쳐 갈색으로 산화가 진행됨을 관찰하였다. 산화가 완전히 일어난 반응물을 여과, 수세하여 대기중의 상온에서 건조한 후 IR분석(Fig. 8)과 X-선분석(Fig. 9)을 행한 결과 Misawa 등[2]이 주장한 Ferric oxyhydroxide

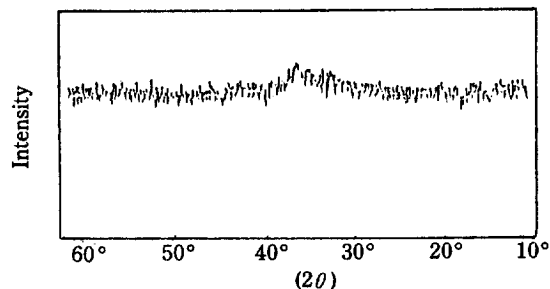


Fig. 9. X-ray diagram of the product.

(δ -FeOOH)임이 확인되었다.

4. 결 론

알칼리 용액중에서 용존산소에 의한 이가철 이온의 산화반응차수는 이가철 이온농도에 대하여 1차, 용존산소농도에 대하여 40°C에서 0.5차, 알칼리농도가 0.025 mole/l 근처에서 +차수에서 -차수로 농도가 높아짐에 따라 변하고 있다. 본 반응에 대한 model식을 반응온도 30°C 이하에서 $-d[O_2]/dt = k'[Fe^{II}][OH^-]^{1/2}[O_2]^{3/4}/(K_{FeOH^+} + [OH^-])$ 와 반응온도 40°C에서 $-d[O_2]/dt = k''[Fe^{II}][OH^-][O_2]^{1/2}/(K_{FeOH^+} + [OH^-])$ 로 나타낼 수 있으며 이 반응에 대한 활성화 Energy는 6.8 Kcal/mole이었다.

NOMENCLATURE

[]	: Concentration [mole/l]
I	: Ionic strength
k	: Reaction rate constant [(mole/l) ¹⁻ⁿ /sec]
K	: Equilibrium constant [-]
t	: Time [sec]
Z	: Valency of the ion [-]

Superscripts

α, β, γ, n	: Reaction order
T	: Total

REFERENCES

- Bernal, J.D., F.R.s., Dasgupta, D.R. and Mackey, A.L.: *Clay Miner. Bull.*, **4**, 15 (1959).
- Misawa, T., Hashimoto, K. and Shimodaria, S.: *Corrosion Science*, **14** (1974).
- Misawa, T., Kyuno, T., Suetaka, W. and Shimodaria, S.: *Corrosion Science*, **2** (1971).
- Schwertmann, U. and Taylor, R.M.: *Clays and Clay Minerals*, **20** (1972).
- ibid, **20** (1972).
- Takada, T., Akiyama, T., Yamamoto, N. and Kiyama, M.: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **46**, 6 (1968).
- Kiyama, M.: *Bull. Ins. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **47**, 6 (1969).
- Kiyama, M.: *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **47**, 7 (1974).
- 木山雅雄: "水酸化鐵(II), (III)의化學", 粉體および粉末冶金, **23**, 3(1976).
- 木山雅雄: "微粉末の濕式法による製造技術", Ceramic Data Book (Kygyo Sechin Gijutsu Kyokai), Review in Japan, (1983).
- Dirass Report 8-1: Dia Research Institute, Inc. (1985).
- McBain, J.W.: *J. Phys. Chem.*, **5**, 623 (1901).
- Lamb, A.B. and Eider, L.W.Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 137 (1931).
- Pound, J.R.: *J. Phys. Chem.*, **43**, 955 (1939).
- George, P.: *J. Chem. Soc.*, **43**, 49 (1954).
- Holluta, J. and Kolle, W.: *Das gas und Wasserfah*, **18**, 471 (1964).
- Just, G.: *J. Phys. Chem.*, **63**, 385 (1908).
- Stumm, W. and Lee, G.F.: *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 143 (1961).
- Tamura, H., Goto, K. and Nagayama, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (1976).
- Schenk, J.E. and Weber, W.J.Jr.: *J. Am. Water Workers Assoc.*, **60**, 199 (1968).
- JIS K 0102-1981 57, Fe
- Linke, F.: "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", vol. 2, 4th Ed., Am. Chem. Soc., 1229 (1965).
- Moore, J.W. and Pearson, R.G.: "Kinetics and Mechanism", 3rd Ed., John Willy & Sons (1981).
- Tsuda, A., Higuchi, B., and Kondo, Y.: *Denki Kagaku*, **46**, 5 (1978).
- Freier, R.K.: "Aqueous Solutions, Data for Inorganic and Organic Compounds", vol. 1, Walter de Gruyter, Berlin. New York (1976).