

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C01G 49/00

(45) 공고일자 1980년 12월 20일  
(11) 공고번호 특1980-0001526

(21) 출원번호	특1978-0003913	(65) 공개번호	
(22) 출원일자	1978년 12월 26일	(43) 공개일자	
(71) 출원인	이홍주 서울특별시 영등포구 당산동 5가 11-1 주정부 서울특별시 서대문구 북가좌 2동 68-49		
(72) 발명자	이홍주 서울특별시 영등포구 당산동 5가 11-1		
(74) 대리인	최박용		

**심사관 : 이돈상**

**(54) 공기 산화에 의한 제 2철염의 제법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도 1**

**명세서**

[발명의 명칭]

공기 산화에 의한 제 2철염의 제법

[도면의 간단한 설명]

본 발명의 장치 예시도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 원의 발명은 공업적으로 염화 제1철 또는 황산 제1철을 질소 산화물을 촉매로 하여 공기 산화시켜 제2철염을 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래의 공업적인 제2철염의 제조방법은 다음과 같은 것이 있었다.

(1) 산화 제2철을 염산 또는 황산에 용해하여 제조하는 방법.

(2) 염화 제1철 수용액에 염소를 통하여 염화 제2철을 제조하는 방법.

(3) 염화 제1철 또는 황산 제1철 수용액에 염산 또는 황산과 산화에 필요한 질산을 이론량보다 약간 과량을 가하고 가열하여 제2철염을 제조하는 방법 등이 알려져 있다. 그런데 제2철염류를 다량의 물에 용해하였을 때는 그 염류가 가수분해되어 콜로이드상의 수산화 제2철이 침전되는데 그 침전은 물중에 함유되어 있는 부유물이나 유해물질을 흡착하여 침전, 침강되므로 공해업소의 폐수처리에 많이 사용되는데 그와 같은 용도에 사용되는 제2철염에 제1철염이 함유되어 있을 때는 제2철염은 전기한 바와 같은 작용을 하나 제1철염은 잘 가수분해 되지 아니하므로 폐수처리된 물중에 들어 있는데 그것이 다시 공기 산화되어 제2철염으로 변하여 적갈색의 수산화 제2철이 침전되므로 다시 수질을 오염시키는 결과를 초래시키므로 폐수처리에 사용되는 제2철염에는 제1철염이 함유되어 있지 아니한 것이 좋다.

그러므로 (1)의 방법에 의하여 진기한 폐수처리에 적합한 제2철염을 제조하려면 제1철 화합물이 함유되어 있지 아니한 산화 제2철을 원료로 사용하여야 하는데 그와같은 산화 제2철은 고가이므로 그 생산원가가 많이 들고 또한 제조공정을 연속적으로 할 수 없는 등의 결점이 있으며, (2)의 방법은 고가이면서 기체 상태이고 부식성이 크며 독가스인 염소기체를 사용하므로 그 제조장치의 재질이나 구조에 많은 제한을 받고 작업시에 공해상의 여러가지 난점이 생기고 또한 제조된 염화 제2철의 생산원가가 비교적 높게 들 뿐 아니라 액중에 소량의 염소가 함유되어 있어 공해상의 문제가 있다.

(3)의 방법으로 제2철염을 제조할 때에는 약간 과량의 질산을 사용하여야 하므로 그것이 제품중에 남아 있어 제2철염의 품질을 손상시키고 아질산가스가 방출되는데 그것이 유해하여 공해상의 여러가지 문제를

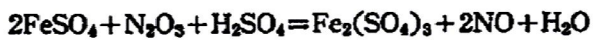
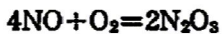
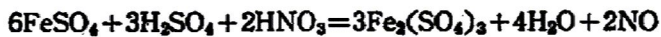
야기시킬뿐 아니라 질산이 고가이므로 생산원가도 많이 들며 또한 방출되는 아질산 가스를 회수하려면 암모니아가스를 공기산화하여 질산을 제조할때와 같이 구조가 극히 복잡한 흡수탑을 많이 설치한 장치를 순차적으로 통과시키면서 물에 흡수시켜야 하므로 그 실시가 불가능하다.

본 발명자는 폐수처리에 적합한 제2철염류 수용액을 염가로 대량생산할 수 있는 방법을 얻기 위하여 많은 실험을 실시하여 본 원의 발명을 완성하였는데 그 내용을 상세히 기술하면 다음과 같다.

출원인은 폐수처리에 적합한 제2철염류를 염가로 대량 생산할 수 있는 방법을 얻기 위하여 많은 창안과 실험을 하여 다음과 같은 사실을 발견하였다.

제1철염류 용액에 계산량보다 약간 과량의 산을 가한액에 아질산가스를 함유한 가열된 공기를 접촉시키면 70-100℃ 온도에서는 극히 단시간에 제1철염이 완전히 제2철염으로 산화되고 또한 고온의 제2철염류수용액은 질소 산화물을 거의 용해하지 아니하지만 50℃ 이하의 온도에서는 산화반응이 느리게 진행되는 반면에 질소 화합물은 제1철 염류 용액에 비교적 잘 용해되고 특히 상온에서는 그 흡수능이 줄음을 발견하였는데 더구나 액중에 제1철염류가 있을때는  $\text{FeSO}_2\text{NO}$  또는  $\text{FeCl}_2\text{NO}$ 의 화합물이 생겨 질소산화물이 잘 흡수되는데 그 화합물은 진한 흑갈색이다.

본 발명에서 제1철염이 공기산화되어 제2철염이 되는 것은 다음과 같은 화학방정식에 의하여 진행되는 것으로 인정된다.



출원인은 전기한 바와 같은 사실로 보아 제1철염을 산화질소 가스 존재하에 공기산화시키는 장치로서 예시도에 도시한 것과 같은 장치를 사용하는 것이 옳을 것으로 사려되어 그 장치로 실험한 결과 다음과 같은 작업조건이 적합함을 알았다.

(가) 취입하는 공기의 양은 이론량의 2-3배가 적당하고 최초 취입시키는 공기는 약 100℃의 가열공기를 사용하되 흡수탑 아랫부분 a부의 온도가 100-105℃가 되도록 취입공기 온도를 조절하여야 한다. (처음에는 취입공기의 예열이 필요하나 작업시 공기산화되어 제2철염이 생성되는 반응이 발열반응이므로 점차 그 예열온도를 낮추어야 한다)

(나) 흡수탑은 그 높이가 약 4m 정도가 적당하고 촉매용기에는 농질산을 넣으며 그 투입구는 흡수탑을 a,b부의 중간위치에 설치하는 것이 좋다.

흡수탑 4 내부에는 라시랑 44를 충전하여 상승하는 기체와 낙하하는 철염류용액의 접촉면적을 크게하고 그 낙하수용액의 공간속도를 5-10ml/cm<sup>2</sup>/분으로 하는 것이 좋으나, 제1철염의 공기산화 반응은 흡수탑 a,b의 간에서 거의 끝나고 수기에 낙하되는 염화제2철 수용액 중에는 질산 또는 아질산이 거의 함유되어 있지 않고 또한 제1철염도 없다.

그리고 흡수탑 b 부상에서는 약간의 공기산화가 진행됨과 동시에 산화질소 화합물이 염화제2철 수용액에 흡수되어 다시 하강되어 흡수탑의 반응대 a,b 간에서 다시 기화되어 촉매작용을 반복하고 흡수탑 C부를 흘러내리는 염화 제1철 수용액은 상승하고 고온의 기체에 의하여 예열되는데 흡수탑 상부로부터 배출되는 배기가스중에는 거의 산화질소가 함유되어 있지 아니함을 알았다.

이에 본 발명의 실시예를 기술하면 다음과 같다.

#### [실시예 1]

(염화제2철의 제법)

원료조 6에 650 중량부의 물에 염화제1철 약 200중량부(무수물)와 35%와 염산 165중량부의 비율로 배합한 용액을 넣고 촉매용기 5에 농질산을 충전후 송입공기를 열교환기 1을 통과시켜 약 100℃로 가열하여 흡수탑 4의 a부로 취입하면서 원료조 6의 밸브 61을 개방하여 샤워 62로부터 염화제1철 수용액을 공간속도 5-10ml/cm<sup>2</sup>/분이 되도록 분사 유입시켜 수기 2에 염화 제1철 수용액이 낙하하기 시작할때 촉매용기 5의 밸브 51를 열어 흡수탑 a,b 간의 염화철 수용액의 약 3중량%정도의 농질산을 유입시켜 염화제1철을 산화시키는데 흡수탑 b부와 온도가 약 70℃ 이상이 되면 취입공기의 예열 온도를 점차 낮추어 그 부분의 온도가 약 70℃가 되도록 조절하면서 산화조작을 계속시키는데 처음 약 5분간 수기 2에 낙하되는 염화제2철은 수기하부 밸브 21를 열어 배출시키고(조작처음에는 공기 산화조건이 충분히 갖추어져 있지 아니하여 제2철 수용액중에 소량의 염화제1철이 함유되어 있으므로) 다음 밸브 21를 밀폐하여 염화제2철 용액이 제품수기 3으로 넘어 흐르도록 한다.

상기 조작중에 같은 조건하에서 흡수탑 b부의 온도가 하강될때에는 흡수탑 a,b 간의 산화질소 함량이 적절량 이하가 되므로 일어나는 현상이므로 촉매조 5의 밸브 51를 열어 질산을 보충하여야 한다.

#### [실시예 2]

(황산제2철의 제법)

원료조 6에 790중량부의 물에 황산 제1철 약 200중량부(무수물) 및 농황산 80 중량부의 비율로 배합한 용액을 넣고 촉매용기 5에 농질산을 충전후 송입공기를 열교환기를 통과시켜 약 100℃로 가열하여 흡수탑 4의 a부로부터 취입하면서 이하 실시예 1과 같은 조작법에 의하여 황산제1철을 황산제2철 용액으로 제조한다.

이상에서와 같이 본 발명의 공기산화에 의한 제2철염의 제법에서는 산화촉매인 질소 산화물이 배기가스 중에 극히 미량으로 함유되어 있어 유해가스의 배출에 의한 공해문제가 없고 제품중에는 산화질소 화합물이나 제1철염류가 거의 함유되어 있지 않아 폐수처리에 적합한 제2철염류용액을 얻을 수 있으며 촉매로 사용하는 질산이 극히 소량으로 소모되고 연속적으로 계속 작업할 수 있어 생산능률이 높으며, 또한 시설이 비교적 간단하므로 본 원의 발명은 극히 저렴한 가격으로 폐수처리에 적합한 양질의 제2철염을 능률적으로 생산할 수 있는 등의 작용효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

본문에 상술한 바와 같이 제1철염을 질산으로 산화시켜 제2철염을 제조함에 있어서 예시도에 도시한 바와 같은 장치의 탑 4의 상부로부터 원료 제1철염류용액에 산을 배합한 용액을 공간속도 5-10m<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/분으로 유입시켜 공기산화되되, 공기 송입량을 이론량의 2-3배되게 하고 흡수탑 a, b 간의 산화질소함량이 원료액의 약 3중량%의 질산량이 되게 하며 흡수탑 b부의 온도가 약 70℃가 되게 조절하여 제조함을 특징으로 하는 공기산화에 의한 제2철염의 제법.

도면

도면1

