

마그네시아 製造에 關한 研究 간수, 海水로 부터 水酸化마그네슘 製造

國立工業研究所

孟 中 在 · 張 仁 順

(1965. 1. 21 受理)

Studies on Magnesia Production.

Production of Magnesium Hydroxide from Bittern and Sea Water.

by

Jung Jae Maeng and In Soon Chang

National Industrial Research Institute, Seoul

(Received Jan. 21, 1965)

Abstract

One of the difficult and time consuming problems in the production of magnesia from sea water is a settling rate of magnesium hydroxide. In this experiments, authors attempted to accelerate its settling rate by addition of various sedimenting agents as C. M. C., Separan and Starch, and sought for optimum calcination temperature for domestic dolomite, as alkali source, mole ratio of dolomite milk to bittern.

It is observed through experiments that the small amounts of sedimenting agents, C. M. C., Separan, Starch, 20 mg/l, 40 mg/l, 400 mg/l, respectively increase the settling rate of magnesium hydroxide by 8 times or more.

The following conditions resulted in good yield of magnesium hydroxide from sea water with relatively tolerable calcium oxide contaminated for the magnesium clinker.

Calcinating temperature, 1,100~1,200°C, mole ratio of 10% dolomite milk to magnesium salts in sea water or bittern, 1.2 : 1.

1. 緒 言

窯業, 製鐵, 製鋼工業에서 必須不可缺한 鹽基性高溫耐火物 主原料인 酸化마그네슘은 마그네사이트(magnecite)等 습마그네슘鐵이 貴한 여러나라에서는 Chesny氏¹⁾의 研究以來, 海水, 간수, 함수中的 可溶性 마그네슘鹽을 原料로 水酸化마그네슘을 沈澱, 製造한다. 上記方法으로 生成된 水酸化마그네슘은 沈降速度가 至極히 느리기 때문에 可溶性鹽의 洗滌, 除去 및 濾過操作이 實際로 큰 難點中的 하나였다.

石灰乳 또는 白雲石乳를 알칼리源으로 海水, 간수中的 마그네슘鹽을 水酸化마그네슘으로 生成, 沈降시키는 過程에서 칼슘의 難溶性 沈澱物이 共沈하는 原因中的 하나인 海水中的 重碳酸鹽²⁾, 黃酸鹽³⁾의 影響 및 除去方法²⁾, 石灰石^{9,10)}, 白雲石의 煨燒溫度等에 關하여는 이미 많은 研究가 알려져 있으며, 沈澱物 沈降性的 改善을 追求한 研究로는 gelatin⁴⁾, starch 등의 添加에 關한 研究, 白崎氏^{6,7,8)}의 媒晶 ion 添加效果, 水酸化마그네슘 核種⁵⁾ 添加等, 研究結果가 一部 알려져 있다.

著자들은 遊休資源인 白雲石을 煨燒, 消化해서 만든 白雲石乳를 알칼리源으로, 海水, 간수中の 마그네슘鹽으로부터 水酸化마그네슘을 製造하고, 沈降速度의 促進을 主目的으로 凝集劑의 使用效果에 關한 實驗과 이에 附隨되는 白雲石의 最高煨燒溫度, 消化條件, 白雲石乳의 添加比率, 生成된 水酸化마그네슘의 洗滌等에 關하여 檢討하였다.

2. 試料

2.1. 試料

2.1.1 간수 및 海水

本實驗에 供試된 간수는 仁川地方의 製鹽試驗場產이다. 比重은 31°Bé (s.g. 1.274), 外觀은 얇은 黃褐色을 띠었다. 海水는 試藥, 一般化工藥品으로 海水의 組成과 近似하게 調劑한 調劑海水를 시료로 使用하였다. 간수 및 調劑海水의 化學的 組成은 Table 1 및 2와 같다.

Table 1 Chemical composition of bittern.

Constituents	g/l
MgO	83.76
SO ₄ ⁻	62.88
Cl ⁻	192.95
K ⁻	9.38
Na ⁺⁺	51.46

Table 2 Chemical composition of synthesized sea water.

Constituents	g/l	Constituents	g/l
NaCl	27.319	B ₂ O ₃	0.029
MgCl ₂	4.176	SiO ₂	0.508
MgSO ₄	1.668	R ₂ O ₃	0.022
MgBr ₂	0.076	Ca(HCO ₃) ₂	0.178
CaSO ₄	1.268	K ₂ SO ₄	0.869

2.1.2 白雲石

白雲石은 京畿道 富川郡產, 灰白色이다. 塊狀의 白雲石을 jaw crusher와 ball mill로 粉碎하고 100 mesh를 完全히 通過한 粉末白雲石을 使用하였다. 粉末白雲石의 化學的 組成은 Table 3과 같다.

Table 3 Chemical composition of dolomite.

Constituents	%	Constituents	%
Ig. loss	43.21	Fe ₂ O ₃	1.54
MgO	18.82	Al ₂ O ₃	0.84
CaO	30.40	SiO ₂	3.75

2.1.3 分析方法

供試料中の 마그네슘과 칼슘은 EDTA法, Cl⁻는 Mohr氏法, SO₄⁻는 BaCl₂溶液을 添加하여 生成, 沈

澱된 BaSO₄를 熟成, 濾別하고, M/100 EDTA 規定溶液, 一定過量을 加하고, ammoniacal alkali性으로 液性を 維持, 加熱, 溶解시킨 다음, M/100 MgCl₂ 規定溶液으로 逆滴定하는 間接法⁽²⁾, 칼슘은 sodium tetraphenyl borate에 依한 重量法⁽¹⁾으로 各各을 定量하였다. SiO₂, Al₂O₃는 一般 重量法, Fe₂O₃는 光電光度計로 測定하였다.

3. 實驗方法

200 mesh 通過한 白雲石 1g을 正確히 熔融 silica도 가니에 秤取하고, 英國 Stanton社製 熱天秤을 使用하여 溫度가 上昇함에 따르는 分解生成 gas의 逸失로 말미암은 試料의 減量을 測定하였다. 各溫度에서의 白雲石 煨燒物 20g을 迅速, 正確하게 秤取, Dewar氏 甕中에 一定溫度의 물 180 ml.에 投入하고 消化될 때 發生되는 消化熱로 因한 溫度上昇^(9,10)을 Beckman補正溫度計로 測定, 消化性이 가장 좋은 白雲石의 煨燒溫度를 追求하였다. 最適溫度에서의 白雲石 煨燒物을 消化시켜 10% 白雲石乳를 調劑하고, 一定量을 간수, 海水中的 마그네슘 含量에 對한 當量比 10:1부터 1.8:1 되게 添加, 反應시켜 生成된 水酸化마그네슘을 洗滌, 濾別하고, 沈澱物과 濾液中的 마그네슘, 칼슘을 定量하고, 水酸化마그네슘의 純度와 收率을 算出하였다.

간수, 海水中에 C.M.C., Separan, Starch 등의 凝集 沈降助劑를 一定量씩 미리 加한 다음 白雲石乳를 添加하여 反應을 完結시키고, 容量 250 ml., 높이 270 mm의 mess cylinder에 옮겨 重力에 依한 水酸化마그네슘의 沈降速度를 測定하고, 沈降된 水酸化마그네슘은 上澄液을 傾斜, 洗滌, 濾別하고, 같은 方法으로 數回 洗滌하였다.

4. 實驗結果와 考察

4.1. 白雲石의 煨燒溫度

Fig. 1은 熱天秤의 加熱速度를 5°C/min.로 調節하고 粉末白雲石의 重量減少를 溫度에 따라서 plot한 것이다. 溫度가 上昇하면 白雲石은 徐徐히 分解하고, 975°C에서 分解生成 gas의 逸失은 試料重量의 43.1%, 975°C ~ 1,200°C에서는 43.2%였다.

900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,300°C.에서 充分히 白雲石을 煨燒하고, 煨燒物을 물에 消化시킬 때의 消化熱로 因한 溫度上昇을 投下한 때로부터 經過한 時間에 對해서 plot한 結果는 Fig. 2이다.

900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C에서의 煨燒物을 消化시킬 때 上昇한 最高溫度는 各各 3.33°C, 7.65°C, 12.55°C, 14.15°C였다. 白雲石은 375°C 以上の 溫度에서 煨燒하면 碳酸鹽은 거의 完全히 分解, 各成分의 酸化物로 轉換한다. 煨燒物을 물에 消化시킬 때

消化성이 좋은 白雲石의 煨燒溫度는 Fig. 2에 依하면 1,100~1,200°C가 좋다. 上記 各各의 溫度에서의 煨燒物을 消化시켜 만든 10% 白雲石乳를 간수 一定量에 對해서 化學當量 mol比로 1.2:1의 比率로 添加하고, 反應이 完結한 다음, 生成된 水酸化마그네슘을 充分히

洗滌, 濾過, 乾燥, 1,000°C에서 灼熱하고 分析하여 본 結果는 Table 4와 같다.

Table 4 Impurities in magnesia and calcination temperature of dolomite.

Cal. temp.	900°C	1,000°C	1,100°C	1,200°C
SiO ₂ , %	1.21	1.30	1.31	1.20
R ₂ O ₃ , %	4.39	5.65	5.72	5.73
CaO, %	4.90	1.22	1.23	1.22
MgO, %	89.36	91.82	91.64	92.01

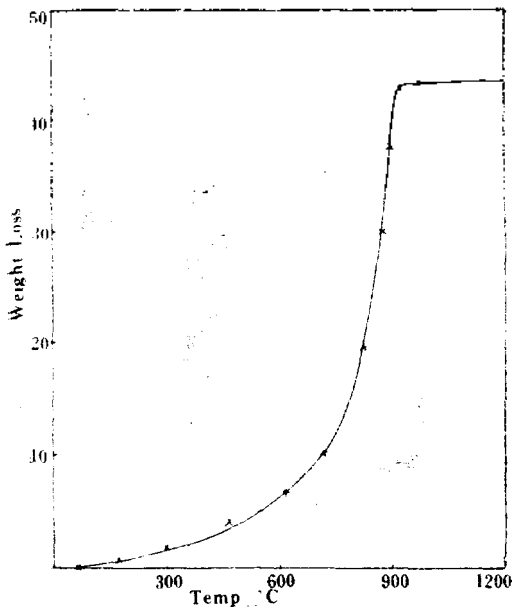


Fig. 1 Weight loss of dolomite on temperature rise by the thermal balance.

900°C에서 煨燒, 調劑한 白雲石乳를 加해서 生成된 水酸化마그네슘중의 酸化칼슘 共沈物은 4.9%였으나, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C에서의 煨燒物로 부터의 酸化칼슘共沈物은 1.2% 以下로 減少하였다.

4.2. 白雲石乳, 간수의 添加當量化

白雲石을 1,100~1,200°C에서 煨燒하여 調劑한 10% 白雲石乳와 간수중의 마그네슘鹽과의 化學當量比率에 關한 實驗結果는 Fig. 3과 같다.

化學當量比率이 1.0:1부터 1.2:1까지는 마그네슘의 收率은 96~97%, 칼슘鹽은 檢出할 수 있을 程度의 含量에 不過하였다. 1.8:1에서는 水酸化마그네슘의 收率은 거의 100%로 接近하는 反面, 不純物인 酸化칼슘은

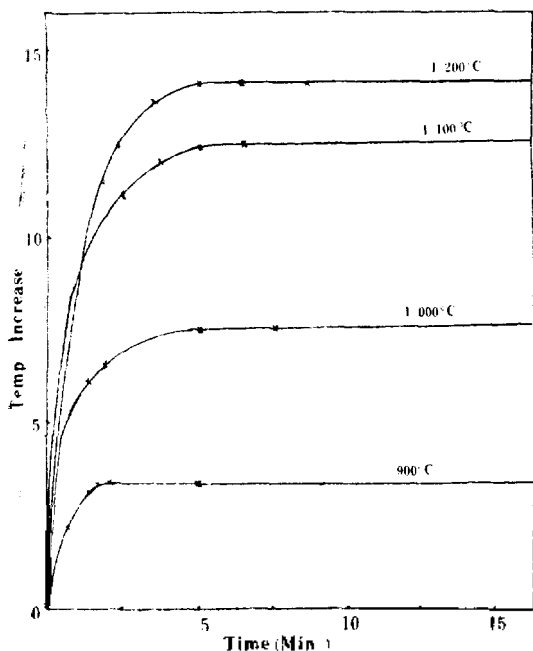


Fig. 2 Temp. increase on slaking of calcined dolomite.

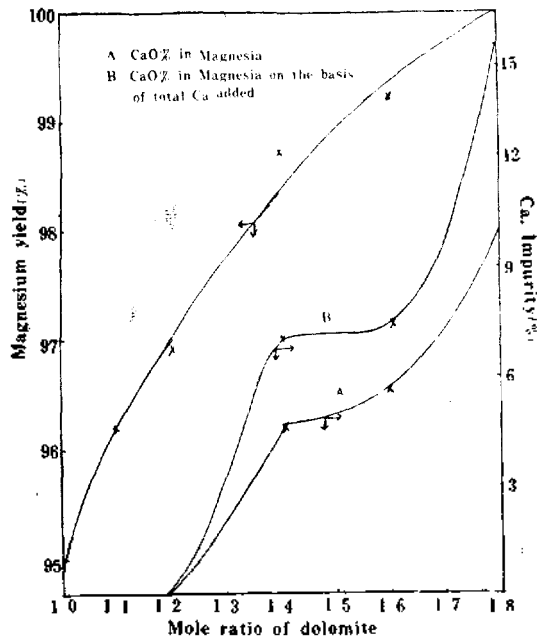


Fig. 3 Ratio of dolomite milk to bittern, magnesium yield and calcium impurity.

10.05%, 即 添加한 全白雲石乳에 含有된 矽酸中的 15.39%가 水酸化마그네슘과 함께 共沈하였다.

4.3. 水酸化마그네슘의 沈降速度

海水 225 ml., 水酸化마그네슘의 沈降劑로 C. M. C. (carboxymethyl cellulose), Separan (acrylamide, acryl acid-acryl acid 나트륨의 共重合體), Starch 를 물에 녹인 各各의 水溶液 一定量씩을 添加한 3 試料에 10% 白雲石乳 25 ml.씩을 加한 것을 250 ml. mess cylinder 에 옮겨 時間에 따르는 水酸化마그네슘의 沈降 速度를 測定하였다. Fig. 4 는 C. M. C. 10 mg/250 ml., Separan 20 mg/250 ml., Starch, 200 mg/250 ml., 의 濃度가 되게 各各을 添加하였을때 水酸化마그네슘의 沈降速度이다.

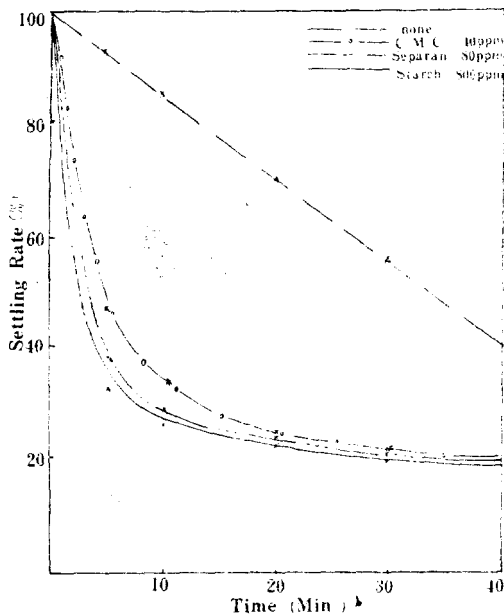


Fig. 4 Settling rate of Mg(OH)₂ on addition of various sedimenting agents.

沈降劑를 加하지 않은 海水로부터의 水酸化마그네슘은 40分後에 約 50% 沈降하였으나 沈降劑를 使用한 것은 40~50% 沈降하는데 5分이면 充分하였다. Fig. 5 는 上澄液을 傾斜, 除去하고 沈降劑를 같은 濃度되게 添加하였을 때의 沈降速度다.

Fig. 6 은 沈降劑의 濃度를 Fig. 4 의 半, 即 C. M. C. 5 mg/250 ml., Separan 10 mg/250 ml., Starch 100 mg/250 ml., 를 添加하였을때의 結果이고 Fig. 7 은 같은 濃度되게 沈降劑를 加하고 傾斜, 洗滌할 때의 沈降速度이다.

Fig. 8 은 Separan 의 濃度를 0.5~250 mg/250 ml., Fig. 9 는 C. M. C 를 5~500 mg/250 ml., 되게 添加하였을 때, 水酸化마그네슘의 沈降速度를 測定한 結果다.

Separan 은 添加濃度가 클 수록 沈降速度는 조금씩 增加하는 反面, C. M. C. 는 20 ml./l. 일때 沈降速度가 가장 크고, 濃度가 增加함에 따라 오히려 減少하였다. 이와같은 現象은 粘度가 增加하여 影響⁴⁾을 미치는 가

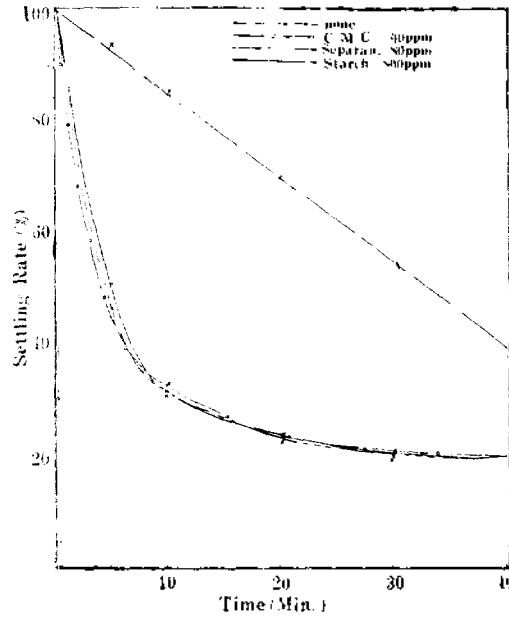


Fig. 5 Settling rate of Mg(OH)₂ on addition of various sedimenting agents in washing procedures.

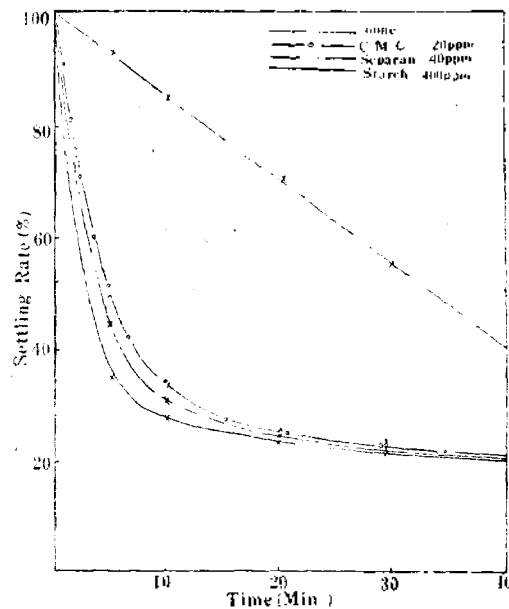


Fig. 6 Settling rate of Mg(OH)₂ on addition of various sedimenting agents with smaller amounts.

따이라 생각된다. 沈降助劑를 添加하여 沈澱된 水酸化 마그네슘을 充分히 洗滌하고 乾燥, 灼熱, 分析結果는

Table 5 와 같다.

沈澱된 水酸化마그네슘은 上澄液을 傾斜, 除去하고, 4回 洗滌한 다음에 水酸化마그네슘 沈澱物中の 可溶性 칼슘鹽은 酸化物로 1%以下로 減少하였다.

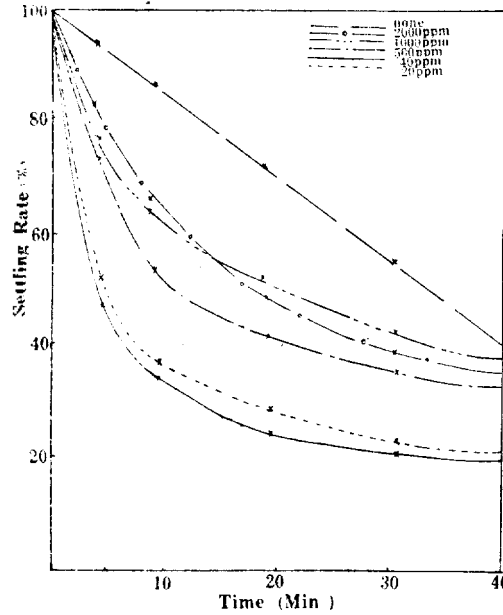
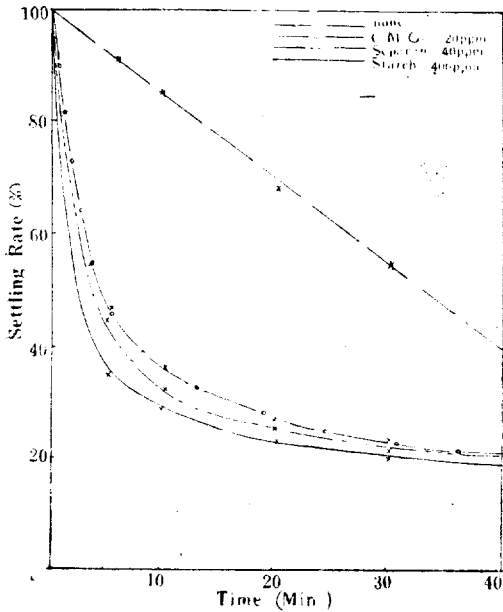


Fig. 7 Settling rate of $Mg(OH)_2$ on addition of various sedimenting agents with smaller amounts in washing procedures.

Fig. 9 Settling rate of $Mg(OH)_2$ on addition of various concentration of C. M. C.

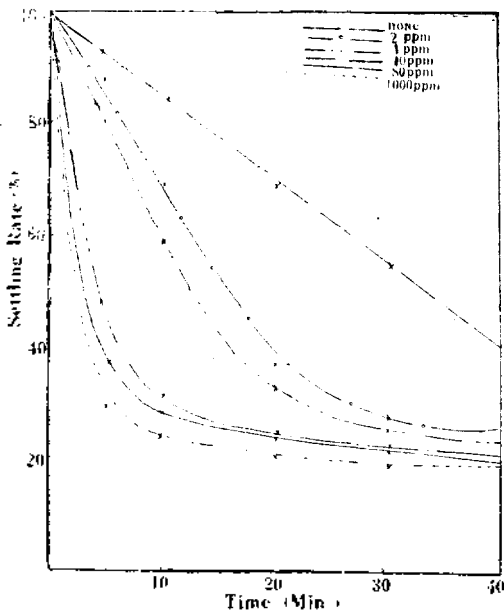


Fig. 8 Settling rate of $Mg(OH)_2$ on addition of various concentration of Separan.

Table 5 Chemical composition of $Mg(OH)_2$ settled with sedimenting agents after ignition.

Sed. agents added	Constituents			
	None	Separan	C. M. C.	Starch
SiO_2 , %	1.89	2.11	2.28	2.53
R_2O_3 , %	4.28	3.98	3.67	3.33
CaO , %	3.48	3.92	4.64	4.13
MgO , %	90.69	90.25	90.16	89.92

總 括

京畿道 富川郡産 白雲石을 煏燒, 消化하여 만든 白雲石乳와 간수, 海水中の 마그네슘鹽을 原料로 마그네시아 크렁카용 水酸化마그네슘을 製造할 때 白雲石은 925°C 에서 거의 完全히 分解되나, 消化性を 考慮하면 煏燒溫度는 1,100~1,200°C, 간수, 海水中の 마그네슘鹽에 對한 白雲石乳의 mole比는 1.0 : 1~1.2 : 1 이 適當하였다.

沈降助劑는 C. M. C., Separan, Starch 등이 좋으며 各各, 20 mg/l, 40 mg/l, 400 mg/l 의 낮은 濃度로 添加

하여도 沈降速度는 顯著하게 增加하였다.

生成, 沈降된 水酸化마그네슘은 4回以上 傾斜法으로 洗滌하는 것이 좋으며 上記條件에서 마그네슘의 收率 97%以上, 不純物인 酸化칼슘의 含量은 5%以下로 抑制할 수 있었다.

끝으로 實驗을 하신 吳潤鍾氏에게 謝意를 表합니다.

引 用 文 獻

- 1) Chesny, H. H., *Ind. Eng. Chem.* **28**, 383 (1936)
- 2) 中富, *Kyogyo Kagaku Zasshi* **62**, (2), 176 (1959)
- 3) 中富, *ibid.*, **62**, (4), 503 (1959)
- 4) 中富, *ibid.*, **62**, (4), 505 (1959)
- 5) 日根, 吉澤, 岡田, *ibid.*, **62**, (6), 773 (1959)
- 6) 白崎, *Denki Kagaku* **29**, (8), 551 (1961)
- 7) 白崎, *ibid.*, **29**, (8), 557 (1961)
- 8) 白崎, *ibid.*, **29**, (12), 846 (1961)
- 9) 田川, 須藤, *Kyogyo Kagaku Zasshi* **61**, 949 (1958)
- 10) 田川, 須藤, *ibid.*, **64**, 1751 (1961)
- 11) Engelbrecht, R. M., and Miloy, F. A., *Anal. Chem.* **28**, 1772 (1956)
- 12) 向井, 後藤, *Japan Analyst* **6**, 732 (1957)