

酸 浸 出 Mg 廢 液 으 로 부 터 水 熱 法 에 의 한 Mg-Ferrite 粉 末 回 收

金英順 · 尹奇石 · 安燦榮 · 李鍾賢 · 元昌煥

忠南大學交 急速凝固新素材研究所

Recovery of Mg-Ferrite Powder from Acid Leaching Mg Waste by Hydrothermal Method

Young Sun Kim, Ki Seok Yun, Chan Young An,
Jong Hyun Lee and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials,
Chungnam National University, Daejeon 305-764

요 약

본 논문은 SHS(Self propagating High-temperature Synthesis)법을 이용하여 WO_3/Mg 계로부터 W를 제련시 산침출로 인하여 발생 하는 Mg폐액으로부터 Mg-ferrite분말을 회수하는 방법에 대한 것으로, 습식법 중에서 단분산성 구형 초미립자들을 하소 공정없이 직접 제조 가능하다는 장점을 가진 수열합성법을 이용하여 Mg-ferrite분말을 회수하는 것을 중심 내용으로 하고 있다. 산침출 Mg 폐액으로부터 수열법에 의한 Mg-Ferrite 분말 회수시 폐용액의 pH와 pH조절제는 분말의 특성에 크게 영향을 주었다. 분말회수의 최적조건은 $Fe^{2+} : Mg^{2+}$ 몰비가 2:1, 반응온도가 200°C, 반응시간이 1시간, pH=12, 산소분압이 2000 psi 였고, 이때 제조된 분말은 단 분산성, 균일한 입도분포를 가진 구형입자이었다.

ABSTRACT

The Mg-ferrite powders were recovered from acid leaching Mg waste by hydrothermal method. Recovering conditions of Mg-Ferrite were investigated in this system and the powders prepared were characterized, using X-ray analysis, chemical analysis, SEM, TEM, and VSM. In this study, pH of solution and the kind of neutralizer were important factors on the characteristics of the product. The optimum condition of recovering Mg-Ferrite was the mole ratio of $Fe^{2+} : Mg^{2+}=2:1$, reaction temperature : 200°C, reaction time.1hr, at pH=12, and O_2 partial pressure of 2000 psi. And the powders recovered have a monodispersed and spherelike shapes with the narrow size distribution.

1. 서 론

무선통신 기술은 이동통신 및 군사용 레이더 등 민·군 수용으로 날로 그 비중이 증대되고 있는 실정이므로 통신 기기의 핵심부품인 안테나 소재의 합성은 무엇보다 선행되어야 하는 과제이다. 레이더의 경우 종래의 기계적인 회전식 안테나의 한계를 극복한 phased array antenna의 개발로 인하여 관심이 되는 소자인 phase shifter용으로 좀더 고성능도의 소재가 요구되게 되었다.¹⁻³⁾ phase shifter는 저손실, 고속의 switching, 소형, 양호한 온도특성, 우수한 복소유전율 특성 등 까다로운 요구조건을 충족시켜야 하기 때문에

현재 실용화된 phase shifter에는 Mg, Mn, Fe, O_4 가 이용되고 있다.⁴⁾ 연자성 분체들을 제조하기 위해 일반적으로 적용되었던 방법은 금속 산화물, 금속 수산화물 등의 금속 화합물을 목적 분말의 성분조성에 맞추어 혼합하여 하소후 분쇄하는 고상반응법이다. 그러나 이 방법은 불필요에 의한 혼합, 분쇄 과정에서 각각의 성분화합물에 대한 최적 분쇄 시간이 달라 입도 분포가 넓어지고 전체적인 조성이 불균일하게 되는 등 분말의 특성이 좋지 않다. 또한 불필요 대체의 마모에 의한 불순물이 혼입되어 소결시에 불균일 입자 성장이 일어나 물리 화학적 성질에 해로운 영향을 미치게 된다. 따라서 이와 같은 고상반응법의 단점을 보완하기 위해

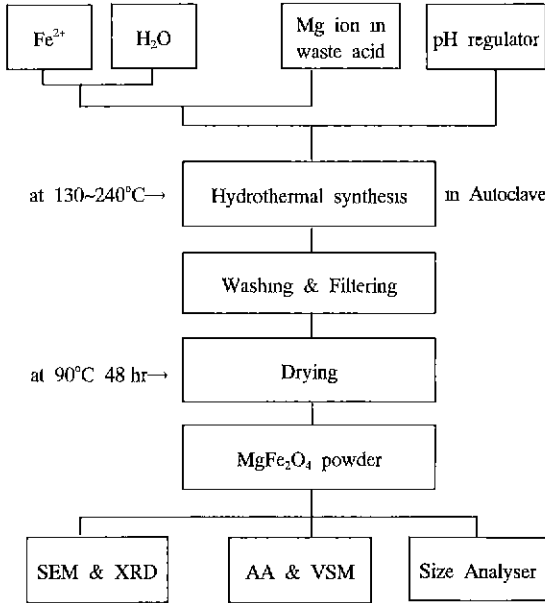


Fig. 1. Flowchart of Hydrothermal synthesis for $MgFe_2O_4$ powder.

습식법에 의한 분말 합성법이 연구되고 있다. 습식법은 일반적으로 화학적 측면에서 고순도화, 화학조성의 균질화, 그리고 물리적 측면에서는 입자의 미세화 및 입도분포의 균일화를 도모할 수 있다는 장점 때문에 이의 개발이 중점적으로 진행되고 있다. 지금까지 널리 적용되고 있는 습식법에는 공침법,⁵⁾ 알콕사이드법,⁶⁾ 수열법⁷⁾ 등이 있으며, 이 들중 공침법과 알콕사이드법은 불순물의 오염을 유발시키는 밀링단계와 하소 단계를 필히 거쳐야 하므로 공정이 복잡하며 원료의 가격이 비싸다는 불리한 점이 있는 반면, 수열합성법은 단분산성 구형 초미립자들을 하소공정없이 직접 제조 가능하다는 장점 때문에 매우 매력적이라 볼 수 있다. 따라서 본 연구는 SHS법으로 W제련시 발생하는 산철출로 인해 Mg페액으로부터 Mg를 회수하기 위하여 수열합성법에 의한 Mg-Ferrite합성에 관한 기초적 연구를 수행하였다. 이때, 반응온도, 반응시간 및 반응물의 양과 pH값의 변화 등의 합성변수에 따른 분말의 입형 및 자기적 특성을 조사하였다

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료들은 일본 순정화학 주식회사의 1급 시약이었고 Mg^{2+} 용액은 자전연소고온법으로 WO_3/Mg 계로부터 텅스텐 분말을 제조할 때 MgO 의 산침출시

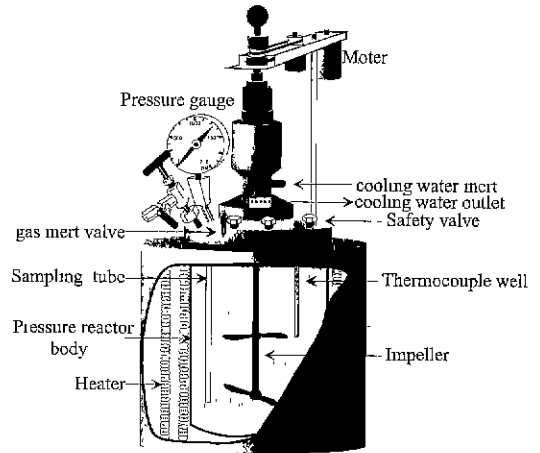


Fig. 2. Schematic diagram of pressure reactor.

발생되는 폐액을 사용하였다. 실험방법은 Fig. 1과 같이 적절한 출발원료를 일정몰비로 혼합한 후 KOH 를 첨가하여 수산염 형태로 침전을 시켰으며 pH meter로 최종 pH를 측정하였다. 이때 얻어진 공침물을 Fig. 2에 도시한 압력반응용기(1 l용)에 장입후 $100\sim 200^\circ C$ 의 온도에서 수열반응시켰다. 한편 반응시간이 경과함에 따라 생성물의 특성을 관찰하기 위하여 일정시간마다 sampling valve를 통해 시료를 채취하였으며 반응종료후 잔류 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} 등을 제거하기 위해 열수로 충분히 수세하였고 분말의 응집을 막기 위해 수세 최종단계에는 methyl alcohol을 첨가하여 초음파 세척기로 분산시킨후 여과시켜 산화방지를 위하여 $50^\circ C$ 의 진공건조로 내에서 24시간 건조시켰다. 합성된 분말의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절분석기를 사용하였고, 분말의 형상관찰에는 주사전자현미경을, 포화자화는 시료동전형 자력계를, 평균입도 측정에는 Autosizer II를, 합성된 분말의 화학분석에는 A.A.를 각각 이용하였다. 포화자화 및 잔류자속밀도 측정시에는 합성된 분말상태의 시료를 $0.1 g$ 칭량하여 셀룰로오스 캡슐에 장입후 탈지면으로 밀폐하여 $8kOe$ 의 자장을 인가하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

적절한 출발원료의 선택을 위해 황산염, 수산염, 질산염, 염화물 등을 사용했고 이때 반응조건과 최종산물에 대한 X-선 회절분석 결과가 Table 1 및 Fig. 3에 도시되었다. 이들 결과로부터 2가 철염을 사용할 경우 $MgFe_2O_4$ 의 결정구조인

Table 1. Final products synthesized by hydrothermal process.
(pH regulator : KOH, reaction temperature : 200°C.
reaction time : 1 hr, mole ratio 2:1)

Precursor		pH	Products	Saturation Mag. (emu/g)
FeCl ₃	MgCl ₂	10	α-Fe ₂ O ₃	0
		11		
		13.7		
Fe(NO ₃) ₃	"	8	α-Fe ₂ O ₃	0
		10		
Fe(OH) ₃	"	13.7	α-Fe ₂ O ₃	0
		14		
FeCl ₂ · 6H ₂ O	"	8	Mg _x Fe _{3-x} O ₄	70.200
FeSO ₄ · 7H ₂ O	"	8	Mg _x Fe _{3-x} O ₄	74.000

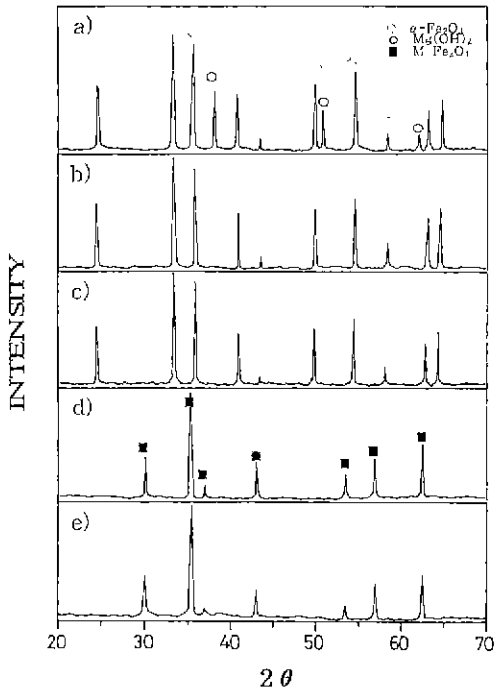


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the product with various precursor by hydrothermal process (mole ratio=2:1, pH=12).
(a) Fe(OH)₃, (b) FeCl₂ · 6H₂O, (c) Fe(NO₃)₃ · 6H₂O, (d) FeCl₂ · 6H₂O, (e) FeSO₄ · 7H₂O

spinel형 회절 pattern을 나타내 Mg-ferrite의 합성 가능성을 보였으나, 3가 철염을 사용할 경우 식(1)과 같이 상자성체인 α-Fe₂O₃가 형성되어 안정한 spinel상을 얻기 어려웠다.

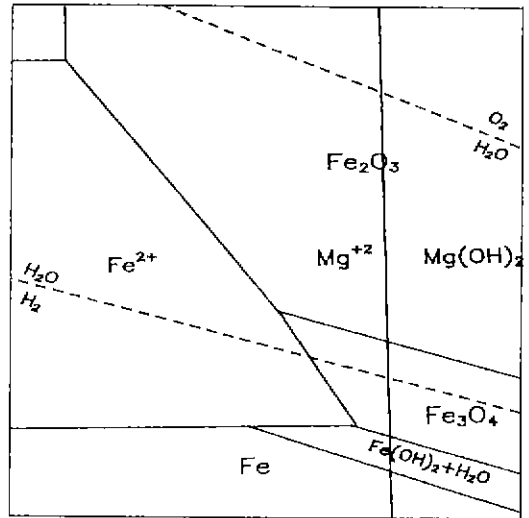
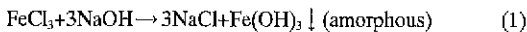
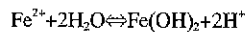
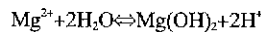


Fig. 4. Pourbaix diagram for iron & magnesium in pure water at 25°C.

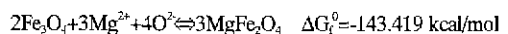
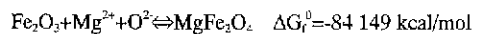
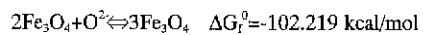
amorphous Fe(OH)₃ (active) — FeO(OH) : 상온 안정상, 130°C 이상이면 α-Fe₂O₃
— amorphous Fe(OH)₃ (inactive)
— α-Fe₂O₃

따라서 본 실험에서는 출발원료로 황산철(II)을 사용하여 수열합성을 시도하였다. 이때 주 반응은 아래의 식 (2)과 같이 먼저 가수분해 과정을 거쳐 Mg(OH)₂와 Fe(OH)₂를 형성한 후 침전반응에 의해 MgFe₂O₄분말이 생성되는 것으로 사료된다 즉 생성된 Fe(OH)₂는 H₂O내의 O₂이온과 반응해 산화가 진행되면서 Fe₃O₄를 형성하며 충분한 O²⁻의 공급이 있을 때 Fe₂O₃로 변태를 하게 된다. 이때 Fig. 4에서와 같이 이들 두 상의 평형선에서 Mg(OH)₂의 용해도를 높여주면 MgFe₂O₄의 형성이 가능해진다. 따라서, 식(3)에 반응에 참여하는 각 이온들의 형성과정과 최종적으로 MgFe₂O₄가 합성되는 현상을 단계적으로 보여준다.

Hydrolysis of metal ions in Alkaline medium (2)



Precipitation of Mg-ferrite (3)



이 반응에 있어서, 침전제의 영향은 매우 중요하다. Fig

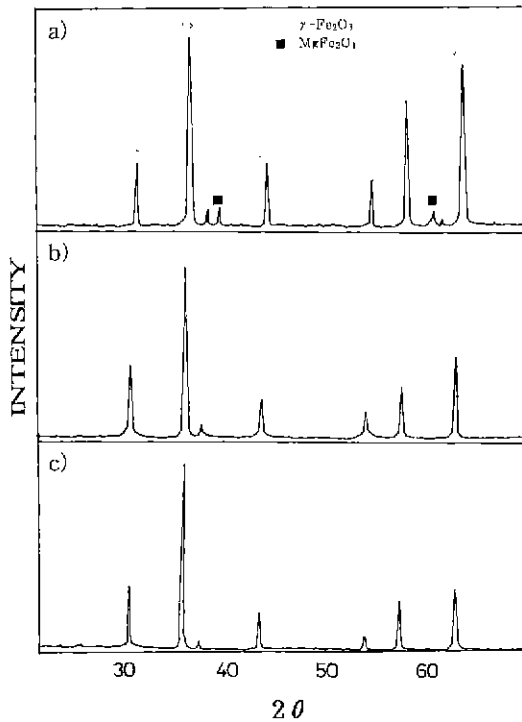


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the product at various pH regulator by hydrothermal process ($Fe^{2+} : Mg^{2+}=2:1$, pH=12). (a) NaOH, (b) KOH, (c) NH_4OH

5에서와 같이 pH조절제로서 NaOH를 사용한 경우 $\gamma-Fe_2O_3$ 등의 잡상들이 존재함으로 순수한 Mg-ferrite 단일상을 얻을 수 없었으며, 또한 최종 산물에 Na이 잔존하여 자기적 성질을 크게 저하시킨다는 보고⁹⁾가 있었고, KOH 나 NH_4OH 를 사용한 경우는 spinel 단일상을 얻을 수 있었으나, NH_4OH 는 액상이기 때문에 반응물과 잘 섞이는 장점은 있으나, 높은 알칼리쪽으로 조절하기 위해서는 많은 양이 필요하므로 반응용기의 용량을 초과하여 반응물의 양을 조절하기 어려운 단점이 있으며, 생성물의 분말이 단단하게 응고하여 분말분쇄의 어려움이 있고 침전제 수용액의 악취가 심하다는 단

Table 2. Final products with various pH regulator (reaction temperature : 200°C, reaction time : 1 hr, pH : 10)

Precursor		Concentration (mol)		pH regulator	Products	Saturation Mag.(emu/g)
Fe^{2+}	Mg^{2+}	2	1	NH_4OH	$Mg_xFe_{3-x}O_4$	78.125
				KOH	$Mg_2Fe_3O_8$	50 600
				NaOH	$Fe_3O_4 + \gamma-Fe_2O_3 + (MgFe_2O_4)$	75.000

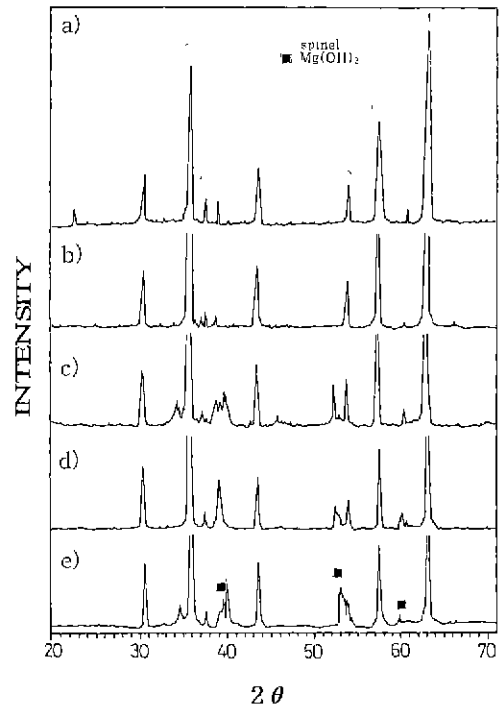


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the product with various precursor by hydrothermal process (mole ratio=2:1, reaction time 1 hr, reaction temperature 200°C). (a) pH=8, (b) pH=10, (c) pH=11.1, (d) pH=12, (e) pH=13.1

점이 이미 보고¹⁰⁾되고 있다. 또한 Table 2와 같이 동일한 pH에서 KOH에 의해 생성된 분말의 포화자화값이 Mg-ferrite에 더욱 근접하므로 pH조절제로서 KOH의 사용이 바람직한 것으로 사료된다.

출발원료(Fe^{2+} , Mg^{2+})의 몰비율 2:1로 고정시키고 KOH로 pH를 변화시켰을때의 X-선회절 pattern을 Fig. 6에 나타냈으며 이 결과 생성물에는 결정구조가 spinel 구조로 동일한 Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, $MgFe_2O_4$ 가 혼재되어 있어 Mg-ferrite의 생성여부를 확인하기 위해 포화자화값과 Mg함량을 조사하였으며, 포화자화값은 Fig. 7에, Mg함량은 Table 3과 Fig. 8에 나타났다. 이들 결과로부터 pH가 증가함에 따라 반응산물 내의 Mg함량이 증가하여 최종 산물내의 Mg-ferrite의 함량이 커지고 Fe_3O_4 와 $\gamma-Fe_2O_3$ 의 양이 감소함을 나타내며 pH 12에서는 안정한 Mg-ferrite가 생성되고, 그 이상(pH > 12)에서는 $Mg(OH)_2$ 가 비자성 불순물로 작용하여 포화자화값의 감소를 일으킨 것으로 사료된다. Fig 9는 pH값에 따른 생성된 분말의 평균입도 변화를 나타낸 것으로 pH가 증가

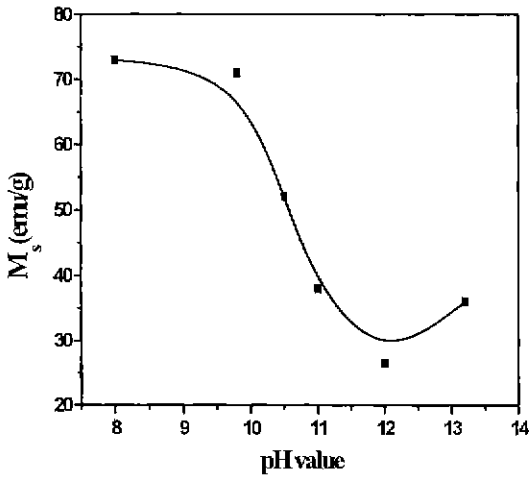


Fig. 7. Saturation magnetization for final products as a function of pH by hydrothermal process ($Fe^{2+} : Mg^{2+}=2:1$, $200^{\circ}C$, 1 hr, pH regulator : KOH).

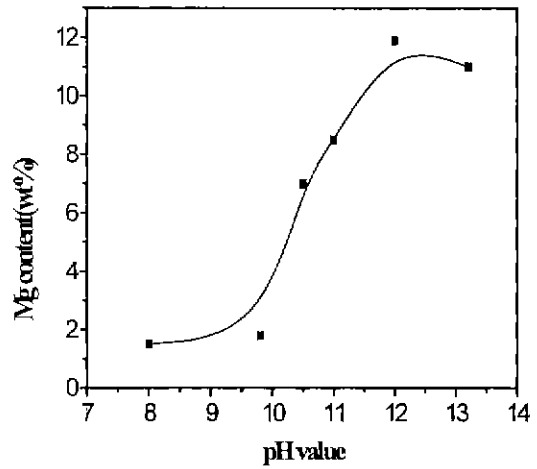


Fig. 8. Mg content in the final products as a function of pH by hydrothermal process ($Fe^{2+} : Mg^{2+}=2:1$, $200^{\circ}C$, 1 hr, pH regulator : KOH)

Table 3. Final products synthesized by hydrothermal process (pH regulator : KOH, reaction condition : $200^{\circ}C/1$ hr)

Fe^{2+} (mol)	Mg^{2+} (mol)	pH	Product	Saturation Mag. (emu/g)	Mg content (wt%)
2	1	8	$Fe_3O_4 + Mg_xFe_{3-x}O_4 + \gamma-Fe_2O_3$	74.000	1.8
		10	"	70.000	3.5
		10.8	"	49.600	7.1
		11.1	"	37.100	8.6
		12	Mg-ferrite spinel	26.500	11.9
		13.1	spinel($Fe_3O_4 + Mg_xFe_{3-x}O_4 + \gamma-Fe_2O_3$) + $Mg(OH)_2$	35.100	10.7
reagent Fe_3O_4				95.000	0
reagent $MgFe_2O_4$				31.520	8.4
theoretical value $\gamma-Fe_2O_3$				27.000	12.152
				85.000	0

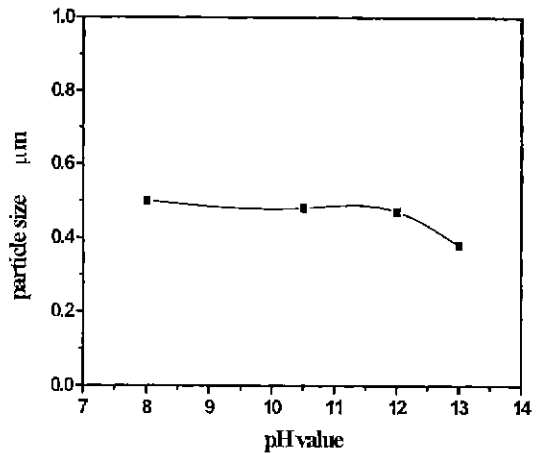


Fig. 9. Particle size of product with varying pH ($Fe^{2+} : Mg^{2+}=2:1$, $200^{\circ}C$, 1 hr, pH regulator : KOH).

함에 따라 감소하는 경향을 나타냈는데 pH값이 증가함에 따라 응집되었던 분말이 분산하기 때문에 평균입도가 감소함을 보인 것으로 사료된다.

Photo 1은 반응물질의 농도($Fe^{2+} : Mg^{2+}=2:1$)와 pH=12로 고정시킨후 반응온도를 변화시켜 합성시킨 분말의 입형을 전자현미경으로 관찰한 사진으로서 반응온도가 $180^{\circ}C$ 까지는 불균일 입도와 입형을 보이나 $200^{\circ}C$ 에서는 단분산성 $0.5 \mu m$ 이내의 균일한 입자를 형성함을 관찰할 수 있었다.

또한, Fig. 10은, 출발원료의 물비를 2:1, pH=12, 반응온도 $200^{\circ}C$ 의 조건하에서 시간의 변화를 통해 최종생성물을

조사한 결과로서 반응시간이 경과함에 따라 안정한 Mg-ferrite 단일상을 얻을 수 있었으며 1시간 이후에는 거의 같은 상을 얻었다. 따라서 1시간 이상 반응시켰을 경우 반응물의 결정성에는 더 이상 영향을 미치지 않고 완전한 spinel형 Mg-ferrite 입자 성장에만 영향을 끼치는 것으로 사료된다.

한편, Table 4는 초기 pH를 $Mg(OH)_2$ 가 형성되지 않는 pH=10으로 고정하고 1시간 반응후 산소압을 변화시켜가며 각 압력에서 2시간씩 반응시켰을 때 생성물에 대한 분석결과로서 산소압력이 증가할수록 스피넬형 $MgFe_2O_4$ 로 됨을

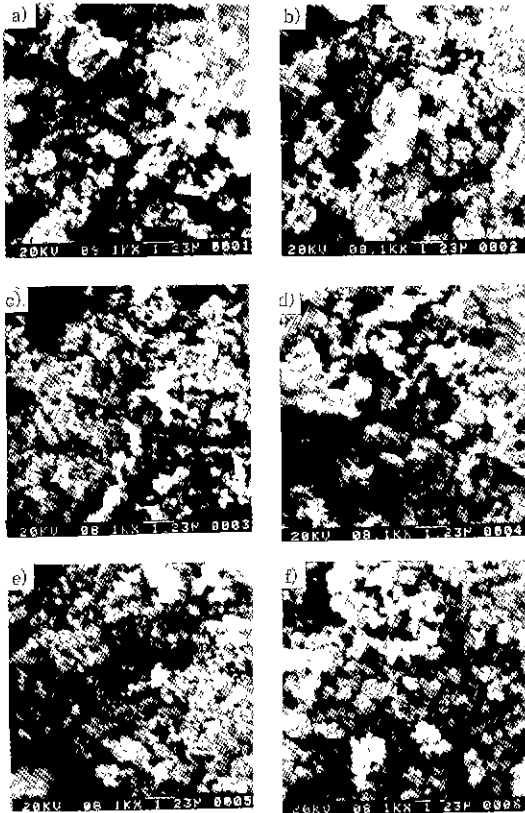


Photo. 1. SEM micrographs of the product as a function of temperature by hydrothermal process ($Fe^{2+} : Mg^{2+} = 2:1$, reaction time : 1 hr)
 (a) 100°C, (b) 120°C, (c) 140°C, (d) 160°C, (e) 180°C, (f) 200°C

Table 4. Final products synthesized by hydrothermal process with varying O_2 pressure (reaction condition : 200°C/2 hr)

Fe^{2+} (mol)	Mg^{2+} (mol)	pH	O_2 pressure (psi)	Product	Saturation Mag. (emu/g)	Mg content (wt%)
2	1	10	0	$Mg_xFe_{3-x}O_4$	70.000	1.8
			500	$Mg_xFe_{3-x}O_4$	54.000	3.9
			1000	$Mg_xFe_{3-x}O_4$	30.400	8.8
			1500	$MgFe_2O_4$	23.500	11.9
			2000	$MgFe_2O_4$	23.000	12.0
reagent Fe_3O_4				95.000	0	
reagent $MgFe_2O_4$				31.520	8.4	
theoretical value				27.000	12.152	
$\gamma-Fe_2O_3$				85.000	0	

알 수 있고 산소분압이 2000 psi 일 때 이론치(12.2 wt%)에 가까운 Mg 함량(12.0 wt%)을 포함하며 포화자화값도 이론

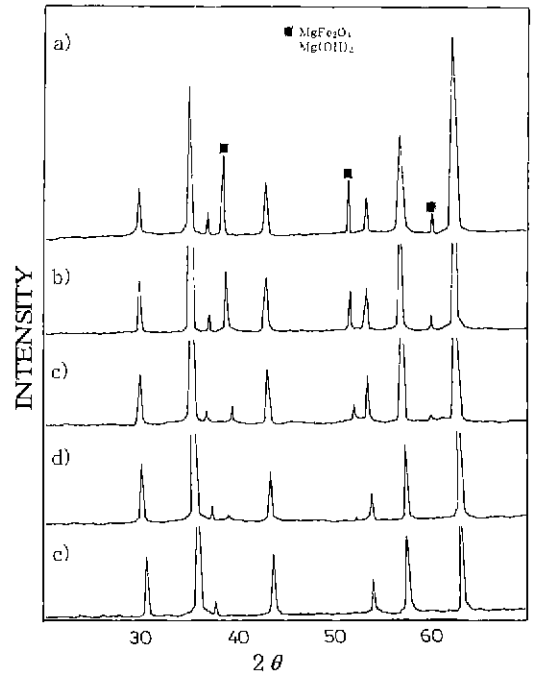


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the product at various reaction time ($Fe^{2+} : Mg^{2+} = 2:1$, 200°C, pH=12_(KOH)) (a) 10 min. (b) 30 min. (c) 45 min. (d) 1 hr. (e) 3 hr

치(27.000 emu/g)에 근접한 23.000 emu/g의 값을 얻을 수 있어 수열법으로 Mg-ferrite를 제조할 경우 수용액중 산소 분압이 생성물에 큰 영향을 미치는 변수임을 알 수 있었다.

4. 결 론

SHS법으로 W재런시 발생되는 산침출로 인해 Mg페액으로부터 Mg를 회수하기 위하여 반응온도, 반응시간 및 반응물의 양과 pH값의 변화 등의 합성변수에 따라 수열합성법에 의한 Mg-Ferrite합성시 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 출발원료로 3가 철염을 사용한 경우보다 2가 철염을 사용했을 경우 안정한 스핀넬형 Mg-ferrite분말을 얻었다.
2. NaOH를 pH조절제로 사용한 경우는 최종산물내에 $\gamma-Fe_2O_3$ 의 생성을 피할 수 없었으나 NH_4OH 나 KOH 를 pH조절제로서 사용한 경우 spinel단일상을 얻을 수 있었다.
3. 반응물($Fe^{2+} : Mg^{2+}$)의 물비를 2:1, pH조절제를 KOH 를 사용하여 pH=12, 200°C/1 hr 수열합성시켰을 경우 0.5 μm 내외의 구형의 균일한 분말을 얻었으며, Mg^{2+} 농도

와 포화자화값이 이론치에 가까운 안정한 스피넬형 Mg-ferrite 분말을 얻었다.

4. $Fe^{2+} : Mg^{2+} = 2:1$, 반응온도 200°C에서 2시간 동안, pH=10으로 일정하게 고정하고 산소분압을 변화시켜 수열 합성시켰을 경우 산소분압이 2000 psi일 때, 포화자화가 23.000 emu/g인 스피넬 단일상 Mg-ferrite 분말을 얻었다.

참고문헌

1. E.C. Snelling, *Soft Ferrites*, Butterworths & Co. (1988).
2. D.J. Craik, *Magnetic oxide* John Wiley & Sons (1975).
3. F.F.Y. Wang, Fourth International Conference on Ferrites, *Advances in ceramics Vol. 15*, Am. Ceram. Soc. (1985).
4. フェ라ナイト, 新世代の磁性材料, 日本工業調査會 (1981).
5. P.K. Gallagher; *J. Am. Ceram. Soc.*, 46(12), 567 (1963).
6. K.S. Mazdiyasi *et al*; *J. Am. Ceram. Soc.*, 52(10), 523 (1969).
7. 松岡清他; 高知大學水熱化學實驗所報, 2(15), 45 (1978).
8. W. John Michael, "Basic corrosion and oxidation", Ellis Horowood Ltd, p. 108-113 (1980).
9. 平賀 貞太郎, 奥谷 克伸, 尾島 輝彦, *フェライト*, 37 (1986)
10. Ken Hirota and Osamu Inoue, "Sodium doped MnZn ferrites microstructure", *Am Cer. Soc. Bull.*, 66(12), 1755 (1987).
11. M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 134 (1978).
12. W. Feitknecht, *z. Electrochem.*, 63, 34 (1959).
13. A Goldman, "Understanding Ferrites", *Ceramic Bulletin*, 63(4).
14. R.K. Maccrone and S. Lieb. "Magnetic Properties of some Sol-Gel Ferrite" *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, edited by J.D.Mackenzie and D.R. Ulrich, 271-280 (1988)
15. Sato *et al* 'Ferrite from solution I. The formation of ultrafine spinel ferrite.' *J Chem. Soc Japan, Ind, Chem.*, Soc., vol. 6, p. 1748-1753 (1962).
16. K. Kaneko and T. Katsura, *Bulletin of the Chem. Soc. of Jap.*, vol. 52(3), p. 747-752 (1979).