

## 酸 浸出 $Mg^{++}$ 용액으로부터 $Mg(OH)_2$ 및 $MgO$ 粉末의 製造

\*崔鎔各 · 李鍾賢\* · 元昌煥 · 李甲鎬

忠南大學校 金屬工學科, \*忠南大學校 急速凝固 新素材 研究所

### Preparation of $Mg(OH)_2$ and $MgO$ from Acid Leaching $Mg^{++}$ Solution

\*Y. K. Choi, J. H. Lee\*, C. W. Won and K. H. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764

\*Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764

#### 요 약

자전연소고온반응법(SHS)에 의한 고순도 분말의 제조시에 주로 얻어지는  $Mg^{++}$  함유 부산물로부터 초미분  $Mg(OH)_2$  및  $MgO$  분말을 제조하였다.  $Mg(OH)_2$  제조시 최적의 실험 조건은 0.7M의  $Mg^{++}$ 을 함유하는 pH 1.42의 산침출 용액중에 9M의 KOH를 pH 조절제로 첨가한 경우이다. 이때 pH는 약 13.0을 나타내며, 모든  $Mg^{++}$ 이  $Mg(OH)_2$ 로 침전되었다.  $Mg(OH)_2$ 의 탈수반응을 조사하기 위하여 DSC를 사용하였으며, 그 결과를 하소공정에 사용하였다.  $MgO$ 분말은 건조된  $Mg(OH)_2$  분말을 400~450°C로 하소함으로써 제조되었으며, 제조된  $Mg(OH)_2$  및  $MgO$ 분말의 크기 및 형상은 상용 분말과 유사하였다.

주제어:  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ , 산 침출 용액, 탈수반응, 하소

#### ABSTRACT

Ultrafine  $Mg(OH)_2$  and  $MgO$  powders were recovered from the waste solution containing  $Mg^{++}$  which was a by-product of SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) process. The optimum experimental conditions to prepare  $Mg(OH)_2$  were 13.0 of pH and 0.7M of  $Mg^{++}$  content with addition of 9M of KOH as a pH regulator in acid leaching solution. Complete precipitation of  $Mg(OH)_2$  from  $Mg^{++}$  was realized at that condition. The dehydration reaction of the prepared  $Mg(OH)_2$  was studied by DSC, and the result was used for calcination process. In order to obtain  $MgO$  powder, dried  $Mg(OH)_2$  powder was calcined at 400~450°C. Particle size and shape of the prepared  $Mg(OH)_2$  and  $MgO$  powder was similar to those of the commercial powders.

Key words:  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ , Acid leaching solution, Dehydration, Calcination

#### 1. 서 론

최근 자전연소 고온 반응법을 이용한 고순도 금속 분말의 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구는 대부분의 경우 Mg를 환원제로 사용하여 출발원료인 금속산화물로부터 산소를 분리하고 이를 산 용액에 침출 시킴으로써 고순도 분말을 제조하

는 것에 기본원리를 두고 있다.<sup>1-4)</sup> 본 연구에서는 자전연소 고온 반응법을 이용한 고순도 분말의 제조에 있어서 침출시 생성되는  $MgCl_2$  용액을 수산화칼륨(KOH)으로 중화시켜  $Mg(OH)_2$ 의 형태로 만들고, 적당한 온도로 하소하여 최종 생성물인  $MgO$ 를 만드는 데 그 목적이 있다.  $Mg(OH)_2$ 는 대표적인 용도로써 산중화제, 석유 정제시 첨가물, 설탕의 정제, 의약품 등에 널리 사용되고 있으며, 기타 아황산염 펄프, 치약의 원료, 음식물의 냉동 및 건조, 색상 유지제 등

\* 2001년 6월 19일 접수, 2001년 8월 1일 수리

\* E-mail: yk1005@hanmail.net

산업전반에 걸쳐 폭넓게 사용되고 있다. Mg(OH)<sub>2</sub>를 하소하여 얻어지는 MgO는 내화물 재료로써 널리 알려진 마그네시아 벽돌의 주원료이며, 항공기 유리, 전기 절연체, 의약품 및 화장품, 시멘트, 화학비료, 식품첨가제 등 그 사용범위가 매우 광범위한 유용한 재료이다.<sup>5)</sup>

본 연구는 실험을 통하여 얻어진 분말을 이상에서 언급한 재료의 사용용도에 맞게 제조하여 실용화함으로써 자원을 재활용하는데 그 최종 목적을 두고, 먼저 기초 실험을 행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 장치 및 공정

본 연구에서는 SHS법에 의해 제조된 W/MgO계 분말의 염산에 의한 침출실험시 얻어지는 1차 추출물인 폐 MgCl<sub>2</sub> 용액을 사용하였으며, ICP분석결과 폐 용액 중의 Mg의 농도는 0.7M(약 1.7 g/100 mL)이었다. 폐 용액 중에는 완전히 분리되지 않은 W이 부분적으로 고

상으로 존재하기 때문에 이를 분리하기 위하여 원심 분리를 이용하여 W를 완전히 분리한 후 실험하였다. 또한 상용분말에서 얻어지는 생성물과의 비교를 위하여 0.7M의 상용 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O의 분말(14.23 g중에는 Mg 1.7 g함유)을 증류수 및 염산과 혼합하여 폐 용액과 같은 pH를 갖는 수용액으로 만들고, 이들을 똑같은 조건 하에서 실험하였다. 중화제로는 KOH를 이용하였으며, 자력 교반기를 이용하여 10분간 교반하였다. 반응이 완료된 후 pH를 측정하고 반응중에 생성된 KCl 등 불순물을 제거하기 위해 4~5회 증류수로 수세하였다. 수세가 완료된 물질을 원심분리기를 이용하여 물과 분리하고 이를 건조기에 넣고 약 80°C로 5시간 건조하여 생성물을 얻어 그 후 필요한 분석을 시행하였다. 본 실험의 반응식은 다음과 같으며, 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다.

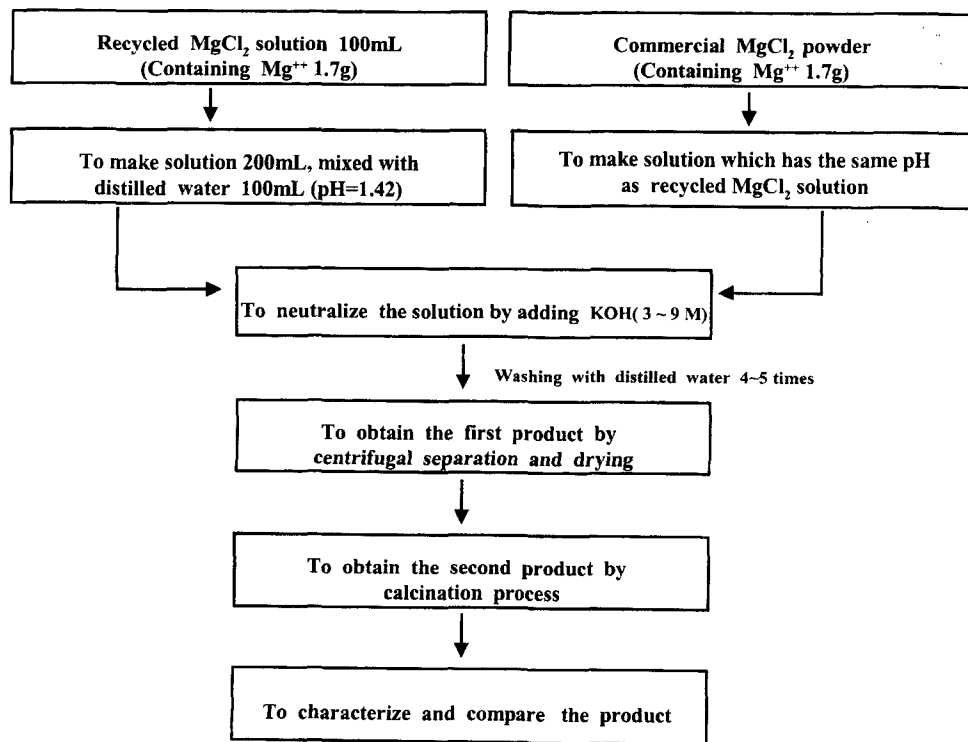
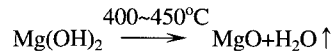
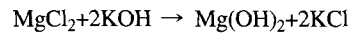


Fig. 1. Experimental procedure.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. KOH 몰수에 따른 Mg(OH)<sub>2</sub> 분말의 생성조건 분석결과

우선 생성물의 XRD 및 SEM분석에 앞서 KOH 몰수에 따른 분말의 생성조건에 대해 알아보기 위하여 반응완료 후 용액의 pH를 측정하였고, KOH몰수에 따른 중간 생성물(수세를 통한 KCl의 제거전)이 완전히 침전된 후 침전물 위에 있는 투명한 여액을 추출하여 미반응된 Mg<sup>++</sup> 이온의 농도를 ICP-AES로 분석한 결과 Table 1, 2 와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Table 1 을 토대로 하여 Table 2 의 ICP 분석결과를 종합해 보면 상용과 폐액에서 얻어진 결과가 큰 차이를 나타내지 않았다. 모두 KOH/MgCl<sub>2</sub>의 몰비가 3/0.7인 경우에는 아주 많은 양(약 75%정도)의 미 반응된 Mg<sup>++</sup>가 여액중에 존재하며, 또한 KOH의 몰수가 5M인 경우에는 미 반응된 Mg<sup>++</sup>의 양은 현저히 감소하고,

Table 1. pH variation of the solution after the reaction (initial pH=1.42)

KOH/MgCl <sub>2</sub> (M)	3/0.7	5/0.7	7/0.7	9/0.7
Commercial MgCl <sub>2</sub> solution	2.82	10.97	12.50	13.08
Recycled MgCl <sub>2</sub> solution	3.23	10.52	12.36	12.87

Table 2. Mg<sup>++</sup>concentration of the decanted solution after precipitation obtained from commercial and recycled solution (total Mg<sup>++</sup>content in solution : 1.7 g/100 mL).

KOH/MgCl <sub>2</sub> (M)		3/0.7	5/0.7	7/0.7	9/0.7
Mg <sup>++</sup> (Commercial)	(g/100 mL)	1.27	3.1 × 10 <sup>-5</sup>	2.3 × 10 <sup>-6</sup>	1.9 × 10 <sup>-6</sup>
Mg <sup>++</sup> (Recycled)		1.24	2.8 × 10 <sup>-5</sup>	3.6 × 10 <sup>-6</sup>	2.7 × 10 <sup>-6</sup>

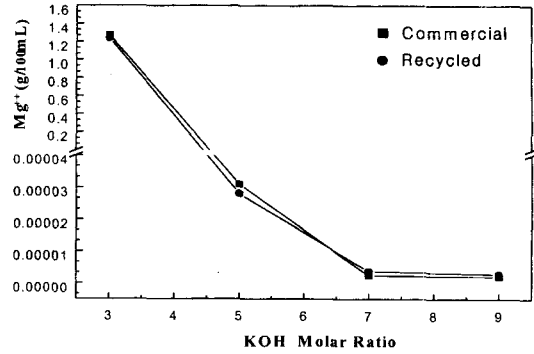


Fig. 2. The ICP analysis results of surplus liquid except precipitate after reaction.

7M이상에서는 아주 미미한 양으로 거의 존재하지 않아 Mg<sup>++</sup>의 회수율이 거의 100%에 달함을 알 수 있었다. 따라서 모든 Mg<sup>++</sup>이 OH<sup>-</sup>와 결합하여 Mg(OH)<sub>2</sub>가 생성되기 위해서는 pH농도가 12이상인 경우, 즉 7M이상의 KOH가 필요하다는 것을 알 수 있다. Fig. 2 는 Table 2 를 그래프로 나타낸 것이다.

3.2. KOH 몰비에 따른 1차 생성물의 XRD 및 TEM 분석결과

KOH 몰비에 따른 1차 생성물의 분석결과와 KOH의

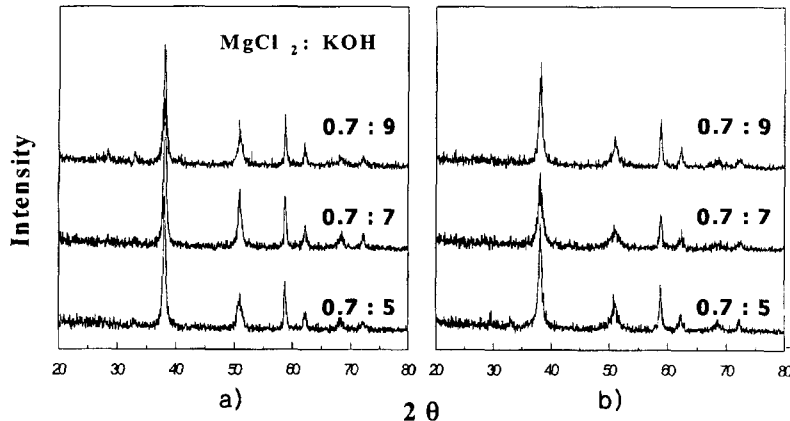


Fig. 3. X-ray patterns of Mg(OH)<sub>2</sub> with various molar ratio of MgCl<sub>2</sub> and KOH. a) commercial, b) recycled

몰수가 3M인 경우에는 상용분말과 폐액에서 생성된 침전물의 양이 육안으로만 확인이 가능할 뿐 생성물의 회수가 거의 불가능하여 XRD분석은 시행할 수 없었다. 따라서 Table 2의 여액 중 Mg<sup>++</sup>의 농도 분석결과를 토대로 3M인 경우의 결과를 예측해보면, 용액 중 약 25%가량의 Mg<sup>++</sup>만이 KOH와 반응하여 극소량의 초미세 Mg(OH)<sub>2</sub>분말을 생성시켰다는 결론을 얻을 수 있다. Fig. 3의 XRD분석결과를 살펴보면 상용 및 폐액의 경우 공히 같은 피크를 보이고 있다. 5M이상에서는 모두 Mg(OH)<sub>2</sub>가 생성되었음을 알 수 있으며, 상용분말을 이용하여 얻은 Mg(OH)<sub>2</sub>의 피크가 폐액을 이용하여 얻은 Mg(OH)<sub>2</sub>의 피크에 비해 좀더 샤프하고 높게 나타남을 살펴볼 수 있다. 몰비에 따른 경향을 살펴보면 서로 많은 차이를 나타내지는 않지만 상용분말에서 얻은 Mg(OH)<sub>2</sub>의 분석결과 중에는 KOH가 7M인 경우와, 폐액에서 얻은 결과 중에는 KOH가 9M인 경우에 비교적 피크가 뚜렷하고 높게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4에 나타낸 TEM사진을 분석해 보면 상용과 폐액에서 회수된 Mg(OH)<sub>2</sub> 분말(KOH=7M)의 입자 크기는 대략 20~60 nm로 매우 미세하고, 모두 침상의 분말 형태를 갖음을 알 수 있었다. 사진좌측 상단의 환도형을 보면 링 패턴이 비교적 뚜렷함을 볼 수 있는데 이것은 입자의 결정성이 부족하고 입자가 매우 미세한 결과로 해석할 수 있다. 또한 환도형의 반경을 측정하여 비례법<sup>6)</sup>으로 결정구조를 분석한 결과 상용분말과 폐액에서 얻어진 Mg(OH)<sub>2</sub>분말은 모두 FCC의 결정구조를 갖고 있음이 판명되었다.

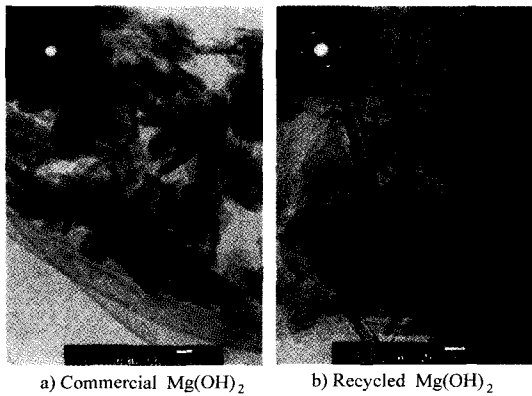


Fig. 4. TEM photographs of Mg(OH)<sub>2</sub> powder (at MgCl<sub>2</sub> : KOH = 0.7 : 7).

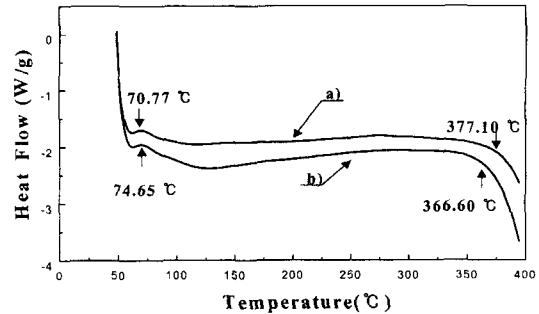


Fig. 5. DSC curves of the Mg(OH)<sub>2</sub> a) commercial, b) recycled

### 3.3. 하소 온도에 따른 2차 생성물의 XRD 및 TEM 분석결과

하소 실험에 앞서 Mg(OH)<sub>2</sub> 분말의 온도에 따른 변화를 알아보고 적정 하소조건을 찾기 위한 실험으로 DSC분석을 실시한 결과 Fig. 5와 같은 데이터를 얻을 수 있었다. 얻어진 Curve를 통하여 MgO가 생성되기 위한 적정 하소온도는 상용분말로부터 얻어진 Mg(OH)<sub>2</sub> 분말의 경우 약 377°C, 폐액으로부터 얻어진 Mg(OH)<sub>2</sub> 분말의 경우에는 약 366°C 정도임을 알 수 있었다. 따라서 모든 하소 실험은 완전한 하소가 일어나기 위한 온도인 400°C이상에서 실시하였다.<sup>7)</sup>

Fig. 6과 7은 각각 400°C, 450°C의 온도에서 하소한 후 얻어진 분말의 XRD분석결과로써 전체적으로 모든 피크가 하소전에 비하여 intensity가 감소했음을 알 수 있으며, 하소 온도에 따른 영향은 거의 살펴볼 수 없다. 즉 400°C이상에서는 모든 Mg(OH)<sub>2</sub>가 MgO로 전환되었음을 알 수 있는 결과이다. 또한 하소전의 XRD 분석결과에서도 나타났듯이 상용분말을 이용하여 얻은 MgO의 회절 피크가 폐액을 이용하여 얻은 MgO의 회절 피크에 비해 좀더 샤프하고 높게 나타남을 살펴볼 수 있다. 몰비에 따른 경향을 살펴보면 서로 많은 차이를 보이지 않는 것으로 보아 KOH의 몰비가 5M이상인 경우에는 몰비에 따른 영향은 거의 없는 것으로 간주된다.

Fig. 8에 나타낸 하소후의 TEM 사진을 분석해 보면 상용과 폐액에서 회수된 MgO분말(KOH=7M, 하소온도 450°C)의 입자크기는 대략 30~50 nm로 하소전과 큰 차이점을 발견할 수 없었으나, 하소전(Fig. 4)에 비하여 분산성이 좋아지고, 입자의 폭이 약간 넓어진 침상의 분말 형태를 갖음을 알 수 있었다. 사진 좌측 상단의 환도형을 보면 링 패턴이 하소전과 비교해 볼 때 불분명한 패

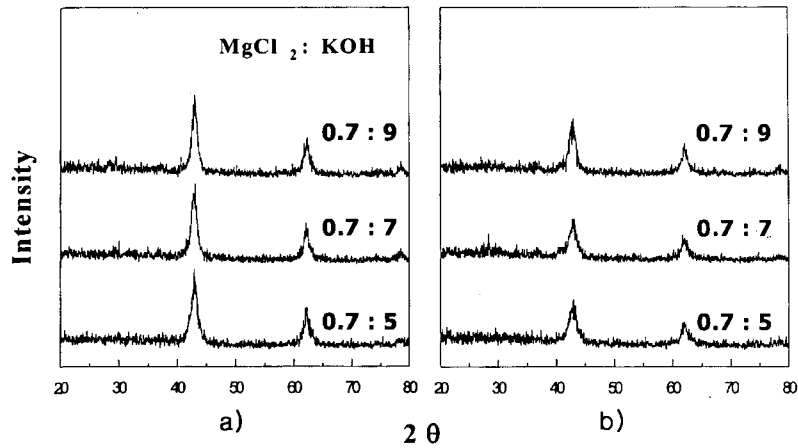


Fig. 6. X-ray patterns of MgO with various molar ratio of  $MgCl_2$  and KOH at  $400^\circ C$  calcination temperature. (a) commercial, (b) recycled.

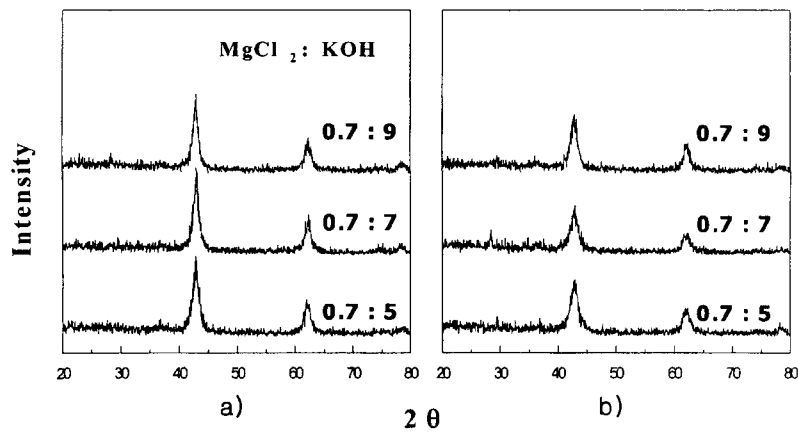


Fig. 7. X-ray patterns of MgO with various molar ratio of  $MgCl_2$  and KOH at  $450^\circ C$  calcination temperature. (a) commercial, (b) recycled

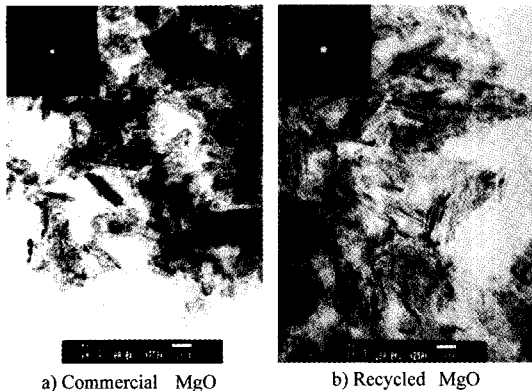


Fig. 8. TEM photographs of MgO (calcined at  $450^\circ C$ ).

턴을 갖고 있음을 알 수 있는데, 이것은 입자가 어느 정도 결정성을 갖게 되었음을 의미하는 것이다. 또한 환도형의 반경을 이용한 비례법으로 결정구조를 분석한 결과 상용과 폐액에서 얻어진 MgO 분말은 하소전과 다름이 없는 FCC의 결정구조를 갖고 있음이 판명되었다.

#### 4. 결 론

자전연소 고온합성 반응법(SHS)에 의한 고순도 분말의 제조시에 폐액으로 남게되는 산 침출  $Mg^{++}$  용액으로부터  $Mg(OH)_2$  및 MgO분말을 제조함으로써 자원재활용의 목적을 달성할 수 있었고, 다음과 같은 결과를

얻을 수 있었다.

1. 상용과 폐액 모두 KOH의 몰비가 3M인 경우에는 용액 중 Mg<sup>++</sup>의 약 25% 가량만이 KOH와 반응하여 매우 적은양의 Mg(OH)<sub>2</sub>가 생성되었을 뿐 약 75% 가량의 Mg<sup>++</sup>은 미반응상태로 용액 중에 존재하였다. 5M인 경우에는 미반응은 된 Mg<sup>++</sup>의 양이 현저히 감소하였으며, 7M이상에서는 거의 모든 Mg<sup>++</sup>가 Mg(OH)<sub>2</sub>로 침전되었다.
2. 입자크기는 약 20~60 nm로 하소전과 하소후의 입자크기는 별다른 차이를 보 이지 않았으나, 결정성과 분산성은 하소후의 분말이 더 좋아졌음을 알 수 있었다.
3. 전자회절도형 분석결과 폐액으로부터 회수된 모든 Mg(OH)<sub>2</sub>와 MgO분말은 상용의 MgCl<sub>2</sub> 분말로부터 얻어진 분말과 생성조건, 입자크기 및 형상등이 대 부분 일치하는 결과를 나타내었다.

- propagating Hightemperature Synthesis Process", J. Mater. Res. 10(4), 795-797 (1995).
2. C. W. Won : "Zinc Reduction of MoO<sub>3</sub> in a Self-propagating High- temperature Synthesis Process", Metal Trans. 26(B), 315-318 (1996).
3. C. W. Won : "The Self-Propagation High-Temperature Synthesis of Ultra-fine High Purity Tungsten Powder from Scheelite", J. Mater. Res. 11(7), 1825-1830 (1996).
4. J. Kiser and R. M. Spriggs : "Soviet SHS Technology: A potential U.S. advantage in Ceramics", Ceramic Bulletin, 68(6), 1165-1167 (1989).
5. Katsuhiko Sumi and Yuichi Kobayash : "Preparation of dense cordierite ceramics from Ultrafine particles of Magnesium Hydroxide and kaolin", Journal of Ceramic Society of Japan. 106(7), 693-697 (1998).
6. 성장모 : 투과전자현미경 학개론, pp.75-78, 반도출판사 (1993).
7. D. Rabadzhieva, K. Ivanova, Khr. Balarev, and D. Trendafilov : "Production of Magnesium Hydroxide from Residual Natural Brine when Extracting Salt from Seawater", Russian Journal of Applied Chem. 70(3), 358-363 (1997).

### 참고문헌

1. C. W. Won : "Magnesium Reduction of WO<sub>3</sub> in a Self-



崔 錫 各

- 2000년 충남대학교 금속공학과 공학사
- 현재 충남대학교 금속공학과 석사과정



李 鍾 賢

- 1991년 충남대학교 금속공학과 공학사
- 1993년 충남대학교 금속공학과 공학 석사
- 1999년 충남대학교 금속공학과 공학 박사
- 현재 충남대학교 금속응고신소재연구소 선임연구원



元 昌 煥

- 1972년 한양대학교 자원공학과 공학사
- 1976년 연세대학교 금속공학과 공학 석사
- 1982년 고려대학교 금속재료과 공학 박사
- 현재 충남대학교 신소재공학부 교수  
충남대학교 금속응고 신소재 연구소 부소장



李 甲 鎬

- 1981년 충남대학교 금속공학과 공학사
- 1986년 Tohoku University 공학석사
- 1989년 Tohoku University 공학박사
- 현재 충남대학교 신소재공학부 교수