

반응 조건에 따른 규산마그네슘의 입도 변화 및 폴리올 정제 능력평가

유종렬* · 정홍인* · 강동균** · 박성호*†

*대진대학교 생명화학부
11159 경기도 포천시 호국로 1007
**자이언트케미칼
50567 경상남도 양산시 산막공단북8길 35
(2018년 10월 24일 접수, 2019년 5월 20일 수정본 접수, 2019년 11월 13일 채택)

Change of Particle Size of Magnesium Silicate According to Reaction Conditions and Evaluation of Its Polyol Purification Ability

Jhongryul Yoo*, Hongin Jeong*, Donggyun Kang** and Sungho Park*†

*Division of Life Science and Chemistry, Daejin University, 1009, Hoguk-ro, Pocheon-si, Gyeonggi-do, 11159, Korea

**GIANT CHEMICAL, 35, Sammakgongdanbuk 8-gil, Yangsan-si, Gyeongsangnam-do, 50567, Korea

(Received 24 October 2018; Received in revised form 20 May 2019; accepted 13 November 2019)

요 약

염기성 폴리올 및 식용유 정제에 사용하는 합성 규산마그네슘의 효율성은 정제능력과 여과속도를 통해 평가되며, 규산마그네슘의 입도 및 표면적에 따라 영향을 받는다. 본 연구에서는 합성변수인 반응온도, 주입속도, 주입순서(Si, Mg), Mg/Si의 반응몰비가 규산마그네슘의 입도에 미치는 영향을 조사하였다. 합성된 규산마그네슘은 합성공정, 분쇄공정, 정제공정으로 비교 분석되었다. 합성공정에서 반응 온도와 주입 속도는 규산마그네슘의 평균입도 변화에 영향을 주지 않는 반면, Mg/Si의 반응몰비와 주입 순서는 평균입도 변화에 주된 요인으로 작용하였다. 합성 후 규산마그네슘의 평균입도는 반응몰비가 0.125에서 0.500로 증가할 때 Mg 주입 시 약 54.4 μm 에서 63.1 μm 로 약 8.7 μm 증가하였고, Si 주입 시 47.3 μm 에서 52.1 μm 로 약 4.8 μm 증가하였다. 주입 순서 별 평균입도를 비교해보면 Mg 주입 시 59.1 μm , Si 주입 시 48.4 μm 로 약 10.7 μm 의 평균입도 차이를 보였으며 Mg를 주입하는 조건에서 약 2배 빠른 수세여과속도가 관찰되었다. 즉, 입도가 증가함에 따라 여과 시간이 단축되고 수세여과속도 증가로 생산성 향상에 기여할 수 있었다. 여과 후 분리된 cake형태의 규산마그네슘은 건조공정을 통해 단단한 고형체가 되고 분쇄공정을 통해 분말형태의 흡착제로 사용된다. 건조된 규산마그네슘의 물리적 강도가 감소함에 따라 분말의 평균입도가 감소하고, 이 강도는 반응몰비에 영향을 받는 것을 확인하였다. Mg주입 시 Mg/Si의 반응몰비가 증가함에 따라 규산마그네슘의 물리적 강도가 감소하여 분쇄 후 평균입도가 합성 후 평균입도에 비해 약 40% 감소하는 것을 관찰하였다. 이러한 강도감소는 평균입도 감소와 분쇄 후 미분량의 증가로 정제능력의 향상을 가져왔지만 정제여과속도 감소를 가져왔다. Mg 주입 시 반응몰비가 0.125에서 0.5로 증가할 동안 정제능력은 약 1.3 배가 증가하였으나 정제여과속도는 약 1.5 배가 감소하였다. 따라서 규산마그네슘의 생산성 향상을 위해서는 Mg/Si의 반응몰비를 증가시켜야 하지만, 폴리올의 정제여과속도를 증가시키기 위해선 반응몰비를 감소시켜야 한다. 규산마그네슘의 합성변수 중 주입순서와 Mg/Si의 반응몰비는 합성 후 평균입도와 분쇄 후 평균입도 및 미분량 변화에 영향을 주는 주요인자로 생산성 및 정제능력을 결정짓는 중요한 합성변수이다.

Abstract – The efficiency of the synthetic magnesium silicate used in basic polyols and edible oil purification is evaluated by its purification ability and filtration rate and is affected by the particle size and surface area of magnesium silicate. In this study, it was investigated the change on the particle size of magnesium silicate was influenced by the reaction temperature, injection rate, injection order (Si, Mg) and Mg/Si reaction mole ratio. The synthesized magnesium silicate was compared and analyzed for the synthesis, grinding, and refining processes. In the synthesis process, the reaction temperature and feed rate did not affect the average particle size change of magnesium silicate, while the reaction molar ratio of Mg / Si and the order of injection acted as main factors for the change of average particle size. The average particle size of

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shopark@daejin.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

magnesium silicate increased by 8.7 μm from 54.4 μm to 63.1 μm at Mg injection when Mg molar ratio increased from 0.125 to 0.500, and increased by about 4.8 μm from 47.3 μm to 52.1 μm at Si injection. The average particle size according to the order of injection was 59.1 μm for Mg injection and 48.4 μm for Si injection and the difference was shown 10.7 μm , therefore the filtration rate was about 2 times faster under the condition of Mg injection. That is, as the particle size increases, the filtration time is shortened and washing filtration rate can be increased to improve the productivity of magnesium silicate. The cake form of separated magnesium silicate after filtration becomes a solid through drying process and is used as powdery adsorbent through the grinding process. As the physical strength of the dried magnesium silicate increased, the average particle size of the powder increased and it was confirmed that this strength was affected by the reaction molar ratio. As the reaction molar ratio of Mg / Si increased, the physical strength of magnesium silicate decreased and the average particle size after grinding decreased by about 40% compared to the average particle size after synthesis. This reduction of strength resulted in an improvement of the refining ability due to the decrease of the average particle size and the increase of the amount of fine particle after the pulverization, but it resulted in the decrease of the purification filtration rate. While the molar ratio of Mg/Si was increased from 0.125 to 0.5 at Mg injection, the refining ability increased about 1.3 times, but the purification filtration rate decreased about 1.5 times. Therefore, in order to improve the productivity of magnesium silicate, the reaction molar ratio of Mg / Si should be increased, but in order to increase the purification filtration rate of the polyol, the reaction molar ratio should be decreased. In the synthesis parameters of magnesium silicate, the order of injection and the reaction molar ratio of Mg / Si are important factors affecting the changes in average particle size after synthesis and the changes of particle size after grinding due to the changes of compressive strength, therefore the synthetic parameter is an important thing that determines productivity and refining capacity.

Key words: Magnesium silicate, Polyol, Purification, Particle size, Reaction condition

1. 서 론

천연 및 합성 규산마그네슘은 입도 조절이 용이하고 비표면적이 넓어 다양한 분야에서 흡착제로 사용되고 있다[1]. 일반적으로 활석, enstatite, diopside와 같은 천연 규산마그네슘은 납, 칼슘 이온, 다당류 이온, 대기 중의 CO_2 와 같은 다양한 이온 및 물질의 흡착제로 광범위하게 사용되고 있으며[2-4], 천연 규산마그네슘의 한 종류인 제올라이트는 질소산화물과 같은 매우 위험한 가스류나 석탄 및 오일의 연소 배기가스 중 황화유황, 질소산화물, 이산화탄소 등의 정화 공정에 필수적인 원료이다[5]. 이러한 규산마그네슘의 물리화학적 성질은 잘 알려져 있어서 많은 산업에서 규산마그네슘을 인공적으로 합성하여 사용하기도 한다[6,7].

최근 합성 규산마그네슘은 염기성 폴리올 및 폐식용유 속 불순물을 제거하는 정제공정에 사용된다. 가용성 마그네슘염과 규산나트륨 용액을 반응시켜 제조하는 규산마그네슘은 $\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 가지고 있으며, 합성 조건에 따라서 조성과 특성이 변화된다. 규산마그네슘의 표면은 수산기(-OH)를 가지고 있는 Silanol group (Si-OH)과 Magnesil group (Mg-OH)으로 대부분 이루어져 있으며 가장 반응성이 큰 작용기들이다. Silanol group과 Magnesil group은 물리적 흡착뿐만 아니라 여러 치환체와 화학적으로 쉽게 반응한다. 이러한 활성 표면이 차지하는 표면적이 커질수록 규산마그네슘의 흡착능력은 증가한다[8]. 그리고 규산마그네슘의 입자크기는 0.1 μm ~150 μm 사이로 폭넓게 분포하며, 실험 조건에 따라 입도평균이 변화된다[8,9]. 규산마그네슘의 작은 입도평균은 표면적의 증가로 흡착능력을 증가시키지만, 합성 후 여과과정 시 여과 시간을 지연시켜 생산성을 떨어트린다. 또한 폴리올 정제 시에도 여과 시간을 감소시켜 폴리올 생산성을 감소시키는 주된 원인이 되고 있다. 규산마그네슘의 흡착력을 높이기 위한 많은 연구가 진행 되어왔고, 규산마그네슘의 비표면적은 다양한 실험 변수에 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다[9]. 하지만 입도 및 미분량을 변화시켜 규산마그네슘의 생산성 및 효율성을 향상시키는 것에 대한 연구는 미미한 수준이다. 본 연구에서는 규산마그네슘의 평균입도와 미분량에 영

향을 주는 반응조건에 따른 흡착제의 생산성과 폴리올 정제에 관한 효율성에 대한 상관관계를 정리하였다. 현재까지 연구되어 온 규산마그네슘의 반응에 영향을 미치는 실험 변수는 반응온도와 반응 용액의 농도, 혼합 비율, 규산나트륨의 조성, 세척수의 온도, 합성 시간, 건조 온도 등이 보고되어 왔지만 기재된 문헌의 내용이 명확하지 않고 경우에 따라서는 조건의 경향성이 일치하지 않았다[10-14]. 이에 본 연구는 반응온도, 반응 용액의 주입속도, 반응용액의 주입순서, Mg/Si의 반응몰비를 중심으로 실험을 설계하였고, 입도 분석과 조성분석 및 압축강도를 측정하여 반응조건에 따른 입도평균 및 미분량, 물리적 특성변화, 정제능력에 대한 영향력을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 시약

합성에 사용된 시약은 Sodium silicate solution (29 wt%, 조성분 석치는 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \approx 4.0$, (주)호성화학), Magnesium sulfate solution (15 wt%, (주)태성화학)이며, 정제능력 평가에 사용된 폴리올은 점성이 높아 정제하기 힘든 Polyoxyalkylene polyol (KE810, KPX Chemical Co., Ltd.) 이다. 시료 제작 및 분석에 사용한 기타 시약은 sigma-aldrich를 통해 구입하여 사용하였다.

2-2. 합성 실험 계획

규산마그네슘의 합성반응 조건으로 채택된 것은 ① 반응온도 ② Mg/Si의 반응몰비 ③ 주입물질 순서(Mg 전구체 또는 Si 전구체) ④ 주입속도 4 가지이며, 각 조건들은 실험계획법을 이용해 세분화하여 실험을 진행하였다. Minitab을 이용하여 작성한 실험계획법을 통해 효율적으로 우리가 원하는 합성의 최적 조건 및 결과에 대한 주 효과도를 알 수 있다. 실험계획법은 다음 Table 1와 같다.

2-3. 규산마그네슘의 합성 및 폴리올 정제

규산마그네슘의 합성 및 분쇄 공정은 Fig. 1에 간단히 나타내었

Table 1. Design of Experiments

Exp. No.	Injection material (Si or Mg)	Amount of injected (mol)	Amount of loaded (mol)	Mole ratio of reactant (Mg/Si)	Temp. of reaction (°C)	Injection rate (ml/min)
1	Si	0.4	0.2	0.500	60	30
2	Mg	0.2	0.4	0.500	45	20
3	Mg	0.3	0.8	0.375	30	10
4	Mg	0.2	0.8	0.250	60	30
5	Si	0.8	0.3	0.375	30	10
6	Mg	0.1	0.4	0.250	45	10
7	Si	0.4	0.1	0.250	30	20
8	Mg	0.1	1.2	0.083	60	10
9	Si	1.2	0.3	0.250	45	30
10	Si	0.8	0.1	0.125	60	10
11	Mg	0.1	0.8	0.125	30	30
12	Si	0.8	0.2	0.250	45	20
13	Si	1.2	0.1	0.083	30	30
14	Mg	0.3	1.2	0.250	60	20

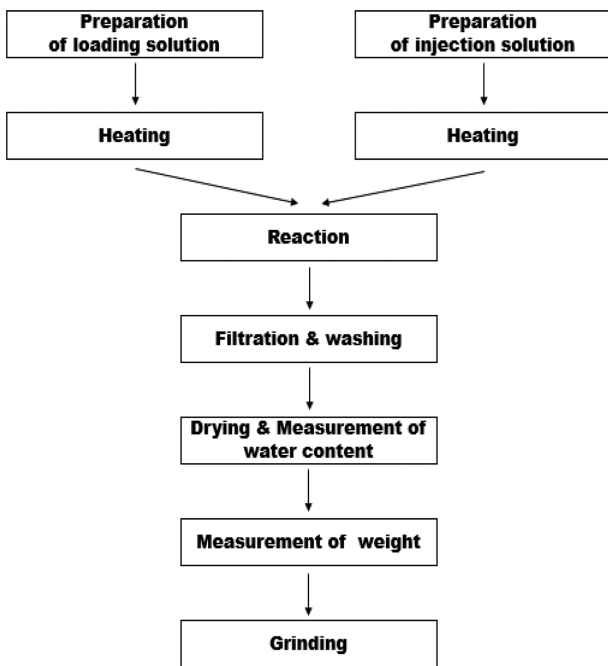


Fig. 1. Production process of magnesium silicate.

다. 로딩 물질 용액을 교반기가 장치된 500 mL 비커에 넣어 교반하며 가열한 후, 미리 준비된 주입물질용액을 실린지 펌프를 이용하여 일정한 속도로 주입한다. 로딩 물질 용액과 주입 물질 용액의 총 용량은 440 mL로 계산하여 진행하였다. 교반은 대량생산라인을 고려하여 85 rpm으로 고정였고, 주입이 끝난 후 추가 교반을 약 50 분간 계속하여 반응을 종결시켰다. 이 후 생성된 규산마그네슘을 여과 장치를 통해 분리한다. 분리된 규산마그네슘은 계량한 300 mL의 증류수로 세척한 뒤 추가 여과를 진행하여 여과되는 시간을 측정한다. 여과가 끝난 cake 형태의 규산마그네슘을 열풍건조기에서 120 °C로 24 시간 건조해 수분함량이 0%에 도달하면, 건조된 규산마그네슘의 무게를 측정하여 수세여과속도를 구한다. 수세여과속도는 합성된 규산마그네슘의 입도 변화에 따른 여과속도 변화를 관찰함으로써 생산성을 비교할 수 있으며, 수득된 규산마그네슘

의 무게를 보정하기 위한 상대적인 수세여과속도 x 는 식 (1)과 같다. 수세여과속도는 규산마그네슘을 제조하는 단계에서 장시간이 필요한 분리와 세척과 관련된 속도를 나타내므로 규산마그네슘의 생산성과 분석하기 어려운 미분의 상대적 량을 추정할 수 있는 중요한 지표로 이용 할 수 있다.

$$x = 300 * w / t \quad (1)$$

w : 수득한 규산마그네슘의 무게(g)

t : 300 mL 증류수 여과 소요 시간(s)

cake 형태로 건조된 규산마그네슘을 조각 낸 뒤 일반 가정용 분쇄기에 10.0 g 계량하여 1분간 분쇄하며 최대한 같은 조건에서 진행되도록 한다. Fig. 2에 합성 후 분쇄공정을 간단히 나타내었다. 분쇄가 완료된 규산마그네슘은 폴리를 정제공정에 사용된다. 식용유 정제공정[15]을 토대로 설계된 폴리를 정제공정은 Fig. 3에 간단히 정리하였다. 각각의 조건으로 생성된 규산마그네슘의 정제능력은 정제여과속도와 pH의 변화를 측정하여 비교하였다. 정제공정은 KPX Chemical의 KOH를 함유한 정제되지 않은 폴리올 300 g과 H₂O 3 g(폴리올의 1 wt%)을 계량하여 2구 플라스크에 넣고, 교반기가 설치된 가열 맨틀에서 70 °C까지 교반한다. 70 °C에 도달하면 규산마그네슘 3 g(폴리올의 1 wt%)을 첨가한다. 추가 가열하여 폴리올의 온도가 90 °C에 도달하도록 한다. 30분간 교반하여 정제흡

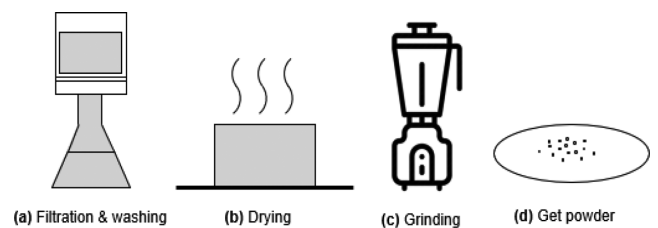


Fig. 2. A schematic diagram of the grinding process after synthesis of magnesium silicate. (a) and (b) show magnesium silicate which is dried from the form of a cake after filtration. The magnesium silicate dried from cake form is made into powder(d) through (c) grinding process.

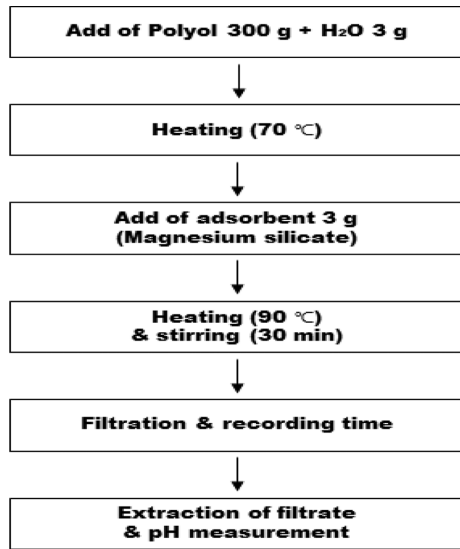


Fig. 3. Magnesium silicates purification capability test.

작을 진행한 후, 미리 예열된 여과기를 사용하여 여과를 진행한다. 이때 여과되는 시간을 측정하여 식 (2)를 통해 정제여과속도를 구하였다. 규산마그네슘의 생산성을 나타내어 주는 수세여과속도와 폴리올 정제공정에서 효율성을 나타내어 주는 상대적인 정제여과속도를 비교하기 위해 단위를 맞추어 계산하였다.

$$\text{정제여과속도} = 300 \times 3 \text{ g} / t \quad (2)$$

t = 여과소요시간(s)

마지막으로 정제된 폴리올 5 g을 메탄올 100 mL에 섞어 5 분간 분산시킨 후 pH를 측정하여 KOH 제거능력을 평가하였다.

2-4. 규산마그네슘의 특성분석

습식 입도분석기(Micro Particle Size Analyzer)를 이용하여 합성 후 입도평균과 분쇄 후 입도평균을 입자크기에 대한 부피 %로 분석하였고, 합성 규산마그네슘의 조성은 비결정질 물질이므로 EDX 분광법(Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy)을 이용하여 분석하였다. 정확한 조성분석을 위해 분쇄공정을 거친 분말 형태의 규산마그네슘을 증류수를 이용하여 충분히 세척한 다음, 건조 후 압축하여 표면을 매끄럽게 만든 뒤 측정하였다. 건조된 규산마그네슘의 물리적 강도 변화를 보기 위하여 압축강도를 측정하였다. 압축강도를 위한 시료는 cake 형태의 규산마그네슘을 열풍건조기에서 120 °C로 24 시간 가열하여 수분을 제거한 가공하여 1 cm³로 제작하여 측정하였다. 규산마그네슘의 수분함유량은 적외선 수분계(Infrared Moisture Meter)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응조건에 따른 입도평균 변화

제조된 규산마그네슘의 평균입도를 비교하여 가장 큰 영향을 주는 반응 조건을 찾아보았다. 반응 조건에 따른 평균입도 변화의 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 반응온도와 주입속도 조건에 따른 평균입도 변화를 보여준다. 반응온도에 대한 평균입도의 변화는 1 μm 미만의 미미한 차이를 보였으며, 주입속도에 대한 변화는 2 μm 미만의 미미한 차이를 보였다. 이 결과를 통해 반응 온도와 주입 속도는 평균입도 변화에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. 주입순서 (Mg 및 Si) 및 Mg/Si의 반응몰비 따른 평균입도 변화를 Fig. 4(b)에 나타내었다. Fig. 4(b)의 두 실선은 주입 순서 별 규산마그네슘의 평균입도 변화를 나타내며 Fig. 4(b)의 점선은 Mg 주입 시 평균입도와 Si 주입 시 평균입도의 평균값으로 Mg/Si의 반응몰비에 따른 평균입도 변화를 나타낸다. 규산마그네슘의 평균입도는 주입하는 물질에 관계없이 Mg/Si의 반응몰비가 0.500 일 때 가장 큰 값이 측정되었다. Mg을 주입한 조건에서는 반응몰비가 증가할수록 평균입도는 계속 상승하였으며, Si을 주입한 조건에서는 반응몰비가 0.125에서 0.375까지 변화가 없었으나 0.500에서 약 5 μm 가 상승하였다. 주입순서 별 반응몰비에 따른 평균입도의 평균값을 비교해 보면 Mg 주입 시 59.1 μm, Si 주입 시 평균 48.4 μm로 약 10.7 μm의 평균입도 차이를 보이며 Mg 주입할 때 좀 더 큰 입자를 갖는 것을 볼 수 있었다. 또한 Mg/Si의 반응몰비가 증가할수록 평균입도가 상승하는 것을 Fig. 4(b)의 점선을 통해 확인 할 수 있었다. 주입 순서 별 평균입도 변화는 수세여과속도에도 영향을 주었다.

주입 순서 별 반응몰비에 따른 수세여과속도를 Fig. 5에 나타내

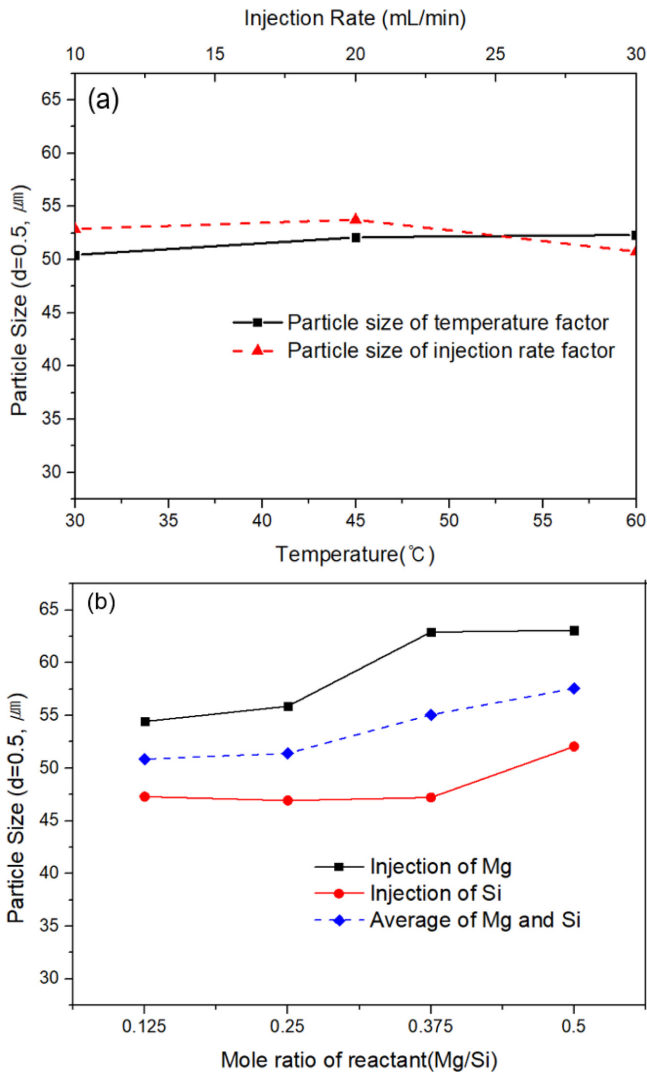


Fig. 4. (a) Relationship between average particle size and two factor - temperature and injection rate (b) Relationship between average particle size and mole ratio of reactants (Mg/Si) or injection order (Mg or Si).

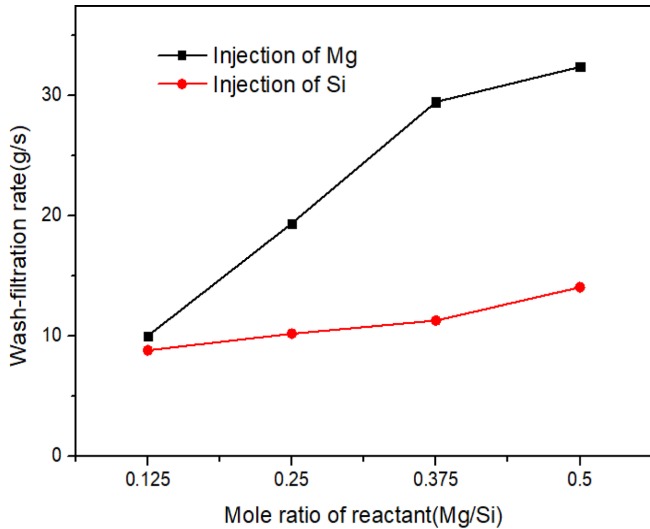


Fig. 5. Relationship between mole ratio of reactant and wash-filtration rate according to injection order. Regardless of the order of injection, as the mole ratio of reactant was increased, the water filtration rate was increased.

었다. Fig. 5에서 주입 순서에 관계없이 Mg/Si의 반응몰비가 증가할수록 수세여과속도가 상승하는 것을 알 수 있으며, Mg을 주입한 조건이 Si을 주입한 조건보다 높은 수세여과속도를 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4(b)의 실선과 Fig. 5를 비교해보면 평균입도가 클수록 수세여과속도가 높은 것을 알 수 있다. 즉, Mg을 주입하거나 Mg/Si의 반응몰비를 증가시킬수록 규산마그네슘은 큰 입도를 갖고, 커지는 입도에 의해 여과 시간이 단축되어 수세여과속도가 상승한다. 따라서 4 가지 반응 조건 중 주입순서와 Mg/Si의 반응몰비를 변화시키는 조건이 규산마그네슘의 입도 변화에 가장 큰 영향을 준다고 판단한다. 따라서 본 연구에서는 Mg을 주입하며 Mg/Si의 반응몰비를 증가시킨 조건에 집중하여 규산마그네슘의 특성을 분석하였다. Fig. 6는 Mg을 주입한 조건에서 반응몰비가 0.125 일 때와 0.500 일 때의 규산마그네슘 조성분석 결과이다. 반응몰비가 4배 차이가 남에도 MgO 함유량과 SiO₂ 함유량이 1.5 At% 이하로 작은 조성 차이만 관찰할 수 있었다.

3-2. 분쇄 후 변화하는 입도평균

합성 규산마그네슘은 여과공정을 통해 입자들이 서로 응집하게 되어 cake 형태의 덩어리가 되고, 건조 후 폴리를 정제를 위해 분쇄하여 상품화된다. 따라서 규산마그네슘의 합성 후와 분쇄 후의 평균입도를 Table 2에 비교하였다. 전체적인 경향성은 분쇄 후 평균입도의 평균값이 합성 후 보다 감소하였고, 실험 8, 실험 13 조건에서는 분쇄 후 입도평균이 합성 후 입도평균에 비해 약 3~4 배가량 높게 측정되었다. 이는 Mg/Si 반응몰비가 낮을 경우(Mg/Si= 0.083) 반응이 완료되지 않은 실리케이트가 고온 건조 시 경도가 높은 입자를 형성하기 때문이다. 따라서 실험 8과 실험 13은 반응이 종결되지 않은 실험으로 결과 분석에서 제외하였고, Mg을 주입 시 반응몰비 조건에 따른 합성 후-분쇄 후 평균입도변화를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7은 Mg/Si의 반응몰비와 비례하던 합성 후 평균입도와는 반대로, 반응몰비가 증가할수록 분쇄 후 평균입도가 감소하는 것을

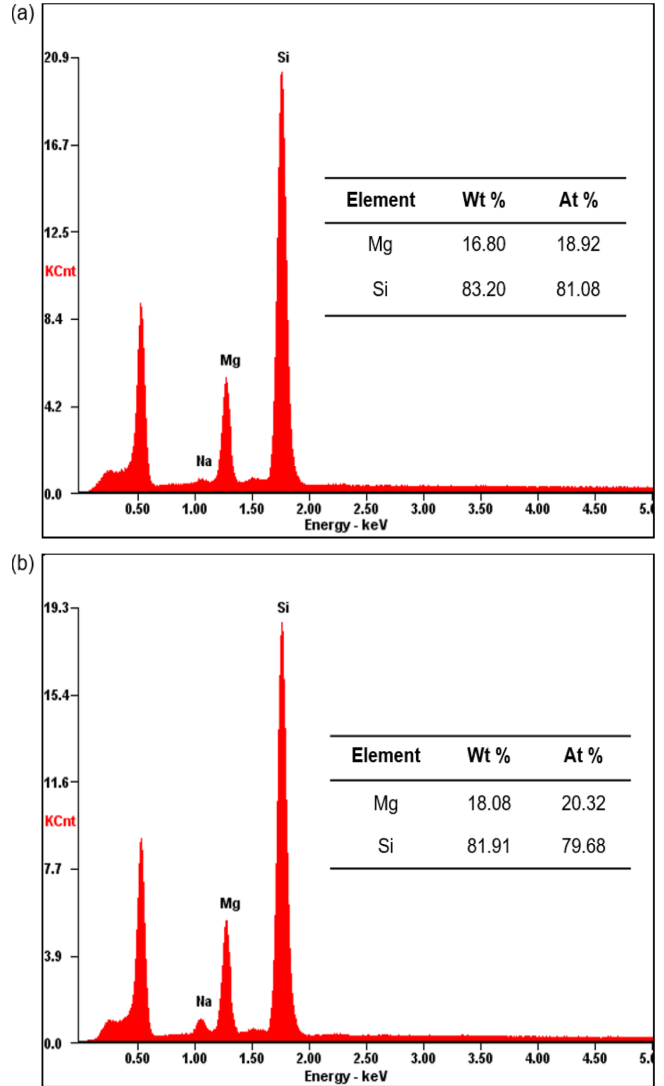


Fig. 6. The results of magnesium silicate composition analysis when the mole ratio of reactants were 0.125 and 0.500 under the condition of Mg solution injection. (a) is for a mole ratio of 0.125 and (b) is for a mole ratio of 0.500. (a) and (b) showed about 1% difference in MgO and SiO₂ contents.

Table 2. Average particle size of magnesium silicates

p. No.	Particle size.of after synthesis (d=0.5, μm)	Particle size.of after grinding (d=0.5, μm)
1	59.81	29.98
2	63.09	17.15
3	62.92	20.78
4	52.06	20.65
5	47.21	26.56
6	56.82	24.18
7	52.28	43.07
8	56.14	172.9
9	39.81	30.36
10	47.29	46.28
11	54.43	54.05
12	48.69	38.59
13	45.78	142.8
14	51.01	30.43

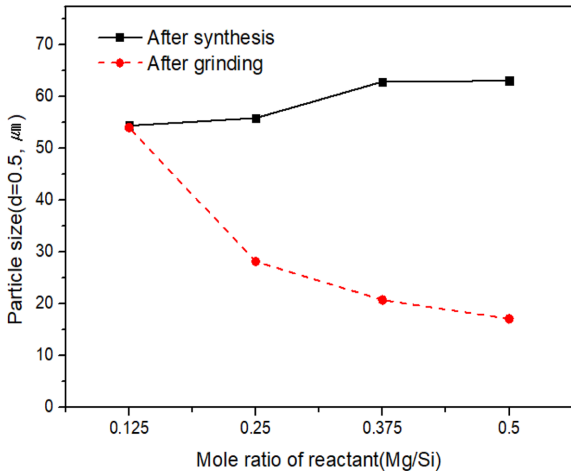


Fig. 7. Graphs of average particle size after synthesis and grinding according to mole ratio of reactant (Mg/Si) under Mg injection.

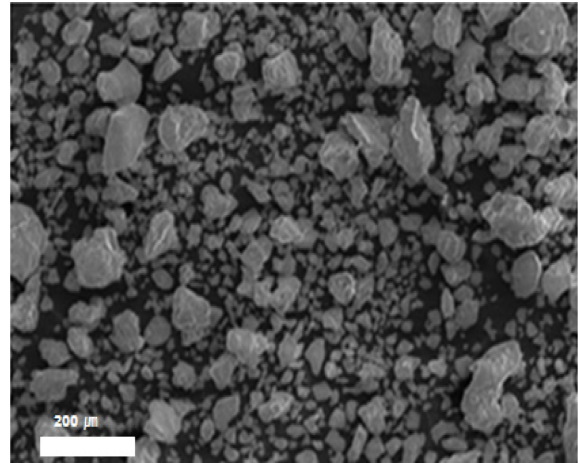


Fig. 9. After grinding SEM image of magnesium silicate (EXP. No. 2). EXP. No. 2 was the largest difference between the after synthesis particle size average and grinding particle size average.

보여준다. 또한 반응몰비가 증가할수록 합성 후-분쇄 후 평균입도의 차이가 커지는 경향성을 볼 수 있다. 이러한 경향성은 반응몰비에 따라 건조된 규산마그네슘의 물리적 강도가 감소하는 결과를 통해 이해할 수 있었다. 건조된 규산마그네슘은 분쇄과정 시 물리적 강도가 낮을수록 평균입도가 더 작고, 더 많은 미분량이 생성하였다. Fig. 8은 가장 큰 평균입도 차이를 보인 실험 2의 규산마그네슘 입도분석 그래프이며, 분쇄 후 추가로 생성된 미분의 존재를 확인할 수 있다.

Fig. 8의 점선은 합성 후 입도분포를 나타내고, 실선은 분쇄 후 입도분포를 나타낸다. 분석 결과, 실험 2조건의 규산마그네슘은 합성 후 63.1 μm에서 분쇄 후 17.1 μm로 약 72.8% 감소하였으며, 건조 및 분쇄 후 1 μm 이하 크기의 미분이 더욱 생성된 것을 관찰할 수 있다. 평균입도 분포는 입자크기-부피 %로 분쇄 후에 1 μm 이하 크기의 미분이 매우 많이 생성된 것 알 수 있다. 분쇄 후 추가로 생성된 미분량은 폴리올 정제공정에서 여과 시 여과지를 막아 여과

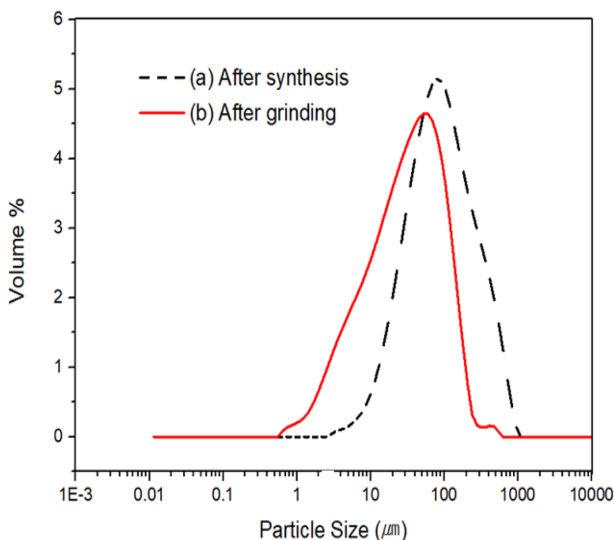


Fig. 8. Particle size distribution of magnesium silicate (EXP. No. 2). (a) - After synthesis, $d(0.5) = 63.09 \mu\text{m}$, (b) - After grinding, $d(0.5) = 17.15 \mu\text{m}$. After grinding, the number of fine particles was increased.

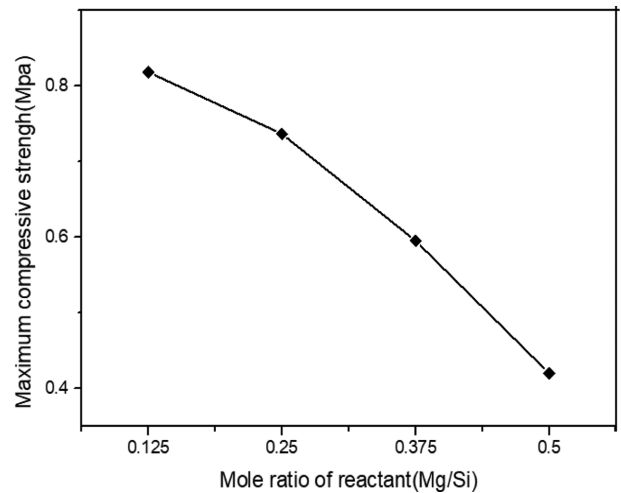


Fig. 10. Change of compressive strength of dried magnesium silicate with mole ratio of reactant (Mg/Si). Under the Mg injection conditions, as the mole ratio of reactant increased, the compressive strength of the dried magnesium silicates was decreased.

소요시간의 지연을 일으킨다. Fig. 9은 실험 2조건에서 생성된 규산마그네슘의 분쇄 후 SEM 이미지로, 분쇄 후 생성되는 미분을 관찰할 수 있다. 이를 통해서 물리적 강도는 평균입도와 미분량에 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. Mg을 주입하는 조건에서 Mg/Si의 반응몰비에 따라 변하는 물리적 강도는 압축강도 측정기를 이용하여 비교하였고, Mg/Si의 반응몰비가 증가할수록 압축강도가 약해지는 것을 Fig. 10에 나타내었다. 반응몰비가 0.125에서 0.500으로 증가할 때 압축강도는 0.82 MPa에서 0.42 MPa로 약 51% 감소하

Table 3. Magnesium silicate chemical content and compressive strength according to Mole ratio of reactant (Mg/Si)

Mole ratio of reactant (Mg/Si)	Chemical Content (At%)		Compressive strength (MPa)
	MgO	SiO ₂	
0.125	18.92	81.08	0.82
0.250	19.30	80.70	0.74
0.375	19.87	80.13	0.59
0.500	20.32	79.68	0.42

Table 4. Purification ability of magnesium silicate

Mole ratio of reactant (Mg/Si)	pH of Before purification (pH)	pH of After purification (pH)	Purification ability (decreased pH)	Filtration time (s)
0.125	12.00	9.67	2.33	178
0.250	12.00	9.26	2.74	247
0.375	12.00	8.96	3.04	265
0.500	12.00	8.91	3.09	267

였다. 이러한 물리적 강도 변화 원인은 규산마그네슘의 MgO, SiO₂ 함유량 변화를 통해 일부 설명할 수 있다. Mg 주입 시 Mg/Si의 반응몰비에 따른 규산마그네슘의 SiO₂·MgO 함유량과 압축강도를 Table 3에 나타내었다. Si의 함유량이 매우 작은 감소에도 불구하고 압축강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 요약하면 Mg/Si의 반응몰비가 증가할수록 규산마그네슘의 Si 함유량의 소폭 감소하고, 미량의 Si 함량 감소는 건조 후 물리적 강도를 감소시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 정제능력 평가

규산마그네슘의 폴리올 정제능력은 KOH 제거를 통한 pH 변화와 정제여과속도를 측정하여 비교 평가하였다. Mg 주입하는 조건에서 반응몰비에 따라 합성된 규산마그네슘에 대한 정제 시 여과소요시간과 정제 후 폴리올의 pH 변화를 Table 4에 정리하였다. 반응몰비가 증가할수록 정제여과시간이 지연되었고, 염기성 용액(KOH)을 사용하여 제조한 KPX Chemical의 KE810 폴리올은 정제하기 전 pH 12에서 정제 후 pH가 8.7~9.4 사이로 측정되었다. 이를 통해 Fig. 11에 반응몰비에 따른 정제능력과 정제여과속도의 변화를 나타내었다. 반응몰비에 비례하는 정제능력은 반대로, 정제여과속도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, Mg/Si의 반응몰비가 증가하면서 Si 함유량이 낮아지는 결과에 따라 물리적 강도가 약해지고 분쇄 후 평균입도가 작아져 비표면적 상승에 따른 흡착력 향상이 정제능력 증가로 나타났으며, 더불어 미분량의 증가는 여과지의 공극을 막아 정제여과속도의 감소를 초래하였다.

Fig. 12은 규산마그네슘 생산성과 폴리올 생산성 평가에 중요한 인자인 수세여과속도와 정제여과속도를 보여준다. 수세여과속도는

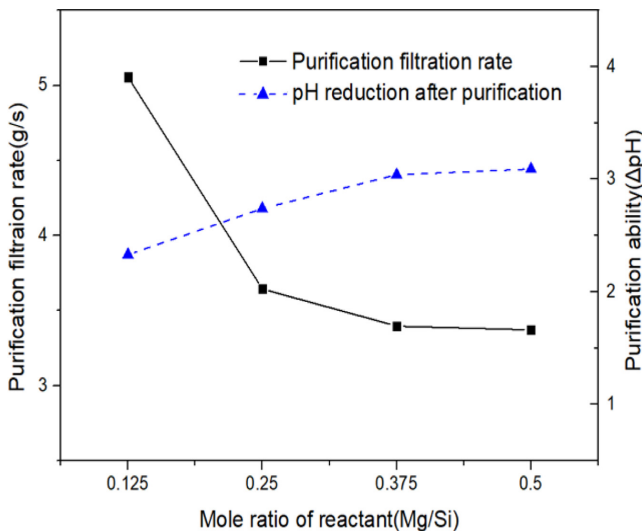


Fig. 11. Purification filtration rate and purification ability according to mole ratio of reactant (Mg/Si). The Purification ability is indicated as the change of pH.

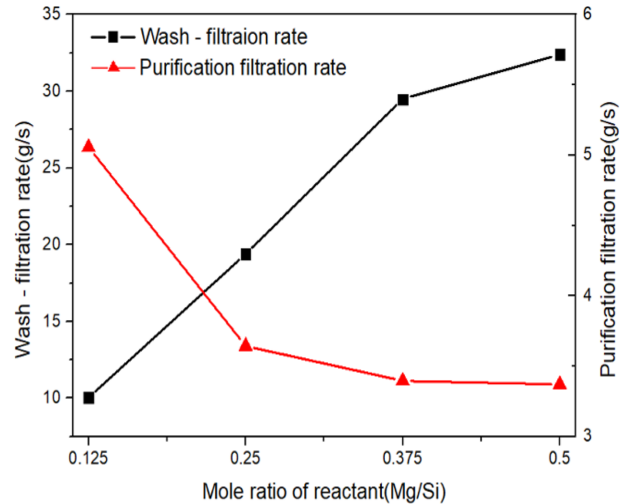


Fig. 12. Wash-filtration rate and purification filtration rate according to mole ratio of reactant (Mg/Si). As the mole ratio of reactant increased, the wash-filtration rate was increased and the purification-filtration rate was decreased.

반응몰비가 증가할수록 상승하였지만 정제여과속도는 감소하였다. 이러한 결과는 반응몰비에 따른 합성 및 분쇄 후 평균입도 변화의 경향성과 완전히 일치하다. 규산마그네슘 생산자 입장에서 고려한다면 규산마그네슘의 생산성의 향상을 위해 Mg/Si의 반응몰비를 증가시켜야 하지만, 규산마그네슘 소비자(폴리올 생산자)입장에서는 반응몰비를 낮게 하여 정제여과속도를 증가시켜야 생산성 향상에 도움을 줄 수 있음을 알 수 있다. 또한 폴리올의 사용 용도에 따른 필요 정제 정도에 따라 규산마그네슘의 정제속도를 지향할 것인지 혹은 정제능력을 지향할 것인지 결정할 수 있을 것이다. 즉 소비자의 사용목적과 요구되는 정제능력에 따라 Mg/Si의 반응몰비를 조절하여 소비자와 생산자 모두를 충족시킬 수 있는 규산마그네슘의 생산 조건을 선택할 수 있다.

5. 결 론

규산마그네슘의 입도를 변화시키는 반응 조건을 찾기 위해 반응 온도(30 °C, 45 °C, 60 °C), 주입 속도(10 mL/min, 20 mL/min, 30 mL/min), 주입 순서(Si-Mg), Mg/Si의 반응몰비 (Mg/Si=0.125, 0.25, 0.375, 0.5)를 변화하여 합성하였다. 이중 주입순서와 Mg/Si의 반응몰비가 입도변화에 가장 큰 영향을 주었고, Mg 주입 시 59.1 μm, Si 주입 시 48.4 μm로 약 10.7 μm의 평균입도 차이를 보였으며 Mg을 주입하는 조건에서 약 2배 빠른 수세여과속도가 관찰되었다. 즉, 입도가 증가함에 따라 여과 시간이 단축되고 수세여과속도 증가로 생산성 향상에 기여할 수 있었다. 건조된 규산마그네슘의 압축강도는 반응몰비에 영향을 받는 것을 확인하였다. Mg주입 시 Mg/Si의 반응몰비가 증가함에 따라 규산마그네슘의 물리적 강도가 감소하여

분쇄 후 평균입도가 합성 후 평균입도에 비해 약 40% 감소하였고 더불어 1 μm 이하의 미분이 형성되는 것을 관찰하였다. 이러한 변화로 정제능력은 상승하였으나, 정제여과속도는 감소했다. 따라서 규산마그네슘의 평균입도 및 미분량의 변화를 야기하는 주입순서 및 Mg/Si의 반응몰비 조건은 규산마그네슘의 생산성 및 정제 능력을 결정하는 중요한 반응조건이다. 따라서 규산마그네슘의 생산성의 향상을 위해 Mg/Si의 반응몰비를 증가시켜야 하지만, 폴리올 정제 시 정제여과속도를 증가시키기 위해선 반응몰비를 감소시켜야 한다. 폴리올은 분자 중에 수산기(-OH) 혹은 아민기(-NH₂)를 2개이상 갖는 다관능 알콜 또는 방향족 아민등의 개시제와 산화프로필렌 또는 산화에틸렌을 적정 조건하에서 반응시켜 얻어지는 물질로써, 이소시아네이트와 함께 폴리우레탄 제조에 필수적인 원료이다. 사용하는 용도에 맞게 개시제 및 제품의 분자량을 변화시켜 이용하고 있어 그 제품의 종류 만도 수백 중에 이른다. 따라서 폴리올의 길이와 모양이 서로 다르고 특히 점도가 많이 달라 정제가 쉽게 되는 것도 있고 정제가 힘든 것도 있다. 규산 마그네슘의 생산자 입장에서 볼 때 입도가 크고 여과속도 좋은 합성방법을 선호할 것이다. 하지만 폴리올의 종류에 따라 정제능력이 우선시 되는 경우가 있고 혹은 정제능력보다 정제여과속도가 우선시 되는 경우도 있다. 사용자가 원하는 방향으로 본 과제에서 제공되는 합성조건에 따른 연구결과를 활용한다면 생산자와 사용자 모두를 만족시킬 수 있는 저비용 고효율의 생산방법을 구축하는데 기여할 것으로 생각된다.

감 사

이 논문은 2019학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

References

1. Kociolek, B., "Sedimentation and Wettability of Synthetic Magnesium Silicates," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **40**, 255-263(2006).
2. Huang, P. and Fuerstenau, D. W., "The Effect of the Adsorption of Lead and Cadmium Ions on the Interfacial Behavior of Quartz and Talc," *Colloids Surf A Pyhsicochem Eng Asp.*, **177**(2-3), 147-156(2001).
3. Jenkins, P. and Ralston, J., "The Adsorption of a Polysaccharide

- At the Talc-aqueous Solution Interface," *Colloids Surf.*, **139**(1), 27-40(1998).
4. Kalinkina, E., Kalinkin, A., Forsling, W. and Makarov, V., "Sorption of Atmospheric Carbon Dioxide and Structural Changes of Ca and Mg Silicate Minerals During Grinding II. Enstatite, Akermanite and Wollastonite," *Int J Miner Process.*, **61**(4), 289-299(2001).
5. Ciesieczyk, F., Krysztafkiewicz, A. and Jesionowski, T., "Magnesium Silicates - Adsorbents of Organic Compounds," *Applied Surface Science.*, **253**(20), 8435-8442(2007).
6. Weiss, N. L., "SME Mineral Processing Handbook. Society of Mining Engineers, American Institute of Mining," *Metal lurgical and Petroleum Engineers Inc. New York.*, ISBN 895204336 (1985).
7. Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., "Rock-forming Minerals. Vol. 1A. Orthosilicates," *Longman Group Limited, Essex.*, 2nd ed.(1982).
8. Krysztafkiewicz, A., Lipska, L. K., iesielczyk, F. and Jesionowski, T., "Amorphous Magnesium Silicate - Synthesis, Physicochemical Properties and Surface Morphology," *Advanced Powder Technology.*, **15**(5), 549-565(2004).
9. Terzioglu, P. and Yucel, S., "Synthesis of Magnesium Silicate from wheat Husk Ash: Effects of Parameters on Structural and Surface Properties," *Bio Resources.*, **7**(4), 5435-5447(2012).
10. Shin, W. W. and Park, I. H., "Optimal Synthesis Condition of Magnesium Trisilicate," *Yakhak Hoeji*, **44**(6), 212-213(2000).
11. Roseman, R., Eisenberg, H. and Levin, M. B., "The Preparation of Magnesium Silicates by the Interaction Ofmagnesium Salts and Alkali Metal Silicates," *Journal of the American Pharmaceutical Association.*, **29**(6), 271-277(1940).
12. Reuben, R. and Harry, E., "Magnesium Silicate Suspensions and Process for Making Same," *U.S. Patent No. 2,384,564*(1945).
13. Soine, T. O. and Wilson, C. O., "Roger's Inorganic Pharmaceutical Chemistry," *J. Chem. Educ.*, **40**(7), 533(1963).
14. Uyeda, Y., "Preparation of Magnesium Trisilicate," *U.S. patent No. 3,272,594*(1966).
15. Buczek, B. and Chwialkowski, W., "Purification of Used Frying Oil by Treatment with Magnesium Silicate," *3rd Euro Fed Lipid Congress: Oils, Fats and Lipids in a Changing World, Edinburgh, Scotland.*, **142**.(2004).