페로니켈 슬래그를 이용한 수산화마그네슘 제조방법

*朴秀暎 · 秋溶植 · 宋 勳 · 李琮揆 · 徐聖官

韓國세라믹技術院 에너지環境素材本部

Fabrication of $Mg(OH)_2$ from Ferro-Nickel Slag

*Soo Hyun Park, Yong Sik Chu, Hun Song, Jong Kyu Lee and Sung Kwan Seo

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech.

요 약

페로니켈 슬래그는 페로니켈 제조 공정의 부산물이다. 페로니켈 슬래그가 마그네슘 산화물 및 규소 산화물 등 유용 성분을 갖는 데도 불구하고 대부분이 폐기되거나 골재로 사용된다. 이 연구는 H_2SO_4 용액을 사용하여 Mg 이온을 추출하고, NaOH 용액을 사용하여 불순물 제거 및 고순도의 $Mg(OH)_2$ 를 얻으려고 하였다. H_2SO_4 용액에 의해 Mg 이온은 Fe 이온 및 기타 페로니켈 슬래그 구성 성분과 함께 추출되었다. 불순물을 제거하고 고순도의 $Mg(OH)_2$ 를 얻기 위해서는 침출액의 pH 조절이 중요하다. 불순물은 가수분해에 의한 수산화물 침전으로 제거하였다. 이 과정 후, 여과액에 NaOH를 첨가하여 고순도의 $Mg(OH)_2$ 를 얻었다.

주제어 : 페로니켈 슬래그, 황산 용액, 마그네슘 이온, 수산화마그네슘, 침전

Abstract

Ferro-Nickel slag is a byproduct of Ferro-Nickel manufacturing process. Ferro-Nickel slag mostly discarded or used as aggregates despite having useful ingredients such as magnesium oxide and silicon oxide. This study tried to extract process for Mg ion using H_2SO_4 solution. And remove impurities and get high purity $Mg(OH)_2$ using NaOH. Mg ion was extracted with the Fe ion and other Ferro-Nickel slag composition by H_2SO_4 solution. It is important to control the pH because remove impurities and obtain high-purity $Mg(OH)_2$. The impurities were removed by precipitation of the hydroxides. After this process, we added NaOH and high-purity $Mg(OH)_2$ was obtained.

Key Words : Ferro-Nickel Slag, H_2SO_4 Solution, Mg ion, $Mg(OH)_2$, Precipitation

1. 서 론

페로니켈은 스테인레스의 주원료로 전기로 또는 로터리 킬른에서 제련하여 생성되며, 이 제조 공정 중에 마그네슘의 함유량이 높은 페로니켈 슬래그가 필수적으로

부산된다. 이 슬래그의 일부를 콘크리트용 골재, 성토재, 노반재, 복토재, 아스팔트용 골재 및 사문암 대체재 등으로 사용하기도 하지만 아직까지 부산 슬래그의 재활용은 미미한 수준으로 단순 매립에 의존하고 있는 형편이다. 그 뿐만 아니라 슬래그 내에 포함된 유용 성분인

* Received : October 22, 2012 · Revised : December 7, 2012 · Accepted : December 17, 2012

*Corresponding Author : Soo Hyun Park (E-mail: cementlab@kicet.re.kr)

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 233-5, Gasan-dong, Geumcheon-gu, Seoul, 153-801, Korea

Tel : +82-2-3282-7791 / Fax : +82-2-3282-2430

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. 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.

Fig. 1. Schematic diagrams depicting the surface structure of forsterite in acidic conditions.⁴⁾

산화마그네슘, 산화구소, 산화철 등도 폐기되고 있다.

페로니켈 슬래그의 광물 구성 성분을 살펴보면, 감람석(olivine; $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$)과 유사한 성상을 갖는다. 마그네슘 함량이 높은 고토 감람석(forsterite)과 철 성분이 많이 포함된 철감람석(fayalite)에서 금속용출 정도에 관한 연구결과에 의하면, 분자 내 결합력이 약한 고토 감람석에서의 금속용출이 용이한 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾ Fig. 1에서와 같이 고토 감람석 구조는 마그네슘 팔면체에 의해 실리카 사면체가 연결되어 있으며, Mg-O의 팔면체 결합은 수소이온에 의해 분해가 촉진될 수 있고, 최종적으로 결정이 분해된다고 하였다. 즉 Mg-O의 분해를 기초하여 고토 감람석의 결정으로부터 Mg 이온과 Si 이온 및 SiO_2 가 용출된다고 하였다.⁴⁾ 또한 여러 연구에서 고토 감람석을 산에 용해할 경우, Mg 이온과 Si 이온 등 다양한 이온이 동시에 용출된다는 것을 증명하기도 하였다.^{5,6)} 고토 감람석에 존재하는 Mg 이온이 산에 용해되는 반응식은 다음과 같다.

또한 완화회석(enstatite; $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 및 고토 감람석(forsterite; $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 등이 주결정인 부산물과 퇴적물을 산 용액에서 분해하여, Mg 이온을 얻기 위한 연구가 다수 진행되고 있고,^{7,8)} 백운석($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)

으로부터 열분해와 수화방법을 통해 CaO 및 MgO를 얻기 위한 연구를 진행하기도 하였다.^{9,10)} 하지만 상기의 연구들은 아직까지 순도 높은 Mg 이온 및 마그네슘 화합물을 얻기에는 한계가 있어, 고순도 Mg 이온 또는 화합물을 얻기 위한 다양한 연구가 필요한 시점이다.

본 연구에서는 공정상의 한계로 인해 매립 폐기했던 페로니켈 슬래그를 대상으로, 산 용액에서 페로니켈 슬래그의 주성분 중 하나인 Mg 이온 등을 용출하고, 용출된 이온들 중 Mg 이온만을 분리하여 난연성의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 페로니켈 슬래그의 화학성분은 Table 1과 같으며, SiO_2 함량은 51.3% 및 MgO 함량은 34.0%이었다. 즉 슬래그의 주성분은 SiO_2 와 MgO이며, 이외에도 Fe_2O_3 7.83% 및 Al_2O_3 3.91% 등이 존재한다.

페로니켈 슬래그는 진동밀(WTBM-01, 웅비기계, 한국)을 사용하여 미분쇄 하였다. 미분쇄된 시료를 150 μm 체로 체질하여 150 μm 이하 입자만을 시료로 하여 밀봉한 후 보관하였다. 분쇄한 시료는 X-선 회절 분석(XRD, D5005D, 지멘스사, 독일)을 통해 결정 내부 구조 변화를 확인하였다.

Table 1. Chemical analysis of Ferro-Nickel slag

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3
Content (wt%)	51.3	3.91	0.49	34.0	7.83	0.07	0.36	0.03

Table 2. Solubility product of hydroxides at 25°C

Hydroxide	K_{sp}
$Mg(OH)_2$	1.1×10^{-9}
$Fe(OH)_2$	8.0×10^{-16}
$Fe(OH)_3$	6.0×10^{-38}
$Al(OH)_3$	4.0×10^{-13}
$Ca(OH)_2$	5.5×10^{-6}
$Cr(OH)_3$	7.0×10^{-31}

페로니켈 슬래그와 성상이 유사한 감람석을 산성용액에서 용출하는 경우, $HClO_4 < HCl < H_2SO_4$ 순으로 감람석의 용해도가 증가하는 것으로 알려졌다.⁶⁾ 또한 H_2SO_4 용액에서의 용출할 때 조건에 의하면, 입자의 크기는 63~300 μm 를 사용하였을 때 입자의 크기가 작을수록 용출율이 증가하였다. H_2SO_4 용액의 농도는 3 M 이상에서 용출 효율이 증가하였으며, 최적 반응 시간은 3~5시간, 최적 반응 온도는 80~90°C를 나타내는 것으로 보고되었다.¹¹⁾ 이를 근거로 페로니켈 슬래그의 용출 조건을 다음과 같이 정하였다. 미분말 페로니켈 슬래그는 H_2SO_4 (95%, 삼전화학(주), 한국) 용액에서 용출실험을 진행하였으며, 이때 3 M H_2SO_4 용액 300 mL에 페로니켈 슬래그 100 g을 3시간 동안 80°C 조건에서 교반·용출하였으며, 용출이 종료된 후 5 C 여과지를 사용하여 1차 여과하였다. 여과지에 잔류하는 슬러지는 건조한 후 성분분석을 위한 습식분석과 XRD (D5005D, 지멘스사, 독일) 분석을 통해 특성을 확인하

였다. 1차 여과된 침출액에 알칼리를 첨가하여 산도를 pH 7.5~8로 조절하면서 불순물을 가수분해에 의한 수산화물 침전으로 가라앉혀 제거하였다. Table 2는 침출액에 존재하는 각 원소들이 가수분해 되었을 때 형성된 수산화물의 용해도를 나타낸 것이다.¹²⁾

Table 2에서 보는 바와 같이 가수분해에 의하여 생성된 각 원소 수산화물의 용해도는 매우 낮으므로 충분히 정제 효과를 얻을 수 있다. 이때 알칼리는 NaOH 용액을 사용하였으며, 침전된 수산화물은 2차 여과를 통하여 제거하였다. 이후 정제된 침출액은 70°C에서 교반하면서 알칼리의 첨가속도를 변화시켜 $Mg(OH)_2$ 침전을 얻었다. $Mg(OH)_2$ 침전은 여과하여 수회 세척 후 100°C에서 6시간 건조한 무게를 측정하였다. 실험과정은 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

미분말 페로니켈 슬래그 100 g을 3 M 황산용액 300 mL에 80°C, 180분간 교반·침출하였다. 용출이 종료된 후 5C 여과지를 사용하여 1차 여과하였다. 여과지에 잔류하는 슬러지는 건조한 후 성분분석을 위한 습식분석과 XRD 분석을 실시하였다. 페로니켈 슬래그 및 산 용해 후 잔류물의 화학분석 결과를 Table 3에, XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 최초 $MgO \cdot SiO_2$ 결정으로 구성된 페로니켈 슬래그가 황산 용해 후 비정질 형태로 변화되었음을 확인할 수 있었다. 이는 결정 내에 존재하는 Mg 이온 및 Si 이온 등이

Fig. 2. Scheme of the staged route for $Mg(OH)_2$ product.**Table 3.** Chemical analysis of residue material

(Unit : wt%)

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3
Ferro-Nickel Slag	51.3	3.91	0.49	34.0	7.83	0.07	0.36	0.03
Si-Mg Residue	65.0	2.24	0.97	21.8	5.30	0.03	0.06	1.78

Fig. 3. XRD pattern of FN slag and residue after filtering of 2 M H_2SO_4 solution.

Fig. 4. Titration curves of the solution.

용출되어 결정이 분해되었음을 간접적으로 판단할 수 있다. 잔류물을 화학 분석한 결과, 최초 슬래그와 잔류물 성분의 종류 및 함량 등이 유사하였다. 이는 Fig. 3 및 Table 3에서 보여주는 바와 같이 슬래그 내 성분들이 용출하기 때문이다. 그러나 최초 슬래그보다 잔류물의 MgO 함량은 12.2% 감소, SiO_2 는 14.3% 증가하였다.

이후 침출액에 H_2O_2 2mL를 첨가하여 Fe^{2+} 이온은 Fe^{3+} 이온으로 산화시켜 주어 Fe의 제거 효율을 높였다.¹²⁾ Table 2에서 보는 바와 같이 $Fe(OH)_3$ 가 $Fe(OH)_2$ 보다 용해도가 낮기 때문에 Fe^{3+} 이온으로 존재할 때 더 낮은 pH에서 충분한 정제 효과를 얻을 수 있었다. Fe 이온을 산화시켜준 후, 침출액에 1M NaOH를 첨가하여 침출액을 중화시킴으로서 pH를 제어했다. 이때 1M NaOH 첨가량에 따른 용액의 pH는 Fig. 4와 같다.

침출액의 산도를 pH 7.5~8.0으로 조절하면서 불순물을 $Fe(OH)_3$ 등의 수산화물 형태로 침전·제거하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 NaOH의 첨가량이 증가할

Fig. 5. SEM images of samples prepared at different ageing temperatures.

Fig. 6. XRD pattern of (a) 25°C and (b) 70°C.

수록 침출액이 중화되어 pH가 점점 높아짐을 볼 수 있다. 이때, 침출액의 색이 갈색을 띠기 시작하였는데 이것은 $Fe(OH)_3$ 침전의 생성으로 인한 것이다.

침출액의 산도가 pH 7.5~8.0이 되면 1M NaOH 용액의 첨가를 멈추고 침출액을 여과하여 불순물을 제거하였다. 이후 얻어진 정제된 침출액은 70°C로 교반하면서 1M NaOH 용액을 분당 20mL의 투입 속도로 첨가하였다. 알칼리의 투입 속도가 너무 느리면 생산성이 낮고, 너무 빠르면 미립자가 형성되어 응집이 과다하게 발생되며 분산성이 떨어지게 된다. 침출액의 온도를 70°C로 고정한 이유는 숙성 온도가 결정의 크기와 분산성에 영향을 미치기 때문이다. Fig. 5와 같이 온도 조건만 다르게 하여 1M NaOH를 첨가하였을 때 생성된 $Mg(OH)_2$ 를 SEM으로 분석하였다. 숙성 온도에 따라 입자 크기와 분산성에 영향을 미치는 것을 확인하였다. Fig. 5(a)의 경우 25°C에서 숙성하였을 때 입자의 크기가 작고 서로 엉김현상이 나타나지만 Fig. 5(b)처럼 70°C에서 숙성하였을 경우 입자의 크기가 커지고 입자들이 분산되어 있는 것을 관찰하였다. Fig. 6는 Fig. 5와 같은 방법으로 실험한 XRD pattern을 나타낸 것이다. 이러한 이유는 온도를 가해줄 경우 입자의 미세 결

Table 4. Chemical analysis of Product

(Unit : wt%)

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	LOI
Content	0.14	0.02	2.08	95.9	0.02	3.20
Except LOI	0.14	0.02	2.11	97.7	0.02	-

Fig. 7. XRD pattern of product.

정은 용해하고 숙성과정에서 큰 결정으로 성장하기 때문이다. 높은 숙성 온도는 확산 및 응집과정의 속도를 가속화하는데 도움을 주는 것을 확인하였다.

정제된 침출액의 산도를 pH 8 ~ 12 범위로 제어하여 Mg(OH)₂ 침전을 얻은 후, 여과하여 수회 세척한 후 100°C에서 6시간 동안 건조해주었다. Fig. 7은 정제된 침출액으로부터 제조한 Mg(OH)₂의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 건조 생성물을 미분쇄한 후 XRD를 측정·분석한 결과 (Fig. 7 및 식 (2) 참조), 생성물의 주요 결정은 Mg(OH)₂로 구성되어 있음이 확인되었다. 그러므로 가수분해에 의하여 Mg 이온을 Mg(OH)₂ 형태로 제조할 수 있음을 검증할 수 있다.

강열감량을 제외할 경우 MgO 함량은 약 97.7%로 환산되며, 이외 CaO 2.11%, Fe₂O₃ 0.02% 등으로 계산되어 Table 4에 나타내었다. 페로니켈 슬래그를 염산 용액에서 용해·하소할 경우, 97% 이상의 MgO를 함유한 생성물을 제조할 수 있었으며, 이때 얻어진 MgO는 14.6 g이었다. 이는 최초 사용된 페로니켈 슬래그 100 g 중에 존재하는 MgO 함량이 34.0 g이므로, 최종적으로 얻어진 순수 MgO의 수율은 42.9% ((14.6 g/34.0 g) × 100)로 계산될 수 있다.

4. 결 론

페로니켈 제품을 생산할 때 발생하는 페로니켈 슬래그의 재활용 기술은 현재 토목용 골재나 제철용 원료 등으로 사용된다. 그러나 대부분은 단순 매립 처분되고 있는 실정이다. 이에 따라 다양한 용도 개발이 필요하며, 고부가가치 제품화가 필수적인 상황이다. 따라서 본 연구에서는 슬래그 내에 존재하는 유용성분인 MgO를 용출하여 난연성 Mg(OH)₂를 제조하고자 하였다. 산 용해 시 Mg 이온은 기타 성분들과 동시에 용출되어 Mg 이온만을 선택적으로 추출하기 위해, 여과 과정과 수산화나트륨의 첨가에 의해 pH를 제어하면 불순물이 대부분 제거되어 고순도의 Mg(OH)₂가 생성됨을 알 수 있었다. 또한 Mg(OH)₂의 숙성온도가 입자 크기와 분산성에 영향을 미침을 알 수 있었고, 70°C에서 숙성 시에 300 ~ 1000 nm 크기의 Mg(OH)₂를 얻을 수 있었다. 하소 후 생성물은 MgO 함량이 97% 이상의 높은 값으로 환산되었다. 즉 Mg 금속 등으로의 활용을 위한 산 용해 분해법으로 Mg 이온 또는 소재로의 제조가 가능하였다. 본 기술을 상용화하여 사업화 할 경우 폐기물을 단순 가공하여 재활용하는 수준이 아니라 마그네슘 소재의 원료로서 사용함으로써 폐기물의 자원화에 새로운 기틀을 마련하는 것이다.

참고문헌

1. R.C.L. Jonckbloedt, 1998 : Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process, Journal of Geochemical Exploration, **62**, pp. 337-346.
2. Eric H. Oelkers, 2001 : An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations, Chemical Geology, **175**, pp. 485-494.
3. Jodi J. Rosso, J.Donald Rimstidt, 2000 : A high resolution study of forsterite dissolution rates", Geochimica et Cosmochimica Acta, **64**(5), pp. 797-811.
4. Oleg S Pokrovsky, Jacques Schott, 2000 : Kinetics and

- mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(19), pp. 3313-3325.
5. Daniel E. Giammar, Robert G. Bruant Jr., and Catherine A. Peters, 2005 : Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide, *Chemical Geology*, **217**, pp. 257-276.
 6. Sanemasa, I., Yoshida, M., Ozawa, T., 1972 : The dissolution of olivine in aqueous solutions of inorganic acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, pp. 1741-1746.
 7. Josep M. Soler, et al., 2008 : Composition and Dissolution Kinetics of Garnierite from the Loma de Hierro Ni-Laterite Deposit, Venezuela, *Chemical Geology*, **249**, pp. 191-202.
 8. Daniel E. Giammar, Robert G. Bruant Jr., and Catherine A. Peters, 2005 : Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide, *Chemical Geology*, **217**, pp. 257-276.
 9. P. G. Caceres and E. K. Attiogbe, 1997 : Thermal Decomposition of Dolomite and the Extraction of Its Constituents, *Mineral Eng.*, **10**(10), pp. 1165-1176.
 10. Maud Gautelier, Jacques Schott and Eric H. Oelkers, 2007 : An Experimental Study of Dolomite Dissolution Rates at 80 as a Function of Chemical Affinity and Solution Composition, *Chemical Geology*, **242**, pp. 509-517.
 11. Xiaolong Wang, M. Mercedes Maroto-Valer, 2011 : Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation, *Fuel*, **90**(3), pp. 1229-1237.
 12. Bong Chan Ban, Hyo Soo Kim, Gwang Hyun Han : Manufacturing of Mg(OH)₂ and MgO by mechanochemical method from Fe-Ni slag, Kr. Unexamined Patent Publication, 10-2010-0085618.

朴 秀 暉

- 인천대학교 화학 학사
 - 현재 한국세라믹기술원 위촉연구원
-

秋 溶 植

- 한양대학교 무기재료공학 박사
 - 현재 한국세라믹기술원 책임연구원
-

宋 勳

- 동경대학 건축공학 박사
 - 현재 한국세라믹기술원 선임연구원
-

李 琮 揆

- 동경공업대학 무기재료공학 박사
 - 현재 한국세라믹기술원 책임연구원
-

徐 聖 官

- 숭실대학교 화학공학 학사
 - 현재 한국세라믹기술원 위촉연구원
-