

용양산 마그네사이트鑛石의 煨燒 특성

*朴馨圭 · 朴珍泰 · 李厚仁 · 崔榮允

韓國地質資源研究院

Characteristics in Calcination of Magnesite Ore in Yongyang Mines

*Hyungkyu Park, Jintae Park, Hoojin Lee and Youngyoon Choi

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yusong-gu, Daejeon 305-350, KOREA

요 약

마그네슘은 자동차 엔진 경량화재료, 휴대폰케이스 등 기능성 경량재료로서의 용도개발과 함께 수요가 증가하고 있다. 본 연구에서는 북한 용양산 마그네사이트 광석을 하소하여 마그네슘 제련의 첫 단계 산물인 산화마그네슘을 제조하고자 하였다. 시료 마그네사이트 품위는 MgO가 약 45%이고, 불순물로서는 SiO₂, CaO, Fe₂O₃와 Al₂O₃를 소량 함유하였다. 광석의 하소 전에 파쇄, 분급을 행한 다음 열분석을 통하여 하소온도 범위를 정하였다. 하소 실험은 45-75 μm 크기의 시료 분말을 사용하여 600-900°C 범위에서 하였으며, 온도에 따른 하소율 변화와 하소가 진행되는 동안의 입자형상을 조사하였다. 마그네사이트의 하소 온도는 750°C 정도가 적절하였으며, 이 온도에서 30분간 하소함으로써 99% 이상의 하소율을 달성하고, 약 95 wt% 순도의 산화마그네슘을 제조할 수 있었다.

주제어 : 마그네슘, 용양, 마그네사이트, 하소, 산화마그네슘

Abstract

Worldwide magnesium market has been considerably growing recently due to adoption as light materials for automobile engines and electronic devices such as mobile phones. In this study, it is to prepare magnesium oxide, which is the first-step product in smelting of magnesium from the ore, using magnesite of Yongyanag mines in North Korea as raw ores. MgO grade of the magnesite was about 45 wt%, and SiO₂, CaO, Al₂O₃ and Fe₂O₃ were contained as impurities. The sample ore was crushed, classified and thermally analyzed to determine its calcination temperature. The sample of 45-75 μm size was calcined at 600-900°C, and effect of temperature on calcination and change of the particle shape was investigated. Optimum temperature of the calcination was about 750°C, and 30 minutes was sufficient to obtain over 99% conversion. The purity of the calcined MgO was about 95wt%.

Key words : magnesium, Yongyang, magnesite, calcination, magnesium oxide

1. 서 론

마그네슘은 비중이 1.74로 실용 금속재료 중 가장 가벼운 금속으로서, 마그네사이트(MgCO₃), 돌로마이트((Mg·Ca)CO₃), 카날라이트(MgCl₂·KCl·6H₂O)와 같은 광석을 제련하거나, 해수로부터 Mg(OH)₂형태로 추

출하여 제조한다. 마그네슘 광의 주요 산출국은 중국, 터키, 북한, 러시아 등인데, 북한은 세계 3위의 매장 및 생산국으로서 단천 광산이 세계적으로 널리 알려져 있다.

마그네슘은 합금재료, 내화물원료 및 전지, 비료, 고무, 의약품, 제지, 플라스틱 등의 다양한 산업원료로 사용되고 있는데, 최근 자동차 엔진 경량화재료, 휴대폰케이스 재료 등 경량 기능성 재료로 Mg 합금이 사용되

*2004년 8월 18일 접수, 2004년 9월 17일 수리

*E-mail: parkhk@kigam.re.kr

면서 그 수요가 증가하고 있다.¹⁾ 우리나라에서는 해수로부터 산화마그네슘을 제조하고 있으며 마그네슘 피를 용해하거나 스크랩을 재활용하여 다이캐스팅 등 Mg 제품을 생산하고 있으나, 광석의 경우에는 아직까지 생산은 물론 제련에 관한 연구가 거의 없는 실정이다. 마그네슘 일차 금속의 통상적인 제련은 무수 염화마그네슘(MgCl₂)을 NaCl, KCl과 같은 몇 가지 염과 함께 녹여 용융염 전해를 하여 얻는 것이 일반적이며, 염화마그네슘은 주로 산화마그네슘(MgO)을 염소 또는 염산 등과 반응시켜 제조한다.²⁾

본 연구에서는 국내에서 마그네사이트 광산이 개발되지 않았기 때문에, 북한산 마그네사이트 광석을 입수하여 제련 전단계로서 산화마그네슘을 제조하는 부분을 연구하였다. 마그네사이트는 탄산염 광물로서, 광석을 분말로 파쇄, 선별한 다음 하소를 통하여 산화마그네슘으로 제조된다. 본 연구에서는 마그네사이트 광석의 하소 실험을 통하여 마그네슘 제련의 첫 단계인 산화마그네슘을 제조하는 연구를 수행하였으며, 하소 특성을 조사함으로써 염화마그네슘 제조와 마그네슘 금속 제련을 위한 기초자료를 축적하고자 하였다. 이를 통하여 향후 북한과의 경제협력에 대비해서 마그네사이트 광석에 대한 활용기술을 개발하고 마그네슘 제련과 관련한 원료 소재 제조기술을 확립하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 및 물성

마그네사이트 시료로는 북한 용양광산 마그네사이트 광석을 사용하였으며, 원광 시료는 국내의 무역업체를 통하여 구입하였다. 시료 원광 모습은 Fig. 1과 같으며, 시료를 파쇄하여 X선 회절법으로 분석한 결과 대부분 MgCO₃인 것으로 확인되었다.

북한산 마그네사이트 품위는 MgO 43~47%, SiO₂ 1~1.5%, 기타 Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 CaO를 함유하는 것으로 알려져 있으나, 고품위화를 위하여 광석의 하소

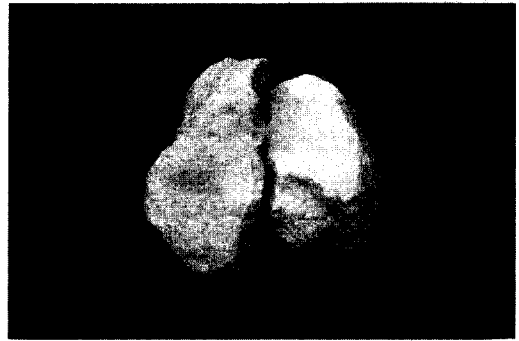


Fig. 1. Magnesite raw ore in Yoongyang mines.

전·후에 물리·화학적인 선별 및 전처리가 요구되므로 광석 처리에 앞서 원광의 화학성분과 물성 등을 조사하였다.

Jaw-crusher를 사용하여 북한산 마그네사이트(MgCO₃) 원광을 파쇄한 다음, 습식분석법으로 화학성분을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 분석시료 분해과정에서 CO₂는 분해, 제거되어 MgO가 44.9wt%였으며, 불순물로는 SiO₂와 CaO가 주요 성분이고 Fe₂O₃와 Al₂O₃가 소량 존재하였다.

또한, 파쇄한 시료를 sieve로 체질하여 종량별 입도분포를 조사하여 Table 2에 입도가 큰 순서로 정리하여 나타내었다. 입도분석기(Malvern Co model Mastersizer-2000)를 사용하여 입도분포를 조사한 결과 0.6-700 μm 크기로 분포하였으며 평균 부피 입자크기는 93 μm 였다.

마그네사이트의 분해온도와 그에 따른 무게감량을 조사하기 위하여 원광 파쇄품 45-75 μm 크기 입자에 대하여 열중량분석(TGA)을 하였다. 가열에 따른 마그네사이트 원광의 분해반응은 다음 식 (1)과 같다.



승온속도 10°C/min.로 1,000°C 까지 가열하였으며, 승온시 시간에 따른 시료의 무게 감량 비율을 Fig. 2에

Table 1. Chemical composition of the magnesite sample.

Composition	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Ig.Loss
wt%	1.24	0.23	0.08	1.30	44.9	0.06	0.03	0.005	0.026	51.2

Table 2. Weight distribution of crushed magnesite sample according to particle size.

Size (μm)	+300	300-212	212-106	106-75	75-45	-45	Sum
wt%	3.6	6.0	37.7	24.4	26.7	1.6	100

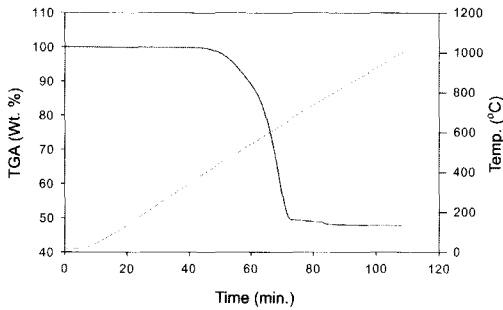


Fig. 2. TGA curve of the sample magnesite.

나타냈다. 원광의 분해는 350°C에서 시작하여 680°C에서 대부분 종료되었다. 시료의 무게 감량은 약 51.2%로서 MgCO₃ 분자량이 84.31, CO₂가 44임을 감안한 이론 감소량 52.18%에 거의 근접하였다. 원광에 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 CaO와 같은 성분들이 일부 함유되었기 때문에 이론치와 다소 차이가 난 것으로 사료된다. 이와 같은 열분석 결과로부터 하소 온도는 750°C 정도면 충분할 것으로 판단되었다.

2.2. 하소실험

45-75 μm 크기의 시료 분말 약 5.5 g 썩을 여러 개의 mullite 도가니에 각각 담고 실험용 muffle 로를 사용하여 600-900°C 범위에서 50°C 간격으로 하소를 행하였으며, 일정 시간간격으로 시료들을 하나씩 꺼내어 무게감량을 측정해서 다음 식 (2)와 같이 시간에 따른 하소 반응율, C_t를 계산하였다. 식 (2)에서 W₀는 시료의 초기 중량이고, W_t는 일정시간 하소후 중량이며, 0.512는 Table 1의 선행 실험결과를 참조하여 하소가 완전히 되었을 경우의 무게 감량을 51.2%로 가정한 값이다. 또한, SEM을 사용하여 온도별로 하소가 진행되는 동안의 입자형상을 조사하였다.

$$C_t, \% = \frac{W_0 - W_t}{0.512W_0} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소 시료의 물성

원광 파쇄시료 및 원광 파쇄후 900°C에서 2시간 하

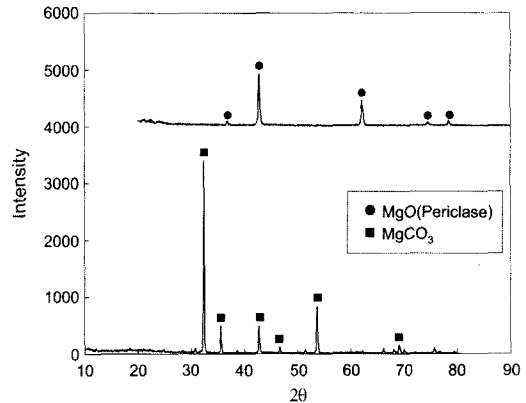


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the magnesite sample (top: calcined, bottom: raw ore).

소한 시료의 X선 회절분석(XRD)한 결과는 Fig. 3과 같다. XRD 회절곡선에서 알 수 있듯이 원광은 MgCO₃이며, 이를 하소하면 CO₂가 분해되어 날라 가고 거의 전량 MgO로 변하였으며 MgO의 상은 periclase 상이다.

하소 후 시료의 화학성분을 Table 3에 원광 성분과 함께 나타내었는데, 분석결과 하소품의 MgO 순도는 94.8 wt%였다.

3.2. 가열온도에 따른 하소 반응율의 변화

하소 실험은 45-75 μm 크기의 시료 분말을 사용하여 600-900°C 범위에서 50°C 간격으로 하였다. 그리고, 하소 온도에 따라 20분 간격으로 하소 반응율을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 하소는 매우 빠른 속도로 진행되었으며, 온도가 높을수록 반응이 빨리 진행되는 것을 볼 수 있다. 600°C에서는 1시간 하소를 하였을 때 약 65%의 하소가 진행되었으며, 2시간째 95%가 진행되고 이후 하소가 느리게 진행되었는데 비해, 700°C의 경우에는 1시간 하소시 약 99% 진행되었으며 800°C 이상에서는 20분 하소시 99% 이상이 MgO로 전환되었다.

Fig. 5는 600-800°C 범위에서 반응초기의 하소율 변화를 3분 간격으로 조사한 것이다. 21분 하소시 700°C의 경우 약 92%의 하소율을 나타내고, 750°C 이상의 경우 99% 이상의 하소율을 나타내었다. 전반적으로 각

Table 3. Chemical composition of the calcined sample (unit: wt%).

Sample	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Ig.Loss
Mg Ore	1.24	0.23	0.08	1.30	44.9	0.06	0.03	0.005	0.0260	51.2
Calcined	1.57	0.47	0.17	2.73	94.83	0.11	0.04	0.011	0.0570	-

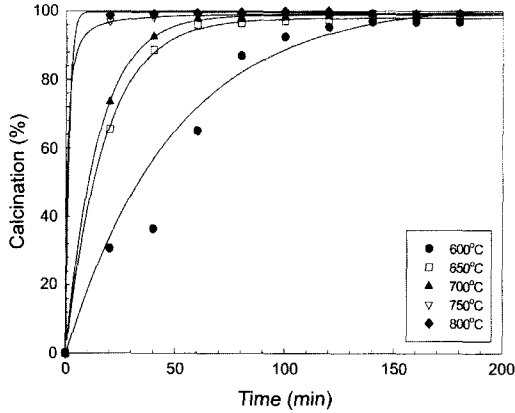


Fig. 4. Calcination of magnesite with variation of temperature.

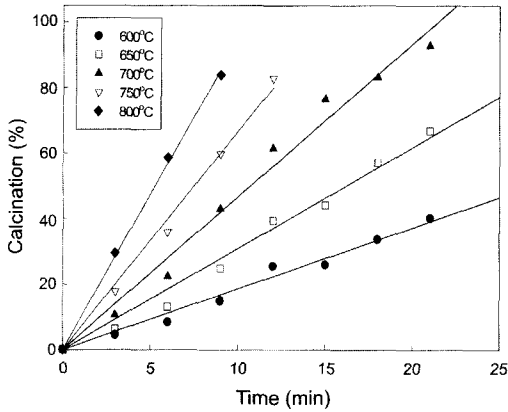


Fig. 5. Calcination of magnesite with variation of temperature at the initial period.

온도마다 반응초기의 하소율은 시간에 따라 직선적으로 증가하다가 80% 이상의 반응 후에는 반응이 점차 둔화 되는 것을 알 수 있다. 이는 하소 반응시 고체가 분해 되면서 반응 생성기체가 생성된 MgO 입자 사이를 빠져 나가는데 있어서 반응이 진행될수록 확산 저항이 커 지기 때문인 것으로 사료된다.

반응초기의 하소반응을 irreversible uni-molecular type first-order reaction 으로 가정하면 시간에 따른 환원율, X_A 의 변화를 다음 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.³⁾ 이 식에서 A는 반응물인 $MgCO_3$ 를 나타내고, t 는 시간, k 는 반응속도상수이며, 식 (4)에서 $W_{A,0}$ 과 $W_{A,t}$ 는 초기와 반응 종료후 반응물의 무게를 나타낸다. Fig. 5의 하소율 결과로부터 환원율을 계산하여 식 (5)에 대입하여 나타내면 Fig. 6과 같다. 각 온도별로 반응 초

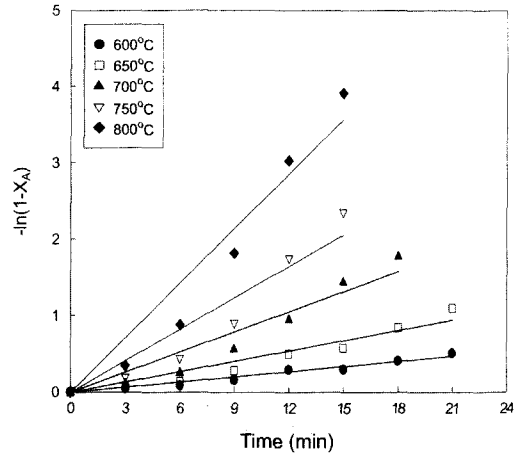


Fig. 6. Calcination rate of magnesite with variation of temperature at the initial period.

기에서는 환원율의 변화가 가정했던 일차반응식 (5)에 비교적 잘 맞는 것을 볼 수 있다.

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \quad (3)$$

$$X_A = \frac{W_{A,0} - W_{A,t}}{W_{A,0} - W_{A,f}} \quad (4)$$

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad (5)$$

이상과 같은 실험결과로부터 마그네사이트의 하소 온도는 750°C가 적절하며, 이 온도에서 약 30분간 하소 하면 적절한 것으로 판단된다.

3.3. 입도에 따른 하소율의 변화

마그네사이트 파쇄 입자크기가 하소 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 입자크기 300-212, 212-106, 106-75, 75-45 μm (50-70, 70-140, 140-200, 200-325 mesh) 범위의 네가지 시료에 대하여 650°C와 750°C에서 하소를 하였다. 실험결과를 그림으로 나타내면 Fig. 7과 같다. 네가지 시료 모두 650°C에서는 40분 하소시에 95% 이상의 하소율을 나타낸 반면에, 750°C에서는 20분이 채 못되어 95% 이상의 하소율을 나타내었다. 212-300 μm 입자의 경우 750°C에서 20분만에 거의 100%에 달하는 하소율을 나타냈다. 그리고, 실험시 채택한 입도 범위들에서는 입자크기에 따른 하소 속도가 뚜렷한 차이는 없었으나, 두 온도 모두 212-300 μm 분포의 입자들의 하소속도가 빠른 경향을 나타내었다. 예상과 달리 입도가 큰 212-300 μm 의 경우에 하소가 더

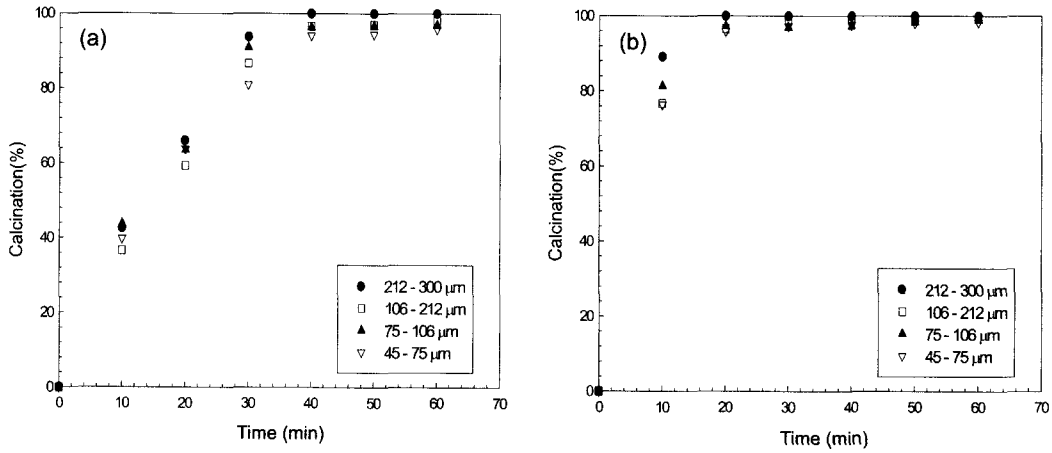


Fig. 7. Calcination of magnesite with variation of particle size and heating time: (a) 650°C, (b) 750°C.

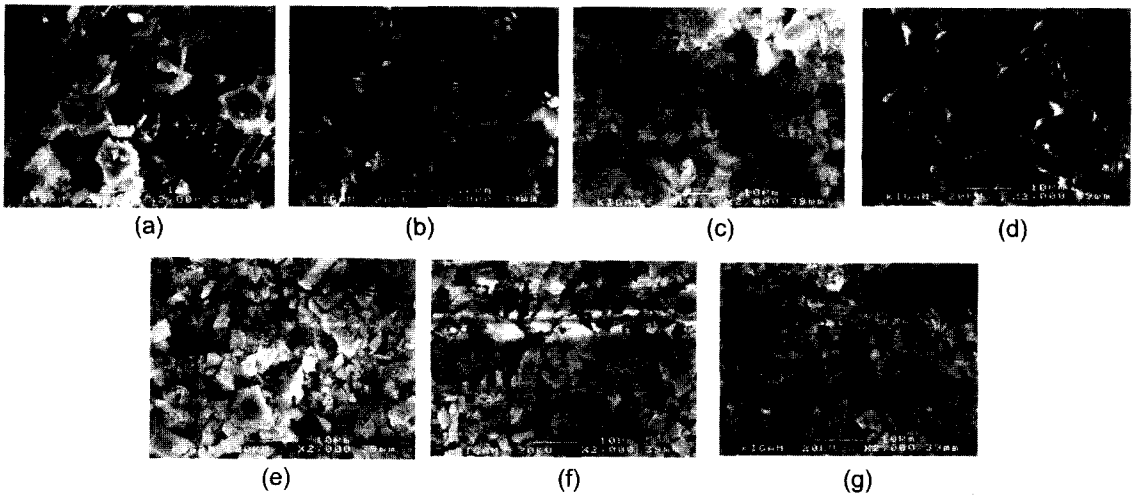


Fig. 8. Particle shapes of the magnesite sample with time at the calcination temperatures: (a) before calcination, (b) 10 minutes at 650°C, (c) 20 min. at 650°C, (d) 30 min. at 650°C, (e) 10 min. at 750°C, (f) 20 min. at 750°C, (g) 30 min. at 750°C.

빨리 진행된 이유는 하소 시에 분말 시료를 펠렛트화 하지 않고 도가니에 담아서 하소하였기 때문에 기공율이 큰 입자의 경우 하소시에 생성된 CO₂ 가스가 시료 사이를 보다 쉽게 빠져나갔기 때문인 것으로 추정된다.

3.4. 하소시간에 따른 시료의 입자형상

650°C와 750°C에서 하소한 45-75 μm 크기의 두 가지 시료들에 대하여 하소가 진행되는 동안 시간에 따른 입자형상을 SEM으로 관찰하였으며 결과는 Fig. 8과 같다. 하소 전 파쇄한 시료의 경우에는 그림 8의 (a)와 같이 입자 형상이 모난 것이 많았으나 두 가지 시료 모두 하소가 진행되면서 모난 형상이 상당히 완화되어 있

으며 입자 크기도 약간 줄어든 것을 볼 수 있다. 750°C에서 20분, 30분 하소한 (f)와 (g) 시료의 경우에는 하소가 거의 다 되었기 때문에 거의 유사한 모습을 나타내고 있으며, (f)의 가운데 아래와 (g)의 오른쪽 상단 부분과 같이 작은 입자들끼리 엉겨 붙어 있는 부분도 관찰된다.

4. 결 론

북한 용양산 마그네사이트 광석을 입수하여 분말로 파쇄, 선별한 다음 화학성분, 열분석 등을 통하여 광석의 특성을 조사하고, 이를 하소하여 산화마그네슘으로

제조하였다. 열분석 결과 마그네사이트 원광은 약 350°C에서 분해되기 시작하여 700°C 부근에서 대부분 종료되었다. 조업시간을 고려할 때 하소온도는 750°C 정도가 적절하였으며, 이 온도범위에서 약 30분 하소함으로써 하소가 완료되고 약 95% 순도의 산화마그네슘을 제조할 수 있었다. 또한, 본 실험조건에서는 입자크기에 따른 하소 속도는 큰 차이가 없었으며, 하소가 진행되는 동안 입자들의 모난 각들이 많이 줄어들고 크기도 다소 줄어드는 것을 알 수 있었다. 본 연구는 마그네사이트 광석의 하소 실험을 통하여 마그네슘 제련의 첫 단계인 산화마그네슘을 제조하는 것으로서, 연구 결과는 염화마그네슘 제조와 금속 마그네슘 제련을 위한 기초 자료로 활용하고자 한다.

감사의 글

이 연구는 에너지관리공단 자원기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며, 지면을 빌어 그간의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 小島陽 외, 2000: 마그네슘기술편람, 일본마그네슘협회편, pp.1-20, KALLOS출판(주), 東京, 일본
2. 박평주 외, 1980: 비철제련공학, 대한금속학회편, pp. 441-488, 회중당, 서울.
3. Levenspiel, O., 1972: Chemical Reaction Engineering, pp. 41-47, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.

朴馨圭

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본 학회지 제10권5호 참조

李厚仁

- 현재 한국지질자원연구원 선임연구원
- 본 학회지 제10권 5호 참조

朴珍泰



- 1983년 2월 성균관대학교 화학공학과 공학사
- 1990년 2월 연세대학교 화학공학과 공학석사
- 1998년 8월 성균관대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 소재연구부 선임연구원

崔榮允



- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원