

## 마그네슘의 熔融鹽電解時 두 가지 鹽浴組成의 비교실험†

\*朴馨圭 · 朴珍泰 · 崔榮允

韓國地質資源研究院

### Comparison of Two-Types Compositions of Mixed Salts in Fused Salt Electrolysis of Magnesium

\*Hyungkyu Park, Jintae Park and Youngyoon Choi

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

#### 요 약

마그네슘은 자동차 엔진 경량화재료 및 휴대폰과 노트북 PC 케이스 등 기능성 경량재료로서의 용도개발과 함께 수요가 증가하고 있다. 마그네슘 제련법은 원료광의 특성에 따라 달라지는데 크게 용융염전해법과 열환원법 두가지로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 염화마그네슘을 사용하여 용융염전해법에 의해 전해 마그네슘을 얻고자 하였다. 흑연양극의 침지깊이를 일정하게 하고 전해전압 7V로 두가지 조성의 염욕을 비교 실험하였다. 760°C에서 전해 실험한 결과 KCl/NaCl/MgCl<sub>2</sub> 혼합염욕이 KCl/NaCl/CaCl<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> 혼합염욕보다 전류효율 면에서 더 효과적이었다. 회수된 전해 마그네슘의 순도는 98% 이상이었다. 본 연구를 통하여 용융염 전해장치를 scale-up 하거나 상용화시 장치설계 등에 필요한 기초자료들을 축적할 수 있었다.

주제어 : 마그네슘, 염화마그네슘, 용융염전해, 염욕조성, 전류효율

#### Abstract

Magnesium has been used as light and functional material, and its demand is increasing as a material for automobile engine and for mobile phone or notebook PC case. Fused salt electrolysis and thermal reduction are regarded as main methods for the extraction of magnesium, and choice for the method is firstly according to raw material. In this study, magnesium metal is obtained by an electrolysis of magnesium chloride. Two types of fused salt mixtures were used as electrolyte and electrolyzed at 7V with a graphite anode having the same depth, and their results were compared with each other. A mixed salt of KCl/NaCl/MgCl<sub>2</sub> was the more effective than KCl/NaCl/CaCl<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> in current efficiency through the experiments at 760°C. Purity of the prepared magnesium metal was above 98%. Some basic data for scale-up of the magnesium electrolysis equipment, which would be necessary for a commercialization, could be obtained.

Key words : magnesium, magnesium chloride, fused salt electrolysis, salt composition, current efficiency

#### 1. 서 론

마그네슘은 비중이 1.74로 실용 금속재료 중 가장 가벼운 금속으로서, 마그네사이트(MgCO<sub>3</sub>), 돌로마이트((Mg·Ca)CO<sub>3</sub>), 카날라이트(MgCl<sub>2</sub>·KCl·6H<sub>2</sub>O)와 같은 광석을 제련하거나, 해수로부터 Mg(OH)<sub>2</sub>형태로 추출하

여 제조한다. 마그네슘 광석의 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

† 2005년 10월 24일 접수, 2005년 12월 12일 수리

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

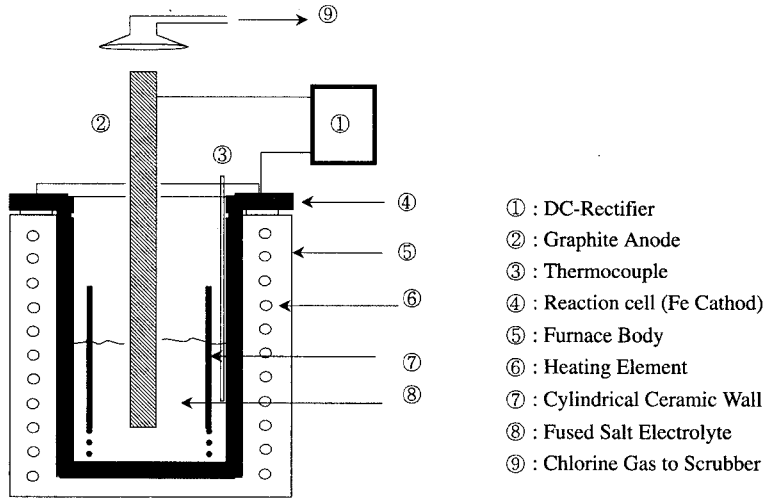


Fig. 1. Schematic diagram of the equipment for fused salt electrolysis.

면서 그 수요가 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 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 일차금속의 통상적인 제련은 무수 염화마그네슘 ( $MgCl_2$ )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<sup>2)</sup>. 또 다른 방법으로는 마그네슘 정광을 실리콘과 같은 환원제와 함께 고온에서 반응시켜 금속으로 회수하는 열환원법이 널리 사용되고 있다<sup>3)</sup>. 열환원법은 Pidgeon Process<sup>4)</sup>가 대표적인데, 돌로마이크 광석과 같이 Mg 품위가 낮은 마그네슘광석의 제련에 사용하는 경우가 많다.

본 연구에서는 용융염전해법을 사용하여 염화마그네슘으로부터 마그네슘을 제조하는 연구를 실험실 규모로 수행하였다. 이는 북한산 마그네슘 광석이 고품위 마그네사이트인 점을 감안하여 열환원법보다 용융염전해법을 먼저 채택한 것이다. 마그네슘의 용융염전해법은 기상용화된 기술이지만 아직까지 국내에서 직접 연구 발표한 적은 없다. 따라서, 본 연구를 통해서 마그네슘 용융염전해 시에 예상되는 조업상의 문제점과 실용화에 필요한 장치들을 파악하여 마그네슘 제련을 위한 기반 기술을 확보하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

마그네슘 원료광으로부터 용융염전해 원료인 염화마그네슘을 만들기 위해서는 산화마그네슘 제조, 염화반응, 염소의 재순환과 같은 전단계 연구가 선행되어야 하지만, 여기서는 시약  $MgCl_2$ 를 사용하여 전해실험을 하였다. 사용한 시약은 Junsei Chemical Co. 제품이다.



Fig. 2. Experimental DC-rectifier.



Fig. 3. Furnace with reaction cell.

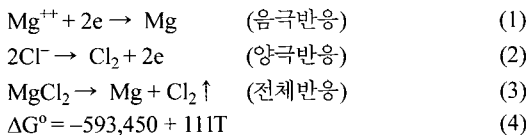
염욕은 NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> 등을 혼합하여 사용하였다.

2.2. 실험장치

실험장치의 주요 구성은 노본체, 온도조절장치, 용융염전해조(반응기), 정류기, 염소정화장치 등으로 이루어져 있다. 이 중 전해셀은 반응 용기이면서 음극으로 사용되고, 전해로 내 양극으로는 흑연봉을 사용하였다. 용융 마그네슘이 생성된 후, 전극봉과 양극 사이에 단락을 막고 마그네슘이 양극에서 생성된 염소, 탄소와 재반응하는 것을 방지하기 위하여 세라믹 차폐 벽을 설치하였다. 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 제작한 정류기는 Fig. 2와 같고, 가열로 본체에 철제 전해셀(음극, 내경 140 mm 사용)과 흑연 양극이 설치한 모습이 Fig. 3과 같다.

2.3. 실험방법

마그네슘 용융염 전해시 전기화학 반응식은 다음 식과 같다.



여기서,  $\Delta G^\circ$ 는 전체반응의 표준자유에너지이며, T는

반응계의 절대온도이다. 전해시 표준자유에너지와 흘러준 전하와의 관계는 다음 식과 같다.

$$\Delta G^\circ = -zFE_r^\circ \tag{5}$$

식 (5)에서 z는 이온의 하전수,  $E_r^\circ$ 는 전체반응의 표준전극전위이고, F는 Faraday 상수로서 다음과 같다: F = 96,487 coulombs/mole of ions, 또는 23,050 cal/mole-volt.

전해가 진행되기 위해서는 최소한 표준전극전위 이상을 통전해 주어야 하는데, 760°C에서 마그네슘 전해시의 표준전극전위를 식 (4), (5)에 따라 계산하면 약 2.5 V이다. 실제로는 이론분해전압 외에 전해액 중에서 이온이 흐르는데 필요한 구동력, 양극에서 염소가 발생되고, 음극에서 마그네슘 이온이 달라붙는데 필요한 구동력으로 과전압이 필요하다. 본 연구에서는 염욕의 조성과 기전력을 변화시키면서 마그네슘이 전해되는 현상을 파악하고 전해 가능성을 확인하는데 중점을 두었다.

실험은 전해셀에서 일정 비율로 혼합한 염을 용융시킨 후, 정류기를 통하여 통전시키고, 도중에 일정시간 간격으로 MgCl<sub>2</sub> 50 g을 추가로 장입하여 염욕의 손실을 보충하였다. 전해가 진행되는 도중에 음극 주위에 떠오르는 일정 크기의 전해 마그네슘 덩어리를 아연도금된 철제 극자로 떼내어 회수하고, 실험 종료 후에는 음극벽에 붙은 마그네슘을 긁어서 회수하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 전해전압 조사결과

아래와 같은 두 종류의 혼합염을 선정하여 760-800°C에서 전압을 변화시키면서 표준전극전위와 음극에서 마그네슘이 전해 석출되기 위한 과전압을 고려한 전해전압을 조사하였다. 염욕 시료는 기 발표문헌을 참고하여<sup>2,5)</sup> MgCl<sub>2</sub> 배합이 적은 것과 많은 것 두 가지를 선정하였다.

Table 1. Composition and charged ratio of the tested salts.

Mixed Salt	Component and Weight(g/charge)					
	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	KCl	CaF <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	SUM
No.1	1,600	1,040	720	80	560	4000
No.2	800	-	800	-	2400	4000

염욕 시료 1, 2 모두 5V 이하에서는 전해가 되지 않았으며, 7V에서 용융된 마그네슘이 뭉쳐져서 용탕 표

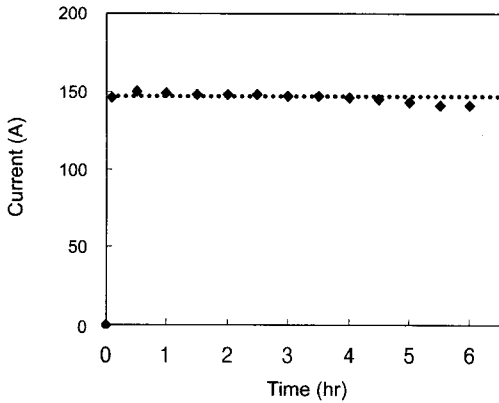


Fig. 4. Variation of current during the electrolysis at 7V.

면위에 떠오를 정도가 되었다. 전해량은 흘러준 전하량에 비례하고, 일정전압 하에서 전하량은 시간에 따라 증가하므로 전해시간이 길어질수록 전해 석출량은 증가한다. 전류는 흑연봉의 침지깊이와 전해액내 전극 표면적에 따라 달라질 뿐 아니라, 전해 도중에 염욕 높이가 줄고, 마그네슘 석출로 인하여 염욕 성분이 변하며, 바닥에 slime이 쌓이는 등 염욕의 상태가 초기와 달라지므로 전해가 진행되면서 전류의 세기는 조금씩 변한다.

염욕 시료 2를 7V 전압으로 760°C에서 6시간 전해하는 동안 전류 변화는 Fig. 4와 같다. 전해 중 평균 전류는 147A였으며, 음극 전류밀도로는 평균 0.41 A/cm<sup>2</sup> 였다.

### 3.2. 염욕 성분별 전류효율

염욕의 조성과 기전력별로 전해된 마그네슘을 채취하고, 전해시 전류효율을 구한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 전류효율 CE는 다음 식 (6)과 같이 구하였다.

$$CE(\%) = (wzF/AtM) \times 100 \quad (6)$$

이 식에서 w는 전해 채취한 Mg 량이고, z는 산화수, F는 패러데이 상수, A는 전해 중 평균전류, t는 전해시간, M은 Mg의 분자량을 나타낸다. 실제로 전해된 Mg 량은 채취된 것보다 많지만 산화된 량이나 벽에 붙어 채취 안된 것과 바닥 slime으로 손실된 량을 정확히 알

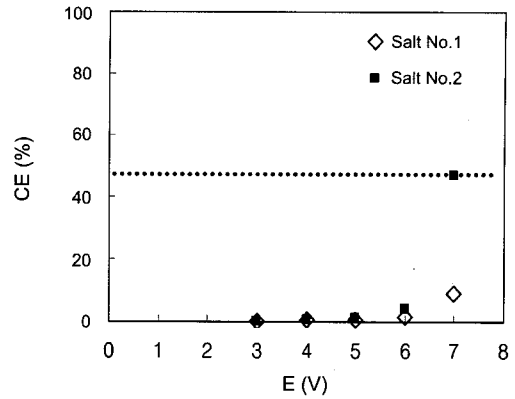


Fig. 5. Variation of current efficiency during the electrolysis at 7V.

기가 곤란하여 단순 비교를 위하여 w를 실제 채취한 양으로 취하였다.

7V로 전해시 염욕 시료 1의 경우에는 전해 중에 음극 slime이 많이 발생되어 전해된 마그네슘이 slime 사이에 박혀서 뭉쳐지지 않아 덩어리로 회수되는 마그네슘이 소량이었다. 4시간 전해시 마그네슘 회수량이 3-4 gr에 불과하였다. 그러나, 염욕 시료 2의 경우에는 7V로 전해시 음극 slime의 발생량도 적고 전해 석출량도 많아서 전해된 마그네슘 덩어리들이 용탕 표면으로 떠올랐다.

실험 회수에 따라 차이가 있지만 전해전압 7V에서 초기 145A의 전류를 흘려주었을 때 4시간 전해하여 127g의 마그네슘을 회수할 수 있었다. 이 경우 전류효율은 47%였다. 이상의 실험결과로부터 마그네슘의 전해 가능성을 확인할 수 있었으며, 시료 2와 같이 염욕 마그네슘 함량이 많은 염욕이 마그네슘 전해에 유리하다고 판단된다. 향후에는 시료회수 방법을 개선하고 전해 시에 전류효율을 향상시키는 방안에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

### 3.3. Mg 채취시료의 분석결과

전해 채취한 마그네슘의 화학성분을 ICP를 사용하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Mg의 순도가 98% 이상이었다. 가장 많은 불순물은 Zn인데 이는 용융 Mg를 채취할 때 사용한 국자가 아연도금된 것이었기 때문

Table 2. Impurities of the prepared magnesium sample.

Composition	Al	Zn	Mn	Cu	Pb	Fe	Ni
wt%	0.153	1.035	0.009	0.18	0.0005	0.405	0.014

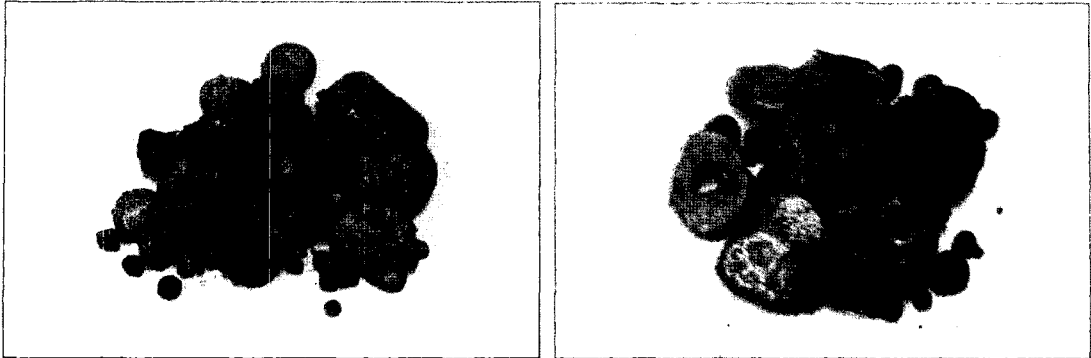


Fig. 4. Prepared electrolytic magnesium samples through the experiments.

이다. 재질을 바꾸면 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 그리고, Fe는 전해셀 재질이 일반 탄소강이었던 데에 기인한다. Fe의 유입은 재질을 바꾸지 않는 한 피하기 어렵지만 상용화 시에는 대량을 전해하므로 희석되어서 함량이 줄어들 것으로 예상된다.

전해 채취한 마그네슘 시료 모습은 Fig. 4와 같다. 덩어리들 대부분이 2-25 mm 크기의 분포를 하였다. 이와 같은 덩어리들을 재용해하여 주조하면 마그네슘 괴를 얻을 수 있다.

4. 결 론

마그네슘을 제련하기 위한 기반기술 확보를 위하여 염화마그네슘을 용융염 전해해서 전해 마그네슘을 제조하는 연구를 수행하였다. 전극침지깊이를 일정하게 하고 전해전압 7V로 두가지 염욕을 비교 실험한 결과 KCl/NaCl/MgCl<sub>2</sub> 혼합염이 KCl/NaCl/CaCl<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> 혼합 염욕보다 전류효율 면에서 더 효과적이었다. 그리고, 회수된 전해 마그네슘의 순도는 98% 이상이었다. 본 연구를 통하여 용융염 전해장치를 스케일업 하거나 상

용화 시에 장치설계에 필요한 기초자료 일부를 축적할 수 있었다. 향후에는 조업의 용이성, 전류효율 향상, 회수율 향상 등을 위한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

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, 희중당, 서울.
3. Byron, B. Clow, 2002: Magnesium Technology 2002, pp. 3-5, Ed. by H.I. Kaplan, TMS, 미국.
4. S. Ramakrishnan, P. Koltun, 2004: Magnesium Technology 2004, pp. 173-178, Ed. by A.A. Luo, TMS, 미국.
5. 韓國動力資源研究所, 1986: 연구보고서 KR-86-12, Ti 제련공정연구(III), p.99-115.



朴 珍 泰

- 1983년 성균관대학교 화학공학과 공학사
- 1990년 연세대학교 화학공학과 공학석사
- 1998년 성균관대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 선임연구원

朴 馨 圭

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본 학회지 10권 5호 참조

崔 榮 允

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본 학회지 14권 1호 참조