J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 16, No. 1, 2007, 37-43

≫ 研究論文 ≪

마그네슘 溶融鹽電解를 위한 無水염화마그네슘 製造†

†嚴炯春 · 朴馨圭* · 尹虎成*

科學技術聯合大學院大學校, *韓國地質資源研究院

Preparation of Anhydrous Magnesium Chloride for a Fused Salt Electrolysis of Magnesium†

†Hyoung-Choon Eom, Hyungkyu Park* and Ho-sung Yoon

*University of Science and Technology, *Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources*

요 약

본 연구에서는 함수염화마그네슘 탈수를 통하여 마그네슘 용융염전해의 원료 물질인 무수염화마그네슘을 제조하였으며, 탈수는 관상로를 이용하여 350~580°C 범위에서 수행하였다. 함수염화마그네슘을 대기중에서 탈수할 경우 모두 산화마그네슘으로 산화되는 것을 알 수 있었으며, 염화수소가스 분위기에서 탈수시켜 무수염화마그네슘을 제조할 수 있음을 확인하였다. 그리고 탈수 온도와 시간이 증가함에 따라 탈수된 무수염화마그네슘의 결정성이 증가하였다. 염화수소가스 분위기에서 탈수가 일어나는 동안 발생되는 미반응 염화수소가스는 모두 염산으로 회수할 수 있었으며, 회수한 염산은 산화마그네슘으로부터 함수염화마그네슘을 제조하는 데에 재사용 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 함수염화마그네슘, 탈수, 무수염화마그네슘, 염화수소, 용융염전해

Abstract

It was studied to prepare anhydrous magnesium chloride which could used as the raw material of a fused salt electrolysis of magnesium by dehydration of magnesium chloride hydrate. The dehydration was carried out in a tube furnace at 350~580°C. It was confirmed that magnesium chloride hydrate was oxdized to magnesia through the dehydration in ambient atmosphere, but anhydrous magnesium chloride could be obtained in hydrogen chloride gas atmosphere. And the crystallity of the product increased with increasing temperature and time of dehydration. All of the un-reacted hydrogen chloride gases which were generated during the dehydration in hydrogen chloride gas atmosphere could be recovered as hydrochloric solution, and it could be reused for chlorination of magnesia to prepare magnesium chloride hydrate.

Key words : magnesium chloride hydrate, dehydration, anhydrous magnesium chloride, hydrogen chloride, fused salt electrolysis

1. 서 론

마그네슘은 실용금속 중 가장 가벼운 금속으로서 최근 자동차 부품, 노트북, 핸드폰 케이스와 같은 경량성과 고강도를 요하는 제품에 사용되고 있어 세계적으로 수요가 증가하고 있으며, 21세기 차세대 대표적인 비철소재로 각광을 받고 있다.

마그네슘 제련은 크게 전해법과 열환원법 2가지로 나누어지는데 전해법으로는 I.G법, Dow법, NL전해법 등이, 열환원법으로는 Pidgeon법과 Magnetherm법 등이 상업적으로 이루어져 있다[1]. 국내의 경우 마그네슘 괴를 용해하거나 스크랩을 재활용하여 Mg 제품을 생산하고 있으나 광석 제련에 관한 연구는 거의 없는 실정이다[2].

마그네슘 전해는 1883년 Faraday에 의해 처음으로 시도되었으며, 공업적으로는 19세기 후반 독일에서 시

† 2006년 7월 24일 접수, 2006년 12월 5일 수리
† E-mail: khuswtlab@empal.com

작하여 여러 가지 전해법이 개발되었다. 마그네슘의 상업적 제련은 무수염화마그네슘을 NaCl, KCl과 같은 염과 함께 녹여 용융염 전해를 하여 얻는 것이 일반적인데[3,4], 무수염화마그네슘의 일반적인 제조법 중 하나는 산화마그네슘을 염산에 용해하여 농축, 건조시켜 얻은 함수염화마그네슘($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)을 탈수하여 제조하는 것이다. 그러나 함수염화마그네슘의 탈수공정은 여러 단계를 거침과 동시에 많은 부가반응들이 일어나기 때문에 탈수공정에 대한 자세한 연구는 잘 알려져 있지 않다.

염화마그네슘에 포함된 수분은 전해온도에서 가수분해 되어 반응성이 강한 수소와 산소를 발생키고, 이들은 다시 $MgCl_2$와 반응하여 염화수소가스와 다양한 마그네슘 산화물을 생성하기 때문에 마그네슘 제련에 있어서 염화마그네슘 내 수분을 사전에 제거하는 것은 매우 중요하다. 불완전 탈수 염화마그네슘의 전해시 생성되는 용해성 산화물과 같은 불순물은 흑연 전극을 손실시키고, 전해 셀 내의 열 및 전기적인 순환의 변화를 가져와 전해에 악영향을 미쳐 생산성을 감소시킨다. 또한 분리된 마그네슘 금속 표면에 필름을 형성하여 큰 덩어리로 뭉치는 것을 방해한다[5]. 일반적으로 산화마그네슘의 양이 0.05% 이상 존재할 경우 전해에 나쁜 영향을 미친다고 알려져 있다[1]. 따라서 용융염 전해의 효율을 높이기 위해서는 고순도 무수염화마그네슘이 필요하며, 이를 통하여 전해 셀의 전압을 낮추어 에너지를 절감시킬 수 있다.

또한 함수염화마그네슘 탈수 및 전해시에 발생되는 막대한 양의 염화수소와 염소가스의 처리는 전해법에 있어서 핵심 분야라 할 수 있으나, 각 회사의 상업화 공정에서 이러한 기술은 제조회사별로 know-how에 속하여 자세한 방법은 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 마그네슘 용융염 전해의 원료물질인 고순도의 무수염화마그네슘 제조를 위하여 염화수소가스 분위기하에서 탈수온도 및 시간에 따른 탈수특성을 조사하였으며, 함수염화마그네슘 탈수시 발생되는 염화수소가스를 물에 용해시켜 염산으로 회수하여 무수염화마그네슘 제조의 원료물질인 함수염화마그네슘 제조에 재사용하는 방법에 대하여 연구하였다.

2. 함수염화마그네슘의 탈수 메카니즘

염화마그네슘은 흡습성이 매우 큰 물질로 수분이 화학적으로 결합하여 다양한 형태의 수화물을 형성하고 ($MgCl_2 \cdot nH_2O$, n=1, 2, 4, 6, 8, 12) 상온에서 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 까지 수화된다. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 분해온도는 118°C 이며, 이 온도 이상에서 다음과 같이 탈수 된다.

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O_{(s)} = MgCl_2 \cdot 4H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \quad (1)$$
$$MgCl_2 \cdot 4H_2O_{(s)} = MgCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \quad (2)$$
$$MgCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} = MgCl_2 \cdot H_2O_{(s)} + H_2O_{(g)} \quad (3)$$
$$MgCl_2 \cdot H_2O_{(s)} = MgCl_{2(s)} + H_2O_{(g)} \quad (4)$$

$2H_2O$를 제거하기 위한 에너지는 식 (1)에서 35.55 Kcal/mol이고 식 (2)에서 41.30 Kcal/mol 이며, 마지막 두개의 물분자 제거((3)+(4))에서는 59.63 Kcal/mol로 많은 에너지소요를 요구한다(Fig. 1)[6].

그리고 함수염화마그네슘은 탈수시 온도가 상승함에 따라 결정수가 제거되면서 액체 상태로 용융되었다가 탈수되며, 위의 반응식 (3)과 (4)의 탈수과정에서 가수분해가 일어나 다음과 같은 반응이 함께 일어난다고 알려져 있다[5].

$$MgCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)} = MgOHCl_{(s)} + HCl_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad (5)$$
$$MgCl_2H_2O_{(s)} = MgOHCl_{(s)} + HCl_{(g)} \quad (6)$$

또한 식 (5)와 (6)에서 생성된 MgOHCl은 555°C 이상에서 다음과 같이 MgO로 분해되기도 한다.

$$MgOHCl_{(s)} = MgO_{(s)} + HCl_{(g)} \quad (7)$$

식 (5)와 (6)의 반응은 Le Chatelier 법칙에 따라 HCl 분압 증가를 통해 방지할 수 있으며, 그렇지 않을 경우 마그네슘 산화물들이 생성되어 순수한 무수염화마그네슘을 제조하기 어렵다.

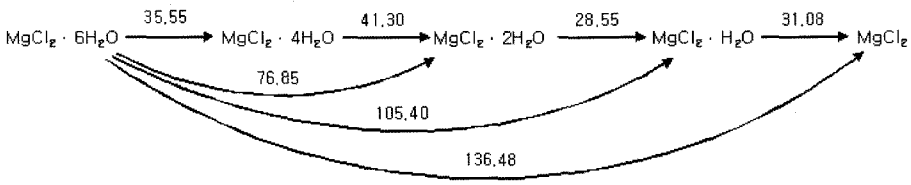
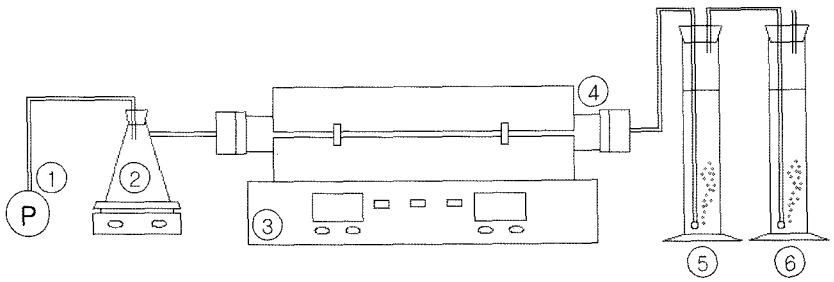


Fig. 1. Energy variation during the dehydration process (Kcal/mol).



① H_2SO_4 pump ② hydrogen chloride gas generator ③ furnace
④ quartz tube ⑤ hydrogen chloride gas dissolution basin ⑥ neutralization basin

Fig. 2. Schematic diagram of dehydrating equipment.

3. 실험방법

함수염화마그네슘의 탈수실험을 위하여 시약 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$(JUNSEI 製, 98%)를 시료로 사용하였으며, 시료 5g 을 관상로에 장입한 후 노의 온도를 10°C/min.의 속도로 승온시키면서 시료의 탈수 특성을 조사하였다. 대기중에서의 탈수와 염화수소가스 분위기하에서의 탈수 현상을 비교하였으며, 승온 온도 및 탈수시간에 따른 탈수 특성을 평가하였다.

노 내의 분위기 조성을 위한 염화수소 가스는 NaCl (東洋製鐵化學株式會社 製, 99.5%) 150g이 주입된 반응기에 이송펌프를 이용해 H_2SO_4(MATSUNOEN CHEMICALS LTD., 97%, 비중 1.84)를 1.5 ml/min.로 주입하면서 반응시켜 발생시켰다. 발생된 염화수소 가스는 가스 발생 압력에 의해 자동으로 노 내로 유입시켰다. 염화수소가스 발생 반응식은 다음 식 (8)과 같다.

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow \quad (8)$$

탈수실험장치는 염화수소가스 발생장치, 노본체, 염화수소가스 포집조(증류수) 및 중화조(0.1M NaOH)로 구성되어 있으며 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 노는 투명한 석영관을 사용하여 탈수실험 중 시료 상태를 직접 확인할 수 있게 제작하였다.

탈수 후 시료의 무게 변화와 XRD(RIGAKU RU-200) 분석을 통하여 탈수 정도를 평가하였으며, 염화수소가스 포집조와 중화조의 pH 변화를 측정하여 미반응 염화수소가스의 회수 및 재활용 가능성에 대하여 고찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 대기중 탈수와 염화수소가스 분위기 탈수 비교

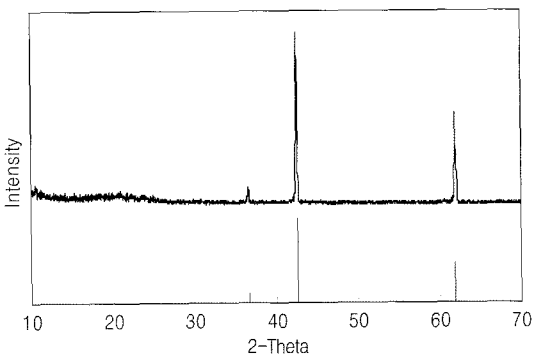


Fig. 3. XRD spectrum of dehydrated magnesium chloride hydrate in ambient atmosphere (580°C, 1hr).

시료 주입 후 대기중에서와 염화수소가스 분위기하에서 각각 노의 온도를 580°C까지 승온시킨 후 한 시간 동안 유지시키면서 탈수한 시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

대기중에서 탈수한 경우(Fig. 3)에는 최종산물이 MgO로 확인되었다. 이것은 마지막 결정수의 탈수가 진행되는 동안, 먼저 식 (5)와 (6)의 반응으로 가수분해가 일어나 MgOHCl이 형성되었다가 온도가 상승함에 따라 식 (7)에 따라 모두 MgO로 변환된 것으로 판단된다. 따라서 대기중에서 가온에 의한 탈수로는 무수염화마그네슘을 제조할 수 없음을 확인할 수 있었다.

마그네슘 산화물 생성을 방지하기 위하여 염화수소가스 분위기에서 탈수한 경우에는 최종산물이 Fig. 4와 같이 무수염화마그네슘으로 확인되었다. 노 내의 높은 염화수소가스 분압에 의해 식 (5)와 (6)의 가수분해반응 대신 식 (3)과 (4)의 탈수반응이 일어나 무수염화마그네슘으로 탈수가 진행된 것으로 판단된다. 탈수된 무수염화마그네슘의 XRD 분석결과가 이론적 피크와 매우 잘

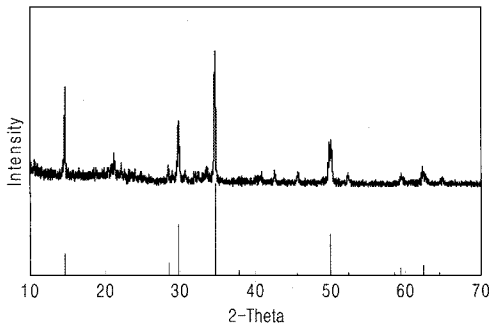


Fig. 4. XRD spectrum of dehydrated magnesium chloride hydrate in HCl gas atmosphere (580°C, 1hr).

일치하였으며 MgO 피크는 전혀 나타나지 않았다. 이는 탈수시 식 (3), (4)에 의한 반응 외에 식 (5), (6)에 의하여 MgOHCl이 생성되더라도 다음 식 (9)와 같이 분위기 가스인 염화수소와 반응하여 무수염화마그네슘으로 탈수되는 것으로 판단된다.

$$MgOHCl_{(s)} + HCl_{(g)} \rightarrow MgCl_{2(s)} + H_2O_{(g)} \quad (9)$$

대기중에서와 염화수소가스 분위기에서 탈수시 각각의 물질수지를 확인하기 위하여 탈수 후 시료의 무게를 측정하여 비교하였다. 그 결과 대기중 탈수의 경우 5g에서 1.04g으로, 염화수소가스 분위기 탈수의 경우 5g에서 2.3g으로 각각 79.2%, 54%씩 감량되었다. 이 결과는 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2$, MgO 각각의 분자량이 203.2, 95.2, 40.3인 것과 비교하여 탈수품의 무게비가 이론적으로 거의 일치하는 결과를 나타냈다. 이를 통하여 함수염화마그네슘을 대기중에서 탈수한 경우는 MgO로, 염화수소가스 분위기하에서 탈수한 경우는 $MgCl_2$로 탈수가 완전히 진행된 것을 확인하였다.

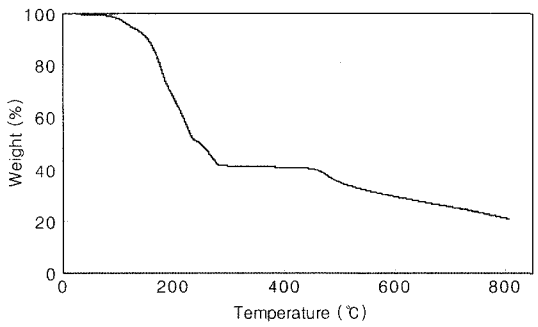


Fig. 5. TGA curve of the sample magnesium chloride hydrate.

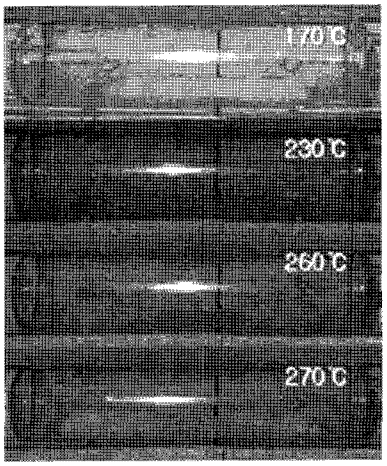


Fig. 6. State of the sample with dehydrating temperature.

4.2. 탈수온도 및 시간에 따른 탈수 특성

함수염화마그네슘의 분해온도 및 무게감량 특성을 알아보기 위하여 시약 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$에 대하여 열중량분석(TGA)을 하였다. 아르곤가스 분위기하에서 10°C/min.로 승온하여 800°C까지 가열하였으며, 그 결과 Fig. 5에서와 같이 300°C 이상에서 탈수가 거의 완료되는 것을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 염화수소가스 분위기에서의 탈수온도 및 시간에 따른 탈수 특성을 살펴보기 위하여 시료 장입 후 각각 350°C, 500°C로 승온시킨 후 30분, 60분간 유지하면서 탈수를 진행하였다.

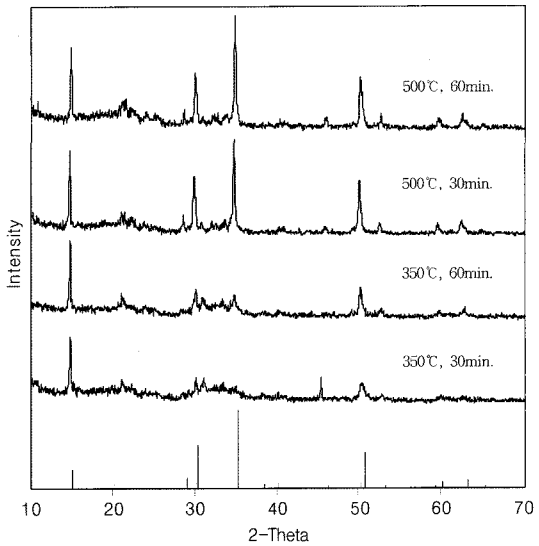
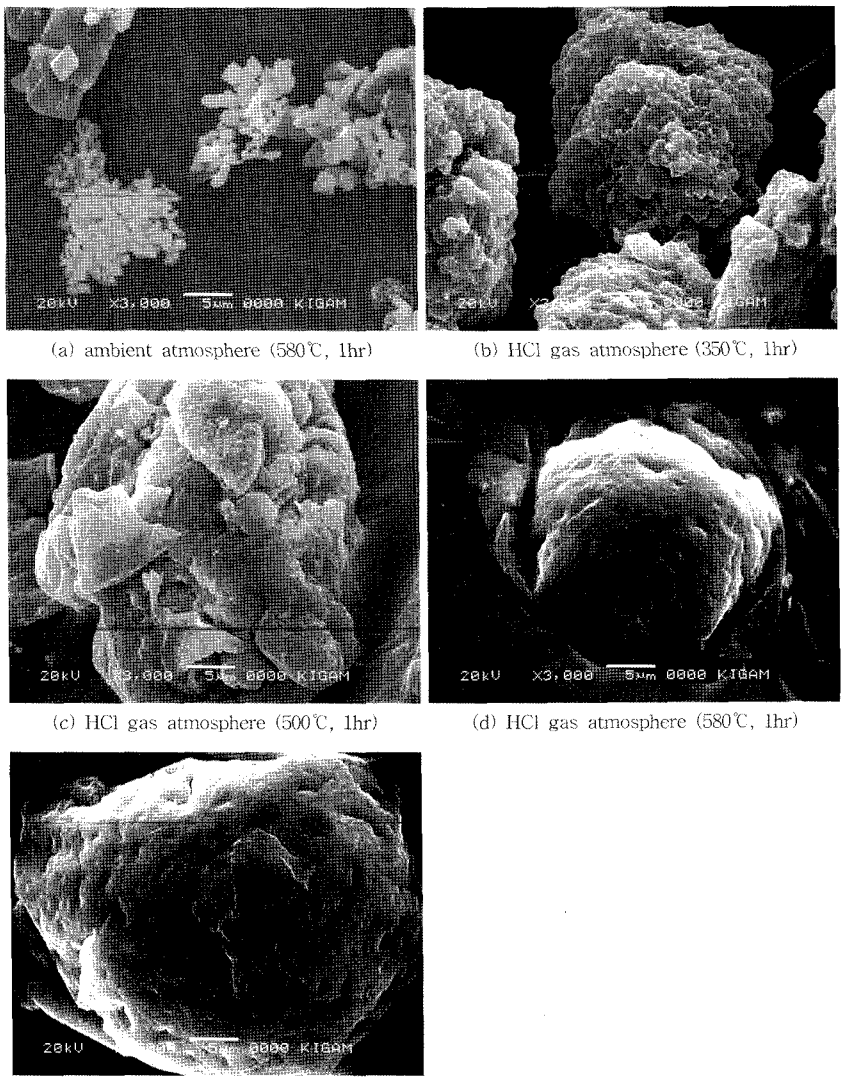


Fig. 7. Variation of XRD spectrum with dehydrating temperature and time.

탈수가 진행되는 동안 노 내의 시료 상태를 확인한 결과 170°C 정도에서 일부 시료가 고체에서 액체로 녹기 시작하여 230°C에서 완전히 액체 상태로 되었으며, 약 260°C부터 녹은 시료가 일부 건조되기 시작하여 270°C에서 완전히 건조되어 고체상태가 되었다. 가온에 의하여 탈수가 진행되는 동안 함수염화마그네슘은 먼저 액체 상태로 용융되었다가 260~270°C 사이에서 빠르게 탈수가 진행되는 것을 확인하였다(Fig. 6. 참조).

Fig. 7은 각각의 실험 조건에 따른 탈수된 염화마그네슘의 XRD 분석 결과이다. 탈수온도 및 시간이 증가할수록 결정화가 잘 이루어져 주 피크의 강도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 350°C에서 탈수한 경우 무수염화마그네슘의 XRD 피크와 비슷한 경향을 보이기는 하지만 결정화가 잘 이루어지지 않은 상태로 보여지며, 탈수시간이 길어짐에 따라 피크의 강도가 더 높아지는 것을 볼 수 있다. 500°C에서 탈수한 시료는 무수염화마그네슘 참고피크와 거의 일치하는 결과를 보였으며, 탈수시간에 따른 변화는 크지 않았다. 따라서 350°C 정도에서 완전히 탈수된 후 결정화가 시작되고 500°C 정도에서 결정화가 완료되는 것으로 판단된다.



(a) ambient atmosphere (580℃, 1hr) (b) HCl gas atmosphere (350℃, 1hr)

(c) HCl gas atmosphere (500℃, 1hr) (d) HCl gas atmosphere (580℃, 1hr)

(e) $MgCl_2$ reagent

Fig. 8. SEM of magnesium chloride samples according to each experimental condition.

Table 1. Weight loss of magnesium chloride hydrate according to dehydrating temperature and time

	500		350	
	60 min.	30 min.	60 min.	30 min.
initial weight (g)	5	5	5	5
dehydrated magnesium chloride hydrate (g)	2.32	2.32	2.29	2.36
rate of weight loss (%)	53.6	53.6	54.2	52.8

또한 Table 1에 나타낸 각 조건별 시료의 무게 감량율이 모든 조건에서 비슷한 결과를 보인 것으로 보아 10°C/min.의 승온 속도로 350°C까지 가열에 의하여 $MgCl_2$로 탈수가 대부분 이루어지며, 탈수 온도와 시간의 증가에 의해 결정화도가 높아지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 탈수품의 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석결과를 나타내었다. (a)는 대기중에서의 탈수에 의해 모두 MgO로 산화된 모습이며, (b), (c), (d)는 탈수온도가 증가함에 따라 무수염화마그네슘 입자 표면이 점차 소결되어 시약 무수염화마그네슘 (e)의 입자형태와 유사해 지는 것을 볼 수 있다.

4.3. 미반응 염화수소 가스의 재활용에 대한 고찰

함수염화마그네슘 탈수시 분위기 가스로 사용된 후 배출되는 미반응 염화수소 가스를 물에 용해시켜 염산으로 회수한 후 마그네슘 제련공정에 재사용 가능 여부에 대하여 간단히 고찰 하였다.

탈수 종료 후 염화수소가스 포집조의 pH 측정결과 탈수시간이 길어짐에 따라 HCl 농도가 증가하여 포집조 내 증류수의 pH가 초기 pH 7에서 pH 1로 감소하였으며, 이 때 후단의 중화조 pH는 전혀 변화가 없었다. 이를 통하여 본 실험조건에서는 미반응 염화수소가스를 모두 염산으로 용해하여 처리할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 회수한 염산은 마그네사이트를 하소하여 얻은 산화마그네슘을 염산에 용해하여 무수염화마그네슘 제조의 원료가 되는 함수염화마그네슘을 제조하는 데에 재사용 가능할 것으로 판단된다. 추후 염화수소 및 염소가스 재활용에 관한 추가 연구가 진행될 예정이며, 이를 통하여 마그네슘 제련시 함수염화마그네슘의 탈수 공정의 가장 큰 문제점중 하나인 발생가스 처리 문제를 해결 할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

마그네슘 용융염 전해의 원료물질인 무수염화마그네슘을 제조하기 위하여 염화수소가스 분위기에서 함수염화마그네슘의 탈수실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다:

1) 대기중에서 가온에 의한 무수염화마그네슘 제조는 불가능하였으며, 모두 MgO로 산화되는 것을 확인하였다.

2) 염화수소가스 분위기에서 10°C/min.의 승온속도로 350°C까지 가열하여 무수염화마그네슘을 제조할 수 있었으며, 탈수 온도와 시간이 증가함에 따라 탈수된 무수염화마그네슘의 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

3) 탈수반응이 일어나는 동안 발생되는 미반응 염화수소가스는 모두 염산으로 회수할 수 있었으며, 무수염화마그네슘 제조의 원료물질인 함수염화마그네슘 제조에 재사용 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 小島陽 외, 2000 : 마그네슘기술편람, 일본마그네슘협회 편, pp. 1-20, KALLOS출판(주), 東京, 일본.
2. 박형규 외, 2005 : 용양山 마그네사이트鑛石의 燒 특성, 한국자원리싸이클링학회지, **14**(1), pp. 33-38.
3. 박평주 외, 1980 : 비철제련공학, 대한금속학회편, pp. 445-446, 희중당, 서울.
4. S. Kashani-Nejad and R. Harris, 2005 : $Mg_2(OH)_3Cl{\cdot}2H_2O$ Chlorination, Magnesium Technology 2005, edited by Neelameggham, H. I. Kaplan, and B. R. Powell, TMS(The Minerals, Metals & Materials Society), pp. 49-52.
5. Georges J. Kipouros, Donald R. Sadoway, 2001 : A thermochemical analysis of the production of anhydrous $MgCl_2$, Journal of Light Metals 1, pp. 111-117.
6. Gousheng Liu, Xingfu Song, Jianguo Yu, 2005 : Density functional theoretical study on dehydration process of $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, Material Science Forum, 488-489, pp. 53-56.

嚴 炯 春

• 현재 과학기술연합대학원대학교 박사과정
• 당 학회지 제14권 6호 참조

朴 馨 圭

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 5호 참조

尹 虎 成

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제11권 2호 참조

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

* EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Recycling Technology)
* 자원리싸이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
* 학회지 합본집 I, II, III, IV, V, VI 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I : 통권 제1호~제10호, II : 통권 제11호~제20호, III : 통권 제21호~제30호, IV : 통권 제31~제40호, V : 통권 제41호~제50호, VI : 통권 제51호~제60호)
* 한 · 일자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
* 한 · 미자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
* 자원리싸이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
* '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價格 : 15,000원
* 日本의 리싸이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
* EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
* 오재현의 자동차 리싸이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
* 리싸이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
* 리싸이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣