

## 마그네슘 製鍊 技術現況과 리사이클링 關聯 對象分野<sup>†</sup>

\*朴 馨 圭

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

## Current Status of Magnesium Smelting and the Related Recycling Topics<sup>†</sup>

\*Hyungkyu Park

Minerals Utilization & Materials Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

### 요 약

최근 국내에서 자동차 부품산업 및 전자기기 산업에서 마그네슘 금속의 수요가 증가하고 있다. 본 고에서는 마그네슘 금속 제련에 관하여 원료 광석, 세계 생산량과 상용화 조업중인 기술들을 요약 정리하였으며, 국내 마그네슘 관련 시장현황과 기술동향들을 조사하였다. 마그네슘 제련은 크게 용융염 제련법과 열환원법 두가지로 대별할 수 있으며 이들 기술의 일반적인 현황을 살펴보았다. 또한, 국내에서 수행중인 마그네슘의 용융염 제련 연구에 대하여 간략히 기술하고, 용융염 제련시 발생하는 염소나 염화수소의 회수 및 처리 등 재활용 분야와 관련기술을 소개하고자 한다.

**주제어** : 마그네슘, 제련, 용융염 제련, 열환원, 재활용

### Abstract

It is to review the current status of magnesium smelting. Raw materials for magnesium source, worldwide production and producers of metallic magnesium, Korean magnesium markets and some important extraction technologies were reviewed. The magnesium extraction technologies were described according to the two major reduction methods: the fused salt electrolysis and the thermal reduction method. Also, the research on the extraction of magnesium from magnesite which has been being carried out at KIGAM was briefly introduced with discussing the related topics on the recycling of the chlorine and the hydrogen chloride gas used in the process.

**Key words** : Magnesium, Extraction, Fused salt electrolysis, Thermal reduction, Recycling

### 1. 서 론

마그네슘(Mg)은 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.

마그네슘은 합금재료, 내화물원료 및 전지, 비료, 고무, 의약품, 제지, 플라스틱 등의 다양한 산업원료로 사용되고 있다. 마그네슘 제품 단계별 주요 용도로서 염

화마그네슘은 마그네슘 금속의 제련원료이며, 산화물은 내화물 원료로, 수산화물은 난연제 등 화학제품 첨가제로 사용되고, 탄산마그네슘은 절연체, 고무, 페인트, 안료, 유리, 잉크 및 요업원료로 사용되며, 금속은 자동차, 항공기용 경량 합금재료로 사용되고 있다.

이와 같은 마그네슘 관련제품 중에서 내화물 등 요업원료로 쓰이는 산화마그네슘(MgO)의 수요가 국내는 물론 세계적으로도 제일 많은데, 본 고에서는 마그네슘 금속에 한정해서 기술하였다. 현재 국내에서 소요되는 금속 마그네슘은 일부 리사이클링되는 양을 제외하면 전량을 수입에 의존하고 있으며, 대부분을 중국에서 수입하고 있다. 2005년 경우 Mg 순금속 인공트로 3,380톤, Mg 합금으로 8,536톤이 수입되었다<sup>1)</sup>. 순금속의 경우에

<sup>†</sup> 2007년 3월 28일 접수, 2007년 4월 10일 수리

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

는 합금 첨가제용으로 주로 사용되고, Mg 합금 경우에는 자동차 부품과 전자기기 케이스 소재로 주로 사용된 것인데 국내 수요는 향후에도 계속 증가할 것으로 예상된다.

마그네슘은 1808년 영국의 화학자 데이비(Sir Humphrey Davy)가 마그네시아(MgO)를 금속칼륨으로 환원시켜 소량의 금속을 처음으로 추출하였으며 마그네시아의 이름을 따서 명명되었는데, 마그네시아라는 이름은 소아시아 지방의 고대 왕국인 리디아의 도읍 마그네시아에서 유래되었다. 이후 패러데이(Michael Faraday)가 1833년에 염화마그네슘을 전해 환원하여 금속 마그네슘을 추출하였으며, 공업적으로 대량 생산된 것은 1852년 독일의 분센(Robert Wilhelm Bunsen)이 흑연 양극을 사용한 전해 셀에서 무수 염화마그네슘을 용융염전해하여 금속 마그네슘을 추출한 것이 효시라고 할 수 있다. 이후, 일차대전 때까지 프랑스, 영국등 유럽에서 몇몇 제련기술들이 개발되었으며, 미국에서도 Dow Chemicals에서 대량생산 기술을 개발하였다. 이차대전까지는 주로 항공기, 탄체 소재 등 군수용으로 대부분 사용되었는데, 이후 자동차 부품 등 민간 수요가 신규로 창출되었으며 세계 생산을 미국이 주도하였다. 그러나, 1990년대 들어서 조업비용과 환경부담비용 상승으로 인하여 미국내 생산이 급감하였고, 중국의 신규 마그네슘 산업 성장으로 인하여 1990년대 말부터는 세계 생산을 중국이 주도하고 있다.

마그네슘 제련기술은 크게 전해법과 열환원법 2가지로 나누어지며 전해법으로는 I.G법, Dow법, NL전해법 등이, 열환원법으로는 Pidgeon법과 Magnetherm법 등이

사용화되고 있다<sup>2)</sup>. 국내의 경우에는 마그네슘 피를 용해하거나 스크랩을 재활용하여 Mg 다이캐스팅 제품을 주로 생산하고 있으며 광석 제련에 관한 경험은 거의 없다. 연구에 있어서도 합금개발 및 제조, 가공기술 등에 관한 연구가 주를 이루고 있으며 제련이나 부산물 처리 등에 관한 연구는 거의 없는 실정이다<sup>3)</sup>.

본 고에서는 마그네슘 제련에 관한 일반 현황을 살펴보고, 한국지질자원연구원에서 연구 중인 마그네슘 제련 공정에 대한 소개와 여기서 예상되는 제련부산물의 처리 및 재활용에 관련된 연구대상들을 기술하고자 한다.

## 2. 마그네슘 제련현황

### 2.1. 원료

마그네슘의 원료는 광석과 해수 및 염수 두 가지로 대별되는데, 광석으로는 마그네사이트, 카날라이트, 돌로마이트, 활석, 사문석 등이며 이 중 마그네사이트가 대표적이다. 또 가용성 염류(可溶性鹽類)로서 바닷물, 염

Table 1. Important magnesium sources

Raw Material	Chemical Formula	Mg Content (calculated value, %)
Magnesite	MgCO <sub>3</sub>	28.8
Dolomite	(Ca, Mg)CO <sub>3</sub>	13.2
Carnallit	KCl · MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	8.7
Serpentine	2MgO · 2SiO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	22.2
Bischofit	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	12.0
Sea Water	Mg <sup>++</sup>	0.12

Table 2. The estimated reserves and productions of magnesium raw ores (unit: 1,000 ton)<sup>4)</sup>.

Country	Reserves	Annual Productions		
		2000	2002	2004
China	860,000	4,070	4,560	4,650
North Korea	750,000	1,000	1,000	1,000
Russia	750,000	1,000	1,000	1,200
Slovakia	324,000	1,000	929.6	995
Turkey	160,000	2,672.1	3,044.4	3,800
Australia	120,000	349.8	484.5	325.4
USA	5,000	na	na	na
Others	641,000	2,608.1	2,581.5	2029.6
Sum	3,600,000	12,700	13,600	14,000

Note) na: not announced. Main magnesium sources in the USA are sea water and salt water.

**Table 3.** The worldwide primary magnesium productions (unit: 1,000 ton)<sup>4)</sup>

Country/Year	2000	2001	2002	2003	2004
China	190.0	200.0	250.0	340.0	426.0
Canada	80.0	83.0	88.0	54.0	54.0
Russia	45.0	48.0	50.0	52.0	50.0
Norway	41.4	36.0	10.0	-	-
Israel	31.7	34.0	28.0	28.0	28.0
France	16.5	4.0	-	-	-
Kazakhstan	10.4	16.0	18.0	14.0	18.0
Brazil	5.7	5.5	6.0	6.0	6.0
Ukraine	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Servia	1.3	1.6	1.7	1.6	1.6
USA	na	na	na	na	na
Sum	425	431.1	454.7	498.6	586.6

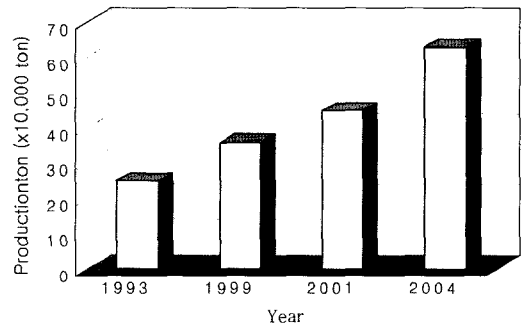
Note) na: not announced. Main magnesium sources in the USA are sea water and salt water.

수(鹽水) 및 광천수(鑛泉水) 등에도 함유되어 있으며, 식물의 엽록소 속에도 클로로필(마그네슘의 킬레이트화합물)로서 함유되어 있다. Table 1에 중요한 마그네슘 광종을 나타내었다.

마그네슘 광석의 주요 부존국은 중국, 북한, 러시아 등으로 세계 매장량의 70%를 점유하고 있다. 특히 중국은 세계 마그네사이트 생산의 72%, 세계 1차 마그네슘 금속 생산의 32%를 차지하며 세계 시장에서 지배적인 위치에 있다. 그리고, 북한은 세계 2위의 부존국인데 잠재 매장량은 많으나 광석 생산량은 연간 약 100만톤 규모로 알려져 있으며, 대부분 광석으로 수출하고 부가가치가 높은 금속이나 화합물 생산은 미비한 실정이다. Table 2에 주요 마그네슘 광석생산국의 매장량과 최근 몇 년간의 생산량을 정리하였다.

**2.2. 마그네슘 생산현황**

현재 마그네슘의 주요 생산국은 중국, 캐나다, 러시아, 노르웨이 등으로 최근 몇 년간 이들 국가의 마그네슘 1차금속 생산량을 정리하면 Table 3과 같고, 이를 도표로 나타내면 Fig. 1과 같다. 1980년대까지만 해도 미국이 마그네슘의 최대 생산국이었으나 현재는 중국이 최대 생산국으로 세계 생산량의 70% 이상을 점하고 있다. 미국에서는 주로 해수나 염수로부터 Mg(OH)<sub>2</sub>를 회수하고 염화반응을 통하여 무수염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)을 제조한 다음 용융염 전해하여 마그네슘을 제련하는데, 염화



**Fig. 1.** Increase of the world magnesium production.

반응에 따른 환경처리 부담과 용융염 전해시 전기료 부담 때문에 1990년대 이후 마그네슘 제련이 급감하여 현재는 4, 5만톤 정도 생산하고 있는 것으로 파악된다.

마그네슘은 주로 알루미늄과 함께 자동차, 항공기용 경량합금이나 합금 첨가재료로 사용되는 양이 가장 많다. 이외, 건전지 등 전기화학재료로도 많이 쓰이고, 리본이나 분말형태로 플래시램프, 게터 등에도 사용되며, 또, 티탄·지르코늄·베릴륨 등의 순금속 제조용 환원제, 전기방식(電氣防蝕) 등에도 쓰이고 있다. 또한, 마그네슘·알루미늄·아연·망간계 합금 외에, 토륨·희토류를 함유하는 마그네슘·아연·지르코늄계의 새로운 합금도 등장하여 뛰어난 가소성, 가볍고 강도를 가진 구조재(構造材)로서도 수요가 증가하고 있다. 마그네슘의 용도별 사용비율을 나타내면 Fig. 2와 같고, Fig. 3은

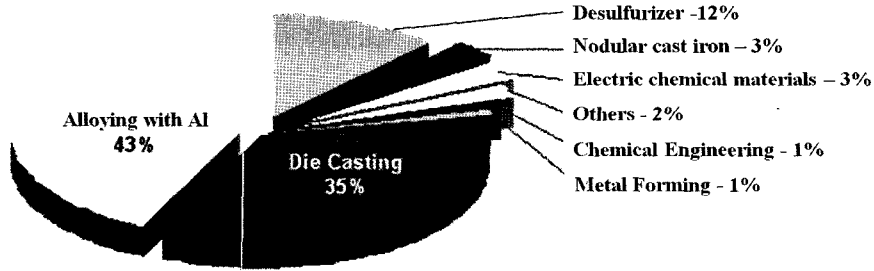


Fig. 2. Uses of metallic magnesium.

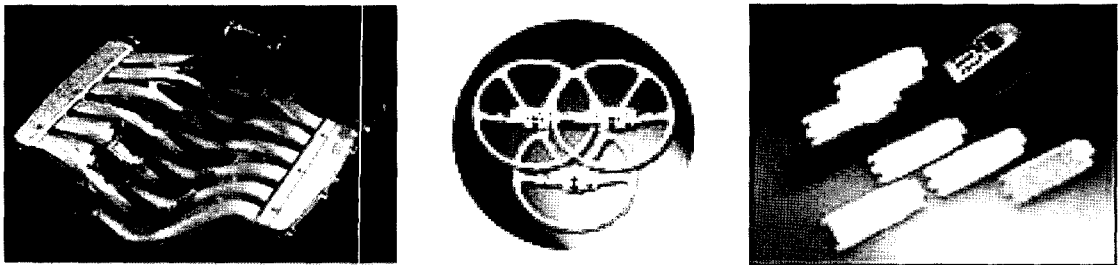


Fig. 3. Some examples of products using magnesium alloys: parts of automobile engine part, steering wheel and mobile-phone cases.

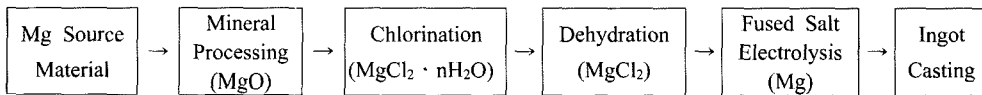


Fig. 4. Schematic flow diagram of electrochemical process for magnesium extraction.

마그네슘합금을 사용한 몇 가지 제품들이다.

### 2.3. 제련기술 현황

마그네슘 제련의 한 가지 특징은 상용화된 공정기술만 해도 10가지 이상이 되는 등 생산 공정이 매우 다양하다는 점을 들 수 있다. 다른 산업과 달리 마그네슘 제련의 경우에는 한 두가지 기술이 세계 생산을 좌우하지 않고 있는 실정이다. 이와 같이 다양한 제련기술이 생긴 이유는 원료광, 환원제의 종류, 제련 온도, 부산물 처리방법 등 기본적인 조업변수가 생산자별로 많이 다르기 때문이다.

그렇지만 제련기술을 대별하면 크게 용융염전해법과 열환원법으로 구분할 수 있다. 이 두가지 방법의 가장 큰 차이점은 마그네슘 이온을 마그네슘 금속으로 환원하는 방법이 다르다는 점이다. 마그네슘은 자연 상태에서 금속으로는 존재하지 않고, 원자구조에서 3S 에너지 준위에 있는 최외각 전자 2개가 빠져 나간 2가 이온 상태로 존재하기 때문에 마그네슘을 금속으로 환원시키기 위해서는 어떤 환원제가 필요하다. 환원제로는 전류, 석탄과

같은 탄소, Fe-Si와 같은 실리콘 금속 화합물, CaC<sub>2</sub>, 알루미늄 등이 사용되는데, 용융염전해법에서는 전해 셀에서 전류를 흘려줌으로써 음극에서 마그네슘 금속이 환원되고 양극에서는 염소 가스가 발생한다. 열환원법에서는 높은 온도에서 산화마그네슘이 환원제와 화학반응에 의하여 기체 상태의 마그네슘이 얻어지고 이를 응축하여 금속으로 회수하는 방법이 대부분이다. 본 고에서는 세계적으로 상용화되고 있는 마그네슘 제련법을 이 두 가지 형태로 나누어 간략히 기술하였다.

#### 2.3.1. 전해법

마그네슘 전해법은 원료가 어떤 광석인가, 전해 셀이 어떤 형태이냐에 따라서 몇 가지 방법들이 상용화 개발되었는데, 그 주요 제련과정은 Fig. 4와 같이 요약할 수 있다. 그림에서 괄호는 각 단위공정에서의 산물을 나타낸다. 또한 Table 4에 현재 세계에서 상용화되고 있는 마그네슘 전해법을 요약 정리하였다.

전해법에서는 광석이나 해수를 처리하여 산화마그네슘을 만들고, 이를 염화수소 혹은 염산과 반응시켜 염

**Table 4.** The commercial electrolysis processes used in the production of magnesium

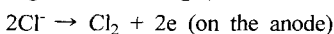
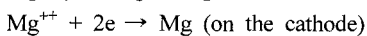
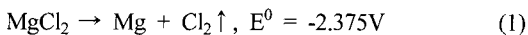
Process	Company/Country	Mg Source	Production Capacity, t/y	Characteristics
DSM	Dead Sea Magnesium Co. /Israel	Dead sea water	27,500	Fluidized bed dryer Mono polar Russian diaphragmless cell
Dow	Dow Chemical/USA	Sea water	120,000 (~1998)	Spray dryer Hydrated MgCl <sub>2</sub> feeding Mono polar, Dow cell
MagCorp	Magcorp/USA	Sea water	38,000	Spray dryer Mono polar Alcan diaphragmless cell
Hydro Magnesium	Norsk Canada/Canada	Magnesite	45,000	Fluidized bed dryer Mono polar Hydro diaphragmless cell
Magnola	Magnola/Canada	Serpentine	58,000 (2000~)	Spray dryer Alcan multi polar cell
AMC	AMC/Australia	Magnesite	96,000 (2002~)	Using organic solvent and ammonia in drying MgCl <sub>2</sub> Alcan multi polar cell

**Table 5.** Example of an fused salt electrolyte

Composition (wt%)				Density (g/ml)	Conductivity (Ω · cm <sup>-1</sup> )
NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>		
55-60	20-25	15-25	1	1.75	2.46

화마그네슘을 만든 다음 이것을 NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>와 같은 염과 함께 700-750°C 정도의 전해셀에서 용융염 전해를 한다. 전류를 흘려주면 음극에서 Mg가 석출되어 용융된 채 일정 크기의 덩어리로 전해욕 표면에 떠오르게 되고 양극에서는 염소 가스가 발생된다. 전해액인 혼합 용융염은 일반적으로 높은 전도도와 높은 밀도 및 저렴한 가격이 요구되며, 조성을 어떻게 배합하느냐가 조업상 대단히 중요하여 생산업체별로 배합 조성이 조금씩 다르다. 용융염 조성의 한 예를 Table 5에 나타내었다<sup>5)</sup>. 그리고, 전해 중에는 전해원료인 MgCl<sub>2</sub>를 일정량씩 염욕에 장입하며 염욕의 조성도 일정하게 유지시켜 주어야 한다.

상용 전해셀은 대개 내화물로 제작하며 음극으로는 일반 탄소강을 사용하고, 양극으로는 흑연을 사용하는 경우가 대부분이다. 전해셀 내의 전극반응은 다음 식 (1)과 같다:



Dow process에서는 전해 원료로 MgCl<sub>2</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O와 같

이 소량의 수분이 함유된 염화마그네슘을 사용하지만, 대부분의 전해법은 전해원료로 무수 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)을 사용한다. 염화마그네슘은 산화마그네슘(MgO)이나 탄산마그네슘(MgCO<sub>3</sub>)를 염산에 녹여서 가열 농축 및 건조시켜서 쉽게 제조할 수 있는데 이 경우는 수분을 함유한 함수염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, n=1, 2, 4, 6, 8, 12)이 얻어진다. 염화마그네슘의 수분은 전해 시에 수소와 산소로 분해하여 HCl 가스를 만들어서 전해셀을 부식시키고 양극에서 생성된 Cl<sub>2</sub> 가스의 재활용을 어렵게 만들며, 산소는 전해된 Mg와 반응하여 여러 형태의 마그네슘산화물을 만들어 전해효율을 떨어뜨리므로 전해시에 대단히 해롭다<sup>6)</sup>. 따라서 전해 마그네슘의 회수율을 높이고 전해효율을 향상시키기 위해서는 순도가 높은 무수염화마그네슘을 제조하는 것이 매우 중요하다. 그런데 함수염화마그네슘으로부터 무수염화마그네슘을 제조하는 탈수과정에서 MgCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O까지는 단순 건조에 의해서 탈수가 되지만, 그 다음에는 마그네슘옥시클로라이드(MgOHCl)가 형성되고 이것이 분해되어 MgO가 생성되기 때문에 일반 대기압 하에서는 완전 탈수가 어렵다. 따라서 염화수소 분위기하에서 탈수를 해야 하는 등의 공정상의 어려움이 따른다.

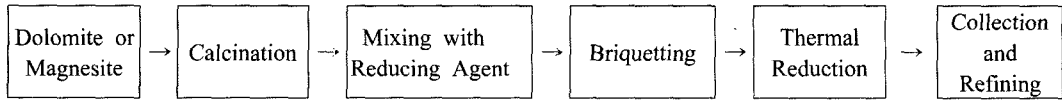
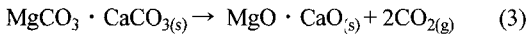
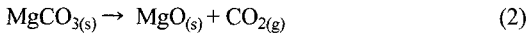


Fig. 5. Schematic flow diagram of thermal reduction process for magnesium extraction.

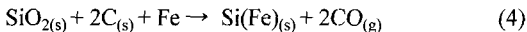
### 2.3.2. 열환원법

열환원법에서는 마그네슘 원료광으로 마그네사이트가 사용되는 경우도 있지만 주로 돌로마이트가 사용되고 있으며, 현재 중국에서는 대부분 Fe-Si를 환원제로 사용하여 마그네슘을 생산하고 있다. 노천광 등에서 채취된 광석은 파분쇄 후 700-1,000°C에서 가열 하소하여 CO<sub>2</sub>를 분해시킨다. 식 (2)는 마그네사이트 경우의 하소 반응이고, 돌로마이트 경우는 식(3)과 같다.



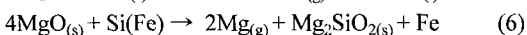
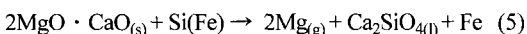
열환원법은 환원제를 어떤 것을 사용하느냐에 따라 몇 가지 방법들이 상용화 개발되었는데, 그 주요 제련 과정을 요약하여 나타내면 Fig. 5와 같다.

열환원법에서 가장 많이 사용되는 환원제로는 실리콘이나 웨로 실리콘을 들 수 있는데, 웨로실리콘(Fe-Si)은 실리카를 석탄, 철 스크랩과 혼합한 고온에서 다음 식 (4)와 같이 환원반응을 일으켜 제조한다. Si 함량이 65-85% 정도인 웨로 실리콘을 주로 사용하며 때로 소량의 금속 알루미늄을 배합해서 사용하기도 한다.



웨로실리콘에 의한 마그네슘 열환원 제련법으로 상용화된 것들로는 Pidgeon process, Magnetherm process와 Bolzano process 등을 들 수 있는데, 이 중에서 현재 Pidgeon process가 중국을 중심으로 가장 많이 사용되고 있다. 이 방법들의 가장 큰 차이점은 가열방법이며, Magnetherm process와 Bolzano process에서는 슬래그 형성제로서 보크사이트를 추가한다.

Pidgeon process는 1940년 캐나다에서 Pidgeon 교수와 Timminco 회사가 개발하였는데, 그 동안 많이 사용되지 않다가 지난 1990년 이후 중국에서 소규모 자본으로 여러 개의 공장을 가동하면서 이 방법이 널리 적용되고 있다. 환원 반응은 돌로마이트 광석 경우에는 식 (5)와 같고, 마그네사이트 경우에는 식 (6)과 같다.



반응로는 주로 retort를 사용하며 1,150-1,200의 온도에서 노내를 1-10 mmHg 정도로 감압시키며 환원 반응을 시키면 마그네슘이 기체 상태로 증발되고 이를 옆에 깔려 있는 여러 개의 응축조에서 냉각시킨다. 반응이 완료되면 응축조에 마그네슘이 부착되어 있는데 이를 magnesium crown이라고 부르며 대개 12-20kg 정도의 양이다. Pidgeon법은 고온에서 반응시키고 원광인 돌로마이트의 경우에 마그네사이트에 비해 Mg 품위가 낮기 때문에 회수된 Mg 금속에는 Al, Mn, Fe 등 불순물이 전해법보다 많다. 반응 열원으로는 주로 석탄을 사용하는데 마그네슘 1톤 생산에 14-20톤 정도의 석탄이 소요된다고 한다.

웨로실리콘 이외의 환원제를 사용하는 열환원법으로 Al을 환원제로 사용하는 Aluminothermic process, 카본이나 카바이드(CaC<sub>2</sub>)를 환원제로 사용하는 Carbothermic process 등이 개발되었지만 현재는 상용화 적용되지 않고 있다.

### 2.4. 국내 Mg 제련 현황

국내에서는 부존자원의 부족에 인하여 마그네사이트 광석처리 및 제련기술에 대한 실용화 기술개발이 전혀 없었고, 실험실 규모의 기초연구조차도 보고된 적이 별로 없다. 그러나, 선광, 정광 제조 및 하소와 같은 제련 기반기술은 축적이 되었으며, 해수로부터 마그네슘 클링커와 마그네시아를 제조하는 기술은 기 개발되어 상용화되었다.

마그네슘합금의 경우에는 제련에 비해서 실험실 규모의 연구를 활발히 수행하고 있다. 또한, 마그네슘 판, 봉과 같은 제품 가공시에 가공성이 나쁘기 때문에 불량률을 줄이고 빠른 속도로 생산할 수 있는 연속 주조 및 가공 기술 등도 개발 중에 있다.

국내 마그네슘 관련업체의 경우에도 제련업체는 없고, 보고마그네슘, 신창전기 등 약 10여개의 업체에서 Mg 또는 합금 잉곳트를 수입하여 다이캐스팅에 의해 자동차 엔진부품, 스티어링휠, 휴대폰케이스 등 마그네슘 합금 부품을 생산하고 있다. 이중 마그네슘 스크랩을 사용하여 재생 잉곳트를 제조하는 곳도 있다. 그리고, 압출, 단조, 연속 주조, 내열 합금 개발 등은 연구 및 기

술개발 태동 단계라고 볼 수 있다. 2006년 포항제철에서 년산 3,000톤 규모의 Mg 판매업인 제조사업을 착수했으므로 향후에는 마그네슘 빌렛 제조, 가공 등 관련 산업의 발전이 기대된다.

북한의 경우에는 품위가 높은 마그네사이트광이 풍부하게 매장되어 있음에도 불구하고 광석 자체를 수출하거나, 광석을 분쇄한 다음 하소해서 수출하는 것이 대부분이며 제련을 하지 않고 있다. 그 이유로는 투자비와 전력 부족 문제 때문으로 추정된다. 따라서, 북한과의 경제협력이 원활하게 추진되는 것에 대비하여 국내 제련 관련업체들에서 북한산 마그네사이트 광석의 개발과 활용에 많은 관심과 참여가 필요하다.

### 3. 국내 Mg 제련 연구소개

국내에서 Mg 제련에 관한 연구로서는 그간 발표된 것이 거의 없다가 2003년부터 한국지질자원연구원(KIGAM)에서 마그네사이트 광석을 용융염전해하는 연구를 수행하고 있는데, 마그네사이트광석에서부터 전해까지 일괄적인 제련연구로는 국내에서 최초라고 할 수 있다<sup>8)</sup>. KIGAM에서는 마그네슘의 제련 원료로서 먼저 마그네사이트 광석을 대상으로 하였으며, 사용할 광석이 마그네사이트로서 MgO 품위가 높기 때문에 용융염전해법과 규소열환원법 두 가지 중에서 우선 용융염전해법을 채택하였다.

광석에서부터 전해까지 제조 공정을 요약하면 Fig. 6과 같다. 그림에서 각 단위공정들은 사각형으로 표시하였고, 밑줄 친 것은 공정 단계별 생성물질을 나타낸다. 마그네사이트 광석을 -50 mesh 크기로 파, 분쇄하고, 이를 800°C에서 하소(calcination)하여 산화마그네슘(MgO)을 만들었으며, 산화마그네슘 분말을 염산용액에 녹여서 함수염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)을 만들었다. 이 과정에서 광석 중에 존재하는 SiO<sub>2</sub>의 상당량이 불용성 침전물로 제거된다. 이 함수염화마그네슘을 가열 농축 및 건조시킨 다음, 이를 염화수소 분위기 하에서 350-500°C로 가열, 탈수하여 무수염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)을 만들고 이를 전해 원료로 사용하였다. 소모되는 염화수소는 NaCl과 황산을 반응시켜 제조하여 사용하였다.

용융염 전해는 회분식 전해조에서 염욕으로 NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>와 MgCl<sub>2</sub>를 혼합하여 750°C에서 용융시키고, 전해셀의 양극으로는 흑연봉을, 음극으로는 일반 탄소강을 사용하였다. 전해시 음극에 석출된 마그네슘은 건어내고 음극에 부착되어 있는 마그네슘은 끓어모아

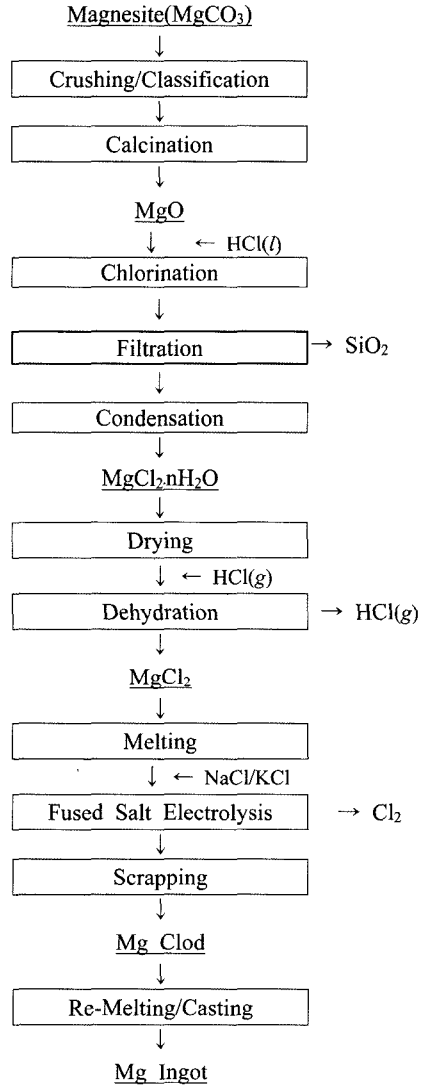


Fig. 6. Process flowsheet of the KIGAM process.

이를 염욕 속에서 재용해하여 마그네슘 괴(ingot)로 만들었다.

함수염화마그네슘의 탈수 시 나오는 미반응 HCl 가스는 물에 통과시켜 염산으로 만들어 이를 산화마그네슘의 염화반응에 재사용한다. 또, 전해 시 양극에서 발생하는 염소가스도 일차로 물에 통과시켜 염소용액으로 회수하고 나서 다시 NaOH 스크리버(scrubber)에서 중화시켜 배출하는 방법을 적용하였다.

#### 4. KIGAM 공정에서 재활용 대상연구 고찰

제련시 부산물 활용은 사용한 광석의 종류와 적용 공정에 따라 달라진다. 마그네슘의 경우에도 전해법을 사용하면 기본적으로 염소 가스가 부산물로 발생되고, 실리콘열환원법의 경우에는 칼슘실리케이트(calcium silicate)와 Fe가 부산물로 발생되며, 카날라이트( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) 광석을 원료로 사용하는 경우에는 KCl염이 얻어져서 이를 비료 원료로 활용할 수 있다. 그런데, 본 고에서는 KIGAM에서 적용하고 있는 마그네슘 용융염제련에 국한하여 부산물을 재활용할 수 있는 대상과 방법이 무엇인가에 대하여 기술하고 관심있는 연구자들의 관심과 참여를 구하고자 한다.

전술한 바와 같이 마그네슘 전해 제련법에서는  $MgCl_2$ , HCl과 같은 염화물이 공정 원료로 소요되고, 전해 시에는 염소가 기본적으로 발생되며 이는 환경오염 방지와 장치 부식을 예방하기 위해서라도 회수하여 재활용하거나 중화시켜 처리하여야 한다. KIGAM 공정에서도 두 군데 단위공정에서 염소 관련한 재활용 대상이 있다. 하나는 함수염화마그네슘을 HCl 분위기에서 탈수하여 무수염화마그네슘을 만들 때 배출되는 염화수소 가스이고, 다른 하나는 전해 시에 음극에서 발생하는 염소 가스이다.

이 중 무수염화마그네슘 제조시에 분위기 가스로 사용된 염화수소(HCl) 가스는 물에 쉽게 용해되어 염산용액으로 되기 때문에 회수 수조의 pH를 점검하여 일정 pH가 되면 이를 따로 모아서 HCl 농도를 일정하게 조절하여 광석 또는 산화마그네슘을 염화 반응시킬 때 사용하면 된다.

용융염 전해 시에 발생하는 염소 가스 경우에는, 전해 시에 염소가 새 나가지 않도록 블로우어를 사용하여 강제 배출시키고 있으므로 배출가스에 염소는 물론 공기, 수분 등이 혼입되게 된다. 이 배출가스를 물에 직접 용해시켜 회수하면 염산 용액이 아닌 염소 용액으로 되기 때문에 공정중에서 재활용하기는 어렵고 이를 염소 용액으로 재활용할 수 있는 방법을 모색해야 한다. 염소용액으로 회수할 경우에는 상하수 소득용으로 재활용하는 방법을 먼저 검토할 필요가 있다.

만약 전해 시에 배출되는 염소가 순수한 염소라면 수소와 반응시켜 염화수소 가스를 만들고 이를 무수염화마그네슘 제조시 분위기 가스로 재활용하거나, 물에 녹여서 염산용액으로 만들어 함수염화마그네슘을 제조하는 염화반응에서 재활용할 수 있다. 그러나 전술한 바

와 같이 배출가스에 염소외에 공기 등이 혼입되어 있으므로 이를 정제, 농축해야 하는 시설이 필요하다. 그리고, 염소만 따로 농축 회수할 수 있으면 염소 자체로 팔거나, 플라스틱 제조 원료인 polyvinyl chloride와 같은 유기염소화합물 제조 산업에서 재활용할 수 있다<sup>9)</sup>.

이상과 같이 KIGAM 공정에서는 현재 무수염화물 제조시에 발생하는 염화수소는 재활용이 용이하지만, 전해시 발생하는 염소 경우에는 재활용 용도가 아직 확정되지 않아 이에 대해서 지속적인 연구개발이 필요하다고 사료되며 관련 연구자들의 관심과 참여가 필요하다고 사료된다.

#### 5. 결 론

본 고에서는 마그네슘 금속 제련에 관하여 원료 광석, 세계 생산량과 상용화 조업 중인 제련기술 및 국내 마그네슘 시장현황에 대해서 간략히 기술하였다. 마그네슘 제련은 크게 용융염 제련법과 열환원법 두가지로 대별할 수 있는데, 일반적으로 용융염 전해법의 경우에는 생산규모가 큰 반면에 전해법 경우에는 소규모 소자본 규모로 상용화되고 있으며 현재는 중국을 중심으로 웨로실리콘을 환원제로 사용하는 규소열환원법이 널리 적용되고 있다.

또한, 한국지질자원연구원에서 수행중인 마그네슘의 용융염 제련 연구에 대하여 간략히 기술하고, 용융염 제련시 발생하는 염소나 염화수소의 회수 및 처리 등 재활용 분야와 관련 기술을 소개하였다. KIGAM 공정에서는 현재 무수염화물 제조시에 발생하는 염화수소는 재활용이 용이하지만, 전해시 발생하는 염소 경우에는 재활용 용도가 아직 확정되지 않아 이에 대해서 지속적인 연구개발이 필요하다고 사료되며 재활용 관련 연구자들의 관심과 참여가 요청된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. M. C. Kang, 2006: "Present Status and Prospect of Magnesium Industries in Korea", Proceedings of Korea-



Japan Joint Workshop on Prime Technology of Magnesium Industries, Ed. by Korea Magnesium Technology Research Association, Sep. 2006, Seoul.

2. 小島陽 외, 2000: 마그네슘기술편람, 일본마그네슘협회편, pp. 1-20, KALLOS출판(주), 東京, 일본.
3. 박형규 외, 2005: 용양산 마그네사이트鑛石의 煨燒 특성, 한국자원리사이클링학회지, **14**(1), pp. 33-38.
4. 이경한 외, 2005: 자원총람 2005, 한국지질자원연구원, pp. 259-260.
5. H. E. Friedrich and B. L. Mordike, 2006: Magnesium Technology, Springer, Germany, p.37.
6. Georges J. Kipouros, Donald R. Sadoway, 2001: A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl<sub>2</sub>, Journal of Light Metals 1, pp. 111-117.
7. 임형춘, 박형규, 윤호성, 2007: “마그네슘 용융염전해를 위한 무수염화마그네슘 제조”, 한국자원리사이클링학회지,

Vol.16, No.1, pp.37-43.

8. 박형규 외, 2006: 마그네사이트광으로부터 기능성 원료소재 제조 기술개발, 산업자원부 자원기술개발사업 보고서 2003-R-ME02-P-01-0-000
9. J. E. Brady and J. R. Holm, 1993: Chemistry: the study of matter and its changes, John wiley & Sons Inc., USA, p. 891.

朴 鑿 圭

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

시간 안내

- 제 목 : 오재현의 자동차리사이클링기행
- 저 자 : 吳 在 賢
- 발행처 : MJ 미디어
- 4\*6 배판, 312P
- 정 가 : 20,000원



경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리사이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돕기도 하지만 생생한 우리의 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직 한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

- 제1장 「자연과 환경과 리사이클링」,
- 제2장 「자동차의 수명과 리사이클링」,
- 제3장 「자동차의 리사이클링 시스템」,
- 제4장 「자동차 해체의 실제」,
- 제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」,
- 제6장 「자동차 리사이클링의 국제동향」,
- 제7장 「自動車 리사이클링의 꿈」