



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월07일
 (11) 등록번호 10-1826605
 (24) 등록일자 2018년02월01일

- | | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 5/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01F 5/32 (2013.01)
C01P 2006/80 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0098549
(22) 출원일자 2017년08월03일
심사청구일자 2017년08월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR1019940010113 B1
KR1020000073520 A
자원리사이클링, 제18권 제6호, 38-45쪽
(2009.12)*
KR1020110010251 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동, 한국지
질자원연구원)
(72) 발명자
강정신
대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파
트) 109동 1202호
백의현
대전광역시 서구 청사로 70 115동 808호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아 |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 4 항

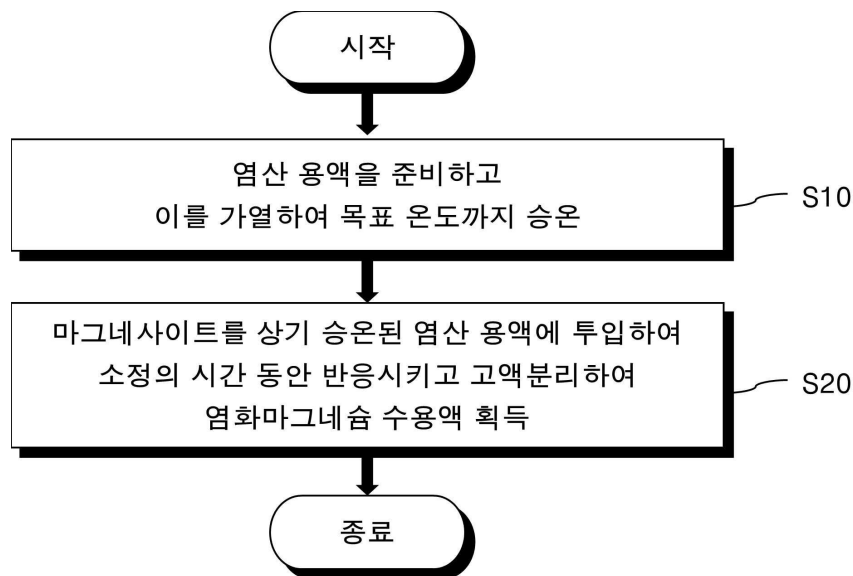
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 **고순도 염화마그네슘 수용액 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 염산 용액을 준비하고 이를 가열하여 목표 온도까지 승온하는 단계(단계 1); 및 마그네사이트를 염산 용액에 투입하여 소정의 시간 동안 반응시키고 고액분리하여 염화마그네슘 수용액을 얻는 단계(단계 2);를 포함하는, 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박형규

대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스포
아파트) 109-601

이진영

대전광역시 서구 둔산북로 215 (둔산동, 가람아파
트) 7-1508

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 16-8902

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 연구회-융합연구단사업

연구과제명 북한 금속광의 선광 정보화 기술 및 첨단산업소재용 희유금속 체련 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2016.12.01 ~ 2017.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

3 M 내지 11 M 농도의 염산 용액을 준비하고 이를 가열하여 343 K 내지 363 K의 온도로 승온하는 단계(단계 1); 및

45 μm 내지 105 μm 의 입자 크기를 갖는 북한산 마그네사이트를 마그네사이트/염산 고액비(g/ml)가 10 % 내지 13.1%가 되도록 상기 승온된 염산 용액에 투입하여 2 시간 내지 3 시간 동안 반응시키고 고액분리하여 염화마그네슘 수용액을 얻는 단계(단계 2);를 포함하는, 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 마그네사이트는,

마그네슘, 철, 칼슘, 알루미늄, 실리콘 및 인을 포함하는 북한산 마그네사이트인 것을 특징으로 하는 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 마그네사이트는,

탄산칼슘(MgCO_3), 이산화규소(SiO_2), 탈크(talc), 클로라이트(chlorite), 돌로마이트(dolomite) 및 칼사이트(calcite) 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 반응은,

500 rpm 내지 700 rpm의 속도로 교반이 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 북한산 마그네사이트를 염산 용해시켜 고순도 염화마그네슘 수용액 제조에 용이하게 적용할 수 있도록 하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 마그네사이트(MgCO₃)는 마그네슘 생산을 위한 중요한 광물자원 중 하나이다. 미국 지질 조사국(USGS)의 보고서에 따르면, 도 2 (a)에 도시한 바와 같이 중국이 2014년 세계 마그네사이트 생산량의 70 %를 차지한 것을 알 수 있다. 도 2 (b)를 참조하면 북한은 2014년 세계 마그네사이트 매장량의 18.3 %를 차지하고 있으나 마그네사이트 생산량은 0.83 %로 매우 작다. 이와 같은 결과는 장래에 북한이 마그네사이트 주요 수출국이 될 수 있음을 시사하고 있다.

[0005] 일반적으로 염화마그네슘(MgCl₂) 수용액을 제조하기 위해 염산(HCl)을 사용하여 마그네사이트를 용해시킨다. 염화마그네슘 수용액 내 불순물 제거 후, 염화마그네슘 수용액의 응축에 의한 염화마그네슘 육수화물의 제조 및 염화마그네슘 육수화물(MgCl₂ · 6H₂O)의 탈수를 통해 무수 염화마그네슘 분말을 제조한다. 제조된 무수 염화마그네슘은 용융염 전해공정의 원료로 사용되어 마그네슘 금속이 제조된다.

[0007] 고순도의 염화마그네슘 수용액을 제조하기 위해서 마그네사이트의 염산 용해 후 얻어지는 수용액 내 불순물의 제거가 반드시 필요하다. 따라서 염산 용액을 사용한 마그네사이트 용해 시 마그네슘 뿐만 아니라 불순물의 용해 거동을 파악하는 것이 중요하다. 이러한 불순물의 용해 거동은 마그네사이트 내 불순물의 광물 형태 및 용해 조건에 영향을 받기 때문에, 염화마그네슘 수용액 제조에 사용되는 원료 및 용해 조건에 따른 마그네슘 및 불순물의 용해 거동을 이해하는 것이 중요하다.

[0009] 다양한 국가에서 생산된 마그네사이트를 다양한 종류의 산을 사용하여 용해시키는 연구는 과거 연구자들에 의해 보고된 바 있다(Nadeem Raza et. al., International Journal of Mineral Processing, Volume 139, 10 June 2015, Pages 25-30.)(한국 공개특허공보 제10-2000-0073520호). 이 연구의 대부분은 마그네사이트 용해 반응의 율속 단계를 결정하기 위한 연구로써 마그네사이트로부터 마그네슘의 용해 거동에 대한 조사가 이루어졌다. 그러나, 마그네슘 및 불순물의 용해에 공정변수가 미치는 영향에 대한 연구는 거의 보고된 바 없으며, 특히, 북한산 마그네사이트를 원료로 사용 시 용해 거동에 대한 체계적인 연구 결과는 거의 보고되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2000-0073520호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Nadeem Raza et. al., Leaching of natural magnesite ore in succinic acid solutions, International Journal of Mineral Processing, Volume 139, 10 June 2015, Pages 25-30.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 염산 용액을 사용한 북한산 마그네사이트 용해에 있어 염산 농도, 마그네사이트의 입자 크기, 반응 온도 및 고액비가 마그네슘 및 철(Fe), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 이산화규소(SiO₂) 등의 불순물의 용해에 미치는 영향에 대한 체계적 분석결과를 제공하는 데 있다. 또한, 염산 용액을 사용한 북한산 마그네사이트의 용해 시 최적 용해 조건을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 양태는 염산 용액을 준비하고 이를 가열하여 목표 온도까지 승온하는 단계(단계 1); 및
- [0016] 마그네사이트를 상기 승온된 염산 용액에 투입하여 소정의 시간 동안 반응시키고 고액분리하여 염화마그네슘 수용액을 얻는 단계(단계 2);를 포함하는, 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법을 제공한다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 염산 용액의 농도는 3 M 내지 11 M일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 목표 온도는 343 K 내지 363 K일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 마그네사이트는 마그네슘, 철, 칼슘, 알루미늄, 실리콘 및 인을 포함하는 북한산 마그네사이트일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 마그네사이트는 탄산칼슘(MgCO₃), 이산화규소(SiO₂), 탈크(talc), 클로라이트(chlorite), 돌로마이트(dolomite) 및 칼사이트(calcite) 상을 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 마그네사이트의 입자 크기는 45 μm 내지 105 μm일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 마그네사이트/염산 고액비(g/ml)는 6 % 내지 13.1 %일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 반응 시간은 2 시간 내지 3 시간일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 반응은 500 rpm 내지 700 rpm의 속도로 교반이 수행될 수 있다.
- [0026] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 양태는 염산 용액을 준비하고 이를 가열하여 343 K 내지는 363 K까지 승온하는 단계 (단계 i); 및 45 μm 내지 105 μm의 입자 크기를 갖는 북한산 마그네사이트를 마그네사이트/염산 고액비가 6 % 내지 13.1%가 되도록 상기 승온된 염산 용액에 투입하여 2 시간 내지 3 시간 동안 가열하여 반응시키고, 고액분리하여 염화마그네슘 수용액을 얻는 단계(단계 ii);를 포함하는, 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 북한산 마그네사이트의 처리방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 양태에 따르면, 북한산 마그네사이트를 이용하여, 최적의 마그네슘 용해율, 기타 불순물의 용해율을 나타내는 염화마그네슘 용액을 제조할 수 있고, 이의 불순물을 제거하여 고순도의 염화마그네슘 용액을 생산하는데 활용될 수 있는 이점이 있다.
- [0029] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법의 일례를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 미국 지질 조사국이 보고한 2014년 세계 마그네사이트 생산량(a) 및 매장량(b)을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네사이트의 용해를 위한 실험 장치의 개략도(a)와 사진(b)이다.
- 도 4는 본 발명의 실험예에서 북한산 마그네사이트 시료를 XRD 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실험예에서 북한산 마그네사이트 시료 표면을 FE-SEM을 사용해 촬영한 사진이다.

도 6은 본 발명의 실험예에서 반응온도 343 K, 고액비 6 %의 조건 하에서 입도 45 μm - 75 μm 의 마그네사이트를 사용하여 염산 농도별 실험을 수행했을 때의 시간에 따른 마그네슘 용해율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실험예에서 343 K의 3 M 염산 용액을 사용하여 고액비 6 %의 조건 하에서 마그네사이트 용해시 마그네사이트 입도별 시간에 따른 (a)마그네슘, (b)철, (c)칼슘, (d)알루미늄 및 (e)이산화규소의 용해율을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실험예에서 343 K의 3 M 염산 용액을 사용하여 고액비 6 %의 조건 하에서 마그네사이트 용해시 원료 입도별 실험 후 얻은 잔류물의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실험예에서 마그네사이트의 용해 후 얻은 잔류물의 표면을 FE-SEM을 사용해 촬영한 사진이다.

도 10은 본 발명의 실험예에서 3 M 염산 용액에 고액비 6 % 조건 하에서 입도 75 μm 내지 105 μm 의 마그네사이트를 사용하여 반응 온도별 실험을 수행했을 때의 시간에 따른 (a)마그네슘, (b)철, (c)칼슘, (d)알루미늄 및 (e)이산화규소의 용해율을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실험예에서 3 M 염산 용액에 고액비 6 % 조건 하에서 입도 75 μm 내지 105 μm 의 마그네사이트를 사용하여 반응 온도별 용해 실험 후 얻은 잔류물의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실험예에서 363 K의 3 M 염산 용액에 입도 75 μm 내지 105 μm 의 마그네사이트를 3 시간 용해시 고액비에 따른 마그네사이트 용해율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0033] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0034] 그러나, 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있고, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0035] 나아가, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0037] 본 발명의 일 양태는,
- [0038] 염산 용액을 준비하고 이를 가열하여 목표 온도까지 승온하는 단계(단계 1)(S10); 및
- [0039] 마그네사이트를 상기 승온된 염산 용액에 투입하여 소정의 시간 동안 반응시키고 고액분리하여 염화마그네슘 수용액을 얻는 단계(단계 2)(S20);를 포함하는, 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법을 제공한다.
- [0041] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 마그네사이트의 처리방법에 대하여, 각 단계별로 설명한다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에 따른 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법에 있어서, 상기 단계 1(S10)은 염산 용액을 준비하고 이를 가열하여 목표 온도까지 승온한다.
- [0044] 상기 단계 1의 염산 용액의 농도는 3 M 내지 11 M 일 수 있고, 3 M 이상인 것이 바람직하다. 상기 염산 용액의 농도가 3 M 미만이라면, 후속 단계에서 북한산 마그네사이트로부터 마그네슘이 용이하게 용해되지 못하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0045] 상기 단계 1의 염산 용액의 온도는 343 K 내지는 363 K 일 수 있다. 상기 온도가 343 K 미만이라면, 후속 단계에서 북한산 마그네사이트의 마그네슘 용해가 충분히 이루어지지 못할 우려가 있고, 상기 반응 온도가 363 K 초과라면, 후속 단계에서 북한산 마그네사이트로부터 마그네슘을 용해하는 데 있어 과도한 에너지 낭비가 발생하고 기타 불순물의 함량이 높아질 우려가 있다. 따라서, 상기의 온도 범위로 승온되는 것이 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따른 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 마그네사이트의 처리방법에 있어서, 상기 단계 2(S20)는 북한산 마그네사이트를 염산 용액에 투입하여 소정의 시간 동안 반응시키고 고액분리하여 염화마그네

습 수용액을 획득한다.

- [0048] 상기 단계 2의 마그네사이트는 북한 룡양 광산에서 채굴된 마그네사이트일 수 있다.
- [0049] 상기 단계 2의 마그네사이트는 마그네슘, 철, 칼슘, 알루미늄, 실리콘 및 인을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 단계 2의 마그네사이트는 마그네슘 26.8-29.1 wt%; 철 0.01-0.36 wt%; 칼슘 0.01-1.00 wt%; 알루미늄 0.01-0.18 wt%; 실리콘 0.01-1.51 wt%;을 포함할 수 있고, 바람직하게는 마그네슘 28.8-29.1 wt%; 철 0.09-0.10 wt%; 칼슘 0.70-0.74 wt%; 알루미늄 0.07-0.18 wt%; 실리콘 0.21-0.52 wt%;을 포함할 수 있다.
- [0051] 상기의 북한산 마그네사이트 내 마그네슘, 철, 칼슘, 알루미늄 및 실리콘 중에서 목적으로 하는 마그네슘 용해, 기타 불순물 원소 용해 및 잔사 분리를 용이하게 수행할 수 있다.
- [0052] 상기 단계 2의 북한산 마그네사이트는 상기의 원소 이외에 인, 탄소, 수소, 산소 등의 기타 원소를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 단계 2의 북한산 마그네사이트는 탄산칼슘(MgCO₃), 이산화규소(SiO₂), 탈크(talc), 클로라이트(chlorite), 돌로마이트(dolomite) 및 칼사이트(calcite) 상을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 단계 2의 북한산 마그네사이트의 입자 크기는 45 μm 내지 105 μm 범위 일 수 있다. 상기 북한산 마그네사이트 입자 크기가 45 μm 미만이라면, 목적으로 하는 마그네슘 용해율을 달성하는 데 있어서 불필요한 과분쇄가 행해지게 되어 에너지 낭비가 발생할 우려가 있고, 상기 북한산 마그네사이트 입자 크기가 105 μm 초과라면, 마그네슘이 효과적으로 용해되지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기의 북한산 마그네사이트 입자 크기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 단계 2의 원료 투입 후 형성된 염산용액과 마그네사이트 혼합물의 마그네사이트/염산 고액비(g/ml)는 6 % 내지 14 %일 수 있고, 바람직하게는 6 % 내지 13.1 %일 수 있다. 상기 고액비가 13.1 % 초과라면, 마그네슘 용해율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기의 혼합물 고액비를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 단계 2의 반응 시간은 2 시간 내지 3 시간일 수 있고, 바람직하게는 3 시간 일 수 있다. 상기 반응 시간이 2 시간 미만이라면, 북한산 마그네사이트의 마그네슘 용해가 충분히 이루어지지 못할 우려가 있고, 상기 반응 시간이 3 시간 초과라면, 더 이상 마그네슘의 용해가 이루어지지 않을 수 있고, 기타 불순물의 용해가 진행될 수 있는 문제가 있다. 따라서, 상기의 시간 범위에서 반응이 수행되는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 단계 2의 반응은 500 rpm 내지 700 rpm의 속도로 마그네틱 바와 같은 교반 수단을 통해 교반이 수행되는 것이 바람직하다. 상기의 교반 속도 범위에서 최적의 에너지 효율로 북한산 마그네사이트의 마그네슘 용해가 용이하게 이루어질 수 있다.
- [0058] 상기 단계 2의 반응은 염산 용액에 의해 북한산 마그네사이트가 용해되는 동안, 기포가 생성될 수 있다. 마그네사이트와 염산 용액 사이의 화학반응은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다. 이에 따라, 염산 용액에 의한 마그네사이트의 용해에 의해 이산화탄소(CO₂) 가스가 생성될 수 있다.
- [0060] [반응식 1]
- [0061] $MgCO_3 (s) + 2 HCl (l) = MgCl_2 (aq.) + H_2O (l) + CO_2 (g)$
- [0063] 상기 단계 2의 고액분리는 염산 용해가 이루어진 용액과 잔류물을 분리하여 수행될 수 있다.
- [0064] 상기 단계 2의 고액분리된 용액은 마그네슘 이온, 염화 이온, 철 이온, 칼슘 이온, 알루미늄 이온, 용해된 이산화규소 등을 포함할 수 있고, 초기 원료인 북한산 마그네사이트 대비 마그네슘의 용해율은 88.2 % 내지 98.5 %, 철의 용해율은 75.6 % 내지 86.9 %, 칼슘의 용해율은 83.5 % 내지 93.5 %, 알루미늄의 용해율은 6.0 % 내지 23.6 %, 이산화규소의 용해율은 5.5 % 내지 20.4 %를 나타낼 수 있다.
- [0065] 상기 단계 2의 고액분리된 잔류물은 탈크(talc), 클로라이트(chlorite)계의 클리노클로어(clinocllore), 이산화규소 등을 포함할 수 있다.
- [0066] 따라서, 본 발명의 일 양태에 따라 제조되는 염화마그네슘 수용액은 마그네슘 이외의 불순물인 철, 칼슘, 알루미늄 및 실리콘 등을 침전시켜 제거할 수 있는 수단을 통해 처리한다면, 손쉽게 고순도의 염화마그네슘으로 형성시킬 수 있어 이점이 존재한다.

- [0068] 본 발명의 다른 일 양태는,
- [0069] 염산 용액을 준비하고 이를 가열하여 343 K 내지는 363 K까지 승온하는 단계 (단계 i); 및 45 μm 내지 105 μm 의 입자 크기를 갖는 북한산 마그네사이트를 마그네사이트/염산 고액비(g/ml)가 6 % 내지 13.1%가 되도록 상기 승온된 염산 용액에 투입하여 2 시간 내지 3 시간 동안 가열하여 반응시키고, 고액분리하여 염화마그네슘 수용액을 얻는 단계(단계 ii);를 포함하는, 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 북한산 마그네사이트의 처리방법을 제공한다.
- [0070] 상기 단계 i의 염산 용액의 농도 및 반응 온도는 상기 단계 1과 동일할 수 있으며 상기 단계 ii의 북한산 마그네사이트의 원소 조성, 포함하는 상, 교반조건 은 상기 단계 2와 동일할 수 있다.
- [0072] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0074] <실험 장치>
- [0075] 도 3은 본 발명에 사용된 실험장치의 개략도와 사진을 나타낸다. 실험 준비를 위해, 염산(JUNSEI CHEMICAL Co. Ltd.) 용액 500 ml를 도 3에 도시된 바와 같이 이중자켓 반응기에 넣었다. 염산 용액의 온도를 높이기 전, 석영 튜브를 통해 50 sccm의 아르곤 가스 (순도 99.999 %)를 염산 용액에 0.5 시간 동안 주입하여 버블링 시킨 후 튜브를 반응기에서 제거했다. 욕조 순환기(CW-10G, JEIO TECH, Co, Ltd.)를 통해 뜨거운 물을 반응기 주변으로 공급함으로써 염산 용액의 온도를 상승시켜 반응 온도에 도달시켰다. 콘덴서는 반응기 내용물의 증발을 방지하기 위해 사용되었다.
- [0077] <실시예> 각 조건에 따른 북한산 마그네사이트 용해
- [0078] 본 실시예에서는 염산 용액의 농도(0.1 M 내지 3 M), 마그네사이트 시료의 입자 크기(45 μm 이하, 45 μm 내지 300 μm , 300 μm 이상), 고액비(6 % 내지 14 %) 및 반응 온도(303 K 내지 363 K)가 마그네사이트의 용해에 미치는 영향을 조사하였다. 룡양 광산에서 생산된 북한산 마그네사이트 30 g을 500 ml 염산 용액에 첨가하였다. 한편, 고액비가 용해에 미치는 영향을 조사하는 실험을 수행할 경우, 마그네사이트 30 g, 50 g, 70 g, 90 g을 각각 염산 용액에 첨가하였다. 첨가 후 염산 용액을 500 rpm의 속도로 연속적으로 교반하였다. 용해 중, 용액 5 ml를 소정의 시간 간격으로 반응기로부터 취하고, 분석을 위해 시린지 필터 유닛(공극 크기 : 0.20 μm , ADV ANTEC)을 사용하여 샘플을 여과하였다.
- [0080] <분석 장치>
- [0081] ICP-OES : Perkin Elmer, Optima 5300DV 및 Thermo Fisher Scientific, ICAP 6500을 사용하여 액체 시료 내 마그네슘 및 불순물 농도를 분석하였다. 용해 후 남아있는 잔류물의 결정상은 X 선 회절(XRD : Rigaku, SmartLab, Cu-K α 방사)를 통해 분석되었다. 또한, 마그네사이트 및 잔류물의 미세 구조는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM : Hitachi, SU8230)에 의해 분석되었다.
- [0083] <실험예> 북한산 마그네사이트 조성 분석
- [0084] 표 1 및 도 4는 북한산 마그네사이트의 조성 분석 및 XRD 분석 결과를 각각 나타낸다. 도 5는 북한산 마그네사이트 표면의 FE-SEM 이미지에 해당한다.
- [0085] XRD 분석 결과, 북한산 마그네사이트의 주요 상은 MgCO₃이었고, 다른 상은 XRD 분석으로 확인되지 않았다.
- [0086] 또한, 마그네사이트에서 발견되는 주요 불순물은 표 1에 나타난 바와 같이 철, 칼슘, 알루미늄 및 실리콘이었다. 주요 불순물의 상은 XRD 분석의 결과에 의해 확인되지 않았지만, 룡양 광산에서 생산된 북한산 마그네사이트에 함유된 불순물의 주요 상은 이산화규소, 탈크(talc), 클로라이트(chlorite), 돌로마이트(dolomite) 및 칼사이트(calcite) 등으로 알려져 있다. 이때, 철, 구리 및 니켈은 최종적으로 회수되는 마그네슘 금속의 부식 속도를 가속화할 수 있으므로, 고순도의 염화마그네슘 수용액을 준비할 때 반드시 제거해야 될 대상에 속하지만, 표 1에서 볼 수 있듯이, 구리 및 니켈은 북한산 마그네사이트에 함유되어 있지 않아, 북한산 마그네사이트를 원료로 사용 시 철의 제거가 가장 중요함을 알 수 있다.

표 1

Feedstock	Mass percentage of element <i>i</i> , <i>C_i</i> (mass %)						
	Mg ^a	Fe ^b	Cu ^b	Ni ^b	Ca ^b	Al ^b	Si ^a
Magnesite	28.68	0.09	N.D	N.D	0.72	0.13	0.31

a: Determined by wet analysis (gravimetric analysis).
 b: Determined by ICP-OES analysis. N.D: Not Detected (< 0.010 mass %).

[0088]

(표 1 : 북한산 마그네사이트 시료의 조성 분석결과)

[0089]

<실험예> 염산 용액 농도에 따른 북한산 마그네사이트 용해 영향 분석

[0091]

도 6은 0.1 M 내지는 3 M의 염산용액을 사용하여 343 K에서 고액비가 6 %의 조건 하에서 입자 크기가 45 μm 내지 75 μm인 마그네사이트를 사용하여 실험했을 때의 마그네슘 용해율을 나타내고 있다. 도 6에 도시한 바와 같이, 염산 용액의 농도가 증가하면 마그네슘 용해율이 증가한다. 실험 결과, 3 M 염산 용액을 사용했을 때 2 시간 후 마그네슘의 용해율은 93.5 % 내지 94.4 %에 이르렀다. 마그네슘의 용해율은 1 M 염산 용액을 사용했을 때의 결과와 비교하여 16.8 % 내지 17.7 % 증가한 것을 알 수 있다.

[0092]

[0093]

마그네슘은 공급 원료 내 마그네슘 화합물의 종류에 따라 약산에서도 용해될 수 있다. 염화암모늄이 사용되었을 때 하소된 마그네사이트 (calcined magnesite)는 pH 4.5에서 용해되기 시작하고 pH 6.7에서 용해율이 90 %라고 알려져 있다. 다만, 도 6에 나타난 바와 같이 마그네사이트를 0.1 M 염산 용액과 반응시킬 때 마그네슘의 용해율은 0.71 %로 나타났다. 따라서, 반응 온도 343 K, 고액비 6 %에서 입자 크기가 45 μm 내지 75 μm인 북한산 마그네사이트를 용해하기 위한 염산 용액의 농도는 3 M 이상이어야 하는 것을 알 수 있다.

[0095]

<실험예> 입자 크기에 따른 북한산 마그네사이트 용해 영향 분석

[0096]

마그네사이트 입도가 용해율에 미치는 영향을 알아보기 위해, 343 K의 3 M 염산 용액을 사용하여 고액비 6 %의 조건 하에서 45 μm 내지 300 μm 및 그 범위를 벗어나는 다양한 마그네사이트 크기를 갖는 시료를 사용하여 실험하였다. 도 7에 도시한 바와 같이, 마그네슘의 용해율은 마그네사이트의 입자 크기가 감소했을 때 증가하는 것으로 나타났다. 75 μm 이하와 75 μm 내지 105 μm의 입자 크기를 갖는 마그네사이트를 사용할 경우 3 시간 용해 시 마그네슘의 용해율은 각각 94.4 % 내지 95.8 % 및 90.1 % 이었다. 따라서, 마그네사이트의 용해가 343 K의 3 M 염산 용액을 사용하여 고액비 6 %의 조건 하에서 이루어질 때 75 μm 이하의 원료 입자 크기를 사용하는 것이 더 효과적이라는 것을 알 수 있다.

[0098]

도 8은 343 K의 3 M 염산 용액을 사용하여 고액비 6 %의 조건 하에서 마그네사이트 용해 실험 3 시간 경과 후, 잔류물의 XRD 결과를 나타내고 있다. 도 8 (a)에서 볼 수 있듯이, 작은 입자 크기(45 μm 이하의 범위)를 갖는 마그네사이트가 사용되었음에도, MgCO₃은 여전히 확인되었다. 따라서, 343 K에서 용해 시 마그네슘의 용해율이 포화되는 결과 고려 시 마그네사이트로부터 마그네슘이 완전히 용해되기 위해서는 반응 온도를 증가시켜 반응률을 증가시킬 필요가 있음을 알 수 있다.

[0100]

도 7 (b) 내지 (e)는 마그네사이트의 용해 시 철, 칼슘, 알루미늄 및 이산화규소의 용해율을 나타내고 있다. 북한산 마그네사이트 시료의 입자 크기가 감소할수록 불순물의 용해율이 증가하는 것을 알 수 있다. 75 μm 이하의 마그네사이트 입자를 사용하여 3시간 반응시킨 결과, 철과 칼슘의 용해율은 각각 81.6 % 내지 84.3 %와 88.5 % 내지 93.1 %로 나타났다. 이 결과를 통해 마그네사이트의 철과 칼슘 대부분이 용해된 것을 알 수 있고, 고순도의 염화마그네슘 용액을 얻으려면 철과 칼슘을 제거하는 것이 필요함을 알 수 있었다.

[0102]

또한 75 μm 이하의 마그네사이트 입자를 사용하여 3시간 반응시킨 결과, 알루미늄과 이산화규소의 용해율은 각각 10.4 % 내지 12.9 %와 9.6 % 내지 12.1 %이었다. 도 9는 잔류물의 FE-SEM 이미지를 도시하고 있다.

[0103]

도 7 (d), (e) 및 8을 참조하면, 알루미늄 및 이산화규소의 대부분은 이산화규소, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂(탈크), (Mg,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈(클로라이트계의 클리노클로어) 형태로 남아있는 것을 알 수 있다. 마그네사이트 중 알루미늄 및 이산화규소의 용해량은 적지만, 고순도의 염화마그네슘 용액을 제조하기 위해서는 이들 불순물을 제거할 필요가 있음을 알 수 있다.

[0105]

2 N 염산용액 사용 시 클리노클로어를 373 K에서 2시간 반응시킨 결과 마그네슘, 철, 알루미늄의 용해율은 100

%에 근접하고 333 K에서 반응 시킬 경우 마그네슘의 용해율은 약 50 %을 나타내는 것으로 보고되기 때문에 343 K의 3 M 염산용액에 북한산 마그네사이트 용해 시 알루미늄 및 이산화규소의 일부 용해는 클리노클로어의 용해에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 마그네슘 및 알루미늄의 용해는 반응 온도가 증가할수록 마그네사이트 내의 클리노클로어의 용해를 증가로 인해 증가될 것으로 예상된다.

[0106] 무정형 실리카의 용해율이 동일한 조건 하에서의 석영의 용해율보다 높다는 것은 알려져 있다. 따라서, 무정형 실리카가 마그네사이트에 존재할 경우 이산화규소의 용해는 탈크의 용해가 어렵기 때문에 3 M 염산 용액에 의한 무정형 실리카의 용해에 의해 일어날 수 있다.

[0108] <실험예> 반응 온도에 따른 북한산 마그네사이트 용해 영향 분석

[0109] 북한산 마그네사이트의 용해에 대한 반응 온도의 영향을 평가하기 위하여, 75 μm 내지 105 μm 범위의 입자 크기를 갖는 마그네사이트 시료가 사용되었다. 도 10 (a)에서 도시한 바와 같이, 마그네슘의 용해율은 반응 온도가 303 K에서 363 K로 상승함에 따라 증가하였다. 또한, 마그네슘의 용해율은 363 K의 3 M 염산 용액에서 2 시간 내지 3 시간 용해되었을 때, 97.7 % 내지 98.5 %를 나타내었다. 이때, 도 11 (c)를 참조하면, 363 K에서 마그네사이트가 용해된 후의 잔류물에는 MgCO₃가 확인되지 않았다. 마그네슘의 최대 용해율은 반응 온도를 증가시킴으로써 얻어질 수 있음을 확인하였다.

[0111] 도 10 (b) 내지 (e)는 반응 온도가 303 K에서 363 K로 증가 할 때, 철, 칼슘, 알루미늄 및 이산화규소와 같은 불순물의 용해율이 증가함을 나타내고 있다. 도 10 (b) 와 (c)는 303 K 내지 363K의 3 M 염산 용액에 75 μm 내지 105 μm 범위의 입자 크기를 갖는 마그네사이트를 용해시킬 때 철과 칼슘의 용해율을 보여준다. 반응 2 시간 내지 3 시간 후 철과 칼슘의 용해율은 각각 86.5 % 내지 86.9 %와 86.9 % 내지 87.3 %였다. 반응 온도가 증가하더라도, 철과 칼슘의 용해율은 마그네슘에 비해 약 10 % 차이를 보였다.

[0113] 알루미늄 및 이산화규소의 용해율은 363 K에서 3 시간 용해 시 각각 23.6 % 및 20.4 %을 나타내었다. 알루미늄의 약 76 %와 이산화규소의 80 %는 363 K의 염산 용액에 용해되지 않았고, 도 11 (c)에서 도시한 바와 같이 이산화규소, 탈크 및 클리노클로어로 남은 것을 알 수 있었다. 고순도의 염화마그네슘 용액을 제조하기 위해서는 용해된 알루미늄 및 이산화규소를 제거할 필요가 있다. 또한 도 10 (d) 와 (e)에서 알 수 있듯이, 363 K에서 알루미늄과 이산화규소의 용해율은 3 시간까지 포화되지 않았다. 그 결과, 반응 시간 3 시간 보다 더 증가한다면 알루미늄 및 이산화규소의 용해율이 더욱 증가할 것으로 판단된다.

[0115] <실험예> 고액비에 따른 북한산 마그네사이트 용해 영향 분석

[0116] 363 K의 3 M 염산 용액에 입자 크기가 75 μm 내지 105 μm 범위인 마그네사이트를 3 시간 반응시킨 후 마그네사이트의 용해에 대한 고액비의 영향을 조사하였다. 고액비는 하기 방정식 2를 통해 계산될 수 있다.

[0118] [방정식 2]

[0119]
$$\text{고액비 (\%)} = (\text{시료 중량 (g)} / \text{산 용액의 부피(ml)}) \times 100$$

[0121] 도 12에 나타난 바와 같이, 마그네사이트 시료의 용해율은 고액비가 각각 6 %, 10 % 및 14 % 인 경우 99.1 %, 99.0 % 및 92.2 %였다. 이러한 실험 결과를 토대로 적절한 고액비는 약 10 %임을 알 수 있다.

[0123] 고액비가 10 %, 14 % 및 18 % 일 때, 얻어진 용해액의 pH는 각각 0, 2.80 및 2.81 미만이었다. 또한, 고액비가 14 % 및 18 % 인 경우, 용해액의 마그네슘 농도는 각각 37600 mg/l 및 37500 mg/l 이었다. 이러한 결과는 산 용액의 pH가 약 2.80보다 높을 때, 염산 용액에 의한 마그네사이트의 용해가 어렵다는 것을 나타내고 마그네슘의 최대 농도는 363 K의 3 M 염산 용액에 75 μm 내지 105 μm 범위 내의 입자 크기를 갖는 마그네사이트를 3 시간 용해할 때 약 37500 ppm임을 알 수 있었다. 따라서, 실험 결과를 토대로 북한산 마그네사이트를 용이하게 용해시킬 수 있는 최적 고액비는 13.1 %로 계산되었다.

[0125] 지금까지 본 발명의 일 양태에 따른 고순도 염화마그네슘 제조를 위한 북한산 마그네사이트의 처리방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

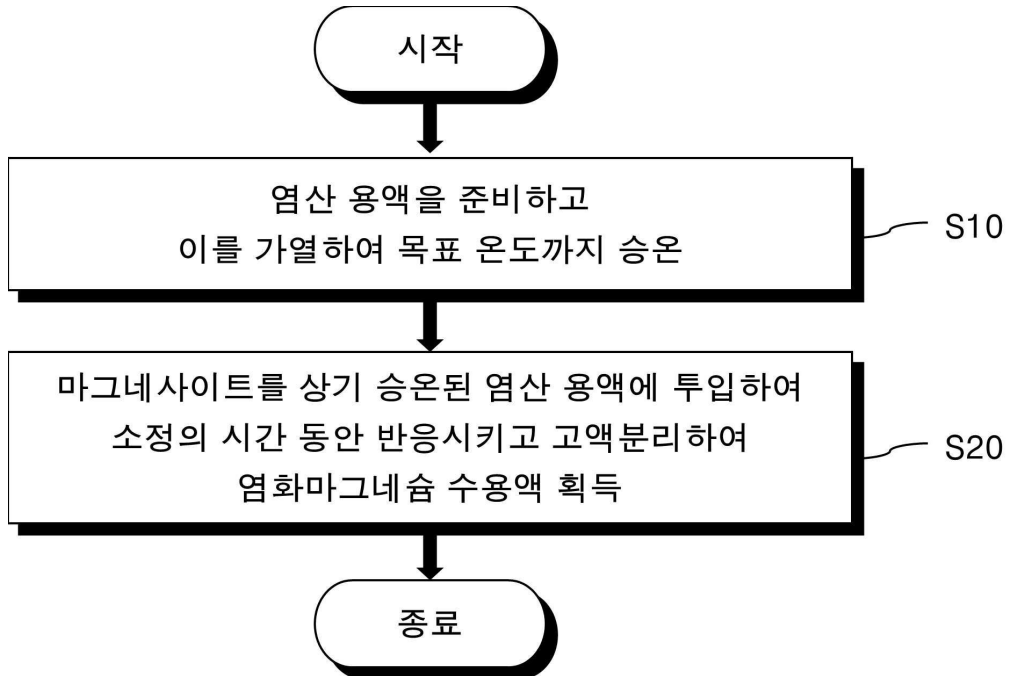
[0126] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0127] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고

그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

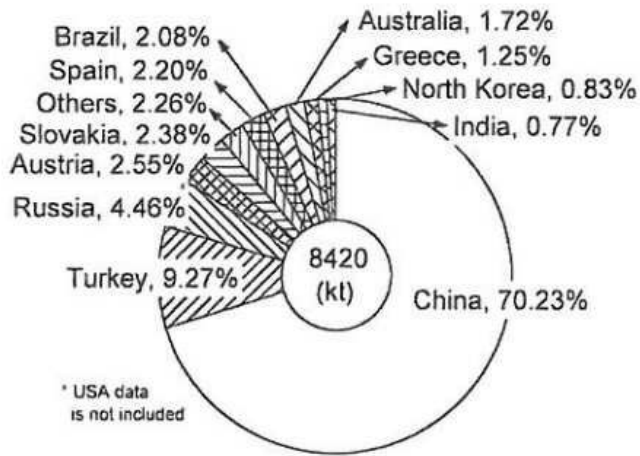
도면

도면1

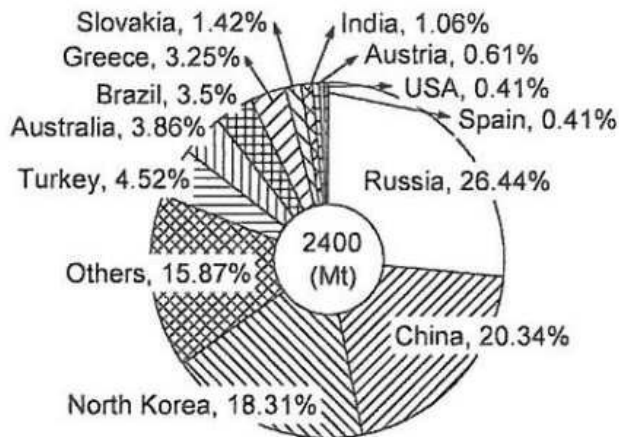


도면2

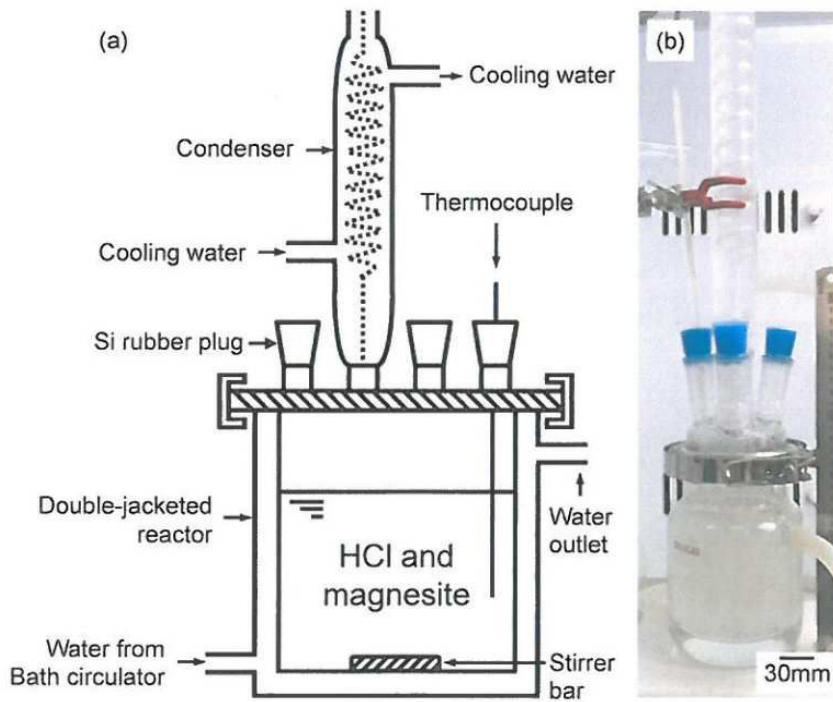
(a) Global production of magnesite in 2014 (USGS)



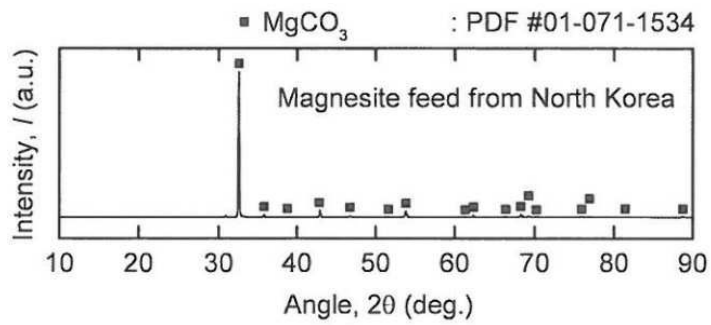
(b) Global reserves of magnesite in 2014 (USGS)



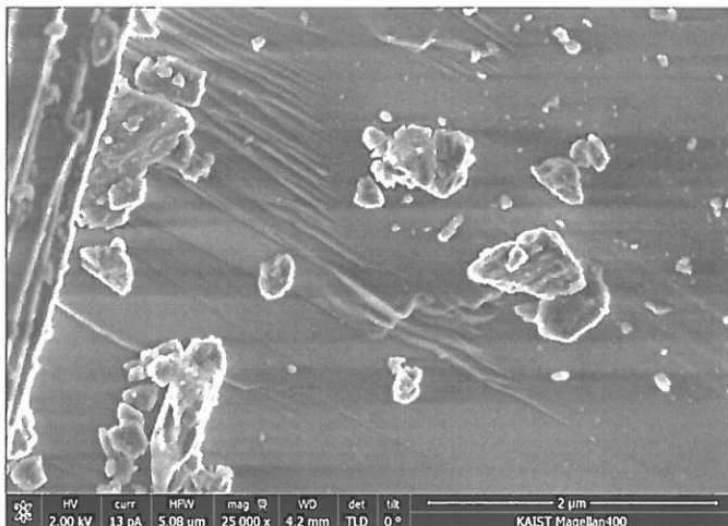
도면3



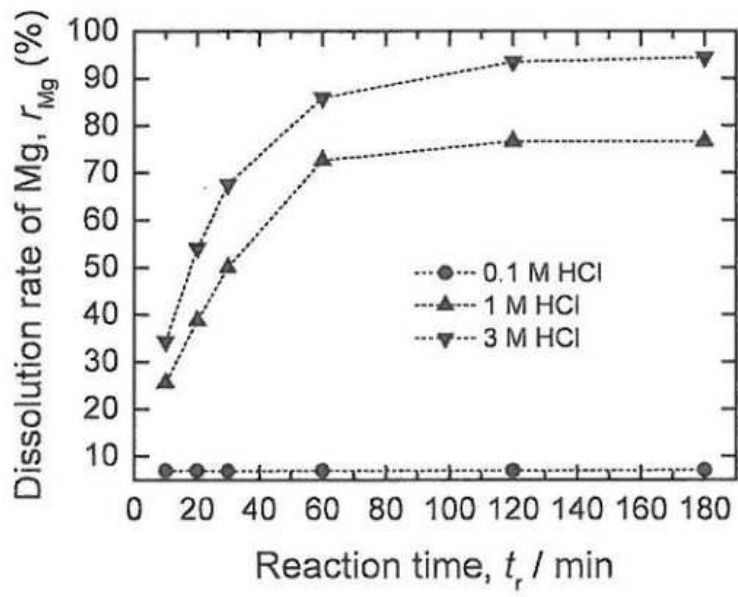
도면4



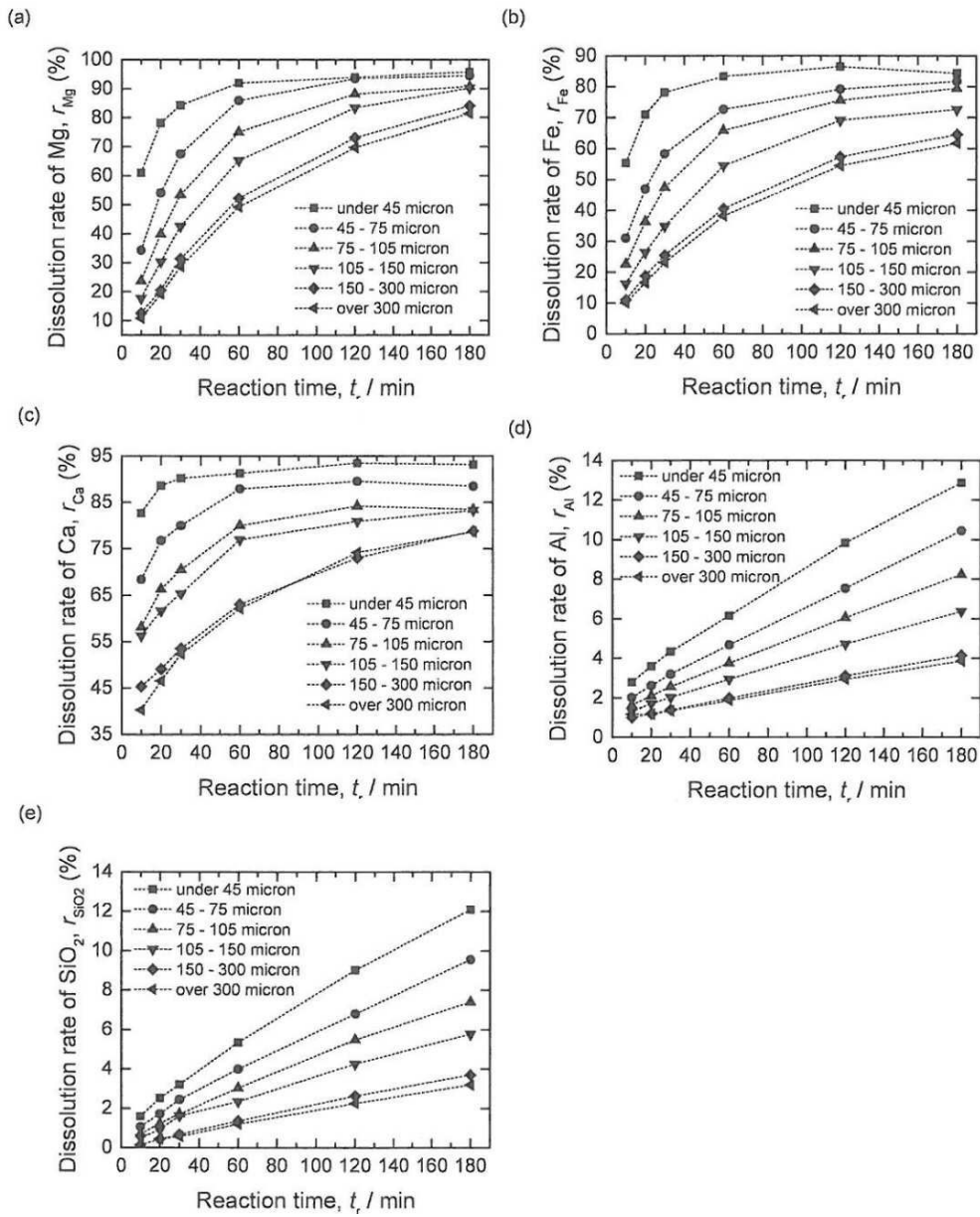
도면5



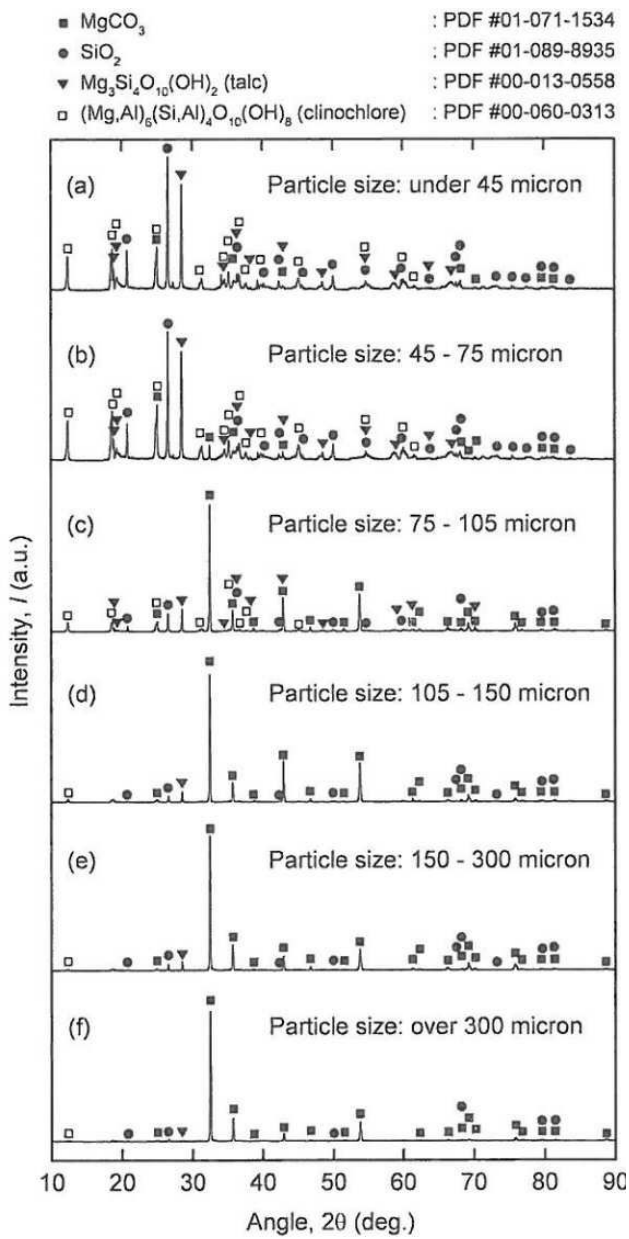
도면6



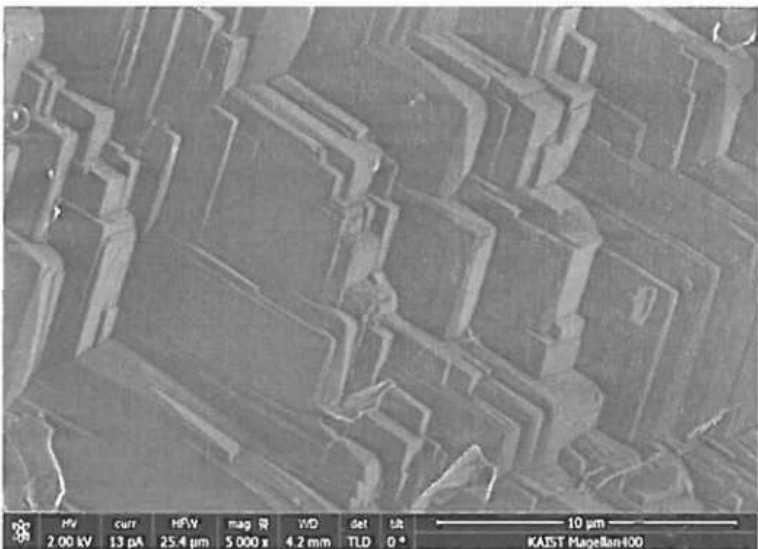
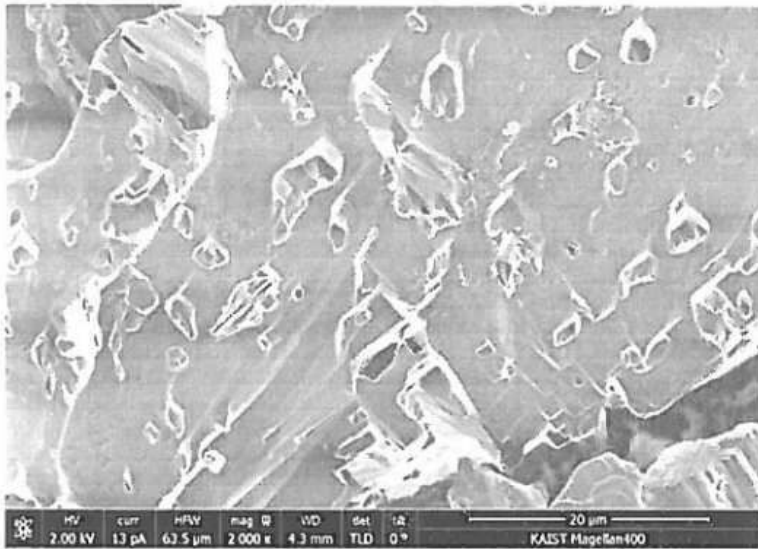
도면7



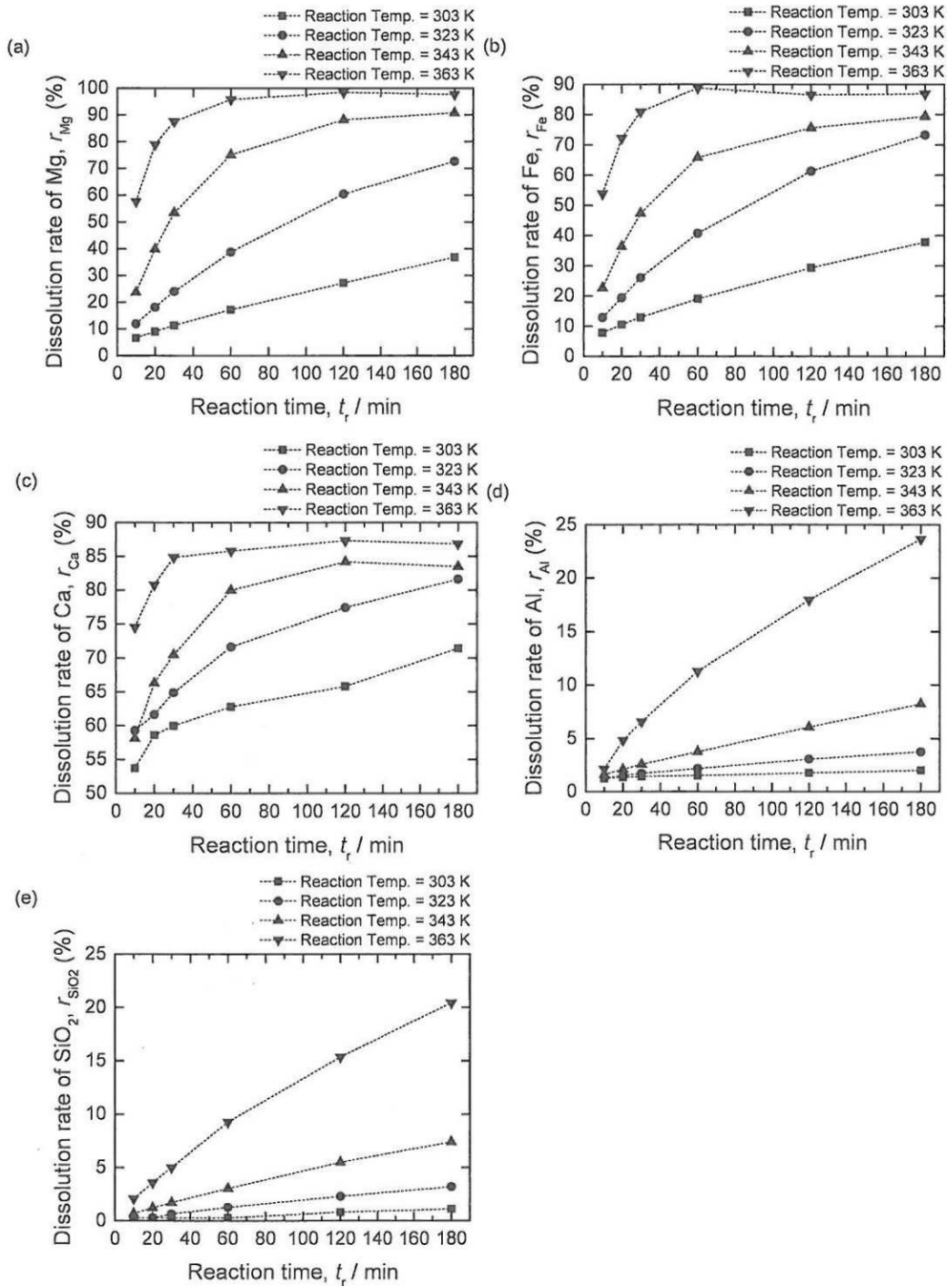
도면8



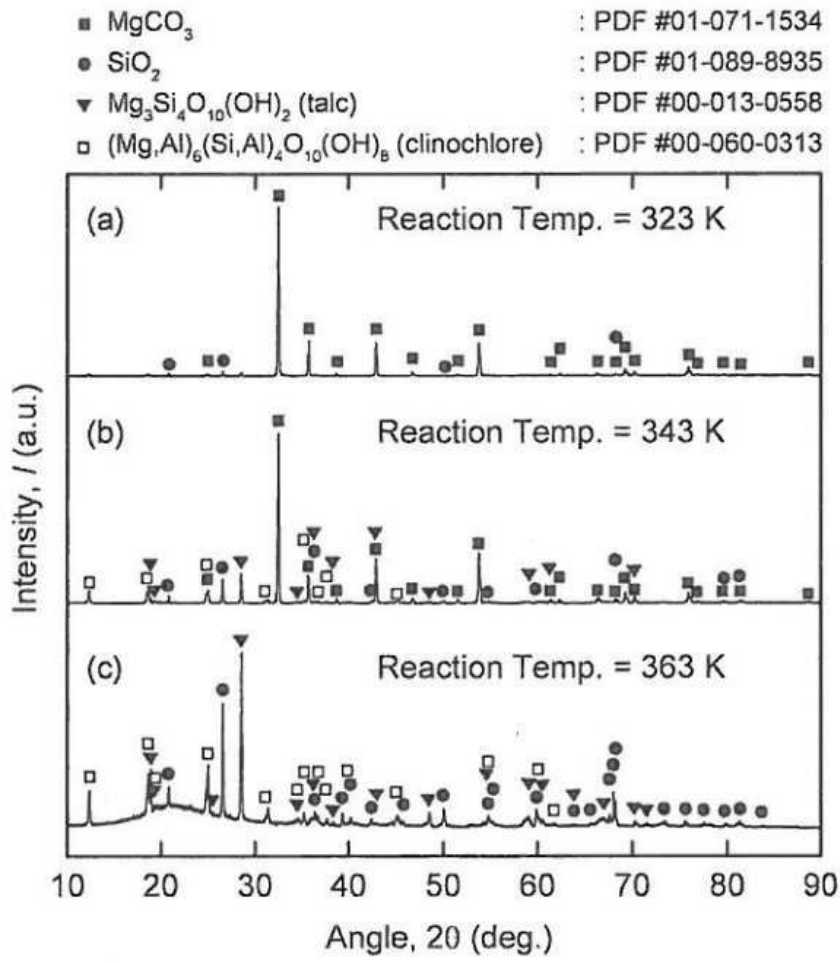
도면9



도면10



도면11



도면12

