

## 마그네사이트 鑛石의 鹽酸溶解 特性 및 不純物 제거<sup>†</sup>

嚴炯春 · 朴馨圭\* · 金哲主\* · 金聖敦\* · <sup>†</sup>尹虎成\*

科學技術聯合大學院大學校, \*韓國地質資源研究院

### Dissolution Characteristics of Magnesite Ore in Hydrochloric Acid Solution and Removal of Impurity<sup>†</sup>

Hyung-Choon Eom, Hyung-kyu Park\*, Chul-joo Kim\*, Sung-don Kim\* and <sup>†</sup>Ho-sung Yoon\*

University of Science and Technology

\*Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

#### 요 약

마그네사이트 광석의 염산용해 특성 및 불순물 제거에 대한 연구를 수행하였다. 마그네사이트의 용해율은 용해온도가 증가할수록, 광석 입도가 감소할수록 증가하였다. 최적 용해조건은 용해시간 2시간, 용해온도 80°C, 광석입도 100 µm 였으며, 최적 용해조건에서 98%의 Mg를 용해할 수 있었다. Si, Al 성분들은 대부분 용해잔사에 존재하므로 용해 후 여과를 통하여 상당량 제거가 가능하였으며, 용해된 불순물들은 용액의 pH 조절을 통하여 금속 수산화물로 석출시켰다. 또한 석출된 금속 수산화물을 응집, 침강시키기 위하여 고분자 응집제를 사용하였으며, 최적 응집제 주입 조건은 비이온계 고분자 응집제 1 mg/100 ml이었다.

주제어 : 마그네사이트, 염산, 용해, 불순물 제거, 응집

#### Abstract

Dissolution characteristics of magnesite ore in hydrochloric acid solution and removal of impurity were investigated. The dissolution yield increased with increasing temperature and with decreasing particle size. The optimum conditions for dissolution were found to be reaction period of 120 min, reaction temperature of 80°C and mean particle size of 100. Under optimal dissolution condition the extraction of Mg was 98%. It was found that most of Si and Al exist in the residue, and they can be removed by filtering. Dissolved impurity ions were precipitated as metal hydroxides by pH adjustment. Polymers were used as coagulants for metal hydroxides and the suitable coagulant dosage was 1mg/100ml of non-ionic polymer.

**Key words :** Magnesite, hydro chloric acid, dissolution, impurity removal, coagulation

#### 1. 서 론

마그네사이트(magnesite)는 천연에서 산출되는 탄산마그네슘(MgCO<sub>3</sub>)의 광물명으로 능고토석(菱苦土石)이라고도 불리며, 마그네슘 금속 및 화합물의 주요 원료물질 중 하나이다. 마그네슘을 함유하는 광물은 약 60여종이 있으나, 상업적으로 활용되는 주요 광물은 마그네사

이트, 백운석, 수화석, 감람석, 사문석 등이다.<sup>1)</sup> 마그네슘 제련은 크게 Pidgeon법, Magnetherm법 등의 열환원법과 I.G법, Dow법, NL전해법 등의 용융염전해법으로 구분되는데, 열환원법에는 주로 백운석이 원료물질로 사용되며 용융염전해법의 경우 원료 물질은 주로 해수와 마그네사이트이다. 마그네사이트광의 주요 산출국은 중국, 터키, 북한, 러시아 등인데, 북한은 제3위의 매장 및 생산국으로서 단천 광산이 세계적으로 널리 알려져 있다.<sup>2)</sup>

마그네사이트를 출발물질로 하는 용융염제련의 경우

<sup>†</sup> 2009년 9월 23일 접수, 2009년 11월 17일 1차수정

2009년 11월 24일 수리

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

마그네사이트 또는 마그네사이트 하소품인 산화마그네슘을 염산에 용해하여 염화마그네슘 수용액을 제조한 후 이를 농축 결정화 및 탈수하여 제조한 무수염화마그네슘을 용융염전해 원료로 사용한다. 효율적인 용융염전해 공정을 위해서는 적합한 전해조의 설계 및 운전조건의 최적화는 물론 전해원료물질인 무수염화마그네슘의 순도를 높이는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 북한산 마그네사이트 광석으로부터 용융염전해 원료용 고순도 무수염화마그네슘을 제조하기 위하여 마그네사이트 광석의 염산 용해 최적 공정을 확립하고자 하였다. 용해시간 및 온도에 따른 마그네사이트 광석의 염산 용해 특성을 살펴보았으며, 전처리 단계인 마그네사이트 광석의 적정 파쇄 조건을 도출하기 위하여 광석 입도에 따른 용해 특성을 고찰하였다. 또한 마그네사이트 광석 내에 존재하는 불순광물들의 용해거동을 함께 조사하고, 용해액의 pH 조절을 통해 Fe, Al, Si 등의 불순물을 선택적으로 석출시켰으며, 석출물의 효과적인 분리 제거를 위해 고분자 응집제를 사용한 Jar-test를 수행하여 최적 응집제 종류와 주입량에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 마그네사이트 광석으로부터 무수염화마그네슘 분말 제조 공정도이며, 본 연구에서는 마그네사이트 광석을 파쇄, 용해, pH 조절 및 불순물 제거를 통한 고순도 염화마그네슘 수용액 제조 공정에 대한 연구를 수행하였다. 실험에 사용된 마그네사이트는 북한 용양광산의 고품위 원광으로 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. MgO가 44.9%로 주를 이루며, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 불순물로 소량 함유되어 있었다.

Jaw crusher, ball mill 등에 의해 1차 파쇄된 원광을 planetary mill을 사용하여 평균입경 7~250 μm로 미분쇄하여 시료로 사용하였다. 20~80°C의 2M 염산(東洋製鐵化學株式會社 製, 35%)용액 200 ml에 입도별 마그네사이트 시료 15 g씩을 주입하고 600 rpm으로 교반하면서 용해시켰다. 용해액은 여과 하여 용액 내 Mg와 주요 불순성분인 Ca, Fe, Al, Si를 ICP(JY38PLUS, JOBIN YVON)로 분석 하였으며, 용해잔사는 X-선 회

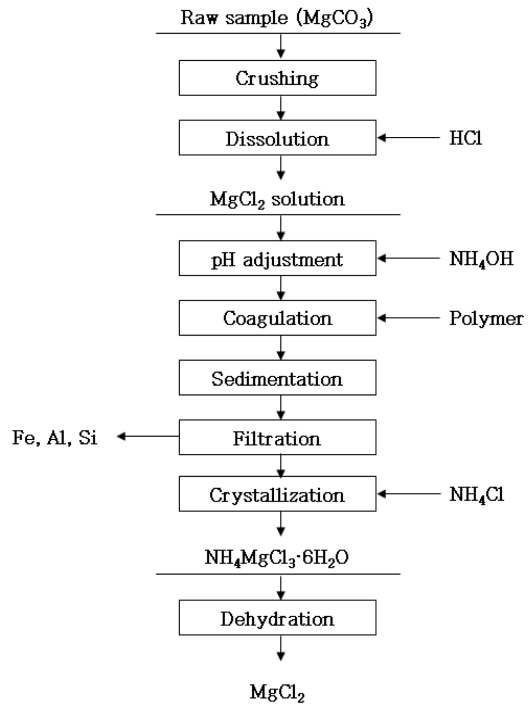


Fig. 1. Flowchart of Experimental Procedure.

절분석(RIGAKU RU-200, Cu-Kα)을 통하여 용해되지 않은 불순광물의 성분을 조사하였다. 또한 여과된 용해액은 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 pH를 2~7로 조절하여 용액 내 금속 이온들을 수산화물로 석출시켰다. 석출물의 응집 및 침강성 최적조건 도출을 위한 실험에는 양이온계(YANGFLOC, C-310P), 음이온계(YANGFLOC, A-601P), 비이온계(YANGFLOC, N-100P) 고분자 응집제가 사용되었으며, 각각의 응집제를 1~5 mg/300 ml 주입하고 5분간 급속교반하여 응집시킨 후 5분간 완속교반하여 플러를 성장시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용해시간의 영향

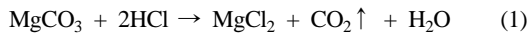
마그네사이트는 주로 결정질(crystalline) 마그네사이트와 은정질(cryptocrystalline) 마그네사이트 두 가지의

Table 1. Chemical composition of the magnesite sample

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	LOI
(%)	1.24	0.08	0.23	44.9	1.30	0.06	0.03	51.2

물리적 형태로 산출된다.<sup>3)</sup> 10  $\mu\text{m}$  이하의 단결정으로 구성되어 있는 은정질 마그네사이트는 1~3 mm의 단결정으로 이루어진 결정질 마그네사이트에 비해 반응속도가 100~1000배 빠르다.<sup>4,5)</sup> 따라서 은정질 마그네사이트는 낮은 온도에서도 비교적 용해가 잘되나, 결정질 마그네사이트는 고온에서 반응시켜야 한다.

본 실험에 사용된 복합산 마그네사이트는 고품위의 결정질 마그네사이트로 상온에서는 용해속도가 느렸으며, 고온의 염산과는 격렬히 반응하였다. 마그네사이트 광석의 염산 용해 반응식은 식 (1)과 같으며, Fig. 2에 80°C, 2M 염산용액에서 평균입도 250  $\mu\text{m}$  마그네사이트 시료 구성 원소들의 시간에 따른 용해율을 나타내었다.



반응시간이 증가함에 따라 Mg의 용해율이 증가하였으며, 2시간 용해시 87.4%, 5시간 용해시 98.2% 용해되었다. 광석에 포함된 불순물들도 용해반응시 함께 염화물로서 용해되었으며, 5시간 이후 Ca 61.9%, Fe

43.5%, Al 27.2%, Si 4.6%가 용해되어 용해액 내 불순물로 Ca 431.5 ppm, Fe 52.5 ppm, Al 8.7 ppm, Si 19.9 ppm이 존재하였다.

### 3.2. 용해 온도 및 광석 입도의 영향

평균입도 250  $\mu\text{m}$ 와 7  $\mu\text{m}$ 로 분쇄한 시료를 각각 20~80°C의 2M 염산용액에서 2시간 용해한 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 용해온도가 증가함에 따라 용해율이 크게 증가하였으며, 고온(60, 80°C)에서 CO<sub>2</sub> 기포가 발생하면서 격렬하게 반응하였다. 평균 입도 250  $\mu\text{m}$  시료의 경우 용해온도 증가에 따라 용해율이 크게 증가하였으며, 7  $\mu\text{m}$ 로 미분쇄한 시료는 비교적 낮은 온도인 40°C에서도 약 95%의 Mg가 용해되었다. 불순물 성분들 중 Ca, Fe, Al은 용해 온도 증가에 따라 용해율이 증가하였으며, Si는 대부분 용해되지 않았다.

광석 입도의 영향을 살펴보기 위하여 평균입도 7, 23, 72, 125, 250  $\mu\text{m}$ 의 시료를 각각 60°C와 80°C의 2M 염산용액에서 2시간 용해시켰다. Feray Bakan 등

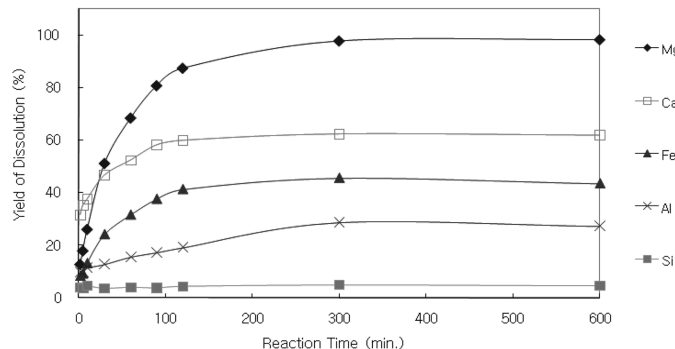


Fig. 2. Effect of reaction time on the dissolution of magnesite (for 250  $\mu\text{m}$ , 2M HCl, 80°C and 600 rpm).

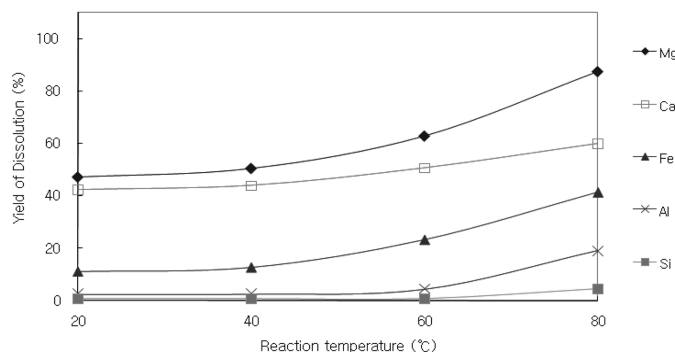


Fig. 3. Effect of temperature on the dissolution of magnesite (mean particle size, 250  $\mu\text{m}$ ).

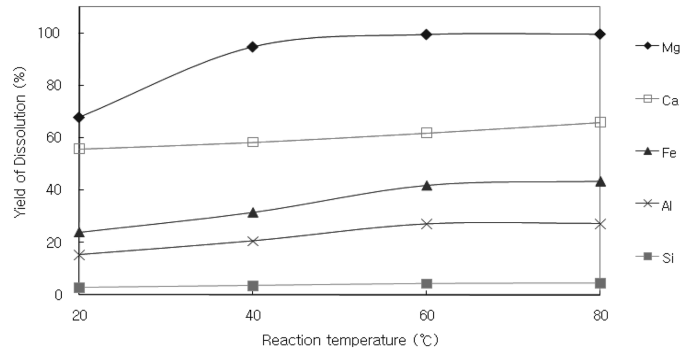


Fig. 4. Effect of temperature on the dissolution of magnesite (mean particle size, 7 μm).

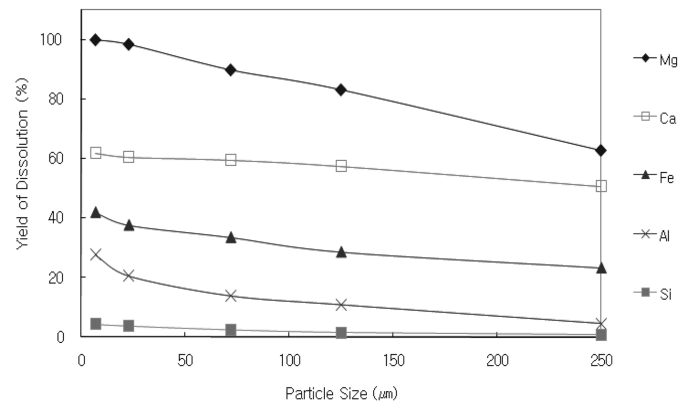


Fig. 5. Effect of particle size on the dissolution of magnesite (60°C).

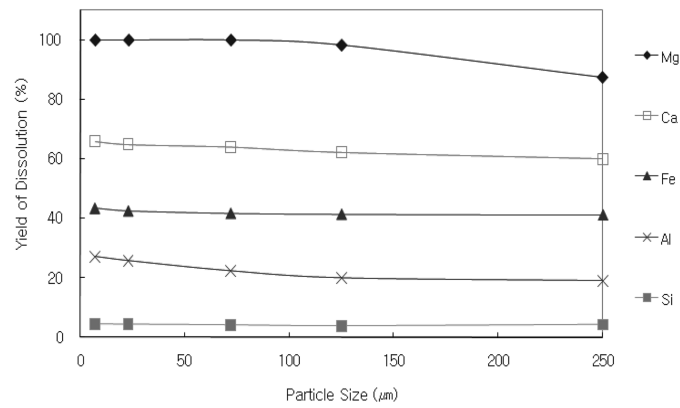


Fig. 6. Effect of particle size on the dissolution of magnesite (80°C).

과 Oral Lacin 등의 선행연구<sup>6,7)</sup>에 의하면 마그네사이트와 염산과의 반응은 화학반응 율속(chemical reaction control) 이므로 교반 속도 보다는 광석의 입도가 용해

반응에 크게 영향을 미친다. Fig. 5와 6은 각각 60°C와 80°C 조건에서의 광석 입도에 따른 용해율 변화를 나타낸 것으로, 입도가 감소함에 따라 입자의 표면적이

증가하여 용해율이 증가하였다. 60°C 조건에서는 입도가 증가함에 따라 용해율이 크게 감소하는 경향을 보였으며, 23  $\mu\text{m}$  이하의 경우 98% 이상의 Mg가 용해되었다. 60°C 조건에서 높은 용해율을 얻기 위해서는 마그네사이트의 광석을 미분쇄하여야 하는 반면, 80°C에서는 125  $\mu\text{m}$  시료의 경우 Mg가 98.3%, 72  $\mu\text{m}$ 의 경우 99.5% 용해되었다. 위의 결과들로부터 본 실험조건에서 마그네사이트 광석을 염산에 용해하여 염화마그네슘 수용액을 제조할 경우 용해온도는 80°C, 광석의 적정 파쇄 조건은 평균입도 100  $\mu\text{m}$  수준인 것으로 판단된다.

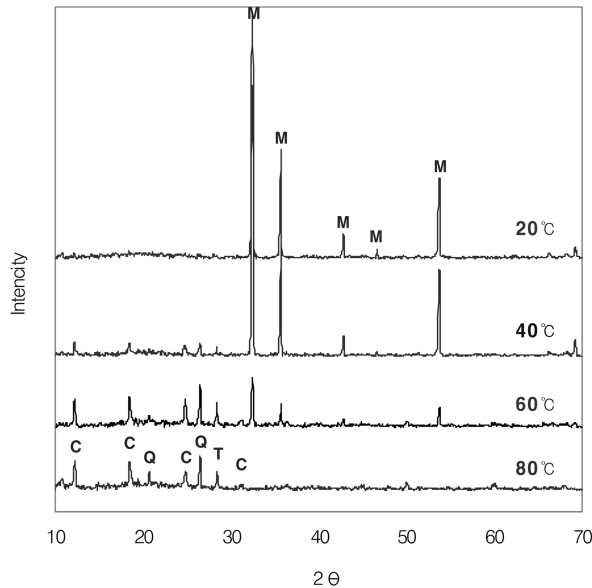
### 3.3. 불순성분 제거를 통한 고순도 염화마그네슘 수용액 제조

광석 내 불순성분의 거동을 살펴보기 위하여 용해 후 잔사의 성분 분석을 수행하였다. 평균입도 250  $\mu\text{m}$ 의 시료를 20~80°C, 2M 염산에 각각 2시간 용해한 후 여과하여 건조시킨 잔사의 X선 회절분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 20에서 용해한 경우 Mg 용해율이 낮아 잔사 분석결과 마그네사이트 피크만이 강하게 나타났으며, 용해온도가 증가함에 따라 마그네사이트 및 백운석의 용해율이 증가하여 잔사에는 대부분 Si, Al 성분들

로 구성된 녹니석, 석영, 활석 등의 불용성 광물 피크들만 관찰되었다. 따라서 광석 용해 후 고액 분리를 통해 Si, Al 성분들을 상당량 제거 가능함을 알 수 있었다.

용해액 고액 분리 후 용액 내에는 Ca 400 ppm, Fe 50 ppm, Al 10 ppm, Si 20 ppm 수준의 불순물들이 존재하였는데, 이들 중 특히 Fe의 경우 염화마그네슘에 혼입되어 마그네슘 금속 제조를 위한 용융염전해 공정으로 유입될 경우 전해효율을 크게 떨어뜨리고, 전해 마그네슘의 순도를 저하시키게 된다.<sup>8,9)</sup> 따라서 pH 조절을 통하여 용액 내에 존재하는 불순 성분들을 수산화물로 석출시켜 제거하고자하였다.

pH 조절제로는 공정 내 불순물 유입을 고려하여  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용하였으며, pH 변화에 따른 금속 이온들의 석출율을 Fig. 8에 나타내었다. Fe의 경우  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 가 수산화물로 석출되는 영역이 명확하게 구분되어 나타났다. pH 2부터  $\text{Fe}^{3+}$ 가 석출되기 시작하여 pH 3-4 영역에서 완전히 석출되었고, pH 5에서부터  $\text{Fe}^{2+}$ 도 석출되기 시작하여 pH 6 이상에서 Fe가 99% 이상 석출되었으며,  $\text{Fe}^{3+}$ 가 45%,  $\text{Fe}^{2+}$ 가 55% 정도 존재함을 알 수 있었다. Al은 pH가 3에 이르렀을 때 석출율이 급격하게 증가하기 시작하였으며, pH 5 이상에서 99%



M : 마그네사이트(magnesite,  $\text{MgCO}_3$ ), C : 녹니석(clinochlore,  $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )  
T : 활석(talc,  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), Q : 석영(quartz,  $\text{SiO}_2$ )

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of residue.

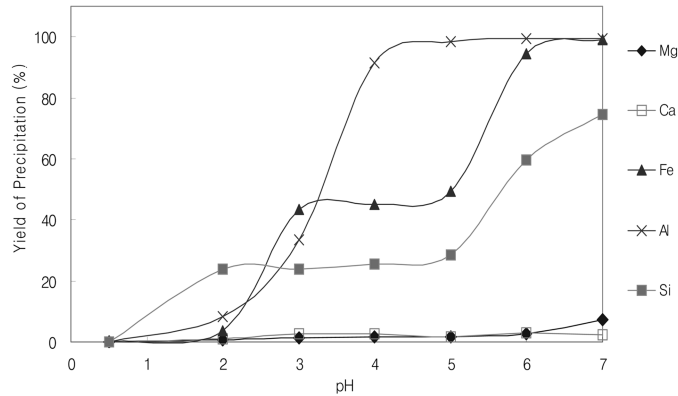
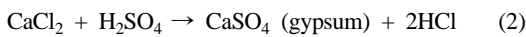


Fig. 8. Precipitation yields with variation of pH.

이상 석출되었다. Si 또한 pH 6 이상에서 60% 이상 석출되었으나 Mg와 Ca는 거의 석출되지 않았다. 불순물 중 가장 많이 포함되어 있는 Ca는 식 (2)와 같이 황산을 사용하여 CaSO<sub>4</sub>로 제거가 가능하지만,<sup>10)</sup> 제거되지 않고 CaCl<sub>2</sub> 형태로 마그네슘 용융염전해 원료물질인 무수염화마그네슘 내에 일부 존재한다 하더라도, CaCl<sub>2</sub>가 용융염전해공정에서 전해욕의 주성분 중 하나이므로 공정상 문제가 없을 것으로 사료된다.



Mg의 경우 Mg의 농도가 10<sup>-6</sup>M일 때 pH 11.85 이상에서 수산화물로 석출되지만 Mg의 농도가 1M일 경우 pH 8.85부터 석출되기 시작 한다.<sup>11)</sup> 따라서 고농도 염화마그네슘 수용액 제조 조건에서는 Mg 회수율을 높이기 위해 가능한 낮은 pH에서 불순물을 제거하여야 하며, 과산화수소 등 산화제를 사용하여 Fe<sup>2+</sup>를 Fe<sup>3+</sup>로 산화시켜 pH 3-4 범위에서 Fe를 석출시키는 것이 효과적일 것으로 보인다.

그러나 본 실험조건에서는 Al 및 Si 제거와 후공정인 염화마그네슘 분말 제조 공정을 고려할 때 중성 영역이 조업에 유리하므로 pH 6~7로 조정하는 것이 적절하다고 판단된다. 그러나 본 실험조건에서는 마그네슘 농도가 높아 pH 7 에서 7.72%의 Mg가 석출되는 결과를 보였다. 따라서 Mg 수율을 고려할 때 불순물을 제거하기위한 최적 pH는 6인 것으로 사료된다.

### 3.4. 불순물 제거시 최적 응집제 주입조건 고찰

이와 같이 pH를 조절하여 용액 중의 금속이온을 수산화물 형태로 제거하는 경우 여과가 어렵다는 단점이

있다. 따라서 본 연구에서는 석출된 금속수산화물을 분리하기 위한 최적 조건 도출을 누점이 양이온후물 음이온후물 비이온후의 세 가지 고분자 응집제를 사용하여 응집 실험을 수행하였다.

pH 6으로 조절된 마그네사이트 용해액 300 ml에 각각의 고분자 응집제를 5 mg씩 주입 후 5분간 급속 교반하여 응집시키고 5분간 완속 교반하면서 플럭을 성장시켰다. Fig. 9에 고분자 응집제의 종류에 따른 침강 특성을 나타냈으며, 각각의 응집제를 사용하여 응집시킨 후 침강 시간에 따라 플럭의 초기 높이(H<sub>0</sub>)와 일정 시간 후 플럭 높이(H<sub>t</sub>)의 비를 나타내었다. 일반적으로 하수슬러지와 같이 입자 표면이 음이온으로 하전되어 있는 경우에는 양이온계 응집제가 많이 사용되나, Fe, Al 등의 수산화물은 pH 중성 영역에서 양전하를 가지고 있기 때문에 양이온계 응집제는 오히려 콜로이드 입자들을 분산시켜 침강을 방해하였으며, 음이온계와 비이온계 응집제가 효과적이었다. 최종 침강계면 높이는 음이온계와 비이온계가 비슷하였으나, 응집성 및 침강 속도, 응집제 주입량 등을 고려할 때 비이온계가 가장 효과적인 것으로 판단되었다.

Fig. 10은 비이온계 고분자 응집제의 주입량에 따른 침강 특성을 나타낸다. 마그네사이트 용해액 300 ml에 응집제를 1~2 mg 주입시 응집 후 4분 내에 침강이 완료되었으나, 상등수에 응집되지 못한 미세한 입자들이 존재하였다. 응집제를 3 mg 주입한 경우 응집 후 1분 내에 침강이 완료되었으며, 상등수에 부유하는 미세입자들도 관찰되지 않았다. 5 mg을 주입한 경우 3 mg 주입시 보다 침강속도는 빨라졌지만 침강 완료 후 계면 높이는 동일하였다. 따라서 본 실험조건에서 마그네사이트

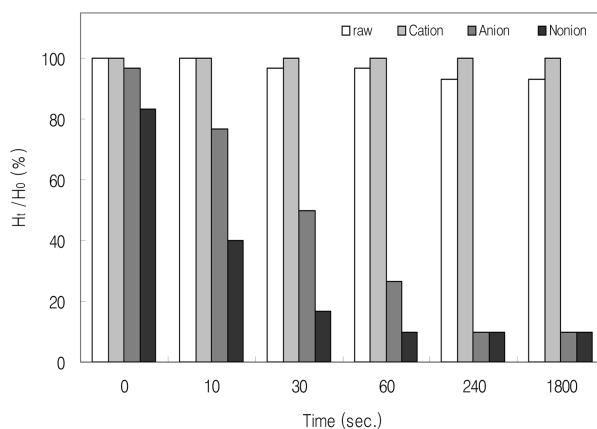


Fig. 9. Sedimentation ratio according to the kinds of polymers.

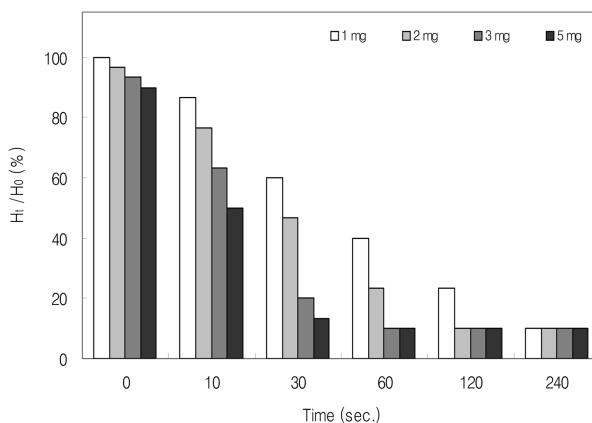


Fig. 10. Sedimentation ratio according to the polymer(nonion) dosages.

염산용해액으로부터 pH 조절을 통해 석출된 불순성분들을 응집시켜 제거하기 위한 최적 응집제 주입 조건은 비이온계 고분자 응집제 1 mg/100 ml인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

마그네슘 용융염전해의 원료물질인 고순도 염화마그네슘 제조를 위하여 북한산 마그네사이트 광석으로부터 염화마그네슘 수용액 제조 및 불순물 제거 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다:

1) 마그네사이트 광석을 염산용액에 가온 용해시켜 염화마그네슘 수용액을 제조하였으며, 용해온도가 증가하고 광석 입도가 감소함에 따라 용해율이 크게 증가하였다. 80°C, 2M 염산용액에서 2시간 용해하여 Mg 98%

이상을 용해시킬 수 있었으며, 이때 광석의 적정 파쇄 조건은 평균입도 100 μm 수준인 것으로 판단되었다.

2) Si, Al 성분들로 구성된 녹니석, 석영, 활석 등의 불용성 광물들은 대부분 용해잔사에 존재하므로 용해 후 여과를 통하여 상당량 제거가 가능하였다. 그리고 Mg와 함께 용해된 Fe 등의 불순물들은 pH 조절을 통해 금속 수산화물로 제거 가능하였으며 이때 최적 pH는 6이었다. 또한 본 실험조건에서 pH 조절을 통해 석출된 금속 수산화물을 응집, 침강시켜 제거하기 위한 최적 응집제 주입 조건은 비이온계 고분자 응집제 1 mg/100 ml이었다.

#### 감사의 글

이 연구는 에너지기술평가원 에너지지원기술개발사업

의 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며, 지면을 빌어 그간의 지원에 감사드립니다.

**참고문헌**

1. 정문영, 2006: 마그네사이트 산출 특성 및 수급 동향, 광물학회지(광물과산업), **19**(1), pp. 45-56.
2. 박형규 외, 2005: 용양산 마그네사이트 광석의 하소 특성, 한국자원리사이클링학회지, **14**(1), pp. 33-38.
3. 고상모, 2005: 마그네사이트(Magnesite), 광물학회지(광물과산업), **18**(2), pp. 68-71.
4. 글르웨르 토르발트 메즈텔 외, 1994: 염화마그네슘 제조 방법, 대한민국특허, 특1994-0010113.
5. Kjell W. Tveten et al., 1990: Process for production of magnesium chloride, US Patent, 5,120,514.
6. Feray Bakan et al., 2006: Dissolution kinetics of natural magnesite in lactic acid solution, Int. J. Miner. Process., **80**, pp. 27-34.
7. Oral Lacin, Bunyamin Donmez and Fatih Demir, 2005: Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions, Int. J. Miner. Process., **75**, pp. 91-99.
8. R. L. Thayer and R. Neelameggham, 2001: Improving the Electrolytic Process for Magnesium Production, JOM, **53**(8), pp. 15-17.
9. 박평주 외, 1980: 비철제련공학, 대한금속학회편, 회중당, 서울, pp. 459-462.
10. MIL Resources Limited, 2007: MIL magnesium smelter technology information for sub-licensees, MIL magnesium smelter technology, December 2007.
11. E. Jackson, 1986: Hydrometallurgical extraction and reclamation, Ellis Horwood Limited, pp. 155-158.

---

**嚴 炯 春**

- 현재 과학기술연합대학원대학교 박사과정
- 당 학회지 제14권 6호 참조

---

**朴 馨 圭**

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

---

**金 哲 圭**

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 당 학회지 제11권 2호 참조

---

**金 聖 敦**

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제12권 5호 참조

---

**尹 虎 成**

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