

Mono-Polar Cell 熔融鹽電解에 의한 마그네슘 제조[†]

朴馨圭 · 金哲主 · 尹虎成 · 金聖敦 · [‡]嚴炯春*

韓國地質資源研究院, *科學技術聯合大學校大學生

Preparation of Magnesium by Fused Salt Electrolysis Using Mono-Polar Cell[†]

Hyung-kyu Park, Chul-Joo Kim, Ho-Sung Yoon, Sung-Don Kim and [‡]Hyoung-Choon Eom*

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,

*Korea University of Science & Technology

要　　約

마그네슘 용융염 전해시 적정 조업조건을 확립하고자 자체 설계 제작한 150A급 mono-polar형 전해조를 사용하여 24시간 연속 전해 조업을 수행하였다. MgCl₂ 25%, NaCl 55%, CaCl₂ 19%, CaF₂ 1%의 전해용 조성으로 전해온도 720~740°C, 전해전압 7 V, 음극 전류 밀도 0.7-0.75 A/cm², 전극 간격 6 cm의 운전조건에서 24시간 연속 조업을 수행하였으며, 전해 전압 및 전류 변화, 전해 용 조성 변화, 전류 효율 등을 조사하였다. 시험결과 제작한 전해셀의 조업성이 양호하였으며, 순도 99% 이상의 금속 마그네슘을 회수하였고 전류효율 89%를 달성할 수 있었다. 본 연구를 통하여 마그네슘 용융염 전해장치 제작에 필요한 기초자료를 축적할 수 있었다.

주요어 : 마그네슘, 용융염전해, 전해셀, mono-polar형, 전해효율

Abstract

Continuous operation for 24h was carried out to establish the optimum condition at the magnesium fused salt electrolysis using a self made 150 ampere mono-polar type cell. An electrolyte composition of MgCl₂ 25%, NaCl 55%, CaCl₂ 19%, CaF₂ 1% was electrolyzed with applied voltage 7 V, cathode current density 0.7-0.75 A/cm², electrode distance 6 cm at 720~740°C for 24 hours. Changes of applied current, composition of the electrolyte, current efficiency were investigated. Through the experiments, there were not any operating troubles with the self-made electrolytic cell. Purity of the electrolyzed magnesium metal was above 99%, and 89% of current efficiency was achieved. Some basic data for scale-up of the magnesium electrolysis equipment which would be necessary for commercialization were obtained.

Key words : Magnesium, Fused salt electrolysis, Electrolytic cell, Mono-polar type, Current efficiency

1. 서　　론

마그네슘은 비중이 1.74로 실용 금속재료 중 가장 가벼운 금속으로서, 마그네사이트(MgCO₃), 돌로마이트(MgCO₃·CaCO₃), 카날라이트(MgCl₂·KCl·6H₂O)와 같은 광석을 제련하거나, 해수로부터 Mg(OH)₂ 형태로 추출하여 제조하며, 핵급재료, 내화물원료 및 전지, 비료, 고

무, 의약품, 제지, 플라스틱 등의 다양한 산업원료로 사용되는데, 최근 자동차 엔진 경량화재료, 휴대폰케이스 재료 등 경량 기능성 재료로 Mg 합금이 사용되면서 그 수요가 증가하고 있다.

상업적인 마그네슘 제련 공정에는 용융염전해법과 열환원법이 있으며, 현재 세계 마그네슘 생산량의 80% 이상이 중국에서 열환원법(Pidgeon process)으로 생산되고 있다. 그러나 미국, 유럽 등 서구에서는 원료 물질의 차이, 환경적 문제 등으로 인해 약 75%의 마그네슘 생

[†] 2009년 4월 24일 접수, 2009년 6월 9일 수리

*E-mail: khuswtlab@empal.com

산이 용융염전해법으로 이루어지고 있으며, 앞으로 자동차 산업에 적용 가능성으로 인해 2000년 이후 다수의 대규모 마그네슘 프로젝트들이 수행 중에 있다.¹⁻³⁾ 현재 중국에서 열환원법에 의한 마그네슘 생산이 주를 이루고 있으나, 앞으로 전류효율 및 에너지효율의 극대화 기술개발에 따른 용융염전해에 의한 마그네슘 생산이 주를 이룰 것으로 예상되므로 마그네슘 용융염전해 공정 기술개발에 관심이 집중되고 있다.

일반적으로 용융염전해에 의한 금속 마그네슘 제조는 전해 원료물질인 $MgCl_2$ 와 전해액(electrolyte) 구성 물질인 $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ 등이 함께 용해되어 있는 전해액에 한 쌍 이상의 전극을 통해 전류를 인가함으로써 이루어진다. 이 때 양극에서는 염소가스가 발생하고, 음극에서는 용융 상태의 금속 마그네슘이 석출되며, 생성된 마그네슘은 전해액 보다 밀도가 낮으므로 염소가스와 함께 전해액 표면으로 떠오르게 된다. 마그네슘 용융염전해에서 전류효율의 저하는 주로 음극에서 생성된 금속 마그네슘과 공기 또는 수분 등과의 반응에 의한 마그네슘 산화물 생성이나, 생성된 금속 마그네슘과 양극에서 발생된 염소가스의 역반응에 의한 재결합에 의해 발생하며, 전류효율을 향상시키기 위하여 전해조(electrolysis cell)의 설계, 용융염 조성 및 운전온도, 전극 재질 및 구조 등에 대한 개량이 계속 이루어지고 있다.

본 연구에서는 이와 같은 전류효율 저하를 최소화하기 위하여 자체 설계 제작한 150A급 mono-polar형 마그네슘 용융염 전해조를 이용하여 24시간 연속 조업을 수행하였으며, 전해 전압 및 전류 변화, 전해조 조성 변

화, 전류 효율 등에 대하여 조사하여 전해셀의 성능과 조업성을 판단하고 이를 Mg 용융염전해 조업에 활용하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 전해장치

마그네슘 용융염 전해조는 전극의 연결 및 배치 방식에 따라 각각의 전극에 모두 전기를 공급해주는 mono-polar(양극과 음극으로 이루어진 한 쌍의 전극을 직렬 또는 병렬로 배치)형과 양쪽 끝에 위치한 전극에만 전기를 공급하고 그 사이에 음극과 양극 역할을 동시에 수행하는 다수의 bipolar를 설치하는 multi-polar형으로 구분 할 수 있다. 마그네슘 생산량 당 소비전력 면에서 multi-polar형이 다소 유리하나 현재 Alcan 전해조를 제외한 대부분의 상업화 공정들은 mono-polar 형이며, 보다 효율적인 마그네슘 생산을 위하여 다양한 형태의 multi-polar형 전해조 개발에 노력을 기울이고 있다.

본 연구에서는 자체 설계 제작한 150A급 mono-polar형 전해조를 사용하였으며, 실험장치는 Fig. 1과 같이 전기로, 전해조, 직류전원 공급장치, 온조 도절장치, 염소 처리장치, 데이터 수집장치로 구성되었다.

전해조는 세라믹 판재(두께 8 mm)을 사용하여 제작 하였으며, 전해액의 누출시 발열체를 보호하기 위하여 외부에 철 외피를 설치하였다. 전해조 내부에는 격벽을 설치하여 원료 주입부(feeding chamber), Mg 생성부(cathode chamber), Mg 회수부(Mg-collection chamber),

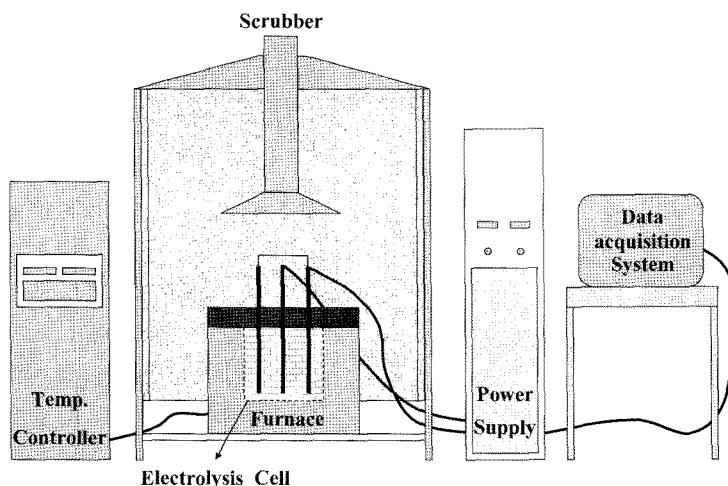


Fig. 1. Schematic diagram of electrolytic equipment.

염소가스 발생부(anode chamber)로 분할하였다. 기존의 전해조들은 생성된 마그네슘을 응집시키고 Mg 회수조로 이동시키기 위해 전극 형태를 개조하거나 셀구조를 변경하는 등의 여러 방법들을 사용한 반면, 본 실험에 사용된 전해조의 특징은 Mg 생성조 상부에 경사진 격벽을 설치하여(Fig. 2 참조) 미세하게 생성된 Mg 입자들이 떠오르면서 응집되어 Mg 회수조에서 Mg 총을 형성하도록 하였다. 또한 Mg 생성조가 상부 격벽과 전극 간 격벽에 의해 완전히 격리됨으로 인해 염소가스 발생조에서 발생된 염소가스와의 반응을 최소화하고 생성된 Mg 입자들의 산화를 최소화할 수 있도록 설계하였다. 전극은 판형의 탄소강(1100 mmW × 900 mmH × 5mmT) 음극을 가운데 배치하고 음극 양쪽에 흑연판(1000 mmW × 900 mmH × 5 mmT) 양극 두 개를 배치하였으며, 모두 전해욕 표면 아래에 잠기도록 설치하였다. 전해욕과 생성된 금속 마그네슘에 대한 전극의 wettability는 마그네슘 용융염전해에서 전류효율에 영향을 미치는 주요 인자중의 하나이며, 상대적으로 wettability가 낮은 철 음극의 대체물질에 대한 연구가 보고되고 있으나^{4,5)} 상업화

공정에서는 안정성이 우수하고 가격이 저렴한 철 음극이 주로 사용되므로 본 연구에서도 철 음극을 사용하였다.

2.2. 전해장치 운전

효율적인 전해 조업을 위해서는 적절한 전해욕의 조성이 중요하다. $MgCl_2$ 외의 전해욕 혼합 조성물들은 전해욕의 전도도를 증가시킬 뿐 아니라 용융점을 낮추고 가수분해를 방지하며, 또한 전해욕의 점도를 낮추어 전해석출하는 금속 Mg 입자의 응집을 향상시키고 전해욕의 비중을 조절하는 등 다양한 목적으로 사용된다. 상용화 공정들마다 각각의 고유 전해욕 조성을 사용해 조업을 하고 있는데, 일반적으로 마그네슘 용융염전해의 원료물질인 $MgCl_2$ 는 전기전도도가 높지 않기 때문에 15-25% 정도로 사용하며, 전해욕의 전기전도도를 높여주기 위해 $NaClO$ 55-60%, 비중을 높여주기 위해 $CaCl_2$ 가 20-25% 정도 사용된다.¹⁾ 그리고 일반적으로 마그네슘 용융염전해에서 혼합염의 용융온도를 낮추고 용융염의 점도를 감소시키며, 생성된 Mg 입자들을 크게 성장시키고 음극 표면에서의 산화물 생성을 방지하기 위

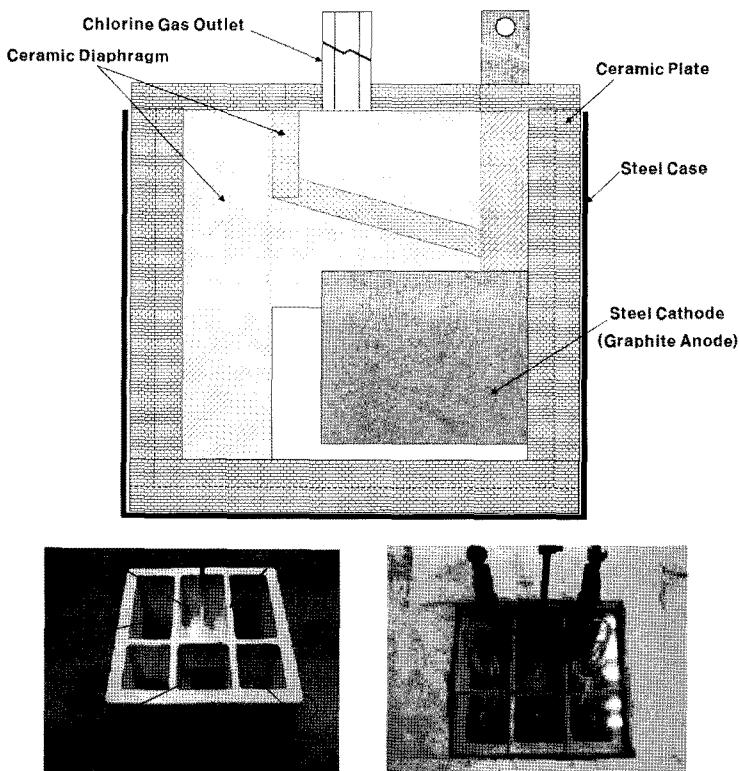


Fig. 2. Schematic diagram and apparatus of a 150A mono-polar magnesium cell.

해 CaF_2 가 첨가된다. 선행연구에 의하면 약 0.3-0.5 wt.%의 CaF_2 첨가가 권장되고 있으나 Gopalakrishna M. Rao의 연구에 의하면 1 wt.%의 CaF_2 첨가시 최대 전류 효율을 얻을 수 있는 것으로 보고되었다.⁶⁾

본 연구에서는 앞에서 언급한 조성 범위 내에서 기초 연구를 통해 도출한 적정 전해욕 조성이 MgCl_2 (JUNSEI, 97%, Japan) 25%, NaCl (東洋製鐵化學株式會社, 99.5%, Korea) 55%, CaCl_2 (JUNSEI, 95%, Japan) 19%, CaF_2 (JUNSEI, 98%, Japan) 1%로 구성된 전해욕을 사용하여 실험을 수행하였다.

전해욕 온도 $730 \pm 10^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 전해 조업을 실시하였다. 조업 조건은 전해전압 7 V, 평균 전류 155 A, 전극 간격 6 cm, 음극 전류밀도 약 0.7-0.75 A/cm²였으며, 전해 시작 후 1시간 간격으로 전해 소모된 MgCl_2 및 증발 등에 의해 소모된 전해욕 성분을 고체 상태로 직접 원료 주입조를 통해 보충하여 전해욕 높이를 일정하게 유지하였다. 또한, 1시간 간격으로 전해욕 시료를 채취하여 성분분석을 하였으며, 6시간 간격으로 전원 공급을 일시 중단하고 Mg 회수조에 생성된 금속 마그네슘을 회수하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전해 전압, 전류 변화 및 전해욕 조성 변화

24시간 동안 전해조 내의 전압 및 전류 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 전해 전압은 7V로 계속 유지해 주는 동안 전류는 초기에 167 A에서 점차 감소해 150 A까지 감소하였다. 이러한 전류 감소 현상은 전해가 진행됨에 따른 흑연 양극의 소모, 전해욕 내 산화물 생성, 전해욕 조성 변화 등에 의한 것으로 보여지며, 비교적 작은 규모의 전해조이기 때문에 상대적으로 감소폭이

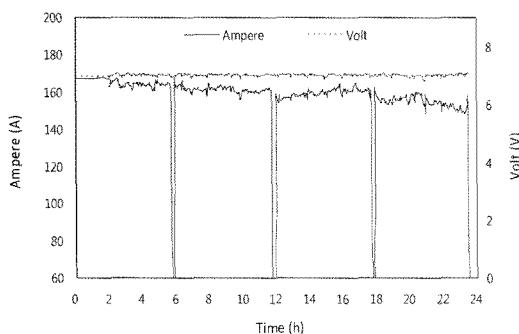


Fig. 3. Variations of cell voltage and current during the electrolysis.

컸던 것으로 사료된다.

Fig. 4는 전해가 진행되는 동안 전해욕의 조성 변화를 보여준다. 전해욕의 조성 변화는 전해 Mg 생성으로 인한 MgCl_2 소모가 가장 큰 영향을 미치며, 일부는 전해욕의 증발에 의해 영향을 받는다. 전해욕 성분의 끓는점이 각각 MgCl_2 가 1437°C , NaCl 이 1465°C , CaCl_2 가 1940°C ⁷⁾로 운전온도 보다 높지만, NaCl 의 경우 녹는점인 804°C 부터 조금씩 증발이 일어기 때문에⁸⁾ 운전 중 NaCl 의 증발에 의한 전해욕 소모가 예상된다. 채취한 시료의 성분분석 결과 Mg는 평균 4% 수준으로 비교적 일정하게 유지되어 안정적인 조업 결과를 얻었다. Na는 약 20% 수준에서 17% 수준으로 점차 감소하였고, Ca는 약 6% 수준에서 8% 수준으로 점차 증가하였다. 이러한 조성 변화는 평균 전류 155 A, 전류 효율 80%를 예상하여 전해 원료물질인 MgCl_2 를 시간당 230g 씩 공급하였으나, 전류 효율이 예상보다 더 높았기 때문에 염욕내 MgCl_2 가 공급량보다 많이 소모되었으며, 또한 NaCl 의 증발로 인한 전해욕 손실을 보충하기 위해 혼합염(MgCl_2 , NaCl , CaCl_2 , CaF_2)을 추가로 주입한 결과 Mg의 농도는 일정하게 유지된 반면 Ca 농도는 점차 증가하고 Na 농도는 점차 감소하는 결과를 가져왔다. 연속적인 전해 조업을 안정적이고 효율적으로 하기 위해서는 전해욕의 조성을 일정하게 유지해 주는 것이 중요하므로, 전해조건에 따라 MgCl_2 및 NaCl 등의 소모량을 예측하여 적정량을 연속적으로 공급해 주는 것이 중요하다.

또한, Fig. 4에 전해욕 구성성분 외 불순성분으로 Fe와 Al의 거동을 나타내었다. 전해욕 내에 불순물이 포함되어 있을 경우 전해효율을 감소시키는데, Fe의 경우 용융염 전해시 아래 식과 같이 carrier reaction을 일으켜 0.1%가 존재할 경우 전류효율을 약 20% 저하시키는 것으로 보고되었다.^{9,10)}

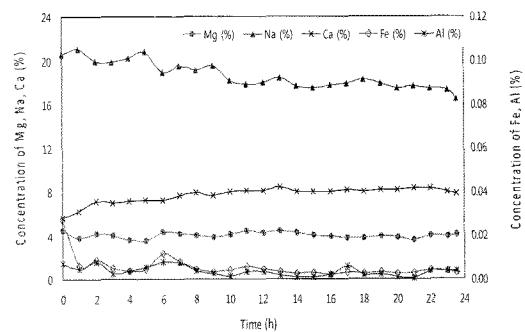
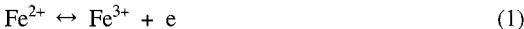


Fig. 4. Variations of electrolyte composition.



본 실험에서는 철 음극 표면의 부식으로부터 기인된 Fe가 초기에 0.027%정도로 비교적 많이 존재하였으나, 전해 초기에 마그네슘과 함께 석출되어 전해槽 내에는 0.004% 수준으로 낮게 유지되었다. Al의 경우 평균 0.004%로 낮게 유지된 것으로 보아 전해가 진행되는 동안 고온에서 전해槽 성분과 전해槽 재질 사이에 화학 반응은 일어나지 않은 것으로 보여 진다. 그리고 Al 불순물은 Mg 잉곳의 순도를 저하시킬 수는 있지만 Mg 합금으로 Al이 주로 사용되기 때문에 소량의 Al이 혼입되는 것은 큰 문제가 되지 않을 것으로 사료된다. 본 연구에서는 시약을 원료로 사용하였으므로 불순성분의 추가 유입이 없어 불순물 함량이 높지 않았으나, 실제 다양한 천연 원료를 사용하는 공정에서는 불순물 제어가 전류효율에 큰 영향을 미치므로 사전에 제거하는 공정이 반드시 필요할 것으로 판단되었다.

3.2. 전해 조업 결과

전해 초기에 S. Y. Yoon¹¹⁾ 등이 보고한 바와 같이 갈색거품이 끓어오르는 현상이 발생하였다가 조업이 안정화되면서 사라졌으며, 이 후 24시간 동안 전해 조업이 정상적으로 이루어졌다. 전해 초기(Fig. 5. (a), (b))에 미세한 Mg 입자들이 생성되기 시작하였으며, 생성된 Mg 입자들이 전해가 계속 진행됨에 따라 Mg 생성부 상부의 경사면을 따라 Mg 회수부에 모이면서 두꺼운 Mg 층을 형성하였다(Fig. 5. (c), (d)). 이러한 결과로 볼 때 N. Rajagopalan³⁾ 등의 연구에서도 언급된 바와 같이,

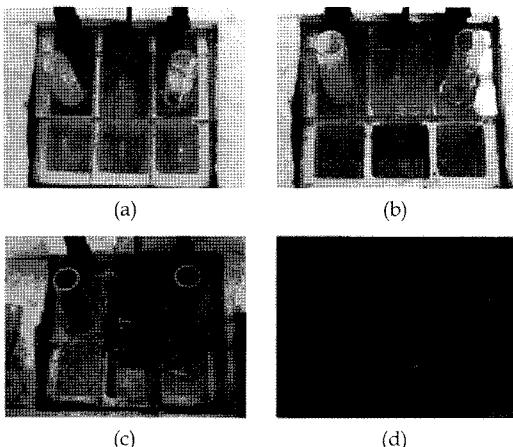


Fig. 5. Electrolysis operation of a 150A mono-polar magnesium cell.

생성된 마그네슘 금속 입자들의 응집을 위한 CaF₂ 사용은 필요하지 않은 것으로 판단된다.

24시간 동안 전해조에 공급된 총 누적 전류는 13,291,203 C(coulomb) 이었으며, 실제 조업을 통해 회수한 마그네슘 금속은 약 1500 g 이었다. 따라서 실제 마그네슘 제조에 사용된 전류는 식 (2)에 따라 11,909,524 C이며, 식 (3)에 의한 전류효율은 89.6%였다. 상용화 공정들의 전류효율이 대부분 80-90% 수준인 것과 비교하면 전해 조업이 매우 효율적으로 이루어진 것을 알 수 있다. 이는 Mg 생성부 상부의 경사진 덮개에 의해 석출된 Mg 입자들이 산화되지 않고 Mg 회수조에서 Mg 층을 형성하면서 포집됨으로서 Mg 회수율이 높아져 높은 전류효율을 얻은 것으로 사료된다. 소비전력은 mono-polar형 전해조의 경우 일반적으로 마그네슘 금속 1kg 당 12-19 kwh의 전력이 요구되며,¹¹⁾ 에너지 효율은 30-40% 수준인데 비해¹¹⁾ 본 실험 결과에서는 마그네슘 금속 1kg당 17.2 kWh로 다소 높은 편이었으며, 에너지 효율은 약 30% 수준으로 낮았다. 이는 전해 전압을 적정 조건으로 낮춤으로서 개선 가능할 것으로 판단된다.

$$\text{Magnesium production (g)} =$$

$$\frac{\text{C} \times 24.305(\text{g/mol})}{2 \times 96487(\text{C/mol})} \quad (2)$$

$$\text{Current Efficiency (\%)} =$$

$$\frac{\text{Charge used in forming product}}{\text{Total charge delivered by power supply}} \quad (3)$$

$$\text{Voltage Efficiency (\%)} =$$

$$\frac{\text{Reversible decomposition voltage}}{\text{Voltage used}} \quad (4)$$

$$\text{Energy Efficiency (\%)} =$$

$$\text{Voltage Efficiency} \times \text{Current Efficiency} \quad (5)$$

전해 생성된 마그네슘 순도는 Table 1에서와 같이 약 99.5%의 순도를 나타내었다. 조업 종료 후 전해조 바닥에 약 5mm 정도 두께의 마그네슘 산화물 슬라임이 쌓인 것을 확인하였으며, 장기간 연속 조업을 위해서는 슬라임의 주기적인 제거가 필요할 것으로 보여진다. 흑연 양극의 손실은 1 wt.% 미만으로 적었으며, 고순도 알루미니 재질로 제작된 전해조의 내구성에는 문제가 없는 것이 확인되었다. 한편, 본 연구에서는 양극에서 발생되는 염소가스를 스크러버를 통해 무해화 하여

Table 1. Chemical composition of magnesium metal produced by electrolysis

Comp.	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Ca	Ni	Cu	Mg
wt.%	0.29	0.002	0.042	0.18	0.010	0.003	0.003	0.008	99.46

방출 하였으나, 실제 공정에서는 경제성을 고려할 때 염소가스를 회수하는 것은 매우 중요하므로 추후 염소가스 회수에 관한 계속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Mg 생성조 상부의 경사진 경계를 특징으로 하는 자체 설계 제작된 150A급 mono-polar형 전해조를 사용하여 24시간 연속 전해 조업을 수행하였다.

MgCl₂ 25%, NaCl 55%, CaCl₂ 19%, CaF₂ 1%의 전해용 조성으로 전해온도 720~740°C, 전해전압 7 V, 평균 전류 155 A, 전극 간격 6 cm, 음극 전류밀도 0.7~0.75 A/cm²의 운전조건에서 24시간 조업한 결과, 순도 99.5%의 금속 마그네슘 1,500g을 회수하였으며, 이 때 전류효율은 89.6 %, 소비전력은 17.2 kWh/kg-Mg, 에너지 효율은 약 30%였다. 그리고, Mg 생성조 상부의 경사진 덮개에 의해 석출된 Mg 입자들이 산화되지 않고 Mg 회수조에서 Mg 층을 형성하면서 포집됨으로서 Mg 회수율이 높아져 높은 전류효율을 얻을 수 있었다.

본 연구를 통하여 마그네슘 용융염전해 상용화 장치 설계에 필요한 기초 자료를 축적하였으며, 앞으로 전류 효율 향상, 연속적인 원료공급, 마그네슘 금속 회수방법, 염소가스 회수 및 재활용 등을 위한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 말

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

朴 鑿 圭

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

참고문헌

1. Horst. E. Friedrich and Barry. L. Mordike, 2006 : Magnesium Technology, pp. 33-38, Springer, Germany.
2. P. Duhaime, P. Mercille and M. Pineau, 2002 : Electrolytic process technologies for the production of primary magnesium, Transactions. Section C, Mineral processing **111**(2), pp. 53-55.
3. N. Rajagopalan, S. Srikantan, L. K. Srinivasan, G. N. Kannan and A. Selvakesavan, 2000 : Developing an energy-efficient electrolytic cell for magnesium, JOM, **52**(3), pp. 18-19.
4. A. M. Martinez *et al.*, 2004 : Electrodeposition of magnesium from CaCl₂-NaCl-MgCl₂ melts, Journal of the Electrochemical Society, **151**(7), pp. 508-513.
5. A. M. Martinez *et al.*, 2004 : Electrodeposition of magnesium from the eutectic LiCl-KCl melts, Journal of Applied Electrochemistry, **34**, pp. 1271-1278.
6. Gopalakrishna M. Rao, 1986 : Effect of fluorspar on electrowinning of magnesium, Journal of Applied Electrochemistry, **16**, pp. 626-628.
7. John A. Dean, 1985 : Lange's Handbook of Chemistry (Thirteenth edition), McGraw-Hill Book Company, New York.
8. Martha Windholz, 1983 : The Merck Index(Tenth edition), MERK & CO., Inc., N. J., U. S. A.
9. R. L. Thayer and R. Neelamegham, 2001 : Improving the electrolytic process for magnesium production, JOM, **53**(8), pp. 15-17.
10. 박평주 외, 1980 : 비철제련공학, 대한금속학회편, pp. 459-462, 회중당, 서울.
11. S. Y. Yoon, 1987 : A spectroelectrochemical study of aluminium and magnesium electrolysis in Molten chlorides, Ph. D. Thesis, MIT.

金 哲 主

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