



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월02일
(11) 등록번호 10-1031921
(24) 등록일자 2011년04월21일

(51) Int. Cl.

C01F 5/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0067706
(22) 출원일자 2009년07월24일
심사청구일자 2009년07월24일
(65) 공개번호 10-2011-0010251
(43) 공개일자 2011년02월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000068137 A

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

윤호성

서울특별시 서초구 서초4동 래미안 서초스위트
102동 2105호

김철주

대전광역시 서구 둔산2동 은초롱아파트 1001호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이진홍

(54) 합수염화암모늄마그네슘으로부터 고순도 무수염화마그네슘 제조방법

(57) 요약

본 발명은 마그네사이트를 염산수용액에 용해시킨 염화마그네슘 수용액에, 염화암모늄을 첨가하여 혼합한 뒤, 농축 결정화하여 합수염화암모늄마그네슘을 제조하는 단계;

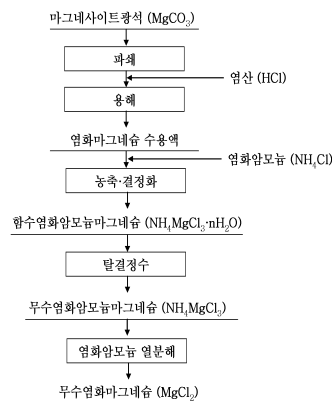
상기 합수염화암모늄마그네슘을 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리 하는 단계; 및

상기 1차 열처리 후, 1차 열처리보다 높은 온도로 2차 열처리를 하는 단계;

를 포함하는 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 무수염화마그네슘 제조방법은 종래 발명에 비하여 공정이 간단하면서도 고순도의 무수염화마그네슘을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 보다 자세하게는 합수염화암모늄마그네슘을 1차 열처리 하는 과정에서 종래의 발명과는 달리 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리를 함으로써 탈수과정에서 발생하는 MgO 등의 불순물의 생성을 방지하여 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하는 장점이 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

박형규

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 109-601호

엄형춘

대전광역시 유성구 신성동 144-7번지 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2006-039

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 마그네사이트광의 용융염제련 기술개발

기여율

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2006년08월01일~2009년07월31일

특허청구의 범위

청구항 1

마그네사이트를 염산수용액에 용해시킨 염화마그네슘 수용액에, 염화암모늄을 첨가하여 혼합한 뒤, 농축 결정화하여 함수염화암모늄마그네슘을 제조하는 단계;

상기 함수염화암모늄마그네슘을 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리 하는 단계; 및

상기 1차 열처리 후, 1차 열처리보다 높은 온도로 2차 열처리를 하는 단계;

를 포함하는 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 1차 열처리에서 감압시 기체의 압력은 0.0001 ~ 350mmHg인 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 1차 열처리에서 온도는 100 ~ 300℃인 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 2차 열처리에서 온도는 300 ~ 400℃인 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 염화암모늄은 염화마그네슘 1 몰당 1 ~ 2몰로 첨가하는 것을 특징으로 하는 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 고순도 무수염화마그네슘은 순도가 95 ~ 99.9%인 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 마그네사이트 광석(MgCO₃)를 원료로 하여 마그네슘 용융염 전해의 원료로 사용되는 무수염화마그네슘(MgCl₂)을 제조하는 방법에 관한 것으로, 마그네사이트 광석을 염산에 용해하여 염화마그네슘 수용액을 제조한 후 염화암모늄(NH₄Cl)을 첨가하여 가열농축·결정화시킴으로서 함수염화암모늄마그네슘(NH₄MgCl₃·nH₂O)을 제조하고 이를 탈수하여 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 용융염전해법을 통한 마그네슘 제조 공정은 원료물질인 무수염화마그네슘 제조와 용융염전해공정으로 나눌 수 있는데, 무수염화마그네슘 제조 공정은 전체 생산비용의 약 50%를 차지할 뿐만 아니라 제조된 무수염화마그네슘에 불순물(마그네슘산화물, 수분 등)이 존재할 경우 전극을 빠르게 소모시키고 전해 효율을 크게 저하시키 때문에 성공적인 용융염전해공정을 위해서는 고순도의 무수염화마그네슘을 효율적으로 제조하는 것이 매우

중요하다.

[0003] 일반적으로 무수염화마그네슘은 함수염화마그네슘(MgCl₂nH₂O)의 탈수를 통해 얻어진다. 그러나 함수염화마그네슘을 대기중에서 탈수할 경우 결정수가 제거됨과 동시에 MgOHCl이 생성되는 가수분해 반응이 일어나고 탈수 온도가 높아짐에 따라 MgOHCl은 MgO로 분해되기 때문에 고순도의 무수염화마그네슘 제조가 어렵다. 따라서 마그네슘 산화물의 생성을 방지하고 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하기 위해서는 염화수소가스 분위기에서 탈수가 이루어져야 한다. 그러나 대량의 염화수소가스 사용은 장치부식, 배가스 처리 등 공정상의 여러 가지 문제점들을 야기하는 단점이 있다.

[0004] 이에 본 발명자는 한국등록특허10-0798417에서 염화마그네슘 수용액으로부터 염화암모늄을 이용하여 함수염화암모늄마그네슘을 제조한 뒤, 열처리를 통한 무수염화마그네슘의 제조 방법을 개발하였다. 그러나 상기 한국등록특허의 방법으로 무수염화마그네슘을 제조하였을 때 불순물로 인하여 순도가 95%를 넘지 못하는 한계가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 상기한 바와 같이 무수염화마그네슘을 제조하는 방법에 있어서, 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하기 힘든 한계가 있었다.

[0006] 이에 본 발명자들은 많은 실험을 거쳐 염화수소가스 분위기 탈수의 대안으로 함수염화암모늄마그네슘을 제조한 후 탈수하여 무수염화마그네슘을 제조하는 경우, 결정수가 방출되는데, 발생된 수증기가 충분히 빠르게 배출되지 않으면, 가수분해에 반응에 의해 산화물이 생성되기 때문에 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하기 어려운 것을 발견하였다.

[0007] 이에 본 발명은 함수염화암모늄마그네슘으로부터 가수분해를 최소화하고, 균질한 품질의 고순도 무수염화마그네슘을 안정적으로 제조하기 위한 열처리 최적 조건을 제시하는데 그 목적이 있다. 그리고 또한 본 발명은 순도가 95%이상인 고순도 무수염화마그네슘을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명은 함수염화암모늄마그네슘을 제조한 후 이를 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리한 후, 다시 2차 열처리 함으로써 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 특징은 함수염화암모늄마그네슘을 1차 열처리하는 과정에서 종래의 발명과는 달리 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리를 함으로써 탈수과정에서 발생하는 MgO등의 불순물의 생성을 방지하여 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하는데 있다. 그리고 본 발명은 1차 열처리에서 결정수를 대부분 제거하고, 2차 열처리를 하는 두 단계 열처리를 통해서 탈수를 진행시킨 후, 2차 열처리에서 염화암모늄마그네슘을 열분해하여 고순도 무수염화마그네슘을 제조하는 방법을 제공한다. 이하 보다 상세히 본 발명에 대하여 설명하고자 한다.

[0010] 본 발명은 마그네사이트를 염산수용액에 용해시킨 염화마그네슘 수용액에, 염화암모늄을 첨가하여 혼합한 뒤, 농축 결정화하여 함수염화암모늄마그네슘을 제조하는 단계;

[0011] 상기 함수염화암모늄마그네슘을 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리 하는 단계; 및

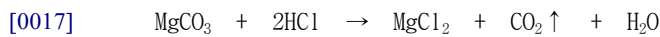
[0012] 상기 1차 열처리 후, 1차 열처리보다 높은 온도로 2차 열처리를 하는 단계;

[0013] 를 포함하는 고순도 무수염화마그네슘의 제조방법에 관한 것이다.

[0014] 상기 마그네사이트는 광석으로부터 채취한 것으로 평균입도 200 ~ 300 μ m로 분쇄하여 사용하는 것이 좋다.

[0015] 먼저 마그네사이트를 염산수용액에 용해하며 그때의 반응식은 하기 식1과 같다. 상기 염산수용액에서 용해할 때 보다 바람직하게는 60 ~80℃에서 용해하는 것이 반응성이 좋다.

[0016] 식1



[0018] 상기와 같이 얻어진 염화마그네슘 수용액에 염화암모늄을 첨가하여 염화암모늄마그네슘 수용액을 제조한 후 농축, 결정화하여 함수염화암모늄마그네슘 결정을 제조할 수 있다. 이때의 반응식은 하기 식 2와 같다.

- [0019] 식2
- [0020] $MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O \rightarrow NH_4MgCl_3 \cdot 6H_2O$
- [0021] 상기 식2에서 염화암모늄은 상기 제조된 염화마그네슘 1 몰당 1 ~ 2몰로 첨가하는 것이 좋으며 보다 바람직하게는 염화마그네슘 1몰당 1 ~ 1.5몰로 첨가하는 것이 좋다.
- [0022] 상기 염화암모늄마그네슘 수용액을 제조한 후 농축, 결정화하는 것은 가열, 감압농축의 방법으로 함수염화암모늄마그네슘을 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 염화암모늄마그네슘수용액을 가열, 감압 농축시 진공회전 증발기를 이용하여 가열온도 70 ~ 90℃, 152 ~ 76mmHg으로 감압하여 농축함으로써 함수염화암모늄마그네슘을 회수할 수 있다. 감압상태에서 가열온도가 70℃미만이면 농축시간이 너무 지연되고, 농축하고자 하는 용매가 물이기 때문에 감압상태에서 90℃초과할 경우 에너지 효율에 부적절하다.
- [0023] 상기와 같이 얻어진 함수염화암모늄마그네슘은 2단계 열처리 하여 무수염화마그네슘을 제조할 수 있다. 이때의 반응식은 하기 식 3과 같이 나타낼 수 있다.
- [0024] 식3
- [0025] $NH_4MgCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow NH_4MgCl_3 \rightarrow MgCl_2 + NH_3 \uparrow + HCl \uparrow$
- [0026] 상기 식3에서 함수염화암모늄마그네슘은 염화암모늄이 포함되기 위해 결정수에 비해 염화암모늄과 염화마그네슘의 결합이 더 강하기 때문에 상대적으로 염화마그네슘과 결정수의 결합의 강도를 약화시켜 결정수가 더 쉽게 방출된다. 또한 상기 식3에서, 염화암모늄은 HCl과 NH₃로 열분해 되어 보호가스 역할을 함으로써 가수분해 반응을 방지하며, 단계적으로 탈수를 진행시킨다.
- [0027] 본 발명에서는 상기 2단계 열처리 중 1차 열처리 시 감압 또는 진공조건에서 열처리를 하며 상기 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리를 하여 탈수를 수행 하였을 때 95 ~ 99.9%인 고순도무수염화마그네슘이 제조될 수 있다. 상기 본 발명에 의한 열처리 방법은 종래에 탈수를 진행시킬 때 온도가 높아짐에 따라 MgO로 분해되기 때문에 고순도의 무수염화마그네슘제조가 어려운 점을 감압 또는 진공조건에서 열처리함으로써 극복할 수 있다. 상기 감압 조건은 0.0001 ~ 750mmHg으로 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 350mmHg에서 수행할 수 있다.
- [0028] 또한 상기 1차 열처리에서 온도는 100 ~ 300℃인 것이 좋으며 60 ~ 90분 동안 수행하는 것이 좋으며, 상기 2차 열처리 온도는 300 ~ 400℃인 것이 반응성이 좋으며, 30 ~ 60분간 수행하는 것이 좋다. 본 발명에 의해 제조된 고순도 무수염화마그네슘은 순도가 95 ~ 99.9%이며, 대부분 99%이상의 순도를 가질 수 있는 장점이 있으며, 안정적인 조건으로 연속적인 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0029] 이하 본 발명에서는 상기 열처리 시 사용하는 장치에 대해 하기 도 1을 참조하여 보다 상세하게 설명하고자 한다. 하기 도 1은 함수염화암모늄마그네슘을 열처리하여 무수염화마그네슘 제조 시 무수염화마그네슘의 순도를 높이고 대량 조업 시 균일한 순도의 무수염화마그네슘을 안정적으로 제조하기 위한 감압로터리킬른 장치의 개략도이다.
- [0030] 본 발명에 기재된 감압로터리킬른 장치를 사용하여 열처리를 하여 무수염화마그네슘을 제조 시 무수염화마그네슘의 순도를 높이면서도 대량으로 생산할 수 있으며, 균일한 순도의 무수염화마그네슘을 안정적으로 제조할 수 있는 장점이 있다. 이는 감압로터리킬른을 이용하여 열처리시 발생하는 수증기를 감압조건하에서 가능한 빠르게 배출시켜 산화물 생성을 억제하고 결정수를 대부분 제거한 후 염화암모늄을 열분해 함으로서 고순도의 무수염화마그네슘을 제조할 수 있기 때문이다.
- [0031] 상기 감압로터리킬른 장치는 완전 밀폐형으로 로 본체(1, 2), 로터리킬른 구동장치(3, 4), 시료 주입장치(5, 6, 7), 수증기 및 염화암모늄 배출 및 회수장치(8, 9), 감압 장치(10), 로터리킬른 경사 조절장치(11), 무수염화마그네슘 회수장치(12)로 구성될 수 있다.
- [0032] 상기 감압 장치(10)는 보다 바람직하게는 진공펌프를 사용할 수 있으며, 상기 진공펌프에 의한 감압 조건하에서 시료가 시료주입장치(7)인 스크류장치를 통해 로터리킬른 내로 주입되며, 로터리킬른 구동장치(2)의 회전수와 경사조절장치(11)를 이용한 경사각 조절을 통해 로내 체류시간을 조절한다. 결정수 방출로 인한 수증기와 염화암모늄 열분해에 의한 HCl과 NH₃는 배출구(8)를 통하여 빠르게 배출되며, 가스 회수조(9)에서 물에 용해되어 회수된다. 주입된 시료는 하부로 이동하면서 열처리되어 무수염화마그네슘이 생성되고 이는 무수염화마그네슘 회수조(12)에 포집된다.

효 과

[0033] 본 발명에 따른 무수염화마그네슘 제조방법은 종래 발명에 비하여 공정이 간단하면서도 고순도의 무수염화마그네슘을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 보다 자세하게는 함수염화암모늄마그네슘을 1차 열처리 하는 과정에서 종래의 발명과는 달리 감압 또는 진공조건에서 1차 열처리를 함으로써 탈수과정에서 발생하는 MgO 등의 불순물의 생성을 방지하여 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하는 장점이 있다.

[0034] 또한 본 발명에 기재된 감압로터리킬른 장치를 사용하여 열처리를 하여 무수염화마그네슘을 제조시 무수염화마그네슘의 순도를 높이면서도 대량으로 생산할 수 있으며, 균일한 순도의 무수염화마그네슘을 안정적으로 제조할 수 있는 장점이 있다. 이는 감압로터리킬른을 이용하여 열처리시 발생하는 수증기를 감압조건하에서 가능한 빠르게 배출시켜 산화물 생성을 억제하고 결정수를 대부분 제거한 후 염화암모늄을 열분해 함으로서 고순도의 무수염화마그네슘을 제조할 수 있기 때문이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0035] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 하기 도 2를 참조하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 하기 도 2는 본 발명에 따른 마그네사이트 광석으로부터 무수염화마그네슘을 제조하는 제조공정도를 간단히 나타낸 것이다.

[0036] [실시예1]

[0037] 1000ml 비이커에 35% 염산 수용액 180ml와 증류수 820ml 를 넣고 평균입도250 μ m의 마그네사이트광석 85g을 가한 후 용해하여 1M의 염화마그네슘수용액 1000ml를 제조하였다. 제조한 1M 염화마그네슘 수용액 1000ml에 99% 염화암모늄 55g을 첨가하고 진공회전증발기를 이용하여 80 $^{\circ}$ C, 90 rpm, 76mmHg 조건으로 가열, 농축시켜 함수염화암모늄마그네슘 250g을 회수하였으며, 상기 제조된 함수염화암모늄마그네슘을 본 발명에 의한 감압로터리킬른을 사용하여 200 $^{\circ}$ C에서 기체의 압력이 60mmHg의 조건에서, 60분간 1차 열처리하였으며, 이어서 300 $^{\circ}$ C에서 30분 2차 열처리를 하여 본 발명에 의한 고순도의 무수염화마그네슘을 제조하였다. 상기 제조된 무수염화마그네슘의 X-선 회절양상을 하기 도 3에 나타내었다.

[0038] [실시예2]

[0039] 상기 실시예1과 동일하게 실시하되 2차 열처리를 300 $^{\circ}$ C로 60분 처리한 것을 제외하고 나머지는 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다. 상기 제조된 무수염화마그네슘의 X-선 회절양상을 하기 도 3에 나타내었다.

[0040] [실시예3]

[0041] 상기 실시예1과 동일하게 실시하되 2차 열처리를 200 $^{\circ}$ C로 90분 처리한 것을 제외하고 나머지는 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다. 상기 제조된 무수염화마그네슘의 X-선 회절양상을 하기 도 3에 나타내었다.

[0042] [실시예4]

[0043] 상기 실시예1과 동일하게 실시하되 2차 열처리를 200 $^{\circ}$ C로 60분 처리한 것을 제외하고 나머지는 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다. 상기 제조된 무수염화마그네슘의 X-선 회절양상을 하기 도 3에 나타내었다.

[0044] [실시예5]

[0045] 상기 실시예1과 동일하게 실시하되 2차 열처리를 200 $^{\circ}$ C로 30분 처리한 것을 제외하고 나머지는 상기 실시예1과 동일하게 실시하였다. 상기 제조된 무수염화마그네슘의 X-선 회절양상을 하기 도 3에 나타내었다.

[0046] [비교예1]

[0047] 1000ml 비이커에 35% 염산 수용액 180ml와 증류수 820ml 를 넣고 평균입도250 μ m의 마그네사이트광석 85g을 가한 후 용해하여 1M의 염화마그네슘수용액 1000ml를 제조하였다. 제조한 1M 염화마그네슘 수용액 1000ml에 99% 염화암모늄 55g을 첨가하고 진공회전증발기를 이용하여 80 $^{\circ}$ C, 90 rpm, 76mmHg 조건으로 가열, 농축시켜 함수염화암모늄마그네슘 250g을 회수하였으며, 상기 제조된 함수염화암모늄마그네슘을 일반가열로(AH JEON INDUSTRIAL Co., LTD)을 사용하여 200 $^{\circ}$ C에서 60분간 열처리를 한 후 X-선 회절양상을 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

[0048] [비교예2]

[0049] 상기 비교예1과 동일하게 실시하되 열처리온도를 300 $^{\circ}$ C로 한 것에 차이가 있으며, 나머지는 상기 비교예1과 동

일하게 실시하였다. 열처리 후 X-선 회절양상을 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

[0050] [비교예3]

[0051] 상기 비교예1과 동일하게 실시하되 열처리온도를 350℃로 한 것에 차이가 있으며, 나머지는 상기 비교예1과 동일하게 실시하였다. 열처리 후 X-선 회절양상을 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

[0052] [비교예4]

[0053] 상기 비교예1과 동일하게 실시하되 열처리온도를 400℃로 한 것에 차이가 있으며, 나머지는 상기 비교예1과 동일하게 실시하였다. 열처리 후 X-선 회절양상을 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

[0054] [비교예5]

[0055] 상기 비교예1과 동일하게 실시하되 열처리온도를 500℃로 한 것에 차이가 있으며, 나머지는 상기 비교예1과 동일하게 실시하였다. 열처리 후 X-선 회절양상을 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

[0056] [비교예6]

[0057] 상기 비교예1과 동일하게 실시하되 열처리온도를 600℃로 한 것에 차이가 있으며, 나머지는 상기 비교예1과 동일하게 실시하였다. 열처리 후 X-선 회절양상을 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 본 발명에 따른 감압로터리킬른 장치를 간단히 나타낸 도식도이다.

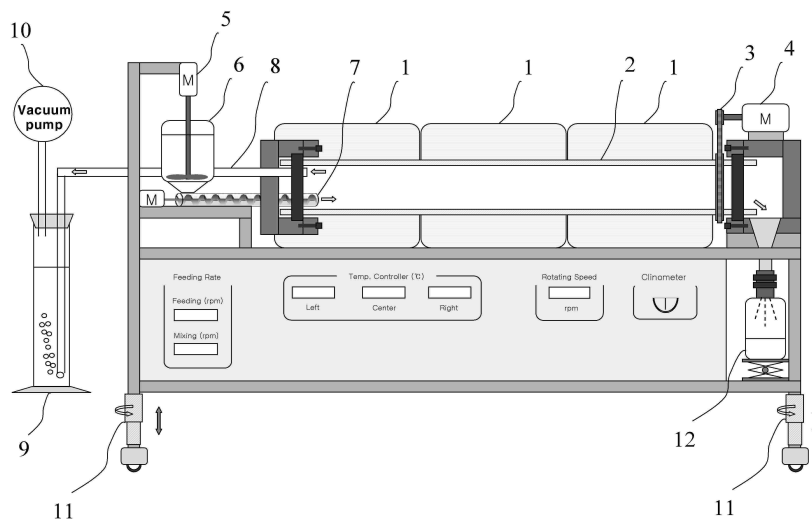
[0059] 도 2는 본 발명에 따른 마그네사이트 광석으로부터 무수염화마그네슘을 제조하는 제조공정도를 간단히 나타낸 것이다.

[0060] 도 3은 본 발명에 의한 감압로터리킬른 장치를 이용하여 온도와 시간을 달리하여 2차 열처리 후 제조된 무수염화마그네슘의 X-선 회절양상을 나타낸 것이다.

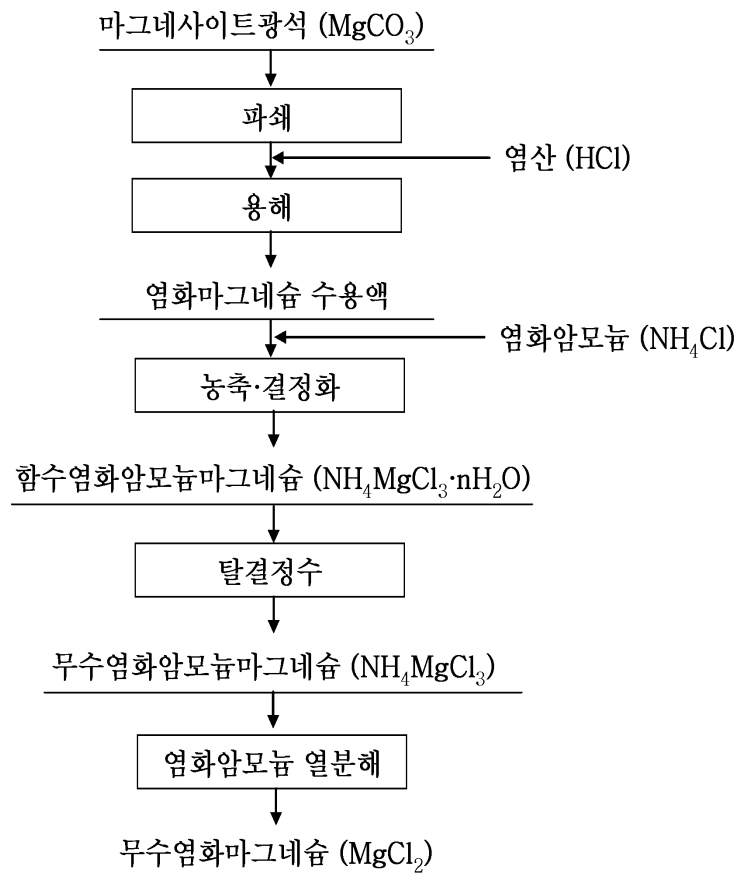
[0061] 도 4는 함수염화암모늄마그네슘을 일반가열로를 이용하여 열처리를 하였을 때 온도에 따른 X-선 회절양상이다.

도면

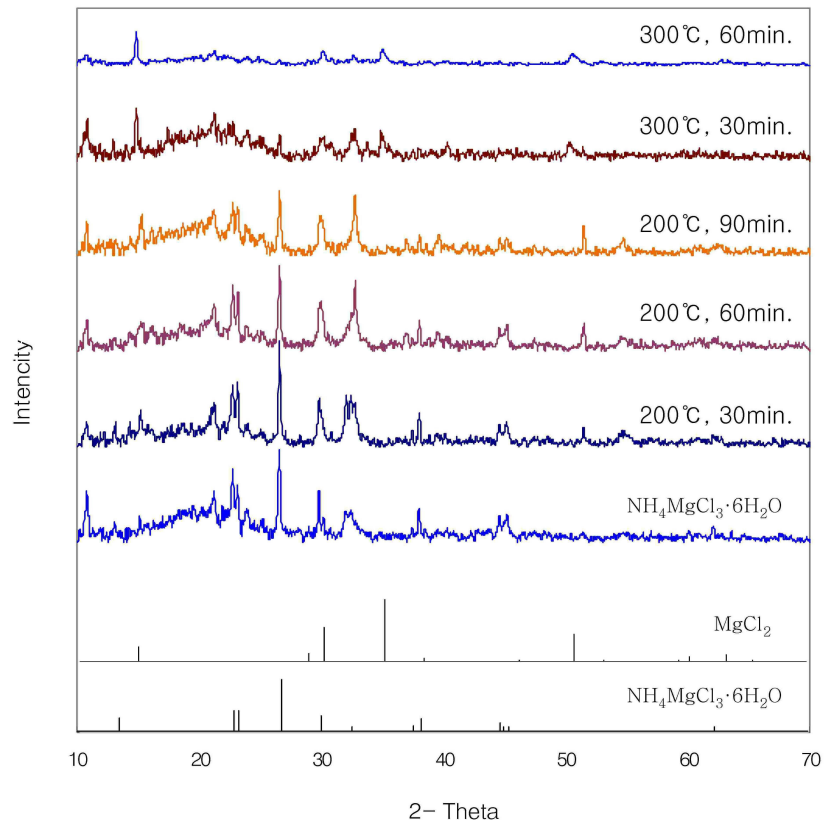
도면1



도면2



도면3



도면4

