



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0119670
(43) 공개일자 2010년11월10일

<p>(51) Int. Cl. <i>B22F 9/04</i> (2006.01) <i>B22F 1/00</i> (2006.01) <i>C01F 5/06</i> (2006.01) <i>C01F 5/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-0038726 (22) 출원일자 2009년05월01일 심사청구일자 2009년05월01일</p>	<p>(71) 출원인 한국기계연구원 대전 유성구 장동 171번지</p> <p>(72) 발명자 이동원 경남 창원시 성주동 일신대동 프리빌리지 A 106-902</p> <p>(74) 대리인 이원희</p>
--	---

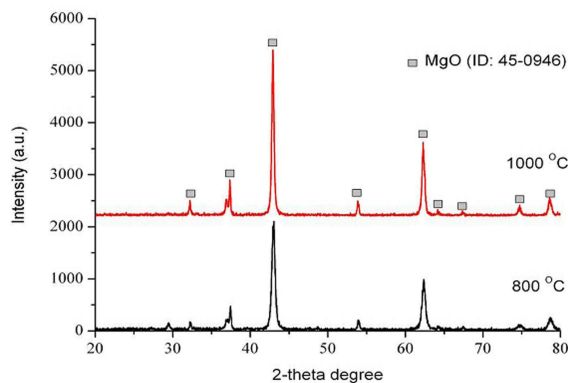
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 염화마그네슘으로부터 고순도의 산화마그네슘 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 염화마그네슘으로부터 고순도의 산화마그네슘을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 염화마그네슘과 탄산수소나트륨을 불밀링하여 혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 혼합물을 건조시킨 후, 대기 중에서 1차 열처리하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 열처리된 결과물로부터 염화나트륨 및 미반응 탄산수소나트륨을 제거하기 위해 충분히 세척하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 세척된 결과물을 대기 중에서 최종 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 순수한 산화마그네슘 분말의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 종래 공정면에서 복잡하고, 비용면에서 불리하였던 산화마그네슘 분말의 제조방법을 개선함으로써 산화마그네슘 분말을 간단하게 얻는 신규한 제조방법을 제공하며, 특히 스펀지 티타늄 제조공정에서 부산물로 생성되는 염화마그네슘에 적용하여 이를 고순도의 산화마그네슘으로 간단하게 전환시켜 재활용하는데 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

염화마그네슘과 탄산수소나트륨을 불밀링하여 혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합물을 건조시킨 후, 대기 중에서 1차 열처리하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 열처리된 결과물로부터 염화나트륨 및 미반응 탄산수소나트륨을 제거하기 위해 충분히 세척하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 세척된 결과물을 대기 중에서 최종 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 순수한 산화마그네슘 분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 염화마그네슘과 탄산수소나트륨의 혼합은 염화마그네슘 1 mole에 대해 탄산수소나트륨 2 mole 이상의 비율로 과잉공급되도록 조절하는 것을 특징으로 하는 산화마그네슘 분말의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 과잉공급되는 탄산수소나트륨의 과잉율은 110-150%인 것을 특징으로 하는 산화마그네슘 분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 불밀링은 염화마그네슘에 함유되어 있는 독성의 Cl을 탄산수소나트륨에 함유되어 있는 Na와 반응시켜 염화나트륨(NaCl)을 생성시키도록 습식 불밀링을 수행하는 것을 특징으로 하는 산화마그네슘 분말의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 1차 열처리는 600-900 °C 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화마그네슘 분말의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 최종 열처리는 800-1000 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 산화마그네슘 분말의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 최종 열처리에 의해 수산화마그네슘을 산화마그네슘으로 산화시킴으로써 산화마그네슘의 수득율 및 순도를 향상시키는 것을 특징으로 하는 산화마그네슘 분말의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 산화마그네슘 분말의 제조방법을 스핀지 티타늄의 제조공정에서 부산물로 생성되는 염화마그네슘으로부터 순수한 산화마그네슘으로 전환시키는 공정에 적용하는 것을 특징으로 하는 염화마

그네슘의 재활용방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 염화마그네슘으로부터 고순도의 산화마그네슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산화마그네슘은 마그네슘과 산소의 화합물로서, 마그네시아(magnesia) 또는 고토(苦土)라고도 불리는 백색 분말의 물질로서 MgO의 화학식으로 표현된다. 산화마그네슘은 융점이 높고(2800 ℃), 고온에서 내염기성, 전기절연성이 우수하고, 열팽창계수 및 열전도율이 크며, 광투과율이 높다. 이러한 산화마그네슘의 다양한 성질을 이용하여 산화마그네슘은 종래부터 도가니 재료, 내화벽돌과 같은 내열구조용 재료, 방염재료, 절연재료, 광투과재료 등으로 사용될 뿐만 아니라, 촉매나 흡착제, 마그네시아 시멘트, 의약품 등으로도 사용되고 있다. 최근에는 플라즈마디스플레이패널(PDP)의 유전체 보호막 재료로 사용되어 유전체의 수명을 향상시키고, 이차전자방출 특성이 탁월하여 방전 전압과 소비전력을 낮추고 형광체의 발광효율과 수명을 향상시키는 역할로 주목을 받고 있으며, 나아가 박막의 기판재료, 서모커플(thermocouple), 자동차산업 분야의 브레이크 라이닝 재료에도 사용되는 등 그 응용범위가 매우 광범위하다.

[0003] 이러한 산화마그네슘은 천연에서는 페리클레이스로서 산출된다. 반면, 일반 산업용 산화마그네슘 분말은 전통적으로 해수에 함유된 마그네슘 이온을 생석회와 반응시켜 생석회의 주원료인 칼슘과 해수에 함유된 마그네슘을 치환반응시켜 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)으로 변환시키는 공정을 거쳐 각종 산업재료로 사용된다. 상기 제조공정을 구체적으로 살펴보면, 먼저, 해수와 생석회를 반응시켜 건조→입상→하소의 단계를 거쳐 불순물이 많이 함유된 초기 산화마그네슘 분말을 제조하고, 고순도의 산화마그네슘 분말을 제조하기 위해서 상기 불순물을 함유한 산화마그네슘 분말을 분쇄→수화반응→수산화마그네슘→용해→세정→하소의 단계를 거쳐 고순도의 산화마그네슘 분말을 얻는다. 그러나, 이러한 제조공정은 다단계의 공정을 거쳐야 하기 때문에 공정이 복잡하고 산화마그네슘 분말의 생산가격을 상승시키는 요인으로 작용하는 문제가 있을 뿐만 아니라, 제조되는 산화마그네슘 순도는 99.7% 이하 수준으로 순도한계 때문에 주로 중저급의 도가니에 적용되고 있다.

[0004] 이러한 공정상의 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 대한민국 등록특허 제0727239호에는 연소 기상법 중 하나인 전자파 플라즈마 장치로부터 전자파 플라즈마를 발생시켜 수산화마그네슘으로부터 단일의 공정에 의해 고순도의 산화마그네슘 분말을 제조하는 방법이 제안되어 있다. 구체적으로, 상기 방법은 전구체로서 해수와 생석회를 반응시켜 얻은 수산화마그네슘을 현탁으로 만들어 원료를 준비하고, 상기 전구체를 일정 전력의 유도 코일에 의해 만들어지는 전자파 플라즈마 내로 보조가스와 함께 주입하고, 전자파 플라즈마를 이용하여 상기 전구체를 기화시킨 후 급냉 가스를 분사하여 고순도의 미세 분말로 산화마그네슘 분말을 얻고, 미처리된 전구체 분말과 새로 생성된 고순도 산화마그네슘 분말을 분리 수거함으로써 수행된다. 그러나, 상기 공정은 공정의 단순화를 달성하였다고는 하나, 여전히 제조공정에 고가의 장비가 요구되는 문제가 있어 가격 경쟁력이 여전히 문제로 남아있다.

[0005] 한편, 산업용으로 사용되는 티타늄은 대부분 산화티타늄(TiO₂)을 함유하는 원광석을 염소가스와 반응시켜 염화티타늄을 제조하고, 이를 정제한 후 마그네슘이나 나트륨으로 환원하여 제조하게 되는데, 이렇게 제조된 티타늄은 스펀지 형태로 되어 있어 스펀지 티타늄이라고 한다. 스펀지 티타늄 반응기를 통해 스펀지 티타늄의 제조 공정이 완료된 후에는 잔류 마그네슘 및 염화마그네슘이 부산물로 생성되며, 이렇게 얻어진 부산물들은 회수되어 적절한 용도의 물질로 재활용하게 된다.

[0006] 이에, 본 발명자는 산화마그네슘을 제조하기 위해 해수와 생석회를 반응시켜 전구체로서 수산화마그네슘을 원료

로 준비하는 공정을 수행함이 없이, 간단하게 염화마그네슘으로부터 직접 고순도의 산화마그네슘을 제조하는 공정을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 염화마그네슘으로부터 고순도의 산화마그네슘을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 염화마그네슘과 탄산수소나트륨을 불밀링하여 혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 혼합물을 건조시킨 후, 대기 중에서 1차 열처리하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 열처리된 결과물로부터 염화나트륨 및 미반응 탄산수소나트륨을 제거하기 위해 충분히 세척하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 세척된 결과물을 대기 중에서 최종 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 순수한 산화마그네슘 분말의 제조방법을 제공한다.

효 과

[0009] 본 발명은 종래 공정면에서 복잡하고, 비용면에서 불리하였던 산화마그네슘 분말의 제조방법을 개선함으로써 산화마그네슘 분말을 간단하게 얻는 신규한 제조방법을 제공하며, 특히 스펀지 티타늄 제조공정에서 부산물로 생성되는 염화마그네슘에 적용하여 이를 고순도의 산화마그네슘으로 간단하게 전환시켜 재활용하는데 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명은
- [0011] 염화마그네슘과 탄산수소나트륨을 불밀링하여 혼합하는 단계(단계 1);
- [0012] 상기 단계 1의 혼합물을 건조시킨 후, 대기 중에서 1차 열처리하는 단계(단계 2);
- [0013] 상기 단계 2에서 열처리된 결과물로부터 염화나트륨 및 미반응 탄산수소나트륨을 제거하기 위해 충분히 세척하는 단계(단계 3); 및
- [0014] 상기 단계 3에서 세척된 결과물을 대기 중에서 최종 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 순수한 산화마그네슘 분말의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 이하, 상기 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [0016] 먼저, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 출발물질로서 염화마그네슘과 탄산수소나트륨의 혼합하는 단계이다.
- [0017] 상기 출발물질의 혼합비율은 염화마그네슘 1 mole에 대해 탄산수소나트륨 2 mole 이상 비율로 과잉공급되도록 조절하는 것이 바람직하고, 상기 과잉율은 110-150%인 것이 더욱 바람직하다. 탄산수소나트륨 불밀링을 통해 혼합되는 과정에서 염화마그네슘에 포함되어 있는 2 당량의 Cl과 탄산수소나트륨에 포함되어 있는 1 당량의 나트륨이 완전히 반응하여 원하는 염화나트륨을 100% 생성되도록 하기 위함이며, 잔류한 탄산수소나트륨은 이후 세척 용해공정에서 염화나트륨과 함께 제거된다. 상기 과잉율이 110% 미만인 경우에는 미반응우려가 있으며, 150%를 초과하는 경우에는 불필요한 탄산수소나트륨 재료손실에 문제가 있다.

- [0018] 이때, 상기 단계 1의 불밀링은 염화마그네슘에 함유되어 있는 독성의 Cl을 탄산수소나트륨에 함유되어 있는 Na와 반응시켜 염화나트륨(NaCl)을 생성시키는 과정이 용이하게 수행될 수 있도록 습식 불밀링 방법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0019] 다음으로, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 단계 1에서 습식 불밀링에 의해 혼합된 혼합물을 건조시키고, 1차 열처리를 수행하는 단계이다.
- [0020] 상기 단계 1의 건조는 습식 분위기에서 혼합된 혼합물 내의 수분이 충분히 제거될 수 있도록 수행하는 것이 바람직하다. 건조된 혼합물은 이후 600-900 °C 온도에서 1차 열처리를 수행하여 비정질상 Mg-O 물질을 안전한 MgO 산화물 결정화를 유도한다. 만약, 상기 열처리 온도가 600 °C 미만에서 수행되는 경우에는 (안정한 MgO 결정의 형성에 문제가 있고, 900 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우에는 불필요한 열에너지 소모 문제 및 형성된 MgO 입자가 조대화되는 문제가 있다. 이때 상기 열처리는 특별한 저압 또는 고압 조건이 요구되지 않으며, 대기압에서 수행될 수 있다.
- [0021] 다음으로, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 단계 2를 통해 열처리된 생성물에 존재하는 염화나트륨을 제거하기 위해 물로 세척하는 단계이다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 1차 열처리된 생성물은 염화나트륨과 산화마그네슘이 공존하는 상태이므로, 물에 용해되는 염화나트륨의 성질을 이용하여 열처리 생성물로부터 단계 3을 통해 염화나트륨을 제거할 수 있다. 세척은 잔류 염화나트륨이 완전히 제거될 때까지 수회 반복하여 수행하는 것이 바람직하다. 그 결과 세척된 열처리 생성물은 산화마그네슘이 부분적으로 수화된 수산화마그네슘과 산화마그네슘이 공존하게 된다(도 2 참조).
- [0023] 다음으로, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4는 단계 3을 통해 세척된 수산화마그네슘과 산화마그네슘이 공존하는 혼합물을 최종 열처리하는 단계이다.
- [0024] 상기 단계 4의 최종열처리는 단계 3을 수행하면서 생성된 MgOH를 추가적으로 산화시켜 산화마그네슘으로 전환시킴으로써, 수득율이 향상되고 순도 높은 산화마그네슘을 얻는 것을 가능하게 한다. 상기 최종열처리는 800-1000 °C의 온도범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 열처리가 800 °C 미만에서 수행되는 경우에는 수산화마그네슘이 완전히 산화마그네슘으로 전환되지 않는 문제가 있고, 1000 °C를 초과하는 온도에서 수행되는 경우에는 필요 이상의 열을 공급하는 문제가 있다. 이때 상기 열처리는 특별한 저압 또는 고압 조건이 요구되지 않으며, 대기압에서 수행될 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 산화마그네슘 제조방법은 스펀지 티타늄의 제조공정의 결과 생성되는 부산물 중의 하나인 염화마그네슘을 출발물질로 사용하여 이를 순수한 산화마그네슘으로 전환시킴으로써 염화마그네슘을 재활용하는데 적용할 수 있다.
- [0026] 산업용으로 사용되는 티타늄은 대부분 산화티타늄(TiO₂)을 함유하는 원광석을 염소가스와 반응시켜 염화티타늄을 제조하고, 이를 정제한 후 마그네슘이나 나트륨으로 환원하여 제조하게 되는데, 이렇게 제조된 티타늄은 스펀지 형태로 되어 있어 스펀지 티타늄이라고 한다. 일반적으로, 스펀지 티타늄 반응기를 통해 스펀지 티타늄의 제조공정이 완료된 후에는 반응기 벽에 마그네슘 및 염화마그네슘이 부산물로 생성되어 잔류하게 된다. 이렇게 얻어진 부산물 중에서 염화마그네슘을 회수하여 본 발명에 따른 산화마그네슘 제조방법의 출발물질로 사용하면 염화마그네슘을 산화마그네슘으로 전환시켜 재활용할 수 있다.
- [0027] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0028] <실시예 1> 산화마그네슘의 제조

[0029] 산화마그네슘 수화물(MgCl₂·6H₂O; Aldrich) 1 mole(203.3 g)과 탄산수소나트륨(일반 식용소다 사용) 190 g(2 mole의 10% 과잉)을 불밀링 용기에 넣고, 스테인레스 스틸 볼(SUS-ball)을 이용하여 3 시간 동안 습식 불밀링을 수행하면서 혼합하였다. 상기 혼합물을 전기 오븐에 넣고 80 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 이후, 상기 건조물을 4개의 열처리 용기에 나누어 담은 후, 이를 소형 도가니(Aldrich, CAT No. Z24701-4)에 각각 일정량 장입 후, 각각 600, 700, 800, 900 °C, 대기압 조건하에 2시간 동안 열처리하였다. 열처리된 각각의 시료를 1시간 동안 물로 4회 세척하여 필터링 방법으로 염화나트륨을 제거하였다. 이후, 시료를 물로 나누어 도가니에서 800, 1000 °C, 대기압 조건하에 2시간 동안 최종 열처리하여 순수한 산화마그네슘을 분말 형태로 얻었다. 마그네슘산화물 입자를 염화나트륨 수용액으로 얻기 위한 필터링 과정에서 약간의 산화마그네슘의 손실이 있었지만 최종적으로 이론회수율 대비 95% 이상의 산화마그네슘을 얻을 수 있었다.

[0030] <시료 분석>

[0031] 1. XRD 분석

[0032] 1) 1차 열처리 후의 XRD 분석결과

[0033] 실시예 1의 1차 열처리를 수행한 후, 각각의 열처리 온도에서 얻어진 시료의 성분을 X-선 회절분석기(RIKAKU R2000)를 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0034] 도 1을 참조하면, 600-900 °C에서 1차 열처리된 4개의 시료 모두에서 염화나트륨과 산화마그네슘 피크가 관측되었으며, 이로부터 출발물질인 염화마그네슘은 탄산수소나트륨과 반응하여 제거가 용이한 염화나트륨을 생성시키고, 산화마그네슘으로 전환되었음을 알 수 있다.

[0035] 2) 세척 후 XRD 분석결과

[0036] 실시예 1의 1차 열처리 후 얻어진 결과물을 물로 충분히 세척하여 염화나트륨을 제거한 후의 각 시료의 성분을 상기 1)에서와 동일한 방법으로 X-선 회절분석을 수행하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0037] 도 2를 참조하면, 세척 후 시료에는 염화나트륨이 모두 제거되고, 일부 산화마그네슘이 세척의 결과 수산화나트륨으로 전환되어 산화마그네슘과 수산화나트륨이 공존하고 있음을 알 수 있다.

[0038] 3) 최종 열처리 후 XRD 분석 및 원소분석 결과

[0039] 실시예 1의 최종 열처리 후 얻어진 결과물에 대하여 상기 1)에서와 동일한 방법으로 X-선 회절분석을 수행하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0040] 도 3을 참조하면, 최종 열처리 후 얻어진 물질은 수산화나트륨이 모두 산화마그네슘으로 산화된 결과, 순수한 산화마그네슘만이 얻어졌음을 알 수 있다.

[0041] 또한, 실시예 1의 최종 열처리 후 얻어진 결과물에 대하여 X-선 형광분석기(Phillips, 모델명 PW2400)를 이용하여 원소분석을 수행한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

최종열처리온도	Mg	Cl	Na
800 °C	99.828%	0.066%	0.106%
1000 °C	99.911%	0.032%	0.057%

[0043] 표 1을 참조하면, 원소분석기에 의해 불순 성분인 Cl 및 Na 성분 총합은 0.2% 미만인 것으로 나타난 반면, 마그네슘은 99.8%를 초과하는 양으로 존재하는 것으로 나타났다. 이로부터, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 고순도의 산화마그네슘을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0044] 2. 주사전자현미경 분석결과

[0045] 실시예 1에서 최종 열처리 온도를 800 °C와 1000 °C에서 수행하여 제조된 산화마그네슘에 대하여, FE-SEM(전계 방출 주사전자현미경; XITACHIS 4200) 장치를 이용하여 촬영하고, 그 결과를 도 4 내지 도 7에 나타내었다.

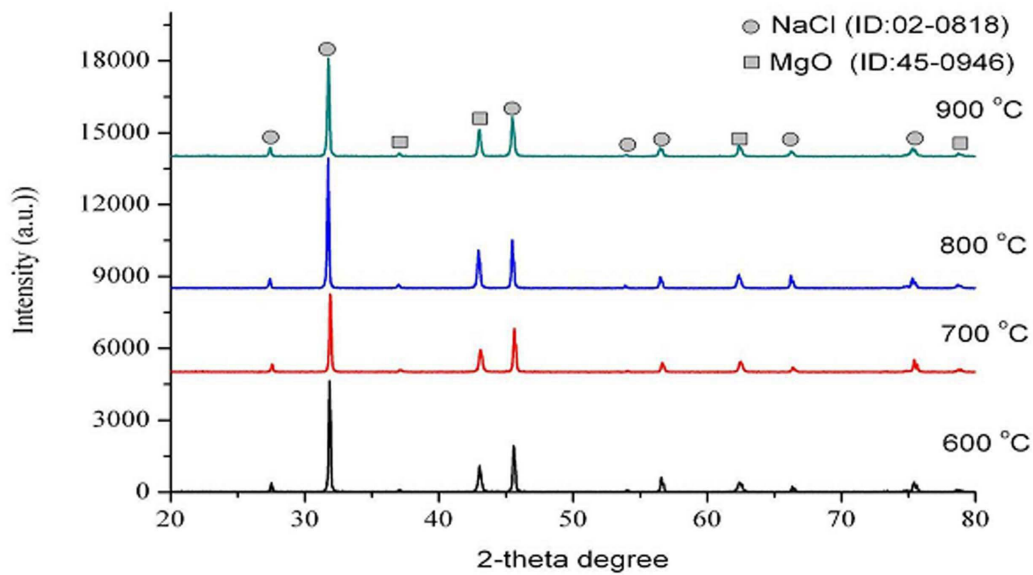
[0046] 도 4 내지 도 7을 참조하면, 얻어진 산화마그네슘 분말은 약 1-5 마이크론 크기의 입도를 가지며, 섬유응집상 형태를 나타냄을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

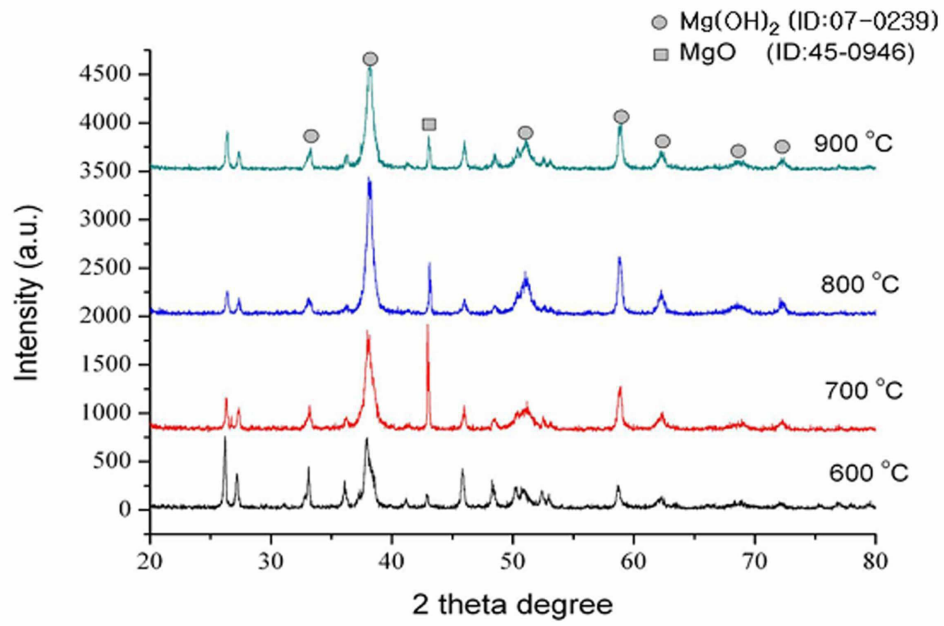
- [0047] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1의 각각의 온도에서 1차 열처리 후 얻어진 결과물에 대한 XRD 분석 결과이고;
- [0048] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1의 1차 열처리 후 물로 세척한 후에 얻어진 결과물에 대한 XRD 분석 결과이고;
- [0049] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1의 최종 열처리 후 얻어진 산화마그네슘 분말에 대한 XRD 분석 결과이고;
- [0050] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 800 °C에서 최종 열처리된 산화마그네슘 분말의 FE-SEM 사진(×10,000)이고;
- [0051] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 800 °C에서 최종 열처리된 산화마그네슘 분말의 FE-SEM 사진(×15,000)이고;
- [0052] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1의 1000 °C에서 최종 열처리된 산화마그네슘 분말의 FE-SEM 사진(×10,000)이고;
- [0053] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1의 1000 °C에서 최종 열처리된 산화마그네슘 분말의 FE-SEM 사진(×15,000)이다.

도면

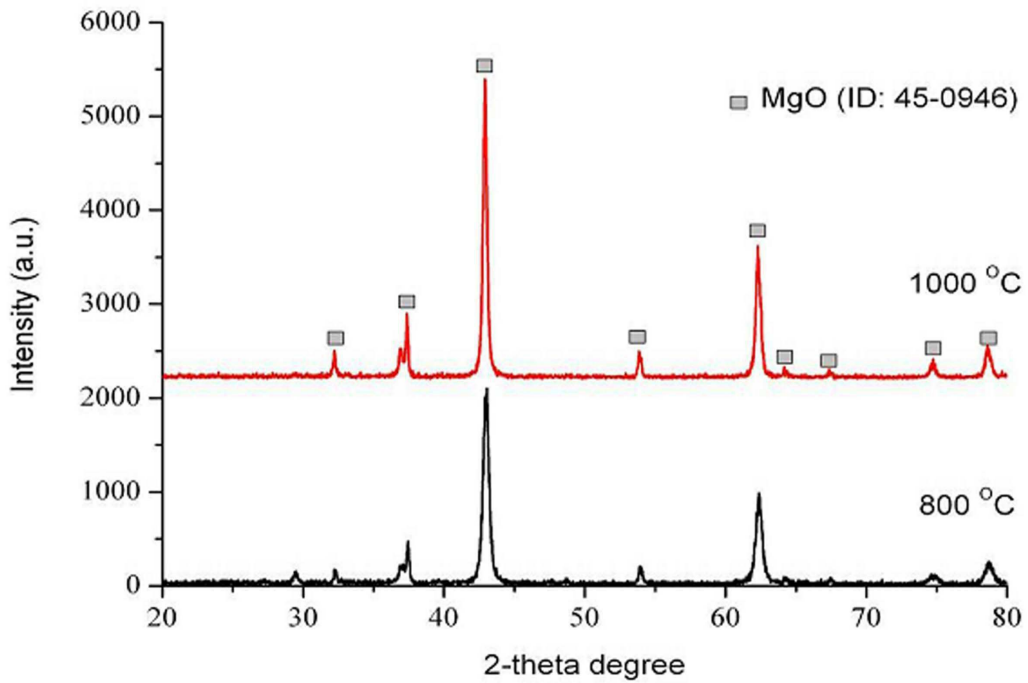
도면1



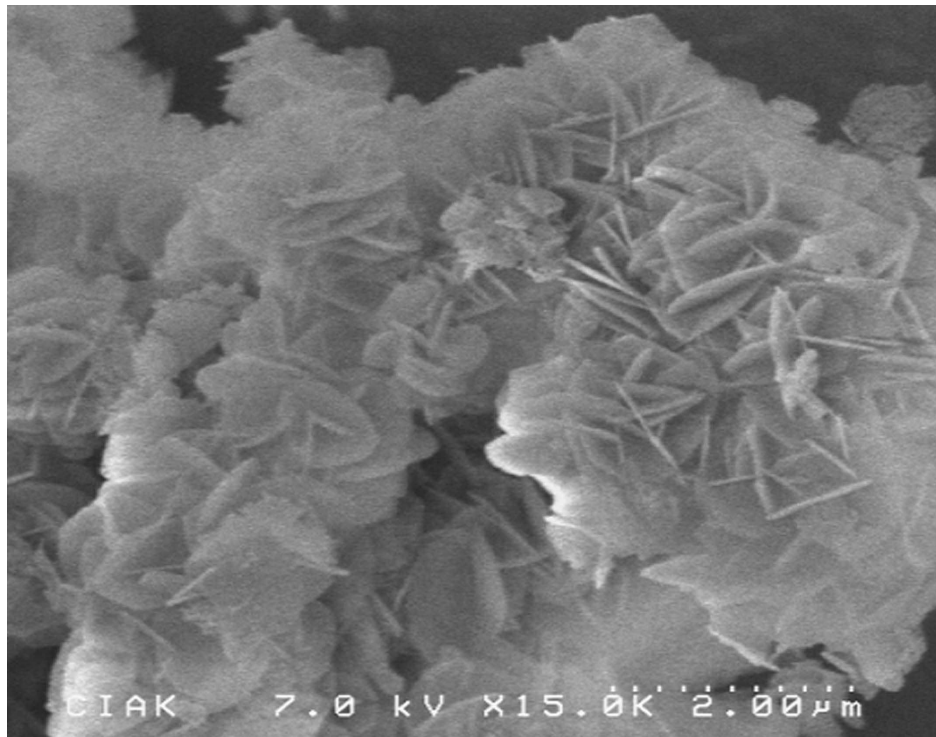
도면2



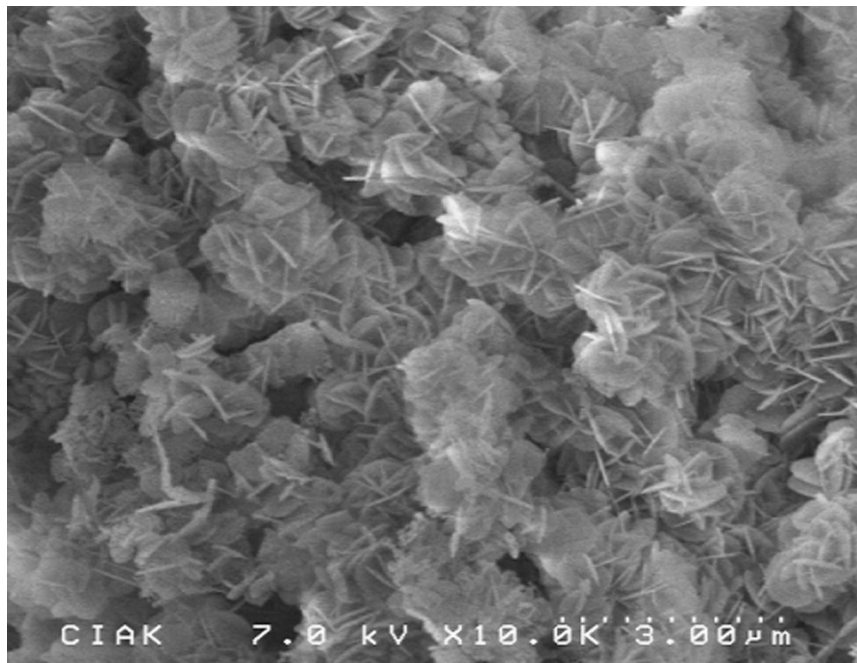
도면3



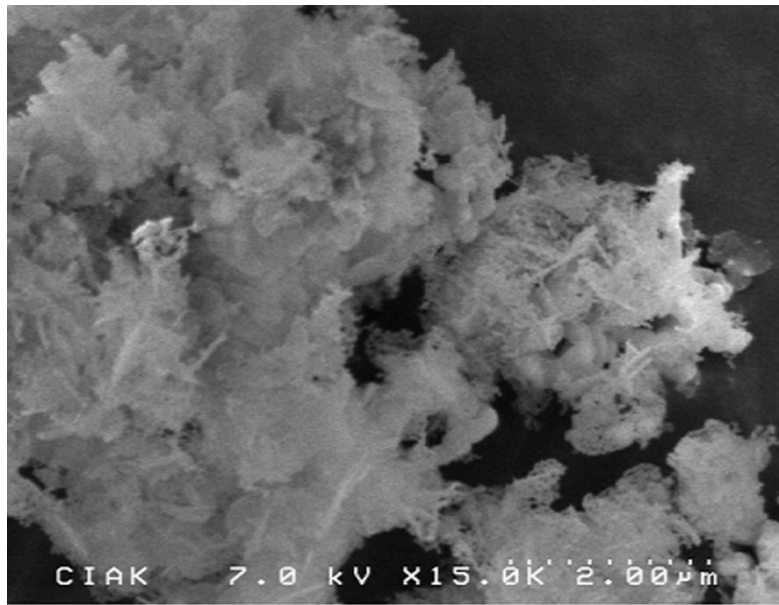
도면4



도면5



도면6



도면7

