

산업부산물을 이용한 해수로부터 고농도 마그네슘 용액의 제조

조태연 · *김명진*

한국해양대학교 해양과학기술융합학과, *한국해양대학교 환경공학과

Production of Concentrated Magnesium Solution from Seawater Using Industrial By-products

Taeyeon Cho and *Myoung-Jin Kim*

*Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology, Korea Maritime and
Ocean University, Busan 49112, Korea*

**Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea*

요 약

본 연구에서는 해수로부터 마그네슘을 농축하기 위하여 세 가지 침전제(NaOH, 시멘트 킬른 더스트, 제지슬러지소각재)를 이용하여 마그네슘을 침전시키고, 황산을 이용하여 마그네슘을 용출하는 실험을 진행하였다. 사용한 침전제의 종류와 상관없이 침전반응 효율은 거의 100%이었고, 용출반응 효율은 77 - 89%로 비슷하였다. 용출액의 마그네슘 농도가 4975 - 5775 mg/L이었는데, 이것은 침전반응과 용출반응을 통해 해수의 마그네슘이 3.8 - 4.4배 농축되었음을 의미한다. 본 연구에서 침전제로 사용한 산업부산물의 반응 효율은 거의 100%로 기존의 고가 침전제와 비슷하였다.

주제어 : 마그네슘, 해수, 회수, 산업부산물, 시멘트 킬른 더스트, 제지슬러지소각재

Abstract

With the purpose of concentrating the magnesium from seawater, in this study, we have conducted experiments to precipitate the magnesium using three precipitants (NaOH, cement kiln dust, and paper sludge ash), and then extract it using sulfuric acid. Results show that the precipitation and extraction performance does not depend so significantly on the kind of precipitant: for all the precipitants used, the precipitation efficiency is measured almost 100% and the extraction efficiency is in the short range of 77 - 89%. The magnesium concentration in the extract is measured 4975 - 5775 mg/L, implying that the magnesium in seawater should be 3.8 - 4.4 times concentrated through the precipitation and extraction reactions. The reaction efficiency of the industrial by-product used as a precipitant in this study is almost 100% similar to those of the other existing expensive precipitants.

Key words : Mg, seawater, recovery, industrial by-product, cement kiln dust, paper sludge ash

· Received : April 27, 2016 · Revised : May 16, 2016 · Accepted : June 9, 2016

*Corresponding Author : Myoung-Jin Kim (E-mail : kimmj@kmou.ac.kr)

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, 727 Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan 49112, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

마그네슘은 강철만큼 강하고, 알루미늄보다 40% 가벼우며, 무게 대비 고강도 특성, 내구성, 내충격성 및 구조적 특성으로 인해 다양한 용도로 사용되고 있다.¹⁾ 국내 주요산업인 전자, 자동차, 철강 산업에서 마그네슘은 매우 중요한 원자재로 사용되며, 향후 고경량, 고품위 제품생산을 위한 마그네슘의 수요는 크게 증가할 것으로 예상된다.²⁾ 또한 그 화합물은 제약 산업과 농업, 건축을 포함한 다양한 산업에서의 활용도가 매우 크다. 현재 국내에서 소비되는 마그네슘은 대부분 수입에 의존하고 있다.

전 세계 마그네슘의 육상매장량은 약 36억 톤으로 추정되며, 주로 마그네사이트(magnesite), 백운석(dolomite), 사문석(serpentine), 수환석(brucite) 등의 광물로 존재한다. 해수에서 마그네슘 농도는 약 1300 mg/L이며, 전체 해수량을 고려하면 해수에 존재하는 마그네슘의 총량은 1.84×10^{15} 톤으로 육상자원의 약 500000 배에 달한다.

마그네슘을 회수하는 방법은 크게 광물로부터 회수하는 방법과 해수(염수와 간수 포함)로부터 회수하는 방법으로 나눌 수 있다. 광물에서 마그네슘을 회수할 때는 산을 이용하여 마그네슘을 추출한 후 알칼리 물질을 주입하여 침전반응을 통해서 마그네슘을 고체화시킨다.^{3,4)} 해수로부터 마그네슘을 회수하는 방법은 알칼리 물질을 이용한 침전,⁵⁻⁸⁾ 이온교환수지 이용,⁹⁻¹¹⁾ 용매추출법^{12,13)} 등이 있다.

지금까지 알칼리 침전제를 이용하여 해수로부터 마그네슘을 회수하는 연구가 많이 진행되었다. 주로 사용한 침전제는 lime, dolomite, NaOH, KOH, NH₄OH 등이고, 대부분의 경우 마그네슘을 침전시키기 전에 칼슘을 제거하였다.⁵⁻⁸⁾ Ju *et al.* (2001)는 일반 해수보다 마그네슘 함량이 100 배 이상 높은 간수(bittern)에 NaOH를 주입하여 마그네슘을 회수하였다.⁵⁾ 그들은 먼저 탄산염 생성을 방지하기 위해 간수에 탈탄산 과정을 진행하였고, 생성되는 수산화마그네슘[Mg(OH)₂]의 입자를 크게 하기 위해 seeding 공정을 행한 다음, NaOH를 주입하여 마그네슘을 효과적으로 침전시켰다. 마지막으로, 침전된 수산화마그네슘을 유기추출제를 사용하여 95% 정도 추출하였다. 또한 Lee and Lim (2007)도 NaOH를 이용하여 간수로부터 마그네슘을 회수하였다.⁷⁾ 그들은 먼저 간수에 황산을 넣어 칼슘을 제거하였고, NaOH를 첨가해서 생성된 수산화마그네슘을 침전시키

기 위해 carboxy methyl cellulose를 첨가했다. 회수한 수산화마그네슘의 평균 입자크기는 0.5 μm 이었고 순도는 99.5%이었다.

최근에 염수(brine)로부터 마그네슘을 회수하기 위해, 수산화마그네슘으로 침전시키는 방법 이외의 다양한 방법이 시도되었다.^{8,14,15)} Atashi *et al.* (2010)은 염수를 단순히 증발하여 마그네슘을 회수하였다.¹⁴⁾ 먼저 Na₂SO₄를 이용해서 염수의 칼슘을 침전시킨 다음, 여액을 증발하여 NaCl과 KCl을 차례로 석출하였고, 계속 여액을 증발하여 마그네슘을 MgCl₂·6H₂O 형태로 석출하였다. 이 때 마그네슘 회수율과 순도는 각각 75%, 98%이었다. 또한 Tran *et al.* (2013)은 염수에 oxalic acid와 NaOH를 넣어 마그네슘을 Mg oxalate 형태로 침전시켜 95% 이상 회수하였다.¹⁵⁾ 마그네슘을 침전시키기 전에 pH와 oxalate/Ca 몰비를 조절하여 Ca oxalate 형태로 칼슘을 제거하였다. Lehmann *et al.*(2014)은 마이크로 크기로 합성한 magnetite를 염수에 넣은 다음, KOH를 첨가하여 생성된 수산화마그네슘이 magnetite 표면에 침전되도록 하였다.⁸⁾ 산을 넣어 침전된 마그네슘을 용출시켰고, 이 때 마그네슘 용액의 순도는 97% 이상이었다. Magnetite가 녹지 않도록 pH를 4-6 범위로 조절하였으며, 자석 덕분에 수산화마그네슘을 쉽게 여과할 수 있었다.

기존의 알칼리 침전제를 이용한 마그네슘 회수에서 가장 큰 어려움은, 생성되는 수산화마그네슘을 침전시키고 여과하는 것이었다. 이것은 수산화마그네슘이 미립자일 뿐만 아니라 낮은 결정화 특성을 나타내기 때문이다.^{6,16)} Alamdari *et al.* (2008)는 수산화마그네슘의 크기 문제를 해결하기 위하여 마그네슘 침전이 형성될 때 5 ~ 40 μm 크기의 수산화마그네슘 seed를 주입하여 그 크기를 50 ~ 60 μm으로 증가시켜 회수하였다.¹⁷⁾ 또한 앞에 언급한 Ju *et al.* (2001), Lee and Lim (2007)의 연구에서도 생성된 수산화마그네슘 고체입자가 미세하여 침전되기 어려우므로 입자크기를 크게 하는 추가 공정을 병행하였다.^{5,7)} 한편, Henrist *et al.* (2003)는 MgCl₂ 와 알칼리 용액(NaOH 또는 NH₄OH)을 반응시킬 때 생성되는 수산화마그네슘의 형태와 크기가 알칼리 용액의 특성, 온도, 열수화반응 등에 의해 어떤 영향을 받는지 알아보는 실험을 통해, 반응온도가 낮을수록 생성되는 수산화마그네슘의 크기가 작다는 것을 밝혔다.⁶⁾

해수로부터 마그네슘을 추출하여 마그네시아(산화마그네슘)를 생산하는 기술은 세계적으로 이미 상용화되어 있으나 경제성 확보가 쉽지 않아 고효율 및 경제적

추출기술의 개발이 여전히 요구되고 있다. 특히 NaOH, NH₄OH 등의 알칼리 침전제 비용 등과 관련된 경제성이 기술 실용화의 큰 걸림돌이라고 할 수 있다. 이 문제를 해결하는 여러 가지 방법 중, 기존의 침전제를 대체할 저렴한 침전제 발굴이 대안이 될 수 있다. 예를 들면, 제지슬러지소각재(paper sludge ash, PSA), 시멘트 킬른 더스트(cement kiln dust, CKD), 슬래그, 석탄회 등 알칼리 산업부산물이 침전제로 사용될 수 있다. 그러나 지금까지 산업부산물을 침전제로 사용한 연구는 거의 진행되지 않았다. Kang *et al.* (2012)이 해수에 석탄회와 NaOH를 첨가하여 마그네슘을 수산화마그네슘 형태로 회수하는 연구를 수행한 적이 있을 뿐이다.¹⁸⁾

본 연구에서는 해수에 용해되어있는 마그네슘을 고농도로 농축하여 회수하는 실험을 진행하여, 각 공정의 최적조건을 도출하는 것을 목표로 하였다. 먼저 해수의 마그네슘을 세 가지 침전제(NaOH, CKD, PSA)를 사용하여 침전시켰고, 이어서 수산화마그네슘[Mg(OH)₂] 형태로 침전된 마그네슘을 황산을 이용하여 용출하였다. 사용한 세 가지 침전제 각각에 대한 침전반응과 용출반응의 최적조건을 도출하였고 반응효율을 비교하였다. 본 연구에서는 산업부산물을 침전제로 사용하여 마그네슘 생산비용을 크게 낮출 수 있는 가능성이 있다. 또한 기존 연구에서 사용한 간수나 염수에 비해 해수의 마그네슘 농도는 낮지만, 고갈 없이 안정적으로 마그네슘 원료공급이 가능하다는 것이 장점이다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 측정방법

해수는 부산항 인근에서 취수하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 다음 실험에 사용하였다. 산업부산물인 CKD와 PSA는 각각 국내 ‘D’ 시멘트 회사와 ‘G’ 제지 회사에서 공급받아 사용하였다. NaOH (97%)와

H₂SO₄ (95%)는 Junsei사 제품을 사용하였다. CKD와 PSA의 입자크기를 알기 위해 레이저 회절 입도분석기(Beckman coulter, LS 13320)를 이용하였다. CKD, PSA 그리고 마그네슘을 회수하는 과정에서 생성된 고체의 구성성분 및 함량을 알기 위해 X선 회절분석(XRD, Shimadzu, Optima 8300) 및 X선 형광분석(Shimadzu, XRF-1700)을 실시하였다. CKD와 PSA의 pH를 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 각 산업부산물과 증류수를 1 : 5 (g : mL) 비율로 혼합하여 교반한 다음, 여과하여 여과액의 pH를 측정하였다.¹⁹⁾ 칼슘과 마그네슘의 농도는 AAS (Perkin Elmer, AA200)를 사용하여 측정하였고, pH는 pH meter (Thermo, Orion star 211)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험 방법

실험은 Fig. 1과 같은 순서로 진행하였다. 먼저 해수에 알칼리 물질을 첨가해서 마그네슘을 수산화마그네슘[Mg(OH)₂] 형태로 침전시킨 다음, 소량의 산을 이용해서 마그네슘을 용출시켜 고농도 마그네슘 용액을 만들었다.

2.2.1. 마그네슘 침전

해수에 용해되어있는 마그네슘을 침전시키기 위해 세 가지 알칼리 물질(NaOH, CKD, PSA)을 사용하였다. 각 침전제를 이용했을 때의 최적 반응조건을 도출하기 위해 다음과 같은 실험을 진행하였다.

2.2.1.1. NaOH

해수 100 mL에 4 M NaOH 용액을 첨가하여 마그네슘을 침전시켰다. 첨가하는 4 M NaOH 용액의 부피를 다양하게(0.5 - 5.0 mL) 조절하였고, 이 때 해당하는 NaOH 용액의 최종 주입량은 2.0 - 20.0 mmol이었다. 4 M NaOH와 같이 고농도 용액을 사용한 이유는 첨가하는 NaOH 용액의 부피가 해수 부피의 5% 가 넘지

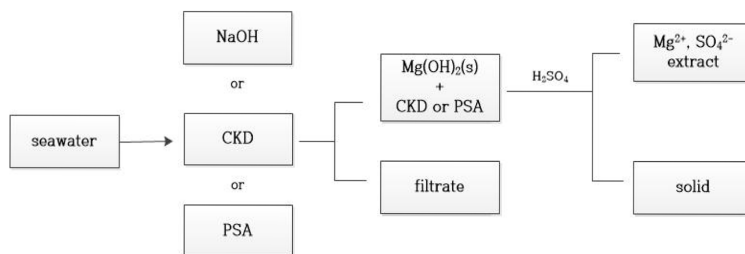


Fig. 1. Schematic diagram for concentrating the magnesium in seawater.

않도록 조절하기 위해서였다. 해수에 4 M NaOH를 첨가한 후 250 rpm에서 30 분간 교반하였고, 현탁액을 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 여과하였다. 여과액의 pH를 측정하였고, 마그네슘과 칼슘 농도를 AAS를 이용하여 측정하였다. 고체를 105°C에서 12 시간 동안 건조하여 XRD 분석하였다.

2.2.1.2. CKD, PSA

해수 100 mL에 CKD의 질량을 다양하게(0.5 - 3.5 g) 조절하여 첨가한 뒤 250 rpm에서 30 분간 교반하였다. 현탁액을 24 시간 동안 냉장보관(3°C)한 후 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 여과하였다. 여과액의 pH를 측정하였고, 마그네슘과 칼슘 농도를 AAS를 이용하여 측정하였다. 고체는 105°C에서 12 시간 동안 건조하여 XRD 분석하였다. CKD 대신 PSA를 가지고 동일한 실험을 진행하였다.

2.2.2. 마그네슘 용출

세 가지 침전제를 이용하여 수산화마그네슘 형태로 침전된 마그네슘을 용출하기 위해 황산을 사용하였다. 다양한 농도의 황산을 가지고 용출실험을 진행하여 최적의 황산 농도를 결정하였다. 먼저 용출실험을 진행하기 전에, 이 실험을 위한 고체 시료를 “2.2.1. 마그네슘 침전” 방법으로 미리 준비하였고, 해수에 첨가하는 각 침전제의 양은 도출한 최적조건보다 약간 과량을 넣었다.

2.2.2.1. NaOH

해수 1 L에 4 M NaOH 29 mL를 첨가하여 생성된 고체를 건조한 다음, 막자사발로 분쇄하여 5개 시료로 균등하게 나누어서 용출실험에 사용하였다. 생성된 전체 건조고체의 질량은 3.65 g이었고, 각 시료의 질량은 0.73 g이었다. 5개 고체 시료에 농도가 다른 황산(0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 M)을 각각 40 mL씩 주입한 후, 250 rpm에서 30 분간 교반하였다. 현탁액을 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 여과하였다. 여과액의 pH를 측정하였고, 마그네슘과 칼슘 농도를 AAS를 이용하여 측정하였다. 남은 고체는 105°C에서 12 시간 동안 건조하여 XRD 분석하였다.

2.2.2.2. CKD

해수 1 L에 CKD 15 g을 첨가하여 얻은 고체를 건조한 다음, 막자사발로 분쇄하여 10개 시료로 균등하게 나누어서 용출실험에 사용하였다. 전체 건조고체의 질

량은 8.0 g이었고, 각 시료의 질량은 0.8 g이었다. 10개 고체 시료에 농도가 다른 황산(0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 M)을 각각 20 mL씩 주입한 후, 250 rpm에서 30 분간 교반하였다. 이후 실험은 “2.2.2.1. NaOH”에서와 동일하게 진행하였다.

2.2.2.3. PSA

해수 1 L에 PSA 20 g을 넣은 후 “2.2.2.2. CKD”에서와 동일한 방법으로 이후 실험을 진행하였다. 단, 해수와 PSA가 반응해서 얻은 전체 건조고체의 질량이 27.0 g이므로 2.7 g씩 10개 시료를 가지고 용출실험을 진행한 부분만 달랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 해수 및 재료 분석

실험에 사용한 해수의 pH는 약 8.3이었고, 마그네슘과 칼슘의 농도는 각각 1300, 443 mg/L이었다. 이는 문헌의 평균값과 비슷한 값이다(Table 1).

CKD와 PSA의 평균 입자 크기는 각각 23.6 μm , 126.9 μm 으로 매우 작기 때문에 분쇄 및 파쇄의 전처리를 하지 않고 바로 실험에 사용하였다. CKD와 PSA의 pH는 각각 13.1, 12.9이었다.

Table 2는 CKD와 PSA의 XRF 분석결과이다. 두 가지 산업부산물 모두, 주요 구성성분은 칼슘이었고, CKD와 PSA의 칼슘함량은 각각 42.7%, 67.2%로 PSA에 칼슘이 더 많이 함유되어있었다. 또한 CKD와 PSA의 마그네슘 함량은 각각 2.8%, 4.4%이었으며, 마그네슘도 PSA에 더 많이 함유되어있었다.

Fig. 2은 CKD와 PSA의 XRD 분석 결과이다. CKD의 주요 구성성분은 sylvine (KCl), lime (CaO)인 것으로 나타났으며, 대부분의 칼슘이 단순하고 물에 용해되기 쉬운 형태로 존재하였다. 한편 PSA는 주요 피크가 portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], lime (CaO), calcite (CaCO_3)이었는데, CKD보다는 칼슘이 물에 용해되기 어려운 형태로 존재하였다.

Table 1. Concentrations of Mg and Ca in seawater

| | Concentration (mg/L) | |
|--------------------------------------|----------------------|-----|
| | Mg | Ca |
| this study | 1300 | 443 |
| Leggett and Rao, 2015 ²⁰⁾ | 1290 | 411 |

Table 2. XRF analyses of CKD and PSA

| Components | Content (%) | |
|--------------------------------|-------------|-------|
| | CKD | PSA |
| CaO | 42.66 | 67.21 |
| SiO ₂ | 13.67 | 15.02 |
| Al ₂ O ₃ | 4.56 | 6.62 |
| K ₂ O | 3.44 | - |
| MgO | 2.78 | 4.37 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.09 | 1.77 |
| SO ₃ | 0.94 | 2.72 |
| P ₂ O ₅ | - | 0.53 |

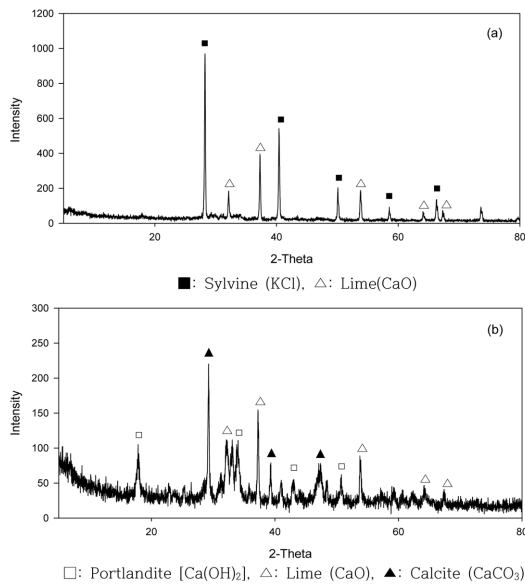


Fig. 2. XRD diagrams: (a) CKD, (b) PSA.

3.2. 마그네슘 침전

해수의 마그네슘이 알칼리 침전제에 의해 침전되는 반응은 식 (1)과 같고, 해당하는 평형상수(K)는 1.78×10^{11} 로 매우 크다. 한편, 식 (1)의 역반응에 대한 수산화마그네슘의 용해도적(K_{sp})은 5.61×10^{-12} 로 매우 작으며, 이것은 침전된 수산화마그네슘이 물에 거의 녹지 않는 불용성 물질임을 의미한다.²¹⁾ 또한 해수의 칼슘이 알칼리 침전제에 의해 식 (2)에서와 같이 수산화칼슘으로 침전될 수 있다. 그러나 수산화칼슘의 용해도적(K_{sp})은 5.02×10^{-6} 으로, 수산화마그네슘에 비해 물에 대한 용해도가 훨씬 크다.

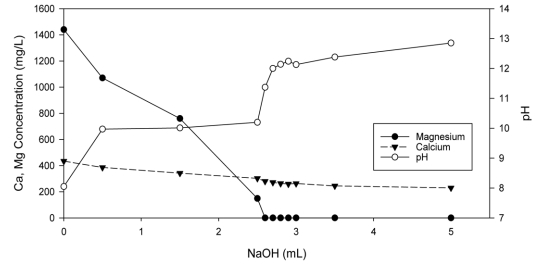
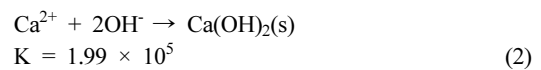
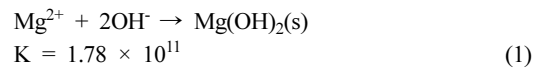


Fig. 3. Variations of the magnesium and calcium concentrations and pH in the filtrate obtained after the precipitation with the 4 M NaOH volume.



본 연구에서는 세 가지 침전제를 이용해서 해수에 용해되어있는 대부분의 마그네슘을 수산화마그네슘 형태로 효과적으로 침전시켰으며, 각 침전제별로 실험의 최적조건을 도출하였다. 자세한 실험결과는 다음과 같다.

3.2.1. NaOH

해수에 4 M NaOH를 넣자마자 뿌옇게 흐려지면서 흰색 고체가 생성되었다. 쉽게 부유하고 응집되지 않는 수산화마그네슘의 특성 때문에 여과하는데 어려움이 많았다.^{6,16)} 첨가하는 4 M NaOH의 부피가 증가할수록 생성되는 고체의 양이 증가하다가 일정해졌다. 4 M NaOH의 부피변화에 따른 여과액의 pH, 그리고 마그네슘 및 칼슘농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 4 M NaOH 주입부피가 증가함에 따라 여과액의 마그네슘 농도가 급격하게 감소하다가 NaOH의 주입부피가 2.6 mL (10.4 mmol)가 되었을 때 여과액의 마그네슘 농도는 거의 0 mg/L이 되었다. 이것은 해수의 마그네슘 대부분이 고체로 침전되었음을 의미하며, 이 때 pH는 11.4이었다. 또한, 4 M NaOH의 주입량이 증가할수록 여과액의 칼슘농도는 서서히 감소하였다. 이와 같은 경향이 나타나는 이유는 수산화칼슘의 용해도적이 비교적 크기 때문이라고 사료된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 여과액의 마그네슘 농도 변화와 pH 변화는 서로 상응하여 반대 경향을 보였다. Fig. 4는 침전된 고체를 XRD 분석한 결과이며, 유일하게 수산화마그네슘 피크만이 확인되었다.

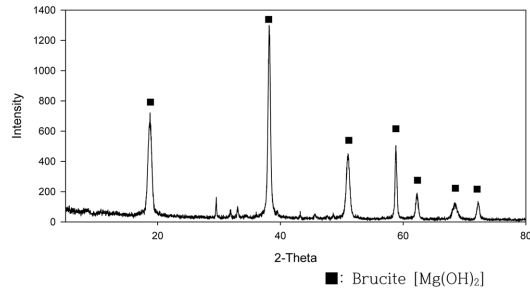


Fig. 4. XRD diagram of solid obtained after the precipitation reaction between seawater and NaOH.

해수의 마그네슘 농도가 약 1300 mg/L이므로 해수 100 mL에는 5.35 mmol에 해당하는 마그네슘이 들어있다. 식 (1)에서 보는 바와 같이 마그네슘이 수산화이온과 1:2로 반응하여 수산화마그네슘으로 침전되므로, 해수 100 mL에 들어있는 마그네슘을 모두 침전시키는데 필요한 수산화이온은 10.70 mmol이다. 이 값은 실험을 통해 얻은 최적 NaOH 주입량인 10.4 mmol과 거의 일치한다. 해수 100 mL에 용해되어있는 마그네슘을 100% 침전시키기 위해 필요한 4 M NaOH의 최소 부피는 2.6 mL (10.4 mmol)이었고, 이 조건을 최적조건으로 결정하였다.

3.2.2. CKD

침전제로 NaOH를 사용했을 때와는 달리 CKD와 PSA를 침전제로 사용하면, 침전반응이 완료된 후 여과하기가 훨씬 수월하였다. 이것은 미립자인 수산화마그네슘이 산업부산물과 함께 응집·침전되었기 때문이라고 사료되며, 침전제로 산업부산물을 사용하는 장점이라고 할 수 있다.^{5,7,17)}

해수 100 mL에 CKD 주입량을 0.5 - 3.5 g으로 달리 하여 첨가하였을 때, 여과액의 pH, 마그네슘 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다. 해수에 주입되는 CKD 양이 많아질수록 pH가 급격히 높아지다가 나중에 서서히 높아졌고, 최대 pH 값은 13.4이었다. 반면에 여과액의 마그네슘 농도는 급격히 감소하다가 0이 되었는데, 이것은 해수의 마그네슘이 모두 수산화마그네슘으로 침전되었음을 의미한다. Fig. 6은 해수와 CKD가 반응한 후 남은 고체를 XRD 분석한 결과로서, 주요 피크로 확인되는 수산화마그네슘의 존재는 이를 뒷받침한다. 해수 100 mL에 용해되어있는 모든 마그네슘을 침전시키는데 필요한 최소 CKD 양은 1.0 g이었고, 이 때 pH 값은 11.8이었다.

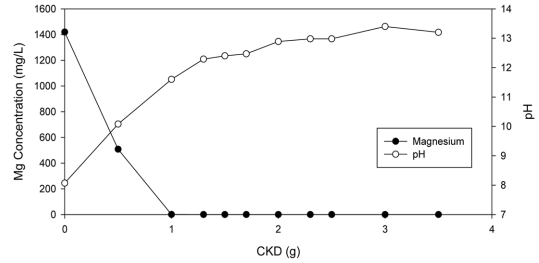


Fig. 5. Variations of the magnesium concentration and pH in the filtrate obtained after the precipitation with the CKD amount.

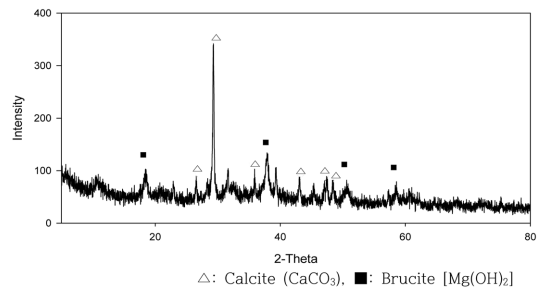
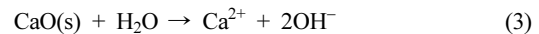


Fig. 6. XRD diagram of solid obtained after the precipitation reaction between seawater and CKD.

한편, 주입하는 CKD 양이 많아질수록 여과액의 칼슘농도가 증가하다가 일정해졌다. 해수의 칼슘농도가 443 mg/L에서 3700 mg/L까지 증가하였는데, 이것은 CKD에 포함된 산화칼슘과 수산화칼슘이 다음과 같은 반응을 통해 쉽게 물에 용해되기 때문이다(식 (3), (4)). 또한 이 반응에 의해 생성된 수산화이온으로 인해 pH가 8.3인 해수의 pH 값이 13.4까지 높아졌다.



여과액의 칼슘농도를 최소화하면서 해수의 마그네슘을 모두 침전시키는 최적 반응비를 해수 : CKD = 100 : 1 (mL:g) 로 결정하였다.

3.2.3. PSA

해수 100 mL에 PSA를 0.5 - 3.5 g 주입하였을 때, 여과액의 마그네슘 농도 변화, 그리고 pH 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 보는 바와 같이 CKD를 이용한 침전반응에서의와 비슷한 결과를 얻었다. 해수 100 mL에 주입되는 PSA의 양이 증가함에 따라 여과액의 pH가 12.9

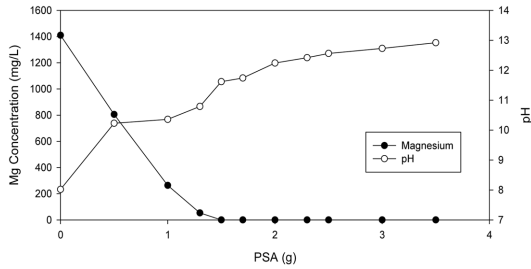


Fig. 7. Variations of the magnesium concentration and pH in the filtrate obtained after the precipitation with the PSA amount.

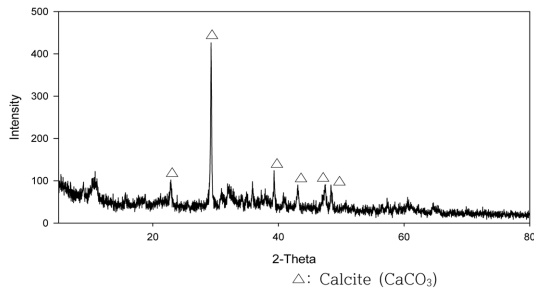


Fig. 8. XRD diagram of solid obtained after the precipitation reaction between seawater and PSA.

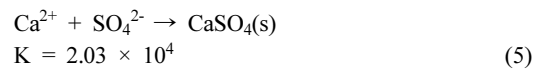
까지 상승하였다. 해수 100 mL에 용해되어있는 마그네슘을 모두 침전시키는데 필요한 PSA 최소량은 1.5 g이었고, 이 때 pH 값은 11.6이었다. 또한 PSA가 해수에 주입되면 칼슘농도가 3100 mg/L까지 증가하였다. 최대 칼슘농도가 CKD를 사용했을 때의 3700 mg/L보다 낮은데, 이것은 PSA의 칼슘함유량이 67.2%로 CKD의 42.7%보다 많지만, PSA에 포함된 상당량의 칼슘이 탄산칼슘으로 존재하여 물에 용해되기 어렵기 때문이다. Fig. 8는 침전된 고체를 XRD 분석한 결과이다. 주요 피크로 calcite만 확인되었고, 수산화마그네슘 피크는 보이지 않았다.

해수의 마그네슘을 모두 침전시키는 최적 반응비를 해수 : PSA = 100 : 1.5 (mL:g)로 결정하였다. 해수 100 mL의 마그네슘을 침전시키기 위해 CKD의 1.5배에 해당하는 PSA를 주입해야한다.

3.3. 마그네슘 용출

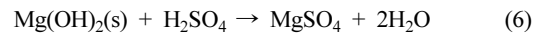
“3.2. 마그네슘 침전” 결과에서 보는 바와 같이, 세 가지 침전제를 이용하여 해수의 마그네슘을 수산화마그네슘으로 효과적으로 침전시켰다. 그러나 수산화마그네슘은 쉽게 부유하며 응집되기 어려운 단점이 있기 때문

에 여과하기가 매우 어렵다.^{6,16)} 또한 CKD와 PSA를 이용해서 침전된 수산화마그네슘은 이들 산업부산물과 혼합되어있기 때문에 이를 물리적으로 분리하기는 불가능하다. 이에 침전된 수산화마그네슘을 황산을 이용하여 용출하는 실험을 진행하였다. 여러 가지 산 중에서 황산을 사용한 이유는 마그네슘의 회수에 방해되는 칼슘을 고체화해서, 마그네슘과 함께 용출되는 것을 막기 위해서이다. 다음 반응식에서 보는 바와 같이 칼슘은 황산과 반응해서 황산칼슘(CaSO₄) 고체를 생성한다(식 (6)).²¹⁾



3.3.1. NaOH

“2.2.2.1. NaOH”에서 설명한 바와 같이, 해수에 NaOH를 주입하여 수산화마그네슘 고체를 생성하였고, 이 고체를 용출실험에 사용하였다. 해수 1 L에 NaOH를 116 mmol 주입하였는데, 이것은 최적 주입량인 104 mmol보다 11% 정도 과량 들어간 것이며, 해수에 용해되어있는 마그네슘을 완전히 침전시키기 위한 방법이었다. 침전반응 후 여과액의 pH는 11.7이었다. 고체를 5등분하여 용출실험을 진행하였으므로, 용출실험을 실시한 한 개 시료가 해수 200 mL를 기준으로 만들어졌다고 볼 수 있다. 황산 부피를 40 mL로 고정된 상태에서 황산 농도를 0.1 - 2.0 mol/L로 조절하였는데, 이 범위를 정한 이유는 다음과 같다. 해수의 마그네슘 농도가 1300 mg/L이고 해수 200 mL에 용해된 마그네슘이 모두 침전되어 생성되는 수산화마그네슘의 몰수는 10.70 mmol이므로 수산화마그네슘을 용해시키는데 필요한 산도 10.70 mmol이다. 식 (6)에서 보는 바와 같이 수산화마그네슘과 황산은 1 : 1 반응을 한다. 이 몰수를 포함하여 과량의 산이 주입되도록 황산 농도 범위를 정하였다.



황산 농도 변화에 따른 용출액의 pH와 마그네슘 농도변화를 Fig. 9에 나타내었다. 황산 농도가 0.3 M이 될 때까지는 황산 농도가 증가함에 따라 용출액의 마그네슘 농도가 급격하게 높아지고 pH는 급격하게 낮아졌다. 0.3 M 황산 40 mL가 주입되었을 때, 용출액의 마그네슘 농도는 5225 mg/L이고 pH는 1.45이었다. 반면에 황산의 농도가 0.3 M보다 증가하더라도 용출액의 마그

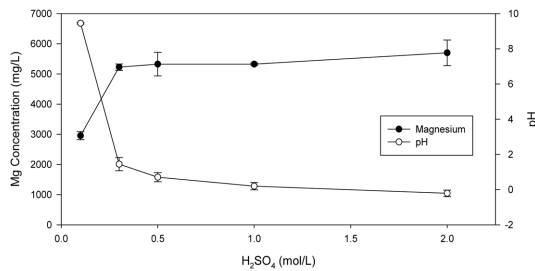


Fig. 9. Variations of the magnesium concentration and pH in the extract with the H_2SO_4 concentration. Here, the volume of H_2SO_4 is fixed at 40 mL and NaOH is used as a precipitant.

네슘 농도와 pH는 거의 일정하게 유지되었다. 이것은 해수 200 mL에서 침전된 마그네슘을 모두 용출시키는데 필요한 최적 황산 주입조건이 0.3 M 황산 40 mL 임의 의미한다. 이에 해당하는 황산의 몰수는 12.00 mmol이고, 이것은 앞서 계산한 이론적 황산 주입량인 10.70 mmol에 근접한 값이다. 최적조건에서 용출액의 마그네슘 농도는 5225 mg/L이며, 용출액 40 mL 중에 존재하는 마그네슘의 양은 209 mg이다. 이 값과 해수 200 mL로부터 침전된 마그네슘의 양인 260 mg을 기준으로 계산한 마그네슘 용출효율은 80.4%이었다(식 (7)).

$$\text{용출반응효율(\%)} = \frac{\text{용출액 40 mL 중 마그네슘 양 (mg)}}{\text{해수 200 mL 기준, 침전된 마그네슘의 양 (mg)}} \times 100 \quad (7)$$

3.3.2. CKD

용출실험에 필요한 고체 시료를 준비하기 위해, 해수 1 L에 CKD 15 g을 주입하여 마그네슘을 침전시켰다. 수산화마그네슘과 혼합된 CKD를 건조하였을 때 고체의 총질량이 8.2 g으로, 수산화마그네슘이 생성되었음에도 불구하고 처음에 주입한 CKD 질량보다 훨씬 감소하였다. 이것은 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 CKD에 함유된 다량의 KCl이 해수에 용해되었고, 단순한 형태의 칼슘광물인 산화칼슘과 수산화칼슘이 또한 다량 물에 용해되었기 때문이라고 사료된다.

침전반응 후 여과액의 pH는 12.3이었다. 해수 100 mL 기준으로 황산의 최적 주입조건을 결정하기 위해, 황산 부피를 20 mL로 고정한 상태에서 황산 농도를 0.1 - 4.0 M로 변화시키면서 용출실험을 진행한 결과를 Fig. 10에 나

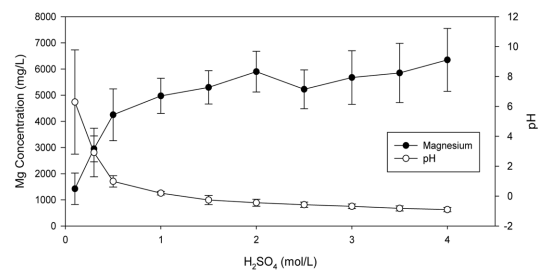


Fig. 10. Variations of the magnesium concentration and pH in the extract with the H_2SO_4 concentration. Here, the volume of H_2SO_4 is fixed at 20 mL and CKD is used as a precipitant.

타내었다. 황산 농도가 1.0 M이 될 때까지는 황산 농도가 증가함에 따라 용출액의 마그네슘 농도가 크게 증가하고 pH는 크게 감소하였다. 황산 농도가 1.0 M일 때 용출액의 마그네슘 농도는 4975 mg/L이었고, pH는 0.20이었다. 그러나 황산 농도가 1.0 M보다 높아지면 황산 농도 변화에 따른 용출액의 마그네슘 농도와 pH 변화는 크지 않았다. 용출실험 이후에 진행될 마그네슘 석출과정을 고려하면 용출액의 pH가 지나치게 낮아지지 않는 것이 필요하다. 이에 해수 100 mL 기준으로, CKD를 이용하여 침전된 마그네슘을 용출하는 최적 조건을 1.0 M 황산 20 mL로 결정하였다. 최적조건에서 용출액의 마그네슘 농도는 4975 mg/L이며, 이 값을 기준으로 계산한 마그네슘 용출효율 76.5%이었다(식 (7)).

황산의 농도에 상관없이 용출액의 칼슘농도는 13 - 50 mg/L로 측정되었는데, CKD의 칼슘 함량을 고려할 때 매우 낮은 값이다. 이것은 황산이온과 칼슘이 반응하여 불용성의 황산칼슘이 생성되었기 때문이며, 향후 마그네슘을 고체로 석출할 때 이와 같이 낮은 칼슘농도는 매우 유리하게 작용하리라고 생각한다. Fig. 11는 황산으로 마그네슘을 용출한 후에 남은 고체를 건조하여 XRD 분석한 결과이다. CKD와 PSA를 사용한 경우 모두, 황산칼슘($CaSO_4$) 피크만 크게 보이고 수산화마그네슘 피크는 보이지 않았다.

3.3.3. PSA

용출실험에 필요한 고체 시료를 준비하기 위해, 해수 1 L에 PSA 20 g을 주입하여 마그네슘을 침전시켰다. 침전반응 후, 여과액의 pH는 11.5이었으며 최종적으로 얻은 건조고체의 질량은 27 g이었다. CKD를 사용한 경우와는 달리 침전반응 후 건조고체의 질량이 증가하였

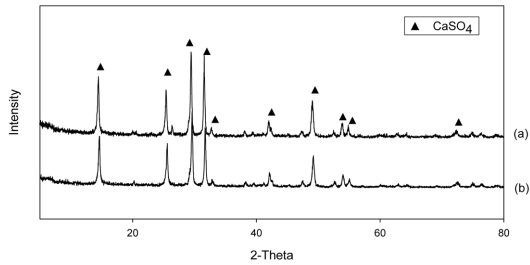


Fig. 11. XRD diagrams of solids to remain after the magnesium extraction using H₂SO₄: (a) CKD, (b) PSA.

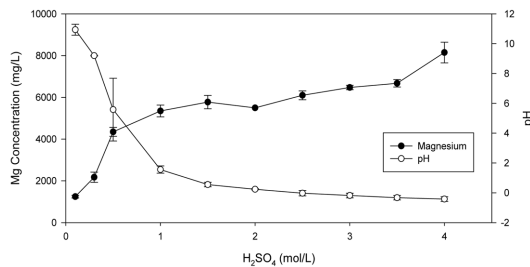


Fig. 12. Variations of the magnesium concentration and pH in the extract with the H₂SO₄ concentration. Here, the volume of H₂SO₄ is fixed at 20 mL and PSA is used as a precipitant.

는데, 이것은 해수의 마그네슘을 포함한 다양한 성분이 침전된 결과라고 사료되며, CKD에 비해 PSA는 물에 좀 더 용해되기 어려운 성분이 포함되어있으므로 전체 질량이 감소하지 않았다.

해수 100 mL 기준으로 황산의 최적 주입조건을 결정하기 위해, 황산 부피를 20 mL로 고정된 상태에서 황산 농도를 0.1 - 4.0 M로 변화시키면서 용출실험을 진행한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 황산 농도가 1.5 M이 될 때까지는 황산 농도가 증가함에 따라 용출액의 마그네슘 농도는 급격하게 증가하였고 pH는 급격하게 감소하였다. 1.5 M 황산 20 mL가 주입되었을 때 용출액의 마그네슘 농도는 5775 mg/L 이었고, pH는 0.56이었다. 황산 농도가 1.5 M에서 4.0 M 까지 높아질 때 용출액의 마그네슘 농도는 서서히 증가하였고, pH는 서서히 감소하였다. 특이한 점은, 4.0 M 황산이 주입되면 마그네슘 농도가 8150 mg/L 까지 증가하였는데, 이것은 해수로부터 침전된 마그네슘뿐만 아니라 PSA의 마그네슘 성분까지 용출된 결과라고 사료된다. 이 경우, 마그네슘 농도가 높은 것은 매우 좋지만, 용출액의 pH가 -0.42 까지 낮아지기 때문에 용출실험 이후에 진행될 마그네

슘 석출과정에서 매우 불리할 수 있다. 또한 PSA로부터 마그네슘 이외의 다른 성분이 많이 용출되어 석출과정에서 방해요소로 작용할 수도 있다. 결론적으로, 해수 100 mL 기준으로, PSA를 이용하여 침전된 마그네슘을 용출하는 최적 조건을 1.5 M 황산 20 mL로 결정하였다. 최적조건에서 용출액의 마그네슘 농도는 5775 mg/L이며, 이 값을 기준으로 계산한 마그네슘 용출효율은 88.8%이었다(식 (7)).

용출액의 칼슘농도는 0.6 - 6 mg/L로 CKD의 경우보다 더 낮았다. 앞에 설명한 바와 같이 향후 마그네슘 석출과정에서 문제가 되는 칼슘의 방해 가능성을 크게 낮추었다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 세 가지 침전제를 사용하여 해수에 용해되어있는 마그네슘을 침전시키고 황산을 사용하여 마그네슘을 용출하는 실험을 진행하여, 고농도의 마그네슘 용액을 얻는 최적조건을 도출하였다.

해수의 마그네슘을 세 가지 침전제(NaOH, CKD, PSA)를 사용하여 수산화마그네슘으로 침전시키는 반응효율은 거의 100%이었다. 해수 100 mL에 용해된 마그네슘을 모두 침전시키는 각 침전제의 최소 주입량은 다음과 같았다: 4 M NaOH 2.6 mL (10.4 mmol), CKD 1.0 g, PSA 1.5 g. 해수에 각 침전제의 최적 주입량이 들어갔을 때 pH는 11.4 - 11.8이었는데, 이것은 해수의 마그네슘을 모두 침전시키려면 침전제의 종류에 상관없이 최종 pH가 11.4 이상이 되어야함을 의미한다. CKD와 PSA를 침전제로 사용하면 NaOH를 사용할 때보다 침전반응 후 여과가 훨씬 쉬웠는데, 이것은 미립자인 수산화마그네슘이 산업부산물과 함께 응집 침전되기 때문이라고 사료된다.

해수 100 mL 기준으로, NaOH, CKD, PSA를 이용하여 침전된 마그네슘을 용출하는 최적 황산 농도는 각각 0.3 M, 1.0 M, 1.5 M이었고, 이 때 사용한 황산 부피는 20 mL이었다. CKD와 PSA를 침전제로 사용한 경우에는 NaOH를 침전제로 사용할 때보다 수산화마그네슘 이외에도 산에 용해되는 성분이 많기 때문에 비슷한 양의 마그네슘을 용출하기 위해 더 많은 양의 황산이 필요했다고 사료된다. 최적조건에서 마그네슘 용출반응효율은 77 - 89%이었다. 최적 조건에서 용출액의 마그네슘 농도는 사용한 침전제가 NaOH, CKD, PSA일 때 각각 5225, 4975, 5775 mg/L 이었고, pH는 각각

1.4, 0.20, 0.56이었다. 침전제의 종류가 다르고, 최적 황산 주입량이 다르더라도 최종 마그네슘 농도와 pH는 큰 차이가 없는데, 이것은 산업부산물인 CKD와 PSA가 기존의 고가 침전제인 NaOH를 대체할 가능성이 있음을 보여준다.

본 연구결과, 해수 마그네슘 농도(약 1300 mg/L)보다 3.8 - 4.4 배 농축된 마그네슘 용액을 얻을 수 있었다. 지금까지 해수로부터 마그네슘을 회수하는데 있어서 가장 큰 장애요인이었던 경제성 문제가 CKD, PSA와 같은 산업부산물을 침전제로 사용함으로써 어느 정도 해결될 수 있기를 기대한다.

References

1. Shim, J.D., Lee, D.H., 2011 : *Microstructure Control, Forming Technologies of Mg alloys and Mg Scrap Recycling*, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, 20(1), pp. 69-79.
2. Park, H.G., Kang, M.C., 2011 : *Current Status on the Domestic Recycling of Magnesium*, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, 20(3), pp. 3-11.
3. Elsner, D., Rothon, R., 1998 : *Magnesium process*. U.S. Patent : 5,843,389
4. Ozedmir, M., Cakir, D., Kipcak, I., 2009 : *Magnesium recovery from magnesite tailings by acid leaching and production of magnesium chloride hexahydrate from leaching solution by evaporation*, International Journal of Mineral Processing, 93(2), pp. 209-212.
5. Ju, C.S., Lee, K.O., Jeong, S.W., Park, H.J., Na, S.E., Jeong, K.S., 2001 : *A study on the Separation and Recovery of Magnesium from Waste Bittern*, Journal of the Korean Environmental Sciences Society, 10(5), pp. 381-386.
6. Henrist, C., Mathieu, J.-P., Vogels, C., Rulmont, A., Cloots, R., 2003 : *Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution*, Journal of Crystal Growth 249, pp. 321-330.
7. Lee, S.W., Lim, J.H., 2007 : *Recovery of magnesium oxide and magnesium hydroxide from the waste bittern*, Advanced Materials Research, 26(28), pp. 1019-1022.
8. Lehmann, O., Nir, O., Kuflik, M., Lahav, O., 2014 : *Recovery of high-purity magnesium solutions from RO brines by adsorption of Mg(OH)₂(s) on Fe₃O₄ micro-particles and magnetic solids separation*, Chemical Engineering Journal, 235, pp. 37-45.
9. Lee, J.M., W.C. Bauman., 1980 : *Recover of Mg⁺⁺ from brines*. U.S. Patent : 4,183,900
10. Khamizov, R.K., Muraviev, D., Tikhonov, N. A., Krachak, A. N., Zhiguleva, T. I., Fokina, O. V., 1998 : *Clean Ion-Exchange Technologies. 2. Recovery of High-Purity Magnesium Compounds from Seawater by an Ion-Exchange Isothermal Supersaturation Technique*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 37(6), pp. 2496-2501.
11. Muraviev, D., J. Noguerol., M. Valiente., 1996 : *Separation and concentration of calcium and magnesium from sea water by carboxylic resins with temperature-induced selectivity*, Reactive and Functional Polymers, 28(2), pp. 111-126.
12. Grinstead, R.R., Davis, J.C., 1970 : *Extraction by phase separation with mixed ionic solvents. recovery of magnesium chloride from sea water concentrates*, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 9(1)
13. Anil, K., Syamal, R., 1974 : *Solvent extraction behavior of magnesium and calcium in versatic acid-amine systems*, Separation Science and Technology, 9(3), pp. 261-268.
14. Atashi, H., Sarkari, M., Zeinali, M., Aliabadi, H.Z., 2010 : *Recovery of Magnesium Chloride from Resulting Potash Unit Concentrate Case Study: Iran Great Desert brine*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 4(10), pp. 4766-4771.
15. Tran, K.T., Luong, T.V., An, J.W., Kang, D.J., Kim, M.J., Tran, T., 2013 : *Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate*, Hydrometallurgy, 138, pp. 93-99.
16. Baird, T., Braterman, P., Cochrane, H., 1988 : *Magnesium hydroxide precipitation as studied by hel growth methods*, Journal of Crystal Growth, 91(4), pp. 610-616.
17. Alamdari, A., Rahimpour, M.R., Esfandiari, N., Nourafkan, E., 2008 : *Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern*, Chemical Engineering and Processing, 47, pp. 215-221.
18. Kang, D.H., Abu, A., Heo, S.J., Oh, C.H., Park, H.S., 2012 : *Method for manufacturing concentrated magnesium from natural seawater*, Patent : 10-1115372.
19. Lee, M.H., Choi, S.I., Lee, J.Y., Lee, G.G., Park, J.U., 2011 : *Soil and Groundwater Environment*, DongHwa Technology Publishing Co.
20. Leggett, C.J., Rao, L., 2015 : *Complexation of calcium and magnesium with glutarimidedioxime: Implications for the extraction of uranium from seawater*, Polyhedron, 95, pp. 54-59.
21. Haynes, W.M., Lide, D.R., 2010 : *CRC Handbook of Chemistry and Physics 91th Edition (2010-2011)*, CRC Press.



조 태 언

- 한국해양대학교 환경공학과 공학사
- 현재 한국해양대학교 해양과학기술전 문대학원 해양과학기술융합학과 석사과정



김 명 진

- 서울대학교 화학교육 학사
- 서울대학교 무기화학 석사
- University of Michigan, Ann Arbor 환경화학 이학박사
- 현재 한국해양대학교 환경공학과 교수

게재료 인상 안내

- 항상 본 학회에 관심을 가져 주신데 대해 진심으로 감사드립니다. 그간 한국자원리싸이클링학회는 회원 여러분의 참여와 활동으로 많은 발전을 하였습니다.
- 당 학회 이사회 및 편집위원회에서는 학회 재정의 기반을 다지고 학회지 발간의 어려움을 해결하고자, 논문게재료의 인상 방안에 대해 논의하였습니다. 그리고 1992년 학회 설립이후 근 25년간 유지되었던 게재료를 아래와 같이 조정, 인상하기로 결정하였습니다.

| 현행 (~ 2016년 6월말까지) | | | 인상 (2016년 8월 ~) | | |
|---------------------|-------|------------|------------------|-------|---------------|
| 구분 | 면수 | 게재료 | 구분 | 면수 | 게재료 |
| 기본 게재료 | 1p-6p | 면당 20,000원 | 기본 게재료 | 1p-6p | 250,000원 |
| | 6p 초과 | 면당 30,000원 | | 6p 초과 | 면당 30,000원 추가 |
| 급행 게재료 | 1p-6p | 면당 40,000원 | 급행 게재료 | 1p-6p | 400,000원 |
| | 6p 초과 | 면당 50,000원 | | 6p 초과 | 면당 50,000원 추가 |

- 당 학회에서 발간하는 국문학회지 “**資源리싸이클링**”은 한국연구재단의 등재학술지로 1992년 창간호를 시작으로 20년이 넘는 학회의 역사와 함께해온 학회지입니다. 회원여러분의 많은 관심과 투고를 부탁드립니다.
- **원고의 투고는 당 학회의 홈페이지 <http://www.kirr.or.kr> 또는 <https://kirr.jams.or.kr> 에 회원가입을 하시고 투고하여 주시기 바랍니다.**
- **급행인 원고**는 홀수(1, 3, 5, 7, 9, 11월)월 1-10일에 투고되어 다음 달 발간되는 학회지에 게재를 원하는 원고로, 급행인 경우에는 원고를 메일 kirr@kirr.or.kr 로 투고하여 주시면 빠른 심사를 진행하실 수 있습니다.
- 연락처 : 한국자원리싸이클링학회 사무국
전화 02-3453-3541~2, 팩스 3453-3540, E-mail : kirr@kirr.or.kr, <http://www.kirr.or.kr>