J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 25, No. 4, 2016, 32-41
http://dx.doi.org/10.7844/kirr.2016.25.4.32
pISSN : 1225-8326 eISSN : 2287-4380

≫ 연구논문 ≪

해수 중 마그네슘 회수를 위한 마그네슘 농축액으로부터 황산마그네슘의 석출

조태연 · †김명진*

한국해양대학교 해양과학기술융합학과, *한국해양대학교 환경공학과

Precipitation of Magnesium Sulfate from Concentrated Magnesium Solution for Recovery of Magnesium in Seawater

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 마그네슘 이온이 포함되어 있는 해수로부터 황산마그네슘 고체를 얻기 위한 실험을 진행하였다. 석출 실험은 마그네슘 회수의 3 단계(침전, 용출, 석출) 과정의 마지막 단계이다. 해수 대비 4배 농축된 마그네슘 용액에 아세톤을 주입하여 석출을 진행하였다. pH가 높을수록, 그리고 아세톤 주입 비율이 높을수록 생성효율이 높아졌다. 용액의 pH가 1.0∼1.5이고, 용액 : 아세톤 = 1 : 1.5 (v:v)일 때 99% 이상의 마그네슘이 황산마그네슘 수화물($MgSO_4 \cdot 6H_2O$)로 석출되었다. 석출공정에 사용된 아세톤은 분별증류에 의하여 회수하였다.

주제어 : 마그네슘, 해수, 석출, 황산마그네슘, 아세톤

Abstract

The precipitation test, which is the last step of magnesium recovery process consisting of three processes (pre-precipitation, selective dissolution of magnesium, precipitation) is performed to obtain magnesium sulfate powder from seawater. In the study, we succeed in precipitating the magnesium sulfate by adding acetone into the solution of magnesium over 4 times concentrated from seawater. The yield efficiency of magnesium sulfate increases with increasing pH and the ratio of added acetone. More than 99% of magnesium is obtained as magnesium sulfate hydrate ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) under the following conditions; pH 1.0 ~ 1.5, and the ratio of solution and acetone 1 : 1.5 (v:v). The acetone used in the precipitation process is recovered by the fractional distillation.

Key words : Mg, seawater, precipitation, magnesium sulfate, acetone

· Received : May 17, 2016 · 1st Revised : June 7, 2016 · 2nd Revised : June 27, 2016 · Accepted : July 5, 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 은백색의 가벼운 금속으로 자연 상태에서는 단일원소로 존재하지 않고 주로 마그네사이트(magnesite, $MgCO_3$), 백운석[dolomite, $CaMg(CO_3)_2$], 카널라이트(carnallite, $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$) 등의 화합물 형태로 존재한다. 지구의 지각에서는 일곱 번째로 많이 존재하는 원소이며, 해수에서는 염화 이온, 나트륨 이온에 이어 세 번째로 많이 존재하는 이온이다.[1] 해수의 마그네슘 농도는 약 1300 mg/L이며, 해수 전체의 용량을 고려하면 마그네슘 용존량이 약 1.84×10^{15} 톤으로 추정된다.

마그네슘은 낮은 밀도에 비해 단단하기 때문에 알루미늄, 아연 등과 혼합하여 합금으로 쓰이며 국내 주요 산업인 자동차, 철강, 디지털 산업에서 매우 중요한 원자재로 사용되고 있다.[2] 향후 전 세계적으로 제품의 경량화와 고품질의 제품생산을 위한 마그네슘의 수요가 크게 증가할 것으로 예상된다.[3] 현재 우리나라는 대부분의 마그네슘을 수입에 의존하고 있어 국가적 지출이 상당하다. 삼면이 바다로 둘러싸인 우리나라에서 해수의 마그네슘을 경제적으로 회수하는 기술개발은 국내 산업시장의 경제적 효과뿐만 아니라 국가 경쟁력에 큰 도움이 될 것으로 기대한다.

마그네슘은 주로 광물이나 해수(염수와 간수 포함)로부터 회수한다. 광물에서 마그네슘을 회수할 때는 산을 이용하여 마그네슘을 추출해 낸 후, 염기성 물질을 주입하여 침전반응에 의해 마그네슘을 고체화 시킨다.[4,5] Elsner and Rothon (1998)은 침전시킨 수산화마그네슘을 고온에서 건조하여 회수하였고, Ozdemir *et al.* (2009)은 마그네사이트에 염산을 넣어 마그네슘을 추출한 다음 가열하여 염화마그네슘 형태의 고체로 석출하였다.[4,5] 해수로부터 마그네슘을 회수하는 상용화 기술 중 Dow chemical의 방법이 가장 잘 알려져 있으며, 그 세부공정은 다음과 같다.[6] 먼저 해수에 석회를 주입하여 마그네슘을 수산화마그네슘 형태로 침전시킨 다음, 염산을 주입하여 마그네슘을 추출하고, 산 용액을 농축시켜서 염화마그네슘 고체를 석출하고, 이 고체를 전기분해해서 마그네슘 금속을 생산한다. 사용한 염산은 회수하여 재사용한다. 이 방법을 통해 Dow Chemical의 Texas 공장에서는 하루 5천만 갤런의 해수를 사용하여 연간 90,000 ~ 100,000 톤의 마그네슘을 생산하였다.[7] 한편 국내 포스코켐텍은 해수에서 추출한 마그네슘을 생석회와 반응시켜서 만든 해수 마그네시아(산화마그네슘)를 일본에 수출하고 있다.[8]

산업에 가장 많이 사용되는 마그네슘 화합물은 염화마그네슘($MgCl_2$), 수산화마그네슘[$Mg(OH)_2$], 황산마그네슘($MgSO_4$) 등이다. 황산마그네슘은 광물이나 인공적인 합성을 통해서 얻어지며, 주로 탄산마그네슘($MgCO_3$)이나 산화마그네슘(MgO)에 황산을 주입하여 제조한다. 황산마그네슘은 물에 매우 잘 용해된다. 예를 들면, 20°C, 40°C에서 물 100 mL에 각각 71 g, 91 g의 황산마그네슘이 용해된다. 그러나 알코올에는 거의 녹지 않고, 아세톤에는 불용성이다.[9,10] 한편, 황산마그네슘은 온도에 따라 다양한 형태의 수화물로 존재하지만($MgSO_4{\cdot}xH_2O$, $x = 1 \sim 7$) 7수화염이 가장 일반적인 형태이다. 주로 종이의 충전제, 내화제, 비료, 의약품 등에 사용된다.

본 연구실에서는 해수로부터 마그네슘을 회수하기 위해서 다음 세 가지 공정을 연속적으로 진행하였다: 1) 산업부산물을 이용한 마그네슘의 침전, 2) 황산을 이용한 마그네슘의 용출, 3) 아세톤을 이용한 고체 황산마그네슘 석출(Fig. 1). 이전 연구를 통해, 시멘트 킬른 더스트(cement kiln dust, CKD)와 제지슬러지소각재(paper sludge ash, PSA)를 이용하여 해수의 마그네슘을 수산화마그네슘으로 100% 침전시켰고, 황산을 이용해서 마그네슘을 90% 이상 용출하였다.[11] 본 연구에서는 황산에 용해되어있는 마그네슘을 석출하기 위해 아세톤을 첨가하였고 관련 실험은 다음과 같이 두 가지로 나누어서 진행하였다: 1) 마그네슘 인공용액의 pH와 아세톤 비율을 조절하여 석출실험을 진행하였고, 이를 통해 마그네슘을 석출하는 최적조건 결정, 2) 마그네슘 인

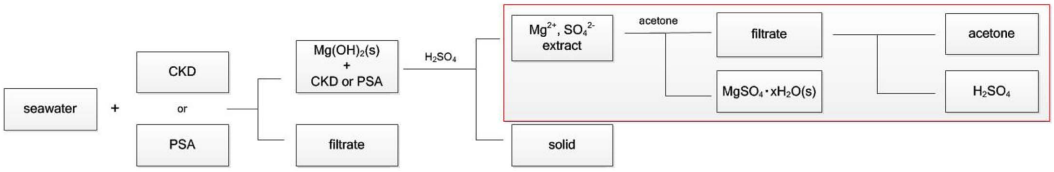

Fig. 1. Schematic diagram for recovering the magnesium from seawater.

공용액을 가지고 도출한 최적조건을 실제 해수에 적용.

2. 실 험

2.1. 실험재료 및 분석방법

해수는 부산항 인근에서 취수하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 다음, 실험에 바로 사용하였다. 산업부산물인 CKD와 PSA는 각각 국내 'D' 시멘트 회사와 'G' 제지 회사에서 공급받았고, 425 μm sieve를 이용해서 각각 체 거름한 다음 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 시약은 97% NaOH, 95% H_2SO_4, 99.8% 아세톤이었고, 모두 Junsei사 제품을 사용하였다. CKD와 PSA의 입자크기를 알기 위해 레이저 회절 입도분석기 (Beckman coulter, LS 13320)를 이용하였다. CKD, PSA 그리고 마그네슘을 석출하는 과정에서 생성된 고체의 구성성분 및 함량을 알기 위해 X선 회절분석 (XRD, Shimadzu, Optima 8300) 및 X선 형광분석 (Shimadzu, XRF-1700)을 실시하였다. 칼슘과 마그네슘의 농도는 AAS (Perkin Elmer, AA200)를 사용하여 측정하였고, pH는 pH meter (Thermo, Orion star 211)를 사용하여 측정하였다. GC-MS (Shimadzu, QP-2010Ultra)를 이용해서 아세톤을 정성 및 정량 분석하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 마그네슘 인공용액으로부터 황산마그네슘 회수

본 연구실에서 수행한 이전 연구에서, 해수의 마그네슘 침전 및 용출실험을 통해 얻은 용출액의 마그네슘 농도는 4975 ~ 5775 mg/L이었고, pH는 0.20 ~ 0.56이었다. 이를 고려하여 마그네슘 농도와 pH가 각각 10000 mg/L, –0.26 ~ 1.20인 인공용액을 제조하였다.

마그네슘 농도가 10000 mg/L로 일정하고, pH가 다른 (–0.26, 0.13, 0.30, 0.56, 0.97, 1.20) 6 가지 인공용액을 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 500 mL 부피 플라스크 6 개에 증류수를 넣고, 95% 황산 11.75 mL를 넣고, 수산화마그네슘 고체를 12.10 g씩 넣어 완전히 녹인 다음, 95% 황산의 부피를 각각 3, 4.5, 11, 14, 20, 36 mL로 다르게 첨가하여 최종 용액 부피가 500 mL가 되도록 하였다. pH가 –0.26인 인공용액을 50 mL씩 분취하여 250 mL 삼각플라스크 6개에 각각 넣은 다음, 각 삼각플라스크에 아세톤을 25, 37.5, 50, 62.5, 75, 100 mL씩 부피를 달리하여 넣었다. pH가 다른 5가지 인공용액을 가지고 동일한 방법으로 아세톤과 혼합하였다. 즉, 한 가지 pH에 대해서 인공용액과 아세톤을 각각 1 : 0.5, 1 : 0.75, 1 : 1, 1 : 1.25, 1 : 1.5, 1 : 2 (v:v) 비율로 혼합하였고, 전체적으로 36개 시료를 만들었다. 36개 삼각플라스크를 밀봉하여 24 시간 동안 냉장보관(3°C)하였다.

1 μm 페이퍼 필터를 사용하여 여과한 후, 고체를 100°C에서 건조하여 질량을 측정하고 XRD, XRF 분석하였다. 그리고 여과액의 부피, pH, 마그네슘 농도를 측정하였다.

2.2.2. 해수로부터 황산마그네슘 회수

해수의 마그네슘을 회수하는 공정, 즉 침전, 용출, 석출 중 마지막 공정인 석출실험을 하기 위한 시료를 먼저 준비한 다음, 아세톤을 첨가하여 고체 황산마그네슘을 석출하였다. 해수 1 L에 CKD 15 g을 첨가한 뒤 250 rpm에서 30 분 동안 교반하였다. 현탁액을 24 시간 동안 냉장보관(3°C)한 후 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 여과하였다. 고체를 건조한 다음 5개 시료로 균등하게 나누어서 용출실험에 사용하였다. 생성된 전체 건조고체의 질량은 9.32 g이었고, 각 시료의 질량은 1.82 g이었다. 2개 고체 시료에 0.5 M 황산을 40 mL씩, 그리고 2개 고체 시료에 1.0 M 황산을 40 mL씩 각각 넣은 후, 250 rpm에서 30 분 동안 교반하였다. 현탁액을 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 여과하였다. 여과액의 pH를 측정하였고, 마그네슘 농도를 AAS를 이용하여 측정하였다.

0.5 M 황산을 첨가해서 얻은 2개 용출액 시료와 아세톤의 부피비가 각각 1 : 1, 1 : 1.5 (v:v)가 되도록 용출액에 아세톤을 혼합하였다. 1.0 M 황산을 첨가해서 얻은 2개 용출액 시료에도 동일한 방법으로 아세톤을 혼합하였다. "2.2.1. 마그네슘 인공용액으로부터 황산마그네슘 회수" 실험에서 인공용액과 아세톤의 혼합비율이 1 : 1 ~ 1 : 2일 때 고체 황산마그네슘이 석출된 것을 반영하여 본 실험의 아세톤 혼합비율을 결정하였다. 황산용액 농도와 아세톤 혼합비율이 각각 다른 4개 용액을 24 시간 동안 냉장보관(3°C)하였다. 1 μm 페이퍼 필터를 이용하여 생성된 고체를 여과한 다음 100°C에서 건조하였다. 건조고체의 질량을 측정하고 XRD, XRF 분석하였다. 여과액의 부피, pH, 마그네슘 농도를 측정하였다.

CKD 대신 PSA를 가지고 해수로부터 황산마그네슘을 석출하는 실험을 동일하게 진행하였다. 단, 해수 1 L에 PSA 20 g을 첨가하였고, 사용한 황산 농도가 1.0 M과

1.5 M이었고, 용출액과 아세톤 혼합비가 1 : 1.5, 1 : 2 (v:v)가 되도록 조절한 부분만 달랐다.

2.2.3. 사용한 아세톤 회수

"2.2.2. 해수로부터 황산마그네슘 회수" 실험에서 고체가 석출된 후 남은 용액(120 ~ 160 mL)을 둥근 플라스크에 넣고 분별 증류관과 냉각기를 연결하였다. 용액을 60 ~ 70°C에서 물 중탕하였을 때 일부 액체가 증기화하여 분리되었다. 증기화하여 분리된 용액을 GC-MS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험재료 분석

실험에 사용한 해수의 pH는 약 8.3이었고, 마그네슘과 칼슘의 농도는 각각 1300, 443 mg/L이었다. 이 값들은 문헌의 평균값인 1290, 411 mg/L와 비슷한 값이다.[12] 425 μm sieve를 이용하여 체거름을 한 CKD와 PSA의 평균 입자 크기는 각각 23.6 μm, 126.9 μm으로 매우 작기 때문에 분쇄 및 파쇄의 전처리를 하지 않고 바로 실험에 사용하였다. 알칼리 산업부산물인 CKD와 PSA의 pH는 각각 13.1, 12.9이었다. XRF 분석결과에 의하면, CKD와 PSA의 칼슘함량은 각각 46.4%, 69.5%이고, 마그네슘 함량은 각각 1.3%, 3.9%이었다(Table 1). 다시 말하면 두 가지 산업부산물 모두 주요 구성성분은 칼슘이고, CKD보다 PSA에 칼슘과 마그네슘이 더 많이 함유되어있었다. XRD 분석 결과, CKD의 주요 구성성분이 lime (CaO), sylvine (KCl)이고, PSA의 주요 구성성분이 portlandite [$Ca(OH)_2$], lime (CaO), calcite ($CaCO_3$)임을 확인하였다.

Table 1. XRF analyses of CKD and PSA.

Components	Content (%)	
	CKD	PSA
CaO	46.41	69.54
SiO_2	6.42	13.94
Al_2O_3	2.32	6.35
K_2O	21.02	-
MgO	1.27	3.85
Fe_2O_3	1.39	2.04
SO_3	3.65	2.19
P_2O_5	-	0.55

3.2. 마그네슘 인공용액으로부터 황산마그네슘 회수

해수로부터 마그네슘을 석출하는 실험을 진행하기 전, 마그네슘 인공용액을 가지고 pH와 아세톤의 주입량이 황산마그네슘 석출효율에 미치는 영향을 알아보았다. 마그네슘 인공용액 36개 시료의 pH와 아세톤 혼합비율을 각각 다르게 조절하여 진행한 석출실험 결과는 다음과 같다.

인공용액 : 아세톤 혼합비율이 1 : 0.5, 1 : 0.75인 경우에는 어떤 시료에서도 고체가 석출되지 않았다. 그 이외의 시료(인공용액 : 아세톤 혼합비율이 1 : 1, 1 : 1.25, 1 : 1.5, 1 : 2인 경우)에서는 인공용액에 아세톤을 주입

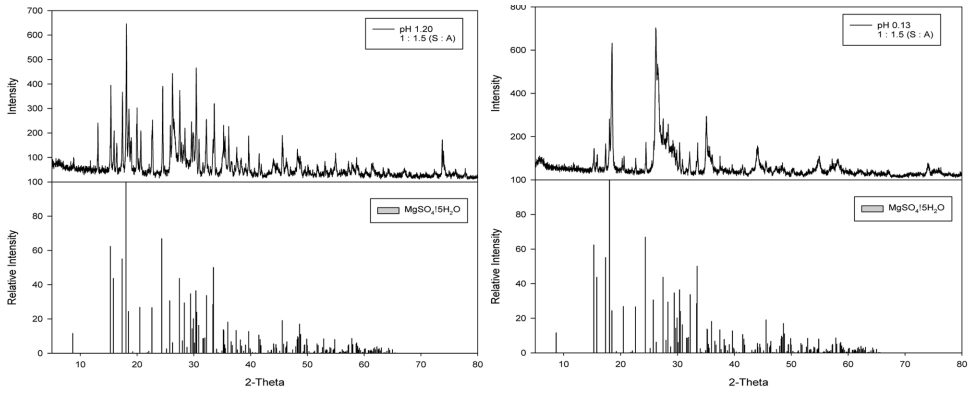

Fig. 2. XRD diagrams of the solids precipitated in artificial magnesium solutions (10,000 mg/L) by adding acetone into the solutions.

하면 일시적으로 뿌옇게 되었다가 나중에 고체로 가라앉았다. 시료에 따라서는 실온에서 한 시간 이내에 고체가 생성되기도 하였으나, 충분한 석출 시간과 조건을 주기 위해서 용액을 24 시간 동안 냉장보관(3°C)하였다. 24 시간 후에는 24개 삼각플라스크에서 모두 흰색 고체가 생성되었다. 석출된 고체의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 마그네슘은 모두 황산마그네슘 5수화물($MgSO_4 \cdot 5H_2O$) 형태로 존재하였다. 고체가 생성되고 남은 여과액의 pH는 0.4~2.13이었으며, 모든 인공용액에서 pH값이 초기 pH보다 더 높아졌다.

Fig. 3은 인공용액의 pH 변화에 따른 고체 황산마그네슘의 생성효율 변화를 나타낸 것이다. pH와 아세톤 비율에 따라 고체 황산마그네슘 생성효율은 달라졌으며, 그 효율의 범위는 75 ~ 95%이었다. 인공용액과 아세톤의 혼합비율이 일정한 상태에서, pH가 높을수록 황산마그네슘의 생성효율은 증가하는 경향을 보였다. 그러나 아세톤 비율이 높을수록(아세톤이 과량으로 첨가되면) pH 변화에 따른 고체 생성효율의 변화는 작았다. 예를 들면, 인공용액과 아세톤의 혼합비율이 1 : 2일 때, pH가 달라져도 고체 생성효율이 92 ~ 97%로 어느 정도 일정하게 유지되었다.

Fig. 4는 인공용액과 아세톤의 혼합비율 변화에 따른

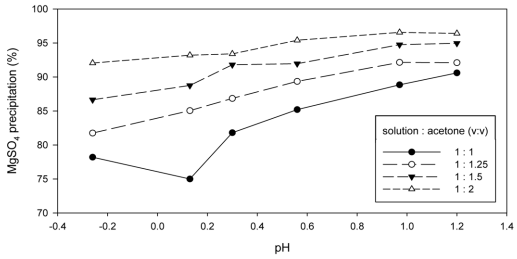

Fig. 3. Variations of the $MgSO_4$ precipitation efficiency with pH of the artificial magnesium solution.

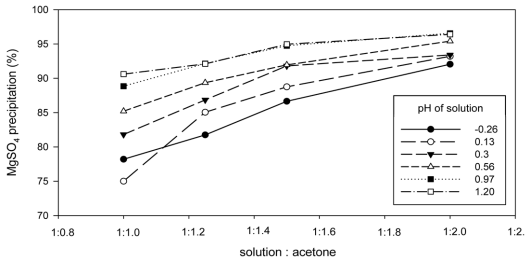

Fig. 4. Variations of the $MgSO_4$ precipitation efficiency with the volume ratio of acetone to the solution.

고체 황산마그네슘의 생성효율 변화를 나타낸 것이다. 일정한 pH에서, 아세톤 비율이 높을수록 고체 황산마그네슘의 생성효율이 증가하였다. 그러나 pH가 높아질수록 아세톤 비율 변화에 따른 고체 생성효율의 변화는 작았다. 예를 들면, pH가 1.20일 때, 아세톤 비율이 달라져도 고체 생성효율이 91 ~ 96%로 큰 차이가 없었다.

인공용액의 pH가 높을수록, 그리고 아세톤 비율이 높을수록 석출되는 황산마그네슘의 양이 많았다. 실험한 조건 중에서 고체 황산마그네슘이 가장 많이 석출된 것은 인공용액의 pH가 1.20이고, 인공용액 : 아세톤 = 1 : 2 (v : v)일 때였고, 석출효율이 96.40%에 이르렀다.

수산화마그네슘과 황산을 혼합하여 제조한 인공용액에는 다음 반응에 의해 생성된 황산마그네슘이 용해되어있다.

$$Mg(OH)_2(s) + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$$

본 연구에서는 황산에 용해되어있는 황산마그네슘($MgSO_4$)을 고체로 석출하기 위해 아세톤을 이용하였다. 황산마그네슘은 물에 매우 잘 용해되고, 온도가 높을수록 그 용해도는 커진다. 예를 들면 0°C, 20°C, 40°C의 물 100 mL에 각각 22, 34, 45 g의 황산마그네슘이 녹을 수 있다.[1] 물이 아닌 황산용액에서의 그 용해도는 훨씬 클 것이라고 사료된다. 그러나 황산마그네슘은 아세톤에 전혀 녹지 않고, 알코올에 잘 녹지 않는다.[9,10] 아세톤이 물과 잘 섞이면서 황산마그네슘을 전혀 용해시키지 않는 화학적 특성이 있기 때문에, 황산마그네슘이 용해되어있는 황산용액에 아세톤을 주입하면 고체로 석출될 수 있다. 온도가 낮을수록 물에 대한 황산마그네슘의 용해도가 작아지므로 아세톤을 주입한 후 실온보다는 냉장 보관하였을 때 고체가 더 많이 생성되었다고 사료된다. 아세톤의 끓는점이 56.5°C로 매우 낮으므로 석출실험 후에 남은 황산과 아세톤 혼합물을 분별증류에 의해 쉽게 분리할 수 있다.

3.3. 해수로부터 황산마그네슘 회수

3.3.1. CKD를 마그네슘 침전제로 사용한 경우

해수의 마그네슘을 CKD를 이용해서 침전시키고, 황산을 이용해서 용출시킨 용출액에 아세톤을 주입하여 석출시킨 고체의 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 석출된 고체는 황산마그네슘 수화물($MgSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$)이었다. 사용한 황산농도가 0.5 M, 1.0 M일 때 생성되는 황산마그네슘 수화물은 각각 $MgSO_4 \cdot$

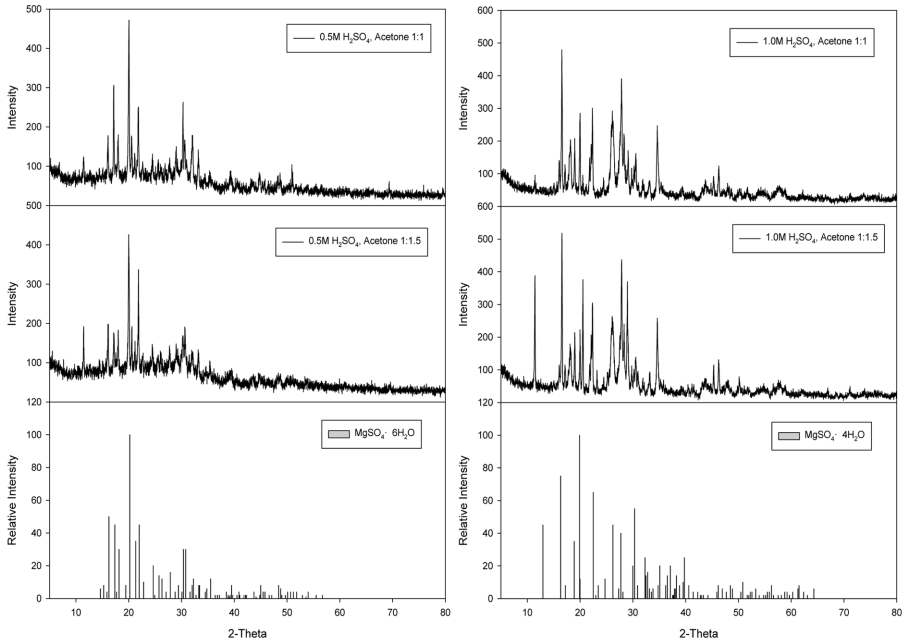

Fig. 5. XRD diagrams of the solids precipitated by adding acetone into extracts. Here, the extracts are obtained through the precipitation of dissolved magnesium in seawater using CKD and the extraction of the magnesium using H_2SO_4.

$6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 4H_2O$로 달랐다.

용출액의 pH (황산농도)와 용출액:아세톤 혼합비율을 각각 달리해서 진행한 석출실험 결과를 Table 2에 정리하였다. 4가지 용출액에 아세톤을 주입하기 전, 용출액의 마그네슘 농도는 6650 ~ 7800 mg/L이었다가 아세톤을 주입하여 고체가 석출된 후에는 마그네슘 농도가 26.5 ~ 1395 mg/L로 낮아졌다. 황산마그네슘 석출효율이 최대 99.6%로 매우 높은 편이었다. 석출된 황산마그네슘 고체의 질량은 1.01 ~ 1.79 g이었다. 용출액의 pH와 아세톤 비율에 따라 마그네슘 석출효율이 달라졌다. 즉, 용출액의 pH가 높을수록, 그리고 아세톤의 비율이 높을수록 황산마그네슘 석출효율이 높았다. 이 경향은 인공용액 실험결과에서와 같다. 예를 들면 용출액의 pH가 1.48이고 용출액과 아세톤의 혼합비율이 1 : 1.5인 경우 석출효율이 99.6%이었던 반면, 용출액의 pH가 0.01이고 용출액과 아세톤의 혼합비율이 1:1인 경우 석출효율이 82.1%에 그쳤다.

고체가 생성되기 전·후, 용액의 pH와 부피의 변화가 있었다. 아세톤 주입 전 pH는 0.01 ~ 1.65이었는데, 주입 후에는 pH가 1.65 ~ 2.32로 높아졌다. 그리고 용출액과 아세톤을 합한 용액의 초기 부피는 69 ~ 90 mL이었는데, 고체가 생성된 후 남은 여과액의 최종 부피는

Table 2. Changes of Mg concentration and pH by adding acetone into extracts. Here, the extracts are obtained through the precipitation of dissolved magnesium in seawater using CKD and the extraction of the magnesium using H_2SO_4.

H_2SO_4 (mol/L)	after acidification		extract:acetone (v:v)	after acetone addition	
	Mg (mg/L)	pH		Mg (mg/L)	pH
0.5	7,050	1.65	1:1	347.5	2.32
0.5	6,650	1.48	1:1.5	26.5	2.17
1.0	7,800	0.01	1:1	1,395	1.95
1.0	7,425	0.08	1:1.5	337.5	1.65

Table 3. XRF analyses of the solids precipitated by adding acetone into extracts. Here, the extracts are obtained through the precipitation of dissolved magnesium in seawater using CKD and the extraction of the magnesium using H_2SO_4.

H_2SO_4 (M)	H_2SO_4: acetone (v:v)	SO_3	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O
0.5	1:1	66.71	25.07	2.97	2.91	0.86	0.70
0.5	1:1.5	67.61	25.96	1.76	2.92	0.83	0.55
1.0	1:1	66.62	29.17	2.27	0.74	0.26	0.35
1.0	1:1.5	66.39	26.73	5.94	0.30	0.10	0.08
H_2SO_4 (M)	H_2SO_4: acetone (v:v)	Na_2O	SiO_2	ZnO	MnO	CuO	
0.5	1:1	0.35	0.14	0.14	0.07	0.07	
0.5	1:1.5	-	0.12	0.12	0.08	0.06	
1.0	1:1	-	0.31	0.15	0.07	0.06	
1.0	1:1.5	-	0.23	0.14	0.05	0.04	

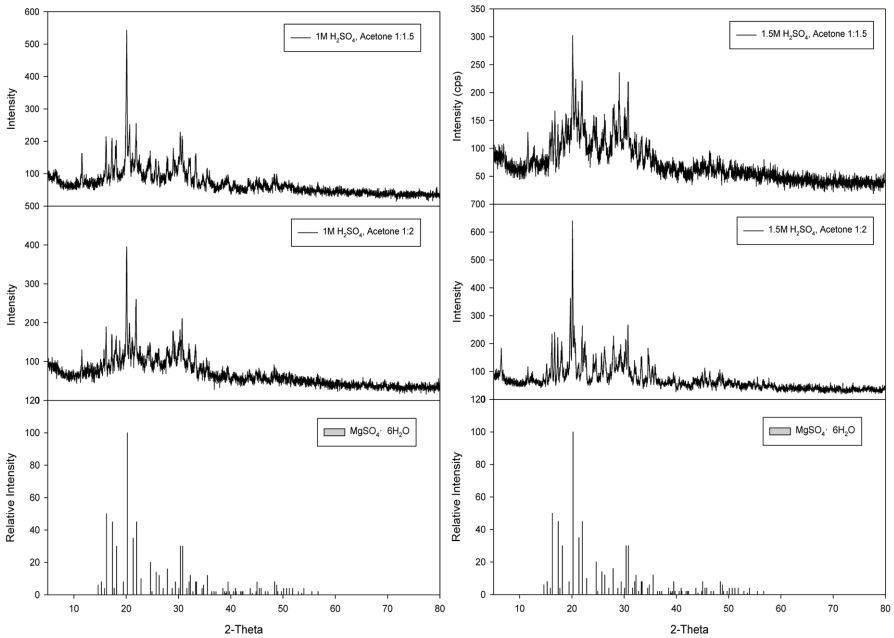

Fig. 6. XRD diagrams of the solids precipitated by adding acetone into extracts. Here, the extracts are obtained through the precipitation of dissolved magnesium in seawater using PSA and the extraction of the magnesium using H_2SO_4.

54 ~ 73 mL로 용액의 부피가 약 20% 정도 감소하였다.

Table 3는 생성된 고체의 XRF 결과이다. 황산마그네슘의 순도는 91.8 ~ 95.8%이었으며, 불순물로는 1.8 ~ 5.9% 칼슘과 일부 고체에 약 2.9% 알루미늄이 포함되어있었다.

3.3.2. PSA를 마그네슘 침전제로 사용한 경우

침전제로 CKD 대신 PSA를 사용해서 해수로부터 석출시킨 고체의 XRD 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 용출액의 pH와 아세톤 비율이 다르게 조절된 4 가지 조건에서 석출된 고체는 모두 황산마그네슘 6 수화물 ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$)이었다.

용출액의 pH (황산농도)와 용출액 : 아세톤 혼합비율을 각각 달리해서 진행한 석출실험 결과를 Table 4에 정리하였다. 4 가지 용출액에 아세톤을 주입하기 전, 용출액의 마그네슘 농도는 5500 ~ 6600 mg/L이었다가 아

세톤을 주입하여 고체가 석출된 후에는 마그네슘 농도가 2.8 ~ 5.8 mg/L로 크게 낮아졌다. 실험조건에 상관없이 황산마그네슘 고체 석출효율이 거의 100%에 이르렀다. "3.3.1. CKD를 마그네슘 침전제로 사용한 경우" 결과와는 달리, 용출액의 pH 및 아세톤 비율과 황산마그네슘 석출효율 사이의 상관관계가 나타나지 않았다. 이것은 용출액과 아세톤 비율이 1 : 1.5, 1 : 2로 매우 높은 상태에서, pH와 상관없이 대부분의 마그네슘이 석출되었기 때문이다. 석출된 황산마그네슘 고체의 질량은 1.66 ~ 3.06 g이었다.

고체가 생성되기 전·후, 용액의 pH와 부피의 변화가 있었다. 아세톤 주입 전 pH는 0.09 ~ 1.52이었는데, 주입 후에는 pH가 0.99~1.30으로 높아졌다. 그리고 용출액과 아세톤을 합한 용액의 초기 부피는 78 ~ 93 mL이었는데, 고체가 생성된 후 남은 여과액의 최종 부피는 61 ~ 80 mL이었다. "3.3.1. CKD를 마그네슘 침전제로 사용한 경우" 결과에서와 마찬가지로 용액의 부피가 14 ~ 23% 정도 감소하였다.

Table 5는 생성된 황산마그네슘 고체의 XRF 결과이다. 황산마그네슘의 순도는 85.2~90.1%이었으며, CKD를 사용한 경우보다 순도가 낮았다. 재결정을 통해 순도가 더 높은 황산마그네슘을 얻을 수 있으리라고 기대한다. 불순물인 Ca, Al, Fe 함량이 각각 2.1 ~ 3.6%, 5.2 ~ 9.0%, 1.2 ~ 1.6%이었다. CKD를 사용하면 황산마그네슘의 순도에 Ca 함량만이 문제되었으나, PSA를 사용하면 Al, Fe 함량까지 높게 나왔다. 이것은 일차적으로 PSA 자체의 Al, Fe 함량이 CKD보다 훨씬 높기 때문이다(Table 1). PSA에 함유된 Al, Fe 함량은 각각 6.4%, 2.0%이며, 이 값은 석출된 황산마그네슘 고체의 해당 성분 함량과 비슷하다(Tables 1 and 5). 즉, 마그네슘 용출공정에서 PSA에 포함된 대부분의 Al, Fe 성분이 황산에 용출되었고, 아세톤의 비율이 높은 상태에서 Al, Fe가 아세톤에 불용성인 황산염 형태의 고체로 석출되었다고 사료된다.

3.4. 사용한 아세톤 회수

황산마그네슘 석출 후에 남은 용액(120 ~ 160 mL)을 분별 증류하여 분리하였다. 물 증탕하는 온도가

Table 4. Changes of Mg concentration and pH by adding acetone into extracts. Here, the extracts are obtained through the precipitation of dissolved magnesium in seawater using PSA and the extraction of the magnesium using H_2SO_4.

H_2SO_4 (mol/L)	after acidification		extract:acetone (v:v)	after acetone addition	
	Mg (mg/L)	pH		Mg (mg/L)	pH
1.0	5,800	1.07	1:1.5	5.1	1.22
1.0	5,500	1.52	1:2.0	2.8	0.99
1.5	6,100	0.09	1:1.5	5.8	1.30
1.5	6,600	0.47	1:2.0	3.6	1.21

Table 5. XRF analyses of the solids precipitated by adding acetone into extracts. Here, the extracts are obtained through the precipitation of dissolved magnesium in seawater using PSA and the extraction of the magnesium using H_2SO_4.

H_2SO_4 (M)	H_2SO_4: acetone (v:v)	SO_3	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
1.0	1:1.5	67.09	20.30	3.58	6.54	1.43	0.08	-
1.0	1:2	67.51	22.63	2.49	5.21	1.20	0.07	-
1.5	1:1.5	66.97	22.58	2.25	5.16	1.59	0.10	0.27
1.5	1:2	69.02	16.21	2.07	8.96	1.51	0.10	-
H_2SO_4 (M)	H_2SO_4: acetone (v:v)	SiO_2	ZnO	MnO	CuO	P_2O_5	TiO_2	
1.0	1:1.5	0.24	0.11	-	0.08	0.39	0.16	
1.0	1:2	0.19	0.11	-	-	0.41	0.18	
1.5	1:1.5	0.20	0.10	-	0.04	0.53	0.20	
1.5	1:2	1.05	0.10	0.05	-	0.66	0.27	

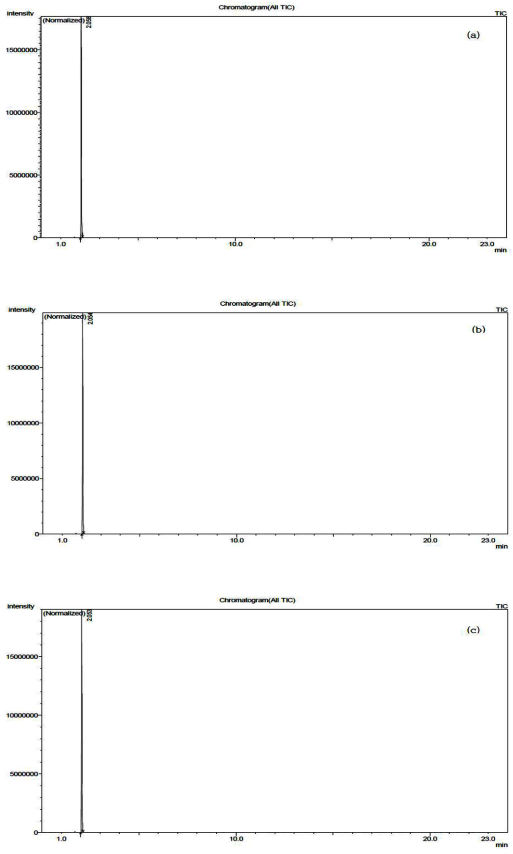

Fig. 7. GC-MS analyses of (a) acetone, (b) and (c) solutions obtained after the fractional distillation when CKD and PSA are used as precipitants, respectively.

60 ~ 70°C일 때 일부 용액(60 ~ 90 mL)이 증기화하여 분리되었다. GC-MS를 이용하여 분석한 결과, 증기화한 용액은 100% 아세톤이었다(Fig. 7). 석출공정에서 사용한 아세톤을 회수하여 재사용한다면 마그네슘 회수기술의 경제성 향상에 크게 도움이 되리라고 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 해수의 마그네슘을 회수하는 전체 과정 중, 고체로 석출하는 마지막 단계에 대한 실험을 진행하였다. 먼저 인공용액을 이용해서 석출효율에 영향을 미치는 인자와 최적조건을 밝혀내었고, 이 조건을 해수에 적용해서 해수에 용해되어있는 마그네슘을 황산마그네슘 고체로 석출하였다. pH가 높을수록, 그리고 아세톤의 비율이 높을수록 고체 황산마그네슘의 생성효율이 높아졌다. 고체 황산마그네슘이 생성된 후, 남은 용액을 분별증류해서 순도 100%의 아세톤을 분리하였다.

본 연구에서는 해수로부터 마그네슘을 회수하기 위해 1) 산업부산물인 CKD와 PSA를 이용해서 해수의 마그네슘을 수산화마그네슘 형태로 침전시키고, 2) 황산을 이용해서 마그네슘을 용출시키고, 3) 아세톤을 첨가하여 고체 황산마그네슘을 석출하였다. 해수의 마그네슘 농도가 1300 mg/L이므로, 해수 1톤으로부터 황산마그네슘($MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 기준) 12.3 kg을 회수할 수 있다. 해수의 마그네슘을 회수하는 기술 상용화에 있어서 가장 큰 어려움은 경제성이다. 본 연구에서와 같이 원료비용이 필요 없는 산업부산물을 침전제로 사용하고, 아세톤을 회수하여 재사용한다면 경제적인 마그네슘 회수가 가능하리라고 기대한다.

References

1. Haynes, W.M., Lide, D.R., 2010 : *CRC Handbook of Chemistry and Physics 91th Edition (2010-2011)*, CRC Press Inc.
2. 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.
3. 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.
4. Elsner, D., Rothon, R., 1998 : *Magnesium process*. U.S. Patent : 5,872,169.
5. 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.
6. Wulandari, W., Brooks, G.A., Rhamdhani, M.A., Monaghan, B.J., 2010 : *Magnesium: current and alternative production routes*, Chemeca: Australasian Conference on Chemical Engineering, p.347.
7. Mutaz, I.S., Wagialia, K.M., 1990 : *Production of magnesium from desalination brines*, Resources, Conservation and Recycling, 3, pp.231-239.
8. Son, D.H., Kim, D.H., Shin, K.J., 2008 : T*he method for manufacturing magnesium hydroxide having excellent dispersibility for flame retardant*, Patent : 10-2008-0109445.
9. Weast, R.C., 1979 : *Handbook of Chemistry and Physics. 60th Edition*, CRC Press Inc. p.B-95.

10. O'Neil, M.J., 2006 : *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 14th Ed,* Whitehouse Station, N.J., Merck.
11. Cho, T.Y., Kim, M.J., 2016 : *Method for producing concentrated magnesium solution from seawater using industrial by-products*, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 25(3), pp. 63-73.
12. 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.

조 태 연

- 한국해양대학교 환경공학과 공학사
- 현재 한국해양대학교 해양과학기술전문대학원 해양과학기술융합학과 석사과정

김 명 진

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

學會誌 投稿 安內

種　類	內　　容
論　說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書　評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.