

가스법에 의한 염기성 탄산마그네슘의 제조

(4. 염기성 탄산마그네슘의 생성)

이 문 득* · 이 정 자* · 나 의 염*

Preparation of Basic Magnesium Carbonate by Gas Method

(4. Formation Process of Basic Magnesium Carbonate)

*Moon-Deuk Lee · *Jung-Ja Lee · *Ik-Young Nah

Dept. of Appl. Chem., Coll. of Eng., Seoul National Univ.

Abstract

The following results have been obtained through the studies on the preparation of basic magnesium carbonate by gas method.

The basic magnesium carbonate could be identified by means of the pH measurement, chemical analysis, refractive index, X-ray diffraction and microscopic studies.

The formation of basic magnesium carbonate from $Mg(OH)_2$ suspension and CO_2 depended on the concentration of $Mg(OH)_2$ in the suspension and the flow rate of CO_2 as well as on temperature.

The basic magnesium carbonate formation with 0.24 mole/l of $Mg(OH)_2$ suspension and CO_2 flow rate of 33 ml/min. at $70-90^\circ C$ did not give $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, but gave a compound with mole ratio of CO_2/MgO of 0.75—0.84, which corresponds approximately to $(3-5) MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot (3-5) H_2O$. The refractive index was about 1.531.

When $Mg(HCO_3)_2$ solution was heated, a metastable compound was formed initially, which then transformed into $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, and this in turn gave basic magnesium carbonate by decomposition (into CO_2 and H_2O).

In order to obtain the best quality basic salt, it is therefore important to assure that $Mg(OH)_2$, neutral Mg -salt and amorphous compound do not coexists in the finished product.

서 론

염기성탄산마그네슘(‘탄마’라 약칭)은 Soda Process, 탄산암몬 Process, Gas Process 등으로 제조되며, 제품의 사용목적에 따라 결정형, 결정상태 및 구조^{1),2)}, 화학조성, 가비중(假比重) 등이 중요시 된다.^{3),4)}

Y. Tanaka⁵⁾는 Soda Process에 의한 투명성 고무 충전용 탄마에 대하여 연구하였으며, Konstant 등은⁶⁾

$MgCO_3$ 의 해리에 물이 영향함을 밝혔고 H. Murotani⁷⁾는 X-ray Diffraction Method에 의하여 탄마의 생성기구 및 부생물의 존재 여부에 대하여 보고하였다.

본 연구는 가스법에 의한 탄마의 제조로서 $Mg(HCO_3)_2$ 용액의 가열분해 및 상압, 고온에서 $Mg(OH)_2$ 현탁액에 탄산가스를 흡수시켜서 그 반응조건과 생성과정을 용액중의 Mg 함량, pH, 결정상태, 화학조성, 투명도, X-선 회절분석 등으로 검토하여 그 생성기구를 추구하였다.

*서울工大 應用化學科

실 험

1. $Mg(OH)_2$ 현탁액, CO_2 가스 및 실험장치는 전보와⁷⁾ 같으며 단지 반응조 재료로서 acryl 대신 stainless steel 을 사용하였다.

2. $Mg(HCO_3)_2$ 용액의 조제는 일정농도의 $Mg(OH)_2$ 현탁액에 탄산가스를 상압, 실온에서 흡수시켜 시료로 하였다.

3. 실험방법

1) $Mg(OH)_2$ 현탁액에 탄산가스를 상압, 고온에서 전보와 같이 반응시킨다.

2) $Mg(HCO_3)_2$ 용액의 가열분해

반응조 에일정농도의 시료액을 넣고 500 r. p. m. 의 속도로 반응액을 충분히 교반하면서 반응 온도보다 약 $5^\circ C$ 높은 수조에 넣어 실온으로 부터 반응온도까지 5 분 이내에 도달되게 한 다음⁵⁾ 소정온도에 이르면 일정 온도로 계속 유지시킨다.

반응을 진행하는 동안 일정시간마다 반응액을 분취하여 어름으로 $20^\circ C$ 로 급냉 시킨 후 pH 를 측정하고 여과한 다음 여액중의 Mg 함량을 Eriochrome Black T (E. B. T.) 를 지시약으로 사용하여 1/100 M—E. D. T. A. 로서 정량하였다.

3) 1) 과 2)에서 얻어진 최종물질은 여과하여 그 침전을 실온에서 건조, 분쇄하여 100 mesh 체를 통과한 것에 대하여 투명도 측정, pH, 및 화학분석을 하였다.

4) 0.25 Mol/liter $Mg(HCO_3)_2$ 용액을 $85^\circ C$ 에서 반응시켜 일정시간마다 반응액을 취하여 검경(430배) 및 pH 를 측정하고 여과하여 여액중 Mg 을 정량하고 침전은 3)과 같은 실험 및 X-선 회절분석을 하였다.

5) 0.24 Mol/liter $Mg(OH)_2$ 현탁액을 $80^\circ C$ 에서 CO_2 가스유속 33 ml/min. 로 반응시켜 일정시간마다 반응액을 취하여 4)와 동일한 실험을 하였다.

6) 투명도 측정 : CCl_4 ($n=1.4590$ at $25^\circ C$) nitrobenzene ($n=1.5485$ at $25^\circ C$) 을 약 1 : 3 의 체적비로 혼합하여⁸⁾ 굴절율, $n_D^{25}=1.531\sim 1.532$ 의 투명도를 검사하는 용매로 하였다. 이 용액 1ml 을 시험관에 취하여 여기에 가검물질을 잘 혼합 방치 후 관내 투명한 것은 A, 백색—황색 유탁인 것은 C, 그 중간에 속하는 것은 B 의 3 종류로 구별하였다.

7) 화학분석 ; 중량법에 의하여 CO_2 ¹⁰⁾ 및 강열감량으로 MgO 와 H_2O 를 정량하였다.

8) X-선 회절분석 ; 건조, 분쇄하여 100 mesh 체를 통과한 분말을 X-선 회절계 (Cu $K\alpha$ /Ni) 로서 회절도를

취하였으며 회절각은 2θ 가 35° 이하의 범위만 취하였다.

실험결과 및 고찰

1. $Mg(OH)_2$ 현탁액과 탄산가스와의 반응

1—1 현탁액의 농도변화에 따르는 탄산가스의 흡수

Fig. 1은 반응온도 $80^\circ C$ 에서 CO_2 가스유속 22 ml/min. 로 하고 현탁액의 농도를 0.09~0.24 Mol/liter 로 변경시켜 탄산화하여 용액중의 Mg 함량을 시간에 대해서 표시한 것이다.

Fig. 1 에 의하면 0.18 Mol/liter 이하의 농도에서는 저온반응 ($20\sim 50^\circ C$) 에서와 같이 액상은 $[Mg^{++}]_{max.}$ 과 $[Mg^{++}]_{min.}$ 의 상태를 거쳐 CO_2 가 흡수 된다.⁷⁾ 그러나 0.24 Mol/liter 에서는 이러한 현상이 나타나지 않고 일정 시간까지는 용액중의 Mg 함량은 변하지 않으며, 일정 시간에 달하면 $[Mg^{++}]$ 의 비약이 생겨서 이후 액상의 CO_2 흡수에 변화가 없다. 이때 반응액을 취하여 검경하면 고상 중에는 주상(柱狀) 결정은 볼 수 없으며 Fig. 8—B 와 같은 결정상태를 갖는다. 즉 저 농도에서는 염기성염은 형성되지만 $[Mg^{++}]_{max.}$ 의 상태에서 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 가 생성될 가능성이 많으며, 고 농도가 되면 고상은 곧 탄마로 된다는 것을 알 수 있다.

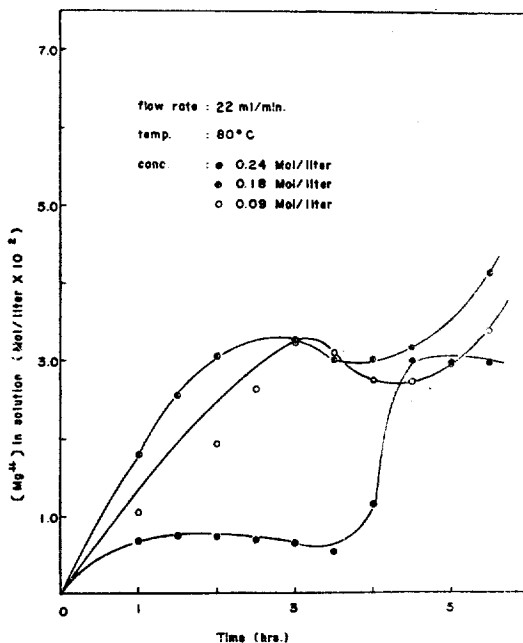


Fig. 1 Carbonation of $Mg(OH)_2$ Suspension at various Concentrations

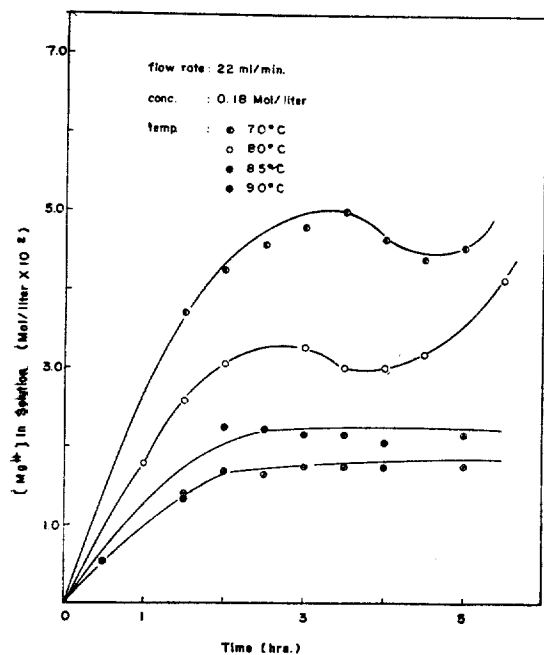


Fig. 2 Carbonation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Suspension at various Temperatures

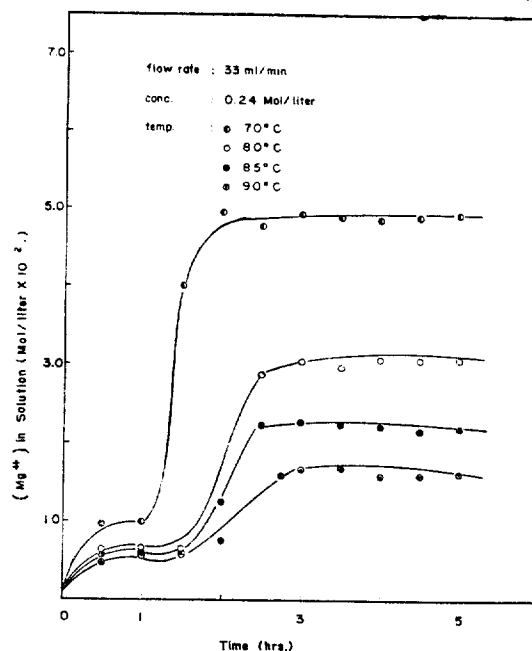


Fig. 4 Carbonation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Suspension at various Temperatures

1-2. 반응온도 및 탄산가스 유속 변화에 의한 흡수

Fig. 2 및 Fig. 3은 0.18 Mol/liter의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액에 CO_2 가스유속 22 ml/min., 33 ml/min.,의 속도로 흡수시키고 반응온도를 70—90°C의 범위에서 변화시

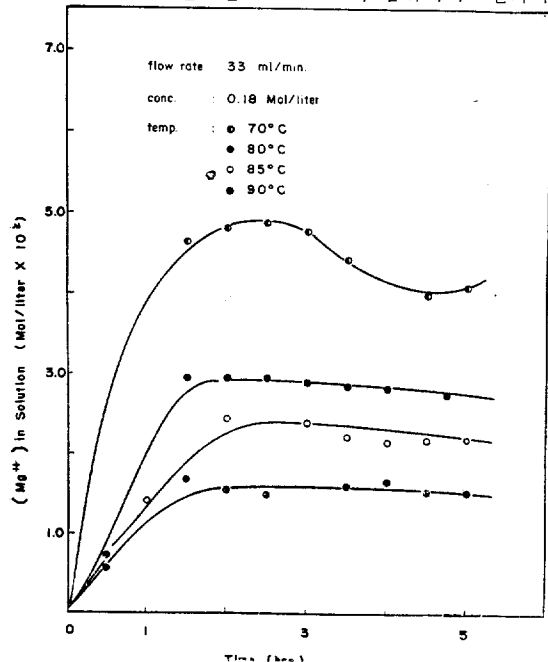


Fig. 3 Carbonation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Suspension at various Temperatures

킨 것이다.

이 반응에서는 일정농도에서 온도가 상승함에 따라 액상의 CO_2 흡수량은 감소하는것이 당연하다. 또한 CO_2 가스유속에 따라서도 CO_2 흡수량에 차이가 있어서 탄마 형성되는 정도가 상이한 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 0.24 Mol/liter의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액을 CO_2 가스유속 33 ml/min로 흡수시켜 70~90°C의 온도변화에 대한 용액중 Mg 함량을 표시한 것이다. 이 농도에서는 70~90°C와 같은 고온에서는 일정시간이 지나면 곧 탄마로 된다는 것을 알 수 있다.

즉 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액에 CO_2 가스를 흡수시키에 있어서 현탁액의 농도가 희박하고, 반응온도가 낮고, CO_2 가스유속이 빠르면 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 CO_2 를 흡수하여 용액상의 Mg 양이 증가되어 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액을 형성하기 쉽고, 현탁액의 농도가 진할수록 CO_2 가스유속이 늦을수록 반응온도가 높을수록, 즉 $[\text{OH}^-]$ 에 비하여 흡수되는 CO_2 양이 적을수록 CO_2 흡수는 우선 고상에서 일어나고 액상의 CO_2 흡수는 저하하여 다른 중간상태의 고상물질이 생기지 않고 곧 탄마로 된다는 것을 알 수 있다. 이것은 H. Murotani¹⁾가 60~80°C 반응에서 X-ray Diffraction에 의하면 저온에서는 부생물이 생성된다는 점, 또한 탄산마그네슘은 거의 존재치 않으나, 생성되어 신속히 분해되는 조건인 것 같다는 사실과 대체로 일치된다.

2. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액의 가열분해

2-1 분해온도 변화에 따르는 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 의 분해

Fig. 5 및 Fig. 6은 0.25 Mol/liter $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액을 반응온도에서 5시간 분해시키면서 반응액의 pH 및

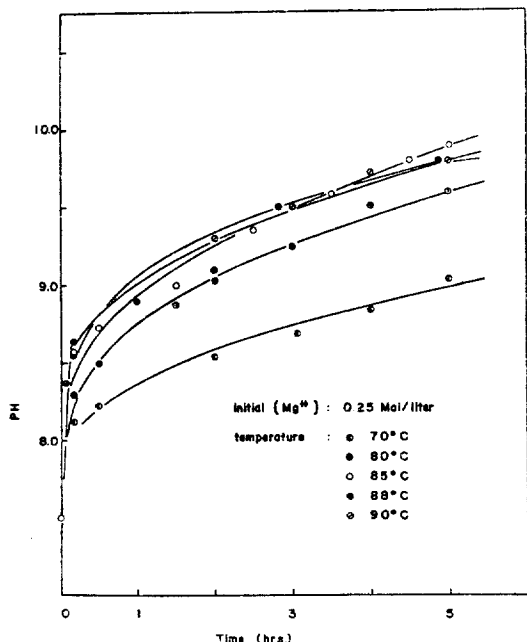


Fig. 5 pH vs. Time in heating of $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ at various Temperatures

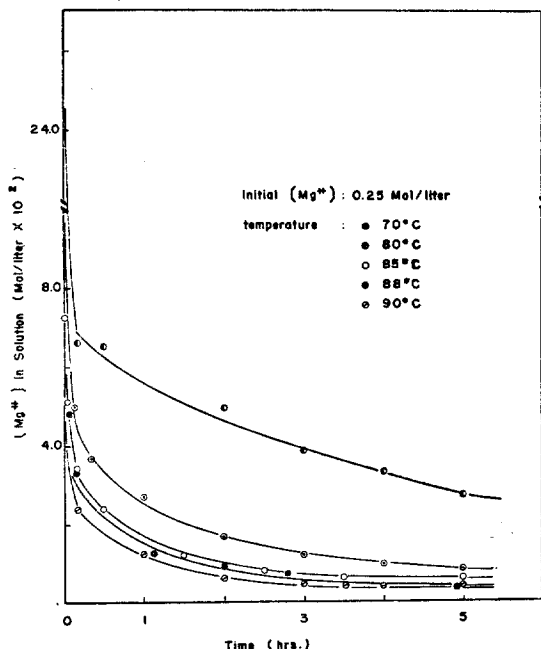


Fig. 6 $[\text{Mg}^{++}]$ soln' vs. Time in heating of $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ at various Temperatures

용액중의 Mg 함량을 시간에 대해서 나타낸 것이다.

이 경우 용액중의 Mg 함량은 반응 초기에 거의 고상으로 이전되며 pH의 급격한 변화가 일어난다. 여기에서 고상을 검경하면 주상결정이며, 이로부터 용액중 Mg 함량은 거의 감소하지 않으나 pH는 계속 증가하게 되는데 이것은 생성된 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 주상결정이 계속 변화를 일으키므로서 오는 것이라 생각된다.

이때 70°C에서는 반응이 현저히 느리고 온도가 상승함에 따라 반응은 빨라져서 85~90°C에서는 거의 일정하게 된다. 즉 85~90°C에서는 온도의 영향을 받지 않으며 분해속도가 대략 같다는 것을 알 수 있다.

2-2 0.25 Mol/liter $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액의 85°C 분해 반응

이상의 분해과정을 좀더 자세히 구명코자 반응액을 일정시간마다 분취하여 검경 및 pH를 측정하고 침전에 대해서 실온건조, 분쇄하여 MgO , CO_2 , H_2O 의 정량 및 X-선 회절분석을 하여 반응과정에서의 전체반응 및 고상반응을 검토한 것이 Table 1, Fig. 7 및 Fig. 9와 같다.

Fig.에 의하면 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액은 우선 반응 초기에 Fig. 7-A에서 보는바와 같은 무정형 물질이 생성되며, 이것은 반응이 진행됨에 따라 Fig. 7-B 및 Fig. 7-C와 같은 주상결정을 동반하게 된다. 이때 생성된 무정형물질은 대단히 불안정한 것으로 대기중에 방치하면 곧 주상결정이 된다. 이것의 구조는 명확히 알수 없으나 Murotani²⁾는 이 무정형물질이 탄다의 결정화에 직접 또는 간접으로 영향을 미친다고 하였으며, 또 변화하여 미지의 X-선 회절선을 나타내든가 또는 복잡한 상태로 된다고 하였다.

Table 1의 화학분석 결과를 보면 Fig. 7-A의 무정형 물질은 여과, 건조과정에서 주상결정이 되므로 확인되지 않고 주상결정인 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로서 나타났다. 이때의 X-선 회절도도 화학분석 결과와 마찬가지로 Fig. 9의 1~5에서 보는바와 같이 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A. S. T. M. 1-0130)이며, $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. S. T. M. 18-768), 및 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A. S. T. M. 18-769)의 회절선은 전혀 볼 수 없었다.

이상의 결과를 보면 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액을 가열하면 곧 CO_2 를 방출하면서 액상의 Mg 및 CO_2 가 고상으로 이행되어 우선 불안정한 미지구조의 무정형 물질이 생성되고 용액중 Mg의 대부분이 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로서 이전된다.

다음에 용액중의 Mg 함량은 극히 소량씩 감소하면서 주상결정은 서서히 붕괴현상을 일으키게 된다.

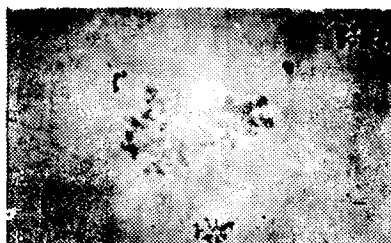
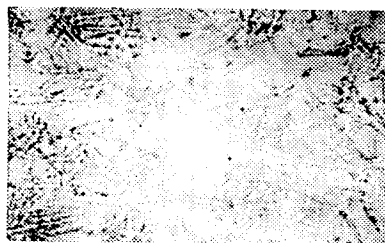
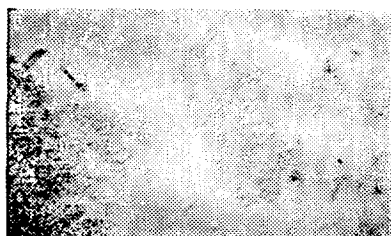
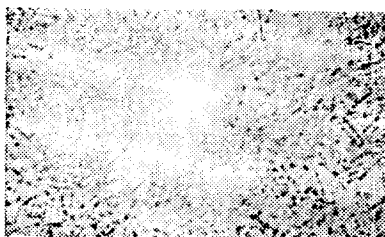
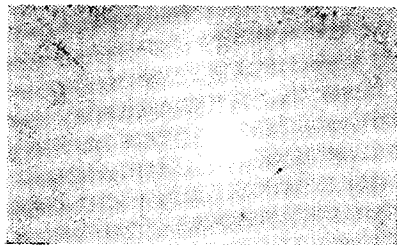
**A****E****B****F****C****G****D****H**

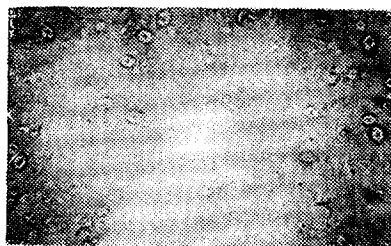
Fig. 7 Microscopic Studies on Crystals (430 X)

Table 1. Variation of Chemical Composition in heating of $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

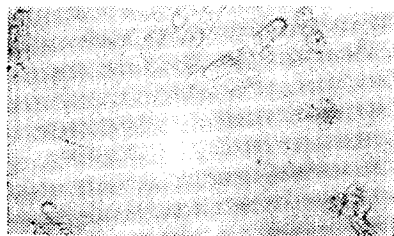
Run No.	Time (min.)	Temp (°C)	pH (20°C)	Clearness	$[\text{Mg}^{++}]_{\text{soln}}$ ($\text{M}/1 \times 10^{-2}$)	Solid				
						% (W/W)			Mol Ratio	
						MgO	CO ₂	H ₂ O	CO ₂ /MgO	MgCO ₃ : Mg(OH) ₂ : H ₂ O
0	0	50	7.50	—	25.01	—	—	—	—	—
1	1/4	67	7.87	C	16.16	28.74	33.96	37.30	1.074	1.07 : 1 : 2.69
2	1/2	74	8.08	C	10.75	28.29	30.62	41.09	0.984	0.98 : 1 : 3.28
3	1	79	8.08	C	7.63	27.65	32.13	40.22	1.056	1.06 : 1 : 3.06
4	3/2	82	8.20	C	6.19	28.39	32.82	38.79	1.051	1.05 : 1 : 2.89
5	9/4	85	8.30	C	5.12	27.89	31.92	40.19	1.040	1.04 : 1 : 3.08
6	10	"	8.57	A	3.30	41.59	37.49	20.92	0.820	4.54 : 1 : 5.19
7	30	"	8.72	A	2.39	41.79	37.93	20.28	0.825	4.72 : 1 : 5.17
8	90	"	9.01	A	1.20	42.36	37.76	19.88	0.810	4.22 : 1 : 4.39
9	150	"	9.35	A	0.85	42.07	38.38	19.55	0.829	4.97 : 1 : 5.05
10	210	"	9.57	A	0.63	42.03	37.68	20.29	0.815	4.40 : 1 : 4.80
11	270	"	9.79	A	0.50	42.40	37.64	19.96	0.807	4.18 : 1 : 4.44
12	300	"	9.88	A	0.46	42.24	39.64	18.12	0.853	5.81 : 1 : 5.49
final	—	—	10.54	A	—	43.72	38.04	18.24	0.791	3.79 : 1 : 3.44

Run No. 1-5 : $\text{MgO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 

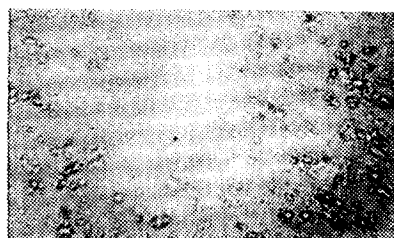
A



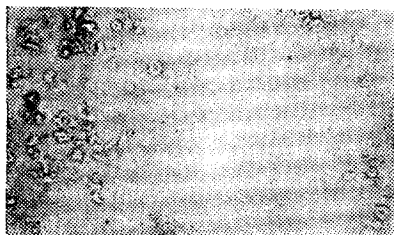
D



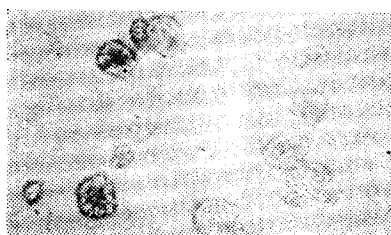
B



E



C



F

Fig. 8 Microscopic Studies on Crystals (430 X)

(Fig. 7-E, F) 이 붕괴된 주상결정의 화학분석치를 보면 붕괴 과정에서 조성은 일정치 않으나 $(4-6) \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (4-6) \text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 갖는 반면 X-선 회절선은 Fig. 9의 6~12에 나타난 바와 같이 붕괴과정이나 화학분석치와는 무관하게 모두 탄마의 회절선(A. S. T. M. 8-179)을 갖는다. 따라서 이 붕괴된 주상결정이 탄마라는 것을 알 수 있다. 다만 탄마 회절선의 최소각인 9.1° (200 면)가 초기에는 매우 약하게 나타나나 시간의 경과에 따라 9.1° (200 면)이 점차로 성장되는 듯하다. 또한 4.21° (002 면)이 4.47° (020 면)과 비교하여 초기에는 같은 상태이나 붕괴가 더욱 진행됨에

따라 4.21° (002 면)이 상대적으로 성장되어 가는 모습을 볼 수 있다. 즉 (020 면)이 감소되면서 반대로 (002 면)이 성장되는 것이 아닌가 생각된다.

이때 pH는 계속 증가하여 염기성이 커지는데 이것은 Y. Tanaka⁵⁾가 기술했듯이 결정이 붕괴되면서 급히 결정수의 감소를 가져와 수산근이 증대되어 염기성 염이 되면서 오는 현상이라고 믿어진다.

또한 반응과정에서의 투명도 측정결과를 보면 무정형물질 및 주상결정인 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 투명도 측정 용액의 굴절율과 상이하므로 혼탁하며, 붕괴가 시작되

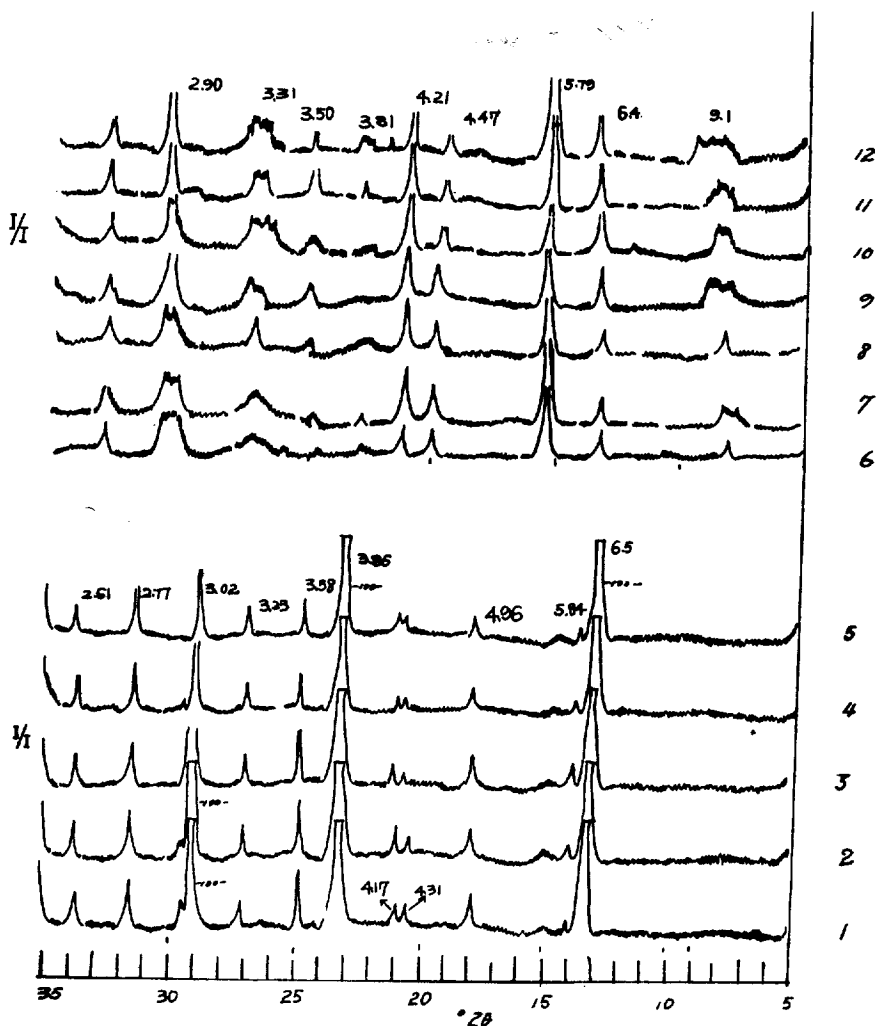


Fig. 9 X-ray diffraction patterns for the heating of $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ solution.

1: 1/4 min., 2: 1/2 min., 3: 1 min., 4: 3/2 min., 5: 9/4 min., 6: 10 min., 7: 30 min., 8: 90 min., 9: 150 min., 10: 210 min., 11: 270 min., 12: 300 min.

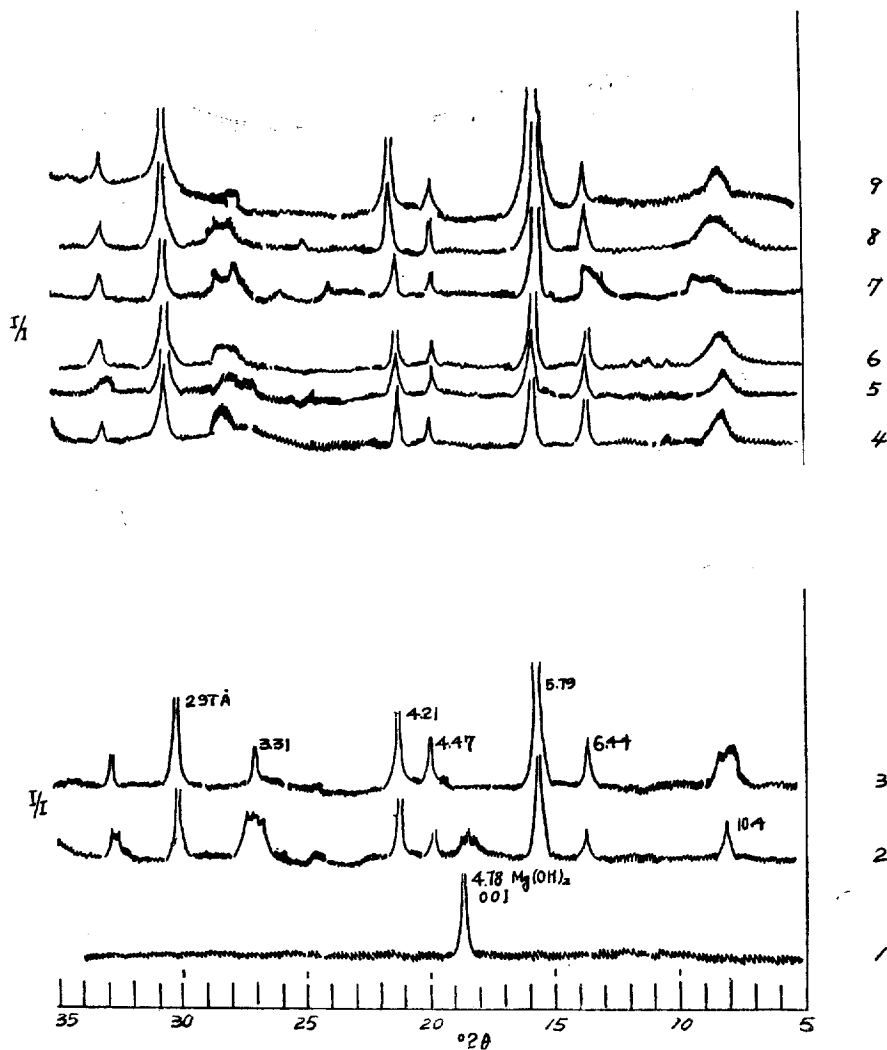


Fig. 10 X-ray diffraction patterns for the carbonation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspension

1 : 0 min., 2 : 60 min., 3 : 120 min., 4 : 150 min., 5 : 180 min., 6 : 210 min., 7 : 240 min., 8 : 270 min., 9 : 300 min.

면서 투명도가 양호하게 된다.

Fig. 7—H는 5시간 동안 반응시킨 후 여과하여 침전을 건조, 분쇄하여 100 mesh 채를 통과한 것에 대하여 현미경을 본 것으로 붕괴가 완료되어 주상의 형태는 전혀 볼 수 없으며, 투명도도 우수하다. 또한 CO_2/MgO 의 몰비가 0.79로서 Murotani^{3),4)}가 $\text{MgO} : \text{CO}_2$ 가 (5 : 4) ~ (4 : 3)의 조성물이 최경질물(最輕質物)로서 가비중(bulk of density) 및 벤줄중 가비중이

최소이며, 침강비중이 큰 성질을 갖는 값과 일치하다.

그러나 만일 반응을 30분 정도에서 끝내고 실온에 그대로 방치하면 용액중 Mg이 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 석출하여 제품중에 혼재하게 되므로 Fig. 8—E, F,와 같이 분쇄하여도 주상형태가 나타나게 되고 투명도도 불량하여 좋은 결과를 얻을 수 없으므로, 침전을 여액과 분리하든가 또는 반응을 완전히 시켜서 용액중 Mg 함량을 극최소로 해야만 양질의 것을 얻을 수 있다.

Table 2. Variation of Chemical Composition in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Suspension during the Carbonation

Run No.	Time (min.)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (20 $^{\circ}\text{C}$)	Clearness	[Mg^{++}] Soln' ($\text{M}/1 \times 10^{+2}$)	Solid				
						% (W/W)			Mol Ratio	
						MgO	CO_2	H_2O	CO_2/MgO	$\text{MgCO}_3 : \text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{H}_2\text{O}$
0	0	80	10.74	C	0.12	67.44	—	32.56	—	—
1	60	"	10.37	C	0.72	48.05	31.75	21.20	0.601	1.50 : 1 : 1.33
2	120	"	8.70	B	3.12	41.83	36.17	22.00	0.786	3.68 : 1 : 4.46
3	180	"	8.60	A	3.12	41.94	38.60	21.26	0.798	3.93 : 1 : 4.63
4	240	"	8.54	A	3.19	42.07	37.39	19.54	0.808	4.21 : 1 : 4.65
5	300	"	8.40	A	3.18	41.96	38.86	19.18	0.842	5.33 : 1 : 5.43
final	—	—	10.70	A	—	42.07	38.62	19.31	0.835	5.04 : 1 : 5.16

3. 80 $^{\circ}\text{C}$, 0.24 Mol/liter $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액과 CO_2 가스유속 33 ml/min. 에서의 반응

상기 반응의 과정을 알기 위하여 일정시간마다 반응액을 취하여 조사한 것이 Table 2 및 Fig. 8, Fig 10과 같다.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 에 CO_2 를 흡수함에 있어서 2시간에서 용액중 Mg 함량은 급히 증가하여 이후 일정하게 된다. 이때 pH는 반대로 급격히 감소하게 되며 이러한 변화점에서는 투명도는 불량하며, 일정한 pH 값을 갖는 시간에서 부터는 투명도도 우수하고 또한 CO_2/MgO 의 몰비가 0.6에서 부터 0.84로 증가 됨을 알 수 있다. 즉 반응시간에 따라 액상의 CO_2 흡수량 및 pH에는 변화

가 없으나 고상의 CO_2 흡수량에는 계속 증가 현상을 나타낸다고 볼 수 있다.

이것은 H. Murotani⁹⁾가 보고한 것과같이 고상 CO_2 흡수는 3시간에서 대체로 포화에 달하여 (3:2)조성이 되고 가비중은 최소로 되며, 이상에서는 대체로 일정하지만 극히 근소하게 증대하는 경향을 보인다는 것과 같다.

반응과정에서의 검경 결과에 의하면 Fig. 8—A는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액이며, 이로부터 탄마로 되면서 Fig. 8—B, C, D와 같이 일정한 형태를 가지며, 분쇄하여도 동일한 형태를 갖고 있으며 시간이 지남에 따라 그 크기가 근소하게 증대해지는 경향을 나타내나 큰 차이는

Table 3. Chemical Composition and pH of Finished Products

	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	pH (20 $^{\circ}\text{C}$)	Clearness	% (W/W)			Mole Ratio		
				MgO	CO_2	H_2O	CO_2/MgO	$\text{MgCO}_3 : \text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$	70	10.80	B	44.00	38.10	17.90	0.787	3.70 : 1 : 3.25	
Basic- MgCO_3	80	10.72	A	42.30	38.20	19.50	0.821	4.59 : 1 : 4.72	
Conc. : 0.18 Mole/liter	85	10.62	A	43.64	38.11	18.25	0.794	3.85 : 1 : 3.51	
Flow Rate : 22 ml/min.	90	10.60	A	44.40	37.80	17.80	0.774	3.42 : 1 : 2.94	
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$	70	10.65	B	41.70	36.70	21.60	0.801	3.96 : 1 : 4.90	
Basic- MgCO_3	80	10.70	A	43.01	38.47	18.52	0.813	4.35 : 1 : 4.12	
Conc. : 0.18 Mole/liter	85	10.62	A	43.32	36.34	20.34	0.763	4.68 : 1 : 3.41	
Flow Rate : 33 ml/min.	90	10.63	A	44.20	36.60	19.20	0.752	3.03 : 1 : 2.90	
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$	70	10.68	A	42.30	38.20	19.50	0.823	4.59 : 1 : 4.72	
Basic- MgCO_3	80	10.70	A	42.07	38.62	19.31	0.835	5.04 : 1 : 5.16	
Conc. : 0.24 Mole/liter	85	10.60	A	42.30	38.90	18.80	0.836	3.16 : 1 : 3.86	
Flow Rate : 33 ml/min.	90	10.51	A	43.00	37.96	19.04	0.803	4.06 : 1 : 3.98	
0.25 Mole/liter	70	10.46	B	38.39	38.62	22.99	0.915	10.70 : 1 : 14.60	
	80	10.91	B	42.08	35.81	22.11	0.774	3.42 : 1 : 4.16	
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow$	85	10.61	A	43.72	38.04	19.24	0.791	3.79 : 1 : 3.44	
Basic- MgCO_3	88	10.50	A	41.72	37.24	21.24	0.812	4.31 : 1 : 4.95	
	90	10.54	A	42.41	39.42	18.17	0.845	5.45 : 1 : 5.14	

인식할 수 없다.

또한 Fig. 10—2에서 보는 바와 같이 CO_2 가 흡수됨에 따라 60분에서는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 특성회절선(A. S. T. M 7—239)인 4.78 \AA (001면)은 약간 나타나 있으나 pH 및 용액중 $[\text{Mg}^{++}]$ 에 비약이 되는 120분에서 부터는 이미 이 회절선은 전혀 보이지 않고 (Fig. 10—3) 탄마의 회절선으로 된다. 이후 시간의 경과에 따라서는 회절선의 변화는 거의 인정할 수 없으나 (Fig. 10—4~9) 다만 Fig. 9—(6~12)에서와 마찬가지로 4.21 \AA (002면)이 4.47 \AA (020면)과 비교하여 상대적으로 성장되는 모습을 볼 수 있으며, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액의 분해에서 얻은 탄마와 아주 유사한 회절선을 갖는다. 즉 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 CO_2 에서 얻어진 탄마와 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액의 가열 분해 반응에 의해서 생성된 탄마는 차이가 없다는 것을 알 수 있다.

이상에서 얻은 최종물질에 대한 현탁액의 pH 및 투명도, 화학분석 결과는 표 3과 같다.

결 론

가스법에 의한 염기성탄산마그네슘(‘탄마’라 약칭) 제조에 있어서 다음의 사실이 명백해 졌다.

1. 탄마는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액과 CO_2 와의 상압, 고온 반응 및 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액의 가열분해 반응에 의해서 제조되며, pH 측정, 화학분석, 굴절율, X-선 회절분석, 현미경검사등으로서 확인할 수 있다.

2. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 CO_2 와의 양질의 탄마 생성반응은 80°C , CO_2 가스유속 22 ml/min 에서 0.24 mole/liter 이상의 농도를 필요로 한다.

3. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액 0.24 mole/liter , CO_2 가스유속 33 ml/min 에서 반응온도 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 로 하면 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 공존하지 않는 탄마가 형성되며, 여기서 생성된 염기성염은 CO_2/MgO 의 물비가 $0.75\sim 0.84$ 의 범위에 있으며 굴절율은 1.531에 가깝다.

4. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액의 가열분해 반응은 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 의 온도에서 온도상승에 따라 반응은 촉진되고 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 에서는 큰 차이가 없다.

5. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 용액을 가열분해하면 초기에 불안정

한 무정형물질이 생성되고 이것이 주상결정인 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 완성시킨 후 H_2O 와 CO_2 를 잃어서 탄마노되며, 탄마의 전환과정에서의 화학조성은 일정치 않아 $\text{MgCO}_3 : \text{Mg}(\text{OH})_2 : \text{H}_2\text{O}$ 의 물비가 대체로 (4—6) : 1 : (4—6)의 범위에 있으나, 이들의 굴절율은 모두 1.531에 가깝고, 동일한 X-선 회절선을 나타낸다.

본 연구는 1971년도 문교부 학술연구조성비로 수행되었으며, 관계당국에 사의를 표하며, 서울공대 응용화학과 대학원 임대익군과 이화여자대학교 화학과 장혜숙양에게 심심한 사의를 표하는 바이다.

References

1. Hiroshi Murotani, Tadatosh Goto and Kooji Sasamoto; Kogyo Kagaku Zasshi; 69, 3, 370-374 (1966).
2. Tadatosh Goto, Hiroshi Murotani and Koogi Sasamoto; *Ibid.*, 68, 7, 1172-1175 (1965).
3. Hiroshi Murotani; *Ibid.*, 53, 2, 45-47 (1950).
4. *Ibid.*, 52, 7, 284-286 (1949).
5. Y. Tanaka; *J. Soc. Rubber Ind.*, Japan, 15, 1-42 (1942).
6. Z. A. Konstant and A. Vaivads; Latvijas PSRS inarnu Akad, Vestis, Kim, Ser, 2, 171-181 (1962).
7. M. D. Lee and J. J. Lee; *J. KICChE*. Vol. 9, No. 2, Jun. (1971).
8. Emile Monnin Chamot and Clyde Walter Mason; Handbook of Chemical Microscopy, p. 332, Wiley (1953).
9. Handbook of Chemistry and Physics, College Edition 45th ed. (1964-1965)
10. F. P. Treadwell; Analytical Chemistry, Vol. II, Quantitative analysis, p. 345, John Wiley and Sons (1935).
11. Yugi Hagino and Shiro Takahashi; *Soc. Rubber Ind.*, Japan, 28, 466-479 (1955).