

가스법에 의한 염기성 탄산마그네슘 제조에 관한 연구

2. 수산화마그네슘 제조에 관하여

이 문 특*

Preparation of Basic Magnesium Carbonate by Gas Method

II. Preparation of Magnesium Hydroxide

Moon Deuk Lee

Dept. of Applied Chemistry, College of Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

Experimental works on the production of magnesium hydroxide with fast sedimentation velocity and low calcium content have been conducted using saline water and dolomite. Best result was shown to be obtained by using 3% dolime water and 1.2 times of theoretical amount for saline water. The coagulation constant of 0.42% magnesium hydroxide in 2.27% NaCl solution was found to be $-1.1 \sim 1.5 \times 10^3$.

The calcium content of $Mg(OH)_2$ and its sedimentation velocity was found to be inversely related, and addition of chlorides to $Mg(OH)_2$ solution increased flocculation in the order,



while addition of hydroxides had deflocculation effect in the order



This shows that chlorides and hydroxides have opposite effect on the sedimentation velocity of $Mg(OH)_2$, and thus $Mg(OH)_2$ in basic solution may be concluded to be in an unstable colloidal state of $Mg(OH)_2/OH$

Coagulation rate of magnesium hydroxide in 2.27% NaCl solution was found to increase with the period of agitation, and increase in calcium content was observed with the sedimentation velocity, while in the solution which do not contain NaCl the converse was true.

서 론

해수에다 직접 돌라임젖을 반응시키던 수산화마그네슘이 분리된다. 그런데 해수 중에는 소량의 탄산염, 중탄산염, 황산염이 녹아 있으므로 해수와 돌라임젖이 반응할 때 탄산칼슘 및 황산칼슘이 생성되어 이것이 수산화마그네슘의 순도를 현저히 저하시킨다.

해수의 탈탄산법에 관하여는 많은 연구가 있다.¹⁻⁵⁾

Nakatomi⁶⁾ 씨는 해수에다 90%의 수산화칼슘을 첨가함으로써 황산칼슘의 공침을 막을 수 있다고 하였고 저자들은 돌라임젖과 반응하는 고층의 농도가 진할수록 칼슘 치환이 잘 됨을 지적하였다.

저자는 해수와 백운석을 원료로하여 공업적으로 칼슘 함량이 적고 또 그 침강속도가 빠른 수산화마그네슘의 제법에 관해 추구한 바 소성물의 수화온도, 돌라임젖의 농도, 치환반응 온도와 교반시간, 돌라임젖과 반응

*서울대학교 工科大学 應用化學科

하는 해수의 양이 수산화마그네슘의 칼슘 함량 및 침강 속도에 영향하며 특히 칼슘 함량과 침강속도는 상관 관계가 있음을 확인하였으므로 이에 보고하는 바이다.

시료 및 실험 방법

1. 백운석의 조성

표 1과 같은 화학 성분을 가진 경기도 파주산 백운석을 3~4 cm³ 크기로 깨트려 950~1100°C의 전기로 안에서 6시간 가열한 후 이것을 5 mesh 정도의 크기로 만들어 기밀한 병에 넣고 이것을 염화칼슘이 들어 있는 데시케이터에 넣어 보관하였다.

TABLE 1. Chemical Composition of Dolomite (%)

H ₂ O	9g. loss	SiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O ₃	Total
0.02	47.16	0.36	0.27	23.77	0.27	99.33

2. 돌라임젓의 조제

소성물 100 g을 탄산이 포함되지 않은 증류수 500 ml에 교반하면서(180 r. p. m) 일정 온도 20, 30, 40, 60 및 80±2°C를 유지하게끔 소성물을 조금씩 넣어 1시간 반응시킨 다음 100 mesh의 체에 걸러서 일정한 부피 1000 ml 되게하여 기밀한 병에 넣어 표 2와 같이 원액을 만들어 사용하였다.

TABLE 2. Stock Solution of DolimeTM Water

Stock solution No.	Hydration temp. °C	Ca(OH) ₂ g/100 ml	Mg(OH) ₂ g/100 ml	Weight of Total Hydroxide g/100 ml
I	20±2	6.4735	5.8970	12.3705
II	30±2	5.7710	5.4023	11.1733
III	40±2	6.0294	5.4677	11.4971
IV	60±2	5.6998	5.1479	10.8477
V	80±2	5.3589	4.8166	10.1755

3. 염화마그네슘 용액의 조제

탈탄산 및 탈황산한 해수의 대용으로 화학용 염화마그네슘과 염화나트륨의 혼합 용액(MgCl₂ 0.422 g+NaCl 2.27 g/100 ml)을 만들어 사용하였다.

4. 해 수

본 실험에 사용한 해수는 인천시 소래에서 2월에 채취한 것이며 그 주된 화학 성분은 표 3과 같다.

TABLE 3. Chemical Composition of Saline Water (%)

Specific gravity	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	NaCl
1.022	0.3	0.015	0.11	2.27

5. 돌라임젓 중의 수산화칼슘 및 마그네슘의 정량

시료 10 ml를 비이커에 분취하여(이때 돌라임젓의 농도가 커서 피펫으로 취했을 때 피펫 안벽에 붙어 있는 시료는 증류수로 씻어 원액에 합하였다.) 진한 염산 3 ml를 넣어 용해시킨 후 1000 ml로 희석하고 그중 25 ml를 분취하여 Eriochrome Back. T(B.T) 및 Dotite. N.N(N.N)을 지시약으로 사용해서 $\frac{M}{100}$ E. D. T. A 용액으로 적정했다.⁸⁾ 그 결과는 표 2와 같다.

6. 수산화마그네슘의 침강 비용 및 속도의 측정

시료 중의 칼슘 1 g당량과 치환될 마그네슘 1.2 g당량 배의 염화 마그네슘용액 100 ml에다 시료 일정량을 넣은 후 반응 온도 19±0.5°C에서 180 r. p. m의 일정한 교반 속도로 5분간 반응시킨 후 같은 온도를 유지한 항온조 내에 침적한 50 ml 부엿(φ 1.0 cm × L 50 cm)에 넣어 방치하여 수산화마그네슘 침전의 경제면이 침강되는 비용 및 속도를 측정한다. 즉 시간에 대한 경제면의 높이를 매 10분마다 읽었고, 그중 비교적 일정한 침강 속도를 유지하는 20~60분간의 측정치를 평균하여 나타냈다.

7. 수산화마그네슘 중의 칼슘 함량 정량

위의 실험 6에서 사용하고 남은 액을 걸러서 증류수로 5회 씻은 후 염산으로 녹인 후 E. D. T. A법으로 정량하였다.

실험 결과 및 검토

1. 돌라임젓의 농도와 수산화마그네슘의 침강 속도, 침강 비용 및 칼슘 함량과의 관계

그림 1은 원액 I, II, III, IV, 및 V의 각각 10, 7, 5, 3, 1 및 0.3% 농도의 돌라임젓을 만들어 일정량의 염화마그네슘과 반응시켜 그 침강 속도를 시간에 대해서 조사한 것이고 표 4는 원액의 수화 조건과 그 농도 변화

에 따르는 평균 침강 속도와 수산화마그네슘 중의 칼슘 함량을 비교한 것이다. 그림 2는 원액 II에 대한 농도 변화에 따른 침강 비율을 시간에 대해 나타낸 것이다.

그림 1에서 보는 바와 같이 수화 온도 및 돌라임젓의 농도가 낮을 수록 침강 속도가 빠르다. 즉 높은 온도에

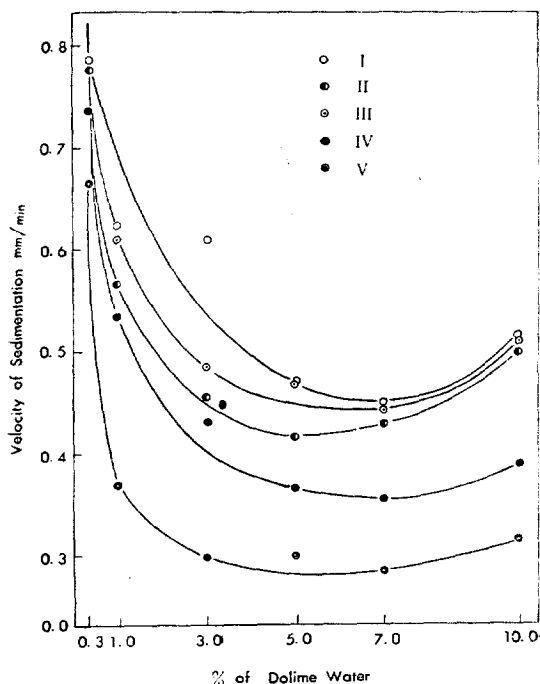


Fig. 1. Effect of Conce. of Dolime Water on the Velocity of Sedimentation of $Mg(OH)_2$

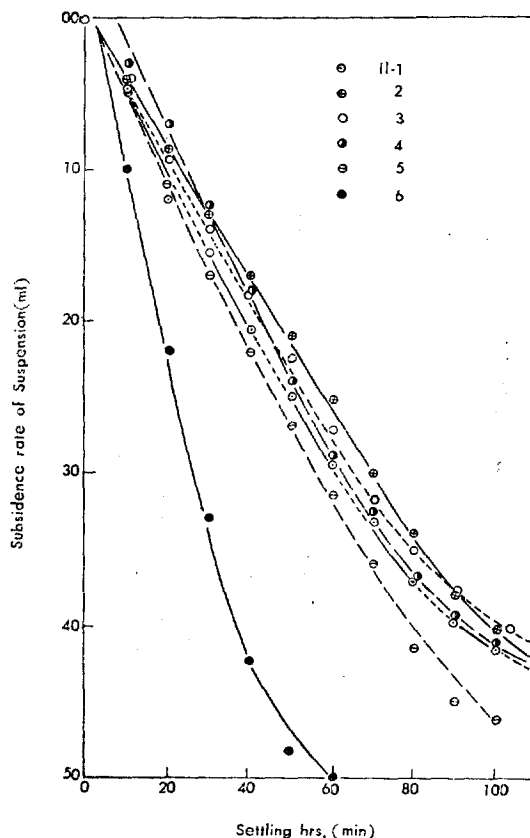


Fig. 2. Effect of Conce. of Dolime Water on the Subsidence Rate of Suspension

서 수화한 것일 수록 Causticizing가 증가될 것이니⁹⁻¹⁰⁾ 침강속도가 느릴 것이고 반응 물질의 농도가 감소할 수록

TABLE 4. Effect of Concentration of Dolime water on the Velocity of Sedimentation and Amount of Calcium in Magnesium Hydroxide.

Sample No.	Stock sol. Conc. of Dolime (%)	No.	I		II		III		IV		V		Conc. of Mg(OH) ₂
			mm/min	% of CaO/MgO	mm/min	% of CaO/MgO	mm/min	% of CaO/MgO	mm/min	% of CaO/MgO	mm/min	% of CaO/MgO	%
1.	10.0		0.5188		0.5061		0.5152		0.3882		0.3156		0.435
2.	7.0		0.4528	1.95	0.4220	2.15	0.4436	2.61	0.3556	2.02	0.2870	1.85	0.437
3.	5.0		0.4720		0.4180	2.58	0.4710		0.3682		0.3033		0.426 ^a
4.	3.0		0.6105	1.21	0.4580	2.03	0.4870	2.63	0.4297	1.97	0.3030	1.67	0.395
5.	1.0		0.6241		0.5670	2.42	0.6090		0.5358		0.3720		0.300
6.	0.3		0.7867	2.75	1.0108	3.20	0.7746	2.39	0.7394	2.45	0.6665	2.06	0.173

입자는 커지므로 따라서 침강 속도가 빠를 것이다. 단 10% 용액은 7%보다 약간 빠른 경향을 나타내고 있다. 이것은 현탁액의 농도가 증대함에 따라 입자군의 응집성에 의해 상호 작용하는 힘이 근접한 입자군을 취합하기에 충분한 크기를 갖게 되어 명확한 경계면을 형성하여 침강하게 됨에 기인한다고 보아야 할 것이다.

표 4를 총괄적으로 보면 칼슘 함량이 적은 것은 돌라 입자의 농도 3%정도가 양호하였음을 보여 준다. 즉 동일한 현탁질이라도 그 생성 공정 또는 전처리 공정 여하에 따라 각각 그 침강 특성이 현저하게 상이함을 알 수 있다¹⁰⁾.

2. 수산화마그네슘의 응집 항수

그림 2에 나타난 수산화마그네슘의 침강비용 측정치로 다음 식¹¹⁾에 의해 시간에 대한 응집 항수를 계산한 것이 표 5이다.

TABLE 5. Coagulation Constant, K_w of $Mg(OH)_2$ for the Dolomite Water (II-3)

t_i (min)	$w \times 10^3$ (g/ml)	$\frac{1}{W - W_\infty}$	$\frac{1}{W_i - W_\infty}$	Coagulation Constant $K_w \times 10^2$
10	4.59	- 10.2	9.95	-2.5
20	5.125	- 10.25	"	-1.5
30	5.71	- 10.31	"	-1.2
40	6.325	- 10.39	"	-1.1
50	7.2	- 10.49	"	-1.08
60	8.45	- 10.62	"	-1.12
70	1.005	- 10.79	"	-1.2
80	1.17	- 11.0	"	-1.31
90	1.36	- 11.24	"	-1.44
100	1.58	- 11.51	"	-1.56

Let. $t_i=0$, $W_i=2.10^2 \times 10^{-3}$, $W_\infty = 1.026 \times 10^{-1}$

$$\frac{1}{W - W_\infty} - \frac{1}{W_i - W_\infty} = K_w(t - t_i)$$

표에서 수산화마그네슘의 현탁액은 그 자체가 응집성을 가지므로 그 침강 특성이 시간 경과와 더불어 변화하고 있으나 계면 침강 영역에서는 일정한 값을 가짐을 알 수 있다.

3. 해수의 량 변화에 따르는 수산화마그네슘 중의 칼슘 함량

II-3의 시료 중에 함유된 칼슘이 해수 중에 함유된

총 마그네슘에 의해 치환되는데 필요한 해수를 이론상의 필요량으로 정하고 이것의 1.1, 1.2, 1.3, 1.4배 되는 해수를 써서 제조한 수산화마그네슘 중의 칼슘 함량을 정량한 결과는 그림 3과 같다.

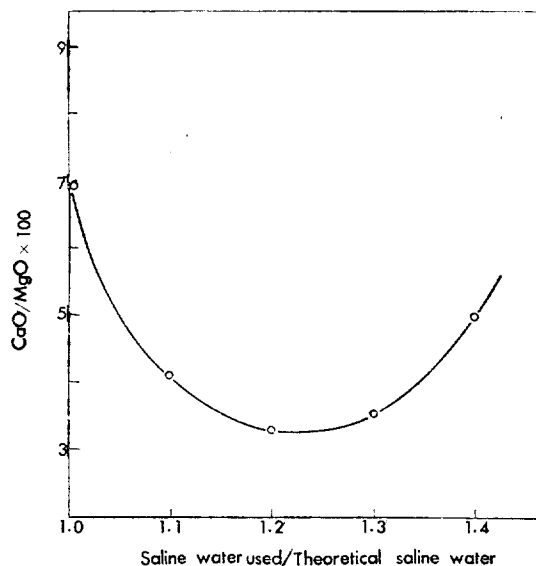


Fig. 3. CaO/MgO in $Mg(OH)_2$ vs the Different Volume of Saline Water.

그림에서 이론량의 1.2배 되는 해수를 사용하였을 때 칼슘 함유량이 가장 적고 이보다 과부족하면 이에 비례하여 칼슘 함량은 점차 증가한다. 즉 해수가 부족한 상태에서는 미치환된 수산화칼슘이 공침될 우려가 있고 또 필요 이상의 해수를 사용하면 원 해수 중의 칼슘염도 수산화마그네슘에 흡착되어 공침할 것이 기대된다. 실제 실험실 또는 공장에서 칼슘 함량이 약 12%초 과하면 수산화마그네슘의 침강이 거의 안된다.

4. 염화마그네슘의 당량 변화에 따르는 수산화마그네슘의 침강 속도 및 칼슘 함량

II-3 시료 중에 함유된 수산화칼슘과 치환될 염화마그네슘의 당량비를 변화하여 상호 반응시킨 후 침강 속도 및 칼슘 함량을 조사한 것을 그림 4에 나타냈다.

즉 염화마그네슘 1.2g 당량까지는 칼슘 함량은 점차 적어지는데 반해 침강 속도는 증가한다. 염화마그네슘이 1.2g당량보다 부족하면 칼슘은 미치환된 수산화칼슘 상태로 또 이보다 많으면 염화칼슘 상태로 수산화마그네슘에 공침 또는 흡착되어 존재할 것이다.

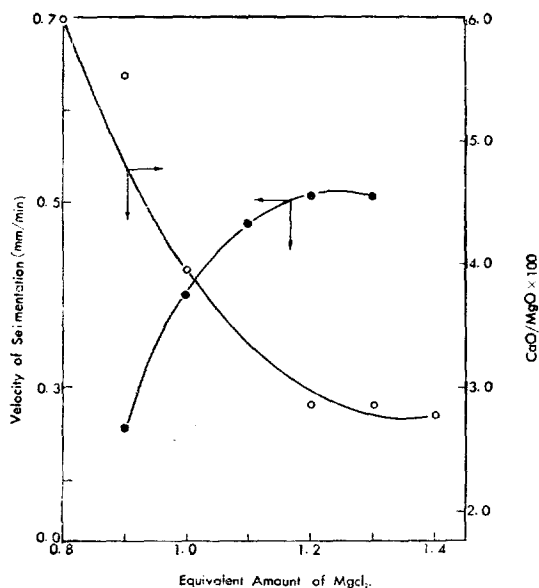


Fig. 4. Effect of the Different Equivalent Amount of $MgCl_2$ for Dolime Water on the Velocity of Sedimentation and Calcium Content

5. 염화물 및 수산화물을 첨가에 의한 수산화마그네슘의 침강 속도

염화마그네슘 용액(0.422 g/100 ml, NaCl None) 100 ml 에다 II-3의 시료를 넣은 후 곧 염화물로서 NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ 와 수산화물로서 $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, NaOH, NH_4OH 의 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0% 농도 되게 위의 반응액에 첨가하여 5분간 교반하여 그 침강 속도를 첨가제의 농도에 대해 도식한 것이 그림 5이다.

염화물의 첨가에 있어서는 $CaCl_2 > NaCl > MgCl_2$ 순서로 침강 효과가 크고 수산화물로서는 $Ca(OH)_2 > NaOH > Mg(OH)_2 > NH_4OH$ 순서로 점차 침강 속도가 느려지는 경향이 있다. 즉 수산화마그네슘은 염기성 용액에서 $Mg(OH)_2 \cdot OH^-$ 상태로 존재할 것으로 믿어지므로 상기한 염화물들은 전해질로서 수산화마그네슘의 표면에 양이온이 2차 흡착물로서 흡착되어 응집을 일으켜 침강이 촉진될 것이며, 반대로 수산화물의 첨가는 더욱 수산화마그네슘을 음으로 하전시켜 입자 상호간의 분산을 일으켜 응집이 방해될 것이 기대되며 따라서 침강 속도가 감소함을 볼 수 있다^{12),13)}

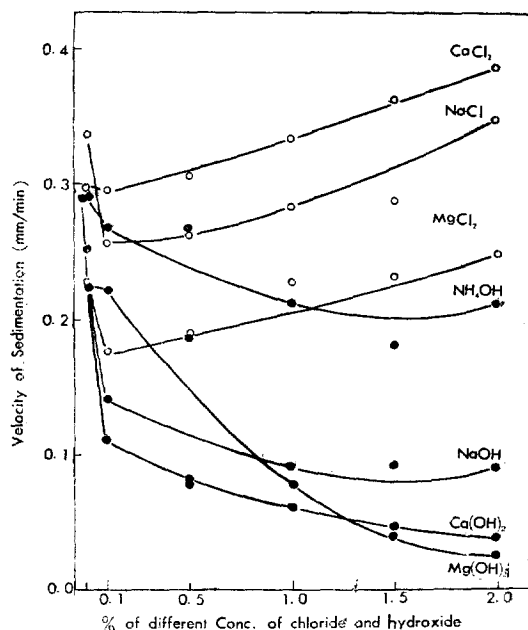


Fig. 5. Effect of Excess of Chloride and Hydroxide for $Mg(OH)_2$ on Settling Rate

6. 교반 시간 변화에 따른 침강 속도와 칼슘 함량

염화마그네슘 용액 또는 NaCl을 포함하지 않은 염화마그네슘 100 ml에다 II-3의 시료를 180 r. p. m의 일정한 교반 속도로 5, 15, 30, 45, 60 및 80분씩으로 교반 시간을 변화시켜 반응시킨 다음 교반 시간에 따르는 수산화마그네슘의 칼슘 함량 및 침강 속도를 교반 시간에 대해 도식한 것이 그림 6이다.

그림 6-1에서 보면 기계적 교반 효과에 의해 응집이 촉진되며 이때 용액 중에 유리된 칼슘이 흡착되어 침강 속도는 빨라지고 반면 칼슘 함량은 증가하고 있다.

그림 6-2가 6-1과 상이한 조건은 2.27% 염화나트륨의 유무 뿐인데 교반 시간이 길수록 이에 비례하여 침강 속도는 느려지고 칼슘량이 감소하고 있다. 이 효과로 미루어 보면 염화나트륨은 수산화마그네슘의 응집을 촉진하는 효과가 있다고 볼 수 있다.

7. 반응 온도 변화에 따르는 침강 속도 및 칼슘 함량

염화마그네슘 용액 일정량에다 II-3의 시료를 첨가하여 반응 온도 18, 25, 30 및 45°C를 유지하면서 반응시켜 그 침강 속도와 칼슘을 측정하였고 또 해수 2l에다 위와 동일한 플라임질을 반응시켜 온도 11, 14, 18°C에서 반응시킨 결과는 표 6과 같다.

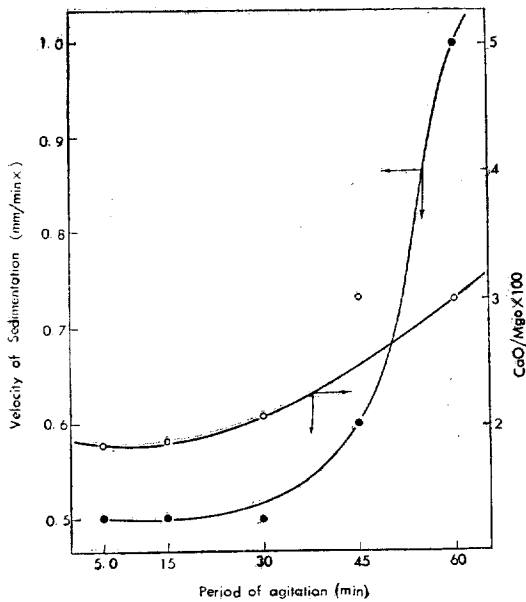


Fig. 6-1. Period of Agitation Influencing the Velocity of Sedimentation and Amount of CaO in $Mg(OH)_2$ with NaCl

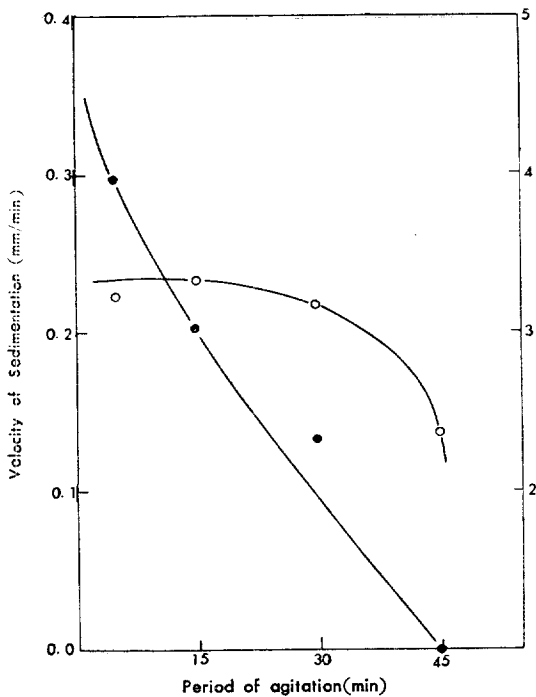


Fig. 6-2. Period of Agitation Influencing the Velocity of Sedimentation and Amount of CaO in $Mg(OH)_2$

TABLE 6. CaO/MgO in $Mg(OH)_2$ vs Reaction Temperature Dolime Water + $MgCl_2$ (1)
Sea Water (2)

Reaction Temp. °C	11	14	18	25	35	45
Velocity of Sedimentation (1) mm/min	—	—	0.489	0.486	0.379	0.380
(1) % of CaO/MgO	—	—	2.76	2.76	2.76	2.82
(2)	7.4	4.5	3.9	—	—	—

해수 반응에서는 온도 상승에 비례하여 칼슘 함량은 점차 감소하였고, 염화마그네슘 용액 반응에서는 18~45°C 간에서 반응 온도 변화에 의한 칼슘 함량은 대략 일정하였고 침강 속도만은 25°C를 전후하여 약간 상이했다.

8. 수산화마그네슘의 분석치

소성물 일정량을 돌라임젓 조제법에 따라 $30 \pm 2^\circ C$ 를 유지하면서 수화시킨 후 100 mesh의 체를 통과하지 못하고 남은 것을 잔사라 하였다. 5%의 돌라임젓을 만들어 여기에 칼슘과 치환될 염화마그네슘 용액을 1.2 g 당량배 되게 첨가하여 $19 \pm 0.5^\circ C$ 에서 5분간 반응시켜 침전물을 매번 25 ml의 물로 5번 씻어 세척 회수에 따라 제거된 염화물을 Mohr 색법으로 적정하였고 그 결과치를 표 7, 8, 9에 기록하였다.

TABLE 7. Chemical Composition of Dolime Water (II) and residue (%)

	9g. Iso	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
Dolime Water (%)	27.33	0.05	0.05	39.05	32.94	99.42
Residue (%)	18.69	6.51	1.84	37.24	34.55	98.83

TABLE 8. Chemical Composition of Magnesium Hydroxide (%)

SiO ₂	R ₂ O ₃	CaCO ₃	Mg(OH) ₂	Total
0.03	0.05	2.35	98.18	100.61

TABLE 9. Washing Round and Chloride Removed

Washing round	Chloride removed g/100 ml
Filtrate	1.4655
1.	0.0914
2.	0.0094
3.	0.0019
4.	1 drop $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Red Brown}$
5.	no ppt.

결 과

1. 플라임젯 제조시의 수화 온도가 높을 수록 또 그 농도가 높을 수록 침강 속도가 느린 경향이 있고 칼슘 함량은 플라임젯의 농도 3%에서 일반적으로 최저치였다.
2. 2.27%의 염화나트륨 용액에서 제조된 0.42%의 수산화마그네슘 현탁액의 계면 침강 영역에서 응집 함수

-1.1~1.5 $\times 10^{-2}$ 를 얻었다.

3. 플라임젯에 대한 해수는 이론양의 1.2배 사용하였을 때 침전물 중의 칼슘 함량이 최저였다.

4. 수산화마그네슘의 칼슘 함량과 그 침강 속도는 상호 상반 관계가 있다. 즉 칼슘 함량이 많을 수록 침강 속도는 점차 느렸다.

5. 수산화마그네슘 현탁액에 대한 염화물 또는 수산화물 첨가에 있어 염화물은 $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2$ 순서로 응집을 촉진하는 대신 수산화물은 $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{NH}_4\text{OH}$ 순서로 분산시키는 효과가 있다. 고로 수산화마그네슘은 염기성 용액에서 음으로 하전된 $\text{Mg}(\text{OH})_{21}|\text{OH}^-$ 상태로 존재하는 불안정한 콜로이드 물질이라고 추정된다.

6. 기계적 교반은 수산화마그네슘의 응집을 촉진하는 효과가 있으나 일정 시간 경과하면 그 응집력으로 인하여 칼슘 흡착이 증가하며 응집제가 존재하지 않는 경우는 교반은 침강 속도를 느리게 한다.

7. 반응 온도는 18°C 부근 까지는 온도 상승에 따라 침전 중의 칼슘 함량이 적다.