

## 가스법에 의한 염기성 탄산마그네슘 제조에 관한 연구

### 3. 수산화 마그네슘 현탁액에 의한 탄산가스의 흡수

李文得\* · 李正子\*

## Preparation of Basic Magnesium Carbonate by Gas Method

### 3. Absorption of CO<sub>2</sub> in Magnesium Hydroxide Suspension

\*Moon Deuk Lee. \*Jung Ja Lee

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

### Abstract

Solutions of magnesium bicarbonate have been prepared by leaching magnesium hydroxide and carbonate trihydrate and calcined dolomite suspensions with carbon dioxide at about one atmosphere.

The metastable solutions of magnesium bicarbonate can not be formed from the carbonate but can be only from the existence of the hydroxide suspensions. At the experiment, to form metastable solution is needed the [OH<sup>-</sup>] is 0.1 Mol/liter at flow rate of CO<sub>2</sub> about 33 ml/min. and 20—50°C.

Absorption mechanism in this system may be represented by the following; the hydroxide ion reacts with dissolved carbon dioxide to give bicarbonate ion. Then metastable solution breaks down by the precipitation of pillar crystalline magnesium carbonate trihydrate by the reaction between bicarbonate and hydroxyl ions at the solid-liquid interface.

As the absorption proceeds, the carbonate is converted to bicarbonate.

### 서 론

Mg(OH)<sub>2</sub> 현탁액에 CO<sub>2</sub>를 작용시켜 Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액이 생성되는 반응은 액-고상에 의한 기체의 흡수 반응으로서 액-고상 및 기-액상 사이의 확산과 화학 반응에 의해서 크게 영향을 받는 불균일반응이다. 그러므로 물질이 고체로부터 액체로의 이동 및 기체로부터 액체로의 이동을 고려해야 한다.

Haslam, Davis 씨 등은<sup>1-3)</sup> 주로 물리적인 흡수에 대하여 연구하였고, Yada 씨는<sup>4)</sup> KOH에 의한 CO<sub>2</sub>의 흡수를 연구하였다. Y. Horiguchi, T. Atoda 씨는<sup>5-10)</sup> 마그네슘 현탁액에 의한 CO<sub>2</sub> 흡수의 정성적인면

은 연구 하였으나 그 흡수기구에 대해서는 논하지 않았다.

저자는 이 점에 특히 유의하여 Mg(OH)<sub>2</sub> 현탁액을 충분히 교반하므로써 확산에 의한 반응을 무시하고 화학반응에 의한 CO<sub>2</sub> 흡수만을 생각하여 상압에서 Mg(OH)<sub>2</sub>현탁액의 농도, 반응온도, CO<sub>2</sub> 유속을 변화시켜 고체 및 용액중의 Mg과 CO<sub>2</sub>를 정량하였고, 또한 시간에 따른 현탁액의 pH를 측정하여 흡수기구를 추구하고자 하였다.

### 실 험

#### I. Mg(OH)<sub>2</sub> 현탁액의 조제

MgCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(G. R.) 용액에 NaOH 용액을 가하여 실온에서 침전시켜 경사법으로 세척하고 E. D. T. A. 로

\*서울工大 應用化學科

Mg를 정량하여 일정농도로 조제하였다.

## 2. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 의 결정 및 현탁액의 조제

0.1 Mol/liter의  $Mg(HCO_3)_2$  용액을 상온에서 방치하여 석출된 주상결정(pillar-crystal)<sup>11)</sup>을 검경하고 실온에서 자연건조한 다음  $CO_2$  량, 강열감량 및 Mg를 정량하여  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 임을 확인한 후 100mesh 이하의 균일한 입자를 사용하여 일정농도의 현탁액을 조제하였다.

## 3. 돌라임젯의 조제

3—4cm<sup>3</sup>의 크기인 백운석( $MgO$ ; 23.77%,  $CaO$ ; 27.75%, Ig Loss; 47.16%,  $SiO_2$ ; 0.36%,  $R_2O_3$ ; 0.27%,  $H_2O$ ; 0.02%)을 전기로에서 950~1100°C로 6시간 소성하여 5mesh 이하의 균일한 입자로 만든 후 20°C, 40°C, 80°C에서 수화하여 현탁액을 만들어 E. D. T. A.로서 Mg 및 Ca를 정량하여 일정농도로 하였다.

## 4. $CO_2$ 가스

$CO_2$ 는 실린다 (99%)에 든 것을 유속조절기를 거쳐 일정한 유속으로 반응조내 하부로부터 주입하였다.

## 5. 실험 장치

반응조는 Fig. 1과 같이 Acryl로된 약 1.5l의 용량을 갖는 실린다형으로 Fig. 2와 같은 교반기를 설치하

였고  $CO_2$  주입관 및 시료 채취구, 온도계를 설치하고 반응온도를 일정히 하기 위하여  $\pm 0.01^\circ C$ 의 정밀도를 갖는 항온조(Mitamura Riken Kogyo Inc. Type 13—85 A)내에 설치하였다.

## 6. 실험 방법

1) 매 실험마다 반응조에 일정농도의 시료액을 넣고 500r. p. m.의 속도로 반응액을 교반하여 일정온도에 도달하면 일정유속의  $CO_2$ 를 주입시켜, 일정시간마다 반응액을 취하여 여과한 후, 용액중의 Mg함량을 Eriochrome Black T(B. T.)를 지시약으로 사용하여 1/100M E. D. T. A.로서 정량하였다.

2) 0.1 Mol/liter의  $Mg(OH)_2$  및  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  현탁액에 대해서는 반응온도,  $20 \pm 0.01^\circ C$ ,  $CO_2$  유속 33ml/min.로 반응시켜 일정시간마다 반응액 50ml을 취하여 현탁액의 pH를 측정하고 여과하여 용액(여액과 세액을 합하여) 및 고체에 대하여 각각 Mg(E. D. T. A.) 및  $CO_2$ (중량법)<sup>12)</sup>를 정량하였다.

3) 돌라임젯( $[Ca^{++}] = 0.051$  Mol/liter,  $[Mg^{++}] = 0.056$  Mol/liter)을  $20 \pm 0.01^\circ C$ ,  $CO_2$  유속 33ml/min.로 반응시켜 일정시간마다 반응액 10ml을 취하여 여과한 후 용액중의 Mg 및 Ca를 Eriochrome Black T(B. T.) 및 Dotite N. N.(N. N.)을 지시약으로 하여 1/100M

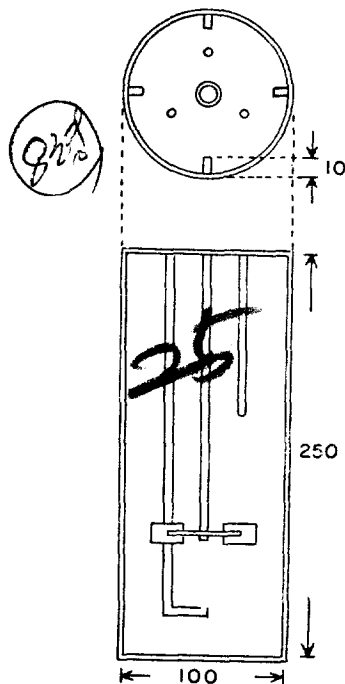


Fig. 1 Cross-Section of Absorption Apparatus

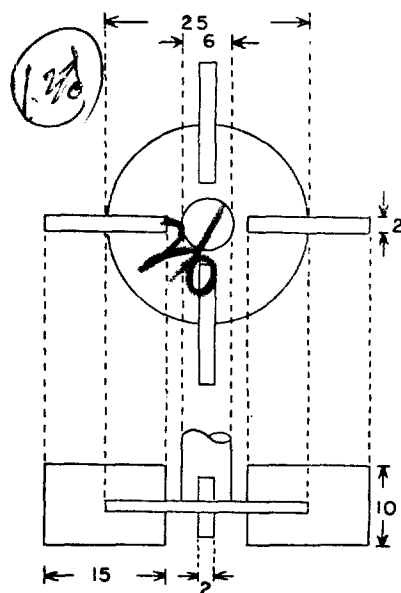


Fig. 2 Cross-Section of Shaking Paddle

E. D. T. A. 로 정량하였다.

## 실험결과 및 고찰

### 1. 현탁액의 농도변화에 따르는 $\text{CO}_2$ 의 흡수

Fig. 3a는 반응온도  $20 \pm 0.01^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  유속 33ml/min.로 조절하고  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액의 농도를 0.025—0.150 Mol/liter로 변경시켜 탄산화하여 용액중의 Mg 함량을 시간에 대해서 표시한 것이다. Fig. 3a에서 보는 바와 같이 0.05Mol/liter 이하의 농도에서는  $\text{CO}_2$ 가 흡수됨에 따라 현탁액은 용해가 증가되어 평형상태에 도달되지만 0.1 Mol/liter 이상의 농도에서는 초기의 일정시간까지는 용해가 증가되어  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$ 에 도달되

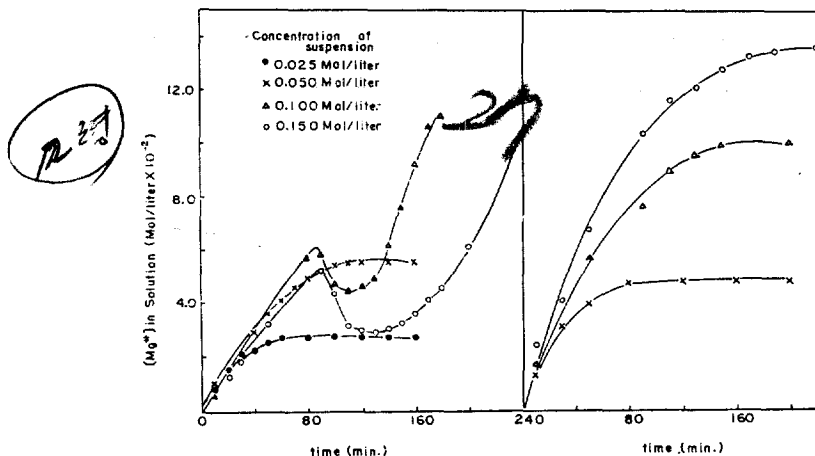


Fig. 3a Carbonation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  with increasing its quantity

었다가 이후로는 용액중의  $[\text{Mg}^{++}]$ 가 감소하여  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{min.}}$ 을 거쳐 평형상태에 도달하게 된다. Y. Horiguchi, T. Atoda 씨는<sup>5)</sup> 이러한  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$ 의 상태를 “Super Saturated Metastable Solution of Magnesium Bicarbonate”라 하였고, R. L. Evans, H. W. st. Clair 씨는<sup>13)</sup> “Metastable Solution of Magnesia Bicarbonate”라 하였다. 또한  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$  상태에서  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{min.}}$ 으로 되는 것은 용액중에서  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 석출하므로 오는 현상이라 하였다. 이러한 현상을 고찰하기 위하여  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액에 대해서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액과 같은 방법으로 탄산화하여 시간에 따르는 용액중의 Mg 함량을 표시한 것이 Fig. 3b이다.

Fig. 3b에서 보는 바와 같이  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 탄산화는  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$ 이나  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{min.}}$  상태가 나타나지 않고 시간에 따라 Mg의 용해는 계속 증가되어 평형상태에 도달하게 된다.

이러한 현상은 현탁액중의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 농도, 즉  $\text{OH}^-$ 이 존재하는 경우에만 Metastable Solution인  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$  상태가 형성되며,  $[\text{OH}^-]$ 에 따라서  $\text{CO}_2$  흡수기구에 어떠한 영향을 미치므로서 오는 현상이라 본다.

### 2. $\text{CO}_2$ 유속변화에 따르는 $\text{CO}_2$ 의 흡수

Fig. 4a는 반응온도  $20 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 에서 0.1 Mol/liter의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액을  $\text{CO}_2$  유속을 22, 33, 44 ml/min.로 변경시켜 용액중의 Mg 함량을 시간에 대해서 표시한 것이고 Fig. 4b는 0.1 Mol/liter의  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액에 대해서 나타낸 것이다.

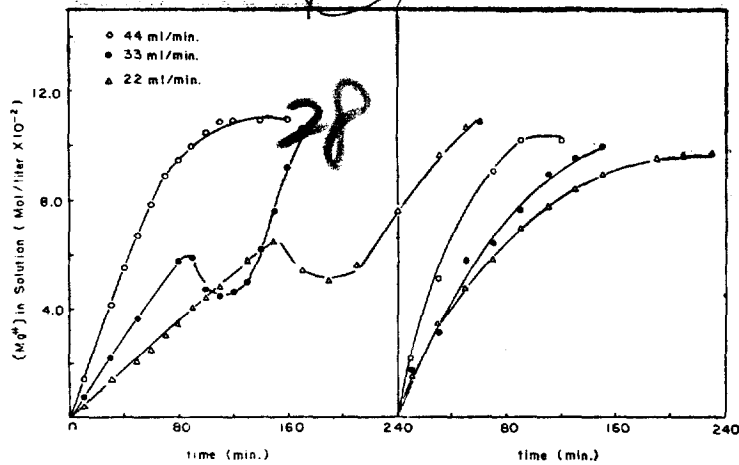
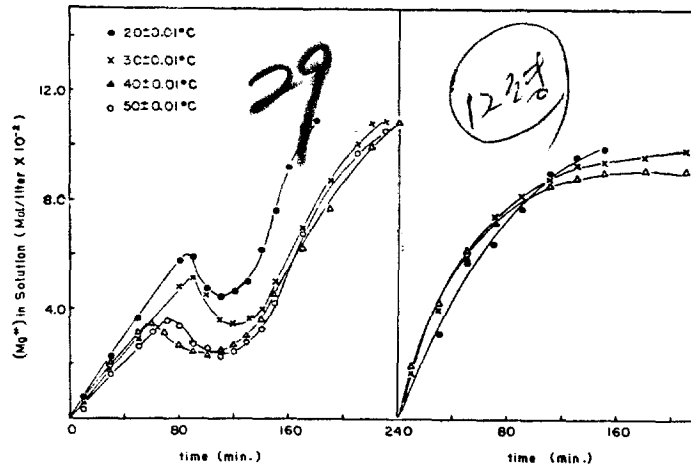
Fig. 4a에서 보는 바와 같이 반응 초기에 있어서는

Fig. 3b Carbonation of  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with increasing its quantity

시간에 따라  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 용해는 직선적으로 증가되며,  $\text{CO}_2$  유속 44 ml/min.에서는 별 변화없이 계속 증가하여 평형상태에 도달되지만 33 ml/min. 이하에서는 농도변화에서와 같이  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$  및  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{min.}}$  현상이 나타나게 된다. 그러나 Fig. 4b에서는  $\text{CO}_2$  유속변화에 관계없이 용해가 증가된다. 즉 Metastable Solution의 형성은  $[\text{OH}^-]$ 에 대한  $[\text{CO}_2]$ 에 따라서 또는 고체로부터 액체로의 물질이동과 기체로부터 액체로의 물질이동의 차에 따라서 그 흡수기구가 변화한다는 것을 알 수 있다.

### 3. 반응온도 변화에 따르는 $\text{CO}_2$ 의 흡수

Fig. 5a는 0.1Mol/liter의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액을  $\text{CO}_2$  유속 33 ml/min.로 일정히 하고 반응온도를  $20 \sim 50^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 용액중의 Mg 함량을 시간에 대해서 표시한 것이다 Fig. 5b는 0.1 Mol/liter의  $\text{MgCO}_3$ .

Fig. 4a Carbonation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  at various  $\text{CO}_2$  flow rateFig. 4b Carbonation of  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  at various  $\text{CO}_2$  flow rateFig. 5a Carbonation of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  at various TemperaturesFig. 5b Carbonation of  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  at various Temperatures

$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액에 대해서 표시한 것이다.

Fig. 5a에서 보는 바와 같이 온도변화는 흡수기구에 거의 영향을 미치지 않고 다만 온도가 높아지면 흡수속도가 느려져서 종말점에 도달되는 시간이 약간 지연된다.  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에서는 실험온도 범위에서는 온도의 영향을 받지 않고 곧 Bicarbonate 용액을 형성하게 된다.

#### 4. $\text{CO}_2$ 흡수에 의한 현탁액의 조성변화 및 pH.

현탁액중의 고체성분의 조성으로서는 미 용해된  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 용액중에서 석출되는  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이고, 용액성분의 조성으로서는  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  및  $\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$  (용액을 전부  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 라 보고, 측정된 Mg 및  $\text{CO}_2$ 량을 비교하면  $\text{CO}_2$ 량이 부족하여  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  이외에

다른 물질이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이 제 2 물질로서  $\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}^{(1)}$  또는  $\text{MgHCO}_3^{+14}$ 의 분자식을 갖는 Metastable 한 Complex 형태의 물질을 가정하였다)이다. 이러한 가정하에서, 측정된 Mg 및  $\text{CO}_2$ 로부터 현탁액중의 조성의 농도를 다음과 같이 계산하였다.

현탁액중의 고체 및 용액중의  $[\text{Mg total}]$ 와  $[\text{CO}_2 total]$ 와의 비율 각각  $X_1, X_2$ 라 놓으면 순수한  $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}, \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 의  $[\text{CO total}]/[\text{Mg total}] = X$ 의 값은 각각 0, 1, 1, 2, 가 된다. 지금  $[\text{Mg total}]_{\text{solid}} = A_1, [\text{Mg total}]_{\text{soln}} = A_2$ 라 하면  $X_1, X_2$ 의 정의에 의하여

$$[\text{CO}_2 total]_{\text{solid}} = A_1 X_1, [\text{CO}_2 total]_{\text{soln}} = A_2 X_2 \text{ 가}$$

Table 1. Variation of Chemical Composition in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Suspension during the Carbonation.

Time (min.)	Obs. $[\text{Mg}^{++}]$ $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1}$		Obs. $[\text{CO}_2]$ $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1}$		Calc. $[\text{Mg}^{++}]$ ( $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1}$ )				Obs. total $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1}$		$[\text{CO}_2 \text{ t.}]$ $[\text{Mg}^{++} \text{ t.}]$
	in Solid	in Soln'	in Solid	in Soln'	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$	$[\text{CO}_2]$	$[\text{Mg}^{++}]$	
3)	8.39	2.26	0.27	2.86	8.12	0.27	0.60	1.66	3.13	10.65	0.294
50	6.34	4.52	0.30	5.31	6.04	0.30	0.79	3.73	5.61	10.86	0.517
80	4.01	6.83	0.57	9.06	3.44	0.57	2.23	4.60	9.63	10.84	0.838
100	5.72	5.12	4.36	8.15	1.36	4.36	3.03	2.09	12.51	10.84	1.154
110	5.43	5.40	4.74	9.21	0.69	4.74	3.81	1.59	13.95	10.83	1.287
120	4.61	6.25	4.07	11.60	0.54	4.07	5.35	0.90	15.67	10.86	1.423
140	1.51	9.25	1.45	17.32	0.06	1.45	8.07	1.18	18.77	10.76	1.745
160	0.00	10.75	0.00	22.52	0.00	0.00	10.75	(1.02)	22.52	10.75	2.095

Table 2. Variation of Chemical Composition in  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Suspension during the Carbonation.

Time (min.)	Obs. $[\text{Mg}^{++}]$ $(10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1})$		Obs. $[\text{CO}_2]$ $(10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1})$		Calc. $[\text{Mg}^{++}]$ $(10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1})$			Obs. total $(10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{liter}^{-1})$		$[\text{CO}_2 \text{ t.}]$ $[\text{Mg}^{++} \text{ t.}]$
	in Solid	in Soln'	in Solid	in Soln'	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$	$[\text{CO}_2]$	$[\text{Mg}^{++}]$	
0	8.758	1.110	8.758	1.882	8.758	0.272	0.838	10.140	98.968	1.027
30	6.003	3.665	3.003	6.964	6.003	3.099	0.766	12.967	9.868	1.314
50	3.639	6.229	3.639	11.600	3.639	5.371	0.858	15.239	9.868	1.534
80	0.904	8.964	0.904	17.344	0.904	8.380	0.584	18.248	9.868	1.849
100	0.352	9.516	0.352	19.182	0.352	9.516	(0.150)	19.534	9.868	1.980
120	0.102	9.766	0.102	19.582	0.102	9.766	(0.050)	19.684	9.868	1.995
150	0.082	9.786	0.082	19.600	0.082	9.786	(0.028)	19.682	9.868	1.995

( ) 내는  $\text{CO}_2$ 

된다.

$\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  혼합물(고체)에서  
 $[\text{Mg}(\text{OH})_2] = x$ ,  $[\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = y$  라 하면  
 $x = A_1(1 - X_1)$ ,  $y = A_1 X_1$  ..... (1)

단 ;  $0 < X_1 < 1$ 

$\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH} - \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  혼합물(용액)에서  
 $[\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}] = z$ ,  $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2] = w$  라 하면  
 $z = A_2(2 - X_2)$ ,  $w = A_2(X_2 - 1)$  ..... (2)

단 ;  $1 < X_2 < 2$ 

$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액의  $\text{CO}_2$  흡수에 대해서는 고체의 조성으로서는  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  뿐이고 용액의 조성으로서는  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  및 가수분해 생성물인  $\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$  이다. 그러므로  $[\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = [\text{Mg}^{++}]_{\text{Solid}} = [\text{CO}_2]_{\text{Solid}}$  이고, 용액중의 각각의 조성은 식 (2)와 같이 계산된다. 이상과 같은 방법으로 계산하여 0.1 Mol/liter의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액을 반응온도  $20 \pm 0.01^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  유속 33ml/min. 로 반응시켜  $\text{CO}_2$  흡수에 따르는 조성변화를 표시한 것이 Table 1 및 Table 2 이다.

식 (1)로부터  $x + y = A_1$ , 식 (2)로부터  $z + w = A_2$ , 즉 식 (1) (2)로부터 계산된 조성의 농도는 현탁액중의

$[\text{Mg}^{++} \text{ total}]$ 를 기준으로 한 것이다. Table 1 및 Table 2에서의 조성의 농도를  $[\text{CO}_2]$ 로 환산하면 측정된  $[\text{CO}_2 \text{ total}]$ 와 잘 일치한다. 그러므로 상기의 가정은 실험적 사실을 잘 나타낸 것이다.

Fig. 6a 및 6b는 Table 1 및 Table 2의 결과를  $[\text{CO}_2 \text{ total}] / [\text{Mg}^{++} \text{ total}] = X$ 에 대한 각각의 조성을  $[\text{Mg}^{++}]$ 로서 나타낸 것이다.

Fig. 6a에서는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액은  $\text{CO}_2$ 가 흡수됨에 따라서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 계속 용해되어 감소되고, 반응전반에는  $\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$ 인 Metastable 상태가 생성되어 이것이 일정농도에 도달되면 감소되면서 이때부터 용액중에서  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 주상결정이 석출된다. 그리고 Fig. 3a, 4a, 5a에서  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{min.}}$ 에 해당되는 점에서  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 농도가 극대가 된다. 여기서부터  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 용해가 다시 시작되어  $X=2$ 가 되면  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 완전히 용해되어  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  용액이 된다.

$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액에 대해서는  $\text{CO}_2$  흡수에 따라 곧  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  용액으로 됨을 Fig. 6b에서 알 수 있다.

Fig. 7a 및 7b는 0.1 Mol/liter의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  및  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액의 X에 대한 pH를 나타낸 것이다.

Fig. 7a에서 보는 바와같이  $0 < X < 1$ 의 일점 b에

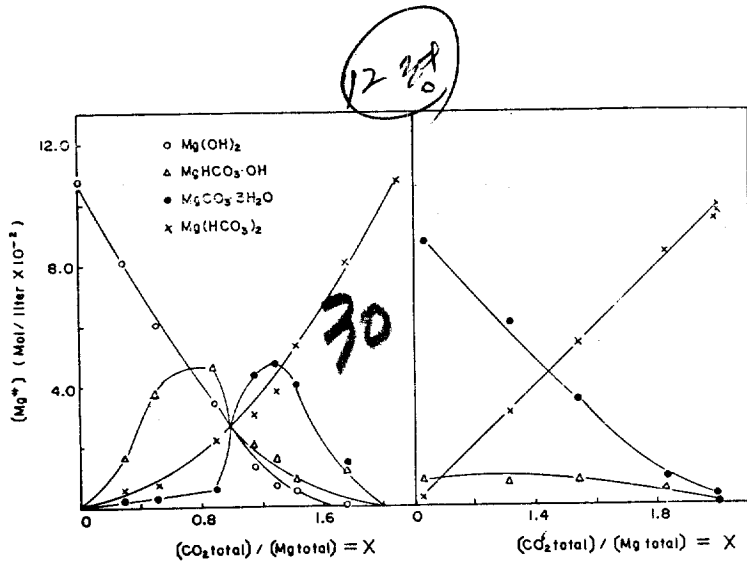


Fig. 6a Concentration diagram for a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  suspension during the Carbonation

Fig. 6b Concentration diagram for a  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  suspension during the Carbonation

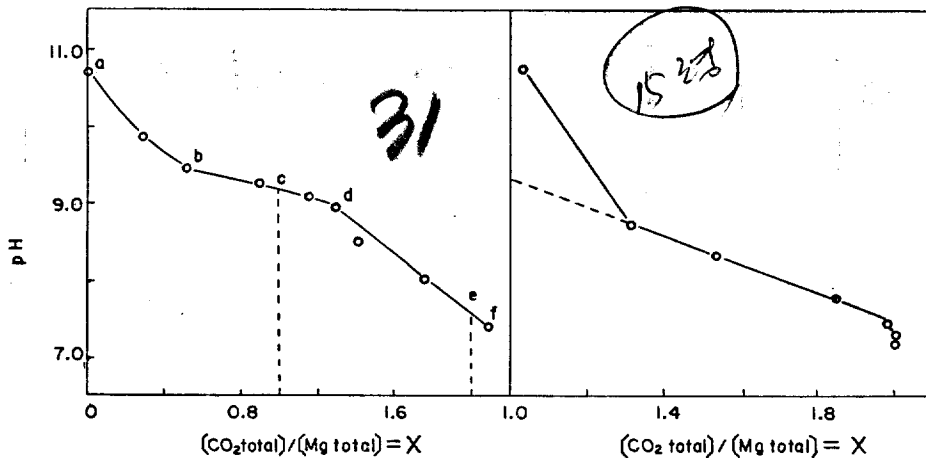


Fig. 7a pH vs. X in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  suspension during the Carbonation

Fig. 7b pH vs. X in  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  suspension during the Carbonation

서 pH 변화의 교차점이 있으며 점 b는 Fig. 3a, 4a, 5a에서  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$ 이 되는 점 및 Fig. 6a에서  $\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$ 가 극대가 되는 점과 대체로 일치된다. 그리고  $1 < X < 2$ 인 점, d에서 다시 pH 변화의 교차점이 있는데 점 d는 Fig. 3a, 4a, 5a에서  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{min.}}$  및 Fig. 6a에서  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 극대점과 잘 일치된다. 또한  $X=1$ 인 점, C는 반응의 중간점으로서 전체 반응의 변곡점에 해당되며 Fig. 6a에서  $[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}] = [\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = [\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ 가 되는 점이다.

그러나 이러한 현상은 Fig. 7b에서는 볼 수 없는데  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 Fig. 3b, 4b, 5b에서  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{max.}}$  및  $[\text{Mg}^{++}]_{\text{min.}}$  상태가 없는 것과 같이 단순히  $\text{CO}_2$

가 흡수됨에 따라 곧  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 로 된다는 것을 알 수 있으며, Fig. 7a의 d~e 반응과 잘 일치한다. 다만 Fig. 7b의 최초에 있어서 pH 값이 크게 나타난 것은  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 현탁액 중에서 가수분해 되므로서 높은 pH 값을 나타낸 것이다.

##### 5. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 현탁액에 의한 탄산화 반응 기구

흡수시간에 따른  $(\text{CO}_2 \text{ total})/(\text{Mg total}) = X$ , 측정된  $(\text{CO}_2)$ ,  $[\text{Mg}]$  및 현탁액중의 조성변화와 pH 값으로부터  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액에 의한 탄산화 기구를 검토하면

##### (I) $X=0$

이때의  $[\text{H}^+]$ 는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 용해도에 의존하며 다음과 같이 표시된다.

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{2 \cdot K_{sp}}} \quad (I)$$

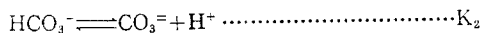
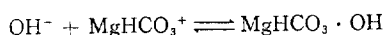
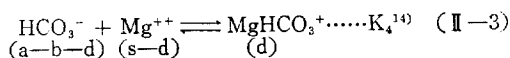
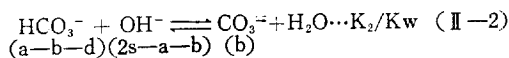
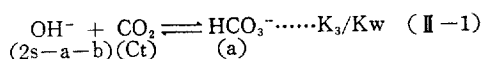
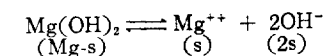
단;  $K_{sp} \cdot Mg(OH)_2$  at  $18^\circ C = 1.2 \times 10^{-11}$  <sup>11)</sup>

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

(II)  $0 < X < 1$

Fig. 6a에서 대표적인 조성은 미 반응의  $Mg(OH)_2$ 와 생성되는  $MgHCO_3 \cdot OH$ 이고  $Mg(HCO_3)_2$ 는 무시한다. 이런 상태에서  $[H^+]$ 는

equilibria;



mass balance;

$$S = [Mg^{++}] \text{ in Solution} \quad (II-4)$$

$$[CO_2 \text{ total}] = [HCO_3^-] + [CO_3^{=}] + [MgHCO_3^+] \\ = Ct = a = [HCO_3^-] \quad (II-5)$$

$$[Mg^{++}] + [MgHCO_3^+] = [OH^-] + [CO_3^{=}] + [HCO_3^-]$$

$$\therefore S = b + d = [CO_3^{=}] + [MgHCO_3^+] \quad (II-6)$$

식 (II-2)로 부터

$$[CO_3^{=}] = K_2/K_w [OH^-] [HCO_3^-] \quad (II-2')$$

식 (II-3)으로 부터

$$[MgHCO_3^+] = K_4 [Mg^{++}] [HCO_3^-] \quad (II-3')$$

식 (II-2'), (II-3')을 식 (II-6)에 대입하여 풀면

$$[OH^-] = \frac{K_w}{K_2} \left( \frac{[Mg^{++}]}{[HCO_3^-]} - K_4 [Mg^{++}] \right) \quad (II-7)$$

식 (II-4), (II-5)을 식 (II-7)에 대입하여 풀면

$$[OH^-] = \frac{K_w}{K_2} \left( \frac{S}{Ct} - K_4 S \right)$$

$$\therefore [H^+] = \frac{K_2}{(S/Ct - K_4 S)} \dots (II)$$

(III)  $X=1$

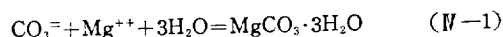
J. KICHE, Vol. 9, No. 2, Jun. 1971

Fig. 6a에서  $X=1$ 인 점은  $Mg(OH)_2$ 의 용해, Meta-stable Solution의 평형이 깨어지면서  $MgHCO_3 \cdot OH$ 의 감소,  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 의 생성 및  $Mg(HCO_3)_2$ 가 생성되는 점으로서  $[Mg(OH)_2] = [MgHCO_3 \cdot OH] = [MgCO_3 \cdot 3H_2O] = [Mg(HCO_3)_2]$ 인 점이다.

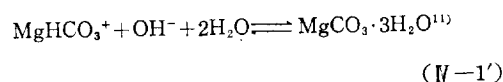
(IV)  $1 < X < 2$

이 부분은 Fig. 7a에서 이점을 중심으로 2단계 반응이다. c~d는

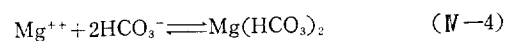
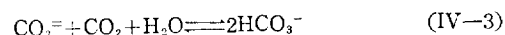
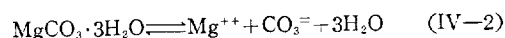
식 (II-2)에 의해서 생성된  $CO_3^{=}$ 이



또는 식 (II-3)에 의해서 생성된  $MgHCO_3^+$ 이



즉 식 (IV-1) 및 (IV-1')에 의해서  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 가 완성되는 점이고, d~e는



에 의해서  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 가 용해되어  $Mg(HCO_3)_2$ 가 생성되는 점이며 주된 조성은  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ 이며  $Mg(OH)_2$ ,  $MgHCO_3 \cdot OH$ 는 무시 가능하다. 그러므로 d~e의 반응을 나타내는  $[H^+]$ 는,

equilibria;

$$[H^+][CO_3^{=}] = K_2 [HCO_3^-] \quad (IV-5)$$

$$[H^+][HCO_3^-] = K_3 [CO_2] \quad (IV-6)$$

mass balance;

$$[CO_3^{=}]_{\text{solid}} = [Mg^{++} \text{ total}] - [Mg^{++} \text{ soln}] \\ = Mg-s \quad (IV-7)$$

$$\text{식 (IV-5), 로 부터 } [HCO_3^-] = \frac{[H^+][CO_3^{=}]}{K_2} \quad (IV-5')$$

식 (IV-5')를 식 (IV-6)에 대입하여 풀면

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot [CO_2]}{[CO_3^{=}]}} \quad (IV-8)$$

식 (IV-7)을 식 (IV-8)에 대입하여 풀면

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot Cs}{(Mg-s)}} \dots (IV)$$

단;  $Mg \neq S$ ,  $Cs = [CO_2] \text{ in Soln'}$

Table 3. Compared the observed pH Value with the calculated pH Value in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Suspension during the Carbonation

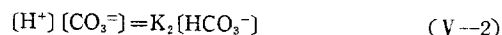
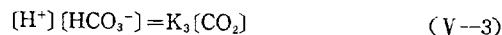
$[\text{CO}_2\text{t.}]$ $[\text{Mg}^{++}\text{t.}]$	Predominant species	$[\text{H}^+]$ Calculated Equ.	Predominant Reaction Equ.	time (min.)	pH		Error (%)	
					Obs.	Calc.		
X=0	pure $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{3\sqrt{2} \cdot K_{sp}}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2\text{OH}^-$	0	10.70	10.46	+2.29	$K_{sp} \text{ Mg}(\text{OH})_2 \text{ at } 18^\circ\text{C}, 1.2 \times 10^{-11} (11)$
0<X<1	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$	$[\text{H}^+] = \frac{K_2}{(S/Ct - K_4S)}$	$\text{OH}^- - \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ ..... $K_3/K_w$ $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O}$ ..... $K_2/K_w$ $\text{Mg}^{++} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MgHCO}_3^+$ ..... $K_4$	30	9.85	9.95	-1.02	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ neglect. $K_2 : 5.6 \times 10^{-11} (14)$ $K_3 : 4.4 \times 10^{-7} (14)$
			$\text{MgHCO}_3^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$	50	9.46	9.80	-3.59	
X=1	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$ $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$		$\text{CO}_3^{--} + \text{Mg}^{++} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80	9.28	9.67	-4.20	$K_4 : 1.0 \times 10^{-1} (14)$ $Ct : [\text{CO}_2\text{t.}]$
			$\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	9.10	8.23	+10.57	
1<X<2	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot Cs}{(Mg-S)}}$	$\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110	8.95	8.19	+9.28	$\text{MgHCO}_3 \cdot \text{OH}$ neglect $K : 5.6 \times 10^{-5} (14)$ $Mg : [\text{Mg}^{++}] \text{ total}$ $S : [\text{Mg}^{++}] \text{ in soln'}$ $Cs : [\text{CO}_2] \text{ in soln'}$
			$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{CO}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O}$ ..... $K$	120	8.50	8.10	+4.94	
			$\text{CO}_3^{--} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$	140	8.02	8.00	+0.25	
X=2	pure $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$[\text{H}^+] = \frac{2K_2 \cdot C^2}{K_{sp}}$	$\text{Mg}^{++} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$		(7.55)	7.52	+0.40	$K_{sp} \text{ MgCO}_3 \cdot 4.0 \times 10^{-5}$ $C = [\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$

Table 4. Compared the observed pH Value with the calculated pH Value in  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Suspension during the Carbonation

$[\text{CO}_2\text{t.}]$ $[\text{Mg}^{++}\text{t.}]$	Predominant species	$[\text{H}^+]$ Calculated Equ.	Predominant Reaction Equ.	time (min.)	pH		Error (%)	
					Obs.	Calc.		
X=1	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{H}^+] = \frac{K_w + \sqrt{K_w^2 + 4K_w \cdot K_2 \sqrt{K \cdot C_1}}}{2 \cdot \sqrt{K \cdot C_1}}$	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{CO}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	0	10.75	10.752	-0.02	hydrolysis of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $C_1 : [\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$
1<X<2	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot Cs}{(Mg-S)}}$	$\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$	30	8.73	8.27	+5.56	neglect the hydrolysis of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $K : 5.6 \times 10^{-5}$ $K_2 : 4.4 \times 10^{-7}$ $K_3 : 5.6 \times 10^{-11}$ $Cs : [\text{CO}_2] \text{ in soln'}$ $Mg : [\text{Mg}^{++}] \text{ total}$ $S : [\text{Mg}^{++}] \text{ in soln'}$
				50	8.35	8.03	+3.98	
				80	7.81	7.67	+1.82	
			$2\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{++} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	100	7.45	7.44	+0.13	
				120	7.28	7.16	+1.68	
				140	7.25	7.11	+1.97	

(V) X=2

equilibria;

반응이 완결된 점으로서  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  용액만을 고려하면 된다.  $[\text{H}^+]$ 는



mass balance;

$$[Mg^{++}] = C, [HCO_3^-] = 2C \quad (V-4)$$

식 (V-2), (V-3)을 식 (V-1)에 대입하여 풀면

$$[Mg^{++}] [HCO_3^-]^2 = \frac{K_{sp} \cdot K_3 [CO_2]}{K^2} \quad (V-5)$$

식 (V-4), (V-3)을 식 (V-5)에 대입하여 풀면

$$[H^+] = \frac{2 \cdot K_2 \cdot C^2}{K_{sp} \cdot MgCO_3} \quad (V)$$

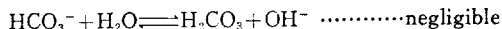
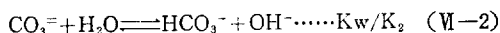
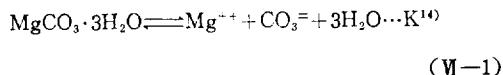
단 ;  $K_{sp} \cdot MgCO_3 = 4.0 \times 10^{-5} \text{ }^{13)}$

$$C = [Mg(HCO_3)_2]$$

## 6. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 현탁액에 의한 탄산화 반응기구

(V)  $X=1$

$MgCO_3 \cdot 3H_2O$  현탁액의 가수분해에 의해서  $[H^+]$ 는 결정된다. 즉



식 (VI-1)에서

$$[CO_3^{--}] = \sqrt{K \cdot C_1}, \quad \text{단: } C_1 = [MgCO_3 \cdot 3H_2O]$$

식 (VI-1), (VI-2)의 평형상태에서

$$[CO_3^{--}] = \sqrt{K \cdot C_1} - [OH^-], [OH^-] = [HCO_3^-] \quad (VI-3)$$

식 (VI-3)을 식 (VI-2)에 대입하여 풀면

$$[OH^-] = \frac{-Kw/K_2 + \sqrt{(Kw/K_2)^2 + 4Kw/K_2 \cdot \sqrt{K \cdot C_1}}}{2}$$

$$\therefore [H^+] = \frac{Kw + \sqrt{Kw^2 + 4Kw \cdot K_2 \cdot \sqrt{K \cdot C_1}}}{2 \cdot \sqrt{K \cdot C_1}} \quad (VI)$$

(VII)  $1 < X < 2$

$Mg(OH)_2$  현탁액에 의한  $CO_2$  흡수기구에서의 식 (IV)와 같이  $[H^+]$ 가 계산된다.

현탁액의 탄산화하는 시간에 따라 측정된 pH와 이상과 같은 방법으로 계산된 pH를 비교한 것이 Table 3 및 Table 4이다.

Table 3, Table 4에서 (+)의 오차는 측정된 pH를 기준으로하여 계산식에 의한 pH가 더욱 산성일때를 나타내고 알칼리성일때는 (-)로 표시하였다. Table 3에서  $0 < X < 1$ 인 경우 시간이 증가함에 따라서 오차도 증가되었는데 이것은 시간에 따라 생성되는

$Mg(HCO_3)_2$ 를 무시하고  $[H^+]$ 식을 유도하였으므로 이러한 (-)의 오차를 나타낸 것이고  $1 < X < 2$ 인 경우 초기에 큰 (+)의 오차를 나타내는 것은 존재하는  $MgHCO_3 \cdot OH$ 를 무시하였기 때문이다.

Table 4에서 초기에 (+)의 오차를 나타낸 것은  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 의 가수분해에 의한 가수분해 생성물은 무시하고 식이 유도 되었으므로 나타난 오차이며 종말점에 가까이 갈수록 오차는 감소하게 된다.

이상과 같은 오차를 없애기 위해서는

1) 현탁액중의 모든 Species의 농도항을 무시하지 않고 전부 도입하여  $[H^+]$ 식을 유도해야 한다. 그러기 위해서는 현탁액중의 모든 조성이 혼합물중에서 분리정량이 가능해야 한다.

2) 평형식을 쓸때 농도항만을 사용하였는데 Activity Coefficient 항을 고려해야 한다. 1), 2)의 조건을 갖추면 더욱 적은 오차로서 반응기구를 추구할 수 있을 것이나 현 단계에서는 1), 2)의 값을 측정할 수 없으므로  $\pm 5\%$  이내의 오차로서  $[H^+]$ 식을 유도하여 반응기구를 추구하였다.

## 7. 돌라임젯에 의한 $CO_2$ 의 흡수

수화온도를  $20, 40, 80 \pm 2^\circ C$ 로 변화시켜 0.1Mol/liter의 돌라임젯을 조제하여  $20 \pm 0.01^\circ C$ , 33ml/min.의  $CO_2$  유속으로 탄산화하여 시간에 따른 용액중의  $[Ca^{++}]$ 와  $[Mg^{++}]$ 을 표시한 것이 Fig. 8이다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 수화온도 변화에 대한 돌라임젯의  $CO_2$  흡수는 거의 영향을 받지 않으며 반응

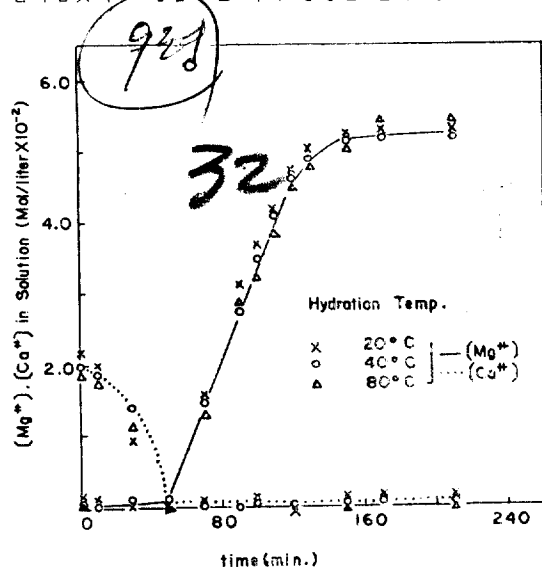


Fig. 8 Carbonation of Dolime Water with  $CO_2$  flow rate 33ml/min. at  $20 \pm 0.01^\circ C$

초기에 있어서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도에 해당되는  $\text{Ca}$ 이  $\text{CO}_2$ 를 흡수함에 따라 먼저  $\text{CaCO}_3$ 로 석출된다. 이때부터  $\text{Mg}$ 만이  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  용액을 형성하여 용액중의  $\text{Mg}$ 은 시간에 따라 계속 증가하여 돌라임젓중의  $\text{Mg}$ 은 완전히  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 로 된다. 그러므로 이상과 같은 실험조건에서는 돌라임젓을 탄산가스로 탄산화 하므로서  $\text{Mg}$  및  $\text{Ca}$ 을  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 와  $\text{CaCO}_3$  상태로 분리 가능하다.

## 결 론

1.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Calcined Dolomite의 현탁액에  $\text{CO}_2$ 를 흡수시키므로서  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  용액을 만든다.

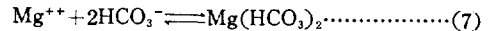
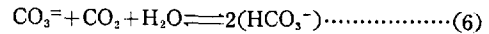
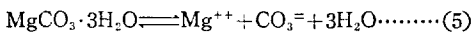
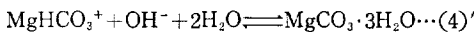
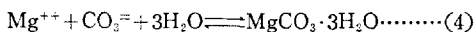
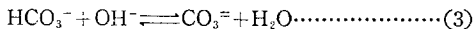
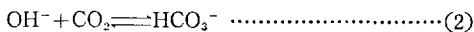
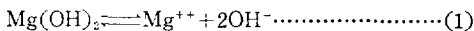
2.  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 의 Metastable Solution (준 안정용액)은  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에서는 형성되지 않으나  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액, 즉  $\text{OH}^-$ 이 존재하는 용액에서만 형성된다.

3. Metastable Solution은  $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 에서  $[\text{OH}^-]$ 가 0.1 Mol/liter 이상,  $\text{CO}_2$  유속이 33ml/min. 이하 일때 형성 가능하다.

4. Metastable solution의 평형은 액-고상의 접촉면에서 주상결정인  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 석출하므로서 깨어진다.

5.  $\text{Mg}$  현탁액에 의한  $\text{CO}_2$  흡수는 온도는 반응기구에 영향을 미치지 않으며, 다만 흡수속도에만 약간의 영향을 미친다.

6.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  현탁액에 의한  $\text{CO}_2$  흡수에 있어서 준안정용액을 형성하는 경우의 흡수기구는 다음과 같다.



7.  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  현탁액의  $\text{CO}_2$  흡수는 상기반응의 (5) (6) (7)과 같다. 즉 흡수과정에서 탄산염은 곧 중탄산용액을 만든다.

8. 돌라임젓의  $\text{CO}_2$  흡수는 돌라임젓 제조시의 수화 온도(실험온도 범위)에는 무관하며  $\text{CO}_2$ 를 상압에서 흡수시키므로서 돌라임젓중의  $\text{Mg}$ 과  $\text{Ca}$ 을  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  용액 및  $\text{CaCO}_3$ 로서 분리 가능하다.

본 연구는 1970년도 문교부 학술연구 조성비로 수행되었으며 관계당국에 사의를 표한다.

## References

1. Haslam, Hershey and Keen, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1224(1924).
2. Whitman and Davis, *Ibid.*, **16**, 1233 (1924).
3. Whitman, Long and Wang, *Ibid.*, **18**, 363(1926).
4. Yada Shirochi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **35**, 1389—1396(1937).
5. Yoshikazu Horiguchi and Tetsuzo Atoda, *J. Sci. Research Inst.*, Tokyo, **45**, 144—53 (1951).
6. *Ibid.*, **45**, 193—8 (1951).
7. *Ibid.*, **47**, 46—50(1953).
8. *Ibid.*, **47**, 99—110(1953).
9. *Ibid.*, **47**, 176—182(1953).
10. *Ibid.*, **47**, 301—318(1953).
11. J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. IV. p. 362, Long Green and co., (1923).
12. F. P. Treadwell, *Analytical Chemistry*, Vol. II, Quantitative Analysis, p. 345, John Wiley and Sons (1935).
13. Robert L. Evans and Hillary W. St. Clair, *J. Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2814—17 (1949).
14. J. N. Butler, *Ionic Equilibrium A Mathematical Approach*, p. 250, Addison-Wesley (1964).