

마그네사이트 ($MgCO_3$) 의 수열합성에 관한 연구

오 기 동

부산대학교 공과대학
 (1974年 7月30日 접수)

Synthesis of Magnesite by Hydrothermal Method

Ki-Dong Oh

College of Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

Magnesite single crystals up to 250 microns were synthesized from an equi-molar solution of $MgCl_2$ and Na_2CO_3 in the micro-autoclave at 180-200°C.

The lattice constant of synthetic magnesite was obtained $a=4.6369(7)$, $c=15.0230(10)$ A. U. by a least squares analysis based on the UNICS Program (Sakurai 1967) was applied to 28 reflections.

Results of X-ray powder diffraction and of DTA, TGA, IRA, and EPMA studies indicate that synthesized magnesite has properties to those of natural magnesite.

1. 서 론

마그네시아(MgO)는 세철, 제강 및 시멘트 등 중화학 공업용 열기성내화물(耐火性耐火物)의 재료로 매우 중요하다. 이 마그네시아원 천연원료로서 중요한 것은 마그네사이트인데, 마그네사이트의 자원은 세계에서 소수의 국가에만 편중 분포되어 있으며 남한에는 현재 산출되지 않고 있다. 마그네사이트광상(鑛床)을 갖지 못한 나라들은 해수중에 용존하고 있는 Mg 이온에 의존하고 있으며 화학적으로 제조한 $Mg(OH)_2$ 를 소성 처리하여 쓰고 있다.

고순도의 마그네시아를 얻기 위하여 해수중의 Mg 이온을 직접 마그네사이트로 추출하는 제조 프로세스도 고려되므로, 우선 마그네사이트의 수열합성(水熱合成)을 행하고 결정질 마그네사이트가 생성되는 최적조건(最適條件)과 합성한 마그네사이트의 물성을 천연 마그네사이트와 비교 검토하였다.

마그네사이트의 단결정(單結晶)의 합성에 관한 연구 보고는 대단히 적다. 1953년 Roy와 Osborn¹⁾ 및 1955

년 Harker와 Tuttle²⁾은 CO_2 가스 발생장치를 이용한 방법에 의해서, 또 1964년 Halla와 Tasse³⁾은 $21 \pm 2^\circ C$ 의 저온에서 마그네사이트를 합성하였다고 보고 했다. 그들이 합성한 단결정은 입자(粒子)가 작고, 분말 X-선법에 의해서 연구되어 있을 뿐이다. 또한 $MgO-CO_2-H_2O$ 의 안정관계는 1965년 Langmuir⁴⁾에 의해서 보고 되어 있다.

본 연구에서는 마그네사이트의 단결정합성이 가능한 및가지의 방법중에서 $MgCl_2$ 와 Na_2CO_3 의 용액을 사용하는 수열합성법으로 마그네사이트의 단일(單-)결정의 합성을 시도하였다.

2. 실험 및 결과

2-1 반응기구

$MgCl_2$ 와 Na_2CO_3 용액을 혼합하면 곧 백색침전물이 생긴다. 이 물질은 X-선 회절시험결과 비결정(非晶質)인 $MgCO_3 \cdot 2H_2O$ 로 동정(同定)되었다. 이것을 방치하던 정탄산마그네시움(Nesquehonite, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$)으로 변한다. 열기성 탄산마그네시움으로부터 마

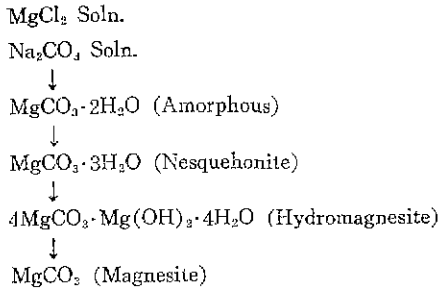


Fig. 1 Consecutive reactions into magnesite.

그네사이트로의 변화는 수열상태에서만 일어난다. 이들의 반응과정을 Fig. 1에 나타내었다. 경탄산 마그네시움→염기성 탄산마그네시움→마그네사이트로의 일련의 수열변화는 1971년 岩井⁵⁾등에 의해서 보고 되었다.

MgCl₂와 Na₂CO₃의 특급시약의 수용액을 0.1~3.0 mol/l의 농도로 만들었다. 이 수용액을 실온에서 등(等)몰, 등량(等量) 혼합하여 출발물질로 하였다. 이것을 시험관에 넣고, 다시 스텐레스로 된 소형 오토크레이브에 넣었다. 이 오토크레이브를 silicon oil bath에 담고 맨틀히터로 가열하였다. 가열온도는 140~230°C로 이것을 수증기압으로 환산하면 3.5~27.6 atm에 상당한다. 생성물의 동정은 현미경과 X-선회절장치로 행하였다.

예비실험때 180°C 이하에서 12시간 이내로 처리한 경우 마그네사이트의 생성속도는 느리고, 생성물은 주로 염기성 탄산마그네시움이다. 200°C 이상의 경우 생성속도는 빠르지만 불순물치림 보이는 비정질물질이 증가하여 깨끗한 마그네사이트로 되지않았다. 반응온도는 180~200°C, 용액의 농도 0.5~1.0mol/l 일때가 마그네사이트 수열합성의 적합한 조건인것 같다.

2-2 현미경관찰

최적조건하에서 수열합성하여 얻은 생성물을 편광현미경 및 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 처리시간이 1~12시간의 경우는 거의 염기성 탄산마그네시움의 결정이고, 10μ 이하의 마그네사이트의 결정이 약간 확인 되었다. Fig. 2에 180°C-3시간 처리한 생성물의 주사형전자현미경 사진을 표시하였다. 육각판상(六角板狀)의 염기성 탄산마그네시움의 결정이 대부분이고, 여기 저기에 마그네사이트의 작은 결정이 흩어져 있다. 24시간 처리한 것은 대부분이 약 20μ의 마그네사이트의 결정이다. 144시간 처리한 것은 능면체(rhombhedron)의 자형(idiomorphic)을 가진, 최대 약 250μ의 마

그네사이트 결정이 생성되었다. 생성한 결정은 약 150 μ까지는 투명한 결정이고 이것보다 큰것은 불투명한 유백색(乳白色)이다. 마그네사이트의 주사형 현미경사진을 Fig. 3에 표시하였다.



Fig. 2 Scanning electron microphotograph of hydromagnesite single crystals. (180°C 3 hrs.)



Fig. 3 Scanning electronmicrophotograph of magnesite single crystals. (180°C 144 hrs.)

2-3. 일분식

합성마그네사이트와 천연마그네사이트의 시료를 각각 5°C/min의 승온속도로 DTA 및 TGA의 측정을 행하였다. Fig. 4의 615°C 부근에 합성마그네사이트의 흡열피크(peak)와 635°C에 천연마그네사이트의 흡열피크가 보이는데 이것은 탄산이온의 분해로 인한 것이다. 천연마그네사이트의 감량 51.7%에 비하여 합성마그네사이트는 52.2%로 거의 이론치에 근사하다

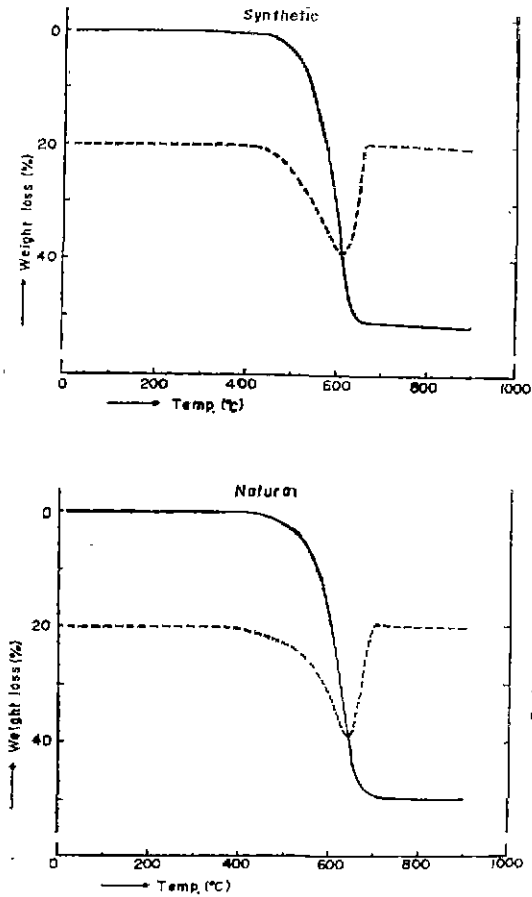


Fig. 4 DTA and TGA curves of magnesite.

2-4 분말 X-선회절

Philips의 X-선회절장치(PW1049/10)로 생성물의 동정을 행하였다. 측정조건은 40Kv-20mA에, Ni-filter로 단색화(單色化)한 Cu-K α 선과 scintillation counter를 사용하였으며 파고선편(波高選別)을 하였다. 이때의 slit는 1°-0.2mm-1°였다. MgCl₂와 Na₂CO₃의 용액을 혼합한후 골여과해서 X-선분석을 행한결과 비정질의 halo만 나타났다. Fig. 5은 180°C로 처리한 생성물의 경시변화(經時變化)를 나타내었고 처리시간을 오른쪽에 표시하였다. 1시간 처리한 경우는 비정질이고, 6시간의 경우는 열기성탄산마그네시움이다. 12시간의 경우도 주로 열기성탄산마그네시움의 피크이지만 만사강도(反射強度)는 6시간의 경우보다 강하게 나타나 있다. 또 마그네사이트의 작은 피크도 확인되었다. 24시간의 경우는 마그네사이트의 피크뿐이고, 열기성탄산마그네시움의 피크는 확인되지 않았다. 이때 생성된 마그네사이트는 약 20 μ 의 크기였다. 합성마그네사이트의 패턴(pattern)은 천연마그네사이트

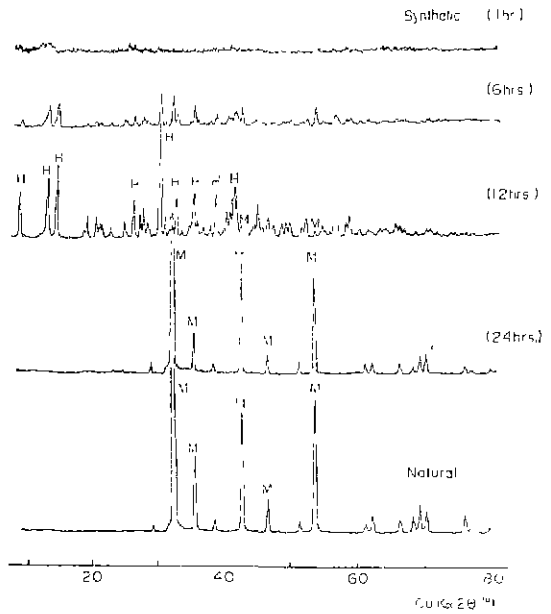


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of magnesium carbonates.

H: hydromagnesite, M: magnesite.

의 패턴과 잘 부합하고 있다. Table 1에 합성마그사이트의 레이타를 표시하였다. 만사면의 지수(hkl)는 육방정계의 지수로 부쳤다. 오른쪽쪽의 변간격(d_{hkl})은 마그네사이트의 값을 ASTM 카드와 비교할수있도록 기재하였다.

Table 1 Analysis of powder diffraction pattern of synthetic magnesite.

		synthetic magnesite	ASTM 8-479		
h	k	l	2 θ	d	d
1	0	4	32.68	2.739	2.742
0	0	6	35.88	2.501	2.503
1	1	0	38.88	2.321	2.318
1	1	3	43.00	2.103	2.102
0	2	2	46.80	1.937	1.939
0	2	4	51.60	1.771	1.769
1	1	6	53.90	1.701	1.700
2	1	1	61.38	1.512	1.510
1	2	2	62.43	1.488	1.488
2	1	4	66.45	1.408	1.426
2	0	8	68.35	1.373	1.371
1	1	9	69.35	1.356	1.354
3	0	0	70.30	1.339	1.338

0	0	12	75.98	1.252	1.2520
2	1	7	76.83	1.2411	1.2386
0	2	10	79.63	1.2030	1.2022
1	2	8	81.45	1.1798	1.1798
2	2	0	83.25	1.1588	1.1583
2	0	11	86.00	1.1293	1.1297
1	1	12	88.75	1.008	1.1011
2	1	10	92.30	1.0681	1.0669
2	2	6	94.10	1.0523	1.0510
1	2	11	98.65	1.0153	1.0145
4	0	4	105.15	0.9697	0.9692
3	1	8	106.95	0.9584	0.9573
2	0	14	108.93	0.9469	0.9455
2	1	13	113.77	0.9197	0.9188
3	0	12	114.82	0.9145	0.9134
3	2	4	120.93	0.8857	0.8941
0	4	8	123.05	0.8764	0.8837

다음은 합성마그네사이트와 천연마그네사이트의 격자정수(lattice constant)를 구하기 위하여, 99.99%의 금속 Si를 표준으로 시료의 반사각도를 보정하였다. 주사속도를 매분당 1/4 도로 하였다.

3. 고 찰

측정한 시료의 레이타증에서 28개의 반사각도를 취하고 최소 2 승법(最小 2 乘法)⁹⁾으로 계산한 격자정수는 다음과 같다. 합성마그네사이트 : a=4.6369(7), c=15.0230(25)A. U. 천연마그네사이트 : a=4.6355(10), c=15.0300(37)A. U. 괄호안의 수자는 표준편차를 표시하며, 예컨대 a=4.6369(7)은 a=4.6369±0.0007을 의미한다. 1963년 Deer¹⁰⁾가 보고한 순수한 합성마그네사이트의 격자정수는 a=4.633, c=15.016 A. U. 이므로 이들의 값은 서로 부합하고 있다.

합성마그네사이트와 천연마그네사이트의 적외선흡수 스펙트럼(Infrared absorption spectrum)의 측정결과를 Fig. 6에 표시하였다. 2510, 1820, 1440, 880, 및 745cm⁻¹의 곳에 탄산이온의 흡수대(吸收帶)가 나타나있다. 이것은 1960년 Hung¹¹⁾등이 보고한 마그네사이트의 흡수대의 위치와 부합하고 있다. 또 합성마그네사이트는 비교하려고 측정한 천연마그네사이트의 흡수대의 위치와 일치하고 있다.

합성한 마그네사이트의 불순물을 EPMA(X-ray microanalyser)로 검토하였다. Ca 성분은 화학적성질이 Mg와 유사하므로 시약에 들어있는 미량의 Ca가 수열반응중에 농축될 가능성이 있으므로 조사하였다. Si 성분은 사용한 경질시험관에서 용출될 우려가 있으므로

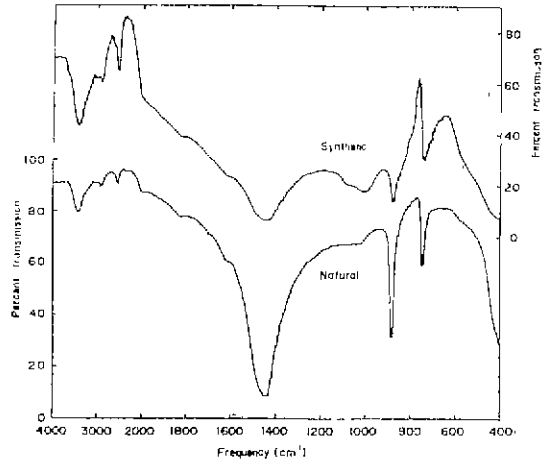


Fig. 6 Infrared spectra of magnesite.

조사하였다. 또 Na 성분은 출발물질로부터 NaCl이 생성되므로 조사하였다. 합성마그네사이트의 시료를 초음파세척기로 3분간 세척한후 표면을 카본으로 증착하였다. 사용한 장치는島津 EMX-2의 3천번의 X-선 마이크로아나라이자로 Ca, Si, 및 Na의 3성분을 동시에 선분석하였다. 그 결과를 Fig. 7에 표시하였다.

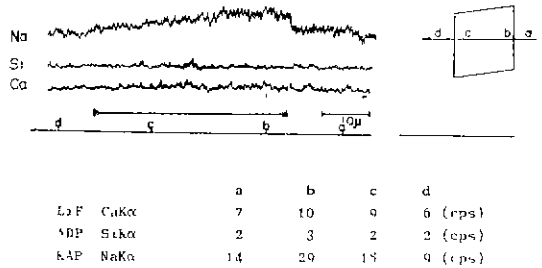


Fig. 7 Impurity check of magnesite by EPMA.

그림중 오른쪽의 능면체의 도형은 약 100%의 마그네사이트 결정을 표시하였다. 화살표의 방향으로 주사할때 각원소의 특정 X-선의 강도분포를 원편에 표시하였다. 결정에 표시한 a, b, c, d와 강도분포에 표시한 a, b, c, d는 서로 대응하고 있다. 이 장소의 강도를 정시법(定時法)으로 측정하였고 그 결과를 사용한 분광결정(分光結晶)과 더불어 아래쪽에 표시하였다. a와 d는 백그라운드(back-ground)의 강도이고, b와 c는 결정내의 강도이다. Ca와 Si 성분은 거의 없고, 미량의 Na 성분이 확인되었는데 이것은 합성반응때 결정의 표면에 침전된것으로 사료된다. 이상과 같이 수열합성한 마그네사이트에는 불순물이 거의 존재하지 않음이 분명하다.

4. 결 론

MgCl₂와 Na₂CO₃의 0.5~1.0 mol/l의 수용액을 등(等)물 등량(等量)혼합하여 출발물질로 하고, 이 용액을 180~200°C의 수열조건하에서 144시간 유지하여 최대 약 250 μ 의 능면체의 자형(自形)을 가진 마그네사이트의 단결정을 합성하였다.

합성마그네사이트 결정은 X-선마이크로아나라이저의 분석결과 불순물이 거의 함유 되어있지 않음을 알았다.

분말 X-선회절, 열분석, 적외선흡수스펙트럼등의 시험결과, 합성마그네사이트의 물성과 천연마그네사이트의 물성이 부합하고 있음을 명확히 하였다.

Acknowledgement

본 연구는 동경공립대학 공업재료연구소 교수 岩井 淵一박사의 적절한 조언과 岩井 연구실 직원들의 협조를 받았으므로 깊은 사의를 포함합니다.

합성마그네사이트를 천연마그네사이트와 비교시험할 수 있도록 천연마그네사이트의 시료를 제공하고 격리해주시는 田賀井秀夫 박사에게 또한 사의를 포함합니다.

References

- 1) D. M. Roy, R. Roy, and E. F. Osborn, "The System MgO-Al₂O₃-H₂O and influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria" *Amer. J. Sci.* **251**, 337-361 (1953).
- 2) R. I. Harker, and O. F. Tuttle, "Studies in the system CaO-MgO-CO₂," *ibid.* **253**, 209-224 (1955).
- 3) F. Halla, and R. Van Tassel, "Loslichkeitsanomalien beim Magnesit" *Redex Rundschau* **1**, 42-43 (1964).
- 4) D. Langmuir, "Stability of carbonates in the system MgO-CO₂-H₂O," *J. Geol.*, **73**, 730-754 (1965).
- 5) S. Iwai, Y. Sotome, H. Aoki, and H. Morikawa "Reactions of magnesium carbonates by direct X-ray diffraction under hydrothermal conditions" *Amer. Mineral*, **56**, 628-629 (1971).
- 6) T. Sakurai, "Universal crystal computation system" The Crystal Society of Japan (1967).
- 7) W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman "Rockforming Minerals" Wiley, New York, Vol. 5, pp. 256-262 (1963).
- 8) C. K. Hung, and P. F. Kerr, "Infrared study of the carbonate minerals" *Amer. Mineral*, **45**, 311-324 (1960).