

炭酸마그네슘의 製造研究 I

輕質炭酸마그네슘의 製造條件

李 啓 育* · 宋 哲* · 成 洛 院** · 安 永 勳**

(Received February 16, 1971)

Gye Joo Rhee, Churl Song, Nak Won Sung and Yung Pil Ahn: Studies on Synthesis of Magnesium Carbonate. I. Factorial Analysis on the Preparation of Extra-light Magnesium Carbonate.

Optimum reaction conditions for the preparation of extra-light magnesium carbonate from bittern by the reaction with sodium carbonate solution was found to be as follows: reaction temperature 33° molar ratio(Mg^{+2}/CO_3^{-2}) 0.8, reaction time 14 minutes, drying temperature 99° and bittern concentration 17%. While Korean pharmacopeia regulates the bulkiness above 12 milliliters per gm., our experimental result shows above 45 milliliters. Electron microscopic shapes were compared with products prepared under various reaction conditions, and it was found that there exists correlation between bulkiness and particle shape such as the lighter the powder the more pillar crystalline, the heavier the powder the more amorphous and the intermediate was a mixture of them.

炭酸마그네슘은 그 製造條件에 따라 生成粒子的 結晶形態 및 粉末容積이 달라지며 物性變化를 갖어와 品質에 影響을 주어 一般的으로 粉末容積이 큰 輕質品이 需用된다.

炭酸마그네슘의 製造에 關한 研究는 Schmidt¹⁾에 依한 $MgSO_4$ 와 Na_2CO_3 의 等量을 各各 10倍量의 물에 溶解하여 反應시키는 方法, 兩液의 濃度가 모두 20Bé가 適當하다는 報告와 Mg 鹽類보다 Na_2CO_3 가 過量²⁾일때나, 溶液의 濃度가 稀수록 重質이 生成되며 反應溫度가 낮을수록 輕質이고, 其他 反應時間等이 影響을 준다는 報告³⁾가 있다. 西村는 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 Na_2CO_3 를 原料로 할때 大略 50—60°에서 輕質, 65—75°에서 混合物, 75°以上에서 結晶性重質이 生成되며, $MgSO_4$ 를 原料로 할 때는, 약 35°C의 反應溫도와 높은 濃度에서 輕質이 生成되고, Mg 鹽이 過量일때와 攪拌이 急速할수록 輕質이 生成되는 傾向이 있다고 報告하였다. 또 田中⁵⁾는 55°C의 反應溫度가 最適이라 하였고, 室谷⁶⁾는 Mg 鹽의 濃도가 0.9—1.0 mole 以下 및 反應溫度는 90—95° 以下에서 輕質을 生成한다고 하였다.

또한 最近 Reddy⁷⁾는 工業적으로 30°Bé의 苦汁에 適當量의 소오다灰를 作用시키면 輕質

* National Institute of Health. ** Kun Kook University.

품을 얻을 수 있다고 하였으며, 比較的 濃厚한 溶液을 使用하는 것이 經濟的으로나, 操作上 有利하다고 報告하였다.

以上の 報告를 檢討할 때 그 內容이 모두 相異할뿐 아니라 境遇에 따라서는 不分明하며, 生成粒子의 物性에 關係서는 Black나 室谷⁹⁾의 組成과 結晶構造에 關한 研究가 있을뿐 其外는 別로 研究된바가 없다. 이에 著者들은 原料價値가 큰 海水苦汁에 Na_2CO_3 를 作用시켜 輕質度가 가장 큰 炭酸마그네슘製造의 最適條件을 多因子要因試驗法의 하나인 Box-Wilson¹⁰⁾ 計劃으로 追求하고, 各反應要因과 製品의 粉末容積間의 相關性을 究明코져 粉末의 電子顯微鏡的 檢討를 實施하였던바 結晶形態와 粉末容積間에 相關性이 있음을 把握하였다.

實驗方法

製造法으로는 Mg鹽으로 苦汁(仁川: 朱安産 Table I), 알카리로는 Na_2CO_3 를 使用하였으며 方法은 Box-Wilson計劃에 따라 要因으로서 ① 反應溫度 ② 反應液의 mole比($\text{Mg}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$) ③ 反應時間(注加速度) ④ 乾燥溫度 및 ⑤ 反應液의 濃度等 5種을 選擇하였으며, 各要因은 다시 2水準으로 나누어 直交配列表에 依한 組合으로 製造實驗하였다(Table II).

Table I—Composition of bittern used(%).

MgCl_2	MgSO_4	NaCl	KCl	CaSO_4
16.02	12.11	9.88	3.34	6.02

Table II—Orthogonal array table of experimental factors (preliminary test).

Factor	t	r	m	d	w
1	45	1	15	40	3
2	75	1	5	40	1
3	45	2	15	40	3
4	75	2	15	40	1
5	45	1	15	100	1
6	75	1	5	100	3
7	45	2	5	100	1
8	75	2	15	100	3

t, reaction temp.; r, molar ratio($\text{Mg}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$); m, flow rate time (reaction time (min.))
d, drying temp.; w, dilution ratio with H_2O .

電子顯微鏡 檢討는 分解能 20Å, 加速電壓 50 KV로 最大倍率 300,000倍의 AKASHI製 TRS-50型 電子顯微鏡을 使用하였고, 寫眞撮影은 試料를 可及의 原形을 維持하고자, slide glass 사이에서 壓搾하여 그 微量을 電子顯微鏡用 mesh上에 附着시켜 檢鏡 撮影하였다.

粉末容積 測定은 大韓藥典 탄산마그네슘項 粉末容積試驗法에 따랐다.

實驗結果 및 考察

Table II의 要因計劃에 따라 實驗한 結果는 Table III과 같다.

Table III—Factorial effects of preliminary test.

Exp. No	T	R	M	D	W	Y(ml)
1	-1	-1	+1	-1	+1	12.0
2	+1	-1	-1	-1	-1	10.0
3	-1	+1	-1	-1	+1	6.0
4	+1	+1	+1	-1	-1	5.0
5	-1	-1	+1	+1	-1	28.0
6	+1	-1	-1	+1	+1	5.5
7	-1	+1	-1	+1	-1	13.5
8	+1	+1	+1	+1	+1	5.0

T.R.M.D.W. Factors of t.r.m.d.w. respectively (see. Table II) Y. Bulk of MgCO₃ of products -

이 結果로부터 粉末容積 Y와 要因 t.r.m.d.w.間에 一次方程式의 函數關係가 成立되는 것 을 前提로하여 最終的으로 回歸方程式을 求한 結果는 다음式과 같다.

$$y = 10,625 - 4,25\left(\frac{t-60}{15}\right) - 3,25\left(\frac{r-1.5}{0.5}\right) + 1,875\left(\frac{m-10}{5}\right) + 2,375\left(\frac{d-70}{30}\right) - 3,15\left(\frac{w-2}{1}\right) \dots\dots\dots(1)$$

(1)式에서 各要因들이 y값(Bulk)에 미치는 影響은 다음과 같이 要約된다. 卽 y값에 가장 크게 影響을 주는 主效果因子(main effect factor)는 反應溫度(t)이며 다음은 苦汁의 濃度(w)와 mole比(r), 乾燥溫度(d) 및 反應時間(m)의 順이다. t,w,r는 (-)로서 그값이 減少할수록 y값은 커지는 方向이고, d,m은 (+)로서 增加될수록 y값이 커지는 方向이다. 따라서 가장 큰 y값을 얻기 爲해서는 反應溫度 苦汁濃度 및 mole比는 작은 方向으로, 乾燥溫도와 反應時間은 큰 方向으로 갈수록 Bulk가 커지는 傾向이다.

이와같은 一次實驗의 結果로부터 各要因들이 最適 反應條件에 미치는 傾向을 알았으므로 最高값을 向한 最大傾斜面의 最短距離를 求하고자 TableIV에 따라 最大上昇法에 依해 經路試驗한 結果는 TableV와 같다.

Table IV—Designed factors for maximum slope test.

Factor	T'	R	M	D	W
zero point	60	1.5	10	70	2
class	15	0.5	5	30	1
coefficient(b')	-4.25	-3.25	1.875	2.375	-3.5
class×b'	-63.75	-1.625	9.375	71.25	-3.5
unit	-2	-0.051	0.294	2.235	-0.11

a) See footnote of Table III.

Table IV의 最下段을 1 step으로 Table V와 같이 16 step을 進行하는 經路에서, 13번의 Bulk가 가장 큰 것은 原點으로부터 最適反應條件에 接近함을 뜻하나 各條件의 正確한 推定이 어려워 다시 二次式을 假定하여 實驗하였다. 二次式의 極大點 推定에는 最少限 3點以上이 要求되기 때문에 要因의 水準數를 5로 높이고 step 13을 原點으로하여, 一次式에서 比

Table V—Factorial effects of maximum slope test.

Step	T ^{a)}	R	M	D	W	Bulk
0	60	1.5	10.0	70.0	2.0	
1	58	1.4	10.3	72.2	1.9	
2	56	1.4	10.6	74.5	1.9	
3	54	1.3	10.9	76.7	1.8	
4	52	1.3	11.2	78.9	1.7	
5	50	1.2	11.5	81.2	1.6	26
6	48	1.2	11.8	83.4	1.4	
7	46	1.1	12.1	85.6	1.3	
8	44	1.1	12.4	87.9	1.2	4.5
9	42	1.0	12.6	90.1	1.1	
10	40	0.9	12.9	92.4	1.0	47.5
11	38	0.9	13.2	94.6	0.9	
12	36	0.9	13.5	96.8	0.8	
13	34	0.8	13.8	99.1	0.8	48.5
14	32	0.8	14.1	101.3	0.7	
15	30	0.7	14.4	103.5	0.5	46
16	28	0.7	14.7	105.8	0.4	

a) See footnote of Table III.

較的 크게 影響을 주는 要因, t.r.w.의 3要因만을 擇하여 有心複合計劃(Central composite design)으로(TableVI參照) 實驗한 結果 TableVII과 같다

Table VI—Three factors for central composite design.

Factor	t ^{a)}	r	w
Zero point	34	0.8	0.8
Class	2	0.1	0.2

Factor	T	R	W
-2	30	0.6	0.4
-1	32	0.7	0.6
0	34	0.8	0.8
+1	36	0.9	1.0
+2	38	1.0	1.2

a) See footnote of Table II.

이 應答(response)에 對한 二次方程式을 求하면 다음과 같은 (2)式이 된다.

$$Y = 45.04 - 0.994T - 2.819R - 2.24W - 0.68T^2 - 3.01R^2 - 1.41W^2 - 0.563TR + 0.188TW - 0.063RW \dots (2)$$

이 式의 極大值를 求하면 Y=45를 얻는다. 卽 輕質炭酸마그네슘의 製造에 있어서 粉末容積이 가장 큰 最適條件은 反應溫度 33°C, mole比 0.8, 反應時間 14分, 乾燥溫度 99°C 및 苦汁濃度 17%이다.

Table VII—Factorial effects of central composite design.

No.	t ^o	r	w	y
1	36	0.7	1.0	49.0
2	36	0.7	0.6	48.5
3	32	0.9	1.0	30.5
4	36	0.9	0.6	28.0
5	32	0.7	0.6	48.0
6	36	0.7	1.0	46.8
7	32	0.9	0.6	33.2
8	36	0.9	1.0	29.5
9	30	0.8	0.8	46.3
10	38	0.8	0.8	42.3
11	34	0.6	0.8	28.5
12	34	1.0	0.8	41.5
13	34	0.8	0.4	45.0
14	34	0.8	1.2	28.0
15	34	0.8	0.8	47.0
16	34	0.8	0.8	47.2

a) See footnote of Table II.

따라서 二次式에서 얻은 3要因과 經路試驗에서 固定시킨 2要因을 합한 以上の 條件으로 製造試驗하였을때 粉末容積이 가장 큰 좋은 製品을 얻을 수가 있었다. 이 結果는 一次式과 二次式을 잘滿足시킴으로서 本試驗을 통해 輕質炭酸마그네슘 製造의 最適條件을 確立하였다.

製造한 炭酸마그네슘의 粉末容積과 粒子形態와의 相關性을 電子顯微鏡으로 檢鏡 比較한 結果는 FigI과 같다.

即 FigI의 A—C는 粉末容積이 10ml 以下로 粒子形態가 完全히 無定形이다. 이는 製造條件中 높은 反應溫度에 起因되는 것으로 보인다. A는 微細한 粒子들이 높은 溫度에서 生成되어 相互凝結되고 密充填되기 때문에 特히 작은 粉末容積을 갖는 것 같다. D, E는 40—70°C 에서 反應시킨 것으로 粉末容積이 12~21ml의 中間體이며 無定形과 結晶形의 混合物이고, F—J는 30°C 附近의 낮은 溫度에서 反應시킨 것으로 粉末容積이 28ml 이상이며 柱狀 및 板狀의 結晶體이다.

以上으로서 著者들은 重質炭酸마그네슘은 無定形이고, 輕質은 結晶形이며 中間體는 이들의 混合物임을 알았고, 低溫에서 輕質 高溫에서 重質이 生成되어, 製造條件中에서 反應溫度가 가장 큰 因子임을 把握하였다.

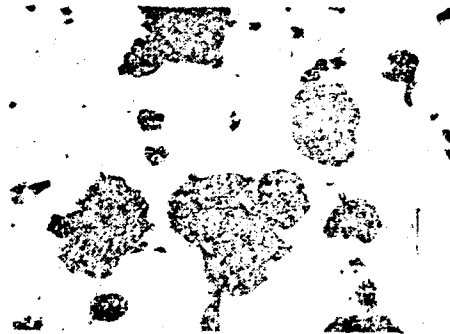
重質과 輕質을 公定書에서 12ml 이상과 以下로 區分하나, 粒子의 形態와 關聯지어 볼 때 完全한 柱狀 結晶이 發達하는 28ml 이상과 以下로 區分함이 妥當할 것으로 보이며 앞으로 檢討할 餘地가 있다고 생각된다.

Fig. I. Electronmicroscopic pictures of $MgCO_3$.

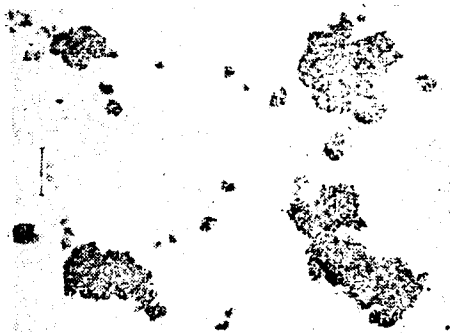
Experimental condition and bulk size of each preparation is as follows; A: t:75, r:2, m:15min., d, 100, w:3, y:5ml. B: 70: 1.7: 0.5: 60: 2.5: 8 C: 75:1:5:40:1:10. D: 45: 2:5:100:1:13:5, E: 70: 1.2: 8.5: 59. 2.5: 21 F: 34: 0.6: 14: 99: 0.8: 28.5 G: 32:0.9: 14:99:1:30:5 H: 32:0.9:14:99:0.6:33:2 I: 34:1:14:99:0.8:41:5, J: 33:0.8:14:99:0.6:45



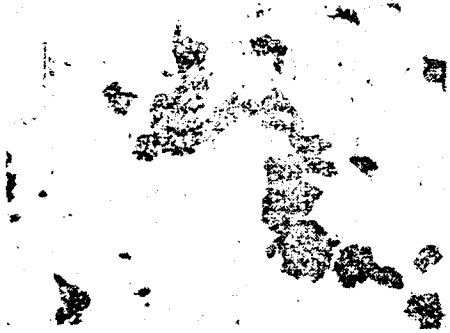
A



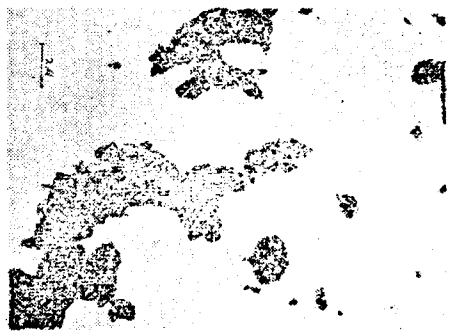
B



C



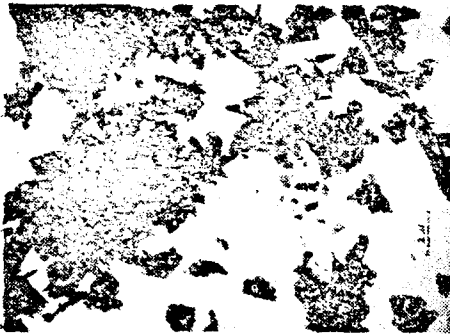
D



E



F



㉓



㉔



㉕



㉖

結 論

苦汁과 Na_2CO_3 를 原料로 하여 炭酸마그네슘을 製造할때 가장 輕質品을 얻는 最適反應條件은 反應溫度 33°C , mole比($\text{Mg}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$) 0.8, 反應時間 14分, 乾燥溫度 99°C 및 苦汁濃度 17%이며 以上の 條件으로 製造된 炭酸마그네슘은 粉末容積이 45ml以上이다.

本實驗에서 粉末容積에 가장 크게 영향을 주는 要因은 反應溫度이고, 이는 粉末容積과 粒子形態에 決定的인 영향을 준다고 思料된다.

粉末容積과 粒子形態와의 關係에 있어서, 粉末容積이 10ml以下の 重質品은 完全히 無定形이고, 28ml 以上の 輕質品은 柱狀結晶이며 그 中間體는 無定形과 結晶形의 混合物이다.

끝으로 本研究를 始終 指導하여 주신 洪文和博士任께 深謝하는바이다.

文 獻

1. E.Schmidt, *Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutische Chemie. Anorganische Chemie* Erst Band. 875. Braunsch Weig. Druck und Verlag von Friedr. (1919)
2. J.J.Berzelius *et al*, *A Comprehensive treatise Inorganic and Theoretical Chemistry* Vol. IV. 349. Longmans, Green and Co. London. (1923)
3. 萩野, *Complete Chemical Abst. of Japan.* 29, 1769, 2183 (1955)
4. 西村, *理研彙報* 3, 1 (1928)
5. 田中, *大阪工業試験所報告* 6, 1 (1925)
6. 室谷, *化學工業雜誌* 52, 284(1949), 53, 1, 146, (1950)
7. Reddy, *et al.*, *Chemical age India.* 18, 341, 428 (1967)
8. 室谷 *Comple Chemical Abst. of Japan.* 32, 2541 (1958)
9. G.E.P.Box. and K.B.Wilson, *J. Roy. Stat. Soc. B.B.* 13, 1 (1951)
10. 岡田, *化學の領域* 15, 16 (1961)