

## 炭酸마그네슘의 製造研究 II\*

### 炭酸마그네슘의 電子顯微鏡的 考察

李啓育\*\* 宋哲\*\* 成落院\*\*\* 安永弼\*\*\*

(Received February 16, 1971)

Gye Joo Rhee, Churl Song, Nak Won Sung, and Yung Pil Ahn : Studies on the Synthesis of Magnesium Carbonate. II. Electronmicroscopic Shape of Magnesium Carbonate.

Optimum reactions for the preparation of extra-light magnesium carbonate from magnesium chloride and sodium carbonate solutions were found by observing the difference of crystalline shapes under an electronmicroscope. Reaction temperature and washing temperature were main factors affecting the crystalline shapes, and drying temperature was found to be of secondary importance. Optimum temperatures for reaction and washing ranged from 20° to 30°C and the temperature over 40°C should be avoided for the reaction and washing. It was found that the higher the drying temperature, the lighter the crystal of the produced magnesium carbonate. Reaction time, molar ratio ( $Mg^{2+}/CO_3^{2-}$ ) and the concentrations of magnesium chloride and sodium carbonate solutions have only a slight effect on the form of the product.

炭酸마그네슘은  $MgO$ ,  $CO_2$  및  $H_2O$ 의 三成分系로 成立되어있는 化合物<sup>1)</sup>인데, 工業用으로 普通 鹽基性鹽이 市販되고있어 白色輕鬆한 粒末이며 結晶體 無定形 및 中間體로 區分된다.

醫藥用 炭酸마그네슘은 含水鹽基性炭酸마그네슘 또는 含水正炭酸마그네슘을 말하며  $MgO$  (40.32)로서 40.0-44.0%를 含有하는 것으로 D.P., J.P. 및 大韓藥典에는 “炭酸 마그네슘”과 “重質炭酸마그네슘”의 2種이 收載되어 있고, U.S.P., B.P.에서는 重質輕質의 區別없이 收載하고 있다.

炭酸마그네슘의 重質 및 輕質度가 製造條件, 粉末容積 및 結晶形態等과 갖는 連關性을 第1報에서 追求한 結果, 製造條件이 結晶形態에 주는 影響이 커서 重質品은 無定形 輕質品은 結晶形을 이루었다. 또한 아직까지 炭酸마그네슘에 對한 電子顯微鏡的 所見報告가 別로 없기에 著者들은 第1報에서 粉末容積과 結晶形態와의 相關性을 研究한 結論을 얻었기에

\* Part I, 本誌 15, 24 (1971) \*\* National Institute of Health. \*\*\* Kun Kook University.

電子 微鏡上으로 나타나는 結晶形을 製造條件別로 追求하여, 各要因이 結晶形態에 미치는 影響을 檢鏡한바 多少의 知見을 얻었으며 그 結果는 第1報의 Box-Wilson 計畫<sup>3,4)</sup>으로 追求한 結果와 잘 一致함을 알 수 있었고, 더욱 正確한 條件을 把握할 수 가 있었다.

### 實驗 方法

**製造試驗**—17% MgCl<sub>2</sub> 溶液 100ml에 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 100ml를 1000 r. p. m의 速度로 攪拌하면서 注加하여 製造하고, 洗滌하여 電氣恒溫器中에서 恒溫으로 乾燥하였다.

**Bulk 試驗**—Bulk 試驗은 大韓藥典 “炭酸마그네슘”項의 粉末容積試驗法에 準하여 試料 0.5g을 가지고 測定하였다.

**電子顯微鏡觀察**—檢鏡用 試料는 可及的 沈殿物의 原形을 維持하고자 試料를 slide glass 사이에 넣고, 壓搾粉碎하여 微量을 mesh上에 附着시켜 檢鏡하였고 電子顯微鏡은 明石製作所 TRS-50型을 使用하여, 分解能 20Å, 加速電壓 50KV, 最大倍率 300,000倍의 것을 使用하였다.

### 實驗 結果

製造條件으로서, 反應溫度, 注加速度, 反應液의 濃度, mole比, 洗滌水의 溫度 및 乾燥溫度를 잡아 各要因은 다시 4~7水準으로 區分하여 한가지 要因만을 變化시키면서 其他 要因은 固定시킨체로 反應시켰으며, 한가지 要因의 變化에 따라 製造된 炭酸 마그네슘의 結果는 TableI과 같다.

### 考 察

**反應溫도의 影響**—炭酸마그네슘의 製造에 있어서 反應溫度는 가장 重要한 要因으로서 30°C 以下에서 輕質性 單結晶을 이룬다. 反應溫度가 上昇하면 結晶이 무너지고 無定形으로 發達, 凝集現象이 일어나 粒子는 더욱 堅固해지다가 90°C 附近에서는 粒子가 크고 두터워져 粉末容積도 急激히 低下된다. 溫度가 낮아 氷點下가 되면 微粒子가 커다란 集合體를 形成하여 塊를 이루고, 또한 肉眼으로 半透明體의 角質形이 되어 質이 아주 나빠진다. 따라서 輕質品의 結晶은 20-30°C에서 適當하며, 이는 1報의 結果와 一致한다.

**反應液의 濃도의 影響**—反應液의 濃度は 重質과 輕質을 生成하는데, 決定的인 因子는 되지 못하나, 30%의 濃度에서는 結晶體가 凝集되어 粉末容積이 急히 떨어진다.

**反應時間의 影響**—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液의 注加速度가 크면 一旦 結晶成長의 未熟에 依한 無定形과 結晶形의 混合物이 形成되었다가 熟成時間이 經過함에 따라 結晶이 發達되어 漸次 粉末容積이 커진다. 熟成時間은 5分程度가 適當하여 其以上에서는 結晶成長이나 粉末容積에 別 差異가 없다.

**乾燥溫도의 影響**—乾燥溫度 역시 結晶形成에 크게 作用하는 因子다. 反應 溫度는 높을수록 結晶이 無晶形으로 되어 粉末容積도 작아지나 乾燥溫度는 反對로 높은 溫度에서 結晶이 잘 成長하고 堅固해지며 粉末容積이 커져 Box-Wilson<sup>3)</sup>計劃으로 追求한 結果와 잘 一致한다. 그러나 常溫에서 乾燥한 FigI의 No. 16은 乾燥가 不完全하여 電子顯微鏡器體內 眞空管中에서 脫水에 따르는 結晶形 破壞가 일어난것 같다. 이것은 常溫에서 alcohol로 脫水 洗滌한 後 乾燥한 FigI No. 30의 結晶이 完全한 것과 對照가 된다.

Table—Factorial effects on bulk of magnesium carbonate

Sample No.	Reaction Temp.	Concent. (%)	Reaction time(min).	Drying Temp.	Molar Ratio (Mg <sup>2+</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Washing Temp.	Bulk (ml)
1	-10	10	10	100	1	20	2
2	-5	10	10	100	1	20	2.5
3	10	10	10	100	1	20	17
4	30	10	10	100	1	20	22
5	40	10	10	100	1	20	10.5
6	70	10	10	100	1	20	8.5
7	90	10	10	100	1	20	2.5
8	30	5	10	100	1	20	28
9	30	10	10	100	1	20	22.5
10	30	20	10	100	1	20	30
11	30	30	10	100	1	20	10
12	30	10	1	100	1	20	8
13	30	10	5	100	1	20	15
14	30	10	10	100	1	20	22.5
15	30	10	20	100	1	20	18
16	30	10	10	20	1	20	20
17	30	10	10	50	1	20*	19
18	30	10	10	70	1	20	21
19	30	10	10	100	1	20	18
20	30	10	10	100	0.5	20	21
21	30	10	10	100	0.75	20	19
22	30	10	10	100	1.0	20	23
23	30	10	10	100	1.5	20	20
24	30	10	10	100	2.0	20	19
25	30	10	10	100	1	20	21.5
26	30	10	10	100	1	50	12
27	30	10	10	100	1	70	5.5
28	30	10	10	100	1	90	3
29	30	10	10	100	1	20*	24
30	30	10	10	25	1	20*	19.5

\* Washing with EtOH.

mole 比의 影響——反應物質의 mole 比는 反應液의 濃度와 같이 가장 影響이 작은 因子로서 mole 比가 結晶形이나 粉末容積에 주는 差異는 區別하기가 어렵다.

洗滌水溫度의 影響——炭酸마그네슘 製造에 있어서 溫度의 影響이 가장 크다고 볼 때 洗滌水의 溫度는 粒子的 形態에 주는 影響도 클 것으로 豫想되어 洗滌水의 溫度를 檢討한 結果 豫想한바 以上으로 크게 影響을 준다. 卽 洗滌水 溫度는 反應溫度와 同一한 條件으로 약 30° 以下에서만 生成된 結晶에 影響을 주지않고, 40° 以上에서는 生成된 結晶을 破壞시켜 無定形이 되어 結局은 反應溫度의 影響과 同一하게 된다.

고로 炭酸마그네슘의 製造條件에 있어서 가장 重要한 因子는 溫度로서 反應溫度 洗滌溫

度 및 乾燥溫度가 第一 問題되는 것으로 보이며, 다만 反應溫도와 洗滌溫度는 溫度가 높아짐에 따라 無定形으로 되고, 乾燥溫度는 反對로 溫度가 높을수록 結晶이 發達한다.

특히 洗滌水의 溫度가 주는 영향은 炭酸마그네슘의 製造條件으로서 가장 主要한 要因인 을 本實驗을 通하여 究明하였고, 洗滌劑로서  $H_2O$  대신 alcohol을 使用하였을 때는 洗滌도 容易하고 乾燥도 容易할뿐 아니라 結晶形態가 鮮明하게 發達하였다.



①



②

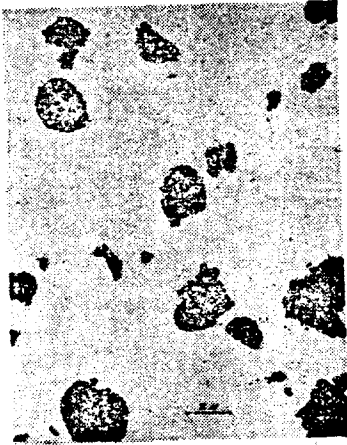


④



⑤

Fig. 1 —Electronmicroscopic pictures of  $MgCO_3$ , prepared under various conditions. (reference Table I)



⑥



⑦



⑧



⑨



⑩



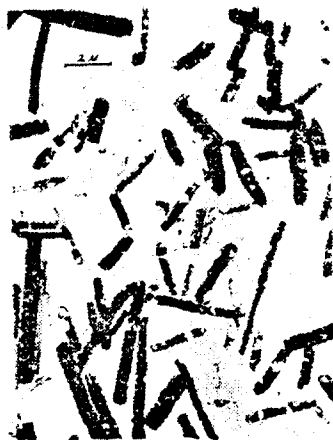
⑪



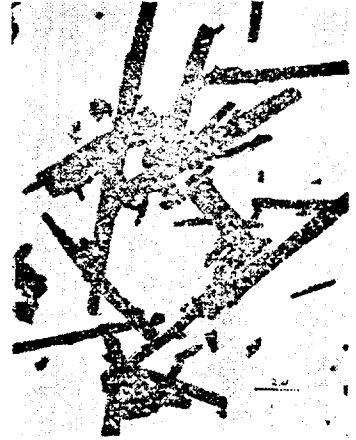
12



14



16



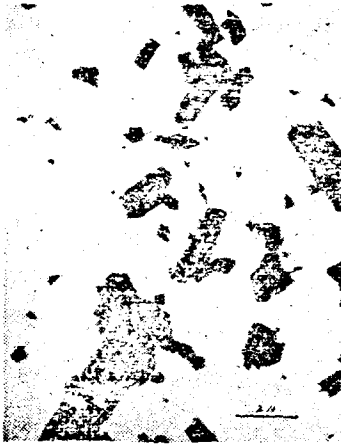
13



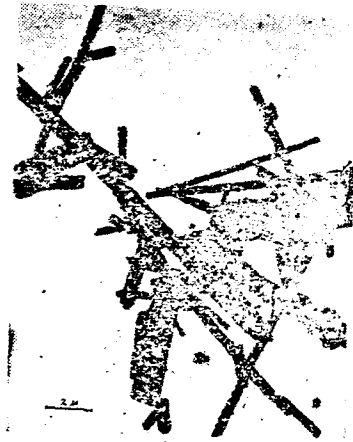
15



17



17



18



19



20



21



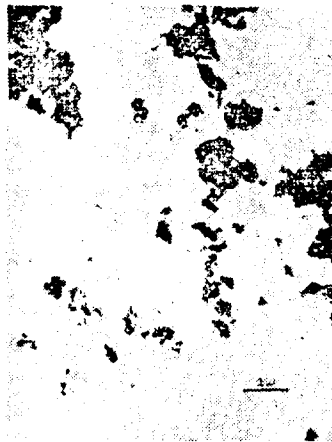
22



24



25



26



27



28



29



## 結 論

炭酸마그네슘 製造에 있어서 가장 큰 要因은 溫度로서 反應溫度와 洗滌水의 溫度가 粒子의 形態를 左右하는 絶對的 條件이고, 다음이 乾燥溫度이다. 反應溫度와 洗滌水의 溫度는 20~30°C의 範圍가 結晶體로 輕質品을 形成하는 最適條件이고, 40°C 以上을 超過하거나 氷點下에서는 不可하다. 乾燥溫度는 높을수록 結晶이 發達하고 堅固해진다.

其他 反應時間, mole比, 反應液의 濃度等은 영향이 크지 않다.

以上の 結果는 1報<sup>3)</sup>의 一次 回歸式 및 二次 推定式과 잘 一致하므로 電子顯微鏡的 所見만으로도 炭酸마그네슘의 製造條件을 把握할수가 있었다.

本研究에 始終 指導하여 주신 洪文和博士任에게 深謝하는 바이다.

## 文 獻

1. Belzelius and Mell, *A Comprehensive Inorganic and Theoretical Chemistry* Vol. IV, p-349 Longmans, Green and Co., Paternoster Row, London. (1923)
2. 李等, 本誌, 15, 24 (1971)
3. Box and Wilson, *J. Roy. Stat. Soc. Ser. B*, 13 1. (1951)
4. 岡田, 化學의 領域, 15, 16 (1961).