

아연화의 최적 합성조건

신화우* · 김윤설

원광대학교 약학대학

(Received September 9, 1996)

Optimal Synthesis Conditions of Zinc White

Wha Woo Shin* and Youn Seol Kim

College of Pharmacy, Won Kwang University, Iri 570-749, Korea

Abstract—Zinc white is mainly used as a mild astringent, protectant, and has weak antiseptic action. It is well known that the yield of zinc white produced is greatly affected by the synthetic conditions such as the reactant concentration, reaction temperature, washing water temperature, mole ratio of reactants, and drying temperature, calcination temperature, etc. The purpose of this study is to investigate the optimal synthesis conditions of zinc white produced. A randomized complete block design suggested by G.E.P. Box and K.B. Wilson was applied for this purpose. Basic zinc carbonate was prepared by reacting zinc sulfate and sod. carbonate solution in this study. Zinc white comes when prepared by calcination of basic zinc carbonate. The optimum synthesis conditions of zinc white obtained from this study is as follows: 1) The reacting temperature range is: 92~100°C. 2) The concentration of reactant solution is 23.6~27%. 3) The optimum mole-ratio: $[ZnSO_4]/[Na_2CO_3]$ is 1.74~1.96. 4) The washing water temperature is 36°C. 5) The drying temperature range is 68~74°C. 6) The calcination temperature is 600°C. The outcome of DSC indicated a desolvation of basic zinc carbonate occurred at about 133.3°C. The dehydration of the compound ceased at about 267.9°C and the decarboxylation ceased at about 379.9°C. The physical and chemical properties of zinc white as medicine were studied by use of Volume Test.

Keywords □ Synthesis of zinc white, Box-Wilson experimental design, basic zinc carbonate, DSC curves.

아연화의 제법은 건식법과 습식법으로 구분할 수 있는데 건식법으로서 제조한 것은 공업용으로 하고, 습식법으로 제조한 것은 순도가 높고 입자도가 건식법 아연화에 비하여 수분의 일에 불과하여 약용 또는 화장료로 사용하며 활성 아연화라 한다.

습식법에 의한 아연화의 제법은 아연염류의 용액에 탄산나트륨용액을 가하여 수산화아연 또는 염기성 탄산아연을 만들어 이것을 하소하는 것으로서, 아연염류로서는 황산아연 또는 염화아연이 사용된다.¹⁻³⁾

Ueno⁴⁾는 염화아연용액에 1%탄산나트륨용액을 pH 8에서 반응시켜 수산화아연을 얻어 이를 800°C로 하소

시켜 합성하였고, 일본 약국방 제법에서는 황산아연용액과 탄산나트륨용액을 비등하여 반응시켜 염기성탄산아연을 얻어 250°C에서 하소시켜 만들었으며, Yamada⁵⁾ 등은 황산아연용액에 과량의 수산화나트륨용액을 반응시켜 pH 13.5~14.0에서 아연산나트륨을 얻고 여기에 황산을 작용시켜 제조하였고, Kirillov⁶⁾, Evdokimova⁷⁾는 황산아연용액과 탄산암모늄용액을 반응시켜 염기성탄산아연을 얻고, 이를 500~800°C에서 하소시켜 합성하였으며, Angelov^{8,9)}는 황산아연용액에 암모니아수를 반응시켜 수산화아연과 염기성탄산아연을 얻고 이를 1000°C이상에서 하소시켜 제조하였고, Conn¹⁰⁾, Kutzelnigg¹¹⁾ 및 Ehret¹²⁾ 등은 암모니아수를 첨가한 탄산암모늄용액에 산화아연을 가한 후 이 용액을 여과하고 탄산가스를 통해 암모니아성 탄산아연을 얻고 이를

* 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로
(전화) 0653-50-6818 (팩스) 0653-50-6811

250°C로 가열시켜 붉은 벽돌색의 초미세 산화아연을 제조하였다.

이와같이 아연화의 제조조건이 반응액의 온도, 반응액의 농도, 혼합비율 및 하소온도등에 의해서 좌우됨을 추측할 수 있으나 각 문헌의 기재가 모두 일정하지 않으며 또 경우에 따라서는 확실하지 않다.

이에 저자는 황산아연과 탄산나트륨을 원료로 하여 반응액의 온도, 반응액의 농도, 혼합비율($[ZnSO_4]/[Na_2CO_3]$), 세척수의 온도 및 건조온도를 합성요인으로 하여 실험회수를 가능한한 적게 할 수 있으면서도 효과적인 통계방법인 Box-Wilson 실험계획법¹³⁻¹⁵⁾에 의해 염기성 탄산아연의 최적합성조건을 추구하고 그 중 우수제품에 대해 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 측정하여 분해온도를 알고 이를 기준으로 하여 하소시켜 아연화를 합성하여 용적시험을 하여 아연화의 국산화의 자료에 공하고자 본 연구에 착수하여 다소의 지견을 얻었기에 그 결과를 보고하는 바이다.

실험방법

시약 - 합성에 사용된 시약은 zinc sulfate (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), Sodium Carbonate (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), barium chloride (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 기타시약은 대한약전 제품 및 일급시약을 사용하였다.

기기 - DSC thermogram의 측정에 사용한 기기는 METTLER TA 3000 System의 Differential Scanning Calorimeter이며, 하소에 사용한 기기는 Sanyo의 Sany Sanstat Furnace(Type SYK-450-TA·SR)이다.

합성실험계획 - 본 실험에 있어서 합성요인으로 채택한 것은 ① 반응액의 온도(t) ② 반응액의 농도(c) ③ 혼합비율($[ZnSO_4]/[Na_2CO_3]$)(r) ④ 세척수의 온도(w) 및 건조온도(d)의 5종이며 각 요인을 다시 두 수준으로 나누어서 합성실험을 행하였다. 이 경우에 조건의 모든 조합에 대해서 $2^5=32$ 회를 요하는 것이지만 실험회수를 감소시키고 거의 동등한 효과를 얻는 방법으로 직교배열표를 이용하였다.

요인 t, c, r, w, d등의 두 수준을 각각(t_1, t_2), (c_1, c_2), (r_1, r_2), (w_1, w_2), (d_1, d_2)등으로 표시하여 직교배열표

Table I— Each level of synthetic conditions

Factors	Level		Symbol
	1	2	
Temp. of reactant soln. (°C)	60	100	t
Concn. of reactant soln. (%)	10	30	c
Mole ratio ($[ZnSO_4]/[Na_2CO_3]$)	1	2	r
Temp. of washing water (°C)	25	45	w
Drying temp. (°C)	60	100	d

Table II— Experimental design by orthogonal array table

Exp. No.	Factors				
	t	c	r	w	d
I	1	1	2	1	2
II	2	1	1	1	1
III	1	2	1	1	2
IV	2	2	2	1	1
V	1	1	2	2	1
VI	2	1	1	2	2
VII	1	2	1	2	1
VIII	2	2	2	2	2

에 따라서 각 수준의 조합을 표시하면 다음 Table I 및 Table II와 같다.

염기성 탄산아연의 합성방법 - 황산아연 용액을 교반기를 장치한 비이커에 넣어 가열하고, 별도로 미리 가온한 탄산나트륨용액을 보온칼대기에서 황산아연용액과 동일온도로 하여 황산아연용액을 일정속도로 교반하면서 탄산나트륨용액을 추가 반응시켰다. 주가가 끝난다음 1분간씩 교반을 계속하여 반응을 완결시키고 생성된 염기성 탄산아연침전을 실온으로 정치 냉각한 다음 가끔적 동일량의 가온 세척수로 동일회 경사법으로 세척하여 SO_4^{2-} 의 반응이 없을 때 까지 세척한 다음 흡인여과, 침전을 소요온도로 향량이 될 때까지 건조하여 약절구에서 연마 분쇄하였으며 무게를 달아 수득량으로 하였다.

염기성 탄산아연의 Differential Scanning Calorimetry (DSC) - METTLER TA 3000 System의 DSC를 사용하였으며 측정조건을 start temp. 50°C, end temp. 500°C, sample weight 5.27~7.49 mg으로 측정하였다.

염기성 탄산아연의 하소에 의한 아연화의 제조 - METTLER TA 3000 System의 DSC 측정 data를 참고로 Sanyo사의 Sany Sanstat Furnace (Type SYK-450-TA·SR)를 사용하여 하소시켰다.

아연화의 용적시험¹⁻³⁾ - 산화마그네슘의 약전규정 용적시험 측정법에 의해서 측정하였다.

Table III—Experimental results by various experimental designs

Exp. No.	Factors					yield(g)	
	t	c	r	w	d	Each	Average
I	1					10.29	
	2	1	1	2	1	11.11	10.68
	3					10.65	
II	4					11.00	
	5	2	1	1	1	11.48	11.47
	6					11.95	
III	7					9.81	
	8	1	2	1	1	10.16	10.09
	9					10.30	
IV	10					12.14	
	11	2	2	2	1	14.1	13.23
	12					13.45	
V	13					11.66	
	14	1	1	2	2	11.10	11.32
	15					11.29	
VI	16					10.52	
	17	2	1	1	2	11.89	11.05
	18					10.75	
VII	19					10.63	
	20	1	2	1	2	11.02	10.86
	21					10.95	
VIII	22					12.10	
	23	2	2	2	2	13.17	12.94
	24					13.56	

t: Temp. of reactant soln. (%)
 w: Temp of washing water(°C)
 c: Concn of reactant soln. (%)
 d: Drying temp.(°C)
 r: Mole ratio ([ZnSO₄]/[Na₂CO₃])

결과 및 고찰

염기성 탄산아연의 합성실험결과 - 합성실험계획 및 합성 방법에 의해서 각종 제품을 합성하여 수득량을 측정한 결과는 Table III과 같다.

실험계획에 의한 5요인 t, c, r, w, d와 수득량이 일차 방정식의 함수관계를 만족시키는 것으로 가정하면 다음 (1)식이 성립된다.

$$y = b_0 + b_1t + b_2c + b_3r + b_4w + b_5d \quad (1)$$

따라서 본 실험결과에 의해서 b₀, b₁, b₂, b₃, b₄, b₅를 구하는 것이 당면의 목적인 바 실험조건으로서는 Table I에 표시한 각 요인의 두 수준의 조합에 의해서 실험했으므로 상기 6원일차방정식을 풀 수는 있지만 대단히 복잡하므로 조건으로 선택한 수치를 변환하여 간략화 한다.

Table IV—Units of step

Parameter	Factors				
	t	c	r	w	d
Zero point	80	20	1.5	35	80
Class	20	10	0.5	10	20
Coefficient(b')	0.72	0.33	0.59	0.09	-0.27
Class x b'	14.4	3.3	0.3	0.9	-5.4
Unit by t=1	1	0.229 = >0.3	0.02	0.00625 = >0.06	-0.375 = >-0.5

t: Temp. of reactant soln. (%)
 c: Concn. of reactant soln. (%)
 r: Mole ratio ([ZnSO₄]/[Na₂CO₃])
 w: Temp. of washing water (°C)
 d: Drying temp. (°C)

변수전환을 시키기 위한 방침으로서

(1) 원점은 두 수준의 중앙에 두고 이를 0으로 표시한다.

(2) 각 수준과 원점과의 거리는 두 수준간격의 1/2를 척도로 하여 계산한다. 이 방침에 따라 변환식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$T = \frac{t-80}{20}, C = \frac{c-20}{10}, R = \frac{r-1.5}{0.5}$$

$$W = \frac{w-35}{10}, D = \frac{d-80}{20} \quad (2)$$

(2)식에 의해서 T, C등의 두 수준은 낮은 편이 각각 -1, 높은 편이 각각 +1이라고 하여 변환하면 (1)식도 따라서 변환되어 (3)식이 된다.

$$y = b_0' + b_1't + b_2'c + b_3'r + b_4'w + b_5'd \quad (3)$$

이상을 요약하고 정규방정식을 풀어 (3)식에 대입하면 (4)식이 된다.

$$Y = 11.46 + 0.72T + 0.33C + 0.59R + 0.09W - 0.27D \quad (4)$$

더욱 T, C등을 t, c등으로 역전환을 하면 다음 (5)식을 얻는다.

$$Y = 11.46 + 0.72\left(\frac{t-80}{20}\right) + 0.33\left(\frac{c-20}{10}\right) + 0.59\left(\frac{r-1.5}{0.5}\right) + 0.09\left(\frac{w-35}{10}\right) - 0.27\left(\frac{d-80}{20}\right) \quad (5)$$

(5)식의 T, C, R, W, D의 계수를 비교대조해서 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) T, C, R, D의 계수에 비해 W의 계수는 절대치가 작으므로 Table IV에 표시한 척도만큼씩 각 요인을 변

Table V—Second experimental results

Exp. No.	Temp. of Reactant Soln.(°C)	Concn. of Reactant Soln.(%)	ZnSO ₄ Soln (ml)	Na ₂ CO ₃ Soln (ml)	Mole Ratio (ZnSO ₄)/ (Na ₂ CO ₃)	Temp. of washing water(°C)	Drying Temp.(°C)	Yield(g)	
								Each	Average
0	25	20	215.7	53	1.50	35	80	1.75	11.93
	26							2.10	
	27							1.94	
I	28	20.3			1.52	35.06	79.5		
	29								
	30								
II	31	20.6			1.54	35.12	79		
	32								
	33								
III	34	20.9	214.7	50.7	1.56	35.18	78.5	2.82	12.28
	35							1.62	
	36							2.42	
IV	37	21.2			1.58	35.24	78		
	38								
	39								
V	40	21.5			1.60	35.50	77.5		
	41								
	42								
VI	43	21.8	213.7	48.6	1.62	35.36	77	2.90	12.93
	44							2.96	
	45							2.94	
VII	46	22.1			1.64	35.42	76.5		
	47								
	48								
VIII	49	22.4			1.66	35.48	76		
	50								
	51								
IX	52	22.7	212.9	46.7	1.68	35.54	75.5	2.93	12.97
	53							2.95	
	54							3.03	
X	55	23.0			1.70	35.50	75		
	56								
	57								
XI	58	23.3			1.72	35.66	74.5		
	59								
	60								
XII	61	23.6	211.9	44.9	1.74	35.72	74	13.76	13.54
	62							13.24	
	63							13.60	
XIII	64	23.9			1.76	35.73	73.5		
	65								
	66								
XIV	67	24.2			1.78	35.84	73		
	68								
	69								
XV	70	24.5	210.9	43.3	1.80	35.70	72.5	13.90	13.92
	71							13.91	
	72							13.95	
XVI	73	24.8			1.82	35.96	72		
	74								
	75								

Table V—Continued

Exp. No.	Temp. of Reactant Soln.(°C)	Concn. of Reactant Soln.(%)	ZnSO ₄ Soln (ml)	Na ₂ CO ₃ Soln (ml)	Mole Ratio [ZnSO ₄]/[Na ₂ CO ₃]	Temp. of washing water(°C)	Drying Temp.(°C)	Yield(g)		
								Each	Average	
XVII	76	97	25.1		1.84	36.02	72			
	77									
	78									
XVIII	79	98	25.4	210.7	41.7	1.86	36.08	71	13.80	13.57
	80								13.68	
	81								13.24	
XIX	82	99	25.7		1.88	36.14	70.5			
	83									
	84									
XX	85	100	26.0	20.2	40.8	1.90	36.20	70	13.38	13.38
	86								13.22	
	87								13.54	
XXI	88	100	26.3		1.92	36.26	69.5			
	89									
	90									
XXII	91	100	26.6		1.94	36.32	69			
	92									
	93									
XXIII	94	100	26.9	209.6	3.94	1.96	36.38	68.5	12.83	13.22
	95								13.61	
	96								16.18	
XXIV	97	100	27.2		1.98	44	68			
	98									
	100									
XXV	100	100	27.5		2.0	50	67.5			
	101									
	102									
XXVI	106	100	27.8	206.9	38.1	2.0	56	67	12.67	12.83
	107								12.65	
	103								3.18	
XXVII	106	100	28.1		2.0	62	66.5			
	107									
	108									
XXVIII	109	100	28.4		2.0	68	66			
	110									
	111									
XXIX	112	100	28.7	200.4	36	2.0	74	65.5	12.53	12.40
	113								12.19	
	114								12.46	
XXX	115	100	29.0			80	65			
	116									
	117									

화시켰을 경우에 수득량 data에 대한 영향력은 T, C, R, D가 크고 W는 작다.

2) T, C, R, W의 계수는 정(+), D의 계수는 부(-) 이므로 실험영역내에서 T, C, R, W를 증가시키면 수득량치는 증대하고, D를 감소시키면 역시 수득량치는 증대한다.

이상 일차 실험결과에 의해서 최적조건의 방향은 정하였으므로 (5)식의 계수를 이용하여 제2차 실험경로를 정하기 위하여 Table IV를 만든다.

Table IV의 최하단의 값을 1 step으로 하여 원점으로부터 1 step씩 진행하여 30 step. 진행하는 사이의 경과를 표시하면 다음 Table V와 같다.

단, 본 실험에서 각 요인의 step차 특히 반응액의 온도등에 있어서 3°C이하 정도의 차이로써는 그 유의성을 구별하기가 기술상 곤란하기 때문에 몇 step씩 간격을 두어 실험하였다.

이상과 같은 2차 합성실험결과로 보아 염기성 탄산아연의 최적합성조건은

- 1) 반응액의 온도 범위는 92~100°C,
- 2) 반응액의 농도 범위는 23.6~27%,
- 3) 혼합비율($(\text{ZnSO}_4)/(\text{Na}_2\text{CO}_3)$)의 범위는 1.74~1.96,
- 4) 세척수의 온도는 36°C,
- 5) 건조온도의 범위는 68~74°C

임이 밝혀졌으며, 이러한 최적조건으로 염기성 탄산아연을 합성하고 이를 원료로 하소시켜 아연화를 제조

하였다.

측정결과는 129.1~138°C에서 흡열 피이크를 발견할 수 있고 이 피이크는 결정수의 이탈로 생각되며, 264.2~271°C에서 공통된 흡열 피이크는 구조수분의 이탈로 생각되고, 379.1~381°C에서 공통된 흡열 피이크는 CO₂의 이탈로 생각된다.

염기성 탄산아연의 하소에 의한 아연화의 제조 - METTLER TA 3000 system의 DSC 측정 data를 참고로 500°C, 600°C, 800°C, 1000°C에서 4종의 시료 각 10 g을 하소시킨 결과는 다음 Table VI과 같다.

이상의 하소시험 결과와 용적시험결과를 종합하여 볼 때 하소온도는 600°C가 적당하겠다.

아연화의 용적시험 - 각종 온도에서 하소시켜 제조한 아연화와 시판품(K.P. 산화아연)을 약전규정 용적시험방법에 의하여 실험한 결과는 Table VII과 같다.

Table VI—Weight of four ZnO samples prepared at various calcination temperature using 10 grams of basic zinc carbonate

Sample	Calcination Temp. (°C)			
	500	600	800	1000
A(#37)	7.87	7.85	7.68	7.65
B(#42)	7.86	7.85	7.67	7.64
C(#43)	7.88	7.86	7.69	7.64
D(#48)	7.87	7.86	7.66	7.63

Table VII—Volume of five grams of ZnO samples prepared at various calcination temperature

Sample	Calcination	Volume (in ml)
A(#37)	500	19.4
B(#42)	600	19.5
C(#43)	800	12.5
D(#48)	1000	12.3
Zinc Oxide (K.P.)		8.9

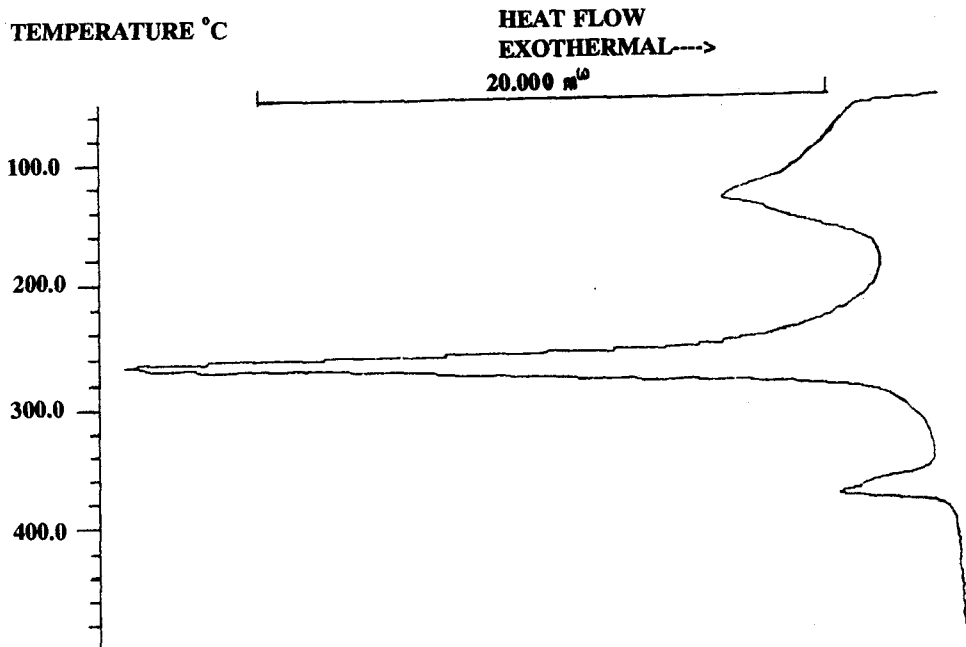


Fig. 1—DSC Curves of Sample A (#37).

용적시험결과는 모든 제품이 온도상승과 더불어 용적 시험치가 감소하였다. 그리고 시판품보다 용적시험치가 모두 큰 결과를 나타냈다.

결 론

황산아연과 탄산나트륨을 원료로하여 반응액의 온도, 반응액의 농도, 혼합비율, 세척수의 온도 및 건조온도를 합성요인으로 Box-Wilson 실험계획법에 의해 염기성 탄산아연의 최적합성조건을 추구하고, 그중 우수 제품에 대하여 DSC를 측정하고 이를 기준으로하여 염기성 탄산아연을 하소하여 아연화를 제조후 용적시험을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최적 합성조건 범위는

- 1) 반응액의 온도 범위는 92~100°C,
- 2) 반응액의 농도 범위는 23.6~27%,
- 3) 혼합비율($(\text{ZnSO}_4)/(\text{Na}_2\text{CO}_3)$)의 범위는 1.74~

1.96,

- 4) 세척수의 온도는 36°C,
- 5) 건조온도 범위는 68~74°C,
- 6) 하소온도는 600°C이다.

2. 염기성 탄산아연의 DSC 측정결과는 133.2°C 정도에서 결정수의 이탈로 보이는 흡열 피크를 나타냈고, 267.9°C 정도에서 구조수분의 이탈로 생각되는 흡열 피크를 나타냈으며, 379.9°C 정도에서 CO₂의 이탈로 생각되는 흡열 피크를 나타냈다.

3. 용적시험의 결과는 모든 제품이 온도상승과 더불어 용적시험치가 감소하였으며, 시판품 아연화 보다 용적시험치가 큰 결과를 나타냈다.

감사의 말씀

이 논문은 1996년도 원광대학교 교비연구비와 서울대학교 신의약품 개발연구센터 연구비의 지원에 의하여 이루어 졌으므로 이에 감사드립니다.

문 헌

- 1) 대한보건공정서협회: 대한 약전 제6개정, p.276

- (1995).
- 2) 日本公定書協會: 第十二改正, 日本藥局方解説書, 廣川書店, 東京, C-1071 (1991).
- 3) U.S.P. XXIII, p 1644 (1995).
- 4) Ueno, Itaru: Recovery of salts in aqueous solution. *Japan kokai* 74, 106, 496 (1974).
- 5) Yamada Yuko and Okabe Isao: Manufacture of zinc oxide by wet process. *Japan Kokai Tokkyo Koho Jp* 60, 171, 222 (1985).
- 6) Kirillov, L. M., Okonishnikov, A. M., Flaks, S. M., Pokhodenko, A. P. and Flyagin, A. A.: Zinc Oxide. *U.S.S.R.*, 513, 008 (1976).
- 7) Evdokimova, A. K., Potapov, M. V. and Shakhnazarov, A. K.: Introduction of a new method of zinc oxide manufacture for the needs of paint and varnish and other branches of industry. *Tsvetn. Metal* 35, 41 (1962).
- 8) Angelov, I. I.: Methods of preparing inorganic materials of high purity for luminiferous substances. *Materialy V(Pyatogo) Akad. Nauk Eston. S.S.R., Tartu*, 338 (1957).
- 9) Angelov, I. I. and Pyatnitskaya, G. N.: The preparation of high-purity cadmium and zinc sulfates and zinc oxide. *Tr. Vses. Nauchn-Issled. Inst. Khim. Reaktivov* 22, 155 (1958).
- 10) Conn, J. B., Humphrey, W. K., Magee, J. V. and Wallace, W. J.: *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 45, 311 (1956).
- 11) Kutzelnigg Arthur: Über eine Ziegelrote Form des Zinkoxydes. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 208, 23 (1932): 211, 47 (1934).
- 12) Ehret William and Greenstone Arthur: Red zinc oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 65, 872 (1943).
- 13) Box, G. E. P. and Wilson, K. B.: On the experimental attainment of optimum conditions. *J. Roy. Stat. Soc. Ser. B*, 13, 1 (1951).
- 14) 岡田壽太郎: 最適反應條件の追求-Box-Wilson計劃とは. *化學の領域*, 15(I), 16 (1961).
- 15) 増山元三郎: 實驗計劃法. 岩波書店, 東京, 日本, p.95 (1956).