

Sodium Dodecyl Sulfate가 과염소산 암모늄 결정화 특성에 미치는 영향

정지석, 홍기택, 최청송
서강대학교 화학공학과

The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on the Crystallization Characteristics of Ammonium Perchlorate

Ji-Seok Jeong, Ki-Taek Hong, Cheong-Song Choi
Dept. of Chemical Engineering, Sogang University

1. 서론

공업 결정화에서는 특별한 목적으로 계면활성제나 금속이온 등과 같은 첨가물(additive)을 첨가시켜 결정을 제조한다. 이와 같은 이유는 결정의 크기와 형태를 제어하거나 여과 및 건조 도중에 결정들이 응집(agglomeration)되는 현상을 방지할 때 그리고 결정내에 모액이 함유되는 현상등을 방지할 때 사용된다[1]. 첨가물의 종류와 첨가량을 결정하는 것은 결정화 하려는 대상물질의 특성에 따라 좌우된다. 그러나 지금까지 알려져 있는 첨가물의 종류가 매우 많으므로 적당한 첨가물을 선택하는 것은 매우 어려운 작업이며, 선택된 첨가물의 첨가량에 따라 나타나는 결정의 형태와 특성은 달라진다[2,3]. 본 연구에서는 음이온계 계면활성제인 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)가 첨가된 AP(Ammonium Perchlorate) 수용액에서의 CMC(Critical Micelle Concentration)를 표면장력을 이용하여 측정하였으며[4], 또한 SDS의 첨가량에 따른 AP의 용해도 변화와의 관계로부터 이를 확인하였다. 그리고 SDS의 첨가량에 따라 나타나는 결정화 공정의 특성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

AP와 같은 염(salt)이 첨가되어 있는 계면활성제 용액에서는 포화온도 근처에서의 표면장력을 측정하기가 매우 어렵다. 왜냐하면 온도가 조금 낮아지거나 외부에서 조그만 충격을 가해주면 용액에서 결정이 바로 석출되기 때문이다. 본 연구에서는 ring 형태의 표면장력 측정장치를 사용하였는데 용액의 온도를 정밀하게 조절하기 위하여 자켓이 부착된 70cc의 유리 반응기를 사용하였으며 용액내의 온도분포가 균일하도록 자석교반기로 교반하여 주었다. 그리고 ring과 용액 사이의 온도차를 줄이기 위하여 ring을 항상 용액내에 함침시켰다. AP 수용액에 정해진 양만큼의 SDS를 투입하고 충분한 시간이 지난후 교반을 멈추고 용액의 흐름이 멈춘후 표면장력을 측정하였다. 이와같이 측정한 CMC값의 타당성을 알아보기 위하여 다음과 같은 새로운 방법을 이용하여 실험을 수행하였다. 즉, AP의 용해도를 알고 있으므로 40℃의 물에 일정량의 SDS를 투입하여 녹인후 40℃에서의 AP 포화용액에 상응하는 AP를 투입한후 1시간 정도 교반하며 녹였다. 1시간이 지난후 용액을 여과한후 녹지않고 남아있는 결정을 건조시킨후 무게를 측정하였다. 이와같은 방법으로 SDS의 양을 달리하여가며 실험을 수행하였다. 그리고 SDS의 첨가량에 따른 용액의 탁도를 육안으로 관찰하였다.

결정화 공정은 2L의 자켓이 달린 유리 결정화기에 40℃의 AP 포화 수용액을

50℃에서 1시간 유지한후 일정량의 계면활성제를 투입하여 제어냉각방식으로 30℃까지 냉각 시킨후 결정을 제조하였다. 제조된 결정을 건조시킨후 체(sieve)를 이용하여 크기 분포를 측정하였으며 결정의 크기가 매우 작은 경우에는 SEM 사진을 이용하여 대략적인 크기 분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AP 수용액에서 SDS의 CMC

CMC를 측정하는 방법은 매우 다양하지만 가장 널리 사용되는 방법중의 하나가 표면장력을 측정하는 것이다. 한가지의 계면활성제나 두가지의 혼합된 계면활성제 수용액에서의 표면장력 측정은 결정화 공정에서와 같이 염(salt)이 포함되어 있는 경우보다 용이하다. 특히 결정이 석출되려는 포화 온도에서의 측정은 매우 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 결정이 석출되지 않도록 매우 세심한 주의를 기울이며 실험을 수행한 결과 그림 1를 얻었다. 계면활성제가 첨가된 용액에서의 표면장력은 그림 1에서와 같이 농도가 증가함에 따라 표면장력이 감소하다가 일정농도 이상이 되면 표면장력의 변화가 거의 없게 된다. 일정농도를 기준으로 두개의 선이 일치하는 부분을 CMC로 정의 한다. 그러므로 40℃의 AP 포화수용액에서 SDS의 CMC는 9.12ppm이다.

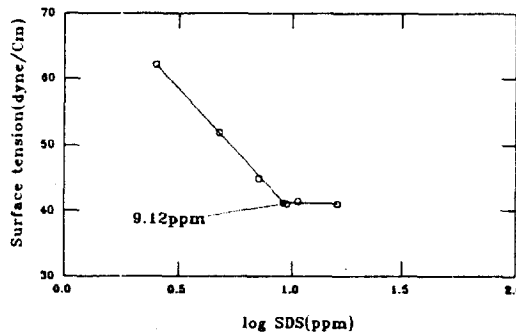


Fig.1 CMC determination of SDS in AP saturation solution at 40℃ as determined by Surface Tension

본 연구에서는 표면장력을 측정하여 얻은 CMC 값의 타당성을 알아보기 위하여 결정의 용해를 이용하여 실험한 결과 그림 2를 얻었다. 그림에서 보듯이 SDS의 농도가 10ppm 이하에서는 용해되지 않고 남아있는 결정의 양이 거의 없었다. 그러나 10ppm 이상에서는 SDS의 농도가 높아질수록 녹지 않고 남아있는 결정의 양이 증가함을 알 수 있었다. 그러므로 용해방법을 이용한 CMC 값은 약 10ppm 이었다. 이는 표면장력을 이용하여 측정된 결과와 거의 일치하는 것이다. 이와 같이 결정의 용해에 있어 CMC값에 따라 용해정도가 달라지는 것은 CMC이하에서는 결정의 표면에 계면활성제의 monomer가 흡착하는데 비하여 그 이상에서는 미셀이 흡착하므로 물의 침투가 늦어지게 되어 결정이 용해하는데 시간이 걸리기 때문이다. 이들 용해되지 않은 결정들의 형상을 SEM 으로 관찰한 결과 그림 3과 같다. 그림 3의 (a)는 SDS가 400ppm인 경우이고, (b)는 SDS가 50ppm인 경우이다. 그림에서 보듯이 계면활성제의 농도가 높은 경우에는 결정의 전체적인 부분을 둘러싸아 용해되는 양이 한정되고 농도가 낮아질수록 이들이 흡착하는 부분이 적으므로 쉽게 용해되어 (b)와 같이 잘게 부스러지는 형태를 나타낸다. 그리고 육안으로 용액의 탁도를 관찰한 결

과에서도 SDS의 첨가량이 약 10ppm 이상이 되면 용액이 서서히 탁해지며 첨가량이 증가할수록 용액의 탁도가 증가하는 현상을 쉽게 관찰할 수 있다.

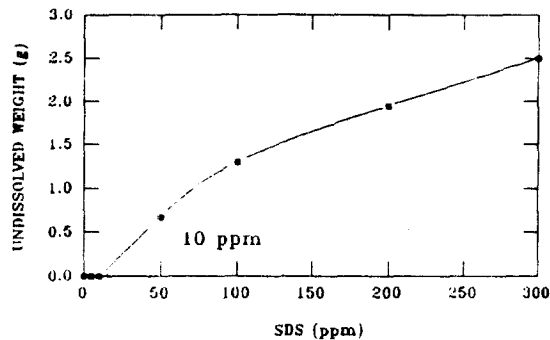


Fig.2 CMC determination of SDS in AP saturation solution at 40°C as determined by dissolution method



(a) SDS 400 ppm



(b) SDS 50 ppm

Fig.3 The shape of undissolved AP crystal in SDS solution

3.2 연속식 결정화 공정

SDS의 첨가량이 0.2~10ppm 사이인 경우에는 결정의 형태나 크기의 변화가 별다른 차이가 없다. 그러나 첨가량이 10ppm이상이 되면 계면활성제를 첨가하지 않은 회분식 결정화기에서 제조한 결정들과 달리 면의 성장이 불규칙적인 것을 발견할 수 있다. 그리고 50ppm이상의 SDS가 첨가되면 결정의 크기가 매우 작아지는 것을 알 수 있다(그림 4 참조). 이와 같은 이유로는 전절에서 얻은 CMC값과 매우 깊은 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, CMC 이상에서는 생성된 핵들의 주위에 미셀이 흡착하여 결정의 성장을 방해하게 된다. 이때 10~50ppm 사이에서는 미셀수가 적으므로 전체적인 성장을 방해하지는 못하고 일부 면의 성장만을 방해하므로 결정의 형태가 불규칙적으로 변한다. 그러나 SDS의 농도가 높아지면 미셀수가 증가하고 이들의 흡착이 전체적으로 이루어지므로 전체적인 결정의 성장을 방해하여 결정의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 이를 결정의 크기 분포로 나타내면 그림 5와 같다. 그림에서 보듯이 SDS의 농도증가에 따라 결정의 크기가 현격히 감소하는 현상을 발견할 수 있다.

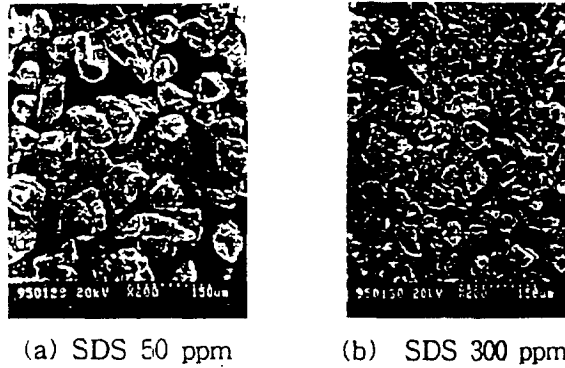


Fig.4 Size reduction of AP crystal with SDS

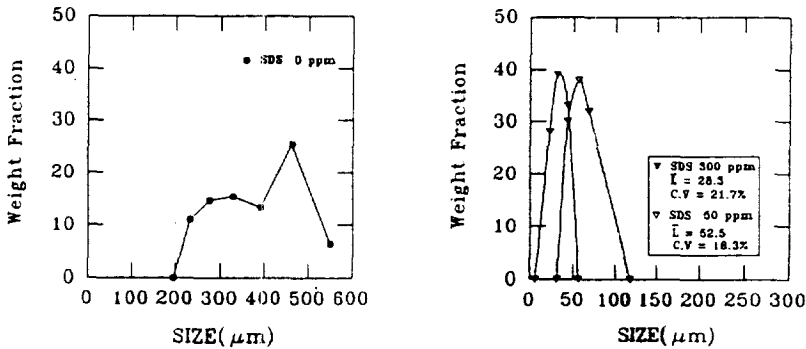


Fig.5 CSD of AP crystals in different SDS concentration

4. 결론

- ① 40℃의 AP 포화 수용액에서 SDS의 CMC는 9.12ppm이다.
- ② SDS를 10~50ppm 사이로 첨가시키면 결정의 크기가 약간 작아지며 결정의 형태가 불규칙해진다. 그리고 50ppm 이상 첨가하면 SDS의 첨가량에 따라 결정의 크기가 현격히 감소한다. 이와 같은 이유는 SDS의 농도가 증가할수록 미셀의 수가 많아지므로 이들이 성장하는 결정의 외부에 흡착하여 성장을 방해하기 때문이다.

참고문헌

1. Mullin J. W., "Crystallization", 3rd ed. Butterworth Heinemann (1993)
2. Zumstein R. C. "The Influence of Surfactant on the Crystallization of L-Isoleucine" *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 334-340, (1989)
3. Sarig S., Mullin J. W., "Size Reduction of Crystals in Slurries by the Use of Crystal Habit Modifiers", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19, 490-494, (1980)
4. Myers D., "Surfactant Science and Technology", VCH (1988)