

염석결정화계에서 RPM 과 염 첨가 방법에 따른 입도분포 변화

편유리, 한현각*, 정형기, 김보미
순천향대학교
(chemhan@sch.ac.kr*)

CSD change by RPM and salt addition method in the salting-out batch crystallization

Yuri Pyun, Hyunkak Han*, Hyongki Jung, Bomi Kim
Soonchunhyang University
(chemhan@sch.ac.kr*)

1. 서론

결정화 조작은 대상물질이 용액 중에서 결정의 표면으로 이동하거나 과포화상태에서 입자가 생성되는 것에 중점을 둔다. 이런 과포화를 유도하는 방법에 따라 증발, 냉각, 진공, 염석 등으로 분류 할 수 있다. 이 중 염석 결정화는 제 3 의 물질을 주입시켜 용액의 상호 용해도를 변화시켜 과포화를 생성하는 방법으로서, 수용액에서 유기용질(물질)의 용해도는 KCl 또는 NaCl 과 같은 무기물에 의해 변할 수 있다. 염료 산업에 있어서 다양한 결정화 방법들이 적용되는데 염료결정의 효율적인 생산을 위해 염석 결정화의 방법을 사용하였다. 본 논문은 반응시간에 따른 결정 생성량의 변화와 입도분포를 관찰하기 위해 RPM 과 염 투입 조건을 바꾸어 수행하였다.

2. 실험

제작한 1000ml double jacket 에 증류수 500g 과 powder 상태인 염료(C₃₂H₂₆N₇O₁₁S₃C₁) 125g 을 넣어 10wt% dye solution 을 만든다. 염료를 물속에 완전히 녹인 후 15wt% KCl 93.75g 을 첨가한다. 항온조를 이용하여 용액 내의 온도를 35℃로 유지하고 150RPM 으로 6 시간 동안 교반 시키면서 매 30 분 마다 10ml 씩 시료를 채취한 후 마이크로 필터(0.45 μm)를 이용하여 모액과 결정을 분리한다. 모액의 염료농도는 UV/VIS 를 이용하여 측정하였고, 결정은 건조기에서 60℃, 24 시간 동안 건조한 후 결정의 시료를 채취하여 헥산에 분산시킨 후 PSA((Galai cis-50)를 이용하여 입도분포 측정을 하였고, 현미경으로 결정의 모양을 관찰하였다.

1) 염 투입조건에 따른 변화

10wt% Dye solution 을 만든 뒤 15wt% KCl 93.75g 을 투입하는 과정에서 한번에 다 넣었을 경우와 시간 간격을 두고 첨가 하였을 때의 변화를 관찰한다. 시간 간격은 반응초반에 염의 1/2 의 양인 46.875g 을 넣고, 나머지의 염을 투입하는 시간 사이의 간격을 각각 3 시간 후, 2 시간 후, 1 시간 후로 변화 시킨다.

2) 교반 속도에 따른 변화

실험방법은 같으며 10wt% dye solution 에 15wt% KCl 93.75g 을 첨가한 뒤 교반 속도를 바꾸어 실험한다. RPM 을 150~50RPM 으로 바꾸어 6 시간 동안 반응시키면서 매 30 분 마다 10ml 씩 시료를 채취 한 뒤 결정화한다.

3. 결과 및 고찰

1) 염 투입조건에 따른 변화

염 투입 조건에 따른 결정 생성량의 변화는 아래와 같다. 결정 생성량은 24 시간 건조기에서 건조시킨 뒤 결정의 무게를 잰 것이며, 용액 내 염료의 농도는 결정화 한 뒤 생성된 모액을 희석하여 UV/VIS 측정하여 보정한 값이다.

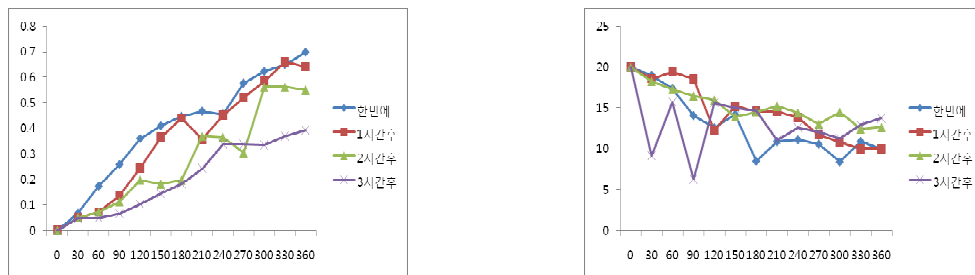


Fig. 1 a) 결정 생성량 (g)

b) 용액 내 염료의 농도(wt%)

위의 그래프에서 알 수 있듯이 결정 생성량은 반응 시간에 따라 증가하였으며 투입 조건을 다르게 변화시켰을 때 보다 반응 초기에 한번에 다 넣었을 경우에 회수율이 더 높은 것으로 나타났다. 또한 결정의 입도분포는 다음과 같다.

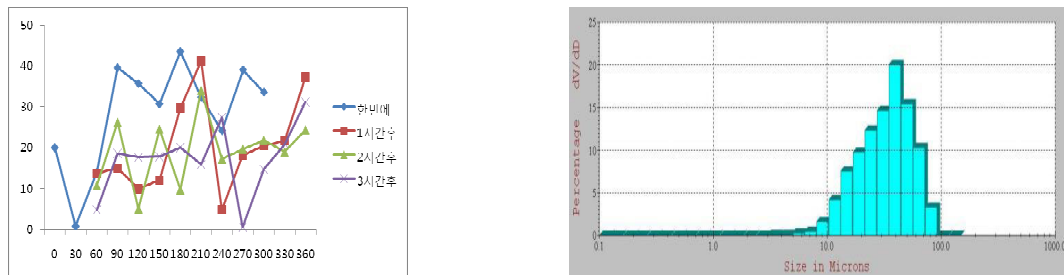


Fig. 2 a) 평균 입자 크기 (μm)

b) 한번에 투입했을 때의 입도분포 (μm)

2) 교반 속도에 따른 변화

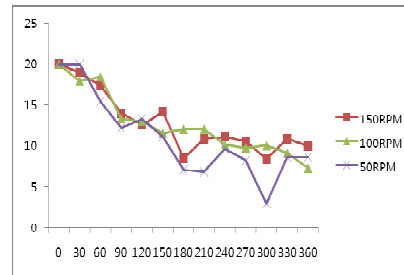
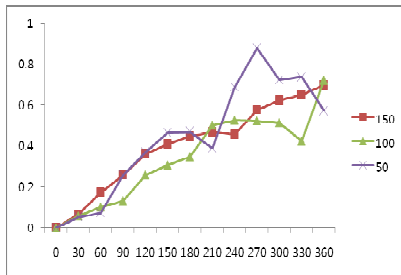


Fig. 3 a) 결정 생성량(g)

b) 용액 내 염료의 농도(wt%)

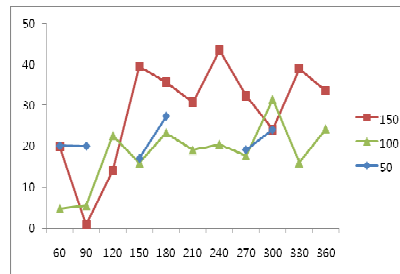


Fig. 4 a) 평균 입자 크기 (μm)

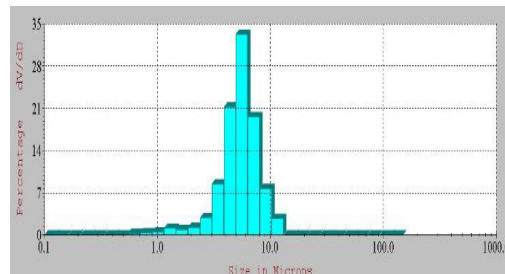
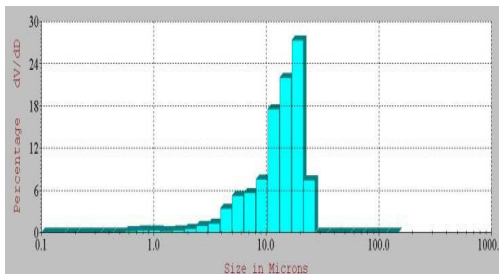


Fig. 5 a) 150 RPM 일 때 입도 분포 (μm)

b) 100 RPM 일 때 입도 분포 (μm)

교반 속도에 따른 결과는 위의 그래프에서 알 수 있듯이 50RPM 일 때 결정 생성량이 젤 높게 나타났으나, 교반 속도가 낮을 때는 염이 완전히 다 섞이지 않은 채 용액 내에 체류하는 현상이 일어나기 때문에 결정 생성이 제대로 이루어지지 않아 결정화한 뒤 생성된 결정 속에 염이 존재하게 될 수 있다. 또한 각각 채취한 시료의 재현성도 떨어졌다. 따라서 100RPM 이 더 적당하다고 보여진다. 염 투입 조건에 따른 평균 입도 크기는 변화의 폭이 크게 나타났으며 RPM 속도를 조절해 본 결과 평균 입자 크기가 반응시간이 2 시간~4 시간 사이에 비교적 고르게 나타난 것을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] Mullin, J.W. Crystallization. -3Rev. ed
- [2] Braun, I., schulz-Ekloff, G., Bockstette, M., & Wohrle, D. (1997).
Microwave-assisted crystallization inclusion of coumarin and azo dyes in
AlPO₄-5 molecular sieves. *Zeolites*, 19(2-3), 128-132.
- [3] Kalra, A., Tugcu, N., Cramer, S. M., & Garde, S. (2001). Salting-in and
salting-out of hydrophobic solutes in aqueous salt solutions. *Journal of
Physical Chemistry B*, 105(27), 6380-6386.
- [4] Juliana Hash and Ogonnaya C. Okorafor, Crystal size distribution (CSD) of
batch salting-out crystallization process for sodium sulfate, Chemical
Engineering and Processing, In Press, Corrected Proof, Available online 27
December 2006.
- [5] Biddlecombe, R. A., & Pleasance, S. (1999). Automated protein precipitation by
filtration in the 96-well format. *Journal of Chromatography B: Biomedical
Sciences and Applications*, 734(2), 257-265.