

염료·염석결정화계에서 물성과 최적조업조건

편유리[†] · 한현각 · 정형기

순천향대학교 나노화학공학과
336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646
(2008년 4월 29일 접수, 2009년 2월 3일 채택)

Physical Property and Optimal Operating Condition in the Salting-out Dye Crystallization System

Yu Ri Pyun[†], Hyun Kak Han and Hyong Ki Jung

Department of Chemical engineering, Soonchunhyang University, Shinchang-myeon, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea
(Received 29 April 2008; accepted 3 February 2009)

요 약

본 논문은 소량 다품종 생산체제로 생산되는 정밀화학제품인 고품질 염료제조를 위한 고효율 염료결정화 분리기술에 대한 연구로써 염료 염석결정화계에서 염료의 물성과 최적조업조건에 대해 연구하였다. 먼저 염료의 물리적 특성을 알아보기 위해 밀도, 점도 등을 다양한 조건하에 측정하였다. 염료의 밀도는 물과 비슷한 특성을 보였으며, 염료 용액의 농도가 변화할 때, 밀도 변화는 거의 없었으며, 점도는 농도가 증가 할수록 증가했다. 염료 용액의 온도가 높아짐에 따라 밀도는 증가하였으나, 점도는 감소하였다. 또 염료의 용해도 실험 결과 20 wt% 염료 용액에 15 wt% KCl을 첨가하였을 때 염료결정의 생성량이 최대로 나타났다. 또한, 최적의 조업조건을 찾기 위해 다양한 변수(온도, RPM, 염첨가 방법 등)를 제어하여 시간에 따라 실험하였다. 15 wt% KCl과 20 wt% 염료용액으로 실험한 결과 최적의 조업조건은 25 °C, 100 RPM, 염을 한 번에 넣는 방법으로 나타났다. 또 최적 조업조건으로 실험을 수행한 결과 기존의 공정(35 °C, 150 RPM)보다 생성량이 증가하였다. 따라서 최적화 공정을 찾음으로써 생성량 증가와 에너지 저감 효과가 기대된다.

Abstracts – In this paper, the density, viscosity and solubility are measured to know the physical properties of dye. By changing the concentration of dye solution, the density change of the dye solution was very small and the viscosity of the dye solution was increased. Also, by changing the temperature of dye solution, the density change of the dye solution was increased but the viscosity of the dye solution was decreased. Solubility of dye conducts under the changing the salt and concentration of dye. In 20 wt% of dye and 15 wt% KCl, the amount of dye crystal is maximal. Also, batch salting-out experiments were performed with various conditions to know the optimal operating conditions of dye crystal. Under the various experiments, optimal operating condition was found based on amount of dye; added 15 wt% KCl, 25 °C temperature, 100 RPM, added at once.

Key words: Dye Crystallization, Salting Out, Crystallization, Solubility, KCl

1. 서 론

화학공정산업의 발달에 따라 다양하고 고급화된 제품의 수요가 급증함에 따라 저 에너지 소모형 공정화 및 제품의 고도화를 위한 공정체제로 바뀌고 있다. 특히 제품의 고순도와, 결정성 물질의 특성제어기술, 나노 결정화 기술, 저 에너지소모형 기술 등에 대한 산업의 필요성이 더욱 증가하는 추세가 되고 있다[1-3]. 본 연구는 정밀화학제품인 고품질 염료제조를 위한 고효율 결정화 분리기술에 대한 연구로써 염료 염석결정화계에서의 염료의 물성과 최적조업조

건에 대해 연구하였다.

염료 산업에 있어서 다양한 결정화 방법들이 적용 되는데 본 연구에서는 염료결정의 효율적인 생산을 위해 염석 결정화 방법을 사용하였다. 결정이 만들어지는 중에 혼합 용액에 첨가되는 용매와 혼합하여 새로운 혼합용액이 되므로 먼저 이 용액의 특성변화에 대한 기초 연구가 필요하며[4], 효율적 결정화 공정을 위해서는 생성물에 대한 정확한 열역학적 자료가 필요하다. 대상물질인 염료(RB 49)에 대한 열역학적인 기초 물성에 대해 연구한 자료가 없어 이에 대한 기초 연구를 먼저 수행하였으며, 나아가 고품질 염료제조를 위한 고효율 염료결정화의 분리기술에 대한 연구로써 최적화 조건에 대해 연구하였다[5-8].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nname@naver.com

2. 실험방법

2-1. 물리적 성질

열역학 적인 기초 자료로써 밀도와 점도를 측정하기 위해 10 wt% 염료용액을 100 ml 메스실린더에 넣고 비중계를 이용하여 밀도를 측정하였다. 온도의 영향을 보기 위해 10 °C부터 70 °C까지 염료 용액의 온도를 올려 가면서 매 10 °C 마다 측정하였고 70 °C부터 온도를 내려가면서도 각 10 °C 마다 측정하였다. 또, 염료용액의 농도에 따른 변화를 보기 위해 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 wt%의 염료용액을 만든 뒤 35 °C의 고정된 온도 하에 각 염료용액의 밀도를 측정하였다. 염료용액의 점도는 점도계를 이용하여 같은 방법으로 측정되었다. 염료 제조업체에서 시판되는 염료용액의 합성공정에서 약 10 wt% dye의 액상염료를 생산한 뒤 염색 결정화 과정이 수행되므로 10 wt% 염료용액의 물성을 기초로 측정하였다. 또한 염료의 합성 중에 온도가 10~70 °C까지 변화가 있기 때문에 그 사이 온도에서의 염료의 물리적 성질을 알아보기 위해 측정하였다.

2-2. 무기염 첨가에 따른 염료용액의 용해도

물-무기염-염료(RB 49)계에 대한 용해도를 연구하기 위해 염료 55.6 g과 물 500 g을 섞어 10 wt% 염료 용액을 만들어 삼각플라스크에 40 g씩 나누어 담은 뒤, NaCl과 KCl 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20 wt%를 각각의 플라스크에 첨가한다. 그 후 Shaking Incubator(HANBAEK, HB-201SF)에서 온도는 35 °C, 150 RPM으로 24시간 동안 교반하였다. 24시간 이상 반응시킨 후 플라스크에서 생성된 결정을 회수하기 위해 여과 장치와 마이크로 필터(0.45 μm)로 여과하여 석출된 결정을 분리하였다. 분리한 결정은 건조기(Johnsam)에 넣어 60 °C에서 24시간 동안 건조한 후 무게를 측정하여 반응 후 석출된 양을 측정하였다. 여과지를 통과한 여액은 UV/VIS Spectrometer(Jasco V-550)를 이용하여 반응 후 용액에 남아있는 염료의 농도를 측정하였다. 용해도 계산 시 두 가지 방법을 통해 구할 수 있는데 추출된 염료 내 다량의 염과 불순물이 존재할 수 있으므로 정확한 계산은 어렵다. 그리하여 여과된 여과액의 잔류 염료 농도를 측정하여 용해도 계산에 사용하였다. 잔류염료농도의 측정은 여러 농도(wt%)의 염료용액을 만들어 각 용액을 UV/VIS를 이용하여 500~700 nm 범위에서의 peak area를 측정하여 농도와 이 peak area의 비례관계를 이용

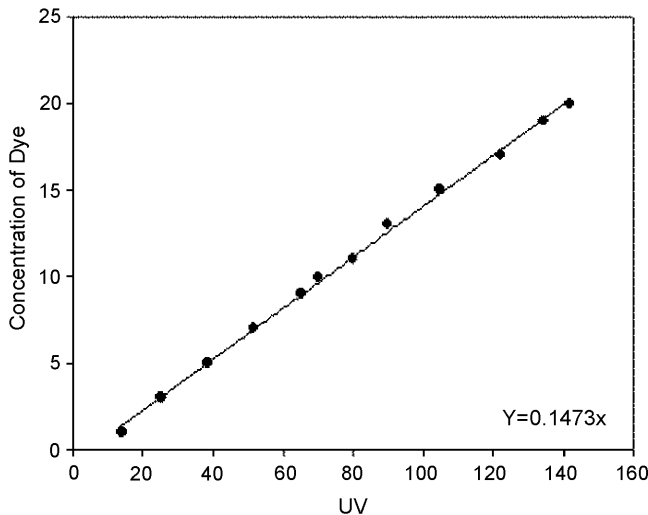


Fig. 1. The calibration curve.

하여 검량곡선을 작성하였다. 작성한 검량곡선은 Fig. 1에 나타내었다. 그리고 이를 이용하여 여과된 여액의 농도를 측정하였다. UV 측정 시 염료용액이 파란색이고 너무 진해서 측정이 되지 않기 때문에 각 샘플을 증류수로 1,000배 희석하여 측정하였다. 20 wt%의 염료용액도 같은 방법으로 실험하였다.

2-3. 조업조건에 따른 염색 결정화 연구

1,000 ml double jacket에 증류수 500 g과 powder 상태인 염료 (C₃₂H₂₆N₇O₁₁S₃Cl) 125 g을 넣어 20 wt% Dye solution을 만들었다. 염료를 물속에 완전히 녹인 후 15 wt% KCl 93.75 g을 첨가하였다. 항온조를 이용하여 용액 내의 온도를 35 °C로 유지하고, 150 RPM으로 6시간 동안 교반 시키면서 매 30분 마다 10 ml씩 시료를 채취하였다. 채취된 용액은 마이크로 필터(0.45 μm)를 이용하여 결정을 분리하였다. 결정은 건조기(Johnsam)에 넣어 60 °C에서 24시간 이상 건조 후 무게를 측정하였고 여과액을 이용하여 위와 같은 방법으로 잔류염료의 농도를 측정하였다.

2-2-1. 조업 온도 변화

20 wt% Dye solution에 15 wt% KCl 93.75 g을 첨가한 뒤 기존의 조업온도인 35 °C와 30 °C, 25 °C에 대해서 각각 실험하였다.

2-2-2. 교반 속도 변화

20 wt% Dye solution에 15 wt% KCl 93.75 g을 첨가한 뒤 교반 속도를 150 RPM, 100 RPM, 50 RPM으로 바꾸어 실험하였다.

2-2-3. 염 투입조건 변화

20 wt% Dye solution을 만든 뒤 15 wt% KCl 93.75 g을 투입하는 과정에서 한번에 다 넣었을 경우와 시간 간격을 두고 첨가 하였을 때의 변화를 관찰하였다. 시간 간격은 반응 초반에 염의 1/2의 양인 46.875 g을 넣고, 나머지의 염을 투입하는 시간 사이의 간격을 각각 3시간 후, 2시간 후, 1시간 후로 변화시켰다.

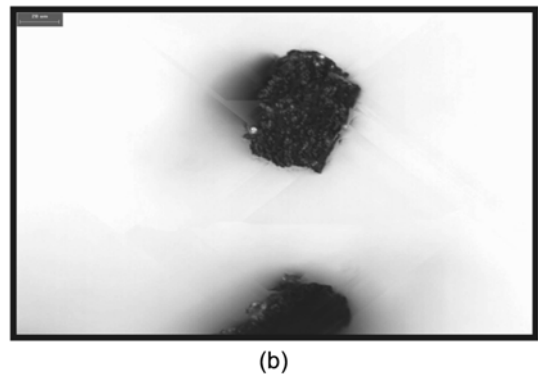
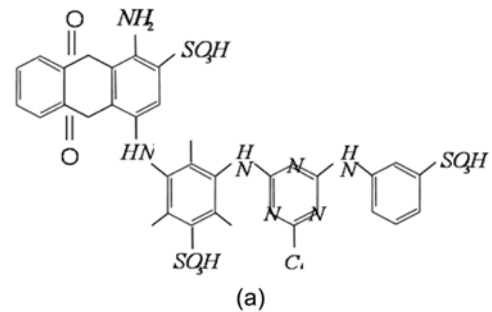


Fig. 2. (a) Reactive Blue 49 C₃₂H₂₆N₇O₁₁S₃Cl (b) Micrograph of dye crystal (×1,000).

4. 결과 및 고찰

4-1. 물리적 성질

먼저 염료의 구조식과 현미경사진은 Fig. 2와 같다.

결정이 만들어지는 중에 혼합 용액에 첨가되는 용매와 혼합하여 새로운 혼합용액이 되므로 이 용액의 특성변화에 대한 기초 연구 및 열역학적인 자료로서 염료용액의 밀도와 점도를 측정된 결과를

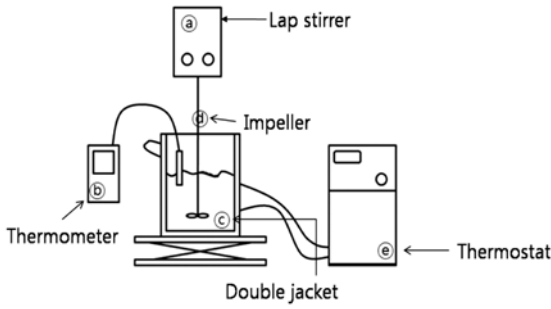


Fig. 3. Experimental setup.

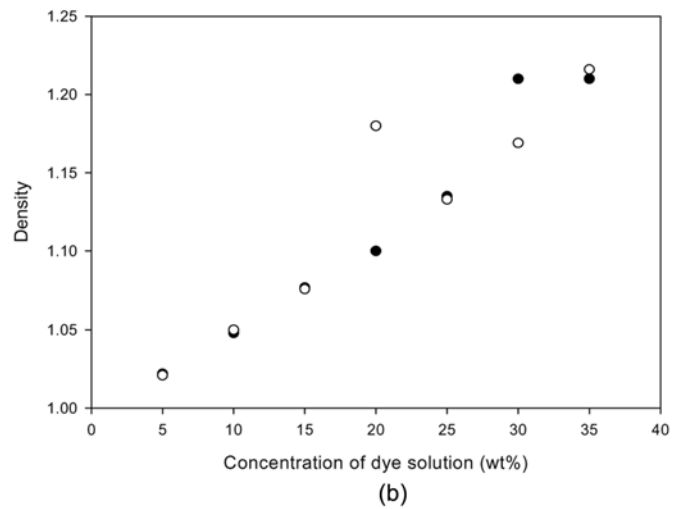
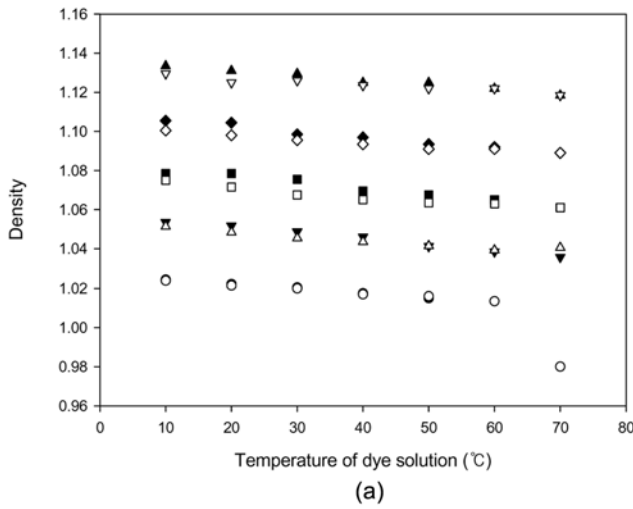


Fig. 4. (a) The density of dye solution by changing temperature (g/cm^3), (b) The density of dye solution by changing the concentration of the dye solution (g/cm^3).

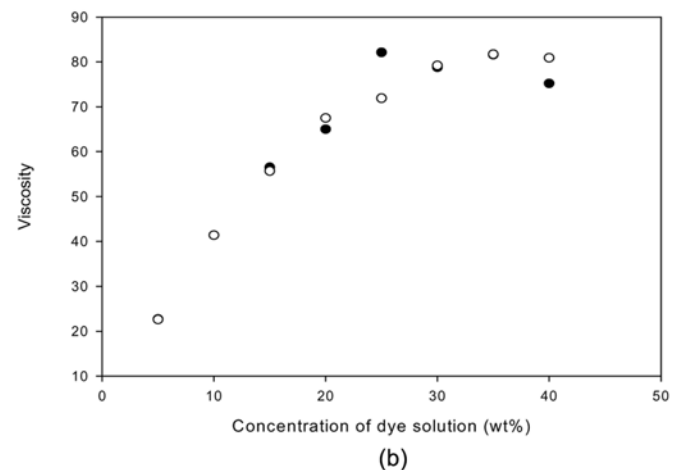
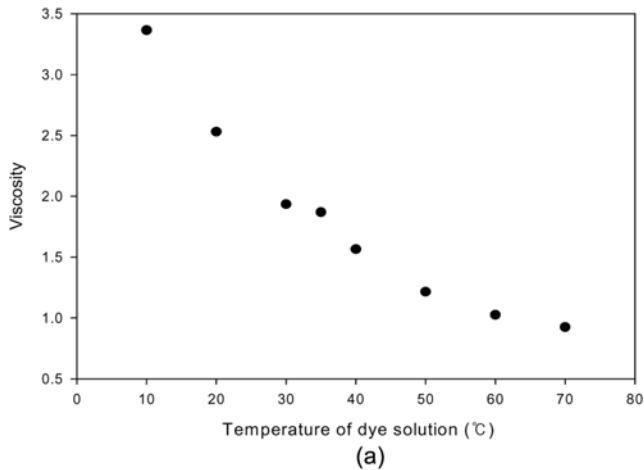


Fig. 5. (a) The viscosity of dye solution by changing temperature (cP), (b) The viscosity of dye solution by changing the concentration of the dye solution (cP).

Fig. 4, 5에 나타내었다. Fig. 4에 나타나는 바와 같이 염료의 밀도는 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 염료의 농도가 높아질수록 증가하였으나, 변화가 작고 거의 물과 같았다. Fig. 5에서는 염료의 농도가 10 wt%에서 30 wt%까지는 밀도와 점도가 점차 증가하는 모습을 보이고 있으나, 35 wt% 이상에서는 점도 측정이 불가능하였다. 즉, 35 wt% 이상에서는 더 이상 염료가 용해되지 않는 것이 확인 되었다.

4-2. 용해도 실험

무기염의 종류는 총 7종($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , KCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl , NH_4Cl)의 염들이 있으며 이 염들과 10 wt% 염료용액의 결정화 수율을 흡광도로 측정하여 산출한 결과 NaCl (33.0%), KCl (11.7%), NH_4Cl (9.3%) 순으로 결정화 수율이 높게 나온 기초 데이터를 바탕으로 KCl , NaCl 에 대한 염석 결정화 최적화를 위한 실험을 진행하였다[7]. 각각의 염에 대한 염료의 결정 생성량을 비교한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 NaCl 보다 KCl 를 첨가하였을 때 염료의 생성량이 증가하는 것으로 나타났다. 또 KCl 의 농도에 따른(5~20 wt%) 염료의 생성량에

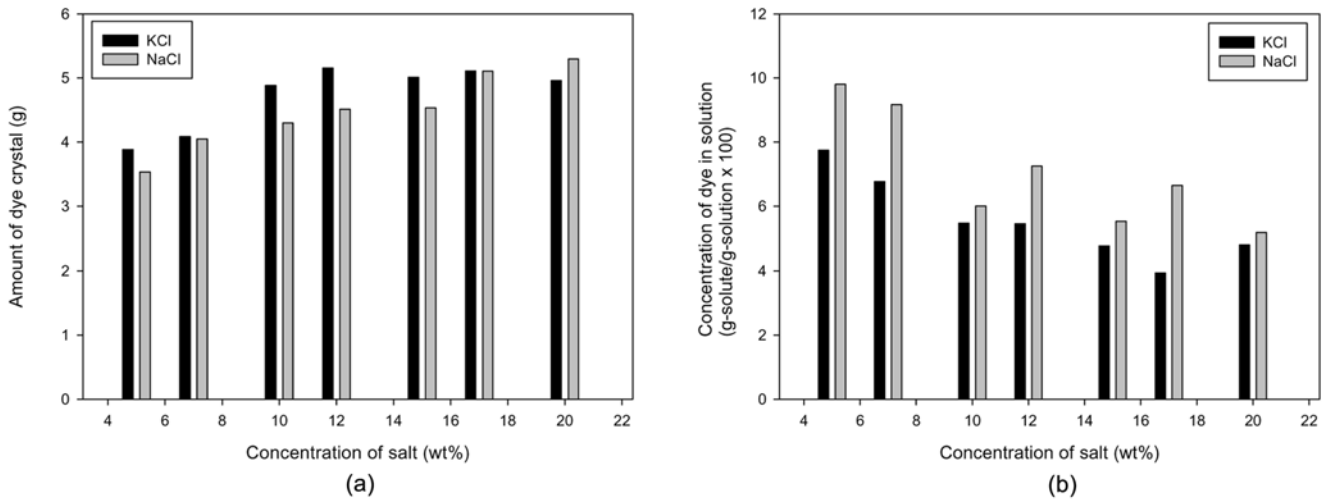


Fig. 6. (a) The amount of dye crystal (g), (b) The concentration of dye crystal in solution ($\frac{g_{solute}}{g_{solution}} \times 100$); 20 wt% dye solution.

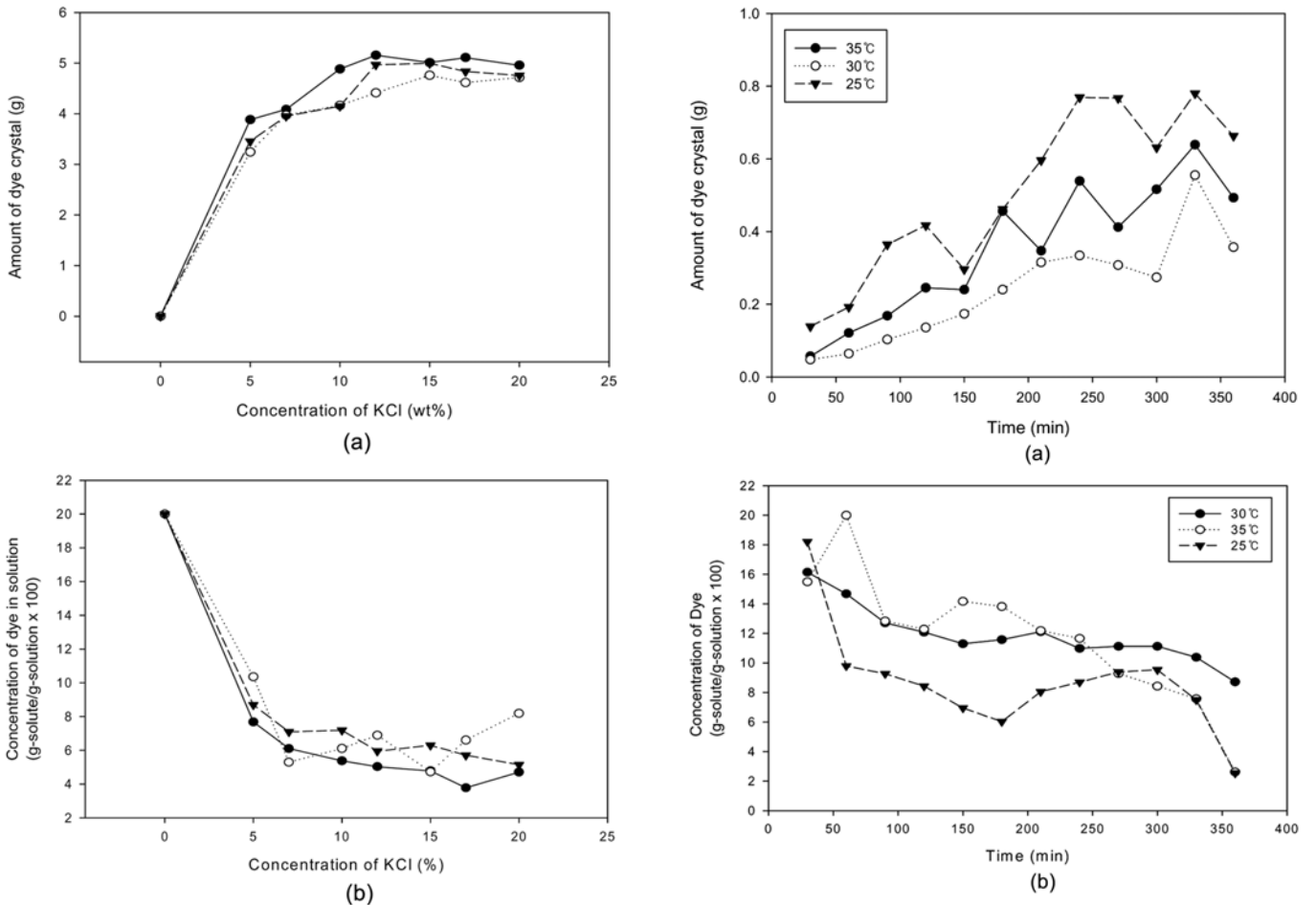


Fig. 7. (a) The amount of dye crystal (g), (b) The concentration of dye crystal in solution with changing the concentration of KCl($\frac{g_{solute}}{g_{solution}} \times 100$); 20 wt% dye solution.

Fig. 8. (a) The amount of dye crystal (g), (b) The concentration of dye crystal in solution ($\frac{g_{solute}}{g_{solution}} \times 100$); by changing temperature.

대한 결과는 Fig. 7에 나타나 있으며, KCl이 15 wt% 첨가되었을 때의 결정 생성량이 최대로 나타났다. 무기염(KCl)이 다량으로 들어갔을 때는 결정 분리 시에 많은 양의 잔류 염이 발생하기 때문에 회수된 염료 내에 무기염이 존재하므로[10] 무게 측정만으로 물-무기염(KCl)계에서 염료의 용해도를 계산하기에는 무

리가 있다. 이러한 영향을 배제할 수 있도록 여과한 후 여액을 UV 흡수 측정을 하여 미리 연구 해놓은 UV검량선을 적용하여 물-무기염(KCl)계에서 염료의 용해도 계산을 하였다. 이렇게 구한 용해도 곡선은 용액내의 잔류염의 농도로써 표현되어 그래프로 나타내었다.

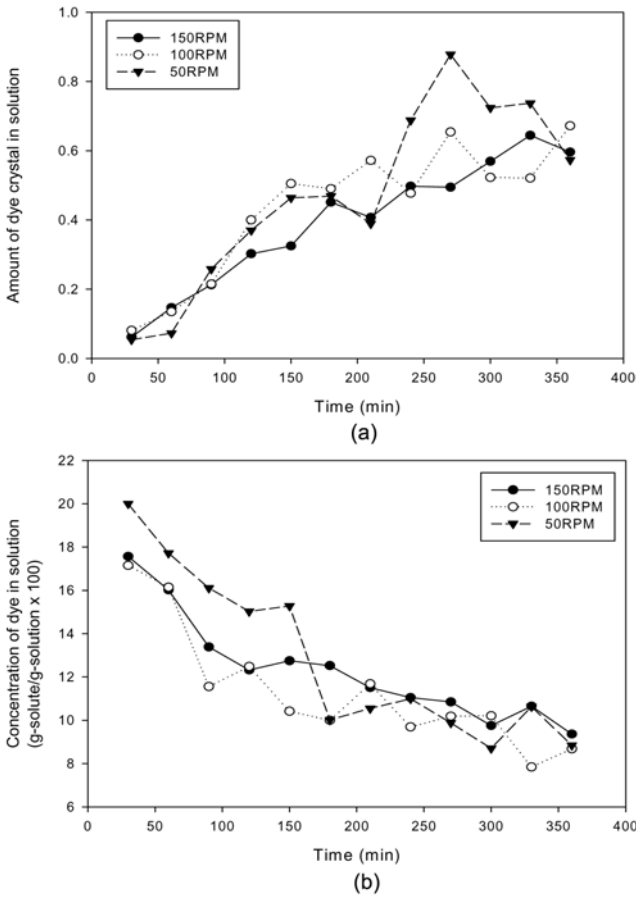


Fig. 9. (a) The amount of dye crystal (g), (b) The concentration of dye crystal in solution ($g_{solute}/(g_{solution} \times 100)$); by changing agitation rate.

4.3. 최적화 조건

용해도 실험의 결과에 따라 KCl 15 wt%의 염을 첨가하여 6시간 동안 매 30분 마다 시료를 채취하여 결정화하였다. 최적화 조건을 찾기 위해 온도, 교반속도, 염을 첨가하는 방법을 변화시켰으며 결과는 Fig. 8~11에 나타내었다. Fig. 8은 농도 15 wt%에서 반응온도를 변화시킴으로써 결정화 수율 변화를 보여주고 있다. 전체적으로 반응온도 조건에 따라 염색 결정화 수율을 40~50% 정도를 나타내고 있으며 25 °C일 때 가장 높은 수율을 나타내는 것으로 보여진다.

Fig. 9는 교반속도 변화에 따른 결정화 수율 변화를 보여주고 있다. 그래프상으로는 각 교반속도의 변화가 미비한 것으로 보여지지만 전체적인 수율로 계산해 보았을 때는 100 RPM일 때 생성량이 최대로 나타났다.

Fig. 10은 염을 첨가하는 방법에 따른 결정화 수율 변화로써 기존 공정인 무기염(KCl)을 실험초기에 한번에 첨가하는 경우에 생성량이 최대로 나타났다.

이 연구에서 염색 결정화에서 염료의 과포화를 유도하기 위해 투입한 제 3의 물질 즉, 무기염으로써 KCl을 사용하였는데 이는 염료 생산 시에 사용하는 무기염이기도 하고 다양한 무기염에 의한 염색 결정화 수율 실험결과에서 KCl과 NH_4Cl 이 제일 좋은 수율을 나타내었기 때문에 이 중 KCl을 택하여 연구하였다. 또한 다양한 실험 조건에 대한 뚜렷한 변화를 관찰하기 위해 20 wt%의 염료 용액을

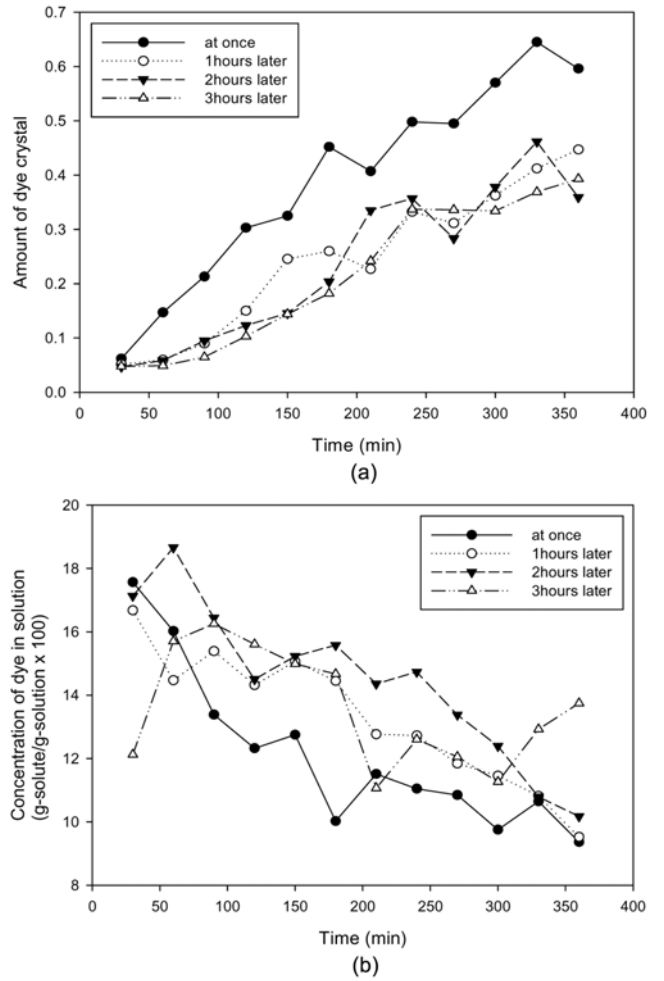


Fig. 10. (a) The amount of dye crystal (g), (b) The concentration of dye crystal in solution ($g_{solute}/(g_{solution} \times 100)$); by changing salt addition method.

사용하였다.

5. 결 론

용액의 특성변화에 대한 기초 연구 및 열역학적인 자료로써 염료 용액의 밀도와 점도를 측정된 결과 염료용액은 물과 같은 성질을 보였다. 다음의 염료의 용해도 실험에서는 결정화 수율이 높게 나온 KCl, NaCl을 이용한 결정화 실험을 수행하였다. NaCl보다 KCl을 첨가하였을 때 염료의 생성량이 증가하는 것으로 나타났으며 염료의 농도가 10~15 wt%인 경우에 최적의 결정화 수율을 보이는 것을 확인하였다. 따라서 경제성과 에너지 효율적인 측면을 고려하여 최대한의 효과를 낼 수 있는 최적화 조건을 찾기 위한 실험을 수행하였다. 20 wt%의 염료용액에 염 KCl 15 wt%를 기준하여 최적화 조건의 실험을 수행한 결과 염료의 생성량이 최대가 되는 조건은 100 RPM, 25 °C로 반응시켰을 때 생성량이 증가하였다. 기존공정 (150 RPM, 35 °C, 염을 한번에 넣는 방법)과 비교하였을 때 에너지 저감효과 또한 기대되었다(Fig. 11). 추후 더 많은 실험을 통해 측정된 결과보다 결정화 수율을 높일 수 있는 염색 결정화 공정 개발에 대한 연구보완이 필요하다고 생각된다.

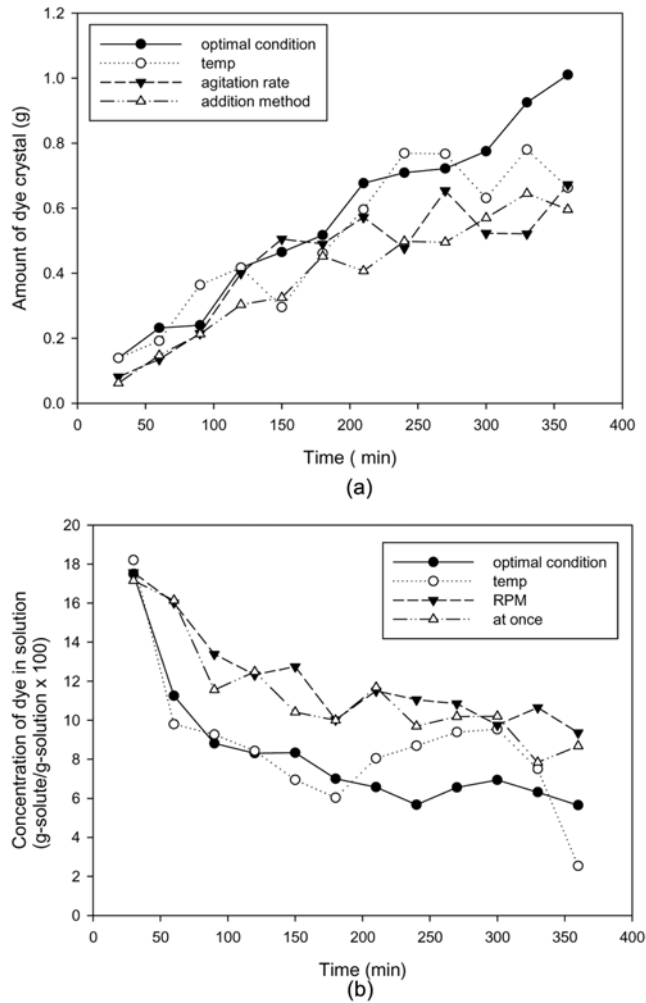


Fig. 11. (a) The amount of dye crystal (g), (b) The concentration of dye crystal in solution ($\frac{g_{\text{solute}}}{g_{\text{solution}}} \times 100$); at optimal condition.

참고문헌

1. Tavare, N. S., Industrial crystallization : process simulation analysis and design.
2. Judit, T., Andrea, K. F. and Susan, H. P., "The Formation of Fine Particles by Salting-out Precipitation," *Chemical Engineering and Processing*, **44**(2), 193-200,8(2005).
3. Hash, J. and Okorafor, O. C., "Crystal Size Distribution(CSD) of Batch Salting-out Crystallization Process for Sodium Sulfate," *Chemical Engineering and Processing In: Process Intensification*, **47**(4), 622-632(2008).
4. Mullin, J. W., Crystallization. -3Rev. Ed.
5. Nyvlt, J., "Batch Salting-out Crystallization," *Chem. Eng. Process.* 39-42(1992).
6. Laloue, N., Couenne, F., Le Gorrec, Y., Kohl, M., Tanguy, D. and Tayakout-Fayolle, M., "Dynamic Modeling of a Batch Crystallization Process: A Stochastic Approach for Agglomeration and Attrition Process," *Chemical Engineering Science*, **62**(23), 6604-6614(2007).
7. Pinho, S. P., Macedo, E. A., "Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents," *Journal of Chemical and Engineering Data*, **50**(1), 29-32(2005).
8. Li, H., Wang, J., Bao, Y., Guo, Z. and Zhang, M., "Rapid Sonocrystallization in the Salting-out Process," *Journal of Crystal Growth*, **247**(1-2), 192-198(2003).
9. Adamska, K., Voelkel, A. and Heberger, K., "Selection of Solubility Parameters for Characterization of Pharmaceutical Excipients," *Journal of Chromatography*, **1171**(1-2), 90-97(2007).
10. Davey, R. and Rutti, A., "Agglomeration in the Crystallization of Hexamethylene Tetramine from Aqueous Solution," *Journal of Crystal Growth*, **32**(2), 221-226(1976).