

반응성 염료(Reactive Red 218)의 염석결정화계에서의 결정화 속도

한현각[†] · 강혜진 · 이종훈

순천향대학교 나노화학공학과
336-745 충남 아산시 신창면 읍내리 646
(2010년 6월 21일 접수, 2010년 8월 4일 채택)

Crystallization Kinetics of Reactive Dye(Reactive Red 218) in Salting-out Crystallization System

Hyun-Kak Han[†], Hye-jin kang and Jong-hoon Lee

Department of chemical Engineering, Soonchunhyang University, 646, Eupnae-ri, Shinchang-myeon, Asan-si, Chungnam 336-745, Korea
(Received 21 June 2010; accepted 4 August 2010)

요 약

염석결정화란 제 3의 성분을 가하여 혼합용매로 만들어 용질의 용해도를 저하시키는 방법으로 염료 용액으로부터 염료 결정화에 염석결정화를 이용하였다. 이번 연구에서 반응성 염료(Reactive Red 218)의 용해도와 결정화 속도를 연구하였다. 그 결과 염료 용액의 용해도는 KCl 농도가 높을수록 용해도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 연속식 결정화기에서 반응성 염료(Reactive Red 218)에 대한 결정화 속도식은 결정 성장 속도 $G=6.864 \times 10^{-5} \Delta C^{1.207}$ 와 핵 생성속도 $B^0=4.8 \times 10^{22} \Delta C [1.1 \times 10^{-13} + (\Delta C)^{0.7} M_T^{-2}]$ 의 실험식으로 표현할 수 있다.

Abstract – Salting-out technique was adopted to crystallize dye crystals from dye solution. Solubility of dye solution and crystallization kinetics of Reactive Red 218 was investigated. Solubility of dye solution is decreased by higher KCl concentration. The empirical expressions of salting-out crystallization kinetics for Reactive Red 218 in continuous MSMMPR crystallizer was $G=6.864 \times 10^{-5} \Delta C^{1.207}$ and $B^0=4.8 \times 10^{22} \Delta C [1.1 \times 10^{-13} + (\Delta C)^{0.7} M_T^{-2}]$.

Key words: Crystallization, Growth Rate, Reactive Dye

1. 서 론

분리기술의 일종으로 균일 상으로부터 조작을 통하여 결정(Crystal)을 얻는 것을 결정화라 한다. 고체 입자(결정)의 순도, 크기 및 모양을 제어함으로써 인체 생산물의 용도 및 조작기술을 크게 향상시키는 것이 중요한데 결정화에서는 먼저 결정재료의 구조를 이해하고 결정의 핵생성 및 결정성장과정인 결정의 열역학과정을 이해하는 것이 중요하다.

결정화 방법으로 얻은 생성물의 경우 중요한 것은 결정의 습관(Habit), 순도(Impurity), 입도 분포이며 입도 분포의 해석에는 population equation이 널리 쓰인다. Population equation은 해를 구함에 있어 핵생성 속도와 결정의 성장속도에 관한 정보가 필요하기 때문에 결정화 속도 연구가 선행되어야 한다.

결정화에 대한 이론 연구는 많이 진행되어 왔으며 연구 결과[1-6]도 속속 발표되고 있다.

연속식 MSMMPR(Mixed Suspension Mixed Product Removal) 결정화기에서 입도분포에 대한 분석으로 결정화 속도 해석은 오래전

부터 이어져 왔는데 Randolph와 Larson[1]은 결정화분야에 population density 개념을 도입시켰다. 연속식 결정화기에서 결정화 속도는 population density를 이용한 정상상태의 입도 분포를 이용하여 구하고 있고 많은 연구자들에 의해 여러 물질과, 물질들의 계에 대하여 연구되었다[9-11]. 이 연구들에서 결정성장속도는 과포화도 혹은 과포화도 및 결정 입자의 크기의 함수로서 나타내고 있는데 핵생성 속도는 과포화도나 과포화도 및 현탁액의 단위 부피당 결정 질량 함수로서 경험식으로 나타내고 있다. 정상상태의 입도 분포에서 얻어진 결정화 속도 값과 결정화기 내의 과포화 상태의 용질은 핵생성과 결정성장을 동시에 진행시킴으로써 핵생성속도와 결정성장속도는 경쟁적으로 진행되고 결정화기의 형태 및 임펠러의 회전수 등 조업조건에 따라 결정화 속도식의 비례상수 값들이 서로 다를 가능성이 있으므로 결정화 속도식을 표현할 때에는 결정화기의 형태 및 운전조건을 명확히 나타내어야 한다.

결정의 형상변화에 대한 연구로 Han등[20-23]은 고분자를 첨가한 회분식 탄산칼슘 결정화계 농도와 반응온도 연구에서 탄산칼슘 결정의 형상변화를 연구하였다.

현재 염석 결정화계의 조업 조건[19] 및 반응성 염료에 대하여 연구되고 있다[16-18].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chemhan@sch.ac.kr

본 연구에서는 제 3의 물질을 가해 용액의 평형농도 저하를 통하여 결정 생성물(반응성 염료)을 얻는 염색 결정화에서 반응성 염료(Reactive Red 218)의 열역학적 기초 물성에 대해 연구하였고 이 연구를 바탕으로 물-무기염-염료 계의 연속식 결정화기에서 적용할 수 있는 결정화 속도식을 구하였다.

2. 이론적 고찰

용액이 결정화 될 물질의 고체 입자나 그 밖의 다른 고체 입자를 포함하고 있지 않으면 먼저 핵이 생성되어야 하고 핵이 성장하는 동안 새로운 핵이 계속해서 생성되어야 한다.

용액의 단위 당 핵생성 속도는 다음과 같은 실험식으로 표현된다 [3].

$$B^0 = k_b \Delta C^b \quad (1)$$

여기서 핵생성 속도 상수 k_b 는 온도, 순도 등에 영향을 받는다. 식 (1)은 1차 핵생성을 위한 실험식이고 2차 핵생성에 대한 실험식은 다음과 같이 표현된다.

$$B^0 = k'_b \Delta C^i M_T^j \quad (2)$$

결정성장 속도를 나타내기 위해 여러 가지 모델들이 제시되어 있는데 결정성장 속도의 실험식은 다음과 같이 표현된다.

$$G = k_g \Delta C^g \quad (3)$$

여기서 결정성장 속도 상수 k_g 는 온도, 결정 크기 등에 영향을 받고, 지수 g 는 일반적으로 0~2.5의 값을 가진다.

정상상태의 MSMPR 결정화기에서 얻은 입도 분포 실험치를 이용한 population density는 다음과 같이 표현된다[2].

$$\frac{d(nG)}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (4)$$

결정 성장 속도가 결정의 크기에 독립적이면 McCabe ΔL 법칙과 경계조건 $L=0$ 일 때, $n=n_0$ 를 적용하면 population 수지식의 해는 다음과 같이 표현된다.

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (5)$$

이 식에서 n_0 는 결정의 크기인 L 이 0에 근접하는 핵의 population density이다. 이 그래프의 절편에서 핵의 population density가 결정되고 다음의 식과 같은 관계로부터 핵생성 속도가 구해진다.

$$B^0 = n_0 G \quad (6)$$

종이 유입되지 않는 경우에 결정이 생기기 시작하기 위해서는 1차 핵생성을 표시하는 항을 B^0 에 더하여야 한다. 1차 핵생성과 2차 핵생성을 모두 나타내는 식은 다음과 같이 표현된다[9].

$$B^0 = k_b \Delta C [\alpha + (\Delta C)^{i-1} M_T^j] \quad (7)$$

식 (7)에서 α 는 1차, 2차 핵생성속도 상수들의 비를 나타낸다.

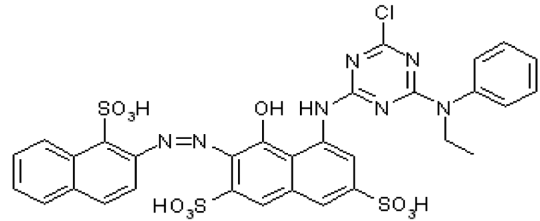


Fig. 1. Structure of Reactive Red 218.

3. 실험방법 및 실험장치

3-1. 시약

3-1-1 반응성 염료

Reactive Red 218을 사용하였으며 가장 많이 사용되는 반응성 염료 중 하나이며 구조적으로 아조타입 염료이며 고온에서 염색과정이 진행되고 다른 염료에 비해 용해도가 크게 좋지 않다. 염색 공정 동안 클로로 기가 섬유와 공유결합한다.

3-1-2 무기염

Potassium chloride(KCl)로 Ducksan의 99.0% 순도제품을 이용하였다. 기초 물성은 분자량은 74.511 g/mol, 밀도 1.987 g/cm³이고 녹는점은 776 °C이다. 본 연구에서는 용액에서의 염료의 상호 Solubility를 변화시켜 과포화를 생성하는 제3의 물질로 사용하였다.

3-2. 실험장치

사용된 장치는 Fig. 2와 같으며 결정화기는 300 ml double jacket, 자동 온도조절 장치가 부착된 항온조(BROOKFIELD TC-101D-230), RPM을 조절할 수 있는 Mechanical motor(Heidolph RZR 2020), Micro Tubing Pump(EYELAMP-1001), 염을 일정하게 주입하기 위해 속도 조절이 가능한 feeder등으로 구성되어 있다. 반응기는 내경이 70 mm, 높이 120 mm인 double jacket이고, 내경이 7 mm, 길이 50 mm인 일류관을 반응기 바닥으로부터 위로 약 90 mm 부분에 기울기 약 45°로 설치하여 결정화기의 부피가 일정하도록 하였다. 현탁액을 혼합시키기 위하여 직경이 50 mm인 standard three-blade marine 프로펠러를 바닥에서 30 mm 떨어진 곳에 설치하여 100RPM으로 회전시켰다.

반응 후 측정은 UV/VIS Spectrometer(Jasco V-550)와 입도 분석

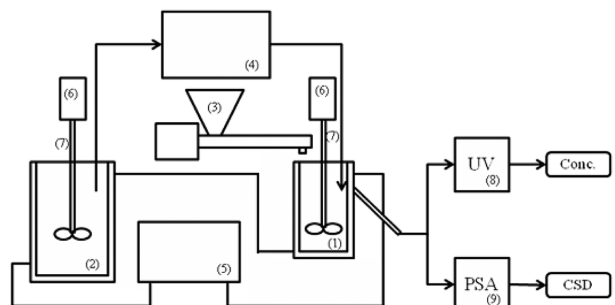


Fig. 2. Experimental apparatus of MSMPR crystallization.

1. 300 ml Vessel
2. 1000 ml Vessel
3. Feeder
4. Micro tubing pump(EYELA MP-1001)
5. Constant temperature bath(BROOKFIELD TC-101D-230)
6. Mechanical motor stirrer(Heidolph RZR 2020)
7. Three blade impeller

기(Galai cis -50)로 하였다.

3-3. 실험방법

염료 용액을 20 wt%의 수용액으로 만든 후 Micro tubing pump를 이용하여 15 ml/min의 유속으로 주입하고, KCl은 2.25 g/min으로 반응기 안에 주입한다.

실험 시작 후 시간이 120분, 140분, 160분, 180분때 마다 모액을 10 ml 채취하고 여과 장치와 진공 펌프 그리고 Membrane 필터 (0.45 μm)를 사용하여 결정과 여액을 분리하였다. 분리된 결정은 오븐(Johnsam)에 넣어 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 이상 건조를 한다.

결정은 초음파 세척기를 이용하여 분산 후 입도 분석기를 이용하여 입도 분포를 얻고, 여액은 UV/VIS-Spectrometer를 이용하여 모액의 농도를 구하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. KCl 첨가에 따른 염료용액의 용해도

연속식 결정화 실험에서 채취한 여액을 UV/VIS Spectrometer로 측정을 하여 UV 검량선을 적용하여 물-KCl계에서 염료의 용해도 계산을 하였다. 이렇게 구한 용해도 곡선은 Fig. 3에 나타내었다. 그래프를 통하여 확인 하듯이 염의 농도가 15% 이상일 경우 염료의 용해도가 거의 일정해 지는 경향을 보여 주고 있다. 이 연구에서 염석 결정화에서 염료의 과포화를 유도하기 위해 투입한 제 3의 물질 즉, KCl을 사용하였을 때 염료의 과포화를 유도하기 위한 가장 좋은 KCl의 농도는 15%로 판단하였다.

4-2. 연속식 결정화

연속식 결정화를 통하여 얻어진 입도 분포 실험치에서 G와 B⁰경험식을 구하기 위하여 우선 population density 그래프로부터 G값과 n⁰값을 구하고 식 (6)으로부터 B값을 계산하였다. 각각 다른 시간에 따른 과포화에서의 population density 그래프는 Fig. 4부터 6에 나타내었다.

Population density 그래프들로부터 구한 염료 RR218의 결정 성장 속도 G값은 $6.4 \times 10^{-5} \sim 7.2 \times 10^{-5}$ [m/s]의 범위에 있다. MSMR 결정화기에서 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우 G는 $6.19 \times 10^{-8} \sim 9.2 \times 10^{-8}$ [m/s]의 범위[7]이고, potassium nitrate의 경우 G는 $3.7 \times 10^{-4} \sim 4.8 \times 10^{-4}$ [m/s]정도 [8]이다. 염료 RR218의 경우 potassium nitrate보다 작고 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

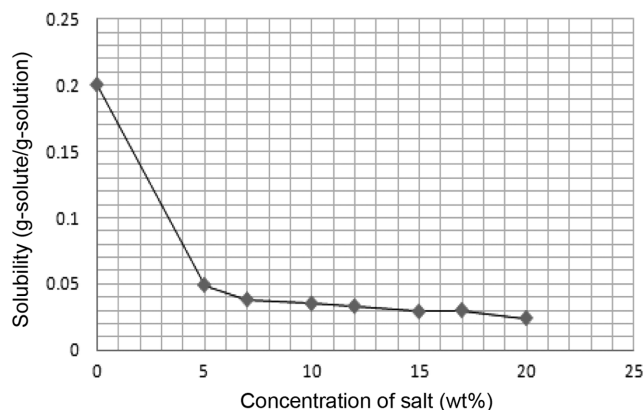


Fig. 3. Solubility of Reactive Red 218 in water-potassium chloride.

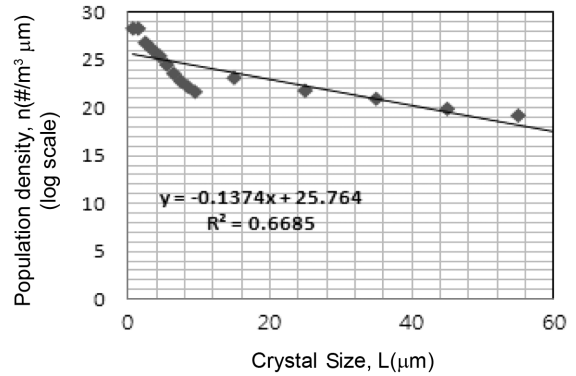


Fig. 4. Semi-Log plot population density as a function of crystal size at 140 min (7 τ).

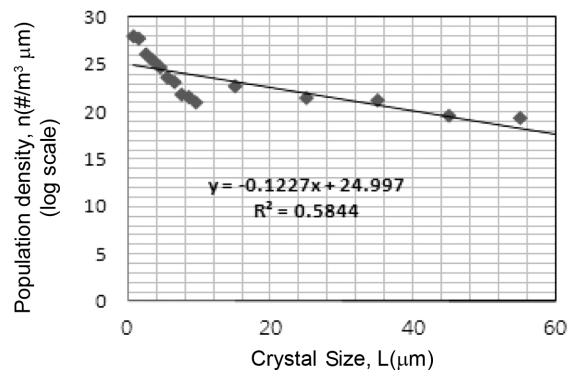


Fig. 5. Semi-Log plot population density as a function of crystal size at 160 min (8 τ).

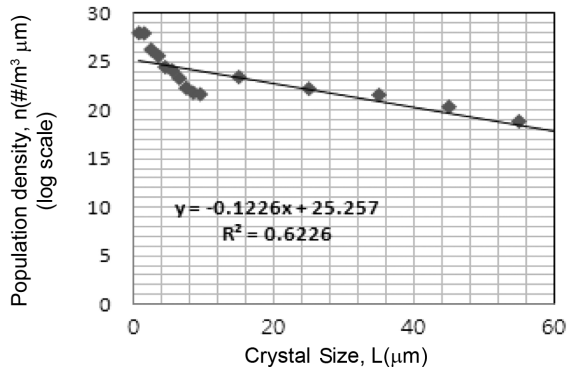


Fig. 6. Semi-Log plot population density as a function of crystal size at 180 min (9 τ).

보다 큰 결정성장 속도를 가지고 있음을 알 수 있다.

Population density 그래프로부터 얻은 G값을 이용하여 Fig. 7과 같은 관계를 얻었고, 이 그래프로부터 $K_g = 6.864 \times 10^{-5}$, $g = 1.207$ 의 k_g 와 g값을 결정하였다. 결정성장속도식 G는 식 (8)과 같은 값을 구할 수 있었다. 이 그래프의 correlation coefficient는 0.8634이다.

$$G = 6.864 \times 10^{-5} \Delta C^{1.207} \quad (8)$$

식 (7)에서 RR218에 대한 i, j 값은 알려져 있지 않지만 다른 계에서 일반적으로 $i = 1.7 \sim 2.4$, $j = 1, 1.5, 2$ 값으로 알려져 있다[12-14]. 본 연구에서는 i값은 이 범위인 1.7로 택하였고, j값은 2로 택하여 계산하였다. Fig. 8의 절편과 기울기인 α 와 k_b 를 구한 그래프를 나타내었다. 이 그래프를 통하여 $K_b = 4.8 \times 10^{22}$, $\alpha = 1.1 \times 10^{-13}$ 의 값을 얻

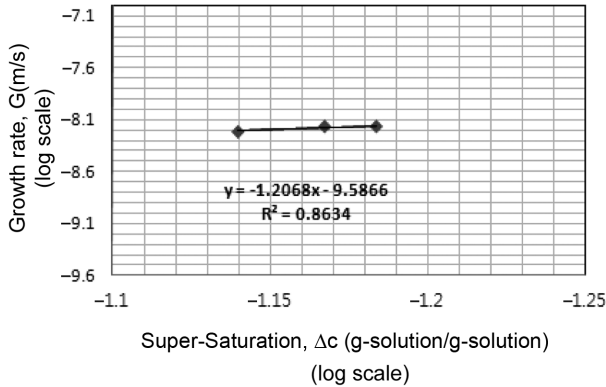


Fig. 7. Log-Log plot correlation between growth rate and supersaturation.

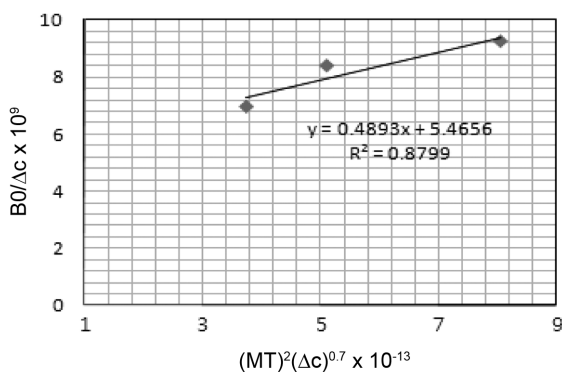


Fig. 8. Correlation of experimental nucleation rate with suspension density.

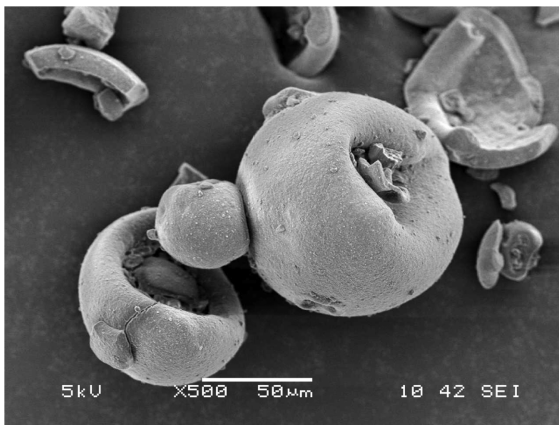


Fig. 9. SEM image of Reactive Red 218.

을 수 있으며 핵생성 속도식은 식 (9)와 같은 값을 얻을 수 있었다. 이 그래프의 correlation coefficient는 0.8799이다.

$$B^0 = 4.8 \times 10^{22} \Delta C [1.1 \times 10^{-13} + (\Delta C)^{0.7} M_T^{-2}] \quad (9)$$

연속식 결정화 실험 전의 Reactive Red 218의 SEM image는 Fig. 9에 나타내었고 KCl이 첨가되어 재결정된 Reactive Red 218의 SEM image는 Fig. 10으로부터 확인하였다.

그 밖의 반응성 염료인 Reactive black8과 Reactive blue49의 k_g 값과 g 값의 비교[16]를 보면 Reactive black8의 경우 $k_g = 0.964 \times 10^{-6}$, $g = 1.041$ 이고, Reactive blue49의 경우 $k_g = 2.922 \times 10^{-6}$, $g = 2.236$ 이다.

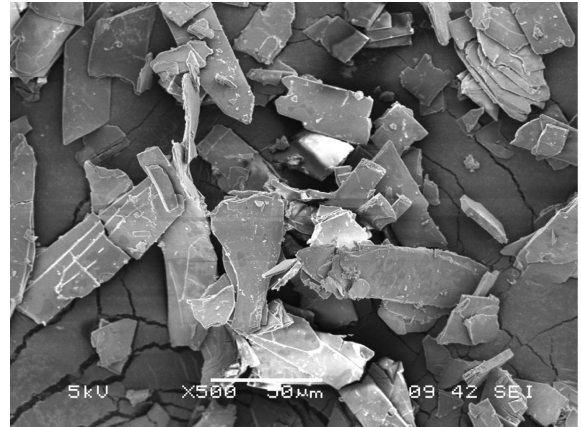


Fig. 10. SEM image of Reactive Red 218+KCl.

여기서 결정된 Reactive red218의 k_g 값과 g 값은 다른 염료들의 값에 비해 큰 것을 확인할 수 있다. 연속식 결정화기에서 결정된 실험값에 대해 적합성 여부 확인을 위해서는 수치해석법에 의한 이론값과 실험값의 비교 연구가 되어야겠다.

5. 결 론

Reactive Red 218의 용해도는 KCl의 농도에 따라 감소하였고, KCl의 농도가 약 15%에서 염료의 과포화도를 유도할 수 있는 적정 농도임을 확인할 수 있었다. 연속식 결정화기에서 140분 후인 7τ 이 상에서 정상상태에 도달하였고, 점차적으로 결정성장을 볼 수 있었다.

연속식 결정화계에서 Reactive Red218의 결정 성장 속도는 $K_g = 6.864 \times 10^{-5}$, $g = 1.207$ 값을 얻을 수 있었으며, 결정성장속도 G 는 식 (8)의 값을 구하였고, 핵생성 속도식에서 $K_b = 4.8 \times 10^{22}$, $\alpha = 1.1 \times 10^{-13}$ 의 값을 얻을 수 있으며 핵생성 속도식인 B^0 는 식 (9)의 값을 얻었다.

사용기호

- B^0 : nucleation rate
- b : order of nucleation
- C : solute concentration
- ΔC : supersaturation
- G : crystal growth rate
- g : order of growth rate
- k_b : nucleation rate constant
- k_g : growth rate constant
- L : crystal size[micro meter]
- M_T : suspension density
- n : population density of crystal
- n_0 : nuclei population density
- α : primary nucleation coefficient
- τ : mean residence time

참고문헌

1. Randolph, A. D. and Larson, M. A. *Theory of Particulate Pro-*

- cesses 2nd ed., Academic Press, New York(1988).
2. Nyvlt, J., *Industrial Crystallization from Solution* Butterworth & Co. Ltd., London(1971).
3. Mullin, J. W., *Crystallization 3rd ed.*, Butterworth-Heinemann, London(1993).
4. Pamplin, B. R., *Crystal Growth 2nd ed.*, Pergamon Press, London(1980).
5. Tavaré, N. S., *Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design* Plenum Press New York and London(1995).
6. Mersmann, A., *Crystallization Technology Handbook* Marcel Dekker, Inc. New York-Basel-Hong Kong(1995).
7. Chen, M. R., Larson, M. A., "Crystallization Kinetics of Calcium Nitrate Tetrahydrate from MSMPR Crystallizer," *Chem. Eng. Science*, **40**(7) 1287-1294(1985).
8. Juzaszek, P. and Larson, M. A., "Influence of Fines Dissolving on Crystal Size Distribution in an MSMPR Crystallizer," *AIChE J.*, **23**(4) 460(1977).
9. Han, H. K., Lee, S. I. and Lee, C. S., "Calculation of Crystal Size Distribution for Batch and Continuous MSMPR Crystallizer," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(1) 58-66(1989).
10. Kim, H. D., Park, H. S., Shin, Y. J., Lee, C. S., "Kinetics of Sodium Chloride-Ethanol-Water System in CMSMPR Crystallizer," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(3) 145-151(1985).
11. Shin, Y. J., Yun, C. H. and Lee, C. S., "A Study of the Start-up Dynamics of a CMSMPR(continuous mixed-suspension mixed-product-removal)Crystallizer.I. Approximate Solution using the Population-balance Equation," *Int. Chem. Eng.*, **26**(2) 348-355(1986).
12. Jones, A. G. and Mullin, J. W., "Programmed Cooling Crystallization of Potassium Sulphate Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, **29**(1) 105-118(1974).
13. Mullin, J. W. and Nyvlt, J., "Programmed Cooling of Batch Crystallizers," *Chem. Eng. Sci.*, **26**(3) 369-377(1971).
14. Garside, J., Gaska, C. and Mullin, J. W., "Crystal Growth Rate Studies with Potassium Sulphate in a Fluidized bed Crystallizer," *J. Cryst. Growth*, **13-14**, 510-516(1972).
15. Nyvlt, J., *The Kinetics of Industrial Crystallization*. Elsevier, Amsterdam -Oxford-NewYork-Tokyo(1985).
16. Han, H. K. and Jung, H. K., "Solubility and Growth Rate of Reactive Blue49 and Black8 Dyes in Salting-out System," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(1) 246-249(2009).
17. Jung, H. K., Han, H. K., Kwun, C. S. and Kang, H. J., "Physical Property of Reactive Dye (Reactive Black-8)," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**(1) 426-429(2008).
18. Jung, H. K., Han, H. K., Kwun, C. S. and Kang, H. J., "Crystal Growth rate of Reactive Dye (RB8) in the Batch Crystallizer," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**(2), 2632-2635(2008).
19. Pyun, Y. R., Han, H. K., Jung, H. K. and Kim, B. M., "CSD Change by RPM and Salt Addition Method in the Salting-out Batch Crystallization," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **13**(2), 1620-1623 (2007).
20. Han, H. K., Jeong, O. H., Lim, M. H. and Kim, J. A., "Effects of PAA Additive and Temperature on Morphology of Calcium Carbonate Particles," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **11**(1), 329-332(2005).
21. Kim, J. A., Han, H. K., Kim, B. M. and Pyun, Y. R., "Morphology change by concentration of PAA and Temperature in the Calcium Carbonate precipitation system," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **12**(2) 1580-1583(2006).
22. Kim, B. M., Han, H. K., Jung, H. K. and Pyun, Y. R., "Morphology Change of Calcium Carbonate by Polymer concentration," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **13**(2), 1376-1379(2007).
23. Kwon, C. S., Jung, H. K., Kang, H. J. and Han, H. K., "Morphological Characteristics of Calcium Carbonate crystals by adding Polymer," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**(1) 286-289(2008).