

결정입자 제어를 위한 젓산칼슘 용액결정화 기술

김종민* · 장상목* · 김인호** · 구윤모*** · 홍혜현**** · 김우식****,†

*동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단 2동 840
**충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
***인하대학교 생명공학과
402-701 인천시 남구 용현동 253
****경희대학교 화학공학과, 산학협력기술연구원
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1번지
(2009년 7월 6일 접수, 2009년 10월 8일 채택)

Drowning-out Crystallization of Calcium Lactate for Crystal Size Control

Jong-Min Kim*, Sang Mok Chang*, In-Ho Kim**, Yoon-Mo Koo***, Haehyun Hong**** and Woo-Sik Kim****,†

*Department of Chemical Engineering, Dong A University, 840 Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

***Department of Biochemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

****Department of Chemical Engineering, ILRI, Kyunghee University, 1 Seocheon-dong, Gilheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-701, Korea

(Received 6 July 2009; accepted 8 October 2009)

요 약

본 논문에서는 L(+)-calcium lactate를 정밀 분리하기 위한 drowning-out 결정화 기술에 대해 연구하였다. Calcium lactate 결정화는 calcium lactate 수용액에 반응매를 투입하여 유도하였으며 결정화 공정에서 결정입자의 크기를 제어할 수 있는 기술을 연구하였다. 결정화 공정에서 결정입자에 영향을 주는 인자로서 반응매의 종류, 반응매의 조성 그리고 교반속도를 고려하였다. 반응매로서는 알콜류(메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올)를 선택하였다. 결정화 실험에 앞서, 과포화도를 고려하기 위하여 물-알콜 혼합용액에서의 calcium lactate의 용해도를 측정하였다. Drowning-out 결정화에 의해 fabric 모양의 calcium lactate 결정이 석출되었는데, 에탄올의 경우 fabric이 굵고 침상에 가까운 모양이었으며, 프로판올의 경우 hairy 모양에 가까웠다. 이러한 형상 특징으로 인하여 결정이 강하게 응집하는 경향을 보였다. 응집경향은 수용액에 대한 알콜 조성이 증가할수록 증가하였다. 반면 교반은 응집된 결정입자를 파쇄하는 효과가 강하게 나타났다. 따라서 결정화를 통해 얻어지는 결정입자의 크기는 반응매에 의한 결정입자 응집과 교반에 의한 결정입자 파쇄의 상대적 강도에 의존하였다.

Abstract – In the present study, the drowning-out crystallization of L(+)-calcium lactate was investigated in order to develop the crystallization separation process. The crystallization of the calcium lactate was induced by injecting the alcoholic anti-solvent into the aqueous solution of calcium lactate and the control of the calcium lactate crystal size during the crystallization was primarily investigated under the consideration of the anti-solvent species, anti-solvent composition and agitation speed as the key operating factors. Alcohols of methanol, ethanol, n-propanol and i-propanol were used as the anti-solvent for the drowning-out crystallization. Prior to the crystallization experiment, the solubility of calcium lactate in the water-alcohol mixture was measured along with the variation of the alcohol species and composition, which was necessary to estimate the supersaturation level of the crystallization. By the drowning-out crystallization, the calcium lactate crystals of the fabric shape were obtained. Using the ethanol as the anti-solvent, the fabric crystals close to the needle shape were produced. However, the hairy crystals were obtained by using the propanol as the anti-solvent. Due to such morphological features, the crystals was highly apt to form the aggregates. The aggregation of the crystals was intensified as increasing the alcohol fraction in the water-alcohol mixture. Meanwhile, the agitation caused the breakage of crystals, resulting in the decrease of the crystal size. There-

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wskim@khu.ac.kr

‡ 이 논문은 KAIST 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

fore, the crystal size in the crystallization was predominantly determined by the competition between the crystal aggregation and breakage.

Key words: Calcium Lactate, Crystallization, Anti-Solvent, Agitation, Crystal Size, Aggregation, Breakage

1. 서 론

Lactic acid는 발효를 통해 주로 합성되며 이를 정제하기 위해서 calcium lactate의 염형태로 전환된다. 이 염을 drowning-out 결정화를 이용하여 고도 정제하는 것이 일반적 방법이다. 그러나 calcium lactate의 결정화 정제를 위한 기본적인 결정화 현상 규명 및 제어에 대한 연구는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 calcium lactate의 drowning-out 결정화의 기본 현상 규명 및 제어에 대한 연구를 수행하고자 한다.

Calcium lactate의 drowning-out 결정화는 반응매를 첨가하여 calcium lactate가 결정으로 석출되는 현상을 통해 고도 분리하는 기술이다[1,2]. 따라서 열에 민감한 물질들이나, 그의 용해도가 온도에 크게 의존하지 않는 물질들의 분리 정제에 알맞은 기술로서 정밀화학, 식품, 제약, 생화학 산업 등에 널리 사용되는 공정의 하나이다[3-7]. Calcium lactate는 물에는 잘 용해되나, alcohol 등의 유기용매에서는 그 용해도가 현저히 감소하는데, 이러한 용해도 변화 특성을 이용해 calcium lactate 수용액에 알코올을 반응매로 사용함으로써 calcium lactate를 drowning-out 결정화시키하고자 한다.

이러한 결정화 공정에서 효과적인 고도 분리를 위해서는 입자의 수율뿐 아니라 입자의 크기를 가장 중요한 인자로 고려해야 한다. 입자의 크기가 너무 작을 경우 고-액 분리에 문제를 야기하며, 반대로 입자의 크기가 너무 클 경우 down stream 공정에 적용하지 못하는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 분리정제를 목적으로 한 결정화 공정에서 입자크기의 제어는 많은 연구들에서 연구의 초점이 되어 왔다[8-12].

입자의 성장과 응집은 결정화 공정에서 입자의 크기를 크게 하는 공정으로 핵과 입자들이 결정화 과정에서 성장할 때 핵, 입자간의 충돌과 부착에 의해 생성된다. Macy와 Courmil은 이러한 성장, 응집 공정을 두 개의 단계로 나누어 설명했다[13]. 즉 첫 번째 단계는 유체의 운동에 의한 입자간의 충돌로 응집체가 물리적 부착으로 형성되는 단계이며, 다음으로 두 번째 단계에서 응집체가 입자의 충성장이 진행되어 단단한 응집체가 되는 단계이다. 이들은 potassium sulfate의 결정화 실험을 통해 교반속도와 분산매가 이러한 성장과 응집에 중요한 인자들임을 보였다.

Drowning-out 결정화기술을 이용하여 유기물을 분리 정제한 연구로 Plasari 등은 water를 반응매로 이용하여 ethylalcohol에 녹아 있는 ethylcellulose를 결정화 분리하였으며 여러 조업조건이 분리정제에 미치는 영향을 연구하였다[3]. 이들은 교반기의 type과 교반속도, water-ethylalcohol의 비율, ethylcellulose의 초기농도, 그리고 온도 등이 drowning-out에 의해 얻어진 입자의 크기와 모양에 미치는 영향을 조사하였으며, 결정화과정에서 입자의 크기 및 모양은 반응기 내의 유체역학적 조건과는 거의 무관하며, ethylcellulose 용액의 초기농도가 입자크기분포에 영향을 주는 가장 큰 인자라는 것을 주장하였다. 또한 Iyer 등은 금속이온을 이용한 bovine serum albumin의 결정화 공정에 관한 연구에서 교반기 회전속도를 변화시켜 mixing effect를 알아보았다[7]. 이들은 여기에서 결정의 회수율은 mixing에 거의 영향을 받지 않으나 입자크기분포는 mixing에 크게

영향 받는 것을 관찰하였다.

결정화 공정에서의 이러한 응집에 대한 연구와 달리 입자의 분산 상태에서 교반을 통해 입자의 성장을 연구한 결과가 Teresa 등에 의해 보고되었다[14,15]. 물에 latex particles를 분산시킨 후 Coutte flow system에서 교반시켜 shear와 latex particles의 volume fraction이 입자 성장에 미치는 영향을 연구하였다. 이들은 shear에의 노출 시간이 일정시간에 도달하면 응집과 파쇄의 balance에 의해 입자의 크기가 steady-state에 도달하며, flow가 laminar일 때에는 volume fraction이 증가할수록 steady-state size가 증가하나 turbulent일 때에는 size가 감소한다는 것을 실험을 통해 밝혀내었다. 또한 이들은 breakage rate를 가정함에 있어 breakage effect coefficient에의 shear에 의한 영향을 나타내었다.

그러나, 교반되는 반응기에서 유체의 운동은 입자들의 충돌뿐 아니라 응집체와 입자에 shear force를 일으키지만, 앞에서 언급된 대부분의 연구에서는 유체의 운동에 의한 입자의 충돌에 의해 생성된 응집체에 대해 중점적으로 연구되었으며, 특히 그 연구가 무기물의 결정화에 집중되어 있다. 즉, 응집체들과 입자들에 가해지는 shear force는 입자의 응집을 방해하고, 응집체의 파쇄에 큰 영향을 미치며 이 응집과 파쇄가 동시에 발생하는 과정에서 입자크기가 결정되는 것을 간과하고 있다.

따라서 본 연구에서는 유기물인 calcium lactate의 drowning-out 결정화에서 알코올의 종류와 교반속도, 그리고 초기농도 및 부피비 등의 여러 조업조건이 생성된 calcium lactate 결정의 크기에 미치는 영향을 연구하였고, 이러한 결정의 크기에 가장 크게 영향을 미치는 교반에 의한 반응기 내의 난류 분위기에서 일어나는 결정의 성장과 파쇄현상에 대해 연구하고자 하였다. 이런 결과들은 calcium lactate 결정의 크기를 제어하여 drowning-out 결정화공정에서 최적 공정조건을 결정하는데 도움을 줄 것으로 예상되며 다른 유기물들의 결정화공정에도 응용될 것으로 전망된다. 그리고, calcium lactate의 물과 alcohol의 혼합물에서의 용해도를 측정하고 이를 이용해 결정화 공정의 변수를 결정하고 과포화도를 예측할 수 있었으며, 이는 결정화 공정에서 중요한 결정 성장과 핵생성에 관한 기본 정보로 사용될 것으로 예상된다.

2. 실 험

2-1. 용해도 측정

용해도 측정에 사용한 L(+)-calcium lactate 분말 및 alcohol(ethanol, n-propanol, iso-propanol)은 ACS grade를 사용하였다. 실험과정에서 온도는 25 °C를 유지하였으며, 물과 alcohol의 부피 분율을 10%씩 간격을 두어 변화시켰고, 전체 혼합 용액의 부피는 100 ml로 고정시켰다. 먼저, 물과 alcohol의 혼합용액에 0.5 g의 calcium lactate 분말을 넣고, 분말이 모두 용해될 때까지 교반시킨다. 그 분말이 다 용해된 후에 다시 0.5 g의 분말을 넣어주며, 분말이 다 용해되지 않을 때까지 지속한다. 최종적으로 용해된 분말의 양에서 0.1 g씩을 더 넣어주며, 정확한 용해도를 구한다. 이 때 혼합 용액에 녹은 calcium lactate의 양을 각 mixture에서의 용해도로 정한다.

2-2. 결정화 실험

Drowning-out 결정화 실험 장치는 Fig. 1과 같이 설치했으며, 알코올은 교반과 함께 일체로 주입하였다. 또한 교반은 교반기(Caframo Ltd, BDC 1850)를 사용하였고, mixing impeller로는 six bladed disk turbine을 제작해서 사용하였다. 반응기는 Rushton type 표준 반응기(300 ml)를 사용하였으며, 반응기 설계에 대한 자세한 설명은 Fig. 2와 같다[16]. 여기서, 결정화 실험 시 알코올의 휘발을 방지하기 위해서 고무가 장착된 표준 반응기에 맞는 cover를 함께 제작 설치하였다. Rushton type 표준 반응기는 교반에 의한 유체역학적 흐름 및 용액에 대한 동력투입량(power input) 등이 비교적 잘 분석되어 있는 반응기로서 교반 효과의 해석이 용이하다는 장점을 가지고 있

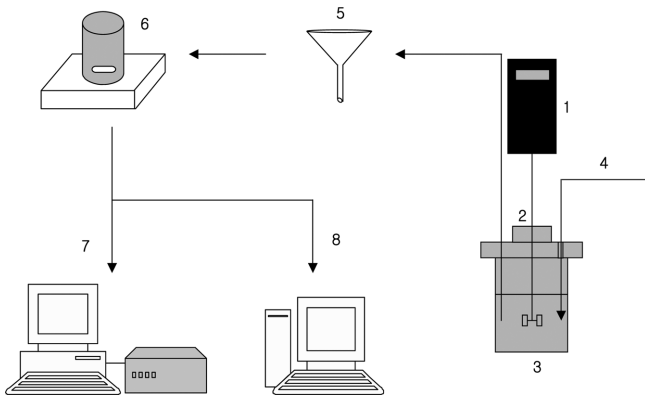


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Agitator
2. Impeller
3. Reactor
4. Pipette
5. Filter
6. Stirrer and beaker
7. Particle size analyser
8. Scanning electronic micrometer

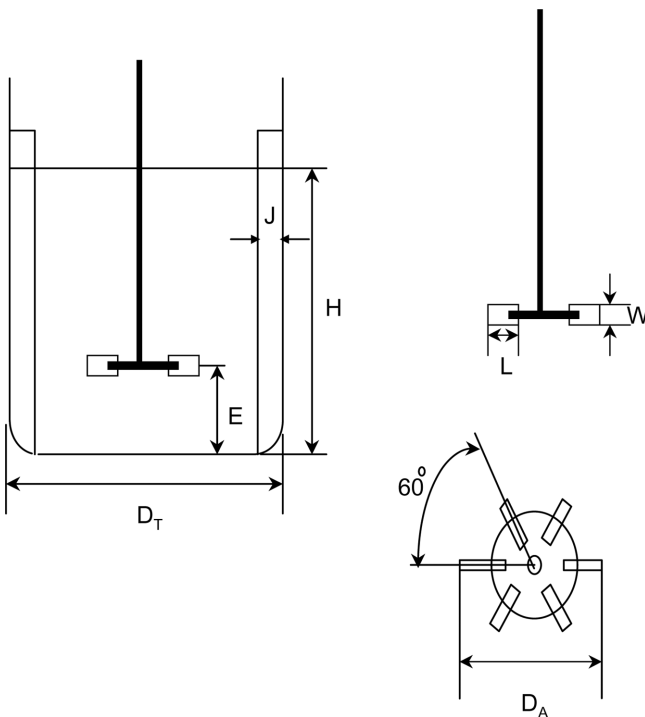


Fig. 2. Schematic designs of Rushton type standard reactor and six-paddle turbine impeller ($D_T=H=7.2$ cm, $D_A=2.4$ cm, $E=2.4$ cm, $J=0.6$ cm, $L=0.7$ cm, $W=0.7$ cm).

다. 본 실험에 사용한 Rushton type의 표준 반응기는 아크릴 재질을 이용하여 만들었으며, 교반 시 용액의 소용돌이를 막고 혼합을 보다 효과적으로 해주기 위하여 아크릴로 된 4개의 baffle을 반응기 내벽에 90° 각도로 설치하였다. 교반기는 스테인레스 강관으로 제작하였으며, 교반기의 표면에서 야기될 수 있는 불균일 핵생성을 최대한 억제하기 위하여 사포를 이용하여 매끄럽게 표면처리하였다.

초기에 일정 부피의 calcium lactate 수용액을 반응기에 담고 교반과 함께 알코올을 일정한 속도로 주입하였다. 총 용액 부피가 300 ml 가 되면 주입을 중단하였으며 이후 일정시간 경과 후 시료를 채취하여 분석하였다. 시작부터 시료 채취까지의 시간은 2시간 정도로 일정하게 유지하였다. 결정화 시간은 각 조건에서의 회수율이 일정하게 유지되는 1시간으로 정하였다.

본 연구에서는 결정화 시간과 교반 속도가 결정 형태와 입자 크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 결정화 시간은 30~80 min으로, 교반 속도는 600~1,500 rpm으로 변화시켰다. 결정화 시간은 과포화도가 낮은 경우에는 결정이 생성되지 않기 때문에 각 조건에서 결정이 생성되기 시작하는 30분 이후부터 결정의 크기 및 morphology를 측정하였다. 또 교반 속도의 경우 300 rpm의 차이를 두어 진행하였고, 600 rpm 이하부터는 결정의 크기나 morphology가 거의 같으므로, 600 rpm부터 교반 속도에 변화를 두었다. 문헌에서 찾은 물에서의 calcium lactate의 용해도는 89.79 g/L였으며, 이를 바탕으로 calcium lactate의 포화 수용액을 만들었다. 그리고 이것을 각 alcohol composition에 맞추어 부피를 정하여 reactor에 담아 둔 후에 alcohol을 주입하여 실험을 진행하였으며 여기서 alcohol의 composition을 20~70%로 변화시켰다.

채취된 시료는 filtering을 통해 고-액분리 되었으며 입자의 모양과 크기를 측정하기 위해 순수한 알코올에 재분산시켰다. 입자크기분석은 particle size analyzer(Master sizer/E, Malvern instruments Ltd. 영국)를 이용했으며 입자의 모양은 SEM을 통해 관찰되었다.

3. 연구결과 및 고찰

3-1. 용해도 측정

문헌에 기록된 L(+)-calcium lactate의 용해도는 89.79 g/L이다. 그러나 각 물+알콜 혼합용액에서의 용해도는 문헌에 보고된 바가 없다. Drowning-out 결정화의 설계를 위해서는 물-알콜 혼합용액에서의 용해도 자료가 필수적이다. 본 측정 자료는 본 연구를 위한 기본 data로서 뿐만 아니라 다른 결정화 공정설계를 위한 기초 data로 활용될 수 있는 가치있는 자료이다. 실험을 통해서 얻어진 각 mixture에서의 용해도 data는 Fig. 3에 나타나 있다. 에탄올, 프로판올의 경우 혼합용액의 조성이 증가함에 따라 용해도가 매우 급격히 감소하였다. 이러한 용해도 특성은 drowning-out 결정화를 위한 반응매로서의 적합한 물성을 보여주는 것이다. 즉, 이와 같은 알콜 조성에 따른 용해도 변화를 통해 결정화시 회수될 수 있는 결정의 양을 예측할 수 있으며, 아울러 결정화 현상의 추진력인 과포화도 등도 예상할 수 있다. 반면, 메탄올인 경우 매우 특이한 용해도 특성을 나타내었다. 순수한 용액(물 또는 메탄올)에서의 용해도는 매우 높은 반면 혼합용액에서의 용해도는 현저히 낮아지는 경향을 보였다. 약 메탄올 조성 70%에서 가장 낮은 용해도를 보여 주었다.

용해도로부터 이론적 회수율을 계산할 경우 methanol을 제외한

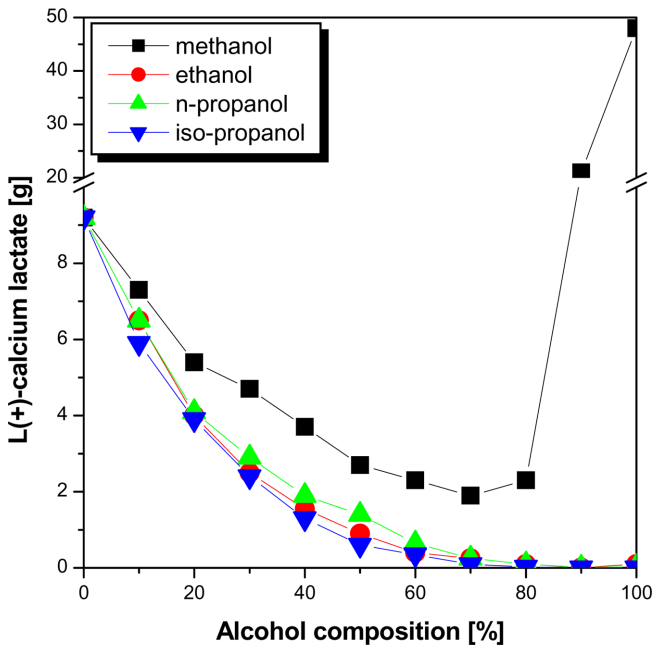


Fig. 3. Solubility data of L(+)-calcium lactate measured in water-alcohol mixtures.

모든 alcohol에서 alcohol composition이 높아질수록 결정의 회수율은 높아지며, 80% 이상의 조건에서는 용해된 solute가 거의 모두 결정으로 나오게 된다. 하지만 본 연구의 결정화 실험조건에서 얻어지는 결정의 양은 회수율과는 다른 양상을 보인다. 즉, calcium lactate 수용액의 농도가 같더라도 고정된 총 용액부피에서 calcium lactate와 알코올의 조성 변화에 따라 얻을 수 있는 회수량은 용해도 감소분과 같이 단숨에 계산되는 것은 아니다. 따라서 본 결정화 실험에서 알코올 조성의 변화에 따라 얻을 수 있는 결정회수량은 Fig. 4와 같다. 이 계산을 통해 본 결정화 실험에 최적인 알코올 조성을 결

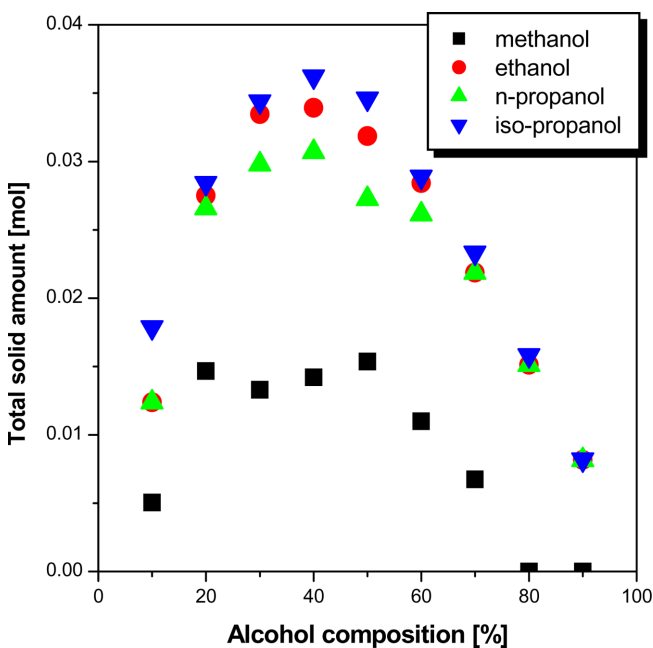


Fig. 4. Estimation of total crystal amount by drowning-out crystallization.

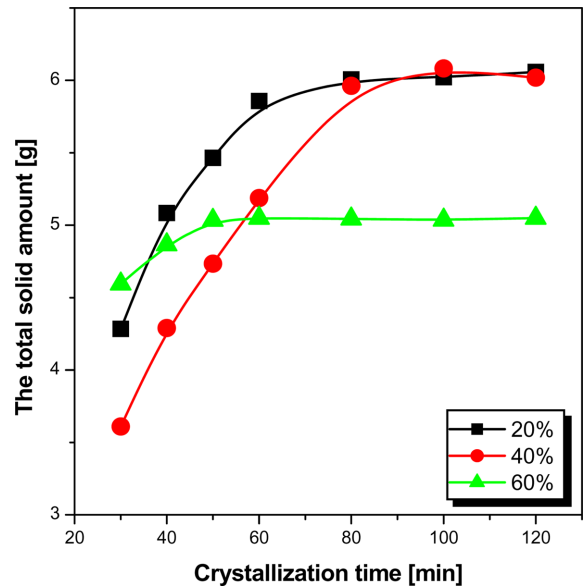


Fig. 5. Variation of the total crystal amount produced during crystallization.

정할 수 있다. 본 연구에서 결정의 크기와 모양뿐 아니라 결정의 회수량도 결정화 효율성을 평가하기 위한 중요한 요소로서 작용하기 때문에 결정의 회수율을 통해 결정화 실험의 변수를 결정하였다.

우선 결정 회수율이 가장 많을 것으로 예상되는 알코올 조성 조건인 20~70%를 변수로 결정하였다. 또한 용해도 결과를 통해서 과포화도를 예상하였으며 이를 통해 과포화도의 높고 낮음이 결정의 크기뿐 아니라 결정의 모양 변화에 미치는 영향을 고려할 수 있었다.

3-2. 결정화 시간에 따른 회수량

결정화 시간에 따른 calcium lactate 결정의 회수량을 측정하였다. 이 실험은 회수율이 일정하게 유지되는, 즉 결정화가 완전히 종료되어 더 이상의 결정이 나오지 않는 조건을 찾아 최고의 회수율을 얻기 위한 것이다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 결정의 회수량은 80분 이후에 일정하게 유지되었으며, 이를 바탕으로 결정화 종료 시간을 결정하였다.

3-3. 결정의 모양 변화

본 연구에서 얻어진 결정의 morphology는 다음 Fig. 6과 같은 형태를 보인다. Fig. 6(a)는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 실험에 사용된 L(+)-calcium lactate 결정의 모양이다. 이것은 상업적으로 분무 건조된 시약이며, 결정의 morphology는 비교적 둥근 모양을 하고 있다. 하지만 결정화 실험을 통해서 얻은 결정은 fabric crystal이 형성되었으며 사용되는 알코올의 종류에 따라 약간의 모양 차이가 있었다. 즉, Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 에탄올을 사용하는 경우 짧고 굵은 형상의 결정이 얻어진 반면 프로판올을 사용한 경우에는 Fig. 6(c)와 같이 길고 가는 머리카락 모양의 결정 형태를 얻었다. 조성에 따른 모양의 차이는 크게 나타나지 않았다.

결정화 반응매 조건에 따라 다른 모양의 결정구조를 XRD를 통해 확인하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 교반속도를 1,500 rpm으로 고정시켰으며, alcohol의 종류와 composition만을 변화시켜 얻은 결정의 XRD pattern은 모두 동일한 특성 피크를 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 외견상 결정의 모양은 다소 변화가 있더라도 결정

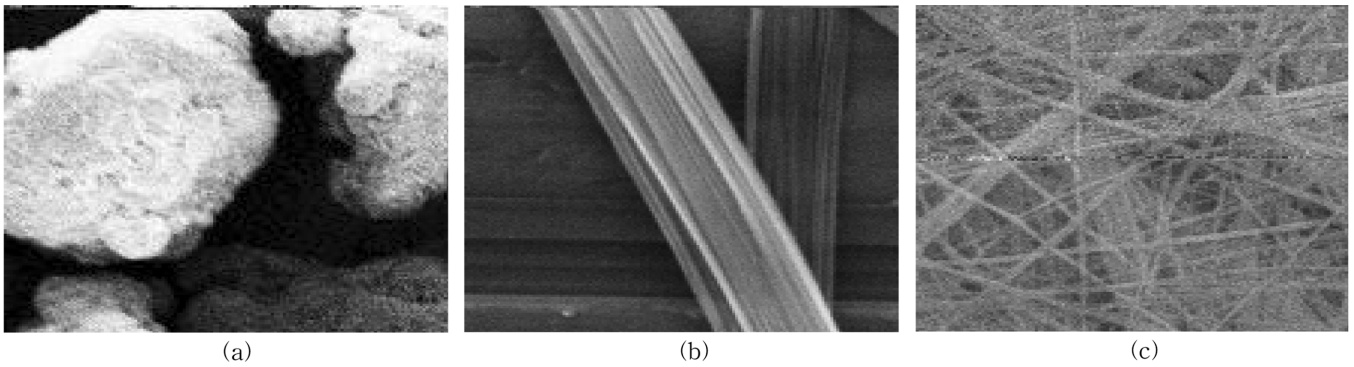


Fig. 6. Crystal morphology of L(+)-calcium lactate. (a) crystal purchased from Sigma-Aldrich, (b) crystals obtained by drowning-out crystallization (ethanol, 20%), (c) crystals obtained by drowning-out crystallization (n-propanol, 20%).

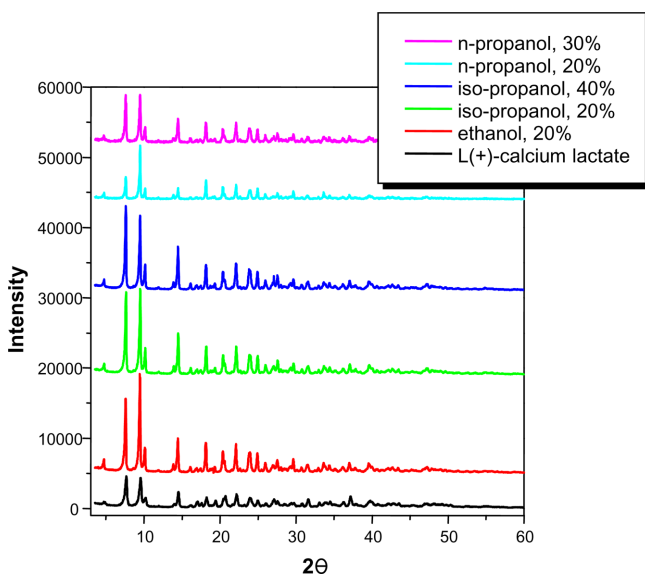


Fig. 7. XRD patterns of crystals obtained crystallization.

구조는 모두 동일한 것을 의미하는 것으로 본 실험 변화 범위 내에서는 다형체(polymorph) 특성이 나타나지 않았음을 확인할 수 있다.

3-4. Agitation

교반은 결정화에 있어서 많은 영향을 미치는 조업변수이다. 즉, 용액의 혼합을 균일하게 해 주어 반응기 내에서 동일하게 결정화 조건을 제공해 주며 아울러 결정의 생성, 성장, 파쇄 등에 많은 영향을 미친다. 본 연구에서는 교반이 calcium lactate의 결정 size에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

Fig. 8에서는 반응매로 ethanol을 사용했을 때의 교반속도에 따른 결정 크기 변화를 조사하였다. 반응매 조성이 20%일 때 낮은 교반속도에서는 결정의 크기가 400 μm 정도인 결정이 생성된다. 하지만 rpm이 높아질수록 결정의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 낮은 교반속도에서는 결정의 파쇄가 매우 미약하게 일어나기 때문에 비교적 큰 결정입자가 나타난 것이다. 그러나 교반속도를 증가시키수록 교반에 의한 결정 파쇄 현상이 두드러지게 증가하여 결국 얻어지는 결정입자는 감소하는 경향으로 나타났다.

그러나 반응매 조성이 증가할수록 더 높은 과포화도가 형성되어 보다 많은 결정생성 및 성장이 이루어졌으며 아울러 결정입자들 간

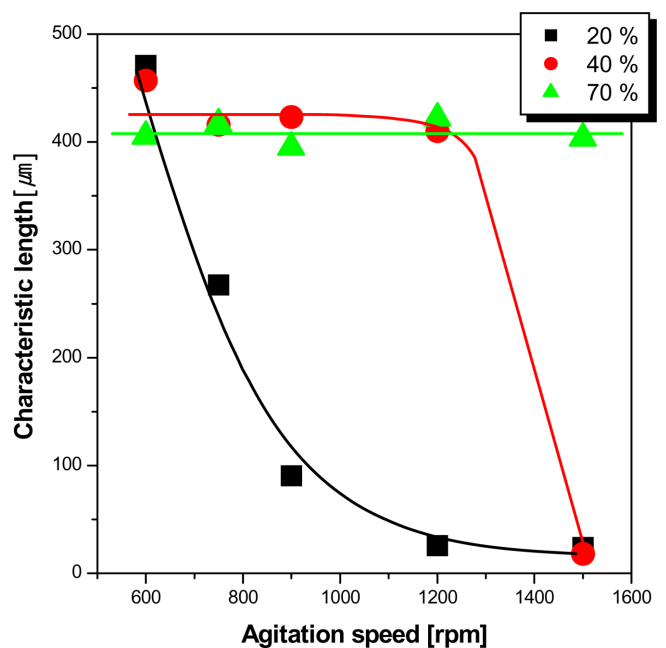


Fig. 8. Dependency of crystal size of L(+)-calcium lactate on agitation speed(ethanol anti-solvent).

강한 응집이 일어난 것으로 보인다. 이러한 응집은 fabric 결정입자 간에 매우 흔한 것이며 그로 인하여 교반에 의한 파쇄에 저항하는 강도가 증가하였다. 따라서 반응매 조성이 40%인 경우 교반속도 1,200 rpm까지는 교반에 의한 결정의 파쇄가 매우 빈약하게 나타났으며 1,500 rpm 이후에 급속한 결정 파쇄로 인한 크기감소가 일어남을 알 수 있다. 이러한 경향은 반응매 조성이 증가할수록 더욱 강하게 나타나 에탄올 조성 70% 경우 전 교반영역에 걸쳐 균일한 결정입자 크기가 얻어지는 것으로 나타났다.

반응매로 프로판올을 이용하는 경우에도 매우 일맥상통한 결정화 결과가 나타났다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 반응매로 n-propanol을 이용한 경우, 낮은 반응매 조성에서는 결정의 크기가 매우 작게 나타났으며 아울러 교반속도에 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 이것은 위의 결정사진에서 보는 바와 같이 매우 가는 머리카락 모양의 결정이 생김으로서 교반속도 600 rpm 이하의 낮은 교반속도에서도 매우 쉽게 파쇄가 일어나 더 이상의 교반속도에 의한 영향이 나타나지 못했기 때문이다. 그러나 반응매의 조성을 증가시

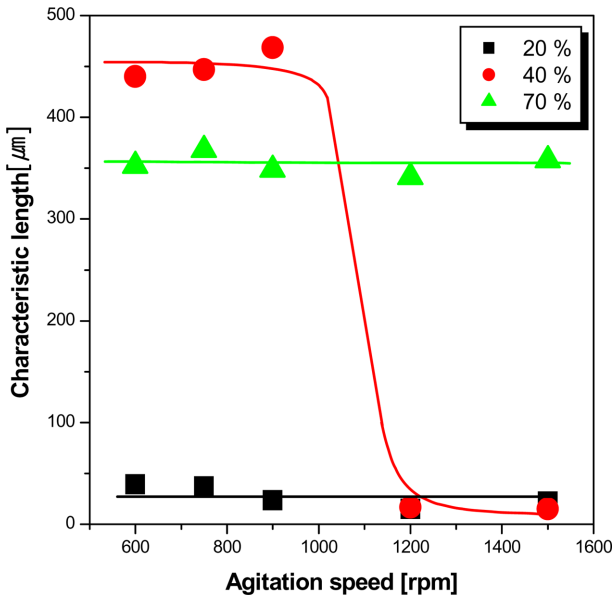


Fig. 9. Dependency of crystal size of L(+)-calcium lactate on agitation speed (n-propanol anti-solvent).

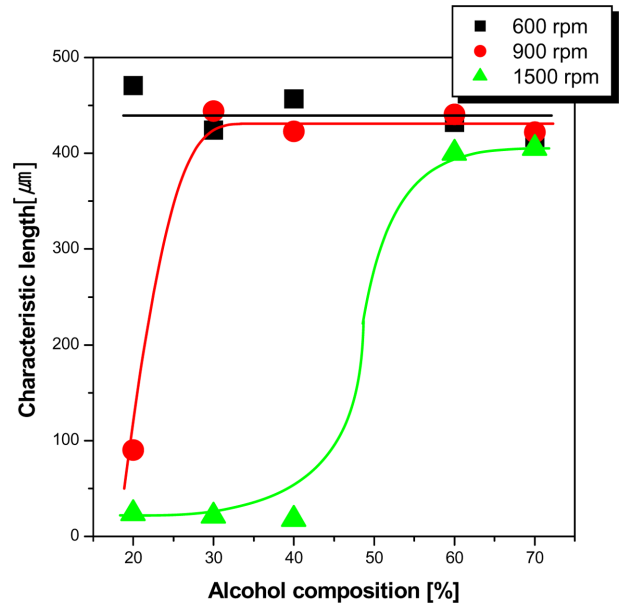


Fig. 11. Dependency of crystal size of L(+)-calcium lactate on anti-solvent fraction (ethanol anti-solvent).

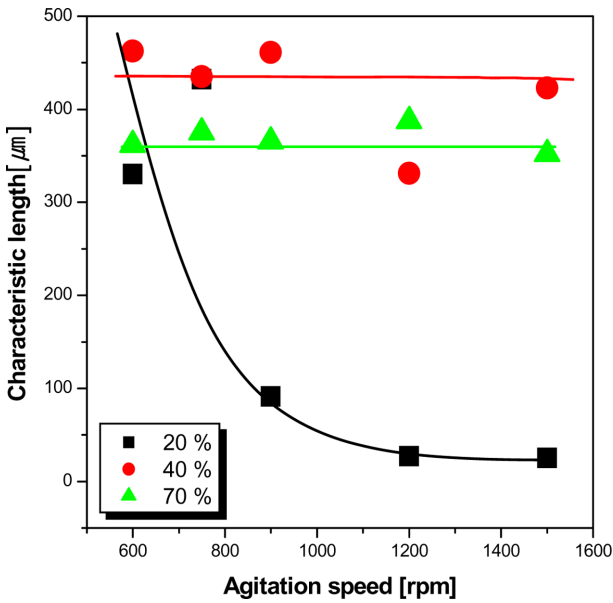


Fig. 10. Dependency of crystal size of L(+)-calcium lactate on agitation speed (i-propanol anti-solvent).

키는 경우 결정입자의 응집이 강하게 일어나 파쇄에 저항하는 강도가 높아졌으며 따라서 반응매 조성 40%인 경우 교반속도 900 rpm 까지는 결정입자가 파쇄에 충분히 강하였으나 그 이상의 교반에서는 급속히 크기가 감소함을 알 수 있다. 한편 70%의 반응매 조성에서는 결정입자의 강도가 충분히 강하여 파쇄에 저항함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 에탄올 반응매의 경우와 매우 잘 일치하였다.

Fig. 10은 iso-propanol을 반응매로 이용한 결정 크기를 나타낸 것으로 결정입자의 응집강도가 다른 경우보다 훨씬 강한 것을 알 수 있다. 낮은 반응매 조성에서는 위의 두 경우와 유사하게 결정입자 크기가 교반에 민감하게 의존하며 감소하였으나 반응매 조성이 증가할수록 결정입자의 응집강도가 급속히 증가함으로써 교반에 의한 파쇄 효과에 대해 저항강도가 매우 커짐을 알 수 있다.

3-5. Alcohol composition

본 연구에서 반응매로서 알코올의 종류와 조성에 따른 결정화 변화를 조사하였다. 용해도 결과에서 알 수 있듯이, n-propanol 혼합용액에서의 calcium lactate의 용해도가 가장 높으며, ethanol, iso-propanol의 순서대로 용해도가 낮아지는 것을 알 수 있다. Fig. 11~13은 알코올의 종류와 조성의 변화에 따른 결정의 크기 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 ethanol을 반응매로 사용한 경우 낮은 교반속도(600 rpm)에서는 모든 조성에서 큰 결정입자가 생성되었다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 결정입자의 응집 강도와 교반에 의한 파쇄강도 간의 상관관계에 의한 것이다. 즉, 낮은 교반속

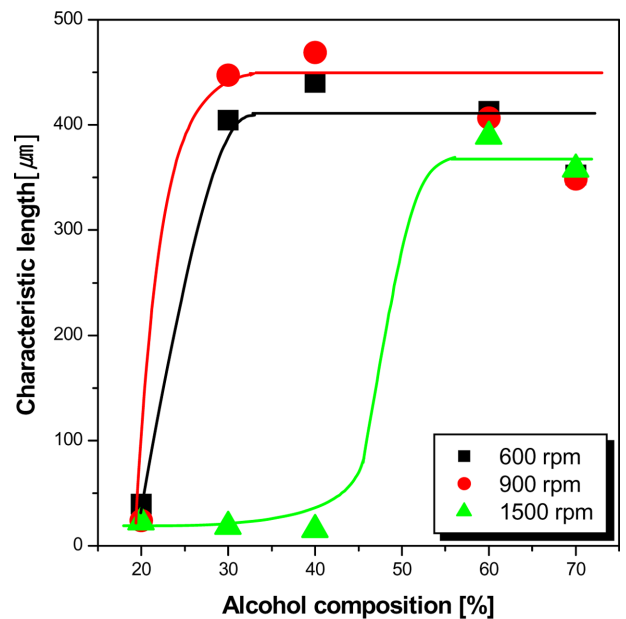


Fig. 12. Dependency of crystal size of L(+)-calcium lactate on anti-solvent fraction (n-propanol anti-solvent).

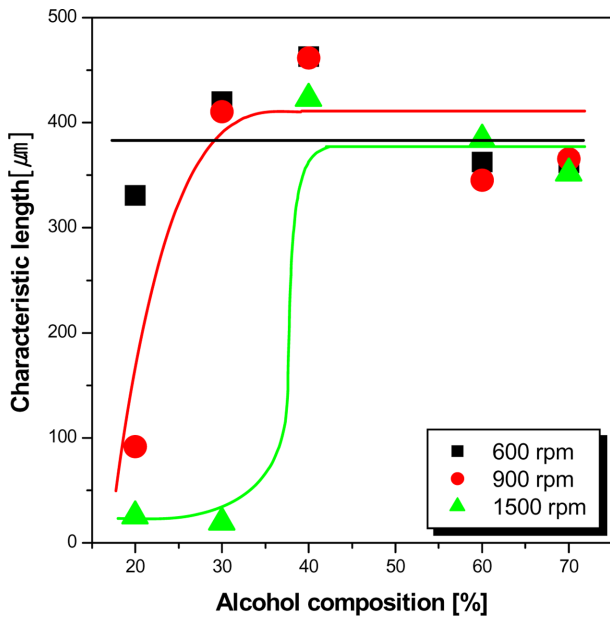


Fig. 13. Dependency of crystal size of L(+)-calcium lactate on anti-solvent fraction(i-propanol anti-solvent).

도에서는 파쇄강도가 낮아 모든 조성 범위에서 강한 응집에 의한 큰 결정입자가 얻어진 것이다. 반면 교반속도를 증가시키기에 따라 파쇄강도가 증가하여 낮은 조성에서는 작은 결정입자가 생성되었다. 그러나 반응매의 조성이 증가함에 따라 결정입자의 응집강도 또한 증가하여 파쇄에 저항함으로써 결정입자의 크기가 증가하였다. 이러한 경향은 높은 교반속도(1,500 rpm)에서 매우 뚜렷하게 나타났다.

한편 반응매의 종류를 변화시켰을 때에도 유사한 결과가 나타났다(Fig. 12와 13). 교반에 의한 결정의 파쇄와 조성증가에 따른 결정응집 강도간의 상대적 변화에 의해 결정입자의 변화가 나타났다. 반응매의 조성이 낮은 경우 결정응집 강도가 낮아 교반으로 인한 파쇄에 의해 결정입자의 크기가 결정된 반면 반응매의 조성이 증가함에 따라 결정응집이 강화됨으로서 결정입자의 크기는 결정응집 강도에 의존함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 drowning-out crystallization을 이용하여 L(+)-calcium lactate 결정을 회수하는데 반응매의 종류와 조성, 그리고 교반속도가 결정 크기에 미치는 영향을 알아보았다.

먼저 용해도측정을 통해 calcium lactate의 용해도가 알코올의 조성에 크게 의존함을 알 수 있었다. 반응매로 사용된 알코올 가운데서 n-propanol 혼합용액이 가장 높은 용해도를 보였으며, ethanol, iso-propanol의 순서대로 용해도가 낮아지는 것을 알 수 있었다.

결정입자의 크기는 반응매의 종류와 조성, 그리고 교반속도에 의해 크게 변화였고, 이것은 결정응집과 파쇄의 상대적 효과에 의해 결정되었다. 즉, 결정의 응집은 반응매의 조성이 증가함에 따라 향상되었으며 결정의 파쇄는 교반속도에 따라 증가하였다. 반응매 조성 증가에 따라 결정 응집이 파쇄 강도를 증가하는 경우 큰 결정입

자가 생성되었으며, 반면 교반속도 증가에 따라 파쇄강도가 결정응집 강도를 초과하는 경우 작은 결정입자가 얻어졌다. 또한 동일한 조성에서 반응매의 종류에 따라서 결정응집의 강도가 다소 의존하였다.

참고문헌

- Mullin, J. W., *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Third edition, 172-201(1993).
- Berry, D. A., Dye, S. R. and Ng, K. M., "Synthesis of Drowning-out Crystallization-Based Separations;" *AIChE J.*, **43**, 91-103(1997).
- Plasari, E., Grisoni, P. H. and Millermaux, J., "Influence of Process Parameters on the Precipitation of Organic Nanoparticles by Drowning-out;" *Trans IChemE.*, **75**, Part A, 237-244(1997).
- Alfassi, Z. B. and Mosseri, S., "Solventing out of Electrolytes from their Aqueous Solution;" *AIChE J.* **30**, 874-876(1984).
- Jagadesh, D., Chivate, M. R. and Tavare, N. S., "Batch Crystallization of Potassium Chloride by an Ammoniation Process;" *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 561-568(1992).
- Ruiz, G. V. F., De Vera, G., Lopez, E. and Saquete, M. D., "Liquid-Liquid-solid Equilibria for the Ternary Systems Water-Sodium Chloride or Potassium Chloride-1-Propanol or 2-Propanol;" *Fluid Phase Equilib.*, **98**, 141-147(1994).
- Iyer, H. V. and Przybycien, P. M., "Metal Affinity Protein Precipitation. Effects of Mixing, Protein Concentration, and Modifiers on Protein Fractionation;" *Biotechnol. Bioeng.*, **48**, 324-332 (1995).
- Mersmann, A. and Kind, M., "Chemical Engineering Aspects of Precipitation from Solutions;" *Trans. Ind. Chem. Eng.*, **11**, 264-276 (1990).
- Francis, A. W., "Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide;" *J. Phys. Chem.*, **58**, 1099-1114(1954).
- Ho-Gutierrez, I. V., Cheluget, E. L., Vera, J. H. and Weber, M. E., "Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Mixtures of Poly(Ethylene Glycol) with Na₂SO₄ or NaCl;" *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 245-248(1994).
- Dorn, F., Smith, Jr. G. L. and McKenna, J. C., "The System CuCl₂-CH₃OH-C₄H₈O₂ at 30.0 °C. 3-Copper (II) Chloride-Bis (1,4-) Dioxane;" *J. Chem. Eng. Data*, **10**(2), 195-196(1965).
- Zepeta, I. V., Lozano, F. and Garfias, F. J., "Liquid-Liquid Equilibrium for the Ternary System NaOH-H₂O-BuOH;" *J. Chem. Eng. Data*, **24**(4), 287-289(1979).
- Masy, J. C. and Cournil, M., "Using a Turbidimetric Method to Study the Kinetics of Agglomeration of Potassium Sulfate in a Liquid Medium;" *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 693-701(1991).
- Teresa, S. and Xavier, C., "Effect of the Shear and Volume Fraction on the Aggregation and Breakup of Particles;" *AIChE. J.*, **44**, 1724-1730(1998).
- Teresa, S., Jordi, C. and Xavier, C., "Aggregation and Breakup of Particles in a Shear Flow;" *J. Colloid Interf. Sci.*, **187**, 466-473 (1997).
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P., *Unit Operation of Chemical Engineering*, 5th, McGraw-Hill, 242(1993).