

CMSMPR 결정화기의 시동 특성 연구

신 영 준 · 이 철 수
 한국 에너지 연구소 ; 고려대학교 공대 화학공학과

Start-up Dynamics in a CMSMPR Crystallizer

Young-Joon Shin and Chul-Soo Lee
 Korea-Advanced Energy Research Institute, Dept. of Chem. Eng., Korea University

Abstract

Particle size distribution in a Continuous Mixed Suspension Mixed Crystal Removal (CMSMPR) crystallizer has been analyzed using the Population Balance (PB) model. This method presents difficulties when the growth rate of crystal depends on the crystal size. Recent studies indicate that in many cases the growth rate is dependent on size when the crystal sizes are small.

In this study, a Residence Time Distribution(RTD) model was proposed to take the size dependence into account together with an appropriate numerical scheme. When compared with the approximate results based on PB model, RTD model results showed improvements also a nucleation effect which is normally unimportant for steady state analysis. Start-up data for NaCl-Water-Ethanol system was compared with computed values.

I. 서 론

화학공업에서 용액내의 특정물질의 분리·정제하기 위한 일환으로 널리 이용되고 있는 것이 CMSMPR 결정화기를 이용한 특정물질의 결정화에 의한 분리정제법이다. 결정화법에 의해 생성된 분말형 제품들의 상품 가치 및 경제성은 그 순도 및 요구되는 결정크기들을 얼마만큼 만족시키느냐에 달려 있으며 이를 위해서는 결정화공정에 대한 자동 제어 연구가 필수적 사항으로 생각되게 왔다. 그러나 고-액 두 상을 내포하고 있는 결정화 공정에서는 결정의 순도 및 그 크기의 연속적 측정을 위한 계측기술의 난점과

결정화 공정에 대한 자동 제어의 기본이라 할 수 있는 결정화기 동특성 연구^{1,2)}의 미약으로 인하여 이에 대한 자동 제어측면에서의 연구가 전무한 상태이다.

지금까지 발표된 문헌들을 살펴 볼 때 결정입도 분포 조성을 위한 방법으로는 단순 경험적 방법에만 한 결정들의 용액내 체류시간 조정이나 분급기(Classifier) 등과 같은 외부의 물리적 도구에 의한 것이 포착이며³⁾ 결정화기 동특성을 근간으로 한 결정입도 분포 조정의 원천적 해결 방안은 아주 미약한 실정에 있다.

본 연구에서는 CMSMPR 결정화기의 동특성 해석을 위한 몇가지의 모델 개발과 그 해법을 제안하였으며 소금-물-에탄올 계의 염석법을 채택한 CMSMPR 결정화기에서 소개된 모델들의 적용 가능성을 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 확인하였다.

II. 이 론

(1) Population Balance 모델

CMSMPR 결정화기에서 결정성장속도가 결정크기에 무관하다고 생각했을 때 입자수 지식인 Population 모델과 물질 수지는 각각 다음과 같다.⁴⁾

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G_1 \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}(V(C+M_T)) = QCi_n - Q(C+M_T) \quad (2)$$

여기에서 $M_j = \int_0^{\infty} nL^j dL$ 식을 도입하고 식 (1)과 결부시키면 다음의 모멘트 상미분식들이 얻어진다.

0차 모멘트: $\frac{dM_0}{dt} = G_1 n^0 \frac{M_0}{L}$ (3)

j차 모멘트: $\frac{dM_j}{dt} = jG_1 M_{j-1} - \frac{M_j}{\tau}$ (4)

(j=1,2,3,.....)

한편 식 (1)의 입도분포 해석에는 특성곡선식⁵⁾을 이용한 해법⁶⁾을 도입한다. 결정화기내에서 t시간 결정이 체류하면서 성장한 길이를 다음과 같이 나타내고

$$\psi(t) = \int_0^t G_1 dt \quad (5)$$

결정크기 L과 시간 t의 함수인 n은 chain rule에 의해 다음으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial L} \frac{dL}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial L} \frac{dL}{d\psi} \frac{d\psi}{dt} \quad (6)$$

여기에서 $dL/d\psi=1$ 인 특성곡선을 도입하고 식(1)과 (6)을 결부시키면

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad (7)$$

가 얻어지며 식 (7)의 해는 다음의 두 가지 경우로 분리하여 생각해야 한다.

-경우 1: $L > \psi(t)$

$$n(t, L) = n(0, L') \exp(-t/\tau) \quad (8)$$

$$L = L' + \psi(t)$$

-경우 2: $L \leq \psi(t)$

$$n(t, L) = n^0(t^0, 0) \exp((t^0 - t)/\tau) \quad (9)$$

$$L = \psi(t) - \psi(t^0)$$

$$t^0 = \psi^{-1}[\psi(t) - L]$$

여기에서 '경우 1'은 종(seed)이 투입되는 결정화계나 일단의 정상상태에서 외부조건의 변화에 의하여 발생하는 전이상태에서만 존재할 수 있는 경우이며 '경우 2'는 시동상태의 경우가 된다.

그러나 본 해법은 결정성장속도 G_1 가 Mc Cabe ΔL 법칙을 만족하는 경우에만 쉽게 적용될 수 있고 만약 Mc Cabe ΔL 법칙을 벗어나 결정성장속도가 결정크기의 함수가 되면 그 해에 있어 많은 어려움을 겪게 된다. 따라서 결정성장속도가 결정크기 함수로 나타나는 계에 대해서는 다음에 논하는 RTD 모델을 적용하므로써 쉽게 결정화기의 동특성을 해석할 수 있다.

(2) RTD 모델

CMSMPR 결정화기내에서 결정들의 체류시간을 이용한 입자수지는 다음과 같다.⁸⁾

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial t'} = -\frac{n}{\tau} \quad (10)$$

초기조건 : $n(0, t') = 0$

경계조건 : $n(t, 0) = n^0(t, 0)$

식(10)에 초기 조건 및 경계조건을 적용하여 그 해를 구하면 다음식이 얻어진다.

$$n(t, t') = n^0(t-t', 0) \exp(-t'/\tau) \quad (11)$$

여기서 체류시간 t' 를 과포화도의 변화폭이 아주 미

세한 Δt 의 연속적 형태인 $t' = \sum \Delta t_i$ 로 취한 후 식 (11)를 Δt 한 구간만에 대한 연산식으로 표기하면 다음과 같다.

$$n(t, t') = n(t - \Delta t, t' - \Delta t) \exp(-\Delta t/\tau) \quad (12)$$

임의의 시간에 생성된 핵이 결정화기내에 체류하고 있는 시간동안 결정성장이 이득되므로 체류시간 좌표계를 결정크기 좌표계로 바꿀 수 있으며 다음과 같다.

$$n(t, L(t')) = n(t - \Delta t, L(t' - \Delta t)) \exp(-\Delta t/\tau) \quad (13)$$

$$0 \leq L(t' - \Delta t) \leq L_c, L(t') = L(t' - \Delta t) + G_2(t) \Delta t \quad (14)$$

$$L_c < L(t' - \Delta t) < \infty, L(t') = L(t' - \Delta t) + G_1(t) \Delta t \quad (15)$$

$$G_2 = fG_1 \quad (16)$$

상기식 (14), (15)에서 나타난 G_2 및 G_1 은 성장속도가 결정크기 함수로 나타날 때 $L \leq L_c$ 및 $L > L_c$ 구역에서의 성장속도에 각각 해당한다. (Fig.1 참조)

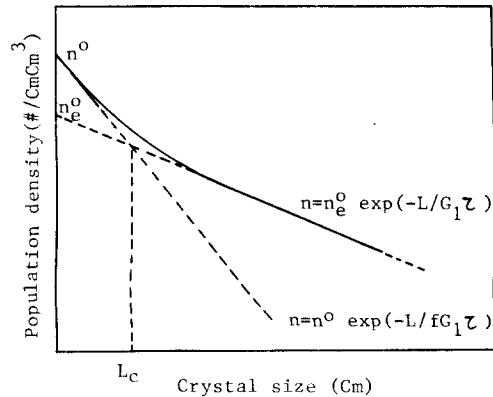


Fig.1. Crystal size distribution at steady state

경제조건인 핵의 입자밀도 $n^0(t, 0)$ 를 결정크기 의존형 성장속도식을 이용하여 구하면 다음과 같다.

$$n^0(t, 0) = \frac{B^0(t)}{f G_1(t)} \quad (17)$$

여기서 $f=1$ 이 적용되는 경우는 Mc Cabe ΔL 법칙을 따르는 경우가 된다.

한편 물질수지식 (2)를 급수전개를 시킨 후 고차항을 무시하면 다음과 같은 농도에 대한 고차방정식이 얻어진다.

$$\Omega_1 C^3(t) + \Omega_2 C^2(t) + \Omega_3 C(t) + \Omega_4 = 0 \quad (18)$$

$$\Omega_1 = s k_v \theta_0 k_g^3$$

$$\Omega_2 = s k_v (\theta_1 k_g^2 - 3 \theta_0 k_g^3 C_s)$$

$$\Omega_3 = s k_v (\theta_2 k_g - 2 \theta_1 k_g^2 C_s + 3 \theta_0 k_g^3 C_s^2) + 1$$

$$\Omega_4 = s k_v (\theta_3 - \theta_2 k_g C_s + \theta_1 k_g^2 C_s^2 - \theta_0 k_g^3 C_s^3)$$

$$-(C_{in} - C(t - \Delta t)) (1 - \tau / \Delta t) - \rho_s k_v M_3 (t - \Delta t) \Delta t / \tau$$

$$\theta_0 = M_0 (t - \Delta t) \Delta t^3 \exp(-\Delta t / \tau)$$

$$\theta_1 = 3M_1 (t - \Delta t) \Delta t^2 \exp(-\Delta t / \tau)$$

$$\theta_2 = 3M_2 (t - \Delta t) \Delta t \exp(-\Delta t / \tau)$$

$$\emptyset_3 = M_3(t - \Delta t) (\exp(-\Delta t/\tau) - 1)$$

III. 결과 및 고찰

RTD 모델의 타당성과 그 수치해석적 방법에 있어서 고차미분항의 무시여에 의해 야기될 수 있는 오차 범의 및 시간증분(Δt)의 신뢰성을 조사하기 위해 Population 모델과 RTD 모델에 공히 같은 컴퓨터 입력 자료를 사용하여 그 계산치들을 상호 비교한 결과 RTD 모델에서 시간증분(Δt)에 평균 체류시간(τ) 비율 0.07 이하로 했을 때 모액농도와 결정입자밀도에 대한 두 모델 계산치들 사이의 오차는 최대 0.04% 이내로 일치하였다.

$$\text{error}(\%) = \frac{\sum_{t=0}^{t_s} |X_{t,RTD} - X_{t,population}|}{X_{t,population}} \times 100$$

여기에서 정상상태의 판별은 $|X_t - X_{t-1}| / X_{t-1} < 10^{-5}$ 에 도달하면 그때의 시간을 정상상태 도달시간(t_s)으로 간주하였다.

Fig. 2는 소금-물-에탄올 결정화계의 CMSMPR 결정화기의 시동상태 실험자료에서 얻어진 시간에 따른 모액농도의 변화들 Population 모델에 결정크기 비의 존형 성장속도형태(G_1)도 $0 \leq L < \infty$ 구간에 적용하여 계산된 결과치와 RTD 모델에 결정크기 의존 성장속도형태($0 \leq L \leq L_c: G_2$ 적용, $L_c < L < \infty: G_1$ 적용)도 적용하여 계산된 결과치들 상호 비교하여 나타낸 것으로 후자의 경우가 실험치에 보다 접근되었음을 볼 수 있다. 이는 후자의 경우가 전자의 경우보다 시동 초기에 보다 많은 핵생성을 유발함에 의해 실제의 실험치에 보다 충실함을 알 수 있고 시동초기의 3차 모멘트나 모액농도는 핵생성속도에 지배적인 영향을 받고 있음을 시사한다.

또한, Fig. 3, 4, 5는 CMSMPR 결정화기에서 결정입도 분포의 시동상태에서의 거동을 나타낸 것으로 결정크기 비의존 성장속도 형태들 Population 모델에 적용하여 근사적으로 구한 결과보다 결정크기 의존 성장속도 형태들 RTD 모델에 적용하여 얻어진 결과가 보다 만족스러웠다.

Fig. 6은 RTD 모델을 이용한 계산 결과로서 사용상태의 결정입도 분포가 정상상태로 진행되는 과정을 나타내고 있으며 특히 소금-물-에탄올 계의 결정화에서는 안정된 형태로써 계가 정상상태로 진행하고 있음을 보여주고 있다.

IV. 결론 및 건의

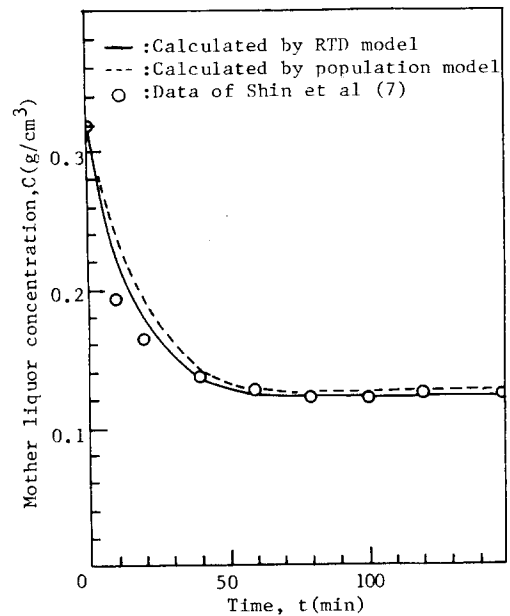


Fig. 2. Plot for NaCl concentration ratio in mother liquor as a function of operating time at 25°C ($C_{in} = 0.16 \text{ g/cm}^3$, $C_o = 0.32 \text{ g/cm}^3$)

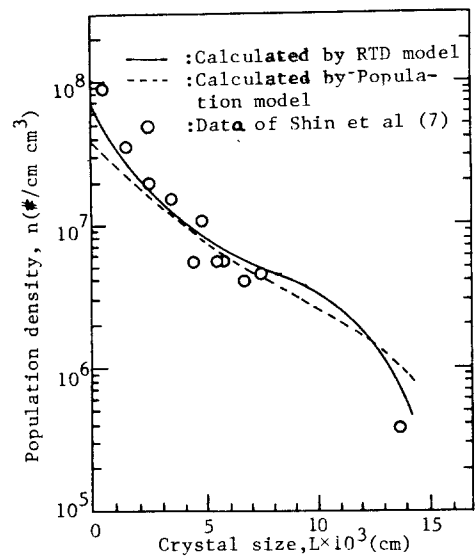


Fig. 3. Population density as a function of crystal size at operating time of 60 min. ($C_{in} = 0.16 \text{ g/cm}^3$, $C_o = 0.32 \text{ g/cm}^3$)

결정화기의 시동특성 해석에 적용될 수 있는 기존의 Population 모델과 RTD 모델에 대한 계산방법을 제안하였으며 결정크기 의존형 성장속도를 갖는 결정화계에 있어서는 RTD 모델에 의한 해석이 보다 간편하고 실제값에 접근함을 알 수 있었다. 한편 본 연구에서 소개된 모델들에 의해 CMSMPR 결정화기의 입력변수들에 대한 충격응답등을 계속적으로 추적할 필요성이 있으며 이러한 외부 충격이 발생되었을 때

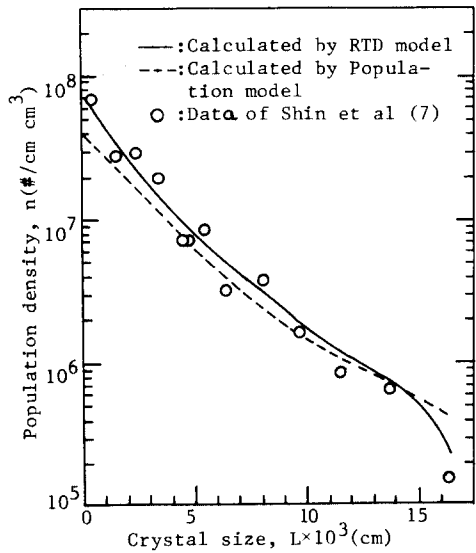


Fig. 4. Population density as a function of crystal size at operating time of 80min. ($C_{in}=0.16\text{g/cm}^3$, $C_o=0.32\text{g/cm}^3$)

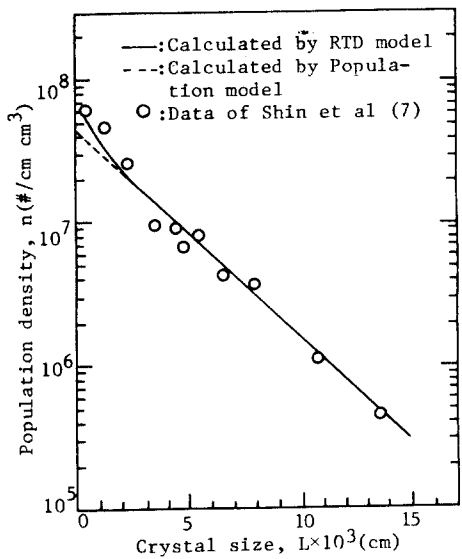


Fig. 5. Population density as a function of crystal size at operating time of 150 min. ($C_{in}=0.16\text{g/cm}^3$, $C_o=0.32\text{g/cm}^3$)

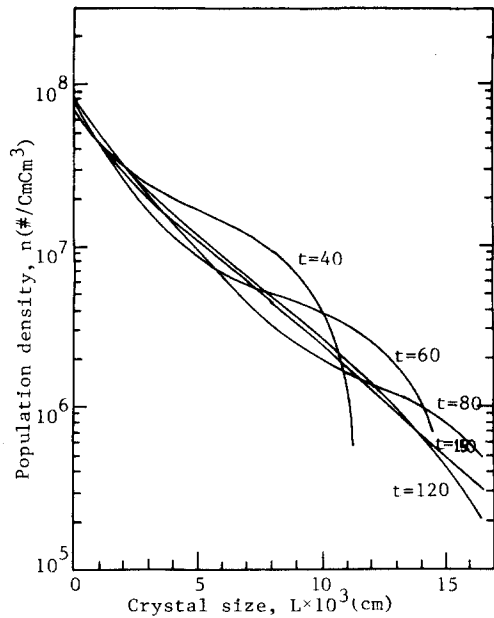


Fig. 6. The start up motion of the population density as a function of crystal size ($C_{in}=0.175\text{g/cc}$, $C_o=0.35\text{g/cc}$)

요구되는 결정입도 분포대로 빠른 시간내에 도달할 수 있도록 계의 최적화에 대한 연구가 강구되어야 한다.

사 용 기 호

- A : Surface area of crystal (cm^2)
- B^0 : Nucleation rate ($\#/\text{min cm}^3$)
- B_e^0 : Effective nucleation rate ($\#/\text{min cm}^3$)
- C : Solute concentration in supersaturated sol-

- ution (g/cm^3)
- C_E : Concentration of ethanol in crystallizer (moles/cm^3)
- C_i : Solute concentration at interface between solution and crystal (g/cm^3)
- C_{in} : Solute concentration in feed stream (g/cm^3)
- C_s : Equilibrium concentration (g/cm^3)
- C_w : Concentration of water in crystallizer (moles/cm^3)
- D : Diffusivity of solute (cm^2/min)
- f : Constant in eq. (8)
- G : Growth rate (cm/min)
- G_1 : Growth rate when $L = L_c$ (cm/min)
- G_2 : Growth rate when $L > L_c$ (cm/min)
- i : Nucleation rate order related to S
- j : Nucleation rate order related to S
- k : Nucleation rate order related to M_T
- k_a : Surface shape factor
- k_g : Overall crystal growth coefficient
- k_m : mass transfer coefficient (cm/min)
- k_n : Proportionality constant for primary nucleation rate
- k_r : Rate constant for surface reaction
- k_v : Volumetric shape factor
- L : Crystal size (cm)
- L_c : Characteristic size at break point (cm)
- M_T : Suspension density (g/cm^3)
- M_j : j_{th} momentum (cmj/cm^3)

n : Population density	(#/CmCm ³)	
n_{in} : Population density of seed	(#/CmCm ³)	
n^o : Nuclei population density	(#/CmCm ³)	1. Randolph, A.D., Can. J. Chem. Eng., 42, 280 (1964)
n_e^o : Effective nuclei population density	(#/CmCm ³)	
Q : Volumetric flowrate	(Cm ³ /min)	2. Sherwin, M.B., Shinnar, R. and Katz, S., AICHE J., 13, 1141(1967)
S : Supersaturation	(g/cm ³)	
t : Operating time	(min)	3. Randolph, A.D., AICHE J. 11, 424(1965)
t^o : Defined in eq.(19)	(min)	4. Randolph, A.D. and Larson, M.A., "Theory of particulate process" Academic Press, New York & London(1971)
t' : Residence time of crystal	(min)	
V : Volume of crystallizer	(Cm ³)	5. Acrivos, A., I & EC, 48, 703(1956)
W : Mass of solids deposited	(g)	6. Shin, Y.J., Yun, C.H., and Lee, C.S., HWAHAK KONGHAK, 22, 7(1984)
Greet letters		
β : Proportionality constant between primary and secondary nucleation rate constant		7. Shin, Y.J. and Lee, C.S., Submitted in HWAHAK KONGHAK(1986)
δ : Film thickness	(Cm)	
ρ_s : Real density of crystal	(g/cm ³)	
τ : Mean residence time	(min)	
ψ : Defined in eq.(13)	(Cm)	