

CMSMPR結晶化器의 結晶化速度에 대한 研究

김호동 · 박효식* · 신영준** · 이철수

고려대학교 공대 화공과 *동서식품주식회사

**한국에너지연구소 대덕공학센터

(1984년 7월 24일 접수, 1985년 2월 19일 채택)

Kinetics of Sodium Chloride-Ethanol-Water System in CMSMPR Crystallizer

Ho Dong Kim, Hyo Sik Park*,
Young Jun Shin** and Chul Soo Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Korea Univ., Seoul 132 Korea *Dong Suh Food Co.

** Korea Advanced Energy Research Institute, Dae Duk Engineering Center

(Received 24 July 1984 ; accepted 19 February 1985)

要 約

CMSMPR 結晶化器에서 NaCl-에탄올-물 염석계의 結晶化速度를 연구하였다.

定常狀態에서의 結晶粒度分布를 population收支式으로부터 계산하여 成長速度和 核生成速度를 구하였으며 臨界攪拌速度和 RPM의 영향을 알 수 있도록 攪拌速度를 변화시켰다.

成長速度는 過飽和度에 비례하였으며 臨界攪拌速度이상에서 核生成速度는 RPM의 3.2승에 비례하는 것을 알 수 있었으며, 二次核生成의 영향이 지배적이었다.

Abstract — The Kinetic equations were experimentally studied for a salting out system of NaCl brine and ethanol using CMSMPR (Continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal) crystallizer.

Experiment was carried out in the steady state with varying agitator speed to establish the critical agitator speed and RPM dependence on the nucleation rate.

While growth rate was found to be proportional to the supersaturation, beyond the critical agitator speed the nucleation rate was found to be proportional to 0.8 power of supersaturation and to suspension density and to 3.2 power of RPM.

1. 序 論

연속식 MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) 結晶化器에서 粒度分布 (Crystal size Distribution) 분석으로 結晶化速度를 해석한 것은

오래전부터이며 Randolph와 Larson[1, 2]이 結晶化분야에 population density개념을 도입시켰다. 結晶化速度는 結晶의 生成速度和 成長速度로 分類할 수 있다. 成長速度는 時間에 따른 結晶크기 변화를 말하며 過飽和度 및 結晶크기의 함수로 나타내

고 있고 [3] 일반적으로 結晶의 成長速度가 過飽化度만의 함수일때는 McCabe [4]가 처음 시도한 $G = k_g S^i$ 로 표현할 수 있으며, Desai 등 [5, 6]은 임펠라의 回轉數가 成長速度에는 直接的인 영향이 없다고 밝혔고, Koros 등 [7, 8]은 임펠라 回轉數의 변화가 成長速度에 영향을 주는 것으로 相反된 結果를 나타냈다.

한편, 生成된 結晶이 아주 작을때의 生成速度를 核生成速度라고 하며, 核生成速度는 過飽化度 및 母液의 單位부피당 結晶의 무게 및 임펠라 回轉數의 함수로서 나타난다. 核生成은 보통 一次 核生成과 二次 核生成으로 分類하는데 現在 結晶間의 충돌과 結晶化器 기벽 및 임펠라 충돌에 의한 二次 核生成速度가 더 큰 비중을 차지하는 것으로 밝혀지고 있으며, 일반적으로 結晶化器의 攪拌速度가 증가하면 二次 核生成速度도 증가되는 것으로 발표되고 있다 [9-13].

本 研究에서는 CMSMPR 結晶化器의 균일성에 미치는 RPM의 영향에 대하여 검토하고, 粒度分布 산출로서 NaCl-에탄올-물 염석계에 대한 結晶化速度式에 관하여 研究하였다.

2. 理 論

CMSMPR 結晶化器에서 結晶化器로 들어가는 流入液에는 種(seed)이 없고 結晶들의 깨어짐과 합침이 없으며, 結晶化로 인한 부피변화가 없고 結晶化系가 均一성을 유지하며, 結晶成長速度가 結晶크기에 무관하다면 다음과 같은 population 收支式이 얻어진다 [2].

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\tau} - \frac{\partial(nG)}{\partial L}, \quad \tau = \frac{V}{Q} \quad (1)$$

定常狀態에서 成長速度 G 가 結晶크기 L 에 독립적이라는 McCabe ΔL 法則과 경계조건 $L=0$ 일때 $n=n^0$ 를 적용하면 다음과 같이 된다.

$$n = n^0 \exp(-L/G\tau) \quad (2)$$

여기서 n^0 는 結晶크기 L 이 0에 근접하는 核의 population density이다. 이때 $\log n$ 과 L 의 그래프에서 직선인 관계를 가지면 成長速度 G 가 結晶크기 L 에 독립적임을 확인할 수 있다.

한편 각 結晶크기의 population density n 은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$n = \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{1}{\Delta L} \cdot \frac{w_i}{\rho_s k_v \tau} \quad (3)$$

成長速度 G 는 過飽化度 S 의 함수로서 G 가 結晶크기에 독립적일때

$$G = k_g S^i \quad (4)$$

로 표현된다. 여기서 過飽化度 S 는 다음과 같다.

$$S = C - C_s \quad (5)$$

核生成速度는 結晶들의 깨어짐에 의한 새로운 結晶들의 生成이 없다면 다음과 같이 成長速度와 관계지을 수 있다.

$$B^0 = \frac{dN}{dt} \Big|_{L \rightarrow 0} = \frac{dN}{dL} \Big|_{L \rightarrow 0} \cdot \frac{dL}{dt} = n^0 G \quad (6)$$

核生成速度 역시 過飽化度の 함수이며 二次 核生成의 영향을 고려하면 다음과 같은 일반적인 式으로 나타낼 수 있다.

$$B^0 = f(T, \text{RPM}, S, M_T, \dots) \quad (7)$$

다음과 같은 三次 모멘텀의 式에서 suspension density M_T 는

$$M_T = \rho_s \int_0^\infty k_v n L^3 dL \quad (8)$$

의 형태로 구해지며 式(8)에 式(2)를 代入하면 다음과 같이 된다.

$$M_T = 6\rho_s k_v n^0 (G\tau)^4 \quad (9)$$

지금까지의 研究結果로 미루어 볼 때 核生成速度는 임펠라 回轉에 대한 영향이 큰 것으로 사료된다. 따라서 式(7)에서 임펠라 回轉의 영향을 따로 고려하면 다음과 같이 표현할 수 있다 [9-12].

$$B^0 = k_B S^j M_T^* (\text{RPM})^i \quad (10)$$

3. 実 験

本 研究에서 使用한 裝置는 Fig. 1과 같다. 結晶化器는 내경 90mm, 높이 120mm이며 注入區는 結晶化器 바닥에서 부터 95mm 되는 부분에 두 개의 구멍을 뚫고 이를 통해 외경 10mm 관을 사용하여 바닥에서 20mm 떨어진 곳으로 注入되게 하였고 結晶化器의 체적을 일정하게 유지하기 위해 바닥에서 95mm 되는 부분으로 일류(overflow)가 되도록 하였다. 이때 測定된 結晶化器의 부피는 554cc였으며 사역(dead zone)과 와류를 줄이기 위해 기벽에서 2.5mm 떨어진 지점에 너비 20mm의 방해판(baffle) 4개를 상호 대칭이 되게 부착시켰다. 또한 結晶化器

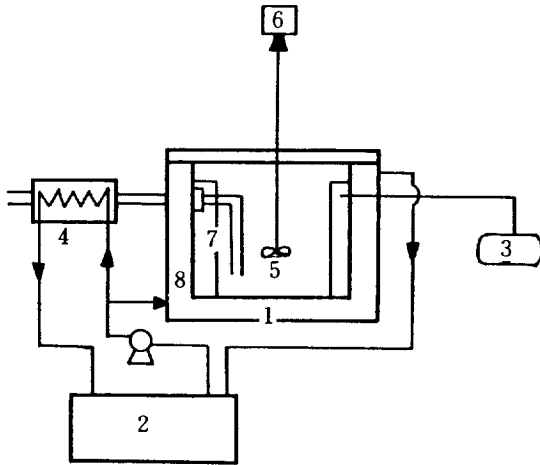


Fig. 1. Flow diagram of crystallization system.

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. Crystallizer | 5. Impeller |
| 2. Constant temp. bath | 6. Fractional motor |
| 3. Product tank | 7. Baffle |
| 4. Preheater | 8. Water jacket |

의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 결정화기의 외부에 자켓을 달아恒温槽로부터定溫의 물을 계속 순환시켰다. 결정화기 윗부분에 온도계를 설치할 수 있는 구멍을 뚫어 온도계로써 결정화기 내부의 온도를 測定할 수 있었으며, 이 구멍으로 피펫을 사용하여 10cc씩 시료를 채취할 수 있도록 장치를 고안하였다. 임펠러는 직경 35mm이고, 피치 1인 standard three-bladed propeller를 사용하였고 바닥에서 40mm 되는 곳에 설치하였으며 임펠러의回轉速度는 가변회전모터를 사용하여 1350RPM으로부터 2900RPM까지 변화시켰다.

本實驗에서 사용한 試料는 蒸溜水 100ml當 NaCl을 30g, 32g, 35g씩 各各 溶解시킨 소금용액과 99% 이상의 純度를 가진 에탄올을 사용하였으며 25℃에서 NaCl의 密度는 2.163g/cc였다.

上記한 소금용액과 에탄올을 各各 유량계를 통해 20cc/min씩 注入시켰다. 여기에서 注入液의 溫度와 결정화器內의 溫度次를 줄이기 위해 注入液들은 예열기를 통하여 예열을 시킨 후 결정화器內으로 注入되게 하였다. 결정화器內의 溫度는 25℃로 유지시켰고 먼저 결정화器內에 소금용액을 채운 후 소금과 에탄올을 동시에 注入시켰다. 결정화가 시작되면서 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180

分 경과마다 10ml 피펫으로 試料를 채취한 후 TOYO. Co. 제품 No. 5c 여과지를 사용하여 結晶과 母液을 분리시켰으며 분리된 結晶은 結晶間의 夾雜現象을 줄이기 위해 아세톤으로 씻고 50℃를 유지하는 乾燥器에서 乾燥시켜 析출된 소금의 양을 測定하였으며 완전히 乾燥된 소금結晶을 표준망체를 사용하여 結晶크기별로 다시 분류시켰다. 또한 結晶크기별로 分類된 結晶을 화학저울을 使用하여 무게를 잰 후 式 (3)을 이용함으로써 population density를 얻을 수 있었다.

한편 母液의 농도는 상온에서 휘발성이 강한 아세톤과 알콜을 휘발시키고 60℃를 유지하는 乾燥器에서 액체성분을 모두 증발시킨 후 잔존하는 소금의 무게를 測定함으로써 계산할 수 있었다. 試料 채취후 고액분리가 끝날 때 까지의 時間은 5초정도였으며 이 時間동안 結晶의 변화는 무시하였다. 계의 均一性을 알아보기 위해 上記방법을 1350, 1500, 1800, 2100, 2470, 2700, 2900RPM에서 계가 定常狀態에 도달된 후 결정화器의 出區와 상단 및 하단에서 各各 시행하였다.

4. 結果 및 考察

4-1. 균일도

결정화기의 균일성에 미치는 영향은 여러가지 要因이 있을 수 있으나, 특히 RPM에 대한 영향이 대단히 큰 것으로 사료된다.

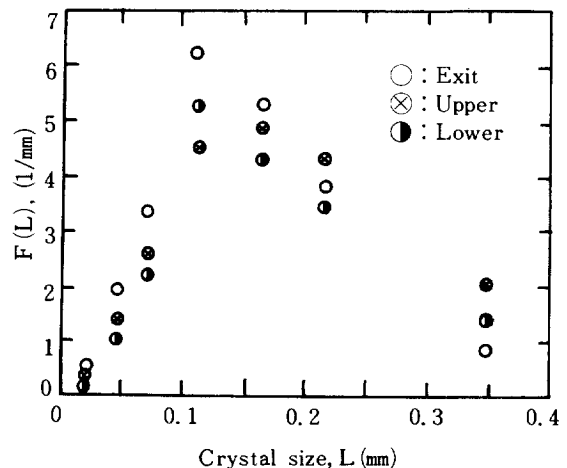


Fig. 2. Probability curve of crystal size at 1800RPM.

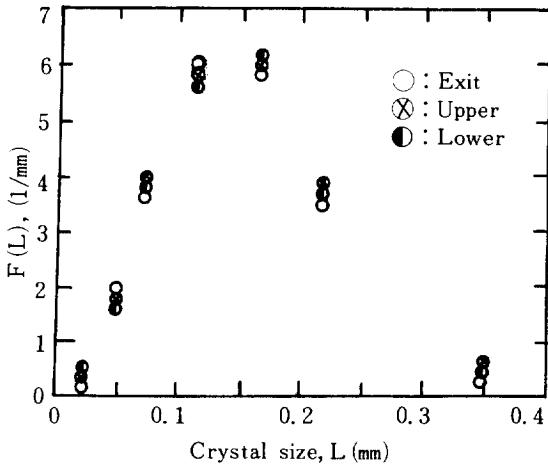


Fig. 3. Probability curve of crystal size at 2100 RPM.

Nagata [14, 15] 등에 의하여 발표된 계의 균일성을 유지할 수 있는 粒子的 流動限界速度式은 다음과 같다.

$$N_c = k' D_i^{-\frac{2}{3}} d_p^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\mu}{\rho_l} \right)^{-\frac{1}{9}} \left(\frac{V_p'}{V_p} \right) \quad (11)$$

본 연구에서는 實驗的인 方法에 依해 均一性を 확인한 결과 Fig. 3 과 같이 2100RPM 이상에서는 結晶化器의 出区와 상단과 하단의 各 영역에서 粒度分布度가 거의 같음을 알 수 있었으나 Fig. 2 에서와 같이 2100RPM 이하에서는 各 영역에서 큰 차이를 나타내고 있었으며 이는 2100RPM 이상에서는 계가 均一性を 유지하고 1800 RPM 이하에서는 계의 균일성이 결핍됨을 알 수 있었다. 여기서 상단은 結晶化器의 임펠라 윗부분을 말하며, 하단은 임

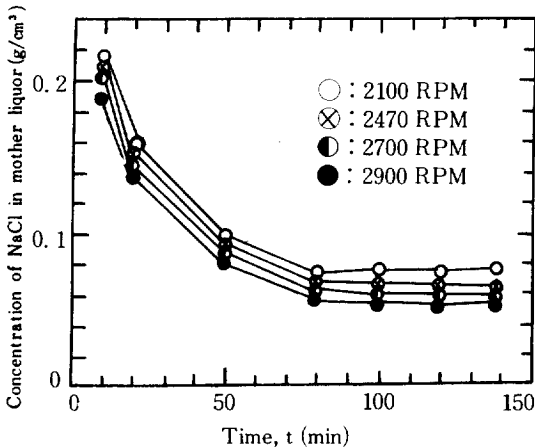


Fig. 4. The plot of concentration of NaCl in mother liquor vs. operating time.

펠라 아랫부분을 말한다. 또한 계가 均一性を 갖는다는 가정하에 各 RPM에서 結晶크기 L 과 $\log n$ 의 그래프를 그린 결과 1800RPM 이하에서는 結晶化器의 出口와 상단과 하단에서 각각 많은 차이를 나타내었으나, 2100RPM 이상에서는 그 차이가 거의 없음을 알 수 있었다.

이와같은 비교 검토로서 本 研究에서 結晶化器가 均一성을 갖게 되는 상대적인 RPM은 1800RPM과 2100RPM 사이에 있음을 알 수 있었으며 2100RPM 이상에서 結晶化器의 均一성이 유지됨을 확인하였다.

4-2. 結晶化 速度

本 研究의 定常狀態 도달시간은 약 100分 경과후 부터이며 이는 Fig. 4 에서 알 수 있었다. 實驗에서 얻은 各 結晶의 濃度別 population density를 semi

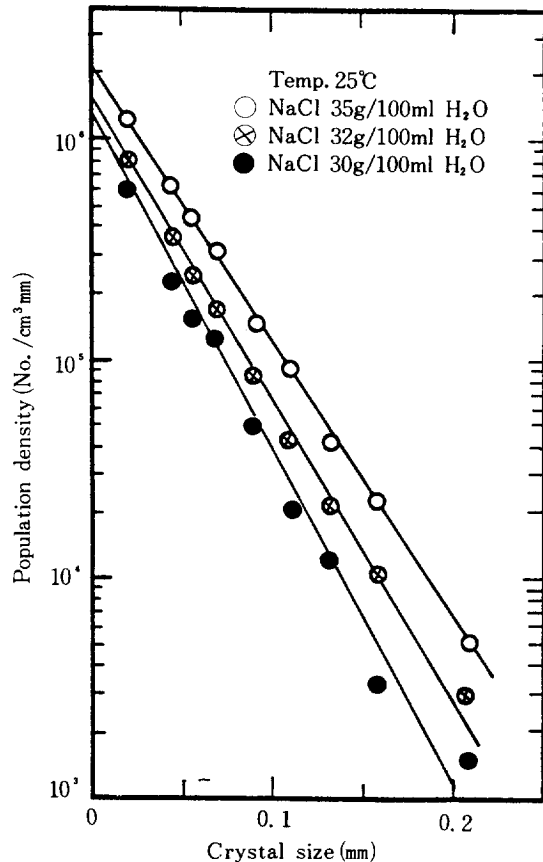


Fig. 5. Population density as a function of crystal size at 2100 RPM.

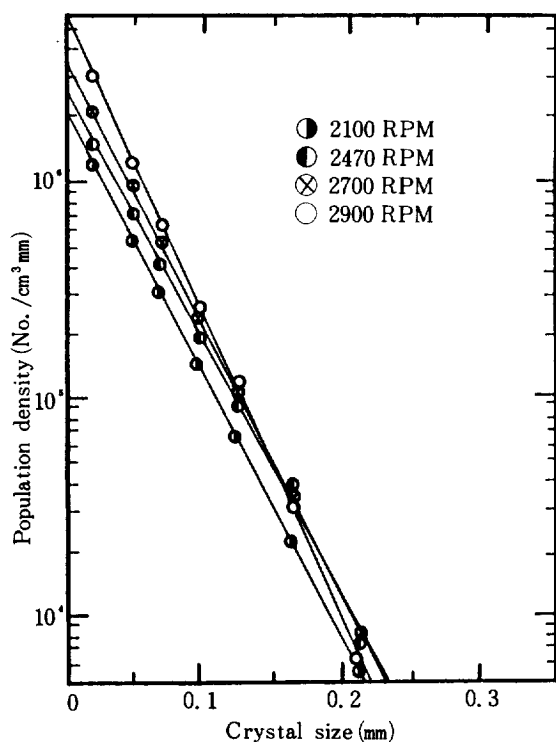


Fig. 6. Population density as a function of crystal size.

log 그래프로 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 이론에서 서술한 바와같이 결정크기가 0.022mm인 결정 크기 이상에서 성장속도가 결정크기에 독립적임을 확인할 수 있었으며, 직선의 기울기로부터 성장속도를 구할 수 있었고 질편으로부터 핵의 population density를 구하여 식(6)에代入하면 핵생성속도를 구할 수 있었다.

소금물의 농도가 0.35gNaCl/mlH₂O인 계에서 각 RPM에 따른 population density를 Fig. 6에 나타내었다. 또한 그때의 성장속도를 Fig. 7에 표시하였는데 그림에 나타난 결과와 같이 1500RPM 일때와 1800RPM 일때는 결정화기의 각 영역에서 큰 차이를 나타내며 그림에 나타나지 않은 1350RPM 이하에서는 시간이 지날수록 결정화기에 결정이 많이 축적되어 제가 불균일한 것이 판명되었다. 균一度가 成立하는 1880RPM 이상일때는 Fig. 7에서와 같이 RPM이 증가함에 따라 G의 값이 감소하는 것을 알 수 있는데, 과포화도를 일정하게 두고 RPM을 변화시켜서 성장속도의 상대치를 구해보면 2100

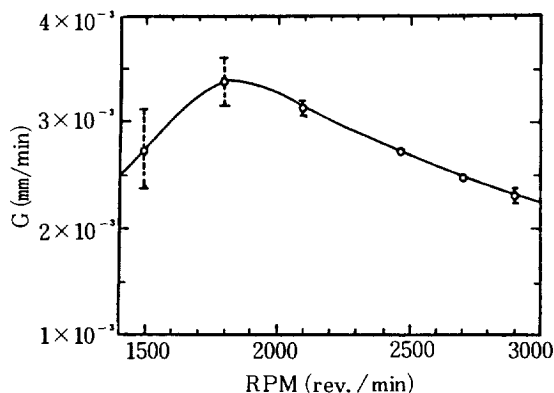


Fig. 7. Crystal growth rate vs. the stirring RPM.

RPM 일때와 2900RPM 일때 $\pm 2\%$ 차이가 난다. 이러한 결과로 성장속도의 감소는 과飽和도가 감소하는데 기인하는 것임을 알 수 있었으며, 성장속도를 RPM의 함수로 구해 본 결과 성장속도는 RPM의 0.06승에 비례하여 임펠라 회전이 성장속도에는 거의 영향을 주지 못한다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 식(4)로부터 성장속도식은 다음과 같이 구하여졌다.

$$G = 0.007 S \quad (12)$$

또한 RPM에 따른 핵생성속도를 Fig. 8에 나타내었는데 그림에 나타난 결과와 같이 1800RPM까지는 결정화기의 각 영역에서 큰 차이를 나타내며 1880RPM 이상에서 RPM이 증가함에 따라 핵생성속도가 크게 증가되고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 二次 핵생성이 지배적임을 알 수 있으며 핵생성속도와 RPM을 관계지은 식(10)에서 각각

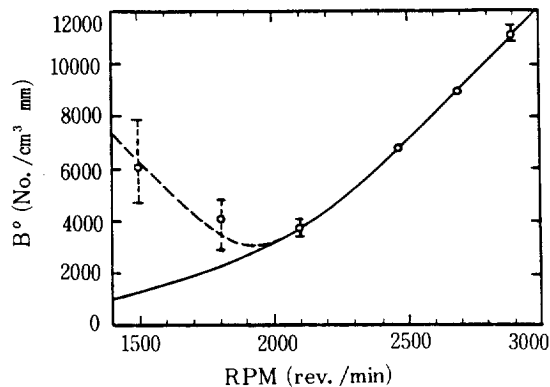


Fig. 8. Nucleation rate as a function of stirring RPM.

의 지수와 상수를 求한 결과 $k_n = 2.71 \times 10^{-5}$, $j = 0.8$, $k = 1$, $l = 3.2$ 로 구해졌다. 따라서 核生成速度는 過飽和도와 母液의 단위부피당 結晶의 무게와 임펠라 回轉數의 함수로서 다음과 같은 結果式을 얻게 되었다.

$$B^0 = 2.71 \times 10^{-5} S^{0.8} M_r (\text{RPM})^{3.2} \quad (13)$$

5. 結 論

CMSMPR 結晶化器에서 核生成速度는 임펠라와 結晶의 충돌에 의한 二次 核生成의 영향을 크게 받는다.

실험적인 방법에 의해 계의 均一性이 유지되는 RPM을 구한 결과 2100RPM 이상에서 계의 均一性이 유지되었으며, 계의 均一性이 結晶化速度 측정 에 대단히 중요한 역할을 하게 됨을 알 수 있었다.

계가 均一性을 유지하는 영역에서 結晶化速度를 求한 結果 다음과 같은 상관관계식을 얻을 수 있었다.

$$G = 0.007 S \quad (\text{cm/min})$$

$$B^0 = 2.71 \times 10^{-5} S^{0.8} M_r (\text{RPM})^{3.2} \quad (\#/\text{cm}^3 \text{ min})$$

NOMENCLATURE

B^0	: Nucleation rate	$[\#/\text{min cm}^3]$
C	: Concentration of NaCl in the reactor	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
C_s	: Equilibrium concentration	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
D_i	: Reactor diameter	$[\text{m}]$
d_p	: Particle diameter	$[\text{mm}]$
$F(L)$: Normalized function	$(\rho_s k_v L^3 n(L) / \rho_s k_v \int_0^\infty L^3 n(L) dL) \quad [\text{mm}^{-1}]$
G	: Growth rate	$[\text{mm}/\text{min}]$
i	: Power order of supersaturation in the growth rate kinetics model	
j	: Power order of supersaturation in the nucleation rate kinetics model	
k	: Power order of suspension density in the nucleation rate kinetics model	
k'	: Homogeneity constant	
k_n	: Nucleation rate constant	
k_c	: Growth rate constant	

k_v	: Shape factor	
L	: Crystal size	$[\text{mm}]$
l	: Power order of agitator speed in the nucleation rate kinetics model	
\bar{L}	: Mean particle size, L to $L+\Delta L$	$[\text{mm}]$
M_r	: Suspension density	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
N	: Number of crystal from L to $L+\Delta L$	$[\#/\text{cm}^3]$
N_c	: Critical agitator speed	$[\text{rev./min}]$
n	: Population density	$[\#/\text{cm}^3 \cdot \text{mm}]$
n_0	: Nuclei population density	$[\#/\text{cm}^3 \cdot \text{mm}]$
Q	: Flow rate	$[\text{cm}^3/\text{min}]$
RPM	: Agitator speed	$[\text{rev./min}]$
s	: Supersaturation	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
T	: Temperature	$[^\circ\text{K}]$
t	: Operating time	$[\text{min}]$
V	: Slurry volume	$[\text{cm}^3]$
V_p	: True volume calculated from the weight and NaCl density	$[\text{cm}^3]$
V_p'	: Bulk volume of particles measured in a mess cylinder	$[\text{cm}^3]$
W	: Mass of solids deposited	$[\text{g}]$
μ	: Viscosity of liquid	$[\text{c.p.}]$
ρ_l	: Density of liquid	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
ρ_s	: Density of NaCl	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
τ	: Mean particle retention time or draw down time	$[\text{min}]$

REFERENCES

1. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: "Transient and Steady State size Distribution in Continuous Mixed Suspension Crystallizer" *AIChE J.*, **8**, 639 (1962).
2. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: "Theory of Particulate Process" Academic Press, New York & London (1971).
3. Bransom, S.H., Dunning, W.J. and Millard, B.: "Kinetics of Crystallization in Solution" *Discussion Faraday Soc.*, **5**, 83 (1949).
4. McCabe, W.L.: "Crystal Growth in Aqueous Solutions" *I & EC*, **21**, 30 (1929).
5. Desai, R.W., Rachow, J.W. and Timm, D.C.:

- "Collision Breeding: A Function of Crystal Moments and Degree of Mixing" *AIChE J.*, **20**, 43 (1974).
6. Larson, M.A., Timm D.C. and Wolff, P.R.: "Effect of suspension Density on Crystal Size Distribution" *AIChE J.*, **14**, 448 (1968)
 7. Rafael, R.C. : "Industrial Crystallization" Plenum Press, New York & London (1976).
 8. Koros, W.J., Dalrymple, D.A., KuWman, R.P. and Brokmeier: "Crystals of Solium Chloride in a Continuous Mixed Suspension Crystallizer" *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **121**, 67 (1972).
 9. Ness, J.N. and White, E.T. "Collision Nucleation in a Agitated Crystallizer" 77th *AIChE Nat. Meeting*, Pittsburgh, PA (1974).
 10. Clontz, N.A. and McCabe, W.L.: "Contact Nucleation of Magnesium Sulfate Heptahydrate" *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **67**, 6 (1971).
 11. Youngquist, C.R. and Randolph, A.D. : "Secondary Nucleation in a class II System: Ammonium Sulfate-Water" *AIChE J.*, **18**, 421 (1972).
 12. Randolph, A.D. and Sikdar, S.K.: "Creation and Survival of Secondary Crystal Nuclei: The Potassium Sulfate-Water System" *I & EC Fund*, **15**, 64 (1976).
 13. Grootsholtem, P.A.M., De Leer, B.G.M. and De Jong. E.J.: "Factors Affecting Secondary Nucleation Rate of Sodium Chloride in an Evaporative Crystallizer" *AIChE J.*, **28**, 728 (1982).
 14. Nagata, S. et al : *Kagaku Kogaku*, **24**, 726 (1960).
 15. Oyama, Y. and Endo, K. : *Kagaku Kogaku*, **20**, 666 (1956).