

CMSMPR 結晶化器의 始動特性 研究(Ⅱ) - 체재시간분포(RTD) 모델에 의한 해법 -

신영준* · 이철수

고려대학교 공과대학 화학공학과

*한국에너지연구소 핵화학공학부

(1986년 5월 6일 접수, 1986년 10월 21일 채택)

A Start-up Dynamic Study in CMSMPR Crystallizers(Ⅱ) - Solution by Residence Time Distribution(RTD) Model -

Young Joon Shin* and Chul Soo Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea Univ., Seoul 132, Korea

*Korea Advanced Energy Research Institute, Div. of Nuclear Chem. Eng.

(Received 6 May 1986; accepted 21 October 1986)

要 約

지금까지 CMSMPR 結晶化器의 動特性 解析에는 보통 Population Balance 모델이 사용되어 왔으나 結晶의 成長速度가 결정크기함수로 나타나는 結晶化系에서는 이 Population Balance 모델에 의한 動特性 解析이 상당히 어렵게 되는 단점을 지니게 된다. 이러한 이유때문에 지금까지 발표된 많은 연구들이 結晶化器의 動特性 解析時 결정 성장속도를 결정크기 非依存形으로 취급하여 왔다.

본 연구에서는 結晶 成長速度가 결정크기함수로 나타나는 계에서도 쉽게 적용할 수 있는 RTD (체재시간분포) 모델을 채택, 그 해석법을 발전시켰으며 결정크기 非依存形 成長速度를 Population Balance 모델에 적용 계산된 결과치와 비교한 바 RTD 모델의 우수성을 확인하였다.

Abstract—The crystal size distribution in continuous mixed suspension mixed product removal(CMSMPR) crystallizers is conveniently analyzed by the population balance model as shown in part I of this study. This model, however, presents difficulties when the growth rate is dependent on crystal size. Most of recent studies indicate the importance of this dependence.

In this part, as an alternative approach, a method based on residence time distribution was extensively investigated. This method is applicable when not only the growth rate is size dependent but also solid mixing is imperfect. Experimental data shown in part I was reanalyzed and showed improvements.

1. 序 論

CMSMPR 結晶化器의 動特性研究는 始動特性研

究과 일단의 定常狀態에서 外部의 入力變數 변화에 의해 야기되는 轉移狀態 特性研究로 대별할 수 있고 특히 후자의 경우가 그 주류를 이루고 있음

을 既發表 文獻들에서 볼 수 있다[1-7].

動特性 解析에 사용되는 수학적 모델은 계수 변화형 1차 편미분 방정식인 Population 수지식이 널리 사용되었고 그 解法에 있어서는 여러 방법들이 있을 수 있겠으나 주로 FDM (Finite Difference Method)에 의한 해법, Population 수지식의 변형에 의해 얻어지는 모멘트에 관한 다원 1차 상미분 연립방정식에 의한 해법, 그리고 特性曲線式 적용에 의한 해법 등이 일반적으로 사용되어 왔다[7-9].

여기에서 FDM의 경우는 그 해를 얻는데 있어 상당한 용통성을 내포하고 있는 것을 장점으로 들 수 있으나 계산시간이 길어지고 解의 收斂安全性 문제가 대두되는 것이 단점이며 후자의 두 경우는 收斂安全性은 FDM보다 향상되나 結晶化 速度式中 成長速度가 결정크기함수로 나타나는 계에서는 그 解를 얻는 것이 상당히 어렵게 되는 단점을 지니게 된다.

본 연구에서는 前報[7]인 Population 수지식에 의한 근사해법을 적용한 CMSMPR 結晶化器의 始動 特性研究(I)에서 나타난 바 있는 결정크기 의존형 成長速度를 갖는 결정화계들에서 結晶化器 動特性 解析時 기존의 Population 수지식을 이용할 때 야기되는 제반 어려운 점을 보완키 위한 방편으로 RTD 모델 및 그 해석법 개발에 역점을 두었다.

2. 理 論

2-1. 結晶化 速度

結晶의 성장메카니즘이 Fig. 1과 같은 형태로 확산과정과 반응과정으로 구성될 때 다음과 같은 이

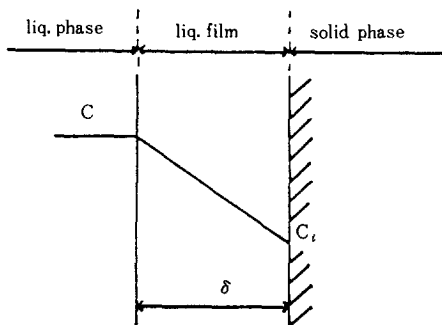


Fig. 1. Concentration profile for mass transfer with growth reaction.

론식이 성립된다.

結晶表面에 두께가 δ 인 액체막이 존재할 때 단위시간당 이 액체막을 통과하는 용질의 量은 다음과 같다.

$$\frac{dw}{dt} = \frac{D}{\delta} A (C - C_i) = k_m A (C - C_i) \quad (1)$$

또한 결정표면에서 결정의 成長反應이 농도에 대하여 1次反應이면

$$\frac{dw}{dt} = k_r A (C_i - C_s) \quad (2)$$

단위시간당 용질이 확산되는 양과 반응되는 양이 같다면 식(1)과 (2)로 부터 실험적으로 측정이 불가능한 結晶表面에서 용질농도 C_i 를 제거시킨 후 재정리하면 다음식이 얻어진다.

$$\frac{dw}{dt} = \frac{k_r k_m}{k_r + k_m} A (C - C_s) \quad (3)$$

$$\text{여기에서 } dw = k_v \rho_s d(L^3) \quad (4)$$

$$A = k_a L^2 \quad (5)$$

식(4) 및 (5)를 식(3)에 代入 재정리하면 다음의 結晶 成長速度式이 얻어진다.

$$G = \frac{dL}{dt} = k_g (C - C_s) = k_g S \quad (6)$$

결정크기에 따라 액체막의 두께가 서로 상이하어 成長速度가 결정크기의 함수로 나타날 때, 성장속도를 결정크기에 대한 非線型式이나 결정크기를 여러 범위로 구분하여 線型式으로 나타낼 수도 있으나, 액체막의 두께가 현저하게 틀리는 $L > L_c$, $L \leq L_c$ 인 범위에서만 성장속도식을 분리시켜 결정크기 비의존형 속도식들로 나타내면 다음과 같다[10].

$$L > L_c : G_1 = k_g S \quad (7)$$

$$L \leq L_c : G_2 = f G_1 \quad (8)$$

여기에서 f 와 L_c 는 실험상으로 대략의 값은 알 수 있는 상수들이나 지금까지의 연구결과들을 근간으로 할 때 $L_c < 40 \mu m$ 의 범위에 존재하므로 이 값들을 실험적 관찰에만 의존한다면 큰 오차가 발생할 수 있다. 따라서 이러한 오차를 최대 줄이기 위해서는 始動狀態와 定常狀態에서의 結晶粒 度分布 實驗値와 모델로부터 산출된 理論値를 상호 비교하여 최적의 f 와 L_c 값을 결정하는 것이 바람직하다. 여기에서 $f=1$ 의 값을 갖는 계에서는 成長速度式이 McCabe ΔL 法測을 따르는 형태가

된다. 核生成速度式의 기본形은 前報 [7]에서 밝힌 바와 같이 1, 2次 核生成速度를 모두 고려한 다음의 형태를 취하는 것이 바람직하다.

$$B^{\circ} = k_n S' (\beta S' + M_r^*) \quad (9)$$

2-2. Population 모델의 근사해

CMSMPR 結晶化器에서 粒子収支式인 Population 収支와 物質収支는 각각 다음과 같다[11].

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G_1 \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt} [V(C + M_r)] = Q C_{in} - Q(C + M_r) \quad (11)$$

$$\text{여기에서 } M_r = \rho_s k_v \int_0^{\infty} n L^3 dL \quad (12)$$

결정화기 내에서 t 시간 동안 結晶이 成長한 길이를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\phi(t) = \int_0^t G_1 dt \quad (13)$$

또한 결정크기 L과 시간 t의 함수인 n은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial L} \frac{dL}{d\phi} \frac{d\phi}{dt} \quad (14)$$

여기에서 $dL/d\phi = 1$ 인 특성곡선을 도입하고 식(14)를 재정리하면

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + G_1 \frac{\partial n}{\partial L} \quad (15)$$

식(10)과 (15)로 부터

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad (16)$$

結晶種이 투입되지 않는 CMSMPR 結晶化器의 始動狀態에 대해서는 $L \leq \phi(t)$ 인 조건만이 성립되며 이 경우 식(16)의 解는 다음과 같이 얻어진다[7].

$$\int_{n_e(t^*)}^{n(t, L)} \frac{dn}{n} = \int_{t^*}^t -\frac{dt}{\tau} \quad (17)$$

$$L = \phi(t) - \phi(t^*) \quad (18)$$

$$t^* = \phi^{-1}[\phi(t) - L] \quad (19)$$

$$n_e(t^*) = B_e^*(t^*)/G_1(t^*) \quad (20)$$

2-3. RTD 모델

CMSMPR 結晶化器 내에서 結晶들의 체류 시간을 이용한 粒子収支는 다음과 같다[12].

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial t'} = \frac{1}{V} (Q n_{in} - Q n) \quad (21)$$

結晶化器로 들어가는 流入液에 結晶種이 없다면 식(21)은 다음과 같이 변형된다.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial t'} = -\frac{n}{\tau} \quad (22)$$

$$\text{I. C. : } n(0, t') = 0$$

$$\text{B. C. : } n(t, 0) = n^*(t, 0)$$

식(22)를 Laplace 변환을 시킨 후 초기조건과 경계조건을 각각 대입한 후 역변환하면

$$n(t, t') = n^*(t - t', 0) \exp(-t'/\tau) \quad (23)$$

의 解가 얻어지고 여기서 체류시간 t' 를 과포화도의 변화폭이 아주 미세한 Δt 의 연속적 형태인 $t' = \sum \Delta t_i$ 로 취한 후 식(23)을 Δt 한 구간만에 대한 연산식으로 표기하면 다음과 같다.

$$n(t, t') = n(t - \Delta t, t' - \Delta t) \exp(-\Delta t/\tau) \quad (24)$$

임의의 시간에 생성된 核이 結晶化器 內에 체류하고 있는 시간동안 結晶成長이 이룩되므로 체류시간 좌표계를 결정크기 좌표계로 바꿀 수 있으며 다음과 같다.

$$n(t, L(t')) = n(t - \Delta t, L(t' - \Delta t)) \exp(-\Delta t/\tau) \quad (25)$$

$$0 \leq L(t' - \Delta t) \leq L_c, L(t') = L(t' - \Delta t) + f G_1(t) \Delta t \quad (26)$$

$$L_c < L(t' - \Delta t) < \infty, L(t') = L(t' - \Delta t) + G_1(t) \Delta t \quad (27)$$

식(25)의 경계조건인 核의 粒子密度를 결정크기 의 존재 成長速度式에 근간을 두어 얻어진 $L \leq L_c$ 범위에서의 성장속도식, $G_2 = f G_1$ 을 이용하여 구하면 다음과 같다.

$$n^*(t, 0) = \frac{B_e^*(t)}{f G_1(t)} \quad (28)$$

여기서 $f = 1$ 과 겹보기 核生成速度 $B_e^*(t)$ 를 사용하면 n^* 는 결정크기 非依存形 成長速度式(G_1)을 적용했을 때의 값 n_e^* 와 일치하게 되며 이것의 이해를 도모하기 위해 Fig. 2에 그 상관관계를 나타냈다.

한편 식(11)을 급수전개를 시킨 후 고차항을 무시

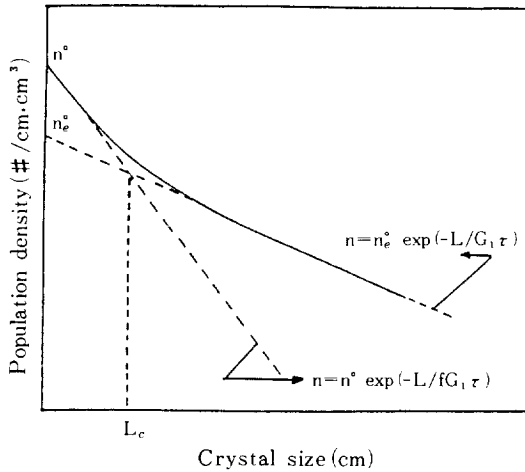


Fig. 2. Crystal size distribution at steady state.

하면 다음과 같은 溶質의 物質収支가 얻어진다.

$$C(t) = C(t - \Delta t) - \rho_s k_v [M_3(t) - M_3(t - \Delta t)] + \frac{\Delta t}{\tau} [C_{in} - C(t - \Delta t) - \rho_s k_v M_3(t - \Delta t)] \quad (29)$$

$$M_j = \sum_{L_i=0}^{\infty} n(L_i) L_i^j \Delta L, \quad j=0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

식(29)에서 우측 2 번째 항의 3 차 모멘트차는 식(25), (26), (27) 및 (30)을 이용 계산될 수 있고 식의 간략화를 위해 $L \leq L_c$ 범위에서 결정크기 依存形 成長速度와 非依存形 成長速度의 적용에 의한 3 차 모멘트차가 대단히 미세한 값이므로 이를 무시하면 다음의 식이 얻어진다.

$$M_3(t) - M_3(t - \Delta t) = \phi_0 G_1^3(t) + \phi_1 G_1^2(t) + \phi_2 G_1(t) + \phi_3 \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서 } \phi_0 &= M_0(t - \Delta t) \Delta t^3 \exp(-\Delta t/\tau) \\ \phi_1 &= 3M_1(t - \Delta t) \Delta t^2 \exp(-\Delta t/\tau) \\ \phi_2 &= 3M_2(t - \Delta t) \Delta t \exp(-\Delta t/\tau) \\ \phi_3 &= M_3(t - \Delta t) [\exp(-\Delta t/\tau) - 1] \end{aligned}$$

식(7)과 (31)을 식(29)에 대입하여 재정리하면 母液濃도에 대한 高次方程式이 얻어진다.

$$\Omega_1 C^3(t) + \Omega_2 C^2(t) + \Omega_3 C(t) + \Omega_4 = 0 \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서 } \Omega_1 &= \rho_s k_v \phi_0 k_g^3 \\ \Omega_2 &= \rho_s k_v (\phi_1 k_g^2 - 3\phi_0 k_g^3 C_s) \\ \Omega_3 &= \rho_s k_v (\phi_2 k_g - 2\phi_1 k_g^2 C_s + 3\phi_0 k_g^3 C_s^2) + 1 \\ \Omega_4 &= \rho_s k_v (\phi_3 - \phi_2 k_g C_s + \phi_1 k_g^2 C_s^2 - \phi_0 k_g^3 C_s^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - [C_{in} - C(t - \Delta t) (1 - t/\Delta t) \\ & - \rho_s k_v M_3(t - \Delta t)] \Delta t / \tau \end{aligned}$$

3. 컴퓨터 入力資料

本 研究에서 채택한 結晶化系는 CMSMPR 結晶化器를 이용한 $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 염석계로서 실험적 서술은 前報 [7]에서 이미 상세히 밝힌 바 있으며 본 모델에 사용된 各種 컴퓨터 入力資料는 Table 1과 같다.

Table 1. Input data and empirical correlation used on computer calculation.

| Item | Data or Correlation | Ref. No. |
|---|--|----------|
| Volumetric shape factor | $k_v = 0.65$ | [7] |
| Equilibrium concentration (g/cm^3) | $C_s = -0.1054 \ln \left(\frac{C_f}{C_w} + 0.0276 \right) - 0.0204$ | [7] |
| Growth rate (cm/min) | $G_1 = 0.007 S$ | [13] |
| Effective nucleation rate ($\#/\text{min} \cdot \text{cm}^3$) | $B_e^* = 3.0 \times 10^4 S (2S + M_T)$ | [7] |
| Mean residence time (min) | $\tau = 14.5 \text{ min}$ | [7] |

4. 結果 및 考察

4-1. 結晶化 速度

結晶化 速度式은 定常狀態에서의 結晶粒度分布로부터 구하는 것이 통상적인 방법이나 결정화 속도식에 내포되어 있는 상수값들의 산출에 있어서 보다 정밀성을 기하기 위해 轉移狀態의 粒度分布까지 고려하는 것이 바람직한 것으로 발표된 바 있다 [7, 14].

한편 $0.30 \text{ g}/\text{cm}^3$, $0.32 \text{ g}/\text{cm}^3$ 및 $0.35 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 소금용액을 각각 준비하고 준비된 소금용액을 25°C 로 고정된 結晶化器 内部에 먼저 채운 후 上記한 소금용액과 에탄올을 1:1의 注入速度比를 유지시키면서 結晶化器 内部로 연속 주입시켜 結晶化를 꾀한 본 연구에서는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 粒度分布를 최소 $10 \mu\text{m}$ 까지 확장시켜 조사했을 때 成長速度가 결정크기 依存形 形態로 나타남을 볼

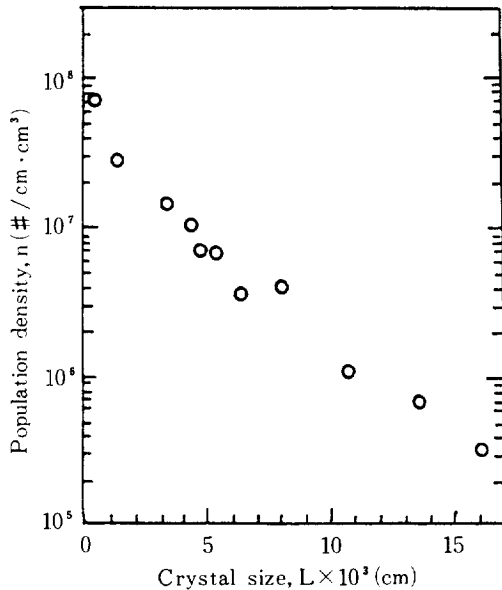


Fig. 3. Crystal size distribution at steady state ($C_{in}=0.175\text{ g/cm}^3$, $C_o=0.35\text{ g/cm}^3$).

수 있었고 이것을 分布圖의 기울기값이 현저하게 틀리는 두 구간으로 분리시켜 각 각 結晶 크기 非依存形 成長速度式 G_1 , G_2 로 나타내려고 했을 때 그 Break point (L_c)는 약 $30\mu\text{m}$ 이하에 존재할 수 있다는 가능성을 여러 경우에서 알 수 있었다. 그러나 실험에 의해 얻어진 $30\mu\text{m}$ 이하에서의 제한된 결정입자밀도 측정 빈도수(실험측정상의 어려움 때문에 3~4 개 정도의 실험치 만을 측정하였음)를 나타내고 있는 Fig. 3으로 부터 이 L_c 및 f 값을 직접 결정한다는 것은 오차를 크게 유발시킬 수 있기 때문에 다음과 같은 일련의 방법에 의해 구하는 것이 바람직한 것으로 생각된다. 우선 定常狀態의 粒度分布에서 $L \leq L_c$ 및 $L > L_c$ 구간에 해당하는 粒度分布式은 다음과 같이 각 각 나타낼 수 있다(Fig. 2 참조).

$$0 \leq L \leq L_c : n = n^* \exp(-L/fG_1\tau) \quad (33)$$

$$L_c < L < \infty : n = n_e^* \exp(-L/G_1\tau) \quad (34)$$

Break point, L_c 에서는 粒子密度가 서로 같기 때문에 다음의 식이 얻어진다.

$$n^* \exp(-L_c/fG_1\tau) = n_e^* \exp(-L_c/G_1\tau) \quad (35)$$

定常狀態의 粒度分布에 대한 實驗測定值로 부터 n^*

및 G_1 값은 비교적 정확하게 알 수 있으나 L_c , f , n^* 는 대략의 값만을 알 뿐이다. 따라서 우선 f 와 L_c 값을 가정한 다음 식(35)에 의해 n^* 값을 확정하고 이 값들을 이용 식(28)에 의해 B^* 값을 계산함과 동시에 다시 이 값들을 식(25), (30) 및 (32)에 대입 轉移 및 定常狀態에서의 粒度分布, 母液濃度 및 3次 모멘트를 각 각 계산한 다음 實驗値와 상호 비교하는 순환반복법에 의해 최적치를 구하므로써 始動狀態와 定常狀態에서 모두 만족할 수 있는 結晶化 速度式들을 얻을 수 있었으며 그 결과는 다음과 같다.

$$L_c = 10\mu\text{m} \quad (36)$$

$$G_2 = 0.6 G_1 : (\text{cm/min}) \quad (37)$$

$$B^* = 3.2 \times 10^6 S (2S + M_T) (\#/\text{cm}^3 \cdot \text{min}) \quad (38)$$

Table 2는 식(36), (37), (38)을 RTD 모델에 적용하여 계산된 定常狀態에서의 슬러리 단위부피당 결정 무게와 Table 1의 컴퓨터 入力資料를 Population 모델의 근사해법에 적용하여 얻어진 定常狀態에서의 슬러리 단위부피당 결정무게를 여러 실험조건에서 나타난 實驗値와 비교하여 나타낸 것으로 전자의 경우 즉 결정크기 依存形 成長速度에 보다 충실히 접근시켜 얻어진 성장속도식 G_1 , G_2 를 RTD 모델에 적용했을 경우가 결정크기 非依存形 成長速度(G_1)를 적용한 Population 모델의 근사해 보다 향상된 결과를 보여주고 있음을 알 수 있다.

4-2. 始動特性

RTD 모델의 타당성과 그 수치해석적 방법에 있어서 高次微分項의 무시에 의해 야기될 수 있는 誤差範圍를 조사하기 위해 Table 1의 컴퓨터 入力資

Table 2. Comparison between experimental and calculated results at steady state.

| $C_{in} (\text{g/cm}^3)$ | $M_T (\text{g/cm}^3)$ | | |
|--------------------------|-----------------------|---------|---------|
| | Exp. | Cal. 1* | Cal. 2* |
| 0.1500 | 0.0296 | 0.0260 | 0.0274 |
| 0.1600 | 0.0368 | 0.0338 | 0.0363 |
| 0.1750 | 0.0494 | 0.0487 | 0.0500 |

*) Cal. 1 : calculated by population model with size independent growth rate.

Cal. 2 : calculated by RTD model with size dependent growth rate

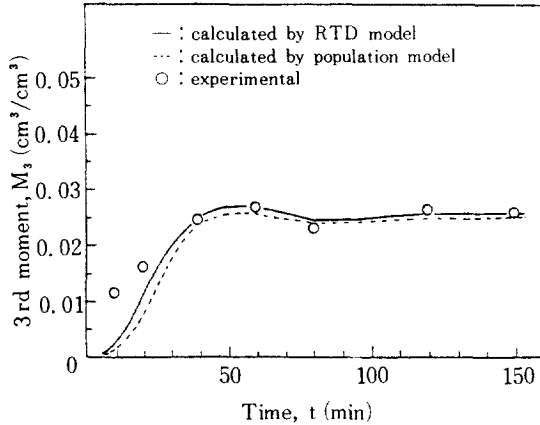


Fig. 4. Plot for the 3rd moment as a function of operating time at 25°C ($C_{in}=0.16\text{ g/cm}^3$, $C_o=0.32\text{ g/cm}^3$).

料를 Population 모델과 RTD 모델에 공히 入力시켜 그 계산치들을 상호 비교한 결과 時間増分 (Δt) 对 平均滯留時間 (τ) 比를 0.07 以下로 했을 때 식(39)에 의해 나타난 3차 모멘트, 母液濃度 및 結晶粒子密度에 대한 두 모델 계산치들 사이의 誤差는 최대 0.04% 以内로 일치하였다.

$$\text{error}(\%) = \sum_{t=0}^{t_s} \frac{|x_{t,RTD} - x_{t,Population}|}{x_{t,Population}} \times 100 \quad (39)$$

여기에서 定常狀態의 판별은 $|x_t - x_{t-1}|/x_{t-1} < 1 \times 10^{-5}$ 에 도달하면 그 때의 시간을 定常狀態의 도달 시간(t_s)으로 간주하였다.

Fig. 4 및 5는 3차 모멘트와 母液濃度の start-up motion에 대한 실험치와 Population 모델에 결정크기 非依存形 成長速度 $G_1(t)$ 를 적용하여 얻어진 계산치 및 RTD 모델에 결정크기 依存形 成長速度式에 근간을 둔 두 구간에서의 상호 상이한 성장 속도식 $G_1(t)$, $G_2(t)$ 를 적용하여 얻어진 계산치들을 상호 비교하여 나타낸 것으로 전반적으로 결정크기 依存形 成長速度式을 적용하여 얻어진 결과가 非依存形 成長速度式을 Population 모델에 적용하여 얻어진 결과들 보다 향상되었음을 볼 수 있다. 이는 전자의 경우가 후자보다 始動初期에 많은 核生成을 일으킴에 의해 실제의 실험치에 보다 근접하고 있으며 始動初期의 結晶들의 3차 모멘트나 母液濃度は 核生成 速度에 지배적인 영향을 받고 있음을 시사해 준다. 한편 前報 [7]에서도 밝힌 바와 같이 始動後 약 10분까지의 실험치와 계산치와의 불일치

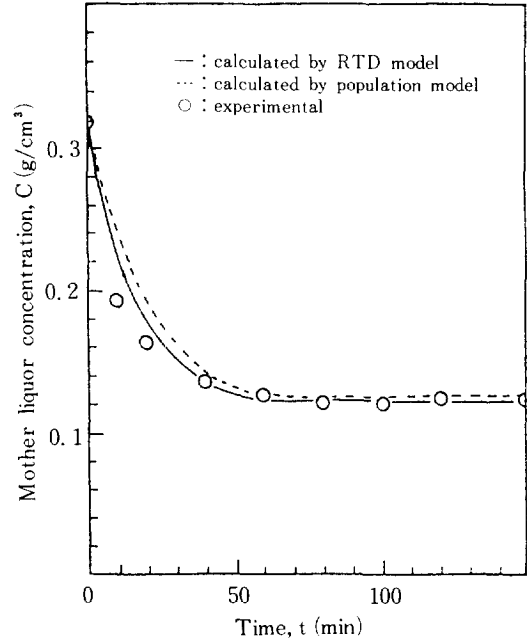


Fig. 5. Plot for NaCl concentration in mother liquor as a function of operating time at 25°C ($C_{in}=0.16\text{ g/cm}^3$, $C_o=0.32\text{ g/cm}^3$).

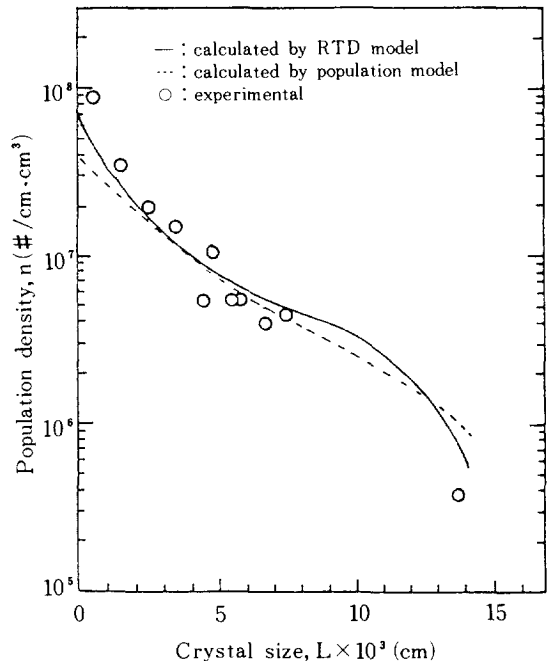


Fig. 6. Population density as a function of crystal size at operating time of 60 min. ($C_{in}=0.16\text{ g/cm}^3$, $C_o=0.32\text{ g/cm}^3$).

성은 CMSMPR 結晶化器의 始動時 소금용액과 에탄올의 注入口部位에서 生成된 結晶들의 Shower 現狀에 의해 야기된 실험적 誤差에 기인한 것으로 사료되며 結晶粒子密度에 대한 실험치와 계산치와의 비교에서는 이러한 범위를 지난 영역에서 행하는 것이 바람직하다. 한편 Shower 現狀에 의해 生成된 結晶들의 영향이 거의 무시될 수 있는 60分代 이상에서의 結晶粒子密度에 대한 CMSMPR 結晶化器의 Start up motion을 Fig. 6, 7, 8에 나타냈다. 본 그림에서 보는 바와 같이 결정크기 의존形 成長速度를 적용한 RTD 모델에 의한 계산치가 非依存形 成長速度를 적용한 Population 모델에 의한 근사해보다 實驗値에 대하여 보다 충실히 일치하고 있음을 알 수 있다. 이는 결정크기에 따라 결정주위에 형성되는 液体膜의 두께가 서로 상이하여 물질 전달 계수값이 서로 틀리고 이로 인하여 結晶成長速度가 결정크기 의존形으로 나타날 수 있으며 이러한 현상은 앞서 발표된 결과들[10, 15]과 일치하고 있다. 한편 앞서 언급한 定常狀態의 定義式을 도입했을 때 본 결정화계에서는 平均滯留時間의 약 10배가 경과하면 결정화계가 定常狀態에 도달함을 알 수 있었다.

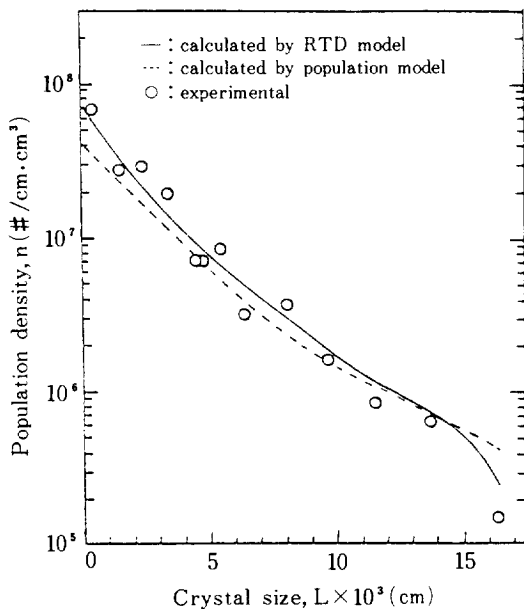


Fig. 7. Population density as a function of crystal size at operating time of 80 min ($C_{in}=0.16\text{ g/cm}^3$, $C_o=0.32\text{ g/cm}^3$).

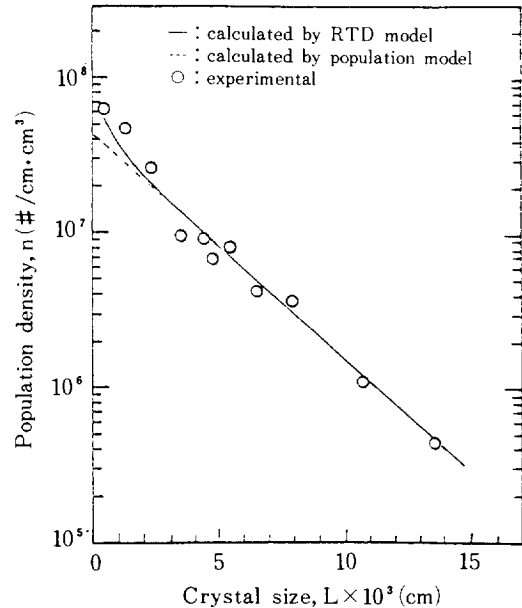


Fig. 8. Population density as a function of crystal size at operating time of 150 min ($C_{in}=0.16\text{ g/cm}^3$, $C_o=0.32\text{ g/cm}^3$).

5. 結 論

CMSMPR 結晶化器에서 RTD 모델에 의한 結晶粒度分布의 계산방법을 제시하였으며 RTD 모델이 Population 모델과 동일하나 成長速度가 결정크기에 의존하는 경우에도 쉽게 적용될 수 있음을 확인하였다. 한편 結晶粒度分布로부터 結晶化速度를 구함에 있어 微細粒子에 대한 粒度分布까지(약 $40\mu\text{m}$ 이하) 실험으로 측정하여 成長速度의 결정크기에 대한 의존성 여부를 확인할 필요성이 있으며 이로부터 결정된 結晶化速度式들을 結晶化器의 特性解析에 적용함이 보다 타당하였다.

NOMENCLATURE

- | | | |
|-------------|---|--------------------------------------|
| A | : Surface area of crystal | $[\text{cm}^2]$ |
| B° | : Nucleation rate | $[\#/ \text{min} \cdot \text{cm}^3]$ |
| B_e° | : Effective nucleation rate | $[\#/ \text{min} \cdot \text{cm}^3]$ |
| C | : Solute concentration in supersaturated solution | $[\text{g}/\text{cm}^3]$ |
| C_E | : Concentration of ethanol in crystallizer | $[\text{moles}/\text{cm}^3]$ |

| | | |
|----------|--|---------------------------------------|
| 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 $L \leq L_c$ | [cm/min] |
| i | : Nucleation rate order related to S | |
| j | : Nucleation rate order related to S | |
| k | : Nucleation rate order related to M_r | |
| 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_r | : Suspension density | [g/cm ³] |
| M_j | : j th momentum | [cm ³ /cm ³] |
| n | : Population density | [#/cm ³ ·cm ³] |
| n_{in} | : Population density of crystal seed | [#/cm ³ ·cm ³] |
| n^o | : Nuclei population density | [#/cm ³ ·cm ³] |
| n_e^o | : Effective nuclei population density | [#/cm ³ ·cm ³] |
| Q | : Volumetric flow rate | [cm ³ /min] |
| S | : Supersaturation | [g/cm ³] |
| t | : Operating time | [min] |
| t^o | : Defined in eq. (19) | [min] |
| t' | : Residence time of crystal | [min] |
| V | : Volume of crystallizer | [cm ³] |
| W | : Mass of solids deposited | [g] |

Greek Letters

| | | |
|----------|---|----------------------|
| β | : Proportionality constant between primary and secondary nucleation rate constant | |
| δ | : Film thickness | [cm] |
| ρ_s | : Real density of crystal | [g/cm ³] |
| τ | : Mean residence time | [min] |
| ϕ | : Defined in eq. (13) | [cm] |

REFERENCES

1. Randolph, A.D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **42**, 280 (1964).
2. Sherwin, M.B., Shinnar, R. and Katz, S.: *AIChE J.*, **13**, 1141 (1967).
3. Randolph, A.D.: *Chem. Eng.*, **77**, 80 (1970).
4. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: *Chem. Eng. Progr. Sym. Ser.*, **61**, 147 (1965).
5. Murray, D.C. and Larson, M.A.: *AIChE J.*, **11**, 728 (1965).
6. Chang, K.S., et al.: *J. KICChE*, **20**, 275 (1982).
7. Shin, Y.J., Yun, C.H. and Lee, C.S.: *Int. Chem. Eng.*, **26**, 348 (1986).
8. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: *AIChE J.*, **8**, 639 (1962).
9. Hulbert, H.M. and Katz, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 555 (1964).
10. Nagata, S.: 'Mixing', Kodansa, Tokyo, 266 (1975).
11. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: "Theory of particulate process" Academic Press, New York & London (1971).
12. Himmelblau, D.M. and Bischoff, K.B.: "Process analysis and simulation", John Wiley & Sons, New York, 68 (1968).
13. Park, H.S.: M.A. Thesis, Korea University (1981).
14. Timm, D.C. and Larson, M.A.: *AIChE J.*, **14**, 452 (1968).
15. Rusli, I.T., Larson, M.A. and Garside, J.: *AIChE Sym. Ser.*, **76**, 52 (1980).