

MSMPR 결정화기에서 냉각 표면이 결정화속도에 미치는 영향

양기용*·김호동·이철수

고려대학교 공과대학 화학공학과

*한양화학 중앙연구소

(1987년 8월 26일 접수, 1988년 5월 4일 채택)

Effect of Cooling Surface on the Crystallization Kinetics in an MSMPR Crystallizer

Kee Yong Yang*, Ho Dong Kim and Chul Soo Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

*Research and Development Center, Han-Yang Chemical Corporation, Dae-Jeon, Korea

(Received 26 August 1987; accepted 4 May 1988)

요 약

냉각 코일이 설치된 MSMPR 결정화기를 이용하여 냉각 표면이 결정화속도에 미치는 영향을 연구하였다.

냉각 표면과 벌크지역의 온도차이가 결정화속도에 큰 영향을 주는 것으로 나타났으며, 냉각 표면의 영향은 벌크 영역과 냉각 표면 영역을 고려한 경험식에 의해 구하여졌다.

Abstract—Effect of cooling surface temperature on the crystallization kinetics in MSMPR crystallizers was experimentally investigated.

The temperature difference between the bulk and the cooling surface was found to have significant effects on the crystal growth. An empirical correlation was proposed to account for such effect.

1. 서 론

분리정제 공정의 하나로 결정화 공정은 공업적으로 많이 이용되고 있으며, 이 공정에 널리 쓰이는 장치의 하나는 MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) 결정화기이다. 이 장치에서 방출되는 생성물의 입도 분포 계산을 위해 많이 쓰이는 방법은 Population 수지식을 이용하는 것이며[1, 2], 이 식에 의한 계산에는 성장속도 G 와 핵생성속도 B^0 가 필요하다.

결정화기내에서 결정을 얻기 위해 많이 쓰이는 방법

은 모액을 증발시키거나 냉각시키는 방법과 침전반응 또는 제 3의 물질을 첨가하여 용매석을 이용하는 방법이 있다. 온도 조절과 냉각을 위해 냉각 표면을 결정화기내에 설치할 필요가 발생할 수 있다.

G 와 B^0 는 모두 온도의 영향을 크게 받는 함수이므로 벌크 온도가 같다고 하더라도 냉각 표면의 국소적 영향으로 입도 분포에 어떤 변화가 생기는지를 아는 것은 입도 분포의 제어에 중요한 요소가 될 수 있다. 지금까지 발표된 문헌에는 이를 정량적으로 취급한 것이 없는 것으로 보인다.

본 연구에서는 물-에탄올-소금계에 대해 냉각 표면의

조건을 변화시키면서 실험적으로 G 와 B^0 를 구하고 이 결과를 벌크 영역과 표면 영역을 고려한 모델에 의해 해석하여 냉각 표면의 영향을 정량적으로 취급할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

2. 이 론

냉각 표면을 갖는 결정화기에서, 냉각 표면의 영향을 정량화하기 위해 벌크 온도 영역과 표면의 영향을 받는 온도 영역을 나누어 생각하고 이 영역의 부피 분율을 각각 $1-f$ 및 f 라 한다. 온도 차이를 제외하고는 현탁물의 농도와 용질의 농도는 균일하여 MSMPR(Mixed Suspension Mixed Product Removal)을 가정할 수 있다고 하자.

벌크 온도 영역의 온도 T 에서 결정의 성장속도 G 와 핵생성속도 B^0 가 다음과 같이 주어진다고 생각하자[1, 2].

$$G = k_G S'^{\prime} \quad (1)$$

$$B^0 = k_B S'^{\prime} M_j^{\prime} \quad (2)$$

k_G 와 k_B 는 다음과 같은 아레니우스형이고

$$k_G = k_{G0} \exp(-E_G/RT) \quad (3)$$

$$k_B = k_{B0} \exp(-E_B/RT) \quad (4)$$

S 는 용질의 농도 C 와 용해도 C_s 와의 차로 표시된 과포화도이고

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

M_j 는 현탁물 중의 입자의 질량 농도이며 i' , i , j 는 상수이다.

이제 두 영역을 생각하는 모델에서 평균 성장속도와 평균 핵생성속도를 다음과 같이 생각하자.

$$G = (1-f)G(T) + fG(T') \quad (6)$$

$$B^0 = (1-f)B^0(T) + fB^0(T') \quad (7)$$

여기에서 T' 는 냉각 표면의 영향을 받는 영역을 나타내는 온도이다. k_G , k_B 및 S 가 온도의 함수이므로 T' 의 영향을 받는 값들을 T 에서 전개하여 2차항까지 취하면

$$k_G(T') \cong k_G(T) \left\{ 1 + \Delta T \frac{E_G}{RT^2} + (\Delta T)^2 \left\{ \left(\frac{E_G}{RT^2} \right)^2 \frac{1}{2} - \frac{E_G}{RT^3} \right\} \right\} \quad (8)$$

$$k_B(T') \cong k_B(T) \left\{ 1 + \Delta T \frac{E_B}{RT^2} + (\Delta T)^2 \left\{ \left(\frac{E_B}{RT^2} \right)^2 \frac{1}{2} - \frac{E_B}{RT^3} \right\} \right\} \quad (9)$$

$$S'(T') \cong S'(T) \left\{ 1 - \Delta T \frac{1}{S} \frac{dC_s}{dT} + \frac{(\Delta T)^2}{2} \left\{ i(i-1) \left(\frac{1}{S} \frac{dC_s}{dT} \right)^2 - \frac{i}{S} \frac{d^2 C_s}{dT^2} \right\} \right\} \quad (10)$$

여기에서 $\Delta T = T' - T$ 이다. 따라서 (6)과 (7)식에서

$$G/G(T) - 1 \cong f \Delta T A' \quad (11)$$

$$B^0/B^0(T) - 1 \cong f \Delta T A \quad (12)$$

여기에서

$$A' = \frac{E_G}{RT^2} - \frac{i'}{S} \frac{dC_s}{dT} + \frac{\Delta T}{2} \left\{ \left(\frac{E_G}{RT^2} \right)^2 - \frac{2E_G}{RT^3} - \frac{i}{S} \frac{dC_s}{dT} \frac{E_G}{RT^2} + i'(i'-1) \left(\frac{1}{S} \frac{dC_s}{dT} \right)^2 - \frac{i'}{S} \frac{d^2 C_s}{dT^2} \right\}$$

$$A = \frac{E_B}{RT^2} - \frac{i}{S} \frac{dC_s}{dT} + \frac{\Delta T}{2} \left\{ \left(\frac{E_B}{RT^2} \right)^2 - \frac{2E_B}{RT^3} - \frac{i}{S} \frac{dC_s}{dT} \frac{E_B}{RT^2} + i(i-1) \left(\frac{1}{S} \frac{dC_s}{dT} \right)^2 - \frac{i}{S} \frac{d^2 C_s}{dT^2} \right\}$$

이제 연속식 MSMPR 결정화기에서 유입액에 종(seed)이 없고 결정들의 깨어짐과 합체 현상을 무시하며 결정성장속도가 크기에 무관하다고 할 때 잘 알려진 다음 결과들을 얻는다[1-3].

$$G \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (13)$$

$$n = n^0 \exp(-L/G\tau) \quad (14)$$

여기에서 n 은 크기 L 의 함수로 입도 분포 함수이며 τ 는 결정화기의 부피를 유입부피속도로 나눈 값이다. $\log n$ 을 L 에 대해 도식하면 (14)식에서 직선이 됨을 알 수 있고 절편에서 n^0 값을, 그리고 기울기에서 G 값을 실험적으로 결정한다. 단위 부피 현탁액중 크기 $L + \Delta L$ 사이의 결정의 질량 ΔW 에서 평균 크기 $\bar{L} = L + \Delta L/2$ 에 대한 입도 분포 함수 $n(\bar{L})$ 이 다음 식으로 결정된다.

$$n(\bar{L}) = \frac{1}{\Delta L} \cdot \frac{\Delta W}{\rho_s k_v \bar{L}}, \quad (15)$$

ρ_s 는 결정의 밀도이고 k_v 는 형상인자이고 소금에 대해

이 값은 0.65이다[4, 5]. 또한

$$M_r = \rho_s k_v \int_0^\infty n(L) L^3 dL \quad (16)$$

핵생성속도 B° 는 다음 식으로 결정된다.

$$B^\circ = \frac{dN}{dt} \bigg|_{L=0} = \frac{dN}{dL} \bigg|_{L=0} \cdot \frac{dL}{dt} = n^\circ G \quad (17)$$

여기에서 N 은 크기 L 까지인 결정의 수이다.

3. 실험

사용된 장치는 Fig. 1과 같으며 결정화기와 주입되는 용액을 예열하기 위한 열교환기 및 자동온도 조절기가 부착된 항온조 및 반응기 내부의 온도를 주입 온도와 다르게 변화시킬 수 있는 냉각 코일 및 순환기로 구성되어 있다.

반응기는 원통형 아크릴관으로 만들었고 내경이 100 mm, 높이가 120 mm이다. 반응기 내부에는 너비 10 mm인 방해판 4개를 기벽으로부터 8 mm 떨어지게 90° 간격으로 부착시켰다. 에탄올과 소금 용액은 바닥에서 10 mm 떨어진 곳으로 각각 6 mm의 외경을 갖는 유리관을 사용하여 주입하였고 바닥에서 80 mm되는 곳에 일류관을 설치하여 생성물을 제거하면서 결정화기의 부피가 일정하도록 하였다.

내부에는 외경 6 mm의 구리관을 나선형으로 구부러 설치하였으며 한 경우에는 총길이가 74.3 cm, 피치가 2 cm, 또 다른 경우에는 총길이가 38.2 cm, 피치가 4 cm

되도록 하였다. 이 관은 외부의 저온항온조와 순환계를 이루어 계의 냉각에 이용되었다. 현탁액의 혼합을 위해 직경 35 mm, 피치 8 mm의 프로펠러형 임펠러를 바닥에서 30 mm 떨어진 곳에 설치하여 2300 RPM으로 회전시켰다.

결정화기 외부에 내경 110 mm인 아크릴관을 끼우고 사이에 유리솜을 넣어 단열하였다. 시료는 결정화기 상부에 설치된 10 mm 직경의 구멍으로 피펫에 의해 채취되었다.

냉각 코일의 표면 온도는 현탁액에 잠긴 관의 입구와 출구 부근에 열전대(T type)를 접착체로 부착하여 측정하였고 또한 벌크 온도, 주입 용액의 온도 및 냉매의 온도를 측정하기 위해 열전대를 부착하고 온도 기록계로 기록하였다.

실험에 사용한 시료는 증류수 100 ml당 NaCl을 30 g, 32g, 35g씩 녹인 소금 용액과 순도 99% 이상의 에탄올 용액이었고, 주입속도를 20 cm³/min에 고정하여 두 용액을 주입하였다. 주입 용액은 냉각 코일의 영향 하에서 벌크 온도가 25°C가 되도록 적당한 온도로 예열되었다. 평균체재 시간은 14.5분이었다.

현탁액은 10 cm³ 피펫으로 채취되었고, 채취된 시료는 즉시 여과지를 사용하여 결정과 모액으로 분리되었다. 분리된 시료는 아세톤으로 세척되어 40°C의 저온에서 일정 질량이 될 때까지 건조되었다. 그리고 표준망체를 사용하여 크기별로 분류하고, 분류된 결정을 크기별로 칭량하였다. 모액의 소금 농도는 액체 성분을 증발시킨 후 잔존 소금의 질량을 측정하여 결정하였다.

4. 결과 및 고찰

모액내의 소금의 농도와 현탁액중의 소금 결정의 질량의 변화를 시간에 대해 도시하여, 본 실험에 사용된 장치와 조건에서 조업 시작 후 약 100분이 경과하면 정상 상태에 도달함을 확인하였다. 이는 비슷한 장치를 사용한 다른 실험 결과[4, 5]와 유사하다.

이론에서 검토한 바와 같이 정상 상태의 연속식 MSMPR에서 얻은 $\log n(L)$ 과 L 의 관계는 직선이고 이 결과에서 G 와 B° 의 값을 결정할 수 있다.

먼저 냉각 코일에 냉매가 흐르지 않을 때 벌크 온도 11°C 및 25°C, 주입액의 소금 농도 0.30g/cm³, 0.32 g/cm³, 0.35g/cm³에 대한 정상 상태의 과포화도, 단위 부피당의 결정의 질량에서 (1)과 (2)식의 i' , i 및 j 와 k_c 및 k_b 를 구한다. 온도와 무관한 i' , i 및 j 의 값은 각각 1, 0.8 및 1을 얻었다. 다시 온도에 의존

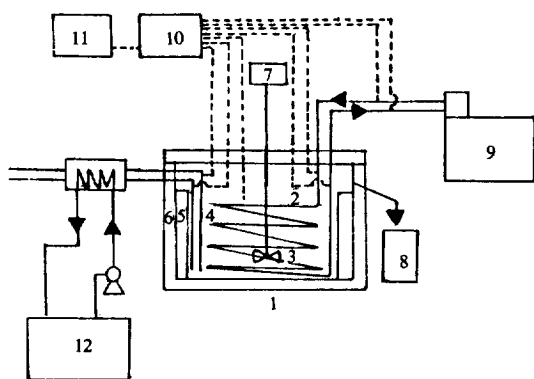


Fig. 1. Flow diagram of crystallization system.

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1. Crystallizer | 2. Cooling coil |
| 3. Impeller | 4. Feed line |
| 5. Baffle | 6. Adiabatic wall |
| 7. Fractional motor | 8. Product tank |
| 9. Refrigerated circulator | |
| 10. Digital thermometer | |
| 11. Recorder | 12. Constant temp. bath |

하는 k_c 와 k_b 값으로부터 (3)과 (4)식의 k_{co} , k_{bo} , E_c 및 E_b 의 값을 얻는다. 얻은 값은 1734 mm/min, 8.525×10^{-2} / min, 6000 cal/gmol 및 -10200 cal/gmol이다.

$E_b/E_c = -1.70$ 으로 이 값은 Way와 Terwilliger [6]가 설명한 $-3 < E_b/E_c < 0$ 의 범위에 속한다. 그들은 온도가 증가하면 성장속도는 증가하고 핵생성속도는 감소한다고 하였으며 이 경향은 본 실험 결과와 일치한다. 또한 성장속도 및 관련 상수들은 김 등[4]이 25°C 이상의 실험에서 구한 결과와 잘 일치하지만, E_b 값은 김 등의 값과 많은 차이를 보였다.

냉각 표면의 영향이 없을 때의 G 와 B^0 를 구하였으므로 이제 (11) 및 (12)식에 의해 냉각 표면이 있을 때 이들의 영향을 어떻게 표시할 수 있는지 살펴본다. (11) 및 (12)식의 흥미있는 점은 이 영향이 $f\Delta T$ 에 거의 비례한다는 것이다. 실제로 ΔT 에 관한 2차항은 본 연구에서 1차항의 1/10 정도이다. 냉각 표면의 영향을 받는 영역은 가상의 영역이고 T' 의 값을 실험적으로 결정하는 것은 어려운 일이다. 그러나 T' 는 벌크 온도와 냉매의 온도 사이에 있을 것이 예상되며 이 중의 어떤 값을 취하더라도, 냉각 표면의 영향이 $f\Delta T$ 에 거의 비례할 것이 예상된다.

본 연구에서는 T' 를 냉매의 온도로 택하였다. 냉매의 온도는 냉각 코일의 용액쪽 표면에 접촉제로 열전대를 부착하여 측정한 온도와 거의 차이가 없었다. 그리고 결정화기 전체에 대해 ΔT 는 냉각 코일의 입구와 출구에서 벌크 온도와 차에서 계산된 대수 평균 온도 차로 하였다.

이제 (11)식과 (12)식에서 G_R 과 B_R^0 을 다음과 같이 정의하고

$$G_R = [G/G(T) - 1]/A' = f\Delta T \quad (18)$$

$$B_R^0 = [B/B(T) - 1]/A = f\Delta T \quad (19)$$

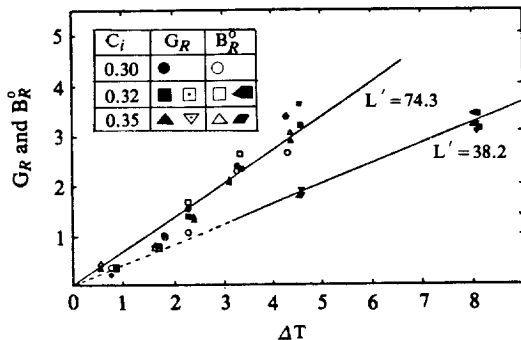


Fig. 2. Temperature dependence of G_R and B_R^0 .

G_R 과 B_R^0 을 함께 ΔT 의 함수로 보아 상수 f 를 최소 자승법으로 구한다. Fig. 2에 G_R 과 B_R^0 을 ΔT 의 함수로 보이고 있다. 이렇게 구한 f 값은 코일의 길이가 74.3 cm일 때 0.68, 38.2 cm일 때 0.41을 얻는다. 이 계산에서 용해도 C_s 의 값은 11°C에서 0.0898g/cm³, 25°C에서 0.0926g/cm³이고 dC_s/dT 는 이 두 온도에서 계산되었다. 그리고 이때 상관계수는 0.986이었다.

Fig. 3~5는 계산된 입도 분포를 실험치와 비교하고 있다. 실제로 계산치는 G 와 B^0 를 결정하기 위하여 실험치에서 최소 자승법으로 얻은 직선과 거의 차이가 나지 않는다. Fig. 2에서 G_R 또 B_R^0 의 최대 오차는 0.5 이고 G 또는 B_R^0 의 상대 오차는 최대 3% 미만이다. 또한 Fig. 3~5는 ΔT 가 2°C 정도인 경우에도 이 영향이 뚜렷함을 보여준다.

따라서 본 연구의 결과는 벌크 온도가 동일하더라도 냉각 표면이 있을 때는 이 영향을 고려해 주어야 하며, 이 영향은 (11)식 또는 (12)식을 이용하여 정확히 고려될 수 있다는 것을 보여준다.

그러나 f 값은 실제 냉각 표면의 영향을 받는 영역의 분율을 나타낸다고 보기에는 너무 큰 값이다. f 값에

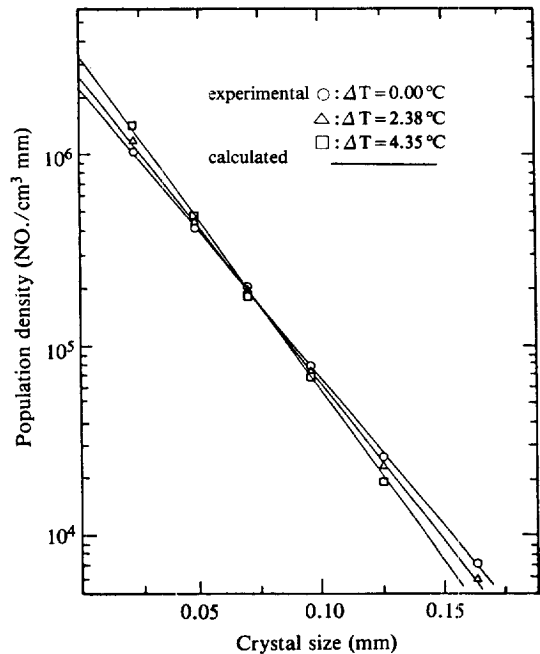


Fig. 3. Crystal size distribution of NaCl as a function of the temperature difference between bulk and surface.

($C_i = 0.30\text{g/cm}^3$, $T_b = 25^\circ\text{C}$, $A_c = 140\text{cm}^2$)

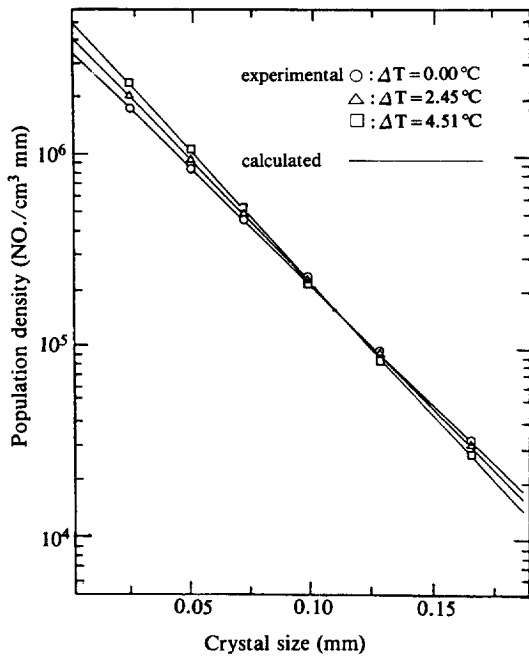


Fig. 4. Crystal size distribution of NaCl as a function of the temperature difference between bulk and surface.

($C_i = 0.35\text{g/cm}^3$, $T_b = 25^\circ\text{C}$, $A_c = 140\text{cm}^2$)

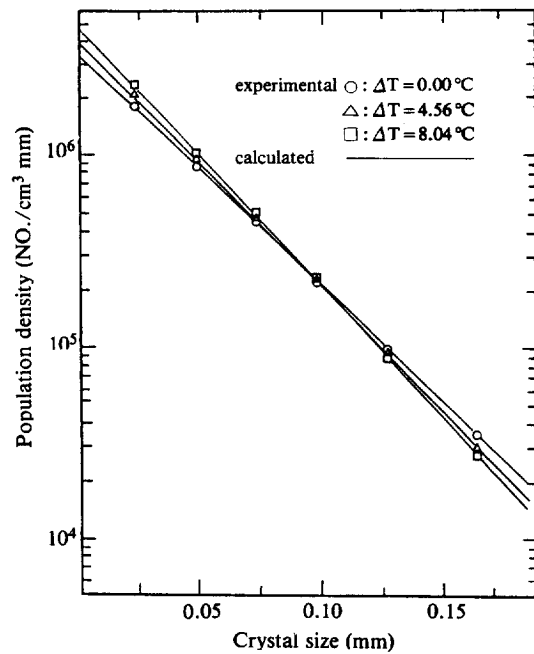


Fig. 5. Crystal size distribution of NaCl as a function of the temperature difference between bulk and surface.

($C_i = 0.35\text{g/cm}^3$, $T_b = 25^\circ\text{C}$, $A_c = 72\text{cm}^2$)

해당하는 영역이 실제로 존재한다면 이 영역의 온도는 측정가능할 것이고 벌크 온도는 의미를 잃게 된다. 측정된 온도는 코일 표면에 열전대를 부착한 경우를 제외하고는 벌크 온도와 동일하였다.

반면에 앞에서 언급한 바와 같이 냉각 코일의 길이를 약 반으로 줄일 때, f 값은 60% 정도로 감소한다. 이 경향은 f 값이 실제 영역의 분율을 나타낸다고 생각할 때 냉각 코일의 길이에 비례할 것이라는 예상에 접근한

다. f 값이 이렇게 큰 이유는 더 구명되어야 할 문제이지만 주어진 장치에 대해 일단 이 값을 알면 냉매의 온도에 따르는 영향을 정확히 예측할 수 있다.

참고로 25°C 의 실험 결과를 Table 1에 정리하였다.

5. 결 론

MSMPR에서 냉각 표면이 존재하면 벌크 온도가 같

Table 1. Summary of experimental results.

Feed Conc./gNaClm ⁻¹	0.30						0.32						0.35					
Bulk Temp./°C	25.2	25.1	25.7	25.9	25.6	25.9	25.6	25.4	25.8	25.3	25.6	25.5	25.4	25.5	25.9	25.2	25.5	25.9
Avg. Feed. Temp./°C	—	31.2	34.1	37.8	38.5	41.0	—	31.2	34.4	36.7	38.2	41.3	—	31.6	34.2	36.9	38.1	41.1
Coolant in	—	23.5	23.3	22.8	21.1	20.2	—	34.4	23.5	22.2	21.0	19.3	—	24.8	23.7	22.0	21.2	20.0
Temp/°C out	—	24.8	24.4	24.3	23.3	22.8	—	24.7	24.6	23.7	23.3	22.3	—	25.1	24.7	23.5	23.3	22.8
ΔT/°C	0	0.78	1.79	2.27	3.28	4.29	0	0.84	1.69	2.27	3.32	4.54	0	0.54	1.65	2.37	3.13	4.35
S/gNaCl m ⁻¹	.0273	.0273	.0273	.0272	.0269	.0265	.0327	.0327	.0327	.0327	.0322	.0320	.0347	.0347	.0347	.0346	.0345	.0342
-[G/G(T)-1]	1.92 × 10 ⁻³	.005	.026	.042	.068	.099	2.29 × 10 ⁻³	.009	.022	.039	.066	.092	2.43 × 10 ⁻³	.008	.024	.037	.058	.082
B°/B(T)-1	4563 ⁺	.020	.048	.060	.145	.166	6012 ⁺	.018	.045	.101	.163	.230	8626 ⁺	.024	.048	.081	.128	.193
G _R	—	.018	0.95	1.52	2.42	3.46	—	.33	0.80	1.41	2.34	3.21	—	0.30	0.77	1.32	2.07	2.87
B _R	—	0.35	0.81	1.00	2.36	2.64	—	.31	0.76	1.69	2.65	3.64	—	0.42	0.81	1.33	2.09	3.07

*indicates G/cm min⁻¹, + indicates B°/min⁻¹

더라도 성장속도 G 와 핵생성속도 B° 는 벌크 온도와 냉매 온도의 차에 따라 크게 변한다. 냉각 표면의 영향은 벌크 온도 영역과 냉각 표면의 영향을 받는 영역을 나누어 고려한 모델에서 정확하게 고려될 수 있고, 이때 필요한 상수는 냉각 표면의 영향을 받는 영역의 분율 f 이다. 주어진 계와 장치에 대해 일단 f 를 결정하면 냉매의 온도 변화가 G 와 B° 에 미치는 영향은 정확하게 예측될 수 있다.

NOMENCLATURE

A : function defined in Eq. (12) (cm^2)
 A_c : surface area of cooling coil (cm^2)
 A' : function defined in Eq. (11)
 B° : birth rate (min^{-1})
 C : concentration of NaCl in the crystallizer (g/cm^3)
 C_i : feed concentration (g/cm^3)
 C_s : solubility of NaCl in the mother liquor (g/cm^3)
 E_B : activation energy for nucleation rate constant (cal/gmol^{-1})
 E_G : activation energy for growth rate constant (cal/gmol^{-1})
 f : volume fraction affected by cooling surface (-)
 G : growth rate (mm/min^{-1})
 i : order for supersaturation defined in Eq. (2)
 i' : order for supersaturation defined in Eq. (1)
 j : order for M_T defined in Eq. (2)
 k_B : birth rate constant
 k_{BO} : preexponential factor for birth rate constant

k_G : growth rate constant
 k_{GO} : preexponential factor for growth rate constant
 k_v : volumetric shape factor (-)
 L : crystal size (mm)
 L' : length of cooling coil (cm)
 M_T : suspension density (g/cm^3)
 N : cumulative number of crystals (cm^{-3})
 n : population density of crystals ($\text{cm}^{-3}/\text{mm}^{-1}$)
 n° : nuclei population density ($\text{cm}^{-3}/\text{mm}^{-1}$)
 S : supersaturation (g/cm^3)
 T : bulk temperature (K)
 T' : temperature in the region affected by cooling surface (K)

REFERENCES

1. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: "Theory of Particulate Process", Academic Press, New York, NY (1971).
2. Jančić, S.J. and Grootsholten, P.A.M.: "Industrial Crystallization", Delft University Press, Delft, Holland (1986).
3. Himmelblau, D.M. and Bischoff, K.B.: "Process Analysis and Simulation", John Wiley & Sons, New York (1968).
4. Kim, H.D., Park, H.S., Shin, Y.J. and Lee, C.S.: *J. KICe*, **23**, 145 (1985).
5. Shin, Y.J., Yun, C.H. and Lee, C.S.: *Int. Chem. Eng.*, **26**, 348 (1986).
6. Way, J.S. and Terwilliger, J.P.: *Chem. Eng. Comm.*, **4**, 297 (1980).