

회분식 및 연속식 결정화기에서의 결정입도분포 계산

한현각 · 이세일 · 이철수

고려대학교 공과대학 화학공학과
(1989년 7월 19일 접수, 1989년 10월 26일 채택)

Calculation of Crystal Size Distribution for Batch and Continuous MSMPR Crystallizer

Hyun-Kak Han, See-Il Lee and Chul-Soo Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received 19 July 1989; accepted 26 October 1989)

요 약

연속식 및 회분식 결정화기에서 제 3의 물질을 가하여 과포화도를 유발시키는 경우에 대해 혼합과정의 부피변화를 고려할 수 있는 Population 수치식의 해법을 제시하였다. 과포화도가 작은 경우에 혼합과정의 부피변화를 고려하지 않으면 계산의 진행이 어렵거나 큰 오차가 발생한다.

또한 용매석계에 대해 연속식과 회분식에 같이 적용될 수 있는 결정화속도를 구하는 방법을 제시하고 소금물-에탄올 염석계의 입도분포 계산에 적용하여 좋은 결과를 얻었다.

Abstract—A unified solution method of population balance equation for a batch and continuous MSMPR crystallizer was presented and a method for taking the volume change of mixing into consideration was developed when the supersaturation is induced by adding a third component. The volume effect can be very important when the supersaturation becomes very small.

Also, crystallization rate equations were developed which are applicable to both batch and continuous operations. Comparison of calculated crystal size distributions with experimental ones for NaCl-water-ethanol systems showed good agreement.

1. 서 론

회분식 결정화 공정은 정밀화학 제품 등의 소량 생산에 널리 쓰이고 있고, 설계방법도 제시되고 있으나[1] 이의 해석은 아직도 art로 간주되기도 한다[2]. 결정화 생성물의 성질 중에서 중요한 것은 결정의 습관(habit), 순도(impurity) 등과 함께 입도분포이며, 입도분포의 해석에는, Population 수치식[3]이 널리 쓰인다. Population 수치식의 해를 구하는데는 핵생성 속도와 결정의 성장속도에 관한 정보가 필요하다.

본 연구에서는 냉각 또는 용매의 증발에 의해 용매의

과포화도를 유도하는 방법과 함께 널리 쓰이는 제 3의 물질을 가하여 염석, 용매석 또는 화학반응을 유도하는 방법에 의해 결정생성물을 얻는 과정에서의 Population 수치식에 의한 입도분포의 해석방법을 연속식 및 회분식 결정화기에 대해 검토하고자 한다. 특히 혼합과정의 부피변화와 결정의 생성에 의한 용액부피의 감소를 고려할 수 있는 Population 수치식의 시간에 의존하는 해를 구하는 방법을 제시하고, 그 결과를 소금용액에 에탄올을 가하여 용매석시키는 결정화 공정의 연속식 및 회분식 조업의 실험치와 비교하고, 문제점을 검토하고자 한다. 소금-물-에탄올계의 결정화 특성은

여러 연구자[4-6]들이 연구한 바 있다.

2. 이론적 고찰

잘 알려진 Population 수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t} Vn + G \frac{\partial}{\partial L} Vn + V(D - B) = -\Sigma Q_n n_k \quad (1)$$

여기에서 V 는 결정혼합물의 부피, n 은 Population 밀도, G 는 결정성장률, L 은 결정의 길이, Q_n 는 결정화기에서 나가는 부피유량, D 와 B 는 각각 결정의 소멸속도와 생성속도를 표시한다. 이 식의 해법은 Randolph와 Larson[3]이 제시하고 있고, 연속식 결정화기에서 특성곡선을 이용한 해법도 제시한 바 있다[5]. 특성곡선에 의한 해법을 회분식에 확장하기 위하여 다음 도함수를 생각하자.

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial \Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2)$$

이 식에서 $\partial L / \partial \Psi = 1$ 인 특성곡선 위에서는 L 은 Ψ 를 통해 t 의 함수가 되므로 D/Dt 는 시간에만 의존하는 도함수를 표시한다. 종(seed)이 유입되지 않는 경우에는

$$L = \Psi(t) - \Psi(t_0) \quad (3)$$

또한

$$\partial \Psi / \partial t = G \quad (4)$$

라고 정의하고, $D=0$ 이고 핵이 아닌 결정의 핵생성 속도를 0이라 하면 핵생성 속도 B^0 는 다음 식과 같다.

$$B^0 = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L n dL = \lim_{L \rightarrow 0} \left(\int_0^L n dL + n \frac{dL}{dt} \right) = n(t, 0)G \quad (5)$$

이제 (1)식은 다음과 같이 쓸 수 있고 (5)식은 경계조건이 된다.

$$\frac{D}{Dt} (Vn) = -\Sigma Q_n n_k \quad (6)$$

결정혼합물의 부피 V 가 일정하고 나가는 흐름의 유량이 일정하고, 들어오는 흐름에 종이가 포함되어 있지 않다면 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\frac{Dn}{Dt} + \frac{\gamma n}{\tau} = 0 \quad (7)$$

여기에서 평균 체제시간 τ 는 Q_{in} 을 기준으로 정의되며 γ 는 다음과 같다.

$$\gamma = Q_{out} / Q_{in} \quad (8)$$

특성곡선을 따르는 (7)식의 해는

$$n(t, L) = n(t^0, 0) \exp \left[- \int_{t^0}^t \frac{\gamma}{\tau} dt \right] \quad (9)$$

또는 다음 식과 같이 쓸 수 있다.

$$n(t + \Delta t, L + \Delta L) = n(t, L) \exp \left[- \int_t^{t+\Delta t} \frac{\gamma}{\tau} dt \right] \quad (10)$$

나가는 흐름이 없고 들어오는 흐름에 종이가 포함되어 있지 않은 회분식 결정화기에서 식 (6)은 다음과 같고

$$\frac{D}{Dt} Vn = 0 \quad (11)$$

회분식 결정화기에서 $\int Q_{out} dt$ 는 계의 부피증가로 나타나므로 Q_{in} 을 써서 표시하면,

$$V = V_0 + \int_0^t \gamma Q_{in} dt \quad (12)$$

이 된다. V_0 는 $t=0$ 에서 결정화기 내에 존재하는 용액과 결정의 부피이다. V_0 의 부피 중에 결정이 없다면 (11)식과 (12)식을 결합하여 (7)식을 얻게 된다. 따라서 회분식의 경우에도 동일한 해 (9)식 또는 (10)식을 사용할 수 있다. 연속식에서는 τ 가 상수가 되지만 회분식에서는 시간에 따라 변한다. (9)식에서 $n(t^0, 0)$ 는 (5)식에 의해 계산된다. 수치해석에 편리한 (10)식에서는 $n(t + \Delta t, 0)$ 이 직접 계산될 수 없고, 역시 (5)식에서 계산되어야 한다. 또한 Δt 시간에 성장한 결정의 길이 ΔL 은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\Delta L = \int_t^{t+\Delta t} G dt \quad (13)$$

이제 B^0 와 G 를 알고 있으면 해를 구할 수 있고, 본 연구에서는 뒤에 검토되는 바와 같이 소금-에탄올-물 계에 대해 다음 식을 가정한다.

$$G = k_s \Delta C \quad (14)$$

$$B^0 = k_n \Delta C [\alpha + (\Delta C)^{0.7} M_1^2] \quad (15)$$

이 식에서 ΔC 는 다음과 같이 정의되는 과포화도이다.

$$\Delta C = C' - C_{sat} \quad (16)$$

C' 은 용액 중의 석출될 수 있는 성분의 농도이고, 포화 농도 C_{sat} 는 용매조성의 함수이므로 물질 수지식이 필요하다. 또한 γ 를 계산할 수 있어야 한다. (8)식으로 정의된 γ 는 다음과 같이 생각할 수 있다. Δt 사이에 들어오는 $\Delta V_{in} = Q_{in} \Delta t$ 와 나가는 부피 $\Delta V / \Delta V_{in}$ 은

γ 와 같다. 이 때 혼합 전과 후의 총 질량이 보존되므로 다음 식을 정의할 수 있고,

$$\Delta V_{in} \rho_{in} + V \rho = (V + \Delta V) (\rho + \Delta \rho) \quad (17)$$

V_{in} 또는 Q_{out} 가 변할 때에는 순간 γ 는 $\Delta t \rightarrow 0$ 인 극한에서 정의되어야 한다.

$$\gamma = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta V_{in}} = \frac{1}{Q_{in}} \frac{dV}{dt} = \frac{\rho_{in}}{\rho} - \tau \frac{d \ln \rho}{dt} \quad (18)$$

결정이 포함된 계에서 ρ 는 단위 슬러리 부피당의 용액의 밀도와 결정물의 밀도 M_T 의 합이다. 이 때 ρ_s 와 ρ_c 를 용액과 고체의 밀도이다.

$$\rho = \rho_s (1 - M_T / \rho_c) + M_T \quad (19)$$

ρ_s 는 용액 중의 에탄올 분율 W 와 용질의 농도에 의존하고 다음과 같이 근사제산한다.

$$\rho_s = \rho_o + (\rho_{sat} - \rho_o) (C' / C_{sat}) \quad (20)$$

여기에서 ρ_o 는 순수 용매만의 밀도, ρ_{sat} 는 W 만의 함수이면서 포화용액의 밀도이다. 이제 (18)식의 $d \ln \rho / dt$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{d \ln \rho}{dt} = \frac{1}{\rho} \left[(1 - \frac{\rho_s}{\rho_c}) \frac{dM_T}{dt} + (1 - \frac{M_T}{\rho_c}) \frac{d\rho_s}{dt} \right] \quad (21)$$

(20)식에서 $d\rho_s/dt$ 를 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s}{dt} = & \left\{ \left(1 - \frac{C'}{C_{sat}} \right) \frac{d\rho}{dW} + \frac{C'}{C_{sat}} \frac{d\rho_{sat}}{dW} \right. \\ & \left. - (\rho_{sat} - \rho_o) \frac{C'}{C_{sat}^2} \frac{dC_{sat}}{dW} \right\} \frac{dW}{dt} \\ & + \frac{\rho_{sat} - \rho_o}{1 - M_T / \rho_c} \frac{1}{C_{sat}} \frac{dC'}{dt} \end{aligned} \quad (22)$$

다음 M_T 의 정의식에서

$$M_T = \rho_s k_v \int_0^\infty n L^3 dL \quad (23)$$

dM_T/dt 를 계산한 결과는 다음과 같다.

$$\frac{dM_T}{dt} = 3 \rho_c k_v G \int_0^\infty n L^3 dL - \frac{\gamma}{\tau} M_T \quad (24)$$

이제 dW/dt , dM_T/dt , dC/dt 를 물질 수지식에서 계산할 수 있으면, ρ_o , ρ_{sat} , C_{sat} 를 W 의 함수로 할 때 γ 의 계산이 가능하다.

연속식 결정화기의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{d}{dt} (C + M_T) = - \frac{1}{\tau} [\gamma (C + M_T) - C_i] \quad (25)$$

$$\frac{d}{dt} C_E = - \frac{1}{\tau} [\gamma C_E - C_{Ei}] \quad (26)$$

$$\frac{d}{dt} C_w = - \frac{1}{\tau} [\gamma C_w - C_{wi}] \quad (27)$$

여기에서 C_E 와 C_w 는 각각 에탄올과 물의 단위부피 슬러리에 대한 질량농도이다. 또한 C' 은 C 와 M_T 에서 계산된다.

$$C' = C / (1 - M_T / \rho_c) \quad (28)$$

회분식 결정화기의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{d}{dt} [V (C + M_T)] = Q_{in} C_i \quad (29)$$

$$\frac{d}{dt} [V C_E] = Q_{in} C_{Ei} \quad (30)$$

$$\frac{d}{dt} [V C_w] = Q_{in} C_{wi} \quad (31)$$

(12)식을 이용하면 (29)-(31)식은 형식적으로 (25)-(27)식과 동일한 식이 된다. 또한 (11)식은 형식적으로 (7)식과 같음을 이미 지적한 바 있다. 따라서 τ 를 계산하기 위해 회분식에서는 (12)식에 의한 V 를 사용한다는 것 이외에는 연속식과 회분식의 해는 동일한 식 (7)과 (25)-(27)식 및 γ 를 결정하기 위한 (18)식에서 결정된다. $W = C_E / (C_E + C_w)$ 이므로 dW/dt 를 계산하고 (22), (23)식과 결합하면 다음 식을 얻을 수 있고,

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} = & \frac{1}{C_E + C_w} \frac{dC_E}{dt} - \frac{1}{(C_E + C_w)^2} \left(\frac{dC_E}{dt} + \frac{dC_w}{dt} \right) \\ = & - \frac{1}{\tau} \left(W \frac{C_{wi}}{C_E + C_w} - W_i \frac{C_w}{C_E + C_w} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

(24), (25), (28)식에서 다음 식을 얻었고,

$$\begin{aligned} \frac{dC'}{dt} = & \frac{1}{1 - M_T / \rho_c} \left\{ \frac{C_i}{\tau} - 3k_v G \left(\rho_s - \frac{C}{1 - M_T / \rho_s} \right) \right. \\ & \left. \int_0^\infty n L^3 dL \right\} - \frac{1}{1 - M_T / \rho_c} \frac{\gamma C}{\tau} \left(1 + \frac{M_T / \rho_c}{1 - M_T / \rho_c} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

(21), (22), (24), (32), (33)식을 써서 (18)식에 의해 γ 를 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \gamma = & \left[\rho_{in} - \frac{(\rho_{sat} - \rho_o) C_i}{C_{sat}} - 3k_v G \tau \int_0^\infty n L^3 dL \right] \rho_c - \\ & - \rho_s + \frac{(\rho_{sat} - \rho_o)}{C_{sat}} \left(\rho_s - \frac{C}{1 - M_T / \rho_s} \right) \left\{ \right. \\ & + (1 - M_T / \rho_c) \left\{ \left(1 - \frac{C'}{C_{sat}} \right) \frac{d\rho_o}{dW} + \frac{C'}{C_{sat}} \frac{d\rho_{sat}}{dW} \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{(\rho_{sat} - \rho_o) C'}{C_{sat}^2} \frac{dC_{sat}}{dW} \right\} \left(W \frac{C_{wi}}{C_E + C_w} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$-W_i \frac{C_w}{C_E + C_w} \left. \right\} \left\{ \rho - \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_c} \right) M_T \right. \\ \left. - \frac{(\rho_{sat} - \rho_o) C}{C_{sat}} \left(1 + \frac{M_T / \rho_c}{1 - M_T / \rho_c} \right) \right\} \quad (34)$$

C_i , C_{Et} , C_{wi} 및 Q_{in} 이 주어지고 초기조건 C_o , $n(O, L)$, C_{Eo} , C_{wo} 가 정해지고 γ , ΔC , M_T 가 각각 (34), (16), (23)식에 의해 계산되면 ΔC 가 경과된 때의 $C + M_T$, C_E , C_w 가 식 (25), (26), (27)에 의해 계산된다. 또한 (13)식에 의해 ΔL 이 계산되고 (10)식에 의해 n 이 계산된다. n 을 알면 M_T 가 계산되고 따라서 C 가 결정된다. 이제 계산은 다음 시간단계에서 반복된다. 회분식 결정화기에서는 V 가 일정하지 않고 (12)식에 의한 n 의 계산에서 τ 가 시간에 따라 변하게 된다. 다른 계산은 연속식 결정화기와 동일하다.

3. 실험

사용된 장치는 Fig. 1과 같으며, 결정화기에 주입되는 용액을 예열하기 위한 열교환기, 자동 온도조절 장치가 부착된 항온조, RPM을 조절할 수 있는 Master Servodyne 및 용액의 주입속도를 조절할 수 있는 Microcapillary Valve로 구성되어 있다.

반응기는 내경이 140 mm, 높이 200 mm인 아크릴 관으로 만들었으며, 반응기 내부에는 너비 27 mm인 방해판 4개를 기벽에서 3.8 mm 떨어지게 90°간격으로 설치하였다. 에탄올과 소금용액의 주입은 결정화기 상부 뚜껑에 구멍을 뚫고 외경 8 mm인 유리관을 설치하여 주입하였고, 연속식 결정화기는 바닥으로부터 150 mm 되는 곳에 일류관을 설치하여 결정화기의 부피가 일정하도록 하였다.

현탁액을 혼합시키기 위하여 직경 50 mm인 standard three-blade marine 프로펠러를 바닥에서 50 mm 떨어진 곳에 설치하여 2700 rpm으로 회전시켰다. 결정화기 내부 및 주입되는 에탄올과 용액의 온도를 일정하게 유지시킬 목적으로 결정화기 외부 재킷과 열교환기를 항온조를 통해 항온의 물을 계속 순환시켰으며, 시료는 결정화기 상부에 설치된 직경 10 mm의 구멍으로 피펫을 사용하여 채취하였다.

실험에 사용된 시료는 증류수 100 cm³당 소금을 30g, 32g, 35g씩 녹인 용액과 순도 96%인 EP급 에탄올 용액을 사용하였으며, 연속식 실험시에는 최초 주입되는 소금용액과 같은 소금용액을 결정화기에 채운 후, 소금용액과 에탄올을 각각 주입속도가 60 cm³min⁻¹가

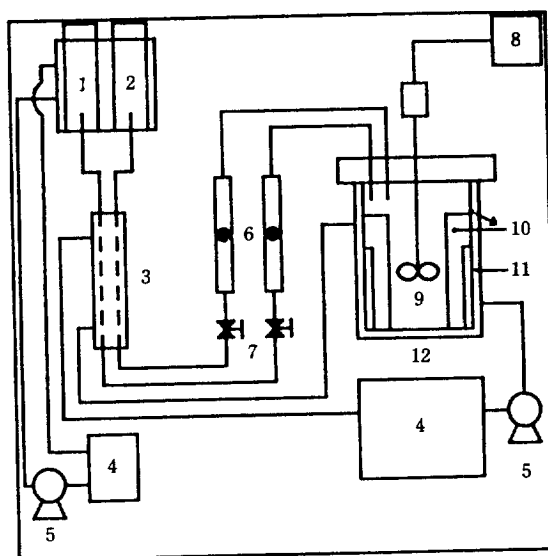


Fig. 1. Schematic diagram of crystallization system.

- | | |
|-------------------------|------------------|
| 1. Constant head tank | |
| 2. Constant head tank | |
| 3. Preheater | |
| 4. Constant temp. bath | |
| 5. Pump | 6. Rotameter |
| 7. Microcapillary valve | |
| 8. Master servodyne | |
| 9. Impeller | 10. Baffle |
| 11. Water jacket | 12. Crystallizer |

되게 고정하여 주입시켰으며, 벌크온도는 25°C를 유지하였고, 평균 체제시간은 18.6분이었다.

시간이 20분, 40분, 60분, 80분, 100분, 120분, 140분 때마다 100 cm³ 피펫으로 현탁액을 채취하여 ASTM 10-15 M glass filter로 결정과 모액을 분리하였으며, 분리된 결정은 아세톤으로 세척하여 40°C 저온에서 일정 질량이 될 때까지 건조하였다. 그리고 표준 망체를 이용하여 크기별로 분류하였고, 분류된 결정은 크기별로 화학저울을 이용하여 칭량하였다. 또한 105 μm 이하의 결정은 SKA-5000 Micro Photo Sizer로 미세입자 입도분포를 얻었다. 또한 분리된 모액의 밀도를 측정하고, 모액의 소금농도는 액체성분을 증발시킨 후 잔존 소금의 질량을 칭량하여 결정하였다.

회분식 실험시에는 결정화기에 포화 소금용액 1000 cm³을 채운 후 에탄올을 여러 유속으로 주입하였으며, 일정시간 경과 후 100 cm³ 피펫으로 현탁액을 채취하였고, 결정의 입도분포 및 모액의 밀도, 모액의 소금농도 결정방법은 연속식과 동일하다.

4. 결과 및 검토

Population 수지식을 이용하여 입도분포를 구하기 위해서는 성장속도 G 와 핵생성속도 B^0 를 알아야 한다. 최근의 단행본[7-11]에 이들 속도에 관한 많은 기초연구결과를 검토하고 있지만, 본 연구에서는 현상적 방법에 한정한다. 즉 주어진 입도분포 실험치에서 G 와 B^0 의 경험식을 어떻게 구하는가 하는 것이다. 그리고 구해진 속도식에서 계산된 결과가 실험치와 얼마나 잘 일치하는가 하는 것이다.

회분식 실험에서 Laplace 변환을 이용하여 속도식을 구하는 방법도 발표된 바 있지만[12], 일반적으로 많이 쓰이는 방법은 정상상태의 MSMPR(Mixed Suspension Mixed Product Removal)에서 얻은 입도분포 실험치를 이용하는 것이다. 이때에 Population 수지식의 해는 다음 식과 같다.

$$n(L) = n(0) \exp(-\gamma L / G\tau) \quad (35)$$

$\ln n(L)$ 을 L 에 대해 직선으로 표시하고 절편에서 $n(0)$ 을, 그리고 기울기에서 G 를 구한다. 또한 B^0 는 $n(0)G$ 로 구해진다. 일단 얻어진 속도식을 사용해서 전이해를 구하고, 이 해가 정상상태의 해에 충분히 접근하는지 검토할 필요가 있다. 그렇지 않으면 정상상태를 가정하고 구한 G 와 B^0 의 옳은값을 구할 수 없다.

과포화도가 비교적 크고 M_T 값이 작을 때에는 일반적인 방법과 같이 $\gamma=1$ 을 놓을 수 있다. 본 연구에서와 같이 과포화도가 급격히 0에 수렴하는 경우에 $\gamma=1$ 로 놓으면 계산이 진행되지 않거나 오차가 큰 계산값을 얻게 된다. 소금-물-에탄올계에서는

$$G = k_g \Delta C \quad (36)$$

$$B^0 = k_n (\Delta C)^i (M_T)^j \quad (37)$$

와 같은 표현식에서 $i=1.7-2.4$, $j=1$ 의 값이 알려져 있다[13-16]. 앞의 연구에서와 같이 종이 유입되지 않는 경우에 결정이 생기기 시작하기 위해서는 1차 핵생성을 표시하는 항을 B^0 에 더하여야 한다. 따라서 (37)을 다음과 같이 변형해 본다.

$$B^0 = k_n \Delta C [\alpha + (\Delta C)^{i-1} M_T^j] \quad (38)$$

추가되는 항 ΔC 의 차수는 짧은 시간 거동에서 $n(0)$ 가 ΔC 에 거의 의존하지 않는다는 실험적 사실과 일치한다. 본 연구에서는 ΔC 가 작아서 오차가 크고 (36)식의 선형관계를 실험적으로 확인할 수는 없었다. 그러나 이 식을 가정하고 k_g 값을 구할 수는 있었다. (38)식의 i 값은 문헌의 범위에서 1.7로 택하였다. 그러면 (38)

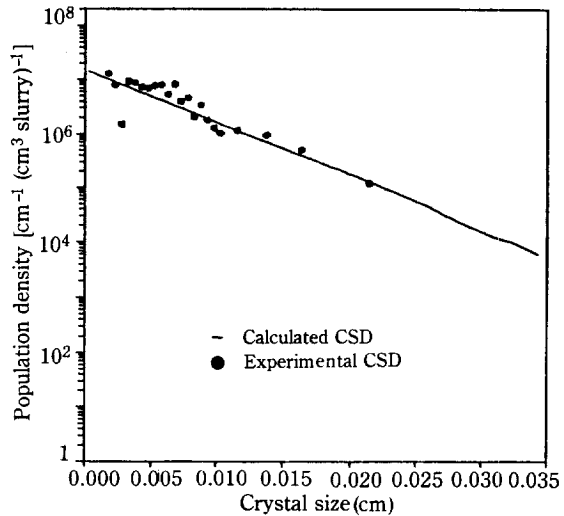


Fig. 2. Comparison of calculated CSD with experimental CSD in CMSMPR crystallizer after startup at 140 min [$C=0.175$ g NaCl (cm^3 solution) $^{-1}$].

식을 다음과 같이 변형하고

$$B^0 / \Delta C = k_n \alpha + k_n (\Delta C)^{0.7} M_T^j \quad (39)$$

(39)식에서 $B^0 / \Delta C$ 를 $(\Delta C)^{0.7} M_T^j$ 에 대해 도식하고 절편과 기울기에서 α 와 k_n 를 구할 수 있다. j 에 따라 α 와 k_n 값은 변화한다. $j=1, 1.5, 2$ 에 대해 (39)식의 fitting에서 얻은 상관계수는 0.95 이상으로 어떤 값이 좋다는 판단은 힘들었으며 실험 n 값에 조금 더 접근하는 계수를 선택하였다. 이렇게 얻은 값을 대입하여 얻은 값을 정리하면 (36)식과 (38)식에서 $i=1.7$, $j=2$, $k_g=0.1582[\text{cm}(\text{cm}^3 \text{ solution})\text{min}^{-1}(\text{g solute})^{-1}]$, $k_n=6.4317 \times 10^{10}[(\text{cm}^3 \text{ slurry})^2 \text{min}^{-1}(\text{g}^3 \text{ solute})^{-1}]$, $\alpha=1.0114 \times 10^{-5}[(\text{g solute})^2(\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}(\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}]$ 이다.

각 결정크기의 Population 밀도[1]는 다음 식에서 구하였다.

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{1}{\Delta L} \frac{w_i}{\rho_c k_v (L_i)^3} \quad (40)$$

이 때 형상인자 k_v 의 값은 0.65 이고 L_i 은 ΔL 의 크기 범위에 있는 결정의 산술평균값이고 w_i 는 ΔL 범위에 속하는 결정화기 내의 단위 슬러리 부피당 결정의 무게이다.

Fig. 2-5에는 연속식 결정화기에서 유입되는 소금농도가 $0.175[\text{g}(\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}]$ 인 때에, 시동 후 140, 80, 60, 40 분일 때의 실험치와 계산치 CSD(Crystal

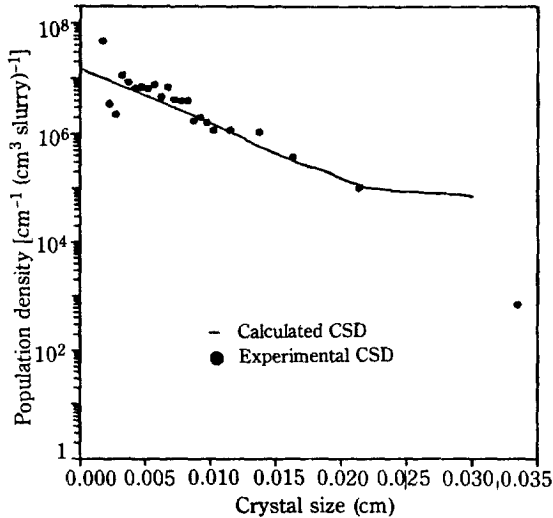


Fig. 3. Comparison of calculated CSD with experimental CSD in CMSMPR crystallizer after startup at 80 min [$C=0.175\text{g NaCl (cm}^3\text{ solution)}^{-1}$].

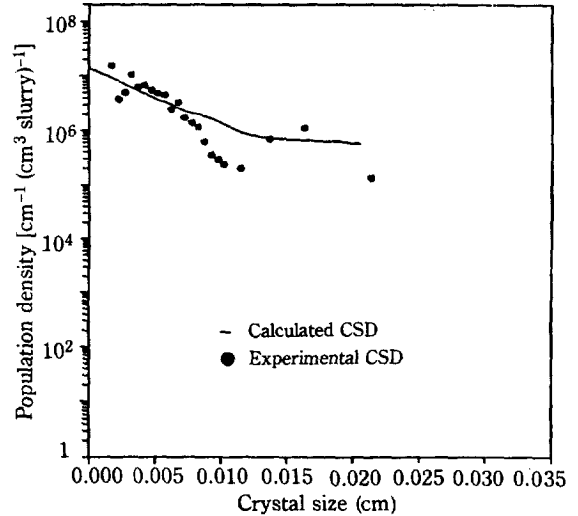


Fig. 5. Comparison of calculated CSD with experimental CSD in CMSMPR crystallizer after startup at 40 min [$C=0.175\text{g NaCl (cm}^3\text{ solution)}^{-1}$].

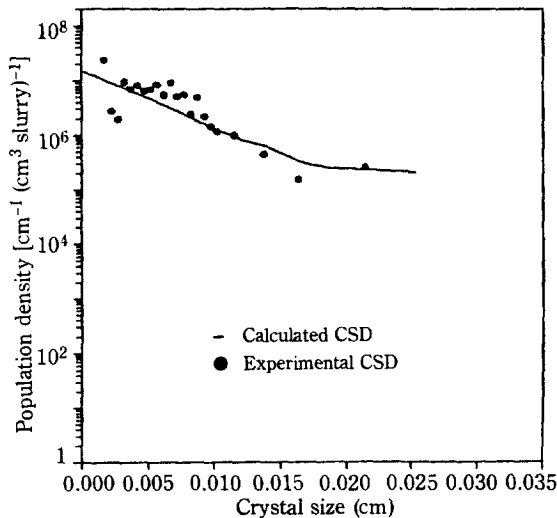


Fig. 4. Comparison of calculated CSD with experimental CSD in CMSMPR crystallizer after startup at 60 min [$C=0.175\text{g NaCl (cm}^3\text{ solution)}^{-1}$].

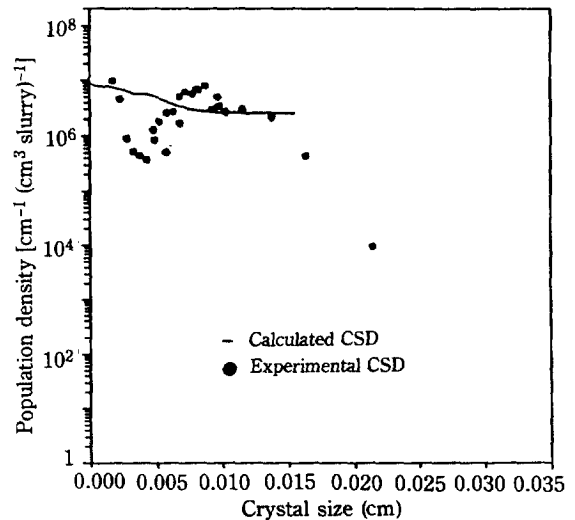


Fig. 6. Comparison of calculated CSD with experimental CSD in batch crystallizer after startup at 40 min ($U=20\text{ ml/min}^{-1}$).

size Distribution)을 비교하고 있으며, 140분 경과 후에는 거의 정상상태에 도달하여 실험치와 이론치가 잘 일치하고 있고, Fig. 3-5와 같이 전이상태에서는 결정의 크기가 작은 부분에서 일치하나, 결정의 크기가 큰 부분에서 이론적으로는 아직 결정이 성장하지 못하여 계산치가 실험치를 충분히 나타내지는 못하였다.

Fig. 6-8에는 회분식 결정화기에서 에탄올의 유입속도를 20 ml/min^{-1} 로 일정하게 유지하는 경우, 5 ml/min^{-1} 로 시작하여 매 10분마다 10 ml/min^{-1} 씩 증가시키는 경우, 35 ml/min^{-1} 로 시작하여 매 10분마다 10 ml/min^{-1} 씩 감소시키는 경우에 실험치와 계산치를 비교하였다. 세 경우 모두 시동 후 40분에 대한 것이며

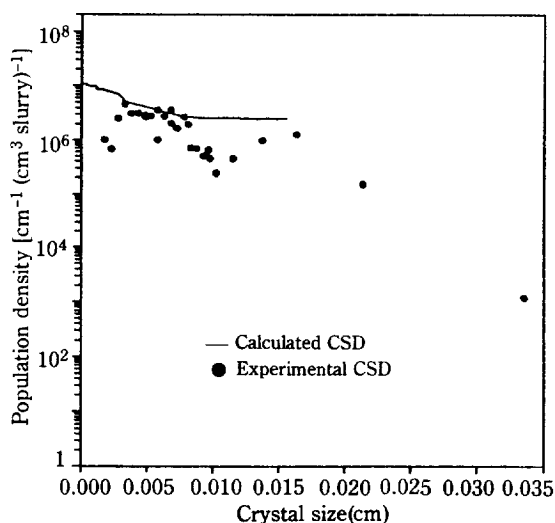


Fig. 7. Comparison of calculated CSD with experimental CSD in batch crystallizer after startup at 40 min (U =step increase).

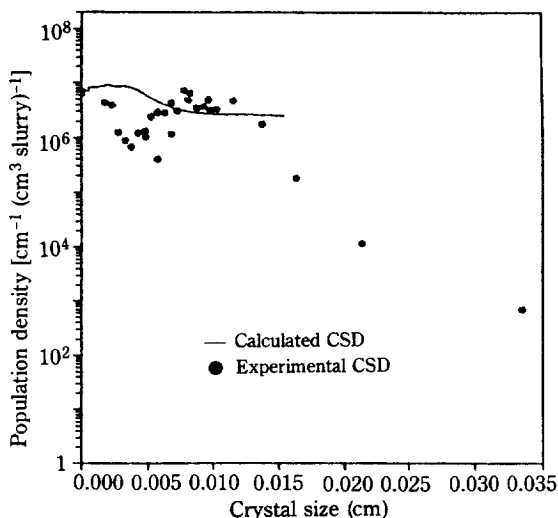


Fig. 8. Comparison of calculated CSD with experimental CSD in batch crystallizer after startup of 40 min (U =step decrease).

연속식 전이상태와 같이 결정의 크기가 작은 부분에서 계산치와 실험치가 일치하고 있음을 알 수 있었고 이 때 유입된 에탄올의 총량은 800 ml 이다. 같은 속도식을 사용하여 좋은 결과를 얻을 수 있음을 보여주고 있다.

정량적 비교를 하기 위하여 Table 1에 갯수 평균입자크기와 중량 평균입자크기를 비교하였다. 평균 30% 이내에서 일치하고 있으며 크기가 증가하거나 감소하는

Table 1. Comparison of calculated number and weight-weighted average crystal size and experimental values in CMSMPR and batch crystallizer

Crystal Size		Number Mean (μm)		Weight Mean (μm)	
		Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
Batch 40 min	I	82	59	121	122
	II	83	57	125	123
	III	86	57	119	120
40 min	IV	57	47	161	151
	V	68	51	151	135
	VI	91	53	141	118
CMS-MPR 80 min	IV	50	44	138	177
	V	68	45	154	176
	VI	64	46	161	169
140 min	IV	60	45	144	179
	V	62	46	156	183
	VI	73	46	169	183

I: 20 ml min⁻¹ of ethanol input velocity

II: 1st 10 min 5 ml min⁻¹, 2nd 10 min 15 ml min⁻¹, 3rd 10 min 25 ml min⁻¹ and last 10 min 35 ml min⁻¹ of ethanol input velocity

III: 1st 10 min 35 ml min⁻¹, 2nd 10 min 25 ml min⁻¹, 3rd 10 min 15 ml min⁻¹ and last 10 min 5 ml min⁻¹ of ethanol input velocity

IV: $C_i = 0.175$ [g NaCl (cm³ solution)⁻¹]

V: $C_i = 0.16$ [g NaCl (cm³ solution)⁻¹]

VI: $C_i = 0.15$ [g NaCl (cm³ solution)⁻¹]

경향은 회분식의 갯수 평균값을 제외하고는 실험치와 계산치가 같다. 이 결과는 연구결과가 입자크기의 제어에 사용될 수 있다는 가능성을 제시한다.

Tavare와 Garside[15]는 회분식에서 구한 속도식이 연속식의 정상상태에서 구한 것과 유사하다는 것을 이미 보고한 바 있다. 본 연구에서는 정상상태에서 구한 식이 회분식에 적합한 것인지 검토한 것이 되며 이 방법이 가능하다는 것을 보여준다. 또 하나 검토된 사항은 짧은 시간의 연속식과 회분식에서 계산치의 최대값보다 큰 입자가 발견된다는 것이다. 이 결과는 아마도 성장속도의 분산[16]으로 설명될 수 있을 것이나, 이를 정량적으로 취급하기 위해서는 입도분포 함수의 크기에 대한 2차 편도함수 항과 이의 비례상수인 분산 계수를 도입해야 한다. 이 문제는 본 연구에서 취급하지 않았다.

5. 결 론

1. 두 용액의 혼합에 의해 과포화도를 유도하는 결정

화 공정에서 결정의 성장속도에 의한 부피변화를 고려할 수 있는 Population 수치식의 해법을 특성곡선법에 의해 제시하였다. 부피변화는 과포화도가 작은 경우에 고려되어야 하는 사항이다.

2. 연속식 정상상태 입도분포 실험치에서 전이상태의 연속식 및 회분식 결정화 공정에 적용될 수 있는 속도식을 구하는 방법을 검토하고 소금 수용액과 에탄올의 혼합과정에서 결정을 생산하는 공정에 대해 적용하여 좋은 결과를 얻었다.

감 사

본 연구를 위해 교수특별연구비를 지원하여 주신 고려대학교에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

B	: particle birth function [$\text{min}^{-1} (\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
B^0	: nucleation rate [$\text{min}^{-1} (\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
C	: solute concentration [g solute ($\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
C'	: solute concentration [g solute ($\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
C_E	: ethanol concentration [g ethanol ($\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
C_{Ei}	: ethanol concentration in feed stream [g ethanol ($\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
C_i	: solute concentration in feed stream [g solute ($\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
C_{sat}	: saturated concentration of solute [g solute ($\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
C_w	: water concentration [g H_2O ($\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
C_{wi}	: water concentration in feed stream [g H_2O ($\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
ΔC	: supersaturation [g solute ($\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
D	: particle death function [$\text{min}^{-1} (\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
G	: crystal growth rate [cm min^{-1}]
k_g	: growth rate constant [$\text{cm}(\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1} \text{min}^{-1}$ (g solute) $^{-1}$]
k_n	: nucleation rate constant [$(\text{cm}^3 \text{ slurry})^2 \text{min}^{-1}$ (g solute) $^{-3}$]
k_v	: volumetric shape factor
L	: crystal size [cm]
L_j	: arithmetic mean crystal size [cm]
ΔL	: size increment [cm]
M_T	: suspension density [g solute ($\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
ΔN	: number of particles in the size range ΔL [$(\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
n	: population density of crystal [$\text{cm}^{-1} (\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
$n(t, 0)$: nuclei population density [$\text{cm}^{-1} (\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
n_k	: kth population density [$\text{cm}^{-1} (\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]

Q_{in}	: input flow rate of solution [$(\text{cm}^3 \text{ solution}) \text{min}^{-1}$]
Q_k	: kth volumetric flow rate [$(\text{cm}^3 \text{ slurry}) \text{min}^{-1}$]
Q_{out}	: output flow rate of slurry [$(\text{cm}^3 \text{ slurry}) \text{min}^{-1}$]
t	: time [min]
t_o	: initial time [min]
Δt	: time increment [min]
U	: ethanol input velocity [$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$]
V	: volume of slurry [cm^3]
V_o	: initial volume of solution [cm^3]
ΔV_{in}	: volume increment by input flow [cm^3]
ΔV	: volume increment in the crystallizer [cm^3]
W	: defined by $C_E/(C_E + C_w)$
w_i	: crystal weight of each size [g solute ($\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]

Greek Letters

α	: primary nucleation coefficient [$(\text{g solute})^2 (\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1} (\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
γ	: defined by eq. (18)
ρ	: slurry density [g solute ($\text{cm}^3 \text{ slurry})^{-1}$]
ρ_c	: crystal density [g cm^{-3}]
ρ_{in}	: density of inlet stream [g solute ($\text{cm}^3 \text{ solution})^{-1}$]
ρ_o	: solvent density [g cm^{-3}]
$\Delta \rho$: density increment [g solute cm^{-3}]
τ	: mean residence time [min]
Ψ	: defined by eq. (4)

REFERENCES

1. Mullin, J.W.: "Crystallization", Butterworth & Co. Ltd., London (1972).
2. Jancic, C.J. and Grootsooten, P.A.M.: "Industrial Crystallization", Delft University Press, Delft (1986).
3. Randolph, A.D. and Larson, M.A.: "Theory of Particulated Process", Academic Press, New York (1977).
4. Kim, H.D., Park, H.S., Shin, Y.J. and Lee, C.S.: *HWAHAK KONGHAK*, **23**, 145 (1985).
5. Shin, Y.J., Yun, C.H. and Lee, C.S.: *Int. Chem. Eng.*, **26**, 348 (1986).
6. Yang, K.Y., Kim, H.D. and Lee, C.S.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 245 (1988).
7. Nyvlt, J.: "Industrial Crystallization from Solution", Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London (1971).
8. Nyvlt, J.: "Industrial Crystallization: The State of Art", 2nd, revised ed., Verlag Chemie, Weinheim

- (1982).
9. Nyvlt, J., Sohnel, O., Matuchova, M. and Broul, M.: "The Kinetics of Industrial Crystallization", ACADEMIA, Prague (1985).
 10. Pamplin, B.R.: "Crystal Growth", 2nd Ed., Pergamon Press, London (1980).
 11. Ronald, R.W.: "Handbook Separation Process Technology", John Wiley & Sons, New York (1987).
 12. Tavaré, N.S. and Garside, J.: *Chem. Eng. Res. Des.*, **64**, 109 (1986).
 13. Koros, W.J., Dalrymple, D.A., Kuhlman, R.P. and Brochmeir, N.F.: *AIChE Symp. Ser.*, **68**, 67 (1972).
 14. Lie, Y.A. and Botsaris, G.D.: *AIChE J.*, **19**, 510 (1973).
 15. Grootsholten, P.A.M., De Leer, B.G.M., De Jong, E.J. and Asselberg, C.J.: *AIChE J.*, **28**, 728 (1982).
 16. Tavaré, N.S.: *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 436 (1985).