

Couette-Taylor 반응기에서 기-액 반응성 탄산칼슘 결정화의 수학적 해석을 위한 모델 연구

이상구* · 김민찬** · 김우식[†] · 최창균***

*(주)한화

**제주대학교 화학공학과

***서울대학교 화학공학과

경희대학교 화학공학과

(1997년 5월 15일 접수, 1997년 12월 5일 채택)

Models for Mathematical Analysis of Gas-Liquid Reaction Crystallization of Calcium Carbonate in Couette-Taylor Reactor

Sang Gu Lee*, Min Chan Kim**, Woo-Sik Kim[†] and Chang Kyun Choi***

*Hanwha Corp., 50 Kojan-Dong, Namdong-Ku, Incheon 405-310 Korea

**Department of Chemical Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

***Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Department of Chemical Engineering, IMST, Kyunghee University, Yongin-Kun, Kyunggi-Do 449-701, Korea

(Received 15 May 1997; accepted 5 December 1997)

요 약

쿠에트-테일러 결정화기에서 기상의 이산화탄소와 액상의 수산화칼슘의 반응에 의해 생성되는 탄산칼슘의 결정화 공정을 수학적으로 모델링하고 그 해법에 대한 연구를 진행하였다. 쿠에트-테일러 결정화기를 PFR 및 다단식 MSMPR로 가정하여 각각에 대한 개체수 수지식 및 물질 수지식을 유도하였다. 쿠에트-테일러 결정화기를 PFR로 해석하는 경우에 1차 편미분 방정식으로 나타나는 개체수 수지식을 유한 차분법을 사용하여 이산화한 다음 양함수적으로 주어지는 개체수 분포를 구하였다. 해석과정에서 나타나는 상미분 방정식은 IMSL의 DGEAR 부프로그램을 사용하여 해석하였다. 해석 결과 연속된 MSMPR로 모델링한 경우가 PFR로 모델링한 경우보다 입자 크기 분포가 넓고 입자 크기도 크게 나왔다.

Abstract—The mathematical modeling of crystallization of calcium carbonate which is formed by the reaction of gaseous carbon dioxide and liquid calcium hydroxide in Couette-Taylor crystallizer is conducted. Couette-Taylor crystallizer is modeled by PFR and series-MSMPR crystallizer. For each case, population balance and mass balance is derived. The population balance of PFR gives 1st order partial differential equation. This equation is discretized by finite difference method and is solved explicitly. The ordinary differential equations which are derived in modeling is solved by DGEAR subroutine of IMSL library. The particle size distribution of series-MSMPR model is more wide than that of PFR model and mean particle size is larger than that of PFR model.

Key words: Couette-Taylor Crystallizer, CaCO_3 Crystallization, PFR Model, Series MSMPR Model

1. 서 론

결정화 공정에서 반응 결정화 방법인 침전(precipitation) 공정은 화학공업에서 오랫동안 널리 사용된 방법이지만, 그 수학적 해석은 개체군 수지법(population balance method)을 도입하기까지는 별 진전이 없었다. 그러나 개체군 수지식은 1차 편미분 방정식으로 주어지고, 또한 상미분 방정식 또는 대수 방정식으로 주어지는 물질 수지식 및 에너지 수지식과 결합되어 있으므로 해석하기가 쉽지 않다.

개체군 수지법을 풀기 위하여 Hulbert와 Katz[1]는 모멘트의 해석적 방법을 제안하였는데, 이 방법에서는 개체군 수지식이 먼저 일련의 상미분 방정식 군의 형태로 전환되고 그 모멘트 방정식들이 수치해석적으로 풀릴 수 있다. 이때에 개체군 밀도 함수는 Laguerre 다항식들을 사용하여 모멘트로부터 해석적으로 재구성된다. 그렇지만 Wey와 Estrin[2]에 의하면 그 결과가 높은 차수 모멘트의 영향으로 강한 진동을 보여 준다고 하였다. 그 후 Chang과 Wang[3]에 의해 'shifted Legendre' 다항식들을 사용하는 개선된 전환 기술이 발전되었다. 그러나 그 결과도 열음의 회분식 결정화 공정인 그들의 모델에서만 보여줄 뿐 여전히 큰 결정의 크기에서는 개체군 밀도 분포에 약한 진

[†]E-mail: wskim@nms.kyunghee.ac.kr

동이 나타난다.

해석적 접근의 한계에 기인하여 Randolph와 Larson[4]은 모멘트의 직접적 전환 방법을 고안하였다. 이 연구에서는 N개의 모멘트 방정식들의 해를 구하기 위하여 1차 수치해석적 근사 방법을 사용함으로써 N개의 연립 대수 방정식으로 직접 전환되어졌다. 그들은 개체군 밀도 분포를 구하기 위하여 단지 4개 또는 5개의 모멘트 방정식들을 사용하는 방법을 제안하였다. 이 방법은 단순한 수치해석적 계산으로 간편하지만 결과의 정밀성이 떨어지는 단점이 있다.

분류방법(method of classes)은 Marchal 등[5]에 의해 제안되어 반회분식 침전 공정에 적용되어온 수치해석의 다른 종류이다. 그들은 개체군 수지식을 풀기 위하여 편미분 방정식을 길이 L이라는 불연속적인 입자크기로 이산화시킴으로써 상미분 방정식으로 전환하였다. 그리고 각각의 시간 단계에서 반복 계산 방법에 의하여 용질 수지식과 연결된 연립 상미분 방정식을 해석하였다. 많은 결정화 공정에서 가장 중요한 것 중의 한 가지는 결정의 크기분포이다. 이러한 결정크기 분포는 반응기 형태나 미시 혼합의 특성과 연관된 전하율과 밀접한 관련이 있다. 결정크기 분포를 제어하기 위해서 Tavare 등[6]은 다단 MSMPR 반응기를 사용하였고, 다단 반응기를 사용하면 균일한 입자크기 분포를 얻을 수 있다고 보고하였다. 그러나, 지금까지의 다단 반응기에 대한 연구는 2-3단까지만 해석되었고 이러한 해석도 단의 크기, 일정한 과포화도 등의 제한을 가지고 있다.

쿠에트-테일러 흐름이 갖는 반응기로서의 역할에 대해서 Kataoka 등[7]은 테일러 와류의 셀(cell) 두 개를 완전 혼합된 회분식 반응기로 고려하여, 그들의 실험범위인 테일러 수 640 미만, 레이놀즈 수 90 미만에서는 쿠에트-테일러 흐름이 이상적 PFR로 작용한다고 보고하였다. 또한, 테일러 수 640 이상에서는 관형 흐름이 유지되지 않고 셀 사이에 흐름 방향의 혼합이 생긴다고 하였다. 쿠에트-테일러 반응기에서의 결정화에 대한 해석은 지금까지의 다단 반응기에 대한 연구를 크게 확장할 수 있으며, 쿠에트-테일러 흐름을 결정화 반응기로 응용할 때의 특성을 검토할 수 있다. 쿠에트-테일러 장치와 관련된 연구는 1968년 이래 추진되어 왔으나 실용성 여부보다는 실험실적 연구에 치중되어 왔다. 쿠에트-테일러 흐름의 응용은 고-액 분리를 위한 공정에서 물질전달제로 과급되어 연구가 진행되면서 열 교환기[8,9]의 개발 가능성이 검토되었고, 화학 반응기[7], 물질전달 촉진 장치[10], 발효 장치[11], 전기 착색 장치[12], 전기 영동 장치[13], 그리고 여과 장치[14-16] 등이 실용화 단계에 이르고 있다. 쿠에트-테일러 장치 실용화의 대표적인 예는 미국 Shell사의 "Shell pelletizing separator"에 의한 폐수 처리[15]와 스위스 Sulzer사의 역학적 압력 여과기이다.

기-액 혼합계에서 많이 사용되는 MSMPR에서는 유동이 균일하지 않음으로 인하여 정량적인 제어가 불가능하다. 이에 반하여 Couette-Taylor 반응기에서는 Taylor 와류를 이용함으로써 유동이 매우 규칙적이고 균일한 혼합 강도를 얻을 수 있다. 따라서 상대적으로 균일한 결정 크기 분포를 얻을 수 있으며 생성된 결정의 크기나 형태의 제어도 용이할 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 쿠에트 반응기에서의 침전성 탄산칼슘의 결정화 공정을 기-액 물질전달 및 화학반응을 포함하는 개체수 수지법을 사용하여 연속된 MSMPR 반응기와 PFR로 해석하는 모델링을 실시하고 그 해를 구하여 Couette-Taylor 흐름을 결정화 공정에서의 응용에 대한 기초 자료를 얻고자 한다.

2. Taylor 와류의 특성 및 이용

중심이 같은 두 개의 원통 상이를 흐르는 유체의 유동을 내부 원통이 회전함에 따라 원심력에 의하여 내부 원통 가까이에 존재하고 있는 유체들이 고정된 외부 원통 방향으로 나가려는 경향이 있다.

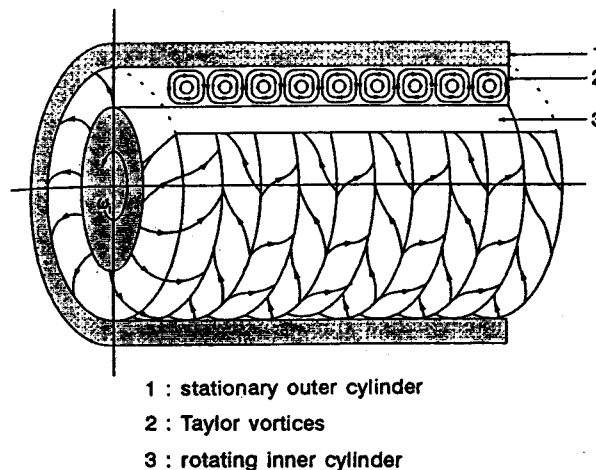


Fig. 1. Taylor vortices between two concentric cylinders(inner cylinder rotating, outer cylinder at rest).

따라서 유체층은 불안정하게 되어 축방향으로 규칙적이며 서로 반대 방향으로 회전하는 고리쌍 배열의 와류, 즉 테일러 와류가 형성된다. Fig. 1에 테일러 와류의 유동형태를 개략적으로 나타내었다.

주어진 조건에서 내부 원통의 회전수가 어떤 임계치 이상으로 증가될 때 유체의 유동이 불안정하게 되는데, 이러한 불안정한 상태에 도달하는 조건은 Coriolis력과 점성력의 비인 테일러 수 Ta라는 무차원군을 기준으로 나타낸다.

$$Ta = \frac{2u_1 d^2}{\nu} [R_2^2 - R_1^2]^{-1/2} = \frac{2R_1 \omega_1 d^2}{\nu} [R_2^2 - R_1^2]^{-1/2} \quad (1)$$

여기서 원주 속도(peripheral velocity) u_1 는 내부 원통의 회전 방향 속도, d 는 두 원통 사이의 간격, ν 는 동점도, R_1 은 내부 원통의 반경, R_2 는 외부 원통의 반경, 그리고 ω_1 은 내부 원통의 각속도를 나타낸다. 위 식은 레이놀즈 수 Re와 관련하여 아래와 같은 식으로 표현될 수도 있다.

$$Ta = \frac{u_1 d}{\nu} \left[\frac{d}{R_1} \right]^{1/2} = \left[\frac{d}{R_1} \right]^{1/2} Re \quad (2)$$

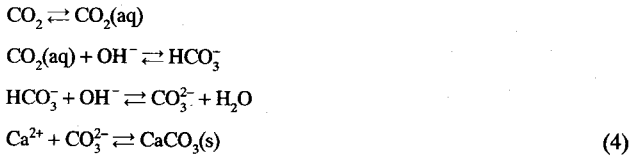
$$Re = \frac{u_1 d}{\nu} \quad (3)$$

쿠에트-테일러 흐름에서 내부 원통의 회전에 의하여 전달되는 회전우력과 평균 속도구배에 대해서는, 유동이 와류가 존재하지 않는 층류 영역에 국한되어 있는 경우에 회전 방향으로 균일한 흐름을 가진 연속계에 대하여 반경 방향의 속도와 축 방향의 속도가 없다는 가정을 도입하여 원주 방향에 대한 Navier-Stokes 식을 해석함으로써 다음과 같은 절차를 통하여 이론적인 계산이 가능하다[17]. 그러나 유체의 유동이 불안정하게 되어 테일러 와류가 생성되거나 난류형태가 되면 이론적인 해석이 매우 어렵게 된다. 이러한 경우 특정한 구간에서 타당성을 지닌 많은 경험식에 의존하게 된다[18-21]. 본 연구에서 고려되는 탄산칼슘 결정화의 경우 회전 우력 및 평균 속도 구배는 기-액 물질 전달 속도 등에 영향을 미치는 중요한 인자가 된다.

3. 모델링

3-1. 반응 속도식

본 연구에서는 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ 의 탄산화 반응은 Juvekar 등[22]에 의해 사용된 다음의 반응기구를 거쳐 진행된다고 가정하였다.



두번째 반응을 제외한 나머지 반응은 매우 빠른 가역 반응이므로 전체 반응의 속도식은 Astarita[25]에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$r_b = k_b C_{\text{CO}_2} C_{\text{OH}^-} \quad (5)$$

본 연구의 이론적인 연구에서도 선행된 연구자들[22-25]과 같이 전체 반응속도식은 식 (5)로 나타낼 수 있다고 가정하여 사용하였다.

3-2. 결정화 속도식

결정 성장을 모델링하기 위해 Karpinski[26]가 제안한 2단계 성장 모델을 사용하였다. 2단계 성장 모델에서 결정성장 공정은 확산 단계와 표면 반응 단계로 구성되어진다. 이 모델에 따르면, 용질은 물질 전달(확산 단계)에 의해 벌크상에서 입자표면으로 전달되어진다. 그후 화학 반응(표면 반응 단계)에 의해 용질들이 입자 표면에 배열되어진다. 이와 같은 각 단계는 아래와 같이 표현되어진다.

$$\frac{dm}{dt} = k_c A_c (C_c - C_i) \quad (6)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A_c (C_i - C_i^*) \quad (7)$$

여기서 m 은 입자 한 개의 질량이고, k_c 는 물질전달 계수이며, C_i 는 입자 표면에서 용질의 농도이다. 또한, k_r 은 표면 반응에서 속도 상수, r 은 표면반응 차수, A_c 는 단일 입자의 표면적이다. 위 식에서 모든 입자들이 일정한 형태를 가진다고 가정하면 단일 입자의 질량과 표면적은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$m = \tilde{\rho} k_p L^3 \quad (8)$$

$$A_c = k_A L^2 \quad (9)$$

여기서 k_p 는 부피 형태인자(방해석 형태일 경우는 1), k_A 는 면적 형태인자(방해석 형태일 경우는 6)이다. 따라서 식 (6)-(9)를 정리하면 아래와 같은 성장 속도식을 얻을 수 있다.

$$C_c - C_c^* = 3\tilde{\rho} \frac{k_p G}{k_A k_r} + \left(3\tilde{\rho} \frac{k_p G}{k_A k_r} \right)^{1/2} \quad (10)$$

여기서 G 는 dL/dt 로 입자의 선형 성장 속도를 나타낸다.

핵 생성속도는 멍급수 법칙이 그 단순성 때문에 많이 사용된다. 탄산칼슘의 경우 Jones 등[24]과 많은 연구자들[25, 27]은 Packter[28]가 제안한 아래와 같은 실험적 멍급수 법칙인 핵 생성속도식을 사용하였다.

$$B^0 = 1.0 \times 10^7 (C_c - C_c^*)^{4.2} \quad (11)$$

여기서 C_c^* 는 탄산 칼슘의 용해도이다.

3-3. 개체수 수지식 및 물질 수지식

쿠에트-테일러 반응기에서 기-액 반응을 통한 침전성 탄산칼슘의 결정화 반응장치의 개략적인 형태는 Fig. 2에 요약되어 있는데, 이산

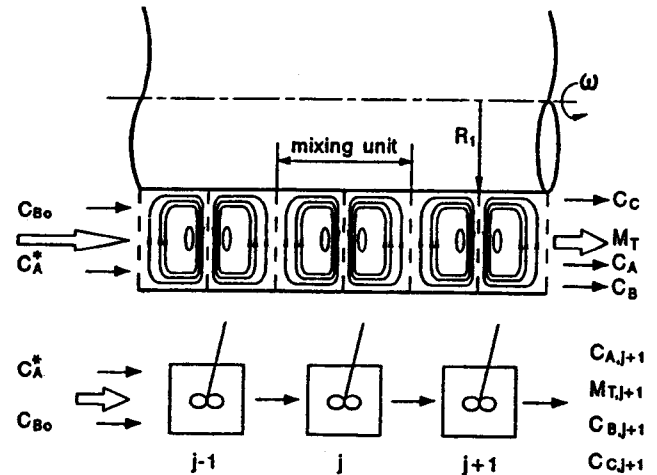


Fig. 2. Conceptual description of Couette-Taylor crystallizer.

화탄소(A)가 기-액 경계면에서의 농도 C_A^* 와 완전히 용해된 수산화칼슘(B)용액이 C_{Bo} 의 농도로 반응기 안으로 주입된다. 이 반응계는 잘 혼합되어 있으며, 여기서 기-액 반응을 통하여 생성된 탄산칼슘(C)이 액상에 현탁된 것과 함께 C_c 의 농도로 배출된다. 그리고 그 현탁된 농도는 M_T 라는 마그마 농도로 나타낼 수 있다. C_A 와 C_B 는 반응되지 않고 액상에 남아서 배출되는 농도이다. 본 연구에서는 그림에서 보는 바와 같이 쿠에트-테일러 반응기를 플러그 흐름 반응기(PFR)와 연속된 MSMR 반응기로 모델링하고자 한다.

3-3-1. PFR로 해석

쿠에트-테일러 흐름을 PFR로 해석할 경우, 입자의 분열이나 합체가 없고 결정 성장 속도가 크기에 무관하다는 McCabe의 크기 독립적 성장 법칙이 적용되면 개체수 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$U \frac{\partial n}{\partial V} + G \frac{\partial n}{\partial L} = 0 \quad (12)$$

여기서 U 는 부피 유속, V 는 반응기의 부피를 나타낸다. $\tau = V/U$ 의 관계를 이용하면 위 식은 아래와 같이 된다.

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

위 식의 초기조건 및 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}n(0, L) &= 0 \\ n(\tau, 0) &= B^0/G\end{aligned}\quad (14)$$

위 식에서 결정 성장속도 G 는 수용성 탄산칼슘의 농도에 의존하는 함수이므로, 위의 개체수 수지식을 풀기 위해서는 물질 수지식이 필요하다. 정상상태에서의 반응물과 생성물의 물질 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC_A}{d\tau} = k_L a (C_A^* - C_A) - k C_A C_B \quad (15)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = -2k C_A C_B \quad (16)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k C_A C_B - \frac{1}{2} G m_2 \tilde{\rho} k_A \quad (17)$$

여기서 초기에 과량의 기상의 이산화탄소가 도입되므로 기-액 계면

의 이산화탄소의 농도 C_A^* 는 거의 일정하다고 가정한다. 식 (17)의 우변의 두번째 항은 결정의 성장에 의하여 용질이 소모되는 속도가 다[4]. 위의 물질 수지식들의 초기조건은 다음과 같다.

$$C_A(0) = C_C(0) = 0 \quad (18)$$

$$C_B(0) = C_{B0} \quad (19)$$

위의 물질 수지식들을 풀기 위해서는 식 (13)을 모멘트 전이(moment transform)한 다음과 같은 식들이 필요하다.

$$\frac{dm_0}{d\tau} = B^0 \quad (20)$$

$$\frac{dm_k}{d\tau} = kGm_{k-1} \quad k=1, 2 \quad (21)$$

여기서 $m_k \equiv \int_0^\infty L^k n(L) dL$ 이다. 모멘트 전이식의 초기 조건들은 다음과 같다.

$$m_0(0) = m_1(0) = m_2(0) = 0 \quad (22)$$

3-3-2. 다단식 MSMPR 반응기로 해석

이 모델은 테일러 와류에 의한 와류 셀(vortex cell) 두 개를 하나의 MSMPR로 보는 모델이다. 다단식 MSMPR의 경우 정상상태에서 개체수 수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn_1}{dL} = -\frac{n_1}{G_1 \tau_1} \quad (23)$$

$$\frac{dn_2}{dL} = \frac{n_1}{G_2 \tau_2} - \frac{n_2}{G_2 \tau_2} \quad (24)$$

$$\frac{dn_j}{dL} = \frac{n_{j-1}}{G_j \tau_j} - \frac{n_j}{G_j \tau_j} \quad j=3, 4, \dots, i \quad (25)$$

여기서 하첨자들은 각 단위 반응기에서의 물리량을 나타내고 i 는 총 와류 셀의 수, 즉 반응기의 단수를 나타낸다. 위 식들의 초기 조건은 다음과 같다.

$$n_j(0) = \frac{B_j^0}{G_j} \quad j=1, 2, \dots, i \quad (26)$$

위 식에서 결정 성장속도 G 와 핵 생성 속도 B^0 는 수용액 탄산칼슘의 농도에 의존하는 함수이므로, 위의 개체수 수지식을 풀기 위해서는 물질 수지식이 필요하다. 정상상태에서의 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_L a (C_A^* - C_{A,j}) + \left\{ \frac{C_{A,j-1}}{\tau_{j-1}} - \frac{C_{A,j}}{\tau_j} \right\} - kC_{A,j} C_{B,j} = 0 \quad (27)$$

$$\left\{ \frac{C_{B,j-1}}{\tau_{j-1}} - \frac{C_{B,j}}{\tau_j} \right\} - 2kC_{A,j} C_{B,j} = 0 \quad (27)$$

$$\left\{ \frac{C_{C,j-1}}{\tau_{j-1}} - \frac{C_C}{\tau_j} \right\} - kC_{A,j} C_{B,j} - \frac{1}{2} G_j m_{2,j} \tilde{\rho} k_A = 0 \quad j=1, 2, 3, \dots, i \quad (29)$$

$$C_{A,0} = C_{C,0} = 0 \quad (30)$$

물질 수지식을 풀기 위해서는 다음과 같은 모멘트 식이 필요하다.

$$m_{0,j} = m_{0,j-1} + B_j^0 \tau_j \quad (31)$$

$$m_{k,j} = m_{k,j-1} + kG_j m_{k-1} \tau \quad k=1, 2 \quad j=1, 2, \dots, i \quad (32)$$

모멘트 식의 초기 조건은 다음과 같다.

$$m_{0,j} = B_j^0 / G_j \quad j=1, 2, \dots, i \quad (33)$$

4. 해법 및 결과

4-1. PFR로 해석한 경우

앞에서 주어진 MSMPR에서의 개체군 수지식, 물질 수지식, 모멘트 전이식은 서로 연관되어 있으므로 이 식들을 동시에 풀어야 한다. 여기서는 이 식들의 수치 해법을 간략히 설명하고자 한다. 1차 선형 편미분 방정식으로 주어진 개체군 수지식을 풀려면 수용액 상태의 탄산칼슘의 농도를 알아야 하고, 수용액 상태의 탄산칼슘의 농도를 알려면 모멘트 식을 풀어야 한다. 따라서 우선 1차 상미분 방정식으로 주어지는 물질 수지식과 모멘트 식을 잘 알려진 DGEAR 부프로그램을 이용하여 동시에 푼다. 이렇게 하여 수용액 상태의 탄산칼슘의 농도가 알려지면 개체군 수지식은 유한 차분법을 사용하여 푼다.

여기서는 1차 편미분 방정식으로 주어진 개체군 수지식을 해석하는 과정에 대해서만 보고자 한다. 본 연구에서는 Kim[29]의 연구 결과를 참고로 하여 계산상의 안정성을 위하여 길이에 대한 미분 $\partial n / \partial L$ 에 대해서는 후진차분방법을 사용하였고, 시간에 대한 미분 $\partial n / \partial \tau$ 에 대해서는 1차 전진차분방법을 사용하였다. 이와 같은 전진차분, 후진차분으로 나눈 이산화(discretization) 방법을 사용하면 아래와 같은 이산화된 개체군 수지식을 얻을 수 있다.

$$\frac{n_{i+1,j} - n_{i,j}}{\Delta \tau_i} + G_{i+1} \frac{n_{i+1,j} - n_{i+1,j-1}}{\Delta L} = 0 \quad (34)$$

여기서 $\Delta \tau_i$ 는 i 번째 시간 간격이고 ΔL 은 결정 크기의 증분이다. 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$n_{0,j} = 0; \quad j=0, 1, 2, \dots, N \quad (35)$$

$$n_{i+1,0} = B_{i+1}^0 / G_{i+1}; \quad i=1, 2, \dots \quad (36)$$

위의 이산화된 식에서 우리가 구하고자 하는 물리량인 $n_{i+1,j}$ 에 대해서 정리하면 다음과 같다.

$$n_{i+1,j} = \left\{ n_{i,j} + \frac{\Delta \tau_i}{\Delta L} G_{i+1} n_{i+1,j-1} \right\} / \left\{ 1 + \frac{\Delta \tau_i}{\Delta L} G_{i+1} \right\} \quad (37)$$

위의 식에서 G_{i+1} 는 물질 수지식 및 모멘트 식을 풀어서 얻을 수 있고, 나머지 물리량들은 초기조건 및 경계조건을 고려하면 주어지게 된다. 따라서 위와 같은 과정을 거치면 개체군 수지식은 연립 방정식을 푸는 과정없이 explicit하게 구할 수 있다.

Table 1과 2의 조건을 사용하여 계산한 결과가 Fig. 3과 4에 나타나 있다. Fig. 4에는 체류시간 τ 를 100초 간격으로 변화시켜 가면서 결정의 크기분포를 나타내었다. 그림에서 보듯이 체류시간이 400초 이상되면 결정의 크기 분포는 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 이는 Fig. 3에서도 어느 정도 예측할 수 있다. Fig. 3에서 보듯이 탄산칼슘의 농도가 400초 이상에서는 거의 0의 값을 가지므로 결정의 성장이 일어나지 않는다. 위의 결과로부터 PFR형태의 결정화기에서 결정화를 진행할 경우에는, 반응기 크기를 무작정 크게 하더라도 결정의 크기를 크게 얻을 수 없다는 사실을 알 수 있다.

4-2. 다단식 MSMPR로 해석한 경우

쿠에트-테일러 흐름을 다단식 MSMPR로 보는 경우에는 PFR에서 시간에 대한 미분항들이 차분항으로 변화하게 되어 편미분 방정식

Table 1. Physical data for CaCO_3 crystallization in Couette-Taylor reactor

Parameter	Source
Reaction rate, $r_b=12.4C_A C_B$	Astarita[23]
Nucleation rate, $B^0=1.0 \times 10^7 (C - C^*)^{4.2}$	Packter[28]
Liquid-solid mass transfer coefficient, $k_c=7.0 \times 10^{-10}$	Reddy & Nancolas[30]
Surface reaction rate constant, $k_r=4.6 \times 10^{11}$	Nielsen & Toft[31]
Surface reaction rate order, $r=2$	Nielsen & Toft[31]
Solubility, $C_c^*(\text{mol/m}^3)=0.0589$	Pulmmer & Busenberg[32]
Molar density, $\tilde{\rho}(\text{mol/m}^3)=27085$	
Volume shape factor for calcite, $k_v=1$	
Surface shape factor for calcite, $k_s=6$	

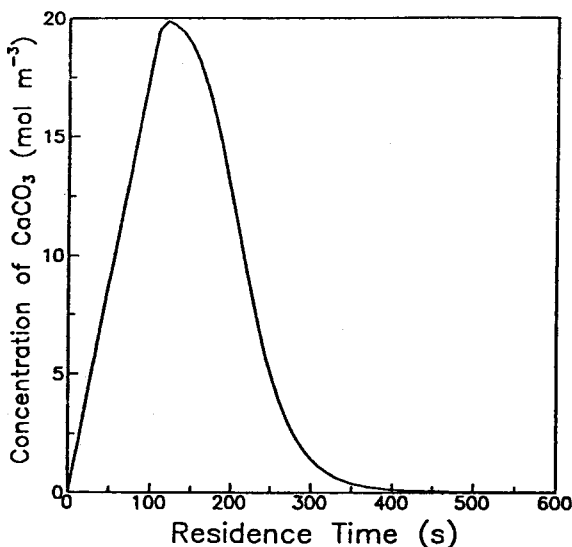
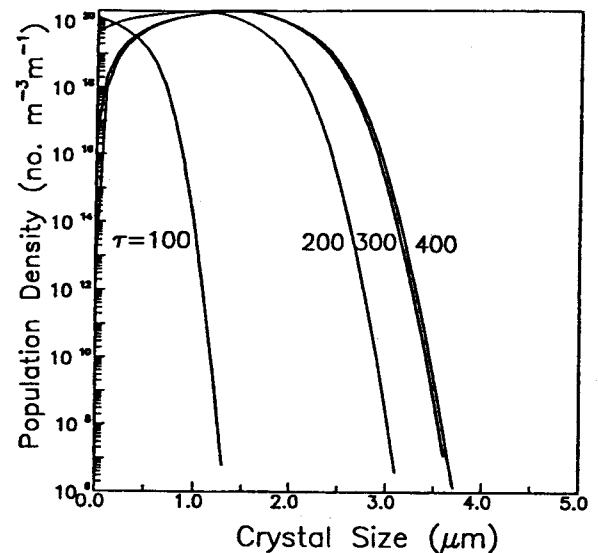
Table 2. Conditions for numerical modelling of reactors

$\tau(\text{s})$	600
$C_A^*(\text{mol/m}^3)$	32.9
$C_{B0}(\text{mol/m}^3)$	40
$k_L a(1/\text{s})$	0.00540

은 연립 상미분 방정식으로, 상미분 방정식은 연립 대수 방정식으로 바뀌게 된다. 이 모델에서는 와류 셀의 크기가 동일하므로 각 반응기에서의 평균 체류시간은 같게 된다. 따라서, 만약 쿠틀-테일러 반응을 i 단의 다단식 MSMPR 반응기로 가정한다면 각 단에서의 체류시간 τ_i 는 $\tau_i = \tau / i$ (τ 는 반응기의 전체 체류시간)의 관계가 성립된다. 연속된 MSMPR의 경우를 해석하려면 우선 반응기의 갯수 i 를 결정하고, 물질 수지식 및 모멘트 식을 Newton-Raphson 법으로 풀어 각 반응기 단에서 수용액 상태의 탄산칼슘의 농도를 구한다. 계산 과정에서 각 반응기의 크기는 동일하므로 식 (28)을 정리하여 식 (27)에 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$k_L a (C_A^* - C_{A,i,j}) + \left\{ \frac{C_{A,i,j-1}}{\tau_j} - \frac{C_{A,i,j}}{\tau_j} \right\} - \frac{k C_{A,i,j} C_{B,i,j-1}}{1 + 2k \tau_j C_{A,i,j}} = 0 \quad (38)$$

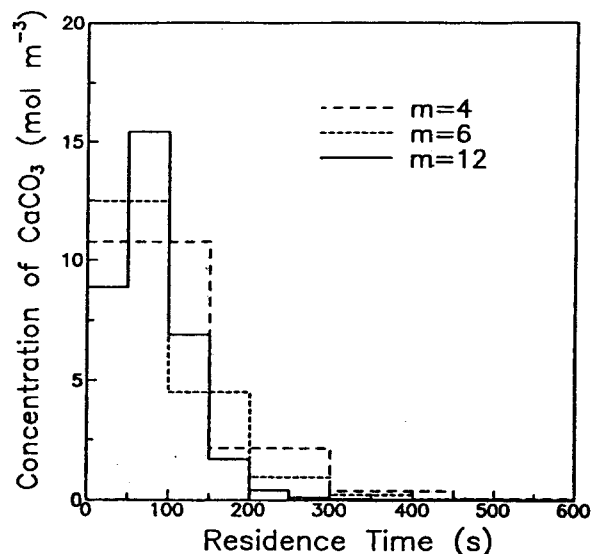
각 단에서 농도가 주어지면 결정 성장 속도와 핵생성 속도가 주어진

**Fig. 3. Predictions of dynamics of CaCO_3 concentration in Couette-Taylor crystallizer(PFR model).****Fig. 4. Predictions of population density distribution in Couette-Taylor crystallizer(PFR model).**

다. 각 단에서의 결정성장 속도와 핵 생성 속도를 바탕으로 하여 연립 상미분 방정식 형태로 주어지는 개체수 수지식을 풀면 된다. 개체수 수지식은 연립 선형 1차 미분 방정식이므로 IMSL의 DGEAR 부 프로그램을 사용하면 쉽게 풀 수 있다. Table 1과 2의 조건을 사용한 계산 결과는 Fig. 5와 6에 나타나 있다. Table 1에서는 액-고 간의 물질전달값을 실험결과로부터 계산된 값을 사용하였다. Fig. 5에는 반응기 단수에 따른 액상 탄산칼슘의 농도가 나타나 있다. Fig. 6에는 반응기 단수를 12(반응기 하나 당의 평균 체류 시간 $\tau=50$)로 볼 경우에 결정의 크기 분포를 반응기 단수에 따라 나타내었다. 그림에서 보듯이 3단 이후에는 결정들의 성장이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.

4.3. 두 모델의 비교

Fig. 7에는 $\tau=600\text{s}$ 인 쿠틀-테일러 결정화기를 다단식 MSMPR 모델과 PFR 모델로 나타내었을 때의 결정의 크기 분포가 나타나 있다. 그림에서 보듯이 다단식 MSMPR 모델은 결정의 입자 크기는 큰 반

**Fig. 5. Predictions of dynamics of CaCO_3 concentration in Couette-Taylor crystallizer(series-MSMPR model, m: stage number).**

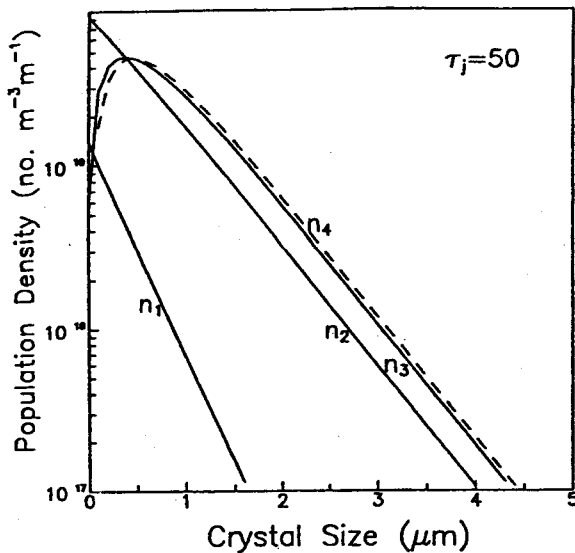


Fig. 6. Predictions of population density distribution in Couette-Taylor crystallizer (series MSMPR model).

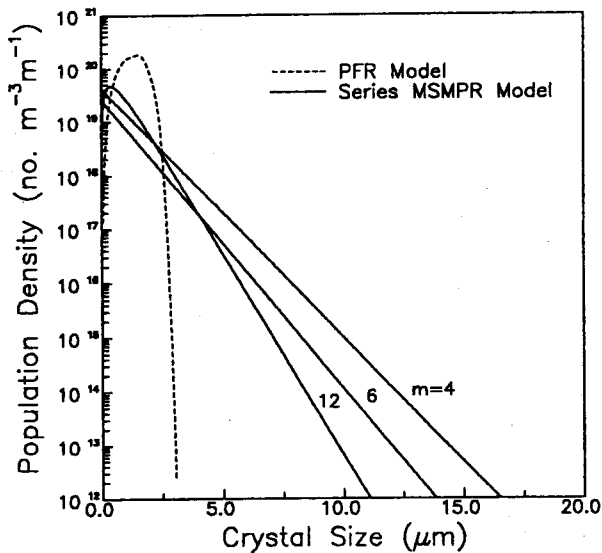


Fig. 7. Comparison of population density distributions in Couette-Taylor crystallizer by PFR and series-MSMPR models ($\tau=600$ s).

면 분포가 넓고, PFR 모델은 결정의 입자 크기는 작으나 분포가 좁아 거의 일정한 크기의 입자를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또 다단식 MSMPR 모델에서 총 체류시간은 일정하게 고정하고 단수를 변화시키면 $m=12$ ($\tau=50$ s)인 경우가 $m=6$ ($\tau=100$ s), $m=4$ ($\tau=150$ s)인 경우 보다 결정의 분포가 좁은 영역에 한정됨을 볼 수 있다. 따라서 단수를 아주 크게 하면 PFR 모델로 접근함을 유추할 수 있다. 위의 두 모델에 공통적으로 적용되는 사항은 반응기의 크기를 어느 정도 이상 크게 하면 결정의 크기 및 크기 분포에는 별 영향을 주지 못한다는 사실이다.

5. 결 론

본 연구에서는 탄산칼슘 결정화기에 대한 수학적 모델링과 그 해법에 대한 연구가 진행되었다. 본 연구에서는 정상상태의 PFR 반응기 및 다단식 MSMPR 반응기에서 물질 수지식, 모멘트 식, 개체수 수지식을 사용하여 모델링하였다. PFR에서 편미분 방정식 형태로

나타나는 개체수 수지식을 유한 차분법을 사용하여 이산화한 다음 풀었다. 쿠테-테일러 흐름을 PFR 및 다단식 MSMPR 반응기로 모델링하여 본 결과 PFR의 경우는 균일한 입자 크기 분포를 보였고, 다단식 MSMPR의 경우에는 PFR 보다 입자 크기 분포는 넓으며 입자 크기도 크게 나왔다. 또한, 쿠테-테일러 반응기에서는 반응기의 크기를 어느 정도 이상 크게 하여도 입자의 크기 및 분포에 큰 영향을 주지 않는다는 사실을 예측할 수 있었다.

감 사

본 연구를 지원하여준 유공에 감사드립니다.

사용기호

- B^0 : birth rate [$\#/m^3 \cdot s$]
- C : solute concentration [mol/m^3]
- C^0 : reactant concentration in feed streams [mol/m^3]
- C_A : concentration of reactant CO_2 [mol/m^3]
- C_{A0} : saturation concentration of CO_2 [mol/m^3]
- C_B : concentration of reactant OH^- [mol/m^3]
- C_C : concentration of $CaCO_3$ in the bulk [mol/m^3]
- C_s : saturated solute concentration [mol/m^3]
- G : growth rate [$kg/m^2 \cdot s$]
- k : second order chemical reaction rate constant [$m^3/mol \cdot s$]
- k_A : area shape factor
- k_b : nucleation rate coefficient [$(kmol/m^3)^{-b}/ms$]
- k_c : convective mass transfer coefficient [$kg \cdot m/kg \cdot mol \cdot s$]
- k_g : kinetic rate constant for growth [$m^3 \cdot m/mol \cdot s$]
- k_r : surface reaction constant [$kg \cdot m^3 \cdot m/mol^2 \cdot s$]
- k_v : volume shape factor
- L : particle size [m]
- m : mass of a particle [kg]
- M_r : magma density [mol/m^3]
- n : population density of particles [$\#/m^3 m$]
- n^0 : nucleation [$=B^0/G$]
- r : surface reaction order
- t : time [s]
- V : working volume of reactor [m^3]

그리스 문자

- ρ : density of particle [kg/m^3]
- $\tilde{\rho}$: molar density of particle [$kgmol/m^3$]
- τ : residence time [s]

상첨자

- * : saturated state

하첨자

- A : CO_2
- B : OH^-
- C : $CaCO_3$

참고문헌

1. Hulburt, H. M. and Katz, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 555(1964).

2. Wey, J. and Estrin, J.: *Ind. & Eng. Chem. Process Des., Dev.*, **12**, 236(1973).
3. Chang, R. and Wang, M.: *Ind. & Eng. Chem. Process Des., Dev.*, **23**, 463(1984).
4. Randolph, A. D. and Larson, M. A.: "Theory of Particulate Processes", 2nd ed., Academic Press, N. Y.(1988).
5. Marchal, P., David, R., Klein, J. P. and Vellermux, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 59(1988).
6. Tavares, N. S., Garside, J. and Larson, M. A.: *Chem. Eng. Commun.*, **47**, 185(1986).
7. Kataoka, K., Doi, H., Hongo, T. and Futagawa, M.: *J. Chem. Engng. Japan*, **8**, 472(1975).
8. Kataoka, K., Doi, H. and Komai, T.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **20**, 57(1977).
9. Kataoka, K. and Takigawa, T.: *AIChE J.*, **27**, 504(1981).
10. Gu, Z. H. and Fahidy, T. Z.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1145(1985).
11. Margaritis, A. and Wilke, C. R.: *Biotech. Bioeng.*, **20**, 709(1978).
12. Scott, C. D.: *Separation Sci. Tech.*, **21**, 905(1986).
13. Yoshisato, R. A., Korndorf, L. M., Carmichael, G. R. and Datta, R.: *Separation Sci. Tech.*, **21**, 727(1986).
14. Tobler, W.: *Filtr. Separation*, **16**, 630(1979).
15. Tobler, W.: *Filtr. Separation*, **19**, 329(1982).
16. Park, J. Y.: "A Study of Dynamic Separation of Silica Slurry Using a Rotating Membrane Filter", Ph. D. Thesis, Seoul National University, Seoul(1992).
17. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons Inc., N.Y.(1984).
18. Wendt, F.: *Ingen. Arch.*, **4**, 577(1933).
19. Kataoka, K.: "Encyclopedia of Fluid Mechanics", (ed. Cheremisinoff, N. P.) Gulf, Huston, Texas, **1**(1986).
20. Murase, T., Iritani, E., Chidphong, P., Atsumi, K. and Shirato, M.: *Japan J. Water Pollution Research*, **11**, 307(1988).
21. Murase, T., Iritani, E., Chidphong, P. and Kano, K.: *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, **15**, 1179(1989).
22. Juvekar, V. A. and Sharma, M. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 825(1973).
23. Astarita, G.: "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier, Amsterdam(1967).
24. Jones, A. G., Hostomsky, G. and Zhou, Li: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3825(1992).
25. Wachi, S. and Jones, A. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 3289(1991).
26. Karpinski, P. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 641(1985).
27. Hostomsky, J. and Jones, A. G.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 165(1991).
28. Packter, A.: *J. Chem. Soc.(A)*, 859(1968).
29. Kim, W. S.: "Study of Turbulent Mixing Effects on Barium Sulfate Precipitation in Mixed Suspension and Mixed Product Removal and Semi-Batch Reactors", Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University(1992).
30. Reddy, M. M. and Nancollas, G. H.: *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 166(1971).
31. Nielsen, A. E. and Toft, J. M.: *J. Crystal Growth*, **6**, 278(1984).
32. Plummer, L. N. and Busenberg, E.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1011(1982).