

응집과 파괴현상을 고려한 결정화공정의 동적모사법 연구

이기백 · 윤인섭^{*,†}

충주대학교 공업화학과/나노기술연구소

*서울대학교 공과대학 응용화학부

(2001년 7월 3일 접수, 2002년 1월 2일 채택)

A Study on the Dynamic Simulation of Crystallization Processes Including Agglomeration and Breakage

Gibaek Lee and En Sup Yoon^{*,†}

Department of Industrial Chemistry/Nano Technology Laboratory, Chung-Ju National University, Chungbuk 380-702, Korea

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

(Received 3 July 2001; accepted 2 January 2002)

요 약

본 연구는 안료, 제약, 세제 등 다양한 화학공정과 관련되어 있는 중요한 분리방법의 하나인 결정화공정의 동적모사법에 관한 연구이다. 결정화공정에서는 핵생성, 성장, 응집, 파괴 등 다양한 현상이 나타나는데 그 모델이 일반적인 상미분방정식 및 산술식 뿐만 아니라 편미분방정식과 적분식을 포함하여 매우 복잡하기 때문에, 동적모사가 어려웠고 다른 화학공정과 달리 설계 및 해석 등이 주로 실험에 의존하여 왔다. 본 연구의 모사법은 특성법에 기초하여 기존 방법론들의 해가 보였던 불안정성과 수치적 확산 문제를 피하도록 하였다. 격자를 적응적으로 생성시키고 제거하는 적응격자법을 특성법과 결합하여 수치해의 정확성과 효율성을 증가시켰다. 또한, 응집과 파괴속도의 계산과정과 격자 적응화 과정에서 결정의 두 모델인 결정의 수와 질량을 보존하도록 하는 수치적 계산전략을 개발하였다. 이렇게 제안된 방법의 성능을 사례연구를 통해 확인하였다.

Abstract – This study focuses on the simulation method for crystallization processes, that is the most important unit operations and is widely used in the chemical industry such as pigments, pharmaceuticals, and detergents, etc. The process includes the kinetics of nucleation, growth, agglomeration, and breakage. Because the models are very complex to become partial and ordinary differential, algebraic and integral equations(IPDAE), it is very difficult to get a numerical solution. And, it makes process design and analysis depend on experiments. In this study, the simulation is based on the method of characteristics to avoid the difficulties of numerical diffusion and stability that bother the previous methods in this area. In order to improve the accuracy and efficiency of the simulation, this study combines the method of characteristics with the adaptive mesh method, which adaptively adds and eliminates meshes as the solution varies. The proposed method can conserve crystal number and mass in the representation of agglomeration/breakage event and mesh adaptation. The proposed method is validated through the simulation of case studies.

Key words: Crystallization, Dynamic Simulation, Adaptive Mesh Method, Agglomeration, Breakage

1. 서 론

결정화공정은 안료, 제약, 비타민, 세제, 페인트 등의 화학공정에서 폭 넓게 사용되는 중요한 분리공정 중 하나이다[1]. 이 공정에서 가장 중요한 물성은 결정의 크기분포(crystal size distribution, CSD)이며 쌍곡선형 편미분방정식인 개체수지식(population balance equation, PBE)을 이용하여 표현된다. 그러나, 상미분방정식, 산술식과 연관된 편미분방정식의 해를 얻는 것은 매우 어렵다. 또한, 결정화공정의 중요 현상인 응집

과 파괴는 적분식에 의해 표현되어 문제의 풀이를 더욱 어렵게 하였다. 따라서, 이 공정은 편미분 및 상미분방정식과 산술 및 적분식의 혼합된 모델로 표현되어, 일반적인 해석하는 존재하지 않는다. 다만, Tavaré 등이 제한된 조건하에서 증발 결정화공정에 대한 해석해를 발표하였었다[2]. 따라서, 이 공정에 대한 해석을 위해서는 수치해법이 필요하다. 그러나, 이 모델을 풀기 위해 가중오차법(method of weighted residuals), 모멘트법(method of moments), orthogonal collocation 등 여러 수치해법이 발표되었지만 일반적인 수치해법은 존재하지 않는다[3]. 이와 같은 어려움에도 불구하고 이 공정에 대한 모사법에 대한 요구가 증가하고 있으며 최근의 모델기반 제어법은 실시간으로 얻어진 정확한 해를 필요로 한다는 것을 강조하고자 한다. 또한, 결정화공정에서는 해가 급격히 변화

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: esyoon@pslab.snu.ac.kr

하는 영역이 나타나게 되는데 이런 시스템을 풀기 위해서는 격자(mesh)를 적분시스템 내에서 수치적으로 변화시키는 적응화법이 필요해진다 [4]. 즉, 해가 매우 급히 변화하는 영역에서 정확성을 유지하기 위해서 많은 격자가 필요하게 된다. 그러나, 격자가 많아지면 계산량도 매우 많아지게 되므로, 해가 거의 변화하지 않는 영역에서는 계산량을 줄이기 위해 격자의 수를 줄여야 한다. 이와 같이 결과의 정확성을 높이면서 효율을 증가시키기 위해서 격자를 적응적으로 분할 또는 제거하는 적응격자법을 사용하였다. 본 연구에서는 먼저 결정화공정의 모사모델에 대해 서술한 뒤에, 여러 수치해법 중에서 수치적으로 단순하면서도 우수한 결과를 보여주는 특성법에 기반한 모사방법을 제안한다.

2. 결정화공정의 모델

결정화공정의 모델을 얻기 위해 다음 가정을 사용하였다.

- (1) 결정화기(crystallizer)에서 혼합효과(mixing effect)는 크게 중요하지 않다.
- (2) 결정의 핵(nuclei)은 무시할만한 크기인 L_o 에서만 생성된다.
- (3) 결정성장속도의 분산(growth rate dispersion)은 무시된다.
- (4) 시드(seed)의 양은 정확히 알 수 있다.
- (5) 결정크기의 상한은 충분히 크기 때문에 결정이 상한보다 크게 자라는 경우는 없다.
- (6) 기상은 어떤 응집 성분도 포함하고 있지 않다.

기본적으로 모델은 결정화의 동특성을 반영하여 시간미분 항을 가진 물질 및 에너지수지식을 포함하게 된다.

$$\text{성분물질수지식: } \frac{d(y_i U_g)}{dt} + \frac{d(x_i U_l)}{dt} + \frac{d(U_s)}{dt} = \sum F_k x_{ik} \quad (1)$$

$$\text{전물질수지식: } \frac{dU_g}{dt} + \frac{dU_l}{dt} + \frac{dU_s}{dt} = \sum F_k c_k \quad (2)$$

$$\text{에너지수지식: } \frac{d(H_g U_g)}{dt} + \frac{d(H_l U_l)}{dt} + \frac{d(H_s U_s)}{dt} = \sum F_k H_k + Q - Q_c \quad (3)$$

또한, 결정화공정은 Randolph와 Larson이 개발한 개체수지식을 포함하는데 [5] 이 식이 결정의 성질 중에서 가장 중요한 결정크기분포(CSD)를 표현한다.

$$\frac{dn}{dt} + n \frac{d \log V}{dt} + \frac{d(Gn)}{dv} = B_0 \delta(v - v_o) + B_a - D_a + B_b - D_b + \sum \frac{F_k n_k}{V} \quad (4)$$

이 식에 포함되어 있는 네 가지 현상은 다음과 같다:

- (1) 핵생성(nucleation): 새로운 결정이 생기는 것으로 일차 핵생성, 이차 핵생성 또는 마멸(attrition)이나 이것들의 복합적인 효과에 의해 발생한다. 핵생성 속도는 멱수법칙모델로 표현되며 핵생성 속도상수, K_n 은 여러 공정변수에 의해 영향을 받게 된다.

$$B_0 = K_n \Delta C^b \quad (5)$$

- (2) 성장(growth): 결정크기의 증가로서 결정의 성장속도는 다음 경험식으로 표현되고 성장속도상수, K_g 는 온도나 불순물 등에 의해 달라진다.

$$G = K_g \Delta C^s L^k v^l e^{(-E_g/RT)} \quad (6)$$

- (3) 응집(agglomeration): 두 개의 작은 입자가 합쳐져서 더 큰 입자가 되는 것으로 크기가 x 인 입자와 $v-x$ 인 입자가 크기 v 인 입자가 되는 응집은 다음과 같은 식으로 쓸 수 있다. 이때 첫 번째 식은 크기가 v 인 입자가 생기는 속도이며 두 번째 식은 두 입자가 없어지는 속도이다 [6].

$$B_a = \int_{v_o}^v \frac{A}{2} n(v-x) \cdot n(x) dx \quad (7)$$

$$D_a = \int_{v_o}^{\infty} A n(v) \cdot n(x) dx \quad (8)$$

이 식에 사용된 응집 커널(agglomeration kernel), $A(v-x, x)$ 은 메커니즘에 따라 달라지며 이론적 또는 실험적으로 얻어진 많은 식이 있다. 많은 연구자들은 이 커널이 크기에 무관하다고 가정해왔지만 이 연구에서는 이 가정을 사용하지 않는 Smoluchowski 커널을 사용하였다 [7]. 이 식은 응집되는 입자의 크기, u 와 v 에 비례하는 식으로 더 큰 입자가 작은 입자에 비해 더 자주 응집하게 됨을 나타낸다.

$$A(u, v) = K_{agg} (u^{1/3} + v^{1/3})^3 \quad (9)$$

- (4) 파괴(breakage): 한 개의 큰 입자가 여러 개의 작은 입자로 나누어지는 것으로 파괴에 의한 생성속도와 소멸속도는 다음 식으로 표현된다.

$$B_b = \int_v^{\infty} B n(x) dx \quad (10)$$

$$D_b = B n(v) \quad (11)$$

이 연구에서는 파괴를 모델링하기 위해 파괴속도가 입자의 크기에 비례하는 다음 커널을 사용하였다.

$$B(v) = K_{bre} v \quad (12)$$

이와 같이 결정화공정의 모델은 편미분방정식, 상미분방정식, 적분식, 산술식을 포함하게 되어 IPDAE(integro-partial differential algebraic equations)라고 부른다. 결정화공정의 모델에는 또 다른 적분식이 있는데 CSD에서 고체 보유량을 계산하는 식이다.

$$U_s = \rho_s \int_0^{\infty} k_v(v) n(v) v dv \quad (13)$$

이외에 필요한 산술식은 다음과 같다.

$$\text{과포화도(supersaturation) 계산식: } \Delta C = C - C_{eq} \quad (14)$$

$$\text{기액평형식: } y_i = k_i x_i \quad (15)$$

$$\text{조성의 합계산식: } \sum x_i = \sum y_i \quad (16)$$

$$\text{현탁물 부피식: } \frac{U_l}{\rho_l} + \frac{U_s}{\rho_s} = V \quad (17)$$

$$\text{전체 부피식: } \frac{U_g}{\rho_g} + \frac{U_l}{\rho_l} + \frac{U_s}{\rho_s} = V_T \quad (18)$$

또한, 각 상의 밀도, 엔탈피, 농도, 평형농도, 결정화에너지, 부피형상인자(volume shape factor) 등을 계산하기 위한 물성치 데이터가 필요하다.

$$\text{반응속도 및 엔탈피: } r_k = r_k(T, x, y), \Delta H_k = \Delta H_k(T) \quad (19)$$

$$\text{결정화에너지: } Q_c = \Delta H_c \frac{dU_s}{dt} \quad (20)$$

$$\text{k-value: } k_i = k_i(T, P, x, y) \quad (21)$$

$$\text{밀도: } \rho_g = \rho_g(T, P, y), \rho_l = \rho_l(T, P, x), \rho_s = \rho_s(T, P) \quad (22)$$

$$\text{엔탈피: } H_g = H_g(T, P, y), H_l = H_l(T, P, x), H_s = H_s(T, P) \quad (23)$$

$$\text{부피형상인자: } k_v = k_v(L) \quad (24)$$

$$\text{포화농도: } C_{eq} = C_{eq}(T) \quad (25)$$

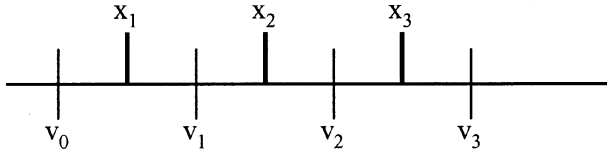


Fig. 1. A mesh structure used in the method of characteristics.

3. 특성법(Method of Characteristics)

본 연구에서는 Kumar와 Ramkrishna[8]이 사용한 특성법을 이용하여 개체수지식으로부터 응집과 파괴 등 4가지 현상이 모두 포함된 상미분 방정식을 유도하였다. 그들의 연구에 따르면 이 방법은 구현방법이 어렵지만 기존 수치해법이 가졌던 해의 불안정성과 수치적 확산현상을 피하는 매우 우수한 방법이다. 이들의 방법에서도 다른 차분법과 마찬가지로 결정의 크기영역을 작은 구간, 즉 격자로 나눈다(Fig. 1). 이 격자에서 입자의 개체수(population)는 대표값, x_i 로 나타내고 하한 및 상한을 가져서 $v_i < x_i < v_{i+1}$ 가 된다. 따라서, i 번째 격자의 개체수, N_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$N_i(t) = \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv \quad (26)$$

먼저 식 (4)에서 성장속도항을 미분하여 다음 식을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} + G(v) \frac{\partial n(v, t)}{\partial v} + n(v, t) \frac{\partial G}{\partial v} \\ = \frac{1}{2} \int_0^v n(v-v', t) n(v', t) A(v-v', v') dv' \\ - n(v, t) \int_0^\infty n(v', t) A(v', v') (dv') \\ + \int_v^\infty \beta(v, v') B(v') n(v', t) dv' - B(v) n(v, t) + S(v) \end{aligned} \quad (27)$$

이 식에 다음과 같은 성장속도의 정의식을 대입한다.

$$\frac{dv}{dt} = G(v) \quad (28)$$

그러면,

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} + \frac{\partial n(v, t)}{\partial v} \frac{dv}{dt} + n(v, t) \frac{\partial G}{\partial v} = [\text{r.h.s. of eq. 27}] \quad (29)$$

수밀도(number density), n 의 전미분(total derivative)을 식 (29)에 대입한다.

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} + \frac{\partial n(v, t)}{\partial v} \frac{dv}{dt} \quad (30)$$

그러면 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{dn(v, t)}{dt} + n(v, t) \frac{dG}{dv} = [\text{r.h.s. of eq. 27}] \quad (31)$$

식 (28)과 (31)을 통해 크기 v 를 갖는 입자의 성장속도와 수밀도변화를 정확히 나타낼 수 있다. 이와 같이 식 (4)에서 식 (28)과 (31)을 얻어 그 식을 푸는 과정을 특성법이라 한다. 각 격자의 하한과 상한은 성장속도식에 의해 커지게 된다.

$$\frac{dv_i}{dt} = G(v_i) \quad (32)$$

$$\frac{dv_{i+1}}{dt} = G(v_{i+1}) \quad (33)$$

i 번째 격자의 입자수는 식 (31)을 v_i 부터 v_{i+1} 까지 적분하여 얻을 수 있다.

$$\int_{v_i}^{v_{i+1}} \frac{dn(v, t)}{dt} dv + \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) \frac{dG}{dv} dv = \int_{v_i}^{v_{i+1}} [\text{r.h.s. of eq. 27}] dv \quad (34)$$

왼쪽의 두 번째 항을 적분하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \frac{dn(v, t)}{dt} dv + [n(v, t) G(v)]_{v_i}^{v_{i+1}} - \int_{v_i}^{v_{i+1}} G(v) \frac{dn(v, t)}{dv} dv \\ = \int_{v_i}^{v_{i+1}} [\text{r.h.s. of eq. 27}] dv \end{aligned} \quad (35)$$

식 (31)을 이용하여 왼쪽의 첫 번째와 세 번째 항을 합하고 $G(v)$ 의 정의식을 대입하면 식 (35)는 다음과 같이 단순화된다.

$$\int_{v_i}^{v_{i+1}} \frac{\partial n(v, t)}{\partial t} dv + \left[\frac{dv}{dt} n(v, t) \right]_{v_i}^{v_{i+1}} = \int_{v_i}^{v_{i+1}} [\text{r.h.s. of eq. 27}] dv \quad (36)$$

Leibnitz식을 이용하면 이 식에서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d}{dt} \int_{v_i}^{v_{i+1}} n(v, t) dv = \int_{v_i}^{v_{i+1}} [\text{r.h.s. of eq. 27}] dv \quad (37)$$

i 번째 격자의 입자수는 대표값, x_i 에 의해 표현될 수 있다고 하면

$$n(v, t) = \sum_{i=1}^M N_i(t) \delta(v - x_i) \quad (38)$$

또한, 경계값과 마찬가지로 대표값도 다음 식에 의해 성장하게 된다.

$$\frac{dx_i}{dt} = G(x_i) \quad (39)$$

식 (38)에서 $n(v, t)$ 를 식 (37)에 대입하고 Kumar와 Ramkrishna가 제안한 것처럼 질량과 수의 두 모멘텀이 보존되도록 응집항과 파괴항을 근사하면[8] 다음 식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{k=1}^M n_{i,k} B_k N_k(t) - B_i N_i(t) \\ + \sum_{\substack{i \geq j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \eta A_{j,k} N_j(t) N_k(t) \\ - N_i(t) \sum_{k=1}^M A_{i,k} N_k(t) + \int_{v_i}^{v_{i+1}} S(v) dv \end{aligned} \quad (40)$$

이 식에서 η 는 응집에서 수와 질량의 두 모멘텀을 보존하도록 하기 위한 분배계수이다. 즉, 응집에 의해 새로운 결정이 만들어지면 그 결정은 특정한 격자의 대표값을 가지지 않을 수 있기 때문에 모멘텀은 보존될 수 없다. 따라서, 새로 만들어진 결정은 두 개의 모멘텀이 보존될 수 있도록 인접한 두 격자에 분배하게 된다.

$$\eta = \begin{cases} \frac{x_{i+1}(t) - v}{x_{i+1}(t) - x_i(t)}, & x_i(t) \leq v \leq x_{i+1}(t) \\ \frac{v - x_{i-1}(t)}{x_i(t) - x_{i-1}(t)}, & x_{i-1}(t) \leq v \leq x_i(t) \end{cases} \quad (41)$$

$$v = x_j(t) + x_k(t)$$

파괴의 경우에도 비슷한 방법으로 두 모멘텀을 보존하게 한다. 즉, 다

음과 같이 x_k 의 결정이 파괴되었을 때 i 번째 격자로 파괴되는 비율, $n_{i,k}$ 는 다음 식을 이용하여 계산한다.

$$n_{i,k} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{v-x_{i-1}}{x_i-x_{i-1}} b(v, x_k) dv + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{x_{i+1}-v}{x_{i+1}-x_i} b(v, x_k) dv \quad (42)$$

$b(v, x_k)$ 는 파괴함수(breakage function)로서 x_k 의 크기를 가지는 입자가 v 의 입자로 파괴되는 비율을 나타낸다. 파괴는 한 개의 결정이 2개의 작은 결정으로 파괴되는 이원파괴(binary breakage)와 2개 이상의 결정으로 파괴되는 다원파괴(multiple breakage)로 구분되는데 이 연구에서는 이원파괴를 가정하였다. 따라서, 파괴함수는 다음 식을 만족시켜야 한다.

$$\int_0^{x_i} b(v, x_k) dv = 2 \quad (43)$$

Hill과 Ng는 첫번째 격자의 크기가 0이라고 가정하고 다음 파괴함수를 제안하였다[9].

$$b(v, x_k) = \frac{2}{x_k} \quad (44)$$

그러나, Kumar와 Ramkrishna에 의해 제안된 특성법에서는 첫 번째 격자의 크기가 0이라고 가정하지 않는다. 따라서, 식 (43)은 만족될 수 없게 되므로 다음과 같이 수정되어야 한다.

$$\int_{x_1}^{x_i} b(v, x_k) dv = 2 \quad (45)$$

여기서, x_1 은 첫 번째 격자의 대표값이다. 따라서, 파괴함수는 다음과 같이 되어야 한다.

$$b(v, x_k) = \frac{2}{x_k - 2x_1} \quad (46)$$

또한, 파괴함수는 다음과 같은 대칭관계를 만족시켜야 한다.

$$b(v, x_k) = b(x_k - v, x_k) \quad (47)$$

이 식을 만족시키기 위해서, x_k 의 입자는 $[x_1, x_k - x_1]$ 의 구간으로 파괴되고 $n_{i,k}$ 는 다음 식을 이용하여 계산되어야 한다.

$$n_{i,k} = \begin{cases} \int_{x_1}^{x_2} \frac{x_2-v}{x_2-x_1} b(v, x_k) dv = \frac{x_2-x_1}{x_k-2x_1}, & i=1 \\ \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{v-x_{i-1}}{x_i-x_{i-1}} b(v, x_k) dv + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{x_{i+1}-v}{x_{i+1}-x_i} b(v, x_k) dv = \frac{x_{i+1}-x_{i-1}}{x_k-2x_1}, & i=2 \sim (k-2) \\ \int_{x_{i-2}}^{x_{i-1}} \frac{v-x_{k-2}}{x_{k-1}-x_{k-2}} b(v, x_k) dv + \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{x_k-v}{x_k-x_{k-1}} b(v, x_k) dv \\ = \frac{x_k-x_{k-2}}{x_k-2x_1} - \frac{x_1^2}{(x_k-2x_1)(x_k-x_{k-1})}, & i=(k-1) \\ \int_{x_{k-1}}^{x_k} \frac{v-x_{k-1}}{x_k-x_{k-1}} b(v, x_k) dv = \frac{x_k-x_{k-1}}{x_k-2x_1} + \frac{x_1^2}{(x_k-2x_1)(x_k-x_{k-1})} - \frac{2x_1}{x_k-2x_1}, & i=k \end{cases} \quad (48)$$

특성법이 다른 방법론에 비해 안정적이고 수치적 확산문제를 극복한다는 장점이 있으나 결정화공정에서는 핵생성 때문에 새로운 문제를 만들게 된다. 결정의 크기가 시간에 따라 움직이게 되므로 핵의 크기가 전체 결정크기 중 가장 작은 것보다 더 작아지면 핵생성을 표현할 수 없게 된다. 이 문제를 극복하기 위해서 Kumar와 Ramkrishna는 첫번째 격자의 하한이 핵의 크기와 같아질 때마다 입자수가 0인 새로운 격자를

추가하였다. 그러나, 이 방법에서는 핵의 숫자는 정확히 표현될 수 있으나 질량이 보존되지 않게 된다. 또한, 새로운 격자를 지나치게 많이 추가함에 따라 너무 많이 쪼개진 다수의 격자를 얻게 된다. 이 문제를 해결하기 위해 그들은 잘게 쪼개진 격자를 제거하는 전략을 구사하였다. 그러나, 이들은 어떤 격자를 제거하여야 하는지에 대한 기준을 제시하지 못했다. 본 연구에서는 이 문제에 답하기 위해 특성법과 적응격자법을 결합하는 전략을 제시한다.

4. 적응격자법(Adaptive Mesh Method)

적응격자법은 PDE의 수치적 해법에 정확성과 효율성을 증가시키는 방법이다. 해가 심하게 변하거나 불연속점이 있는 경우에 특히 효율적인데 예를 들어 해가 심하게 변하는 영역을 정확하게 나타내기 위해서는 이 영역에 격자를 많이 만들어 주어야 한다. 반면에 해가 매끄럽게 변화하는 영역에서는 격자를 드문드문 만들어 주면 된다. 적응화를 도입하면 격자를 계속해서 생성시키고 제거하여야 하기 때문에 계산시간이 더 많이 필요해진다. 그러나, 일반적인 유한차분법에서 같은 정확도를 얻으려면 더욱 많은 계산량이 요구되며 만족할 만한 정확도를 얻지 못할 수도 있다[10]. 따라서, 해가 급격히 변하는 영역에서는 적응적으로 격자를 나누어 주어야 하고 해가 매끄러운 부분에서는 불필요해진 격자를 제거하여야 한다. 즉, 해와 마찬가지로 격자도 시간에 따라 움직이게 되는 것이다. 적응격자법은 크게 세가지 단계를 필요로 하는데 (1) 각 격자의 격자함수(mesh function) 또는 감시함수(monitor function)를 평가하고, (2) 평가결과에 따라 새로운 격자를 생성하고, (3) 새로운 격자를 위한 함수값을 계산하는 과정이다.

4-1. 감시함수

추가 또는 제거해야 할 격자는 감시함수에 따라 결정된다. 이 연구에서는 이동격자법(moving mesh method)에서 사용되는 호길이 감시함수를 채택하였다[11]. 결정화공정에서의 경우에는 이 함수가 다음 형태를 가지게 된다.

$$\sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta x N_{x,i})^2} \quad (49)$$

각 격자에서 감시함수의 값이 비슷한 값을 갖도록 격자를 추가 또는 제거해야 한다. 따라서, 다음 식처럼 격자의 감시함수의 평균으로부터 허용오차를 계산하여 추가할 격자를 결정한다.

$$TOL = \frac{\sum_{i=1}^M \sqrt{(\Delta x_i)^2 + (\Delta x_i N_{x,i})^2}}{M} \quad (50)$$

또한, 결정화공정에서처럼 함수값의 차이가 지나치게 큰(10^{10} - 10^{20} 배) 경우에는 다음처럼 상대 감시함수를 사용할 수도 있다.

$$TOL_{rel} = \frac{\sum_{i=1}^M \Delta v_i \sqrt{\left(\frac{1}{v_{ref}}\right)^2 + \left(\frac{N_{v,i}}{N_{ref}}\right)^2}}{M} \quad (51)$$

어떤 격자의 감시함수값이 허용오차보다 작으면 계산시간을 줄일 수 있도록 그 격자는 제거되어야 한다. 그러나, 격자제거의 허용오차가 격자추가와 경우와 같게 되면 격자 제거/추가가 반복되어 적분이 매우 불안정해 질 수 있다[4]. 이런 경우에 대비하기 위해 격자제거의 허용오차를 격자추가와 10배 이상으로 하는 것이 좋다.

4-2. 격자의 생성 및 제거

격자의 구조는 Fig. 1과 같은데 각 격자 i 는 x_i 의 중심값을 가지며 상

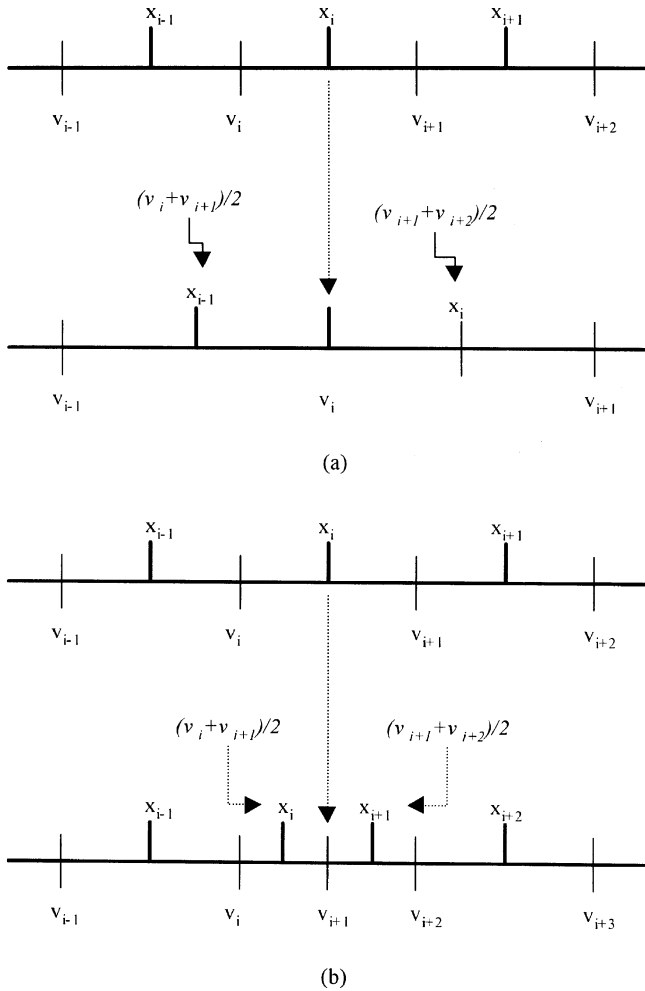


Fig. 2. Graphical representation for (a) mesh addition and (b) mesh elimination.

한은 v_{i+1} , 하한은 v_i 의 값을 가진다. 경계값이므로 $(i+1)$ 격자의 하한과 i 격자의 상한은 같다. 먼저 Fig. 2(a)에 보인 것처럼 i 번째 격자에 새로운 격자를 추가하는 경우를 보자. i 번째 격자의 상한과 하한사이가 두 개의 격자로 나누어지고 중심값, x_i 가 새로운 격자의 하한이 된다. 또한, 원래의 i 번째 격자와 새로운 격자의 중심값은 각각의 상한과 하한의 평균에서 얻어지게 된다. 따라서, 추가된 격자는 새로운 i 번째 격자가 되고 원래의 i 번째 격자는 $(i+1)$ 격자가 된다. 나머지 오른쪽의 격자들은 차례대로 번호가 증가하게 된다.

또한, i 번째 격자의 제거를 고려해보자. 이때는 앞뒤의 격자를 동시에 고려하면서 i 번째 격자를 제거하여야 한다. 간단한 방법으로 i 번째 격자를 $(i-1)$ 격자나 $(i+1)$ 격자에 포함시킬 수 있는데 이렇게 하면 왼쪽 또는 오른쪽의 격자들만 계속해서 제거하게 되는 경우에 남은 격자의 중심값을 설정하기가 어렵게 된다. 따라서, 이 연구에서는 Fig. 2(b)에서 보이는 것처럼 앞뒤의 격자를 동시에 고려하도록 하는 방법을 사용하였다. 즉, i 번째 격자가 제거되었을 때 i 번째 격자의 중심값은 $(i-1)$ 격자의 상한이 되고 $(i-1)$ 번째 격자와 $(i+1)$ 격자의 중심값은 각각의 상한과 하한의 평균에서 얻어진다.

4.3. 새로운 격자의 합수값 계산

적용격자법에서는 새로 추가된 합수값의 추정을 위해 주위 격자의 합수값을 이용한 내삽을 사용한다[4]. 그러나, 결정화공정에서는 이 과정에서 결정의 모멘텀을 보존하도록 하여야 하므로 내삽법을 사용할 수

없다[8].

Fig. 2(a)에서 보인 것처럼 i 번째 격자에 새로운 격자를 추가하였다고 하자. 수와 질량의 두 모멘텀을 보존하기 위해서는 새로운 i 번째 및 $(i+1)$ 번째 격자의 입자수는 다음 식을 만족시키도록 계산되어야 한다.

$$N_i^{old} = N_i^{new} + N_{i+1}^{new} \quad (52)$$

$$k_v(x_i^{old})x_i^{old}N_i^{old} = k_v(x_i^{new})x_i^{new}N_i^{new} + k_v(x_{i+1}^{new})x_{i+1}^{new}N_{i+1}^{new} \quad (53)$$

이 식에서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$N_i^{new} = \frac{k_v(x_{i+1}^{new})x_{i+1}^{new} - k_v(x_i^{old})x_i^{old}}{k_v(x_{i+1}^{new})x_{i+1}^{new} - k_v(x_i^{new})x_i^{new}} \times N_i^{old} \quad (54)$$

$$N_{i+1}^{new} = \frac{k_v(x_i^{old})x_i^{old} - k_v(x_i^{new})x_i^{new}}{k_v(x_{i+1}^{new})x_{i+1}^{new} - k_v(x_i^{new})x_i^{new}} \times N_i^{old} \quad (55)$$

마찬가지로 Fig. 2(b)에서 보인 것처럼 i 번째 격자를 제거한다고 하자. 격자추가와 경우와 마찬가지로 $(i-1)$ 번째 격자와 새로운 i 번째 격자의 입자수는 다음 식을 만족시켜야 질량과 수를 보존할 수 있다.

$$N_{i-1}^{old} + N_i^{old} + N_{i+1}^{old} = N_{i-1}^{new} + N_i^{new} \quad (56)$$

$$k_v(x_{i-1}^{old})x_{i-1}^{old}N_{i-1}^{old} + (k_v(x_i^{old})x_i^{old}N_i^{old} + k_v(x_{i+1}^{old})x_{i+1}^{old}N_{i+1}^{old}) = k_v(x_{i-1}^{new})x_{i-1}^{new}N_{i-1}^{new} + k_v(x_i^{new})x_i^{new}N_i^{new} \quad (57)$$

이 식에서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$N_{i-1}^{new} = \frac{\sum_{k=i-1}^{i+1} N_k^{old} [k_v(x_i^{new})x_i^{new} - k_v(x_k^{old})x_k^{old}]}{k_v(x_i^{new})x_i^{new} - k_v(x_{i-1}^{new})x_{i-1}^{new}} \quad (58)$$

$$N_i^{new} = \frac{\sum_{k=i-1}^{i+1} N_k^{old} [k_v(x_k^{old})x_k^{old} - k_v(x_{i-1}^{new})x_{i-1}^{new}]}{k_v(x_i^{new})x_i^{new} - k_v(x_{i-1}^{new})x_{i-1}^{new}} \quad (59)$$

4.4. 핵생성 격자(nuclei mesh)의 처리

핵생성 격자를 처리하기 위한 Kumar와 Ramkrishna의 전략은 다음과 같다[8]. 그들은 매시간 간격마다 입자수가 0인 새로운 격자를 추가하였는데 이 격자의 대표값은 핵의 크기와 같고 상한과 하한도 대표값과 같도록 하였다($v_o = v_i = x_i$). 상한과 대표값은 시간에 따라 움직이지만 하한은 시간에 따라 움직이지 않는다. 핵의 대표값이 핵의 크기와 다르기 때문에 격자의 질량은 보존될 수 없다. 따라서, 핵격자의 질량이 크게 될 수 있는 문제에서는 적응화의 시간간격이 아주 짧아야 한다. 이런 이유로 본 연구에서는 핵격자와 전체 질량의 비를 주어진 상수이하로 유지하는 전략을 채택하였다. 즉, 핵격자의 질량이 전체 질량에 비해 무시할만하지 않을 때 새로운 격자가 추가된다.

적분기 내에서는 매 적분간격마다 격자 감시합수를 계산하여 격자의 추가 및 삭제의 필요성을 평가한다. 그러나, Gear법에 기반하는 일반적인 적분기에서는 적응화가 이루어질 때마다 적분의 초기화를 수행해야 하므로 잦은 적응화는 전체 적분시간을 매우 크게 하는 문제점이 있을 수 있다. 따라서, 이 연구에서는 새로운 격자가 핵격자에 추가될 때나 격자 중에서 10%이상의 격자가 추가되어야 할 때만 적응화를 수행하도록 하여 시스템의 안정성을 높였다.

언어진 DAE는 Visual Fortran 6.5에서 실행되었고 DAE적분기인 DISCO에서 풀었다[12]. 이 적분기에서 격자 적응화를 결정하는 루틴은 상태사건(state event)으로 처리된다. 시스템에서 한 개의 격자는 7개의 변수, 입자수, 크기, 부피형상인자, 응집/파괴로 인한 생성 및 소멸 속도

항을 가지게 된다. 따라서, 적용화가 행해졌을 때 적분기내에서 격자 당 7개의 변수를 제거 또는 추가하여야 한다. 이 변수들 중에서 부피형상 인자는 다른 상태변수에서 직접 계산되며 입자수는 수와 질량의 두 모멘트가 보존되도록 계산된다. 또한, 응집/파괴로 인한 생성 및 소멸항은 입자수에서 계산될 수 있다.

5. 사례연구

제안된 방법을 이용하여 두 개의 수치적 예제와 황산칼륨공정에 대한 사례연구를 하여 본 모사법의 타당성을 검증하였다.

5-1. 핵생성과 성장이 있는 공정

문제의 조건은 다음과 같다[8].

$$\text{초기 입자수밀도: } n_o(v) = \frac{N_o}{v_{o,i}} \exp(-v/v_{o,i})$$

여기서, $N_o=5$, $v_{o,i}=0.01$ 이다.

$$\text{핵생성 속도: } S(v) = \frac{N_{o,n}}{v_{o,n}} \exp(-v/v_{o,n})$$

여기서, $N_{o,n}=10^5$, $v_{o,n}=10^{-3}$ 이다.

$$\text{성장속도: } G(v)=\sigma_o=1$$

입자의 초기크기는 1.4의 비로 기하학적 비례격자로 계산하였다. 이 예에 대한 해석하는 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned} n(v, t) &= n_o(v) - G(t) + \frac{N_{o,n}}{\sigma_o} \left[\exp\left(-\frac{v_{low}}{v_{o,n}}\right) - \exp\left(-\frac{v}{v_{o,n}}\right) \right] v_{low} \\ &= \max(v_1, v - \sigma_o t) \end{aligned} \quad (60)$$

얻어진 결과는 Fig. 3과 같은데 Kumar와 Ramkrishna가 얻은 결과처럼 해석해와 거의 일치하고 있으며 매우 안정적인 모습을 보여주고 있다.

5-2. 핵생성, 성장, 응집이 있는 공정

주어진 조건은 다음과 같다[8].

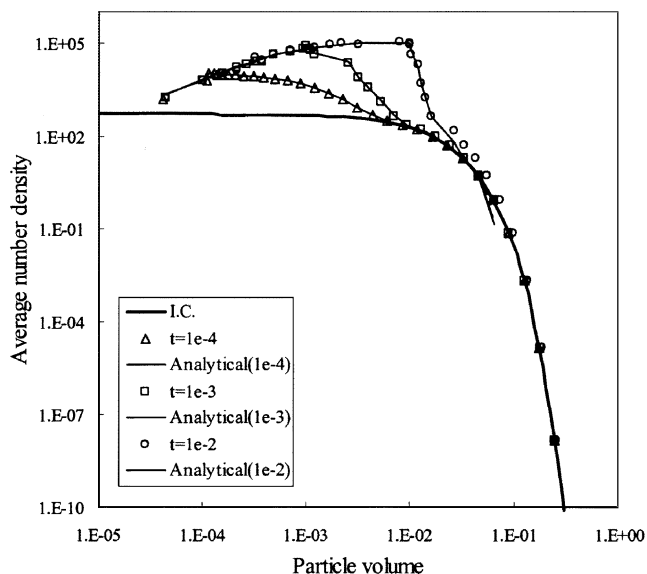


Fig. 3. Results for simultaneous nucleation and growth.

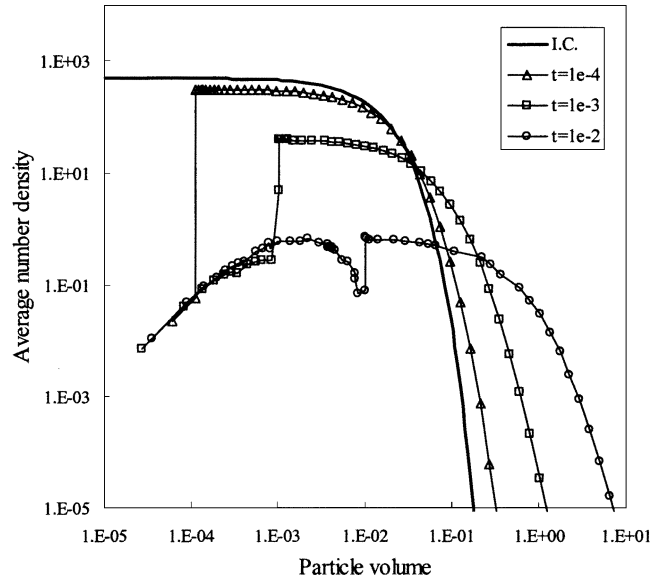


Fig. 4. Results for simultaneous nucleation, growth, and agglomeration.

$$\text{초기 수밀도: } n_o(v) = \frac{N_o}{v_{o,i}} \exp(-v/v_{o,i})$$

여기서, $N_o=5$, $v_{o,i}=0.01$ 이다.

$$\text{핵생성 속도: } S(v) = \frac{N_{o,n}}{v_{o,n}} \exp(-v/v_{o,n})$$

여기서, $N_{o,n}=1$, $v_{o,n}=10^{-3}$ 이다.

$$\text{성장속도: } G(v)=\sigma_o=1$$

$$\text{응집속도: } A(v, v)=1000$$

이 예제는 해석해가 없지만 제안된 방법이 핵생성, 성장, 응집이 있는 공정에 대해 적용될 수 있다는 것을 보이기 위해 사용되었다. 얻어진 결과는 Fig. 4와 같은데 매우 안정적인 해를 보여주고 있다.

5-3. 황산칼륨(K_2SO_4)의 결정화공정

이 공정은 황산칼륨의 회분식 냉각 결정화공정으로 시드가 포함되어 있다[13]. Jones와 Mullin은 이 예제에서 파괴/응집이 없다는 가정을 사용하였다. 또한, 핵생성 및 성장속도는 결정의 크기와 공정변수의 비선형함수로서 다음 식과 같다.

$$B_0 = 2 \times 10^8 \sigma^{7.63} \quad (61)$$

$$G = 100 \sigma^2 L^{0.5} e^{(-1/2400T)} \quad (62)$$

이 연구에서는 이 식을 사용하였고 부피형상인자로는 Budz 등의 논문에서 제안된 것을 사용하였다[14].

$$\text{for } 0 < L < 100 \mu\text{m}, k_p = 0.896 \exp(0.168L^{0.5} - 8.234 \times 10^{-3}L) \quad (63)$$

$$\text{for } 100 < L < 2000 \mu\text{m}, k_p = 4.460 \exp(-0.0797L^{0.5} + 6.76 \times 10^{-4}L) \quad (64)$$

그러나, 이 식이 $L=100 \mu\text{m}$ 에서 불연속적이어서 적분기내에서 심각한 불안정성을 일으킬 수 있기 때문에 원래 함수에는 영향을 주지 않으면서 원래 함수를 나타내도록 S자 모양의 함수를 이용하여 재구성된 식을 이용하였다[15].

$$k_v = (1-\theta) \cdot [\text{eq. 62}] + \theta \cdot [\text{eq. 63}] \quad (65)$$

$$\theta = \frac{\exp[0.2(L-100)]}{1 + \exp[0.2(L-100)]} \quad (66)$$

Jones와 Mullin의 연구에서 사용되었던 4개의 냉각전략 중에서 자연 및 일정 냉각 시나리오를 모사하였다. 180분동안에 대한 온도변화는 다음 식과 같다.

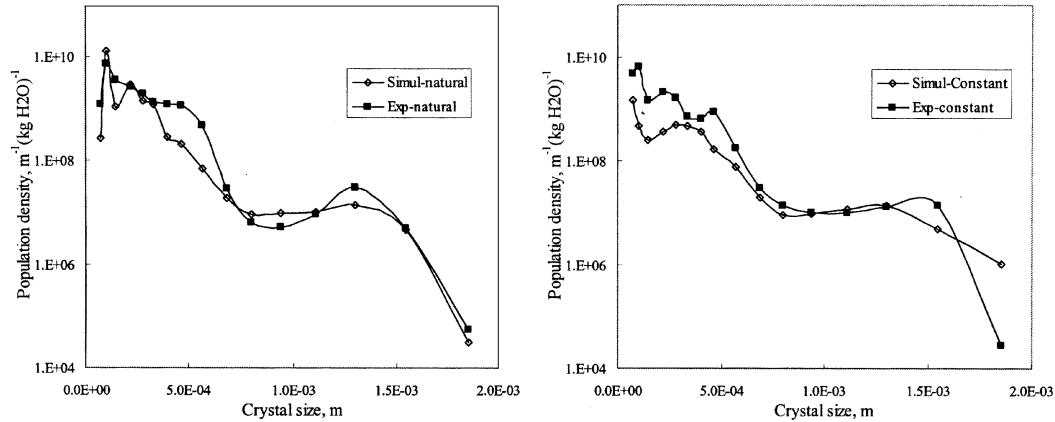
$$\text{일정냉각(constant cooling): } T(t) = 70 - 45 \exp[-0.008356(180-t)] \quad (67)$$

$$\text{자연냉각(natural cooling): } T(t) = 15 + 45 \exp(-0.008356t) \quad (68)$$

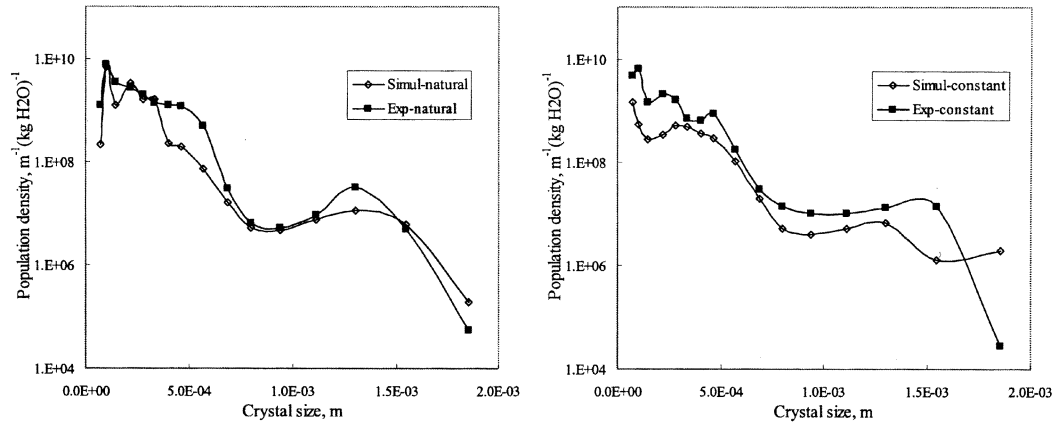
실험치(수밀도)와의 비교를 위해서 모사에서 얻어진 결과로부터 평균 수밀도를 다음과 같이 계산하였다. 또한, 실험결과의 결정크기에 대한 수밀도를 평균수밀도로부터 추정하여 비교하였다.

$$\bar{n}_{i, \text{numerical}} = \frac{N_i}{v_{i+1} - v_i} \quad (69)$$

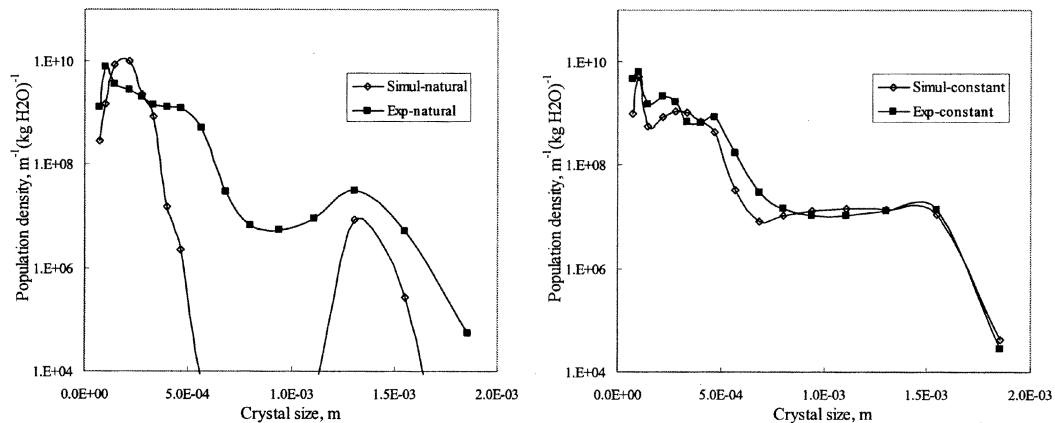
적분속도를 향상시키기 위해 Jacobian은 sparse형태로 구성하였으며



(a) Optimized case by natural and constant cooling data sets



(b) Optimized case by only natural cooling data set



(c) Optimized case by only constant cooling data set

Fig. 5. Optimized CSD considering agglomeration and breakage.

Table 1. Kernel constants obtained by optimization.

Data set used	Agglomeration kernel constant	Breakage kernel constant $\times 10^{-5}$	SSQ _{constant}	SSQ _{natural}	SSQ _{constant} + SSQ _{natural}
Constant and natural cooling	2.9552	8.4795	34.16	14.77	48.93
Natural cooling scenario	2.7672	3.7189	43.40	17.03	60.43
Constant cooling scenario	0.3125	8.4437	10.09	645.04	655.13

해석적으로 구하도록 하였다. 적분의 절대 및 상대오차는 10^{-10} , 10^{-5} 를 사용하였다. 또한, 적응화의 기준식으로는 식 (51)을 사용하였고 이 식에서 x_{ref} , N_{ref} 는 결정의 크기와 수의 최대값에 대한 근사치로서 2×10^{-3} 와 10^6 를 사용하였다. 새로운 격자는 핵격자의 질량이 전체질량의 0.1% 보다 클 때 핵격자에 추가되도록 하였다.

사용된 적분기인 DISCO는 매 적응화마다 재초기화를 시작해야 하므로 속도가 느려질 수 있다. 그러나, 제안된 적응격자법에 의해 모사속도가 매우 빨라 한번 모사하는데 필요한 시간이 P-III 450 MHz에서 20-32 초가 소요되었다. 또한, 사용된 특성법이 항상 안정적인 해를 얻게 함으로써 응집과 파괴의 커널상수를 얻기 위한 최적화문제에 제안된 모사법을 적용할 수 있도록 있었다.

제안된 모사법과 실험값의 CSD를 이용해서 최적화를 수행하여 응집과 파괴의 커널상수를 찾았다. 여기서 사용된 최적화법은 Simlex법[16]이다. 또한, 목적함수는 로그를 취하여 얻어진 제품의 합을 이용하였다.

$$SSQ = \sum_{i=1}^M [\ln(v)_{exp} - \ln(v)_{sim}]^2 \quad (70)$$

이 식에서 M은 데이터의 개수로 여기서는 17개이다. 매 최적화계산마다 다른 계수값이 최적화루틴에서 모사기로 보내지면 180분동안의 적분시간동안 모사가 이루어지게 되며 새로운 SSQ가 계산된다. Table 1은 자연 및 일정 냉각 시나리오의 데이터에 기반하여 얻어진 결과를 보여주고 있다. 최적화되어 얻어진 CSD는 Fig. 5(a)에 보여지고 있다. 비교를 위해서 자연 및 일정 냉각 시나리오 데이터 각각을 이용해서 얻어진 결과를 Table 1에 보았다. 또한, 각각 얻어진 CSD를 Fig. 5(b), (c)에 도시하였다. Fig. 5(a)의 결과는 얻어진 계수가 두 시나리오 모두에 대해 실험치에 적합하다는 것을 보여준다. 그러나, 자연 및 일정 냉각 시나리오 각각에 의한 결과는 각각의 실험치에 대해서 적합한 계수를 보여주었지만 다른 시나리오에 대한 결과를 얻기에는 적합하지 않다는 것을 보여준다. 특히 일정냉각시나리오에 의해 얻은 계수는 자연냉각시나리오에 의한 실험치와 상당한 차이가 있었다.

6. 결 론

본 연구는 결정화공정에서 핵생성, 성장, 응집, 파괴 등 4가지 현상을 포함하는 동적모사법에 대한 연구이다. 제안된 방법은 기존 방법론이 가졌던 해의 불안정성과 수치적 확산현상을 피할 수 있는 정확하고 강력한 방법인 특성법에 기반하고 있다. 이 연구에서는 한 개의 결정이 두 개로 파괴되는 이원 파괴를 가정하였으며 파괴된 입자들을 크기가 작은 격자들로 분배할 때 두 가지 모멘텀인 결정의 수와 질량을 보존하는 식을 제시하였다. 또한, 특성법을 적응격자법과 결합하는 방법을 제시하여 수치적 해의 정확성과 효율을 향상시키고 기존의 특성법에 어려움을 주었던 핵생성 격자문제를 처리할 수 있었다. 제안된 적응격자법은 호길이 격자합수를 균등하게 나누는 전략을 사용하였으며 적응화 과정에서 결정의 수와 질량을 보존할 수 있도록 하는 전략을 제시하였다. 수치예제와 황산칼륨의 결정화공정에 대한 사례연구를 통해 제안된 방법이 결정화공정의 동적모사에서 빠른 속도로 안정적이고 정확한 해를 얻게 한다는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 교육인적자원부의 Brain Korea 21, 과학기술부의 국가지정 연구실사업 및 서울대학교 화학공정신기술연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

A	: agglomeration kernel
B	: breakage kernel
b	: breakage function
B _a	: birth rate of particles due to agglomeration
B _b	: birth rate of particles due to breakage
B ₀	: nucleation rate at the smallest measurable size
c	: concentration
D _a	: death rate of particles due to agglomeration
D _b	: death rate of particles due to breakage
F	: flowrate
G	: growth rate
H	: enthalpy
K _{agg}	: agglomeration kernel constant
K _{bre}	: breakage kernel constant
K _g	: growth rate constant
K _n	: nucleation rate constant
k _i	: K-value
k _v	: volume shape factor
L	: particle size
M	: total number of meshes
n	: population number density of particles
N	: total number of particles
Q	: heat duty
S	: nucleation rate of particles
T	: temperature
t	: time
U	: molar holdup
V	: suspension volume
v	: volume of the particles
v ₀	: smallest measurable volume
v _i	: volume of the smallest particles in <i>i</i> th mesh
v _{i+1}	: volume of the largest particles in <i>i</i> th mesh
x _i	: representative size for <i>i</i> th mesh
x	: liquid molar fraction
y	: gas molar fraction

그리스 문자

δ _{i,j}	: Dirac-delta function
σ	: relative supersaturation

ρ : molar density
 Δc : supersaturation

하첨자

a : agglomeration
 b : breakage
 C : crystallization
 g : gas
 i : index referring to component i
 j : index
 k : refers to the feed
 l : liquid
 s : solid

참고문헌

1. Tavaré, N. S.: "Industrial Crystallization," Plenum Press, New York, USA (1995).
2. Tavaré, N. S., Garside, J. and Chivate, M. R.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 653(1985).
3. Ramkrishna, D.: *Rev. Chem. Engng.*, **3**, 49(1985).
4. Petzold, L. R.: *Applied Numerical Mathematics*, **3**, 347(1987).
5. Randolph, A. D. and Larson, M. A.: "Theory of Particulate Processes," Academic Press, New York, USA(1971).
6. Hartel, R. W. and Randolph, A. D.: *AIChE J.*, **32**, 1186(1986).
7. Zauner, R. and Jones, A. G.: *Chem. Engng. Sci.*, **55**, 4219(2000).
8. Kumar, S. and Ramkrishna, D.: *Chem. Engng Sci.*, **52**, 4659(1997).
9. Hill, P. J. and Ng, K. M.: *AIChE J.*, **41**, 1204(1995).
10. Li, S.: "Adaptive Mesh Methods and Software for Time-dependent Partial Differential Equations," Doctoral Dissertation, University of Minnesota, USA(1998).
11. Huang, W., Ren, Y. and Russell, R. D.: *J. Comp. Phys.*, **113**, 279(1994).
12. Sargousse, A. and Le Lann, J. M.: "DISCO: Panoply of DAE Integrators Dedicated to Solve Complex Chemical Engineering Problems," Internal report, User manual, INPT-ENSIGC, France(1998).
13. Jones, A. and Mullin, J.: *Chem. Engng Sci.*, **29**, 105(1974).
14. Budz, J., Jones, A. G. and Mullin, J. W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 820 (1987).
15. Lim, Y. I., Le Lann, J. M., Meyer, X. M., Joulia, X., Lee, G. and Yoon, E. S.: *Chem. Engng Sci.*, in print(2002).
16. Edgar, T. F. and Himmelblau, D. M.: "Optimization of Chemical Processes," McGraw-Hill, New York, USA(1987).