산업용 결정화기, 결정화 공정

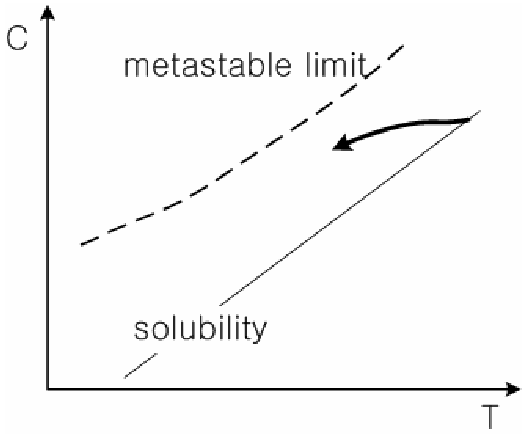
1. 회분식 냉각 결정화기
   - 기본원리와 구조
   - 개선안과 상업용 결정화기
2. 연속식 냉각, 진공, 증발 결정화기
   - 기본원리와 구조, 동특성
   - 산업용 결정화기
3. Caking 현상
4. 부속공정

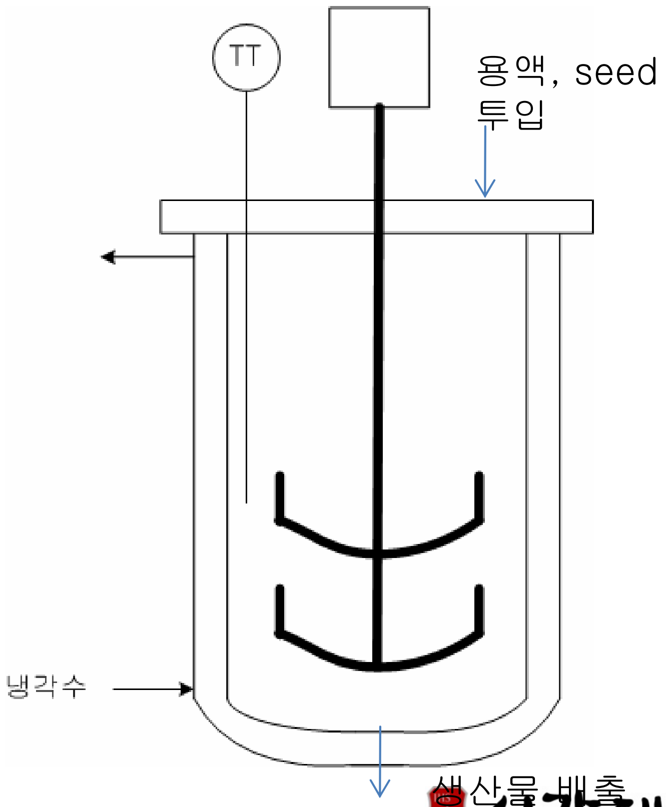
서강대학교 화공생명공학과

이광순 교수

회분식 냉각 결정화기
기본 원리와 구조

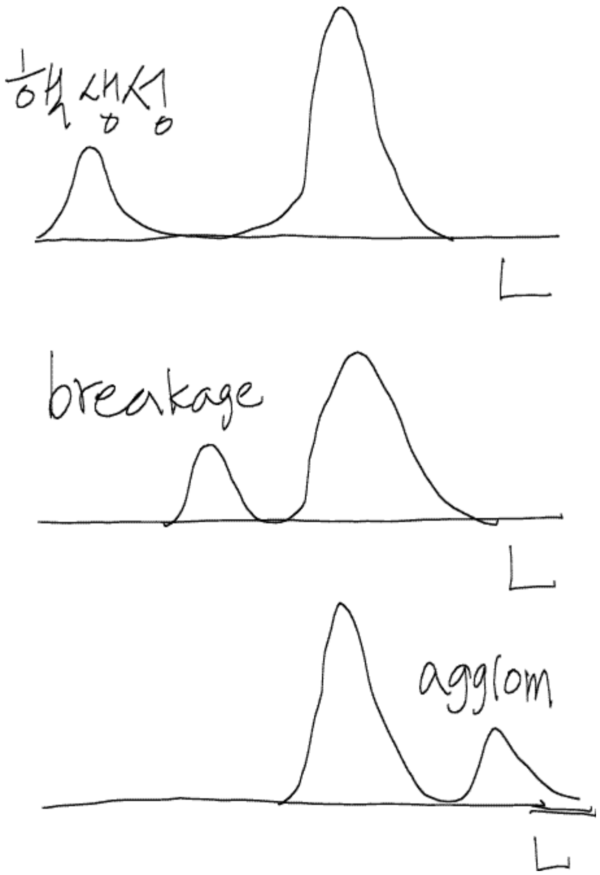
- 과포화용액 투입
- 포화온도 이상에서 일정 시간 안정화
- 냉각 시작
- 포화온도 부근에서 seed 투입
- 냉각 지속
- 배출





회분식 냉각 결정화기
입도분포를 악화시키는 현상

- 일차 핵생성 (primary nucleation)
  - 준안정 영역을 벗어나는 온도
  - Cold spot: 냉각 투입지점
- 이차 핵생성 (secondary nucleation)
  - 교반기와 입자, 입자와 입자의 충돌
  - 입자 주변의 유속분포 (shear)에 의한 seed 생성
- 부러짐 (breakage)
  - 침상 결정, 유기물
  - 교반기와 입자, 입자와 입자의 충돌, Shear
- Agglomeration
  - 높은 magma 밀도
  - 폭발적인 입자 핵 생성



회분식 냉각 결정화기
Scale-up 의 어려움

- 열교환

  Jacket을 이용한 열교환을 하는 경우 $M \propto L^3,\ A \propto L^2$ 이므로

$$Mc_p \frac{dT}{dt} = UA(T_j - T) + Q_{xtal} \Rightarrow T - T_j = \frac{1}{UA}(Q_{xtal} - Mc_p\dot{T}) \approx -\frac{Mc_p\dot{T}}{UA} \propto L$$

  와 같이 scale-up 시 반응기와 jacket 사이에 높은 온도차 발생

  – 일차 핵생성의 원인

- 교반기

  소형 반응기에서의 이상적 유속분포를 재현하는 것이 목표

  – 이차 핵생성, breakage

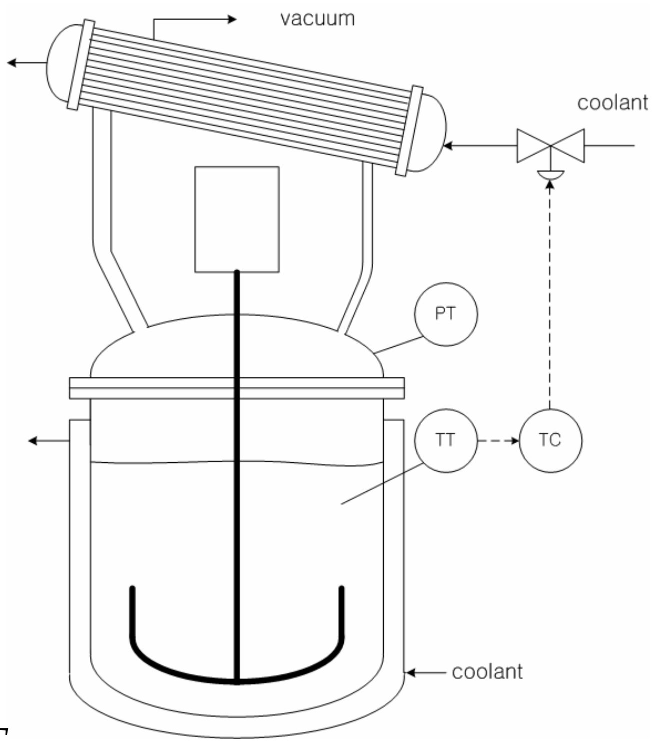
  – power/mass, tip 속도 유지 방법이 모두 한계성을 가짐

- 결정의 침적

  – 유속이 낮은 지역에 결정이 가라 앉음, 뭉침 현상

회분식 냉각 결정화기
개선안 – 구조

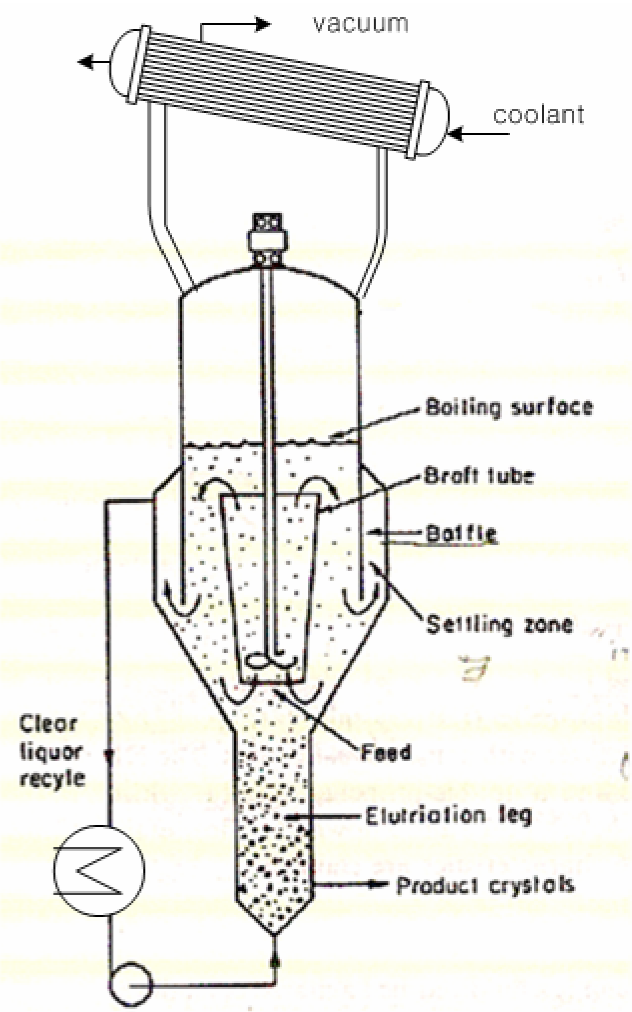
- 진공결정(Vacuum crystallization)
  - 감압상태에서 증발을 이용한 제열
  - 응축기에서 충분한 열교환 면적 확보가능
  - Jacket 열교환은 선택사항
  - 반응기 내부는 기액평형 상태
  - 액면에서 증발이 가장 활발, 높은 과포화도에 의한 핵생성 가능성, 액면 부근 반응기 내벽에 결정 deposit
  - 액면의 용액과 탱크하부 액체 사이의 순환 필요

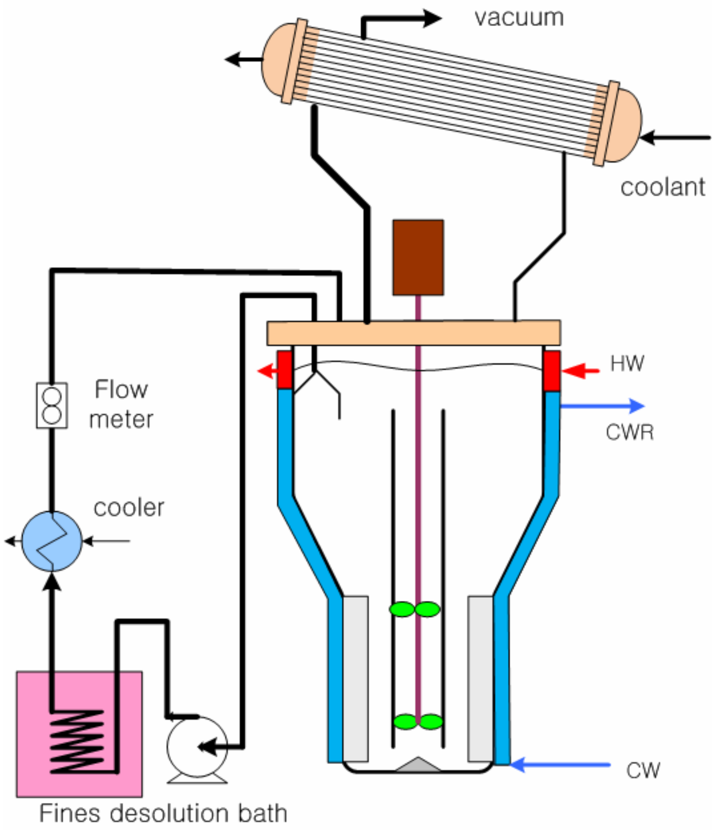


$$Q_{cond} = -Mc_p\dot{T} + Q_{xtal} = \dot{m}^{sol}\lambda = \dot{m}^{c}c_p^c(T_{in}^c - T_{out}^c) = UA\Delta T_{lm}$$

회분식 냉각 결정화기
개선안 – 구조

- Draft tube 이용
  - 저속 내부 환류를 이용한 용액의 혼합과 분급
- Fines 외부 용해 루프
  - Fines 종말속도 고려하여 유입 유속 결정
  - Fines의 배관 내 침적 우려
- DTB (draft tube baffled) crystallizer: Swenson (미국)
  - Fines를 포함한 mother liquor 환류로 fines 재용해 및 유동층 분급
- Multiple propeller
  - Attrition을 줄이며 저 rpm에서 강한 내부 환류
- 결정화기 부피 증가가 과도하지 않도록 설계 최적화 필요


vacuum
coolant
Boiling surface
Draft tube
Baffle
Settling zone
Clear liquor recyle
Feed
Elutriation leg
Product crystals


vacuum
coolant
HW
CWR
Flow meter
cooler
CW
Fines desolution bath

회분식 냉각 결정화기
개선안 – 구조

- Forced Circulation (FC) 결정화기
  - Magma 전체를 외부 강제 환류하며 Fines 용해
  - 순환 펌프에서 breakage 일어날 가능성이 높아 회분식으로는 일반적으로 부적합

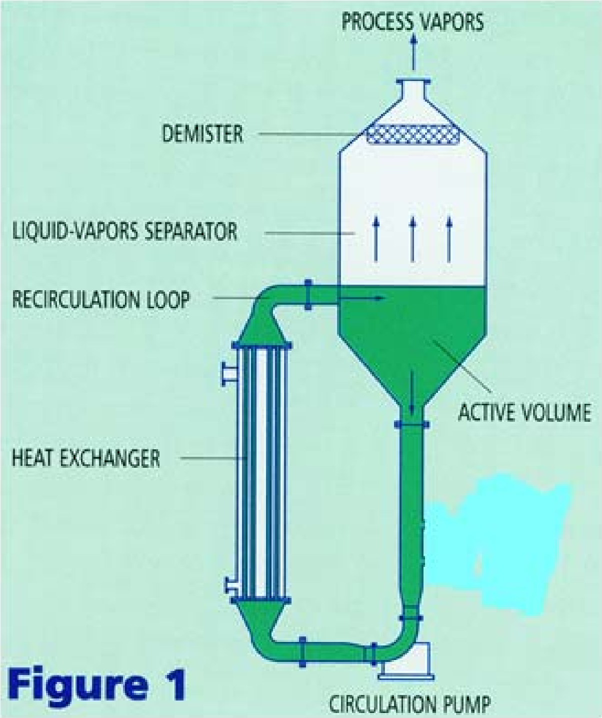


Figure 1

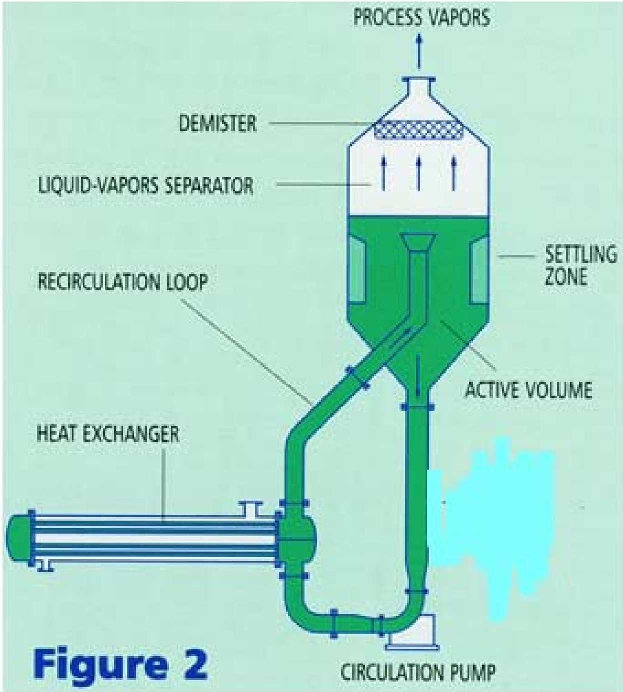
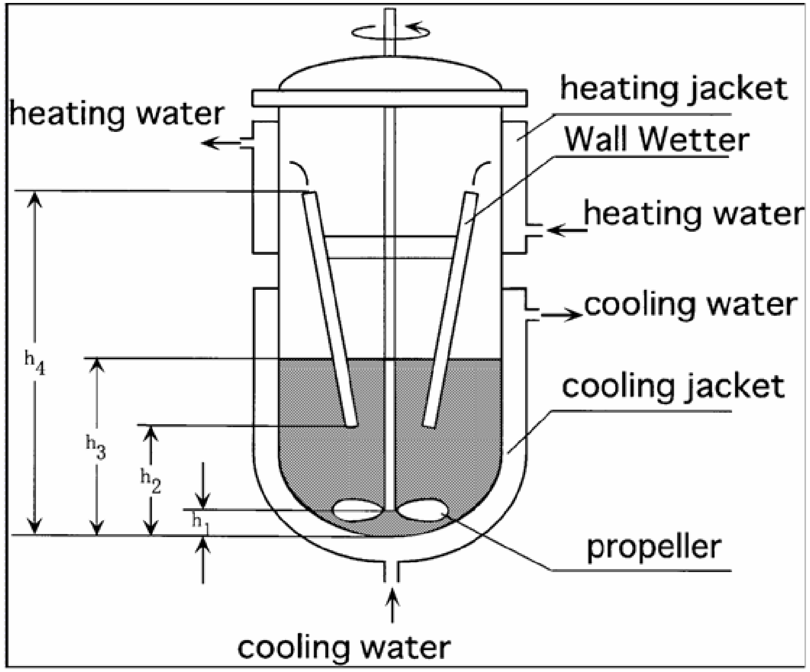
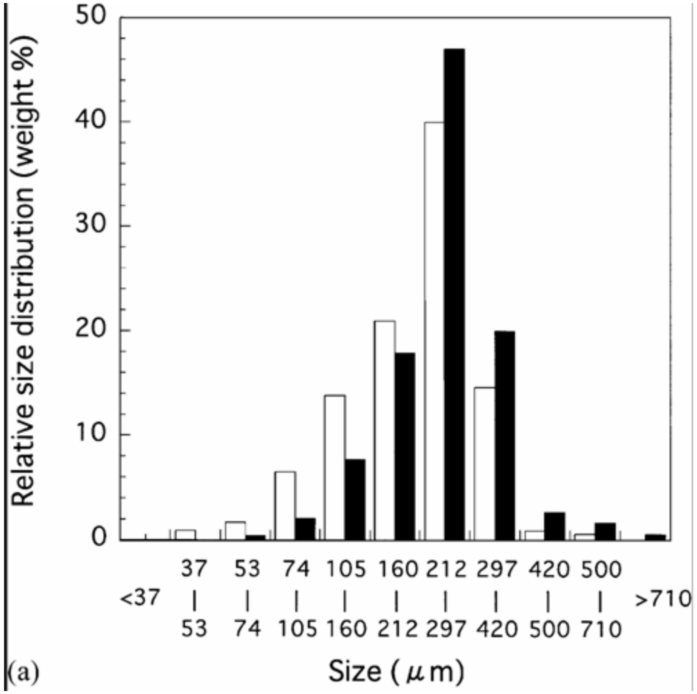


Figure 2

회분식 냉각 결정화기
개선안 – 구조

- Wall wetted/double-deck jacket (WWDJ) 결정화기, Noda (1999)
  - Fines 재용해 루프 배관 내의 결정 침적 문제를 해결할 수 있는 잇점

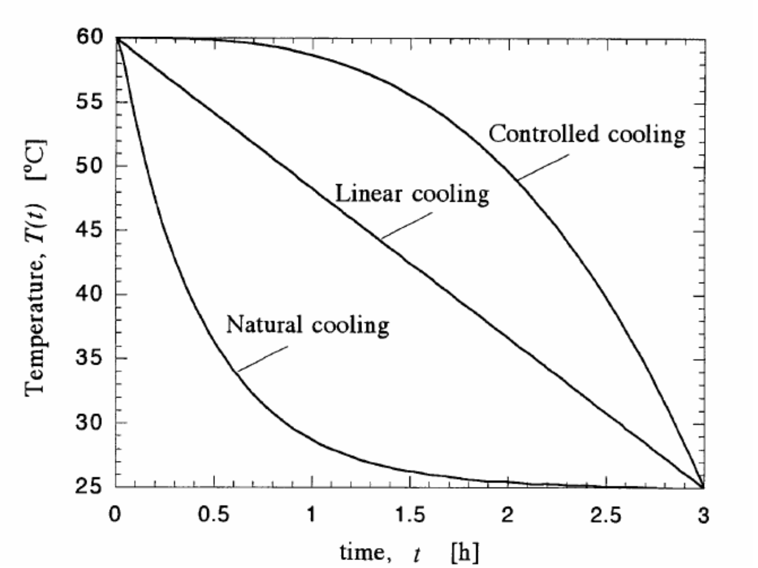


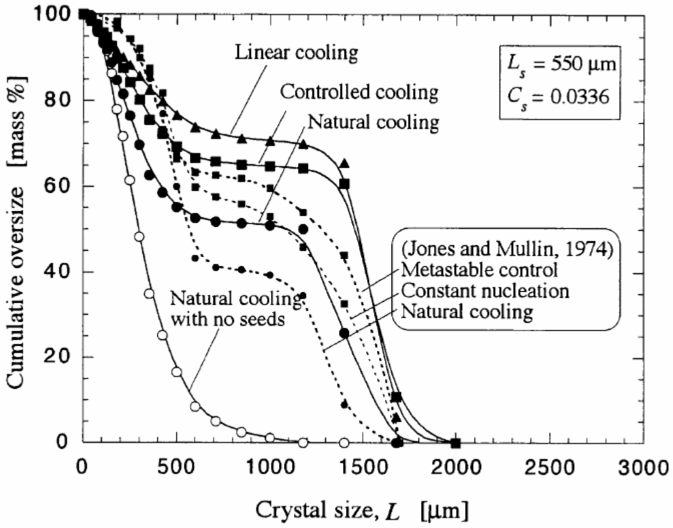


L-aspartic acid

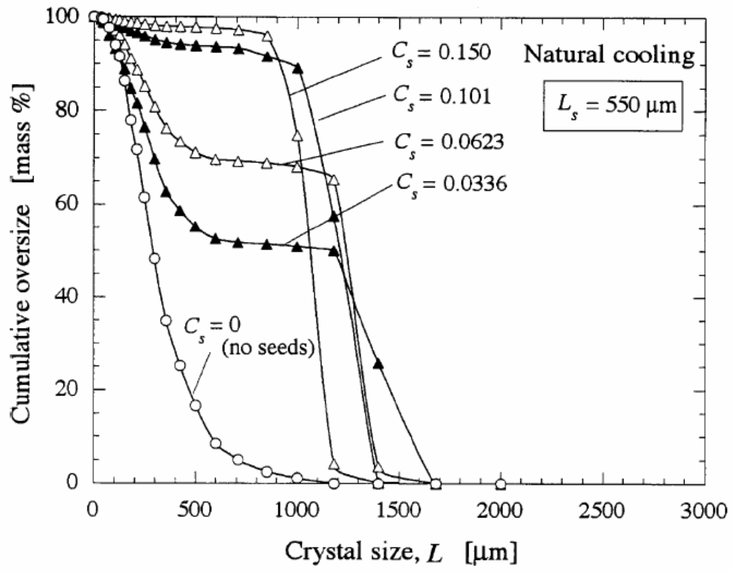
회분식 냉각 결정화기
개선안 – Seeding 조절

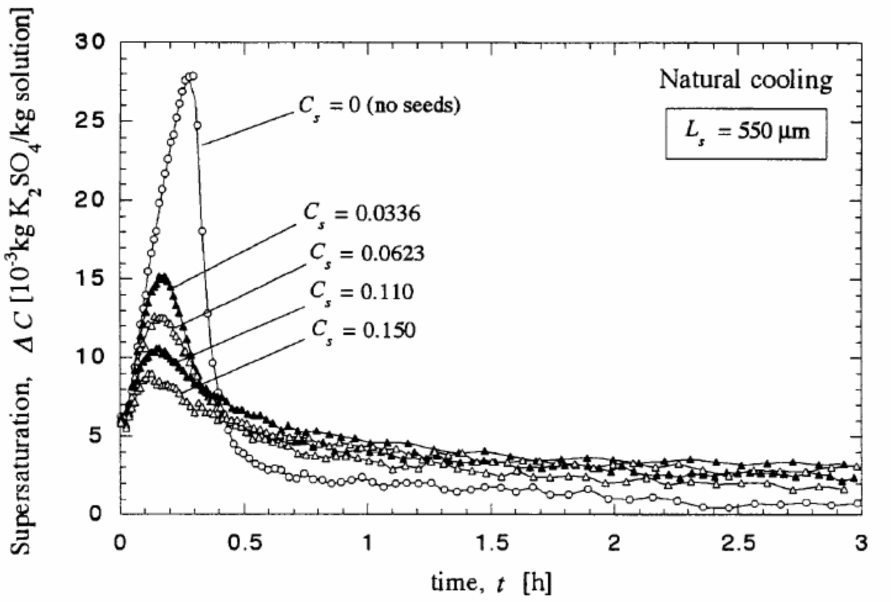
- Seed의 양을 늘리면 과포화도가 낮게 유지되며 핵생성을 억제시킬 수 있다. Kubota 외 (1999)
- Cs (seed 농도 kg/kg)





회분식 냉각 결정화기
개선안 – Seeding 조절





회분식 냉각 결정화기
개선안 – 운전 제어

- 최적냉각곡선의 예
  - 일차 핵생성을 유발시키지 않도록 준안정 영역을 벗어나지 않으며 주어진 운전시간 후 결정의 크기를 최대화 하는 냉각곡선

$$\max_{T(t)} L_{50}(t_f)$$

subject to CSD 식, $n(L,t:T(t))$

용액 내 용질의 물질수지, $C(t:\ T(t))$

MSL의 거동식

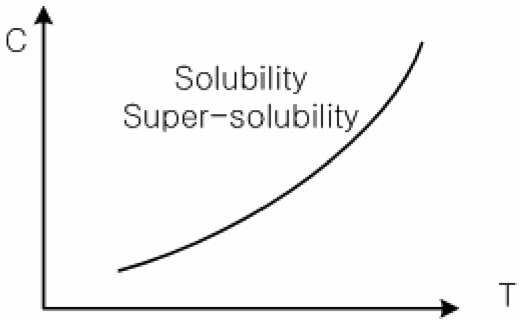
$$\text{MZW} \geq \lambda(T(t)-T^{*}(C(t))),\quad \lambda \leq 0.7$$

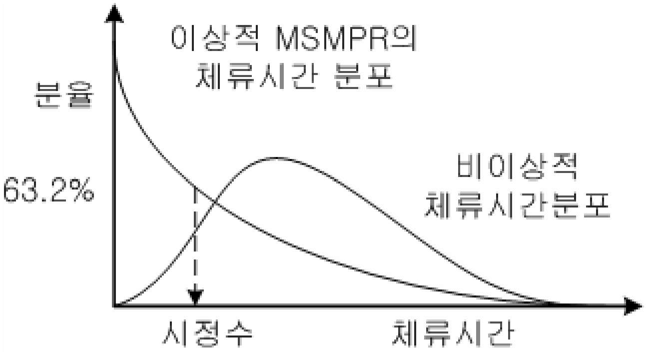
$$\Rightarrow\ T^{opt}(t),\quad 0 \leq t \leq t_f$$

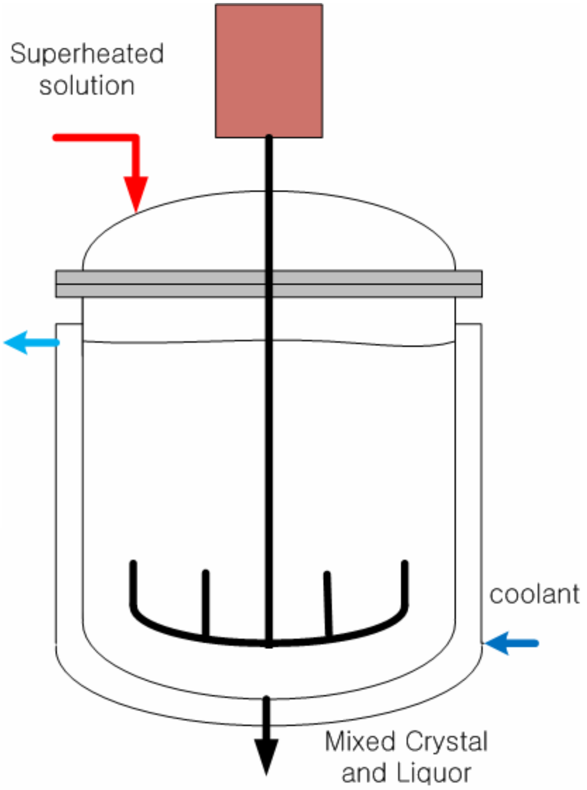
연속식 냉각 결정화기

MSMPR의 개념

- Mixed-Suspension Mixed-Product Removal
  연속흐름 교반 반응식 (CFSTR)와 동일
- 배출물은 여러 크기 입자의 혼합상태.
- 체류시간 분포
- 과열 (super-heated, under-saturated) 용액 연속 투입
- MSL은 용해도 곡선과 일치
- 반응기 내 과냉각 상태에 의한 과포화로 일차 핵생성 지속, 이 핵들이 체류하며 결정으로 성장



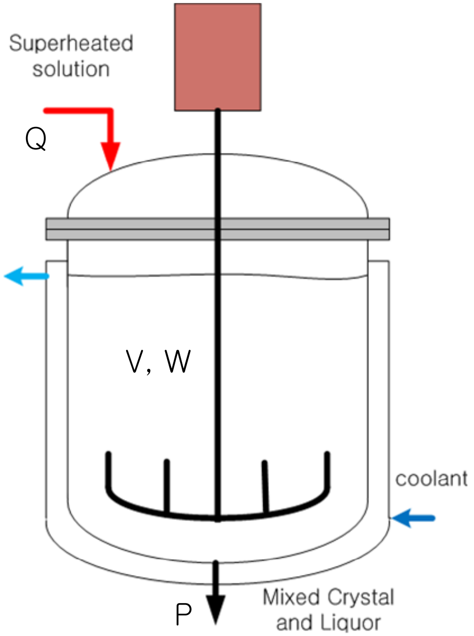




서강대학교

연속식 냉각 결정화기

MSMPR의 개념



- Attrition등에 의한 2차 핵생성과 agglomeration이 없다는 가정하에서 다음 관계 성립

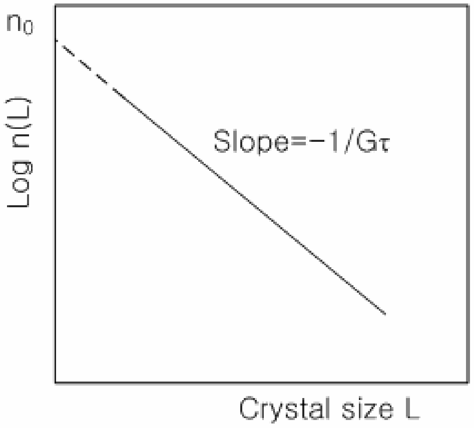
$$n(L) = n_0 \exp(-L/G\tau): \text{ population density}$$

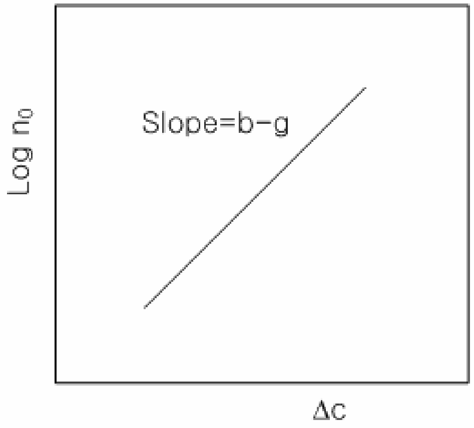
$$\tau = V/Q = W/P \text{ : time constant (min)}$$

$$G = k_2 \Delta c^g \text{ : size-independent growth rate (cm/min)}$$

$$B = k_1 \Delta c^b \text{ : nucleation rate (\#/cm}^3\text{min)}$$

$$\text{From } B = n_0 G,\ n_0 = B/G = (k_1/k_2)\Delta c^{b-g}$$

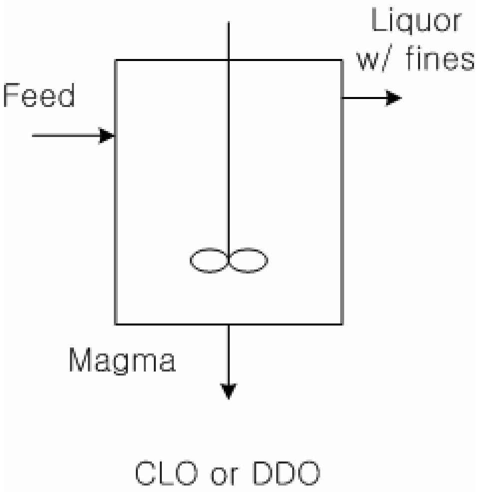


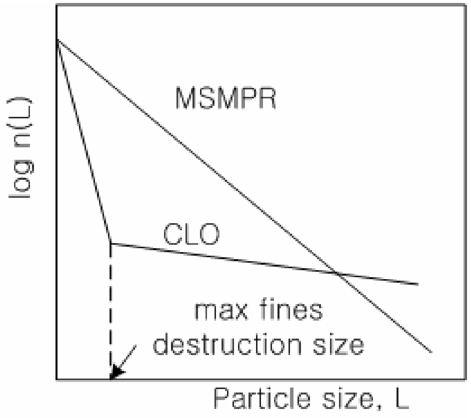


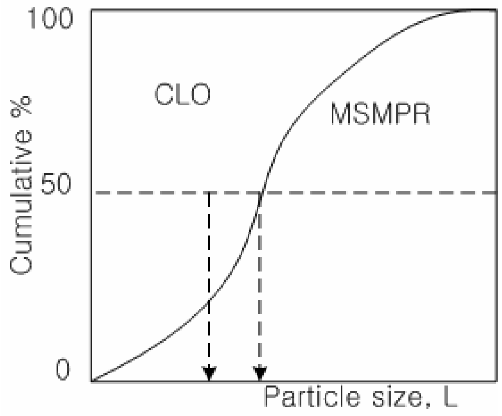
- 다양한 Δc 에서 실험
- 각 Δc 에서 L vs. log n 으로 부터 G, n_0 결정 -> g, k_2
- Δc vs log n_0로 부터 $b-g$, k_1/k_2 결정 -> b, k_1
- 핵 생성속도, 결정 성장속도 모두 결정 가능

연속식 냉각 결정화기
CLO (DDR)

- CLO (clear liquor overflow) 혹은 DDR (double draw-off)
  - MSMPR에 비하여 결정의 체류시간이 길며, 경정이 크게 성장
  - Overflow액체에 fines가 함께 배출되므로 CSD 개선



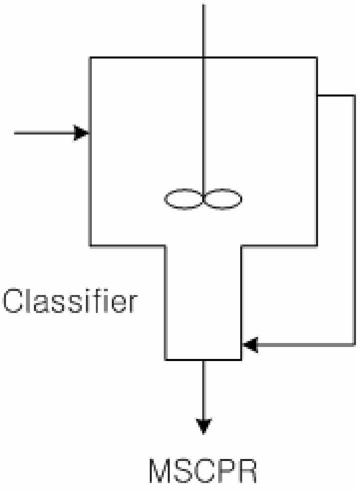


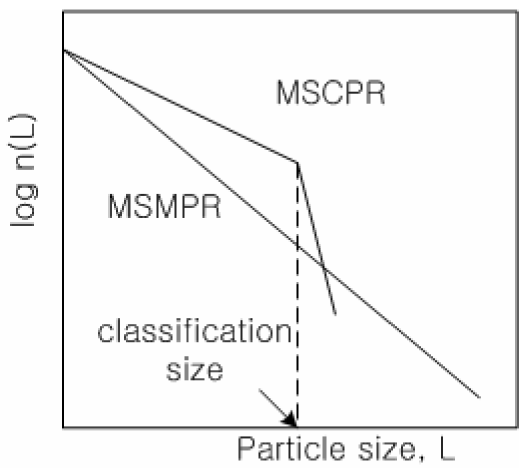


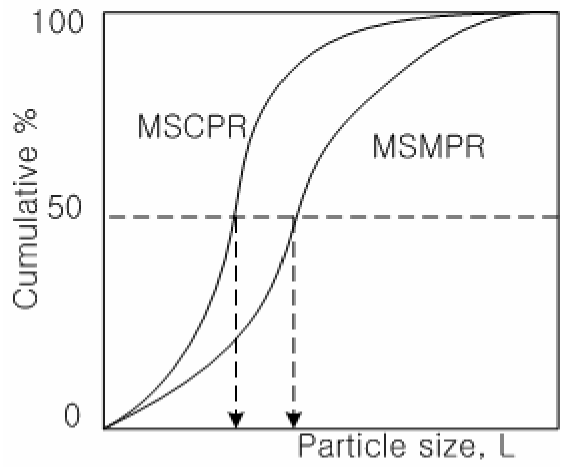
서강대학교

연속식 냉각 결정화기
MSCPR

- MSCPR (mixed suspension classified product removal)
  - elutriation leg 혹은 hydrocyclone을 통하여 분급
  - 좁은 CSD의 결정을 배출하지만 평균입도는 작아짐



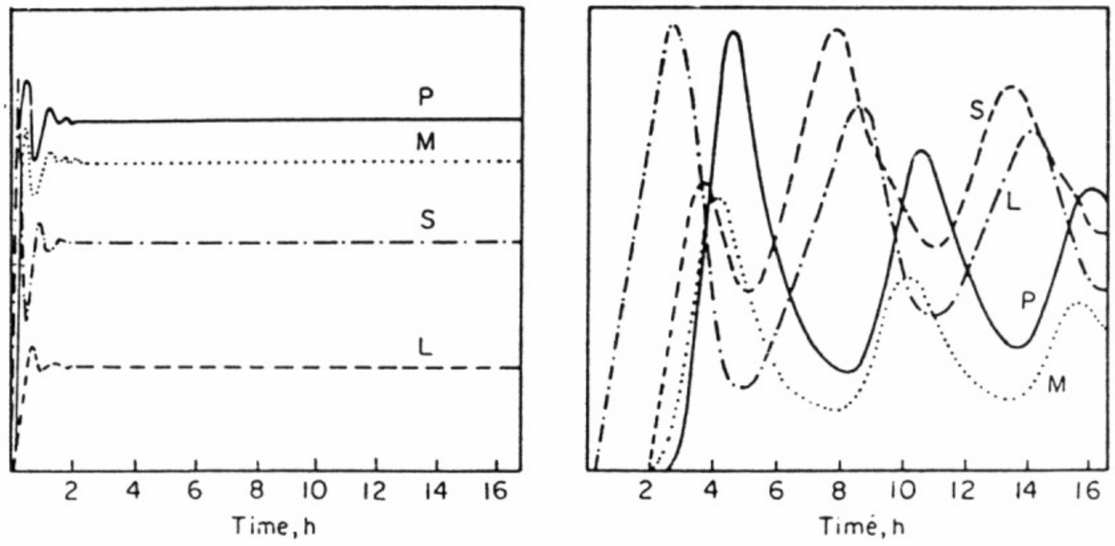




연속식 결정화기
동특성

- 결정 생성물 배출 증가 -> 과포화도 증가, 결정 배출량 감소 -> 핵생성 증가 -> 마그마 내 결정량 증가 -> 결정 생상물 배출 증가하며 진동하는 응답특성이 나타날 가능성이 있음
- MSCPR 에서 그 경향이 더 강함
- Feedback제어에 의하여 안정화 시킬 수 있음

P - production rate
M - magma density
L - median crystal size
Δc - supersaturation



(a) MSMPR (b) MSCPR

연속식 상업용 결정화기
FC type

- 결정의 크기, 형상이 중요하지 않은 경우 (순환펌프에서의 breakage)
- 증발 결정화에 많이 채택: 많은 열교환에 의한 높은 증발량
- 순환을 위해 비교적 낮은 suspension density 15-25 wt%
  - Centrifuges는 50-60 wt%에서 운전, thickner나 hydrocyclone 등 후공정 필요
- 열교환기에서의 encrustation 우려

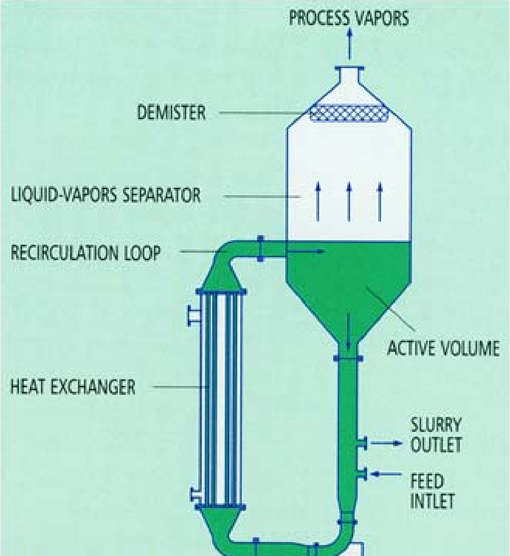


Figure 1

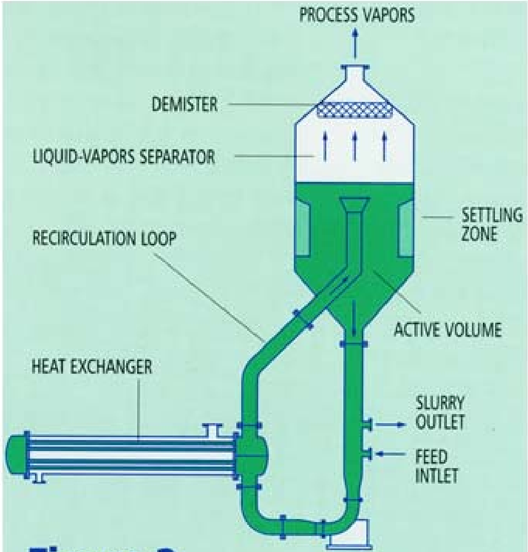
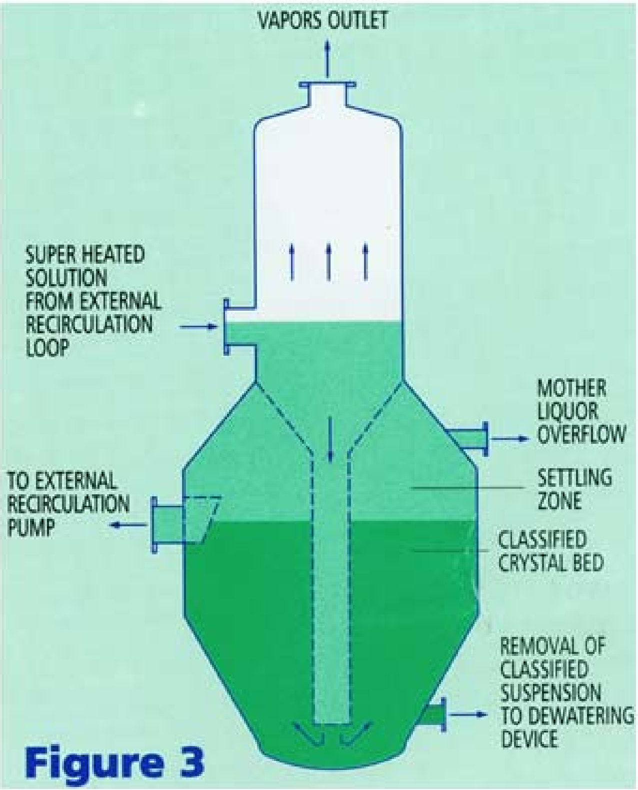


Figure 2

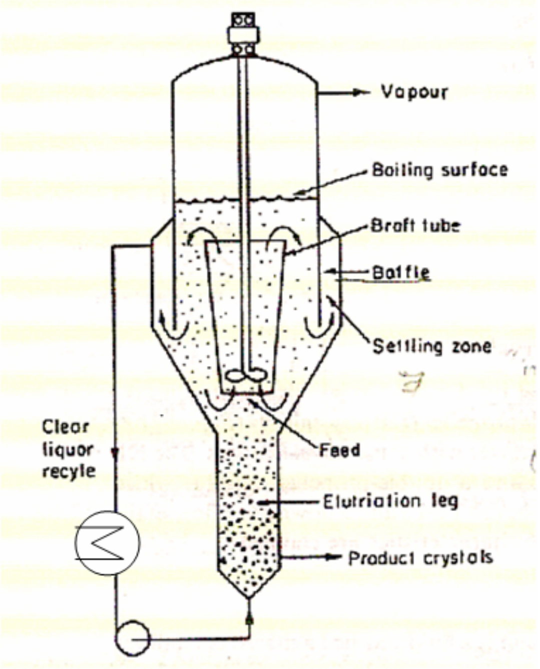
연속식 싱업용 결정화기
Oslo type

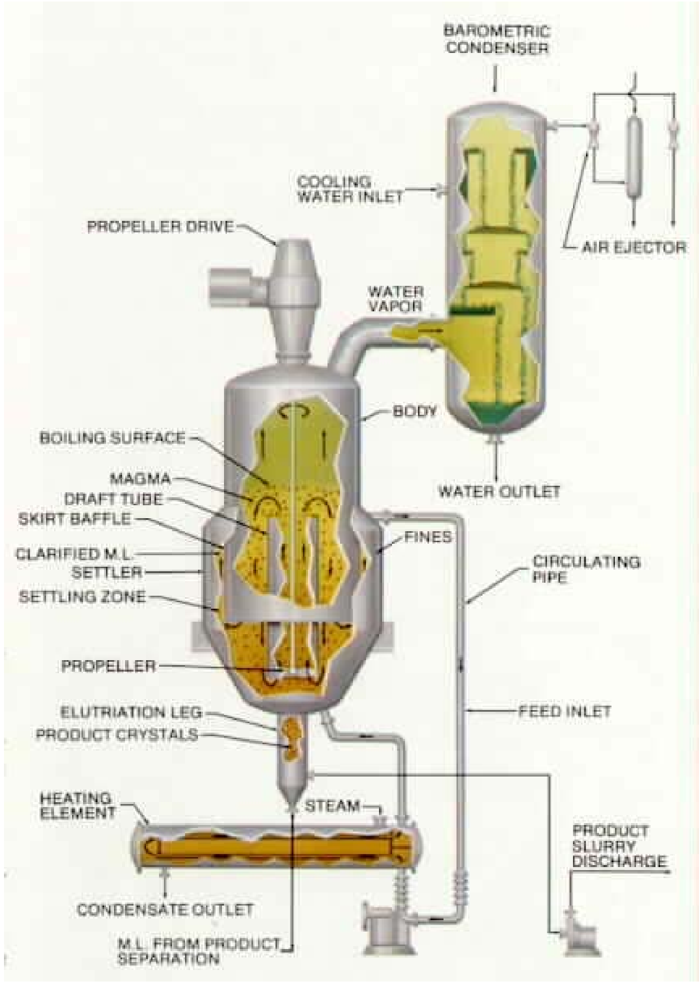
- 진공냉각, 증발 결정화
- 가장 오래된 형태의 상업용 결정화기
- Fines 용해 외부환류 루프
- 낮은 과포화도 유지와 오랜 체류시간으로 결정을 크게 성장시킬 수 있음



연속식 냉각 결정화기
냉각, 진공, 증발용 DTB type

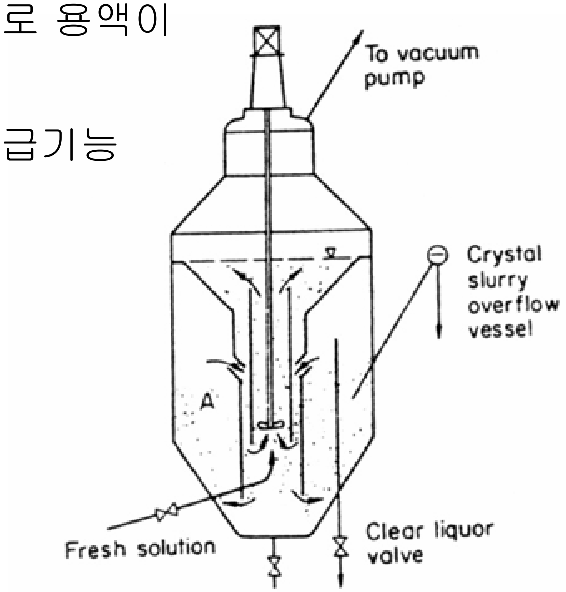
- 진공 냉각, 증발 결정화
- 저속 프로펠러에 의한 내부환류
- 보통 낮은 과포화도에서 운전,
- 큰 결정
- Fines 용해 외부 환류 루프
- Suspension density =25-50



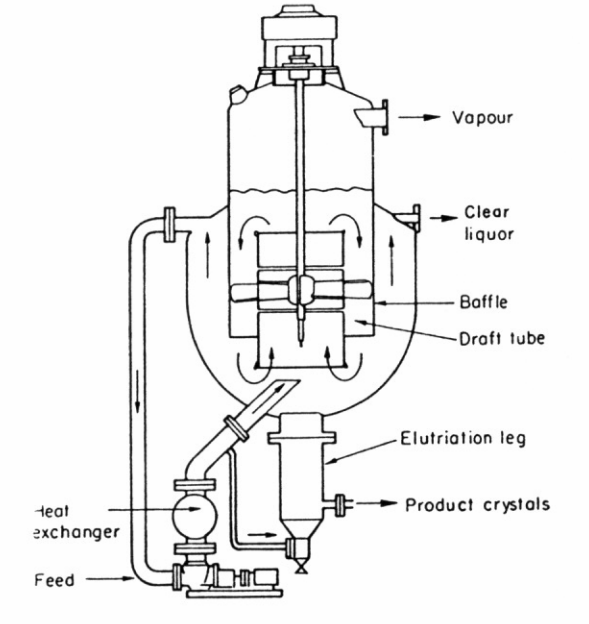


연속식 냉각 결정화기
냉각 진공 증발용 DTB type

- Standard Messo turbulence 결정화기
  - Baffle에 환류구
  - 두 개의 루프로 용액이 circulation
  - 반응기에 분급기능
  - CLO

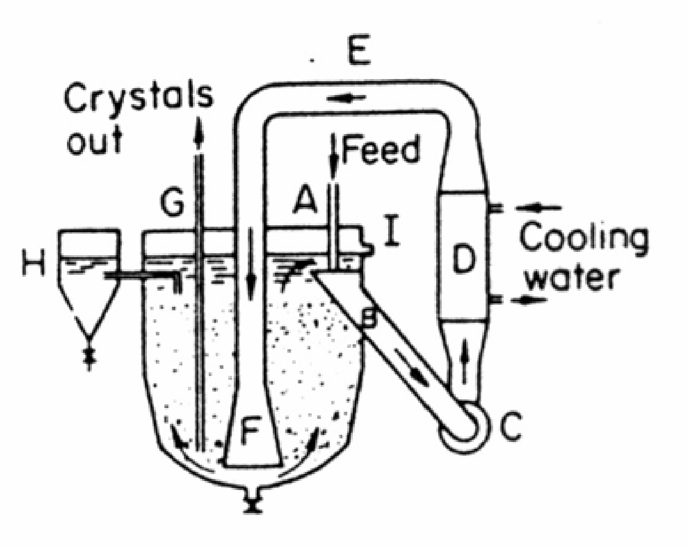


- Escher-Wyss Tsukishima DP (double propeller) 결정화기
  - 저속회전, 강한 환류
  - CLO

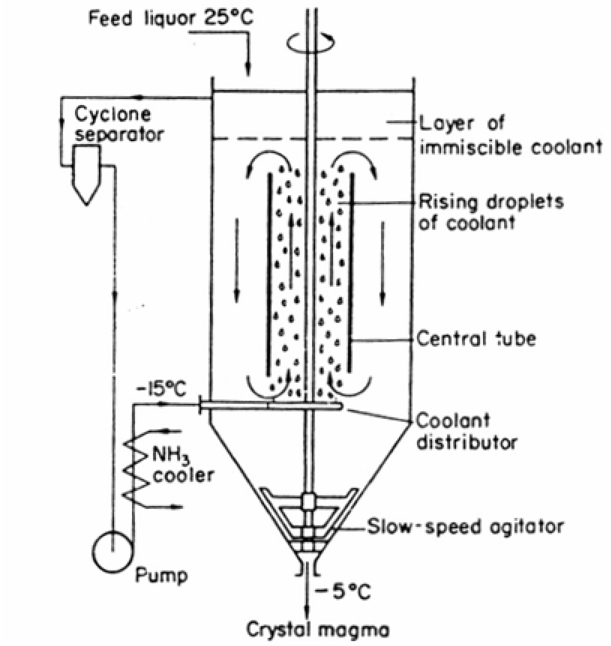


연속식 상업용 냉각 결정화기

- Oslo-Kristal 냉각 결정화기
  - 배관 내에서 핵생성이 일어나지 않도록 냉각수와 용액의 온도차를 낮게 유지, 배관체류시간을 induction time이하로 유지
  - 반응기는 분급기 구조
  - H: fines 제거를 위한 hydro-cyclone



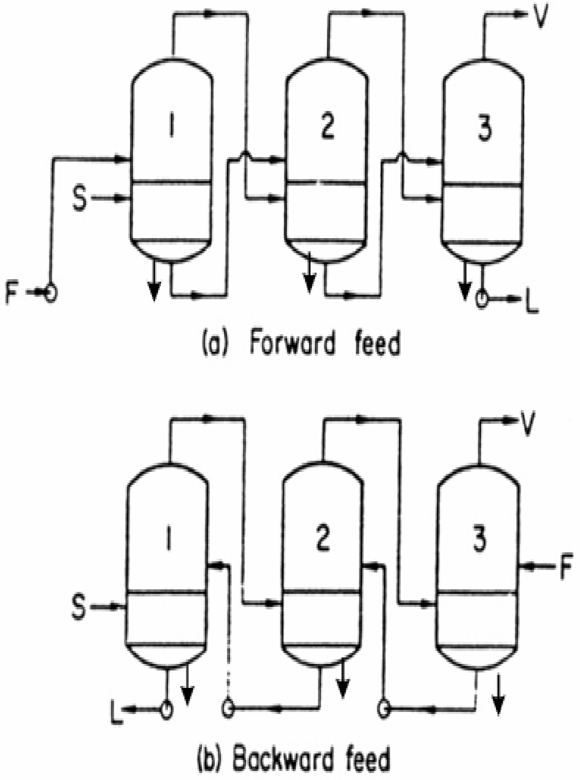
- Direct contact 냉각 결정화기
  - 용액에 녹지 않는 냉매를 직접 용액에 투입
  - Immiscible/boiling 혹은 immiscible/non-boiling 냉매: Freon, propane, butane 등이 좋은 냉매
  - 열교환면적의 제약, 열교환기 관벽의 encrustration 문제가 없음
  - 냉매가 용액에 미치는 영향이 면밀히 검토되어야 함



연속식 상업용 증발 결정화기

Multiple Effect Evaporator

- Feed +스팀0 -> 응축수0+농축물1+스팀1
- 농축물1+스팀1 -> 응축수1+농축물2 + 스팀2 …
- 스팀1로 농축물1을 끓이기 위해서는 P2 < P1
- P1 > P2 > P3
- T1 > T2 > T3
- 농축에 따른 boiling point 상승에도 불구하고 T1 > T2 > T3가 되도록 압력을 조절하는 것 필요
- Single effect 증발기에 비하여 에너지 효율이 n 배로 증대



회분식과 연속식 결정화기의 비교

	연속식	회분식
생산량	대량. 50-100t/hr 도 적지 않음.	소량. 제약, 정밀화학
단위생산량 운전비용	낮음	높음
순도	세척의 제약으로 한계가 있음	높은 순도 유지가 용이
입도분포	넓은 범위 입자의 혼합상태이므로 상대적으로 넓은 입도분포	좁음
용액 결정 평형성	용액과 결정 사이의 비평형성이 심함, 생산물 안정화를 위한 보조 탱크 필요할 수 있음	비평형성이 상대적으로 낮음
안정성	시간에 따라 입도가 진동하는 불안정 경향을 내재하고 있음	불안정성의 문제 없음

결정의 Caking 현상

- 결정이 접착되어 덩어리 지는 현상
  - 보통은 표면이 축축해 지며 (많은 경우 수분에 의하여) 붙은 후 액체가 증발하여 접착됨
  - deliequescence (조해) vs. efflorescence (풍화)
- 결정의 모양이 단위질량당 표면적의 효과로 caking에 영향을 줌
  - 균일하고 크고 둥근 결정 < .. < 불균일하고 작은 침상 결정
- 불순물의 영향으로 표의 조건 보다 더 엄밀한 조건에서도 caking 가능
- Caking 방지를 위해 anti-caking coating 을 하기도 함

Table 7.4. *Percentage relative humidities of the atmospheres above saturated solutions of various pure salts at 15 °C*

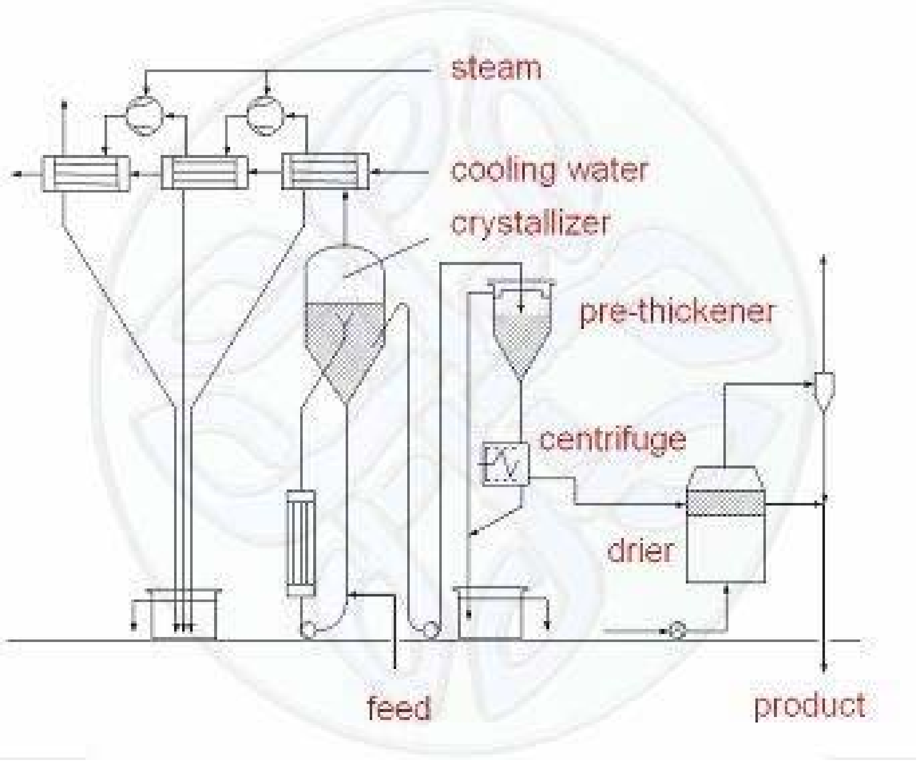
Substance	*Formula*	*Stable phase at 15 °C*	*Percentage relative humidity*
Lead nitrate	$Pb(NO_3)_2$	anhyd.	98
Disodium phosphate	Na_2HPO_4	$12H_2O$	95
Sodium sulphate	Na_2SO_4	$10H_2O$	93
Sodium bromate	$NaBrO_3$	anhyd.	92
Dipotassium phosphate	K_2HPO_4	anhyd.	92
Potassium nitrate	KNO_3	anhyd.	92
Sodium carbonate	Na_2CO_3	$10H_2O$	90
Zinc sulphate	$ZnSO_4$	$7H_2O$	90
Potassium chromate	K_2CrO_4	anhyd.	88
Barium chloride	$BaCl_2$	$2H_2O$	88
Potassium bisulphate	$KHSO_4$	anhyd.	86
Potassium bromide	KBr	anhyd.	84
Ammonium sulphate	$(NH_4)_2SO_4$	anhyd.	81
Ammonium chloride	NH_4Cl	anhyd.	79
Sodium chloride	NaCl	anhyd.	78
Sodium nitrate	$NaNO_3$	anhyd.	77
Sodium acetate	$C_2H_3O_2Na$	$3H_2O$	76
Sodium chlorate	$NaClO_3$	anhyd.	75
Ammonium nitrate	NH_4NO_3	anhyd.	67
Sodium nitrite	$NaNO_2$	anhyd.	66
Magnesium acetate	$Mg(C_2H_3O_2)_2$	$4H_2O$	65
Sodium bromide	NaBr	$2H_2O$	58
Sodium dichromate	$Na_2Cr_2O_7$	$2H_2O$	52
Potassium nitrite	KNO_2	anhyd.	45
Potassium carbonate	K_2CO_3	$2H_2O$	43
Calcium chloride	$CaCl_2$	$6H_2O$	32
Lithium chloride	LiCl	H_2O	15

Anti-Caking Agent예

Aluminum powder
Acid magenta dye
Calcium silicate
Calcium aluminium silicate
Cellulose gums
Chalk
Diatomaceous earth
Fuller's earth
Kaolin
Kieselguhr
Magnesium aluminium silicate
Magnesium carbonate
Magnesium oxide
Paraffin wax
Phosphate rock
Silica hydrated
Silica dust
Sodium silico-aluminate
Surfactants
Synthetic resins
Tricalcium phosphate

결정화의 부속공정

- Thickener
- Hydrocyclone
- Filter
    - Cake resistance
    - Centrifuge
    - Cake Filter
- Drier
- Ejector



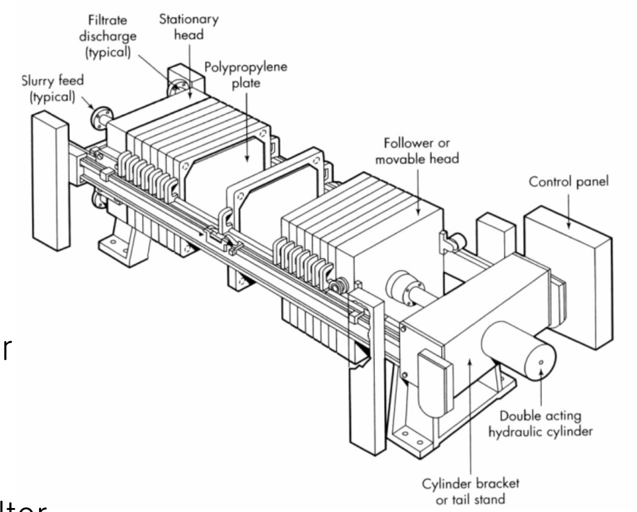
산업용 Filter

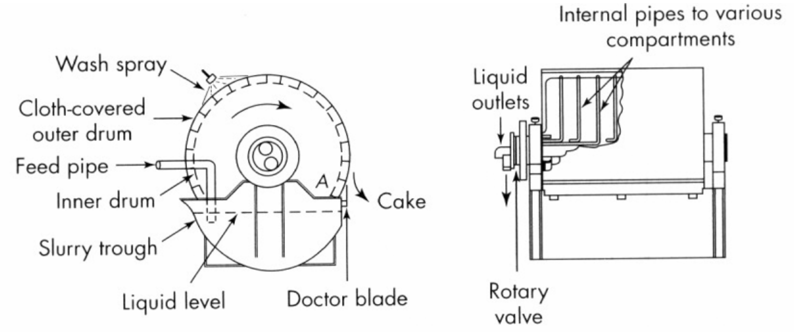
Filter press

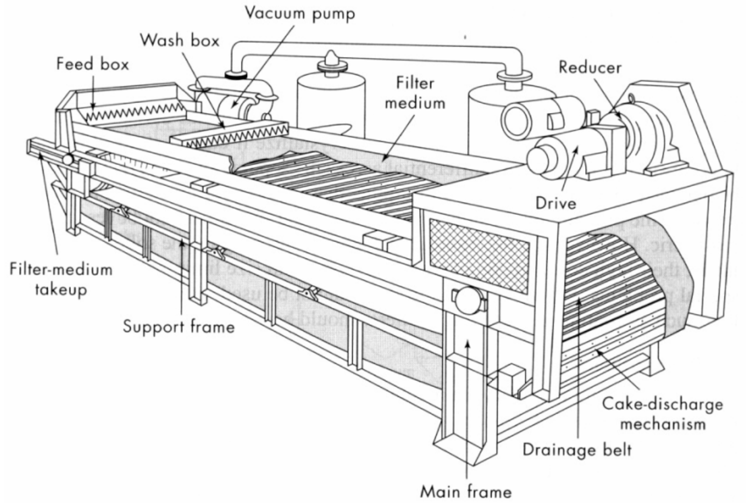
Rotary vacuum filter

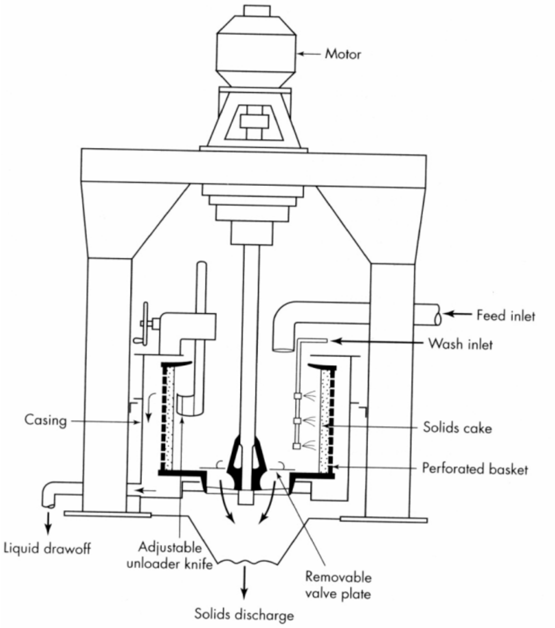
Belt filter

Batch centrifugal filter









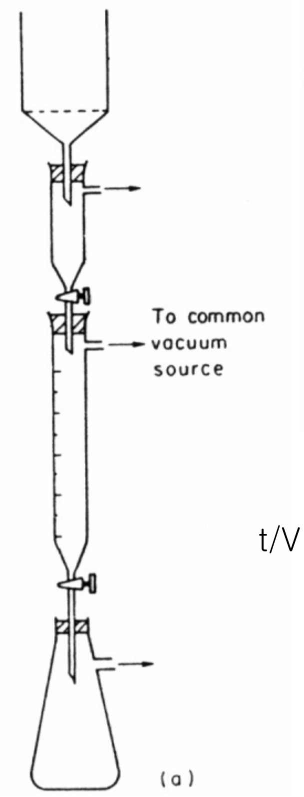
Cake Filter의 기본원리

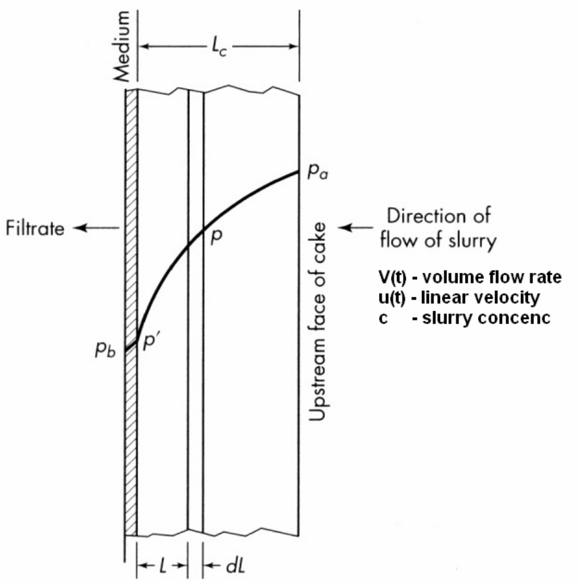
$$\Delta P_c = \alpha\left(\frac{\mu u}{A}\right)m_c - \text{press. drop across the cake}$$

α - specific cake resistance

$$\Delta P_m = R_m \mu u \qquad - \text{press. drop across the cake}$$

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_m = \mu u\left(\frac{\alpha m_c}{A} + R_m\right)$$



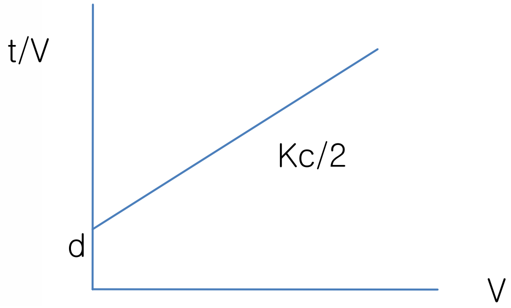
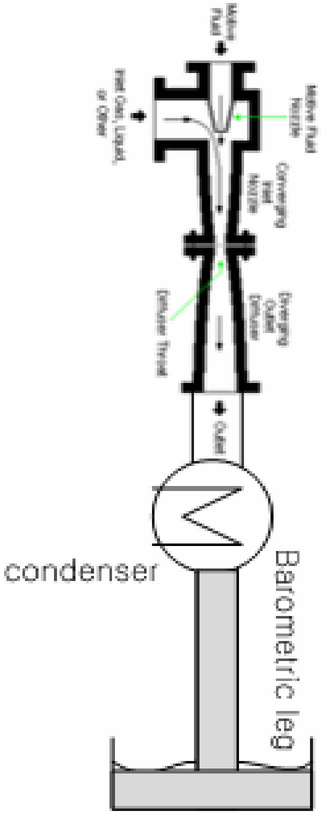
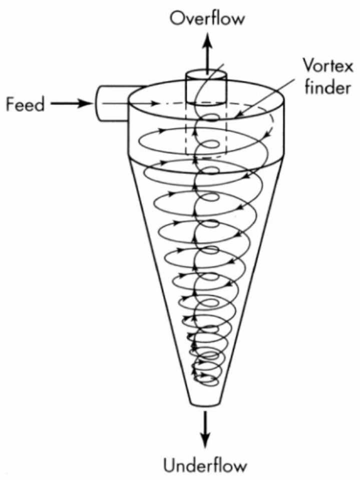
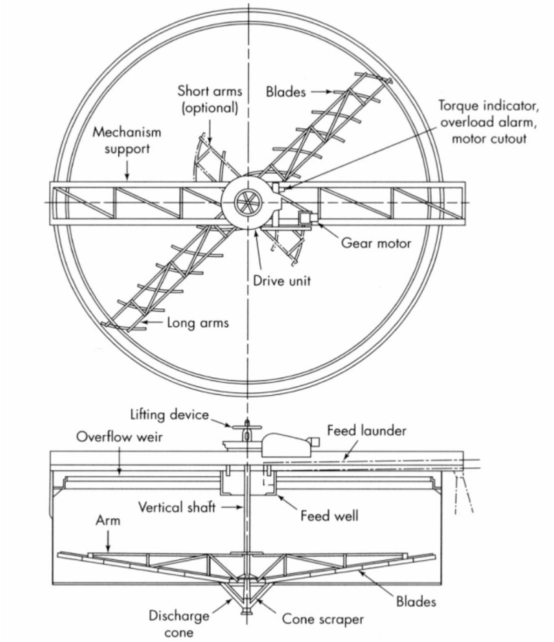


ΔP가 일정한 경우

$$\frac{t}{V(t)} = \left(\frac{K_c}{2}\right)V(t) + d$$

$$K_c = \frac{\mu c \alpha}{A^2 \Delta p} \Rightarrow \alpha = \frac{K_c A^2 \Delta p}{\mu c}$$

$$d = \frac{\mu R_m}{A \Delta p} \quad \Rightarrow R_m = \frac{d A \Delta p}{\mu}$$



- Ejector:
  - Bernolli 정리에 의하여 converging nozzle에서 압력 에너지가 운동 에너지로 변환되며 압력을 낮추 장치
  - Barometric leg와 결합시켜 진공을 더욱 효과적으로 유지
- Hydrocyclone
  - 구심력에 의해 무거은 입자들이 벽면을 따라 돌며 아래로 이동, 배출
  - 간단하고 저렴
  - 분급기능이 완벽하지는 않음
- Thickener
  - 고체의 침강(sedimentation)을 돕는 장비
  - 침강이 원활하지 않고 속도가 느릴 때에 사용