

입도분포에서 미세입자의 영향

한 현각*, 이 재형¹순천향대학교 화학공학과, 조지아공과대학 화학공학과¹

(chemhan@sch.ac.kr*)

Fines Destruction Effects on CSD

Hyun Kak Han* , Jay H. Lee¹

Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

Department of Chemical Engineering, Georgia Technical Institute¹

(chemhan@sch.ac.kr*)

Abstract

Fine particles, which are generated by the nucleation, are significantly affected to the CSD(Crystal Size Distribution). Significantly large amount of the fine particles are generated during the crystallization. They are aggregated each other. The size of these aggregated particles are different. They are much affected to CSD. Many researchers want to find a nucleation suppress operation condition. But nucleation rate and crystal growth rate are competitive reaction in the crystallization process. It is impossible to find nucleation negligible conditions. In this research, the CSD change by the rate of destructive fine particles were investigated.

1. 서론

입자의 입도분포는 결정화 공정에서 생성물의 특징을 나타내는 중요한 척도이다. 소비자들은 입도분포가 일정한 입자들을 요구하나, 결정화 공정이나 분쇄공정에서 생성된 입자들의 입도를 일정하게 만드는 것은 매우 어렵다. 결정화 공정에서 입자의 크기가 cm 단위에서는, 입자의 크기가 크거나 작은 입자를 제거하면 입도가 균일한 생성물을 생산할 수 있다. 그러나 입자의 크기가 마이크로 단위에서는 이 또한 매우 어렵다. 특히 결정화 공정에서 생성된 미세 입자의 크기는 submicro 단위로서 제거하기도 매우 힘들다. 또한 입자의 크기가 작은 결정은 표면에너지는 매우 불안정하여 서로 뭉쳐 표면의 potential 에너지를 작게 하려고 한다. 결정화 공정에서 생성된 미세 입자와 뭉침에 의해 새롭게 생성된 크기가 다양한 입자 또한 입도분포에 심각한 영향을 미친다. 이 입도분포를 해석하기 위해서는 population balance equation을 풀어야 한다. 윗 식은 미적분 방정식으로 해를 구하기가 쉽지 않다. 많은 연구자들에 의해 exact solution에 가까운 수치해를 구하는 방법이 제시되었고, 특히 결정화 공정을 제어하고 모사연구하는 연구자들이 많은 공헌을 하고 있다. Population balance equation의 해를 구하기 위해서는 핵생성속도와 결정성장속도 식이 필요한데, 최근에 여러 연구자에 의해 회분식계에서 직접적으로 결정화 속도식을 구한 연구가 있었다. 다차원 결정화계를 모사연구하는데 있어서 효과적인 high resolution method를 이용한 연구도 있었다.

본 연구에서는 회분식 결정화계에서 exact solution을 구할 수 있는 high resolution method를 이용하여 크기가 작은 미세입자 제거가 입도분포에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 이론

2-1 결정화 속도식

모사연구에 사용된 결정은 potassium dihydrogen phosphate(KDP)이다. KDP는 비료로서 널리 쓰이는 물질이다.

KDP 결정은 2개의 quadrangular pyramid와 quadrangular prism으로 구성되어 있으며, 프리즘과 피라미드 면과의 사이각은 45°이다. 결정의 폭이 r_1 이고, 결정의 길이가 r_2 라고 하면, 단결정의 표면은

$$A_c = 4r_1r_2 + 2\sqrt{2}r_1^2$$

단결정의 부피는

$$V_c = r_1^2r_2 - \frac{2}{3}r_1^3$$

결정의 cross-moment는 다음과 같이 정의하였다.

$$\mu_{ij}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty f(r_1, r_2, t) r_1^i r_2^j dr_1 dr_2$$

multidimensional population equation은

$$\frac{\partial f(r_1, r_2, t)}{\partial t} + \sum_{j=1}^2 \frac{\partial [G_j(r_1, r_2, c(t), T(t))f(r_1, r_2, t)]}{\partial r_j} = h(f(r_1, r_2, t), c(t), T(t))$$

f 는 입도분포식, G 는 결정성장속도, c 는 용질의 농도, t 는 온도, h 는 결정생성항이다.

결정성장속도식은

$$G_1(c(t), T(t)) = k_{g1}S^{g1}$$

$$G_2(c(t), T(t)) = k_{g2}S^{g2}$$

$$S = \frac{c(t) - c_{sat}(T)}{C_{sat}(T)}$$

핵생성속도식은

$$h(f(r_1, r_2, c(t), T(t))) = k_b S^b \delta(r_1) \delta(r_2) \int_0^\infty \int_0^\infty f(r_1, r_2, t) V_c(r_1, r_2) dr_1 dr_2$$

생성되는 핵의 결정 크기는 매우 작아서 무시하고, 용액 속에 녹아있는 용질은 결정의 성장에만 영향을 미친다고 가정하면

$$\frac{dc(t)}{dt} = -\alpha \int_0^\infty \int_0^\infty f(r_1, r_2, t) (2G_1(c(t), T(t))(r_1r_2 - r_1^2) + G_2(c(t), T(t))r_1^2) dr_1 dr_2$$

모사연구에 사용한 parameter는 다음과 같다

Table 1. kinetic parameters

parameter	value	unit
kg_1	12.21	$\mu\text{m}/\text{sec}$
g_1	1.48	-
kg_2	100.75	$\mu\text{m}/\text{sec}$
g_2	1.74	-
k_b	7.49×10^{-8}	$\#/\mu\text{m}^3\text{sec}$
b	2.04	-

2-2 High resolution method

High resolution 방법은 먼저 전산물리를 연구하는 연구자들에 의해 개발되었다.

Homogeneous equation을 보면

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 \frac{\partial(G_j[c(t), T(t)]f)}{\partial r_j} = 0$$

1차원 파동방정식에서 grid point를 다음과 같이 정의하면 $(t_m, r_p) = (mk, ph)$, m 과 p 는 integer, h 는 mesh size, k 는 time step이다.

윗 식은 두 개의 1차원 편미분방정식으로 된다.

time instant t_{m-1} 에서는

$$\frac{\partial f}{\partial t} + g_1^{m-1} \frac{\partial f}{\partial r_1} + g_2^{m-1} \frac{\partial f}{\partial r_2} = 0$$

초기 입도분포는 $f = f^{m-1}(r_1, r_2)$

t_m 에서 이 편미분방정식의 analytic 해는

$$f = f^{m-1}(r_1 - g_1^{m-1}(t_m - t_{m-1}), r_2 - g_2^{m-1}(t_m - t_{m-1}))$$

윗 식은 두단계로 풀어야한다.

첫 번째 단계

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} + g_1^{m-1} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r_1} = 0$$

$$\bar{f} = f^{m-1}(r_1, r_2) \quad \text{at } t = t_{m-1}$$

이 편미분방정식의 해는 다음과 같다.

$$\bar{f}^m(r_1, r_2) = f^{m-1}(r_1 - g_1^{m-1}(t_m - t_{m-1}), r_2)$$

똑같은 방법으로 해를 구하여 정리하면

$$\bar{f}^m(r_1, r_2) = f^{m-1}(r_1 - g_1^{m-1}(t_m - t_{m-1}), r_2 - g_2^{m-1}(t_m - t_{m-1}))$$

본 연구에서 사용한 high resolution method는 upwind method와 Lax-Wendroff method의 hybrid이다.

$$f_p^{m+1} = f_p^m - \frac{kg}{h} (f_p^m - f_{p-1}^m) + \frac{kg}{2h} \left(1 - \frac{kg}{h}\right) ((f_{p+1}^m - f_p^m)\phi_p - (f_p^m - f_{p-1}^m)\phi_{p-1})$$

ϕ_p 는 limiter이다.

3. 모사실험

초기 seed의 분포식은

$$f(r_1, r_2) = k_f \times (-0.34785 \times 10^{-4} r_1^2 + 0.1363609 r_1 - 0.34785 \times 10^{-4} r_2^2 + 0.1363609 r_2 - 26.5486)$$

for $180 < r_1 < 220$, $180 < r_2 < 220$, 나머지는 0 이다.

control objective는 결정의 부피를 최대로 다음 식으로 설정하였다.

$$\bar{V} = \sum_{i=lower}^{iupper} \sum_{j=lower}^{jupper} (r_{li}^2 r_{2j} - \frac{2}{3} r_{li}^3) \times f_{ij}$$

120분 후의 미세입자 부분의 입도분포와 mean 값의 변화를 비교하였다.

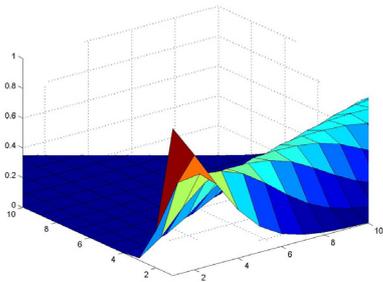


Fig 1. Fine particles CSD with no Destruction

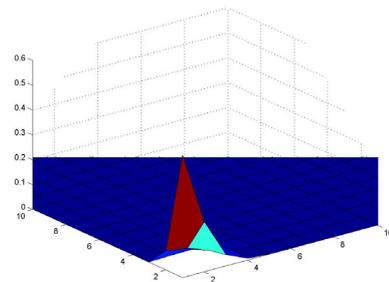


Fig 2. Fine Particles CSD with 2% Destruction

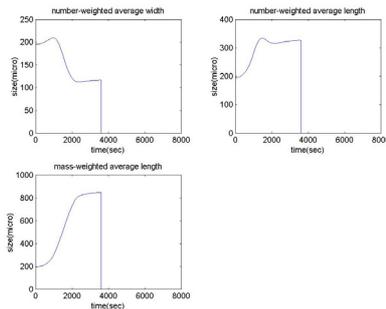


Fig. 3. Mean Size Variavtion with No Destruction

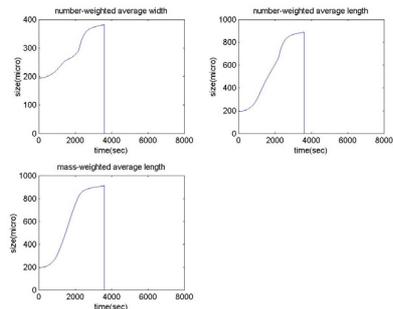


Fig. 4. Mean Size Variation with 2% Destruction

4. 결론

미세입자가 결정의 입도분포에 미치는 영향을 연구하였다. 최종 입도분포와 mean 값의 변화에 미세입자가 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

Kangwook Lee, Jay H. Lee, Dae R. Yang and Alan W. Mahoney, Computer and Chemical Engineering 26, (2002) 1117 - 1131.

David L. Ma, Danesh K. Tafti and Richard D. Braatz, Coputer and Chemical Engineering, 26, (2002) 1103-1116.

Alan D. Randolph and Maurice A. Larson, Theory of Particulae Processes, 2nd Ed. Academic Press 1988.