

**MATLAB을 이용한 입도분포 모사**한현각\*, 이재형<sup>1</sup>순천향대학교 화학공학과, 조지아공과대학 화학공학과<sup>1</sup>  
(chemhan@sch.ac.kr\*)**Simulation of CSD(Crystal Size Distribution) using MATLAB**Han, Hyun Kak\*, Jay H. Lee<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University  
Department of Chemical Engineering, Georgia Technical Institute<sup>1</sup>  
(chemhan@sch.ac.kr\*)

## Abstract

In the crystallization process, CSD(Crystal Size Distribution) determines the product quality and the ease of down stream processing. CSD is represented by a population balance and related differential-algebraic equations. These equations were solved using a high resolution method, and basis for an optimization. MATLAB program was used for solving these differential-algebraic equations.

## 1. 서론

결정화 공정에서 입자의 입도분포는 생성물의 특징을 나타내는 중요한 척도이다. 그런데 입도분포를 해석하기 위하여서는 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. 또한 population balance equation의 해를 구하기 위해서는 각 계의 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 MATLAB program으로 결정의 입도분포를 모사실험하는 방법을 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 사잇각은 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

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

f는 입도분포식, G는 결정성장속도, c는 용질의 농도, t는 온도, h는 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

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

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

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

모사연구에 사용한 parameter는 다음과 같다

Table 1. kinetic parameters

parameter	value	unit
kg <sub>1</sub>	12.21	μm/sec
g <sub>1</sub>	1.48	-
kg <sub>2</sub>	100.75	μm/sec
g <sub>2</sub>	1.74	-
k <sub>b</sub>	7.49×10 <sup>-8</sup>	#/μm <sup>3</sup> 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 과도방정식에서 grid point를 다음과 같이 정의하면 (t<sub>m</sub>, r<sub>p</sub>) = (mk, ph), m과 p는 integer, h는 mesh size, k는 time step이다.

윗 식은 두 개의 1차원 편미분방정식으로 된다.

time instant t<sub>m-1</sub>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.

Upwind method는 1차 finite difference method이다.  $\partial f / \partial t$ 를 forward-in-time approximation으로  $\partial f / \partial r$ 를 backward finite difference로 대치하면 미분방정식으로부터 다음의 해를 구할 수 있다.

$$f_p^{m+1} = f_p^m - \frac{k}{h} g (f_p^m - f_{p-1}^m)$$

Lax-Wendroff method는 2차 항을 포함함으로 numerical diffusion을 감소시킨다.

$$f_p^{m+1} = f_p^m - \frac{kg}{2h} (f_p^m - f_{p-1}^m) + \frac{k^2 g^2}{2h^2} (f_{p+1}^m - 2f_p^m + f_{p-1}^m)$$

위 식에서 2차 항이 diffusion을 감소시키기는 하지만, 이 항이 너무 크면 oscillation 하는 경우가 있다. 이를 고친 것이 high resolution method이다.

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

$\phi_p$  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.  
분포도는 다음과 같다.

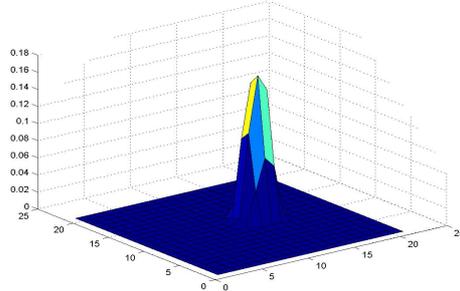


Fig 1. Seed Distribution.

control objective는 결정의 부피를 최대로 하는 것으로 설정하였다.

$$\bar{V} = \sum_{i=j_{\text{lower}}}^{i_{\text{upper}}} \sum_{j=j_{\text{lower}}}^{j_{\text{upper}}} (r_{1i}^2 r_{2j} - \frac{2}{3} r_{1i}^3) \times f_{ij}$$

120분 동안 조업한 후 결정의 입도분포는

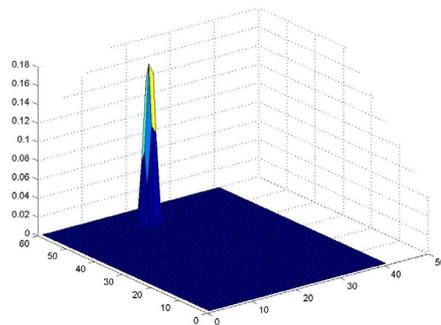


Fig 2. CSD after startup 120 min

#### 4. 결론

MATLAB을 사용하여 high resolution method로 결정의 입도분포를 구하는 프로그램을 작성하는 방법을 연구하였으며, 결정화계를 제어하는데 매우 유용한 방법임을 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, Computer and Chemical Engineering, 26, (2002) 1103-1116