

# 攪拌型晶析槽における結晶粒子の攪拌羽根への衝突による 結晶微粒子の発生量の定量化と予測手法の開発

三角 隆太, 上ノ山 周, 仁志 和彦

横浜国立大学大学院工学研究院

## 概要

### 1. 研究目的

攪拌槽型晶析装置では、母結晶が攪拌羽根に衝突することにより母結晶の角が削れ、大量の微結晶が生成される。そのため製品結晶粒径の制御や予測のためには、微結晶生成量と母結晶の角の形状、攪拌操作条件の定量的な関係を把握することが重要となる。本研究では、カリミョウバンをモデル結晶とし、母結晶が攪拌羽根に衝突するさいに生成される摩耗微結晶個数の経時変化への攪拌翼回転数、装置サイズの影響について検討した。さらに、摩滅の進行に伴う母結晶形状の変化が微結晶発生個数に及ぼす影響について検討した。

### 2. 実験方法および画像処理方法

シリコンオイルに平均粒径  $375 \mu\text{m}$  のカリミョウバン結晶を入れて攪拌し、定期的に溶液を採取した。槽径は  $0.1, 0.2 \text{ m}$ 、翼回転数は  $4.0 \sim 10.0 \text{ s}^{-1}$  と変化させた。採取した溶液を孔径  $0.2 \mu\text{m}$  のフィルターを用いて吸引ろ過し、フィルター上に残存した結晶を SEM にて撮影した。摩耗微結晶の画像から微結晶の個数と円相当径を、母結晶の画像から摩滅した結晶体積を算出し、母結晶体積に対する割合を摩滅比率  $r_a$  として算出した。

### 3. 実験結果および考察

母結晶の摩滅比率は攪拌開始直後に急激に増加し、時間の経過とともに増加傾向は緩やかになることがわかった。翼回転数、装置サイズが大きくなると摩滅の進行が速くなることがわかった。攪拌槽内における摩耗微結晶の個数も、攪拌開始直後は急激に増加し、その後は増加の程度が次第に小さくなっていくことがわかった。これは、時間が経過するにしたがって母結晶の角が丸みを帯びていくことに関連していると考えられる。また、翼回転数や装置サイズを大きくした場合、摩耗微結晶個数は増加し、翼回転数一定で装置サイズが大きい場合、摩耗微結晶個数が約 8 倍に多くなることがわかった。摩耗微結晶の粒径分布は、攪拌時間や攪拌翼回転数、装置サイズの変化にかかわらず、大きくは変化しないことがわかった。単位時間に母結晶 1 個から発生する微結晶個数と摩滅比率  $r_a$  の関係について、線形多重回帰分析を行った。 $r_a$  が小さい場合は非常に多くの微結晶が発生し、 $r_a$  が 1% まで大きくなると微結晶発生速度は 1/100 まで急激に減少することがわかった。また、装置サイズを  $100 \text{ mm}$  から  $200 \text{ mm}$  に大きくすると、同翼回転数、同  $r_a$  において 8~20 倍の微結晶が発生することがわかった。

## 1. 緒言

### 1.1 研究目的

晶析操作において、所望の結晶粒径分布を安定して得るためには、槽内結晶個数の経時変化を予測し、制御することがきわめて重要となる<sup>(1, 2)</sup>。攪拌槽型晶析装置で

は、母結晶が攪拌羽根に衝突することにより母結晶の角が削れ、同時に大量の微結晶が生成される。生成された微結晶 (attrition fragments: 摩耗微結晶) は、溶液の過飽和度に応じて一部は飽和溶液中に溶解し、その他の微結晶は溶液中で溶け残り、二次核として振る舞うことになる。

そのため、晶析プロセスにおける二次核生成量を予測し、槽内の結晶個数を制御するためには、まず摩耗微結晶の生成速度を正確に把握することが不可欠であるが、攪拌操作中に生成される結晶摩耗微結晶を直接測定した事例はきわめて少ない。とくに、攪拌操作の進行に伴い母結晶の角の形状が変化することが知られており、微結晶生成量と母結晶の角の形状、攪拌翼回転数、装置サイズなどの定量的な関係性を把握することが重要となる。

本研究では、カリヨウバンをモデル結晶として、非溶媒を用いた攪拌操作中において結晶の摩滅による摩耗微結晶の生成速度を測定する方法を構築した<sup>(3, 4)</sup>。攪拌操作中に攪拌羽根に衝突することで摩滅される母結晶と、その際に生成される微結晶の SEM 写真を数十時間にわたって撮影した。微結晶の SEM 写真を画像解析することで攪拌槽内の全摩耗微結晶個数とその粒子径分布の経時変化を定量化した。さらに、母結晶の摩滅体積についても結晶形状の稜の長さにもとづいて定量化し、経時変化を算出した。攪拌翼回転数  $n$  [ $s^{-1}$ ]や攪拌装置の内径  $D$  [m]を変えて実験することで、母結晶が攪拌羽根に衝突するさいの、摩耗微結晶個数の生成速度に対する攪拌翼回転数、装置サイズの影響<sup>(5)</sup>について検討し、さらに、摩滅の進行に伴う母結晶形状の変化が微結晶生成速度に及ぼす影響について検討した。

## 1. 2 既往の研究

Gahn と Mersmann ら<sup>(6, 7)</sup>は、金属製の攪拌羽根など結晶より硬い物質の平面に結晶の角が衝突して局所的な破壊が起こるケースを想定し、微粉砕現象に適用される

Rittinger 理論に基づいて、微粒子の生成により新たに形成される表面積の総和は、結晶に負荷されたひずみエネルギーに比例するとして、摩耗現象モデルを提案した。微結晶の生成は結晶の材料特性、つまりビッカース硬さや、ヤング率および効率定数、さらには衝突エネルギーなどによって決定されるとし、摩耗微結晶の最小粒径、最大粒径、粒径分布、および結晶個数を予測する数式モデルを導出し、実験的な検証も行っている。ビッカース硬さ  $H_v$  とヤング率  $E$  の比率で指標化される材料のもろさにもとづいて同モデルの適用範囲は分類され、 $15 < E / H_v < 100$  が適切な範囲とされ、共有結合系の結晶がこれに該当する。一方、イオン結合系の結晶の場合は  $100 < E / H_v$  となり、体積粉砕的な挙動を示す、もしくは延性が強いいため、Rittinger 理論にもとづく同モデルは適用できない。 $E / H_v < 15$  の場合は、石英などがこれに該当し、結晶が硬すぎて同モデルが適さない。

同モデルは、結晶の材料特性を考慮してモデル化を試みている点で大変興味深いのが、結晶の角の形状の変化を考慮することができず、実機に適用するにはさらなる改良が必要であるといえる。また同モデルを使用する際に必要となる結晶の衝突エネルギーと攪拌操作条件の関係についても不明なところが多い。

## 2. 実験方法および画像処理方法

### 2. 1 実験装置および方法

Fig. 1 に実験装置概略<sup>(3, 4)</sup>を示す。カリヨウバン ( $Al K$  ( $SO_4$ )<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O,  $\rho_p = 1,757 \text{ kg/m}^3$ ) をモデル結晶として選定

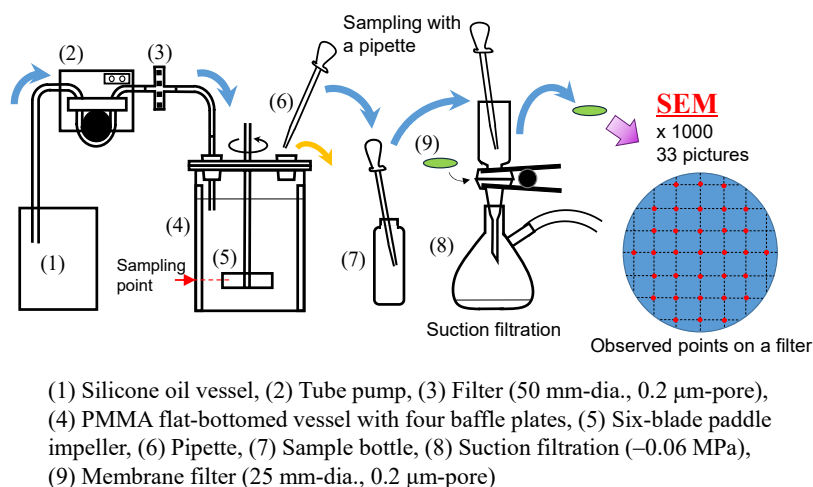


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

した。同結晶のビッカース硬さ  $H_v$  とヤング率  $E$  は、それぞれ  $754 \times 10^6 \text{ N/m}^2$  ,  $20.28 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  である<sup>(6)</sup>。この材料特性値 ( $E/H_v = 28$ ) は、Gahn と Mersmann<sup>(7)</sup> が提案する結晶摩耗モデルに対応することができる。カリヨウバンに対する溶解度がほぼゼロであるシリコンオイル (KF-96L-1cs; 信越化学工業) を攪拌溶液として採用した。同溶媒中では、カリヨウバン結晶は溶解や成長、凝集による形状変化を起こさない。これにより、攪拌操作下における物理的な母結晶の摩滅による形状変化や摩耗微結晶の生成を明瞭に観察することができる。シリコンオイルの動粘度と比重は、 $25^\circ\text{C}$  でそれぞれ  $1.0 \text{ mm}^2/\text{s}$  と  $0.818$  であり、槽内の流れは乱流条件であった。

内径  $D_T$  が  $100 \text{ mm}$  の 4 枚邪魔板付き円筒平底攪拌槽に、液深  $H$  が  $100 \text{ mm}$  となるようにシリコンオイルを満たした。翼径  $D$  が  $50 \text{ mm}$ 、羽根幅  $b$  が  $10 \text{ mm}$  の 6 枚羽根パドル翼を深さ  $h$  が  $H/3$  となる位置に設置した。4 枚の平板型邪魔板 ( $B = 0.1 D_T$ ) を、槽底から液面までの長さで槽壁に沿って設置した。これらの形状は、著者らが実施した攪拌羽根まわりの粒子衝突の流動シミュレーションの条件にそろえたものである<sup>(8,9)</sup>。攪拌翼回転速度  $n$  は  $6, 8, 10 \text{ s}^{-1}$  とした。この攪拌槽の場合、結晶粒子の完全浮遊化翼回転数<sup>(10)</sup> は  $5.0 \text{ s}^{-1}$  であることから、槽底近傍でのすべての結晶粒子は浮遊状態を保持されることになる。幾何形状を相似形に設定した槽径  $D_T$  が  $200 \text{ mm}$  の攪拌槽についても翼回転数  $4.0 \sim 6.0 \text{ s}^{-1}$  の範囲で同様の実験を行った。これらの実験の際の単位体積あたりの攪拌所要動力は、 $P_v = 0.394 \sim 1.82 \text{ kW/m}^3$  であり、実際に採用され得る動力範囲をカバーする条件に対した。

はじめに、直径が  $350 \sim 400 \mu\text{m}$  の範囲にある約 2,000 個カリヨウバン結晶 (約  $0.097 \text{ g}$ ) を、シリコンオイルを満たした攪拌槽に投入し、すみやかに攪拌を開始した。投入された結晶粒子 (母結晶) は、攪拌羽根との衝突により摩滅され、併せて摩耗微結晶を生成する。母結晶と摩耗微結晶を含むシリコンオイル  $10 \text{ ml}$  を、5 時間毎にピペットを用いて採取した。採取のたびに、新しいシリコンオイル  $10 \text{ ml}$  を攪拌槽に注入し、槽内の液深を一定に保持した。ポリカーボネイト製のメンブレンフィルター (孔径  $0.2 \mu\text{m}$ 、外径  $25 \text{ mm}$ 、K020A-025A; アドバンテック東洋 (株) 製) を用いた吸引濾過により、採取されたシリコンオイルと結晶を分離した。ホコリなどの混入を予防するために、これらの実験はクリーンベンチ内でおこなった。

## 2.2 SEM 画像の解析による摩耗微結晶と母結晶摩滅の定量化

走査型電子顕微鏡 (SEM, VE-8800 型、(株) キーエンス製、横浜国立大学機器分析評価センター所有) を用いて、メンブレンフィルター上に残存した微結晶を、メンブレンフィルター上を等間隔に設定した 33 点において拡大倍率 1,000 倍にて撮影した。Fig. 2 に、採取したシリコンオイルの吸引濾過後にメンブレンフィルター上に残存した (a) 母結晶と、(b) 摩耗微結晶の SEM 画像の一例を示す。同図より、摩耗微結晶の大きさはおおよそ数  $\mu\text{m}$  であり、母結晶は  $300 \mu\text{m}$  以上であることがわかる。 $30 \sim 300 \mu\text{m}$  の範囲の粒子はまったく観察されず、摩耗微結晶と母結晶は明確に識別でき、体積粉砕は起こっていないことがわかる。

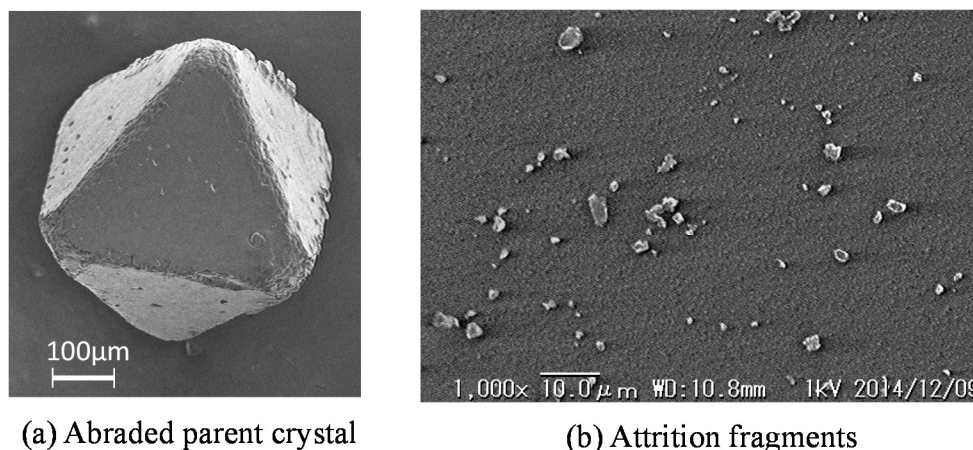


Fig. 2. Examples of SEM pictures

数値計算言語 MATLAB®を用いて、摩耗微結晶の個数と大きさを定量化する画像解析アルゴリズムを実装したプログラムを作成した。最初に、等間隔に区分化した33カ所で、フィルター上に残存する摩耗微結晶のSEM写真を撮影した。次に、各画像間のX線強度のばらつきを補正するために、画像のコントラストを調整し、フィルター表面の微細な凹凸の影響を抑えるために、ガウシアンフィルターによる平滑化処理を施した。ある一定のしきい値にもとづいて画像を二値化した。Fig. 3に二値化処理前後の画像の一例を示す。二値化画像内の連結ピクセルを抽出して微結晶個数を算出し、連結ピクセルの面積にもとづいて

円相当径を算出し、同じ処理を33枚のSEM画像に施すことで、各摩耗微結晶の円相当径  $d_i$ 、槽内全部の摩耗微結晶の個数  $N_f$ と個数基準の粒径分布  $P_n(d_i)$ 、および総体積  $V_f$ を算出した。以上の解析をサンプリング時刻毎に行い、 $N_f$ 、 $V_f$ の経時変化を定量化した。

Fig. 4に摩滅体積の算出方法を模式的に示す。カリミヨウバンの単結晶は、一般に正八面体形状を示す。そこで、SEM画像の母結晶の正八面体形状の縁の長さの変化にもとづいて、母結晶から摩滅した結晶体積  $V_a$ を算出し、母結晶1個の平均体積  $V_0$ に対する割合を摩滅比率  $r_a$  ( $=V_a / V_0$ ) [%]として定量化した。

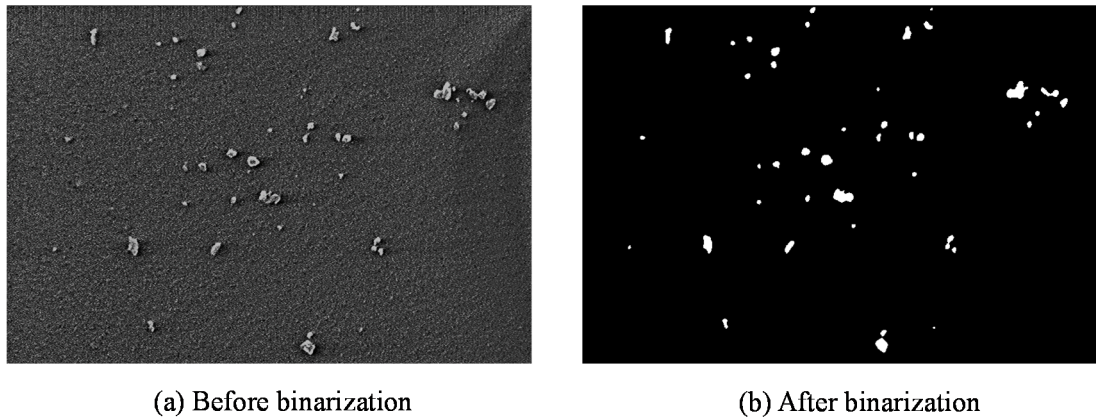
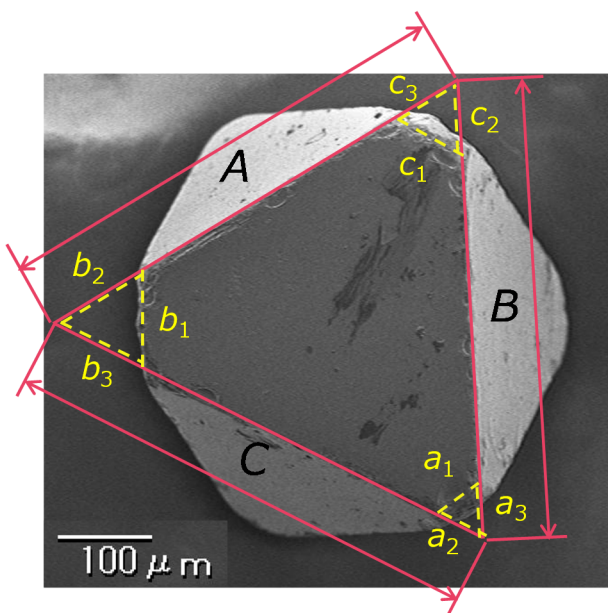


Fig. 3. Binarized SEM image of attrition fragments



母結晶の辺の長さの平均  $L_{ave} = \frac{A + B + C}{3}$

摩耗前の母結晶体積  $V_0 = \frac{\sqrt{2}}{3} L_{ave}^3$

各角の摩滅した体積 
$$\begin{cases} V_1 = \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3} \right)^3 \\ V_2 = \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3} \right)^3 \\ V_3 = \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{3} \left( \frac{c_1 + c_2 + c_3}{3} \right)^3 \end{cases}$$

摩滅した体積  $V_a = 2(V_1 + V_2 + V_3)$

摩滅比率  $r_a = \frac{V_a}{V_0} \times 100$  [%]

Fig. 4. Schematic definition of abrasion volume of parent crystal

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 攪拌操作中の母結晶形状の変化

Fig. 5 に、カリミョウバン母結晶の形状変化の一例 ( $D_T = 100 \text{ mm}$ ,  $n = 6 \text{ s}^{-1}$ ) を示す。同図より、攪拌初期 ( $t = 0 \text{ h}$ ) には、母結晶はとがった角や縁、なめらかな結晶面を有する正八面体の形状を示すが、50 時間攪拌した後は、結晶面には目立った変化はないものの、結晶の角や縁は細かな凹凸のある丸みを帯びた形状になっていることがわかる。別途、シリコーンオイル中で 30 時間以上放置したのちでも、カリミョウバンの結晶の形状は、目立った変化がないことを確認した。これらの結果は、攪拌操作下でのカリミョウバン単結晶の摩滅は、おもに結晶の角で引き起こされ、そのため摩滅微結晶はおもに結晶の角から生成されていることを示していると考えられる。

Gahn と Mersmann<sup>(6)</sup> は、様々な種類の結晶物質について、結晶粒子がより硬い固体面に衝突する際の衝突エ

ネルギーや結晶の材料物性を考慮した結晶摩滅現象の数理モデルを提案した。同モデルは、いくつかの簡略化のための仮定を採用している。すなわち、(i) 結晶粒子の角と、より硬い平面の対象物との衝突だけを考慮する、(ii) 結晶面で構成される角は、内角 120 度の錐面で近似できる。本研究では、カリミョウバンと金属製の攪拌翼を使用するため、(i) の仮定については適当であると思われるが、(ii) の仮定については、適用を慎重に検討しないといけない。詳しくは、次項以降で言及する。

#### 3.2 母結晶の摩滅比率の経時変化

Fig. 6 に、攪拌槽に投入した母結晶の形状変化から算出した摩滅比率の経時変化を示す。摩滅比率は攪拌開始直後に急激に増加し、時間の経過とともに傾きが緩やかになる傾向があることが分かった。また、翼回転数、もしくは装置サイズが大きくなると摩滅の進行が速くなることがわかった。

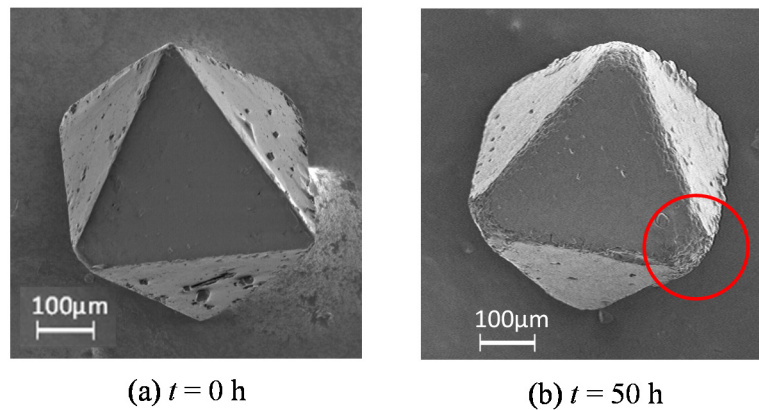


Fig. 5. Shape change of parent crystal

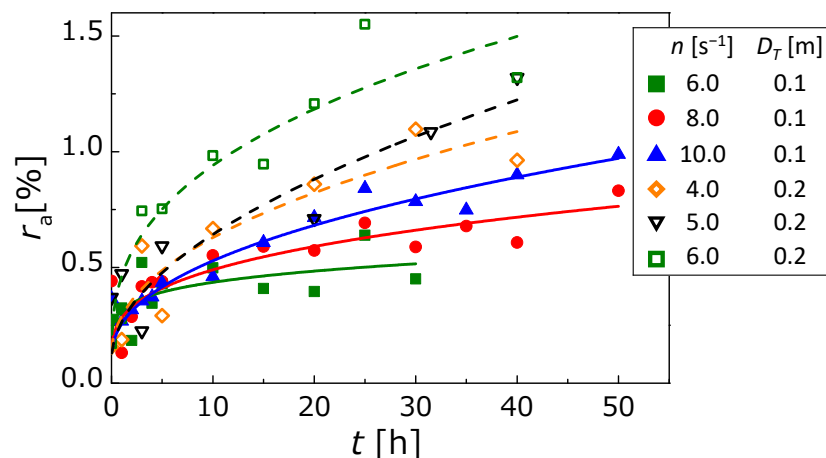


Fig. 6. Time evolution of abrasion ratio

### 3.3 摩耗微結晶の個数と粒径分布の経時変化

Fig. 7に、攪拌槽内に投入した2,000個の母結晶から発生し、槽内に蓄積した摩耗微結晶の個数  $N_f$  [-] の経時変化を示す。翼回転数や装置サイズにかかわらず、攪拌開始直後に  $N_f$  は急激に増加し、その後は増加の程度が次第に小さくなっていくことがわかる。これは、前項で示したように、時間が経過するにしたがって母結晶の角が丸みを帯びていくことに関連していると考えられる。攪拌時間が数十時間を経過すると、攪拌翼回転数や装置サイズに応じて、 $N_f$  はある一定の値に飽和(近づく、漸近値)する傾向を示し、その値は、翼回転数や装置サイズが大きくなると、大きくなる。また、翼回転数一定で装置サイズが大きい場合、摩耗微結晶個数が約 8 倍に増加することがわかった。これは、装置サイズを大きくすると、母結晶の攪拌羽根への衝突速度が大きくなり衝突エネルギーも大きくなっていること<sup>(4)</sup>に起因していると考えられる。

Fig. 8 に、10 cm 槽と 20 cm 槽における  $n = 6.0 \text{ s}^{-1}$  での微結晶粒径の確率密度分布を示す。粒径分布は、装置サイズの違いにかかわらず、 $t = 1 \text{ h}$  および  $20 \text{ h}$  のどちらにおいても大きくは変化しないことがわかった。実線は、ロジック・ラムラー分布にもとづいて近似した粒径分布を示す。ロジック・ラムラー分布は、おもに粒子粉砕プロセスの中の粒子のふるい上累積体積頻度分布の近似に相当であるとされており、本実験の結晶粒子摩耗現象下の粒径分布についても良好に近似できていることがわかる。両ケースにおいても、微結晶サイズは、 $5.0 \mu\text{m}$  より小さい範囲にあり、そのモード径は  $0.5 \mu\text{m}$  程度であることがわかる。一方で、粒径分布と攪拌速度の間に相関性は確認できなかった。

Gahn と Mersmann<sup>(6,7)</sup> は、摩耗微粒子の最小粒径  $L_{\min}$  を結晶の材料特性(ビッカース硬さやヤング率など)にもとづいて推算する結晶摩耗モデルを提案した。直径  $375 \mu\text{m}$  のカリヨウバンを用いた本実験の場合、 $L_{\min}$  は  $1.08 \mu\text{m}$  と算出される。一方、最大粒径  $L_{\max}$  は、材料特性に加えて結晶粒子の攪拌羽根に対する衝突エネルギーに依存する。著者らのグループは、攪拌槽内の流れの CFD (Computational Fluid Dynamics) 解析と錬成した固体粒子の運動挙動のラグランジアン解析を実施し、粒子の攪拌羽根に衝突する際の衝突速度は、攪拌羽根先端の回転速度 ( $v_{\text{tip}}$ ) と比較して数分の一と小さいことを報告した<sup>(8,9,11,12)</sup>。

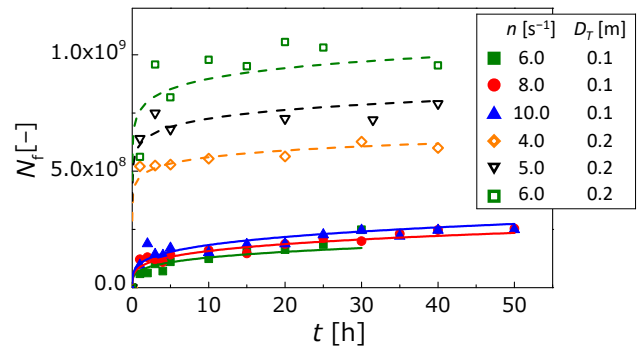


Fig. 7. Time evolution of number of attrition fragments

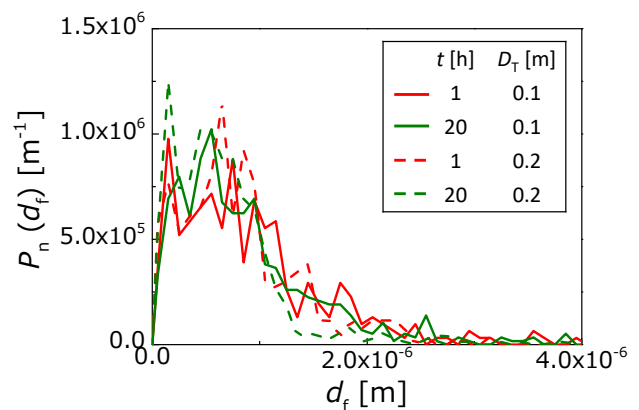


Fig. 8. Number density distribution of attrition fragments ( $n = 6.0 \text{ s}^{-1}$ )

攪拌羽根前面に対する固体粒子の衝突速度の(法線方向成分の)確率密度分布は対数正規分布を示し、最大衝突速度は羽根先端速度  $v_{\text{tip}}$  のおおよそ半分で、モード値は  $v_{\text{tip}}$  の  $1/10$  程度であった。これらの知見にもとづき、 $v_{\text{tip}}$  の  $1/2$  の衝突速度を想定すると、 $L_{\max}$  は  $2.6 \mu\text{m}$  と算出された。

### 3.4 摩耗微結晶の生成速度と母結晶の摩滅比率(形状)の関係

Fig. 2 より算出することができる、単位時間に母結晶 1 個から発生する摩耗微結晶個数  $B_{f,p}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] と、Fig. 4 より算出される母結晶の摩滅比率  $r_a$  [%] は、密接に関連していると考えられる<sup>(1)</sup>。そこで、Fig. 9 に母結晶サイズが  $375 \mu\text{m}$  の場合の、 $B_{f,p}$  と  $r_a$  の関係を示す。あわせて、装置サイズごとに  $B_{f,p}$ 、 $r_a$ 、 $n$  について線形多重回帰分析を行い、(1)、(2)式を得た。

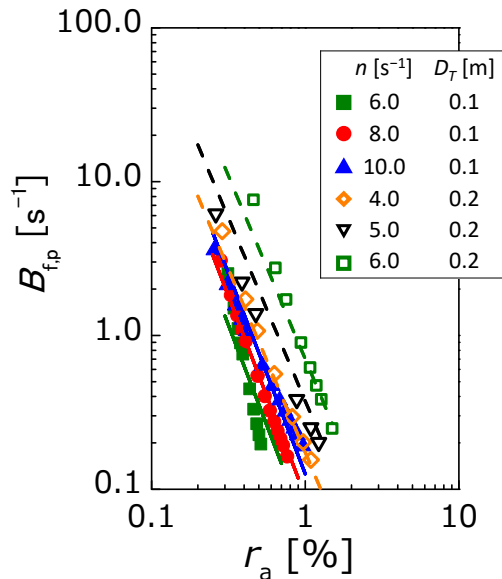


Fig. 9. Relation between  $B_{f,p}$  and  $r_a$

内径 10 cm 槽の場合:

$$B_{f,p} = 4.17 \times 10^{-3} r_a^{-2.61} n^{1.47} \quad (1)$$

内径 20 cm 槽の場合:

$$B_{f,p} = 1.48 \times 10^{-3} r_a^{-1.91} n^{3.86} \quad (2)$$

同図より、 $B_{f,p}$  は  $r_a$  の増加に伴いべき関数的に急激に減少することがわかる。 $r_a$  が小さい場合は非常に多くの微結晶が発生し、 $r_a$  が大きくなり、 $r_a = 1\%$  で  $1/100$  まで減少することがわかった。すなわち、どの攪拌操作条件においても、母結晶の形状が丸みを帯びるのにもない摩耗微結晶の生成速度は急激に減少することを示している。また、翼回転数が大きい場合  $B_{f,p}$  は増加し、装置サイズを大きくすると、同翼回転数、同  $r_a$  において 8~20 倍の微結晶が発生することがわかった。(1)、(2)式より、装置サイズが大きいほど  $B_{f,p}$  への翼回転数の影響が大きくなることがわかった。

Gahn らが提案した結晶摩耗モデルは、結晶の角は十分に尖っていることを前提としており、1個の粒子が衝突を繰り返す場合、あとに続く衝突までの時間に結晶の角が十分に成長し修復され、尖った角となることが要求される。しかしながら、成長速度が遅い結晶物質や晶析操作条件の場合には、角の修復は十分に完了せず、この修復の不完全さにより、Gahn らのモデルに適用が不適当な場面は多いと言える。

一方、本研究により得られた知見にもとづくと、摩耗微結晶の生成速度を推算する際には、結晶の角の丸みの

経時的な変化を考慮することが非常に重要であるといえる。

#### 4. 結言

本研究では、非溶媒の中での攪拌操作下において結晶の摩耗により生成される微結晶の粒径分布と個数の経時変化と、母結晶が削られた体積、すなわち摩滅量の経時変化を定量化する手法を開発した。摩耗微結晶の SEM 画像の画像解析により、数時間にわたる摩耗微結晶の総数と粒径分布の変化を計測した。その結果、摩耗微結晶の個数と母結晶の摩滅量のいずれも、攪拌初期に急激に増加し、その後 40 時間後までにはある値に飽和する傾向を示すことがわかった。攪拌時間に伴い母結晶の角は丸みを帯びてくるが、母結晶の表面はほとんど変化を示さないことがわかった。このことから、摩耗微結晶はおもに母結晶の角から生成されているものと考えられる。摩耗微結晶の生成速度は、母結晶の角が丸みを帯びるのにもない急激に減少し、母結晶体積の摩滅割合と強い相関性があることがわかった。

#### 使用記号

$A, B, C$ : 結晶の稜の長さ [m],  $B_{f,p}$ : 母結晶1個からの微粒子生成速度 [ $s^{-1}$ ],  $b$ : 羽根幅 [m],  $D$ : 翼径 [m],  $D_T$ : 槽径 [m],  $d_f$ : 摩耗微結晶の粒子径 [m],  $h$ : 翼設置高さ [m],  $L_{ave}$ : 母結晶の稜の平均長さ [m],  $L_{max}$ : 摩耗微結晶の最大粒径 [m],  $L_{min}$ : 摩耗微結晶の最大粒径 [m],  $N_f$ : 摩耗微結晶の総数 [-],  $n$ : 攪拌翼回転数 [ $s^{-1}$ ],  $P_n$ : 個数基準粒径分布 [ $m^{-1}$ ],  $r_a$ : 摩耗比率 [%],  $t$ : 攪拌時間 [h],  $V_a$ : 摩滅体積 [ $m^3$ ],  $V_f$ : 摩耗微結晶の総体積 [ $m^3$ ],  $V_0$ : 初期の母結晶体積 [ $m^3$ ],  $v_{tip}$ : 攪拌翼先端速度 [m/s],  $\rho_p$ : 粒子の密度 [ $kg\ m^{-3}$ ],

#### 引用文献

- 1) Misumi, R., S. Kato, S. Ibe, K. Nishi and M. Kaminoyama, "Highly Efficient Evaporative Crystallization of a High Suspension Density Sodium Chloride Slurry in a Draft-Tube Stirred Vessel in Continuous Operation", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 44(4), 240-246 (2011)
- 2) Misumi, R., S. Ibe, K. Nishi and M. Kaminoyama,

- Population Balance Simulation of Crystallization Including the Crystal Attrition Phenomenon Caused by Particle Collisions with Impeller Blades, *Proc. of 9th World Congress of Chemical Engineering Incorporating 15th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (WCCE9&APCCChE 2013)*, MoP-T1-101, 464 (2013)
- 3) 加藤 小夏, 東口 貴幸, 三角 隆太, 仁志 和彦, 上ノ山 周, 貧溶媒中におけるカリミヨウバン結晶の攪拌羽根への衝突にともなう微結晶発生量の定量化, *日本海水学会若手会第6回学生研究発表会*, O-13 (2015)
  - 4) Misumi, R., K. Kato, T. Higashiguchi, K. Nishi and M. Kaminoyama, Measurement Method of Size and Total Number of Attrition Crystal Fragments in Anti-Solvent Caused by Crystal Particle Collisions with Impeller Blade, *Proc. of International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC2015)*, 265-274 (2015)
  - 5) 宮内 翔大, 三角 隆太, 仁志 和彦, 上ノ山 周, 攪拌羽根への結晶粒子の衝突に伴う微結晶発生量に対する翼回転数と装置サイズの影響, *日本海水学会若手会第7回学生研究発表会*, O-20 (2016)
  - 6) Gahn, C. and A. Mersmann, "Theoretical Prediction and Experimental Determination of Attrition Rates", *Chem. Eng. Res. Des.*, 75(2), 125-131 (1997)
  - 7) Gahn, C. and A. Mersmann, "Brittle fracture in crystallization processes Part A. Attrition and abrasion of brittle solids", *Chem. Eng. Sci.*, 54(9), 1273-1282 (1999)
  - 8) Misumi, R., R. Nakanishi, Y. Masui, K. Nishi and M. Kaminoyama, Lagrangian Numerical Simulation of Crystal Particle Impact in a Stirred Vessel, *Proc. of Second Asian Conference on Mixing*, P1-9, 269-275 (2008)
  - 9) Misumi, R., H. Iijima, S. Tomura, K. Nishi and M. Kaminoyama, Effects of Particle Property on Particle Collision with Impeller Blade, *Proc. of 15th European Conference on Mixing*, 240-245 (2015)
  - 10) Zwietering, T.N., "Suspending of solid particles in liquid by agitators", *Chem. Eng. Sci.*, 8(3-4), 244-253 (1958)
  - 11) Tomura, S., R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama, High-Speed Video Camera System Synchronized with Impeller Rotation For Direct Measurement of Particle Collisions with Impeller Blade, *Proc. of 15th European Conference on Mixing*, 339-344 (2015)
  - 12) 戸村 俊, 三角 隆太, 仁志 和彦, 上ノ山 周, 固液攪拌槽内での攪拌羽根への粒子衝突現象における翼回転数と装置サイズの影響, *化学工学会群馬大会講演要旨集*, D119 (2015)



## Development of Prediction Method of Generation Rate of Crystal Fragments Due to Collision with Impeller Blade in a Stirred Type Crystallizer

Ryuta MISUMI, Meguru KAMINOYAMA, Kazuhiko NISHI

Yokohama National University

### Summary

Stirring operations in a crystallizer often induce particle abrasion caused by particle collision and subsequent secondary nucleation. This study developed a method of measuring the generation rate of attrition fragments in a stirred vessel filled with anti-solvent (Silicone oil) using potash alum as a model crystal. Potash alum particles will not dissolve and agglomerate in the oil. Therefore the change of parent particle shape and attrition fragments caused by crystal attrition can be observed clearly. A time series of SEM images of both abraded parent crystals and attrition fragments caused by crystal collision with impeller blades was taken during several tens of hours. The time evolution of the total number and size distribution of crystal attrition fragments were analyzed based on an image processing algorithm using SEM images of attrition fragments. Furthermore, abraded volumes of parent crystals were quantified based on the edge length of the parent crystal surface. The relation between the generation rate of attrition fragments and the change of shape of a parent crystal were clarified.

Results show that both the number of attrition fragments and the abraded volume of parent crystals increase rapidly initially, irrespective of the impeller speed and vessel size. Then they saturate after about 40 h. A Rosin–Rammner distribution showed good agreement with experimental data of fragments size distribution. The parent crystal cone shape became rounded with stirring time, although the flat surface of the parent crystal did not change to any great degree. So, attrition fragments are generated mainly from cones of a parent crystal. The attrition fragment generation rate decreased drastically with the parent crystal cone roundness, and was found to be correlated with the abraded ratio of the parent crystal. It is important to consider the roundness of crystal cones when the generation rate of attrition fragments is estimated.