

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スケールアップ条件の検討

三角 隆太¹, 上ノ山 周¹, 仁志 和彦²

¹横浜国立大学大学院工学研究院, ²千葉工業大学工学部

概要 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で母結晶が削れ、大量の微結晶が生成される。微結晶は過飽和溶液中で二次核として成長し、結晶粒径分布に影響を及ぼす。そのため製品結晶粒径の制御や予測のためには、母結晶の種類による材料特性の違いや、摩耗の進行に伴う母結晶の形状の変化、攪拌翼回転数や装置サイズなどの攪拌操作条件などが、微結晶生成量に及ぼす影響を定量的に把握することが重要となる。本研究では、前年度検討したカリヨウバン結晶に加えて、硫酸カリウムをモデル結晶として、非溶媒(シリコンオイル)中での攪拌操作により、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の個数と粒径分布、ならびに母結晶の摩滅体積の経時変化を測定した。結晶種類、攪拌翼回転数、装置サイズが異なる条件下で、摩耗微結晶の生成速度と、母結晶形状の関連性について検討した。

シリコンオイルに球体積相当径 450 μm の硫酸カリウム単結晶を投入して攪拌し、定期的に結晶懸濁液を採取した。槽径は 0.1, 0.2 m, 翼回転数は 4.0~10.0 s^{-1} と変化させた。採取した液を孔径 0.2 μm 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 撮影した。摩耗微結晶の画像から微結晶の個数 N_f 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、初期の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。

カリヨウバンの場合、 N_f と r_a とともに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。摩耗微結晶は、おもに母結晶の角から生成される。一方、硫酸カリウムの場合は、 N_f と r_a とともに攪拌時間にともない 40 時間後まで単調に増加し、摩耗微結晶は母結晶の角に加えて、面と面が交わる稜からも生成されることがわかった。摩耗微結晶個数 N_f の経時変化から、母結晶 1 個からの摩耗微結晶生成速度 B_{fp} を算出した。いずれの結晶種の場合も r_a の増加に対して、 B_{fp} はべき関数的に減少することがわかった。

カリヨウバンと比較して、硫酸カリウムの B_{fp} は大きく、また r_a に対する減少勾配が緩やかであることがわかった。すなわち、摩耗微結晶生成量を考える場合、結晶の角の丸みの程度の影響は非常に重要であり、硫酸カリウムはカリヨウバンと比較して微結晶を生成しやすく、母結晶の摩滅が進行しても、微結晶を生成し続ける傾向があることがわかった。

1. 緒言

晶析操作において、所望の結晶粒径分布の結晶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(Misumi *et al.* (2011); Misumi *et al.* (2013))。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(attribution fragments: 摩耗微結晶)は、溶液の過飽和度に

応じて一部は溶液中に溶解し、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と言える。攪拌操作中に生成される摩耗微結晶を直接測定した事例はきわめて少ない。また、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。

著者らは前年度の研究助成期間において, カリヨウバンをモデル結晶として, 非溶媒であるシリコンオイル中に粒径のそろった単結晶を投入し, 所定時間攪拌したさいに母結晶の摩滅により生成される摩耗微結晶の粒径分布と総個数の経時変化を SEM 画像にもとづいて計測する手法について検討した (Misumi *et al.*, 2015a; 加藤 *et al.*, 2015; 宮内 *et al.*, 2016)。あわせて, 攪拌操作の進行に伴い母結晶の角から削られた体積を, 正八面体形状の単結晶の稜の長さにもとづいて摩滅比率として定量化した。その結果, 結晶の角が丸みを帯びるのにもとない微結晶生成量が急激に低下し, 母結晶の摩滅比率と微結晶の生成速度が相関することを明らかにした。

一方, Gahn and Mersmann (1997) は, 結晶の材料特性と衝突エネルギーにもとづいて摩耗微結晶の生成個数と粒径分布を予測するモデルを提案したが, 同モデルは結晶の角が尖った状態を想定したモデルであるため, 晶析の進行に伴い結晶の角が摩滅した場合の影響については検討が必要であると言える。

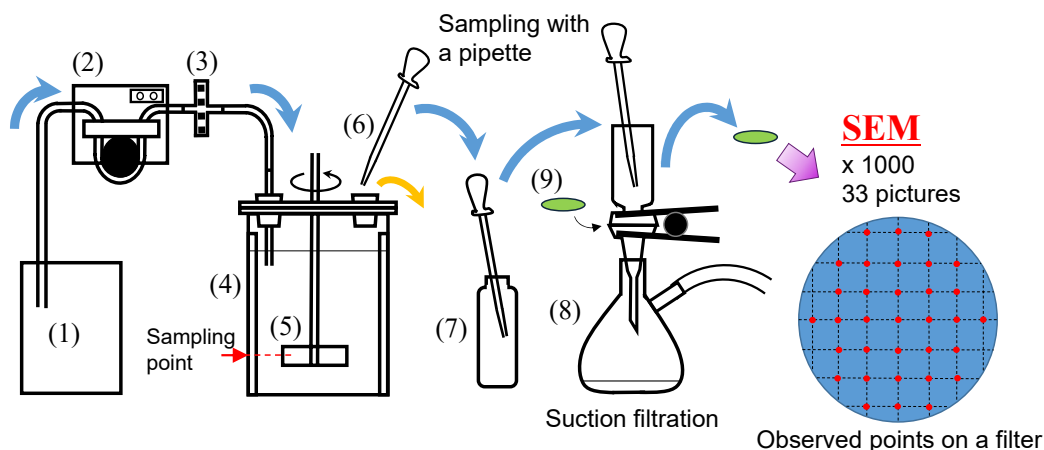
本研究では, カリヨウバンの場合と類似した手法により, 硫酸カリウムをモデル結晶として, 母結晶が攪拌羽根に衝突するさいに生成される摩耗微結晶の個数と大きさ, およ

び母結晶形状の経時変化を実測し, 結晶種類の違い, 攪拌翼回転数, および装置サイズの影響について検討した (朝比奈 *et al.*, 2017)。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

2.1 実験装置および方法

Figure 1 に, 実験装置概略 (Misumi *et al.*, 2015a; 加藤 *et al.*, 2015) を示す。内径 D が 100 または 200 mm の 4 枚邪魔板付き円筒平底攪拌槽に, 液深 H が槽内径と等しくなるようにシリコンオイル (KF96L-1CS, 信越化学工業製, 動粘度 $1.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$, 比重 0.818 (密度 818 kg/m^3) at 25°C) で満たした。翼径 d が $D/2$, 羽根幅 b が $D/10$ の 6 枚羽根パドル翼を, 槽底からの高さ h が $H/5$ となる位置に設置した。4 枚の平板型邪魔板 ($B = 0.1 D$) を, 槽底から液面までの長さで槽壁に沿って 90 度間隔で設置した。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 (Misumi *et al.*, 2008; Misumi *et al.*, 2015b)。攪拌翼回転数 n は $6, 8, 10 \text{ s}^{-1}$ とした。シリコンオイルの動粘度は水と同程度であり, 槽内の流動状態は乱流であった。



- (1) Silicone oil vessel, (2) Tube pump, (3) Filter (50 mm-dia., $0.2 \mu\text{m}$ -pore), (4) PMMA flat-bottomed vessel with four baffle plates, (5) Six-blade paddle impeller, (6) Pipette, (7) Sample bottle, (8) Suction filtration (-0.06 MPa), (9) Membrane filter (25 mm-dia., $0.2 \mu\text{m}$ -pore)

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

硫酸カリウム ($K_2(SO_4)$, $\rho_p = 2,622 \text{ kg/m}^3$) をモデル結晶として選定した。後述するように、同結晶の材料特性は、Gahn と Mersmann (Gahn and Mersmann, 1999) が提案する結晶摩耗モデルに対応するものとなる。硫酸カリウムに対する溶解度がほぼゼロであるシリコンオイルを攪拌溶液として採用した。同溶媒中では、硫酸カリウム結晶は溶解や成長、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。

微粒子の混入を防ぐためにマイクロポアフィルターで濾過したシリコンオイルを仕込んだ攪拌槽に、球体積相当径約 $450 \mu\text{m}$ の硫酸カリウム結晶を約 1,500 個投入し、所定の回転数で攪拌を開始した。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、同時に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 ml を、1~5 時間間隔で 50 時間後までピペットを用いて採取した。採取のたびに、同量の新しいシリコンオイルを攪拌槽に注入し、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 mm , K020A-025A; アドバンテック東洋 (株) 製) を用いてサンプルを吸引濾過し、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防ぐために、以上の操作はすべてクリーンベンチ内で行った。

2.2 SEM 画像にもとづいた摩耗微結晶の定量化

摩耗微結晶の定量化方法は、前年度実施したカリミヨウバンを用いた実験と同様とした。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、採取液を吸引濾過した後にメンブレンフィルター上に残存した微結晶を、フィルター上に等間隔に設定した 33 箇所において拡大倍率 1000 倍にて撮影した。

技術計算言語 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。フィルター上に残存した摩耗微結晶の SEM 写真について、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。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、すべての摩耗微結晶の円相当径 $d_f [\text{m}]$ 、槽内液量に換算した摩耗微結晶の個数 $N_f [-]$ と個数基準の粒径分布 $P_n (d_f) [\text{m}^{-1}]$ 、体積基準の粒径分布 $P_v (d_f) [\text{m}^{-1}]$ 、 $P_v (d_f)$ を粒径に対して積分した累積体積頻度分布 $C_{u,v} (d_f) [-]$ 、ならびに槽内液量に換算した摩耗微結晶の総体積 $V_f [\text{m}^3]$ を算出した。以上の解析をサンプリング時刻毎に行い経時変化を解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 攪拌操作中の硫酸カリウム単結晶の形状の経時変化

硫酸カリウムの母結晶を、SEM を用いて、倍率 100 倍にて撮影した写真を **Figure 2** に示す ($D = 0.1 \text{ m}$, $n = 10 \text{ s}^{-1}$)。攪拌開始前 ($t = 0 \text{ h}$) には、硫酸カリウム単結晶の 16 ヶ所のすべての角が尖り、結晶面が交差して形成される稜や結晶面はなめらかである。攪拌 5 時間後には結晶の角が摩滅し、さらに 40 時間後には角に加えて、稜も削られ全体的に丸みを帯びてくるのがわかる。すなわち、攪拌操作下での硫酸カリウムの摩耗微結晶は、おもに結晶の角または稜から生成されていることを示している。一方、昨年度の検討によりカリミヨウバンの場合は、単結晶の正八面体形状のおもに角において摩滅が進行し、稜での摩滅は 40 時間後においても少なく、結晶面にも大きな変化がな

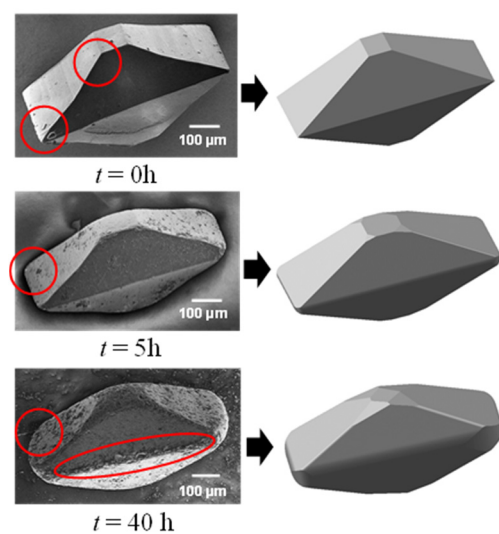


Fig. 2. SEM and CAD images of potassium sulfate single crystal changing with time

いことを確認している。

硫酸カリウムとカリヨウバンで母結晶の摩滅する箇所が異なる原因は、現時点では定かではないが、著者らが攪拌羽根への固体粒子衝突現象を観察した結果 (Tomura *et al.*, 2015) によると、次のように説明される。すなわち、固体粒子は攪拌羽根の回転方向に対して前側と背面側のいずれにも衝突するが、攪拌翼からの吐出流に乗る形で、衝突速度ベクトルは羽根面に対して平行な(槽壁に向かう方向の)成分が大きくなることが多い。そのため粒子形状のアスペクト比が大きな硫酸カリウム結晶は、粒子の形状抗力が小さくなる向き、すなわち長辺の稜を羽根に擦る方向で衝突し、槽壁方向へ吐出されるものと推察される。一方、カリヨウバンの場合は、正八面体形状であるため、吐出流に対して形状抵抗が小さくなる状態の場合、槽壁方向と羽根面方向の両方に結晶の角が向くこととなり、稜の摩滅は進行しにくい。このため硫酸カリウムとカリヨウバンで摩滅される部位に違いが生じたものと考えられる。

3.2 SEM画像とCADソフトを利用した母結晶摩滅の定量化

単結晶の形状が正八面体であるカリヨウバンについては、稜(緑)の長さの経時変化から摩滅体積を推算することができたが、硫酸カリウム単結晶については同様の手法を適用することが難しい。そこで母結晶のSEM画像にもとづいて、CADソフト(SOLIDWORKS 2014; ソリッドワークス・ジャパン(株)製)を用いて摩滅した母結晶の形状を模擬し、内部体積算出機能を利用して結晶体積 V_i を算出した。Figure 2 に、SEM画像にもとづいて作製したCADデータの一例を示す。模擬した摩滅結晶形状の稜線および結晶面を延長することで、摩滅前の角が尖った結晶の形状を再現し、初期の母結晶体積 $V_{0,i}$ を算出した。攪拌時間 t ごとに撮影した n 個の母結晶について V_i と $V_{0,i}$ を算出し、初期の母結晶の体積 $V_{0,i}$ に対する摩滅した体積 $V_{a,i} = (V_{0,i} - V_i)$ の比率を摩滅比率 $r_{a,i} = (V_{0,i} - V_i) / V_{0,i} \times 100$ [%] と定義して、時刻毎に個数平均した摩滅比率 $r_a(t) = \sum_{i=1}^{n(t)} (r_{a,i}) / n(t)$ を算出した。

3.3 母結晶の摩滅比率 r_a の経時変化

Figure 3 に、攪拌の進行に伴う硫酸カリウム母結晶とカリヨウバン母結晶の摩滅比率 r_a の経時変化を示す。カリヨウバンの r_a は、攪拌開始直後に大きく増加し、攪拌時間の経過とともに傾きが緩やかになる傾向があるが、硫酸カ

リウムは、攪拌時間が長くなっても摩滅が継続する傾向を示した。同攪拌条件で比較した場合、硫酸カリウムの r_a はカリヨウバンより大きくなるのがわかる。また、カリヨウバン結晶では、槽径が大きくなると摩滅の進行が速くなるが、硫酸カリウム結晶では、翼回転数が大きくなると摩滅の進行が速くなるが、槽径の影響は明確には確認することができない。

3.4 摩滅微結晶の個数 N_f の経時変化

Figure 4 に、攪拌槽内に投入した約 1,500 個の母結晶から生成され、攪拌槽内に蓄積した摩滅微結晶の個数 N_f [-] の経時変化を示す。カリヨウバンでは、 N_f は翼回転数

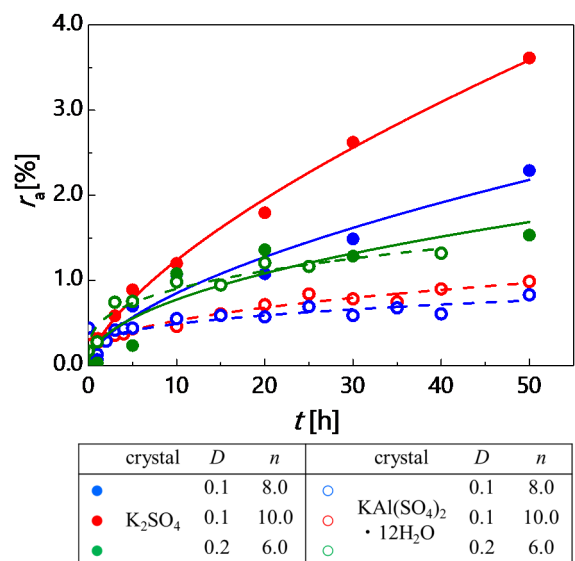


Fig. 3. Time evolution of abrasion ratio, r_a

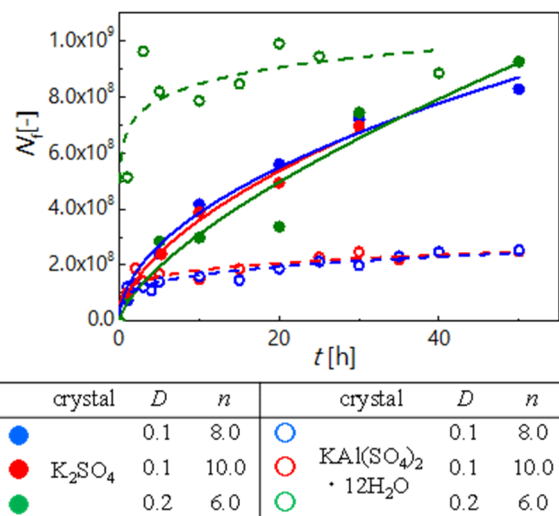


Fig. 4. Time evolution of attrition fragments number, N_f

や槽径にかかわらず攪拌開始直後に大きく増加し、数時間後以降では増加の程度は緩やかになる。一方、硫酸カリウムでは攪拌開始から20時間以上経過しても N_f は徐々に増加し続けることがわかった。さらに、カリミョウバンでは槽径が大きくなると N_f は増加するが、硫酸カリウムは今回の攪拌条件では N_f に大きな差異は見られないことがわかった。

3.5 摩耗微結晶の粒径分布と Gahn & Mersmann の結晶摩耗モデルとの比較

Gahn and Mersmann (1997, 1999) 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結晶が削られる摩耗現象について、微粉碎現象に適用される Rittinger の法則にもとづいて、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、理論モデルを提案した。微結晶の生成は結晶の材料特性、つまりビッカース硬さ H_v [N/m²]や、ヤング率 E [N/m²]、効率定数 K_r [-]、破壊抵抗 Γ [J/m²]、剛性率 μ [N/m²]、体積形状係数 α [-]、さらには衝突エネルギー W_p [W]などによって決定されるとし、摩耗微結晶の最小粒径 L_{min} ((1)式)、最大粒径 L_{max} ((2)式)、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た。

$$L_{min} = \frac{32}{3} \frac{\mu \Gamma}{H^2 K_r} \quad (1)$$

$$L_{max} = \frac{1}{2} \left(\frac{H^{2/3} K_r}{\mu \Gamma} \right)^{1/3} W_p^{4/9} \quad (2)$$

$$N = 7 \times 10^{-4} \frac{H^5 K_r^3}{\alpha \mu^3 \Gamma^3} W_p \quad (3)$$

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柔らかさにもとづいて同モデルの適用範囲は分類され、 $15 < E/H_v < 100$ が適用に適切な範囲とされ、おもに共有結合系の結晶がこれに該当するとされている。一方、イオン結合系の結晶の場合は $100 < E/H_v$ となり、体積粉碎的な挙動を示す、もしくは延性が強い場合、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は適さない。なお、イオン結合や、共有結合による分類は

目安であり、実際には明確に種類分けできるものではない。硫酸カリウムおよびカリミョウバンは、それぞれ $E/H_v = 44, 28$ であり、同モデルの適用範囲に該当する。

Figures 5 に、硫酸カリウムの摩耗微結晶粒径 d_f [m]に対する累積体積頻度分布 $C_{u,v}$ [-]を示す。Gahnらの摩耗モデル((1), (2)式)にもとづいて計算した L_{min} および L_{max} をあわせて破線で示す。なお $C_{u,v}$ は、経時的にばらつく傾向が見られたので、個数基準で上位0.5%をカットしたうえで、攪拌操作条件ごとに経時変化を平均化している。 H_v, K_r, Γ, μ については、まとめて摩擦係数 $C (= 2/3 (H_v^{2/3} K_r / \mu \Gamma))$ を定義し、硫酸カリウムは $C = 3.1 \times 10^{-6} \text{ m}^{5/3} / \text{N}^{4/3}$ を用いた。Gahnらのモデルを用いた計算では、結晶粒子は攪拌羽根の先端周速度で衝突するものと仮定して、衝突エネルギー W_p を算出した。

同図より、摩耗微結晶の大きさはおよそ数〜十数 μm であり、硫酸カリウムの方が大きい微粒子が多く生成されることがわかる。30-300 μm の範囲の粒子はまったく観察されず、摩耗微結晶と400 μm 以上である母結晶は明確に識別でき、体積粉碎は起こっていないことがわかる。カリミョウバン、硫酸カリウムいずれにおいても、攪拌が強くなると大粒径の微結晶が多くなる傾向が見られるが、現時点では、翼先端速度 $V_{tip} = \pi n d$ [m/s]と $P_v (= P / \rho n^3 d^5)$ [kW/m³]のどちらと相関性が強いのかは明確には判断できない。硫酸カリウムでは、攪拌強度が強い場合に、他の小さ

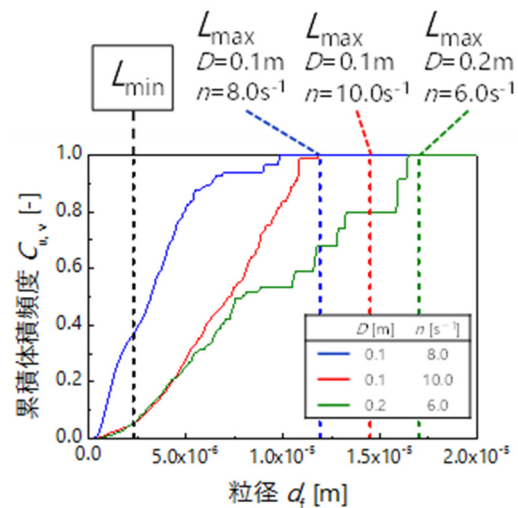


Fig. 5. Cumulative volume frequency of attrition fragments of potassium sulfate compared with L_{max} , L_{min} estimated from Gahn and Mersmann's model

な摩耗微結晶と区別できる程度に大きく、形状がいびつな結晶が観察された。

Gahn らのモデルによると、最大粒径 L_{\max} に対する攪拌操作条件の影響は衝突エネルギーの差異として反映され、攪拌羽根先端速度 v_{tip} に応じて L_{\max} は大きくなり、硫酸カリウムでは攪拌条件ごとに L_{\max} のモデル予測値と実験値はおおよそ一致する。一方、 L_{\min} は結晶の材料特性のみに依存し、カリヨウバンと比較して硫酸カリウムの方が大きくなり、実験値の最小粒径とは少しズレがあるものの、材料特性の差異による違いを表現できているといえる。

3.6 摩耗微結晶の生成速度と母結晶の摩滅比率(形状)の関係

カリヨウバンと同様、硫酸カリウムについても摩耗微結晶の生成速度と母結晶の摩滅比率は、密接に関係していると考えられる。そこで、単位時間に母結晶 1 個から生成される微結晶の個数を摩耗微結晶生成速度 $B_{f,p}$ [s^{-1}] と定義し、 $B_{f,p}$ と r_a の関係を結晶種類、攪拌条件ごとに整理したものを **Figure 6** に示す。ここで、**Figs. 3** と **4** に示した r_a と N_f の経時変化については、近似線から値を読み取り、攪拌条件ごとの摩耗微結晶粒径分布は **Fig. 5** 示した時間平均した分布を使用した。結晶種類ごとに $B_{f,p}$, r_a , n , D について線形多重回帰分析を行い(4), (5)式を得た。

カリヨウバンの場合:

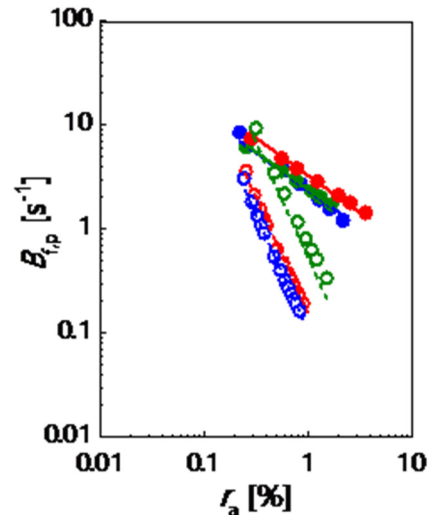
$$B_{f,p} = 4.47 r_a^{-2.21} n^{1.73} D^{3.03} \quad (4)$$

硫酸カリウムの場合:

$$B_{f,p} = 0.622 r_a^{-0.718} n^{1.47} D^{0.638} \quad (5)$$

同 r_a においては、カリヨウバンより硫酸カリウムの方が $B_{f,p}$ が大きくなっており、硫酸カリウムの方が、摩耗微結晶が生成されやすいことがわかる。また、 r_a に対する $B_{f,p}$ の傾きは硫酸カリウムの方が緩やかであり、硫酸カリウムはカリヨウバンと比べて r_a が大きくなっても摩耗微結晶が生成され続けることがわかった。

攪拌開始前の時点でも、母結晶の角は完全に尖っているわけではない。そこで、角が尖った結晶に適用できる Gahn らのモデル(3)式により算出される摩耗微結晶個数 N を算出した ($w_p = v_{\text{tip}}$ と仮定)。その結果、攪拌条件に応じて硫酸カリウムでは $N=52\sim 119$ 、カリヨウバンでは $N=415\sim 935$ の範囲となり、実験による結晶種の差異と、大小関係が逆転する。これは、(4), (5)式を r_a が小さい方向へ延



crystal	D	n	crystal	D	n
●	0.1	10.0	○	0.1	10.0
●	0.1	8.0	○	0.1	8.0
●	0.2	6.0	○	0.2	6.0

Fig. 6. Relation between $B_{f,p}$ and r_a

ばすと直線が交差し、 $B_{f,p}$ が逆転することから説明できる。攪拌開始前の母結晶の摩滅比率 r_a を 0.02% と仮定し、(4), (5)式から推算される微結晶生成速度を $B_{f,p,0.02}$ [s^{-1}] と定義すると、 $B_{f,p,0.02}$ は Gahn モデルによる N の予測値とおおよそ一致する。すなわち、結晶の角が尖っている攪拌開始直後には、カリヨウバンの微粒子生成速度が大きいですが、結晶の角の摩滅が進行すると硫酸カリウムの微粒子生成速度の方が大きくなる。

Gahn らの摩耗モデルは、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ですが、結晶の角が十分に尖っていることを理論構築の前提としている。シリコンオイル中では攪拌時間が長くなると摩滅により母結晶の角は丸みを帯びることになるが、実際の晶析操作では結晶面の成長と角の修復が起きる。そのため、本研究の結果や Gahn らのモデルを晶析場に適用する際には、摩滅による角の摩滅の程度と、成長による角の修復程度のバランスを考慮する必要があると言える。

4. 結言

本研究では、非溶媒中での攪拌操作下において、硫酸カリウム単結晶とカリヨウバン単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、ならびに母結晶が削られた体積、すなわち摩滅量の経時変化の定量化

を試みた。

カリミウバンでは、母結晶の摩滅は正八面体形状のおもに角で起き、摩滅体積と摩耗微結晶個数は攪拌開始直後に大きく増加し、結晶の角が丸みを帯びるとともに、その増加は緩やかになる。一方硫酸カリウムでは、母結晶の摩滅はまず結晶の角で顕著に起き、その後稜も削られる。摩滅体積と微結晶個数のいずれもカリミウバンより大きく、攪拌時間が経過しても徐々に増加し続けることがわかった。

単一母結晶からの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。硫酸カリウムはカリミウバンと比べて摩耗微結晶が生成されやすく、さらに摩滅比率が大きくなっても摩耗微結晶が生成され続けることがわかった。

使用記号

A, B, C : 結晶の稜の長さ [m], B_{fp} : 母結晶 1 個からの微粒子生成速度 [s^{-1}], b : 羽根幅 [m], $C_{u,v}$: 摩耗微結晶の累積体積頻度 [-], d : 翼径 [m], D : 槽径 [m], d_f : 摩耗微結晶の粒子径 [m], L_{max} : 摩耗微結晶の最大粒径 [m], L_{min} : 摩耗微結晶の最小粒径 [m], n : 攪拌翼回転数 [s^{-1}], N_f : 槽内の摩耗微結晶の個数 [-], r_a : 母結晶の摩滅比率 [%], t : 攪拌時間 [h], V_a : 母結晶の摩滅体積 [m^3], V_0 : 初期の母結晶体積 [m^3]

引用文献

- Gahn, C. and A. Mersmann; "Theoretical Prediction and Experimental Determination of Attrition Rates," *Chem. Eng. Res. Des.*, **75**, 125-131 (1997)
- Gahn, C. and A. Mersmann; "Brittle fracture in crystallization processes Part A. Attrition and abrasion of brittle solids," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1273-1282 (1999)
- 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*, pp. 269-275, P261-269, (2008)
- 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**, 240-246 (2011)

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&APCCHE 2013)*, pp. MoP-T1-101, 464 (2013)

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)*, pp. 265-274 (2015a)

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*, pp. 240-245 (2015b)

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*, pp. 339-344 (2015)

加藤, 東口, 三角, 仁志, 上ノ山; "貧溶媒中におけるカリミ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*, O13 (2015)

宮内, 三角, 上ノ山, 仁志; "(W205)攪拌羽根への結晶衝突に伴う微結晶発生量に対する翼回転数と槽径および結晶形状の影響" *化学工学会第 48 回秋季大会講演要旨集*, W205 (2016)

朝比奈, 宮内, 三角, 上ノ山; "攪拌羽根への硫酸カリウム結晶の衝突に伴う摩耗現象に及ぼす攪拌操

作条件の影響," 日本海水学会第68年会, O-11 (2017)

Development of Scale-Up Method of Generation Rate of Attrition Fragments Due to Crystal Collisions with Impeller Blade in a Stirred-Type Crystallizer

Ryuta MISUMI¹, Meguru KAMINOYAMA¹, Kazuhiko NISHI²

¹ National University Corporation Yokohama National University, ² Chiba Institute of Technology

Summary

Stirring operations in a crystallizer often induce crystal particle abrasion caused by particle collision with impeller blades and subsequent secondary nucleation. This study developed a method for measuring size distribution and total number of attrition fragments generated by crystal collisions in a stirred vessel filled with anti-solvent (silicone oil) using potassium sulfate and potassium alum as the model crystals. Both of model crystals dose not dissolve and agglomerate in the oil. Therefore the change of the parent particle shape and attrition fragments caused by crystal collisions can be observed clearly.

A time series of SEM images of both the abraded parent crystals and the crystal attrition fragments were taken during several tens of hours. Time evolution of the total number N_f and size distribution of attrition fragments were analyzed based on an image processing algorithm using MATLAB[®] program. Furthermore, abraded volumes of the parent crystals were quantified using CAD software by modeling the abraded crystals. The relation between the generation rate of attrition fragments $B_{f,p}$ and ratio of the abraded volume to initial volume of a parent crystal r_a were examined.

In the case of potassium alum, N_f and r_a increase rapidly just after the stirring started, irrespective of the impeller speed and vessel size. Then they saturate about $t = 20$ h. Attrition fragments are generated mainly from cones of a parent crystal. In the case of potassium sulfate, N_f and r_a increase monotonically with stirring time until 40 h. Attrition fragments are generated from cones and edges of the parent crystals. In both the model cases, The attrition fragments generation rate $B_{f,p}$ decreases drastically as the parent crystal cones roundness increase, and was found to be correlated with r_a . $B_{f,p}$ of potassium sulfate is larger than that of potassium alum, and changes loosely with r_a compared to potassium alum. That means, it is important to consider the roundness of crystal cones when the generation rate of attrition fragments is estimated. And the attrition fragments from potassium sulfate are generated easily, and are continued to be generated longer compared to potassium alum.