MSMPR 型晶析装置から得られる尿素針状結晶の粒径分布[†]

豊倉 賢・大木一広*

早稲田大学理工学部 応用化学科^{††}

固定尿素針状単結晶の成長実験を行い、粒径変化の測定より長径および短径の成長速度を算出した。また、非溶媒溶液中に懸濁する尿素針状結晶の破碎実験を行い、その軸比と結晶個数の経時変化の実測より長径方向に破碎が支配的に起こることを確認し、相関式を提出した。一方、MSMPR 型晶析装置を用いての尿素針状結晶の晶析実験を行い、定常状態で得られた結晶の長径・短径基準の粒径分布を顕微鏡写真撮影より実測し、各短径に対する平均軸比 $r(L_b)$ が短径 L_b が大きくなるにつれて減少する実験結果を得た。この MSMPR 型装置より得られた結果を固定単結晶の成長実験および懸濁結晶の破碎実験の結果を適用して検討し、平均軸比の実測値より、実験で得られる尿素針状結晶の破碎特性を表す定数を推算することができた。また、これらの定数の値は、攪拌所要動力と相関することができた。それらの相関式より破碎を伴う場合の連続式 MSMPR 型晶析装置より得られる尿素針状結晶の粒径分布の推算法を提案した。

緒 言

晶析操作で得られる結晶の中には、その形状が針状となるものが数多くあり、これらの針状結晶は晶析装置内で破碎が起こりやすいと考えられる。針状結晶に対する研究としては硫酸カルシウム¹⁾や尿素^{2,3)}などの成長速度や核発生速度が検討されているが破碎についての考慮はほとんどなされていない。著者ら⁵⁾は、硫酸カルシウム二水塩針状結晶については半回分装置を用いて得られた結晶の短径および長径方向の成長を経時的に観察し、併せて結晶総個数の変化も測定し、これらの実験結果に基づき針状結晶の成長および破碎の特性について検討している。また、連続式 MSMPR 型晶析装置内に懸濁する結晶の粒径分布に対する破碎の影響についてのシュミュレーションは Randolph⁴⁾や Thomas⁶⁾によって行われているが、これらの針状結晶の成長についての研究は緒についた段階である。本研究では固定尿素針状単結晶の成長を観察し、破碎のない時の短径および長径の成長速度を求めた。また、MSMPR 型晶析装置内での尿素針状結晶の破碎実験を非溶媒溶液内で行い、破碎特性を軸比と結晶個数との関係で求め、その相関式を提出するとともに攪

拌所要動力とも相関した。これらの研究を踏まえて MSMPR 型晶析装置内の尿素過飽和水溶液中に懸濁する尿素針状結晶の晶析実験を行い、尿素針状結晶の粒径分布、懸濁密度および母液の過飽和度を測定し、短径基準の個数密度および平均軸比の値を算出し、本研究で提出した相関式より算出した値と比較検討した。

1. 実 験

1.1 MSMPR 型実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。原料タンク 1, 2 はそれぞれ容積 10 l, 30 l のアクリル製のもので、晶析槽 5 は完全混合型で実容積が 600 ml (内径 90 mm) と 2000 ml (内径 136 mm) のものを用いた。これらはガラス製で結晶が沈積しないように底部側面を丸めたもので、インペラの翼はアクリル製の 45 度傾斜付き二枚パドルで、翼径はそれぞれの内径の 3 分の 1 の長さであった。

1.2 実験操作

(1) 固定尿素針状単結晶の成長実験 本実験は 200 ml のビーカーに所定濃度の尿素水溶液を入れ、それを冷却することによって所定の過飽和度とした。なお、ここで用いられた種晶は長径 3.0~4.5 mm, 短径 0.2~0.4 mm の範囲のもので、Fig. 2 のように円柱にモデル化できるものを用い、その長径 L_a , 短径 L_b を実測することによって大きさを表した。この種晶をステンレス線の先に接着・固定し、所定時間この過飽和溶液に浸漬し、この結晶を 5 分おきに取り出し成長量を測定した。操作温

[†] 1988年4月9日受理；化学工学協会第52年会(名古屋, 1987年4月)および晶析シンポジウム(姫路, 1987年12月)にて発表

^{††} 〒160 新宿区大久保3-4-1

* 茨城県利根浄化センター

1: Feed tank 4: Thermostat. bath
2: Dissolution tank 5: Crystallizer
3: Roller pump 6: Heat exchanger

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 2 Schematic shape of needle urea crystal

度は 293K で、この溶液は翼径 30mm の攪拌翼で混合し、その回転数および操作過飽和度は Table 1 に示す通りであった。

(2) 尿素針状結晶破碎実験 長径が 150~1300 μm 、短径が 15~350 μm の結晶をあらかじめ長径および短径が平均短径に対して $\pm 15\%$ の分布幅をもつように湿式分級されたものを種晶として用いた。質量 2.5g の結晶を 200ml ピーカーにとり、尿素の非溶媒とみなせるイソプロピルアルコールを加えて 200ml とした。この系に攪拌を加え所定時間ごとに結晶をサンプリングし、顕微鏡撮影することによって粒径分布を測定し、個数密度を求めた。操作温度は 293K、攪拌回転数は 400 min^{-1} で実験を行った。攪拌翼の翼径は 30mm であった。

(3) MSMPR 型晶析装置による晶析実験 あらかじめ既知濃度の尿素原料水溶液をタンク 1 および 2 に用意し、飽和温度より約 15K 高い温度に保ち、3a のローラーポンプを使って循環させることによってよく溶解させた。タンク 1 および 2 の尿素水溶液の温度が安定した後、3b のローラーポンプを用いて熱交換器 6 を通して、約 10K 冷却させた後に、5 の晶析槽に供給した。5 の晶析槽内での溶液は所定温度に保たれた 4 の恒温槽により、所望の過飽和度に冷却された。5 から溢流する溶液は再びタンク 1 に戻すことによって連続操作を行った。5 の溶液温度が安定した後、種晶を添加することにより結晶

Table 1 Experimental conditions of growth tests of a fixed single crystal and obtained crystal growth rate

Run No.	Agitative velocity [min^{-1}]	$\Delta C \times 10^3$ [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$G_{\text{La}} \times 10$ [$\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	$G_{\text{Lb}} \times 10^2$ [$\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
1-1	60	2.10	6.90	8.63
1-2	80	3.00	23.1	31.8
1-3	63	2.20	4.66	7.90
1-4	50	3.21	19.2	33.7
1-5	100	2.81	12.0	13.5

核を発生させた。槽内の結晶は攪拌によってほぼ均一な懸濁状態とした。その攪拌回転数は 200 min^{-1} を下限として種々変化させた。装置内懸濁スラリーは 30 分おきにサンプリングし、それをメスシリンダー中で沈降させ、比懸濁度を測定した。連続操作を 10 滞留時間以上続け、槽内の温度と比懸濁度が一定となったことを確認して、定常状態とみなした。定常状態となってからサンプリングされたスラリーを吸引戸過により結晶と母液とに分離した。この結晶を尿素飽和のイソプロピルアルコール溶液により洗浄し、ガラス製シャーレ上にサンプリングし写真撮影により粒径分布を測定した。溢流したスラリーの懸濁密度は、サンプリングしたスラリー量を測定して吸引戸過により結晶を分離し、デシケーター内で一週間乾燥して質量を測定して求めた。溶液濃度は母液の比重をピクノメーターにより測定し、あらかじめ測定された飽和濃度との差より過飽和度を求めた。

2. 結果の整理法

2.1 粒径分布

粒径分布の整理法は次のように行った。連続実験で得られた結晶の実測された粒径分布の一例を Table 2 に示す。これは実験 Run 3-2 から得られたもので長径 L_a 、短径 L_b のそれぞれの単位粒径幅に存在する結晶数で表したものである。 L_a [mm]、 L_b [mm] はともに A4 判大に焼き付けした写真上の結晶を実測した値である。 L_b においては、 $\sim 0.75\text{mm}$ の粒径を持つ結晶は粒径 0.5mm、0.75~1.25mm の粒径を持つ結晶は 1.0mm のように 0.5mm ごとに粒径を区切り整理した。 L_a においては、 $\sim 7.5\text{mm}$ の粒径を持つ結晶は粒径 5mm、7.5~12.5mm の粒径を持つ結晶は 10mm のように 5mm ごとに粒径を区切り整理した。すなわち Table 2 の L_b が 1.0、 L_a が 10 においては、 L_b が 0.75~1.25mm、 L_a が 7.5~12.5mm の粒径を持つ結晶数は 227 個であることを示した。なお実際の結晶粒径 L_a [μm]、 L_b [μm] はそれぞれ Table 中の L_a 、 L_b の値にスケールの倍率 (1000 $\mu\text{m}/30\text{mm}$) を掛けて算出される。

Table 2 Size distribution of crystals obtained under steady state operation

Run 3-2		Scale = 1000 μ m/30 mm																	
L_b [mm]	L_a [mm]																		
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	
0.5	358	45	6	1															
1.0	271	227	126	55	13	1													
1.5	49	197	220	153	46	30	8	1											
2.0	5	64	166	164	126	64	13	5	2										
2.5		19	78	129	113	88	53	21	10	2									
3.0		5	26	80	94	97	60	44	18	2	3								
3.5			7	18	28	51	47	30	14	5									
4.0				11	27	38	36	32	35	14	11	5	3						
4.5				3	12	12	17	21	19	14	4	2	1	1					
5.0				3	5	11	14	8	15	10	6	8	2	3					
5.5							4	5	8	14	6	6	1						
6.0						1	4	4	9	7	5	1	2	2	2		1		
6.5						1	3		2	4	6	4	1	2		1		1	
7.0							1	5	1	5	2	6	1	1	1	1			
7.5									1	2	3	3	2	2	2		2		
8.0									1	3	4	1	2	1	2				
8.5								1		1	3	1	1	1					
9.0											2		2	1			1	1	
9.5											1	1	1			1			

2.2 個数密度・平均軸比

装置内に懸濁している結晶の懸濁密度 M_T は単位体積スラリー中の結晶の質量で表した。また、粒径分布の実測に用いられた結晶の総質量 m_T は結晶形状を Fig. 2 のように円柱モデルで表して得られる次式で求めた。

$$m_T = \sum \frac{1}{4} \cdot \rho_c \cdot \pi \cdot L_a \cdot L_b^2 \quad (1)$$

これらをもとに単位短径幅 dL_b 当たりに存在する短径 L_b の結晶の個数密度 $n(L_b)$ [number $\cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$] は次式で表した。

$$n(L_b) = \frac{\text{サンプル結晶中の単位短径幅当たりに存在する短径 } L_b \text{ の個数 [number} \cdot \mu\text{m}^{-1}]}{\text{サンプル結晶総重量 } m_T [\text{g}]} \times \text{懸濁密度 } M_T [\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (2)$$

一方、本研究では尿素針状結晶の形状を表す因子として短径 L_b ごとの平均軸比 $r(L_b)$ を用いた。 $r(L_b)$ は各短径の結晶における長径の長さの総和 $L_a(L_b)_{\text{total}}$ を短径の長さの総和 $L_b \text{ total}$ で割ったもので、次式となる。

$$r(L_b) = \frac{L_a(L_b)_{\text{total}}}{L_b \text{ total}} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} (L_b)_{L_{ai}} L_{ai} dL_b}{n(L_b) L_b dL_b} \quad (3)$$

なお、 $\sum_{i=0}^{\infty} n(L_b)_{L_{ai}} dL_b = n(L_b) dL_b$ である。

3. 結果および考察

3.1 固定尿素針状単結晶の成長実験

本実験で用いた固定単結晶の長径 L_a と短径 L_b の経時変化の一例を Fig. 3 に示す。このプロットは Table 1 の Run 1-5 のものでほぼ直線となった。他の実験 Run についても同様の直線が得られ、それより長径および短径成長速度は粒径にかかわらずほぼ一定であるとみなした。これらの直線の傾きより長径および短径の成長速度 G_{La} , G_{Lb} を求め、これらの算出結果を実験条件とともに Table 1 に示す。そこで、これらの成長速度を過飽和度 ΔC と関連させると Fig. 4 のグラフが得られ、これより Table 1 に示した操作条件の範囲でほぼ一本の直線上にあるとみし、次式を得た。

$$G_{La} = 3.30 \times 10^8 \Delta C^{3.3} \quad (4)$$

$$G_{Lb} = 1.57 \times 10^8 \Delta C^{3.5} \quad (5)$$

3.2 尿素針状結晶破碎実験

尿素針状結晶の破碎実験から得られた個数密度および軸比の値を操作開始後の経過時間に対してプロットすると Fig. 5 となる。図中の縦軸は左側が短径基準の個数密度、右側が軸比、横軸は経過した時間であり、プロットの○は平均短径 $77.6 \mu\text{m}$, △は平均短径 $61.5 \mu\text{m}$ のデータを例示したものである。個数密度および平均軸比の経過時間に対する変化は、図のようにある値まで大きい、それ以降は本実験で用いた種晶についてはその変化が小さくなった。ここで破碎の起こりやすい軸比の大きな本

Fig. 3 Change of L_a and L_b of single crystal with elapsed time

Fig. 4 Correlation of G_{La} and G_{Lb} of a fixed single crystal with supersaturation

実験のはば60分までの範囲について、個数密度の増加速度は軸比の値にかかわらず一定とみなし、直線で近似し、個数密度の増加を次のように表した。

$$\frac{dn(L_b)}{dt} = A \cdot n(L_b) \quad (6)$$

一方、田中らは単位時間当たりに選択粉碎される頻度を粒径のべき乗に比例する選択関数として表している。それをEq. (6)に適用し、式中のAは本実験では結晶破碎に対する短径の選択関数として表すと、 $A = kL_b^m$ となる。これより、長径方向の破碎によって尿素針状結晶の単位時間当たりの長径方向の破碎によって増加する結晶数 $B(L_b)_{\text{breakage}}$ は $dn(L_b)/dt$ に等しく次式となる。

$$B(L_b)_{\text{breakage}} = k n(L_b) L_b^m \quad (7)$$

Fig. 5 Change of $n(L_b, t)$ and $r(L_b, t)$ of single crystal with elapsed time

3.3 MSMPR型晶析装置の晶析実験

(1) 短径基準の結晶粒径分布 実験から得られた定常状態下の結晶粒径分布データの一例をFig. 6に示す。これはRun 3-2のデータで短径 L_b に対してその個数密度 $n(L_b)$ をプロットしたものである。図中の点線は装置内の結晶が完全混合状態で ΔL 法則にしたがって成長し、また装置内と同一状態のものが連続的に排出されたときの粒径分布を比較的粒径の小さいものに着目して示したもので本研究の実測値は上方にずれているが、これは粗大結晶の破碎によるものと考えた。定常状態下のMSMPR晶析装置内の結晶個数の短径に対する変化 $dn(L_b)/dL_b$ は、短径の成長速度、結晶の滞留時間 θ およびEq. (7)で表される破碎による結晶数の増加速度 $B(L_b)_{\text{breakage}}$ より次式となる。

$$G_{Lb} \frac{dn(L_b)}{dL_b} + \frac{n(L_b)}{\theta} = k n(L_b) L_b^m \quad (8)$$

Eq. (8)を境界条件 ($L_b=0$ で $n=n^0$, $L_b=L_b$ で $n=n(L_b)$) のもとで積分すると次式が得られる。

$$n(L_b) = n^0 \exp\left(\frac{L_b}{G_{Lb} \cdot \theta} + \frac{k L_b^{m+1}}{G_{Lb} \cdot (m+1)}\right) \quad (9)$$

Eq. (9)はFig. 6の実測データと比較検討するが、この検討に当たっては、定数 m と k の2つが既知であることが必要であり、それらについては後に考察する。

(2) 平均軸比 定常状態下のMSMPR型晶析装置から得られる結晶の短径 L_b に対応した平均軸比をRun 3-2を例に示すとFig. 7となる。

Fig. 6 Crystal size distribution of urea obtained under steady state operation from the CMSMPR crystallizer

一方、単結晶の長径の成長速度 G_{La} は 3.1 で示したように粒径にかかわらず一定であると考えられ、一方、連続晶析装置内における短径・長径の成長速度および針状晶の破碎特性については、過飽和度、結晶粒径および攪拌条件のほぼ等しい回分装置の値にほぼ一致するものと仮定すると $L_a(L_b)_{total}$ の成長速度 $dL_a(L_b)_{total}/dt$ は、 G_{La} と結晶個数 $n(L_b)VdL_b$ との積に等しく次式のようになる。

$$\frac{dL_a(L_b)_{total}}{dt} = G_{La} \cdot n(L_b) \cdot VdL_b \quad (10)$$

G_{Lb} についても 3.1 で示したように粒径に対して一定と考えられるので、 $L_b = G_{Lb} \cdot t$ の関係が成立する。そこで、装置内に懸濁する結晶のうち短径が $(L_b - \Delta L_b)$ と L_b である結晶の長径の総和量 $L_a(L_b - \Delta L_b)_{total}$ と $L_a(L_b)_{total}$ との間には、次の関係がある。

$$L_a(L_b)_{total} = L_a(L_b - \Delta L_b)_{total} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta L_b}{G_{Lb} \cdot \theta}\right) + n(L_b) dL_b \cdot G_{La} \cdot \frac{\Delta L_b}{G_{Lb}} \quad (11)$$

ここで右辺の第 1 項は $L_b - \Delta L_b$ の結晶が ΔL_b 成長する間に排出されないで装置内に残留する結晶数に基づくもの、第 2 項は Eq. (9) によって推算される L_b の結晶数に基づく結晶の全成長量である。

したがって、長径および短径が L_{a0} , L_{b0} の結晶数 n^0 がこの装置内で短径 L_b に成長したときの長径の総和量 $L_a(L_b)_{total}$ は Eq. (12) となる。

Fig. 7 A typical example of correlation between L_b and $r(L_b)$

$$L_a(L_b)_{total} = L_{a0 total} \exp\left(-\frac{L_b - L_{b0}}{G_{Lb} \cdot \theta}\right) + \sum_{i=0}^q n(L_{bi}) dL_b \cdot \frac{G_{La}}{G_{Lb}} \cdot \Delta L_b \cdot \exp\left(-\frac{\Delta L_b}{G_{Lb} \cdot \theta}\right) \quad (12)$$

ここで、 $q = (L_b - L_{b0}) / \Delta L_b$ である。

したがって、平均軸比 $r(L_b)$ としては Eq. (13) を得る。

$$r(L_b) = \frac{L_{a0 total} \cdot \exp\left(-\frac{L_b - L_{b0}}{G_{Lb} \cdot \theta}\right) + \sum_{i=0}^q n(L_{bi}) \cdot \frac{G_{La}}{G_{Lb}}}{n(L_b) \cdot L_b dL_b \cdot \exp\left(-\frac{\Delta L_b}{G_{Lb} \cdot \theta}\right)} \quad (13)$$

ここでは、装置内の成長現象を検討するときの種晶を表すもので、本研究では詳細な検討を行わなかったが、Table 3 の実験範囲において実測された L_{b0} は $10 \mu m$ でそれに対応する r_0 は $10 \sim 20$ であった。 L_b に対する軸比の検討には各実験 Run で実測された L_{b0} および L_{a0} から r_0 を推算した。

(3) 破碎特性定数 k と m について Eq. (13) 中の定数 k と m は Eqs. (9), (13) の関係式および Fig. 6, 7 のデータの比較より以下のように決定することができる。すなわち、Eqs. (4), (5) より求めた長径および短径成長速度 G_{La} , G_{Lb} および Fig. 6 の短径基準の個数密度 $n(L_b)$ の実測値を Eq. (13) に代入すると L_b に対する $r(L_b)$ が得られる。この推算値と実測された平均軸比の値の差の二乗が最小になるように定数 m と k の値を求めた。それらも Table 3 に示す。

このように決定された m の値は、攪拌所要動力 ϵ との

Table 3 Experimental conditions of CMSMPR crystallizer and obtained data

Run No.	Agitative velocity [min ⁻¹]	ϵ [W·kg ⁻¹]	$\Delta C \times 10^3$ [g·l ⁻¹]	m	k
3-1	250	0.0611	2.75	4.82	2.84×10^{-18}
3-2	400	0.0911	3.81	2.72	6.88×10^{-10}
3-3	500	0.1780	2.13	6.79	6.88×10^{-10}
3-4	600	0.3080	2.62	6.73	7.73×10^{-21}
3-5	600	0.3080	3.11	6.62	3.46×10^{-20}
3-6	600	0.3080	4.80	6.44	7.86×10^{-21}
3-7	650	0.3910	4.14	7.00	2.89×10^{-21}
3-8	650	0.3910	3.71	7.30	3.71×10^{-20}
3-9	200	0.0269	3.50	1.50	3.60×10^{-8}
3-10	300	0.0909	3.80	3.00	4.35×10^{-12}
3-11	500	0.4210	3.80	6.50	4.24×10^{-20}

間に相関があると考え、両対数プロットしたところ Fig. 8 のような直線関係となり、それより ϵ が 0.027~0.42 の範囲において次式を得た。

$$m = 11.8 \epsilon^{0.5} \quad (14)$$

また、そのときの k については、攪拌所要動力 ϵ と過飽和度 ΔC との重回帰分析を行い、Fig. 9 に示すような直線となり、Eq. (14) が得られた。

$$k = 1.563 \times 10^{-4} \epsilon^{-10} \Delta C^{8.6} \quad (15)$$

ここで、Fig. 7 に示した Run 3-2 の実験条件に対応した m と k の値を推定すると $m = 3.56$, $k = 6.22 \times 10^{-15}$ となった。これを Eq. (13) に代入し各 L_b おける $r(L_b)$ の値を算出して得られたのが Fig. 7 の曲線であり、また同じ k と m の値を Eq. (9) に代入し粒径分布を算出して得られたのが、Fig. 6 中の実線であり、実測値と比較的よく一致した。このように、針状晶の破碎特性を示す関係式として Eqs. (14), (15) に相当する式が得られれば操作条件に対応した k と m の値が決定される。このように k と m が決定されれば、Eqs. (9), (13) を用いることによって得られる結晶の粒径分布および平均軸比は推算される。Eqs. (14), (15) に相当する m , k の相関式は系や装置形式の影響を受けると推測され、その詳細は今後の課題であるが、本研究で提出された方法は、破碎が起こると考えられる針状晶の粒径分布および平均軸比の推算に適用できると考える。

結 言

固定尿素針状単結晶の成長速度および非溶媒中に懸濁した尿素針状晶の破碎についての実験より成長速度および破碎による短径と長径の平均軸比の変化を実測し、本研究の操作範囲におけるそれぞれの相関式を得た。また MSMPR 型晶析装置の定常操作時に得られる尿素針状晶の粒径分布および短径に対応した平均軸比を実測した。

Fig. 8 Correlation between m and ϵ

Fig. 9 Correlation between k and $\epsilon^{-10} \Delta C^{8.6}$

この連続式 MSMPR 型晶析装置から得られる粒径分布および平均軸比を推算する関係式を提出し、これらの関係式に本研究の固定単結晶の成長速度および破碎実験で得られた関係式を適用することによって得られた粒径分布および平均軸比の推算値が実測値と一致することを示した。

Nomenclature

G_{La}	= longitudinal growth rate	[$\mu\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$]
G_{Lb}	= latitudinal growth rate	[$\mu\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$]
k	= coefficient of breakage	[$\mu\text{m}^{-m} \cdot \text{sec}^{-1}$]
L_a	= longitudinal length of crystal	[μm]

L_{a0} = longitudinal length of nuclei	$[\mu\text{m}]$	θ = mean residence time	$[\text{min}]$
L_b = latitudinal length of crystal	$[\mu\text{m}]$	ρ_c = density of crystal	$[\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$
L_{b0} = latitudinal length of nuclei	$[\mu\text{m}]$	Literature cited	
M_T = mass of crystal per unit volume	$[\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$		
m = constant of breakage	$[-]$	1) Amin, A.B. and M.A. Larson: <i>Ind. Eng. Chem. Process Dev.</i> 7 , 133 (1968)	
m_T = mass of sampled crystal	$[\text{g}]$	2) Benett, R.C. and M.V. Buren: <i>Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.</i> , 65 , 44 (1969)	
$n(L_b)$ = population density	$[\text{number}\cdot\mu\text{m}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}]$	3) Lodaya, K.D., M.L. Jones and L.E. Lahti, Jr.: <i>Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.</i> , 16 , 294 (1977)	
n = nuclei population density	$[\text{number}\cdot\mu\text{m}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}]$	4) Randolph, A.D.: <i>Ind. Eng. Chem., Fundam.</i> , 8 , 58 (1969)	
t = time	$[\text{min}]$	5) Toyokura, K., O. Morooka, and T. Uema: <i>Kagaku Kogaku Ronbunshu</i> , 13 , 216 (1987)	
$r(L_b)$ = ratio of longitudinal to latitudinal length of crystal	$[-]$	6) Thomas J. Fitzgerald and Tai-cheng, Yang: <i>Ind. Eng. Chem. Fundam.</i> , 4 , 588 (1972)	
r_0 = ratio of longitudinal to latitudinal length of nuclei	$[-]$	7) Tanaka, T.: <i>Journal of Chem. Eng. of Japan</i> , 3 , 96 (1972)	
ϵ = impact energy of agitation	$[\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}]$		
ΔC = supersaturation	$[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$		

Size Distribution of Needle Crystals of Urea Obtained from MSMMPR Crystallizer

Ken Toyokura and Kazuhiro Ohki*

Dept. of Applied Chem., Waseda Univ., Tokyo 160

Key Words : MSMMPR Crystallizer, Breakage, Urea, Crystal Growth, Needle Crystal

Single fixed needle crystals of urea were grown in a supersaturated solution, and their longitudinal and latitudinal lengths were observed for the calculation of both growth rates. Additionally, a breakage test of needle crystals was carried out in non-solvable liquid, and it was confirmed that by measurements of axis ratio and crystal population changes with elapsed time breakage occurred predominantly in the longitudinal direction. From these tests, the population change of needle crystals was correlated as a power function of latitudinal length. Crystallization of urea was studied in a MSMMPR crystallizer, and the size distribution of product crystals based on longitudinal and latitudinal lengths was observed microscopically at steady state. As the latitudinal length was greater, the mean ratio of longitudinal to latitudinal length was decreased. By application of the breakage characteristic equation to estimate the size distribution of crystals from the MSMMPR crystallizer, constants of the power function for breakage were obtained from the comparison between the theoretical ratio of longitudinal to latitudinal length and the experimental values. Their constants were correlated with impact energy of agitation. Correlations are proposed to estimate the size distribution of needle crystals obtained from the MSMMPR crystallizer.

* Ibaraki Pref. Tone Regional Sewerage Office