2 次核発生速度を考慮した分級層型晶析装置の設計法

豊 倉 賢・矢 後 夏 之 助
山 添 勝 己

早稲田大学理工学部 化学工学分科*

青 山 吉 雄

大同化工機(株)**

緒 言

工業装置として広く用いられている分級層型晶析装置の設計法について、著者らは晶析特性因子 (C.F.D.) (C.F.S.R.)*** に基づく一連の設計式を提出している⁶⁾。この設計式は、装置内結晶の成長速度に基づくもので、入口溶液過飽和度をパイロットテストのそれと同じにとると、工業装置内の核発生速度はパイロット装置内のそれとほぼ等しくなるとして用いられている。この設計法は、硫酸ナトリウム系に関して報告したように¹⁾、千倍ぐらいまでのスケールアップが可能であると考えられるが、さらに小さい実験室規模の装置から実装置までのスケールアップを行うには、核発生速度も成長速度と同様に考慮する必要がある。核発生、特に装置内で支配的に起こると考えられる 2 次核発生速度に関しては、近年多くの研究が行われてきているが²⁾、実装置の設計、操作法に適用できるように定量化されたものはきわめて少ない。著者らは、前報⁷⁾にてカリ明礬系の流動層内 2 次核発生速度について研究を行い、2 次核発生速度をレイノルズ数および過飽和度の指数関数として定量化している。本研究では、2 次核発生速度がレイノルズ数および過飽和度によって定量化できるような系を対象にして、2 次核発生速度を考慮した、新しい分級層型晶析装置の設計法を提出する。また、この設計法を用いて、あらかじめ設計されている晶析装置より生産される結晶の粒径と生産速度との関係について推算する方法を提出するとともに、この推算結果と工業操作データとを比較、検討したので報告する。

1. 設 計 法

分級層型晶析装置の設計にあたって、結晶成長部本体

* 160 新宿区西大久保 4-170

** 554 大阪市此花区高見 1-3-34

*** 分級層型晶析装置の設計法に関する Saeman らの研究では、塔頂過飽和度を 0 としているが、工業装置では 0 ではなく、それを考慮すると設計式は複雑となり、計算も複雑になる。しかし、入口出口の粒径比や過飽和度比に基づいて提出された (C.F.D.), (C.F.S.R.) を用いると簡便に計算できる。

内に存在する結晶および溶液の挙動を次のようにモデル化する。

1) 装置内では結晶、溶液ともピストン流とし、半径方向の濃度および粒径分布はないものとする。結晶核は前報⁷⁾で報告した 2 次核発生速度 Eq. (1)

$$f' = \alpha(Re)^{\beta}(\Delta C)^{\gamma} \quad (1)$$

に従って発生するものとし、いったん発生した結晶核は減少することなく溶液とともに系内を循環しつつ成長する。核より成長した結晶は流動層の流動特性に基づいた装置内の所定位置に浮遊し、粒径に対して塔高方向に完全分級されているものとする。

2) 結晶の成長速度に関して、前報^{1, 8)}では拡散段階と表面晶析段階とからなる直列機構に基づいた関係式を使用した。その後、Mullin⁹⁾、その他⁴⁾の研究において、結晶成長速度に対する粒径の影響の有無が検討されているが、工業装置の設計を前提とした結晶成長速度としては、粒径の影響を総括的に表現した Branson モデルに基づく結晶成長速度 Eq. (2) が妥当と考え、これを使用する。

$$R_g = K_g l^b \Delta C^n \quad (2)$$

1・1 円筒分級層型晶析装置の設計法

装置内微小層高 dZ 中の結晶成長に基づく物質収支は、前報と同様に Eq. (3) となり、

$$S dZ a R_g = -\rho_c F_0' d v \quad (3)$$

塔高 Z は、Eq. (5) で定義される晶析操作特性因子、 $(C.F.C.)_n$ を用いて、Eq. (4) となる。

$$Z = \frac{3\rho_c k_v^2 f_0' l_2^{4-b}}{K_g \Delta C_1^n k_a} (C.F.C.)_n \quad (4)$$

$$(C.F.C.)_n = \int_1^{y_1} \frac{\phi_n y^{3-b} dy}{(1-\varepsilon_2 y^{-1/3}) \{1 + (\phi-1)(y^3-1)/(y_1^3-1)\}^n} \quad (5)$$

また装置断面積 S は前報⁶⁾同様、物質収支より Eq. (6) となる。

$$S = P_1(1-1/y_1^3)\phi/fM\Delta C_1(\phi-1) \quad (6)$$

ここで $(C.F.C.)_n$ は b, n, ε_2 によって変わるが、前報における $(C.F.C.)$ 、 $(C.F.S.R.)$ と同様、 y, ϕ の関数として

Fig. 1 Correlation between $(C.F.C.)_n$ and dimensionless product size y_1 under the case of $b=0.63$

Fig. 2 Design procedure of a cylindrical shaped crystallizer

Fig. 3 Correlation between $f'_{au'}$ and f_0' with ΔC_1

線図化され、その線図は系あるいは粒径の絶対値にかかわらず使用できる。Fig. 1 には、 $b=0.63$ の場合について $(C.F.C.)_n$ を線図化して示してある。

2次核発生速度を考慮した設計法は次の点で前報⁹⁾までと異なる。まず入口溶液過飽和度 ΔC_1 、無次元過飽和度 ϕ を仮設定することによって Eqs. (4), (5) より仮設定値に対応した装置を設計し、次に高さ方向の過飽和度および粒径の分布を算出し、それより Eq. (1) にて微小層高内の2次核発生速度を求め、それを装置全体に積分することによって装置内における2次核発生速度の合計を求める。この算出2次核発生速度は、生産速度 P_1 および製品粒径 l_1 から決定される単位時間に必要な結晶数に等しくなければならない、この条件を満足するように ΔC_1 , ϕ を決定する。以下、粒径が l_1 の結晶を生産速度 P_1 で得る場合について述べる。なお設計手順を図式化

* Chem. Eng. Japan Vol. 37, No. 4, (1973) には、粒径は装置内で完全分級ではないが、高さ位置のモード径に着目すると、モード径に従った完全分級の分布が高さ方向にあるとして装置内の特性を検討することの可能なことが示されている。

すると Fig. 2 のようになる。条件のような製品結晶を得るために単位時間に必要な結晶数 F_0' は数収支式 Eq. (7) より得られる。

$$F_0' = P_1 / \rho_c k_v l_1^3 \quad (7)$$

運転条件として塔底部および塔頂部の空間率をそれぞれ ε_1 , ε_2 と設定するとき、空塔速度はアレンの領域で、前報⁹⁾同様、諏訪らの式を用いることによって Eq. (8) となる。

$$u = \varepsilon_1^3 H_1 / K^3 \quad (8)$$

溶媒基準の溶液空塔速度 f は Eq. (9) となる。

$$f = C'u \quad (9)$$

また塔頂部粒径 l_2 は Eq. (8) で ε_1 のかわり ε_2 を用いることによって求まるので、塔高 Z および装置断面積 S は無次元過飽和度 ϕ と入口溶液過飽和度 ΔC_1 が決まった場合には、それぞれ Eqs. (4)~(6) で求まる。装置内における高さ方向の粒径分布は、完全分級を仮定すれば*, Eqs. (4) および (5) から $Z \sim y$ の関係と与えられる。したがって前に述べたように、単位断面積あたり装置全体で単位時間に発生する核の数 $f'_{au'}$ は Eq. (1) より Eq. (10) となる。

$$f'_{au'} = \int_0^Z f' dZ = \int_0^Z \alpha (Re)^3 (\Delta C)^3 dZ \quad (10)$$

装置単位容積あたりの結晶表面積 a 、レイノルズ数 Re および ΔC は Eqs. (11)~(14) のように無次元粒径 y にて表されるので、設定された ΔC_1 , ϕ に基づいて設計された装置内の核発生速度は算出できる。

$$Re = ul/\nu\varepsilon = (\varepsilon/K)^3 H_2^2 y^2 / \nu\varepsilon \quad (11)$$

$$a = nk_a l^2 = k_a (1-\varepsilon)/k_v l_2 y \quad (12)$$

$$\Delta C = (\Delta C_1/\phi) \{1 + (\phi-1)(y^3-1)/(y_1^3-1)\} \quad (13)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_2 y^{-1/3} \quad (14)$$

ここで算出された $f'_{au'}$ と Eqs. (6) および (7) より算出された $f_0' (=F_0'/S)$ とが等しいときのみ所望の粒径の結晶および生産速度が得られることになる。したがって仮設定された ΔC_1 はこの関係を満足せねばならず、このような ΔC_1 は次の手順で決定される。すなわち、Eqs. (6) および (10) より f_0' と $f'_{au'}$ は入口溶液過飽和度 ΔC_1 に対してそれぞれ Eqs. (15) および (16) となる。

$$f'_{au'} \propto \Delta C_1^{r-n+1} \quad (15)$$

$$f_0' \propto \Delta C_1 \quad (16)$$

この関係より、すでに設定された ΔC_1 に対して f_0' と $f'_{au'}$ を両対数点綴すると Fig. 3 のように直線となり、それらの交点が条件の結晶を得るための ΔC_1^* となる。この ΔC_1^* を用いて再び Z および S を求めれば、それが所望の結晶粒径 l_1 および生産速度 P_1 を得るための装置となる。

2.2 円錐分級層型晶装置の設計法

円錐分級層型晶析装置の設計式は円筒型と同様に晶析

Fig. 4 Design procedure of a cone shaped crystallizer

操作特性因子 (C.F.C.)_{n, ε=const} を用いて Eqs. (17)~(19) となる。

$$Z = \frac{3\rho_c k_v^2 F_0' I(\varepsilon/K)^3 l_2^{5-b} C'}{F k_a (1-\varepsilon) K_g \Delta C_1^n} (\text{C.F.C.})_{n, \varepsilon=\text{const}} \quad (17)$$

$$(\text{C.F.C.})_{n, \varepsilon=\text{const}} = \int_1^{y_1} \frac{\phi^n y^{4-b} dy}{\{1 + (\phi-1)(y^3-1)/(y_1^3-1)\}^n} \quad (18)$$

$$S = (P_1 - P_2)/MC' \Delta C_1 (1-1/\phi) I(\varepsilon/K)^3 l_2 y \quad (19)$$

しかし円錐型の場合は、装置高さの変化にともなって装置断面積が変化するので、任意の無次元粒径 y に対応する装置高さ Z_y と装置断面積 S_y の関係を求めて装置形状を決定する必要がある。前報⁶⁾と同様に、 y に対応した Z_y は Eqs. (17) および (18) で y_1 のかわりに y を、また ϕ のかわりに Eq. (20) から算出される ϕ_y を用いると、 y に対応した Z 同様に得られる。

$$\phi_y = \{(\phi-1)/(y_1^3-1)\}(y^3-1) + 1 \quad (20)$$

同様に y に対応した S_y も求まるので、 y をパラメータとして Z_y および $D_y (=2\sqrt{S_y/\pi})$ を点綴すれば、装置が設計できる。これらを用いた設計は、円筒型同様、Fig. 4 で示される手順でなされる。円錐型において断面積は高さ方向に異なるので、結晶数の算出には Eq. (21) のように S を乗じた全断面積あたりのものを用いねばならない。

$$F_{all}' = \int_0^Z \alpha x (Re)^\beta (\Delta C)^r S dZ \quad (21)$$

1・3 ΔL 法則を仮定した場合の設計法

晶析装置内で ΔL 法則を仮定すると Eq. (2) の結晶成長速度は過飽和度の関数 ($b=0$) として表すことができる。したがって設計式は簡単化され、Eqs. (4), (5), (7) および (18) で $b=0$ とおいたものとなり、晶析操作特性因子 (C.F.C.)_{n, b=0}, (C.F.C.)_{n, ε=const b=0} は、それぞれ Figs. 5 および 6 となる。成長速度が ΔL 法則に従うということは、成長速度に粒径の影響を考えないということであり、Branson モデルに基づく成長速度を平均成長速度で表した場合に拡張して考えることができる。この場合、Branson モデルの成長速度式は平均粒径 l_{av} を用

Fig. 5 Correlation between (C.F.C.)_{n, b=0} and dimensionless product size y_1 under the case of $b=0$

Fig. 6 Correlation between (C.F.C.)_{n, ε=const b=0} and dimensionless product size y_1 under the case of $b=0$

Table 1 Calculations of the dimensions of cylindrical-shaped classifying crystallizers production rate=30 ton/day product size=0.9 mm

	The case used Branson's model	The case used Delta L law
R_g [kg/m ² -sec]	2.09 / 0.63 ΔC ^{1.62}	3.09 × 10 ⁻² ΔC ^{1.62}
f_{all} [number/m ² -hr]	3.80 × 10 ⁸	3.65 × 10 ⁸
Z [m]	2.50	2.60
S [m ²]	5.28	5.55

いることによって Eq. (22) で表される。

$$R_g = K_g (l_{av})^b (\Delta C)^n \quad (22)$$

ここで、平均粒径 l_{av} は個数基準で、塔頂から塔底までの間に存在する全結晶数 N と dl 幅の粒径 l_i の結晶個数 n_i によって Eq. (23) にて定義されるものである*。

$$l_{av} = \int n_i l_i dl / N \quad (23)$$

Branson モデルで結晶成長速度を定量化する場合、狭い粒径範囲で結晶を成長させて、粒径の影響を厳密に実測する必要があるが、粒径の影響を平均化した ΔL 法則を適用できれば、ある程度幅のある粒径を持つ結晶群を用いて成長実験を行い、そのデータに基づいて装置設計が可能になる。そこで Mullin らのカリ明礬系の結晶成長速度式 Eq. (24) を用いて

$$R_g = 2.90 l^{0.63} \Delta C^{1.62} \quad (24)$$

Eqs. (4), (5) および (6) から得た設計値と、Eq. (24) の l に対して Eq. (23) にて定義される l_{av} を用いて得られる平均結晶成長速度を用い、 $b=0$ として得られた設計値とを比較すると Table 1 のごとくになった。この設計計算は、0.9 mm の正八面体カリ明礬を 1 日 30 ton 生産する円筒分級層型晶析装置を設計する場合で、両者の差

* 平均粒径の定義には重みとして成長速度をとるもの、その他が考えられるが、粒径分布のある系から成長速度を実測する場合、個数基準の平均粒径を用いるのが扱いやすく、この定義による平均粒径を用いた場合の適用可否の検討は工学上重要であるので、Eq. (23) による定義を用いる。

Fig. 7 Dimension of the cone shaped crystallizer

Fig. 8 Correlation between product size and production rate

Table 2 Test's data of the cone-shaped crystallizer

l_1 [mm]	ϕ [—]	P_1 [ton/mon]
2.2	4.2	600
2.4	5.1	580
2.8	14.0	524
3.2	21.3	454
3.4	18.9	367
4.1	29.3	260

異は装置形状および入口溶液過飽和度について5%以内で、工業装置の設計に ΔL 法則($b=0$)を適用できる可能性は大と考えられる。

2. 晶析装置における操作条件と製品結晶との関係

すでに設計された円錐分級層型晶析装置の生産速度と製品粒径との関係は、以下の手順にて推算できる。

装置はすでに設計されているので、 Z , S_1 , S_2 は既知である。推算により、 ϕ をパラメータとして、 P_1 に対応する製品粒径 l_1 を算出する。

1) 設定された P_1 , ϕ に対して、溶液循環量 F および操作可能な範囲内で、一定の塔内空間率 ε を仮定する。

2) 製品粒径 l_1 は、 F , ε , S_1 および S_2 がそれぞれ既知であるので、Eq. (8)より算出される。

3) この時に単位時間あたり必要とする結晶数 F_0' は P と算出 l_1 より物質収支式 Eq. (7)にて、また入口溶液過飽和度 ΔC_1 は装置内溶液の物質収支式 Eq. (25)よりそれぞれ求められる。

$$\Delta C_1 = P(1 - 1/\gamma_1^0)/MF(1 - 1/\phi) \quad (25)$$

4) 無次元粒径に対する Re , ΔC , Z および S の値をEqs. (11), (13), (17)および(19)から求め、それを用いるとEq. (21)より核発生速度 F_{all}^1 が求まる。この F_{all}^1 は F に対して両対数点綴すると、Fig. 2と同様に勾配 $2\beta - \gamma - 1$ の直線となる。一方、3)で求めた F_0' は F に対して一定となるので、同一グラフに点綴することによって、 $F_0' = F_{all}'$ を満足する F を求めることができ、そ

れに対応した粒径 l_1 を決定できる。

Fig. 7はカリ明礬晶析のための円錐分級層型晶析装置である。この装置のテストデータはTable 2に示す。一方前述の手法にて、この装置で得られる結晶粒径と生産速度との関係を求めて点綴するとFig. 8となった。この算出では、2次核発生速度は前報で得られたEq. (26)を、また結晶成長速度は、著者らが測定した線成長速度Eq. (27)を用いた。これは、工業装置から得られた結晶粒径の実測値と対比しうるように、顕微鏡撮影にて粒径の変化から求めた平均粒径に基づく成長速度である。

$$f' = 1.0 \times 10^5 (Re)^{2.8} (\Delta C)^{3.3} \quad (26)$$

$$r = 5.0 \times 10^{-5} (\Delta C)^{5/3} \quad (27)$$

またTable 2のテストデータも同時に点綴した。図より明らかなように、前報のデータに基づく推算値はテストデータとよく一致した。

結 言

2次核発生速度がレイノルズ数と過飽和度で相関される場合について、2次核発生速度と結晶成長速度に基づく新しい分級層型晶析装置の設計法を提出した。またすでに設計された装置における操作条件と製品結晶との関係を推算する方法についても提案した。それらの設計法および推算法に基づいて工業装置の検討を行い、次のような結論を得た。

1) カリ明礬系で、われわれが測定した2次核発生速度と結晶成長速度に基づいて推算した結晶生産量と製品粒径との関係は、工業操作データと比較的によく一致した。このことから、新しい設計法を用いれば、一万倍程度のスケールアップが可能であると考えられる。

2) 工業装置、操作の設計に関しては、近似的に ΔL 法則を用いることができる。

Nomenclature

- a = total crystal surface area per unit volume of crystallizer [m²/m³]
- b = order used in Branson model Eq. (2) [—]
- (C.F.D.) = characteristic factor of diffusion step [—]
- (C.F.S.R.) = characteristic factor of surface reaction [—]
- (C.F.C.)_n = characteristic factor of crystallization with cyrindrical shaped crystallizer [—]
- (C.F.C.)_{n, $\varepsilon = \text{const}$} = characteristic factor of crystallization with cone shaped crystallizer in which ε is kept constant [—]
- (C.F.C.)_{n, $b=0$} = characteristic factor of crystallization with cyrindrical shaped crystallizer in which ΔL low is assumed [—]
- (C.F.C.)_{n, $\varepsilon = \text{const}, b=0$} = characteristic factor of crystallization with cone shaped

	crystallizer in which ϵ is kept constant and delta L low is assumed	[—]
ΔC	= solution supersaturation	[kg-mol/m ³ (solvent)]
ΔC_1	= inlet solution supersaturation	[kg-mol/m ³ (solvent)]
ΔC_2	= outlet solution supersaturation	[kg-mol/m ³ (solvent)]
C^*	= working solution supersaturation which is finally decided in the design procedure	[kg-mol/m ³ (solvent)]
C'	= solution concentration	[m ³ (solvent)/m ³ (solution)]
D_y	= diameter of crystallizer at the height Z_y	[m]
F	= circulation rate based on solvent	[m ³ (solvent)/sec]
F_0'	= total number of product crystal per unit time in a crystallizer	[number/sec]
F_{all}'	= total secondary nucleation rate	[number/sec]
f	= superficial velocity of solvent	[m/sec]
f'	= secondary nucleation rate per unit crystal surface area	[number/m ² -sec]
f_0'	= number of product crystal per unit time and unit cross sectional area of crystallizer	[number/m ² -sec]
f_{all}'	= total secondary nucleation rate per unit time and unit cross sectional area of crystallizer	[number/m ² -sec]
I	= terminal velocity constant	
K	= constant used in Eq. (8)	
K_g	= crystal growth rate constant under the case used Branson model	[kg/m ² sec (ΔC) ^{n} /l ^{b}]
k_a	= surface shape factor	[—]
k_v	= volume shape factor	[—]
l	= crystal size	[m]
l_1	= crystal size at the bottom of crystallizer or product size	[m]
l_2	= crystal size at the top of crystallizer	[m]
M	= molecular weight of crystal-material	[kg/kg-mol]
N	= total number of crystal which exists in crystallizer	

n	= order of crystal growth rate	
n_i	= number of crystal whose crystal size is l_i	
P_1	= production rate	[kg/sec]
P_2	= assumed feed rate of crystal	[kg/sec]
R_g	= crystal growth rate	[kg/m ² -sec]
r	= linear growth rate	[m/sec]
Re	= Reynolds number	
S	= cross sectional area of crystallizer	[m ²]
S_y	= cross sectional area at the height Z_y	[m ²]
u	= superficial solution velocity	[m/sec]
v	= volume of individual crystal in a crystallizer	[m ³]
γ	= dimensionless crystal size	[—]
γ_1	= dimensionless crystal size of product	[—]
Z	= height of crystallizer	[m]
Z_y	= height from the top of crystallizer at which crystal size γ is fluidized	[m]
α	= secondary nucleation rate constant	
$\beta \gamma$	= order of secondary nucleation rate	
ϕ	= dimensionless supersaturation	[—]
ϕ_y	= dimensionless supersaturation at the height Z_y	[—]
ϵ	= void fraction	[—]
ϵ_1	= void fraction at the bottom of crystallizer	[—]
ϵ_2	= void fraction at the top of crystallizer	[—]
ρ_c	= crystal density	[kg/m ³]
ν	= kinematic viscosity	[m ² /sec]

Literature cited

- 1) Aoyama, Y. and K. Toyokura: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 416 (1973)
- 2) Branson, S. H.: *Brit. Chem. Eng.*, **5**, 838 (1960)
- 3) C. E. P. Symposium Series, 121, 68, 57 (1972)
- 4) Hirota, S., K. Fukui and M. Nakajima: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **5**, 500 (1975)
- 5) Mullin, J. W. and J. Garside: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **45**, T291 (1967)
- 6) Shiotsuka, T., K. Toyokura and Y. Sekiya: *Kagaku Kōgaku*, **29**, 668 (1965)
- 7) Toyokura, K. and K. Yamazoe: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **1**, 262 (1975)

(1976年4月9日受理; 化学工学協会第8回秋季大会(東京, 1974年10月), 同第9回秋季大会(九州, 1975年10月)および同第40年会(名古屋, 1975年4月)にて発表)

Design Method of Classifying Crystallizers based on Secondary Nucleation Rate

Ken Toyokura, Natsunosuke Yago and Katsumi Yamazoe

Dept. Applied Chem., Waseda Univ., 160

Yoshio Aoyama

Daidoh Kakoki Co., Ltd., Osaka, 554

A new design method of classifying crystallizers (cone and cylindrical shaped types) is proposed on the basis of not only crystal growth rate, but secondary nucleation rate for potassium alum reported in the previous paper. Further, the method for estimation of the correlation between product size and production rate under the operational conditions of a fixed industrial crystallizer is also studied. The estimated values from the laboratory data of the crystallization of potassium alum are compared with data obtained from an industrial crystallizer that is actually operated. They agree fairly well, and as a result, it is suggested that about a hundred thousand times scale-up from data of a laboratory scale fluidized crystallizer to an industrial one may be possible by the use of the proposed method.