

## CMSMPR 結晶化器의 始動特性 研究 (I)

—Population 収支式에 의한 근사해법—

신영준\* · 윤창한\*\* · 이철수

고려대학교 공대 화공과

\*한국에너지연구소 대덕공학센터

\*\*전엔지니어링(株) 연구실

(1983년 6월 21일 접수, 1983년 10월 6일 채택)

## A start-up dynamic study in CMSMPR crystallizer (I)

Yeong Joon Shin\*, Chang Han Yun\*\*, Chul Soo Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea Univ., Seoul 132 Korea

\*Korea Advanced Energy Research Institute, Dae Duk Engineering Center

\*\*Chun Engineering Co., Research Division

(Received 21 June 1983 ; accepted 6 October 1983)

### 要 約

NaCl-에탄올-물 염석계의 CMSMPR結晶化器에서 소금의 結晶化에 대한 始動特性을 研究하였으며 定常狀態와 始動狀態를 모두 만족할 수 있는 結晶化速度 모델에 대하여 研究하였다.

지금까지 結晶化速度는 일반적으로 定常狀態에서의 結晶粒度分布로부터 얻어지고 있으나 動特性을 解析함에 있어서는 이러한 速度式들이 약간의 문제점을 지니고 있음이 확인된 바 있고 지금까지 계속 研究中인 것으로 사료된다.

특히 1, 2次 核生成이 모두 중요한 역할을 하는 始動狀態에서의 速度式들에 대하여는 지금까지 연구된 바가 없다. 따라서 本 研究에서는 始動狀態에 적용될 수 있는 보다 실제적인 核生成모델을 제안하였으며 이 모델을 利用하여 結晶粒度分布를 Population収支式으로부터 계산하여 실험치와 비교하였다.

**Abstract**—Start up behavior of NaCl-Ethanol-Water salting out system in a CMSMPR (Continuous Mixed Suspension Mixed Product Removal) crystallizer was investigated using kinetic equations and the population balance equation. While the kinetic equations can be defined experimentally from steady state crystal size distribution, lack of sensitivity in previously analyzed steady state data resulted in two problems for fitting start up data: (1) absence of homogeneous nucleation effect which should be important in start up, (2) absence of size dependence effect of growth function for very small particle sizes. By simultaneously fitting start up data and steady state data, more realistic kinetic equations were obtained.

## 1. 序 論

結晶化에 대한 研究는 일반적으로 結晶化速度 研究와 動特性 研究로서 前者의 경우는 1920年代 Volmer 등의 研究를 始初로 지금까지 많은 研究結果가 발표된 바 있으며 [1-3] 後者の 경우는 1960年代初 Randolph [4]에 의하여 처음으로 結晶化系에 Population收支式을 적용시킨 이래 많은 研究가 수행되어 왔다 [5-7].

結晶化器의 動特性 解析은 結晶生成物의 品質管理 및 改善面에서 必要不可分の 關係를 지니고 있다. 動特性 研究에는 始動特性과 [8] 일단의 定常狀態에서 外部의 入力變數들에 의해 야기되는 轉移狀態의 動特性으로 대변할 수 있으나 지금까지의 研究發表들은 主로 後者에 대하여 研究가 수행되었다. [9, 10].

본 研究에서는 NaCl-에탄올-물 염석제를 利用한 CMSMPR結晶化器의 始動 動特性을 既存의 Population收支式에 特性曲線式을 利用한 結晶粒度分布의 近似解法과 定常狀態의 結晶粒度分布로부터 얻어진 結晶化 速度式들을 始動狀態에 적용할 때 야기되는 문제점들을 검토하고 그 해결방법에 대하여 연구하였다.

## 2. 理 論

CMSMPR結晶化器에서 結晶化器로 들어가는 流入液에는 種(Seed)이 없고 結晶들의 깨어짐과 합침이 없으며 結晶化로 인한 부피변화가 없고 結晶化系가 均一性を 유지하며 結晶成長速度가 결정크기에 무관하다면 다음과 같은 Population收支式이 얻어진다. [11].

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (1)$$

또한 다음과 같은 모멘트定義式을 도입하고

$$M_j = \int_0^\infty n L^j dL \quad (2)$$

식(1)과 결부시키면 各次의 모멘트식들을 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$0\text{次모멘트} : \frac{dM_0}{dt} = G n^0 - \frac{M_0}{\tau} \quad (3)$$

$$j\text{次모멘트} : \frac{dM_j}{dt} = j G M_{j-1} - \frac{M_j}{\tau} \quad (j=1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

한편 結晶化速度式들은 各各 다음과 같은 經驗式들로 나타내고 있으며 [3, 12, 13, ]

$$\text{成長速度} : G = k_g S^i \quad (5)$$

$$1\text{次核生成速度} : B^0 = k_n S^j \quad (6)$$

$$2\text{次核生成速度} : B^0 = k_n' S^i M^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

CMSMPR 結晶化器內에서 結晶들의 깨어짐에 의한 새로운 結晶들의 生成이 없다면 成長速度와 核生成速度와의 關係는 다음과 같다.

$$B^0 = \frac{dN}{dt} \Big|_{L=0} = \frac{dN}{dL} \Big|_{L=0} \frac{dL}{dt} = n^0 G \quad (8)$$

여기에서 1次核生成은 過飽和狀態의 溶液에서 溶質의 分子추진력에 의해 核이 生成되는 것을 의미하며 2次核生成은 結晶間의 충돌, 結晶과 結晶化器의 기벽 혹은 임펠라와의 충돌에 의하여 生成되는 核을 의미한다.

始動狀態를 취급하는 系에서 1次核生成速度式인 식(6)만을 적용하면 始動後取의 2次核生成에 의한 結晶들을 무시하므로 해서 誤差를 초래할 수 있고 2次核生成速度式인 식(7)만을 적용하면 始動初期의 1次核生成에 의한 영향을 무시함에 의한 誤差를 초래할뿐만 아니라 種이 투입되지 않는 結晶化系에서는 영원히 核이 生成될 수 없다는 不合理性を 지니고 있으므로 始動狀態에서의 核生成速度式은 1, 2次核生成을 모두 고려한 다음의 식이 바람직하다.

$$B^0 = k_n' S^i (\beta S_j^j + M^{\frac{1}{2}}) \quad (9)$$

여기서  $\beta$ 는 1, 2次核生成速度 常數比로서 始動狀態와 定常狀態를 모두 고려하여 결정되는 값이다.

結晶化速度式에서 필요한 結晶化器 内部의 濃度を 구하기 위해 다음과 같은 物質收支式을 세울 수 있고

$$\frac{d}{dt} \frac{(C+M_T)}{C} = \frac{C_{in}}{\tau} - \frac{1}{\tau} \frac{(C+M_T)}{C} \quad (10)$$

I. C.  $t=0$ ;  $C=C_0$ ,  $M_T=0$

본 研究에서 설정한 다음과 같은 일반적인 實驗式으로부터 포화농도값을 구할 수 있다.

$$C_S = a_1 \ln \left( \frac{C_E}{C_w} + a_2 \right) + a_3 \quad (11)$$

식(11)에 나타난 에탄올의 물농도  $C_E$ , 와 물의 물농도  $C_w$ 를 구하기 위해서 에탄올과 물에 대한 物質收支式을 세우면 各各 다음과 같다.

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{C_{E,in}}{\tau} - \frac{C_E}{\tau} \quad (12)$$

I. C.  $t=0$ ;  $C_E=0$

$$\frac{dC_w}{dt} = \frac{C_{w,in}}{\tau} - \frac{C_w}{\tau} \quad (13)$$

I. C.  $t=0$ ;  $C_w=C_w, 0$

한편 식(1)에 의한 입도분포 해석에는 지금까지 몇 가지 方法이 소개되고 있으나 그 중에서도 보다 정확하고 數學的安定性이 있는 特性曲線式[14]에 의한 始動狀態에서의 粒度分布 解析을 채택하였다. 結晶化器內에서  $t$ 時間 結晶이 堆積하면서 성장한 길이를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\phi(t) = \int_0^t G dt \quad (14)$$

또한 結晶의 크기  $L$ 과 時間  $t$ 의 함수인  $n$ 은

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n dL}{\partial L dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n dL d\phi}{\partial L d\phi dt} \quad (15)$$

로 나타낼 수 있으며 식(15)에 식(16)의 特性曲線을 적용시키고 식(14)를 代入하면 식(17)이 얻어진다.

$$\frac{dL}{d\phi} = 1 \quad (16)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} \quad (17)$$

식(16)의 特性曲線을 나타내 주는 선을 3종류로 대별하여 수식화 하면 다음과 같다.

$$\text{I} : L = \phi(t) + L' \quad (18)$$

$$\text{II} : L = \phi(t) \quad (19)$$

$$\text{III} : L = \phi(t) - \phi(t^0) \quad (20)$$

여기서  $L'$ 는 結晶化器內部로 始動初期에 種이 투입되었을 경우 그 種의 크기를 나타내거나 혹은 일단의 定常狀態에서 외부 변수들을 변화시켰을 때 야기되는 전이상태에서 그 변화된 點에서의 結晶크기를 나타내며  $\phi(t^0)$ 는 임의의 時間  $t^0$ 에서 生成된 核이 만약  $t=0$ 에서부터  $t=t^0$ 까지 성장되었다고 생각하면 그 성장한 길이를 나타내 준다.

한편 식(1)과 식(17)로부터

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad (21)$$

가 얻어지며 식(21)의 해는 다음의 두가지 경우로 분리하여 생각해야 한다.

i)  $L > \phi(t)$ 인 경우

$$\int_{n(t,L)}^{n(0,L')} \frac{dn}{n} = \int_0^t -\frac{dt}{\tau}$$

$$n(t, L) = n(0, L') \text{Exp}(-t/\tau) \quad (22)$$

$$L = L' + \phi(t)$$

이 경우에는 種이 투입되는 결정화제나 일단의 定常狀態에서 외부조건의 변화에 의하여 發生되는 전이상태에서만 존재할 수 있는 경우이므로 種이 투입되지 않는 본 研究에서는 해당되지 않는다.

ii)  $L \leq \phi(t)$ 인 경우

$$\int_{n(t, \phi(t))}^{n(t^0, 0)} \frac{dn}{n} = \int_{t^0}^t -\frac{dt}{\tau} \quad 0 \leq t^0 \leq t$$

$$n(t, L) = n^0(t^0, 0) \text{Exp}((t^0 - t)/\tau) \quad (23)$$

$$L = \phi(t) - \phi(t^0)$$

$$t^0 = \phi^{-1}[\phi(t) - L] \quad (24)$$

이 경우는 始動狀態에 해당하는 경우로서 結晶粒子密度  $n$ 을 구하는 연산과정을 좀 더 자세히 설명하면 다음과 같다.

식(3), (4), (10)을 Runge-Kutta法에 의해 적분하면 母液中 소금의 濃도를 구할 수 있고 이 값과 식(11)의 差로부터 과도화로  $S$ 를 얻을 수 있다. 이 과도화도값을 식(5)에 代入하면 時間別로 成長速度  $G$ 를 구할 수 있으며 이것을 다시 식(14)에 利用하여 도식적 분이나 수치해석적분을 행하면 各時間別로 結晶의 크기를 얻을 수 있고 다시 이것을 임의의 時間  $t^0$ 에 대하여 interpolation함에 의해  $\phi(t^0)$ 와  $n^0(t^0, 0)$ 를 구할 수 있다.

### 3. 實 驗

本 研究에서 使用된 裝置는 Fig. 1 과 같으며 結晶化器는 높이가 120mm, 內徑이 100mm로서 사역 (dead gone)과 와류현상을 줄이기 위하여 結晶化器 内部에 길이 80mm, 너비 20mm인 방해판(baffle) 4개를 結晶化器 기벽으로부터 2.5mm 떨어지게 하여 대칭으로 부착시켰다. 결정화기의 부피를 일정하게 유지시키기 위해서 바닥으로부터 95mm 떨어진 부분에 內徑 7.75mm인 管을 45°의 경사각을 유지하면서 부착시켜 일류관(Over flow pipe)으로 使用하였다. 한편 현탁액을 混合시키기 위해서 직경 35mm인 프로펠라型 임펠라를 바닥에서 30mm위치에 고정시켜 2100RPM으로 회전시켰고 이때 測定된 結晶化器의 부피는 580cm<sup>3</sup>이었으며 여기서 2100RPM은 系의 均一성을 만족하는 최소 回轉數이다.

또한 本 實驗에서 使用된 試料는 蒸溜水 100ml당 NaCl(密度: 2.16g/cc) 30g, 32g, 35g 씩 各各 溶解시킨 소금용액과 純度 99%以上の 에탄올을 使用하였다.

結晶化 初期의 實驗的 異差를 최대로 줄이기 위해서 25℃로 고정된 結晶化器内部에 소금용액을 먼저 채운 후 펌프로써 소금용액과 에탄올을 各各 20 ml/min의 流量으로 注入시키면서 임펠라를 2100RPM으로 回轉시켰다. 結晶化가 시작 되면서부터 20

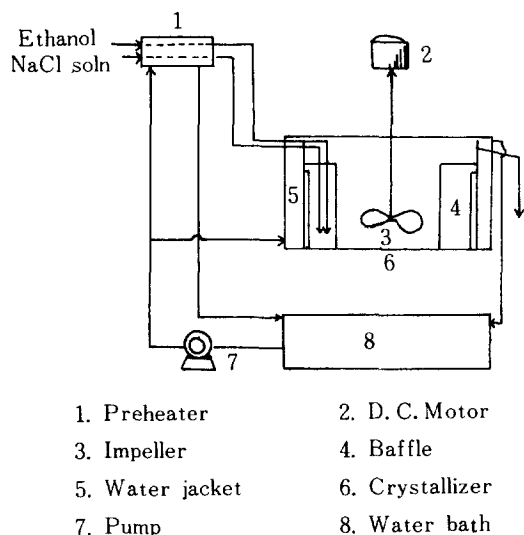


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental crystallization assembly.

分 間隔으로 현탁액을 50ml씩 채취하여 여과지를 使用하여 結晶과 母液을 분리시켰으며 여과된 結晶들을 다시 아세톤으로 씻은 후 40℃의 低温 乾燥器에서 건조시켰으며 母液은 常温에서 알콜과 아세톤成分을 휘발시킨 후 60℃의 乾燥器에서 水分을 증발시켰다. 完全히 乾燥된 結晶과 母液속의 소금량을 화학저울을 利用하여 무게를 잰 후 325mesh以上の 結晶은 표준망체를 利用하여 40, 60, 80, 120, 140, 170, 200, 230, 270, 325mesh의 結晶크기별로 구분하였다. 그 후 各 망체에 쌓인 소금結晶을 다시 화학저울로 그 무게를 各各 잰 후 다음식을 利用해서 결정입자 밀도  $n$ 을 구하였다.

$$n = \frac{W}{\rho_s k_v L^3 \Delta L} \quad (25)$$

한편 325mesh以下の 結晶의 粒子密度는 보다 精密性を 기하기 위해 Swift Co.의 Automatic countpointer(배율: 10×40)를 利用하여 결정하였다.

### 4. 結果 및 考察

#### 4-1. 포화농도

本 실험에서 使用된 同種類의 에탄올과 증류수의 混合液에 과잉의 NaCl을 注入시킨 삼각플라스크를 25℃를 유지하는 恒温槽內에 침지시켜 48時間以上 마그네틱 교반기로서 溶媒와 溶質을 혼합시키면서 溶質을 溶解시켰으며 長時間의 溶解過程에서 야기될 수 있는 에탄올과 증류수의 증발을 防止하기 위해 환류냉각기를 부착시켰다. 이러한 實驗을 에탄올과 증류수의 多樣한 濃도 조성비( $C_E/C_W=0\sim0.34$ )를 갖는 系에서 반복함에 의해 Fig. 2와 같은 結果를 얻었으며 비선형 최소 자승법을 利用하여 식(11)의 실험상수  $a_1, a_2, a_3$ 를 決定함에 의해 다음과 같은 飽和濃度 曲線式을 구할 수 있었다.

$$C_s = -0.1054 \ln \left( \frac{C_E}{C_W} + 0.0267 \right) - 0.0204 \quad (26)$$

#### 4-2. 形狀因子 (Shape factor)

Rousseau[15]는 Potassium Alum.-Water系의 結晶化器에서 生成된 結晶들의 形狀因子 測定法으로 식(27)을 利用하여 擴大鏡으로서 비교적 쉽게 結晶의 갯수를 헤아릴 수 있는 범위에 속하는 結晶들에 대한 形狀因子를 구한 결과 0.47의 값을 얻은바 있

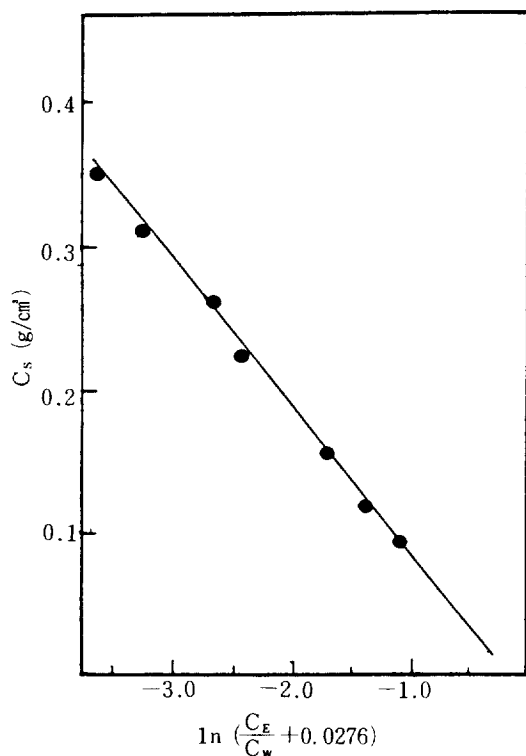


Fig. 2. The solubility of NaCl in the mixed solvent of Ethanol-Water at 25°C.

다. 이 외에 몇몇 연구가들에 의해 몇가지 방법으로 形狀因자를 구한 바 있지만 일반적으로 그 값들은 結晶의 크기에 따라 정확하게 규명하기 힘들뿐만 아니라 미세한 結晶들에 대한 形狀因자의 信賴度는 상당히 떨어지는 것으로 알려져 왔다. 본 연구에서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 放大鏡으로 쉽게 結晶의 수를 헤아릴 수 있는 4種類의 결정크기에 대하여 Rousseau와 같은 방법으로 식(27)을 利用해서

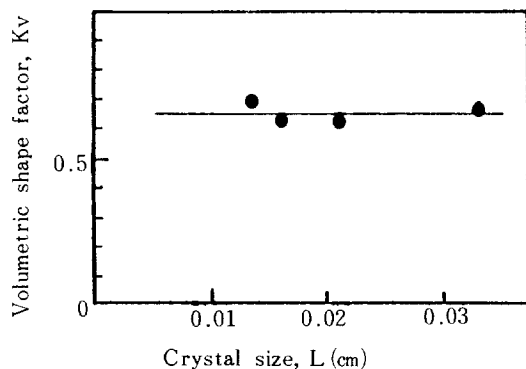


Fig. 3. Volumetric shape factor vs. crystal size.

NaCl 結晶의 形狀因자를 구한 결과 0.65의 값을 얻었으며 이 값을 모든 크기의 結晶들에 적용시켰다.

$$k_v = \frac{W}{\rho_s L^3 N} \quad (27)$$

#### 4-3. 動特性 解析

定常狀態의 結晶粒度分布인 Fig. 4의 기울기로부터 成長速度를 구할 수 있었고 이와 같은 方法을 여러가지의 소금용액 注入濃度에 대하여 시행함으로써 다음과 같은 경험적인 成長速度式을 Fig. 5로부터 얻을 수 있었다.

$$G = 0.007 S \text{ [cm/min]} \quad (28)$$

한편 核生成速度는 Fig. 4에서 McCabe  $\Delta L$ 法測 [16]을 利用한 외삽법으로부터 얻어진 결보기 核粒子密度,  $n_e^0$  (effective nuclei population density) 와 結晶成長速度로부터 식(8)에 의하여 구할 수 있다.

定常狀態에서의 核生成은 주로 2次核生成에 의하여 지배된다고 생각하면 식(7)로부터  $k_n'$ ,  $I$  및  $k$ 를 구할 수 있고 이 값을 식(9)에 利用하여 始動狀態와 定常狀態에서 同時に 만족시킬 수 있는 근사적인 核生成速度式을 얻기 위해  $\beta$ 와  $j'$  값을 변화시켜 理論式에 代入하여 모멘트와 粒度分布를 계산한

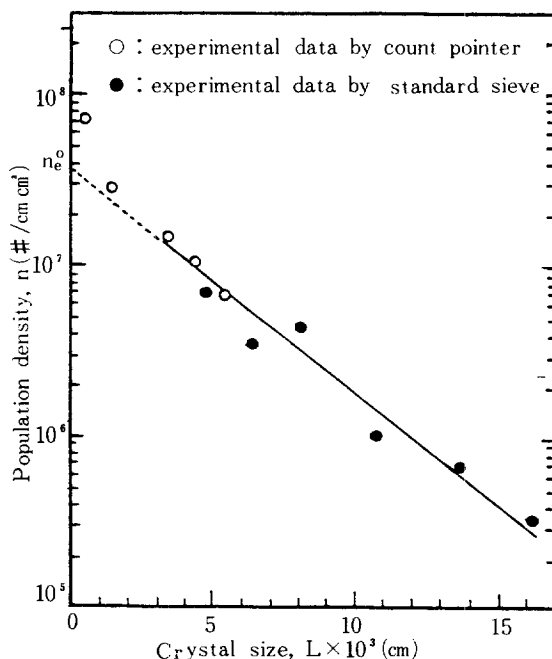


Fig. 4. Crystal size distribution at steady state. ( $C_{in} = 0.175 \text{ g/cm}^3$ ,  $C_o = 0.35 \text{ g/cm}^3$ )

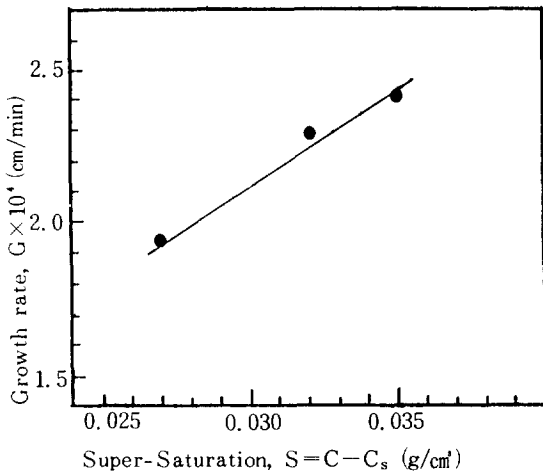


Fig. 5. Relation between growth rate and super-saturation at 25°C.

후 실험치와 순환반복 비교를 행함으로서 다음과 같은 최적의 핵生成速度式을 얻었다.

$$B^* = 3.0 \times 10^{-6} S (2S + M_T) \quad (\#/\text{cm}^3 \text{ min}) \quad (29)$$

Fig. 6, 7, 8, 9는 식(28), (29)를 理論式에 代入하여 계산한 결과를 실험치와 비교하여 나타내고 있다. 始動狀態의 모멘트와 母液濃度を 나타내고 있는 Fig 6, 7에서 보는 바와 같이 始動後 약 10분까지는 실험치와 계산치가 상당한 차이가 있음을 볼 수 있으며 이는 始動初期의 소용용액과 에탄올의 混合에 있어서 특히 에탄올 注入口部位의 地域的 不安定性으로 인하여 生成된 結晶들의 Shower現狀에 기인된 것으로 생각된다. 그러나 結晶化器 内部의 알콜과

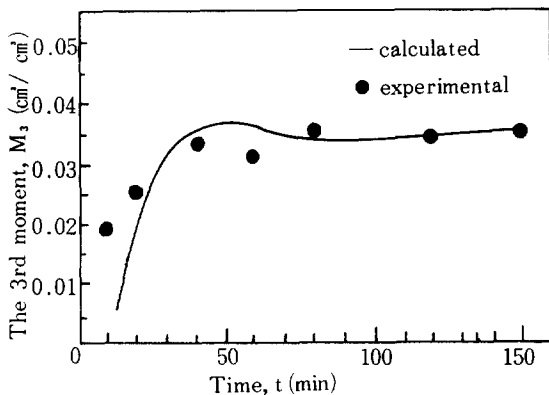


Fig. 6. Plot for the 3rd moment as a function of operating time at 25°C ( $C_{in} = 0.175 \text{ g/cm}^3$ ,  $C_o = 0.35 \text{ g/cm}^3$ ).

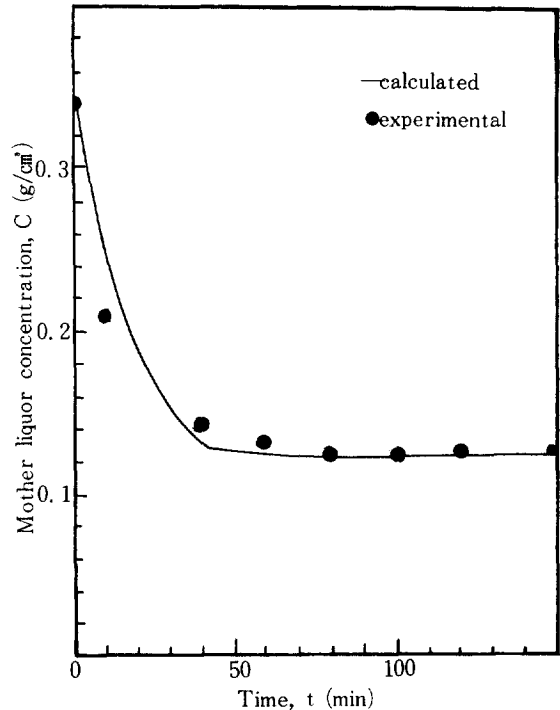


Fig. 7. Plot for NaCl concentration in the mother liquor as a function of operating time at 25°C ( $C_{in} = 0.175 \text{ g/cm}^3$ ,  $C_o = 0.35 \text{ g/cm}^3$ ).

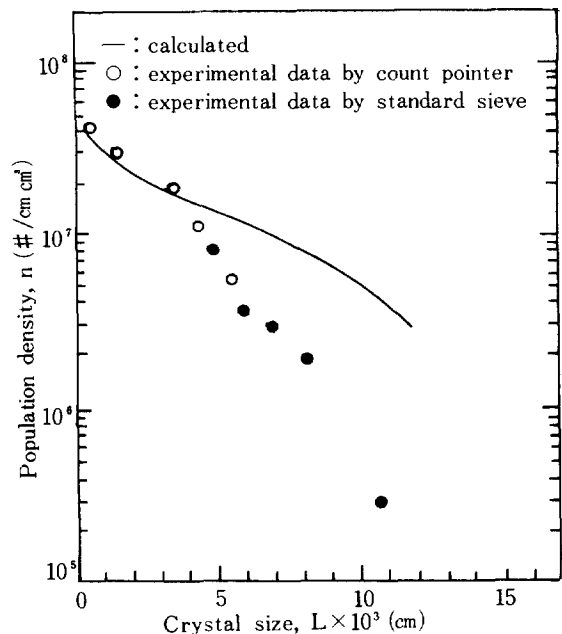


Fig. 8. Population density as a function of crystal size at operating time 40 min ( $C_{in} = 0.175 \text{ g/cm}^3$ ,  $C_o = 0.35 \text{ g/cm}^3$ ).

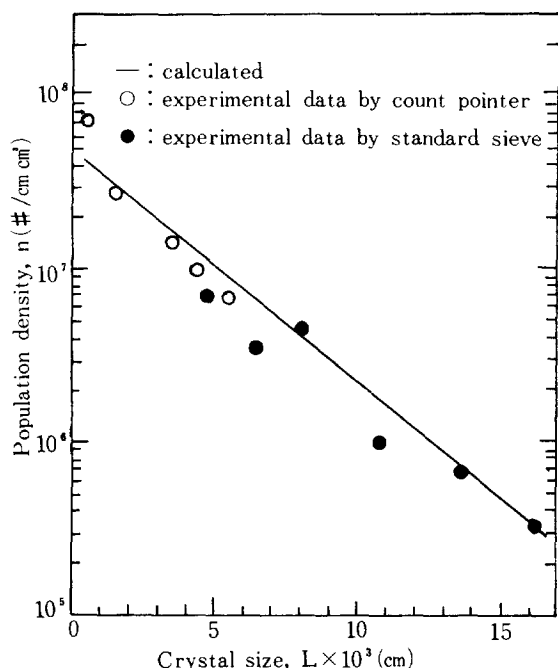


Fig. 9. Population density as a function of crystal size at operating time 150 min ( $C_{in}=0.175$  g/cm<sup>3</sup>,  $C_0=0.35$  g/cm<sup>3</sup>).

소금용액의 부피비가 시간이 흐름에 따라 1:1에 가까워짐으로 해서 이러한 실험오차는 줄어들게 되며 따라서 실험값과 계산값이 비교적 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 또한始動狀態의 粒度分布도를 나타내고 있는 Fig. 8, 9에서도 始動初期 에탄올을 注入口部位에 있는 소금용액의 일시적인 과포화상태에 의하여 변칙적으로 생성된 結晶들로 인해서 Fig. 8에서 보는 바와같이 40分代의 계산치와 실험치의 粒度分布가 많은 차이를 나타내고 있다. 그러나 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 변칙적으로 생성된 結晶들의 영향이 거의 무시되는 60分以上에서는 비교적 잘 일치하고 있으며 만약 結晶器가 完全 混合系라고 생각하면 이 60分이라는 것은 初期의 변칙성에 의하여 생성된 결정들이 98%以上 結晶化器에서 제거된 상태로서 변칙성의 영향을 다시 한번 입증할 수 있었다.

Fig. 10은 본 모델을 利用한 계산결과로서 始動狀態의 結晶粒度分布가 定常狀態로 進行하는 과정을 나타내고 있으며 특히 NaCl-에탄올-물系の 結晶化에서는 安定된 형태로서 系가 定常狀態로 進行하고 있음을 보여주고 있다.

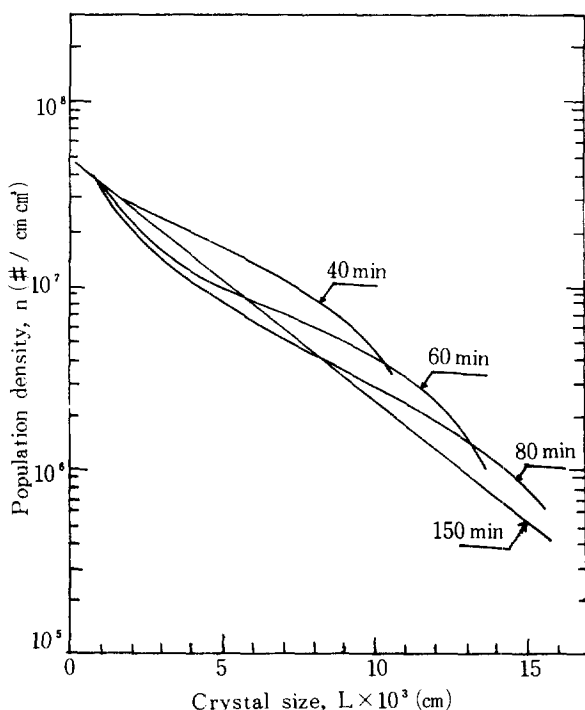


Fig. 10. The start up motion of the population density as a function of crystal size.

## 5. 結 論

CMSMPR 結晶化器에서 定常狀態의 粒度分布로부터 얻어진 結晶成長速度나 核生成速度의 適合性은 始動特性 解析에 預민한 結果를 준다는 것을 관찰할 수 있었으며 定常狀態와 始動狀態를 모두 고려하여 얻어진 結晶化 速度式들이 보다 바람직함을 확인할 수 있었다. 또한 NaCl-에탄올-물系에서 定常狀態와 始動特性은 다음과 같은 結晶化 速度式들을 使用함으로써 만족스럽게 計算되었다.

$$G = 0.007 S \quad [\text{cm/min}]$$

$$B^0 = 3.0 \times 10^6 S (2S + M_T) \quad [\#/\text{cm}^3 \text{min}]$$

## 使用記號

- $a_1, a_2, a_3$  : Empirical constants in equation (11)
- $B^0$  : Nucleation rate  $[\#/\text{min cm}^3]$
- $C$  : Solute concentration in supersaturated solution  $[\text{g/cm}^3]$
- $C_E$  : Molar concentration of ethanol in the crystallizer  $[\text{moles/cm}^3]$

|             |  |                                     |
|-------------|--|-------------------------------------|
| $C_{E, in}$ | : Molar concentration of ethanol in feed stream                        | [moles/cm <sup>3</sup> ]            |
| $C_{in}$    | : Solute concentration in feed stream                                  | [g/cm <sup>3</sup> ]                |
| $C_o$       | : Solute concentration in the crystallizer at $t=0$                    | [g/cm <sup>3</sup> ]                |
| $C_s$       | : Equilibrium concentration  | [g/cm <sup>3</sup> ]                |
| $C_w$       | : Molar concentration of water in the crystallizer                     | [moles/cm <sup>3</sup> ]            |
| $C_{w, in}$ | : Molar concentration of water in feed stream                          | [moles/cm <sup>3</sup> ]            |
| $C_{w, o}$  | : Molar concentration of water in the crystallizer at $t=0$            | [moles/cm <sup>3</sup> ]            |
| $G$         | : Growth rate  | [cm/min]                            |
| $i$         | : Growth rate order related to $S$                                     |                                     |
| $j, j'$     | : Nucleation order related to $S$ in the 1st nucleation rate           |                                     |
| $k$         | : Nucleation order related to $M_T$ in the 2nd nucleation rate         |                                     |
| $k_g$       | : Over all crystal growth coefficient                                  |                                     |
| $k_n, k'_n$ | : Proportionality constant for primary and secondary nucleation, resp. |                                     |
| $k_v$       | : Volumetric shape factor  |                                     |
| $L$         | : Crystal size   | [cm]                                |
| $L'$        | : Seed size or crystal size at $t=0$                                   | [cm]                                |
| $\bar{L}$   | : Mean particle size, $L$ , to $L+\Delta L$                            | [cm]                                |
| $l$         | : Nucleation order related to $S$ in the 2nd nucleation rate           |                                     |
| $M_J$       | : Jet momentum   | [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ] |
| $M_T$       | : Suspension density   | [g/cm <sup>3</sup> ]                |
| $N$         | : Numbers of crystal from $L$ to $L+\Delta L$                          | [#/cm <sup>3</sup> ]                |
| $n$         | : Population density   | [#/cm <sup>3</sup> cm]              |
| $n_o$       | : Nuclei population density  | [#/cm <sup>3</sup> cm]              |
| $n_o^e$     | : Effective nuclei population density                                  | [#/cm <sup>3</sup> cm]              |
| $S$         | : Super saturation ( $=C-C_s$ )  | [g/cm <sup>3</sup> ]                |
| $t$         | : Operating time   | [min]                               |
| $t^o$       | : Arbitrary time ( $0 \leq t^o \leq t$ )                               | [min]                               |

|          |  |
|----------|--|
| $W$      | : Mass of crystal from $L$ to $L+\Delta L$ [g]             |
| $\beta$  | : Ratio of primary and secondary nucleation rate constants |
| $\rho_s$ | : Real density of crystal [g/cm <sup>3</sup> ]             |
| $\tau$   | : Mean residence time [min]                                |
| $\psi$   | : Defined equation (14)                                    |

## 参考文献

- Volmer, M. and Weber, A.: Z. phys. Chem., **119**, 277 (1926).
- Melia, T. P. and Moffitt, W. P.: I & EC Fund., **3**, 313 (1964).
- Cise, M. D. and Randolph, A. D.: AIChE J., **18**, 798 (1972).
- Randolph, A. D.: Can. J. Chem. Eng., **42**, 280 (1964). (1964).
- Randolph, A. D. and Larson, M. A.: Chem. Eng. Progr. Sym. Ser., **61**, 147 (1965).
- Randolph, A. D. and Larson, M. A.: AIChE J., **8**, 639 (1962).
- Hulburt, H. M. and Katz, S.: Chem. Eng. Sci., **19**, 555 (1964).
- Chang, K. S. et al.: J. KICHe. **20**, 275 (1982).
- Han, C. D.: I & EC Proc. Des. Devel., **8**, 150 (1969).
- Murray, D. C. and Larson, M. A.: AIChE J. **11**, 728 (1965).
- Randolph, A. D. and Larson, M. A.: 'Theory of particulate process' Academic Press, New York & London (1971).
- Nielsen, A. E.: 'Kinetics of precipitation' (1964).
- Larson, M. A., Timm, D. C. and Wolff, P. R.: AIChE J., **14**, 448 (1968).
- Acrivos, A.: I & EC, **48**, 703 (1956).
- Rousseau, R. W. and Woo, R.: AIChE Sym. Ser., **76**, 27 (1980).
- McCabe, W. L.: I & EC, **21**, 30 (1929).