

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06886

研究課題名(和文) 攪拌型晶析装置における二次核生成モデルと結晶凝集モデルの開発

研究課題名(英文) Development of crystal attrition and agglomeration models in a stirred type crystallizer

研究代表者

三角 隆太 (Misumi, Ryuta)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40334635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 攪拌槽内での摩耗微結晶の生成量と母結晶粒子の摩滅量を実験的に定量化する手法を開発し、カリミョウバン結晶と硫酸カリウム結晶の摩耗特性に対する攪拌操作条件の影響を明らかにした。(2) 固体粒子のラグランジアン解析にもとづき、固液攪拌槽内での粒子濃度分布に対する粒子特性、攪拌条件などの影響を明らかにした。(3) カリミョウバンの冷却晶析をモデルケースとして、結晶凝集現象を実験的に定量化する手法を考案した。(4) Y型マイクロチャンネル内でのKCl-エタノール系の貧溶媒晶析をモデルケースとして、流動解析、三相線図と組み合わせた結晶成長のポピュレーションバランス解析手法を考案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学・医薬品・食品工業での代表的な反応・分離操作の一つである攪拌装置を用いた晶析操作では、(1) 攪拌羽根への結晶粒子の衝突による摩耗微結晶の生成量を制御すること、(2) 攪拌槽内での結晶粒子の分散状態を制御すること、(3) 槽底近傍に堆積する結晶粒子の凝集量を制御することが重要である。本研究では、これらの現象を実験的にもしくは数値流動解析により定量化する手法を構築するとともに、(4) マイクロチャンネル内での貧溶媒晶析をモデルケースとして結晶個数の経時変化を考慮することができる結晶成長のポピュレーションバランス解析手法を考案し、工業晶析の効率化に寄与する成果を挙げることができた。

研究成果の概要(英文)：(1) Measurement method for generation rate of attrition crystal fragments and abraded volume of parent crystal in a stirred vessel filled with anti-solvent was developed. Effects of stirring condition was clarified for potassium alum and potassium sulphate crystal. (2) Solid particle concentration distribution in a solid-liquid stirred tank with various particle property and stirring condition was clarified by mean of Lagrangian analysis of solid particle. (3) For a cooling crystallization of potash alum, an experimental quantification method of crystal agglomeration phenomena was developed. (4) For an anti-solvent crystallization of KCl-ethanol system in a Y-shaped micro channel, population balance simulation method of crystal growth coupled with computational fluid dynamics and ternary phase diagram was developed.

研究分野：化学工学、流体工学

キーワード：攪拌・混合 晶析 CFD 結晶摩耗 結晶凝集 スケールアップ ポピュレーションバランス解析 二次核発生

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学・医薬品・食品工業での代表的な反応・分離操作の一つである晶析操作は、おもに(a) 溶液中の温度変化等を要因として、局所的な溶質濃度が飽和濃度より大きくなる(過飽和となる)場合に溶液中で結晶核が発生する現象である「一次核発生(溶液由来の核発生)」、(b) 結晶粒子と攪拌羽根・槽壁、および粒子どうしの衝突に起因して結晶表面の摩耗により発生する結晶破片(微小結晶)を核とする「二次核生成(母結晶由来の核生成)」、(c) 結晶表面への溶質物質の取り込みにより起こる「結晶成長」、(d) 粒径の成長に伴い粒子分散が不良となる場合に「槽底近傍での結晶粒子の堆積に起因する結晶凝集」などの各要素が液相乱流場中で重畳した非常に複雑な現象である。そこで本研究では、次項に示す4つのサブテーマにもとづいて、攪拌槽を利用した溶液晶析操作における、製品結晶の高度な品質予測・制御を可能とする流動場・晶析反応場の数値解析手法の構築を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、晶析操作においてとくに重要と考える「母結晶粒子が攪拌羽根等に衝突する現象と、衝突に起因する摩耗微結晶(二次核)の生成現象」ならびに「槽底近傍での結晶粒子の堆積に伴い結晶粒子どうしが固結する結晶凝集現象」に着目した。それぞれについて、個々の結晶粒子の運動を追跡するラグランジュ解析や摩耗微結晶の生成個数の計測実験、ならびに結晶凝集割合の経時変化の画像解析技術を駆使して定量化し、冷却晶析をモデルケースとして、汎用的な現象数式モデル「二次核生成モデル」と「結晶凝集モデル」を開発することを目的とした。さらに同モデルを組み込むための「晶析過程のポピュレーションバランス解析」のモデルケースとして、Y型マイクロチャンネル内での貧溶媒晶析現象の解析手法を考案した。

3. 研究の方法

(サブテーマ1) 母結晶粒子の攪拌羽根への衝突に起因する摩耗微結晶生成量の測定と現象モデルの開発

攪拌槽に硫酸カリウム結晶とシリコンオイル(粘度 $\mu = 816 \times 10^{-6}$ Pa s)を投入し、攪拌翼を回して定期的にサンプリングを行った。槽径 $D = 0.1$ m、6枚パドル翼を翼回転数 $n = 6.0 \sim 10.0 \text{ s}^{-1}$ で翼設置高さ $h = 0.02$ m において回転させた。サンプルを孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて吸引ろ過した。以上の操作はすべてクリーンベンチ内で行った。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて微結晶を1000倍にて撮影したSEM画像から摩耗微結晶を検出してその個数と粒径を算出した。また、母結晶を100倍にて撮影したSEM画像から、CADソフトを用いて摩滅した体積を算出し、初期の母結晶の体積に対する割合を摩滅比率 r_a [%]として算出した。

(サブテーマ2) 攪拌槽内での結晶粒子浮遊現象のCFDによる定量化

攪拌型晶析装置においては、攪拌をしても結晶粒子が均一には分散されず、結晶粒子が槽底にたまり凝集する現象や、結晶が攪拌羽根に衝突することによって粒子が破砕・摩耗するという問題がしばしば発生する。この問題を解決するためには槽内の固体粒子の分散状態を把握したうえで、粒子の特性に応じた適切な攪拌条件を選定することが重要となる。そこで、固体粒子濃度の鉛直方向分布を数値流動解析(CFD)と連成した固体粒子運動のラグランジアン解析により定量化し、槽内の鉛直方向の粒子分散状態と粒子径、粒子密度、粒子個数および攪拌翼設置高さと同回転数を変化させた場合の槽内の分散状態への影響を検討した。

攪拌槽内の流動は連続の式、N-S方程式を解き、乱流現象の解析にはLarge Eddy Simulationを用いた。粒子の運動は、個々の粒子に対して解くラグランジュの手法を採用し、粒子間および粒子-固体壁面間の相互作用は離散要素法(Discrete Element Method)を用いた。これらの解析は流動解析ソフト ANSYS FLUENT 18.0を用いて行った。定常状態に達した攪拌開始から3s以降のデータを用いて、槽内を鉛直高さ方向に50分割した各高さにおける粒子濃度 C_i [kg/m^3]と槽全体の平均濃度 C_{av} [kg/m^3]を算出した。粒子濃度 C の鉛直方向分布の標準偏差 σ_c を算出した。定常状態に達している2s間における標準偏差 σ_c の時間平均を $\sigma_{c,av}$ と定義した。つまり、 $\sigma_{c,av}$ が低いほど粒子が分散し、槽内により均一に分散しているといえる指標である。

(サブテーマ3) カリミョウバンの冷却晶析をモデルケースとした結晶凝集現象の定量化手法の開発

カリミョウバンの種晶添加冷却晶析をモデルケースとし、晶析装置内の懸濁液を吸引し、可視化部を通過する結晶を高速度ビデオカメラで撮影した。画像解析によって、一次粒子と二個以上の一次粒子で構成される二次粒子を区別し、冷却晶析に伴う凝集量の経時変化を算出する方法について検討した。画像処理プログラムをMATLAB[®]言語を用いて作成した。粒子画像に対してハフ変換を用いて検出した円を一次粒子結晶として、一次粒子の粒径 d_{pr} [m]と全個数 N_{pr} [-]を算出した。次に、交点を持つ円の組み合わせを検出し、その粒子塊を二次粒子と定義した。それぞれの二次粒子を構成する一次粒子の個数 k [-]と二次粒子の粒径 d_s [m]を算出し、 k ごとの二次粒子の個数 $N_s(k)$ [-]を算出した。また、電気伝導度と溶液温度を測定し、相関式より溶液濃度の経時変化を得た。

(サブテーマ4) Y字ミキサーでのKCl水溶液-エタノール系の貧溶媒晶析をモデルケースとした三成分相図とポピュレーションバランス解析を組み合わせた数値流動解析手法の構築

攪拌装置内での貧溶媒添加晶析を数値流動解析により再現するために、Y字ミキサーでのKCl水溶液-エタノール系の貧溶媒晶析をモデルケースとして、三成分相図とポピュレーションバランス解析を組み合わせた数値流動解析手法を構築した。Y字ミキサー内の層流流れと溶質・溶媒成分の濃度分布はCFDを用いて計算した。KCl水溶液と貧溶媒の混合に伴う局所的な成分濃度分布は、三成分相図にもとづいて局所的な溶解度と過飽和度の分布として算出した。併せて分子拡散係数に対する貧溶媒濃度の影響も定量的に考慮できる解析手法とした。結晶の核発生速度と成長速度の計算には、貧溶媒による過飽和度の効果も同様に考慮したポピュレーションバランスモデルを使用した。

4. 研究成果

(サブテーマ1) 母結晶粒子の攪拌羽根への衝突に起因する摩耗微結晶生成量の測定と現象モデルの開発

結晶粒径の制御や予測のためには、微結晶生成量に対する結晶の種類や、摩耗による母結晶の角の丸み具合、攪拌操作条件の相互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、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の摩耗現象への攪拌翼回転数の影響を定量化し、さらにカリミョウバンを用いた結果と比較した。その結果、カリミョウバンにおいては、母結晶の摩滅比率 r_a と微結晶個数 N_f は攪拌開始直後に急激に増加し、その後傾きは緩やかになる。一方、硫酸カリウムにおいては r_a と N_f は時間が経過しても徐々に増加し続ける。硫酸カリウムはカリミョウバンと比べて摩耗微結晶が生成されやすく、さらに r_a が大きくなっても摩耗微結晶が生成され続ける傾向があることがわかった。

同成果に関する詳細については、発表雑誌論文1、2を参照されたい。

(サブテーマ2) 攪拌槽内での結晶粒子浮遊現象のCFDによる定量化

粒子濃度の鉛直方向分布の標準偏差は単一粒子の終末沈降速度 u_t と翼先端周速度 v_{tip} の比と相関性があることがわかった。さらに、完全浮遊化翼回転数 n_{js} も考慮することで、 $u_t / v_{tip} < 0.015$ の条件では良好な分散となり、 $0.015 < u_t / v_{tip} < n > n_{js}$ の範囲については粒子条件にかかわらず u_t / v_{tip} を用いて鉛直方向の粒子濃度の分散状態の違いを予測できることがわかった。

幾何学的に相似な形状の3種類の容積の攪拌槽を対象に、槽内の分散状態と粒子径、粒子密度および攪拌速度、装置サイズの関係について検討した。その結果、攪拌槽内の粒子濃度の鉛直方向分布の標準偏差は単一粒子の終末沈降速度 u_t と $N D^{0.8}$ と相関性があることがわかった。ここで、 N は攪拌翼回転数、 D は攪拌翼直径である。さらに、粒子の分散状態が大きく変化する ($u_t / N D^{0.8} < 0.06$) の範囲については、粒子条件、攪拌条件、装置サイズにかかわらず、 $N D^{0.8}$ にもとづいて鉛直方向の粒子濃度分布を予測できることがわかった。

また、粒径が大きいほど粒子個数の増加に伴い、濃度分布の標準偏差が小さくなる傾向が示され粒子の浮遊が促進されやすくなることがわかった。また、攪拌翼設置高さごとにフローパターンが大きく異なるが、粒子の浮遊の程度には影響がないことが確認できた。

(サブテーマ3) カリミョウバンの冷却晶析をモデルケースとした結晶凝集現象の定量化手法の開発

凝集結晶の撮影画像から、構成粒子数で区別した粒径分布を算出し、粒子の凝集状態を定量化することができた。冷却速度の影響による粒径分布の違いについて、結晶成長と結晶凝集、二次核発生を区別して定量化することが可能となった。

(サブテーマ4) Y字チャンネル内でのKCl水溶液-エタノール系の貧溶媒晶析をモデルケースとした三成分相図とポピュレーションバランス解析を組み合わせた数値流動解析手法の構築

CFDと晶析過程の計算を効果的に連成させるために、濃度の表記方法と計算の時間刻みを具体的に検討した。この構築した計算方法により、実験的な計測が困難であるKCl水溶液-エタノール系における局所混合状態と晶析過程を良好にシミュレートすることができた。

さらに、数値計算から得られた結晶のサイズ分布と局所的な過飽和度分布の関係を理解するために、結晶がチャンネル内を移動する軌跡に着目して、そのときの粒子位置での溶質、貧溶媒濃度の経時変化を3成分相図上に描写することで、局所の過飽和度の経時変化にもとづいて結晶のサイズ分布の挙動を定性的に説明できることを示した。今後は、同手法を攪拌槽型晶析装置内での解析に応用したい。

同成果に関する詳細については、発表雑誌論文3、4を参照されたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 朝比奈 英里, 宮内 翔大, 三角隆太, 上ノ山周	4. 巻 72(4)
2. 論文標題 攪拌槽内での摩耗微結晶生成速度と母結晶摩滅量に対する結晶種類と攪拌条件の影響	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本海水学会誌	6. 最初と最後の頁 237-244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11457/swsj.72.4_237	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 三角 隆太, 宮内 翔大, 加藤 小夏, 朝比奈 英里, 仁志 和彦, 上ノ山 周	4. 巻 44
2. 論文標題 非溶媒中での攪拌操作にともなうカリミョウバン結晶の摩耗微結晶生成量と母結晶摩滅量の定量化法の検討	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 化学工学論文集	6. 最初と最後の頁 147 ~ 152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/kakoronbunshu.44.147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jun TERADA, Ryuta MISUMI, Meguru KAMINOYAMA, Kazuhiko NISHI	4. 巻 73
2. 論文標題 Method Coupling Computational Fluid Dynamics with Ternary Phase Diagram for Anti-solvent Crystallization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.	6. 最初と最後の頁 314-321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jun TERADA, Ryuta MISUMI, Meguru KAMINOYAMA, Kazuhiko NISHI	4. 巻 74
2. 論文標題 Numerical Analysis for Crystal Growth and Local Supersaturation on the Crystal Trajectory in Anti-solvent Crystallization with Y-shaped Channel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.	6. 最初と最後の頁 44-49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 林 葉月, 三角 隆太, 上ノ山 周, 仁志 和彦, ハルジヨ ベニー,
2. 発表標題 回分式冷却晶析における凝集結晶の構成粒子数と粒子径分布の経時変化の画像解析による算出法
3. 学会等名 分離技術会年会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 朝比奈 英里, 宮内 翔大, 三角 隆太, 上ノ山 周,
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本海水学会第68年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hayashi, H. Misumi, R. Kaminoyama, M. Nishi, K. Harjo, B.
2. 発表標題 Evaluation by image analysis of time evolution of the crystal particle aggregation state during batch cooling crystallization
3. 学会等名 International Symposium on Mixing in Industrial Processes 9 (ISMIP9) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 朝比奈 英里, 宮内 翔大, 三角 隆太, 上ノ山 周
2. 発表標題 硫酸カリウム結晶粒子の攪拌羽根への衝突による微結晶生成と母結晶摩滅の定量化
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 林 葉月, 三角 隆太, 上ノ山 周, ハルジョ ベニー,
2. 発表標題 凝集結晶の構成粒子数と粒子径分布の経時変化の画像解析による算出と冷却速度の影響の検討
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Asahina, E. Miyauchi, S. Misumi, R. Kaminoyama, M.
2. 発表標題 Crystal material influence on fragment generation and parent crystal abrasion caused by crystal particle collisions with impeller blades
3. 学会等名 The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今井 俊之介, 三角 隆太, 上ノ山 周
2. 発表標題 ラグランジアン解析による固液攪拌槽における固体粒子濃度分布に対する粒子条件の影響の検討
3. 学会等名 日本海水学会第69年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Misumi, R., T. Hakamada, H. Tanabe, M. Kaminoyama
2. 発表標題 PIV Measurements of Fluid Velocity Distribution in a Turning Radius of Impeller Blades in Transition Regime
3. 学会等名 16th European Conference on Mixing (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今井 俊之介, 三角 隆太, 上ノ山 周
2. 発表標題 固体粒子濃度の鉛直方向分布に対する粒子条件と攪拌条件の影響のCFD解析による検討
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 朝比奈 英里, 三角 隆太, 上ノ山 周, ハルジヨ ベニー
2. 発表標題 電気伝導度測定による溶液過飽和度の推算にさいしての懸濁固体粒子の影響
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 黒田 聖人, 三角 隆太, 上ノ山 周
2. 発表標題 固体粒子濃度分布に対する粒子条件と攪拌翼設置高さの影響のラグランジアン解析による検討
3. 学会等名 日本海水学会若手会 第10回学生研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 黒田聖人, 今井俊之介, 三角 隆太, 上ノ山 周
2. 発表標題 固体粒子濃度分布に対する懸濁濃度と攪拌翼設置高さの影響のラグランジアン解析による検討
3. 学会等名 日本海水学会第70年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Hakamada, R. Misumi, M. Kaminoyama
2. 発表標題 Quantification of the flow pattern ahead of and behind stirring blades from laminar, transitional to turbulent regime
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Imai, S., R. Misumi, M. Kaminoyama
2. 発表標題 CFD analysis of solid particle concentration distribution in solid-liquid stirred tank with various particle property and stirring condition
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kuroda, M., S. Imai, R. Misumi, M. Kaminoyama
2. 発表標題 Lagrangian analysis of solid particle concentration distribution in solid-liquid stirred tank with various particle concentration and impeller height
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Konno, Y., E. Asahina, R. Misumi, M. Kaminoyama, B. Harjo
2. 発表標題 Method for measuring time evolution of crystal aggregation and solution supersaturation during batch cooling crystallization
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hakamada, T., R. Misumi, M. Kaminoyama
2. 発表標題 Computational fluid dynamics analysis of 3D flow patterns in a stirring blade turning space in a wide range of Reynolds number
3. 学会等名 12th European Congress of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Imai, S., M. Kuroda, R. Misumi, M. Kaminoyama
2. 発表標題 Lagrangian simulation of particle properties and stirring condition effects on solid particle distributions in stirred tanks with different size
3. 学会等名 12th European Congress of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅野 大地, 三角 隆太, 上ノ山 周, 土岡 和彦
2. 発表標題 乱流攪拌槽における添加液の対流混合過程の画像解析による定量化
3. 学会等名 日本海水学会若手会第11回学生研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

横浜国立大学大学院工学研究院 三角研究室ホームページ
<http://www.mixing-lab.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----