

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19760112  
 研究課題名(和文) 溶液晶析の結晶品質のCFDによる高精度予測を目的とした核発生モデルの開発  
 研究課題名(英文) Development of crystallization kinetic models based on multiphase flow simulation in an industrial crystallizer  
 研究代表者  
 三角 隆太 ( MISUMI RYUTA )  
 国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員  
 研究者番号：40334635

## 研究成果の概要(和文)：

化学・製薬・食品工業での代表的な反応・分離操作の一つである溶液晶析操作においては、結晶粒子が装置材料と衝突する際に発生する微粒子(二次核)の特性を予測、制御することが非常に重要となる。本研究では、装置内の溶液流動と結晶粒子の運動を数値流動解析にもとづいて再現し、粒子の衝突エネルギー、衝突頻度を定量化した。さらに、衝突データに基づいて結晶摩耗量を予測する手法を構築した。

## 研究成果の概要(英文)：

Attrition of crystal particles is one of the most significant phenomena to operate a crystallizer stably. On this subject we performed the Lagrangian simulation of crystal particles motion and particles collision on obstacles in a stirred vessel. Results clarified the effects of impeller rotational speeds on the particle impact, showing that the particle impact energy imparted on the loading faces of impeller blades and baffles was greater than that on the vessel walls.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	510,000	3,610,000

研究分野：流体工学・化学工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：攪拌、晶析、CFD、乱流、結晶摩耗、核発生、固液混相流、Crystallization

## 1. 研究開始当初の背景

化学・製薬・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)溶液中の溶質濃度が飽和濃度より大きくなる場合にバルク中で結晶核が発生する現象

である「一次核発生」、(b)結晶粒子と攪拌翼・槽壁との衝突や、粒子どうしの衝突に際して結晶表面の摩耗により発生する結晶破片を核とする「二次核発生」、(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」

が液相乱流場中で重畳した非常に複雑な現象である。そのため、生成される結晶粒子群の品質・特性は晶析槽内における結晶粒子の浮遊・分散状態、粒子周りの流動状態、溶質濃度分布、溶液温度分布などの熱流体现象的・混相流的な特性に大きく左右される。

研究代表者らがこれまでに実施した実験的研究においても、攪拌翼の回転数や翼の形状の違いによって、槽内の混合の不均一性や結晶成長過程での結晶の摩耗に起因すると思われる結晶粒子の品質の差異が現れることが確認されており、結晶品質に対する操作条件の影響、すなわち装置内の熱流体力学的・混相流的な特性の影響の定量的な評価の必要性を強く認識している。

## 2. 研究の目的

本研究では、2004～2005 年度科学研究費補助金若手研究(B)研究課題「溶液晶析による結晶製品の品質予測・制御を目的としたCFD 晶析反応モデルの開発」に引き続き、攪拌槽を利用した溶液晶析操作における、結晶製品の高度な品質予測・制御を可能とする流動場・晶析反応場の数値流動解析手法の構築、ならびに蒸発晶析操作における大幅な生産性の向上を目指したドラフトチューブ付攪拌型晶析槽の開発を目的とした。2007～2009 年度にわたる本研究課題では、とくに以下の2項目について重点的に数値流動解析とモデル実験を行った。

### (1) 攪拌翼・邪魔板・槽壁と結晶の衝突現象に関する研究

攪拌翼・邪魔板・槽壁と結晶粒子が衝突する際に結晶が摩耗する現象は、発生する微粒子が二次核として作用するため、その定量化と予測は晶析装置の安定操作において非常に重要である。とくに攪拌翼に結晶粒子が衝突する現象は二次核発生の主因子と予想される。この攪拌翼と粒子の衝突現象をCFD(Computational Fluid Dynamics)により定量化するうえでは、(a)衝突時の粒子の運動を決定づける攪拌翼周りの流動・乱流状態と、(b)槽内全域での粒子の分散状況(粒子の濃度分布)に大きく影響する槽底近傍での流動状態と粒子の堆積状況を十分に再現することが重要となる。そこで、流動場の解析手法としてLarge Eddy Simulation (LES)を、粒子の衝突現象を解析する手法として離散要素法(DEM: Distinct Element Method)を組み合わせることで、より実現象に近い解析を実施し、結晶粒子が攪拌翼・邪魔板・槽壁と衝突する際の衝突頻度と衝突エネルギーの定量化を試みた。さらに、得られた衝突データをもとに装置内の流動状態と粒子挙動の詳細な評価に基づいた結晶摩耗量の予測シミュレーション手法の構築を試みた。

### (2) 高懸濁濃度・高効率蒸発晶析装置の開発と操作条件の検討

汎用化学品などを対象にした大規模な晶析操作では、溶媒の蒸発による過飽和度の上昇を結晶化の推進力とする蒸発晶析法が多く採用される。蒸発晶析操作の高効率化には、蒸気圧の低減や熱損失の抑制などにより単位供給熱量あたりの溶媒蒸発量を最大化することが前提であるが、そのうえで槽内に滞留する結晶量(結晶懸濁濃度)を大きくし、それらの凝集や破損・摩耗を抑制して、結晶個数を適切な数に安定化させることが重要となる。研究代表者らは高懸濁濃度のスラリーを対象に、下向き吐出のプロペラ翼とチューブの直径を最適化したドラフトチューブを組み合わせることで、懸濁濃度 20～40 vol% のスラリーを低所要動力で安定して槽内に分散できることを示してきた(雑誌論文:1)。本研究期間では、ドラフトチューブ付き攪拌槽を、高懸濁濃度の回分式ならびに連続式の塩化ナトリウム蒸発晶析操作に適用し、(a)回分式では成長速度が大きく粒径分布が単峰となる最適な種晶添加量を、(b)連続式では長時間にわたる安定操作を行ううえで適切な懸濁濃度と攪拌翼回転数の組み合わせについて、それぞれ実験的に検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 内径 10cm の円筒平底槽に翼径 5cm の 6 枚垂直パドル翼と 4 枚の邪魔板を取り付けた攪拌槽を解析対象とした。攪拌翼回転数は  $6.0 \text{ s}^{-1}$  とし、槽内の流動は Large Eddy Simulation により解析した。直径  $100 \mu\text{m}$  のガラス粒子約 50,000 個を槽底に均一に配置し、攪拌翼の回転にともなう粒子の分散挙動を離散要素法(DEM)により解析した。

(2) 体積 1.73 リットルの飽和塩化ナトリウム水溶液をガラス槽内に満たし、槽内のドラフトチューブの外側に巻き付けたシーサーヒーターを用いて加熱速度 400～1200 W で加熱し、蒸発晶析実験を行った。半回分式実験では、蒸発量に応じた液量の塩化ナトリウム飽和水溶液を連続的に供給した。連続式実験では、半回分式実験により求められた最適種晶条件である平均粒径  $90 \mu\text{m}$ 、重量 20g の種晶を沸騰開始後に添加し、所定の懸濁濃度に到達したのちに、槽下部に取り付けた排出シリンダーを用いて懸濁濃度が一定に保持されるように槽内のスラリーを間欠的に抜き出した。翼回転数は 550rpm、700rpm とした。槽内結晶の粒径分布は外部吸引サンプリング法を用いて算出した。

## 4. 研究成果

(1) 数値流動解析とDEM(離散要素法)解析を

組み合わせることにより、攪拌槽内の乱流状態・粒子挙動の定量的な評価を行った。初年度である2007年度は、まず攪拌翼周りの流動状態を十分に再現することに重点を置いた。図1に攪拌翼周りの渦度の等値面を示す。攪拌翼近傍の計算格子数を適切に設定した条件では、それぞれの攪拌羽根の回転方向背面から後方に伸びる上下1対の等渦度面が形成される。これはTrailing Vortexと呼ばれるらせん状の流れであり、回転羽根近傍の流れに対する空間的な制約が少ない攪拌装置特有の現象である。この現象は固体粒子と攪拌翼の衝突現象と密接に関連することが指摘されており、この計算条件を基に結晶粒子の衝突現象を定量化した。

図2 攪拌翼前面に対する粒子の衝突位置、衝突速度を示す。結晶の衝突頻度、衝突エネルギーは攪拌翼の回転方向に対して前面側のとくに攪拌羽根先端の上下両角において大きな値となることがわかる。また攪拌翼の回転方向と正対する側の邪魔板面のとくに攪拌翼設置高さ位置においても大きな値となり、翼裏面や邪魔板裏面、槽壁におけるそれらは比較的小さいことを明らかにした。それらのメカニズムについて流れの速度分布、圧力分布をもとに分析した。これらの結果は、国内外の学会において発表した(学会発表: 4, 5, 10, 12)。

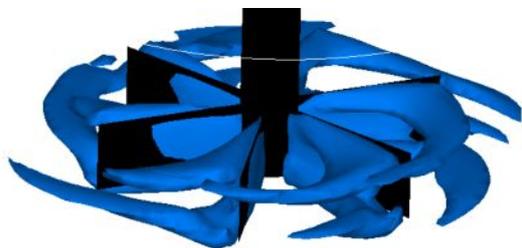


図1 攪拌翼周りの渦度の等値面

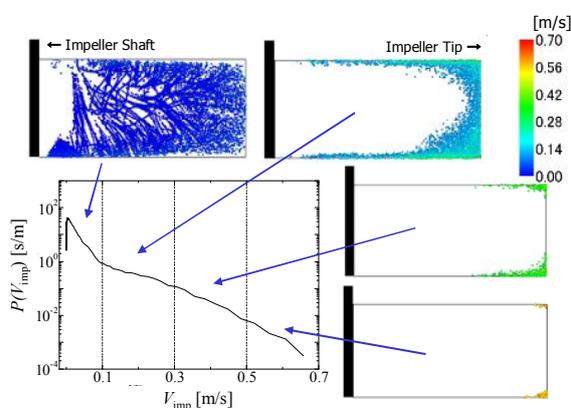


図2 攪拌翼前面に対する粒子の衝突位置と衝突エネルギー分布

2008年度は、固液攪拌操作で汎用されるパドル翼とディスクタービン翼を対象に、結晶の衝突頻度、衝突エネルギーについて比較した。その結果、パドル翼とは異なり、ディスクタービン翼では攪拌軸と攪拌羽根の間を通過して、羽根の裏側へと抜ける特徴的な流れが形成されており、羽根の縁に衝突する粒子が多数発生することが確認された。そのため、羽根との衝突速度が大きな衝突が多くなることを明らかにした。従来、パドル翼とディスクタービン翼は同等の混合特性を有するものと考えられてきたが、晶析操作で使用する場合には、慎重な検討を要することがわかった。(学会発表:3)

2009年度は、前年度までに得られた固液攪拌槽内での粒子の衝突エネルギー、衝突頻度に関連する統計データと結晶摩耗モデルを組み合わせることにより、数時間にわたる結晶摩耗量を定量的に推算する手法を構築した。あわせてキシレン中での塩化ナトリウム結晶の摩耗実験を行い、モデル定数の決定に利用した。(学会発表:2)

(2) 2007, 2008年度は、ドラフトチューブ付き攪拌型晶析装置を用いた半回分式食塩蒸発晶析実験において、高懸濁濃度条件での最適な晶析操作条件について検討した。結晶粒径分布の分散度と結晶成長速度を併せて定量的に考慮することができる最適操作指標を考案し、本指標を用いることで加熱速度ごとの最適種晶添加条件について検討した。その結果、種晶の粒径や、添加重量が変化する場合でも、粒径分布の単峰性と高い結晶成長速度を両立させる最適操作条件は、種晶の粒子個数で整理できることがわかった。すなわち、適切な個数の種晶を添加することで粒径分布の単峰性と高い結晶成長速度を両立させることができることを明らかにした。これらの結果については、工業晶析国際シンポジウム(ISIC 17)などにおいて発表した(学会発表:8, 9, 14)。

2009年度は、前年度対象としたドラフトチューブ付き攪拌型食塩蒸発晶析装置に対して結晶スラリーの連続抜き出しシステムを新たに付加して、半回分式から連続的に改良したうえで、高懸濁濃度条件(真の体積濃度20~35 vol%)での最適な晶析操作条件(蒸発速度と懸濁濃度、攪拌翼回転数の組み合わせ)について検討した。本品析装置はドラフトチューブの形状を適切に設定することで、高懸濁濃度のスラリーを低い攪拌所要動力にて完全浮遊させることができ、過剰な核発生(結晶摩耗)を抑制できることが期待される。その結果、懸濁濃度が30 vol%と高い条件においても攪拌翼回転数を完全浮遊回転数より2割ほど大きくすることで、少ない核発生量と結晶凝集の抑制効果の相乗により安定した

連続操作が達成できることが明らかになった。

(3) 溶質の局所的な過飽和度の増大に起因する一次核発生現象に関する研究

微粒子によるレーザー光線の散乱現象を活用した非接触計測法について検討した。その結果、ポリスチレン微粒子を用いた検定実験結果をもとに、溶液中から一次核が逐次的に発生する現象を装置外部から非接触で定量化する手法を構築した。さらに本システムを使用することで、経時的に温度を低下させる冷却晶析における一次核発生時の核発生速度は、核発生開始後いったん増加し、その後減少する傾向を示すことを明らかにした。(学会発表: 6, 15)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. R. Misumi, M. Tsukada, K. Nishi, M. Kaminoyama, Suspension Property of Highly Concentrated Solid Particles Settling in a Draft-Tube Stirred Vessel, *J. Chem. Eng. Japan*, 査読有り, 41, 2008, pp.939-946

[学会発表] (計15件)

1. 加藤慎平、三角隆太ほか、食塩の高濃度連続式蒸発晶析槽における製品結晶に及ぼす翼回転数と懸濁濃度の影響、化学工学会第75年会、2010年3月18日、鹿児島大学
2. 橋井康広、三角隆太ほか、攪拌型晶析槽における結晶粒子と装置間の衝突による結晶摩耗現象の数値解析、化学工学会第75年会、2010年3月18日、鹿児島大学
3. 佐々木拓二、三角隆太ほか、攪拌型晶析槽内の結晶粒子衝突に及ぼす翼形状の影響の検討、化学工学会第41回秋季大会、2009年9月16日、広島大学
4. R. Misumi, *et al.*, Lagrangian Numerical Simulation of Particle Collision and Suspension in a Stirred Vessel, 8<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, 2009年8月26日, Montreal (Canada)
5. R. Misumi, *et al.*, Lagrangian Numerical Simulation of Crystal Particle Impact in a Stirred Vessel, 2<sup>nd</sup> Asian Conference on Mixing, 2008年10月7日, Yonezawa (Japan)
6. R. Misumi, *et al.*, Development of Non-Intrusive Measurement Method of Primary Nucleation Phenomena in a Stirred

Vessel Based on Laser Light Scattering, 2<sup>nd</sup> Asian Conference on Mixing, 2008年10月7日, Yonezawa (Japan)

7. 加藤慎平、三角隆太ほか、レーザー散乱光計測を用いたグリシンの回分晶析における一次核発生挙動のその場計測、化学工学会第40回秋季大会、2008年9月24日、東北大学
8. 三角隆太ほか、ドラフトチューブ付攪拌型蒸発晶析槽における高効率操作条件の検討、化学工学会第40回秋季大会、2008年9月24日、東北大学
9. R. Misumi, *et al.*, Optimal seeding condition of a high suspension concentration of NaCl evaporative crystallization in a draft-tube stirred vessel, 17<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Crystallization, 2008年9月16日, Maastricht (the Netherlands)
10. 三角隆太ほか、固液攪拌槽内での粒子衝突現象のラグランジアン解析、日本流体力学会年会2008、2008年9月4日、神戸大学
11. 三角隆太ほか、半回分式攪拌型食塩蒸発晶析装置の高効率化と最適種晶添加条件の検討、日本海水学会第59年会、2008年6月6日、長崎
12. 中西良輔、三角隆太ほか、ラグランジュ粒子追跡法に基づく攪拌型晶析槽における結晶衝突現象の数値解析、化学工学会73年会、2008年3月18日、静岡大学
13. R. Misumi, *et al.*, Complete Suspension of a High Concentration of Settling Solid Particles in a Draft-Tube Stirred Vessel, 2007 AIChE Annual Meeting, 2007年11月8日, Salt Lake City (USA)
14. 豊田智玄、三角隆太ほか、ドラフトチューブ付攪拌型蒸発製塩槽における結晶成長過程に及ぼす操作条件の影響、化学工学会第39回秋季大会、2007年9月13日、北海道大学
15. 山田大樹、三角隆太ほか、レーザー散乱光計測を用いた回分式晶析槽における一次核発生挙動のその場計測法の検討、化学工学会第39回秋季大会、2007年9月13日、北海道大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.msdl.ynu.ac.jp/lab/kaminoyamalab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三角 隆太 (MISUMI RYUTA)

国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研  
究院・特別研究教員

研究者番号：40334635

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：