

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月10日現在

機関番号：12701
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760147
 研究課題名（和文）工業晶析装置内の攪拌翼形状と溶液状態を考慮した汎用的な有効核発生モデルの開発
 研究課題名（英文）Development of general secondary nucleation model including effects of impeller shape and solution condition in industrial 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・特別研究教員
 研究者番号：40334635

研究成果の概要（和文）：

(i) 攪拌型晶析槽内での槽底からの粒子の浮遊挙動と流動状態との関連性について、結晶粒子のラグランジアン解析を組み込んだ数値流動解析により明らかにした。また、攪拌羽根への粒子の衝突現象を定量化した。(ii) 小さな結晶粒子によるレーザー光線の散乱現象を利用した一次核発生速度の非侵襲かつオンラインの計測方法を開発した。(iii) 結晶粒子の摩耗による微粒子の発生現象を考慮した晶析現象のポピュレーションバランス解析方法について検討した。

研究成果の概要（英文）：

The results of this study summarized as follows: (i) Using Computational Fluid Dynamics (CFD) coupled with the Lagrangian simulation of crystal particle motion, the relation between particle rising behavior from a vessel bottom and liquid flow was clarified. And the particle collision behaviors with impeller blades were quantified. (ii) A non-intrusive on-line measurements method for the initial dynamics of a series of primary nucleation based on the detection of laser light scattering induced by small crystal particles was developed. (iii) A population balance simulation method of crystallization including crystal attrition phenomenon caused by crystal particle collision with impeller blades was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：流体力学・化学工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体力学

キーワード：攪拌・混合、晶析、CFD、乱流、結晶摩耗、一次核発生、二次核発生、エロージョン

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(i) 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」、(ii) 結晶と攪拌羽根の衝突に際して結晶表面の摩耗により生成さ

れる結晶破片を核とする「二次核発生」、(iii) 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、粒子まわりの流動状態、溶質濃度分布、溶液温度分布な

どの熱流体現象的・混相流的な特性に大きく左右され、それらの影響を定量化する手法の構築が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、複雑な晶析現象の中でもとくに重要と考える、(a) 槽底近傍での粒子の浮遊挙動と流動場の関係、(b) 結晶粒子と攪拌羽根の衝突現象の定量化、(c) 溶液からの一次核発生の非接触オンライン計測方法、(d) 結晶の摩耗により発生する微粒子数を考慮した結晶個数の収支解析に関連して、数値流動解析とモデル実験を行った。

3. 研究の方法

3.1 槽底からの粒子浮遊現象と攪拌羽根への粒子衝突現象の数値流動解析

槽径および液深が 10cm の円筒平底槽に、幅 1cm の 4 枚の邪魔板を取り付けた攪拌槽を解析対象とした。攪拌翼は 6 枚垂直パドル翼、6 枚垂直ディスクタービン翼を対象とした。翼径 5 cm、羽根幅 $b = 1\sim 3$ cm に設定し、翼設置位置は槽底から液深の 1/3 の位置とし、翼回転数 $n = 1\sim 10$ s^{-1} とした。対象流体は水とし、槽内の流動は Large Eddy Simulation により解析した。

直径 100 μ m のガラス粒子 ($\rho_p = 2500$ kg/m^3) を模擬した粒子約 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ラグランジアン的に解析した。粒子間および粒子-固体壁間の相互作用は離散要素法 (DEM) によってモデル化した。

3.2 レーザー散乱光計測技術を用いた回分式晶析槽における一次核発生挙動の非接触測定方法の検討

「溶質の局所的な過飽和度の増大に起因する一次核発現象」に関して、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。

水平断面形状が一辺 3.5cm の八角形となるガラス製ジャケット槽を晶析槽として用い、液深 8.8cm となるように溶液を仕込んだ。液深は槽の水平断面の円相当直径に相当する 8.8cm とし、このとき溶液の体積は 530ml であった。槽断面形状は後述するレーザー散乱光計測システムを導入するにあたって、レーザー入射光および粒子による散乱光の屈折を抑制するために八角形とした。攪拌翼は直径 5.0cm、羽根幅 1.0cm の 4 枚 45 度傾斜パドル翼とし、溶液と接触する羽根部分と軸部分にフッ素樹脂コーティングを施した。攪拌翼設置高さは槽底より 4.4cm とし、攪拌翼回転数は 2.0 \sim 5.0 s^{-1} の範囲で設定した。

Fig. 1 にレーザー散乱光の検出システムの概略を示す。アルゴンレーザー発信器 (Coherent 社製、Innova 70 型) より発信された

光線(波長 514.5 nm (緑色)、出力約 40 mW、ビーム径約 1.5 mm)は、ビームスプリッターにより 2 本に分けられ、光ファイバーおよびレーザーマニピュレーターを通して射出され、攪拌槽内の攪拌翼先端部分の下方 1cm の位置で水平に交差するように入射させた。マニピュレーター通過直後(晶析槽内への入射直前)のレーザー出力を 2 本合計で 30 μ W となるように調整した。槽内の溶液中に微粒子が存在する場合、微粒子がレーザー光線を通過する際に散乱光が発生する (Fig. 2)。2 本のレーザー光線が交差する領域において微粒子の通過により発生した散乱光のうち、レーザー光線の入射方向と反対側に散乱する光 (前方散乱光) を集光レンズにより集光し、ピンホールにて光量を調整した後光子カウンタ (浜松フォトニクス社製、M8784 型) を用いて光子数として定量化し、光子カウンタに接続されたパソコンに時系列データとして記録した。

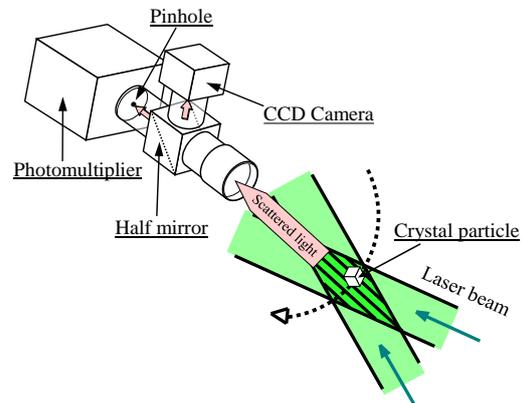


Fig. 1 レーザー散乱光の検出システムの概略(引用元: JCEJ, 44, 888-894, 2011)

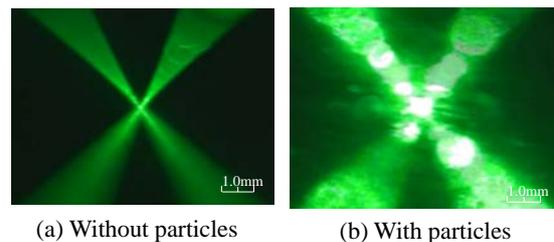


Fig. 2 微粒子の通過によるレーザー光の散乱の様子 (引用元: JCEJ, 44, 888-894, 2011)

4 研究の成果

4.1 槽底からの粒子の浮遊挙動

攪拌翼の設置高さが $h = H/3$ の場合において、槽内が定常状態に達した後の槽底近傍の時間平均水平流速 $V_{f,r=0}$ のベクトル図を Fig. 3 に、粒子堆積領域を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は、槽底近傍に存在する粒子の位置を経時的に重ね合わせたものである。攪拌羽根の回転により羽根から水平方向に吐出された流動は、

槽壁近傍で邪魔板の前面に沿った下降流となり槽底に強く流れ込む。Fig. 3 より、槽底近傍では邪魔板前面から槽底中心方向へ集束する流れが形成され、4 枚の邪魔板からの循環流はお互いにぶつかり合い、流れのぶつかる位置では湾曲した十字状によども領域が生じることがわかる。Figs. 3, 4 より、槽底近傍にある粒子は流れのよども領域に寄せ集められ、その位置に堆積することがわかる。このときの槽底近傍での鉛直方向の時間平均流速に着目すると、Fig. 3 に示した水平流動のよども領域に対応する位置に強い上昇流が生じることがわかる。その上昇流に巻き込まれて粒子は浮遊し、槽全体に分散することがわかった。

Fig. 5 に $h = H / 10$ の場合における粒子の堆積位置の解析結果を示す。槽底近傍では、槽底中心付近から槽壁方向へ放射状に向かう流れと、槽壁から槽底中心へ向かう弱い流れがぶつかりあい、その位置によども領域が生じる。Fig. 5 より、粒子はその位置まで押し流されて堆積することがわかる。よども領域に対応する位置に上昇流が発生し、粒子はその流れに巻き込まれて浮遊することを確認した(図は省略)。邪魔板無し攪拌槽を用いた場合についても同様に検討した。邪魔板なしの場合、槽底中心付近では旋回流が発生し、軸の真下によども領域が生じる。粒子はその位置に堆積することがわかった。よども領域に対応する位置に上向きの上昇流が生じ、その位置から粒子が浮遊することが確認された。

本研究で対象とした装置条件においては、槽底近傍でのフローパターンは異なるものの、(i) 槽底近傍に水平方向の流れがよどむ領域が形成される、(ii) 流れのよども領域に粒子が寄せ集められる、(iii) 流れのよども領域に上昇流が形成される、(iv) 上昇流に巻き込まれて粒子が浮遊する、の共通する4つの段階により粒子の浮遊現象を説明できることがわかった。(関連する発表論文等: 学会発表 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15)

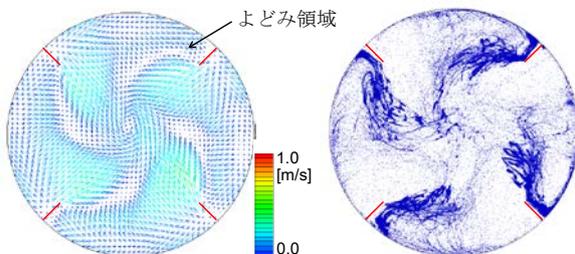


Fig. 3 水平方向の時間平均流速ベクトル $V_{t,r=0}$ (引用元: 化学工学会第 77 年会講演要旨集 N216, 2012)

Fig. 4 槽底での粒子の堆積位置 ($h = H / 3$) (引用元: 化学工学会第 77 年会講演要旨集 N216, 2012)

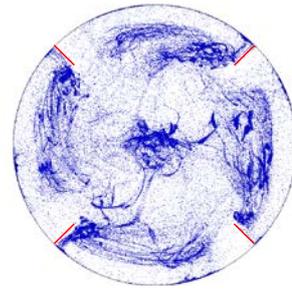


Fig. 5 槽底での粒子の堆積位置 ($h = H / 10$) (引用元: 化学工学会第 77 年会講演要旨集 N216, 2012)

4.2 羽根への粒子の衝突現象の定量化

Fig. 6 に羽根前面での粒子衝突位置を示す。色は衝突速度の大きさを表す。同図より翼の種類や、羽根幅によらず、羽根の縁に沿って速い衝突が起こることがわかる。Fig. 7 に $n = 6 \text{ s}^{-1}$ のときの各翼での羽根前面への法線方向の衝突速度 $v_{\text{coll},n}$ の確率密度 $P(v_{\text{coll},n})$ を示す。同図より、翼回転数が同じ場合、速い衝突速度の確率密度はディスクタービン翼 $b = 1 \text{ cm}$ 、パドル翼 $b = 1 \text{ cm}$ 、 2 cm 、 3 cm の順に小さくなる。Fig. 6 に示したように、羽根の縁に沿って速い衝突が多く起こるため、羽根の面積に対する縁の長さの割合が大きい翼ほど、速い衝突速度の確率密度が大きくなったと考えられる。さらに、Fig. 6(d) より、ディスクタービン翼では軸から離れた位

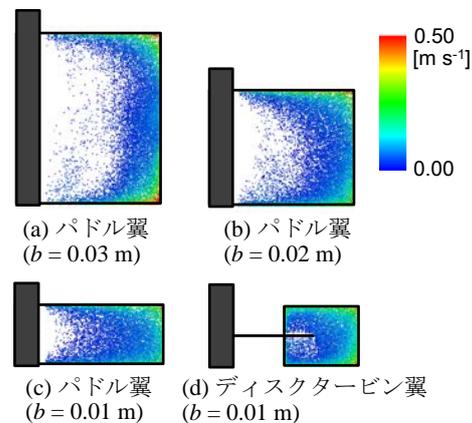


Fig. 6 羽根前面での粒子の衝突位置 ($n = 6 \text{ s}^{-1}$)

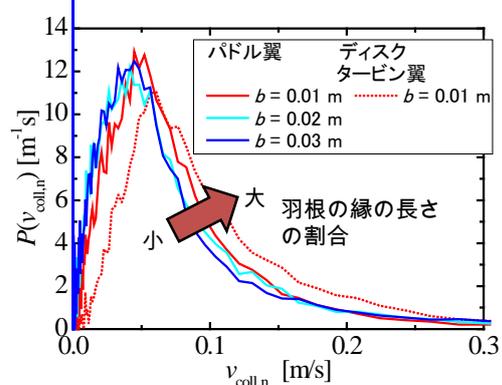


Fig. 7 羽根形状ごとの粒子の衝突速度の確率密度分布 ($n = 6 \text{ s}^{-1}$)

置に羽根があるため、パドル翼で見られた軸近くでの遅い衝突が起こらないことが、速い衝突速度の確率密度を大きくする原因になったと考えられる。(関連する発表論文等: 学会発表 1, 3, 5, 6, 12)

4.3 ポリスチレン粒子を用いた検定実験

本システムによるレーザー散乱光の特性を把握するために、ポリスチレン微粒子を用いた検定実験を行った。Fig. 8 に、平均直径 $0.8 \mu\text{m}$ から $810 \mu\text{m}$ の範囲の微粒子を、槽内に任意量投入した際の粒子の総投影面積 A_t と検出される光子数 P の関係を示す。投入粒子量の増加に伴い光子数は増加し、極大値を示して減少する傾向が粒径にかかわらず確認された。粒径が小さいほど光子数の極大値は大きくなるのがわかる。また、粒子の総投影面積がおおよそ $7 \sim 8 \times 10^{-3} \text{m}^2$ の場合に、光子数は粒径にかかわらず極大値を示すことがわかる。 $7 \sim 8 \times 10^{-3} \text{m}^2$ は、晶析槽の槽内垂直断面積 ($7.7 \times 10^{-3} \text{m}^2$) に相当する値であり、またここで用いたポリスチレン粒子の密度は水の密度に近く、粒子が槽内に均一に分散していることを勘案すると、光子カウンタ側からの測定に対して、槽内に投入された微粒子の量がレーザー光線を覆い隠す程度となった場合に光子数が極大となるものと考えられる。

Fig. 9 に、光子数 P と添加した粒子の長さ平均径 d_{21} の関係を示す。同図より、同じ A_t で比較する場合、光子数は d_{21} と相関することがわかる(1)式)。とくに $A_t = A_v$ のときに P が最大値 P_{max} となる場合、相関式は(2)式のように簡略化される。

$$P = 3.0 \times 10^7 \times d_{21}^{-0.39} \times A_t^{0.42} \quad (1)$$

$$P_{\text{max}} = 3.9 \times 10^6 \times d_{21}^{-0.39} \quad (2)$$

(2)式の関係より、槽内を浮遊する粒子量の増大とともに光子数が極大値を示す場合、計測される光子数の極大値からそのときの槽内浮遊粒子の平均粒子径が一義的に推

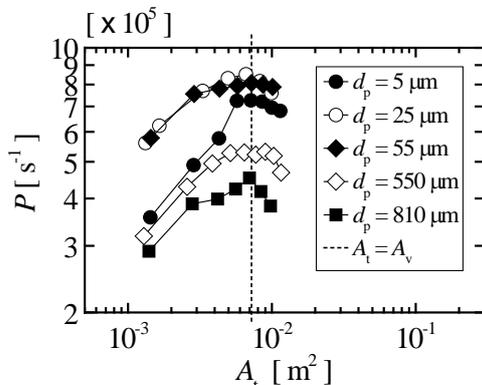


Fig. 8 単分散粒子を用いた場合の光子数と粒子の総断面積の関係 (引用元: JCEJ, 44, 888-894, 2011)

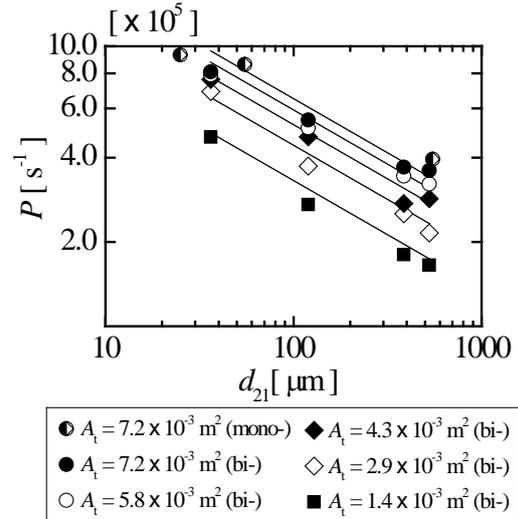


Fig. 9 フォトン数 P と粒子の総投影面積 A_t と長さ平均径 d_{21} の関係 (引用元: JCEJ, 44, 888-894, 2011)

算され、さらに粒子径より粒子個数を決定することができる。

4.4 グリシンの回分式冷却晶析を対象にしたモデル実験

Fig. 10 にグリシンの冷却晶析実験における光子数の経時変化の一例を示す。同図より、グリシンの冷却晶析においても析出量の増加に伴い光子数は最大値を示すことがわかる。Fig. 11 に光子数が最大となるときのグリシン結晶の長さ平均径 d_{21} と P_{max} の関係と(2)式を直線で併せて示す。同図より、グリシン結晶についても(2)式ならびに(1)式が適用できると判断した。同じ実験条件の冷却晶析で析出温度が異なったそれぞれの場合について、結晶個数を介して析出量および過飽和度を算出し、その経時変化を Fig. 12 に示す。同図より析出速度は増加し極大値をむかえた後に減少し、ある一定の値に収束する傾向が見られる。また、今回の実験条件である冷却速度 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ では、析出量が増加しているにもかかわらず核発生の初期段階において過飽和度は若干の増加を示すことがわかった。

微粒子によるレーザー散乱光の計測にもとづ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について検討した。検定実験から得た相関式をグリシン水溶液を用いた冷却晶析実験に適用したところ、通常算出することが困難な結晶個数、析出量、過飽和度を算出することができた。この算出した結果から、核発生の初期段階での過飽和度は若干の増加を示すといった一次核発生挙動の解明につながる知見を得ることができた。(関連する発表論文等: 雑誌論文 1)

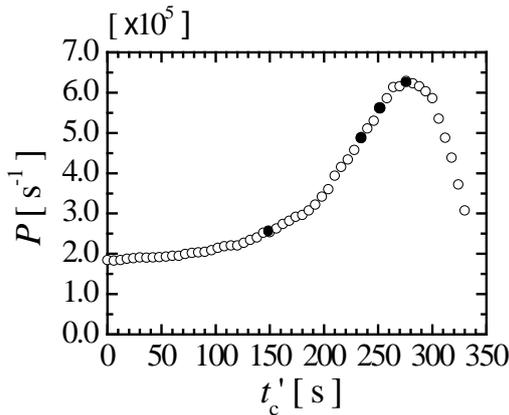


Fig. 10 フォトン数の経時変化 (引用元: JCEJ, 44, 888-894, 2011)

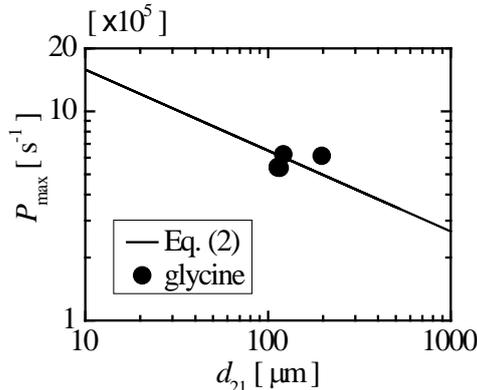


Fig. 11 長さ平均径とフォトン数の最大値の関係 (引用元: JCEJ, 44, 888-894, 2011)

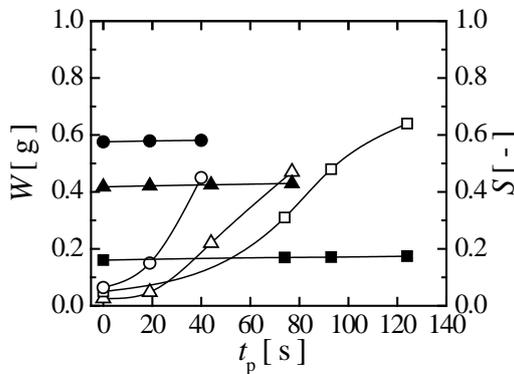


Fig. 12 析出量と過飽和度の経時変化 (引用元: JCEJ, 44, 888-894, 2011)

4.5 カリミヨウバンの冷却晶析をモデルケースとしたポピュレーションバランス解析手法の検討

4.5.1 ポピュレーションバランスの基礎式

Fig. 13 にポピュレーションバランス解析のフローチャートを示す。時刻 t [s] における粒径 L [m] の結晶個数密度 $n(L, t)$ [$m^{-3} m^{-1}$] の収支式は(3)式で表される。

$$n(L, t + \Delta t) V(t + \Delta t) = n(L, t) V(t) + \left(-V(t) \frac{\partial [n(L, t) G(L, t)]}{\partial L} + V(t) \phi_{n, attr}^{\pm}(L, t) \right) \Delta t \quad (3)$$

$V(t)$ [m^3] は時刻 t における懸濁液量を表している。 $G(L, t)$ [ms^{-1}] は結晶の成長速度で、右辺の括弧内の第1項は結晶成長によって増加・減少する結晶個数を表している。

4.5.2 初期条件

初期条件として種晶の重量 M_s [kg]、種晶の粒径分布 n_s [$m^{-3} m^{-1}$]、槽内懸濁液体積 V_0 [m^3] を設定した。

4.5.3 結晶成長速度 $G(L, t)$

晶析速度 M_{pre} [$m^3 s^{-1}$] を設定し、晶析槽内の結晶の総表面積 $V_{pt}(t)$ [m^2] で割ることで線成長速度 $G(L, t)$ [ms^{-1}] とした。

4.5.4 粒径 L_m の母結晶の摩耗による微粒子生成

4.5.4.1 攪拌翼と結晶の衝突頻度 $\omega(L_m)$ と衝突エネルギー E_j

CFD を用いて固体粒子のラグランジアン解析を行い、攪拌羽根前面に対する粒子一個あたりの衝突頻度 $\omega(L_m)$ [s^{-1}] および衝突速度 v_{coll} [$m s^{-1}$] の確率密度分布 $P(v_{coll})$ [$m^{-1} s$] を定量化した。同確率密度分布をもとに結晶の衝突速度を決定し、攪拌翼に対する結晶の衝突エネルギー E_j [J] を算出した。

4.5.4.2 一回の衝突で生成する微粒子の個数 N_j および微粒子群の粒径分布 $q_{0,j}(L)$

結晶の摩耗によって発生する微粒子の特性は、Gahn and Mersmann (*Trans IChemE Part A*, 75, 125-131, 1997) の提案した現象モデルを用いて算出した。微粒子群の個数 N_j [個] とその粒径分布 $q_{0,j}(L)$ [m^{-1}] は、結晶の物性値と、CFD にもとづいて決定される衝突エネルギー E_j より算出した。

4.5.4.3 有効核化率 $\varepsilon(L, \sigma)$

摩耗により生成する全微粒子のうち結晶核となる割合を有効核化率 $\varepsilon(L, \sigma)$ [-] としてモデル式に組み込んだ。 ε は微粒子の粒径 L [m] と、晶析槽内の過飽和度 σ [-] の関数とした。(関連する発表論文等: 学会発表 2, 4, 10)

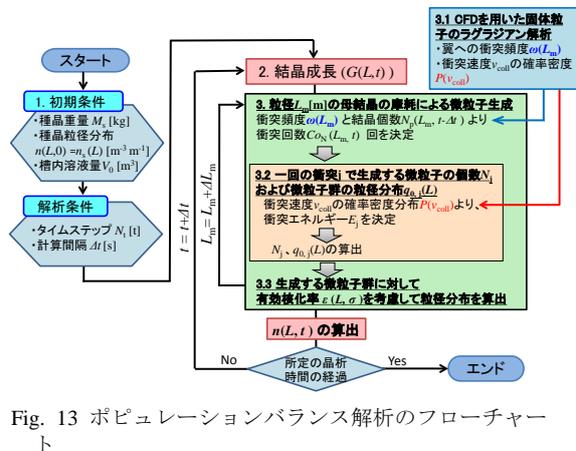


Fig. 13 ポピュレーションバランス解析のフローチャート

5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. R. Misumi, T. Yamada, S. Kato, K. Nishi, M. Kaminoyama, "Development of Non-Intrusive Measurement Method for Primary Nucleation Phenomena in a Stirred Vessel Based on Laser Light Scattering", *J. Chem. Eng. Japan*, 査読有り, 44, 2011, pp. 888-894
DOI: 10.1252/jcej.11we061

[学会発表] (計 15 件)

1. 三角隆太, 加藤勇人, 飯島広成, 仁志和彦, 上ノ山周, (O-19) 晶析槽内における攪拌羽根への結晶粒子の衝突現象の CFD による定量化, 日本海水学会第 64 年会, 2013 年 6 月 7 日, 山梨県立図書館 (甲府)
2. 東口貴幸, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (O-18) 溶液の過飽和度を考慮した結晶成長モデルに基づく晶析現象のポピュレーションバランス解析, 日本海水学会第 64 年会, 2013 年 6 月 7 日, 山梨県立図書館 (甲府)
3. 飯島広成, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (O-10) 固液攪拌操作における翼設置高さが羽根への粒子衝突現象に及ぼす影響の検討, 日本海水学会若手会第 4 回学生研究発表会, 2013 年 3 月 7 日, 横浜国立大学 (横浜市)
4. 東口貴幸, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (O-11) 溶液の過飽和度を考慮した結晶成長モデルに基づく晶析現象のポピュレーションバランス解析, 日本海水学会若手会第 4 回学生研究発表会, 2013 年 3 月 7 日, 横浜国立大学 (横浜市)
5. R. Misumi, K. Nishi, M. Kaminoyama, '(P-9) Lagrangian Simulation of Detailed Particle Motion around Impeller and Bottom in a Stirred Vessel', *Taiwan-Japan Joint Symposium on Mixing Technology*, 2013 年 3 月 4 日, Taipei (Taiwan)
6. 加藤勇人, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (U116) 数値流動解析を用いた固液攪拌槽内における攪拌羽根への粒子衝突現象の定量化の検討, 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 9 月 19 日, 東北大学(仙台市)
7. R. Misumi, T. Sasaki, H. Kato, K. Nishi, M. Kaminoyama, Relation between particle rising behavior and liquid flow around the bottom of a stirred vessel, *14th European Conference on Mixing*, 2012 年 9 月 11 日, Warsaw (Poland)
8. 三角隆太, 佐々木拓二, 加藤勇人, 仁志和彦, 上ノ山周, (O-13) 攪拌型晶析槽内における槽底からの粒子浮遊メカニズム, 日本海水学会第 63 年会, 2012 年 6 月 8 日, 日本大学 (習志野)
9. 佐々木拓二, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (N216) 数値流動解析を用いた固液攪拌槽内における槽底からの粒子浮遊メカニ

ズムの検討, 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 16 日, 工学院大学 (東京)

10. 井部穂生, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (M122) 攪拌型晶析槽内の結晶衝突による微粒子発生を考慮した結晶個数と粒径分布の数値解析法, 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 15 日, 工学院大学 (東京)

11. 佐々木 拓二, 加藤 勇人, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (P-4) 数値流動解析を用いた攪拌型晶析槽内における槽底からの粒子浮遊メカニズムおよび翼への粒子衝突挙動の検討, 日本海水学会若手会第 3 回学生研究発表会, 2012 年 3 月 5 日, 徳島大学 (徳島市)

12. 加藤勇人, 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (F04) 固液攪拌槽内における攪拌羽根への粒子衝突現象に及ぼす翼形状因子の影響の検討, 第 14 回化学工学会学生発表会 (東京大会), 2012 年 3 月 3 日, 東京工業高等専門学校 (八王子市)

13. T. Sasaki, R. Misumi, K. Nishi, M. Kaminoyama, 'The Effect of Impeller Rotational Speed on Particle Behaviors in a Stirred Type Crystallizer based on CFD Simulation', *14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2012)*, 2012 年 2 月 22 日, Singapore
DOI: 10.3850/978-981-07-1445-1_339

14. R. Misumi, T. Sasaki, T. Miura, K. Nishi, M. Kaminoyama, '(37) Lagrangian Simulation of Solid Particles Motion from a Vessel Bottom', *International Symposium on Mixing in Industrial Processes VII (ISMIP7)*, 2011 年 9 月 20 日, Beijing (China)

15. 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, (H307) 攪拌型晶析槽内における固液分散挙動のラグランジアン解析, 化学工学会第 43 回秋季大会 (招待講演), 2011 年 9 月 16 日, 名古屋工業大学 (名古屋市)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)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・特別研究教員

研究者番号 : 40334635

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし