

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420108

研究課題名(和文)工業晶析装置内の混相流と溶液状態に着目した現象モデルの開発

研究課題名(英文)Development of general phenomenological models considering multi-phase flow and solution conditions in an 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：(i)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もとづいて、攪拌羽根への粒子の衝突位置、衝突速度を定量化し、羽根の表と裏での衝突現象の違いを明らかにした。  
(ii)貧溶媒中で結晶粒子の衝突により生成される摩耗微結晶の粒径分布と個数を計測する手法を構築した。摩耗微結晶はおもに母結晶の角から生成され、摩耗微結晶の生成速度は母結晶の摩滅比率と相関することを明らかにした。  
(iii)結晶粒子の凝集現象の経時的な変化を、画像解析する手法を構築した。カリミョウバンをモデルケースとして、「一次粒子」、「二次粒子(凝集粒子)」、および「二次粒子を構成する一次粒子」を区別して定量化することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：(i) Based on computational fluid dynamics coupled with the Lagrangian simulation of solid particle motion, we quantified particle - impeller blade collision positions and velocities. Differences of collision phenomena between front and back impeller blade faces were clarified.  
(ii) A method was developed to measure the size distribution and total number of attrition crystal fragments in anti-solvent caused by crystal particle collisions. Results show that attrition fragments are generated mainly from corners of the parent crystal. Moreover, the attrition fragment generation rate was correlated with the abraded ratio of the parent crystal.  
(iii) Using image analysis of the time evolution of the crystal particle aggregation state, an evaluation method was developed. Distinguishing and evaluating 'primary particles,' 'secondary (clustered) particles,' and 'primary particles clustering a secondary particle' became possible using potassium alum as the model crystal.

研究分野：化学工学、流体工学

キーワード：攪拌・混合 晶析 CFD 固液攪拌 核発生 結晶摩耗 結晶凝集 スケールアップ

## 1. 研究開始当初の背景

本研究では、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について、結晶製品の高度な品質予測・制御を可能とする現象モデルの構築を目指して、数値流動解析ならびにモデル実験を行った。本研究は、大きく3つのサブテーマで構成した。

(課題A) 晶析操作における二次核発生の主要な因子と考えられる、結晶粒子と攪拌羽根の衝突現象に関連して、羽根周りでの粒子運動の数値流動解析により、粒子衝突現象の定量化を試みるとともに、羽根周りでの粒子運動を観察するための装置を開発し、流動解析結果の検証を試みた。

(課題B) 結晶粒子と攪拌羽根との衝突により、母結晶が削れ、摩耗微結晶が生成される現象を詳細に定量化し、母結晶の摩滅比率と摩耗微結晶の生成速度の関係を定量化した。

(課題C) 攪拌型晶析槽内での冷却晶析中の結晶凝集現象を、画像解析により定量化する手法について検討した。

## 2. 研究の目的

(課題A) 攪拌羽根と固体粒子の衝突現象の数値流動解析による定量化と実験による検証

攪拌型晶析装置では攪拌羽根への結晶粒子の衝突による母結晶粒子の摩滅と、同時に摩耗微結晶の生成が引き起こされる。微結晶は過飽和溶液中で二次核として成長し、結晶品質の低下につながることもある。この現象の要因を解明するためには粒子衝突現象の定量化が求められる。本研究では固体粒子衝突モデルの構築を目的とし、粒子径および粒子密度を変化させた場合の羽根前面への粒子衝突頻度や衝突位置を数値流動解析(CFD: Computational Fluid Dynamics)により定量化し、羽根への粒子衝突現象に及ぼす影響について検討を行った。

(課題B) 攪拌羽根と結晶粒子の衝突による母結晶の摩滅現象と摩耗微結晶生成量の定量化

カリミョウバンをモデル結晶として、結晶粒子が攪拌羽根に衝突する際に生成される摩耗微結晶と母結晶の走査型電子顕微鏡(SEM) 画像にもとづいて、定量化する手法について検討した。

(課題C) 攪拌型晶析槽での結晶凝集現象の画像解析による定量化手法の検討

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て、結晶の凝集現象を画像解析にもとづき定量化する手法について検討した。

## 3. 研究の方法

(課題A) 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 (LES) 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的

法により解析した。粒子間および粒子-固体壁面間の相互作用は離散要素法(DEM)を用い、これらの解析は汎用熱流体解析ソフト RFLOW を用いて行った。攪拌槽は4枚邪魔板付き円筒平底槽を対象とし、攪拌翼は6枚垂直パドル翼を用いた。粒子径を100~200 $\mu\text{m}$ 、粒子密度を1000~5000  $\text{kg/m}^3$  に変化させ、検討を行った。解析は非定常解析を行い、定常状態に達した攪拌開始から8.0s以降のデータを用いた。

(課題B) 攪拌槽に平均粒径375  $\mu\text{m}$  のカリミョウバン結晶約1500個とシリコンオイルを投入し、攪拌翼を回し、定期的にサンプリングを行った。槽径は0.1, 0.2 m、翼回転数は4.0~10.0  $\text{s}^{-1}$  と変化させた。サンプルを孔径0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターを用いて吸引し、以上の操作はすべてクリーンベンチ内で行った。SEMを用いて微結晶を1000倍にて撮影した。撮影した画像を二値化し、摩耗微結晶を検出した。また、母結晶のSEM画像から、母結晶から摩滅した結晶体積を算出し、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。

(課題C) カリミョウバンの種晶添加冷却晶析により槽内で析出した結晶粒子を、アスピレータを用いて吸引し、石英セル製の可視化部を通過する結晶を高速度ビデオカメラ(フォトロン製, Fastcam 1024-PCI型)を用いて撮影した。

晶析過程の結晶は角が丸みを帯びることが多いことから、一次粒子の形状を円形であると仮定して、ハフ変換により画像内での一次粒子の位置と直径を算出した。全ての一次粒子について粒子どうしの重なりの有無を判定することで、「単独で存在する一次粒子」と「二次粒子を構成する一次粒子」を区別することができ、さらに二次粒子の直径(球体積相当径)とそれを構成する一次粒子の個数の関係についても詳細に定量化することが可能となった。併せて、溶液の電気伝導度と温度から、溶質濃度と懸濁濃度の経時変化を計測する手法を構築した。

## 4. 研究成果

(課題A) 攪拌羽根の設置高さ  $h$  が異なる条件(液深  $H$  の1/2と1/10)について羽根への粒子衝突現象をCFDにより定量化するとともに、羽根まわりの液流速との関連性について検討した。その結果、羽根前面での衝突については  $h$  の影響は少ないことがわかった。一方、背面での衝突では、 $h = H/10$  の場合、粒子の衝突位置は上下方向に2つに分割され、おもに羽根の下部に集中するのに対して、 $h = H/2$  の場合は羽根背面全域に広がることを明らかにした。

CFDの結果について実験的な検証を試みた。攪拌槽内で回転する攪拌羽根近傍での粒子の挙動を観察するために、2台の高速度カメラを攪拌翼の回転と同期して回転させ、粒子の挙動をビデオ撮影するシステムを開発

した．あわせて，撮影された動画をもとに粒子の軌跡，ならびに羽根への衝突速度を算出するための画像解析プログラムを作成した．(課題B) カリミョウバンを対象にした場合，摩耗微結晶個数および摩滅体積は，経時的に増加し，徐々に一定値に近づくことがわかった．母結晶の摩滅現象は結晶の角で起こることが確認され，撹拌時間とともに角は丸みを帯びていき，同時に摩耗微結晶の生成速度は小さくなる．その程度は撹拌速度によらず，摩滅比率  $r_a$  で相関されることがわかった．同翼回転数，同  $r_a$  において比較すると，槽径 20cm の撹拌槽における微結晶生成速度は，槽径 10cm の場合と比較して 8~20 倍程度大きくなることがわかった．同手法を硫酸カリウム結晶にも適用し，微結晶生成速度と摩滅体積割合との関係を整理した．(課題C) 種晶径 125 $\mu$ m，冷却速度 - 0.05 / 分の条件において 種晶添加後 30 分までは，過飽和度は増大を続けるとともに種晶が一次粒子のまま成長することがわかった．30 分以降では，大きな過飽和度に起因して小さな一次粒子群(二次核)が生成すること，ならびに結晶懸濁濃度の増大にともない二個以上の一次粒子が凝結した二次粒子(凝集結晶)が増加することなどを定量化することが可能となった．本計測法により，複雑な粒径分布の経時的な挙動を，結晶成長，二次核生成，結晶凝集現象に分解することが可能となる．今後ケーススタディーを増やし，現象モデルの構築を進めたい．

## 5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

### [雑誌論文](計 3 件)

- 1) 三角, 上ノ山: "撹拌槽の中の流動・混合の計測方法", 分離技術, 47(1), 14-18 (2017) (査読無し)
- 2) 三角, 仁志, 上ノ山: "撹拌型晶析装置内での結晶粒子の浮遊挙動とスケールアップ(特集 結晶粒子群品質制御の観点から見た撹拌条件と晶析操作)", 分離技術, 45(1), 9-13 (2015) (査読無し)
- 3) 三角, 仁志, 上ノ山: "撹拌槽の中の固液の流れ(槽底からの固体粒子の浮遊と撹拌羽根への粒子衝突)", 混相流, 28(4), 437-443 (2014) (査読無し)

### [学会発表](計 29 件)

- 1) Hayashi, H., R. Misumi, M. Kaminoyama, K. Nishi and B. Harjo: "Evaluation by image analysis of time evolution of the crystal particle aggregation state during batch cooling crystallization", *International Symposium on Mixing in Industrial Processes 9 (ISMIP9)* (2017)
- 2) 朝比奈, 宮内, 三角, 上ノ山: "撹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撹拌操作条件の影響", 日本海水学会第68年会, O-11, P-11S (2017)

- 3) 三角, 田辺, 新井, 上ノ山: "回転する撹拌羽根前後の吐出流速分布のPIV計測", *化学工学会第82年会講演要旨集*, H204 (2017)
- 4) 林, 三角, 上ノ山, 仁志, ハルジヨ: "回分式冷却晶析における結晶粒径分布と凝集状態の経時変化の画像解析による算出法", *化学工学会第48回秋季大会講演要旨集*, W204 (2016)
- 5) 宮内, 三角, 上ノ山, 仁志: "撹拌羽根への結晶衝突に伴う微結晶発生量に対する翼回転数と槽径および結晶形状の影響", *化学工学会第48回秋季大会講演要旨集*, W205 (2016)
- 6) 三角, 戸村, 仁志, 上ノ山: "撹拌羽根への固体粒子衝突の直接測定による撹拌操作条件の影響の検討", 日本海水学会第67年会, O-17 (2016)
- 7) 林, 三角, 仁志, 上ノ山: "晶析装置内における凝集結晶の粒径分布の画像解析による算出方法の検討", 日本海水学会第67年会, O13, P-13S (2016)
- 8) 宮内, 三角, 仁志, 上ノ山: "撹拌羽根へのカリミョウバン結晶の衝突に伴う微結晶発生量に対する翼回転数と槽径の影響", 日本海水学会第67年会, O-16, P-16S (2016)
- 9) Misumi, R., K. Kato, T. Higashiguchi, K. Nishi and M. Kaminoyama: "Measurement Method of Size and Total Number of Attrition Crystal Fragments in Anti-Solvent Caused by Crystal Particle Collisions with Impeller Blade", *International Workshop on Industrial Crystallization (BIWIC2015)*, 265-274 (2015)
- 10) Misumi, R., H. Iijima, S. Tomura, K. Nishi and M. Kaminoyama: "Effects of Particle Property on Particle Collision with Impeller Blade", *15th European Conference on Mixing*, 240-245 (2015)
- 11) Tomura, S., R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama: "High-Speed Video Camera System Synchronized with Impeller Rotation For Direct Measurement of Particle Collisions with Impeller Blade", *15th European Conference on Mixing*, 339-344 (2015)
- 12) 戸村, 三角, 仁志, 上ノ山: "固液撹拌槽内での撹拌羽根への粒子衝突現象における翼回転数と装置サイズの影響", *化学工学会群馬大会講演要旨集*, D119 (2015)
- 13) 三角, 戸村, 飯島, 仁志, 上ノ山: "撹拌羽根への結晶粒子の衝突現象に対する粒子の大きさ・比重の影響", 日本海水学会第66年会, O-17 (2015)
- 14) 戸村, 三角, 仁志, 上ノ山: "撹拌羽根の回転に同期した高速動画撮影法による羽根への粒子衝突現象の直接計測", 日本海水学会第66年会, O-18 (2015)
- 15) Misumi, R., H. Kato, H. Iijima, K. Nishi and M. Kaminoyama: "Relation between Particle Collisions and Paint Erosion on Impeller Blades", *International Symposium on Mixing in Industrial Processes 8 (ISMIP8)*, 62-63 (2014)
- 16) Iijima, H., R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama: "Effects of Impeller Height and Particle Properties on the Particle Collision Phenomena in a Solid-liquid Stirred Vessel", *International Symposium on Mixing in Industrial Processes 8 (ISMIP8)*, 43-44 (2014)

- 17) Higashiguchi, T., R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama: "Population Balance Simulation of Cooling Crystallization Reflecting Time Evolution of Supersaturation", *Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium-2014 and 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (ACTS-2014 & CGOM11)*, PA-26 (2014)
- 18) 三角, 飯島, 戸村, 仁志, 上ノ山: "攪拌羽根への固体粒子の衝突現象に対する粒子特性の影響", *化学工学会第80年会講演要旨集*, C322 (2015)
- 19) 加藤, 東口, 三角, 仁志, 上ノ山: "貧溶媒中におけるカリウム結晶の攪拌羽根への衝突にともなう微結晶発生量の定量化", *日本海水学会若手会第6回学生研究発表会*, O13 (2015)
- 20) 戸村, 三角, 仁志, 上ノ山: "回転同期・高速動画撮影法による固液攪拌槽内での攪拌羽根への粒子衝突現象の直接計測", *化学工学会第46回秋季大会講演要旨集*, B315 (2014)
- 21) 飯島, 三角, 仁志, 上ノ山: "粒子径および粒子密度が攪拌羽根への粒子衝突現象に及ぼす影響の定量化", *化学工学会第46回秋季大会講演要旨集*, B316 (2014)
- 22) 東口, 三角, 仁志, 上ノ山: "溶液過飽和度の経時変化を考慮した種晶添加冷却晶析のポピュレーションバランス解析", *化学工学会第46回秋季大会講演要旨集*, B317 (2014)
- 23) Misumi, R., Kato, H., K. Nishi and M. Kaminoyama: "Quantification of Particle Collision on Impeller Blades in a Stirred Vessel", *4th Asian Conference on Mixing (ACOM2013)*, 201-204 (2013)
- 24) Misumi, R., S. Ibe, K. Nishi and M. Kaminoyama: "Population Balance Simulation of Crystallization Including the Crystal Attrition Phenomenon Caused by Particle Collisions with Impeller Blades", *9th World Congress of Chemical Engineering Incorporating 15th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (WCCE9&APCChE 2013)*, MoP-T1-101, 464 (2013)
- 25) Kato, H., R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama: "Quantification of Particle Collisions with Impeller Blades in a Stirred-Type Crystallizer Based on CFD", *9th World Congress of Chemical Engineering Incorporating 15th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (WCCE9&APCChE 2013)*, MoP-T1-102 (2013)
- 26) 加藤, 三角, 仁志, 上ノ山: "CFDによる攪拌羽根への粒子衝突現象の定量化と羽根塗膜の摩耗過程の予測手法の検討", *化学工学会第79年会講演要旨集*, SA1P03 (2014)
- 27) 戸村, 三角, 仁志, 上ノ山: "回転同期・高速撮影による固液攪拌槽内における攪拌羽根への粒子衝突現象の直接計測", *日本海水学会若手会第5回学生研究発表会*, O-11 (2014)
- 28) 飯島, 加藤, 三角, 仁志, 上ノ山: "固液攪拌槽における翼高さと粒子条件が粒子衝突現象に及ぼす影響のCFDによる検討", *化学工学会第45回秋季大会講演要旨集*, XC121 (2013)
- 29) 東口, 三角, 仁志, 上ノ山: "カリウム結晶

析の溶液過飽和度を考慮したポピュレーションバランス解析", *化学工学会盛岡大会(3支部合同大会)講演要旨集*, (P148) (2013)

〔図書〕(計 2件)

- 1) 三角, 上ノ山: "固液攪拌槽内の諸現象の定量化", 「多様化するニーズに応じて進化するミキシング」(最近の化学工学 66), 第3章, p. 24-37, 三恵社 (2017)
- 2) 三角: "攪拌型晶析槽内における攪拌羽根への結晶粒子の衝突現象と微粒子発生", 「晶析工学は、どこまで進歩したか」(最近の化学工学 64)", 第7章, p. 72-85, 三恵社 (2015)

〔その他〕

ホームページ等  
 横浜国立大学大学院 上ノ山研究室  
<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
- (4)研究協力者 なし