

晶析装置設計理論とその適用

Theory of Crystallization Design and its Applications

豊倉 賢

Ken TOYOKURA

はじめに

今般、日本化学工業株式会社が発行する技術情報誌“CREATIVE”の執筆依頼を受け、身に余る光栄です。筆者が日本化学工業株式会社と親しくなったのは、今から31年前、米国テネシーバレー開発公社の肥料開発研究所の招聘研究員を勤めていた時、当時郡山工場長であった大内義男氏（元専務取締役）と堤行正氏（元取締役）が同研究所を訪問され、約1週間御一緒させていただいたことに始まります。その後、現社長の棚橋純一氏が大学の研究室に所属され、また前相談役の故棚橋幹一氏には早稲田応用化学会等で大変お世話になっており、この原稿執筆では、この機会に何かお役に立てればとお引き受けいたしました。

筆者は早稲田大学大学院入学以降40年間晶析工学に関する研究を続けましたが、その対象は化学工学における晶析操作です。化学工学の目標には種々ありますが、筆者は所望の製品を低コストで安定に生産する装置・操作法の設計であると考え、設計理論の提出とその理論を活用するために、重要な現象の解明及び利用について研究いたしました。この研究で必要なことは、その成果は工業装置・操作の設計に役立たねばならないということです。そこで、大学の基礎研究成果を企業の技術開発に適用しやすくするためには、産学の技術者・研究者間の交流、共同研究が必要となります。筆者が最初に設計理論を提出したのは1963年で、その後しばらく国内企業の技術者との交流を続けました。その過程で1970年代前半には島田武夫氏（現顧問）や青木緑朗氏（現愛知工場長）らと設計式の簡便な利用法について討議しました。その結果、晶析装置設計線図を提出することとなり、晶析装置の設計理論が企業技術者に身近なものとなりました。その設計線図は改訂四版化学工学

便覧で引用されています。この設計線図の提出によって、完全分級取り出しを含む完全混合型晶析装置の設計は容易になりましたが、その反面、理想装置と工業装置との差異が明瞭となり、任意の粒径分布を持った製品結晶を生産するための、連続晶析装置設計線図の提出が必要となりました。これに応えるために提出された改訂設計線図は、広く工業晶析装置の設計や製品結晶改善のための操作条件の決定に用いられるようになっていきます。これら一連の設計線図の提出は、島田・青木氏らとの討議があったからこそ提出できたのであり、本稿ではまずそのことを紹介し、筆者が提出した晶析装置設計理論に対する両氏の取り組みに対して謝意を表し、一連の晶析装置設計理論の総括を行いたいと思います。

1 C.F.C晶析装置設計理論

拡散単位操作の装置設計理論は、装置内の状況をモデル化して表示し、そのモデルに従って物質収支式を立式変形して提出している。1947年 Miller & Saeman¹⁾は、Krystal-Olso型晶析装置内の状態をモデル化し、立式して晶析装置設計理論を提出した。この理論では、装置上部の溶液の過飽和度は0となり、また装置内の懸濁結晶の流動特性式を実験結果より提出し、それを利用した。しかし、有限塔高の装置を考えると、塔頂部の溶液の濃度が飽和になることは厳密に言えば現実的でなく、 ΔC_2 で表される過飽和度が残存しているモデルを筆者は想定した。この当時の論文では、一般に Krystal-Olso型では溶液の装置内空塔速度が遅く、装置底部に供給された溶液の過飽和度は、ほとんど懸濁結晶の成長に消費されるとして扱われていた。この仮定は近似的なもので、工業装置の理解には妥当

なことも多々あると思ったが、設計理論の研究においては、より現実に近いモデルを設定することは意義あるとして、この新しい設定モデルに基づく設計式を誘導した。この過程で、装置内の流動特性式については、Miller & Saemanらによって論文が発表された以降に提出された流動特性式を整理検討して式(1)を用いた²⁾。

$$\varepsilon = 1.05 (G/u_t)^{1/3} \quad (1)$$

ここで、 ε は空間率、 G は空塔速度、 u_t は結晶の沈降終末速度(ただしアレンの範囲)。

詳細は、引用文献³⁾をご覧くださいとて、拡散律速の系においては、円筒分級層型晶析装置の設計式として式(2)が誘導される。

$$\begin{aligned} \text{塔高 } Z &= \frac{\alpha F' l_p^{4\frac{1}{3}}}{\Delta C_1} \times \int_1^{y_1} \Phi y^{3\frac{1}{3}} dy / (1 - \varepsilon_2^{-1/3}) \\ &\{ 1 + (\Phi - 1)(y^3 - 1)/(y_1^3 - 1) \} \\ &= A \times (C.F.D.)^*, \text{ここで } (C.F.D.)^* = (C.F.D.) \times \ln \Phi \\ C.F.D. &= \int_1^{y_1} \Phi y^{3\frac{1}{3}} dy / (1 - \varepsilon_2^{-1/3}) \\ &\{ 1 + (\Phi - 1)(y^3 - 1)/(y_1^3 - 1) \} \quad (2) \end{aligned}$$

この式(2)の A および $C.F.C.$ には、次に物理的意味がある。

A : 式(2)より明らかなように、 A は装置内で生産される晶析速度 P_p 、製品粒径 l_p および装置内塔底部に懸濁する結晶の線成長速度の逆数の積によって決定される。このことは、言い換えると、 A は装置設計にあたって設定される製品結晶を規定する値と、所望の製品を生産するのに適切な結晶の線成長速度によって決まり、対象とするそれぞれの晶析操作に固有な値である。

$C.F.C.$ (ここでは円筒分級層型晶析装置を対象とし、 $C.F.D.$ で表されている): 晶析操作特性因子そのものは装置形式に固有のもので、異なる装置形式に対して特有な式が誘導されるが、それらは塔頂・塔底に懸濁する結晶の粒径比 y_1 、およびその溶液過飽和度比 Φ によってのみ決まり、結晶粒径の絶対値、結晶形状および生産量には無関係である。したがって、これらは各装置形式ごとに提出されている製品結晶や生産量に無関係な無次元線図を用いることによって、どのような結晶の生産にも適用できる。

分級層型晶析装置の設計式が式(2)のように、 A と $C.F.C.$ (晶析操作特性因子)との積で表示できたのは、流動特性式として式(1)を用い、また塔頂部の溶液が過飽和度 ΔC_2 の過飽和状態であると考えたことによって、操作時の装置内の状態を表わす晶析操作特性因子が提出された

からである。この晶析操作因子が妥当な概念であると、他の形式の連続晶析装置に対してこの因子は提出できると考えられる。そこで、DTB型装置やDP型装置の理想モデル装置として運搬層型装置を想定し、関係式を提出・検討すると、装置容積 V' は所望の製品粒径 l_p 、生産速度 P に対して式(3)となった⁴⁾。

$$\begin{aligned} \text{装置容積 } V' &= \frac{3 P l_p}{\rho_c 4 k_v V^* k_0 \Delta C_1 (1 - \varepsilon)} \cdot \frac{(1 - x_1^4) \ln \Phi}{1 - 1/\Phi} \\ &= A_{C.B.V.} \times (C.F.C.)_{C.B.V.} \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、 $k_0 \Delta C_1$ は装置内の溶液の最大過飽和度の場所における結晶の平均成長速度であり、 $A_{C.B.V.}$ は分級層型晶析装置の A と同様、その装置の操作時の状態を示す ΔC_1 と $(1 - \varepsilon)$ および所望製品の生産速度 P と粒径 l_p より求められる。一方 $(C.F.C.)_{C.B.V.}$ は、式(2)の $(C.F.D.)^*$ 同様、無次元粒径 x_1 や無次元過飽和度 Φ によって表される、連続運搬層型晶析装置に特有な無次元数として、系に無関係な値である。

また、非分級の連続攪拌槽型装置に対しても同様な関係式を提出することができ、ここで $(C.F.C.)$ 因子に基づく連続装置の設計理論を体系化することができた⁵⁾。

2 (C.F.C.) 設計理論の工業装置操作への適用

式(2)(3)より明らかなようにこれらの関係式を変形すると、 $P/\rho_c V'$ は l_p 、 $(dl/d\theta)$ 、 $(1 - \varepsilon)$ 、 F_v の関数として相関される。それを用いると、所望製品を生産する時に適用できる最大結晶成長速度が既知であると、装置内の平均懸濁密度 $(1 - \varepsilon)$ 、および所望製品結晶粒径 l_p に対して、装置容積当たりの結晶生産速度 $P/\rho_c V'$ および装置内の有効結晶核発生速度は決定できる。これらを決定する簡便法は、青木らの要請を受けて線図化が計られ、化学工学論文集に発表された⁶⁾。それを用いることによって設計計算は容易になったが、これらの一連の関係式は、製品結晶は均一に分級されているか、あるいは装置内の完全混合モデル状態と同一混合状態の粒径分布を有していると考えて誘導された。しかし、工業装置からはそのような結晶製品を生産することは無理で、この設計式にて設計された装置から生産される製品結晶は、設計式の誘導時に設定された理想的なモデル粒径分布と異なっていた。そこで、このような設計理論式にて設計された装置より生産される結晶を、設計にあたって設定される条件より予想する必要がある、そのため、ある程度柔軟性のある設計をする必要がある。こ

の柔軟性を持たせるためには、装置内の結晶懸濁密度に融通性を持たせることが有効である。また、装置内に設置される攪拌翼の回転数や、装置内溶液循環流量を制御することも必要であり、それらの装置ハード面についての経験が必要である。いづれにしてもそれらに対する対応は装置内の重要因子が何であるかを考え、慎重に検討することで目的を達成することはできる。

3 設計線図に基づく設計理論

晶析装置の設計理論を用いて設計計算を行なう場合、コンピュータを利用することによって容易に最適設計を行なえるようにすることは、化学工学分野の研究者・技術者の最も重要な課題の一つである。この課題についての取組みは、日本化学工業株式会社の山崎氏、塩事業センターの長谷川氏、フィンランド・ラッペンランタ大学の Dr. Sha らが既に試みており、近い将来高度な最適設計法が確立されるものと期待される。このような晶析装置設計理論を確立するためには次の2つのステップを考えている。

所望製品を安定した状態で生産する装置・操作を比較的容易に設計できる設計理論を確立する。

生産される製品に影響を与える晶析現象を解明し、この晶析現象と装置内操作条件との関係を明らかにすることによって最適設計を行なう。

の設計理論は製品結晶粒径および粒径分布、ならびに生産速度に基づいて提出されているが、 τ_p については現象が複雑でまだ十分な段階にはなっていない。本節では、 τ_p についての現状を纏め、 τ_p については近い将来の確立を期待する。

工業晶析装置においては、装置の生産性(装置容積当たりの晶析速度)は、生産コストを低減するために極めて重要であり、それは式(4)で表されるとする。

$$\text{生産性 } P_V = (P_p - P_s) / V' \quad (4)$$

ここで、 P_p 、 P_s は連続操作では定常状態における結晶の生産速度および種晶の供給速度であり、また V' は操作可能な装置内結晶スラリー体積である。また、回分操作では、装置内に懸濁する結晶の最大量を W_t 、また操作開始時に添加する種晶量を W_s で、また1回分操作に要する操作時間を Θ で表わすと、

$$P_p - P_s = (W_t - W_s) / \Theta \quad (5)$$

となる。以下、 P_V と晶析操作特性因子との関係を検討する。

連続操作の定常時では、添加種晶量を無視すると、単位装置容積当たりの晶析速度は結晶の生産速度 P_V と等しくなるため式(6)、(7)が得られる。

$$P_V = \rho_c (dl' - d\theta)_{av} a \quad (6)$$

$$= \rho_c \int_0^{l_{pmax}} k_v f'(l_p) l_p^3 dl_p \quad (7)$$

ここで、 ρ_c 、 k_v 、 l_p 、 $(dl' - d\theta)_{av}$ 、 a および $f'(l_p)$ はそれぞれ結晶の密度、形状係数、製品結晶粒径、装置内に懸濁する結晶の平均線成長速度、装置内スラリー容積当たりの結晶表面積および製品結晶粒径 l_p の個数生産速度である。また、 l_{pmax} は製品結晶中の最大粒径である。そこで、粒径なる結晶の装置内単位スラリー当たりの個数を $g(l)$ で表わすと、 a および装置内単位スラリー容積当たりの結晶体積 V_t は式(8)、(9)となり、また定常操作時の $g(l)$ と $f'(l_p)$ との間には式(10)の関係が成立する。

$$a = \int_0^{l_{pmax}} k_a g(l) l^2 dl \quad (8)$$

$$V_t = \int_0^{l_{pmax}} k_v g(l) l^3 dl \quad (9)$$

$$g(l) dl = \int_{l_{pmax}}^l f'(l_p) \tau_p dl_p \quad (10)$$

ここで、 τ_p は製品結晶の装置内滞留時間である。また、装置内の結晶量と装置内の許容スラリー量 V' (実質的な装置容積) は有効懸濁密度 $(1 - \varepsilon)$ にて式(11)で表されるので、

$$V' = V_t / (1 - \varepsilon) \quad (11)$$

装置容積当たりの生産量 P_V は、式(12)となる。

$$P_V = \frac{(1 - \varepsilon) (dl' / d\theta)_{av} \int_0^{l_{pmax}} k_a g(l) l^2 dl}{\int_0^{l_{pmax}} k_v g(l) l^3 dl} \quad (12)$$

晶析操作で生産される結晶は、Rosin-Rammler 式に表されることが多く、それを適用すると、粒径 l_p と結晶の個数生産速度、 $f'(l_p) dl_p$ の関係は式(13)で表わされ、式(12)、(7)はそれぞれ式(14)、(15)となる。

$$\int_{l_{pmax}}^l f'(l_p) dl_p = F'_V \exp \left(- (l / l_p^*)^m \right) \quad (13)$$

$$P = \frac{(1 - \varepsilon) (dl' / d\theta)_{av} k_a \int_0^{x_{pmax}} (x^2 \exp - x^m) dx}{l_p^* k_v \int_0^{x_{pmax}} (x^3 \exp - x^m) dx} \quad (14)$$

$$= k_v F'_V (l_p^*)^3 \int_0^{x_{pmax}} (mx^{m+2} \exp - x^m) dx \quad (15)$$

ここで、 l_p^* は積算相対結晶数が 0.3679 に対応した結晶粒径(粒子特性数)であり、 x は l_p / l_p^* である。

これらの式の誘導法は、前報⁷⁾と全く異なるが、式(14)、(15)は前報にて提出されたものと同一であり、これらの式の重要因子 $P (= P/\rho_c V')$ 、 $(1 - \varepsilon)$ 、 $(dl/d\theta)_{av}$ ($= \frac{1}{2} (dl/d\theta)_{av}$)、 F_V' 、 I_p^* 、 m の間の関係は前報で提出された設計線図を用いて検討することができる。

4 回分操作

回分操作で得られる結晶が2次核発生の種晶になるための最小粒径以下であると、操作当初に発生した結晶が成長し、比較的粒径の揃った結晶が得られる。しかし、装置内に懸濁している結晶が成長して2次核を発生する最小粒径以上になると、装置内で新たに発生した結晶核が成長して製品結晶に含まれるようになり、回分操作における粒径分布幅は広がる。それを防ぐために、装置内で後から発生する2次核を除去する操作法が工夫され、時としてより均一粒径の結晶を生産する努力が行われている。今、回分晶析操作でこのような工夫がなされていると仮定すると、式(5)の W_t 、 W_s 、 Θ および θ_1 はそれぞれ(16)～(19)式となる。

$$W_t = \rho_c N_V k_V I_p^3 \quad (16)$$

$$W_s = \rho_c N k_V I_p^3 \quad (17)$$

$$\Theta = \theta_1 + \theta_2 \quad (18)$$

$$\theta_1 = (I_p + I_s) / (dl/d\theta)_{av} \quad (19)$$

ここで、 N_V 、 θ_2 はそれぞれ単位装置容積あたりに供給される種晶数および各回分操作間に必要な操作のための時間である。一般に、 θ_2 は生産される工場の事情によって決まる値で、仮に $\alpha' \theta_1$ にて表されるとすると、回分操作の生産性は式(20)となる。

$$P_b / \rho_c V' = \frac{[(1 - \varepsilon)_b - (1 - \varepsilon)_s] (dl/d\theta)_{av}}{(1 + \alpha') (I_p - I_s)} \quad (20)$$

そこで、 x を I_s / I_p の無次元粒径とし、また α' を便宜的に無視した値として $(P_b / \rho_c V')$ を考えると式(21)が得られる。

$$(P_b / \rho_c V') = (1 - \varepsilon) (1 - x^3) (dl/d\theta)_{av} / I_p (1 - x) \quad (21)$$

ここで、回分晶析装置内の平均懸濁密度を $(1 - \varepsilon)_{av}$ とすると、それは

$$(1 - \varepsilon)_{av} = \int_{I_s}^{I_p} (1 - \varepsilon) dl / (I_p - I_s) \\ = (1 - \varepsilon) (1 - x^4) / 4(1 - x) \quad (22)$$

となる。

一方、装置容積当たりの生産速度は均一粒径 I_s の種晶を添加して、均一粒径の I_p を生産したとすると、回分操作と連続操作では、式(20)および(14)よりそれぞれ、式(23)、(24)となる。

$$\frac{P_b}{\rho_c V'} = k_V N_V (I_p^3 - I_s^3) / \left(\frac{dl}{d\theta} \right)_{av} \quad (23)$$

$$\frac{P_c}{\rho_c V'} = k_V F_V' (I_p - I_s^3) \quad (24)$$

そこで、回分操作の最終懸濁密度を連続操作の定常時と同じとすると、式(25)が成立する。

$$(1 - \varepsilon)_b = N_V k_V I_p^3 \\ = \int_{I_s}^{I_p} F_V' k_V I^3 dl \left(\frac{dl}{d\theta} \right) \\ = (1 - \varepsilon) \quad (25)$$

したがって、この操作時の N_V と F_V' の間の関係は式(26)となり、

$$N_V = F_V' \frac{(I_p^4 - I_s^4)}{4 I_p^3 (dl/d\theta)_{av}} \quad (26)$$

この関係式を用いると、式(23)、(24)より、連続操作と回分操作の装置効率の比は、式(27)となる。

$$\frac{P_c / \rho_c V'}{P_b / \rho_c V'} : \frac{4}{1 + x + x^2 + x^3} \quad (27)$$

この関係より種晶粒径が製品結晶粒径に比較して無視できる場合、連続操作は回分操作の4倍の生産能力が期待できることを意味する。

5 設計線図とその連続晶析装置・操作設計への適用

式(14)、(15)は所望結晶の粒径、粒径分布がそれぞれ I_p 、 m で表わされると、その結晶を P_V 連続的に生産するための装置内平均結晶核の発生速度 F_V' 、結晶成長速度 $(dl/d\theta)_{av}$ 、および装置内結晶の平均懸濁密度 $(1 - \varepsilon)$ の間の関係は図1の設計線図に示される。ここで、結晶の粒径 I_m は、モード径を表わし、 m の値によって規定される軸を用いる。また、 I_w は重量基準の結晶粒径分布を Rosin-Rammler 式で表わしたときの無次元積算結晶量が 0.3679 のときの粒径で、この値は m の値に無関係に線図上に点

綴される。また、 $F_V'(0)$ は設計線図では $k_V F_V'$ で示され、工業装置の設計ではこの値を用いた方が簡便になる。また、 $k_V F_V'$ は m の影響を受け、それぞれの m 値に対応した $k_V F_V'$ 軸を用いて操作点に対応した値は得られる。設計線図の詳細は前報⁸⁾に記述されているが、その概念を図1に示す。 P_V 、 I_m (または I_W)、 $k_V F_V'$ 、 $(1 - \varepsilon)$ 、 $(dl/d\theta)_{av}$ は、 m を規定することによって線図上の軸に点綴される。 I_m (または I_W) は、図中の line A に平行な線上では、同一の I_m 値 (または I_W 値) を示し、その他の P_V 、 $k_V F_V'$ 、 $(1 - \varepsilon)$ 、 $(dl/d\theta)_{av}$ は軸に垂直な直線上では同じ値を示す。図中、 P_V と I_m (または I_W) および P_V と $k_V F_V'$ 、または I_m (または I_W) と $k_V F_V'$ で示される点は第1操作点と命名され、この3因子のうち2因子は理論的にはある制約の範囲で自由に決定できるが、残りの因子の数値決定には自由度はない。 $(1 - \varepsilon)$ と $(dl/d\theta)_{av}$ にて示される点は第2操作点と命名され、線図上では任意にどこにでも点綴できるが、定常の安定操作の必要条件として式(14)より得られる式(28)、

$$P_V / I_p^* = (1 - \varepsilon) \int_0^{p_{\max}} (dl/d\theta)_{av} k_a \int_0^{p_{\max}} (x^2 - \exp x^m) dx / k_V \int_0^{p_{\max}} x^3 \exp - x^m dx \quad (28)$$

を満足しなければならない。そのことは対をなす第1操作点と第2操作点は線図中の line B に平行な直線上になければならない。いいかえるとこの制約条件を満足する $k_V F_V'$ 、 $(1 - \varepsilon)$ と $(dl/d\theta)_{av}$ を所定の m と I_p^* に対して選定すれば、所望の製品は生産できる。そのときの装置容積当たりの生産速度は P_V となるので、所望の装置容積 V' は所望の生産速度 P に対して式(29)より決定できる。

$$V' = P / P_V \quad (29)$$

ここで決定される P_V が最大になるように、装置・操作を決定すれば、最適設計となる。晶析プロセスの開発においては、 P^* を生産するのに必要な溶液の蒸発あるいは冷却等の操作をする必要があるが、この段階で熱交換器の伝熱面や装置壁面上へのソルティングアップについての対策に十分配慮する必要がある。晶析操作は式(14)の主要操作因子、 $(1 - \varepsilon)$ 、 $(dl/d\theta)_{av}$ 、および F_V' によって決まるが、これらは装置内の溶液過飽和度、懸濁結晶粒径、装置内の結晶、溶液の流動条件等の影響を受ける。それらは相互に複雑に関与し、その影響についてはある程度明らかになっているが、まだ十分な段階になっていない。したがって工業装置・操作を設計するには工業装置あるいは実験室装置で、工業操作で規定される操作条件での $(dl/d\theta)_{av}$ および F_V' を実測し、それらを用いて工業装置を設計することによってほぼ満足する結果が得られる。この装置・操作設計に適用する $(dl/d\theta)_{av}$ や F_V' の実測は、装置内の懸濁密度や溶液内不純物等が工業操作で想定されるものと同一で、

所望の結晶が生産できる条件で行なうことが望ましい。ここで、得られた $(dl/d\theta)_{av}$ 、 $F_V'(0)$ と $(1 - \varepsilon)$ にて所望製品結晶が生産できない場合、装置内の過剰微小結晶を除去したり、必要に応じて不足微結晶を添加して図1の第1操作点が第2操作点を通り line B に平行な直線上にあるように操作条件を決めることが必要で、それによって所望の製品を生産する第1操作点の P_V を決定することができる。既存の晶析装置(有効実装置容積を V' とする)を用いてこの操作条件で操作すると、 P_V と V' との積で決定される結晶量を生産することができる。また、同一結晶を増産するためには第1操作点を line A 上を上方に移動させる必要があり、この第1操作点に対応する第2操作点を line B を用いて決定し、この第1・第2操作点を決定する $F_V'(0)$ 、 $(dl/d\theta)_{av}$ および $(1 - \varepsilon)$ を実現できる操作条件を見つければ、同品質の製品結晶を同一装置で増産することができる。しかし、そのためには F_V' や $(dl/d\theta)_{av}$ あるいは $(1 - \varepsilon)$ を大きくしなければならないが、所望品質の結晶を生産するためのこれらの値には上限がある。しかも、この上限は複数の因子が複雑に寄与し、まだ明らかになっていない。そのためには新しい操作法を開発することによってこの上限を大きくすることが期待される。工業操作においては安定状態で所望結晶を所定量生産することが必要であり、そのような操作条件や、装置の設計はこの方法で行なうことができる。この方法で生産する結晶の生産コストが十分安価なものでなければ、このプロセス開発を中止するか、あるいは P_V を増大させるための新しい装置・操作法を開発しなければならない。

6 むすび

晶析装置設計理論が研究されるようになって、ほぼ50年が経過し、晶析理論に基づく工業装置・操作の設計が行われるようになった。1970年代以降、一部では工業装置を晶析理論によって設計するようになり、また、1981年以降は工業装置のデータも設計理論によって検討されるになっている⁹⁾¹⁰⁾。1990年代になると、工業晶析装置・操作の検討は、広く晶析理論に基づいて行われるようになり、多くの成果が得られている¹¹⁾¹²⁾。しかし、工業晶析理論は未だ確立した段階ではないが、この理論を用いることによって所望の製品結晶を生産する装置・操作の設計は、ほぼできるようになっている。今、この理論をより多くの生産プロセスの検討に適用しその妥当性を明らかにすることにより工業晶析装置・操作設計はより容易になり、より多くの工業晶析プロセスの開発が可能となる。そうすることによって、結晶製品を中心とする21世紀の新しい化学工学の展開がされるようになると思う。

使用記号

$1-\varepsilon$	装置内の平均懸濁密度	[$-$]
a	装置内スラリー容積当たりの結晶表面積	[m^2]
$C.F.C.$	晶析操作特性因子	[$-$]
$C.F.D.$	分級層型晶析装置の拡散律速支配の晶析操作特性因子	[$-$]
$(dl'/d\theta)_{av}$	装置内に懸濁する結晶の平均線成長速度	[$\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$]
f'	生産される結晶の個数速度	[$\text{number}\cdot\text{h}^{-1}$]
$f_v'(l)$	装置容積当たりの製品結晶粒径 l の個数生産速度	[$\text{number}\cdot\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$]
F'	結晶数で表わした結晶の生産速度	[$\text{number}\cdot\text{h}^{-1}$]
F''	核発生速度	[$\text{number}\cdot\text{h}^{-1}$]
F_v''	装置内平均結晶核の発生速度	[$\text{number}\cdot\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$]
$g(l)$	粒径 l の結晶の装置内単位スラリー当たりの個数	[$\text{number}\cdot\text{m}^3$]
G	空塔速度	[$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$]
$k_0\Delta C_1$	装置内の溶液の最大過飽和度の場所における結晶の平均成長速度	[mm 又は $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$]
k	形状係数	[$-$]
l	粒径	[mm 又は μm]
l'	結晶体積を表面積で割った結晶粒径 ($= l/2$)	[mm 又は μm]
l_m	結晶の粒径, モード径	[mm 又は μm]
l_p	製品結晶粒径	[mm 又は μm]
l_{pmax}	製品結晶中の最大粒径	[mm 又は μm]
l_p^*	製品結晶粒径 (個数基準粒子特性数), [重量基準は l_w で表わす]	[mm 又は μm]
m	Rosin-Rammler線図の傾き (個数基準表示)	[$-$]
N_v	単位装置容積当たり to 供給される種晶数	[$\text{number}\cdot\text{m}^{-3}$]
P_v	生産性 (装置容積当たりの晶析速度)	[kg 又は $\text{m}^3(\text{cry})\cdot\text{h}^{-1}\text{m}^{-3}$]
P	生産速度	[$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$]
P_p	結晶の生産速度	[$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$]
P_s	種晶の供給速度	[$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$]
P_v	装置容積当たりの結晶の生産速度	[$\text{kg}\cdot\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$]
$P/\rho_c V'$	装置容積当たりの結晶生産速度	[h^{-1}]
u_t	結晶の沈降終末速度 (ただしアレンの範囲)	[$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$]
V_t	装置内単位スラリー容積当たりの結晶体積	[m^3]
V'	装置内の許容スラリー量 (実質的な装置容積)	[m^3]
V^*	分子容	[$\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$]
W_t	装置内に懸濁する結晶の最大量	[kg]
W_s	操作開始時に添加する種晶量	[kg]
x	無次元粒径 ($= l/l_s$ あるいは l_p/l_s)	[$-$]
y	塔頂に懸濁する結晶に対する粒径比 ($= l/l_2$)	[$-$]
α	設計定数	[$\text{m}^{6\frac{1}{3}}\cdot\text{kmol}\cdot\text{number}^{-1}\text{h}$]
α'	無次元回分操作時間 ($= \theta_2 / \theta_1$)	[$-$]
ΔC_2	Krytal-Olso型装置の塔頂部過飽和度	[$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$]
ε	空間率	[$-$]
θ	時間 (添字1は種晶が製品結晶に成長するのに要する時間)	[h]

θ_2	各回分操作間に必要な操作のための時間	[h]
Θ	1 回分操作に要する操作時間	[h]
ρ_c	結晶の密度	[kg・m ⁻³]
τ_p	製品結晶の装置内滞留時間	[h]
Φ	溶液過飽和度比 (= $\Delta C_1 / \Delta C_2$)	[-]
添字 (下ツキ)	2:塔頂, 1:装置内の最大値を示す場所 (流動層型は塔底), s:種晶, C.B.V.:運搬層型, V:体積, a:表面積, p:製品, b:回分, c:結晶, w:重量基準粒径分布表示の結晶の代表粒径 (Rosin-Rammler線図の粒子特性数)	

文 献

- 1) P. Miller, W. C. Saeman, *Chem. Eng. Prog.*, 43, 667 (1947).
- 2) 諏訪ら, 日本専売公社小田原研究所報告, [6], 103 (1961).
- 3) 城塚正, 豊倉賢, 関谷洋輔, *化学工学*, 29, [9], 698 (1965).
- 4) T. Shiotsuka, K. Toyokura, *C.E.P. Symposium Series*, 67, No. 110, 145 (1971).
- 5) 城塚正, 豊倉賢, 杉山文彦, *化学工学*, 30, [9], 833 (1966).
- 6) 豊倉賢, 田和健次, 若林譲, *化学工学論文集*, 3, [2] 149 (1977).
- 7) K. Toyokura, H. Sakai, Seminar on Ind. Crystallization in Japan, Czech. Academy Sci., 87 (1987).
- 8) 青山吉雄, 豊倉賢, *化学工学*, 37, [4], 416 (1973).
- 9) Y. Aoyama, G. Kawakami, T. Mukaida, K. Toyokura, Ind. Crystallization '81, North Holland Pub., 87 (1982).
- 10) Y. Aoyama, H. Miki, K. Toyokura, Ind. Crystallization '87, Elsevier sci. Pub., 275 (1988).
- 11) H. Betsuyaku, Y. Nishikawa, Internation Symposium on Industrial Crystallization An overview of the present status and Expectation for the 21st Century; Waseda University, 586 (1998).
- 12) K. Nakasue, K. Fukushima, ditto, Waseda University, 591 (1988).



著 者

氏名 豊倉 賢

Ken TOYOKURA

早稲田大学 名誉教授

工学博士

豊倉 賢先生と日本化学工業株式会社

豊倉先生のご略歴を紹介させていただきます。先生は、1933年生まれで、早稲田大学理工学部応用化学科卒業後、同大学大学院理工学研究科に進まれ、工学博士の学位を授与されました。1966年から2年間、米国アラバマ州にある、TVA 公社肥料総合開発研究所に招聘され、主任研究員として、当時としては破格の待遇の中で、多くの成果を上げられました。

帰国後、早稲田大学に戻られ、1975年より、早稲田大学理工学部応用化学科教授に就任されております。1980年には、英国ロンドン大学の客員教授として、研究ならびに国際学術交流に尽くされました。特に、ヨーロッパ化学工学連合において、晶析研究グループの日本代表として日本の優れた技術を紹介されるなどのご活躍をされています。

先生のご研究は、晶析を中心とする分離技術であり、化学工業プロセスの開発について、世界的な視野からのご造詣が深い一方で、晶析の基礎現象に対しては、自ら実験を指導して行うなど様々な現象の発見に立ち会っておられます。それらの現象を利用した、効果的な晶析操作法やその晶析装置設計理論を提出されています。また、海水学会における晶析装置設計ワーキンググループなどで設計理論の利用法を普及されています。これらの研究活動の成果は、1992年の化学工学会学会賞受賞や1993年の日本海水学会学術賞などの受賞によって広く認められています。なお、研究の詳細については、受賞対象となった研究すべてについて、「**晶析工学の進歩**」(1992/4)、その後の研究については、「**二十一世紀への贈りもの C-PMT**」(1999/3)にまとめられています。

先生と日本化学工業との関係は古く、TVA 時代から始まったとうかがっています。故棚橋幹一前相談役(早稲田応用化学会元会長)も応用化学科の卒業生であり、また、棚橋純一社長(早稲田応用化学会会長)は、豊倉先生の研究室で3年間直接のご指導を受けました。応用化学科全体を見回してみると多くの優秀な卒業生が日本化学に入社しております。出身の研究室は違うものの時に応じて気軽に相談できるのも先生のお人柄によるものといえるでしょう。特に、バリウム塩類の晶析については、豊倉先生のご指導の下、多くの成果を上げています。

化学工学の分野においては、化学工学会理事、関東支部長、化学工学会副会長と重職を歴任され、現在も名誉会員として、後進の指導にあたられています。先生は、1999年に早稲田大学の選択定年制度を適用なさり、直接的な教育指導からは勇退されましたが、現在も日本海水学会の会長や日本粉体工業技術協会の晶析分科会コーディネータとして、企業技術者、大学、研究所の一流の研究者への指導を続けられています。

先生のますますのご発展とご健康をお祈りいたします。

(生産技術部 山崎康夫記)