

晶析現象と装置設計理論

Crystallization Phenomena and Design Theory of Industrial Crystallizer

山崎 康夫

Yasuo YAMAZAKI

1 はじめに

晶析は、古くから効果的な分離法として活用されてきたが、科学的に理解するには広範な知識を必要とする操作である。本解説では、基本となる一部の知識を列挙し、さらにその一部について簡単ではあるが、モデル式を示した。

モデルは、自然現象を数式によって抽象化して表現したものである。そのモデルの意義や意味は、加減乗除だけでできているならばともかく、指数や対数、虚数を含む数式は実際に数値を入れてみなければ、理解できないはずである。したがって、数値の入力は1点だけでなく、範囲をもって入力すれば、そのモデルの感度を直感できるし、複数の数値の感度分析をすることが本来望ましいのである。この作業を手作業で行うと結構煩わしいものであるが、いわゆる表計算ソフトウェア(マイクロソフト社の Excel など)を用いると、直感的で迅速な操作により、創造的な作業となる。

モデルは、組み合わせて活用すべきである。自然現象、森羅万象を単独で解析できるモデルはない(はずである)。したがって、モデルは、自然現象の一部を切り出して、数式化しているから、必ず適用範囲・限界がある。したがって、外挿して、適用範囲をチェックすることは重要であるが、何のためにチェックしているのかを忘れないようにしたいものである。その上で、複数のモデル

を組み合わせることは、当たり前のようだがあまり議論されてこなかったのには、いくつかの理由があったようだが、現在では、コンピュータの進歩によって、かつてないほど容易に組み合わせることが可能になってきた。

ここでは、専門家が熟慮して構築してきた複数のモデルを取り上げ、いかにしてそれを組み合わせるかを示していきたい。モデルの数式は、議論を重ねるたびに徐々に補正式が追加され、精緻になっていくものである。それらをモジュールとして、組み合わせることについて、助言してくれる専門家はいない。技術者が自らの責任で組み合わせるしかないのである。つまり、モデルの組み合わせ方を指導してくれる専門家がいるわけではなく、お互いの経験・ノウハウを共有することが高度化への唯一の方法なのではないか。

モデルに用いた数式自身に意味があるわけではなく、適切な範囲の数値を入れたときに、適切な応答・感度さえあればいように構築されるものなのである。これは、例えば Gibbs が構築した「化学熱力学」¹⁾でさえもそうなのだ。120 年前に提案されいまだに拡張を続けているモデルにすぎないのである。

1.1 晶析とは

晶析は、液相または気相から結晶を析出させる現象を利用して、工業的に結晶粒子を製造する操作である。結晶以外の固相として、アモルファス¹やガラス²などがあ

¹ アモルファス：結晶のように原子配列が規則的な周期構造を持たず、短距離秩序はあるが、長距離秩序がない固体のこと。(1)長距離秩序がないため組成比などの物理的定数は連続的に変化する,(2)均質で粒界がない,(3)構造に乱れがある,(4)熱力学的に非平衡である,などの特徴をもつ。

² ガラス：結晶を析出することなく、溶融体が冷却固化された無機質のこと。ガラス転移現象とは、過冷却状態からガラス状態に移るときに性質が大きく変わる現象のことである。

が多くの場合、晶析と同じ拡散過程が支配的な現象が含まれていれば、同じ方法で設計できるので、晶析として取り扱うことができることが多い。

晶析は、液相または気相から固相(多くは結晶)が析出する現象を利用しているが、析出する推進力は、過飽和度である。過飽和度の生成方法によって操作の名称が異なることが多い。溶液を蒸発し、溶質を濃縮する方法を蒸発晶析、溶液を冷却して過飽和度を生成する方法を冷却晶析と呼んだりしているが、その原理は、過飽和度と成長速度、核発生速度といった現象との関係を考えるとは違はない。要するに、固相を生成する単位操作は全て晶析ということができるのであるが、そのように分類することによってどんなメリットがあるのだろうか? 次章で述べるように、固相の生成は、かならず粒径分布の評価を必要とする。そして、同一粒径でも形状の異なる粒子が存在し、形状が同じでも結晶構造が異なる固体が存在するのである。晶析工学では、そのような複雑な現象に対して、適切な対処方法をもっていて、論理的に設計できなかつたとしても多くの知見を積み重ねてきているのである。この知識を利用できることは、工学的な価値があるといえるだろう。

晶析とは、固液(または固気)の相変化を利用して、所定の構造の結晶粒子を生成し、物質を分離する単位操作²⁾である。晶析操作を特徴付けることは、固液間を物質が変化する現象が、過飽和状態で起こることと、結晶成長現象と核発生現象が過飽和度を推進力として同時に起こることにある。飽和状態とは、結晶を懸濁させた溶液の温度、濃度(圧力など)を一定に保ち、結晶が成長も溶解もしない状態のことであるが、飽和状態よりもさらに溶解して過飽和状態でも安定である理由は、(1)結晶粒子の表面エネルギーは、粒子の表面積に比例し、結晶構造の自由エネルギーが結晶の体積に比例するため、臨界粒径(難溶性物質の場合、5~10分子程度のクラスター³⁾が存在し、臨界粒径以上に成長しなければ過飽和溶液の方がエネルギー的に安定であるため、(2)結晶の平面状の成長現象では、表面の静止層での拡散現象が支配的な領域があり、結晶表面が成長するには、バルク溶液が飽和濃度以上にならなければ拡散・成長しないため、である。

過飽和状態は、非平衡状態であり、結晶成長現象や核

発生現象により平衡状態に近づこうとする速度論的の反応が起こる。結晶成長速度が十分に速い場合は核発生速度が遅くなり、核発生現象が先行すれば、結晶成長速度は見かけ上小さくなるのである。

1.2 世界における晶析技術の動向

晶析の研究は、結晶成長の研究であるから、化学の歴史と同じように古くから行われているに違いないが、化学工学的な研究は、1940年代からといえる。McCabeらによるL法則⁴⁾とSaemanら³⁾による設計理論が、その始祖であろう。その後、1960年代には、RandolphとLarsonらによるアメリカの設計理論体系⁴⁾、豊倉らによる日本の設計理論体系、そしてヨーロッパの現象研究と設計理論に分類することができる。

アメリカの研究は、RandolphとLarsonらのPopulation Balance Equation(PBE)⁵⁾を連続式完全混合槽(いわゆるMSMPR, Mixed Suspension Mixed Product Removal型)晶析装置に応用した研究により飛躍的に進歩した⁵⁾。

日本の理論は、アメリカの設計理論より前に提出され、高く評価されていた。その時点では、流動層型晶析装置、特に懸濁密度一定のタイプの晶析装置の設計理論からスタートしたが、その後装置内の流動状態によらない理論に発展し、実績を積んできた⁶⁾。

ヨーロッパの理論は、晶析現象を次章に述べるように詳細に分類し、それを組み合わせる方法として、着実に進化している。

1.3 モデルによる設計とシミュレーション

化学工学においては、装置設計やシミュレーションに先だって、「モデル」を構築することが多い。化学装置内での現象が複雑であるからであるが、晶析の場合は、複雑すぎてモデルが構築しきれない感がある。モデルは、複雑な現象を計算するためにあるのだから、単純な数式で表せなければ適切ではないといえるのだが、晶析の場合、固体の粒径分布が重要なファクターであるため、粒径分布の積分値(あるいは、微分値)、これをモーメントと呼ぶが、現象の速度に影響しているため、やっかいである。最近では、QMOM⁶⁾という積分方程式を利用して、それを高速に計算する方法が採用されるようになって、精度良く評価できるようになった。

³⁾ クラスター: 比較的少数(2~数100個)の分子から形成される分子の塊。その形成は、水素結合やファンデルワースル結合などの弱い分子間力による。

⁴⁾ L法則: 母液中にある幾何学的に相似な結晶は、粒径によらず同一の線成長速度で成長するという法則。(McCabe, 1929)

⁵⁾ Population Balance Model: 分布を持つ結晶全体を巨視的に取り扱うためのモデル。(累積個数)=(流入個数)+(発生個数)-(消滅個数)の関係を各粒径ごとに計算する。

⁶⁾ QMOM: Quadrature Method of Moment. 動態を統計量で捉えようとする解析法。特にSinc関数を用いたStieltjes積分法は、積分・微分を繰り返したり、0からまで積分するときに高精度に計算できる。sinc関数とは、 $\text{sinc}(x)/x$ で表される関数。

2 晶析現象と晶析操作

晶析現象は、ごく単純に言えば、過飽和溶液中での核発生現象と成長現象の組合せである。しかし、よく観察すれば、そのように単純化しきれないことは、明白である。液相中に固相が懸濁しているわけだから、破碎や凝集などが起こらないと仮定する方が無理である。

核発生現象や成長現象もよくよく観察すれば、単純ではないこともわかる。多くの技術者が、できるだけ晶析操作を避けたい理由はこちらにあるのだ。

2.1 核発生現象

核発生は、晶析操作を特徴付ける重要な現象である。晶析操作が、他の分離操作に比べて、効率がよいといえるのは、単に相転移に伴うエネルギーが小さいとか低温で操作するからだけではなく、核発生があるからなのである。

核発生現象は、1次核発生と2次核発生に分類される。1次核発生⁷⁾は、溶液や界面から自発的に発生する核であり、2次核発生は、結晶粒子の一部から、機械的な原因で剥離した微小結晶が核になる現象である。

難溶性物質の(水)溶液からナノサイズの結晶が析出する場合、1次核発生現象⁷⁾が支配的である。1次核発生は、臨界粒径以上の結晶が安定に生成するかなり高過飽和度を保つ必要があり、溶液中を溶質が拡散する速度に比例して1次核発生速度が増大する。

工業規模の連続式晶析装置では、2次核発生⁸⁾が数量的に支配的である。発生した核は、全てが成長するわけではなく、その一部は、再溶解したり、大きな結晶に取り込まれたりして、製品として晶析装置から取り出される結晶の個数を有効核の個数とよばれている。なお、工業晶析装置中でも1次核発生現象は起こることが有り、晶析装置の周期的変動の原因として安定運転のために配慮が必要である。

晶析装置を設計するための核発生速度は、有効核となる2次核の発生速度と変動の原因となる1次核発生速度の合計である。

2.2 成長現象

成長現象は、多くの場合拡散操作として取り扱うこと

ができるが、実際の現象は、それほど単純ではない。成長界面では、微小結晶の取り込みが起こったり、結晶表面での移動が起こっている。結晶面の成長速度は、物質によっては大きく異なることがあり、最終的には成長速度の遅い結晶面が支配的になる。結晶が成長する時の表面現象の観察は、新しいタイプの顕微鏡の発明と改良のたびに飛躍的に進歩してきた。その表面集積現象⁹⁾は、いまだに謎が多く神秘的であるといえよう。

成長現象に関しては、多くの研究がなされてきた。表面エネルギー理論は、結晶表面のエネルギーが最小になるように、結晶が成長するというものである。表面吸着層理論は、分子が表面に吸着した後、ステップまで表面吸着層内を移動し、成長するというもので、表面不均一核発生速度が成長速度に比例することになる。表面反応理論は、ステップの高さと平面部の長さの比率によってステップの移動速度から成長速度を決定するものである。ここでは、化学工学的に成長現象を説明するときにはしばしば用いられる、拡散・反応理論による成長速度の解析法について説明する。

成長速度は、L法則に反して、粒径に依存することがある。この場合は、粒径を成長速度に反映させた経験的な相関式を用いる必要がある。

成長現象は、分子が拡散するだけでなく、微小結晶が成長界面に直接取り込まれるなど複雑な現象である。取り込まれた結晶は結晶構造の中で痕跡を残さずに同一化してしまうこともあり、このときの成長速度は見かけ上増大し、核発生速度は低下する。

・溶解速度

結晶を薬品として利用する場合、その溶解速度は重要な特性となる。溶解速度は、固相から液相への拡散減少であるから成長速度の逆として考えることができるが、一般的には溶解速度は成長速度よりも大きい。当然であるが、溶液の状態(温度、濃度、pH、攪拌など)によって異なるが、結晶の性質によっても大きく異なることに注意が必要である。

2.3 破碎現象

結晶の大きさがある程度以上になると、結晶と結晶の接触によって、結晶の稜や角あるいは面がかけることが

⁷⁾ 溶液中の分子が、クラスターとなり、臨界粒径を越えて結晶核となり、それが成長していく過程を分子動力的な計算に基づいた研究が進められている。その過程には諸説があるが、クラスターの形状が針状であるという論文がある。熱力学的な臨界粒径が表面エネルギーにあるとするならば、核やクラスターは、塊状となるが、第一原理に基づく分子動力学では、溶質分子同士との結合の遷移状態から考えて、第3番目の分子は中心分子を挟んだ反対側に位置するというわけである。そして、そのいわば串刺しになった団子状のクラスターが、平行に並び板状となりさらに塊状の結晶となるという。(Yau S. T., Vekilov P.G., *Nature*, 406, 494(2000))

ある。その微小片の大きさによっては、それが核(2次核)になることもある。また、結晶槽の壁面との衝突でも破碎することがある。攪拌槽の場合は、攪拌翼の先端部の揃断力によって結晶が破碎されることがある。

晶析操作は、結晶粒子を成長させるために液相中に浮遊させ、液相の濃度分布を解消するために攪拌あるいは流動させる。破碎現象は、結晶が攪拌翼の先端部分などに衝突するなど本来攪拌のために槽に加えたエネルギーによって結晶が破碎される現象である。また、結晶が晶析装置の内壁に衝突したり、結晶同士が衝突することによっても発生する。2次核発生現象と同じメカニズムであるが、粒径分布を直接変化させるものを破碎現象、核発生速度の変化として影響を及ぼす場合を2次核発生現象とよぶ。

なお、物質によっては、静止溶液中で結晶成長させる¹⁰⁾ことで、所望の結晶が得られることがある。

2.4 凝集現象

過飽和溶液中では、結晶は、成長するだけでなく、凝集することがある。成長した結晶を光学顕微鏡(偏光顕微鏡や微分干渉顕微鏡など)で観察すると、異なる結晶の集合体を発見することがある。多くの場合、弱い分子間力、水素結合や van der Waals 力⁸⁾などで結合しているが、これらを解砕することは容易ではない。粗大結晶に微小結晶が凝集した場合は、成長現象との区別はつきにくい。微小結晶が粗大結晶の表面で溶解してその過飽和度で成長する場合もある。

結晶の表面エネルギー¹¹⁾によって臨界粒径以下では、不安定な結晶粒子であるが、一旦結晶になると、結晶同士が結合し見かけ上粗大な粒子となる。この現象を凝集とよび、成長現象とは区別して取り扱われる。ナノサイズ粒子を生成する場合は、制御しなければいけないやっかいな現象で、界面活性剤などを適量加える¹²⁾ことで単分散する。しかし、界面活性剤を添加することで、1次核発生速度が変化すると、所望の結晶が得られないなど、添加のタイミングなど工学的な手法が必要である。

2.5 溶解操作

溶解操作は、基本的に拡散律速の成長操作の逆の現象であるが、その速度は同じではない。晶析装置で得られる結晶粒子には粒径分布があるので、界面での流束が同じ場合、小さい結晶が先に消失してしまう(Ostwald Ripening⁹⁾)。この現象を利用して、粒径分布をそろえる操

作が行われる。溶解度に粒径依存性がある場合は、さらに中粒径の粒子に対しても効果的に微小結晶が溶解する。

2.6 分級操作

ほとんどの晶析装置は、装置内で結晶が懸濁するように操作する。流動層型晶析装置では、結晶粒子が分級することがある。また、粒径分布をそろえるために、晶析装置の取り出し口に分級脚を設け、分級操作を行うことがある。

2.7 その他の現象と操作

・結晶純度

共晶系の混合溶液からの結晶の純度は、極めて高いが、結晶表面の荒れなどが顕著な場合、遠心分離機やフィルタ上での置換洗浄だけでは、分離できないことがある。不純物による凝固点効果の現象を利用して、結晶を穏やかに過熱すると不純物を多く含むところから溶解する、発汗操作を行なうことがある。

・結晶多形

結晶の性質は、結晶構造とその構成する物質(通常は分子)によって知ることができる。X線回折法で測定した結晶構造に対して、構成する物質がどのように配列しているかは、分子動力的に計算することができ、結晶面ごとに分子の配列すなわち原子の配列を知ることができる。結晶表面の状態は、その表面を構成する原子の性質によって異なるので、例えば、物質の表面集積過程の成長速度は、結晶の表面によって異なる場合がある。一つの溶液から、複数の結晶構造をもつ結晶が析出するとき、多形という。多形によって、溶解速度など重要な粉体特性が変化するため、研究開発段階から注意を払う必要がある。

・飽和溶解度と相図

晶析装置の基本となる、過飽和度は、飽和溶解度測定によっている。飽和溶解度の測定¹³⁾は、実際に晶析する溶液に製品結晶を多めに懸濁させ、所定温度で長期間攪拌して実測している。溶液に含まれる他の成分や不純物などによって、溶解度は影響を受け、過飽和状態の安定性は結晶の粒径や表面状態によっても異なる場合があるので正確な飽和溶解度測定は容易ではない。最近では、熱力学計算によって、複雑な水溶液系での飽和溶解度が計算によって求めることができるようになった。これは、

⁸⁾ van der Waals力：表面にある分子または原子の外殻にある電子雲の偏極による瞬間的な静電引力に基づく力とされている。

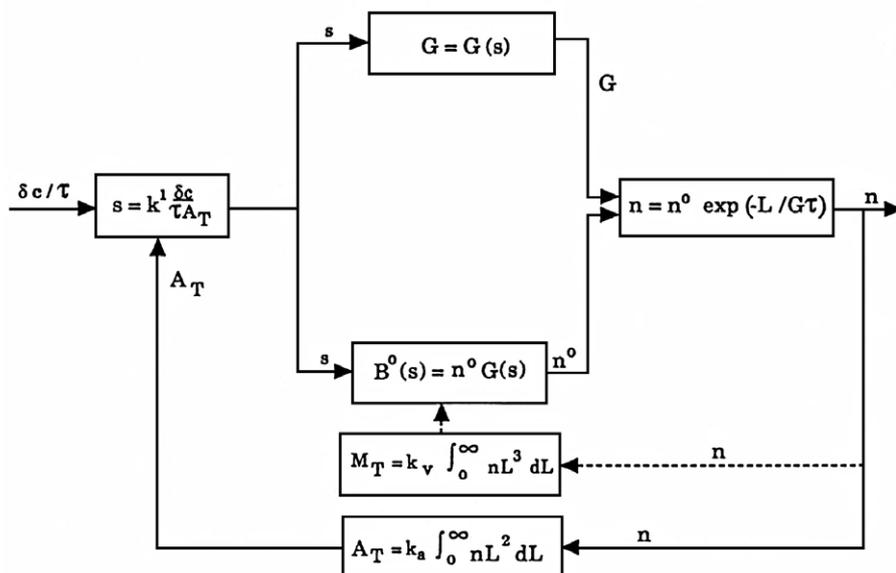
⁹⁾ Ripening：熟成。エージングともいう。臨界粒径以下の結晶を溶解し、その過飽和度で粗大粒径を成長させる操作。

水溶液中で解離したり溶解している全ての化学種の解離平衡，溶解平衡を連立¹⁰させて計算するものである。現在，MSE(Mixed Solvent Equilibrium)法，有機溶媒を含む多溶媒系のデータの収集とそのための計算手法(ヘルガソン直接法および中距離のインターラクションを含む活量の計算手法)の開発¹⁴が進められている。

3 晶析装置設計理論

晶析装置のモデル化¹⁵⁾¹⁶⁾とシミュレーションは，1960年代から行われてきた。晶析装置の重要特性は，結晶粒径分布，CSD であり，操作条件による CSD の予測が求められてきた。

そもそも，モデル化をする目的は，計算し，実証し，



それに対して，日本では，はじめに目的関数である，CSD を定義し，晶析装置の物質収支と個数収支から，成長速度，核発生速度を算出し，必要があれば，破砕現象や凝集現象を考慮するといった，逆方向の計算手法をとっている。この方法は，(1)多くの場合，晶析装置内の現象は単純である，(2)計算した速度から定量的な現象論が展開できる，(3)スケールアップに有効な手段であるなどの特徴をもつ。

日本では，流動層型晶析装置のモデル化が行われていて，縦方向の懸濁密度が一定になる断面積を持つ実装置¹⁸⁾も開発された。米国では，連続式の完全混合槽型晶析装置(MSMPR)のPBEによるモデル化が進められている。現在では，晶析装置内の蒸発部分，流動部分，結晶

設計するためのものである。核発生，成長，破砕，凝集の各現象のモデルと MSMPR 槽，流動層の各晶析装置のモデルは，提案されている。これらを組み合わせて，所定の操作条件における，装置の物質収支と個数収支に基づき，CSD を計算することがシミュレーションのゴールである。

このゴールに向かう方法には，2通りの手順がある。

欧米など日本を除く各国では，過飽和度と過溶解度の測定からスタートし，過飽和度と現象のモデル化をすすめて，装置全体のシミュレーションへと進めている¹⁷⁾。この方法は，着実に進歩する科学的な手法であるが，晶析装置のように，複雑な現象を取り扱う場合は，多くは計算が収束しないが感度が不十分なのである。

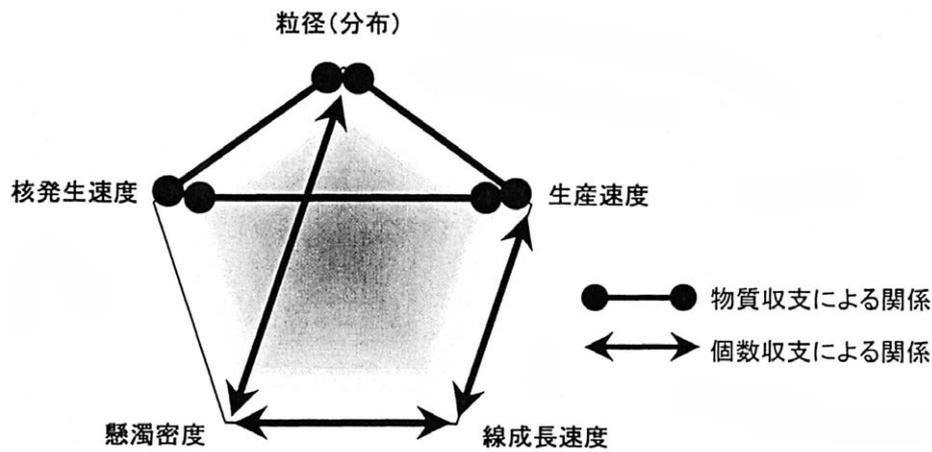
取り出し部分など流動状態に応じて区分したモデルを用い，より詳細なシミュレーションが可能であったが，実用化するには小型コンピュータが登場する，1990年代まで待たなければならなかった。

3.1 晶析操作特性因子

装置全体の個数収支と物質収支を考えると，比較的単純でありながら詳細に晶析装置内現象を表すことが可能である¹⁹⁾。

連続型晶析装置が定常状態のとき，その晶析特性因子は，図に示す粒径(分布)，生産速度，線成長速度，懸濁密度そして核発生速度である。この晶析特性因子は，個数収支式と物質収支式中の因子であり，晶析装置内の現

¹⁰ Speciation : スペシエーションとは，解離，非解離，溶存気体など全ての溶解平衡を展開すること。



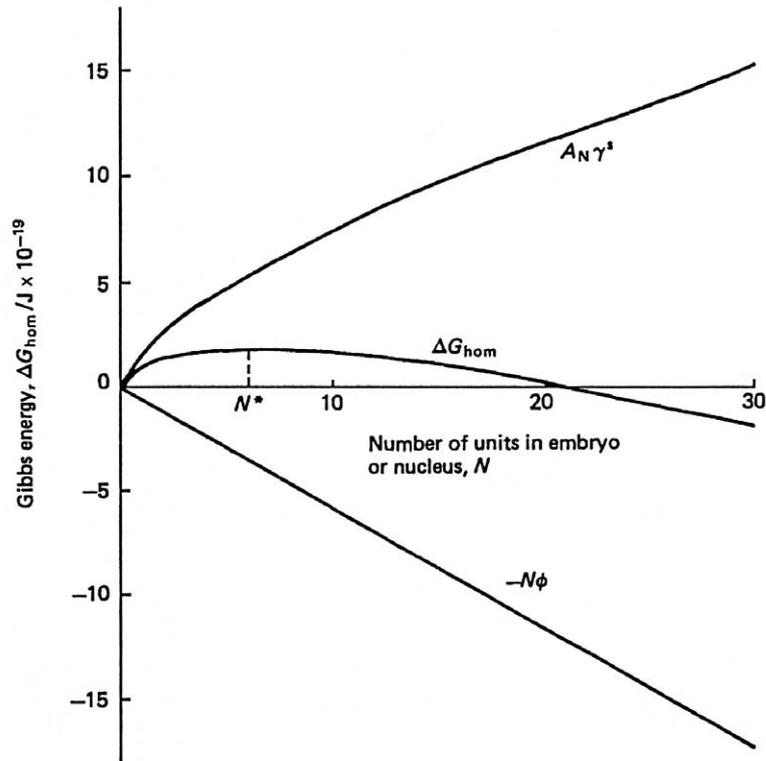
象には依存しない。図中の線は、個数収支式と物質収支式に係る因子間を結合したものである。

生産速度(装置容積当たりの結晶体積生産速度[hr^{-1}])は、核発生速度と結晶粒径の3乗を乗じた値に比例する。また、線成長速度と粒径の比と生産速度と懸濁密度の比は比例する。これらの関係から晶析装置内の現象が解明されなくても、晶析装置の操作条件の決定やスケールアップは、この5因子に基づいて容易に行うことができる。

晶析特性因子のうち、核発生速度と成長速度について、物理的意味を説明し、晶析特性因子間の関係を示す。

3.2 核発生速度

熱力学的に溶液中の粒子が安定に存在する状態とは、粒子表面が固体を保つために引き合うエネルギーと固体から液体へ溶解しようとするエネルギーがつりあう状態である²⁰⁾。



A は、粒子の表面積 A_N に界面エネルギー σ を乗じた値 $A_N \sigma$ 、B は粒子を構成する分子の個数 N に固体と液体の間の化学ポテンシャル μ を乗じた値 $-N\mu$ である。

$$G_{\text{hom}} = -N\mu + A_N \sigma \quad (1)$$

ここで、表面積形状係数 $A_N = k_a r^2$ 、体積形状係数 $V_N = k_v r^3$ である。 G_{hom} は、粒子径 r の 2 乗と 3 乗の差の関数であるから、分子個数に対して極大値をもちそれが臨界粒径 r^* である。

$$r^* = \frac{2k_a \sigma}{3k_v \mu} \quad (2)$$

化学ポテンシャル μ は、過飽和度比 ($S = \frac{C}{C_s}$) により、 $\mu = \nu k T \ln S$ である。 ν は、分子を構成するイオン数、 μ は分子容である。) 臨界粒径のときのエネルギー G_{hom}^* は、

$$G_{\text{hom}}^* = -N^* \mu + A_N^* \sigma = \frac{2}{3} \frac{S^3}{k T} \quad (3)$$

ここで、形状係数、 $\frac{A_N^*}{V_N^*} = \frac{4k_a^3}{27k_v^2}$ である。また、臨界粒径の分子数 N^* は、

$$N^* = \frac{k_v r^{*3}}{3} = \frac{2}{3} \frac{S^3}{k T} \quad (4)$$

一次核発生速度 J は、臨界粒径 r^* の粒子が、拡散によって析出する速度である。

$$J = \exp\left(-\frac{G_{\text{hom}}^*}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{S^3}{kT}\right) \quad (5)$$

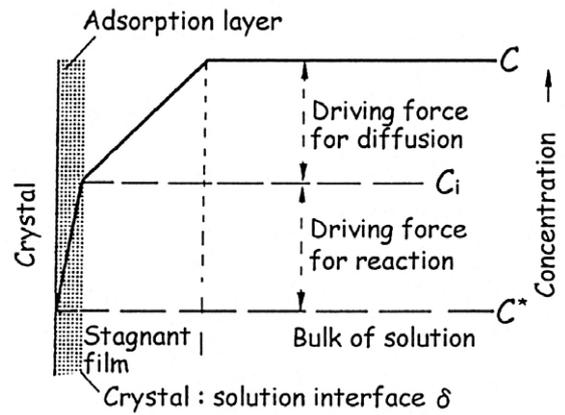
一次核発生速度の比例部 J は、次式で表せるという (Nielsen, 1964)。

$$J = \frac{D}{d^5 N^*} \left[\frac{4}{3} \frac{G_{\text{hom}}^*}{kT} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

D は、拡散係数、 d は、分子径 $d = r^*$ である。

3.3 結晶成長

晶析装置内での結晶粒子の成長現象は、結晶表面での集積過程と結晶表面近傍へ濃度勾配によって拡散移動する現象の 2 段階現象である²¹⁾。



総括の結晶成長速度、 dm/d は、

$$\frac{dm}{d} = k_m A (c - c^*) \quad (7)$$

である。ここで、 m は、結晶析出量、 A は結晶表面積、 c はバルク濃度、 c^* は過飽和濃度、 k_m は、総括成長速度係数である。

$$\frac{dm}{d} = \frac{D}{d} A (c - c_i) = k_d A (c - c_i) \quad (\text{拡散}) \quad (8)$$

D は、拡散係数、 d は、境膜厚みであり、 k_d は、拡散過程の速度係数である。ここで、境膜表面の濃度は、 c_i である。したがって、反応は、 c_i と c^* を推進力として、次式となる。

$$\frac{dm}{d} = k_r A (c_i - c^*) \quad (\text{表面反応}) \quad (9)$$

k_r は、表面集積過程の速度係数である。

$$\frac{dm}{d} = K_G A (c - c^*)^2 \quad (\text{総括}) \quad (10)$$

ここで、 K_G は総括成長速度係数であるから、次式が成立する。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (11)$$

すなわち、総括成長速度係数 K_G は、表面集積過程の速度係数 k_r と拡散過程の速度係数 k_d を配賦した値となる。経験的には、成長速度は、過飽和度のべき乗で相関

できるとされている。

$$K_G A (c - c^*)^g = R_G = \frac{3k_v}{k_a} c \frac{dL}{d} \quad (12)$$

・伝熱過程

結晶成長速度に比例して、結晶表面では結晶化熱が放出される。放出された潜熱は、物質移動に同伴されるか、温度分布による伝熱移動で除去される。

3.4 物質収支と個数収支

連続晶析装置の定常操作で $f(l_p)$ の粒径分布の結晶を P [kg/hr] 生産する場合、次の関係が成立する。

$$P = \int \left(\frac{dl}{d} \right) \times a \quad (13)$$

$$= c \int_0^{l_{pmax}} k_v f(l_p) l_p^3 dl_p \quad (14)$$

式(1)の a は装置内に懸濁している結晶の表面積であり、 a は装置内全体の結晶の粒径分布 $g(l)$ で表すと式(15)となる。

$$a = \int_0^{l_{pmax}} k_a g(l) l_p^2 dl \quad (15)$$

また装置内の全結晶量 V_t は $g(l)$ を用いることによつて式(16)となる。

$$V_t = \int_0^{l_{pmax}} k_v g(l) l^3 dl \quad (16)$$

式(5)の $f(l_p)$ は生産される結晶の粒径分布 [hr⁻¹m⁻⁴] であり、定常操作では式(14)は式(15)と等しく、また $g(l)$ と $f(l_p)$ の間には式(17)の関係が成立する。

$$g(l) dl = \int_{l_{pmax}}^l f(l_p) l_p dl_p \quad (17)$$

$$V' = \frac{V_t}{(1 - \epsilon)} \quad (18)$$

ここで、 c 、 k_a 、 k_v 、 $(1 - \epsilon)$ は結晶の密度 [kg/m³]、結晶の表面積形状係数、結晶の体積形状係数、装置内結晶の平均懸濁密度である。結晶粒径 l [mm] は下添 p は製品、 max は最大粒径を示す。

工業晶析操作では装置容積当たりの生産速度 (P/cV') は重要な因子である。そこで式(13)~(18)を用いて (P/cV') を相関すると式(19)(20)が得られる。

$$P/cV' = (1 - \epsilon) \left(\frac{dl}{d} \right)_{av} \frac{\int_0^{l_{pmax}} k_a g(l) l_p^2 dl}{\int_0^{l_{pmax}} k_v g(l) l^3 dl} \quad (19)$$

$$= \int_0^{l_{pmax}} k_v f(l_p) l_p^3 dl_p \quad (20)$$

ここで、粒径 l 、 l_p を無次元粒径 $x = l/l_*$ 、 $x_p = l_p/l_*$ で表す。

$$P/cV' = l_*^3 \left(\frac{dl}{d} \right)_{av} \frac{\int_0^{x_{pmax}} k_a g(x) x_p^2 dx}{\int_0^{x_{pmax}} k_v g(x) x_p^3 dx} \quad (21)$$

$$= F'_v k_v l_*^3 \int_0^{x_{pmax}} f(x_p) x_p^3 dx_p \quad (22)$$

となる。(21)式および(22)式の積分項は、無次元化した粒径分布の積分項であり、それを粒径分布の近似式を積分して解析解を求めてもよいし、実測あるいはシミュレーションした粒径分布データを数値積分してもよい。

3.5 粒径分布を Rosin-Rammler 分布¹¹で近似した場合

工業晶析操作で生産される結晶の粒径分布は Rosin-Rammler、ロジラムラーの式で表されることが多い⁶⁾。

$$\int_{l_{pmax}}^l f(l_p) dl_p = F'_v \exp \left[- \left(\frac{l_p}{l_p^*} \right)^m \right] \quad (23)$$

そこで $f(l_p)$ を結晶個数当たりの粒径分布として式(23)で表されるとすると式(21)、(22)はそれぞれ式(24)、(25)となる。

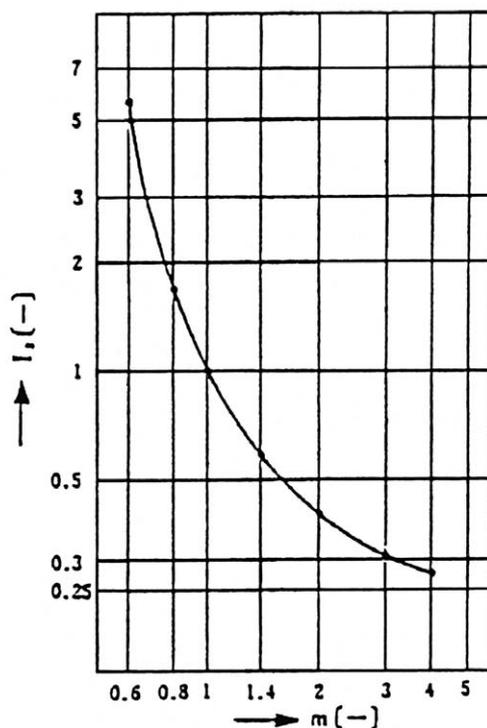
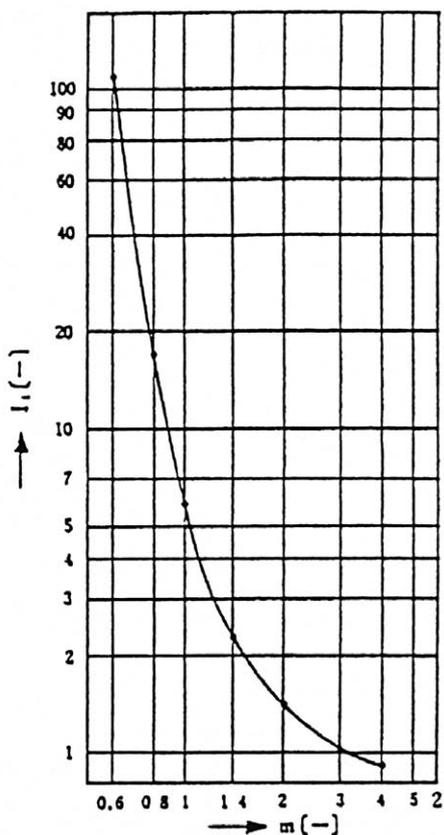
ここで F'_v および l_p^* はそれぞれ単位装置容積内の有効核発生速度、および $x = l_p/l_p^* = 1$ に対応したときの代表粒径(積算粒径分布の 36.8% に相当した粒径)であり、また m は Rosin-Rammler 線図に点綴された粒径分布線の勾配である。

$$P/cV' = l_p^{*3} \left(\frac{dl}{d} \right)_{av} \frac{k_a \int_0^{x_{pmax}} (x^2 \exp - x^m) dx}{k_v \int_0^{x_{pmax}} (x^3 \exp - x^m) dx} \quad (24)$$

$$= F'_v k_v l_p^{*3} \int_0^{x_{pmax}} (m x^{m+2} \exp - x^m) dx \quad (25)$$

晶析操作で得られる結晶の形状が球形あるいは立方体に近似できるとすると k_a/k_v は 3 または 6 となり、式(12)、(13)の晶析操作特性数： P/cV' 、 $(1 - \epsilon)$ 、 l_p^* (重量基準粒径分布の 36.8% の粒子特性数)、 $k_v F'_v$ 、 $(dl/d)_{av}$ および粒径分布を表す m の関係から晶析装置の操作条件の検討やスケールアップを行うことができる。(24)式の積分項を I_1 (25)式を I_2 とし、次図に示す。

¹¹ Rosin-Rammler 分布：日本、ドイツで粉砕物の粒径分布評価法としてよく用いられている。特殊なワイブル分布といえる。



3.6 表計算ソフトウェアによる計算

物質収支式と個数収支式を表計算ソフトウェアを用いて計算するための、アドイン・ソフトウェアを開発した²²⁾。このソフトウェアでは、4-1で示した5つの晶析操作特性因子を計算する表とデータを保存するためのデータベースシステムが連携している。また、1次核発生速度と成長速度のデータベースを新たに開発し、晶析操作特性因子の核発生速度および線成長速度と比較することができる。

4 おわりに

晶析にかかわる現象とそのモデルを概観し、いかにして晶析プロセスを設計するかを示した。また、表計算ソフトウェアを用いたソフトウェアを開発し、より高度なモデル構築を可能にした。

文 献

- 1) Gibbs J.W., *Trans. Connect. Acad. Sci.*, 3, 108(1876)
- 2) “化学工学便覧”改訂6版, 化学工学会編, 丸善(1999)
- 3) Saeman W.C. and Miller P., *Chem. Eng. Progr.*, 43, 667 (1947)
- 4) Green D. A., *Proceedings of ISICIPT2002*, p.13.
- 5) Berglund K. A. and Larson M. A., *AIChE J.*, 32, 1136 (1986)
- 6) 豊倉賢, 山崎康夫, “晶析装置・プロセス設計の応用と実践”, 化学工業社(2001)
- 7) Sohnel O. and Garside J., “*Precipitation*”, Butterworth-Heinemann(1992)
- 8) 豊倉賢, 矢後夏之助, 山添勝己, 青山吉雄, *化学工学論文集*, 2(6)561(1976)
- 9) “化学工学便覧”改訂6版, 化学工学会編, 丸善(1999)
- 10) 成瀬昌芳, 川崎寿男, 大浦晴壽, 岸本信一, *化学工学*, 60(6)553(1992)
- 11) Klamt A., *J. Phys. Chem.*, 99, 2224(1995)
- 12) Jones F., Stanley A., Oliveira A., Rohl A. L., Reyhani M. M., Parkinson G. M. and Ogden M. I., *J. Cryst. Growth*, 249, 584(2003)
- 13) Myerson A. S., “*Handbook of Industrial Crystallization*”, Butterworth-Heinemann(1993)
- 14) Wang P., Anderko A. and Young R. D., *Fluid Phase Equilibria*, 203, 141 (2002)
- 15) Randolph A. D. and Larson M. A., *AIChE J.*, 8, 639 (1962)
- 16) 城塚正, 豊倉賢, *化学工学*, 29, 122(1964)

- 17) Myerson A.S., "Handbook of Industrial Crystallization," Butterworth-Heinemann(1993)
- 18) 青山吉雄, 豊倉賢, 化学工学, 37, 98(1973)
- 19) Toyokura K. and Sakai H., "Design Chart and Industrial Application", Seminar on Ind. Cry. In Japan '87 (1987)

- 20) Sohnle O. and Garside J., "Precipitation", Butterworth-Heinemann(1992)
- 21) Mullin J. W., "Crystallization", 3rd ed., Butterworth-Heinemann(1993)
- 22) Yushina H. and Yamazaki Y., Proceedings of ISICIPT 2002, p.137.



著 者

氏名 山崎 康夫

Yasuo YAMAZAKI

所属 情報化推進室