

第4回 晶析のポピュレーションバランスモデル

1. 対象とするプロセス：連続晶析装置

晶析法は1段の操作で「純品」が得られるので、他の分離操作に比べて高度な分離操作である。工業的には蒸発法により槽内の溶液を濃縮することで、過飽和状態の懸濁液を生成し、それから結晶を得る図1(a)のような連続晶析装置が多く用いられる。

2. モデル式の作成

懸濁液量 $V[\text{m}^3]$ の搅拌槽に、結晶成分の溶液を流量 $F[\text{m}^3/\text{s}]$ で連続的に供給し、懸濁液を流量 F で連続的に抜き出す、連続晶析装置を考える(図1(a))。溶質は粒子径ゼロから核発生し、結晶成長して粒子径 $L[\text{m}]$ となり、抜き出される。ここで結晶の滞留時間に依存して製品の粒子径 L に分布が生じる。この晶析装置が定常状態にあるとして、製品結晶粒子径を推算するモデルが、完全混合槽型連続晶析装置 (MSMPR, Mixed-suspension, mixed-product-removal) モデル¹⁾ またはポピュレーションバランスモデルである。ここで「完全混合」とは槽内の液と抜き出し液(製品)が同じ濃度および結晶粒子径分布を持つことを意味する。

槽内懸濁液中の結晶粒子の積算個数 N は粒子径 L による分布を持つ。(図1(b)) 区間 $L \sim (L + \Delta L)$ 間の単位容積当たりの粒子個数 $\Delta N(L)[\#/ \text{m}^3]$ について考える。(“#”は個数。) $\Delta N(L)$ を粒子径区間幅 ΔL で割った個数密度関数 $n(L)[\# / (\text{m}^3 \cdot \text{m})]$ を次式で定義する。(図1(b))

$$n(L) = \frac{dN(L)}{dL} = \frac{\Delta N(L)}{\Delta L} \quad (1)$$

操作時間 Δt 間に $\Delta N(L)$ のうち、抜き出し F により槽から排出される結晶個数は、

$$F \Delta N(L) \Delta t = F n(L) \Delta L \Delta t [\#] \quad (2)$$

である。(図1(c)の①)(ここで「完全混合」の仮定を用いた。)

一方、結晶成長速度を $G(=dL/dt)[\text{m/s}]$ とすると、 Δt 間にひとつ下の結晶粒子径区間 $[L - \Delta L \sim L]$ の粒子が成長して、区間 $[L \sim (L + \Delta L)]$ に入ってくる数は $V \Delta t G \Delta n(L - \Delta L)$ 。また、成長してこの区間を出る粒子の数は、 $V \Delta t G \Delta n(L)$ である。差し引き、

$$V G \Delta t \{n(L - \Delta L) - n(L)\} [\#] \quad (3)$$

の増加となる。(図1(c)の②)

定常状態なので、抜き出し量 F による個数減少、式(2)、と成長 G による個数増加、式(3)、とが Δt 間に全粒子径 L でバランスをとっている。(図1(c))

$$V G \{n(L - \Delta L) - n(L)\} - F n(L) \Delta L = 0 \quad (4)$$

これがポピュレーションバランス(個数収支)式である。この式で ΔL の極限をとり、平均滞留時間: $\tau \equiv V/F$ [s] を用いると次式となる。

$$\frac{d\{Gn(L)\}}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \quad (5)$$

さらに成長速度 G が粒子径 L に依存しない(McCabeの ΔL 法則²⁾) として定数とする。するとこの $n(L)$ に関する常微分方程式が積分でき、 $L=0$ で $n(0) = n^\circ$ (結晶核)の条件より個数密度関数が次式として得られる。

$$n(L) = n^\circ \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (6)$$

また、 n° は次式のようなのである。

$$n^\circ = n(0) = \frac{dN(0)}{dL} = \frac{dN(0)}{dt} \frac{dt}{dL} = \frac{B^\circ}{G} \quad (7)$$

ここで、 $dN(0)/dt$ は粒子径 $L=0$ の核発生速度 B° [$\# / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$] である。よって(6)式は、

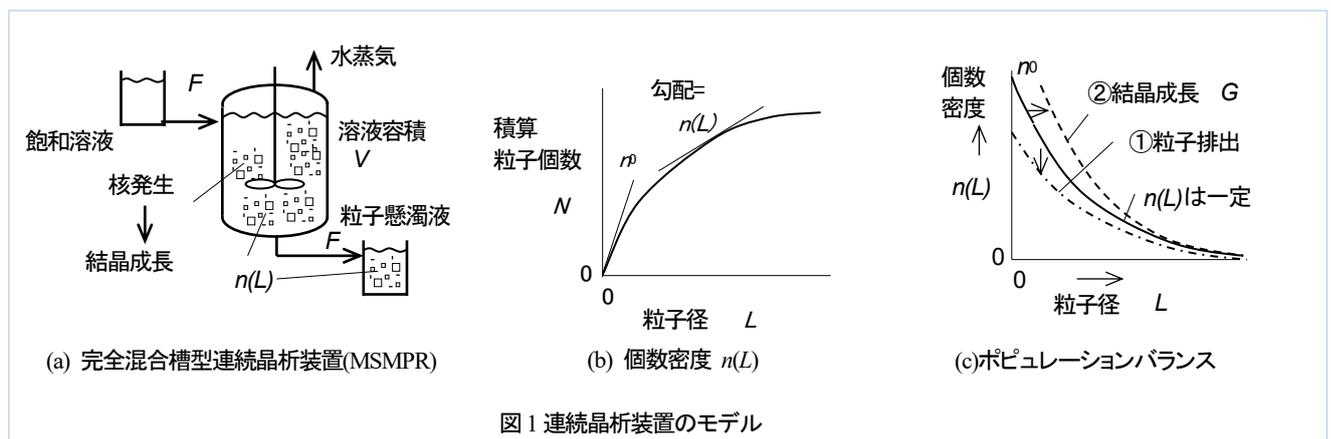


図1 連続晶析装置のモデル

$$n(L) = \frac{B^\circ}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad [\#/(m^3 \cdot m)] \quad (8)$$

となる。

以上が MSMPR モデル (ポピュレーションバランスモデル) の結果であり, 製品の個数密度関数 $n(L)$ と過飽和溶液内のマイクロ現象である核発生速度 B° および粒子成長速度 G が関係づけられた。また, 個数基準の製品粒子径分布は完全混合槽の滞留時間分布と相似になることが示された。

$n(L)$ が得られると, この結晶粒子群の長さ基準, 表面積基準, 体積・質量基準の各特性が $n(L)$ を順次積分することで求められる。詳細は省略するが, 最終的に以下が得られる³⁾。

質量基準の代表粒子径 (モード径) :

$$L_{mode} = 3G\tau \quad (9)$$

質量基準粒子径密度分布関数 :

$$q_3(z) = \frac{z^3}{6} e^{-z} \quad (z = L/G\tau) \quad (10)$$

(τ は槽の平均滞留時間, z は無次元粒子径)

$$\text{核発生速度} : B^\circ = \frac{9C}{2f_v \rho_p V_{ML} L_{mode}^3} \quad (11)$$

(C [kg/h]: 結晶生産量, f_v [-]: 形状係数, ρ_p [kg/m³]: 結晶密度)

MSMPR のモデルは一見複雑な晶析現象・操作を簡明に数式化した有用なモデルである。小型の実験装置で晶析操作の諸パラメータを得ることにより, 工業規模のスケールアップに適用できる。

【例題 8】DTB 晶析装置³⁾<cem08.xls>

蒸発を伴う DTB(Draft-tube, baffled)晶析装置により硫酸アルミニウムの結晶を $C=907$ kg/h 生産する。装置内の結晶体積が 0.15 m³/m³-溶媒 (母液) で, 溶液の滞留時間は $\tau=2$ h とする。製品結晶の代表粒子径を $L_{mode}=0.417$ mm としたいとき, (a) 結晶成長速度 G , (b) 核発生速度 B° , (c) 結晶生産数, (d) 粒子径分布を求めよ。

(解) 図 2 がこれを計算したシートである。また, 図中のグラフにこの晶析条件における各種基準の粒子径分布密度関数を示す。

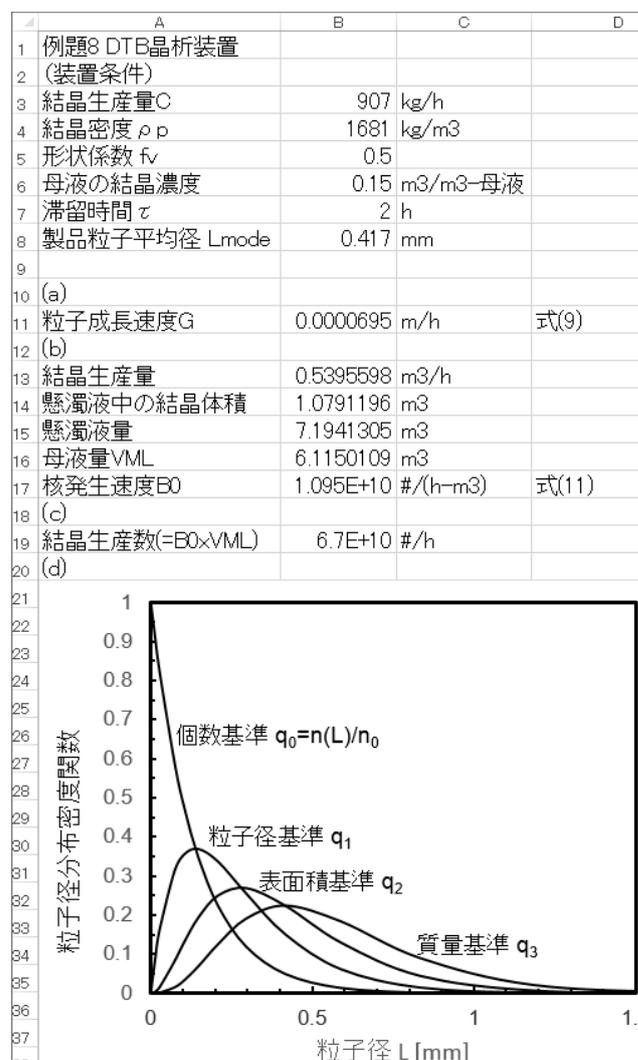


図 2 例題 8 解法シート<cem08.xls>

(例題のファイルは化学工学会のホームページに掲載されています。ダウンロードしてお試しください。)

参考文献

- 1) Randolph, A.D., and M.A. Larson; Theory of Particulate Process, 2nd ed., Academic Press, New York (1988).
- 2) McCabe, W.L.: Ind. Eng. Chem., 21, 30 (1929).
- 3) Henly, E.J., J.D. Seader, D.K. Roper: Separation Process Principles, 3rd ed., p. 755, Wiley (2011).
- 4) McCabe, W.L., J.C. Smith, P. Harriott: Unit Operations of Chemical Engineering, 7th edition, p. 949, McGraw Hill ((2005).

化学工学トリビア「 ΔL 法則」のナゾ

MSMPR モデルは晶析操作解析の基礎である。しかしそのもととなる「McCabe の ΔL 法則²⁾」すなわち「結晶の線成長速度 G [m/s] は粒径によらず一定値」は直ぐ納得できるものではない。

一般に結晶の成長速度は濃度境膜厚さ δ が支配すると考えられる。(図 3) 攪拌槽内では溶液と粒子の相対速度が δ に影響するが、その相対速度は粒子径により大きく異なるであろう。また、同じ G でも、粒子径が小さいほど面積あたりの結晶する量は多くなくてはならないのでは、との疑問もある。

晶析の専門分野では既にこの点は多く議論されており、それによるとやはり核発生に近い微小粒子径ではこの法則が成り立たないようである。実際、McCabe 自身もその教科書⁴⁾では「この法則は $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒子にあてはまる」と引き気味である。となるとモデルの中心概念である結晶核個数密度 n° は架空の値ということになるのだろうか……

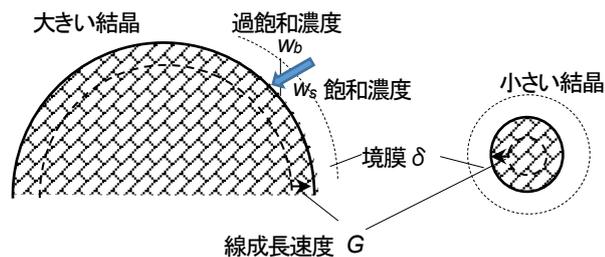


図 3 結晶成長機構