

9603 超高速リアルタイム画像処理システムを用いた晶析槽における結晶形態の立体的計測法の開発

助成研究者：上野 満雄 (横浜国立大学 工学部)
 共同研究者：上ノ山 周 (横浜国立大学 工学部)
 仁志 和彦 (横浜国立大学 工学部)

研究の背景と目的 近年の晶析分離プロセスにおいては、所定の結晶粒径、あるいは粒径分布の製品を作成することが要求されている。この晶析分離プロセスを安定的に操業するためには、結晶の成長状態を詳細に捉え、運転条件の制御が行える、オンライン的測定法の開発が望まれている。

本研究では、結晶を含む液流を晶析槽外部の観測点に吸引し、研究者らが開発した超高速リアルタイム画像処理システムにより、結晶粒子の投影図を多面的に計測し、槽内に生成する結晶形態の立体的形状の認識、それに基づいて算出される結晶粒径分布等をオンライン的に測定する手法の開発の検討を行った。超高速リアルタイム画像処理システム

Fig. 1に本研究で用いた超高速リアルタイム画像処理システムのブロックダイアグラムを示す。本システムのセンサ部であるフォトトランジスタは常時計測ができる状態となっている。測定空間に結晶粒子が進入し、光を遮り影となることにより発生した信号は、増幅比較回路を経て2値化され、全てのセンサ(720個)について同時に粒子データ用RAMに取り込まれる。結晶粒子の影像是各々のセンサからの出力画像を時間順に並べることにより得ることができる。なお、本測定システムの応答性は最大10万画面/sであり、後述のFig. 3の図中に示すように、結晶約500個の測定に0.3秒程度と迅速に測定できるものである。

実験 本研究においては約10 μ スケールの回分型冷却晶析装置(詳細省略)を作成し、塩化カリウム、リン酸アンモニウム等の晶析実験を行った。

Fig. 2に本実験に用いた観測部の光学構成の概略を示した。本システムにおいては光学レンズの倍率を変えることで、広い粒径範囲の結晶の観測が行えるが、本実験では最大粒径1mmの結晶を対象とし、倍率20倍の条件で行った。光源には4Wアルゴンガスレーザーを用い、光検知部となる光導体ファイバを144本直線上に並べたもの(光導体ファイバA~E)を45°間隔に並べて用いた。また、吸引管の外側には水を入れた8角槽を設置し、吸引管の曲面による光学的な歪みを極力低減して測定を行った。

結果および考察 Fig. 3に測定結果の1例として塩化カリウム40°C飽和水溶液を用い、冷却速度0.3°C/minで晶析を行った場合の結晶粒径分布の経時変化を示した。同図より、時

間の進行に伴い結晶が成長し、粒径分布が変化していく過程が明確に測定されていることが判る。なお、同測定においては結晶粒径分布の表示まで含め、約1500個の結晶を20秒程度で計測できる見通しを得た。また、ここでは詳細は省略するが、晶析の後期においては、結晶本来の形状を示す粒子群の他に、結晶濃度の増加に伴い複数の結晶が凝集した粒子や、攪拌翼と結晶の衝突あるいは結晶相互の衝突などにより破碎したとみなせる粒子も計測された。

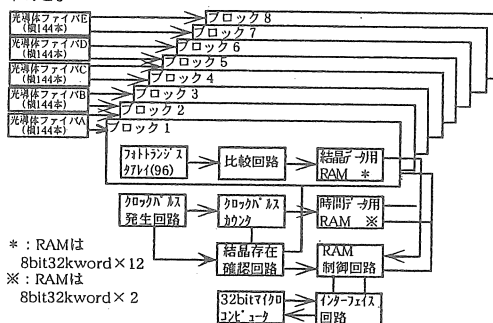


Fig.1 超高速リアルタイム画像処理システムのブロックダイアグラム

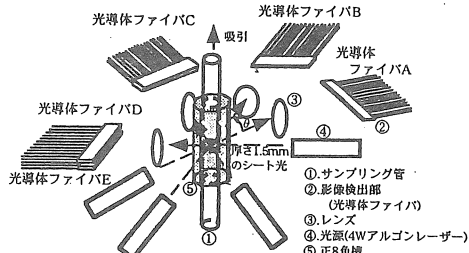


Fig.2 結晶観測のための光学系構成図

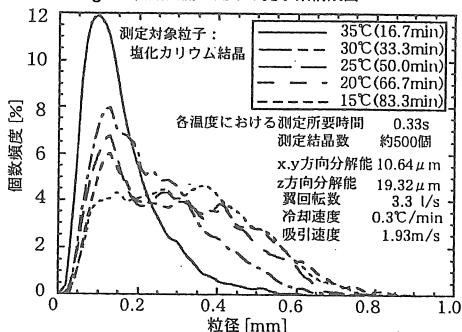


Fig.3 結晶粒径分布の経時変化の測定例

9603 超高速リアルタイム画像処理システムを用いた晶析槽における結晶形態の立体的計測法の開発

助成研究者：上和野 満雄 (横浜国立大学 工学部)

共同研究者：上ノ山 周 (横浜国立大学 工学部)

仁志 和彦 (横浜国立大学 工学部)

1. 研究目的

晶析分離は研究室における精密分離から、製薬工業、化学工業のような大規模プラントに至るまで、広く用いられている分離操作の1つである。近年、製薬工業は勿論のこと、化学工業においても、取り扱う物質のファインケミカル化に伴い、精密分離であり、かつ大量処理能力を有する晶析分離プロセスの開発が望まれている。また、近年の晶析分離プロセスにおいては、製品となる結晶の粒径あるいは粒径分布、形状を、厳しく要求されることが多い。

このような要求を満たす大規模晶析分離プロセスを開発するためには、結晶の様子を詳細にとらえ、そこから得られる情報を温度、攪拌速度等の運転条件の制御に用いることができるオンライン測定法が必要となる。ところが、これまでの晶析分離に関する研究では、サンプリングした晶析液中の結晶を写真観察し、粒径分布、形状を測定するのが一般的であり、この方法では、オンライン計測は不能である。また、同法では、本来過冷却状態にある晶析槽内の液を槽外に別途サンプリングし、種々の処理を行った後、結晶粒径の測定を行うため精度に疑問が残る他、立体的な形状を持つ結晶を平面上に置き、2次元的に粒径を測定するため、厚さ方向の粒径が測定できない、などの問題があった。

本研究では、研究者等がこれまで行ってきた、気液⁷⁾、液液系^{8,9)}の攪拌槽内における分散相の球相当径分布の測定で有効であった、超高速リアルタイム画像処理システムを用いた外部吸引法と、多方向から見た固体粒子の投影図を画像解析し、その形状を測定する手法¹⁰⁾を組み合わせ、晶析槽内の結晶の3次元的な粒径分布をオンラインで測定する手法の開発を行う。また、開発した測定法を用い、晶析槽内の局所的な粒径分布を明らかにすることで、晶析分離プロセスに関する最適運転条件、合理的設計法に関する知見を得ることを目的とする。

2. 超高速リアルタイム画像処理システム

Fig. 1に本研究で作成し、実験に用いた超高速リアルタイム画像処理システム¹¹⁾のブロックダイアグラムを示す。結晶影像是検出部である受光用光導体ファイバによって捉えられ、センサ部であるフォトトランジスタに導かれる。フォトトランジスタは、常時正電圧

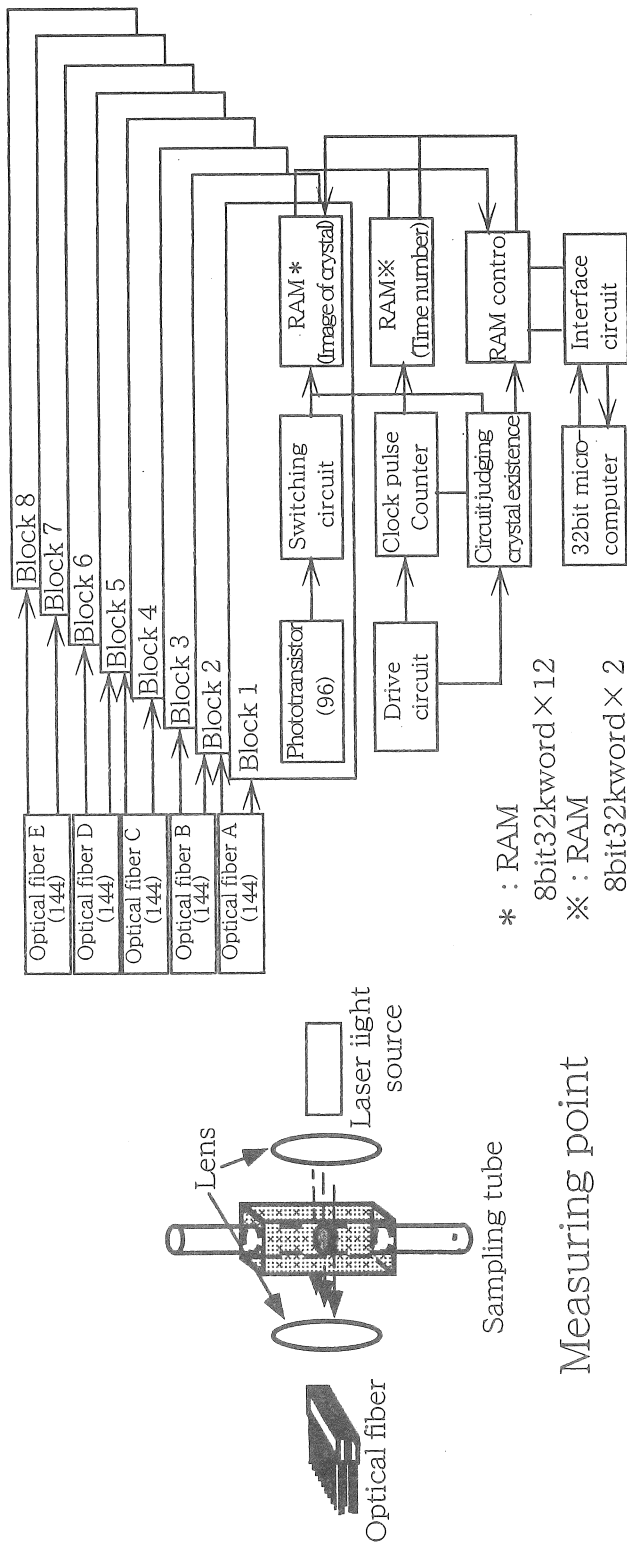


Fig.1 Block diagram for signal processing system of real-time high-speed image processing system

を付加することにより活性化されており、付図に示したように光源からのレーザー光がサンプリング管内を通過する結晶粒子によって遮られた場合、信号を発生する。同信号は比較回路を経て二値化された後すべてのセンサについて同時に結晶データ用RAMに取り込まれる。一方、時間データとしてクロックパルス発生回路により発生されたクロックはクロックパルスカウンタによりカウントされ、時間データ用RAMに取り込まれる。また、測定効率の向上のため、粒子存在確認回路により、結晶が観測され信号を発生した時のみデータの取り込みが行われる。各RAMに記憶されたデータは、インターフェイス回路を介し、32bitマイクロコンピュータに送られ、各種処理を行うことにより結晶の影像として出力される。なお、本測定システムの応答性はセンサ部であるフォトトランジスタに依存し、最大 $10\mu\text{s}$ である。

3. 模擬液を用いた本測定システムの検討

本章では、粒径が既知の数種のガラスビーズと水の懸濁液を晶析液の模擬液とし、ガラスビーズの粒径測定を行い、本測定システムの健全性の検討を行った結果について述べる。

3.1 実験装置および方法

実験装置の概略をFig. 2に示した。攪拌槽には内径200mmの4枚バツフル付きアクリル製平底円筒槽を用い、攪拌翼には4枚45度傾斜パドル翼を用いた。サンプリング管には内径2.1mmのガラス管を用い、測定空間に当たる部分にはガラス製の角槽を取り付け、内部には攪拌液である水を入れた。結晶に相当する固体粒子には、4種類の粒径が既知の球形ガラスビーズ(1.3mm、0.92mm、0.65mm、0.46mm)を用い、それぞれ攪拌液に対して3wt%ずつを混合し合計12wt%として投入した。

測定においては、ガラスビーズを含む液流をガラス管により槽外部にサンプリングし、超高速リアルタイム画像処理システムにより粒径を算出した。測定はプローブを槽内の様々な点にトラバースして行い、局所粒子濃度の測定を行った。なお、測定時の攪拌翼回転数は、Zwieteringの判定基準¹²⁾による粒子浮遊臨界翼回転数 N_{cr} 以上で行った。

3.2 結果および考察

Fig. 3に、本測定システムにより計測されたガラスビーズの粒径と真値の比較を示す。両者は良好に一致しており、原点を通る直線で整理されることから、本測定法により得られた固体粒子の粒径は妥当なものであることが判った。

Fig. 4には、翼回転数540rpmの条件で、付図に示したAからE点における固体粒子濃度を測定した結果を示した。同図より、粒径の大きな粒子ほど槽底付近で懸濁しており、全体として高さ3/10H付近の固体粒子濃度が最も高いことなど、槽内の模擬液中の結晶に相当するガラスビーズの詳細が測定できることが判る。また、本実験では最大15wt%までの局所固体粒子濃度まで問題なく測定が行えることが確認された(別途行った本測定法の限界粒子濃度の測定では粒径、サンプリング時の吸引速度にもよるが最大50wt%まで測定が可

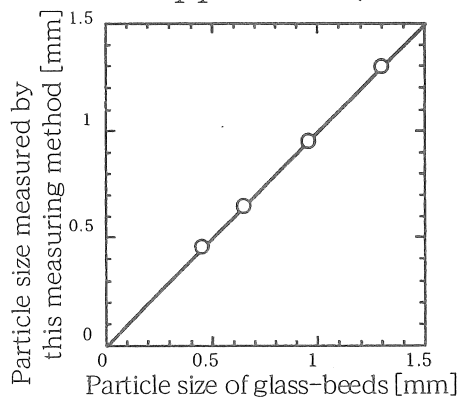
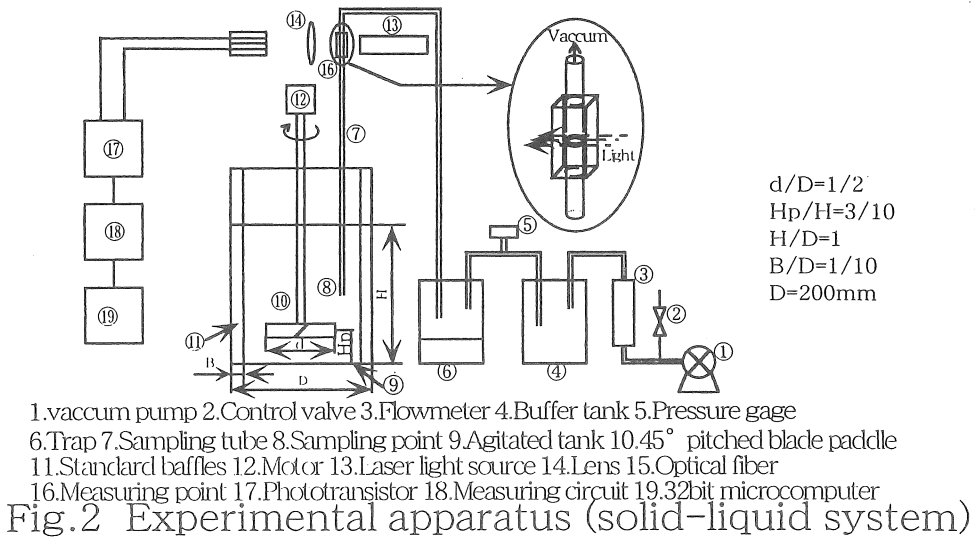


Fig. 3 Verification of measurement accuracy
Local solid concentration C_a [wt%]
(All particles)

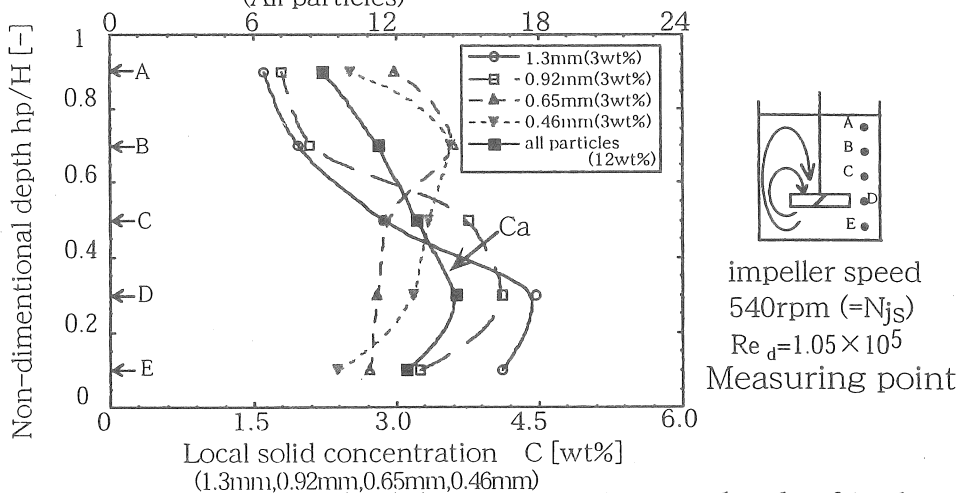


Fig.4 Change of local solid concentration on depth of tank
(1.3mm, 0.92mm, 0.65mm, 0.46mm)

能であるという知見を得ている)。

上述の実験より、本法は晶析槽内における結晶粒径分布の測定に用いられることが明らかとなった。

4. 晶析槽における結晶粒径分布の測定—結晶固有の形状に基づくオンライン測定—

本章では晶析槽内の結晶を含む液流を外部に吸引し直交する2方向から観測する測定法による結晶粒径分布のオンライン測定について述べる。

4. 1 実験装置および方法

実験装置の概略をFig. 5に示した。晶析槽には内径200mmのステンレス製平底円筒槽を用い、攪拌翼には4枚45度傾斜パドル翼を用いた。また晶析槽全体は、温度コントローラにより調温された恒温槽内に設置されており、晶析液である40℃の塩化カリウム飽和溶液を0.3℃/minの速度で冷却した。本測定における光学系構成をFig. 6に示した。影像検出部は、光導体ファイバをリニア状に192本並べたものを1組とし、互いに直行するように2方向に配置し、そのうち1つは吸引速度算出のため2段重ねとした。光源には、4Wアルゴンレーザーを用いた。また、サンプリング管の観測点に当たる部分には、ガラス製の角槽を取り付け、内部には攪拌液である塩化カリウム水溶液を満たした。

結晶粒径分布の測定は、結晶を含む液流を槽外部に吸引し、超高速リアルタイム画像処理システムにより、1秒間でおおよそ1500個の結晶粒子を測定した。

塩化カリウム結晶の粒径算出法をFig. 7に示した。塩化カリウム結晶は、立方体形状をとり、管内を通過する結晶が、光導体ファイバA, B, Cで捉えられることにより、同図に示したような画像が得られる。これらの画像から、塩化カリウム結晶が立方体結晶であることに基づき、同図中の結晶粒径算出式により、各結晶粒子の粒径 d_c (最長径である立方体の対角頂点間距離)を求めた。

4. 2 結果および考察

Fig. 8に、翼回転数 $3.3s^{-1}$ で晶析を行った場合の塩化カリウムの結晶粒径分布(最長径)の経時変化の一例を示し、あわせて同測定の際の破損および凝集結晶粒子の頻度を付図として示した。同図より槽内温度の低下にともないシャープであった結晶粒径分布が幅広い分布となっていくことが観測された。これは、晶析が進むにつれ結晶成長が進行するのに並行し、結晶の生成も同時に起こっているための現象であると思われる。なお、各温度における測定所要時間は0.33秒で測定結晶個数は約500個であった。

槽外部に吸引した晶析槽内の結晶を含む液流を、直行する2方向から観測し、結晶固有の形状に基づく解析を行うことで、槽内の結晶粒径分布をオンラインで測定できることを

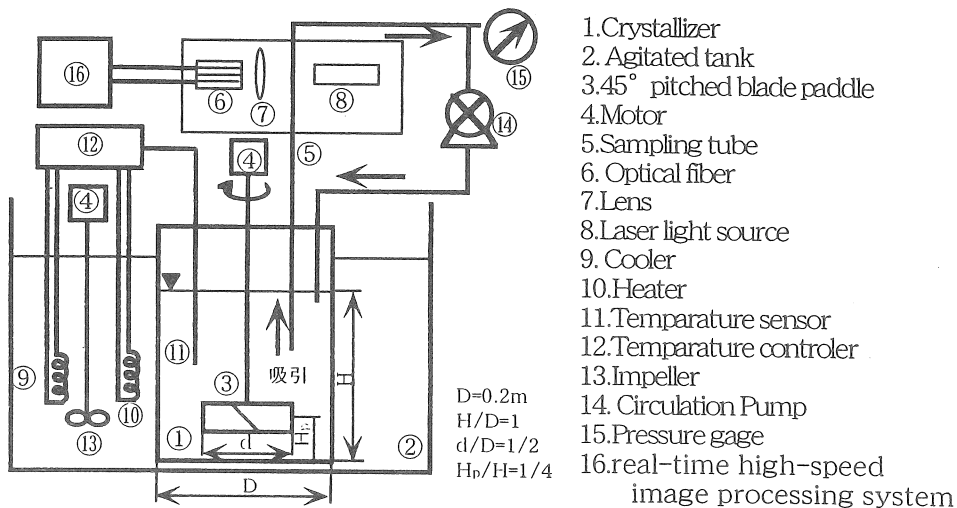


Fig.5 Experimental apparatus(crystallizaion)

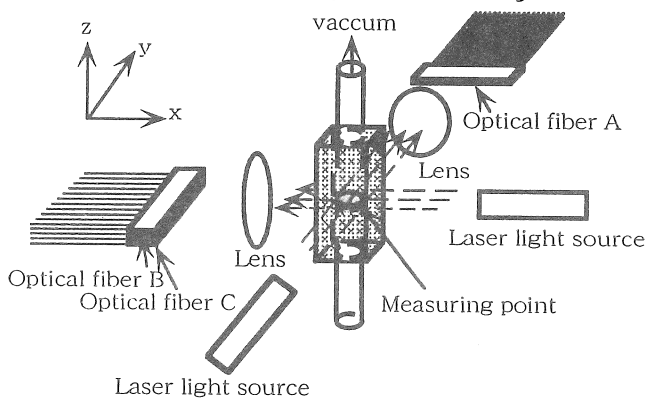
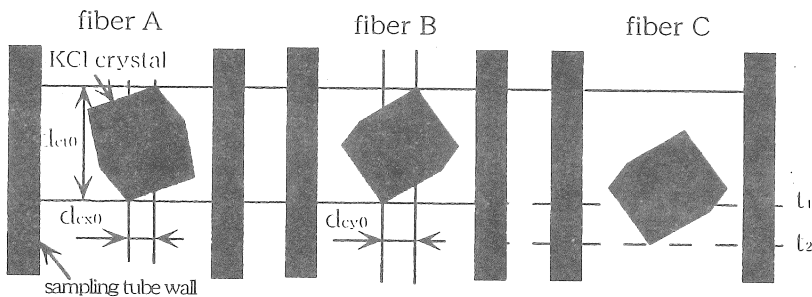


Fig.6 Construction of optical system



- Resolution
 $A_x, A_y = 1/M$
 $A_t = u \cdot \Delta t$
 - Equation of crystal size
 $d_{ci} = d_{ci0} \cdot A_i \quad (i=x, y, t)$
 $d_c = \sqrt{d_{cx}^2 + d_{cy}^2 + d_{ct}^2}$
- Nomenclature
- u: Vacuuming speed[m/s]
 - t: Time[s]
 - M: Optical magnification[-]
 - A: Resolution[m]
 - l: Fiber diameter[m]
 - Δt : Clock pulse interval [s]
 - d_c : Crystal size(longest diameter)[m]
 - d_{ci} : Crystal size of i-direction on output graphic[dot]
 - d_{ci} : Crystal size of j-direction[m]

Fig.7 Calculation method of crystal size

明らかにした。同法では、破損および凝集した結晶粒子と固有の形状を有する結晶との識別が行えることを明らかにした。

5. 晶析槽における結晶形態の立体的計測に基づく結晶粒径分布

本章では、結晶を多面的に観測することにより、破損、凝集結晶を含む広範囲の結晶の粒径分布をオンライン的に測定する手法について述べる。

5. 1 実験装置および方法

実験装置には4章Fig. 5に示した攪拌槽型晶析装置を用い、塩化カリウム、硫酸アンモニウムアルミニウム・12水和物、リン酸二水素アンモニウムの冷却晶析を行った。本実験では槽内から吸引した結晶を多面的に観測するため、Fig. 9に示した光学系構成有する検出プローブを用いた。同図に示したように、光導体ファイバをリニア状に144本並べたものからなる映像検出部を、45度間隔に4方向に配置したものを結晶観測に用いた。また、サンプリング管の観測空間に当たる部分には正八角槽を設置し、槽内液と同様の液を満たすことにより、映像の光学的な歪みの解消を行った。なお、光源としては4Wアルゴンガスレーザーを用いた。

5. 2 結果および考察

Fig. 10は、本測定により観測された結晶の出力画像例および立体画像構成図の一例として、リン酸二水素アンモニウム結晶について示したものである。同図において、a)は4面観測により得られた出力画像例を、b)は結晶写真の一例を、c)は得られた4つの出力画像をもとに8面体近似を行うことにより再構成した立体的形状を表したものである。またFig. 11は、塩化カリウムの凝集粒子について同様に示したものである。このように、4面観測により得られた画像から結晶の立体的形状を予測し、表示するとともに、最長径、最短径、Martin径等¹³⁾の結晶粒径の算出をごく短時間でおこなうことができる。

Fig. 12は、翼回転数 6.7s^{-1} において 40°C 飽和溶液を $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した際の 20°C における槽内各点のa)結晶平均粒径、b)分布における分散およびc)結晶個数濃度をそれぞれ示したものである。測定点は付図に示した槽壁から5mmのa)バップル間中央5点、b)バップル前面2点、c)バップル背後2点の計9点とした。Fig. 12より、バップル間中央では平均粒径は槽底ほど大きく、流動による分級効果が表れているのに対し、分布における分散は槽底と槽上部が小さく、結晶個数濃度は大きな差がないことが判る。また、バップル前面では流動のよどみにより、個数濃度がバップル間中央、バップル前面に比べ比較的高く、粒径の分散も大きいことが判る。

測定により得られたデータを高速に解析するソフトについては現在開発中であるが、これが完成することにより、約3000個の結晶粒径分布を30秒ほどで表示し、グラフ化できる見込みを得ている。

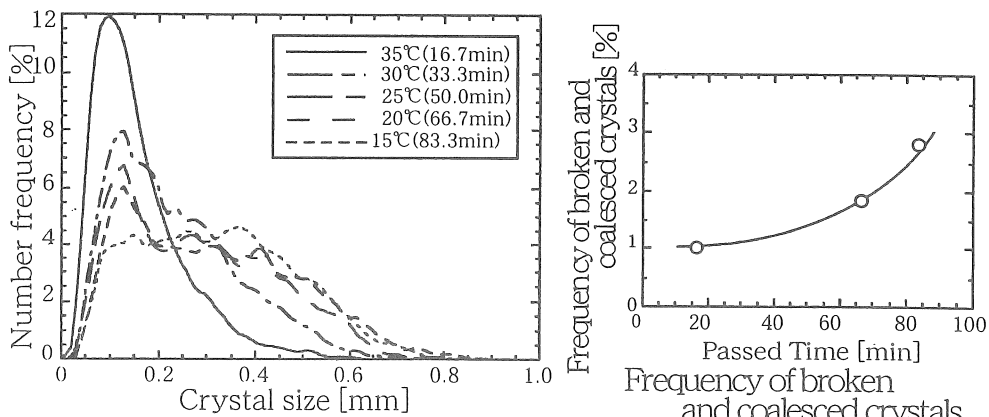


Fig.8 Change of crystal size distribution against passed time

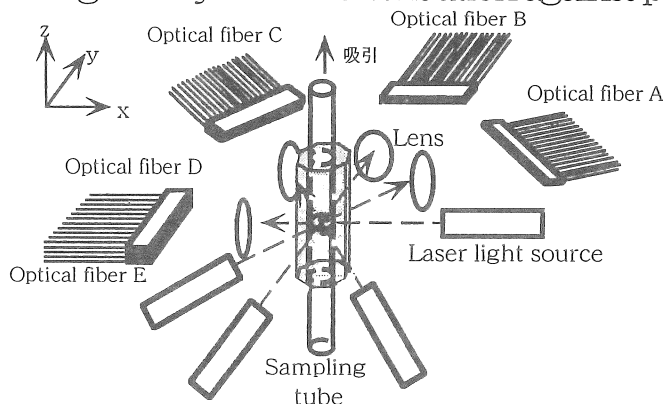


Fig.9 Construction of optical system

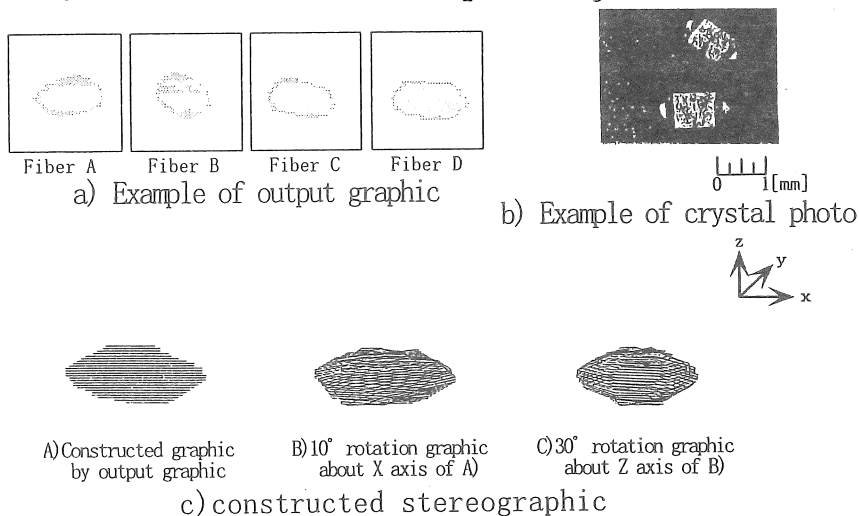


Fig.10 Example of output graphic and constructed stereographic (Ammonium Dihydrogenphosphate)

上述の測定法を用いることにより、晶析槽内の任意の位置における結晶形態、およびそれに基づく結晶粒径分布のオンライン測定が行えることを明らかにした。

6 今後の課題

今後は、本測定システムを用い、攪拌条件および冷却速度等の操作因子と結晶粒径分布との関係、あるいは個々の粒径の結晶成長速度等について明らかにしていくことが必要と考えられる。さらに、上述の研究を分級型晶析装置やD T B型晶析装置について行い、晶析装置の運転、操作法および設計に関する知見を体系化すると共に、本測定システムを用いた晶析装置のオンライン制御に関する検討を行う必要があると考える。

引用文献

- 1) 上和野、上ノ山、仁志、城田ら:化学工学会第27回秋季大会要旨集, D209(1994)
- 2) 上和野、上ノ山、仁志、城田ら:化学工学会第61年会要旨集, N201(1996)
- 3) 上和野、上ノ山、仁志、城田ら:化学工学会第29回秋季大会要旨集, W306(1994)
- 4) 上和野、上ノ山、仁志、城田ら:化学工学会第62年会要旨集, D209(1997)
- 5) 上和野、上ノ山、仁志、城田ら:化学工学会第30回秋季大会要旨集, K305(1997)
- 6) Kamiwano, M., M. Kaminoyama, K. Nishi, D. Shirota; "A Method for Measuring Bubble Diameter Distribution in Gas-Liquid Agitated Vessel under High Gas Hold-Up Using Real-Time High-Speed Image Processing System." *Journal of Chemical Engineering Japan* (審査中)
- 7) Kamiwano, M., M. Kaminoyama, K. Nishi, D. Shirota; "A Meethod for the Measurement of Bubble Diameter Distribution in Gas-Liquid Agitated Tank using High Speed Flow using Real-Time Image Processing." *The 7th Congress of the APCCHE, Taipei*, P-C4-08(1996)
- 8) 上和野、上ノ山、仁志、城田ら:化学工学会第28回秋季大会要旨集, Z116(1995)
- 9) 上和野、上ノ山、仁志、城田ら:化学工学会第60年会要旨集, E109(1995)
- 10) 上和野、上ノ山ら:粉体工学会誌, 31, 711-718(1994)
- 11) 上和野、上ノ山、浦島ら:化学工学会第24回秋季大会要旨集, U104(1991)
- 12) Zwietering, T. N. :Chem. Eng. Sci., 8, 224-253(1958)
- 13) Hawkins, A. E. : "The Shape of Powder-Particle Outlines" Reserch Studies Press Ltd. (1993)

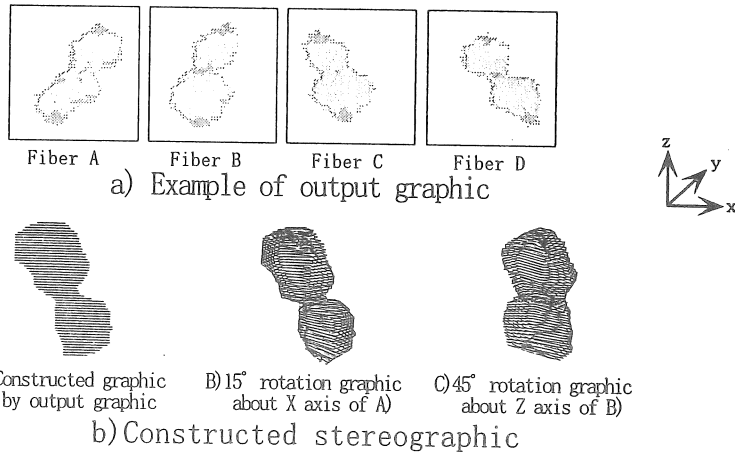


Fig.11 Example of output graphic and constructed stereographic (Coalesced Potassium chloride)

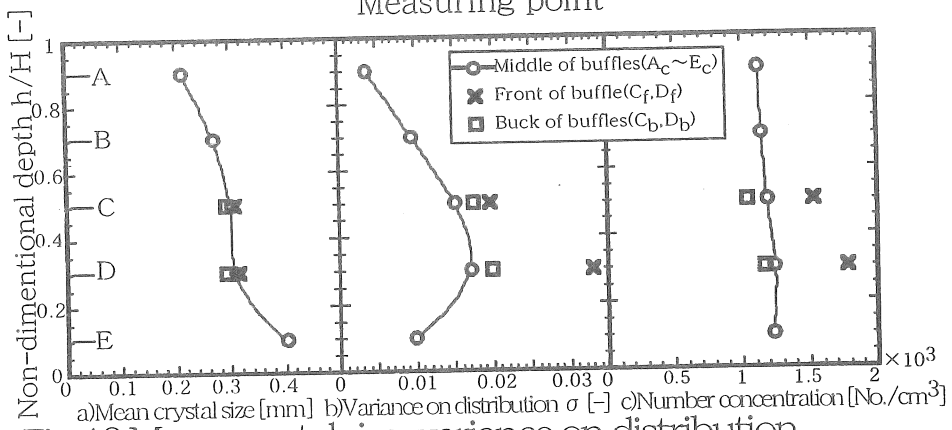
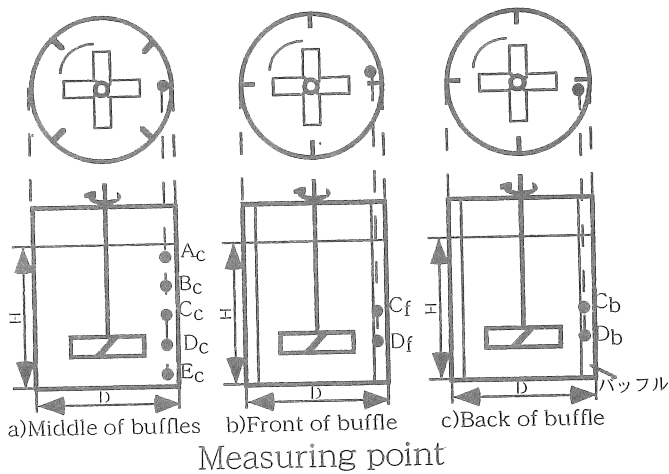


Fig.12 Mean crystal size, variance on distribution and number concentration at measuring points

Development of Measuring Method for Crystal Shape using Super High Speed Real-time Image processing system in the Crystallization Tank

Mitsuo Kamiwano, Meguru Kaminoyama, Kazuhiko Nishi

Yokohama National University, Department of Materials Science and Chemical Engineering

Summary

Crystallization is widely used from a fine separation in the laboratory to a large-scale plants of medicine manufacture industry and chemical industry, etc. It is to possess precision and a large amount of processing performance in crystallizing process. Additionally, the average diameter or the diameter distribution and the shape of the crystals are required in the recent crystallizing processes. In such crystallizing processes, the on-line measuring method is indispensable.

In this study, we developed the on-line method by which the diameter distribution based three dimensional shape of crystals in tank. This method was achieved by combining the suction probe method and our super high speed real-time image processing system.

Four matters which we researched about this method are as follow.

1. The construction of measurement system which included electric circuits and image detector.
2. The studies about a precision, an upper limit on the crystal concentration and a lower limit of the crystal diameter.
3. The development of the quickly method based on the unique shape of crystal and the images observed to vertical direction.
4. The development of the detailed method based on and the images observed to eight directions which were set 45-degree interval on the horizontal plane.

As the results, it was clearly understood that the diameter distribution of crystals in tank were measured quickly and accurately by this method.