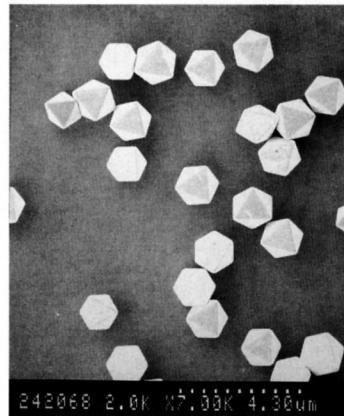


写真乳剤プロセスの最適制御

Optimum Emulsion Production Control

斎藤正規
下地雅也
感材生産本部
生産技術センター



Abstract:

The high sensitivity and extreme monodispersion required in advanced core-shell silver halide crystals makes precision process control essential in producing their emulsions. Crystal shape, size, and internal halide ion distribution depend strictly on such emulsifying conditions as pH, EAg silver ion concentration, and temperature. Through modern control theory, we developed a control method that optimizes such conditions, and we report here the theory, mathematical model, and performance involved.

The problem we faced was that independent loop PID(proportional+integral+derivative) feedback control lacks the precision needed because it accounts for neither the interdependence of such variables as pH and EAg nor the fact that gain, which must also be controlled, is non-linear.

In response, we developed an integrated method of control in which the feedback loops are interdependent. Using a mathematical equilibrium model incorporating silver ions, halide ions, acids, and bases, we described the interdependent and non-linear characteristics of the multivariable emulsification process. The model seeks and achieves optimum control additive input and process gains, and in its application, exceptionally stable and precise control was realized, with accuracies of $EAg \pm 2mV$ and $pH \pm 0.02$. Such control performance means that advances today in silver halide crystal design will find their way into commercial film emulsions tomorrow.

Saitoh, Masanori
Shimoji, Masaya
Production Engineering Center
Photographic Products
Manufacturing Headquarters

1

まえがき

近年、ハロゲン化銀結晶による写真性能の高品質、高度化に伴い、製造技術も高度化しており高精密なアドバンスト制御技術が要求されている。ハロゲン化銀粒子構造の結晶成長制御にはイオン濃度（銀、ハライド、酸等）、攪拌状態、温度等のパラメーターが影響するが、従来のPID方式などによる単一フィードバックでは要求される精度、応答性（追従性）を達成するのは以下の理由で困難であった。(1)結晶成長速度に関係する溶解度は複数のイオン濃度に依存するため単一フィードバック手法では同時に複数イオンの制御を行うのは不可能。(2)同溶解度は、錯体の構成などにより不連続な非線形関数となるため制御ゲインをダイナミックに変化させることの出来ないフィードバック制御では精密な制御が困難。以上の問題を解決し、要求されるハロゲン化銀粒子の精密結晶成長制御を達成するために、ハロゲン化銀粒子結晶成長速度モデルを用いた、現代制御理論に基づく制御方式を開発した。本稿では、新しく開発されたモデルを用いた最適制御の基本原理と技術紹介を行う。

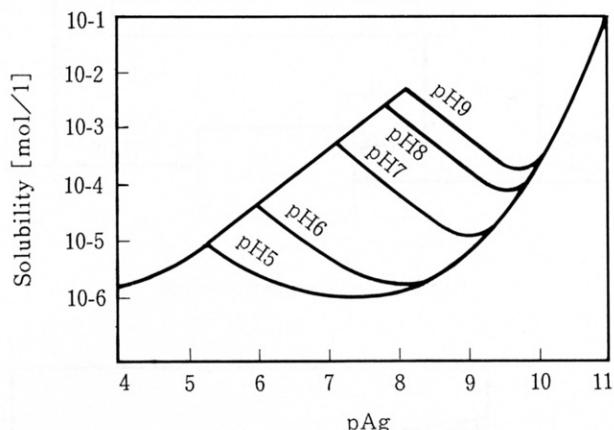
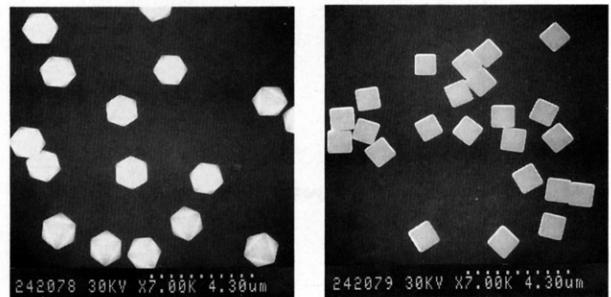


Fig.2-1 AgX Solubility



Octahedra Cubic
Fig.2-2 Silver halide crystals

2

開発の背景

2.1 単分散乳剤、MSC乳剤

高度に制御された乳剤のひとつとして、ハロゲン化銀粒子の粒径分布および晶癖の揃った単分散乳剤がある。これは、銀イオン、ハライドイオンの混合溶液への供給速度、及び混合溶液中の溶解度を制御しながら、結晶を成長させるものである。ここで溶解度とは、Fig.2-1に示すように銀イオン濃度 (pAg)・pHの関数として表わされるパラメーターで、この $pAg \cdot pH$ は、Fig.2-2に示すように、ハロゲン化銀粒子の晶癖に大きく影響すると一般にいわれている。最近では、ハロゲン化銀粒子内部にハロゲン組成の異なる複数の層をもつ多重構造結晶、MSC乳剤 (Fig.2-3) などのように、高感度化にともない結晶内部まで制御することが要求されており、乳剤仕込時の高度な制御的重要性がますます高まっている。

2.2 制御仕込

2.1の考えに基づいて当社においても EAg(銀イオン濃度に対する電位)・pH制御による乳剤仕込技術を開発してきた。

非線形、多変数系のアドバンスト制御開発においては、ゲイン変化に対する応答性や干渉性に対応するために、モデルを用いた予測制御を適用するのが一般的である。以下、乳剤仕込における複合PID制御、最適制御について述べる。

(1)複合PID制御

メイン流量（銀、ハライド）に対する制御流量（ハライド、酢酸）を EAg・pHに対するPIDフィードバックにより制御する。但し、EAgnについては比率に対するカスケードループを構成する (Fig.2-4)。

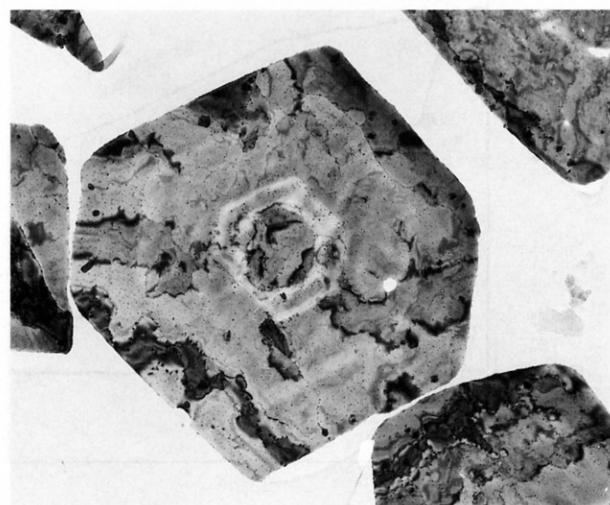


Fig.2-3 Observed Iodide distribution

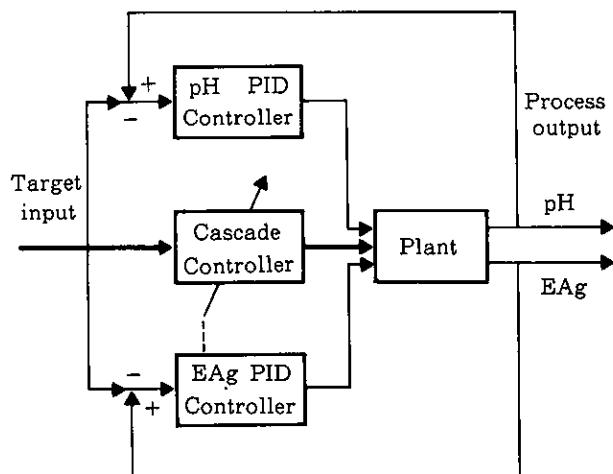


Fig.2-4 Independent P I D control

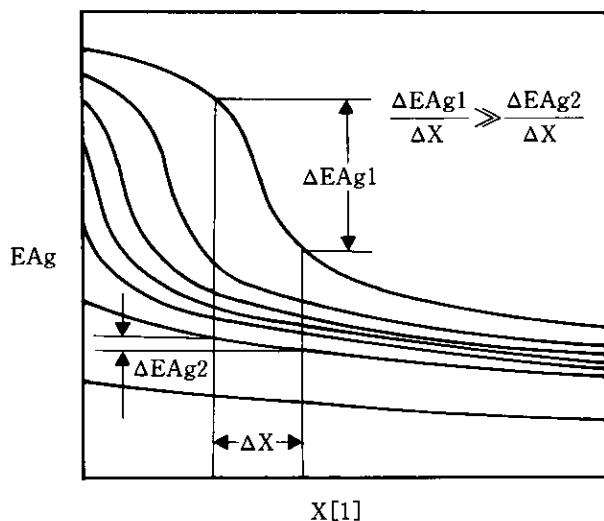
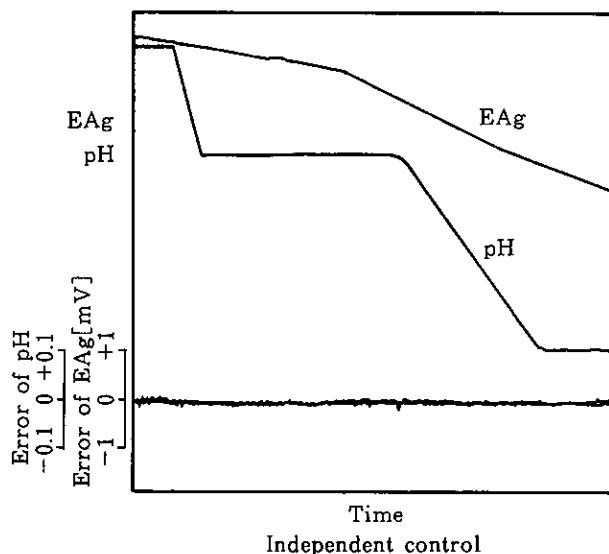


Fig.2-5 Silver halide process gain



Independent control

Fig.2-7 Optimum EAg,pH process control

この場合、Fig.2-5に示すような、EAg、pHの制御領域によるプロセス感度が異なるため、最適なゲインを設定するための手間が必要となる。また、プロセスの反応遅れ時間などに対応するフィードフォワード動作による制御の不安定化が問題となる。

(2)最適制御

非線形性、多変数性、フィードフォワード要素を兼ね備える制御方式として、モデルを用いた制御をハロゲン化銀結晶成長制御へ適用した。数式モデルとしては、錯体平衡モデルを離散時間系へ拡張したものを用いた。制御方策としては、評価関数の最適探策による最適制御方式とした。モデルの工程差による制御の安定性については、現在、これにモデルの自己補正を行なう適応動作などを加え安定な制御方式としている(Fig.2-6)。モデルを用いることにより、ハロゲン化銀溶解度の非線形性に対応した最適な制御量を決定でき、またEAgn・pHの追従性についても、プロセス遅れを含めた制御モデルによる予測制御により、PIDに比べ大幅な改善となっている。(Fig.2-7)

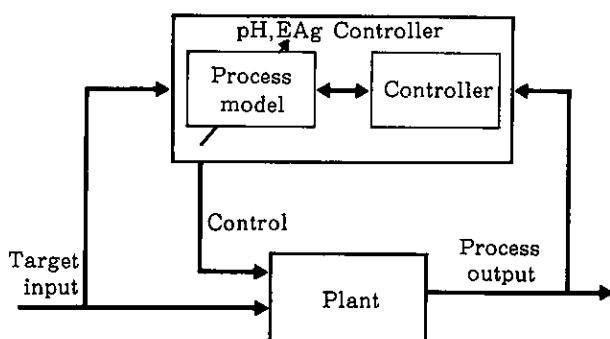
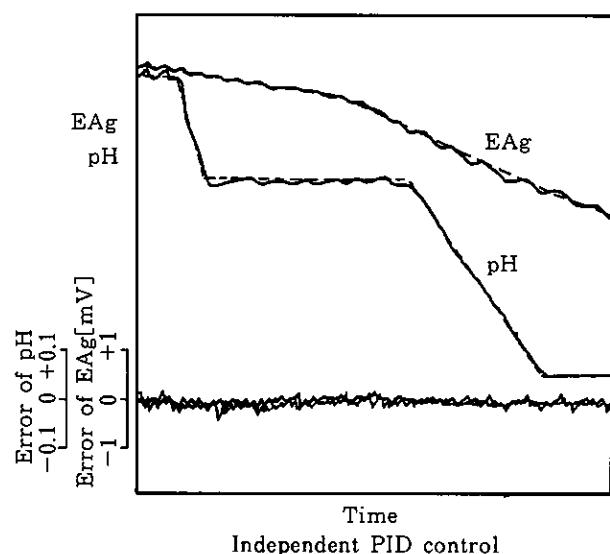


Fig.2-6 Independent control



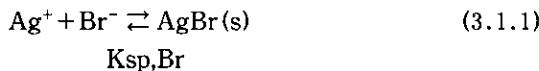
Independent PID control

3

ハロゲン化銀仕込基本モデル

3.1 錯体平衡モデル

銀イオン、臭素イオンの化学平衡式の例を以下に示す。



但し、 $K_{\text{sp},\text{Br}}$ は臭素の平衡定数。

(3.1.1) 式を数式表現したものを次に示す。

$$[\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = K_{\text{sp},\text{Br}} \quad (3.1.2)$$

但し、 $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Br}^-]$ はそれぞれ混合溶液中の銀イオン濃度、臭素イオン濃度を示す。

同様にして、ハライド（塩素、臭素、ヨウ素）の錯体平衡の一般式は以下のようになる。

$$\frac{[\text{Ag}^+] [\text{Br}^-]^n}{[\text{AgBr}_n]^{(n-1)-}} = \beta_{\text{n},\text{Br}} \quad (3.1.3)$$

$$\frac{[\text{Ag}^+] [\text{I}^-]^n}{[\text{AgIn}]^{(n-1)-}} = \beta_{\text{n},\text{I}} \quad (3.1.4)$$

$$\frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]^n}{[\text{AgCl}_n]^{(n-1)-}} = \beta_{\text{n},\text{Cl}} \quad (3.1.5)$$

アンモニア銀錯体生成の際の平衡式は以下のようになる。

$$\frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_4\text{OH}]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \beta \quad (3.1.6)$$

化学量に関する方程式は、3.1.3～3.1.6式より各イオン濃度の和となり、以下のように求まる（アンモニア銀ありの場合）。

$$\text{CAg} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + \sum [\text{AgX}_n]^{(n-1)-} \quad (3.1.7)$$

$$\text{CX} = [\text{X}^-] + \sum n [\text{AgX}_n]^{(n-1)-} \quad (3.1.8)$$

但し、Xはハライド（塩素、臭素、ヨウ素）。

ハロゲン化銀の溶解度は3.1.7、3.1.8式のうち絶対量の小さい側に支配されることになる。但し、平衡状態以外でのエネルギー状態についてはここでは取り扱わない。

以上に電離平衡式等を加えて、基礎平衡モデル式が構成される。次に、銀、ハライドの添加による時系列モデルを構成する。

3.2 時系列モデル

3.1の基礎平衡モデルは静的な状態を示すものであるが、制御モデルを構成するためには、時間的な流れのあるモデル（時系列モデル）が必要となる。そこで、ここでは静的モデルの集合（離散的な集まり）が連続するモデルを時系列モデルと考え制御モデルを検討する。トランジエントな状態については、ここでは取り扱わない。具体

的には、ハロゲン化銀溶液に銀、ハライド、アンモニア、酸等の添加を行なった後の各種イオン濃度を示す式を導く。

添加に関する式に例を以下に示す。

（化学量に関する式）

$$\text{CAg}(k+1) = \frac{\text{CAg}(k) \cdot V(k) + \Delta S \text{Ag}(k)}{V(k+1)} \quad (3.2.1)$$

$$\text{CX}(k+1) = \frac{\text{CX}(k) \cdot V(k) + \Delta S \text{X}(k)}{V(k+1)} \quad (3.2.2)$$

但し、添え字kは時系列のk番目を表し、k+1はkの時点より1ステップ次の時点（すなわち次の平衡状態）を表す。△はモデルの系外に析出、溶解する量を表す。

（無駄時間に関する式）

離散時間における無駄時間は3.2.1式、3.2.2式における添え字kに、無駄時間lを含めた形で表される。

例えば、次の例は事象kの時点の化学量CAg(k)がl+1ステップ後の事象k+l+1の化学量CAg(k+l+1)に関係することを示す。（Fig.3-1）

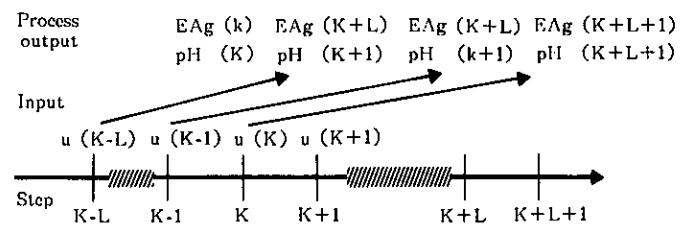


Fig.3-1 Time lag model

$$\text{CAg}(k+l+1) = \frac{\text{CAg}(k) \cdot V(k) + \Delta S \text{Ag}(k)}{V(k+1)} \quad (3.2.3)$$

以上の式に3.2の平衡式を組み合わせる（連立させる）ことによりハロゲン化銀の仕込制御モデルを構成させることができる。

4

仕込制御

4.1 基本的な考え方

今、制御モデルを明確にするため、プラントの入出力パラメーターを以下のように決定する。

入力：添加液（銀イオン、ハライドイオン、酸等）

出力（観測値PV）：EAg（銀電位）、pH

制御量：制御添加液（ハライドイオン、酸等）

目標値（設定値SV）：EAgm（目標銀電位）、

pHm（目標pH）

これより、制御目標は“プラントの出力（PV）を目標値（SV）にできるだけ近付けるように制御量を設定すること”となる。具体的なブロック図をFig.4-1に示す。

ここで、PV、SVを近付けることを評価関数を用いて、以下のように式化する。

$$\min J \quad (4.1.1)$$

制御量

ここで、Jは例えば次のようなEA_g、pH、制御量に関する2次形式評価とする。

$$J = J_1(EA_g, pH, EA_{gm}, pH_m, 添加液)^2 + J_2(\text{制御量変化率})^2 \quad (4.1.2)$$

但し、J₁は3.2で得られた制御モデルとし以下の時系列的関係式とする。

$$J_1(EA_g(k), pH(k), EA_g(k+1), pH(k+1), 添加液) = 0 \quad (4.1.3)$$

J₂は例えば、制御量の急激な変化を抑制する評価である。

このような評価値を最適な値(4.1.1式では最小)にすることにより、プラントの出力を目標に最も近付け、しかも応答性制限も含めた運転を実現することができる。(Fig.4-1)

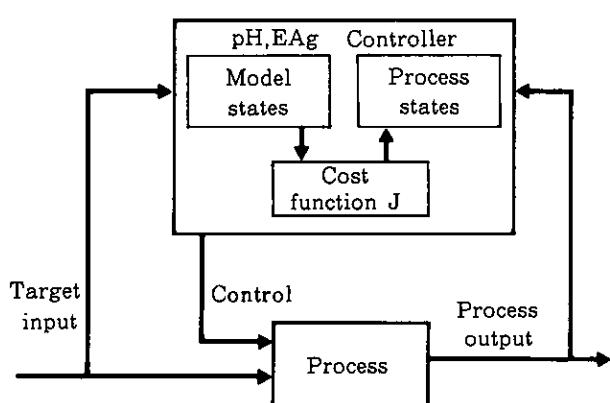


Fig.4-1 Optimum control

4.2 最適値探索

4.1.2式で表される評価空間の最適点の探索方法について説明する。Fig.4-2は、あるEA_g・pH、添加量、温度の条件における評価値空間を示したもので、頂点が最適点を表わしている。この空間は、前述した錯体平衡式及び時系列モデルから構成されており、強い非線形性を持つことが特徴である。このため解析的に最適点を計算することができず、通常、最急降下法などの最適値探索法を用いて最適点を計算する。また、時々刻々と変化するEA_g・pH、添加量、温度などの条件に対し、評価空間の形状も仕込みの進行に伴い変化していく。Fig.4-3は、その例を示した図で、時間の経過とともに、最適点が移動していく様子がわかる。これに対して、数秒周期で評価空間を更新し、その都度評価空間の最適値を探索し、常に最適な制御量を決定していく。そのため、最適値探索法としては、制御周期内に正しく最適点に収束する事が要求される。

4.3 制御例

今回開発した最適制御は、EA_g、pHの設定値、銀イオン、ハライドイオン溶液の濃度及び添加量に対し、イオン平衡とむだ時間を考慮し状態推定を行ない、制御量の最適値を演算する制御法である。この制御法を実際の仕込み制御に適用した例を示す。Fig.4-4、4-5は、EA_g・pH同

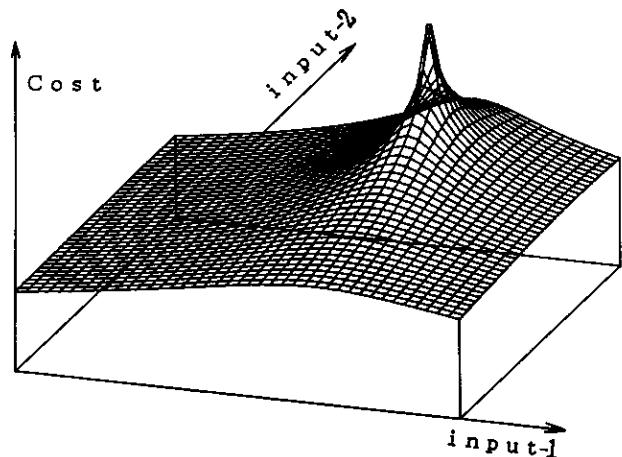


Fig.4-2 Evaluation function space

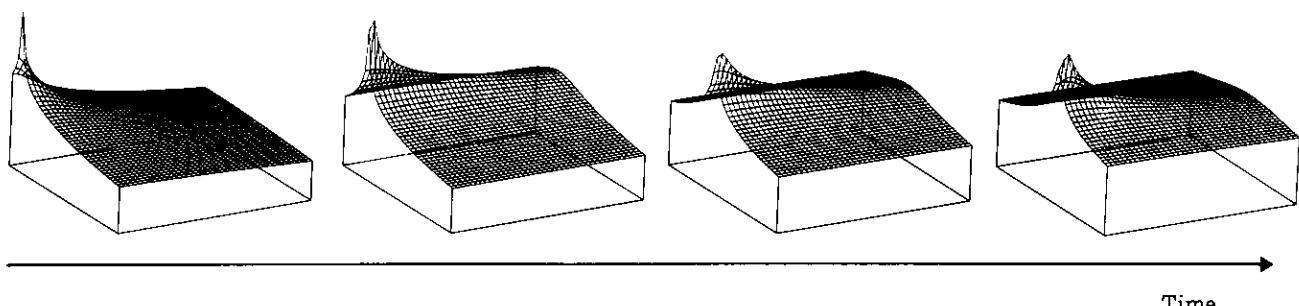


Fig.4-3 Time series of evaluation function space

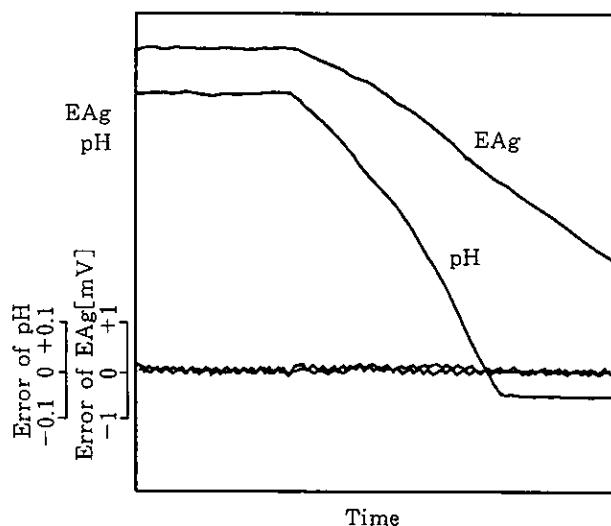


Fig.4-4 EAg,pH control-1

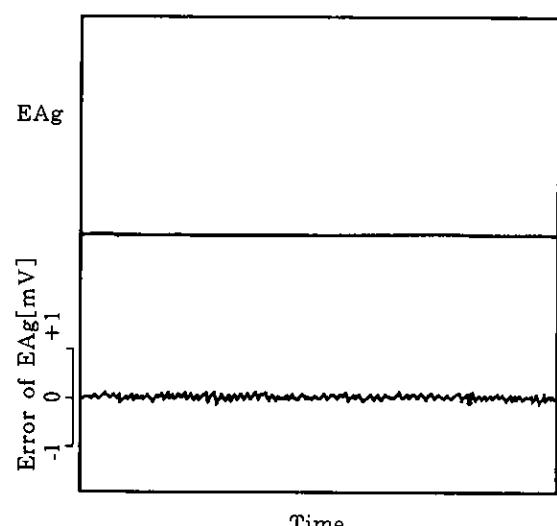


Fig.4-6 EAg,control

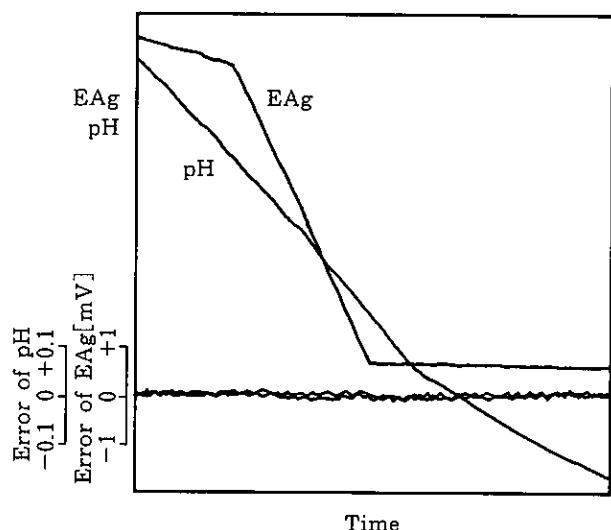


Fig.4-5 EAg,pH control-2

時制御、Fig.4-6は、EAg単独制御の結果を示している。仕込時間に対して、EAg・pHの設定値が変わっていくパターンに対しても、追従遅れを生じることなく安定に制御している。この最適制御法で、広範囲のEAg・pHの領域に対し、EAgn₂で±2 mV、pHで±0.02の制御精度を達成できた。

5 むすび

感光材料におけるモデルリファレンス型制御は実用的なものの報告はあまり例を見ないが、コニカにおいてはハロゲン化銀の結晶成長制御において実現化した。本方式により干渉作用のある複雑な反応系における最適化制御の実用化を達成した。また、本システムは感材開発ともリンクをとり、設計から生産までの総合的なシステムを指向している。現在、ハロゲン化銀制御における温度制御も取り込み、さらに高度な制御システムを構築している。今後は、本技術を基本に設計、生産広範囲にわたる高度なシステム化を目指していきたい。

●参考文献

- 1) The Theory of the Photographic Process fourth edition
T.H.James
- 2) pHとイオン制御 マグロウヒル好学社 シンスキ一
- 3) コンピュートロール 1983.4 No.2 コロナ社
- 4) 計装増刊号 1981.3 工業技術社
- 5) 線形システムの観測と同定 コロナ社 吉田
- 6) 制御工学入門 産業図書 市川