

No.8803 塩化ナトリウム結晶の二次核化速度と成長速度

豊倉 賢(早稲田大学理工学部)

要旨

晶析装置・操作の検討は種々の方法があるが、晶析理論によって行われる場合、結晶核の発生速度、および結晶成長速度に基づくことが多い。本研究では市販塩化ナトリウムより調製した塩化ナトリウム水溶液からの塩化ナトリウム結晶の二次核発生速度および粒径成長速度を実測した。

実験装置はFig.1に示すごとく溶液を閉回路システムで循環し、小型流動層型晶析装置で発生する結晶核およびそこで懸濁している結晶の成長速度を実測した。まず操作過飽和度を決定するための実験を行った。すなわち晶析装置内に種晶無添加の状態では溶液を循環し、定常状態になったところでその溶液をサンプリングした。このサンプリングされた溶液を120分恒温槽中に静置することによって準安定域範囲が 3.1×10^{-2} mol/1000gH₂Oであることを確認した。

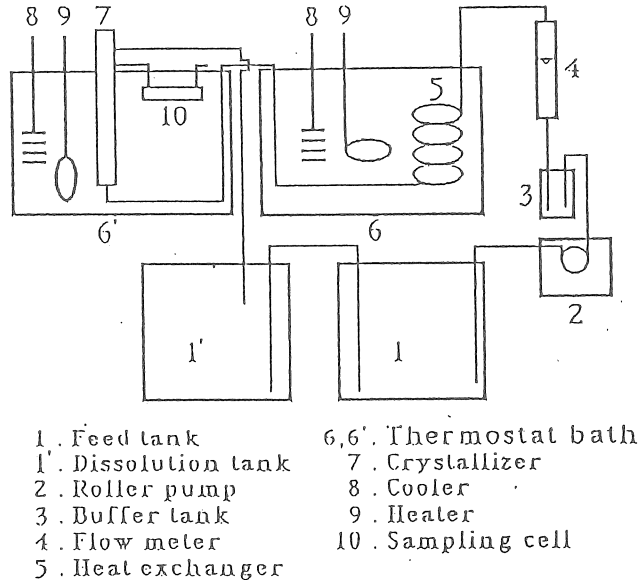


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

またこのサンプリングセル中で成長した結晶の平均粒径成長速度は

$$\frac{d\bar{l}}{d\theta} = 0.5 (\Delta C)^{1.1} \quad (1)$$

で相関されたが、この成長速度はUlrichらが懸濁単結晶の実測値を報告している値ほぼ同程度であった。

晶析装置に28~32メッシュに篩別された種品によって発生した二次核発生速度は操作過飽和度に対してFig.2のごとくなり、

$$f' = 2.3 \times 10^3 (\Delta C)^{3.9} \quad (2)$$

の相関が得られた。また、懸濁結晶の粒径変化より粒径成長速度を実測するとFig.3となり、

$$\frac{d\bar{l}}{d\theta} = 1.3 (\Delta C)^{0.5} \quad (3)$$

の相関が得られた。Eq.(1)とEq.(3)を比較すると懸濁結晶の粒径成長速度は静置セル内の結晶の平均成長の3~7倍であり、大きな成長速度であったが、結晶表面には微小結晶の付着成長が確認された。

なお研究実験においては飽和温度299.91K、操作温度285.90~299.93K、装置内の溶液空筒速度は8.83cm/hrであった。

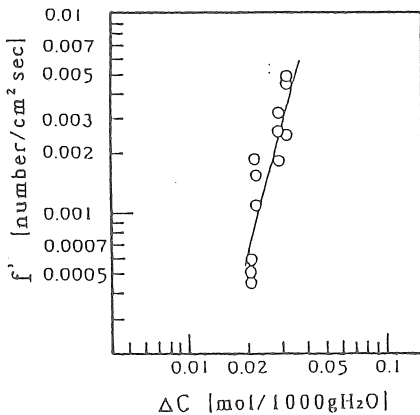


Fig.2 Correlation between secondary nucleation rate and supersaturation

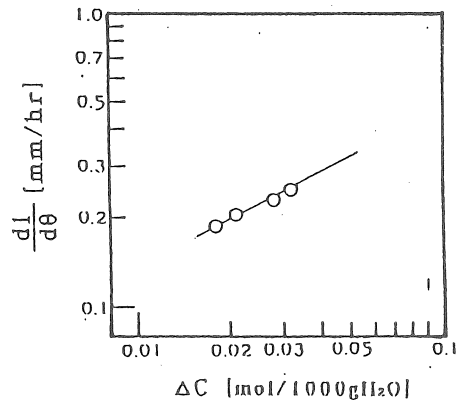


Fig.3 Average size of crystal against supersaturation

No.8803 塩化ナトリウム結晶の二次核化速度と成長速度

豊倉 賢 (早稲田大学理工学部)

緒言

結晶化に関する研究は古くから行われているが、工業装置内における結晶化現象についての工学的研究は比較的新しく、ヨーロッパ化学工学連合のWPCによる工業晶析シンポジウムが軌道に乗った1972年以降、活発になって来ている¹⁾。これらの研究成果を通して装置内において重要な二次核化現象や成長現象が明らかとなり、それらに基づいた晶析装置・操作の設計理論も提出されている²⁾。また、化学工業のファイン化が進むにつれて、高度な結晶製品に対する要望も高まっており、晶析理論に基づく工業晶析装置・操作の設計も広く試みられるようになってきている³⁾。

一方塩化ナトリウムの結晶化に関する研究は古くから行われており、塩化ナトリウム結晶の生産技術に関する論文は専売公社研究所報告書等で多数発表されている。また塩化ナトリウムの生産技術が進歩するにつれて製品結晶の多様化も進み、新しいニーズに対応した製品結晶を安価に生産する技術の開発に対する期待も高くなっている。新しいニーズに答える結晶の生産技術を晶析理論に基づいて検討する場合、結晶核の発生と成長現象をよく把握して核化速度、成長速度を定量化し、これらの速度と過飽和度・流動条件との相関関係を求めることが重要である。本研究においては以上の観点より筆者らが結晶核発生速度および成長速度の実測のために考案した小型流動層型晶析装置を用いて、実験を行い、その結果より塩化ナトリウム水溶液準安定域の検討および塩化ナトリウム結晶の核化・成長速度の考察をしたので報告する。

1. 実験装置

実験装置の概略をFig.1に示す。Fig.1に示された各機器の詳細は次の通りである。

原料供給槽①および溶解槽①'はそれぞれ内容積が13ℓの塩ビ製円筒タンクで、二槽直列に連結されている。これらの槽内には溶液を所定温度に保てるように温度制御用コントローラに接続した500Wのテフロンヒータおよび定速攪拌のできる攪拌機が設置されている。循環用ポンプ②はFURUE SCIENCE製PR-LV型ローラーポンプで、100~400ml/minの範囲の一定流量で送液できるものである。バッファータンク③は500mlのナス型フラスコで、ローラーポンプによる脈動を消滅させてほぼ一様な流動状態にするためのものである。流量計④は草野製フローメータで、20.0℃の純水に対して最大流量が12ml/secまで実測できるものである。熱交換器⑤は280×440×270mmの恒温槽⑥中に設置された7×10mmのトアロンチューブ8.5mを円筒形に巻いたもので、溶液はチューブ内を通過することによって所定の温度まで冷却するようになっている。また恒温槽内の温度はクーラ⑦および温度コントローラに接続したヒータ⑧を断続制御することによって一定に保たれるように

なっている。晶析装置⑦は⑥'の恒温槽内に設置されている。この晶析装置の形状及び寸法をFig.2に示す。装置への溶液流入口は底部(a)であり、流入口の上には供給された溶液を整流するためにガラスビーズを詰めた整流部が設けられている。溶液の排出口は上部の側壁に設けられた枝管(b)および枝管(c)であるが、(b)は溶解槽④'に、(c)はサンプリングセルにそれぞれ接続されている。通常操作では枝管(c)はコックによって閉じられ、溶液は枝管(b)を通して循環されるが、サンプリング時には枝管(c)のコック操作によって流れをサンプリングセルに変えられるようになっている。また晶析器内の溶液温度の実測のため、温度計は枝管(b)、(c)の間に設置されている。槽内に設置されたクーラ⑧およびヒータ⑨はそれぞれトーマス科学器械製のハンディークーラTRL-107A(300W)および國領電機製テフロンヒータ(500W)である。サンプリングセル⑩は晶析器⑦と同じ恒温槽⑥'内に設定されており、その形状および寸法はFig.3に示す通りである。サンプリング溶液の流入口はFig.3のパイプ(a)、排出口は(b)であり、排出口は溶解槽④'に接続されている。

2. 実験操作

本研究におけるすべての実験はFig.1に示した装置を用いて行った。本実験で用いた飽和溶液は内容積1ℓの回分攪拌槽にて次のように調整した。すなわち299.91±0.03Kに保った恒温槽中に攪拌槽を設置し、その中にイオン交換水とこの温度の飽和濃度に対して充分過剰な塩化ナトリウム結晶を入れ、それらを攪拌して、結晶をほぼ均一状態に懸濁させ100分間以上保った。その後攪拌を止め30分間静置して未溶解の懸濁結晶を沈降させその上澄み液をフィルターを通して濾過分離した。このように調製した溶液を原料供給槽①および溶解槽④'に満たして実験を行った。

2-1. 準安定域の測定

Fig.1の原料供給槽①および溶解槽④'内の溶液を303.2Kに保ってよく攪拌し、溶液内の結晶を充分溶解した後ローラーポンプ②を用いて溶液をFig.1の各部①-②-③-④-⑤-⑦-①'を通して循環した。この循環を行うと原料供給槽の温度は一時低下したが、しばらく循環し続けることによって再び上昇し、所定の一定温度になった。そこで熱交換器⑤を設置してある恒温槽⑥に冷媒を満たし、恒温槽中のクーラ⑧およびヒータ⑨を作動させ、恒温槽内の冷媒温度を所定の一定温度にした。恒温槽の冷媒を所定の温度に保つと晶析器⑦の温度は低下し、次第に恒温槽の設定温度によって規定された一定値に漸近した。晶析器内の溶液温度がほぼ一定になったときより70分間同一の条件に保ったまま操作を続けた後、Fig.2の枝管(c)のコックを開いて溶液をサンプリングセル⑩に採取した。この溶液はサンプリングセル内に120分間そのままの状態に保った。その後サンプリング

セルの底面に微小結晶が存在するか否かを顕微鏡にて観察した。同時にセル底面をVTR画面に録画し、底面上に確認された微結晶数をその画面1,000枚中の実測数として求めた。晶析器に供給された溶液流量は $8.83\text{cm}^3/\text{sec}$ 、溶液の飽和温度は $299.90\sim 299.93\text{K}$ 、操作温度は $293.89\sim 285.90\text{K}$ であった。なお飽和温度は、溶液を恒温槽中に設置されたフラスコ中に採取し、温度を一定にしたところで結晶を吊し、その質量の増減を実測し、その増減がなくなる温度を決めて確認した。

2-2. 二次核発生速度の測定

Fig.1に示した装置内を通して溶液を循環し、2-1と同様の操作をすることによって晶析器⑦内の溶液が所定の温度になったところで予め28~32メッシュに篩別した市販の塩化ナトリウム結晶約10gを精秤し、種晶として晶析器に添加した。晶添加後、溶液温度、液量を一定に保ったまま、15分間操作したところで枝管(c)のコックを開き溶液をサンプリングセルに採取した。その後再びこのコックを閉じて溶液を元の循環ラインに戻し、同一操作を続けた。以降溶液の採取は同様の方法にて10分毎に繰り返して全部で6回行った。サンプリングセルに採取された溶液は2-1と同様にして120分間セル内に静置した後、セル底面上に微結晶が存在するのを確認した。これをVTRに録画し、微小結晶数を計数した。二次核発生速度のための操作条件をTable 1に示す。

Table 1: Operational conditions for tests of secondary nucleation rate

Run	saturation temp. [K]	operational temp. [K]	flow rate of solution [cm^3/sec]
1	299.91	289.14	8.83
2	299.91	291.00	8.83
3	299.91	293.67	8.83
4	299.91	293.80	8.83

2-3. 結晶成長速度の測定

2-2と同様の操作にて晶析器⑦に結晶10gを精秤して添加し、25分間その結晶を成長させたところで、循環ラインから晶析器⑦を取り外し、全結晶を溶液と共に濾紙上に取り出し濾過によって結晶と溶液とを分離した。ここで分離した結晶を原料溶液の温度で飽和している溶液中に浸漬し、分離させて結晶をVTRに録画した。その後、録画した結晶を再び晶析器⑦に戻しさらに20分間成長させた。成長した結晶は、前と同様の方法にて晶析器⑦より分離し、再度VTRに録画し

た。上の操作をさらにもう一度繰り返し続けて行った。この成長実験での晶析器への溶液の供給速度は $8.83\text{cm}^3/\text{sec}$ 、飽和温度は $299.90\sim 299.93\text{K}$ であった。

3. 実験結果および考察

3-1. 準安定域の測定

2-1の操作でサンプリングセル内溶液 9.5cm^3 当りに実測された微小結晶数を操作温度および過飽和濃度と共にTable 2に示す。

Table 2: Experimental results of number of born nuclei against operational temperature and supersaturation in tests for metastable zone

Run	operational temp. [K]	supersaturation [mol/1000gH ₂ O]	number of born nuclei [-]
1	297.89	0.64×10^{-2}	1
2	295.93	1.42×10^{-2}	2
3	293.90	1.90×10^{-2}	1
4	291.94	2.52×10^{-2}	2
5	289.93	2.85×10^{-2}	0
6	288.92	3.07×10^{-2}	2
7	287.88	3.30×10^{-2}	4
8	286.90	3.92×10^{-2}	24
9	285.89	4.09×10^{-2}	27

Table 2より操作過飽和度が $3.1\times 10^{-2}\text{mol}/1000\text{gH}_2\text{O}$ 以下の範囲では2個以内で微結晶が実測されたに過ぎなかったが、操作過飽和度が、 $3.3\times 10^{-2}\text{mol}/1000\text{gH}_2\text{O}$ 以上になると微結晶数が増大するのが確認された。ここで実測された微結晶は種晶の存在しない過飽和溶液内で発生した一次核が成長したものである。実測された微結晶数は比較的少なく、セル底面上に分散していたので、発生した核の合一などは無いものとみなして発生した一次核と等しいものとする。一次核の発生機構よりTable 2の発生数を考えると、ここで実測された核は Na^+ や Cl^- の衝突によって生じた NaCl が過飽和度に対応して考えられる臨界粒径を越えたもので、衝突による合一過程で自由エネルギーの変化から起こると考えられる NaCl 胚種の消滅を免れておりそれより、実測された発生結晶核数に、ばらつきのあるのは核化現象に特有なものとする。しかし、本実験条件で $3.3\times 10^{-2}\text{mol}/1000\text{gH}_2\text{O}$ 以上の過飽和度で実測された発生結晶数は明らかに増大しており、これは過飽和度が大きくなるときに考えられる臨界粒径の減少が核化を容易にしたものではないかと

推測される。一般的には一次核の発生数は操作過飽和度の小さい範囲ではわずかであるが、ある値以上の大きな操作過飽和度では急激に増大し、溶液の白濁がしばしば観察されている。本研究の実測結果をこのような一般的現象と比較検討すると $3.1 \times 10^{-2} \text{ mol}/1000 \text{ gH}_2\text{O}$ 以下の過飽和度以下では一次核の発生数が少なく、その範囲はほぼ一次核化現象に対して準安定域内にあると見なしてよいのではないかと考える。この実験で実測された結晶の形状は比較的規則正しい直方体であった。それはサンプリングセル内における成長過程が静止溶液中であり、核の様に微小な結晶は核化からサンプリング操作までの操作時間内に機械的破損が受け難いためと考える。また120分の操作後に実測された結晶粒径は操作過飽和度の大きさによって異なっていた。そこでサンプリング溶液のセルの静置時間と結晶の粒径の実測より粒径表示の平均成長速度を求め、操作過飽和度に対して点綴すると Fig.4 のようになった。それより結晶粒径の平均成長速度 $d \varrho / d \theta$ は、

$$\frac{d \varrho}{d \theta} = 0.5 (\Delta C)^{1.1} \quad (1)$$

となった。

なお同一実験Runにおける結晶粒径がほぼ同一であったが、それは各結晶の発生時点がほぼ同じで、それがサンプリングセル中で成長したためと考える。しかし、一部に粒径の異なるものもあったがそれは、成長分散理論などによるものではないかと考えられる。いずれにしてもここで決定された準安定域は流動条件、操作温度などの影響を受けるので、この値のみで一般的検討をすることはできないが同一装置で操作される3-2、3-3の核化・成長実験の操作条件決定に用いた。

3-2. 二次核発生速度

サンプリングセル内で実測された微小結晶数を採取された溶液の単位容積当りに換算して n として表し Tables 3 I ~ 3 IV に示す。このTableにおいては、Table 1 に示した各操作過飽和度ごとにまとめたもので、各Tableの採取時間 Θ は晶析器⑦に種晶を添加してから溶液を採取するまでの時間である。また本実験で晶析器内に添加された種晶は実験操作中成長しつづけており、懸濁種晶層高も操作時間の経過とともに増大した。そこで溶液を採取したときの懸濁種晶層高を $h_s(\varrho)$ 、その結晶をメスシリンダー静止飽和溶液中に入れたときの液上面の上昇分を $\Delta h(\varrho)$ とすると、この操作時の空間率 $\varepsilon(\varrho)$ は

$$\varepsilon(\varrho) = 1 - \frac{\Delta h(\varrho)}{h_s(\varrho)} \quad (2)$$

となる。飽和溶液を実験操作と同一流速で循環することによってあらかじめ結晶粒径 ϱ に対する $\varepsilon(\varrho)$ を実測し、 $\varepsilon(\varrho)$ と ϱ との関係を求めると Fig.5 の点綴となった。いま均一粒径の立方体結晶を考えると粒径 ϱ_s の種晶群を静止飽和溶液に添加

したときの液面上昇分 $\Delta h(\rho_s)$ と粒径 ρ のときの増加分 $\Delta h(\rho)$ との間には、

$$\rho = \left(\frac{\Delta h(\rho)}{\Delta h(\rho_s)} \right)^{1/3} \rho_s \quad (3)$$

の関係があるので、実験に用いた種晶粒径 ρ_s とそのときの $\Delta h(\rho_s)$ との相関を求めておくことにより $h_s(\rho)$ を実測することによって $\varepsilon(\rho)$ および ρ を決定することができる。また種晶形状を立方体近似すると結晶充填層の断面積 S と装置内の結晶数 m との間には

$$m\rho^3 = \Delta h(\rho) \cdot S \quad (4)$$

の関係があり、その結晶層内に懸濁する結晶の総表面積 a は、

$$a = 6m\rho^2 = 6\Delta h(\rho) \cdot S / \rho \quad (5)$$

となる。一方溶液がこの結晶層を通過するのに要する平均時間 θ は結晶層の空間率 ε と溶液流速 u (cm^3/sec) より

$$\theta = S h_s(\rho) \varepsilon / u \quad (6)$$

となる。したがって晶析器⑦のなかの結晶が立方体で平均粒径 ρ の均一粒径で表されるとすると、Fig.5およびEqs.(4),(5),(6)より晶析器のなかの結晶表面積 a および溶液が結晶層を通過するのに要する時間 θ は算出される。これらの算出値を、溶液を採取するまでの経過時間 Θ 、サンプリングセル内の単位溶液当りの二次核数 n 、 a と共に示すとTable 3となる。

一方、晶析器内で発生する二次核化速度 f' を単位結晶表面積当りで表すと、

$$f' = n / a \theta \quad (7)$$

となる。ここで算出した f' を種晶添加後溶液を採取するまでの経過時間 Θ に対して点綴するとFig.6となる。実測された二次核発生速度はFig.6に示されるように Θ に対して変化し、 Θ が25分のときに最大値を示すがそれ以降は減少し、45分を経過すると、ほぼ一定値に漸近しているものとみなすことができた。

一方、二次核の発生機構については種々のモデルが提出されており⁴⁾、これらのモデルの核化現象に対する寄与の大きさは、系および操作条件によって異なると考えられる。

特にカリ明礬系の単一種晶による二次核発生の測定結果においては 10^4 倍のばらつきが報告されているが⁵⁾、多種晶による核発生では比較的再現性のよい発生速度が得られている。これらは種晶表面の状態が二次核発生に影響するためと考えられる。

Table 3: Experimental results of secondary nucleation tests

I) $\Delta C = 3.17 \times 10^{-2} \text{ mol}/1000\text{gH}_2\text{O}$

Θ [sec]	n [cm^{-3}]	a [cm^{-1}]	θ [sec]
900	8.64	1.84×10^2	2.86
1500	21.83	2.04×10^2	3.46
2100	6.61	2.21×10^2	4.41
2700	4.35	2.40×10^2	5.31
3300	5.12	2.60×10^2	6.14
3900	3.38	2.78×10^2	7.26

II) $\Delta C = 2.93 \times 10^{-2} \text{ mol}/1000\text{gH}_2\text{O}$

Θ [sec]	n [cm^{-3}]	a [cm^{-1}]	θ [sec]
900	2.34	1.91×10^2	2.58
1500	14.12	2.14×10^2	3.41
2100	2.56	2.37×10^2	4.19
2700	3.57	2.61×10^2	5.01
3300	4.12	2.86×10^2	5.89
3900	2.90	3.12×10^2	6.69

III) $\Delta C = 2.19 \times 10^{-2} \text{ mol}/1000\text{gH}_2\text{O}$

Θ [sec]	n [cm^{-3}]	a [cm^{-1}]	θ [sec]
900	2.05	1.87×10^2	2.26
1500	3.03	2.10×10^2	2.64
2100	2.88	2.32×10^2	3.09
2700	1.56	2.56×10^2	3.50
3300	2.14	2.81×10^2	3.87
3900	1.86	3.07×10^2	4.31

IV) $\Delta C = 2.15 \times 10^{-2} \text{ mol}/1000\text{gH}_2\text{O}$

Θ [sec]	n [cm^{-3}]	a [cm^{-1}]	θ [sec]
900	1.05	1.94×10^2	2.12
1500	1.94	2.18×10^2	2.75
2100	0.64	2.44×10^2	3.18
2700	0.50	2.72×10^2	3.65
3300	0.48	3.01×10^2	4.14
3900	0.67	3.32×10^2	4.56

本研究で用いられた種晶は市販の結晶を篩別したものであり、透過型顕微鏡によって種晶内部および種晶表面の状態を観察すると、微小結晶の凝集が認められたが、結晶表面付近の状態は二次核発生実験を続けると変化していた。

また発生した二次核は過飽和溶液内で成長している懸濁結晶にしばしば付着することが報告されており⁶⁾、このことより本研究で実測された二次核は種晶より真に発生した二次核数と同一視することはできないが、どちらかといえば最終製品結晶数となる二次核数とみなすことができる。以上のことを考え合わせると実測された二次核数がほぼ一定値となったのは晶析器内の結晶表面が操作過飽和度、流動条件によって規定されるほぼ一定の状態となったため、そのような状態で発生される二次核発生速度の定量化およびそれと操作条件との相関が重要と考える。

以上の考えに従ってFig.6に示された実測値のうち、種晶添加後45分以降のものはこの操作条件下で規定される種晶表面状態で発生した核と推測する。そこでこれらの実測値を過飽和度に対して点綴するとFig.7となり、Eq.(8)が得られる。

$$f' = 2.3 \times 10^3 (\Delta C)^{3.9} \quad (8)$$

一方、流動層種晶による二次核発生速度について、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を対象にそれぞれ

$$f'(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.2 \times 10^6 (\Delta C)^{1.6} (\text{Re})^{4.0} \quad (9)$$

$$f'(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 10 (\Delta C)^{3.3} (\text{Re})^{2.5} \quad (10)$$

$$f'(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 3.6 \times 10^{15} (\Delta C)^{3.8} (\text{Re})^{4.8} \quad (11)$$

Eqs.(9)~(10)の相関が得られている⁷⁾。Eq.(8)の ΔC の指数とこれらの相関式の ΔC の指数とを比較するとその値はEqs.(10),(11)に近く、本系の二次核発生速度に対しては、

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 系と同様の二次核発生機構が支配的ではないかと考えられるが、詳細な検討は今後のデータの蓄積が必要である。

3-3. 結晶成長速度

実験2-3で録画されたVTR画像より、晶析装置内に懸濁している結晶の粒径分布の実測値を操作過飽和度別に操作時間に対して図示するとFig.8となる。このFig.8より明らかなように本実験における粒径分布はほぼ同じ形状のまま右側に移行していた。これより結晶粒径の成長速度への影響はほとんどないのではないかと考える。Fig.8に示された粒径分布より算出された平均結晶粒径を経過時間に対して点綴するとFig.9のようになる。そこでこれらの点綴は過飽和度をパラメータに同一直線上にあるとみなし、その勾配より結晶の粒径成長速度を求めると0.017~0.023cm/hrとなり、これらの成長速度を過飽和度に対して点綴すると、Fig.10となった。それより、

$$\frac{d l}{d \theta} = 1.3 (\Delta C)^{0.5} \quad (12)$$

を得た。ここで実測された成長速度は結晶粒径そのものであり、結晶の表面積当りの線成長速度は粒径成長の速度は1/2倍になっていると考えることができる。

この結晶成長速度をFig.4の結晶成長速度と比較すると3~7倍と大きく、またEq.12の ΔC の指数はEq.1の指数1.1に対して0.5と異なっていたFig.4のデータを得たときの結晶はサンプリングセル内の静置より得られたもので、透明で形状の整ったものであったが、流動層種晶から成長したものは微小結晶が表面に付着成長しているのが認められた。これらより両者の成長機構には大きな差異があると考えられる。一方Ulrichら⁸⁾は懸濁単結晶の成長速度の実測をしているがその値は飽和温度が323.16K、操作温度319.16K、晶析装置内線流速3.1cm/sec、結晶粒径 3.55×10^{-2} cmの操作条件に対して 3.0×10^{-3} cm/hrの値を報告している。この成長速度を本研究結果と比較すると静置セル内で実測されたFig.4とほぼ同程度であり、得られた結晶も表面は平滑であった。

工業装置内の結晶成長速度を検討すると装置内の過飽和溶液内に結晶核や微小結晶が多数存在していると考えられるので、Fig.10に示す成長速度も重要であると考えられ、Eq.12の ΔC の指数は通常考えられる値より小さいが、これらについても今後のデータの蓄積が必要である。

結言

市販塩化ナトリウム結晶をイオン交換水に溶解した塩化ナトリウム水溶液からの晶析実験を流動層型晶析器を用いて行い、溶液の準安定域および流動層種晶の二次核発生速度や成長速度を実測し、次の結果を得た。

① 溶液流速8.83ml/sec、飽和温度299.91K、操作温度285.89~297.89Kにおいて一次核がほとんど無視できる準安定域は、

$$3.1 \times 10^{-2} \text{ mol/1000gH}_2\text{O}$$

であった。

② 静置セル内の微小結晶の平均結晶粒径成長速度は

$$\frac{d l}{d \theta} = 0.5 (\Delta C)^{1.1}$$

③ 二次核発生速度と過飽和度の間には次の関係があった。

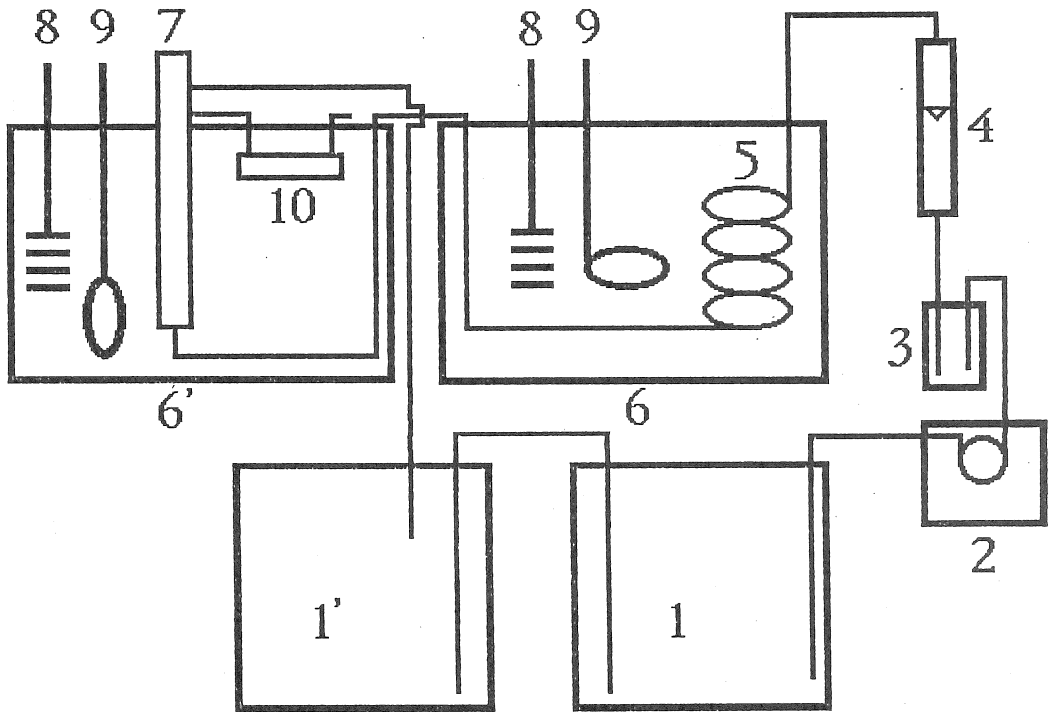
$$f' = 2.3 \times 10^3 (\Delta C)^{2.9}$$

④ 流動層内の平均種晶成長速度は、

$$\frac{d l}{d \theta} = 1.3 (\Delta C)^{0.5}$$

引用文献

- 1)Ngvlt J.; 分離技術, vol.17 No.1 p.92(1987)
- 2)Toyokura K., Yamazoe K., Mogi J.
;AIChE SYMPOSIUM SERIES, Vol.72, No.153(1974)
- 3)Aoyama Y., Miki H., Toyokura K.
;INDUSTRIAL CRYSTALLIZATION 87, P.337(1989)
- 4)豊倉 賢, 内山 誠, 平沢 泉, 河合正樹; 化学工学論文集 5 6 p.597 (1979)
- 5)豊倉 賢, 山添 勝己; 化学工学論文集 1, 3, p.262 (1975)
- 6)豊倉 賢; 旭硝子工業技術奨励会研究報告 vol.52 p.207 (1988)
- 7)豊倉 賢, 佐藤晶英, 内山 誠, 田和健次; 化学工学論文集, 6 6 p.603(1980)
- 8)Ulrich J., Offermann H.; Ger.Chem.Eng.3 , p.139 (1980)



- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1 . Feed tank | 6,6' . Thermostat bath |
| 1' . Dissolution tank | 7 . Crystallizer |
| 2 . Roller pump | 8 . Cooler |
| 3 . Buffer tank | 9 . Heater |
| 4 . Flow meter | 10 . Sampling cell |
| 5 . Heat exchanger | |

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

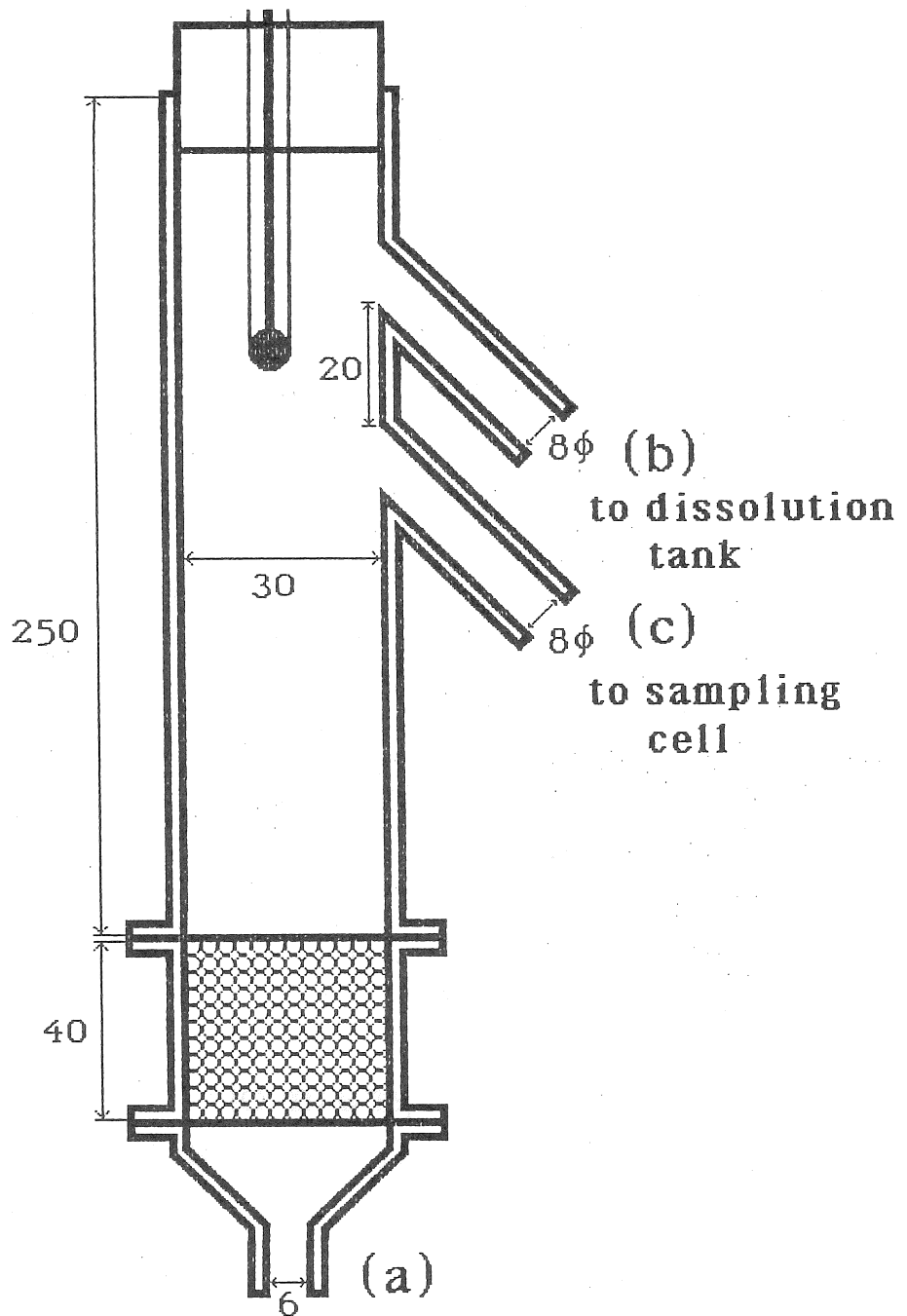


Fig.2 Fluidized bed type crystallizer

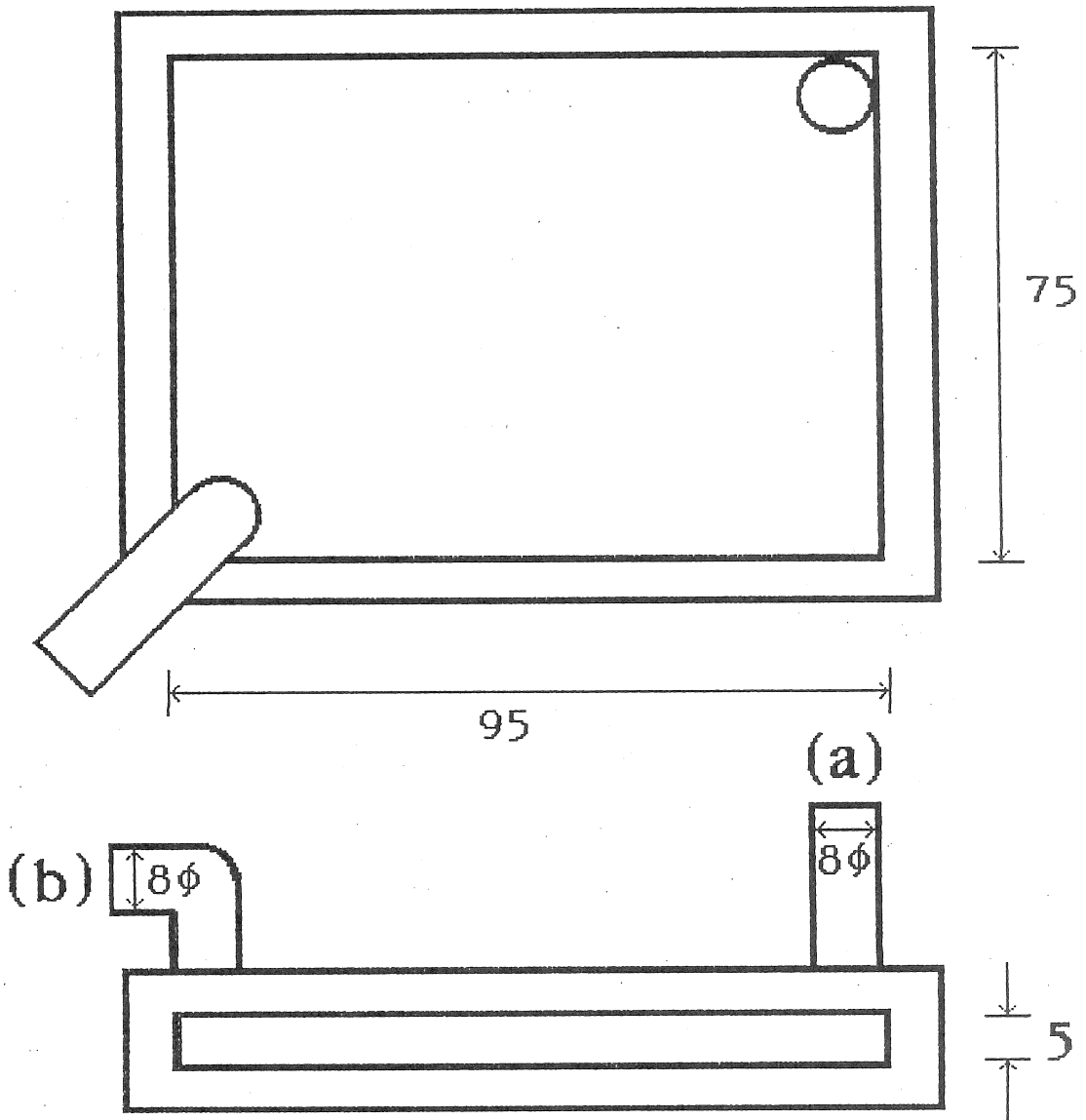


Fig.3 Sampling cell

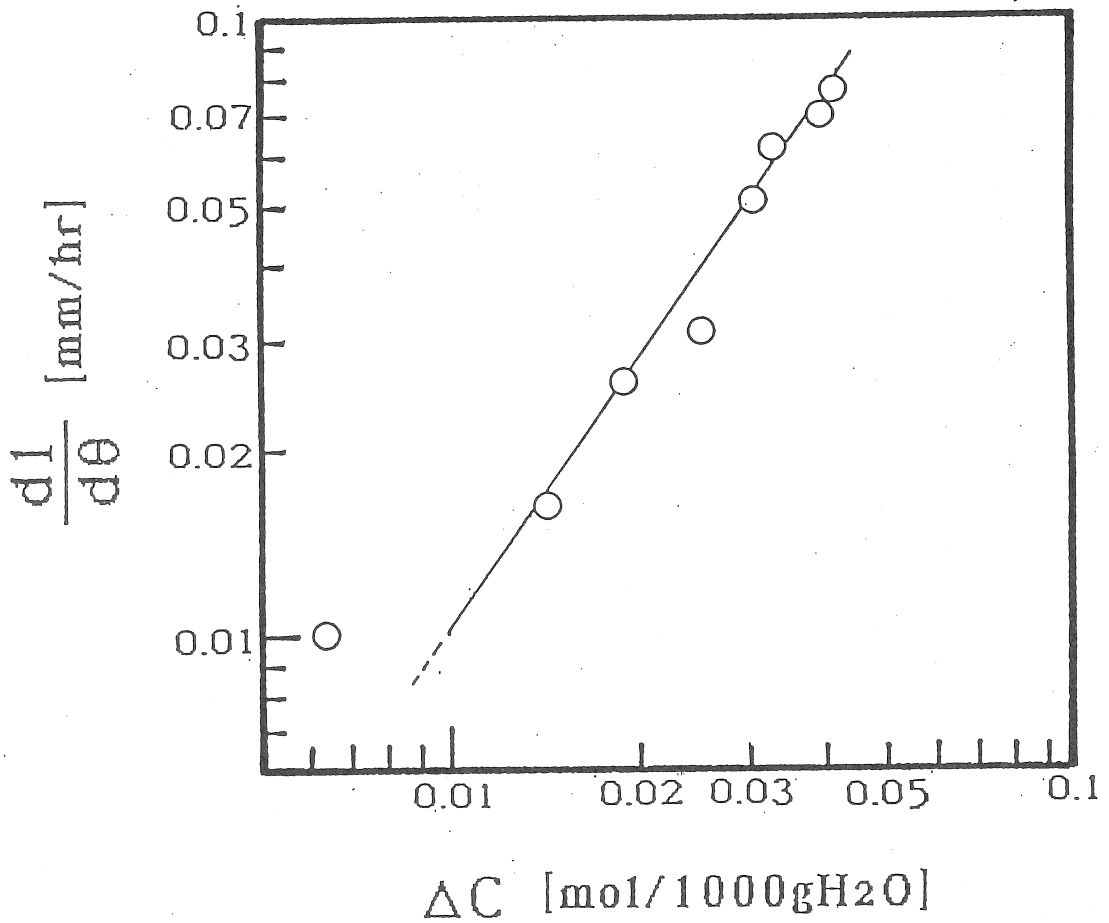


Fig.4 Average rate of crystal growth against supersaturation

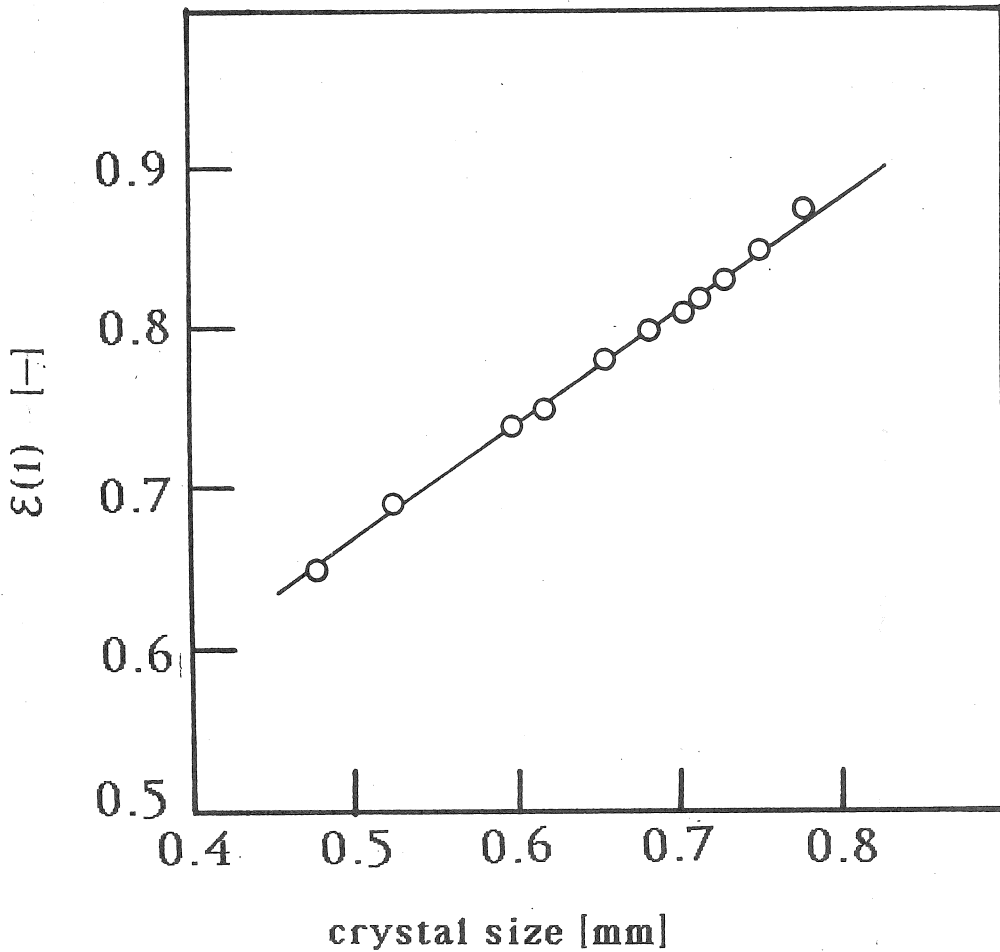


Fig.5 Correlation between crystal size and void fraction in fluidized bed, when 10 grams crystal was fed in the crystallizer

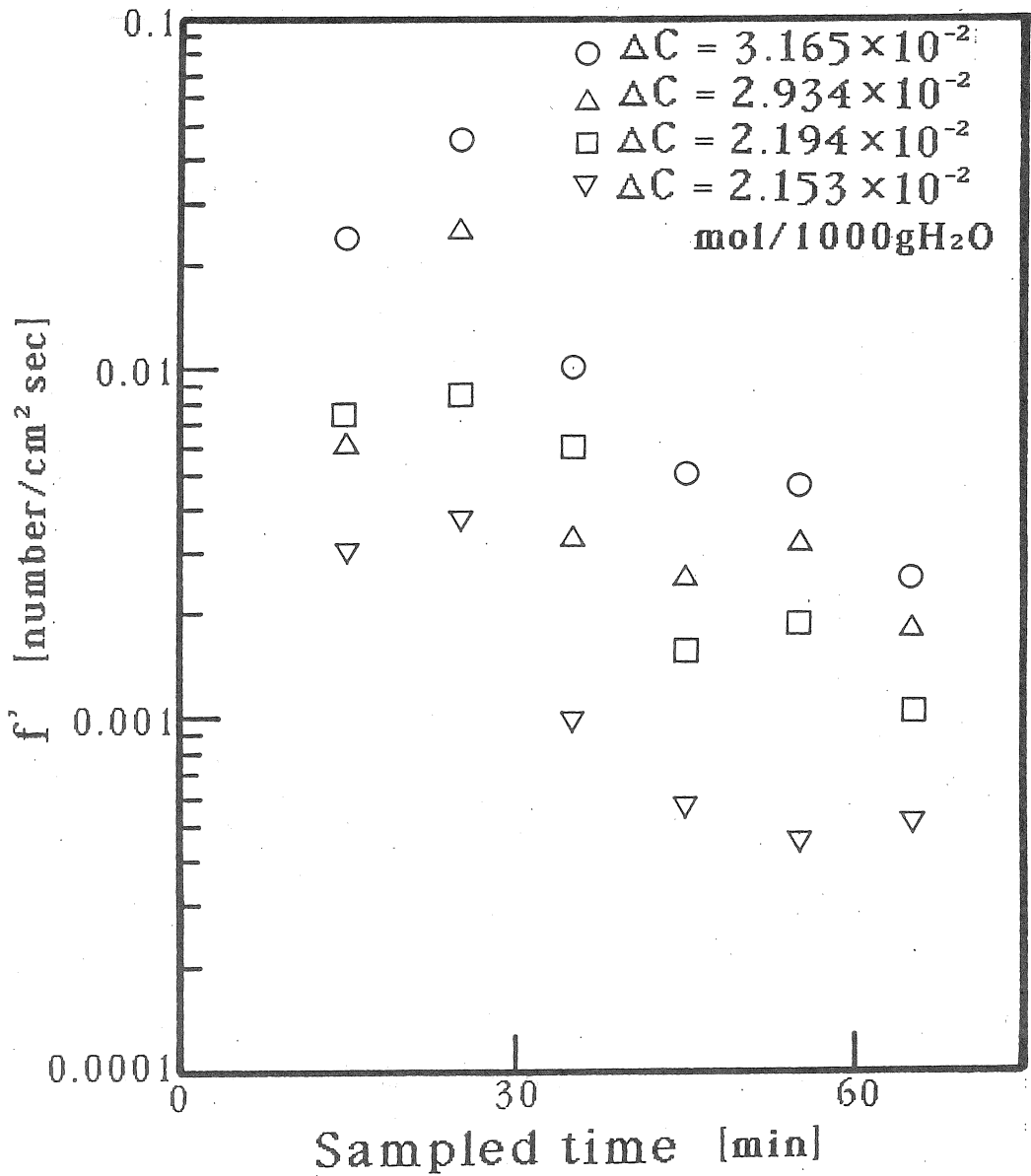


Fig.6 Correlation between sampled time after seeding and nucleation rate

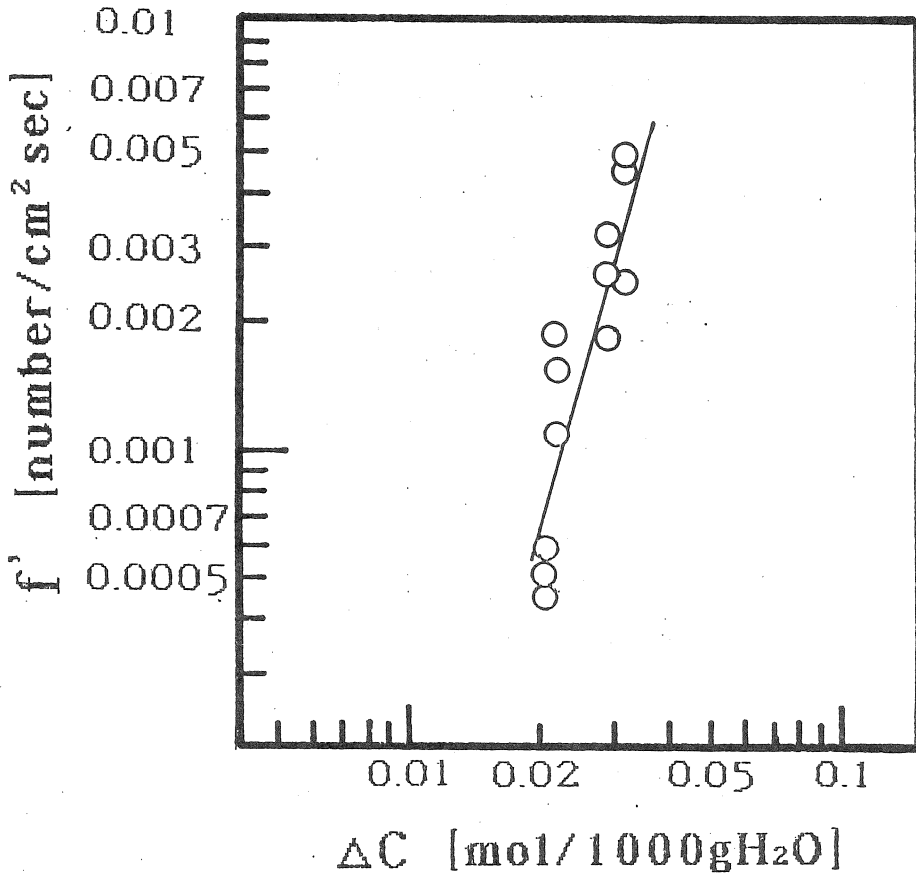


Fig.7 Correlation between secondary nucleation rate and supersaturation

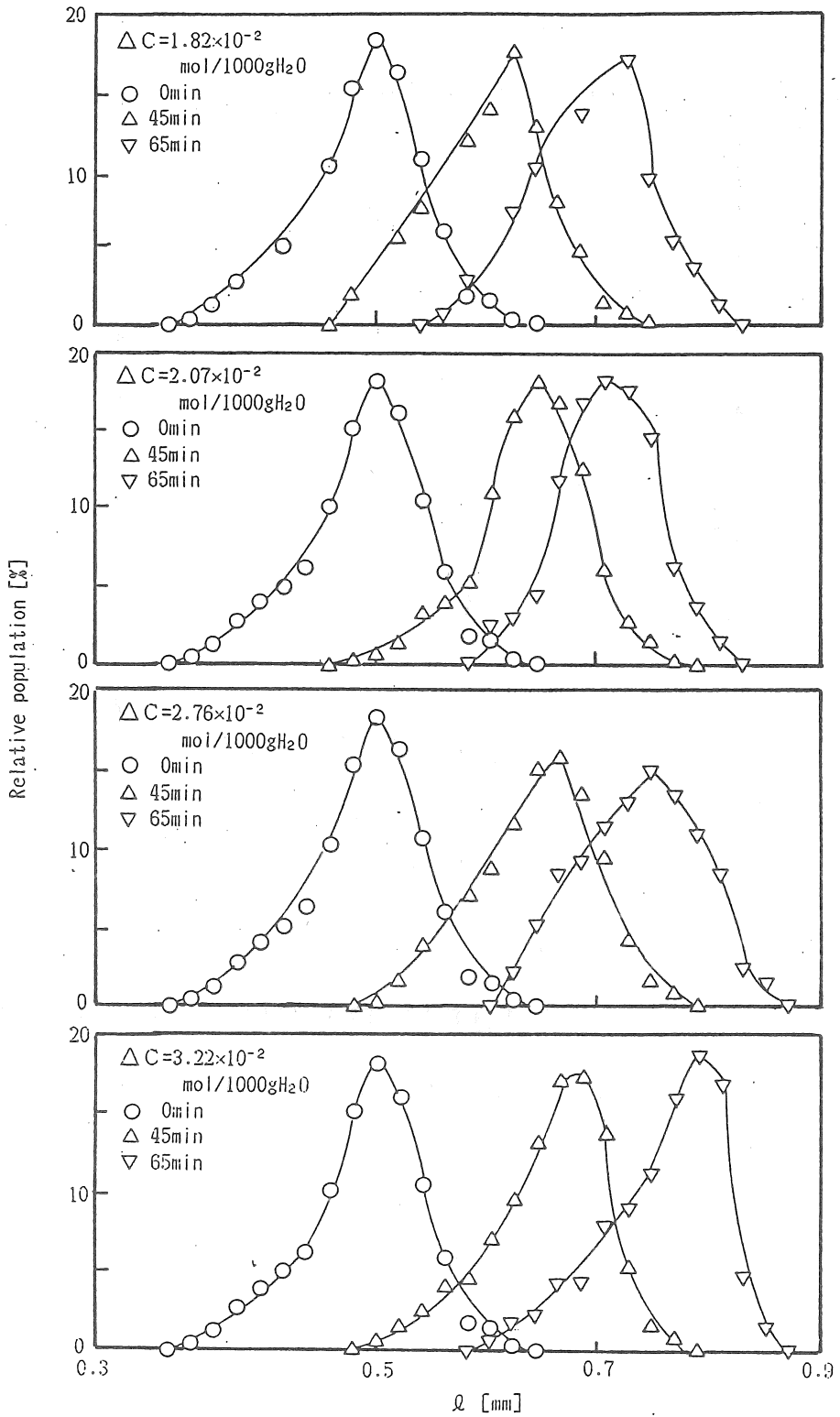


Fig.8 Change of size distribution of crystal

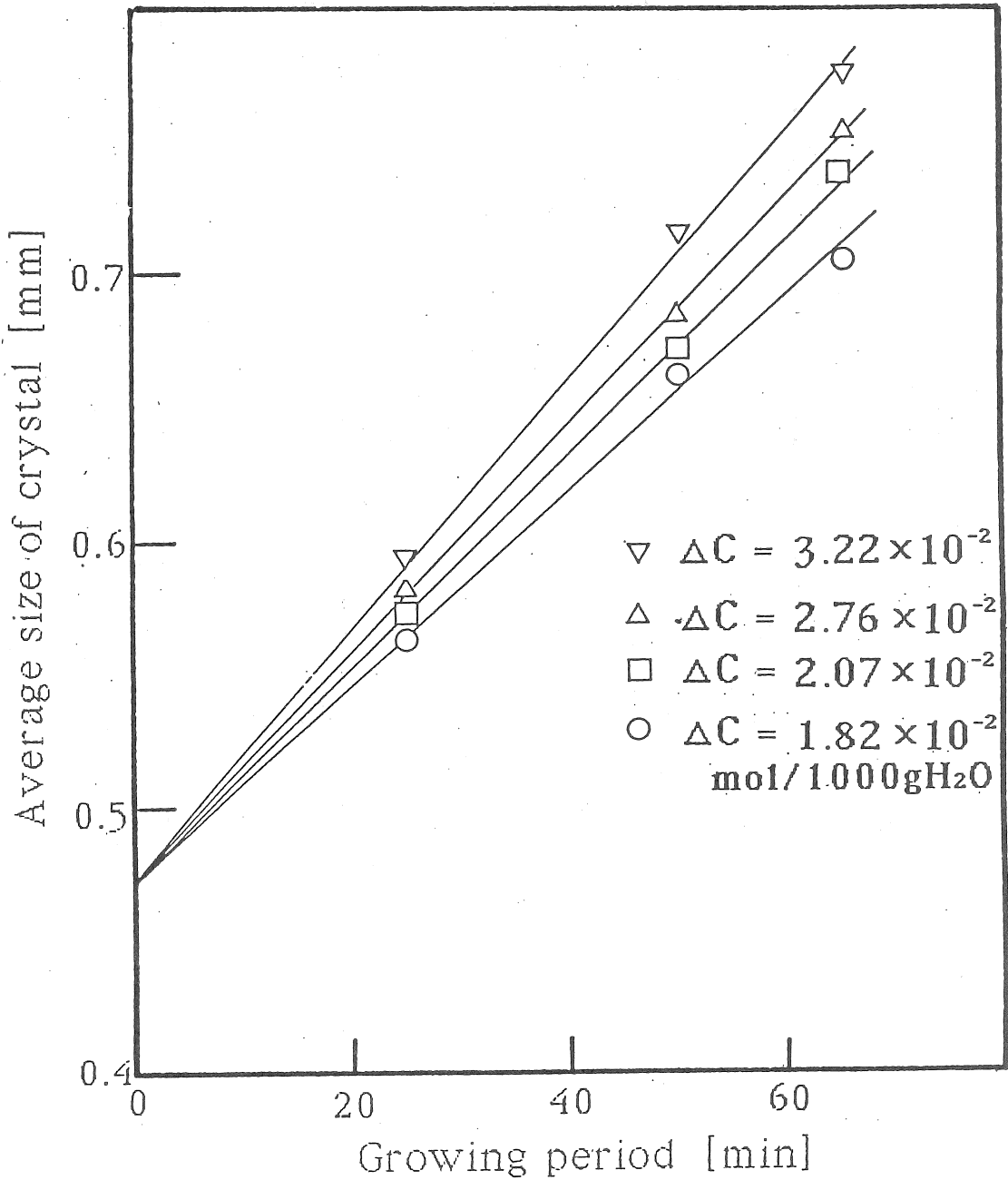


Fig.9 Average size of crystal against growing period

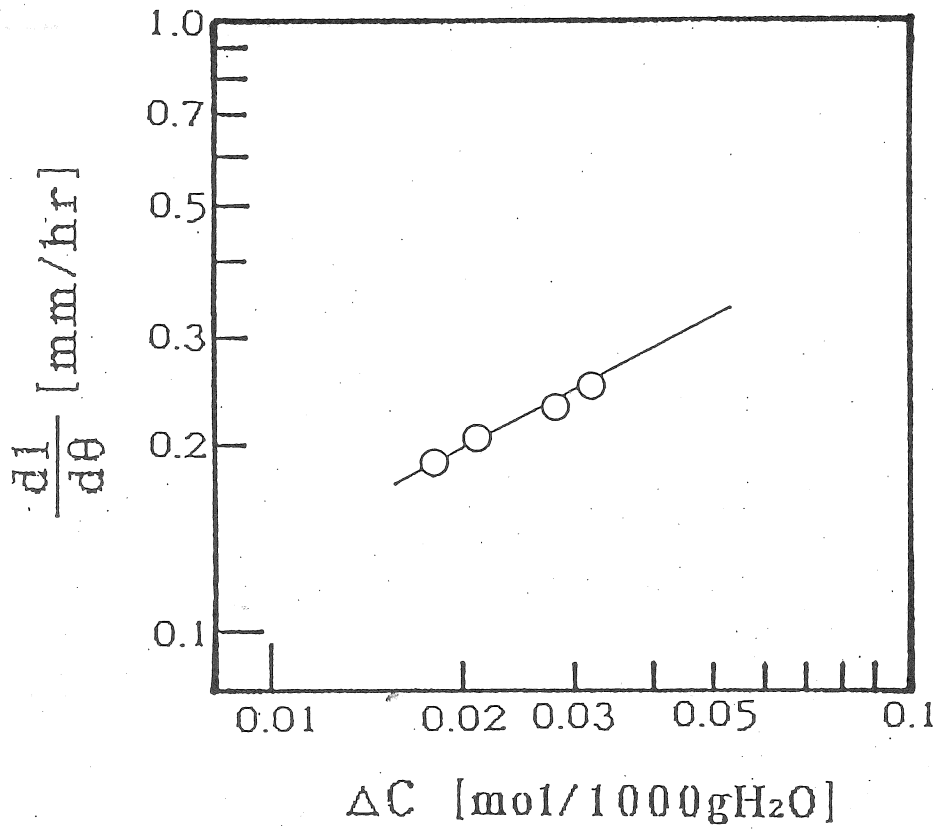


Fig.10 Average rate of crystal growth against supersaturation