

9015 食塩単結晶及び多結晶の成長現象と成長速度

松岡 正邦(東京農工大学)

攪拌槽型の小型晶析装置内の食塩(塩化ナトリウム)水溶液に置かれた単結晶の成長挙動を観察すると共に、成長速度を測定した。種結晶を白金線の先端に固定し、その成長の様子を顕微鏡レンズを備えたテレビカメラで連続的に観察した。実験変数は、溶液の過飽和度(実際には平衡温度からの差である過冷却度)、結晶成長温度(溶液温度:30~50℃)、溶液の攪拌速度及び微結晶粒子の存在の有無とした。

結晶の平均線成長速度を〔成長時間内での結晶の辺の増加量/成長時間〕と定義して用いた。この成長速度は微結晶が存在しない系では全ての溶液温度では溶液過飽和度のほぼ0.5乗に比例することが見いだされた。これは、結晶の成長速度としては既往の研究報告になく、異常な傾向であったが、成長速度の値自体は既往の実験値の範囲内であった。

また、微結晶が存在している溶液からの成長速度は存在していないときの値よりも常に大きいことが見いだされた。(下図参照)これについては平均成長速度に加えて、瞬間の線成長速度を解析した結果、初期の瞬間成長速度は1時間後または微結晶が存在していない場合の成長速度の約20倍も速いこと、そして急速に低下し一定値に近づくことが判った。これらの結果から、過飽和溶液中の微結晶粒子は結晶の成長に重要な役割を担っていることが示唆された。微結晶粒子は成長単位としてまたは付着後母結晶に組み込まれるなどして結晶の成長を促進するものと考えられる。

以上の結果から、最終結論を出すにはより多くの研究が必要ではあるが、実際の晶析装置内での食塩結晶の成長機構が明かになったといえよう。

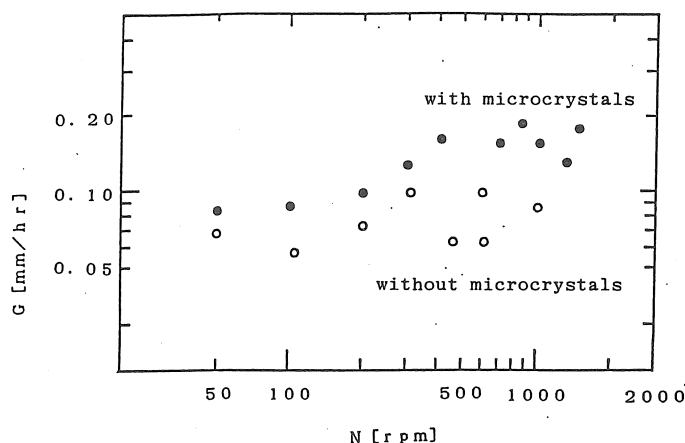


図 微結晶粒子の存在による結晶成長速度の増加

9015 食塩単結晶及び多結晶の成長現象と成長速度

松岡 正邦(東京農工大学)

1. 研究目的

一般に結晶の成長速度は、単一結晶粒子を用いて詳細に検討され、理論との比較または成長機構の検討がなされている[1]。一方、工業晶析操作の解析では結晶群が対象とされ、群としての平均の成長速度が議論される[2]。この場合には、結晶核の発生、結晶粒子の破損、そして結晶粒子間の凝集といった群に固有の現象が成長に関わっているものと考えられる[3]。このことは、食塩(塩化ナトリウム)の研究においても当然当てはまるものといえよう。これまでの食塩結晶の成長現象の研究は、群としてのものが多く[4-7]、結晶成長現象や速度の詳細な検討は単結晶に関しては殆ど行われていない。

本研究は過飽和溶液から成長する食塩単結晶の成長を、溶液の過飽和度(過冷却度)、攪拌速度、晶析温度、微結晶の存在の有無、を実験変数として変化させて現象及び成長速度を実験的に検討し、成長現象及び成長速度へのこれら物理的条件の影響を解明することを目的とした。

2. 研究方法

2.1 用いた試薬及び種結晶

<試薬>試薬としては市販の食塩(塩化ナトリウム99%以上)を用いた。これには不純物として、主に硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどが含まれている。本研究では、実験に先立ちエタノールによる洗浄及び水溶液からの再結晶による精製を行った。

<種結晶>精製した40℃、過冷却度2-3℃の溶液に60℃の飽和溶液を少量滴下したときに自然に核化し成長した結晶粒子の中で、一辺が1.5mm程度の立方体で形状の良いものを種結晶とした。

2.2 用いた装置

Fig. 1に示す小型の攪拌槽型結晶成長装置を用いて実験を行なった。槽はガラス製の二重槽で、内側の槽の内径は4cm、高さ(深さ)は10cmである。内槽及び外槽の底は共に歪みのないガラス板でできている。ジャケット部には恒温水槽からの温水を通し槽内の溶液温度を設定温度(=晶析温度)に保った。また、攪拌羽根はステンレス製櫂型(2枚翼)を使用した。成長中の結晶を槽の下方においた顕微鏡レンズのついたTVカメラで連続的に観察し、モニタ画面上の結晶の辺の増加量から線成長速度を求めた。なお、モニタ上の倍率は約30倍であった。

種結晶の面の中央に0.5mmのドリルで穴をあけたのち、シアノアクリレート系接着剤

を用いて0.3mm径の白金線に固定し、図に示すように溶液内の攪拌羽根よりやや下めのところに置いた。

2.3 実験操作手順

所定の過冷却度をもつように注意深く調整した食塩水溶液約70ccを入れてある槽内へ白金線に固定した種結晶を吊るし入れ、この成長挙動を装置の下からTVカメラで観察した。モニタ上の種結晶はほぼ正方形で、水平に固定されていることを確認した後、測定及び観察を開始した。実験変数は、初期の溶液過冷却度 Δt (すなわち過飽和度 σ)、晶析温度 t 、攪拌速度 N 、および微結晶の存在の有無である。

行なった実験変数の組合せをTable 1に示す。

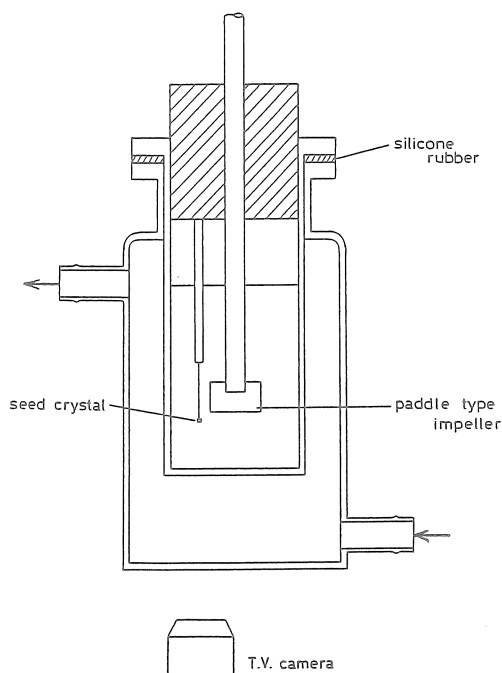


Fig.1 Experimental apparatus

Table 1 Combinations and ranges of experimental conditions

group of run	crystn. temp t [°C]	supercooling Δt [°C]	agitation N [rpm]	presence of microcrystal
I	30.0	2.0~7.0	51	absent
	40.0			
	50.			
II	40.0	3.0	0~1467	present or absent

註) 表中の晶析温度で50.°Cとあるのは、他の温度にくらべて制御が不十分であったためである。

3. 研究結果

3.1 溶解度について

塩化ナトリウムの水に対する溶解度 C_s [g-NaCl/g-soln] は次式に従って計算した。[3]

$$C_s = 0.26281 + 1.66243 \times 10^{-5} T + 2.04113 \times 10^{-6} T^2 - 3.4166 \times 10^{-9} T^3 \quad (1)$$

但し、 T は溶液の温度 [°C] である。

3.2 成長速度の定義

成長速度は種結晶を投入して観察及び測定を開始した時 (このときを時間 $\theta = 0$ とした) とそれから 1 時間後の映像をモニタから記録し、次式によって辺の長さの差から面の前進速度として計算した。

$$\text{平均線成長速度} = (\text{1 時間後の辺の長さ} - \text{初期の辺の長さ}) / \text{成長時間} / 2 \quad (2)$$

ここで、分母の 2 は成長速度が各面の前進速度を表すため、以下、この論文では、特に断わらない限りは (2) 式による平均線成長速度を成長速度 G と定義する。

3.3 成長速度と過飽和度および晶析温度

グループ I ($N = 51 \text{ rpm}$ 、微結晶無し) について、過飽和度 σ に対して線成長速度 G をプロットしたものを Fig. 2 に示す。各温度での G と σ との関係は総括の成長速度係数 k を用いて、 $G = k \sigma^n$ と表せるとして最小 2 乗法により次の様に相関できた。

$$\begin{aligned} 50.0^\circ\text{C} & : G = 2.70 \times \sigma^{0.568} \\ 40.0^\circ\text{C} & : G = 2.03 \times \sigma^{0.539} \\ 30.0^\circ\text{C} & : G = 1.41 \times \sigma^{0.487} \end{aligned} \quad (3)$$

この結果から速度係数の活性化エネルギー E をアレニウスプロットにより求めたところ、 $E = 26.45 \text{ kJ/mol}$ となった。(Fig. 3)

成長の様子は $G = 0.075 \text{ mm/hr}$ 以上の結晶では表面が荒れており、 $\sigma = 3.5 \times 10^{-3}$ 以上のものは結晶のかどの 1 つだけが異常な速さで成長した。

3.4 成長速度に及ぼす攪拌速度および微結晶の存在の有無の影響

グループ II (40°C 、 $\Delta t = 3.0^\circ\text{C}$ 、微結晶の有無) についての結果を Fig. 4 に示す。これは晶析温度および過冷却度を一定にした条件下での、線成長速度 G の攪拌速度 N に対する影響を微結晶の存在の有無別に示している。微結晶の存在は肉眼で観察されたか否かにより判断した。微結晶の存在の有無にかかわらず、低攪拌速度域では攪拌速度が増すとともに増加し、攪拌速度がある値以上ではデータにばらつきはあるものの一定値に漸近しているように見える。また、平均の線成長速度は微結晶がなかった場合よりも微結晶があった場合の方が速く、その差は 2 倍近くであった。

このときの結晶の様子は、微結晶がなかった場合の結晶表面は比較的なめらかであった

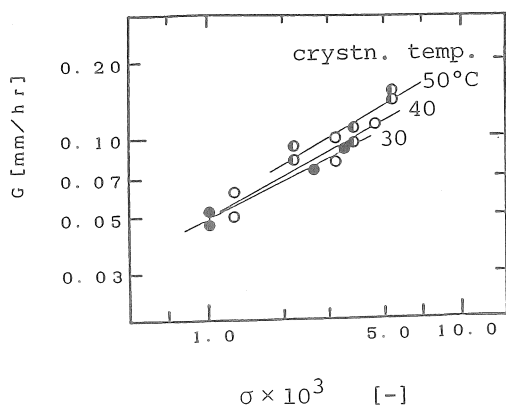


Fig. 2 Growth rate vs. super-saturations.

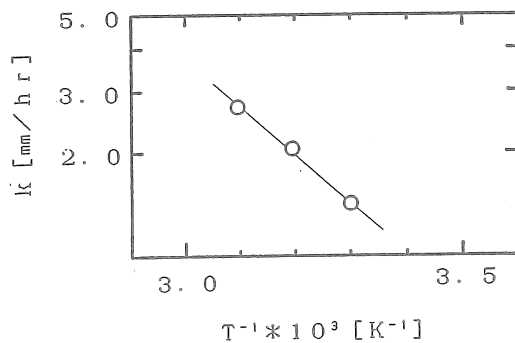


Fig. 3 Arrhenius plot of k .

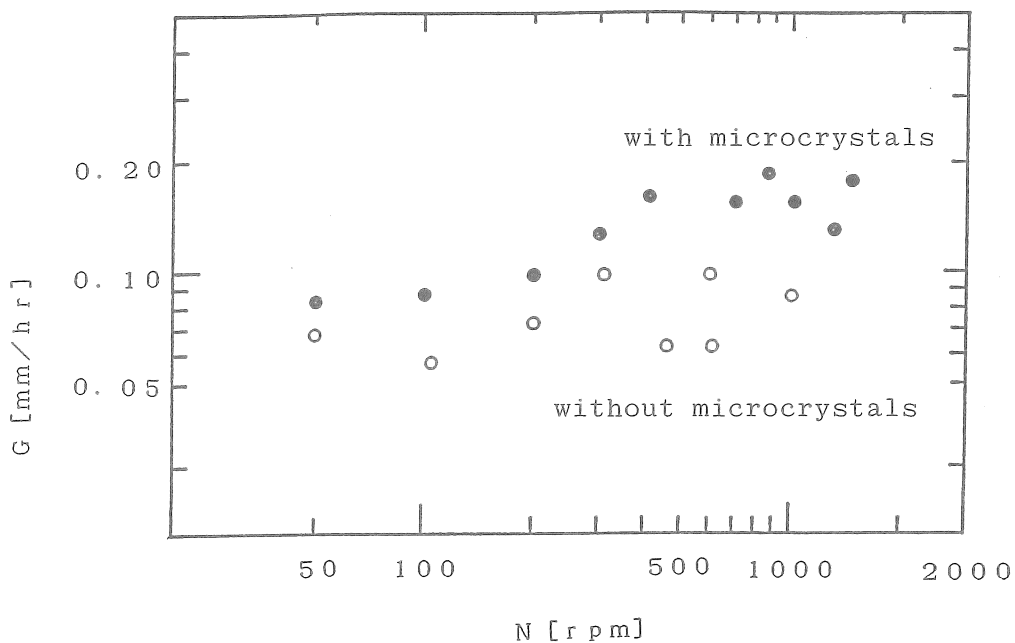


Fig. 4 Effects of microcrystals in solutions on growth rates.

のに対し、微結晶があった場合は表面は荒れており、微結晶の付着も観察された。

4. 考察

4.1 成長速度の過飽和依存性

上述のように $N=51\text{rpm}$ で行った成長実験では、 $30\text{--}50^\circ\text{C}$ のどの温度についても結晶の線成長速度 G は過飽和度 σ のほぼ 0.5 乗に比例している結果が得られた。結晶の成長が溶液内の物質移動過程が律速である場合はその推進力の 1 乗に、また、表面集積過程が支配的であるならばその $1\sim 2$ 乗に比例するはずであり、このような結果は予想できない。従って、過飽和度のほぼ 0.5 乗に比例するといった結果を与えた原因は明かではないが、低過飽和度域での成長速度が相対的に大きくなるような何らかの要因があったか、または逆に、過飽和度が大きめの領域での結晶成長を抑えるような要因があったのいずれかが考えられる。

食塩の単一結晶粒子の成長を測定した例は少なく[8]、結晶群の成長[4-7]についてのデータも含めて既往の研究結果との比較をすると、Fig. 5にみるように本研究の成長速度はこれまでの結晶成長速度-過飽和度の関係の範囲内にある。このことから、本実験での成長速度の値はほぼ妥当であったといえるが、過飽和度への依存性が大きく異なっている。

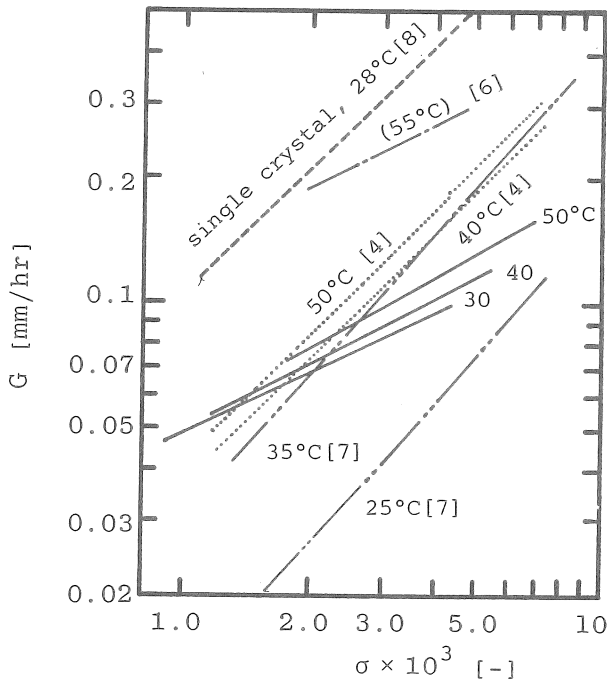


Fig.5 Comparison of the present growth rate with literature data. All the data except [8] are for multi-crystals.

この理由として後述のように微結晶の存在が結晶の成長に大きな影響を与えることから肉眼では観察できないような微粒子（微結晶）の存在による影響を考えらることもできよう。実験後に回収された結晶の観察からは、過飽和度 σ が 1.3×10^{-3} 以下（ $t=30.0^\circ\text{C}$ と 40.0°C での $\Delta t=2.0^\circ\text{C}$ ）のものについては表面は比較的なめらかであった。従って、この場合の微結晶粒子は結晶の表面を荒すことなく成長できる大きさであったものかも知れない[9]。さらに、実験終了後、槽の底に（微）結晶粒子は検出されなかったことから、すべて結晶に付着したか、または1時間後の粒子は上記の攪拌条件下では沈降できないほど小さなものであったかのいずれかであろう。また、僅かではあるが、過飽和度の違いによる物性値の変化によって成長現象の違い（具体的には、表面集積過程の有効係数の値の変化）がこのような特異な過飽和依存性を示した原因の一部を占めている可能性があるであろう。いずれにしてもこの点については今後の検討が必要である。

4.2 攪拌速度および微結晶の存在の影響

Fig. 4から微結晶の存在の有無にかかわらず、低攪拌速度域においては攪拌速度が成長速度に与える影響の大きさがよくわかる。400 rpm（微結晶無の系では300 rpmあたり）までの領域では成長速度Gの増加傾向は著しい。高攪拌速度域では、データのばらつきが大きい、一定値に達したと思われる。微結晶の存在の有無別にそのばらつきの平均値をとると、微結晶存在下での平均の成長速度は存在しないときの値の約2倍となった。

微結晶が存在する場合、溶液の過飽和度は低下しているはずで、従って結晶の成長速度は遅くなると思われる。にもかかわらず、成長速度Gは微結晶が存在しないときよりも速いという結果が得られた。これは明らかに微結晶が結晶成長に寄与したためと考えられる。

次に、攪拌速度による成長挙動の違いを整理する。

1) 100 rpm以下では、結晶表面の荒れは多少見られる程度であり、微結晶の付着も幾らか見られるほどであった。この領域では微結晶は実験開始後20分以内にはすべて沈降した。従って、微結晶の存在の影響ははじめの20分以内のみで、それ以後は通常の機構による成長が起きていたと思われる。微結晶が存在しない場合との違いは、微結晶が付着等の機構によって成長単位として母結晶の成長に寄与あるいは関与したかどうかということであると考えられる。

2) 120~400 rpmの領域では、表面の荒れに加えて結晶の成長にも乱れが見られるようになり、微結晶の付着も目立ってきた。120 rpmあたりから微結晶の浮遊が観察された。このことから、通常の結晶成長と微結晶の付着が同時に起きたと思われる。さらに、この領域では攪拌速度によって浮遊する微結晶の粒径に違いが見られたので、結晶成長に寄与する程度にもばらつきがでたものと思われる。微結晶が存在しない場合は、表面は比較的なめらかではあったが、成長に多少の乱れが見られた。

3) 500 rpm以上では、結晶表面の荒れはひどく、さらにかかりの微結晶の付着が見られた。この領域では微結晶はすべて浮遊していたことから、成長した微結晶どうしの摩耗や凝集も起こっていたと思われる。

微結晶の存在しない場合は、成長の荒れに加えて表面上に核発生が見られた。また、微結晶存在下のデータと比較してそのばらつきは小さかったことから成長速度は微結晶の存在に影響されるものと思われる。

4.3 瞬間の線成長速度の変化

結晶粒径の経時変化をFig. 6に、また、これに対応する瞬間的な線成長速度Gの経時変化をFig. 7に示す。これを見ると、微結晶が存在しない系では常に一定の速度で成長しているのに対して、微結晶存在下の系では初めにかかりの速度で成長しているが、時間が経過するにしたがってその速度は低下し、微結晶が存在していなかった場合と同じ値に近づく傾向を示している。微結晶が存在した場合の時間0に於ける瞬間の線成長速度と存在しなかった場合の成長速度の比は約15～20であった。本実験は回分実験であったので、時間の経過と共に微結晶核の数が減少し併せて溶液の過飽和度も低下し、このような結果を与えたものと思われる。従って、実験開始時に存在した微結晶粒子のうち結晶に付着したものは結晶相に逐次取り込まれたために高い成長速度を示したと思われる。そして、時間が経過していくにつれその微小結晶粒子の数が減少し、または微小結晶は成長してしまい直接的に結晶成長に寄与することのできる大きさではなくなってしまうために、その影響が低下したものであろう。

以上のことから、食塩の結晶の成長においては微結晶が存在するかないかにより成長速度が大きく影響されることが示された。また、その影響を与える微結晶の挙動は攪拌条件に支配されていると考えられる。

5. 今後の課題

微結晶粒子の存在下で結晶の成長速度が大幅に増加することが認められたが、データには大きなバラツキがある。(Fig. 4) 微結晶粒子とここで称したものの定量的な扱いはできなかった。このためには、溶液内に存在する微結晶粒子の大きさ(粒径)、その分布、そしてその濃度(溶液単位体積当りの数)を捕らえることが必要である。本研究で見いだした新しい事実を実操作で生かすためには定量的な研究が不可欠であろう。

一方で、微結晶粒子がどの様にして母結晶の成長に関与または寄与するかを明確に観察し、その機構をモデル化し結晶成長機構に組み入れることが工業晶析の理論及び技術体系の完成に向けて重要なことと考えられる。

従って、実験的には微結晶粒子の粒径や濃度を測定し、成長速度と結び付けること、及び、微結晶粒子の母結晶の成長への寄与現象を観察すること、そして、微結晶粒子が結晶成長に果たす役割をモデル化する理論的な研究が今後の課題であろう。

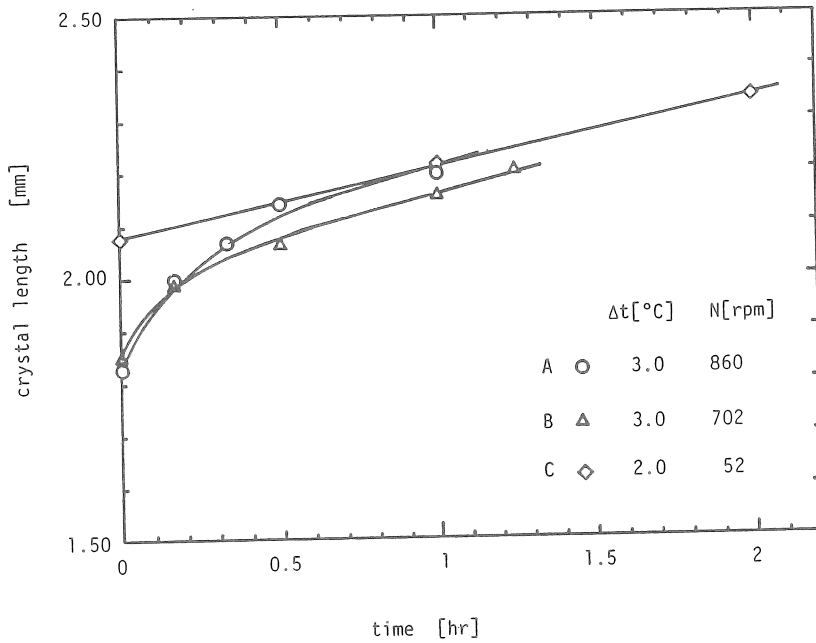


Fig.6 Changes in crystal size during growth with and without micro crystals.

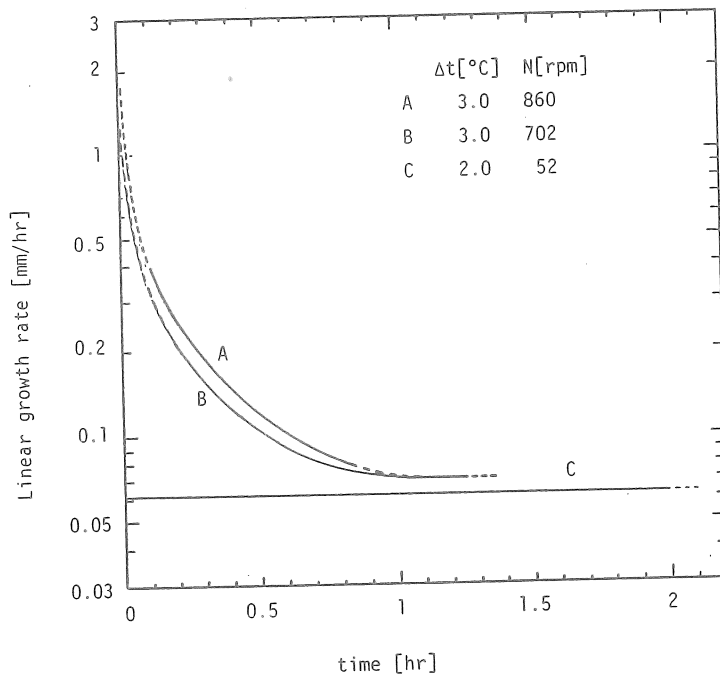


Fig.7 Instantaneous growth rates of crystals. Keys correspond to those in Fig.6.

6. 記号表

C	concentration	[g-NaCl/g-solution]
C_s	solubility	[g-NaCl/g-solution]
d	particle size	[mm]
d_0	initial particle size (at $\theta=0$)	[mm]
E	activation energy	[kJ/mol]
G	linear growth rate	[mm/hr]
k	overall growth rate coefficient	[mm/hr]
N	agitation speed	[#/sec]
T	equilibrium temperature	[°C]
t	crystallization temperature	[°C]
θ	time	[hr]
σ	supersaturation $(=(C-C_s)/C_s)$	[—]

7. 引用文献

- [1] J.Garside, A.Mersmann, J.Nyvlt Ed., "Measurement of Crystal Growth" (1990).
- [2] 特集「晶析シンポジウム」、日本海水学会誌、44 (1) (1990).
- [3] S.J.Jancic and P.A.M.Grootscholten, "Industrial Crsyatlilization", p.63, Delft University Press (1984).
- [4] A.Scrutton and P.A.M.Grootscholten, Trans. I. Chem. E., 59 238 (1981).
- [5] F.Rumford, J Bain, Trans. Instn. Chem. Engrs., 38, 10 (1968).
- [6] 豊倉賢ら、化学工学会第22回秋季大会講演要旨集、p.703 (1989).
- [7] 原納淑郎ら、化学工学会第55年会講演要旨集、p.612 (1990).
- [8] R.Rodriguez-Clemente, "Industrial Crystallisation 75", Ed.J.W.Mullin, p.187 Plenum Press, New York (1975).
- [9] K.Toyokura, et al, "Industrial Crystallization 84", Eds. S.J.Jancic and E.J. de Jong, Elsevier Sci. Pub., p.37 (1984).

GROWTH BEHAVIOR AND KINETICS OF SINGLE AND POLY- CRYSTALS
OF SODIUM CHLORIDE

Masakuni Matsuoka

Department of Chemical Engineering
Tokyo University of Agriculture and Technology

Summary

The growth behavior and kinetics were measured and observed for single crystals of sodium chloride placed in supersaturated solutions in an agitated vessel. The seed crystal was mounted at the tip of a Pt wire and its growth was continuously observed by means of a TV camera fitted with a microscopic lens. The experimental variables were supersaturation of the solution in terms of supercooling, crystallization temperature, agitation speed of the impeller and the existence or absence of microcrystalline particles in the solution. The average linear growth rate defined as the displacement of the observed crystal edges divided by the growth period was found to be proportional to the square root of the solution supersaturation at any crystallization temperatures, which seems abnormal hence the tendency was discussed.

It was also pointed out that the average linear growth rate was always higher when microcrystals existed in the solution than those without the microcrystals. This fact was further investigated by analyzing the instantaneous growth rate, indicating that the initial growth rate was 20 times as fast as that eventually obtained after one hour or that for the case without microcrystals. From these facts it was suggested that the microcrystals in the solution played an important role in the growth process of sodium chloride crystals either as growth units or parts to be incorporated in the mother crystal body.

From the results, although further studies are required to provide final conclusions, the growth mechanism of sodium chloride crystals in practical crystallizers has become clearer.