

---

---

# 助成研究報告書

---

---

プロジェクト研究

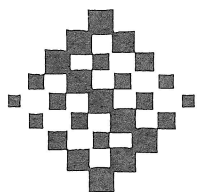
(1989-1991)

塩化ナトリウム結晶生成のための最適連続晶析装置・操作の基礎的研究

Basic Research on Optimum Continuous Crystallizer and its Operation of Sodium Chloride

The Salt Science Research Foundation

Project Research Report



財団法人ソルト・サイエンス研究財団

# 塩化ナトリウム結晶生成のための最適連続晶析装置・

## 操作の基礎的研究

### 研究代表

早稲田大学理工学部

豊倉 賢

### 研究組織

所 属	氏 名
早稲田大学	豊倉 賢
福山大学	原納 淑郎
岩手大学	久保田徳昭



**塩化ナトリウム結晶生成のための最適  
連続晶析装置操作の基礎的研究  
目次**

1. 緒言	1
2. 工業晶析現象と晶析装置・操作の設計	2
2・1 工業晶析現象	2
2・1・a 溶液および過飽和溶液の状態	3
2・1・b 核化現象	7
2・1・b・i) 核化現象の分類	7
2・1・b・ii) 核発生速度と装置内の核化現象	11
2・1・b・iii) 装置内の核発生速度	13
2・1・c 結晶成長現象	17
2・1・c・i) 結晶成長現象の概要	17
2・1・c・ii) 拡散段階の物質移動	18
2・1・c・iii) 表面晶析現象	19
2・1・c・iv) 総括結晶成長速度	21
2・2 晶析装置設計理論	21
2・2・a 回分型晶析装置	21
2・2・b 連続晶析装置	23
2・2・b・i) 完全混合型装置	24
2・2・b・ii) 連続分級取り出し混合型晶析装置	27
2・2・b・iii) 連続分級層型晶析装置	29
2・2・b・iv) 製品粒径と生産量に基づく装置設計理論	34
3. 塩化ナトリウム水溶液の濃度と密度	40
3・1 実験装置と方法	41
3・2 結果と考察	42

4. 塩化ナトリウム結晶成長についてのその場観察実験	44
4・1 実験方法	44
4・2 その場観察の結果	44
4・3 顕微鏡下の結晶成長速度と過飽和度の関係	45
4・4 ステップ移動速度	45
5. 小型逆円錐型装置による塩化ナトリウム 結晶成長速度と結晶成長速度係数	46
5・1 実験	46
5・1・a 結晶成長	46
5・1・b 結晶溶解	47
5・2 実験結果	48
5・2・a 結晶成長実験結果の整理法	48
5・2・b 成長 実験結果	49
5・2・c 溶解実験結果と考察	53
5・3 考察	55
5・3・a 結晶成長過程に与える物質移動抵抗	55
5・3・b 晶析速度データに基づく晶析器効率についての検討	56
5・3・c 線図による晶析器の効率の推算	57
6. 攪拌槽型晶析装置における塩化ナトリウムの晶析速度	59
6・1 一次核発生速度	59
6・2 二次核発生速度	60
6・2・a 実験	60
6・2・a・i) 二次核発生速度の測定	60
6・2・a・ii) 攪拌翼と粒子の衝突に対するスケールアップ実験	61
6・2・b 実験結果の整理	64
6・2・c 実験結果および考察	65
6・2・c・i) 二次核のSEM写真	65
6・2・c・ii) 二次核累積個数Nの経時変化	66
6・2・c・iii) 二次核発生速度 $\beta$	68
6・2・d 懸濁粒子の攪拌翼に対する衝突	69
6・2・d・i) 衝突痕	69
6・2・d・ii) 衝突効率とストークス数の関係	70
6・3 結晶成長速度	73

6・3・a	実験およびデータの整理法	73
6・3・b	結果および考察	73
6・3・b・i)	結晶成長速度Gと過飽和度	73
6・3・b・ii)	結晶成長速度Gと温度	74
6・3・b・iii)	種晶表面の微視的構造	75
6・4	攪拌槽内の晶析現象の検討	77
6・4・a	$N_s \rightarrow O_s$ 曲線の形	77
6・4・b	実装置データと実験データの比較	78
6・4・c	結晶非懸濁系のテスト	78
6・4・d	二次核発生速度 $\beta$ の異常性	79
6・4・e	成長データと生成結晶の比較	84
7.	塩化ナトリウム結晶の晶析速度と過飽和溶液内に懸濁する 微結晶の晶析速度への影響	86
7・1	実験	86
7・1・a	実験装置	86
7・1・b	実験方法	90
7・1・b・i)	原料溶液の調整	90
7・1・b・ii)	結晶成長速度の測定	90
7・1・b・iii)	二次核発生速度の測定	91
7・2	実験結果および考察	91
7・2・a	結晶成長速度	91
7・2・b	二次核発生速度	95
7・2・c	結晶成長速度と二次核発生速度	99
8.	連続晶析装置による塩化ナトリウムの晶析	102
8・1	分級層型晶析装置および操作法	102
8・1・a	実験装置	102
8・1・b	実験操作	104
8・2	連続かくはん型実験装置による晶析実験	105
8・2・a	実験装置	105
8・2・b	実験操作	106
8・3	結果および考察	107
8・3・a	分級層型晶析装置	107

8・3・a・i) 塩化ナトリウム結晶の析出速度	107
8・3・a・ii) 生成結晶の粒径分布	110
8・3・b 混合層型晶析装置	114
8・3・b・i) 塩化ナトリウム結晶の析出速度	114
8・3・b・ii) 生成結晶の粒径分布	114
8・4 晶析特性操作線	115
8・4・a Table 8-1に示された条件下の実験結果の考察	118
8・4・b Table 8-2に示された条件下の実験結果の考察	119
8・4・c Table 8-3に示された条件下の実験結果の考察	121
<b>9. 晶析装置・操作の開発(総括)</b>	<b>124</b>
9・1 晶析操作・装置の選定	124
9・1・a 操作法の選定	124
9・1・a・i) 所望特性結晶製品の安定生産について	124
9・1・a・ii) 生産効率について	126
9・1・a・iii) 総括	128
9・1・b 晶析装置形式の選定	128
9・1・b・i) ステイショナリ-晶析装置	128
9・1・b・ii) ダイナミック晶析装置	128
○ 運搬層型	128
○ 完全混合型	128
○ 分級層型(I)	128
○ 分級層型(II)	129
9・2 晶析装置の検討、開発のための晶析テストと取得データの適用について	129
9・2・a 所定結晶生成のためのラボテスト	129
9・2・a・i) 過飽和の生成法	129
9・2・a・ii) ラボテスト装置	130
9・2・b 晶析速度実測のためのラボ装置	130
9・2・b・i) 懸濁多結晶が存在しない場合の実測法	130
9・2・b・ii) 懸濁多結晶が存在する場合の実測法	130
9・2・b・iii) 核化・成長速度に基づく晶析装置・操作の設計法	131
9・3 パイロットプラントテストに基づく連続晶析装置の設計	131
9・4 最適連続晶析操作法の開発	132
<b>10. 結言</b>	<b>136</b>

# 塩化ナトリウム結晶生成のための 最適連続晶析装置・操作の基礎的研究

早稲田大学理工学部

豊倉賢, 平沢泉

福山大学工学部

原納淑郎, 山本英二

大阪市立大学工学部

矢野元威

岩手大学工学部

久保田徳昭, 清水健司

工業晶析理論は近年著しい発展をしており、理学的結晶化理論では解明できなかった化学装置内の晶析現象も明かになってきている。本プロジェクト研究では、この工業晶析理論に基づいて、塩化ナトリウムの晶析理論を整理し、この理論との対応において塩化ナトリウム結晶化現象および工業装置・操作開発のための基礎的研究を行い、塩化ナトリウムの新しい晶析技術の開発法を提案した。これらの概要を以下に示す。

第1章では本研究プロジェクトの背景となる工業晶析について検討し、第2章ではその概要を要約した。

第3章では本研究の基礎となる塩化ナトリウム水溶液の飽和濃度の測定法について検討し、溶液濃度と密度との関係の相関式を求め、それから簡易飽和濃度の実測法を提出した。

第4・5章では塩化ナトリウムの結晶成長を静置系および流動層系にて研究し、共存する他結晶の影響の少ない状況での過飽和溶液内の成長速度を求めた。結晶成長機構は拡散と表面晶析の2つの段階で検討され、結晶成長速度は両段階の速度から推算されることを提案した。

第6章では大きさの異なる3種の攪拌槽にて材質の異なる攪拌翼を用いて、塩化ナトリウムの核化・成長速度に対する実験的研究を行った。この研究では結晶相互の衝突による核化の少ない、結晶の懸濁密度の比較的小さい状態で実験を行い、結晶成長速度を求めるとともに核発生速度に対する攪拌の影響を明らかにした。

第7章では工業晶析装置とほぼ同程度の高懸濁状態に保つために結晶-回分、溶液-連続の半回分晶析装置を考案し、塩化ナトリウム結晶の核発生速度と結晶成長速度を求めた。ここで得られた速度は懸濁密度の低い状態で得られたものと異なっていた。これは高懸濁密度のためで、工業装置内におけるものとはほぼ同じであると考えられる。

第8章では塩化ナトリウムの連続晶析実験を行い、定常操作時の晶析速度、結晶の粒径分布を実測した。これらのデータから装置容積当りの晶析量と製品粒径によって示される操作点を設計線図上に点綴し、工業晶析装置からのデータと比較した。これらより、工業晶析装置から得られる結晶の生成量と製品粒径は工業装置データから推算されると結論された。連続晶析装置とその操作条件設計のための新しい開発法について第9章で提出した。

第10章では本プロジェクト研究結果は塩化ナトリウム系のみでなく広く連続晶析技術の発展に貢献すると要約した。



# FUNDAMENTAL STUDY FOR DESIGN OF OPTIMUM CONDITIONS CRYSTALLIZER AND OPERATION FOR SODIUM CHLORIDE CRYSTAL

*Waseda University*    *Ken Toyokura,*  
*Izumi Hirasawa*  
*Fukuyama University*    *Yoshio Harano,*  
*Eiji Yamamoto*  
*Osaka City University*    *Mototake Yano*  
*Iwate University*    *Noriaki Kubota,*  
*Kenji Shimizu*

The theory of industrial crystallization has been rapidly developed, recently and makes clear crystallization in chemical plants which is not turned out by scientific crystallization theory. This research project was started to make crystallization technique of sodium chloride developed on industrial crystallization theory. The recent studies of these theories were discussed on initial step of this project, and crystallization of sodium chloride and fundamental researches for development of industrial crystallizers and operations were studied on industrial crystallization theory. A method for development of a new crystallization technique of sodium chloride was proposed. The outline of them are summarized as followings;

The first chapter discusses on the correlation between this research project and industrial crystallization theory for understanding of back ground of this project, and industrial crystallization theory is summarized in the second chapter.

The third chapter studies on the correlation between a concentration and a density of aqueous solution of sodium chloride. The correlation proposes a convenient method for determination of saturated concentration of an aqueous solution of sodium chloride.

In the fourth and fifth chapters, crystal growth of sodium chloride are studied by observation of stationary fluidized seed in supersaturated solution.

On tests of fluidized seed, suspended crystals are considered not to be affected one another by the reason of a few suspended crystals. Crystal growth mechanism is discussed on the two steps of diffusion and surface reaction and crystal growth rate is proposed to be estimated from the rate of both different steps. In the six chapter, nucleation and crystal growth rates of sodium chloride are experimentally studied in three well stirred vessels of different size in which an agitator of different material is used. In this study, a few crystals are suspended on which suspended seed are supposed not to affect nucleation contacted by one another.

In the seventh chapter, a semi-batch crystallizer which seed crystal is suspended on batchwise in and supersaturated solution with a constant concentration is continuously passed through, is set up and secondary nucleation rate by and crystal growth rate of suspended sodium chloride crystals are observed under high density of suspended crystal almost same to those in industrial crystallizers. These rates are much different from those obtained by a few suspended seed. They are supposed to be come from effect of high suspension density, and almost same to those in industrial crystallization.

In the eighth chapter, continuous crystallizers for sodium chloride are operated, and crystallization rate and crystal size distribution are observed on steady state operations. From these data, operating points shown by productivity and crystal size are plotted in a design chart and are compared with those from industrial crystallizers. From these discussions, crystal size and productivities of industrial plants might be concluded to be estimated from laboratory data. And new development methods for design of continuous crystallizers and their operating conditions were proposed in the ninth chapter.

The research project's results are summarized to be applied for development of general continuous crystallization technique not only for crystallization of sodium chloride in the tenth chapter.



# 1 緒言

塩化ナトリウム結晶の生産法は製塩工業の最終工程の重要な操作として、長い年月を掛けて開発されてきている。しかし、塩化ナトリウム水溶液からの塩化ナトリウム結晶の生成は、結晶核の発生とその成長とからなり、結晶化現象そのものが複雑で、今なお日進月歩の過程のうえにある。結晶そのものの特性、結晶の生成、生産技術に関する研究組織は近年世界規模で整備され、国際シンポジウムが定期的に開催されるようになっている。特に結晶の生産技術に直接関与する工業晶析に関する研究組織が1970年初にヨーロッパでスタートし、1972年以降3年毎に定期的に国際シンポジウムが開催されるようになっている。これらのシンポジウムを通して工業装置内の結晶化現象は明らかになり、そのうえで装置・操作の設計理論が提出されている。本プロジェクト研究においては、工業晶析装置内における晶析現象と晶析装置・操作に関する最新の研究成果を塩化ナトリウム系に適用し、塩化ナトリウムの工業晶析現象を解明すると同時に晶析装置・操作の設計に関する新しい提案を行うものである。本研究報告書では”工業晶析現象と装置・操作設計”の現状について整理を行い、以降本研究で行われた”塩化ナトリウム結晶核の発生・成長現象”および”装置・操作設計”のための実験室規模の研究成果を整理し、最後に”晶析理論に基づく晶析装置・操作の設計・開発法”について報告する。

## 2 工業晶析現象と晶析装置・操作の設計

### 2.1 工業晶析現象

工業装置内で起こっている結晶化現象（いわゆる晶析現象）は、結晶核の発生とその成長が主であるとして研究されてきた。これらの両現象はFig. 2-1に示すごとく、分子また

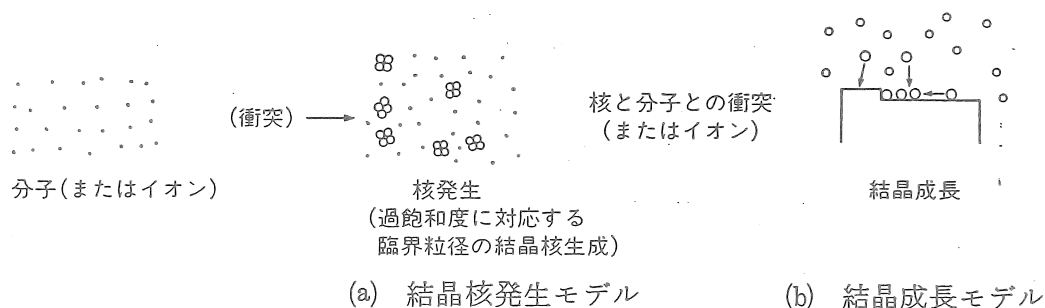


Fig. 2-1 The ideal model of nucleation and growth

はイオンの衝突に基づくモデルが考えられ、このモデルより組み立てられたモデル理論を中心に検討されていた。しかし、晶析操作が工業プロセスで広く採用されるにつれ、このモデル理論のみで工業装置内の現象を理解することはできない。それらを模式的に示すと、装置内で発生した結晶核でそのまま成長して製品になるのは(Fig. 2-1に示される理想モデルに相当する現象)、Fig. 2-2の破線で記されているように装置内で発生した核の一部で、操作条件によっては図中の実線で示される現象が支配的になることが多い。理学的理論をベースに発展した初期の晶析理論は破線の現象を主に組み立てられており、そこで提出された式がそのまま装置内現象の定量化に用いられていた。しかし、実線で示された二次核化、装置内で発生した結晶の破碎、過飽和溶液内に懸濁している微結晶が成長している結晶に付着し、それらが包含されて成長結晶の一部になる等の現象が起こる場合には、初期に体系化された工業晶析理論では装置内現象を十分表現することはできない。また、この理論で装置・操作の最適設計を行うことは困難である。これらに関する研究は最近一部で行われ、その成果も得られるようになってきているが、まだ十分な工学理論を提出するには至っていない。現状では装置内現象を装置形式や操作条件等によって分類し、それらの分類されたものに対して適用できる設計理論、手法の提出が試みられ実用に供されている。晶析操作で得られる製品は、Fig. 2-2に示される単結晶、単一結晶、凝集晶およびこれらの結晶相が析出した残りの液相などであり、操作の目的により結晶相であったり液相で

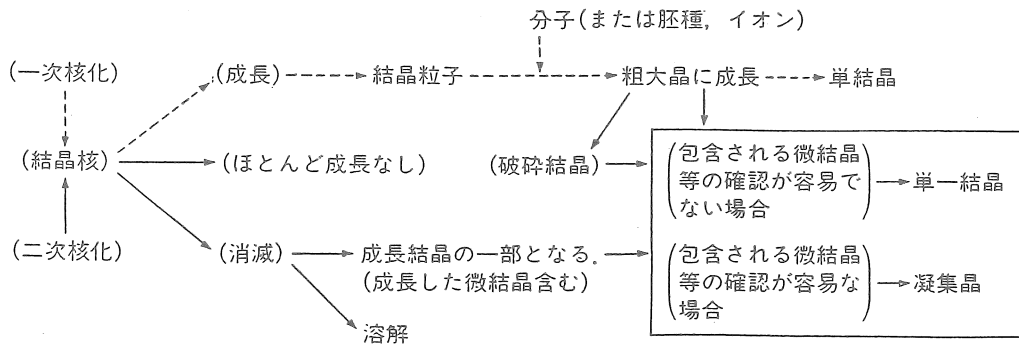


Fig. 2-2 The model of crystallization phenomena  
in the industrial crystallizers

あったり、またその両者であったりする。プロセスによっては析出した結晶を再び融解し、製品を液相とする場合もあり、晶析操作が広く産業界で用いられるようになってその対象も多岐にわたるようになってきている。ここではまず過飽和溶液、核化、成長について理学的な基礎概念から扱う。

#### 2・1・a 溶液および過飽和溶液の状態

溶液の状態は、Fig. 2-3に示すように溶解度・過溶解度を基準にして3つの状態に分けて考える。すなわち、溶液濃度が溶解度より低い未飽和域とそれより高い過

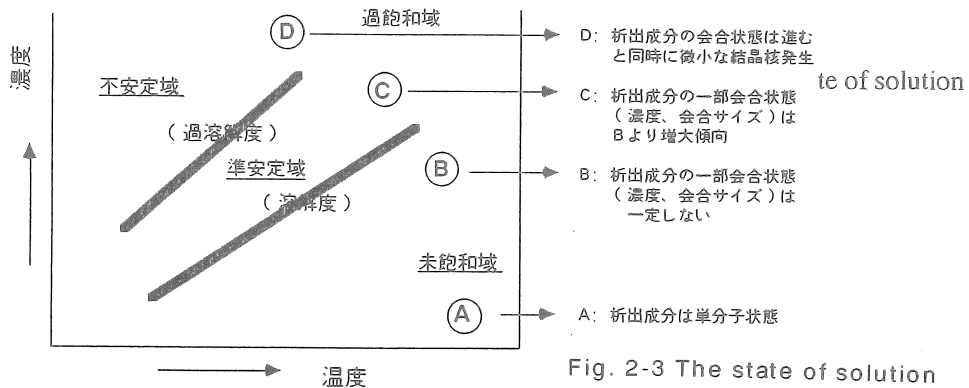


Fig. 2-3 The state of solution

飽和域、さらにこの過飽和域は核発生を起こす不安定域と核発生の起こらない準安定域に分けられる。

これらの状態は、溶液内に存在する析出成分の状態と併わせて次のように考えられる。例えば安定域でも溶解度より大幅に低い方に離れている濃度の状態Aでは、これらの溶質分子は単分子状に解離している。しかし、その濃度が高くなるにつれて(状態B)これらの分子の一部は会合するようになり、溶液中に会合したものが存在してくる。この会合の状態は同じ濃度に対して必ずしも一定せず、その状態に希薄状態からすばやく到達したも

のか、ゆっくり到達したものかなど、溶液の履歴その他の多くの因子の影響を受ける。さらに濃度の高いC,Dの状態では、会合分子の濃度や大きさは変化する。このように析出成分が会合していくのは、“分子相互の衝突の可能性＝衝突の確率”に基づいて考えると理解しやすい。すなわち、その溶液の濃度によって決まる消滅も成長もしない大きさの結晶核が存在し、その大きさ以下の粒子は消滅する傾向を示すが、その消滅する以前に他の分子の衝突があるとその結果として粒径が増大することがある。この状態をFig. 2-4に示す。

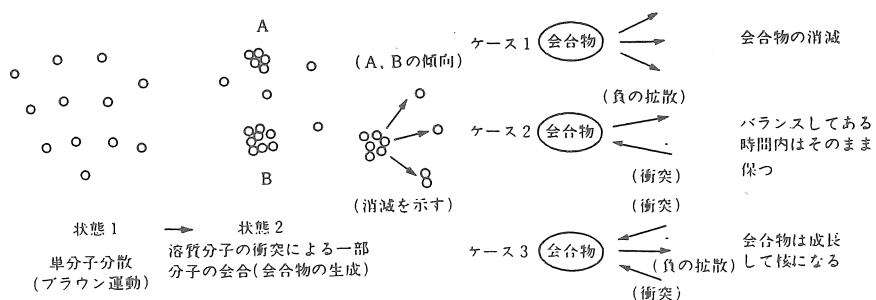


Fig. 2-4 Modeling of the behavior of solute during the course of primary nucleation

以上のように考えると、Fig. 2-3の状態図でBとCとの間の区別は未飽和か過飽和かということであるから一見明らかかなようであるが、実際には粒径の影響を受け不明瞭である。このことは過飽和溶液物性値（粘度、密度、拡散係数）をみても明らかかなように、その境界を示す溶解度（飽和濃度）の状態では何ら特別な変化を示さないことが多い。

溶液中に結晶が存在するとその大きさによってその結晶の溶解度を異にする。粒子径と溶解度との関係については、溶液の状態に対応して、それぞれ関係式が提出されており、それらをTable 2-1<sup>1), 2), 3)</sup>に示す。

工学的立場でこれらの関係を考えたとき、結晶粒径がその粒子の溶解度に対してどのような関係があるかを明らかにする必要がある。一般に粒径が溶解度に寄与する現象は、オストワルド・ライプニングとして知られている。その様子はFig. 2-5に模式的に示す。

過飽和溶液内の微結晶中に大結晶があると周囲の微結晶は溶解しつつ消滅し、中央部の大結晶はますます成長する。この現象を利用すると、微結晶除去操作法に対するアイデアが生まれてくる。また、晶析装置内の操作との関連においては結晶核より成長するときの現象解明にも役立つ。

以上は特定粒径の結晶の溶解度について述べたが、Fig. 2-3に示した溶解度は粒径の影響を受けない値である。Table 2-1の関係式より明らかかなように、結晶粒径が溶解度に大きく寄与するのは粒径の小さい範囲であり、粒径が大きくなると粒径は溶解度に関係しない

Table 2-1 Correlation between particle size and solubility

Investigator	Correlative equation	state of solution(model)
Ostwald <sup>1)</sup> Freundlich	$\ln \frac{C_r}{C^*} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r}$	Non-Electrolyte solution
Dundon <sup>2)</sup> Mack	$\ln \frac{C_r}{C^*} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r} (1-\alpha+n\alpha)$	Electrolyte solution
Knapp <sup>3)</sup>	$C_r = C^* \exp\left(\frac{a}{r} - \frac{b}{r^4}\right)$ $a = 28M/RT\rho$ $b = Q^2M/8\pi KRT\rho$	Electrolytically charged spherical particle

$C^*$ : Solubility of large crystals

$C_r$ : Solubility of spherical particle with radius  $r$

$K$ : Inductivity of solid

$M$ : Molecular weight

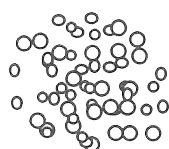
$Q$ : Electric charge of particles

$R$ : Gas constant

$T$ : Absolute temperature

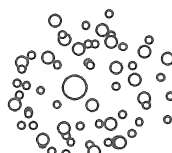
$\rho$ : Density

$\sigma$ : Surface energy



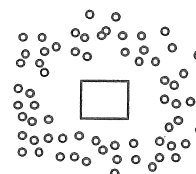
(i)スタート時

- ほぼ均一に微結晶発生



(ii)経過後 1

- 1個の結晶の成長開始



(iii)経過後 2

- 結晶粒径増大
- 周囲の微結晶溶解
- 大結晶と微結晶の間に無結晶域生成

Fig. 2-5 Ostwald ripening

くなる。理論的には無限大の粒径を有する結晶の飽和濃度が溶解度であり、特別な場合を除くと、製品結晶粒径は十分な大きさが要求され、そのような製品粒径に対してはFig. 2-3の溶解度をもってその粒子の飽和濃度として考えることができる。

溶解度より濃度の高い範囲の過飽和域の状態でも、新しい結晶粒子を発生することなく留まることができるが、この範囲を越えてさらに大きな過飽和になると溶液内に結晶が自



然に発生するようになる。

この溶液内に単一結晶を設置した実験は次のようになる。その様子を Fig. 2-6 に示す。

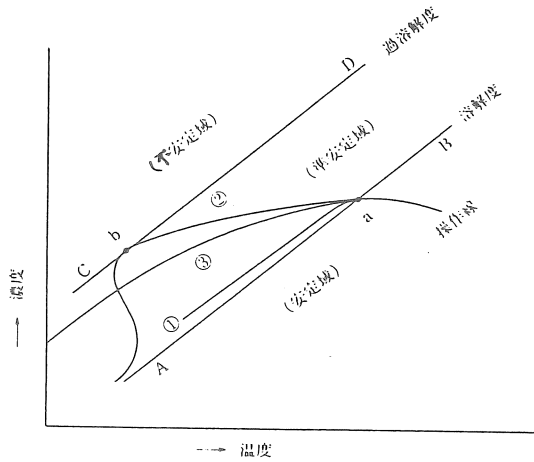


Fig. 2-6 The change of solution concentration in the cooling operation

すなわち飽和濃度付近の未飽和域に結晶を吊し、温度を徐々に低下させると、図中の操作線のように温度が下がるに従い結晶は溶解して溶液濃度は増大するが、その増加速度は次第に遅くなり操作線が溶解度曲線と交わる飽和濃度（a点）において変化は止まる。さらに徐冷し続けるとその溶液濃度変化は、操作線1に従って低下しその線は溶解度曲線にかなり近い過飽和域を溶解度曲線の上側に沿って変化し、溶液内の単一結晶は成長する。しかし、a点における溶液（飽和溶液）を急冷すると、結晶成長による濃度低下よりも温度降下による過飽和度の増大の方が大きく、b点に到達して多数の微結晶が発生し急に温度が上昇する。この晶析が起これると、溶液濃度は急激に低下し、そのあと操作線は図中の2のようにやはり溶解度曲線ABに近づく。ここで発生した微結晶は、数が多く徐々に成長するが大きな結晶とはならず、またあらかじめ吊した単一結晶もあまり成長しない。このようにして観察されるb点の軌跡CDが過溶解度曲線となる。これよりも濃い状態は不安定域といわれ、急激な核発生が起これるので、その範囲に到着した溶液の過飽和濃度は急激に低下する。操作線1と2の間の冷却速度で操作すると、操作線3のようになり、結晶は成長するが新しい微結晶の発生は起これず、溶液内の単一結晶を十分大きくすることができる。言い換えると、過溶解度曲線CDと溶解度曲線ABとの間が準安定域で、そこで操作すると新たな結晶の発生はなく、存在する結晶のみが成長して大きな結晶が得られることになる。

しかし、このような過溶解度は装置内に懸濁する結晶、溶液の冷却速度、装置内攪拌翼回転などの機械的エネルギーなどの操作因子の影響を受ける。また、瞬間反応によって急速に反応物を生成させ、それによってある過飽和度状態として一定温度に保ち静置すると、

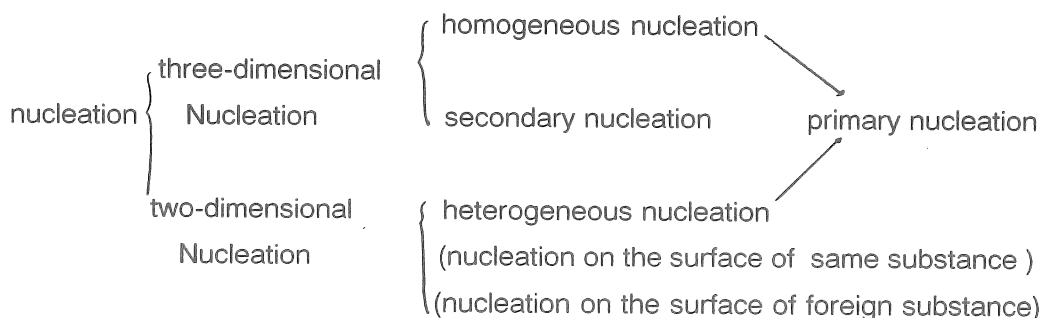
結晶核が発生するまでにある待ち時間が必要である。この待ち時間は過飽和度の影響を受ける。このことは逆に待ち時間によって核が発生する過溶解度の大きさが異なることにもなる。

## 2・1・b 核化現象

### 2・1・b・i ) 核化現象の分類

核化現象の分類は、Table 2-2に示されるが、表中の三次元、二次元は、それぞれ

Table 2-2 Classification of nucleation phenomena



次の現象である。

三次元核化現象・・・液相内における核化現象

二次元核化現象・・・固体表面上における核化現象

一次核化現象は2・1・aで扱ったように溶液内の溶質の衝突によって溶質粒子の会合したものが生成し、会合物の中の成長も消滅もしない大きさの結晶のことを”結晶核”といい、それよりも小さいものを”胚種”という。Fig. 2-7は同種の結晶の存在しない溶液からの核化現象を示したもので胚種を経過して核となる。この過程における変化の方向は、後に熱力学的に検討するが、一般に胚種は消滅の傾向を示す。しかし、消滅する以前に溶質分子が衝突すると見かけ上粒径は増大したことになり、この増大が核の大きさ以上になるまで続いたとき、核化現象といわれる。その衝突頻度は溶液内に存在する溶質分子の濃度に関係する。そのことより溶解度の大きい系では衝突頻度は大きく胚種の大きいものが生成しやすいこととなる。

溶液内に不純物が存在すると、その不純物と溶質分子とより核発生が起こる。不純物の作用も複雑で、簡単に述べることはできないが、それらには、

- ・核生成に必要な活性化エネルギーを減少させるもの
- ・溶液粘度を増大させ、溶質分子の拡散を抑制するものや胚種に付着してその成長

を妨害するものなどがあり、核化を促進するものと抑制するものがある。

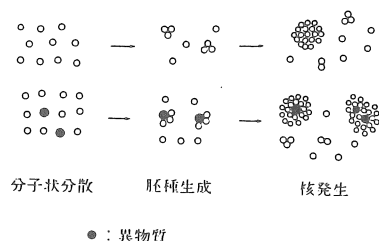


Fig. 2-7 Homogeneous and heterogeneous nucleation

不純物の作用においても、液相中に溶存して作用するものと、液相中に固相として存在し作用するものがある。これらはいずれも不均一核化現象と考えられる。

溶液内に結晶が存在すると、その結晶を基に核化現象の起こることが多い。この核化現象が二次核化現象である。

二次元核化現象は固体表面での核化現象で、その様子はFig. 2-8のごとくである。

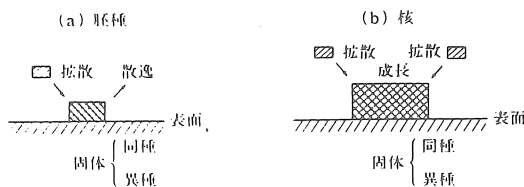


Fig. 2-8 The phenomena of two-dimensional nucleation

Fig. 2-7と比較すれば容易にわかるように機構そのものは同一視することもできるが、表面上の核化現象はその表面における結晶成長の基になるものである。したがって、結晶の成長現象やスケーリングの基礎現象の一つとなる。

一定の過飽和状態に保たれた回分装置内の核化現象と溶液濃度変化は、Fig. 2-9に示すごとくとなる。溶液が所定の過飽和度になってから核発生が認められるまでの時間が待ち時間（または誘導時間）で、濃度低下が認められるまでの時間は潜伏時間である。

待ち時間については、Fig. 2-7の胚種が核になるまでに要する時間と考えることができる。その待ち時間は、過飽和度、攪拌条件、共存不純物の影響を受ける。久保田ら<sup>4)</sup>は、この現象に対して一連の研究を行っており、同一サンプルを数多くつくり、同一条件下で核が発生するサンプル数と待ち時間との間の関係を実測することによって、核化確率を求めている。

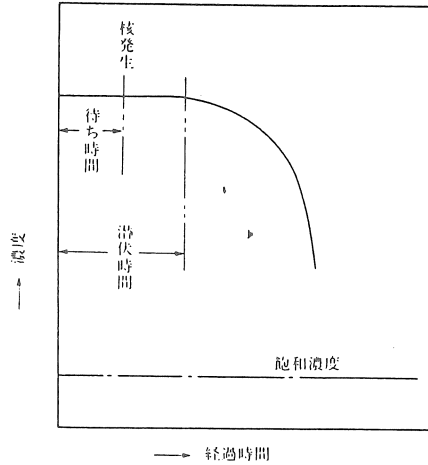


Fig. 2-9 The nucleation phenomena and the change of solution concentration in the batch crystallizer

均相系からの核発出現象の熱力学的検討は、気相から球形の液相が生成するときの自由エネルギーの変化として扱われている。

いま、均相系内に半径  $r$  の液相が生成したとする。この液相表面の界面エネルギーを  $\sigma$ 、気相および液相の単位体積当りのケミカルポテンシャルをそれぞれ  $\mu_g$ 、 $\mu_l$  とおくと、

気相の持っている自由エネルギーは、 $\frac{4}{3}\pi r^3 \mu_g$

液相の生成で、液相が占めている部分の自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} \text{液相界面エネルギー} & \quad 4\pi r^2 \sigma \\ \text{液相の持っている自由エネルギー} & \quad \frac{4}{3}\pi r^3 \mu_l \end{aligned}$$

の和として表されるので、

$$4\pi r^2 \left( \sigma + \frac{\pi \mu_l}{3} \right)$$

となる。

したがって、液相の生成による自由エネルギーの変化  $\Delta G$  は、不均相系の自由エネルギーから均相系の自由エネルギーを引いたものであるから、

$$\Delta G = 4\pi r^2 \left( \sigma + \frac{\pi \mu_l}{3} \right) - \frac{4}{3}\pi r^3 \mu_g \quad (2-1)$$

$$= 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 (\mu_l - \mu_g) \quad (2-2)$$

となる。そこで  $r$  に対する  $\Delta G$  の変化をみると、

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 4\pi r \{ 2\sigma + r(\mu_l - \mu_g) \} \quad (2-3)$$

となる。

(i)  $\partial\Delta G/\partial r > 0$ 、すなわち  $r < 2\sigma/(\mu_g - \mu_l)$  では  $r$  の増大につれて  $\Delta G$  は増大し、その粒子径は減少する。このことは言い換えると、胚種は消滅する傾向のあることを示す。

(ii)  $\partial\Delta G/\partial r = 0$ 、すなわち  $r = 2\sigma/(\mu_g - \mu_l)$  では、この粒子径は変化しない。このこときの粒径  $r$  を特に  $r_c$  と表示し、臨界粒径すなわち核の大きさとなる。

(iii)  $\partial\Delta G/\partial r < 0$ 、すなわち  $r > 2\sigma/(\mu_g - \mu_l)$  では、この粒子径は増大する。このことより、核より大きい粒子径の結晶は成長する。

ケミカルポテンシャル  $\mu_g$  や  $\mu_l$  は、それぞれ次式で表される。

$$\mu_g = (RT/V^*) \ln P \quad (2-4)$$

$$\mu_l = (RT/V^*) \ln P^* \quad (2-5)$$

$P$ ; 気体の圧力

$P^*$ ; その温度の飽和蒸気圧

$R$ ; 気体定数

$T$ ; 絶対温度

$V^*$ ; 分子容

したがって、臨界粒径  $r_c$  は Eq. 2-3 より、

$$r_c = 2\sigma/(\mu_g - \mu_l) = 2\sigma V^*/RT \ln(P/P^*) \quad (2-6)$$

となる。 $P/P^*$  は無次元過飽和度  $\alpha$  で表すと、

$$r_c = 2\sigma V^*/RT \ln \alpha \quad (2-7)$$

となる。また、核を生成するに必要なエネルギーは、Eq. 2-8 の  $r$  を  $r_c$  で置き換えればよく、

$$\Delta G_{(r=r_c)} = 4\pi r_c^2 \sigma / 3 = 16\sigma^3 \pi V^{*2} / 3R^2 T^2 (\ln \alpha)^2 \quad (2-8)$$

となる。

これより核発生速度  $F'$  は、次式でも表せる。

$$F' \propto \exp(-\Delta G_{(r=r_c)}/kT) \quad (2-9)$$

$k$ ; ボルツマン定数

これらの関係式より三次元核化が検討される。すなわち、

(i) 過飽和度  $\alpha$  が大きいと、Eq. 2-7 より  $r_c$  は小さくなり、また Eq. 2-8 より核発生のためのエネルギーは小さくなる。すなわち、核発生は起こりやすい。

(ii) 溶解度の小さい塩類の系では、中井の方法で算出した  $\sigma$  は  $38 \sim 106 \text{ erg/cm}^2$ 、易溶性塩類では  $5 \sim 24 \text{ erg/cm}^2$  であり、これを Eq. 2-7、Eq. 2-8、Eq. 2-9 と比較すると難溶性の系では核発生しにくいこと、言い換えると  $\alpha$  が大きくなると核発生が起こりにくくなる。しかし、核化現象は溶液内の粘度その他、溶質分子の移動に寄与する因子の影響を考えなければならない、これだけですべてを論じることはできない。

溶液内に不純物が存在するときの核生成に必要な自由エネルギーについては、不純物の種々のモデルに対して関係式が提出されている<sup>6, 7, 8, 9)</sup>。

2・1・b・ii) 核発生速度と装置内の核化現象

核発生速度についてはアレニウスタイプの核発生速度式が用いられており、前述のEq. 2-8を用いたEq. 2-9が均一核化現象に対して用いられている。媒晶剤や第三物質上への核化現象を考えると、核を形成するために必要なエネルギーはそれぞれのモデルに対して提出されており、これをEq. 2-9の $\Delta G$ の中に入れることが考えられている。

一方、二次核発生速度については種々の研究がされており、一次核発生速度とは全く異なる機構が提出されている。二次核化現象および核化速度に影響を与える因子はTable. 2-3のごとくであり、以下にそれらの概要を扱う。

Table 2-3 Secondary nucleation and the factors affecting the secondary nucleation rate

(1) 種晶について.....	}	核化のための最小粒径
(2) 粘性力の影響.....		粒径の核化速度に対する影響
(3) ミクロトリクションの影響...	}	核化速度に対する過飽和度の影響
衝突頻度の影響.....		流動の影響
(4) マクロトリクションの影響...	}	核化速度に対する過飽和度
(5) 装置内核化.....		種晶粒径の影響
(6) その他.....	}	結晶の表面状態に関与
		衝突エネルギー
		攪拌翼材質の影響
		結晶の形状と大きさ
		衝突エネルギー
		待ち時間
		衝突エネルギーの分布
		種晶粒径の分布
		種晶量の影響
		核化と待ち時間
	種晶の表面エネルギー	
	溶液粘度	
	真の核化と有効核化	
	臨界粒径と核の成長	
	オストワルドライフィニク	
	イニシャルフリーティク	
	結晶表面状態	

(1) 種晶について

種晶として結晶が作用するためには、ある粒径以上の大きさが必要であるが、この核化のための最小粒径を種晶最小粒径という。この種晶最小粒径についての報告もいくつかなされているが、一般には数10ミクロンないし数100ミクロンの範囲と考えられる。粒径の小さい種晶は衝突エネルギーは小さく、二次核発生速度に対する粘性力の影響が大きい。種晶が成長して大きくなると、ミクロアトリクションの寄与が大きくなる傾向がある。

## (2) 粘性力による影響

結晶表面を沿って流れる溶液の粘性力によって核発生が起こる。この場合は核化速度は流動の影響を受け $Re$ 数によって相関される。また相関式の過飽和度の指数 $n_N$ は、アトリションによる核化の相関式よりも大きくなる傾向がある。

## (3) ミクロアトリションの影響

ミクロアトリションによる核化速度に対する過飽和度の影響は、結晶成長速度に対するそれと同じになる傾向が認められるが、それは核化速度が結晶表面の成長による再生の影響を受けるためである。しかし、系によっては同じ衝突による核化現象でも、核化速度と相関される過飽和度の指数が、成長速度に対するそれより大きくなることもある。また同じ衝突でも過飽和度の大きい溶液内では、大きな粒径の結晶が発生するという報告もあり、これは有効核の検討に影響する<sup>10)</sup>。

種晶粒径によって衝突の影響が異なる。大きい粒径の結晶は慣性力が大きく、ミクロアトリションの核化速度に対する寄与は大きくなるが、粒径が小さくなると慣性力の寄与は小さくなる傾向を示す。

衝突による核発生は、結晶の表面状態に影響する。衝突結晶の表面状態は結晶成長によって修復されるが、その修復速度と破損頻度との関係も核化速度に影響する。また衝突エネルギー<sup>11)</sup>が小さいと核化の起こらないこともあり、衝突するものの材質によっても影響を受ける<sup>12)</sup>。

## (4) マクロアトリションの影響

マクロアトリションについての研究報告は少なく、定量的な関係は明かでない。通常の形状・大きさの結晶では、この現象を無視し得るような操作条件を選定することができるが、針状晶などの特殊形状の結晶ではこの現象を無視することはできない。

## (5) 核化に関するその他の現象

核化現象は、溶質分子が衝突して臨界粒径以上になって核が現れる現象であるが、この現象が起こるためには待ち時間が必要である。したがって、その意味では待ち時間は二次核化現象でも考えられる。しかし、通常テストでは二次核化に対する待ち時間は無視されるように発生が起こる。

種晶表面の界面エネルギーは、粘性力の寄与とミクロアトリションの寄与の程度を示す目安になる。界面エネルギーの大きい硫酸銅系では、流動層種晶による二次核化現象はミクロアトリションが支配的である。中間のカリ明礬では、流動層種晶による二次核化現象は粘性力が支配的に作用するが、それに攪拌を加えると核化速度は大幅に増大し、ミクロアトリションが支配的となる。界面エネルギーの小さい硫酸マグネシウム系でも、流動層種晶による核化現象は粘性力の影響を受ける。物性値としては、粘度の影響も受け、粘度の高い系では、核化速度は小さくなる傾向を、また界面エネルギーの大きい系でも核化速度

は小さくなる傾向を示す。しかし、現状ではその絶対値の比較を行うほどには十分なデータが得られていない。

溶液内に発生した核は、そのまま製品結晶とはならない。最近の実測データによると、発生した核は多いが製品となるものは少なく、過飽和溶液内に懸濁する結晶の成長に寄与すると考えられることが多い。ここで発生した結晶のことを真の核、製品となる結晶の核になったと考えられるものを有効核という。工学的には有効核化が重要である。

溶液内の過飽和度が小さくなると、Eq. 2-6で示される  $r_c$  が大きくなるため、発生した微小結晶粒径がこの  $r_c$  より小さくなり、そのために微小結晶は消滅する。この現象はオストワルドライプニングといわれている。真の核と有効核との間を結びつける一つの現象となることがある。

結晶表面のミクロ的状态は核化現象に寄与する。また、衝突頻度は結晶表面状態に影響し、その結果として核化速度に影響する。

二次核発生速度  $f'$  [number/hr $\cdot$ m<sup>2</sup>(mol/H<sub>2</sub>O)] については一部の系で相関式が提出されている<sup>13~16)</sup>。それらは以下の通りである。

KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 水溶液よりのカリ明礬の核化速度

$$\text{種晶が固定層の場合} \quad f' = 0.85(\Delta C)^{3.3}(\text{Re})^{2.5} \quad (2-10)$$

$$\text{種晶が流動層の場合} \quad f' = 10(\Delta C)^{3.3}(\text{Re})^{2.5} \quad (2-11)$$

$$\text{最小粒径種晶による撹拌槽内} \quad f' = 6 \times 10^{-4}(\Delta C)^{3.3}(\text{nr})^3 \quad (2-12)$$

(nr: 撹拌翼の回転数[r.p.m])

$$\text{撹拌槽内} \quad f' = K(\Delta C)^p n^3 d^4 (\sin\varphi)^2 \quad (2-13)$$

(d: 撹拌翼径,  $\varphi$ : 撹拌翼の傾斜角,  $k$ ,  $p$  は操作条件の影響を受ける)

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 水溶液よりの CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O の核化速度

$$f' = 1.2 \times 10^6 (\Delta C)^{1.6} (\text{Re})^{4.0} \quad (2-14)$$

MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 水溶液よりの MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O の核化速度

$$f' = 3.6 \times 10^{15} (\Delta C)^{3.8} (\text{Re})^{4.8} \quad (2-15)$$

#### 2・1・b・iii) 装置内の核発生速度

工業晶析操作においては、通常装置内に多結晶を懸濁させて操作する。その場合二次核化現象が支配的になることが多い。しかし、一次核化現象と二次核化現象の両方より核が発生することがあり、それぞれを厳密に区別することは容易ではないが、晶析操作中には一次核化によるのではないかと推察される現象もときどき見受けられる。ここでは工業操作を行う上で注意すべき一次核化現象について検討する。

i) 静置された過飽和溶液においては、一次核の発生は少なく、大きな過飽和状態（系にもよるが 10°C 以上の温度過飽和度を必要とするものが多い）で、長い待ち時間（過飽和度にもよるが、数時間以上はそのまま核発生のないこともしばしばある。）を経過したと



ころでみられることが多い。

ii) 攪拌系などにおいては、小さな過飽和状態においても一次核発生が起こることが多い。しかし、ここで発生する核の数は少ない。その溶液内に種晶が存在すると、種晶による二次核が発生するが、そこで発生する二次核の数に比較してもはるかに少ない。このような状態では、一次核化と二次核化は独立に起こると考えられる。

iii) 大きな過飽和状態においては非常に大きな核発生速度となる。このような核発生は起こらないように注意すべきである。

- ・ 難溶性の場合・・・反応晶析で得られやすいが、このような場合には急激な核発生となりやすい。

- ・ 高粘度の場合・・・核発生に対する待ち時間はかなり大きい、ひとたび核が発生すると急激な核発生となる。

工業操作では僅かな核の発生は問題にならないので、急激な核の発生について注意しなければならない。過剰核の発生は微小結晶しか得られないとか、凝集晶やスケーリングの生成となりやすい。

このように問題となる一次核化現象に対する対策としては、以下のことが考えられる。

- ・ 小さな過飽和状態で操作すること。

- ・ 局所的に大きな過飽和状態になっても、核が発生する以前の待ち時間内に過飽和状態を小さくするか、加熱操作などを利用して、溶液を未飽和域にもっていくことによって、会合分子を分散させ、核が発生しにくい操作をすること。

一方、装置内の二次核化現象も複雑で、まだ十分解明されていない。ここでは分級層型装置、混合槽型装置に分けて検討する。

#### (1) 分級層型装置内における二次核化現象

二次核化現象を考える場合、次の点に注意しなければならない。

a) 二次核化現象と待ち時間・・・・・・待ち時間の有無は装置内の核化現象の検討に次のように影響する。すなわち、待ち時間の範囲内では核化が起こらないので、その間に混合などによって過飽和度を低下させると、その低下した状態のところの核化速度が装置内の核化速度となる。しかし、待ち時間が短いと、局所的に過飽和度の大きいところでの核化現象が支配的になる。二次核化現象では待ち時間はほとんど無視し得るので、局所的な核化現象を考えなければならない。

b) 局所的核化現象・・・・・・核化現象は、種晶、過飽和度、流動状態などの影響を受ける。それらの装置内での分布を調べそれに対応した二次核化速度を検討する。

ここで注意しなければならないのは、核として発生したものと有効核との関係である。この間に大きな差があるのは明らかである。それがどのように変わっていくのかは明かでない。発生した核が有効核になるとき影響する因子は、溶液の過飽和度、懸濁結晶量、核

の大きさなどがあり、そのおののに着目して検討しなければならない。

分級層型装置内の二次核発生速度はFig. 2-10に示すように、装置内をいくつかの部分に分割して、そのおののにおける核化現象を考える。

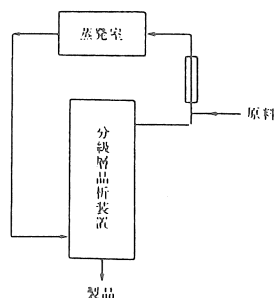


Fig. 2-10 The schematic diagram of the classified bed type crystallizer

・蒸発室では過飽和度は大きくなるが、種晶が小さいと核発生はあまり大きくならない。しかし、過飽和度が大きくなり過ぎると一次核化が発生するようになるので、過飽和度が大きくなり過ぎないように蒸発速度の制御をすることが必要である。

・晶析装置内の核発生については、装置入口の過飽和度を設定し、その条件で操作すると高さ方向の過飽和度、結晶粒径、懸濁密度の分布は推算され、その局所値に対応した二次核化速度は算出されるので、その総括として装置内核発生速度を決定することができる。この推算をすると、装置内の過飽和度の大きいところに大粒径の結晶が懸濁しているため、そこでの核化速度が支配的となる。流動層種晶による核発生においては、結晶種のみによる核化現象が支配的になるので、装置内のミクロ的現象よりマクロ的現象の方の寄与が大きく、それを考えることによって核発生速度を装置の大きさに関係なく検討することができる。分級層型装置内核発生速度については、約 $100\text{ cm}^3$ の種晶層によるデータを基に実装置内のそれを推算し、かなりよい一致が得られている<sup>17)</sup>。

・外部循環系内における核化現象においては、循環のためのポンプ内部でアトリッションによる核発生が多い。また供給原料濃度によっては供給箇所でも局所的に大過飽和になるところがあり、そこに大きな種晶が循環されると異常に大きな核発生となることがある。

## (2) 混合型装置内における二次核発生

二次核発生についての考え方は、分級層型と同じであるが、装置内の分布の状態が異なってくる。それをFig. 2-11に示す。

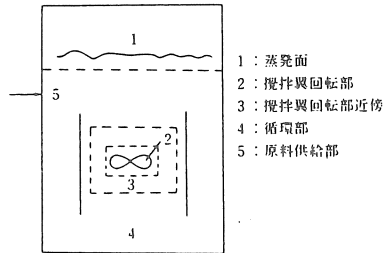


Fig. 2-11 The distribution model of the state in a crystallizer  
for the discussion on secondary nucleation

混合型では結晶はほぼ均一に分散されていると想定する。

- ・ 蒸発面における核発生速度（図中1）・・・・蒸発速度が大きく、そこで局所的に過飽和度が大きいと急激な核発生となる。そのために溶液の循環速度を速くすることは大切である。気相と種晶が過飽和溶液内にあるときの核発生速度についての報告はない。
- ・ 攪拌翼回転部分（図中2）・・・・核発生速度は他の部分に比較して $10^2$ 倍ぐらい大きいとみられる。この部分での大粒径による二次核化速度が支配的となる。
- ・ 攪拌翼近傍付近（図中3）・・・・翼回転部分と翼から離れた部分の中間的挙動を示しており、この核化速度は急激に減少するので、あまり問題にはならない。
- ・ 攪拌翼から十分離れた部分（図中4）・・・・この部分の核発生速度は流動層種晶の場合に近いと考えられている。しかし、装置内では最も広い部分を占めているので、装置内全体の核発生に占める割合としては慎重に考える必要がある。
- ・ 原料供給部付近（図中5）・・・・攪拌槽型装置では原料中に結晶が存在しなくても、懸濁結晶は循環しているので、供給部付近でも核発生が起こることがある。それは供給条件によって局所値としての過飽和度が大きくなるためである。

混合装置内の核発生としては、これらの各箇所での核速度の総和が考えられるが、またその一方では発生核が成長に寄与するなどによって、すべての発生した核は実質的な有効核になっていない。発生した核の中には成長せず過飽和溶液内に留まるものもある。そのように考えると、現状では装置内の核発生速度を推算することはほとんど不可能である。したがって、核の制御には、個々の装置について核発生速度を実測し、核発生の主要部分は装置内のどこで起こっているのかを考え、その各箇所の局部的条件から、核発生に支配的に関与する因子を判断する必要がある。

工業装置内の核発生においては、比較的小さい操作過飽和度で核となる結晶は大きく、 $1\ \mu\text{m}$ 単位ぐらいの場合もある。また大型装置では核発生速度は小さくなる傾向を示すことが多い。

工業操作では装置内の核発生を希望の狭い範囲に保つように装置・操作を設計することは困難である。スケールアップにおいては、溶液内の最大過飽和になる箇所の結晶の懸濁状態、流動状態を等しくなるように注意するか、また攪拌翼の衝突部分でのマイクロアトリションがほぼ等しくなるような操作条件を選定して、小型装置内の核発生速度と大型装置内のそれとが大幅に相違しないようにする。その後で微結晶除去操作を併用して、希望核数に制御するのが有効である。

2・1・c 結晶成長現象

2・1・c・i) 結晶成長現象の概要

結晶成長は、溶質分子の溶液本体内から結晶表面への拡散と、結晶表面に拡散した溶質分子の結晶格子への配列とからなる。その状態についてはFig. 2-12に示す。

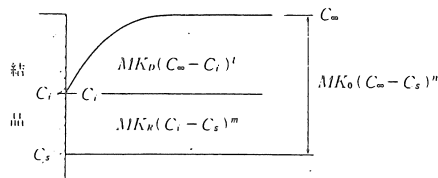


Fig. 2-12 The mechanism of crystal growth

すなわち、溶液本体内の濃度を  $C_\infty$ 、結晶表面に接している溶液の濃度を  $C_i$ 、飽和濃度を  $C_s$  とおくと、拡散段階の移動速度  $dW_D/d\theta$  は Eq. 2-16 また結晶表面での格子配列速度  $dW_R/d\theta$  (表面段階の晶析速度) は Eq. 2-17 となる。

$$dW_D/d\theta = K_D M A (C_\infty - C_i)^l \tag{2-16}$$

$$dW_D/d\theta = K_D M A dW_R/d\theta = K_R M A (C_i - C_s)^m \tag{2-17}$$

これらの2つの現象は直列に起こっており、総括値として  $dW_0/d\theta$  は、

$$dW_0/d\theta = K_0 M A (C_\infty - C_s)^n \tag{2-18}$$

で表す。ここで  $dW_D/d\theta, dW_R/d\theta, dW_0/d\theta$  において、 $dW_0/d\theta$  は結晶そのものの成長速度となるので、

$$dW_R/d\theta = dW_0/d\theta \tag{2-19}$$

と考えてよい。しかし、Eq. 2-17、Eq. 2-18を見ればわかるように、この両式では、 $K_R$  と  $K_0$ 、 $C_i$  と  $C_\infty$  のように異なっておりその意味するものが大幅に違っている。Eq. 2-16、Eq. 2-17は、それぞれの段階の機構との関連があり、それについては、2・1・c・ii)、iii)でそれぞれ扱う。Eq. 2-19はどちらかと言えば簡単な整理式で、工学的には広く用いられるが、機構的には複雑である。それについては(2・1・c・iv)で扱う。

## 2・1・C・ii) 拡散段階の物質移動

溶液内の溶質分子はFig. 2-12に示されるように  $C_\infty - C_i$  の濃度に基づく拡散現象によって物質移動が起こる。それはEq. 2-16にて示されるが、ここでの物質移動係数  $K_D$  は  $D/\delta$  ( $D$  は拡散係数、 $\delta$  は境界層厚み) であるので次式となる。

$$dW_b/d\theta = K_D MA(C_\infty - C_i) = \frac{D}{\delta} MA(C_\infty - C_i) \quad (2-16)$$

ここで  $l$  は定数であり、溶質分子の拡散を考えると  $l = 1$  となるが、解離しているイオンや会合した胚種が成長に寄与すると  $l \neq 1$  となる。  $D$  は溶液内の分子の会合度によって異なるが<sup>18)</sup>、それは溶液過飽和状態の履歴による。  $\delta$  は物質移動に関する関係式が適用でき、それに関する式として、物質移動係数  $K_D$  に対して、McCabeら<sup>19)</sup>は、

$$Sh \propto (Re)^{0.6}(Sc)^{0.3} \quad (2-20)$$

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$  に対して

$$Sh = 0.29(Re)^{0.6}(Sc)^{0.3} \quad (2-21)$$

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$  に対して

$$Sh = 0.48(Re)^{0.6}(Sc)^{0.3} \quad (2-22)$$

を提出している。また食塩、重クロム酸カリに対しては  $Sc = 750$ 、 $Re = 10 \sim 100$  に対して

$$Sh = 2 + 0.95(Re)^{1/2}(Sc)^{1/3} \quad (2-23)$$

が提出されている。

攪拌槽内の物質移動係数としては、修正レイノルズ数  $Re_0 (= Np^{1/3} N^* D_l^{5/3} dp^{4/3} / D_l v, Np$ ; 動力数[-],  $N^*$ ; 攪拌翼の回転数 [ $hr^{-1}$ ],  $D_l$ ; 攪拌翼直径 [m],  $D_l$ ; タンク内径 [m],  $dp$ ; 結晶の相当直径 [m],  $v$ ; 動粘度 [ $m^2/hr$ ]) に対して

$$Sh = 0.1(Re_0)^{3/4}(Sc)^{1/2} \quad (2-24)^{20)}$$

また、流動層を含む充填層に関する関係式は  $Re = 1 \sim 400$  に対して

$$j_d = 1.6(Re)^{-2/3}/\epsilon \quad (2-25)^{21)}$$

$\epsilon$ ; 空間率

が提出されている。

単一結晶の成長速度と結晶周辺の過飽和度の分布については、 $NaClO_3$  系に対してFig. 2-13が提出されている<sup>22, 23)</sup>。図中 (a) は各面の成長速度の時間変化、(b) は結晶表面に沿った過飽和分布、および面の結晶成長速度である。図より明らかなように、結晶の成長速度は時間的に変化し、また結晶の表面に接している溶液の過飽和度には関係なく、(c) に示した結晶周辺の過飽和度の勾配に関係しており、この系では、拡散段階が密接に関係している。

結晶周辺の溶液流速が増大すると、結晶の成長速度はある一定値に収束する。カリ明礬系のデータをFig. 2-14に示す。流速が大きくなると、このように変化するのは、溶液内

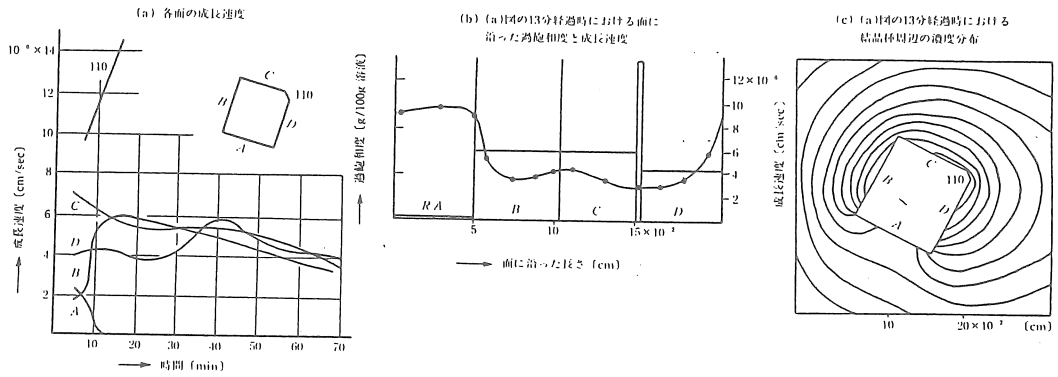


Fig. 2-13 The concentration of solution at the surface of a  $\text{NaClO}_3$  crystal and the growth rate

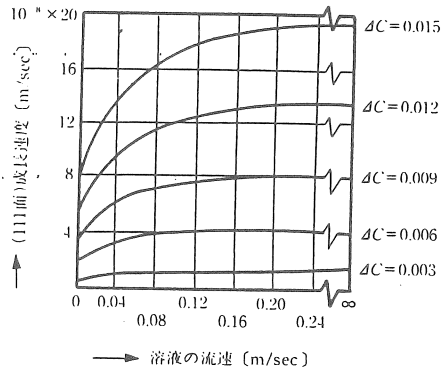


Fig. 2-14 Growth rate of  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  at 305[K]

の拡散抵抗が小さくなり、結晶表面の晶析速度が律速になるためである。これを利用すると、表面晶析速度を実測することができる。

2・1・c・iii) 表面晶析現象

結晶表面に拡散してきた析出分子は、結晶表面を拡散し、Fig. 2-15に示された結晶表面上のステップやキックに到着すると、そこで結晶表面に組み込まれ結晶成長

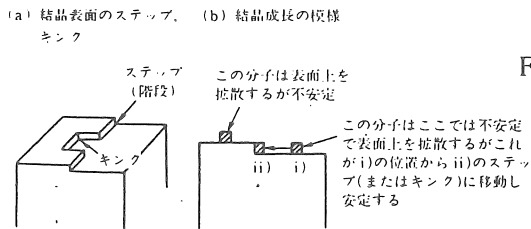


Fig. 2-15 The schematic illustration of solute ordering on the crystal surface

となる。したがって、結晶表面上の成長は面に沿って Fig. 2-16 に示すように移動する。

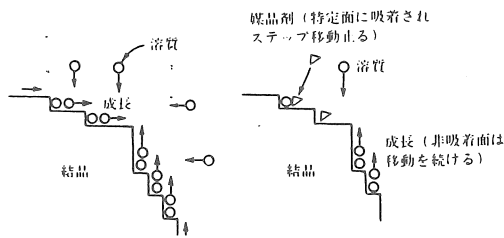


Fig. 2-16 The crystal growth on the crystal surface

この移動する面に不純物が吸着されると成長は阻害され、ストップし、晶癖の変化となる。

このように結晶表面上の成長が進むと、表面上のステップやキンクが減少することがあり、これによって結晶表面の成長速度は減少する。この成長速度が減少すると、結晶表面で二次元核発生が起り、表面にステップやキンクが生じて、再び成長速度が速くなる。それは Fig. 2-13(a) に示すように、結晶の成長速度が時間的に変化する原因と考えられる。また結晶表面にはらせん転位があり、これがあると結晶表面上のステップは結晶が成長してもその密度は減少しない。このような場合は、Eq. 2-26 が提出されている<sup>24)</sup>。

$$dW_R/d\theta \propto (\Delta C)^2 \quad (2-26)$$

結晶の表面晶析速度を検討すると次のような傾向がある。

- (i) 表面晶析速度は流動の影響を受けない。
- (ii) 結晶表面の粗さが影響し、表面の一部溶解、機械的処理によって表面晶析速度は増大する。
- (iii) 温度の影響を大きく受け、低温では表面晶析速度が支配的であるが高温では拡散段階が支配的となる。
- (iv) 溶解度の小さい系では表面晶析律速になる傾向がある。
- (v) 媒晶効果を示す不純物の作用は表面晶析現象に影響することが多い。

また Eq. 2-26 の  $(\Delta C)^2$  に対して、結晶表面上のステップやキンク密度が多いと  $\Delta C$  に比例することもあり、実際には二次元核発生まで考えたこれらの現象の総合したものとして、表面晶析速度を考えねばならず、Eq. 2-17 のように  $\Delta C$  の  $m$  乗として扱われる。また、この  $K_R$  については化学工学便覧に示されているように、アレニウスの関係が適用され相関されている。

## 2・1・c・iv) 総括結晶成長速度

総括結晶成長速度はEq. 2-18で表され、推進力としては溶液本体内の濃度 $C_{\infty}$ と、結晶表面に接している溶液の温度に対応した飽和濃度 $C_s$ との差で相関される。結晶の表面温度は、晶析熱によって本体内の温度とは一般には異なるが、晶析が溶質の拡散によって起こると考えると、熱拡散係数は溶液中の溶質の拡散係数より十分大きいので、通常系ではほぼ等しいとみなすことができる<sup>23)</sup>。すなわち、 $C_s$ は溶液本体内の飽和濃度と近似することができる。しかし、 $K_0$ は複雑で一般的な表示は容易でない。総括結晶成長は、拡散段階と表面晶析段階の直列機構であるが、Eq. 2-16、Eq. 2-17の $dW_D/d\theta$ と $dW_R/d\theta$ は必ずしも等しくなく、そのために結晶成長速度は時間的に変動する。しかし、工業装置内の晶析現象を考えると、結晶は比較的大きなものに成長することが期待され、この間の成長量の総和が重要である。このような成長時間で対象となる成長量の平均値と考えると、 $dW_D/d\theta$ と $dW_R/d\theta$ とは等しいとみなしてよい。さらに $l$ 、 $m$ 、 $n$ がすべて1と表される場合は、Eq. 2-16、Eq. 2-17の $C_i$ を消去することによって

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_R} \quad (2-27)$$

が得られる。 $K_0$ がEq. 2-27で表されると、流動への影響はKDに対してであり、また表面晶析現象への影響はKRのみであるので、結晶の成長速度への影響因子はEq. 2-27にて容易に検討することができる。

$K_D$ についてEq. 2-24を用いると $K_D$ は粒径 $d_p$ に対しては一定となり、また $K_R$ は結晶粒径の影響は受けないので、 $K_D$ はEq. 2-27より粒径に関して一定となる。Eq. 2-24は混合型装置に対する関係式であり、混合型においては過飽和度はほぼ均一であるとみなすことができるので、装置内の結晶成長速度は粒径に対して一定となる。すなわち $\Delta L$ 法則が適用できるということになる。 $\Delta L$ 法則とは”同一装置内に存在する粒径の異なる結晶の対応する面の成長速度は粒径に関係なく一定”である。この法則は近似則であるが工業操作では多くの場合に適用できる。

## 2・2 晶析装置設計理論

### 2・2・a 回分型晶析装置

回分型晶析装置モデルとしては種結晶を所望の過飽和溶液に添加し、核の発生しない準安定域内で操作するものとする。

ここで1回分操作に必要な操作時間 $\Theta$ は、

$$Q = (\text{溶液添加, スラリ-排出等, 結晶成長以外に要する時間}\theta_1) \\ + (\text{種晶滞留時間}\theta_2) \quad (2-28)$$

である。ここでは装置内結晶の最大結晶重量 $W_t$ は、

$$W_t = k_v \rho_c N \cdot l_p^3 \quad (2-29)$$



となり、装置内の最大懸濁結晶密度( $1-\epsilon_{min}$ )より必要となる装置容積 $V'$ は、

$$V' = \frac{W_t}{\rho_c(1-\epsilon_{min})} = \frac{k_v \cdot N \cdot l_p^3}{1-\epsilon_{min}} \quad (2-30)$$

となる、また所望粒径  $l_p$  は平均成長速度  $(dl/d\theta)_{av}$  より、

$$l_p = (dl/d\theta)_{av} \theta_2 \quad (2-31)$$

生産速度 $P$ は、

$$P = \frac{W_t}{\theta_1 + \theta_2} \quad (2-32)$$

となる。これより平均結晶成長速度  $(dl/d\theta)_{av}$  が既知であれば、 $P$  に対して Eq. 2-32 より  $W_t$  が、したがって Eq. 2-30 より装置容積  $V'$  が算出される。このとき必要な添加種晶量は  $W_t \times (l_s/l_p)^3$  である。

このような準安定域の操作の冷却速度は以下ようになる。回分操作における物質収支より種晶添加後 $\theta$ 時間の結晶粒径  $l$  は

$$l = l_s + \int_0^\theta (dl/d\theta) d\theta \quad (2-33)$$

溶液濃度  $C$  は物質収支より

$$MV(C_0 - C) = \rho_c N k_v (l^3 - l_s^3) \quad (2-34)$$

となる。

種晶 ( $l_s$ ) は操作過冷却度が  $D_l$  の時点で添加され、またこのときの成長速度を  $dl/d\theta$  とすると粒径  $l$  は Eq. 2-33 で変化する。またこの粒径と溶液濃度との関係は Eq. 2-34 となり、Fig. 2-17 の A 曲線に対応する。

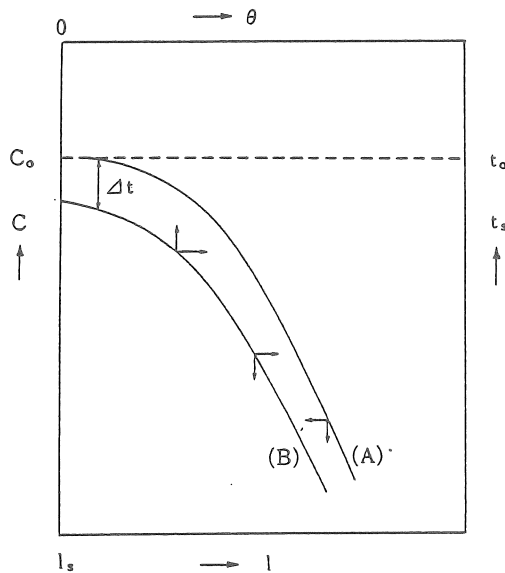


Fig. 2-17 Determination of cooling rate

そこで濃度軸の反対の軸に各濃度に対応する飽和温度を目盛ると $l_s \sim l$ をも意味するので $l_s$ より $\Delta l$ 低いB線に従って冷却するとこの溶液はちょうど $\Delta l$ の過飽和度で操作されることになる。結晶粒径 $l$ の代わりにEq.2-33によって $l$ に対して目盛りされた $\theta$ 軸でBを読み、最適操作線となる。その勾配より冷却速度が求まる。一方蒸発速度は、晶析装置内に保持される有効容積 $V'$ は一定で、蒸発による減少量に相当する容積だけ溶液は供給されるとすると装置内状態は次式となる。

$$V' = \frac{V(\rho_u + MC)}{\rho_u} + Nk_v l^3 = \text{const.} \quad (2-35)$$

$$\frac{dV'}{d\theta} = \frac{dv_f}{d\theta} - \frac{dv_E}{d\theta} \quad (2-36)$$

ここで、 $V'$ 、 $v_f$ 、 $v_E$ は溶媒基準の装置内溶液量、溶液の供給量および蒸発量で、 $\rho_u$ は溶液の密度である。

この関係が保たれると蒸発速度 $dv_E/d\theta$ は

$$\frac{dv_E}{d\theta} = \alpha \{ l_s^2 + 2l_s \left( \frac{dl}{d\theta} \right) \theta + \left( \frac{dl}{d\theta} \right)^2 \theta^2 \} = \alpha (\theta_s + \theta)^2 \left( \frac{dl}{d\theta} \right)^2 \quad (2-37)$$

となる。ここで、 $\alpha$ 、 $\theta_s$ はそれぞれ次式である。

$$\alpha = \frac{3Nk_v}{C_0} \left\{ \frac{\rho_u(C - C_0)}{\rho_u + MC} + \frac{\rho_c}{M} \right\} \left( \frac{dl}{d\theta} \right) \quad (2-38)$$

$$\theta_s = l_s / \left( \frac{dl}{d\theta} \right) \quad (2-39)$$

工業装置内の蒸発速度をEq. 2-37のように制御するのは、装置内を懸濁する結晶の表面積が変化するためである。しかし、工業装置内の蒸発速度をEq. 2-37のように変化させることは容易でない。そのために蒸発速度をほぼ一定に保ち、溶液の供給速度 $dv_f/d\theta$ を変化させる方法が用いられる<sup>20)</sup>。その場合

$$\frac{dv_f}{d\theta} = \left( \frac{C - C_0}{C - C_0} \right) \left\{ \frac{dv_E}{d\theta} - \frac{3\rho_u Nk_v}{MC} \left( l_s + \left( \frac{dl}{d\theta} \right) \theta \right)^2 \left( \frac{dl}{d\theta} \right) \right\} \quad (2-40)$$

となる。この場合、 $l_p$ と $l_s$ との間に大きな差のあるときは溶液の供給量を大幅に変化させなければならない。その変化量が小さくなるようにするために、装置内溶液量の張り込みは少なめとし、以降漸増する工夫がなされている。

## 2・2・b 連続晶析装置

連続晶析装置は装置内に懸濁している結晶の流動状態と液相の状態より Table 2-4のようにより分類され、各装置形式に対して設計理論が提出されている。

Table 2-4 Classification of crystallizer depending on the hydrodynamic conditions of the liquid phase.

model	crystal	solution	actual crystallizer
conveying	perfect mixed	piston	DTB, DP (with classified product removal)
perfect mixed	perfect mixed	perfect mixed	well stirred tank type
classified (I)	piston	piston	Krystal Oslo, CEC type
classified (II)	piston	perfect mixed	Improved CEC type ( $\Delta C = \text{constant}$ )

2・2・b・i) 完全混合型装置<sup>2)</sup>

装置内の状態として以下のモデルを設定する。

・ 粒径 $l_s$ の種晶は定常的にFで、また、過飽和度 $\Delta C$ の溶液はFで供給され、装置内では溶媒の減少はないとする。

・ 装置内各部分は均一状態であり、装置内に懸濁している結晶と同じ粒径分布の結晶が製品として取り出され、結晶の成長速度は $\Delta L$ 法則に従い、次式で表されるとする。

$$\frac{dW}{d\theta} = 3\rho_s k_g l^2 \frac{dl}{d\theta} \quad (2-41)$$

$$\frac{dl}{d\theta} = V^* K_g (\Delta C) \quad (2-42)$$

粒径 $l$ なる結晶が装置内に滞留している時間を $\theta$ とすると

$$\theta = (l - l_s) / \left( \frac{dl}{d\theta} \right) = (l - l_s) / V^* K_g (\Delta C) \quad (2-43)$$

また、装置内の結晶の粒径分布を個数基準の $N(l)\delta l$ および重量基準 $W(l)\delta l$ で表すと、それぞれ以下となる。

$$N(l)\delta l = N(l_s)\delta l \exp - \frac{(l - l_s)F}{V^* K_g (\Delta C_{av})V} \quad (2-44)$$

$$W(l)\delta l = \rho_s k_g l^3 N(l)\delta l \quad (2-45)$$

$W(l)\delta l$ の $l$ に対して最大を示す $l_m$ は

$$l_m = 3 \left( \frac{dl}{d\theta} \right) \frac{V}{F} \quad (2-46)$$

の勾配より結晶成長速度が求まる。また $l=1_s$ の値 $N(1_s)\delta l$ は $\delta l$ 幅で表した種晶の添加量であるが、種晶添加のない場合には $1_s=0$ とし $N(1_s)\delta l$ を $dl/d\theta$ で割ると装置内の核発生速度が求まる。また装置内に懸濁している全結晶量 $W_t$ は

$$W_t = \int_{1_s}^{\infty} W(l)\delta l = \rho_c F' k_v l_m^3 (x_s^3 + x_s^2 + \frac{2}{3}x_s + \frac{2}{9}) V/F \quad (2-47)$$

となり、この $W_t$ を滞留時間 $V/F$ で割ると生産速度 $P$ も求まる。ここで $x_s=0$ とおくと、種晶添加のない場合の装置内核発生速度 $F'$ は次式となる。

$$F' = 9P/2\rho_c F k_v l_m^3 \quad (2-48)$$

ここで、 $x_s$ は無次元結晶粒径 $l_s/l_m$ で、 $W(l)\delta l/W_t$ と $x(=l/l_m)$ とをプロットすると $x_s=0$ のときにはFig. 2-18となり、この粒径分布の二つの変曲点E、Fは $1 \pm 1/\sqrt{3}$ であり、 $x_s < 1/3$ では全結晶の約2/3はこの範囲に入ってくる。

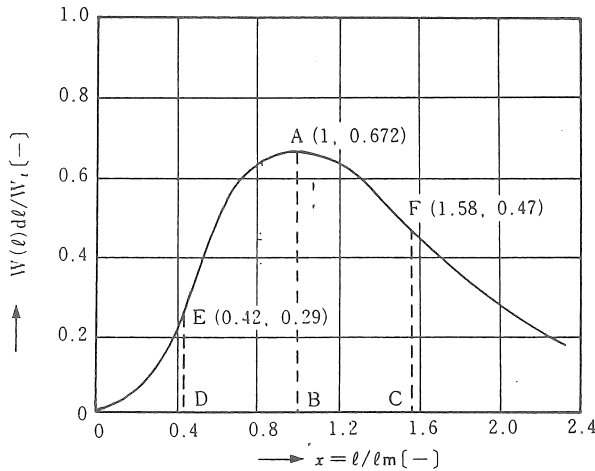


Fig. 2-18 Crystal size distribution of the product crystals in the continuous well-mixed bed crystallizer

以上の関係より、製品結晶の粒径を重量基準の最大値を示すモード径 $l_m$ で示し、 $(1 \pm 1/\sqrt{3})l_m$ の範囲に所望粒径の約2/3あればよい場合、完全混合型装置を選定するとよい。晶析装置の設計は、生産速度 $P$ 、製品モード径 $l_m$ および添加結晶粒径 $1_s$ は設定され、また所望特性の結晶を生産するに適した結晶成長速度 $dl/d\theta$ も既に決定されているとすると次のようになる。供給溶液の濃度は $C_1$ （装置内の操作温度に対応した飽和濃度より表示した過飽和度は $\Delta C_1$ で表す）、また装置内の溶液濃度、過飽和度はそれぞれ $C_{av}$ 、 $\Delta C_{av}$ で表されるとすると、溶媒基準の装置容積 $V$ は

$$V = A_{w.m.B.} \times (C.F.C.)_{w.m.B.} \quad (2-49)$$

であり、

$$A_{W.M.B.} = \frac{Pl_m}{3MV^2K_0(\Delta C_1)^2} = \frac{Pl_m(\Delta C_{av})}{3M\left(\frac{dl}{d\theta}\right)(\Delta C_1)^2} \quad (2-50)$$

$$(C.F.C.)_{W.M.B.} = \frac{\phi(x_s^2 + \frac{2}{3}x_s + \frac{2}{9})}{(1 - 1/\phi)(x_s^3 + x_s^2 + \frac{2}{3}x_s + \frac{2}{9})} \quad (2-51)$$

であり、(C.F.C.)<sub>W.M.B.</sub>はFig. 2-19の線図で表される。

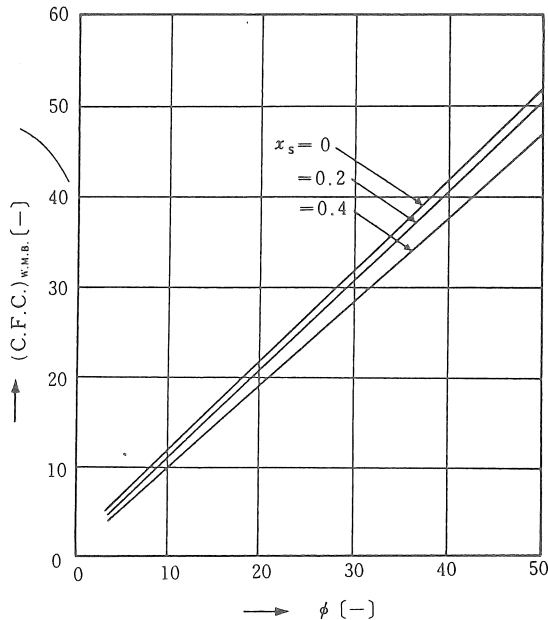


Fig. 2-19 Correlation between (C.F.C.)<sub>W.M.B.</sub>,  $\phi$  and  $x_s$

ここで  $\phi = \Delta C_1 / \Delta C_{av}$  であり、また  $V^*$ ,  $M$  はそれぞれ分子容および分子量であり、 $A_{W.M.B.}$  は系および操作に特有な値より決定されるものである。(C.F.C.)<sub>W.M.B.</sub> は  $\phi$  および  $x_s$  のみの関数であり、装置形式を決めると系や操作条件には無関係なものである。Eq. 2-50、Eq. 2-51、より  $V$  が決定されると実装置容積  $V'$  は

$$V' = \frac{(\rho_v + C_{av}M)V}{\rho_u} + \frac{PV}{F\rho_c} \quad (2-52)$$

より決定される。この操作における装置内の結晶懸濁密度を  $1 - \epsilon$  で表すと

$$1 - \epsilon = \frac{PV/F\rho_c}{PV/F\rho_c + (\rho_v + C_{av}M)V/\rho_u} \quad (2-53)$$

であり、 $1 - \epsilon$  の値が小さいと装置の効率は低い。そのような場合、溶媒を蒸発させ  $1 - \epsilon$  が大きくなるような操作をすることが必要である。このような蒸発型に対しては、 $F$  は装置より排出される溶媒基準の溶液流量とし、また入口溶液濃度  $C_1$  に対して次の式から推算さ

れる仮想入口濃度  $C_1^*$  を用いれば、これらの式をそのまま適用することができる。ここで、 $f$  は溶媒基準の溶液供給速度、 $f_{\text{evap}}$  はこの装置での蒸発速度である。

$$C_1^* = \frac{C_1 f}{F - f_{\text{evap}}} = \frac{C_1 f}{F} \quad (2-54)$$

2・2・b・ii) 連続分級取り出し混合型晶析装置<sup>20)</sup>

D. T. B. 型や D. P. 型装置のように工業装置内ではほぼ均一に近い混合状態であるが、結晶のみが分級取り出しされる場合がしばしばある。この装置内においては、Fig. 2-20 のように過飽和生成部と結晶成長部とを切り離し後者を考えると、そこでは  $l_s$  なる粒径の種晶が  $F'$  供給され、それが  $l_p$  に成長するまで装置に滞留する。一方、過飽和生成部で

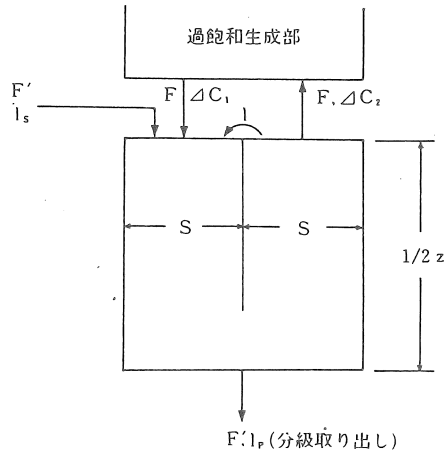


Fig. 2-20 The model of the mixed-bed crystallizer with classified product removal

$\Delta C_1$  の過飽和度になった溶液は装置内を循環して  $\Delta C_2$  に低下し、それが再び  $\Delta C_1$  に戻る操作が繰り返されるとする。結晶の成長速度が Eq. 2-42 で表されるとすると、このモデル装置内に懸濁する全結晶量  $W_T$  は、

$$W_T = \frac{\rho_c F' k_v (l_p^4 - l_s^4)}{4 \cdot V \cdot K_o (\Delta C_{av}^*)} \quad (2-55)$$

となり、 $\Delta C_{av}^*$  は  $\Delta C_1$  と  $\Delta C_2$  の対数平均過飽和度

$$\Delta C_{av}^* = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_2}{\ln[(\Delta C_1)/(\Delta C_2)]} \quad (2-56)$$

となる。したがって装置容積  $V$  は

$$V = A_{C.B.V.} X (C.F.C.)_{C.B.V.} \quad (2-57)$$

で、 $A_{C.B.V.}$  および  $(C.F.C.)_{C.B.V.}$  はそれぞれ

$$A_{C.B.V.} = \frac{Pl_p}{4\rho_s(1-\epsilon)\left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{\Delta C=\Delta C_1}} \quad (2-58)$$

$$(C.F.C.)_{C.B.V.} = \frac{(1-x_s) \ln \phi}{1-(1/\phi)} \quad (2-59)$$

となる。またFig. 2-20に示したモデル循環流速Fは

$$F = A_{C.B.F.} \times (C.F.C.)_{C.B.F.} \quad (2-60)$$

で

$$A_{C.B.F.} = \frac{P}{M \Delta C_1} \quad (2-61)$$

$$(C.F.C.)_{C.B.F.} = \frac{1-x_s^3}{1-(1/\phi)} \quad (2-62)$$

である。(C.F.C.)<sub>C.B.V.</sub> および(C.F.C.)<sub>C.B.F.</sub> はそれぞれFig. 2-21およびFig. 2-22となる。

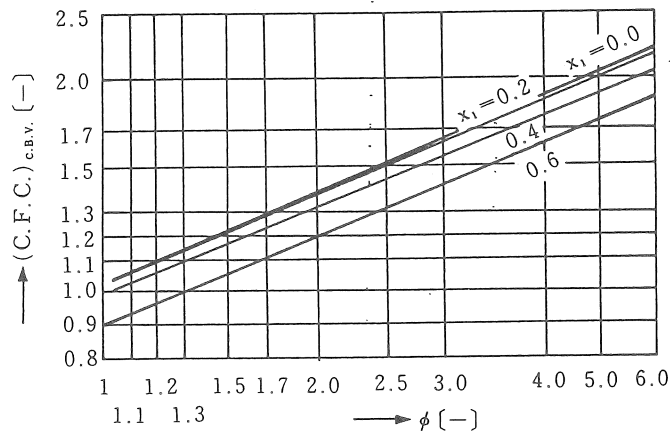


Fig. 2-21 Correlation between (C.F.C.)<sub>C.B.V.</sub>, x<sub>s</sub> and phi

i)、ii) に示した混合型装置の必要容積の決定には結晶成長速度および操作可能な過飽和度  $\Delta C_{av}$ 、および  $\Delta C_1$  を決定することが大切である。操作可能な過飽和度の決定には、核化速度を基にした過溶解度やラボテストで所望の結晶が得られたときの最大過飽和度を用いる。また、結晶成長速度もラボテストで得られる結晶が所望の粒径や特性をもっているときの成長速度を用いる

工業装置内の晶析現象は、一般には成長した結晶を破碎することなく十分懸濁させる状態に保つことが大切である。またD.T.B.型装置では種晶を添加することはほとんどない。この装置にFig. 2-20に示したモデル装置を適用する場合、微小結晶除去装置で取り出される最大粒径をもって  $l_s$  と考えるとよく、この考えはまた微小結晶除去装置の設計に用いられる。

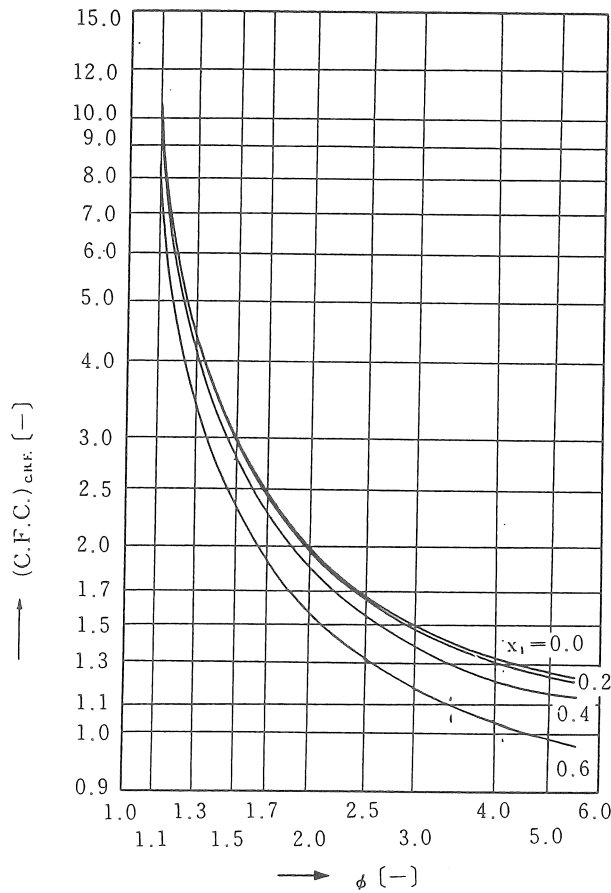


Fig. 2-22 Correlation between  $(C.F.C.)_{C.B.F.}$ ,  $x_s$  and  $\phi$

2・2・b・iii) 連続分級層型晶析装置<sup>24)</sup>

分級層型装置のモデルとしてはFig. 2-23を考える。この装置では形状が円筒で、種晶は粒径 $dp_2$ のものが塔頂より供給され、装置内では固液流動特性式によって懸濁し、所望粒径に成長したものは塔底部に到達する。一方、溶液は塔底部に過飽和度 $\Delta C_1$ のものが供給され、それが懸濁している結晶の間を通過し、脱過飽和をしつつ $\Delta C_2$ となって塔頂部から装置外に排出される。通常分級層型で対象となる結晶は、その沈降の終末速度はアレンの範囲にあり、また晶析装置内の流動特性としては、食塩結晶を用いて得られている諏訪らの式を用いると、塔高 $Z$ および塔断面積 $S$ の算出式として次式が得られている。

$$Z = \frac{0.6\rho_k v_{p2} l \ln\phi}{M\Delta C_1} \left\{ \frac{\epsilon_2 l_2^{2/3} (C.F.D.)}{C^1 D^{2/3} G^{1/3}} + \frac{1.6(C.F.S.R.)}{K_R} \right\} \quad (2-63)$$



ここで、 $y_1 = l_1/l_2$ ,  $\phi = \Delta C_1/\Delta C_2$ とおくと

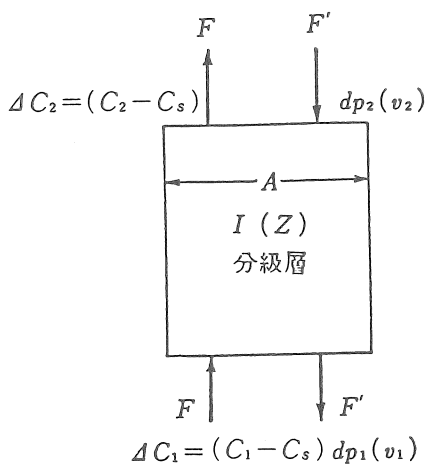


Fig. 2-23 The model of the classified-bed crystallizer

$$\text{C.F.D.} = \int_1^{y_1} \frac{\phi y^{10/3} dy}{(1 - \epsilon_2 y^{-1/3}) \left\{ 1 + \frac{(\phi - 1)(y^3 - 1)}{(y_1^3 - 1)} \right\} \ln \phi} \quad (2-64)$$

$$\text{C.F.SR.} = \int_1^{y_1} \frac{\phi y^3 dy}{(1 - \epsilon_2 y^{-1/3}) \left\{ 1 + \frac{(\phi - 1)(y^3 - 1)}{(y_1^3 - 1)} \right\} \ln \phi} \quad (2-65)$$

であり、それらは $\epsilon = 0.9$ に対して Fig. 2-24、Fig. 2-25となる。

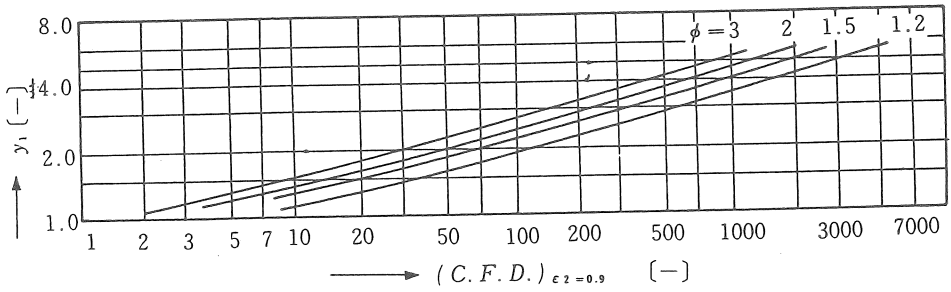


Fig. 2-24 Correlation between  $(\text{C.F.D.})_{\epsilon_2=0.9}$  and  $y_1$

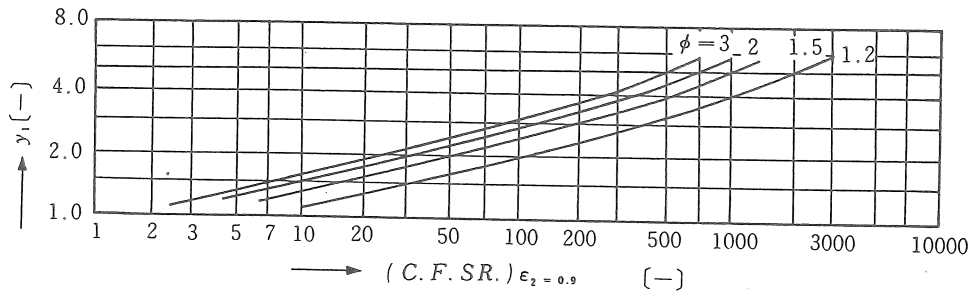


Fig. 2-25 Correlation between  $(C.F.S.R.)_{\epsilon_{z=0.9}}$  and  $y_1$

$$S = \frac{P}{M \Delta C_1 \{1 - (1/\phi)\} C (\epsilon/1.05)^3 I d_p^2} \quad (2-66)$$

である。これらの関係式においては、装置単位容積内の結晶の成長速度  $dW/d\theta$  は

$$\frac{1}{M} \frac{dW}{d\theta} = k_{oa}(C - C_s) = k_{Da}(C - C_i) = k_{Ra}(C_i - C_s) \quad (2-67)$$

流動特性として

$$\epsilon = 1.05(G/I d_p)^{1/3} \quad (2-68)$$

また、 $k_D$ としては

$$j_d = 1.6 Re^{-2/3} / \epsilon \quad (2-69)$$

を用いて

$$k_D = 1.6 C^2 D^{2/3} G^{1/3} / d_p^{1/3} \epsilon \quad (2-70)$$

が得られた。

装置内で核が発生し、種晶を添加することなく、それを成長させて製品とすることが多い。そのためには装置内での核化速度をも考慮して設計しなければならない。しかし、装置内の核化速度を推算し、それと成長速度に基づく設計は一部の系で試みられているにすぎない<sup>30)</sup>。多くの場合、パイロットプラントにおいて所望粒径の製品が得られるときの塔底部入口溶液過飽和度を実測し、それと等しい過飽和度を用いると工業装置でもパイロットプラントとほぼ同程度の核化速度が期待できる。分級層型晶析装置内の核化速度を推算すると、核発生の大部分は塔底部で起こる。このように考えるとパイロットプラントの塔高は少なくとも1 m以上であることが必要である。

パイロットプラントのデータの整理法としては、Eq. 2-63より誘導されるEq. 2-70またはEq. 2-71を用いる。

#### I) 拡散段階律速

$$Z = \frac{\alpha_D P_1 d_{p1}^{4/3} (C.F.D.) \ln \phi}{y_1^{1/3} \Delta C_1} \quad (2-70)$$

## II) 表面段階律速

$$Z = \frac{\alpha_R P_1 d_{p1} (C.F.SR.) \ln \phi}{y_1^4 \Delta C_1} \quad (2-71)$$

パイロットプラントのデータより上式中の  $Z \Delta C_1$  に対して  $P_1 d_{p1}^{4/3} (C.F.D.) \ln \phi / y_1^{4(1/3)}$  および  $P_1 d_{p1} (C.F.SR.) \ln \phi / y_1^4$  を算出し、それらのプロットが原点通過の直線とよく一致する方より、対象となる系の操作が拡散段階律速か表面段階律速かを決定する。それより設計定数  $\alpha_D$  または  $\alpha_R$  を求めて、分級層型装置の設計をする<sup>11)</sup>。

円筒型パイロット装置から得られる  $\alpha_D$  または  $\alpha_R$  を用いると、装置内空間率を塔底部のそれと等しくなるような円錐型では10~20%の生産効率のアップが期待できる。円錐型装置の断面積  $S_y$  は装置内に懸濁する結晶の粒径  $y$  (=塔底部の粒径/塔頂部の粒径) に対し

$$S_y = \frac{1.16(P_1 - P_2)}{MC(C_1 - C_2) \epsilon^3 d_{p2} y} \quad (2-72)$$

となる。一方、塔高  $Z$  は Eq. 2-70 または Eq. 2-71 で得られた  $\alpha_D$  または  $\alpha_R$  を用いると、それぞれが適用される  $\alpha$  に対して Eq. 2-73 または Eq. 2-74 から算出される。

$$Z = \frac{0.86 \alpha_D \epsilon^3 P_1 d_{p1}^{7/3} C (C.F.D.)_{\epsilon = \text{const}}}{F(1-\epsilon) \Delta C_1 y_1^{16/3}} \quad (2-73)$$

$$Z = \frac{0.86 \alpha_R \epsilon^3 P_1 d_{p1}^2 C (C.F.SR.)_{\epsilon = \text{const}}}{F(1-\epsilon) \Delta C_1 y_1^5} \quad (2-74)$$

ここで、 $(C.F.D.)_{\epsilon = \text{const}}$  および  $(C.F.SR.)_{\epsilon = \text{const}}$  はそれぞれ Fig. 2-26、Fig. 2-27 である。

円錐型装置の形状は  $y$  をパラメーターとして塔頂部からの距離  $Z_y$  の点綴で決定され、この  $Z_y$  は Eq. 2-75 の  $\phi_y$  を

$$\phi_y = \left( \frac{\phi - 1}{y_1^3 - 1} \right) (y^3 - 1) + 1 \quad (2-75)$$

Eq. 2-73 または Eq. 2-74 の  $\phi$  の代わりに用いると得られる。また、このときの塔径  $D_y$  は Eq. 2-76 となる。

$$D_y = \sqrt{4S_y / \pi} \quad (2-76)$$

この  $D_y$  と  $Z_y$  を  $\phi_y$  をパラメーターとして点綴すると装置形状を決定することができる。

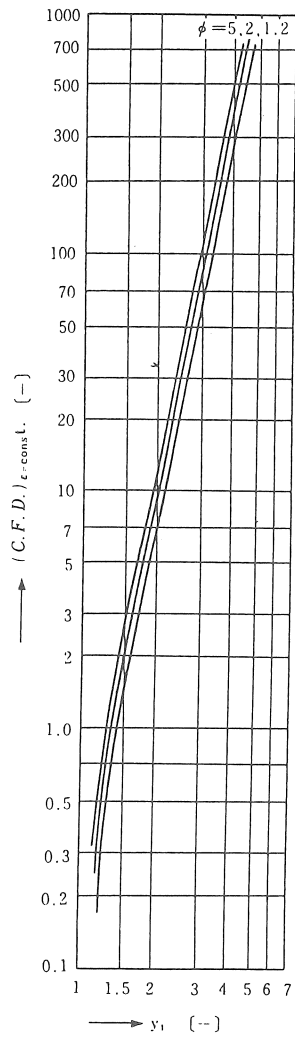


Fig. 2-26 Correlation between  
 $(C.F.D.)_{\epsilon=const}$  and  $y_1$

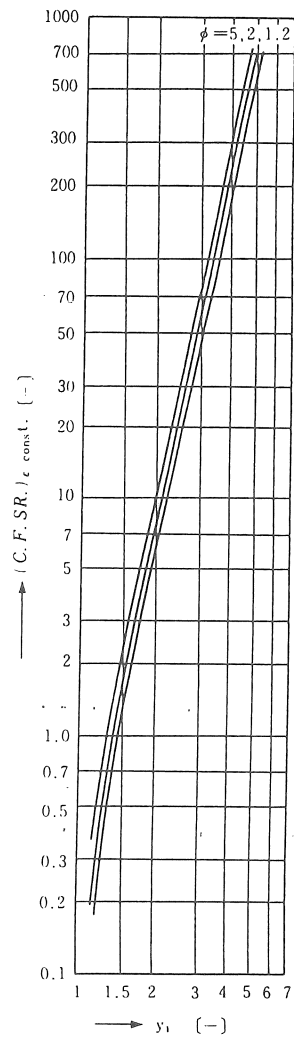


Fig. 2-27 Correlation between  
 $(C.F.SR.)_{\epsilon=const}$  and  $y_1$

2・2・b・iv) 製品粒径と生産量に基づく装置設計理論

連続晶析装置の定常操作時の製品粒径がEq. 2-77で示されるRosin-Rammlerの式で表されるとすると装置容積当りの結晶の生産速度 $P/\rho_c V'$ はEq. 2-78、Eq. 2-79となる。

$$r = \frac{\int_1^{\infty} N(l)dl}{\int_0^{\infty} N(l)dl} = e^{-(l/l^*)^m} = e^{-x^m} \quad (2-77)$$

$$\frac{P}{\rho_c V} = l^{*3} F_v k_v m \int_0^{\infty} x^{m+2} e^{-x^m} dx \quad (2-78)$$

$$\frac{P}{\rho_c V} l^* \left\{ \frac{\int_0^{\infty} x^m e^{-x^m} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x^m} dx} \frac{\int_0^{\infty} x^3 e^{-x^m} dx}{\int_0^{\infty} x^{m+2} e^{-x^m} dx} \right\} = (1 - \epsilon) \left( \frac{dl}{d\theta} \right)_{av} \quad (2-79)$$

式中の $r$ はEq. 2-77で示されているように個数基準の積算結晶粒径分布であり、 $l$ は粒径であるが、 $l^*$ は $r=0.3679$ のときのものである。 $x$ は $l/l^*$ で示した無次元粒径であり、製品の粒径・粒径分布は $l^*$ および $x$ の指数である $m$ によって表される。実際の工業操作で得られる結晶の粒径分布がEq. 2-77で表されることが多い。また、Eq. 2-78は製品結晶の生産速度を表したものである。左辺の $P$ は結晶の生産速度[kg/h]、 $\rho_c$ は結晶の密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $V'$ は有効装置容積[m<sup>3</sup>]で全懸濁液量を表す。右辺 $F_v$ は有効装置容積当りに発生した結晶核の発生速度[number/m<sup>3</sup>h]、 $k_v$ は形状係数で $k_v l^{*3}$ は $l^*$ の粒径の結晶の体積を表すもので $[m]x$ [積分項]は粒径分布に基づく補正項である。Eq. 2-79は装置容積当りの生産速度を[装置内の見かけの懸濁密度(1- $\epsilon$ )]/[見かけの滞留時間]として相関したもので、 $(dl/d\theta)_{av}$ は装置内の平均結晶成長速度表すとすると、 $l^*/(dl/d\theta)_{av}$ は結晶の見かけの滞留時間となる。左辺にある積分項は、Rosin-Rammlerの式で粒径分布を表したときの生産量に基づく見かけの滞留時間と結晶粒径に基づく見かけの滞留時間との相関をあらわすもので、それをEq. 2-80

$$I = \frac{\int_0^{\infty} x^m e^{-x^m} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x^m} dx} \frac{\int_0^{\infty} x^3 e^{-x^m} dx}{\int_0^{\infty} x^{m+2} e^{-x^m} dx} \quad (2-80)$$

のように $I$ で表すと、 $I$ と $m$ の関係はFig. 2-28のごとくなる。Eq. 2-77～Eq. 2-80に基づいて連続晶析装置特性を検討すると次のようになる。

製品結晶粒径は $l^*$ によって表すことはできるが、重量基準の粒径分布で最大値を示す粒径を $l_m$ とすると $l_m$ と $l^*$ の間にはEq. 2-81の関係がある。

$$l_m = \left(1 + \frac{2}{m}\right)^{1/m} l^* \quad (2-81)$$

したがって、Eq. 2-78、Eq. 2-79はそれぞれEq. 2-78'、Eq. 2-79'

$$\frac{P}{\rho_c V'} = l_m^3 F_v k_v \left(1 + \frac{2}{m}\right)^{-3/m} m \int_0^\infty x^{m+2} e^{-x^m} dx \quad (2-78')$$

$$\frac{P}{\rho_c V'} \left\{ \frac{l_m}{\left(1 + \frac{2}{m}\right)^{1/m}} \right\} I = (1-\epsilon) \left( \frac{dl}{d\theta} \right)_{av} \quad (2-78'')$$

となる。

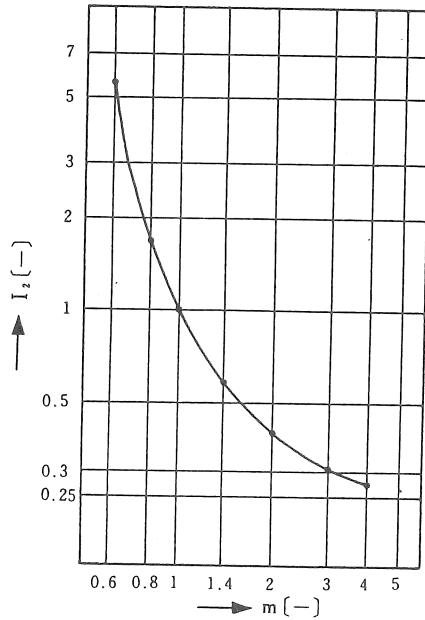


Fig. 2-28 Correlation between  $I_2$  and  $m$

これらの関係式を用いて  $P/\rho_c V'$ 、 $l_m$  または  $l_w$ （重量基準の粒径分布の  $r=0.3679$  のときの粒径）、 $m$ （または  $n$ 、重量基準分布の均等数）、 $F_v' k_v$ 、 $(dl/d\theta)_{av}$ 、 $(1-\epsilon)$  の関係を図示すると Fig. 2-29 のごとくなり、これを用いると、装置・操作の設計は容易に行うことができる。

いま  $l_m$  を設定した場合装置容積当りの生産速度  $P/\rho_c V'$  が大きくなるような装置・操作条件を選定することは工業操作で重要である。そこで Eq. 2-78'、Eq. 2-79' のなかの  $m$  に関する項をそれぞれ  $I_1$ 、 $I_2$  で示すと、それぞれ、Eq. 2-82、Eq. 2-83 で示される。

$$I_1 = \left(1 + \frac{2}{m}\right)^{-3/m} m \int_0^\infty x^{m+2} e^{-x^m} dx \quad (2-82)$$

$$I_2 = \left(1 + \frac{2}{m}\right)^{-1/m} l \quad (2-83)$$

$I_1$ 、 $I_2$ を $m$ に対して点綴するとそれぞれFig. 2-30、Fig. 2-31となる。Eq. 2-79'より $Im$ を一定として $P/\rho_c V'$ を大きくするためにはEq. 2-79'、Eq. 2-83より得られるEq. 2-84の右辺が大きくなるようにすることが必要である。

$$\frac{P}{\rho_c V'} = (1-\epsilon) \left( \frac{dl}{d\theta} \right)_{av} I_2^{-1} l_m^{-1} \quad (2-84)$$

それは $(1-\epsilon)(dl/d\theta)_{av}$ を大きくし、また $I_2$ が小さくなるようにすることである。また、

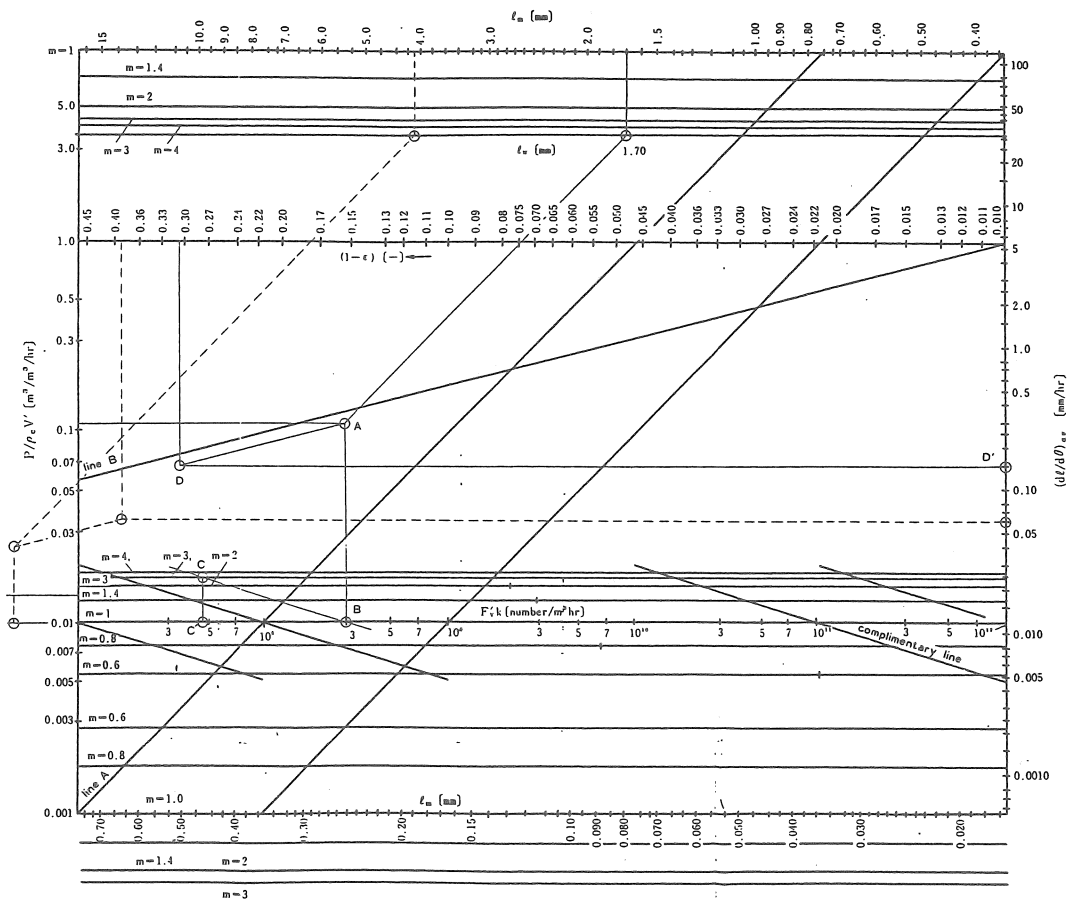


Fig. 2-29 Correlation of  $P/\rho_c V'$ ,  $l_m$  (or  $l_w$ ),  $F_v k$ ,  $m$ ,  $(1-\epsilon)$  and  $(dl/d\theta)_{av}$

定常操作ではEq. 2-78'、Eq. 2-79'とも同時に成立しなければならずそのことよりEq. 2-85が成立する。すなわち連続晶析装置の安定操作時には装置容積当りの核発生速度 $F_v'$ はEq. 2-85を満足しなければならない。

$$I_m' F_v k_v I_1 = (1-\epsilon) \left( \frac{dl}{d\theta} \right)_{av} I_2' \quad (2-85)$$

以上を総括すると次の(1)～(4)の各項の検討が工業操作で重要となる。

(1)  $(1-\epsilon)$ を可能なかぎり大きくする。操作可能な最大懸濁密度は装置型式とも関係し、また $F_v'$ や $(dl/d\theta)_{av}$ にも影響するので十分注意する必要がある。

(2)  $(dl/d\theta)_{av}$ を許されるかぎり大きくする。 $(dl/d\theta)_{av}$ を大きくするには平均過飽和度、操作温度、流動条件等の成長速度に影響する因子を選定することが重要である。しかし、これらの因子は $F_v'$ にも影響するので許容最大成長速度を決定することは慎重に行わねばならない。

(3) 粒径分布を表現する $m$ に対して $I_2$ は単調に減少し、 $m \rightarrow \infty$ すなわち均一粒径の製品に対して $I_2$ は最小値0.25となる。それより、より均一な製品を生産することが $I_2$ を小さくすることと同じ意味となる。

(4)  $F_v'$ は前にも触れたようにEq. 2-87を満足しなければならない。一方、核発生機構は $2 \cdot 1 \cdot b \cdot ii$ )で述べたように複雑であり、操作過飽和度やその他の多くの操作条件の影響を受ける。(2)の $(dl/d\theta)_{av}$ や(1)の $(1-\epsilon)$ を大きくすると一般的には $F_v'$ も大きくなる。装置内で発生する $F_v'$ がEq. 2-87の算出値より大き過ぎる場合には過剰核を除去しなければならない。また、発生した $F_v'$ がEq. 2-87からの算出値より小さい場合には種晶を添加しなければならない。実際の工業操作においては $(dl/d\theta)_{av}$ および $(1-\epsilon)$ を大きく保ちつつ装置内で発生する核発生数がEq. 2-85の算出値に近いことが望ましく、そのような操作条件の決定には核発生機構をよく理解することが必要である。



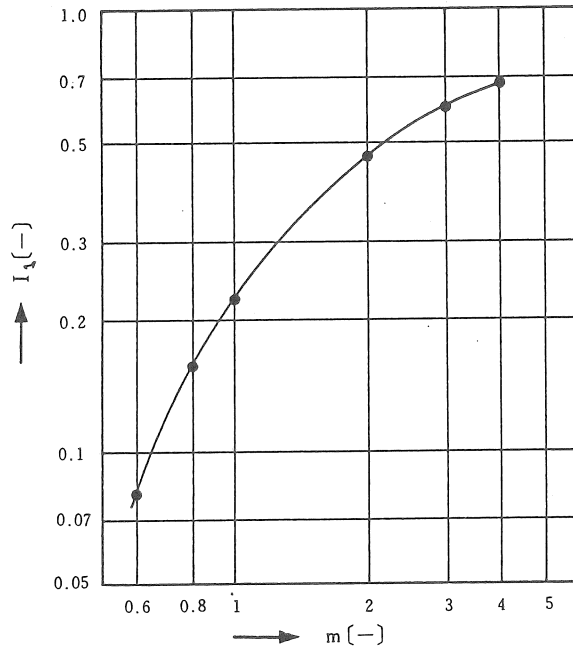


Fig. 2-30 Correlation between  $I_1$  and  $m$

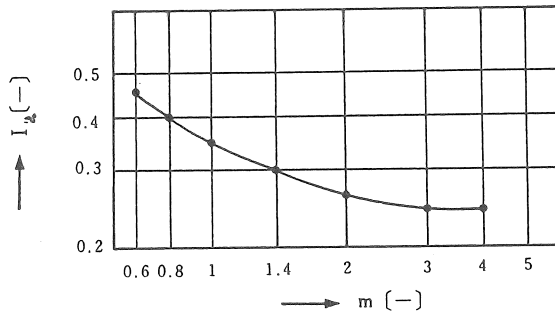


Fig. 2-31 Correlation between  $I_2$  and  $m$

## References

- 1) Jones, W.J. and Portington, J.R.: J. Chem. Soc., **107**, 1019(1915)
- 2) Dundon, M.L. and Mack, E.: J. Am. Chem. Soc., **45**, 2479(1923)
- 3) Knapp, L.F.: Trans. Faraday Soc., **17**, 457(1922)
- 4) 河上忠男, 久保田徳昭 :分離技術, **10**, 2, 39(1980)
- 5) 豊倉 賢, 青山吉雄 : "晶析" P. 7, 化学工業社(1972)
- 6) 城塚 正, 豊倉 賢 : 化学工学, **26**, 12, 1266(1962)
- 7) Volmer, M. : Z. Electro Chem., **35**, 555(1929)
- 8) Turnbull, D. and Fischer, J.C. : J. Chem. Phys., **17**, 71(1949)
- 9) Pound, G.M. and Lamer, V.K. : J. Am. Chem. Soc., **74**, 5, 2323(1952)
- 10) Garside, J., I.T. Rusli and M.A. Larson: AIChE J., **25**, 57(1979)
- 11) Johnson, R.T., Rousseau, R.W. and W.L.McCabe : AIChE Symp. Ser., **68**,31(1972)
- 12) Evans, J. W., G. Margolis and Sarofim, A. F. : AIChE J., **20**, 950(1974)
- 13) 豊倉賢, 山添勝巳, 化学工学論文集, **1**, 262(1975)
- 14) 豊倉賢ら, 化学工学論文集, **6**, 602(1980)
- 15) Toyokura, K., et al, J. of Chem. Eng. of Japan, **10**, 35(1977)
- 16) 豊倉賢ら, 化学工学論文集, **15**, 596(1979)
- 17) 豊倉 賢, 矢後夏之助, 山添勝巳, 青山吉雄, :化学工学論文集, **2**, 6, 561(1976)
- 18) 村田芳治, 本多太次郎 : 化学工学論文集, **1**, 4, 427(1975)
- 19) McCabe, W.L. and Stevens, R.P. : Chem. Eng. Prog.**47**, 4, 168(1951)
- 20) 石井 勉, 藤田重文: 化学工学, **29**, 5, 316(1965)
- 21) Gupta, A.S. 絵 t al:AIChE J., **8**, 5, 557(1962).
- 22) Bunn, C.W., Emmett, H. : Disc. Faraday Soc., **5**, 119(1949)
- 23) Bunn, C.W. : Disc. Faraday Soc., **5**, 132(1949)
- 24) Hillig,W.B., Turnbull, D. : J. Chem. Phys., **24**, 4, 914(1956)
- 25) 城塚 正, 豊倉 賢, 松本 要 : 化学工学, **28**, 3, 221(1964)
- 26)豊倉賢、青山吉雄:"ジェイスデザインマニュアル 晶析II",ジェイスリサーチセンター(1984)
- 27)城塚正, 豊倉賢, 杉山文彦,:化学工学, **30**, 9, 833(1966)
- 28)Shirotsuka, T. and K. Toyokura : C.E.P. Symposium Series, **67**, 110, 145(1971).
- 29)城塚正,豊倉賢,関谷洋輔:化学工学, **29**, 9, 698(1965)
- 30)豊倉賢:化学工学論文集, **2**, 6, 561(1976)
- 31)豊倉賢、青山吉雄:"ジェイスデザインマニュアル 晶析II",ジェイスリサーチセンター(1984)

### 3 塩化ナトリウム水溶液の濃度と密度

塩化ナトリウム水溶液の溶解度、密度については化学便覧に Table 3-1、Fig. 3-1の値が収録されている。

Table 3-1 Solubility of NaCl in H<sub>2</sub>O

t [°C]	$m_s'$ [g/100g-soln.]	$m_s^*$ [mol./kg-H <sub>2</sub> O]	$\sigma_s^{**}$ [erg/cm <sup>2</sup> ]
0	26.3	6.105	14.26
10	26.31	6.108	14.78
20	26.38	6.130	15.28
25	26.43	6.146	15.52
30	26.50	6.168	15.76
40	26.65	6.216	16.24
50	26.83	6.273	16.69
60	27.05	6.344	17.13
80	27.54	6.503	17.98
100	28.2	6.720	18.76

\* calc. values

\*\* surface energy calc. from solubility data by Nakai's method.

(MW=58.4,  $\rho_s = 2.16$ ,  $V_m = 4.49 \times 10^{-23}$ )

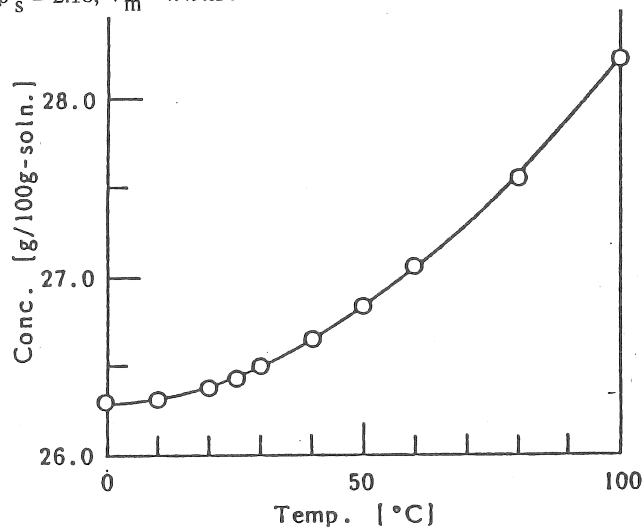


Fig. 3-1 Solubility curve

一方NaClは非常に核化しやすく、条件によるが、逆円錐型晶析装置での準安定濃度幅  $\Delta m_s'$  は 0.2 g/100g-soln. ( $\Delta m_s$  では 0.03 mol/kg- $H_2O$ 、無次元過飽和度  $S'(m/m_s)-1$  では 0.005) と極めて小さい。したがって、測定精度として、温度  $\pm 0.1^\circ C$ 、濃度  $\pm 0.01$  g/100g-soln. 以上の精度が必要である。このような高精度を必要とする系では飽和溶液調製時の”飽和”の妥当性がしばしば問題となる。また、濃度の連続測定が必要であることなどから溶液濃度の測定法を検討した。

電気伝導度による濃度測定は上記の精度を出すことは容易でない。Fig. 3-2にウベローデ粘度計による粘度  $\eta \sim$  濃度  $m'$  の関係(飽和溶液の流動の活性化エネルギーとして 18 [kJ/mol]) を示す。また、比重瓶を用いて密度  $\rho \sim m'$  の関係も測定した。

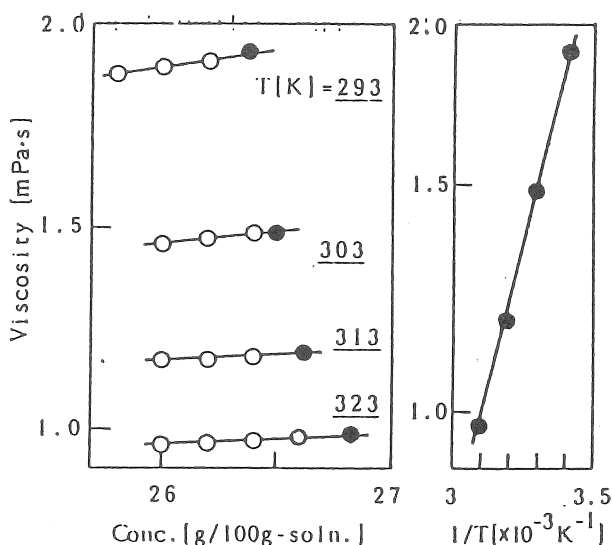


Fig. 3-2 Viscosity vs. Conc.

これらの結果、測定に必要な試料量が比較的少なく、測定が比較的簡便な密度測定法を採用した。

さらに、特に各温度における飽和濃度近傍 ( $C_s \sim C_s + 0.2 \text{ wt}\%$ ) の測定精度の向上を期するため、固有振動方式密度比重計(京都電子工業(株) DA-210、精度  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ )を用いて密度 $\sim$ 濃度の関係を測定した。

### 3.1 実験装置と方法

溶液の密度の測定には固有振動方式密度計(京都電子工業(株) DA-210、精度  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ )を用いた。測定セル中の試料液体あるいは気体を自然振動させたとき、その振動周期は測定セル内の試料の密度によって、それぞれ異なった値を示す。未知試料溶液の密度  $\rho$  は次式によって求めた。

$$\rho = \rho_r - F(\tau_r^2 - \tau^2)$$

$\rho$  と  $\rho_F$  はそれぞれ未知試料と標準試料の密度である。F は所定の温度と圧力の時に決まる定数で密度の判っている2つの標準物質(0.45  $\mu$ m メンブレンフィルターで濾過した脱気蒸留水と乾燥空気)の振動周期から求めた。また、 $\tau$  と  $\tau_F$  はそれぞれ未知試料と標準試料の自然振動周期である。密度計の溶液温度は  $\pm 0.01$  °C に制御した。

試料水溶液の調製は120 °C、24 h r 乾燥した特級塩化ナトリウム(マナック製)を所定量秤量し蒸留水に溶解することで行った。所定の測定温度において密度を測定した試料の濃度は各温度の飽和濃度付近のものとした。また、実験設定条件をTable 3-2に示した。準備した試料の濃度の検定は、重量分析で行った。試料を5 ml 採取し、恒量にしたサンプル瓶に入れ素早く重量既知のテフロンシールをし、重量を測定した。その後、テフロンシールをはずし、ホットプレート(東芝電気保温トレイ; 100 V、130 W)の上で24 h r 乾燥し、秤量することで行った。

Table 3-2 Conditions of density measurements

C[wt.%] \ $\theta$ [°C]	25.8	26.0	26.2	26.4	26.6	26.8	27.0
20	*	*	*	*			
30	*	*	*	*			
40		*	*	*	*		
50		*	*	*	*		
60			*	*	*	*	*

\* setting condition

### 3.2 結果と考察

Fig. 3-3に種々の温度 ( $\theta = 20 \sim 60$  °C) において得られた飽和濃度付近:  $\Delta C = C - C_S = 0.2 \sim 0.7$  wt%,  $(C - C_S)/C_S = 0.007 \sim 0.2$ , の密度  $\rho_F$  [g/cm<sup>3</sup>] と濃度 C [wt%] の関係をプロットした。20 ~ 35 °C では Eq. 3-1 に、35 ~ 60 °C では Eq. 3-2 に濃度の誤差 0.01 wt% 以下で回帰することができた。

$$\rho_F = C \exp\left(\frac{3782}{\theta + 273.15} - 6.007\right) + 0.9309 + 0.01105 \ln \theta \quad (3-1)$$

$$\rho_F = C \exp\left(\frac{3782}{\theta + 273.15} - 6.007\right) + 0.723824 + 0.193810 \ln \theta + 0.053697 (\ln \theta)^2 + 0.005253 (\ln \theta)^3 \quad (3-2)$$

$\theta = 35 \sim 60$  °C

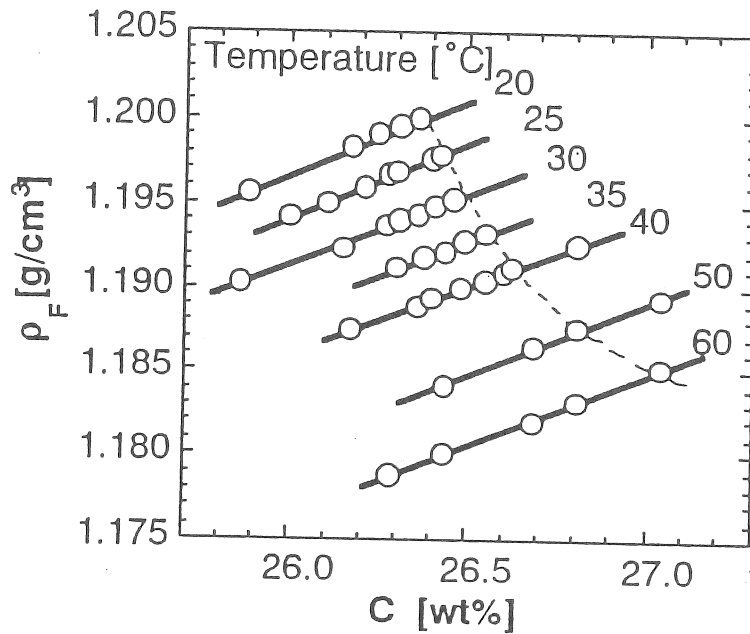


Fig. 3-3 Density vs. concentration

塩化ナトリウムの密度と濃度の関係はChenら<sup>1)</sup>によって  $C = 0.001 \sim 1.5$  mol/kg-soln の範囲で、また、Scrutonら<sup>2)</sup>によって飽和濃度における値としてEq. 3-3が得られている。前者の関係式は高未飽和度で行われたものであるが、本研究結果とは、 $C = C_S$ での、Eq. 3-3による $\rho_{F,S}$ 値はEq. 3-1とEq. 3-2による値と、小数点以下3位までの精度で一致した。

$$\rho_{F,S} = 1209 - 4.301 \times 10^{-4} \theta \quad [\text{g/cm}^3] \quad (3-3)$$

#### References

- 1) Chen, C.T.A. and Chen, J.H., J. Chem., Eng. Data, 25, 307(1980)
- 2) Scruton, A. and Grootsholten, P.A.M., Trans. I. Chem. E, 59, 238(1981)

## 4 塩化ナトリウム結晶成長についてのその場観察実験

### 4・1 実験方法

結晶成長のその場観察用装置を Fig. 4-1 に示した。

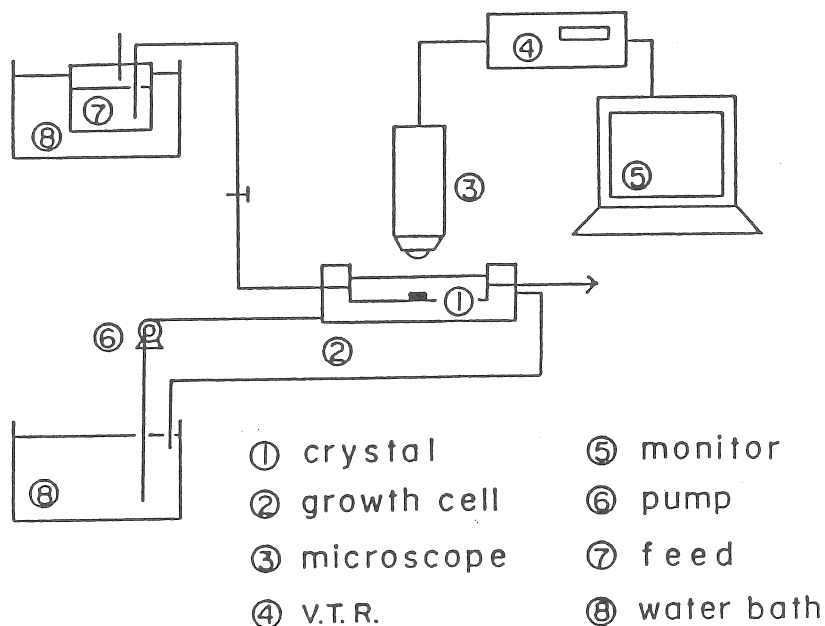


Fig. 4-1 Experimental set-up for in-situ observation

成長セル1の底面に接着剤で種晶を固定しておき、このセルに所定温度の過飽和溶液を  $4.2 \text{ cm}^3/\text{sec}$  の流量で流して、種晶を成長させた。溶液はタンク7から供給し、流量はバルブで調節した。セルの温度は、ジャケットに恒温の水を循環させて一定 ( $30^\circ\text{C}$ ) に保持した。結晶の成長挙動は、微分干渉顕微鏡を用いてその場観察した。また、ビデオに収録された画像から、成長速度  $G (=dL/d\theta, L$  は種晶の1辺の長さ) およびステップの移動速度を求めた。

### 4・2 その場観察の結果

試薬ビンから取り出した市販結晶を成長させると、表面上のいたるところに塩化ナトリウム特有の立方体状の微結晶が発生し、それがあたかも柱のように成長した。また、実験前にガラス容器に入れて振とうし結晶表面に意識的に傷をつけた結晶も、成長させるとやはり表面に多数の柱状晶が見られ、一見凝集晶のようであった。しかし、セル内で自然に発生した結晶を成長させた場合は、結晶表面は非常にスムーズであった。

#### 4.3 顕微鏡下の結晶成長速度と過飽和度の関係

静止過飽和溶液中で自然に発生した結晶を種晶として用い、成長速度を測定した。その結果を、Fig. 4-2に示した。

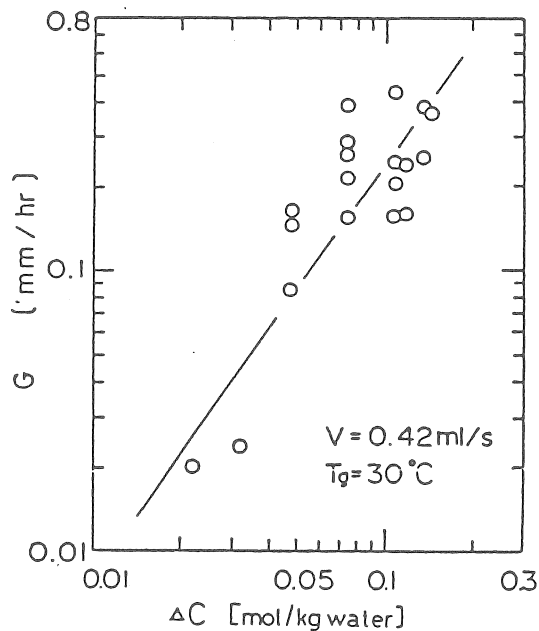


Fig. 4-2 Growth rate versus supersaturation (in-situ observation)

攪拌条件下における成長速度に比較して、少し低い値が得られた。

#### 4.4 ステップ移動速度

成長速度測定に用いた結晶と同様に静止過飽和溶液中で自然に発生させた結晶について、ステップの移動速度を測定した。その値は先に示した成長速度  $G$  (Fig. 4-2) よりも、5倍程度速かった。ここで用いた種晶の場合は、ステップが観察されたが、攪拌条件下の場合は、ステップは観察されなかった。



## 5 小型逆円錐型装置による塩化ナトリウム結晶成長速度と結晶成長速度係数

### 5.1 実験

#### 5.1.1 a 結晶成長

実験装置の概略をFig. 5-1に示す。

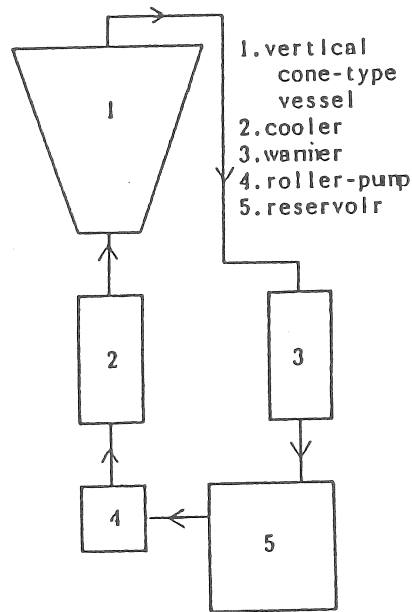


Fig. 5-1 Experimental apparatus

逆円錐型装置は上辺90 mm、下辺10 mm、高さ100 mmのガラス製で、外側に温度調節用循環水ジャケットを設けた。実験方法は以下の通りである。あらかじめ所定濃度に調製し、溶解槽で恒温に保った未飽和溶液を冷却し所定過飽和にしたのち、逆円錐下部から流入、上部から抜取り、加温したのち、溶解槽にもどす。容器内の流動、温度が定常に達したのち、あらかじめ未飽和溶液で洗浄した、粒径500~590  $\mu\text{m}$ の種晶を一定個数(100個)、重量を測定して投入し成長させた。1時間後、全結晶を回収し、その質量を測定した。その際、結晶個数は増加しなかったことから、本実験条件下では有効な二次核化が起きていないと確認した。

種晶として、市販品の他に、2種類の調製結晶を用いた。1つは、400~500  $\mu\text{m}$ の市販結晶を容量200 mlの晶析槽で攪拌 ( $n_{\text{rpm}} = 600 \text{ min}^{-1}$ ) 下、温度  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、過飽和

濃度 $\Delta C = 0.07 \text{ wt}\%$ で8時間成長させたものであり、いま1つは、初期過飽和度 $\sigma = 0.05$ 、 $n_{rpm} = 600 \text{ min}^{-1}$ 、 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ で自然発生した核をそのまま成長させたもので、いずれも乾燥後 $500 \sim 600 \mu\text{m}$ にふるい分けして種晶とした。

それらはそれぞれ次のようにSeed I, II, IIIとして用いた。すなわち、市販特級品(Seed I)、市販品を成長させた結晶(Seed II)、 $\Delta C = 0.07 \text{ wt}\%$ 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、8 hr、および一次核を成長させた結晶(Seed III)である。また、実験条件は以下のようである。晶析温度: $\theta = 25 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;過飽和濃度: $\Delta C = 0.03 \sim 0.2 \text{ wt}\%$  ( $5.1 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/kg-soln}$ ); $(C - C_S)/C_S = 1.1 \times 10^{-3} \sim 7.6 \times 10^{-3}$ ;液流速 $1.36 \text{ l/min}$  ( $0.4 \sim 2.9 \text{ cm/sec}$ )、粒子レイノルズ数: $Re_{p} = 22 \sim 78$ ;種晶 $500 \sim 590 \mu\text{m}$ 、100個、 $20 \sim 30 \text{ mg}$ ;成長時間 $10 \sim 90 \text{ min}$ 。

### 5.1.b 結晶溶解

実験装置の概要をFig. 5-2に示す。

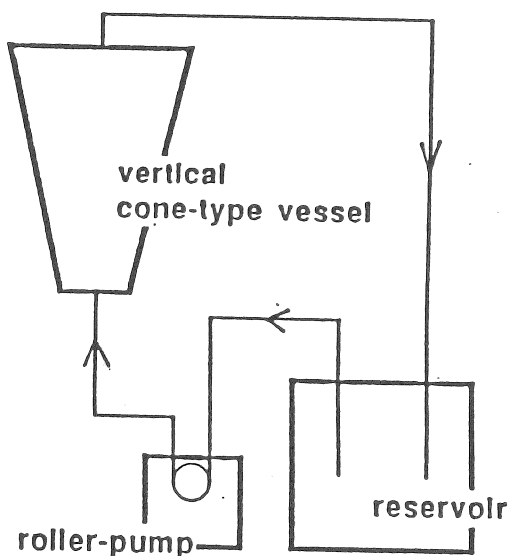


Fig. 5-2 Apparatus for dissolution

上辺40 mm、下辺10 mm、高さ150 mm、内容積70 mlのガラス製逆円錐型流動層式容器を用い、温度 $22.5 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ;未飽和濃度 $\Delta C' = 0.03 \sim 0.14 \text{ g/100g-soln}$ ;体積流量 $1.13 \text{ l/min}$ ;種晶(市販結晶)粒径 $710 \sim 870 \mu\text{m}$ ;同個数100個;溶解時間 $10 \sim 200 \text{ min}$ 、の条件で測定した。結晶溶解速度は、所定時間溶解された後、全結晶を回収し、ヘキサン洗浄、乾燥後、溶解前後の質量変化を実測した。

## 5・2 実験結果

### 5・2・a 結晶成長実験結果の整理法

結晶の見かけの成長速度は、 $\Delta C'$  = 一定の定常条件下で、結晶が相似成長するときは、拡散モデルにもとづくEq. 5-1で与えられると仮定した。

$$dm/d\theta = k_G A (\Delta C')^n \quad (5-1)$$

ここで、 $m$ は結晶一個粒子の質量で、回分晶析槽に仕込まれた結晶粒子群の平均値である。 $k_G$ は総括結晶成長速度定数、 $A$ は結晶1個の表面積である。 $\rho_c$ を結晶の密度、 $\phi_V$ と $\phi_S$ をそれぞれ体積および面積形状係数、 $L$ を代表径とすると、

$$m = \rho_c \phi_V L^3 \quad (5-2)$$

$$A = \phi_S L^2 = \rho_c^{2/3} \phi m^{2/3} \quad (5-3)$$

$$\phi = \phi_S / (\phi_V^{2/3}) \quad (5-4)$$

$\Delta C'$ 、 $k_G$ 一定を考慮すると、Eq. 5-2~Eq. 5-4より、

$$(m^{1/3} - m_0^{1/3})/\theta = (1/3)k_G \rho_c^{2/3} \phi (\Delta C')^n \quad (5-5)$$

あるいは

$$(L - L_0)/\theta = (1/3)k_G \rho_c^{-1/3} \phi_S \phi_V^{-1/3} (\Delta C')^n \quad (5-6)$$

$$= \rho_c^{-1/3} \phi_V^{-1/3} (m^{1/3} - m_0^{1/3})/\theta \quad (5-7)$$

ここで、 $m_0$ は $\theta$  (成長時間) = 0 のときの結晶1個の質量である。Eq. 5-5は結晶の線成長速度の積分式に対応する。

Eq. 5-5を用いると $(m^{1/3} - m_0^{1/3})$ と $\theta$ 、および、 $(m^{1/3} - m_0^{1/3})/\theta$ と $\Delta C'$ を両対数点綴することによって晶析特性および総括成長速度係数を求めた。

Eq. 5-1は $\Delta L$ 法則が成立するとした場合に粒径に関係無く適用できる。しかし一般的には $k_G$ はみかけの速度定数で、通常、物質移動抵抗に影響されるため、粒径に依存し、 $\Delta L$ 法則は成立しない。そこで、容器特性についての考察を行う。すなわち、本系の実験条件下では、粒子基準のレイノルズ数 $Re_p$ は3~222で、Allenの領域 ( $Re_p = 1\sim 500$ ) 内にあるため、粒子の浮遊相対速度 (終端速度)  $u_t$ はEq. 5-8で与えられる。

$$u_t = \frac{4}{225} \left\{ \frac{(\rho_S - \rho_F) g^2}{\rho_F \mu_F} \right\}^{(1/3)} L \quad (5-8)$$

$$u_t [\text{cm/sec}], \rho [\text{g/cm}^3], \mu [\text{g/cmsec}], g [\text{cm/sec}^2], L [\text{cm}]$$

したがって、相対速度は系一定では $L$ のみの関数で、流量が増加・減少しても粒径 $L$ の粒子は逆円錐型容器の上部あるいは下部に移行するのみで、 $u_t$ は操作因子である流量には無関係である (Fig. 5-3)。一方、 $k_d$ は $u^a L^{-b}$ に比例するが、固一流動層では、 $(a, b)$ として $(0.5, 0.5)$ 、 $(0.659, 0.34)$ 、 $(0.66, 0.34)$ 、 $(0.532, 0.468)$ 、 $(0.488, 0.512)$ などが見いだされており、Eq. 5-8の関係を用いると、されており、Eq. 5-8の関係を用いると、されて

おり、Eq. 5-8の関係を用いると、 $k_d$ はLに依存しないか、依存してもごくわずかである。以上のことから、本晶析器の特性から、結晶が相似系として成長する限り、 $\Delta L$ 則が成立すると考えてよい。

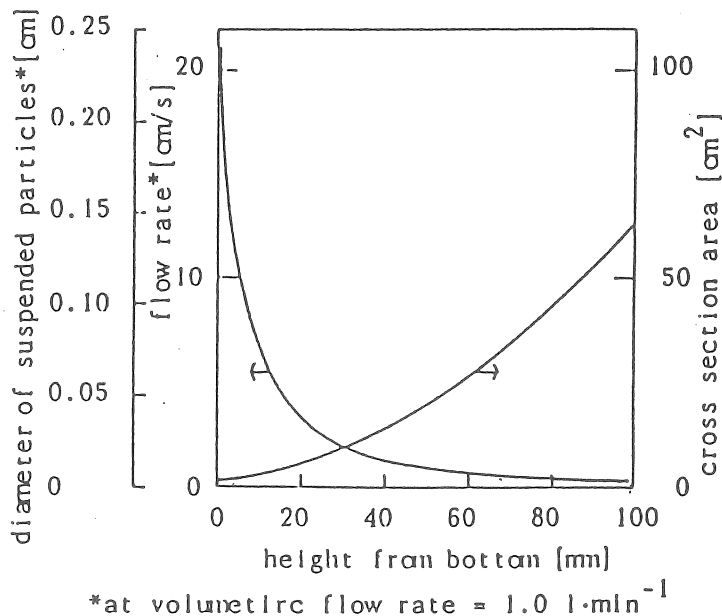
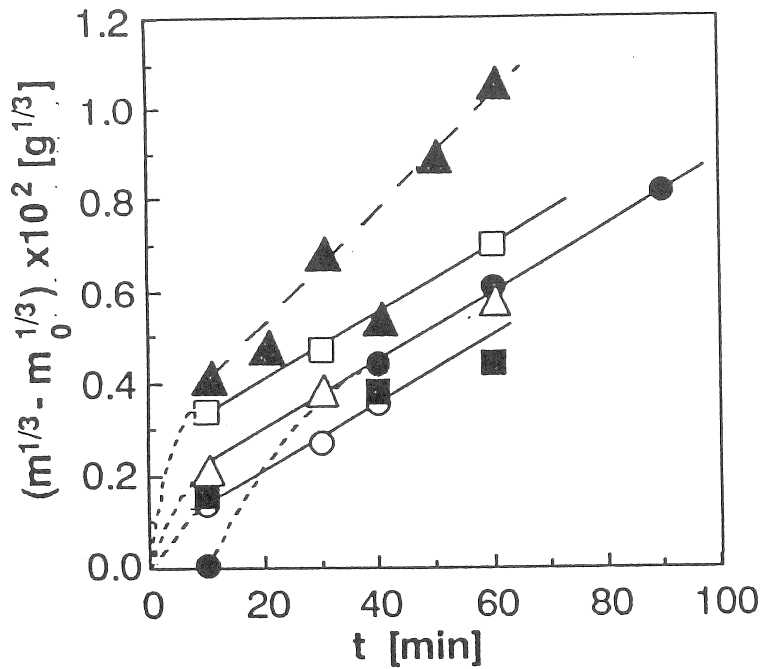
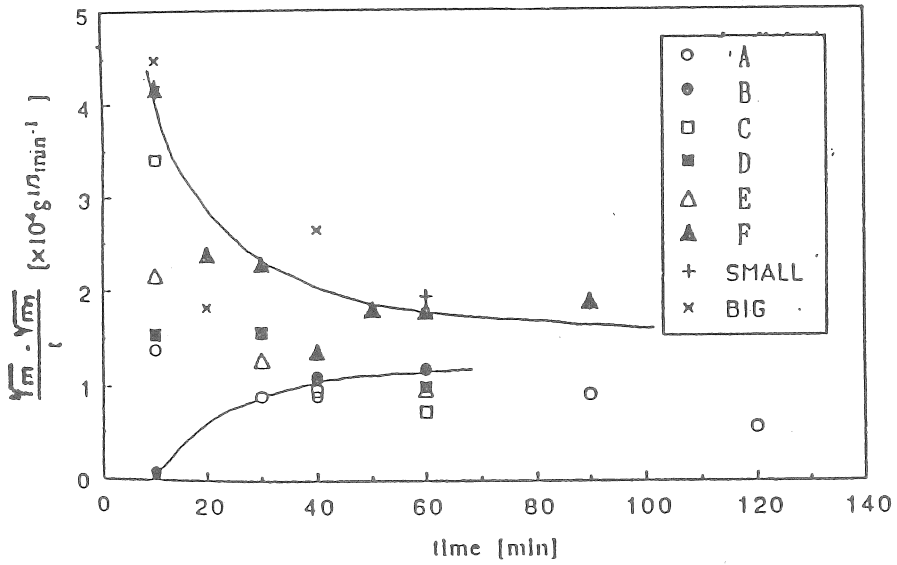


Fig. 5-3 Conditions in vessel

#### 5・2・b 成長実験結果

Fig. 5-4に予め成長させた市販結晶を種晶とした場合の、単位時間当りの成長量の経時変化を示す。また  $(m^{1/3} - m_0^{1/3})$  で示した成長量の経時変化もFig. 5-5に示す。実験条件は、25 °C、 $\Delta C = 0.07$  wt%、種々のバッチで調製した種晶Seed II、である。これらより、同一の調製法で得られた種晶を用いたにもかかわらず、成長速度  $(m^{1/3} - m_0^{1/3}) / t$  は異なること、そして、同一バッチで得られた種晶についてみると、成長時間とともに成長速度は一定値に減少していく傾向が判る。Fig. 5-6は成長しつつある結晶の外観を光学顕微鏡で観察した結果であり、結晶表面は成長時間とともに平滑になっていくことを示している。



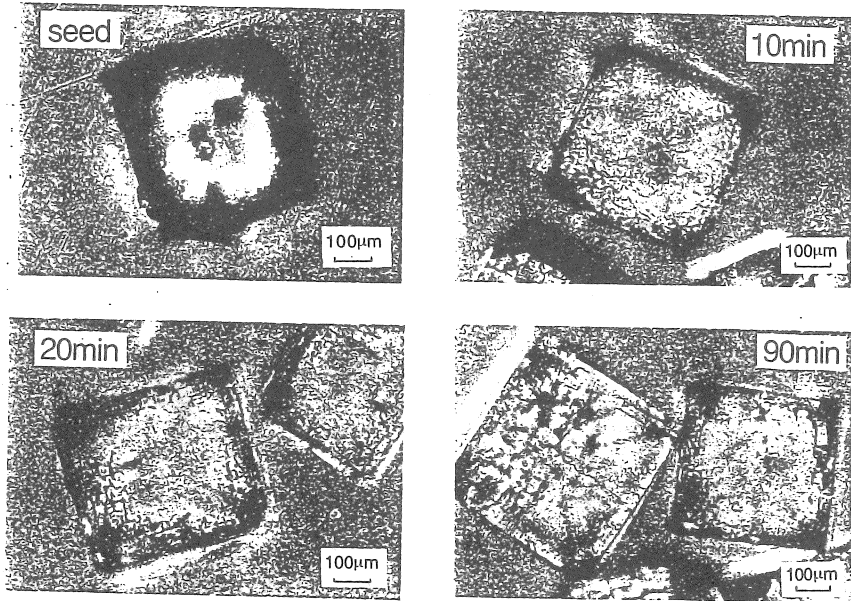


Fig. 5-6 Photographs of appearance of growing crystals

この図の結果およびFig. 5-5のデータから、種晶表面の荒れは最初の10 min及至20 minの成長期に平滑となり、それ以後は、調製バッチの如何にかかわらず、どのような種晶も同一の速度 (Fig. 5-5の直線部分の勾配) で成長するものと考えられる。Fig. 5-5では、6種のうち5種がほぼ同一の勾配をもつ直線関係を与えたので、その平均勾配値を25°C、 $\Delta C = 0.07 \text{ wt}\%$ での成長速度としたSeed IについてもFig. 5-5と類似の挙動が得られたので、以下の成長と溶解実験には市販品 (Seed I) を用いた。

以上の手法を用いて測定した、各温度 ( $\theta = 25 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) における、成長速度： $(m^{1/3} - m_0^{1/3}) / \theta$ と過飽和濃度 $\Delta C$ の関係をFig. 5-7に示す。この図より成長速度は $\Delta C$ に比例すること、したがって、 $n = 1$ であることが判った。このことは同時に、表面集積反応も $\Delta C$ に一次 ( $r = 1$ ) とみなし得ると考えた。

Fig. 5-7の各直線の、 $\Delta C = 1$ における切片から、総括成長速度係数  $k_G$  [ $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{wt}\%)$ ] ( $= \text{切片} \times 3\rho_c^{2/3} \phi^{-1}$ ) および総括線成長速度定数  $k_G'$  [ $\text{mm}/(\text{h} \cdot \text{wt}\%)$ ] ( $= k_G \times 200 \rho_c^{-1} \phi_s \phi_v^{-1}$ ) をそれぞれ求めた。結果をTable 5-1に示す。

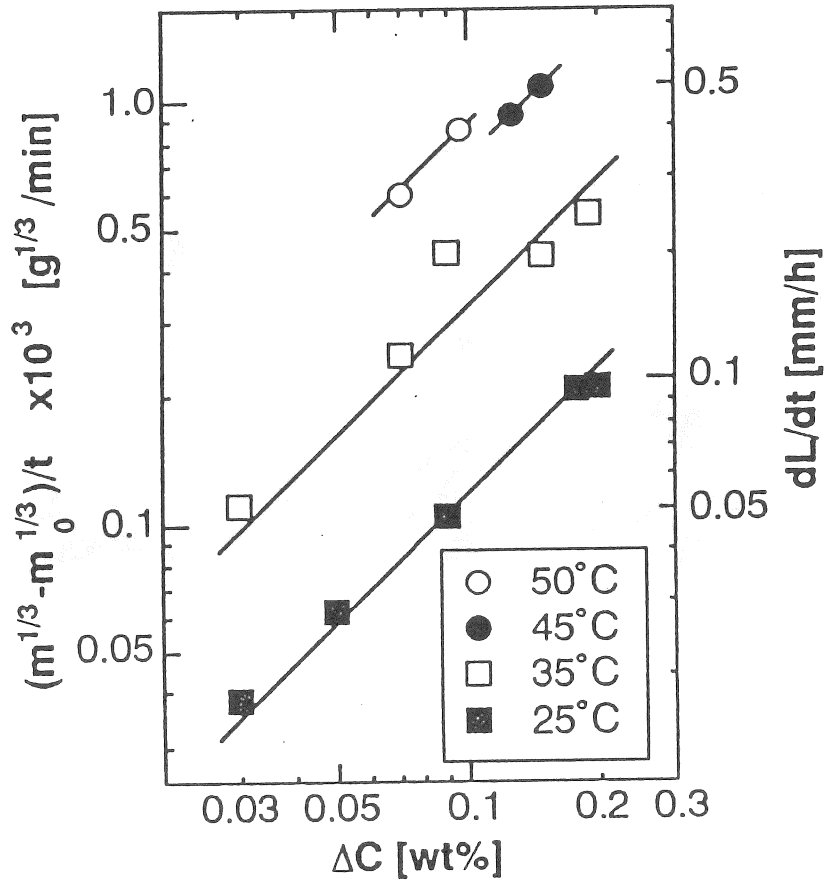


Fig. 5-7 Growth rate vs.  $\Delta C$

Table 5-1 Growth rate constants

$\theta$ [°C]	$k_G \times 10^3$ *1)	$k_G$ *2)	$k_m$ *2)	$k_g$ *2)	$\zeta$ *3)
25	1.03	0.575	3.46	0.681	16.6
35	3.13	1.74	4.54	2.82	38.0
45	6.35	3.53	5.81	9.00	60.8
50	7.52	4.18	6.61	11.37	63.2
60*4)		7.27	8.33	56.1	87.2
70*4)		9.73	10.36	161.3	94.0
80*4)		12.38	12.73	455.2	97.3
85*4)		13.78	14.05	723.8	98.1

\*1)  $[g/cm^2 \cdot min \cdot wt\%]$ , \*2)  $[mm/h \cdot wt\%]$ , \*3)  $[\%]$ ,

\*4) calculated values by Eqs.(5-15), (5-16) and (5-18), except  $k_m$  at 60°C

ここで、塩化ナトリウム結晶の物性値として次の値を用いた； $\rho_c = 2.16 \text{ g/cm}^3$ 、 $\phi_s = 6$ 、 $\phi_v = 1$ 、 $\phi = 6$ 。また、 $k_G'$  は次式で定義される定数である。

$$dL/dt = k_G \Delta C \quad (5-9)$$

### 5・2・c 溶解実験結果と考察

Fig.5-8に、溶解実験結果より得られた各温度における $(m_0^{1/3} - m^{1/3})/\theta$  と $\Delta C'$ の関係を示す。この図より溶解速度は $\Delta C'$ について一次であることが判る。したがって、溶解速度はEq. 5-5およびEq. 5-6（いずれも $n=1$ ）ならびにEq.5-9で、 $k_G \rightarrow k_{dis}$ 、 $k_G' \rightarrow k_{dis}'$ 、 $\Delta C \rightarrow \Delta C'$ に置き換えた諸式で表せる。

この図より求めた溶解速度定数 $k_{dis}$ [g/(cm<sup>2</sup>minwt%)]のアレニウスプロットをFig. 5-9に示す。Fig. 5-9より、溶解の活性化エネルギーとして20.72[kJ/mol(4.95kcal/mol)]を得、線溶解度式として次式が得られた。

$$-dL/dt = 1.477 \times 10^4 \exp(-2492/T) \Delta C' \quad [\text{mm/h}] \quad (5-10)$$

$$k_{dis} = 1.477 \times 10^4 \exp(-2492/T) \quad [\text{mm/hwt}\%] \quad (5-11)$$

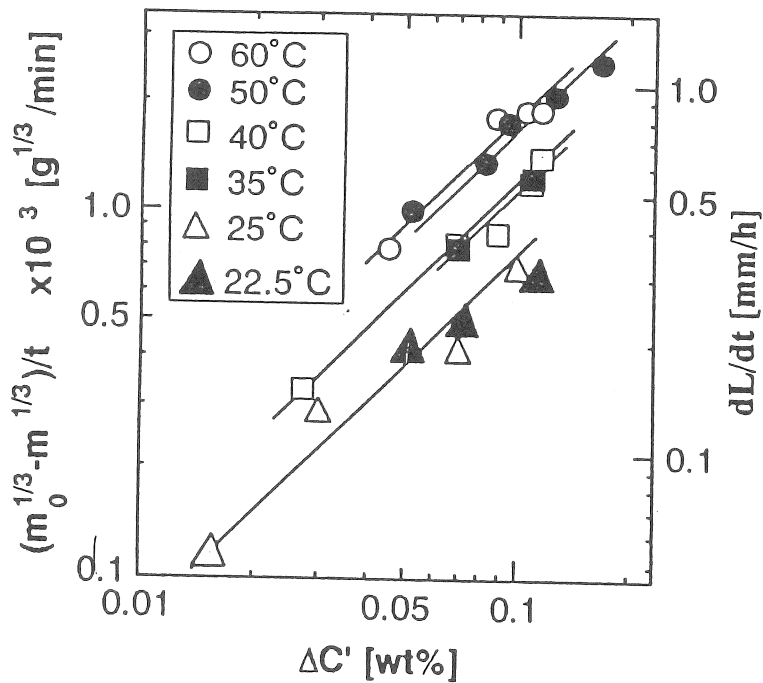


Fig. 5-8 Dissolution rate vs.  $\Delta C$



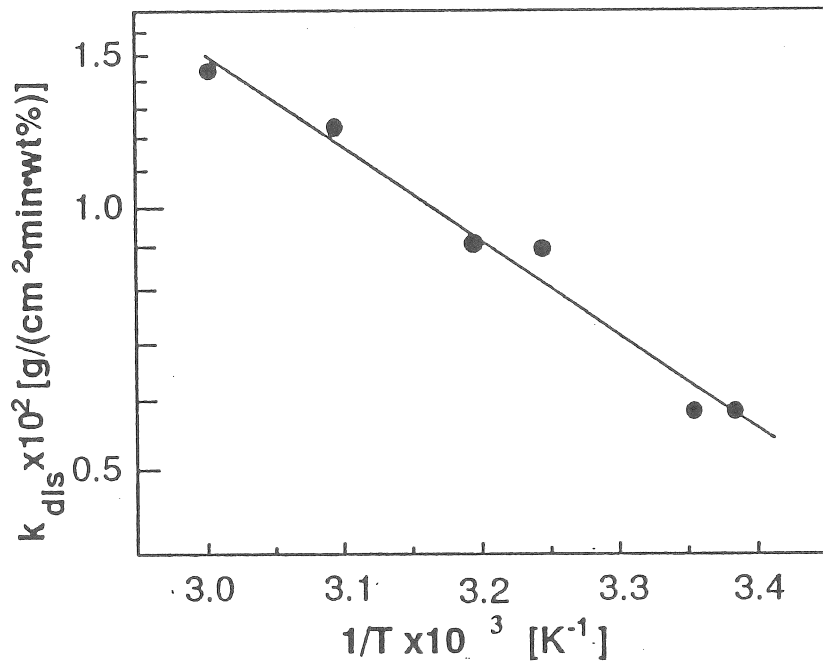


Fig. 5-9 Arrhenius plots of  $k_{dis}$

$k_{dis}$ 、線溶解速度  $k_{dis}'$  [mm/(h·wt%)] および物質移動係数  $K_d$  [cm/min] (=  $k_{dis} \times 100 / \rho_F$ 、 $\rho_F$ : 溶液密度) を Table 5-2 に示す。

Table 5-2 Values of  $k_{dis}$ ,  $k_{dis}'$  and  $k_d$

$\theta [^\circ C]$	18	25	35	40	50	60
$k_{dis} \times 10^{3*1)}$		6.23	8.17	9.30	11.9	15.0
$k_{dis}'^{*2)}$		3.46	4.54	5.16	6.61	8.33
$k_d^{*3)}$	(0.42)	0.52	0.69	0.78	1.00	1.27
$k_{d,est}^{*4)}$	0.51	0.60	0.74	0.82	0.99	1.19
$k_{d,s}^{*5)}$	(0.44)	0.50		0.62	0.79	0.94

\*1) [g/cm<sup>2</sup>·min·wt%], \*2) [mm/h·wt%]; defined by,  $-dL/dt = k_{dis}' \Delta C'$

\*3) [cm/min], \*4) [cm/min]; estimated by Eq. (5-12), \*5) [cm/min]; data of Scruton, et al. (1981).

Parentheses mean calculated values.

$K_d$ 値の評価に際し、 $\rho_F$ として飽和溶液の密度 $\rho_{F,S}$ を用いたが、その誤差は0.2%以下と見積られた。Table 5-2には比較のためにScrutonら<sup>1)</sup>の測定値およびRanz-Marshall式5-12による推定値をも表示した。

$$Sh = 2.0 + bSc^{1/3}Re_p^{1/2} \quad (5-12)$$

$Sh = k_d L/D$  : シャーウド数

$Sc = \mu_F/\rho_F D$  : シュミット数

$Re_p = \rho_F L u/\mu_F$  : レイノルズ数

Eq. 5-12の定数 $b[-]$ は0.6~1.0の範囲にあることが知られている。(例えば; 0.76<sup>1)</sup>, 0.92<sup>1)</sup>) 上記の推定に際して次の値および文献値を用いた<sup>1)</sup>。  $b = 0.8$ ;  $L = 0.06$  cm;

$\rho_{F,S}$ : Eq. 3-1とEq. 3-2 (ただし、 $C = C_S$ ) ; および

$$\mu_F = 2.87752 \times 10^{-3} - 5.7703 \times 10^{-5} \theta + 5.3523 \times 10^{-7} \theta^2 - 1.8456 \times 10^{-9} \theta^3 \quad (5-13)$$

$$D = 1.3562 \times 10^{-6} \exp(-2027/T) \quad (5-14)$$

なお、18℃の $K_d$ 値としてWilhelm<sup>3)</sup>らは0.5 cm/minを得ている。

### 5・3 考察

#### 5・3・a 結晶成長過程に与える物質移動抵抗

5・2・bでは、総括成長次数 $n$ および表面反応次数 $r$ は1に等しいことを見いだした。それゆえ、総括成長抵抗はよく知られている関係式、例えば線成長速度単位で表すと次式で与えられる。

$$1/k_G = 1/k_g + 1/k_m \quad (5-15)$$

$$k_{dis} = 1.477 \times 10^4 \exp(-2492/T) \text{ [mm/hr/wt\%]} \quad (5-16)$$

ここで、 $k_g'$ 、および $k_m'$ はそれぞれ表面集積反応および物質移動の速度定数 [mm/(h・wt%)]であり、後者は $k_{dis}'$  (Eq. 5-16)と等しいと仮定できる。Eq. 5-15、Eq. 5-16'および5.2.で得た $k_G'$ 値 (Table 5-1)を用いると、 $k_g'$ および次式で定義した総括抵抗への物質移動抵抗への寄与率 $\zeta$ 、

$$\zeta = (1/k_m)/(1/k_G) \quad (5-17)$$

を求めることができる。その結果をTable 5-1の点線の上部に表示した。Fig. 5-10は $k_g'$ 、 $k_m'$  (=  $k_{dis}'$ ) および $k_G'$ のアルレニウス・プロットを示したものである。その結果、表面集積過程の活性化エネルギーとして102.3 kJ/mol (24.4 kcal/mol)を、また $k_g'$ の式表示としてEq.5-18を得た。

$$k_g = 5.952 \times 10^7 \exp(-12300/T) \text{ [mm/hr/wt\%]} \quad (5-18)$$

Table 5-1の点線下部の各速度定数および $\zeta$ 値は計算値である。一般に、物質移動過程と反応過程よりなる逐次過程の速度は十分な高温域では前者によって、十分な低温域では後者によって律速される。Table 5-1の $\zeta$ 値は、塩化ナトリウムの結晶の成長は両過程によって影響される中間域が予想外に広い温度域にわたっていることを示している。

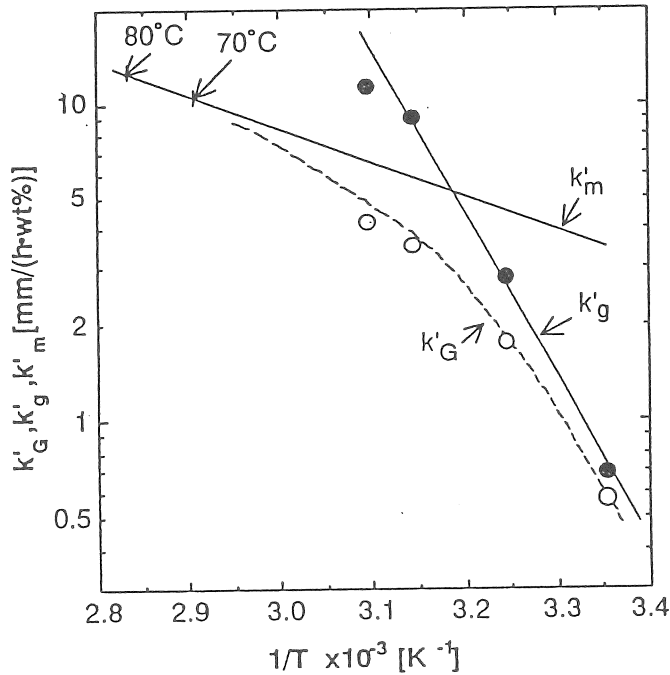


Fig. 5-10 Arrhenius plots of  $k'_G$ ,  $k'_g$ , and  $k'_m$

5・3・b 晶析速度データに基づく晶析器効率についての検討

前節までに得た速度データ、Eq. 5-15、Eq. 5-16とEq. 5-18および2・2・b・iv)で示したFig. 2-29を用い、マイルドな流動条件下、すなわち、結晶-結晶間および結晶器器壁間の衝突を無視できる、したがって二次核発生に由来する凝集現象を無視できる理想的な流動条件下での、理想分級層型晶析器の効率を試みた。その1例を以下に示す。

仮定： $\theta = 85^\circ\text{C}$ 、 $dL/dt = 13.8 \Delta C$  mm/hr； $\Delta C_{av} = 0.2$  wt%； $r_c = 2.16 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>； $f_v = 1$ ；懸濁密度  $(1 - \epsilon) = 0.017$  m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>；生産速度  $P = (2/9)r_c k_v F V' L_m^3$  (完全混合槽仮定； $F V' =$  核化速度 [1/m<sup>3</sup>・hr]、 $L_m =$  代表粒径)。ここで、 $(1 - \epsilon)$  は結晶懸濁域高さを10 mmと仮定して見積った。

付帯仮定： $L_m = 10^{-3}$  m；Rosin-Rammler線図上の数平均分布直線の勾配 $\geq 5$ ；

線図より： $P/r_c \cdot V = 0.156$  m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>・hr； $F V' f_v = 1.75 \times 10^{-9}$  /m<sup>3</sup>・hr

結果： $P = 840$  kg/hr、 $V' = 2.49$  m<sup>3</sup>、効率 $= 337$  kg/m<sup>3</sup>・hr

CEC式Krystal Oslo型実装置を用いた青山のデータによると、 $\theta = 87^\circ\text{C}$ 、 $\Delta C_{in} = 0.35$  wt%、 $\Delta C_{out} = 0.11$  wt% ( $\Delta C_{av} = 0.23$  wt%)、 $V = 6.8$  m<sup>3</sup>の条件で、 $P = 2170$  kg/hr、 $L_m = 1.16 \times 10^{-3}$  m (個数基準)、R-R線図状勾配7.26<sup>5)</sup>が得られている。したがって、効率は319 kg/hr・m<sup>3</sup>である。この値と比較すると、上記の推算値は比現実的な

値ではないと考えられる。

### 5・3・c 線図による晶析器の効率の推算

5・2で、成長速度は25℃で既に10%程度の物質移動抵抗に影響されていることが推算された。この抵抗の寄与は温度上昇とともに大きくなると考えられるが、特に後者の温度依存性が過大で、現在検討中である。ここでは、通常の無機塩の成長速度の例にならって、実操業での70～80℃という高温度域では物質移動（拡散）律速域にあると仮定して成長速度を推算しマイルドな流動状態でのモデル装置の晶析器効率を設計線図を用いて推算することを試みた。

#### (1) 成長速度（70～80℃）

実操業での成長速度の予想値は、25℃での  $k_{dis} = 4.64 \text{ mm/hr}$  を考慮して、次式で与えられるとした。

$$-\frac{dL}{dt} = 3.91 \times 10^3 \exp\left(-\frac{2000}{T}\right) \Delta C \quad (5-19)$$

$\frac{dL}{dt}$  [mm/hr],  $T$  [K],  $\Delta C$  [g/100g-soln]

なお、物質移動係数の温度依存度を、通常の、約 4 kcal/mol とした。Table 5-3 に予想値を示す。

Table 5-3 Predicted value of  $dL/dt$  [mm/h]

Temp.	$\Delta L/dt$	$\Delta C = 0.1$	0.2	0.3	0.4	0.5
70℃	11.2 $\Delta C$	1.12	2.24	3.36	4.48	5.60
75℃	12.2 $\Delta C$	1.22	2.44	3.66	4.88	6.10
80℃	13.2 $\Delta C$	1.32	2.64	3.96	5.28	6.60
85℃	14.3 $\Delta C$	1.43	2.86	4.29	5.72	7.15

#### (2) (1-ε)

Eq. 5-19は逆円錐型流動層式晶析器でのマイルドな流動状態下での予想値である。全結晶がFig. 5-1の晶析器全域に浮遊していると仮定すると、その懸濁率（1-ε）は高々0.024%である。しかし、実際には、結晶はある特定の逆円錐位置に滞る。観察と計算から、底辺より7～17 mmの円錐台形内にあるとすると、その容積  $V = 3.1 \text{ ml}$ 、結晶は平均550 μmから、1050 μmまで成長するとすると全結晶の経時的平均容積0.051 ml、したがって平均の（1-ε）値は0.017と見積れる。

#### (3) 線図による検討

以上の値を用い、線図によるマイルドな流動条件下における晶析器効率を推算した。た

だし、測定温度=85 °C、 $C=0.2$  g/100g-soln、 $\rho_c=2.16 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>、 $f_v=1$ 、また、生産速度  $P=(2/9) \rho_c f_v F_v' l_m^3$  [質量/時間] (完全混合層) の関係を用いた。

Case A:  $l_m=500$   $\mu\text{m}=5 \times 10^{-4}$  m、 $m=1$

$$P / \rho_c V = 0.227 [\text{hr}^{-1}]、F_v' / f_v = 8 \times 10^9 [\text{m}^{-3} \text{hr}^{-1}]$$

$$\text{これより、} P = 479 [\text{kg/hr}]、V = 0.98 [\text{m}^3]$$

Case B:  $l_m=1000$   $\mu\text{m}=10^{-3}$  m、 $m=1$

$$P / \rho_c V = 0.117 [\text{hr}^{-1}]、F_v' / f_v = 6.5 \times 10^8 [\text{m}^{-3} \text{hr}^{-1}]$$

$$\text{これより、} P = 311 [\text{kg/hr}]、V = 1.23 [\text{m}^3]$$

Case C:  $l_m=1000$   $\mu\text{m}=10^{-3}$  m、 $m=5$

$$P / \rho_c V = 0.163 [\text{hr}^{-1}]、F_v' / f_v = 1.85 \times 10^9 [\text{m}^{-3} \text{hr}^{-1}]$$

$$\text{これより、} P = 888 [\text{kg/hr}]、V = 2.52 [\text{m}^3]$$

## REFERENCES

- 1) Scruton, A and Grootsholten, P.A.M., Trans. Inst. Chem. Eng., 59, 238(1981)
- 2) 齊藤謙, 中野健次, 原納淑郎, 井本立也, 日本化学会誌, 417(1975)
- 3) Wilhelm, R. H., L. H. Conkin and T. C. Saucer, Ind. Eng. Chem., 33, 453(1941)
- 4) Harano, Y., S. Sudo and Y. Aoyama, ACS Symp. Series, 438, 175(1990)

## 6 攪拌槽型晶析装置における塩化ナトリウムの晶析速度

### 6.1 一次核発生速度

回分式完全攪拌槽型晶析器を用いて目視による待ち時間法で一次核発生を測定した。

実験条件は、温度25℃、攪拌速度600 min<sup>-1</sup>、晶析器容積400 mlである。得られた実測値を待ち時間 $\theta$  [min] vs.  $(\log S)^{-2}$ で整理した。結果をFig.6-1に示す。一次核化に必要な過飽和度が極めて小さいこと、攪拌強度が過大であったことなどから、ここに示すデータから考察するのは早計であるが、塩化ナトリウム結晶の表面エネルギーを評価したとこ

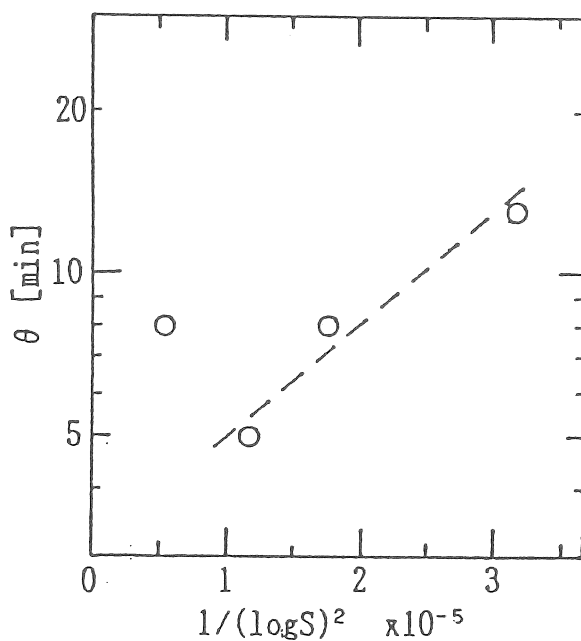


Fig. 6-1 Primary nucleation : waiting time method

ろ0.5 erg/cm<sup>2</sup> (結晶のモル容積27.06 cm<sup>3</sup>として)の値を得た。溶解度から見積った表面エネルギー15.5 erg/cm<sup>2</sup>と比較して過小であるが、経験的に、通常は無機塩と較べて極めて核化しやすいことの1つの尺度となると考える。

## 6・2 二次核発生速度

### 6・2・a 実験

#### 6・2・a・i) 二次核発生速度の測定

連続的に過飽和水溶液が供給されている攪拌槽に、所定の個数の種晶を投入すると、その瞬間から二次核の発生が始まる。二次核は、流出液とともに排出される。排出された二次核の累積個数を測定し、その時間的变化から種晶1個当りの二次核発生速度を求めた。

Fig.6-2に実験装置を示す。溶液は、メンブランフィルタ(0.45  $\mu\text{m}$ )3で濾過され、タンク1から所定の過冷却温度に保たれた攪拌槽4に供給した。溶液の供給を開始して

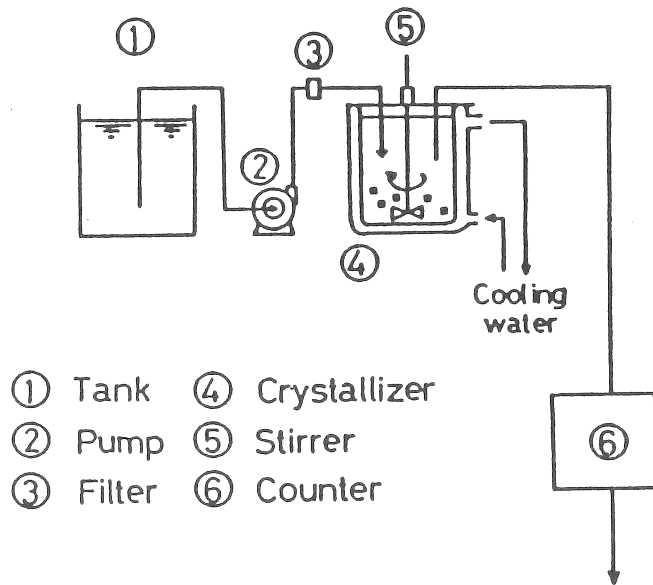


Fig. 6-2 Experimental set-up

温度が一定に落ち着いたのを確認した後、種晶を10個あるいは100個攪拌槽に投入した。種晶は槽内に留まり、攪拌翼および器壁、バッフルと衝突を繰り返す、その衝撃より二次核が発生する。発生した二次核は、肉眼では観察できないが、攪拌槽から溶液と共に排出され、レーザーカウンター6に導き、このカウンターで二次核の累積排出個数を数えた。

Fig. 6-3には、晶析器および攪拌翼を示す。晶析器は、溶液体積125  $\text{cm}^3$ のガラス製攪拌槽で、ジャケットに冷却水を流し一定冷却度を得られるようになっている。槽壁には等間隔にバッフルを4枚取り付けられた。

攪拌翼は、ステンレス製およびアクリル樹脂製の同一寸法のもの2種類を用いて攪拌翼材質の影響を調べた。

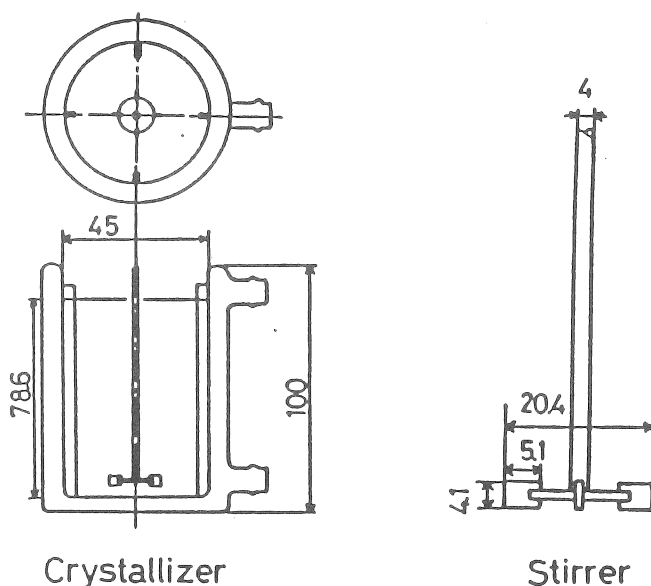


Fig. 6-3 Crystallizer and impeller

溶液流量は、 $0.833 \text{ cm}^3/\text{sec}$ （平均滞留時間  $\tau = 150 \text{ s}$ ）に固定し、溶液濃度および実験温度を変化させて実験した。溶液作成に用いた塩化ナトリウムは関東化学（株）製の1級試薬である。溶液は次のようにして作成した。過剰の塩化ナトリウムを蒸留水に加え、所定の温度で2 hr以上攪拌しその温度における平衡濃度の溶液を作り、その上澄み液を試料溶液とした。溶液濃度および過飽和度は溶解度データリから計算した。（計算にはこのように文献値を使用した。溶解平衡が達成されていることは、上澄み液の濃度を重量法で求め確認した。）種晶にも同じく関東化学（株）1級試薬を使用した。これはふるいで整粒した結晶（約1mm）を用いた。種晶は特に前処理をしないで攪拌槽に投入した。

#### 6・2・a・ii) 攪拌翼と粒子の衝突に対するスケールアップ実験

##### (1) 攪拌槽および攪拌翼

Fig. 6-4に実験に用いた攪拌槽を示した。アクリル樹脂製で壁に等間隔で4枚のバフが取り付けられている。攪拌槽のサイズDは、Table 6-1に示したように、126 mmおよび400 mmの2通りである。また、攪拌翼はステンレス製のディスクタービン型（Fig. 6-4参照）で、4枚羽根および6枚羽根の二種類を用いた。表中の $D_p$ は、タービン羽根（正方形）の寸法で、 $d_1$ は、中心から翼先端までの距離である。また、表中の☆印は、幾何学的相似であることを意味している。この2つは、6枚羽根タービンであったが、その他の



2つ ( $D_b=50$ および $100$  mm) の場合は、4枚羽根で先の2つとは寸法比も幾何学的相似からは外れている。なお、液面の高さは、攪拌槽の直径 $D$ に等しくした。また、攪拌翼はその高さ $h_i$  (攪拌槽底面からディスク面までの高さ) $=D/4$ になるように取り付けられた。

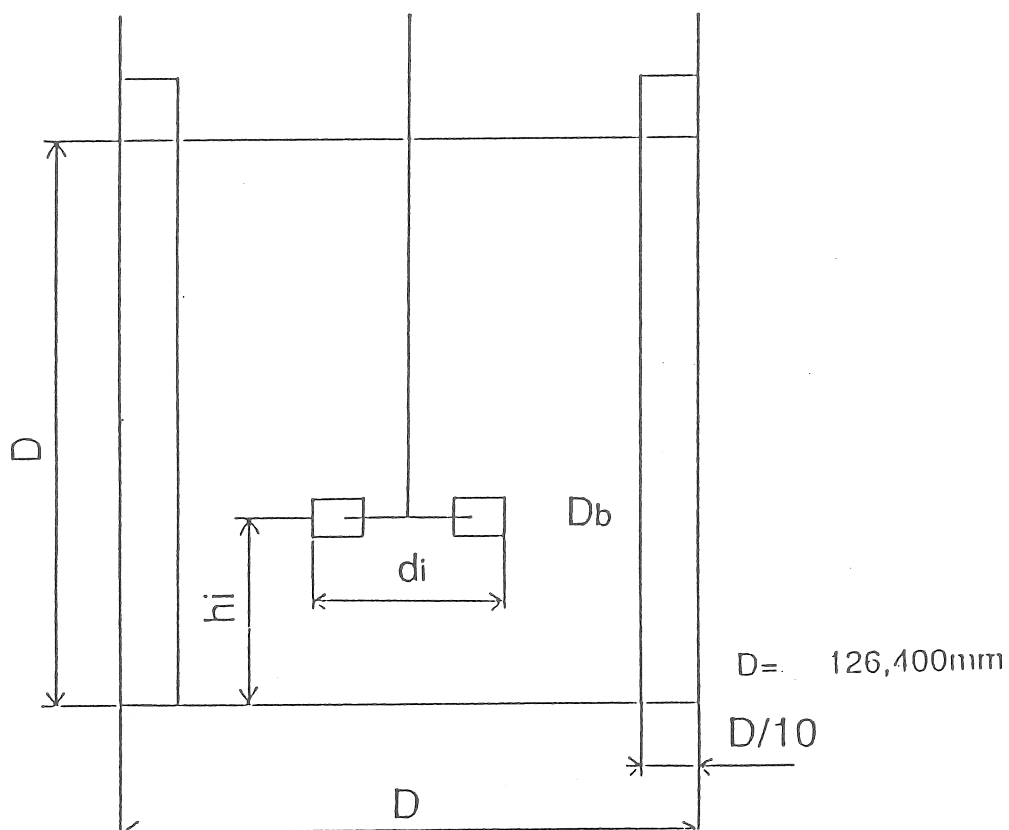


Fig. 6-4 Stirred tank used for scale-up experiments of collision and contact nucleation

Table 6-1 Dimension of stirred tanks and impellers

D [mm]	$d_i$ [mm]	$D_b$ [mm]
126	42	9 <sup>☆</sup>
400	136	30 <sup>☆</sup>
400	160	50
400	260	100

$d_p = 4 \text{ mm}$ (polyethylene)

$\rho_p = 1.22 \text{ g/CC}$

☆ Geometrically similar

(2) クレヨン法による衝突頻度の測定

攪拌翼（タービン羽根）と粒子の衝突は、Takahashi ら<sup>2)</sup>の開発したクレヨン法を用いた。予め両面に厚くクレヨンを塗布したタービン羽根を用いて一定時間粒子懸濁液を攪拌すると、懸濁粒子が衝突する度にクレヨン膜に衝突痕がつく。そこでその衝突痕の数を実験後に調べると衝突頻度がわかる。この方法は、単純であるが結果は再現性もあり、また、衝突場所もわかるという利点がある。実験は、40 °C（この程度の温度になるとクレヨン膜が柔らかくなり、衝突痕が大きくなり数え易い）の水に、直径4 mmのポリエチレン粒子（密度 =1.22 g/cm<sup>3</sup>）を懸濁させて行った。ポリエチレン粒子の写真をFig. 6-5に示した。なお、クレヨンはタービン羽根（4あるいは6枚の中の一枚）の両面に塗布し、表および裏側の衝突が調べられるようにした。

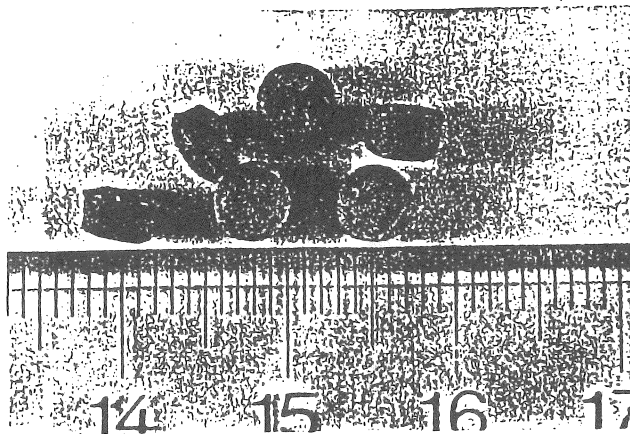


Fig. 6-5 Polyethylene particles used for collision experiments (1 division of scale = 1mm)

### (3) 二次核発生に対するスケールアップ実験

二次核発生の実験も、先に衝突実験で使用したのと同じ攪拌槽で行った。攪拌翼も同じくステンレス製のディスクタービン型を使用した。ただし、この核発生の実験では先の衝突の実験で用いた攪拌槽の他に、 $D = 63$  mm、 $d_i = 31$  mm、 $D_b = 4.5$  mmの攪拌層も用いた。攪拌羽根の取り付け位置は先の衝突の実験の場合と同じ ( $h_i = 4/D$ ) である。

まず、43 °C飽和のカリミョウバン水溶液を攪拌槽にとり、所定の攪拌速度で攪拌しながらこれを40 °Cまで冷却する。このとき、蒸発を防ぐため液面にヘキサンを流しその液膜を形成させておいた。温度が40 °Cに落ち着いたところで、100個の種晶（ふるいで整粒した市販の試薬結晶、粒子径約1 mm）を投入した。種晶は、投入直前に蒸留水で洗い、その表面に付着した微結晶を除去した。種晶を投入した時点から、二次核の懸濁した溶液を経時的に（5分おきに）5 cm<sup>3</sup>ずつサンプリングし、その中の二次核の数を数えた。二次核は、サンプリング時には微小でそのままでは数えにくいので、攪拌槽と同じ温度に保持して成長させてからその数を数えた。

### 6.2.b 実験結果の整理

いま、晶析器に種晶を投入しその瞬間から種晶1個当り $\beta$  [sec<sup>-1</sup>]の一定速度で核発生が始まったとすると、二次核に関する簡単な個数収支から、二次核累積個数 $N$ の時間的変化は、Eq. 6-1で与えられる。

$$N = n_0\beta\theta + n_0\beta\tau[\exp(-\theta/\tau) - 1] \quad (6-1)$$

ここに、 $\theta$ は種晶投入の瞬間からの経過時間、 $\tau$ は溶液（および二次核）の平均滞留時

間、 $n_s$ は投入した結晶の個数である。Fig.6-6に上式を模式的に示した。図から、 $3\tau$ 程度までは非定常項  $n_s \beta \tau [\exp(-\theta / \tau) - 1]$ の影響が現れているが、それ以降の $N$ の増加は

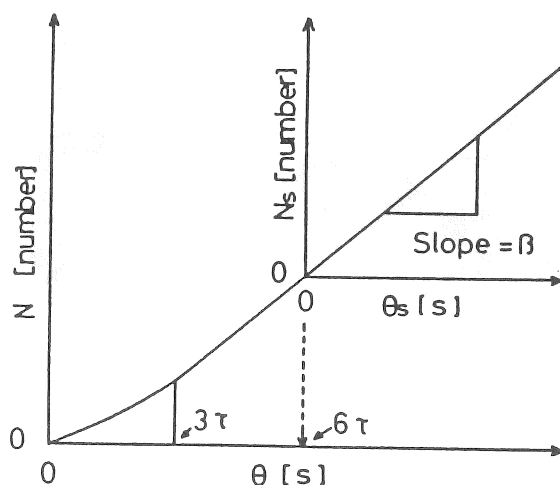


Fig. 6-6 Cumulative number  $N$  versus time

直線的であり、その傾きから核発生速度  $\beta$  を求めた。実際のデータ処理においては、 $6\tau$  ( $=900$  sec)以降のデータを用いて、核発生速度を算出した。なお、定常 (steady state) という意味で、 $6\tau$ 以降の累積個数を  $N_s$ 、時間を  $\theta_s$  とした。  $N_s$  と  $\theta_s$  の関係は、次式で与えられる。

$$N_s = n_s \beta \theta_s \quad (6-2)$$

#### 6・2・c 実験結果および考察

##### 6・2・c・i) 二次核のSEM写真

Fig. 6-7に二次核のSEM写真を示す。ここで示した二次核の寸法は約  $10 \mu\text{m}$  であり、その形状は多様で、きれいな立方体のもの、種結晶の破片とおぼしきもの、さらには凝集体も存在している。但し、この二次核は、攪拌槽 (完全混合槽) から排出されたものであるから、必ずしも発生直後のものばかりでなく、平均的には、二次核の寸法はこれより小さいと考えられる。

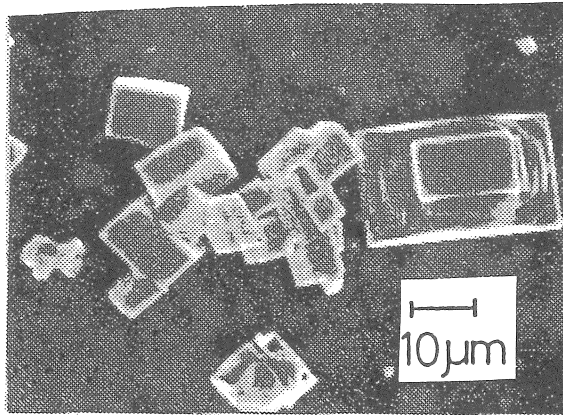


Fig. 6-7 Photograph of secondary nuclei

.6・2・c・ii) 二次核累積個数  $N$  の経時変化

二次核の累積個数  $N$  の経時変化を Fig. 6-8 および Fig. 6-9 に示す。過冷却度の低い (Fig. 6-8) 場合、累積個数  $N$  は、初期に比較的急激に増加しその後徐々に増加の割合は減少していき、全体的には上に凸の曲線となった。また、二次核数そのものは、(Fig. 6-9 の場合と比較して) かなり少ない。Fig. 6-9 は、過冷却度が比較的高い場合であり、この場合は初期の挙動は先の Fig. 6-8 の場合と同じであるが、その後は再び増加率が増え始め、曲線は立ち上がってくる。なお、過冷却度の高い Fig. 6-9 の場合はその増加にともなって二次核数  $N$  の絶対数も増えたが、過冷却度の低い Fig. 6-8 の場合は、その傾向が逆転することもあった。

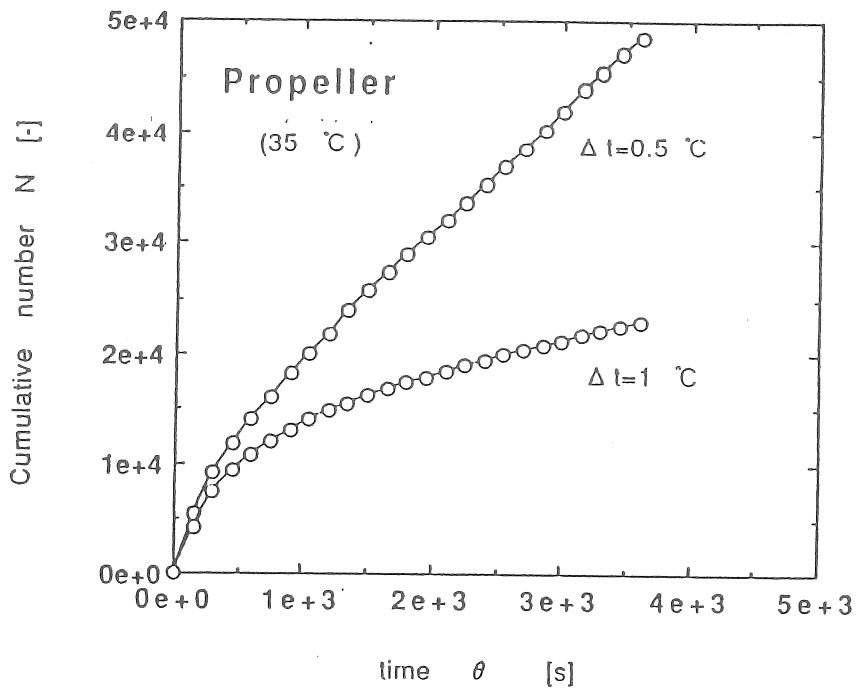


Fig. 6-8 Cumulative number of nuclei of sodium chloride versus time at lower supercoolings

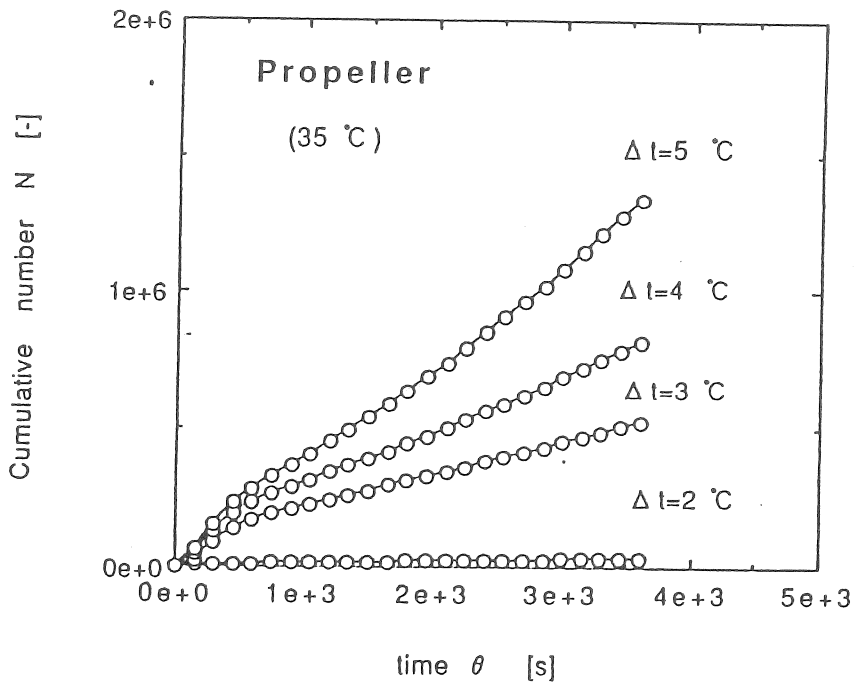


Fig. 6-9 Cumulative number of nuclei of sodium chloride versus time at higher supercoolings

6・2・c・iii) 二次核発生速度  $\beta$

$\beta$  に対する種々の因子の影響を以下に述べる。

(1) 攪拌翼材質の影響

二次核発生速度  $\beta$  に対する攪拌翼材質の影響(Fig. 6-10)は、顕著ではないが、低過飽和領域 ( $\Delta C = 0.02 \text{ mol/kg water}$ ) では、アクリル樹脂製の攪拌翼の場合がステンレス製の場合に比較して、核発生速度が少し低かった

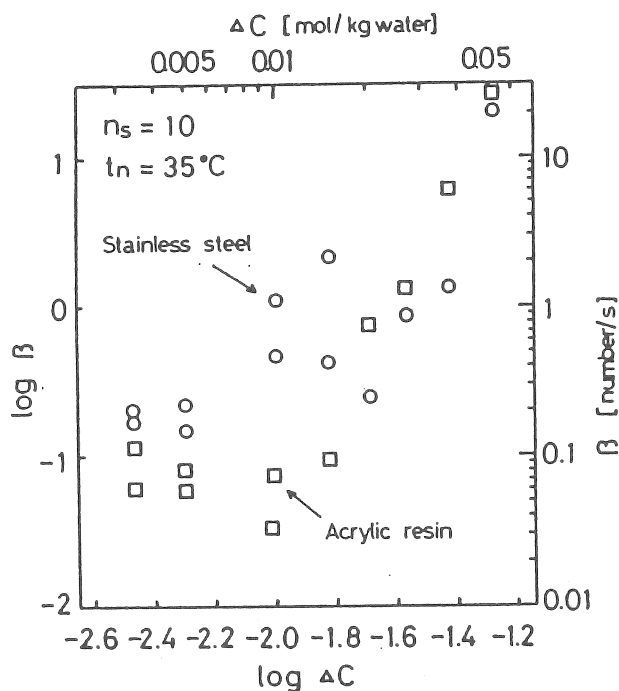


Fig. 6-10 Secondary nucleation rate per seed crystal versus supersaturation

(2) 攪拌翼形状の影響

形状の影響は、ステンレス製攪拌翼についてのみ検討した。Fig. 6-11に、その結果を示す。タービン型攪拌翼に比較してプロペラ型の場合は、全体的に  $\beta$  は小さくなった。しかし、高温（といっても最高60℃であるが）では、その差はなくなっている。

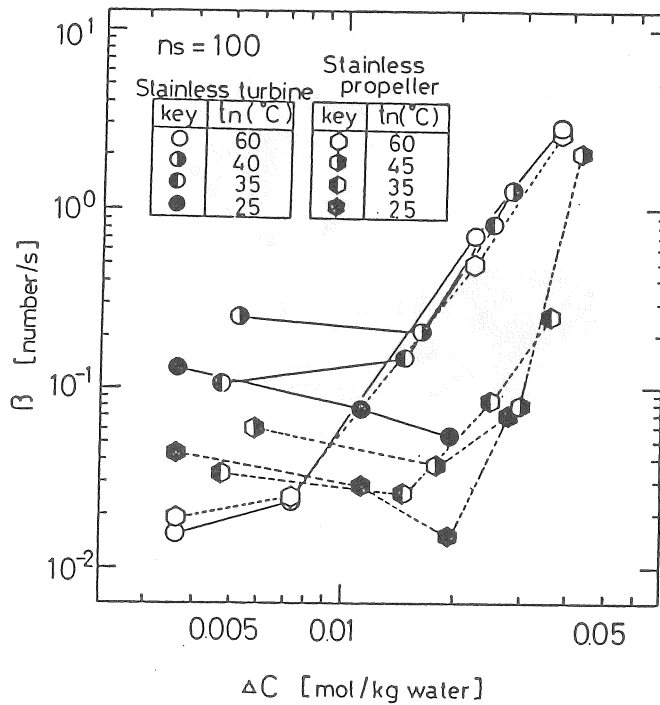


Fig. 6-11 Secondary nucleation rate versus supersaturation at different temperatures

### (3) 種晶数の影響

種晶数を10、100、1000と変化させて、 $\beta$ への効果を35°Cにおいて調べた。ステンレス製タービン型攪拌翼の場合、種晶数の増大にしたがって $\beta$ は減少した。プロペラ型攪拌翼の場合は、はっきりした傾向が見られなかった。

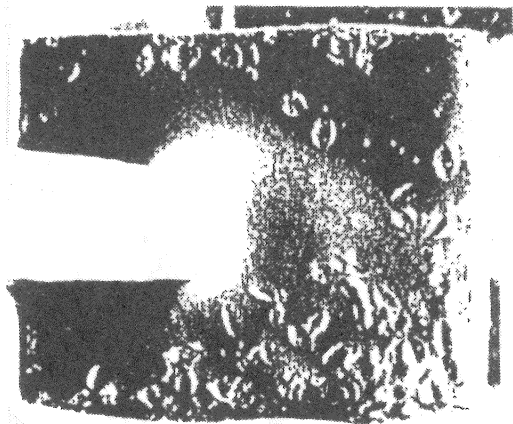
### 6・2・d 懸濁粒子の攪拌翼に対する衝突

ここでは、攪拌翼（タービン羽根）に対するホリエチレン粒子の衝突実験の結果について検討する。

#### 6・2・d・i) 衝突痕

Fig. 6-12に攪拌翼上の衝突痕の写真を示す。この図は $D_b=9\text{mm}$ の場合で、タービン羽根全面の衝突である。このような衝突痕を数えて衝突頻度を求めた。なお、小さい羽根の場合は、羽根全面に衝突が起っていたが、大きな( $D_b=100\text{mm}$ )場合は、羽根の中央部にはほとんど衝突せず、淵の部分のみに衝突していた。粒子が流れに乗って流れ、衝突が起りにくくなっている様子がわかる。





$D_b=9\text{mm}$

Fig. 6-12 Pictures of scratches on the crayon film on turbine blades

衝突は、羽根前面のみでなく裏側にも起こったが、裏面での衝突は大きな羽根の場合も中央部に起こり、淵の部分にはほとんど起こらなかった。裏面の衝突は、羽根後方に生ずる渦によって起こっていることが同われる

6・2・d・ii) 衝突効率とストークス数の関係（衝突頻度に対するスケールアップの効果）

衝突実験の結果を衝突効率  $\eta$  とストークス数  $S_i$  を用いて整理した。ここで用いた  $\eta$  と  $S_i$  の定義は次の通りである。

衝突効率  $\eta$  は、理想的最大衝突頻度（攪拌槽中に均一に分散した粒子が流体の流れに無関係に静止していると仮定されるとき回転する羽根に衝突する頻度で、懸濁密度に羽根の掃引する単位時間当りの体積を掛けて求められる）に対する実際の衝突頻度の割合と定義した。この定義は、集塵の分野における衝突効率<sup>2)</sup>である。

一方、ストークス数  $S_i$  は、流体中の粒子の運動を規定する無次元パラメーター<sup>2)</sup>で、次式で定義した。

$$S_i = (\rho_p - \rho_f) d_p^2 u / (9\mu D_b) \quad (6-3)$$

ここに、 $\rho_p$ 、 $\rho_f$  はそれぞれ粒子および流体の密度、 $d_p$  は粒子直径（球形）、 $u$  はチップ速度、 $\mu$  は流体粘度、 $D_b$  はタービン羽根サイズである。この定義は、流れの中に置かれた静止物体に対する通常の定義に倣ったものである。

Fig. 6-13に衝突効率  $\eta$  とストークス数  $S_i$  の関係を示した。前面および裏面とも同じ衝突頻度が得られ、 $\eta$  と  $S_i$  の関係は、最小自乗法により次の実験式で表すことができた。

$$\eta = 1.46 \times 10^{-4} S_i^{1.92} \quad (6-4)$$

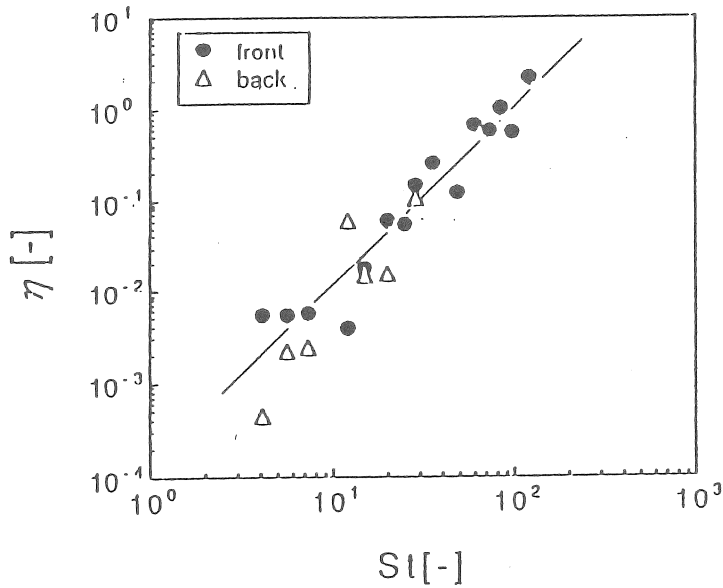


Fig. 6-13 Target efficiency versus stokes number

攪拌槽内で発生する二次核発生機構としては、攪拌翼と粒子の衝突頻度に比例した衝突エネルギーにも比例すると仮定する。また、衝突頻度 $F_c$ は、羽根の枚数 $f$ 、衝突効率 $h$ 、攪拌翼の掃引体積速度および粒子懸濁密度の積

$$F_c = f \times \eta \times (\text{volume sweeping rate}) \times (\text{suspension density}) = k_1 f \eta D_0^3 u (n/V) \quad (6-5)$$

で与えられる。

一方、衝突効率はEq. 6-4 ( $S_1$ 数の1.92乗に比例するとして)が得られている。ここでは簡単のために $S_1$ 数の2乗に比例すると近似し、 $\eta$ はEq. 6-6で与えられる。

$$\eta = k_2 S_1^2 = k_2 \{(\rho_p - \rho_f) d_p^3 u / (9\mu D_0)\}^2 = k_3 d_p^6 u^2 / D_0^6 \quad (6-6)$$

Eq. 6-6をEq. 6-5に代入すると、衝突頻度 $F_c$ は

$$F_c = k_1 k_3 f (n/V) d_p^6 u^3 \quad (6-7)$$

となる。

もう一つの因子、衝突エネルギー $E$ は、通常、粒子質量およびチップスピード $u$ の2乗に比例すると仮定されるが、ここでは粒子質量およびチップスピードのいずれにも無関係に一定と仮定した。これは、先の衝突実験における衝突痕の観察によれば、粒子は攪拌羽根の裏側にも衝突し単純にチップスピードの2乗にエネルギーが比例すると考えられないこと、また、衝突の際の羽根に対する姿勢（結晶の角での衝突か面での衝突か）により大いに二次核発生が変化することより、本研究範囲ではエネルギー一定とした方が現実的と考えたからである。従って、

$$E = k_4 = \text{const.} \quad (6-8)$$

となり、単位体積当りの二次核発生（攪拌翼と粒子の衝突に起因するコンタクトニュークリエーション）速度 $B_V$ は、

$$B_V = k_5 F_s E / V = k_1 k_5 \{k_1 k_3 f(n_s / V) d_p^4 u^3\} / V = K f(n_s / V) d_p^4 u^3 / V \quad (6-9)$$

となり、攪拌翼と粒子の衝突によるコンタクトニュークリエーションの速度は、粒子懸濁密度一定の場合、粒子径の4乗、チップスピードの3乗に比例し、攪拌槽体積に反比例することになる。一方、6・2・bで実測した攪拌槽単位体積当りの二次核発生速度の実測値 $B_V(\text{exp.})$ をEq. (6-9)に従って $f(n_s / V) d_p^4 u^3 / V$ に対して両対数点綴するとFig. 6-14となる。図より明らかのように、内径400 mmの攪拌槽の実測値(○印)が大きめになったが、その他の2つのデータは勾配1のほぼ同一直線上に乗った。図のようにサイズの小さい2つの攪拌槽ではここで扱ったモデルが成立していると思われる。しかし、全体として、点綴が2つのグループに分かれたことは、3種類の攪拌槽全体に対してモデルを適用するためには今後の検討を続ける必要があると考える。

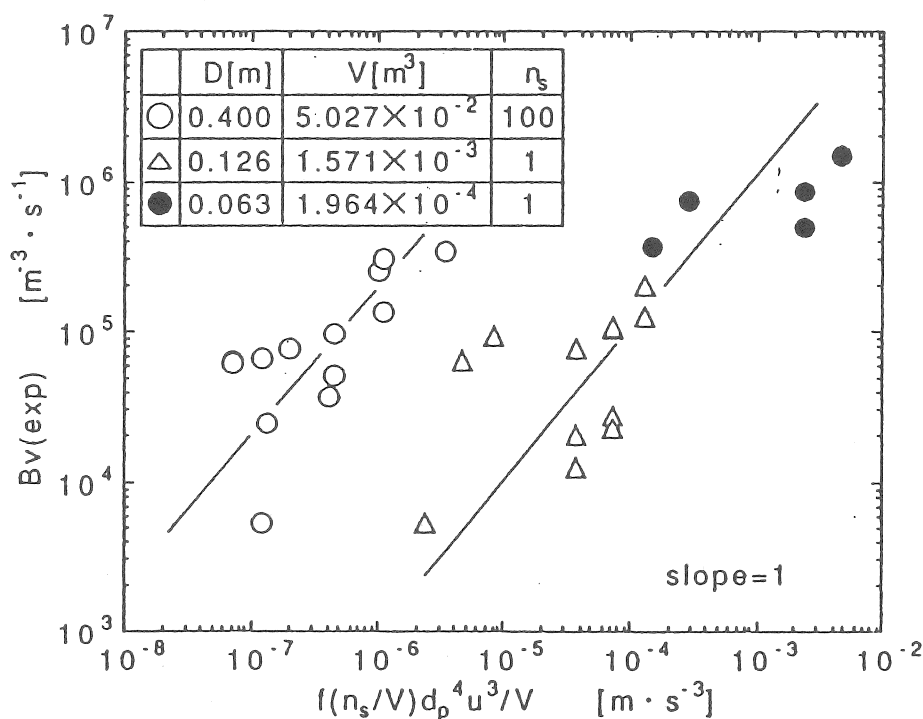


Fig. 6-14 Secondary nucleation rate

### 6.3 結晶成長速度

#### 6.3.a 実験およびデータの整理法

6.2.aの実験で成長させた種品の成長速度を以下のようにして算出した。つまり、実験前後の全種品の重量を測定し、その差から線成長速度 $G$  [mm/h]を求めた。

#### 6.3.b 結果および考察

##### 6.3.b.i) 結晶成長速度 $G$ と過飽和度

Fig.6-15に結晶成長速度 $G$  [mm/hr]と過飽和度  $\Delta C$  の関係を示す。結晶成長速度は、両対数紙上で、過飽和度の増加と共に直線的に増加している。成長速度に対する攪拌翼材

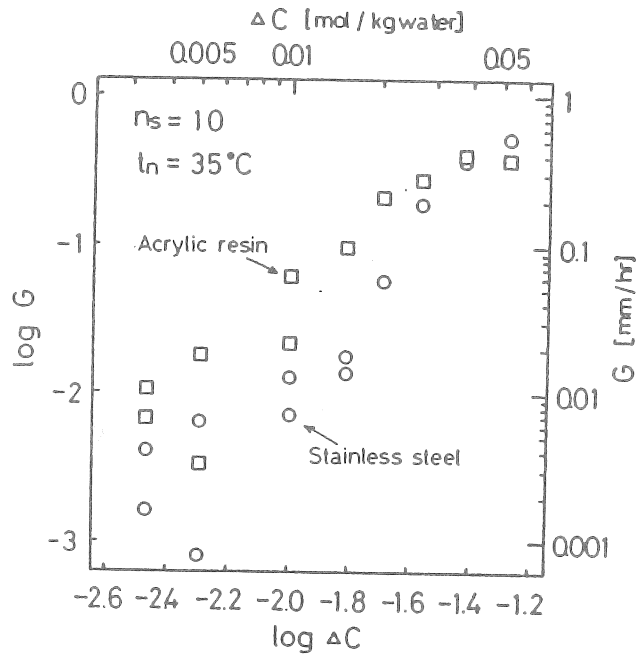


Fig. 6-15 Growth rate versus supersaturation

質の影響が、わずかに見られる。すなわち、アクリル樹脂製の攪拌翼に比較して、ステンレススチール製攪拌翼を使用した場合、結晶成長速度が少し低い。これは、ステンレススチール製の攪拌翼の場合、結晶表面が比較的削られ易いためと考えられる。結晶表面が削られ易いということは、二次核発生が起き易いことにもなるから、ステンレススチール製の攪拌翼の場合、二次核発生が大きくなるはずであるが、核発生に対する攪拌翼材質の影響は明確にはみられなかった (Fig. 6-10参照)。

6・3・b・ii) 結晶成長速度Gと温度

Fig. 6-16に結晶成長速度Gと温度 $t$ の関係を示した 核発生速度の場合と同様に、成

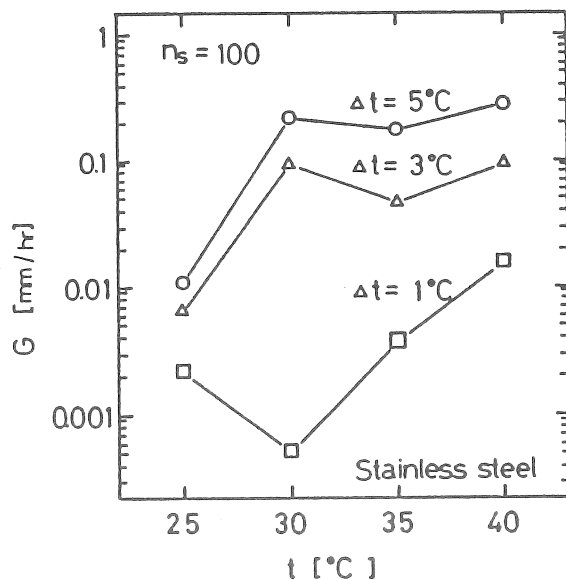


Fig. 6-16 Growth rate versus temperature

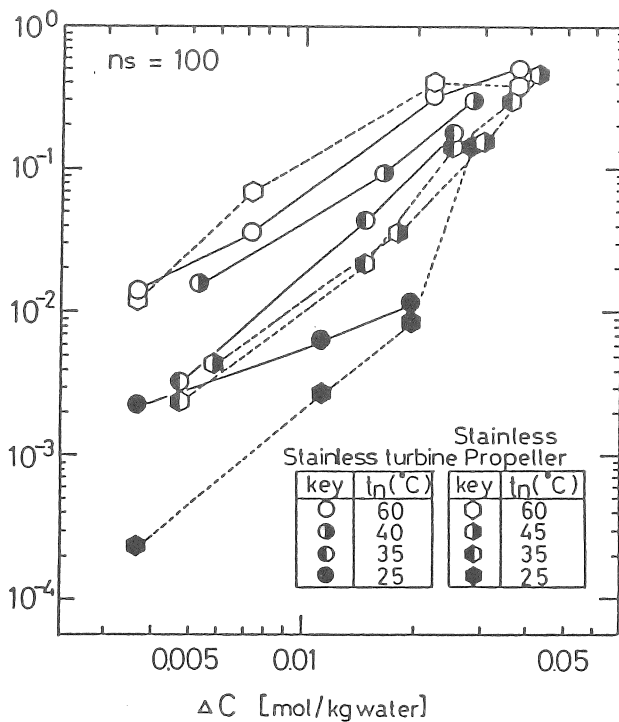


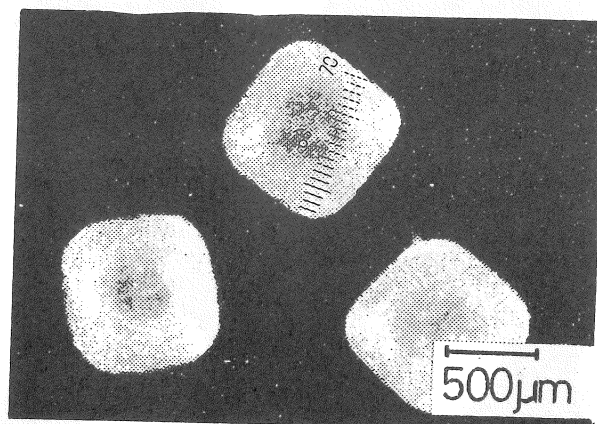
Fig. 6-17 Growth rate versus supersaturation at different temperatures

長速度Gは、高温になるほど増大した（Fig.6-17参照）。しかし、高過飽和域では、温度の影響はほとんど消滅した。攪拌条件下の結晶成長速度は摩耗と真の成長および微粒子の付着によって決まると考えられるが、高温の場合は真の成長が卓越し、そのほかの因子はさほど影響しなくなったと考えられる。

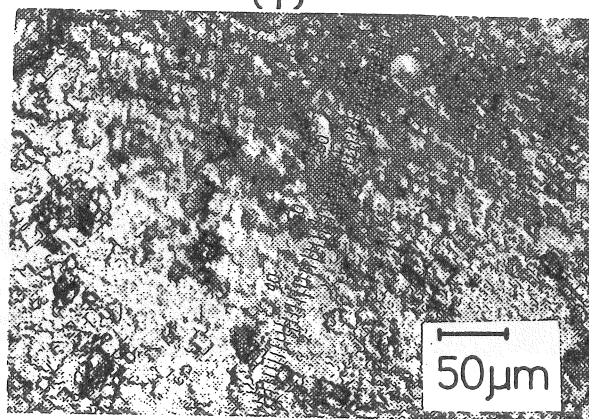
#### 6・3・b・iii) 種晶表面の微視的構造

二次核発生は、結晶存在下における核発生と定義されているが、その支配的な様式は、攪拌翼、器壁あるいは結晶同志の衝突に基づく機械的衝撃による核発生、すなわちコンタクトニュークリエーションである場合が多いと言われている。コンタクトニュークリエーションによる核発生が起きていれば種晶表面にその痕跡が見いだせると推測され、また、成長データ（攪拌翼材質に影響された）から結晶表面の摩耗が考えられたため、結晶表面の微視的構造を顕微鏡で観察してみた。

Fig. 6-18に使用前の種晶の写真を示す。(1)には全体像を示した。種晶は角がとれて丸みを帯びている。同図(2)は、その表面拡大写真である。表面に比較的小さな凹凸がみられる。



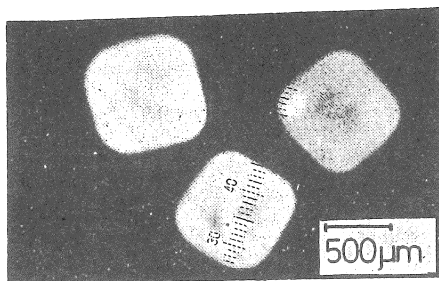
(1)



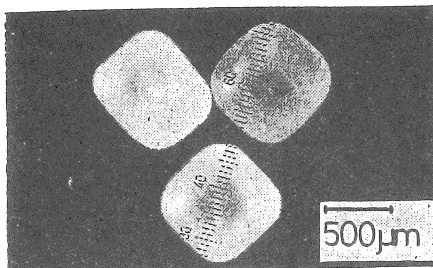
(2)

Fig. 6-18 Photographs of seed crystals before use

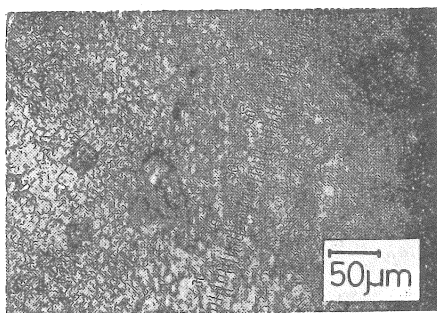
Fig. 6-19には、成長後の種品の写真を示した。(a-1)、(a-2)は過冷却度 $\Delta t = 1^\circ\text{C}$



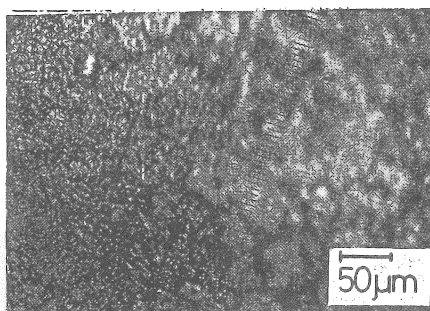
(a-1)  $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ , stainless steel



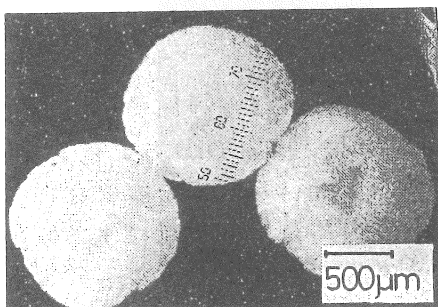
(c-1)  $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ , acrylic resin



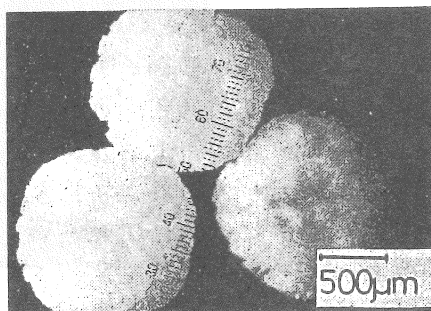
(a-2)  $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ , stainless steel



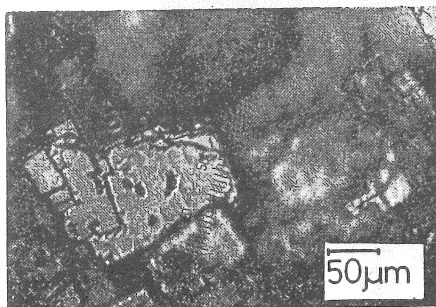
(c-2)  $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ , acrylic resin



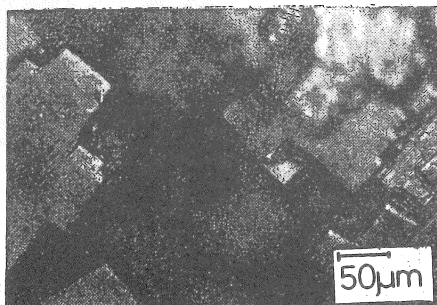
(b-1)  $\Delta t = 7^\circ\text{C}$ , stainless steel



(d-1)  $\Delta t = 7^\circ\text{C}$ , acrylic resin



(b-2)  $\Delta t = 7^\circ\text{C}$ , stainless steel



(d-2)  $\Delta t = 7^\circ\text{C}$ , acrylic resin

Fig. 6-19 Photographs of grown seed crystals

(ステンレススチール製攪拌翼使用) の場合の写真である。種晶の形は使用前とほとんど変わらない。ところが、過冷却度  $\Delta t = 7^\circ\text{C}$  (ステンレススチール製攪拌翼使用) の場合、(同図(b-1)、(b-2) の写真参照) は、種晶は大きく成長し、表面の凹凸も大きくなり、また、その凹凸の単位も大きく、かつ、はっきりと四角形の塩化ナトリウム結晶の構造が現れている。同図(c-1)、(c-2) ( $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ ) および(d-1)、(d-2) ( $\Delta t = 7^\circ\text{C}$ ) には、アクリル樹脂製の攪拌翼を使用した場合の種晶写真を示した。ステンレススチール製攪拌翼の場合と同様、過冷却度によって種晶表面構造が大きく変わっている。しかし、種晶表面の摩耗の程度あるいは表面の微視的構造は攪拌翼材質により変化はしていなかった。

#### 6.4 攪拌槽内の晶析現象の検討

##### 6.4.a $N_s - \theta_s$ 曲線の形

本研究では、 $N_s$  対  $\theta_s$  を曲線近似してEq. 6-2から核発生速度  $\beta$  を求めた。先に述べたように、この曲線の曲がり方は過冷却度  $\Delta t$  が小さいときは若干上に凸、過冷却度  $\Delta t$  が大きいときは下に凸となっていた。すなわち、( $\Delta t$  が小さくて) 結晶成長速度が小さいときは上に凸で核発生速度が時間と共に減少、( $\Delta t$  が大きくて) 結晶成長時間が大きいときは下に凸で核発生速度が時間と共に増加、ということである。

Fig.6-20は、 $N_s - \theta_s$  曲線の形に対する温度の影響を示した。過冷却度  $\Delta t$  が  $5^\circ\text{C}$

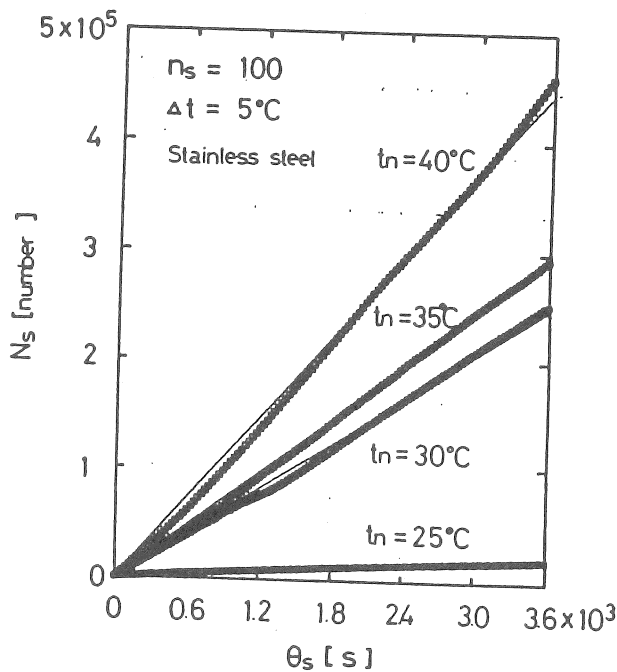


Fig. 6-20  $N_s$  versus  $\theta_s$  at a constant supercooling ( $\Delta t = 5^\circ\text{C}$ )



で一定の場合である。温度が高くなるに従い、曲線の形は下に凸となっていくのがわかる。やはりこの場合も、結晶成長速度が大きくなる（Gと温度の関係はFig.6-16参照）に従い、下に凸すなわち核発生速度が時間と共に増加している。

曲線の曲がり方と結晶成長速度の関係は、先に示した結晶表面の微視的構造と過冷却度  $\Delta t$  の関係と共に、結晶成長および二次核発生メカニズムに関連した興味ある問題である。カリミョウバン結晶の場合は、過冷却度によらず常に曲線は下に凸になり、それは結晶質量の増加に伴い衝突エネルギーが増加（その結果核発生速度が増大）したためと考えられた。塩化ナトリウムの場合は、上に凸になることもあるから、曲線の形は単に衝突エネルギーだけでは説明できない。表面の微視的構造が関係していることが考えられるが、これは今後の検討課題である。

#### 6・4・b 実装置データと実験データの比較

本研究では、攪拌槽内で自由に動き回っている結晶1個当りの二次核発生速度 $\beta$ を求めた。実装置ではこのようなデータは実測不可能であるので、測定値は存在せず、実装置データと本実験の比較はできない。

しかし、結晶成長速度については、比較が可能である。本研究における成長速度G [mm/hr] の値は、先にFig.6-15で示したように、過飽和度の増加と共に増大しその値は、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$  mm/hr の範囲にあった。また、成長速度は温度と共に増加した（Fig.6-16）。実装置のデータは、 $10^{-2}$  mm/hr のオーダーであり、本研究の低過飽和領域の値とほぼ同じである。成長速度の比較から実装置の過飽和度（これの実測値は見あたらない）は、かなり低いのではないかとと思われる。

#### 6・4・c 結晶非懸濁系のテスト

一連の実験はすべて種晶存在下の実験であった。データ解析においては暗黙の仮定として、結晶核は種晶起源と仮定した。すなわち、種晶が添加されなければ核は発生しないと考えていた。この仮定の妥当性をチェックするため種晶を添加しないで溶液のみを流し、そのときの核（一次核）の有無を調べてみた。Fig. 6-21にその結果を示す。Fig. 6-21の縦軸（左側）は、攪拌槽内における核の懸濁密度  $n$  [number/cm<sup>3</sup>]（累積個数  $N$  から、次式  $n = (1/v)dN/dt$  を用いて計算した。ここに  $v$  は溶液流量 [cm<sup>3</sup>/sec] である。）であり、横軸は時間である。過冷却度  $\Delta t$ （縦軸右側）の増減に応じて、結晶核懸濁密度  $n$  が変化しているのがわかる。明らかに、種晶が存在しなくても結晶核が発生している。しかし、その数は非常に少なく、本研究における二次核の数に比較して充分少ない。（Fig. 6-21から、 $\Delta t = 5 \sim 7$  °Cにおいて、おおよそ  $n = 1$  [number/cm<sup>3</sup>] である。  $n = 1$  としたとき、Figs. 6-8、6-20における運転時間3600 secの間の一次核累積個数  $N$  は高々  $1 \times 3600 \times$

0.833=3000個である。この値は、実測の二次核数 $N$ のオーダー $10^5$ に比較して圧倒的に少ない。)従って、先の仮定(一次核は発生しないとした)はほぼ満足されていると見なされる。

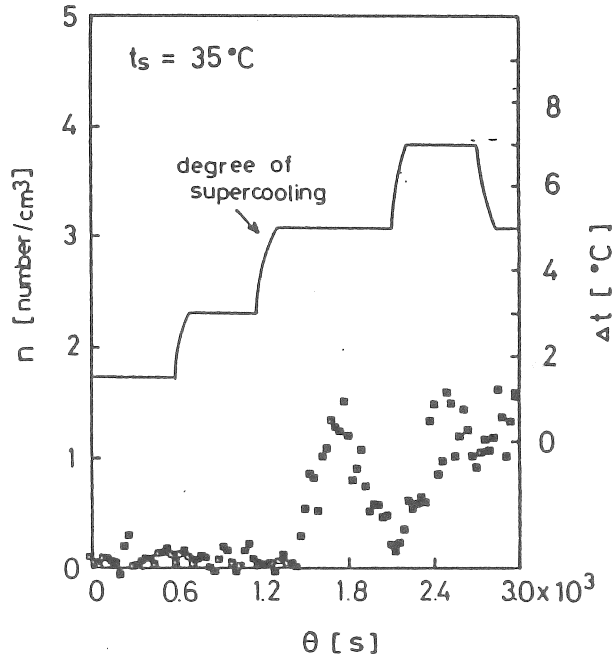


Fig. 6-21 Nuclei number density versus time under condition of no seed crystals introduced

#### 6・4・d 二次核発生速度 $\beta$ の異常性

先に述べたように、二次核発生速度 $\beta$ が過飽和度の増加に伴って減少するという事は、晶析現象の常識からは考えられない。その意味で、本研究の結果は異常であるが、その異常性について検討する。

その前にまず、 $N_s$  対  $\theta_s$  の実測データをもう一度詳しくみてみよう。Fig.6-22に、低過冷却度(低過飽和度)におけるデータを示す。 $N_s$  対  $\theta_s$  の曲線は、低過飽和度では上に凸となり、また、過飽和度が小さい方が  $N_s$  が小さい(核発生数が小さい)。これに対して、過飽和度が高くなると(Fig.6-23参照)、逆に曲線は下に凸になった。また、ほとんど直線の場合もあった。

このような二次核発生の挙動は、種晶表面の微視的構造と密接に関係していると考えられる。Fig.6-24に、過冷却度1°Cの場合の種晶表面の写真を示す。それほど明確では

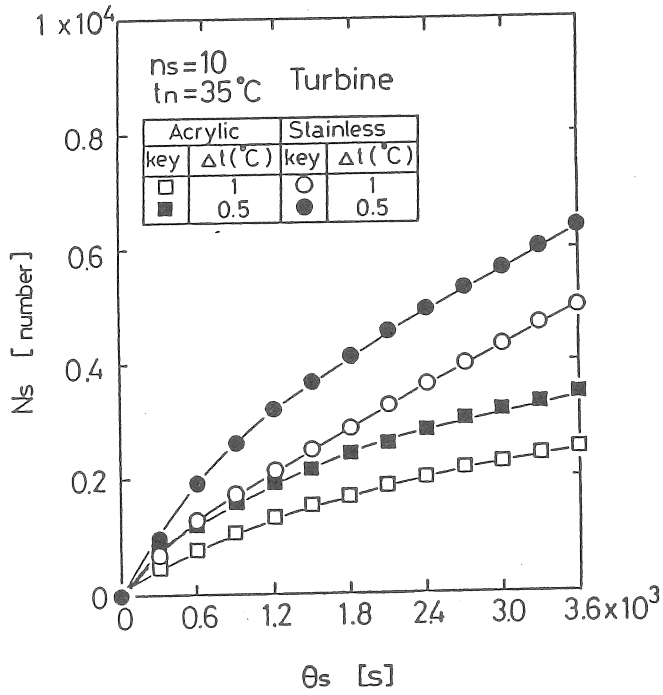


Fig. 6-22  $N_s$  versus  $\theta_s$  at lower supersaturations

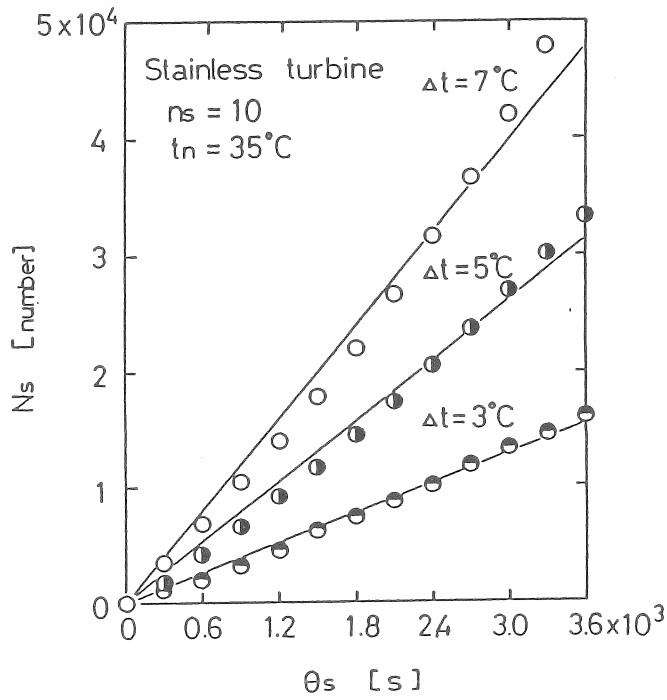


Fig. 6-23  $N_s$  versus  $\theta_s$  at higher supersaturations

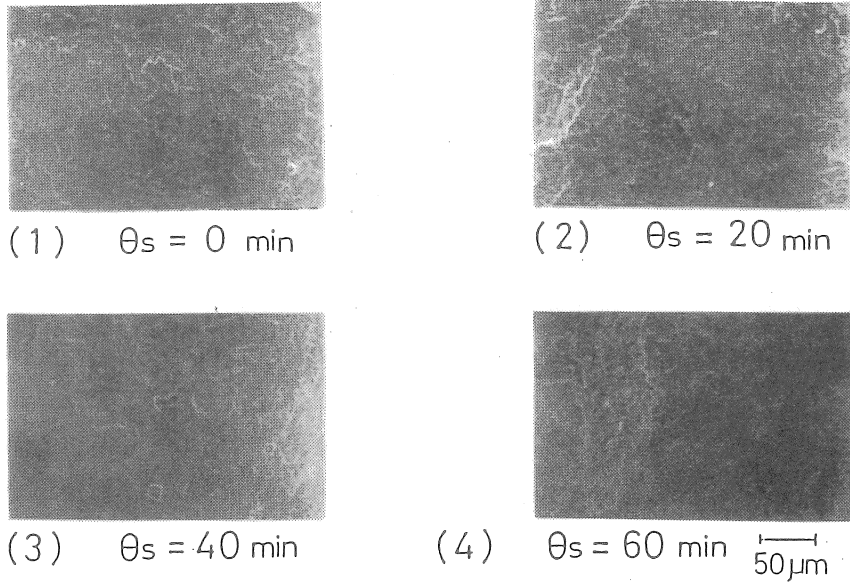


Fig. 6-24 Change of surface structure of a growing crystal with time at a lower supercooling ( $\Delta t=1^\circ\text{C}$ ,  $t_n=35^\circ\text{C}$ )

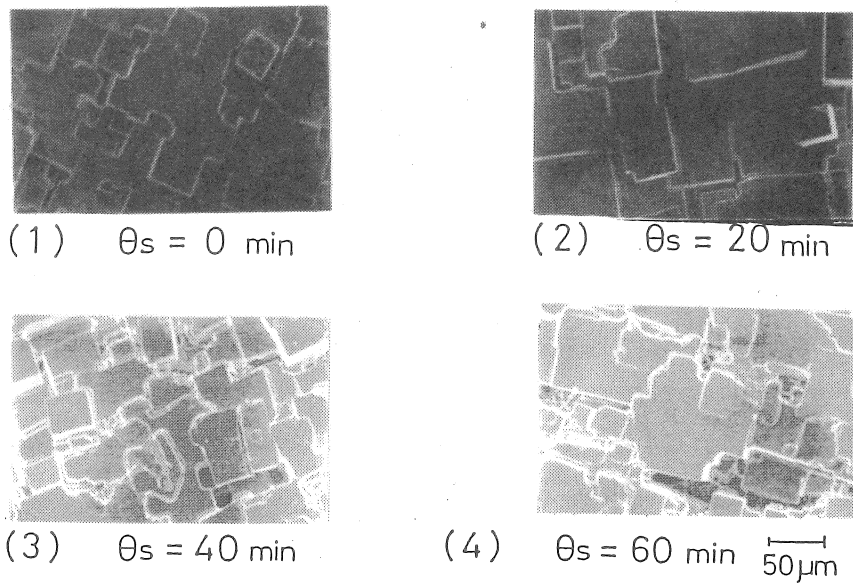


Fig. 6-25 Change of surface structure of a growing crystal at a higher supercooling ( $\Delta t=5^\circ\text{C}$ ,  $t_n=35^\circ\text{C}$ )

ないが、種晶表面ははじめのうちは次第に“摩耗”が進行しているように見える。しかし、最後 ( $\theta_s = 3600\text{sec}$ ) の写真には、表面に塩化ナトリウム特有の正方形の構造がみられ、成長の後が伺われる。この最後の表面がさらに発達し、やがて攪拌条件下低過飽和におけるいわば定常的な表面構造ができると考えられる。Fig. 6-25に、高過飽和 ( $\Delta t = 5^\circ\text{C}$ ) の場合の種晶表面構造の経時変化を示した。先の低過飽和の場合に比較して、早い時期 ( $\theta_s = 0\text{sec}$ ) に既に成長の跡が出来始め、それが発達していく様子がわかる。

先の写真で見た通り結晶の表面は時々刻々と変化する。この変化には2つの相反する変化が考えられる。一つは、攪拌翼あるいは器壁または他の結晶の衝突による摩耗効果（これにより二次核が発生する）である。もう一つは、結晶の成長による表面修復効果である。この両者が同時に進行し結晶はやがてある“定常状態”に落ち着くと考えられる。ここで摩耗効果は過飽和度によらず、修復効果のみが過飽和度に依存し、しかもこれは過飽和度の増加と共に速く進行すると仮定する。このような仮定に基づいて、種晶投入時 ( $\theta = 0$ ) からの二次核の累積個数  $N$  の時間的变化を、概念的に Fig. 6-26 に示す。図において、過飽和度が低くて温度も低い（例えば、 $\Delta t = 0.5^\circ\text{C}$ 、 $t_n = 25^\circ\text{C}$ ）場合、初期においては二次核は摩耗により発生し、徐々にその数を増やす。しかし、徐々に表面上の突起（これが欠けることがすなわち二次核発生である）が少なくなり、二次核の発生頻度（曲線の勾配）は減少する。一方、結晶は成長するから、徐々に表面に正方形の構造（二次核の成長したものだろうか）が現れ、表面構造ができあがっていく。それにつれて二次核発生速度も少しずつ増加していく。この間もちろん摩耗は起きているが、やがて表面の状態は定常に達し、その時は核発生速度（すなわち曲線の勾配に対応）は一定になる。一方、二次核発生速度の算出においては、 $\theta = 15\text{min}$  ( $=900\text{sec}$ ) 以降のデータ ( $N_s$  対  $\theta_s$ ) を直線近似し、Fig. 6-26 の破線の傾きを  $\beta n_s$  とした。このことは、低過飽和、低温の場合には、摩耗速度が減少していく過程を直線近似し速度を求めたことになる。過飽和度が少し高くなると（例えば、 $\Delta t = 1^\circ\text{C}$ 、 $t_n = 25^\circ\text{C}$ ）、摩耗の進み具合は変わらないが、成長による表面修復作用が早まり、定常に達する時間も早まる。この場合の、 $\theta = 15\text{min}$  以降の  $N_s$  対  $\theta_s$  の直線（近似）の傾き（二次核発生速度  $\beta$ ）は、摩耗段階から表面構造の発達段階に移る過程で決定されるため、見かけ上小さくなる。このように、先の  $\beta$  の異常は、摩耗効果と表面修復効果の時期の問題として説明される。

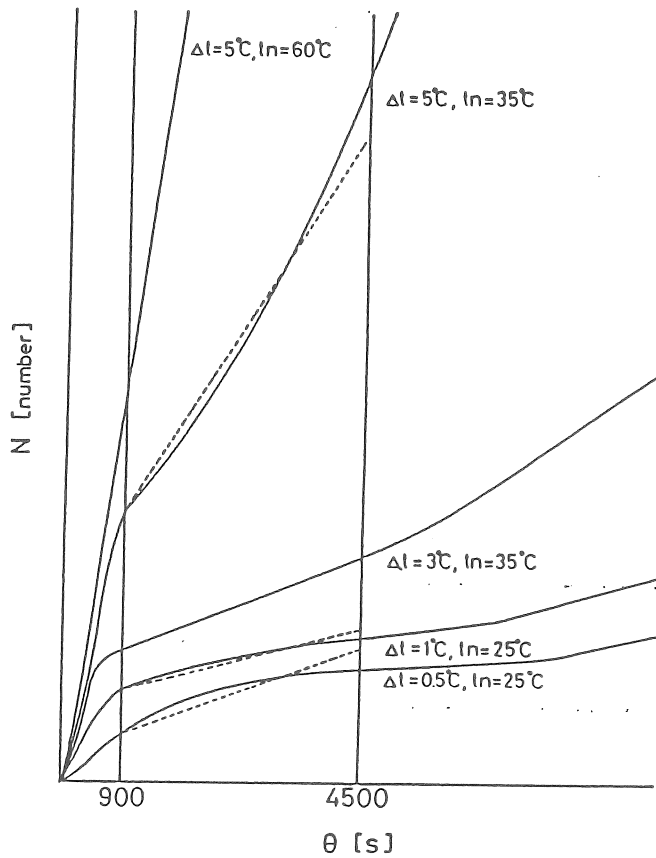


Fig. 6-26 Hypothetical change of cumulative number of nuclei

Fig.6-23は $\Delta t = 3^\circ\text{C}$ 、 $t_n = 35^\circ\text{C}$ の $N_s$ と $\theta_s$ の点綴でこれは直線となったが、この場合、成長による結晶表面の修復は、先の場合に比較してさらに早く、 $\theta = 15\text{min}$ のときは既に始まっている。しかし、正方形の構造（突起）の単位は比較的小さく、その大きさの変化もゆっくりであるので、二次核の発生速度はほとんど一定で、 $N_s$ 対 $\theta_s$ は直線となっていた。このことは、時間が経過すれば、構造単位も大きくなり、やがて二次核発生速度も定常に達すると考えられる。

これより高過飽和になると、 $N_s$ 対 $\theta_s$ 曲線は下に凸となった（Fig.6-23）が、この場合は過飽和度が高いため、成長による修復がさらに速く、正方形の突起の単位の増大が激しく、定常達成前の傾きの増加期間が、ちょうど、二次核発生速度を決定した期間（ $\theta = 900 \sim 4500\text{sec}$ ）に一致していたと考えられる。

一方、 $t_n = 60^\circ\text{C}$ の場合の $N_s$ 対 $\theta_s$ は、きれいな直線となっていた。このときは、高温

のため成長による修復がますます速まり、0 - 15 minで既に定常になっていたと考えられる。なお、 $t_n = 60$  °Cの場合でも、過飽和度が低ければ ( $\Delta t = 1$  °C以下) やはり上に凸の ( $\beta$ の異常の場合の) 曲線が現れた。

#### 6.4.e 成長データと生成結晶の比較

Fig. 6-27に攪拌条件下の結晶成長速度、顕微鏡下の成長速度 (以上本研究の値) および文献値 (流動層) の比較を示した。流動層の値は攪拌条件下のそれよりも大きい。これは、流動層内では結晶の摩耗の進み方が穏やかで、正味の成長速度が攪拌条件下の場合に比較して高くなったためと考えられる。しかし、その差も高過飽和ではほとんど無くなっていた。これは、高過飽和領域では、先に述べたように、摩耗よりも種晶表面の修復作

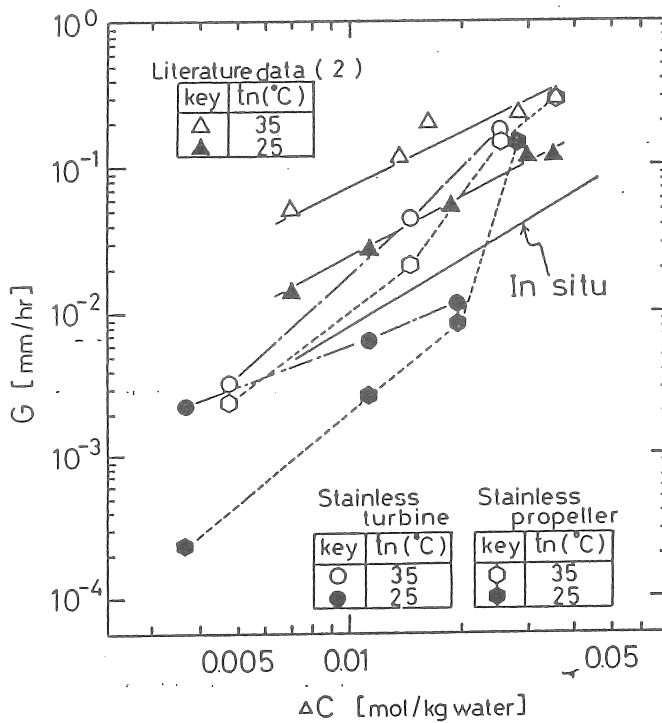


Fig. 6-27 Comparison of growth rates from different sources

用が顕著に起きており、摩耗の効果が現れなくなったためと考える。顕微鏡下の値は、攪拌系の値とほぼ一致した。おそらく、顕微鏡下の実験では、摩耗による成長速度の低下はないものの、溶液中に微結晶 (二次核) が存在していなかったため、懸濁微結晶が結晶に

付着し、それにより結晶成長速度が増大する現象<sup>1)</sup>が起こらなかったためと考える。

一方、成長後の結晶の写真 (Fig.6-26) を見ると、結晶表面の微結晶は、その方向がきれいに揃っている。付着結晶がこのように方向を揃えることは考えにくく、その意味では、二次元核成長機構も否定できないと思われ、これは今後の課題である。

いずれにしても、攪拌条件下の結晶を見ると、その表面は滑らかではなく、凹凸がかなりある。このような表面構造をとった場合、表面の凹凸の隙間に母液が入り込む可能性があり、結晶純度に影響することが心配される

#### REFERENCES

- 1) Takahashi, K. et al., Journal of Chemical Engineering of Japan, 25, 73 (1992)
- 2) 化学工学協会編, "化学工学便覧(改訂5版)", p.778, 丸善, 東京(昭和63年)
- 3) 佐藤努, 岩手大学修士論文(平成元年3月)
- 4) Toyokura, K., et al., "Industrial Crystallization 84", ed. by S.J. Jancic and E.J. de Jong, p. 37, Elsevier, (1984).



## 7. 塩化ナトリウム結晶の晶析速度と過飽和溶液内に懸濁する微結晶の晶析速度への影響

工業晶析装置内では結晶は多数懸濁している状態で成長しており、懸濁結晶の核化速度や成長速度は装置操作の設計上きわめて重要である。

本研究では小型晶析装置内に結晶を懸濁させ、溶液のみ連続的に供給することによって比較的均一な過飽和状態下での結晶核の発生速度と結晶の成長速度を実測した。

### 7.1 実験

#### 7.1.1 実験装置

本実験で使用した実験装置の概略をFig. 7-1に示す。Fig. 7-1に示した各機器の詳細は以下のものであった。原料供給槽、1'は共に内のりが、縦 32.0 cm、直径33.0 cm、肉厚1.0 cmの円筒型の透明硬質塩ビ製タンクで、二槽直列に連結して原料溶液の供給槽とした。これらにはアクリル製のふたがしてあり、加熱による蒸気の散逸を防止した。これらの原料槽内には、デジタルコントローラーとトライアックリレーによって温度制御している500 Wのテフロンヒーターと、定速かくはんのできるかくはん機を設置し、供給溶液を設定温度に保つようにした。

循環用のポンプ 2 はFURUE SCIENCE製PR-LV 型ローラーポンプで、200~700 ml/minの範囲の原料溶液を一定流量で供給することができるようにした。

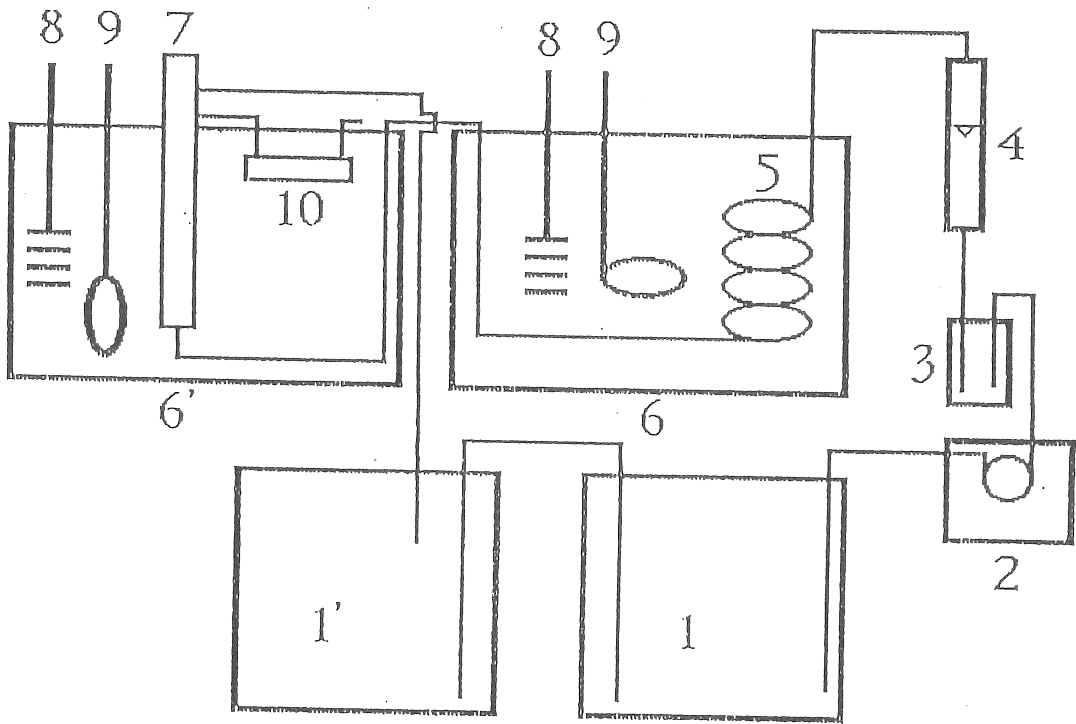
バッファータンク 3 は、500 mlの溶液を持つナス型フラスコで、2のローラーポンプによって生じるパルス流を消滅させて、ほぼ一様な流動状態にするためのものであった。

流量計 4 は草野製フローメーターで、原料溶液に対して最大9.0 ml/secの供給流量まで実測できるものであった。

熱交換器5の熱交換部は7x10 mmのトアロンチューブ8.5 mを円筒形に巻いたもので、280x440x270 mmの硬質プラスチック製の恒温槽6内に設置されており、溶液がチューブ内を通過することによって所望の操作温度まで冷却できるようにした。また恒温槽内の温度はクーラー8およびトライアックリレーに接続した500Wテフロンヒーター9を断続制御することによって一定に保った。

晶析器7は透明硬質塩ビ製の円筒型容器で、この晶析器の形状および寸法をFig. 7-2に示す。晶析器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のガラスビーズを詰めた整流部を設けた。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)は原料槽1'に、(c)はサンプリングセルにそれぞれ接続した。通常の操作では枝管(c)はコックによって閉じ、溶液は枝管(b)を通して循環したが、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入るように変え

られるようにした。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)の間に設置した。



- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| 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. 7-1 Schematic diagram of experimental apparatus

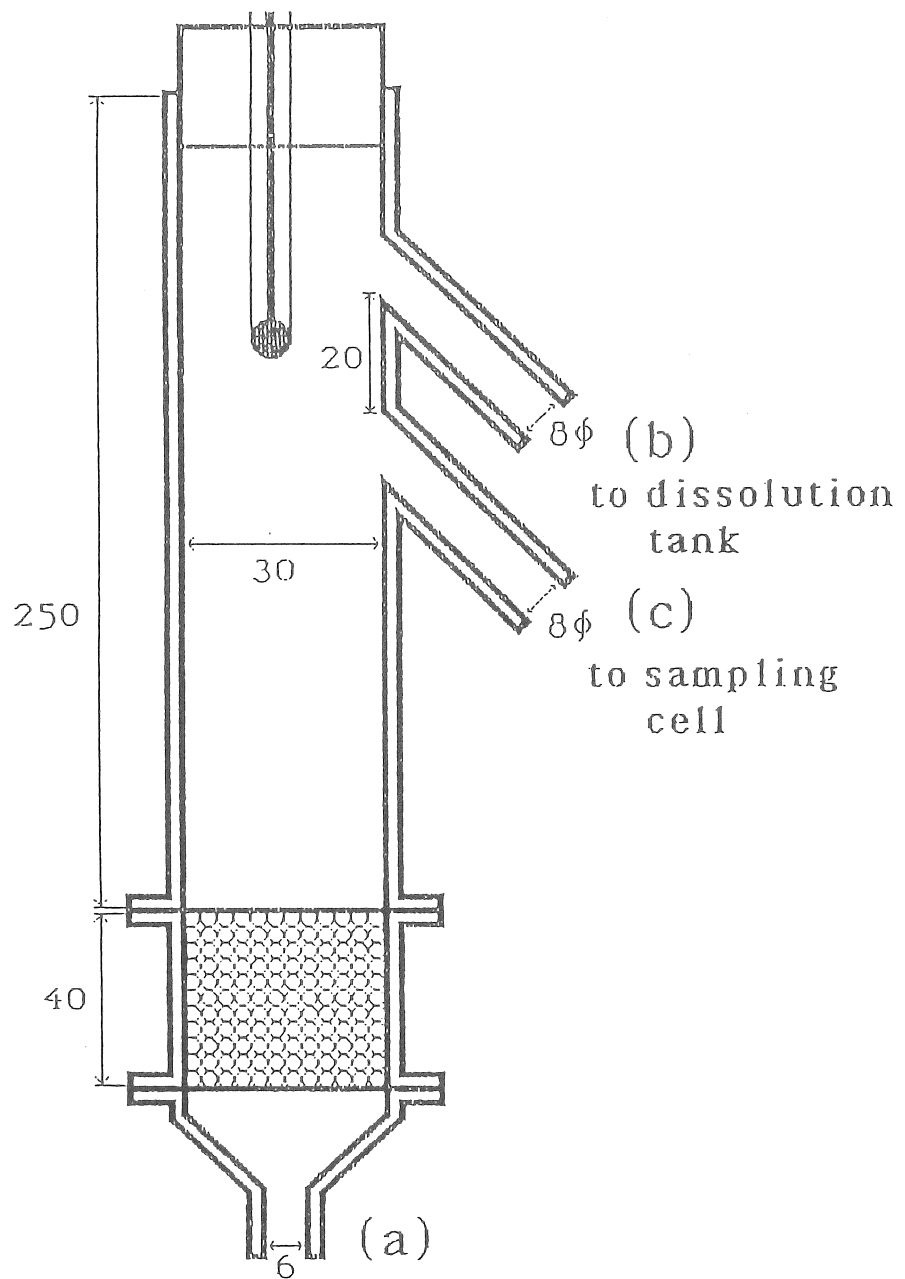


Fig. 7-2 Fluidized bed type crystallizer

恒温槽内に設置されたクーラー8およびヒーター9はそれぞれトーマス科学器械製のハンディクーラー TRL-107A(300W)および国領電機製テフロンヒーター(500W)であった。サンプリングセル10の形状および寸法はFig. 7-3に示す通りである。

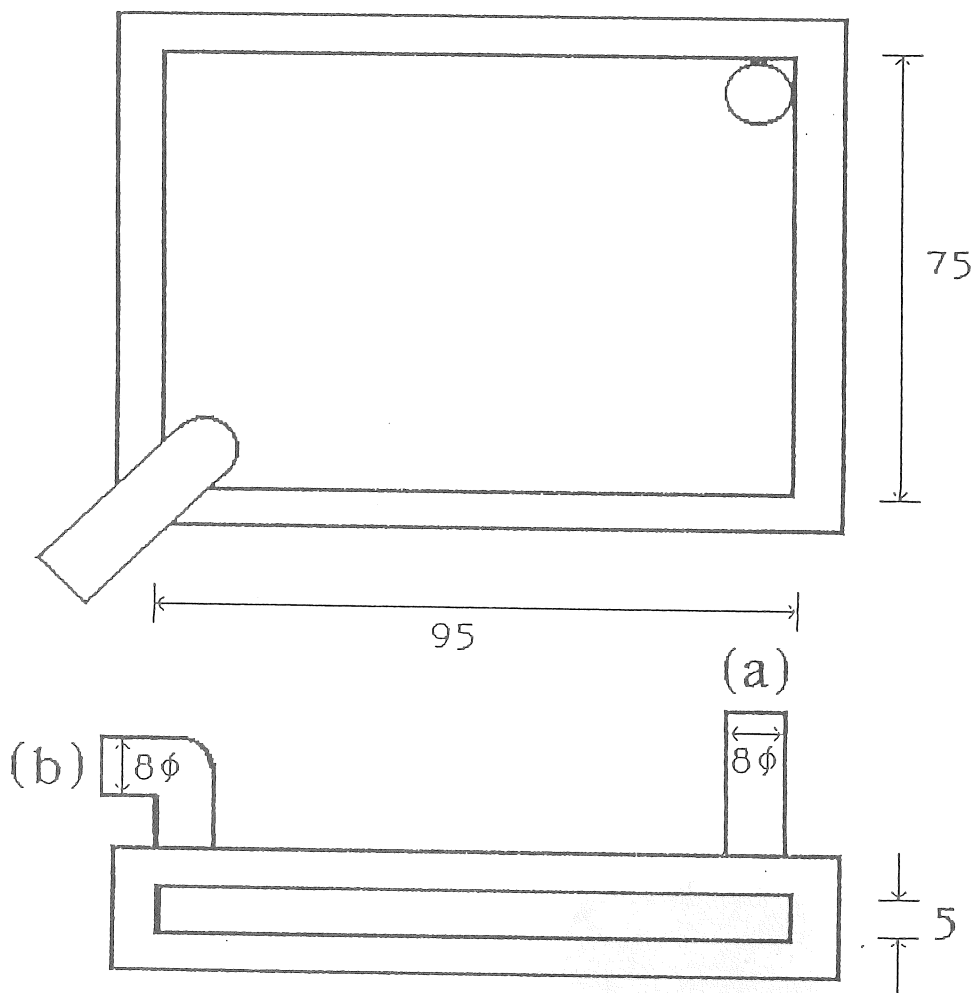


Fig. 7-3 Sampling cell

## 7・1・b 実験方法

### 7・1・b・i) 原料溶液の調整

所定温度に設定した原料溶液調整用の恒温槽内に設置した2基のセハラブルフラスコ内に過剰の塩化ナトリウムを添加し、フラスコ内を結晶が上部まで充分に懸濁するようにかくはんした。その状態で120分以上保った後にかくはんを停止し、未溶解の懸濁微結晶を沈降させるため30分以上そのままに放置した。このようにして作成された上澄み液をフィルタを用い、ろ過分離して原料溶液とした。

### 7・1・b・ii) 結晶成長速度の測定

Fig. 7-1の原料槽1および1'内の温度を、溶液が未飽和になるように飽和温度よりも10°C程度高く設定してその状態で60分以上充分にかくはんし、溶液中に懸濁する微結晶を溶解した。溶液内に懸濁している結晶を完全に溶解した後、装置内に所望流量の原料溶液をローラーポンプ2を用いてFig. 7-1の1-2-3-4-5-7-1'-1の順にて循環した。

供給流量の調整はバッファタンク3とフローメーター4の間に設置されたバイパスのコックを開閉することによって行った。また一定の温度で操作するため6の恒温槽内の冷媒の温度は、晶析器内の温度が所定のものになるように温度制御を行った。このようにして溶液をしばらく循環し続けることによって、原料槽内および晶析器内の温度は所定の一定温度とした。

供給溶液流量および晶析器内の溶液温度が一定になってから約30分間同一の状態を保ったまま循環を続けた後、装置内が定常状態になったものとみなし、種晶を添加して実験を開始した。本実験で使用した種晶をFig. 7-4に示す。これは28~32 meshでふるい分け

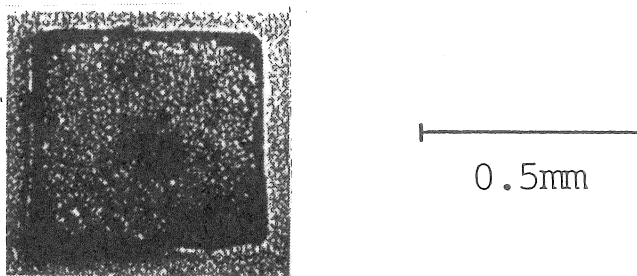


Fig. 7-4 Seed crystal

しておいた市販の塩化ナトリウム結晶（直径0.51 mm）であり、これを約10 g精秤して種晶として晶析器に添加した。

種晶を添加した時点から、結晶成長による濃度低下を防止し供給溶液の過飽和濃度を一定に保つために、晶析器からのオーバーフロー溶液は原料槽1'には再循環させずに廃液用タンクに流下させた。実験操作は、晶析器内温度・供給流量を一定に保ち、種晶添加から約50分間結晶を成長させた後に恒温槽6'内から晶析器7を引き上げ、全結晶を溶液と共に濾紙上に取り出し、吸引濾過によって結晶と溶液とを完全に分離し、エタノールで十分に洗浄した。

こうして得られた成長結晶をデシケーター内にて乾燥した後に、その重量および粒径を実測した。粒径の測定法については、乾燥後の成長結晶を顕微鏡で20倍程度に拡大して写真撮影し、任意の1000個の結晶に関してその粒径を電子ノギスで測定した。

実験は、過飽和度については0.015~0.042 [mol/1000gH<sub>2</sub>O]、供給溶液については空塔流速0.6~0.87 cm/secの操作条件で行った。

#### 7・1・b・iii) 二次核発生速度の測定

二次核発生速度の測定は、7・1・b・ii) の結晶成長速度の測定と平行して同一の操作時に行った。すなわち結晶流動層内を通過し二次核を含んだ溶液を、Fig. 7-2に示した晶析器の枝管(c)のコックからサンプリングセル内に採取した。

溶液を採取したサンプリングセルは、恒温槽内に120分間静置し微結晶を観察できる程度まで成長させた後に、VTRによって録画し、微結晶の数を画面ごとに計数した。

### 7・2 実験結果および考察

#### 7・2・a 結晶成長速度

7・1・b・ii) で撮影した実験終了後の結晶の写真から粒径分布を実測し、それをRosin-Rammler線図に点綴した。空塔流速0.87 cm/secの条件下で過飽和度を変化させて得られた結果をFig. 7-5に示す。実験終了後に得られた、任意の結晶1000個について顕微鏡観察した結果、得られた結晶には添加種晶の凝集したと思われるものは存在せず、それが成長したと判断されるもののみしか認められなかったことより、実験操作中に計数対象となる懸濁結晶個数の変化はないと考え、Fig. 7-5から種晶と製品結晶の粒径分布のグラフ粒径差より線成長量を求め、この値から線成長速度を算出した。この結果、溶液流量が一定の時の結晶成長速度と過飽和度の関係をFig. 7-6に示す。

Fig. 7-6中の○、□プロットはそれぞれR=50%、R=10%における値を示しており、R=50%では、結晶成長速度と過飽和度との関係を両対数点綴すると、 $\Delta C = 0.023$  [mol/1000gH<sub>2</sub>O] 以上で一直線上と見なすことができ、その勾配は0.5となった。それよ

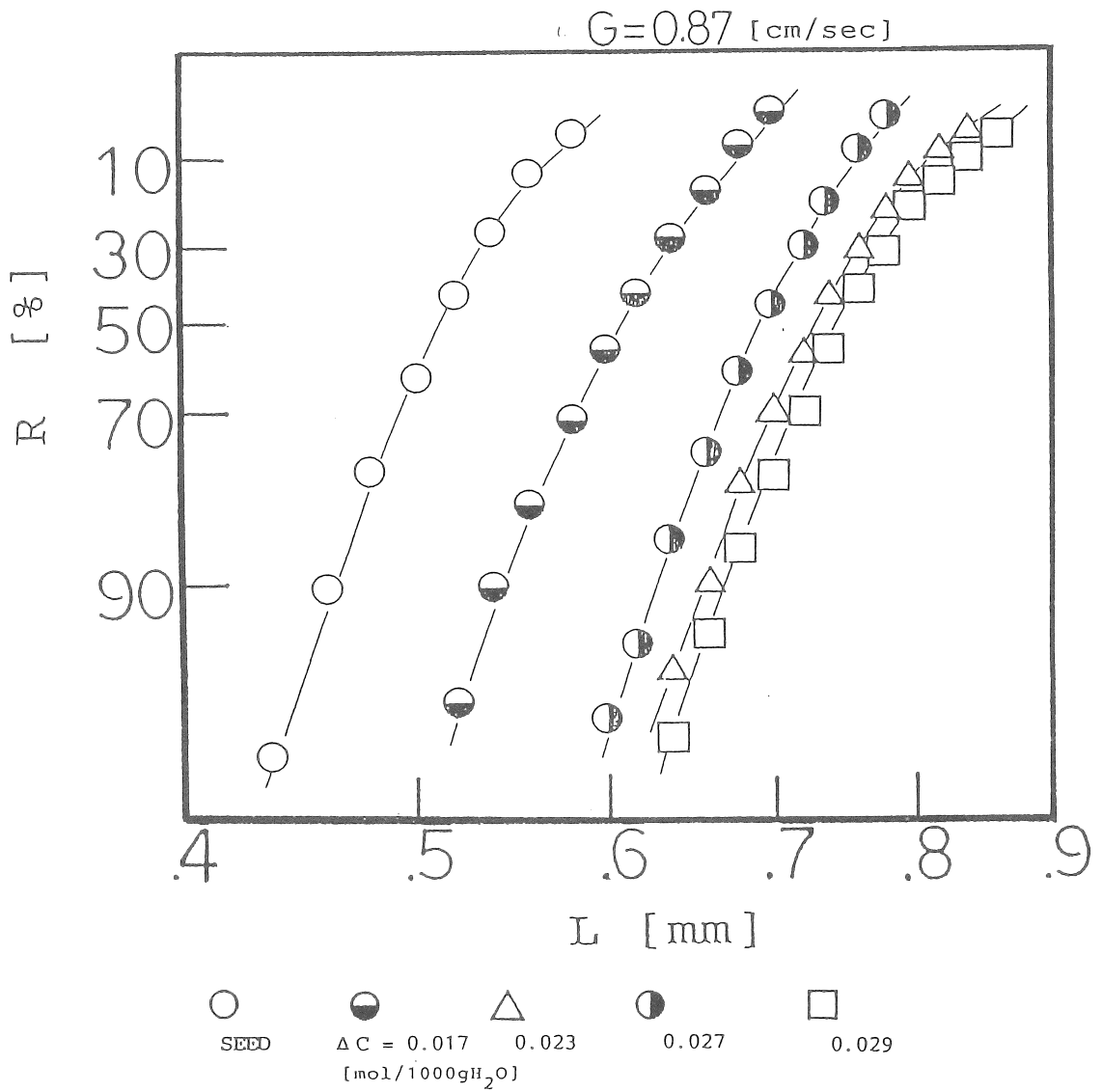


Fig. 7-5 Rosin-Rmmler plot

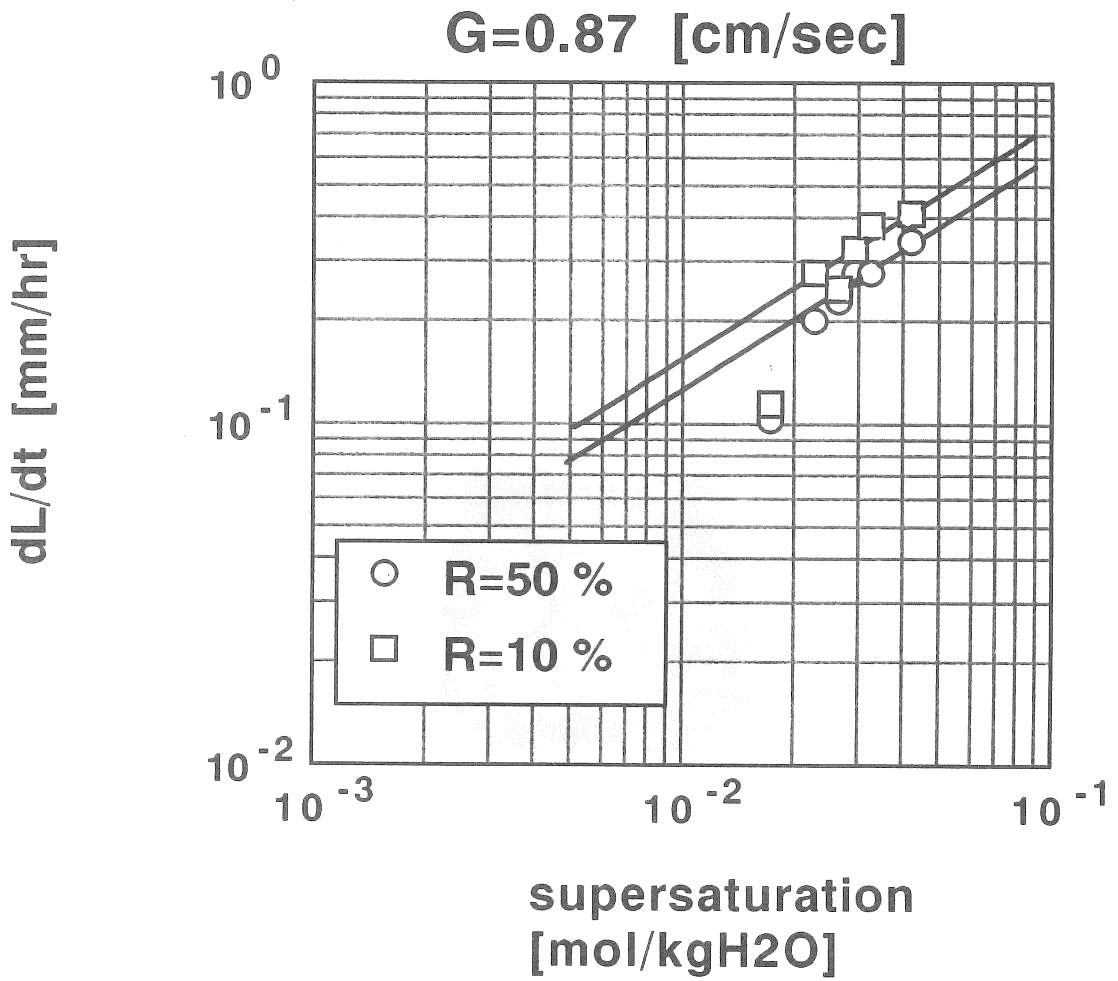


Fig. 7-6 Correlation between crystal growth rate and supersaturation



り、流動層内における塩化ナトリウム結晶の成長速度と過飽和度との相関式はEq. 7-1

$$\frac{dl}{d\theta} = 2.9 \times (\Delta C)^{0.5} \quad (7-1)$$

となった。R=10 %つまり大粒径側の成長速度は、R=50 %より高い値を示し、成長速度に対する過飽和度の指数は0.5となった。

一方、サンプリングセル内に静置した結晶の成長より得られた塩化ナトリウム結晶の成長速度の相関式の過飽和度の指数は1.1になることが報告されている<sup>1)</sup>。この静止系実験で得られた結晶は透明で形状が整っており、その表面状態は非常に平滑な面を有していた。それに対して流動層内で成長した結晶はFig.7-7に示すように表面状態が非常に荒れてお

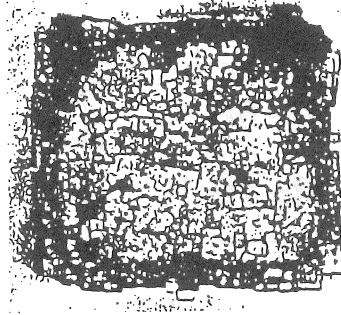


Fig. 7-7 Procured crystal, Operation period 50 [min]  $\Delta C=0.027$  [mol/1000gH<sub>2</sub>O]

り、たくさんの結晶が組合わさって形成されたような形状を示していた。これは、層内で発生した微小結晶が流動層内の懸濁結晶の表面に付着して、そこで成長したものであらうと考えられる。さらに成長結晶内で核となっている種晶は、成長後の顕微鏡観察によっても成長した形跡は見られなかった。これらのことから、流動層内における塩化ナトリウム結晶の成長機構は、結晶表面に付着した微結晶の成長が大きく影響しているものと考えられる。

実際の工業装置内での現象を考えると、品析装置内には結晶核や微結晶が多数存在していると推測されるので、多結晶系における結晶成長速度は、懸濁微結晶の影響を受け、その挙動が重要な因子であると考えられる。

## 7・2・b 二次核発生速度

晶析器内に添加された種晶はFig. 7-5の粒径分布に示すように、実験操作中成長し続けており、流動層高は操作時間の経過と共に増大した。実験操作中は溶液流速は一定であったので、その結果として流動層内の空間率も時間によって変化すると推測される。懸濁塩化ナトリウム結晶の形状を立方体で近似すれば、任意操作時 $t$ での流動層内の空間率 $\epsilon(t)$  [-]は、添加種晶個数  $m$  と流動層高 $h(t)$  [cm]および結晶粒径 $l(t)$  [cm]、晶析器の断面積 $S$  [cm<sup>2</sup>] より

$$\epsilon(t) = 1 - \frac{m\{l(t)\}^3}{S h(t)} \quad (7-2)$$

となる。ここで流動層内における塩化ナトリウムの成長速度については、結晶成長時間に対する成長速度の関係が、前年度の実験結果より一次的であるという結論から、種晶の粒径を $l_s$  [cm]、製品結晶の粒径を $l_p$  [cm]、結晶成長時間を $t$  [sec] とすると、粒径 $l(t)$ は

$$l(t) = l_s + \frac{t}{\tau} (l_p - l_s) \quad (7-3)$$

Eq.7-3となる。また、その流動層内に懸濁する結晶の総表面積 $a$  [cm<sup>2</sup>] は、

$$a = 6m\{l(t)\}^2 \quad (7-4)$$

となる。一方、溶液がこの流動層を通過するのに要する平均滞留時間 $\theta$  [sec]は、流動層の空間率 $\epsilon(t)$ と空塔流速 $u$  [cm/sec]から

$$\theta = \frac{h(t)\epsilon(t)}{u} \quad (7-5)$$

となる。実際に本実験で得られた結晶は、ほぼ立方晶とみなせる形状をしていたのでEqs. 7-2、7-3、7-4、7-5を用いて結晶総面積 $a$ および溶液滞留時間 $\theta$ を求めた。

VTRによって計数されたサンプリングセル内に存在する微小結晶数は、サンプリングセル内に同時に採取された懸濁溶液の単位溶液容積当りの結晶数に換算し、これを $n$  [number/cm<sup>3</sup>(sol)]として表す。一方、流動層内の単位結晶表面積から発生した二次核発生速度 $f'$  [number/cm<sup>2</sup>sec] は、

$$f' = \frac{n}{a\theta} \quad (7-6)$$

Eq. 7-6で算出した。

$\Delta C = 0.027$  [mol/1000gH<sub>2</sub>O]の操作で得られた $f'$ を $Re$ に対して点綴するとFig. 7-8となる。それより勾配を求めると4.6となる。次に $f'$ を、 $Re$ の4.6乗で割った値に対して過飽和度を点綴したのがFig. 7-9である。このグラフより傾きを求めた結果、過飽和度の指数は4.3となった。そこで実測値より得られた全ての $f'$ に対して、過飽和度の4.3乗と $Re$ の4.6乗の積を点綴するとFig.7-10となる。Fig.7-10より明らかのように、多少点綴はバラツク

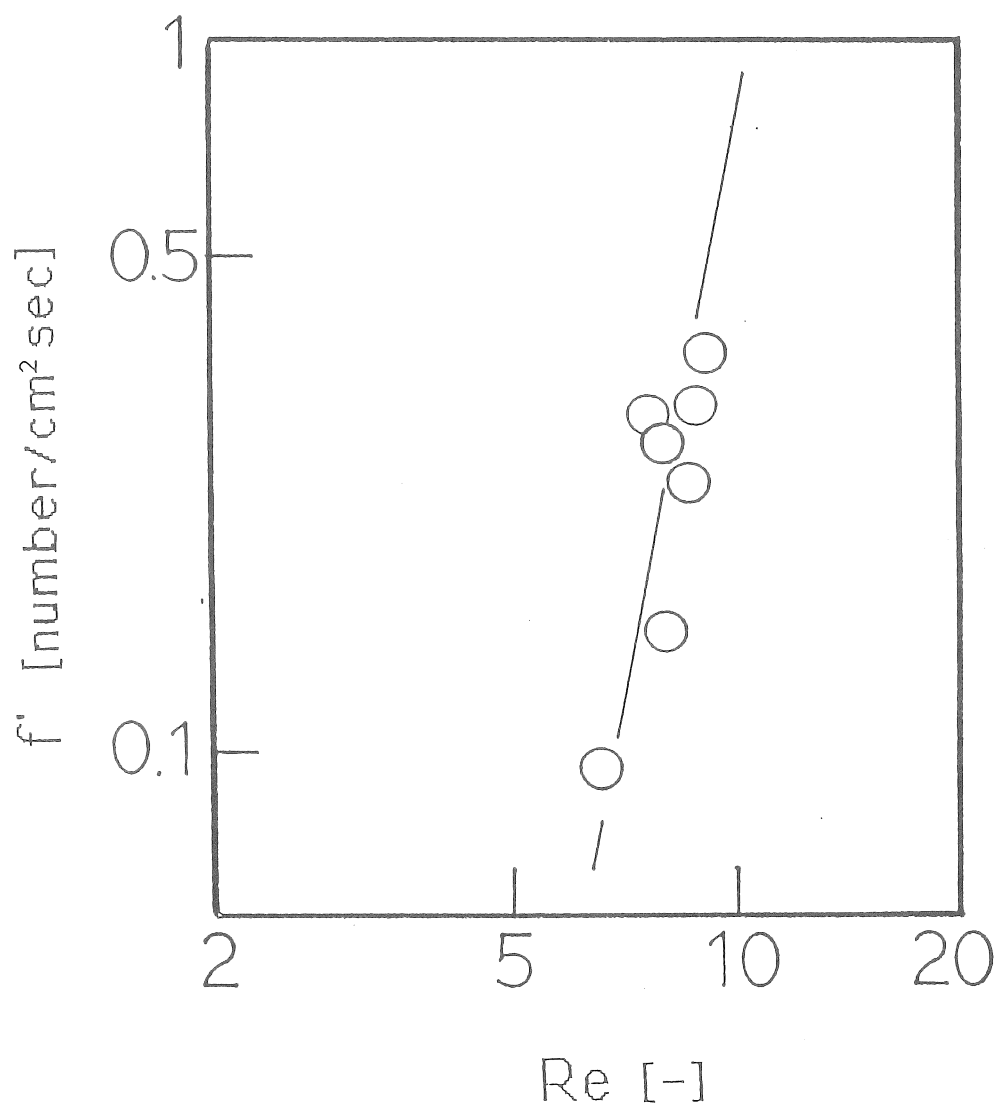


Fig. 7-8 Correlation between secondary nucleation rate and Reynolds number ( $\Delta C=0.027$  [mol/1000gH<sub>2</sub>O])

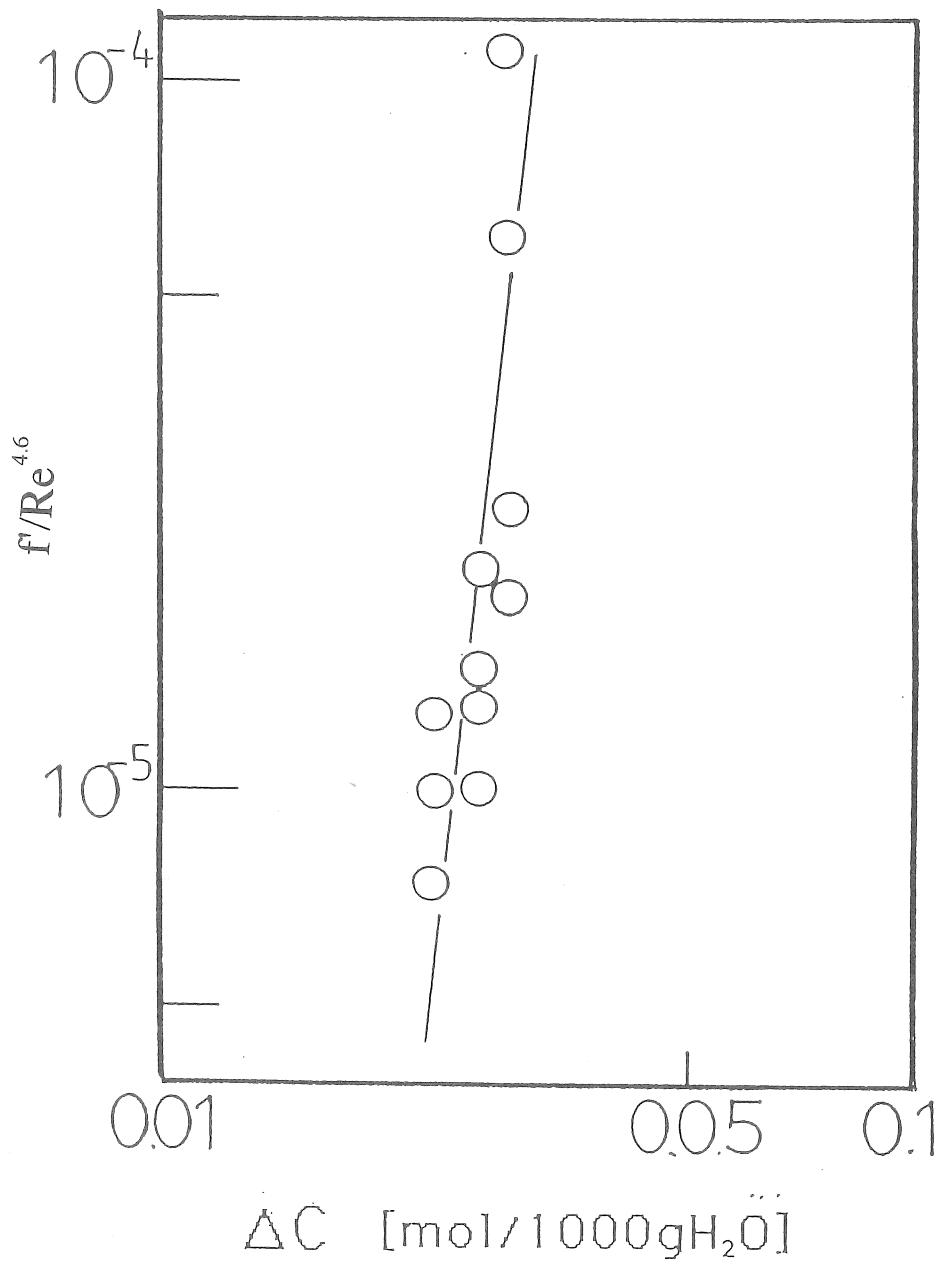


Fig.7-9 Correlation between secondary nucleation rate and supersaturation

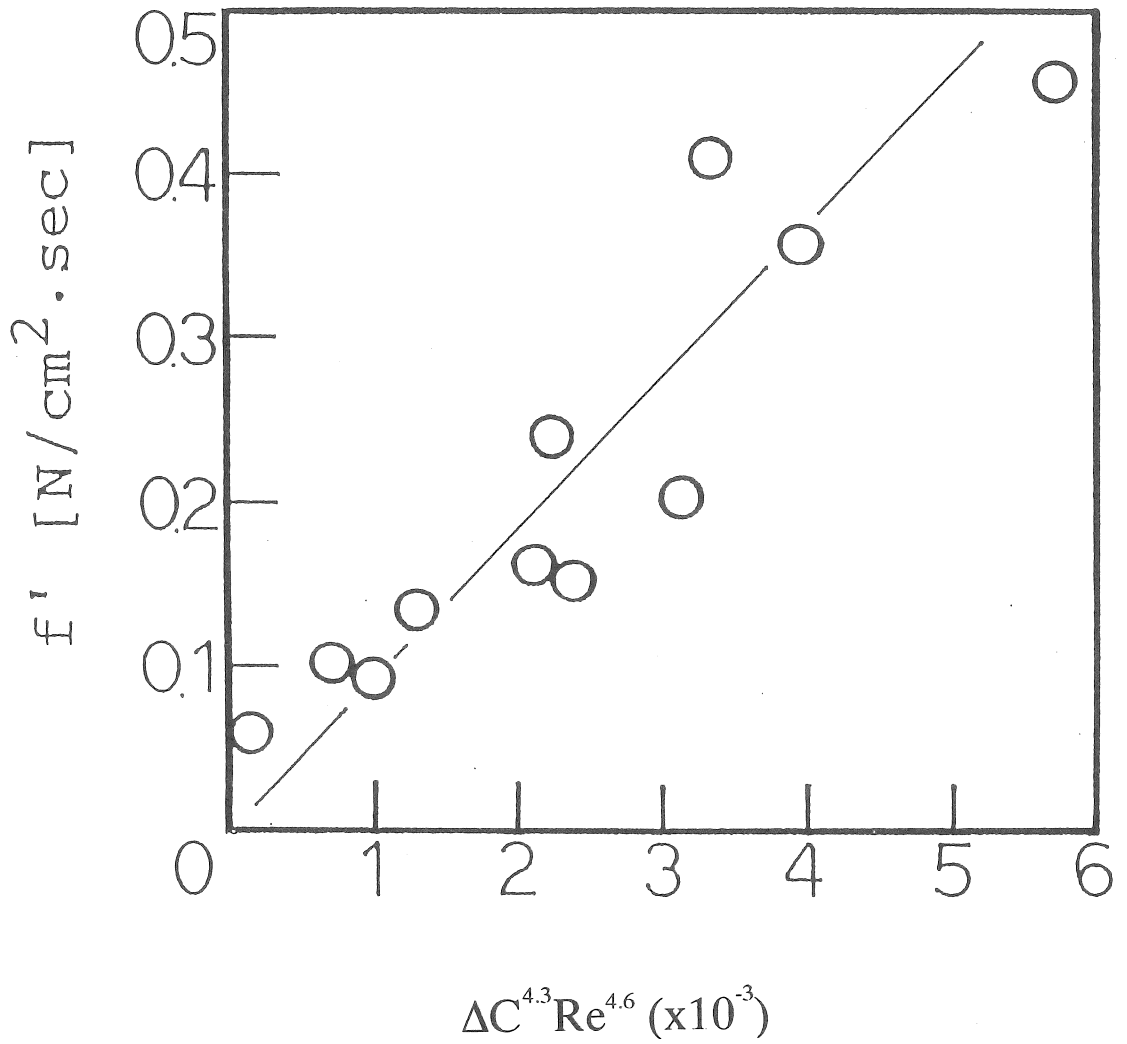


Fig. 7-10 Correlation between secondary nucleation rate and  $\Delta C^{4.3} Re^{4.6}$

ものの、これらの点綴は45度の勾配の直線上にあると見なした。これより塩化ナトリウムの二次核発生速度 $f'$ は、

$$f = 82 \times (\Delta C)^{4.3} \text{Re}^{4.6} \quad (7-7)$$

となった。

二次核発生に関しては様々な現象モデルが提出されているが、その主な機構については、結晶の周りの溶液の流れに基づくシア・ストレスによる核発生と、懸濁結晶同士または結晶と装置との衝突による核発生の2つ、またはそのうちの一方が支配的なことが多いと考えている。同一の流動層型晶析装置による二次核発生速度については $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に対してEqs. 7-8、7-9、7-10がそれぞれ報告されている<sup>2、3</sup>。

$$f = 1.2 \times 10^6 \times (\Delta C)^{1.6} \text{Re}^{4.0} \quad (7-8)$$

$$f = 1.0 \times 10 \times (\Delta C)^{3.3} \text{Re}^{2.5} \quad (7-9)$$

$$f = 3.6 \times 10^{15} \times (\Delta C)^{3.8} \text{Re}^{4.8} \quad (7-10)$$

これらEqs. 7-8、7-9、7-10における過飽和度の指数より二次核発生機構が検討されており、そこでは核発生速度に対する過飽和度の指数が、成長速度に対する過飽和度の指数とほぼ等しい硫酸銅についてはコンタクトによる核化が支配的であるが、核発生に対する過飽和度の指数が、成長速度に対する過飽和度の指数より大幅に大きいカリ明礬や硫酸マグネシウムでは溶液流による剪断力による核化が支配的であることが報告されている。核発生速度への操作条件の影響については慎重な検討は必要であるが、これより考えると本実験の操作範囲において塩化ナトリウムの場合は、溶液流による剪断力の影響が支配的ではないかと思われる。

#### 7・2・c 結晶成長速度と二次核発生速度

成長速度に対する二次核発生速度の関係を点綴したものをFig. 7-11に示す。

Fig. 7-11を見ると、二次核発生速度が結晶成長速度0.27mm/hr以上では急激に増加する傾向にあるのがわかる。これは核発生速度に対する過飽和度の指数が大きいのに対して、7・2・aで求めた結晶成長速度に対する過飽和度の指数が0.5であったという実験結果に関連してくるためと考えられる。

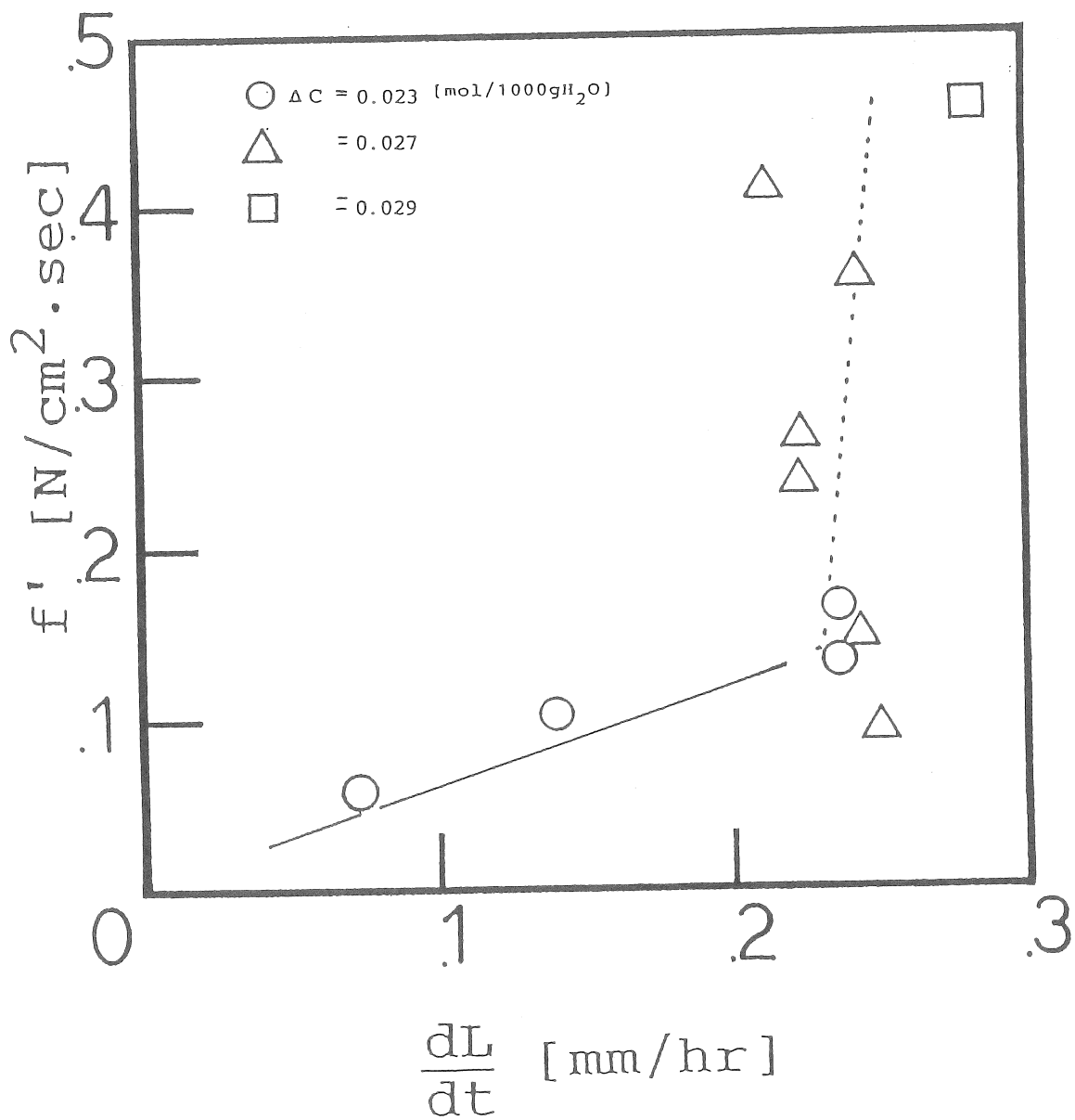


Fig. 7-11 Correlation between crystal growth rate and secondary nucleation rate

## REFERENCES

1. 豊倉 賢、神田栄一郎、星野哲也、日本海水学会第40年会、研究技術発表会講演要旨集、24(1989)
2. 豊倉 賢、佐藤晶英、内山 誠、田和健次、化学工学論文集、6、6、603(1980)
3. 豊倉 賢、山添勝巳、化学工学論文集、1、3、262(1975)



## 8 連続晶析装置による塩化ナトリウムの晶析

### 8・1 分級層型晶析装置および操作法

#### 8・1・a 実験装置

本実験で使用した蒸発式連続分級層型実験装置の概略をFig. 8-1に示す。原料供給槽1は内径33.0 cm、肉厚1.0 cm、の円筒型の透明硬質アクリル製タンクで、原料となる塩化ナトリウム溶液の供給槽とした。この原料供給槽には、低速かくはん機が設置してあり、充分にかくはんを行うと同時に、デジタルコントローラとトライアックリレーによって温度制御している500Wテフロンヒータ2機を用いることにより、供給溶液を所望する設定温度に保つようにした。

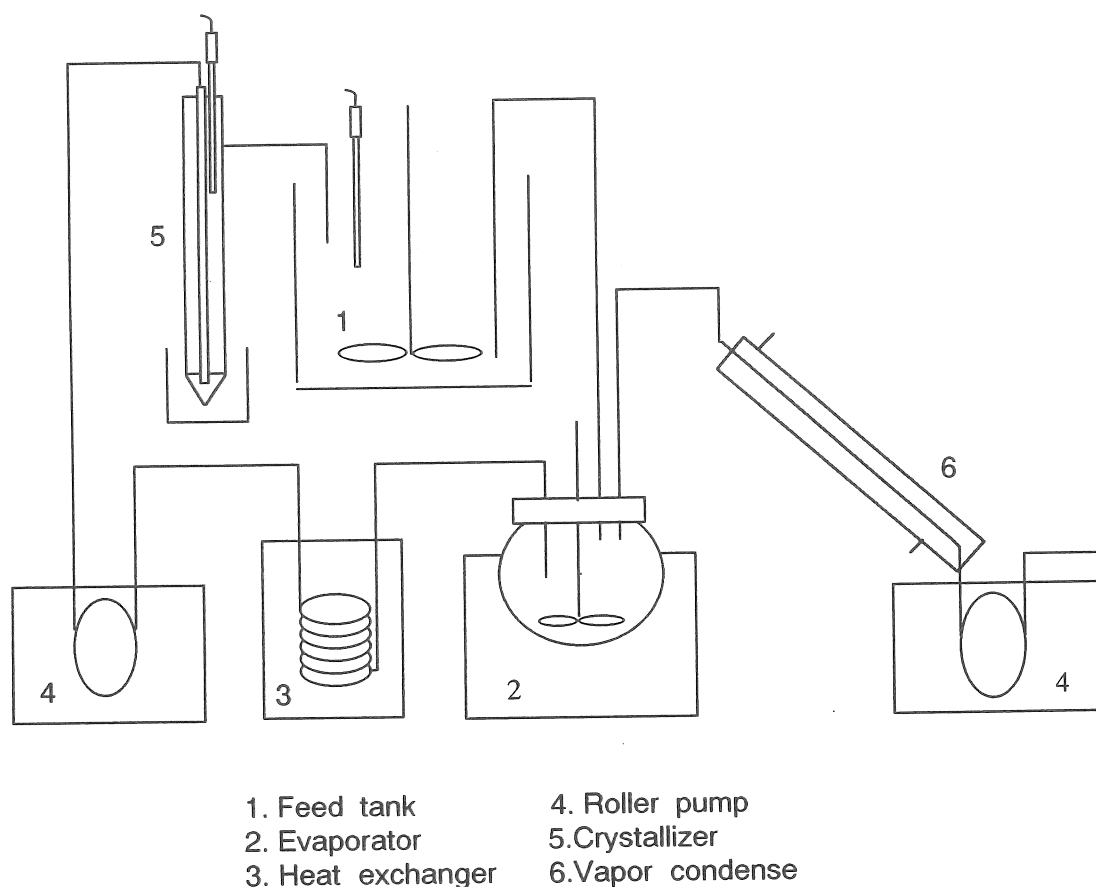


Fig. 8-1 Schematic diagram of the apparatus (Fluidized crystallizer)

蒸発装置 2 は容積 5 リットルのセパラブルフラスコとマントルヒーターからなり、ローラーポンプ 3 によりセパラブルフラスコ内部に発生した蒸気を吸引し、冷却管 4 によって発生した蒸気を液化させるものであった。またバッファータンク 5 は 500ml ナス型フラスコで、装置内循環用ローラーポンプにより生じるパルス流を消滅させて、溶液をほぼ一様な流動状態にするためのものであった。

晶析装置 6 はアクリル製円筒型晶析器で、その形状及び寸法を Fig. 8-2 に示す。供給溶液は装置上部より内管を通じて晶析器内に流入し、外管上部に設けた枝管より原料供給槽 1 に流出し、装置内を再循環するようにした。晶析装置下部にはバルブが設けてあり、これを操作することによって成長結晶の抜き出しを行った。また、結晶抜き出し用バルブ内スケーリングの発生を防止するために晶析器内温度に保たれた温水層を設置し、バルブはその中に浸漬した。なお供給槽は Table 8-1 に示した Runs 1 では塩化ビニル製(内径 250 mm、高さ 275 mm)で、Table 8-2 の Runs 2 ではガラス製(内径 365 mm、高さ 310 mm)であった。

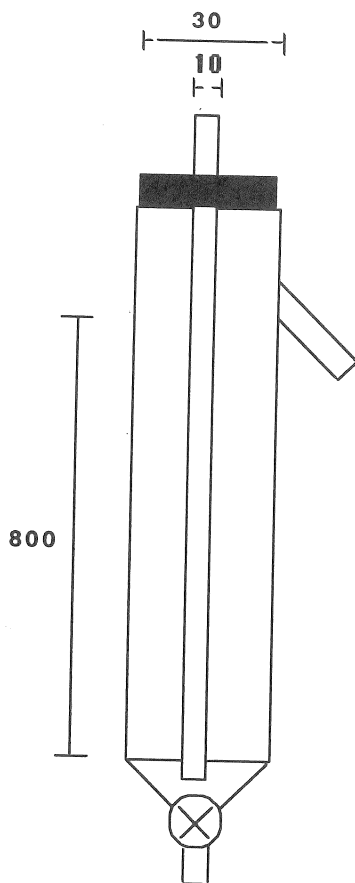


Fig. 8-2 Fluidized crystallizer

### 8・1・b 実験操作

原料供給槽 1 内の溶液を、所定の操作温度で飽和になるように調製し、溶液を装置内に循環させた。供給溶液流量及び原料槽内の溶液温度が一定になってから、晶析装置 6 内に所定の高さの流動層を形成するように種晶となる塩化ナトリウム結晶（国産化学株式会社・試薬特級）を添加し、核化・成長させた。結晶の抜き出しは、結晶の成長による層高の増分が設定した流動層高の10%以内になるように、晶析装置 6 下部に設けられたバルブを操作し断続的に行った。抜きだした結晶は光学顕微鏡によって観察を行い、最初に添加した種晶が完全に除去され、それが装置内で発生した核を基にして成長したものと確認できた時点で測定実験の開始とした。

抜きだした製品結晶はろ紙上に取り出し、吸引ろ過によって結晶と溶液とを完全に分離し、エタノールで洗浄した。こうして得られた結晶を温度30°C一定に保たれた乾燥器内で十分に乾燥した後に、その重量及び粒径を測定した。粒径は、乾燥後の成長結晶を光学顕微鏡で20~30倍程度に拡大して写真撮影し、その粒径を電子ノギスで測定した。

実験操作中の溶液の過飽和度は、晶析装置の入口、出口付近に設けたバイパスから溶液を採取し、密度比重計（京都電子社製DA-300）によって70°Cにおける溶液密度を実測し、検量線から溶液濃度を推算することによって、装置入口出口の2点での過飽和度を求めた。

実験は、Table 8-1、Table 8-2に示した条件で行った。実験終了後、経過時間に対して積算生産量を点綴し、その傾きが直線になり、また各時間毎に抜き出した製品結晶の粒径分布が一致した時点を選定と判断した。

Table 8-1 Operational conditions of tests characterized by  $T=T'$  (fluidized bed type)

Run number	T [°C]	T' [°C]	V' [ml]	H [cm]	U [cm/sec]	(1-ε)	τ
1-1	52.5	52.5	108.0	15.0	2.0	0.180	1.9
1-2	52.5	52.5	141.5	20.0	2.0	0.193	3.2
1-3	52.5	52.5	174.0	25.0	2.0	0.241	5.3
1-4	55.0	55.0	108.0	15.0	2.0	0.272	3.5
1-5	55.0	55.0	141.5	20.0	2.0	0.278	5.5
1-6	55.0	55.0	174.0	25.0	2.0	0.270	6.5
1-7	57.5	57.5	108.0	15.0	2.0	0.133	1.6
1-8	57.5	57.5	141.5	20.0	2.0	0.153	2.3
1-9	57.5	57.5	174.0	25.0	2.0	0.266	5.1
1-10	60.0	60.0	108.0	15.0	2.0	0.048	0.37
1-11	60.0	60.0	141.5	20.0	2.0	0.140	1.5
1-12	60.0	60.0	174.0	25.0	2.0	0.207	3.0

Table 8-2 Operational conditions of tests characterized by  $T'=70^{\circ}\text{C}$  higher than  $T=60^{\circ}\text{C}$   
(fluidized bed type)

Run number	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T'$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$V'$ [ml]	$H$ [cm]	$U$ [cm/sec]	$(1-\epsilon)$	$\tau'$
2-1	60.0	70.0	202.1	30.0	3.7	0.291	4.0
2-2	60.0	70.0	202.1	30.0	4.7	0.286	4.8
2-3	60.0	70.0	139.2	20.0	2.0	0.384	2.7
2-4	60.0	70.0	139.2	20.0	3.1	0.321	2.9
2-5	60.0	70.0	139.2	20.0	4.0	0.286	2.3
2-6	60.0	70.0	158.4	15.0	3.9	0.367	9.6
2-7	60.0	70.0	202.1	30.0	5.2	0.252	0.98

## 8・2 連続かくはん型実験装置による晶析実験

### 8・2・a 実験装置

本実験で使用した装置の概略を Fig. 8-3 に示す。原料供給槽 1 は内容積 17 [l] の円筒型ガラス製タンクで、定速かくはんのできるかくはん機およびデジタルコントローラーとトリアックリレーにより温度制御しているテフロンヒーター（500W 2 機）が設置されており、槽内を所定の操作温度に保てるようにした。丸底円筒型晶析装置 3 は内容積 2.26 l（内径 285 mm、高さ 300 mm）で恒温槽 4 内に浸漬することにより装置内を所定の温度に保った。丸底円筒型晶析装置の容積は 2.2 l であった。

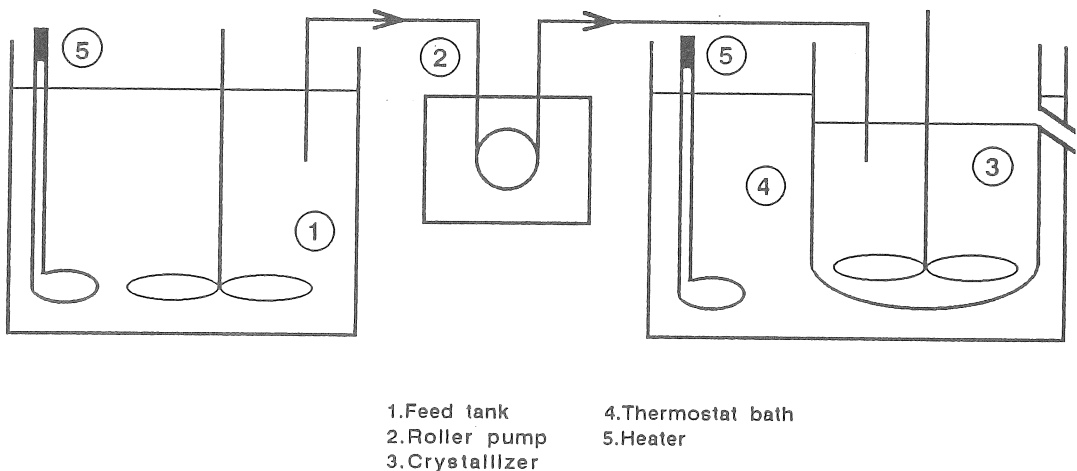


Fig. 8-3 Schematic diagram of the experimental apparatus (MSMPR)

### 8・2・b 実験操作

原料供給槽 1 内には過剰に塩化ナトリウム結晶が沈澱しており、所定温度下での飽和溶液になるようにした。これをローラーポンプ 2 により晶析装置 3 に一定流量で供給した。晶析装置 3 の溶液量変化を ±5% 以内に保つように断続的に結晶と溶液を抜き出した。装置内の温度が一定になって安定したところで、種晶として塩化ナトリウム結晶（国産化学株式会社・特級）100 g を一度に添加し、以降は種晶を添加することなく実験を行った。装置内の懸濁液を経時的にサンプリングし、それを光学顕微鏡にて観察することによって、装置内に新たな微結晶が発生したことを確認した時点より装置内懸濁結晶の採取を開始した。製品結晶は懸濁溶液をろ過分離後、ヘキサンにより洗浄した後乾燥して、その重量及び重量基準の粒径分布を測定した。実験条件を Table 8-3 に示す。

Table 8-3 Operational conditions of CMSMPR type crystallizer

Run number	T [°C]	T [°C]	Q [l/h]	r [1/min]	τ [h]	(1-ε)
3-1	55.0	75.0	1.5	400	1.5	$9.51 \times 10^{-3}$
3-2	45.0	75.0	1.5	400	1.5	$1.34 \times 10^{-2}$
3-3	65.0	75.0	1.5	400	1.5	$8.52 \times 10^{-3}$
3-4	70.0	70.0	4.5	400	0.5	$1.74 \times 10^{-2}$
3-5	80.0	80.0	4.5	400	0.5	$8.83 \times 10^{-3}$
3-6	75.0	80.0	4.5	500	0.5	$6.28 \times 10^{-3}$

### 8・3 結果および考察

#### 8・3・a 分級層型晶析装置

##### 8・3・a・i) 塩化ナトリウム結晶の析出速度

Table 8-1の操作条件に対応した結晶の析出速度P [g/hr)をTable 8-4に示す。この一連

Table 8-4 Tests results obtained from tests of operational conditions on table 8-1

Run number	P [g/h]	$P/\rho_c V'$ [1/h]	$(dl/dt)_{av}$ [mm/h]	$F_V' k_V$ [1/m <sup>3</sup> /h]	$l_m$ [mm]	$m$ [-]	$V'(1-\epsilon)$
1-1	21.90	0.0937	0.065	$1.0 \times 10^9$	0.52	4.65	19.44
1-2	18.66	0.0610	0.040	$5.5 \times 10^8$	0.56	6.47	27.31
1-3	17.04	0.0453	0.026	$3.2 \times 10^8$	0.56	5.84	41.93
1-4	18.14	0.0776	0.042	$3.5 \times 10^8$	0.68	5.07	29.38
1-5	15.51	0.0506	0.026	$2.3 \times 10^8$	0.72	4.38	39.337
1-6	15.70	0.0417	0.025	$2.0 \times 10^8$	0.68	4.35	46.98
1-7	19.71	0.0843	0.038	$2.0 \times 10^{10}$	0.22	3.46	14.36
1-8	20.05	0.0655	0.055	$7.0 \times 10^8$	0.52	5.26	21.65
1-9	19.79	0.0526	0.028	$3.5 \times 10^8$	0.64	4.35	46.28
1-10	29.97	0.1282	0.140	$3.2 \times 10^{10}$	0.20	3.16	5.18
1-11	29.30	0.0957	0.090	$1.8 \times 10^9$	0.52	5.03	19.81
1-12	26.12	0.0694	0.062	$3.0 \times 10^8$	0.72	3.74	36.02

のテストにおいては晶析装置内および循環系の槽内温度が等しく、その意味では系内全体が過飽和状態であると考えられる。また、本実験系では結晶の生産速度は溶液の蒸発速度によって決まるので、操作温度の影響を受けると推測される。しかし、Table 8-4に示した  $P/\rho_c V'$  は、操作温度のみでなく装置内に懸濁している結晶量の影響を受けている。これは晶析装置外の循環系内にも結晶が一部に懸濁していたためではないかと推測される。しかし、Fig. 8-4(run 1-1 to 1-12)、Fig. 8-5(run 2-1 to 2-5)に示すように結晶の積算重量が経過時間に対して直線的に増加していたことより、操作はほぼ定常状態になっているとみなして以下の検討を行う。溶液循環系全体を考えると晶析現象は複雑で循環系内各部の懸濁結晶量や粒径分布を検討しなければ晶析装置内の現象を理解できないが、循環系内に懸濁している量は分級層型晶析装置内の懸濁結晶量に較べて僅かであったので、晶析現象は分級層晶析装置内で支配的に起こっていると考ええる。

Run 1-1～3、1-4～6、1-7～9、1-10～12の各グループでは、Table 8-1とTable 8-4

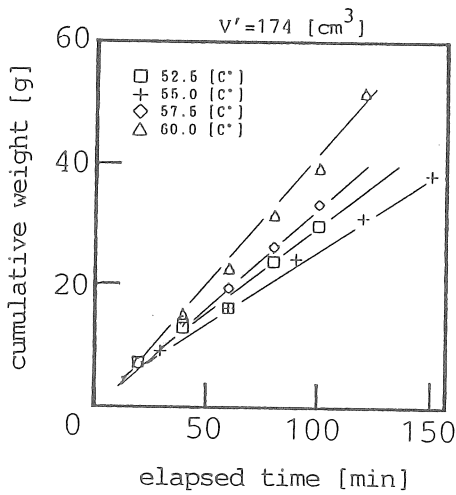
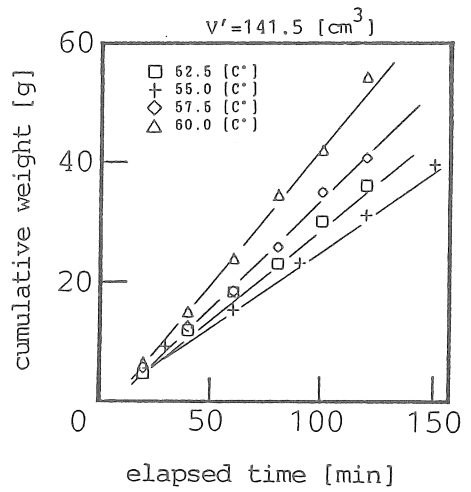
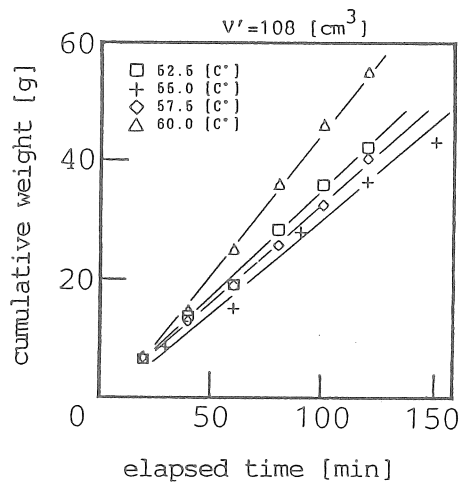


Fig. 8-4 Correlation between cumulative weight of product and elapsed time obtained at test run numbers 1-1 to 1-12 in table 8-1

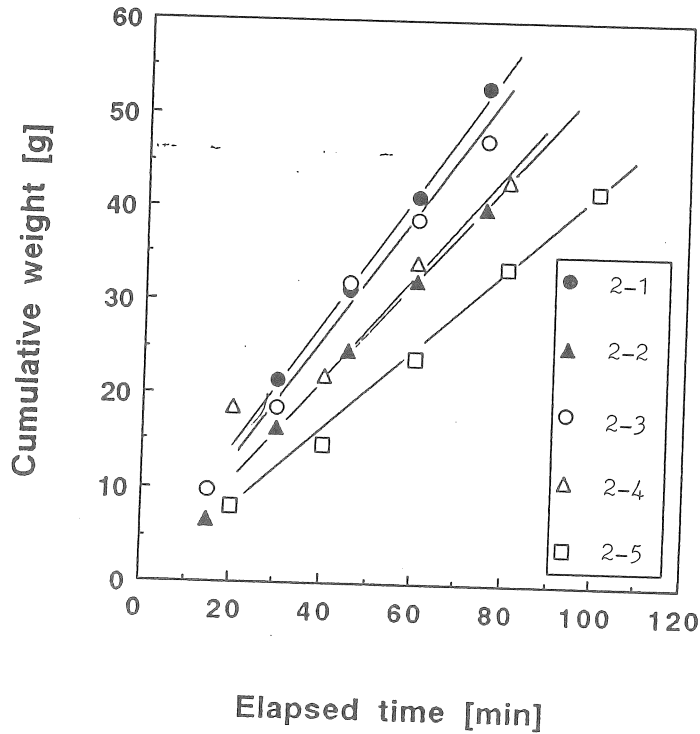


Fig. 8-5 Correlation between cumulative weight of product and elapsed time obtained at tests run numbers 2-1 to 2-5

に示すように操作温度は同じであるが懸濁結晶量 $V(1-e)$ は異なっており、結晶量が多くなると、 $P/\rho_c V'$ の値は小さく、また生成される結晶のモード径は増大する傾向があった。ほぼ同じ蒸発速度に対して、定常状態では晶析量も同じになるべきであるが、Table 8-4に示すような傾向が $P/\rho_c V'$ にあったのは晶析装置内で発生した核の循環系内における挙動のためと考える。つまり懸濁量が多くなると循環する溶液の平均過飽和度が小さくなり、結晶核の発生数が少なくなることなどの影響がでているのではないかと思われるが、詳細については十分な検討は行わなかった。

一方、供給槽の温度を操作温度より $10^\circ\text{C}$ 高くして操作したときの実験結果をTable 8-5に示す。ここでの晶析速度 $P$ はTable 8-4の数値に比較して大きく $13.05\sim 163.0$  g/hrの範囲に変動しているが、それは供給槽で蒸発した水蒸気の一部を還流したためである。



Table 8-5 Tests results obtained from tests of operational conditions on Table 8-3

Run number	P [g/h]	$P/\rho_c V'$ [1/h]	$(dl/dt)_{av}$ [mm/h]	$F_V k_V$ [1/m <sup>3</sup> /h]	$l_m$ [mm]	m [-]	$V'(1-\epsilon)$
2-1	31.63	0.0723	0.117	$1.8 \times 10^7$	1.82	8.55	58.1
2-2	26.12	0.0597	0.097	$1.4 \times 10^7$	1.92	9.65	57.80
2-3	42.50	0.141	0.193	$5.2 \times 10^7$	1.64	7.56	58.45
2-4	33.08	0.110	0.141	$3.3 \times 10^7$	1.77	7.68	44.68
2-5	38.89	0.127	0.189	$3.6 \times 10^7$	1.77	10.0	39.81
2-6	13.05	0.0381	0.0519	$9.1 \times 10^6$	1.81	9.95	58.13
2-7	112.0	0.256	0.590	$2.4 \times 10^7$	2.45	10.3	50.93

### 8・3・a・ii) 生成結晶の粒径分布

Tables 8-1、8-2に示した条件の操作で定常となったと見なしたところで得られた結晶の粒径分布をRosin-Rammler線図に点綴した。Run 1-1～12, およびRun 2-1～7を例にとりそれぞれFigs. 8-6、8-7に示す。その勾配より粒径分布を示す均等数mおよび積算粒径分布の36.79%に相当する粒子特性数 $l^*$ を求めた。一方得られた結晶粒径分布の最大値を示す $l_m$ と $l^*$ の間には、

$$l_m = \left(1 + \frac{2}{m}\right)^{\frac{1}{m}} l^* \quad (8-1)$$

の関係があり、これより各操作条件に対応した $l_m$ を求め、それをTables 8-4、8-5に示す。

Table 8-1とTable 8-2の操作条件の差異を検討すると前者の操作では晶析装置から溢流するのではないと思われる結晶核あるいはその粒径に近い微結晶およびはい種は、成長しつつ系内を循環して晶析装置に戻ると考えられるが、後者の操作ではそれらはほとんど溶解しているものと推察した。前者では長時間の操作中に循環系の一部に微結晶が懸濁・滞留しているのが認められるようになったが、後者のテストではそのような微結晶の存在はほとんど認められなかった。

分級層型晶析装置にて得られた結晶の写真を、Run1-1、Run1の2-1、2-7、を代表例としてFigs. 8-8～8-10に示す。系内温度がほぼ一定のRuns 1の操作においては得られる結晶は小さく立方形状の透明なものであったが、供給槽の温度を上げたRuns 2の操作で結晶粒径は粗大化しており、形状も丸みを帯びていた。特に蒸発速度を高くしたRun2-7においては操作過飽和度が高くなり、溶液循環速度も大であったことより結晶層を通過した過飽和溶液の濃度低下は少なく、操作過飽和度は高くなっていたと考えられる。この操作ではTable に示されたモード径 $l_m$ はRun 2-1 - 6の実測値に比較して大きく、また結晶は微

結晶が粗に凝集しているように見られた。

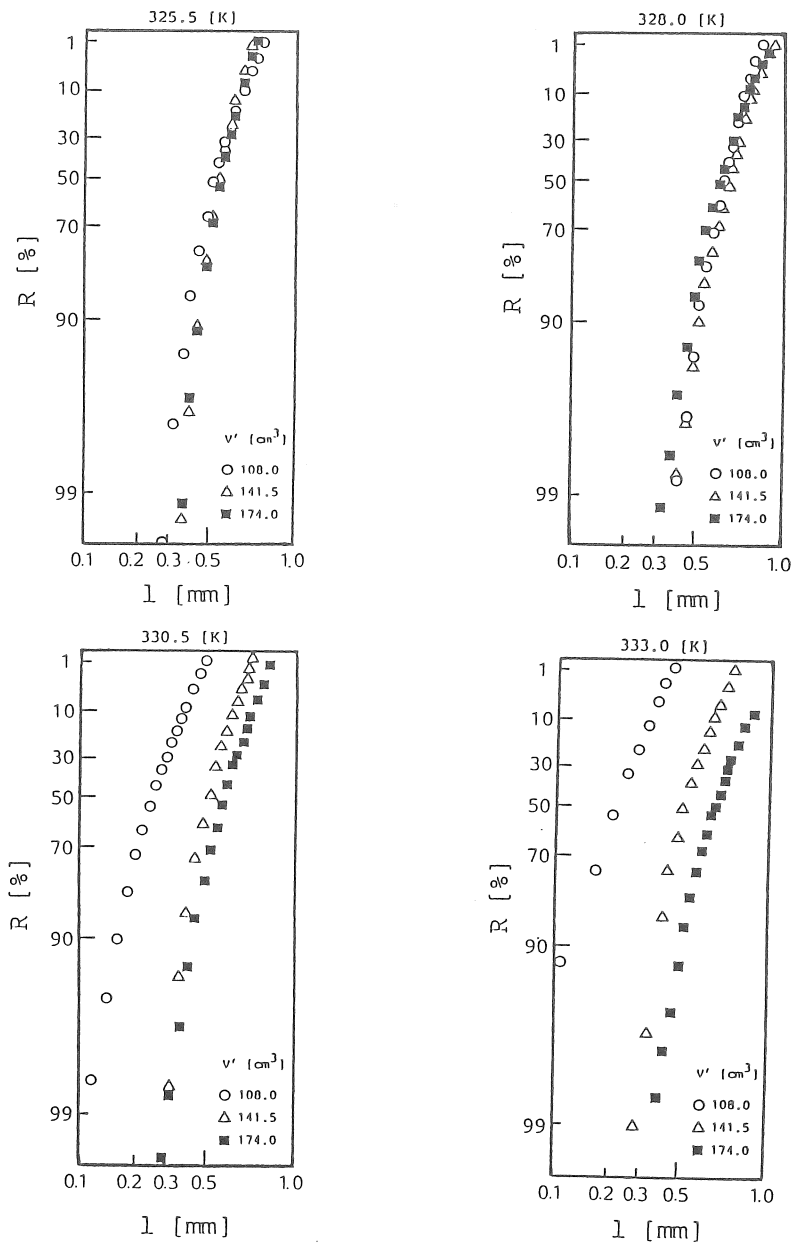


Fig. 8-6 CSD of product crystals obtained at test run numbers 1-1 to 1-12

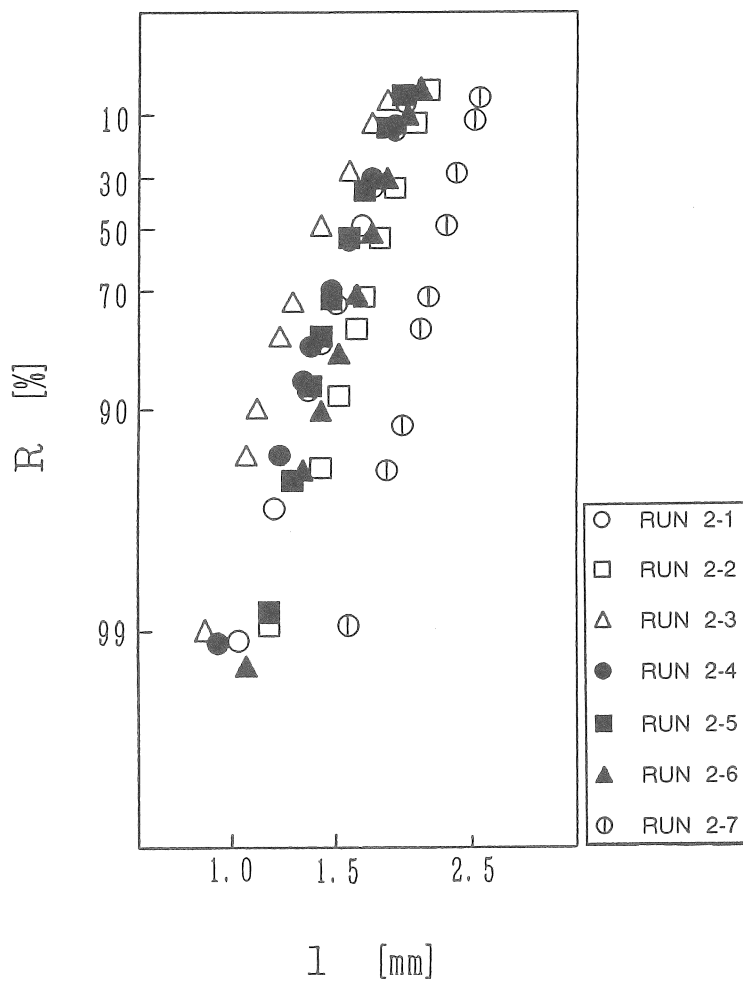


Fig. 8-7 CSD of the product crystals obtained at test run number 2

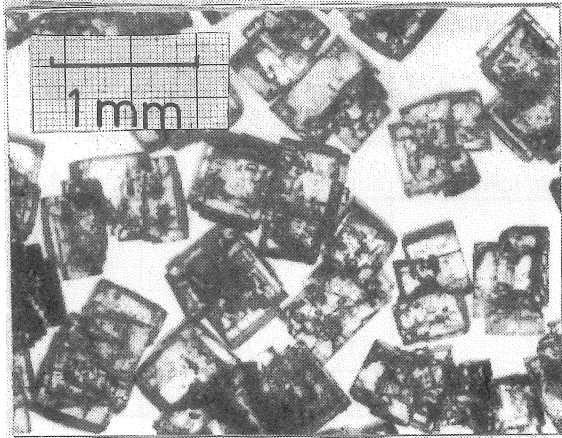


Fig. 8-8 Photographic picture  
of product crystals obtained at  
test run number 1- 1

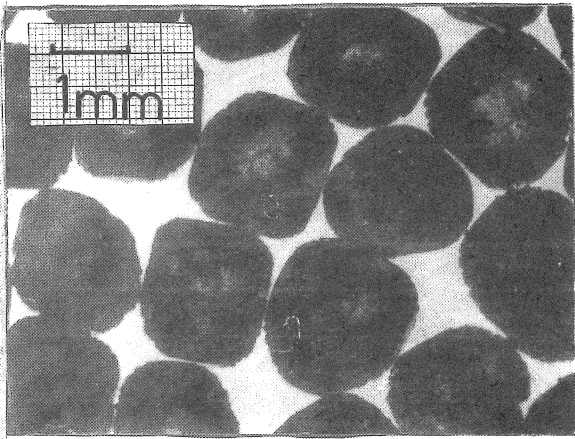


Fig.8-9 Photographic picture  
of product crystals obtained at  
test run number 2-1

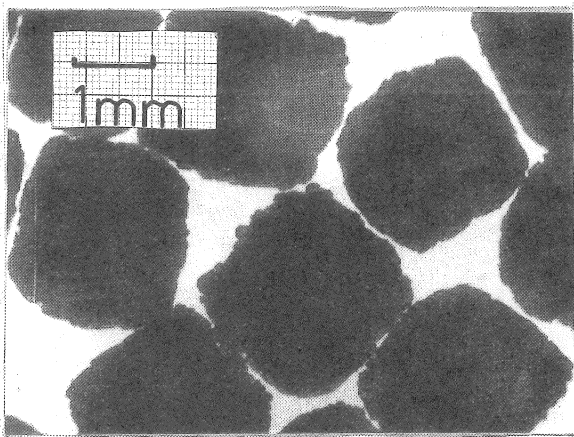


Fig. 8-10 Photographic picture  
of product crystals obtained at  
test run number 2-7

8.3.b 混合層型晶析装置

8.3.b.i) 塩化ナトリウム結晶の析出速度

Table 8-3に示した操作条件で得られた結晶量の定常操作になってより積算したものを経過時間に対して点綴しその勾配より結晶の析出速度を求め、それをTable 8-6に示す。

Table 8-6 Results obtained from tests of operational conditions on table 8-3

Run number	P [g/h]	$P/\rho_c V'$ [1/h]	$(d/dt)_{av}$ [mm/h]	$F_v' k_v$ [1/m <sup>3</sup> /h]	$l_w$ [mm]	n [-]	m [-]
3-1	13.2	$2.74 \times 10^{-3}$	0.0416	$2.9 \times 10^7$	0.59	4.6	2.7
3-2	10.2	$2.09 \times 10^{-3}$	0.0212	$2.4 \times 10^7$	0.59	4.4	2.6
3-3	16.4	$3.34 \times 10^{-3}$	0.0509	$6.3 \times 10^7$	0.58	3.3	1.7
3-4	19.9	$4.07 \times 10^{-3}$	0.0384	$2.7 \times 10^7$	0.63	6.1	3.9
3-5	69.5	$1.42 \times 10^{-2}$	0.2524	$1.4 \times 10^8$	0.62	4.6	2.7
3-6	53.3	$1.09 \times 10^{-2}$	0.2721	$9.18 \times 10^8$	0.61	2.2	0.9

またその時装置内に懸濁していた結晶の懸濁密度は、装置内より排出されるスラリー中の結晶の懸濁密度とほぼ一致しており、それらの値もTable 8-6に示す。

8.3.b.ii) 生成結晶の粒径分布

Table 8-3のRun 3-5のテストで得られる結晶の重量基準の粒径分布をFig. 8-11に例示する。

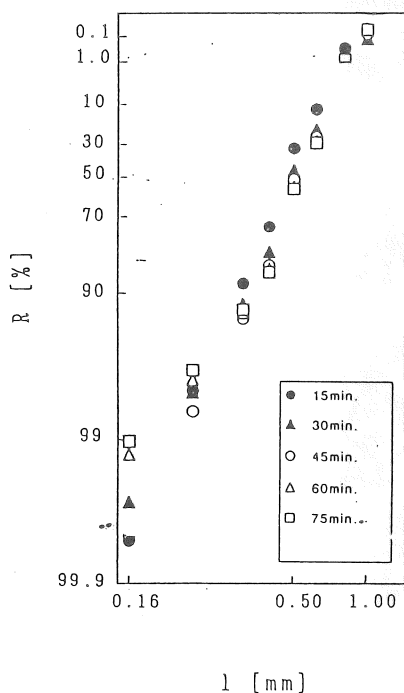


Fig. 8-11 CSD of product obtained at test run number 3-5

Fig. 8-11中の点綴は結晶が採取された時間ごとに示したもので、多少のばらつきはあったが、ほぼ同一直線上にある。これらの点綴より、粒子特性数 $I_w$ および均等数 $n$ を求め、それらをTable 8-6に示す。またこれらの $I_w$ および $n$ より、モード径 $l_m$ および個数基準の均等数 $m$ を求め、それらも同時にTable 8-6に示す。 $l_m$ 、 $m$ 、 $(1-\epsilon)$ をTables 8-4、8-5と比較すると分級層型装置から得られる均等数 $m$ の値は混合層型より大きかったが、混合層より得られた結晶はFig. 8-12に示されるように丸みのある結晶であった。これは混合層型の方が結晶核の発生が大きく、それらの凝集によった形状で均等数の小さいのは滞留時間分布の差のためと考える。



1 mm

Fig. 8-12 Photographic picture of product crystals obtained at CMSMPR crystallization test

#### 8・4 晶析特性操作線

Figs. 8-1~3に示した連続晶析操作で得られる結晶の粒径 $l_m$ と粒径分布を示す $m$ およびその時の装置容積当りの生産速度 $P = \rho_c V'$ より、設計線図上に晶析特性操作点を点綴したものをFig. 8-13に示す。Fig. 8-13中の○印はTable. 8-1の操作条件下で得られたTable 8-4のデータを点綴したもの、また、○および○印はそれぞれTable 8-2の操作条件下で得られたTable 8-5、およびTable 8-3の操作条件下で得られたTable 8-6のデータを点綴したものである。この設計線図の操作点は、理論的には、Eq. 2-84同様で関連されたものであり、ここで $I_4$ は、

$$\frac{P}{\rho_c V} l_m = (1 - \epsilon) \left( \frac{dl}{d\theta} \right)_{av} \frac{1}{L_4} \quad (8-2)$$

$$L_4 = \left\{ 1 + \frac{2}{m} \right\}^{\frac{1}{m}} \frac{\int_0^{\infty} x^m e^{-x^m} dx \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^m} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x^m} dx \int_0^{\infty} x^{m+2} e^{-x^m} dx} \quad (8-3)$$

である。一方、日本の塩業各社のデータも点綴すると、Fig. 8-13中の○、△、▲、△、□、■、□、で示されるようになり、装置の大きさはTable 8-7(Table中左1段のType A, BはそれぞれFig. 8-14中i), ii)の装置形式を表す)に示すように45~140 m<sup>3</sup>と大きいにもかかわらず、本研究で用いた実容積108~2000 mlの装置のものとはほぼ近いところに点綴された。一方、本研究で行われた実験はTables 8-1~8-4に示されるように、操作条件が大幅に異なるために、その各々に分けて検討する。

Table 8-7 Range of data obtained by industrial crystallizers

Type	V' [m <sup>3</sup> ]	P/ρ <sub>c</sub> V' [1/h]	l <sub>w</sub> [mm]	n [-]	1-ε [-]
A	-	0.02-0.085	1.14-2.00	4.8-6.2	0.30
B	61	0.016-0.0256	1.25-1.31	2.5-3.5	0.25-0.40
B	140	0.0113-0.015	2.45-2.60	2.5-3.5	0.219
B	60	0.018-0.049	0.54-1.05	2.9-5.0	0.039-0.078
B	85	0.006-0.02	0.082-0.88	5.4-6.1	0.10
B	45	0.025-0.061	0.44-1.78	3.5-4.8	0.012-0.316
B	110 - 120	0.013-0.02	0.71-1.29	2.8-4.1	0.11-0.23

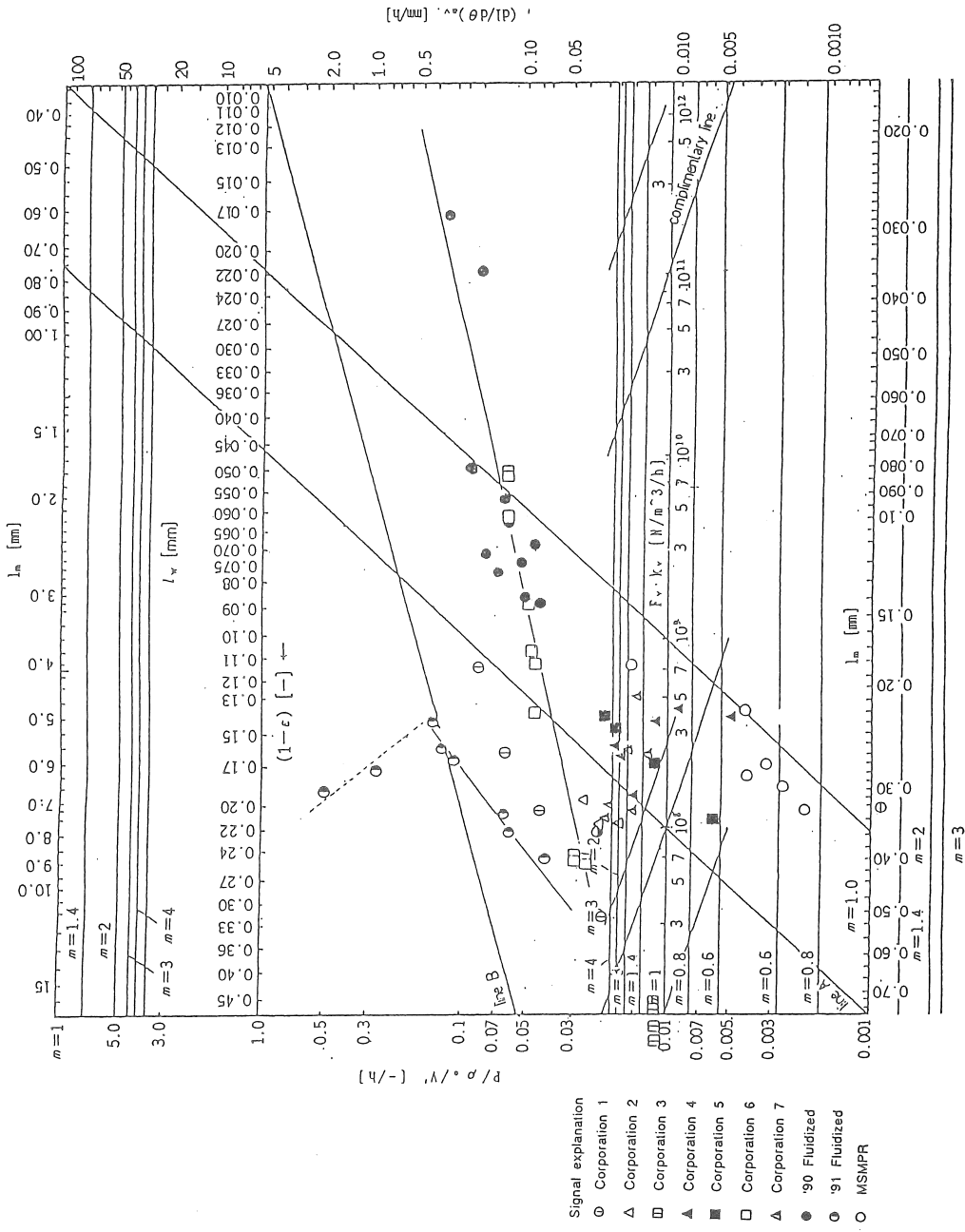
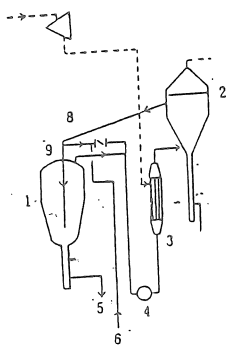
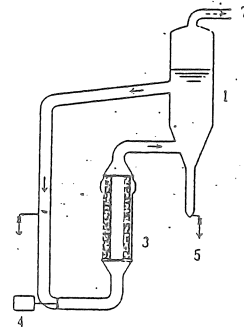


Fig.8-13 Correlation between  $P/\rho_c V', l_v$  (or  $l_v$ ),  $F_v k_v, m, (1-\epsilon)$  and  $(dl/dt)_{v, v}$ .





i) Type A



ii) Type B

- |                 |               |                   |
|-----------------|---------------|-------------------|
| 1. Crystallizer | 2. Evaporator | 3. Heat exchanger |
| 4. Pump         | 5. Product    | 6. Feed           |
| 7. Vapor        | 8. Side flow  | 9. Main flow      |

Fig. 8-14 Schematic diagram of industrial crystallizer

8・4・a Table 8-1に示された条件下の実験結果の考察

Table 8-1のテスト結果はFig. 8-13に示されるように、Fig. 8-13中のline Bにほぼ平行の直線に点綴とみなすことができた。line Bは設計線図の特性より、 $(1 - m)(P / \rho_c V') = \text{const.}$ として点綴したものでこれは実測データの点綴はline B平行とみなすことができた。その意味においては、塩化ナトリウム系のTable 8-1の条件においては、製品の代表粒径と装置容積当りの晶析速度との積はほぼ一定であることを示している。Eq. 8-3より明らかかなように、 $I_4$ は $m$ の関数であり、それはすでに線図に示されているが、これによると $m$ の値が大きい本研究の範囲においては $I_4$ はほぼ一定であるので、 $(1 - e) \cdot (dl/dt)_{av}$ もほぼ一定になっていたものと考えることができる。一方、 $P / \rho_c V'$ 、 $1 - m$ との相関については生産速度に基づいて、

$$\frac{P}{\rho_c V'} = 1 - m^3 F v_k v_3 \quad (8-4)$$

$$I_3 = \left\{ 1 + \frac{2}{m} \right\}^3 m \int_0^{\infty} x^{m+2} e^{-x^m} dx \quad (8-5)$$

が提出されており、テストデータは定常操作ではEq. 8-2およびEq. 8-4を満足しなければならない。 $I_3$ についても $m$ の値がTable 8-4の範囲にあると、近似的に一定と見なすことができるので、実測値がline Bに平行であることより、

$$l_m^4 F_V k_v = \text{const.} \quad (8-6)$$

の関係が得られる。すなわちline Bに平行な操作線が得られる操作においては、 $P / \rho_c V'$ の変動に対して、

$$(1 - \epsilon) \left( \frac{dl}{d\theta} \right)_{av} I_3^1 = l_m^4 F_V k_v I_4 \quad (8-7)$$

となる。一方、 $(dl/dt)_{av}$  および  $F_V$  は操作過飽和度、装置内の流動条件などの影響をそれぞれ独立に受けることが考えられる。しかし、それらの影響は複雑で定量的関係は得られていない。しかし、主装置内の懸濁密度 $(1-\epsilon)$ が0.012 - 0.32の範囲内においては、装置内で発生した結晶を再溶解することなく循環すると、Eqs. 8-6、8-7の関係がほぼ成立するのではないかと考えられる。塩業の実プラントのデータ□の点綴は実験室から得られた直線に比較的好く一致している。この実装置の形式も装置本体は逆円錐型の分級層であり、また、装置内で発生した微結晶は系内を循環して装置内に戻るようになっていた。このことから推測すると、塩化ナトリウム系においては装置形式と操作条件をほぼ同一に保つことによって小型装置から得られるデータの操作点と大型装置から得られる操作点をほぼ同一特性操作線で示すことができることがあると考えられる。同様のことはアンモニウム明礬系にても報告されており、その他の系でも同様のことが経験されている。

Fig. 8-13に示された点綴より、装置内の平均核発生速度および成長速度を求め、それをTable 8-4に示す。また、それらを両対数グラフに点綴するとFig. 8-14中○印となる。また、塩業各社のデータより同様に算出された値もFig. 8-14中に点綴した。これらの点綴より明らかなように実プラントの実測値はほぼ同一の平均過飽和度に対して核発生速度は小さくなっているが、これは核化速度、成長速度に対するスケールアップ因子その他の影響が複雑に寄与するため、現段階では、それらの基礎データから装置・操作の設計を行うのは容易でないと考えられる。

#### 8・4・b Table. 8-2に示された条件下の実験結果の考察

8・4・aと同様にしてTable 8-5の実測結果を点綴するとFig. 8-13の○印の点綴のようになる。この点綴はRun 2-1～2-6の範囲ではRun 1-1～1-13と異なる勾配の点綴となった。そこでこの点綴を $m = 4$ のときの値をベースとして相関すると

$$\frac{P}{\rho_c V} l_m^{6.8} = 4.8 \quad (8-8)$$

Eq. 8-8となる。この式はline Bの相関式と勾配において大幅に異なり、さらにEq. 8-7と組み合わせて成立するということは、Eq. 8-7は $4.8 l_m^{-5.8}$ で相関されることを意味する。Eqs. (8-2),(8-7),(8-8)より得られるEq. (8-9)を装置内の詳細な機構に基づいて

$$l_m P / \rho_c V = 4.8 l_m^{-5.8} = (1 - \epsilon) \left( \frac{dl}{d\theta} \right)_{av} I_{3(m=4)} = l_m^4 F_V k_v I_{4(m=4)} \quad (8-9)$$

を検討することは現段階ではできない。しかし、本実験系では、装置より溢流した溶液内の核ないしその付近の微結晶やはい種は十分溶解しており、このような操作のために Eq.8-8のような相関が得られたものとする。一方塩業Corp. 1のデータを○印で示したが、このテストにおいては蒸発缶を溢流した溶液の一部は晶析装置に送ることなく加熱用の熱交換器に送られており、その意味ではTable 8-1とTable 8-2の中間の操作を行っていると考えられる。その結果、実験式は $m = 4$ を基準にして

$$\frac{P}{\rho_c V} l_m^{2.2} = 0.11 \quad (8-10)$$

となり、詳細は検討できないが、このような考え方をしても矛盾はないのではないかと考えられる。しかし、Run 2-7のデータは図中に点線で示すように勾配は逆になっている。この操作は生産量を増大すると同時に粒径も増大することを意味し、工業的には望ましいものであるが、他のデータが取得されたときと比較して現象が大幅に異なると考えられる。操作中にスケーリングは発生し易く、また得られた結晶は粗で、微結晶の付着した凝集品になっていた。その意味で通常の工業操作の対象と考えることは望ましくないのではないかと考える。

Table 8-1の操作条件で得られた実測値を点綴した特性操作線を外挿し、Eqs. 8-8、8-10の外挿線と比較すると $l_m = 2.2 \text{ mm}$ 、 $P / \rho_c V = 0.015 \text{ hr}^{-1}$ 近傍で交差している。この点の意味については慎重に検討せねばならないが、分級層型晶析装置の特殊点となり、そこから操作法に固有な特性操作線が引けるのではないかと予測される。そして、その操作線の勾配は核の除去法の影響を受けると考えられる。又、この特殊点は懸濁密度 $(1-\epsilon)$ やその他操作温度、不純物の存在、流動特性の影響を受けると考えられるので今後の課題である。

Table 8-2の操作条件に対して得られたデータより、その時の平均結晶成長速度および核発生速度を求め、Table 8-5に示した。またここで得られた値はFig. 8-15にも点綴した。このデータはTable 8-4の値に比較して、同一平均成長速度に対して核発生速度は小さくなっている。この詳細については今後の重要な課題である。

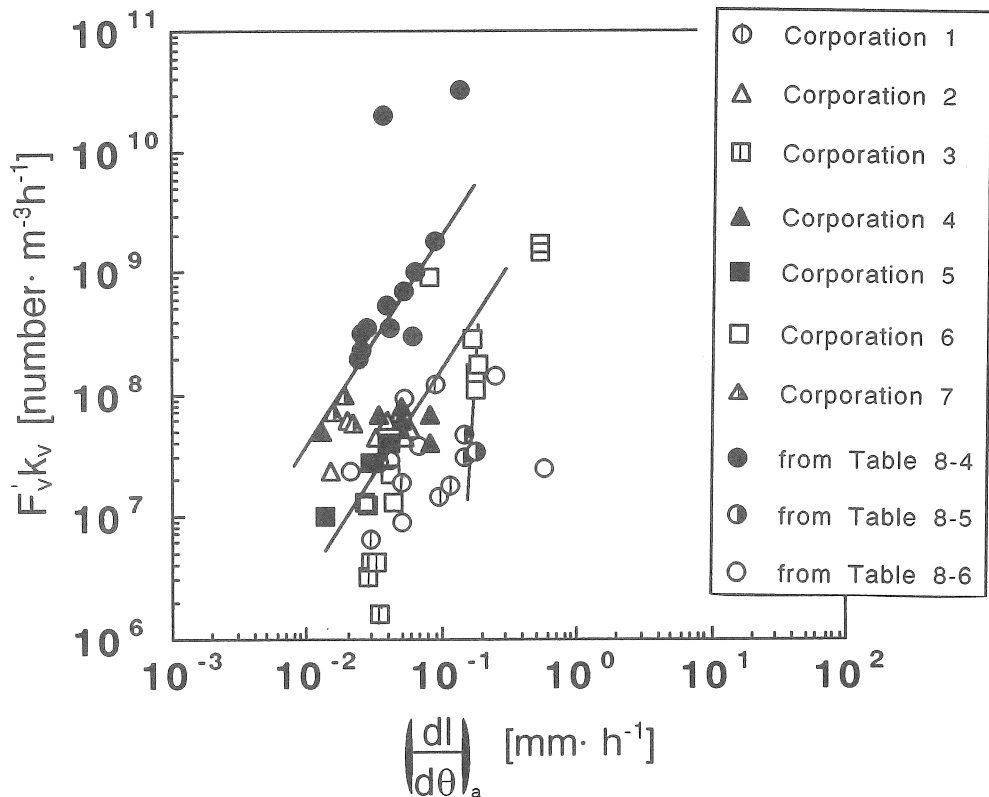


Fig. 8-15 Correlation between nucleation rate and average crystal growth rate

8・4・c Table 8-3に示された条件下の実験結果の考察

Table 8-6に示した実測結果 $P/\rho_c V'$ および $l_m$ をFig. 8-13に○印として点綴する。この点綴はFig.より明らかなようにline Aの直線にほぼ平行であった。Table 8-6の $l_m$ より相関式としては

$$\left(\frac{P}{\rho_c V'}\right) l_m = 0.6 \quad (8-11)$$

が得られた。このEq.をEqs. 8-6, 8, 9と比較すると、Table 8-6の実測データはTable 8-4, 5とは大幅に異なると考えられる。装置容積当りの生産速度 $P/\rho_c V'$ はEq. 8-12

$$\left(\frac{P}{\rho_c V'}\right) = k F_V l_m^3 \quad (8-12)$$

であるので見かけ上、 $P/\rho_c V'$ と $kF_V'$ は比例関係であることになる。

一方、Fig.8-13の○印の点綴より常法に従って $(dl/d\theta)_{av}$ と $kF_V'$ とを求めそれらもTable 8-6に示すとともにFig. 8-15に○印として点綴する。Fig. 8-15の点綴にはTable 8-4, 5からの点綴●および○も示されており、それらを比較すると Table 8-6の $\tau$ - $\eta$ は分級層型晶析装置から得られる $\tau$ - $\eta$ のほぼ中央でしかも $kF_V'$ は $(dl/d\theta)_{av}$ に対して比較的ゆるい勾配の相関となっている。そのことは本テストにおいては $P/\rho_c V'$ の変化に対して $kF_V'$ も $(dl/d\theta)_{av}$ も共に変化していることを示している。そこで $P/\rho_c V'$ と $kF_V'$ とを点綴すると、Fig. 8-16となり $P/\rho_c V'$ と $kF_V'$ が比例するときの相関線と比較すると大きなばらつきがあった。一方 $l_m$ については Eq. 2-81より

$$l_m = \left(1 + \frac{2}{m}\right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{av} \left(\frac{V}{F}\right) \quad (8-13)$$

の関係がある。Eq. 8-13の $m$ ,  $(dl/d\theta)_{av}$ ,  $(V/F)$ の本テストにおける値はTable 8-6に示されている。理論的には、 $m$ が変わるとFig. 2-29の $l_m$ 軸に示されるように同じ $l_m$ に対して $\eta$ は異なる。そのため、Fig. 8-13に示される○印の点綴が同一直線にならない。晶析装置内の晶析現象が完全混合状態でしかも凝集することなく成長するとすると、理論的に $m=1$ となるが、Table 8-6の $m$ の値が大幅に異なっているのは装置内の現象が理想モデルからずれているためでないかと考えられる。特に本実験範囲では $1-\epsilon$ が小さいために装置内の状態をほぼ同一状態に出来なかったのではないかと考えられるが、 $m$ ,  $(dl/d\theta)_{av}$ ,  $V/F$ ,  $F_V'$ ,  $P/\rho_c V'$ の総括値としてEq. 8-11のように相関されたことはこの整理法の興味ある所である。一方、Fig. 8-14, 15に示された企業の $\tau$ - $\eta$ を比較検討するとCorp. 6の点綴はFig. 8-13ではTable 8-4の $\tau$ - $\eta$ と一致しており、またFig. 8-15では平行になっている。しかし、Table 8-5の $\tau$ - $\eta$ のFig. 8-15の点綴では急な勾配になっており、Fig. 8-13の点綴が比較的急な勾配であり、それがCorp 1の $\tau$ - $\eta$ のそれに近いことは8・4・bで述べたが、Fig. 8-15の点綴の勾配も○の点綴の勾配に近い値を示していることは興味深い。このように考えると $(1-\epsilon)$ をある程度高くすることによってスケールアップに耐えうる $\tau$ - $\eta$ が小型装置で得られるものと考えられる。

この詳細については今後の重要な課題である。

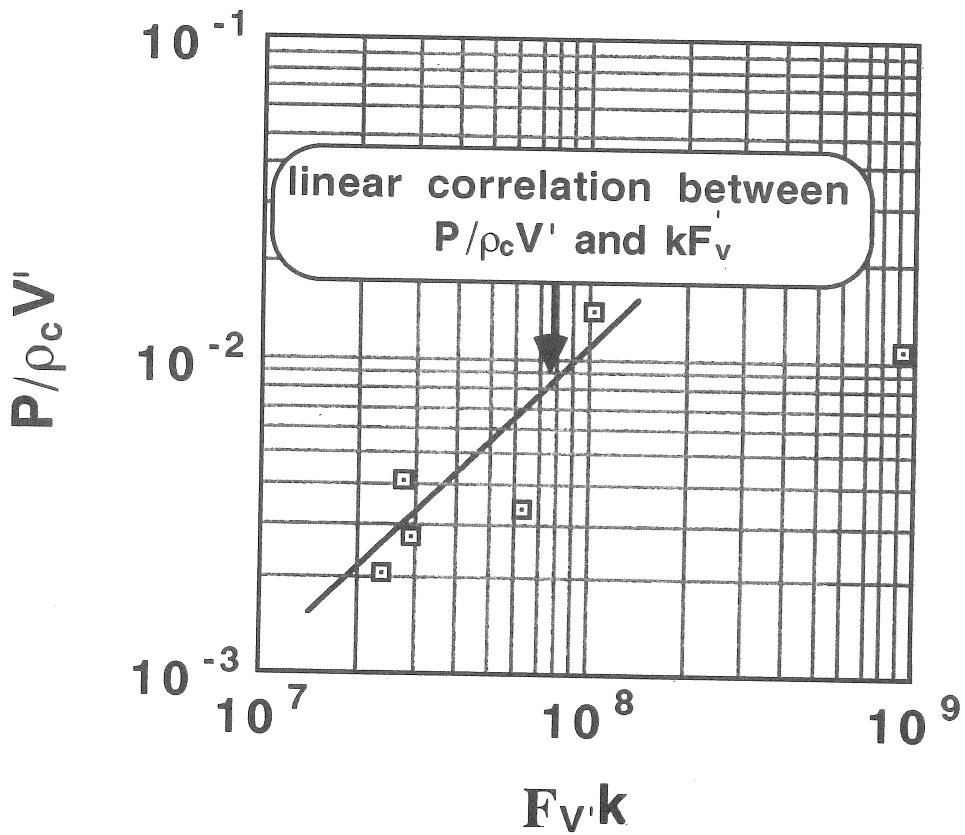


Fig. 8-16 Correlation between  $P/\rho_c V'$  and  $kF_v$  obtained from tests in a CMSMPR crystallizer

## 9. 晶析装置・操作の開発(総括)

工業晶析装置内における晶析現象はFig. 2-2に示すごとく、理学的理想モデルとは異なっている。すなわち、装置内で発生する結晶核はそのまま、あるいはそれより成長した微結晶として、過飽和溶液内で成長している懸濁結晶の成長に寄与する。これらの核化・成長現象については4～7章にかけて一連の研究実験を行っている。これらの研究成果を総括すると核化・成長速度に影響する因子は多く、それらは複雑に寄与するので現状では核化・成長速度より装置・操作法を設計することは出来ない。しかし、工業操作を考えると目的の製品結晶に成長させるために可能な結晶成長速度の範囲やその時の装置内の操作条件(結晶の懸濁密度・流動条件)の範囲は推測出来るようになってきている。また所望粒径の結晶を生産するのに必要な結晶種の生成速度(添加速度)は容易に推算することは出来るが、この必要数になるように装置内の生成速度を制御することは容易でない。しかし、これらの研究成果より、結晶核の発生速度に影響する因子やこれら因子の寄与の大きさについてはかなり明らかになってきており、目的の製品を生産するための操作法・装置形式の選定に対する取り組み方はほぼ確立されている。以下、これらに基づいて装置・操作の開発法について検討する。

### 9.1 晶析操作・装置の選定

晶析装置の選定に当たっては、回分または連続に対する操作法および装置内流動特性に基づく装置形式の選定とがある。

#### 9.1.a 操作法の選定

回分晶析装置および連続晶析装置の設計法については2.2で扱ったが、ここではその選定法について検討する。晶析操作の選定に当たっては所望の特性を持つ製品を安定して生産することおよび装置容積あたりの生産性の高いことが重要である。ここではそのおのこの立場で回分操作および連続晶析の特徴を検討する。

##### 9.1.a.i) 所望特性結晶製品の安定生産について

○均一粒径の結晶: 製品結晶粒径 $l_p$ はEq. 2-33と同様に

$$l_p = l_s + \int_0^{\Theta} \left( \frac{dl}{d\theta} \right) d\theta \quad (9-1)$$

で表される。一般に $l_p > l_s$ で、得られる製品結晶が均一となるためには $(dl/d\theta)$ が一定とすると、すべての結晶の滞留時間 $\Theta$ が一定になることが必要である。このような操作は準安

定域内で装置内での核発生がないようにし、最初に添加した種晶のみが成長して製品として取り出されるようにすれば可能である。しかし、実際の操作において装置内の核発生を無視するような操作をすることは出来ない。そのため、核発生機構を考え、対応策を考えることが必要である。一般に準安定域は一次核化現象を対象に考えられている。二次核発生に対する準安定域範囲は狭く、その範囲では特殊な場合以外では工業的に操作することは出来ない。例えば静置溶液の液表面から静かに蒸発させると、表面で一次核が発生する。しかし、この一次核は蒸発速度によっては成長することによって溶液濃度の低下を持たらし、追加一次核の発生を防止することが出来る。一方、この核は液表面に静置された状態で成長すると二次核は発生せず、最初発生した一次核のみを成長させることが可能である。この核がある大きさになると重力により溶液内を沈降する。このような沈降は新たな二次核の発生をもたらすもので、この二次核が微結晶に成長する以前に成長した結晶を分離する必要がある。したがって、このような操作には回分法の方が容易となる。回分操作でも結晶が装置内で懸濁しているとそれによる二次核が発生することが多い。しかし、ここで懸濁している結晶粒径が二次核発生のための最小粒径以下であれば二次核の発生のない均一粒径のものを得ることができる。製品粒径が最小粒径以上であると、操作中に新たな二次核が発生するためにそれを除去しなければならない。ここで生成する微結晶を系外に除去すると均一粗大粒径のものを生産することができる。そのための方法としては微小結晶除去装置を利用するか、操作温度のサイクルや水蒸気の供給により周期的に未飽和状態にすることによって微小結晶を優先的に溶解することが考えられる。このような操作をしても所定結晶成長のための必要時間はほとんど変わらない。

連続晶析操作ではEq.9-1の $\theta$ をすべての取り出し結晶に対して一定とするためには理論的にはピストン流仮定が成り立ち、核発生または種晶添加が装置入り口のみであるとすれば可能である。このような操作のためには直列多段晶析装置が考えられるが、2段以降の核化を防止するようにすることが必要である。もう一つ方法としては晶析装置の出口で分級操作するか、分級された結晶のみを取り出すようにすることが考えられる。装置からの取り出し口にふるいを設置することは考えられるが、目詰まりの問題を解決しなければならない。通常は湿式分級操作を利用して粗大均一粒径の結晶のみを取り出す方法が用いられている。この場合結晶の沈降速度が大きいことが必要で均一微小結晶を生産するためには連続式は容易でない。目安としては沈降速度が1 cm/secぐらい以上の粒径の結晶に対しては、湿式分級操作を適用することが考えられる。

○安定操作法: 晶析特性が明かでない場合、試行錯誤法で回分操作を用いねばならない。またスケールのはげしい場合には生成したスケールを除去しなければならず、スケールを除去するためには回分操作の方が便利である。連続操作ではスリを安定して輸送しなければならない。また装置内に懸濁する結晶量も平均して10%ないしそれ以上の方が操作しやすい。



このような条件を保ちつつ安定操作をするためにはある一定以上の生産量であることが必要となる。この目安となる生産量については1 ton/dayなどの学説はあるが、安定した操作が可能な範囲であることが必要である。

9・1・a・ii)生産効率について:

装置に懸濁している結晶の最大懸濁密度を同じに保ちつつ結晶の成長速度を等しくなるように操作し、また結晶核や結晶種は必要量添加されるとするおつぎの関係式が成立する。  
○定常操作時の連続操作では装置内に懸濁している結晶の全懸濁量 $W_t$ および全表面積 $a_{cont}$ はそれぞれ次式となる。

$$W_t = \int_{l_s}^{l_p} k_v F l^3 \frac{dl}{\left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{av}} = \frac{1}{4} k_v F' \frac{l_p^4 - l_s^4}{\left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{av}} \quad (9-2)$$

$$a_{cont} = \int_{l_s}^{l_p} k_s F l^2 \frac{dl}{\left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{av}} = \frac{1}{3} k_s F' \frac{l_p^3 - l_s^3}{\left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{av}} \quad (9-3)$$

一方、回分操作の最大懸濁量 $W_{max} = N_p k_v l_p^3$  (9-4)

であり、また回分操作の平均平均表面積 $\bar{a}_{batch}$ は

$$\bar{a}_{batch}(l_p - l_s) = \int_{l_s}^{l_p} k_s N_p l^2 dl = \frac{1}{3} k_s N_p (l_p^3 - l_s^3) \quad (9-5)$$

より

$$\bar{a}_{batch} = \frac{1}{3} N_p k_s (l_p^2 + l_p l_s + l_s^2) \quad (9-6)$$

となる。ここで $F'$ は連続操作の種晶添加速度、 $N_p$ は回分操作で最初に添加される種晶数、 $k_v, k_s$ はそれぞれ結晶の体積および表面積形状係数である。そこで

$W_t = W_{max}$ とおくと

$$N_p k_v l_p^3 = \frac{1}{4} k_v F' \frac{(l_p - l_s)}{\left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{av}} (l_p^3 + l_p^2 l_s + l_p l_s^2 + l_s^3) \quad (9-7)$$

したがって、 $a_{cont}$ と $a_{batch}$ との比を $S$ とすると

$$S = \frac{a_{cont}}{a_{batch}} = \frac{F' (l_p^3 - l_s^3)}{N_p \left(\frac{dl}{d\theta}\right)_{av} (l_p^2 + l_p l_s + l_s^2)} \quad (9-8)$$

となり、 $F'/N_p$ をEq. 9-7より求めEq. 9-8に代入すると

$$S = \frac{4 \cdot l_p^3}{(l_p^3 + l_p^2 l_s + l_p l_s^2 + l_s^3)} \quad (9-9)$$

そこで、種晶と製品結晶の粒径比 $l_s/l_p$ を無次元粒径 $x_1$ で表すと

$$s = \frac{4}{(1+x_1+x_1^2+x_1^3)} \quad (9-10)$$

となり、Fig. 9-1の関係が得られる。ここで回分操作と連続操作では装置内に懸濁している結晶表面積は無次元種晶粒径 $x_1$ によって異なる。装置内の結晶成長速度はどちらの操作においても同じであるとする。装置の生産速度は懸濁結晶の表面積に比例すると考えられるのでFig. 9-1の関係はそのまま装置の生産効率を表していると考えることが出来る。連続操作と回分操作の過飽和度制御の難易を考えると、連続操作は回分操作より容易で、よい結晶製品の生産を考えると、操作のむづかしい回分操作では操作過飽和度を小さくする安全側に設定する傾向があり、これより考えると連続操作では回分操作に比較してFig. 9-1で示されるより大きな生産能力を期待できる。

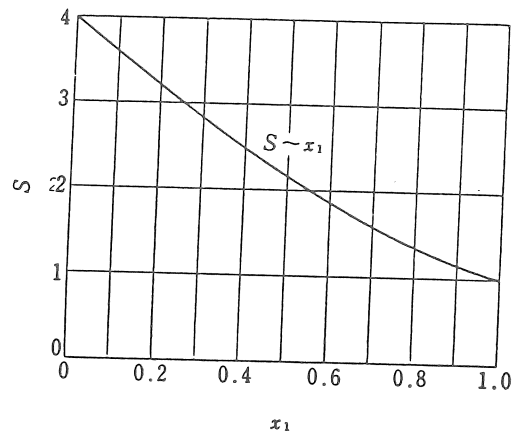


Fig. 9-1 Correlation between  $S$  and  $x_1$

### 9・1・a・iii)総括:

回分操作か連続操作の選定に当たっては装置の生産性等より、まず連続法を選定する前提で検討すべきと考える。しかし、連続操作を選定した場合、スケールアップやスラリー輸送の問題から安定操作が可能であるか否の検討および連続操作で所望の粒径や粒径分布の結晶が得られるか否か検討を行い、最終的に最適操作法を選定すべきである。

### 9・1・b 晶析装置形式の選定

晶析装置内には液相および結晶相が存在し、その装置内の状態によって装置形式の分類が考えられる。晶析装置内の両相の状態は静置状態と流動状態に分けて考えることができる。

#### 9・1・b・i)ステイショナリ-晶析装置:

古い晶析装置は静置系で装置壁面上等に結晶を析出させることが多かった。しかし、最近制御システムの向上によって、小さな過飽和状態で成長結晶を懸濁流動状態に保って操作することが多い。しかし、このような操作では二次核発生を抑制しつつ成長することはほとんど出来ない。しかし、適度な二次核発生は安定した操作のために必要であるが、系によって核発生が起ると樹枝状晶等複雑な結晶の析出となり、所望の形状など目的とする結晶が得られないことがある。このような場合、静置過飽和溶液内で晶析させることがある。このような場合、結晶成長が認められるのは伝熱面など特殊な場所であり、そこにスケール状に生成することも多いので、結晶の取り出しを容易にしたり、装置容積当りの生産速度を高く保つような工夫が必要である。

#### 9・1・b・ii)ゲイミック晶析装置:

晶析装置内で成長する結晶を懸濁流動状態に保って操作する型式の装置である。この装置内に存在する結晶と溶液の状態は均一混合状態と一様分布のある分級状態に保つことの2通りがあり、この状態を組合せることによってTable 2-4に示すごとく、運搬層型、完全混合型、分級層型(1)、(2)の4通りに分けることが出来る。この各装置モデルに対する設計理論は2・2・bで扱われているが、これらの装置型式の選定に対しては次のように考えられる。そこで分類された装置の特徴は

- 運搬層型:装置内に懸濁する結晶は添加種晶から製品となるものの範囲で装置内に均一に分散している。溶液の過飽和度は装置内に一様な分布があり、結晶取り出しは分級され均一所望粒径のもののみが得られる。装置内の平均過飽和度は最大値と最小値の対数平均で表される。
- 完全混合型: 結晶・溶液とも装置内では均一混合状態に保たれ、製品結晶は装置内に懸濁しているものと同じものが排出される。
- 分級層型(I):溶液と結晶は向流に流れ、混合はピストン流になっている理想モデル結晶の懸

濁状態は流動層の流動特性に従って装置内に出口方向に分布があり、塔底部と同じ粒径分布の結晶が排出される。

○分級層型(II):分級層型(I)とほぼ同じであるが、溶液過飽和度は装置内で均一になるように工夫された理想装置である。分級層型(I)の改良による最も効率のよい装置。

上記4型式の選定に当たっては結晶の沈降状態速度によってどの装置型式のモデルに合わせやすいかを考えて選定する。大きく分けると上記2型式は混合型、他の2型式は分級型と考えることが出来、装置選定の目安としては混合型は結晶の沈降速度が1 cm/sec以下、分級型は1 cm/sec以上と考えられる。しかし、装置内スラリー循環用かくはん翼も工夫したり過飽和の生成法を変えたとこの基準値は変わるので、その詳細はその都度検討する必要がある。

## 9・2 晶析装置の検討、開発のための晶析テストと取得データの適用について

晶析装置を選定し、晶析プロセスを開発するためには、所定形状、品質の結晶を生成せねばならず、そのような結晶の生成条件の選定および生産のための装置を設定しなければならない。そのためには所定の結晶生成のためのスケールテスト、および結晶核の発生速度および成長速度測定のためのテストおよびこれらの基礎データに基づく装置・操作の設計をしなければならない。

### 9・2・a 所定結晶生成のためのスケールテスト

#### 9・2・a・i)過飽和の生成法

結晶は過飽和溶液で生成し、成長する。このような過飽和の生成法としては冷却、蒸発および反応による方法があり、理論的にはどの方法を用いても液組成が同じであれば同一条件で結晶を析出させることができる。しかし、実際には溶液内の過飽和度の分布が異なるために過飽和の生成によっても析出する結晶が異なるように見えることがある。工業操作を考えると冷却式では広い伝熱面積を用いないと冷却器表面で大きな過飽和を生成しやすく、そこでスケールアップを生成しやすい。また伝熱面近傍で過剰な2次核を発生しやすくなることがあり、このような場合には安定操作で良質な結晶を生成することはできない。そのような場合蒸発冷却法(蒸発潜熱利用)を用いることがあり、この操作で晶析工学の立場では蒸発式と同一に扱ってよい。蒸発式でもスケールアップや過剰核の発生に注意しなければならないが、工業的には他の操作時より扱いやすい。しかし、実験室的には小規模であることより冷却式の方が操作が容易である。冷却式で得られたデータと蒸発式で得られたデータは厳密には同一視できない場合が多いと考えられるが、装置内の局所的最大過飽和度と最小過飽和度およびその局所的にみた装置内スラリーの流動状態をほぼ同一に保つと、過飽和生成法による差異は小さいと考えられる反応晶析においては供給溶液の反応によって過飽和

状態になるが、ここで生じる過飽和度の最大値と最大値近傍に保持されている時間の影響が大きい。この混合状態が生成結晶の品質に大きな影響を与えるので、他の物理的方法によって析出する結晶と品質が異なることが多い。これらのことに基づいて操作条件を検討しつつ生成結晶の品質および操作の経済性を考慮して過飽和の生成法を決定しなければならない。

#### 9・2・a・ii) フォトリソ装置

結晶を生成させる装置としては静置された過飽和溶液内より結晶を発生、成長させるステーション型と、装置内のスリラー攪拌等を与え、結晶核を発生させそれを懸濁状態に保ちつつ成長させるダイナミック型がある。このような操作においては第一段階では結晶に対して回分式で操作過飽和度を出来るだけ一定に保つように操作し、所定の結晶を生成するようにする。この一連のテストで所望の結晶が得られれば、その操作条件で操作すれば工業的でも同様な結晶は得られる。この場合用いられるフォトリソ装置は9・1で選定された装置形式の主要因子は包含したモデル装置を選定することが必要である。

#### 9・2・b 晶析速度実測のためのフォトリソ装置

晶析装置・操作設計のための晶析速度の測定法としては懸濁多結晶の存在しない場合の実測法と懸濁多結晶の存在する場合の実測法がある。この両者の実測法にはそれぞれ特徴があり、それぞれの目的に合致あいた実測法でデータを取得する必要がある。

##### 9・2・b・i) 懸濁多結晶が存在しない場合の実測法

第4章～第6章においては静置系、流動層型、かくはん槽型を用いた結晶成長速度および結晶核の発生速度に対する研究を行っている。結晶の成長をイソ等の規則正しい配列に基づく理想的現象と考え、このモデルがほぼ適用できる結晶成長速度や結晶核の発生速度を対象とする研究は現象を理解するベースの研究として広く行われている。この現象は必ずしも工業装置内のものとは一致しないが、理想モデルに近い良質な結晶を生成するときの晶析速度の実測とそれに影響を与える因子との相関を求めるのに有効である。ここで得られた晶析速度に基づいて晶析装置・操作を設計することは出来るが、それは一つの理想的晶析装置で、工業晶析装置の目標として評価される。

##### 9・2・b・ii) 懸濁多結晶が存在する場合の実測法

第7章、第8章で扱われた一連の晶析実験で工業装置の結晶懸濁密度に近い状態でテストされている。結晶は多結晶懸濁状態で成長すると、そこで発生する2次核が複雑に影響しており、工業装置で得られる晶析速度に近い値となっている。これらについてはFig. 8-14,15をみると明かである。そのために工業装置・操作の設計や検討をするために必要な晶析速度を実測するにはこれらの装置を参考にするとよい。これらのフォトリソは結晶成長による溶液濃度低下を防止するために溶液を定常的に供給する。成長する結晶については

回分操作として均一結晶による晶析速度を実測する方法と連続晶析操作の定常時の粒径分布の実測による方法とがある。前者は操作時間内の粒径変化より求める方法であり、後者はFig. 2-29の線図を用いる方法であり、いづれも第7章および第8章を参考にすればよい。

9・2・b・iii)核化・成長速度に基づく晶析装置・操作の設計法

晶析装置内の結晶核発生速度 $F_V'$ と結晶の平均成長速度 $(dl/d\theta)_{av}$ が予測されると、Fig.2-29を用いることによって生産される結晶粒径とそれを所定量生産するに必要な装置容積は決定できる。すなわち装置内で懸濁する結晶の平均懸濁密度 $1-\epsilon$ をii)で述べたテストの操作条件を参考に設定すると $(dl/d\theta)_{av}$ および $1-\epsilon$ より、第2操作点Dは決定できる。この点DよりlineBに平行線を引く。一方、晶析する結晶の形状係数 $k$ と $F_V'$ よりC'を決定し、製品の粒径分布を示すEq. 2-77の $m$ 値より点Cを求めると、この点Cとcomplementary lineより点Bが得られる。この点Bに垂直線を引き点Dより引かれたline Bに平行線との交点、すなわち第1操作点Aが求まる。この点Aをline Aに平行な線と $m$ をパラメーターとする $l_m$ 軸とより、この晶析速度で得られる粒径 $l_m$ が予測される。装置容積当りの晶析速度 $P/\rho_c V'$ は $P/\rho_c V'$ 軸より求まるので、この値より $P$ を生産するに必要な容積 $V'$ が決定できる。ここでテストで得られる $(dl/d\theta)_{av}$ より工業装置内で予想される平均結晶成長速度 $(dl/d\theta)_{av}$ の推算法の確立や装置形式および流動条件と $m$ との関係を明らかにする必要がある。

### 9・3 ハロッドテストに基づく連続晶析装置の設計

核化・成長速度より工業装置を開発する方法について9・2に示したが、まだ開発の段階である。その意味では連続ハロッドテスト結果による工業装置・操作の開発が必要である。晶析装置開発のためのハロッドテストに対しては9・1で扱った方法で装置形式を選定し、その装置特性を有したハロッド装置を組み立て、それによる連続テストによる定常操作時のデータを取得する。第8章ではこの方法で塩化ナトリウムの晶析テストを行っているが、同様の方法で定常操作時の晶析速度と製品結晶の粒径分布およびそのときの装置内結晶の平均懸濁密度 $1-\epsilon$ の実測よりFig.2-29の第一操作点Aが得られる。この点Aを点綴することによって特殊操作線が得られ、その操作線を用いると製品粒径 $l_m$ に対する $P/\rho_c V'$ が決定できるので同形式の装置の大きさが決定できる。9・2のiii)の手続の逆にたどると点Aより $kF_V'$ および $(dl/d\theta)_{av}$ も決定できる。この $kF_V'$ および $(dl/d\theta)_{av}$ は所望の製品粒径の結晶を生産するためにここで設計した連続晶析装置内の核化・成長速度であり、このような晶析速度で操作できないと目的の製品を生産することはできない。設計された装置内で期待される核化・成長速度に操作するためには装置内の結晶懸濁密度や流動特性を調整する必要がある。これらに参考となるデータはまだ多数発表されていないが、カリ明ばん系<sup>1)</sup>やNaClを対象にした報告<sup>2)</sup>はなされている。

#### 9・4 最適連続晶析操作法の開発

最適晶析装置・操作法の定義は一概に決めることはできないが、ここでは所定特性の製品を装置容積あたりの高い生産量を示す装置・操作法とする。ここで結晶の特性については結晶の粒径および粒径分布とその他の物理的性質に分けて考え、後者は主として所定の結晶成長以下で操作すると得られる可能性が大で、その他pH,温度,添加物等種々の条件を加味しなければならないが、それらについてははまだ未知な要素は多い。しかし、これらの条件との組合せとして希望特性の結晶を生産する最大成長速度(限界結晶成長速度)が既知であるとする。製品結晶の粒径分布については装置内の混合特性および分級操作特性によって推測することができると考えられる。現在Rosin-Rammeler線図の均等数 $m$ にて粒径分布特性が表されることが多く、装置形式と $m$ の値については安定した状態で操作ではある程度の相関が考えられている。製品結晶粒径の表示に対しては、結晶の重量基準、個数基準で表される粒子特性数 $l_w$ や $l^*$ が、またモード径に対しては $l_m$ が用いられる。これら $l_w, l^*, l_m$ の間の相関はEq. 2-81およびEq. 2-29にて表されている。そこで実用的に意味があると考えられる $l_m$ および $P/\rho_c V'$ とによって装置の効率を考えることができる。連続晶析操作の定常時にはFig. 2-29に操作点を点綴することができる。いまこの操作点を点Aで表すとする。以下もの点を基準に最適連続晶析装置の開発法について検討する。ここでは生産量は単位装置容積当りの生産量で表す。

Fig. 2-29と同じ線図をFig. 9-2に示す。ここで製品粒径を保持したまま生産量を増加させると、第一操作点はline Aに平行に点Aより右上方に $A_1$ に向かって移動する。この操作で $(1-\epsilon)$ を点Aの操作と同じに保つとDは $D_1$ となりその時の平均結晶成長速度は $E_1$ となる。また修正核発生速度は $B_1, C_1$ を経て $C_1'$ となり、核発生速度も成長速度も高くなる。点Aの操作に対応する平均結晶成長速度Eは点 $A_1$ に対応した $E_1$ にならねばならない。装置内の局所的最大結晶成長速度は系に対して限定されると考えられる最大成長速度 $(dl/d\theta)_{max}$ を越えることはできない。現在この限界値は明らかでないが、第7章、8章の実測データからは限界値が存在することは容易に推測される。この推測される限界最大成長速度 $(dl/d\theta)_{max}$ 以内に保ったままで平均成長速度 $(dl/d\theta)_{av}$ を大きくすることが製品結晶の生産能力を増加させるために必要である。 $(dl/d\theta)_{av}$ を大きくするために装置内の局所的成長速度を $(dl/d\theta)_{max}$ を越えるようになると製品結晶の品質が低下すると考えられるので、このようなことのないような装置形式,操作条件を見いだす必要もある。装置内の結晶懸濁密度 $1-\epsilon$ を増大すると点 $A_1$ を通るline Bに平行な直線で示されるように平均結晶成長速度は $E_1$ よりEに近付けることが可能である。そのことは局所的成長速度を小さく保つようにすることが $E_1$ より容易になる。 $(1-\epsilon)$ を $D_1'$ まで増大させることが可能であると平均結晶成長速度はEに保ったままで操作することが可能となる。一方装置内で必要とする結晶種は $C'$ から $C_1'$ となる。 $D_1, E_1$ の操作条件の変化に対して核発生速度が変化すること

が考えられるが、この変化が $C_1 \rightarrow C_1'$ となれば、製品粒径を一定に保ったまま生産量を増大させ得ることになる。しかし、 $D_1, E_1$ に対応する装置内の平均核発生速度が $C_1'$ と異なると、この差異をなくすために必要結晶種を添加するか、過剰核が発生した場合にはそれらを溶解除去しなければならない。装置内の懸濁密度 $1-\epsilon$ と平均結晶成長 $E$ を一定に保ったまま核発生速度を増大するとA点はDA線上を $A_3$ に移動する。そのことによって生産量を増大することができる。この操作では装置内で結晶となる種晶数の増大によって粒径が小さくなり、そのために装置内に懸濁する結晶の表面積が増大するためにこの装置内での生産量が増大することになる。DA線上をA点より左に移行すると製品結晶粒径は増大するが生産量は減少し、また装置内の核発生速度(種晶必要数)は減少させねばならない。操作条件の変化方向によっては点Aは $A_2, A_4$ のように変化することも考えられる。その場合、 $(1-\epsilon), C', E$ が点 $A_i$ に対応した $(1-\epsilon)_i, C_i', E_i'$ であることが必要で、このような $(1-\epsilon)_i, C_i', E_i'$ を見いだせればそのような安定操作をすることが可能である。工業装置においては所定の粒径 $l_m$ を規定すると、可能な範囲で $P/\rho_c V'$ を上方に移行することが最適装置・操作であり、このような装置・操作を開発するための方向は明らかになったと考えられる。



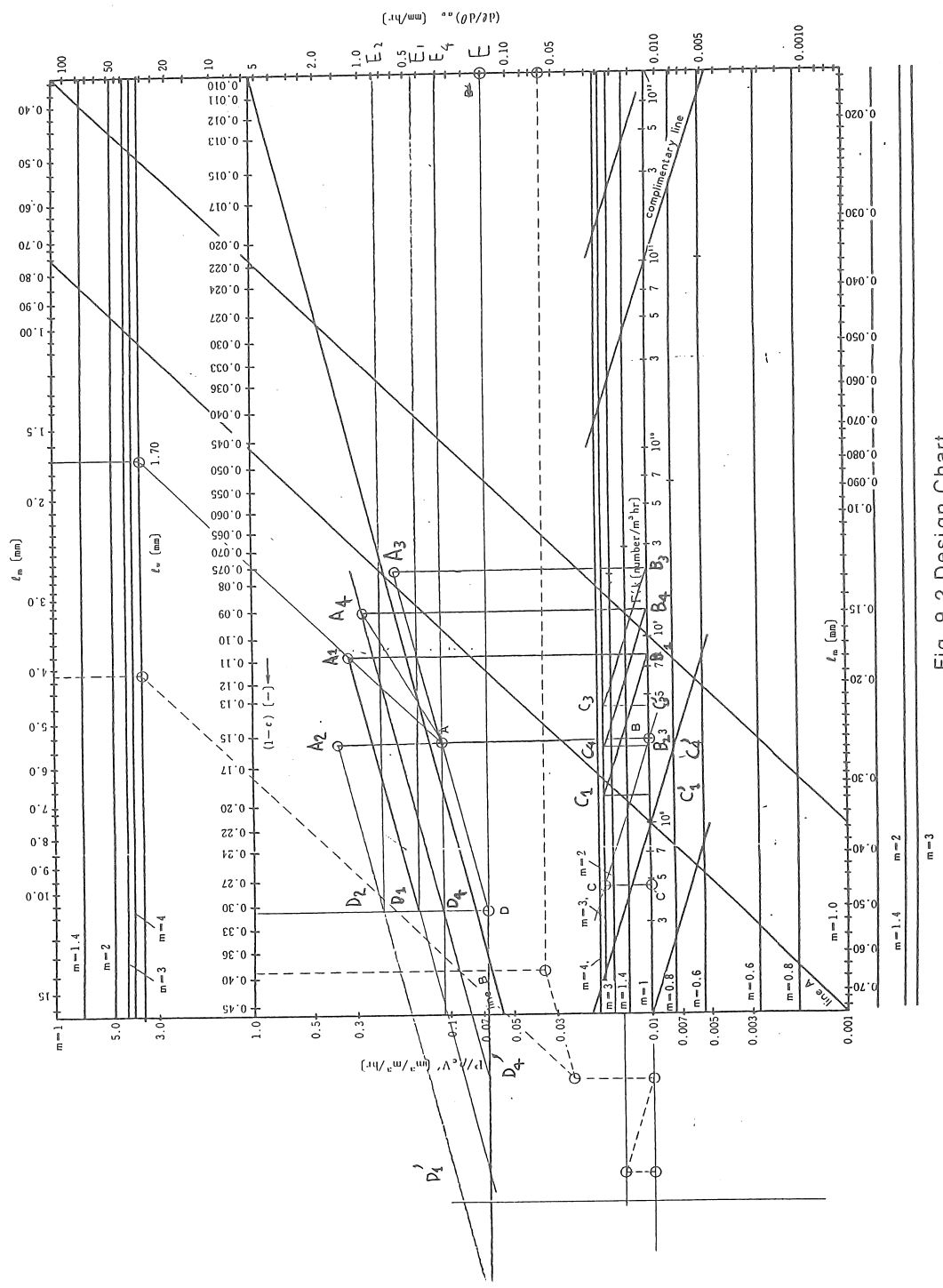


Fig. 9-2 Design Chart

## References

- 1) Aoyama, Y., G. Kawakami, T. Mukaida and K. Toyokura, Industrial Crystallization 81, edited by S.J. Jancic and E. J. deJong, North-Holland Pub., p.199(1982)
- 2)日本海水学会誌,特集号-晶析シソホシウム-,44巻,1号,p.1-90(1990)
- 3)日本海水学会誌,特集号-晶析シソホシウム-,46巻,4号,p.212-274(1992)

## 10. 結言

塩化ナトリウムに関する晶析技術は昭和20年代に研究され、その成果に基づいた晶析装置は広く国内で実用されている。しかし、昭和30年代の技術革新を機に化学工学が発展し、晶析工学も著しく進歩してきた。晶析工学発展の経緯を見ると理学的結晶化理論を工業装置内の現象理解に適用して研究されてきたが、装置内の現象は複雑で新たな工業晶析理論の展開が必要となり、それについての研究が体系化されてきた。それを第2章に整理した。これをふまえて、本研究では溶液物性、核化、成長現象、装置内現象と研究を進め最後にそれに基づく新しい晶析装置・操作開発法の提案へと発展させた。海水学会には海水利用工学研究会があり、その作業委員会として主に塩業各社のスタッフによって構成されているOJT委員会が活動している。現在このOJT委員会では塩化ナトリウム結晶を対象に新しい晶析技術の展開を行っており、この委員会の活動はじめ、広く工業晶析技術の発展に本プロジェクト研究成果が貢献することを期待する。