

9305 微結晶懸濁系における塩化ナトリウム結晶の成長のその場観察

助成研究者:久保田徳昭(岩手大学 工学部)

フローセル内に固定された塩化ナトリウム結晶の成長挙動をその場観察した。まず、懸濁微結晶を含まない清澄過飽和溶液をセルに流し結晶成長の様子を観察したところ、結晶は滑らかな表面を形成しながら成長した。これに対して、1次核を懸濁させた溶液をセルに流した場合および2次核懸濁溶液を流した場合は、微結晶がセル内に固定した結晶の表面に付着するのが観察された。しかし、成長速度そのものは微結晶懸濁系の方が、清澄系の場合に比較して、いくらか低下する傾向を示した。この現象は従来¹⁾の報告と逆の結果であり、一見奇妙に思われるが、現時点ではその原因はよく分からない。また、微結晶は必ずしも一定方向に並んで付着するようには見えなかった。ところで、流動層中では結晶は数多くの微結晶をその表面に付着させながら成長するが、この場合は微結晶の方向はきれいに母結晶と同じ方向に並ぶことが我々の研究で明らかになっている。この付着結晶の挙動は、塩化ナトリウムの成長機構に関連して重要な問題と思われるが、今回の実験では付着結晶そのものの数が少なくこの方向性については結論を導くことが出来なかった。今後の課題である。以上のその場観察の実験の他に、懸濁微結晶そのものの粒度分布の経時変化をエルゾーンパーティクルカウンターで測定した。懸濁微結晶の凝集のため(新たな核が発生しているにも関わらず)総個数の増加が途中で止まってしまうことが実験的に明らかになった。また、凝集を考慮したポピュレーションバランスモデルを提案し、これによって総個数の増加および粒度分布の発達に凝集が大きく影響することを理論的に明らかにした。凝集速度は微結晶総個数の2乗に比例すると考えられる。

9305 微結晶懸濁系における塩化ナトリウム結晶の成長のその場観察

助成研究者:久保田徳昭(岩手大学 工学部)

1. 研究目的

塩化ナトリウムの工業的晶析においては、結晶は懸濁状態で成長する。このような懸濁系における結晶成長は、実験室内の微結晶を含まない理想的環境下における成長とはかなり異なっていることが知られている。事実、我々の先の研究[1]においても、懸濁系において成長させた結晶の表面には、微結晶(数ミクロンから数10ミクロン)が付着しているように観察されたし、また松岡ら[2]によれば、微結晶が成長単位として成長に寄与し、成長速度を最大で2倍程度増加させるということである。また、流動層内で成長させた結晶[3]は、その表面にやはり微結晶が付着しており、その付着微結晶の大きさは過飽和度が同じでも温度が上昇すると大きくなる[3, 4]。一方、静止系で発生させた結晶をそのまま成長させると、顕微鏡で観察する限りその表面は全く滑らかなものとなることも周知の事実である。従って、工業的晶析装置の設計の基礎として、懸濁系における結晶成長機構をぜひ知る必要がある。

本研究の目的は、懸濁微結晶の結晶成長への影響を実験的に調べることである。まず、顕微鏡下に設置したフローセル内に塩化ナトリウム結晶を固定し、微結晶懸濁系および微結晶を含まない清澄系における結晶成長速度の測定および成長のその場観察を行った。ついで、攪拌槽内における懸濁微結晶の粒度分布の変化を経時的に追跡し、これを凝集を考慮したポピュレーションバランス理論を用いて解析し、凝集速度および成長速度、核発生速度を決定した。

2. 研究方法

2.1 微結晶添加系での結晶成長のその場観察

実験装置の概略図をFigure 1.(a)に示す。原料槽(容積12Lのポリエチレンタンク)、送液ポンプ(Cole-Parmer社製MasterFlex)、熱交換器(蛇管冷却器)、核発生器(三角フラスコに種晶を入れて攪拌することによって微結晶を発生させた)、成長セル(石英製)より構成される。これらは塩化ビニールチューブで接続されている。これらチューブが直接外気と接触する箇所には保温材を巻くことによって送液の途中で温度が低下するのを出来るだけ防いだ。

実験に先立ち、観察用の結晶を以下のようにして作成した。まず、恒温槽内に設置したポ

リ容器（12 L）に蒸留水10 L を入れ、攪拌しながら所定温度に保った。そこに塩化ナトリウム結晶（関東化学社製、鹿1級）を過剰量加え約12時間溶解させた。溶液濃度が平衡に達しさらにしばらく攪拌したところで、攪拌を止め残存結晶を沈降させた。その上澄み液をガラスシャーレに採って、そのまま、室温で約24時間放置して結晶を析出させた。こうして作成した結晶のうち形状の良い結晶（寸法3-5 mm）を選び出して成長実験の種晶として用いた。なお、種晶はステンレス線の先にエポキシ系接着剤で接着し、光学顕微鏡（オリンパス社製微分干渉顕微鏡）のステージ上に取り付けた成長セル(Figure 1.(b))内に固定して、結晶成長の様子を直接観察できるようにした。観察はテレビモニター上で行った。

実験操作手順は以下の通りである。種晶作成と同様にして所定濃度の塩化ナトリウム溶液を調整し、原料槽①に貯えた。この溶液をポンプ③によって、①→④→⑤→⑥→①の順番で循環させ、セルに溶液を供給した。まず、比較の対象として成長セル内の種晶を清澄系（微結晶非懸濁系）で成長させた。モニター上で結晶の成長に伴う表面状態の観察および成長速度を実測した。次に、核発生器⑤内の溶液をマグネチックスターラで攪拌することによって微結晶を発生させ、この溶液をセルに流して微結晶懸濁系（1次核存在下と呼ぶことにする）で成長させた。さらに、核発生器内に種晶（市販の結晶を篩い分けし寸法約500 μm のもの約1 g）を投入し攪拌しながら微結晶を発生させるという方法を用いて微結晶懸濁系での表面状態の観察および成長速度測定を行った（2次核存在下と呼ぶことにする）。なお、各々において成長時間は約30分間とした。

2.2 回分式攪拌型晶析槽内での懸濁微結晶の挙動

実験装置の概略をFigure 2に示す。晶析槽は小型攪拌槽（恒温水循環ジャケット付き平底円筒容器(高さ=120mm, 直径=80mm))を用いた。この中に粒径分布測定器（パーチクルデータ社製エルゾーン180XY）のアパチャチューブ（オリフィス径=240 μm , 測定可能粒径範囲は5~100 μm ）を挿入し、槽内懸濁結晶の粒径分布を直接測定できるようにした。

まず、27.0- 35.0 $^{\circ}\text{C}$ 飽和の塩化ナトリウム水溶液を調整し攪拌槽に採った。攪拌下で溶液を予熱（飽和温度+3 $^{\circ}\text{C}$ で約1時間）した後、25 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却し過飽和にした。溶液温度安定後、塩化ナトリウム種晶(寸法約700 μm のものを10個)を攪拌槽に投入し（ $t=0$ ）種晶を成長させつつ、微結晶を発生させた。なお、このときの種晶としては市販の結晶をそのまま用いた。また、インシャル・リーディングの影響を防ぐため、あらかじめ種晶を純水で洗浄した。種晶添加後2分で微結晶の粒径分布測定を開始した。その後は7.5分おきに粒度分布の測定をした。光学顕微鏡による微結晶の観察も行った。

3. 結果および考察

3.1 微結晶懸濁系での結晶成長その場観察結果

実験に用いた種晶は、写真（Figure 3）を見ても分かるように、その表面にマクロステップとおぼしきものが現れていた。ところでその場観察を行うとき観察箇所がしばしば問題となるが、本実験では、このマクロステップが観察される箇所（つまり種晶の中央正面）は、種晶が成長してるにもかかわらず、顕著な変化が観察しにくかったので、比較的变化が容易に観察できた稜近傍を観察した（Figure 4）。

清澄系で成長させた結晶の顕微鏡写真をFigure 5 に示す（成長セルを通過する溶液温度 $T_{\text{growth}}=34.3^{\circ}\text{C}$ 、飽和温度 $T_{\text{sat}}=40.0^{\circ}\text{C}$ 、 $\sigma=0.0047$ ）。まず、種晶をセル内で（もちろん清澄系で）予備的に成長させると、比較的なめらかな箇所が形成された（Figure 5.(a)）。これをそのまま継続して成長させても、結晶表面は比較的平滑さを保ったままであった（Figure 5.(b), (c)）。他の実験でも、このように清澄系では比較的きれいな表面の結晶が得られた。

一方、懸濁系（1次核存在下）で成長させた結果を、Figure 6.(a),(b),(c)に示した。Figure 6.(a)は、予備成長直後すなわち1次核を発生させる直前の結晶表面の様子である。これに1次核（微結晶）を含む溶液を供給し始めると、さほど顕著ではないが、懸濁微結晶が種晶表面上に吸い付くように付着するのが観察された（Figure 6.(b)）。それらは寸法約20～50 μm のもので、観察面に対して垂直な結晶表面に多く付着する傾向があった。ここには写真は示さないが、結晶正面に付着する微結晶もあった。また、付着微結晶の向きは種晶の向きとはほとんど関係なく、ランダムのものであった。これについては、付着そのものがさほど頻繁に生じたわけではなく、サンプル数が少ないため現時点では詳しくは言及できない。

付着微結晶のその後の挙動を観察した。大別すると、1) Figure 6.(b)中○印の微結晶のように、種晶の成長に伴い、種晶中に完全に埋没し痕跡を残さないもの、あるいは、2) 埋没はするが痕跡を残すものに分類される。定性的ではあるが、同じ微結晶を含む溶液中でも微結晶の生成法つまり、過飽和溶液を攪拌することによって発生させたもの（1次核）、種晶懸濁系で発生させたもの（2次核）では、前者の方が微結晶が付着しやすかった。また2次核の場合付着しても、埋没することが少なかった。以上の点、付着個数の計数等によって今後さらに定量化する予定である。

次に、結晶の成長速度に対する付着の影響を調べてみた。Figure 4に示すように、成長を開始した時点をと $t=0$ として、 Δt 時間経過後の成長量 ΔL を測定した。Figures 5,6の結晶について測定した結果をFigure 7に示す。○、●印はFigure 5（清澄系）の結晶について調べたもので、△、▲印はFigure 6（1次核存在下）の結晶の成長についての結果である。それぞれ白抜きと黒抜きは成長面の違いを示し、それぞれFigure 3で定義した ΔL_a 、 ΔL_b である。データは多少ばらついてはいるが、これが成長機構そのものからくるのか、 ΔL_a 、 ΔL_b の測定誤差からくるのかは現時点でははっきりしない。興味深いのは、さほど顕著には現れてないが、○と●および△と▲の比較からわかるように、微結晶を含む溶液中と清澄系での成長速

度の大小が成長面によって異なる点である。この時の実験開始時と終了時における溶液濃度変化は0.00049 g-solute/100g-waterであり、これは過飽和度 $\Delta C=0.2573$ g/100g-waterに比して無視小と考えられる。したがって、過飽和度は実験期間中一定で、成長速度が微結晶懸濁系でやや増加あるいは低下したのは、懸濁微結晶が何らかの機構でこれに寄与しているためと思われるが、詳細は不明である。

一方、本実験で微結晶（2次核）を発生させるために核発生器に投入した種晶を実験終了後取り出し（つまり攪拌槽内で成長させた結晶とみることが出来る）顕微鏡観察した結果がFigure 8.(a)である。鮮明ではないが、種晶には微結晶が多数付着していた。このとき同時に成長させた成長セル内の結晶の表面観察によると、上述の通り平滑であった。参考までに、流動槽内で成長させた結晶の顕微鏡写真[3]をFigure8.(b)に示す。表面に微結晶が多く付着しているのがわかる。それらの多くは、種晶の向きと一致する方向で付着していた。さらに、操作過冷却度によって、かなり表面の様子が変化しているのがわかる。つまり、過冷却度の増加にともない、表面付着微結晶の粒度分布がかなり変化している。また、本実験の種晶に比して顕著に微結晶が付着しているのがわかる。以上のように装置形式あるいは流動状態の違いによって微結晶の付着状況が異なる点は興味深い。今後、更にデータを蓄積しこの点を明らかにする予定である。

3.2 回分式攪拌型晶析槽内での懸濁微結晶の挙動

3種類の操作過飽和度で実測された粒径分布の（篩上積算分布）をFigure 9.(a),(b),(c)に示す（○□△▽印）。程度の差はあるが、時間の経過にともない、いずれの分布も大粒径側へ推移していることより、結晶が“成長”しているのが読みとれる。懸濁微結晶の顕微鏡観察によると、 $s=0.001$ ではさほど顕著な凝集晶は観察されず、個々の微結晶は比較的きれいであった。しかし、過飽和度の増加にともない凝集晶が頻繁に観察されるようになった。

ここで、Figure 9の分布の説明を試みる。凝集を考慮した個数収支式は次式で表される。

$$\frac{\partial f(L,t)}{\partial t} + G \frac{\partial f(L,t)}{\partial L} = B_o \cdot \delta(L-L_1) + \frac{k_a}{2} \int_{L_1}^L f(L-x) \cdot f(x) dx - k_a \int_{L_1}^{\infty} f(L) \cdot f(x) dx \quad (1)$$

ここで、 $f(L, t)$ はポピュレーション密度、 G, B_o, k_a は結晶成長速度、微結晶の生成速度、凝集速度定数である。また、 $\delta(L-L_1)$ はディラックのデルタ関数である。これを解いた結果がFigure 9中の実線である。定性的な傾向として、本モデルで実測値を説明できるものと見なせる。しかし、比較的小粒径側では、実測の結晶個数が推算値よりも大きくなる傾向があった。これは、槽内で新たに発生した微結晶のうち $5\mu\text{m}$ 以上の微結晶の発生を無視したためと思われる。この点今後、モデルの改良の余地がある。

Figure 10には、種々の過飽和条件下で測定された N_T の経時変化を示した。過飽和度の一番低い○印では、 N_T はほぼ直線的に増加したが、過飽和度が高い場合この増加は頭打ち

となる傾向があった。これは、過飽和度の増大あるいは N_T そのものの増加に伴い凝集の影響が顕著に現れたためであろう。Figure 10中の曲線は(1)式より誘導される、

$$\frac{dN_T}{dt} = B_o - k_a N_T^2 \quad (2)$$

を解いた結果である (B_o 、 k_a はFigure 9の粒度分布解析より推算された値を用いた。)

以上より、回分晶析槽内における、塩化ナトリウム微結晶の総個数は凝集と生成のみを考えた単純なモデルでも、ある程度推算されてくるものと思われる。また、測定値を外挿すると、 $t=0$ における N_T は0とならない。これは、最初の2分間において一次核あるいはインシュレーション*がおきているためと思われる。

現時点では、微粒側のみについて検討したが、今後粗大結晶も含む広範なモデルへと発展させて行きたい。

使用記号

- C = concentration [kg-hydrate · (kg-water)⁻¹]
 ΔC = supersaturation [kg-hydrate · (kg-water)⁻¹]
 B_o = formation rate of crystals larger than 5 μm [$\text{cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$]
G = overall linear growth rate of small crystals [$\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]
 K_a = agglomeration rate constant [$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$]
L = crystal size [μm]
 ΔL_a 、 ΔL_b = growth increments [μm]
 L_1 = minimum size of crystals measured (=5 μm)
 ΔL = size interval (=5 μm)
 N_{L_1} = total number of small crystals larger than 5 μm [cm^{-3}]
 $f(L, t)$ = number density of crystals [$\text{cm}^{-3} \cdot (5\mu\text{m})^{-1}$]
 T_{growth} = solution temperature in cell [$^{\circ}\text{C}$]
 T_{sat} = saturated temperature [$^{\circ}\text{C}$]
t = batch or growth time [min]
 σ = dimensionless supersaturation $\Delta C/C$ [-]

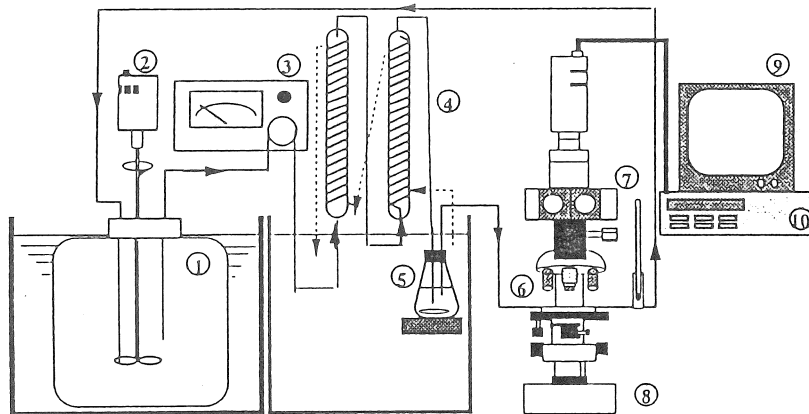
引用文献

- [1]Kubota, N. and H. Ngasawa, Proceedings of The Seventh Symposium on Salt, vol. II, 191-196(1993)

[2]Matsuoka, M. and K. Tanishima, Proceedings of Seventh Symposium on Salt, Vol. II, 177-182(1993)

[3]中野政行、岩手大学卒業論文(平成2年3月)

[4]古田和隆、岩手大学卒業論文(平成4年3月)



- | | |
|------------------|----------------------|
| ① Feed tank | ⑥ Growth cell |
| ② Motor | ⑦ Thermometer |
| ③ Metering pump | ⑧ Optical microscope |
| ④ Heat exchanger | ⑨ Monitor |
| ⑤ Nucleator | ⑩ Video |

Figure 1.(a) Experimental apparatus for in-situ observation of NaCl crystal growth

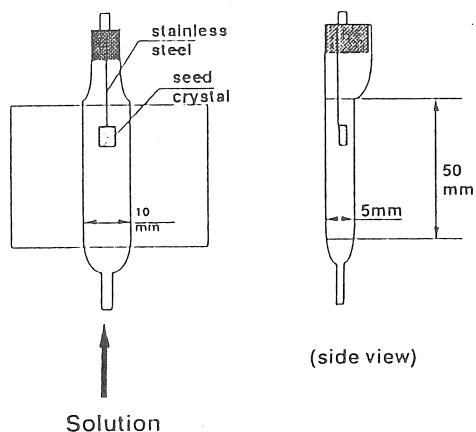


Figure 1.(b) Schematic illustration of a growth cell

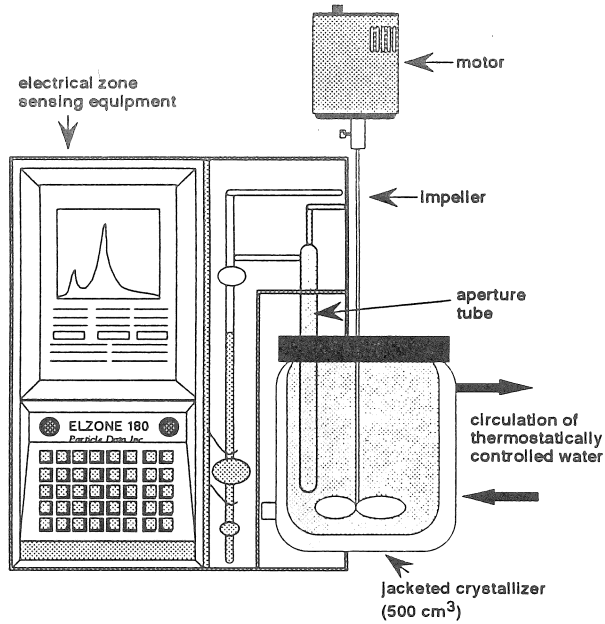


Figure 2 Experimental set up for batch crystallization experimental

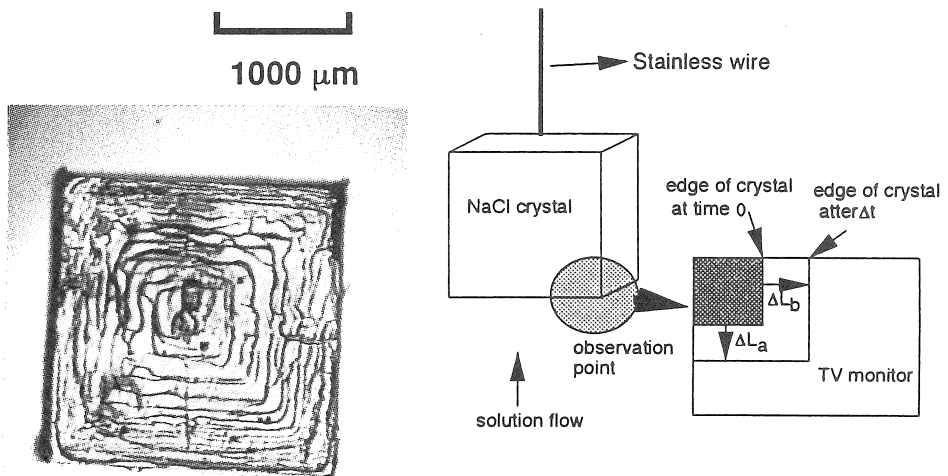


Figure 3 Photographic picture of NaCl seed crystals prepared

Figure 4 Growth rate measurement method

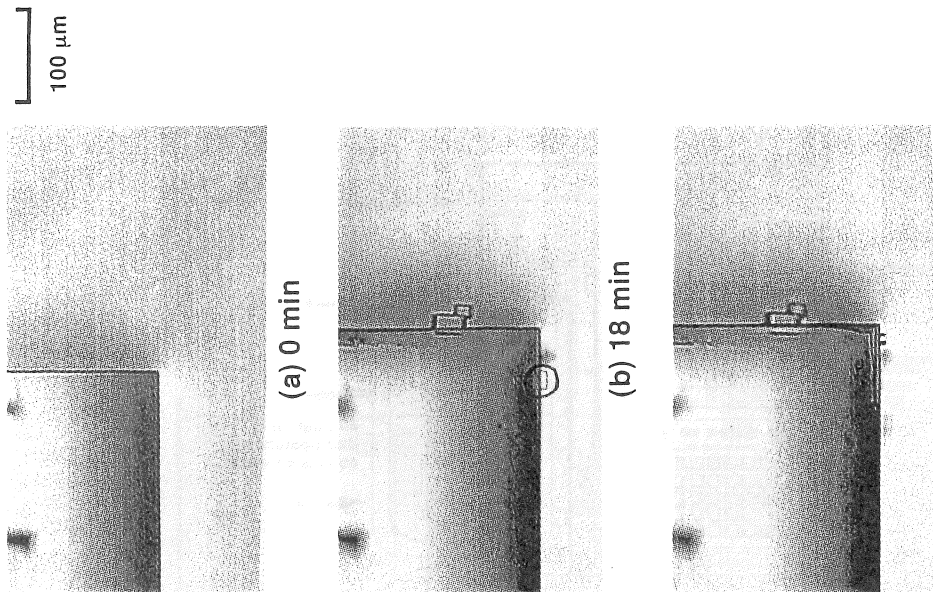


Figure 6 Photographic picture of NaCl seed crystal grew in the presence of suspended fines.

$T_{\text{growth}} = 307.3 \text{ K}$, $\sigma = 0.0047$

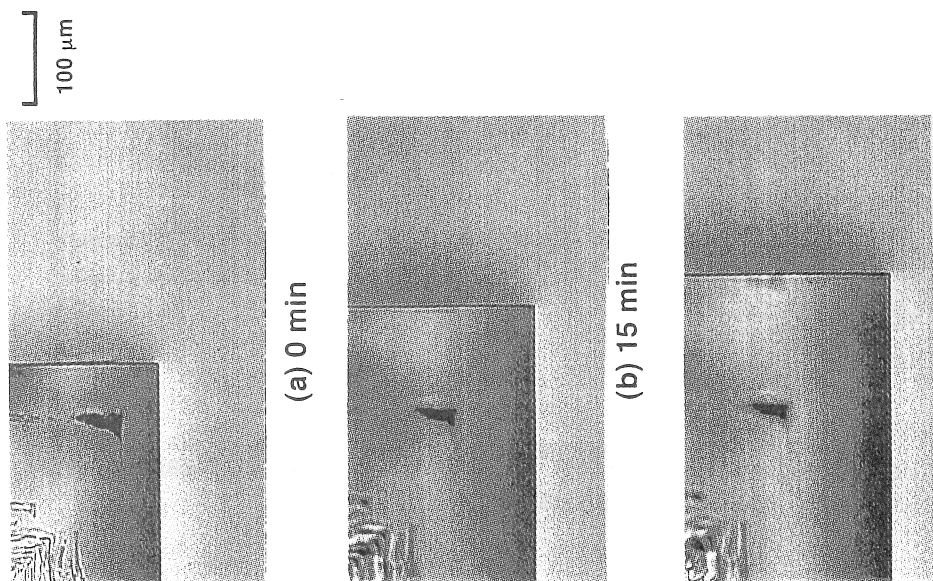
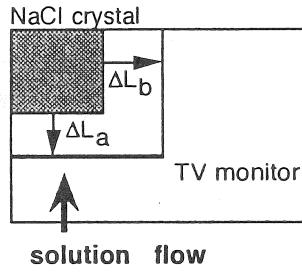


Figure 5 Photographic picture of NaCl seed crystal grew in the absence of suspended fines.

$T_{\text{growth}} = 307.3 \text{ K}$, $\sigma = 0.0047$



key	
○	ΔL_a observed in the absence of suspended fines
●	ΔL_a observed in the presence of suspended fines
△	ΔL_b observed in the absence of suspended fines
▲	ΔL_b observed in the presence of suspended fines

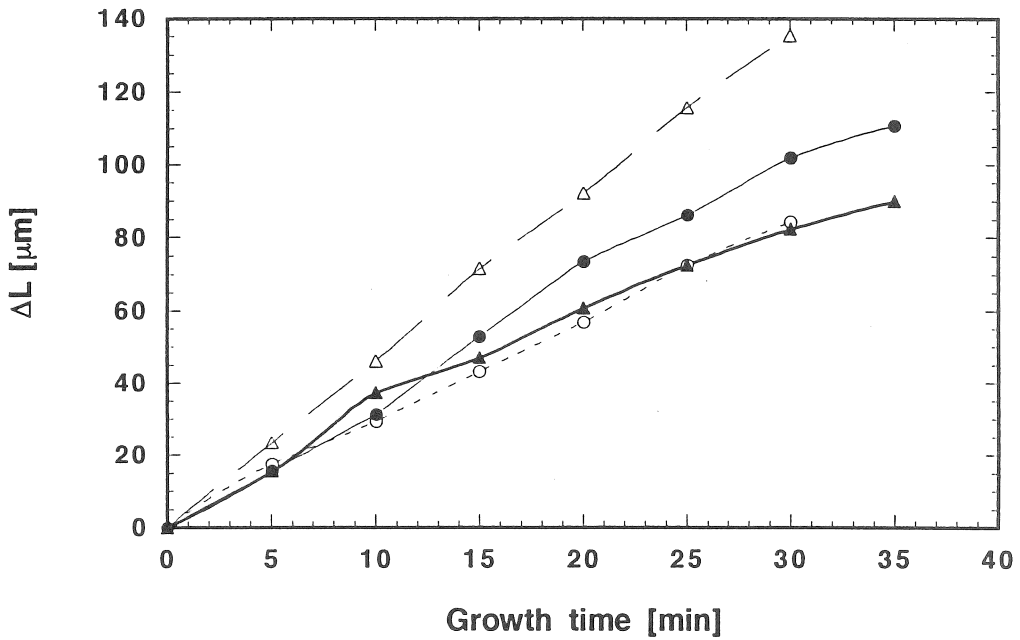


Figure 7 Typical examples of variations of ΔL with growth time

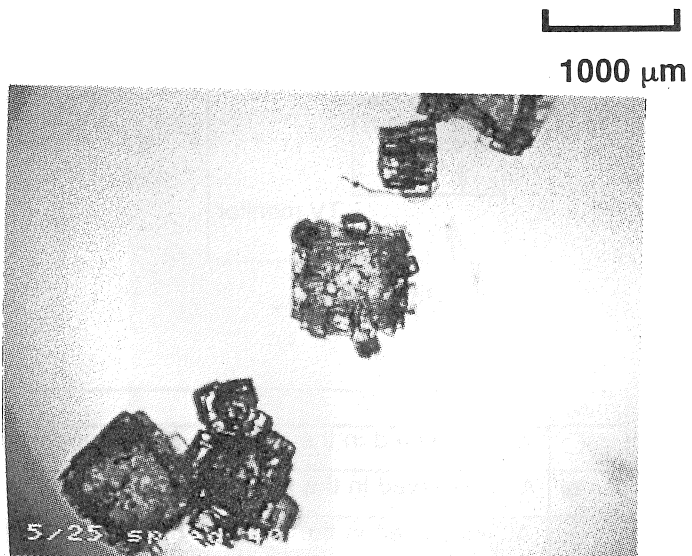
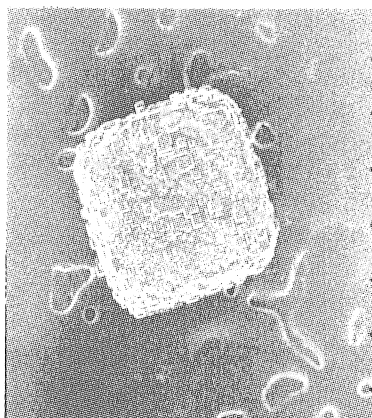
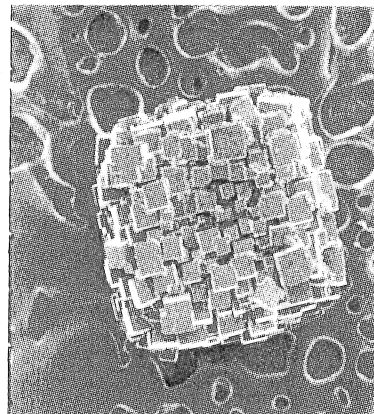


Figure 8.(a) Photographic picture of NaCl seed crystals grew in the nucleator



$\Delta T=1$ K



$\Delta T=3$ K

Figure 8.(b) Photographic picture of NaCl seed crystals grew in the fluidized bed [3]

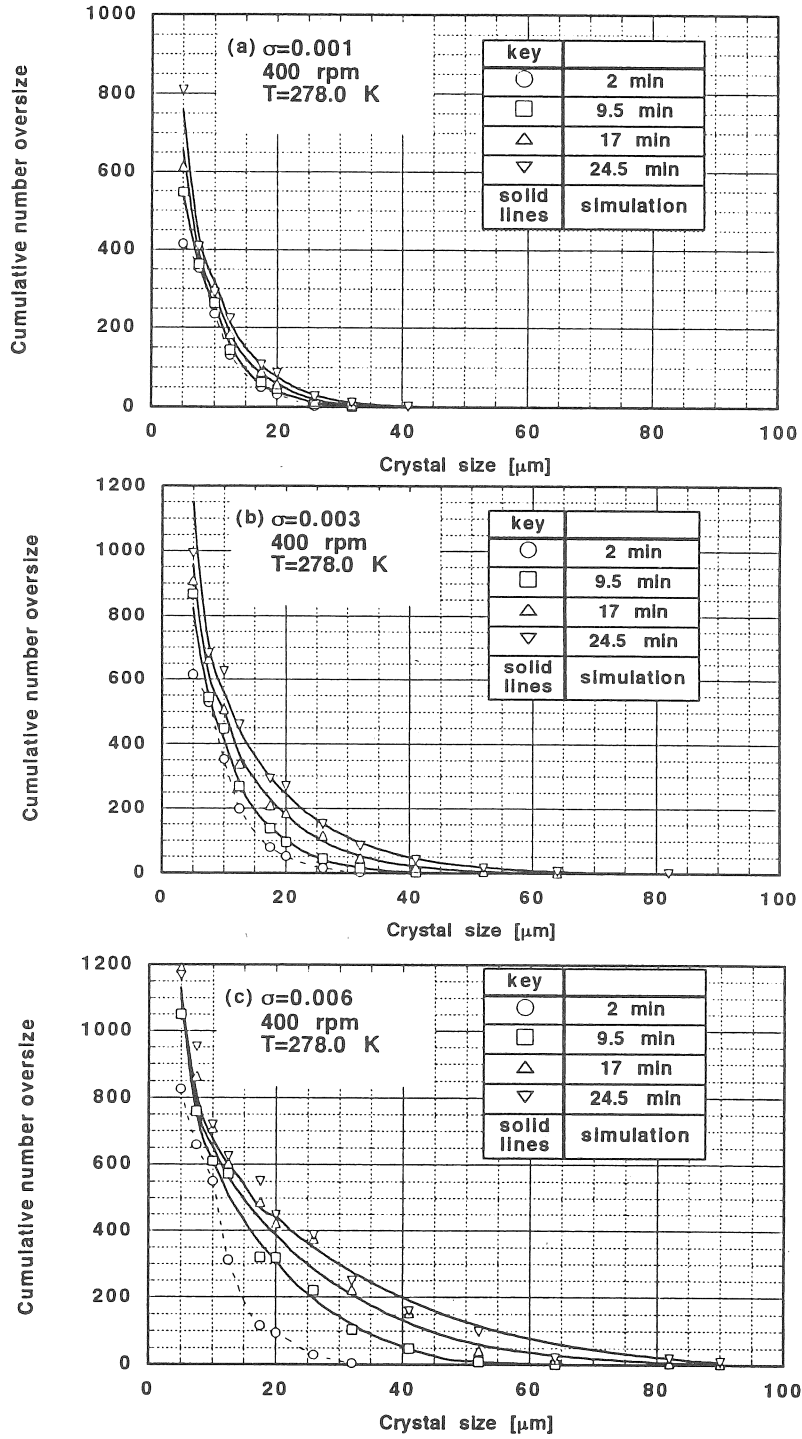


Figure 9 Examples of transient CSDs

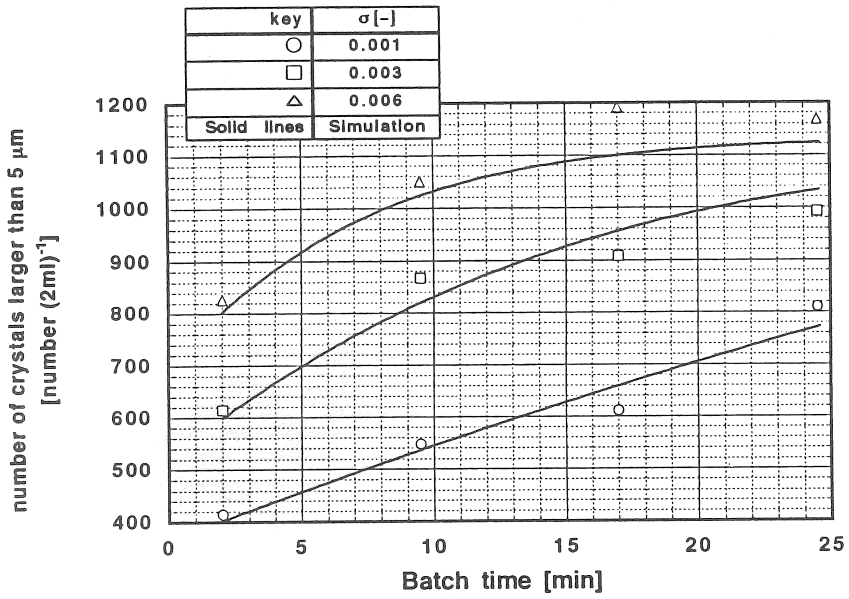


Figure 10 Variations of number of crystals larger than 5 μm with batch time

In-situ observation of a growing crystal of sodium chloride in the presence of small crystals in suspension

Noriaki Kubota

Department of Applied Chemistry and Molecular Science, Iwate University

Summary

Growth behavior of sodium chloride crystal mounted in a flow cell was observed under microscope by an in-situ technique. First, growth behavior was observed in a pure solution, in which no small crystals were present. The crystal grew, forming a very smooth surface. On the other hand, when a solution suspending small crystals, which were primary nuclei or secondary nuclei, small crystals were some times observed to be sticking on the growing surface. The growth rate showed a tendency to be decreased compared to the rate in the case of pure solution. This is the reverse of literature data and looks peculiar. But the reason could not be clarified in this study. Small sticking crystals was not observed to be aligned in one direction. According to previous studies in our laboratory, small crystals in suspension are sticking to the growing (large) crystals in a fluidized bed crystallizer. These small crystal looked to be aligned in a direction same as those of the large growing crystals. The behavior of the sticking small crystals are thought to be important problem in relation to the growth mechanism of sodium chloride crystals in suspension. In this study, any decisive conclusion could not be deduced, because of small number of sticking event observations. This is a research topics to be solved. Apart from the above in-situ observations, developments of the crystal size distribution of small crystals suspended in a stirred vessel were measured by using an Elzone Particle Counter. Although nuclei continued to be produced during the run, the number of crystals was shown to reach a maximum value due to agglomeration. A population balance model was devised, which theoretically explained the fact that the size distribution development was largely affected by agglomeration. The agglomeration rate was found to increase in proportion with the over-all number of crystals to the second power.