

1 2

No.0112

貧溶媒添加法における新規な過飽和度概念に基づく結晶の創製

Izumi HIRASAWA, Shogo KANEKO, Yasuhiro YAMAGAMI and Heisuke TOCHIHARA
Department of Applied Chemistry, Waseda University

1. 緒言

筆者らは、水-NaCl系をモデルとし、貧溶媒添加法を用いて、予め貧溶媒を含む溶液からの晶析操作を行うことにより、局所的な高過飽和を緩和し、単分散結晶を得ることが可能であること^{1),2)}を示してきた。本研究では、水-NaCl溶液から生成したNaClの単分散結晶を得られる至適操作条件における核発生現象に対する過飽和度依存性について実験的検討を行った。

2. 実験装置及び操作

有効体積100 mlの晶析槽の中に、所定のEtOH体積分率に調整したH₂O-EtOH-NaCl飽和溶液100 mlを入れ、298 Kに設定された恒温槽内に設置した。攪拌翼にて250 rpmの攪拌を与えながら、マイクロピペットを用いて所定量のEtOHを攪拌翼近傍に瞬時に添加し、操作開始とした。操作時間は結晶の核化挙動を観察するには十分な時間であると考えられるEtOH供給後15 minとした。得られた結晶は、光学顕微鏡により写真撮影し、結晶粒径分布特性を得た。また、装置内結晶個数は、結晶平均径と乾燥結晶重量より算出した。本実験における操作因子は原料液のEtOH体積分率及びEtOHの供給量である。

3. 実験結果及び考察

3.1 装置内現象に基づく過飽和度概念

本操作における過飽和概念は、核発生現象は「原料液と供給液との界面における局所的な混合時に存在する過飽和」に基づき起こるとし、一方、結晶成長は「供給液の十分な混合後に存在する過飽和」に基づき起こると考えられた。核発生段階および結晶成長段階の過飽和度の算出式を(Eq.1)、(Eq.2)に示す。

$$\sigma_n = \frac{C_0 / C_{s_n}}{C / C_{s_n}} = \frac{C_0}{C} \quad (\text{Eq.1})$$

$$\sigma_g = \frac{C^*}{C_s} \quad (\text{Eq.2})$$

3.2 核発生現象の過飽和度依存性

原料液のEtOH体積分率が0.50の場合を除いて、結晶平均径は操作過飽和度 σ_g の増加に伴って、増加する傾向を示した。一方、原料液のEtOH体積分率が0.50の場合は操作過飽和度 σ_g に対して、結晶平均径はほぼ一定値を示した。これはEtOH添加に伴い生成した過飽和度が高いために、核発生が支配的に起こり、その結果、結晶が核発生後あまりその粒径を増加させなかったことによるものであると考えられた。

装置内結晶個数は相対初期過飽和度 σ_n の増加に伴って増加する傾向を示した。これより、本系における核発生現象は局所的な混合の影響を強く受けることが推察された。

また、核化までの待ち時間は、相対初期過飽和度 σ_n および操作過飽和度 σ_g と良好な相関関係が認められた。これは、核化速度が待ち時間の逆数で近似されること、我々の測定した待ち時間が、結晶が目視で確認できるまでの大きさに粒径を増大させなければいけないことから矛盾なく説明できると考えられた。

4. 引用文献

- 1) 平沢泉, 金子正吾, “高エタノール存在下における塩化ナトリウムの核化現象”, 日本海水学会第50年会研究技術発表会講演要旨集, pp.107-108 (1999)
- 2) 金子正吾, 山上泰弘, 平沢泉, “貧溶媒添加法による塩化カリウム存在下の塩化ナトリウムの晶析”, 海水誌, 55, pp.91-96 (2001)

5. 謝辞

本研究は、(財)ソルト・サイエンス研究財団の平成13年度助成金により行われました。ここに深く感謝いたします。

1 2

助成番号 0112

貧溶媒添加法における新規な過飽和度概念に基づく結晶の創製

助成研究者名 早稲田大学理工学部応用化学科 平沢 泉
 共同研究者名 早稲田大学理工学部応用化学科 金子 正吾 (D2)
 早稲田大学理工学部応用化学科 山上 泰弘 (M2)
 早稲田大学理工学部応用化学科 栞原 平祐 (M1)

1. 研究目的

易溶性無機塩の中で、溶解度の温度依存性の小さい塩化ナトリウム等の塩は、一般に蒸発晶析により工業的に生産されている。これに代わるプロセスとして蒸発操作を伴わない貧溶媒添加晶析の研究が国内、外ですすめられている^{1), 2), 3)}。貧溶媒添加晶析では、溶質の溶解度を下げると他の溶媒(貧溶媒)の添加により過飽和度を生成することができる。

貧溶媒添加による易溶性塩の晶析操作は、溶媒の添加のみによる過飽和生成の為、様々な利点が考えられるが、一方で混合時における異種溶媒界面において生成する局所的な高過飽和度により発生核の形状及び粒径を制御することは困難である。特に、塩化ナトリウム晶析時には結晶同士が著しく凝集してしまうことが報告^{1), 2)}されており、これは固液分離時に結晶純度が低下する要因となる。

筆者らは、貧溶媒添加晶析により所望の品質を有する製品結晶を得るために、凝集の起こらない単分散性の高い結晶が得られるような操作設計が必要であると考えた。そのためには、貧溶媒添加時に異種溶媒界面において生成する高過飽和を緩和しなければならない。筆者らはその手法として、予め貧溶媒を含む塩の水溶液からの晶析により、局所的な高過飽和を緩和する新規な操作法を提案した。この操作法を用いて、水-塩化ナトリウム系において、操作条件を適切に設定することにより、単分散性の高い結晶を生成させることが可能であること⁴⁾が明らかとなった。また、不純物として塩化カリウムを含む水-塩化ナトリウム系において本操作法による晶析現象についても検討を行ってきた³⁾。

本研究では、貧溶媒添加法を反応晶析に類似した方法と位置付け、結晶設計に必要な過飽和度概念を提出することを目的とした。そこで、水-塩化ナトリウム系において生成した塩化ナトリウムの単分散結晶を得られる至適操作条件において、その過飽和度概念を装置内現象を考慮して提案した。また、算出した過飽和度と各種晶析データの関連について調査することにより、本操作における晶析現象の過飽和依存性について検討を行った。

2. 研究方法

実験に用いた回分型晶析装置を(Fig.1)に示す。有効体積 100 ml の晶析槽の中に、所定のエタノール体積分率に調整した水-エタノール-塩化ナトリウム飽和溶液 100 ml を入れ、298 K に設定された恒温槽内に設置した。攪拌翼にて 250 rpm の攪拌を与え

ながら、マクロピペットを用いて所定量のエタノールを攪拌翼近傍に瞬時に添加し、操作開始とした。操作時間は、予備実験の結果より結晶の核化挙動を観察するには十分な時間であると考えられる供給液添加後 15 min とした。得られた結晶は、光学顕微鏡により写真撮影し、結晶粒径分布特性を得た。また、装置内結晶個数は、結晶平均径と乾燥結晶重量より算出した(Eq.1), (Eq.2)。本系における塩化ナトリウムの溶解度はエタノールの供給量の増加に伴い減少することから、エタノールの供給量の増加は、実験における初期過飽和度と対応している。本操作条件を(Table 1)に示す。本実験における操作因子は原料液のエタノール体積分率及びエタノールの供給量である。

$$L_{ave} = \frac{\int_0^{\infty} n(l)l dl}{\int_0^{\infty} n(l) dl} \quad (\text{Eq.1})$$

$$N = \frac{W}{k_c \cdot \rho_c \cdot L_{ave}^3} \quad (\text{Eq.2})$$

3. 研究結果及び考察

3. 1 装置内現象に基づく過飽和度概念

単分散結晶が得られる至適操作条件で操作を行った場合、エタノールの添加直後、供給部近傍が白濁し、装置内に広がるにつれ一度白濁が消失した。その後、時間の経過と共に徐々に結晶が目視で確認されるようになり、その粒径を増加させていくように見受けられた。これより、本操作法はその装置内現象に基づき、核発生段階と結晶成長段階に分けて過飽和度を議論することが妥当であると推察した。それは、核発生は「原料液と供給液との界面における局所的な混合時に存在する過飽和」に基づき起こるとし、一方、結晶成長は「供給液の十分な混合後に存在する過飽和」に基づき起こるとするものである。本過飽和度モデルにおける核発生段階の過飽和度および結晶成長段階の過飽和度の概念図を(Fig.2)に示す。

本過飽和度モデルにおける核発生段階の過飽和度および結晶成長時の過飽和度の算出式を(Eq.3), (Eq.4)に示す。

$$\sigma_n = \frac{C_0 / Cn_s}{C / Cn_s} = \frac{C_0}{C} \quad (\text{Eq.3})$$

$$\sigma_g = \frac{C^*}{C_s} \quad (\text{Eq.4})$$

3. 2 単分散結晶の得られる至適操作条件の探索

得られた結晶の光学顕微鏡観察を基に、得られた結晶の単分散性について評価し、本操作範囲において単分散結晶を得られる操作条件を至適操作条件として決定した。その結果を(Fig.3)に示す。これより、原料液のエタノール体積分率が 0.50 から 0.70 の範囲において至適操作条件が存在することが明らかとなった。この至適操作条件に

において得られた結晶の粒径分布特性より、結晶粒径の変動係数(CV値, Coefficient of Variation)について調査した。その結果、いずれの条件においてもCV値は0.2以下であり、単分散が高い結晶が得られたことが明らかとなった。

原料液のエタノール体積分率が0.40, 0.45の範囲においては凝集晶が得られた。これは、溶媒添加により生成した過飽和が高いことにより凝集したものと考えられた。一方、原料液のエタノール体積分率が0.75の範囲においては核発生が不十分であったり、認められなかったりした。これは、溶媒添加により生成した過飽和が低すぎることに十分な核発生が起こらなかったものと推察された。

3. 3 結晶平均径の過飽和度依存性

至適操作条件にて得られた結晶平均径と操作過飽和度 σ_g の関係を(Fig.4)に示す。これより、原料液のエタノール体積分率が0.50以外の操作条件においては、 σ_g の増加に伴い、結晶平均径は増加する傾向を示した。結晶平均径を操作時間で割ると、平均の結晶線成長速度が算出されるが、本研究における線成長速度は操作過飽和度 σ_g に依存することが示唆された。

原料液のエタノール体積分率が0.50の場合では、結晶平均径は σ_g によらず、ほぼ一定値をとったが、これはエタノール添加に伴い生成した過飽和度が高いために、核発生が支配的に起こり、その結果、結晶が核発生後あまりその粒径を増加させなかったことによるものであると考えられた。

一方、結晶平均径と相対初期過飽和度 σ_n の間には明確な相関関係は認められなかった。(Fig.5)

3. 4 装置内結晶個数の過飽和度依存性

算出した装置内結晶個数と相対初期過飽和度 σ_n の関係を(Fig.6)に示す。これより、 σ_n の増加に伴い、装置内結晶個数が増加する傾向が認められた。これより、本操作法における核発生現象が、初期過飽和度に強く依存することが明らかとなり、局所的な混合が核発生現象に寄与することが推察された。

一方、装置内結晶個数と操作過飽和度 σ_g の間には明確な相関関係は認められなかった。(Fig.7)

3. 5 待ち時間の過飽和度依存性

核化までの待ち時間と相対初期過飽和度 σ_n の関係を(Fig.8)に示す。これより、 σ_n の増加に伴い、待ち時間は減少することが明らかとなった。これは、待ち時間が核発生速度の逆数に比例すると考えられることから、待ち時間が相対初期過飽和度 σ_n に依存する結果を得たことは妥当であると考えられた。

一方、核化までの待ち時間と操作過飽和度 σ_g の関係を(Fig.9)に示す。これより、 σ_g の増加に伴い、待ち時間は減少することが明らかとなった。これは、目視による待ち時間の測定のために、結晶が目視で確認される大きさになるまで成長させなければならぬことにより、操作過飽和度 σ_g にも依存したものと考えられた。

4. 結言

エタノールを貧溶媒として用い、予め貧溶媒を含む塩の溶液からの晶析操作を行うことにより、単分散結晶が得られる塩化ナトリウムの晶析操作では、その装置内現象に基づき、過飽和度概念を核発生段階と結晶成長段階に分けて議論することが妥当であると考えられた。結晶平均径は操作過飽和度 σ_g の増加に伴い、増加する傾向を示した。算出した装置内結晶個数は相対初期過飽和度 σ_n の増加に伴い、指数関数的に増加する傾向が認められた。また、待ち時間は相対初期過飽和度 σ_n および操作過飽和度 σ_g の増加に伴い、減少する傾向を示した。

5. 課題

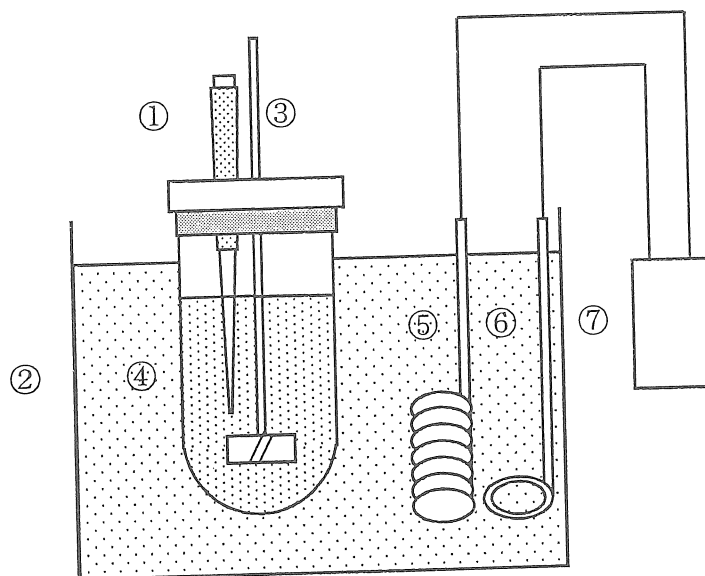
従来、貧溶媒添加晶析において、操作過飽和度を設定することは困難であったが、本系において、核発生のための過飽和度と結晶成長のための過飽和度を分けて考えることを見出すことができた。しかし、工業操作の上では、貧溶媒の添加箇所の混合を考えることにより、算出する必要があると考えられる。

6. 使用記号

- σ_n : relative initial supersaturation [mol/L]
- σ_g : operational supersaturation [mol/L]
- C_0 : sodium chloride - water saturated solution concentration [mol/L]
- C_{n_s} : sodium chloride - ethanol saturated solution concentration [mol/L]
- C : starting solution concentration [mol/L]
- C^* : apparent concentration after feed was added [mol/L]
- C_s : equilibrium concentration [mol/L]

7. 参考文献

- [1] Zijlema, T.G., Oosterhof, H., Witkamp, G.J., Van Rosmalen, G.M., (1995), 'Crystallization of Sodium Chloride with Amines as antisolvents', *ACS symposium series*, 667, 230-241, American Chemical Society, Washington DC.
- [2] H.Takiyama, T.Otsuhata and M.Matsuoka, (1998), 'Morphology of NaCl Crystals in Drowning-Out Precipitation Operation', *Institution of Chemical Engineers*, 76, 809-814
- [3] Paulo A.Barata, Maria L.Serrano, (1996), 'Salting-Out Precipitation of Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP) I. Precipitation mechanism', *Journal of Crystal Growth*, 160, 361-369
- [4] S.Kaneko, Y.Deguchi, Y.Yamagami, and I.Hirasawa, (2001), 'Nucleation and Crystal Growth Phenomena of Sodium Chloride Under the Condition of High Ethanol Concentration', *6th World Congress of Chemical Engineering*, 4105
- [5] 金子正吾, 山上泰弘, 平沢泉, (2001), '貧溶媒添加法による塩化カリウム存在下の塩化ナトリウムの晶析', *海水誌*, 55-2, 91-96



- ① Macro pipette
- ② Thermostat bath
- ③ Impeller
- ④ Crystallizer
- ⑤ Cooler
- ⑥ Heater
- ⑦ Thermal controller

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1 Operational Conditions

Starting solution	saturated sodium chloride solution in water - ethanol system
Ethanol volumetric fraction in the starting solution [-]	0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75
Feed solution	ethanol
Volume of feed [ml]	2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0
Agitation speed [rpm]	250
Operational time [min]	15

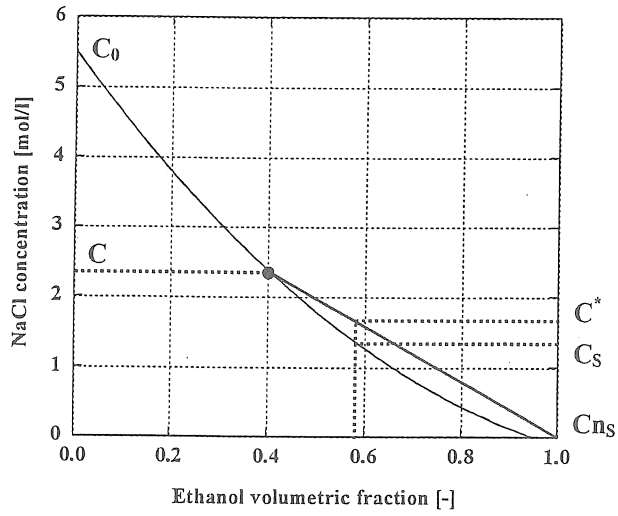


Fig. 2 Supersaturation model in the solubility curve

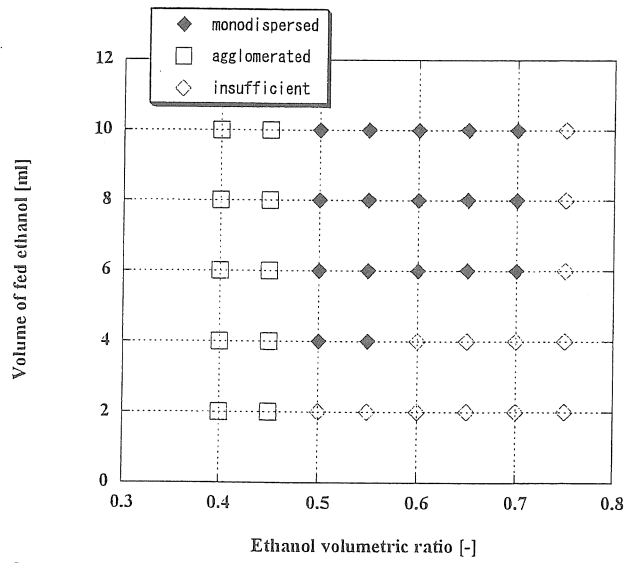


Fig. 3 Operational range for obtaining monodispersed crystals

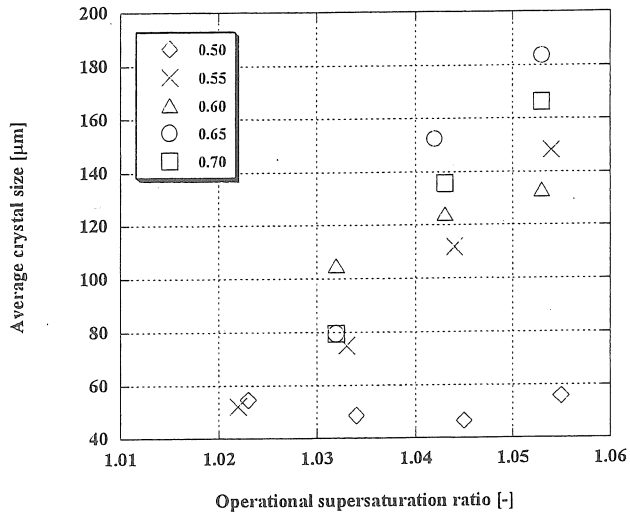


Fig.4 Relationship between average crystal size and operational supersaturation ratio

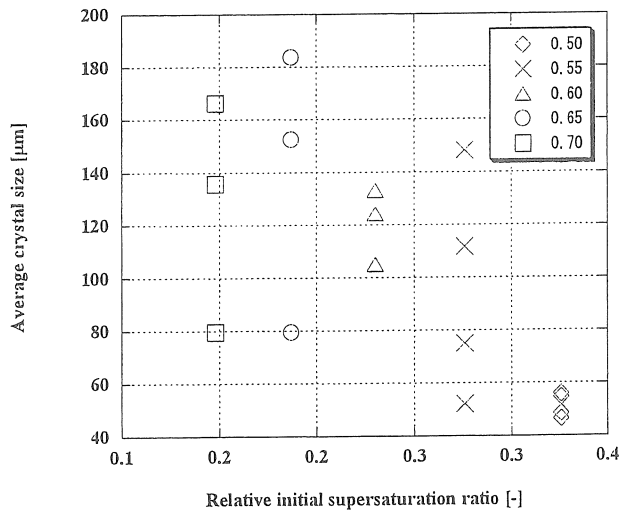


Fig.5 Relationship between average crystal size and relative initial supersaturation ratio

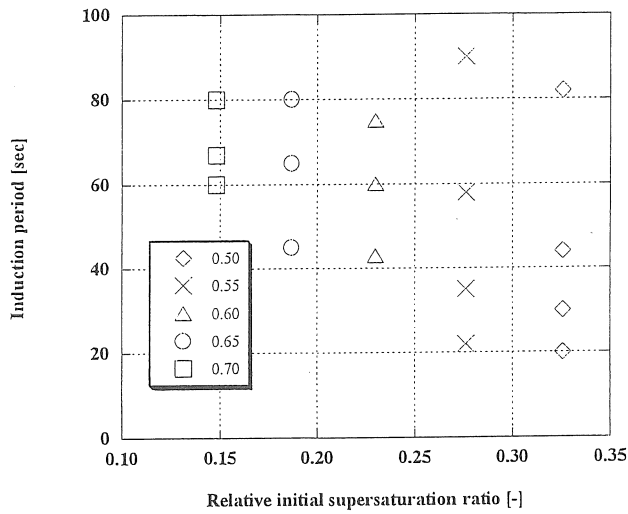


Fig.8 Relationship between induction period and relative initial supersaturation ratio

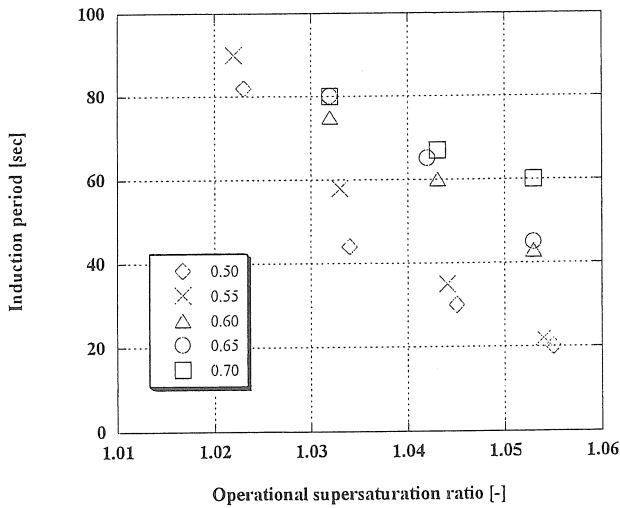


Fig.9 Relationship between induction period and operational supersaturation ratio

Nucleation Phenomena of Sodium Chloride Crystals by Antisolvent Crystallization

Izumi HIRASAWA, Shogo KANEKO, Yasuhiro YAMAGAMI and

Heisuke TOCHIHARA

Department of Applied Chemistry, Waseda University

Summary

The antisolvent crystallization of sodium chloride was carried out batchwisely to observe nucleation phenomena using ethanol as antisolvent. Generally, antisolvent crystallization often results in producing fine, variously shaped crystals and agglomerated, because of the high supersaturation produced by the addition of antisolvent in the local area of the inlet region. Authors have proposed a new idea to relieve high local and bulk supersaturation by choosing the operational conditions of high ethanol concentration. Obtained crystals were seemed to be unagglomerated and monodispersed in the optimum range of ethanol concentration. From the observation of nucleation phenomena, it was considered that nucleation induced by antisolvent addition would occur at the local supersaturation produced on the interface between starting solution and feed solution. On the other hand, crystal growth would proceed at the supersaturation produced by the sufficient mixing of feed solution with the starting solution. Average crystal size increased with increasing operational supersaturation σ_p . The number of produced crystals increased with increasing relative initial supersaturation ratio σ_n . The induction time was influenced by both relative initial supersaturation ratio and operational supersaturation ratio. Since the number of crystals depended on the relative initial supersaturation ratio, nucleation was considered to be influenced by local mixing.