

懸濁型製塩装置の操作・設計に関する食塩結晶成長速度の新規解釈

滝山博志

東京農工大学・化学システム工学科

1. 背景および目的

NaCl の単一結晶の成長速度は微結晶が存在すると促進されることが知られている。製塩装置内では非常に多くの結晶が懸濁しており、微結晶が常に存在しているときの成長現象については十分に議論されていない。本研究では NaCl—水系で、微結晶粒子群を連続的に供給したときの単一結晶の成長を観察し、成長速度を測定した。このとき微結晶粒子群の粒径分布を変化させることで、成長促進効果への影響を調べ、さらに結晶品質(母液の含有)にどのような影響を及ぼすかを検討した。

2. 実験方法

NaCl の過飽和溶液と NaCl の高温飽和溶液とを攪拌子内蔵の Y 字管に導入し微結晶を発生させた。2 液混合後の滞留時間 θ_r を変更することで微結晶の粒径を変えた。微結晶含有のスラリーは NaCl の単一結晶が固定してある成長セルに導入した。約 2 時間微結晶を含まないクリアな溶液を連続供給した後、スラリーに切り替え、スラリーを約 1 時間連続供給した。成長速度は単一結晶の粒径の経時変化から算出した。同時に結晶品質を母液含有(インクルージョン形成)の程度から検討した。

3. 実験結果及び考察

濃度の異なる 2 つの NaCl 溶液の混合によって臨界核付近の粒径の微結晶が発生し、滞留時間を変更することで成長セルに導入するスラリー中の微結晶の粒径を変化させることができた。成長セルにスラリーを連続供給したときの成長曲線を Fig.1 に示す。スラリーを連続供給した場合の結晶を観察したところ、成長促進が持続しているときにも結晶内部にはインクルージョンが生成していることが分かった。

4. 結論

微結晶を連続的に供給した結果、以下の結論を得た。①成長促進は一時的ではなく持続しており、クリアな溶液で成長した場合は異なる成長速度を示した。②微結晶発生直後から成長促進が持続している間、インクルージョンの形成が見られ、結晶品質に影響していることが分かった。

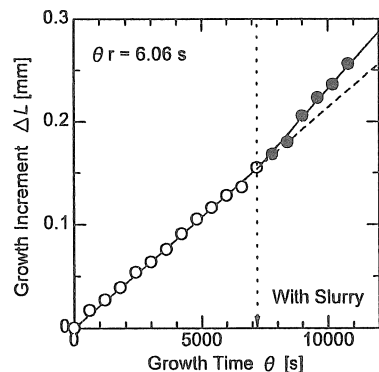


Fig.1 Growth curve during continuous micro-crystals feeding ($\theta_r=6.06$ s)

8

助成番号 0208

懸濁型製塩装置の操作・設計に関する食塩結晶成長速度の新規解釈

滝山博志（東京農工大学・化学システム工学科）

1. 研究目的

実際の製塩装置内には、分級の工夫がされているとはいえ、様々な大きさの結晶粒子が数多く懸濁している。懸濁条件下では、結晶—槽壁間の衝突および結晶間の衝突に伴う結晶の破損・摩耗、そして結晶同士の凝集などの現象が生じている可能性がある。近年では、より高品質な製品結晶が要求されるようになり、製塩装置のみならず、晶析装置を設計する際に装置内の成長現象を考慮する必要性が増してきている。しかし、実際の成長現象に直接関わる成長速度の測定は、必ずしも懸濁条件の有無に関する考慮を払っていない。

たとえば、成長速度の測定法は大別して二つあり、一つは過飽和溶液中に固定された単一結晶の面成長速度、結晶の質量増加速度を測定する方法であり、もう一つは、①定常状態で完全混合が達成されている、②結晶の成長速度は粒径にはよらない、③結晶の破損や凝集は生じないと仮定できる連続型晶析装置内の結晶の粒径分布関数式を解くことによつて、結晶の成長速度を求めるという方法（結晶粒子群を用いる方法）である。これら二つの方法で、前者は系内に他に結晶が存在しておらず、後者は多くの結晶が存在している。

実験的に比較的簡単なのは単一結晶を用いる方法であり、結晶成長速度を測定するときには多く使用されている。ただし、他の結晶が存在していない理由から、そこで測定された成長速度を、実際の装置設計や操作設計に用いても良いか否かについては議論しておく必要がある。

そこで、成長現象の解析のためには、懸濁粒子の影響を考慮する必要があり、懸濁粒子の比較的大きな結晶の成長への影響の程度を定量的に見積もることが必要である。

これらの問題意識をもとに、単一結晶と結晶粒子群の成長速度と成長現象を比較検討した研究が幾つか行われてきている。そのなかで、凝集以外にも成長速度を促進する現象として、晶析装置内にある単一結晶の成長速度が、微結晶の存在により促進されることが多く知られるようになってきている。

1. 1 既往の研究

過飽和溶液中の微結晶の挙動についての報告例を幾つか挙げる。

豊倉らはカリ明礬—水系で、流動層型晶析装置から、微結晶（二次核）をセル内に供給し、過飽和溶液中で種結晶の成長現象を観察した¹⁾。結果、微結晶が種結晶に付着する現象が観察され、微結晶の付着によつて種結晶の成長速度が増加すると報告した²⁾。また、

種結晶に付着した微結晶の多くは消滅し、痕跡は残らなかったことも報告した。さらに、一部の微結晶が付着した表面付近のクラックの形成も確認している³⁾。

清水らは、硝酸バリウム-水系を用いて、硝酸バリウム結晶の(1 1 1)面の成長ステップの移動速度を微分干渉顕微鏡で観察した。核発生によって生じた微結晶が成長表面に付着すると、そこからスパイラル成長が生ずることを観察した。さらに、ガラス棒の衝突により表面の一部を破損させたカリ明礬結晶の成長表面を観察した。破損時に生じた多くの微結晶片が成長に伴い新たな成長面に覆われることを観察した。そのような面では、巨大ステップが形成しやすく、それが移動する際に、母液の取り込み(インクルージョン)が生じることを報告した⁴⁾。また、MSMPR型晶析装置内に固定したカリ明礬の種結晶の成長速度に溶液中の微結晶の凝集が関わっていることを示し、微結晶が懸濁している溶液と懸濁していない溶液中では、前者の成長量の方が大きいことを報告した。

横田、斎藤らは、セル内に固定した塩化ナトリウム種結晶の成長の様子を光学顕微鏡で観察した。溶液に同伴された微結晶(数 μm ~50 μm)が種結晶に付着すると、種結晶に欠陥が発生し、種結晶の表面にマクロステップが現れ、それが移動する際に合体し、この合体したマクロステップを後続のマクロステップが追い越すなどの現象を観察した⁵⁾。また、微結晶が取り込まれる際に、種結晶の一時的な成長速度の増加がみられ^{6,7)}、より成長が促進された方が、インクルージョンが多く形成された。さらに、成長促進現象は、微結晶付着面に限らずほかの面でも起きることを報告した。

松岡らは、過飽和溶液中に固定された単一結晶の成長速度は、核化によって生じた微結晶によって促進する現象を報告している^{8,9,10)}。微結晶の発生方法によっても成長促進効果が変化することから、微結晶の発生方法の違いによる単一結晶の成長速度の変化も確認した。微結晶は一次核発生(高温飽和溶液の添加)および二次核発生(市販結晶、粉碎結晶の添加)の機構により発生させた。結果、過飽和溶液中で発生した微結晶粒子群は単一結晶の成長速度を促進する効果があり、一次核発生と考えられるほうが、その影響は大きくなると報告した。また、槽内の溶液濃度の変化を測定したところ、微結晶の添加後、または核発生後、溶液濃度は低下することも報告した。

1. 2 本研究の目的

以上の研究は、一時的に結晶に微結晶を作用させた、あるいは一時的に微結晶を発生させた場合であり、連続的に供給した場合には十分に議論されていない。また、微結晶が懸濁した状態での単一結晶の結晶品質に対する影響を検討した研究はあまり行われていない。晶析では多くの場合、懸濁条件下で結晶が製造されているので微結晶が常に存在している条件下での単一結晶の成長速度と結晶品質を把握する必要がある。

そこで本研究では食塩-水系において、微結晶粒子群を連続的に供給したときの単一結晶の成長を観察し測定する。このとき微結晶粒子群の粒径分布を変化させることで、成長

促進効果への影響を調べ、さらに結晶品質にどのような影響を及ぼすかを検討することを目的とした。

過飽和溶液中での微結晶の挙動を総合的に解析し、晶析装置内での成長現象を予測することができれば、晶析操作、装置設計の指針の確立に大きく貢献することが期待できる。

2. 研究方法

2. 1 連続微結晶の発生方法

過飽和溶液中に固定された結晶の成長速度に与える微結晶の影響について、単一結晶の成長促進効果が最も顕著に見られたのは高温飽和溶液の添加（一次核化）であった。そこで、本研究でも塩化ナトリウム-水系で、高温飽和溶液の添加によって微結晶を発生させ、連続的に供給する方法について検討した。

塩化ナトリウムは、和光純薬工業（株）製の特級のものを使用し、水は蒸留水を $0.1\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過したイオン交換水を用いた。溶液調製の方法は、塩化ナトリウムを過剰に加えた水溶液を原料溶液の温度(27°C 、 35°C)で長時間攪拌し、残った塩化ナトリウムを固液分離した。この手順で2液混合型の微結晶発生装置に供給する 27°C の飽和溶液と 35°C の飽和溶液（高温飽和溶液）を調製した。さらに、 27°C の飽和溶液は 2°C の過冷却度をつけて溶液温度 25°C で実験を行った。溶液濃度は $\pm 10^{-5}\text{g/ml}$ の精度をもつ密度比重計で密度から換算した。

微結晶は攪拌子内蔵のY字管チューブに、 25°C の過飽和溶液と 35°C の高温飽和溶液を導入し発生させた。発生させたスラリーはY字管出口につなげたチューブによって単一結晶の固定してある成長セルに導入した。このチューブの長さは可変とし、発生微結晶の滞留時間、すなわち、粒径を変更可能としてある。微結晶発生装置を Fig. 1 に示す。

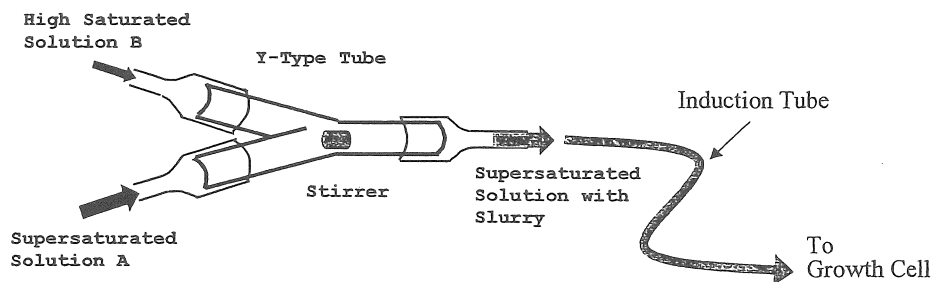
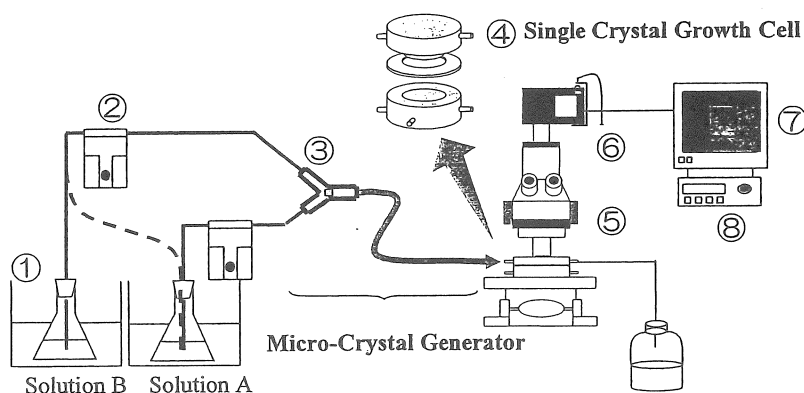


Fig. 1 Micro-crystal generator

発生させた微結晶は電子顕微鏡で観察し、その画像から粒径分布を計測した。粒径は Feret 径で測定し、微結晶発生装置後のチューブの長さ（滞留時間）と平均粒径の関係を測定した。

2. 2 塩化ナトリウム結晶の成長セル

微結晶の粒径を変化させ、微結晶を含むスラリーを連続的に、成長セルに導入したときの単一結晶の成長速度ならびに成長促進について検討するために、さきの微結晶発生装置と成長セルとを組み合わせた装置を作成した。この実験では単一結晶の成長促進が結晶品質に与える影響についても検討した。実験装置を Fig. 2 に示す。



- | | | |
|------------------------------|----------------------|---------------------------|
| ① Thermostat Bath | ② Tube Pump | ③ Micro-Crystal Generator |
| ④ Single Crystal Growth Cell | ⑤ Optical Microscope | |
| ⑥ TV Monitor | ⑦ Video Recorder | |

Fig. 2 Experimental apparatus

塩化ナトリウムと $0.1\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過したイオン交換水を用いて 27°C の飽和溶液と 35°C の飽和溶液を調製した。これらの溶液は、密度比重計を用いて密度測定し濃度を求めた。 27°C の飽和溶液を徐々に冷却し 25°C の過飽和溶液とした (Solution A)。2液の調製が終わった後、 0.3mm の白金線の先に固定した観察用単一結晶をセル内に吊るした。はじめに、 25°C の過飽和溶液をチューブポンプで吸い上げ微結晶発生装置を通してセル内に供給し、約2時間単一結晶を成長させた (微結晶を含まない溶液中での成長)。その後、 35°C 高温飽和溶液 (Solution B) の供給を開始しさらに1時間程度成長させた (微結晶を含む溶液中での成長)。

実験中の単一結晶の様子は、光学顕微鏡に取り付けたデジタルカメラからビデオデッキに出力し撮影・録画を行った。録画した画像をモニター画面上から単一結晶の粒径の経時変化を測定して成長速度を算出した。

3. 研究結果

3. 1 微結晶発生実験

実験条件の一例を Table 1 に示す。

Table 1 Experimental conditions for micro-crystal generator

Run No	Solution A [ml/s]	Solution B [ml/s]	Tube length [cm]	Residence Time θ_r [s]	Supersaturation
1	0.3	0.05	10	2.02	0.00223
2			20	4.04	0.00242
3			50	10.1	0.00212
4			70	14.1	0.00223

Solution A: Supersaturated Solution (25°C) Solution B: Saturated Solution (35°C)

発生させた塩化ナトリウム結晶の電子顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。

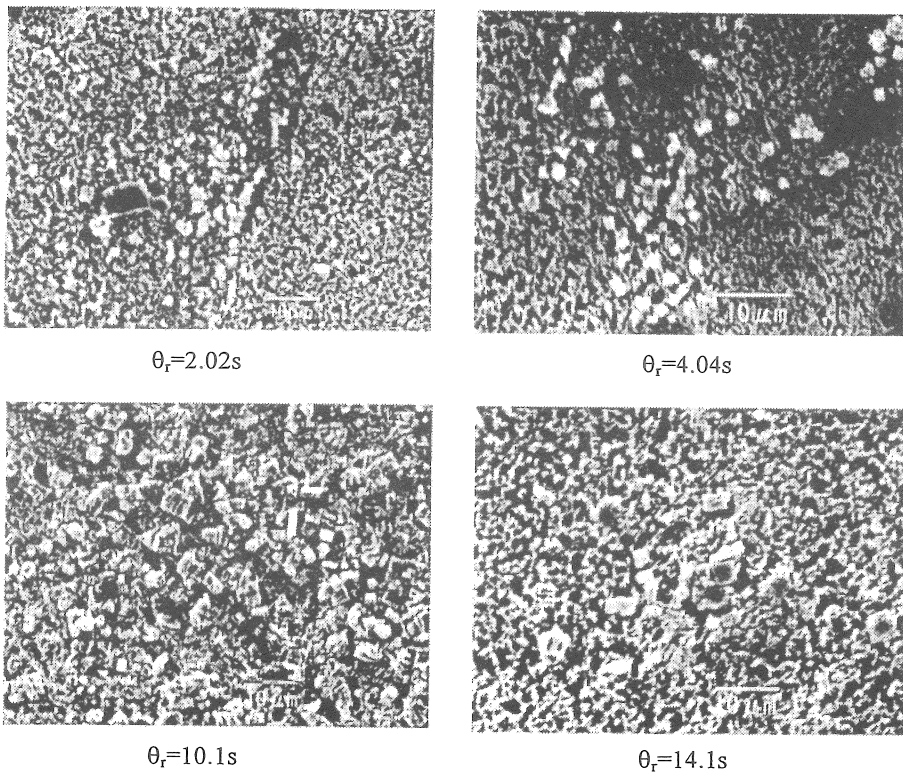


Fig. 3 Photomicrographs of generated NaCl micro-crystals

発生した塩化ナトリウムの微結晶の粒径分布を Fig. 4 に示す。

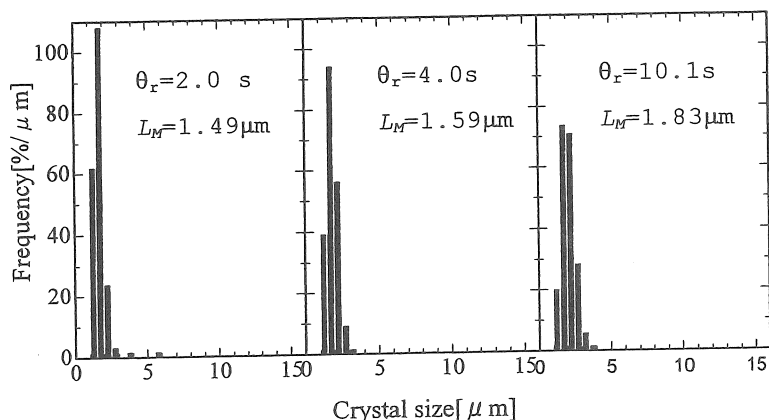


Fig. 4 Crystal size distribution of generated NaCl micro-crystals

3. 2 単一結晶の成長現象

微結晶の発生実験により、 θ_r を変化させることで微結晶の大きさがある程度制御できることが明らかになったので、微結晶発生装置を成長セルにつなぎ、塩化ナトリウムの単一結晶の成長実験を行った。実験初期は、スラリーの導入なしに、クリアな溶液で実験を行い、後半に Solution B を導入することで微結晶を発生させ、スラリーを導入した。

実験結果の一例を Figs 5,6 に示す。

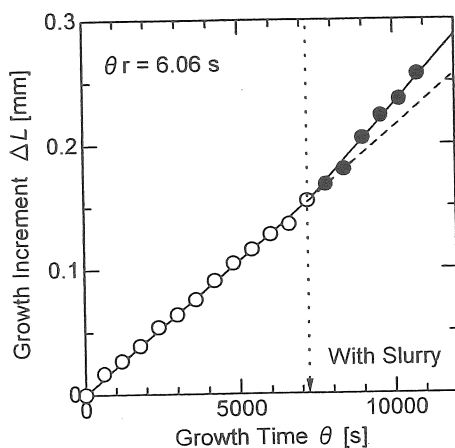


Fig. 5 Growth curve during continuous micro-crystals feeding ($\theta_r=6.06$ s, $\varepsilon=1.38$)

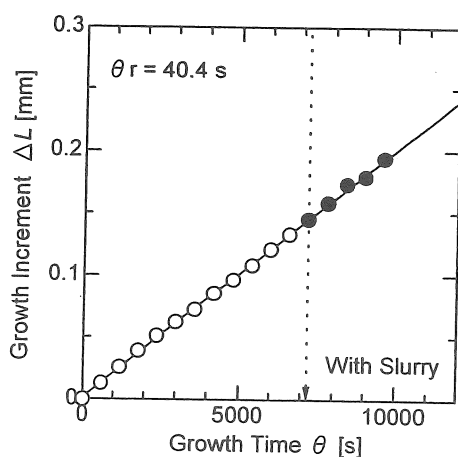


Fig. 6 Growth curve during continuous micro-crystals feeding ($\theta_r=40.4$ s, $\epsilon=1.02$)

4. 考察

4. 1 微結晶の粒径分布について

微結晶発生装置で2液を混合したときに発生する微結晶の粒径を評価する。滞留時間が短い $\theta_r=2.02$ s の条件の場合、Eq. (1)から塩化ナトリウム結晶の臨界半径を次式より計算して核の粒径 d_c を見積もると、 $1.42\ \mu\text{m}$ となる。 $\theta_r=2.02$ s の平均径が $1.49\ \mu\text{m}$ であることから、微結晶は2液混合直後に発生し、その後の滞留時間に成長したことがわかる。

$$d_c = 2 \times r_c = 2 \times \frac{2\gamma V_M}{kT (\ln S)} \quad (1)$$

ここで、 γ ：表面エネルギー (38mJ/m^2)、 V_M ：molecular volume、 k ：ボルツマン定数、 T ：溶液温度である。 $\theta_r=2.02$ s のときの、過飽和比 S は1.0021である。

次に、Fig.4 の粒径分布測定の結果みると、微結晶発生装置内で2液を混合した後の滞留時間が長くなるにつれて平均粒径が大きくなっていることがわかった。滞留時間と平均粒径の関係は、実験毎にばらつきが大きいものの、滞留時間が長くなるにつれて、粒径が大きくなり、そして変化しなくなることがわかった。この結果は、微結晶の成長のために過飽和度が消費されたためであると考えられた。滞留時間と平均粒径の関係を Fig. 7 に示す。 $\theta_r=0$ のときの粒径は、臨界直径をプロットした。

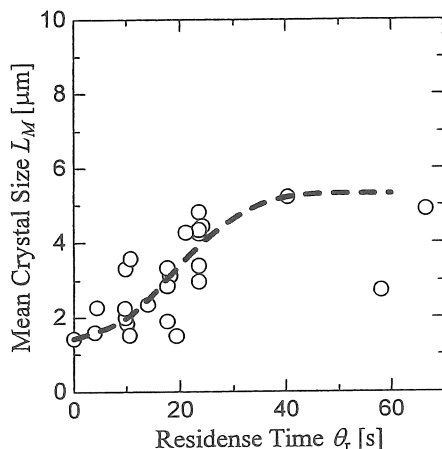


Fig. 7 The effects of residence time θ_r on mass based mean size L_M of micro-crystals

4. 2 微結晶による成長促進

成長セルの実験から、微結晶を連続的に供給することで単一結晶の成長促進の持続がみられた。

Figures 5,6の結果を比較してみると、成長促進は微結晶発生装置の滞留時間が短い（発生微結晶の粒径が小さい）方が顕著に持続が見られて、滞留時間の長い（発生微結晶の粒径が大きい）Fig. 6では成長促進はほとんど見られなかった。つまり、成長促進は発生微結晶の粒径に依存していて、その粒径が臨界直径（過飽和度 $\sigma = 0.0021$ のとき $1.42 \mu\text{m}$ ）に近づくほど大きくなる傾向にあった。

Solution Bを混合すると、成長セルに導入される溶液の濃度がSolution Aのみを供給した場合よりも増加する。そこで、2液混合による見かけの溶液濃度を算出し、その濃度から成長速度を見積もった。Figure 5の点線で示した直線が、その条件で見積もった成長曲線である。実際の成長曲線が●で示してあるが、溶液濃度の増加以上に微結晶の存在が成長速度に影響していることがわかる。

4. 3 成長促進係数

成長促進の程度について検討を行うために成長促進係数 ε を Eq. (2)のように定義した。

$$\varepsilon = \frac{\text{微結晶を含むスラリー中での単一結晶の成長速度}}{\text{微結晶を含まない溶液中の単一結晶の成長速度}} \quad (2)$$

Solution Bの導入で、わずかではあるが溶液濃度が増加するので、Eq. (2)の分母の成長速

度は2液混合後の見かけの溶液濃度から見積もった成長速度の値を用いた。

4. 4 成長促進が結晶品質に及ぼす影響

持続的な成長促進現象が、結晶品質に及ぼす影響を微分干渉顕微鏡(OLYMPUS 製 BX60)を用いて考察した。微分干渉顕微鏡では結晶表面と結晶内部の観察を行った。

微結晶を一時的に供給した場合の結晶内部の写真を Fig. 8 に示す。この写真を見ると、インクルージョンの形成が連続的ではなく局所的に結晶内部に取り残されていることが確認できた。Figure 8 の矢印は、微結晶を一時的に発生させた時点を示している。

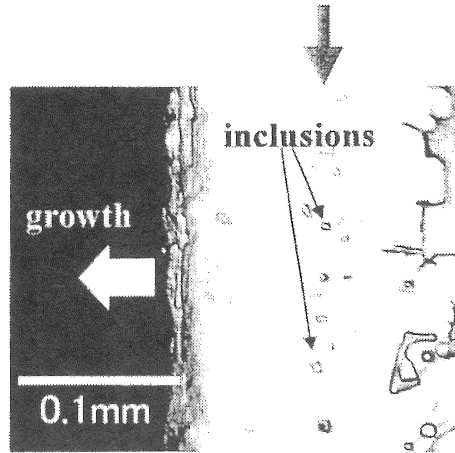


Fig. 8 Formation of inclusions in the mother single crystal by temporarily induced micro-crystals

一方、連続的に微結晶を発生させた場合の、結晶写真を Fig. 9 に示す。

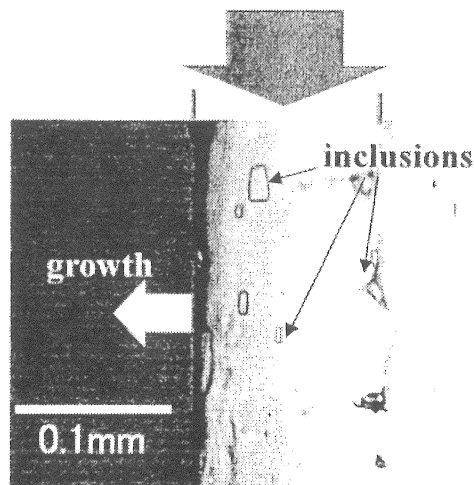


Fig. 9 Formation of inclusions in the mother single crystal by continuous induced micro-crystals

Figure 9 の矢印は、微結晶を連続的に供給している時間を示している。

微結晶を連続的に供給した場合、インクルージョンの発生も、単一結晶の成長とともに持続することがわかった。

5. 結論

微結晶存在下での結晶成長現象を検討するために、微結晶を連続的に供給できる装置を開発し、微結晶による成長促進と、結晶品質に対する影響を検討した。

微結晶の発生方法として高温飽和溶液の供給を行ったが、その結果、微結晶は2液（微結晶を含まない25℃過飽和溶液と35℃高温飽和溶液）混合直後に発生しており、実験的なばらつきはあるものの、混合後の滞留時間が長くなるにつれて平均粒径が増加することがわかった。

また、微結晶を含むスラリーを連続的に供給したときの単一結晶の成長速度ならびに成長促進について検討したところ、成長促進が持続する場合と成長促進が見られない場合があった。この成長促進は発生微結晶の粒径に依存していて、その粒径が臨界直径に近づくほど大きくなる傾向にあった。

さらに、単一結晶の成長促進が結晶品質に与える影響についても検討した結果、微結晶の連続供給により成長促進が持続するとき、インクルージョンの形成も持続した。

6. 今後の課題

懸濁型の晶析装置内に微結晶が存在する場合の、結晶粒子の成長速度は単純にクリアな溶液中で測定された成長速度とは異なることが明らかとなった。引き続き、懸濁条件下での成長機構をモデル化し、結晶粒子群の成長速度を正確に見積もるためには、凝集・破損などの他の現象との相互関係の解明が必要になると考えられる。

7. 参考文献

- 1) Toyokura, K., et al.; *Ind. Crystn.* 84, Elsevier Sci. pp.37-42, Amsterdam, (1984)
- 2) Toyokura, K., et al., *World Congress III of Chem. Eng. vol. II*, pp.1020-1023, Tokyo, (1986)
- 3) Toyokura, K., et al., *Ind. Crystn.* 87, Elsevier Sci. Pub. pp.215-218, Amsterdam, (1989)
- 4) 清水健司ら, *化学工学論文集*, 12, (1986), 388-392
- 5) Yokota, M., et al, *AIChE*, 43, (1997), 3264-3270
- 6) 横田政晶, *日本海水学会誌*, 52, (1998), 3-13
- 7) Saito, N., et al *Int. Symp. on Ind. Crystn.*, 14th, (1999)
- 8) Matsuoka, M., et al., *Seventh Symposium on Salt, Vol. II*, pp.177-182 (1993)
- 9) Matsuoka, M., et al., *J. Crystal Growth*, 158, (1996), 322-327
- 10) Takiyama, H., et al., *J. Crystal Growth*, 192, (1998), 439-447

New Interpretation of NaCl Crystal Growth Rate for Operation and Design of Multiparticle Crystallizers

Hiroshi TAKIYAMA

Department of Chemical Engineering

Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

Summary

Introduction

Phenomenon of NaCl crystal growth rate enhancement by the presence of micro-crystals has been measured and analyzed. In the previous studies, temporary generating of micro-crystals was considered, however, growth rate was not discussed under the conditions of a continuous slurry feeding. In the industrial crystallization, the crystals are produced under suspension conditions. In this study, while micro-crystals were fed continuously, growth phenomenon of a single crystal was observed and the growth rate was measured. The particle size distribution of micro-crystals was changed and the effect of this distribution on the growth rate enhancement was investigated, and the effect on the crystal quality was also discussed.

Experimental

Two different concentration solutions were supplied to a Y type micro-crystal generator. The particle size of micro-crystals was changeable by selecting the residence time θ_r after the mixing of two solutions. A NaCl single crystal was fixed in a growth cell, after feeding the clear solution without micro-crystals for about 2 hours, the feed was changed to the slurry containing the micro-crystals of voluntary sizes, and the slurry was fed continuously.

Results and Discussion

Growth Enhancement: A typical result of growth enhancement is shown in Fig.1.

Crystal Quality: While micro-crystals were fed continuously, inclusions were generated throughout growth of the single crystal.

Conclusion

As the results of continuous slurry feeding, the following conclusions were obtained. (1) The growth rate enhancement was not temporary but maintained during slurry feeding. (2) The inclusions were generated while the growth rate enhancement was continuing.

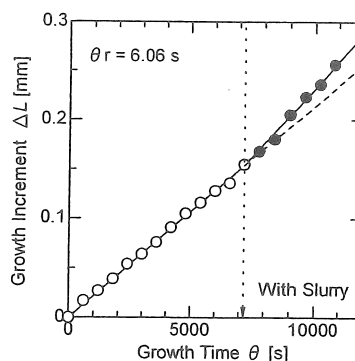


Fig.1 Growth curve during continuous micro-crystals feeding ($\theta_r=6.06$ s)