コンタクトニュークリエーション機構によるカリミョウバン 2次核の発生に及ぼす衝突条件の影響[†]

清水健司・山本垂生・久保田徳昭

岩手大学工学部 応用化学科^{††}

種晶の表面にガラス棒を衝突させ、その時発生する2次核の数および粒度に対するエネルギー(370, 1110, 1700および2230 erg), 衝突回数(5, 10, 20, 30および40回), 衝突間隔(1, 5, 10, 30および60 sec)の影響を実験的に調べた。衝突1回当たりの2次核数は、衝突エネルギーの大きさには無関係であったが、繰り返し回数の増加にしたがい増加した。また、衝突間隔が約20秒以下では、2次核数(衝突1回当たり)は 10^2 オーダーであるが、30秒以上になると、 10^3 オーダーに増加した。破損した結晶表面が、2次核をより多く発生しやすい状態になるには時間が必要であることが示された。また、同一条件でも、2次核数のバラツキは大きく、このバラツキは、種晶自身の特性(表面の荒れ、脆さ)の違いによるものであろうことが種晶表面の観察から推察された。本実験条件下では、2次核の大きさは、数 μm ～約20 μm のものが大半をしめていた。

緒 言

結晶器内では、数多くの、しかも、大小様々の結晶が懸濁し、器壁(邪魔板を含む)、攪拌羽根、あるいは結晶同志と頻りに衝突を繰り返している。このような条件下における結晶核の発生は、結晶の衝突による2次核発生、いわゆるコンタクトニュークリエーションが大部分であるとされている³⁾。

ところが、衝突に伴い発生する2次核の数、粒度については、いままでのところ厳密にとらえられているとは言いがたい。2次核数に関する論文をみても、2次核数が衝突エネルギーに比例して増加するとしたもの^{2,4)}、あるいは、エネルギーに対して最大値を示すとしたもの¹⁾、また、2次核数が結晶懸濁密度あるいは回転数のべき乗に比例するとしたもの^{3,7)}などケーススタディー的な報告が多く、必ずしも結果は一致していない。また、粒度についても測定例は少ない^{5,6,11)}。

そこで本研究では、コンタクトニュークリエーションの検討の一環として、前報^{8,9)}での結晶表面と2次核発生の関係の検討に引き続き、種晶表面状態に着目しながら、衝突のエネルギー、繰り返し回数、時間間隔と2次核数および粒度の関係について実験的に調べた。

1. 実 験

1.1 実験装置

(a) 2次核数測定用核発生セル Fig.1(a)に、2次核測定用核発生セルを示す。容量50mlの秤量ビンを核発生セル①とした。核発生セルには、蓋にL字型種晶ホルダー(Pyrex製ガラス棒)②と衝突用ガラス棒(長さ100mm, 直径2mm, 重さ0.6g)③からなる2次核発生器が固定されていて、実験の都度セットした。

(b) 2次核粒度測定用核発生セル Fig.1(b)に、2次核粒度測定用核発生セルを示す。Pyrex製ガラス管を細工し核発生セル(容量10ml)⑤とした。核発生セルには前述と全く同じ2次核発生器を実験の都度セットした。核発生セルの底面には、発生した直後の2次核を捕獲するための、孔径0.6 μm のニュークリポアーフィルターが張っておりフィルター下部のガラス管は吸引ろ過用の減圧ビンと連結している。

1.2 種晶の調整

市販のカリミョウバン試薬(和光純薬㈱, 一級)をふるい分けし粒径1680～2000 μm の結晶を採り、その中から正八面体をした形の良い結晶を選び、種晶とした。

1.3 2次核数の測定

飽和温度 $T_s=313.15\text{K}$ のカリミョウバン水溶液を、318.15Kに昇温し、孔径20～30 μm のガラスフィルターでろ過した後、その温度で核発生セル①に約50ml採る。溶液温度を核発生温度 $T_n=311.15\text{K}$ (過飽和度 $\Delta T=2.0\text{K}$)にした後、2次核発生器をセットし、L字型種晶ホルダー

[†] 1987年12月17日受理; 化学工学協会第51年会(大阪, 1986年3月)にて発表

^{††} 〒020 盛岡市上田4-3-5

Fig. 1 Experimental apparatus for measurement of the number of secondary nuclei (a) and the size of secondary nuclei (b)

ーの先端に接着した種晶の表面にガラス棒を衝突させ、2次核を発生させた。溶液温度の確認は熱電対を用いて行った。その後、すばやく2次核発生器を核発生セルから取り除き別の蓋をした。この時点では、発生した2次核は小さくて見えないので、そのまま核発生セルを核発生温度 T_n と同じ温度に保持し、2時間成長させた。そして、成長した2次核の数を拡大鏡 (x10) を利用して数えた。衝突条件 (Table 1 参照) を変えて実験を行った。

1.4 2次核粒径の測定

飽和温度 $T_s = 313.15\text{K}$ のカリウム過マンガン酸水溶液を、 318.15K に昇温し、孔径 $20\sim 30\mu\text{m}$ のガラスフィルターで濾過した後、その温度で核発生セル④に約 10ml 採る。前述と全く同様に2次核を発生させ、すばやく種晶をホルダーごと核発生セルから取り出し、2次核を含んだ溶液を数秒で濾過した。場合により、濾過をすみやかに行うために加圧も行った。濾過終了後、ニュークリポアーフィルター⑦上に捕獲した2次核の大きさを電子顕微鏡により測定した。なお、2次核を含まない溶液を濾過した後、フィルター上を電子顕微鏡で観察し、濾過操作等により核発生が起こらないことは確認した。衝突条件は、前述の2次核数の測定の場合と全く同様にした。

なお、種晶は、いずれの実験も、使用する直前に種晶

* 臨界径による2次核の消滅については確認できなかったが、成長時間内での結晶付着等による結晶数の変化がないことは別実験で確認した。

Table 1 Experimental conditions

Saturation temperature	T_s [K]	313.15
Nucleation temperature	T_n [K]	311.15
Contact energy	E_c [erg]	370, 1110, 1700, 2230
Repeated number of contact	N_c [-]	5, 10, 20, 30, 40
Contact time interval	I_c [s]	1, 5, 10, 30, 60

ホルダーの先端に接着した状態で蒸留水により洗浄し、種晶に付着している微結晶が剥がれ落ちることによる2次核発生、いわゆるイニシャルブリーディングを防いだ。別実験で、イニシャルブリーディングによる2次核発生を防げたことは確認した。

1.5 結晶表面の観察

前述の実験3, 4, の全ての種晶について、衝突後の表面状態を、反射型ノマルスキー微分干渉顕微鏡 (オリンパス製, BHM型) により観察した。

2. 実験結果および考察

2.1 衝突エネルギーの影響

Fig. 2 に衝突エネルギー E_c と2次核数 N の関係を示す。縦線はデータのバラツキを、○印は10個から数10個の算術平均値を示す。同一条件にもかかわらず、いずれの衝突エネルギーにおいても2次核数は大きくバラついた。Bauerらの報告¹⁾のように、ある衝突エネルギーで最大値を示す (点線) とすることは無理があるように思

Fig. 2 Relation between the number of secondary nuclei N and contact energy E_c

(a)

(b)

Fig. 3 Photographs of the surface of the seed crystal after contact

われる。本実験条件下では、2次核数は衝突エネルギーに無関係であると判断した。

* 衝突エネルギーが著しく大きい(約20800 erg)場合の2次核の大きさを測定したところ、まれではあるが100 μm 以上の結晶が発生することがあった。

Fig. 4 Variation of the size distribution of secondary nuclei with contact energy E_c

Fig. 3 に、一例として、衝突エネルギー約1100 erg の場合の、衝突後の種晶表面の顕微鏡写真を示す。衝突エネルギーは、ガラス棒の位置エネルギーとした。衝突エネルギーが同一にもかかわらず種晶表面の破損の程度は相当異なる。破損の程度が大きい方 (Fig. 3-a) が2次核数が著しく多く、約1800個も発生した場合がある。したがって、前述の2次核数のバラツキは、前報⁸⁾で示した種晶表面の荒れの影響に加えて、種晶内部に存在するインクルージョンやクラック⁹⁾による結晶の脆さが破損のしやすさを左右した結果であると考えられる。

したがって、本実験の場合は、2次核数は衝突エネルギーの大きさよりも、種晶自身の特性に左右されたものとする。

Fig. 4 に、衝突エネルギーと2次核の粒度分布の関係を示す。衝突エネルギーの大きさを変えても2次核の粒度分布はあまり変わらない。2次核の大きさは、数 μm ～約20 μm のものが大半を占めていた*。

2.2 衝突の繰り返し回数の影響

Fig. 5 に、個々の種晶について衝突の繰り返し回数 N_c と2次核数 N (衝突1回当たり) の関係の数例を示す。

Fig. 5 Changes in the number of secondary nuclei N with contact number N_c
 $E_c = 1110 \text{ erg}$, $I_c = 1 \text{ s}$

同一の種晶について、まず、10回衝突させる。その後、さらに別の核発生セルにおいて10回の衝突を、という具合にこの操作を続け、それぞれのセルの発生数を測定し、繰り返しの結果とした。繰り返し回数の増加にともない2次核数が増加するもの (Fig. 5-a) もあれば、繰り返し回数の増加にもかかわらず変わらないもの (Fig. 5-b)、あるいは、繰り返しにもかかわらず2次核数が減少するもの (Fig. 5-c) があり、種晶ごとに傾向が著しく異なっていることがわかった。それぞれの種晶の衝突後の表面の顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。衝突の繰り返し回数の増加にともない2次核数が増加した種晶には、Fig. 6-(a) に示すように、大きなくぼみが見られ、凹凸も顕著であり、表面が著しく荒れているのがわかる。一方、2次核数が少なかった種晶は、Fig. 6-(c) に示すように表面がなめらかであることがわかる。やはり2次核数には、前述したように種晶個々の特性 (表面の荒れ、脆さ) が反映しているものと推察される。このように、2次核数はバラついたものの、Fig. 7 で示すように、繰り返し回数が多くなるにともない平均値 (○) は増加し、衝突を繰り返した種晶ほど2次核数が多く発生することを示している。これは、衝突による内部のクラック等の破損箇所が、繰り返し衝突を受けることによりさらに脆くなり、破損しやすくなったものと考えられる。

Fig. 8 に、繰り返し回数と2次核の粒度分布の関係を示した。2次核の大きさは、繰り返し回数が増加しても変化はなく、いずれの場合も、数 μm から約 $20 \mu\text{m}$ のものが大半をしめていた。このように、衝突を繰り返した種晶は、脆くなり2次核を数多く生むが2次核の大きさは変わらなかった。

2.3 衝突の時間間隔の影響

Fig. 9 に、衝突の時間間隔 I_c と2次核数 N の関係を示す。2次核数は、時間間隔が20数秒までの範囲では 10^2

Fig. 6 Photographs of surfaces of the same seed crystals as those used for the experiments in Fig. 5

Fig. 7 Relation between the number of secondary nuclei N and contact number N_c

個のオーダーで変化はないが、30秒以上になると、 10^3 個のオーダーに著しく増加することがわかった。つまり、衝突した直後より、ある程度の成長時間を経た方が、2次核は数多く発生するわけである。この結果は、破損した結晶表面が、2次核を、より発生しやすい状態にまで成長に要する時間、いわゆる“regeneration time”⁷⁾ の存在で説明できるものと考えられる。

ところが、この結果は、先の、衝突を繰り返した場合の結果 (Fig. 7) と一見矛盾する。しかし、これらの実験事実、従来言われている、“表面の修復”を、表面破損部の修復にとどまるものと考え、衝突の連続は、修復時間は不足でも、種晶内部に存在するインクルージョンやクラックによる結晶の脆さを助長し発生の増加をひきおこしていると考えられることもできる。つまり、ある衝突間隔における衝突の繰り返しは、2次核の発生を増加させる。しかも、さらに、その間隔を長くすると破損部表面の修復も進み、連続衝突による内部の脆さの増大による2次核の発生数増加に、修復による2次核の発生数の増加も加わり、さらに多くの2次核が発生するものと考えられる。

Fig. 10に、衝突の時間間隔と2次核の粒度分布の関係を示す。一例として、時間間隔が5秒と30秒の場合の結

* 衝突の時間間隔が長いほど、発生した2次核は、過飽和溶液中に滞在する時間は長くなり、測定時には、発生時より成長して大きくなっていることになる。微結晶の成長速度は、文献³⁾によると、過飽和度2.0 Kで、約 $1.5 \times 10^{-2} \sim 8.0 \times 10^{-2} \mu\text{m/s}$ である。単純に計算すると、衝突の時間間隔が30秒と5秒の場合では、最大で約 $10 \mu\text{m}$ の成長の差が生じる。Fig. 10の結果は、その成長量を考慮しても、衝突の時間間隔が長い場合ほど大きい2次核が発生していることを示しているようにもとれるが、結晶は、個々に成長速度がバラックので¹⁰⁾今後さらにデータの蓄積が必要と考える。

Fig. 8 Variation of the size distribution of secondary nuclei with contact number N_c . $I_c = 1 \text{ s}$

果を示した。いずれの場合も、2次核の大きさは、大半が数 μm ～約 $20 \mu\text{m}$ であるが、30秒の場合の方が、大きい2次核が発生している。したがって、衝突した種晶表面は、次の衝突までの間に2次核を発生できる状態に修復しているだけでなく、より大きな2次核を発生できる状態になることもある*と考えられる。

結 論

本実験条件下でのカリミョウバンのコントクトニュークリエーションによる2次核発生において、次の結果を得た。

1) 2次核数は、衝突エネルギーの大きさよりも、種晶自身の特性（脆さ、表面の荒れ）の違いにより著しく左右されることが種晶表面の観察から推察された。そして、2次核の大きさは衝突エネルギーの大きさによりあまり変わらず、数 μm ～約 $20 \mu\text{m}$ のものが大半を占めていた。

2) 2次核数は、衝突の繰り返し回数の増加により平均値で見ると増加するが、やはり、種晶自身の特性に左

Fig. 9 Relation between the number of secondary nuclei N and contact interval I_c

右された。しかし、2次核の大きさは、繰り返し回数が増加しても変化はなく、上記同様、数 μm ～約20 μm のものが大半を占めていた。

3) 2次核数は、衝突の時間間隔が20秒以下では、 10^2 個のオーダーであるが、30秒以上になると 10^3 個のオーダーに著しく増加することがわかり regeneration timeの存在がうかがえた。また、2次核は、衝突の時間間隔が長い場合、大きいものが発生することがあった。

4) 2次核数は、種晶個々の表面状態により著しく影響されることがわかった。

Nomenclature

E_c = contact energy	[erg]
I_c = contact time interval	[s]
L = size of secondary nuclei	[μm]
N = number of secondary nuclei	[-]
N_c = repeated number of contact	[-]
T_n = nucleation temperature	[K]
T_s = saturation temperature	[K]

Fig.10 Variation of the size distribution of secondary nuclei with contact interval I_c

ΔT = supersaturation temperature

[K]

Literature cited

- 1) Bauer, L.G., M.A.Larson and V.J.Dallons: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1253 (1974)
- 2) Clontz, N.A. and W.L. McCabe: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **110**, 6 (1971)
- 3) Garside, J. and S.J. Jancic: *AIChE Journal*, **22**, 887 (1976)
- 4) Kubota, N. and K. Kubota: *J. Crystal Growth*, **57**, 211 (1982)
- 5) Randolph, A.D. and M.D. Cise: *AIChE Journal*, **18**, 798 (1972)
- 6) Scrutton, A. P.A.M.Grootscholten and E.J.deJong: *Trans. IChem. E.*, **60**, 345 (1982)
- 7) Shakir, K. and M.A. Larson: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 160 (1978)
- 8) Shimizu, K., N. Kubota and I. Sunagawa: *J. Crystal Growth*, **69**, 119 (1984)
- 9) Shimizu, K. and N. Kubota: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **12**, 388 (1986)
- 10) idem: *J. Crystal Growth*, **85**, 543 (1987)
- 11) Youngquist, G.R. and A.D.Randolph: *AIChE Journal*, **18**, 421 (1972)

Effects of Collision Conditions on K-alum Secondary Nucleation by the Contact nucleation mechanism

Kenji Shimizu, Susei Yamamoto and Noriaki Kubota

Dept. of Appl. Chem., Iwate Univ., Morioka 020

Key Words : Secondary Nucleation, Collision Energy, Collision Frequency, Collision Interval, Regeneration Time, Seed Surface

The number and size of secondary nuclei produced by collision between a glass rod and a seed crystal were measured by changing the collision energy (370, 1110, 1700 and 2230 *ergs*), the number of repeated collisions (5, 10, 20, 30 and 40) and the time interval between collisions (1, 5, 10, 30 and 60 sec). The number of secondary nuclei per collision did not change with energy but increased linearly with increasing number of repeated collision. When the interval between collisions was shorter than 20 sec, the number of secondary nuclei per collision was 10^2 in order of magnitude, but when the interval was larger than 30 sec, the number became 10^3 . The last result suggests that time is needed to bring the crystal surface to a condition that generates secondary nuclei easily. The number of secondary nuclei scattered even at a fixed experimental condition. This seems, from microscopic observation of the surface of seed crystals after collision, to be due to differences in characteristics of seed crystal (roughness of surface, fragility). The size of most secondary nuclei ranged from several micrometers to about twenty micrometers.