

過飽和溶液中での結晶成長に伴う二重拡散対流

前田 知子, 城石 昭弘*, 山根 岳志, 吉田 正道, 宮下 尚

Double-diffusive convection during crystal growth in a supersaturated solution

Tomoko Maeda, Akihiro Shiroishi, Takeshi Yamane,
Masamichi Yoshida and Hisashi Miyashita

Double-diffusive convection during crystal growth in a supersaturated solution was investigated by experiments and numerical analysis. A solution was enclosed in a rectangular vessel holding a molded polycrystal on one of its vertical walls, and was cooled from the opposing wall at a constant rate. The flow of solution was visualized using tracer particles, and changes in temperature and concentration were measured at several points in the vessel. As crystals grew, a horizontally stacked multilayer was developed in the upper part of the vessel. The multilayer was found to originate from warmer, solute-deficient fluid ejected from crystal surfaces. Moreover, a simple mathematical model neglecting the volumetric increase of growing crystals was proposed to describe the flow behavior of solution during crystal growth. The results of numerical calculation using FDM revealed the development of concentration field with growing crystals.

Key Words : Crystallization, Double-Diffusive Convection, Concentration Measurement, Flow Visualization, Multilayer, Numerical Simulation, Supersaturated Solution

1. 緒 言

晶析操作は優れた分離・精製技術として古くから工業上重要な役割を担ってきたが、近年は融液晶析が機能材料製造技術として脚光を浴びており、さらに冷熱を必要としない潜熱蓄熱技術としての可能性も検討されるようになってきた。通常の溶液晶析が溶液中に懸濁した結晶の強制対流下での成長を扱うのに対し、融液晶析や潜熱蓄熱では液相中に設置されたバルク結晶が自然対流下で成長する場合を対象とすることが多い。この際、結晶の成長は結晶化熱の放出による熱対流を引き起こし、溶液が多成分系であればそれに加えて低濃度溶液の排出による溶質対流が発生する。このような流れは逆に結晶の成長速度や形状に大きな影響を及ぼすため、両者の相互関係を解明することは極めて重要であるが、この点を意識した研究はあまり見受けられない。

一方融液凝固の分野では可視化の困難な融液の代わりに透明な水溶液を用いた検討が多数行われており、その中には高濃度溶液の冷却による溶質の析出を取り扱った研究もある^{1,2,4,6)}。しかし、いずれも準安定領域が狭く殆ど平衡状態を保ったまま結晶が成長する系を対象としており、また氷の析出が同時に起こる程冷却度の大きい条件が扱われている。晶析操作のように過飽和（過冷却）状態で

*日産化学工業㈱

溶質のみが結晶として成長する系を対象とした研究は見られない。

そこで筆者らは比較的広い準安定域を持つスルファミン酸アンモニウム水溶液を対象に、過飽和溶液から結晶が成長するとき液相側に発生する自然対流の挙動と結晶成長の関係について実験的検討を行ってきた。前報⁵⁾では矩形容器に封入した飽和溶液の側方冷却によりバルク結晶を成長させ、流れ場の可視化と局所温度の測定を行った。その結果、結晶の成長に伴い液相上部に水平多重セルが形成されることが判明した。この流れ構造は熱対流と溶質対流が複合した二重拡散対流によるものと推定されるが、セル内の濃度に関する情報が無いため明確な議論は不可能であった。

そこで本研究では前報と同様の系を対象に電気伝導度法による局所濃度の測定を行い、濃度変化と流れ構造の関係についてより詳細な検討を加えた。さらに、流れ場と濃度場の関係を明確にする目的で結晶密度を無限大と仮定した簡略な結晶成長モデルを提案し、数値シミュレーションと実験結果の比較検討を行った。

2. 実 験

2・1 実験装置及び方法

図1に実験装置の概略を示す。試験槽は内法寸法が高さ $H=40\text{mm}$ 、幅 $L=30\text{mm}$ 、奥行き $W=30\text{mm}$ の矩形容器で、壁面は厚さ 20mm の透明アクリルである。ただし右壁面は厚さ 5mm の銅板を用いた冷却面となっており、隣接した冷却室を流れるブラインによって温度が制御できる。対向する左壁の中央には縦 20mm 、横 26mm 、深さ 3mm の窪みが設けられており、ここに粉碎結晶をプレス整形したバルク結晶を埋め込む。実験開始前にバルク結晶が溶出するのを防ぐため、左壁面にはプラスチック板を挿入して結晶と溶液が遮断できるようになっている。なお、試験槽は前面の可視化面を除き全て厚さ 60mm の発泡スチロールにより断熱した。

本実験では流れ場の可視化、局所温度及び濃度の測定を行った。流れの可視化には粒子トレーサー法を用いた。トレーサーは、密度が供試溶液とほぼ等しくなるよう組成を調整したポリメタクリル酸メチルとタルクの混合物を溶解、固化させて粉末化したものであり、その粒子径は $50\sim 100\ \mu\text{m}$ である。試験槽下部からスリット光をあて、試験槽前面より流れを観察した。なお、トレーサーの存在により結晶の成長が促進されるようなことはない⁵⁾。

また流れの可視化と同時に 0.1mm のクロメル-アルメル熱電対を用いて局所温度の経時変化を測定した。熱電対の位置は図1に1～7の×印で示した通りであり、左壁から 2mm 及び 15mm 、上壁から 7mm 、 20mm 、 33mm の6点と右壁中央の1点である。

一方、濃度の測定は図2に示すような自作の白金電極プローブを用いた電気伝導度法により行った。

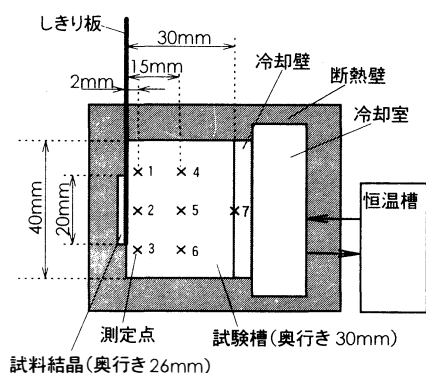


図1 実験装置の概略図

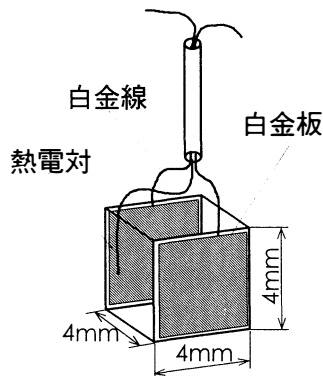


図2 濃度測定用白金電極

プローブは4 mm×4 mm×0.1mmの白金板2枚をガラス棒の内側に固定させたものであり、溶液の電気伝導度と温度を測定すれば溶液濃度が決定できる。この電極による濃度の測定精度は±0.15wt %であった。測定は図1の点4及び5に対しそれぞれ別個に行った。なお、トレーサの混入は濃度測定のため、濃度測定に際し流れの可視化は行っていない。

2・2 実験条件

本研究では供試溶液として準安定域が比較的広いスルファミン酸アンモニウム (NH₄SO₃NH₂) 水溶液を使用した。この溶液は無色透明であり可視化にも適している。溶液濃度は66.7wt%，その飽和温度は20℃である。実験は飽和状態（すなわち初期温度は20℃）から開始し、冷却速度はr_c=0.05, 0.1K/minの2通りとした。

2・3 結晶成長領域

図3に本研究で使用したNH₄SO₃NH₂水溶液の溶解度曲線を実線で示す。液中に結晶が含まれていない場合未飽和溶液が冷却されて飽和溶液となっても核発生は起こらず、さらに冷却が進み過冷却度がある程度大きくなったとき初めて結晶が析出する³⁾。この点を結んだものが過溶解度曲線であり、その上部が不安定域、下部が準安定域となる。一方溶液中に既存結晶がある場合は準安定域でも結晶成長が起こるが、NH₄SO₃NH₂水溶液の場合結晶共存下でもある程度過冷却が進行しないと結晶は析出しない⁵⁾。そこで、結晶共存下で初めて結晶が析出する濃度を擬溶解度、それを結んだものを擬溶解度曲線と定義した*。図3の破線は擬溶解度曲線を実測した結果を示す。破線と実線の間で表される領域では結晶が共存していても肉眼で観察されるような結晶成長は起きない。図中の各曲線は次のような Clausius-Clapeyron 型の式で表される。

$$\text{溶解度曲線： } \ln c'' = 10.92 - 1645/T \quad (1)$$

$$\text{過溶解度曲線： } \ln c'' = 10.77 - 1557/T \quad (2)$$

$$\text{擬溶解度曲線： } \ln c'' = 10.82 - 1590/T \quad (3)$$

ここでc''は溶媒基準濃度 [g-solvent/100g-solute]、Tは絶対温度 [K] である。

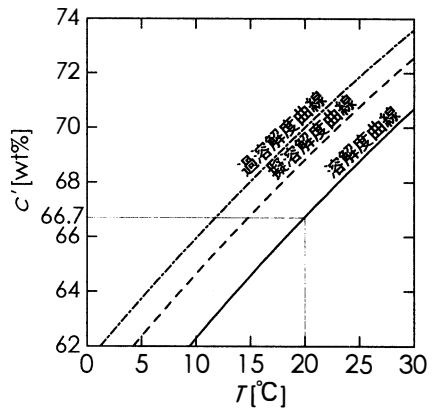


図3 NH₄SO₃NH₂水溶液の溶解度曲線

3. 数値解析

3・1 支配方程式

液相側の支配方程式を導出するにあたり、(1) 現象は二次元的に起こる、(2) 流体は非圧縮性である、(3) 容器内の流れは層流である、(4) Boussinesq 流体近似が成り立つ、と仮定した。過度・流れ関数法を用いると、無次元化支配方程式は以下のようになる。

$$\text{過度輸送方程式： } \frac{\partial \Omega}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Omega}{\partial X} + V \frac{\partial \Omega}{\partial Y} = Pr \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial X^2} + A^{-2} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial Y^2} \right) + Pr \left(Ra_t \frac{\partial \theta}{\partial X} - Ra_c \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (4)$$

$$\text{過度の定義式： } -\Omega = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + A^{-2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y^2} \quad (5)$$

*ただしこれは結晶が析出したときの結晶近傍における温度と濃度を表しており、あくまで便宜的に定義したものである。既存結晶表面の温度と濃度を厳密に測れば、飽和もしくはそれに近い状態にあると考えられるが、非常に難しい議論である。

流れ関数の定義式： $U = \frac{\partial \Psi}{\partial Y}, \quad V = -\frac{\partial \Psi}{\partial X}$ (6)

温度方程式： $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + U \frac{\partial \theta}{\partial X} + V \frac{\partial \theta}{\partial Y} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + A^{-2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2}$ (7)

濃度方程式： $\frac{\partial C}{\partial \tau} + U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{Le} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + A^{-2} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right)$ (8)

3・2 結晶成長モデル

本解析では結晶成長の条件を次のようにモデル化した。(5) 既存結晶からのみ結晶は成長する。(6) 結晶表面の状態が擬溶解度曲線に達したら結晶の成長が始まり、以後は擬溶解度曲線と溶解度曲線に挟まれる領域において結晶成長が起こる。(7) 結晶成長は溶液濃度と飽和濃度の差を推進力として起こり、結晶の線成長速度 $d\lambda/dt$ は次式で与えられる。

$$\frac{d\lambda}{dt} = K_0 \phi (c - c_s) \tag{9}$$

ここで K_0 は結晶成長速度係数、 ϕ は形状係数であり、その積 $K_0 \phi$ を線成長速度係数という。一方、固液界面は結晶の成長に伴い変化し、しかもその形状が複雑に変化するため、そのモデル化は非常に難しい。そこで、(8) 結晶の密度は無限大であり、結晶が成長しても結晶面は初期状態のまま変化しないものと仮定した。実際は結晶の成長に伴い固液界面が複雑化し界面面積も増加するため、このモデルによる結晶成長量の計算値は明らかに実測値よりも小さくなる。しかし、結晶成長に伴う濃度場、温度場、流れ場の変化の大略を把握するという本計算の目的は果たせるものと考えた。それは、結晶近傍の流れは複雑であるが、液側の温度及び濃度境界層は非常に薄いため、そこでの流れが液相全体の流れ構造に及ぼす影響は小さいと推察されるからである。さらに、(9) 結晶の熱容量は0であり、結晶化熱はすべて液相に放出されると仮定する。

3・3 境界条件

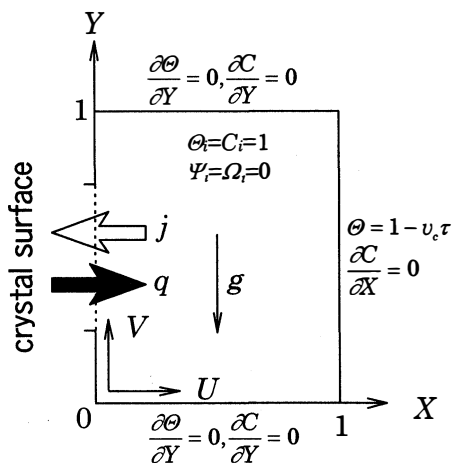
図4に解析領域と境界条件を示す。初期温度 T_i 、初期濃度 c_i で均一な静止した飽和溶液を右壁面より一定速度で冷却する。上下壁面および左壁面（中央部に試料結晶が存在）は断熱、四面全て物質移動は零とする。ただし結晶面において先の仮定(6)に示した結晶成長条件が満たされた場合、その位置での条件は以下の式によった。

$$\frac{\partial C}{\partial X} = \frac{L}{D} \rho_s K_0 \phi (C - C_s) \tag{10}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial X} = \frac{D(c_i - c_0)}{k(T_i - T_0)} \Delta H_c \frac{\partial C}{\partial X} \tag{11}$$

さらに全壁面上で流れ関数と速度を零とした。後者の条件を渦度で表すと図4下方の式の様になる。

以上の基礎方程式を対流項には1次の風上差分、他の空間微分には中央差分、時間微分には後退差分を用いて離散化し、SOR法を用いて数値的に解いた。この系では結晶面近傍の極狭い領域に大きな濃度と温度の勾配が発達すると考えられるため、左右壁面近傍が密となるような不等分割格子を用いた。分割数は30×32である。



壁面渦度： $\Omega_w = 2(\psi_w - \psi_N)/(\Delta X)^2$ at $X=0, 1$
 $\Omega_w = 2A^{-2}(\psi_w - \psi_N)/(\Delta Y)^2$ at $Y=0, 1$
 壁面流れ関数： $\psi_w = 0$ at $X=0, 1, Y=0, 1$

図4 解析領域及び境界条件

4. 結果および考察

4.1 フローパターンと結晶形状

図5に流れ場の可視化写真および流れ場を模式化したフローパターンを示す。実験開始後、冷却に伴い試験槽内には時計回りの対流が発達する(図5(a))。実験開始後約65minに結晶が析出しはじめる(図5(b))。結晶析出後、試験槽上部にセルが形成されるが(図5(c))、さらに時間が経過すると

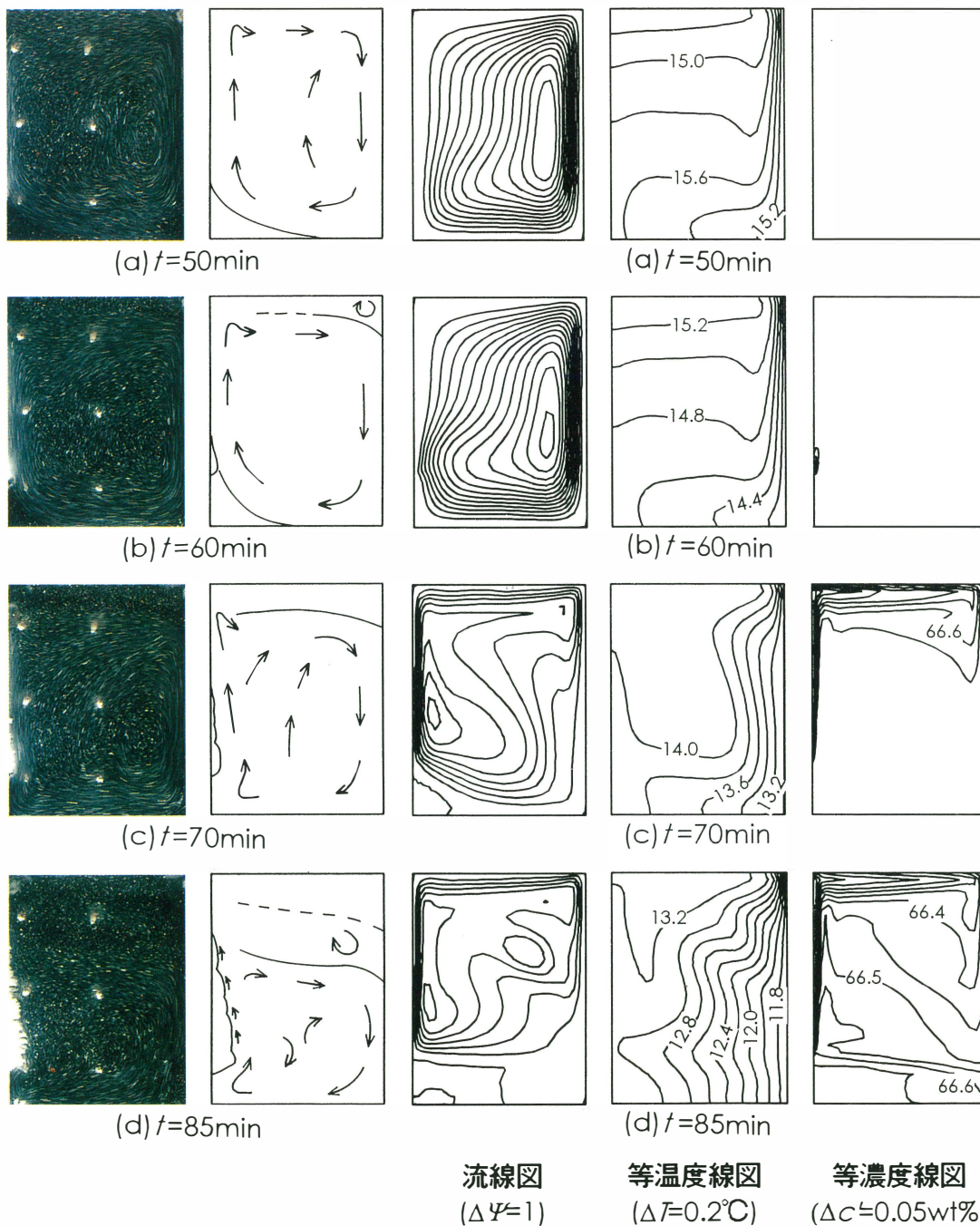


図5 可視化写真及びフローパターン

図6 数値計算による流れ場、温度場、濃度場の経時変化

その上部に新たなセルが出現し、最終的に水平多重セル構造が形成された(図5(d))。

結晶は最初バルク結晶下端より成長を始めるが、これは最初、溶液が1つの熱対流によって温度成層し、容器下部の方が低温となっているためである。結晶が成長すると界面近傍に高温低濃度の溶液が排出され、容器上部に蓄積される。従って上方へ向かうに従い過冷却度は低下し、結晶の析出量も少なくなる。

析出した結晶は幅2~4mmの板状晶である。壁面近傍の結晶は密に詰まっているが、壁面から離れるに従って空隙率は大きくなる。

4・2 局所温度と濃度の変化

冷却速度 $r_c = 0.1\text{K/min}$ における局所温度と濃度の測定結果の例を図7にプロット点で示す。

測定点4では結晶が析出し始める約60minに温度の低下が抑制され、濃度が低下しはじめた。液温変化には再現性があるのに対し、濃度変化には結晶析出後のばらつきが大きく、他の測定点と異なり再現性は得られなかった。この原因は測定点4が結晶析出後に形成されるセルの界面に近い(図5(c), (d))ためである。実験ごとに界面の位置はわずかに変化しており、セル界面と測定点4の相対的な位置関係によって濃度変化の示す挙動は異なってしまう。この結果はセル界面の上下で濃度が大きく異なることを示唆している。

測定点5の濃度は冷却開始直後から40minあたりまで緩やかに減少している。結晶の析出が肉眼で観察されるのはそれより後、60min頃であるから、これは微結晶の析出によるものと考えられる。

一方、結晶の析出が起こってもしばらく測定点5の濃度が変化しないことから、結晶析出によって結晶近傍に排除された希薄な溶液は主に容器上部の層の形成に用いられたことが分かる。濃度低下が始まるのは100min頃であり、これは容器上部のセル界面が測定点5に達する時刻とほぼ一致する。このことから結晶近傍で排出された低濃度溶液が上層にのみ取り込まれていることが分かる。

4・3 結晶成長モデルの妥当性

次に結晶成長モデルと数値計算の妥当性について検討する。ここでは実験結果と同様、 $r_c = 0.1\text{K/min}$ における計算結果を例として示す。

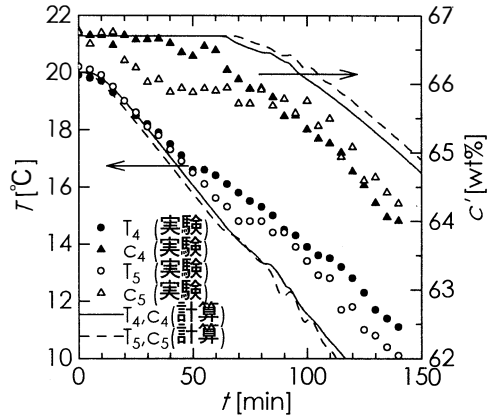


図7 局所温度・濃度の経時変化

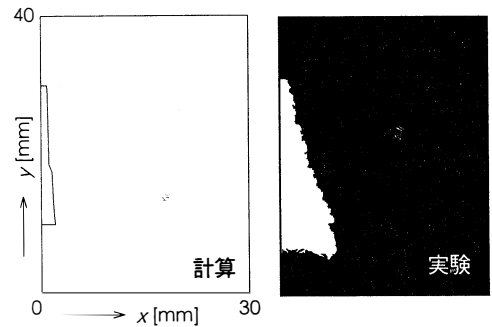


図8 結晶形状 (t=140min)

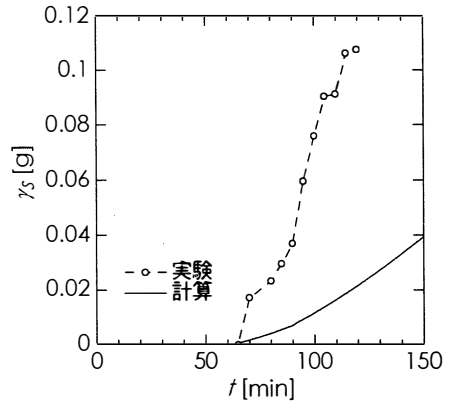


図9 結晶の体積分率の経時変化

表1 物性値

D	[m^2/s]	2.0×10^{-9}
α	[m^2/s]	1.378×10^{-7}
k	[$\text{J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$]	0.615
$K_0\phi$	[$\text{m}^4/(\text{kg} \cdot \text{s})$]	7.47×10^8
ΔH_C	[J/kg]	1.2×10^5
ρ_s	[kg/m^3]	1.58×10^3

数値計算に用いた物性値を表1に示す。なお、線成長速度係数は別途予備実験を行って線成長速度を測定し、(9)式より算出した。また ϕ については形状を球と仮定して決定した。計算条件を無次元数で表すと、 $Le=68.9$, $Pr=27.5$, $Ra_t=2.77\times 10^{-6}$, $Ra_c=1.73\times 10^{-6}$, $u_c=3.27\times 10^{-1}$ となる。

図6は数値計算によって得られた流線図、等温度線図、等濃度線図である。図5の実験結果と同時刻のものを示した。

フローパターンと流線図を比較すると、結晶析出前は冷却壁側で流れが強い時計まわりの対流が起こっていること、結晶析出後に結晶近傍の流れが強くなること、容器上部に層が形成されること、など実験結果の特徴が良く現れていることが分かる。

図7の実線及び破線は計算より求めた局所温度・濃度の経時変化を示したものである。実験では結晶成長が始まると温度低下が大きく抑制されるのに対し、計算ではその効果が余り現れていない。また濃度変化に対しても、その傾向が類似しているとはいえ、低下速度は実験結果よりも小さい。これは最初に述べた通りこのモデルが固液界面積を小さく見積もっているためと考えられる。

そこで $t=140\text{min}$ における結晶成長量の実験結果と計算結果を比較したところ図8のようになった。右図は可視化写真、左図は計算で得られた結晶面の溶質質量流束より算出したものである。結晶の成長量は明らかに計算の方が少ない。この差が結晶化熱の発生量や濃度の変化量に影響していると言える。従って、結晶成長に伴う固液界面積増大の効果を定量化しパラメータとしてモデルに組み込むなどの改良を行えば、計算結果はより実験に近づくものと期待できる。一方で成長量の垂直方向分布は実験と類似した傾向を示しており、本モデルは基本的に妥当であると考えて良い。

図9は結晶成長量の経時変化を示す。図では結晶成長量を容器断面に対する析出結晶の面積分率 γ_s によって表してある。実験では結晶の析出が始まると急激に結晶が析出しているが、計算の場合そのような傾向は見られない。仮に上述の方法でモデルを改良したとしても、結晶がある程度成長しなければ界面積増大の効果は現れないであろうから、依然としてこの傾向を捉えることはできないと予測される。むしろこの傾向は測定点5の濃度が実験開始直後低下することと関係しているのではないかと考えられる。すなわち、実験開始後溶液内に微結晶が発生し、バルク結晶の成長を促す役割を果たしている可能性がある。この点については今後更に検討を重ねなければならない。

4・4 数値計算による温度場と流れ場

図6の等温度線図を見ると、結晶析出前の等温度線はほぼ水平であり温度成層しているが、結晶析出に伴い徐々に変形してゆき、垂直方向に蛇行した形を描くようになる。等温度線の歪みはその方向に流れがあることを示し、これは二重拡散対流の典型的な特徴である。また、結晶析出後結晶近傍の等温度線は上に凸になっており、結晶化熱の発生により結晶近傍の温度は高くなることが分かる。

一方、等濃度線図から、結晶成長に伴って低濃度溶液が容器上部に蓄積してゆく様子が分かる。また最下段の図において等濃度線は対流セル内で疎、セル界面で密となっており、これは垂直方向の濃度分布が階段状であることを示している。これも二重拡散対流の大きな特徴である。

5. 結 言

矩形容器内の過飽和溶液を側壁から冷却したとき生じる、結晶成長と自然対流の関係を探るため、流れ場の可視化、局所温度及び濃度の測定、そして新規に提案した結晶成長モデルによる数値計算を行った。その結果、結晶析出により排出される高温低濃度溶液が容器上部に蓄積し水平多重セルを形成すること、この流れ構造は二重拡散対流によること、結晶はバルク結晶下部で著しく成長し、それは液相内の濃度成層によるものであることなどが明らかとなった。さらに、冷却開始後液相中には微

結晶が発生しており、バルク結晶が成長し始めたときそれを促進する働きのある可能性が示唆された。また、ここで提案したモデルにより温度場、濃度場、流れ場の定性的説明が可能となった。

謝 辞

実験の遂行にあたり、富山大学工学研究科大学院生 中村清経氏（現在、(株)東洋設計）、富山大学工学部学生 渡邊武氏の御協力をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

使用記号

A : アスペクト比 ($=H/L$)	[-]	v : y 方向の速度	[m/s]
C : 無次元濃度 ($= (c-c_0)/(c_i-c_0)$)	[-]	v_c : 無次元冷却速度 ($=r_c L^2 / \alpha (T_i - T_0)$)	[-]
c : 質量濃度	[kg/m ³]	X : x 方向の無次元距離 ($=x/L$)	[-]
D : 溶質拡散係数	[m ² /s]	x : 水平座標	[m]
g : 重力加速度	[m/s ²]	Y : y 方向の無次元距離 ($=y/H$)	[-]
H : 試験槽高さ	[m]	y : 垂直座標	[m]
ΔH_c : 結晶化熱	[J/kg]	α : 温度伝導度	[m ² /s]
k : 熱伝導度	[J/(m \cdot s \cdot K)]	β_c : 濃度に関する体膨張係数	[m ³ /kg]
$K_0 \phi$: 線成長速度係数	[m ⁴ /(kg \cdot s)]	β_t : 温度に関する体膨張係数	[1/K]
L : 試験槽の幅	[m]	γ_s : 結晶の体積分率	[-]
Le : ルイス数 ($=\alpha/D$)	[-]	ν : 動粘度	[m ² /s]
Pr : プラントル数 ($=\nu/\alpha$)	[-]	Θ : 無次元温度 ($=(T-T_0)/(T_i-T_0)$)	[-]
Ra_c : 溶質レイリー数		ρ_s : 結晶の密度	[kg/m ³]
	$(=g \beta_c (c_i - c_0) (L^4/H) / (\nu \alpha))$	τ : 無次元時間 ($=\alpha t / L^2$)	[-]
Ra_t : 熱レイリー数		Ψ : 無次元流れ関数 ($=\Psi L / \alpha H$)	[-]
	$(=g \beta_t (T_i - T_0) (L^4/H) / (\nu \alpha))$	ϕ : 流れ関数	[m ² /s]
r_c : 冷却速度	[K/s]	Ω : 無次元渦度 ($=\omega L^3 / \alpha H$)	[-]
T : 温度	[K]	ω : 渦度	[1/s]
t : 時間	[s]		
U : x 方向の無次元速度 ($=uL/\alpha$)	[-]	下添文字	
u : x 方向の速度	[m/s]	i : 初期値	
V : y 方向の無次元速度 ($=vL^2/\alpha H$)	[-]	0 : 基準値	

参考文献

- 1) Chen, C. F. and J. S. Turner, *J. Geophys. Res.*, **85**, 2573 (1980).
- 2) Christenson, M. S. and F. P. Incropera, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **32**, 47 (1989).
- 3) Miers, H. A., *J. Chem. Soc.*, **89**, 413 (1906).
- 4) Nishimura, T., T. Imoto and H. Miyashita, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **37**, 1455 (1994).
- 5) Shiroishi, A., M. Yoshida, T. Yamane and H. Miyashita, submitted to *J. Chem. Eng. Japan*
- 6) Thompson, M. E. and J. Szekely, *J. Fluid Mech.*, **187**, 409 (1988).