

9107 食塩単結晶及び多結晶の成長現象と成長速度

松岡 正邦(東京農工大学)

昨年度の研究によって過飽和溶液から成長する食塩結晶の速度が溶液内に微結晶が存在するか否かによって1時間当りの平均速度で2倍、瞬間的な速度では20倍も異なることを見いだした。その原因及び機構を探るため、今年度は微結晶の発生条件を変えたときの成長速度の変化を検討した。これに加えて比較のための有機系の実験を併せて行った。実験には精製した試料を用い、いずれも顕微鏡テレビで観察し、成長速度はモニター画面上の結晶粒子の辺の長さの変化から算出した。成長速度は昨年データと良好な一致を示した。

食塩結晶の成長速度に影響を与える微結晶の大きさを検討するために、粉碎した微小結晶、自然核発生(1次核発生)によるもの、2次核発生によるものの3つを実験的に比較した。結晶の成長の様子を顕微鏡テレビで観察したところ、加えた微小結晶(数10ミクロンのオーダー)が直接結晶の成長に関与することはほとんどなかったことから、1次核または2次核がマクロ成長単位(MGU)として成長に関与していると推定できた。実験結果は過飽和溶液が自然に核化した場合の成長速度が最も速く、続いて市販の食塩粒子を添加した場合、最後に粉碎結晶を添加した場合となった。市販の粒子は400~500ミクロンであり、粉碎結晶よりもかなり大きかったにも関わらず成長速度を促進させる効果が大きかったのは2次核発生速度が高かったためと思われる。一方、粉碎結晶は2次核を発生させる効果が低い上に比表面積が高く、それ自身の成長によって過飽和度を低下させる効果の方が高かったために成長速度の促進効果が出なかったものといえよう。

有機系としてm-クロロ硝roベンゼン(m-CNB)のアセトン溶液からの成長を測定したところ、粉碎した微結晶の添加で成長速度は瞬時に高まった。この場合も粉碎した微結晶が直接成長に関与はしなかったことから、粉碎結晶から生じた2次核がMGUとして成長速度を高めたものと考えられた。有機物では2次核程度の大きさの粒子が成長速度を促進すると考えられることから無機物とはMGUの大きさや役割等の結晶の成長機構が異なっているものと推定される。

9107 食塩単結晶及び多結晶の成長現象と成長速度

松岡 正邦(東京農工大学)

1. 研究目的

食塩結晶の成長現象や成長速度に関しては単一の結晶粒子を用いて行ったいくつかの報告がある。そこでは結晶の成長速度が溶液の過飽和度や流動条件の関数として定量的に相関され、また結晶表面の荒れが同様な条件の関数として整理されている。(この点については文献[1]の整理を参照)この種の基礎的なデータはこれまで工業規模の晶析装置の設計に適用することができると考えられてきた。通常の晶析装置内では結晶粒子群が流れによって溶液中を浮遊または懸濁している。晶析装置が混合型であれば、溶液中には極めて多くの微結晶が存在し、この数は製品となる結晶粒子の数以上であって大きな粒径の結晶との衝突や合一が生じていると考えられる。そのような状況での成長速度は単一結晶粒子の成長速度と同じであるとは考え難い。

昨年度行った食塩単結晶の成長現象の観察と成長速度の測定の結果、溶液内に微結晶が存在しているときの成長速度はそうでないとき(微結晶が存在しないとき)の成長速度に比べて1時間当りの平均成長速度で約2倍、瞬間速度では約20倍にも達していることが見いだされた。実際に晶析装置から取り出した食塩結晶を観察し、結晶表面に多くの微結晶が付着していることを見いだした研究や、結晶粒子は凝集晶であることを結晶構造の解析から明らかにした研究[2]が報告されている。本研究は、単一結晶と結晶群との成長現象の違いを明かにするとともに、両者の間での成長速度の違いを定量的に明らかにすることを目的とする。また、比較のために行った有機系での実験の結果と合わせて結晶の成長機構を考察した。

2. 研究方法

食塩結晶の成長現象と成長速度を解析するための実験と、これと比較するために微結晶の存在が有機結晶の成長速度に与える影響をみるための実験を行った。

2.1 用いた系

食塩水溶液系としては市販の食塩(塩化ナトリウム99%以上)を蒸留水に溶解させたものを用いた。本研究では、実験に先立ちエタノールによる洗浄及び水溶液

からの再結晶による精製を行った。

比較のための有機系としてはm-クロロニトロベンゼン（m-CNB）のアセトン溶液を用いた。m-CNBはアセトンからの再結晶で精製し、アセトンは実験直前に1mの精留塔で精製した。

2.2 実験装置

実験には2つの装置を用いた。両者とも過飽和溶液中においた単一結晶粒子の成長を顕微鏡-テレビカメラ装置で観察しビデオレコーダに記録するものである。1つは溶液量が60ml程度でFig. 1に示すように速度を調節できる攪拌翼を備えており、成長中の食塩結晶は下部からの顕微鏡-テレビ装置で連続的に観察できる。溶液温度は恒温槽からの水をジャケットに循環して一定に保った。

もう1つのものはFig. 2に示すように15ml程度の容積のガラス製セルで顕微鏡下におかれ成長中の結晶粒子は上から観察したされ。この場合の液の攪拌はマグネチックスターラで行った。本装置は比較を目的として有機物（m-CNB）結晶の成長現象と成長速度を測定するために用いられたものである。

2.3 実験方法

2.3.1 食塩結晶の成長

食塩結晶の成長実験は40℃で行った。過飽和溶液の作成は、まず44℃の飽和溶液を作成し、これを装置内でゆっくりと冷却して40℃になってから0.3mmの白金線の先に取り付けた1.5mm程度の食塩結晶（種結晶）を溶液内に置いてその成長の様子をテレビカメラで連続的に観察した。少量の食塩結晶（市販品または粉碎したものを）を添加、または60℃の飽和溶液を滴下して微結晶を発生させてその後の成長現象を観察した。粒径の経時変化から成長速度を求めた。粉碎結晶の大きさはほぼ10ミクロン程度であった。

2.3.2 m-CNB結晶の成長 30.3℃での飽和アセトン溶液を作成し、セルに移してから30℃とした。これに白金線の先端に固定したm-CNB種結晶を浸漬し、成長速度が一定になるのを待って、乳鉢で粉碎したm-CNB結晶（50～300ミクロン）を数mg添加して成長速度の変化をビデオレコーダに記録した。

2.4 実験結果の解析

記録したビデオを再生し、所定の時間間隔で結晶径を測定した。時間に対する粒径を方眼紙にプロットしその傾きから各時間における成長速度を算出した。

3. 研究結果

3.1 食塩結晶の成長

食塩の過飽和溶液は不安定で過冷却度 4℃でも自然な結晶核の発生（1次核発生）が頻繁にみられた。目的の実験を行うためには核の発生を防がなければならなかったので、多少の熱履歴現象を利用したが多くの場合核発生を完全に防止することはできなかった。Fig. 3 に食塩結晶の粒径の経時変化の例を示す。微結晶が発生した時または結晶粒子を添加した時を時間 0 としたプロットである。成長速度は微結晶発生の方法によって異なり、1次核発生を原因とするものが最も成長速度を促進させ、市販の結晶粒子の添加がこれに続き、粉碎結晶の添加の効果が最も低かった。逆に結晶の添加によって種結晶の成長速度が低下することが観察されることもあった。溶液内に微結晶が存在する時の成長速度はそうでない場合の成長速度に比べて速くなる現象は過飽和溶液からの結晶の成長は分子またはイオンが1つずつ付加してゆくという従来の機構やクラスターが寄与するという機構では説明できない現象であるといえる。

3.2 m-CNB 結晶の成長

m-CNB 結晶はアセトン溶液からは比較的良好な形状で成長した。また、この溶液は比較的安定であって1次核発生を抑えることができたので、食塩結晶では行えなかった実験を行うことが可能であった。すなわち、安定な過飽和溶液中で結晶を成長させ、任意の瞬間に粉碎した m-CNB 結晶を添加して2次核を発生させその影響を見ることができた。微結晶が存在しないとき、m-CNB 単結晶の成長は Fig. 4 に見るように結晶の粒径が時間と共に増加したが必ずしも常に一定速度であったわけではなく、変動が見られた。この変動の周期は一定ではなくランダムに生じていた。図に示した矢印の時点で粉碎結晶を添加したところ成長速度は不連続的に増加しその直後から急速に減少した。この変化は変動とは明らかに異なりさらに変化の大きさも変動の範囲を大きく越えている。ここでも成長現象に微結晶の存在が関わっているといえる。

4. 考察

4.1 結晶成長の成長単位

4.1.1 食塩結晶の場合

過飽和溶液中に微結晶が存在しているとき成長速度が増加すること、及びその程度は微結晶の発生方法によって異なることが実験により明らかになった。成長中の

結晶表面のモニター画面上での観察によると添加した結晶（粉碎晶を含む）が直接結晶成長に関与してはいなかった。すなわち微小結晶が成長中の種結晶に付着することはまれであった。粉碎で作成した食塩の微小結晶の大きさは10ミクロンのオーダーであったのでその挙動の詳細は不鮮明ではあったがモニター上で観察できるものであった。従って、結晶の成長速度が促進された原因は添加した微小結晶よりも小さな微結晶であったといえる。この種の微結晶はいわゆる1次核発生または2次核発生によって生じたものと考えられる。

さて、溶液内にはイオンまたは分子から結晶粒子に至る様々な大きさの食塩粒子が存在している。安定な過飽和溶液ではイオン、イオンの集合体としてのクラスターが存在し、臨界径以上の大きさの粒子は存在しない。一方、結晶粒子群を含む過飽和溶液中にはイオン、クラスターの他に1次核、2次核、微結晶、結晶粒子といった様々な大きさの結晶化成分の粒子が存在している。この内で結晶成長を促進させる効果をもった粒子は上で述べたことから、1次核または2次核程度の大きさの粒子（群）であると推定できる。これらの理由として次のように考えることができよう。イオンやクラスターは微小結晶の存在の有無に関わらず溶液内に存在していることから結晶成長の促進効果をもつならば同程度に作用しているはずであって、微小結晶が存在するときのみ促進効果をもつとは考えられない。添加した微小結晶は観察では結晶成長に直接関与していなかったことから、これも促進作用をもつとは考え難い。そこで残るのはいわゆる結晶核の大きさのものである。その中でも1次核の方が2次核よりも影響が大きかった。従って成長速度を促進させるのは1次核及び2次核の中でも小さな核であると推定できよう。

食塩水溶液の物性から1次核の大きさを推定すると、10nmのオーダーであり、一方、2次核の大きさは機構によってはミクロンの大きさであるとも考えられていることから10nmからサブミクロンの大きさの範囲にある粒子が成長の促進に関与していると考えられる。そこでこの大きさの粒子を「マクロな成長単位（macro growth unit: MGU）」とよぶことにする[1]。通常はイオンやクラスターが成長単位として考えられているがMGUが成長に寄与するとすればいくつかの現象が説明できる。

MGUは安定な大きさに達しているから過飽和溶液中で成長する。その結果、MGUの大きさの範囲を越えるともはやMGUとしては作用しなくなる。昨年及び本年度の成長速度についての実験結果からこの成長に要する時間は数分と見積られるので、1次核発生によって生じた微結晶の促進効果が実験初期の数分に限られたことが説明できる。また、結晶の添加によって微結晶を発生させた場合、添加した結晶の成長によって溶液の過飽和度は低下する。粉碎した結晶ほど表面積は大きく成長による溶質の消費（過飽和度の消費）が大きくしかも衝突による2次核の発生頻

度は低いと考えられる。そこで、粉碎結晶では2次核を発生する効果よりも過飽和度を消費する効果の方が大きく、結晶成長への大きな促進効果は期待できないばかりでなく逆に成長速度の低下をもたらすこともあろう。実際に、粉碎結晶を添加して成長速度が低下した例があり、これはこのようにして説明できよう。

4.1.2 m-CNB結晶の場合

有機物の結晶成長は食塩とは異なる結果を与えている。粉碎した結晶粒子を添加したとき結晶は例外なく成長速度を瞬間的に高めた。m-CNB結晶は凝集しやすいこと、及び特に攪拌槽型の晶析装置で成長させたm-CNBの結晶粒子群は微細な結晶が方位を揃えて集合したものであることが知られている。食塩の場合と同様に粉碎した結晶が直接成長に関わっていることはモニター画面上ではほとんど観察されなかったが、極性分子では双極子モーメントによる分極の結果微結晶粒子は結晶に引き寄せられ方位を揃えて結晶の成長に寄与することが考えられる[3]。この大きさは食塩とは異なりミクロン以上でも起こり得る。すなわち添加した微結晶によって発生した2次核が直接結晶成長に寄与した可能性が考えられる。この場合のMGUはミクロンオーダーまでの粒子を含むものと考えられる。

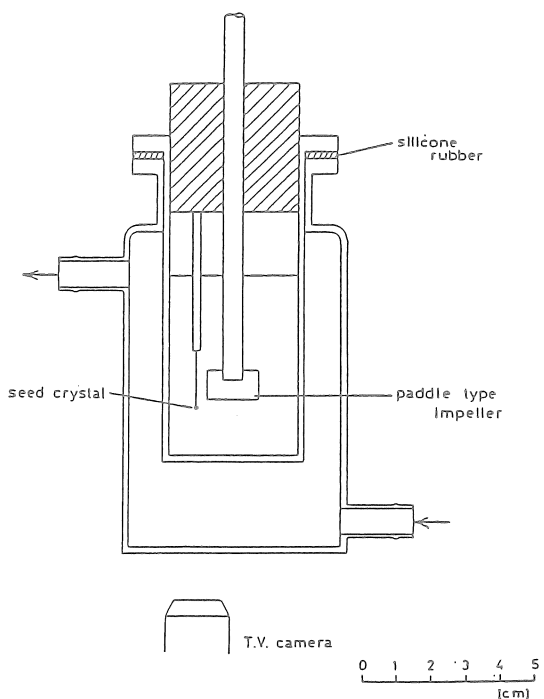
5. 今後の課題

実際の装置の中でMGUが成長に寄与しているとすれば、これまでのpopulation balance(母集団収支)に基づく粒径分布の解析には修正が必要であり、更には結晶の成長機構についても見直しが必要になろう。

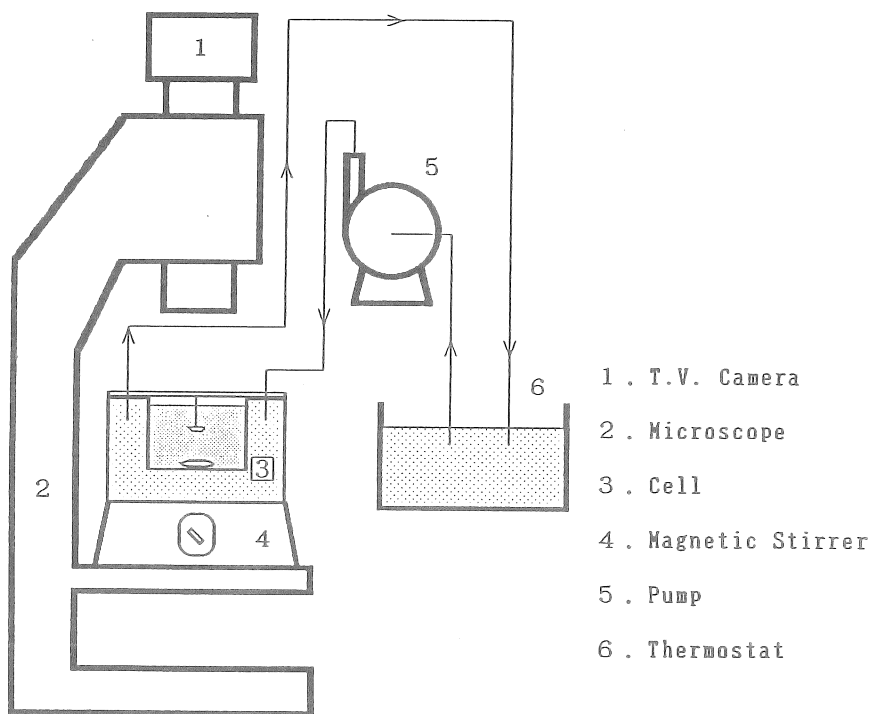
実験的には成長中の結晶表面の詳細な観察を行う必要がある。これによりMGUの存在が確認できれば上述の考察を評価することができよう。サブミクロンの単位で表面を観察することは光学顕微鏡では困難であり、SEMによる観察が中心となろう。この場合、実際の成長時の表面が観察されていることを確認する必要がある。この点につき詳細な実験を行うことがまず急務であろう。

6. 引用文献

- [1] M. Matsuoka and K. Tanishima, Proc. 7th Int. Symp. on Salt, (1992).
- [2] R. J. Davey et al, J. Crystal Growth, 114, 7 (1992).
- [3] 三原、松岡、化学工学会第56年会、講演要旨集、B112 (1991).



F i g . 1 Experimental apparatus for growth of NaCl single crystals.



F i g . 2 Experimental apparatus for growth of m-CNB single crystals.

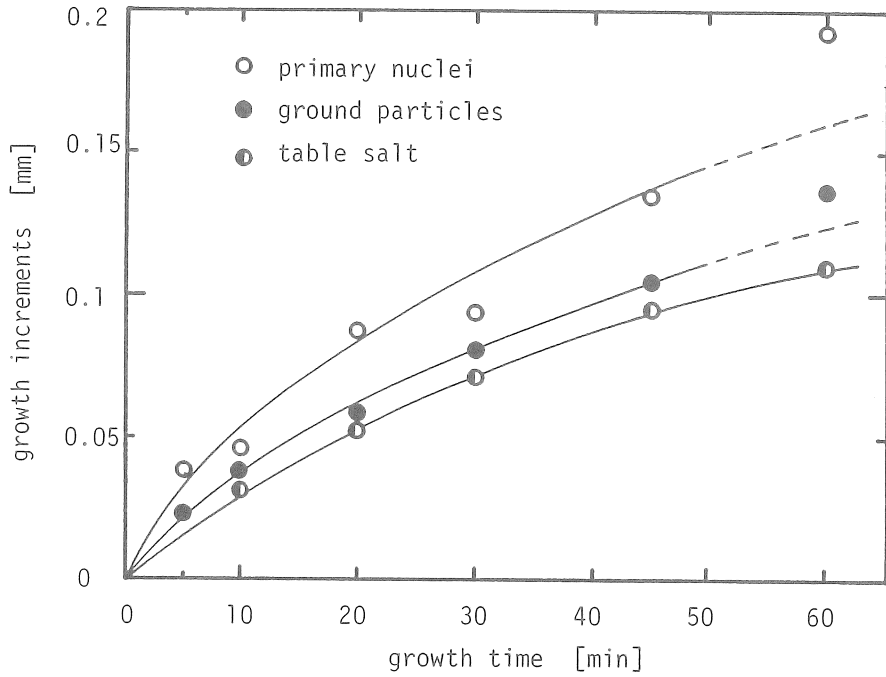


Fig. 3 Growth phenomena and rates for NaCl crystals.

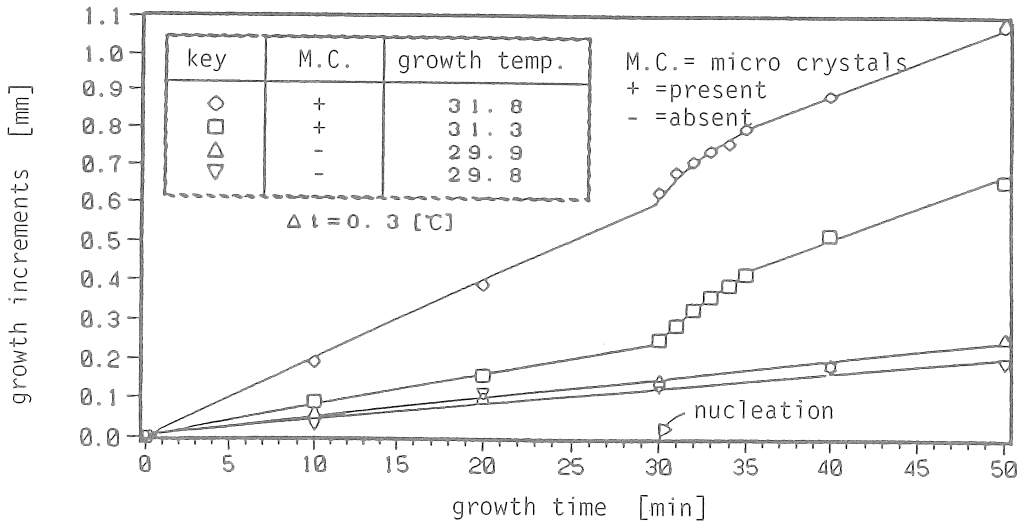


Fig. 4 Growth phenomena and rates for m-CNB crystals.

GROWTH BEHAVIOR AND KINETICS OF SINGLE AND POLY-CRYSTALS OF SODIUM CHLORIDE

Masakuni Matsuoka

Department of Chemical Engineering
Tokyo University of Agriculture and Technology

Summary

In our previous paper on the same subject it was reported that the growth rates varied substantially by the presence or absence of micro crystals in the supersaturated solutions from which single crystalline particles of sodium chloride were grown, the extent of the growth enhancement by the micro crystals was about twice in terms of the average growth rate over one hour or about 20 in the initial growth periods. In order to investigate the cause and the mechanism for the phenomena, changes in growth kinetics are measured by changing the conditions of generation of such micro crystals. In addition to NaCl crystals, growth of m-chloronitrobenzene (m-CNB) crystals from acetone solutions was also observed and analyzed for the purpose of comparison.

For the sodium chloride-water system, micro crystals were generated either by primary nucleation, secondary nucleation or addition of ground powder of NaCl crystals. The micro crystals by primary nucleation were most effective in growth enhancement, followed by secondary nuclei generated by the added commercial table salt and the ground powder was least effective indicating that the smaller nuclei are more efficient in enhancing the growth kinetics probably because they work as macro growth units during crystal growth. The ground powder has a relatively large surface areas which consume the supersaturation of the solution when each crystal grows, and it might be weaker in generating secondary nuclei than the commercial table salt crystals. From the experiments the macro growth units of which size may range from tens of nm and sub-microns are expected to play an important role in crystal growth of sodium chloride.

M-CNB crystals grew having well defined faces and showed stable growth without primary nucleation. This enabled experiments of crystal growth to see the real effects of micro crystals such that the addition of fine ground crystals to the solution from which a crystal particle is growing steadily. The addition caused sudden increase in the growth rate, thus the contribution of micro crystals was made clear. The micro crystals in this case was the secondary nuclei induced by the ground powder not the ground powder itself, which was observed on the monitor screen. Consequently the growth of crystals from supersaturated solutions is found to be enhanced by the macro growth units present in the solution. This conclusion may lead the necessity of reconsidering growth kinetics experimentally and theoretically