

9207 食塩単結晶及び多結晶の成長現象と成長速度

助成研究者:松岡 正邦(東京農工大学 工学部)

白金線の先端に固定した食塩(塩化ナトリウム)の単一結晶粒子の過飽和溶液中での成長速度の測定時に食塩の微結晶が存在すると結晶粒子の成長が促進される現象を初年度(1990)に見だし、第2年度はこの促進現象が有機結晶の成長においても生じる一般的な現象であることを確認し、促進係数を定義して定量的な解析を行った。本年度ではこの微結晶による成長促進機構を明らかにすることを目的として実験的な研究を行った。

実験装置は60ml程度の溶液が入るガラス製攪拌槽で、1.5mm程度の食塩の単一結晶を白金線の先に固定し、過飽和度を調整した40℃の溶液中に浸して成長現象および速度を顕微鏡-テレビシステムで観察および測定した。定常的な成長を確認してから、0.02gの①市販の食塩粒子、または②乳鉢で粉碎した食塩粒子、または③0.1mlの50-60℃での飽和溶液を過飽和溶液に加えて核発生により微結晶を生じさせ、これによる結晶の成長速度の変化を追跡した。これまでの結果から成長の促進は10-20分間程度に限られていることから、核発生操作を30分毎に繰り返す操作もおこなった。同時に、密度比重計を用いて溶液の濃度変化を測定した。

いずれの方法によっても成長速度に促進効果が現れたがその程度は核発生の方法によって異なり、③>①>②の順であった。また、これらの操作によって生じた核発生によって溶液の濃度は明かな低下を示し、従って過飽和度は低下した。また核発生操作を繰り返した場合の促進効果は顕著ではなかった。以上を整理すると、以下のようなになる:過飽和溶液に(粉碎)結晶または高過飽和溶液を加えた結果溶液の濃度が低下するような現象が生じたにもかかわらず結晶の成長速度は明かな増加を示した。この過飽和度の低下は発生した核または添加した結晶粒子の成長によって溶液中の過剰な溶質が消費されたものと考えられる。一般に、③の方法では1次核発生が、①及び②の方法では2次核発生が生じると考えられ、1次核の方が2次核に比べて粒径は小さいといえる。従って発生した結晶核の中で小さいものが高い促進効果をもつものといえよう。②の方法では粉碎結晶の表面積が大きく従って溶質の消費速度が①に比べて高くその結果成長速度の促進効果が低かったかまたは粉碎結晶による核発生速度が低かったかのいずれかであろう。この点については発生した微結晶の粒径分布を測定することによって明かとなろう。観察によっては加えた粉碎結晶粒子が固定結晶に付着する現象は見られなかったことから、成長速度の促進は直接の付着によるものではなく、少なくともミクロンオーダーまたはサブミクロンオーダーの微結晶が結晶の成長速度の促進に関与したと考えるのが妥当であろう。このような促進効果をもつ微結晶を巨大成長単位(Macro-growth unit)と呼ぶことを提案する。実際の晶析装置内には非常に多くの微結晶が存在しており、従って結晶粒子の成長速度はそれによって促進されていると言えよう。このことは晶析操作の解析にとって重要な意味をもっている。

9207 食塩単結晶及び多結晶の成長現象と成長速度

助成研究者: 松岡 正邦(東京農工大学 工学部)

1. 研究目的

食塩(塩化ナトリウム)結晶の成長現象およびその速度はこれまで多くの研究者によって報告されている。それらを整理すると、現象としては、工業的に生産されている食塩結晶の多くは単結晶でなく小さな単結晶の集合体である(Daveyら(1991))ことから凝集しやすいこと、過飽和溶液は核発生しやすいこと(Rodriguez-Clemente(1975))があげられ、成長速度に関しては、測定法や研究者によって大きな違いがあり、過飽和度への依存性にもかなりの違いがみられる。成長速度のばらつきの原因は明らかではないが、用いる装置や操作法による違いが大きいことから、成長現象の違いが速度の違いとなって現れていると考えられる。本研究は、単一食塩結晶粒子が清澄過飽和溶液から成長する場合と、結晶核や微結晶が多数存在する過飽和溶液から成長する場合の成長現象の観察と成長速度の比較を行うことを目的とする。これによって、基礎的な単一結晶の成長速度のデータと結晶粒子群の成長速度のデータを比較することができ、従来のデータのばらつきの原因を明らかにすることができるものと期待される。なお、このような成長挙動が食塩結晶に特徴的なことか否かを明らかにするために、併せて有機物や他の無機物結晶の成長現象を観察し、成長速度を測定するものとする。

2. 研究方法

2.1 用いた系及び観察用結晶粒子の作成

2.1.1 食塩-水系: 市販の食塩(NaCl : 99%以上)をエタノールで洗浄した後、蒸留水で再結晶したものを乾燥して用いた。溶液はこの食塩結晶と蒸留水を混合して作成した。約40℃での飽和溶液に2~3℃の過飽和度(過冷却度)を与えた溶液に、約60℃の飽和溶液を1~2滴加えて、少量の核を発生させた。2、3日かけて溶液温度を約37℃まで下げ、結晶を1.5mm位にまでゆっくりと成長させ、形状の良好なものを選んで観察用の結晶とし、シアノアクリレート系の接着剤で白金線の先端に固定した。

2.1.2 m-クロロニトロベンゼン(mCNB)-アセトン系: mCNBはアセトンで再結晶し、その後発汗によって精製したものを乾燥器中で保管して用いた。この操作によって、不純物はガスクロマトグラフィでは検出されなかった。アセトンは、実験直前に1m

の充填塔で精製して用いた。観察用のmCNB結晶は融液から作成した。1mm程度の形状のよいものを選んで実験に使用した。

2.1.3 カリミョウバン-水系：試薬特級のカリミョウバンと、イオン交換した蒸留水を混合して所定の濃度の溶液を作成した。過飽和溶液から自然に発生した結晶をゆっくりと成長させ、1.5～2mm程度の大きさの形状と透明度のよいものを観察用の結晶とし、白金線の先端に融着した。

2.2 実験装置および方法

食塩およびカリミョウバンの成長現象の観察及び成長速度の測定にはFig. 1の装置を用いた。容量80mlのガラス製の攪拌槽で温度制御のためのジャケット、ステンレス製の櫂型攪拌翼と熱電対および結晶を固定するための白金線をもち、底のガラスは観察用に歪みのない板でできている。過冷却度を調整した40℃(食塩)または30℃(カリミョウバン)の溶液を攪拌槽内に入れ、結晶核の発生が無いことを確認してから直径0.3mmの白金線の先端に固定した観察用の食塩結晶を攪拌翼の近くに所定の方向に置き、テレビカメラでその形状と大きさの変化を観察した。同時に、主にカリミョウバン系に対して溶液の濃度変化を測定した。溶液濃度は密度比重計で測定した一定温度の溶液密度から予め作成した検量線を用いて求めた。その精度は密度で ± 0.00001 [g/ml]、濃度で ± 0.000001 [質量分率]であった。モニター画面上の倍率は約70倍であった。

mCNB系の実験はFig. 2に示す小型の装置を用いて行った。容量は約20ml、攪拌は溶液内に置いた長さ約1cmのマグネチックスターラーで行い、温度は熱電対で測定した。結晶は白金線の先端に固定し、同じく顕微鏡カメラで成長速度と成長の様子を観察したがモニター画面上で倍率は約50～90倍であった。

共に固定した観察用の結晶の成長速度が一定になってから、すばやく溶液内で核発生を生じさせ、その際の成長速度の変化を観察した。

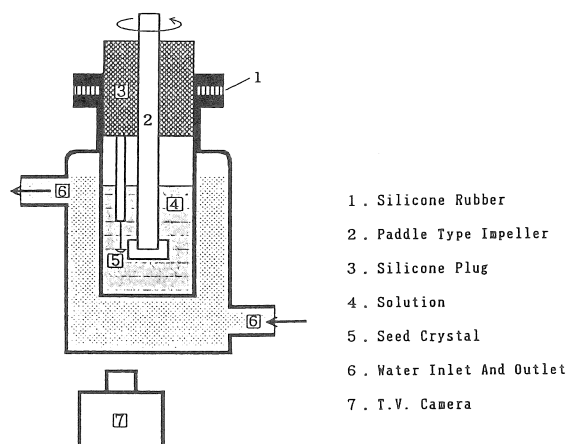


Fig.1 Setup of the stirred tank crystallizer

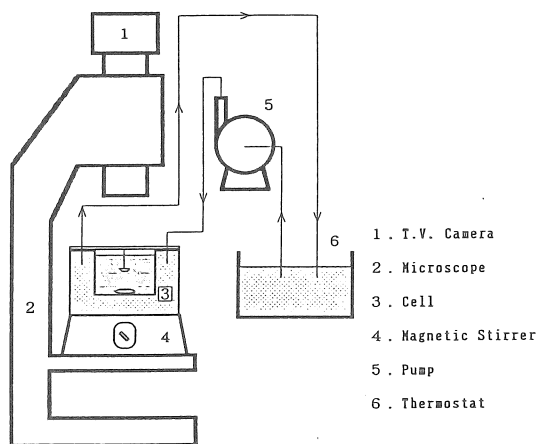


Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus for m-CNB

食塩及びカリミョウバンについては溶液濃度の変化を同時に測定した。微結晶の発生すなわち核発生は、食塩については市販の結晶粒子(0.45mm程度)、メノウ乳鉢で粉碎した結晶粒子(数10~100 μ m程度)、または60 $^{\circ}$ Cの飽和溶液の滴下により行った。カリミョウバンについては粉碎結晶の添加または40 $^{\circ}$ Cでの飽和溶液の滴下、またmCNB系では乳鉢で粉碎した結晶を用いた。

3. 研究結果

3.1 食塩-水系

3.1.1 濃度および密度の相関式

用いた溶液の過飽和度を算出するために、溶解度(飽和濃度)の温度依存および、溶液濃度と密度の関係を予め測定し、次式で相関した。なお、濃度測定のための密度測定は実験温度より5 $^{\circ}$ C高い45 $^{\circ}$ Cで行った。

溶解度: w^* [質量分率]、 T [K]

$$\log w^* = -0.48172 - 28.678/T \quad (1)$$

この測定結果は文献値(Scrutton et al.(1981))より常にほぼ0.0006ほど大きな値であった。実験データの整理には(1)式を用いた。

45 $^{\circ}$ Cでの溶液密度と濃度の関係: ρ [g/cm 3]

$$w = -1.168064 \times 10^2 + 1.207146 \times 10^2 \rho \quad (2)$$

この相関は、既往の報告値(Haranoら(1993))とよい一致を示した。

3.1.2 結晶の成長速度

微結晶の存在が結晶の成長速度を促進することを確認した後、微結晶の発生方法による成長速度の変化の違いを実験的に確認した。微結晶は1次核発生及び2次核発生の機構により発生させた。すなわち、①少量(0.02g)の市販の食塩結晶を過飽和溶液に加えるか②市販食塩をメノウ乳鉢で粉碎したものを加えることによって生じる2次核発生、および③0.1mlの高温高過飽和度の溶液を滴下することによって生じさせる1次核発生の方法を用いた。これによる成長促進効果は、③>②>①の順であった。このように、過飽和溶液内で発生した微結晶粒子群は観察用に固定した結晶粒子の成長速度を促進する効果があり、1次核発生によると思われる場合の方がその影響は大きいといえる。

発生した微結晶の大きさを検討するために、核発生後の液のSEM写真を撮ってみた。過飽和溶液を添加して核発生させた溶液を0.5ml取って0.1 μ mのメンブレンフィルターで濾

過し乾燥したものを観察したところ、粒状晶や針状晶と同時に無定形ともいえる固体やサブミクロンの大きさの結晶が見えた（Fig. 3）。処理の時間および処理方法から、固液分離中にこれらの小さな結晶が出来たと考えるのが普通であろう。しかし、数分経過後のサンプルには既に数ミクロンの大きさの明確な結晶粒子が観察されることから、溶液中にはこのサイズ以下の微結晶が存在していた可能性もある。

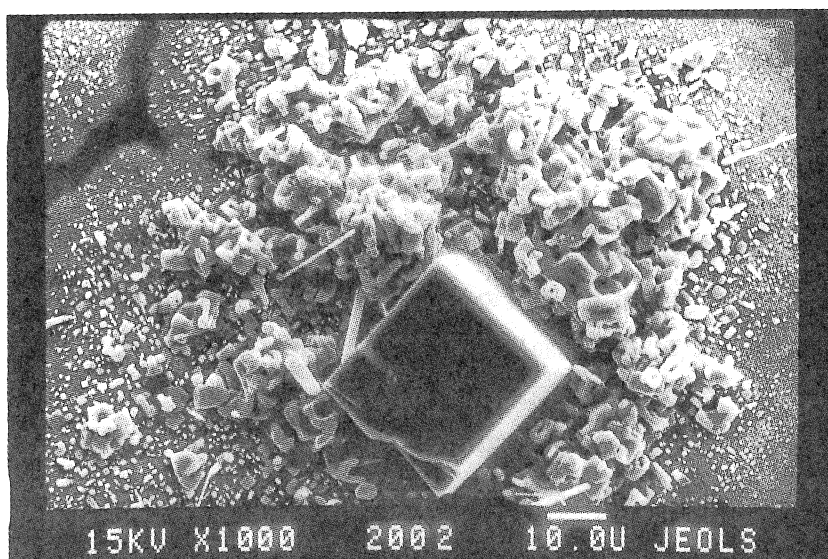


Fig. 3 SEM photograph of NaCl crystals after filtration

3.1.3 過飽和度の変化

いくつかの実験で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、溶液濃度は急激な低下を示し30分後にはほぼ一定値に落ち着いた。濃度低下の開始時期は、実験誤差内で核発生の時期と一致した。

3.2 カリミヨウバン-水系

3.2.1 濃度および密度の相関式

高精度密度計の検量線を用いて、飽和溶解度と温度との関係を求め、過飽和度の算出に用いた。ここで、飽和溶液は温度を制御した攪拌槽で作成した。

$$\text{溶解度} : \log w^* = 3.5298 - 1.3287 \times 10^3 / T \quad (3)$$

3.2.2 成長速度

この系に対しても同じ実験を行った。しかし、過飽和溶液の添加では核発生が生じにくかったために、実験ではメノウ乳鉢で粉碎した結晶（数ミクロン～数百ミクロン）を0.02g加えて核発生を起こさせた。これによる核発生にはばらつきがあり、成長速度の変化にもばらつきが見られた。粉碎結晶を添加したあとの成長速度の変化には、増加、不変、減少の3つの場合があった。肉眼による観察のみで定量的に明かではないが、核発生量の違いによるものであると考えられる。

3.2.3 溶液濃度の変化

カリミョウバン系に対してはほとんどの実験で成長速度の変化と同時に溶液濃度の変化を測定した。微結晶の発生によって、結晶成長速度が増加した場合も減少した場合も共に溶液濃度は微結晶の発生によって急激に減少することが見いだされた。Fig. 4には典型的と思われる2つの例を示す。微結晶の添加によって即座に溶液濃度すなわち過飽和度が低下することが明確となった。

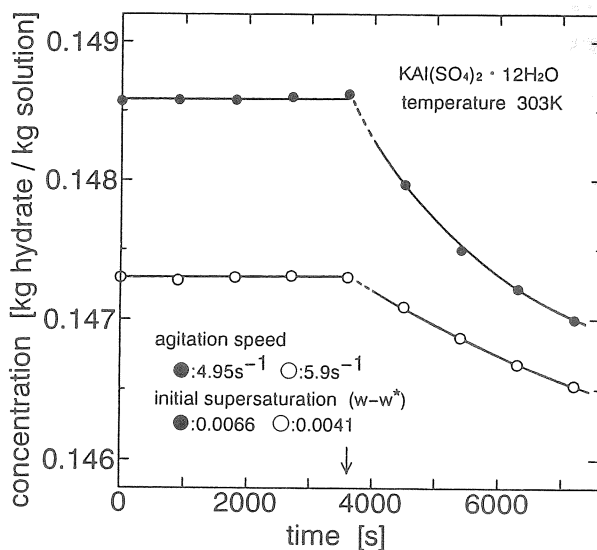


Fig. 5 Concentration changes during growth
(The arrow indicates when the ground particles were added.)

3.3 mCNB-アセトン系

3.3.1 結晶の成長速度

この系では粉碎結晶の添加実験のみを行った。この場合、添加した粉碎結晶が溶液中にうまく分散した場合には成長速度の増加が見られたが、添加結晶が液表面で浮遊してしまった場合は成長速度は減少または不変であった。成長速度は食塩およびカリミョウバンに比べて速いので、添加後の最初の1分間で成長速度が増加することを明確に測定できた。

4. 考察

4.1 微結晶の発生による成長速度の変化

いずれの系での実験の結果も同様に、微結晶の発生と同時に結晶の成長速度は不連続的に急激に増加した。一方、食塩とカリミョウバンの系では溶液濃度も同時に低下した。溶液濃度の低下はmCNB溶液でも同じように生じていたと考えられる。従って、「過飽和溶液中で一定の速度で成長しているとき溶液濃度は一定に保たれていたが、1次または2次核発生によって生じた核および添加した粉碎結晶の成長によって溶液濃度は低下し、その結果溶液の過飽和度は急速に減少したにもかかわらず、結晶の成長速度は大きく増加した」とまとめることができる。

成長速度の増加割合を、次の成長速度の促進係数で定義する。

$$\varepsilon = \frac{\text{(微結晶が存在する場合の成長速度)}}{\text{(微結晶が存在しない場合の成長速度)}} \quad (4)$$

Fig. 5には横軸に微結晶発生前の成長速度に対して微結晶発生後の成長速度をプロットした。ここで、対角線に並行な直線は促進係数を意味している。微結晶存在下での成長速度としては、食塩およびカリミョウバンに関しては微結晶発生後の10分間の平均速度、mCNBについては発生後の1分間の平均速度とした。これは測定できる程の変化がmCNBでは1分以内に生じたのに対して食塩とカリミョウバンでは約10分程度要したからである。このことは、同図を見ると成長速度が約1桁異なっていることに対応している。

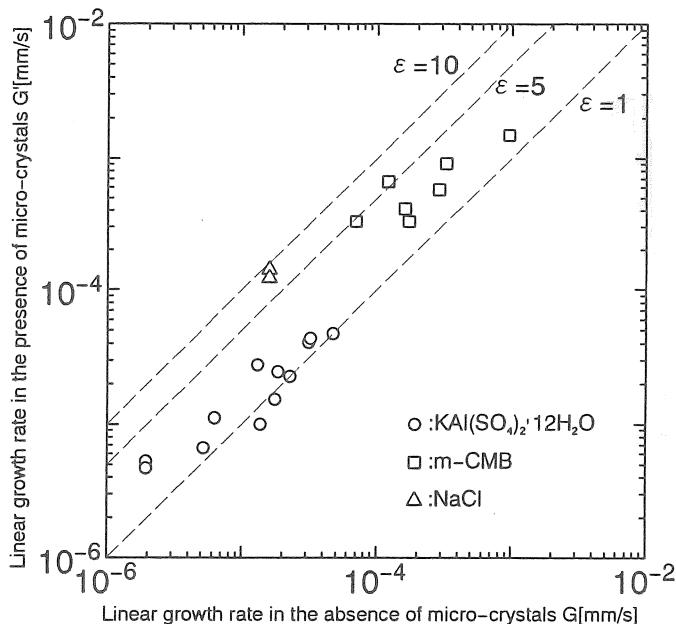


Fig.5 Enhanced growth rates against normal growth rates with parameters of the coefficient of enhancement ϵ

4.2 成長促進の機構

発生した核によって、溶液の過飽和度が低下したにも関わらず結晶の成長速度が増した現象についてその機構を考える。結晶の成長は溶液内の物質移動過程、結晶表面の集積過程、及び結晶化熱の移動過程からなると考えられるが、微結晶粒子野存在に基づくこれら諸過程の変化に加えて、固液平衡すなわち溶解度の変化や溶液物性の変化をも考慮すべきであろう。

過飽和または飽和溶液の中に粒径の異なる結晶が同時に近接して存在すると、より小さな結晶が消失してより大きな結晶が成長するという現象が生じ得る。この現象は溶解度が結晶の粒径に依存しているとして説明され、次式で表される。

$$r_c = \frac{-2 \Delta G_s v_m}{RT \ln S} \quad (5)$$

ここで、 ΔG_s は結晶の表面エネルギー、 v_m はモル比容、 S は過飽和比である。本式を逆に用いると、過飽和度の高い溶液内で安定な微小結晶は、低過飽和度の溶液内では不安定で溶け出すことをも意味している。そこで、成長中の結晶表面での溶液の過飽和度は溶液本体の過飽和度に比べて常に低いことを考慮すると、溶液本体では安定な微小結晶粒子が結晶表面近傍では不安定となって溶け出す現象が起こり得るという可能性を示している。

食塩粒子の場合について具体的に計算で示すと、本研究の実験条件下では、40℃での食塩の飽和濃度は0.2613 [g-NaCl/g-Solution] であり、さきに示した溶解度と温度との関係式から、過飽和比 ($S=w/w^*$) は $\Delta t=2^\circ\text{C}$ のとき $S=1.0012$ 、 $\Delta t=3^\circ\text{C}$ のとき $S=1.0018$ 、 $\Delta t=5^\circ\text{C}$ では $S=1.0032$ と求まった。ここで、結晶の表面エネルギーを 38mJ/m^2 (Sohnel、1982) と見積ると、安定となる結晶核（臨界核）の臨界半径は上記のそれぞれの過飽和度で 0.60nm 、 0.40nm 、 0.24nm となる。

食塩の場合、多くの条件下では表面集積過程が律速であるので本体と表面での溶液濃度に大きな濃度の違いは期待できない。また、溶液の過飽和度が急激に減少したにもかかわらず、観察した結晶の成長速度が増加し、同時に発生した結晶核が実験終了時には肉眼で観察できる大きさにまで成長したことから、上記の理由で微結晶が再溶解する可能性は少ないといえよう。従って、発生した結晶核が低下飽和度の結晶表面に達して不安定な状態に置かれ、このために、そこで溶解し観察用の固定結晶の成長に吸収されるようにして成長が促進される可能性は低いといえよう。

また、添加した結晶や発生した微少な結晶に欠陥が含まれていると溶解度が増加することから、そのような不安定な微結晶が成長中の結晶表面に到達して溶解し、その分だけ安定な結晶が成長するために同様な成長の促進効果をもつ可能性がある。しかしながら、この場合、欠陥を多く含むと考えられる粉碎結晶を添加することによってその溶解の結果、溶液の濃度は逆に増加すると考えられる。しかし、実際には逆に濃度の減少のみが観察されたことから、このような機構によって促進効果が生じたとは言い難い。

一方、物質移動に関しても促進効果は期待できず、残る結晶表面でのいわゆる集積過程が微結晶粒子による結晶成長の促進に影響を及ぼしていると考えられる。ここで、結晶表面に到達した微結晶粒子はクラスターより大きい。従って1次結晶核よりも大きい、2次核よりは小さいと考えられる。このような微結晶粒子が結晶の成長速度を高めていると考えれば、実験結果の多くを説明できる：過飽和溶液中にもクラスターと呼ばれる分子またはイオンの集合体は存在している。従って、これのみが関与しているとする核発生によって生じた微小結晶粒子による促進効果は期待できない。むしろ過飽和度が急激に減少することから成長速度の低下につながるはずである。一方、過飽和溶液を滴下して発生させた核（1次核）の方が2次核の場合よりも促進効果が大きいことは、より小さな核の方が成長に寄与していることを示している。1次核及び2次核の大きさは基礎的な理論と実験からそれぞれナノメートルのオーダーおよびサブミクロンのオーダーと見積られている。（食塩の臨界核の大きさに関しては先に計算結果を示した。）従って、結晶の成長速度の促進効果をもつ微結晶とはナノメートルよりは大きくしかしサブミクロン以下の大きさであると推定できる。この程度の大きさの微小結晶粒子が結晶成長の単位としてイオンや分子と同じように結晶成長に関与したとすれば、その効果は極めて大きいと推定されよう。この粒子をマクロ成長単位と名付ける。例えば、BCF理論において平均的には単分子また

はイオンが成長単位として関与しているとするとき、上記の大きさの微結晶粒子が成長単位として成長点を占めるとその周辺には大きな数の成長点が形成したことになり、これによる成長促進効果は大変大きいと推測できる。同時に、発生した微小結晶は溶液の過飽和度によってそれ自身が成長するのでサブミクロンの大きさ以上になると促進効果は失われるとすれば、平均的な成長速度の見積から促進効果が見られる時間は数分以内であると見積られ実験結果と一致する。

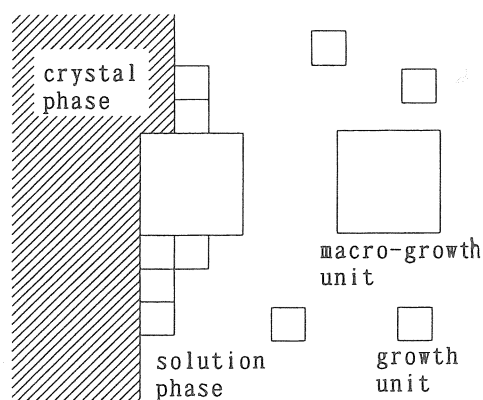


Fig.6 Illustration of the role of macro-growth units in crystal growth

以上のことから成長促進は発生した結晶核がマクロ成長単位として結晶成長に関与するためによるものと結論づけることができる。この機構を模式的に示したのがFig. 6である。

5. 今後の課題

以上の議論では問題となる大きさの結晶粒子の数や大きさの分布については何等の実験値がなく実験データに基づく推測に過ぎない。しかし提出した機構は微結晶の測定手段さえあれば証明することが可能である。現在、in situ で微結晶粒子の大きさと数の分布を測定する手段は確立していない。しかし、サブミクロン程度の粒子の検出は高精度、短時間で可能であろう。今回の研究では溶液濃度のわずかな変化を測定できたことからこのような大胆な機構を提出できたが、微結晶粒子群の挙動を解析できれば多大な貢献ができる。

本研究で初めてかつ定量的に明らかにした現象は実際の工業での晶析の解析や実験室での結晶成長のデータの解析にも極めた大きな影響をもつものである。これによって、装置内の成長現象が明らかになると、結晶の品質、純度といった定量的な解析が難しいとされていた晶析工学の分野の解析方法の確立、装置操作設計の指針の確立に多大な進展が期待できよう。そのためには、微結晶粒子群の挙動を実験的に捕らえ、解析する手段を開発することが必要である。

謝辞

本研究を行うに当たって協力頂いた、谷島勝彦、江口直行、鎌田豊広、滝山博志の諸氏に感謝致します。

引用文献

- Davey, R. J., Harding, M. M. and Rule, R. J., J. Crystal Growth, 114, 7 (1991).
Harano, Y. et al., Seventh Symposium on Salt, Vol. II, 183 (1993).
Rodriguez-Clemente, R., Industrial Crystallization '75, 187 (1975).
Scrutton, A. and P. A. M. Grootscholten, Trans. IChemE, 59, 238 (1981).
Sohnel, O., J. Crystal Growth, 57, 101 (1982).

なお、本研究の一部は以下の論文として報告済みである。

1. M. Matsuoka, K. Tanishima, Seventh Symposium on Salt, Vol. II, 177 (1993)
"Growth Kinetics and Behavior of NaCl Single Crystals in Supersaturated Solutions",
2. M. Matsuoka and N. Eguchi, J. Phys. D: Appl. Phys., 26 (1993) (in press)
"Growth of m-chloronitrobenzene Crystals in the Presence of Microcrystals"
3. M. Matsuoka and N. Eguchi, Industrial Crystallization 93, (1993) (in press)
"Growth Enhancement by Microcrystals"

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

Following the finding in 1990 that the growth rate of a single crystal of sodium chloride fixed at the tip of a platinum wire growing from a supersaturated solution is enhanced when micro-crystals are present in the solution, results of additional experiments with NaCl as well as potash alum crystals and further discussion on the mechanism are reported in detail.

Micro-crystals were generated either by the primary or secondary nucleation mechanism: and the primary nuclei were more effective than the secondary ones in the extent of enhancing the growth rates. The size of the primary nuclei was estimated in the range of 0.4 and 0.6 nm, while that of secondary nuclei is in the order of micron. This indicates that the smaller crystalline particles are more effective in enhancing the growth rate of a larger crystal. In order to make this phenomenon clear, the changes in the solution concentration during the growth were measured precisely by the use of a precision density-meter. For this purpose the potash alum-water system was adopted because of its wider metastable zone. The enhancement by the micro crystals for this system was not large in comparison with the NaCl or mCNB crystals, however since larger supersaturations were possible to apply relatively larger concentration changes were observed during the measurement of crystal growth with nucleation. By plotting the measured concentrations against the growth time of crystals, sharp discontinuities were clearly observed, i.e. a steep decrease in the concentration of the crystallizing component was observed in all the runs measured in which nucleation was intended. This fact denies a mechanism that the small ground particles introduced to cause nucleation would be dissolved in the supersaturated solution due to size-dependent solubilities. Since the solution was agitated the growth was not entirely controlled by the mass transfer step in the solution, the difference in the concentration between the bulk and the surface solutions can not be so large that the size-dependent solubility plays an important role in the enhancement.

A possible mechanism is therefore the incorporation of the micro-crystals into a growth site, the size of the microcrystals might being in a range of nanometer to submicrons, which then provides additional substantial growth sites for further growth. This type of growth enhancement may actually occur in industrial crystallizers, hence further studies in quantitative analysis are required to prove the mechanism.