

9406 微結晶懸濁系における塩化ナトリウム結晶の成長および凝集

助成研究者：久保田徳昭(岩手大学 工学部)

共同研究者：横田 政晶(岩手大学 工学部)

工業晶析装置内における結晶の"成長"(粒径増大という意味では)、既往の成長モデルにみられるような分子レベルの成長機構だけでは説明しがたい。むしろ、装置内では"成長"に対して凝集・磨耗等が支配的である場合もある。筆者らは、先の研究において、塩化ナトリウムの結晶にこのような性質があることを見いだしている。この場合、規則正しく配列した微結晶(配列微結晶)が結晶表面を覆い尽くすのである。"成長速度"は配列微結晶の生成速度によって決まるといっても過言ではない。そこで、本研究では配列微結晶の生成機構(凝集によって生ずるのか? 種晶本体から生ずるのか?)について検討するために、微結晶懸濁系および純溶液系において単一結晶を成長させ、両者の表面状態をSEM観察によって比較した。

実験 あらかじめ調製した塩化ナトリウム単一結晶をステンレス線の先端部に接着し、そのまま成長セル内に固定した。成長セル内に過飽和溶液を流通させながら種晶を成長させた(純溶液系)。所定時間成長させたところで種晶を取り出しSEMで観察した。比較のため微結晶懸濁溶液中でも同様な実験を行った(懸濁系)。

本研究では成長種晶の表面状態に影響を及ぼす主要な因子として、種晶の種類にも着目した。従って、市販の結晶(関東化学株式会社鹿1級, 寸法1.5~3mm)と、静置系でゆっくりと(約3日)再結晶させたもの(寸法2~3mm), 以上2種類の種晶(以降ではそれぞれ、「市販種晶」, 「再結晶種晶」と呼ぶことにする)を使用して実験を行った。

結果および考察 図1.(a)は再結晶種晶

(未成長)のSEM写真である。マクロスケールとおぼしきものが現れているものの、比較的平滑な表面である。これを純溶液系で成長させると図1.(b)のようになった(成長温度 $T_G=35^\circ\text{C}$, 過冷却度 $\Delta T=5^\circ\text{C}$ にて420秒)。表面上には数個の微結晶が現れていたが、表面自体はさほど荒れていない。次に、同種の種晶を微結晶懸濁系で成長させると、懸濁微結晶が凝集(付着)することはほとんどなかった。表面は平滑であった。

一方、未成長の市販種晶の表面状態は図2.(a)である。再結晶種晶(図1.(a)と比較して、表面がかなり荒れている。工場では多結晶懸濁系で操作されており、磨耗と成長を繰り返すうちにこのように荒れたのであろう。この種晶を60秒間純溶液系で成長させると、懸濁系および純溶液系のいずれにおいても配列微結晶が現れてきた(図2.(b))。さらに、(別の市販種晶を用いて)長時間(360秒, 図2.(c))成長させると寸法10~100 μm の微結晶が

かなり緻密に配列していた。以上のことより、配列微結晶は懸濁微結晶が凝集(付着)してできたのではなく、市販の種晶にもともと存していた配列微結晶源が発達したものと思われる。塩化ナトリウムに関する文献を調べたところ、市販の結晶では必ずといって良いほど配列微結晶が現れていた。

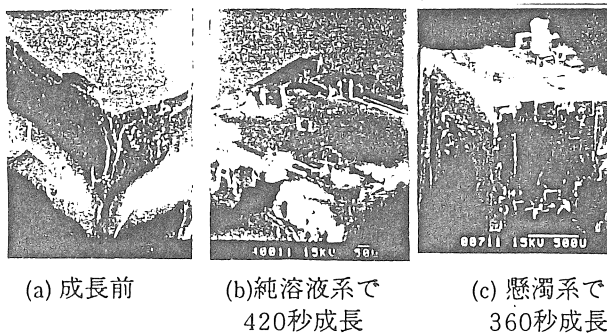


図1 再結晶種晶の表面状態, ($T_G=35^\circ\text{C}$, $\Delta T=5^\circ\text{C}$)

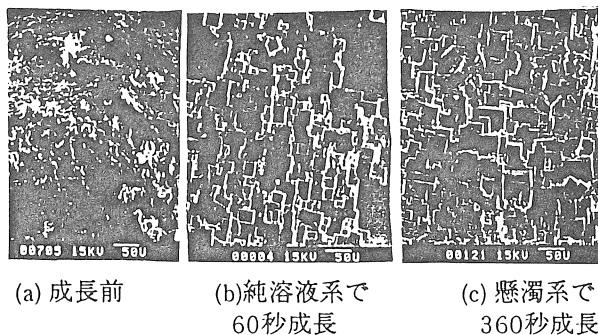


図2 市販種晶の表面状態, ($T_G=35^\circ\text{C}$, $\Delta T=5^\circ\text{C}$)

9406 微結晶懸濁系における塩化ナトリウム結晶の成長および凝集

助成研究者：久保田徳昭 (岩手大学 工学部)

共同研究者：横田 政晶 (岩手大学 工学部)

1. 研究目的

従来提出されてきた結晶成長モデルは分子レベルの“きれいな成長”を対象としたものである。工業晶析分野でもこれらの成長モデルを装置内の“成長”に適用されてきたが、最近状況は変わりつつある。つまり、分子レベルのみでなく、懸濁微結晶(クラスター?)の成長への寄与の重要性が指摘されてきた[1-5]。さらに 実装置内では結晶の凝集、摩耗等がおきている。従って装置内における“成長”を考えると「成長」= 粒径の増大に関与するあらゆる現象]とする巨視的な取扱いが工学的には重要となる。その意味で塩化ナトリウム結晶は典型的な”成長”挙動を示す興味深い物質である。周知のとおり懸濁系で生産される塩化ナトリウム結晶の表面には 致密に1方向に配列した微結晶(配列微結晶とよぶことにする)が現れることがある[6, 7]。塩化ナトリウムの成長は (“きれいな成長”よりも) この配列微結晶の生成が支配的といっても過言ではない。この配列微結晶どのようにして生成されてくるのか? この配列微結晶の発生機構については懸濁微結晶の付着あるいは2次元核形成説があるが詳細は不明である。

そこで本研究では、この配列微結晶の発生機構とその成長挙動を調べることを目的とする。

2. 既往の研究

実験に先立ち、塩化ナトリウム結晶の成長に関する主要な論文を表1にまとめた(表中の記号, N , T_c , ΔT , U はそれぞれ攪拌回転数, 成長温度, 過冷却度および溶液線流速である)。実験装置、成長環境、使用した種晶の種類3項目について整理した。また結晶写真も併示した。これより、配列微結晶が現われていないのは松岡らの場合のみで、他の研究者の場合はいずれも配列微結晶が現れていることがわかる(ただし、原納の場合は表面の様子が観察されにくいので判断できなかった。また原納の結晶は他の文献のものよりも小さい)。異なるのは松岡らは再結晶した種晶を固定状態で成長させたのに対して、他の文献はすべて市販のものを懸濁下で成長させた点である。以上のことより配列微結晶の発生機構として、従来より言われている微結晶の付着あるいは2次元核形成とは言い難く、むしろ種晶そのものの性質あるいは種晶自身が懸濁しているかどうかにあるように思う。

そこで、本研究では、まず、フローセル内に固定した種晶の成長実験を種々の種晶を用い

て行い、種品の種類による成長中の結晶の表面状態の相違を観察した。さらに懸濁条件下の表面状態も追跡した。以上の結果より配列微結晶の発生機構を検討した。

3. 研究方法

3.1 種品の調整

以下のようにして2種類（“静置再結晶”と“市販結晶”）の種品を用意した。

まず、静置再結晶について説明する。所定量の蒸留水に過剰の塩化ナトリウムをいれて一昼夜攪拌（40℃）しながら溶解させた。その後、飽和に達していることを確認したところで攪拌を止め、しばらく放置することによって浮遊微結晶を沈降させた。上澄液をガラス繊維フィルターで吸引濾過しながらガラスビーカー（500 ml）に移した。そのまましばらく室温で放置すると結晶が析出してくる。それをさらに、2,3日成長させたものの中から比較的形状のよいものを選んで種晶（寸法2~3mm）として用いた。次は市販結晶である。これは、市販の試薬結晶（関東化学株式会社 鹿1級）をふるい分け（1420 μ m）し、その中から形の整ったものを種晶として用いた。

3.2 フローセル内に固定された単一結晶の成長挙動観察（実験1） （SEM観察）

Fig.1に実験装置を示す。主に原料槽②、送液ポンプ④、冷却管（過飽和生成部）⑥、核発生器⑦、フローセル⑧および溶液回収タンク⑫より構成されている。実験中過飽和度の低下を防ぐために溶液を1パス方式で送液するようにした。⑧のフローセルの詳細をFig.2に示す。材質はガラスで中央部に整流部を設けた。寸法は図の通りである。ステンレス線（ニコラステンレス社製304線、径0.60mm）の先にゴム栓（2.3mm、種品を固定しやすくするため）をつけ、その先にエポキシ系樹脂で種品を接着した。この種品をフローセルの上部から4cmの所に固定した。また、セル外側にCCDカメラ（MORITEX社製）を設置して、固定結晶の成長の様子を直接観察できるようにした。

まず、3.1と同様にして溶液（40℃飽和）を調整した。これを②のタンクに移して未飽和状態で1時間攪拌した。その後、溶液を②→④→⑥→⑦→⑧→⑫の順序で送液することによってフローセル内の種品を成長させた（純溶液系）。所定時間成長後、種品を取り出してその表面状態をSEM（日立製作所 S-450）で観察した（CCDカメラでは表面状態の凹凸が観察されにくかったのでSEMによった）。SEM法であると同一种品の変化を追跡するのは不可能である。したがって、同種類（静置再結晶あるいは市販結晶）の種品を複数個用意して、それぞれを成長時間を変えて（同一条件下で30秒から420秒まで）成長させた。成長後のSEM写真を順番にならべることによって表面の様子の経時観察とした。また、付着説を確認するために微結晶を含む溶液中の場合についても同様な観察を行った。

なお、実験条件は操作温度=35~39℃、 $\Delta T=1\sim 5^\circ\text{C}$ でその他は一定に保った。

3.3 攪拌槽内懸濁結晶の成長挙動観察（実験2）

攪拌槽には500mlのビーカーを用いた。攪拌棒はガラス製の2枚パドル翼である。40℃飽和の溶液(調整法は3.1と同様)を晶析槽に移した。その後攪拌下で室温まで冷却した(特に保温しなかった)。しばらくすると結晶が析出したのでそれを種晶としてそのまま成長させた。その後24時間おきに結晶を取り出し、SEMでその表面を観察した。攪拌回転数は200rpmであった。

4. 結果および考察

4.1 静置再結晶表面の様子1 (SEM観察)

純溶液系で成長させた静置再結晶の表面の変化の様子をFig.3に示す(過冷却度 $\Delta T=5$ ℃、成長温度 $T_c=35$ ℃、空塔線流速 $U=156.3$ cm h⁻¹)。右にいくほど成長時間が長くなっている)。上段の写真の結晶を倍率を上げて観察したものが下段である)。いずれにおいても結晶表面は平滑で経時的な変化は観察されなかった。少なくとも配列微結晶は現れていない。中には結晶面の中央部にマクロステップが観察されるものもあった(図中矢印)。次に微結晶懸濁溶液中で成長させた結果をFig.4に示す。(a),(b),(c)はそれぞれ $\Delta T=1,3,5$ ℃で30分成長させた種晶である。図中の↓は溶液流れ方向である。つまりA面は最初に溶液と接触する。静置再結晶の場合、微結晶懸濁系においてもほとんどの場合(95%)、図中上段の写真のごとく、表面微結晶は現れなかった。ごくまれに(5%)、図中下段のように表面微結晶が現れた。それらは特に、図中のAと印した面の稜近傍に密集していた。CCDカメラによる直接観察によると、(所詮観察可能な寸法の微結晶に限定されるが)懸濁微結晶が付着する瞬間はほとんど観察されなかった。従って、図中下段の表面微結晶は成長させる以前にもともとあったものが発達したものと考えられる。以上の結果より配列微結晶に対する付着の影響は無視小とみなせる。

4.2 市販結晶の表面の様子 (純溶液系)

市販結晶の表面の変化の様子をFig.5に示す。結晶の全体像を上段に、その拡大図を下段に載せた。全体像ではわかりにくいだが、拡大図において変化が認められた。成長前の表面には構造的のものは認められず、全体が不規則にでこぼこしている。しかし、純溶液系にも関わらず、30秒後においてすでに配列微結晶とおぼしきものが現れている。その後は配列微結晶が発達していた。この写真では倍率が一致していないため定量的な比較は困難である。そこで、配列微結晶の数と寸法を測定した(Fig. 6)。同一種晶を追跡したわけではないにもかかわらず、(個数、寸法の両者とも)規則性があった。まず、個数(○印)は最初の200分まで増加していた。この期間ではあらたな配列微結晶が発生していたことになる。写真(Fig.5)をみてもわかるように200分近傍では配列微結晶同志がかなり隣接している。そのため合体などによって個数は減少するはずである。しかし200分以降では個数は一定であった。従って、この間(200分以降)でもあらたに配列微結晶が現れたものと推測される。一方、寸法(●印)の測定に際しては、最初から現れていた配列微結晶を着目するようにした。つまり、各時間において(初期から存在していたと思われる)大きい方から10%の配列微結

品の算術平均をとって配列微結晶の寸法とした。プロットは当然ばらついたが、配列微結晶はほぼ一定速度で成長するものとみなし、これを図中の実線のように直線で近似した。また、図中の直線を外挿して成長時間0の寸法を読みとると約14 μm となった。このことは、配列微結晶は成長させる前から存在していたことを示す。このような解析を踏まえて成長前の種晶表面(Fig.5)をもう一度みしてみる。形状は定かでないが、確かに14 μm 近傍の粒子(?)あるいは種晶の模様(?)が確認できる。これが発達して配列微結晶になったものと思われる(以下、これを”配列微結晶源”と呼ぶ)。これについては、観察できないほど小さな微結晶が付着したとも考えられるが、4.1節において長時間成長させてもその兆候が現れなかったことから付着の可能性は少ないように思う。

なおこの配列微結晶について再現性をとったところ、いずれの市販結晶からも配列微結晶が現れた。しかも個数や寸法の変化のしかたも定性的には一致していた。

次にこの配列微結晶に対する過飽和度の影響を見てみる。Fig.7の上段が本実験結果である。比較のため文献[7]の結晶写真も下段に示した(文献は流動槽内懸濁結晶を観察した)。上段と下段で共通することは、過飽和度が高くなる(右方向)にしたがい配列微結晶の寸法が大きくなり、数が減少することである。しかし、本研究の方が配列微結晶に粒度分布があった。その理由として、1)種晶の違いの問題、あるいは2)流動層内(文献)における磨耗の繰り返しによる均一化が考えられる。

以上をまとめると、配列微結晶は、市販種晶にもともと存在していた配列微結晶源が発達してできたものであることは分かった。しかし、如何にして配列微結晶源が(懸濁系においてのみ)形成されたかは不明である。そこで、以下では攪拌懸濁下の結晶表面状態の観察を行い配列微結晶源の発生機構について考察する。

4.3 懸濁結晶の表面の様子および市販結晶との比較

懸濁結晶の経日変化をFig.8に示す。まず上段に示した全体写真を見てみる。冷却開始後1日経過した結晶は凝集していた。凝集晶を構成する1次結晶の大きさは約200 μm 程度で、いずれもきれいな立方体である(回分操作であるのでこの時点で析出はすでに完了している)。その後は結晶同志あるいは結晶-攪拌翼との衝突によって結晶の角が丸くなっていく。5日目には丸みが進行して、個々の1次結晶の判別が難しい状態になった。一方、拡大写真をみると初め(1日目)は平滑だった結晶表面が日を経つにつれて、凹凸が現れてきた。これも、衝突によって削られたためであろう。この5日後の懸濁結晶の表面は市販結晶(Fig.5の0秒の写真)の表面状態と酷似していることが分かる。双方とも結晶が丸みを帯び、「配列微結晶の素」とおぼしきものが現れている。この結晶を純溶液内で30分成長させてみると、やはり配列微結晶が現れた。

以上のことより配列微結晶源は、もともと結晶中に存在しており、懸濁下で衝突を繰り返すうちに表面が磨耗して、現れてきたものと推測している。

5. 結言

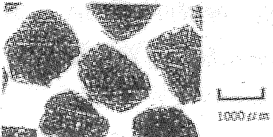

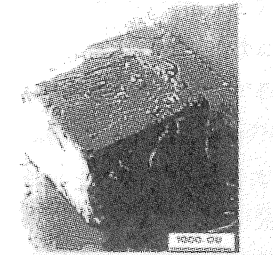
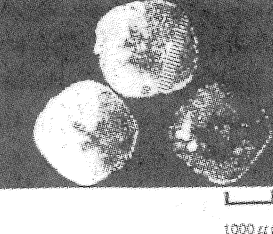
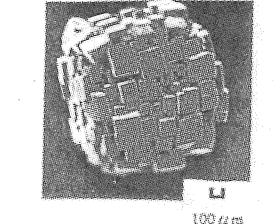
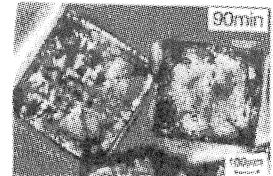
“市販結晶”、“静置再結結晶”および“懸濁結晶”の3種類の結晶表面観察を行い、比較した結果、以下の知見を得た。

- 1) 「静置再結結晶」は微結晶懸濁の有無によらず、平滑な表面を保ったまま成長した。懸濁微結晶が付着することもあったが、その数は配列微結晶と比べると極めて少なく、しかも方向性がなかった。
- 2) 市販結晶を成長させると（微結晶を含まない）純溶液でも配列微結晶が現れてきた。市販結晶にはもともと配列微結晶源が存在し、それが発達して配列微結晶になると思われる。その発達過程についても定量的に検討した。1)の知見と合わせると配列微結晶に対する付着の影響はほとんどないことになる。
- 3) 攪拌懸濁下で成長している結晶（懸濁結晶）は、小さい内は（約200 μ m）きれいな凝集品であった。その後、この凝集品は磨耗のために丸みをおびるようになり、やがて外見では1つの結晶のようになった。その表面を拡大してみると市販結晶と酷似して、「配列微結晶源」とおぼしきものが現れた。この結晶を純溶液中で成長させると配列微結晶が現れた。
- 4) 1),2),3)より配列微結晶源は、もともと結晶中に存在しており、懸濁下で衝突を繰り返すうちに現れたものと推測している。従って、配列微結晶は懸濁系特有な現象となる。

引用文献

- [1] Toyokura, K. T. Kikuchi and A. Aoyama, Industrial Crystallization 84, edited by S. J. Jancic and E. J. de Jong, Elsevier Science Pub., Amsterdam, p.p. 37-42(1983)
- [2] 豊倉 賢, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 I, 財団法人 ソルト・サイエンス研究財団編, p.p. 1-22(1991)
- [3] 松岡 正邦, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 I, 財団法人 ソルト・サイエンス研究財団編, p.p. 129-136 (1991)
- [4] 松岡 正邦, 化学工学会晶析技術特別研究会 プロジェクト研究報告書 第2集 p.p. 1-14 (1993)
- [5] Matsuoka, M. and K. Tanishima, Seventh Symposium on Salt, Vol. II, p.p.177-182 (1993)
- [6] Kubota, N. and H. Nagasawa, Seventh Symposium on Salt, Vol. II, p.p. 191-196(1993)
- [7] 中野 政行, 岩手大学工学部卒業論(1991)
- [8] 古田 和隆, 岩手大学工学部卒業論文 (1992)
- [9] 原納 淑郎, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 I, 財団法人 ソルト・サイエンス研究財団編, p.p. 25-28 (1991)

表1塩化ナトリウム結晶の成長に関する文献

文献	装置	実験条件	種晶	結晶写真
豊倉 [2]	流動層	多結晶懸濁系成長 $T_G=70^\circ\text{C}$ $U=2.0\sim 5.2\text{ cm/sec}$	市販結晶	
	攪拌懸濁系	多結晶懸濁系成長 $T_G=70^\circ\text{C}$ $U=2.0\sim 5.2\text{ cm/sec}$	市販結晶	
Matsuoka et al [5]	攪拌固定系	固定単一結晶成長 $T_G=30\sim 50^\circ\text{C}$ $\Delta T=2\sim 7^\circ\text{C}$ $N=0\sim 25^\circ\text{C}$	再結晶	
長沢 [6]	攪拌懸濁系	多結晶懸濁成長 $T_m=25\sim 45^\circ\text{C}$ $\Delta T=1\sim 7^\circ\text{C}$ $N=800, 1200\text{ rpm}$	市販結晶	
中野 [7] 古田 [8]	流動層	多結晶懸濁成長 $T_m=25\sim 45^\circ\text{C}$ $\Delta T=1\sim 5^\circ\text{C}$ $U=0.16, 1.68\text{ l/min}$	市販結晶	
原納 [9]	流動層	多結晶懸濁成長 $T_m=25\sim 50^\circ\text{C}$ $\sigma \times 10^3=1.1\sim 7.6$ $U=1.36\text{ l/min}$	市販結晶	

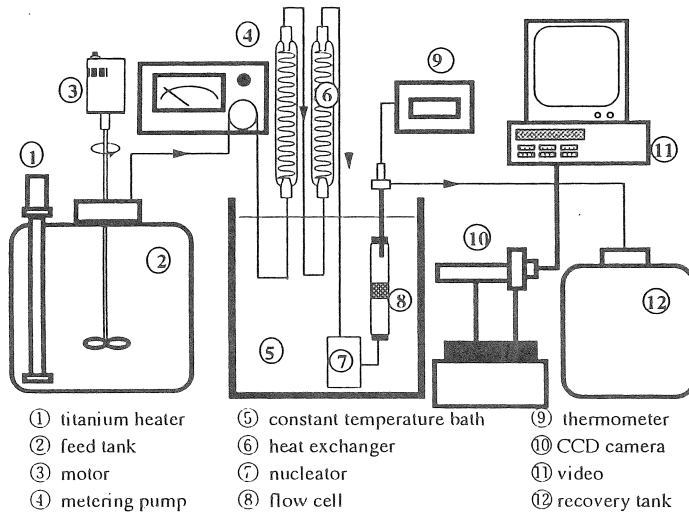


Fig. 1 Experimental apparatus for observation of a NaCl growing crystal.

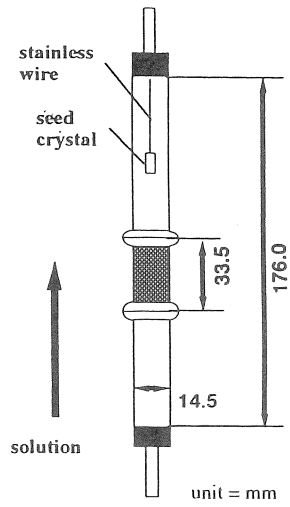


Fig. 2 Dimension of a flow cell

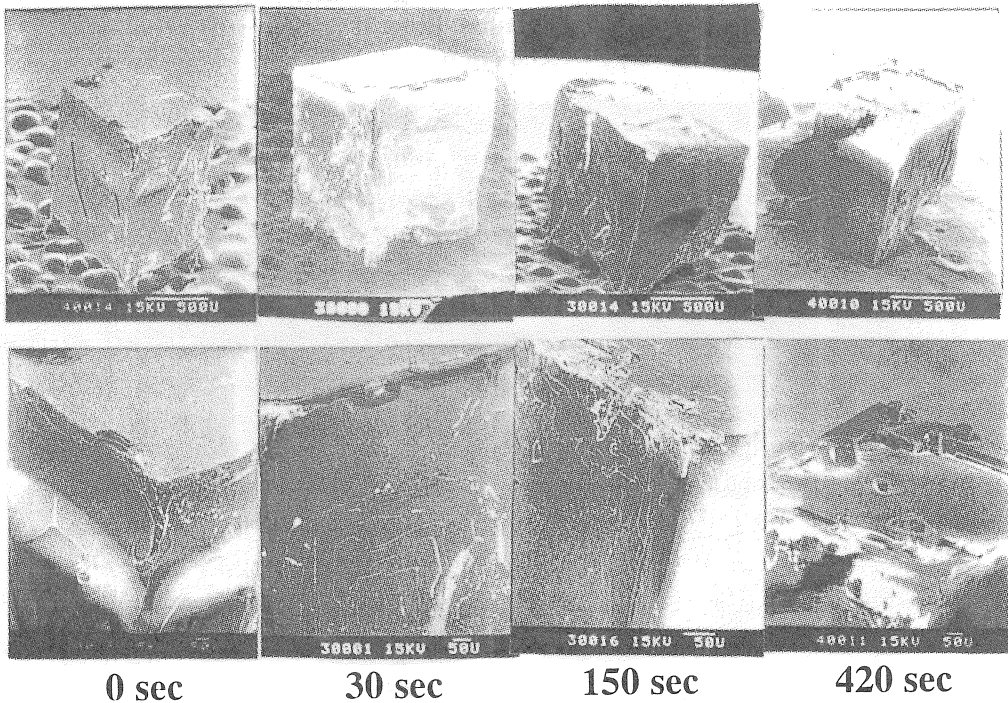


Fig. 3 A sequence of SEM pictures of NaCl crystals grown in clear solution ($T_G=35\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T=5\text{ }^\circ\text{C}$, $U=153.6\text{ cm h}^{-1}$)

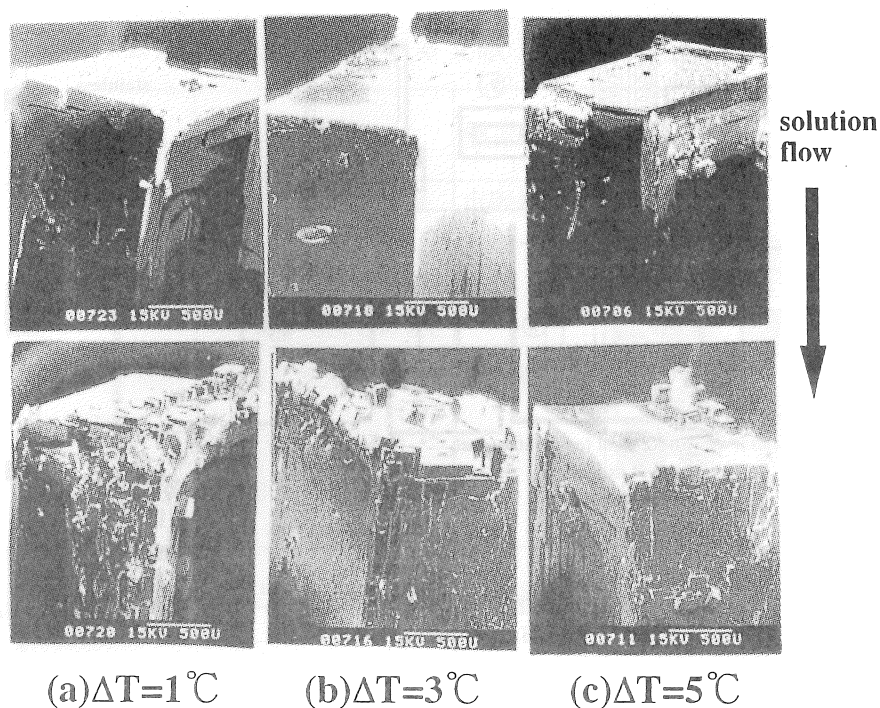


Fig. 4 SEM pictures of NaCl crystals grown in the presence of suspended fines at various supercoolings. ($T_m = 40^\circ\text{C}$, $U = 153.6\text{ cm h}^{-1}$)

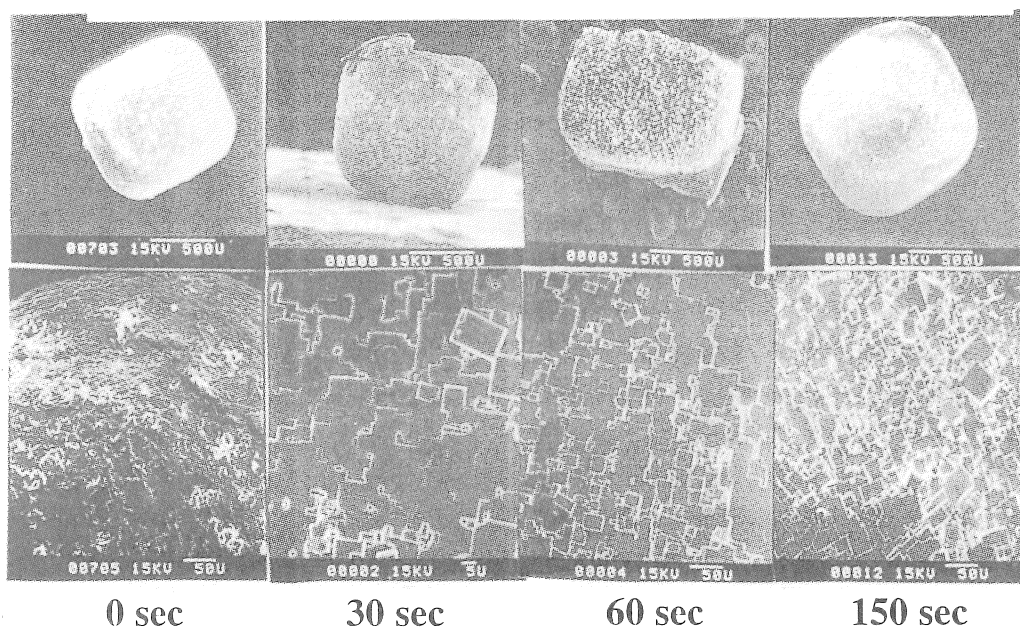


Fig. 5 A sequence of SEM pictures of NaCl crystals (commercially produced) grown in clear solution. ($T_G = 35^\circ\text{C}$, $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, $U = 153.6\text{ cm h}^{-1}$)

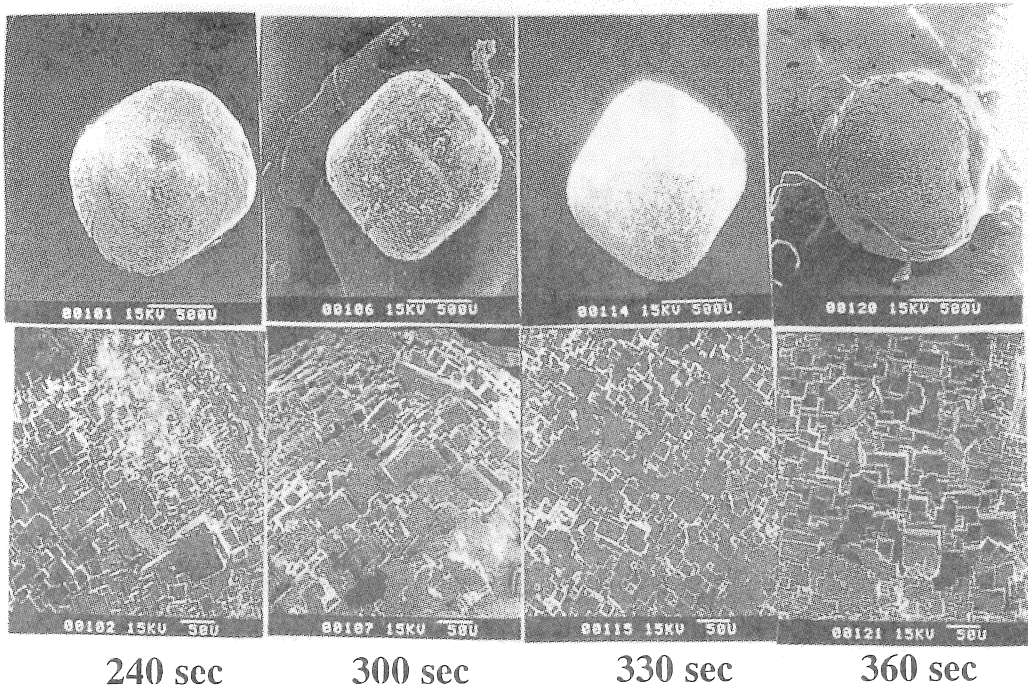


Fig. 5 Continued

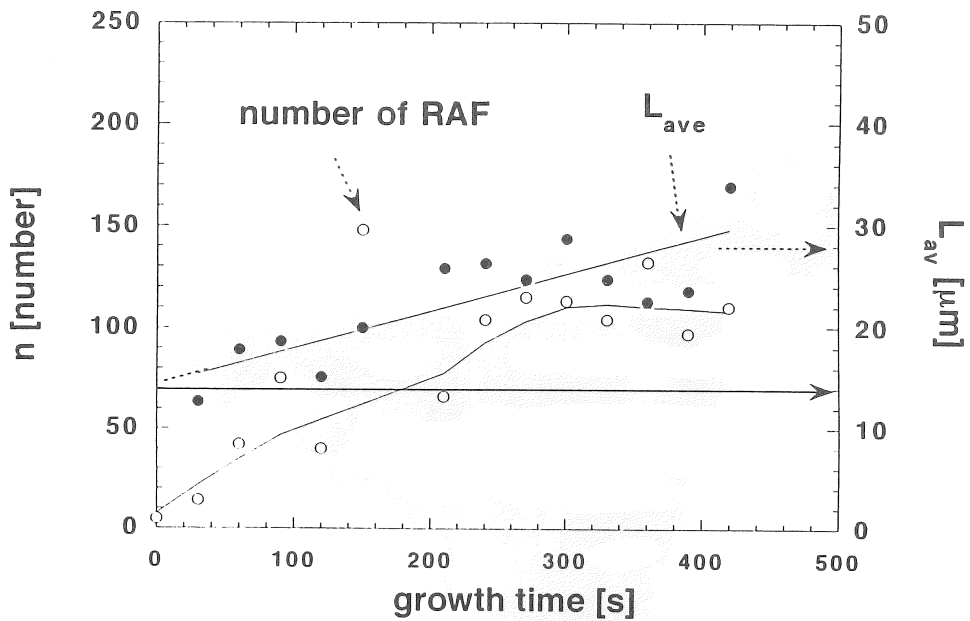


Fig. 6 Transient number and average size of regularly arrayed fines ($T_G=35^\circ\text{C}$, $U=153.6\text{cm h}^{-1}$)

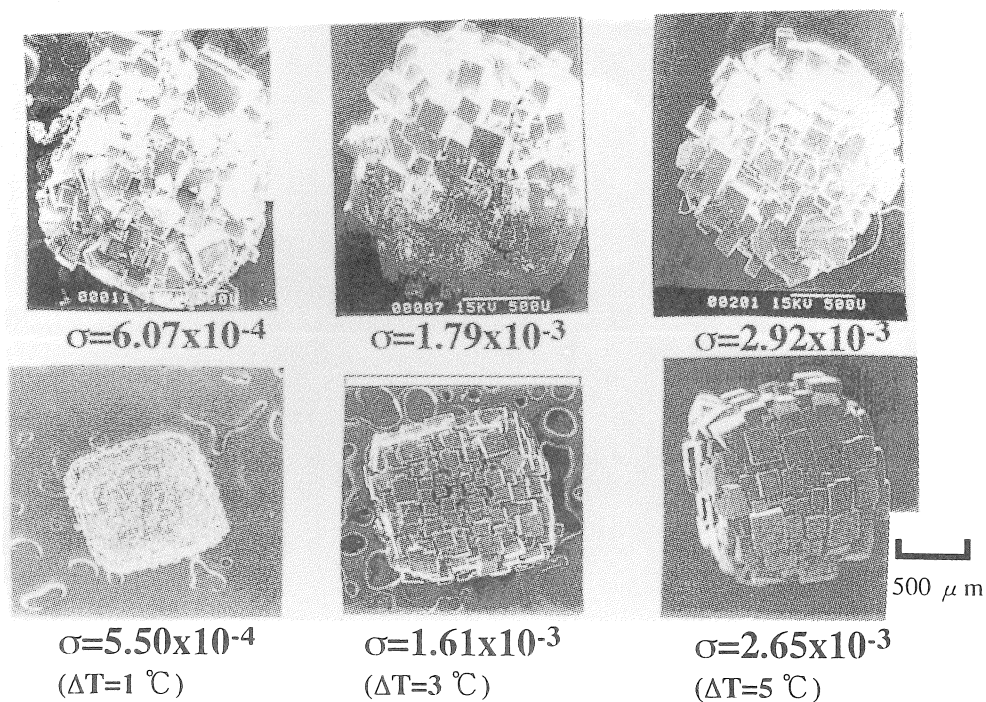


Fig. 7 Effect of supersaturation on the surface states of NaCl crystals.
 upper= this study ($T_m=40 \text{ }^\circ\text{C}$, $U=153.6 \text{ cm h}^{-1}$)
 bottom=Nakano, 1990 ($T_m=35 \text{ }^\circ\text{C}$, $U=142.6 \text{ cm h}^{-1}$)

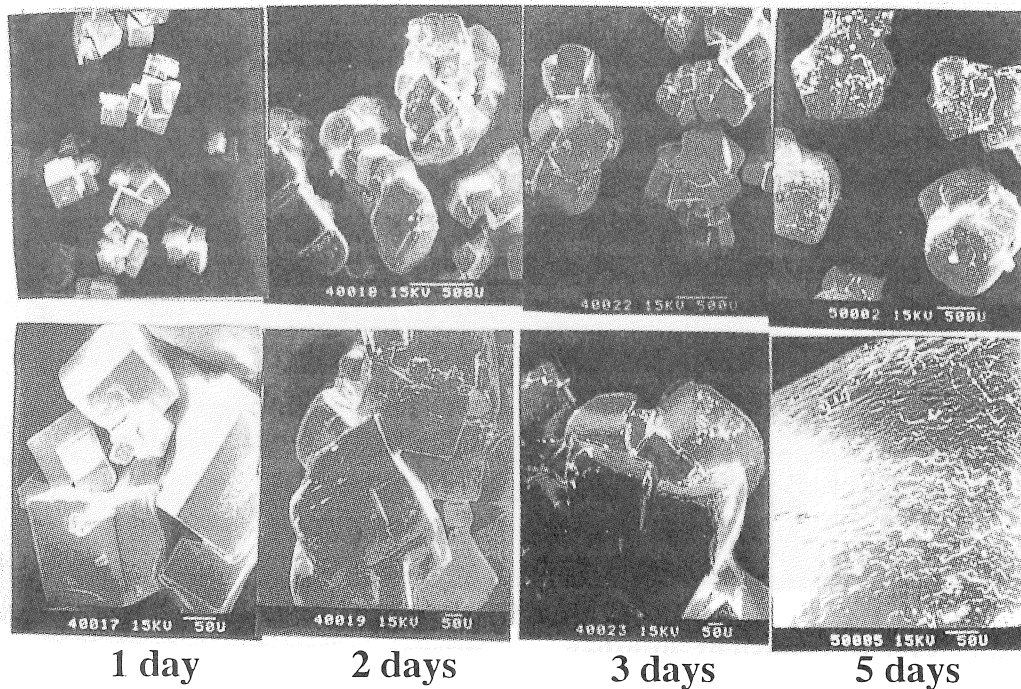


Fig. 8 A sequence of SEM pictures of NaCl crystals in an agitation vessel
 ($T_m=40 \text{ }^\circ\text{C}$, $N=200 \text{ min}^{-1}$)

Growth and Agglomeration of Sodium Chloride Crystals in the Suspension of Fine Crystals

Noriaki KUBOTA, Masaaki YOKOTA

**Department of Applied Chemistry and Molecular Science,
Iwate University**

Sodium chloride crystal sometimes exhibits peculiar growth behavior, that is, regularly arrayed fine crystals (RAF) appear on the surface of the growing crystal. Although the crystal growth of sodium chloride has been studied by many investigators so far, only a few have paid attention to RAF. In this study, we show experimental evidence of the formation kinetics of RAF observed with scanning electron microscopy (SEM). We prepared two kinds of seed crystals: recrystallized seeds (seed A) and commercially produced crystals (seed B). Seeds A and B were allowed to grow in clear solution of sodium chloride in a flow cell. After a while, the seed crystal was taken out from the cell and the surface was observed with SEM. The some growth experiment was carried in the presence of suspended fine crystals in order to examine the effect of fine crystals on the formation of RAF. On seed A, which has originally smooth surface, the smooth surface remained even after 30 to 420 seconds of growth, except for the appearance of macrosteps and a few fines. RAF could not be seen at all. When we grew another seed A in the presence of suspended fine crystals, sticking of suspended fine crystals were seldom found and RAF was not seen at all. On the other hand, a seed B (commercially produced) has originally rough surface. This is probably because in industrial crystallizers, multi-crystals are suspended under vigorously agitated conditions. Surprisingly, formation of RAF was observed after only 30 seconds growth and the RAF developed in size and number with time. From the results shown above, we come to conclusion that commercially produced crystal has origins of RAF as such and the origins developed during the growth of seed crystals. Questions arise here as to why the seed B has the origins of RAF and how the origins of RAF are generated in industrial crystallizers? In order to answer to these, we observed growth behavior of multi-crystals in an agitated vessel. In the agitated vessel, most of the crystals were agglomerated, but the surface of individual agglomerated crystals was very smooth. The corner of the crystals became to be rounded by attrition and the surface gradually became rough. After long time of operation, the surface appearance of the crystal became similar to that of the commercially produced crystals. This suggests that the origins of RAF on the surface of sodium chloride crystals are produced by attrition events caused by agitation in industrial crystallizers.