

助成番号 0703

食塩結晶固結防止剤の作用メカニズム

新藤 齋¹, 峯尾 隼人², 齋藤 結子¹, 鈴木 宏枝¹, 佐野 貴紀², 中村 和正¹¹中央大学理工学部, ²中央大学大学院理工学研究科

概要 固結防止剤の作用を理解するためには、まず固結過程そのものを知ることが必要である。そこで、図1に示したように2個のNaCl単結晶の間を食塩水の液柱でつなぎ、水分の蒸発に伴う架橋過程を光学顕微鏡により観察した。結晶の相対配置、湿度、気流、固結防止剤の添加の影響を調べた。湿度や気流の状態を制御するため、必要に応じ恒温恒湿装置内で実験を行った。低温固結についても調べた。

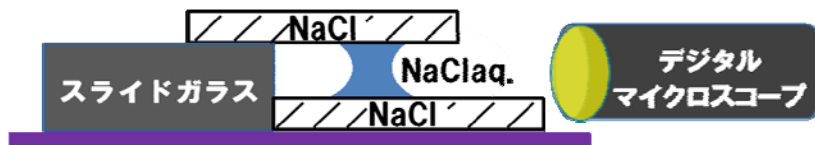


図1. NaCl単結晶間の架橋過程の観察方法

図2に結晶を平行に配置して行った、大気中28℃、湿度50%での観察結果を示した。(a)の円内に微結晶が見られるが、これは側面(自由水面)での水分蒸発でNaClが過飽和となり、生成したものである。一方、NaCl基板と溶液の接触部でも結晶化が進行し、(b)に見られるように液柱が細くなるのに伴って固体部分が上下から成長する。(c)では完全に固体で架橋している。ただし、架橋部の内部には溶液が残っている。

湿度が低く乾燥の速いときには自由水面で生成した微結晶同士がつながってネットワークを形成することもあるが、ほとんどの場合、平行配置では基板面の成長により筒状に架橋が起こる。この場合架橋は円周に沿って起こるため、点接触に比べて強く固結すると思われる。食塩粉末に荷重をかけると固結が起こりやすいことが知られているが、荷重が食塩粒子の相対配置を平行に近づけ、また粒子間の距離を小さくすると考えれば理解できる現象である。

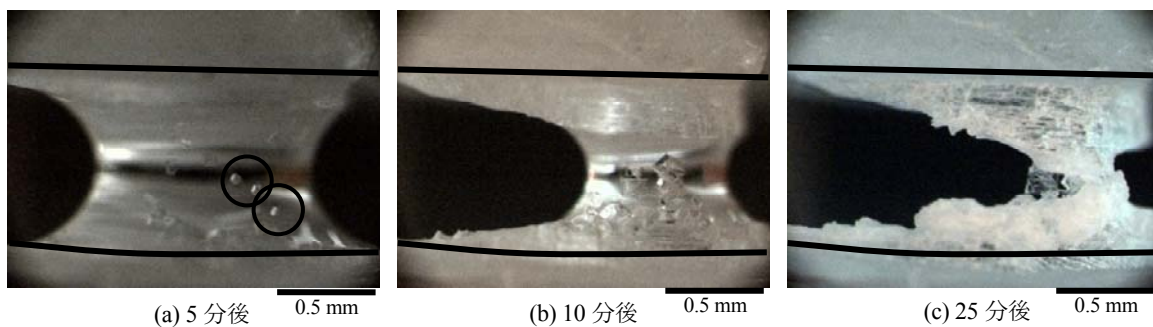


図2. NaCl単結晶間の架橋過程の光学顕微鏡像(温度28℃, 湿度50%)

図中の線は実験開始時の単結晶基板表面の位置を示す。

1. 研究目的と方法

食塩の固結は製品管理上大きな問題であり、それを防ぐためにさまざまな固結防止剤が開発されてきた。防止剤の効果としては 1) 被覆効果(塩基性炭酸マグネシウムなど)、2) 吸湿効果($MgCl_2$ など)、3) 乾燥効果(Na_3PO_4 など)、4) 媒晶効果($K_4Fe(CN)_6$ など)の4つが考えられている。しかし、実際に固結が起こる過程、およびそれが防がれる様子を微視的に観察した例は見当たらないので、固結防止剤の作用が正しく説明されているかどうかは分らない。本研究は固結過程そのものをよく知ることから出発し、さまざまにタイプの異なる固結防止剤がどのようなメカニズムで効果を発揮しているのかを微視的スケールで調べる。さらに、それらがマクロスケールの現象とどのように関連付けられるかを明らかにする。

出発点となる固結過程観察を行うため、Fig. 1のような実験法を考案した。2個のNaCl単結晶を1mm程度のすき間をあけて配置し、その間を飽和濃度に近い食塩水の液柱でつなぐ。水分の蒸発に伴うNaCl固体による架橋過程を横方向から光学顕微鏡により観察した。結晶の相対配置、湿度、気流、固結防止剤の添加の影響などを調べた。湿度や気流の状態を制御するため、必要に応じ恒温恒湿装置内で実験を行った。

寒冷地では低温固結現象がしばしば問題となる。これは二水塩 $NaCl \cdot 2H_2O$ 結晶の生成によることが分っている。この過程についても上と同様の観察を行った。

そのほか、ガラス管に詰めた食塩粉末中への外部湿度の浸透の測定なども行い、固結防止剤の添加効果を調べた。また、媒晶効果を持ち、微量でも固結防止効果を持つフェロシアン化物については、溶液中のNaCl結晶成長および三相共存のホイスキー成長に対する効果を添加濃度を変えながら詳しく調べた。

2. 室温におけるNaCl結晶間の架橋過程

食塩粒子の相対的配置にはいろいろあり得るが、代表例として Fig. 1 に示したように、平衡配置および斜め配置の結晶間に食塩水の橋架けをしたときの光学顕微鏡観察結果を Fig. 2 に示した。図中の実線は開始時の単結晶面の位置を示す。結晶は離しておく。

飽和濃度に近い食塩水をマイクロシリンジを用いて結晶間に注入し、液体による橋を架ける。側面は自由水面であり、表面張力により回転双曲面に近い形を保つ。側面から水分が蒸発するにつれて溶液は過飽和になるから、NaClの結晶化が起こる。

平行配置で行った Fig. 2B の写真を見てみる。実験開始後 300 s の段階で、液面上(右下部分)に微結晶が生じているのが分る。これらの結晶は大きくなれば重力により下に落ちるが、小さいうちは液面に張り付いている。

一方、600 s の写真では単結晶面が上下から成長しており、溶液の量はかなり減少して、液柱が細くなっている。1,500 s ではNaCl固体による架橋が完成している。ただし、結晶の接合部を切断してみると、内部に溶液が残っていることが確認された。架橋部の見かけの体積から概算すると、溶液の 38% 程度が内部に保持されていることになる。食塩の固結は吸湿・放湿の繰り返しによって起こると考えられているが、放湿過程で失われる水分量がそれほど大きくななくても固結が起こると思われる。

ここで結晶成長のメカニズムについて Fig. 3 の模式図を用いて考察する。水分は食塩水の自由な液面から蒸発する。液の表面近傍は過飽和になるが、溶液内の拡散により、Na および Cl イオンは溶液内部に移動する。しかし、水の蒸発が速ければ過飽和度が大きくなり、結晶核の発生とそれに続く微結晶の成長が起こる。これは Fig. 2B で見たとおりである。

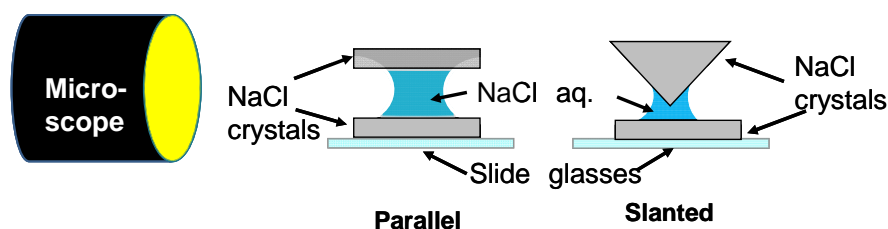


Fig. 1. Experimental setup for optical microscopic observation of bridging processes between NaCl single crystals

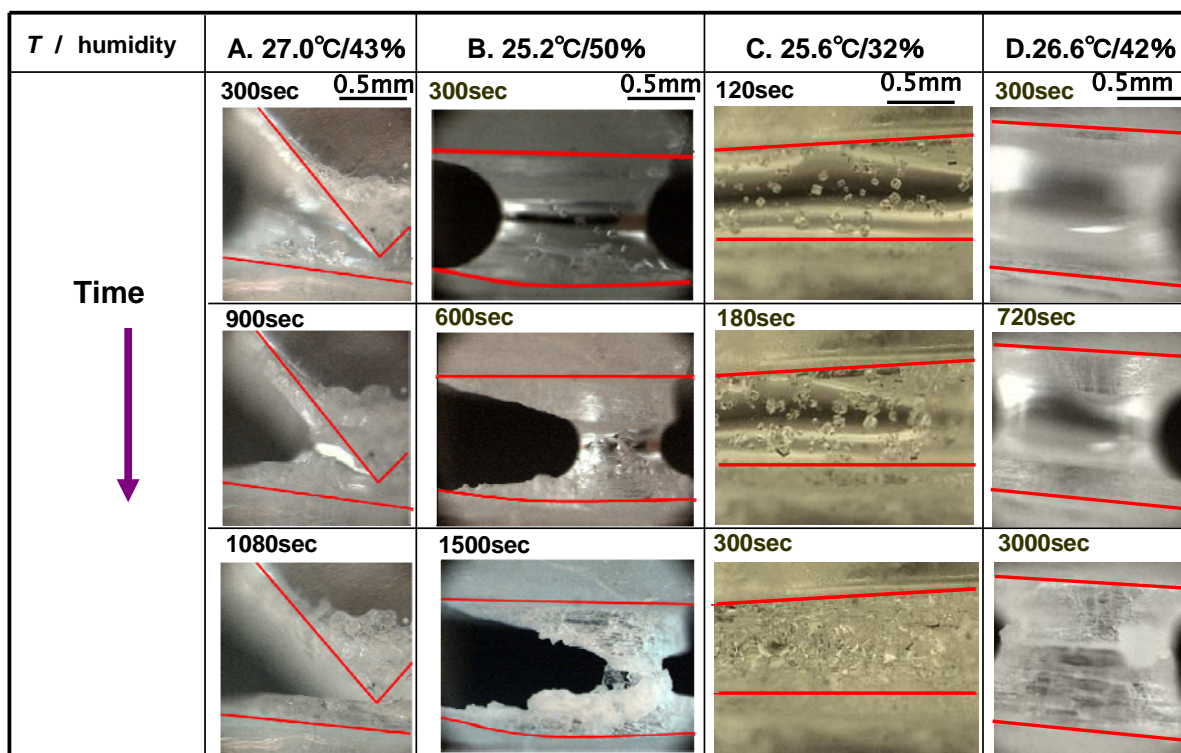


Fig. 2. Optical microscopic images during bridge formation processes between NaCl single crystals connected with nearly-saturated aqueous solution of NaCl under various humidity levels and in two orientations. Solid lines indicate positions of original NaCl crystal surfaces. In slanted orientation (case A), crystallization occurred along the single crystal surfaces. In the parallel orientation (case B), small crystals were first formed at the liquid surface in the shape of hyperboloid of revolution. However, bridging occurred mainly by the growth of single crystals. Part of the solution remained in the bridge. Pictures in case C show networking of small crystals in less humid condition. In case D, cylindrical bridging process was observed.

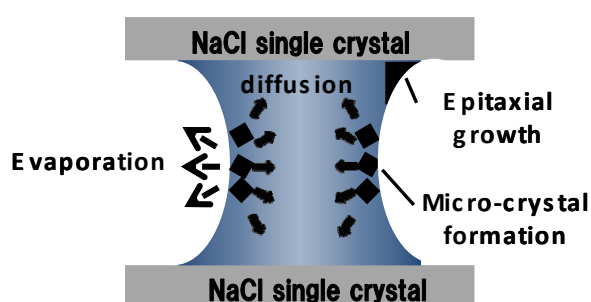


Fig. 3. Mechanism of bridging processes between NaCl single crystals connected with nearly saturated NaCl solution. Evaporation of water at the side face causes super-saturation, resulting in micro-crystal formation at the liquid surface. NaCl crystal growth also occurs along the contact lines between the substrate crystals and the liquid. The two crystallization mechanisms compete depending on the balance between the rate of evaporation of water and the rate of diffusion of Na and Cl ions in the solution. Much higher super-saturation is required for the micro-crystal formation.

一方、単結晶面と食塩水溶液の接触部では、既に種結晶が存在しているのだから、水分の蒸発あるいは溶液内部からの拡散によりわずかでも過飽和になれば、直ちに結晶成長がおこるはずである。これも Fig. 2B で見たとおりである。

自由水面での微結晶成長と基板結晶からの層状成長の二つのメカニズムがあることが分ったが、どちらが起こりやすいかを実験条件を変えて比較してみた。

Fig. 2A は基板単結晶の一方を傾けて行った実験である。この場合、微結晶の生成は見られず、上下の基板面の成長のみが観察された。水の蒸発で過飽和が起こっても、基板面までの距離が小さいためイオンの拡散が速く、核発生が起こるほどの高過飽和が得られないものと思われる。

Fig. 2C は湿度が32%と低く、水の蒸発が速いと思われるときの結果である。多くの微結晶が液面上に生じ、それらが互いに連絡してネットワークを作り、架橋している。

一方、Fig. 2Dのケースは湿度42%で行った場合で、水分量がそれほど減少しないのに円筒状の架橋が完成している。溶液の大部分が円柱内に残存しているものと思われる。Fig. 2Bの場合は液柱の位置がNaCl結晶の端にあつたため、結晶化の進行にともなって液柱の位置が移動したが、Fig. 2Dの場合はほとんど移動していない。

上の実験では温度・湿度および周囲の空気流を厳密にコントロールしていないので、再現性が確保できない。そこで、同じ実験を恒温・恒湿装置内で行った。結果を Fig. 4 に示す。図中に見える明るいリング状のものは照明用ランプの反映である。

低湿度の 28.9% (Fig. 4A)では水の蒸発が速く、過飽和となりやすいので溶液表面でも微結晶が生じている。しかし、上下の結晶面から液面に沿った結晶成長も速く、短時間で回転双曲面状の固体による架橋が起こっている。湿度 42.0% (Fig. 4B)でも同様に筒状の架橋が生じている。しかし、60.2% の高湿度では水の蒸発は遅く、過飽和度も

小さいからイオンが結晶面まで拡散し、液柱の縁だけでなく、内部も成長する。したがって、垂直方向の結晶成長は遅く、架橋が完成する前に液柱が細長くなり、表面張力のため切れてしまう。湿度の高い状態でゆっくり乾燥する方が塩の固結は起こりにくいことになる。塩の保存上注意すべき点だと思われる。

結局、Fig. 2Cに見られたような微結晶のネットワーク形成による架橋は例外的であった。よく制御された条件では、基本的には基板結晶面から液面および結晶面に沿った成長が起こり、内部に溶液を保持した筒状の固体架橋が生じると考えるべきである。

3. 食塩粉末にかける圧力の効果

荷重を加えると食塩が固結しやすいとされている。その効果を調べるため、圧力を加える前後の粒子の集合状態を光学顕微鏡で観察した。結果を Fig. 5 に示す。

最初に気づくことは、食塩結晶粒子は大きさはまちまち

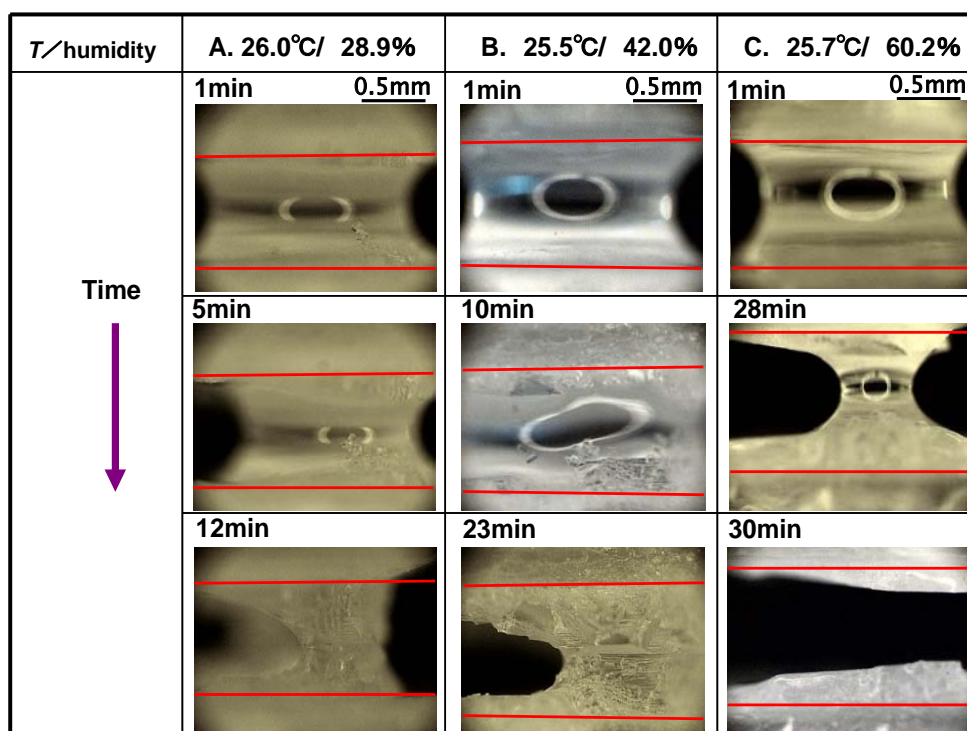


Fig. 4. Optical microscopic images during bridge formation processes between NaCl single crystals connected with nearly-saturated aqueous solution of NaCl under controlled humidity. Solid lines indicate the original position of NaCl surfaces. White rings are reflected images of the light source. Under the lower relative humidity of A. 28.9%, and B. 42.0%, solid fringes grew from single crystals on both sides, until they meet and form a hyperboloid of solid NaCl. Under higher humidity of C. 60.2%, the crystallization is much slower, and the liquid bridge was disconnected due to surface tension of the solution. The ionic diffusion is fast enough compared to evaporation of water.

であるが、形はきれいな直方体である。その点では単結晶をモデルとして架橋実験を行うのは理にかなっていると言える。ただし、実際の粒子間の距離はモデル実験に比べてはるかに小さいから、その点では結果の解釈に注意を要する。

さて、応力を加える前の画像 (Fig. 5a) と比べて、応力を加えた後 (Fig. 5b) でも、粒子同士の配向はそれほど変わっていない。しかし、円で示した場所で結晶粒子同士の間隔が詰まっていることが分る。距離が近くなれば架橋しやすくなるのは当然である。

4. 低温における $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の成長

食塩の低温固結は寒冷地における道路融雪塩の保管の上で大きな問題となったことがある。 $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系の相図からすると、濃度 26.1% の食塩水の温度を下げるとき、およそ -2°C 以下で氷晶 (NaCl 二水塩) を生じるはずである。実際に食塩水を -10°C 程度まで冷却してみると、長時間過冷却状態を保ち、結晶ができるまでに時間がかかった。常温での固結なら NaCl 種結晶が最初からあるので、結晶が成長するのに核発生の必要はない。しかし、二水塩の場合は種結晶が存在しないので、核発生が必要である。

Fig. 6 の光学顕微鏡写真は -10°C 程度に冷却しておい

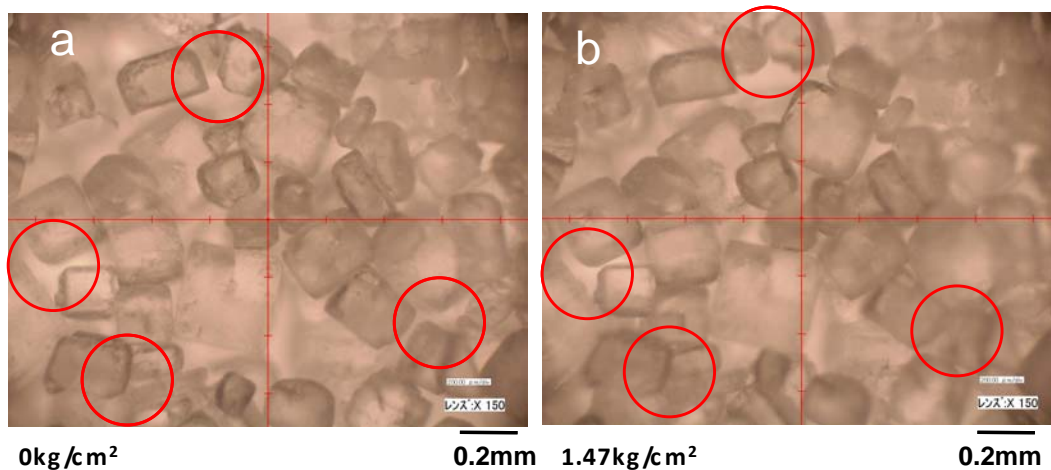


Fig. 5. Optical microscope images of NaCl powders with and without applied stress. Circles indicate positions where separation between NaCl particles decreased.

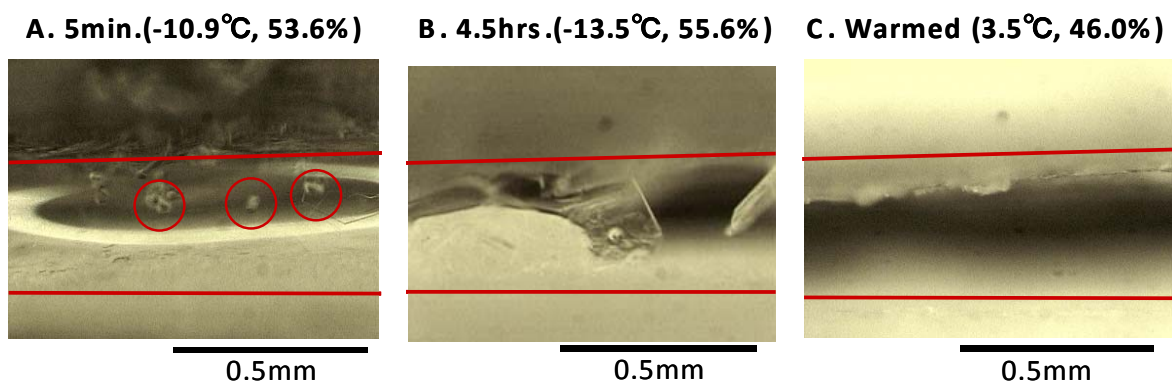


Fig. 6. Optical microscopic images of growth and decomposition of $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Solid lines indicate original positions NaCl single crystal substrate. A. 5 min. after super-cooled NaCl solution was inserted between cooled NaCl substrates, small crystals were formed in the solution. B. The small crystals slowly grew bigger on the bottom substrate while water evaporated. C. The crystals decomposed into NaCl powder when the temperature was raised to 3.5°C .

た飽和濃度に近い食塩水を、やはり低温に保持していた NaCl 基板の間に注入し、結晶の成長過程を観察したものである。溶液注入5分後(A)には既に微結晶ができています。しかし、その後の成長には時間がかかる。Bのように大きな結晶が液柱の下部で大きく成長するまでに4.5時間もの時間を経ている。結晶化は冷却により起こるといよりも、水の蒸発にともなう溶液の濃厚化によって起こるものと解釈できる。結晶化の進行にともなって溶液の体積は減少する。ほとんど溶液のなくなった状態の結晶の温度を上げて行き、3.5°Cに達したときの写真をCに示す。大きな結晶はなくなってしまった。基板結晶表面には白い NaCl 粉末が残っているので、大きな結晶は二水塩だったことが分る。

二水塩生成による食塩の固結を防ぐためには、低温になるのを避けるよりも、乾燥により水分が失われるのを防ぐ方が有効だと考えられる。

5. 食塩粉末中への水分の浸透

実際の食塩粉末がどのような吸湿・乾燥過程を経て固結するか、また、固結防止剤がどのような効果を発揮するのかを実用に近い条件で調べるため、Fig. 7のように食塩粉末内部に温湿度センサーを仕込み、内部の湿度変化を調べた。センサーは食塩と接すると急速に劣化するので、ナイロンのメッシュにくるんである。

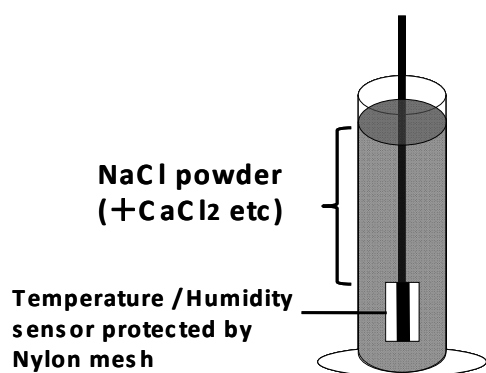


Fig. 7. Experimental setup for monitoring humidity change in NaCl powder

測定結果の一例を Fig. 8 に示す。センサーまでの NaCl 層の高さは 16.5 cm である。外部の湿度は 70% である。NaCl のみの場合、測定開始と同時に内部の湿度は速やかに上昇を始め、数時間で外部の湿度と同じになってしまう。実際のデータでは外部より高湿度になっているが、この理由については検討中である。

吸湿効果による固結防止作用があると言われている CaCl₂ を 1 質量% 加えたときは、およそ 150 時間にわたって湿度の上昇が見られず、その後も粉末内部の湿度上昇は緩やかであった。

NaCl のみの場合に湿度が急速に上昇するのは、水が気相を伝わって内部に進入するためだと考えられる。食塩粒子間の毛管凝縮で液体の水も存在するであろうが、気/液平衡を保ちながら湿度が上昇するのである。一方、乾燥剤でもある CaCl₂ を加えた場合、水は結晶水として取り込まれるから、水分量が限界を超えるまでは液体の水は共存せず、気相は低湿度に維持される。Fig. 8 で 150 時間以後の湿度上昇はセンサー上方からの水分の供給と下方への放出のバランスで決まると考えられる。

6. フェロシアン化物の効果

フェロシアン化物は微量で固結防止効果があるために、欧米で広く使用されている。その効果を調べるため、筆者らは過去の助成研究でフェロシアン化物の影響を調

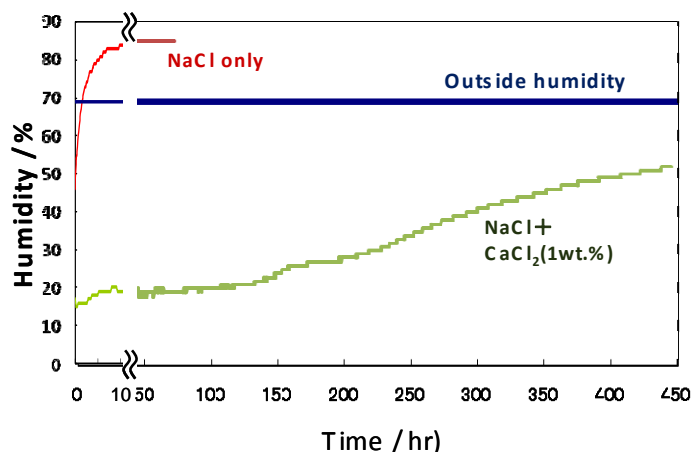


Fig. 8. Humidity change in NaCl powder kept in a glass tube with and without addition of CaCl₂, an anti-caking agent. Without CaCl₂, the relative humidity in NaCl powder increased quickly. Addition of the anti-caking agent effectively suppressed penetration of water vapor into the bulk.

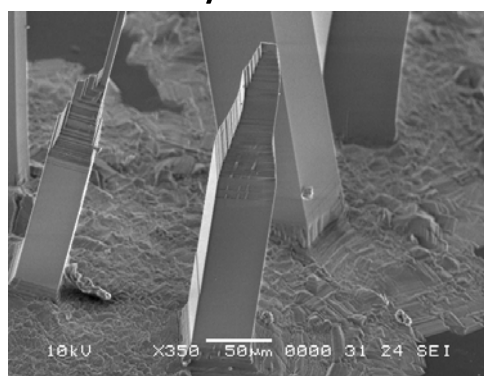
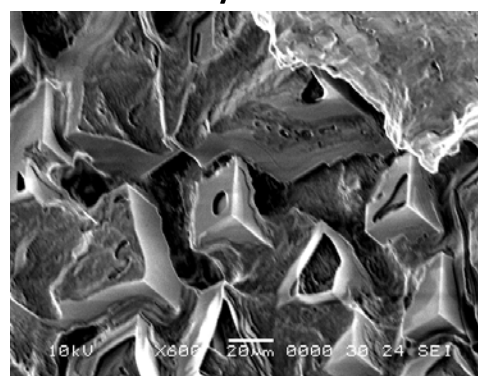
A. 80 μ mol/LB. 100 μ mol/L

Fig. 9. Scanning electron microscope images of NaCl crystals grown out of nearly saturated aqueous solutions of NaCl added with potassium ferrocyanide (FC) and kept in a micro-porous cellophane bag. Whiskers can grow at FC concentration of 80 μ M, but not at FC concentration of 100 μ M.

べてきた。その結果、フェロシアン化物結晶の近くでは NaCl (100) 表面での単原子ステップの移動が高い湿度まで抑制されること¹⁾、フェロシアンイオンが多孔質膜から成長する NaCl ホイスカーの形状に大きな影響を与えること²⁾、水-エタノール混合溶媒中で NaCl (120) 面を安定化させること⁴⁾ などを見出してきた。これらのことはすべて固結防止効果に関連があると思われる。そこで、今回の研究では溶液中での NaCl 結晶成長およびセロファン膜を用いたホイスカー成長に対するフェロシアンイオン濃度の影響を調べた。

Fig. 9 にフェロシアンイオン濃度 80 μ M および 100 μ M でホイスカー成長実験を行ったときの電子顕微鏡写真を示す。濃度のわずかな違いにより結果が大きく異なっている。水溶液からの NaCl 結晶成長の実験でもフェロシアンイオンの濃度が 100 μ M に達した時に樹枝状成長に移るので、この濃度がある種の臨界濃度である。食塩粉末中で固結防止剤として用いるときは、水分量に対してこの濃度を維持すればよいので、NaCl 量に比べるとごくわずかで効果を発揮すると考えられる。

7. 今後の課題

今年度はさまざまな研究手法を開拓した。今後は実際の固結防止剤を何種類か選んで、それぞれの作用のメカニズムを調べる必要がある。また、これまでに集積された原子レベルでの情報を含めて、固結現象を総合的に理解することが基礎科学の研究者に与えられた責務だと考えている。

文献

- 1) 新藤、郭、檜山、北村、新井、平成13年度助成研究報告集I(ソルト・サイエンス研究財団、2003), pp.79-89.
- 2) 新藤、郭、狩野、伊藤、小瀬、平成16年度助成研究報告集I(ソルト・サイエンス研究財団、2006), pp.103-112.
- 3) Shindo, Arai, Sato and Yamazaki, 日本海水学会誌、**58**, pp.585-591
- 4) 新藤、小瀬、松川、玉木、甲田、櫻木、平成17年度助成研究報告集I(ソルト・サイエンス研究財団、2007), pp.63-68.

No. 0703

Functional Mechanisms of Anti-Caking Agents for NaCl

H. Shindo^a, H. Mineo^b, Y. Saito^a, H. Suzuki^a, T. Sano^b and K. Nakamura^a,

^aFaculty of Science and Engineering

^bGraduate School of Science and Engineering

Chuo University, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

Summary

In order to study caking mechanisms of NaCl powder, bridge formation processes were simulated by connecting NaCl single crystal surfaces with aqueous solution of NaCl. Optical microscopic observation during drying processes revealed micro-crystal formation at the liquid surface in hyperboloid shape, and the crystal growth from the single crystal faces along the outer surface of the liquid, the latter being the main process. Typically, cylindrical bridges containing considerable amount of the solution inside were formed. The growth mechanism was explained considering super-saturation and diffusion of Na and Cl ions. At the contact of the liquid with the substrate single crystals, no super-saturation is required for the crystal growth.

In the caking of NaCl at low temperatures, formation of NaCl·2H₂O is considered to take a part. The above experiments were performed at below -10°C. Formation of the di-hydrate crystals were observed, but the growth was very slow. The growth occurs by loss of water by evaporation, not by the temperature lowering.

In order to study the function of CaCl₂, an anti-caking agent, humidity change was monitored 16.5 cm deep inside NaCl powder with and without the addition of the agent. In pure NaCl, relative humidity in the powder quickly approached the outside humidity of 70% in a few hours. With CaCl₂ added with the concentration of 1 wt%, however, the inside humidity remained intact for 150 hours, and increased gradually afterwards. CaCl₂ traps water vapor as crystal water and keeps the humidity low.

Effects of ferrocyanide was studied by observing solution growth and whisker growth of NaCl. Effects were clearly visible in both experiments at and above the concentration of 0.1 mM.