

助成番号 0804

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, 大野 文子¹, 高田 欣弥¹, 城田 雄亮², 師岡 弘樹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 各種の食塩固結防止剤の作用を理解するため NaCl 結晶間架橋過程や水の凝縮過程、および低温での二水塩結晶生成過程の光学顕微鏡観察を行った。NaCl 粉末試料中の水分浸透についても調べた。

フェロシアン化カリウムを加えたとき、溶液から出発して結晶間に生成する架橋部には成長線が見られず、長時間放置すると開花成長が見られる。この理由はフェロシアン化物の媒晶効果により成長先端面が **図 1 B** のモデルのようになり、欠陥の多い壁面が形成されるためだと考えられる。

吸湿効果を持つ CaCl_2 を塗布した NaCl 結晶を重ねると、接触面に沿って水の凝縮が見られた。この水は低湿度でも蒸発しない。 CaCl_2 は NaCl 粉末の接触部のみで水を液体状態に保つ作用がある。ただし、被覆効果を持つ塩基性 MgCO_3 粉末を間に挟んでおけば凝縮は起こらない。

各種の固結防止剤を 1 wt% の濃度で添加した食塩粉末層を通した水分の浸入状況を調べたところ、**図 2** に示す結果が得られた。フェロシアン化カリウムや塩基性 MgCO_3 ではブランク実験に比べて内部の湿度上昇を抑える効果は弱い。

水と強く結びつく CaCl_2 は長時間にわたり湿度上昇を抑制できるが、35 時間後に湿度上昇が見られる。結晶水としての水 ($6\text{H}_2\text{O}$) が飽和に達し、潮解が始まったと考えられる。

乾燥効果を持つとされる Na_3PO_4 は 1 mol あたり 12 分子の水を結晶水として取り込むことができ、**図 2** では効果が長時間持続しているように見える。しかし、実際は弱い固結が起こっている。体積膨張に伴う結晶間隙の減少が水蒸気の通り道をふさいでいる可能性がある。

低温固結では食塩水中の水が NaCl 結晶中のイオンを取り込んで二水塩の結晶に変えていく。このとき 7.5% の体積減少が起こるので、荷重を加えると結晶間隔が詰まる可能性がある。

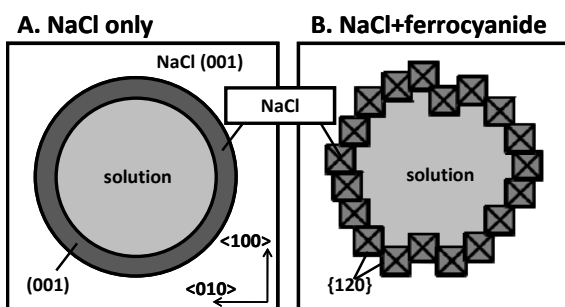


図 1. NaCl 結晶間筒状架橋の成長面の模式図
NaCl のみでは平坦な (001) 面だが、フェロシアン化物を加えると {120} 面の作るピラミッド状になる。

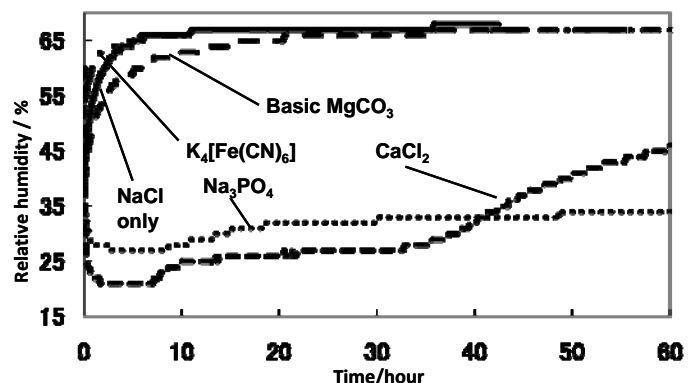


図 2. 各種固結防止剤を加えた NaCl 粉末層 (11 cm) 内部での湿度変化 (26°C, 外気湿度 69%)

1. 研究目的と方法

食塩結晶の固結防止剤の持つ効果として、1)被覆効果 (塩基性炭酸マグネシウムなど)、2)吸湿効果 (CaCl_2 など)、3)乾燥効果 (Na_3PO_4 など)、4)媒晶効果 ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ など)の四つが考えられている。これらの防止剤の作用を明らかにするため、本研究では固結が起こる過程を微視的に観察し、その中で固結防止剤がどのようなメカニズムで作用しているかを明らかにする。その上で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。

固結のメカニズムを調べるために、**Fig. 1**のような実験法を用いた。2個のNaCl単結晶を0.5 - 1.0 mm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する。今年度は固結防止剤として前掲 4)媒晶効果を持つフェロシアン化物イオンを加えた場合の効果調べた。NaCl粉末の低温固結のメカニズムについても考察を進めたので、それについても報告する。

前掲 2)吸湿効果を持つ塩化カルシウムおよび、1)被覆効果を持つ塩基性炭酸マグネシウムについては、二枚のNaCl結晶基板の間に挟んだときの水の凝縮を顕微鏡観察することにより調べた。3)乾燥効果を持つリン酸三ナトリウムについては、NaCl粉末に添加したときの、大気からの水分の浸透の様子を**Fig. 2**のような器具を用いて計測し、無添加の場合と比較した。他の固結防止剤についても同様の測定を行った。

2. フェロシアン化物の効果

Fig. 3に示したのはフェロシアン化物イオンを1 - 100 μM の濃度で添加したNaCl水溶液中から析出したNaCl結晶の光学顕微鏡写真である。低濃度でも結晶面の成長

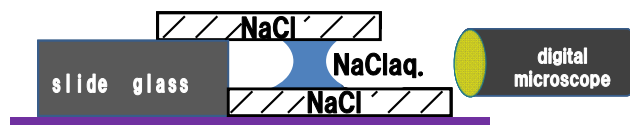


Fig. 1. Experimental setup for optical microscopic observation of bridging processes between NaCl single crystals

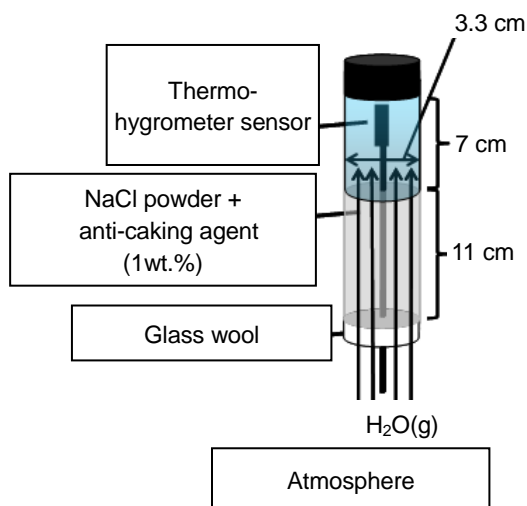


Fig. 2. Experimental setup for monitoring water vapor transport from atmosphere through NaCl powder added with various anti-caking agents

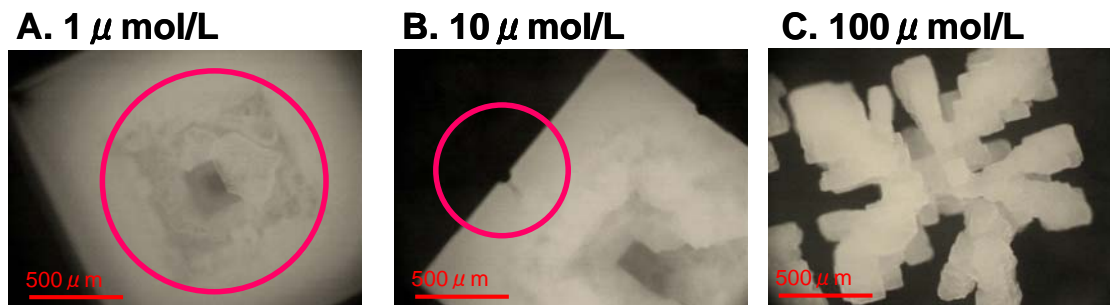


Fig. 3. Optical microscope images of NaCl crystals grown in the aqueous solutions containing $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. A. Growth inhibition effect (encircled) was recognized with the addition of ferrocyanide at the concentration of only 1 μM . C. Dendritic growth in $\langle 111 \rangle$ directions became obvious at the ferrocyanide concentration of 100 μM .

抑制効果が見られるが、完全に樹枝状成長になるのはフェロシアン化物の濃度が $100 \mu\text{M}$ 以上である。前年度の報告書¹⁾に NaCl 結晶のホイスキー成長の場合のデータを示したが、その場合も $80 \mu\text{M}$ の濃度では{100}面の成長抑制が完全でなく、 $100 \mu\text{M}$ の濃度で初めて{100}面を側面とする四角柱状の成長が止まった。したがって、フェロシアン化物の影響を調べるにはそれ以上の濃度を用いると効果が明瞭になる。

原子間力顕微鏡(AFM)を用いた過去の助成研究で、水-エタノール混合溶媒中でフェロシアン化物イオンが NaCl の{100}面に加えて{120}面を安定化することを見出した²⁾。Fig. 4 に示したのは{120}面のみで囲まれた NaCl 結晶の形状である。{100}面のできる立方体の面を底面として中心が四角錐の形に盛り上がっている。Fig. 3A, B で(100)結晶面の中心が凹んでいる形は、この四角錐を逆にした形で{120}面の安定化が起こっているものと解釈できる。

また、Fig. 4 の形で結晶成長が最も抑制されにくい方向は図中に示した $\langle 111 \rangle$ 方向だと考えられる。Fig. 3C に見られる樹枝状成長は、まさにこの方向に速い成長が起こっていることを示す。この場合でも{100}面の形が部分的に現われるのは、この面もフェロシアン化物存在下で安定だからである。

次に、フェロシアン化カリウムを 1 mM の濃度で食塩水に加えて、NaCl 結晶間の架橋実験を行った結果を Fig. 5 に示した。フェロシアン化物を加えても、無添加の場合と同様、水が蒸発するに伴い NaCl 結晶が上下の単結晶基板面から成長し、接合して筒状の固体架橋が起こること

が分かる。Fig. 5B では既に NaCl 結晶の筒が完成している。無添加の場合¹⁾との違いは、成長した結晶内部に成長線が見られないことである。成長線は結晶の成長先端面上で気泡などが一度に発生するために形成され、先端面の途中形状を示す。フェロシアン化物を添加しない場合には{100}基板面に平行な多くの成長線が観察される。フェロシアン化物添加により成長線が見られなくなったことは、成長先端面の形が不規則になったためだと考えられる。

Fig. 5 に見られるもう一つの特徴は、架橋された試料をそのまま長時間放置すると Fig. 5C のように、架橋部分の壁の到るところで内部の溶液が滲み出し、NaCl の開花成長が起こることである。フェロシアン化物無添加の場合にも、上下から成長した筒状結晶の接合面に沿って開花成長が見られる。上下の単結晶基板を完全に平行にするのは難しいから、接合部は結晶学的に不連続であり、隙間が生じるためだと思われる。無添加の場合、他の部分では開花成長が見られないので、壁は緻密な構造をとって

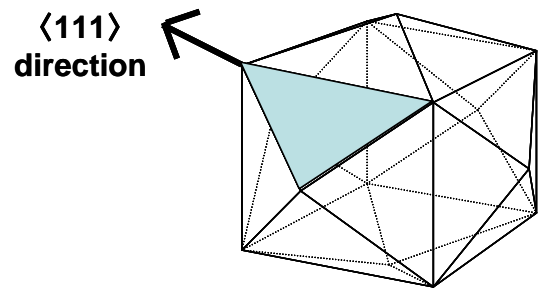


Fig. 4. Crystal shape of NaCl when only {120} faces are stabilized. The fastest growing directions will be $\langle 111 \rangle$.

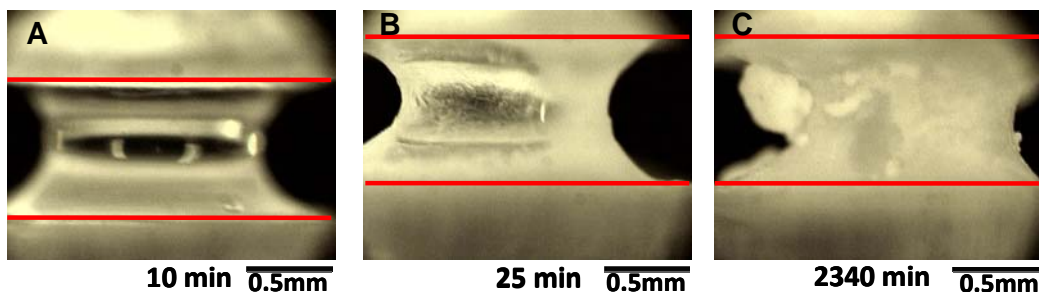


Fig. 5. Optical microscope images during bridge formation between NaCl single crystal plates at 26°C under the outside humidity of 54 - 55%, starting with liquid bridge of NaCl aq. added with 1 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. The red lines indicate the original positions of NaCl substrates. B. Tubular NaCl bridge formation is complete with the solution still kept inside. C. Efflorescence growth of NaCl is observed all over the tube surface, suggesting presence of pores on the wall.

と思われる。フェロシアン化物を加えたときには壁の至るところに孔ができたのだから、筒状結晶の成長時に既に不連続な構造ができていたものと考えられる。以下、この理由について Fig. 6 に示したモデルを用いて考察する。

Fig. 6A は NaCl の架橋過程に現われると推定される成長先端面の形である。安定な (001) 面が平坦性を保ちつつ成長すると考えられる。このことは基板面に平行な成長線が観察されることにより裏付けられる。

一方、フェロシアン化物を加えた場合は {100} 以外に {120} 面も安定化されるので、成長面は平面とならず、Fig. 6B のように小さな四角錐を連ねた形となることが推定される。この場合は特定方向の成長線は現われにくいと考えられ、実験結果と一致する。また、筒状成長の過程でピラミッドが横方向につながりながら壁を作っていくときに多くの細孔が残されると考えれば、壁面から開花成長が起こることも説明できる。

フェロシアン化物の固結防止効果について考えてみる。今回の架橋実験の結果から見ると、フェロシアンが NaCl の架橋を直接抑制できるわけではない。ただし、架橋構造が多くの欠陥構造を含むので、架橋部の機械的強度は小さく、容易に壊れると考えられる。このことが固結防止効果の一つだと思われる。しかし、架橋実験では大きく空いた粒子間に大量の食塩水を保持して行っているのので、実際の食塩粉末とは状況が異なる可能性がある。現実の食塩粉末では粒子間の距離は小さく、間に存在する食塩水

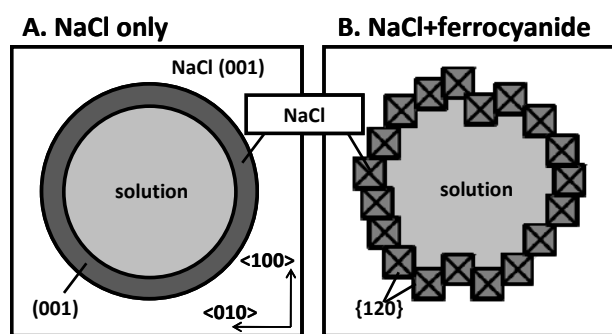


Fig. 6. Model shapes of NaCl crystal growth front during the tube formation with and without addition of ferrocyanide. A. With NaCl only, stable (001) face makes a planar growth front. B. When ferrocyanide is added, a ring made of square pyramids having {120} faces makes the growth front.

の量も限られているから、筒状の架橋は起こらないかも知れない。しかし、フェロシアン化物存在下で結晶面が成長するとき、先端が四角錐形状になる点は同じなので、粒子間が大きな面積で接合することは起こりにくい。やはり結晶形状を制御する前掲の 4) 媒晶効果がフェロシアン化物の役割だと考えられる。無添加の場合は平坦な結晶面が大きな接触面積で接合してしまう。

3. 低温固結のメカニズム

ここで前年度に報告した食塩の低温固結現象についての考察を述べる。Fig. 1 の装置を恒温恒湿器に入れ、低温に設定したときに NaCl・2H₂O の結晶が水の蒸発に伴って成長することは既に報告した。Fig. 7 の写真は -10.9°C の低温下で、飽和濃度に近い NaCl 水溶液を NaCl 単結晶間に注入して数分後に撮影した光学顕微鏡画像である。特徴的な六角板状の二水塩結晶が液中をゆっくりと沈降しているところである。おそらく上側の結晶基板上で不均一核生成により成長した板状結晶が上面から剥がれ落ちたものと思われる。

NaCl-H₂O 系の相図³⁾から考えると、NaCl 飽和水溶液(濃度 26.3 質量%)を低温にしていったときには固相の NaCl・2H₂O (NaCl 濃度として 61.9 質量%)と溶液が平衡になる。NaCl 固体は安定相ではなくなるので、傾向としては水を取り込んで二水塩に変わって行くはずである。二水塩が成長するとき、共存する溶液中の NaCl 濃度は二水塩結晶中に比べて小さいから、Na、Cl イオンが溶液相を通じて NaCl から二水塩に移動することは考えにくい。むしろ

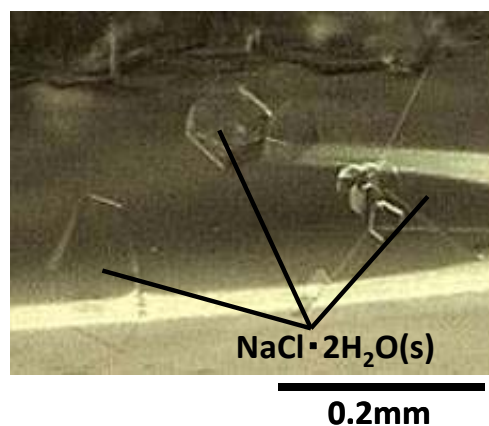


Fig. 7. Optical microscope image of NaCl・2H₂O crystals falling off NaCl substrate in saturated NaCl aq. at -10.9°C

る溶液中の水がNaCl結晶との接触部で結晶からイオンを取り込みながら二水塩結晶として固化して行くと考えのが妥当である。

実際の食塩粉末でも粒子の接触部には毛管凝縮した水が存在し、飽和食塩水を作っていると考えられる。低温にさらされた時、溶液と結晶の接触部でNaCl結晶が溶かされて、やがて二水塩結晶の固体で粒子間が架橋されるのだと考えられる。NaCl+食塩水が二水塩に変わるとき、7.5%の体積減少が起こる。荷重がかかっているならば粒子間距離が詰まり、ますます固結が促進される可能性がある。

4. 塩化カルシウム・塩基性炭酸マグネシウムの効果

塩化カルシウムは前掲 2) 吸湿効果を持つとされている。この効果を調べるために、大小2枚のNaCl単結晶表面上でCaCl₂粉末を潮解させた後、液体を拭き取った。このようにして少量のCaCl₂を塗布したNaCl結晶面を向き合わせて重ね、接触部の様子を光学顕微鏡観察したときの結果をFig. 8に示した。ブランク実験(Fig. 8A)では相対湿度(Relative humidity, 以下RH)が70%と高くても結晶間での水の凝縮が見られないのに対して、CaCl₂を塗布した場合(Fig. 8B)には接触面全体にわたって水が凝縮しているのが分かる。しかし、水はNaClの接触部の外に広がることはない。また、CaCl₂の潮解湿度は極めて低いため、環境湿度が相当下がっても、結晶間の水が蒸発する

こともない。

CaCl₂の固結防止剤としての効果は、NaCl粒子の接触部のみにおいて液体状態の水を保持し、乾燥状態にあってもNaClを固化および架橋させないことにある。用語としては、「吸湿効果」というより「水分保持効果」と言った方が実際の役割に近いと思われる。

Fig. 8CはCaCl₂を塗布したNaCl基板を重ねるとき、間に塩基性炭酸マグネシウムの微粉末を少量散布しておいたときの顕微鏡像である。水の凝縮は起こっていない。基板同士が直接接触すればFig. 8Bのようになるはずなので、微粉末がNaClの接触を防いでいることがわかる。確かに塩基性炭酸マグネシウムは前掲の 1) 被覆効果を発揮していると言える。

塩基性炭酸マグネシウムは水に難溶であり、成分としてMgCO₃、Mg(OH)₂、およびH₂Oを含む一連の鉱物群が知られている⁴⁾。苦汁成分であるMgイオンが炭酸イオン、水酸イオンと結合することにより、水分子を結晶水として固体構造にうまく取り込めるようになったと解釈できる。

5. NaCl粉末層内部への水分の浸透と固結防止剤の効果

Fig. 2に示した器具を用いて、食塩層内部への水分の浸透の様子をモニターした。このとき、NaClとしては精製塩を用い、固結防止剤の効果調べるため、各防止剤を粉末にして1wt%の濃度で添加しておいた。結果をFig.

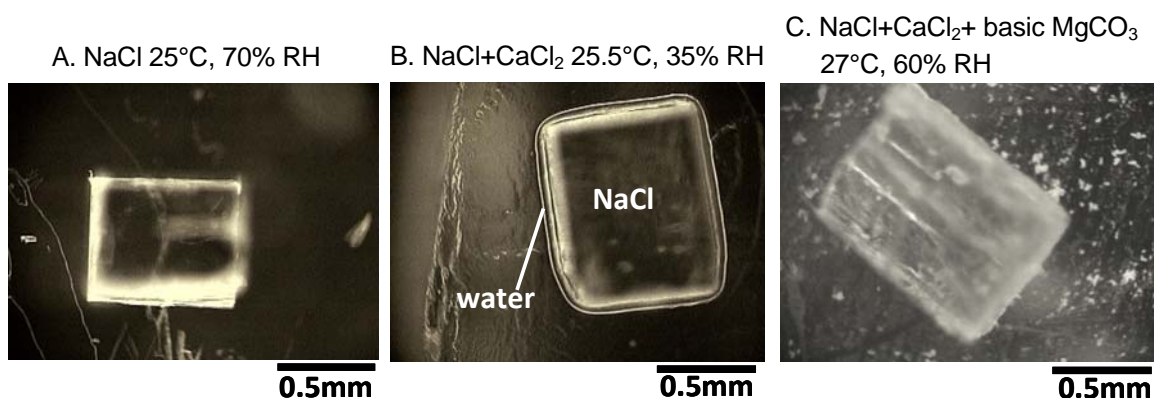


Fig. 8. Optical microscope images of small NaCl single crystal plates on large ones with and without addition of CaCl₂ and basic MgCO₃ at the contact. A. In a blank experiment, water condensation did not occur between NaCl plates even at 70% RH. B. When small amount of CaCl₂(s) was placed on NaCl plates, condensed water fully covered the contact area. C. When direct contact of NaCl plates added with CaCl₂ was avoided with fine powder of basic MgCO₃, water condensation did not occur.

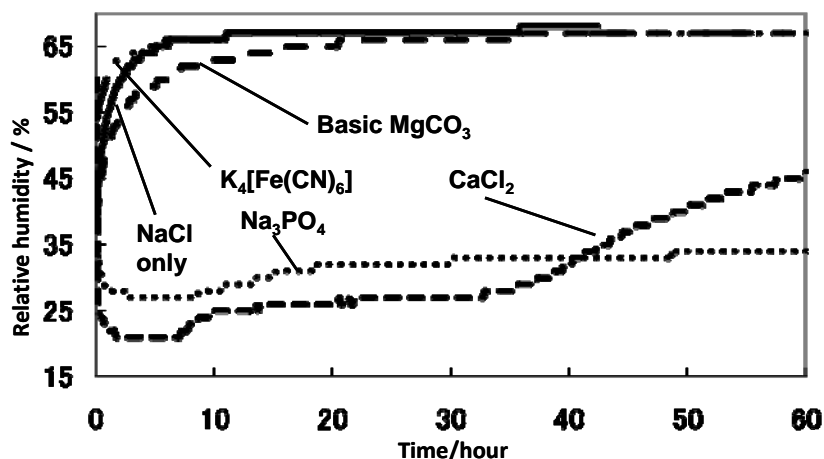


Fig. 9. Changes in relative humidity in the space separated with outside air (26°C, 69% RH) by NaCl powder layer added with various anti-caking agents (1 wt%). Na₃PO₄ and CaCl₂ suppressed transport of water molecules for much longer periods than basic MgCO₃ and K₄Fe(CN)₆.

9 に示す。フェロシアン化カリウムは水分の浸透を抑える効果は皆無であり、塩基性 MgCO₃ も抑制効果は弱い。これらの固結防止剤は水分子との直接的な作用はしにくいと考えられる。

一方、CaCl₂ と Na₃PO₄ は長時間にわたって内部の湿度上昇を抑制している。これらの防止剤は水と直接作用するためである。CaCl₂ は六水和物までは固体として水を取り込むことができるが、それ以上になると水溶液を作る。Na₃PO₄ は 12 水塩までの固体水和物を作ることができる。CaCl₂ の場合、25% 程度に抑えられていた内部の湿度が 35 時間後から目立って上昇し始めている。これは、大気開放部から徐々に進行してきた液相形成が、ついに測定位置にまで到達したことを示す。この後は水蒸気の浸入に合わせて湿度が外部と同程度まで上がるはずである。実験終了後の試料はしっとりと水を含んでいる。

前掲の 3) 乾燥効果を持つとされている Na₃PO₄ の場合は、60 時間たっても内部は 35% RH 以下の低湿度を保っている。結晶水として水を取り込む容量は 1 mol あたり 12H₂O であり、同じ質量で考えると CaCl₂ の 1.35 倍程度に過ぎないから、この効果だけでは結果を説明しにくい。実際、測定終了後の NaCl 粉末は全体的に緩く固まっていた。それでも内部の湿度を低く保つことができた理由は、おそらく、結晶水による固相体積の増大により水蒸気の通過できる空隙が狭くなり、水分の内部への流入速度が低下したためではないかと考えられる。

6. 今後の課題

研究の 2 年目で固結防止剤の作用メカニズムはかなり明らかになったと言える。本報告書の主要部は既に論文としてまとめた⁵⁾。筒状架橋の形成機構についてはもう少し証拠を追加すべきだと思われるので、NaCl 以外の結晶の場合も含めて検討を続けたい。リン酸三ナトリウムの作用についても、より直接的な証拠を得たいと考えている。

文献

- 1) 新藤、峯尾、斎藤、鈴木、佐野、中村、(財)ソルト・サイエンス研究財団平成 19 年度助成研究報告集 I、理工学・農学・生物学編、pp.75-82 (2009)
- 2) 新藤、小瀬、松川、玉木、甲田、櫻木、(財)ソルト・サイエンス研究財団平成 17 年度助成研究報告集 I、理工学・農学・生物学編、pp.63-68 (2007)
- 3) NSG テクノリサーチホームページ
<http://www.nsg-ntr.com/column/adventure/adventure18.html>
- 4) E. S. Dana, *The System of Mineralogy-Descriptive Mineralogy*, 6th edn. Wiley, New York 1900, pp.293-306.
- 5) 峯尾、斎藤、大野、中村、新藤、日本海水学会誌、63(3), (2009).

No. 0804

Functional Mechanisms of Anti-Caking Agents for NaCl

H. Shindo ¹, H. Mineo ², A. Ohno ¹, Y. Takada ¹, Y. Shirota ²,
H. Morooka ² and K. Nakamura ¹,

¹ Faculty of Science and Engineering

² Graduate School of Science and Engineering

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

Summary

Functional mechanisms of various anti-caking agents for NaCl were studied by microscopic observation of bridge formation and water condensation processes between NaCl crystals at room temperature, and formation of NaCl·2H₂O at -11°C. Water vapor transport through NaCl powder layer added with various anti-caking agents was also observed.

The authors reported in their previous work with atomic force microscopy, that ferrocyanide ion stabilizes {120} facets in addition to {100} faces. By the addition of ferrocyanide to NaCl aq., tubular bridge formed between NaCl single crystal substrates contained pores in sidewalls, resulting in efflorescence growth of NaCl in later stage. The fact was explained by the change in shape of crystal growth front due to the habit modifier.

CaCl₂ having wet-keeping function caused water condensation at contact areas between NaCl crystals. Evaporation of the condensed water did not occur even under 35% relative humidity (RH). By placing fine powder of basic magnesium carbonate, which is known to have isolation effect, inhibited the water condensation between the NaCl plates added with CaCl₂.

Na₃PO₄ is known to have drying effect by taking in 12H₂O as crystal water. By adding 1 wt% of the salt in NaCl powder, inside humidity was kept below 35% for longer than 60 hours, although caking was recognized. The volume increase due to hydration probably caused reduction of free space for inward diffusion of water.

Mechanism of low temperature caking was also proposed. At temperature lower than 0.1°C, saturated NaCl aq. is in equilibrium with NaCl·2H₂O(s), not with NaCl(s). At the lower temperature, water molecules take up Na and Cl ions from NaCl to form the dihydrate. The 7.5% volume decrease accompanying the solidification may cause further packing of NaCl powder under heavy load.