

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

各種晶體在不同溶劑中次成核現象之探討

Secondary Nucleation of Various Types of Crystal in Different Solvents

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-042

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：戴怡德 國立台灣大學化工系

計畫參與人員：簡文鎮 戴嘉德 國立台灣大學化工系

一、中文摘要

本研究乃以鉀明礬、檸檬酸與碳酸鈣為系統探討不同物系的晶體在水與丙醇溶液中次成核現象。在鉀明礬的系統中，過飽和溶液被維持在適當的過冷度下，利用溶液噴射法產生流體剪力以引發次成核，實驗發現鉀明礬晶體之次成核數目明顯隨著停止攪拌時間越長而遞減，此可解釋為介面過飽和度隨停止攪拌時間越長而越低故使得次成核數目遞減，此實驗結果亦可證實介面過飽和度在鉀明礬次成核之形成機制中的重要性。另一方面，實驗發現檸檬酸在丙醇溶液中成核晶體呈細小粉末狀，且成長速度相當慢，故目前正嘗試其他有機溶劑以製備晶形較完整且顆粒較大之晶種，以利流體噴射次成核實驗之進行。最後，由添加碳酸鈣晶種之過飽和溶液中發現，晶核的產生方式與溶液電導度隨時間之變化情形均類似初成核的結果，即此系統中確有突爆性次成核現象的存在，研究中進一步以考慮介面濃度之凝聚理論計算成核引發時間，結果亦顯示介面過飽和度在碳酸鈣次成核形成過程中確實扮演著重要的角色。

關鍵詞：介面過飽和度、次成核、鉀明礬、檸檬酸、碳酸鈣

Abstract

In this study, the secondary nucleation of potassium alum, citric acid and calcium carbonate crystals in the aqueous and alcohol solutions was investigated. In the potassium alum system the water jet was used to induce secondary nucleation by fluid shear. The results show that the number of nuclei formed by secondary nucleation decreases by increasing the time interval between stopping the agitation and injecting the solution. The decrease in number of nuclei can be interpreted by the lower interfacial supersaturation at the longer stop-agitated time. On the other hand, the citric acid nuclei prepared in the propanol are very fine as powders and the growth rate of nuclei is also small. Consequently we are attempting to utilize other organic solvents to prepare the seeds for the fluid-sheared experiment. Finally the catastrophic secondary nucleation of calcium carbonate is observed in this study. Further, the induction period of calcium carbonate is calculated by the coagulation theory, in which the cluster concentration near the interface is taken into account.

The results indicate that the interfacial supersaturation plays a significant role in the formation of secondary nuclei not only in the potassium alum but also in the calcium carbonate system.

二、緣由與目的

在食品工業、國防工業、醫藥品原料業及精密化學原料業上，結晶技術一向是重要且被廣泛應用的分離與純化方法。基本上，結晶的現象可分為成核(nucleation)與成長(crystal growth)兩方面。其中，成核現象又常被區分為初成核(primary nucleation)與次成核(secondary nucleation)。一般而言，初成核屬大量產生且突發性質的成核現象，發生初成核時整個結晶槽的過飽和度、晶體懸浮密度、溫度都可能在短時間內產生很大的變化，在操作上甚難控制；反之，次成核現象是緩慢進行的，發生時結晶槽的過飽和度、晶體懸浮密度等性質不會有大的變化，所產生的晶體可經有效的控制得到晶形較完整且顆粒較大的晶體，因此在許多應用領域上具有高的開發價值。

次成核現象之存在早已被多位研究者所證實[1-4]。Sung et al.(1973)、Jagannathan et al.(1980)及Youngquist(1987)等人以溶液直接噴射衝擊浸於過飽和溶液中正在成長的晶體表面，觀察其溶液中次成核現象。另外，Clontz and McCabe(1972)、Johnson et al.(1972)及 Tai et al.(1975)等人則利用撞針撞擊正在成長之晶體表面，以觀察及量測晶面受撞擊所產生的次成核。直至現在，次成核現象依其臨界晶核形成機制之不同大至可區分為晶灰成核、晶針成核、磨損成核、磊晶成核，碰撞成核及由流體剪力引發之次成核[5]。

目前，在許多次成核現象的研究中常偏重於引發次成核方式的探討，所使用的物系也以無機鹽類水溶液為主。唯1975年C. Y. Tai et al.等人曾探討過有機酸(citric acid)水溶液中的碰撞次成核現象。至於微溶性鹽類亦可產生次成核現象，Tai et al.(1993)曾以攪拌槽證實碳酸鈣之次成核來源為固/液介面的吸附層內，等待進入晶格子的成長單位受外力作用而脫離晶面形成新晶核，此過程可大致分為發展階段(generation stage)、能量衝擊階段(energy impact)、及存活階段(survival stage)。近年來，Qian and Botsaris [6]提出突爆性次成核(catastrophic secondary nucleation)

現象，其發現在較高的溶液過飽和度和晶種的存在下，不需外力亦可自發性產生次成核，且此成核現象之機制被認為類似初成核。

有鑑於結晶操作在目前精密工業上日趨重要，而次成核現象尚無一完整性的概念。所以。本計畫中包含鉀明礬、碳酸鈣與檸檬酸等不同物系，探討不同物系的晶體在水與醇類溶液中之次成核現象，期能由其中彙整出不同物系之次成核機構、相關性及介面過飽和度在次成核形成機制中所扮演之角色。最後並以碳酸鈣之次成核現象與溶液電導度之變化情形確認系統中之突爆性次成核，再經由成核引發時間的理論預測，探討介面過飽和度對碳酸鈣次成核形成之重要性。

三、理論分析

晶體成長之雙膜理論

根據晶體成長雙膜理論，溶質從溶液中(bulk solution)經由傳輸層(transport film)而至晶體表面，以特定的作用力吸附在晶面上等待進入晶格中，此過程可以數學表示如下：

$$G = K_d (C - C_i) \quad \text{diffusion transport} \quad (1)$$

$$G = K_r (C_i)^n \quad \text{surface integration} \quad (2)$$

其中， G 為晶體的成長速率； K_d 為質傳步驟之速率常數； C 為溶液中之過飽和度； C_i 為溶液與晶種間之介面過飽和度； K_r 為表面反應步驟之速率常數； n 為表面反應步驟之反應級數。由式(1)和(2)可看出，影響介面過飽和度的主因正是 diffusion 與 surface integration 兩質阻層質傳阻力的相對大小。因此凡能影響 K_d 、 K_r 值之變因便會間接地影響介面過飽和度，而影響其次成核的成核數。此處常見之操作變因有溫度、溶質的性質、晶種大小、晶種與流體間的相對速度、雜質的存在、攪拌葉片的材質等。

成核引發時間之計算理論

考慮兩個任何大小之膠體粒子間的凝聚，則懸浮液中任一特定大小為 n 之膠體粒子的濃度 C_n 其隨凝聚時間 t 的變化關係可由下式表示[3]：

$$\frac{dC_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n-1} [a_{n-k,k} C_{n-k} C_k - b_{n-k,k} C_n] - \sum_{k=1}^{\infty} [a_{nk} C_n C_k - b_{nk} C_{n+k}] \quad (3)$$

其中， a_{ij} 為兩群聚體間之凝聚速率係數； b_{ij} 為兩群聚體間之分解速率係數。在 $b_{ij}=0$ 及凝聚速率係數 a_{ij} 值為常數的假設下，由式(3)可推得膠體粒子之平均大小 \bar{n} 隨時間之變化關係為[3]：

$$\bar{n} = 1 + K_1 C_0 t \quad (4)$$

其中， K_1 為常數， C_0 為起始之碳酸鈣濃度。進一步地假設當系統中膠體粒子之平均大小 \bar{n} 等於臨界晶核大小 g_c 時，凝聚時間 t 恰等於成核引發時間 t_{ind} ，把式

(4)中的 \bar{n} 與 t 分別以 g_c 與 t_{ind} 取代，可得到未加晶種時之成核引發時間計算式如下：

$$t_{ind} = \frac{2}{K_1 C_0} (g_c - 1) \quad (5)$$

再者，由古典成核理論知，臨界晶核的大小 g_c 為[4]：

$$g_c = \frac{32\pi V_m^2 \delta^3}{3(kT \ln S_a)^3} \quad (6)$$

其中， V_m 為一個碳酸鈣的體積； γ_s 為固液間介面能； k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)； T 為溫度； S_a 為溶液中之過飽和度。將(6)式代入(5)式中可得未加晶種時之成核引發時間計算式：

$$t_{ind} = \frac{2}{K_1 C_0} \left[\frac{32\pi V_m^2 \gamma_s^3}{3(k_B T \ln S_a)^3} - 1 \right] \quad (7)$$

在晶種存在下則考慮晶面附近之介面過飽和度不同於溶液中之過飽和度，模式中是以考慮晶種與群聚間之凡得瓦爾吸引力，以距晶體表面 d_c 處之吸附層的單體濃度 C_o' 取代溶液中之 C_o 來引入介面過飽和度的效應。基於此考量， C_o' 可由下式計算得到[2]：

$$C_o' = C_o \exp\left(\frac{Ha}{6k_B T d_c} r_1\right) \quad (8)$$

最後，將(8)式之 C_o' 取代(7)式中的 C_o ，即可求得晶種存在下之成核引發時間 $t_{ind,s}$ 計算式如下：

$$t_{ind} = \frac{2}{K_1 C_o'} \left[\frac{32\pi V_m^2 \gamma_s^3}{3(k_B T \ln S_a)^3} - 1 \right] \quad (9)$$

比較(7)式與(9)式可看出，(9)式為有晶種存在時之成核引發時間計算式，其介面過飽和度項反應在起始凝聚濃度 C_o' ，而臨界晶核大小項 g_c 則與溶液中(bulk solution)之過飽和度有關，即 S_a 項。故此模式基本上與前言中所述之次成核形成機制互相符合。

四、實驗方法與步驟

鉀明礬系統

實驗裝置如圖一所示，實驗步驟則如下所述：

1. 製備晶種：篩選 20 顆形狀 大小類似的鉀明礬晶體，置入裝有 30 cc 鉀明礬溶夜之平底三角錐形瓶中，再將之放入恆溫槽維持過冷度 ($T_{sub}) = 2$ ，不攪拌 2 天，收成之一次晶種呈扁平之八面體。將收成之一次晶種固定在長晶棒的黏著端，放入結晶槽中培養。先以 $T_{sub} = 2$ ，不攪拌 1 天，再以 $T_{sub} = 2$ ，以磁石攪拌 1 天，得到二次晶種。
2. 尋找合適的操作條件：(1)配置 500 cc(13-15 g/100 cc 水)之鉀明礬溶液。以密度計(Kyoto Electronics, DA-210)於 27 下用空氣及去離子水為校正點量測溶液的密度，並依下式之溶解度曲線求出飽和溫度之溫度 T_{sat} ：

$$\ln C_{\text{sat}} = -272.462428 + 9532.0018/T_{\text{sat}} + 42.667728 \ln T_{\text{sat}} \quad (10)$$

- (2)將黏有晶種的長晶棒固定在結晶槽中，此時槽內溫度高於 T_{sat} 1 持續攪拌 40 分，洗去晶面上的晶灰與雜質，再調 $T_{\text{sub}} = 0.2$ 為時 40 分，使其長成一完整無破裂之晶面。(3)在 T_{sub} (2.5、3.0、3.5)下，作不同轉速攪拌，紀錄其成核引發時間並觀察其成核的現象。
- 3.葉片攪拌次成核實驗：操作步驟同步驟 2 中(1)~(3)，但第(3)步驟中是以合適操作條件： $T_{\text{sub}} = 3.0$ ，葉片轉速= 300 rpm 攪拌 2 小時，見無晶體析出以 10 cc 針筒抽起適量溶液，對準晶面後停止攪拌。停止攪拌一段時間後，正向晶面注射並觀察晶面。20 分鐘後抽起晶種，隔天觀察成核數目，期間 T_{sub} 維持在 3.0 。

碳酸鈣系統

在量測晶種存在下之成核引發時間方面，其實驗裝置與實驗步驟可參考先前無添加晶種之研究[5]。在此添加晶種的實驗中，其實驗步驟與先前唯一不同之處在：添加 0.1N 之 Na_2CO_3 水溶液之前先將約 0.1 克且大小介於 40~45 mesh 之碳酸鈣晶體加入溶液中。

五、結果與討論

鉀明礬系統

1.介穩區的找尋

本實驗是以流體噴射產生剪應力去引發次成核，故需找出最合適之過冷度及攪拌速度使晶核在此條件下持續攪拌 2 小時並不析出，確保所得之次成核是由停止攪拌後之流體剪力所引發，其中 2 小時的攪拌時間，可保證介面已達穩態。此部分之實驗結果如表一所示。由表一可知，當 $T_{\text{sub}} = 3$ 時，各轉速下溶液均無晶體析出。故次成核實驗中採 $T_{\text{sub}} = 3$ ，即兩小時內的介穩區至少有 3 。

2.葉片攪拌次成核實驗

本實驗是以停止攪拌時間為操作變因去改變介面過飽和度，觀察其與成核數目的關係，其結果如圖二所示。由圖二可知，停止攪拌時間越長，成核數有一明顯遞減趨勢且前 15 分鐘成核數遞減趨勢明顯，之後幾乎無成核現象產生。此結果顯示停止攪拌 15 分鐘後介面過飽和度逐漸趨近於 0。以雙膜理論解釋，停止攪拌後輸送層之質傳阻力大增使得在介面上傳進來的群聚體(cluster)少而離開進入晶格子的多，所以介面過飽和度隨停止攪拌時間逐漸遞減，進而造成次成核數目的減少，此結果可證實介面過飽和度確為次成核發展階段中之決定性因素。

碳酸鈣系統

1.添加晶種之去飽和曲線(desupersaturated curve)

圖三表示出未添加晶種與添加晶種之溶液電導度-時間之變化曲線(去飽和曲線)。由圖三中可看出，在相同的溶液過飽和度下，晶種存在時之成核引發時間明顯地比未加晶種時短，且其溶液電導度值在 t_{ind} 後急速下降，類似在較高過飽和度所見之初成核現象，其原因即為晶種加入後在其表面會形成一成長單位吸附層，此吸附層內存在一介面過飽和度而且此介面過飽和度高於溶液中的過飽和度所致。

2.成核引發時間實驗值與理論值之比較

圖四為添加晶種之成核引發時間之理論計算結果，圖中亦將實驗結果標出以利比較。由圖四中的理論值與實驗值比較可清楚發現，當 $a_{ij} = 2.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ 時，計算所得之理論值與實驗值可相符合，此結果表示出在定溫下碳酸鈣群聚體間之凝聚速率係數為一常數，且此值不受過飽和度與群聚體大小的影響。另一方面，此結果亦顯示出介面過飽和度對碳酸鈣之次成核形成確有重要之影響。

六、結論

本研究中分別利用鉀明礬與碳酸鈣水溶液為系統，探討不同物系的晶體在水溶液中之次成核現象。實驗結果顯示，介面過飽和度在鉀明礬與碳酸鈣次成核之形成機制中均扮演著重要的角色。

七、計畫成果自評

本計畫之目的在探討各種晶體在不同溶液中之次成核現象。由鉀明礬與碳酸鈣在水溶液中的次成核研究可得到一重要之成果，即介面過飽和度在不同晶體的次成核形成機制中均是一個相當重要的變數。另外在檸檬酸晶體的次成核研究方面，由於大顆粒之晶種在丙醇溶液中均不易製備，目前正嘗試以其他之有機溶劑替代，以利流體噴射次成核實驗之進行。

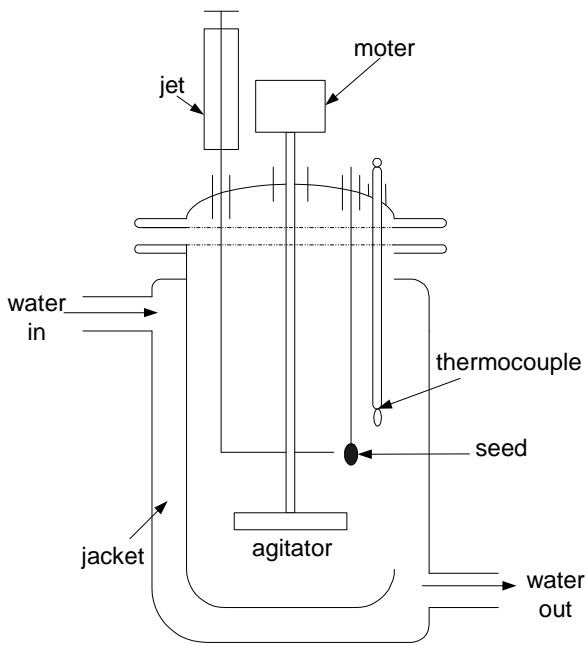
八、參考文獻

- [1]. Clifford Y. Tai, Jenn-Fang Wu and Ronald W. Rousseau, J. Crystal Growth 116, 294 (1992).
- [2]. R. Y. Qian and G. D. Botsaris, Chem. Eng. Res Des 61, 186 (1983).
- [3]. M. S. Bowen, M. L. Broide and R. J. Cohen, J. Colloid and Interface Science, 105(2), 617 (1985).
- [4]. J. W. Mullin, Crystallization, 2nd ed., Butterworths, London, p.175, 1972.
- [5]. W. C. Chien, C. Y. Tai and J. P. Hsu, J. Chem. Physics, 111(6), 2657 (1999).

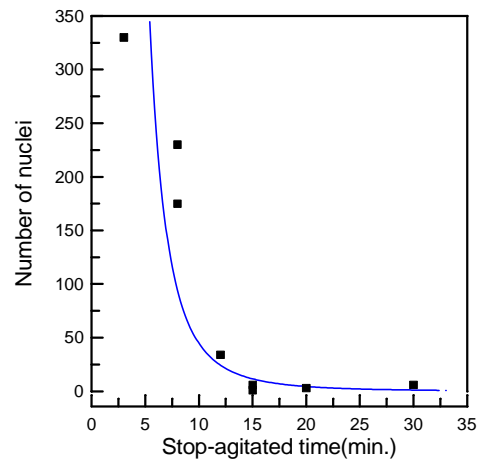
九、圖表說明

表一、在不同過冷溫度與攪拌轉速下，所觀察到之鉀明礬過飽和溶液的成核現象。

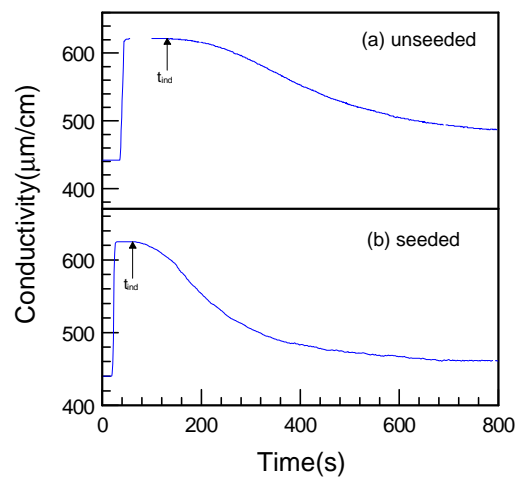
T_{sat} ()	T_{sub} ()	轉速 (rpm)	晶種	成核現象紀錄
27.9	2.5	350	有	過冷度建立後, 4 小時無晶體
27.9	3.0	250	有	過冷度建立後 3 小時 40 分始有晶體
27.9	3.0	350	有	過冷度建立後 3 小時始有晶體
27.9	3.5	200	有	過冷度建立後 3 小時始有晶體
27.9	3.5	250	有	過冷度建立後 2 小時 10 分 : 10 顆晶體
27.9	3.5	250	有	過冷度建立後 1 小時 13 分 : 2 顆晶體
27.9	3.5	300	有	過冷度建立後 1 小時 55 分 : 2 顆晶體



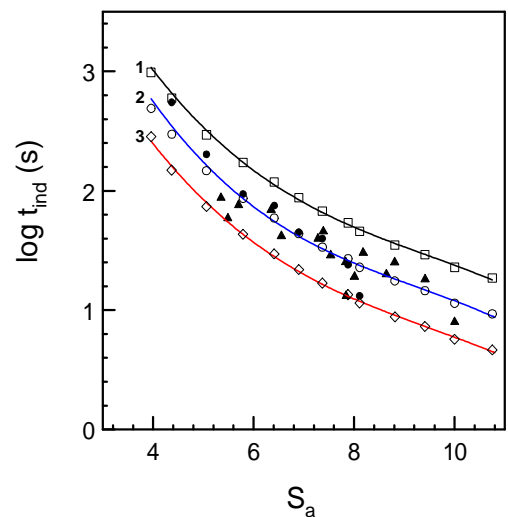
圖一. 鉀明礬系統之實驗裝置圖



圖二. 停止攪拌時間對次成核數目之影響



圖三. 典型的溶液電導度與時間之變化曲線圖



圖四. 成核引發時間隨過飽和度之變化情形。實驗值：(本實驗)；(Söhnel and Mullin, 1982)。---由(9)式所得之理論線：curve 1: $K_1=1.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$; curve 2: $K_1=2.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$; curve 3: $K_1=4.0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ 。