

①

水溶液における1次核化および  
微結晶の凝集に関する化学工学的研究

1989年9月

かし はら おさ む  
柏 原 長 武

# 目次

序論	溶液系晶析操作の課題と本研究の目的	1
1	不純物の影響	2
2	攪拌の影響	4
3	凝集ならびにオストワルド熟成	6
4	本研究の目的	6
	引用文献	9
第1編	1次核化速度に与える不純物の影響	11
第1章	水溶液からの臭素酸カリウムの核化に及ぼす各種無機塩 不純物の影響	13
1. 1	緒言	13
1. 2	実験	14
1. 2. 1	実験方法・実験条件と臭素酸カリウムの物性値	14
1. 2. 2	DSCチャートの取扱い	15
1. 2. 3	核化速度の非等温解析法	15
1. 3	核化速度に与える不純物の影響	19
1. 4	考察	30
1. 5	結言	32



第2章	水溶液からのチオ尿素の核化と成長に与えるチオシアン酸アンモニウムの影響	33
2.1	緒言	33
2.2	実験	33
2.2.1	実験方法・実験条件とチオ尿素の物性値	33
2.2.2	成長速度の解析法	34
2.3	準安定域幅と核化速度	39
2.3.1	純粋水溶液系	39
2.3.2	不純物添加系	44
2.3.3	核化速度に与える不純物の影響	44
2.4	成長速度に与える不純物の影響	50
2.5	考察	55
2.6	結言	58
第3章	水溶液からの尿素の均一核化ならびにそれに与える不純物の影響	59
3.1	緒言	59
3.2	実験	59
3.2.1	実験条件と尿素の物性値	59
3.2.2	核化速度の解析	60
3.3	尿素とチオ尿素の核化挙動	60
3.4	尿素の核化に対する不純物の効果	63
3.5	考察	72

3.6	結言	73
第4章	塩化カルシウム含水塩の融液からの核化現象	74
4.1	緒言	74
4.2	実験	76
4.3	結果と考察	76
4.3.1	容器形状の効果	78
4.3.2	水の添加効果	78
4.3.3	不純物添加の効果	81
4.4	結言	83
	使用記号	84
	引用文献	87
第2編	1次核化ならびに微結晶の凝集に与える攪拌強度の影響	89
第5章	L-グルタミン酸水溶液からの核化に及ぼす攪拌強度の影響	90
5.1	緒言	90
5.2	実験	90
5.2.1	実験装置および実験方法	90
5.2.2	待ち時間法による核化速度の解析法	93
5.3	結果	94



5. 4	考察	97
5. 4. 1	初期飽和温度の影響	97
5. 4. 2	攪拌速度の影響	97
5. 4. 3	Run IとRun IIの影響	103
5. 5	結言	104
第6章	テレフタル酸微結晶の凝集とオストワルド熟成	105
6. 1	緒言	105
6. 2	オストワルド熟成と凝集	105
6. 2. 1	オストワルド熟成	105
6. 2. 2	微粒子の凝集現象	108
6. 3	実験装置および方法	110
6. 4	テレフタル酸の溶解度	112
6. 5	定温系での粒径分布経時変化	112
6. 5. 1	溶液温度の影響	112
6. 5. 1. 1	結果	112
6. 5. 1. 2	初期 ( $t = 0$ ) 粒子生成に関する考察	116
6. 5. 1. 3	粒子群の経時変化に関する考察	119
6. 5. 2	攪拌速度の影響	119
6. 5. 2. 1	結果	119
6. 5. 2. 2	考察	121
6. 6	周期的温度変化系における粒子挙動	126
6. 6. 1	周期的温度変化系における粒子挙動	126
6. 6. 1. 1	結果	126

6. 6. 1. 2	粒子挙動に対するモデル	130
6. 6. 2	攪拌速度の影響	132
6. 7	結言	132
使用記号		135
引用文献		137
総括		139
謝辞		



## 序論 溶液系晶析操作に関する課題と本論文の目的

晶析操作は古くから利用されている分離操作の一つであるが、本操作は近年、高度分離技術・省エネルギー・省資源等の観点から、さらに最近では結晶およびその表面の持つ機能性を生かした機能性素材開発の一手段として多くの期待が寄せられている。

晶析現象を実際に利用するとき、操作上、その目的からおおよそ3つに分類される。(1) 溶液から所要物質の結晶製品を得ることを目的とするもので一般的に晶析操作と言われているもの。(2) 他の拡散分離単位操作では分離困難な系に対して適用される、分別晶析操作といわれる分離精製を目的としたもの。一般に成分間の溶解度差や融点差を用いるが、発汗操作・圧力晶析・アダクト晶析などのように相平衡関係や化学反応を利用したものもある。(3) 晶析現象を巧みに利用することを主眼とするもので、例えば(a) 人工降雨技術のように、ヨウ化銀を不均一核として水の結晶化を誘発しその結果雨を降らせようとするもの、(b) 潜熱利用型太陽熱蓄熱剤のように、太陽熱で蓄熱剤を融解し、ついで結晶化によって発生するエネルギーを利用しようとするもの、(c) 生体内で起こる結石現象や歯石の成長現象などを解明することにより、新たな薬品・材料の開発や利用法の発展を促すもの、などである。

晶析操作のこのような多様化に伴って結晶製品を評価する指標にも多面的な配慮が必要となった。これまでの製品評価は粒子形状、純度、粒径、粒径分布などによってなされ、また、操作法に関連して経済的な立場から生産性、省エネルギー性などが考慮されてきた。また、産業のファイン化志向に伴い、高度分離技術といった面で晶析操作を再評価しようという動きもある。さらに、最近では、最終製品として、あるいはまた素材としての機能性が重視される傾向が強まっている。



以上述べた晶析操作に対する時代の要請に応えるためには、従来にもまして操作法のきめ細かい最適設計が必要であり、そのためには、結晶生成の本質に遡って、晶析現象を解明する必要がある。一方、以上の実状に応じて、工業晶析理論の研究も活発になり晶析過程とその機構に関する解明も進展しつつある。しかし溶液からの晶析についてみると、1次・2次核化、成長、凝集、オストワルド熟成、破碎などの晶析諸過程が過飽和状態で併起しており、しかもそれらは、避けることのできない不純物の共存ならびに操作条件—特に工業操作上必須の攪拌強度によって、同時に、しかも異なる挙動で影響を受けるため、晶析現象の解明にはほど遠い現状にある。

以下、本研究で主題として取り上げた、過飽和溶液における1次核生成に与える不純物および攪拌速度の影響、ならびに微結晶凝集現象に関する従来の知見を概説する。

## 1. 不純物の影響

不純物は多くの場合、核化・成長の速度、結晶の外形（晶癖）・透明度・純度などの品質に著しく影響を与え、その効果は対象結晶や工業操作の目的に応じてメリットにもデメリットにもなる。メリットを期待できる時、不純物およびその影響は媒晶剤、媒晶効果といわれる。核発生を促進する起晶剤、抑える抑制剤、通常の晶析条件では生成結晶が鱗片状などのために固液分離が困難である系に使用される媒晶剤、などがその例である。多くの場合、意図的に系に添加されるので、これらを総称して添加剤と呼ぶこともある。一方デメリットとしては不純物の影響が操作上悪い効果をもつ場合で、晶析工程の前段までの諸工程（アップ・スリム）で不可避免的に混入してくる不純物によってもたらされる。

媒晶剤の選択基準<sup>21)</sup>としては、その物質が、(1) 溶質の結晶と結晶格子間

距離が類似している、(2) 溶質と錯化合物を作る、(3) 溶質と難溶性塩を作る、という3点が挙げられているが、Khamskii<sup>14)</sup>が指摘しているように、媒晶効果は晶析諸過程の機構と関係しているため、系および不純物が異なればもちろんのこと、ときには、同一の系・不純物であっても、晶析条件によってその作用は異なるものと考えられる。

不純物の結晶物質への取り込まれ方には、(1) 固溶体形成などのように結晶格子内に取り込まれる場合と、(2) 結晶表面などへの吸着や多結晶の境界域に母液に混入したまま取り込まれる場合、の2つがある。(1)は不純物が共存する限り避けられないが、(2)は晶析操作の条件により防止できる。これに関する定量的研究は多くなされている。吸着式による試み、BCF理論に基づく理論的取扱い<sup>11)</sup>、などである。またGlasnerら<sup>7)</sup>は、水溶液中に微量に存在する不純物を中心としてブロックを作り、これに成長成分が結合する分子集団、すなわちクラスターが形成され、これが結晶成長に重要な役割を果たすというブロックモデルを、不純物として $\text{Na}_2\text{WO}_4$ が存在する $\text{NH}_4\text{Br}/\text{H}_2\text{O}$ 系を例として提出している。Mullin<sup>19)</sup>は不純物イオンがADP・KDPの晶癖変化に与える影響は、イオンの水とある程度関係づけられることを報告している。Frankら<sup>4)</sup>は晶析系における不純物の役割を(A)結晶表面への吸着、(イ)溶液成分の存在状態を変化させる、の2つの立場から考察できるとし、(イ)の立場から各種硝酸塩の成長過程に対して、不純物である硝酸の作用を説明している。またJulyら<sup>12)</sup>のように、溶媒・結晶化する溶質・不純物質の分子構造の立場から不純物効果を説明しようとする試みもある。

工業晶析器内の核発生の主役は2次核化であると考えられている。原納ら<sup>9,22)</sup>は、L-グルタミン酸/ $\text{H}_2\text{O}$ 系を用い、L-アスパラギン酸・L-バリン・L-ロイシン・L-フェニルアラニンを追加し、それらの2次核化現象に対する不純物効果について次のような結果を得ている。(1)用いた不純物アミノ酸は全てL-グルタ



ミン酸結晶内に取り込まれ、その晶癖を針状晶から粒状晶に変えた。そしていずれの不純物も2次核の発生および成長速度を抑えた、(2)不純物の取り込みは、L-アスパラギン酸・L-バリン・L-ロイシンあるいはL-フェニルアラニンの順で起こりにくく、取り込まれにくい不純物ほど晶癖に与える効果大きい、ということである。これらの現象に対し、各種アミノ酸の分子構造・結晶構造、ならびにクラスター形成時及び結晶内で重要な役割を持つと考えられている分子間アフィニティの立場から考察を行っている。

1次核化に与える不純物効果に関する研究は測定の困難さも伴って少ないが、次のような考え方がある。Glasnerら<sup>6)</sup>は、水溶液よりのKClの1次核化は $Pb^{2+}$ によって促進されることを見だし、これは不純物である $Pb^{2+}$ が活性核の中心となり溶質分子を引き付けるためであるとしている(活性核中心説)。Simonら<sup>3)</sup>は、ペルオクソほう酸ナトリウム水溶液系での1次核化に対するアニオン性界面活性剤(オレイン酸硫酸ブチルエステルナトリウム塩)の核化抑制効果について、核化は溶質分子の溶液相からエンブリオ相への移動頻度に比例し不純物はこの段階においてエンブリオ相に吸着することにより核化に影響を与えると考察している(不純物エンブリオ吸着説)。Carmonaら<sup>5)</sup>はヒドロキシアパタイト水溶液系でのポリ-L-グルタミン酸不純物による核化促進効果に対し、結晶化物質ならびに不純物物質の分子構造に基づく会合状態の形成によると考察している(構造因子説)。

以上のように、不純物効果(媒晶効果)について、特に1次核化に対して体系だった定量的研究は少ない現状にある。

## 2. 攪拌の影響<sup>13,19)</sup>

晶析操作も、操作面から見て他の操作と同様に回分式と連続式に分けられるが、

固液の流動特性、装置型式、過飽和の生成法、製品結晶の粒径分布などの観点から種々の分類方法が考えられる。

回分操作は古くから用いられている方法であり、現在でも少量多品種の製品が要求される製薬、試薬などの生産分野で広く用いられている。自然核発生によるより必要量の種晶添加を行なう方が運転が容易である。

現在の化学工業のなかに組み入れられる晶析装置は、連続操作を目的としたものがほとんどである。この場合、晶析装置は大きく分けて完全混合槽型と分級槽型の2つに分けられる。完全混合槽型は、過飽和度生成速度を比較的大きくとることが出来るため、槽内の平均晶析速度が大となる反面、攪拌あるいは粒子相互間の衝突による結晶の破碎が起こり易い。従って、これをできるだけ少なくする工夫と粒径の均一性を望む場合には分級脚を設けることなどが必要である。分級槽型は、母液の上昇流により分級ベッドを形成し、結晶の成長と分級を同時に行なうことを目的としている。晶析速度は当然、過飽和度の大きい塔底部で大で、塔頂に近づくほど過飽和度は小さく晶析速度は小となる。したがって2次核の問題も含めて操作過飽和度をどのように選定し、脱過飽和度をどのくらいにとるかが大きい問題となる。槽内における過飽和度の低下を少なくするための装置的工夫も行なわれている。

回分操作はもとより、連続操作においても操作に必要な基礎的な知見の多くは、取扱いが容易である回分式完全混合槽型晶析器による実験で得られる。晶析挙動に与える攪拌の影響は極めて重要である。

攪拌強度は、1次核化についてはその準安定領域の幅に、2次核化については(1)イニシャルブリーディング(2)ニードルブリーディング(3)フルードシエアニュークリエーション(4)コンタクトニュークリエーション等の2次核発生機構に、さらに成長現象に対しては溶質の拡散過程あるいはエンブリオの大きさに、それぞれ影響を与えているといわれている。しかし、これらに関する定量的研究



はあまりなされていない現状にあり、今後、現象論的データの蓄積が必要とされている。

### 3. 凝集ならびにオストワルド熟成<sup>20)</sup>

溶液を過飽和な状態にしてゆくと、最後には結晶として析出するが、この晶析過程は第1段階としての結晶核の発生と、それにつづく第2段階の成長からなっている。そのさい、均質で粒径の整った結晶群を得るためには、第1段階の時点において、必要な個数の均一な結晶核を同時に発生させる必要がある。実際には、核の発生とその成長により脱過飽和が進行すること、その過程で核の発生はある過飽和領域内でおこること、核はその発生後ただちに成長すること、などのために得られる結晶群の粒径分布を均一にすることは極めて困難である。

製品結晶の重要な品質の一つである粒径分布に影響する他の因子として、発生した核が大きい結晶に成長するまでに初期の微結晶の粒子相互間でおこる凝集ならびに、Gibbs-Thomson の式に基づいて、大粒子は成長するが小粒子は溶解するというオストワルド熟成という現象がある。

オストワルド熟成現象は、古くから知られており、また、最近では製品粗結晶の純度向上手段として有効であろうという推論もなされている。凝集ならびにオストワルド熟成は微結晶群が製品対象となる、難溶性ないしは半難溶性物質の晶析操作では無視できない現象である。しかし、一般に、少なくとも核(1次核、2次核)発生および成長と重複しておこるため、粒径分布の経時変化の測定の困難さとあいまって両現象をそれぞれ単独に追跡することは極めて難しく、これに関する定量的研究はほとんどみられない現状にある。

### 4. 本研究の目的

以上のことから、本研究は、主として過飽和溶液での晶析現象を取り上げ、重複する諸過程をできるかぎり単純化できる条件下で、現在なお定量的取扱いの少ない次の課題：(1) 1次核化に対する不純物の影響、および (2) 攪拌の影響、(3) 過飽和状態下における微結晶粒子の凝集ならびにオストワルド熟成 について検討することを目的として行い、その結果を2編に纏めた。

第1編では、1次核化に対する不純物の影響について定量化し、その作用機構の解明を試みた。対象とした晶析系と不純物は以下の通りである。

- (1) 臭素酸カリウム/H<sub>2</sub>O系に対する各種無機塩不純物<sup>17)</sup>
- (2) チオ尿素/H<sub>2</sub>O系に対するチオシアン酸アンモニウム<sup>16)</sup>
- (3) 尿素/H<sub>2</sub>O系に対するピュウレット・シアヌル酸<sup>18)</sup>

これらの系については、原納らの提案した方法<sup>8, 10)</sup>で解析し、不純物効果の検討を行った。

さらに、溶液での現象ではないが、

- (4) 塩化カルシウム6水塩融液系に対する、過剰水・塩化ストロンチウム6水塩・塩化ナトリウム<sup>21)</sup>

をも検討した。

1次核化は攪拌速度に著しく影響されるので、いずれの実験も静止系で行った。そのため、検出手段として示差走査熱量計(DSC)を用い静止下で一定冷却速度法で行い、晶析速度を熱的に測定する方法を用いた。

第2編では、工業晶析操作上重要な操作因子である攪拌の影響を1次核化ならびに凝集およびオストワルド熟成について検討した。対象とした系は、

- (5) L-グルタミン酸/H<sub>2</sub>O系の1次核化<sup>11)</sup>
- (6) テレフタル酸微結晶の凝集とオストワルド熟成<sup>2)</sup>



である。

## 引用文献

- 1) Davey, R.J. : J. Crystal Growth, 34, 109 (1976)
- 2) 道野、柏原、原納：化学工学シンポジウムシリーズ No.7 p.158 (1985)
- 3) Dugua, J. and B. Simon : J. Crystal Growth 44, 265 (1978)
- 4) Frank, V.K., E.B. Treivus, V.K. Filippov and V.A. Antonova : *ibid.*, 52, 795 (1981)
- 5) Garcia-Ramos, J.V. and P. Garmona : J. Crystal Growth., 57, 336 (1982)
- 6) Glasner, A. and J. Kenat ; *ibid.*, 2, 119 (1978)
- 7) Glasner, A. S. Sarig and Y. Lamed : *ibid.*, 12, 173 (1972)
- 8) Harano, Y. and K. Oota : J. Chem. Eng. Jpn., 11, 119 (1978)
- 9) Harano, Y. and H. Yamamoto : "Industrial Crystallization 81" p.137 (1982)
- 10) Harano, Y., H. Yamamoto and T. Miura : J. Chem. Eng. Jpn., 14, 439 (1981)
- 11) Iwaki, T., O. Kashihara and Y. Harano : Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ., 24, 187 (1983).
- 12) July, A. and B. Deprick : J. Crystal Growth, 62, 587 (1983)
- 13) 化学工学協会関西支部編 : "化学機械技術" 34 (1982)
- 14) Kamskii, E.V. : "Industrial Crystallization 78", p.105 (North-Holland Publishing Co.) (1979)
- 15) 柏原、原納：化学工学論文集、12, 489 (1986)
- 16) 柏原、日比、原納：化学工学論文集、13, 581 (1987)
- 17) 柏原、中田、原納：化学工学論文集、12, 513 (1986)
- 18) 柏原、山口、原納：化学工学論文集、14, 504 (1988)
- 19) Mullin, J.W. : "Crystallisation" (Butterworths) (1972)



- 20) 中井、山本： 表面、 14, 93 (1978)
- 21) 城石： 分離技術 13, 147 (1983)
- 22) 山本、竹田、原納： 化学工学論文集、 8, 423 (1982)

## 第1編 1次核化速度に与える不純物の影響

序論で述べたように、晶析現象に対する不純物の影響についての研究は、成長過程に対するものがほとんどであり、その成長過程についても体系だった考察がなされていないのが現状である。つまり、核（微結晶子）の発生に対する不純物の影響については、緒についたところといていい段階であり、今後データの集積ならびにその機構解明を必要とされている。

そこで第1編では、核（微結晶子）の発生および系により発生後の挙動について、純粋の場合ならびに不純物が添加された場合のついて比較検討し、不純物の作用を明かにすることを試みた。晶析現象は攪拌によって著しく影響されるため、その効果を消去して純粋に不純物が核（微結晶子）の発生およびその後の挙動について与える影響を検討するため実験は静止系で行った。そのため示差走査熱量計（DSC）を用い、一定冷却速度法で熱的手段により晶析挙動を検討した。

第1章においては、これまで純粋溶液下における晶析現象の解明のすすんできた臭素酸カリウム水溶液系をとりあげ、これに各種無機塩を不純物として添加し、それらがどのように本系に影響するかについて検討する。

第2章および第3章は、工業操作中において副反応により発生する物質が、晶析現象にどのように影響するかについて検討する。これらにおいては、まず最初に純粋下における晶析挙動を明かにし、その後に不純物がどのように影響するかについて検討する。第2章においてはチオ尿素の水溶液からの晶析現象に対してのチオシアン酸アンモニウムの影響を、第3章においては尿素の水溶液からの晶析現象に対するシアヌル酸およびピュレットの影響について検討する。

第4章においては、融液からの晶析現象に対する不純物の影響を、第1章から第3章にまでと同様な実験手法を用い、太陽熱利用法として注目される潜熱利用



型蓄熱剤の利用可能な物質として塩化カリウム6水塩を取り上げ、過剰水・塩化ストロンチウム6水塩・塩化ナトリウムの影響を検討する。

## 第1章 水溶液からの臭素酸カリウムの核化に及ぼす各種無機塩不純物の影響<sup>19)</sup>

### 1.1 緒言

工業晶析器内の核発生を支配するのは2次核化と考えられるが、1次核化の研究は核化機構の解明という観点から意義あるのみならず、結晶の成長や2次核の発生とその成長の速度を支配する因子に関する知見をあたえるため<sup>8, 12, 13, 35)</sup>、晶析操作設計上重要と思われる。

序論で述べたように、溶液中における晶析現象に影響を与える操作因子は多数あるが、その中でいまだ十分に解明されていない因子の一つに不純物効果がある<sup>16)</sup>。これまで不純物および意図的に添加される媒晶剤の影響についての研究は、結晶の成長過程に関して個別の系について数多くなされているが、1次核発生に関する研究は測定の困難さも伴って非常に少なく、体系だった考察は少ない現状にある。

たとえば、臭素酸カリウム( $\text{KBrO}_3$ )結晶について言えば、Haussuhl<sup>15)</sup>は $\text{KBrO}_3$ の単結晶を純粋な水溶液から育成することは不可能であるが、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )や硫酸イオン( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )を $8 \times 10^{-2}$  mol/l程度添加した水溶液からは種々の物性測定に適する粒径1cm程度の結晶が得られたと報告している。Nyvlt<sup>30)</sup>は、 $\text{KBrO}_3$ の媒晶剤として $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ を上げている。さらに松本<sup>22)</sup>は、 $\text{KBrO}_3$ の結晶成長に対する微量で有効な促進剤として、 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{U}^{5+}$ を上げている。しかし、これらの結晶成長に関する諸研究も現象報告に終始し、不純物の効果を機構論的に論じたものではない。

核発生に与える不純物の影響を定量的に把握するためには不純物を含まない溶液での核化現象を解明しておく必要がある。原納ら<sup>8, 9, 11, 13, 14)</sup>は示差走査熱



量計を用い、 $\text{KBrO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 系における核化ならびに成長の挙動、ならびに核化に与える熱前歴の効果を定量的に検討している。

そこで、本章では、 $\text{KBrO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 系を用い、その静止下における核化ならびに成長に与える数種の無機塩不純物の影響を一定冷却速度法により熱的に観察し、非等温解析法で解析して不純物効果を検討した。

## 1. 2 実験

### 1. 2. 1 実験方法・実験条件と臭素酸カリウムの物性値

用いた示差走査熱量計はPerkin-Elmer社製DSC-IB型で感度は  $0.418\text{mJ/s full-scale}$  である。実験条件および $\text{KBrO}_3$ の物性値<sup>8, 29, 33)</sup>は次のとおりである、飽和温度  $T_0=333\text{K}(60^\circ\text{C})$ 、初濃度  $C_0=1.33\text{mol/l}$ 、試料体積  $V=0.014\sim 0.020\text{cm}^3$ 、冷却速度  $b=2.5\sim 10\text{K/min}$ 、結晶密度  $\rho_c=3.27\text{g/cm}^3$ 、モル結晶体積  $v_m=51.07\text{cm}^3/\text{mol}$ 、分子量  $MW=167.0$ 、晶析熱  $Q=40.54\text{kJ/mol}$ 、みかけの溶解熱  $\Delta H_{s,1}=2.47\text{kJ/mol}$  である。

検討を行なった不純物は次のようなものである。陰イオンの影響を知るために溶質と共通の陽イオンをもつ $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ について検討した。また陽イオンの検討には $\text{BrO}_3^-$ を共通にもつ塩類が好ましいが、本研究では、上記三者のなかで比較的低濃度域で陰イオンの効果の小さい $\text{NO}_3^-$ をもつ鉄(3価)、クロム(3価)、カルシウム、鉛およびナトリウムの硝酸塩を用いた。

試料溶液は濃度 $C_0=1.33\text{mol/l}$ の $\text{KBrO}_3$ 水溶液に所定量の不純物の溶解し、これを孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して調製した。また不純物の濃度は、 $C_{imp}\times 10^4 [\text{mol/l}]=0\sim 20$ に変化させた。

### 1. 2. 2 DSCチャートの取扱い

種々の濃度の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ を不純物として添加した場合のDSCチャートの1例をFig.1-1に示す。所定量 $V[\text{cm}^3]$ の試料をDSC備え付けの液体用アルミニウム製サンプルパン(液体用)に密封し、これを溶液の熱履歴の効果<sup>11)</sup>を一定にするため飽和温度 $T_0$ より25K高温に45分間保持し、その試料溶液(Fig.1-1, A)を飽和温度 $T_0$ まで急冷し(同、E)、ついで所定の冷却速度 $b$ で結晶析出がほぼ完了するまで冷却した。DSC曲線EJは便宜的に次の2つの領域に分けられる。すなわち熱的に感知できる速度では結晶化が起こっていない領域I(EH)と、感知できる速度で結晶化が始まり最大速度を経て完了に近づく領域II(HIJ)である。点Hは一定冷却速度法<sup>10)</sup>では核化の待ち時間に、一定冷却速度法<sup>13)</sup>では核化の最大過冷却温度 $T_m$ に相当する。したがって、本実験で得られる飽和温度 $T_0$ と $T_m$ の差は準安定領域の幅 $\Delta T_m$ となる。またHIJの発熱曲線は核(実際には微結晶子)の成長に関連する<sup>8, 14)</sup>ものとして取り扱うことができる。

### 1. 2. 3 核化速度の非等温解析法

領域Iより得られる準安定域幅、 $T_m-T_0=\Delta T_m$ と冷却速度 $b$ の関係を用いると核化速度は次のようにして解析することができる<sup>13)</sup>。すなわち、冷却速度 $b$ と準安定領域の幅 $\Delta T_m$ の間には、理論的に次式が成立する。

$$N_{0,b}(b/V) = \int_0^{\Delta T_m} J d(\Delta T_m) \quad (1-1)$$

ここで、 $N_{0,b}$ は $T_m$ における核の発生個数、 $J$ は均一核化速度でEqs.(1-2)または、(1-2')で与えられる。



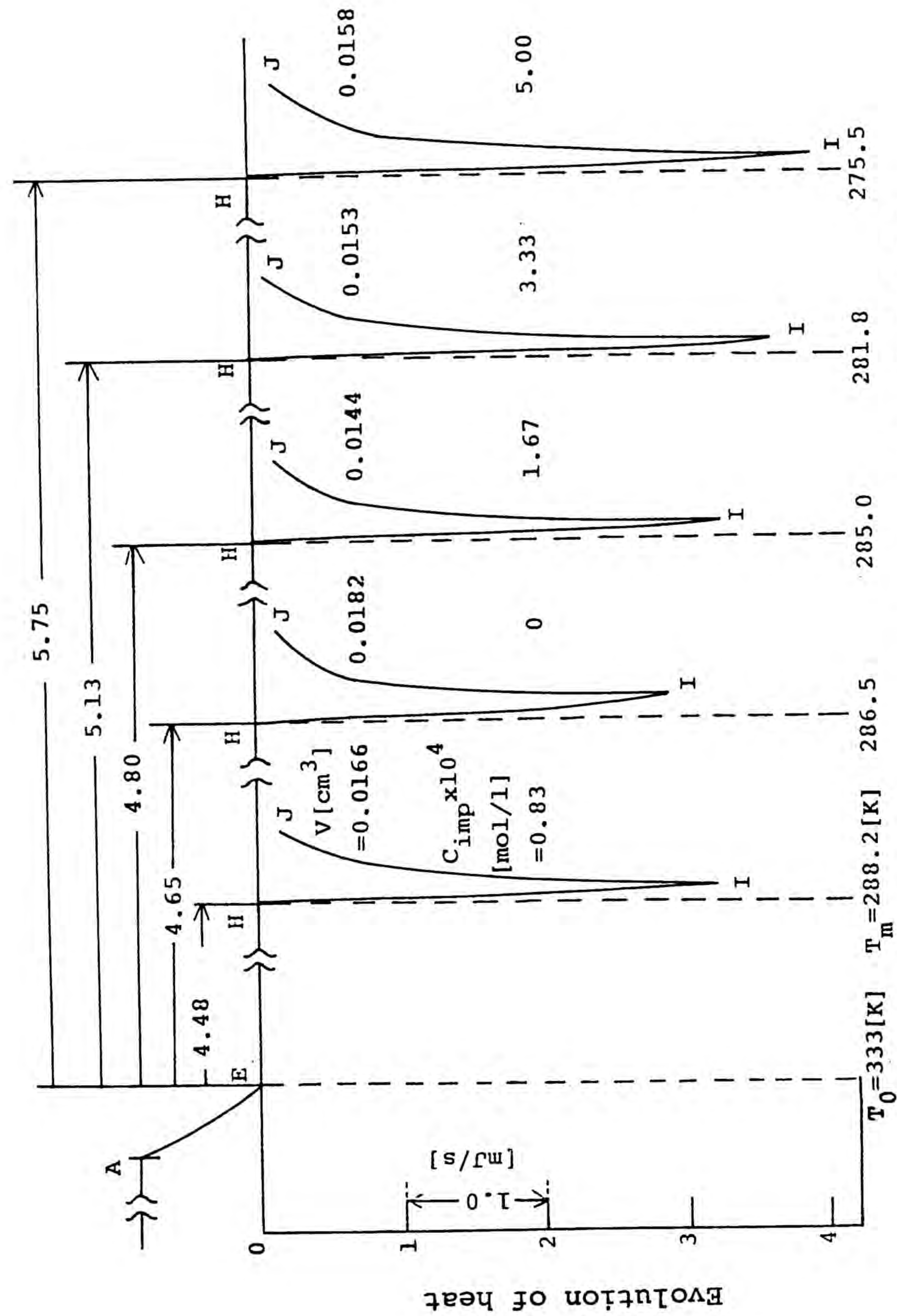


Fig.1-1 DSC chart at constant cooling rate,  $b=10$  K/min, impurity effect of  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

$$J = k_2 \exp [-(16\pi/3)(\sigma/kT_m)^3 (v^2/\ln^2 S_m)] \quad (1-2)$$

$$J = k_1 S_m^m \quad (1-2')$$

$$k_1 = k_2 \exp(-4\pi r_c^2/kT_m) \quad (1-3)$$

ここで、

$$r_c = 2\sigma v/kT \ln S_m \quad (1-4)$$

$$m = 4\pi r_c^3/3v \quad (1-5)$$

ここで  $S_m$  は核化時の飽和度  $C_m/C_s$  ( $C_m$ 、 $C_s$  はそれぞれ核化時における試料内濃度および溶解度)、 $m$  は半径  $r_c$  の臨界核を構成する溶質の個数、 $\sigma$  は表面自由エネルギー、 $v$  は結晶を構成する溶質 1 個の体積、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。Eqs.(1-1) と (1-2) あるいは Eqs.(1-1) と (1-2') からそれぞれ Eqs.(1-6) と (1-7) が得られる。

$$\ln[d(b/V)/d(\Delta T_m)] = \ln(k_2/N_{ob}) - M_T T_0^2/T_m \Delta T_m^2 \quad (1-6)$$

$$\ln[d(b/V)/d(\Delta T_m)] = \ln(k_1/N_{ob}) + m \ln S_m \quad (1-7)$$

ここで、 $M_T$  は Eq.(1-8) で与えられる。



$$M_T = (16\pi/3)\sigma^3 v_m^2 / k(\Delta H_{s.o.})^2 \quad (1-8)$$

$v_m$ はモル結晶体積 (=  $N_A v$ ) であり、 $\Delta H_{s.o.}$ は溶解度の温度依存性 ( $\ln C_s$  vs.  $1/T$ ) より得られるみかけのモル溶解熱である。

Eqs. (1-6) と (1-7) により、 $b/V$  と  $\Delta T_m$  の実測値から  $d(b/V)/d(\Delta T_m)$  を求めることにより、核化因子を求めることができる。しかしその取扱いは煩雑である。これに対し、 $KBrO_3/H_2O$ 系では  $b/V$  と  $\Delta T_m$  の間に次式が経験的に成立することが判明した。

$$b/V = A \exp(B\Delta T_m) \quad (1-9)$$

Eq. (1-9) を用い、さらに  $T_0/T_m = 1$  と近似すると、たとえば、Eq. (1-6) は Eq. (1-10) に変換できる。

$$\ln(b/V) = \ln(k_2/N_{o.b.s}) - \ln B - M_T T_0 / \Delta T_m^2 \quad (1-10)$$

表面エネルギー  $\sigma$  は Eqs. (1-6), (1-7) を用いると各核化温度  $T_m$  における値として得られるが、近似式である Eq. (1-10) を用いると  $T_m$  の測定温度域の平均値としてあたえられる。実験の結果、Eq. (1-10) が示す  $\ln(b/V)$  と  $1/\Delta T_m^2$  との直線性が満足されること、また Eqs. (1-6), (1-7), (1-10) のそれぞれを用いて得られた  $\sigma$  値は互いにより対応を示し、一定冷却温度法による値ともよい一致を示すことが分かっている<sup>9, 13)</sup>。

そこで本論文においても、実験結果が Eq. (1-9) を満足することを確認した上で、簡便に取り扱うことができる半経験的理論式 Eq. (1-10) を用いて実験結果の整理を行なった。

### 1.3 核化速度に与える不純物の影響

Fig. 1-1 は、1例として、 $Cr(NO_3)_3$  を不純物として添加し、 $b=10$  [K/min] で冷却した場合の DSC チャートである。準安定域幅  $\Delta T_m (= T_m - T_0)$  が大きいほど核は発生しにくいことを意味している。したがって、Fig. 1-1 より、不純物の添加量が増加するに従い、低濃度では核化を促進するが、高濃度になると核化が抑制されていくことがわかる。実測値の精度を高めるため同一条件と何組かの測定を繰り返す必要があるが、そのさい、Eqs. (1-6), (1-7), (1-10) が示すように、 $\Delta T_m$  は冷却速度  $b$  と試料体積  $V$  に依存する。 $V$  に依存するのは核化の検出法として、発熱量という容量因子の変化を用いているためである。以上のことから、 $b$  および  $V$  を一定にして実験を繰り返す必要があるが、 $V$  が  $10^{-2} \text{ cm}^3$  の少量であるためこれを一定にすることは困難である。そこで次の方法を用いた。実験的に可能な限り等容積  $V$  をもつ4個の試料溶液について、冷却速度  $b$  一定で、 $T_m$  および  $\Delta T_m$  を測定した。それら4個のなかで容積の近接した試料2個の  $b/V$  と  $T_m$  の平均値をとり、2組の実測値とした。

硝酸クロムを不純物として添加した場合の  $b/V$  と  $\Delta T_m$  の関係を Fig. 1-2 に示す。点線は不純物を添加しない場合の結果である。 $b/V$  の増加とともに  $\Delta T_m$  は大きくなり、そして両者間には、本不純物添加系においても経験式 Eq. (1-9) の関係が成立することを示している。 $\Delta T_m$  の増減は核発生の難・易を意味するので、Fig. 1-2 の不純物を含まない場合と比較すれば、 $b/V$  一定では核化は不純物量の少ない領域では促進されるが、ある濃度域以上になると不純物量の増加とともに抑制されることを示している。各不純物を添加した場合も Fig. 1-2 と同様に Eq. (1-9) の関係が成立したことから、実測された  $b/V$  と  $\Delta T_m$  のプロットより得られる直線より各不純物の効果を  $b/V$  一定の条件で比較検討することにした。



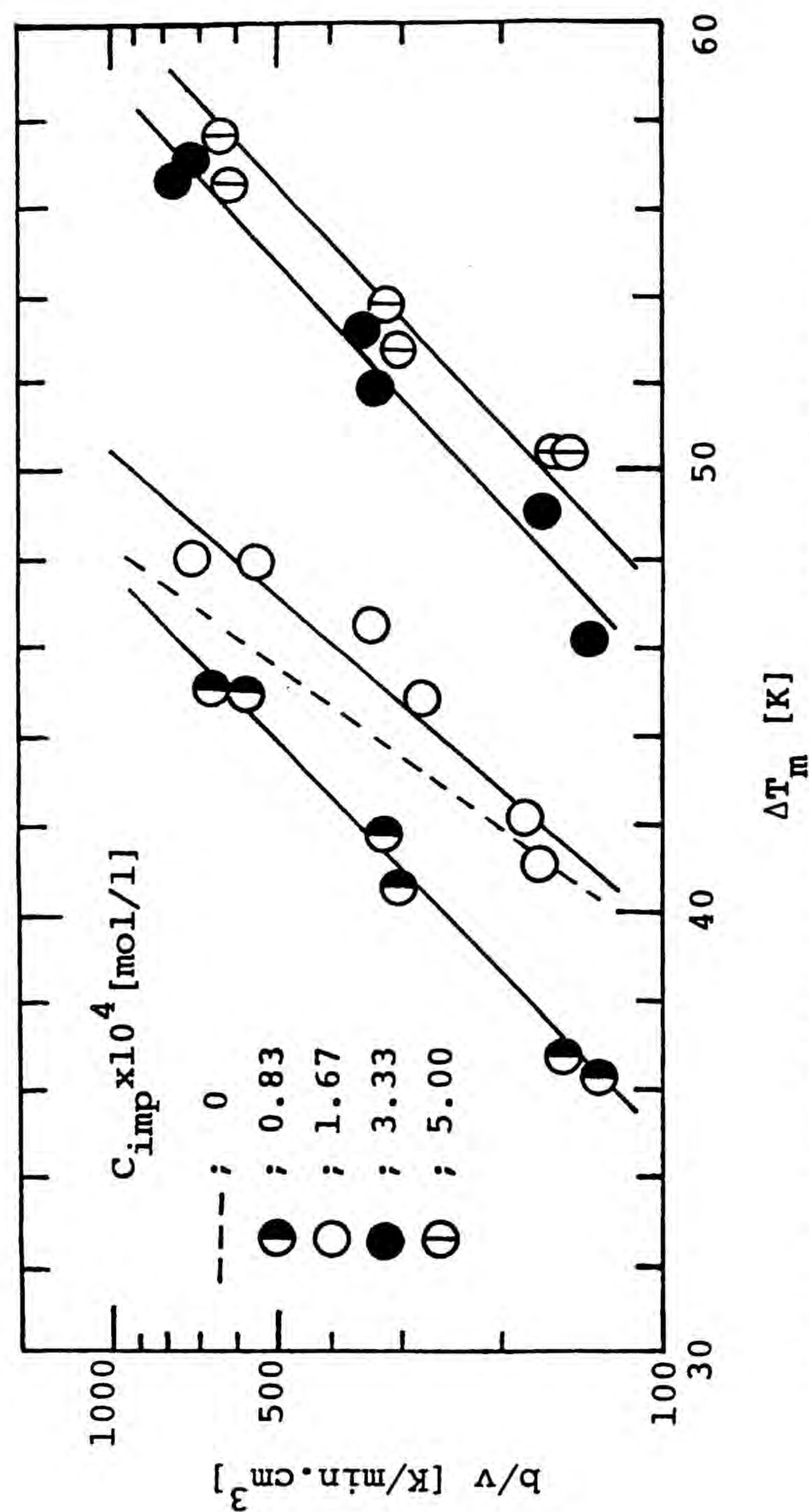


Fig.1-2 Correlation of  $b/V$  to  $\Delta T_m$ , effect of  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

まず Fig.1-3 に  $b/V [\text{K}/\text{min} \cdot \text{cm}^3] = 630, 315, 157$  (それぞれ  $b [\text{K}/\text{min}] = 10, 5, 2.5$  に対応) の場合の陰イオンの効果を示す。比較的低濃度域では  $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-}$  の順に核化抑制の効果が大きく、特に硝酸根の核化に対する影響は少ないと考えられる。

Fig.1-4 は各種硝酸塩の影響、すなわちカチオン効果を  $b/V [\text{K}/\text{min} \cdot \text{cm}^3] = 630$  (a), 315(b), 157(c) について示したものである。  $b/V$  が異なっても、ほぼ類似の傾向を示している。

不純物の影響は陽イオンと硝酸イオンの複合効果として現れると考えられるので、兩種イオンの加成性を仮定し、Fig.1-3 に示した硝酸イオンの影響を考慮した次式、

$$\Delta\Delta T_m(\text{Me}^{n+}) = \Delta T_m(\text{Me}(\text{NO}_3)_n) - \Delta T_m((\text{KNO}_3)_n) \quad (1-11)$$

によって算出した陽イオンの効果 ( $b/V [\text{K}/\text{min} \cdot \text{cm}^3] = 630$  の場合) を推算した。その結果を Fig.1-5 に示す。計算に際して、硝酸イオンの準安定域幅に与える影響、 $\Delta T_m[(\text{KNO}_3)_n]$  は  $\text{Me}(\text{NO}_3)_n$  内の硝酸イオン量が金属イオン量の  $n$  倍であることを考慮した。 Fig.1-5 より、不純物濃度  $C_{\text{imp}} [\text{mol}/\text{l}] = 0-1 \times 10^{-4}$  の低濃度領域では、 $\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+} < \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+} < \text{Na}^+$  の順に核化促進の効果が強く、 $C_{\text{imp}} [\text{mol}/\text{l}] = 1-5 \times 10^{-4}$  域までは  $\text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+$  は核化を促進するが、 $\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$  においては核化抑制の傾向がみられることがわかった。  $b/V [\text{K}/\text{min} \cdot \text{cm}^3] = 315, 157$  の場合にも同様の傾向がみられた。

核発生の難・易は Eq.(1-2) より、温度、飽和度一定のもとでは表面エネルギー  $\sigma$  の値および核化速度式の前指数項 (頻度因子)  $k_2$  の値に支配される。そこで、実験値  $b/V$  と  $\Delta T_m$  の関係より  $\sigma$  と  $k_2$  を推算した。そのさい、Fig.1-2 の結果より Eq.(1-9) が成り立つことから、Eq.(1-10) を用いてデータを整理した。その結果



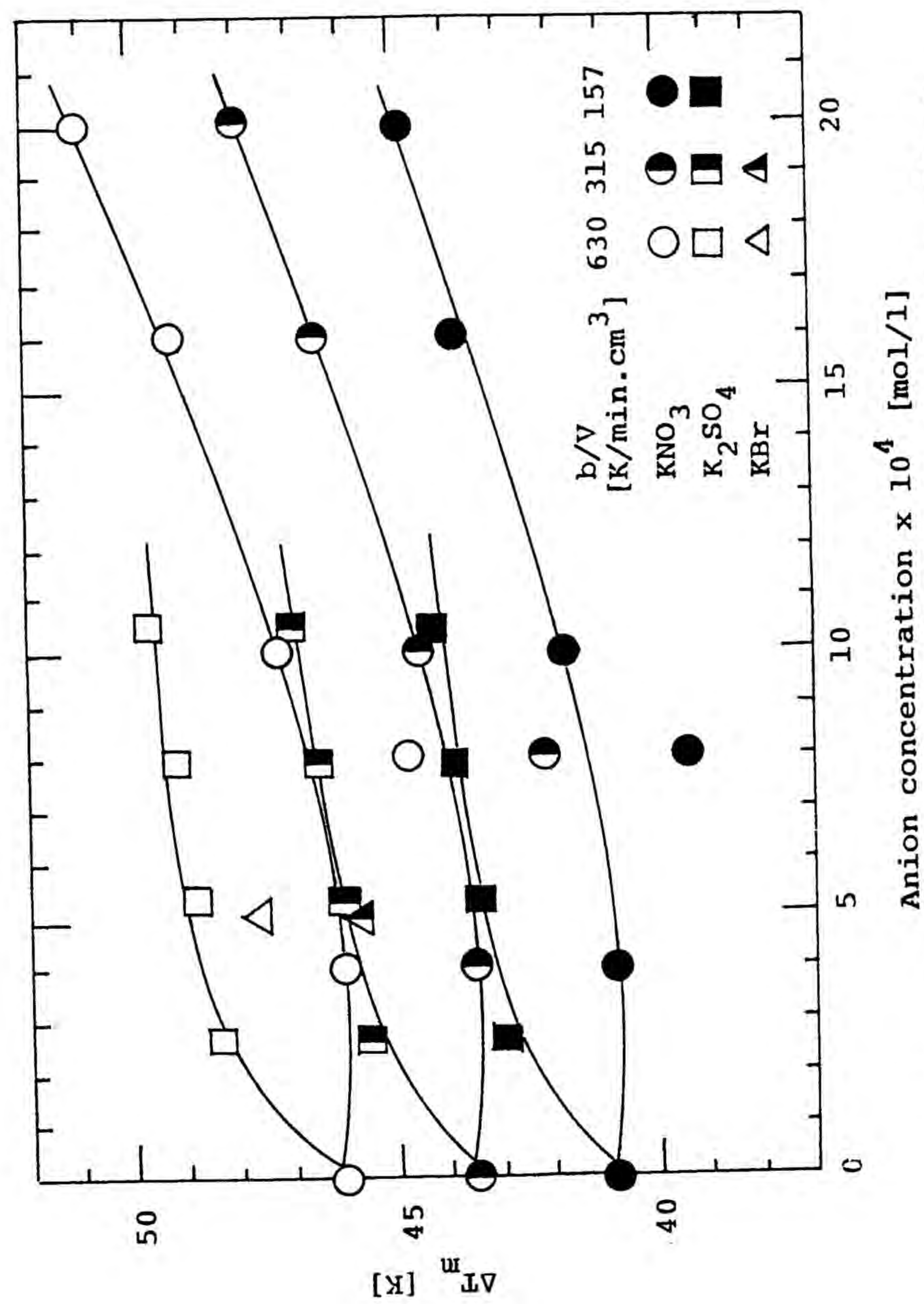


Fig.1-3 Effects of impurities on  $\Delta T_m$ , anion effects.

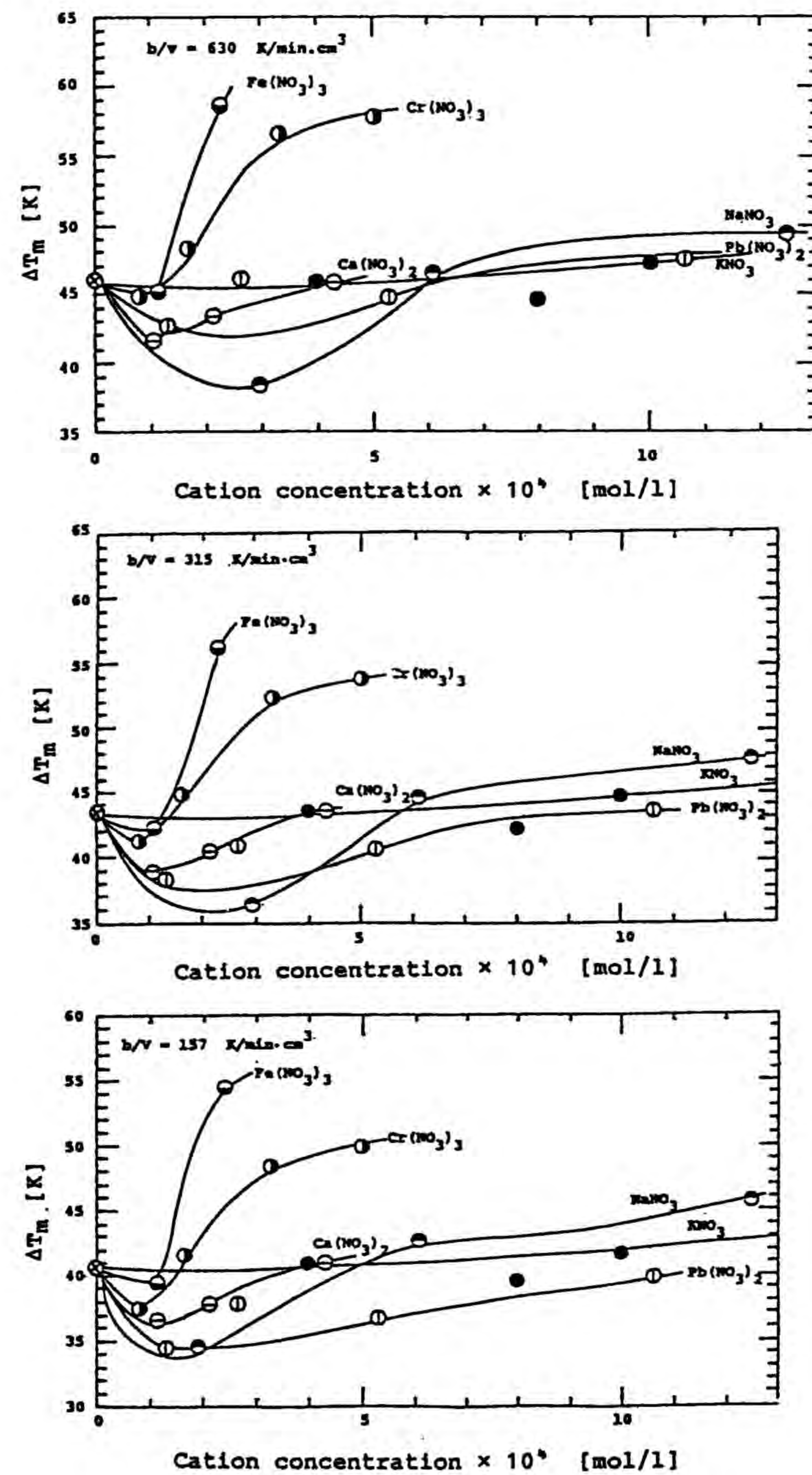


Fig.1-4 Impurity effects of various nitrates on  $\Delta T_m$ .  
 $\otimes$  pure       $\bullet$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$        $\circ$   $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$        $\square$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
 $\triangle$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$        $\blacksquare$   $\text{NaNO}_3$        $\bullet$   $\text{KNO}_3$



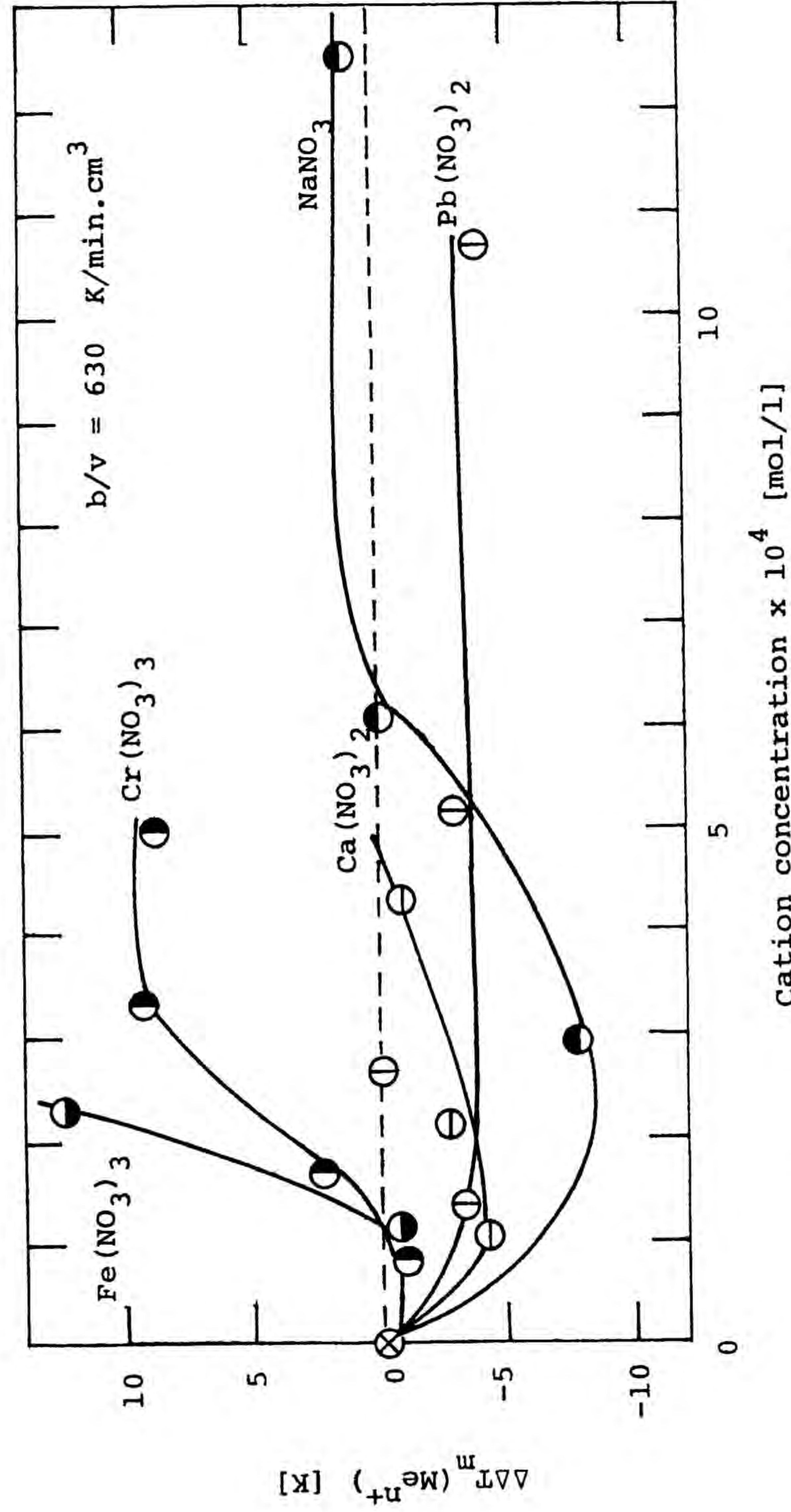


Fig.1-5 Cation effects on metastable zone width. Symbols : see in the legends in Fig.1-4.

の一部を $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の場合についてFig.1-6に例示する。本図より $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ を不純物として添加した場合Eq.(1-10)の関係が満足されることがわかる。また他の不純物を添加した場合も同様な結果がえられた。図の直線の勾配 $M_T$ および切片から、 $\sigma$ 、 $k_2$ 、臨界核半径 $r_c$ 、臨界核を構成する溶質の数 $m$ の各種核化因子の数値を推算した。1. 2. 3で述べたように、 $M_T$ から得られる $\sigma$ 値は実測温度域の平均値として得られ、一方 $r_c$ や $m$ はEqs.(1-4),(1-5)が示すように温度 $T_m$ および $T_m$ における飽和度 $S_m$ の関数である。そこで、核化に与える不純物効果を $S_m$ 一定の場合について比較検討した。

1例として  $b/V[\text{K}/\text{min} \cdot \text{cm}^3]=630$ での $T_m$ の平均値を $\bar{T}_m$ と記して、各種核化因子をTable1-1に示した。表より $\sigma$ や $k_2$ は不純物の種類とその濃度により変化するが、本来両者に対しては温度の影響を考慮する必要がある<sup>13,16)</sup>。そこで、Fig.1-7に $\sigma$ と $T_m$ の関係を示した。図中の—は  $b/V[\text{K}/\text{min} \cdot \text{cm}^3]=630-157$ 域での $T_m$ 域を示している。なおこの図には、純溶液系について、一定冷却温度法(待時間法)で得られた $\sigma$ 値<sup>8)</sup>および本研究と同様の一定冷却速度法<sup>13)</sup>で得られた実測値にEqs.(1-6)と(1-7)を用いた場合ならびにEq.(1-10)を用いた値も併記した。

つぎに、Fig.1-8(a)に $k_2/N_{0,bs}$ と $C_{imp}$ ならびにFig.1-8(b)に $k_2/N_{0,bs}$ と $1/\bar{T}_m$ の関係を示した。 $N_{0,bs}$ は同一実験法では一定と考えられるので、これらの図は $k_2$ の変化を示していることになる。

Fig.1-7より、不純物系の $\sigma$ と $T_m$ の関係は純溶液系とほぼ同一であり、 $\sigma$ の温度依存性を考慮すれば $\sigma$ は不純物よりあまり変化していないと考えられる。一方Fig.1-8(b)より、同一温度における $k_2$ 値は不純物の種類によって大きく異なることがわかる。また、 $k_2$ は溶液の拡散項を含むので本来温度の上昇とともに増大するはずであるが、逆の温度依存性を示している。これは核化時の溶液温度が低いほど同一の準安定域幅ではクラスターが大きくなり<sup>11,26)</sup>核化しやすくなるため



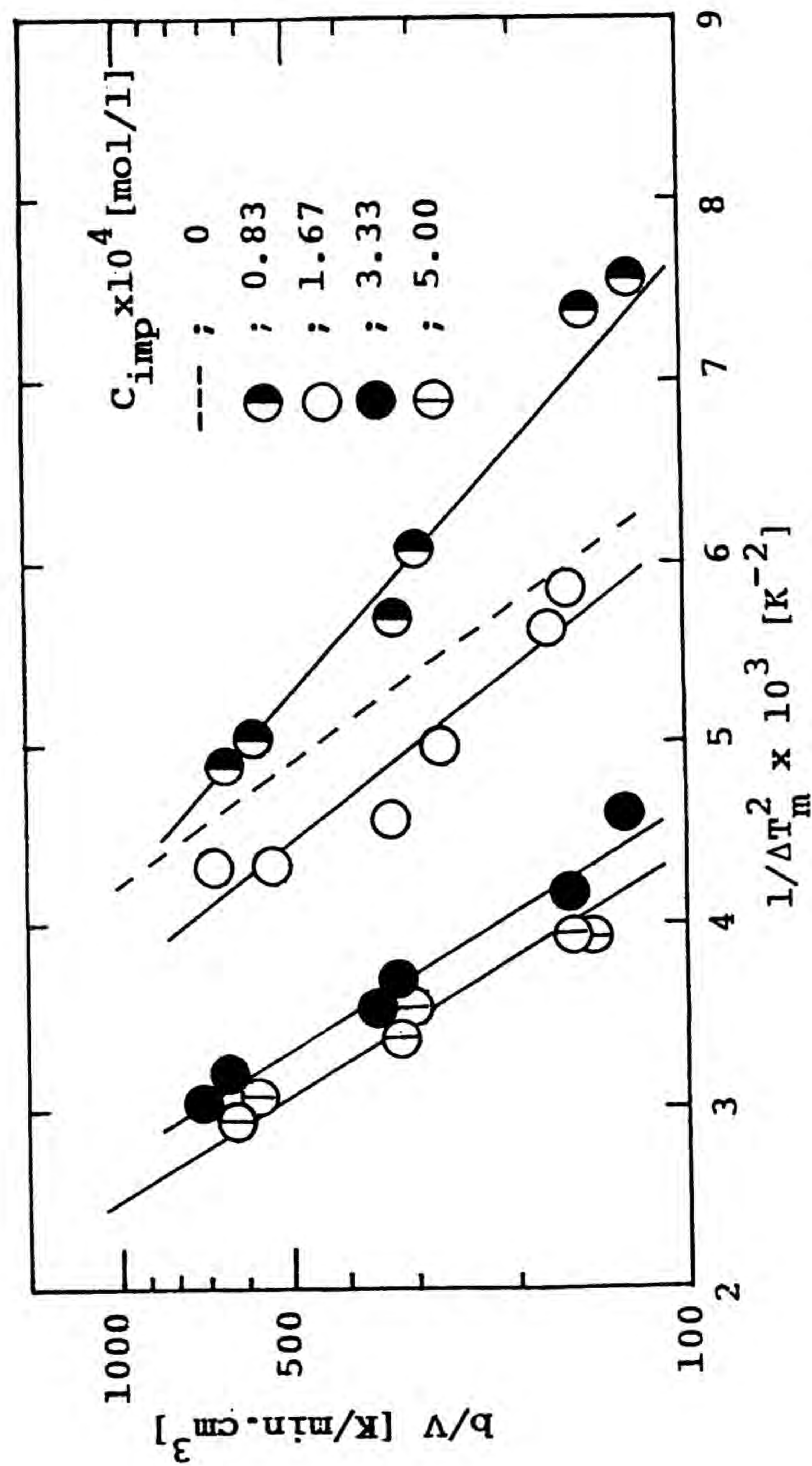


Fig.1-6 Correlation of  $b/V$  to  $\Delta T_m^{-2}$ , effect of  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ .

Table 1-1 Nucleation parameters at  $T_m$ .

additive	conc. x 10 <sup>4</sup> [mol/l]	$\bar{T}_m$ [K]	$\sigma \times 10^3$ [J/m <sup>2</sup> ]	$r_c \times 10$ [nm]	m	$\log(k_2/N_{\text{obs}})$
Pure	—	287.0	18.5	5.68	9.06	4.43
NaNO <sub>3</sub>	2.97	294.7	17.4	6.40	12.96	5.03
	6.12	286.6	21.0	6.38	12.84	5.56
	12.25	283.7	22.7	6.46	12.92	5.96
	12.25	283.7	22.7	6.46	12.92	5.96
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.33	290.3	14.0	5.09	6.52	3.11
	2.66	287.0	15.3	4.73	5.21	3.27
	5.32	288.3	14.8	4.68	5.06	3.21
	10.65	285.5	16.2	4.79	5.44	3.40
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.07	291.3	16.4	5.57	8.54	4.07
	2.14	289.7	17.0	5.55	8.46	4.14
	4.28	287.0	18.5	5.68	9.06	4.43
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.12	287.8	17.2	5.36	10.72	4.04
	2.25	274.8	24.0	5.57	11.14	5.27
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.83	288.1	15.5	4.90	5.82	3.45
	1.67	284.7	17.6	5.14	6.70	3.84
	3.33	276.5	19.0	4.62	4.68	3.59
	5.00	275.2	19.7	4.66	5.00	3.71
KNO <sub>3</sub>	4.02	287.0	18.5	5.68	9.06	4.42
	8.05	288.3	17.7	5.60	8.67	4.28
	10.00	285.8	18.5	5.52	8.32	4.35
	16.10	283.8	19.7	5.62	8.74	4.56
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.00	282.1	19.4	5.30	7.34	4.22
	2.61	284.7	19.1	5.60	8.68	4.22
	5.22	284.3	19.3	5.56	8.48	4.56
	7.83	283.9	19.6	5.62	8.74	4.78
10.44	283.9	19.7	5.55	8.44	4.51	



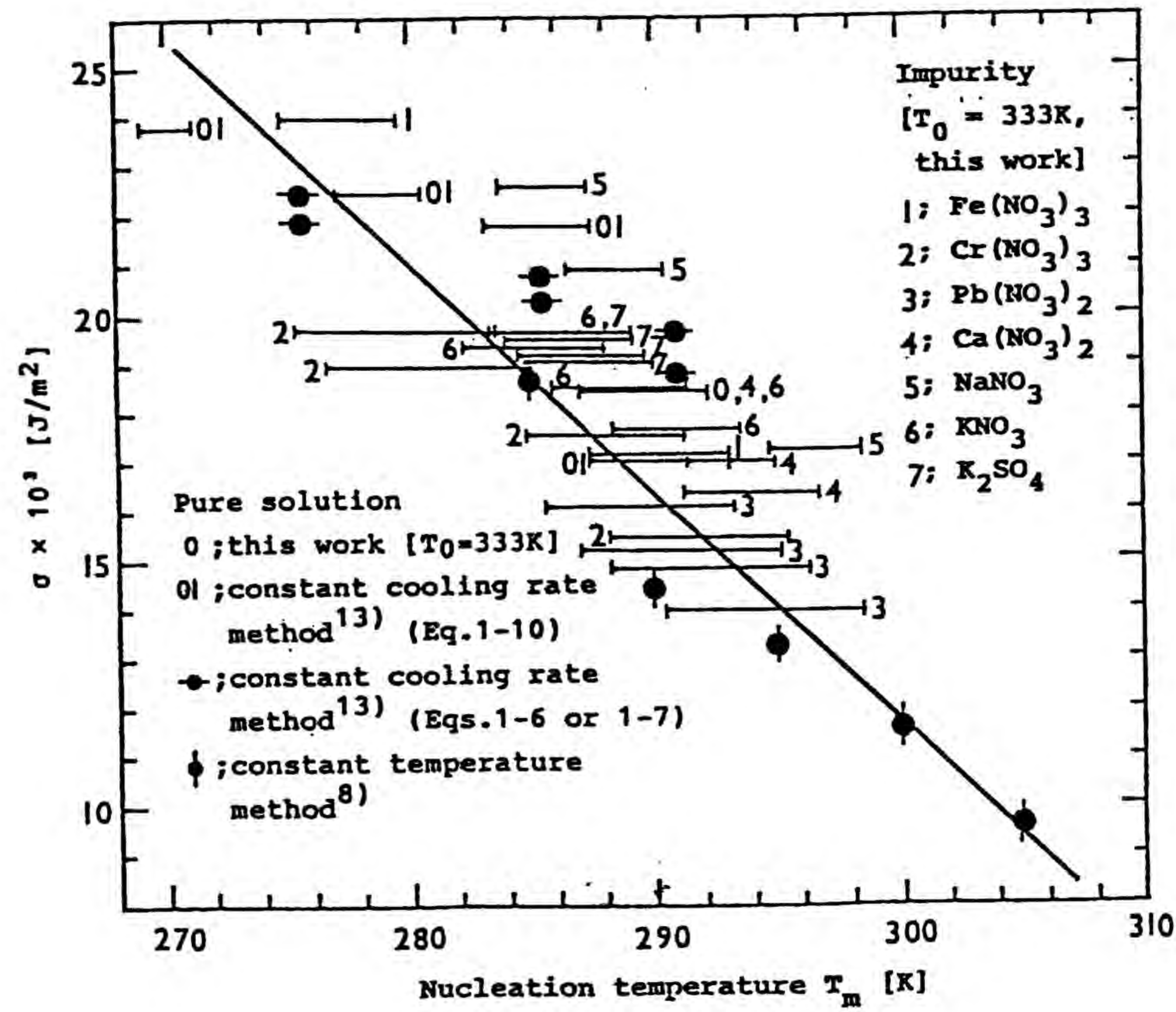


Fig.1-7 Relation between  $\sigma$  and  $T_m$ .  
 Solid line is the relation for the  
 pure solution<sup>8, 13)</sup>.

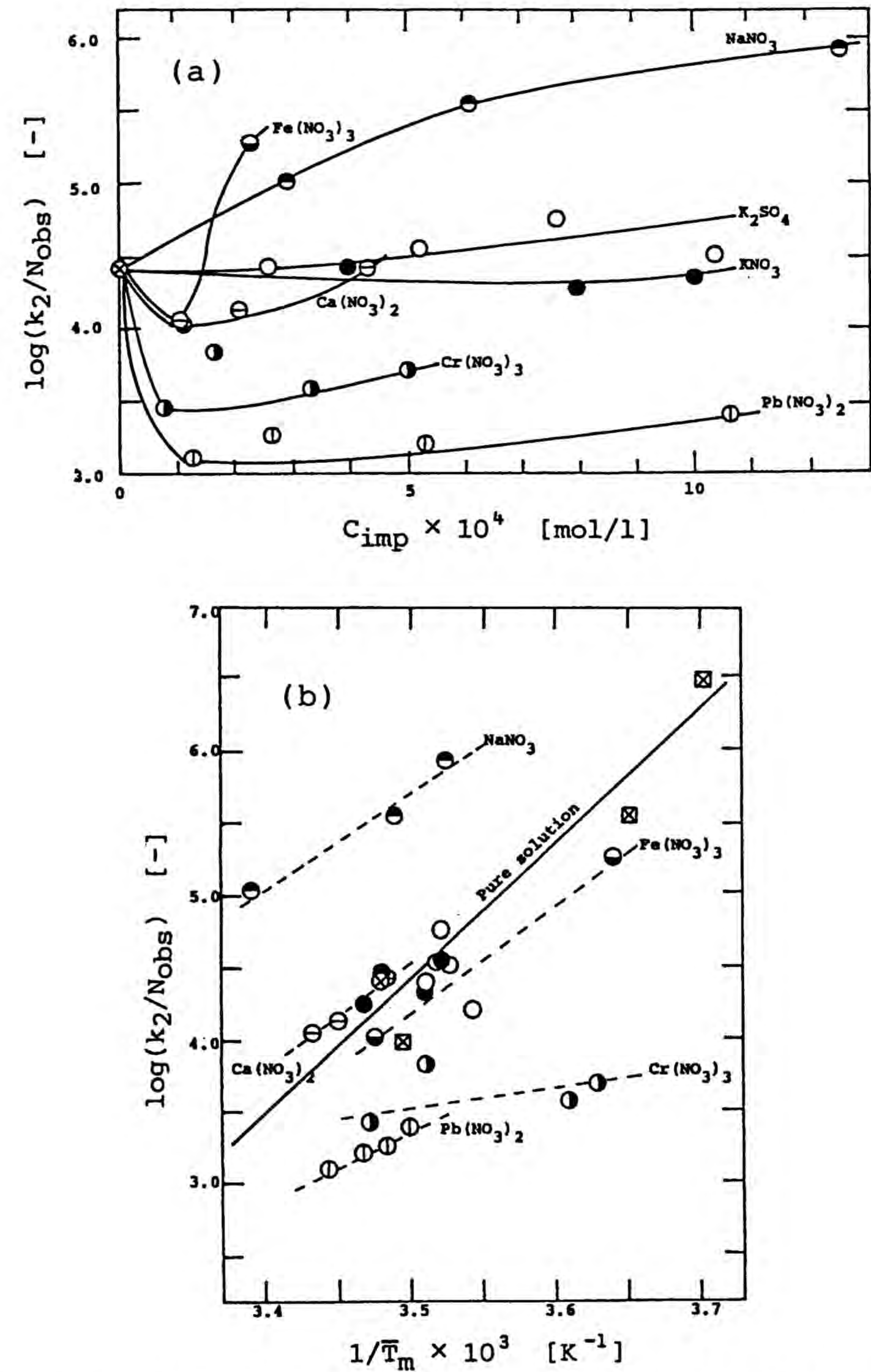


Fig.1-8 Dependencies of  $\log(k_2/N_{obs})$  on  $C_{imp}$  (a) and  $1/\bar{T}_m$  (b).  
 Symbols :  $\circ$  K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\square$  data obtained by Eq.(1-10)  
 for pure solution<sup>10)</sup>,  
 others are seen in the legends in Fig.1-4.



と考えられる。また、Fig.1-8(a)より不純物を添加すると $k_2$ が変化することがわかる。

以上の結果から、本実験で検討した不純物イオンの $KBrO_3$ の核発生に対する効果は、強度因子である表面エネルギー $\sigma$ に対して現われるのではなく、拡散項を含む頻度因子 $k_2$ に影響するものと考えられる。

#### 1.4 考察

序論に述べたように、核発生に対する不純物効果については個別的ながら次の諸説がある。すなわち、Glasner ら<sup>7)</sup>はKCl 水溶液よりのKCl の1次核化に対して $Pb^{2+}$ が核化促進効果をもつことを見だし、これは不純物である $Pb^{2+}$ が活性核の中心となって溶質分子を引きつけるためであるとしている(活性核中心説)。Simon ら<sup>4)</sup>は、水溶液からのペルオクソほう酸ナトリウムの1次核化に対してアニオン性界面活性剤(オレイン酸硫酸ブチルエステルナトリウム塩)が核化抑制効果を持つことを見だしている。そして核化は溶質分子の溶液相からエンブリオ相への移動頻度に比例するが、不純物はこの段階においてエンブリオ相に吸着することにより核化に影響を与えると考察している(不純物エンブリオ吸着説)。Carmona ら<sup>6)</sup>は実験的に見いだしたヒドロキシアパタイト水溶液でのL-グルタミン酸不純物による核化促進効果について、溶質分子ならびに不純物分子の構造に基づく会合状態の形成によると考察している(構造因子説)。しかしこれらの説によれば、いずれの場合にも不純物は表面エネルギー $\sigma$ に対して大きい影響を与えるはずであり、本実験結果を説明できない。

添加不純物イオンが $k_2$ 値に影響するという本研究での実験結果は、イオンの添加による溶液構造の変化に起因するものと考えられる。

まず考えられる効果はイオンの水和能に基づく影響であるが、Table 1-2<sup>24)</sup>お

Table 1-2 Hydration characteristics at 298 K<sup>24)</sup>.

ion	$-\Delta G \times 10^{-2}$ [KJ/mol]	$-\Delta H \times 10^{-2}$ [KJ/mol]	$-\Delta S$ [e.u.]
$K^+$	3.37	3.60	17.7
$Na^+$	4.11	4.44	26.2
$Pb^{2+}$	14.97	15.56	47.4
$Ca^{2+}$	15.93	16.69	60.8
$Cr^{3+}$	44.90	46.03	143.9
$Fe^{3+}$	43.33	44.92	127.5

Table 1-3 Lyotropic series<sup>23)</sup>.

ion	$SO_4^{-2}$	$BrO_3^-$	$Br^-$	$NO_3^-$
lyotropic -number	2	9.7	11.1	11.6



よび陰イオンのコロイド脱水能を表す離液数 (Table 1-3<sup>23)</sup>) から推定される各種イオンの水和能の序列は本実験で得られた核化抑制および促進の序列と逆になっている。すなわち、水和しやすいイオンほど核化を抑制しやすいことを示している。このことは水和性の高いイオンほどその塩析効果が大きいという一般論には反している。このような実験事実を説明するためには、イオンの水和性や溶液構造の形成・破壊能への濃度・温度の影響、複雑な核形成過程に与えるそれらの影響などについてさらに詳しい検討が必要と思われる。

## 1.5 結言

KBrO<sub>3</sub> 静止水溶液系の核発生に対する準安定域幅、 $\Delta T_m$  に与える各種無機塩不純物の影響を一定冷却速度法で示差走査熱量計を用いて熱的に観察し、次の結果を得た。

(1) 陽イオンについては、不純物濃度  $0-5 \times 10^{-4}$  [mol/l] の低濃度領域では、核化促進効果を示し、その度合は  $Fe^{3+}, Cr^{3+} < Ca^{2+}, Pb^{2+} < Na^+$  の順に増大するが、 $Fe^{3+}, Cr^{3+}$  においては  $1 \times 10^{-4}$  [mol/l] 以上で核化抑制の傾向がみられる。

(2) 陰イオンの添加では、 $SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^-$  の順に核化抑制の効果がみられる。

(3) 非等温解析法を用いて検討した結果、本系における不純物添加効果は、強度因子である  $\sigma$  よりむしろ拡散項を含む頻度因子  $k_2$  に影響を及ぼす。

## 第2章 水溶液からのチオ尿素の核化と成長に与えるチオシアン酸アンモニウムの影響<sup>18)</sup>

### 2.1 緒言

粗原料から工業製品を得るまでの一連の工程は主として分離・精製操作と化学反応操作から成っている。その中で、反応を終えて、高純度の目的物質を得るさい晶析操作を用いる場合が多い。通常、とくに熱化学反応では不要物質が副生されるため、晶析操作においては、製品結晶の晶癖・純度・粒度分布などの品質ならびにこれらに關係する核発生と成長速度に与える副反応生成物（不純物）の影響を十分考慮する必要がある。序論で述べたように、晶析現象に与える不純物効果は系によってまちまちであり、不純物効果を制御できる統一的指針は得られていない現状にあり、そのため個々の系についての知見を集積することが望まれている。以上のことから第2章と第3章では、チオ尿素と尿素を取り上げ、それらの静止水溶液からの結晶晶出に与える副生成物の不純物効果について検討した。

本章では、医薬品や分析試料として広く利用されているチオ尿素について、純水溶液からの核発生と成長ならびに水溶液からの核発生と成長に及ぼすチオシアン酸アンモニウムの不純物効果を検討した。チオシアン酸アンモニウムはチオ尿素合成時に副生する生成物である。示差走査熱量計を用いて一定冷却速度法により核の発生と成長を熱的に測定し、不純物効果の定量的把握を試みた。

### 2.2 実験

#### 2.2.1 実験方法・実験条件とチオ尿素の物性値



用いた示差走査熱量計は 島津製作所製・DSC-DT30型(最大感度5 mJ/s)である。1. 2で述べた方法と同様に、アルミニウム製サンプルパン(液体用)に試料溶液を密封後、飽和温度 $T_0$ より25K 高温に45分間保ち、充分溶解状態にした後、冷却速度 40 K/minで速やかに  $T_0$ まで冷却し、ついで所定の冷却速度  $b$  [K/min]で冷却した。試料溶液は、あらかじめ0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し使用した。

実験条件は次の通りである。初期飽和温度  $T_0$  [K]=318-338、溶液の初濃度  $C_0$  [mol/l]=3.91-6.87、試料体積  $V \times 10^2$  [cm<sup>3</sup>]=0.59-1.81、冷却速度  $b$  [k/min]=2, 5, 10、チオシアン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) の添加濃度  $C_{imp} \times 10^3$  [mol/l]=0.34-15.21。なお、不純物添加系においては、 $T_0$  [K]=333 の溶液を用いた。

測定、解析に用いたチオ尿素 ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ) の物性値を以下に示す。分子量  $MW=76.12$ 、結晶モル体積  $v_m$  [cm<sup>3</sup>/mol]=54.14、溶質の大きさ  $d$  [nm]=0.45 ( $= (v_m/N_A)^{1/3}$ )、溶質の占有面積  $a$  [nm<sup>2</sup>]=0.2 ( $=d^2$ )、晶析熱  $Q$  [kJ/mol]=22.02、見かけの溶解熱  $\Delta H_{s,0}$  [kJ/mol]=32.38。ここで、 $Q$  は  $T_0=333\text{K}$  のチオ尿素飽和水溶液を295K一定に保って得られるDSC定温曲線より、また  $\Delta H_{s,0}$  は溶解度データ<sup>29)</sup> を用いて得られる  $\ln C_s - 1/T$  の直線の勾配より、それぞれ求めた。

Fig.2-1 に、 $T_0$  [K]=318-338 の純粋水溶液を、 $b$  [K/min]=10 で冷却した場合のDSCチャートを例示する。第1章で述べたように、Fig.2-1で、領域IにおけるEH間の温度差、 $T_m - T = \Delta T_m$  が準安定域幅を示し、領域IIに相当する発熱曲線HIJが核(実際には微結晶子)の成長に由来する領域とし、それぞれ速度解析を行った。まず、 $\Delta T_m$  に関しては、 $\Delta T_m$  と冷却速度  $b$ 、実際には  $b/V$  との実測された関係に1. 2. 3で述べた解析法を適用した。領域IIについては次項で述べる方法によって成長速度を検討した。

## 2. 2. 2 成長速度の解析法

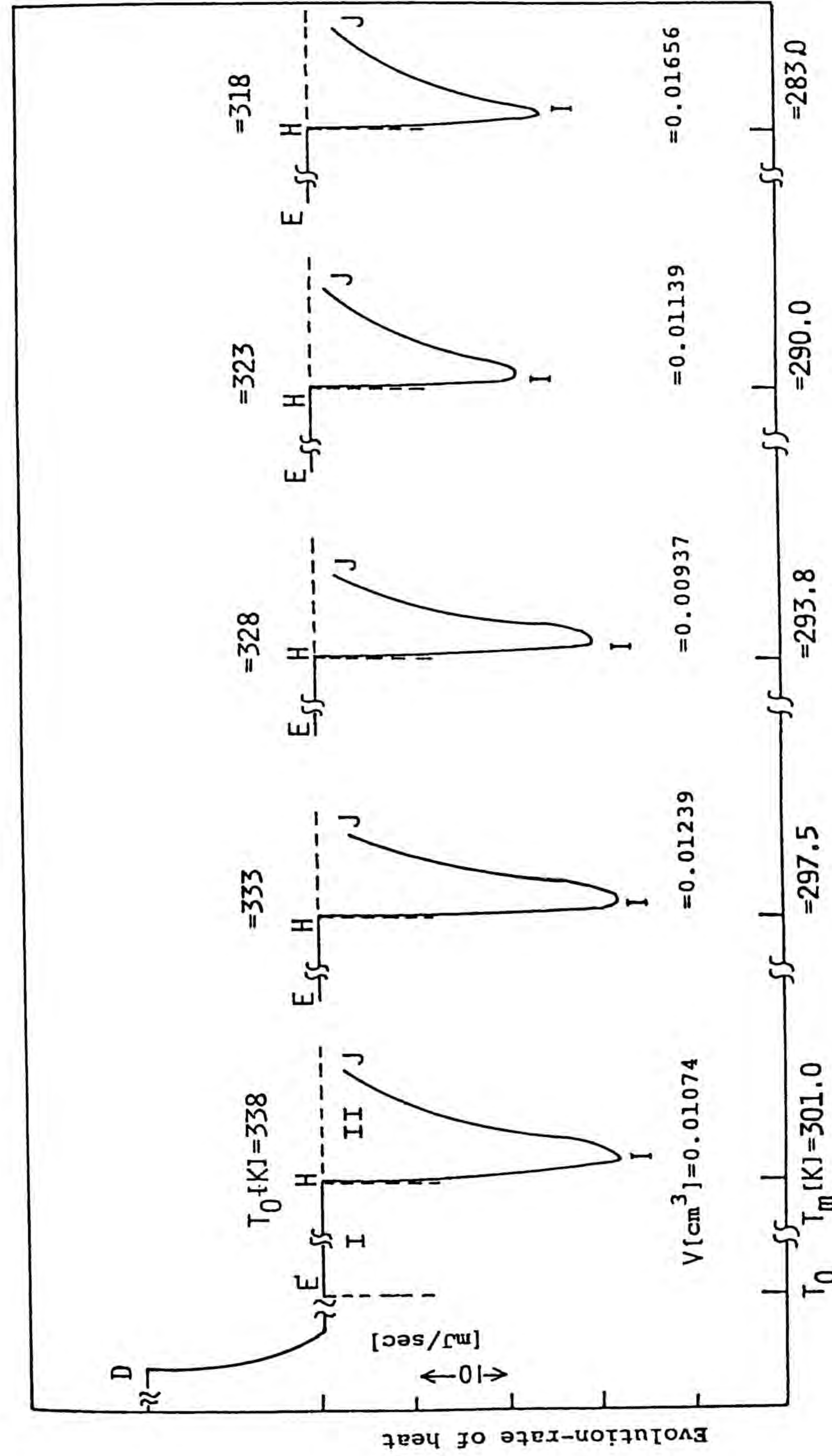


Fig.2-1 DSC chart of pure solution at constant cooling rate,  $b=10$  K/min, chart speed 40 mm/min.



成長速度を解析するためには試料温度Tの他に、試料内の、経時的に変化する濃度C、飽和度Sを知る必要があるが、それらは以下のようにして求められる。Fig.2-2は純水溶液について得られたDSCチャートの1例である。曲線A(HI J)は実測された発熱速度dq/dtと温度Tおよび時間tの関係を示したものである。dq/dt[mJ/s]に換算係数(QV)<sup>-1</sup>×10<sup>-3</sup>(Q:晶析熱、単位kJ/mol、V:試料体積、単位cm<sup>3</sup>)を掛けると、試料内のチオ尿素の晶析に伴う濃度変化、-dC/dt[mol/l·s]が容易に得られる。したがって、曲線Aの基点H(t=0, T=T<sub>m</sub>)より、たとえば点t<sub>1</sub>(T<sub>1</sub>)までの曲線Aの積分値(Fig.2-2、曲線Aの斜線部分の面積)を求め、それに前述の換算係数を掛けた値は温度T<sub>1</sub>における晶析量(C<sub>0</sub>-C<sub>1</sub>)(ここで、C<sub>0</sub>は試料の初期濃度でT<sub>m</sub>における濃度でもあり、C<sub>1</sub>はT<sub>1</sub>における濃度である。)に相当し、同時にC<sub>1</sub>を求めることができる。また、T<sub>1</sub>における溶解度C<sub>s1</sub>はわかっているためC<sub>1</sub>/C<sub>s1</sub>=S<sub>1</sub>よりT<sub>1</sub>における飽和度が決定できる。Fig.2-2の曲線Bはこの様にして求めたSとTまたはtの関係である。

Fig.2-2より、微結晶の成長はSが2~3という高飽和度で進行しているため、成長はBCF理論でよりKossel理論によって進むものと予想できる。Kossel表面の成長は表面2次元核生成・ステップの前進・溶質単位の表面拡散の逐次過程よりなるが、本研究では、エネルギー障壁の最も高い表面2次元核生成に律速されるところとして実測値の解析を行なった。

表面2次元核生成速度J'は3次元核(1次核)生成速度(Eqs.(1-2),(1-2)')と類似の方法で導出でき、次式で与えられる。

$$J' = k_2' \exp[-\pi a(\sigma')^2 / ((kT)^2 \ln S)] \quad (2-1)$$

$$= k_1' S^n \quad (2-1')^{8)}$$

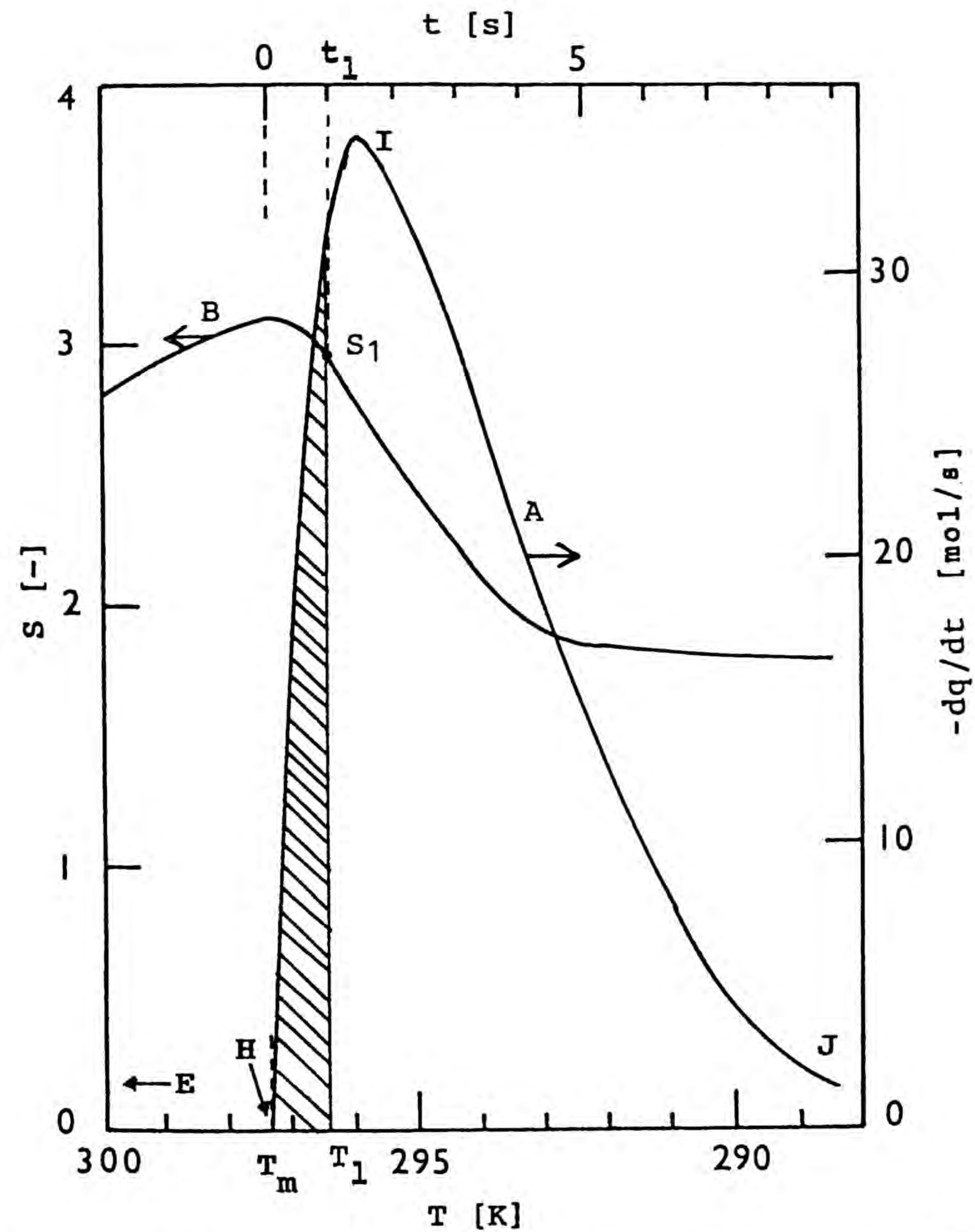


Fig.2-2 DSC chart of pure solution at constant cooling rate, b=10 K/min, T<sub>0</sub>=333 K.  
Curve A : dq/dt vs. T or t,  
Curve B : S vs. T or t.



ここで、

$$k_1' = k_2' \exp[-2\pi r_c' \sigma' / (kT)] \quad (2-2)$$

$$n' = \pi (r_c')^2 / a \quad (2-3)$$

$$r_c' = a \sigma' / (kT \ln S) \quad (2-4)$$

ここで、 $a$ は2次元核を構成する溶質の占有面積、 $\sigma'$ は表面自由エネルギーの線密度、 $n'$ は2次元核を構成する溶質の個数、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $k_2'$ は拡散項を含む頻度因子(前指数項)である。また、 $\sigma'$ は表面エネルギー $\sigma_d$  (ここでは、1. 2. 3で述べた、1次核の生成速度の解析(Eq.(1-8))から得られる表面自由エネルギー $\sigma$ と区別するため $\sigma_d$ と表記する。)と次式で関係づけられることが知られている<sup>28)</sup>。

$$\sigma_d = \sigma' / d \quad (2-5)$$

$J'$ は結晶の単位表面積あたりの核生成速度であるから、試料溶液中の全微結晶の生成速度 $R$ を得るためには、そのときの全表面積 $A$ を知る必要がある。ここでは $t=t$ までに晶出した全結晶が同一の形状で存在し、かつ $\Delta L$ 則に従って成長すると仮定し、 $A$ は全結晶量の $2/3$ 乗に比例するとした<sup>8)</sup>。これより、

$$R = -dC/dt = \beta h A J' = k'' (C_0 - C)^{2/3} S^{n'} \quad (2-6)$$

ここで、 $h$ はステップの高さである。

Fig.2-2 について述べた曲線A、Bを作成し、これらを用いて、 $-dC/dt$ 、 $(C_0 - C)$ 、 $S$ を求め、Eq.(2-6)を用いて成長速度の解析を行なった。

## 2.3 準安定域幅と核化速度

### 2.3.1 純粋水溶液系

純粋水溶液系について得られた $T_m$ と $b/V$ の関係ならびに $T_0$ と $T_m$ より求めた準安定域の幅 $\Delta T_m (=T_0 - T_m)$ と $b/V$ の関係をそれぞれ Fig.2-3 , a, b に示す。各 $T_0$ について、冷却速度が大きい程 $\Delta T_m$ が増大すること、そしてEq.(1-9)が経験的に満足されることがわかる。Table 2-1 に直線の勾配 $B$ を示した。なお、 $B$ と $T_0$ の間にはFig.2-4 に示すように次の関係が成立した。

$$B = 0.026T_0 - 7.96 \quad (2-7)$$

以上のように、Eq.(1-9)が経験的に成立することから、Fig.2-3 の結果を簡便な半経験式Eq.(1-10)で整理した。その結果をFig.2-5に示す。Fig.2-5より、Eq.(1-10)の関係が満足されることがわかる。直線の勾配 $M_T$ より、Eq.(1-8)を用いて表面自由エネルギー $\sigma$ を推算した。さらに、この $\sigma$ 値から Eqs.(1-4),(1-5)を用いて臨界核半径 $r_c$ 、3次元臨界核を構成する溶質の数 $m$ を求めた。また、直線の切片と $B$ 値を用いて、 $\log(k_2/N_{obs})$ を推算した。同一の測定法(核化検定法)を用いているので、 $N_{obs}$ はいずれの測定でも同一と考えられるから、 $\log(k_2/N_{obs})$ は $\log k_2$ の相対値を示すと考えてよい。以上のようにして求めた各核化因子をTable 2-1に示す。



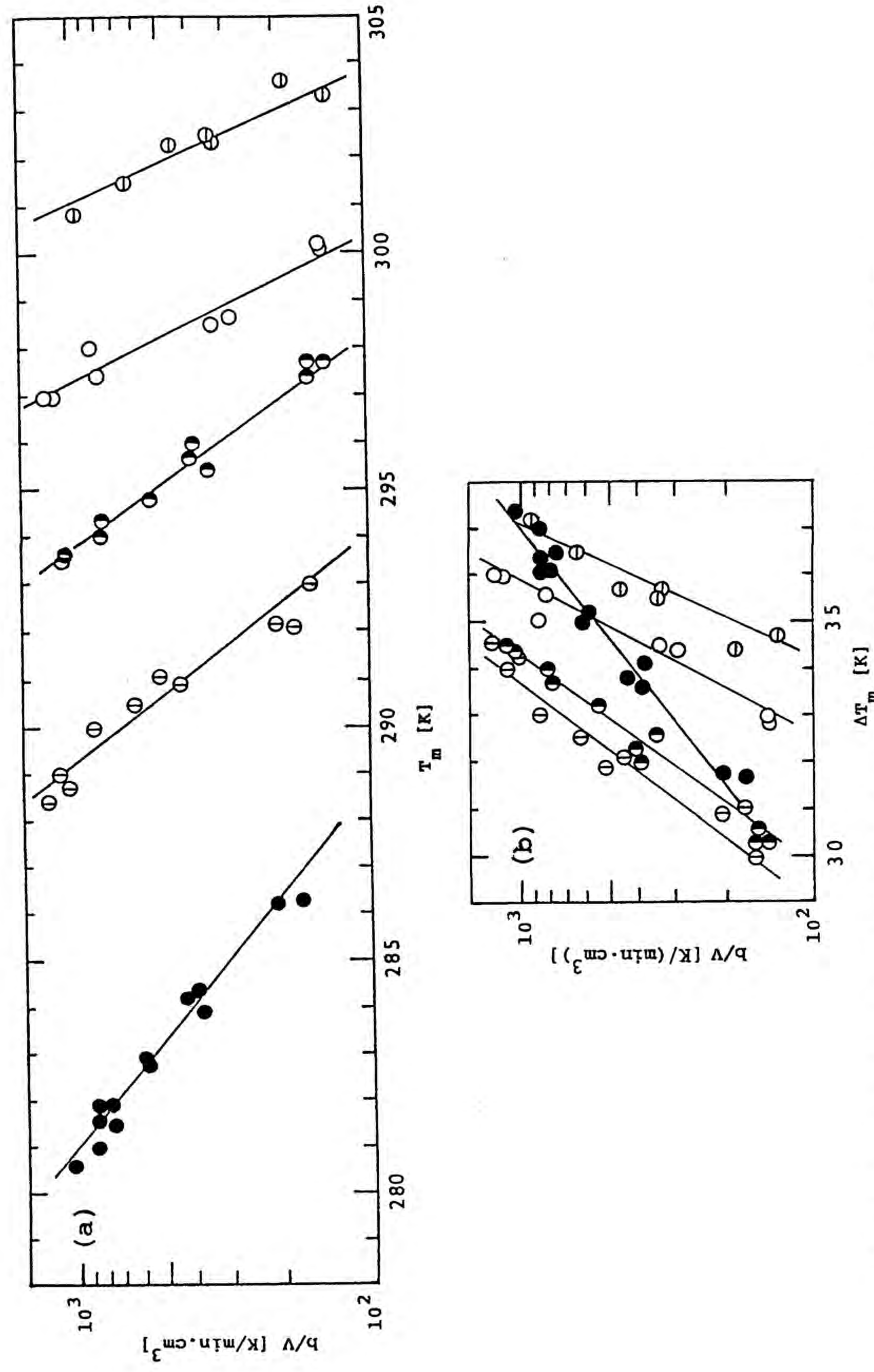


Fig.2-3 Dependencies of  $T_m$  (a) and  $\Delta T_m$  (b) on  $b/V$ , pure solution.  
 Symbols :  $T_0$  [K] = 338(⊖), 333(○), 328(●), 323(⊙), 318(⊚).

Table 2-1 Nucleation parameters, pure solution.

$T_0$ [K]	$T_m$ [K]	$\bar{T}_m$ [K]	$M_T$ [-]	$\sigma \times 10^3$ [J/m <sup>2</sup> ]	$m$ [-]	$r_c \times 10$ [nm]	$\log(k_2/N_{obs})$ [-]
318	280.6-286.3	283.5	17.7	17.4	9.3	5.8	4.20
323	288.4-293.0	290.8	24.1	19.2	20.3	7.6	5.60
328	293.5-297.7	295.1	28.7	20.4	27.7	8.4	6.18
333	297.0-300.2	298.3	44.9	23.7	37.4	9.3	7.88
338	300.8-303.6	301.4	60.3	26.1	51.7	10.4	9.40

\* $T_{m,500} = T_m$  at  $b/V=500\text{K}/\text{min}\cdot\text{cm}^3$



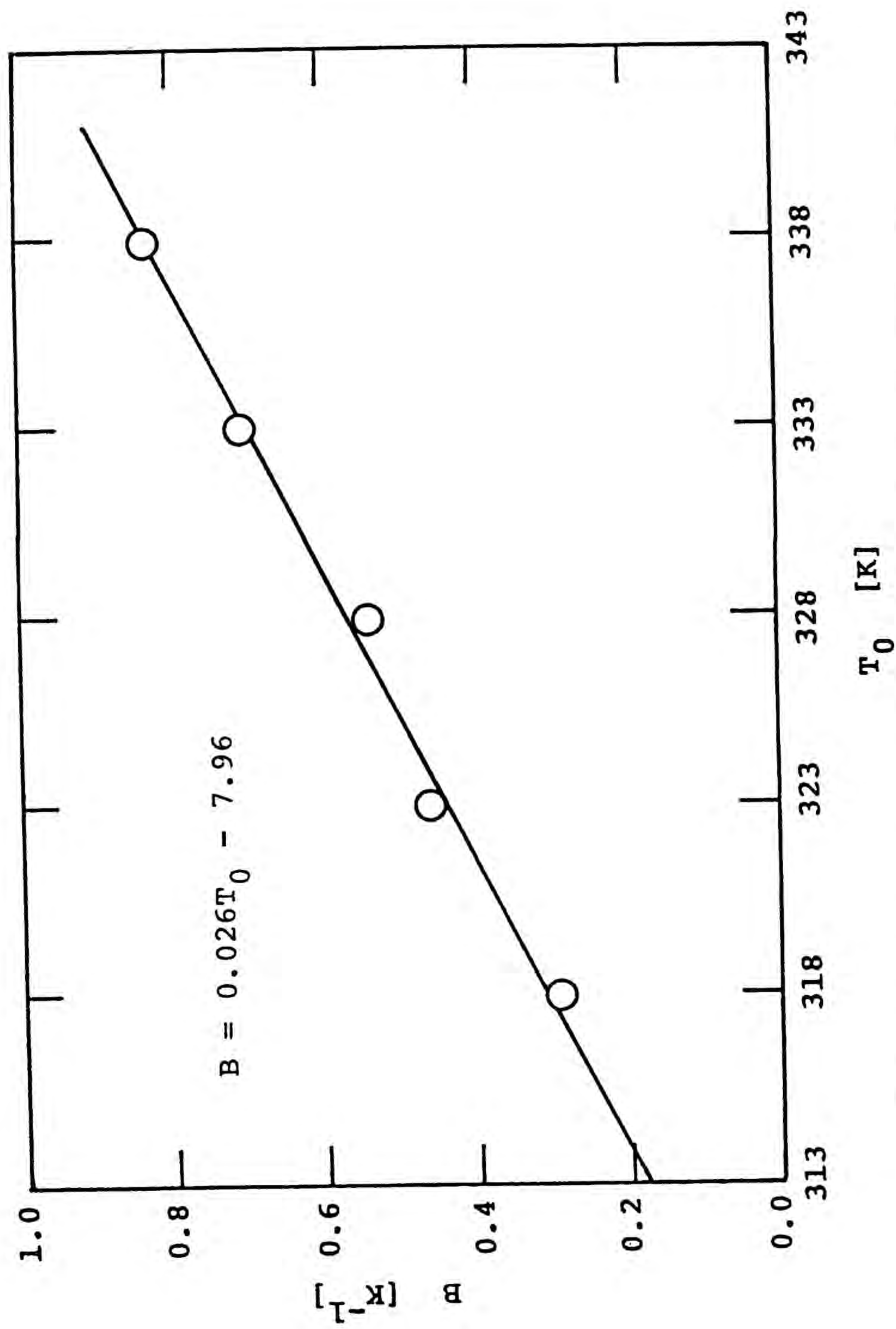


Fig.2-4 Slopes straight lines shown in Fig.2-3, B vs.  $T_0$ .

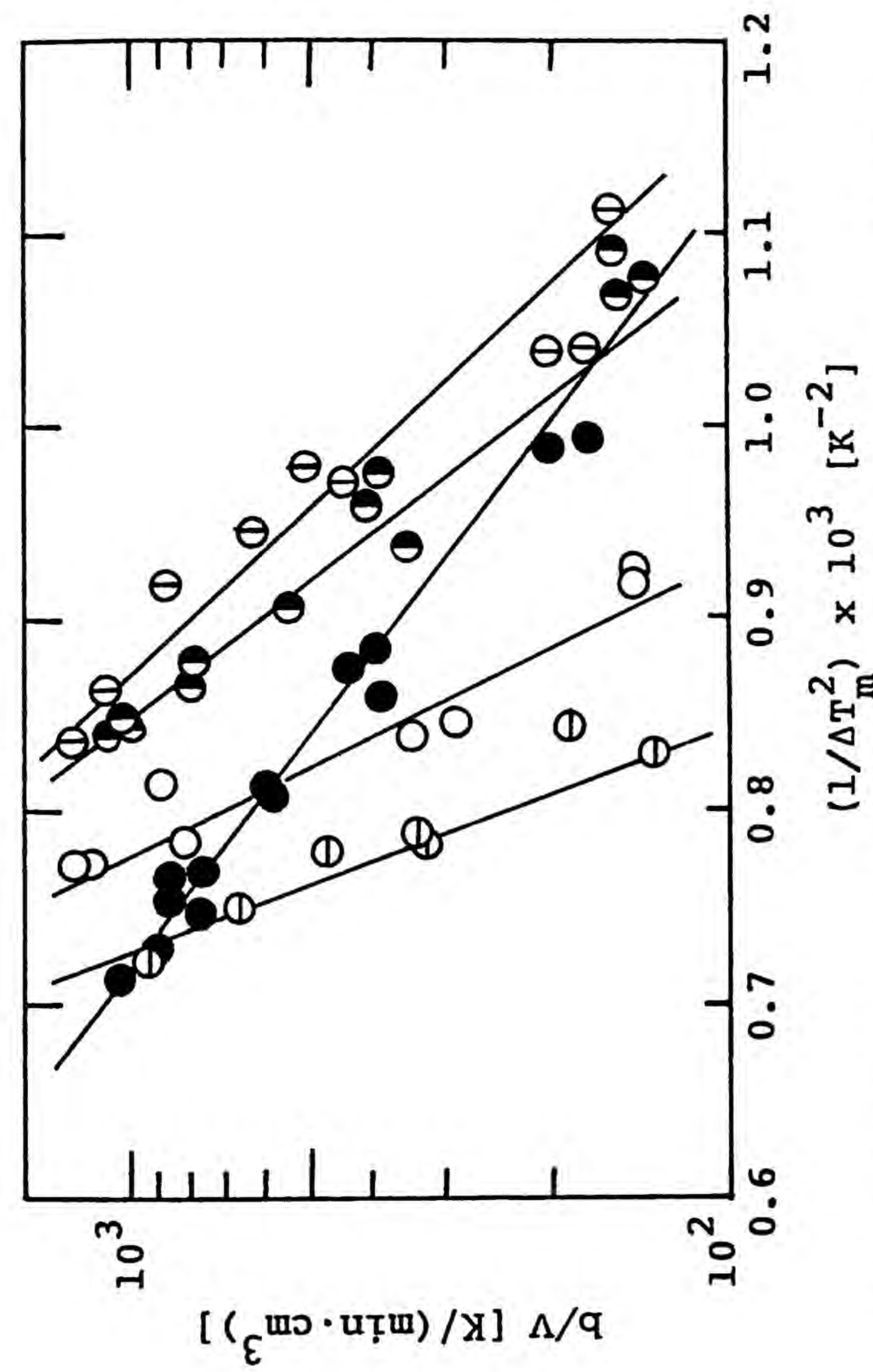


Fig.2-5 Correlation of  $b/V$  to  $1/\Delta T_m^2$ , pure solution.  
 Symbols : see in the legends in Fig.2-3.



## 2.3.2 不純物添加系

$T_0$  [K]=333 の溶液に所定量の不純物を添加した場合の、 $b/V$  と  $T_m$  の関係ならびに  $b/V$  と  $\Delta T_m$  の関係を各々 Fig.2-6, a, b に示した。Eq.(1-9)が成立すること、また  $b/V$  が同一の場合には不純物添加により純水系に比べて  $\Delta T_m$  が減少し、核化が促進されることを示している。準安定域幅  $\Delta T_m$  は  $b/V$  に著しく依存するので、不純物が  $\Delta T_m$  に与える影響を明らかにするため、Fig.2-6(b)に示す関係を  $b/V$  一定で整理した (Fig.2-7参照)。本図より  $C_{imp}$  [mol/l]= $2 \times 10^{-3}$  近傍で核化は最も促進されることがわかる。

次に、Fig.2-6(b)の結果をEq.(1-10)で整理したものをFig.2-8に示す。純粋水溶液系の場合と同様に、Fig.2-6(b)の直線の勾配BおよびFig.2-8の直線の勾配  $M_T$  および切片より核化因子を推算した。結果をTable 2-2に示す。

## 2.3.3 核化速度に与える不純物の影響

1. 3で述べたように、表面エネルギー  $\sigma$  は温度に依存するので、このことを考慮して不純物の影響を検討する必要がある。そこで、Tables 2-1, 2-2の示す  $\sigma$  と  $b/V$  [K/min $\cdot$ cm $^3$ ]=500における  $T_m$ 、すなわち  $T_{m,500}$  の関係をFig.2-9に示した。図中の矢印は本実験で実測された  $T_m$  領域を示す。純粋系の表面エネルギーの  $\sigma_0$  は温度とともに増加し、 $T_0$  が高い溶液 (Table 2-1 参照) ほど核化し難く、準安定域幅  $\Delta T_m$  が大きくなる (Fig.2-3(b)) ことを示している。しかしFig.2-3(b)が示すように  $T_0$  [K]=318 の溶液は、 $T_0$  [K]=323 以上のものと比べて、 $\sigma$  が小さいわりには  $\Delta T_m$  が大きい傾向がある。これは、溶質の溶存状態が異なるためと考えられるが<sup>34)</sup>、詳細は不明である。

一方、Fig.2-9より、不純物系での表面エネルギー  $\sigma_{imp}$  の温度依存性は  $\sigma_0$  の

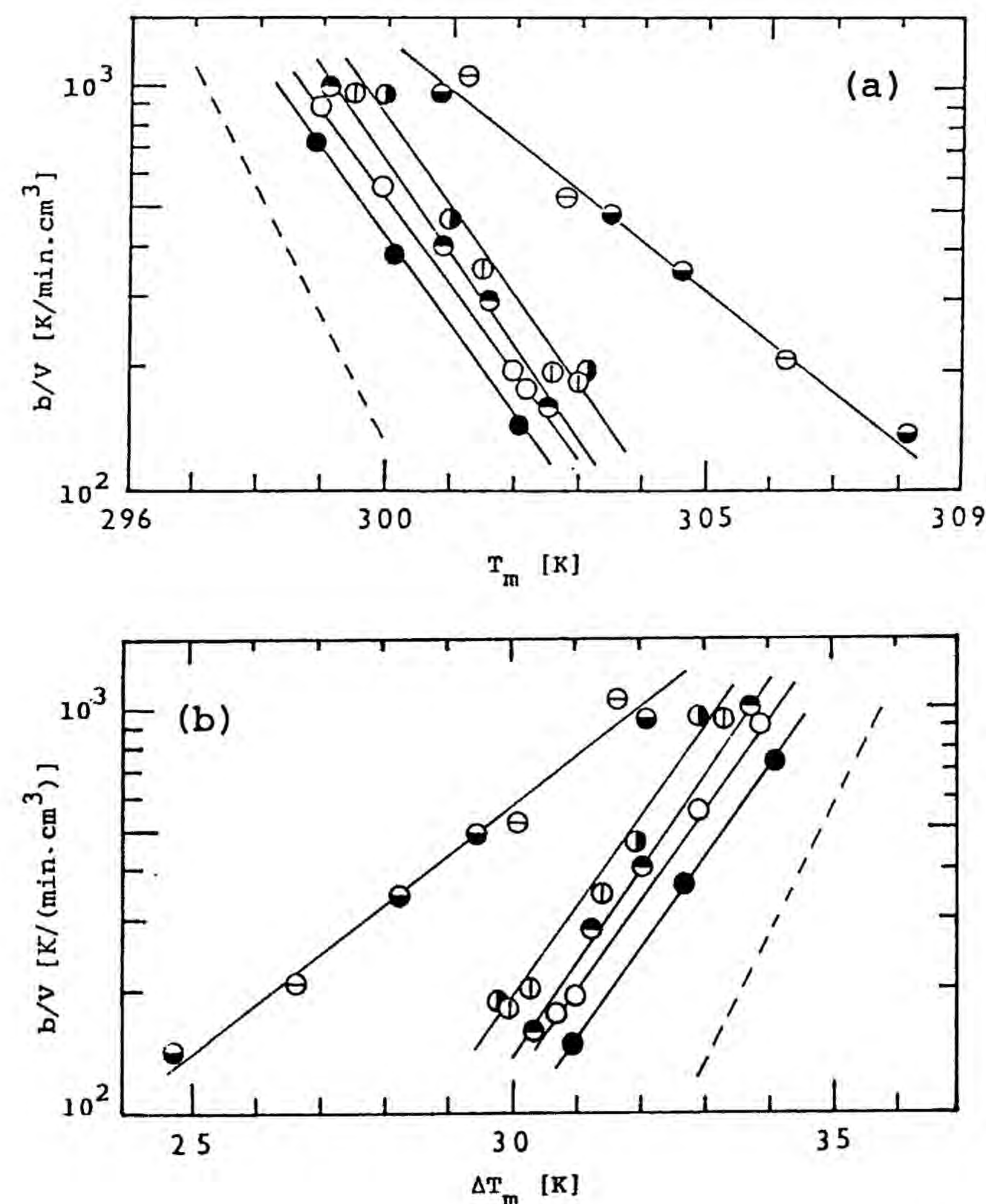


Fig.2-6 Dependences of  $T_m$  (a) and  $\Delta T_m$  (b) on  $b/V$ ; solution containing impurity,  $T_0=333$ K.

Symbols:  $C_{imp} \times 10^3$  [mol/l]=0.34 (○), 0.68 (●), 1.37 (⊖), 2.05 (⊙), 3.42 (⊕), 6.84 (⊗), 15.21 (⊛), dotted line indicates the relation in the pure solution.



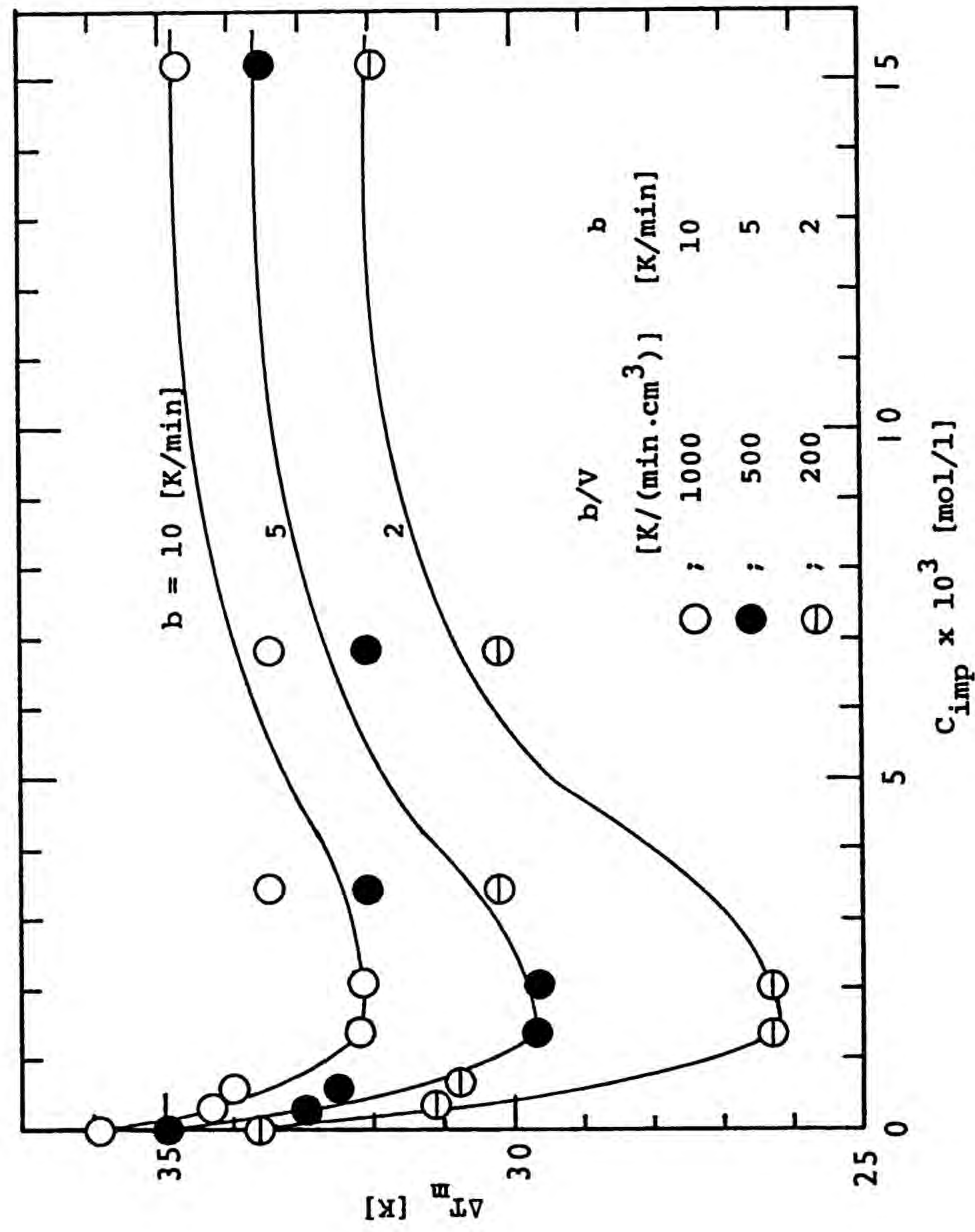


Fig.2-7 Impurity effect on metastable zone width.

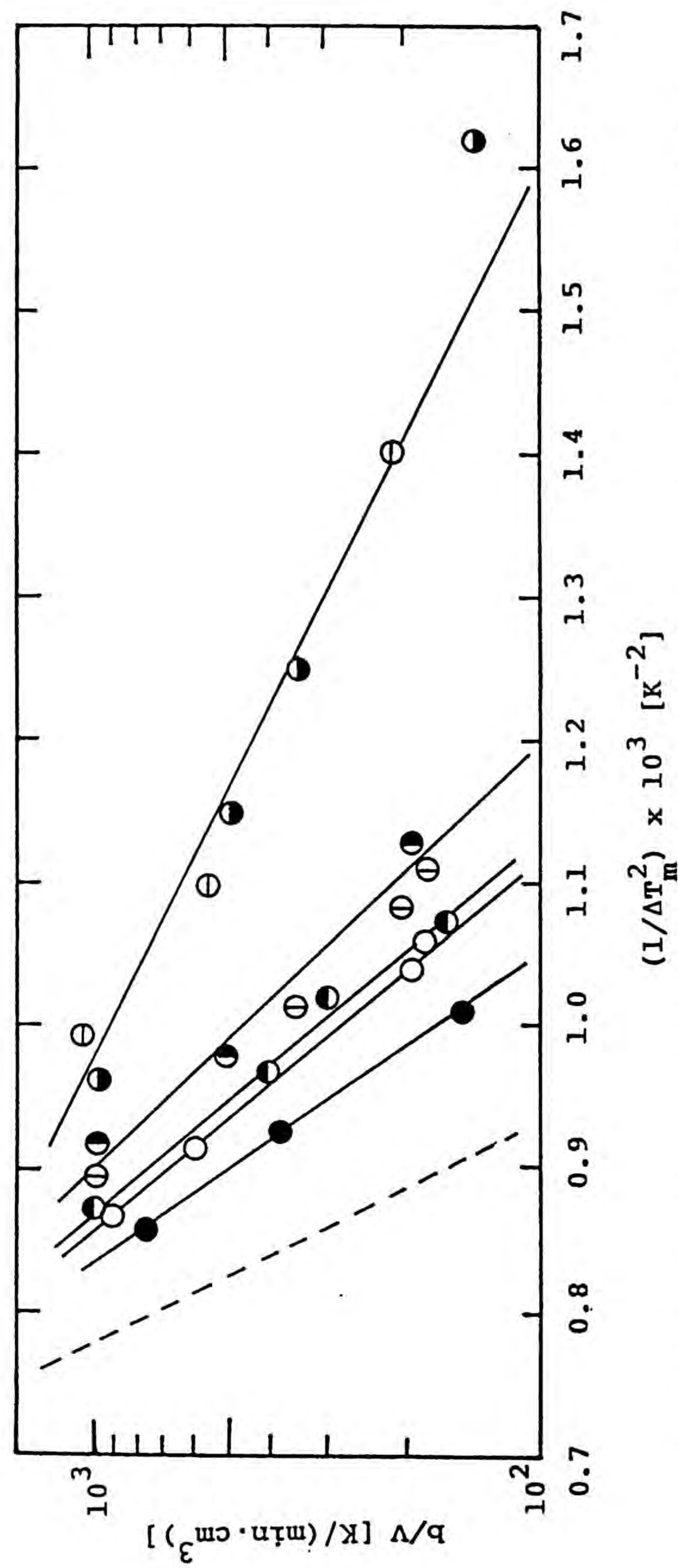


Fig.2-8 Correlation of  $b/V$  to  $1/\Delta T_m^2$ ; solution containing impurity,  $T_0 = 333K$ . Symbols: see in the legends in Fig.2-6.



Table 2-2 Nucleation parameters, solution containing impurity,  $T_0 = 333$  K.

$C_{imp} \times 10^3$ [mol/l]	$T_m$ [K]	$\bar{T}_m$ [K]	$M_T$ [-]	$\sigma \times 10^3$ [J/m <sup>2</sup> ]	$m$ [-]	$r_c \times 10$ [nm]	$\log(k_2/N_{Obs})$ [-]
0.34	299.0-302.3	300.3	26.7	19.9	27.7	8.4	5.98:
0.68	299.1-302.4	300.6	26.5	19.8	28.5	8.5	6.01
1.37	301.3-306.3	303.6	23.4	19.0	35.2	9.1	5.89
2.05	300.8-308.2	303.6	23.4	19.0	35.2	9.1	5.89
3.42	299.3-303.0	301.1	25.6	19.6	29.1	8.5	5.98
6.84	300.0-303.2	301.1	25.6	19.6	29.1	8.5	5.98
15.12	298.8-302.0	299.6	31.8	21.1	27.6	8.4	6.32

\* $T_{m,500} = T_m$  at  $B/V=500K/min, cm^3$

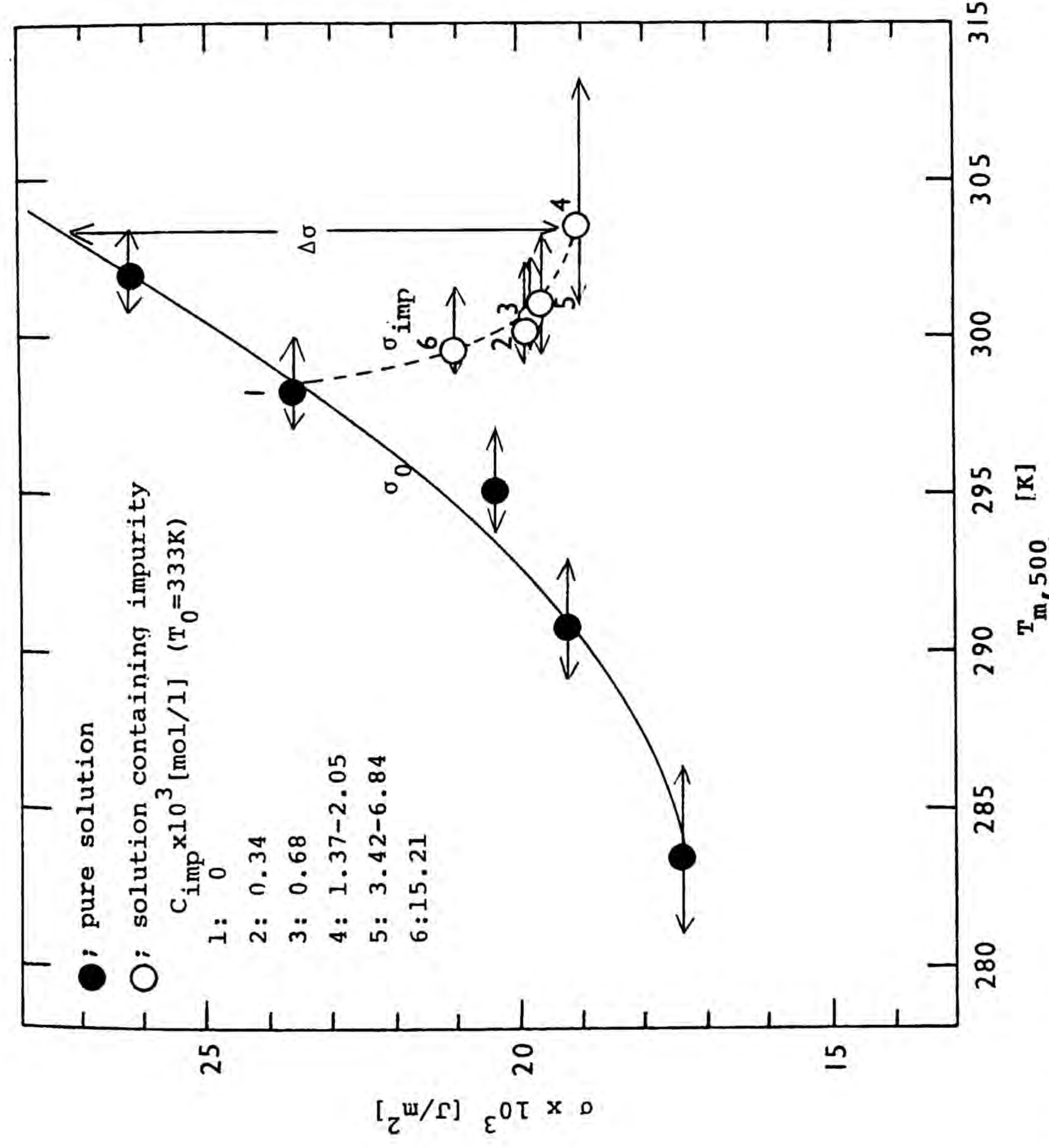


Fig.2-9 Temperature effect on  $\sigma$  values, arrow means range of  $T_m$ .



それと大きく異なっている。一般に $\sigma$ は温度に依存するので、同一温度における両 $\sigma$ の差、 $\Delta\sigma$ によって不純物による表面エネルギーへの影響を検討した。

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_{imp} \quad (T_m \text{ 一定}) \quad (2-8)$$

Fig.2-10およびTable 2-2 に $\Delta\sigma$ と不純物濃度 $C_{imp}$ の対応を示した。Fig.2-7 と Fig.2-10より、 $C_{imp}$ に対する $\Delta T_m$ および $\Delta\sigma$ は類似の傾向を示し、両者とも $C_{imp}$  [mol/l]= $2 \times 10^{-3}$ 付近で最小値となる。従って本系での不純物は、核発生の強度因子である $\sigma$ に強く影響を与え、その低下により核化促進効果を示すものと考えることができる。

一方、拡散項を含む頻度因子 $k_2$ と $1/T_{m,500}$ の関係をFig.2-11に示す。純粋系との比較から、不純物系での両者の関係は、不純物濃度に影響されることは少ないことを示している。

以上の結果、チオ尿素の水溶液からの核化に与える、チオシアン酸アンモニウムの影響は容量因子である $k_2$ 値より、むしろ強度因子である $\sigma$ 値に影響を与えることが判明した。

## 2.4 成長速度に与える不純物の影響

DSCチャートの領域II、HIJ (Figs.2-1,2-2)の実測値に、2.2.2に述べた解析法を適用し、成長速度を検討した。Figs.2-12,2-13は、それぞれ純粋水溶液系および不純物添加系について、Eq.(2-6)で整理したものである。各曲線の接線の勾配より、所定の飽和度 $S$ における $n'$ (2次元臨界核を構成する溶質の個数)が得られる。また、 $n'$ より2次元臨界核半径 $r_c'$ (Eq.(2-3))、さらに、 $r_c'$ より表面エネルギーの線密度 $\sigma'$ (Eq.(2-4))が、そして、Eq.(2-5)より成長速

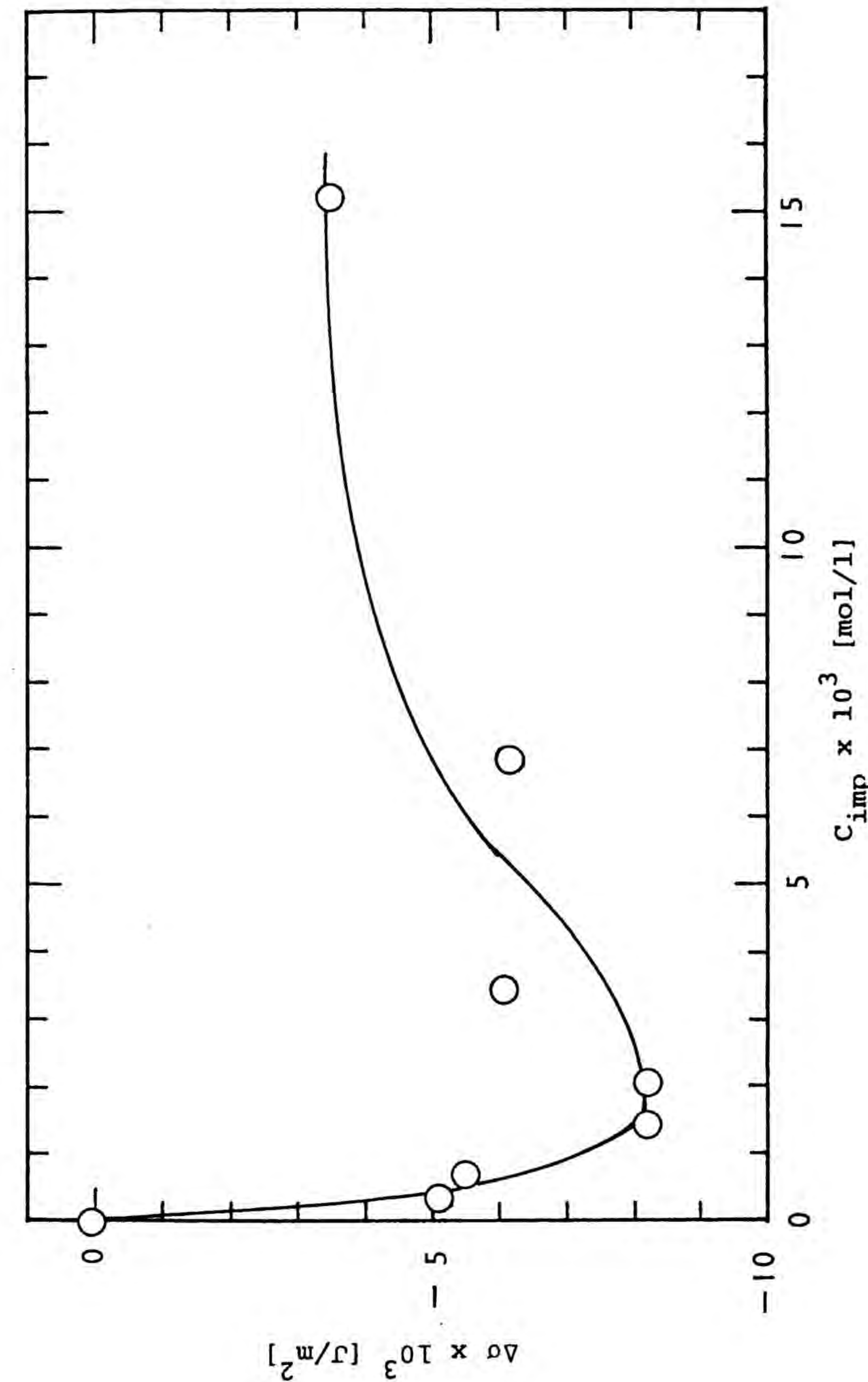


Fig.2-10 Dependency of  $\sigma$  ( $= \sigma_0 - \sigma_{imp}$ ) on impurity concentration.



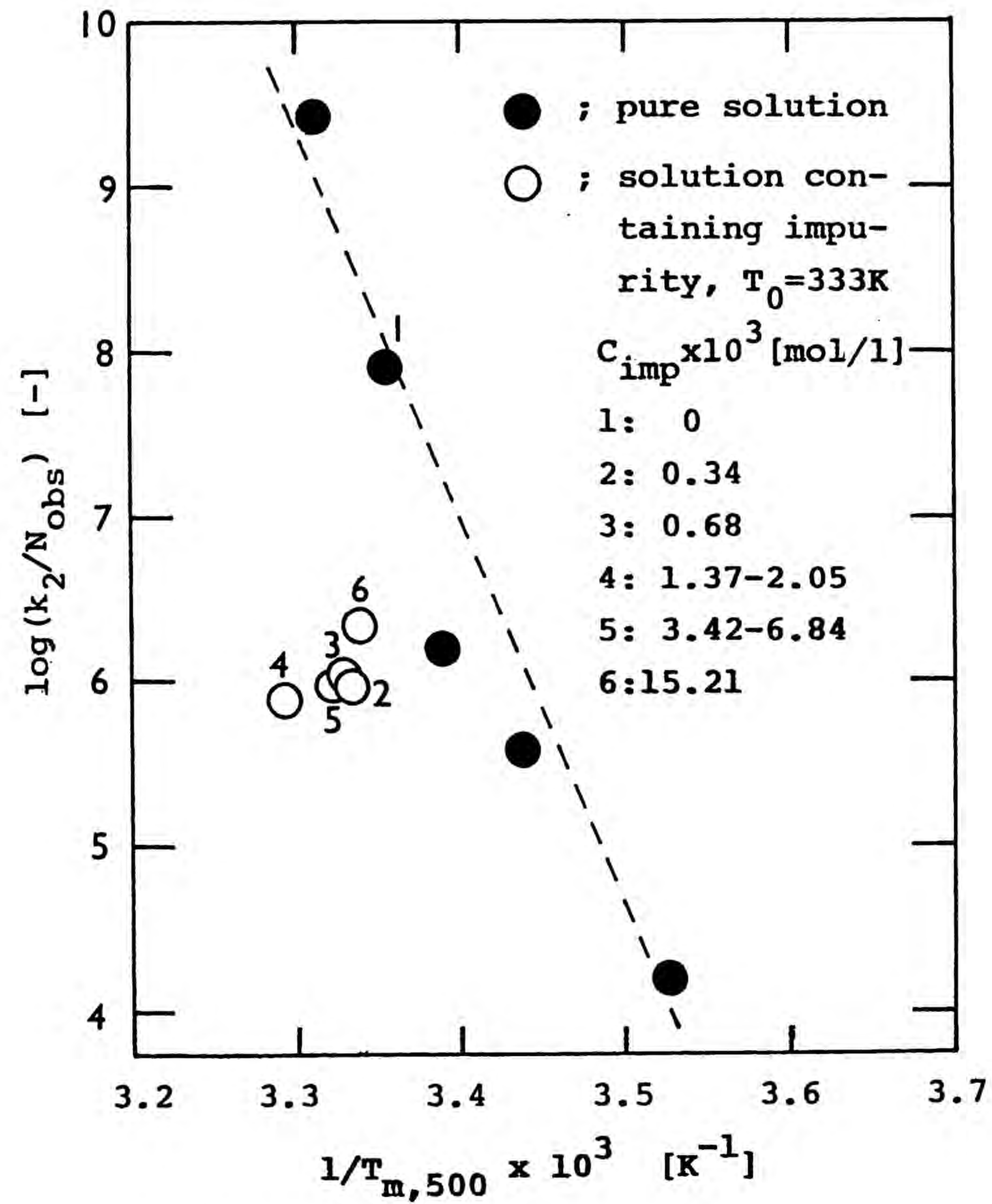


Fig.2-11  $\log(k_2/N_{obs})$  vs.  $1/T_{m,500}$ .

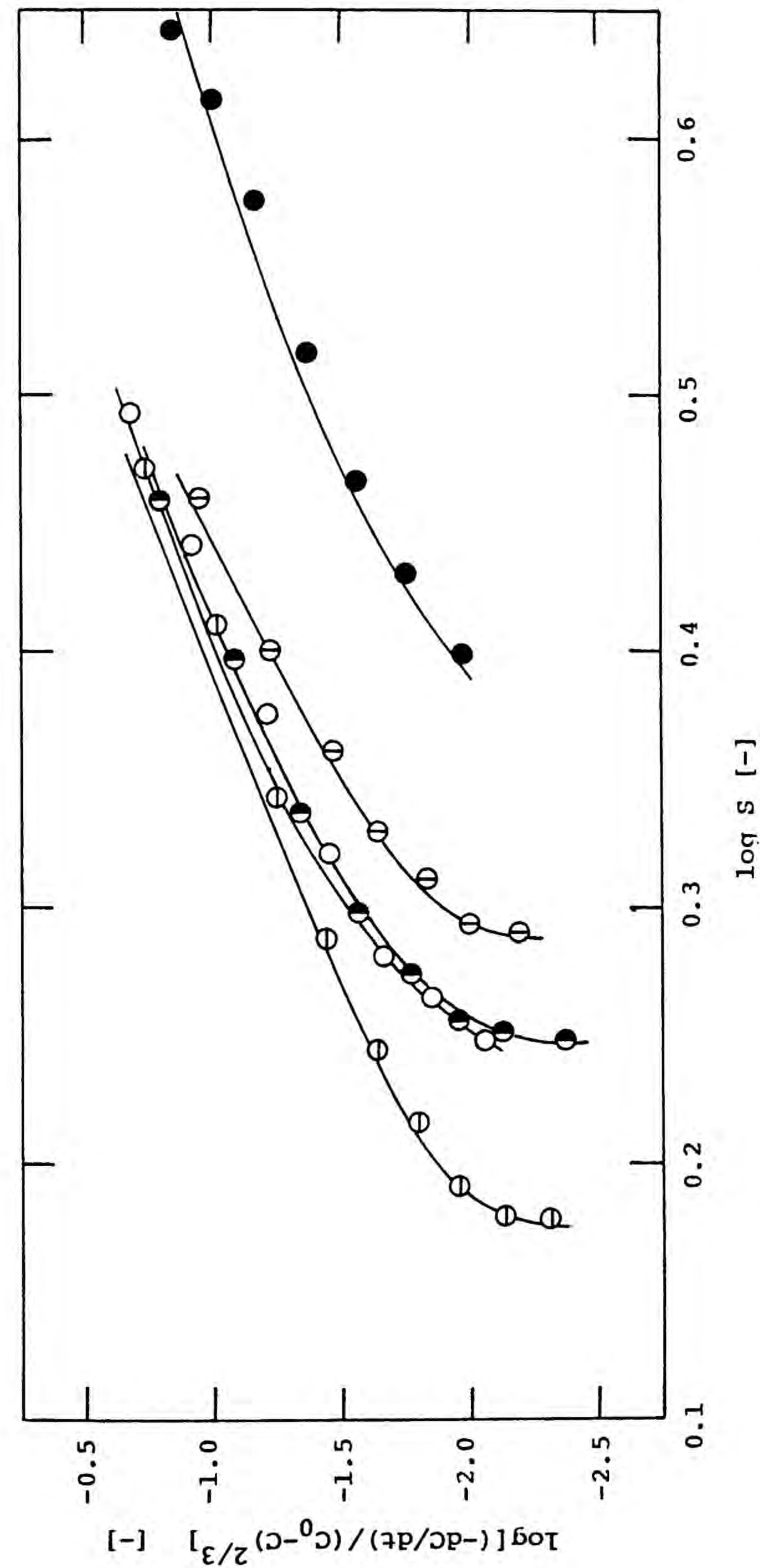


Fig.2-12  $\log[(-dc/dt)/(C_0-C)^{2/3}]$  vs.  $\log S$  ; pure solution.  
 Symbols : see in the legends in Fig.2-3.



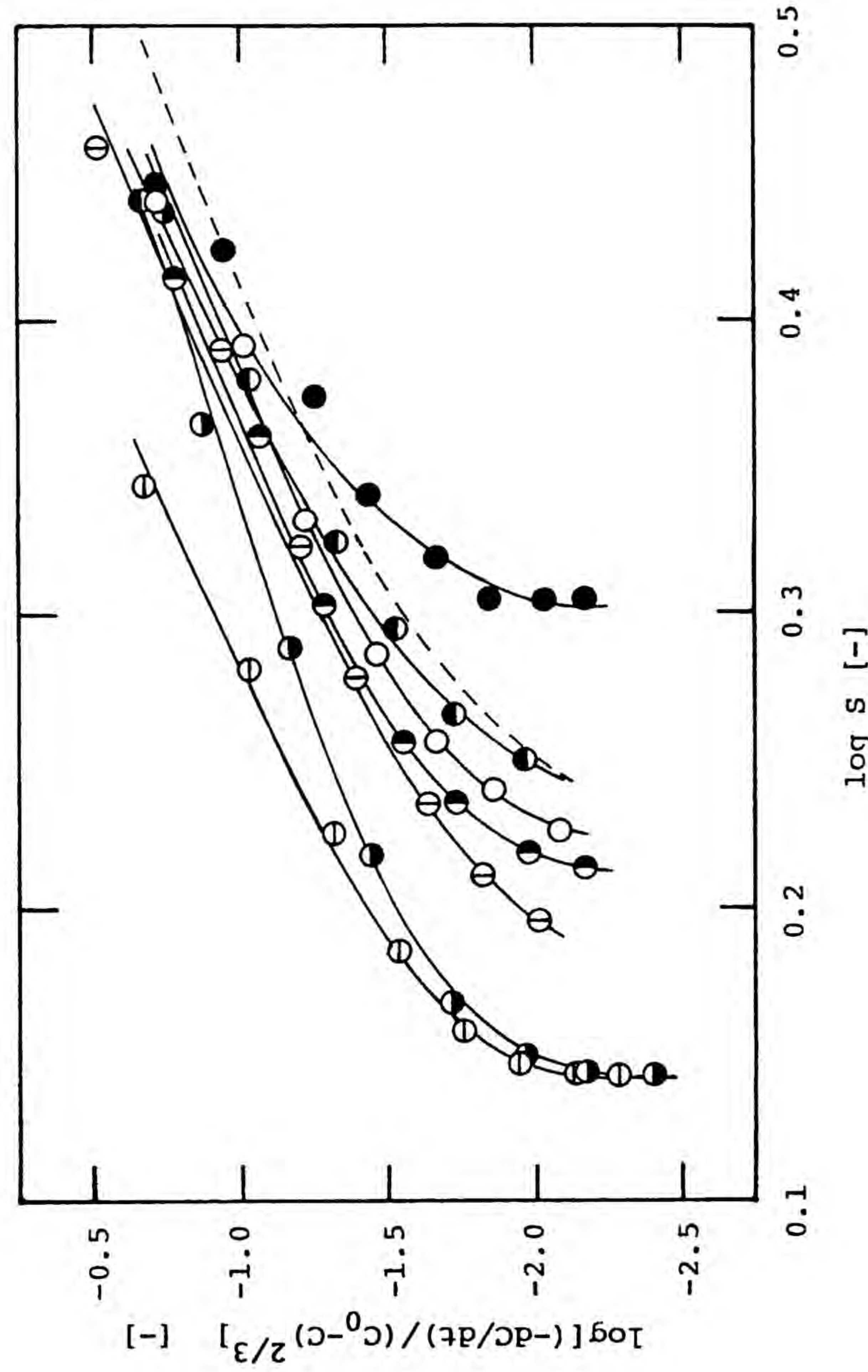


Fig. 2-13  $\log [(-dc/dt)/(C_0-C)^2/3]$  vs.  $\log S$ ; solution containing impurity,  $T_0 = 333$  K. Symbols: see in the legends in Fig. 2-6.

度の解析から得られる表面エネルギー $\sigma_s$ が得られる。これらの成長速度因子を Table 2-3 に示す。 $\sigma'$  したがって $\sigma_s$  は $\sigma$ と同様に  $S$  に依存しないので、Table 2-3 に示す $\sigma'$  ( $\sigma_s$ ) の相違は主として晶析温度 $T$ の違いによるためと考えられる。そこで、Fig. 2-14 に $\sigma_s$  と $T$ の関係を示した。図中の点線は Fig. 2-9 に示した $\sigma_s$  と  $T_{0.500}$  の関係である。本図より、 $\sigma_s$  と温度の関係は不純物含有量に関係なく一様な相関性があり、さらにほぼ $\sigma_s$  と温度の関係に近いことから本実験の添加濃度範囲内では、チオシアン酸アンモニウムはチオ尿素微結晶子の成長速度には、殆ど影響しないと考えられる。

## 2.5 考察

以上より、チオシアン酸アンモニウムはチオ尿素の晶析過程において、核化については $\sigma$ の減少を通じて促進作用をするが、成長についてはあまり影響しないという結果を得た。

晶析過程に与える不純物の影響にはいくつかの考え方があことは序論ならびに第1章で述べた。すなわち、(1) 不純物を中心とする安定な溶質群(エンブリオあるいはクラスター)の形成(活性核中心説)<sup>7)</sup>、(2) 不純物のエンブリオへの吸着説<sup>4)</sup>、(3) 溶質と不純物間のコンプレックス形成(構造因子説)<sup>6)</sup>、さらに第1章で示した、(4) 溶液のバルク状態への影響、などである。

(2)、(3) の場合は $\sigma$ および $\sigma'$  に影響を与えることにより、また(4) の場合は $k_2$ および $k_2'$  に影響を与えることにより、不純物は核化および成長の両速度に影響を与えるものと考えられるが、本実験では核化過程のみに不純物は影響を与え、成長には影響を与えなかったため、いずれも本実験結果に適用し難い。一方(1) の場合は、不純物は $\sigma$ の減少を通じて核化を促進する一方、低濃度域では不純物は全て核内に取り込まれるとすると、成長速度には影響を与えないこ



Table 2-3 Values of two-dimensional nucleation parameters.

[pure solution]					
$T_0$	S	$m'$	$r'_c \times 10$	$\sigma' \times 10^{12}$	$\sigma'/dx \times 10^3$
[K]	[-]	[-]	[nm]	[J/m]	[J/m <sup>2</sup> ]
318	2.49	5.66	6.01	10.35	23.1
323	2.14	6.10	6.24	9.32	20.8
328	2.17	6.20	6.29	9.75	21.8
333	2.10	6.16	6.27	9.39	21.0
338	2.21	6.88	6.63	10.74	24.0

[solution containing impurity, $T_0=333K$ ]					
$C_{imp} \times 10^3$	S	$m'$	$r'_c \times 10$	$\sigma' \times 10^{12}$	$\sigma'/dx \times 10^3$
[mol/l]	[-]	[-]	[nm]	[J/m]	[J/m <sup>2</sup> ]
0.34	2.15	6.28	6.33	9.90	21.0
0.68	2.11	7.31	6.84	10.41	23.2
1.37	2.21	9.91	7.96	13.16	29.4
2.05	1.94	10.07	8.02	10.90	24.3
3.42	2.10	7.73	7.03	10.69	23.9
6.84	2.01	8.49	7.36	10.52	23.5
15.21	2.09	6.28	6.34	9.42	21.0

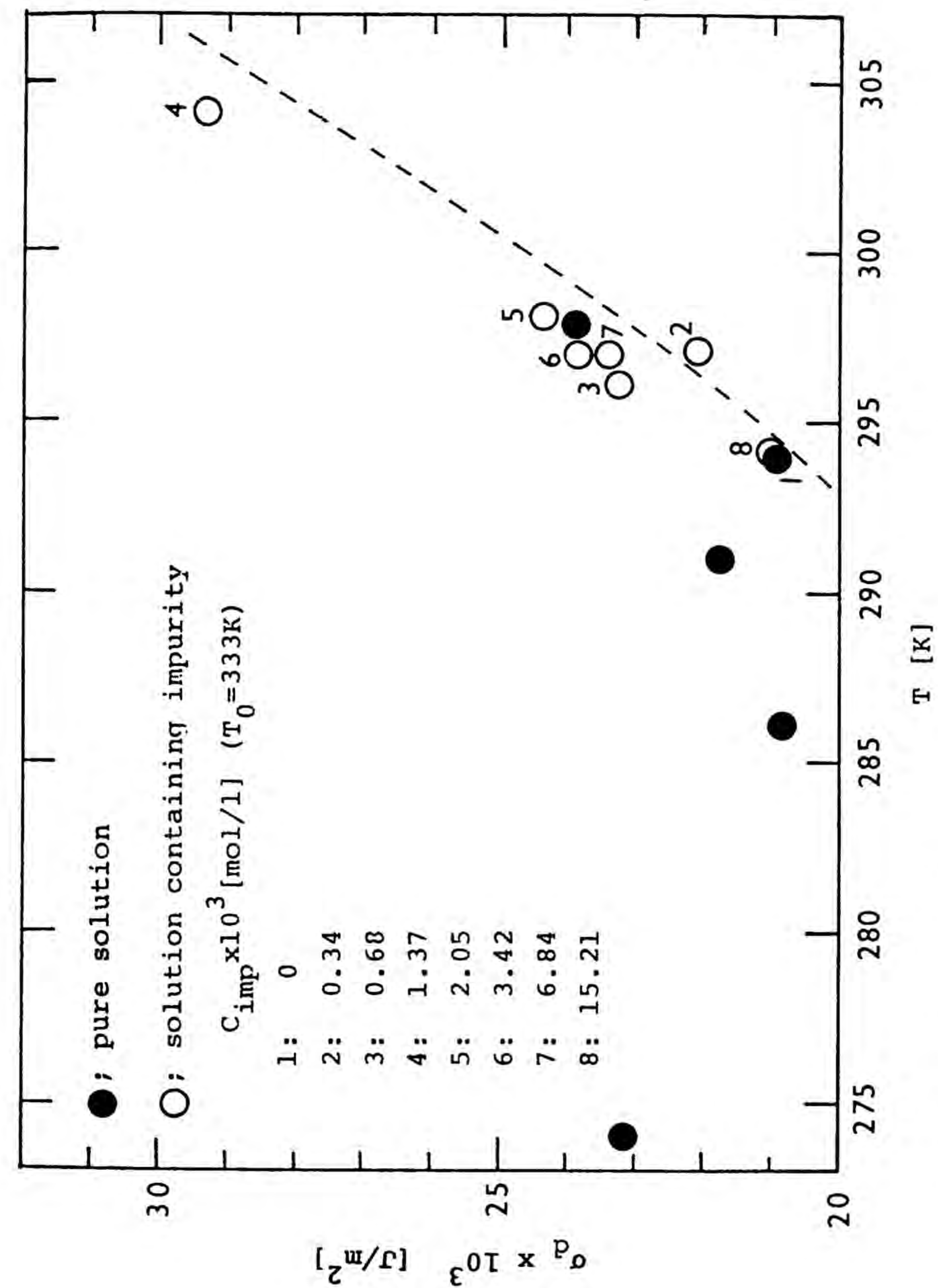


Fig.2-14 Temperature effect on  $\sigma_d$  values. Dotted line denotes  $\sigma_0$  vs.  $T_{m,500}$  (cf. Fig.2-9).



とが予想され、本実験結果はこの考え方で説明出来ると考えられる。さらにFig. 2-7 が示すように、不純物濃度の増大とともに核化促進の度合が減少するのは、溶質クラスターの中心となる不純物が増大し、不純物の周辺に集まる溶質数が減少するからであるとして、(1)の考え方で説明できる。

以上のことから、本実験で見いだされたチオシアン酸アンモニウムの不純物効果は、チオ尿素のクラスター形成時の不均質中心として働くことによって現れるものと考えられる。

## 2.6 結言

静止水溶液からのチオ尿素の晶析現象に対する、チオシアン酸アンモニウムの不純物効果を示差走査熱量計を用い、一定冷却速度で熱的に検討し、次のことがわかった。

(1) 不純物は本実験濃度範囲では、核化促進効果をもち、不純物濃度  $C_{i,m}$   $= 2 \times 10^{-3}$  [mol/l] 近傍で最大効果を示した。しかし成長速度には際だった影響を与えなかった。

(2) 以上の結果を1.2.3ならびに2.2.2に示した方法によって解析した結果、(1)に述べた不純物効果はチオシアン酸アンモニウムがチオ尿素のクラスター形成時において不均質中心として働くことに起因することが推定された。

## 第3章 水溶液からの尿素の均一核化ならびにそれに与える不純物の影響<sup>20)</sup>

### 3.1 緒言

本章では、第2章で検討したチオ尿素と類似の化合物である尿素を取り上げ、両化合物の水溶液からの核化挙動を比較するとともに、尿素の核化に与える副生成物、ピュウレットおよびシアヌル酸の影響について検討した。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 実験条件と尿素の物性値

第2章と同様に、DSC-DT30型示差走査熱量計(島津製作所製)を用い、以下のように一定冷却速度法により核化現象を熱的に測定した。すなわち所定量  $V$  [ $\text{cm}^3$ ] の試料をDSC備え付けアルミニウム製サンプルパン(液体用)に密封し、飽和温度  $T_0$  [K] より 25K高温に45分間保ち充分溶解状態にする。その後、冷却速度 40 [K/min] で速やかに  $T_0$  まで急冷し、ついで所定の冷却速度  $b$  [K/min] で冷却する。第1章、第2章で述べたように、得られたDSCチャートより、準安定域幅  $\Delta T_m$  [K] と  $b$  の関係を求めた。なお、試料溶液は全て使用前に孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過した。

実験条件および物性値は以下の通りである。飽和温度  $T_0$  [K] = 333, 343、初濃度  $C_0$  [mol/l] = 14.12, 15.09、試料体積  $V$  [ $\text{cm}^3$ ] =  $5.24 \times 10^{-3}$  -  $9.67 \times 10^{-3}$ 、冷却速度  $b$  [K/min] = 2, 5, 10。不純物濃度  $C_{i,m}$  [mol/l]: ピュウレット ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ )  $1.15 \times 10^{-5}$  -  $5.73 \times 10^{-5}$  [100-500ppm]; シアヌル酸 ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ )  $0.92 \times 10^{-5}$  -  $4.58 \times 10^{-5}$  [100-500ppm]。



尿素( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )の物性値を以下に示す。分子量  $MW=60.06$ 、モル結晶体積  $v_m$  [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] =  $44.99$ 、 $Q$  [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ] =  $7.66$ 、 $\Delta H_{s.o.}$  [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ] =  $6.41$ 、なおここで $Q$ は晶析熱であり、 $T_0$  [ $\text{K}$ ] =  $333$  の尿素飽和水溶液を $278\text{K}$ に保ち、定温度法によりDSCで実測した。また、 $\Delta H_{s.o.}$ は溶解度データ ( $C_s$  [ $\text{mol}/\text{l}$ ]  $\sim T$  [ $\text{K}$ ])<sup>29)</sup>より求められる  $d(\ln C_s) / d(1/T) = -\Delta H_{s.o.}/R$ で定義されるみかけの溶解熱である。

### 3.2.2 核化速度の解析

1. 2. 3に述べたと同様、DSCチャートが示す領域Iよりえられる準安定域幅 $\Delta T_m$ と冷却速度 $b$ の関係を用い、半経験理論式Eq.(1-10)を用いて核化速度を解析した。

### 3.3 尿素とチオ尿素的の核化挙動

Fig.3-1に尿素(a)およびチオ尿素(b)の純水溶液のDSCチャートの1例を示した。いずれも、飽和温度 $333\text{K}$ 、冷却速度 $b$  [ $\text{K}/\text{min}$ ] =  $10$ の同一条件で測定した結果である。E点( $333\text{K}$ )と検出される成長が起こるまでの点H( $T_m$ )の差、すなわち準安定域幅 $\Delta T_m$ は尿素では $61.3\text{K}$ に対し、チオ尿素では $35.5\text{K}$ であり、尿素は著しく核化し難いことを示している。

Fig.3-2は尿素水溶液ならびにチオ尿素水溶液の溶解度曲線(実線)と $b/V$  [ $\text{K}/\text{min} \cdot \text{cm}^3$ ] =  $600$ で実測した過溶解度曲線(点線)を示したものである。チオ尿素に比べて尿素はその溶解度が著しく高いにもかかわらず $\Delta T_m$ (実線と点線の幅、EH)は大きく、いったん核化が起こるとそれに引き続く成長はFig.3-1のDSCチャートの曲線HIJ(領域II)の形状が示すように、急激に起こっている。また尿素水溶液での $\Delta T_m$ の温度依存性がチオ尿素水溶液のそれとは逆の傾向、つまり

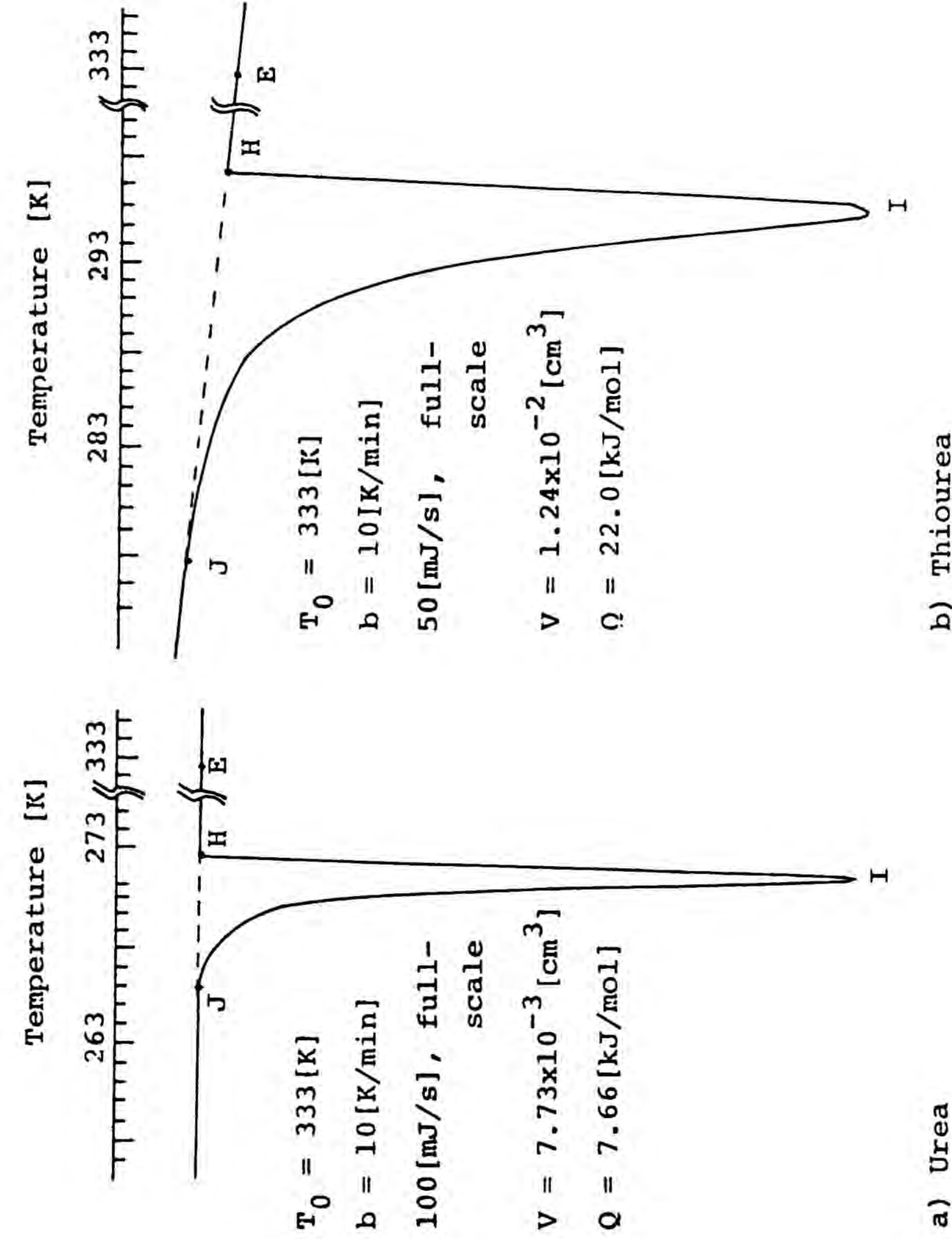


Fig.3-1 Example of DSC chart of aqueous solutions of urea and thiourea.



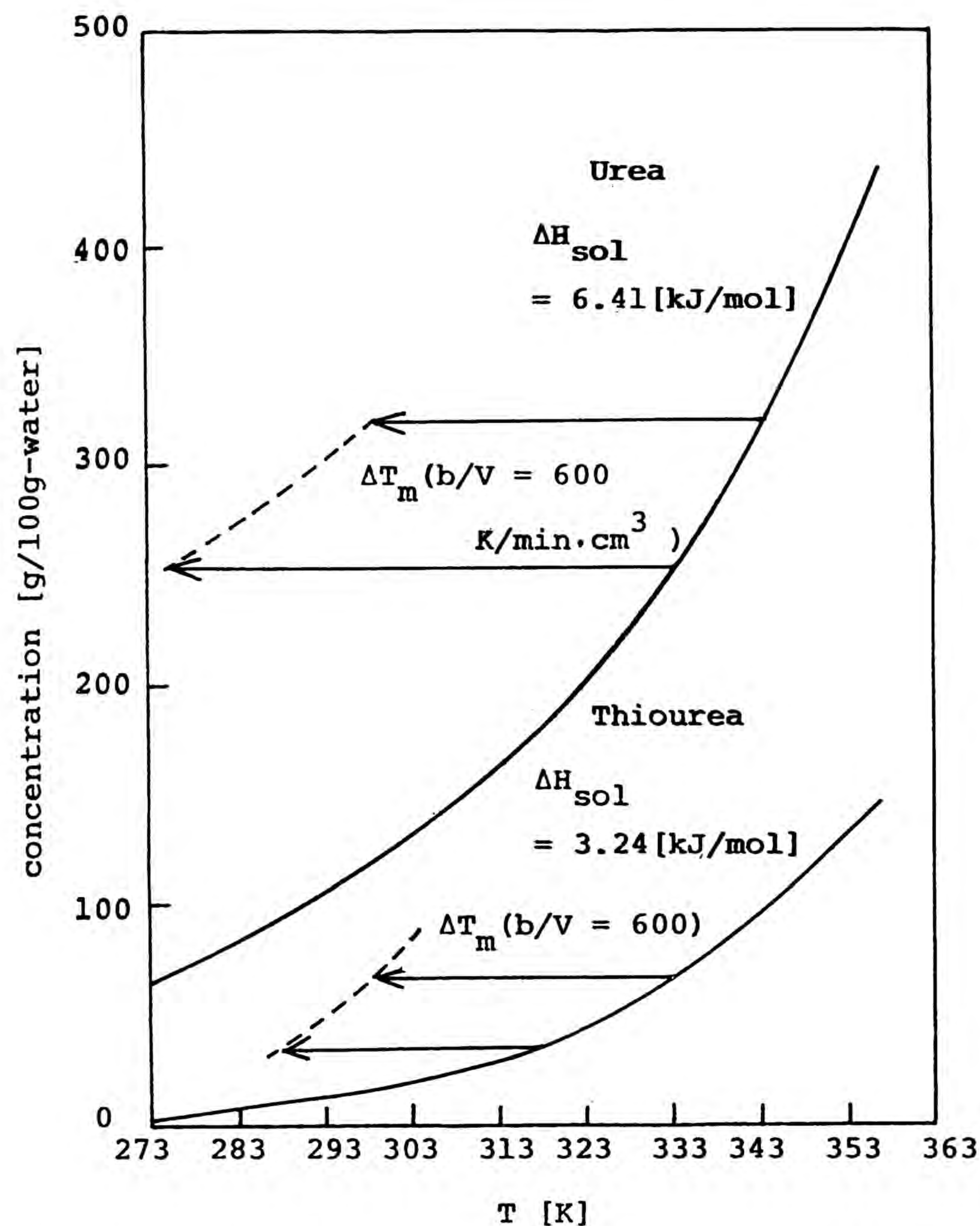


Fig.3-2 Solubilities(—) and supersolubilities(-----) of urea and thiourea aqueous solutions.

低温におけるほど $\Delta T_m$ が大きくなるという傾向を示している。これらの結果より、尿素分子は水溶液中で会合の度合いが大きく、飽和温度が高くなるほどさらにこの度合いが大きくなり、核化しやすくなることが示唆される。

### 3.4 尿素の核化に対する不純物の効果

準安定領域の幅 $\Delta T_m$ と $b/V$ の関係を、尿素の純粋水溶液についてFig.3-3(a)に、また不純物としてピュウレットおよびシアヌル酸を添加したときの関係をそれぞれFig.3-3(b)およびFig.3-3(c)に示す。これらの図より本系においても、Eq.(1-9)が経験的に成立し、これより後の解析に必要な経験的因子Bを求めた(Table 3-1 参照)。

$\Delta T_m$ は $b/V$ が大きいくほど増加するのでFig.3-3で得られた直線より、 $b/V$ 一定での $\Delta T_m$ と不純物濃度 $C_{imp}$ の関係をFig.3-4にピュウレットを不純物として添加した場合について、Fig.3-5にシアヌル酸の場合についてそれぞれ示した。いずれの場合も本実験における $C_{imp}$ の範囲内では、不純物量が増加するにつれて $\Delta T_m$ は減少すること、すなわち核化が促進されていることを示している。ただ、シアヌル酸の場合には、 $C_{imp} [\text{mol/l}] = 4.58 \times 10^{-5}$ と高濃度になると、低濃度域と異なる効果が現れている。

次に、Figs. 3-3,3-4で得られたB値を用い、第1章で示した半経験的理論式Eq.(1-10)で解析した。Fig.3-6にEq.(1-10)に従ってデータを $b/V$ と $1/\Delta T_m^2$ の関係で整理した結果を示す。Fig.3-6(a)は純粋水溶液、Figs.3-6(b),3-6(c)はそれぞれピュウレットおよびシアヌル酸を不純物として添加した場合のものである。これらの図より、 $b/V$ と $1/\Delta T_m^2$ の間にはほぼ直線関係が得られ、Eq.(1-10)を満足していると考えられる。したがってこの直線の傾き $M_T$ より表面自由エネルギー $\sigma$ を求め、さらにEqs.(1-4),(1-5)より



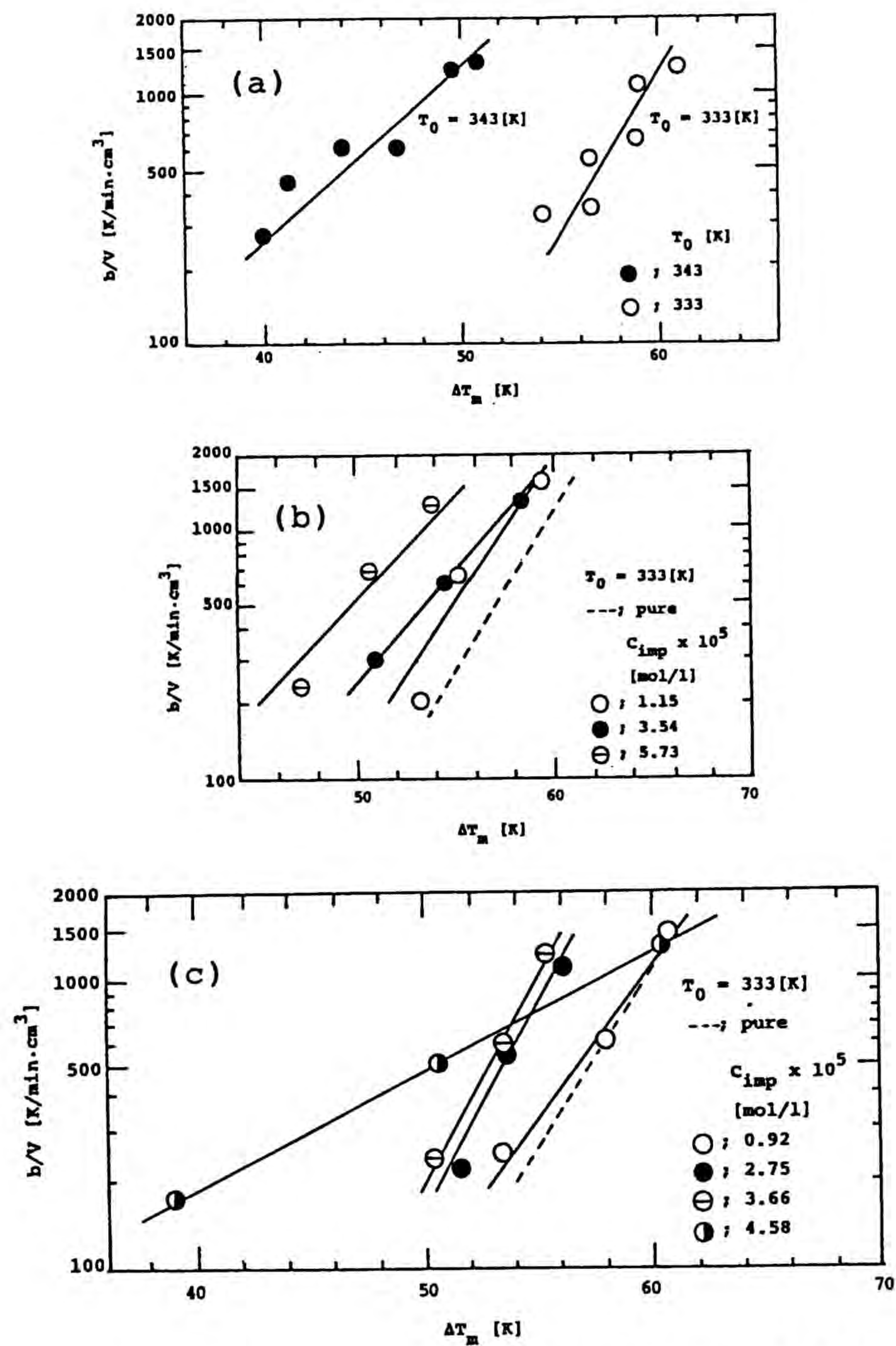


Fig.3-3 Correlation of  $b/V$  to  $\Delta T_m$ ; pure solution(a), solution containing buret(b), cyanuric acid(c).

Table 3-1 Nucleation parameters.

$T_0$ [K]	Impurity	$C_{imp} \times 10^5$ [mol/l]	$T_m$ [K]	B	$\sigma \times 10^3$ [J/m <sup>2</sup> ]	$r_c \times 10$ [nm]	m	$\log(k_2/N_{Obs})$ [-]
343	—	—	293.3-302.0	0.153	6.54	6.33	14.21	3.44
333	—	—	273.0-277.6	0.301	11.16	7.46	23.23	5.86
	buret	1.15	274.0-280.0	0.266	11.00	7.70	25.58	5.95
		3.44	275.3-281.9	0.210	9.66	6.95	18.82	4.74
		5.73	270.6-285.9	0.190	8.72	6.58	15.96	4.28
	cyanuric acid	0.92	273.0-278.4	0.243	10.49	7.08	19.90	5.52
		2.72	277.0-281.1	0.338	10.89	7.87	27.31	6.15
		3.66	277.7-281.8	0.338	10.42	7.64	24.99	5.74
		4.58	273.6-288.2	0.095	6.67	5.03	7.12	2.71



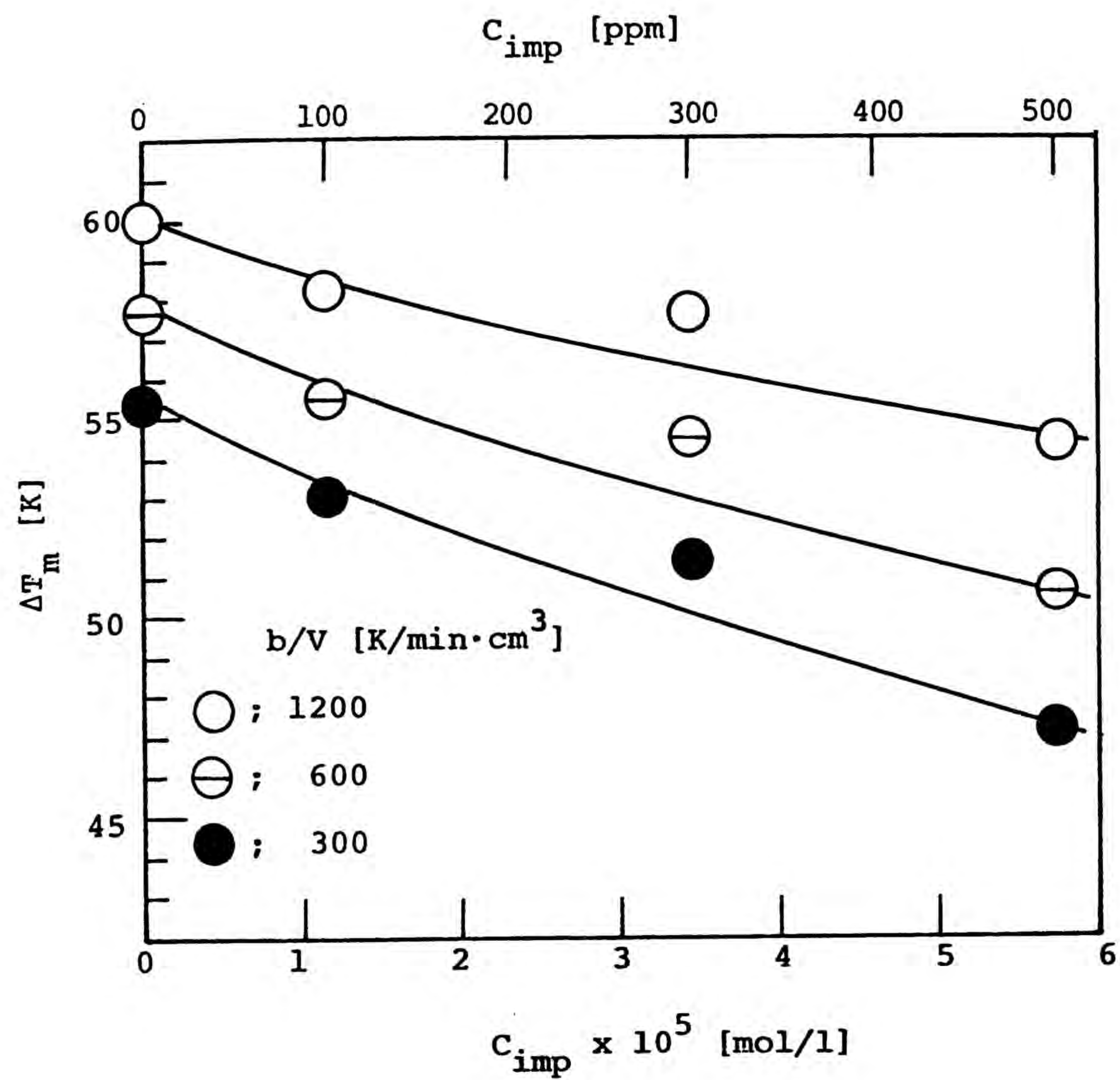


Fig.3-4 Effect of buret on metastable zone width.

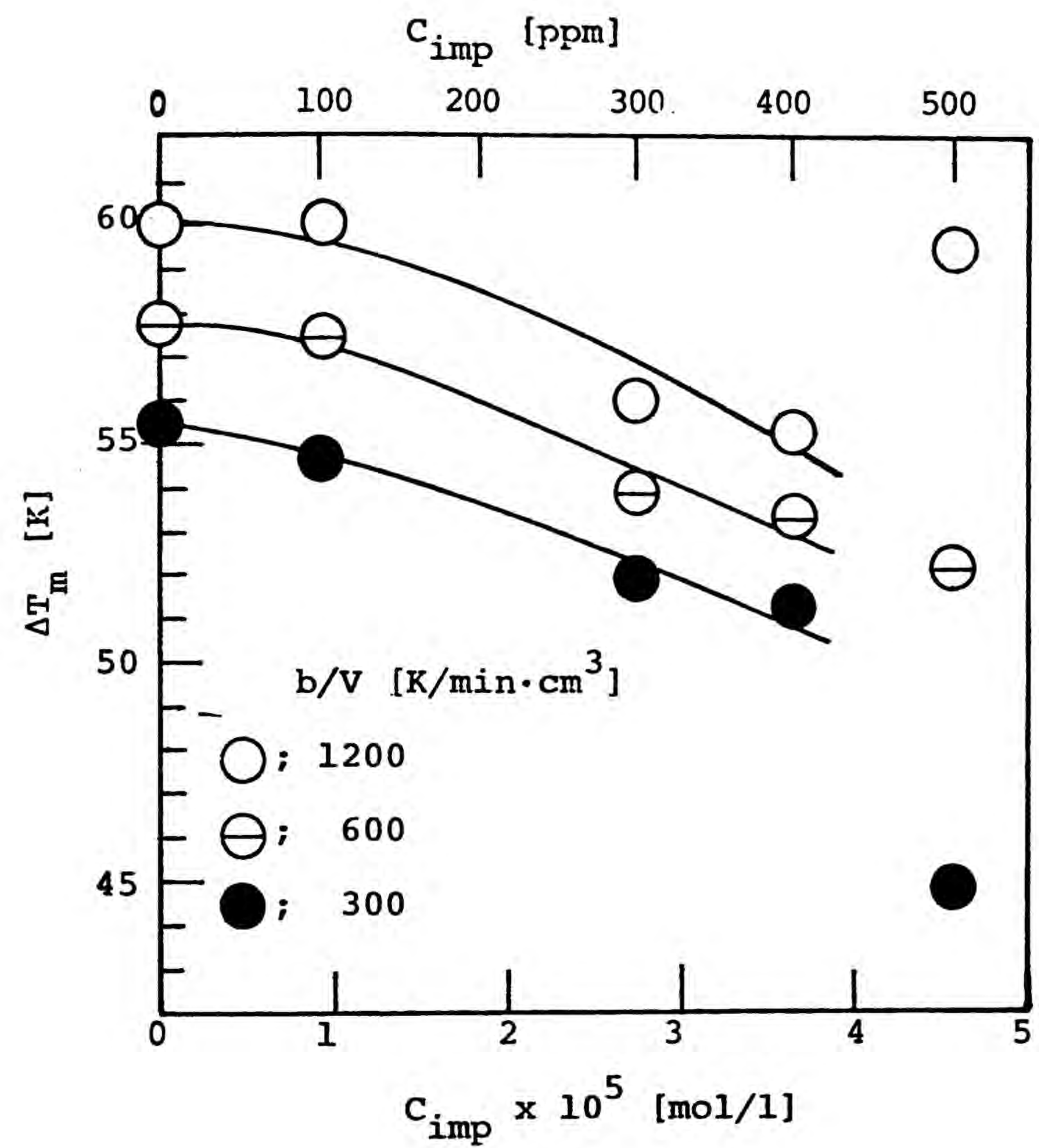


Fig.3-5 Effect of cyanuric acid on metastable zone width.



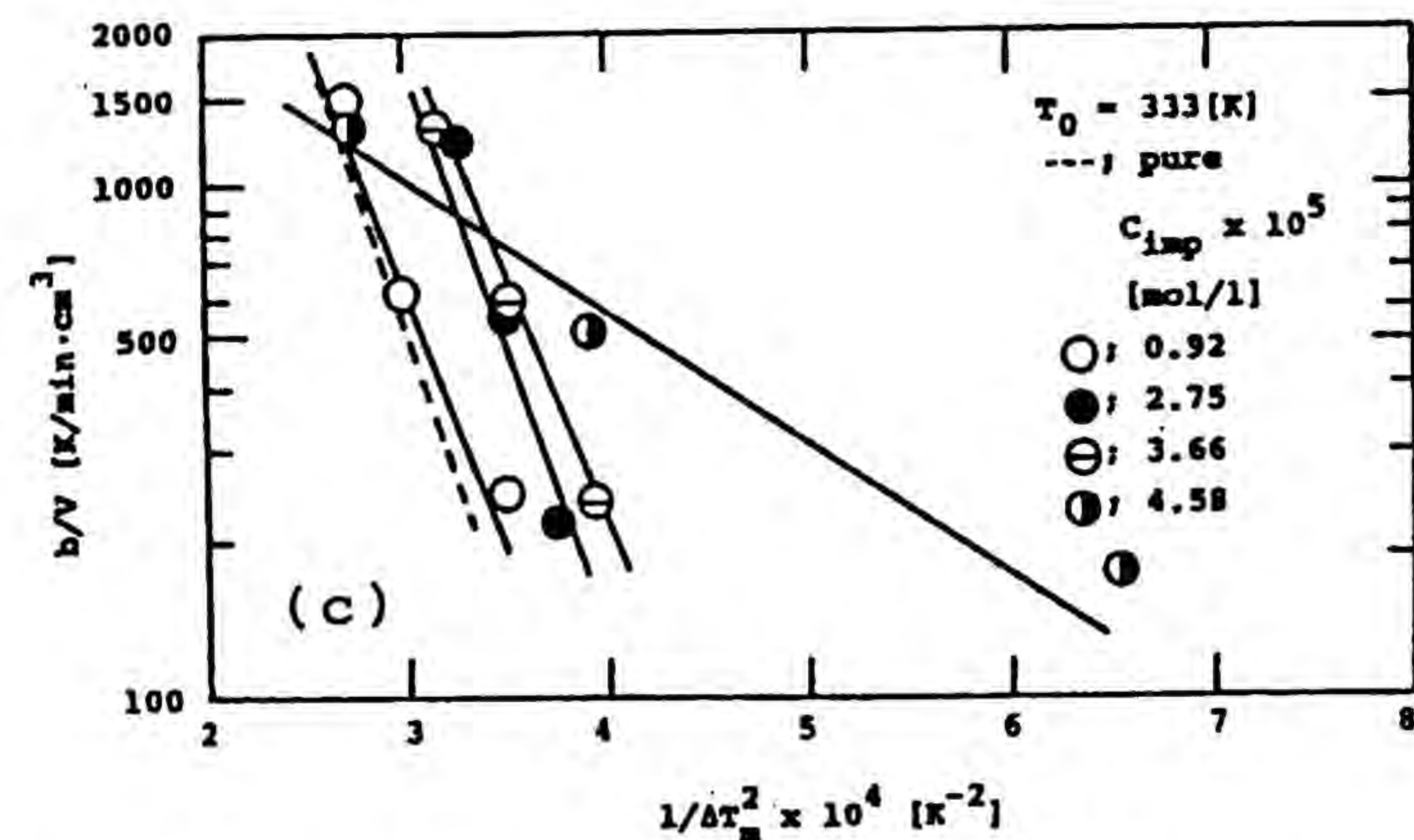
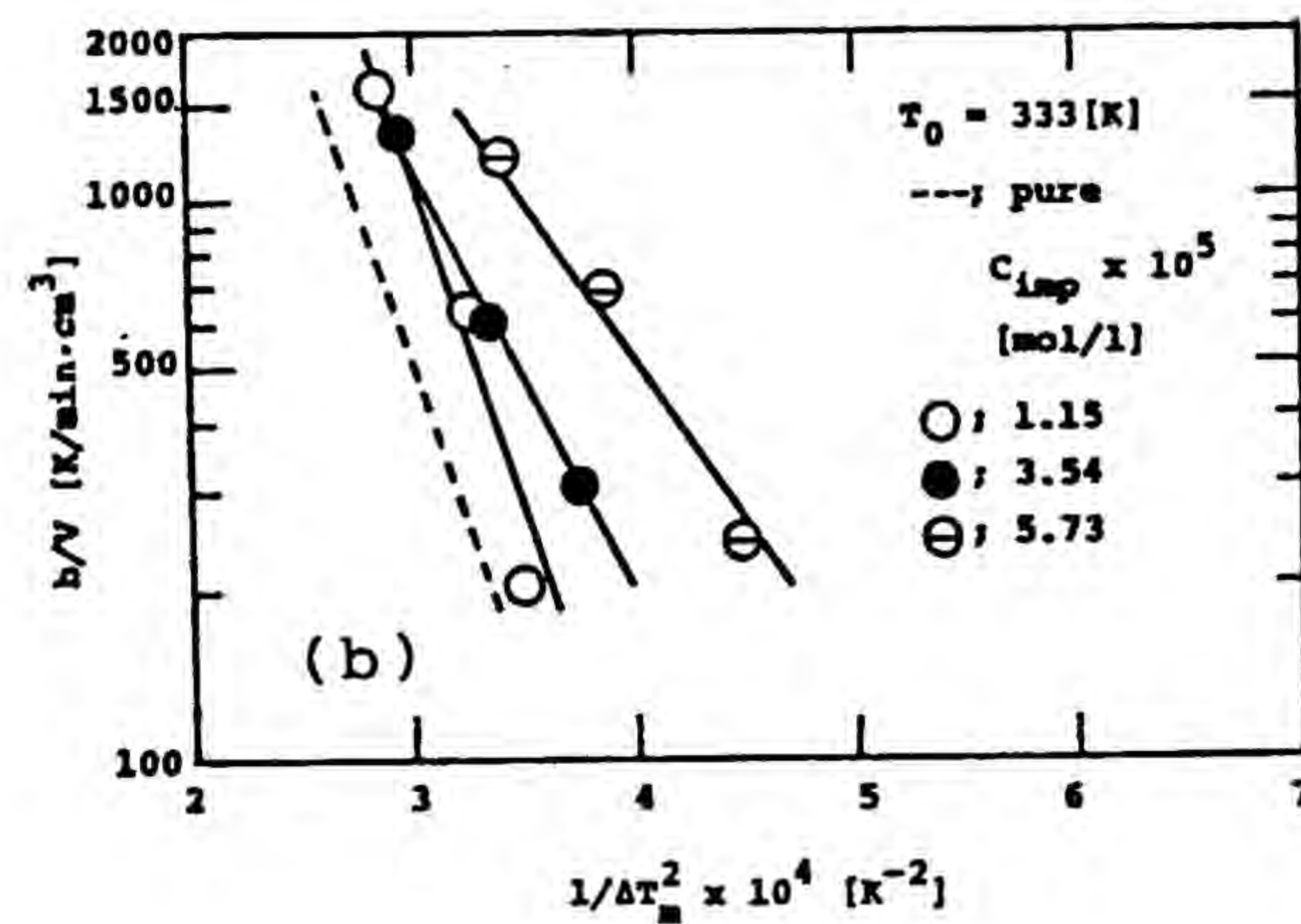
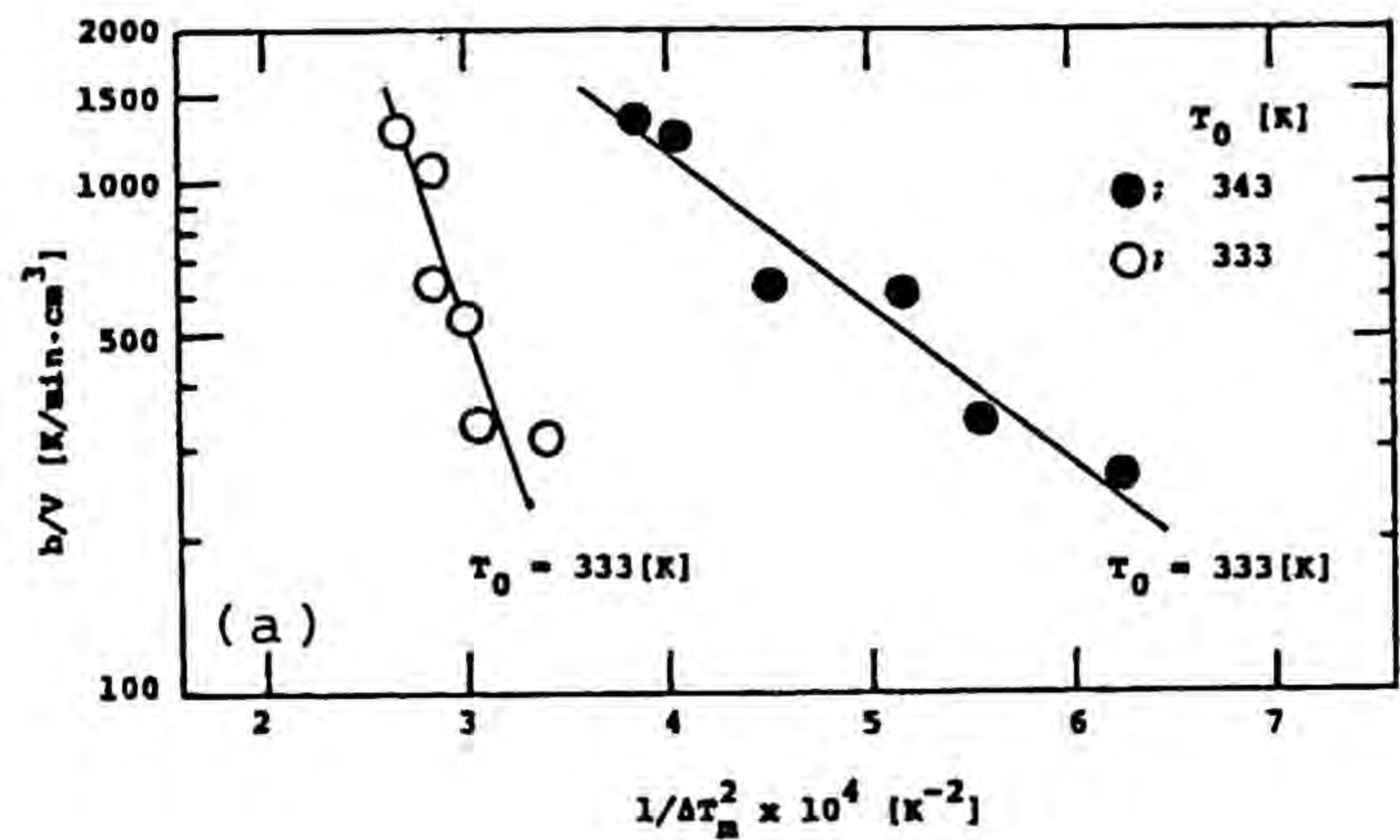


Fig.3-6 Correlation of  $b/V$  to  $1/\Delta T_m^2$ ; pure solution(a), solution containing buret(b), cyanuric acid(c).

3次元臨界核半径 $r_c$ 、およびこのときの構成溶質分子数 $m$ を求めた。これらの値をTable 3-1に示した。

Table 3-1に示す $T_m$ と $\sigma$ の関係をFig.3-7に示した。図中の $\sigma$ 値に附した|—|印はFigs.3-3,3-5に示す $b/V$  [K/min·cm<sup>3</sup>] = 300-1200の範囲内で得られた $T_m$ の温度域を示している。図中の実線は、 $\sigma$ の推算点が、少ないが、純系の $\sigma$ と $T_m$ の関係を示したものである。図より特異な効果を示すシアヌル酸  $C_{imp}$  [mol/l] = 4.58  $\times 10^{-5}$ での推算点を除外すると、不純物添加系の $\sigma$ 値はほぼ純系と同一の傾向を示している。

Fig.3-8に $k_2/N_{obs}$ と $b/V$  [K/min·cm<sup>3</sup>] = 600における $T_m$ の値、 $T_{m,600}$ の関係を示す。 $k_2$ は $1/T_{m,600}$ に対し正の勾配をもつ傾向を示している。通常、溶質単位(クラスター)の粒径分布は低温ほど大粒径側に移ると考えられる<sup>5,11,25</sup>)から、溶質単位の拡散項を含む $k_2$ は温度に対しかなり大きい正の依存度をもつことが予想できる。これをエネルギー尺度で示すと、例えば第2章で示したチオ尿素/H<sub>2</sub>O系では、Fig.2-11より、本系とほぼ同一条件下では199kJ/mol、KBrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O系では過飽和度に依るが800-300kJ/mol<sup>9)</sup>であった。したがって逆の傾向を示す尿素/H<sub>2</sub>O系での $k_2$ の温度依存性は一般的でないと考えられる。

尿素/H<sub>2</sub>O系での通常と異なる核化挙動はFigs. 3-1,3-2からも認められる。1次核発生速度は温度よりも飽和度 $S$ に著しく依存するから、通常の溶解度曲線から推定できるように溶質単位の大さが著しく温度に依存しない限り、準安定域の幅は溶液の飽和温度が低下するにつれて狭くなるものと考えられる<sup>11)</sup>。しかし、すでに述べたように尿素/H<sub>2</sub>O系での準安定域は低温でほど広くなった。また、一般に溶解度の高い結晶ほど表面エネルギー $\sigma$ は小さい<sup>5,25)</sup>から、核化速度の前指数項 $k_2$ に異常がない限り、核発生はしやすく、 $\Delta T_m$ は小さいと予想できる。しかし、溶解度の低いチオ尿素の場合と比較して、同一条件下での $\Delta T_m$ は大きいという結果を得た。



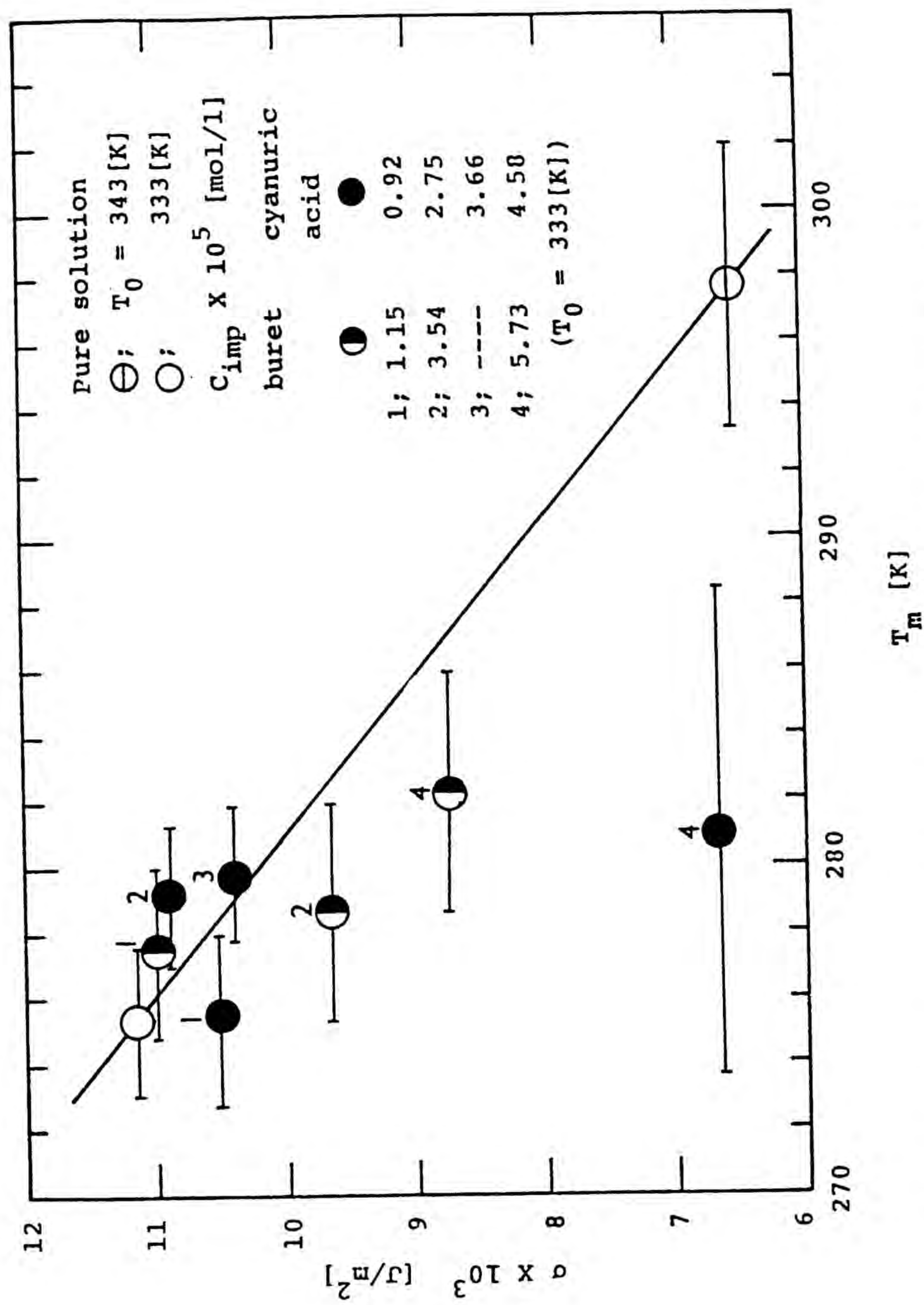


Fig.3-7 Effects of nucleation temperature on  $\sigma$  values.  
 means the measured range of  $T_m$ .

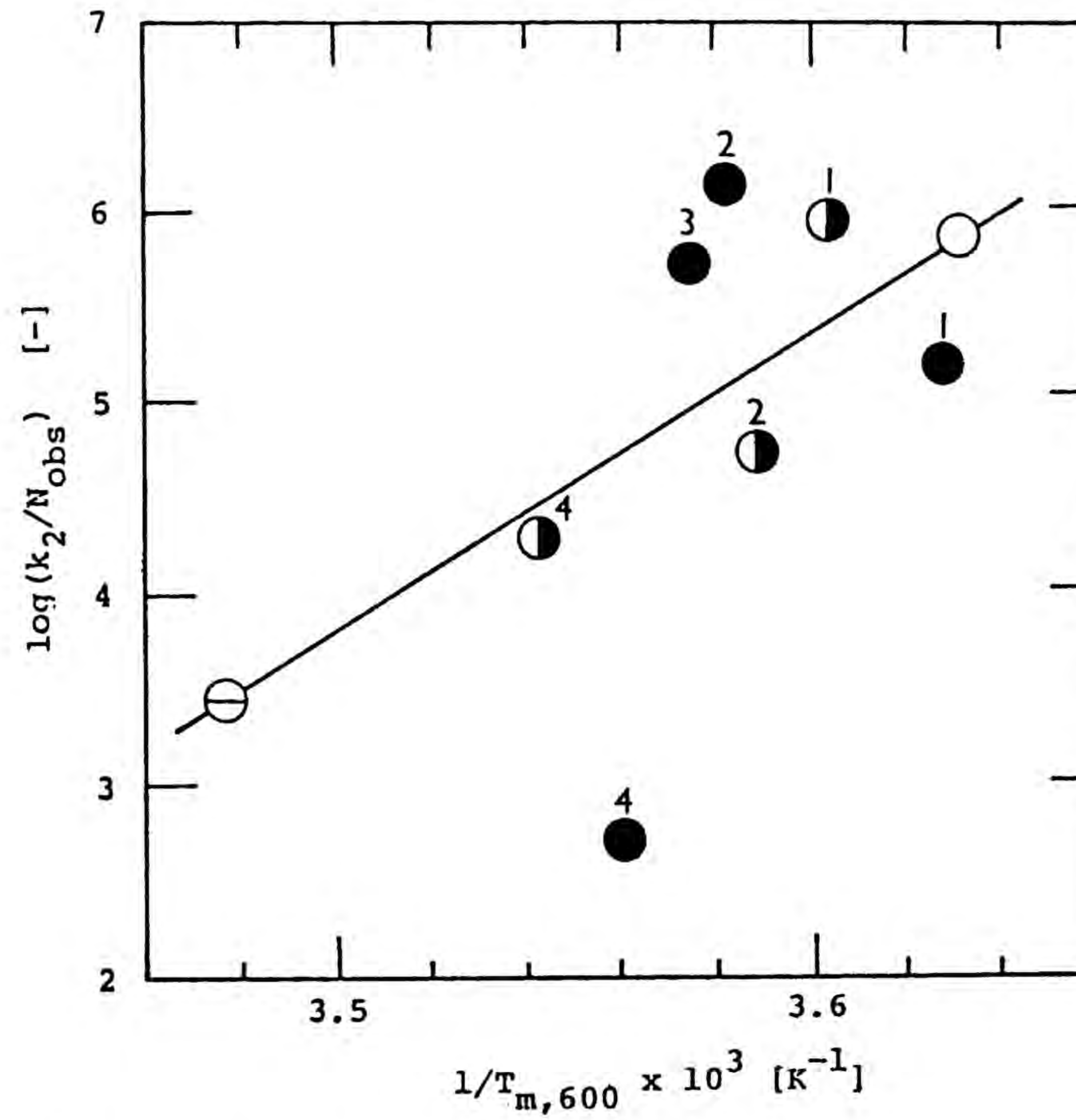


Fig.3-8  $\log(k_2/N_{obs})$  vs.  $1/T_{m,600}$ .  
 Symbols : see in the legends in Fig.3-7.



### 3.5 考察

以上の結果から、尿素の純粋水溶液からの核化挙動ならびに、不純物効果について次のような考察を試みた。

中西ら<sup>27)</sup>の分子動力学法による計算機実験によれば、尿素は水-尿素相互作用に起因する水構造破壊子<sup>32)</sup>ではなく、むしろ自己会合性の極めて強い分子である。尿素の水溶解性が非常に高いことや、上記した、一般と異なる核化挙動は尿素の自己会合性と関連しているのではないかと考えられる。Oliverら<sup>31)</sup>はDSCによるn-アルカン(C<sub>10</sub>-C<sub>32</sub>)の核発生の測定から、 $\sigma \times 10^3$  [J/m<sup>2</sup>]は炭素数の増加とともに14.0から6.9に減少することを見だし、この減少は溶質が大きくなるほどエネルギー的に核化時の再配列が容易になるためであると説明している。自己会合性の高い尿素の溶質単位は大きく構造化されているとすると、尿素結晶の $\sigma$ 値は小さいことが予想される。実際その値は、例えば  $T_m=293-302K$  で  $6.54 \times 10^{-3} J/m^2$  であるのに対し、第2章で検討したチオ尿素の $\sigma$ 値は同一温度域で  $23 \times 10^{-3} J/m^2$  であった。

一方、溶質単位が大きくなると拡散項 $k_2$ は小さくなると考えられる。実際、尿素系の $k_2$ はチオ尿素系の $10^{-4}$ 倍以下 ( $\log(k_2/N_{0.05})$ は尿素3.44、チオ尿素7.82)であった。以上のことから、尿素の高い自己会合性は $\sigma$ および $k_2$ の低下を招来し、その際 $k_2$ の相対的低下効果が大きいため核化しがたく、 $\Delta T_m$ がチオ尿素と比較して大きくなったものと考えられる。さらにFig.3-8に示す、 $k_2$ の $1/T_m$ に対する正の依存性も尿素の強い自己会合性に起因している。自己会合過程を一つの速度過程とすると、自己会合は温度上昇とともに加速され、溶質単位が大きくなり $k_2$ が小さくなるためと考えられる。

次に、本実験で検討した不純物はFigs.3-4,3-5が示すように核化促進効果を示

した。Table 3-1 から、純水溶液系と比較して $k_2$ 値はあまり変化せずに $\sigma$ 値が減少していることから、この効果は不純物が尿素の自己会合性を促進したためではなく、チオ尿素/H<sub>2</sub>O系におけるチオシアン酸アンモニウムの不純物効果と同様に、尿素の溶質単位(クラスター)形成時の不均質中心として働くことによって現れたものと考えられる。

### 3.6 結言

尿素の静止水溶液からの1次核化現象を純粋系ならびにビュウレットおよびシアヌル酸を不純物とする系について、検討し次の結果を得た。

(1) 尿素は通常と異なる核化挙動を示し、準安定域の幅は飽和温度の低下につれて広がること、溶解度の低いチオ尿素と比較して $\sigma$ 値は低下するが同時に $k_2$ 値が異常に低下するため核化しがたいこと、 $k_2$ は低温になるほど大きくなることを見だし、これらの結果を尿素の高い自己会合性に起因するとして考察を試みた。

(2) 不純物は核化促進効果を示すが、それは尿素の会合性を促進するのではなく、溶質単位(クラスター)形成時に不均質中心として働くことによると考えられる。



## 第4章 塩化カルシウム含水塩の融液からの核化現象<sup>16)</sup>

### 4.1 緒言

太陽熱利用法の一つとして潜熱利用型蓄熱法が種々検討されている。この方法は物質の融解（太陽熱の吸収）と結晶析出（融解熱の放出）という2つの相転移を利用する方法である。この相転移サイクルを順調に反復させるためには、エネルギー障壁の高い固相生成を適切に起こさせる必要があり、そのためには、蓄熱材物質の融液からの晶析、とりわけ核発生現象についての定量的知見を得ることが大切である。しかし、蓄熱法の開発研究が多い中で、上記の観点からに基づく基礎的研究は少ない。

たとえば、実用可能な化合物の一つとして、融点 $28.8^{\circ}\text{C}$ 、融解熱 $170\text{--}180\text{kJ/kg}$ を持つ、塩化カルシウム6水塩( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )が注目されている。しかし、純6水塩系では、Fig.4-1<sup>2)</sup>に示す相図より、冷却時にまず $\alpha$ -4水塩結晶が生じ、ついで6水塩の包晶反応が起こる (Fig.4-1,a)。また融解時には $\alpha$ -4水塩の溶解速度が6水塩のそれより遅いことから相分離が生じやすく、そのさい有効に利用できる6水塩結晶化熱を減少させるため、融解-凝固の長期サイクル使用には好ましくない。さらに、実プラントにおける凝固時の過冷却温度幅が $10^{\circ}\text{C}$ 前後で、過冷却温度幅が大きいことも望ましくない<sup>1, 3, 21)</sup>。そのため、有効な核化促進剤が必要である。

そこで、本研究では、溶液からの核化現象についてはあるが、第1章から第3章で述べた核化現象測定法に関する知見を融液系に適用し、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ について、(1)  $\alpha$ -4水塩と6水塩の相分離現象を生じさせないこと、(2) 過冷却温度幅を小さくすること、(3) (1)と(2)の基礎となる核化挙動を把握すること、の目的で検討を行った。

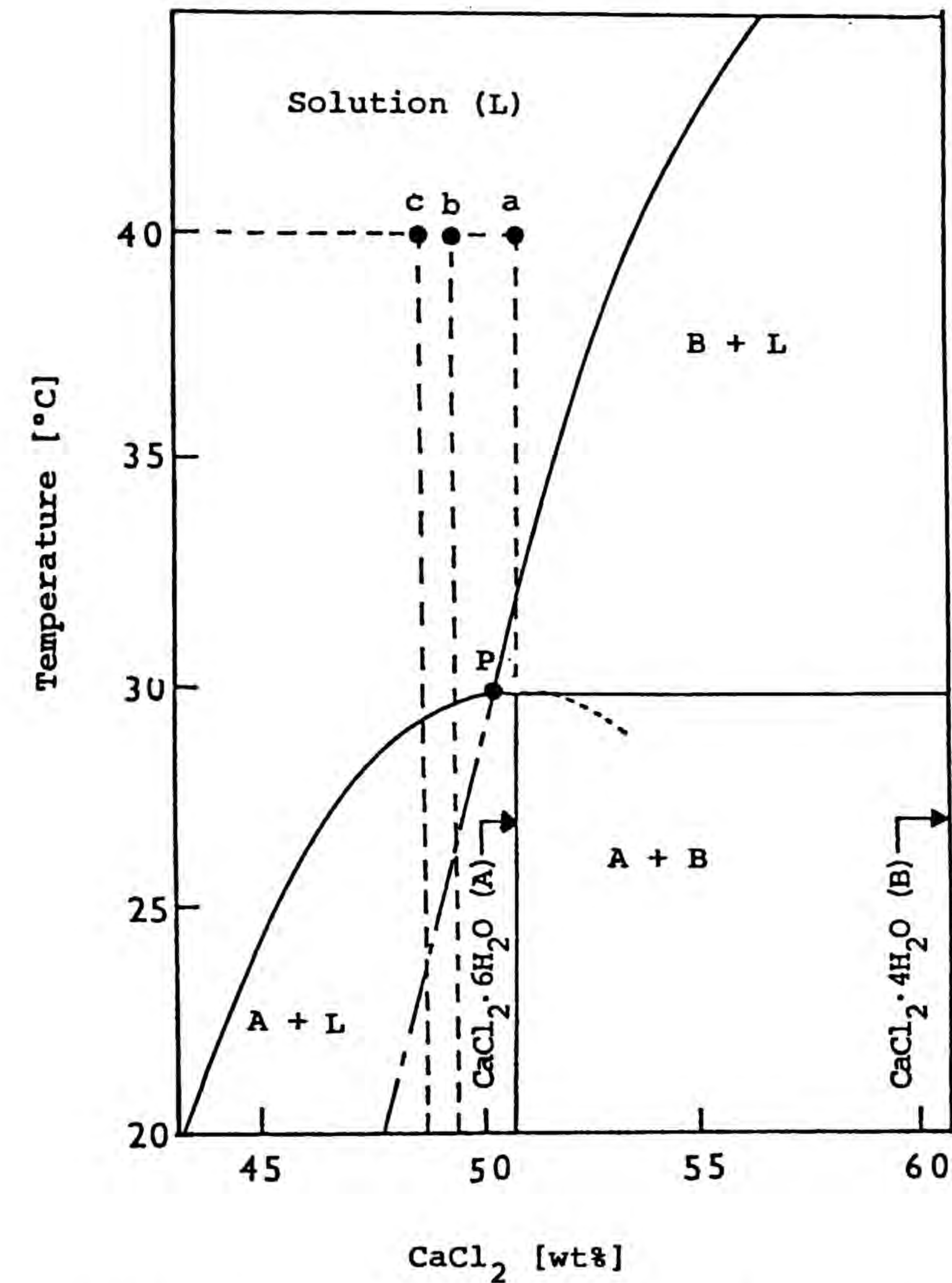


Fig.4-1 Phase diagram of  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system<sup>2)</sup>.

- P : peritectic point  
 a :  $\text{CaCl}_2 = 50.66 \text{ wt\%}$ ,  $1/x = 6$   
 b :  $\text{CaCl}_2 = 49.44 \text{ wt\%}$ ,  $1/x = 6.3$   
 c :  $\text{CaCl}_2 = 48.68 \text{ wt\%}$ ,  $1/x = 6.5$   
 (  $x = \text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$  [mole ratio] )



## 4.2 実験

第2章で使用した示差走査熱量計 (DSC、島津製作所製DT-30型、最大感度5mJ/s、測定レンジ100mJ/s) を用い、静止下で一定冷却速度法により核化温度を測定した。

実験は次のように行った。試料をDSC用Al製サンプルパンに密封した。サンプルパンとしては、固体用 (島津製作所製、P/N201-53090)、および液体用 (P/N201-52943) の二種類を用いた。両者共に内径は0.54cmであるが、上蓋の形状が異なり、固体用ではフラット型、液体用では凸面型である。したがって、固体用では試料はパンの上部と下部のパン壁に接触するが、液体用は試料の下部のみがパン壁に接触するという、試料の密封状態の違いがある。この作成した試料パンを40°Cに1時間保ち試料を充分融解状態にし、その後所定の冷却速度bで冷却し、発熱ピークより $T_4$  ( $\alpha$ -4水塩結晶化温度) および $T_6$  (6水塩結晶化温度) を求めた。

試料重量 $W$  [g]=0.0048-0.0245,  $b$  [K/min]=1, 2, 5, 10である。また、試料として、次の6種を用いた。モル比  $x = \text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/6$  の6水塩 (1) のほか、 $x = 1/6.3$  (2)、 $x = 1/6.5$  (3) および1wt%の  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4)、2wt%  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5)、0.2wt%  $\text{NaCl}$  (6) を含む6水塩。

## 4.3 結果と考察

Fig.4-2 に $b$  [K/min]=5で得た各試料のDSCチャートを例示する。溶液からの核発生では、試料体積 $V$ 、核化温度 $T_n$ 、試料溶液の飽和温度 $T_0$  とすると、 $\ln(b/V)$  と $T_n$  又は $\Delta T_n (=T_0 - T_n)$  の間により直線性が得られる (Eq.(1-9), Figs.1-2, 2-

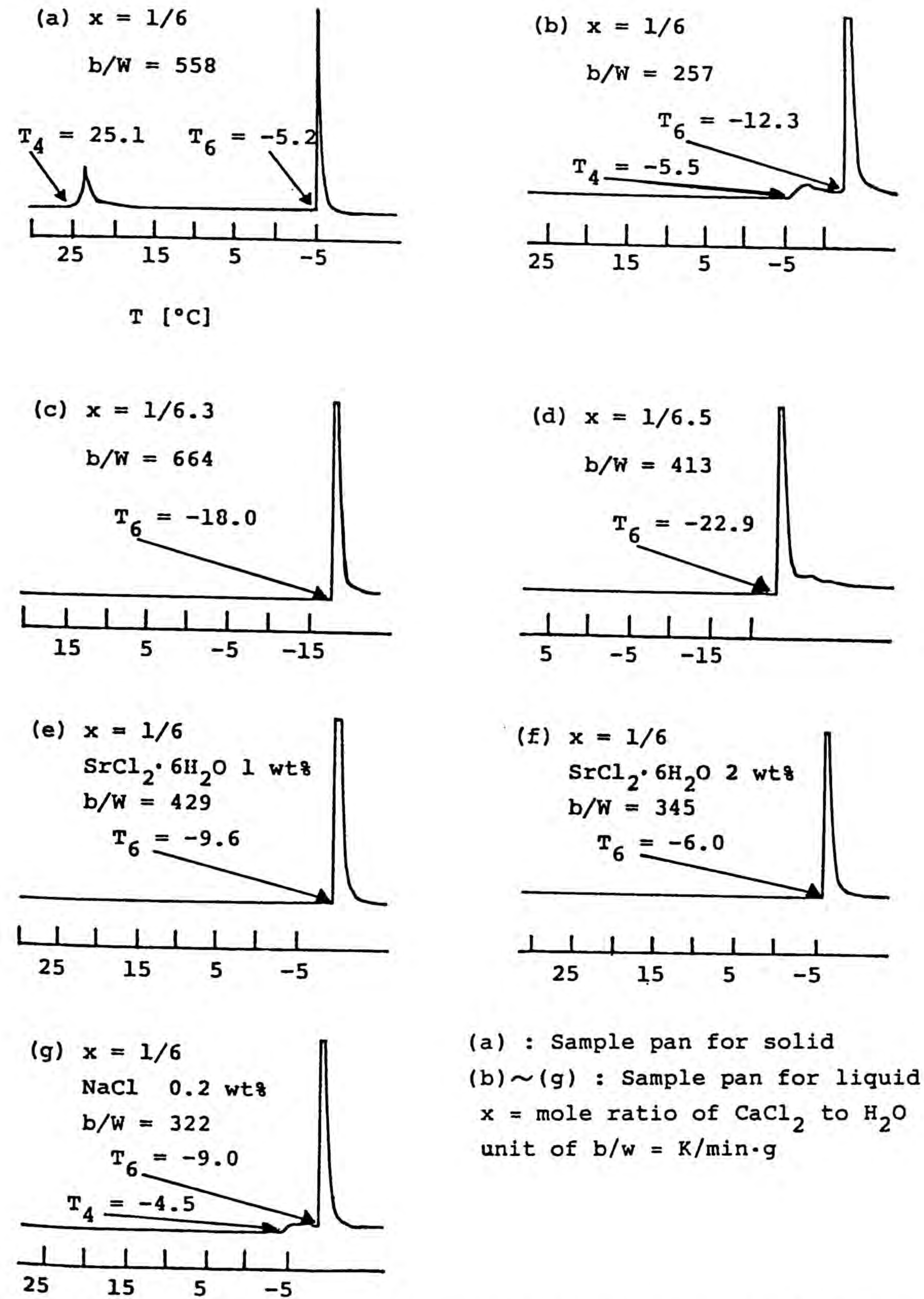


Fig.4-2 DSC charts at constant cooling rate,  $b = 5 \text{ K/min}$ .



3,2-6,3-3参照) ことから、Fig.4-2 に例示する測定値を  $\ln(b/W)$  と  $T_4$  および  $T_6$  の関係で整理したところ、 $T_6$  に関してはほぼ直線関係が得られた。結果を Figs.4-3,4-4 に示す。

### 4.3.1 容器形状の効果

Fig.4-2(a)はDSC固体用試料パンを、Fig.4-2(b)は液体用パンをそれぞれ用い、純6水塩を試料とした場合の結果である。いずれも、 $T_4, T_6$  が現れるが、固体用パンを用いた場合の方が液体用パンの場合より、 $T_4, T_6$  ともに高温側にあり、また固体用パンでは $T_4$ と $T_6$ の間隔が大きくなっている。またFig.4-3 でみると、 $T_6$  については両種のパン (○固体用、○液体用) 共に  $\ln(b/W)$  と  $T_6$  の間に同一の勾配を持つ直線関係がほぼ成立した。しかしFig.4-4 に示すように、 $T_4$  については固体用パンでは25℃付近に集中する一方、液体用では、-12~3℃間に分散している。これらの相違は、両サンプルパン内の試料の密封状態の相違によると考えられるが、その詳しい理由は不明である。

以下の測定には全て液体用サンプルパンを用いた。

### 4.3.2 水の添加効果

Fig.4-2 の(b)と(c),(d)の比較からわかるように、過剰の水を添加したものをを用いると、 $\alpha-4$ 水塩の結晶化を示す $T_4$ が現れず、また6水塩の結晶化を示す $T_6$ は低温側へ移行する。すなわち、6水塩の核化が起こりにくくなることを意味している。しかし、Fig.4-3の○ ( $x=1/6$ )、● ( $x=1/6.3$ )、● ( $x=1/6.5$ ) が示すように、直線の勾配は小さくなり、冷却速度の減少とともに $T_6$ は水の添加量に関係なく一定値に収束していく傾向がみられる。Fig.4-1 に示す相図上の点a,b,c

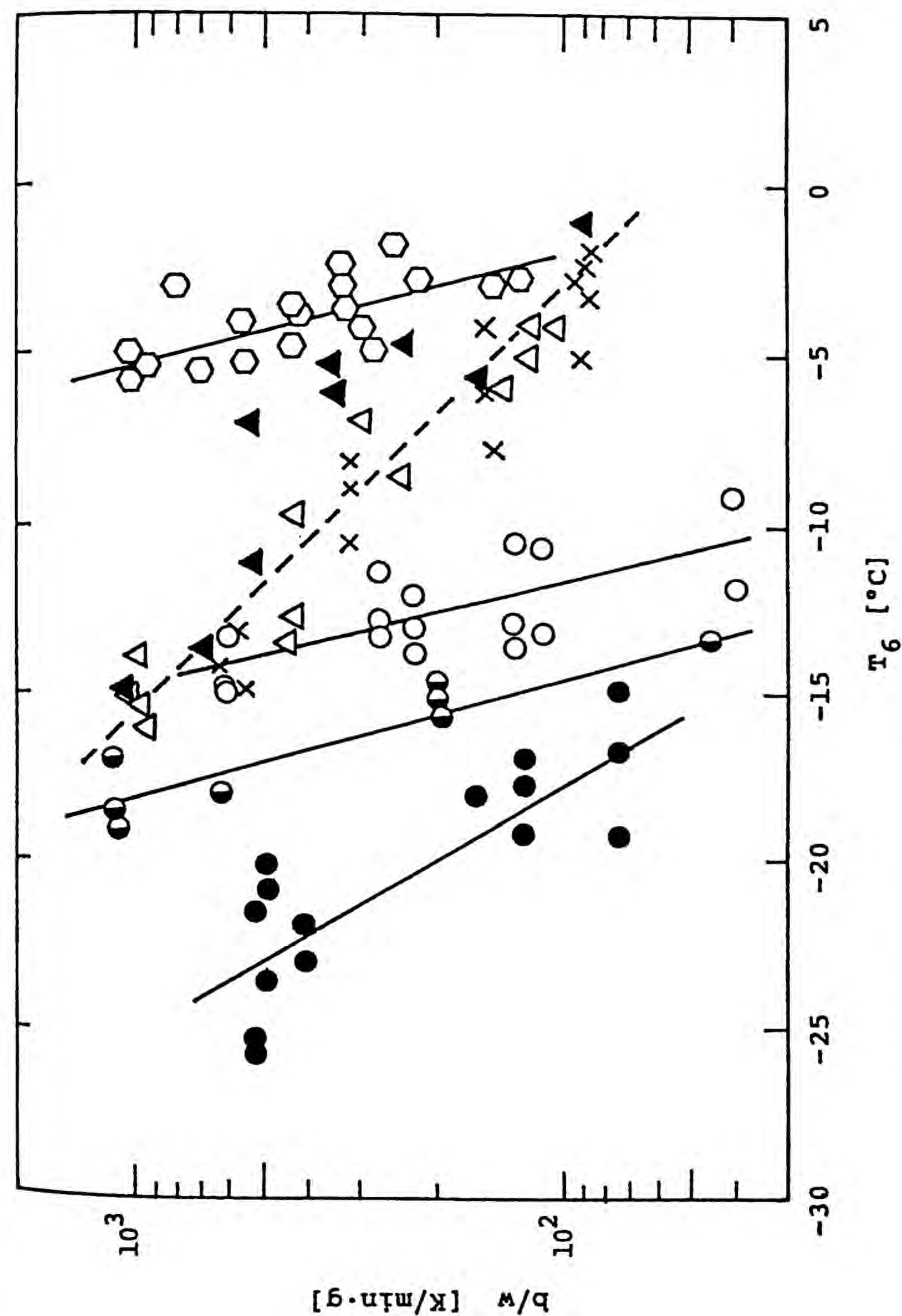


Fig.4-3 Correlation of  $\ln(b/W)$  to  $T_6$ .  
 Sample pan for solid ;  $x = 1/6$  (○)  
 Sample pan for liquid ;  $x = 1/6$  (○),  
 $x = 1/6.3$  (●),  $x = 1/6.5$  (●),  
 $x = 1/6, \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 wt% (△),  
 $x = 1/6, \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2 wt% (▲),  
 $x = 1/6, \text{NaCl}$  0.2 wt% (X).



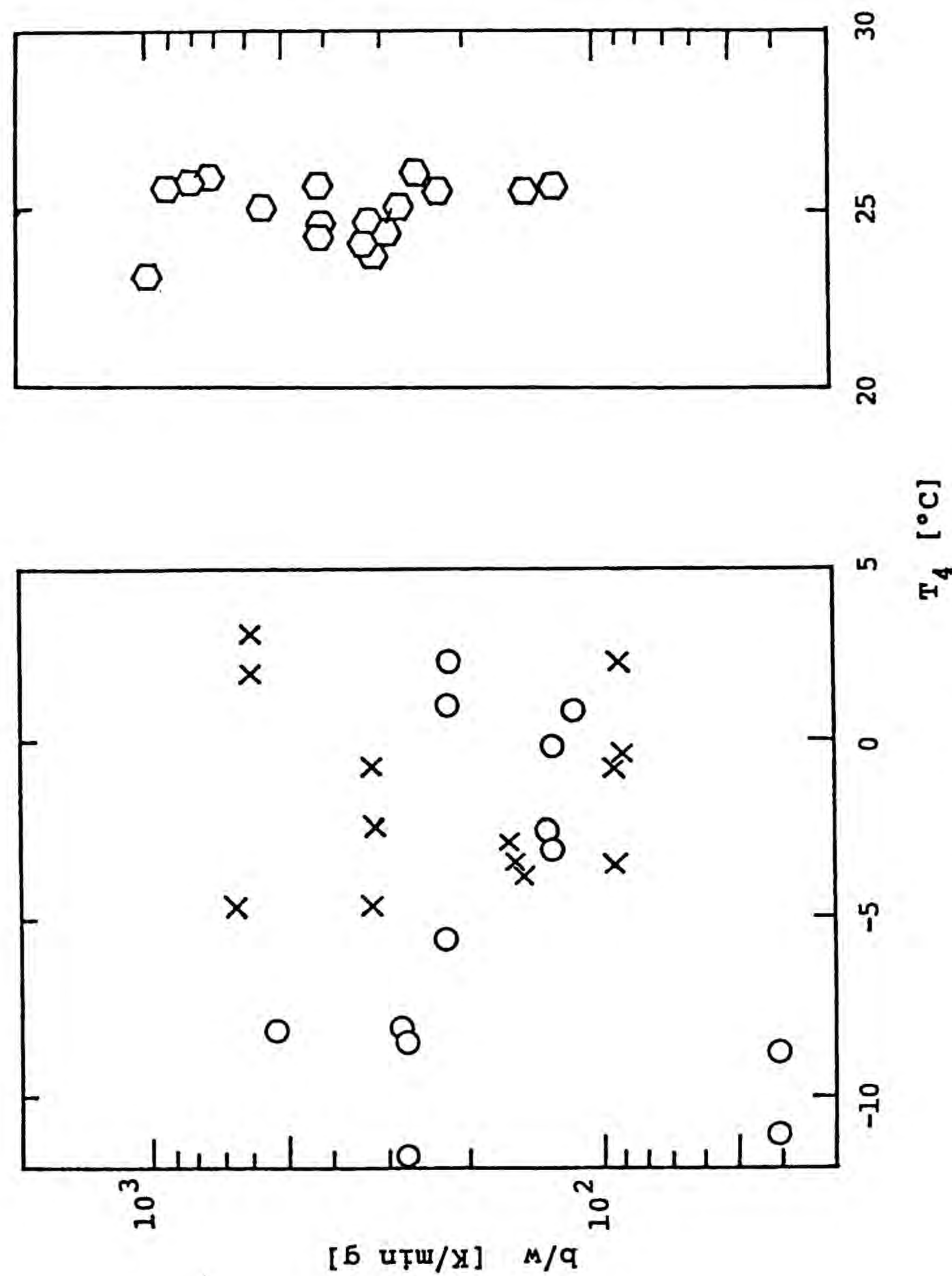


Fig.4-4 Correlation of b/W to  $T_4$ .  
 Sample pan for solid;  $x = 1/6$  (○),  
 Sample pan for liquid;  $x = 1/6$  (○),  
 $x = 1/6$ , NaCl 0.2 wt% (X).

は上記3試料の初期操作点に対応するが、この図から水の添加によって $T_4$ が現れないことがわかる。また試料による $T_6$ の相違は、過剰水が増えると試料の溶解状態性が増して核化が起こりにくくなり、冷却速度が大きいほどその影響が大きく現れるためと考えられる。

### 4.3.3 不純物添加の効果

Figs.4-2(e)と(g)および Figs.4-3と4-4は $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と同じ結晶構造をもつ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を1、2wt%およびNaClを0.2wt%、それぞれ $x=1/6$ の六水塩に添加した場合の結果である。 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が共存すると $T_4$ は現れず、 $T_6$ は添加量が増えるに従い高温側へ移る。Fig.4-5はCarissonら<sup>3)</sup>のデータより作成した、上記の不純物を添加した場合の $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系相図の変化を示したものである。 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加する(Fig.4-5,(2))と、4水塩の融点が低下し、6水塩の融点が上昇する。逆にNaClを添加する(Fig.4-5,(3))と、4水塩の融点が上昇し、6水塩の融点が低下する。

以上のことから、不純物を添加した場合の本実験の結果(Figs.4-3, 4-4)を考察すると、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の添加した場合、4水塩が生じなくなったのは、4水塩の融点が低下したためであり、また、 $T_6$ が冷却速度が小さいほど高温側へ移動したのは、冷却速度が小さいほど、不純物の核化促進効果が大きく現れるためと考えられる。また、NaClを添加したときの $T_6$ の上昇、すなわち、6水塩の核化促進は、4水塩の融点の上昇により4水塩が生じやすくなり、これが一種の不均一核として作用したためと考えられる。さらに、純6水塩とNaClを添加した試料の $T_4$ とb/Wの関係を比較すると(Fig.4-4)、NaCl添加試料の方が分散度が小さく、 $T_4$ の冷却速度に対する影響の受け易さが小さいことを示している。これは、融点の変化により4水塩の固化が起こり易くなっているためと考えられる。



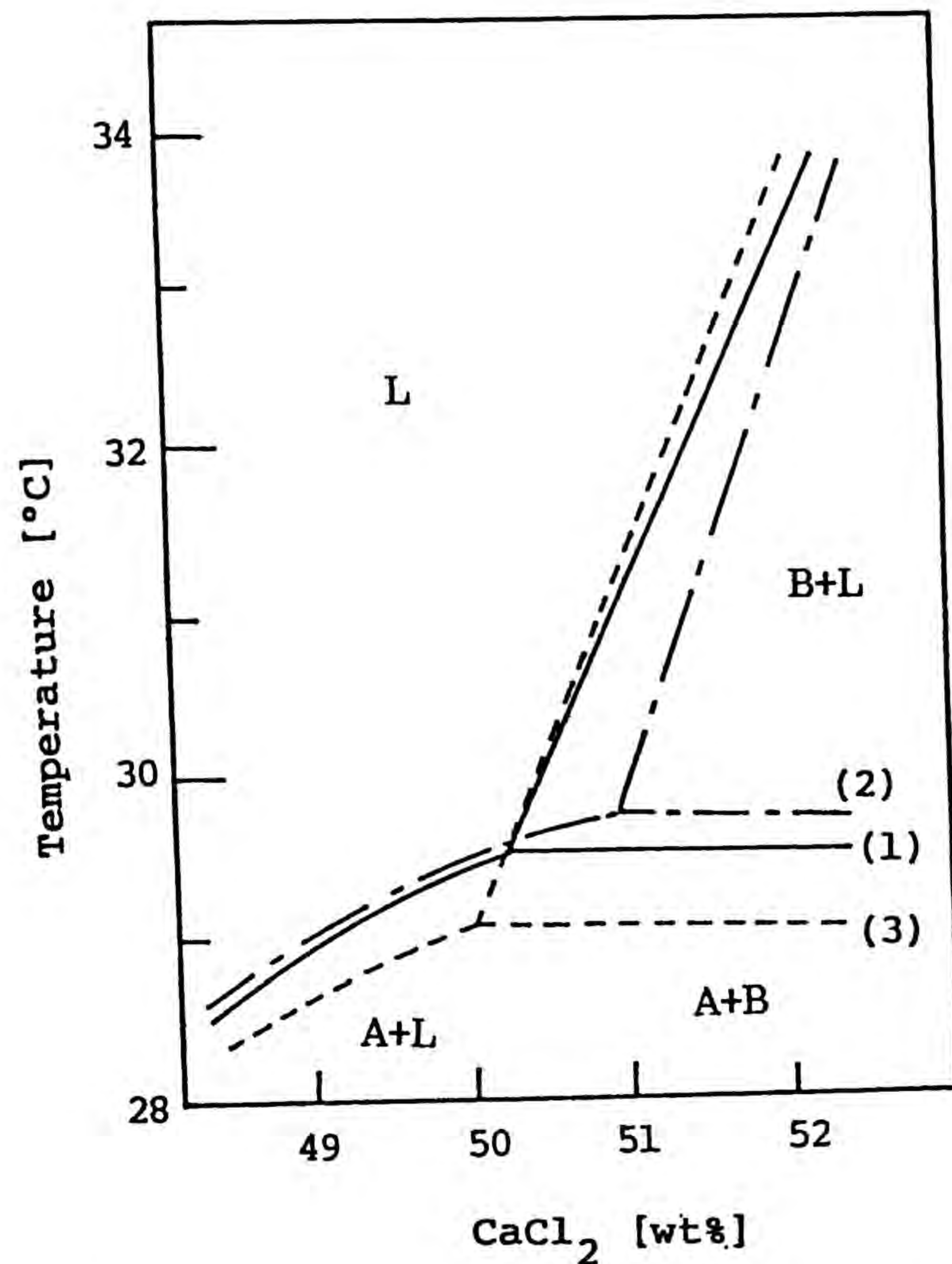


Fig.4-5 Phase diagram of CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system<sup>3)</sup>.  
 (1)  $x = 1/6$   
 (2)  $x = 1/6$ , SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 2 wt%  
 (3)  $x = 1/6$ , NaCl 2wt%  
 L:solution, A:CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, B:CaCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O

#### 4.4 結言

太陽熱の有効利用のための潜熱利用型蓄熱剤の一つとして、塩化カルシウム6水塩を取り上げ、その融液からの核化現象をDSCを用い一定冷却速度法で検討し次の結果を得た。

- (1) 核化温度は使用容器の形状により影響をうける。
- (2) 水を過剰に添加すると、4水塩は析出せず、また、6水塩の結晶化温度は低温側へ移り、核化が抑制される。
- (3) SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>OおよびNaClはともに6水塩の核化を促進した。これは不純物の添加によって相図が変化するためである。SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>Oを添加すると、6水塩の融点が上昇するためであり、一方NaClを添加すると融点の上昇に伴って核化しやすくなる4水塩が不均一核として作用するためである。



# 使用記号

A	= Eq. (1-9)により定義される定数	[K/min·cm <sup>3</sup> ]
a	= 溶質1個の占有面積 = d <sup>2</sup>	[m <sup>2</sup> /solute]
B	= Eq. (1-9)により定義される定数	[K <sup>-1</sup> ]
b	= 冷却速度	[K/min]
C	= 濃度	[mol/l]
C <sub>0</sub>	= 初期濃度	[mol/l]
C <sub>1</sub>	= T <sub>1</sub> における濃度	[mol/l]
C <sub>imp</sub>	= 不純物濃度	[mol/l]
C <sub>n</sub>	= 核化時における試料溶液濃度	[mol/l]
C <sub>s</sub>	= 飽和濃度	[mol/l]
d	= 溶質の大きさ = v <sup>1/3</sup>	[nm/solute]
ΔH <sub>sol</sub>	= 結晶のみかけの溶解熱	[kJ/mol]
J	= 均一核化速度	[number/cm <sup>3</sup> ·s]
J'	= 表面2次元核生成速度	[number/cm <sup>2</sup> ·s]
k	= ボルツマン定数	[J/K]
k <sub>1</sub>	= Eq. (1-2)' によって定義される核化速度定数	[1/s]
k <sub>2</sub>	= Eq. (1-6)のVBD式の前指数項	[1/s]
k <sub>1</sub> '	= Eq. (2-2)によって定義される核化速度定数	[1/s]
k <sub>2</sub> '	= Eq. (2-1)によって定義される核化速度定数	[1/s]
M <sub>T</sub>	= Eq. (1-8)により定義される傾き	[K]
M <sub>w</sub>	= 分子量	[-]
m	= 3次元臨界核を構成する溶質の個数	[-]
m'	= 2次元臨界核を構成する溶質の個数	[-]

N <sub>A</sub>	= アボガドロ数	[1/mol]
N <sub>obs</sub>	= T <sub>n</sub> における発生核数	[-]
Q	= 晶析熱	[kJ/mol]
q	= 結晶化による発熱量	[mJ]
r <sub>c</sub>	= 3次元臨界核の半径	[nm]
r <sub>c</sub> '	= 2次元臨界核の半径	[nm]
S	= Tにおける飽和度 = C/C <sub>s</sub>	[-]
S <sub>1</sub>	= T <sub>1</sub> における飽和度 = C <sub>1</sub> /C <sub>s</sub>	[-]
S <sub>n</sub>	= T <sub>n</sub> における飽和度	[-]
T	= 温度	[K, °C]
T <sub>0</sub>	= サンプルの初期飽和温度	[K]
T <sub>1</sub>	= 晶析温度	[K]
T <sub>n</sub>	= 核化温度	[K]
$\bar{T}_n$	= 実測したT <sub>n</sub> の平均値	[K]
T <sub>n,600</sub>	= b/V=600 [K/min·cm <sup>3</sup> ]における核化温度	[K]
T <sub>n,500</sub>	= b/V=500 [K/min·cm <sup>3</sup> ]における核化温度	[K]
T <sub>4</sub>	= CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> Oの核化温度	[K]
T <sub>6</sub>	= CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> Oの核化温度	[K]
ΔT <sub>n</sub>	= 準安定域幅 = T <sub>0</sub> -T <sub>n</sub>	[K]
ΔT <sub>n</sub> ((KNO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> )	= KNO <sub>3</sub> 存在下における準安定域幅	[K]
ΔT <sub>n</sub> ((Me(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ) <sub>n</sub> )	= Me(NO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> 存在下における準安定域幅	[K]
ΔΔT <sub>n</sub> (Me <sup>n+</sup> )	= Eq. (1-11) で定義される、準安定域幅に対する陽イオン効果	[K]



t	= 時間	[s]
t <sub>1</sub>	= T <sub>0</sub> よりT <sub>1</sub> までの時間	[s]
V	= 試料溶液の体積	[cm <sup>3</sup> ]
v	= 溶質1個の体積 = v <sub>m</sub> /N <sub>a</sub>	[cm <sup>3</sup> /solute]
v <sub>m</sub>	= モル結晶体積	[cm <sup>3</sup> /mol]
W	= 試料重量	[g]
x	= 水に対するCaCl <sub>2</sub> のモル比	[-]
σ	= 表面エネルギー	[J/m <sup>2</sup> ]
σ <sub>0</sub>	= 純粋溶液中での表面エネルギー	[J/m <sup>2</sup> ]
σ <sub>imp</sub>	= 不純物含有溶液中での表面エネルギー	[J/m <sup>2</sup> ]
Δσ	= σ <sub>0</sub> - σ <sub>imp</sub>	[J/m <sup>2</sup> ]
σ'	= 表面エネルギーの線密度	[J/m]
σ <sub>d</sub>	= σ'/d	[J/m <sup>2</sup> ]

## 引用文献

- 1) Abhat, A : Solar Energy, 30, 313 (1983)
- 2) Berghorsson, B : Acta Chem. Scand., 26, 1202 (1972)
- 3) Carisson, B., H. Stymy and G. Wettermark : Solar Energy, 23, 343 (1979)
- 4) Dugua, J. and B. Simon : J. Crystal Growth, 44, 265 (1978)
- 5) Frenkel, J. : "Kinetic Theory of Liquids", (Oxford Press) (1949)
- 6) Garcia-Ramos, J.V. and P. Garmona : J. Crystal Growth, 57, 336 (1982)
- 7) Glasner, A. and J. Kenat : *ibid.*, 2, 119 (1978)
- 8) Harano, Y. and K. Oota : J. Chem. Eng. Jpn., 11, 119 (1978)
- 9) *idem.* : *ibid.*, 11, 159 (1978)
- 10) Harano, Y., K. Nakano, M. Saito and T. Imoto : *ibid.*, 9, 373 (1976)
- 11) Harano, Y., T. Nakata and Y. Yamamoto : "Industrial Crystallization 81", p.3 (North-Holland Publishing Co.) (1982)
- 12) Harano, Y. and Y. Yamamoto : *ibid.*, p.137
- 13) Harano, Y., H. Yamamoto and T. Miura : J. Chem. Eng. Jpn., 14, 439 (1981)
- 14) *idem.* : Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ., 22, 137 (1981)
- 15) Haussuhl, S. : Phys. Status Solidi. (a) 6K23 (1971)
- 16) Kamskii, E.V. : "Industrial Crystallization 78", p.105 (North-Holland Publishing Co.) (1979)
- 17) 柏原、原納： 化学工学論文集、12, 489 (1986)
- 18) 柏原、日比、原納： 化学工学論文集、13, 581 (1987)
- 19) 柏原、中田、原納： 化学工学論文集、12, 513 (1986)
- 20) 柏原、山口、原納： 化学工学論文集、14, 504 (1988)



- 21) 木村、甲斐： エネルギー・資源、 5, 586 (1984)
- 22) 松本： 表面、 17, 291 (1979)
- 23) McBain, J.W. : "Colloid Science", p.131 (1954)
- 24) 宮島： "化学の領域 増刊106号" p.83 (南江堂) (1976)
- 25) Nakai, T. : Bull.Chem.Soc.Jpn., 42, 2143 (1969)
- 26) Nakai, T. : J.Chem.Eng., 3, 83 (1973)
- 27) 中西、田中： 化学、 39, 20 (1984)
- 28) Nielsen, A.E. : "Kinetics of Precipitation", p.40 (Pergamon Press Ltd.) (1964)
- 29) 日本化学会編： "化学便覧" (丸善) (1975)
- 30) Nyvlt, J. : "Industrial Crystallization" (1978)
- 31) Oliver, M.J. : J.Crystal Growth, 30, 343 (1975)
- 32) 竹口： "化学の領域 増刊106号" p.116 (南江堂) (1976)
- 33) Van Hook, A. : "Crystallization, Theory and Practice", p.176 (Champan and Hall, Ltd.) (1963)
- 34) Wojciechowski, B. : J.Crystal Growth, 52, 824 (1981)
- 35) 山本、竹田、原納： 化学工学論文集、 8, 423 (1982)

## 第2編 1次核化ならびに微結晶の凝集に与える攪拌の影響

第1編においては、晶析現象に対する影響因子である攪拌の効果を除くため、静止系について検討した。

これに対し、第2編では、晶析現象に対する影響因子である攪拌の影響を検討するため、攪拌によって核（微結晶子）の発生がどの様に影響を受けるのか、またさらに発生核が大きい結晶に成長するまでの重要な過程である微結晶の凝集現象に攪拌はどの様に影響するのかについて検討する。

序論に述べた様に、工業晶析操作は攪拌下で行われることが多く、攪拌がどの様に晶析現象に影響するかを把握することが必要である。また、攪拌下における晶析現象は、1次核発生・2次核発生・凝集・オストワルド熟成といった現象が起こり、これらの一つ一つを明確にしておかねばならない。

そこで、本編では、第5章において、攪拌が1次核の発生にどのように影響するかについて検討し、第6章において、核発生後の挙動（凝集・オストワルド熟成）について検討する。

第5章では、攪拌槽型晶析器を用い、待ち時間法（一定温度法）において、攪拌が新相出現（1次核発生）に対しどの様に影響するかを、光透過法を検出手段とし、核発生までの待ち時間により検討する。

第6章では、攪拌槽型晶析器内でいったん微結晶子を発生させ、その後の微結晶子の挙動について、コールターカウンタを用い一定時間毎に粒径分布を測定し、核発生後の挙動つまり凝集・オストワルド熟成について検討する。



## 第5章 L-グルタミン酸水溶液からの核化に及ぼす攪拌強度の影響<sup>9)</sup>

### 5.1 緒言

工業晶析操作は主に攪拌下で行なわれ、その核化現象の主役は2次核化である。したがって多くの研究が2次核化について行われているが、依然として不明な点が多い。この2次核化現象を解明するためには、母結晶が存在しない条件下で起こる1次核化現象についての知見を得る必要がある。

以上の観点から、L-グルタミン酸を試料とし、一定温度法（待時間法）より、L-グルタミン酸水溶液からの1次核化におよぼす攪拌強度の影響を検討した。

### 5.2 実験

#### 5.2.1. 実験装置および実験方法

本実験で用いた回分式完全混合槽型晶析器を Fig.5-1 に示す<sup>7)</sup>。内径80mm、高さ110mmのガラス製円筒管で、この上部を平面すり接合部をもつガラス蓋で密封し、内部に光透過測定用ダイオードとフォトレジスター（フォトダイオード：GL-51AR, シャープ（株）製、ピーク波長 6550Å；フォトレジスター：RE-350, シャープ（株）製；アンプリファイヤー：μ725, フェアチャイルド製）が、外部に温冷水循環用ジャケットが、それぞれ取り付けられている。攪拌は長さ34mm、幅10mm、翼角度70°の2枚羽付きガラス棒で、槽内温度の測定は標準温度計で毎回補正した熱電対温度計で、また、核化時間 $\theta$ の測定は、光透過法によって、それぞれ行った。

実験手法を Fig.5-2 に示す。すなわち0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過し

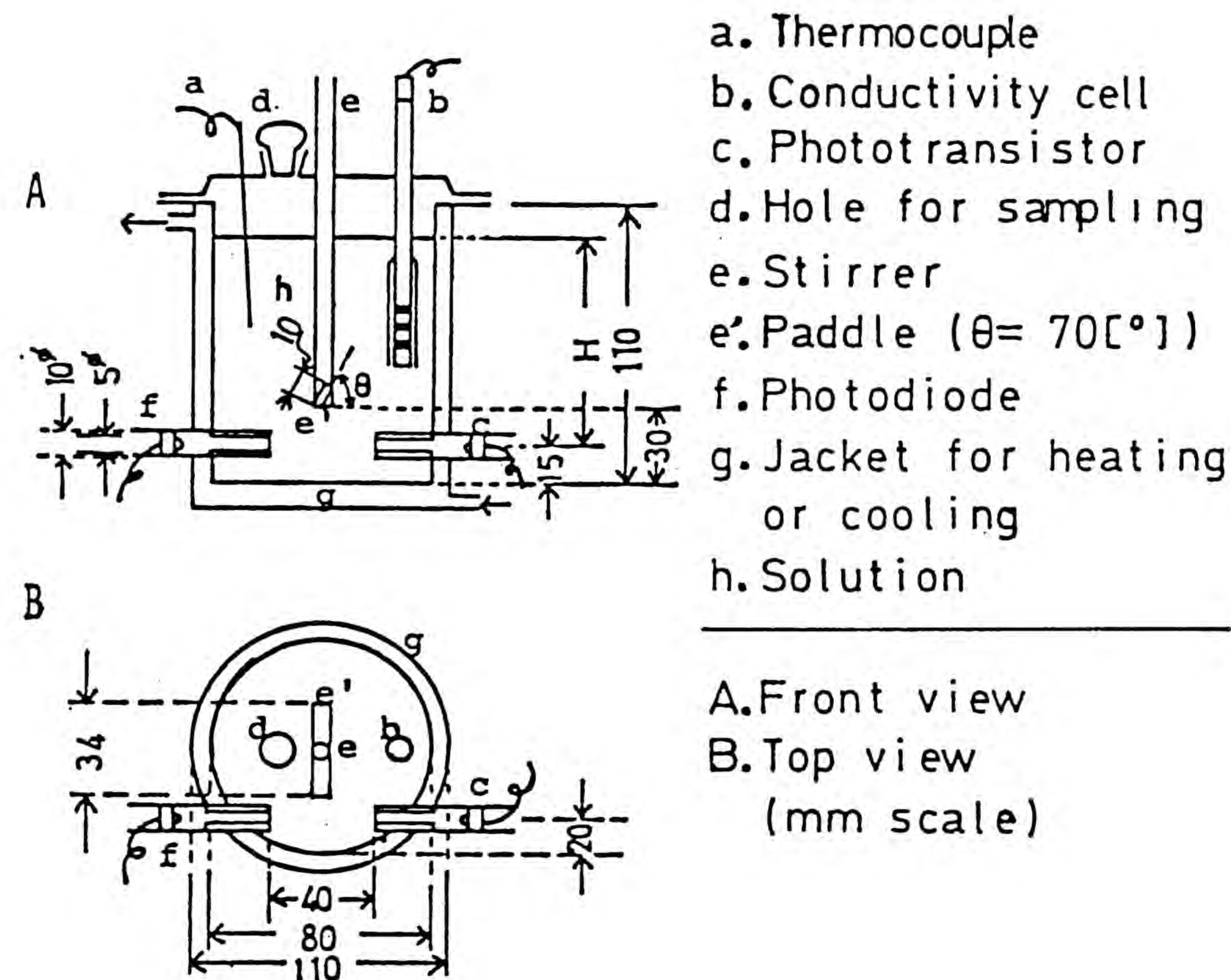


Fig.5-1 Apparatus.



[-] relative light transmittance

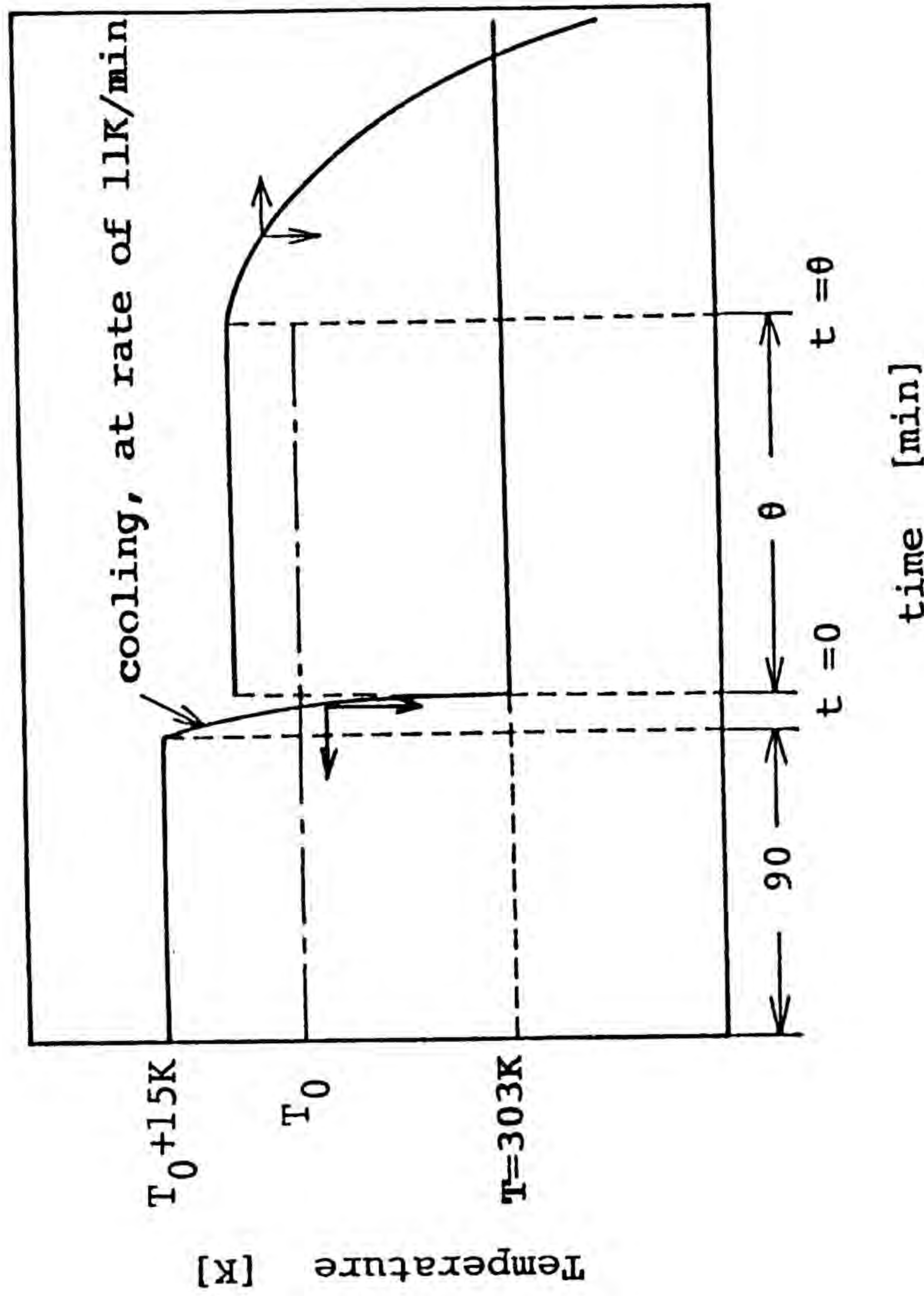


Fig.5-2 Experimental procedure.

た試料溶液500ml を、あらかじめ試料溶液飽和温度 $T_0$ より15K 高温に保った晶析器へ投入し、90分間保って熱前歴の影響を揃える。その後、冷却速度 $11\text{K/min}$ で結晶化温度 $T=303\text{K}$ まで急冷し、結晶化の待ち時間 $\theta$ を求める。ここで結晶化の検出法としては、光透過法を用い、溶液の比透過度の変化より核化時点を決定した。

実験は、同一溶液において同一条件、同一手法で2回行った。すなわち、試薬を溶解・調製した溶液でFig.5-2 に示した手法で待ち時間 $\theta$ を求める (Run I)。ついで、Run I で結晶が析出した溶液を再溶解し飽和温度より15K 高温に90分間保ち、その後同一手法で $\theta$ を求めた (Run II)。

実験条件は次の通りである。結晶化温度  $T[\text{K}]=303$ , 試料初期飽和温度  $T_0[\text{K}] = 333, 328, 323$ 、試料溶液体積  $V[\text{cm}^3] = 500$ 、飽和度  $S[-] = 2.11-3.05$ 、攪拌速度  $N_r[\text{min}^{-1}] = 450-950$  である。

L-グルタミン酸の物性値は次の通りである<sup>23)</sup>。 $\rho_s[\text{g/cm}^3]=1.538, v_m[\text{cm}^3/\text{g}-\text{mol}]=95.6$ , 分子量 $MW=147.1, d[\text{nm}]=0.54$ 。

## 5.2.2 待ち時間法による核化速度の解析法

溶液が核化温度 $T$ に保持されて ( $t=0$ ) から、比透過度が落ち始めるまでの時間 ( $t=\theta$ ) は、核化の定温度における待ち時間である (Fig.5-2参照)。この $\theta$ を用い、一次核化速度は次のように解析することができる<sup>4)</sup>。

光透過度の変化で検出される核発生 (微結晶子生成) が起こるまでの時点 $\theta$ での溶質濃度は、その発生が微小のため、初期濃度とほとんど変わらず一定と考えてよいであろう。したがって、1次核発生速度は、Eqs.(1-2), (1-2')が示すように、飽和度に著しく影響されるが、実質的に時点 $\theta$ までの、 $J$ は一定と取り扱える。

$J$ は、晶析器容積 $V$ 、核 (微結晶子) の数 $N$ とすると、 $J=(1/V)(dN/dt)$ であり、 $t$



= 0~ $\theta$  までの発生核数 $N_{obs}$ とすると、上記のことから、

$$J\theta V = N_{obs} \quad (5-1)$$

Jに関するEq.(1-2)を代入すると次式が得られる。<sup>4)</sup>

$$\log(\theta V) = -\log(k_2/N_{obs}) + M(\log S)^{-2} \quad (5-2)$$

$$M = (16\pi/3)(\sigma/2.303kT)^3 v^2 \quad (5-3)$$

ここで、 $V, k_2, \sigma, v$  および  $k$  は、試料溶液の体積、核化速度の前指数項、核化の表面自由エネルギー、溶質1個の体積 ( $=1.59 \times 10^{-22} [\text{cm}^3]$ ) およびボルツマン定数である。 $N_{obs}$  は時刻  $\theta$  において存在する核(微結晶子)の個数であり、 $\theta$  の検出法が同一である限り一定であると仮定してよいであろう。また、 $S$  は飽和度 ( $=C/C_s; C_s$  は温度  $T$  における飽和溶解度) である。実測値  $\theta$  と飽和度  $S$  の関係にEqs.(5-2)と(5-3)を適用することにより、表面エネルギー  $\sigma$  と核化速度の前指数項 ( $k_2/N_{obs}$ ) を求めることができる。

### 5.3 結果

Run I について、 $T_0 [K] = 333$  一定で、攪拌速度を変化させた場合の比透過度の経時変化を Fig.5-3 に、攪拌速度  $N_r [\text{min}^{-1}] = 650$  一定で  $T_0$  を変化させた場合の Run I ならびに Run II の光透過度の変化を Fig.5-4 にそれぞれ示した。両図より、待時間  $\theta$  は  $N_r$ , Run I か Run II か、および溶液の  $T_0$ 、すなわち初期濃度によって変わることが示される。

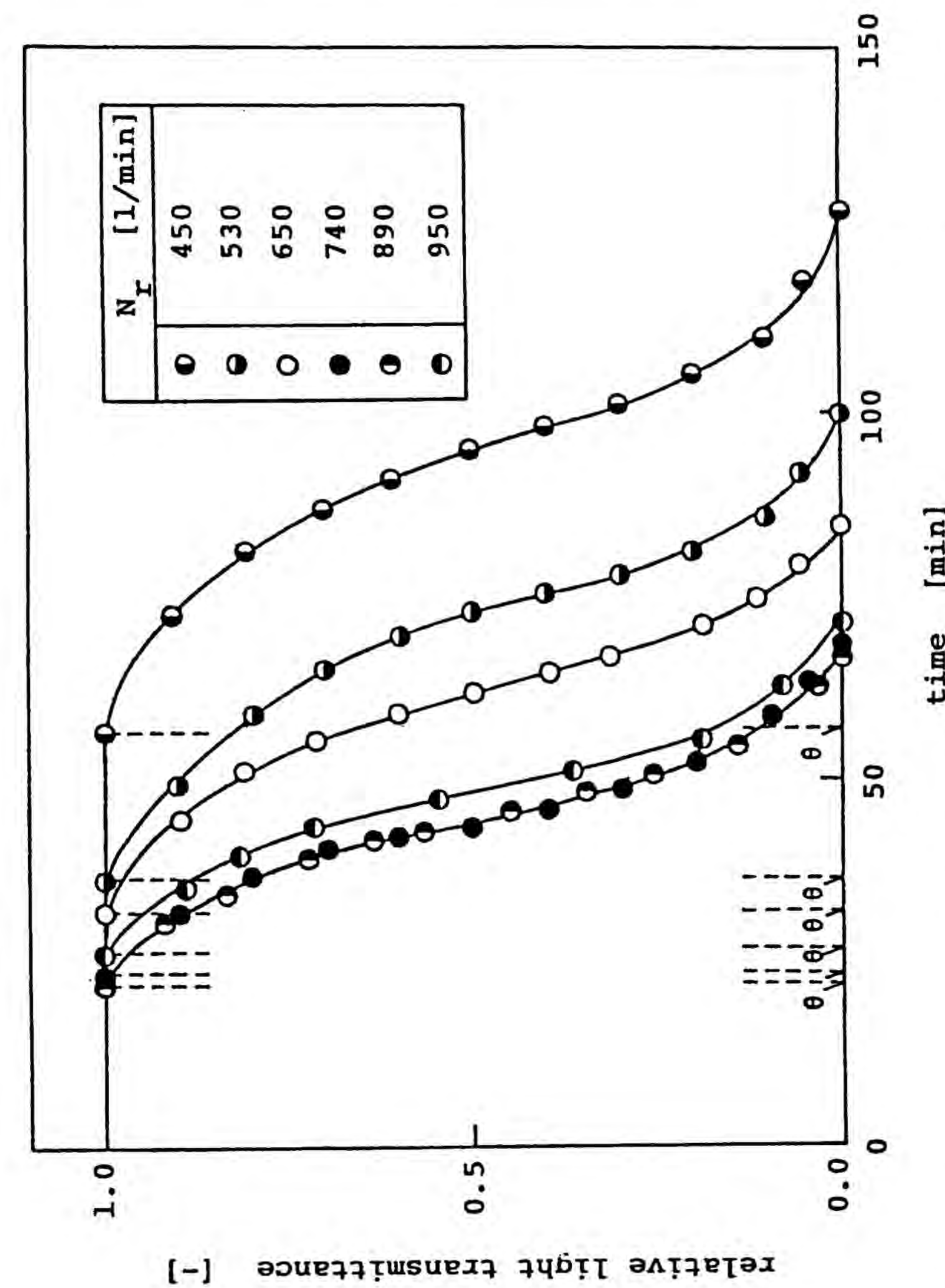


Fig.5-3 Change of relative light transmittance of solution with elapsed time, Run I with  $T_0 = 333 \text{ K}$ .



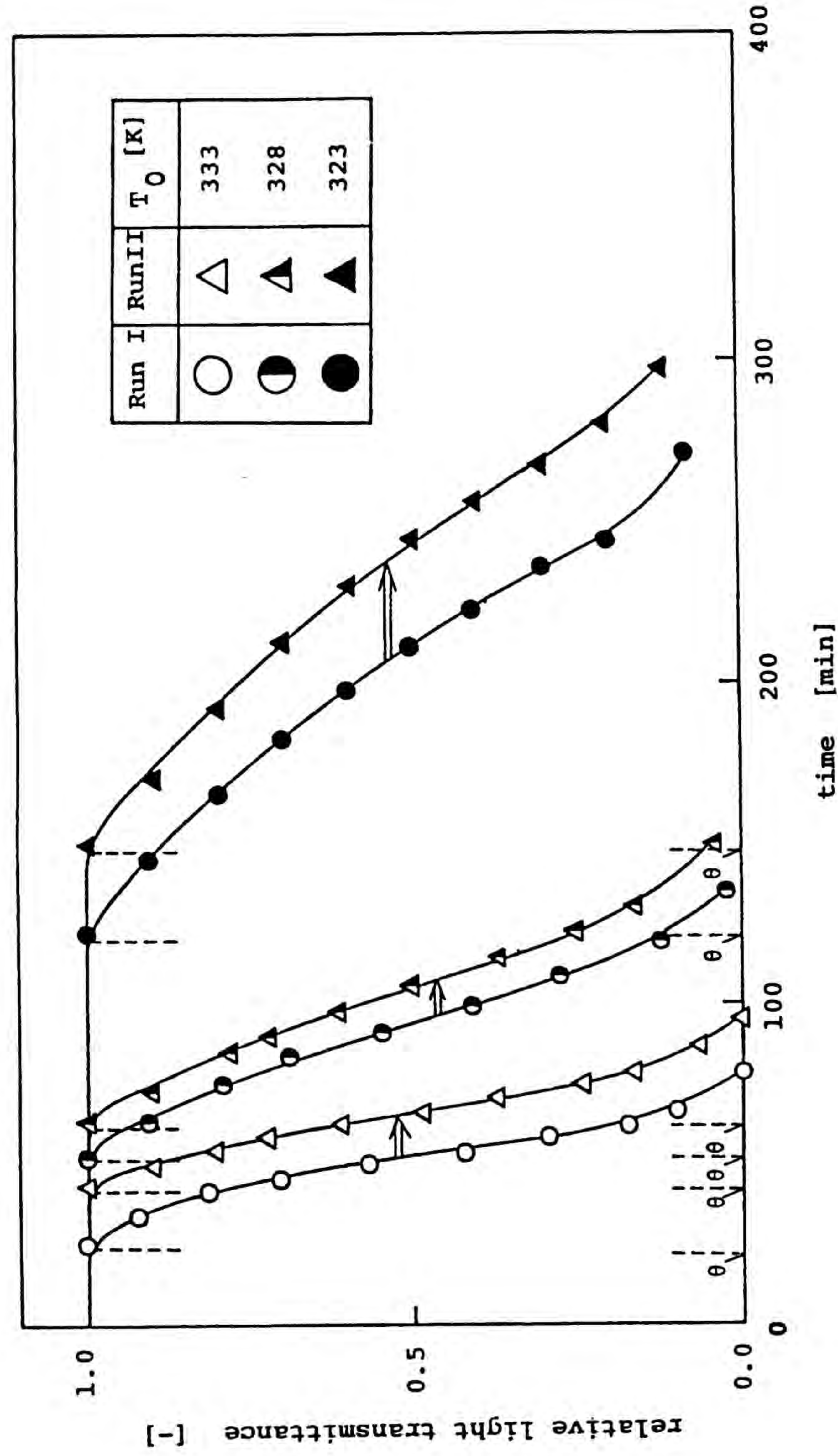


Fig.5-4 Change of relative light transmittance of solution, Run I and Run II at  $N_r = 650$  [min<sup>-1</sup>].

## 5.4 考察

### 5.4.1 初期飽和温度の影響

Fig.5-5 は、Figs.5-3,5-4で例示したデータを、 $\theta$  と  $N_r$  の関係を整理したものである。待時間  $\theta$  が小さいということは核化が起こりやすいことを示しているので、Fig.5-5より、 $N_r$  [min<sup>-1</sup>]=450-740 の範囲では、攪拌速度の上昇とともに核化が起こり易くなっているが、さらに攪拌強度を上げると ( $N_r$  [min<sup>-1</sup>]=740-950) 逆に核化が起こり難くなっていることがわかる。同様な攪拌の効果は、KBrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 系<sup>12)</sup>、チオ尿素/MeOH 系<sup>6)</sup>においてもみられている。

### 5.4.2 攪拌速度の影響

上記のように、攪拌速度によって1次核化速度が影響されることがわかった。そこでやや詳細に攪拌効果について考察してみる。Fig.5-6 は、Fig.5-5 で示したデータのうち、 $N_r$ 一定で初期飽和温度  $T_0$  の異なる試料に関するデータを類別して取り上げ、それらについて、 $\log \theta$  と  $(\log S)^{-2}$  の関係を示したものである。この図より実験結果が Eq.(5-2) を満足していることがわかる。そこで、Eq.(5-3)を用いて各直線の傾き  $M$  より  $\sigma$  を、また直線の切片から  $k_2/N_{0.65}$  を求め、さらにEqs.(5-4),(5-5)より3次元臨界核半径  $r_c$ 、そのときの核を構成する溶質の個数  $m$  を求めた。

$$r_c = 2\sigma v / kT \ln S \quad (5-4)$$



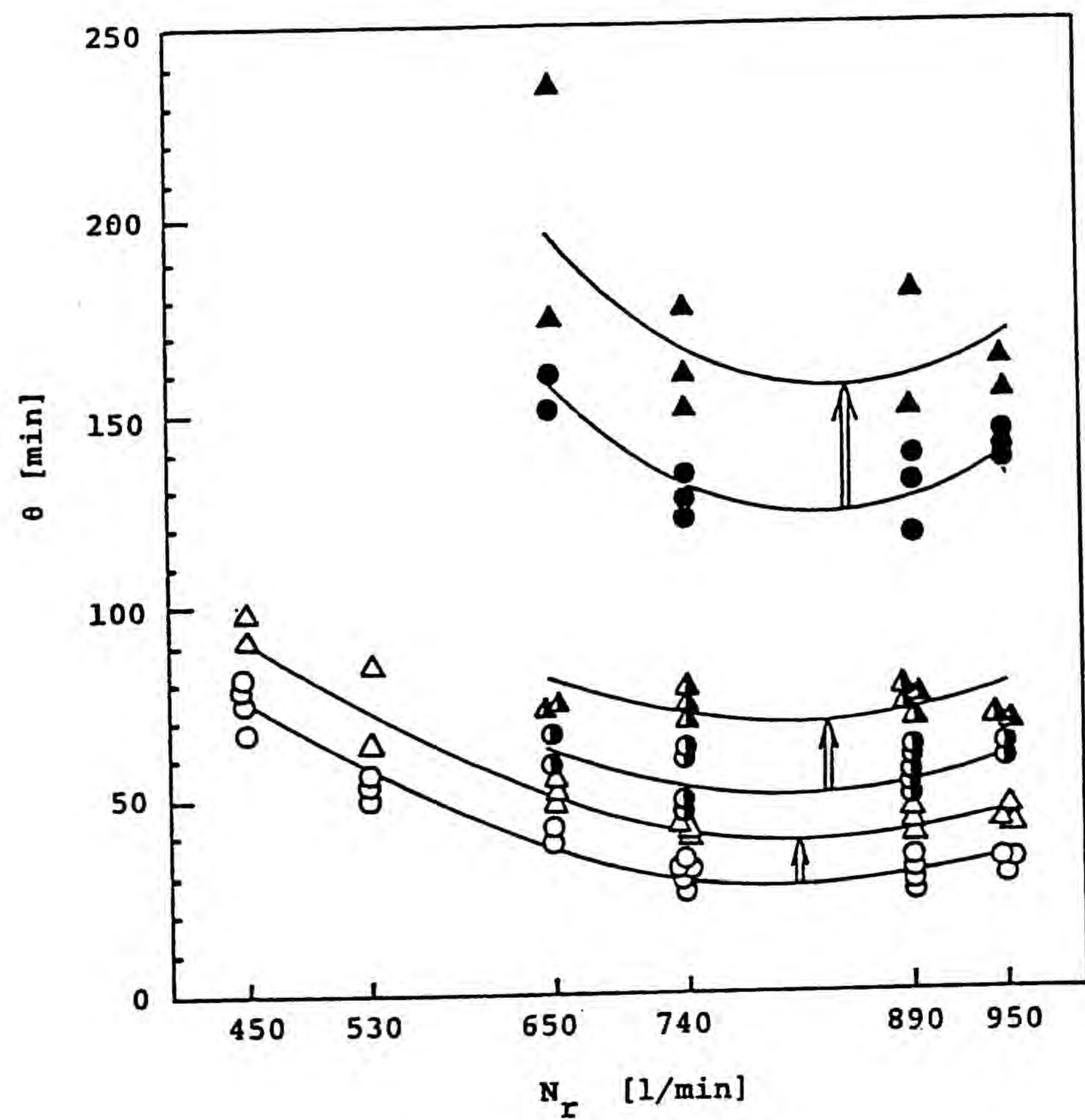


Fig.5-5 Waiting time  $\theta$  vs. agitation rate  $N_r$ .  
 Symbols : see in the legends in Fig.5-4.

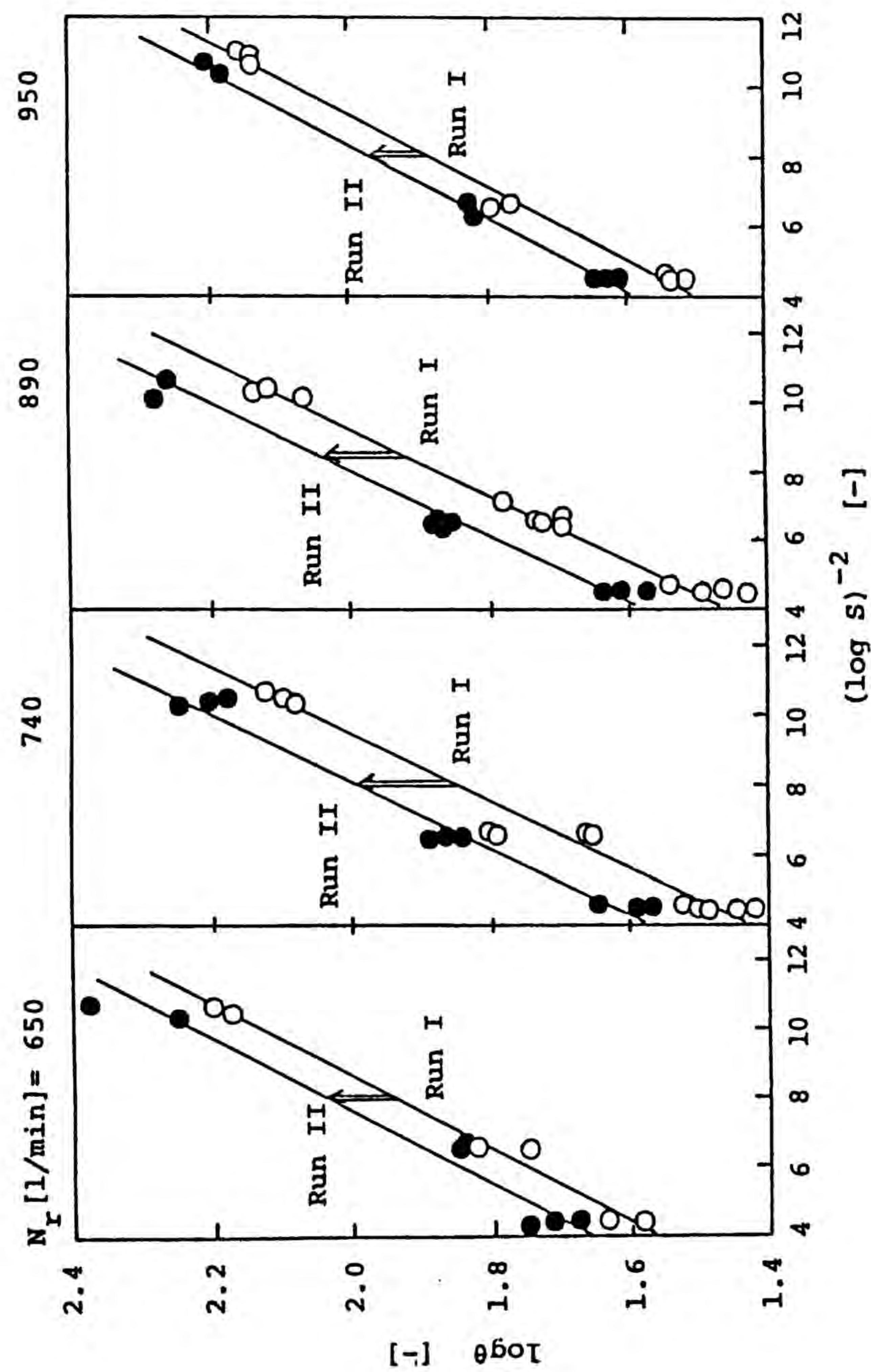


Fig.5-6  $\log \theta$  vs.  $(\log S)^{-2}$ .



$$\dot{m} = 32\pi\sigma^3v^2/3(kT\ln S)^3 \quad (5-5)$$

結果をTable 5-1 に示す。

Table 5-1 より、攪拌速度は $\sigma$ には影響を与えず、 $k_2$ に影響すると考えられる。そこで、Table 5-1の結果を用い、 $k_2$ と攪拌速度の関係を Fig. 5-7 に示した。図が示すように、核化速度の前指数項  $k_2$  ( $N_{obs}$ は一定と仮定できる) は $N_r$ が800  $\text{min}^{-1}$ までは  $N_r$ とともに増大している。これは溶質クラスターの物質移動が攪拌によって加速されるためであり、それによって核化が促進され、待ち時間 $\theta$ が減少(Fig.5-5)するものと理解できる。

一方 $N_r$ が800 $\text{min}^{-1}$ 以上になると、 $k_2$ は顕著に減少している。これは溶質クラスター(核前駆体)が攪拌によって分裂し、そのため、見かけ上 $k_2$ 値が減少し、核化が抑制され、その結果、 $\theta$ が増加したと考えられる。

しかし、結晶核のようなオングストローム次元の粒子前駆体に、攪拌による分裂効果を仮定できるか否かは幾分疑わしい。Table 5-1に、Eq.(5-6)より計算したKolmogorff渦径 $\lambda_0$ を併記した。

$$\lambda_0 = (\nu_3 \rho / \epsilon_0)^{1/4} \quad (5-6)$$

ここで、 $\nu$ は動粘度( $=\mu/\rho$ )であり、 $\epsilon_0$ は単位体積当りの消散エネルギーである。 $\lambda_0$ を計算するために、 $\rho$ 及び $\mu$ の値は303Kにおける水のそれらと同一であると仮定し、 $\epsilon_0$ は永田の式<sup>15)</sup>より求めた。 $\lambda_0$ の値を $2r_c$ の値と比較すると、Kolmogorff渦径は核よりも $5 \times 10^3$ 倍も大きく、これは攪拌による核前駆体または結晶核に対する分裂効果について、核が溶質そのものから形成されていると仮定する限り受け入れ難いものである。しかしながら、核前駆体の母体クラスターに溶媒が溶媒和した、かなり構造化したものであることはよく知られていること

Table 5-1 Nucleation parameters.

$N_r$ [r.p.m]	650	740	890	950
$T_0$ [K]	323	328	328	333
S [-]	2.11	2.55	2.11	2.55
$\sigma$ [erg/cm <sup>2</sup> ]	5.9	6.0	6.0	5.9
$r_c$ [Å]	6.0	4.8	4.0	4.0
m	5.6	2.1	1.7	1.7
$k_2/N_{obs} \times 10^4$ [1/min.cm <sup>3</sup> ]	1.35	1.92	1.80	1.35
Run I			1.38	1.10
Run II			56.6	54.1
$\lambda_0$ [μm]	70.2	64.2		



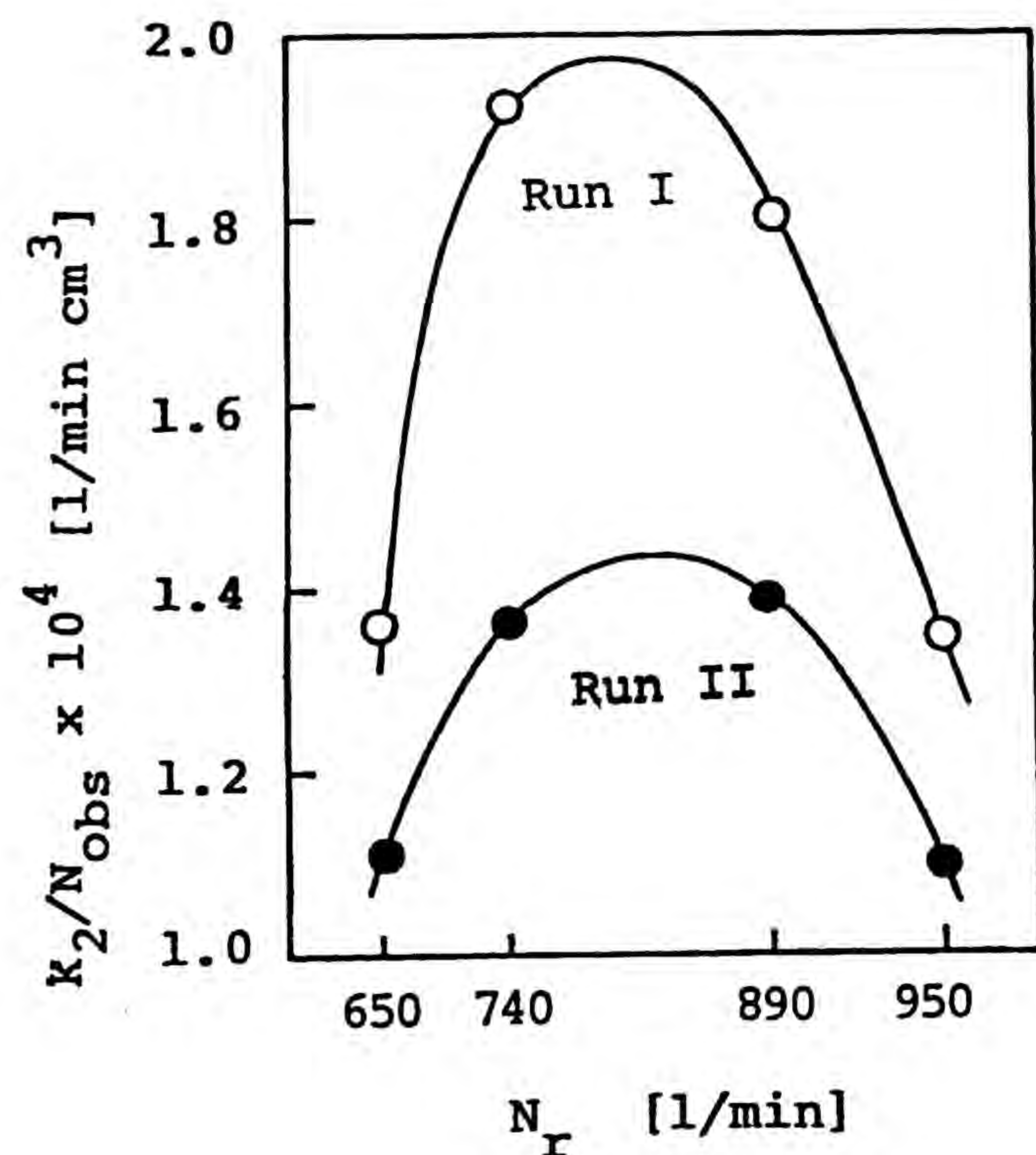


Fig.5-7  $k_2/N_{obs}$  vs.  $N_r$ .

であり、水溶液系については硫酸/H<sub>2</sub>O系<sup>7)</sup>および CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O系<sup>1)</sup>についての報告がなされている。現在、溶質クラスターの大きさについては未知であるが、分裂効果は十分に仮定しえるものである。

### 5.4.3 Run I とRun IIの核化挙動の相違

Figs. 5-4, 5-5, 5-6が示すように、試料溶液から結晶を析出せしめ (Run I)、ついで結晶を溶解した後同一条件で結晶析出を行う (Run II) とし、両者の待時間 $\theta$ が異なるのは奇妙に思われる。しかし、これらの図が示すように、 $\theta$ に関する両者の相違には規則性があり、Run IIの $\theta$ が常に大きく核化が起こりにくい。また、Fig. 5-6に示す直線の勾配は、両者とも等しく、Table 5-1に示すように核化の強度因子である $\sigma$ 値は両者とも同一であった。そして、Table 5-1とFig. 5-7に示すように、両者の $\theta$ の相違、つまり核化速度の相違は頻度因子 $k_2$ の相違に起因することがわかった。

別の実験によれば、 $T_0+25K$ での保持時間 90分 (標準条件) で、Run Iの $\theta$ が40分、Run IIの $\theta$ が 50分である試料を、Run Iを終えて第2回目の実験を行うさい、保持時間を840分としたときの $\theta$ は101分であった。この、事実および上記の結果は次のように説明できるだろう。Run IとRun IIでの  $k_2$ の相違は前者の溶液中のエンブリオ分布の相違によるものであり、それは Run Iが市販の粒末を用いているのに対し、Run IIは Run Iで生成した微結晶粒子を出発物質としていることに由来するものと思われる。そして、Run Iの溶液中のエンブリオ分布はRun IIのそれに比して相対的に小粒径側にあるためと考えられる。すなわち、Run IとRun IIの核化挙動の差異は、保持時間が同一であっても溶液の熱前歴が異なったためと考えられる<sup>5)</sup>。



## 5.5 結言

攪拌系においてL-グルタミン酸/H<sub>2</sub>O系の核化現象を光透過法を用いる待ち時間法で検討し次の結果を得た。

(1) 攪拌強度の影響については、攪拌速度450-800 [min<sup>-1</sup>]では核化を促進した。これは、溶質クラスターの拡散移動速度を増大するためと考えられる。しかし、攪拌速度800-950 [min<sup>-1</sup>]では、攪拌は核化抑制作用をする。これは、溶質クラスターの分裂を促すためと考えられる。

(2) 同一実験条件を設定しても、Run Iの方がRun IIより容易に核化が起こった。これは、溶液の熱履歴が異なるためと考えられる。

## 第6章 テレフタル酸微結晶の凝集とオストワルド熟成<sup>3)</sup>

### 6.1 緒言

第5章では、1次核発生に対する攪拌強度の検討を行った。本章では、工業晶析操作上、とりわけ微結晶生成系で問題となる、いま一つの課題である、凝集とオストワルド熟成について検討した。

工業晶析器内では、核化、成長、凝集、オストワルド熟成などが生起し、これらの素過程の相対速度によって製品結晶の粒径、粒度、結晶構造などの品質が決定される。したがって、これら素過程を個々に定量的に把握することが望ましいが、これらは通常相重なって起こるため、粒径分布の経時変化の測定の困難さもあいまって、単独に追跡することが難しく、オストワルド熟成や過飽和溶液中の凝集に関する研究は少ない<sup>7,18)</sup>。

そこで、系を単純化するために微結晶粒子を一気に多数生成させ、低過飽和度下で粒径、粒度、個数を経時的に追跡することにより、凝集とオストワルド熟成の生成条件およびこれらの現象に与える操作条件等を検討した。

試験粒子としては比較的水に溶けにくいテレフタル酸微結晶を用い、(1) 定温系および(2) 熟成を促進するといわれている、溶液に周期的温度変化系<sup>8,11,13)</sup>で実験した。粒径分布の測定手段としてはコールターカウンタ (Coulter Electronics, Inc. 製 TA II型) を用い、また、コールターカウンタの操作上の溶媒として6%酢酸水溶液を用いた。

### 6.2 オストワルド熟成と凝集

#### 6.2.1 オストワルド熟成<sup>10)</sup>



結晶粒子の溶解度は粒径に依存し小粒子の方が高いことが知られている。したがって、粒径分布を持つ結晶粒子群を十分大きい粒子の溶解度（通常、物性定数として用いられる溶解度 $C_s$ ）を基準にした過飽和溶液中に分散させると、小粒子が溶解し大粒子が成長する。この現象をオストワルド熟成という。基本的考え方はEq.(6-1)のGibbs-Thomson式によって理解される。

$$r = 2\sigma v / kT \ln S \quad (6-1)$$

ここで、 $r$ は粒子径、 $\sigma$ は表面エネルギー、 $v$ は溶質1個の体積、 $k$ はBoltzmann定数、 $T$ は温度、 $S$ は飽和度で $C/C_s$ （ $C$ は溶質濃度、 $C_s$ は $T$ における、 $r=\infty$ の粒子の飽和溶解度）である。

Eq.(6-1)から次のことが理解できる。 $r$ と $S$ の関係を示すFig. 6-1はEq.(6-1)を模式的に示したものである。図中の $S_1$ と $S_2$ はそれぞれEq.(6-1)で規定される、半径 $r_1$ と $r_2$ の粒子の平衡飽和度である。ただし、 $r=\infty$ の粒子の溶解度（そのときの $S=1$ ）を基準にしている。 $r_1 < r_2$ では $S_1 > S_2$ である。いま、溶液の飽和度 $S$ が $S_1$ と $S_2$ の中間の値であるとき（Fig.6-1のB）、 $r_1$ の粒子は未飽和状態下にあるため溶解し、 $r_2$ の粒子は過飽和状態下にあるため成長する。これがオストワルド熟成と言われる現象である。

また、溶液の飽和度 $S$ が $S_1, S_2$ のいずれよりも大きいとき、 $r_1$ と $r_2$ の粒子はともに過飽和状態下にあるため成長する。しかし、過飽和の度合は $r_2$ 粒子の方が $r_1$ 粒子より大きい（ $(S-S_2) > (S-S_1)$ ）ので、 $r_2$ 粒子の成長速度が大きい、すなわち、大きい粒子ほどより速やかに成長することになる。これをギブス・トムソン効果と言う。

オストワルド熟成ならびにギブス・トムソン効果はいずれも溶解度に対する粒

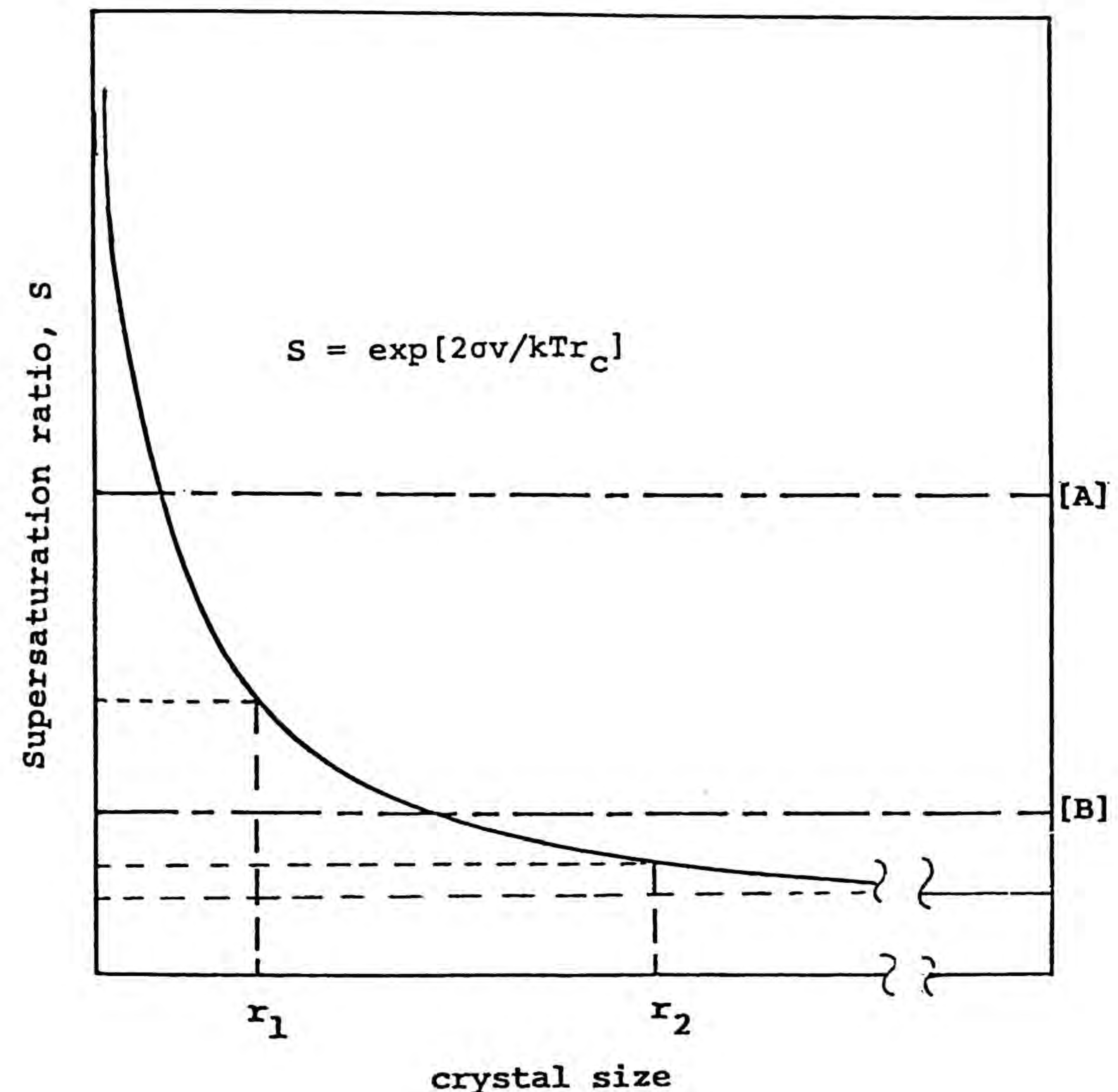


Fig.6-1 Correlation between supersaturation ratio and crystal size.



径効果に起因する現象であるが、その効果が実測できる程度にあらわれ始める最大粒径域は、Eq.(6-1)が示すように、表面エネルギー $\sigma$ の値によって決まり、結晶の種類によって異なる。一般に $\sigma$ 値が大きい程、より大きい粒径域まで効果が及ぶ。このように、結晶の種類によって異なるが、少なくともサブミクロン以下の粒子群では無視できない現象であり、それが最終結晶製品の粒径・粒度分布に大きい影響を与えるため、この現象に対する定量的把握が必要である。粒径分布について定性的に言えば、オストワルド熟成およびギブス・トムソン効果によって、微結晶の粒径分布は次第にブロードになっていくことになる。

### 6.2.2 微粒子の凝集現象<sup>19)</sup>

一般に、微小な固体粒子群では、単位質量あたりの粒子表面積、すなわち比表面積並びに界面エネルギーが、Fig.6-2 に例示するように、増大するため、粒子相互間の界面化学的現象、たとえば付着、凝集力等が外力すなわち遠心力などの作用を凌駕して凝結あるいは凝集生成物等を形成するといった現象を呈しやすくなる。

また、液相中の微粒子の運動には、熱運動に伴うブラウン運動および、攪拌系での媒体の流れによる運動、重力等の外力による運動があり、これによって粒子は衝突し凝集しうる。しかし、液相中の粒子間には通常ファンデルワールス引力のみならず、粒子表面の電気二重層による反発力が存在するために、2分子が衝突しても必ずしも凝集するとは限らない。つまり、凝集は粒子の運動様式と分子間力の両方に依存することになる。

さらに、本研究が対象とする晶析系では結晶粒子群は何らかの過飽和状態下にあり、衝突によって生じる接触部が負の曲率面を有することから、この部分の成長による修復が急速に進行することが予想できる。このことが晶析系での微結晶

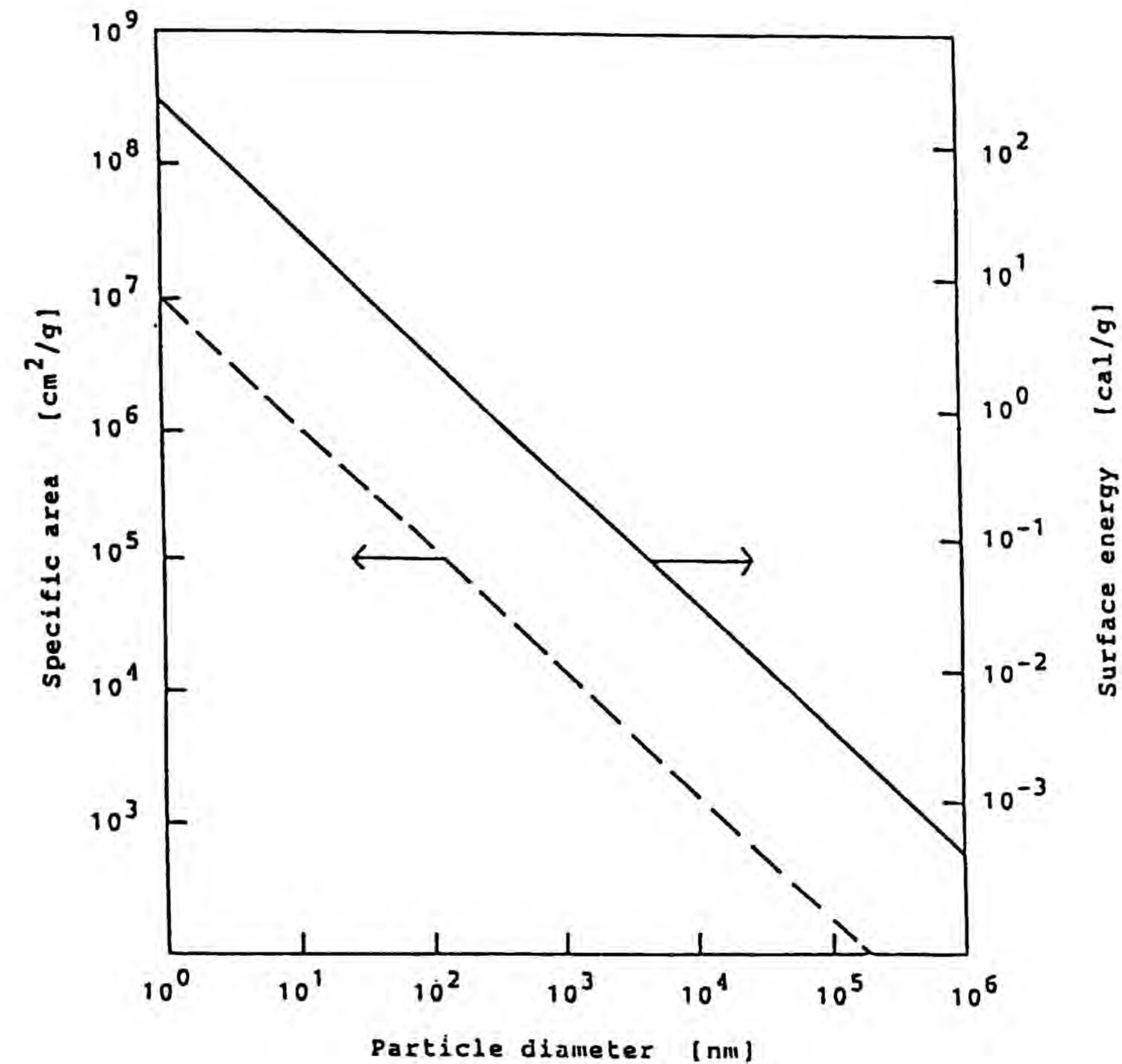


Fig.6-2 Example of dependencies of specific surface area and surface energy on particle diameter.



の凝集促進に著しい影響を与えられ、さらに、凝集のみならず、先に述べたような、オストワルド熟成による効果も考えられ、一層複雑なものとなっており、いまだ十分に解明されていない。

### 6.3 実験装置および方法

実験装置をFig.6-3に示す。回分式晶析器は容積21のジャケット付ガラス製円筒状（内径120mm、高さ205mm）容器で、その底部からコールターカウンタのアーチャーチューブを直接組み込み、所定時間毎に少量試料（0.3ml）を取り出して装置内の粒径分布を直接かつ迅速に測定（測定時間10秒）できるように工夫している。攪拌翼はガラス製櫛形一枚羽根（全長60mm、幅20mm）で、晶析器の底部より50mmの中央部に置いた。なお本実験では孔径100 $\mu$ mのアーチャーチューブを用いた。

被検体のテレフタル酸微結晶群は、所定濃度のテレフタル酸DMSO（ジメチルスルホキシド）溶液1mlをマイクロピペットに採り、テレフタル酸の初期飽和度 $S_0=C/C_0$ が約5になるように、晶析器内の所定温度の6%酢酸水溶液21に速やかに添加して調製した。添加時間は約3秒である。テレフタル酸DMSO溶液、6%酢酸水溶液とも、溶液調製後孔径0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過したものを用いた。また、DMSO溶液添加終了後30秒を $t=0$ とし、微結晶群の粒径分布の測定を開始した。以後60分までは2分間隔で、その後は10分間隔で粒度分布を測定した。

実験条件は、攪拌速度 $N_r$  [ $\text{min}^{-1}$ ]=110, 180, 300で定温系（20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}$ ）および台形型周期的温度変化系（20-40 $^{\circ}\text{C}$ ）で行なった。なおテレフタル酸（ $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ）の分子量は166、結晶密度は1.51 $\text{g}/\text{cm}^3$ である。

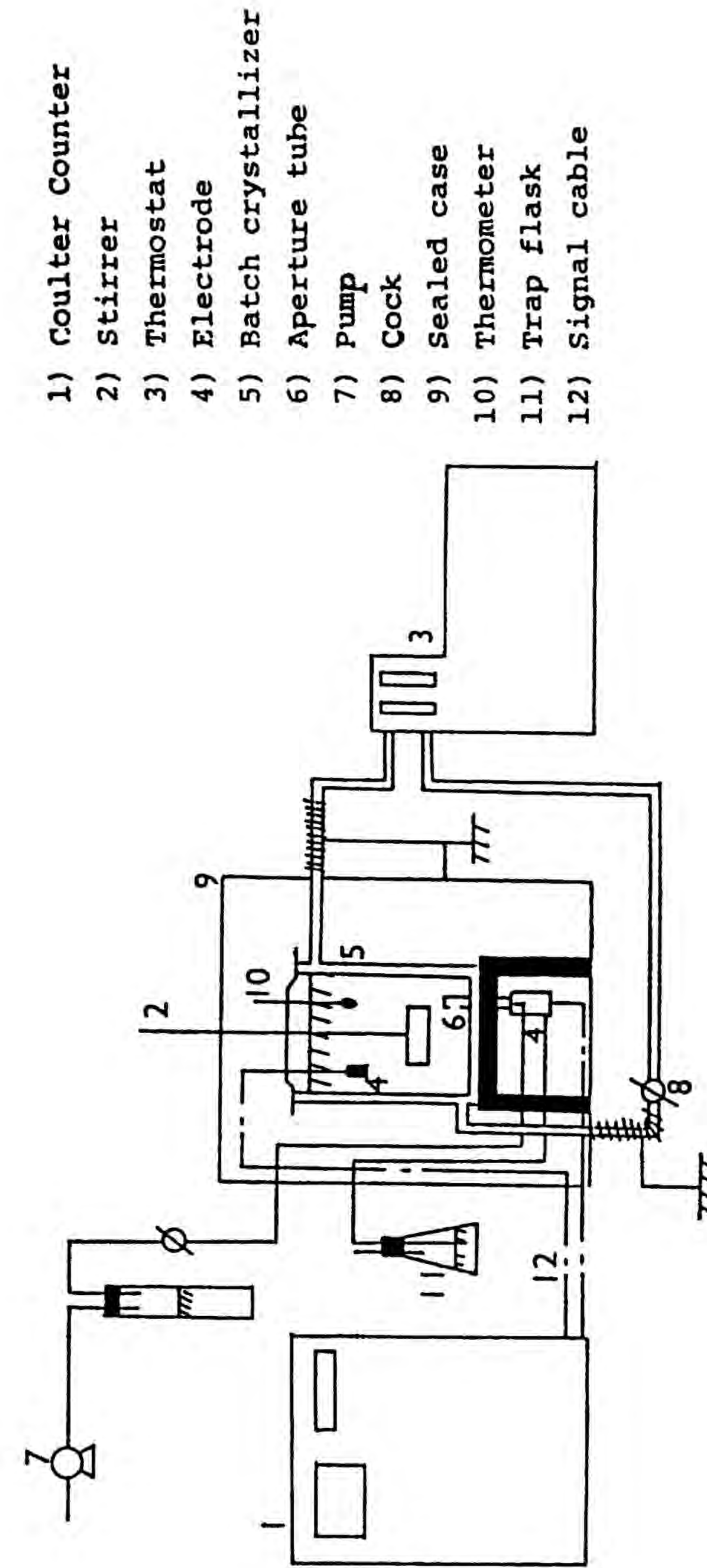


Fig.6-3 Experimental apparatus.



## 6.4 テレフタル酸の溶解度<sup>2,20)</sup>

基礎データとして必要なテレフタル酸の溶解度を容量約250ml のジャケット付ガラス製円筒状の密閉式容器を用い次の方法で測定した。測定温度より20°C高温または低温に保持した200ml の6%酢酸水溶液に粒径53~73 $\mu\text{m}$  のテレフタル酸結晶の過剰量(10g)を添加し、攪拌下で、2h放置し、ついで約5hで測定温度に冷却または加熱し、その状態で約一週間保持した。この間テレフタル酸濃度の経時変化をUVメーター(島津製作所製 UV-14V、使用波長240nm)を用いて測定し、冷却および加熱の両法による測定値が一致した値をもって測定温度における溶解度とした。結果をFig.6-4に示す。これよりみかけの溶解熱 $\Delta H_{\text{sol}} = 37.8 \text{ kJ/mol}$ を得た。また溶解度の温度変化より中井の方法<sup>16)</sup>により表面エネルギー $\sigma_s$ を推算した。結果をFig.6-5に示す。

## 6.5 定温系での粒径分布経時変化

### 6.5.1 溶液温度の影響

#### 6.5.1.1 結果

Fig.6-6は攪拌速度 $180 \text{ min}^{-1}$ で、溶液を一定温度20, 30, 40°Cに保ち各温度条件下で $S_0$ を約5とし、微結晶群を発生させた場合(Run 2, 3, 4)の、 $t = 0 \text{ min}$ (初期)ならびに $t = 180 \text{ min}$ (定常時)における結晶の個数基準粒径分布を示したものである。ここで、全粒子個数の経時変化をわかりやすくするため、縦軸では分布関数 $f_n(r)$ に $(N_T/N_{T_0})$ (ある時間における総粒子個数/初期総粒子個数)をかけ

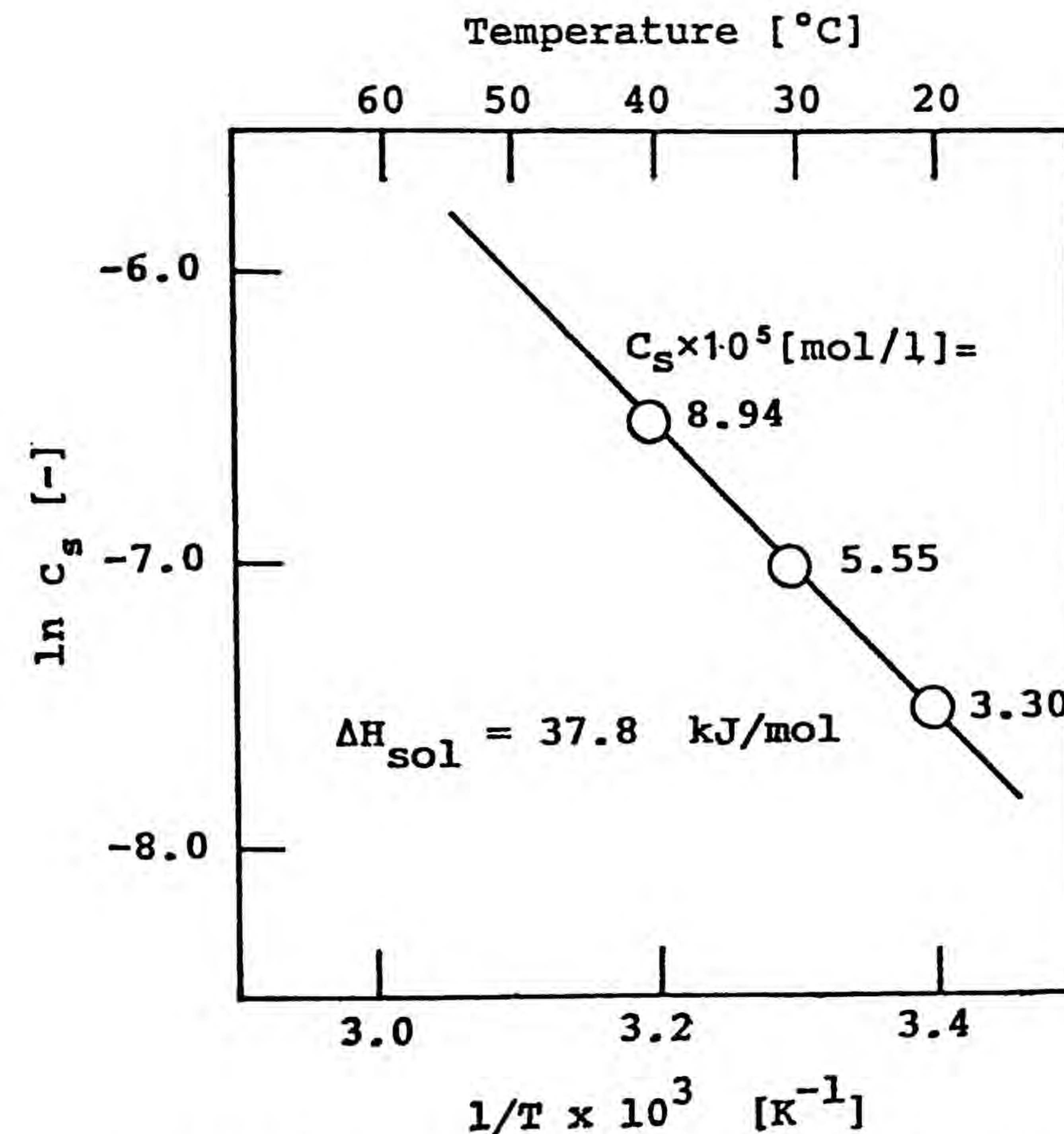


Fig.6-4 Solubility of terephthalic acid in 6% acetic acid aqueous solution.



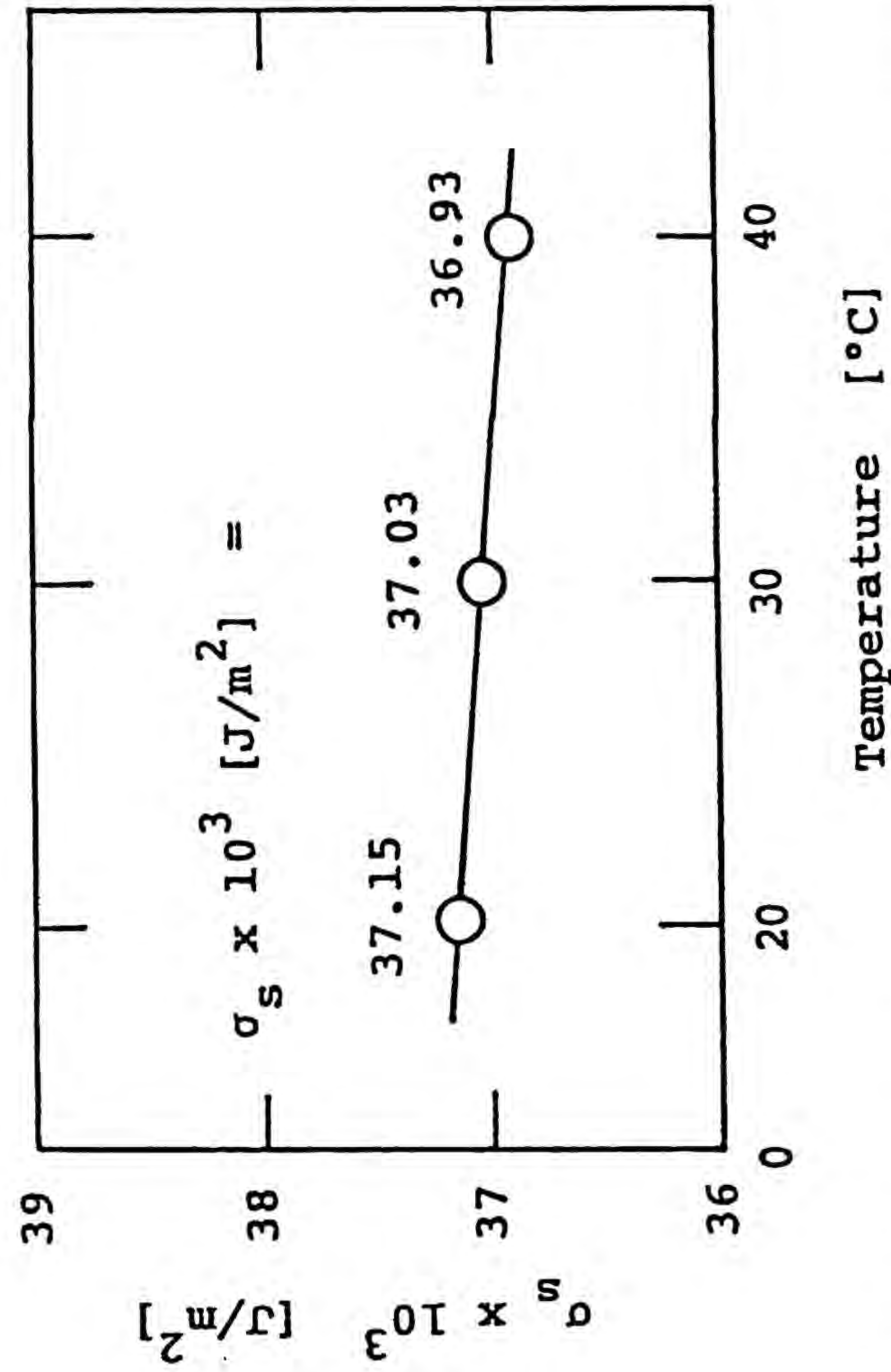


Fig.6-5 Surface energy of terephthalic acid crystal,  $\sigma_s$  obtained from solubility data.

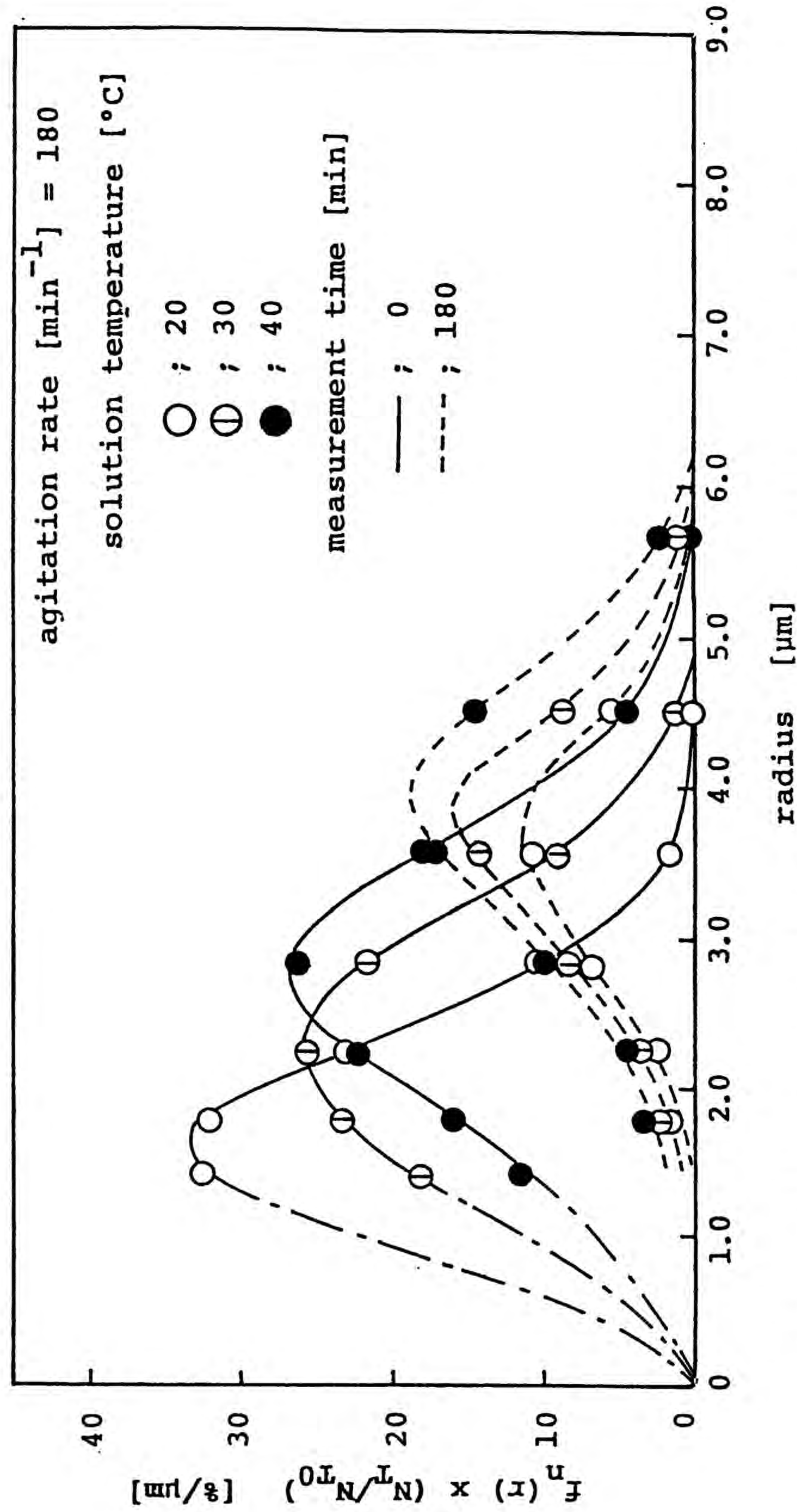


Fig.6-6 Effect of solution temperature on crystal size distribution, at constant temperature. — : estimated crystal size distribution.



である。Table 6-1 には、 $S_0=5$ の場合 (Run 2,3,4) の初期ならびに定常時における粒子個数 $N_{T0}$ ,  $N_T$ 、同じく平均粒子径 $\bar{r}_0$ ,  $\bar{r}$ 、分散 $\sigma^2$  ならびに $S_0=9.1$  (Run 1) での $N_{T0}$ ,  $\bar{r}_0$ ,  $\sigma^2$  を示した。表中の $W_T$ は加えた溶質量からその温度における溶解量を引いた計算値で、初期の結晶析出量にほぼ等しいと見積れた。また $N_{T0}$  と $\bar{r}_0$  は測定にかからない半径 $1.25\mu\text{m}$  以下の分布をFig.6-6 の一点鎖線のように仮定し推定した値である。Fig.6-7 は、Run 2,3,4 の平均半径 $\bar{r}$ の経時変化を示したものである。本図より、いずれの場合にも $\bar{r}$ は最初に急激に増大し、約100分で定常値に達していることがわかる。

### 6.5.1.2 初期 ( $t=0$ ) 粒子生成に関する考察

まず、 $t=0$  における析出粒子について検討する。2次核を生成する母結晶の最小径は系と条件によるが、多くの場合  $20\sim 100\mu\text{m}$ <sup>7,21-24)</sup> とされているので、Fig.6-6 に示す粒径範囲から本系での核発生はすべて1次核発生によるものと考えられる。1次核のみが発生し、この1次核が通常の成長のみによって測定にかかる微結晶になったとすると、同一温度 ( $20^\circ\text{C}$ 、Run 1,2) では、 $S_0=9.1$ の方が $S_0=5.0$ の場合より結晶数は圧倒的に多く、 $\bar{r}_0$ も小さいはずである。しかし結果は逆で、前者の $\bar{r}_0$ は後者のそれより大きく $N_{T0}$ もほぼ同じである。

一般に過溶解度曲線は $20^\circ\text{C}$ 程度の温度幅では溶解度曲線とほぼ平行にあり、1次核化に対して成長が優勢となる準安定域の幅は温度によってそれほど変わらないと考えられる。一方、本系では溶解度は温度とともに $1(20^\circ\text{C}):1.7(30^\circ\text{C}):2.7(40^\circ\text{C})$ と著しく増大する (Fig.6-4 参照)。したがって、 $S_0$ がほぼ同一で温度の異なるRun 2,3,4 では、この順に過飽和濃度域が増大し、発生核が通常の成長のみで微結晶になったとすると、 $N_{T0}$ はほぼ同じであり、また $\bar{r}_0$ は温度が高いほど大きくなることを示している。なお、微結晶群の成長モードの一つとしてオスト

Table 6-1 Effects of solution temperature and  $S_0$  on  $W_T, N_T, \bar{r}, \sigma^2$  and  $r_{cc}$  at agitation rate =  $180\text{ min}^{-1}$ .

Run No.	solution temperature	$S_0$ [-]	$W_T$ [g]	$N_T \times 10^4$ [ $\text{l}/\text{cm}^3$ ]	$\bar{r}$ [ $\mu\text{m}$ ]		$\sigma^2$ [-]		$r_{cc}$ [ $\mu\text{m}$ ]
					initial ( $\bar{r}_0$ )	steady state	initial	steady state	
1	20	9.1	0.089	19.4	2.48	---	---	---	---
2	20	5.0	0.043	20.2	1.91	3.22	0.26	0.66	2.52
3	30	4.8	0.070	21.2	2.27	3.42	0.48	0.74	2.52
4	40	5.0	0.118	20.8	2.58	3.58	0.67	0.90	2.52

\* at  $t=180\text{ min}$



ワルド熟成があるが、これに基づく成長は濃度駆動力が低いため遅いと考えられる<sup>8,11)</sup>。

以上の結果および $W_{T_0}$ がほぼ $t=0$ で結晶析出量に等しいことから、DMSO溶液添加30秒後に得られた微結晶は主として凝集によって生成されたものであると思われる。

### 6.5.1.3 粒子群の経時変化に関する考察

次に、粒子群の $\bar{r}$ と $N_T$ の経時変化をみると、Fig.6-7ならびに後述するFigs.6-11,12の最初の定温域が示すように、 $\bar{r}$ と $N_T$ は初期に急激に、それぞれ増加、減少している。また、Fig.6-7およびTable 6-1が示すように、 $\bar{r}$ の増加率および $N_T$ の減少率は $\bar{r}_0$ が大きくなるほど小さくなっている。 $t=0$ ではすでに過飽和度がほとんど消失していると推定されることを考えあわせると、粒子個数の減少と粒径の増大は凝集に起因するものであり、したがって $\bar{r}_0$ が大きいほど粒子径増大の速度が遅くなるものと考えられる。実際、不十分ながら電子顕微鏡で凝集している様子が観察された。なお、Figs.6-7,9が示すように、定常時(100分以後)にも、ごくわずかながら、粒径の増大がみられており、これはオストワルド熟成によるものと思われる。

## 6.5.2 攪拌速度の影響

### 6.5.2.1 結果

$S_0=4.8$ 、溶液温度 $30^\circ\text{C}$ 一定で、攪拌速度を $100, 180, 300\text{min}^{-1}$ の一定に保った場合の、初期ならびに定常時(180分)における結晶粒径分布をFig.6-8に、 $\bar{r}$ の

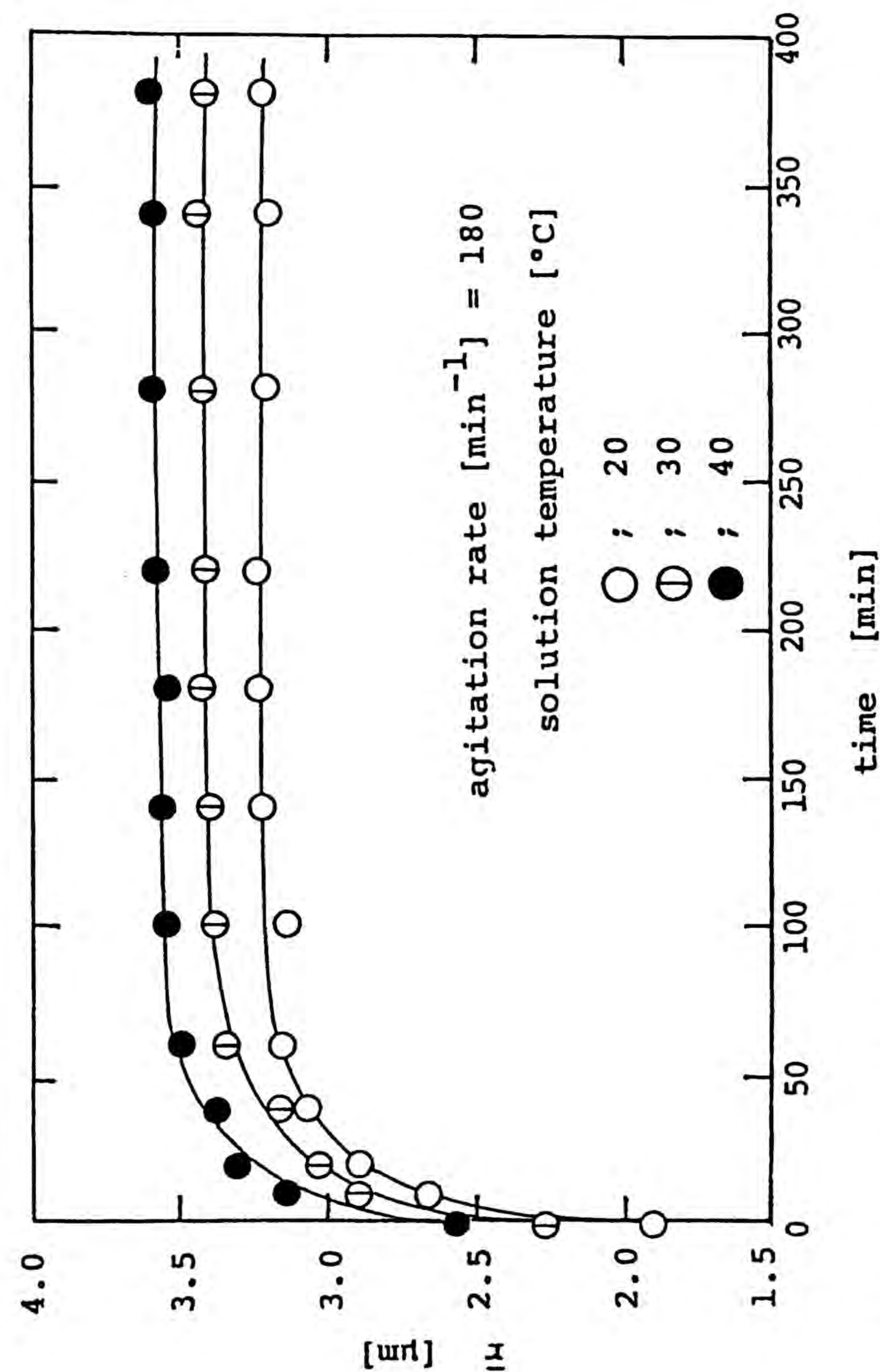


Fig.6-7 Effect of solution temperature on  $\bar{r}$ , at constant temperature.



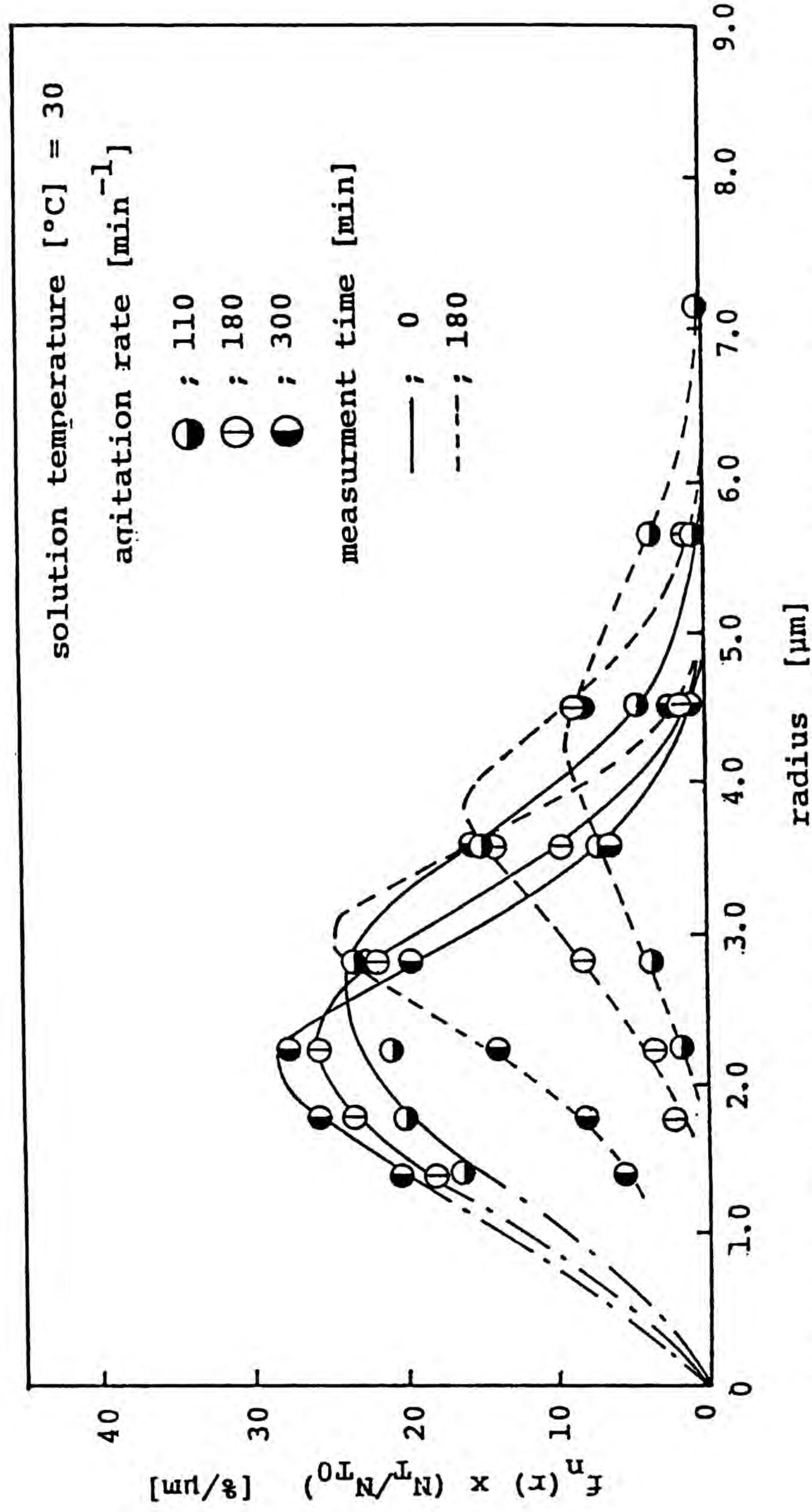


Fig.6-8 Effect of agitation rate on crystal size distribution, at 30°C. --- : estimated crystal size distribution.

経時変化を Fig.6-9 に、また初期および定常時における  $\bar{r}$ 、 $N_T$  および  $\sigma^2$  を Table 6-2 にそれぞれ示した。これらの結果より、攪拌速度が大きいほど、 $\bar{r}_0$  およびその後の  $\bar{r}$  の増加率は小さくなること、また  $N_{T0}$  は大きい、 $N_T$  の減少率は小さく分散  $\sigma^2$  もより小さくなって単分散に近づくことがわかる。

Fig.6-10は、溶液温度30°C、 $S_0=4.8$ 、攪拌速度180min<sup>-1</sup>での  $N_{T0}$  基準のふるい上累積個数%の経時変化を示したものである。図中の  $r_{min}$  は累積粒子中の最小粒径である。たとえば、 $r_{min}=3.18\mu m$  の○印は  $r=3.18\mu m$  以上のふるい上累積個数%を示している。図で  $r_{min}$  が  $2.52\mu m$  以下の累積個数%は経時的に減少し、その減少速度は  $r_{min}$  が小さい粒子群ほど速やかで、たとえば、 $r=1.26$  と  $1.57\mu m$  間の粒子は約60分で消滅している。一方、 $r_{min}$  が  $2.52\mu m$  以上の累積個数%は増加し、 $r_{min}$  が大きいほど増加速度が遅い。そして、 $r_{min}$  が  $2.52\mu m$  の累積個数はあまり変化していない。このことより、 $2.52\mu m$  より小さい粒子はこの半径より大きい粒子と衝突・凝集して消滅していくものと考えられる。Fig.6-10の縦軸は  $N_{T0}$  基準の%で表わしたものである。したがって以上の結果は  $N_T$  の著しい経時的減少は、 $2.52\mu m$  以下の粒子の消滅によるものであり、それ以上の全粒子個数は経時的に変化しないことを意味している。上例の  $2.52\mu m$  のように、溶液温度および攪拌速度を変えたときも全粒子個数が経時的に変化しない  $r_{min}$  が存在した。これを  $r_c$  と定義し、Tables 6-1,2に示す。

### 6.5.2.2 考察

前項で、ふるい上累積個数%の経時変化から、 $r_c$  より小さい粒子の衝突・凝集による消滅が起こっているという知見を得た。本系は半径  $1\mu m$  以上の粒子系であるので、凝集の主役はブラウン運動によるものでなく、粒子に働く攪拌に基づく速度差による凝集であり、凝集は次の素過程からなると考えられる。



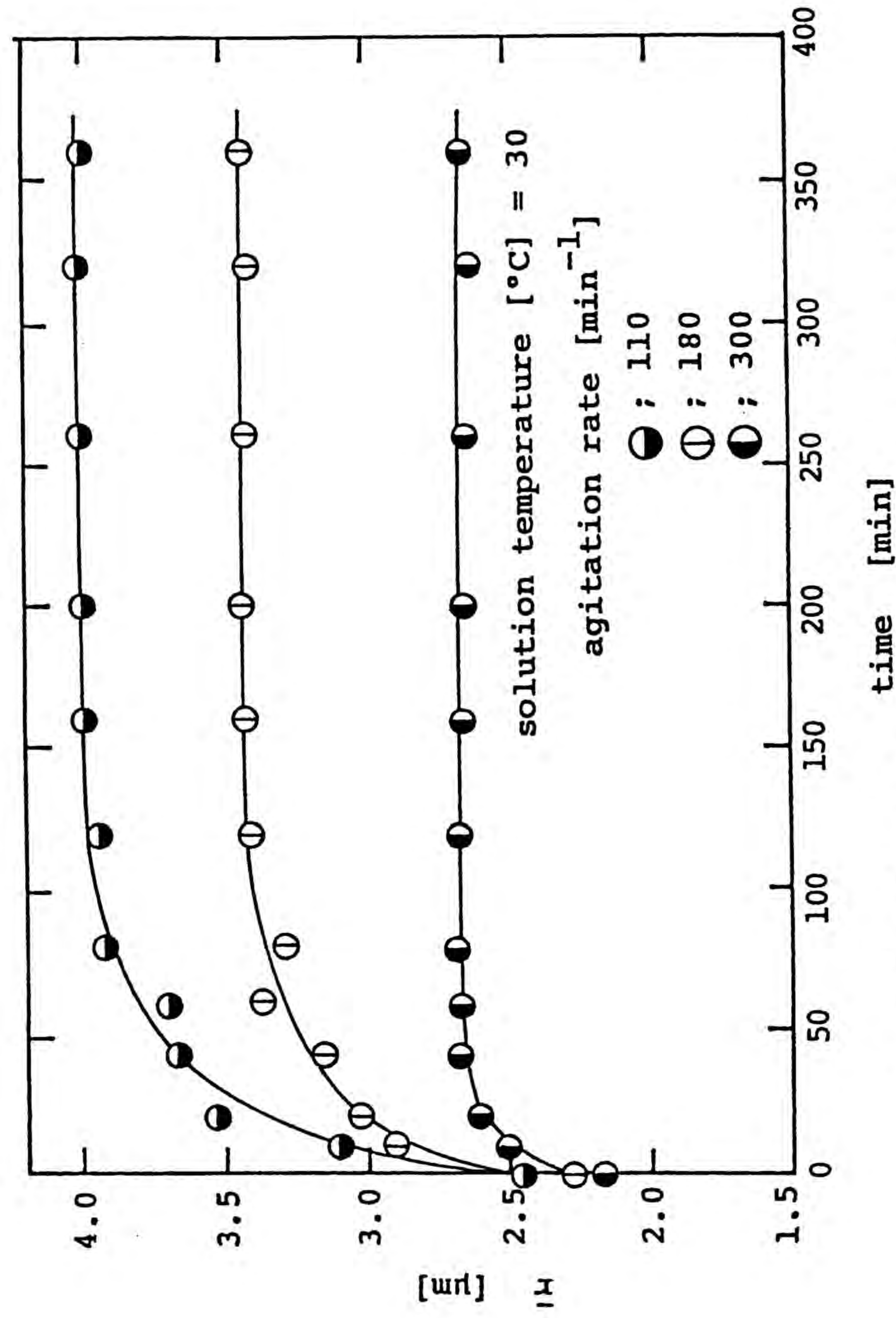


Fig.6-9 Effect of agitation rate on  $\bar{r}$ , at 30°C.

Table 6-2 Effects of agitation rate on  $N_T$ ,  $\bar{r}$ ,  $\sigma^2$ , and  $r_{cc}$ , at 30°C,  $S_0 = 4.8$ .

Run No.	agitation rate [min <sup>-1</sup> ]	$N_T \times 10^4$ [1/cm <sup>3</sup> ]	$\bar{r}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\sigma^2$ [-]	$r_{cc}$ [ $\mu\text{m}$ ]
		initial ( $N_{T0}$ )	initial ( $\bar{r}_0$ )	initial	steady state
		steady state	steady state	steady state	steady state
5	110	13.1	2.45	0.70	3.18
3	180	21.2	2.27	0.48	2.52
6	300	28.8	2.16	0.39	2.00

\* at t=180 min



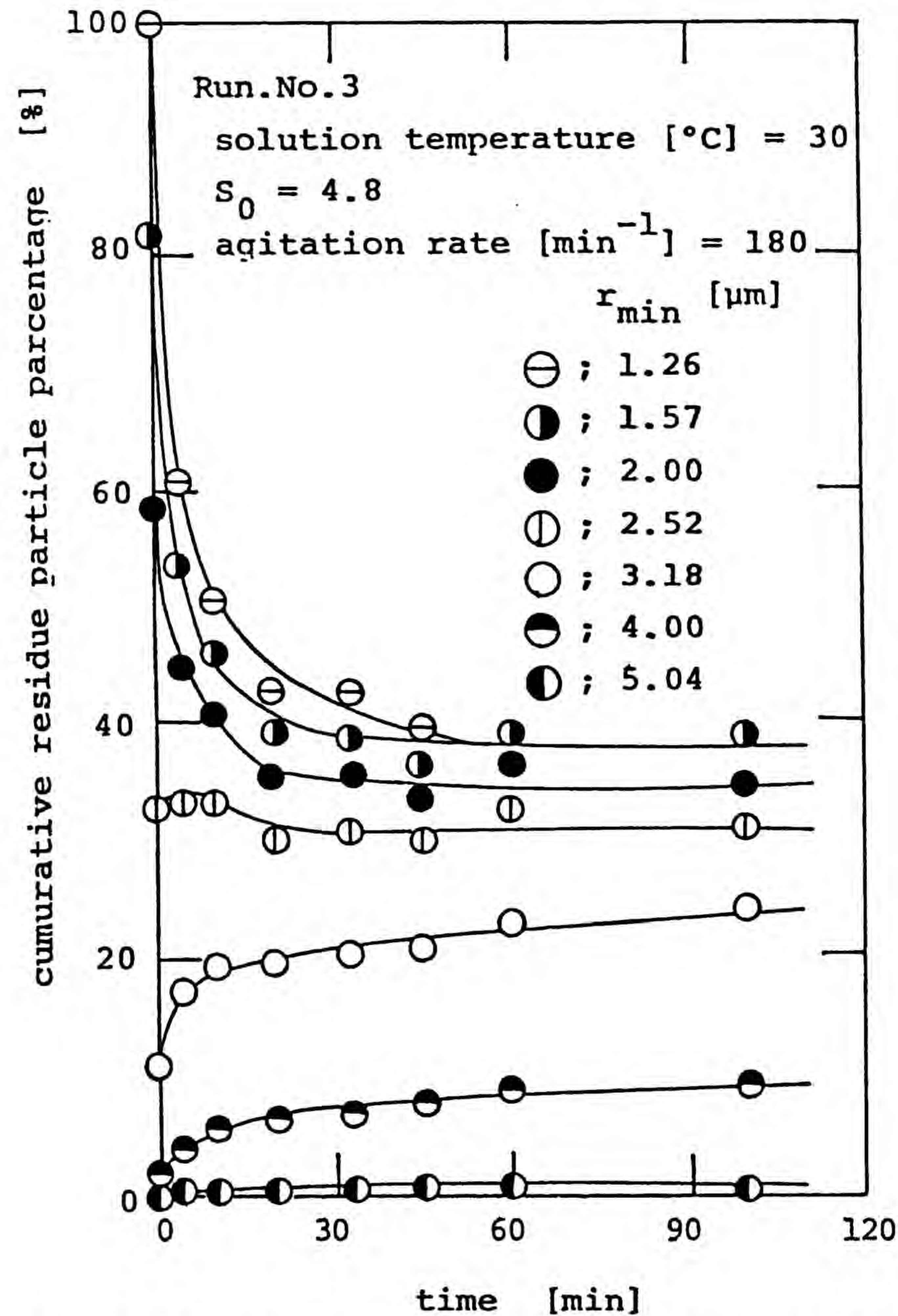
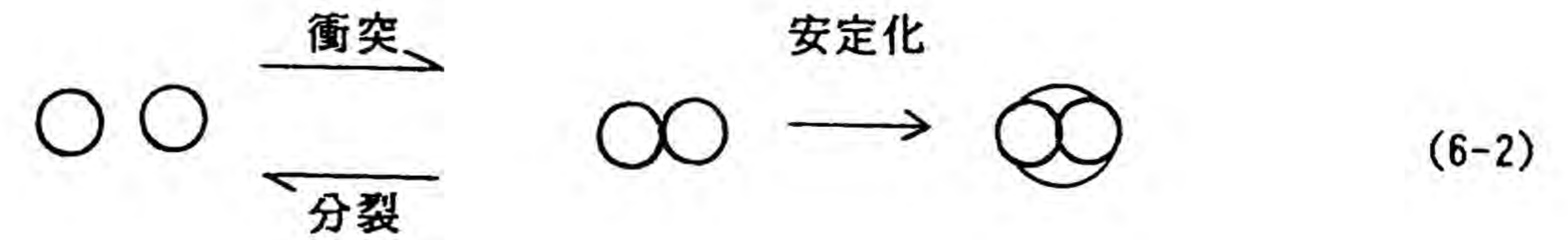


Fig.6-10 Time course of cumulative residue particle percentage.



二つの微結晶が衝突すると、その接触部に負の曲率面ができるので、Gibbs-Thomson式、Eq.(6-1)式から予想されるように、この部分の溶解度は正常値より低く、低過飽和下でもかなりの速さでこの部分の修復が進む。Eq.(6-2)ではこれを安定化と名付けた。衝突対は安定化するまでに、速度差に基づく力あるいは第三結晶粒子の衝突によって元の2つの粒子に分裂することもある。そして、凝集は衝突・分裂・安定化の三つの確率のかねあいの下で進む。衝突確率は衝突対を構成する相手粒子が大きいほど、大きくなる。一方、分裂確率は相手粒子が大きいほど、そして相手粒子の粒径が、自己の粒径に近い程大きくなると考えられる。したがって、小さな粒子は大きな粒子と凝集する機会が多く、小さな粒子は消滅し同時に大きな粒子はより大きくなる。一方、中間の大きさの粒子はそれより小さな粒子、大きな粒子および同径の粒子とも凝集しにくく、結果として、凝集にも核発生における臨界核半径のような凝集臨界径 $r_{c0}$ といえるものが存在すると思われる。Fig.6-8の例でいえば、約 $2.52\mu\text{m}$ がこの $r_{c0}$ に相当し、 $r_{c0}$ 以上の全粒子数(ふるい上累積個数)は凝集が進んでも変わらない。

$r_{c0}$ はFig. 6-8と異なる条件でも存在した。その結果をTables 6-1,6-2に示した。 $r_{c0}$ は溶液温度には影響されない(Table 6-1)が、攪拌速度が大きいほど小さくなっている(Table 6-2)。この結果は、さきに述べた $\bar{r}_0$ 、 $N_T$ の経時変化に対する攪拌効果の現れ方とも一致するものであり、攪拌速度の増大による衝突確率の増大に比べて分裂確率の増大が勝るためと考えられる。



## 6.6 周期的温度変化系における粒子挙動

### 6.6.1 周期的温度変化系における粒子挙動

#### 6.6.1.1 結果

温度変化を周期的・台形的に与えるさい、高温（40℃）から開始する方法と低温（20℃）から始める方法の2法を用いた。

まず、高温スタートの場合であるが、40℃一定に保持した6%酢酸水溶液に、 $S_0=5$ となるようにテレフタル酸DMSO溶液を添加した後、20分間高温側の40℃一定に保ち、次いで10分間で20℃に冷却、その温度で20分間保ち、さらに10分間で40℃に加熱し、その後同様の時間間隔で周期的に温度を変化させた。そのさいの平均半径 $\bar{r}$ 、分散 $\sigma^2$ 、 $N_T$ を基準とした全個数%をFig.6-11に示す。最初の40℃保持20分間の凝集によって、粒子個数は $1.68 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  ( $N_{T0}$ ) から  $9.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  に46%減少し、平均半径は $2.80 \mu\text{m}$  ( $\bar{r}_0$ ) から  $3.42 \mu\text{m}$  に22%増加した。しかし以後、 $N_T$ と $\bar{r}$ は振動しながら徐々にそれぞれ減少および増加していくものの、その傾向はほぼ定温系に類似している。

Fig.6-12は、20℃で $S_0=5$ になる条件下で最初低温側の20℃一定で20分間保った場合の結果である。最初の20分間の凝集とつぎにつづく昇温による小粒子の消滅で個数はさらに減少し、 $t=50\text{min}$ で $1.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  ( $N_{T0}$ ) から  $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  に87%減少し、 $\bar{r}$ は $1.97 \mu\text{m}$  から  $3.63 \mu\text{m}$  へ84%増大した。以後は、図のように周期的温度変化に応じて $r$ は振動しながら、Fig.6-11（高温スタート）の場合より増大するが、 $N_T$ は変動がみられないか徐々に減少していく。しかし $\sigma^2$ は大きくなっていく。

Fig.6-13は、初期高温保持のFig.6-11と初期低温保持のFig.6-12の粒径分布の

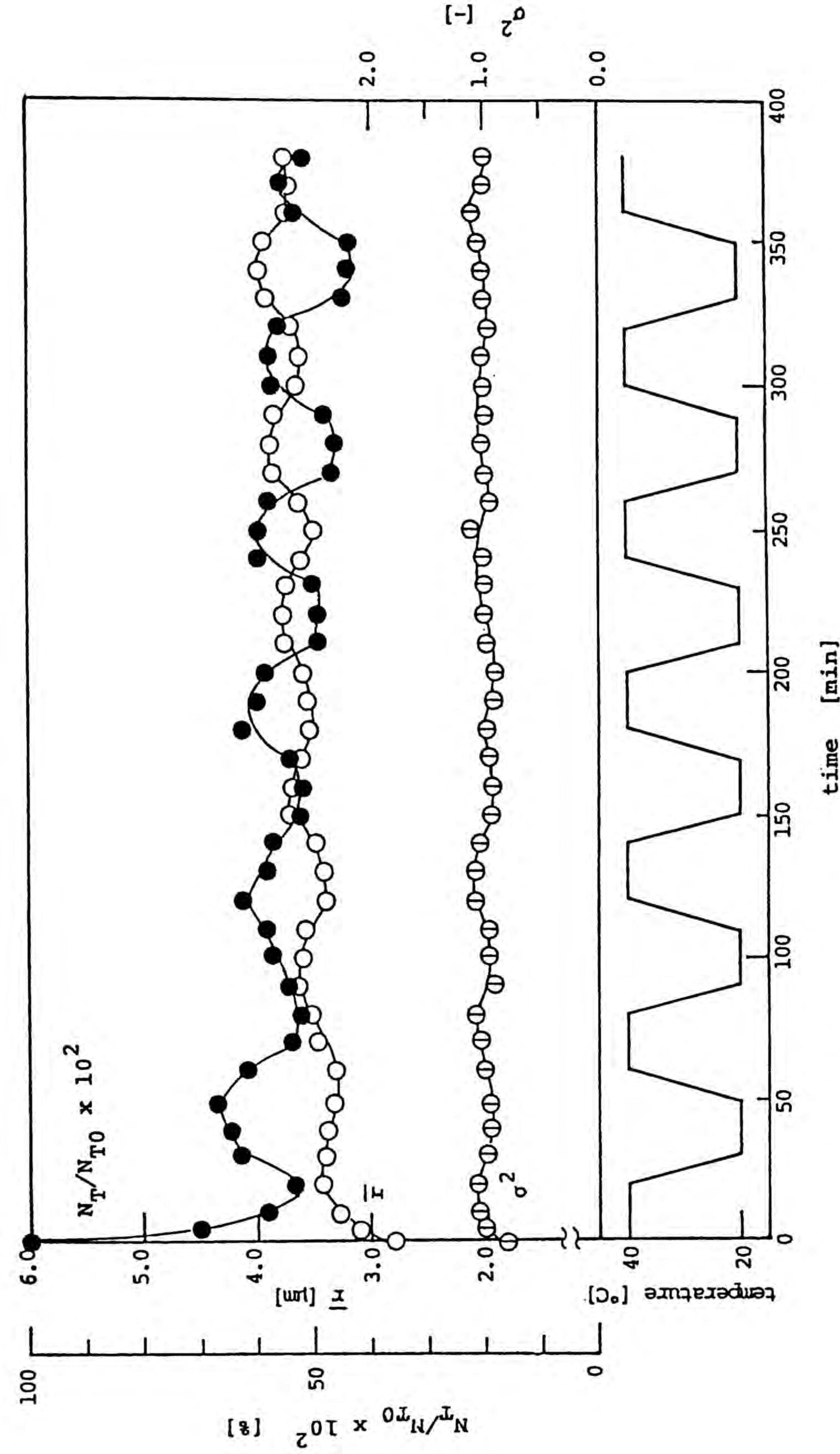


Fig.6-11 Time course of  $\bar{r}(t)$ ,  $\sigma^2(t)$  and  $N_T/N_{T0}(t)$  with periodic temperature change. Starting temperature = 40℃,  $S_0 = 5$ , agitation rate = 180  $\text{min}^{-1}$ .



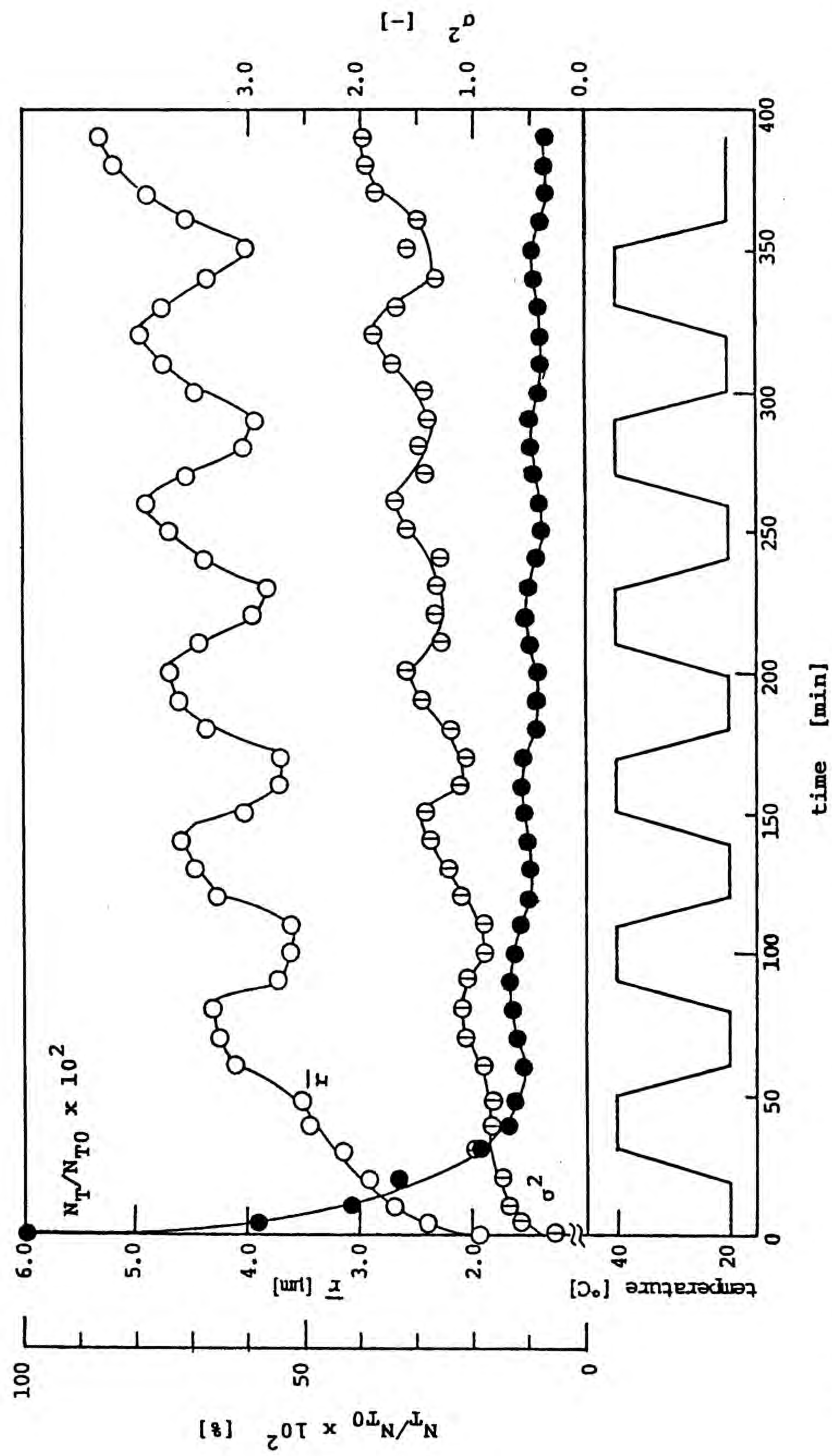


Fig.6-12 Time course of  $\bar{r}(t)$ ,  $\sigma^2(t)$  and  $N_T/N_{T0}$  (●) with periodic temperature change. Starting temperature = 20°C,  $S_0 = 5$ , agitation rate = 180 min<sup>-1</sup>.

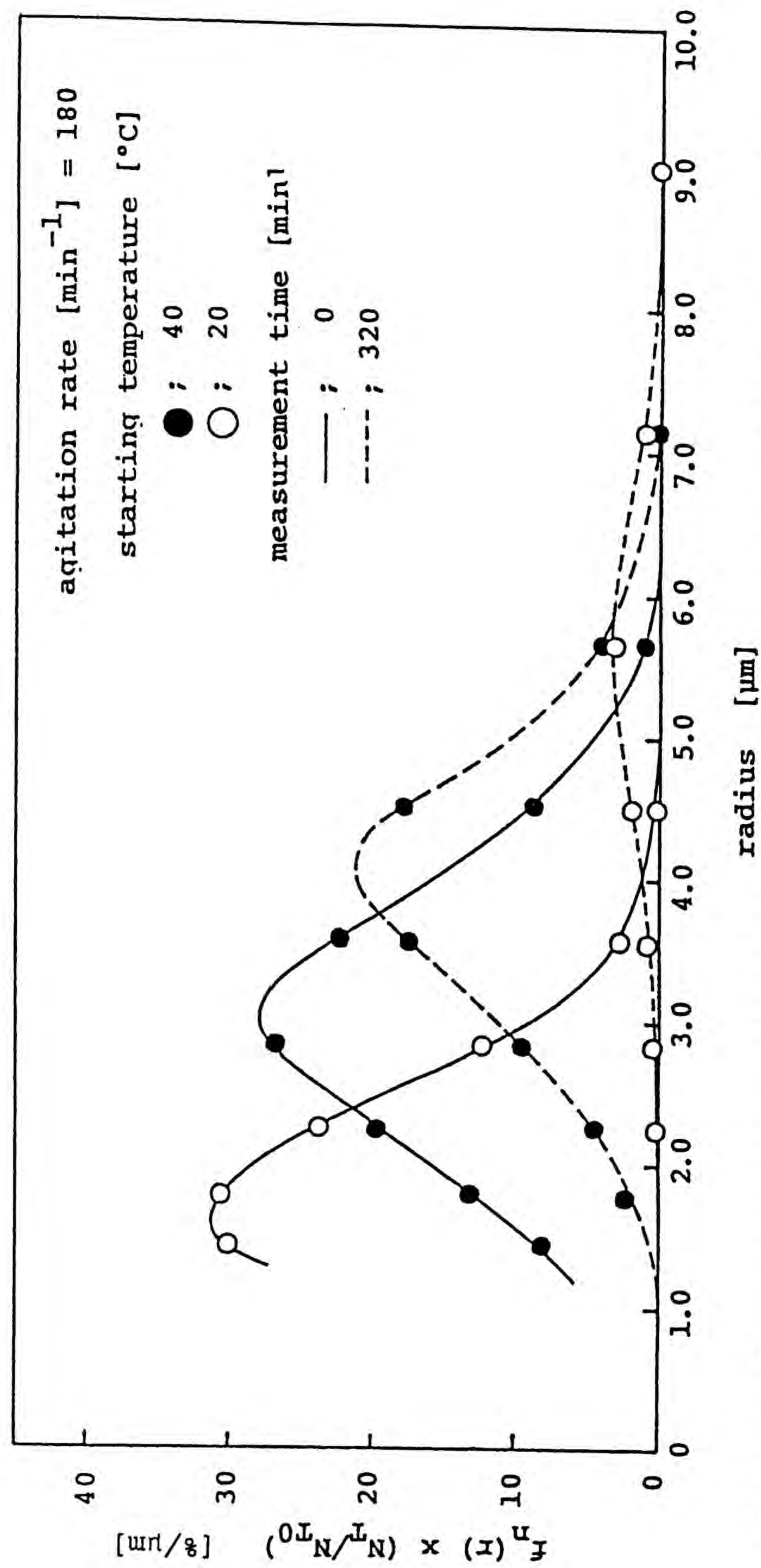


Fig.6-13 Time course of crystal size distribution, with periodic temperature change, at agitation rate 180 min<sup>-1</sup>.



変化を示したもので、最初に低温で保持した場合の方がはるかに粒径と分散が増大していることがわかる。

### 6.6.1.2 粒子挙動に対するモデル

以上2種類の周期的温度変化系での粒径変化の相違をFig.6-14に示すモデルで説明することを試みた。図の上段は溶液温度の周期的温度変化を示したもので、図の中段が低温スタート (Fig.6-12) に、下段が高温スタート (Fig.6-11) に対応している。

低温から出発する中段では、初期の凝集(I<sub>1</sub>)と小粒子の溶解・消滅(I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>)により個数の少ない結晶群となる。そのため、冷却時(I<sub>4</sub>)における結晶の衝突機会は粒子個数の多い下段より少ないが、同時に衝突結晶対が凝集晶に成長するまでに他の結晶の衝突によって分裂する機会も少ないため、わずかながらさらに凝集が進み、結晶個数の減少と平均半径の増大が進行する。第二周期に入ると粒子個数が少ないため、もはや凝集は無視できる程度になり小粒子の溶解と大粒子の成長つまりオストワルド熟成が主役となり、周期の進行とともに $\bar{r}$ と $\sigma^2$ が増大するが、 $N_T$ はほとんど変動しないと考えられる。また、第一周期でもオストワルド熟成は起こっていると思われるが、粒子個数が多いため凝集が主役となり、現象的にマスクされていると考えられる。

一方、高温から出発する下段では初期の凝集(I<sub>1</sub>)で $\bar{r}$ は増大し、粒子個数は減少するが、冷却時(I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>)に飽和度が増大するため凝集晶になるまでの分裂機会も大きく、加えて昇温時(I<sub>4</sub>)での溶解も加わって有効な凝集が起こりにくくなると考えられる。また、それ以後も凝集と分裂を繰り返すだけで、結局 $\bar{r}$ はあまり増加しないと考えられる。

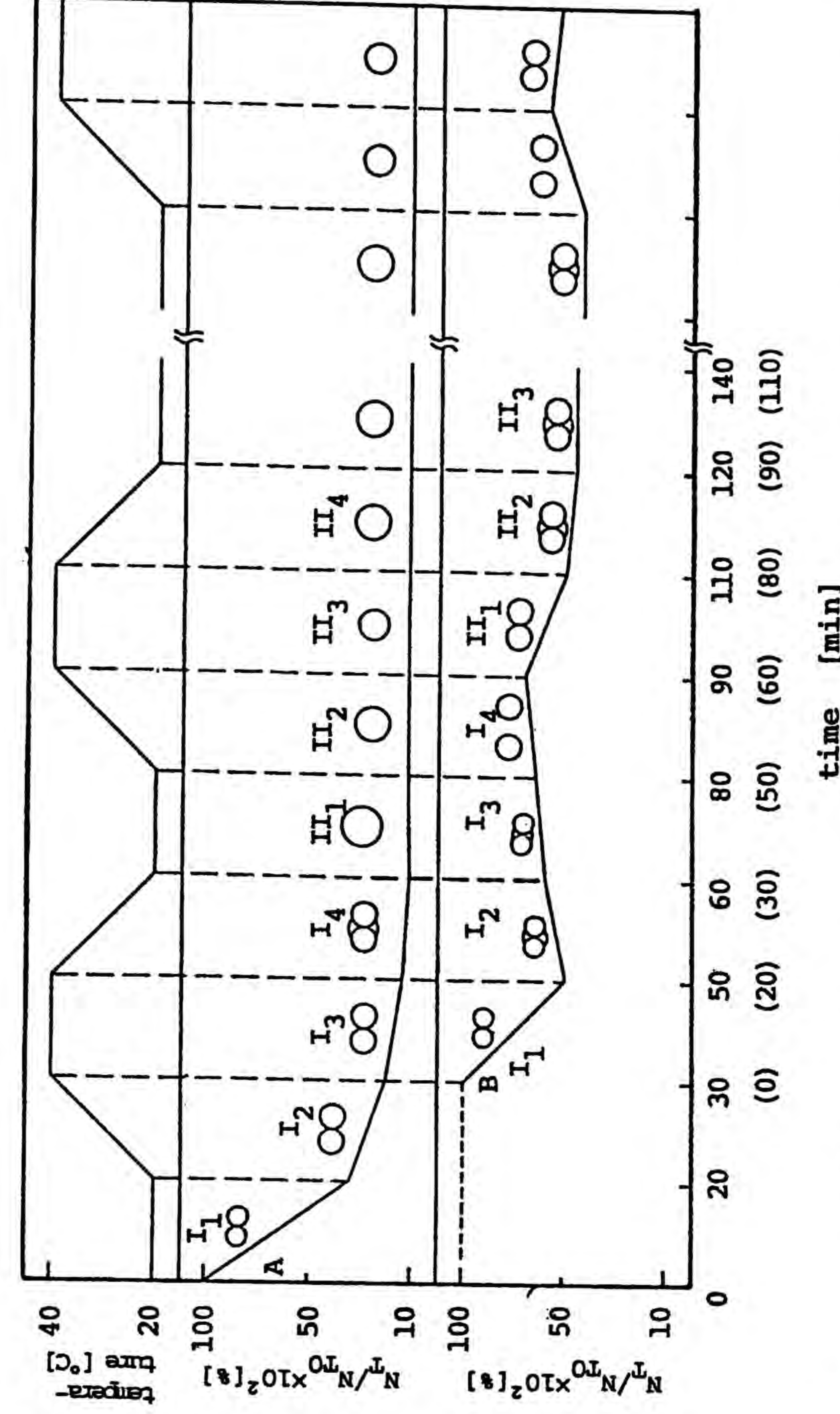


Fig.6-14 Model for particle number variation with periodic temperature change.  
A : starting temperature = 20°C, B : starting temperature = 40°C.



## 6.6.2 攪拌速度の影響

Fig.6-15はFig.6-12と同様の20°Cを初期温度とする周期的温度条件下で、攪拌速度を変えた場合の $\bar{r}$ の経時変化を示したものである。変動する $\bar{r}$ の各周期の最大値の変化を比較するとオストワルド熟成による $\bar{r}$ の増加量は、攪拌速度を上げると同程度か、あるいはわずかに減少している。しかし $N_{T_0}$ は、攪拌速度を110, 180, 300 と増大するとそれぞれ $1.1 \times 10^5, 1.2 \times 10^5, 1.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  と増加し、また粒子個数の変化がわずかになった時点(60分以後)でも、各攪拌速度に対してそれぞれ $7 \times 10^3, 1 \times 10^4, 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  となるので、オストワルド熟成による一個粒子の体積変化量は攪拌速度とともに増大する。つまり、攪拌によってオストワルド熟成が促進されていることを示している。

## 6.7 結言

水に半難溶性であるテレフタル酸を高濃度でDMSO溶液を6%酢酸水溶液に添加して、約2~3 $\mu\text{m}$ のテレフタル酸微結晶群を生成し、その粒径分布に与える温度および攪拌速度の影響ならびに粒径の経時変化をコールターカウンタを用いて検討した結果、次のことがわかった。

- (1) 微結晶の粒径の経時的増大は、凝集とオストワルド熟成の両因子に起因する。
- (2) 低過飽和度下では結晶の個数密度が高いときには凝集が、低いときにはオストワルド熟成が主因となる。
- (3) 凝集には凝集臨界径が存在する。
- (4) 凝集・オストワルド熟成の両現象を分離評価することは困難であるが、溶液温度の周期的温度変化法により、オストワルド熟成を促進することで、本現

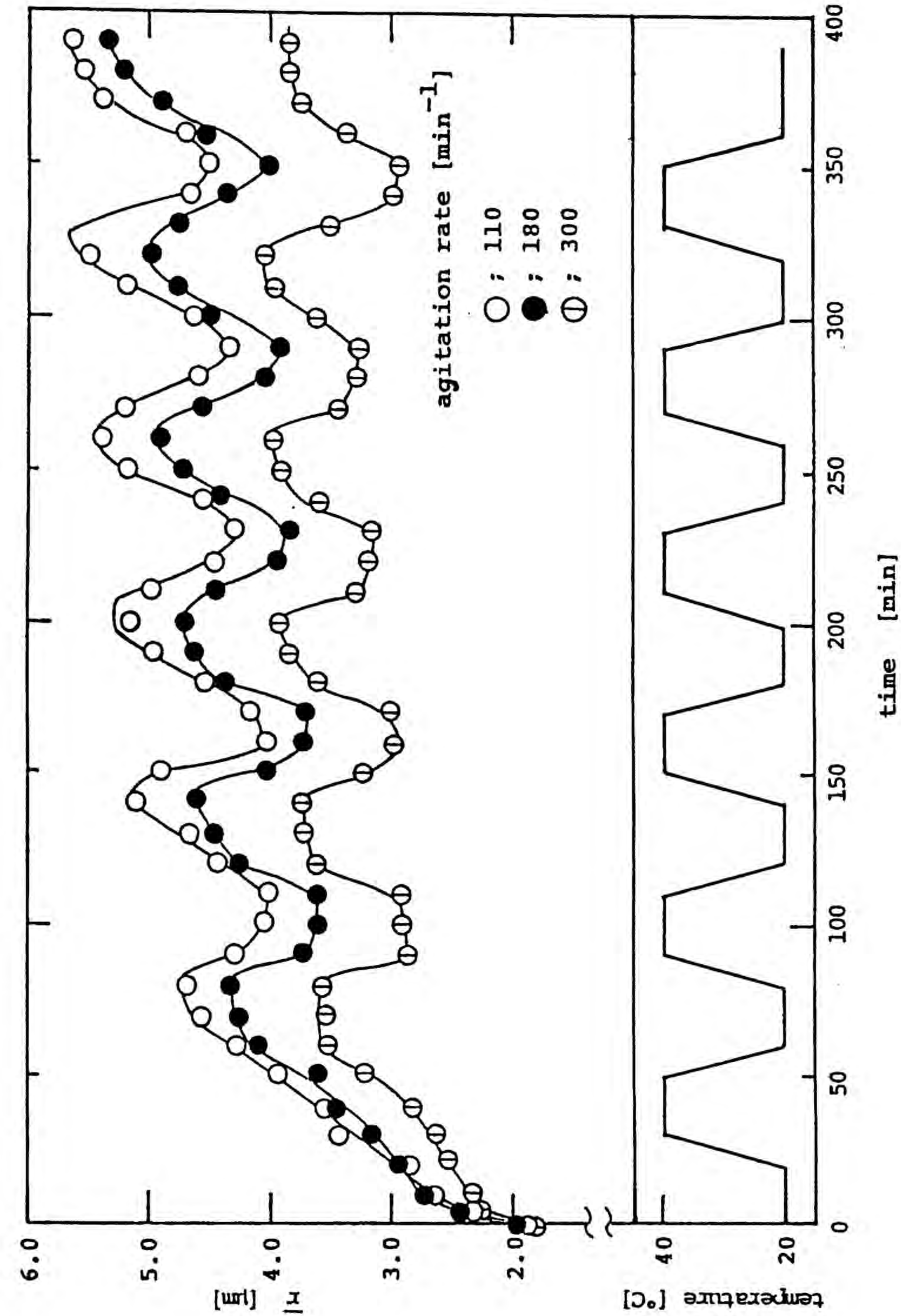


Fig.6-15 Effect of agitation rate on  $\bar{r}$ , in periodic temperature change.  $S_0 = 5$ , starting temperature = 20°C.



象を検討することが可能である。

## 使用記号

$C$	= 濃度	[mol/l]
$C_0$	= 初期濃度	[mol/l]
$C_s$	= 飽和濃度	[mol/l]
$f_n(r)$	= 個数基準分布関数	[1/ $\mu\text{m}$ ]
$\Delta H_{s,01}$	= $-[d \ln C_s / d(1/T)] \times R$ により定義されるみかけの溶解熱	[kJ/mol]
$k$	= ボルツマン定数	[J/K]
$k_2$	= 頻度因子	[1/min]
$M$	= Eq.(5-1)により定義される定数	[-]
$n$	= 臨界核を構成する溶質の個数	[number/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ]
$N_A$	= アボガドロ数	[-]
$N_{obs}$	= $t = \theta$ における核の数	[-]
$N_r$	= 攪拌速度	[1/min]
$N_T$	= 総粒子個数	[1/ $\text{cm}^3$ ]
$N_{T0}$	= $t = 0$ における総粒子個数	[1/ $\text{cm}^3$ ]
$R$	= 気体定数	[J/K · mol]
$r$	= 粒子径	[nm]
$r_c$	= 臨界核の半径	[nm]
$\bar{r}$	= 平均粒子径	[nm]
$\bar{r}_0$	= $t = 0$ における平均粒子径	[ $\mu\text{m}$ ]
$r_{cc}$	= 臨界凝集半径	[ $\mu\text{m}$ ]
$r_{min}$	= ふるい上累積粒子の最小粒径	[ $\mu\text{m}$ ]
$S$	= $C/C_s$ により定義される飽和度	[-]
$S_0$	= 初期飽和度, $C_0/C_s$	[-]



$T$	= 温度	[K]
$T_0$	= 飽和温度	[K]
$t$	= 時間	[min]
$t_0$	= 開始時間	[min]
$t_\theta$	= 核化時間	[min]
$V$	= 溶液の体積	[cm <sup>3</sup> ]
$v$	= 溶質1個の体積, $v_n/N_0$	[cm <sup>3</sup> /solute]
$v_n$	= モル結晶体積	[cm <sup>3</sup> /g-mol-solute]
$W_T$	= 沈澱重量	[g]
$\varepsilon_0$	= 単位体積あたりの消散エネルギー	[erg/cm <sup>3</sup> ·s]
$\theta$	= 待ち時間	[min]
$\lambda_0$	= Kolmogoroff渦径	[ $\mu$ m]
$\mu$	= 粘度	[g/cm·s]
$\nu$	= 動粘度	[cm <sup>2</sup> /s]
$\rho$	= 密度	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	= 表面エネルギー	[erg/cm <sup>2</sup> ]
$\sigma^2$	= 分散	[-]
$\sigma_0$	= 溶解度データより得られる表面エネルギー	[J/m <sup>2</sup> ]

## 引用文献

- 1) 青山: 私信
- 2) 日本分析化学会編: "分析化学便覧" (丸善) (1978)
- 3) 道野、柏原、原納: 化学工学シンポジウムシリーズ No.7 p.158 (1985)
- 4) Harano, Y., K. Nakano, M. Saito and T. Imoto: J. Chem. Eng. Jpn., 9, 373 (1976)
- 5) Harano, Y., T. Nakata and H. Yamamoto: "Industrial Crystallization 81" p.3 (North-Holland Publishing, Co.) (1982)
- 6) Harano, Y., and T. Matsui: "Industrial Crystallization 84" p.249 (Elsevier Science Publishers B.V.) (1984)
- 7) Harano, Y. and H. Yamamoto: J. Chem. Eng. Jpn., 13, 313 (1980)
- 8) Hohmann, H.H. and M. Kahlweit: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 76, 933 (1972)
- 9) Iwaki, T., O. Kashiwara and Y. Harano: Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ., 24, 187 (1983).
- 10) 化学工学協会編: "化学工学辞典" (丸善) (1986)
- 11) Kahlweit, M.: Advanced in Colloid and Interface Science, 5, 1(1975)
- 12) 松井、原納: 化学工学論文集、11, 198 (1985)
- 13) Mullin, J.W.: "Crystallization" (Butterworths) (1972)
- 14) Mullin, J.W. and C.L. Leci: Phil. Mag., 19, 1075 (1969)
- 15) 永田、山本、横山、志賀: 化学工学 21, 708 (1957)
- 16) Nakai, T.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 2143 (1969)
- 17) 中井、山本、三宅: 化学工学論文集、2, 571 (1976)
- 18) Nielsen, A.E.: "Kinetics of Precipitation" (Pergamon Press) (1964)



- 19) 日本粉体工業技術会編: "凝集工学" (日刊工業新聞社) (1982)
- 20) 日本化学会編: "新実験化学講座 vol.1" p.223 (丸善) (1975)
- 21) Rosseau, R.W., K.K.Li and W.L.MaCabe: A.I.Ch.E., Symp. Ser., No.153, 72, 48 (1976)
- 22) Toyokura, K., J.Mogi and I.Hirasawa: J.Chem.Eng.Jpn., 10, 35 (1977)
- 23) Yamamoto, H., H.Hasegawa and Y.Harano: ibid., 14, 59 (1981)
- 24) 山本、竹田、原納: 化学工学論文集 8, 423 (1982)

## 総括

本研究は1次核(微結晶子)の発生と、それが粗大結晶に成長するまでの微結晶の挙動について、それらに与える各種影響因子について検討したものである。

第1編においては、微小容量のサンプルで静止下における核(微結晶子)発生と発生後の挙動について、不純物が存在する場合どのようにそれが影響するかについて検討したものである。第1章から第3章までは、水溶液中よりの核(微結晶子)発生とその発生後の挙動について第3物質(不純物)のごく微量の添加がどのように影響を与えるかを、第4章では第1章から第3章までで得た手法をもとに、この手法を融液まで拡張し、融液中へ不純物をごく微量に添加した場合の晶析挙動の検討を行った。

実験は、第1章から第4章を通じ、あらかじめ調製した所定濃度の溶液または所定量の融液に微量の不純物を添加した試料サンプルを準備し、それらの準備試料より微小容量の試料サンプルをとりDSC(示差走査熱量計)にセットし、試料サンプルの飽和温度または融解温度より所定温度高い温度に所定時間保ち熱前歴の影響を一定とした後、一定速度で冷却し、核(微結晶子)の発生とそれに続く挙動について、それらに起因する熱の発生を検出することにより行った。

得られたDSCチャートを非等温解析法によって解析し、不純物が核(微結晶子)の発生とそれに続く挙動にどのように影響するかを考察した。

第1章の臭素酸カリウム静止水溶液の核発生に対する各種無機塩不純物の影響については、陽イオンにおいては、不純物濃度  $0-5 \times 10^{-4}$  [mol/l] の低濃度領域では、核化促進効果を示し、その度合は  $\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+} < \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+} < \text{Na}^{+}$  の順に増大するが、 $1 \times 10^{-4}$  [mol/l] 以上の領域では  $\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$  は、核化抑制の効果がみられることがわかった。さらに陰イオンでは、 $\text{SO}_3^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$  の順に核化抑制の効果がみられることがわかった。これらの効果は、非等温解析法を用いて解析し



た結果、強度因子である表面自由エネルギー $\sigma$ よりもむしろ拡散項を含む頻度因子 $k_2$ に影響を及ぼすためと推定された。本系における不純物は、溶液のバルク状態へ影響するものと思われる。

第2章のチオ尿素水溶液の晶析現象に対するチオシアン酸アンモニウムの不純物効果は、本実験範囲においては、核化促進効果は示し、 $C_{i.m.} = 2 \times 10^{-3}$  [mol/l]付近で最大効果を示した。しかし成長速度には際だった影響を与えないことがわかった。本実験結果を解析したところ、チオシアン酸アンモニウムのチオ尿素晶析現象に対する不純物効果はチオ尿素のクラスター形成時において不均質中心として働くことに起因することが推定された。

第3章の尿素水溶液の核化現象に対するピュウレットおよびシアヌル酸の影響では、これら不純物は核化促進の効果を示した。尿素水溶液は純粋系において通常と異なる核化挙動を示し、準安定域の幅は飽和温度の低下につれて広がること、溶解度の低いチオ尿素と比較して $\sigma$ 値は低下するが、 $k_2$ 値は低温になるほど大きくなることを見だし、これらの結果が尿素の高い自己会合性に起因することを考慮すると、尿素水溶液に対する不純物の影響は尿素の自己会合性を促進するのではなく、溶質単位(クラスター)形成時に不均質中心として働くことによると推定された。

以上第1章から第3章の各水溶液系からの晶析現象に対する不純物効果を総括すると、各系によって不純物効果を示す因子の異なること、さらに同一因子による効果と推定されても、元々の純粋状態における晶析現象が異なった機構でおこること、などから、不純物効果をより明確に把握し分類し整理するためには、まず純粋系における晶析現象を整理してその晶析機構を知り、ついで不純物が核形成前のバルク状態か、それとも核形成時の表面エネルギーか、または核形成にむけての溶質(クラスター)拡散過程か、のいずれに影響するのかを区分する必要があると思われる。

さらに第4章では塩化カルシウム6水塩融液からの核化現象を検討し、次の結果を得た。まず、水を過剰に添加した場合は、4水塩は析出せず、6水塩の結晶化温度は低温側へうつり、核化が抑制された。 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ および $NaCl$ を不純物として添加すると核化を促進した。これらの効果は相図の変化によって説明された。

第1編では、不純物効果といっても単純にとらえることが難しく、今後とも基礎的データの蓄積が必要であると思われる。

第2編においては、実際の工業上で多くなされている攪拌下つまり動的な系における核(微結晶子)の発生およびそれに続く挙動について検討した。第5章においては核(微結晶子)の発生を、第6章においては、微結晶子の凝集挙動について検討した。

第5章では、L-グルタミン酸水溶液系を取り上げ容量約500mlの攪拌槽型晶析器を用い、待ち時間法(一定温度法)で核(微結晶子)の発生を光透過法により検出し、得られた結果より攪拌速度の核(微結晶子)発生に及ぼす効果を検討した。本実験結果によると、攪拌速度450-800 [ $min^{-1}$ ]では核化を促進し、800-950 [ $min^{-1}$ ]では核化を徐々に抑制してくる傾向がみられた。これは攪拌速度の小さい領域では溶質クラスターの拡散移動速度を増大するために核化が促進されるが、攪拌速度が大きくなると活性核の分裂を促すようになるため、核化を徐々に抑制されると推定された。

第6章では既に発生しているテレフタル酸微結晶子の水溶液中攪拌下での挙動について、粒径分布への温度・攪拌速度の影響ならびに粒径の経時変化を検討した。実験は容量2lの攪拌槽型晶析器を用い、まず、水溶液中にテレフタル酸微結晶子を発生させ、その後攪拌下において、一定時間毎にコールターカウンタで粒径分布の測定を行った。そして以下のことが示された。(1)微結晶の粒径の経時的増大は、凝集とオストワルド熟成の両因子に起因すること、(2)低過飽



和度以下では結晶の個数密度が高いときには凝集が、低いときにはオストワルド熟成が優先すること、(3)凝集には、凝集臨界径が存在すること、などである。

第2編を総括すると、攪拌下における晶析現象を把握しようとする場合、攪拌操作ゆえにおこるクラスターの集合と分裂、微結晶子の凝集・分裂・オストワルド熟成・2次核化等を検討する必要があることがわかる。

本論文において、複雑な挙動を示す晶析現象にたいして、不純物効果・攪拌効果・凝集・オストワルド熟成について検討した。本論文を通じ、不純物効果特に一次核化現象の検討に静止下・DSC法が有用であり、凝集・オストワルド熟成の検討には周期的温度変化法が有効であることを示した。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、終始暖かいご指導とご鞭達を賜りました、大阪市立大学教授 理学博士 原納淑郎先生ならびに、本論文を作成するにあたりご助言とご指導を賜りました、大阪市立大学教授 工学博士 平井竹次先生、大阪市立大学教授 理学博士 木下雅悦先生に心から感謝を申し上げます。

本論文を作成する機会を与えられ、ご便宜、ご鞭達を戴きましたポリプラスチックス株式会社代表取締役社長 工学博士 小西彦一氏、同代表取締役専務 春日卓三氏、同取締役研究開発本部長 岡田達也氏、同取締役研究開発本部副本部長兼研究センター所長 池永征夫氏に心よりお礼申し上げます。

また、本実験・研究にご協力頂きました松井 貞、中田敏宏、梅田博信、岩城 亨、道野浩志、日比隆志、山口千広、須藤省吾 の各氏ならびに大阪市立大学工学部応用化学科反応工学研究室の方々に感謝申し上げます。