反応晶析法による単分散硫酸鉛微粒子の生成過程における核化および成長現象[†]

平沢 泉・村岡健次*・加藤大介・豊倉 賢

早稲田大学理工学部 応用化学科^{††}

本研究では、回分攪拌槽を用いて、鉛イオン 10^{-2} mol/l、ゼラチン 5 wt%，酢酸 3.48 mol/l を含む水溶液に、硝酸鉛及び硫酸ナトリウム水溶液（濃度 0.025 ~ 0.4 mol/l）をそれぞれ別の供給管より攪拌翼近傍に、連続的に供給し、攪拌回転数 400 rpm で混合することにより、鉛イオン過剰で等モル反応させて硫酸鉛結晶を生成した。この生成過程において、装置内の結晶を経時的に採取し、個数基準の粒径分布を実測するとともに、結晶の形状、表面状態の変化を観察した。この結果、原料モル濃度 0.4 ~ 0.5 mol/l を境に核発生が認められる場所が変化することを示し、この現象を装置内過飽和度比と関連づけて考察した。さらに本実験条件下で比較的单分散の均一微粒子が得られる範囲において、反応初期は不安定な状態の結晶が生成するが、その後安定な菱形になることが観察された。安定な状態の結晶の成長過程は、供給原料がすべて装置内結晶の成長により消費されるように成長することを示し、また製品となる核の生成速度が原料過飽和度比の 5 乗に比例する実験式を提出した。

緒 言

反応する二液を攪拌翼近傍に注入（混合）するダブルジェット法は、写真工業におけるハロゲン化銀均一微粒子の生産に実用化されている¹⁾。この方法における均一微粒子生成の概念は、反応原料の供給により、所望の個数密度の核を生成させ、その後供給原料は生成した核の成長にのみ消費させるように操作することであり^{7,8)}、Wey らは、生成結晶個数を決める因子として単位装置体積当りの原料供給モル速度が重要な一因子であることを指摘し⁹⁾発生した核の成長は拡散が支配的で、かつ粒径の依存性があることを報告している¹⁰⁾。したがって、反応晶析法プロセスにおいても、易溶性塩系と同様に、製品粒径及び生産量を決める因子として核発生速度、成長速度が重要であり¹⁰⁾、これらを実測すると共に、それに影響を及ぼす因子を把握することが、装置、操作の設計に重要となる。筆者らは、すでに硫酸鉛の反応晶析を対象にゼラチン及び酢酸の存在下で実験を行い、ゼラチン及び酢酸濃度を所定の条件にすることにより、形状の良いひし形結晶を得ている^{3,9)}。本研究では、硫酸鉛の反応晶析を対象に、半回分晶析装置内における微粒子の粒

径分布を実測することにより、反応晶析過程における核発生現象とその成長過程を解析し、それらに及ぼす装置内過飽和度比の影響を得ることを目的とした。

1. 実験装置及び方法

1・1 実験装置

実験装置及び液の流れを、Fig. 1 に示す。実験装置は原料供給管 4, 4'、恒温槽 7 に浸漬した攪拌型円筒晶析槽 6（ガラス製）より構成され、反応原料となる二液の供給管は、攪拌翼 5（45° 傾斜付き 4 枚羽根パドル）近傍上方に設置した。晶析槽は内容積 21（内径 130 mm、有効高さ 180 mm）のものを用いた。

1・2 実験方法

晶析槽内に、 $\text{Pb } 10^{-2}$ mol/l、酢酸濃度 20 wt%，ゼラチン 5 wt% を含む無次元過飽和度比 S_0 が 0 又は 1 の硫酸鉛溶液を、333 K に保った恒温槽 7 に浸漬した晶析槽 6 内にあらかじめ満たした。ここで、過飽和度比 1 の液は、無次元過飽和度比 0 の溶液 1 l に硫酸鉛結晶（和光純薬製試薬特級）20 g を 3 時間懸濁混合し、0.45 μm のフィルターで濾過することにより調整した。原料槽 1, 1' にはそれぞれ所定濃度の硝酸鉛水溶液と硫酸ナトリウム水溶液を 0.45 μm のフィルターでろ過したものを入れてあり、2, 2' のポンプによりそれぞれパッファー 3, 3' を経て別々の供給管 4, 4' を通じて同時に供給し、これをもって操作開始とした。操作開始してから晶析槽

[†] 1994 年 2 月 3 日受理

^{††} 〒169 新宿区大久保 3-4-1

* ㈱日本触媒 川崎製造所

Fig. 1- Experimental apparatus

内の溶液の様子を観察するとともに、所定時間毎に晶析槽の懸濁液を採取した。この懸濁液を 20 ml 採取しサンプル瓶にいれ、飽和溶液を 40 ~ 60 ml 添加し静置した。結晶が沈降し溶液が透明になった後、上澄み液を取り除いた。その後飽和溶液を供給し結晶とよく混合し、さらに静置—上澄み液除去の操作を 5 回繰り返して結晶表面のゼラチンを除去した。予備実験により、洗浄を行った場合と未洗浄の場合について粒径分布を測定したところ、粒径分布は、ほぼ一致したので、飽和溶液による洗浄の影響はないものと考えた。得られた結晶をシャーレ上に採取し、光学顕微鏡あるいは必要に応じて電子顕微鏡（日立製作所製 S-4100）により写真撮影した。この結晶をひし形にモデル化して、電子ノギスにより 300 個以上の結晶についてそれぞれ長径 L_a 、短径 L_b を、また厚み L_c については、シャーレ上に直立している 50 個以上を実測した。なお、この測定方法の誤差は、 $\pm 0.25 \mu\text{m}$ 以下であった。

1・3 操作条件

操作条件を Table 1 に示す。操作初期に装置内に満たす溶液は過飽和度比 S_0 が 0 及び 1、また原料濃度は $0.025 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の範囲で、攪拌回転数は装置内結晶が浮遊する 400 rpm 一定で行った。

2. 実験結果及び考察

2・1 硫酸鉛の反応晶析過程における一次核化現象

原料供給開始より、晶析槽内を目視で観察すると、供給原料濃度が $0.025 \sim 0.4 \text{ mol/l}$ の条件下では、原料を供給しても白濁せず、ある時間 (t_n) を経過して、装置内全体で白濁化した。Table 2 は、初期に導入する液の過飽和度比が 0 の場合の t_n と供給原料濃度 (C_0) の関係を示す。ここで、溶液中の Pb 濃度は、 10^{-2} mol/l と

見なし、また SO_4 濃度については操作開始から t_n 時間までに槽内の溶液あたりに供給された SO_4 イオンのモル数より算出した。供給原料濃度が高くなるにつれ、 t_n は減少した。一方、 C_0 を 0.5 mol/l の条件で操作すると、原料供給と同時に、攪拌翼の近傍で白濁化がみられ、この白濁が攪拌翼の回転により生じた循環流により、装置内に分散される様子が観察された。ここで、装置内における過飽和度比 S は、Eq. (1) のように表した。

$$S = \left(\frac{[\text{Pb}] \times [\text{SO}_4]}{K_{sp}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Eq. (1) 中の濃度積 ($[\text{Pb}] \times [\text{SO}_4]$) を装置内のどの部分に着目するかにより、 S の値は異なる。そこで、核発生が認められるまでの時間 t_n 間に、装置内に供給された全反応物が全体に均一に分散したとして算出した濃度積にもとづく過飽和度比を S_1 、供給原料のみが均一に混合したとして算出した濃度にもとづく過飽和度比 S_2 、供給原料濃度が装置内の循環流（濃度 $\text{Pb}^{2+} 10^{-2}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} 0 [\text{mol/l}]$ ）により希釈されたとして、Eq. (2) より算出した過飽和度比 S_3 を算出した。

$$S_3 = \left(\frac{[10^{-2}] \times [\text{SO}_4] \times Q}{\phi \pi D^3 \times n_r \times K_{sp}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、循環流量を決める因子 ϕ は、Nienow の報告²⁾ の値 0.8 とした。これらの各過飽和度比と t_n の値は、Table 2 となり、ここで、 S_1 の値に着目すると、原料濃度 C_0 が 0.4 mol/l 以下では、 S_1 の値がややバラツキはあるものの、 $3.05 \sim 3.87$ の範囲となり、原料濃度が高くなるにつれ、幅が広がる傾向にあるが、平均値はほぼ一定となった。

また、 C_0 が 0.5 mol/l では、前述のように、原料供給開始と同時に攪拌翼近傍で核が生成したが、このときの S_1 は 28.2、 S_3 は 3.62 となった。 $C_0 0.4 \text{ mol/l}$ 以下では、 $S_1 3.05 \sim 3.87$ の範囲で核発生が確認される事実と対比すると、 S_3 が循環翼近傍の混合部の過飽和度比を表しているとすれば、 C_0 が 0.5 mol/l の条件で攪拌翼近傍で核発生することが考えられる。従来の研究では、核発生が確認されるまでの時間 θ_{nd} を誘導時間として測定し、その誘導時間と初期過飽和度比 S あるいは、誘導時間の逆数 $1/\theta_{nd}$ を一次核発生速度と見なし、 θ_{nd} と S の関係より一次核化の機構を議論している^{4,6)}。しかしながら、本研究のように鉛イオンを過剰 ($\text{Pb } 10^{-2} [\text{mol/l}]$) にした溶液に、反応原料を連続供給すると、 $C_0 \leq 0.4 \text{ mol/l}$ の条件下では核化が認められる時点に於ける装置内過飽和度比 S は、ほぼ一定となることから、ある過飽和度比に達すると、直ちに核発生が確認されたと考えた。また本実験における t_n と C_0 の関係を相関したものは Fig. 2 に示すように、 t_n と C_0 はほぼ反比例の関係となった。

Table 1 Operational condition

Concentration of gelatin	5 [wt%]
Concentration of acetic acid	3.48 [mol/l]
Operational concentration	Pb 10^{-2} [mol/l]
Feed flow rate	20 [ml/min]
Concentration of feed	0.030~0.50 [mol/l]
Revolution rate	400 [RPM]
Supersaturation ratio of starting solution	0, 1 [-]

Table 2 Correlation between t_n and supersaturation ratio

Feed Conc. [mol/l]	t_n [sec]	[Pb] × [SO ₄] [*] [mol ² /l ²]	Supersaturation ratio ^{**}		
			S_1	S_2	S_3
0.03	200~220	$1.86 \sim 2.04 \times 10^{-5}$	3.45~3.61(3.52)	6.91	0.614
0.05	110~120	$1.88 \sim 2.05 \times 10^{-5}$	3.46~3.62(3.54)	8.92	0.794
0.1	50~60	$1.82 \sim 2.21 \times 10^{-5}$	3.41~3.76(3.58)	12.6	1.13
0.2	20~30	$1.47 \sim 2.30 \times 10^{-5}$	3.05~3.83(3.61)	17.8	1.61
0.4	10~15	$1.49 \sim 2.35 \times 10^{-5}$	3.08~3.87(3.60)	25.2	2.32
0.5	0	—	—	28.2	3.62

$S_0 = 0$, Revolution rate 400 [rpm]

^{*} Product of ions supplied by the time t_n

^{**} $K_{sp} = 1.57 \times 10^{-6}$ [mol²/l²]

Fig. 2 Effect of feed concentration on t_n

一方、核発生が確認されるための濃度 C_n が存在するとすれば、Eq. (3) に示すようになり、

$$t_n = \frac{C_n \times V}{C_0 \times Q} \quad (3)$$

C_n , 原料供給流量 Q , 核化が確認された時点での槽内溶液体積 V の値が一定であれば、 t_n と C_0 は反比例することになる。

また、核発生が確認された直後の結晶を電子顕微鏡で観察すると、Fig. 3 に示すように、完全なひし形形状にならず、ひし形に至る過程の状態と見なすことができ

Fig. 3 Photograph of lead sulfate crystal (0.1 mol/l, 1 minute elapsed)

る。結晶の状態は、8つの微結晶が付着融合したものとなり、その結晶の各面は丸みを帯びていた。また、前述のTable 2より、 $C_0 \leq 0.4$ mol/l の S_2 は 6.91 ~ 25.2 となり、供給された原料が攪拌翼近傍でそのまま均一混合反応するとすれば、核化のための過飽和度比 S_1 (3.52 ~ 3.60) より高い値となっているにもかかわらず核発生が認められない。これらのことから、本実験条件では反応原料の混合によりある種の不安定な状態の微結晶を生成することが考えられ、Fig. 3 に示した丸みを帯びた結晶は、反応初期の不安定な状態が根拠となって現れた

Fig. 4 Change of crystal size distribution with elapsed time (0.1 mol/l, $S_0=0$)

Fig. 5 Change of crystal size distribution with elapsed time (0.1 mol/l, $S_0=1$)

ものと推察した。

2・2 結晶の個数基準粒径分布の経時変化とその成長過程

粒径 L_a を代表例に、Figs. 4, 5 に、原料濃度が 0.1 mol/l の場合の粒径分布の経時変化を示す。 S_0 が 1 の場合の方が粒径分布幅が狭く、モード径が小さい値となった。また、Figs. 5, 6, 7 に、 S_0 が 1 の場合において、原料濃度を 0.025 mol/l, 0.1 mol/l, 0.3 mol/l に変化した場合の原料供給開始後の時間に対する個数基準の粒径分布の経時変化を示す。反応開始後の時間が長くなるにつれて、やや分布幅が広がると同時にピークも低下する傾向があるが、既往³⁾の反応液を直接混合する方式に比べ、粒径分布幅の狭い単分散の状態となり、その形状は Fig. 8 に示すように角や陵がはっきりしたひし形であった。ここで、得られた粒径分布が、顕微鏡観察に至るまでの時間、あるいは前処理の過程での未反応供給原料の影響を受けるのではないかと考え、ある晶析時間において、原料供給を停止し、所定時間そのまま攪拌を継続し、粒径分布に及ぼす影響を見た。Fig. 9 には、原料濃度 0.3 mol/l の条件を一例として、晶析時間 1 分後、20 分後に原料供給を停止し、それぞれ 30 分、60 分

Fig. 6 Change of crystal size distribution with elapsed time (0.025 mol/l, $S_0=1$)

Fig. 7 Change of crystal size distribution with elapsed time (0.3 mol/l, $S_0=1$)

Fig. 8 Photograph of lead sulfate crystal (0.1 mol/l, 20 minutes elapsed)

攪拌した場合の粒径分布を示す。Fig. 9 に示すように、原料供給停止後の時間の粒径分布に対する影響はないものと見なすことができた。また Figs. 5, 7 の粒径分布

Fig. 9 Change of crystal size distribution with elapsed time (0.3 mol/l, $S_0=1$)

の変化を見ると、モード径 L_M が、20～25[μm] を越えると、小粒径側に微結晶のピークがみられた。粒径分布のデータより大粒径側のピークの総結晶数は、経時的に変化が少ないことから、この微結晶は二次核発生によるものと考えた。

粒径分布より個数基準平均径 L_a を算出し、晶析時間に対して点綴した結果を Fig. 10 に示す。実験データは、供給原料がすべて成長に寄与したと仮定して提出した Eq. (4) とほぼ一致した。

$$L_a = K_1 \times t^{1/3} \quad (4)$$

以上の結果より、新たな核発生が起こらない本実験範囲において、一次核発生と結晶成長を分離でき、原料供給により生成した核は、装置内の結晶の成長にのみ消費されたことが明らかとなり、このことが均一粒径かつ単分散の微粒子生成に寄与しているものと推察した。

2・3 結晶個数の経時変化と製品となる核の生成速度

生成結晶個数は、粒径分布測定の結果より、粒径分布幅が比較的狭いことから、得られた L_a , L_b , L_c から Eq. (5) より結晶の一個当たりの平均体積 V_c を算出し、それより Eq. (6) を用いて結晶一個当たりの平均モル数 V_m を算出した。さらに、供給した原料がすべて反応し硫酸鉛を生成すると仮定し、Eq. (7) より平均生成結晶個数 N を算出した。

$$V_c = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{L_a \times L_b \times L_c}{2} \times n \right)}{\sum_{i=1}^n n_{L_a}} \quad (5)$$

$$V_m = \frac{\rho_c \times V_c}{M_{PbSO_4}} \quad (6)$$

Fig. 10 Correlation between $\log t$ and $\log L_a$

Fig. 11 Change of crystal number with elapsed time

$$N = \frac{Q \times C_0 \times \theta}{V_m} \quad (7)$$

反応晶析過程における平均生成結晶個数の経時変化を Fig. 11 に示す。生成結晶個数は、反応初期の 0～5 分は、ややバラツキが大きいが、反応時間の経過につれて個数が一定になる傾向を示し、生成結晶個数は、原料供給濃度が高いほど増加した。

ここで、製品となる核の平均生成速度 F_{av}' に着目し、これに及ぼす S_2 の影響を検討した。この結果を Fig. 12 に示す。 F_{av}' は、一定値と見なせた装置内の生成結晶個数を核発生が認められる時間 t_n で除すことにより求めた。

Fig. 12 より F_{av}' を供給された原料が希釈されることなく短時間に反応するとして算出した S_2 に着目して整理することにより実験式 Eq. (8) を提出した。

$$F_{av}' = k \cdot S_2^{5.0} \quad (\text{相関係数} \pm 0.99) \quad (8)$$

結 言

硝酸鉛及び硫酸ソーダ溶液を攪拌翼近傍に連続的に供給混合することにより、硫酸鉛の反応晶析を行った。初期に導入する液の組成は、Pb 10^{-2} mol/l、酢酸 3.48 mol/l、ゼラチン 5 wt%，過飽和度比 S_0 を 0 及び 1 とし、原料供給濃度を 0.025～0.50 mol/l の範囲で変化さ

Fig. 12 Effect of S_2 on F_{av}'

せ、結晶の個数基準の粒径分布の推移を実測した。

(1) 原料供給濃度が 0.4 ~ 0.5 mol/l を境に核発生が認められる場所が槽全体から攪拌翼近傍へと変化した。また、核発生は装置内の平均過飽和度比 S_1 が 3.60 になった時点で比較的短時間に起こるものと見なせた。

(2) 反応初期の結晶は、顕微鏡観察の結果丸みを帯びたひし形となり、結晶形状は時間の経過とともにほぼ完全なひし形に推移する傾向を示した。

(3) 初期に導入する液の過飽和度比 S_0 が 1 の場合、 S_0 が 0 の場合に比べ、結晶の粒径分布幅が狭いものとなり、装置内の結晶は、本実験範囲の二次核の発生が無視できる範囲において、供給された原料のすべてが、装置内結晶の成長に消費されるように成長した。

(4) 本実験範囲において新たな核が生成しない範囲において、平均結晶個数生成速度 F_{av}' は、初期に導入する液の過飽和度比によらず原料過飽和度比 S_2 の 5 乗に比例する実験式を提出した。

Nomenclature

C_0	= concentration of feed solution	[mol/l]
C_n	= concentration in the crystallizer when primary nucleation was visually observed	[mol/l]
D	= impeller diameter	[m]
F_{av}'	= formation rate of produced crystals	[-/s]
K_1	= constant	[-]
K_{sp}	= solubility product of lead sulfate	[mol ² /l ²]
L	= average crystal size based on number	[μm]

L_M	= mode crystal size	[μm]
L_a, L_b, L_c	= crystal size of lead sulfate	[μm]
M	= molecular weight of lead sulfate	[g/mol]
N	= number of crystals	[-]
n_r	= revolution rate	[-/min]
Q	= flow rate of feed solution	[l/h]
S	= supersaturation ratio in the crystallizer	[-]
S_0	= supersaturation ratio of the starting solution	
S_1	= supersaturation ratio when nucleation was visually observed	
S_2	= supersaturation ratio based on feed concentration	
S_3	= supersaturation based on the assumption that feed concentration is diluted by circulation flow in the crystallizer	
t	= crystallization time	[s]
t_n	= elapsed time from the start of the experiment to the time when primary nucleation was visually observed	[s]
V_c	= average volume per a crystal	[μm ³]
V_m	= average mole of lead sulfate per a crystal	[mol]
<Subscript>		
f	= feed	

Literature cited

- 1) Eder, J. M.: History of Photography, 421 - 449, Dover Publications (1978)
- 2) Harby, N., M. F. Edwards and A. W. Nienow: Mixing in the Process Industries, Second Ed, 147 - 148 (1992)
- 3) Hirasawa, I. and K. Toyokura: Kenkyuu Tounonkai, Hannoushouseki niyoru biryushiseisei, Kagaku kougakukai, 17 - 20 (1990)
- 4) LaMer, V. K. and R. H. Dinegar: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 380 (1951)
- 5) Leubner, I. H., R. Jaganathan and J. S. Wey: Photographic Science and Engineering, No 24, No. 6, Nov/Dec., 268 - 272 (1980)
- 6) Mullin, J.: Crystallization Third Ed, 194 - 198, Butterworth Heinemann (1992)
- 7) Stavek, J., M. Sipek, I. Hirasawa and K. Toyokura: *Chem. Materials*, **4**, 545 - 555 (1992)
- 8) Stavek, J., P. Vondrak, I. Fort, J. Nyvlt and M. Sipek: *Journal of Crystal Growth*, **19**, 1098 (1990)
- 9) Toyokura, K. and I. Hirasawa: *Fine Ceramics*, **56**, May/June, 110 - 115 (1991)
- 10) Toyokura, K. and M. Yokota: "Saikin No Kagaku Kougaku", No. 43, 84 - 97 (1991)
- 11) Wey, J. S. and R. W. Strong: *Photographic Science and Eng.*, **21**, No. 1, Jan/Feb (1979)

Nucleation and Growth Phenomena in Producing Monodispersed Lead Sulfate Particles by Reactive Crystallization

Izumi Hirasawa, Kenji Muraoka*, Daisuke Katou
and Ken Toyokura

Dept. of Appl. Chem., Waseda Univ., Tokyo 169

Key Words: Lead Sulfate, Reactive Crystallization, Primary Nucleation, Crystal Growth, Supersaturation Ratio

In this study, lead sulfate particles were produced in a batch crystallizer, by feeding lead nitrate and sodium sulfate solutions (concentration: 0.025–0.4 mol/l) continuously to the vicinity of an agitator rotating at 400 rpm from individual feed pipes. The batch crystallizer contained a solution of $\text{Pb } 10^{-2}$ mol/l, gelatin 5 wt% and acetic acid 3.48 mol/l. In the crystallization process, crystals were sampled over time to measure crystal size distribution based on number, and to observe the shape and surface condition of crystals. From the results of experiments, it was shown that the position, where the nucleation phenomenon was detected in the equipment, changed for a feed concentration 0.4–0.5 mol/l. This phenomenon was considered with respect to the supersaturation ratio in the equipment. Moreover, in the range of experimental conditions, where relatively monodispersed fine particles were produced, it was observed that crystals of unstable state were formed in the beginning of the reaction, but after that they were transformed to a stable rhombic shape. The stable crystals were considered to grow while consuming all the reactant components in the equipment. Also, an experimental equation was presented showing that formation rate of nuclei to become product crystal was proportional to the fifth power of the feed supersaturation ratio.

* Nippon Shokubai Co. Ltd.

~~~~~