(日本化学会誌, 1973, p. 914~917)

塩化ナトリウム粉体の表面状態におよぼす吸着水の影響

(1972 年 5 月 17 日 受理)

海保 守・近沢 正敏・金沢 孝文*

吸着水が塩化ナトリウムの表面状態に与える影響を調べるために、吸着量、脱ガス温度を変えたときの、水蒸気吸着等温線と比表面積の変化を求めた。

室温での脱ガスと水蒸気吸着をくり返した場合、3 分子層程度の吸着水では吸着等温線に変化はみられないが、8 分子層吸着後乾燥すると水蒸気吸着量が 20% 減少した。一方、比表面積上でも 2.7 分子層前後よりその低下が確認された。これらの変化は試料粒子の溶解-析出と凝集の結果と考えられる。

試料を 200°C 以上で脱ガスすると、NaCl の吸着等温線に特徴的な、2 分子層後の階段状の立ち上がりの高さが低下した。つづいて室温で脱ガスすると吸着量が低下した。また比表面積も加熱後に増大し、水蒸気吸着後には加熱前の値より低下した。これらの現象は、加熱によりエネルギー的に高められた表面が 2 分子層程度の吸着水を得て安定化してゆく経過を示すものであろう。

1 緒 言

一般に水溶性無機塩に水が吸着された場合、吸着層の厚みが増すにつれて、微結晶とかエッジのような不安定状態にある部分のイオンから溶出が始まり、溶液膜が形成されるであろう。この溶液膜を介してイオンの溶出、析出が起こり、塩の比表面積、表面状態などに変化が生じる、と考えられる。溶液膜の形成は塩の吸湿現象の前駆段階として、また表面積などの変化は固結との関連において、おのおの重要な意味をもつ。

一方、吸着水の構造は固体表面の影響を強く受けており、液体状か固体状かについては多くの議論がなされている。イオンの溶出に必要な吸着水の厚みは、その構造によっても、また固体表面におけるイオンの結合状態によっても、変化すると考えられるが、これを検討した例はあまりない。表面に形成された溶液膜内におけるイオンの移動については、表面電導度による報告¹⁾²⁾もあるが、十分解明されたとはいえない。

これら吸着水による水溶性無機塩の表面状態の変化を明らかにするには、水蒸気吸着等温線の形状、および単分子容量の変化を知る必要がある。ここでは NaCl を試料として、吸着水量あるいは脱ガス温度などの前処理条件が、その比表面積、水蒸気吸着等温線などにおよぼす効果を調べた。

2 実 験

試料には、NaCl (特級試薬) の熱飽和水溶液を 4°C 以下に冷却したエチルアルコール上にスプレーで吹きかけ、生じた沈殿を戸別後、乾燥したものを使用した。試料は一辺約 1 μ 程度の立方体の結晶からなり、乾燥した状態では凝集して塊状をなした。

試料の比表面積は窒素を用いた BET 法により測定した。水蒸

気吸着量は既報³⁾と同様の方法で測定した。すなわち、内断面既知の毛管内に入れた水を水蒸気源とし、その液面の降下量から吸着量を求めた。平衡圧測定には水銀マンノメーターを使用した。装置には水蒸気を吸収、放出するようなグリースの使用を避け、水銀カットオフを用いた。また装置の死容積は水蒸気で測定し、装置による吸着分を死容積の中にくり込むようにした。

試料の脱ガスは 10⁻⁶ mmHg 以下の真空度で、所定の温度において行なった。所定の温度に数日間試料を保持しても、Pirani 真空計または Geissler 管で圧が認められない状態をもって、脱ガスの終了とみなした。

3 結果と考察

3.1 熱処理しない場合の等温線の変化

水蒸気吸着 $\rightleftharpoons$ 室温での脱ガスをくり返したときの吸着等温線を図 1 に示す。NaCl の水蒸気吸着等温線は、B 点を基準とした場合に、2 分子層完成後に特徴的な階段状の立ち上がりを有するものとして得られた。この種の立ち上がりは吸着層がより密な構造をとるため、と従来解釈されている⁴⁾。

図 1 の I によれば、3 分子層完成までの水蒸気吸着と室温 (約 25°C) での脱ガスをくり返しても、単分子容量も階段状の立ち上がりの高さも変化していない。また図 1 の II に示すとおり、吸着温度を変えても、単分子容量および等温線の形状に変化がみられず、この程度の温度範囲ならば、吸着温度が表面状態に与える影響は非常に小さい、といえる。

図 2 に 8 分子層まで吸着させたのち室温で脱ガスしたときの等温線を示す。8 分子層吸着後では単分子容量が約 20% 減少するが、2 分子層完成後の階段状の立ち上がりは依然として認められる。すなわち、室温での脱ガスと 3 分子層形成程度の水蒸気吸着をくり返しても、試料の表面状態は変化しない。一方、8 分子層程度吸着後脱ガスすると、水蒸気吸着量を減少させるような表面

* 東京都立大学工学部工業化学教室、東京都世田谷区深沢

1) G. Simkovich, M. Plank, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1001 (1963).2) M. Hucher, A. Oberlin, R. Hocart, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **90**(3), 320 (1967).

3) 海保 守, 近沢 正敏, 金沢 孝文, 日化, 1972, 1386.

4) D. S. Jovanovic, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **235**, 1214 (1969).

Fig. 1 Water adsorption isotherms obtained by adsorption-outgassing cycles for NaCl

The outgassing was conducted at room temperature.

I : at 9.01°C, II : at 21.00°C

○ : First cycle, △ : Second cycle, ▼ : Third cycle, ● : Fourth cycle

Fig. 2 Result of adsorption-outgassing cycles in which the adsorption was conducted up to forming eight layers

Temperature : 9.01°C

○ : First cycle, △ : Second cycle

の変化の生じることがわかった。

3.2 脱ガス温度と吸着等温線との関係

脱ガスに要する時間は、試料の充テン度にも影響されるようで、同時に調製した試料でも、測定のために異なった。通常、室温での脱ガスは約6時間で終了したが、この試料を約60°Cに加熱すると、気体の放出が認められた。以後脱ガス温度を上げてゆくと、各温度ごとに、段階的に見かけ上脱ガスの終了と見なせる状態が認められたが、300°C以上に加熱すると、気体の放出が検出されなくなった。高石⁵⁾はNaClを加熱したときに脱離してくる気体を質量分析計により調べた結果として、400°Cに加熱しなければNaCl表面の吸着水を除けない、と述べている。本実験では脱離してくる気体の検出に Pirani 真空計が Geissler 管を使

Fig. 3 Effect of outgassing temperature on adsorption isotherms at 20.00°C

● : A, △ : B, ● : C, ▼ : D, ▲ : E, ○ : F, ● : G, ▼ : H

用したため、精度上質量分析計より劣る点を考慮すれば、上記の結果は納得のいくもの、と考えられる。

脱ガス温度が水蒸気吸着等温線におよぼす影響は図3に示すとおりである。試料を350°Cで約1000時間脱ガスして等温線Aを得た。この脱ガスによってほとんどの吸着水が除去された、と考えられる。Aを測定後室温で脱ガスしてBを求めたが、BではAより吸着量が低下した。その後、どの程度の温度からA、Bにみられる変化が始まるかを見るために、脱ガス温度を上げては等温線を求めることを試みた。

100°C (C) では室温で脱ガスしたBと一致した。この脱ガスにさいして、前に述べたように室温では除去できない気体の脱離が確認されたが、等温線にはその影響は現われていない。一方、200°C, 260°Cで脱ガスして得たD、Eでは若干の吸着量の低下がみられた。Eを測定後室温で脱ガスしたFでは、熱処理前のBと比較して、吸着量が減少した。つぎに360°Cで脱ガスしてGを測定し、ふたたび室温で脱ガスしてHを得た。FとGでは、2分子層完成付近まではGがFを上まわるが、それ以後は逆転する。さらに室温で脱ガスしたHでは吸着量が大きく低下した。F、G、Hの変化から、加熱処理すると吸着量を増加させるような、さらに2分子層前後の吸着水があれば吸着量を減少させるような、表面状態の変化が、それぞれ起こったことが、明らかである。

室温での脱ガスを基準にする意味でB、F、Hを比較してみると、FとHに生じた吸着量の減少は、どの圧においてもBに対して一定の比率で生じたことがわかる。すなわち上記の変化をしたのちも、表面の水蒸気吸着特性には変化がない、と判断できる。

A~HにBET式を適用した結果を表1にまとめた。吸着等温線が階段状をなすので、BETプロットが直線をなす相対圧範囲は大体0.02~0.20でかなり狭い。計算されたcの値は各測定を通じてよく一致している。cから求めた第1層の吸着熱と水の液

5) 高石哲男, 日本物理学会誌, 36, 476(1971).

Table 1 Results of application of the BET equation

Run	Outgassing temperature (°C)	Monolayer capacity (mg/g)	c	$E_1 - E_L$ (kcal/mol)
A	350	1.63	34.5	2.06
B	25	1.47	39.4	2.14
C	100	1.48	39.1	2.13
D	200	1.43	39.5	2.14
E	260	1.46	38.5	2.13
F	25	1.47	40.5	2.16
G	360	1.49	38.8	2.13
H	25	1.25	38.3	2.12

Table 2 Change of surface area of sample with outgassing temperature

No.	Outgassing temperature (°C)	Surface area (m ² /g)
1	25	0.335
2	350	0.355
3 ^{a)}	25	0.322
4	360	0.348
5 ^{a)}	25	0.302

a) Obtained after adsorbing water vapor at 6.50 mmHg, 20.0°C.

化熱との差は表1に示すとおりで、その値には大きな変化がみられない。したがって各測定を通じて、表面と水分子間の相互作用の機構に大きな変化がなかったもの、と推定される。

3.3 表面積変化に対する考察

図1と比較すれば、図3の等温線の変化は、試料を加熱した結果生じたことがわかる。この変化の詳細を知る目的で、図1、図3の実験に供したものと同じ方法で調製した試料について、熱処理前後および水蒸気吸着前後の比表面積変化を調べた。結果の表2によれば、試料を加熱すると比表面積が増加する。つづいて2分子層完成後の階段状の立ち上がりを生じる程度の圧で水蒸気を吸着させると、その比表面積は熱処理前の値よりさらに低下する。これから図3の等温線の変化は、試料の表面積変化を背景として生じた結果、と解される。

Lad⁶⁾は、NaClをいろいろの雰囲気中で前処理すると吸着サイトの変化が起こり水蒸気吸着量が変わる、と報告している。しかし吸着サイトと水分子の反応があるとしても、それは単分子層完成以前に生じると考えられ、図3のF、Gにみられるように2分子層完成時から始まるとは考えにくいし、表2の表面積変化を説明できない。また、加熱により試料の焼結が始まっている可能性もあるが、焼結したために表2、図3の結果を生じたとは考えられない。

熱処理後の表面積増加の原因としては、加熱時における吸蔵水の爆発的な脱離とか、加熱-冷却のさいの熱的なひずみから発生したクラックなどが、まず挙げられるであろう。しかし、上記の原因による新生面の発生と消滅だけで、水蒸気吸着後に熱処理前よりさらに表面積が低下する現象を説明することは、困難である。表面積の減少は、加熱のため表面の結晶構造の乱れが増大することなどによりエネルギー的に高められた表面状態が、2分子層程度の吸着水を得て安定化してゆくため、と考えられる。このような安定化の結果生成した表面の状態は、熱処理前のものと

6) R. A. Lad, *Surface Sci.*, 12, 37(1968).

Fig. 4 Change of relative surface area (S/S_0) of sample with water vapor pressure at 20.0°C

いして変わっていないため、図3のB、F、Hのように吸着量が一定の比率で減少した、と解される。

この安定化は、表面積が減少している点から、 Na^+ と Cl^- の移動をとまなうと考えられる。移動の経過、すなわち吸着層を介しての移動か、それとも吸着水の存在で固体側が影響を受け Na^+ 、 Cl^- の拡散を許したためか、についてはまだ確認していない。

一方、図2の結果は、一応安定な状態にある表面の変化という点で、図3の結果とは異なる。図2の吸着量の減少を調べる目的で、水蒸気吸着-室温での脱ガスをくり返したときの比表面積変化を求めた。図4にみられるように8.5 mmHg付近までは表面積変化は現われていない。これは、吸着層の厚みという点で若干のくい違いはあるにしても、図1のIの結果に対応するものと解される。8.5 mmHgを過ぎるあたりから表面積の減少がみられる。著者ら⁷⁾は摩砕したNaClでも、この程度の吸着層の厚みにいたると同様な表面積変化を生じ、かつ粉体層が収縮することを見いだしている。このような現象は、吸着層の厚みが増した結果、比較的安定な面でも固体の溶出と析出が起こり、一方では試料粒子間に働く付着力が増大し、試料が凝集してゆくために生じたものであろう。図2と図4では変化の程度が異なるが、これは凝集に大きく影響するであろう粉体の充テン状態の相違とか、変化に要した時間の違いによるもの、と考えられる。同様な理由から、表面積変化の始まる吸着層の厚みが、図1のIと図4で若干のくい違いをみせたものと思われる。

3.1で述べたが、吸着層は2分子層形成後により密な状態へと構造変化するので、階段状の立ち上がり以後の吸着層の厚みを正しく推定することはむずかしい。しかし、図4で表面積変化が始まる吸着層の厚みは2分子層以上2.7分子層以下であることがわかる。この厚みはNaClの固結を起こしうる吸着水の厚みの最小値として意味あるものと思われる。

著者らは、2分子層完成後の階段状の立ち上がり付近から表面電導度上に変化の現われること⁸⁾、等量吸着熱に極大ピークを生じること⁹⁾、脱ガスが不十分な場合には調製時に吸着されたエチルアルコールと思われる未脱着気体の放出が起こること⁹⁾、などの諸現象をすでに確認している。本実験で認められた吸着水の出入りにともなう吸着等温線と比表面積の変化も、上記の諸現象と深い関連性をもつ、と推測される。

(1971年10月、日本化学会第25秋季年会・化学系学協会連合研究発表会・合同大会(一部)講演)

7) 海保 守, 近沢正敏, 金沢孝文, 第10回粉体に関する討論会講演要旨集, p. 133(1972).

8) 金沢孝文, 近沢正敏, 海保 守, 藤巻達雄, 日化, 投稿中.

Influence of Adsorbed Water on Surface State of Sodium Chloride Powder

Mamoru KAIHO, Masatoshi CHIKAZAWA and Takafumi KANAZAWA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology,
Tokyo Metropolitan University; Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo, Japan

NaCl powder sample was prepared by the recipe mentioned in the previous paper. Water adsorption isotherms on the samples outgassed in the temperature range from 25°C to 360°C and their surface area values were determined. Effect of the amount of presorbed water on the isotherms was also tested.

Each of the isotherms showed a stepped rise in the adsorbed amount at the vapor pressure forming two layers completely. In the case of outgassing at 25°C, reproducible isotherms were obtained for the repeated adsorption up to forming three layers. The sample outgassed after forming eight layers showed 20% decrease in the monolayer capacity. When the pre-sorbed amount exceeded the amount necessary to form 2.7 layers, a surface area of the sample began to decrease.

The outgassing at temperatures above 200°C decreased the height of a stepped rise of the isotherm, and the subsequent outgassing at 25°C lowered the water adsorption ability. Corresponding to the above phenomena, the surface area of the sample more decreased by adsorbing water than that of the sample untreated.

(日本化学会誌, 1973, p. 917~922)

NH₃-CO₂-H₂O 三成分系気液平衡

(1972 年 5 月 19 日 受 理)

柳 沢 讓・原 納 淑 郎・井 本 立 也*

尿素合成プロセスにおいて分離器ならびに凝縮器の操作に関する基礎的データを得るため, 圧力 20 kg/cm², 温度 100~140°C での NH₃-CO₂-H₂O 三成分系気液平衡を実測し, 等温溶解度曲線を求めるとともに気液平衡関係を推算できる実験式を求めた。

液相の活量係数 γ_i は, つぎの van Laar の 2-Suffix 式で与えられる。

$$\log \gamma_{\text{NH}_3} = (-0.438 x_{\text{CO}_2}^2 + 0.450 x_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 10.0 x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2\text{O}}) / (x_{\text{NH}_3} - 4.80 x_{\text{CO}_2} + 3.74 x_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

$$\log \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = (0.00859 x_{\text{NH}_3}^2 - 3.3486 x_{\text{CO}_2}^2 - 0.7058 x_{\text{NH}_3} x_{\text{CO}_2}) / (x_{\text{H}_2\text{O}} + 0.2675 x_{\text{NH}_3} - 1.283 x_{\text{CO}_2})^2$$

上式で得られる計算値と実測値とのよい一致から, NH₃, CO₂ および H₂O の液相内含有モル分率 x_i がわかれば, 本実験温度範囲内で, 気相成分のモル分率 y_i が算定できることがわかった。

なお, これらの計算に必要なパラメーター $(z_i/P_i^0)\pi[=\gamma_i(x_i/y_i)]$ は, 本実験温度範囲内でつぎのような簡単な温度の関数として表わされる。

$$\log (z_{\text{NH}_3}/P_{\text{NH}_3}^0)\pi = 621/T - 2.079$$

$$\log (z_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2\text{O}}^0)\pi = 1995/T - 4.140$$

1 緒 言

さきに著者らの一人¹⁾は, 尿素合成プロセスのシミュレーションを試みたが, そのさい分離器および凝縮器については, NH₃-CO₂-H₂O 三成分系気液平衡に関する基礎的データが不足してい

ため, 尿素合成プロセス全体に関する十分な検討ができなかった。

NH₃-CO₂-H₂O 系気液平衡に関しては, 60~100°C, 常圧近傍での実測値²⁾, 高橋ら³⁾の常圧から 40 atm までの平衡圧, ならび

2) 大塚英二, 吉村晋二, 矢加部政利, 井上 繁, 工化, 63, 1214(1960).

3) 高橋 達, 吉村晋二, 藤井賢三, 大塚英二, 工化, 65, 743 (1962).

* 大阪市立大学工学部応用化学科, 大阪市住吉区杉本町

1) 滝谷 賢, 矢野元威, 井本立也, 化学工学協会第 33 年会講演要旨集第 1 分冊, p. 248(1968).