

外2-28

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

胞芽と回分晶析操作に関する研究

申請者

千種 嶽彦

CHIGUSA TAKEHIKO

平成 2年11月

品析操作においては、所定品質の結晶を効率良く生産することが求められている。この方法としては、装置内過飽和溶液の中間域で結晶核を発生することなく、存在する結晶のみを許容最大速度で成長させる操作法が考えられる。

筆者はこの観点で、添加種晶を所定の結晶に成長させる回分晶析法の開発研究を蔗糖・ブドウ糖および塩化ナトリウム水溶液等を用いて行った。

蔗糖水溶液からの晶析においては、沸点上昇式過飽和度計、および懸濁密度検出のために開発したレオメータを用いて研究を行い、懸濁密度が少ない場合と多い場合によって、過飽和度計とレオメータとを選択するシステムの構築を研究し、これらの2つの検出器の記録から、液相の過飽和度が相内の溶質分子の濃度と溶質分子の会合物（胞芽相）の量との2つの和として表されることを提出した。これより、胞芽を制御する方法を考案し、この制御システムによって核生成を抑制しつつ、成長速度の速い操作条件で育晶することを可能とした。このとき育晶される結晶品質は、飛躍的に向上すると同時に所定の結晶を生成するに要する育晶時間を大幅に短縮することができた。

また、粘度の比較的小さい塩化ナトリウム水溶液の胞芽はレオメータで検出することができなかつたが、その存在は吸光度スペクトルで確認することができ、これより、胞芽の存在を想定した制御を行うことによって新たな核の発生を抑制し、粗大結晶を比較的容易に生成することができた。

この論文は、結晶が成長する懸濁溶液が液相と胞芽相と固相との3相で構成されていると見なし、胞芽を成長させることと溶解させることを組み合わせた操作方法を開発したものである。

1章 過飽和溶液内の溶質の挙動（既往研究）

結晶化現象に対しては、異なったさまざまな立場から多くの研究がなされているが、特に、溶液中の胞芽と関係のある過飽和度に関する研究を中心に検討し、溶液が溶質と溶媒のみで構成されているとしては理解しがたい現象が過飽和溶液内で起こっていることを示した。

2章 蔗糖水溶液からの育晶実験

蔗糖の回分育晶実験において、溶液濃度および懸濁溶液の稠度の変化を過飽和度計およびレオメータを用いて実測し、懸濁溶液は溶液（液相）と結晶（固相）との2相の挙動として説明できる実測データを得た。しかし、差水が増加した場合に、2相の挙動のみとしては説明できない溶液濃度が上昇するという記録があることを示した。これらの記録を解析して、育晶現象が起こる過飽和状態には液相と結晶固相との間に胞芽相が存在する仮説を提案した。

3章 蔗糖過飽和水溶液の吸光度特性

蔗糖過飽和水溶液を濃縮した吸光度スペクトルは全波長で単調に増加した。ここで得られた濃縮溶液を希釈した時の吸光度スペクトルは希釈量が多い段階で低下した。しかし、希釈量を順次少なくしたときは、濃厚溶液より長波長側に高い

吸光度スペクトルが得られた。これは、少ない希釈量によって胞芽が溶解し、溶質分子の濃度が高くなつたためと考えた。また、高い温度での希釈実験では、常温時より少ない希釈水量で長波長側の吸光度スペクトルが上昇した。以上より、溶質分子が相転移した会合物（胞芽）は過飽和溶液内に存在し、胞芽はエネルギーの変化によって容易に生成や部分溶解が起こることを明らかにした。

4章 塩化ナトリウム過飽和水溶液の吸光度特性

塩化ナトリウム過飽和水溶液について、3章と同じ希釈実験を行い、長波長側で吸光度が上昇するデータが得られ、蔗糖溶液と同様に胞芽が存在することを明らかにした。

5章 蔗糖過飽和水溶液内の胞芽量

まず、蔗糖過飽和水溶液の総溶質量を希釈水溶液の屈折率濃度からと減圧乾燥法からとで測定し、これらの一致より、屈折率計による濃度測定の精度を確認した。

次いで、蔗糖過飽和水溶液を定量採取し、その水溶液および、その3倍希釈と5倍希釈の屈折率濃度を測定し、これらの実測値は溶媒量・溶質量・胞芽量の影響を受けるとして、溶質量のウエイト・パーセント算出式を提出して胞芽量を推算した。

回分濃縮操作における、蔗糖懸濁溶液内の胞芽量の測定は核生成がされていない濃厚懸濁溶液を採取し、懸濁結晶を遠心沈降分離機で得た、その溶液中の胞芽量を前記と同じ方法で推算した。

これらの一連の研究より、胞芽量を測定した結果、ほぼ同じ濃厚溶液中の胞芽は約3倍の違いがあることを示した。

6章 レオメータによる蔗糖懸濁溶液の操作限界曲線

溶液濃度、胞芽量、懸濁密度の和として示されるレオメータの検出値を固さと定義した。レオメータの開発にあたっては2種類の羽根を試作して、蔗糖過飽和水溶液内に添加した種晶重量が約10万倍に増加する範囲で、溶質分の蔗糖純度が99.9から27間の溶液を使用した。

レオメータの羽根はこれらの条件で応答し、蔗糖懸濁密度が少ない育晶前半において、胞芽量が差水等によって応答を確保しつつ懸濁密度の影響を受けない棒状とし、その径の決定は蔗糖純度が低い稠度が高い状態で胞芽量を検知できる大きさを選んだ。また、羽根が受ける反抗トルクを電気信号に変換するアマチュア電圧は大きさによって溶液状態が検出できなくなるため、2種類決定することによって所定の溶液の固さを検出した。

核化が起こる直前の過飽和溶液中の胞芽量は、溶液を一定の濃縮過程と溶解過程ではレオメータによって再現性が得られることを見出だし、それよりレオメータの実測値から核化が起こる限界点を求めた。この限界点の記録（限界曲線）は懸濁密度が少ない育晶前半と懸濁密度が多い育晶後半とで曲線が交差しない不連

続域が生じて2つの限界点が生ずることを見出だした。

7章 レオメータを用いた蔗糖の回分操作

回分育晶するプログラム制御は、レオメータ値を限界曲線に沿って構築されなければならない。限界曲線は、結晶成長して懸濁密度が増加すると勾配が大きくなり、また差水や溶液等の育晶操作および、外乱（蒸気量・真空値・溶液の純度や温度等の変動）によっても変化するため、これらの曲線を折れ線近似で置き換えた。操作の基本パターンはレオメータ値によって給液や差水等の操作を間欠的に行うことと考え、胞芽量中の胞芽の大きさを制御するユニットを操作の種類ごとに10種開発した。プログラムの構築は寄せ工程と転換工程と育晶工程の3つに別けて基本パターンの組み合わせによる方法を考案し、育晶前後の制御とを一連のシステムとするIGCRシステム(Intermittent Growth Control by Rheometer)を提出した。

育晶した結果、偽晶・双晶・聚晶の減少により、粒度が揃い、色価が良くなり、また、結晶の分離時間が短縮し、結晶のカサ比重も大きくなかった。この操作では蔗糖歩留まりが向上し、差水量が少なくなり省エネルギーの効果が得られ、またオペレータの負荷が軽減されて5缶を一人で管理できるようになった。

8章 ブドウ糖溶液の回分操作

溶液供給または差水を間欠的に行う、胞芽を制御するIGCRシステムを適応したブドウ糖の育晶結果と同じレオメータを使用して溶液または差水を連続的に供給して、固さを制御するCGCR(Continuous Growth Control by Rheometer)によって得た育晶結果を比較をした。これらの育晶は共に限界曲線に沿った制御を行ったもので、その結果、IGCRの方がCGCRより育晶時間は約15%短縮し、懸濁密度は約10%多く得られ、粒度分布の改善や平均粒径が大きくなった。

9章 IGCLシステムによる塩化ナトリウム育晶

塩化ナトリウム懸濁溶液中の胞芽を想定し、蒸発缶液位で制御したIGCL(Intermittent Growth Control by Level)システムによる育晶結果と、加熱蒸発に見合うかん水を連続的に供給する従来法のそれとの比較を同一条件（種晶の供給・懸濁溶液の排出等）で行ったところ、前者は後者に比べ結晶平均粒径では370 μm から500 μm と大きくなかった。また、IGCLで制御しつつ濃縮過程において僅かなかん水を供給することによって、400 μm の平均粒径が得られ、これより、幅広い所望粒径の結晶を得るようになった。

10章 総括

この論文は、懸濁過飽和水溶液中に胞芽があることを明かにし、それに基いて胞芽を検出するレオメータの開発と、胞芽を制御する育晶操作法を提出して、装置内で結晶核が発生すること無く、結晶のみを許容最大速度で成長させることを可能とした。この操作法は広く一般の晶析技術に適応できると考える。