

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。
2001. 6. 6

[技術情報室]

LOTUS プロセス技術開発 (V)

——偏光光学顕微鏡撮影による有機混合溶媒の晶析現象観察——

1992年2月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

LOTUS プロセス技術開発室 (V)
— 偏光光学顕微鏡撮影による有機混合溶媒の晶析現象観察 —



根本 剛* 大内 仁*
岡田 尚* 近藤 勲*
高橋芳晴* 渡辺 猛**

要旨

再処理プロセスの溶媒抽出に使用しているTBP-nドデカン系混合溶媒のソルトフリー分離・再生方法として、室温以下の低温技術（例えば、低温晶析法、凍結真空乾燥法等）による処理の可能性について技術開発を進めている。低温晶析法による分離・再生を検討する際、先ず混合溶媒系の固液平衡関係を明確にすると共に、晶析過程での結晶成長挙動を解明することが重要である。

今回、室温から-100°Cまで制御可能な偏光光学顕微鏡を用いて、nドデカン、TBP、DBP及びγ線照射溶媒の結晶析出及び結晶融解過程についてビデオ撮影した画像によりその挙動を観察したその結果、

- (1) nドデカン及びγ線照射溶媒は針状結晶を形成するが、後者のγ線照射溶媒はnドデカンに比べて成長する結晶が小さい。
- (2) TBP、DBPともに結晶の成長は認められなかった。
- (3) 降温過程でのnドデカンの結晶成長は、まず過冷却の段階を経て瞬時に結晶を析出し、その後温度降下と共に微量の不純物が徐々に析出する。一方、昇温段階では昇温と共に徐々に結晶が融解するが、試料中の不純物量(TBP等)に依存して、融点が約1°C下がることが認められた。
- (4) nドデカンの晶析過程で取り込まれるTBPの挙動については明らかにできなかった。

TBP-nドデカン系混合溶媒の晶析過程を初めてビデオによる映像化ができたことから、低温晶析法あるいは圧力晶析法による分離挙動の解析の役立つものと期待される。

* 核燃料技術開発部 転換技術開発室

** (株) 東レリサーチセンター

目 次

1. 緒 言	1
2. 撮影装置及び撮影条件	2
2.1 試料及び撮影装置	2
2.1.1 試料	2
2.1.2 撮影装置	2
2.2 撮影条件	4
2.2.1 降温速度及び昇温速度	4
2.2.2 撮影時の温度	4
2.2.3 写真	4
3. 撮影結果及び考察	5
3.1 n ドデカンの挙動	5
3.1.1 降温過程での n ドデカンの挙動 (1)	5
3.1.2 昇温過程での n ドデカンの挙動 (1)	8
3.1.3 降温過程での n ドデカンの挙動 (2)	9
3.1.4 昇温過程での n ドデカンの挙動 (2)	11
3.1.5 n ドデカンの晶析挙動	13
3.1.6 n ドデカンの結晶構造	15
3.2 TBP 及び DBP	15
3.3 照射溶媒	16
3.3.1 降温過程での照射溶媒の挙動 (1)	16
3.3.2 昇温過程での照射溶媒の挙動 (1)	17
3.3.3 降温過程での照射溶媒の挙動 (2)	18
3.3.4 昇温過程での照射溶媒の挙動 (2)	20
3.3.5 降温過程での照射溶媒の挙動 (3)	21
3.3.6 昇温過程での照射溶媒の挙動 (3)	22
3.3.7 降温過程での照射溶媒の挙動 (4)	23
3.3.8 昇温過程での照射溶媒の挙動 (4)	24
3.3.9 照射溶媒の晶析挙動	26
4. 結 論	27
5. 参考文献	28
6. 添付資料	29
6.1 温度一時間関係図	29
6.2 過冷却現象からの結晶生成メカニズム	36

1. 緒言

LOTUSプロセス¹⁾ではTBP-nドデカン系混合溶媒の再生技術として、試薬を使用しないソルトフリー再生を目指して、凍結真空乾燥法、低温真空蒸留法、低温晶析法等の室温以下の低温技術による再生法の技術開発を進めている。これまでにこれらの処理技術の中から低温真空蒸留法を主要な技術として基礎試験を行い、評価した。しかし、本法では処理対象物であるTBP、nドデカンの蒸気圧が低いために処理速度が遅く、装置の大型化、処理速度の大幅な改善が開発ポイントになっている。

この課題の解決策は、次に述べるように、

- (1) 低温装置の処理速度の改善
- (2) 低温装置の大型化及び保守性
- (3) 処理対象液量を減らすための前処理技術の開発

等である。我々は、(3)の課題の解決策として低温晶析法²⁾の適用を検討している。この方法は処理対象液（融液）を融点以下に冷却することにより、主要成分であるnドデカンが結晶化し、TBP、その他の不純物を残留融液として固液分離する方法である。すなわち、nドデカンをTBPから相転移により粗分離し、残留融液のみ（約30%程度）を低温真空蒸留法により処理するため、結果的に処理対象液量を削減するものである。しかし、晶析過程での詳細な溶媒の挙動はほとんど不明であるため、nドデカン結晶中へ混入したTBPの洗浄効率等については経験的な知見しか得られていない。したがって、これまでの試験結果の評価時の参考として、相転移時の挙動を視覚的に観察するため、ビデオ撮影を実施した。

本報では、TBP-nドデカン系混合溶媒の示差走査熱量計による固液平衡図の測定³⁾に引き続き、第2ステップとしてnドデカン、TBP、DBP及びγ線照射溶媒（30%TBP-nドデカン系混合溶媒、以下「照射溶媒」と言う）を約-100°Cまで冷却し、これらの溶液（融液）の結晶化、その逆の結晶融解、すなわち相転移の状況を偏光光学顕微鏡によりビデオ撮影し、映像化により観察した結果についてまとめたものである。

2. 撮影装置及び撮影条件

2.1 試料及び撮影装置

2.1.1 試料及び照射条件

本撮影には、下記に示すようにいずれも市販の特級試薬を使用した。なお、照射溶媒は燃焼度 50000 MWd/t, 5年冷却した使用済燃料を溶媒抽出した際に受ける照射線量を想定し、日本原子力研究所高崎研究所の ^{60}Co 照射施設で照射した。線量率 129 C/kg/hr, 照射時間 20 hr, 全照射線量 2.58×10^3 C/kg (1×10^7 R)である。

- (1) n ドデカン
- (2) TBP
- (3) DBP
- (4) 照射溶媒

2.1.2 撮影装置

本撮影は、撮影温度範囲により下記に示す装置を用いた。

(1)顕微鏡

本撮影に使用した顕微鏡は、通常の金属顕微鏡に生物用簡易偏光鏡筒を取り付け、対物レンズとして長焦点（無限焦点）を使用した。また、偏光フィルタは偏光子をコンデンサーレンズの前に、検光子を対物レンズの後にセットし、測定時に互いに偏光方向に直行化するように配置した。なお、測定ステージはXYステージに直接取付けた。

ビデオ撮影用のCCD受光器は、ニコン用ビデオシステムを使用した。そのため、鏡筒カメラ部にオリンパスニコン変換アダプタを取付け、TV用リレーレンズを用いて受光部に結像した。なお、使用した機器の製作メーカー及び機種を下記に示す。

- ・金属顕微鏡（本体部）：BHSM-313MU （オリンパス社製）
- ・三眼鏡筒部 : BH2-PTR （オリンパス社製）
- ・対物レンズ : ×32 （ライツ社製）
- ・リレーレンズ : ×16 （ニコン社製）
- ・ビデオモニター : CC950D （フローベル社製）

(2)測定ステージ部

このステージ部は試料をセットし撮影するためのセルで概略構造図を図-2.1に示す。図に示すように、本体部と上蓋からなり、上と下にはそれぞれ硬質ガラス製観察窓がある。ステージ中央部には試料台、その中心には石英製センター窓があり、この窓からの光により結晶成長状態や融解状態を上部の対物レンズを通して観察する。また、試料の冷却は冷却窒素により試料台を冷却することにより間接的に冷却する。なお、測定温度は試料台内部に埋め込んだ温度センサにより測定した。

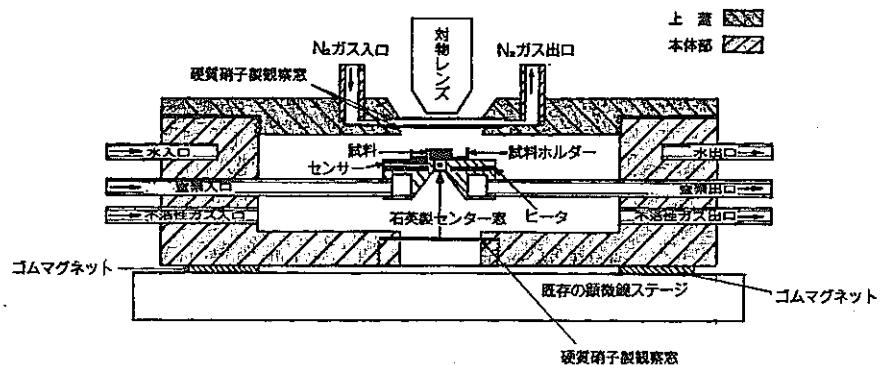


図-2.1 偏光光学顕微鏡撮影時の測定ステージ部

(3)偏光光学顕微鏡による撮影時の撮影装置の概略測定システム

偏光光学顕微鏡による撮影時の概略測定システムを図-2.2に示す。

スライダックにより液体窒素中に投入したヒータに電流を流すことにより、蒸発する低温窒素を低温ステージに流し、温度コントローラにより定速度で昇温及び降温を行った。この際、温度コントローラの負担を小さくするため、ヒータに流れる電流を制御し、低温窒素の流量を荒く調整した。今回は、低温ステージの温度を直接ビデオ信号中に表示できないため、得られた画像信号の途中にタイマを入れ、右画面上に時間表示した。その結果得られた合成ビデオ信号は、ビデオレコーダで記録すると共に、通常の受像機でモニタした。なお、観察中の画像と顕微鏡の観察状態を比較をしながら、画像の色調を調整し観察を続けた。

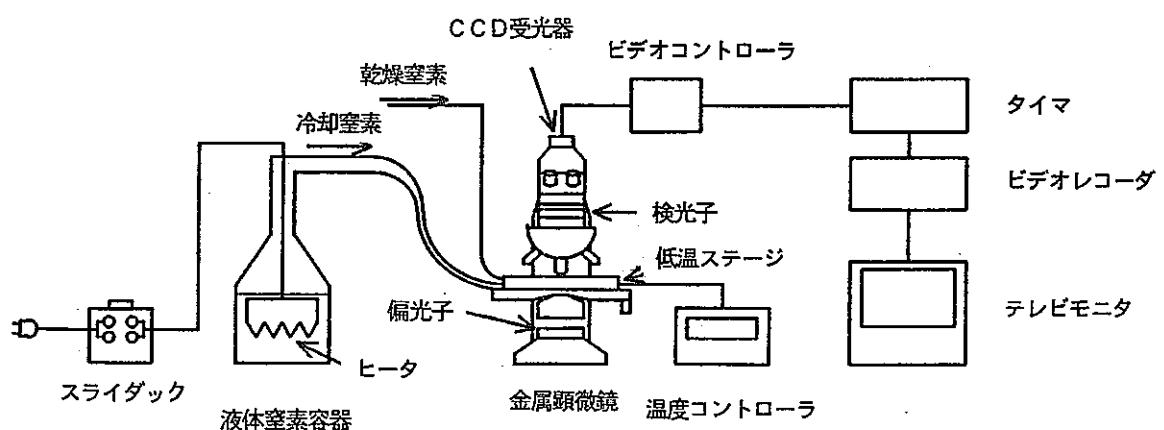


図-2.2 結晶成長時の偏光光学顕微鏡撮影概略測定システム

2.2 撮影条件

2.2.1 降温速度及び昇温速度

降温及び昇温速度は、結晶化時の挙動を観察するため、約7.5°C／分で可能な限り低速で行うようにセットした。

2.2.2 撮影時の温度

撮影時の温度は、通常画面上に表示するのが普通であるが、機器構成上撮影時間のみを表示することにし、撮影時間と温度の関係を下記に示す2次の回帰曲線で近似した。各測定について求めた(1)式のa, b, cの値を表-2.1に示す。

$$T = a + b \times t + c \times t^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

T: 温度 (°C), t: 時間 (分)

なお、図式化した結果を別添資料(添付図-1～12)にまとめて示す。

表-2.1 撮影時間・温度関係式に用いたa, b, cの定数

測定試料	測定条件	a	b	c /10 ⁻³	図番号
nドデカン	降温過程(1)	-0.03	-7.663	0.423	添付図-1
	昇温過程(1)	-100.49	8.771	-3.395	添付図-2
	降温過程(2)	0.02	-7.674	17.600	添付図-3
	昇温過程(2)	-29.97	1.855	-0.870	添付図-4
照射溶媒	降温過程(1)	0.04	-7.734	2.688	添付図-5
	昇温過程(1)	-99.90	8.644	2.765	添付図-6
	降温過程(2)	-0.02	-7.634	-5.500	添付図-7
	昇温過程(2)	-50.00	4.357	-2.003	添付図-8
	降温過程(3)	0.02	-7.679	1.680	添付図-9
	昇温過程(3)	-99.96	8.665	-0.656	添付図-10
	降温過程(4)	0.01	-7.631	0.797	添付図-11
	昇温過程(4)	-80.03	4.353	-0.945	添付図-12

2.2.3 写真

本報告書に使用した晶析挙動の写真は、全てビデオ撮影した画面からコピーしたものである。したがって、若干鮮明さに欠けるきらいがあるが、解析上殆ど支障がない。また、写真右上面部に撮影開始からの時間経過を「00:00:00:00」で示しており、それぞれ順番に「時」「分」「秒」「秒/100」を意味する。

3. 摂氏35度結果及び考察

3.1 n ドデカンの挙動

3.1.1 降温過程でのn ドデカンの挙動（1）

降温過程での最初の変化は液体から固体への晶析であるが、結晶の成長が瞬間に起こることから、過冷却の状態を経て起こるものと推察できる。写真-3.1aに示すように、表示時間1分32秒 (-11.8 °C) で結晶の成長が始まるが、この1画面前では結晶成長が認められない。写真-3.1a～3.2cの3画面に見られるように、0.02秒の短時間に端が顕微鏡の視野を越えるような長い針状結晶が成長し、この針状結晶が成長する前に、新たに同一方向の針状結晶が生成する。

写真-3.2 (1分38秒 (-12.6 °C))に見られるように、約6秒後に全体に渡って結晶化が進む。中央部の黒い部分は結晶化により体積が収縮したため、初期に晶析した結晶表面が空気中に露出し、透過光が表面で曲げられて顕微鏡対物レンズに入らなくなったことを示している。

さらに、2分45秒と1分以上 (約10°C) 経過しているにもかかわらず、写真-3.3 (-21.1 °C) 左下に見られるように、新たに黒い筋が走り結晶表面が露出していることが認められる。このことは、この温度に到達していても固化しないで、液体のまま存在している不純物が微結晶界面に存在していることを示している。このような界面に存在している不純物の固化、あるいは固化した結晶の収縮により、界面に存在している液体が移動して結晶が露出した結果、界面に黒い筋が入る現象がかなり低温まで観察された（写真-3.4参照 (-72.8 °C)）。なお、-70 °C以下の低温においても黒い筋が入るのが認められるが、結晶自身の収縮による割れによるものか、あるいは微結晶表面の露出かは区別がつかない。また、この黒い筋は結晶内部にも走っているように見えるが、結晶成長時に内部に取り込まれた不純物によるものなのか、結晶裏面の界面で起きているかなど、今回に顕微鏡観察では明確にできなかった。

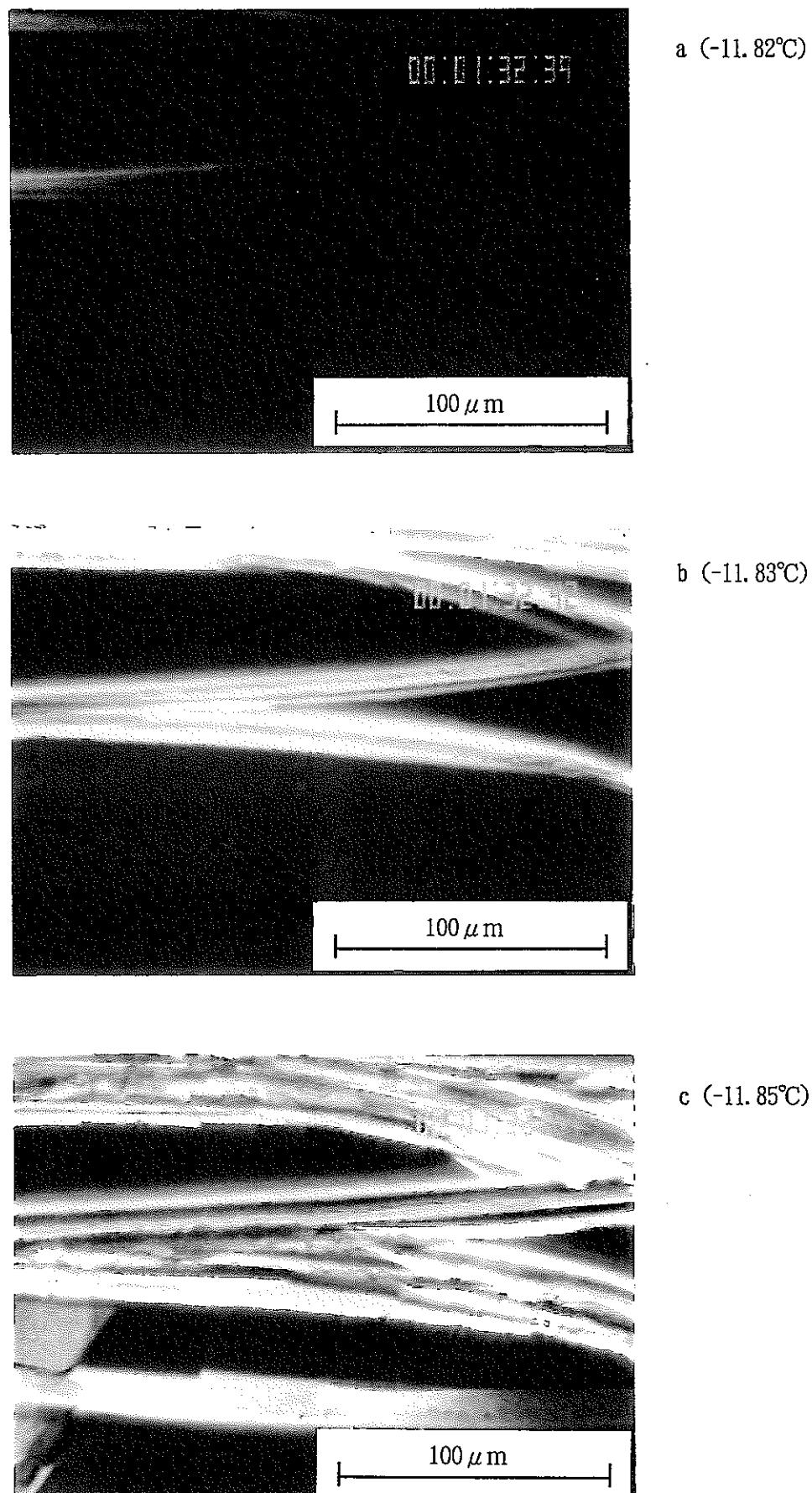


写真-3.1 降温過程でのn-ドデカンの結晶化状態

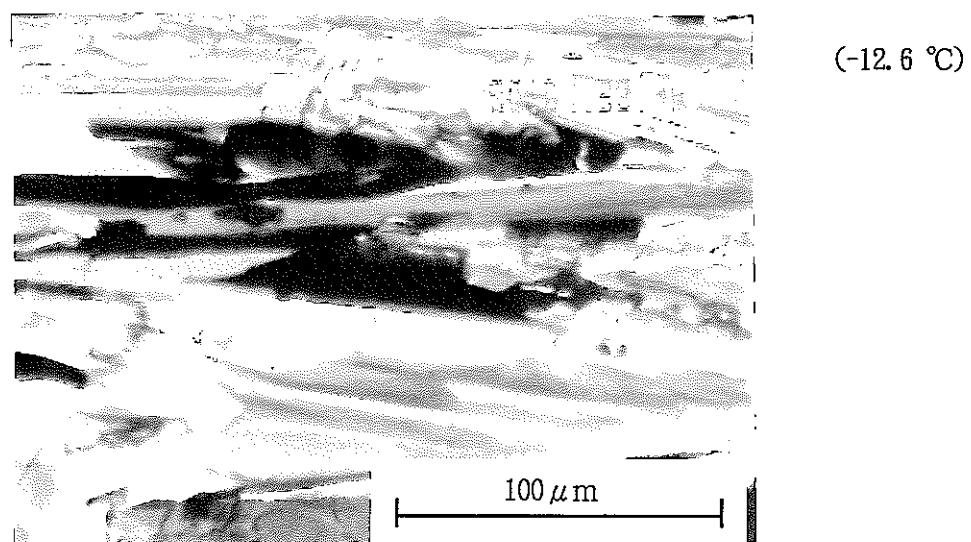


写真-3.2 降温過程でのnドデカンの結晶化状態

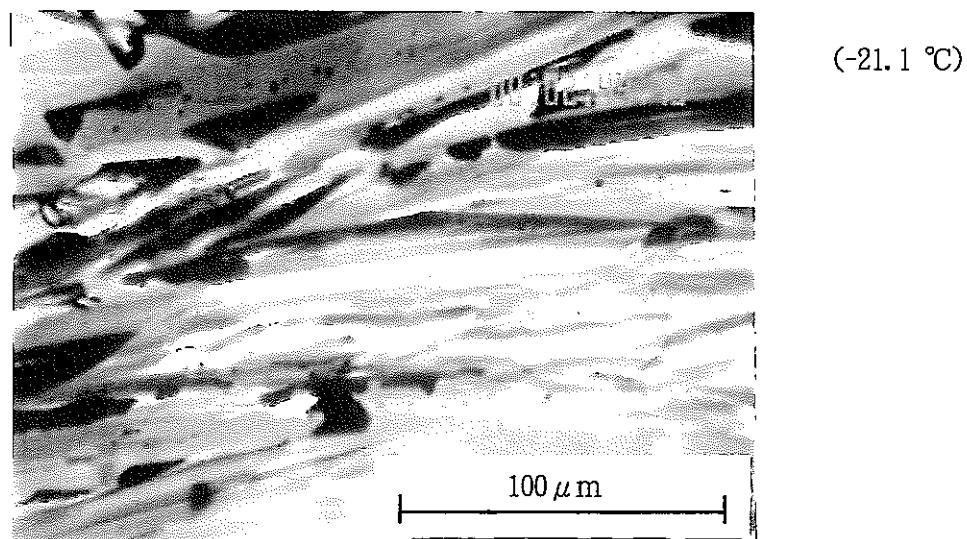


写真-3.3 降温過程でのnドデカンの結晶化状態

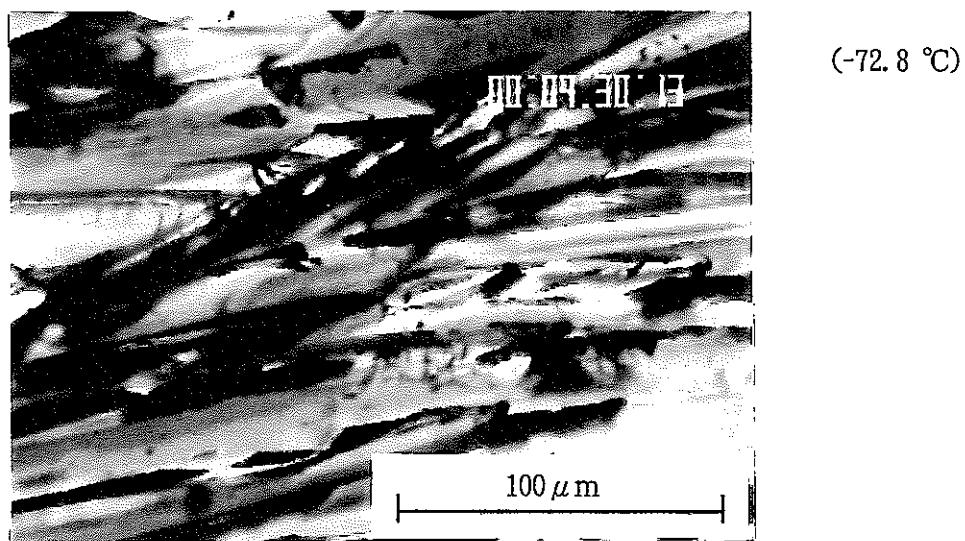


写真-3.4 降温過程でのnドデカンの結晶化状態

3.1.2 昇温過程でのnドデカンの挙動(1)

昇温過程は降温過程ほど大きな変化は認められなかった。これは結晶の融解による画像の変化が乏しいためである。しかし、注意深く観察すると、2分11秒 (-81.4 °C) より高温側で融解して液体の結晶表面での移動が観察された（写真-3.5左下付近）。このことは、-80 °Cと非常に低温から液体状態で存在している不純物を含むnドデカンが存在していることを示している。

一方、昇温開始後8分経過（写真-3.6 (-30.1 °C)）から結晶の融解が頻繁に認められた。

DSCのように定量的な観察が同時にできないために、融点の値を「視野より結晶の見えなくなる時間」とすると、昇温開始より10分41秒 (-7.3°C) 後になる（写真-3.7参照）。nドデカンの融点が -9.8 °Cであるから、機器からの読み取り温度と融点との誤差は約 -7.2 °Cである。

昇温過程と降温過程で比較すると、昇温過程の方が温度の変化が速いにもかかわらず、顕微鏡下の観察では結晶化速度が早く見えることから、冷却過程では過冷却状態であることを示すものと考えられる。

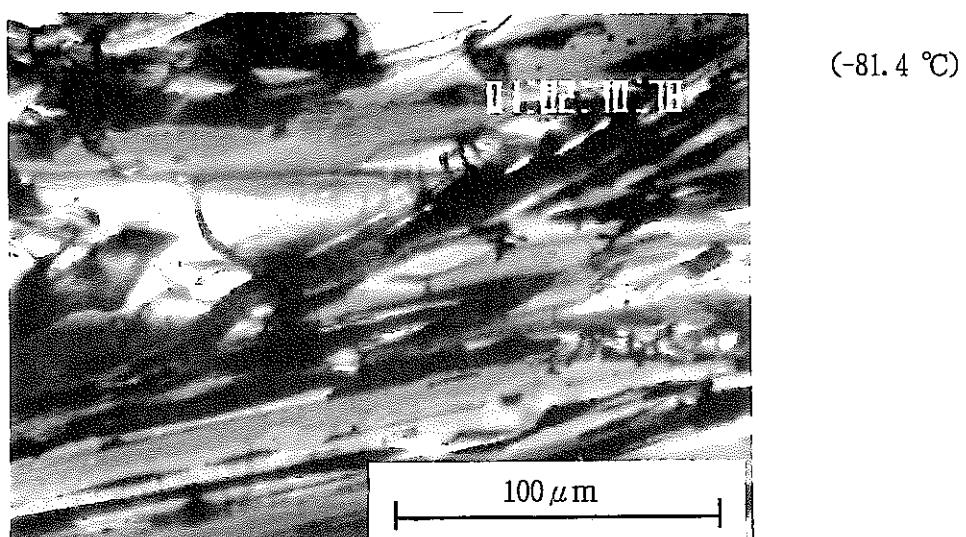


写真-3.5 昇温過程でのnドデカンの結晶化状態

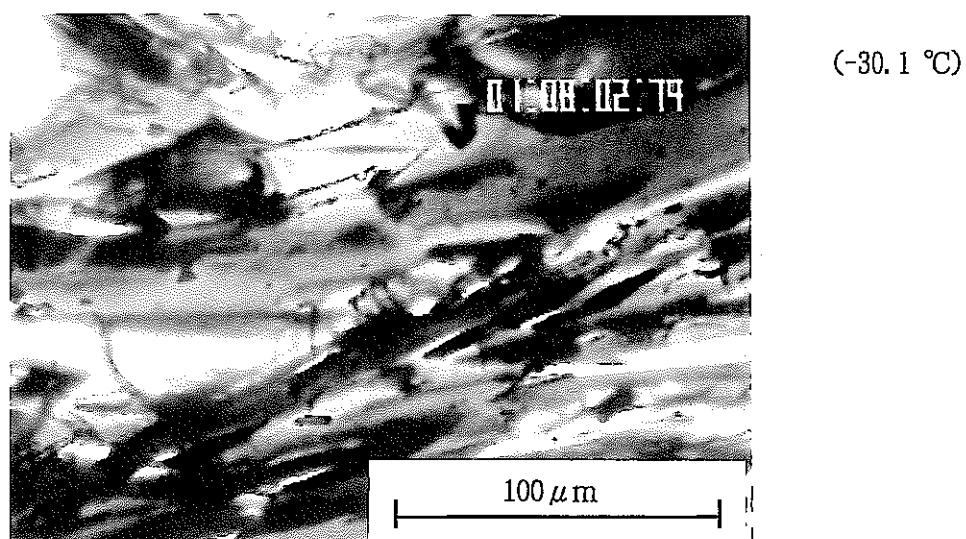


写真-3.6 昇温過程でのnドデカンの結晶化状態

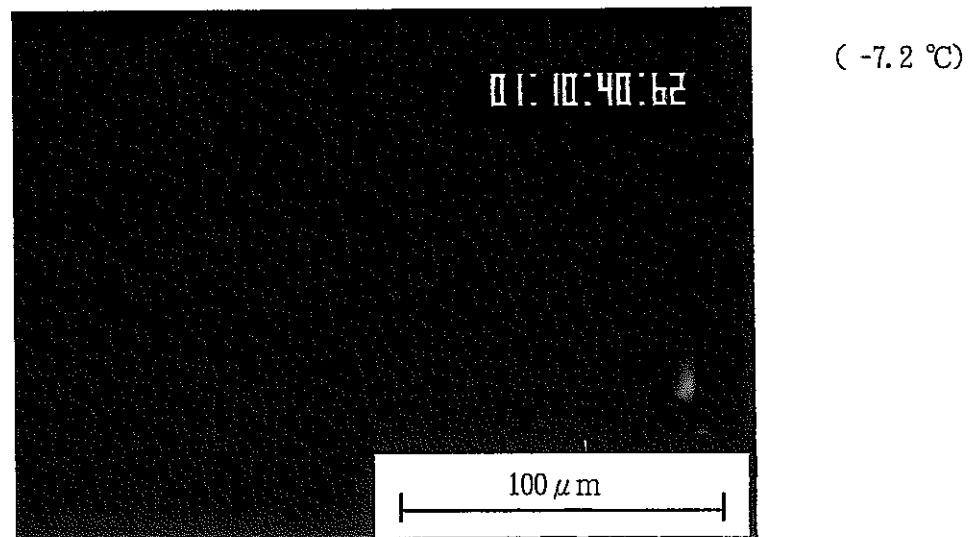


写真-3.7 昇温過程でのnドデカンの結晶化状態

3.1.3 降温過程でのnドデカンの挙動(2)

前の撮影と同様に、結晶化は過冷却状態から迅速に進むことが認められた。写真-3.8に晶析開始後(-11.8°C)及び0.6秒後の写真-3.9(-11.9°C)では全面に渡り晶析している。その後、約 -30°C にまで、結晶界面での溶液の移動、結晶化により生ずた界面(写真-3.10の左側 -15.3°C)及び写真-3.11(-27.3°C)等の動きから、徐々にnドデカン中の不純物、あるいは不純物を多く含んだnドデカンが結晶化していることが認められた。

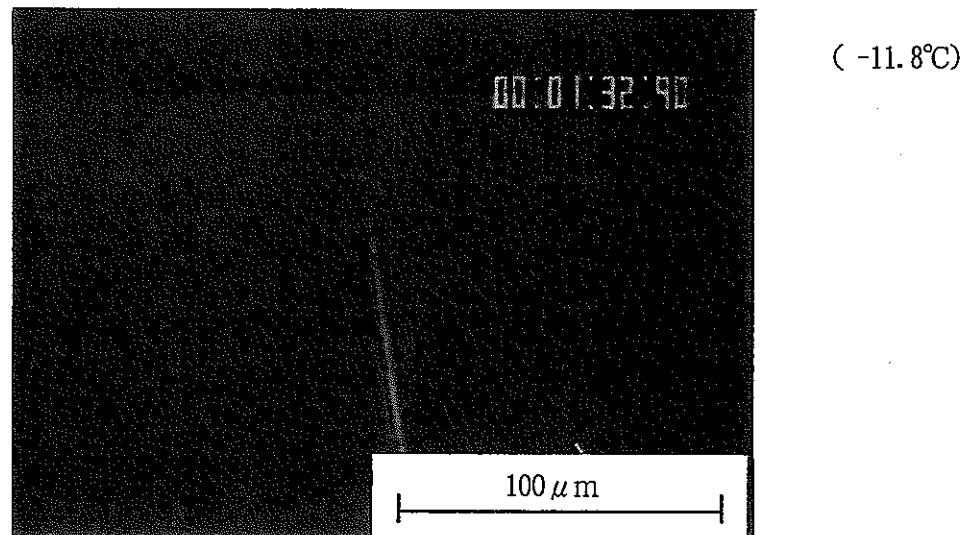


写真-3.8 降温過程でのnドデカンの結晶化状態

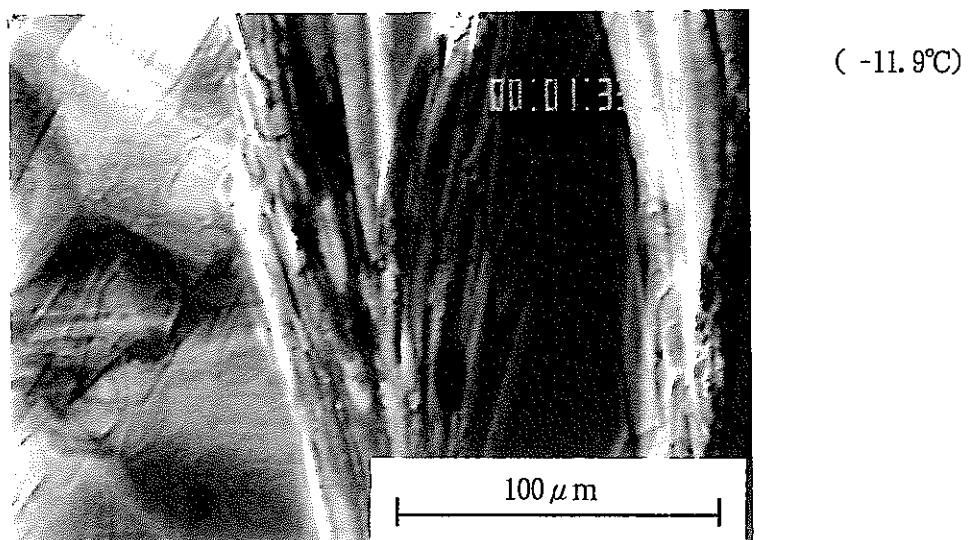


写真-3.9 降温過程でのnドデカンの結晶化状態

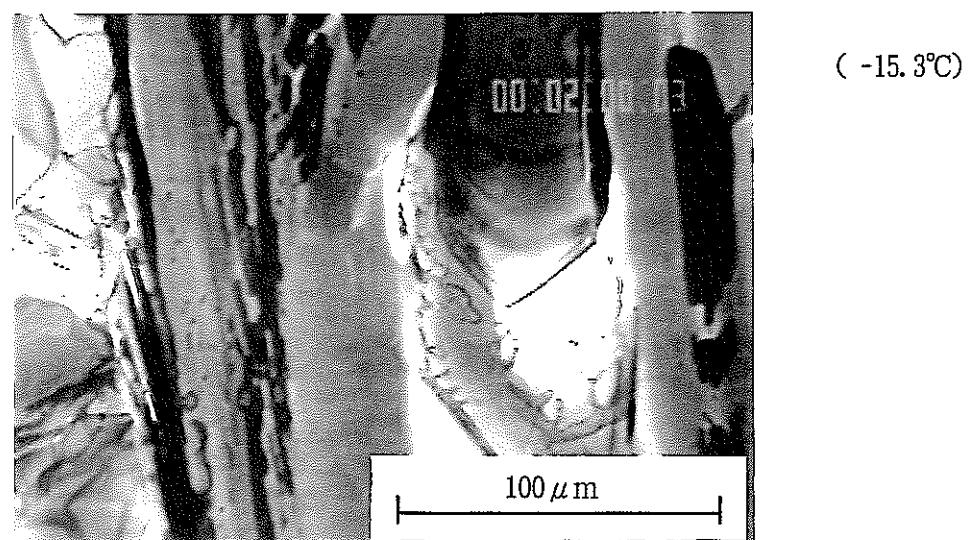


写真-3.10 降温過程でのnドデカンの結晶化状態

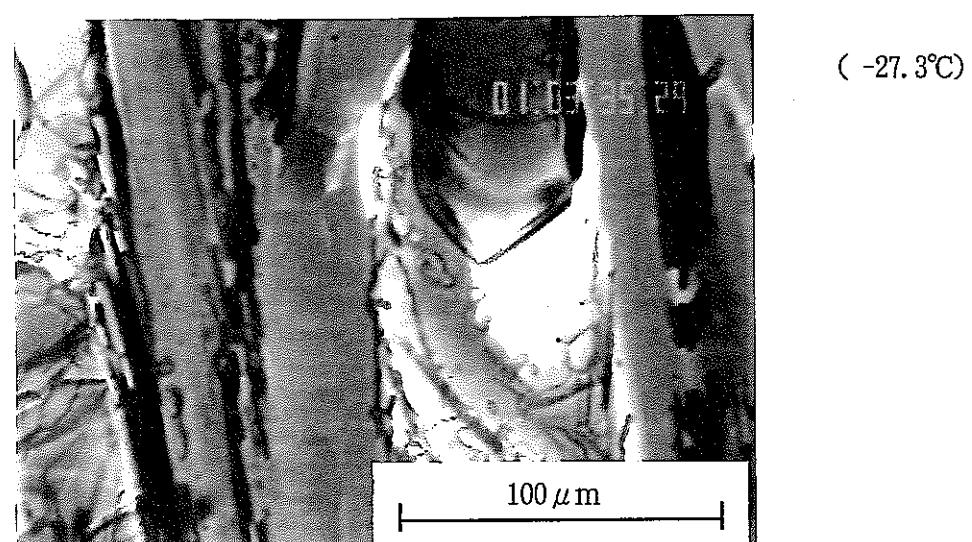


写真-3.11 降温過程でのnドデカンの結晶化状態

3.1.4 昇温過程でのnドデカンの挙動(2)

温度の走査速度が遅くなっていること及び昇温過程であることから、温度上昇に伴う結晶構造の変化は明確に見出せなかった。

まず、最初の変化は、写真-3.12 の左下に示したように昇温開始後1分30秒（約-27 °C）である。また、昇温開始7分（約-17 °C）を経過したあたりから画面上に動きが頻繁に出現し始める（写真-3.13 の中央から左にかけて）。さらに、10分45秒（-10.1 °C）経過したあたりから結晶全体が活発に融解し始める（写真-3.13 参照）。この融解は画面中央付近から始まり（写真-3.14 参照（-9.0°C）），昇温開始後11分44秒（-8.3°C）後に視野から最後の結晶片が消える（写真-3.15 参照）。

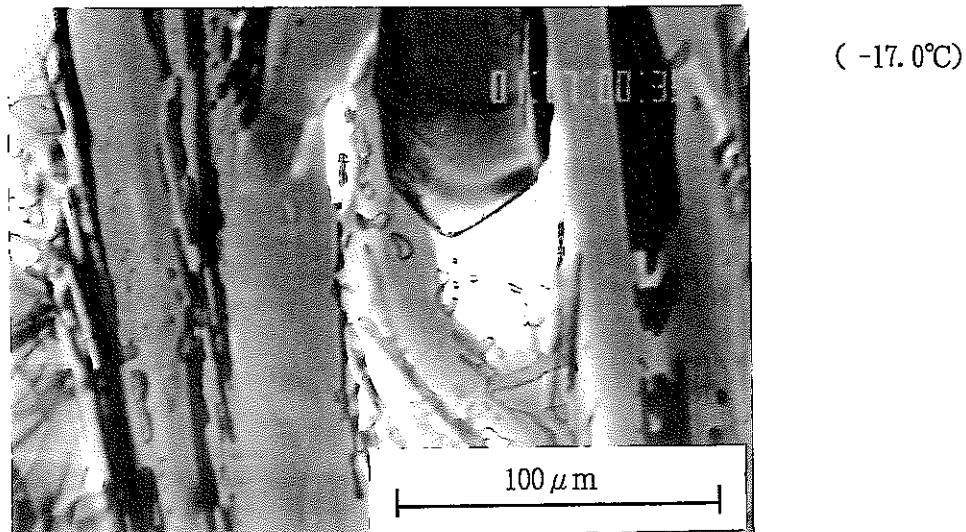


写真-3.12 昇温過程でのnドデカンの結晶化状態

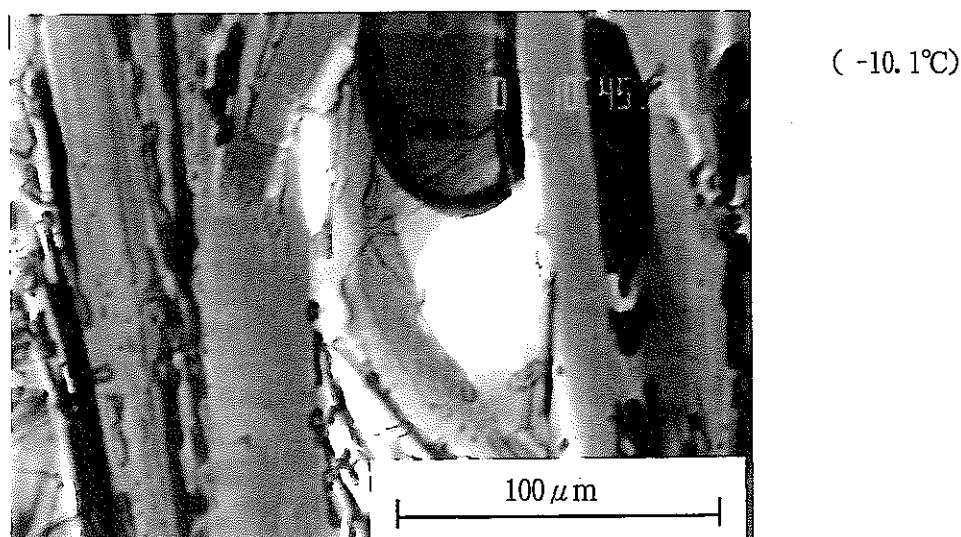


写真-3.13 昇温過程でのnドデカンの結晶化状態

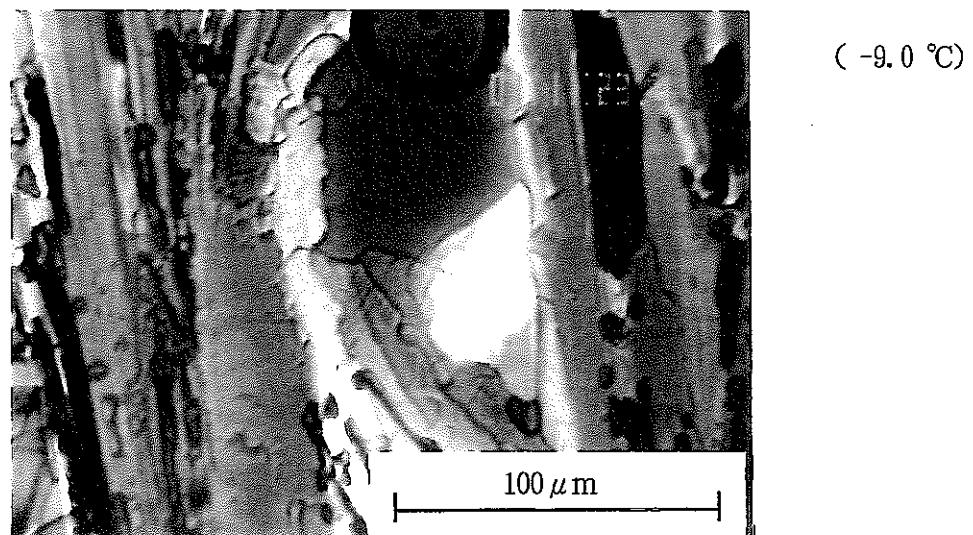


写真-3.14 昇温過程でのnドデカンの結晶化状態

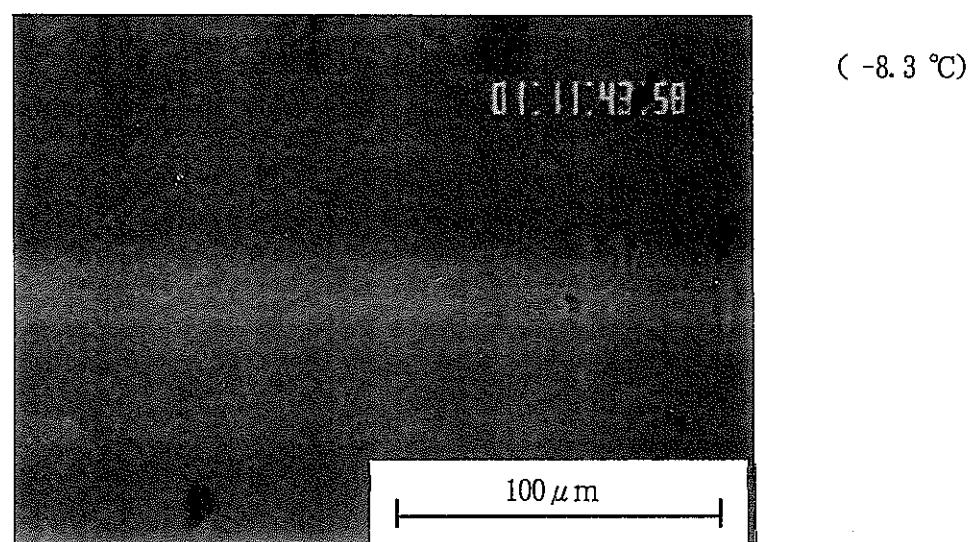


写真-3.15 昇温過程でのnドデカンの結晶化状態

3.1.5 nドデカンの晶析挙動

nドデカンの降温過程及び昇温過程での結晶化あるいは融解挙動について、それぞれ2回実施し、ほぼ同様な結果を得た。その主要な挙動は下記の通りである。

- (1) 降温過程のnドデカンは、過冷却の状態を経て、約-11.8°Cから一気に束状に針状結晶が生成する。この過冷却現象は図-3.1に示すように晶析基礎試験時の温度測定⁴⁾でも観察されており、今回の観察結果と良く一致している。このnドデカンの結晶成長は、-11.9°C～-12.6°Cの狭い温度範囲で、かつ短時間に終了する。
- (2) しかし、約-20°C近辺から一旦生成した結晶の一部に微細な黒い筋の移動が観察されるが、これは液体の移動あるいは結晶の収縮によるものと考えられる。すなわち、今回のビデオ観察に使用したnドデカンは、市販の特級試薬にもかかわらず、図-3.2のガスクロマトグラフィ⁵⁾や図-3.3のDSC³⁾に示すように炭化水素系の微量の不純物を含んでいる。特に、低融点の微量不純物の影響を受け、nドデカン結晶の一部にこのような現象が現れるるものと考える。
- (3) 一方、昇温過程での融解挙動は、-30°C～-27°Cから結晶の一部に微細な変化が現れ、-17°Cから大きな変化、次いで-10.1°Cから活発な融解が進行し-8.3°C～-7.3°Cで終了する。
- (4) nドデカン針状結晶の構造、結晶体への不純物の混入メカニズム等については、明らかにすることことができなかった。

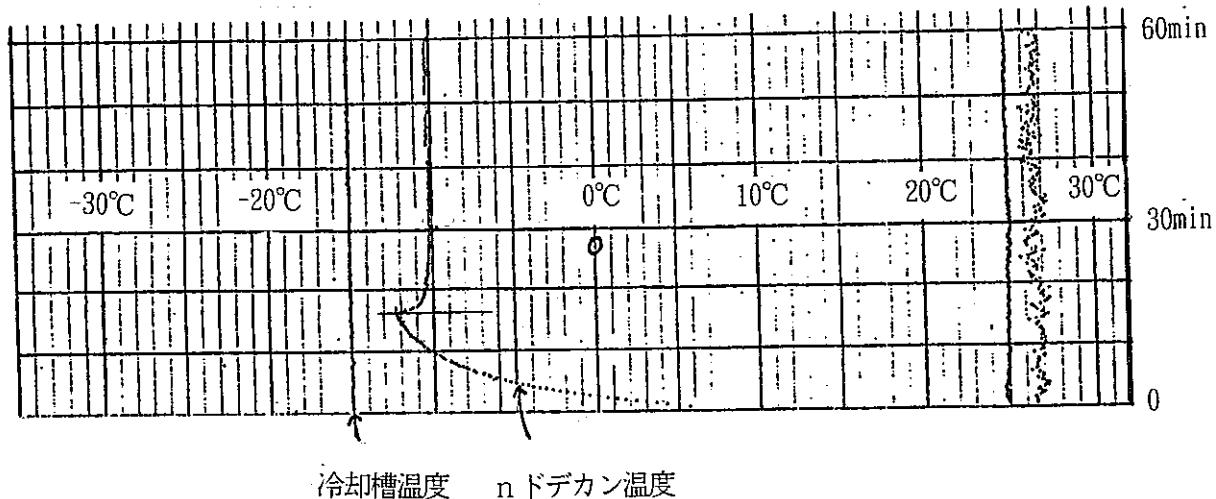


図-3.1 nドデカン降温過程時の温度変化

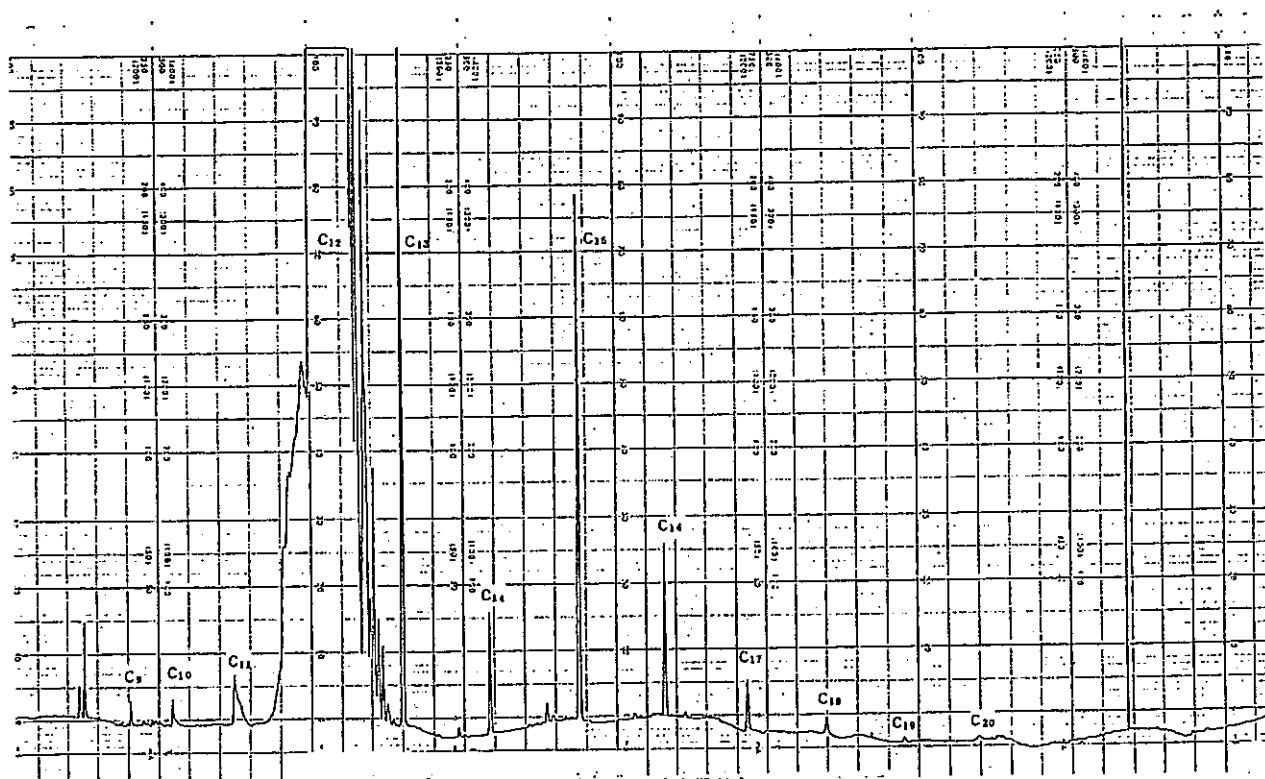


図-3.2 市販nドデカンのガスクロマトグラフィ（未照射試料）

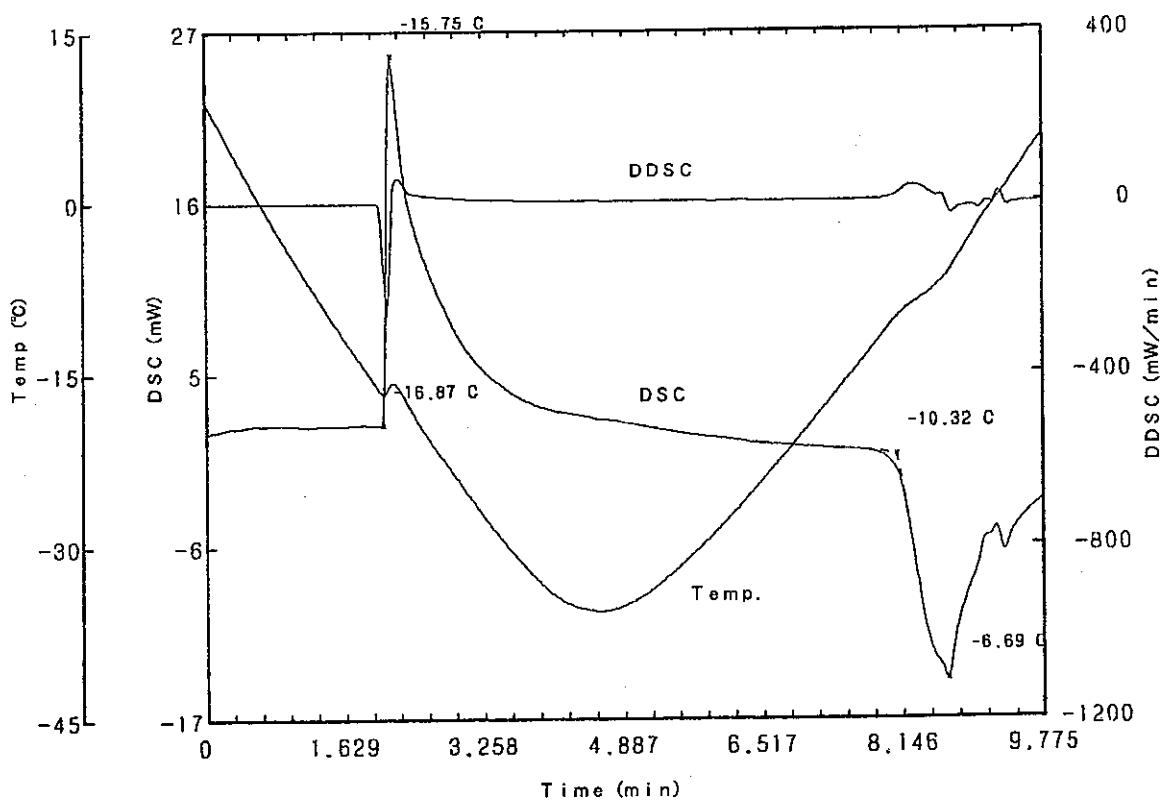


図-3.3 市販nドデカンのDSC（未照射試料）

3.1.6 nドデカンの結晶構造

nパラフィン系炭化水素の結晶状態についての文献⁶⁾によれば、次のような結晶を生成すると言われている。すなわち、 $-\text{(CH}_2\text{)}_n-$ で表されるようなnパラフィン鎖で、途中に置換基を持たないnパラフィンは「平面ジクザク構造型」の鎖状に結晶し、この結晶のX線解析や電子回折によるデータから単結合炭素原子間距離は全て約1.54 Å、結合角度は常に109°28'になる。また、nパラフィンの単位格子の断面は4.97 × 7.45 Åの短型である。単位格子の中心にはパラフィン鎖が、四隅にはそれぞれ別に四つの鎖があり、各々の鎖の1/4が単位格子を共有している。したがって、連鎖一つ当たりの断面積は単位格子の1/2(18.5 Å²)である。このようにパターン化した結晶を生成することが予想され、実際に観察した結果も外見上同様な結晶を生成していることが想像できる。

一方、融点より僅かに低温のnパラフィンの結晶型はnパラフィン鎖が4.6 Åの間隔で六方型に配列している。このパラフィン鎖の断面積が融解によって増加し、また温度が増大するにつれて更に増加するのは、恐らくC-C単結合の周りの回転によるものである。この運動が自由であれば、同一連鎖中の相隣る炭素原子間の実際の距離はたとえ変化しなくとも、炭素鎖はより大きな空間を占めることができる。このように、炭素一個当たりの有効断面積が大きくなり、結晶を一つに結合させる凝集力と釣り合わなくなると融解が起こる。実際のnドデカンの結晶の融解がこの原理により融解しているが、僅かに含まれている不純物の挙動については、今後の実験と詳細な解析にまたなければならないと考える。

3.2 TBP及びDBPの挙動

TBP及びDBPそれぞれを単独に0°Cから-120°Cまで冷却しながら偏光光学顕微鏡によるビデオ撮影したが、結晶化などの変化は認められなかった。すなわち、「TBPはガラス質の物質である」と言う文献の事実を確認することができた。また、DBPに関する文献は見当たらないが、化学式が類似していることから、TBPと同様である可能性がある。

3.3 照射溶媒の挙動

3.3.1 降温過程での照射溶媒の挙動(1)

写真-3.16a～3.16c(約-15 °C)に短時間での結晶成長の様子を示す。結晶は一見板状結晶が成長しているように見えるが、次々に板状に分かれて杉の枝のように成長している。これは照射溶媒の主成分であるnドデカンの中にTBPが30%混合されているため、TBP-nドデカンの相平衡を保ちながら成長するためと考えられる。また、成長開始温度がnドデカンに比較して低下しているのも(約-15 °C)，混合溶媒のための凝固点降下によるものと考えられる。

温度低下に伴う大きな変化は観察されないが、降温開始後9分から写真-3.17(-70.7°C)の左上に気泡が見られるようになる。この気泡は降温が完了するまで(約-100°C)，形や位置を変えていることから、最後まで一部液体の状態を保っていることを示している。

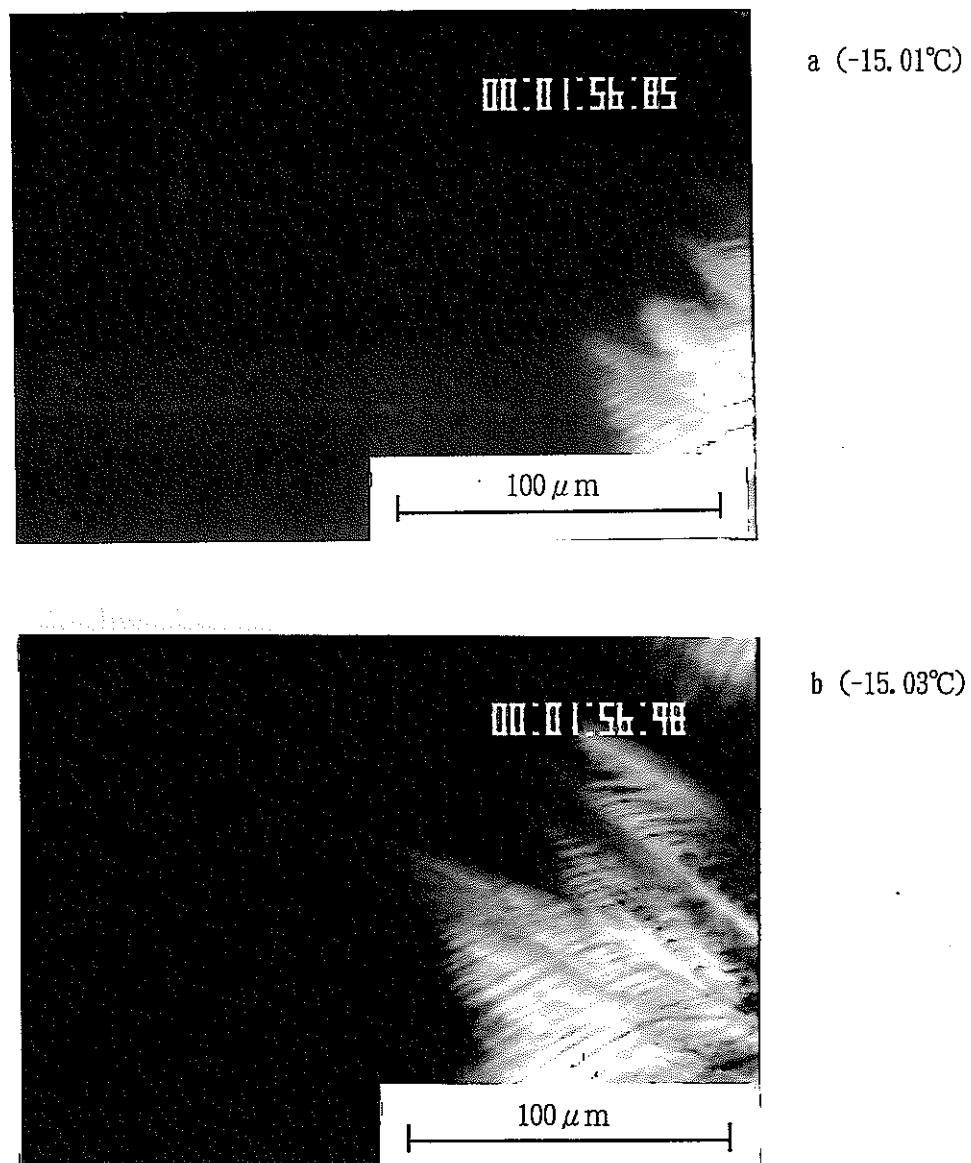


写真-3.16 降温過程での照射溶媒の結晶化状態(1)

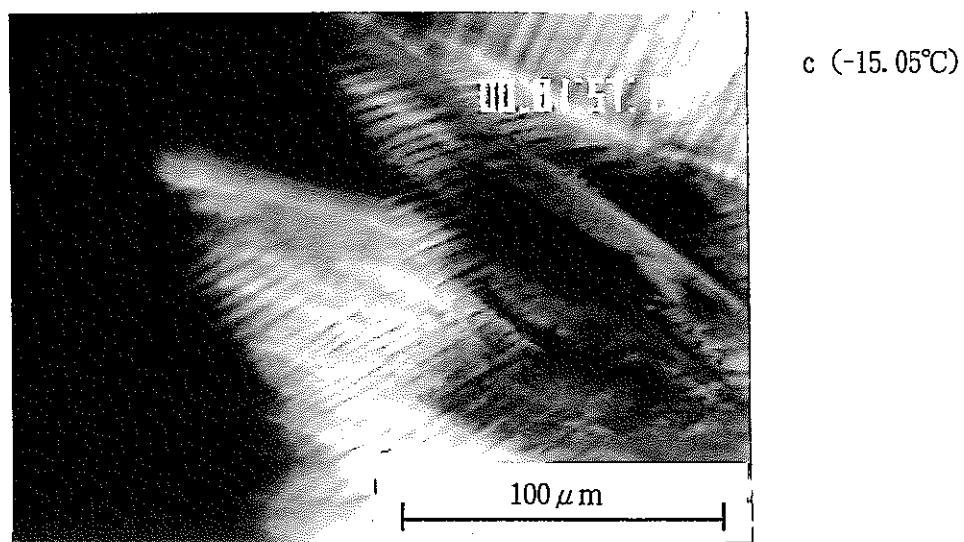


写真-3.16 降温過程での照射溶媒の結晶化状態(2)

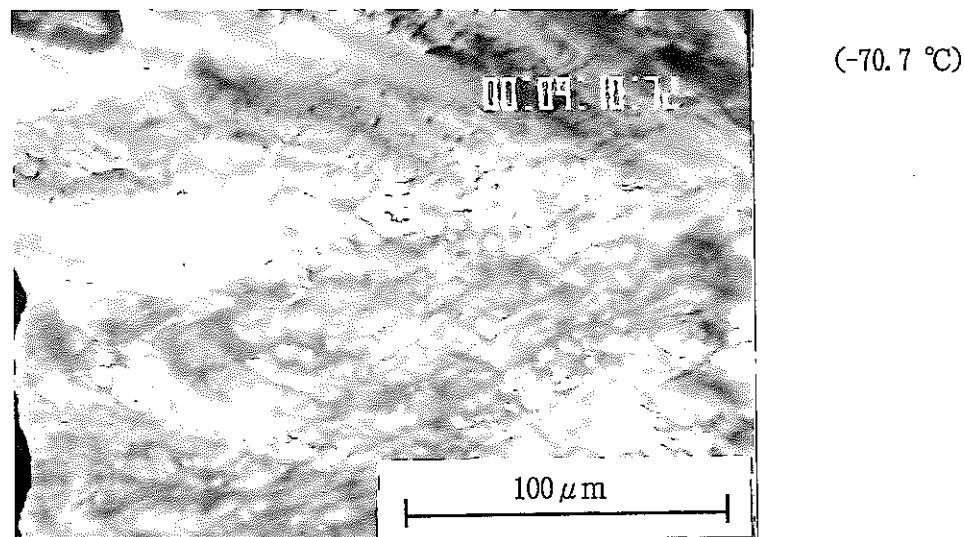


写真-3.17 降温過程での照射溶媒の結晶化状態

3.3.2 昇温過程での照射溶媒の挙動（2）

降温過程後半で観察された気泡が視野から外れたため、昇温開始時の融解過程を観察できなかった。しかし、降温停止温度（約-100°C）においても一部で結晶化が進んでいたことから、昇温開始時から融解が始まっているものと推察できる。また、視野上から融解が始まった時点は、写真-3.18 の左下に見られるように昇温開始後 6 分 6 秒(-20.9°C) 付近からであり、結晶が全て融解するまで常に液面の移動が観察された。融解終了は昇温開始10分24秒 (-9.7°C) であった（写真-3.19 参照）。

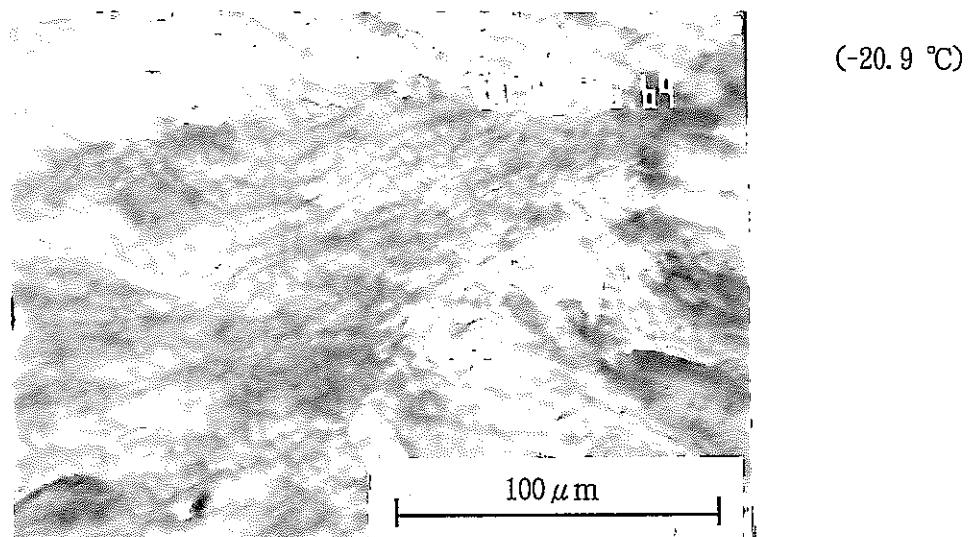


写真-3.18 昇温過程での照射溶媒の結晶化状態

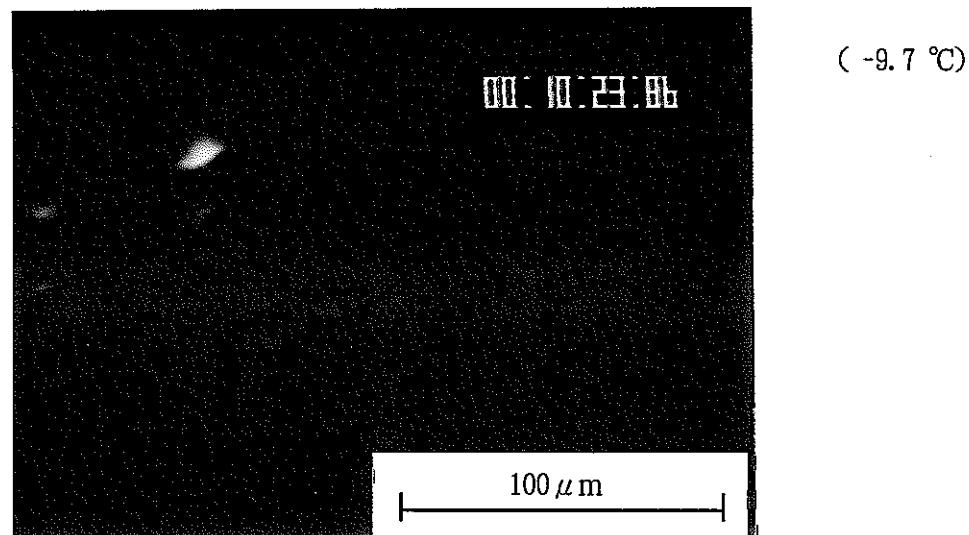


写真-3.19 昇温過程での照射溶媒の結晶化状態

3.3.3 降温過程での照射溶媒の挙動(2)

n ドデカンについて撮影した2回の観察では、ほぼ同一温度(-11.8°C)で結晶が析出しているのに対し、照射溶媒の場合には、降温速度が全て同じであるにもかかわらず、降温過程(写真-3.16a)と比較して6秒(0.6 °C)も異なっている(写真-3.20a)。これは照射溶媒が混合溶液であるため、局所的に組成変動が生じているためと考えられる。

また、結晶成長の様子は写真-3.20a及び写真-3.20bに示すように前試料と同様樹木の枝のような微小な針状結晶を形成している。その後、降温開始後3分54秒(-29.9 °C)経過した時点で気泡が右下より入るまで明確な結晶成長は認められない。また、気泡が動いていることから、-50 °Cにいたるまで順次結晶が成長しているものと推測できる。

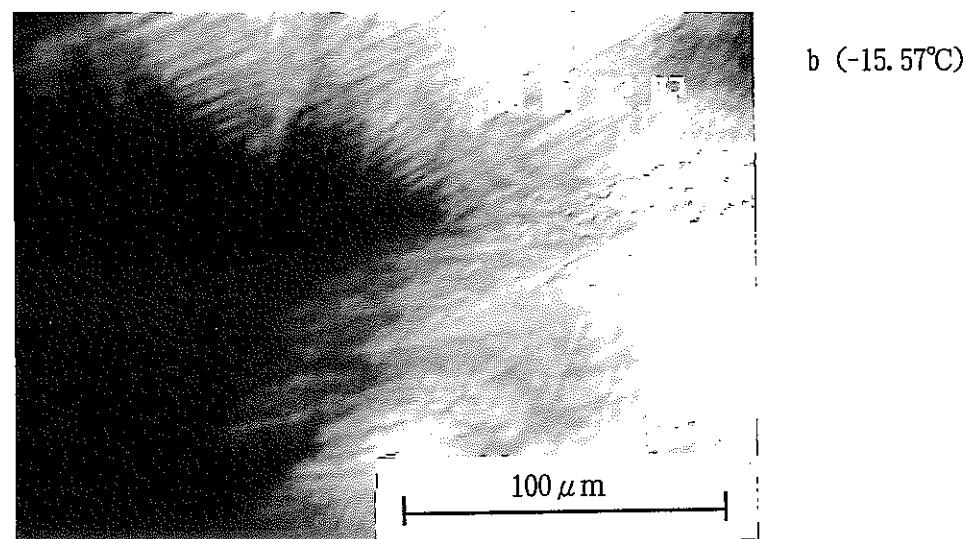
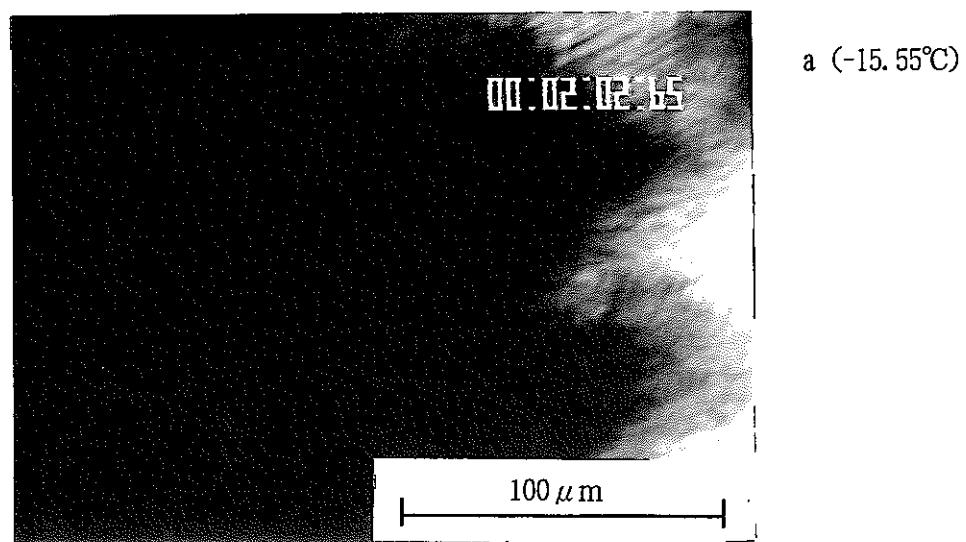


写真-3.20 降温過程での照射溶媒の結晶化状態

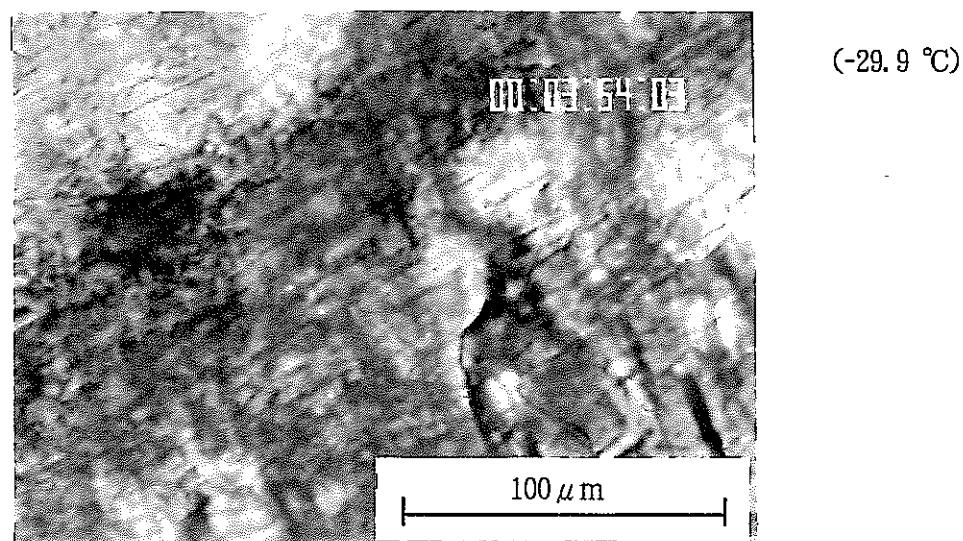


写真-3.21 降温過程での照射溶媒の結晶化状態

3.3.4 昇温過程での照射溶媒の挙動（2）

2分を過ぎるまで全く動きが見られない。その後も中央に見える気泡の動きも小さい。しかししながら、2分での写真-3.22 (-39.9°C) と昇温開始8分の写真-3.23 (-50.7°C) を比較すると、気泡のコントラストが落ちると共に画面の色調も異なっていることから、徐々に結晶の融解が進んでいることを示している。なお、最後の結晶が融解したのは9分14秒である(-10.0°C)（写真-3.24 参照）。

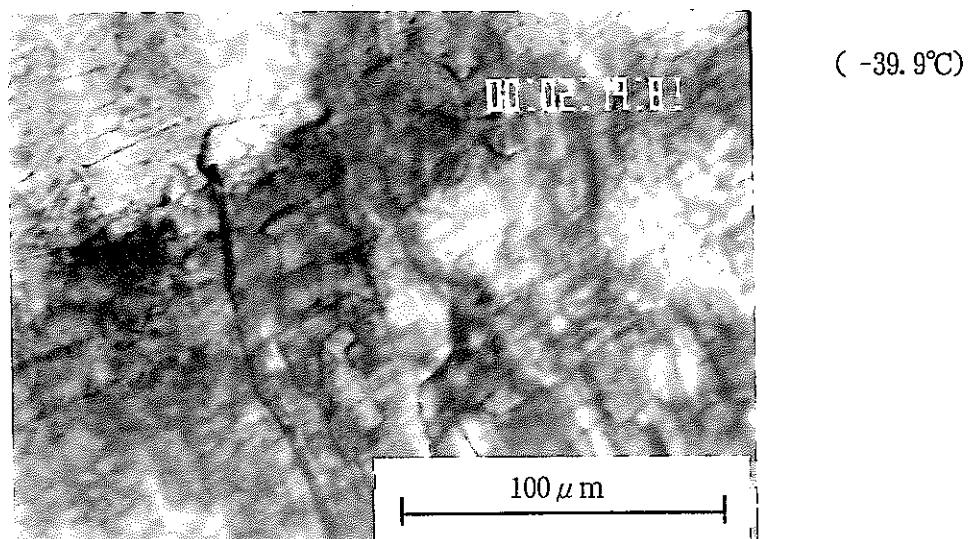


写真-3.22 昇温過程での照射溶媒の結晶化状態

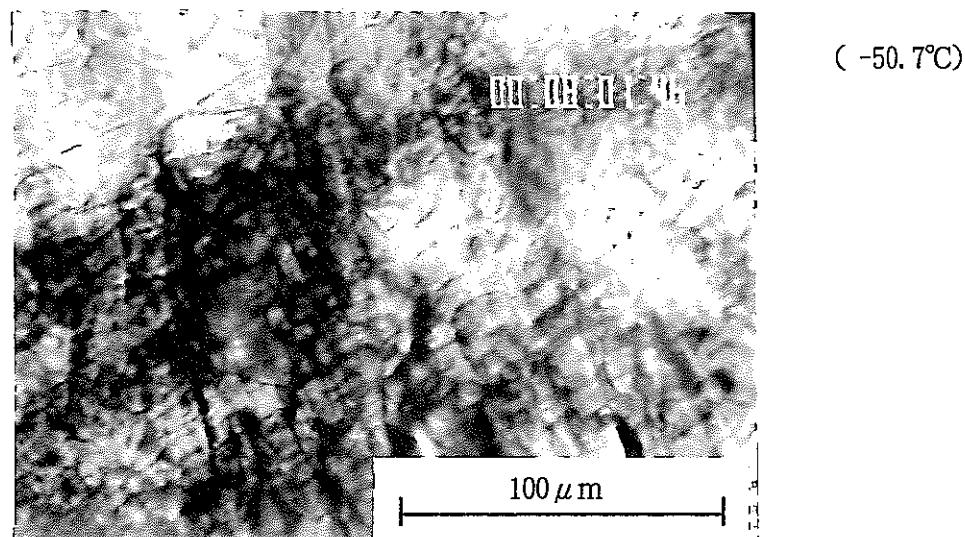


写真-3.23 昇温過程での照射溶媒の結晶化状態

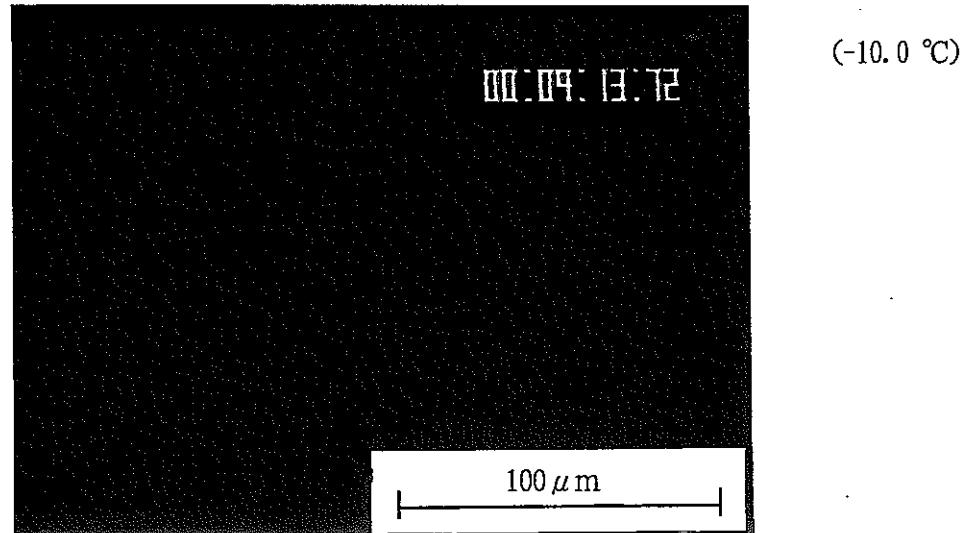


写真-3.24 昇温過程での照射溶媒の結晶化状態

3.3.5 降温過程での照射溶媒の挙動（3）

写真-3.25 (-14.9°C) に示すように、結晶化開始は1分57秒である。液面が観測される位置に画面を変えたのち、経過時間と液面の動きを観察した結果、降温5分程度までは活発に動くが、その後は大きな動きがない。最後に観察された動きは写真-3.25 (-93.1°C) の中央左側の変化である（降温開始後12分9秒）。

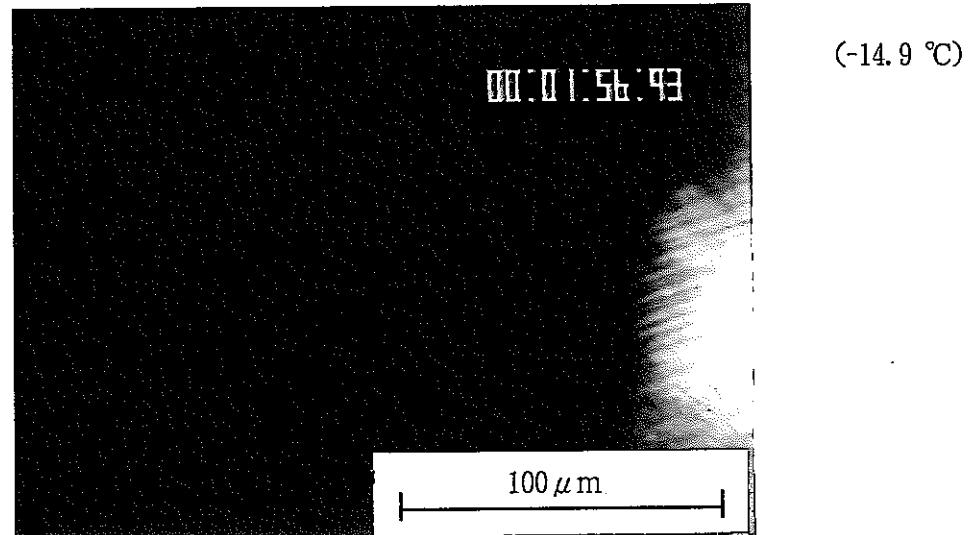


写真-3.25 降温過程での照射溶媒の結晶化状態

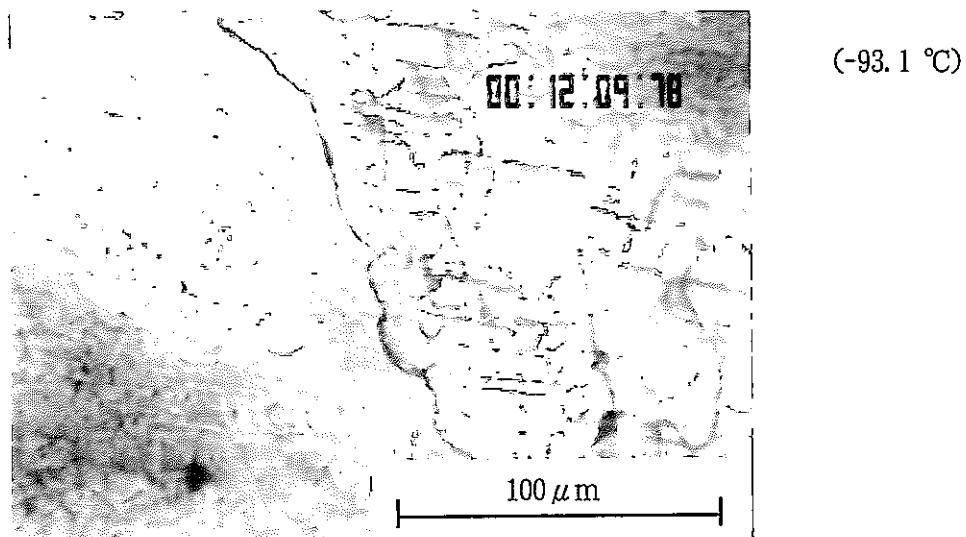


写真-3.26 降温過程での照射溶媒の結晶化状態

3.3.6 昇温過程での照射溶媒の挙動（3）

昇温過程での変化はかなり良く観測することができた。最初の液面の変化は、昇温開始50秒（-92.7 °C）と早い時期から動きがみえる（写真-3.27 左下参照）。その後、ある間隔を置いて融解が激しくなるまで続いている。なお、最後に結晶融解した時間は10分25秒（-9.8°C）と前試料とほぼ同時期である（写真-3.28 参照）。

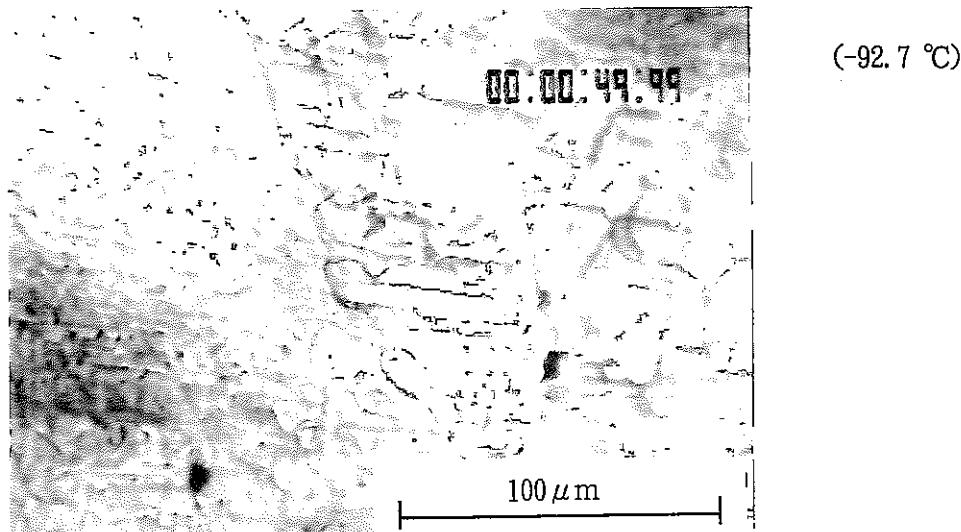


写真-3.27 昇温昇温での照射溶媒の結晶化状態

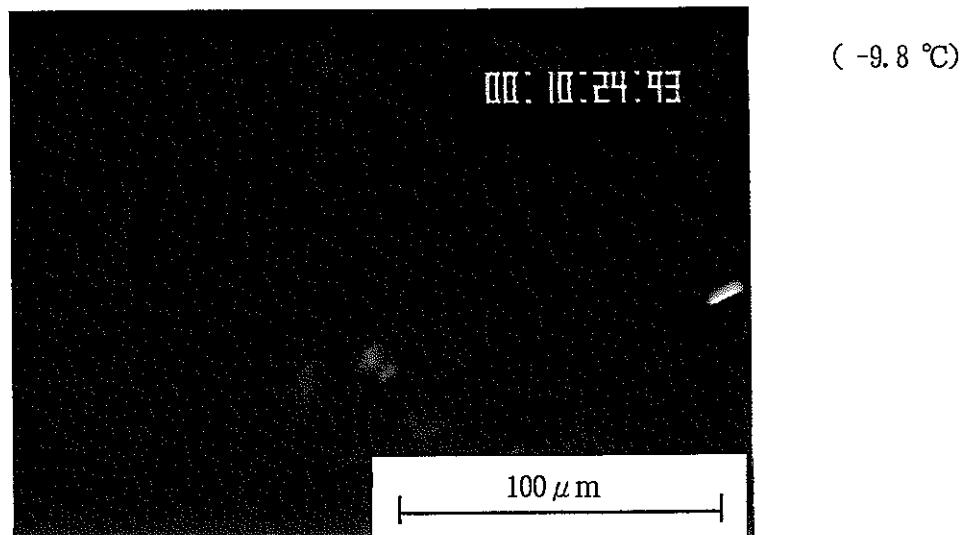


写真-3.28 昇温昇温での照射溶媒の結晶化状態

3.3.7 降温過程での照射溶媒の挙動（4）

晶析は降温開始1分58秒（-15.0 °C）である（写真-3.29 参照）。大きな変化は認められないが降温開始5分45秒付近（-43.8 °C）で画面右上から気泡が入るのが観測され（写真-3.30 参照），その後中央部にも気泡が入る。この気泡の動きは降温終了（-80 °C）まで続いた。

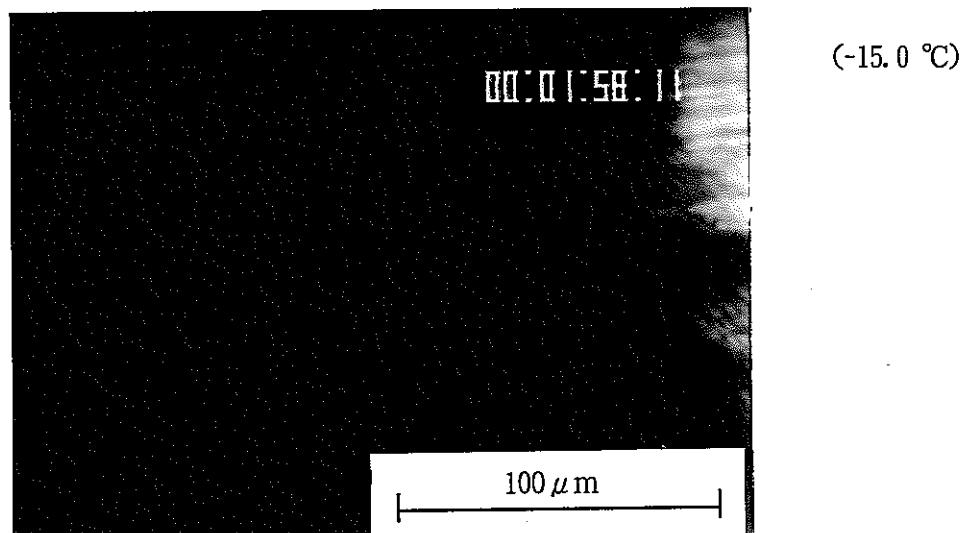


写真-3.29 降温昇温での照射溶媒の結晶化状態

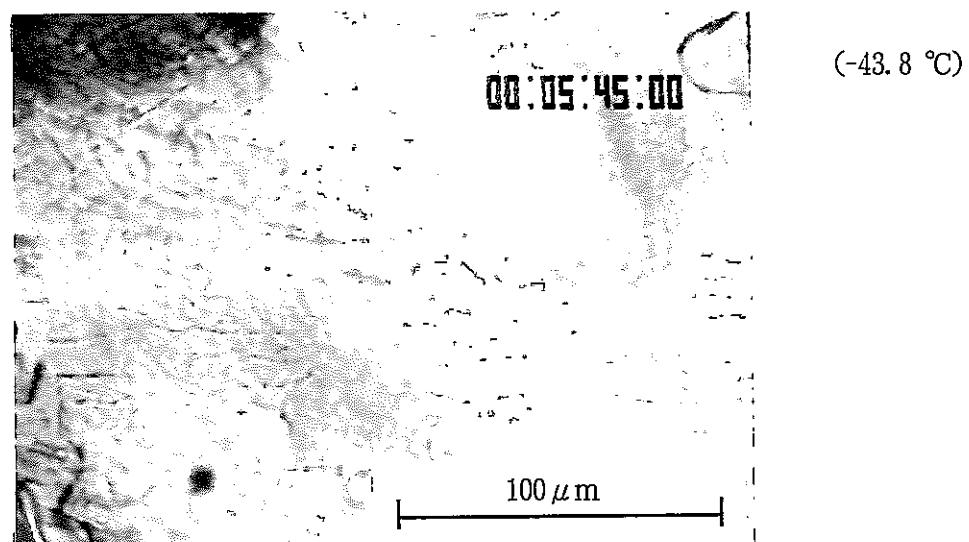


写真-3.30 降温昇温での照射溶媒の結晶化状態

3.3.8 昇温過程での照射溶媒の挙動（4）

昇温開始30秒程度 (-77.8 °C) で画面中央に見える気泡の動きが認められ（写真-3.31 中央参照），その後気泡は昇温と共に活発に動いていた。照射溶媒の昇温過程末期，すなわち結晶が融解し終わる寸前，結晶は昇温速度に依存せず大きく画面上を動きながら融解している（写真-3.32a～-3.32c (-10.1 ～-10.0 °C))。これは，結晶中のと融液中のTBP濃度差が大きく異なり，融解により結晶近くに大きな濃度勾配が生じたためと考えられる。観察視野より最後の結晶が消滅した時間は16分9秒（写真-3.32c(-10.0 °C))であった。

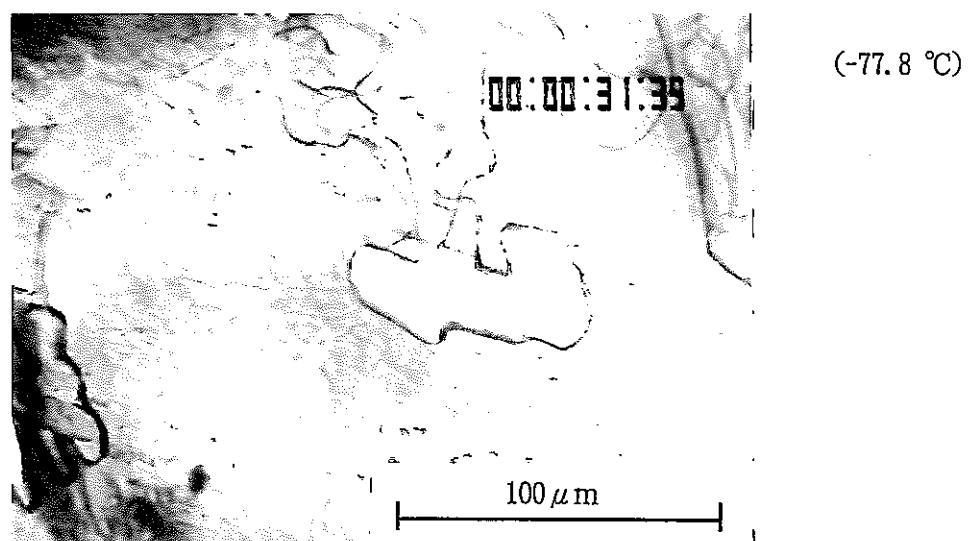


写真-3.31 昇温昇温での照射溶媒の結晶化状態

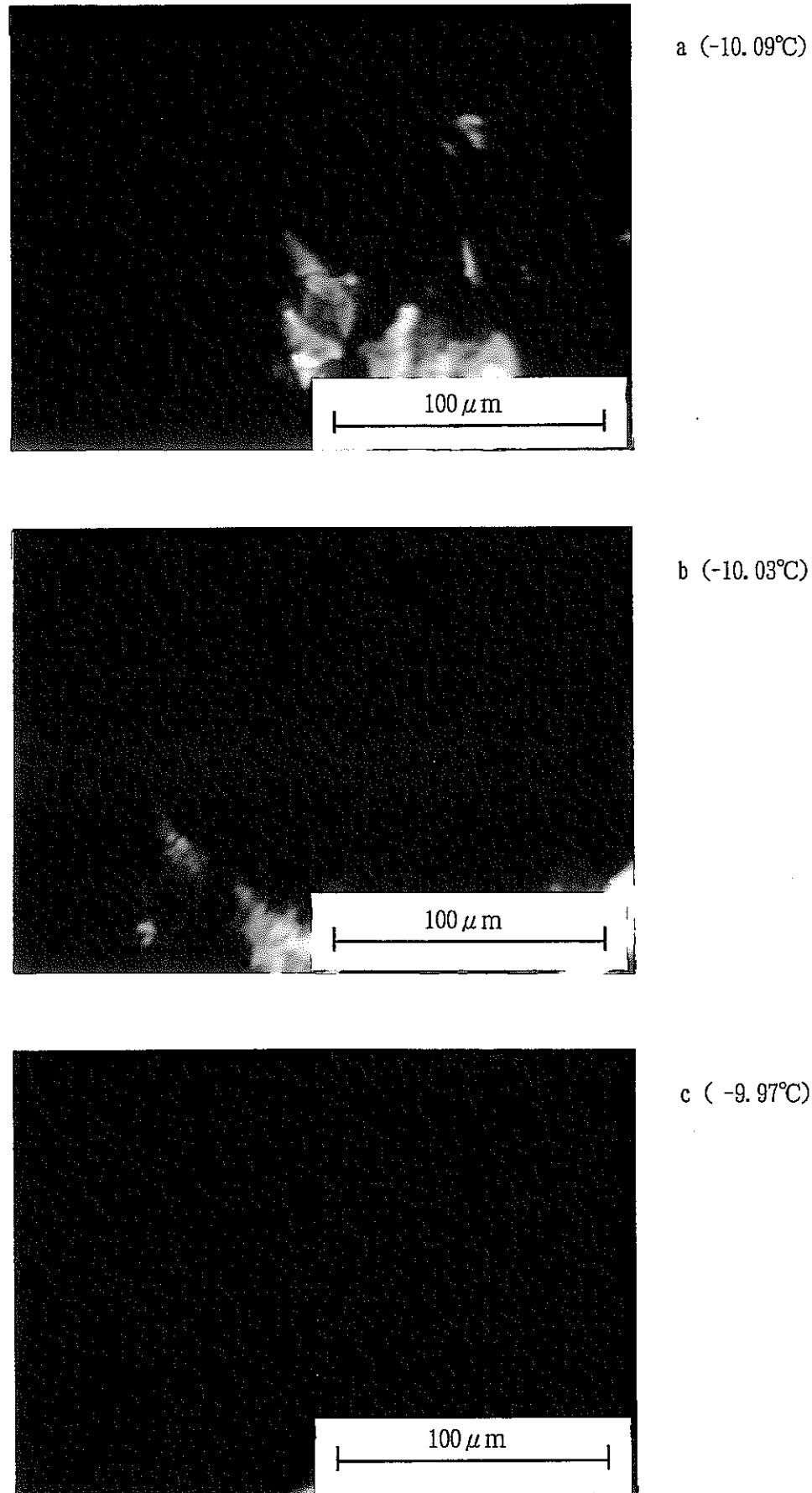


写真-3.32 降温昇温での照射溶媒の結晶化状態

3.3.9 照射溶媒の凝固挙動

^{60}Co により照射した照射溶媒の降温過程及び昇温過程での結晶生成及び融解挙動について、nドデカンと同様に数回観察した結果、次のような挙動を示すことが明らかになった。

- (1) 照射溶媒は、nドデカンと同様に過冷却状態を経て、約-15.5 °Cから樹枝状に針状結晶を生成する。結晶化生成初期に樹枝状の結晶を生成する現象は、nドデカン結晶生成に伴うTBP-nドデカンの相平衡を保ちながら成長するためと考えられる。
- (2) 結晶開始温度は、nドデカンと比べて低く、約-15°Cである。この温度低下は混合溶媒に基づく凝固点降下によるものである。また、nドデカンの結晶成長開始温度がほぼ同一温度であったのに対して、約0.6°Cの変動が観察され、混合溶媒の局所的な組成変動が生じているものと推定できる。
- (3) 降温過程及び昇温過程とも、-100°Cとかなり低温下でも気泡の発生、微細な液状物質の移動等が観察されている。はっきりした現象は不明であるが、結晶中のTBP濃度と融液中のTBP濃度差による濃度勾配によるもの等が考えられる。参考までに照射溶媒のガスクロマトグラフィ測定結果を図-3.4に示す。
- (4) nドデカンが結晶構造を形勢するのに対して、TBPやDBPは結晶化せず、ガラス質になる。このような混合系溶媒を低温晶析した場合、結晶構造上両者でどのような相関関係があるのか、さらに溶媒劣化に伴って生成する微量不純物がどのように取り込まれるのか、ビデオ撮影からは詳細な挙動について明らかにできなかった。

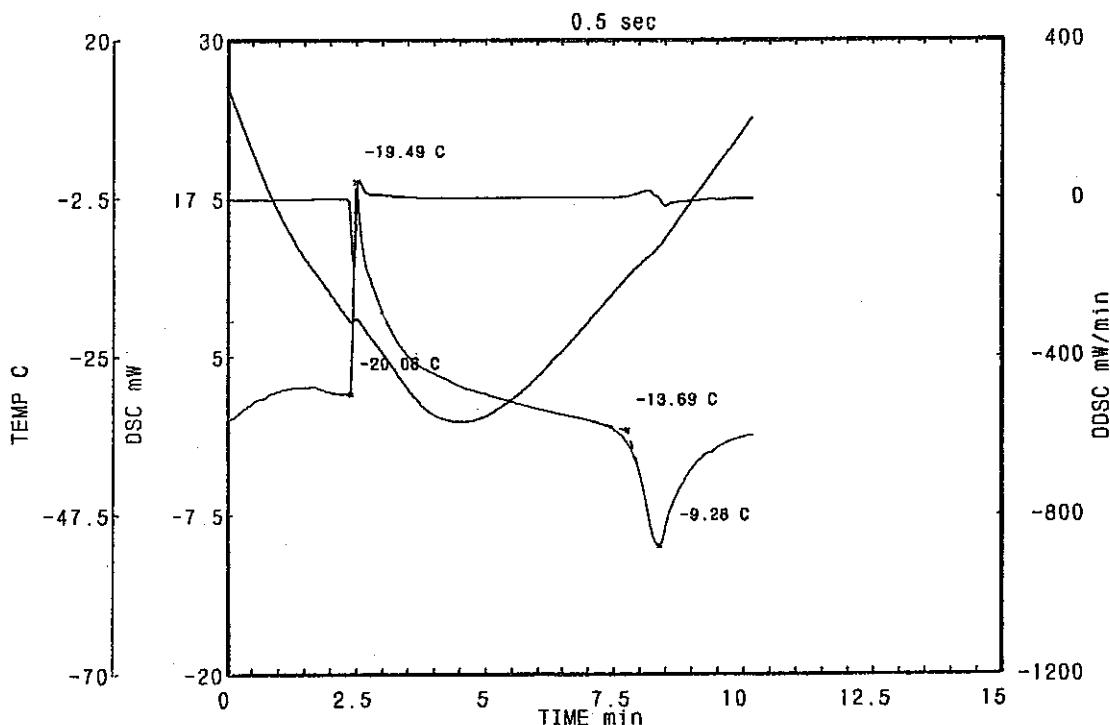


図-3.4 照射溶媒のガスクロマトグラフィ

4. 結論

室温から約 -100 °Cまでの温度範囲における n ドデカン, TBP, DBP 及び照射溶媒 (30% TBP - n ドデカン系混合溶媒) の結晶析出及び結晶融解挙動について、偏光光学顕微鏡を用いてビデオ撮影した画像観察を行った結果、次のことが明らかになった。

- (1) n ドデカンは過冷却状態を経て、約 -11.8 °Cから瞬時に束状の針状結晶を生成する。この針状結晶が核として成長する前に、別の核に基づく針状結晶が同一方向に成長する。また、最終結晶化終了温度は、n ドデカン中の微量不純物の存在により影響を受け、-21.1°Cであった。
- (2) TBP 及びDBP は、-120°Cまで冷却しても結晶成長が観察できなかった。すなわち、偏光光学顕微鏡下で画像上の変化が認められなかった。また、ガラス質になったとしても、大きな温度低下に伴う歪みを伴わない。このことは、それぞれの粘性はさほど大きくなっていないものと推察できる。
- (3) 照射溶媒は n ドデカンの挙動と同様、過冷却の状態を経て、約 -15.0 °Cから瞬時に樹枝状に針状結晶が生成する。この現象は、照射溶媒の主成分である n ドデカン中に TBP が約 30% 混合されているため、TBP - n ドデカンの相平衡を保ちながら成長するためと考えられる。また、結晶生成開始温度が n ドデカンと比較して約 -15.0 °Cと低下しているのは、混合溶媒による凝固点降下によるものである。しかも、n ドデカンの結晶成長開始温度がほぼ同一温度であったのに対して、約 6°C も異なっている。これは、照射溶媒が混合溶媒であるため、局所的に組成変化が生じているものと考えられる。さらに、画像上の微細な変動が -90°Cまで続くことから、微量不純物の結晶化が継続して進んでいるものと推察できる。
- (4) 降温過程と昇温過程での結晶成長を比較すると、前者は過冷却の段階を経て結晶が析出し、温度低下と共に徐々に析出・成長する。後者は逆に昇温と共に徐々に結晶が融解し、不純物量に依存して融点が低下する。
- (5) n ドデカン結晶中に含まれた溶媒や TBP の挙動については、明確な観察結果が得られなかった。

以上の画像観察結果から、混合溶媒の結晶化挙動の片鱗が明らかになり、混合溶媒の n ドデカン分離に低温晶析法を適用する場合の晶析条件や洗浄精製条件に一つの目安を得ることができた。

5. 参考文献

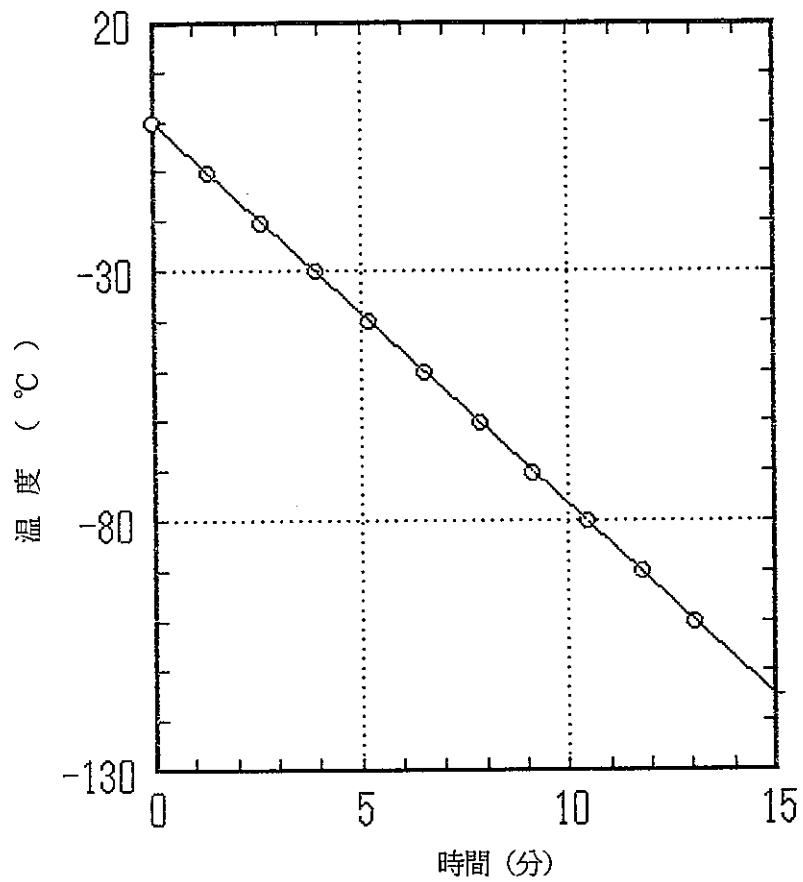
- 1) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 大内 仁, “劣化溶媒の低温処理”, 日本原子力学会年会要旨集(第Ⅱ分冊), L37, p. 247 (1990)
- 2) 根本 剛, 大内 仁, 岡田 尚, 近藤 勲, 高橋芳晴, “LOTUSプロセス技術開発(Ⅲ) — 低温晶析法によるTBP-nドデカン系混合溶媒の粗分離試験 —”, PNC PN8410 91-343 (1991)
- 3) 根本 剛, 大内 仁, 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 高橋芳晴, 猪熊康夫, 遠藤 丈, “LOTUSプロセス技術開発(Ⅰ) — 示差走査熱量計によるTBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図の作成 —”, PNC PN8410 91-014 (1991)
- 4) 室内検討資料(未公開)
- 5) 室内検討資料(未公開)
- 6) 研波忠夫監修, “石油炭化水素化学2巻 — 炭化水素の物理的性質と分析 —”, p. 295 (1956) 共立出版
- 7) W. W. Schulz and J. D. Navratil, “Science and Technology of Tributyl Phosphate”, vol. 1, p. 38 (1984) CRC Press

6. 添付資料

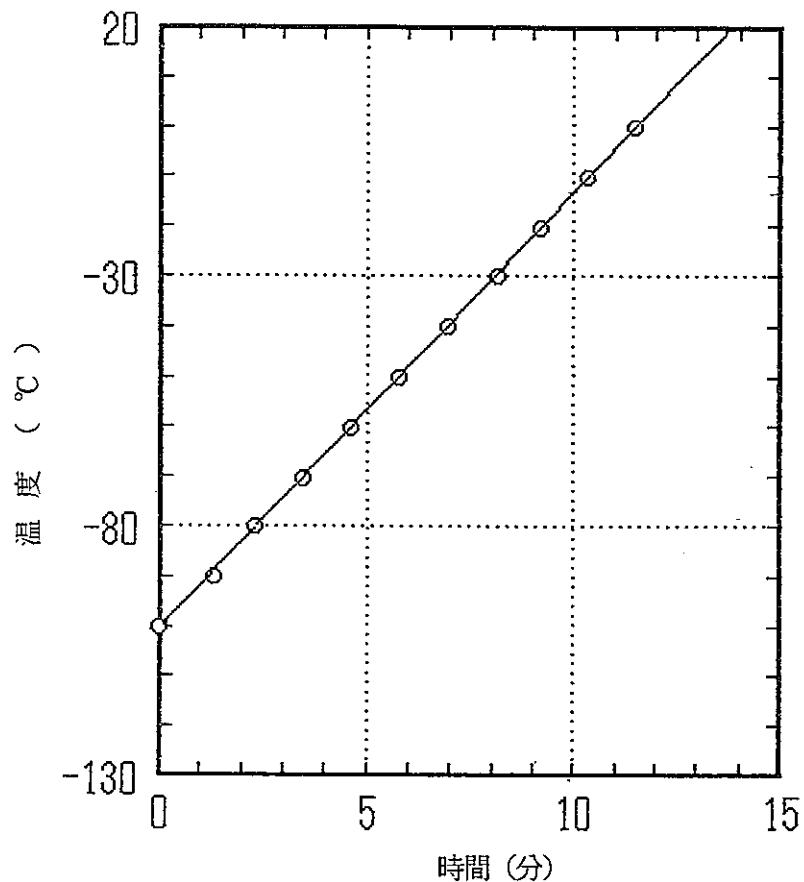
6.1 温度-時間関係図

下記に示すように、各測定時における温度-時間関係図をグラフ化した。

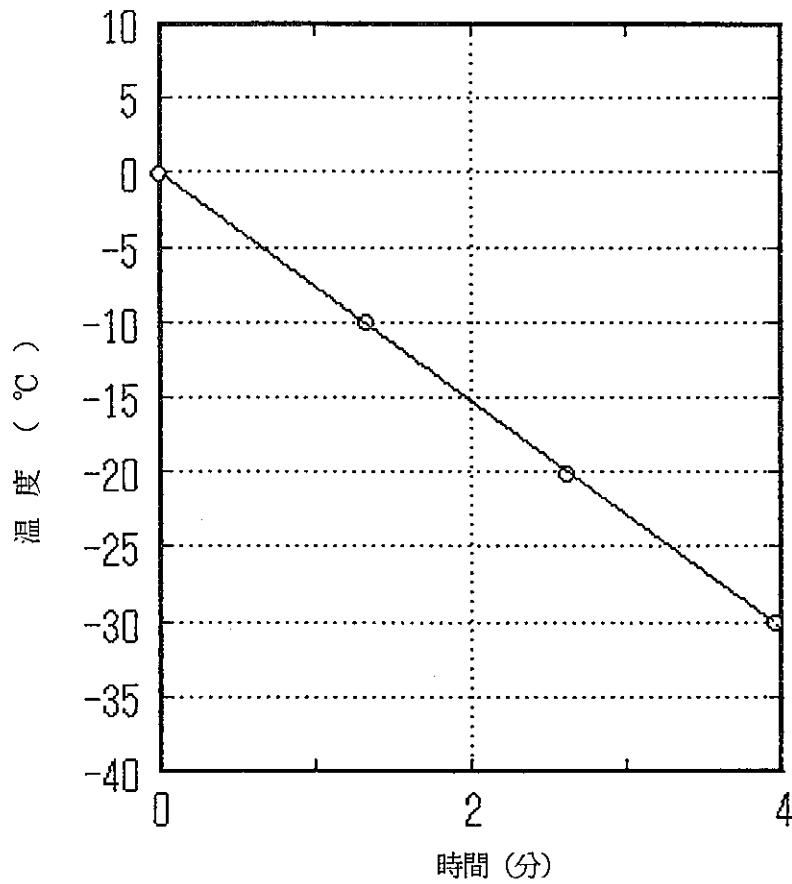
- 添付図-1 降温過程(1)でのnドデカンの温度-時間関係図
- 添付図-2 升温過程(1)でのnドデカンの温度-時間関係図
- 添付図-3 降温過程(2)でのnドデカンの温度-時間関係図
- 添付図-4 升温過程(2)でのnドデカンの温度-時間関係図
- 添付図-5 降温過程(1)での照射溶媒の温度-時間関係図
- 添付図-6 升温過程(1)での照射溶媒の温度-時間関係図
- 添付図-7 降温過程(2)での照射溶媒の温度-時間関係図
- 添付図-8 升温過程(2)での照射溶媒の温度-時間関係図
- 添付図-9 降温過程(3)での照射溶媒の温度-時間関係図
- 添付図-10 升温過程(3)での照射溶媒の温度-時間関係図
- 添付図-11 降温過程(4)での照射溶媒の温度-時間関係図
- 添付図-12 升温過程(4)での照射溶媒の温度-時間関係図



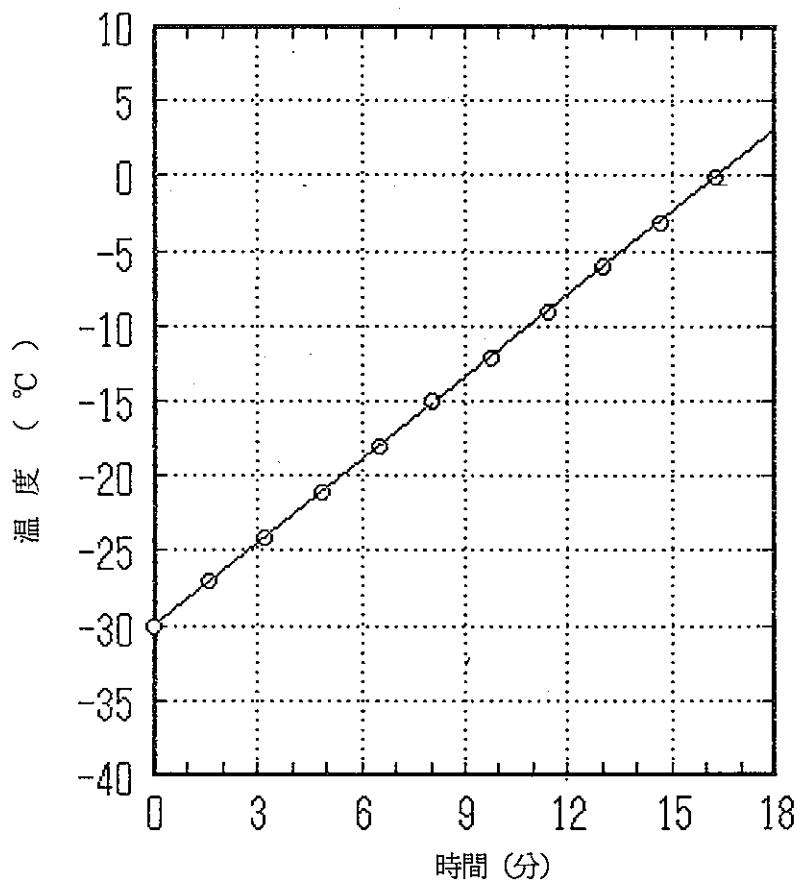
添付図-1 降温過程(1)でのnドデカンの温度-時間図



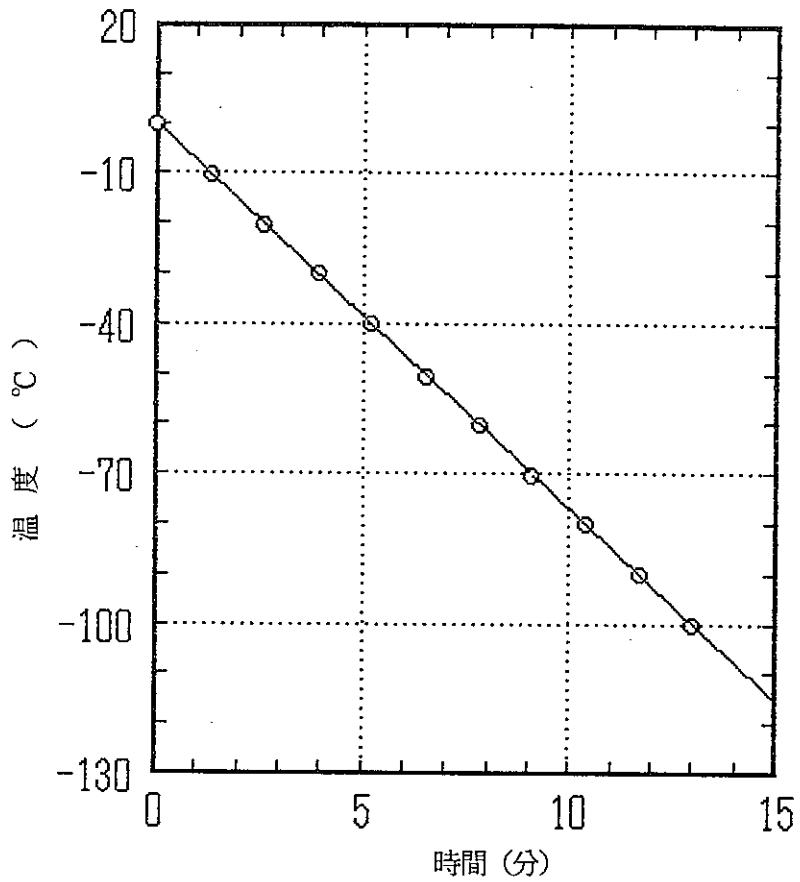
添付図-2 昇温過程(1)でのnドデカンの温度-時間図



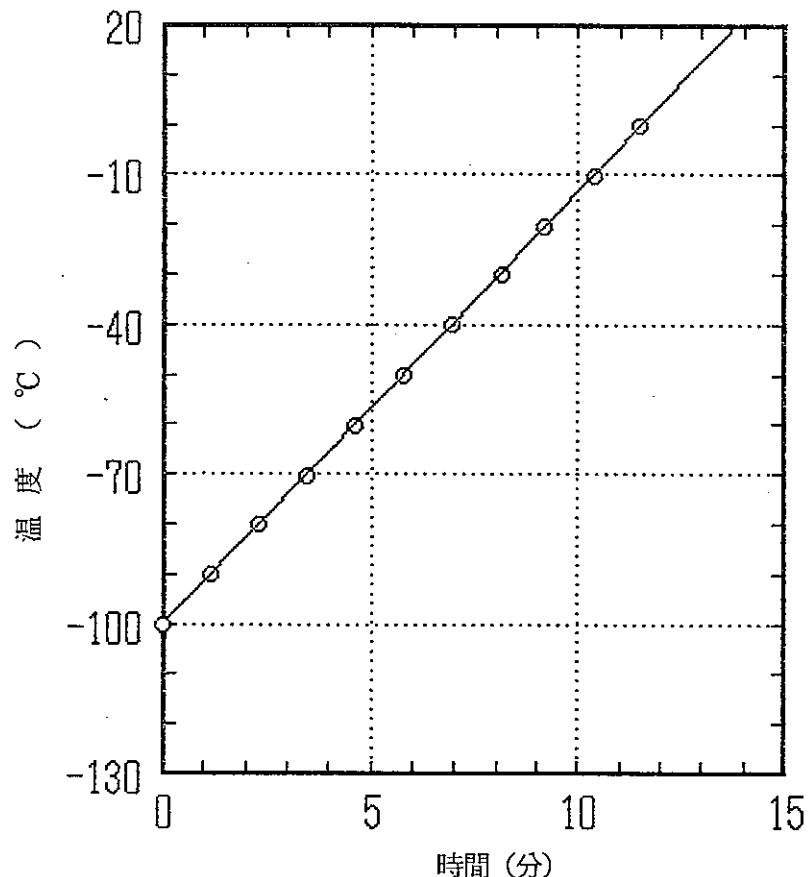
添付図-3 降温過程(2)でのnドデカンの温度-時間図



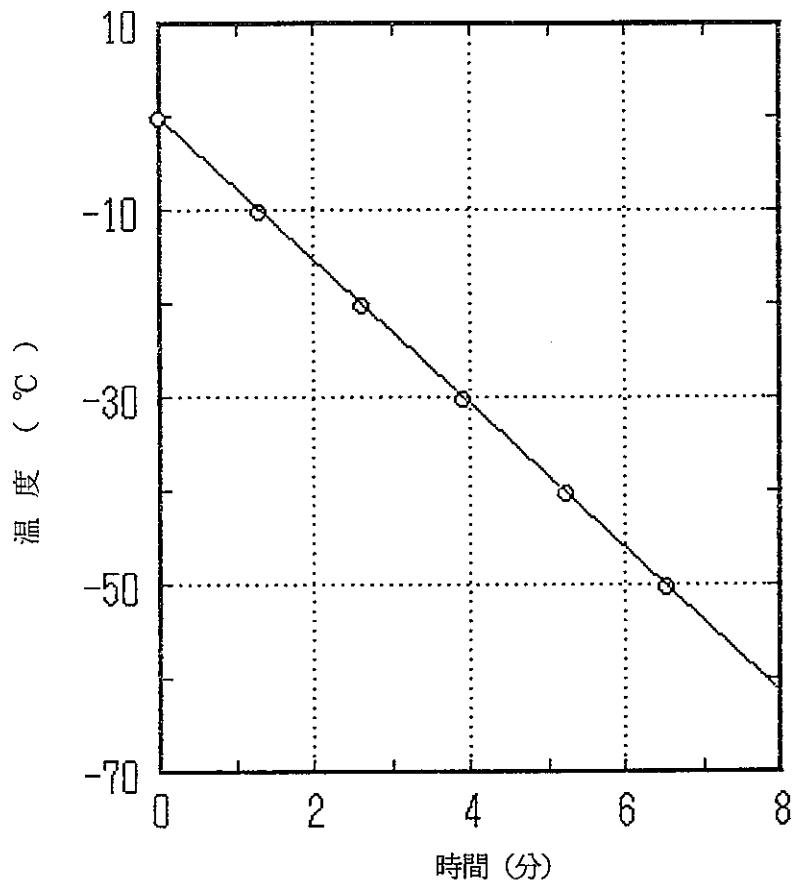
添付図-4 昇温過程(3)でのnドデカンの温度-時間図



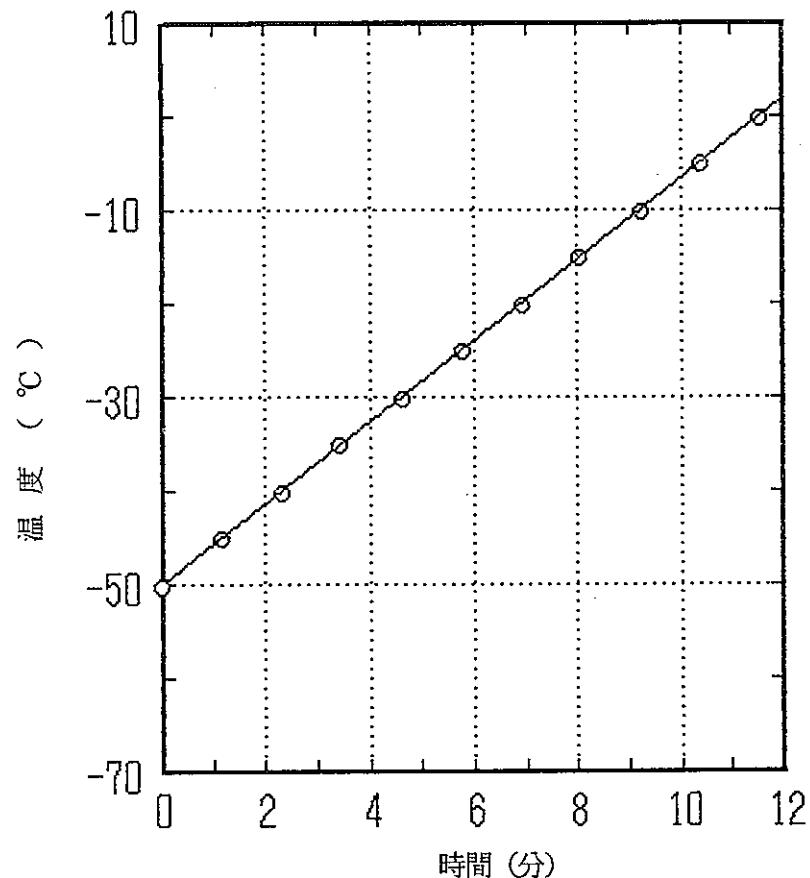
添付図-5 降温過程(1)での照射溶媒の温度-時間図



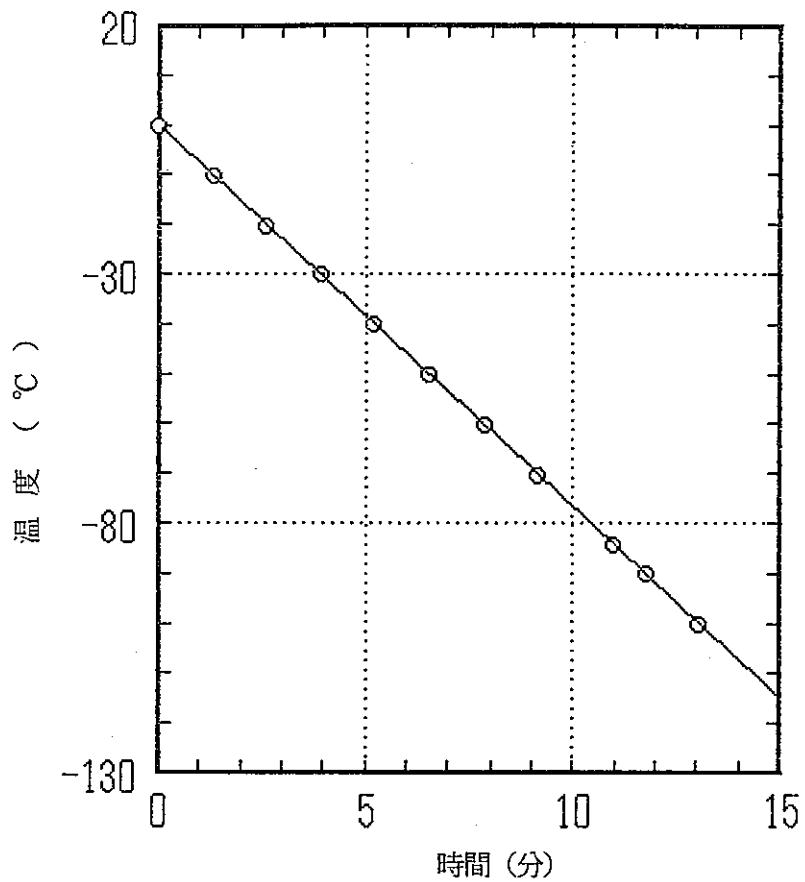
添付図-6 升温過程(1)での照射溶媒の温度-時間図



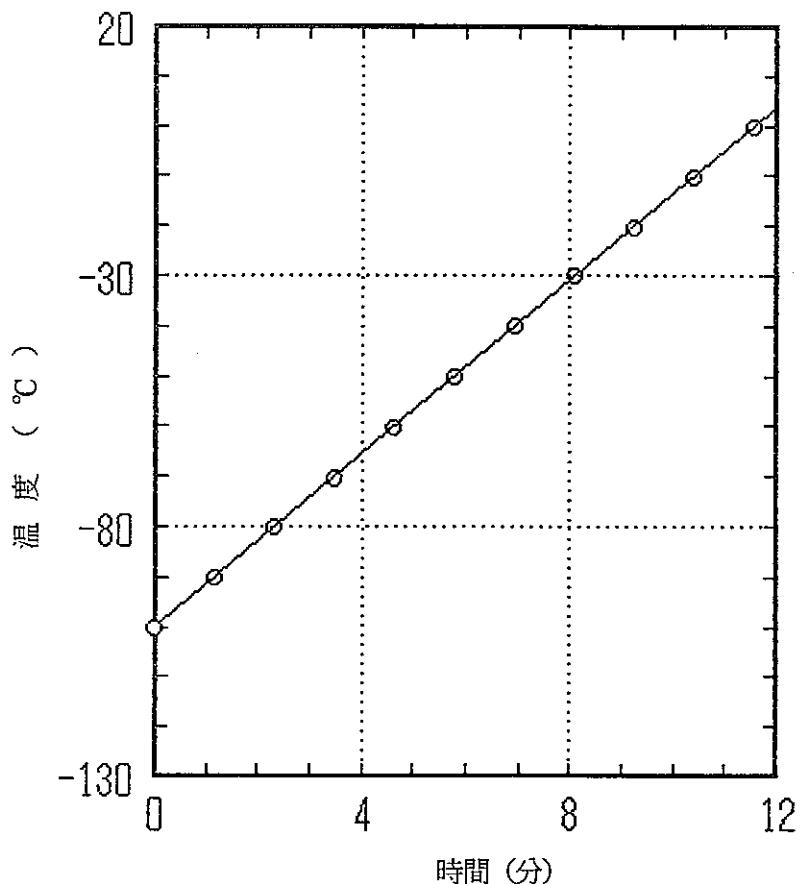
添付図-7 降温過程(2)での照射溶媒の温度-時間図



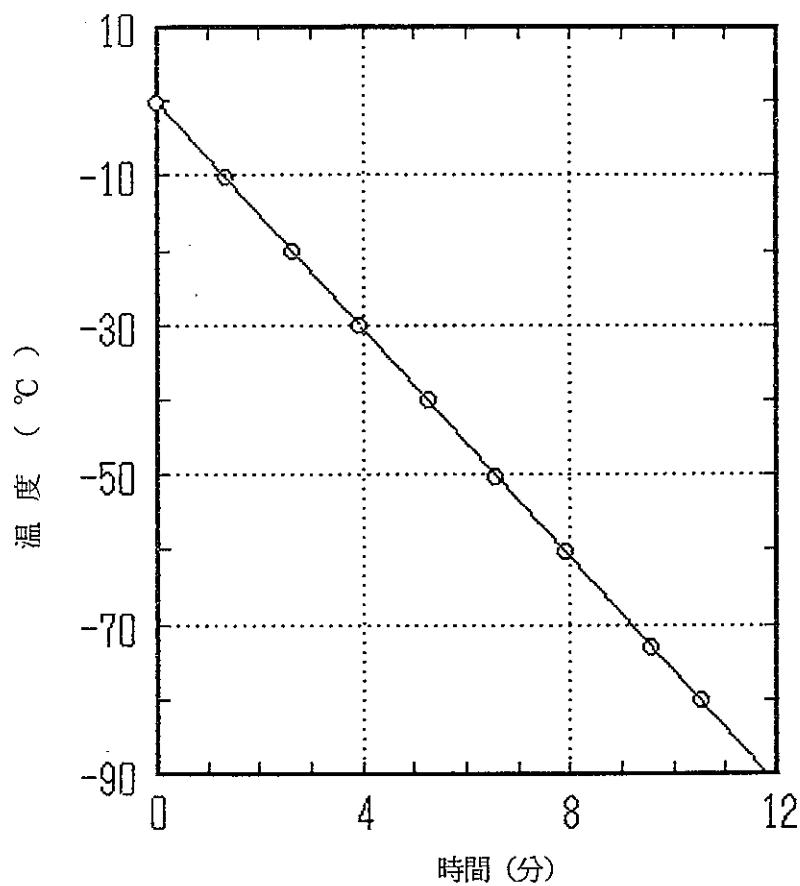
添付図-8 升温過程(2)での照射溶媒の温度-時間図



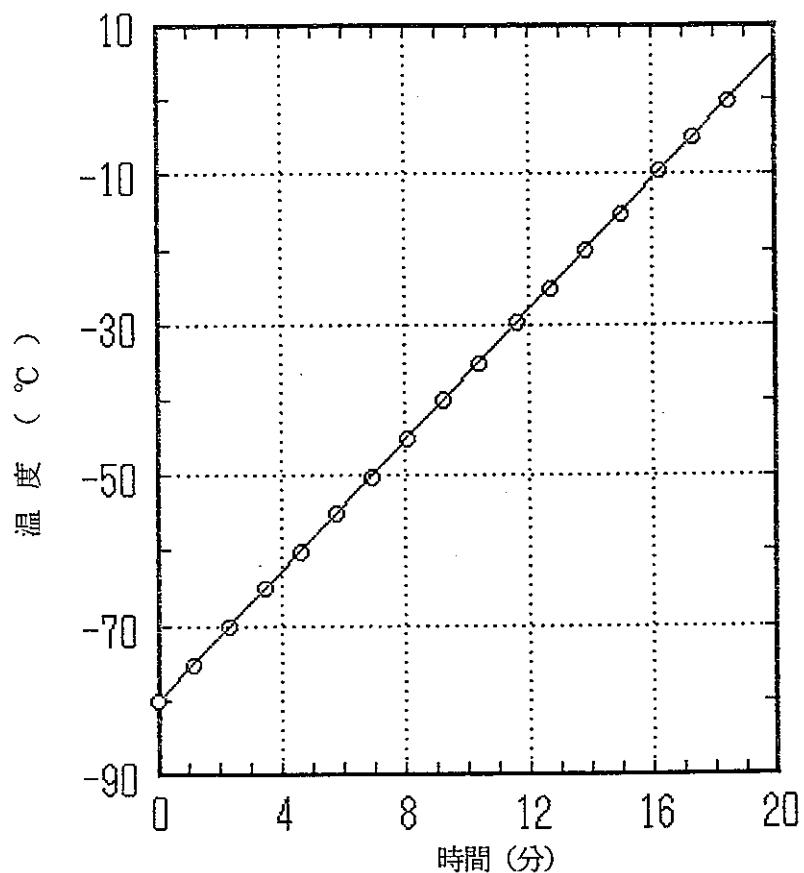
添付図-9 降温過程(3)での照射溶媒の温度-時間図



添付図-10 昇温過程(3)での照射溶媒の温度-時間図



添付図-11 降温過程(4)での照射溶媒の温度-時間図



添付図-12 昇温過程(4)での照射溶媒の温度-時間図

6.2 過冷却現象からの結晶生成メカニズム

n ドデカンのように過冷却現象を形成する液体は、凝固点以下の温度領域でも熱力学的に疑安定平衡状態にある。これらが限界に達すると、微小結晶粒子が多数出現する。このように、均一相内に異相粒子が発生する現象を均一相内核化 (Homogeneous nucleation) と言われている。核化はこれに続く結晶成長に大きな影響を与えるため、多成分系の場合不純物混入の要因になる。固-液系の核化は、液相分子の易動度が気体のそれに比較して極端に小さく、粘度に依存する点で、固-液系のそれとは異なる。したがって、胚種 (Embryo) (单一分子が分子間衝突により凝集するが、单一分子が10個程度以上凝集した凝集体) に到達する分子は、その周辺に存在する分子のみに限られる。