

重曹結晶成長に関する基礎研究 (第1報)

菊 地 光 雄
松 重 精 二

Crystal Growth of Sodium Bicarbonate [1]

Mitsuo Kikuchi

Seiji Matsushige

As the first report of the series, this literature is presented, where the supersaturation and rate of crystal growth in $\text{NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ solution is determined.

The method of a rotating ampule, containing ten and few of much small glass balls, was used for the determination of supersaturation degree. The first appearance of new crystals was noted by Tyndall effect developed by the new crystals in a beam of light. Supersaturation degree is about 0.2mol/l (17g/l) in the temperature range from 30° to 50° (Fig. 3). It seems that in seeded solution the supersaturation degree is comparatively less than the obtained result. The effect of metallic ions i.e. Mg, Ca, Fe, and Mn, on supersaturation was also determined. Rate of crystal growth of sodium bicarbonate was measured by two methods. The one is single crystal method in which a specially-prepared large single crystal grows in static state solution at the constant supersaturation. In the other, seed crystals which have been weighed are suspended in adequate supersaturative solution, and the increasing weight of crystals is calculated by analysis of concentration of solution.

Velocity constant of crystal growth is shown in Table 6.

1. ま え が き

今ある物質の溶解度曲線が、図1のごとくであったとする。この物質の $t_1^\circ\text{C}$ における飽和溶液を冷却していくと、飽和温度以下に冷されても結晶は析出せずになお溶液の状態を保っている。この現象は一般にみ

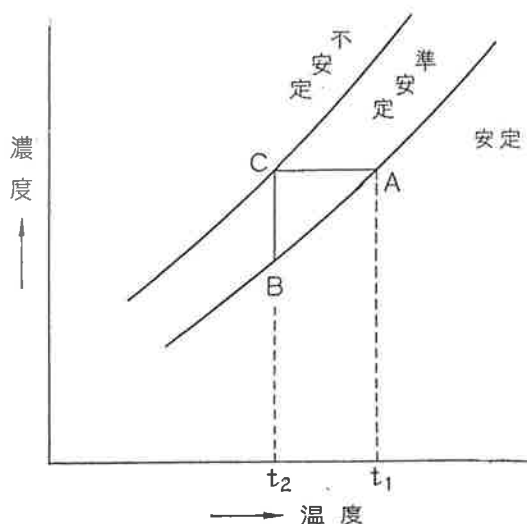


図 1

られるもので過飽和現象と呼ばれるものである。

Meyer はこういう状態を Metastable と呼び、この領域では結晶の成長は起るが新しい核の発生は起らないと考えた。さらに温度を下げていくと、結晶の析出する点がある。この点を図上C点とする。このときの析出温度を t_2 とすれば、

$$\text{過飽和度} = t_1 - t_2$$

$$\text{過飽和濃度} = \overline{CB} \text{ で表わされる。}$$

過飽和度曲線は溶解度曲線のごとく、平衡状態ではないから、条件によってその値を異にするが、実験条件さえ一定にすれば大体一定値を示すものである。条件が過酷になればなるほど $t_1 - t_2$ は小さくなる。

過飽和を生成せしめる方法としては、冷却、溶媒蒸発、化学反応 (たとえば炭化塔における CO_2 吸収による NaHCO_3 の析出、及び海水にアルカリを加えて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の製造) があるが、粒径の大きい結晶を得るためには、生成した過飽和を準安定の領域内にとどめ新しい核の発生をおさえ、成長のみに消費する様にする。これに対して過飽和の生成があまり大きすぎると不安定領域となり新しい核の発生が起って微粒となる。

このように結晶の成長を考える際には、過飽和の範囲、成長速度などを知る必要がある。

本レポートはまず、 $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ の過飽和度曲線、成長速度、析出速度の実験の結果を報告する。

2. 過飽和度

〔1〕測定方法

過飽和度の測定には次のような方法が、用いられている。

- (1) 結晶の晶析熱を測定
- (2) pH 変化の測定
- (3) 電導度を測定
- (4) アンプルに試料を封じ込みふりまぜる
- (5) 屈折率の測定

(1)は飽和溶液を、一定の冷却速度でもって温度を下げていく。溶液が不安定領域に入ると結晶の析出熱のために温度変化が生ずる。この温度変化を Beckmann 温度計で測定し、これより過飽和度を知る。

(2), (3)は同様に結晶の析出による pH, 電導度の変化を測定して、結晶析出温度を知る方法である。

いずれにしても溶液から結晶析出という相の変化を何らかの方法で知ればよいのであるが、本実験では(4)の方法を採用した。

(1)の方法は、 NaHCO_3 が誘導期間が長く、かつ析出速度が遅いため温度変化が小さく測定がむずかしい。(晶析熱 4.7 kcal/mol)

(2) pH 変化は極く小さいのでこの場合不適當。

(3), (5)の方法は実験装置としてなかなかむずかしい。(4)のアンプル法による実験法は次のとおりである。

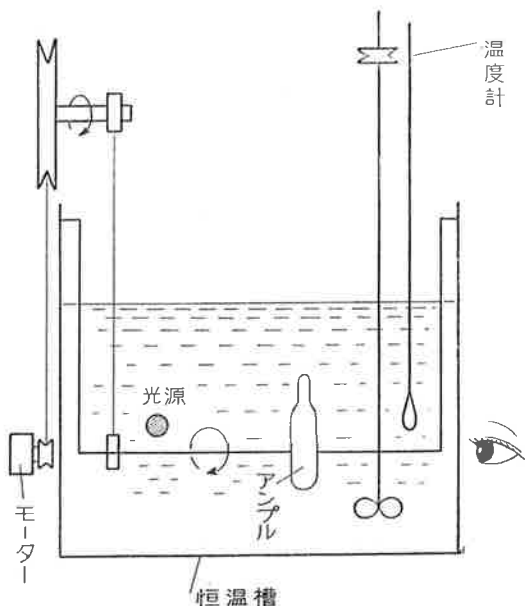


図 2 過飽和度測定装置

長さ 100mm 径 20mm ϕ のアンプルに飽和溶液をとり、小さなガラス球10ヶを入れて封管する。この際の空気は CO_2 で置換しておく。

測定の際は熱湯で完全に溶解して溶液とし、これを図2のような恒温槽 ($\pm 0.05^\circ\text{C}$ まで温度調節可能) 中で一定速度で回転させる。ある温度で3時間アンプルを回転して液をふりまぜる。時々回転を止めて向う側の光源からスリットを通して光をあてて結晶が析出したかどうかを判別する。結晶が析出し始めると光は乱反射されて光の通路がはっきりする。未析出の場合は 0.5°C 下げて更に3時間回転する。このようにして始めて結晶の析出する温度を析出温度とする。

〔2〕実験結果

表 1 過飽和度測定データー $\text{NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$

飽和温度 [$^\circ\text{C}$]		析 出 温 度 $^\circ\text{C}$					
		14.5	15.0	16.0	17.0		
30	太	○ 3.30	○ 4.00	○ 3.00	×		
	細	○ 4.40	○ 5.00				
35	A 液量少	○ 20.0	○ 21.0	○ 22.0	○ 23.0	○ 24.0	
	B 液量多	○ 1.00	○ 2.00	○ 3.15	◎ 2.00 割合良好	×	
40	長	○ 25.0	○ 26.0	○ 26.5	○ 27.0		
	短	◎ 1.00	◎ 3.00	×	×	5.00	
45	A 液量少	○ 31.0	○ 32.0	○ 33.0	○ 33.5	○ 35.0	○ 36.0
	B	◎ 1.00	◎ 2.20	◎ 3.00	◎ 2.45	◎ 2.45	◎ 2.50
50		◎ 3.50	◎ 7.00			×	6.30
		◎ 35.0	◎ 36.0	◎ 37.5	◎ 39.0	◎ 40.0	◎ 41.0
		◎ 1.45	◎ 1.20	◎ 1.30	◎ 1.00	◎ 3.30*	◎ 3.00 8.00

* 3 hr では、未析出、8 hr 後には完全に析出している。

添加金属イオン濃度は NaHCO_3 1mol に対して約 $1/4000$ mol の割合とした。

金属塩としては、 CaCO_3 , $\text{MgSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$, $\text{MnSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (緑パン) をおのおの用いた。分析は Fe を除いて、EDTA によるキレート滴定により、Fe は比色定量により求めた。

表2 金属イオンのおよぼす影響

	析出温度			
	15.0	16.0		
30°C Ca ⁺⁺ A(28.6mg/l as CaO) B(27.9 " ")	○ 3.00			
	○ 3.00	○ 5.0	白濁状態でキラキラ光らず	
45°C Mg ⁺⁺ (28.3mg MgO/l)	○ 2.00	○ 4.00	×	
45°C Mn ⁺⁺ (45mg/l as Mn)	◎	◎	○	×
50°C Fe ⁺⁺ (28.7mg/l as Fe ₂ O ₃)	◎ 36.7	×	40.0	

- 1.45 数字は析出時間を示す。
この場合は1時間45分後から析出開始。
- ◎ 沈降度良好なる結晶。
- 白濁状態, 微粒結晶。
- × 析出せず。

表3 NaHCO₃-H₂O の過飽和度

飽和温度	析出温度	Δt	結晶状態	備考
30.0	16.0	14.0	沈降度の不良なる結晶	
35.0	23.0	12.0	割合良好なる結晶, 同じ結晶でも22°C以下で析出したものは白濁状態	
40.0	26.0	14.0	アンブル中の液が多すぎて覚拌効果が弱いいため過飽和度が大きいのであろうと思われる	
45.0	36.0	9.0	30°C 付近で析出したものも, さらさらとした沈降度の良好なる結晶	
50.0	40.0	10.0	キラキラ光る沈降良好なる結晶	
30.0	15.0	15.0	白濁状態	
45.0	31.5	13.5	アンブル中の液量過多のため析出温度が低いのであろうと思われる	
45.0	30.0	15.0	結晶良好	
50.0	38.7	11.3	良好なる結晶	

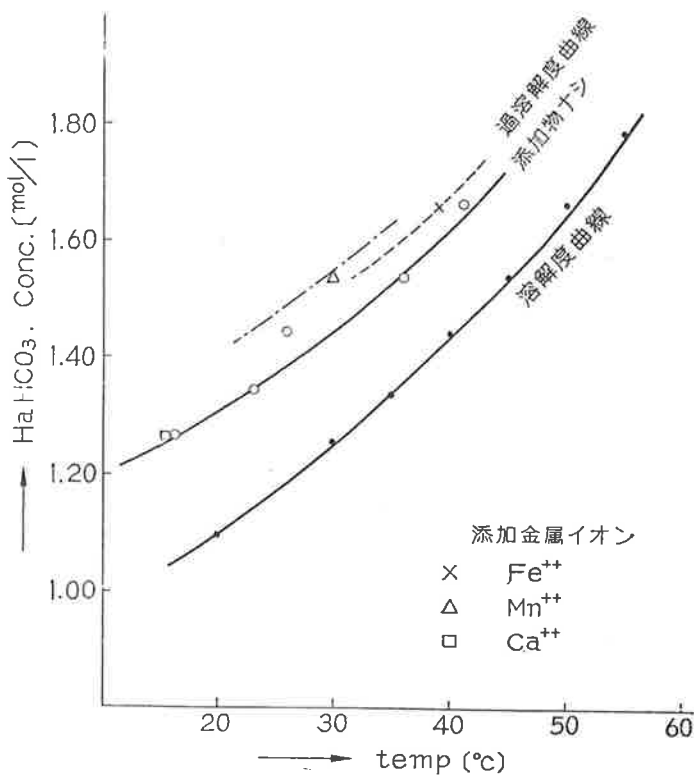


図3 NaHCO₃-H₂O の過飽和曲線

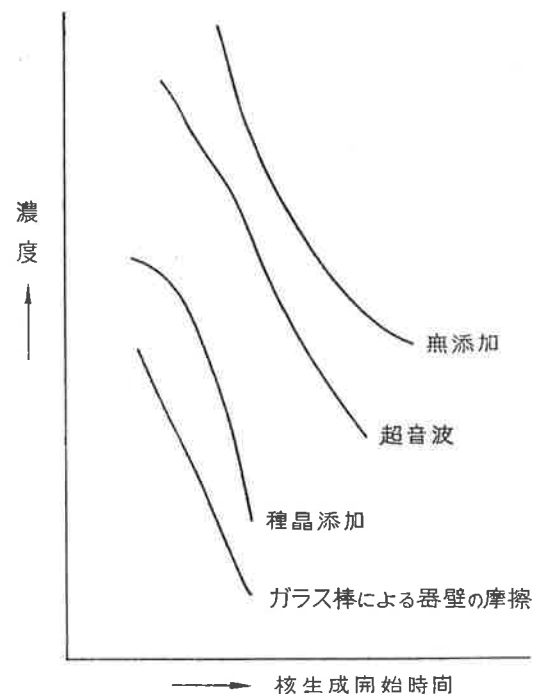


図4

〔3〕 実験考察

過飽和度曲線が実験条件によって, 著しく異なるということは前に述べたが, 一例を示すと図4のような実験例がある²⁾。これで見ると, ガラス棒による器壁の

摩擦が最も過酷である。本実験ではアンブルにガラス球10ヶほど入れ回転するのであるが, 中のガラス球がアンブルの内壁を摩擦し液をかきまぜる役目をもっているため, 相当シビヤな条件であると考えてよい。

しかしアンブル中の液量が過多になったり、アンブルがあまり細すぎたりすると中の液の乱れを悪くし、過飽和度が大きく出る。これは実験データから明らかである。

(1) 過飽和度

NaHCO_3 の過飽和度は図3から明らかなように、非常に大きい。とくに低温ではこれが著しく、 20°C で約 0.2mol/l の過飽和濃度を持つ。温度が高くなるにつれて、過飽和度は小さくなる。静かに冷却して過飽和溶液を作って行けば、 0.8mol/l すなわち約 65g/l 程度の過飽和状態を維持出来る。

(2) 金属イオン添加の効果

本実験では金属イオンを添加して、各温度について過飽和度を測定したのではなく、1回だけ測定したものであるから速断になりやすいが結論を定性的にいえば、 Ca^{++} 、 Mg^{++} の添加はほとんど影響がなく、 Fe^{++} 、 Mn^{++} の順に過飽和安定化作用が大きいようである。添加濃度は過飽和度におよぼす影響を調べるには、じゅう分な濃度であると考えられる²⁾。

(3) 過飽和度と析出誘導期間

過飽和状態にある液に短時間刺激をあたえただけでは析出しない場合でも、これを相当長時間にわたって、刺激を与えつづけるとついには過飽和が破れて核を発生するが多い。このように結晶が析出するまでに要する時間を誘導期間 (Induction period) あるいは潜伏期間 (Latent period) と呼んでいる。この誘導期間はすべてのものに存在するが、物質により、あるいはまた外からの刺激の強弱により、非常に異なるものである。同一物質について同じ実験方法について行えば、誘導期間は過飽和度の大きいほど小さく、過飽和度が小さくなるほど誘導期間は長くなる。

NaHCO_3 の過飽和度と誘導期間については、図5

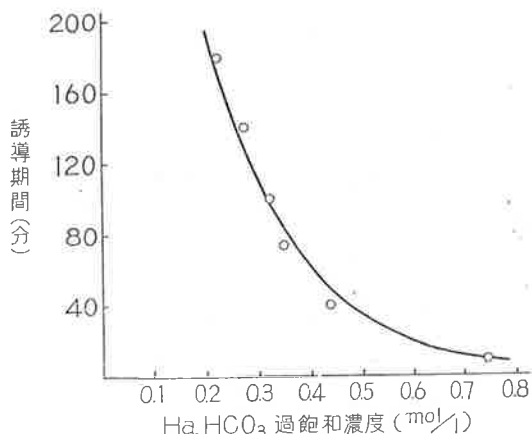
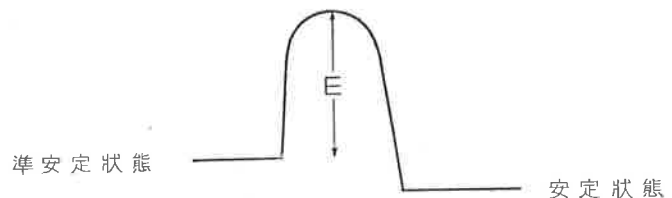


図 5 過飽和度と誘導期間の関係
 $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at 30°C

のごとき関係がある。

これについてはBelopolsky⁴⁾の報告があるが、このときの実験条件がつまびらかに記されていないが、とにかく NaHCO_3 は非常に長い誘導期間を必要とする。これが一つの特徴でもある。これに対して NH_4Cl はほとんど誘導期間がみられない。本実験で同一温度で3時間という長時間ふりまぜをつづけて、過飽和度を測定したのは誘導期間を考慮したからである。 NaHCO_3 の過飽和度の大きいこと、および誘導期間の長いことは、過飽和状態の安定さを示すものである。これは核発生に必要な活性エネルギーが、 NaHCO_3 の場合は NH_4Cl に比較して非常に大きいのであろうと思われる。



また核生成に必要なエネルギーは結晶形とも関係があると思われる。

〔4〕 過飽和度測定の際における結晶の顕微鏡写真

過飽和度測定の際、結晶が析出してから成長していく過程を同一のアンブルについて観察した。アンブル中の液を取り出してみることは、出来ないのでアンブル自体を顕微鏡試料載台にのせて、写真をとったのでやや不明瞭となった。実験の際、結晶の沈降性の良し悪しについては、前に記号で記したとおりであるが、写真で見るとなおはっきりする。一般に同じ過飽和濃度から結晶を析出させる場合、高温では粒径の大きいものが得られる。冷却のみによって結晶を析出させる場合、

$F = (\text{過飽和生成速度}) - (\text{成長による過飽和消費速度})$
とすれば、 $F > 0$ ならば、即ち冷却速度が急激な場合には過飽和は蓄積され、ついには核を発生してバランスがとれるようになる。

低温では微結晶しか得られないものでも高温になるにつれて割合沈降度のよい結晶が得られるのは、成長速度が増し F がなかなかある限界値以上にならず、核の発生を抑えるからであろう。

この実験の場合、 23°C を境にして、これ以下の温度で析出した場合は微結晶の多いものであった。

写 1

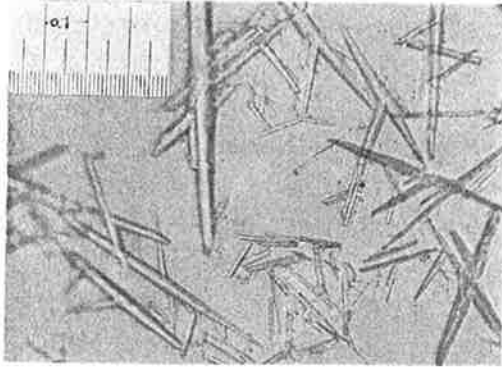


写真1は 45°C 飽和溶液を冷却して 28.2°C で析出した時撮ったものである。

析出時は過飽和が高いため、一つの点を中心としてあらゆる方向に針状に成長している。

写 4

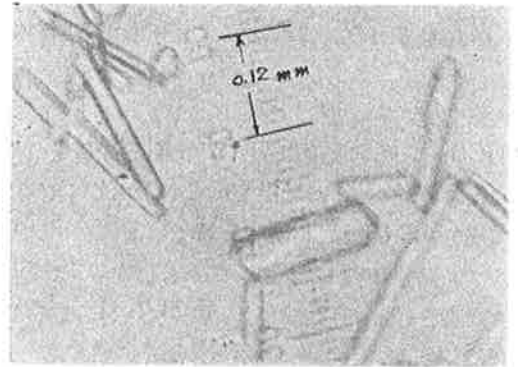
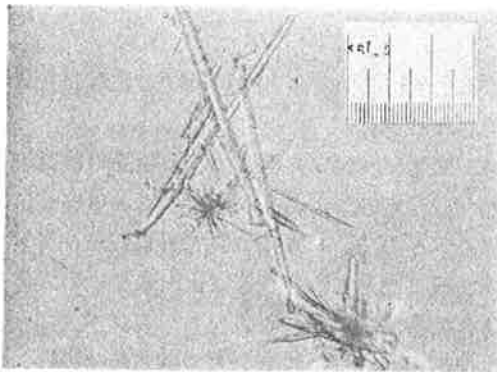


写真4は 27°C で析出したものを 40° 迄温度を上げて核の発生を抑制して、一夜中アンプルを回転し翌朝撮影。 15×10

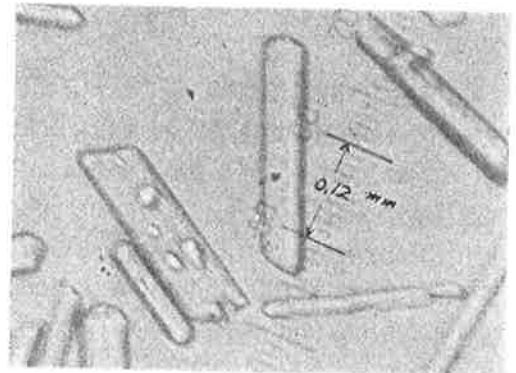
写 2



Mn⁺⁺ 添加 45°C 飽和溶液から結晶を析出させた時の写真。大きいものでは 500 μ 程度のものもあり、全体として沈降良好な結晶である。

以下写真(3)~(7)は同一アンプルの結晶状態の顕微鏡写真である。

写 5

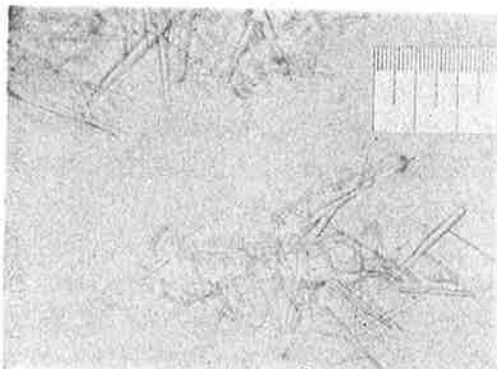


次にこのアンプルを冷却速度 1°C/hr で冷却して結晶を成長させた。

写真5 2 hr 後

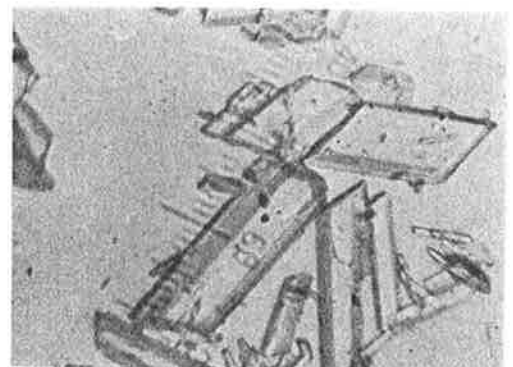
27.8°C

写 3



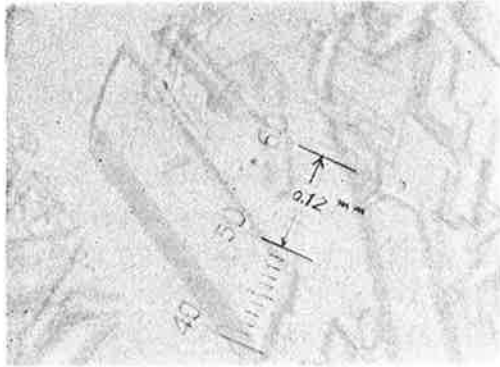
析出開始後 50分

写 6



4 hr 40min 後, 24.8°C 結晶形もはつきりしてくれる。

写 7



6.5nr 後, 22.0°C

写 8



参考のためにア法炭化塔の顕微鏡写真を上にあげる。

5月28日 午前 9.00

No. 3 炭化塔 (使用開始後 37時間)

写真8は同炭化塔13段目の結晶。

写 9



炭化者 13段目附近では既に 100 μ 程度に成長したものもあるが、大部分は 30 μ 程度の結晶である。

取出口ではこれらの結晶は 100 μ 位に成長するが形は花卉の如くで写真7にみられるような結晶形はない。

3. 結晶成長速度恒数の測定

結晶の成長速度は過飽和度，結晶表面積に比例するといわれている。即ち，

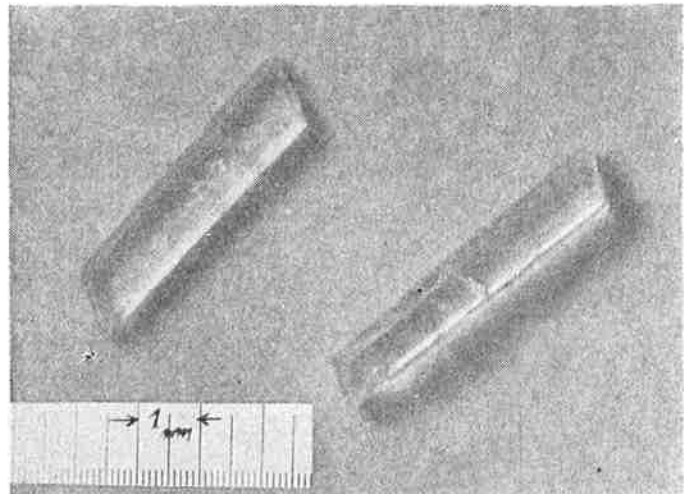
$$dw/dt = KS(C - C_s)$$

ここでKは結晶成長速度恒数と呼ばれるもので，液の流動状態，及び温度がきまれば，ほぼ一定値を示すものである。本実験ではKの測定に次の方法を用いた。

〔1〕 単結晶成長法

綿あるいはガラスフィルターで濾過した飽和溶液を 100cc の細口瓶にとり，これを飽和温度より低い温度に調節した恒温槽中に静置して過飽和溶液を作る。

図 10



別の方法で作った重曹単結晶 (写真10) を絹糸で結び，あるいは白金線で軽くはさんで過飽和溶液につり下げる。一定時間後，結晶を取り出し濾紙で母液をぬぐい去り化学天秤で秤量する。

表面積は低倍率の顕微鏡で測定する。

Kは下式によって計算する。

$$K = \Delta W / (A_m \cdot \theta \cdot \Delta m)$$

$$A_m = (A^{3/2} - A_0^{3/2}) / 3(A^{1/2} - A_0^{1/2})$$

Δm 平均均過飽和濃度 (g/cc)

θ 成長時間 (min)

ΔW 重量増加 (g)

A_m 平均結晶表面積 (cm²)

〔2〕 実験結果

表 4

成長時間 (hr.)	33°C					43°C					45°C				
	18.0	39.0	64.0	70.0	6.0	19.0	25.5	41.5	2.5	5.0	28.5				
W (mg)	1.25	1.52	1.79	2.03	2.56	2.96	3.70	4.15	0.65	0.90	1.14				
ΔW (mg)	0.27	0.27	0.24	0.21	0.40	0.74	0.45	1.18	0.25	0.24	2.17				
A_m (mm ²)	5.04	6.06	6.96	7.89	5.85	6.85	8.25	10.0	3.71	4.24	5.72				
Δm (g/l)	3.0	2.75	2.0	3.0	3.8	3.8	3.8	3.8	8.5	8.5	8.5				
θ (min)	1080	1245	1500	350	360	780	390	960	150	150	1170				
K g/cm ² ·min·(g/cc)	1.55×10^{-3}	1.30×10^{-3}	1.15×10^{-3}	2.53×10^{-3}	5.0×10^{-3}	3.65×10^{-3}	3.7×10^{-3}	3.24×10^{-3}	5.29×10^{-3}	4.44×10^{-3}	3.81×10^{-3}				

Mn⁺⁺ 添加 2.7mg/l 33°C Fe⁺⁺ 添加 45°C

成長時間 (hr.)	Mn ⁺⁺ 添加 2.7mg/l 33°C					Fe ⁺⁺ 添加 45°C				
	5.5	14.5	24.0	3.0	5.5	25.0				
W (mg)	2.24	2.40	2.70	1.52	1.66	2.10				
ΔW (mg)	0.16	0.30	0.37	0.26	0.44	2.35				
A_m (mm ²)	8.51	9.77	10.45	5.05	6.10	8.13				
Δm (g/l)	4.2	4.2	4.2	7.9	7.9	7.9				
θ (min)	330	525	570	185	150	1170				
K g/cm ² ·min·(g/cc)	1.35×10^{-3}	1.39×10^{-3}	1.47×10^{-3}	3.52×10^{-3}	6.10×10^{-3}	3.00×10^{-3}				

〔3〕流動成長法

重量のわかった種結晶を過飽和溶液中に投げ込んで成長させ、溶液の濃度変化より成長速度を測度する方法は実際的であって、しばしば用いられるが、この場合、

- (1) 粒径の揃った結晶を種晶として用いる。
- (2) 種晶の他に核が発生しない過飽和の範囲で実験することが必要である。

本実験で用いた種結晶は約300~500 μ 程度の良好結晶である。CO₂ガス気流中で65°Cにて10時間乾燥し、フルイ分けしデシケータ中で保存したものをを用いた。

この場合の成長速度式は

$$dW/dt = KS(C - C_s)$$

書き換えると、

$$-Vdc/dt = KS(C - C_s)$$

Sも時間とともに変化する場合は複雑であるが、Sとして Jenkins の簡易計算にしたがえば⁵⁾

$$0.4343K = \frac{V}{(t_2 - t_1)S} \log \frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$$

$$\text{ここで } S = \left(\frac{W}{W_0}\right)^{2/3} S_0$$

従ってKの単位としては

g/cm²・min.(g/cc) あるいは簡単に cm/min. となる。

表 5 (Exp. No. 1)

測定温度 40°C

t (min)	C - C _s (mol/l)	log $\frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$	(W/W ₀) ^{2/3}	S (cm ²)	K
0	0.16			1.17 × 10 ³	
15	0.14	0.06	1.17	1.37 × 10 ³	2.53 × 10 ⁻³
30	0.11	0.16	1.41	1.65 //	2.84 //
45	0.09	0.25	1.55	1.82 //	2.62 //
60	0.07	0.36	1.70	2.00 //	2.56 //
75	0.06	0.43	1.75	2.06 //	2.74 //
90	0.05	0.51	1.80	2.12 //	2.22 //
105	0.04	0.60	1.86	2.18 //	2.14 //

W₀ = 2.35 g V = 0.41

表 5 (Exp. No. 2)

測定温度 40°C

t (min)	C (mol/l)	C - C _s (mol/l)	log $\frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$	(W/W ₀) ^{2/3}	S (cm ²)	V (cm ³)	K
0	1.554	0.114			960	350	
30	1.512	0.072	0.200	1.20	1,150	340	4.54 × 10 ⁻³
60	1.495	0.055	0.317	1.26	1,210	330	3.31 //
140	1.468	0.028	0.610	1.37	1,310	320	2.44 //
200	1.452	0.012	0.980	1.42	1,360	310	2.56 //

W₀ = 4.00 g

表 5 (Exp. No. 3)

測定温度 30°C

t (min)	C (mol/l)	C - C _s	log $\frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$	(W/W ₀) ^{2/3}	V (cm ³)	S (cm ²)	K
0	1.362	0.102				1.36 × 10 ²	
30	1.344	0.084	0.083	1.10	400	1.5 × 10 ²	1.70 × 10 ⁻³
60	1.330	0.070	0.163	1.17	390	1.6 //	1.54 //
120	1.302	0.042	0.384	1.30	380	1.8 //	1.63 //
180	1.280	0.020	0.708	1.39	370	1.9 //	1.82 //
240	1.270	0.010	1.000	1.43	360	1.95 //	1.82 //

W₀ = 3.00 g

No. 1 は50°C 飽和溶液から、40°C で析出させた場合の析出速度実験の後半部のデータを成長速度用に用いたものである。比表面積の測定は顕微鏡で測定した。

No. 2 は 100~85 メツシユの種晶を用いた。

比表面積 $2.0 \times 10^2 \text{cm}^2/\text{g}$

顕微鏡で観察すると微結晶が析出しているため S_0 として 960cm^2 を用いた。

No. 3 は種結晶の他に核の発生はみられなかった様である。かきまぜは種晶が均一に流動するのに適当な速度を選んだ。測定した成長速度を表にしてみると、

表 6

温度 [°C]	K(cm/min)	
33	1.7×10^{-3}	単結晶法
30	1.7 //	濃度変化法
40	2.6 //	
43	3.8 //	単結晶法
45	4.4 //	//
33	1.4 //	// Mn ⁺⁺ 添加
45	3.3 //	// Fe ⁺⁺ 添加

重曹の成長速度恒数Kは大体 10^{-3} の order であって塩安、硫酸銅に比較すると相当小さいようである。

〔3〕 活性化エネルギー

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2}$ より活性化エネルギー A を計算する。

A が温度によって変らぬものとするれば

$$\ln K = \ln C - \frac{A}{RT}$$

$R = 1.988 \text{cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$ を代入して常用対数に換算すれば

$$\log K = \log C - \frac{A}{4.578T}$$

従って、縦軸に $\log K$ 、横軸に絶対温度の逆数をとれば直線が得られ、この直線の勾配から $\tan \alpha = \frac{A}{4.578}$ により A を求める。図 6 は成長速度恒数 K と温度の関係を示したものである。

図 6 から直線の勾配を計算すれば

$$\tan \alpha = \frac{\log 4.4 - \log 1.7}{-(3.27 - 3.15) \times 10^{-3}} = -3.45 \times 10^3$$

従って $A = 15.7 \text{kcal/mol}$ となる。

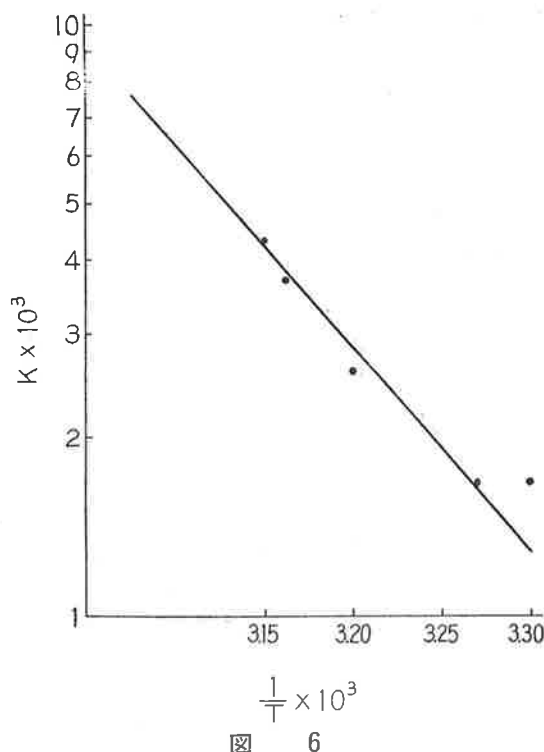


図 6

4. 析出速度

過飽和状態から結晶が析出する場合、常に結晶核の発生とそれの成長という二つの面を考えなければならない。この核発生と成長とは別々におこるのではなく同時に起る現象であるだけに晶析の取扱い難い点がある。

一例として炭化塔内における重曹結晶の生成、成長を考えてみれば何段目までのが核発生で、何段目以下が成長 zone だとはっきり区別して、考察することの困難さが明らかとなろう。核発生の理論および Review に関しては、(Ind. Eng. Chem. 44, 1269, 1952) を参照されたい。現在の所、核発生については飽くまで理論式にとどまっているようである。

核発生と結晶成長の二つの総合された現象としてみられるのがいわゆる結晶の析出である。核発生だけの実験がむづかしいため、本実験では $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ の過飽和溶液からの析出の状態を観察し、これから核発生の状態を考察しようと思った。順序として過飽和度、温度、添加物の析出速度におよぼす影響をみるのを目的として実験を進めた。方法は恒温槽中に 1 l の広口びんを浸し、これに NaHCO_3 飽和溶液をとり所望の過飽和溶液にしてから CO_2 ガスを吹込みながら液をかきまぜて結晶を析出せしめる。(かきまぜ速度 135r.p.m.) 一定時間毎にサンプルをとり、液の濃度を分析する。

〔1〕 実験結果

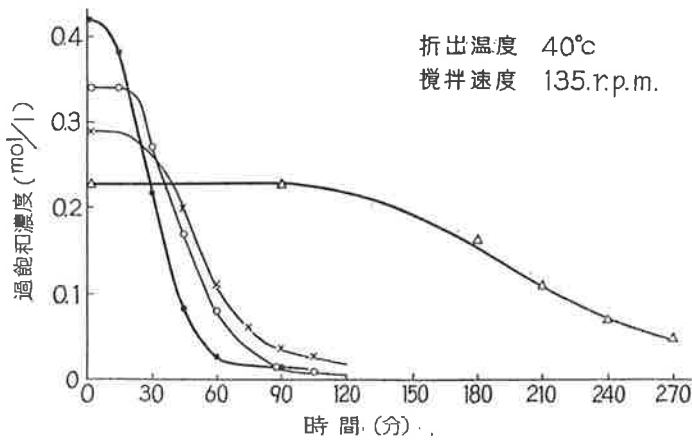


図 7 Initial Supersaturationと析出速度

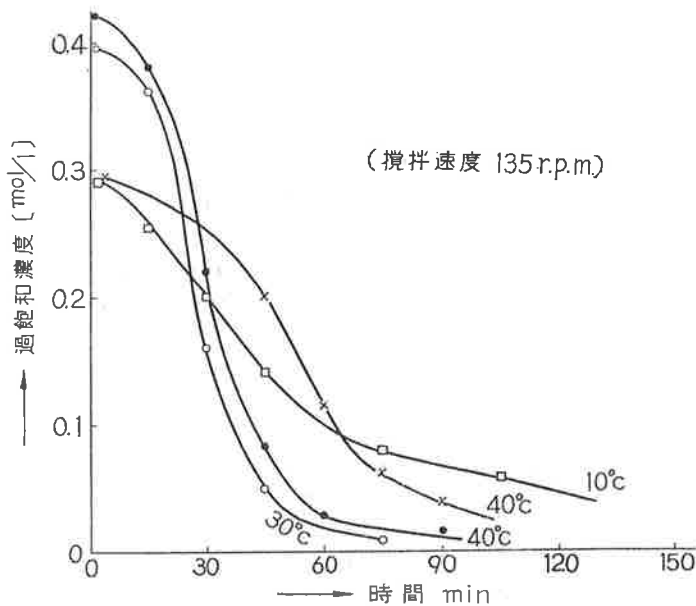


図 8 析速出度と析出温度の関係

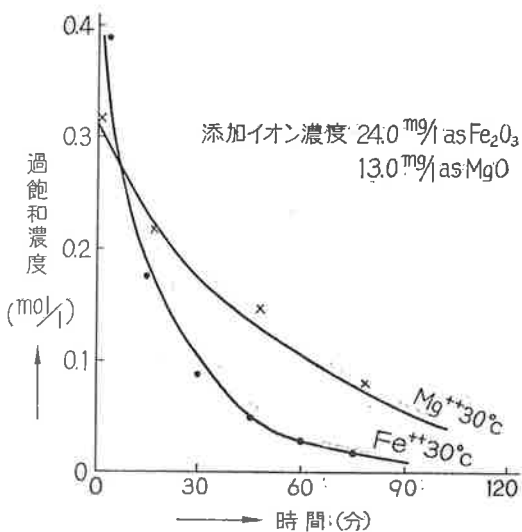


図 9 核投入と添加イオンの影響

〔2〕 実験考察

核の発生という問題は、晶析においては重要な因子であるが、実験方法として適当なものが見当たらない。今過飽和濃度を縦軸に、時間を横軸にとって析出による濃度変化をプロットして図10のような曲線を得たとする。この曲線を近似的に3つの部分に分けて考える。すなわち、析出初期を一応核発生 zone として、核発生が殆ど支配的であると考え、析出後期は核の発生は起らず、成長のみが行われる成長 zone であり、中期は核発生と同時に成長もおこっている範囲とすれば、析出速度の極く初期の部分に核発生速度と置き換えても近似的には成り立つであろう。

今、析出速度 $-dc/dt$ が

$$-dc/dt = K(C - C_s)^n$$

上式で表わされると考え実験値を代入すると $n = 1$ の場合、即ち過飽和度の一次式として表わすのが最も適当である。

$$\text{従って } 0.4343Kt = \log \frac{(C_0 - C_s)}{(C - C_s)}$$

の式からKが計算出来る。

半対数方眼紙に縦軸に $\frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$ をとり、時間 t を横軸にとると直線が得られ、この直線の勾配がKである。

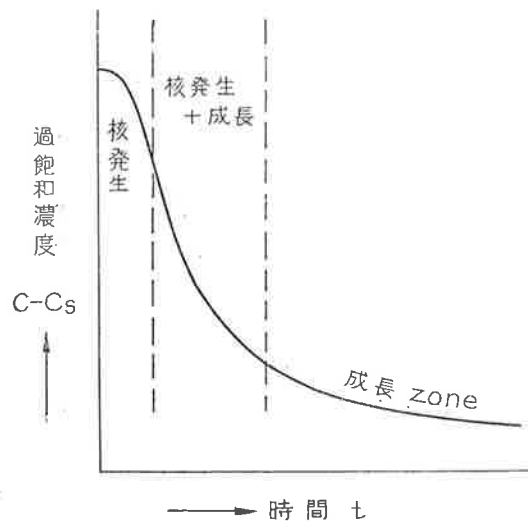


図 10

(1) Initial Supersaturation と析出速度

図7は過飽和濃度を種々変えた場合であるが、図から明らかのように過飽和度の大きいものほど析出開始時間は短い。特に最初の過飽和度が限界過飽和附近になると相当長い誘導期間を必要とする。図7のデータから速度恒数を求めると図11のようになる。

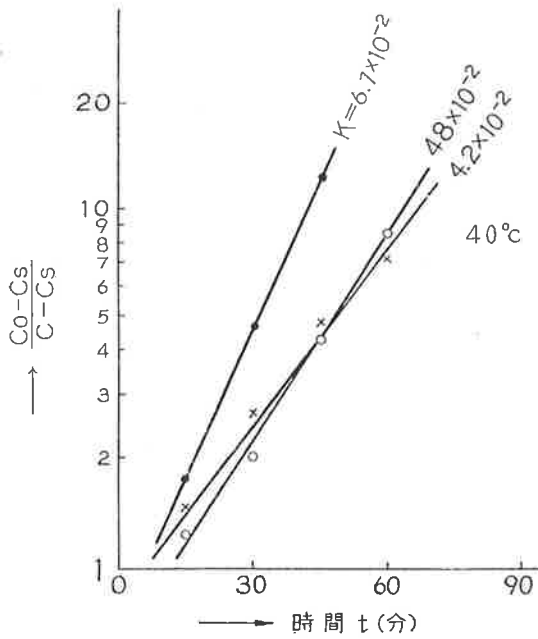


図 11

Kが少しずつ異なるのは成長による過飽和の減少を補正してないためと思われる。これらの析出速度の初期の部分から、核発生速度は $5.0 \times 10^{-2}(C - C_s)$ (mol/l)/min となる。

(2) 析出速度と析出温度

図8は過飽和度を一定にして析出温度を変えてみた場合であるが、過飽和度の高いところでは、温度の影響はほとんどない。

過飽和度を少し下げて40°と10°とを比較してみると、極く初期の部分ではほとんど変わらない。ただし成長zone 附近では曲線が交叉しているが、これは40°の方が成長速度が大となる結果であろうと思われる。

(3) 核添加と金属イオンの影響

図9は Fe⁺⁺ を加えしかも最初に核を投入した場合である。この場合は自然発生のときと違い、誘導期間から析出開始のゆるやかな部分はみられず急激に核発生を伴う。

析出速度は無添加の場合とほとんど変わらない。Mg⁺⁺ の場合もわずかに誘導期間を長くするだけで、析出が開始すると無添加の場合とほとんど変わらない。Mn⁺⁺ の準安定領域の安定化作用はよく知られている事実であるが、これも過飽和濃度の高い範囲では効果がないようである。

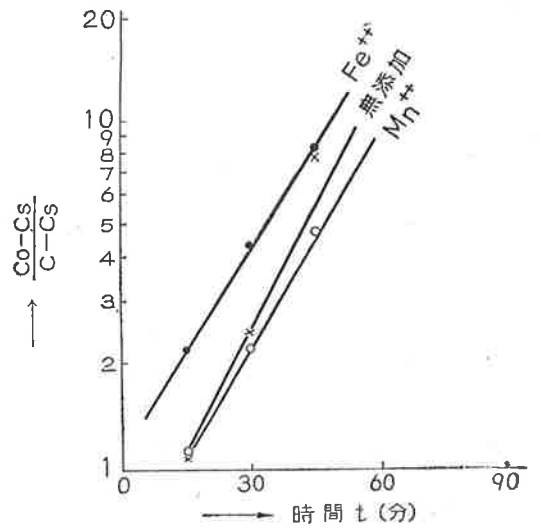


図 12

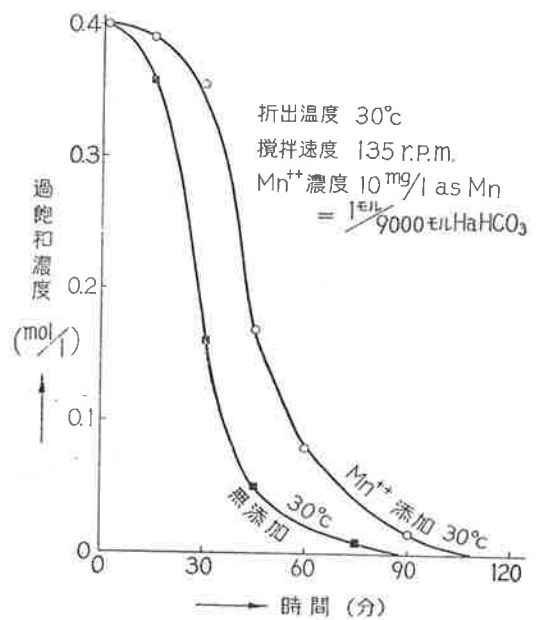


図 13

5. むすび

[1] NaHCO₃-H₂O の過飽和度は非常に大きく約 0.2mol/l(17g/l) である。核の存在下、あるいは他の塩類が加わる時はこれより小さくなるものと思われる。

また NaHCO₃ の過飽和の特徴は誘導期間が非常に長いことである。

[2] 成長速度恒数は次の通りである。

K g/cm ² ·min(g/cc)	temp [°C]
1.7×10^{-3}	33°
3.8×10^{-3}	43°
4.4×10^{-3}	50°

他の塩類に比べてKは小さい。

〔3〕析出速度は過飽和濃度の一次式で示され析出の初期の部分を核発生とすれば速度恒数はおよそ $5.0 \times 10^{-2} (\text{mol/l})/\text{min.}$ で表わされる。

6. 参考文献

1) 化学工業No.6 (1958)

2) 山本健磨理研彙報15, 183 (1936)

3) Hixon and Baum : Ind. Eng. Chem. 33,478 (1941)

4) Belopolsky : J. Applied Chem. USSR 20, 331 (1947)

5) Jenkins : J. Am. Chem. Soc. 47, 903 (1925)