

塩素酸ソーダ副生セッコウの晶出に関する研究

藤 井 龍
嘉 藤 敦 巳
秋 山 良 則

Crystal Growth of By-product Gypsum in Sodium Chlorate Manufacture.

Tōru Fujii
Atsumi Kato
Yoshinori Akiyama

By-product gypsum in sodium chlorate manufacture by chemical method easily forms a needle-like crystal. In order to improve this crystal habit, we chose the method of crystal growth and attempted to determine the metastability of super saturation and rate of crystal growth in NaClO_3 - NaCl solution.

The results obtained were as follows :

[1] The induction period of crystal gypsum become short according to temperature rise, it's about twenty minutes when 0.004mol/l at 40°C . (Fig. 1)

[2] The rates of crystal growth are shown in the following order :

temp.°C	K g/cm ² ·min (g/cc)
18	1.0×10^{-2}
25	1.5×10^{-2}
35	2.6×10^{-2}
50	5.5×10^{-2}
70	15.1×10^{-2}

[3] We succeeded in producing cylindrical crystal about $0.75\text{mm} \times 0.24\text{mm}$ dia. according to basic data of crystallization.

1. ま え が き

一般に化学工業で副生される結晶セッコウは小さな針状結晶となり易い。これは結晶セッコウが単斜晶系に属し、異方性を有するので、各軸方向の性質が異り発達し易い面があって針状に伸びる晶癖をもつためである。条件を整えて合成晶出させれば大きな板柱状結晶を得ることができる。その方法としては次のようなものがある。

- 1) 不安定な針状結晶を塩類溶液中に放置して、安定な板状結晶に再結晶する。
- 2) 半水塩の準安定性を利用する。
- 3) 微量の有機アルカリ、金属塩の存在下で板状結晶を合成する。
- 4) 準安定な過飽和溶液中で結晶を成長させる。

しかし、この場合のセッコウは副産物であるから、主製品の工程に大きな影響を与えぬようにするために

種々の制約を受け、ここに述べる塩素酸カルシウム溶液のボウ硝による複分解でも、1)はその再結晶速度がおそく、2)は塩濃度が高いため半水塩の準安定性がバラツキ、3)は酸化剤との共存のため結晶抑制剤が酸化され、またはセッコウを汚染し、いずれも不適當である。そこで応用可能と考えられる4)の結晶成長法について、その過飽和液の準安定性、結晶セッコウの成長速度などの実験結果を報告する。

2. 過飽和溶解度

通常塩類の過飽和溶解度を測定する際には、比較的高温で飽和している溶液を冷却して過飽和溶液とし、その温度—濃度で結晶が晶出するか否かを判定してプロットし、過飽和溶解度線を示すのが普通であるが、セッコウの場合はその溶解度が温度によって余り変化せず、温度変化による過飽和の生成は困難で、Ca 塩および硫酸塩の添加による化学反応に頼らねばならぬ

い。従って局部的な過飽和を生じ易く、結晶の杯種といえるものが増えて、過飽和液の安定度が低くなることはまぬがれ得ない。しかし、実際に応用する場合も条件は同じだから、これによって得られた結果を採って良いものと考えられる。

〔1〕実験方法

過飽和濃度の測定は微細な結晶核が発生するか否かを判定することであるから、晶析熱変化、pH 変化、電導度変化などで判定する方法があるが、セッコウの場合は利用できない。屈折率を測定した例もあるが、ここでは径 25mmφ 長さ 70mm の試験管に濃度既知の過飽和液を15コのガラス球と一緒に封入し、ただちに恒温そうに浸セキして回転させ、内容液をかきま

せて結晶核の発生を外部から観察し肉眼で判定する方法を採った。この方法ではかきませ方法がガラス玉による試験管壁の摩擦現象を伴うため、超音波あるいはセッコウの種添加をした場合よりも、もつと結晶生成を促進し、相当激しい条件での過飽和を示しているものである。

この条件下での実験では相当低い過飽和濃度でも長期間回転を続ければ結晶核を発生する。しかし実際には或る期間過飽和を保っていれば充分であるから、どの位の間準安定な状態を保ち得るかが問題となるので、過飽和生成から核が発生するまでの時間を測定した。

〔2〕実験結果

Table 1 Metastability of CaSO₄ super saturation in chlorate-chloride solution. (NaClO₃ 90g/l, NaCl 250g/l)

Temp.	Initial super saturation and waiting time					
	Super saturation	mol/l				
18°C	0.0201	0.0142	0.0125	0.0110	0.0099	
	Waiting time	9 min.	16	20	30	40
40°C	0.0113	0.0077	0.0067	0.0054	0.0030	
	Waiting time	3	7	10	14	26.5
60°C	0.0077	0.0052	0.0033	0.0020	0.0009	
	Waiting time	4	10	17	24	48

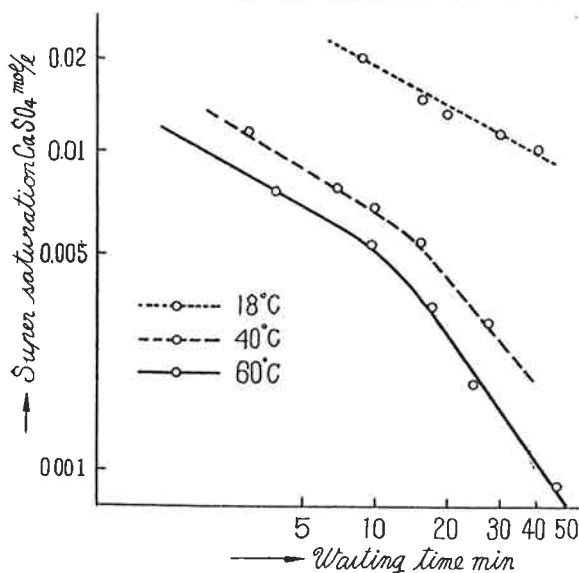


Fig. 1 Induction period of calcium sulphate in NaClO₃ 90g/l, NaCl 250g/l solution.

この結果は予め当量より過剰に Na₂SO₄ を溶解した塩素酸ソーダ溶液に塩素酸カルシウム溶液を添加して、ただちに試験管に移すと同時に sampling を行い、Ca-SO₄ 濃度を EDTA 法で分析したものである。

〔3〕考 察

(1) 温度の影響

過飽和の準安定度は温度の影響を受け、常温では 0.01mol/l の過飽和液でも40分間結晶核が発生しないのに、同じ濃度で 60°C なら過飽和液生成と同時に核が発生する。20分間結晶核の発生しない過飽和濃度は Fig. 2 のようで、温度が低ければ過飽和液の安定度が相当期待できるが、一般塩類に比較するとはるかに小さな値である。

(2) 塩濃度の影響

Fig. 3 に示したように同じ温度でも塩素酸ソーダ溶

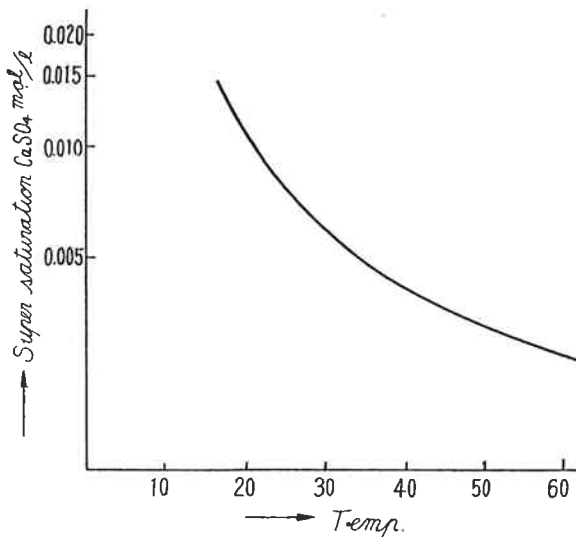


Fig. 2 Temperature effect to metastability of CaSO_4 in chlorate-chloride solution.

液の濃度が低いとより低い過飽和濃度でも早く結晶を晶出し、誘導期間が短かく晶出の条件としては不利である。

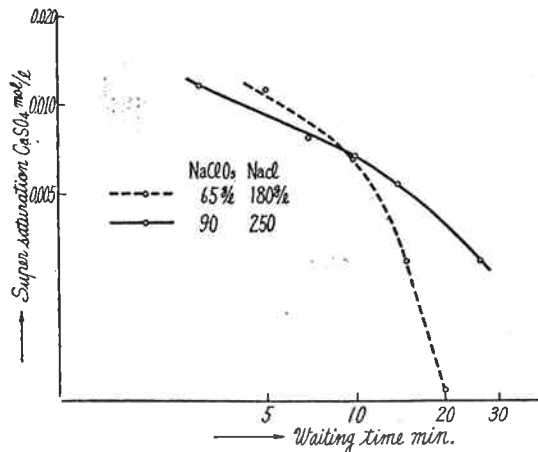


Fig. 3 The effect of salt concentration.

(3) 過剰ボウ硝の影響

可溶性塩類の共存はセッコウの溶解度を上昇させるが、食塩水の場合は最高 0.05mol/l 程度である。このようにセッコウ自身の溶解度が低いから、過飽和液の準安定領域が狭いのもまたやむを得ないと考えられる。更に過剰ボウ硝の共存はセッコウの溶解度を下げるが、過飽和液の準安定度は Base の溶解度が変わってもほとんど変わらない。

3. 結晶セッコウの成長速度

準安定な過飽和溶液に種結晶を投入すると平衡が破れるが、結晶核は発生せずに結晶の成長が起る。この成長速度は一般に結晶成長速度恒数Kで表わされ、ここでは次のような方法で求めた。

[1] 実験方法

恒温そう中に浸せきした 2l のフラスコにあらかじめ過剰のボウ硝を溶解して、口過した塩素酸ソーダ溶液を 1l 入れ、これにかきまぜながら塩素酸カルシウム溶液を添加して所定の準安定な過飽和液をつくり、すぐ重量、表面積既知の結晶セッコウを 1~2 g 投入して過飽和液の濃度変化を測定し、実験の前後に種晶を観察して新しい結晶核が発生していないことを確かめ、成長速度式に関する Jenkins の簡易式に従って K を算出した。

Jenkins の簡易式

$$0.4343K = \frac{S_0}{W_0 S (t_2 - t_1)} \log \frac{C_0 - C_s}{C - C_s}$$

Surface correction factor $\frac{W_0 S}{S_0}$

$$= (W_0 + \Delta W)^{2/3} \cdot W_0^{1/3}$$

この場合の K の単位は $\text{g/g} \cdot \text{sec}(\text{g/cc})$ となるが、種晶の単位重量当りの表面積を考慮すれば $\text{g/cm}^2 \cdot \text{min}(\text{g/cc})$ に換算することが出来る。

[2] 実験結果

Table 2

Temp. °C	K g/cm ² ·min.(g/cc)	Temp. °C	K g/cm ² ·min.(g/cc)
18	1.0 × 10 ⁻²	35	2.5 × 10 ⁻²
25	1.5 //	35	2.6 //
25	1.6 //	40	3.7 //
32	2.1 //	50	5.5 //
32	2.3 //	50	6.0 //
32	2.4 //	53	5.7 //
33	2.4 //	70	15.1 //

Table 3

Temp. °C	pH	K g/cm ² ·min.(g/cc)
50	4.0	6.0 × 10 ⁻²
	7.2	5.5 //
	11.0	5.5 //
32	3.0	2.6 //
	7.0	2.1 //
18	3.8	1.5 //
	7.0	1.0 //

Table 4

Temp. °C	Na ₂ SO ₄ g/l	K g/cm ² ·min.(g/cc)
53	5.5	5.7 × 10 ⁻²
50	12.7	5.5 //
	18.2	5.5 //
32	5.3	2.2 //
	14.5	2.1 //
25	5.3	1.6 //
	14.1	1.6 //

上の Data は NaClO_3 90g/l, NaCl 259g/l の組成の溶液中で測定した価で、使用した種晶の表面積は 300または 340 cm^2/g であった。

〔3〕 考 察

成長速度に影響する因子としては温度が最も大きく K の対数は絶対温度 T の逆数に反比例する。

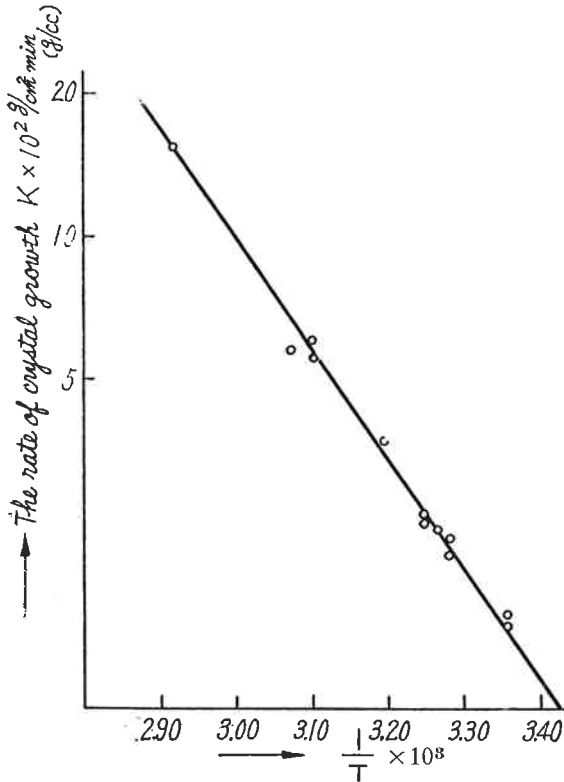


Fig. 4

晶出母液の塩濃度が NaClO_3 65g/l, NaCl 180g/l と低下してもほとんど変化はないが、結局 10^{-2} の order であり、K が 10^{-1} の一般塩類に較べて小さい数値を示す。

母液の pH が酸性になると幾分 K の値が大きくなるが大差はない。また過剰ボウ硝でセッコウの溶解度を抑えても K は変化しない。

4. 成長実験

前述の基礎 Data に基づき、実際にセッコウ結晶を成長させ、どの程度の大きさのものができるか、また過飽和度の許容範囲が実際上どの程度まで許し得るかを知らるために小規模な成長実験を行った。

〔1〕 実験装置および方法

過飽和生成そうで塩素酸カルシウム溶液とボウ硝溶液を定量的に添加して所定の過飽和液をつくり、ポンプで 80l 容量の結晶成長そうに送り、ここで成長そう内に懸濁している crystal bed に接触させて結晶を成長させ、bed を抜けた飽和溶液を再び過飽和生成そうに戻して循環せしめ、結晶を大きくしていった。清澄溶液の循環径路に加温部を設けて液温を一定にし、循環液量を調節して crystal bed の上澄液には未消化の過飽和部分が残らないように注意した。

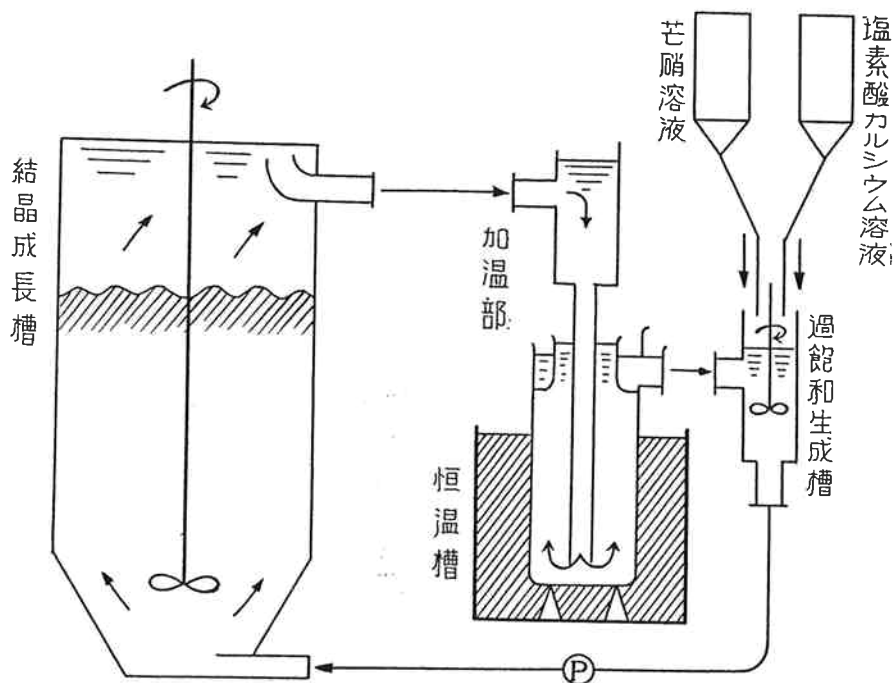


Fig. 5 Crystallization apparatus

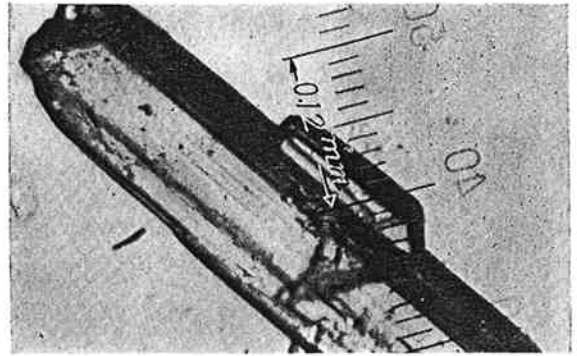
Table 5 Experimentation data of crystal growth

Time hr.	Reactant			Mother liquid composition				Recirculation liquid		Crystal suspension			Produc- tion rate kg/hr.	Crystal growth %/hr.	Product crystal size mm	Recirc- ulated solution turbidi- ty		
	Calcium chlorate		Sulphate Na ₂ SO ₄ cc/min.	Na ClO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	Ca SO ₄	pH	Temp °C	Rate l/min	Super satura- tion g/l	Volume l					crystal density g/l	Total crystal weight kg
	Ca (ClO ₃) ₂	CaCl ₂																
0	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	l/min	CaSO ₄ g/l	l	g/l	kg	mm × mmφ				
8	166.4	469.5	4.8~5.5	350	9.8 ~11.2	78.5	224.6	26.8	1.90	2.435~40	9.3	0.352 ~0.400	63.0	873~890	56.0	0.265	0.47	clear
16	"	"	5.4~6.1	"	11.0 ~12.5	78.2	226.0	27.2	2.69	2.339~40	"	0.398 ~0.448	60.0	967~970	59.2	0.304	0.51	"
24	"	"	4.1~5.3	"	10.0 ~10.8	75.4	222.3	23.0	2.10	2.339~40	"	0.301 ~0.463	59.5	1,015 ~1,037	61.3	0.226	0.37	"
32	"	"	3.9~5.7	"	11.6	—	—	—	—	—39~40	"	0.378 ~0.488	67.5	920~940	63.6	0.252	0.40	"
40	"	"	5.9~6.9	"	12.0 ~14.0	77.8	227.0	14.3	4.13	2.3	39	0.432 ~0.504	67.5	957~976	65.9	0.300	0.46	"
48	"	"	5.8~6.5	"	11.8 ~13.3	77.0	225.8	13.3	3.40	2.238~40	"	0.423 ~0.479	68.7	979~995	68.5	0.300	0.44	"
56	"	"	5.7~7.4	"	11.6 ~15.1	77.5	224.0	13.8	3.80	2.740~41	"	0.420 ~0.543	68.1	1,017 ~1,025	69.9	0.330	0.47	"
64	"	"	6.3~7.0	"	12.9 ~14.3	78.3	226.0	14.1	3.75	3.0	41	0.464 ~0.511	68.7	1,037 ~1,053	72.6	0.319	0.44	"

これは循環液の過飽和濃度を $0.003\sim 0.004\text{mol/l}$ に保って結晶成長そうに懸濁している柱状のセッコウ結晶を成長させた実験の一例で、晶出母液を酸性にしたのはボウ硝から混入する鉄が結晶表面に吸着してセッコウの品質を下げるのを防ぐためである。

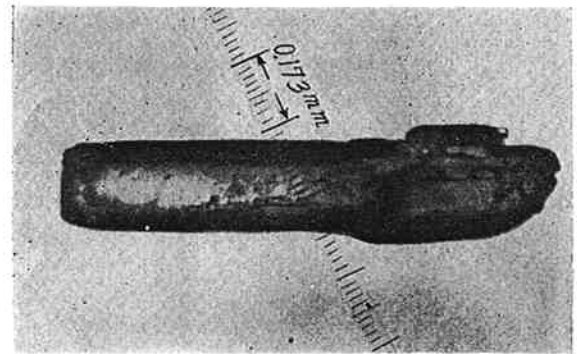
〔3〕 考 察

実験中の循環液は常に清澄で微粒の発生は見られず、液温 40°C では 0.004mol/l の過飽和濃度が準安定領域内にあることを示している。結晶床中のセッコウは順調に成長し成長そうの下部より抜出した結晶の大きさは平均して、長さ 0.75mm 、径 0.24mm の柱状結晶で長さが 1.2mm に達するものも多く見られる。この場合は比較的静かなかきまぜしか行わなかつたので長径方向への伸びが大きかったが、もっと激しいかきまぜに出会うと写真6のように短い結晶となる。また crystal suspension の高さが短く、その動きも緩やかなため、過飽和液が均一に流れず、結晶成長速度率が小さな値しか示さなかつたが、装置に工夫を加えればセッコウの成長速度に見合う値を採ることができると考えられる。

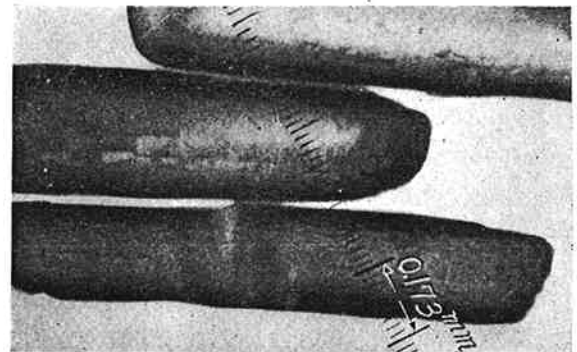


写 3

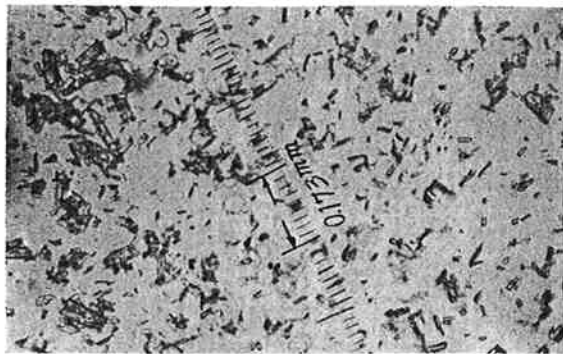
写4と写5は前記成長実験の crystal product を示したものである。



写 4

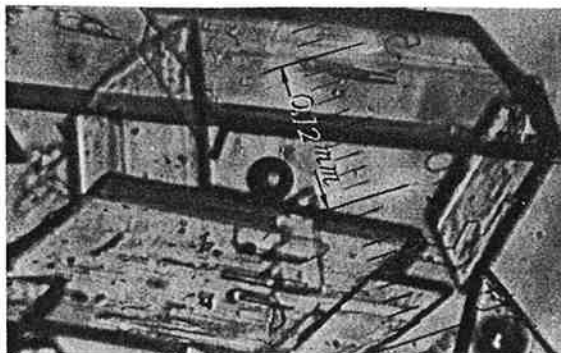


写 5

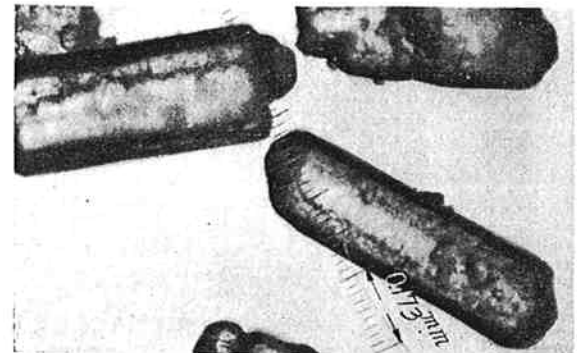


写 1

写1は化学セッコウの典型で微細な針状結晶であるが、これを種晶として上記のような方法で成長させると写2のような矢羽根型の板状結晶となり、更に成長を続けると写3のような柱状結晶となる。



写 2



写 6

5. む す び

化学法で塩素酸ソーダを製する時に副生する結晶セッコウの品質を向上させるために結晶成長法を利用した実験の報告で、要点は次の通りである。

(1) 塩素酸カルシウム溶液とボウ硝溶液でセッコウを合成する際の過飽和度は小さく、40°C で 0.004 mol/l の過飽和になると誘導期間20分で晶出が始まる。また温度が高くなると急激に準安定期間が短くなる。

(2) 結晶セッコウの成長速度は次のようである。

Temp °C	K g/cm ² ·min.(g/cc)
18	1.0×10 ⁻²
25	1.5×10 ⁻²
35	2.6×10 ⁻²

50

5.5×10⁻²

70

15.1×10⁻²

他の塩類に較べて小さな値を示す。

(3) 小規模な実験装置で過飽和度を 0.0035~0.004 mol/l (40°C) に保って晶出を行った結果、平均長さ0.75mm、径0.24mmの柱状結晶に成長させることができた。

終りにのぞみ種々御教示をいただいた若狭秀一氏並びに菊地光雄氏に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 原田武夫：化学工業，22，386 (1958)
- 2) 菊地光雄：東曹研究報告3，No. 1 (1959)
- 3) Jenkins：J. Am. Chem. Soc. 49, 903 (1925)