硫酸アンモニウム結晶の晶癖に対するクロムの影響について*

小久保 良**・笹木 重一**

結 言

石膏を原料として硫酸を製造するプロセスの晶析操作に関し、蒸発式 Krystal-Oslo 型装置を選んで中規模試験を行なった。主として結晶成長に関してはすでに報告⁴⁾したが、この試験を実施中に派生した晶癖変化について2, 3の検討を加えた。

石膏法によって製造される硫酸溶液はややアンモニアアルカリ性であるから、蒸発晶析の際のアンモニア損失を防ぐため液に硫酸を添加して微酸性に保持する必要がある。この場合遊離硫酸の濃度がやや高く ($\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 0.2\%$) になると、長時間経過後生成結晶がプリズム状の晶癖を示し、かつわずかに青緑色を帯びることを見出した。この原因を調べるため実験室的規模の回分晶析を行ない、Krystal-Oslo 型晶析試験装置を構成する18-8ステンレス鋼の一部が腐食・溶出しその中の Cr^{3+} に起因することを確めた。硫酸の晶癖に対する Cr^{3+} の影響については2, 3の研究^{5-7, 9)}があり、微細針状結晶を生成するとされているが、微酸性下で Cr^{3+} 濃度の低い範囲については明らかにされていない。したがってさらに Cr^{3+} と遊離硫酸の相互効果および各種のクロム塩の影響について検討した。その結果 Cr^{3+} の存在下でも微細針状結晶の生成がなく、プリズム状の強固な結晶をえる範囲が存在することを知った³⁾ので報告する。

1. 実験方法

供試した溶液は石膏法による硫酸製造パイロットプラントによって生成したもので、硫酸濃度は40wt%であり不純物としては Fe_2O_3 、 Al_2O_3 とともに1p.p.m. 以下、 $\text{CaO}=0.040\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=0.011\%$ 、 $\text{F}=0.008\%$ で $\text{pH}=6.9$ に調整したものである。一方濃度調整のために添加する結晶および種晶はこの溶液を用い Krystal-Oslo 型晶析試験装置⁴⁾によって製造した角柱状のものを篩分により分級して使用した。

まず硫酸溶液1.5 [l] を3つ口フラスコ内に張込みグ

リセリン浴中に浸し攪拌しつつ48~65 mesh の結晶366 [g] を投入加温溶解し、鉄、ニッケル、クロムおよび硫酸を所定量添加する。さらに結晶68 [g] を加えて加温を続け沸点における飽和溶液とし、さらに28~35 mesh に分級 (平均粒径 $\bar{D}_p=0.5$ [mm]) した種晶30 [g] を添加する。

引続き液を攪拌しつつ加熱し結晶の成長を開始する。この場合発泡は著しくないため特別の処置をほらわず、蒸発水はコンデンサーからメスシリンダーに受け、ヒーターの電圧を調節して蒸発速度を制御する。すなわち結晶の成長に伴って結晶の表面が増大するからこれに比例的に蒸発水量を増加して、粒径に関する成長速度をほぼ同等とする。最初の1 [hr] に21.4 [cc]、引続いて29.8, 40.0, 51.4, 64.3, 79.1 [cc] と蒸発させ6 [hr] で積算286 [cc] の水を溜出させる。これによって304 [g] に相当する結晶の成長が行なわれ、その速度がゆるやかであったため後述のクロムイオンのみが存在する場合の外は核の発生はほとんど認められない。結晶成長が終ると直ちに遠心分離機にかけて結晶と母液を分ける。分離母液および生成結晶中の Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 P_2O_5 、 CaO および遊離硫酸の含有量を化学分析によって求め、篩分法によって粒径分布を測定し、晶癖は双眼実体顕微鏡で観察し、一眼レフの近接撮影によって結晶の写真を撮った。

2. 実験結果

2.1 晶癖に影響を与える成分

Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} などは硫酸の晶癖に影響を与える物質として知られており、とくに中和法による硫酸製造の際の母液中にクロムが数10~250 p.p.m. 程度存在すると生成結晶が微細な針状となるため、その防止法が報告されている^{1, 2, 5, 9)}。著者らは Krystal-Oslo 型試験装置におけるプリズム状結晶の生成が、腐食によって液中に溶出するステンレスの成分によるものと考えた。したがって実験に当ってはフラスコ内溶液に硫酸、18-8 ステンレ

* <Crystall Habit Modification of Ammonium Sulphate in the Presence of Chromium Ion>
Received on April 17, 1963

** Ryō Kokubo and Shigekazu Sasaki (Nissan Chemical Industries Ltd., Toyama Laboratory, Toyama, Japan)

ス鋼 (SUS-27) の硫酸による溶解液, Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} を添加して生成結晶の晶癖を比較した。

供試溶液中の添加物濃度を Table 1 に示し, 生成結晶の晶癖を Photograph 1 に比較して示す。無添加および $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, Fe^{2+} , Ni^{2+} 添加の場合には種晶と同じく角柱状のまま, やや円みを帯びて成長する。これに対してステンレス鋼溶解液および Cr^{3+} : $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ を添加した場合には明らかに晶癖が変化しプリズム状となる。

生成結晶の金属含有量は Table 2 に示したごとくであり, ステンレス鋼溶解液および Cr^{3+} を添加してえられた結晶中には Cr が比較的多量に存在する。

これらの結果によって晶癖変化の原因が材質腐食によって溶出したクロムイオンであることが明らかになった。

2・2 クロムと遊離酸の相互効果

クロムの存在下で順調に成長したプリズム状の結晶がえられるが, この場合 Cr^{3+} の濃度が比較的低くかつ 0.5% の遊離硫酸が存在した。したがってこれら両者の相互作用を知るため, それらを組合せた条件下で実験を行なった。すなわち $\text{Cr}^{3+}=0, 20, 40 \text{ p.p.m.}$ および遊離硫酸=0, 0.3, 0.6, 0.9% の範囲であるが, えられた結果は Photograph 2 に示すごとく特異な傾向を有する。

晶癖は三つのグループに大別される。すなわち第 1 は Cr^{3+} が存在しない場合でありやや厚みの少ない直柱状となり比較的脆弱な結晶となる。第 2 は Cr^{3+} のみが存在する場合で微細針状結晶を生成する。第 3 は遊離硫酸および Cr^{3+} とともに存在する場合で強固なプリズム状の結晶となる。

瀬川ら^{6,7)}は硫酸の飽和溶液にクロム単体として 0.1% (比較的高濃度) 程度添加して晶析を行なうと非常に微細な軟い結晶がえられるとしており, すでに生成してい

Photograph 1 Crystal habit modification by additional impurities

る硫酸結晶の表面にクロム塩の溶液を微量噴霧することにより, 吸湿・放湿の際主体である結晶の間に微細な軟い結晶のみを生成させ固結防止に利用している。しかしこれらの場合は遊離硫酸の存在について触れていないので, 著者らは遊離硫酸の添加, 無添加の両方について Cr^{3+} 濃度を多量添加して晶癖を調べた。いずれの場合も針状化が認められ, 500~1,000 p.p.m. に達すると完全に微細な針状結晶となる。また Cr^{3+} が 50 p.p.m. を越えると生成結晶の青緑着色は無視できなくなる。したがって着色していないプリズム状結晶の生成は Cr^{3+} (こ

Table 1 Concentration of additional impurities in ammonium sulphate solution

Experiment No.	Free sulfuric acid %	Fe^{2+} p.p.m.	Ni^{2+} p.p.m.	Cr^{3+} p.p.m.
1	0	0	0	0
2	0.5	0	0	0
3*	0.5	240	26	58
4	0.5	240	0	0
5	0.5	0	30	0
6	0.5	0	0	60

* The sulphuric acid solution including dissolved stainless steel added

4, 5 and 6 were carried out by addition of sulfuric acid including Fe^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} , respectively

Table 2 Metal contents in the formed crystals

Experiment No.	Fe_2O_3 p.p.m.	Ni p.p.m.	Cr p.p.m.
1	16	0	0
2	21	0	0
3	100	12	76
4	93	0	0
5	18	4	0
6	10	0	92

Photograph 2 Interaction of chromium ion and free sulphuric acid

こでは硫酸クロム) および遊離硫酸の適量が共存する限定された条件でのみ可能であるといえる。

2・3 各種のクロム塩の影響

プリズム状の結晶をえた場合の添加クロムは硫酸クロムの形であった。各種のクロム塩の影響を調べるため、同じ3価の塩化クロム、硝酸クロム、醋酸クロムの3種を選び Cr³⁺ として 20 p.p.m. を遊離硫酸 0.6% ととも

に添加して晶癖の変化を追究した。なおこの場合比較として、6価のクロム塩(重クロム酸カリ)を同様な条件下で供試した。

えられた結晶の晶癖を **Photograph 3** に示す。6価の場合はクロム無添加のときと同様の厚みの少ない角柱状となるが、3価のクロム塩の場合は硫酸クロム添加と同様にいずれもプリズム状の結晶となり塩の種類による差

異は認められない。したがって結晶プリズム化に対して3価のクロムのみが効果をもつものと考えられる。

なお生成結晶および分離母液中のCr含有量をTable 3に示す。すなわちプリズム状となった結晶中には30~40 p.p.m.のCrが検出されたのに対して角柱状のそれにはCrの混入がわずかである。溶液中には初期Cr濃度が20 p.p.m.となるように調整したが、濃縮の進行と結晶への移行が相殺し最終母液中濃度も大差ない値を示す。しかし重クロム酸の塩化は結晶への移行がわずかであるため、液中のクロム濃度が高くなっている。

3. 考 察

3.1 プリズム状結晶の選択生成

製品硫酸としてとくにプリズム状の結晶が要求される場合には、工業的規模の晶析装置において遊離硫酸と Cr^{3+} の適量を添加し、人為的に晶癖変化を行なわせることができる。しかし Cr^{3+} が過剰になると結晶の微細化、着色を引起すから定量供給、濃度チェックなどについては充分留意しなければならない。

一方すでに報告したKrystal-Oslo型晶析試験装置⁹⁾を用い対応実験を行なった結果、実験室的に見出した晶癖変化を拡大確認することができた。あらかじめ求めてある適当な分級操作条件、すなわち結晶缶内のベッドの総量 $W=50\sim70$ [kg]、結晶製造量 $P=400$ [kg/D]、見かけの滞留時間 $\theta_r=3\sim4$ [hr]、および結晶缶内の上昇液速度 $V_0=3\sim4\times10^{-2}$ [m/sec]においてクロム、遊離硫酸ともに無添加の場合は前報⁹⁾に述べたように角柱状の結晶がえられる。次に遊離硫酸 $=0.3\sim0.9\%$ および $\text{Cr}^{3+}=20\sim40$ p.p.m.を添加した場合はプリズム状で平均粒径 $\bar{D}_p=1$ [mm]以上の大きく揃った結晶となる。さらに Cr^{3+} のみを20~40 p.p.m.添加、あるいは遊離硫酸 $=0.4\sim0.6\%$ 存在のもとで $\text{Cr}^{3+}=60\sim500$ p.p.m.添加した場合は結晶の縦横比が大きくなり針状化し、平均粒径 $\bar{D}_p=0.3\sim0.6$ [mm]となり微細化の傾向も明らかに認められる。また $\text{Cr}^{3+}\geq50$ p.p.m.では結晶の青緑着色が無視できなくなり製品の商品価値が低下するから実際的ではない。

3.2 晶析装置の材質

Krystal-Oslo型試験装置の接液部は18-8ステンレス鋼(SUS-27)であるが、遊離硫酸を0.2%以上含有する沸騰硫酸溶液に対する耐食性が不十分で晶癖変化を引起した。そこで装置内にSUS-27, 32, 33の試験片を釣下げ約100 [hr]の腐食試験を行ない耐食性を調べたところ、通常の板材はいずれも実質上十分な耐食性を示したが、溶接部近傍が選択的に侵されることを知った。す

Photograph 3 Crystal habit modification by various kinds of salt of chromium

Table 3 Chromium contents in the formed crystal and the mother liquor treated by centrifuge

Additional salts of chromium	Concentration of chromium	
	in crystal p.p.m.	in mother liquor p.p.m.
$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	40	20
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	38	17
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27	20
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	66	28

なわち溶接部近傍のステンレス結晶粒界に析出したクロム炭化物による粒界腐食⁹⁾と考えられる。

したがってこれを防ぐためには、溶接加工後の熱処理が困難であることを考慮し、クロム炭化物の析出しにくい低炭素鋼あるいはNb, Tiを添加した安定化鋼の使用が望ましい。この場合はMo入り低炭素鋼SUS-33が適すると考えられる。

結 言

Krystal-Oslo 型装置による晶析試験の途上で装置材質の腐食による生成結晶の晶癖変化を認め、基礎実験にもどして回分法によって比較検討し次の結論をえた。

1) プリズム状結晶生成の原因はステンレス鋼から溶出した Cr^{3+} である。

2) Cr^{3+} 単独では微細針状結晶を生成し、強固なプリズム状結晶をえるためには遊離硫酸を少量共存させる必要がある。 Cr^{3+} を 50 p.p.m. 以上添加することは不

適当である。

3) 6 価の Cr は晶癖変化に無関係で、3 価ならば塩の種類によらず同じ影響を与える。

これらの結果は中規模試験で確め、工業的生産に利用可能なことを知った。

〔附 記〕 本報告をまとめるに当って御指導いただいた早大城塚正教授、日産化学工業(株)角田研究所長に謝意を表する。また発表を許可された日産化学工業(株)に感謝する。

Nomenclature

$\bar{D}_p$: mean diameter of crystal particles [mm]
 p : crystal production rate [kg/D]
 V_0 : superficial upward velocity of solution [m/sec]

W : cumulative weight of crystals in suspension [kg]
 θ_r : apparent residence time [hr]

Literature cited

- 1) Appledey, M. P.: B. P., 485164, May, 11 (1938)
- 2) De Directie Van de Staatsmijnen in Limburg: Fr. P., 838977, Mar., 21 (1939)
- 3) Kokubo, R. and Sasaki, S.: J. P. s 38—3660, 4, 18 (1963)
- 4) Kokubo, R. and Sasaki, S.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 28, 138 (1964)
- 5) Rayner, J. W. R.: Australia P., 104689, Aug., 11 (1938)
- 6) Segawa, A. et al.: J. P. s 32—5868, 8, 3 (1957)
- 7) Segawa, A. et al.: J. P. s 34—8873, 10, 2 (1959)
- 8) Sugibayashi, K.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 18, 16 (1954)
- 9) Yamada, T.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 28, 1277 (1962)

垂直円管内における空気 の 自然対流速度* ——熱伝導度の温度依存性による効果——

清水 賢**

1. は し が き

前報¹⁾で自然対流による空気 の 速度を求めたが、その際空気 の 諸物性値のうち比熱と熱伝導度の温度依存性を無視した。実際にはこれらの物性値は温度とともに変化する。ことに熱伝導度の影響は比熱のそれに較べてかなり大きいと思われる。熱伝導度の温度依存性を考慮したものとして固体内熱伝導の過渡現象を取扱った Tsang²⁾, Tien³⁾ の仕事がある。

本報では摂動法³⁾を用いて、空気 の 自然対流速度への熱伝導度の温度依存性による効果を求める。比熱の効果は熱伝導度の効果の 1/10 以下に過ぎないので、実際の

計算にあたっては考慮しないが、一般的表現の中にはそれをも含めた式を与える。また、近似は第 1 近似で切った。第 2 近似、それ以上の近似も同様な手法で行なえるが、その誤差は $\epsilon^2 (= \kappa^2 (T_w - T_0)^2)$ より小さいと考えられるので、問題としている温度領域があまり広いものでなければ、第 1 近似でも充分である。

はじめに、垂直円筒管の一部分が加熱され、他の部分は室温に保たれた場合の温度分布を求め、次にこの温度分布を用いて管内の自然対流速度を求め、前報での結果と比較検討し、熱伝導度の温度依存性の効果は対流速度を 10% 程度増加させることがわかった。また循環系²⁾への適用も同様にできるが、この場合には曲管部での抵抗

* <Rate of Air Flow caused by Natural Convection in a Vertical Cylinder>
——Effect of temperature dependence of thermal conductivity——

Received on August 27, 1964

** Masaru Shimizu (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan.)

充填層の伝熱機構について（池田 稔・西村靖彦・久保田宏，化学工学，28，350～4（1964）） 充填層での熱移現象に対して，とくに粒子－流体間に大きな温度差がある場合，この影響を考慮して，粒子－流体間の熱伝達，粒子－粒子間および流体－流体間の熱伝達の三つの過程の組み合わせとして層内の伝熱の機構を考え，粒子－流体間の熱伝達係数および粒子－粒子間の熱伝達度の値に対して実験的検討を加えた。

固体の2段階熱分解反応に関する研究（杉山幸男・架谷昌信，化学工学，28，355～51（1964）） 2（ないし多）段階で熱分解する固体粒子の粒内温度分布模様について，伝熱の立場から，総括比熱 $C_p(\theta)$ の概念を導入し，これに若干の仮定を設けて，電子計算機による基礎式の数値的解析を行ない，これと実験結果とを比較検討し，反応機作を考察し，その結果炉壁温度 240～300℃ の範囲内で充分に満足しうる一致をみとめた。また 350℃ を越える高温加熱で比較的大粒の場合には，拡散の影響のあらわれることをみとめた。

湿った粒状物質内における水分移動の機構——恒温定常蒸発下における検討——（大谷茂盛・前田四郎，化学工学，28，362～7（1964）） 筒分けできる程度の比較的粒径の大きな，湿った粒子層内における液状水移動に関し，その起動力としてサクション・プレッシャの勾配をとり，層内の間隙を大小さまざまな毛細管のモデルで表わし理論式を導びき，恒温定常蒸発下における実験を行なって，それを検討する手順について説明した。誘導した理論式と従来の取扱いとを比較検討し，層内における水分移動の機構を考察し，さらに従来の水分移動係数について，容易に実測可能な含水率 φ - ρ 曲線をもって物理的意味を与えた。

低圧粘性流領域における管内の熱と物質の移動（宗像健・塩田戦児・篠原 久，化学工学，28，368～74（1964）） ナフタレンを付着させた管内に低圧の空気および炭酸ガスを通してナフタレンの蒸発速度を測定した。この結果は，流速分布を Parabolic とした場合の理論的蒸発速度によく一致した。またこの実験を通じて，全圧と排気速度がそれぞれのように蒸発速度に影響するかを論じた。次に低圧での冷却凝縮時における管内の霧生成条件に関する考察を行ない，条件を図表に表わした。

尿素・ドロマイト複合肥料の噴射造粒について（小久保良・鈴木泰夫，化学工学，28，374～80（1964）） 尿素・ドロマイト混合物の造粒法として横軸回転円板を用いる噴射造粒が適することに着目し，中規模装置によって噴出角度，回転数および液に浸る深さが粒径分布におよぼす影響を調べた。つぎに種々の粒径をもつ粒子の飛跡について逐次計算を行ない，それぞれの冷却・固化位置を明らかにし，これらの結果にもとづき所望の粒径に関する造粒塔の設計基礎を提示した。

ジェットによる攪拌についての一考察（黒沢 敦，化学工学，28，380～5（1964）） 槽内にジェットを噴出させて液－液系攪拌操作を行なう場合について模型実験を行ない，噴射角度を一定にしてノズル口径，ジェットの流速をいろいろに変えたときの攪拌効果を比較検討した。その結果，限られた槽内にジェットを噴射して攪拌を行なう場合には，ジェットの運動量を大きくするだけでなくノズル口径およびジェットの流速を考慮する必要があることを見出した。

硫酸アンモニウム結晶の晶癖に対するクロムの影響について（小久保良・笹木重一，化学工学，28，386～90（1964）） 晶癖変化に及ぼすクロムの影響を基礎回分実験によって検討した結果， Cr^{3+} 単独では微細針状結晶を生成し，強固なブリズム状結晶を得るには遊離硫酸を少量共存させる必要がある。また6個のCrは晶癖変化に無関係で，3個ならば塩の種類によらず同じ影響を与える。この結果は工業的生産に利用可能なことを知った。

垂直円筒管内における空気の流れ速度——熱伝導度の温度依存性による効果——（清水 賢，化学工学，28，390～5（1964）） 熱伝導度の温度依存性を考慮し，摂動近似法を用いて自然対流速度を求め，結果として温度依存性を考慮しなかった場合に較べて10%程度増加することがわかった。その際 k/k_m ， c_p/c_{pm} は絶対温度の線型1次式で表現されたと考え，摂動第1次近似で計算し，2次以上は無視した。比熱の温度依存性に関しては一般式では考慮したが，空気の場合その効果は小さいので実際の計算に際しては考慮しなかった。