

助成番号 9906

## 高純度塩化ナトリウム結晶の創製 貧溶媒添加法によるKCl存在下のNaClの晶析現象

助成研究者：平沢 泉（早稲田大学 理工学部 応用化学科）

共同研究者：金子 正吾（早稲田大学 理工学部 応用化学科）

山上 泰弘（早稲田大学 理工学部 応用化学科）

### 1. 緒言

筆者らは、水-NaCl系において貧溶媒添加法を用いて、単分散性の高い結晶を生成させることが可能であること<sup>[1]</sup>を示してきた。本研究は、不純物としてKClを含む水-NaCl-KCl系において貧溶媒添加による晶析現象に関する知見を得ることを目的とした。そのために、水-NaCl-KCl溶液から貧溶媒添加法により生成されたNaCl結晶への操作条件が及ぼす影響について、発生核の単分散性、表面状態、不純物含有量を調査することにより、不純物存在下における貧溶媒添加晶析の挙動について実験的検討を行った。

### 2. 実験装置及び操作

有効体積100[m]の晶析槽の中に、所定のNa/K比に調整したH<sub>2</sub>O-EtOH-NaCl-KCl溶液100[m]（EtOH体積分率は0.6で固定）を入れ、298[K]に設定された恒温槽内に設置した。攪拌翼にて250[rpm]の攪拌を与えながら、マクロピペットを用いて所定量のEtOHを攪拌翼近傍に瞬時に添加し、NaCl結晶を核化、成長させた。得られた結晶は、X線粉末回折法により定性分析を行う一方、光学顕微鏡及びSEMにより結晶群及び結晶表面を観察した。また未処理のサンプル及び、生成結晶をNaCl飽和溶液中に1週間滞留させる場合と、生成結晶を粉砕後、NaCl飽和溶液中に1週間滞留させる場合の2種類の洗浄処理を施した結晶を蛍光光度法<sup>[2]</sup>によりKイオン濃度を測定し、結晶中の不純物濃度を求めた。

### 3. 実験結果及び考察

所定の操作条件において、過去の純系における知見と同様に、不純物存在下においても貧溶媒添加法を用いて単分散性の高い結晶群を得ることが可能であることが明らかとなった。

得られた結晶について、X線粉末回折法により定性分析を行った結果、Na/K比=2の場合を除いてすべての条件においてNaClのみが析出していた。Na/K比が2の条件では、KClあるいはKClとNaClの混合物が析出していた。

Na/K比=10, 14の条件において得られた結晶の表面をSEMにより観察した結果、Na/K比=10の結晶は、表面が滑らかな立方晶(cubic)であったのに対し、Na/K比=14の結晶は表面にくぼみをもつ骸晶(hollow)であることが明らかとなった。これは、Kイ

オンの存在が、NaCl結晶表面における晶析現象を抑制し、結晶成長を緩やかにしたことにより、結晶成長に基づく結晶表面の荒れが小さくなり、結果として表面が滑らかになったと考えられた。

Na/K比=6, 10, 14の条件において得られた結晶の不純物であるKイオン濃度を測定した結果より、原料液のKイオン濃度が高いほど製品結晶へのKイオンの取り込みが多くなることが認められた。これは、生成した結晶の内部に母液が含まれていたことによる影響と考えられた。また、EtOHの添加量が増加するほど、不純物濃度が高くなることが明らかとなった。これは、EtOHの添加量の増大により従い、生成した過飽和度が増大したことにより、結晶成長速度が速くなり、結果として母液の取り込みが増加したことによるものであると推定した。一方、Na/K比がEtOHの添加量が洗浄操作を行ったサンプルに含まれる不純物濃度に及ぼす影響は、未処理のサンプルのものとは比べ、極めて小さく、またその不純物濃度自体はほぼ0に抑えることができた。これより、本洗浄操作による不純物洗浄効果は非常に高いものであると考えられた。粉砕の有無による不純物濃度の影響が小さいことから、結晶中に存在するKイオンは、特に結晶表面に多く存在することが推察された。

### 4. 結言

不純物存在下における貧溶媒添加晶析を行った結果、単分散性の高い結晶群を得ることが可能であることが示された。Kイオンの存在により結晶表面における成長が抑制されることが見いだされた。結晶中に含まれる不純物濃度は、Na/K比、EtOHの添加量の影響を受けることが明らかとなり、洗浄操作における治験より、結晶中に存在するKイオンは、特に結晶表面に多く存在することが推察された。

### 5. 引用文献, 参考文献

- [1] 金子正吾；日本海水学会 第50年会要旨集；P107-108；1999  
[2] 日本海水学会，(財)ソルト・サイエンス財団；塩の分析と物性測定；P162-164；1992

### 6. 謝辞

助成をいただきました(財)ソルト・サイエンス研究財団に深甚の謝意を表します。



## 2

助成番号 9906

高純度塩化ナトリウム結晶の創製  
貧溶媒添加法によるKCl存在下のNaClの晶析現象助成研究者：平沢 泉 (早稲田大学 理工学部 応用化学科)  
共同研究者：金子 正吾 (早稲田大学 理工学部 応用化学科)  
山上 泰弘 (早稲田大学 理工学部 応用化学科)

## 1. 研究目的

易溶性無機塩の中で、溶解度の温度依存性の小さい塩化ナトリウム等の塩は、一般に蒸発晶析により工業的に生産されている。これに代わるプロセスとして蒸発操作を伴わない貧溶媒添加晶析の研究が国内、外ですすすめられている<sup>[1], [2]</sup>。貧溶媒添加晶析では、溶質の溶解度を下げるような他の溶媒(貧溶媒)の添加により過飽和度を生成することができる。

貧溶媒添加による易溶性塩の晶析操作は、溶媒の添加のみによる過飽和生成の為、様々な利点が考えられるが、一方で混合時における異種溶媒界面において生成する局所的な高過飽和度により発生核の形状及び粒径を制御することは困難である。特に、NaCl晶析時には結晶同士が著しく凝集してしまうことが報告<sup>[1], [2]</sup>されており、これは固液分離時に結晶純度が低下する要因となる。

筆者らは、過去の研究で、水-NaCl系において貧溶媒添加法を用いて、条件を適切に設定することにより単分散性の高い結晶を生成させることが可能であること<sup>[3]</sup>を示してきた。

本研究では、不純物としてKClを含む水-NaCl-KCl系において貧溶媒添加による晶析現象に関する知見を得ることを目的とした。そのために、水-NaCl-KCl溶液から貧溶媒添加法により生成されたNaCl結晶への操作条件が及ぼす影響について、発生核の単分散性、表面状態、不純物含有量を調査することにより、不純物存在下における貧溶媒添加晶析の挙動について実験的検討を行った。

## 2. 研究方法

実験に用いた回分型晶析装置を(Fig.1)に、操作条件を(Table 1)に示す。有効体積100[ml]の晶析槽の中に、所定のNa/K比に調整したH<sub>2</sub>O-EtOH-NaCl-KCl溶液100[ml] (EtOH体積分率は0.6で固定)を入れ、298[K]に設定された恒温槽内に設置した。攪拌翼にて250[rpm]の攪拌を与えながら、マクロピペットを用いて所定量のEtOHを攪拌翼近傍に瞬時に添加し、NaCl結晶を核化、成長させた。操作時間は、予備実験の結果より結晶の核化挙動を観察するには十分な時間であると考えられる供給液添加後15[min.]とした。得られた結晶は、X線粉末回折法により定性分析を行う一方、光学顕微鏡及びSEMにより結晶群及び結晶表面を観察した。また未処理のサンプル及び、2種類の洗浄処理(Table 2)を施した結晶を蛍光光度法<sup>[4]</sup>によりKイオン濃度を測定し、結晶中の不純物濃度を求めた。本実験における変動因子は、原料液のNa/K比、供給液であるEtOHの添加量である。

### 3. 研究結果

#### 3. 1 結晶群及び結晶表面の評価

所定の操作条件において、過去の純系である水-NaCl系における知見と同様に、不純物存在下においても貧溶媒添加法を用いて単分散性の高い結晶群を得られることが明らかとなった。

(Fig.3)

得られた結晶について、X線粉末回折法により定性分析を行った結果、Na/K比=2の場合を除いてすべての条件においてNaClのみが析出していた。Na/K比が2の条件では、KClあるいはKClとNaClの混合物が析出していた。(Table 3)

Na/K比=10, 14の条件において得られた結晶の表面をSEMにより観察した結果、Na/K比=10の結晶は、表面が滑らかな立方晶(cubic)であったのに対し、Na/K比=14の結晶は表面にくぼみをもつ骸晶(hollow)であることが認められた。(Fig.4)

#### 3. 2 不純物含有量の測定

Na/K比=6, 10, 14の条件において得られた結晶の不純物であるKイオン濃度を測定した結果を(Fig.5)に示す。これより、原料液のKイオン濃度が高いほど製品結晶へのKイオンの取り込みが多くなることが明らかとなった。また、EtOHの添加量が増加するほど、不純物濃度が高くなることが明らかとなった。一方、(Table 2)に示す洗浄操作を行った結晶のKイオンを測定した結果を(Fig.6)に示す。これより、洗浄操作を行った場合のKイオン濃度は、粉碎の有無による洗浄法の相違によらず、多少のばらつきは認められたが、全体としてほぼ0という結果を得た。

#### 3. 3 不純物が及ぼす待ち時間の影響

各操作において、貧溶媒添加から核発生が起こるまでの時間を待ち時間として測定した。核発生は目視により確認した。操作条件と待ち時間の関係(Fig.7)に示す。これより、原料液のKイオン濃度が高いほど、供給液であるEtOHの添加量が増加するほど、待ち時間が短くなるが見いだされた。

#### 3. 4 操作条件と結晶粒径の関係

各操作において得られた結晶の光学顕微鏡写真より、電子ノギスを用いて結晶粒径を測定し、結晶平均径を得た。得られた操作条件と結晶平均径の関係(Fig.8)に示す。操作条件と結晶平均径の明確な相関関係は認められなかったが、原料液のKイオン濃度が高いほど、結晶平均径が小さくなる傾向が認められた。

### 4. 考察

#### 4. 1 結晶群及び結晶表面の評価

過去に貧溶媒添加による不純物存在下の晶析現象についての報告はなく、所定の操作条件において、(Fig.3)に示すような単分散性の高い結晶群を得られることが可能であることが確認されたことより、純系における知見と同様に、不純物存在下においても貧溶媒添加による生成する過飽

和度を適切に制御することにより、凝集の起こらない単分散性の高い結晶群を得られることが明らかとなった。

(Table 3)に示された結果を受けて、本研究において、研究対象を NaCl 結晶と定めたことより、データ解析については Na/K 比=6, 10, 14 の範囲についてのみ行った。

(Fig.4)で示される結果より、貧溶媒添加法において、不純物である K イオンが結晶の成長現象に何らかの影響を及ぼしていることが推察された。冷却法において長谷川らは、不純物としての K イオンの存在が、NaCl 微結晶の NaCl 種晶表面上への付着を抑制する効果をもたらしたことについて報告<sup>5)</sup>している。本研究においても、K イオンの存在が、NaCl 結晶表面における晶析現象を抑制し、結晶成長を緩やかにしたことにより、結晶成長に基づく結晶表面の荒れが小さくなり、結果として表面が滑らかになったと考えられた。

#### 4. 2 不純物含有量の測定

(Fig.5)より、原料液の K イオン濃度が高いほど製品結晶への K イオンの取り込みが多くなることが明らかとなった。これは、生成した結晶の内部に母液が含まれていたことによる影響と考えられた。また、供給液である EtOH の添加量が増加するほど、不純物濃度が高くなることが明らかとなった。これは、EtOH の添加量の増大に従い、生成した過飽和度が増大したことにより、結晶成長速度が速くなり、結果として、母液の取り込みが増加したことによるものと推定した。本研究においては、結晶内部に取り込まれた母液量と操作条件の関係について詳細な調査を行っていないため、今後これらの点について更に調査する必要があると考えられる。

(Fig.6)より、Na/K 比及び EtOH の添加量が洗浄操作を行ったサンプルに含まれる不純物濃度に及ぼす影響は、未処理のサンプルのものとは極めて小さく、またその不純物濃度自体はほぼ 0 に抑えることができた。これより本洗浄操作による不純物洗浄効果は非常に高いものであると考えられた。本洗浄操作では、粉碎を行わない場合の洗浄操作は結晶表面に存在する K イオンを洗浄することを目的とし、粉碎を行った場合の洗浄操作は結晶表面及び結晶内部に含まれている母液に含まれる K イオンを洗浄することを目的とした。この目的と結果を比較すると、粉碎の有無によらず洗浄操作による K イオン除去の高い効果が得られ、また粉碎の有無による不純物濃度の影響が小さいことから、結晶中に存在する K イオンは、特に結晶表面に多く存在することが推察された。なお、(Fig.6)で示されているデータの一部において、不純物濃度がマイナス値を示したことについて、現在その原因について調査を進めている段階である。

#### 4. 3 不純物が及ぼす待ち時間の影響

(Fig.7)より、供給液である EtOH の添加量が増加するほど、待ち時間が短くなることが明らかとなった。これは、貧溶媒添加により生成した過飽和度が増大したことにより待ち時間が短くなった結果であると考えられた。また、原料液の K イオン濃度が高いほど待ち時間が短くなることが認められた。本研究においては、不純物系における定量的な過飽和度の測定などの調査を行っていないことより、この結果が過飽和度の影響に基づくものであるか、また核発生過程における K イオンの物理的または化学的影響によるものであるかどうかの判断をすることはできなかった。

長谷川らは、不純物であるKイオンの存在が、NaCl 種晶表面上における二次元核化が起こるまでの待ち時間に影響を及ぼすことについて報告<sup>[5]</sup>している。報告では、Kイオンの影響により、待ち時間が長くなるとし、本研究の結果と違う結果となっているが、報告にある二次元核化現象と本研究において調査した溶液内における三次元核化現象とを同様に扱うことはできないことより、今後相互の関連について詳細に検討する必要があると考えられる。

#### 4. 4 操作条件と結晶粒径の関係

(Fig.8)より、原料液のKイオン濃度が高いほど、結晶平均径が小さくなる傾向が認められたが、明確な相関関係は認められなかった。また、同じNa/K比において、EtOHの添加量が結晶平均径に及ぼす影響についても明確な相関関係は認められなかった。過去に行った純系における操作条件と結晶平均径に関する調査<sup>[1]</sup>では、同じEtOH体積分率において、EtOHの添加量によらず結晶平均径はほぼ一定であるという結果を得ていたが、本研究の不純物存在下においては同様の結果を得ることはできなかった。貧溶媒添加法による核発生過程についての機構を明らかにするためにも、不純物存在下における操作条件と結晶平均径の関係について、今後とも引き続き詳細な検討を進めていく必要があると考えられる。

### 5. 課題

#### 5. 1 結晶内部に含まれている母液量の関係についての調査

貧溶媒添加法による不純物の取り込み過程を明らかにするためには、操作条件が結晶内部に含まれている母液量に与える影響について検討する必要があると考えられる。

#### 5. 2 不純物存在下における飽和濃度、過飽和度の定量的測定

貧溶媒添加法における晶析現象の速度論に関する議論を行うために、不純物存在下における飽和濃度、過飽和度の定量的測定法を確立する必要があると考えられる。

#### 5. 3 NaCl 結晶中に含まれるKイオン濃度の測定法に関する検討

本研究における、洗浄操作後のサンプルに含まれるKイオン濃度のデータの一部がマイナス値を示した。実際、Kイオン濃度がマイナスになることはあり得ず、測定上の問題が生じた結果と考えられるが、装置の問題であるか、測定技術の問題であるかどうかは現在検討中である。今後、この点を改善し、より精確なデータを得ることにより、貧溶媒添加法による晶析における不純物内包の過程が明らかになるものと考えられる。

### 6. 参考文献

- [1] H.Ooseterhof et al ; ACS SYMPOSIUM SERIES 667 ; Separation and Purification by crystallization ; D.Botsaris and Ken Toyokura ; P230-241 ; 1997
- [2] M.Matsuoka et al ; International Symposium on Industrial Crystallization ; P429-434 ; 1998
- [3] 金子正吾 ; 日本海水学会 第50年会要旨集 ; P107-108 ; 1999

[4] 日本海水学会, (財) ソルト・サイエンス財団; 塩の分析と物性測定; P162-164; 1992

[5] Masami Hasegawa et al; International Symposium on Industrial Crystallization; P580-585; 1998

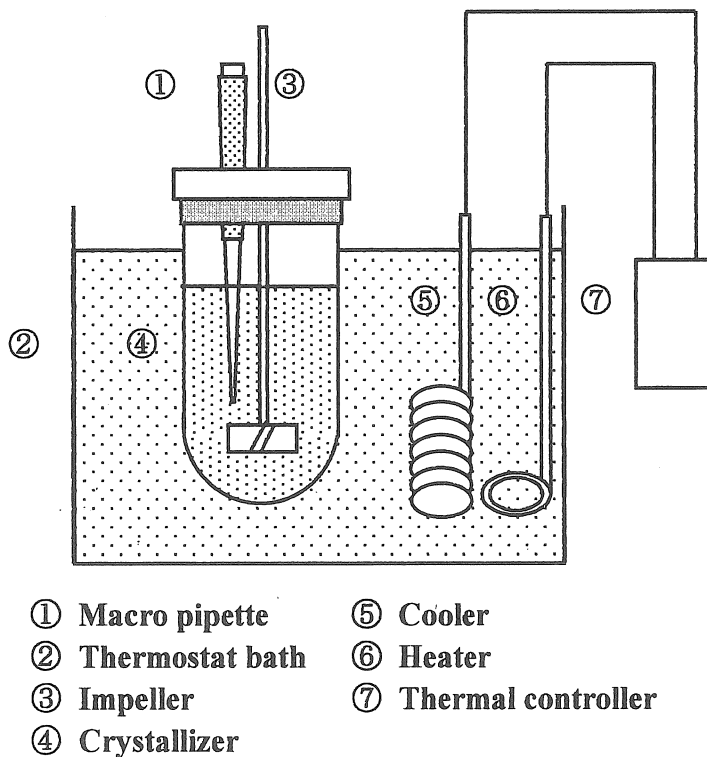


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1 Operational Conditions

Starting solution	NaCl-KCl-EtOH-H <sub>2</sub> O solution
EtOH volumetric ratio [-]	0.6
NaCl/KCl ratio [-]	14, 10, 6, 2
Feed solution	EtOH
Volume of feed [ml]	5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0
Agitation speed [rpm]	250
Operation time [min.]	15

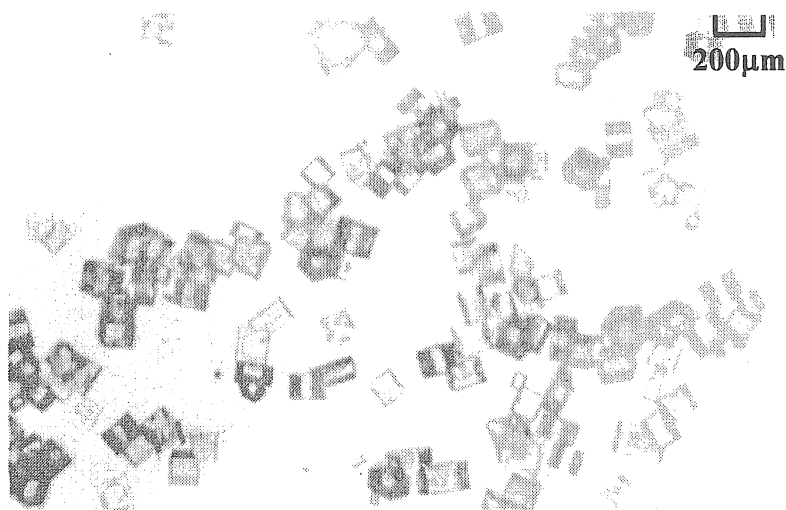


**Table 2 Rinsing methods**

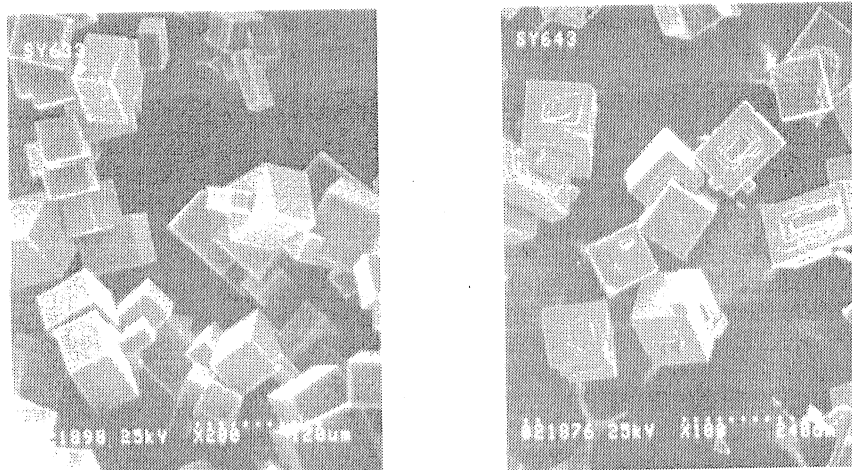
1	Rinsed by NaCl saturated solution (for 1[week])
2	Milled and then rinsed by NaCl saturated solution (for 1[week])

**Table 3 XRD results**

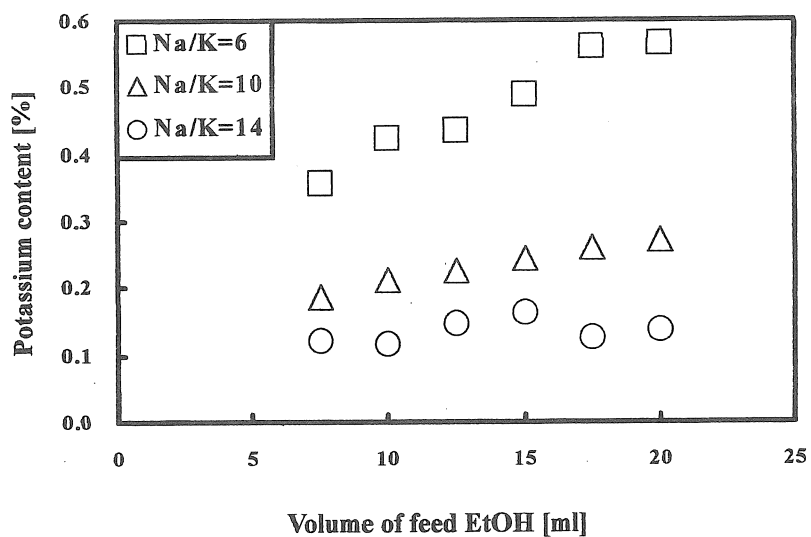
Na/K=2	KCl or KCl + NaCl
Na/K=6, 10, 14	NaCl



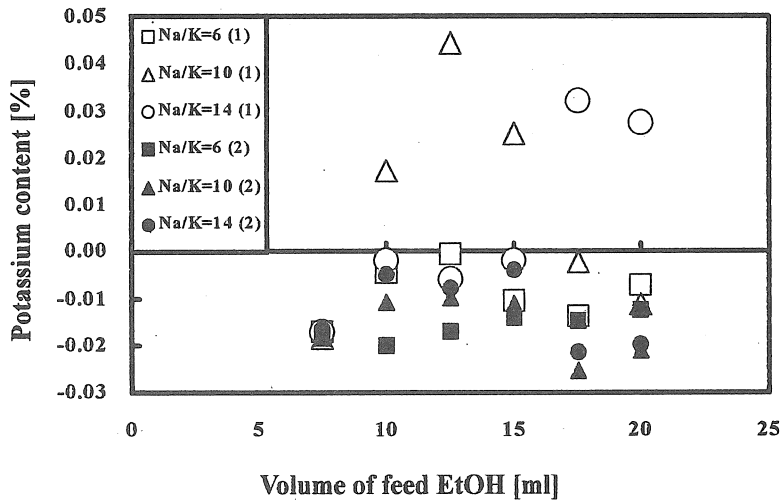
**Fig.3 OLM picture of obtained sodium chloride crystals  
(Na/K=14, EtOH=7.5[ml])**



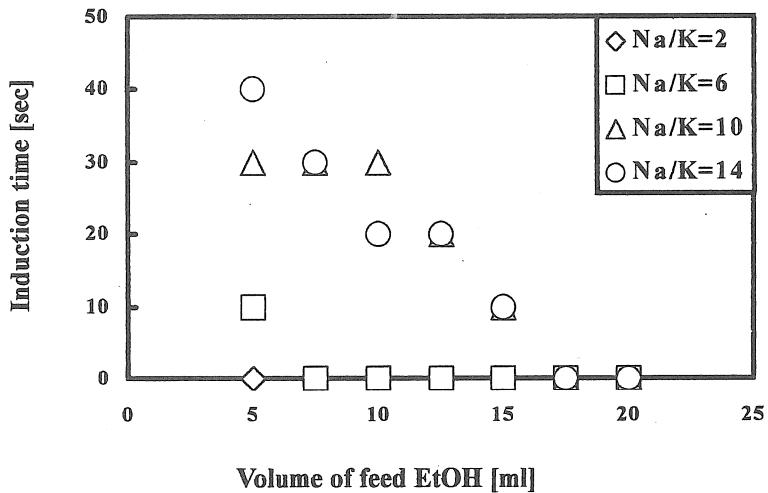
**Fig.4 SEM picture of obtained sodium chloride crystals (L: Na/K=10, EtOH=7.5[ml], R: Na/K=14, EtOH=7.5[ml])**



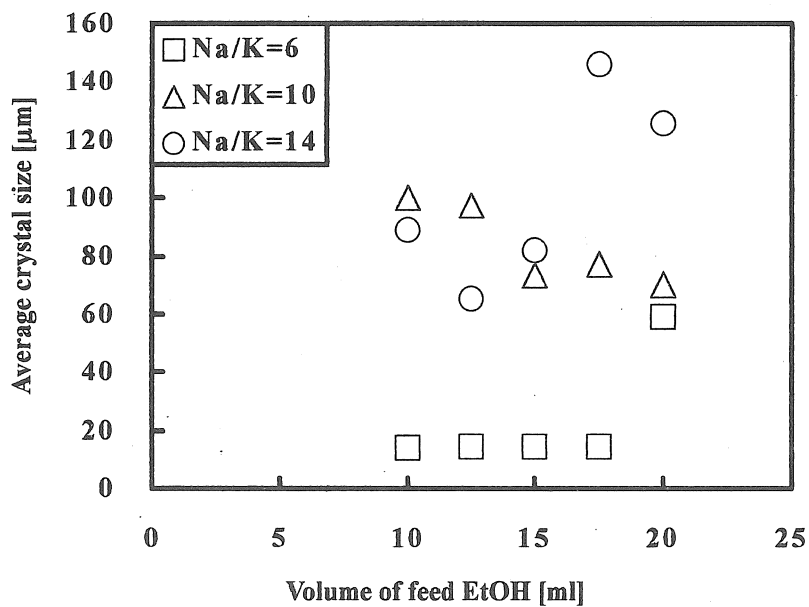
**Fig.5 Relationship between potassium content and operational conditions**



**Fig.6 Relationship between potassium content and operational conditions**  
 ((1) and (2) mean the rinsing methods shown in (Table 2).)



**Fig.7 Relationship between induction time and operational conditions**



**Fig.8 Relationship between average crystal size and operational conditions**

Production of pure sodium chloride crystals  
Crystallization phenomena of sodium chloride by antisolvent crystallization  
under the influence of potassium chloride impurities

Prof. Izumi Hirasawa, Dep. of applied chemistry, Waseda Univ.

Shogo Kaneko (D1), Dep. of applied chemistry, Waseda Univ.

Yasuhiro Yamagami (M1), Dep. of applied chemistry, Waseda Univ.

Summary

The antisolvent crystallization of sodium chloride crystals was carried out under the influence of potassium chloride, to investigate the effect of impurities to the antisolvent crystallization phenomena of sodium chloride. Sodium chloride-potassium chloride-ethanol-water solution was prepared into the a crystallizer. The Na/K ratio and the initial ethanol volumetric ratio of that starting solution were predetermined. Ethanol was added as antisolvent near the agitator in the crystallizer by using micro pipette in an instant. Each operation was performed for 15min., and after the operation, produced crystals were observed with optical microscope or SEM. The concentration of potassium ion included in produced crystals was also determined by the atomic absorption analysis.

Obtained crystals on some operational conditions were found to be unagglomerated and monodispersed. Pure sodium chloride crystals was obtained when Na/K ratio in starting solution was 6, 10 or 14, and potassium chloride crystals or potassium chloride and sodium chloride mixed crystals were obtained when Na/K ratio was 2. The crystals produced in case of Na/K=10 seemed to have smooth surface, however, crystals produced in case of Na/K=14 seem to have hollowed surface. The reason of this difference was considered that the potassium ion restrained the crystal growth and consequently modified the crystal surface.

The relationship between the concentration of potassium ion in the product crystals and operational conditions was investigated by the atomic absorption analysis. As the result, the larger initial potassium chloride concentration was, the more potassium ion was included. It was considered that the inclusion of mother liquor was occurred. In addition, the larger volume of ethanol was fed, the more potassium ion was included. The reason of this was considered that large supersaturation produced by a large amount of ethanol caused the crystal growth rate to increase, and large growth rate caused more inclusion of mother liquor.