

発表番号 18 (0349)

## 結晶中の不純物低減を目的とした食塩連続 MSMPR 型晶析装置 および操作開発

助成研究者：福井啓介（兵庫県立大学大学院工学研究科）

共同研究者：前田光治（兵庫県立大学大学院工学研究科）

三木秀雄（クリスタルエンジニアリング株式会社）

### 概要

食塩純度の向上と食塩晶析の効率化を目指して、蒸発式 MSMPR 晶析装置（図1）を作成した。装置の作成に当たって特徴的なことは、晶析操作の過飽和度をコントロールするために蒸発速度と滞留時間で決定する必要があること、晶析槽が減圧のため供給・抜出し口はチューブポンプで圧力が抜けられないようにすること、操作温度は晶析槽の圧力で決定されることなどがあげられる。このことを理解しておけば、蒸発式 MSMPR 晶析装置は比較的簡単に安定操作ができることを見出した。次に、操作因子として蒸発速度、滞留時間、懸濁液密度、不純物濃度があげられるが、今回の実験ではまず不純物濃度を操作因子として検討した。

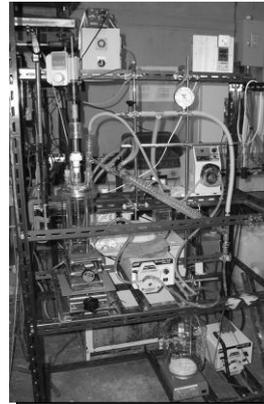


図1 実験装置

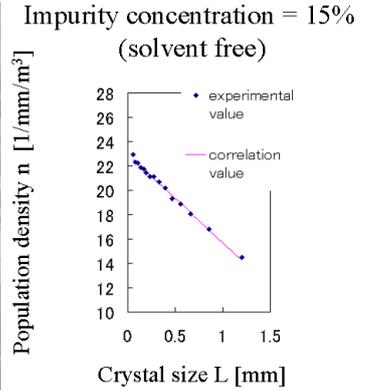


図2 粒度分布

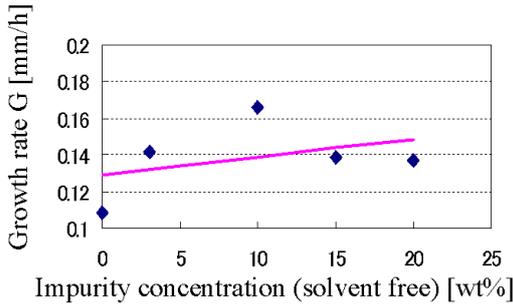


図3 成長速度と不純物濃度の関係

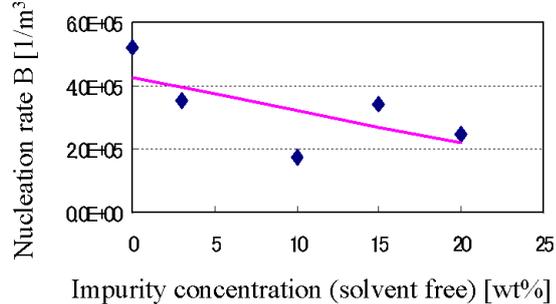


図4 成長速度と核発生の関係

成長速度と不純物濃度の関係 溶液の不純物濃度を変化させて得られた食塩製品の粒度分布を求め、ポピュレーションバランス式で相関して、結晶成長速度と核発生速度を求めた。結晶粒度は良好な直線関係（図2）を示し、凝集や磨耗の影響がほとんど見られなかった。溶液中の不純物濃度が大きくなれば、成長速度も大きくなる一方で核発生速度は減少した（図3、4）。これは、不純物濃度が大きくなれば懸濁液密度が小さくなり、成長が優先する溶液環境になるためであることがわかった。結晶純度はいずれも99%以上の高純度の製品が得られたため、微量分析が困難になった。しかし、定性的な関係では、粒径の増加とともに純度は悪くなる傾向が見られた（図5）。

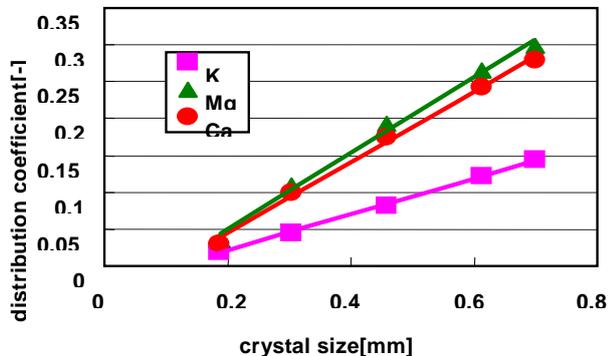


図5 純度と粒径の関係

結晶純度はいずれも99%以上の高純度の製品が得られたため、微量分析が困難になった。しかし、定性的な関係では、粒径の増加とともに純度は悪くなる傾向が見られた（図5）。



13

助成番号 03A7

## 結晶中の不純物低減を目的とした食塩連続 MSMPR 型晶析装置および操作開発

助成研究者：福井啓介（兵庫県立大学大学院工学研究科）  
共同研究者：前田光治（兵庫県立大学大学院工学研究科）  
共同研究者：三木秀雄（クリスタルエンジニアリング㈱）

## 1. 研究目的

従来から行われている工業晶析装置の設計は、MSMPR 型実験装置あるいは流動層型実験装置で得られた結晶成長速度と二次核発生速度を用いて、要求される粒径及び粒度分布を有する製品を得るための操作過飽和度及び晶析速度を決定する方法であった。そして、結晶装置の形式、攪拌機あるいは循環ポンプの仕様は設計するメーカー及び設計者の経験と実績によって、決定されてきた。しかし、得られる結晶の純度及び結晶内部に取り込まれている不純物については、実際に操業してその製品を分析してみるしか確認する方法がなく、適合しない場合には、前工程で精製したり、後工程で洗浄、再結晶、高温乾燥など追加して工程を見直さなければならない場合が往々にしてあった。

本研究で得ようとしているモデルを用いることによって、要求される純度、不純物を満足するための装置形式、攪拌方法の決定、および種結晶の必要性などを実験室規模の実験で得ることができ、従来は経験のみに頼っていた純度を加味した晶析装置の形式選定も含めた最適設計が可能になる。

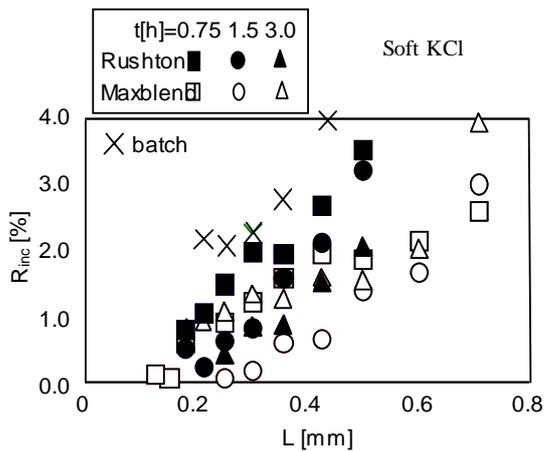
連続式スラリー懸濁製品混合抜き出し（MSMPR）型晶析装置は、工業晶析装置の設計データを実験室規模で得るために用いられており、多くの研究者がこの MSMPR 実験データを用いた設計法を提案し、実際の装置設計に適用されている。これらの方法は、製品結晶に要求される品質のうち、粒径及び粒度分布を基準としたものであり、結晶の純度は全く加味されていなかった。

一方、不純物を含む水溶液から高純度な結晶を得ようとする場合、あるいは乾燥工程で溶媒である水を完全に除去したい場合に障害となるのは、結晶が成長する時に結晶の中に取り込まれる母液（巻込み母液）の量であることは知られていたが、装置設計の際には考慮されることがなかった。

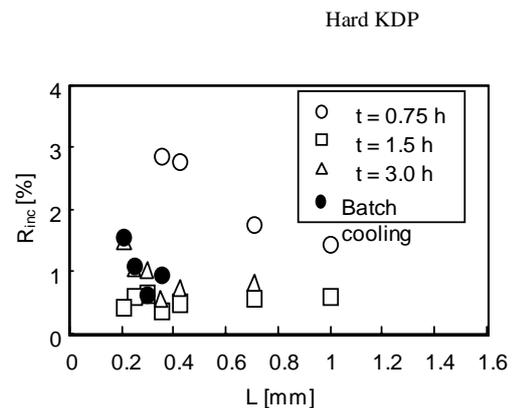
そこで、本研究は、結晶中への母液巻き込み量に及ぼす晶析操作特性並びに純度以外の結晶品質の影響を、食塩を用いて研究し、小型の MSMPR 型晶析装置で確認する方法を確立することを目的とする。さらに、これによって得られたモデルを工業晶析装置設計に適用する方法を検討する。

## 2. 研究経緯

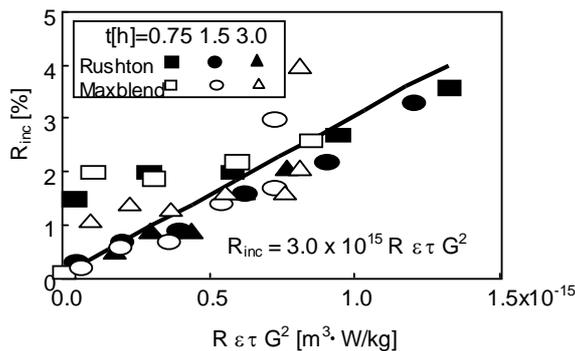
冷却式 MSMPR 型晶析装置においても、純度まで考慮できるモデルはこれまで開発されていない。そこで、硬度や結晶系、溶解度の異なる2種類の結晶(KCl, KDP)を使って MSMPR 晶析実験を行い、粒度や純度と操作条件の関係を明らかにしてきた<sup>1,2)</sup>。その結果、KCl 結晶では粒子径が大きくなると磨耗が進み丸くなり局所の成長が速くなって母液混入率が高くなることを示した (Fig.1)<sup>1)</sup>。粒度分布に関しては成長速度の粒子径依存性がなく、個数収支関係における直線性が得られた。一方、KDP 結晶では粒度分布に関して粒子径依存性の成長速度が観察された。また、KDP 結晶の母液混入率は KCl 結晶に比べて少なく、小さい粒子径の結晶ほど大きくなるのがわかった<sup>2)</sup>。これは、小粒子径結晶の凝集率が大きくなり、凝集によって取り込まれた母液が主な要因であることを示した (Fig.2)。さらに、動力学的な不純物の分配現象に関しては、単一結晶のモデル<sup>3,4)</sup>が懸濁液結晶に対しても有効に利用できることを明らかにした<sup>5)</sup>。今回の NaCl 結晶は KCl 結晶と特性が類似しているため、蒸発式 MSMPR 型晶析装置を使っても磨耗成長と同じように整理できるものと考えられる。



Inclusion ratio vs. crystal size for KCl crystals

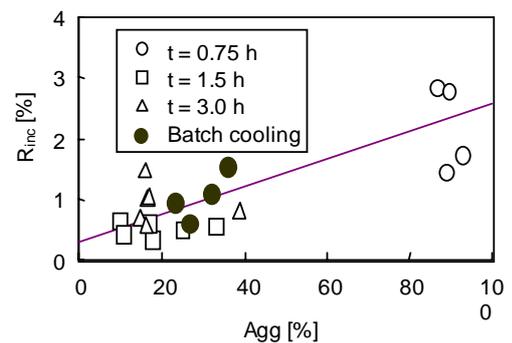


Inclusion ratio vs. crystal size for KDP crystals



Inclusion ratio as a function of roundness

Figure 1 Inclusion of mother liquor for KCl crystals



Inclusion ratio vs. agglomeration ratio

Figure 2 Inclusion of mother liquor for KDP Crystals

## 3. 実験

### 3.1 実験装置

連続式スラリー懸濁製品混合抜き出し (MSMPR) 型晶析装置は冷却法では比較的簡単に製作

できるが、蒸発法では晶析槽内が減圧となるため、スラリー抽出が難しくなる。また、晶析槽内の操作過飽和度は蒸発速度と滞留時間の両方から決定されるため制御が複雑になる。このような装置では、次の項目に注意して実験装置を製作する必要がある。

スラリー抽出し、原料供給の循環ラインは肉厚の大きなチューブが必要で、チューブポンプで1次側と2次側で減圧が抜けないようにする。

- 1) 減圧ポンプは、蒸発液が若干飛んでくるので、ノンオイルのダイアフラム型にする必要がある。また、凝縮した水蒸気をトラップして原液槽に循環させるためのチューブポンプが必要である。
- 2) 蒸発速度をコントロールするための温度制御式ベルトヒータで晶析槽を加熱し、蒸発してくる蒸気を凝縮するための大容量の冷凍機とコンデンサを必要とした。

以上の特徴と備えた実験装置の概略図を Fig.3 に、その写真を Fig.4 にあわせて示す。

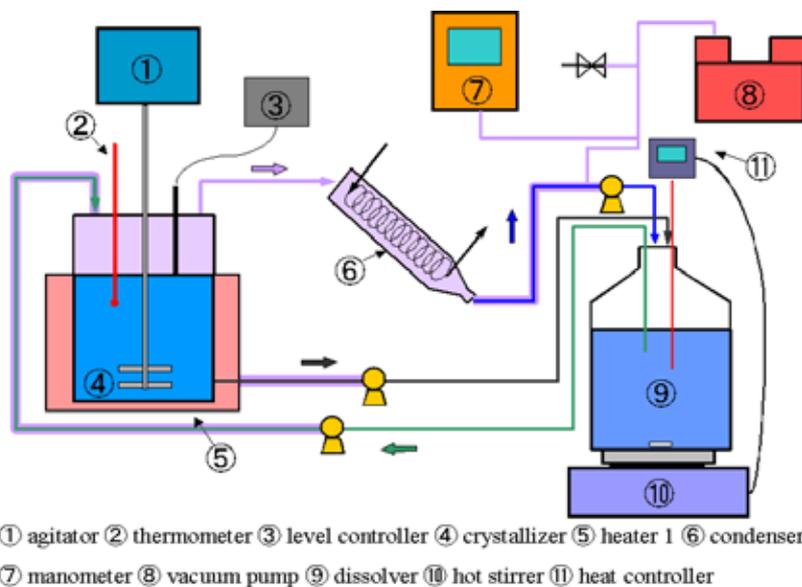


Figure 3 Schematic diagram of experimental apparatus



Figure 4 Photograph of MSMMPR crystallizer

### 3.2 実験操作

実験操作は、溶解槽に溶媒として蒸留水を5L用意し、溶質としてNaCl、種々の不純物(KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$ )を溶解させた。溶液の濃度は30 飽和にし、ヒーター2で攪拌しながら50 に保った。これは溶解槽に送られてくる結晶を溶解させ易くするためである。この溶液を約2L、原料供給用チューブポンプで晶析槽に送り、ヒーター1で加熱した。同時に減圧ポンプにより系内を減圧した。また、攪拌機により晶析槽中の懸濁液を回転数350rpmで攪拌し、懸濁液を完全混合状態に保った。そして晶析槽内の蒸気を500mL程度蒸発させ、凝縮器で冷却した後、廃棄し、晶析槽内の母液量を約1.5Lにした。この操作は晶析槽内の懸濁密度を5%にするためである。廃棄が終了すれば凝縮した蒸気は溶解槽内に戻し、連続運転を開始させた。

晶析槽内で蒸発した蒸気は凝縮器で冷却し、凝縮液用チューブポンプを用いて溶解槽に送った。原料液は原料供給用チューブポンプを用いて溶解槽より抜き出し、晶析槽に送った。この原料液の供給量を操作し、滞留時間が1時間になるよう制御した。懸濁液は抜き出し用チューブポンプを用いて晶析槽の下方より抜き出し、溶解槽に送り、溶解させた。懸濁液の抜き出し量は液面計を用いてポンプを制御し、100mLに調節した。ここで、系内の減圧によりスラリー抜き出しとは逆の方向に引張りの力が働いてしまうので、抜き出し用チューブには、それに負けないような肉厚の大きい物を用いた。このようにして、滞留時間の10倍に相当する時間循環させた後、抜き出した100mLの懸濁液を遠心分離機で脱水した。そしてアセトン洗浄を行い、乾燥させ、重量を測定した。最後に篩い分けを行い、各粒径毎にふるい上重量を測定した、晶析槽内に残った懸濁結晶も同様にした。

### 3.3 操作因子

蒸発式晶析操作の操作因子は、1) 蒸発速度、2) 滞留時間、3) 懸濁液密度、4) 不純物濃度である。高効率化を考えるためには、蒸発速度を上げて、滞留時間を短くし、懸濁液密度を上げれば良いことであるが、結晶純度を下げてはならない。今年度は、蒸発速度、滞留時間、懸濁液密度を一定にして、原料の不純物濃度を变化させて晶析実験を行った。不純物はMg, Ca, Kの塩化物塩とした。原料の食塩濃度は100%, 97%, 90%, 85%, 80%とした。なお、攪拌条件はプロペラ式で300rpmで行った。溶解槽の温度は50℃、晶析槽の温度は約50℃でその平衡圧力9-10kPaでコントロールした。一定条件の蒸発速度は230ml/hr、滞留時間は1hr、懸濁液密度は5%である。実験条件をTable 1に、また溶液組成をTable 2に示す。

Table 1 Experimental conditions

(1) 攪拌速度 [rpm]	350
(2) 溶解槽温度 [°C]	50
(3) 晶析槽温度 [°C]	50~55
圧力 [kPa]	9~10
(4) 蒸発速度 [mL/hr]	231
ヒーター電圧 [V]	95~100
(5) 懸濁液密度 [%]	5
初期蒸気流量 [mL/1.5L]	412
(6) 滞留時間 $\epsilon$ [hr]	1
供給量 [mL/hr]	1721
排出量 [mL/hr]	1500
排出回数	1回/4min
排出時間	20~25s/1回
(7) 不純物濃度 [wt%]	0~20
(8) ポンプ目盛り	
蒸気用ポンプ	1.5
排出用ポンプ	6
供給用ポンプ	13~14

Table 2 Contents of mother liquor

実験	成分	飽和比率 [wt%]	下層母液濃度 [wt%]	食塩 [g/100mL]	K [g]	Ca [g]	Mg [g]
1	NaCl	100	0	100.0	Na	0	0
	KCl	0	0	0	K	0	0
	MgCl <sub>2</sub>	0	0	0	Mg	0	0
2	NaCl	97	3	170.9	Na	0.3	0
	KCl	1	3	10.0	K	0.3	0
	MgCl <sub>2</sub>	1	3	10.0	Mg	0.3	0
3	NaCl	90	10	102.6	Na	0.9	0
	KCl	2	10	20.0	K	0.2	0
	MgCl <sub>2</sub>	2	10	20.0	Mg	0.2	0
4	NaCl	85	15	102.4	Na	0.8	0
	KCl	2	15	20.0	K	0.2	0
	MgCl <sub>2</sub>	2	15	20.0	Mg	0.2	0
5	NaCl	80	20	100.2	Na	0.7	0
	KCl	3	20	30.0	K	0.3	0
	MgCl <sub>2</sub>	3	20	30.0	Mg	0.3	0

## 4. 実験結果と考察

### 4.1 粒度分布

各不純物濃度で得られた食塩の粒度分布とポピュレーションバランス式による相関結果を

Fig.5 に示す．多少曲線の部分もあるがいずれの場合のほぼ直線で相関した．凝集や磨耗による影響は出ていないことが予想できる．各パーセント平均粒径を Fig.6 に示す．不純物濃度が増えると，大きな粒径が多くなり，小さい粒径が少なくなる傾向が見られた．

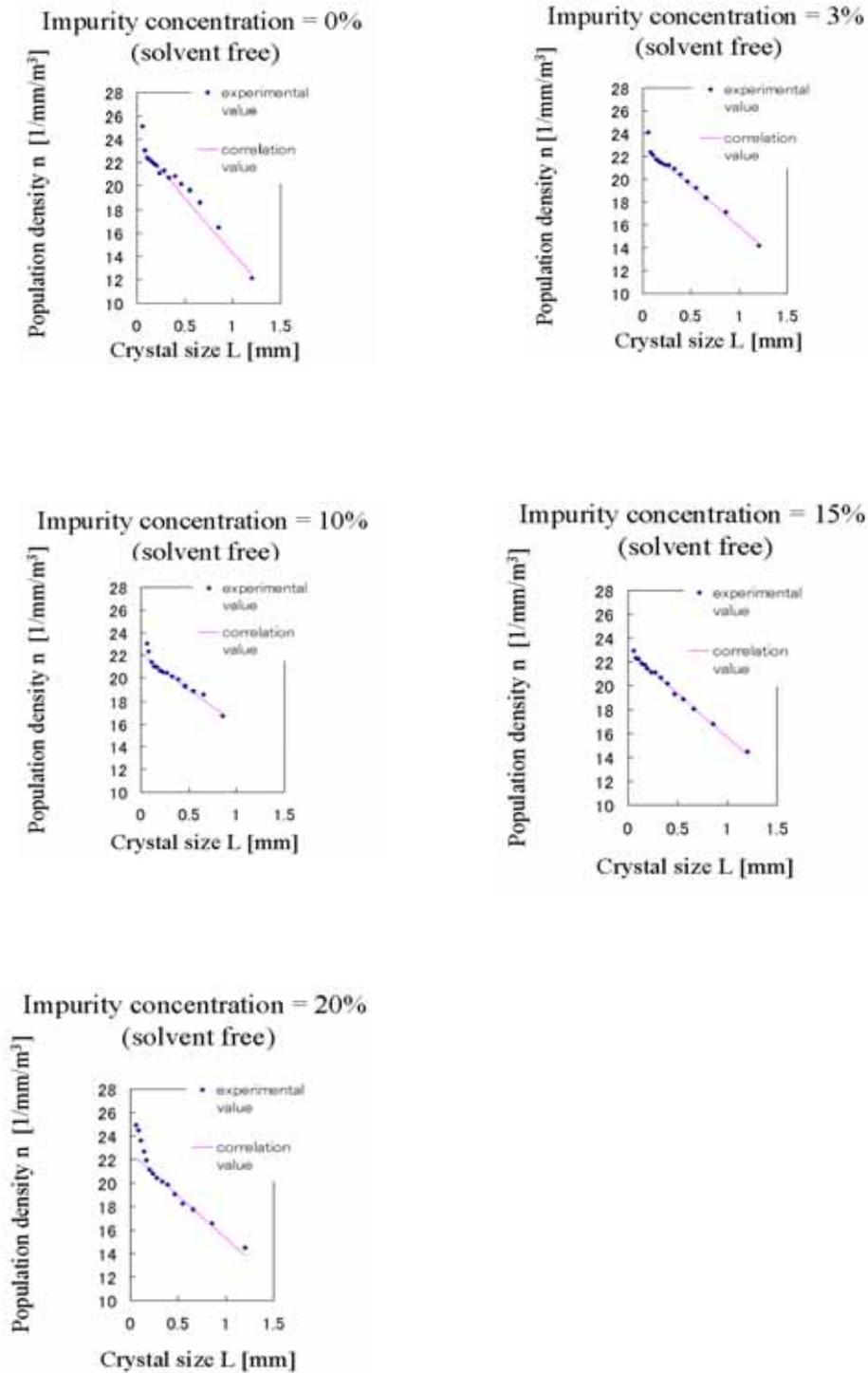


Figure 5 Population density plots at different impurity concentrations

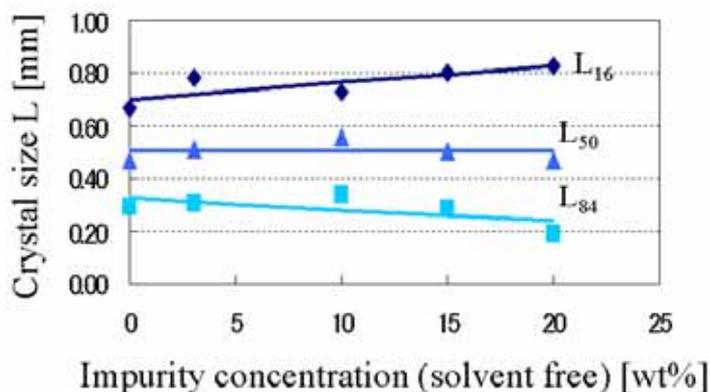


Figure 6 Average crystal size vs. impurity concentrations in solution

#### 4.2 成長速度と核発生速度

$$\ln(n(L)) = \ln\left(\frac{B}{G}\right) - \frac{L}{G\tau} \quad (1)$$

式(1)による相関結果から成長速度と核発生速度が求められる。粒度分布を相関して得られた成長速度と核発生速度と不純物濃度の関係を Fig.7, Fig.8 に示した。

この結果、不純物濃度が大きくなると成長速度は大きくなり、核発生速度は小さくなること明らかとなった。この原因は、不純物濃度が大きくなると懸濁液密度が小さくなり、成長が優先させる溶液環境ができたためと考えられる。(Fig.9)

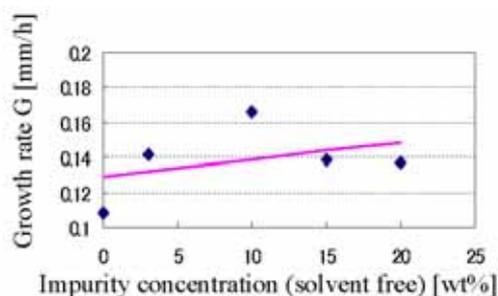


Figure 7 Growth rate vs. impurity concentrations in solution

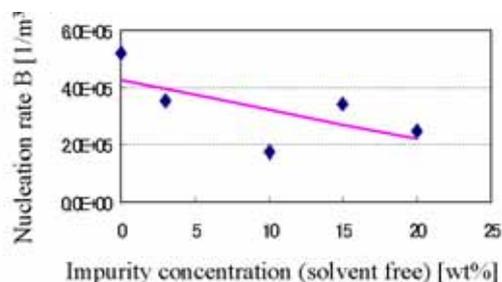


Figure 8 Nucleation rate vs. impurity concentrations in solution

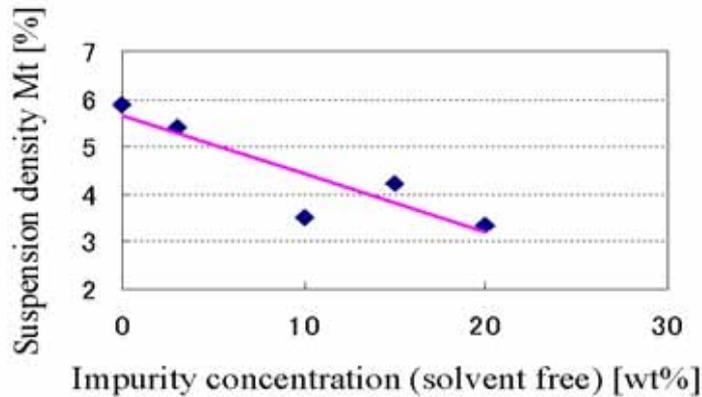


Figure 9 Suspension density vs. impurity concentrations in solution

#### 4.3 純度

この度の条件で得られた食塩の純度は、いずれも 99%以上の高純度結晶であったため、微量分析が困難であった。その中でも比較的粗悪な条件で得た食塩結晶に関する粒径と純度の関係を Fig.10 に示す。

定性的な傾向では、粒径の増加とともに純度が悪くなることが分かる。今後、分析機器をさらに充実させて、定量的な関係を求め、設計に使えるようなモデルを提案する。

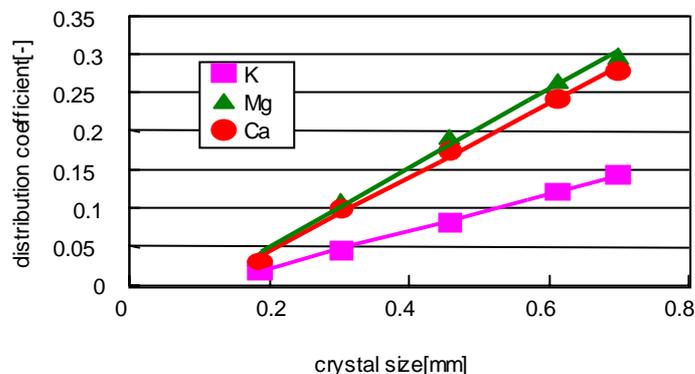


Figure 10 Distribution coefficient vs. crystal size (bad results' example)

#### 5. まとめ

連続 MSMPR 晶析操作における不純物混入と結晶製品粒径を関係づけるモデル開発を一連の研究として進めている。これまで、冷却式の晶析操作では KCl のようなやわらかい結晶は磨耗が、また KDP のような硬い結晶は凝集が純度低下の主な要因であることを明らかにしてきた。KCl と同じような NaCl 結晶でも磨耗が純度低下の要因と考えられる。今回の蒸発式の MSMPR 晶析操作による NaCl 晶析実験は、初めての試みであった。研究開始初年度

としては、装置作成と安定運転、結晶製品を取得できたことから、比較的順調に計画が進んでいることと判断できる。今後、さらに純度分析を定量できるようにして、操作因子をさらにいくつか変化させて、純度を考慮した晶析操作のモデルを完成させる。

#### 参考文献

- 1) H. Miki, K. Fukumoto, K. Fukui and K. Maeda, Inclusion of mother liquor inside KCl crystal in a continuous MSMPR crystallizer, *J. Chem. Eng. Japan*, 2002, 35, 1146-1150
- 2) H. Miki, T. Terashima, Y. Asakuma, K. Maeda and K. Fukui, Inclusion of Mother Liquor inside KDP Crystals in a Continuous MSMPR Crystallizer, submitted.
- 3) H. Miki, R. Fukunaga, Y. Asakuma, K. Maeda and K. Fukui, Distribution of Dye into KDP Crystals in a Continuous MSMPR Crystallizer, submitted.
- 4) S. Hirota, H. Miki, K. Fukui and K. Maeda, Coloring and habit modification of dyed KDP crystals as functions of supersaturation and dye concentration, *J. Crystal Growth*, 2002, 235, 541-546
- 5) K. Maeda, A. Sonoda, H. Miki, Y. Asakuma, and K. Fukui, Synergy of Organic Dyes for KDP Crystal Growth, submitted.

## **Research and development of an MSMPR crystallization of NaCl for the purpose of purification of suspended crystals**

Keisuke Fukui<sup>1</sup>, Kouji Maeda<sup>1</sup>, Hideo Miki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical System Engineering, University of Hyogo

<sup>2</sup>Crystal Engineering Corporation

### **Summary**

An experimental apparatus of an MSMPR crystallizer was newly constructed in order to develop the operation to purify the suspended NaCl crystals. The apparatus can control the operative pressure that also fixes the operative temperature in crystallization vessel. The operative supersaturation can be controlled by heating power input and residence time that is determined by strong tube pumps. The apparatus performed very good crystallization with stable state. The possible operative variables in our experiments are vaporization rate, residence time, slurry density, impurity concentration of the solution. Impurity components are Ca, Mg, and K of chloride salts. Vaporization rate, residence time and slurry density were fixed in early stage experiments. The operative variable was impurity concentration in this experiments.

We obtained CSD (crystal size distribution) of product NaCl crystals at different impurity concentrations. The CSD ranged from 100mm to 1000mm. The CSD data were correlated by the population balance equation, and could be adjusted by a linear relationship between crystal size and population density. We considered the effect of impurity concentration on growth rate and nucleation rate. When impurity concentration increased in the solution, slurry density in the solution decreased essentially. Consequently, the growth rate increased but the nucleation rate decreased as impurity concentration increased.

Generally, impurity concentration in the suspended crystals increased proportionally to impurity concentration in the solution, but the decrease of crystal density due to impurity contents in the solution may decrease the crystals' contact probability. This matter should be significant to design an evaporative MSMPR crystallizer, and we will conclude in the next project. In addition, we have already observed that the attrition growth increased the mother liquor inclusion ratio for KCl crystals such as NaCl crystals. Impurity concentration of NaCl crystals increased with the crystal size increasing.