

発表番号 21

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(第2報)

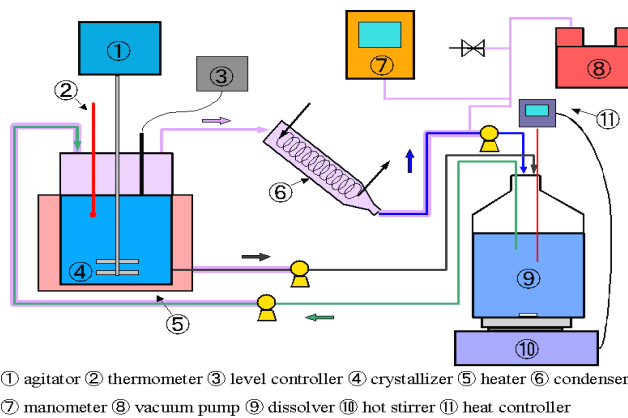
助成研究者: 前田光治(兵庫県立大学大学院工学研究科)

共同研究者: 福井啓介(兵庫県立大学大学院工学研究科)

共同研究者: 朝熊裕介(兵庫県立大学大学院工学研究科)

食塩の晶析操作における製品純度と操作因子の関係を明らかにするため、連続蒸発式MSMPR晶析装置(図1)を作成し、晶析実験を行った。蒸発式晶析操作の操作因子は、1) 蒸発速度、2) 滞留時間、3) 初期懸濁液密度、4) 不純物濃度である。前年度までの原料の食塩濃度は100%, 97%, 90%, 85%, 80%で実験を行ったが、今年度は苦汁組成50%に固定して滞留時間(煮詰度)を変化させた実験を行った。

滞留時間を増加させると、晶析槽の懸濁液密度が増加し、成長速度が減少し、核発生速度が大きくなった。(図2, 図3) 図4に示すように結晶中の不純物濃度と粒径の関係は、溶液中の不純物濃度を変化させた実験結果と同様に、小粒径で大きくなり、最小値を経て粒径の増加とともに若干増加した。



① agitator ② thermometer ③ level controller ④ crystallizer ⑤ heater ⑥ condenser
⑦ manometer ⑧ vacuum pump ⑨ dissolver ⑩ hot stirrer ⑪ heat controller

図1 蒸発式連続MSMPR晶析装置

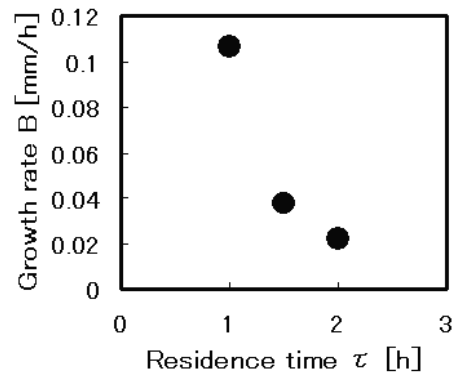


図2 成長速度と滞留時間の関係

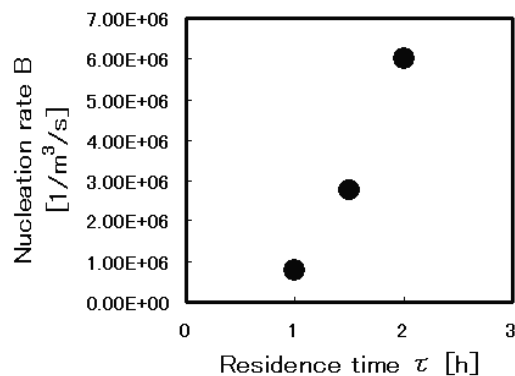


図3 核発生速度と滞留時間の関係

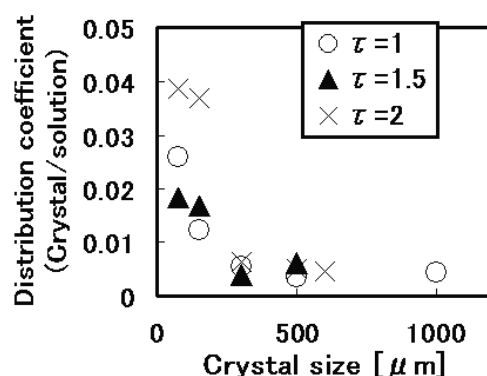


図4 K成分の分配係数と粒径の関係

前年度は溶液中の不純物濃度、今年度は滞留時間を変化させて、粒径と結晶中の不純物濃度の関係を検討し、いずれも成長速度と不純物濃度の関係では最小になる粒径が存在した。これより、小粒径の凝集成長と大粒径の磨耗成長が不純物混入の大きな要因であると考えた。しかし、苦汁組成に近い溶液からの晶析では、前年度の比較的食塩濃度の高い溶液に比べて、多くの不純物の混入が見られた。今後は、結晶中の不純物濃度、粒径と操作因子の普遍性のある関係を求めるため、硬度のことなる結晶質での実験と比較し、検討する。

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(第2報)

助成研究者：前田光治（兵庫県立大学大学院工学研究科）

共同研究者：福井啓介（兵庫県立大学大学院工学研究科）

共同研究者：朝熊裕介（兵庫県立大学大学院工学研究科）

1. 研究目的

食塩は、蒸発法の多重効用缶による濃縮晶析による生産されている。そのような状況で生産される食塩には海水中の共存成分（K, Mg, Ca イオン）が不純物として若干混入している。厳密に不純物濃度をコントロールするためには、装置形式、攪拌方法、種結晶などの操作方法と純度の関係を定量的に関係付けることが必要となる。そして、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操作が可能になる。

連続式スラリー懸濁製品混合抽出（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、粒径及び粒径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。これまでに、いくつかの結晶の MSMPR 晶析操作における母液の混入機構について報告した。KCl 結晶のような比較的やわらかい結晶は、成長とともに磨耗成長が支配的になり、それにより不純物の混入が増えること、KDP 結晶のような硬い結晶は、小粒径で凝集結晶が多く生成し、その凝集結晶の不純物の混入が大きく、また大粒径の成長速度の増加によっても不純物の混入が大きくなることを明らかにした。さらに、有機不純物成分の動力学的、熱力学的不純物の分配についても KDP 結晶に関して報告し、単一結晶成長の関係が MSMPR 操作においても適用できることを示した。

本研究は、結晶中への不純物混入に及ぼす晶析操作の影響を検討し、食塩を用いて効率の良い MSMPR 晶析操作を確立することを目的とする。

2. 研究経緯

硬度や結晶系の異なる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^{1,2)}。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¹⁾。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ことがわかった²⁾。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。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^{3,4)}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⁵⁾。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。

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、スラリー抜き出しが難しくなる。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。スラリー抜き出し、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。以上の特徴を備えた実験装置の概略図をFig.1に示す。

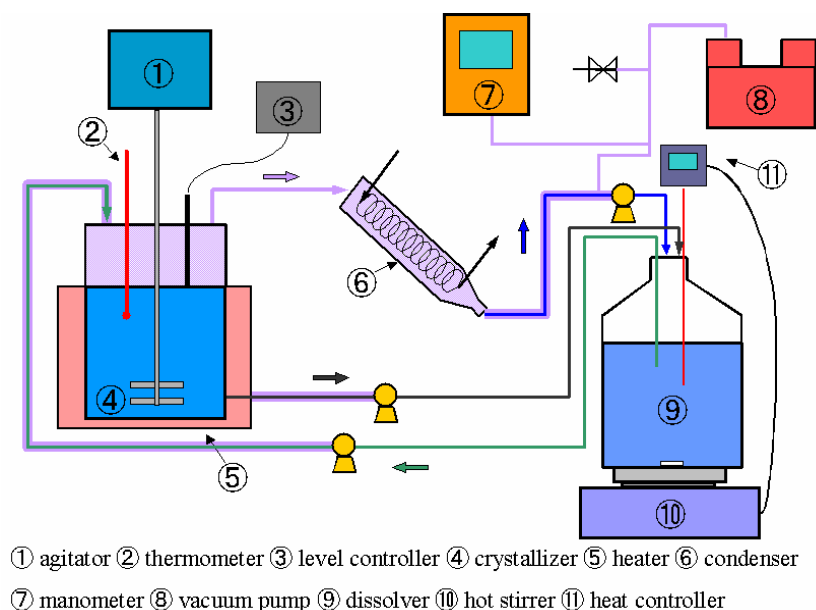


Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus

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、不純物として海水共存成分(KCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2$)を溶解させた。溶液の濃度は30°C飽和にし、ヒーターで攪拌しながら50°C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350 rpm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500 mL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1.5 Lにした。この操作により、晶析槽内の懸濁密度を設定した。その後、蒸気は凝縮させて溶解槽内に戻し、連続運転を開始した。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から晶析槽に送った。この原料液の供給量を操作し、滞留時間を制御した。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、溶解槽に戻し、再溶解させた。懸濁液の抜き出し量は液面計を用いてポンプを制御し、100 mLに調節した。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100 mL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。また、晶析槽内に残った懸濁結晶も同様に測定し、両者にあまり違いが無いことを確認した。次に、各粒径の結晶粒子群の含まれる不純物成分(K, Mg, Ca)を原子吸光分析装置(Shimazu, AA660)やイオンクロマトグラフ(TOA, IA-100)により分析した。

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)初期懸濁液密度、4)不純物濃度である。なお、攪拌条件はプロペラ式で350 rpmで行った。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。前年度は、蒸発速度、滞留時間、初期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。昨年度の原料の食塩濃度は100%, 97%, 90%, 85%, 80%で実験を行った。溶解槽の温度は50°C、晶析槽の温度は約50°Cでその操作圧力9-10 kPaでコントロールした。なお、蒸発速度は230 ml/hr、滞留時間は1 hr、初期懸濁液密度は5%である。

今年度は、蒸発速度を前年度と同様に固定し、原料の食塩濃度を苦汁の組成に近い50%一定にして、滞留時間を变化させて煮詰度を変えた晶析実験を行った。これまでの実験条件をTable 1に、溶液組成をTable 2に示す。

Table 1 Experimental conditions

	前年度	今年度
攪拌速度 [rpm]	350	350
溶解温度 [°C]	50	50
晶析槽温度 [°C]	50~55	50~55
圧力 [kPa]	9~10	9~10
蒸発速度 [mL/h]	231	231
ヒーター電圧 [V]	98	98
懸濁密度 [%]	5	5~13
滞留時間 [h]	5	1~1.5
不純物濃度 [wt%]	0~20	50

Table 2 Impurity concentrations in the solution

不純物濃度 [%]	KCl [%]	MgCl ₂ [%]	CaCl ₂ [%]	NaCl [%]
0	0	0	0	100
3	1	1	1	97
10	4	3	3	90
15	5	5	5	85
20	7	7	6	80
51.03	15.78	30	5.26	48.79

4. 実験結果と考察

4.1 粒度分布

不純物濃度 50% の条件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. 2 に示す。前回までの実験と同じく、多少曲線の部分もあるがいずれの場合のほぼ直線に近く、見かけ上凝集や磨耗による影響は出ていないことがわかった。

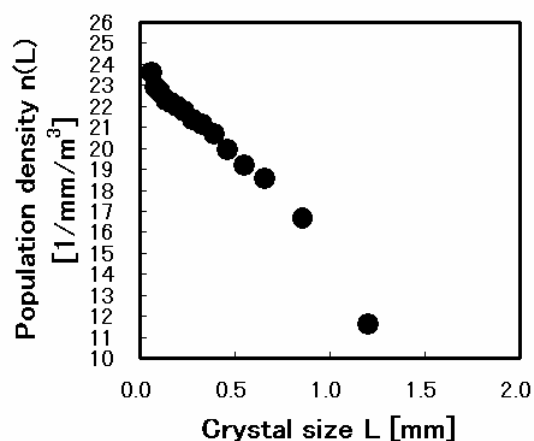


Figure 2 Population density vs. crystal size

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、核発生速度と不純物濃度の関係を Fig. 3, Fig. 4 に示した。さらに、成長速度、核発生速度と滞留時間の関係を Fig. 5, Fig. 6 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が明らかとなった。この原因は、Fig. 7 に示すように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。さらに、Fig. 8 に示すように同じ苦汁の不純物濃度(50%)でも煮詰度が上がれば懸濁液密度は大きくなり、核発生速度が大きくなり、成長速度が小さくなったと考えられる。

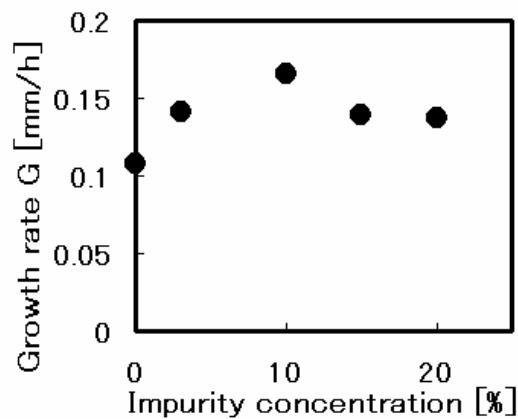


Figure 3 Growth rate vs. impurity concentration

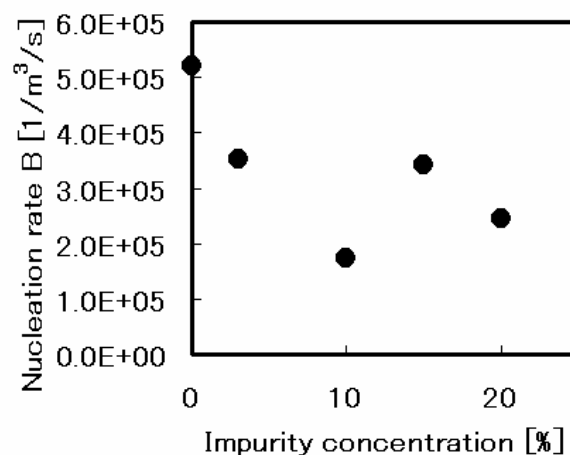


Figure 4 Nucleation rate vs. impurity concentration

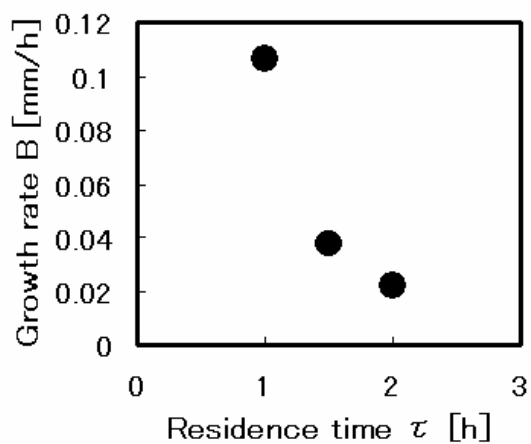


Figure 5 Growth rate vs. residence time

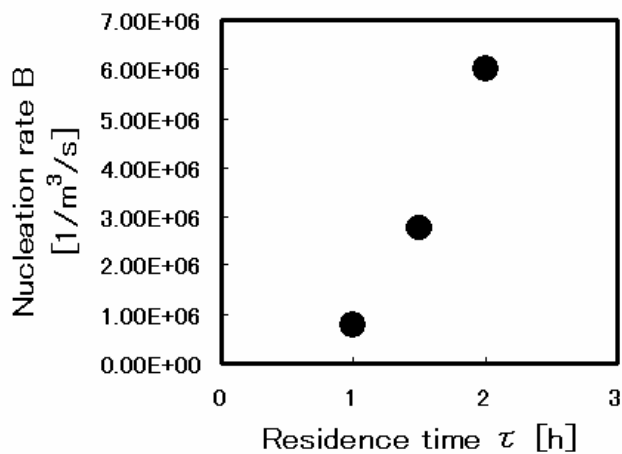


Figure 6 Nucleation rate vs. residence time

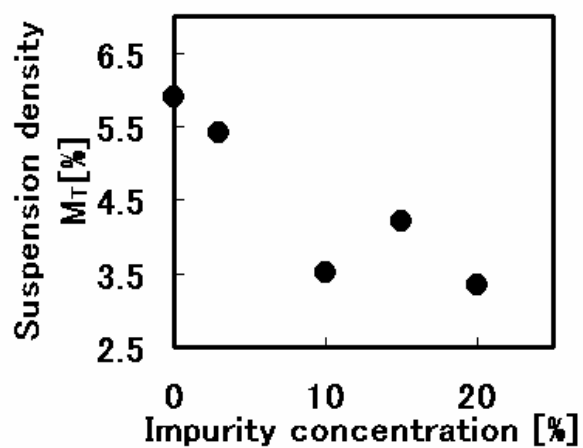


Figure 7 Suspension density vs. impurity concentration in solution

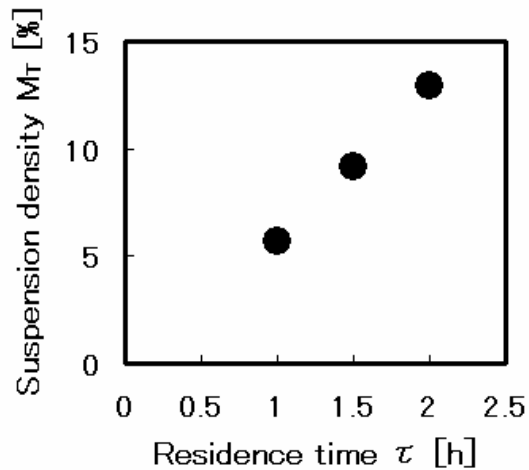


Figure 8 Suspension density vs. residence time in impurity concentration 50%

4.3 硬 度

蒸発式晶析で得られた食塩結晶の硬度を破壊試験により求め、Fig. 9 に不純物濃度 0% の場合の値を示した。食塩結晶は、KDP 結晶などに比べてヤング率が低いので、グラフにおける近似線の傾きがゆるやかになっている。全体的に少し右下がりになっているが、粒径が小さい方が結晶に含まれるクラックの存在確率が低く、強度が上がるという考えと一致している。その他にも食塩結晶には、破壊試験の際、結晶は破壊というより押し延ばされたような挙動を示す。これらも考慮し、今後は不純物濃度及び滞留時間など、各操作因子が結晶硬度に及ぼす影響について検討していく。

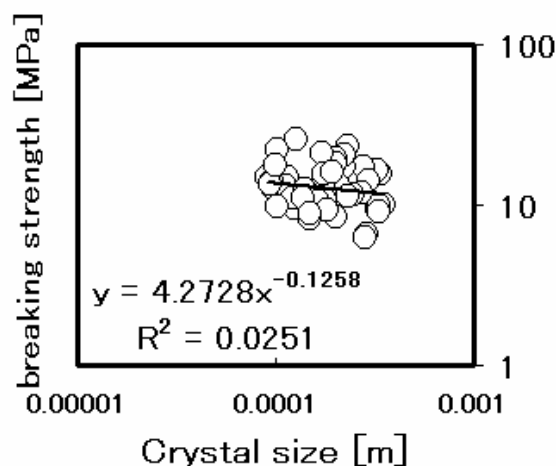


Figure 9 breaking strength vs. crystal size

4.4 結晶中の不純物濃度

この度の条件で得られた食塩の不純物濃度について、原子吸光分析機を用いて分析を行った。いずれも 99% 以上の高純度結晶であった。日本の食塩生産においては、イオン交換

膜による濃縮法が主流であり，晶析操作の溶液中では K が不純物の主成分となる。本研究では Ca, Mg 成分の不純物も分析したが，ここでは K 成分に着目して考察した。なお，Mg, Ca 成分の結晶内濃度はほぼ K 濃度に対して母液と同じ比率であった。母液中の不純物濃度を变化させた場合の粒径と結晶中不純物濃度の関係を Fig. 10 に示す。当然ではあるが，母液中の不純物濃度が上がれば，結晶中の混入する不純物濃度も若干大きくなった。小粒径の場合，著しく不純物濃度が大きくなった。これは KCl 結晶と大きく異なる結果であるが，NaCl 結晶では小粒径の凝集結晶が多く生成したためであると考えられる。一般的に結晶硬度が高くなれば小粒径の結晶ほど凝集しやすい傾向が考えられる。しかし，どの不純物濃度からも得られた結晶粒子群は 300 μm から 500 μm 付近に結晶中の不純物濃度が最小となる粒径が存在することがわかった。大粒径の結晶中での不純物の増加は，KCl と同様の磨耗成長によるものと考えられる。Fig. 11 には Fig. 10 を分配係数として示した。分配係数も不純物濃度と同様の傾向が見られるが，やや母液の不純物濃度によらず収束性が良かった。液の不純物濃度が上がれば，懸濁液密度が下がり，成長速度が大きくなり，それによって若干結晶中の不純物が増加したと考えても合理的である。次に，滞留時間を変化させた場合の粒径と結晶中不純物濃度の関係を Fig. 12，分配係数を Fig. 13 に示す。粒径と純度の関係は Fig. 10 とほぼ同様であり，滞留時間による違いはあまり見られなかった。滞留時間が多くなれば，煮詰度が高くなり，懸濁液密度も高くなる。そして，成長速度は遅くなり，核発生速度は速くなる。このことから考えても，煮詰度を高くして成長速度を遅くすれば，若干純度の良い結晶が得られるものと考えられる。

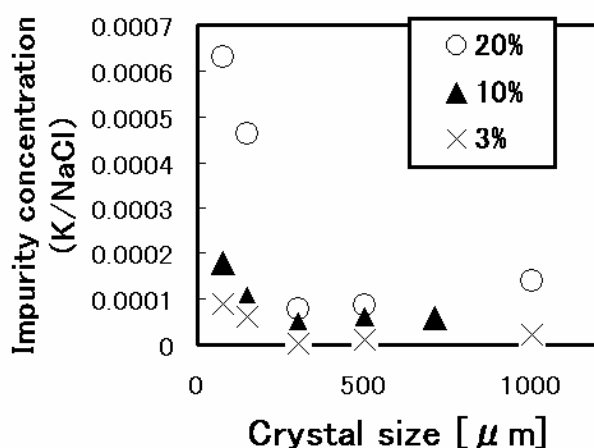


Figure 10 Impurity concentration of K vs. crystal size

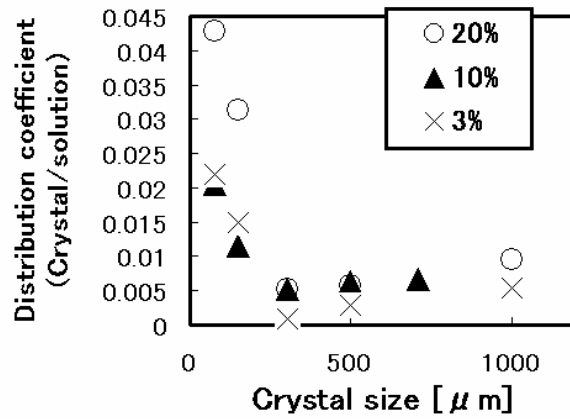


Figure 11 Distribution coefficient of K vs. crystal size

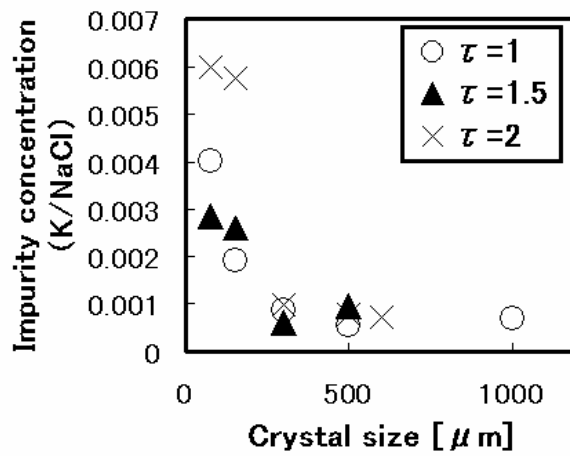


Figure 12 Impurity concentration of K vs. crystal size

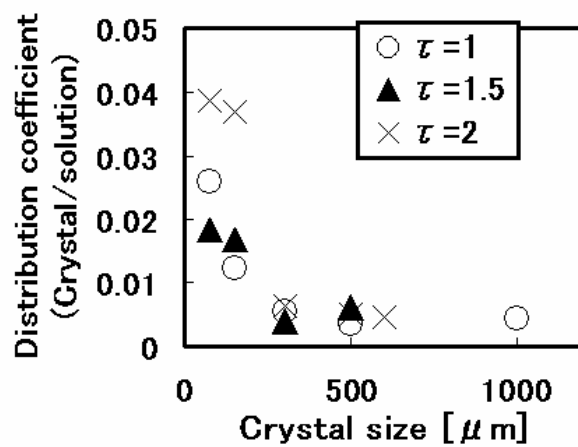


Figure 13 Distribution coefficient of K vs. crystal size

5. まとめと展望

本助成により蒸発式連続 MSMPR 晶析装置を製作し、食塩生産に関する不純物混入現象や結晶製品粒径と操作因子の関係について検討できた。それにより、これまでの冷却式の連続 MSMPR 晶析から得られた硬度の異なる KCl や KDP 結晶製品と比較することができるようになった。

母液中の不純物濃度の影響では、結晶中の不純物の絶対濃度では母液の不純物が少ない方が良い結晶製品が得られたが、相対的な分配係数では、不純物濃度の高い母液からも良い結晶製品が得られることがわかった。苦汁に近い不純物濃度の母液からの操作では、滞留時間の大きい、煮詰度の高い操作でも純度の良い結晶製品が得られたが、成長速度が遅く製品結晶の粒径は小さくなった。

さらに大局的な観点から見れば、NaCl 結晶は硬度では KCl 結晶と KDP 結晶の間であり、そのことから不純物の混入現象は磨耗成長と凝集成長の両方が観察されたことは想定できる結果であった。しかし、結晶中の不純物濃度は、KCl や KDP と比較して少なくなった。

食塩の晶析操作では、過酷な条件でも純度の高い結晶が得られているが、凝集成長と磨耗成長を回避してより品質の高い結晶を得るための操作も開発余地があると思われる。そして、生産速度を上げた操作でもより品質の高い結晶製品が得られることが期待できる。

食塩を含めたさまざまな結晶製品に対して純度、粒径と操作因子の普遍的な関係を求めるために、結晶物性として硬度を加味した整理方法を開発したい。

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, Sep. Purif. Tech., 2005, 43, 71-76
- 3) H. Miki, R. Fukunaga, Y. Asakuma, K. Maeda and K. Fukui, Distribution of Dye into KDP Crystals in a Continuous MSMPR Crystallizer, Sep. Purif. Tech., 2005, 43, 77-83
- 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. Inclusion of Mother Liquor inside KDP Crystals in a Continuous MSMPR Crystallizer, Cryst. Res. Technol., 2004, 39, 1006-1013

Research and Development of an MSMPR crystallization of NaCl for the purpose of purification of suspended crystals, 2nd Report

Kouji Maeda, Keisuke Fukui and Yusuke Asakuma
Department of Mechanical System Engineering
Faculty of Engineering
The University of Hyogo

Summary

An experimental apparatus of an MSMPR crystallizer was constructed in order to develop the operation to purify the suspended NaCl crystals. The apparatus performed very good crystallization with stable state. The operative variables in our experiments were impurity concentration in the solution and slurry density (as a function of residence time). As for the concentration process of seawater, the membrane process is the primary method in Japan. Therefore, K component is the significant since impurity components are Ca, Mg, and K in seawater.

We obtained CSD (crystal size distribution) of product NaCl crystals at different operative conditions. The CSD ranged from 100 μm to 1,000 μm . The CSD data were correlated by the population balance equation, and could be adjusted by a linear relationship between crystal size and population density. 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. Impurity concentration in the suspended crystals increased proportional to impurity concentration in the solution, and distribution coefficients of K increased with impurity contents in the solution. Impurity concentration had a minimum value as a function of crystal size. Small crystals had much impurity, and impurity concentration decreased immediately with crystal size, and it increased slightly with crystal size again. The inclusion mechanism of NaCl crystals was similar to both KCl crystals with attrition growth and KDP crystals with aggregation of small crystals. We also considered the hardness of NaCl crystals as a function of crystal size, too.