
助成研究報告書

理工学プロジェクト研究

(2003－2005年度)

食塩晶析工程の高効率化

Project Research on Salt Production Process Characterized
by High Productivity

The Salt Science Research Foundation
Project Research Report

平成19年3月



財団法人ソルト・サイエンス研究財団

プロジェクト研究報告書 目次

理工学分野

03A-05A 食塩晶析工程の高効率化

1 緒言	
豊倉 賢 (早稲田大学名誉教授)	1
2 本プロジェクト研究の概要	
豊倉 賢 (早稲田大学名誉教授)	3
3 副題別研究報告	
3. 1 結晶の成長過程に及ぼす操作条件の影響	
上ノ山 周 (横浜国立大学)	7
3. 2 光センサーによる結晶核発生速度の測定	
清水 健司 (岩手大学)	2 1
3. 3 食塩晶析装置での過飽和溶液内の過剰微小結晶数の制御	
滝山 博志 (東京農工大学)	2 5
3. 4 微結晶の付着現象による結晶成長速度向上の検討	
長谷川 正巳 (塩事業センター)	3 3
3. 5 食塩晶析装置内における微結晶割合が結晶成長速度に及ぼす影響	
尾上 薫 (千葉工業大学)	4 3
3. 6 晶析工程における所要エネルギー最小化のためのプロセス設計技術の検討	
外輪 健一郎 (徳島大学)	5 3
4 高効率・省エネルギー工業晶析操作プロセス構築に向けての検討	
4. 1 最適設計システムを利用した晶析工程の設計計算例	
外輪 健一郎 (徳島大学)	6 5
4. 2 各種製塩装置のモデル設計	
上ノ山 周 (横浜国立大学)	6 9
4. 3 晶析装置設計線図を用いた分級層型晶析装置の設計	
長谷川 正巳 (塩事業センター)	7 3
4. 4 ドラフトチューブを用いた結晶の浮遊分散の最適操作条件に関する検討	
上ノ山 周 (横浜国立大学)	7 5
4. 5 製塩晶析プロセスへの本プロジェクト研究成果の活用と今後への期待	
長谷川 正巳 (塩事業センター)	8 1
5 結言	
豊倉 賢 (早稲田大学名誉教授)	8 3

1. 緒言

豊倉 賢（早稲田大学名誉教授）

我が国では、1997年(平成9年)に専売制度が廃止されて以降、数百ともいわれる多くの塩生産者が誕生し、中国をはじめとする諸外国から多くの塩製品も輸入されたことから、店頭には様々な塩製品が並ぶようになった。さらに、最近では、イラク戦争など中東情勢の悪化による原油価格の高騰、中国やインドの急成長に伴い、我が国におけるエネルギー事情はますます厳しさを増した。こうした情勢の変化は、低廉な塩を安定的に生産することを目標とし、我が国の食用塩シェアにおける約80%(1996年)を確保してきたイオン交換膜法製塩に大きな打撃を与えることとなり、イオン交換膜法を適用する製塩企業では、さらなるコスト低減に向けた取り組みを行う必要性への対処が問題となっている。

一方、現在のイオン交換膜法による製塩工程は、1972年に同法が本格導入されて以来、プロセスの構成は導入当時とほぼ同様であり、技術的な完成度が高い工程であると同時に、裏を返せば技術的に飽和状態にあると考えることができる。そのような中で、晶析プロセスについては、産学共同による工業操作の進歩に貢献する晶

析工学の確立を目指した研究組織が1970年初頭に世界規模で設立され、その後晶析工学・技術の進歩は顕著になった。このような晶析工学に基づいた晶析技術の進歩を受け、日本海水学会では1988年4月に海水利用工学研究会を発足させ、そこにおけるOJT晶析委員会の活動により、豊倉らが提出した晶析装置設計理論を基に最適な製塩晶析装置操作の検討・設計が試みられた。さらに1989年から3年間実施したソルト・サイエンス研究財団理工学プロジェクト研究では、製塩における最適晶析装置および操作に関する基礎的な検討が行われた。これらの研究で得られた成果を検討することによって食塩生産装置内の結晶成長速度等を現行装置内におけるそれより増大させることの出来る可能性を見出した。このような状況を踏まえてさらに検討を加えて、「新しい高効率食塩生産プロセスの構築」を目標としたプロジェクト研究の立ち上げが平成14年度ソルトサイエンス研究財団研究運営審議会で承認され、本プロジェクト研究の開始となった。

2. 本プロジェクト研究の概要

豊倉 賢（早稲田大学名誉教授）

このプロジェクト研究を進めるに当たり、主題研究目的「新しい高効率食塩生産プロセスの構築」のために重要な装置内結晶成長速度・有効核発生速度と操作条件との関係、所望製品結晶の生産に有効な操作法および省エネルギー晶析プロセスの構築等に関する基礎的な6副題を設定し、その各副題に対して単年度毎の目標を設けて研究した。更に最終年度においては各課題の研究成果を「省エネルギー・高効率工業晶析操作プロセスの構築」に向けて検討した。それらの概要を2. AおよびBに示す。

2. A 本プロジェクト研究における6副題研究の概要

ここで紹介する副題研究成果は第3章3. 1～3. 6に掲載されているが、それらの概要を次に示す。

i) 「結晶成長過程に及ぼす操作条件の影響」:

分担研究者 上ノ山 周(横浜国立大学)

食塩蒸発晶析槽における結晶生産効率の向上を目指して、装置内結晶の高懸濁密度・高結晶線成長速度を実現させるために、結晶成長速度に及ぼす操作条件の影響を検討した。実験は回分式攪拌槽を用いて行い、高蒸発速度を達成するための加熱方式の検討をはじめ、結晶高懸濁密度で安定操業を達成するために装置形状ならびに装置内に設置する攪拌翼やその回転速度等の操作条件および初期結晶添加条件を詳細に検討して、食塩蒸発晶析槽における結晶成長速度の大幅な向上実現の可能性を実証する研究を行った。

ii) 「光センサーによる結晶核発生速度の測定」:

分担研究者 清水健司(岩手大学)

製塩工業における生産量向上を目的に、結晶核発生速度の測定技術の開発について検討した。生産量は発生結晶数に左右され、しかも装置内の2次核発生や微結晶の付着現象による数の減少と成長量への関与など現象が複雑である。本研究は、光センサーを用いた濁度の“その場測定システム”による結晶核数変化の把握と生産制御法の検討を目標とし、蒸発晶析装置内に設置できる結晶化プロセスのその場データを入手する光センサーシステムの設計と製作を行い、種々の晶析条件での結晶核発生速度を数種の蒸発速度の下で測定した。

iii) 「食塩晶析装置での過飽和溶液内の過剰微小結晶数の制御」:

分担研究者 滝山博志(東京農工大学)

プロジェクト研究で目標とする高効率晶析操作では、装置内の懸濁密度や結晶成長速度を可能な範囲で大

きくすることが必要である。しかし、これらの操作条件下では装置内の核発生速度が大きくなり、有効結晶核が過剰となる傾向がある。したがって、高効率で所望の製品結晶を生産するには過剰な核発生数を抑制する必要がある。そこで本副題研究では「差し水添加」による未飽和操作をとりあげ、微小結晶の効率的な除去機構を解明するとともに、微小結晶数抑制のための新規操作法を提案することを目的とした。この一連の研究において減圧晶析装置では、一定のエネルギー投入量で微小結晶抑制効果を大きくするには、局所的な高い未飽和を利用することが有効であるとの指針を示すことができた。

iv) 「微結晶の付着現象による結晶成長速度向上の検討」:

分担研究者 長谷川正己(塩事業センター)

晶析装置の高効率化を指向した場合、結晶成長速度を向上させる操作が必要になる。豊倉は、流動層型晶析装置を用いた塩化ナトリウムの結晶成長実験を行い、過飽和溶液中に存在する微結晶や胚種が結晶表面に付着することで結晶成長速度が向上する事例を報告した。このような微結晶や胚種の付着現象を制御すれば、高結晶成長速度を達成できる可能性がある。一方、付着現象が促進されれば、液泡量が増大するなど結晶品質が変化する可能性があり、品質への影響に関する検討が必要となる。

そこで本副題研究では、微結晶の付着現象を利用して高結晶成長速度を実現するための基礎的検討として、冷却式流動層型回分晶析装置を用いて母液中に懸濁する微結晶数が結晶成長速度に与える影響について検討した。また、同装置の他、蒸発式攪拌槽型晶析装置(回分および連続)を用いて結晶成長速度が向上した場合の結晶品質についても検討した。

v) 「食塩晶析装置内における微結晶割合が結晶成長速度に及ぼす影響」:

分担研究者 尾上 薫(千葉工業大学)

食塩結晶工業生産装置内の結晶成長速度に対する過飽和溶液内微結晶の影響を明らかにすることは極めて重要と考え、半回分蒸発攪拌槽を用いて研究した。この研究実験では所定量の種結晶を所定操作温度で飽和状態になった溶液中に添加・懸濁させて、その種晶粒径分布の時間変化を測定した。この操作では、水の蒸発による装置内溶液容量の減少量を相殺するため、塩化ナトリウム飽和水溶液を連続的に供給して水の蒸発速度、溶液の濃度を一定に保った。特にこの実験では種々の方法で装置内過飽和溶液中に発生した結晶核を成長させた微結晶や、別溶液内で生成した微結晶を懸濁成長種結晶層中に共存させ、この微結晶量の種晶成長速度に対する影響を蒸発速度等との関連において明らかにした。

vi)「晶析工程における所要エネルギー最小化のためのプロセス設計技術の検討」:

分担研究者 外輪健一郎(徳島大学)

食塩結晶生産工程で生産量を増大させると所要エネルギー量も増大するため、結晶生産プロセスの省エネルギー化により経済的メリットも増大する。そこで、晶析工程の熱効率が最大となるように、熱交換ネットワークと各晶析缶の運転条件の最適化をシステムティックに行うシステムを、TQ 線図や遺伝的アルゴリズムといった複数のプロセス最適化手法を融合することで構築した。このシステムを活用した設計計算を行い、従来型とは異なる蒸気の利用方法を提案することができた。また、TQ 線図を利用した最適設計では熱交換器の数が膨大になる問題があったが、これを回避する技術の提案も行った。

2. B 各副題研究成果の「高効率・省エネルギー工業晶析操作プロセスの構築」に向けての検討

本プロジェクト研究で行われた副題研究は、食塩結晶生産プロセスを構成する主要操作における重要な現象やそれらの有効な適用法について検討している。一方、本プロジェクト研究の主題は、これらの各副題研究成果を有機的に組み合わせて将来の塩生産業界の発展に貢献する「新しい高効率食塩生産プロセス」の構築を目的にしたものである。その内容は生産プロセスの高効率化を図るためのシステム工学の適用による最適食塩生産プロセスとそのプロセスを構成する晶析装置操作法の提出である。この目標は研究者・技術者の一つの究極の目的である。限られた期間内にその目的を達成することは容易でないが、プロジェクト研究副題分担研究者が協議を重ねて、一定の成果が得られている。ここで検討さ

れた手法による、主題研究目的「新しい高効率食塩生産プロセスの構築」に対する具体的な研究成果の概要を記述する。

i) 本研究では「省エネルギー工業晶析プロセスを構築」するための設定条件を明確にし、その枠内で実現可能な最適晶析プロセスを提案した。ここで、提案したプロセスフローは、現行工業晶析プロセスと同一ではないが、基本的な条件設定思想はほぼ同一であり、各企業・工場の事情に応じた制約条件を明確にして、本研究で設定した条件を修正することによる修正条件に対応した最適晶析プロセスを提出できるように配慮された手法を提案した。

ii) 「高効率食塩晶析装置・操作法」の構築においては、装置容積当たりの所望結晶製品生産量を最大に出来る晶析装置・操作法の提出を目標にした。この研究目標は最近の晶析工学理論に従う(①装置内の結晶懸濁密度を最大値にする。②目的製品結晶を生産できる結晶成長速度を最大値にする。③装置内の有効結晶核発生速度を最大結晶懸濁密度・結晶成長速度で所望製品結晶を生産できる値にする)ことによって達成できると考える。しかし、この3条件は対象とする結晶製品の物性、使用する装置形式・装置サイズ、結晶が生成・成長する溶液特性、共存する不純物、操作温度、装置内の流動特性その他多くの因子の影響を受けるので一般的な方法では決定できない。そこで、これらの条件に対して、その装置が設置される工場や対象物質の特性等の制約条件を考慮して、それらに対する限定条件を課することによって、検討項目を軽減し、対象とする装置、操作法を限定することができる。それらの制約を設けて決められた装置・操作法によって実験を行い、所望結晶が得られた時の装置内の最大結晶懸濁密度と結晶成長速度を、上記最適結晶懸濁密度・結晶成長速度に近い値と見なして装置・操作を設計することが出来る。しかし、小型実験装置で求めた値はそのまま工業晶析装置の設計に適用することは出来ない。その場合は、テスト装置内の操作過飽和度、結晶懸濁液の流動状態をそれぞれモデル化して比較し、大きな差異のある場合はその違いに応じた修正を行うことが必要である。

本プロジェクト研究では、2. B i)の「最適晶析プロセスの提出に対する計算例」として2. A vi)「晶析工程における所要エネルギー最小化のためのプロセス設計技術の検討」を担当した外輪らが、分担副題研究成果を適用して熱損失を無視した理想状態下の晶析プロセスを提出し、本総括報告書第4章4. 1に纏めている。この

計算結果はそのまま工業操作に適用できないかも知れない。しかし、ここで開発された手法は、計算の設定を対象とするプロセスに応じて柔軟に対応出来るようになっていいる。計算のモデルを対象に合わせて修正して計算すれば、省エネルギープロセスの構築に有用な情報は得られると期待できる。

2. B ii)「高効率食塩晶析装置・操作法」の提出については、2. A i)「結晶成長速度に及ぼす操作条件の影響」を担当した上ノ山らが、実測した結晶成長速度を用いて、モデル設計式で計算した装置容積と実験結果を取得した装置サイズを比較した。その計算手順および計算結果は第4章4. 2に報告している。この計算では、必要な数字がすべて実測されていないので、厳密な比較は出来ないが、その数値の差異は不足測定値に対して仮定された数値の誤差範囲程度で一致していたとみなせた。さらに、その数値を用いて年間 25 万トンの食塩結晶を生産する連続完全混合型晶析装置の設計を行っている。一方、一連の研究で得られたデータを用いて連続運搬層型晶析装置の設計計算を実験室サイズおよび年間 25 万トン生産する装置を想定して計算している。この計算ではモデル装置として均一粒径の結晶を生産する装置としているが、そのような製品を生産する装置を設計するには分級脚を設置する必要がある。ここでは、そこまで行ってないが、この形式の工業規模装置をラボデータから設計したのは初めてであり、小型装置データから工業装置を設計する道筋を示している点でその意義は極めて高い。

また、第4章4. 3では2. A iv)「微結晶の付着現象を利用した高結晶成長速度の実現に関する検討」を分担

した長谷川らが、一連の研究で行った分級層型装置で実測した結晶成長速度の測定データを用いて、晶析装置設計線図に操作点を点綴した。その結果より、線図に点綴したような結晶成長速度の得られる工業晶析装置が建設出来れば、現行装置生産速度の 14 倍程度の高効率化を達成できることを示している。

一方、装置内部に攪拌翼を設置した工業晶析装置を設計する場合、装置内の懸濁結晶をほぼ均一状態に分散循環するように操作することが重要である。攪拌槽型装置の場合比較的大きな結晶が生成すると、それらは装置底部に沈積・浮遊し、装置全体を有効利用した操作を行うことが困難になる。そのような場合、装置内部にドラフトチューブを設置することが多いが、その最適設計に関する研究は殆どない。上ノ山らは第4章4. 4において、ドラフトチューブを用いた結晶浮遊分散の最適操作に関する検討を行い、ドラフトチューブ内外断面積比を 0.6 に細くすることによって低動力で良好な固体粒子の浮遊分散・循環が出来ることを示している。

第4章4. 5では「製塩晶析プロセスへの本プロジェクト研究成果の活用と今後への期待」について長谷川が、製塩工業界の技術実情を踏まえて本プロジェクト研究に対する総括とこれからの活動に対する提言を纏めている。

ここに、本プロジェクト研究スタートの経緯と3年間行った研究概要を示した。それら研究成果等の詳細は第3および4章に掲載されている。製塩企業で食塩生産に携わる技術者はそれらの内容を検討頂き、これらの研究を行った副題分担者と直接討議頂いて、製塩業界発展のお役に立てられることを期待する。

3. 副題別研究報告

3. 1 結晶の成長過程に及ぼす操作条件の影響

上ノ山 周 (横浜国立大学大学院工学研究院)
仁志 和彦 (横浜国立大学大学院工学研究院)
三角 隆太 (横浜国立大学大学院工学研究院)

1. 緒言

食塩晶析工程の高効率化、すなわち装置単位容積当たりの結晶生産速度を増大させるためには、装置内の平均結晶成長速度および懸濁密度の増大が大きな課題である。本サブテーマでは回分式実験晶析装置を用い、高懸濁密度、高線成長速度蒸発晶析の可能性について実験的に検討した。

平成 15 年度には、先ず熱媒循環型外部ジャケット加熱方式の蒸発晶析装置を作製し、攪拌翼の回転方向および回転数が結晶成長過程に及ぼす影響、すなわち攪拌流動、結晶浮遊・分散状態が結晶成長速度に及ぼす影響について検討した。また蒸発晶析槽内の結晶粒径分布の経時変化をオンライン的に計測する手法の確立を行った。その結果、最大蒸発速度 0.263 kg-水/hr の蒸発晶析実験装置および約 20 vol%まで高懸濁密度の晶析槽内の粒径分布測定法を開発することができた。これらの装置、手法を用い、種々の晶析条件における結晶粒径分布の経時変化を測定したところ、槽内における結晶の浮遊・分散状態の均一性が結晶成長過程に影響することが判った。あわせて実施した数値シミュレーションを用いた槽内流動状態の検討からも晶析槽底部の流動不良が結晶の凝集を生起することが示唆された。これらのことから回分式の晶析装置において結晶成長過程を検討する場合、特に連続晶析装置の基礎データを得ようとする場合には槽内の結晶の浮遊・分散状態の均一性を保つことが極めて重要であることを明らかにした。

平成 16 年度には、さらに高懸濁密度、高線成長速度の蒸発晶析の実現を目指し、高蒸発速度が実現できるドラフトチューブ付き槽内設置型コイルヒータ加熱方式の蒸発晶析装置を作製した。また高懸濁密度晶析に対応するための結晶粒径分布計測法の改良も行った。作製した装置は最大蒸発速度 0.804 kg-水/hr で高速の蒸発晶析実験が可能となった。また計測法の改良により約 40 vol%までの極めて高懸濁密度場での計測が可能となった。同装置において高懸濁密度で存在する結晶を均一に浮遊・分散させる攪拌条件を明らかにしたうえで、結晶粒径分布の経時変化を測定し結晶成長過程を明らかに

した。特に晶析槽内における結晶個数が結晶成長過程に及ぼす影響を明らかにするため、種々の量の結晶を初期添加結晶として晶析初期に予め添加して、晶析を行う検討をした。その結果、適宜な結晶個数濃度を実現することで、30 vol%の高懸濁密度にして 300 $\mu\text{m/hr}$ の高線成長速度の晶析が、換言すれば高効率製塩プロセスの構築が行えることを定量的に明らかにした。また、高懸濁密度での晶析では、結晶の浮遊・分散状態を均一に保つことが極めて難しく、結晶懸濁密度のさらなる増大のためには槽内攪拌状況をさらに改善させる必要のあることが示された。

平成 17 年度は、平成 16 年度の経験から、先ず蒸発晶析槽内における結晶浮遊・分散に関する詳細な検討を行った。高蒸発速度、高懸濁密度晶析の実現性に関する知見を実験室規模の回分式晶析槽を用いて得るためには、結晶浮遊分散状態の均一性は極めて重要である。晶析槽内の結晶は互いに凝集することなく良好に浮遊分散していることが望ましい。高懸濁密度の結晶を均一に浮遊・分散させるために必要となる装置条件、攪拌操作条件を変化させ検討を行った結果、低動力にして高懸濁密度の粒子を均一に浮遊分散させる蒸発晶析実験装置として改良型 3 枚プロペラ翼・ドラフトチューブ付槽内コイルヒータ加熱方式装置を作製し、その操作条件を決定した。同装置を用い結晶懸濁密度 40 vol%に至るまでの高懸濁密度晶析における結晶成長過程の検討を行った。また、高懸濁密度、高線成長速度蒸発晶析における食塩生産速度に関する検討として、これまで実測してきた各種条件の晶析における結晶粒径分布、結晶懸濁密度の経時変化を晶析装置設計線図¹⁾にあてはめ、食塩生産速度を明らかにするとともに、それを具現化するための有効結晶核発生速度について検討した。その結果、モード径 1 mm の結晶が 30 vol%で懸濁する状況において、350 $\mu\text{m/hr}$ の高線成長速度を実現できることを示した。これは連続製塩装置において単位体積当たり 0.43 $\text{m}^3/\text{m}^3\text{hr}$ の結晶生産速度、484 $\mu\text{m/hr}$ の晶析力の実現を示唆するものであり、食塩晶析工程の高効率化の定量的な見通しが得られた。

2. 実験装置ならびに方法

2.1 晶析実験装置

熱媒循環型外部ジャケット加熱方式の蒸発製塩実験装置の概略を Fig. 1 に示す。同装置の晶析槽は加熱ジャケット付ガラス製攪拌槽(内径 130 mm)であり、攪拌翼には翼径 65 mm の 4 枚 45°傾斜パドル翼を用いた。缶内の邪魔板およびドラフトチューブは着脱可能なものとした。晶析槽にはサイフォンラインを介して NaCl 飽和溶液のヘッドタンクが接続されており、蒸発する水量に相当する NaCl 飽和溶液が常時供給されることで液面高さを ± 2 mm で一定に保持する。晶析操作においては所定の回転方向、回転数で翼による攪拌を行いながら、加熱ジャケットに熱媒を循環させることで蒸発晶析を行った。

晶析の対象母液としては Table 1 に示す組成で調製した人工かん水¹⁾を用いた。また晶析中に供給する NaCl 飽和溶液は 20°C の室温において調製した 0.358 kg-NaCl/kg-water のものを用いた。同装置を用いた場合、最大蒸発速度 0.263 kg-水/hr (生産速度 27 kg-食塩/m³hr)であった。

蒸発速度を大きくするために作製したヒータコイルによる加熱を行う装置、すなわちドラフトチューブ付槽内設置

型コイルヒータ式の蒸発晶析装置の概略について述べる。ヒータコイルは、長さ 2 m、外径 4 mm、抵抗 10 Ω のステンレス・シースヒータをコイル状に巻き作製し、1,000 W までの任意の加熱速度で晶析が行えるものとした。水の沸騰実験および実際の食塩晶析実験を行い、蒸発速度および結晶の析出状況の確認を行った。Fig. 2 にヒータコイルを用いた晶析実験における沸騰の状況を示す。蒸発速度が向上したため、ジャケット加熱の場合よりも槽内で発生する気泡が増加した。同コイルを用い供給電力を 1,000 W とすることで最大蒸発速度は 0.804 kg-水/hr (生産速度 85 kg-NaCl/m³hr)となり熱媒循環型外部ジャケット加熱方式装置に比較して 3 倍以上の高蒸発速度が実現された。

晶析槽内の結晶粒径分布を測定し、結晶成長過程を検討するためには、晶析槽内で結晶が均一に浮遊・分散した状態であることが望ましい。結晶の浮遊・分散状態の向上を目指し、ドラフトチューブ、攪拌翼形状を詳細に検討した改良型 3 枚プロペラ翼・ドラフトチューブ付槽内コイルヒータ加熱方式装置を作製した(詳細については 4. 4 節を参照)。

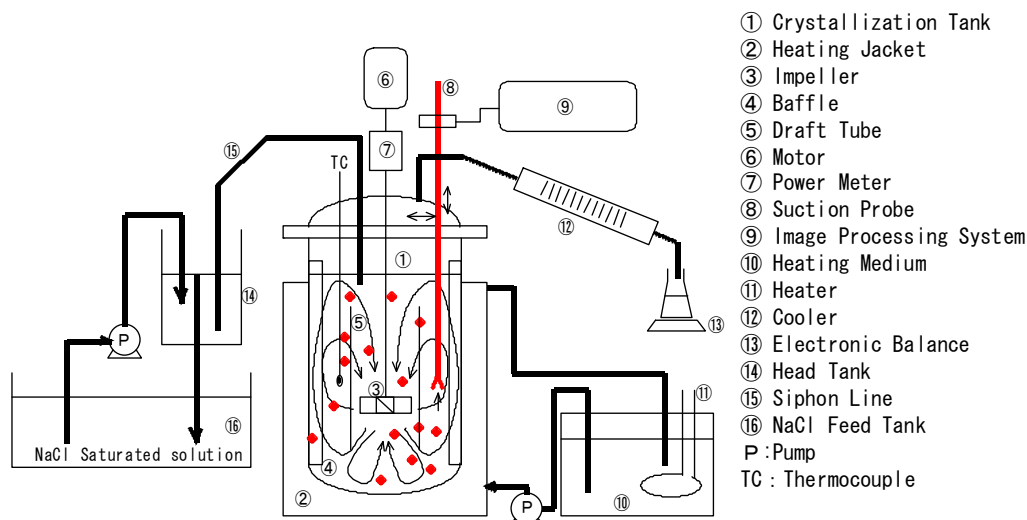


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 The component of artificial saline water

Salts	[kg/kg-water]
NaCl	0.283
MgCl ₂ ·H ₂ O	0.167
KCl	0.062
CaCl ₂	0.038



Fig. 2 Crystallization using a heating coil (before nucleation)

Fig. 3 にドラフトチューブを設置した晶析槽 (DT 晶析槽) の概略を、DT の形状および攪拌翼の形状を Fig. 4, 5 に示す。DT 攪拌槽は前記したヒータコイルを用いる検討をふまえ、外周にヒータコイルが 2 本巻いた構成となっており、1,600 W までの電力供給が可能であり、さらに高速の蒸発が可能である。同装置の結晶浮遊・分散性能は各種形状の DT 晶析槽内に、直径 400 μm 、密度 2,500 kg/m^3 のガラスビーズを懸濁密度 30 vol% で投入し、槽外部から流動および浮遊・懸濁状態を観測することで行った。なお、この状態は固体粒子の終末速度で考えた場合、460 μm の NaCl 結晶が懸濁密度 30 vol% で浮遊・分散している状態に相当する。上記の浮遊・分散実験を行い DT の直径が小さく、内側に邪魔板を設置した DT-3 で 3 枚プロペラ翼を設置した場合、均一な浮遊・分散状態が得られることが判った。また、およそ 30 vol% 以下の懸濁密度においては攪拌翼部において上向きの流れを発生するように攪拌した方 (上向き攪拌) が低回転数で均一な浮遊・分散状態が得られ、30 vol% 以上の高懸濁密度では翼回転方向を逆にした下向き攪拌の方が良好な浮遊・分散状態が得られることが判った。

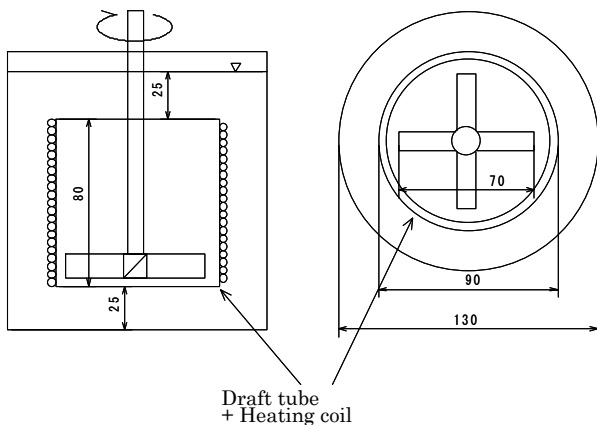


Fig. 3 Draft tube type Crystallizer

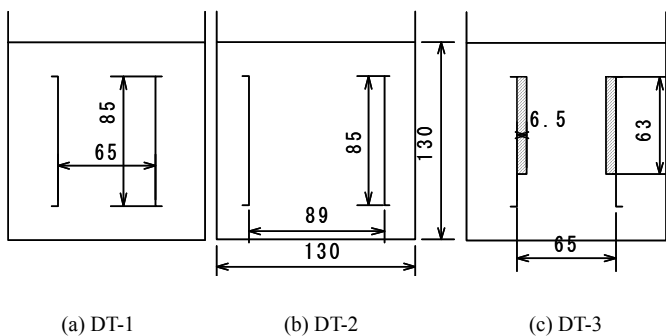
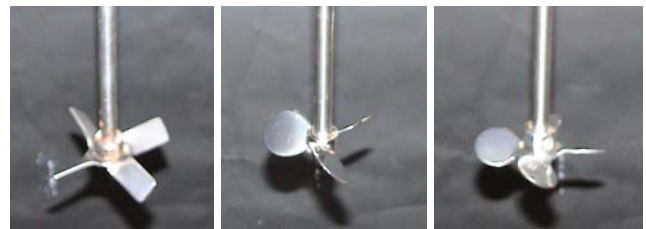


Fig. 4 Specification of draft tubes



(a) 4-blade pitched paddle (b) 3-blade propeller (c) 4-blade propeller

Fig. 5 Shape of impellers

2.2 結晶粒径分布の計測方法

晶析槽内の結晶粒径分布の計測には、報告者らが冷却晶析における研究で実績をもつ外部吸引法と画像処理を組み合わせさせた手法²⁻⁵⁾を用いた。結晶吸引管により NaCl の結晶を含む液流を槽外部の観測点に吸引し、5,000~10,000 個の結晶映像を高速 CCD カメラにより撮影し結晶画像処理することで個々の結晶の粒径を算出した。Fig. 6 には観測点における光学系構成を示した。結晶吸引管の外側には角槽が設置されており、同角槽内に NaCl 水溶液を入れることで円管による光学的歪みを解消し、計測を行った。高速撮影における光量不足を解消するため光源にはハロゲンランプ光源を採用した。使用した高速 CCD カメラの仕様については Table 2 に示した。

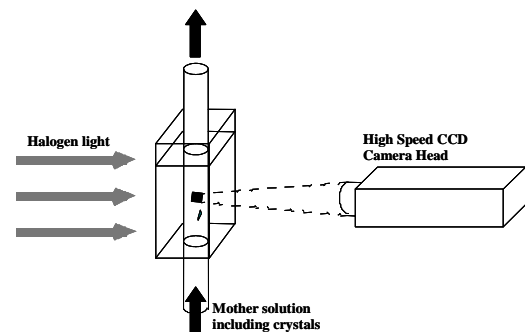


Fig. 6 Optical system on measuring point

Table 2 Specification of CCD camera

Shutter rate	5×10^{-6} s
Frame rate	500 Hz
Vertical pixel number	484
Horizontal pixels number	510
Measuring crystal number	5,000~10,000

結晶画像の解析には汎用画像処理ソフト Image Hyper II (ver.5.21、㈱デジモ)を用いた。高速 CCD カメラによって 2 ms 毎に得られる結晶の映像は、画像処理装置内に記録され個々の粒子の結晶径等を解析する処理を行う。Fig. 7 には処理の一例を示した。カラーで得ら

れた個々の画像は先ず、モノクロ化された後、輝度変換処理を行うことによりグレースケール画像に変換される。同画像を適宜な閾値を設け2値化画像に変換した後、画像上の欠損を補完するため穴埋め処理を行ったうえで、解析領域を設定する。同解析領域内について結晶識別処理を行うことで個々の結晶に識別番号(図中では①～⑤)を付け等価円径、最大径、長軸径、短軸径、アスペクト比(短軸径/長軸径)等の算出を行う。上述の処理を全ての画像について行い、5,000～10,000個の結晶の粒径データを用いて粒径分布を算出した。なお、結晶粒径分布は個々の結晶の投影面積を算出し面積が等価な円の直径を結晶の粒径と見なす、いわゆる等価円径に基づき作成した。

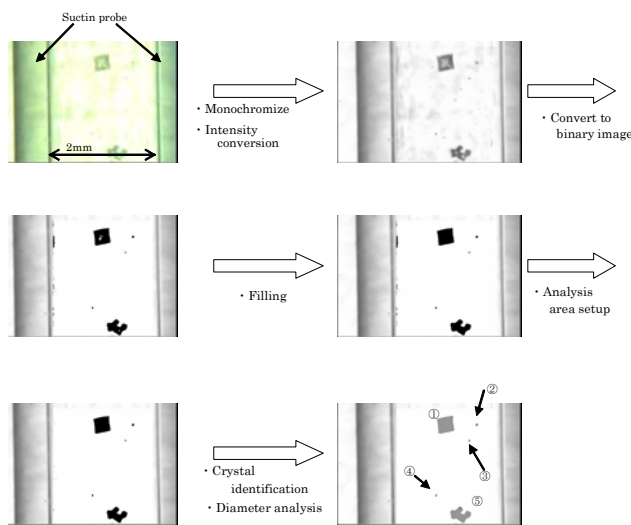


Fig. 7 Example of image processing

高懸濁密度における結晶粒径分布の測定においては、サンプリング管内において結晶が重なり、個々の結晶を識別し、その粒径を計測することが難しくなる。本年度はサンプリング管の観測部の前に枝管を付け(枝管付サンプリング管)、そこから飽和 NaCl 水溶液を注入することで晶析液を希釈する手法について検討を行った。Fig. 8 には検討に用いた枝管付サンプリング管を示した。Fig. 9 には 30 vol% の結晶を含む晶析液をそのまま吸引する従来手法で計測した場合と枝管付サンプリング管を用い希釈して観測した場合の結晶画像を示す。従来の手法では個々の結晶を識別し、計測することが難しいことが判る。一方、枝管付サンプリング管を用い適切な希釈を行った場合には結晶の重なりが解消され個々の結晶として計測が行えることが判った。枝管を設置する角度を変え検討を行った結果、約 30 度の角度で枝管を設置したものをを用いることで、晶析液の流れを阻害することなく計測が行えることが確認された。



Fig. 8 Sampling tube with injecting branch for high crystal concentration

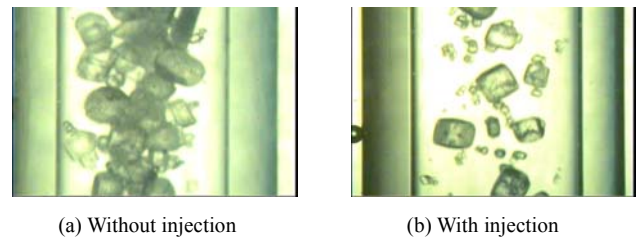


Fig. 9 Crystals image at high crystal concentration ($\phi=30\text{vol}\%$)

3. 実験結果ならびに考察

3.1 ドラフトチューブなし熱媒循環型外部ジャケット加熱方式晶析装置

3.1.1 翼回転方向および翼回転速度の影響

結晶成長過程に関する結果の一例として Fig. 10(a), (b)には種晶を添加しない条件における翼回転方向下向き、翼回転数 5.00 および 5.83 s^{-1} の結晶粒径分布を示した。また同図(c)には結晶粒径分布から算出した体表面積平均径(d_{32})の経時変化を示した。

翼回転数 $n=5.0 \text{ s}^{-1}$ の場合、線成長速度 130 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 程度のほぼ一定の値で晶析が進んでいることが判る。一方、 $n=5.83 \text{ s}^{-1}$ では、80 min から 120 min の間に急激に結晶が成長し、その後、線成長速度は上述した値とほぼ等しくなることが判る。Fig. 10(d), (e)にはそれぞれ 5.0、5.83 s^{-1} の条件で時間 120 min の計測で観測された結晶の一例を示した。同図に示されるように、いずれの場合も粒径の小さな結晶が複数個凝集した状態のものが数多く観測された。下向き攪拌における槽内の結晶浮遊・分散状態は、後述するように槽底部で結晶濃度が高い状態となっており、この領域では複数の結晶の凝集が生じ、結晶粒径の増大に影響を及ぼしたものと考えられる。

Fig. 11(a)-(c)には同様に翼回転方向上向きの場合について示した。上昇流攪拌の場合においては、翼回転数の違いは結晶成長に大きくは影響せず、いずれの場合も線成長速度 130～170 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であった。Fig. 11(d), (e)には下向き攪拌の場合と同様に晶析時間 120 min に

において観測された結晶の一例を示す。同図に示されるように、観測された結晶は NaCl 本来の立方体の形状をしたものが多く見られ、下向き攪拌に比べ、結晶の浮遊・分散状態が良好なため、凝集が抑制されたものと考えられる。

なお 5.83 s^{-1} における晶析では一部、破碎された結晶も観測され、長時間の晶析や高懸濁密度条件での晶析では破碎による結晶の小粒径化が結晶成長に影響を及ぼすことが推察された。

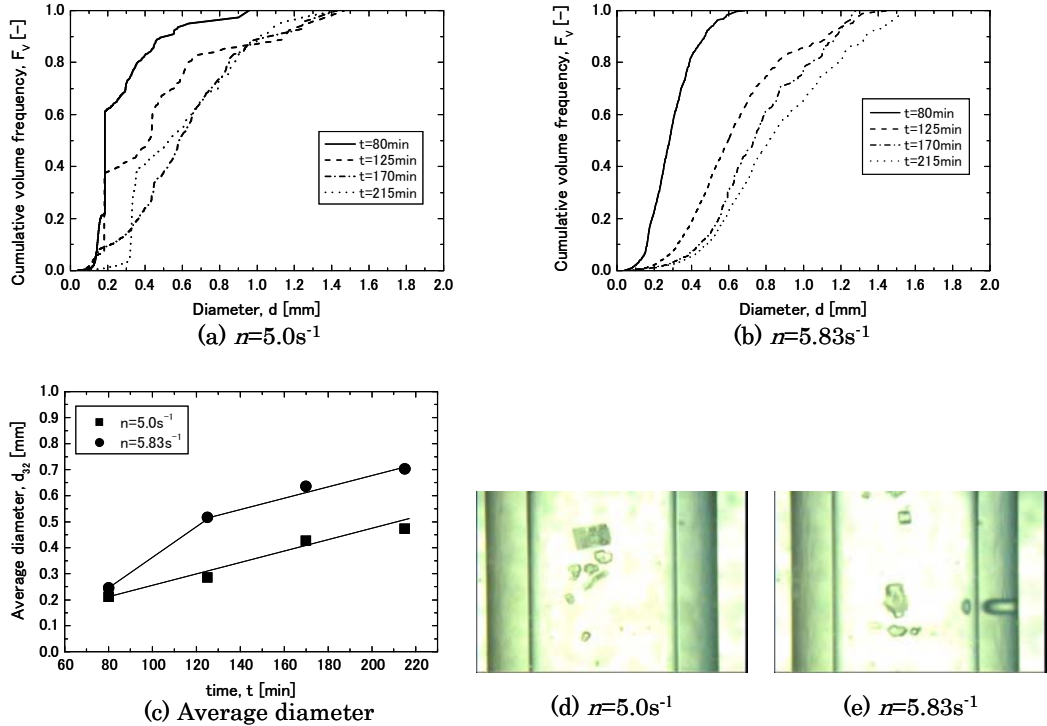


Fig. 10 Temporal variation of the crystal diameter distributions at down-flow

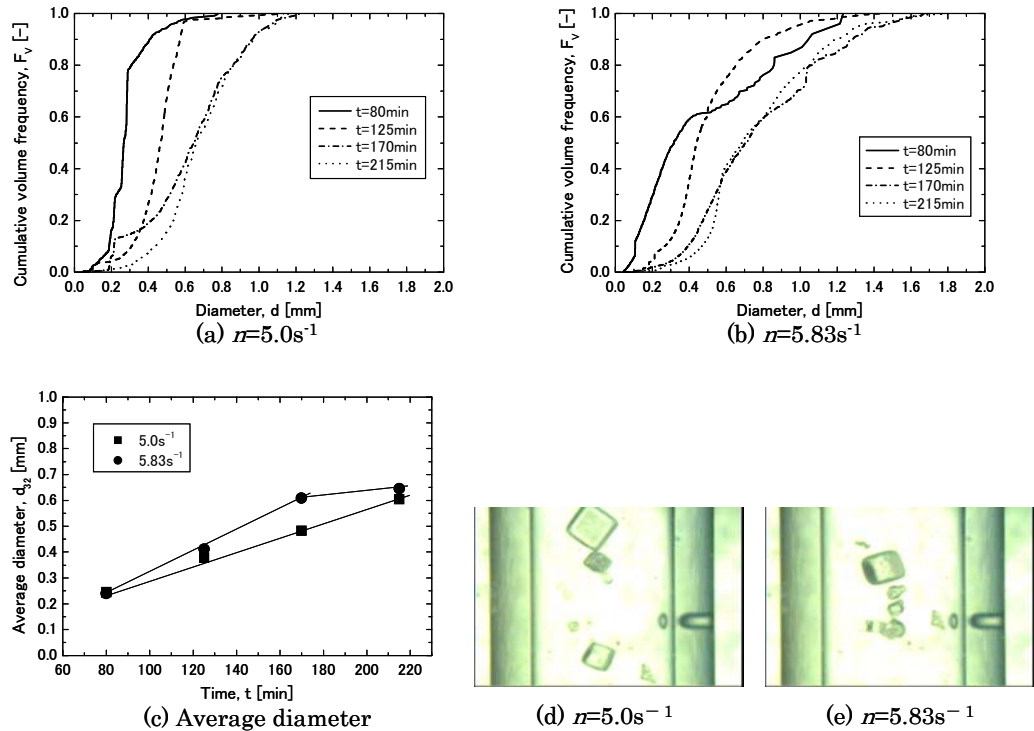


Fig. 11 Temporal variation of the crystal diameter distributions at up-flow

3. 1. 2 蒸発晶析槽内における結晶の浮遊・分散状態

槽内流動に基づく結晶の浮遊・分散状態は結晶の成長速度に影響を及ぼす影響を検討するため、数値解析による槽内流動の検討と可視化実験による結晶浮遊・分散状態の観測を行った。また、槽高さ方向に結晶の吸引位置を変えた粒径計測を行い、結晶浮遊・分散状態の検討を行った。

Fig. 12 には、検討の一例として翼の回転方向を下降流(攪拌翼部で下向き流れが発生)と上昇流(攪拌翼部で上向き流れが発生)とした場合の流速ベクトルの数値解析結果を示した。また同図中の等高線は結晶の浮遊・分散状態に最も関連すると推察される高さ方向の速度(V_z)の大きさを示している。なお、上述の解析は結晶および蒸気泡を含まない攪拌母液均相系を対象に Rflow (株式会社アルフロー社製)を用いて行った。等しい翼回転数(n)において、下降流攪拌に比べ、上昇流攪拌では特に槽底部の V_z が大きくなり結晶の良好な浮遊・分散状態が得られるものと期待される。

Fig. 13 には実際の蒸発晶析中の結晶の浮遊・分散状態の可視化写真を示した。写真に示されるように上昇流攪拌は明らかに浮遊・分散状態が良好であることが確認

された。Fig. 12 に示された流速分布では槽上部の流速分布は下降流攪拌と上昇流攪拌の場合で大きく差はないが実際に蒸発が起こっている晶析場では大きな差異があることが判る。これは、攪拌翼部において発生している蒸気泡が攪拌翼による吐出流の発生を抑制したためと考えられる。

Fig. 14 には槽高さ方向に結晶の吸引位置を変えて粒径計測を行うことにより得られた結晶粒径分布を示した。吸引位置が高くなるに従って、粒径分布は小粒径の結晶が多い分布にシフトしており晶析槽内において分級作用が生じ、必ずしも均一な結晶の浮遊・分散状態が行われていないことを判る。

このような結晶浮遊・分散状態は、結晶成長過程に影響を及ぼす。Fig. 10(c)の下向き攪拌においてみられた結晶粒径の急激な増加は、槽底部の V_z が小さいため、槽底部の結晶濃度が高くなり、複数の結晶の凝集が生じたためと考えられる。また、Fig. 11(c)の上向き攪拌における粒径の変化が滑らかであるのは、上向き攪拌では、比較的大きな V_z 、特に槽底部において下向き攪拌に比べ大きな V_z により、槽内の結晶浮遊・分散が良好であり、凝集が抑制されたものと考えられる。

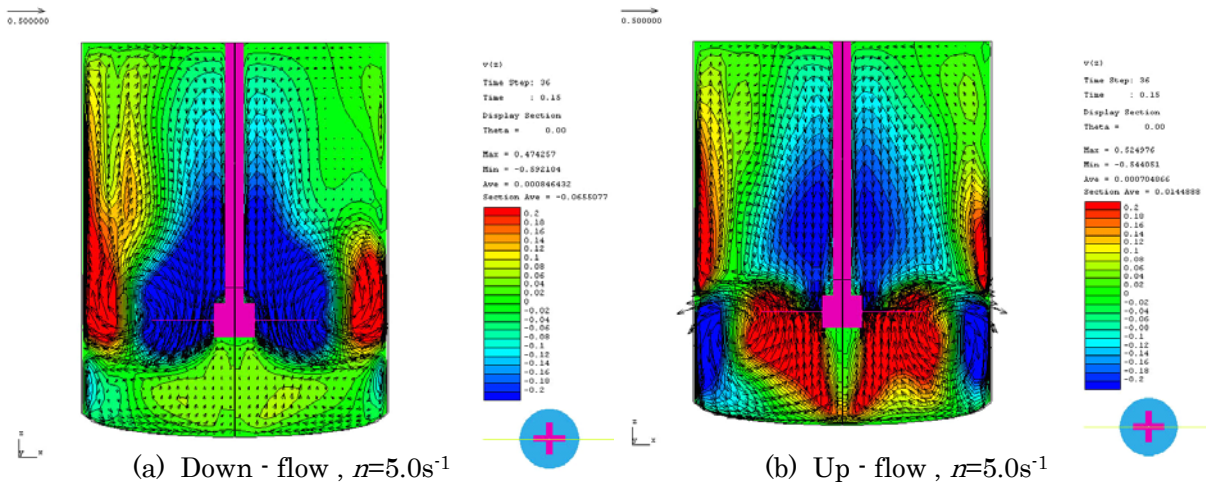


Fig. 12 Velocity distributions for each rotating direction

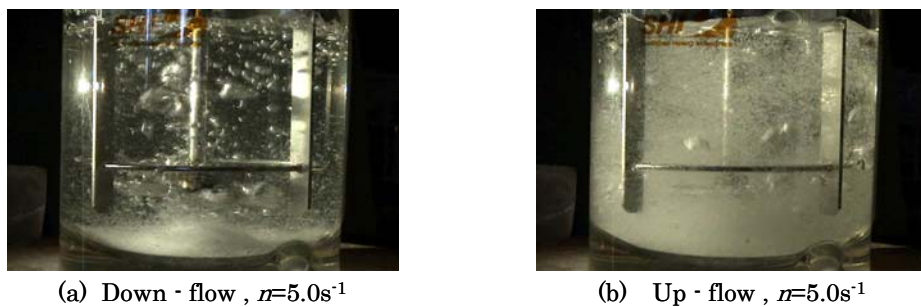


Fig. 13 Observation of floating and dispersion state of crystals

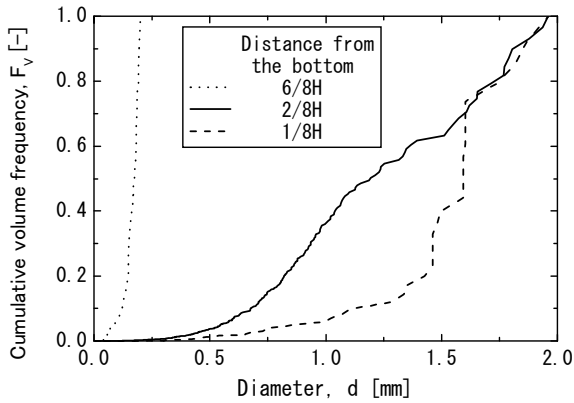
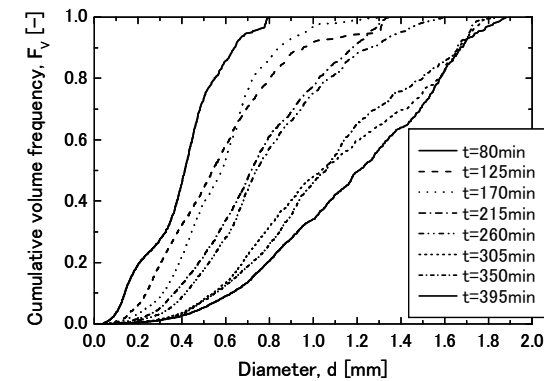


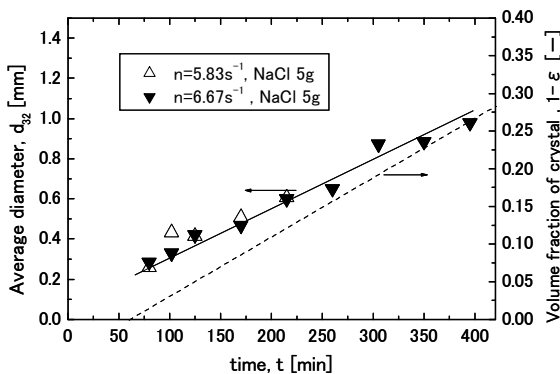
Fig. 14 Cumulative volume frequency at varying suction point ($n=5.83 \text{ s}^{-1}$, $t=305 \text{ min}$)

3. 1. 3 高懸濁密度状態の回分式晶析装置における結晶成長過程の解析

上述の知見に基づき、高懸濁密度に至るまでの結晶成長過程の一例として、種晶 5 g を添加し、上昇流攪拌、翼回転数 6.67 s^{-1} の条件において 395 min まで晶析を行った。結果を Fig. 15 に示す。同図(b)中には蒸発水量から算出した懸濁密度の経時変化を破線で併せて示した。



(a) Up-flow, $n=6.67 \text{ s}^{-1}$



(b) Average diameter

Fig. 15 Temporal variation of the crystal diameter distributions at high volume fraction

同図より、晶析時間 395 min で懸濁密度約 25 vol% に達するまで線成長速度 $135 \mu\text{m/hr}$ で晶析が進行していることが判る。Fig. 16 には Fig. 15(a) に示した粒径分布の経時変化に基づき算出した 90% 篩下径 d_{90} の経時変化を示す。 d_{90} は直線的に増加しており、線成長速度は $210 \mu\text{m/hr}$ と算出された。この値は d_{32} に基づき算出された線成長速度 $135 \mu\text{m/hr}$ を大きく上回っている。大粒径側の代表径である d_{90} を用いて結晶成長速度を評価した場合には、晶析過程における破碎による結晶の微粒化を排除した評価が行えるものと期待される。特に高懸濁密度の蒸発晶析を対象とした回分式の晶析実験では、槽内の結晶浮遊・分散状態を良好に保つため比較的高速の翼回転数をとらざるを得ない。また、晶析時間も長時間となりそれだけ翼による破碎の影響も大きくなる。これらのことから、高懸濁密度状態の回分式晶析装置における結晶成長過程の解析においては d_{90} を用いて結晶成長速度を評価するものとした。

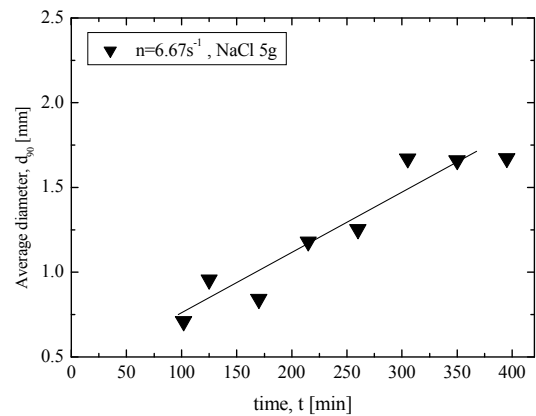


Fig. 16 Temporal variation of the d_{90}

3. 2 ドラフトチューブ付槽内設置コイルヒータ加熱方式装置

3. 2. 1 ドラフトチューブ付槽内設置コイルヒータ加熱方式装置における結晶成長過程

Figs. 17, 18 にはそれぞれドラフトチューブなし熱媒循環型外部ジャケット加熱方式晶析装置(攪拌槽型)およびドラフトチューブ付槽内設置コイルヒータ加熱方式装置(DT 型晶析槽)において蒸発晶析を行った場合の体積基準の累積結晶粒径分布の経時変化を示す。なお両図中の晶析時間はほぼ等しい懸濁密度について示しており、主な晶析条件は Table 3 に示した。また Fig. 19 には、両者の懸濁密度 $\phi (=100(1-\epsilon))$ および結晶個数濃度 C_n の経時変化を示す。なお同図中の懸濁密度は蒸発する水の量から算出したものであり、結晶個数濃度は懸濁密度と個数基準の結晶粒径分布から推定したものであ

る。

攪拌槽型晶析槽における晶析では対応する懸濁密度における結晶粒径が大きなことに特徴があった。これは蒸発速度が遅いため、1次核の発生頻度が小さく、比較的少数の結晶が大きな線成長速度で成長したためと考えられる。このことは、Fig.19 に示した結晶個数濃度がDT 型晶析槽の場合に比較して小さく、100 min ($\phi=2.4$ vol%) 以降はほぼ一定の値となっていることから裏付けられる。

Fig. 18 に示したDT 型晶析槽の結果より、同晶析槽で得られる結晶は上述の攪拌槽型の場合に比較して小さく、成長も遅いことが判る。蒸発速度が速く、なおかつ初期添加結晶を添加していないため1次核発生頻度が高く、Fig. 18 に示されるように晶析時間 140 min ($\phi=7.0$ vol%) まで結晶個数濃度の増大が見られる。最終的に一定となった個数濃度も、攪拌槽型晶析槽に比較し約 10 倍の値を示しており、本晶析条件では1次核発生より多数生成した結晶が成長することが判った。

Table 3 Conditions of crystallization

	Stirred type	DT type
Impeller speed [s^{-1}]	6.7	11.7
Flow direction	up flow	up flow
Initial crystal mass [kg]	0.05	0
Initial crystal diameter[mm]	0.15	—
Evaporating rate [kg/hr]	0.283	0.563

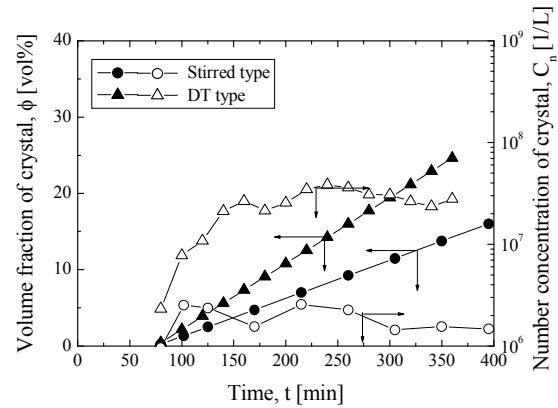


Fig. 19 Volume fraction and number concentration of crystal in stirred type and DT type crystallizer

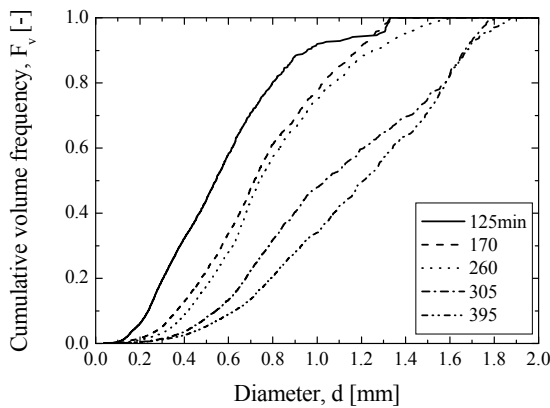


Fig. 17 Cumulative volume frequency in stirred type crystallizer

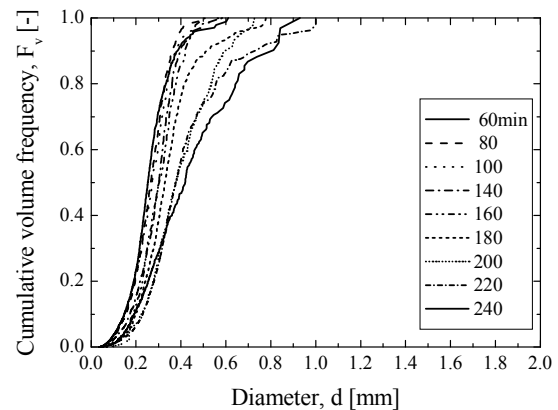


Fig. 20 Cumulative volume frequency at $r_e=0.804$ kg/m³, $M_0=0$

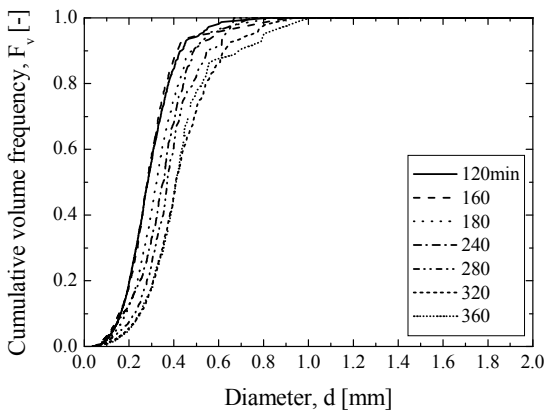


Fig. 18 Cumulative volume frequency in DT type crystallizer

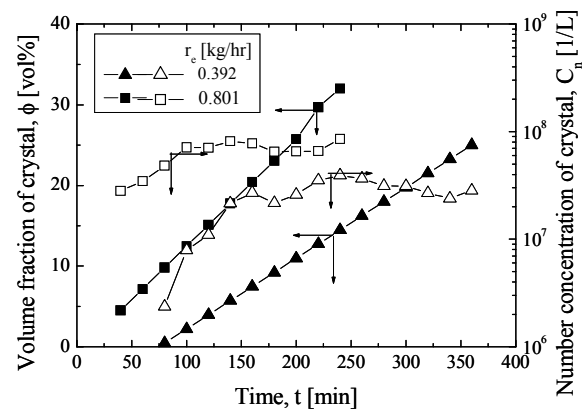


Fig. 21 Volume fraction and number concentration of crystal at $M_0=0$

3. 2. 2 結晶成長過程におよぼす蒸発速度の影響

Fig. 20 に DT 型晶析槽において初期添加結晶を入れず、供給電力を約 2 倍とし蒸発速度 r_e を 0.804 kg/hr とした場合の累積体積粒径分布の経時変化を示す ($r_e = 0.392$ kg/hr の場合については Fig. 18 参照)。また Fig. 21 には、 $r_e = 0.392$ および 0.804 kg/m³ における懸濁密度、結晶個数濃度の経時変化を示す。

Fig. 18 と Fig. 20 の比較より、ほぼ同じ懸濁密度において蒸発速度が大きい場合の方が、むしろ結晶粒径が小さいことが判った。これは Fig. 21 に示されるように、 $r_e = 0.804$ kg/hr の晶析では、急速な水の蒸発により多数の 1 次核が発生し、槽内における結晶個数濃度が 4 倍以上増加しているため、結晶個々の粒径の増加が進まなかったものと考えられる。

高蒸発速度は製塩プロセスの生産性向上のため不可欠な条件であり、高蒸発速度、高懸濁密度の晶析においては槽内の結晶個数を制御することが重要であることが判った。

3. 2. 3 DT 晶析槽における初期添加結晶量と結晶成長過程の関係

前節の検討に基づき、本研究では、蒸発速度 r_e

=0.804 kg/hr の晶析において、初期添加結晶を添加することで槽内の結晶個数濃度を調製し、高蒸発速度、高懸濁密度において個々の結晶を成長させる検討を行った。

Fig. 22 には蒸発速度 $r_e = 0.804$ kg/hr の条件で種々の初期添加結晶量 M_0 において晶析を行った際の結晶粒径分布の経時変化を示す ($M_0 = 0$ の場合については Fig. 20 参照)。また Fig. 23 には、懸濁密度、結晶個数濃度の経時変化を示す。

初期添加結晶量 M_0 を 0.05 および 0.10 kg とした場合、結晶が大きく成長することが確認され、晶析時間 200 min で比較した場合、 $M_0 = 0.05$ kg で結晶が最も大きいことが判った。一方、 $M_0 = 0.19$ kg とした場合には結晶粒径は初期添加結晶を加えない場合とほぼ同程度のものとなった。これは、Fig. 23 に示した槽内の結晶個数濃度と関係し、 $M_0 = 0.05$ kg では晶析槽内の結晶個数が最も少なく、そのため個々の結晶の成長が促進されたものと考えられ、 $M_0 = 0.19$ kg では初期添加した結晶量が $M_0 = 0$ の場合 (1 次核発生による結晶個数) に相当するほど過大であったためと考えられる。

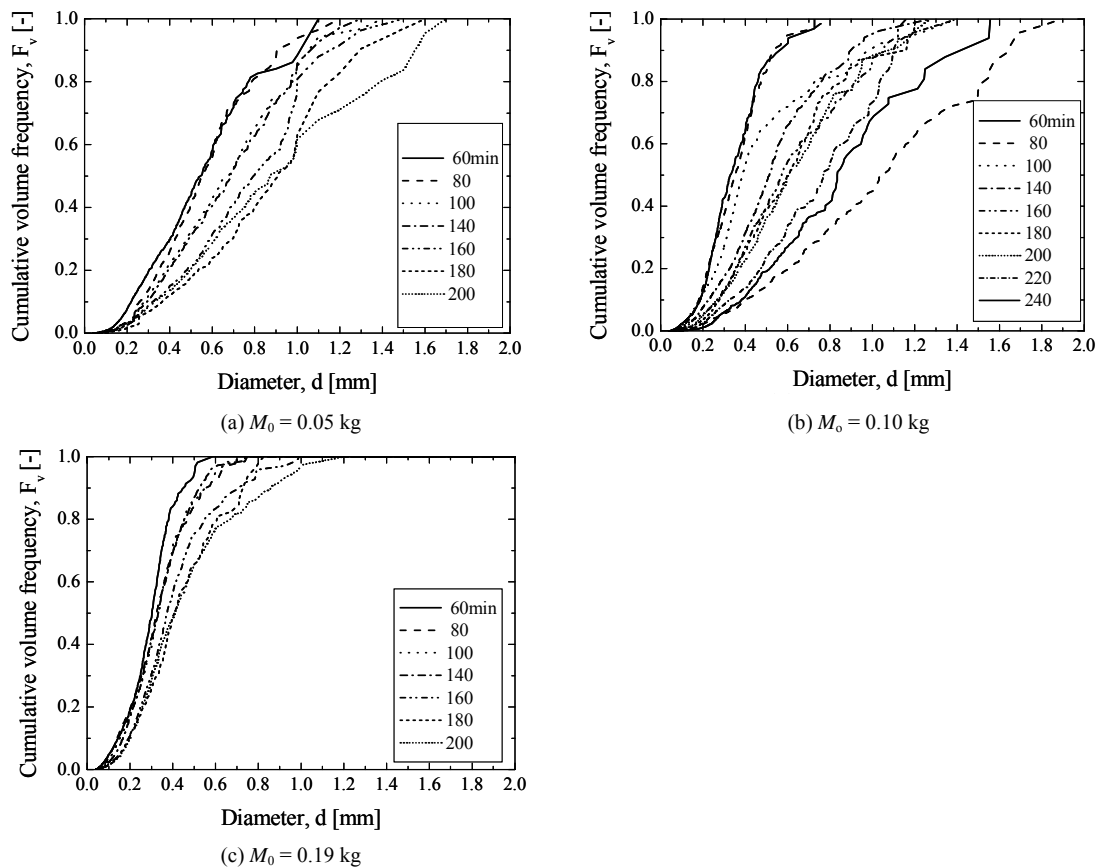


Fig. 22 Cumulative volume frequency at various M_0

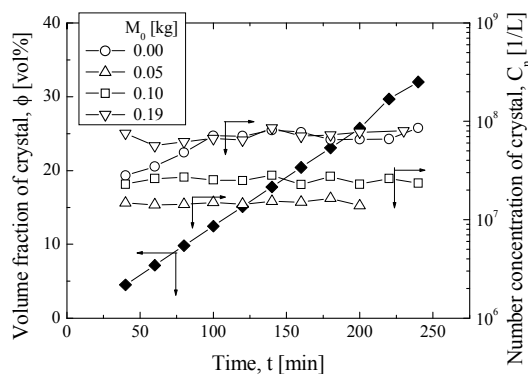


Fig. 23 Volume fraction and number concentration of crystal at various M_0

3. 2. 4 DT 晶析槽における線成長速度に関する考察

Fig. 24 には、上記した DT 晶析槽における、90%篩下径 D_{90} の経時変化を示した。また同図中には、それらに基づく線成長速度の値を示した。なお、ここで結晶粒径に D_{90} を用いたのは、結晶の破碎、1次核発生等、結晶粒径を微細化する因子の影響を排除し、結晶が本来の成長過程により成長する速度を評価するためである。

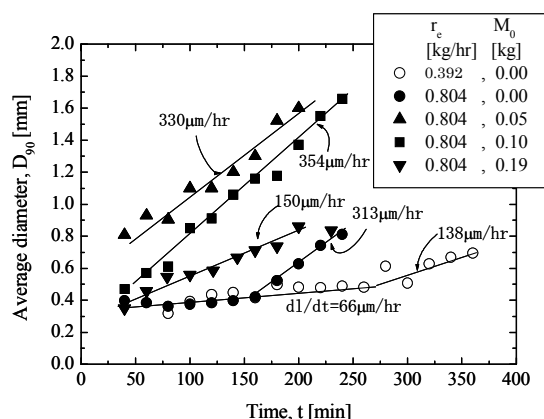


Fig. 24 Growth rate based on D_{90} at various r_e and M_0 in DT type crystallizer

晶析槽内の結晶個数濃度が大きい $r_e=0.392$ kg/hr, $M_0=0$ kg, $r_e=0.804$ kg/hr, $M_0=0$ kg, $r_e=0.804$ kg/hr, $M_0=0.19$ kg の場合、算出される線成長速度 dl/dt の値は小さく、槽内の結晶個数の制御が晶析工程の高効率化、すなわち高線成長速度を実現するために重要であることが確認された。

一方、蒸発速度 $r_e=0.804$ kg/hr, 初期添加結晶量 $M_0=0.05, 0.10$ kg では 30 vol% を超える高懸濁密度に至るまで 300 $\mu\text{m/hr}$ 以上の高い線成長速度を維持できることが明らかになった。

上述した懸濁密度、線成長速度は従来の製塩プロセスにおける値を上回るものであり、本研究により、食塩晶

析工程の高効率化の実現性がより定量的に示されたものとする。

3. 3 改良型3枚プロペラ翼・ドラフトチューブ付槽内コイルヒータ加熱方式晶析装置

高蒸発速度を実現し、低動力、低回転数にして結晶の均一な浮遊・分散状態を得ることを目的として作製した改良型 3 枚プロペラ翼・ドラフトチューブ付槽内コイルヒータ加熱方式晶析装置(改良型 DT 槽)における検討について示す。同晶析槽は内径 130 mm の透明ガラス製で、内径 77 mm、外径 85 mm、長さ 94 mm のステンレス製ドラフトチューブを上端が液面から 18 mm の位置となるように設置した。ドラフトチューブの内側上部に邪魔板を対角位置に 2 枚取り付け、攪拌翼は 3 枚プロペラ翼を用いた。攪拌翼の回転方向は下向きとし、回転数は 9.17 s^{-1} に設定した。ドラフトチューブの外側にコイル状に巻いた 2 本のシース型フレキヒーターを用いて槽内溶液を加熱した。装置の詳細および翼回転数の選定方法については後述する 4. 4 節に示した。Fig. 25 には同装置における沸騰時の状況および結晶懸濁密度 37 vol% での状況を写真で示した。同装置を用いることで、極めて高懸濁密度の蒸発晶析において均一な浮遊・分散状態での結晶成長過程の検討が可能となった。

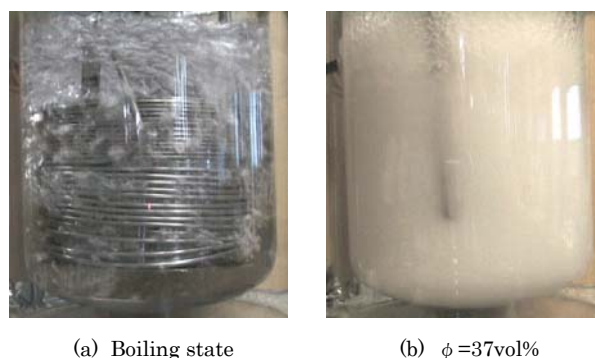


Fig. 25 Observation of floating and dispersion state of crystals

Fig. 26 にコイルに対する供給電力 1,200 W (蒸発速度推定値 0.965 kg/hr) の条件で初期添加結晶を加えずに晶析を行った場合の結晶粒径分布の経時変化を示す。Fig. 27, 28 には懸濁密度および槽内結晶個数濃度の経時変化をあわせて示す。前項に示した改良前の DT 型晶析装置に比べ、懸濁密度の勾配は大きく、蒸発速度は大きい結晶粒径はむしろ小さいことが判る。これは、蒸発速度の増加に伴い 1 次核発生速度が、また懸濁密度の増加により 2 次核の発生速度が増加したためと考えられる。この場合、Fig. 29 に示したように D_{90} の傾きも小さく、算定される線成長速度も 110 $\mu\text{m/hr}$ と低い。蒸発速度、

懸濁密度の増加が必ずしも線成長速度の向上につながらない場合があることが判った。線成長速度が小さな値となるのは、槽内の結晶の浮遊・分散状態が向上したために結晶相互の凝集が抑制されたとも考えられ、今後さらなる詳細な検討が必要と思われる。

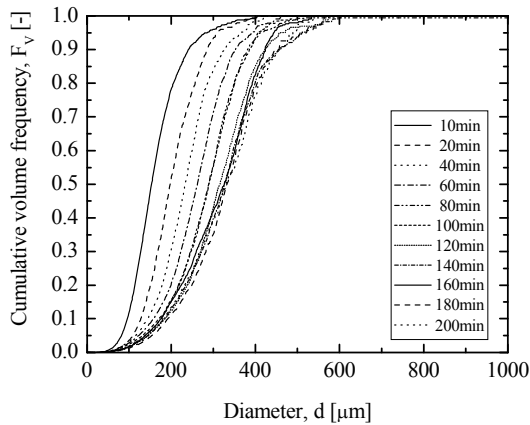


Fig. 26 Cumulative volume frequency M_0 in modified DT type crystallizer

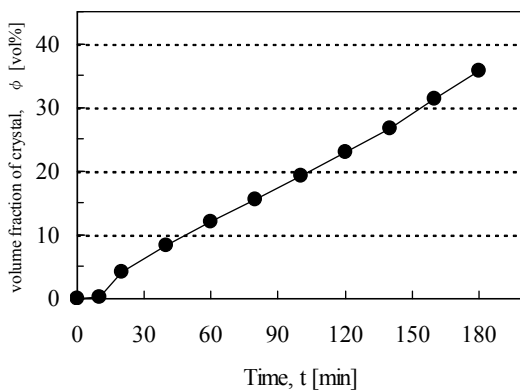


Fig. 27 Volume fraction of crystal in modified DT type crystallizer

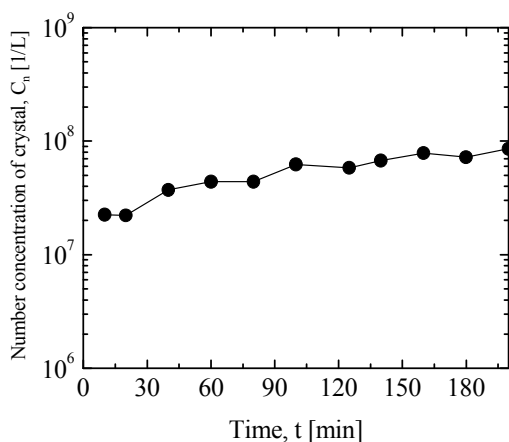


Fig. 28 Number concentration of crystal in modified DT type crystallizer at various M_0

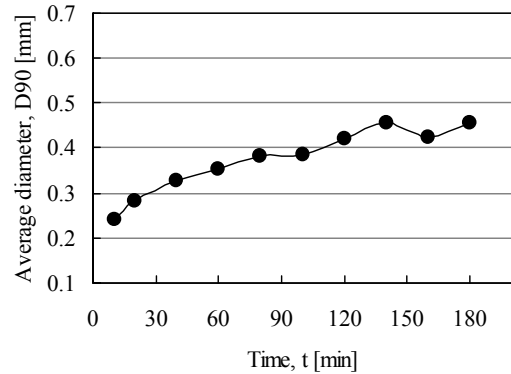


Fig. 29 Temporal variation of the D_{90} in modified DT type crystallizer

4. 高懸濁密度、高線成長速度蒸発晶析における各種操作条件と食塩生産速度に関する検討

これまで蒸発速度、初期添加結晶量を変えた条件で回分蒸発晶析を行い、結晶粒径分布、結晶懸濁密度、結晶個数濃度の経時変化および線成長速度を明らかにしてきた。本節ではこれらのデータを連続晶析装置の設計線図⁶⁾にあてはめ、装置単位容積当たりの食塩生産速度を算出することで、食塩晶析工程を高効率化するための晶析条件について検討した。

4.1 晶析データのスクリーニング

使用する晶析データについては、本検討が連続晶析装置の設計に用いるためのものであることから、以下の事項でスクリーニングを行うものとした。

1) 晶析槽内の結晶の浮遊・分散状態

槽内の浮遊・分散状態が不十分で、槽内に結晶粒径分布のむらがある場合には測定にされたデータは槽内の代表値とは言い難い。前章で示した浮遊・分散実験により良好な分散状態が確認された実験データのみ使用するものとした。また、一部のデータは再測定して用いた。

2) 晶析槽内の結晶個数濃度

回分式晶析実験を行っているため、1次、2次核の発生や結晶の凝集により個数濃度が変化する。このような状態は連続晶析装置の定常運転状態と対応しているとは考え難い。懸濁密度と粒径分布から結晶個数濃度を算出し、その値が大きく変動しない条件のデータのみ用いた。

3) 線成長速度

2)の事項とも密接に関連するが、浮遊分散状態の不良や、1次、2次核発生や凝集が影響する場合には線成長速度の値が不安定となる。ここでは代表径の経時変化が安定し、線成長速度が一定値として得られる結果のみ解析に用いた。

4.2 設計線図の適用

豊倉らの晶析装置の設計線図は、目的とする結晶の粒径分布とその生産速度を定め、その晶析を実現するための懸濁密度、線成長速度、有効結晶核発生速度の条件を求めるよう使用するのが一般的である。しかし、この線図は晶析槽内における精緻な物質収支に基づいて構築されており、上記の使用法に限らず、種々の因子を既知変数とし、他の操作条件を決定するという幅広い使用が可能である。本検討では回分晶析実験より得られる結晶のモード径(l_m)、個数基準のロジラムラー分布のべき数(m)、懸濁密度($1-\varepsilon$)および線成長速度(dl/dt)を既知数とし、装置単位容積当たりの生産速度($P_C/\rho_C V$)を算出するとともに、それを具現化する有効結晶核発生速度($F_v k$)を求めるよう用いた。

なお既知数として用いる l_m 、 m 、 $1-\varepsilon$ および dl/dt の値は以下のように求めた。

- ロジラムラー分布のべき数(m): 結晶粒径分布をロジラムラープロットし、代表径 D_e とともに最小自乗法に

て決定した。

- 結晶のモード径(l_m): 上記ロジラムラープロットに基づき次式により算出した。

$$l_m = \left(1 - \frac{1}{m}\right)^{\frac{1}{m}} D_e$$

- 懸濁密度($1-\varepsilon$): 晶析液中の食塩濃度と蒸発水分量の積として算出した。
- 線成長速度(dl/dt): 結晶破碎の影響を排除するため晶析時間に対する代表径 d_{90} の傾きより算出した。

4.3 各種操作条件と食塩生産速度に関する検討

Fig. 30には設計線図を用いた食塩生産速度および有効核発生速度算出の一例を示した。また Table 4には各種晶析実験データを解析した結果を示した。なお Table 4には豊倉らのクリスタリゼーションパワー⁶⁾の値も併せて示した。表2中 No.④、⑧の条件において、生産速度($P_C/\rho_C V$)、クリスタリゼーションパワーが大きいことが判る。このうち④の条件では、有効核発生速度として極めて大きい値が必要であることが判る。

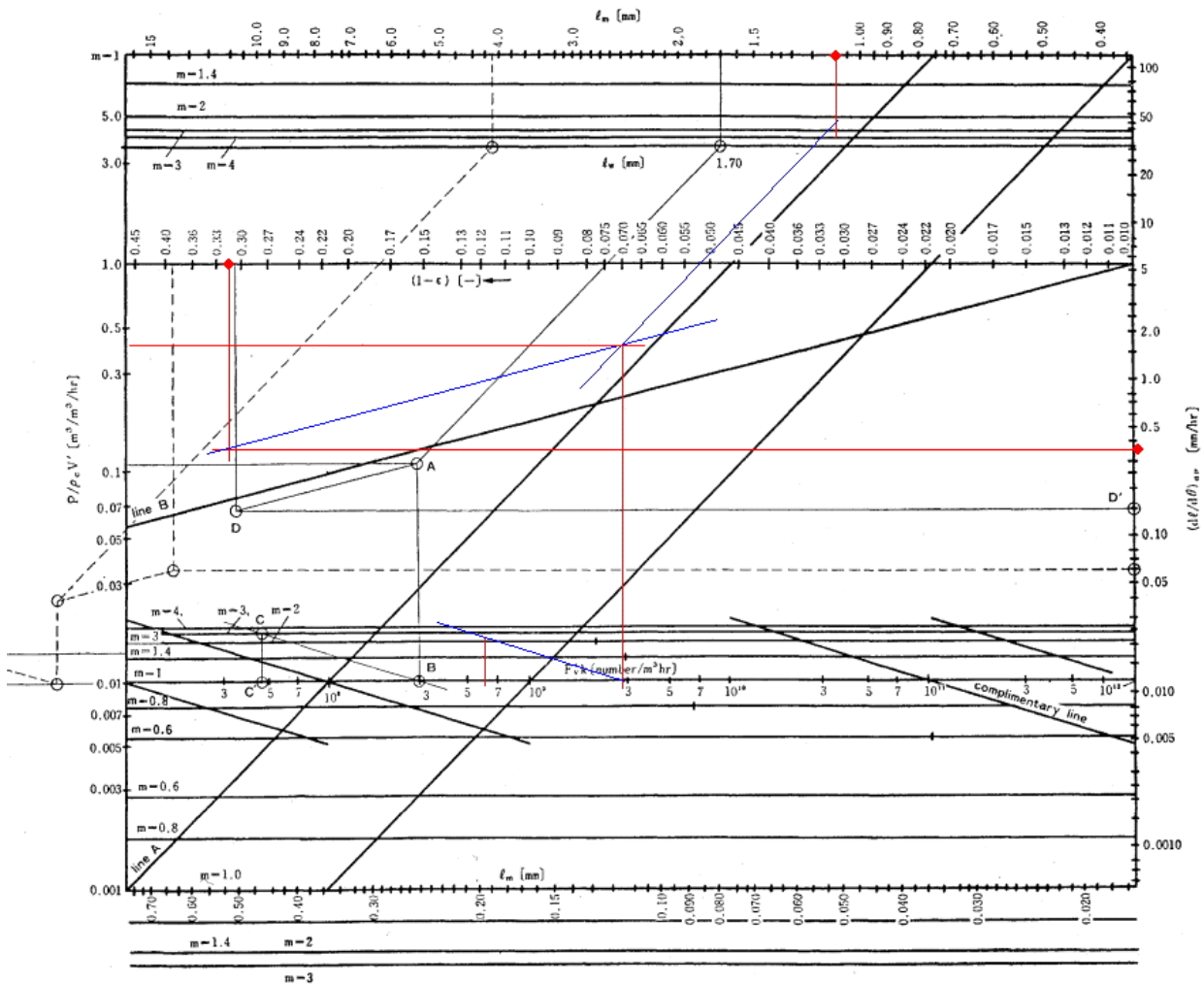


Fig. 30 Example using design chart (Refer No.③ in Table 2)

Table 4 Estimate of production rate and effective nucleation rate under various conditions

No	蒸発速度 [kg-水/hr]	初期添加結 晶量[kg/m ³]	晶析時間 [min]	m [-]	De [mm]	l _m [mm]	1-ε [%]	dI/dt [μ m/hr]	P _c /ρ _c V [1/hr]	F _{vk} [1/m ³ hr]	P _c /ρ _c V×l _m [mm/hr]	
①	0.392	0.00	160	3.32	0.316	0.407	5.13	138	0.07	2.0×10 ⁹	0.029	
②			360	3.83	0.451	0.592	17.24		0.17	1.5×10 ⁹	0.101	
③	0.804	0.00	160	3.33	0.302	0.389	20.40	313	0.80	20.0×10 ⁹	0.311	
④			240	2.57	0.465	0.554	32.00		0.85	9.0×10 ⁹	0.471	
⑤		28.98	60	2.16	0.635	0.680	4.50	330	0.09	0.5×10 ⁹	0.061	
⑥			180	1.99	1.048	1.043	25.70		0.37	0.6×10 ⁹	0.386	
⑦		57.95	60	2.87	0.382	0.475	4.50	354	0.14	2.5×10 ⁹	0.067	
⑧			220	2.41	0.975	1.124	32.00		0.43	0.6×10 ⁹	0.483	
⑨		110.11	60	3.01	0.335	0.422	4.50	150	0.07	1.8×10 ⁹	0.027	
⑩			200	2.27	0.490	0.544	25.70		0.30	4.5×10 ⁹	0.163	
⑪		(0.965)	0.00	140	2.23	0.368	0.404	27.30	110	0.38	10.0×10 ⁹	0.153

この様な核発生速度を大型の連続晶析装置で確保することは難しく現実的な観点から考えると No.⑧の条件、すなわち蒸発速度 0.804 kg/hr(晶析槽単位体積当たり 402 kg/m³hr)、初期添加結晶 57.95 kg/m³の条件の晶析において、懸濁密度 32 vol%、線成長速度 354 μm/hrとなり、0.43 m³/m³hr の高い食塩生産速度が実現できることが示唆された。

5. 結言

本研究では食塩晶析工程の高効率化を目指し、まず高蒸発速度、高懸濁密度条件において結晶の均一な浮遊・分散が行える回分式蒸発晶析実験装置の検討を行った。また、高懸濁密度状態に対応する結晶粒径分布のオンライン的計測手法の検討も併せて行った。

その結果、35 vol%を超える極めて高い懸濁状態においても、結晶をほぼ均一に浮遊・分散させることができ、高速の蒸発晶析が行える改良型3枚プロペラ翼・ドラフトチューブ付槽内コイルヒータ加熱方式装置を開発した。結晶粒径分布の計測手法としては結晶を含む液流を槽外部に吸引し、NaCl 飽和溶液で希釈しながら個々の結晶粒径を測定する手法を確立した。

これらの装置、計測手法を用い人工かん水を対象とした蒸発晶析実験を行い、晶析槽内の結晶浮遊分散状態を良好に保つことで、高い線成長速度さらには高い食塩生産速度が実現できることを示した。具体的にはモード径 1 mm の結晶が 30 vol%で懸濁する状況において、350 μm/hr の高線成長速度を実現できることを示した。こ

れは連続製塩装置において単位体積当たり 0.43 m³/m³hr の結晶生産速度、484 μm/hr の晶析力の実現を示唆するものであり、食塩晶析工程の高効率化の定量的な見通しが得られた。

引用文献

- 1) 正岡,加留部,中村,篠原,海水総合研究所報告, 6, 37-44 (2004)
- 2) Kamiwano,M., M.Kaminoyama and K.Nishi: "The Development of an On-Line Measuring Method to Determine Crystal Size Distribution by Multiphasic Observation using a Real-Time, High-Speed Image Processing System in the Stirred-Type Crystallizer", Proc. International Symposium of Industrial Crystallization, D-1(Tokyo, Japan, 1998)
- 3) Nishi,K., M.Kamiwano and M.Kaminoyama: "The Measurement of Crystal Size Distribution by Multiphasic Observation using a Real-time, High-speed Image Processing System in a Stirred-type Crystallizer", Proc. 6th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, 1687-1690(Seoul, Korea, 1999)
- 4) Kamiwano,M., M.Kaminoyama and K.Nishi: "The Measurement Method of Dispersed State using Real-Time, High Speed Image Processing System in Multiphase Agitated Vessel", Proc. 3rd International Symposium on Mixing in Industrial Processes,

211-218(Osaka, Japan, 1999)

5) Nishi, K., M. Kaminoyama, R. Misumi and M. Kamiwano: "On-line Measuring Method to Determine Crystal Size Distribution in Stirred-Type Crystallizers Using a Real-Time, High-Speed Image

Processing System", Bull. Soc. Sea Water Sci. Japan, 60, 365-378(2006)

6) Toyokura, K., H. Sakai ; "Seminar on Ind. Crystallization in Japan", p.87 (1987), Czech. Academy of Sci.

3. 2 光センサーによる結晶核発生速度の測定

清水 健司 (岩手大学)

1. 緒言

製塩工業における生産量は、種々の晶析条件による2次核発生や微結晶の付着あるいは破損などにより結晶数が著しく左右されていて、その変動の把握や制御方法が必要とされている。

本研究では NaCl の蒸発晶析器における結晶化速度の測定を、光センサーシステムを用いた“濁度のその場測定値”から求めることを試みたのでここに報告する。本システムによって得られる結晶化のその場データは、晶析装置の設計や操作に役立つものと考えられる。

2. 実験

実験装置は、Fig. 1 に示す様に、晶析槽、攪拌翼、光センサー、増幅器、電気伝導度セル、温度センサー、電気伝導度、コンバータ、恒温槽、蒸発制御部および信号制御部からなる。

10 μm のガラスフィルターでろ過した飽和温度 T_s 、40°C の NaCl 水溶液を回分晶析槽 (2,000 ml) に注入し、結晶化温度 T_G に設定した。溶液が結晶化温度に達した時点で、種晶 (約 1 mm 径、5 個) を蒸留水で数秒、洗浄し、ただちに投入、攪拌速度 300 rpm で、蒸発速度は、約 5 ml/h から約 300 ml/h (槽内圧力 P_C ; 1.1×10^4 , 1.4×10^4 Pa) において結晶化を開始した。そして、光セン

サーにより経時的に槽内の濁度測定を行った。センサーは、別実験で槽内の懸濁状態の平均濁度を測定できることを確認した槽壁から内側に 30 mm、液中央の位置に設置した。

光センサーは、赤外線発光と赤外線受光トランジスタからなる。この間を粒子が通過すると光量 (= 電圧) が減少し、その電気信号が制御部に転送される。結晶化が始まる前の透明溶液の光透過度と発生結晶による透過度の減少量から濁度を下記の様に定義し測定した。

$$\text{濁度} = (\text{基準センサー電圧} - \text{懸濁時センサー電圧}) / \text{基準センサー電圧}$$

一方、同時に結晶個数カウント法を用いて、別に発生結晶数を測定した。濁度測定の経過時間と同時刻に、晶析槽から溶液 25 ml をピペットを用いてサンプリングし、シャーレーに移し、すばやく密閉する。直ちにデジタルカメラを用いてマイクロモードで溶液中の結晶を撮影する。その画像をコンピュータに取り込み、Win Roof (MITANI Corp.) 画像処理ソフトを利用して結晶数を測定する。本報告での個数測定は、Fig. 3 に示す画像解析が可能な範囲とした。

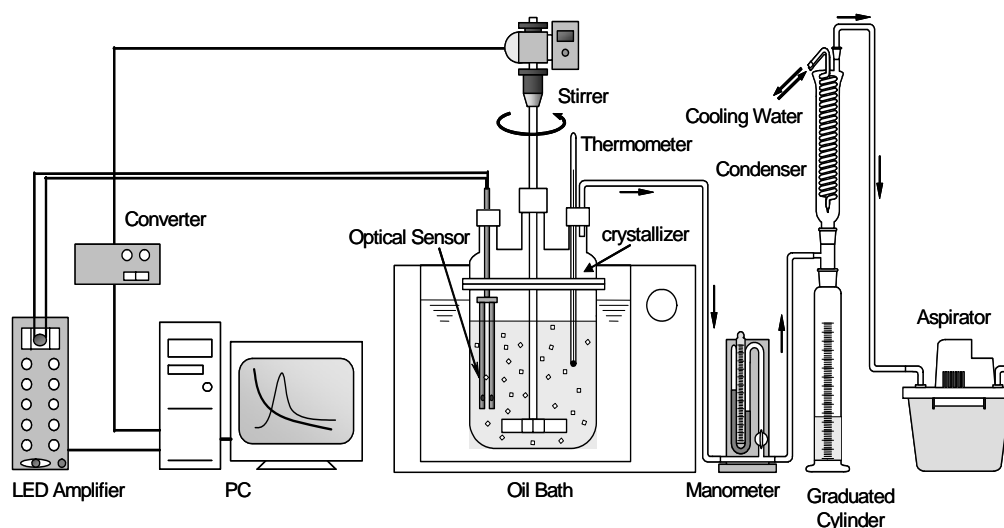


Fig. 1 Experimental apparatus

両者のデータの関係を利用することによって、光センサーからの濁度とその状態に対応する発生結晶数が得られることになる。ここにおいて、晶析過程での懸濁状態について、光センサーからの濁度値により、その場での結晶数が検出できることになる。

3. 結果と考察

測定は、本装置の稼働可能な蒸発速度、約 6 ml/h から約 300 ml/h(懸濁密度は、 $1.7 \times 10^{-2} \sim 0.08$ g/ml)の範囲で再現性を検討しながら行った。光センサーからの濁度と結晶化時間の関係の数例を Fig. 2 に示す。また、結晶個数カウント法により求めた発生結晶数と結晶化時間の関係の数例を Fig. 3 に示す。両者の図から、同時刻での結晶数と濁度を読みとり、対応する両者を基に Fig. 4 に示す様に、結晶数と濁度の検量線を得た。これにより、結晶化にともなう光センサーからの濁度値から、その

濁度状態に対応した結晶数が得られることになる。

そして Fig. 5 に数例を示すように結晶数と結晶化時間の関係を得た。その傾きから結晶核発生速度 B [1/(s·ml)] を求めた。

そして、本実験条件および測定範囲において、測定蒸発速度 V_p [ml/h]と結晶核発生速度、 B [1/(s·ml)]をプロットし、Fig. 6 に示す様に両者の関係にバラツキはあるが、ほぼ直線関係が得られたので、次式のように整理した。

$$B = 6.4 \times 10^{-5} V_p + 0.06$$

なお、本装置およびシステムプログラムは自作であり、光センサーの機能およびプログラム内容についての詳細及び使用範囲や能力については、300 L 回分式晶析装置(懸濁量 約 0.1 g/ml)で稼働確認したことを報告した²⁾。

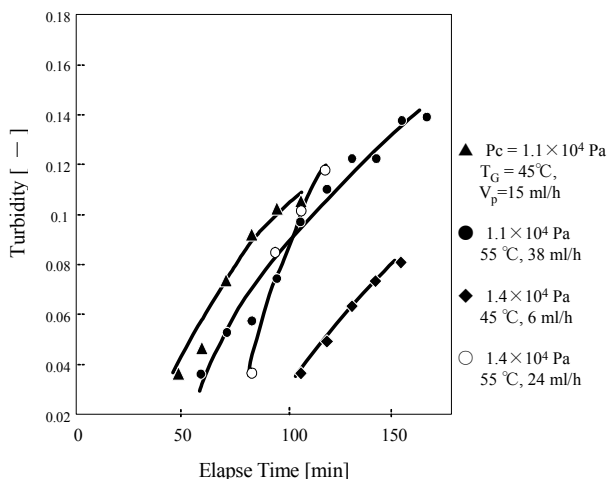


Fig. 2 The relationship between the elapsetime and the turbidity

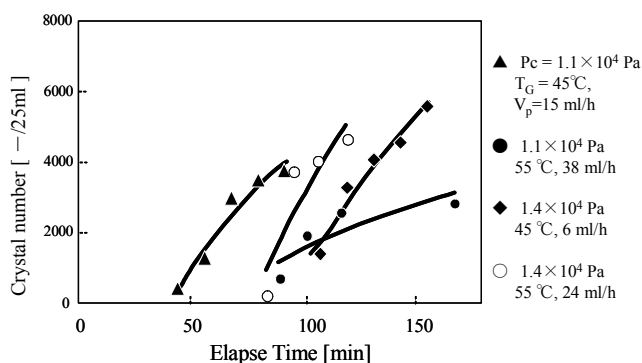


Fig. 3 The relationship between the elapsetime and the crystal

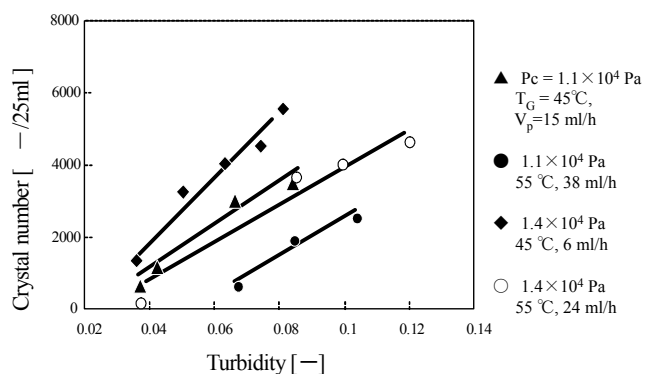


Fig. 4 The relationship between the turbidity and the crystal number

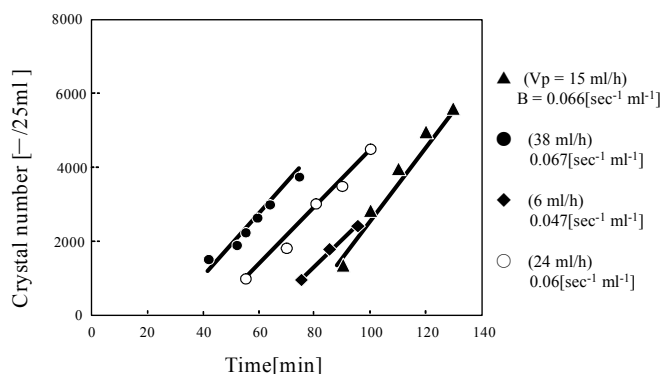


Fig. 5 The estimation of the nucleation rate from the slope

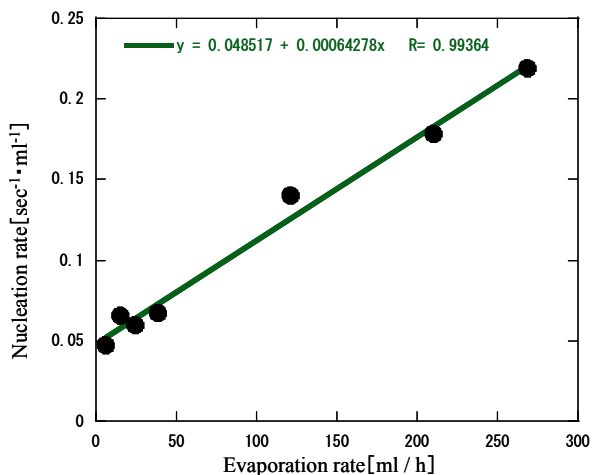


Fig. 6 The relationship between the nucleation rate and evaporation rate

4. 結 言

本実験で提出した光センサーシステムにより、本範囲において、蒸発速度と発生結晶速度の定量的関係を得た。本システムは、装置内のその場データから、結晶核発生速度の取得の可能性が得られ、実操業において有用であろうと考えられる。

Literature Cited

- B ; Nucleation rate [1/(s·ml)]
- P_C ; Pressure in crystallizer [Pa]
- T_G ; Crystallization temperature [°C]
- T_S ; Saturation temperature [°C]
- V_P ; Evaporation rate [ml/h]

References

- 1) Crystallization fourth ed. (200; J. W. Mullin , Butterworth Heinemann
- 2) K. Shimizu, et al.; J. Chem.Eng.Japan, 35(11) pp 1108-1112 (2002)
- 3) Keshoseicho handbook ; Nippon keshoseicho gakkai, 1995
- 4) Science and Technology of Crystal Growth; J. P. van der Eerden, et al. Eds. Kluwer Academic Pub. 1995
- 5) Precipitation and mixing, Mantijn van Leeuwen, Delft univ. Press, 1998

3.3 食塩晶析装置での過飽和溶液内の過剰微小結晶数の制御

滝山 博志 (東京農工大学大学院共生科学技術研究院)
 川名 恭子 (東京農工大学大学院工学教育部)
 山根 庸平 (東京農工大学工学部化学システム工学科)

1. 緒言

食塩(塩化ナトリウム)は食品、ソーダ工業など、さまざまな工業的用途を持っている。食塩の流通に関する規制が緩和され、自由化されたことで、高い国際競争力を持った食塩製造技術が求められている。国際競争力を高めるためには、生産性を高くする、つまり生産量を高くすることが有効である。単位時間当たりの生産量を増加させるためには、晶析工程を更に高懸濁条件下で行う必要がある。これが、本プロジェクト研究の主題である。しかし、そのような操作条件下では装置内の核発生速度が大きくなり、有効結晶核が過剰になる傾向がある。また、製品粒径分布にも悪影響が与えることが予想される。このため、装置内の過剰微小結晶の発生を抑制し、微小結晶数を制御する操作技術の開発が必要である。

ここで、晶析装置内の微小結晶数に着目した既往の研究を紹介する。Rohani らは、カリ明礬-水系を用いて、装置に微小結晶を除去する装置を設置し、粒径分布を制御する試みを行った¹⁾。彼らは微小結晶を分級し、溶解する手法を取った。この結果、平均粒径を大きくし、粒径分布の広がりを示す CV 値を小さくすることができたと報告した。また、Moscosa-Santillan らは、グリシン-水系で3つの冷却パターンを比較し、平均粒径と CV 値の違いについて研究した²⁾。直線的に冷却するリニア型、上に

凸な曲線形で冷却する convex 型、昇温と冷却を交互に行う Alternative 型の3つを用いた。この結果、従来比較的良好と考えられていた convex 型の冷却よりも、加熱操作を組み込んだ Alternative 型を用いたほうが CV 値が小さく、平均粒径が大きくなったと報告した。

このように微小結晶を制御する手法はいくつかあるが³⁾、それらに共通する操作はその度合いに差はあるが、微小結晶を溶解する「未飽和操作」である。

そこで本副題研究では易溶性の物質で実験的に検討されている未飽和操作による方法を定量的に発展させ、微小結晶の効率的な除去機構を解明することにより、微小結晶数抑制のための新規操作法を提案することを目的とした。本副題研究での未飽和操作とは、懸濁溶液中に溶媒の水を添加する操作である。この操作をここでは「差し水添加」と呼ぶ。これは、減圧蒸発晶析装置で蒸発させた水を一部還流させることで対応可能な操作で、蔗糖の精製工業晶析操作では一部経験的に行われている手法である。

本副題研究は、高懸濁条件下での微小結晶発生機構を明らかにし、微小結晶を効果的に抑制するための差し水添加操作の設計指針を提案することが目的である。具体的には、3年間で、大きく4つのテーマを用意してその問題解決を行った。そのテーマの関連を Fig. 1 に示す。

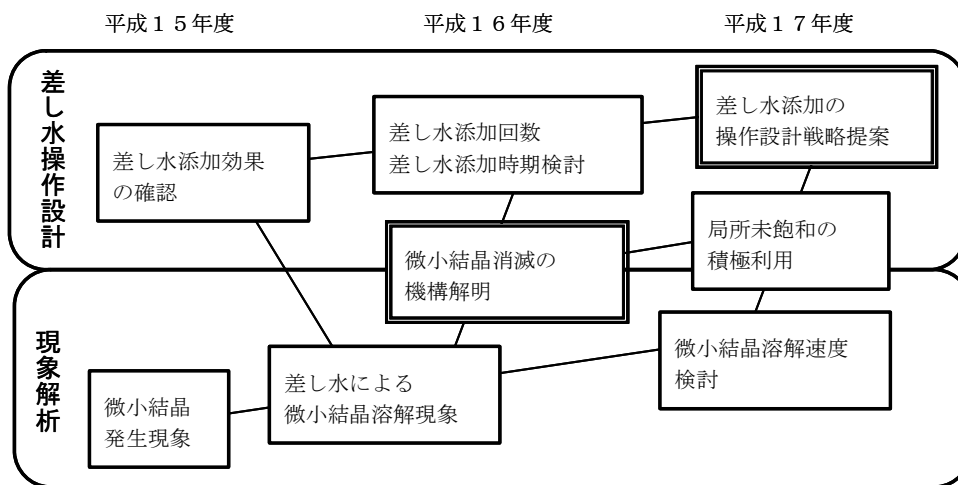


Fig. 1 The aims of this study

(1) 差し水添加操作の「効果」:平成 15 年度実施

差し水添加操作によって、どの程度微小結晶数抑制ができるかを定量的に評価した。

(2) 差し水添加操作時の「現象解析」:平成 15、16 年度実施

高懸濁条件下で起きる微小結晶発生現象と差し水添加操作を行った際の、装置内で起きる現象を解析した。

(3) 差し水添加操作時の「微小結晶消滅の機構説明」: 平成 16 年度実施

差し水添加操作を行った時の微小結晶消滅の機構を提案した。

(4) 差し水添加の「操作設計戦略」:平成 17 年度実施

差し水操作の戦略が設計できるように、差し水の添加手法をいくつか提案し、差し水の効率的な添加方法を検討した。

以下単年度毎にその研究成果をまとめる。

2. 平成 15 年度成果:-差し水添加操作の「効果」-⁴⁾

2.1 平成 15 年度の目的

平成 15 年度は、体積基準で 30%の高懸濁条件下での微小結晶発生と、差し水添加による結晶の溶解現象を把握し、差し水添加の効果を確認することを目的とした。

2.2 平成 15 年度の研究手法

懸濁密度を増加させたときの微小結晶の発生頻度と、差し水を添加したときの粒径分布の影響を検討するために、粒度測定装置(コールターカウンター)を有した内容積 300 ml のジャケット式晶析装置を作成し、実験を行った。また、差し水添加操作が粒径分布に及ぼす影響を調べるためには内容積 650 ml の蒸発式晶析装置を用いた。

2.3 平成 15 年度の研究成果

(1) 微結晶発生

懸濁密度を増加させた場合の結晶表面の状態を電子顕微鏡(SEM)で観察・比較した。結果、種結晶表面の様子を見ると、懸濁密度の高い方が、結晶が丸みをおびて、結晶表面も荒れていた。また、粒径分布を計測すると、懸濁密度が高くなるほど 200 μm 以下の結晶、すなわち微結晶数が増加していることがわかった。これらのことから、懸濁密度が高くなると粒子の衝突頻度が上がり、それが原因で微結晶数が増加したと考えることができた。

(2) 差し水添加の効果

発生した微結晶を溶解させるために差し水を添加すると、溶液は一時未飽和となり、その間結晶が溶解した。そのときの現象をコールターカウンターで測定した粒径分布の変化で考察すると、より小さな結晶粒子ほど未飽和操作の影響を受けやすかった。言い換えればより小さな

結晶ほど溶解速度が速くなっていることが予想できた。これは製品となる大粒径側の結晶粒子はそのまま、操作途中に発生する微結晶をより選択的に除去できる可能性を示唆していた。この現象については微小結晶溶解のモデル式を提案し、数値計算からもその妥当性を確認し、平成 15 年度のプロジェクト研究報告書⁴⁾に記載した。

2.4 平成 15 年度の結論

高懸濁条件下での食塩結晶製造時に考慮しなければならない過剰微小結晶数の制御について、基礎的な現象と、それを実現する未飽和操作について検討を行った結果、次の結論を得た。

- (1) 高懸濁密度では、微小結晶が多く発生し、懸濁密度によって結晶表面の荒れの程度に差が見られた。
- (2) 差し水は小粒径の結晶ほど、より効果的に作用していることが、溶解速度の相関によっても示唆された。

3. 平成 16 年度成果:-差し水添加操作時の「微小結晶消滅の機構説明」-⁵⁾

3.1 平成 16 年度の目的

平成 15 年に明らかとなった差し水効果を詳細に検討するために、差し水の添加回数や添加時期について議論するとともに、微小結晶の除去機構を説明することを目的とした。

3.2 平成 16 年度の研究手法

実験は回分式減圧晶析で行った。内容積 650 ml のジャケット付晶析槽を用い、真空ポンプで内圧を 100 mmHg 一定に制御した。蒸発速度は恒温槽の設定温度(ジャケット温度 75°C)で制御した。溶媒である水を蒸発させることで、結晶化の推進力である過飽和をつけた。差し水添加量は 8 ml で一定とし、この量を実験ごとに異なる回数 N_w に等分して添加した。操作変数は初期懸濁密度 M_{T0} および差し水添加回数 N_w とした。差し水添加回数は一定で添加時期を変更した実験も行なった。

3.3 平成 16 年度の研究成果

(1) 差し水添加回数 N_w の影響

差し水無添加系($N_w = 0$)と比較して、差し水を添加すると、平均粒径が大きく、特に粒径 150 μm 以下の結晶数が減少した。 N_w が小さいほど、すなわち、一回に添加する差し水量 V_{inj} ($= 8/N_w$) が多いほどこの傾向は顕著であった。この理由についての詳細は 4.3 で詳しく述べる。

また、差し水を添加しない場合と比較して、その効果は、質量基準平均粒径 L_M で約 13%(317 μm から 360 μm)、個数基準の粒径分布分散係数 CV_N で約 17%(67.5%から 50.7%)あることがわかった。

(2) 差し水添加時期の影響

差し水添加回数 $N_w = 1$ で一定とし、差し水添加時期を変更した実験を行なった結果、実験中盤に添加するよりも、実験終盤での差し水添加の方が高効果であった。これより、装置内では常に微小結晶が発生していることが明らかとなった。

(3) 微小結晶の発生機構と差し水効果

高懸濁条件下で発生した微小結晶は次の2つに分類 (Fig. 2) できることがわかり、それぞれ差し水添加による影響が異なることが予想された。

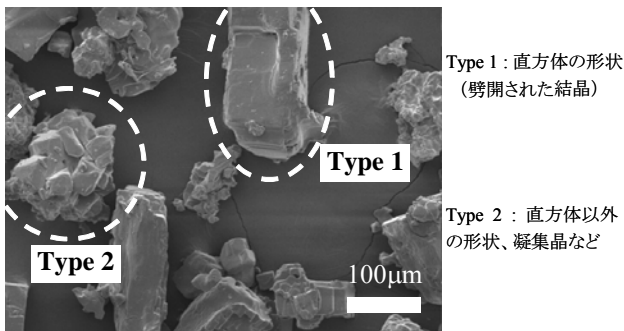


Fig. 2 SEM photomicrographs of fine crystals

平成 15 年に示されたコールターカウンターによる微小結晶溶解の検討を含め、差し水添加による未飽和操作によって Fig. 3 に示す現象が起こっていると考えられた。差し水を添加し、未飽和状態になると Type 2 の凝集晶は崩壊し、更に小粒径の結晶に分裂し、溶解する。Type 1 の結晶と種結晶が成長した結晶は溶け残る。Type 1 は衝突により発生し、Type 2 は結晶表面由来の二次核発生機構が寄与していると考えられたので、平成 16 年度の後半では、結晶破損実験と結晶の表面改質実験を行なった。

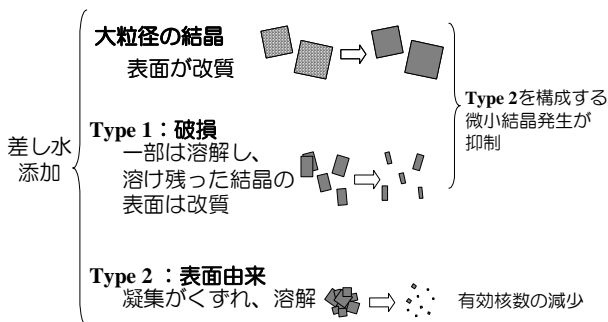


Fig. 3 Mechanisms of fine crystal destruction

(4) 結晶表面の改質

Type 2 の微小結晶が、懸濁している結晶の表面に由来する二次核発生と密接な関連があると考え、結晶表面

から発生する微小結晶に対する差し水添加の効果を検討した。

Fig. 4 に実験装置と操作の模式図を示す。懸濁密度 30 vol% の懸濁液にステンレス線に固定した数 mm の単一結晶 (親結晶) を複数設置し、これらを経時的に取り出し過飽和溶液中に移し入れ、親結晶の表面から発生する微小結晶数および粒径分布をコールターカウンターで測定した。設定した取り出しのタイミングを Fig. 5 に示す。

親結晶の単位表面積当たりから発生する微小結晶数は差し水添加により抑制できること、また、その抑制効果は差し水添加からの経過時間と共に弱くなることもわかった。

以上の検討から、微小結晶溶解機構の妥当性を検証した⁵⁾。

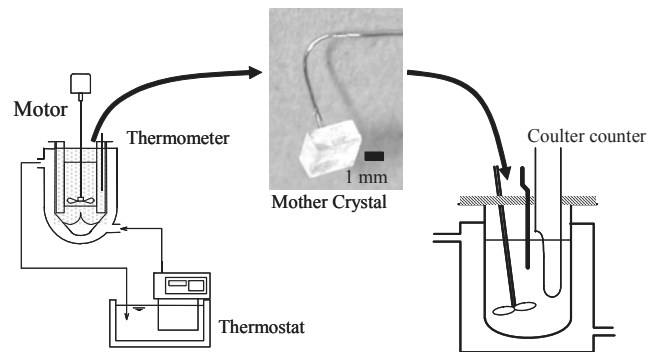


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus

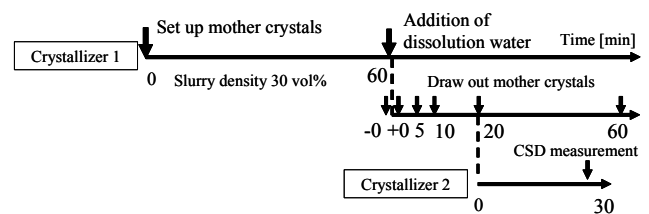


Fig. 5 Sampling timing of mother crystals for measurement of micro-crystal CSD

3. 4 平成 16 年度の結論

差し水添加による未飽和操作手法に着目し、微小結晶の除去機構を解明するための実験を行った結果、平成 16 年度には以下の結論が得られた。

- (1) 一定のエネルギー投入量で微小結晶抑制効果を大きく得るためには、差し水添加回数を多くしないことが有効である。
- (2) 差し水を添加することで、今回の実験範囲では、質量基準平均粒径 L_M で約 13%、個数基準の粒径分布分散係数 CV_N で約 17% 粒径分布を改善できることが

わかった。

(3) 発生した微小結晶を観察した結果、微小結晶はその形状から2種類に分類することができ、それぞれについて差し水添加の効果に違いがあった。

(4) 差し水添加により製品結晶粒子群中の微小結晶が減少する機構は、①微小結晶の優先的溶解、②微小結晶発生に直接関与する結晶表面の改質があることがわかった。

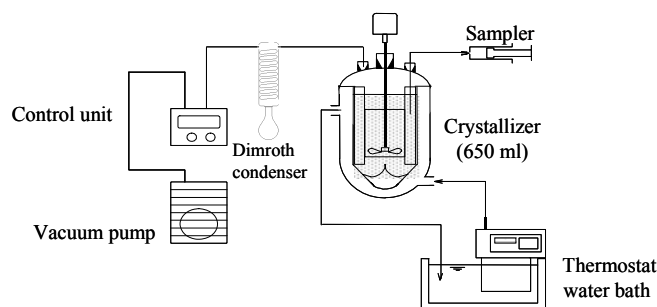


Fig. 6b Schematic diagram of experimental apparatus

4. 平成 17 年度成果：-差し水添加の「操作設計戦略」-

4. 1 平成 17 年度の目的

平成 15 年度および 16 年度で、高懸濁条件下での晶析で得られる製品結晶およびその粒径分布 (CSD) の特徴および、差し水効果を実験により確認しており、次の代表的な結果が得られている。(1) 晶析途中に差し水添加をすることにより、製品結晶粒子群中の微小結晶の割合が減少できる。(2) 発生した微小結晶はその形状から 2 種類に分類することができ、それぞれについて差し水添加の効果に違いがある。(3) 差し水添加により製品結晶粒子群中の微小結晶が減少する機構は、①微小結晶の優先的溶解、②微小結晶発生に直接関与する結晶表面の改質がある。

平成 17 年度は、具体的な差し水操作の戦略が設計できるように、特に差し水の効率的な添加方法を、局所的な未飽和に対する効果を考慮しながら検討することを目的とした。

4. 2 平成 17 年度の研究手法

(1) 実験装置および実験方法

本研究で用いた減圧蒸発晶析装置の概略を Figs. 6a, 6b に示す。操作は回分で行った。内容積 650 ml のジャケット付晶析槽を用い、真空ポンプで内圧を制御した。恒温槽の設定温度で蒸発速度を制御した。溶媒の水を蒸発させることで、結晶化の推進力である過飽和度をつけた。

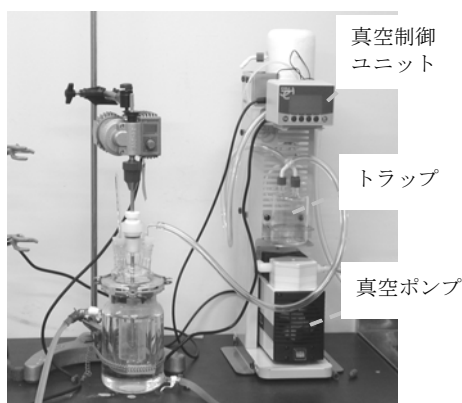


Fig. 6a Experimental apparatus

実験手順を次に示す。操作圧力の沸点で飽和となる食塩水溶液を調製し、所定の初期懸濁密度 M_{T0} になるように種結晶を溶液内に入れた。差し水添加を行ないながら、溶媒を蒸発させ、実験毎に決定した溶液量まで蒸発させた時点で実験を終了した。析出量が種結晶量に対して 10% になるように蒸発量を決めた。実験終了後、固液分離し結晶を乾燥させ、画像解析により粒径分布 CSD を決定した。画像解析法で CSD を測定してあるので、CSD の縦軸 q_N は相対個数頻度 (単位は $[\%/\mu\text{m}]$) とした。

(2) 種結晶

初期懸濁密度 $M_{T0} = 30 \text{ vol}\%$ ($= 650 \text{ kg}/\text{m}^3$) となるように種結晶を飽和溶液に添加した。用いた種結晶の粒径分布を Fig. 7 に示す。

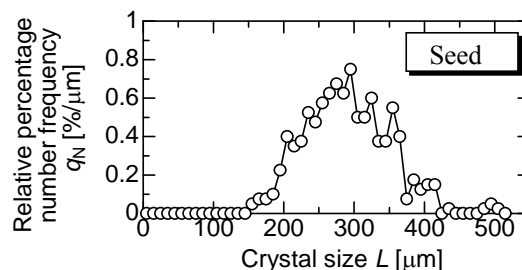


Fig. 7 Seed crystal size distribution

個数基準の平均径 $L_N = 190$ 、個数基準 CV 値 $CV_N = 67.5 [\%]$ 、質量基準の平均径 $L_M = 317 [\mu\text{m}]$ 、質量基準 CV 値 $CV_M = 19.2 [\%]$ 程度の粒子群を用いた。

(3) 実験条件および操作変数

差し水添加回数の影響

操作圧力 $P = 100 \text{ mmHg}$ 、ジャケット温度 75°C 、攪拌速度 600 rpm は一定とした。差し水添加量は 8 ml で一定とし、この量を実験ごとに異なる回数 N_w に等分して添加した。操作変数は、差し水添加回数 N_w とした。

差し水添加方法 (インジェクション方法) の影響

差し水の添加量を 8 ml で一定として添加方法を変化させた実験を行った。操作圧力 $P = 100 \text{ mmHg}$ 、ジャケット

ト温度 75 °C、攪拌速度 600 rpm は一定である。従来の一ヶ所から差し水を添加する方法、および一度に装置全体へ水を添加できるように 4 mm 間隔で穴を開けたチューブを使用した添加の方法の 2 種類を用いた。差し水が全体に分散されることで、どの程度粒径分布に違いが出るかを検討した。

差し水添加方法(局所未飽和操作)の影響

差し水添加時に一時的に攪拌速度を遅くし大粒径の結晶ではなく、小粒径の結晶のみが浮遊している状況を作り、その小粒径結晶に対して効果的に差し水添加を行った。

差し水添加時に一時的に回転数を所定値まで下げ、差し水添加後に再び 600 rpm に戻した。600 rpm 一定で差し水添加を行った実験を、比較系とした。

4.3 平成 17 年度の研究成果

(1) 差し水添加回数 N_w の影響

初期懸濁密度 $M_{T0} = 30 \text{ vol\%}$ ($= 650 \text{ kg/m}^3$) で差し水添加回数 N_w を変更した実験を行なった。差し水の総量は 8.0 ml で一定である。 $N_w = i$ の場合、晶析操作時間(析出量が種結晶の 10% となるまでの時間)を $i+1$ 等分した時間に $8 / i$ [ml] 量の差し水を添加することを意味する。

種結晶は単峰性であったが、製品結晶の CSD は二峰性であった。つまり、種結晶の粒径分布では見られなかった $150 \mu\text{m}$ 以下の結晶は、蒸発晶析の途中で発生したものといえる。そこで、晶析槽内に存在する $150 \mu\text{m}$ 以上の結晶の個数に対する $150 \mu\text{m}$ 以下の結晶個数の比 R_{N150} を評価することとした。

$$R_{N150} = \frac{150 \mu\text{m 以下の結晶粒子数}}{150 \mu\text{m 以上の結晶粒子数}} \quad (1)$$

R_{N150} および個数基準の平均粒径 L_N と、それぞれの実験で一回に添加する差し水量 V_{inj} ($= 8/N_w$) との関係を図 8 に示した。

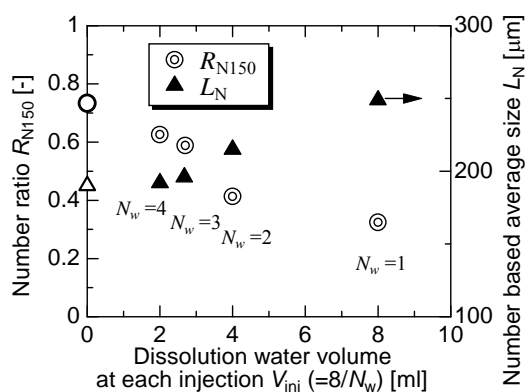


Fig. 8 Effect of V_{inj} on product CSD (R_{N150} and L_N)

差し水無添加系 ($V_{inj} = 0$) と比較して、差し水を添加すると、平均粒径が大きく、特に粒径 $150 \mu\text{m}$ 以下の結晶数が減少した。 N_w が小さいほどこの傾向は顕著であった。差し水を添加することにより、 R_{N150} は低下し、回数が少ないほど、つまり、 V_{inj} が多いほどより低下した。以上のことから、晶析装置内の微小結晶数の抑制に差し水添加が有効であること、差し水の総添加量を一定にしたときには、添加回数 N_w によってその効果に違いが生じることがわかった。

添加回数により違いが生じた理由を考察した。一定蒸発量を常に確保した蒸発晶析であるので、全体としての平均値では、常に溶液は過飽和状態である。微小結晶を溶解させるためには差し水を添加した領域の過飽和を脱過飽和し、さらに溶液を未飽和にする必要がある。脱過飽和のために、添加した差し水の、一部が使われることになるので、回分操作全体を考えると、添加回数が増加すると、脱過飽和に必要な水の量が増加する。すなわち、添加回数が増加すると、微小結晶を溶解させるための未飽和を作り出すために有効な差し水量が減少すると考えられた。そこで、それぞれの添加条件で脱過飽和に必要な水の総量を Table 1 と Fig. 9 にまとめた。

Table 1 Total amount of addition water for desupersaturation

N_w [-]	1	2	3	4
V_{inj} [ml]	8.0	4.0	2.7	2.0
Required amount of desupersaturation [ml]	1.3	2.7	4.0	5.3

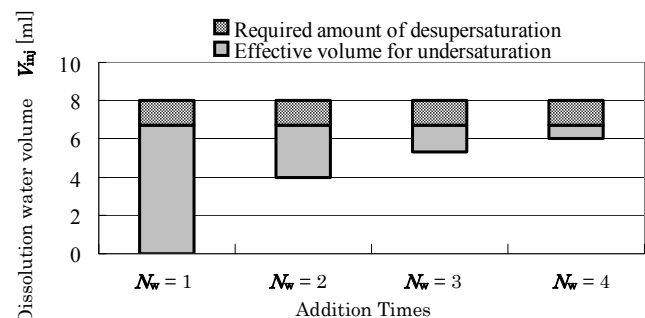


Fig. 9 Amount of addition water for desupersaturation

添加回数が増加すると、脱過飽和に必要な差し水総量が大きくなるのがわかる。つまり、添加回数が多くなると差し水のうち、溶解に利用される差し水の量が少なくなることがわかる。このことから、同程度の未飽和操作を複数回行なうためにはより多くの差し水量が必要になる。しかし、添加する差し水の総量が増加すると、蒸発に必要なエネルギー投入量も増加する。このことから、さし水添加の方針として、ある一定の差し水添加量で微小結晶抑

制効果を大きく得るためには差し水添加回数を多くしないことが有効といえる。

(2) 差し水添加方法(インジェクション方法)の影響

効果的な未飽和操作を実現するために、差し水の添加方法(インジェクション方法)を変えて、最終製品結晶の粒径分布に及ぼす影響を検討した。添加方法は次の2種類である。

(A) 一カ所から差し水を添加する方法

(B) 複数箇所から差し水添加ができるよう 4 mm 間隔で直列に穴を開けたチューブ(チューブ全長 24 cm、内径 3.18 mm)を使用した添加方法

差し水の添加量は 8 ml で一定とした。実験結果を Fig. 10 に示す。両者とも差し水の添加タイミングは同じで、差し水の添加方法のみが異なっている。また、各条件で得られた製品結晶の粒径分布について Table 2 にまとめた。

Table 2 Effects of injection methods for dissolution water on CSD

Injection Method	L_N [mm]	CV_N [%]	L_M [mm]	CV_M [%]
(A) Single Injection	273.5	46.8	390.9	21.8
(B) Multi Injection	253.6	56.7	449.8	38.8

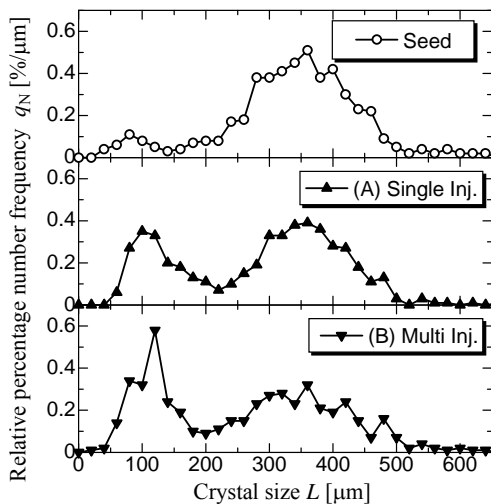


Fig. 10 Effects of injection methods for addition water on crystal size distributions

150 μm 以下に着目すると、(B)の複数箇所からの添加の場合、結晶数が充分減少していないことがわかる。したがって複数より一ヶ所から添加したほうが微小結晶の除去効果が高いことがわかった。これは、バルクの未飽和ではなく、ローカル(局所的)な未飽和による影響が大きいと考えられた。

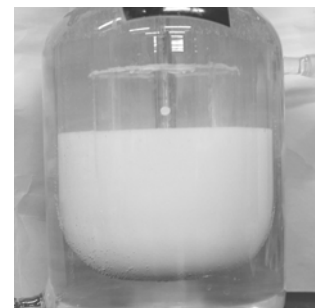
(3) 差し水添加方法(局所未飽和操作)の影響

差し水添加について、ローカルな未飽和の影響が大きいと考えられたことから、より効果的な差し水利用を行うために、次の検討を行った。差し水添加時に、意図的に回転数を一時低下させることで、微小結晶のみが懸濁している状態を晶析装置の上層部に作り出し、その上層部に選択的に差し水を行う方法で、製品結晶粒径分布に及ぼす影響を検討した。

差し水の添加方法は一カ所からの添加方法(A)とし、差し水は全ての条件で 8 ml 添加した。

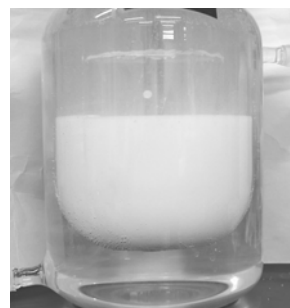
差し水添加時に、一時的に攪拌翼の回転数を低下させたが、その回転数を操作変数とした。回転数を減少させることで、大粒径結晶を沈降させ、微小結晶のみがスラリー上部に浮遊している状況を作り出し、その箇所に選択的に差し水を行う手法である。差し水添加時に回転速度を一時的に減少させ、差し水をスラリー上部(微小結晶のみが浮遊)に添加する。そして添加 10 秒経過後再び元の回転数 600 rpm に戻す方法で実験を行なった。

変更した攪拌速度は 0 rpm、200 rpm、400 rpm である。差し水を添加する直前の懸濁条件の様子を Fig. 11-(a) から Fig. 11-(c)に示す。



(a) 0 rpm

Fig. 11-(a) Suspended particles soon after changing agitation condition



(b) 200 rpm



(c) 400 rpm

Fig. 11-(b), (c) Suspended particles soon after changing agitation condition

最終製品結晶の平均径および CV 値を Table 3 に、製品結晶の粒径分布を Fig. 12 に示す。

Table 3 Effects of agitation speed on dissolution of micro-crystals

Agitation speed [rpm]	L_N [mm]	CV_N [%]	L_M [mm]	CV_M [%]
0	278.7	51.0	422.8	24.7
200	309.3	33.7	388.2	21.7
400	285.7	49.8	423.0	26.1

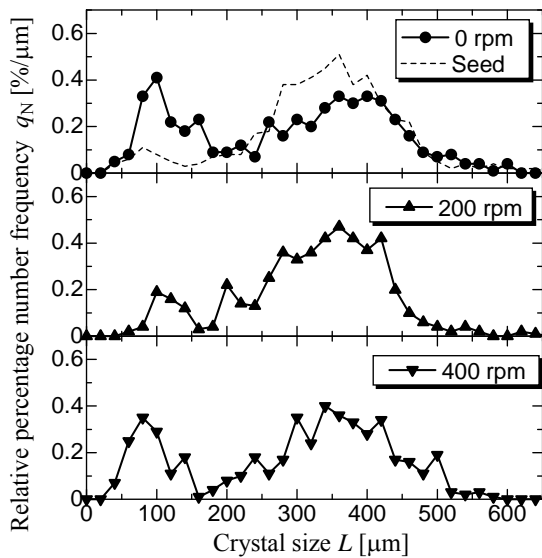


Fig. 12 Effects of agitation speed on dissolution of micro-crystals

攪拌速度を変更していた期間が添加から 10 秒程度であったにもかかわらず、150 μm 以下の小粒径の結晶数に注目すると最終製品結晶の CSD には明確な差が現れていた。その違いは添加した差し水が、過飽和の解消に使用され、さらに、微小結晶を溶解する際、そこに存在する微小結晶の流動状態が異なるために生じたと考えられた。すなわち、攪拌速度が減少すると、大粒径粒子は流動できなくなり、微小粒子のみが晶析装置の上層部に浮遊することになる。その上層部に差し水が添加されるので選択的に微小結晶を溶解し、さらに消滅させることができる。回分晶析の途中で発生した微小結晶を完全に消滅させないと、その後成長し、それが粒径分布に影響を及ぼすことになる。

攪拌速度を低下しすぎると、差し水を添加した周辺の懸濁液に存在する粒子のみが溶解することになり、一部は消滅するが、その領域に存在する、ある程度の大きさ

の結晶は部分的に溶解するにとどまる可能性がある。これに対し、適度に攪拌すると、その未飽和で、消滅させることのできる微小結晶が常に供給されることになるので、より効果が高くなると考えられた。

$$D = K_{dis}(C^* - C) \quad (2)$$

$$K_{dis} = \frac{\phi_A \rho_l}{3\phi_v \rho_c} k_D \quad (3)$$

$$k_D = \frac{1}{L} \left(A + B \text{Re}_p^{1/2} \right) \quad (4)$$

ここで、Eq. (2)-(4) の結晶の溶解を表すモデル式⁶⁾を用いて、微小結晶(代表として 100 μm)が溶解して消滅するのに必要とする時間を算出した(Table 4)。

Table 4 Comparison of complete dissolution period under different crystal size conditions

Crystal Size [μm]	Complete Dissolution Period [s]	
	Local Undersaturation $\Delta C = 0.2705$	Bulk Undersaturation $\Delta C = 0.00432$
10	= 0	0.9
100	0.6	29.2
200	1.5	83.8

Local Undersaturation とは差し水を添加したことにより、結晶の周囲が水のみと仮定した場合に算出される未飽和度であり、Bulk Undersaturation とは添加した差し水 8 ml が全体に混合されたときに発生する未飽和度である。十分な未飽和状態を仮定すると 100 μm の粒子が溶解し消滅するのに必要な時間は 0.6 秒と見積もることができる。それに対して、添加した 8 ml の水によって、全体の溶液が未飽和になると仮定すると、100 μm の粒子が完全に消滅するには 29.2 秒必要であると見積もられた(Appendix)。

すなわち、局所的な高い未飽和を利用すると、短時間に微小結晶を溶解、さらに消滅させることができ、差し水の添加手法によってその効率が変化することがわかった。

4.4 平成 17 年度の結論

平成 17 年度は具体的な操作方法の指針として、差し水をどの様に添加するのが効果的なのかを示すべく検討を行ってきた。結果、以下の結論が得られた。

(1) 一定の差し水添加量を考えると、差し水添加回数を多くしないこと、すなわち一回に添加する差し水量を多くすることが微小結晶溶解に有効である。過飽和溶液に差し水を添加する場合に、脱過飽和にも差し水が必ず消費

されることに起因している。

(2) 差し水添加手法が製品結晶、特に微小結晶の粒径分布に影響することから、局所的なローカルな未飽和が微小結晶の溶解現象に関係していることがわかった。

(3) 差し水を添加する際に一時的に攪拌速度を遅くし、微小結晶のみが懸濁する状態を作り出し、差し水を添加したところ、微小結晶の溶解と消滅に効果があった。

5. 本副題の総括

差し水の添加操作について、実験およびモデル解析による検討を行い高懸濁条件下での差し水添加が微小結晶抑制に有効であることを示し、また、差し水の効果は、より粒径の小さな結晶に効果的であることを、溶解速度の観点から示した。また、差し水が単に微小結晶を溶解するのではなく、結晶の表面改質による微小結晶発生抑制にも効果が有ることを明らかにした。さらに、今回の差し水添加条件では質量基準平均粒径 L_M で約 13%、個数基準の粒径分布分散係数 CV_N で約 17% 粒径分布を改善できることがわかった。

過飽和溶液に差し水を添加する場合、脱過飽和にも必ず差し水が消費されるために、微小結晶の溶解に効率的に差し水を使うためには、差し水操作を間欠的に行う方が効果的であることも分かった。実プラントへの応用を考えた場合、実装置のどの箇所に差し水を添加するかについては充分検討する必要があるが、差し水操作を間欠的に行う効果は本研究結果から充分期待できる。

以上のことから、本プロジェクト研究の主題である高効率生産で必要となる、高懸濁条件下での操作条件でも、差し水添加手法を用いることで、微小結晶数の抑制と制御を行うことが可能であることを示せた。また、一定のエネルギー投入量で微小結晶抑制効果を大きく得るためには、差し水添加回数を多くせず、局所的な高い未飽和を利用することが有効であるという差し水添加指針を示すことができた。

Appendix

結晶消滅所要時間の数値計算法を以下に示す。

溶解速度式は本文(2)式と(3)式を、溶解速度係数 K_{dis} の粒径依存性は本文(4)式を用いた。ここで、 ϕ_V 、 ϕ_A はそれぞれ体積形状係数、面積形状係数であり、 A 、 B は定数である。

塩化ナトリウム—水系の溶解速度を測定した研究⁷⁾か

ら、定数 A 、 B を $A = 1.99 \times 10^{-9}$ 、 $B = 2.58 \times 10^{-8}$ と決定した。また、60°Cにおける各物質の物性は以下の通りである。

・溶液密度 $\rho_l = 1183 \text{ kg/m}^3$

・溶液粘度 $\mu_l = 9.435 \times 10^{-4} \text{ Pas}$

・結晶密度 $\rho_c = 2168 \text{ kg/m}^3$

・体積形状係数 $\phi_V = 1$

・面積形状係数 $\phi_A = 6$

・溶液流速 $v_t = 8.34 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (200rpm)

これらの数値を用い、溶解速度式を差分化して時間刻み 0.1 秒で粒径を計算し、粒径が 0 になった時点を算出した。

6. 記号表

D	: 線溶解速度	[m/s]
K_{dis}	: 溶解速度係数	[m/s]
C	: 溶液濃度	[kg/kg-soln.]
ϕ	: 形状係数	[-]
CV	: 分散係数	[%]
ρ	: 密度	[kg/m ³]
k_D	: 物質移動係数	[m/s]
L	: 粒径	[m]
Re_p	: 粒子レイノルズ数	[-]

参考文献

- 1) Rohani, S. *et al.*; *Canadian J. Chem. Eng.*, **68**, 260-267 (1990)
- 2) Moscota-Santillan, M. *et al.*; *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3759-3770 (2000)
- 3) Takiyama, H. *et al.*; *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 1072-1077 (2002)
- 4) 滝山ら, H15 年度プロジェクト研究報告書
- 5) 滝山ら, H16 年度プロジェクト研究報告書
- 6) Takiyama, H. *et al.*; *11th International Workshop on Industrial Crystallization BIWIC*, Gyeongju, Korea, pp.55-63 (2004)
- 7) 党ら, "海水総合研究報告, 第 5 号", 1-4 (2003)

3. 4 微結晶の付着現象による結晶成長速度向上の検討

長谷川正巳（塩事業センター海水総合研究所）
正岡 功士（塩事業センター海水総合研究所）

1. 緒言

本プロジェクト研究では、食用塩製造プロセスのコスト低減を目的に、装置容積あたりの生産速度を大幅に向上できるような新しい晶析装置の開発について研究を進めた。このような晶析装置を開発するためには、結晶成長速度および結晶懸濁密度を増大させる必要があり、著者らは、現状の製塩工業晶析装置において0.050 mm/h程度である結晶成長速度を大幅に増大させる操作法について検討した。

結晶成長速度が増大する現象のひとつとして、過飽和溶液中に懸濁している肉眼では確認できないような微細な結晶が、結晶の表面に付着することが報告されている。豊倉らは、流動層型晶析装置を用いて塩化ナトリウムの結晶成長実験を行い、微結晶の付着現象により、結晶成長速度が向上する事例を報告している¹⁾。また、著者らは、過飽和溶液流に塩化ナトリウム種晶を静置する結晶成長実験を行い、溶液に懸濁する微結晶数、過飽和度および結晶成長速度の関係を表す実験式を提出して、懸濁微結晶数が多いほど結晶成長速度が向上したことを報告している²⁾。

一方、このような付着現象が促進された場合の製品結晶品質への影響について、著者らは、これまでに、塩化ナトリウム結晶の純度への影響を検討した。イオン交換膜法製塩工場において得られるかん水には海水由来の種々の共存イオンが比較的多量に含まれており、晶析装置内でパーセントオーダーにまで濃縮されて製品結晶中に不純物として混入する。このうち、カリウムおよび臭化物イオンは、付着母液および液泡として製品中に存在する他に、大半が何らかの要因で結晶格子内に取込まれて存在する⁴⁾ため、結晶純度の制御には取込量の制御が重要となる。冷却式流動層型晶析装置を用いた回分晶析実験による検討の結果、微結晶付着を促進して結晶成長速度を大きくすれば、取込量は抑制される可能性が示唆された。しかし、付着現象が促進した場合に増大が予想される液泡量など、その他の品質については検討しておらず、また、そのような報告も見当たらない。

そこで、本プロジェクト研究において、筆者らは微結晶の付着現象に着目し、微結晶のそれを利用した結晶成

長速度の向上と、結晶品質への影響について検討した。平成15年度⁵⁾には、有効容積が2,000 mLの蒸発式攪拌槽型晶析装置を用いて、液量を一定に保つように原料液を供給する回分晶析実験を行い、カリウムおよび臭化物イオン取込量と結晶成長速度との関係を検討した。また、平成16年度⁶⁾には有効容積1,800~2,500 mL蒸発式攪拌槽型の連続晶析装置を用いて結晶成長実験を実施し、結晶成長速度と結晶品質との関係について検討した。これらの実験から、カリウムおよび臭化物イオンの取込量と結晶成長速度との関係について検討した結果、取込量は結晶成長速度だけでなく、磨耗や凝集などの影響を受けて変化する可能性を見出した。さらに平成16年度に取得したデータ範囲において結晶成長速度と液泡量との関係を検討した結果、結晶成長速度が増加した場合にも液泡量の増大は見られなかった。このことから、微結晶の付着を促進して結晶成長速度を向上しても、液泡量については現状の製品と同程度の結晶が得られる可能性が示された。そこで最終年度である平成17年度においては、有効容積5,000 mLの冷却式流動層型晶析装置を用いて、母液に懸濁する微結晶数が結晶成長速度に与える影響について実験式を提出するとともに、結晶成長速度が向上した場合の液泡量についても検討した。本報告では、これらについて平成17年度の検討を中心として総括的に報告する。

2. 平成15年度の検討

2.1 目的

結晶成長速度と結晶品質(カリウムおよび臭化物イオン取込量)との関係について、基礎的な知見を得ることとした。

2.2 方法

有効容積2,000 mLの円筒形攪拌槽を蒸発式晶析装置に用いて、回分晶析実験を実施した。母液はTable 1に示すように、純塩率90%のイオン交換膜かん水を濃縮した溶液に相当する組成⁷⁾に調製した。母液温度363 K、大気開放下において、装置に種晶を投入し、蒸発による液面の降下にあわせて原料液を供給して液面高を保持しながら0.25あるいは4 h、結晶を懸濁させた。ここで、原

料液は塩化ナトリウム水溶液であり、実験ごとに結晶の生産速度に差をつけるため、濃度 15、20、および 25 % の 3 種類を用意した。また、種晶についてはイオン交換膜製塩工場において生産された同一ロットの結晶を、予め、目開き 0.300 および 0.355 mm のふるいで分級して使用した。なお、装置内溶液温度は ± 0.1 K の範囲で制御した。

Table 1 Composition of mother liquid [%]

	Na	K	Mg	Ca	Cl	Br	Total
Agitated bath test (batch)	6.8	2.5	1.5	1.0	18.8	0.5	31.0
Agitated bath test (continuous)	6.2	2.5	1.5	1.0	17.9	0.5	29.6
Fluidized bed test	6.6	2.3	1.4	1.0	17.7	0.4	29.3

各試験により得た結晶は、塩化ナトリウム飽和水溶液および塩化ナトリウム飽和エタノールの順にそれぞれ洗浄、脱水して、323 K において 12 h 以上乾燥した。そのうち結晶 50 個程度を無作為に分取して、投影面積を測定して円相当径を算出した。また、結晶および母液の各イオン濃度は Table 2 に示す方法により測定した⁸⁾。

Table 2 Methods for analysis

Components	method or analyzer
Cl	Titration with silver nitrate solution
Br	Ion chromatography
Mg	Chelatometric titration
Ca	Chelatometric titration
K	Flame photometry
Na	Calculation of combined components

2. 3 結果および考察

2. 3. 1 結晶成長速度の算出

各実験条件において得られた試料を、それぞれ均一粒径の結晶群であると考え、平均粒径を粒径分布の指標とした。また、0.25 h 滞留させた結晶の平均粒径を、4 h 滞留させた結晶の初期粒径分布であったと考え、その間の 3.75 h を結晶成長時間と考えた。

結晶の生産速度は実験中に供給した塩化ナトリウム水溶液の濃度および蒸発速度によって変化した。一方、検討した範囲においては、平均粒径の増加速度は生産速度の増加に伴い増大した。ここで、生産された塩化ナトリウムの大部分は種晶の成長に寄与したと考え、結晶数の

変化を無視して、成長前後の結晶平均粒径の増分を均一粒径結晶群の成長とみなし、(1)式にて結晶成長速度を算出した。

$$\left(\frac{dl}{dt}\right)_{av} = \frac{l_2 - l_1}{t} \quad (1)$$

ただし、 l_1, l_2 : 成長前後の平均粒径[mm]、 t : 成長時間[h](=3.75)。

2. 3. 2 カリウムおよび臭化物イオン取込濃度の算出

マグネシウムイオンは結晶内に取込まれない³⁾ことを前提に、分析したマグネシウムおよびカリウムイオン濃度から、カリウムイオン取込濃度を(2)、(3)式を用いて算出し、同様に臭化物イオン取込濃度を算出した。

$$C_{K-S} = C_{K-M} - (C_{K-I} + C_{K-A}) \quad (2)$$

$$C_{K-I} + C_{K-A} = \frac{C_{K-L}}{C_{Mg-L}} C_{Mg-M} \quad (3)$$

ただし、 C_{K-S} : カリウムイオン取込濃度 [g/g-crystal]、 C_{K-I} : 液泡由来のカリウムイオン濃度 [g/g-crystal]、 C_{K-A} : 付着液由来のカリウムイオン濃度 [g/g-crystal]、 C_{K-M} : 測定された結晶中のカリウムイオン濃度 [g/g-crystal]、 C_{Mg-M} : 測定された結晶中のマグネシウムイオン濃度 [g/g-crystal]、 C_{K-L} : 母液中のカリウムイオン濃度 [g/g-mother liquid]、 C_{Mg-L} : 母液中のマグネシウムイオン濃度 [g/g-mother liquid]。

なお、臭化物イオン取込濃度 C_{Br-S} についてもカリウムイオンと同様に算出した。

2. 3. 3 結晶析出量と粒径変化の関係

(1)式から得た結晶成長速度と、(2)および(3)式から得たカリウムイオン取込濃度との関係を Fig. 1 に示す。本実験における結晶成長速度およびカリウムイオン取込濃度はそれぞれ 0.007~0.017 mm/h、0.030~0.110 % の範囲であった。

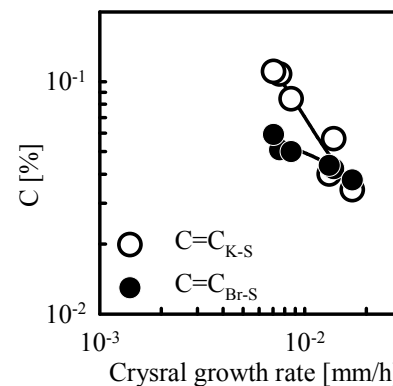


Fig. 1 Potassium or bromide ion content vs. crystal growth rate

また、両者の関係は両対数グラフ上に直線に相関され、結晶成長速度が増加するとともに減少する傾向を示した。

同様に、結晶成長速度と臭化物イオン取込濃度との関係を Fig. 1 に追記する。取込濃度は 0.040~0.060 % であり、カリウムイオンに比べると減少傾向は小さいものの、結晶成長速度が増加するとともに減少する傾向を示した。

2. 4 平成 15 年度のまとめ

回分式攪拌槽型晶析装置を用いて、イオン交換膜製塩法の晶析装置内溶液に相当する母液中で塩化ナトリウム結晶の成長実験を行った。その結果、本実験条件範囲においては、結晶中へのカリウムおよび臭化物イオン取込濃度はそれぞれ 0.03~0.11 %、0.04~0.06 % であった。また、取込濃度は結晶成長速度が増加するほど減少し、このことから、高結晶成長速度を達成した場合には結晶純度が向上する可能性が示唆された。

3. 平成 16 年度の検討

3. 1 目的

連続晶析実験により、現状の実用レベル、あるいはそれ以上の結晶成長速度範囲において結晶を生産し、平成 15 年度の検討結果である結晶成長速度とカリウムおよび臭化物イオン取込量との関係について検証するとともに、結晶成長速度と液泡量との関係についても検討することとした。

3. 2 方法

有効容積 1,800~2,500 mL、円筒形丸底攪拌槽の蒸発式晶析装置を用いて、連続晶析実験を実施した。なお、攪拌槽の壁面には熱源となる熱水を流すためのジャケットを設けた。装置には母液を満たして攪拌するとともに、母液が 323 K で沸騰するように装置内の真空度を調節した。なお、母液組成は Table 1 に示す。蒸発による液面の降下にあわせて濃度 25 % の塩化ナトリウム水溶液を供給し、液面を一定に制御しながら母液を濃縮した。試験を開始してからの総給液量と給液濃度および総結晶抜き出し量から結晶懸濁密度 ($1-\epsilon$) を推定し、結晶懸濁密度が 0.15 vol/vol にて一定となるように、10~20 min 間隔で結晶を抜き出した。抜き出した結晶は遠心分離機を用いて破碎のないように脱水し、分離母液は全量装置内に戻した。実験は液量(母液+結晶量) 2,000 および 2,400 mL の場合において実施した。また、生産速度を変化させるため、ジャケットに供給した熱水の温度を 343~373 K の範囲で異なる実験条件を設定した。得られた結晶は、平成 15 年度と同様な方法で洗浄、脱水、および乾燥し、

結晶と母液の各イオン濃度を測定した。さらに、結晶は、413 K⁸⁾ および 873 K⁸⁾ で 90 min 加熱したときの減量を測定すると共に、自動ふるい機を用いたふるい分け法⁸⁾ によって粒径分布を測定した。

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 定常状態の確認について

採塩開始以降における製品の粒径分布(重量基準)の経時変化の一例を Fig. 2 に示す。採塩を開始した直後(0 h)において、粒径分布は 0.55 mm 付近に比較的シャープなピークを有した。その後、時間経過とともにピークは次第に低くなりながら大粒径側へシフトし、他方、0.40 mm 付近に新たなピークが発生した。新たなピークは次第に高くなり、大粒径側へシフトした。その後ピークは再びひとつとなり最頻値 0.55 mm 付近で数時間安定した。検討範囲においては何れの条件でも同様なピーク変化が生じた後に安定し、安定に要した時間は生産速度と結晶懸濁密度から算出される滞留時間の 2~3 倍であった。また安定後は Rosin-Rammler 線図にはほぼ直線で表せた。以降の検討では、この安定した状態が 3 h 持続した状態を定常状態と見なして検討に用いた。

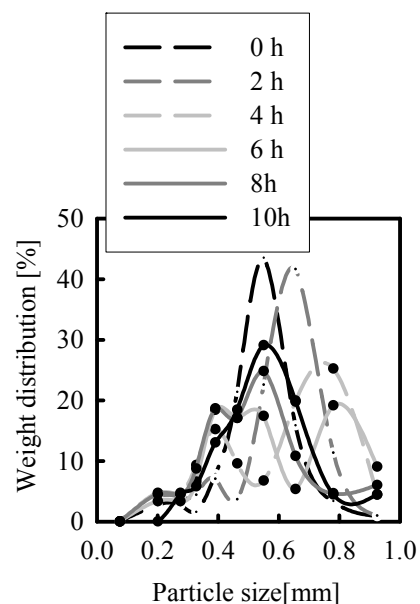


Fig. 2 Variation with time of particle size distribution

3. 3. 2 晶析特性の検討

攪拌槽型晶析装置試験のデータについて、晶析設計線図⁹⁾を適用し、結晶成長速度と核化速度を求め、両者の関係を Fig. 3 に示す。プロットは装置の液量ごとに直線で相関され、液量ごとに異なる特性を示した。このうち液量 2,400 mL の場合、2,000 mL の場合と比較して、結晶成長速度が増加した場合の核化速度の増加割合は

低く、相対的に、生産速度が増加した場合には核化速度よりも結晶成長速度が増大しやすいことが示された。したがって、生産速度を向上させるとき、2,400 mL の場合には 2,000 mL の場合と比較して結晶数が減少する、すなわち、凝集現象が生じ易くなる可能性が示唆された。ここで、液量の違いによって凝集現象が異なると考えた要因は装置内の結晶の流動状態である。

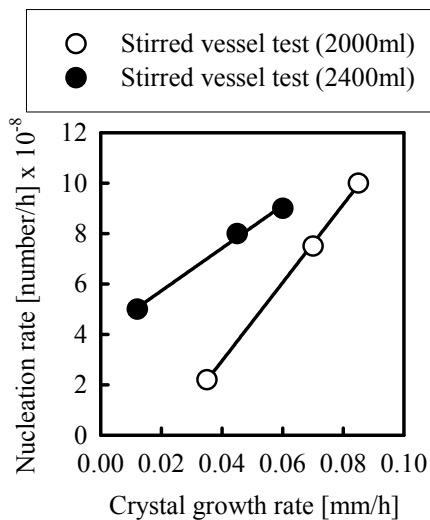


Fig. 3 Crystal growth rate vs. nucleation rate

本検討で用いた装置は、邪魔板やドラフトチューブなどの結晶浮遊を促進させる設備が無く、完全混合状態ではなかった。装置のガラス壁面を通して、装置液面から底部に向かって次第に大粒径の結晶が多く、結晶懸濁密度も高くなっているのが観察された。液量が多く、液層高の高い 2,400 mL の場合はこの分級状態は一層顕著となり、液面付近に結晶がほとんど見られない層が観察された。流動条件が悪い場合には装置底部の懸濁密度が高くなり、凝集現象が促進されたと考えた。

3. 3. 3 定常運転時に生産された結晶の品質

(1) 結晶形状

得られた結晶を実験条件ごとにふるい分けし、ふるい上ごとに結晶形状を観察すると、結晶は粒径が小さい場合には立方体で、粒径が大きくなるにしたがって磨耗が観察され、Fig. 4 に写真を示すように、角が欠損し球状となった。具体的には、ふるい上粒径 0.300 mm 以下では立方体結晶が多く観察され、0.355 mm では凝集品も観察された。0.425 mm 以上になると結晶の角の欠損が認められ、0.500 mm 以上ではほぼ球状結晶となった。このような粒径と結晶形状の関係は何れの条件においても同様であった。粒径が大きくなると磨耗が生じる原因は、装置内の流動状態が悪いためと考えられる。

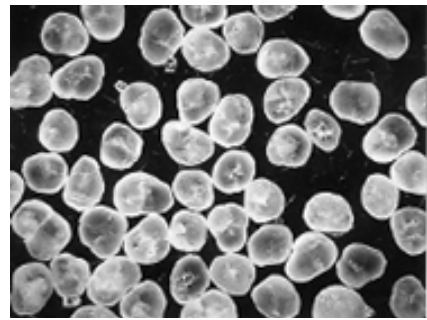


Fig. 4 Spherical crystal

(2) 液泡

測定した 413 K での乾燥減量 W_{413} [%] を結晶洗浄による付着水分およびエタノールの重量、873 K での乾燥減量 W_{873} [%] を W_{413} と液泡中の水分の重量と見なして、以下のように結晶中の液泡水分量 W_1 [%] を算出した。

$$W_1 = W_{873} - W_{413} \quad (4)$$

また、測定した製品結晶の粒径分布を晶析設計線図にプロットすることにより、結晶成長速度を算出した。Fig. 5 に、結晶成長速度と液泡量との関係を示す。液泡は 0.09~0.17 % の範囲で推移した。検討範囲において、液泡量は結晶成長速度が増加すると減少する傾向を示した。なお、さらに高い結晶成長速度における液泡量については平成 17 年度においても検討した。

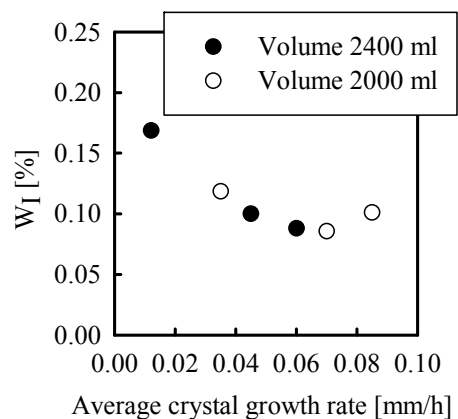


Fig. 5 Weight of liquid inclusion vs. crystal growth rate

(3) カリウムおよび臭化物イオン取込

分析した各イオン濃度から、(2)式を用いてカリウムおよび臭化物イオン取込濃度を算出した¹⁾。その結果、カリウムイオン取込量は、0.018~0.025 %、臭化物イオン取込量は 0.026~0.031 % の範囲で推移した。ここで、結晶中に取込まれたカリウムイオンのナトリウムイオンに対する選

択性を示す係数 $\alpha_{K/Na}$ を以下のように定義した。

$$\alpha_{K/Na} = \frac{C_{K-S}/C_{Na-S}}{C_{K-L}/C_{Na-L}} \quad (5)$$

ただし、 C_{K-S} : カリウムイオン取込濃度 [g/g-crystal]、 C_{Na-S} : 結晶中のナトリウムイオン濃度 [g/g-crystal]、 C_{K-L} : 母液中のカリウムイオン濃度 [g/g-crystal]、 C_{Na-L} : 母液中のナトリウムイオン濃度 [g/g-crystal]。

Fig. 6 に、攪拌槽試験で得られた結晶の粒径と取込濃度との関係を示す。図は、試料をふるい分けし、目開きごとにカリウム取込濃度を測定した結果である。 $\alpha_{K/Na}$ は粒径が増加すると共に減少し、0.4 mm 付近を境界に大粒径では逆に粒径増加と共に増加した。この結果は、結晶形状が粒径の増加とともに立方体から球状体へ変化する境界と一致した。

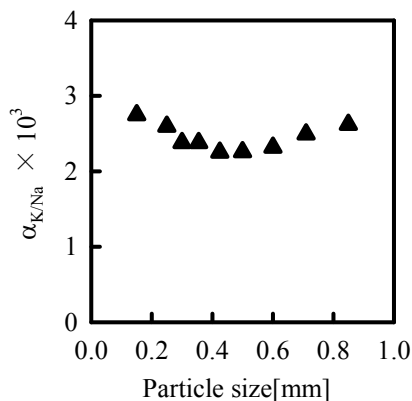


Fig. 6 $\alpha_{K/Na}$ vs. particle size

著者らはこれまでに、製塩工場の食用塩について調査し、立方晶である多くの製品は粒径の増加と共に取込濃度が減少する傾向を見出している。また、これまでに塩化ナトリウムの結晶成長は微結晶の付着現象の影響を受け、付着すると純度が向上することを報告している⁴⁾。結晶成長が微結晶の付着と一般的な結晶成長と考えられているような溶質分子の配列との両方によって進行していると仮定すると、何れの試験条件でも微結晶の付着が支配的に結晶成長に寄与して、粒径が増加するにつれ次第に純度が向上したと考えられる。そして、粒径が大きくなり磨耗が生じると微結晶の付着が抑制され、相対的に溶質分子の配列が支配的な結晶成長となり、純度が低下したと考えられる。

Fig. 7 に係数 $\alpha_{K/Na}$ と結晶成長速度との関係を示す。係数は 2×10^{-3} 程度で、結晶成長速度の増加とともに微増する傾向を示した。この傾向は平成 15 年度における

結果と一致しなかった。この原因については、結晶成長速度の範囲、晶析特性の差、磨耗度合、回分、連続晶析の差などが考えられるが、定かではなく、さらに詳細な検討が必要である。

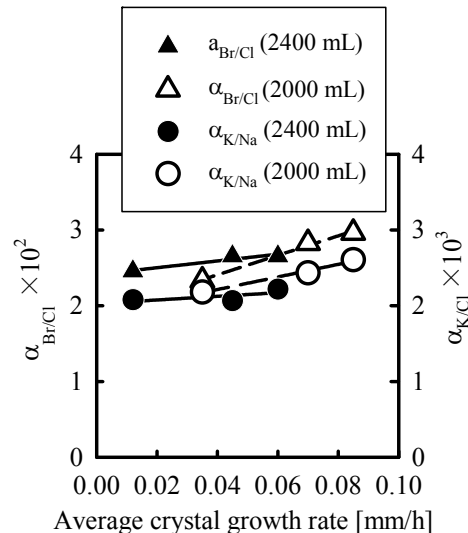


Fig. 7 Crystal growth rate vs. selectivity factor

また、晶析装置の液量ごとに比較すると液量 2,400 mL においては係数の変化は小さくなり、さらに高い結晶成長速度下では、先に述べた晶析特性の差によって、取込量が変化する、すなわち、凝集現象が生じやすい条件下では取込が抑制される可能性が示唆された。

同様に、臭化物イオンの塩化物イオンに対する選択性を示す係数 $\alpha_{Br/Cl}$ を定義し、結晶成長速度との関係を検討した結果を Fig. 7 に追記する。係数は 0.03 程度で、カリウムイオンの 10 倍以上となり、結晶成長速度と取込量との関係の傾向は、カリウムの場合と同様であった。

3. 4 平成 16 年度のみまとめ

連続式攪拌槽型晶析装置を用い、現状の製塩工場の結晶成長速度 (≈ 0.05 mm/h) よりも高い結晶成長速度 (~ 0.09 mm/h) 範囲における結晶品質を検討した。その結果、本実験条件範囲においては、液泡の水分量は結晶成長速度が増加するほど減少すると考えられ、このことから、液泡量を増大させることなく、高結晶成長速度を達成できる可能性が示唆された。一方、カリウムおよび臭化物イオン取込濃度については、結晶成長速度の増加とともに増大する傾向を示し、平成 15 年度の結果とは一致しなかった。また、取込濃度は粒径が増大すると減少、磨耗が生じると増大、凝集が生じると減少することが示唆された。

4. 平成 17 年度の検討

4. 1 目的

平成 15、16 年度の検討において、結晶成長速度が向上した場合にも結晶品質の著しい劣化は認められなかったことから、平成 17 年度においては、冷却式流動層型晶析装置を用い、微結晶の付着現象を利用して結晶成長速度を向上させるための基礎的検討を実施した。すなわち、母液に懸濁する微結晶数が懸濁系結晶群の結晶成長速度に与える影響について検討するとともに、結晶成長速度が向上した場合の結晶品質として、液泡量への影響を検討した。

4. 2 方法

4. 2. 1 実験装置および方法

Fig. 8 に、実験に用いた冷却式流動層型晶析装置の概要を示す。装置は上部が円筒形の逆円錐形晶析装置①(円筒部内径 100 mm、装置下部内径 13 mm、5 L)の他、タンク A②(150 L)、タンク B⑥(100~150 L)、熱交換器⑩および循環ポンプ⑨から構成した。

母液を装置内に満たし、タンク A、タンク B、熱交換器、晶析装置の順に循環した。なお、母液組成は Table 1 に示す。タンク A において、母液には所定量の塩化ナトリウム結晶を懸濁させ、投入みヒーター④を用いて所定温度に保持した。タンク A 内の母液の出口付近には邪魔板⑤を設置して、上昇流を形成させることで循環母液から粗大結晶群を分離した。タンク B においては、投入みヒーター⑦を用いて母液の温度をタンク A より高くして、未飽和状態にした。晶析装置への供給流量は、循環ポンプの

吐出配管に設置したバイパス配管のバルブ⑫の開度を調節することにより 100 L/h に制御した。熱交換器では母液を冷却して過飽和状態とし、晶析装置内母液温度が所定温度となるように冷却水温度および流量を調節した。なお、各タンク内は出口付近にて、晶析装置内は流動層上面にて計測し、母液温度を全て ± 0.1 K の範囲で制御した。また、晶析装置の円筒部およびタンク A 内の上昇流空塔速度はともに 3.5 mm/s であった。

装置内の温度条件が設定値となり、3~4.5 h 経過した時点で、種晶 50 g を晶析装置上部より投入し、装置内の上昇流によってコーン部に流動層を形成した。種晶は試薬級の純度をもち、比較的単一結晶に近い塩化ナトリウム結晶を 0.355-0.425 mm 目開きのふるいで分級したものを使用した。種晶投入後、各実験条件において所定時間、種晶を流動させ、晶析装置下部に設置したバルブ⑬を開いて晶析装置内の結晶を全量拔出し、遠心分離機にて含水率が 3 % 以下になるように脱水した。

Table 3 に実験条件を示す。流動層の母液温度、すなわち晶析温度は 323 K で一定とし、その他の操作条件は、過飽和度と母液中の懸濁微結晶数が異なるように設定した。この操作の溶液過飽和度は、タンク A と晶析装置内の母液温度差によって生じると考え、タンク A の母液温度によって過飽和を変化させた。また、懸濁微結晶は、タンク A 内に懸濁する結晶と母液を攪拌することで発生し、未飽和に保持したタンク B 内で一部が溶解し、晶析装置へ供給されると考えた。すなわち、タンク A の結晶懸濁量によって発生する微結晶数を、タンク B における温度によ

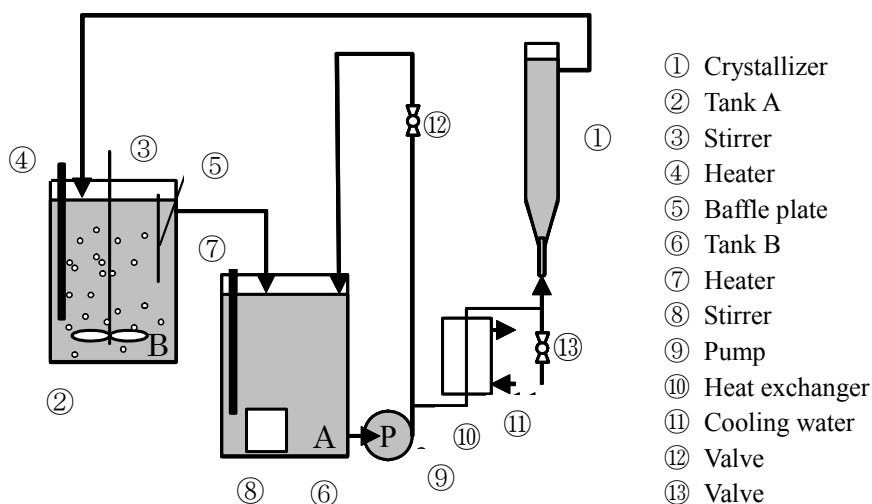


Fig. 8 Experimental apparatus of fluidized bed test

る未飽和度および液量によって微結晶を未飽和状態に滞留させる時間を変化させ、晶析装置に供給する微結晶数を種々変化させた。実験は1条件を1シリーズとして実施し、各実験条件において種晶投入後、15、30、45 min の異なる結晶の滞留時間で晶析実験を実施した。

Table 3 Experimental conditions of fluidized bed test

Run No.	Tank A		Tank B		Crystallizer
	Temp. [K]	Suspended crystals [kg]	Volume [L]	Temp. [K]	Temp. [K]
1	324.0	25	150	325.0	323
2	324.0	25	150	327.5	
3	324.0	75	100	327.5	
4	326.5	25	150	327.5	
5	326.5	25	150	330.0	
6	326.5	75	100	330.0	
7	329.0	25	150	330.0	
8	329.0	25	150	332.5	
9	329.0	75	150	332.5	
10	329.0	75	100	332.5	

4. 2. 2 分析方法

それぞれの実験後に全量回収した結晶は、平成 15 年度と同様な方法で洗浄、脱水、および乾燥し、結晶と母液の各イオン濃度を測定した。結晶は平成 16 年度と同様に、413 K⁸⁾ および 873 K⁸⁾ で 90 min 保持して恒量になった時の重量減量を測定すると共に、自動ふるい機を用いたふるい分け法⁸⁾によって粒径分布を測定した。

また、各実験前後に、バルブ⑬より流動層へ供給される母液 250~500 mL を三角フラスコに複数回採取し、密栓して、328 K に保持した恒温槽内に 24 h 静置した。静置後、底部に生成した結晶をろ別して、ろ紙で挟んで付着母液を拭い取り、結晶の全重量および平均粒径を計測した。ここで、平均粒径は、ろ別した結晶から 100 個程度を無作為に分取し、その投影面積から円相当径の平均値を算出した。

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 懸濁微結晶数と結晶成長速度との関係

流動層へ供給される母液を三角フラスコに採取した直後には、液中に結晶は認められなかったが、24 h 静置後にフラスコを観察すると、底部に粒径 0.1 mm 程度の比較的均一な立方体結晶が多数観察された。ここで観察された結晶は、採取した母液に元々存在していた微結晶が成長し沈降、あるいは底部に沈降して成長したものと考えた。そこで、フラスコ内に生成した結晶の重量と平均粒

径を(6)式に適用して、算出した結晶個数を懸濁微結晶数と考えた。

$$N_F = 6W_F / (\pi \rho l_F^3 W_{ML}) \quad (6)$$

ただし、 N_F : 懸濁微結晶数[number/kg-母液]、 W_F : ろ別した結晶重量[g]、 W_{ML} : 採取した母液重量[kg]、 l_F : 平均粒径[cm]、 ρ : 結晶密度(=2.16) [g/cm³]。

流動層への供給母液中の懸濁微結晶数を Fig. 9 に実験条件ごと示す。微結晶数の測定は 1 シリーズにおける各実験の前後に任意の回数について計測した。図中のプロットは同一の実験条件で取得したデータの平均値を、エラーバーはその標準偏差を示す。微結晶数は Table 2 に示す実験条件ごとに異なった。同一実験条件でもバラツキが見られたが、各条件における微結晶数の平均値を各条件において晶析装置に供給された平均微結晶数と考え、以降の検討を行った。

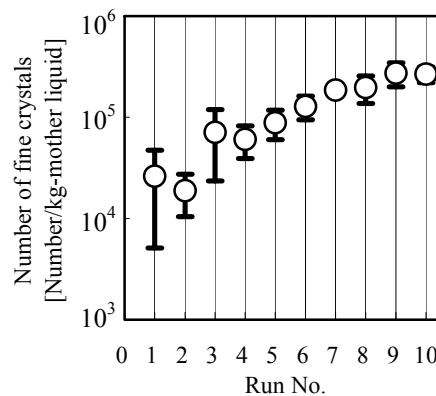


Fig. 9 Number of fine crystals in each experimental condition

Fig. 10 に各実験で生成した結晶量とその平均粒径との関係を示す。また、析出した塩化ナトリウムが全て均一粒径の種晶の成長に寄与した場合、実験終了後に測定した結晶重量より算出した重量増加と、成長結晶の平均粒径との関係は(7)式で表せると考えて、(7)式より算出した両者の関係 Fig. 10 に点綴した。Fig. 10 より明らかなように成長結晶の粒径は結晶重量の増加とともに増加し、(7)式により得られた曲線とほぼ一致した。このことから、種晶同士の凝集や、種晶以外の新たに発生した結晶が成長することによる結晶数の変化は無視できると考えた。

$$l_{av} = l_{Seed-av} \cdot \sqrt[3]{\frac{W}{W_{Seed}}} \quad (7)$$

ただし、 l_{av} : 成長結晶の平均粒径[mm]、 $l_{Seed-av}$: 種晶の平均粒径[mm]、 W : 成長結晶の重量[g]、 W_{Seed} : 種晶の重

量[g]。

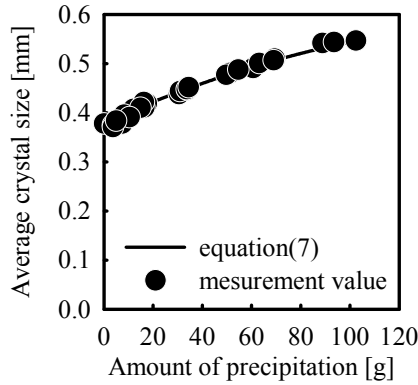


Fig. 10 Crystal size of grown crystals vs. amount of precipitation

各実験条件における 15、30 および 45 min ごとの重量増加は、Fig. 11 に示すように、操作時間とともに増加し、ほぼ原点を通る直線で近似できた。そこで、前述の検討より、晶析装置内では種晶だけがそのまま成長すると考えると、Fig. 11 における直線の傾きから、種晶 1 個当たりの平均結晶重量増加速度を(8)式のように表し、実験条件ごとに一定値として算出した。

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{av} = \frac{W - W_{Seed}}{tN_{crystals}} \quad (8)$$

ここで、

$$N_{crystals} = W_{seed} / (l_{Seed-av}^3 \rho \phi_v)$$

したがって、

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{av} = \rho \phi_v \frac{W - W_{Seed}}{tW_{Seed}} l_{Seed-av}^3 \quad (8)'$$

ただし、 $N_{crystals}$: 装置内に懸濁する種晶個数[Number]、 t : 時間[h]、 ϕ_v : 体積形状係数。

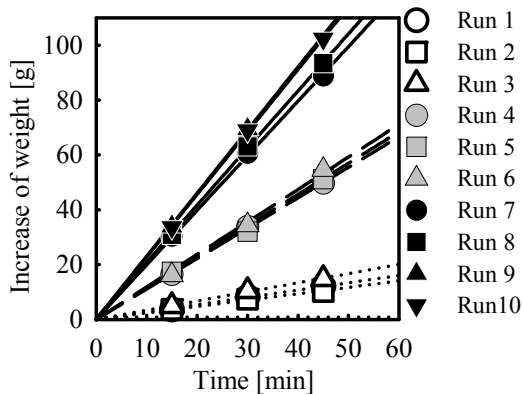


Fig. 11 Increase of deposition with time

各タンクおよび流動層内の母液温度はそれぞれ計測した温度で均一であると見なし、タンク A および晶析装置の母液温度における塩化ナトリウム飽和濃度(それぞれ C_{TA} 、 C_{FB} で表す)を算出して⁷⁾、その差を(9)式で示すように入力過飽和度と考えた。また、出口過飽和度については、流動層内の結晶成長により過飽和度が減少することを考慮して、入力過飽和度、循環流量および(8)式から求めた平均結晶重量増加速度を用いて、(10)式のように算出した。入力および出口の過飽和度の算術平均値を(11)式から求め、各実験条件における平均過飽和度とした。

$$\Delta C_{IN} = C_{TA} - C_{FB} \quad (9)$$

$$\Delta C_{OUT} = \Delta C_{IN} - \left\{ N_{crystals} \left(\frac{dW}{dt} \right)_{av} / \rho_L F_C \right\} \quad (10)$$

$$\Delta C = (\Delta C_{IN} + \Delta C_{OUT}) / 2 \quad (11)$$

ただし、 ΔC : 平均過飽和度[g/kg]、 ΔC_{IN} : 入力過飽和度[g/kg]、 ΔC_{OUT} : 出力過飽和度[g/kg]、 C_{TA} : タンク A の温度における飽和濃度[g/kg]、 C_{FB} : 流動層温度(=353 K)における飽和濃度、 ρ_L : 母液密度(=1.217) [kg/L]、 F_C : 循環流量[L/h]。

(8)式から求めた平均結晶重量増加速度と(11)式から求めた平均過飽和度との関係を検討したところ、平均結晶重量増加速度は平均過飽和度の増加とともに増大する傾向が見られた。そこで、両者の関係は比例関係であると仮定し、両者の比と Fig. 9 に示された母液に懸濁する平均微結晶数との関係を点綴した結果を Fig. 12 に示す。

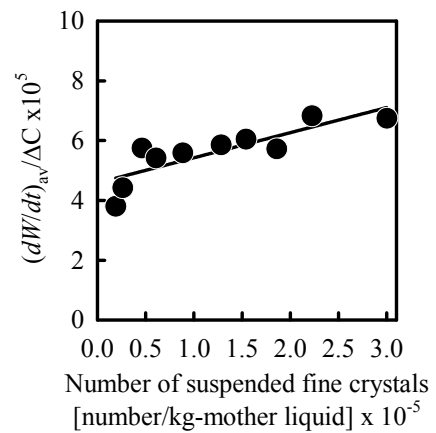


Fig. 12 Number of suspended fine crystals vs. $(dW/dt)_{av} / \Delta C$

平均結晶重量増加速度と平均過飽和度の比は平均微結晶数が増加するとともに増大した。これより Fig. 12 の関係が直線で近似されると考え、平均結晶重量増加速度を(12)式のように表した。

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{av} = \rho\phi_v(A+B N_{fine})\Delta C \quad (12)$$

ただし、 ΔC : 過飽和度 [g/kg]、 N_{fine} : 懸濁微結晶数 [number/kg-mother liquid]、A、B: 係数。

なお、Fig. 12 より、係数 A および B は以下のように算出された。

$$A=4.05\times 10^{-2}, B=7.43\times 10^{-8}$$

(12)式より、結晶成長速度は(13)式のように表せる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{dl}{dt}\right)_{av} &= \left(\frac{dW}{dt}\right)_{av} \left(\frac{dl}{dW}\right) = \frac{1}{3\rho\phi_v l^2} \left(\frac{dW}{dt}\right)_{av} \\ &= \frac{(A+B N_{fine})\Delta C}{3l^2} \end{aligned} \quad (13)$$

ただし、 $\left(\frac{dl}{dt}\right)_{av}$: 結晶成長速度 [mm/h]、 l : 結晶粒径 [mm]。

(13)式によって求めた結晶成長速度と実測によって求めた結晶成長速度との関係を Fig. 13 に示す。ここで、結晶成長時間 15、30 および 45 min の平均粒径の変化を 15 min ごとの結晶成長の履歴と見なし、15 min ごとの粒径変化から結晶成長速度求めて、これを実測値とした。また、実測値の対応に(13)式からの推算値の算出で用いた結晶粒径 l は、0 および 15 min、15 および 30 min、30 および 45 min の平均粒径の算術平均値を(13)式に代入した。Fig. 13 より、(13)式の妥当性が示された。

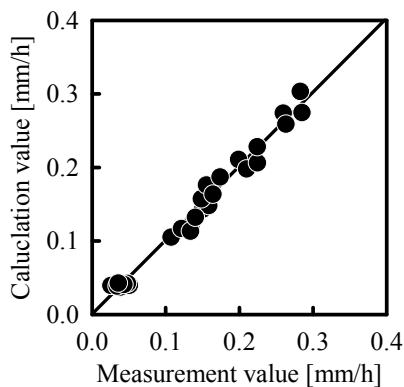


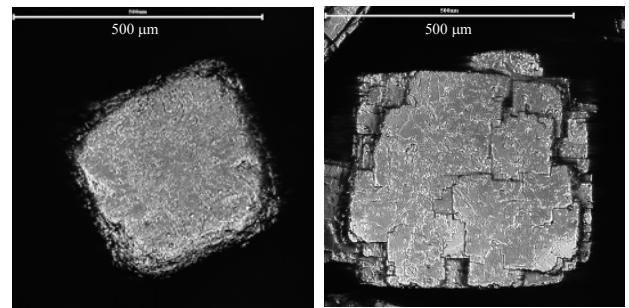
Fig. 13 The accuracy of estimated crystal growth rate by eq. (13)

これらの検討から、平均結晶重量増加速度を結晶成長速度の指標として考えると、結晶成長速度への懸濁微結晶数の寄与が示され、懸濁系においても、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上できる可能性が示唆された。

4. 3. 2 微結晶付着現象の結晶品質への影響

(1) 結晶形状

Fig. 14 に種晶と成長結晶の外観の一例を示す。いずれも立方体に近い結晶であったが、成長結晶の表面は多くの凹凸が見られた。これらの凹凸は付着した微結晶が結晶表面で成長したことにより生じたとも考えられ、付着する微結晶の大きさなどの影響を、今後、詳細に検討していく必要があると考えている。

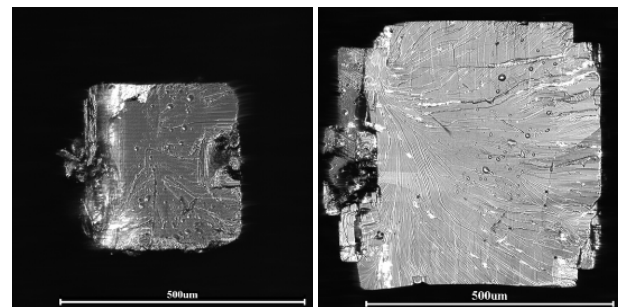


(a) seed crystal (b) growth crystal

Fig. 14 Form of seed crystal and grown crystal

(2) 液泡量

流動層実験で得られた結晶と種晶を剃刀で切断した断面写真を Fig. 15 に示す。結晶断面は比較的平滑であるが、数 μm 程度の小孔が幾つか観察され、これら小孔を結晶内の液泡と考えた。また、液泡は種晶と成長部との境界と思われる箇所に比較的多く存在しているが、成長部全体では種晶との差は小さかった。このことから、得られた結晶は、いわゆる凝集晶とは異なり、成長結晶の液泡量は種晶と同程度であると考えられた。



(a) seed crystal (b) growth crystal

Fig. 15 Percent section of seed crystal and grown crystal

そこで、(4)式を用いて結晶中の液泡水分量を、算出した。各実験条件における操作時間 45 min で得た結晶の成長部位における液泡水分量 W_1 を(4)式より算出し、各実験において実測した結晶成長速度に対して点綴して Fig. 16 に示す。 W_1 は、種晶と同様に 0.1 %程度であり、結晶断面の観察結果と一致するものと考えた。以上のことより、微結晶の付着によって結晶成長速度を向上させても現状の製品結晶とほぼ同一の液泡量の結晶が得られる可能性が示唆された。

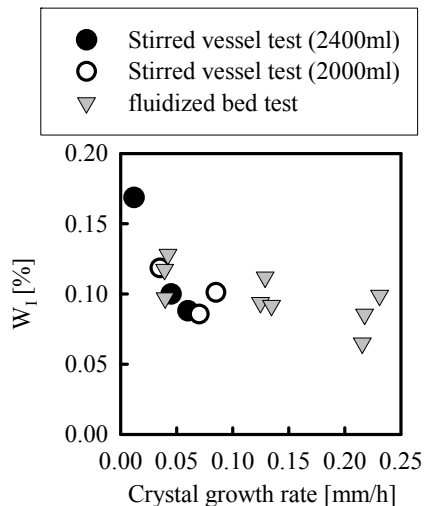


Fig. 16 Crystal growth rate vs. weight of liquid inclusion

4. 4 平成 17 年度のまとめ

冷却式流動層型晶析装置を用いて、微結晶の付着現象を利用した高結晶成長速度の実現方法を検討するとともに、こうした環境下における成長結晶の品質として結晶中の液泡量への影響を検討した。検討した範囲では、結晶成長速度は過飽和度および懸濁微結晶数の増加とともに増大することが示された。また、高結晶成長速度下で得られた結晶の表面状態は付着した微結晶の成長に起因すると考えられる凹凸が多く見られたが、液泡量については市販の製品結晶とほぼ同一と考えることができた。これらのことから、懸濁系においても、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上できることが示唆され、工業装置への適用が期待された。

5. 結論

微結晶の付着現象を利用して結晶成長速度を向上させるための基礎的検討として、平成 15、16、17 年度にそれぞれ、蒸発式攪拌槽型回分、蒸発式攪拌槽型連続および冷却式流動層型回分晶析試験を実施した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 蒸発式攪拌槽型回分および連続晶析試験から、カリウムおよび臭化物イオンの取込量は結晶成長速度だけでなく、凝集および磨耗などの影響を受けて変化する可能性が示唆された。
- (2) 蒸発式攪拌槽型連続および冷却式流動層型回分晶析試験から、結晶成長速度が増加した場合にも液泡量の増大は見られなかった。この結果から、微結晶の付着を促進して結晶成長速度を向上しても、液泡量については現状の製品と同程度の結晶が得られる可能性が示された。
- (3) 冷却式流動層型回分晶析試験から、結晶成長速度は過飽和度および懸濁微結晶数の増加とともに増大することが示された。

これらのことから、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上できることが示唆され、本操作の工業装置への適用が期待できると考えた。

参考文献

- 1) 豊倉賢, ソルト・サイエンス研究財団プロジェクト助成研究報告書, 理工学 1989-1991, pp.86-101 (1993)
- 2) 長谷川正巳, 豊倉賢, 日本海水学会誌, **50**, pp.131-135 (1996)
- 3) 日本海水学会・ソルト・サイエンス研究財団, “海水の科学と工業”, p.27 (1994)
- 4) 正岡功士, 長谷川正巳, 加留部智彦, 日本海水学会第 53 年会講演要旨集, p.63 (2002)
- 5) 長谷川正巳, 正岡功士, ソルト・サイエンス研究財団平成 15 年度助成研究報告集, I, pp. 59-65 (2005)
- 6) 長谷川正巳, 正岡功士, ソルト・サイエンス研究財団平成 16 年度助成研究報告集, I, pp. 53-61 (2006)
- 7) 正岡功士, 加留部智彦, 中村彰夫, 篠原富男, 塩事業センター海水総合研究所報告, **6**, pp.37-38 (2004)
- 8) 塩事業センター, “塩試験方法” (2002)

3.5 食塩晶析装置内における微結晶割合が結晶成長速度に及ぼす影響

尾上 薫 (千葉工業大学 工学部)
松本 真和 (千葉工業大学 工学部)

1. 緒言

プロジェクト研究が掲げる目標は、現行装置の10倍以上の装置容積当たりの生産速度を達成することである。そのためには、装置内結晶懸濁密度と結晶成長速度を可能な範囲で大きくすることが重要である。しかし、生産速度や結晶成長速度の増大を目的として高懸濁密度、高過飽和度という操作条件下において晶析を行うと、装置容積あたりの有効核発生速度の増大、結晶中への母液の包含、製品結晶の純度低下など非効率的な生産現象が生じる懸念がある。特に、装置容積あたりの有効核発生速度の増大による微結晶の生成は、晶析槽内での核化・結晶成長現象を複雑にし、製品結晶の物性制御を困難にする。微結晶と結晶成長速度に関連する報告例として、横田ら(1992, 1993)は s-カルボキシメチル-L-システインの晶析過程において、2次元核化現象は、微結晶の付着を促進することを報告している^{1), 2)}。また、豊倉ら(1993)、松岡ら(1991)は、結晶懸濁系における結晶成長速度は、結晶が懸濁していない条件下での結晶成長速度に比べ、増大することを確認している^{3), 4)}。長谷川・豊倉(1996)は、過飽和溶液に NaCl 種晶を静置した単結晶系において、結晶成長実験を行った結果、種晶の成長は過飽和度および微結晶数の増大にともない促進されることを報告している。さらに、その際の種晶の成長過程観察より、微結晶による成長過程は、表面に荒れを生じる過程と、粒径の増大にともない荒れが修復される過程の二つに分けられ、微結晶数がおおいほど、成長過程に占める後者の割合が増加し、結晶成長速度が増加すると考察している⁵⁾。しかし、NaCl 結晶懸濁系において、微結晶の付着による結晶成長速度を定量的に扱った研究は少ない。そこで、本副題研究では、高懸濁密度、高過飽和度という操作条件下において、発生する微結晶を結晶表面に取り込ませることにより NaCl の結晶成長を促進するための効果的操作法の提出を目的とし、3年間で以下に示す検討を行った。

(1) 種晶なし・回分操作における微結晶生成と基礎的知見の集積(平成15年度実施)

回分操作において蒸発速度および初期溶液組成を変化させ、微結晶の生成、結晶懸濁率、有効核発生速度、

結晶成長速度に及ぼす影響の検討、基礎的知見の集積

(2) 種晶あり・半回分操作における結晶懸濁率の微結晶生成・結晶成長速度への影響(平成16年度実施)

種晶を用いた半回分操作において、蒸発速度および NaCl 濃度が一定の条件下で種晶添加量によって初期結晶懸濁率を変化させ、結晶懸濁率が微結晶の生成および核化・結晶成長現象に及ぼす影響の検討。さらに数値解析による分布移行の予測と実験結果との比較

(3) 種晶あり・半回分操作における微結晶存在割合の結晶成長速度への影響(平成17年度実施)

種晶を用いた半回分操作において、種晶量が一定の条件下で、蒸発速度変化、晶析槽内への貧溶媒添加、または系外で生成させた微結晶の添加により初期の懸濁液重量に対する初期微結晶重量比 ω_F を変化させ、微結晶の存在割合が NaCl の結晶成長に及ぼす影響の検討

2. 平成15年度成果⁶⁾

2.1 平成15年度の目的

平成15年度では、基礎的知見の集積を目的とし、加熱条件の制御が容易な混合槽型蒸発晶析装置を用い、常圧回分式操作・種晶なしの条件下で蒸発速度および初期溶液組成を変化させ、これらの変化にともなう装置内過飽和度の変化が微結晶の生成、結晶懸濁率、有効核発生速度、平均結晶成長速度に及ぼす影響について検討を行った。

2.2 平成15年度の研究手法

1 リットル規模の混合槽型蒸発晶析装置を用いた。晶析器として内容積 1 l のガラス製セパラブルフラスコを使用し、フラスコ内にプロペラ型 4 枚羽根を設置し、300 min⁻¹で攪拌した。PID 制御により溶液の昇温速度を調整し、発生水蒸気はリービッヒ冷却管を用いて凝縮させた。常圧回分式操作で、297 K の母液 500 ml (純塩率 90 wt%、全塩分濃度 250 g/kg のかん水を 4.7 倍、1.1 倍濃縮した組成と近似する母液をそれぞれ母液 I、母液 II とした) を晶析器に仕込み、440 - 660 W の一定電力で加熱・蒸発濃縮し、溶液温度、蒸発液重量、生成結晶重量

の経時変化の測定を行った。所定時間経過後、結晶懸濁液を固液分離し、エタノールで洗浄を行ったのち、313 K で 2 時間乾燥し、析出重量を測定した。NaCl の平均粒径(モード径)はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置による体積基準の粒径分布の測定をもとに算出した。

2. 3 平成 15 年度の研究成果

混合槽型蒸発晶析装置を用いた常圧回分式操作において、蒸発速度または初期溶液組成を変化させた結果、以下の知見を得た。

2. 3. 1 蒸発速度を変化させた場合における晶析現象

母液 II で蒸発速度を $0.007 - 0.019 \text{ min}^{-1}$ で変化させた場合での NaCl の結晶懸濁率は、蒸発速度および晶析時間の増加にともない増大し、結晶懸濁率は $5.0 - 15.7 \text{ wt\%}$ の範囲を示した。この際、いずれの実験条件下においてもレーザー式粒径分布測定装置より得られた粒径分布幅は非常に広く、微結晶生成に起因する分布 ($20 \mu\text{m}$ 以下) を、見極めることは困難であった。粒径分布のモード径より算出した平均結晶成長速度は、蒸発速度が 0.007 min^{-1} 、結晶懸濁率が $5.0 - 8.6 \text{ wt\%}$ で $248 \mu\text{m/h}$ を示し、蒸発速度が 0.010 min^{-1} 以上(結晶懸濁率が $5.8 - 15.7 \text{ wt\%}$) に比べ高いことを確認した。さらに、蒸発速度が 0.007 min^{-1} での装置内生成結晶数は、結晶懸濁率が $5.0 - 8.6 \text{ wt\%}$ では減少し、結晶懸濁率が $8.6 - 12.2 \text{ wt\%}$ では増大傾向を示した。蒸発速度が 0.010 min^{-1} 以上での生成結晶数は、結晶懸濁率に対して単純増加を示した。

2. 3. 2 初期溶液組成を変化させた場合における晶析現象

蒸発速度が 0.014 min^{-1} で、母液組成を変化させた結果、母液 II (かん水組成の 1.1 倍) での NaCl 結晶懸濁率は、 $6.5 - 34.7 \text{ wt\%}$ であり、母液 I (かん水組成の 4.7 倍) に比べ ($6.0 - 10.0 \text{ wt\%}$) 増大した。また、蒸発速度が 0.014 min^{-1} 、母液 I における装置内生成結晶数は単純増加するが、母液 II では、二段階で増大し、結晶懸濁率が 22.3 wt\% 以上で顕著な増大傾向を示した。これらの生成結晶数より有効核発生速度を算出した結果、母液 II における核発生速度は、結晶懸濁率が $14.5 - 23.0 \text{ wt\%}$ の間で極小を示し、この際の結晶成長速度は、極大値 ($174 \mu\text{m/h}$) を示した。結晶懸濁率が $14.5 - 23.0 \text{ wt\%}$ での結晶成長速度の増大は、結晶同士の凝集に起因すると推察される。

2. 4 平成 15 年度の結論

基礎的知見の集積を目的とし、加熱条件の制御が容易な混合槽型蒸発晶析装置を用い、常圧回分式操作・

種晶なしの条件下で蒸発速度および初期溶液組成を変化させた結果、以下の結論を得た。

- いずれの実験条件下においてもレーザー式粒径分布測定装置より得られた粒径分布幅は非常に広く、微結晶生成に起因する分布 ($20 \mu\text{m}$ 以下) を、見極めることは困難である。
- 同一の初期溶液組成における蒸発速度の変化は、NaCl 結晶懸濁率の増加速度、有効核発生速度および結晶成長速度に顕著な影響を及ぼす。
- 同一の蒸発速度で初期溶液組成を変化させ(溶液濃度を減少させ) NaCl 結晶懸濁率を増大させた場合において、有効核発生速度が顕著に増大し、結晶同士の凝集により結晶成長速度が増大する領域がある。

3. 平成 16 年度成果⁷⁾

3. 1 平成 16 年度の目的

平成 15 年度では、操作因子として蒸発速度、初期溶液組成を変化させ、回分操作によって NaCl の晶析を試みたが、時間増加にともなう NaCl 生成速度および装置内過飽和度の変化が、晶析槽内の現象を複雑にし、現象解明には至らなかった。そこで、平成 16 年度では、種晶を含む母液に NaCl 飽和溶液を連続供給する半回分操作により NaCl を晶析させた。水の蒸発速度、NaCl 濃度が一定条件下で、種晶添加量の変化によって初期結晶懸濁率を変化させ、結晶懸濁率が微結晶生成および核化・結晶成長現象に及ぼす影響について検討を行った。さらに、得られた実験結果を数値解析による計算結果と比較検討した。

3. 2 平成 16 年度の研究手法

363 K で調製した母液(純塩率 90 wt%、全塩分濃度 250 g/kg のかん水の 4.7 倍時の組成に近似) 530 g を晶析槽に仕込み、363 K から 2.2 K/min で等速昇温し、385 K 付近で水を蒸発させ、NaCl 飽和溶液を 8.0 g/min で種晶を含む母液に連続供給する半回分操作により NaCl を晶析させた。水の蒸発速度は 0.011 min^{-1} 、NaCl 濃度は 175 g/kg で一定である。加熱開始後、水の蒸発が確認された時間を $t = 0 \text{ min}$ とした。種晶として平均粒径が $324 \mu\text{m}$ の NaCl を所定量添加し、初期結晶懸濁率 $[\eta_{\text{NaCl}}]_0$ を $9.1 - 23.1 \text{ wt\%}$ の範囲で変化させた。溶液温度、蒸発水重量は熱電対、天秤を用いて測定し、結晶懸濁液は 15 min 間隔でサンプリングした。所定時間経過後、結晶懸濁液をろ過し、結晶をエタノールで洗浄した後、313 K で 2 時間乾燥し、析出重量を測定した。

3. 3 平成 16 年度研究成果

3. 3. 1 種晶添加量によって初期結晶懸濁率を変化させた場合の晶析現象

水の蒸発速度が 0.011 min^{-1} 、NaCl 濃度が 175 g/kg の一定条件下で、種晶添加量の変化によって初期結晶懸濁率を $9.1 - 23.1 \text{ wt\%}$ の範囲で変化させた結果、NaCl の析出速度は、 102 g/h でほぼ一定であることを確認した。また、初期結晶懸濁率が $9.1, 16.7, 23.1 \text{ wt\%}$ におけるレーザー式粒径分布測定装置での粒径測定より、微結晶生成に起因する分布 ($20 \mu\text{m}$ 以下) が検出された。さらに、初期結晶懸濁率が 9.1 wt\% では、蒸発時間 15 min (結晶懸濁率は 13.5 wt\%) で生成微結晶の成長・凝集に起因すると推察される小粒径側の分布 ($100 \mu\text{m}$ 付近) が確認され、 45 min (20.0 wt\%) では、時間変化にともない高粒径側へ顕著に移行した。初期結晶懸濁率が $16.7, 23.1 \text{ wt\%}$ では、 $100 \mu\text{m}$ 付近の分布は確認されず、蒸発時間の増加による分布の移行は 9.1 wt\% に比べ些少であった。粒径分布より算出した装置内生成結晶数、平均粒径より有効核発生速度、結晶成長速度を求めた結果、初期結晶懸濁率が 9.1 wt\% における有効核発生速度は、結晶懸濁率 15.0 wt\% 付近で極小を示し、結晶成長速度は極大を示した。これは、微結晶の生成にともなう結晶同士の凝集に起因すると推察される。また、初期結晶懸濁率が $16.7, 23.1 \text{ wt\%}$ では有効核発生速度はほぼ一定となり、結晶成長速度は結晶懸濁率の増加にともない低下することが確認された。これは、水の蒸発速度が 0.011 min^{-1} 、NaCl 濃度が 175 g/kg の一定条件下での生成微結晶量が、懸濁率の増大 (種晶の重量増加) に対して過小であることに起因すると考えられる。

3. 3. 2 数値解析による分布移行の予測と実測値との比較

初期結晶懸濁率が 9.1 wt\% での微結晶生成による成長促進を検証するため、種晶の粒径分布の移行を後述する数値解析 (詳細 4. 2. 4) によって予測し、実験結果と比較検討した。数値解析の仮定は以下である; a) NaCl の析出速度は 102 g/h である。(実験結果と同一) b) NaCl 析出重量は全て結晶成長に消費される。その結果、数値解析での重量増加にともなう粒径分布の移行は、実験結果に比べ些少であることが確認された。数値解析における仮定 b) より実験結果での顕著な分布の高粒径側への移行は、微結晶の発生にともなう凝集に起因すると考えられる。

3. 4 平成 16 年度の結論

微結晶の生成にともなう成長促進を検証するため、水の蒸発速度および NaCl 濃度が一定の条件下において種晶を含む母液に NaCl 飽和溶液を連続供給する半回

分操作により NaCl を晶析させた。操作因子として初期結晶懸濁率を種晶添加量によって $9.1 - 23.1 \text{ wt\%}$ の範囲で変化させた結果、以下の結論を得た。

- 初期結晶懸濁率によらず、レーザー式粒径分布測定装置での粒径分布より、微結晶生成に起因する分布 ($20 \mu\text{m}$ 以下) が確認される。
- 初期結晶懸濁率が 9.1 wt\% では、蒸発時間 15 min (結晶懸濁率は 13.5 wt\%) で生成微結晶の成長・凝集に起因する小粒径側の分布 ($100 \mu\text{m}$ 付近) が確認される。
- 初期結晶懸濁率が 9.1 wt\% では、微結晶の生成にともなう結晶同士の凝集により結晶成長速度が増大する。
- 初期結晶懸濁率が $16.7 - 23.1 \text{ wt\%}$ では、生成した微結晶量が、懸濁率の増大 (種晶の重量増加) に対して過小であるため、結晶成長は促進されない。
- 初期結晶懸濁率が 9.1 wt\% での実測の結晶成長速度は、析出した NaCl がすべて種晶の成長に消費されると仮定した場合の計算値の成長速度よりも高い。

4. 平成 17 年度成果

4. 1 平成 17 年度の目的

平成 16 年度では、水の蒸発速度、NaCl 濃度が一定条件下で種晶を用いた半回分操作によって NaCl を晶析させ、種晶添加量によって初期結晶懸濁率を変化させた結果、初期結晶懸濁率が 9.1 wt\% では、種晶の成長速度が増大し、 $16.7 - 23.1 \text{ wt\%}$ では、生成した微結晶量が、懸濁率の増大 (種晶の重量増加) に対して過小であるため、結晶成長は促進されないことを確認した。そこで、平成 17 年度は、連続装置において積極的に微結晶を利用した効果的操作法の提出を図るため、高過飽和度・高結晶懸濁率などの特定条件下において発生する微結晶を結晶表面に取り込ませることにより NaCl の結晶成長を促進するための晶析条件の選定を目的とする。種晶を用いた半回分操作によって NaCl を成長させた。種晶量が一定の条件下で、蒸発速度の変化、晶析槽内への貧溶媒添加、または系外で生成させた微結晶の添加により初期の懸濁液重量に対する初期微結晶重量比 ω_F を変化させ、微結晶の存在割合が NaCl の結晶成長に及ぼす影響について検討を行った。本年度の検討項目の概念図を Fig. 1 に示す。検討項目は以下である。

- i) 微結晶を添加しない場合における蒸発速度の増大が結晶成長に及ぼす影響
- ii) 蒸発速度一定下における系内での微結晶の生成が結晶成長に及ぼす影響

- iii) 微結晶量一定下における蒸発速度が結晶成長に及ぼす影響
- iv) 蒸発速度一定下における微結晶量が結晶成長に及ぼす影響
- v) 蒸発速度・微結晶量一定下における微結晶の添加法が結晶成長に及ぼす影響

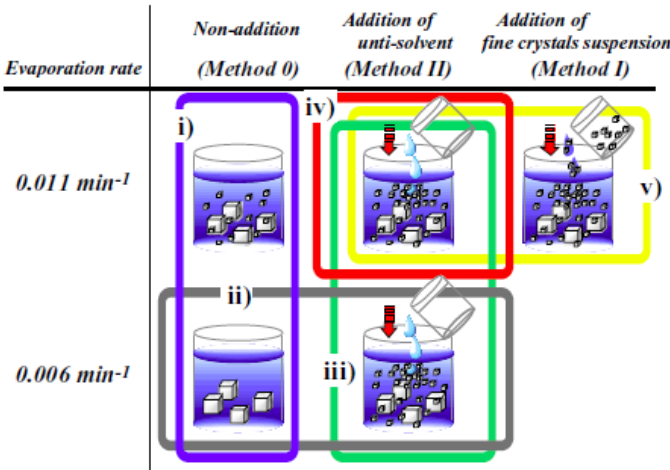


Fig. 1 Items of Investigation

4. 2 平成 17 年度の研究方法

4. 2. 1 母液の調製法

母液(濃縮かん水)は、純塩率 90 wt%、全塩分濃度 250 g/kg のかん水を 4.7 倍濃縮した組成と近似する^{1), 2)}。

4. 2. 2 晶析装置および操作

装置の概要を Fig. 2 に示す。363 K の母液 530 g を晶析槽に仕込み、NaCl の種晶(平均粒径が 324 μm) 106 g を加熱・攪拌操作の開始直前に添加することで、初期結晶懸濁液(636 g) に対する結晶懸濁率を 16.7 wt% とした。

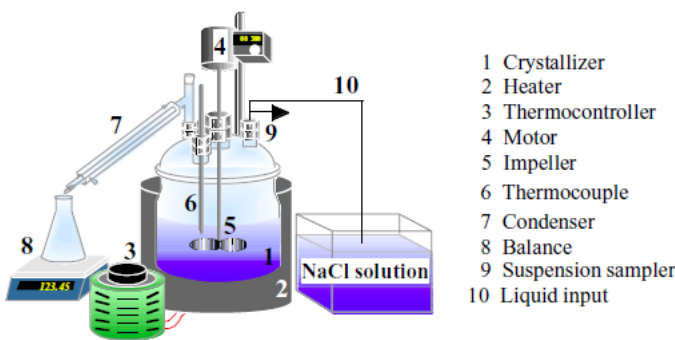


Fig. 2 Experimental apparatus

加熱および攪拌開始後、383 K 付近での水の蒸発速度 r_w は PID 制御により 0.006 または 0.011 min^{-1} 、攪拌速度は 300 min^{-1} で一定とした。晶析槽内の NaCl 濃度 C_{NaCl} は、NaCl を含む飽和溶液(溶液温度は 363 K であ

る)を 5 min 毎に供給することにより 175 g -NaCl / kg -solution で一定に保った。ここで、単位時間あたりの飽和溶液の供給量は、晶析で消費された単位時間あたりの NaCl 生成重量に相当する。これより、晶析槽内のみかけの過飽和度は一定とみなせる。実験条件を Table 1 に示す。

Table 1 Experimental conditions

Suspension	
Initial weight (W_0)	530 g
Initial suspension ratio ($[\eta_{\text{NaCl}}]_0$)	16.7 wt%
Seed crystal size	323 μm
Feed solution	
Saturated NaCl solution	275.1 g/kg
Heating condition	
Initial temperature (T_0)	363 K
Incident power (P_w)	550 - 660 W
Vaporization time (t)	0 - 45 min
Rotation rate	300 min^{-1}

4. 2. 3 微結晶の生成および添加法

r_w が 0.011 min^{-1} 、蒸発開始後 15 min において発生した微結晶重量は、結晶懸濁液をろ過し、レーザー式粒径分布測定装置で検出された 50 μm 以下の領域の粒径分布および乾燥後の全結晶重量を用いて算出した。この際の微結晶重量は、初期結晶懸濁液重量(母液、添加前の種晶および微結晶の合計重量)に対し 0.02 wt% である。また、初期結晶懸濁液に対し 0.1 wt% を越える領域での検討を行うため、以下の二通りの手法で微結晶の生成および添加を行った。

Method I 系外で生成させた微結晶を NaCl 飽和溶液と混合し添加する方法

298 K の NaCl 飽和溶液 200 ml に貧溶媒としてエタノール(純度が 99.5 vol%)を 60 ml 添加し、微結晶を生成させ、ろ過した微結晶を所定量(微結晶重量は 2.5、10 g)採取した。粒径分布装置を用いて測定した平均粒径は 8 μm である。微結晶(後述する初期結晶懸濁液に対する重量割合は 0.4 または 1.6 wt%)を 363 K における NaCl 飽和溶液 15 ml に懸濁させ、速やかに供給した。初期微結晶重量割合 $[\omega_F]_0$ [wt%] は、 $t = 0$ min における初期微結晶重量 $[W_F]_0$ [g]、初期溶液重量 W_S [g]、初期 NaCl 懸濁重量 W_{NaCl} [g] を用い(1)式より算出した。

$$[\omega_F]_0 = \frac{[W_F]_0}{(W_S + W_{\text{NaCl}})} \times 100 \quad (1)$$

Method II 蒸発晶析が進行中の懸濁液にエタノールを添加し微結晶を発生させる方法

晶析開始後の任意時間に、エタノールを1 – 50 ml 添加し、平均粒径が 6 μm の微結晶を 9.5 g ($[\omega_F]_0$ は 1.5 wt%) までの範囲で晶析槽内に生成させた。以下では方法 I での微結晶の添加または方法 II における微結晶の生成時点を晶析時間 $t = 0 \text{ min}$ で表す。

本稿での結晶懸濁率 η_{NaCl} [wt%] は (2)式より算出した。

$$\eta_{\text{NaCl}} = [W_{\text{NaCl}} / (W_S + W_{\text{NaCl}})] \times 100 \quad (2)$$

方法 I、II で添加または生成した微結晶重量は W_{NaCl} に含まれる。また、溶液温度、蒸発水重量は熱電対、天秤を用いて測定した。

また、比較として貧溶媒または微結晶のいずれも添加しない場合を Method 0 とした。

4. 2. 4 数値解析による粒径分布の移行予測

r_W が 0.006 または 0.011 min^{-1} 、 $[\eta_{\text{NaCl}}]_0$ が 16.7 wt% における粒径分布の移行を数値解析によって予測した。数値解析では、a) NaCl の析出速度は実験結果とほぼ同じ (120 g/h) であり、b) NaCl 析出重量はすべて結晶成長に消費されると仮定した。この仮定の下、粒径分布の各任意粒径における移行幅 ΔL を結晶重量より算出し、粒径分布を移行させた。計算式を(3)式に示す。

$$\Delta L = \sqrt[3]{(W_{\text{NaCl}} + W_{\text{seed}}) / \rho_c} - L_{\text{seed}} \quad (3)$$

ここで、 W_{seed} は初期種晶重量、 ρ_c は NaCl の結晶密度を表す。

4. 2. 5 物性測定

生成物の定性は XRD で行い、粒径分布の測定はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (LA-920、HORIBA Ltd.) を用いて行った。結晶表面は走査型電子顕微鏡により観察した。

4. 3 平成 17 年度の研究成果

4. 3. 1 Methods 0 – II における NaCl 濃度および結晶懸濁率の時間変化 (Fig.1 i – v))

Methods 0 – II において r_W が 0.011 min^{-1} での NaCl 濃度および結晶懸濁率の時間変化を Fig. 3 に示す。

いずれの実験条件においても NaCl 濃度は、晶析時間によらず 175 g- NaCl / kg-Solution でほぼ一定であることを確認した。また、結晶懸濁率は晶析時間に対して正の相関を示し、NaCl の析出速度は 124 g/h でほぼ一定となった。晶析時間 10 min 以降において、結晶懸濁率は 20 wt% 以上となった。

4. 3. 2 微結晶を添加しない場合における蒸発速度の増大が結晶成長に及ぼす影響 (Fig. 1 i)

結晶懸濁率が 20 wt% において r_W が 0.006 または 0.011 min^{-1} の場合の粒径分布を Fig. 4 に示す。比較としてそれぞれの蒸発速度における数値計算による粒径分布も示す。 r_W が 0.006 min^{-1} における実測の粒径分布は、計算結果と比べわずかに高粒径側へ移行した。 r_W を 0.011 min^{-1} に高めた場合の実測の粒径分布は、計算結果に比べ、高粒径側への移行が顕著となった。上述 (3. 3) したように、 r_W が 0.011 min^{-1} における ω_F は 0.02 wt% であったが、 r_W が 0.006 min^{-1} では、粒径分布測定装置において微結晶の生成は確認されなかった。これより、蒸発速度の増大にともない生成した微結晶が、種晶表面への付着または種晶同士の凝集を引き起こすことで、ほぼ同一の結晶懸濁率において粒径分布の移行が顕著になったと考えられる。また、 r_W が 0.006 min^{-1} での粒径分布のわずかな移行は、粒径分布測定装置の検出範囲外の極微細な微結晶の発生に起因すると推察される。

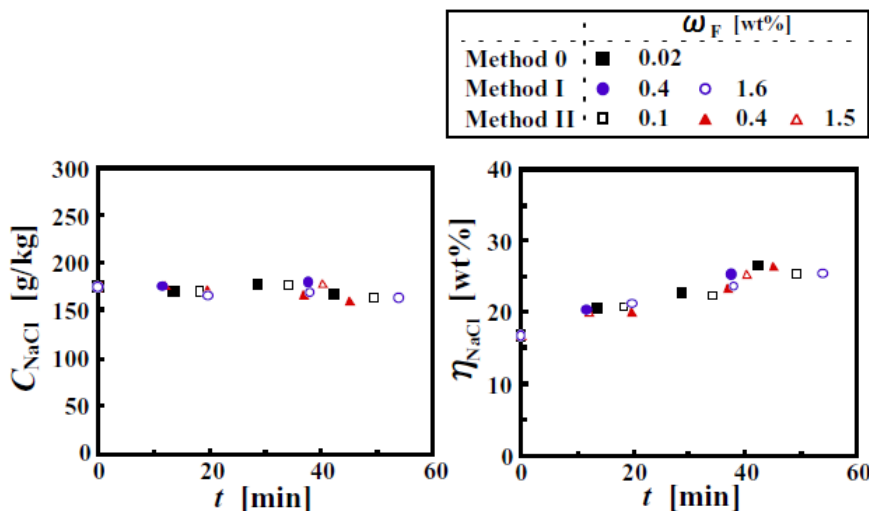


Fig. 3 Time change of concentration and suspension ratio of NaCl

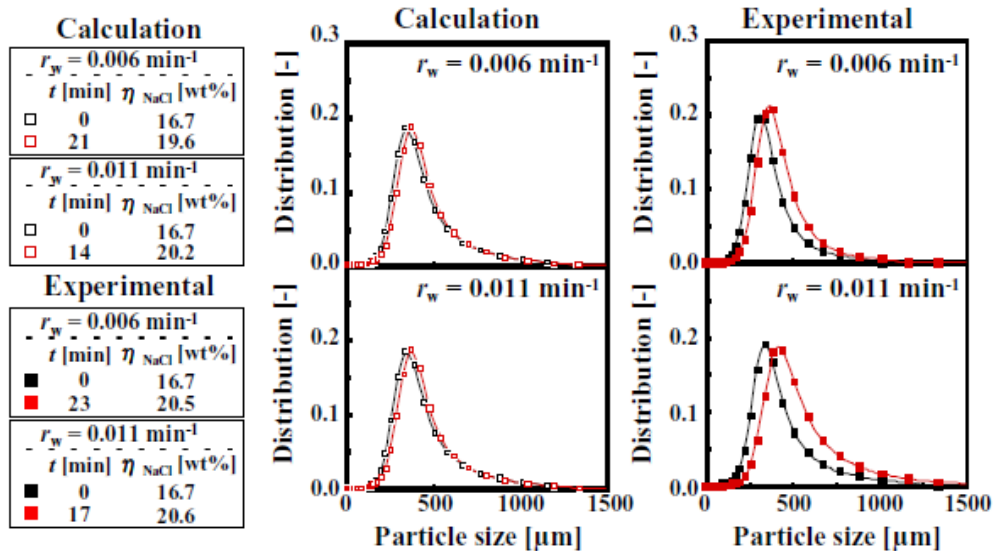


Fig. 4 Comparison of the particle size distribution experimental and calculation

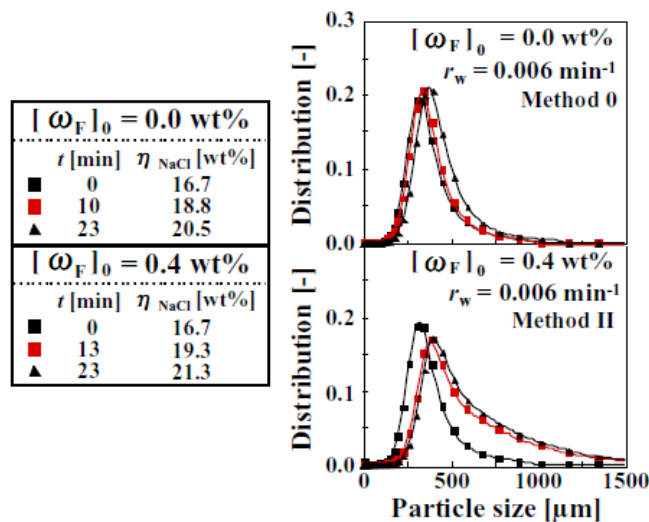


Fig. 5 Comparison of the particle size distribution

4. 3. 3 蒸発速度一定下における系内での微結晶の生成が結晶成長に及ぼす影響 (Fig.1 ii))

r_w が 0.006 min^{-1} において ω_F が 0.4 wt\% の微結晶を貧溶媒の滴下により系内で生成させた場合と生成させない場合の粒径分布の比較を Fig. 5 に示す。 ω_F が 0.4 wt\% の微結晶を生成させた場合の粒径分布は、微結晶を生成させない場合と比べ高粒径側への移行が顕著となった。一般に過飽和度が一定条件下における結晶懸濁率の増加は、結晶一個あたりの過飽和度の低下により結晶成長速度を低下させる。これより高粒径側への顕著な移行は、かん水中での微結晶の取り込みによる結晶成長の促進であることが示唆された。

4. 3. 4 微結晶量一定下における蒸発速度が結晶成長に及ぼす影響 (Fig.1 iii))

ω_F が 0.4 wt\% において、 r_w を $0.006, 0.011 \text{ min}^{-1}$ で変化させた場合の粒径分布の比較を Fig. 6 に示す。図より、蒸発速度の増大により晶析時間の増加にともなう粒径分布の高粒径側への移行は、顕著になった。また、 r_w が 0.006 min^{-1} での ω_F が 0.0 wt\% と 0.4 wt\% における SEM 写真の比較を Fig. 7 に示す。図より、 ω_F が 0.4 wt\% の場合において、種晶表面への付着または種晶同士の凝集が観察された。これらの実験結果より、系内で微結晶を生成させた場合における蒸発速度の増大は、微結晶による結晶成長を促進することを確認した。これは、蒸発速度の増大にともなう装置内過飽和度の増大に起因すると推察される。

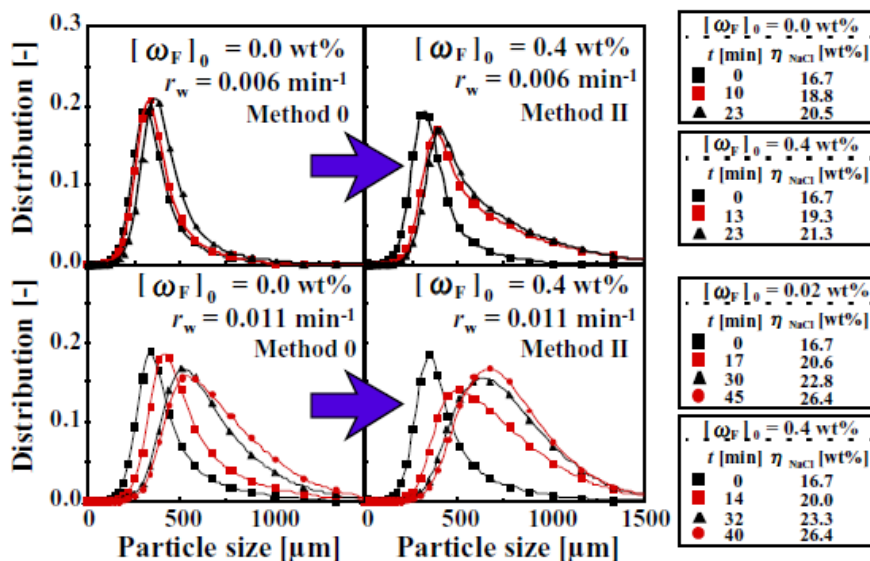


Fig. 6 Comparison of the particle size distribution

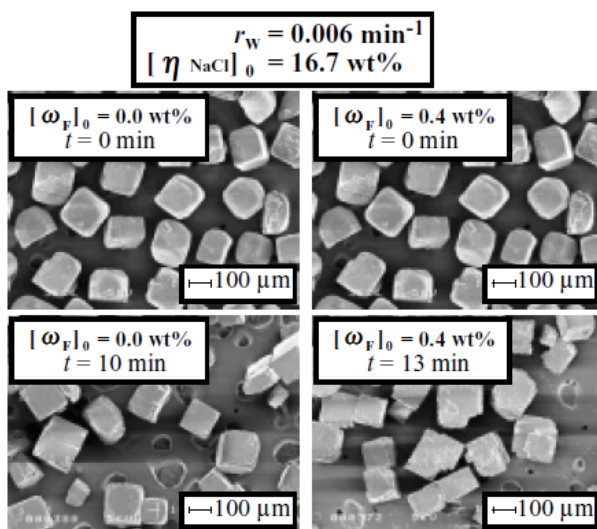


Fig. 7 Comparison of SEM photograph of NaCl crystals

4. 3. 5 蒸発速度一定下における微結晶量が結晶成長に及ぼす影響 (Fig. 1 iv)

r_w が 0.011 min^{-1} で一定の条件下において初期微結晶重量比を $0.0 - 1.5 \text{ wt\%}$ の範囲で変化させた場合の粒径分布を Fig. 8 に示す。粒径分布は初期微結晶重量比の増加にともない高粒径側への移行が顕著となり、 ω_F が 0.4 wt\% において最も顕著な移行を示した。さらに微結晶を 1.5 wt\% まで増加させると、晶析時間が 40 min で粒径分布が $150 \mu\text{m}$ および $600 \mu\text{m}$ 付近のピークを有する二峰性を示した。 $150 \mu\text{m}$ 付近の粒径は、晶析初期では粒径分布測定装置の検出限界以下であった微結晶の成長および微結晶同士の凝集に起因すると考えられる。これらの結果より、過剰な微結晶量の増大は、微結晶自身

の結晶成長および微結晶同士の凝集を引き起こし、種晶表面への取り込みによる結晶成長の促進は抑制されることが示唆される。

4. 3. 6 蒸発速度・微結晶量一定下における微結晶の添加法が結晶成長に及ぼす影響 (Fig. 1 v)

r_w が 0.011 min^{-1} 、 ω_F が 0.4 wt\% において、貧溶媒を添加し系内で微結晶を生成させた場合 (Method II) および微結晶を系外で生成し、乾燥させ NaCl 飽和溶液とともに系内に添加した場合 (Method I) の粒径分布の比較を Fig. 9 に示す。微結晶を系外で生成させ添加した場合の粒径分布は、貧溶媒添加により系内で生成させた場合に比べ、高粒径側への移行が些少であることを確認した。いずれの種晶添加法においても、レーザー散乱式粒径

測定装置で確認している微結晶は、数 μm オーダー程度の大きさであるが、貧溶媒を添加し系内で微結晶を生成させた場合では、さらに小さな二次核やクラスターに相当する \AA オーダーの微結晶が存在すると推察される。この二種の微結晶はどちらも結晶成長を促進する効果を有するが、結晶成長の促進機構が異なる。前者は、ある程度の質量を持つ微結晶が、種晶に付着することによる直接的な重量増加や結晶同士の凝集現象により結晶成長が促進される。一方、後者の微結晶は非常に微細な粒子であることから、直接的な重量増加には影響を及ぼさ

ず、微細な粒子の付着による結晶表面荒れの形成にともなう修復速度の増大により結晶成長が促進する。また、荒れの形成にともなう結晶表面上での二次元核化によりさらなる荒れの増加が連鎖的に生じ、さらに結晶成長を促進することも考えられる。さらに、結晶表面の荒れの形成にともなう比表面積の増大も影響を及ぼすと考えられる。これより、系内で生成させた場合においては \AA オーダーの微結晶も存在するため、系外で生成させ添加した場合 (\AA オーダーの微結晶はろ過行程で分離される) に比べ成長促進がより顕著にみられたと推察される。

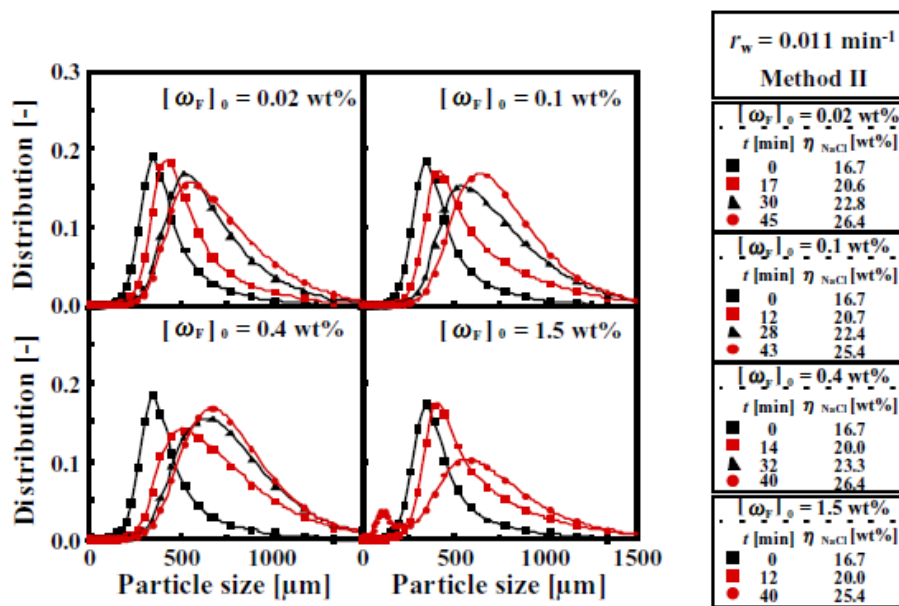


Fig. 8 Comparison of the particle size distribution

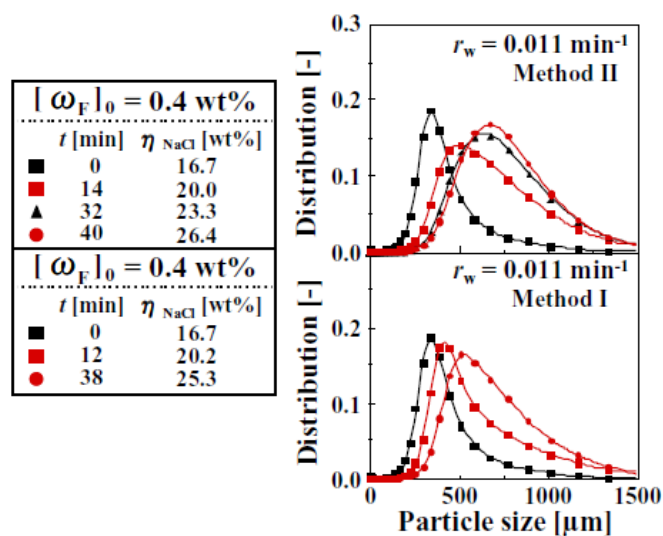


Fig. 9 Comparison of the particle size distribution

4. 3. 7 微結晶重量比が結晶成長速度に及ぼす影響 (Fig.1 i - v))

本実験における Methods 0 - II の粒径分布より平均結晶成長速度を算出し、初期微結晶重量比で整理した結果を Fig. 10 に示す。 r_w が 0.011 min^{-1} 、Method II の場合には、 ω_F が 0.4 wt\% 以下で ω_F の増大にともない平均成長速度が増大し、 0.4 wt\% 付近で $467 \text{ }\mu\text{m/h}$ に達し、極大を示した。 ω_F を 1.5 wt\% 以上に増大させると、平均成長速度の増大が抑制された。また、いずれの ω_F においても Method 0, I は、Method II に比べ結晶成長速度は低下した。これより、微結晶の取り込みによる結晶成長の促進は、水の蒸発速度、初期微結晶重量比および微結晶発生法に依存し、本実験条件下においては、 r_w が 0.011 min^{-1} 、 ω_F が 0.4 wt\% 、貧溶媒添加によって微結晶を系内で生成させた場合において、最も微結晶の取り込みによる結晶成長の促進が生じることを確認した。

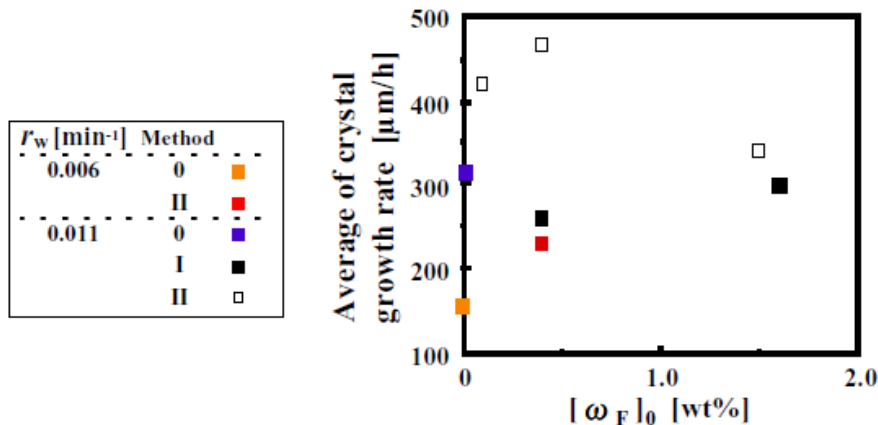


Fig. 10 Relation between weight ratio of fine crystal and average of crystal growth rate

4. 3. 8 結晶成長速度と液包増加速度および結晶中へのイオン取り込み速度の相関

本実験における Methods 0 - II での平均結晶成長速度と結晶中の液包増加速度の相関を Fig. 11 に示す。液包量は乾燥減量 (140°C 乾燥法) および加熱減量 (600°C 加熱法) を用いて測定した。ここで、液包量は結晶成長速度の増大にともない減少する傾向が得られた。また、平均結晶成長速度と結晶中へのイオン取り込み速度の相関を Fig. 12 に示す。 K^+ の取り込み速度はフレーム光度法で、 Mg^{2+} と Ca^{2+} は ICP-AES 法、 Br^- はイオンクロマトグラフ法を用いて測定した。 K^+ の取り込み速度は結晶成長速度の増加にともない減少傾向を示した。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Br^- の取り込み速度は結晶成長速度によらずほぼ一定であった。一般的には結晶成長速度の増大による結晶純度の低下が懸念されるが、本実験条件下では、結晶成長速度を高めると、結晶純度が向上することを確認した。

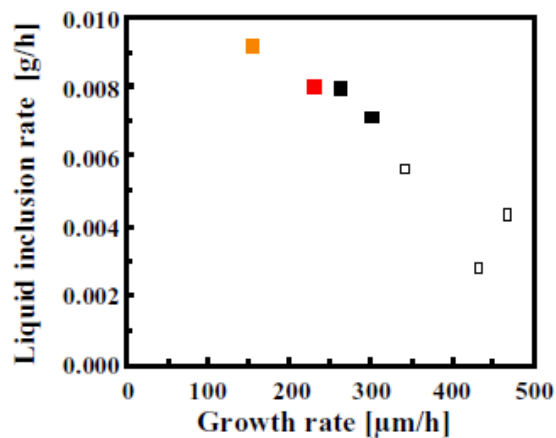


Fig. 11 Relation between average of crystal growth rate and liquid inclusion rate

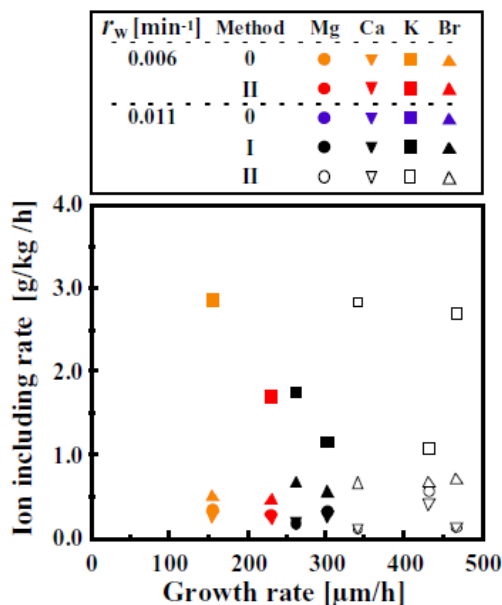


Fig. 12 Relation between average of crystal growth rate and ion including rate

4. 4 平成 17 年度の結論

混合槽型蒸発晶析装置を用いて、所定量の種晶および微結晶を含む濃縮かん水に NaCl 飽和溶液を連続供給する半回分操作によって晶析槽内での初期の懸濁液重量に対する初期微結晶重量比 ω_F が NaCl の結晶成長に及ぼす影響について検討を行った結果、以下の知見を得た。

- 微結晶の種晶表面への付着または種晶同士の凝集により結晶成長は促進される
- 初期微結晶重量比が 0.4 wt% で平均結晶成長速度が極大を示す
- 初期微結晶重量比を 1.5 wt% に増加させると微結晶同士の凝集により結晶成長が抑制される
- 系外で生成させた微結晶を添加した場合には微結晶による結晶成長の促進効果が抑制される
- 本実験条件下では結晶成長速度を増大させると結晶純度が向上する

5. 本副題の総括

食塩生産効率の増大を目的とし、高懸濁密度、高過飽和度という操作条件下において、発生する微結晶を結晶表面に取り込ませることにより NaCl の結晶成長を促進するための晶析条件の選定を目的とし、混合槽型蒸発晶析装置を用いて、実験的検討を行った。平成 15 年度では、種晶なし・回分操作において、蒸発速度および初

期溶液組成を変化させた結果、蒸発速度および初期溶液組成の変化は、結晶懸濁率の増加速度、結晶有効核発生および結晶成長速度に顕著な影響を及ぼすことを確認した。しかし、時間増加にともなう NaCl 生成速度および装置内過飽和度の変化が、晶析槽内の現象を複雑にし、生成物の粒径分布幅を非常に広くしたことから、微結晶生成に起因する分布 (20 μm 以下) を、見極めることは困難であった。そこで、平成 16 年度では、種晶あり・半回分操作で NaCl を晶析させ、水の蒸発速度、NaCl 濃度が一定条件下で、種晶量によって初期結晶懸濁率を変化させた。その結果、初期懸濁率によらず、粒径分布より微結晶生成に起因する分布 (20 μm 以下) が確認され、初期懸濁率が 9.1 wt% では、微結晶の生成にともなう結晶同士の凝集により結晶成長速度が増大し、16.7 – 23.1 wt% では、生成した微結晶量が、懸濁率の増大 (種晶の重量増加) に対して過小であるため、結晶成長は促進されないことを明らかにした。平成 17 年度では、種晶あり・半回分操作において、種晶量が一定の条件下で、蒸発速度の変化、晶析槽内への貧溶媒添加、または系外で生成させた微結晶の添加により初期の懸濁液重量に対する初期微結晶重量比 ω_F を変化させた結果、初期微結晶重量比が 0.4 wt% で平均結晶成長速度が極大を示し、初期重量比を 1.5 wt% に増加させると微結晶同士の凝集により結晶成長が抑制されることを明らかにした。さらに、結晶成長速度を増大させると結晶純度が向上することを確認した。

参考文献

- 1) 横田政晶, 豊倉 賢, 化学工学論文集, 18, 833, (1992)
- 2) 横田政晶, 豊倉 賢, 化学工学論文集, 19, 165, (1993)
- 3) 豊倉 賢, 原納淑郎, 久保田徳昭, ソルトサイエンス研究財団助成研究報告書, 東京, 86, (1993)
- 4) M. Matsuoka and K. Tanishima, Seventh on salt, vol.2, 177 (1991)
- 5) 長谷川正巳, 豊倉 賢, 日本海水学会誌, 50, 239, (1996)
- 6) 尾上 薫, 松本真和, ソルトサイエンス研究財団平成 15 年度助成研究報告集 I 理工学・農学編, 03A2 (2005)
- 7) 尾上 薫, 松本真和, ソルトサイエンス研究財団平成 16 年度助成研究報告集 I 理工学・農学編, 04A2 (2006)

3.6 晶析工程における所要エネルギー最小化のためのプロセス設計技術の検討

外輪 健一郎（徳島大学工学部）

1. 緒言

食塩晶析工程では溶媒である水を蒸発させることで、溶液を過飽和状態とし結晶を析出させている。水の蒸発には多大なエネルギーが必要とされるため、長年にわたって食塩製造プロセスの省エネルギー化の努力が行われてきた^[1]。特に多重効用缶の採用によって、蒸発のための所要エネルギー量が大幅に削減された。また、晶析工程の前工程として電気透析が採用されたことも、エネルギー削減に大きく貢献した。海水の塩分濃度は3 wt%であるが、電気透析工程ではこれを約17~20 wt%まで高くすることで、食塩単位質量あたりの溶媒量を大幅に削減している。

多重効用缶では、各缶の加熱に別の缶で生じた蒸気が用いられる。この蒸気は加熱に用いられた後はエンタルピーを失い、凝縮して水（復水）となる。復水は高温であるため、高いエンタルピーを持つ。これは凝縮の際に放出する潜熱に比べれば小さいが、予熱のための熱源として有効に利用できる。現状のプロセスにおいてもこの復水の持つエンタルピーを有効に利用するための熱交換ネットワークが備えられている。

蒸発晶析では食塩の生産量と溶媒の蒸発量はほぼ比例している。従って、高効率晶析工程において大量の食塩を生産すると単位時間あたりの所要エネルギー量が増大する。このことは省エネルギー化によって所要エネルギー削減が経済的に重要となることを意味する。従って、高効率晶析工程による利点を最大限に引き出すには熱交換ネットワークも考慮してプロセス全体の所要エネルギーを最小化する設計が必要である。

しかし、熱交換ネットワークの最適設計は容易ではない。各缶での圧力や温度は、発生する蒸気の量、温度に影響を与えるだけでなく、予熱されるべき流体の温度や量、塩分能度にも影響を及ぼす。また、発生する復水の温度と流量も、各缶の操作条件によって変化する。さらに、これら数種の復水をどのストリームの予熱に用いるかという組み合わせの数が極めて多い。したがって、最適な組み合わせは、各缶の運転条件を変化させることによって極めて複雑に変化する。このような性質を持った対象に対して、最適な設計条件を導出する技術は存在しない。従って従来の熱交換ネットワークの設計は非常に

経験的に行われてきた。これは多大なマンパワーを要するだけでなく、計算結果が真に最適なのかどうかを検討することも難しい。

本研究では、熱交換ネットワークを含めた食塩晶析工程について、所要エネルギーを最小とする設計をシステムティックに行う技術の開発を目的とする。開発目的とする技術を利用すると、経験則や試行錯誤への依存度を大幅に小さくすることができ、新規プロセスの設計が極めて効率的に行えると予想される。

プロジェクトの初年度である平成15年度においては、目標達成に必要なデータの収集を行った。また、所要エネルギー量が最小となるプロセス設計を行うためのシステムを、最適な熱交換ネットワークの設計手法であるTQ線図^[2,3]、それに最適化手法の1つである遺伝的アルゴリズム^[4]を利用して開発した。

平成16年度は、生産量が年間100万トンとなる晶析工程について、所要エネルギー量が最小となる条件を試算した。さらに、豊倉の設計方程式を用いて、晶析装置の大きさを具体的に計算した。この設計計算においては、他プロジェクトメンバーが実験によって得たデータ（懸濁密度、成長速度、核発生速度、粒径分布）に基づいた計算を行い、最新の晶析技術でどの程度の高効率化が見込まれるかを明らかにした。

開発したシステムは、効用缶の数や母液供給方式が異なるプロセスに対しても容易に適用できる。この特徴を活用し、プロジェクト最終年度にあたる平成17年度においては、開発したシステムを利用して、プロセス構成が所要エネルギー量に与える影響について調査した。さらに、開発したシステムの欠点について整理し、これを改良したシステムを新たに提案した。

2. 設計システムの開発

2.1 システムの概要・位置付け

プロセス設計のステップを大まかに分けると次のとおりとなる。

- 1) 設計条件の決定
- 2) プロセスフローシートの作成
- 3) プロセス全体の物質収支計算
- 4) プロセス全体の熱収支計算

- 5) 熱回収の検討
- 6) 詳細な機器設計
- 7) 運転監視システム設計

実際の設計においては、1) から7) へと順に進むばかりではなく、詳細な機器設計の段階で不具合が発見されれば収支計算を見直すなど適宜繰り返し作業が行われる。本研究では食塩晶析工程を対象として取り上げており、6) の機器とは晶析缶、熱交換器などを指している。現状では晶析缶の高効率生産を行うための操作法・設計法が確立しておらず、厳密な機器設計を行うことはできない。この問題に関しては、本プロジェクトにおいて他のプロジェクトメンバーによって鋭意研究が進められた。

以上の状況を踏まえ、上記の手順のうち、物質収支計算、熱収支計算、熱回収(すなわち上記 3~5)の検討を行うシステムを開発することとした。他のプロジェクト研究者によって高効率生産のための晶析装置設計手法が開発されれば、本研究の成果と融合させることによって、上記 3~6) までを極めて効率的に進めることができる。

2. 2 最適化手法

今回のシステムでは最適化するべき対象が2種類ある。第一には晶析缶の圧力、温度、生産量、熱交換器の温度などの変数である。一方は、工程内で発生する各種の高温廃熱(与熱流体という)と予熱されるべき流体(受熱流体)との組み合わせである。

後者については、ピンチテクノロジー、あるいは TQ 線図と呼ばれる手法を利用して最適な組み合わせを導出することとした。組み合わせの最適化問題は一般に解くことが難しい。与熱流体と受熱流体の組み合わせ問題に特化して開発された TQ 線図と呼ばれる手法は、所要エネルギーが最小となる与熱流体と受熱流体の組み合わせと、所要エネルギーの最小値を導出することが出来る。この手法の概要については本プロジェクトの平成 15 年報告書に記述した^[5]。

熱交換の最適な組み合わせは、組み合わせの対象となる与熱流体および受熱流体の流量と温度レベルに依存する。これらはさらに各機器の運転条件によって変化する。晶析工程全体で最適な条件を計算で導出するには、各機器の運転条件を修正しながら所要エネルギー量が最小となる点を探索することになる。ここで、熱交換ネットワークが運転条件に依存していることから、運転条件を修正するごとに所要エネルギーが最小となる熱交換ネットワークを導出する必要がある。このことは、所要エネルギー量が運転条件によってなめらかに変化しないことを意味しており、最急降下法などの、微分に基づく単純な最適化手法を適用することは出来ない。

本研究では、微分を利用せずに最大値あるいは最小値を求めることの出来る手法である遺伝的アルゴリズムを利用することとした。遺伝的アルゴリズムとは、生物の進化の過程において生物が環境に対して極めて高度に適応するプロセスを模倣した最適化手法である。遺伝的アルゴリズムの概要については本プロジェクト平成 15 年度の報告書に記載した^[5]。

Fig. 1 に本研究で開発したシステムにおける計算の流れの概略を示す^[5-7]。与えられた設計スペックに対して、熱力学と物質収支に基づいてプロセス全体の熱と物質の収支を計算する部分と、最適な熱交換ネットワークを導出する部分、それに全体を最適化する部分の3要素で構成されている。

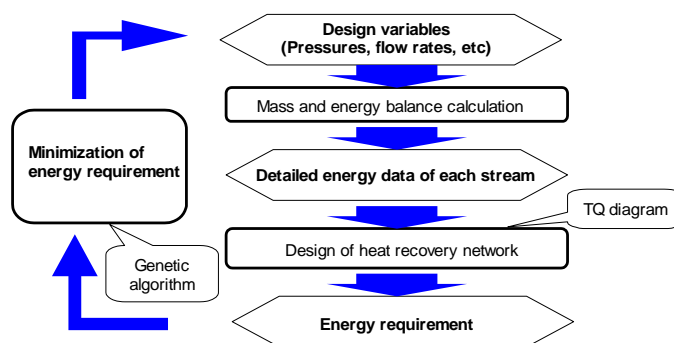


Fig. 1 A procedure to design a crystallization process with minimum energy consumption rate

3. 晶析工程の設計計算

3. 1 問題設定

開発したシステムを利用して、晶析工程の設計計算を行った。ここで対象としたプロセスを Fig. 2 に示す。かん水は濃縮缶で濃縮され、3つの晶析缶に分割供給される。晶析缶から抜き出されるスラリーには、固体の食塩と同重量の母液が同伴されているとする。製品結晶から遠心分離された母液は、第二効用缶に戻されるとした。図中 HX は加熱の必要な流体を示している。通常多重効用プロセスにおける熱交換方式においては、第一効用缶で発生した蒸気を第二効用缶の加熱に直接用いる等、蒸気の利用箇所がある程度定められている。本計算ではそのような制約を外し、ある缶から発生する蒸気は、他の晶析缶の熱源としてだけでなく、かん水や母液の加熱に自由に使って良いとした。熱交換機における温度差は 10°C 以上が必要であると仮定した。さらに、食塩生産量は 25 t/hr (=20 万トン/yr) とし、かん水は 160 t/hr であるとした。第一効用缶、第四効用缶はそれぞれ 1.0 atm、0.1 atm であるとした。

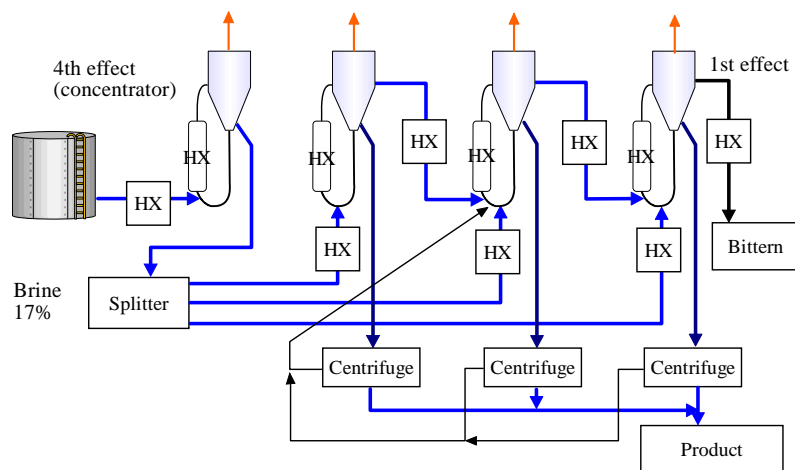


Fig. 2 Configuration of the example process

3. 2 計算結果

前述のシステムを利用して、計算の結果、所要エネルギーの最小値を計算したところ、79.0 GJ/hr と求めることが出来た。この熱を発電施設から発生する 1.5 atm の低圧飽和蒸気で供給するとすれば、34 t/hr の蒸気(食塩 1 トンあたり=1.7 t の蒸気)が必要となる。これは、これは塩 1 トンあたり 760 Mcal に相当し、[1]に記載されているデータの約 55%の数値である。(なお、本研究で晶析工程のみの所要熱量を計算しているのに対し、文献[1]のデータは、食塩製造工程全体に必要な熱量を表している点には注意が必要である)

Fig. 3 に、計算によって導出された熱交換ネットワークの一部を示す。

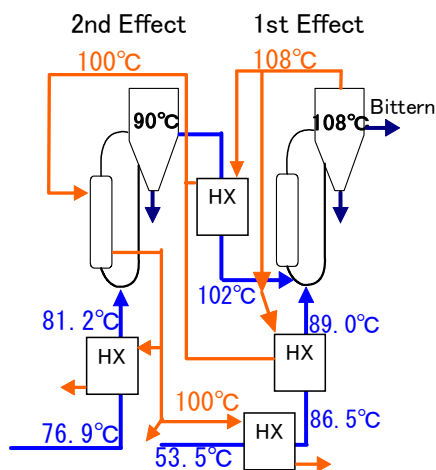


Fig. 3 Utilization of steam from the first effect

通常の多重効用プロセスでは、第一効用缶を出る蒸気は直接第二効用缶の加熱に利用される。一方、本計算の結果では第一効用缶を出る蒸気は、まず第一効用缶へのフィードを予熱するために使用するべきであるとの

結果が得られた。

導出された最適な熱交換ネットワーク全体は極めて煩雑となった。これは TQ 線図では熱交換器の数に上限が設けられておらず、僅かな熱量でも回収できる可能性があれば熱交換器を増やすような解法であるためである。得られたフローシートのシミュレーションをプロセス設計で広く活用されている AspenPlus (Aspen Technologies 社) を利用して得られたフローシートのシミュレーションを行った。ここでは使用する熱交換器の数になるべく少なくなるように配慮してシミュレーションを行った。その結果本検討で導出されたプロセスには矛盾がなく、実現可能であることが確認された。また熱交換ネットワークの修正を進めたところ、熱交換のための最小温度差が 7°Cとなる箇所が生じたが、熱交換機の数合計で 11 個とすることができた。

3. 3 晶析缶の設計計算

年産 100 万トン達成できるプロセスを上記のシステムを利用して設計したところ、第二晶析缶からの生産量が最も大きく約 49 t/hr となった^[8,9]。他のプロジェクトメンバーから提供していただいたデータを基に、豊倉の設計方程式を利用してこの晶析缶の体積を試算した。計算の詳細は平成 16 年度の報告書に示す^[9]。計算結果を Table 1 にまとめる。

Table 1 に各先生から提供していただいたデータと、それから計算される $P_c/\rho_c V$ 、晶析缶体積、必要核発生速度を示す。なお、条件 1 は現行のプロセスでの標準的と考えられる成長速度 (50 $\mu\text{m/hr}$) と空間率 (0.9) を基にした計算結果を示す。この場合、年間 100 万トンの生産量を達成するためには 234 m^3 の晶析缶体積が必要となる。No 2~7 は本プロジェクトメンバーの実験データから比較的空間率、成長速度が大きいものを使用した設計計算

Table 1 Growth rate and $P_c/\rho_c V$

No	Void fraction	Growth rate	$P_c/\rho_c V$	V	Nucleation rate
1	0.9	50 $\mu\text{m/hr}$	0.0963[1/hr]	234 m^3	2.9×10^9 [#/ m^3/hr]
2	0.852*	80 $\mu\text{m/hr}^*$	0.228[1/hr]	99 m^3	6.9×10^9 [#/ m^3/hr]
3	0.7**	53 $\mu\text{m/hr}^{**}$	0.306[1/hr]	74 m^3	9.2×10^9 [#/ m^3/hr]
4	0.85***	718 $\mu\text{m/hr}^{***}$	2.03[1/hr]	10.9 m^3	6.1×10^{10} [#/ m^3/hr]
5	0.9 ⁺	526 $\mu\text{m/hr}^+$	1.01[1/hr]	22.3 m^3	3.1×10^9 [#/ m^3/hr]
6	0.7	1,164 $\mu\text{m/hr}^{++}$	6.73[1/hr]	3.35 m^3	2.0×10^{11} [#/ m^3/hr]
7	0.93 ⁺⁺⁺	206 $\mu\text{m/hr}^{+++}$	0.278[1/hr]	81.3 m^3	8.4×10^9 [#/ m^3/hr]

*data from Dr Hasegawa, **data from Prof. Takiyama, *** data from Prof. Takiyama, ⁺ data from Prof. Kaminoyama, ⁺⁺data from Prof. Shimizu, ⁺⁺⁺ data from Prof. Onoe

の結果を示している。いずれの場合においても、100 m^3 以下の晶析缶で年間 100 万トンの生産量が実現できる可能性が示唆されている。

条件 No 2 は長谷川先生・正岡先生にご提供頂いたデータに基づいており、条件 No 7 は尾上先生にご提供頂いたデータに基づいている。双方の条件において、必要とされる核発生速度は、それぞれ 6.9×10^9 、 8.4×10^9 [#/ m^3/hr]と計算されたが、これらの実験で計測された核発生速度はそれぞれ、 3.5×10^8 、 7×10^8 [#/ m^3/hr]である。これは必要とされる値よりも低いいため、実際の操作において種晶添加の必要性を示唆している。

4. 母液供給方式の影響

設計事例の対象として取り上げた晶析工程の構成すなわち、母液の供給方式・製品結晶から分離した母液・にがりの扱いを、現実のプロセスに完全に一致させた条件での検討が行われてない。この理由の1つは、日本には複数の食塩製造工程が存在するが、その構成が互いに異なっており、モデルケースを作ることは難しいためである。そこで、本研究で最適設計システムを開発するに当たっては、設定を変更するだけで構成の異なる晶析工程を対象とした最適化計算を進めることが出来るように配慮されている。そこで、この特徴を活用して、晶析工程の構成が所要エネルギー量に与える影響について検討した。

3節では、蒸気の流れに対して逆方向に母液が流れる逆給方式を取り上げている。しかし、現実の晶析工程は、逆給方式よりもむしろ錯給方式がよく取り上げられている。また1つの温度レベルに2つの晶析缶が存在する場合もある。そこで、ここでは錯給方式と第一効用缶が2つ存在する場合についての最適設計をとりあげた。

ここで、本システムでの母液供給方式の表現について説明する。本システムでは計算を容易にするため、母液供給方式の表現が、製塩企業において通常用いられて

いる方式と異なっている。母液の供給方式を議論する場合には、通常、晶析缶を操作圧力の順、すなわち効用順に並べて検討されるが、本研究では母液の流れに沿って晶析缶を並べた表現を用いている。これは、物質収支計算後に熱回収ネットワークを設計する本システムでは、後者の方式のほうがより多くの構造の問題を統一的に扱うことが出来るためである。以前の検討で取り上げた錯給方式の問題設定を Fig. 4 に示す。濃縮缶と晶析缶は図のように接続されており、逆給方式では、母液の流れに沿って最も下流にある晶析缶と濃縮缶の操作圧力がそれぞれ 1.0 atm、0.1 atm に固定されている。

本最適設計システムにおける、錯給方式と、第一効用缶が2つある場合の工程の問題設定方法について述べる。錯給方式の検討においては、Fig. 5 に示すように、最後から2番目の晶析缶の圧力を 1.0 atm に固定することで、設計問題を表現できる。また、Fig. 6 には逆給方式において第一効用缶として2つの晶析缶が存在する場合の表現を示す。ここで最終の晶析缶においては、かん水の供給はないものとする。

3節と同様に、かん水が17%の食塩水であり、流量 160 t/hr で供給されるという条件で、25 t/hr の食塩生産量を達成するプロセスの設計計算を行った。なお、食塩から分離された母液は全て第三効用缶に戻されるとした。このほかの詳細な計算条件は、以前の報告書に記載されている通りである^[5]。

Figs. 4~6 で表される3通りのプロセスについて得られた所要熱量を Table 2 にまとめる。Figs. 4, 6 のケースでは、いずれも所要熱量が 79.5 GJ/hr となった。一方の錯給方式では、これよりも約 1.3% 低く、所要熱量がおおよそ 78.5 GJ/hr となった。所要熱量の差は、にがりの温度にあるものと考えられる。にがりは熱回収を行わず、系外に排出されるため、にがりのもつ熱量は系からの熱ロスとなる。逆給方式では、にがりが最も温度の高い第一効用缶から排出される。一方、錯給方式では、第二及び第三効用缶に

当たる装置から母液が排出されるため母液の温度が比較的低い。

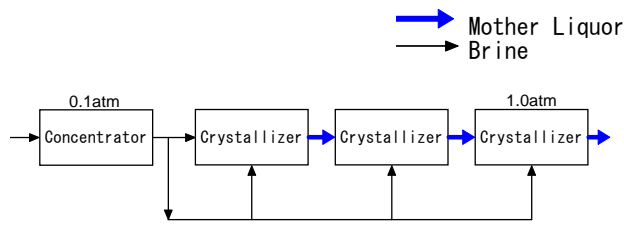


Fig. 4 Expression of counter flow process

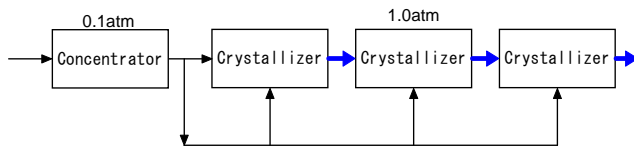


Fig. 5 Expression of a staggered flow process

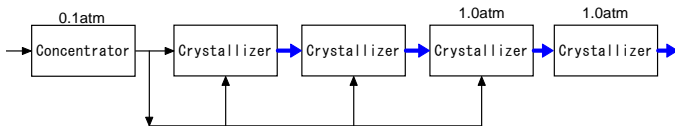


Fig. 6 Expression of counter flow process with two first effects

Table 2 Process configuration and heat duty

Process configuration	Counter flow (Fig.4)	Staggered flow (Fig. 5)	Counter flow with two first effects (Fig. 6)
Heat duty [GJ/hr]	79.5	78.5	79.5

5. 設計システムの修正

5.1 システム再評価の必要性

最適な熱交換ネットワークの導出するために使用している TQ 線図、あるいはピンチテクノロジーと呼ばれる手法では、容易に最適条件と所要加熱量を導出できるという利点があるものの、TQ 線図から実際の熱交換ネットワークを読み取るのに手間がかかることと、最終的な熱交換器の数が数十に及ぶことが問題点として知られている。現実的に使える熱交換器はたかだか 10 個程度と考えられることから、設計手法を改良して、熱交換器の総数を考慮に入れた設計を可能とする必要がある。

そこで本研究では、熱交換器の数に上限がある場合の最適化手法について検討し、新たな手法の提案を目指した。このような最適化計算には TQ 線図のような簡便な手法を使うことが出来ない。また、一般的な組み合わせ最適化の手法を使うと計算時間が極めて長くなる可能

性がある。従って、新しい手法の開発に当たっては、食塩晶析工程の最適化という問題の特徴をうまく捉えて計算の効率化を図る最適化法を新たに開発する必要がある。

5.2 システムの問題点

省エネルギー化を進めるには、熱回収のための熱交換ネットワークを含めて、晶析工程全体の最適設計を行う必要がある。晶析工程には複数の晶析缶が使われ、それらが異なる温度で運転される。またそれぞれの缶で必要となる熱量も異なる。熱交換ネットワークの設計を行うためには、これらの熱量・温度をまず求め、それらを基に最適な熱交換の組み合わせを検討する必要がある。設計を見直して各缶における操作圧力・生産量を変化させると、各缶において必要な熱量が大きく変化するため、熱交換ネットワークを改めて設計しなおす必要がある。

以上のように、晶析工程の最適設計を行うには、操作圧力や生産量のような実数と、熱交換ネットワークのような組み合わせという、2つの異なる種類の条件を定める必要がある。このような問題は、混合整数計画問題と呼ばれ 一般に求解が困難とされている。実数の最適化には様々な手法が活用できる。最適点では微分値が 0 となる性質を利用して、様々な手法が開発されている。一方、最適な組み合わせを見つけるのは一般に困難な問題となる。これは微分という手法が使えないだけでなく、総当り的な評価を行うのさえも困難であるためである。

平成 15, 16 年度で開発した最適設計システムでは、組み合わせ問題となる熱交換ネットワークの最適設計を行うために TQ 線図あるいはピンチテクノロジーと呼ばれる手法を導入している。組み合わせ問題には様々な種類があるがそのうち熱交換ネットワークの最適化の求解に特化した手法が TQ 線図であり、組み合わせ問題の解を例外的な容易さで導出することが出来る^[6]。

一方で、TQ 線図を利用した熱交換ネットワーク導出法の問題点として、熱交換器の数が極めて多くなる点が挙げられる。TQ 線図の前提条件中には熱交換器の数に制限が設けられていない。このため熱効率を最大とするために、僅かな熱さえも回収するように熱交換器を増やしてしまう性質がある。

また、TQ 線図が示す最適な熱交換ネットワークは一意ではなく、設計者の解釈によって導出されるネットワークが異なる。これらはいずれも所要熱量が最小となるが、熱交換器の数が最小となるような熱交換ネットワークの導出にはある程度の経験が必要とされる。

5.3 熱交換器数の削減について

平成 16 年度の研究では熱交換器を削減するための

検討を行っている。ある問題に対して導出された熱交換ネットワークを注意深く観察し、通常の熱交換方式と異なる点について考察した。その結果、晶析缶から発生する蒸気の顕熱を利用して、その晶析缶にフィードされる母液やかん水を予熱する点が従来と異なることが分かった。そこで、この特徴を有する熱交換ネットワークを熱交換器の数がなるべく少なくなるように注意しながらプロセスを設計した。ここで、熱交換器を少なくする際、所要熱量が大きくなるように、最小接近温度が数度小さくなることを許すとしたところ、11個の熱交換器でプロセスを実現できた。

この検討によって、熱交換器の数が少ないプロセスを導出することができるが、熱交換器の数を減らす過程で、最小接近温度差が小さくなるなど、もともとの設計問題の条件を満たさない解が得られるという問題がある。

5.4 改良方針

前節で述べたような問題点を改善するため、次の2点を可能とするように最適設計システムの修正を検討した。

- ・熱交換器の数を事前に設定できるようにすること。
- ・熱交換ネットワークの形状が明示されること。

以上のような改善を達成するにはTQ線図を活用することは出来ない。最適な組み合わせを導出するための手法を新たに開発する必要がある。

以下、本研究での考察によって導かれた最適化方法について解説する。Figs. 7, 8に従来型のシステムと新しく提案するシステムの概念図をそれぞれ示す。従来法では、温度・圧力などの実数を修正し、その後TQ線図で最適な熱交換ネットワークの導出と所要加熱量を算出している。さらに遺伝的アルゴリズムを活用して、温度・圧力などの修正を繰り返して最適な条件を探索している。一方の改良システムでは、まず、考えられる全ての熱交換ネットワークを自動的に発生させる。そして、それぞれについて最適な温度・圧力などの条件を遺伝的アルゴリズムで導出する。

なお、組み合わせ型、および最適な温度・圧力等を同時に遺伝的アルゴリズムで導出する方法も考えられる(Fig. 9)。この方法は最もシンプルであるが、いくつかの問題点が予見される。第一に、熱交換器の組み合わせが僅かに変化するだけで評価関数の値が大きく変化するため、遺伝的アルゴリズムを利用したとしても最適化計算が極めて困難となることが予想される。第二に、遺伝的アルゴリズムは最適条件を導出する過程において、温度・圧力などを変化させて所要熱量の評価を行うが、そのほとんどの場合において、熱交換器での温度逆転などの矛盾が生じる可能性がある。また、受熱流体と与熱流

体の組み合わせの可能性は極めて数が多い。従って遺伝的アルゴリズムを適用するには世代中の個体数を極めて多くする必要があると考えられる。以上のような理由から、この方法は、本研究では採用しないこととした。

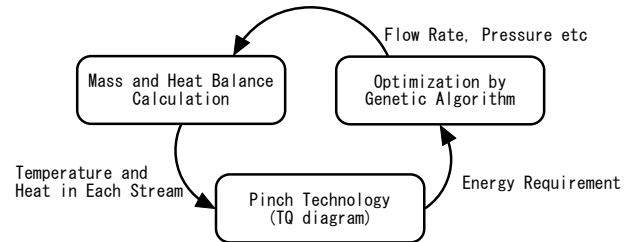


Fig. 7 Calculation procedure in the original system

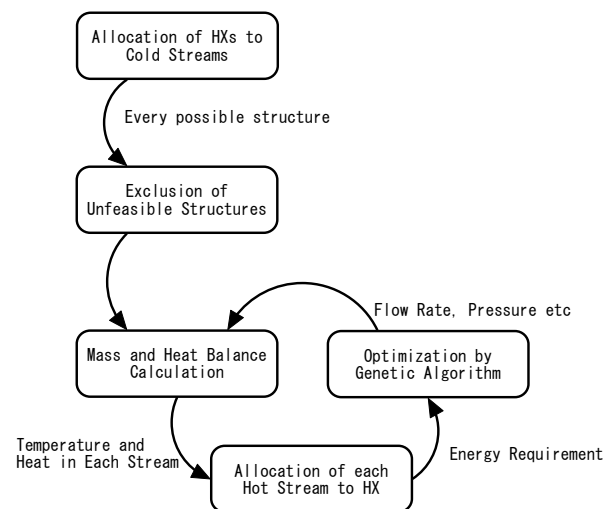


Fig. 8 Modification of the design support system (1)

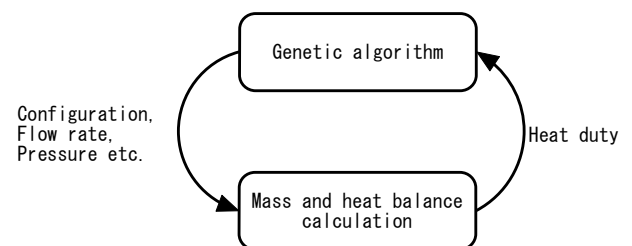


Fig. 9 Modification of the design support system (2)

5.5 問題設定

改良型の最適設計システムの開発において用いた代表的な仮定を示す。

- ・対象とする晶析工程は、1つの濃縮缶と複数の晶析缶から構成されているとする。
- ・母液とかん水の流れはあらかじめ与えられているとする。
- ・第一効用缶と、最後の効用缶が指定されており、さらに操作圧力は与えられているとする。

- ・ かん水は食塩水であるとし、不純物は含まれないとする。
- ・ 熱交換器の数はあらかじめ与えられているとする。
- ・ 製品スラリーから取り除かれた母液は全てリサイクルされる。

これらは、熱交換器の数が予め与えられている点を除けば、改良前の最適設計システムにおいて用いたのものとほぼ同じである。

5.6 熱交換ネットワークの自動生成

改良型システムでは、まず考えられる熱交換ネットワークを全て発生させる必要がある。しかし全ての熱交換の組み合わせを発生させると、総数が膨大な数になる恐れがある。重複した構造が絶対に発生しないよう、また、省エネルギーの観点から明らかに不利であることが明白なプロセスを発生させないようにして、検討対象とする組み合わせの数を低減させる必要がある。以下に改良型システムで利用した熱交換ネットワーク発生法について述べる。なお、本手法は晶析缶や熱交換器の数がいくらであっても適用可能である。また改善前の最適設計システムと同様、母液の供給方法がどのようなものであっても適用可能である。

- ・ 熱交換ネットワークの自動生成アルゴリズム

(1) 缶へ番号を付ける。

濃縮缶を1番とする。母液フィードを持たない晶析缶を2番とする。以下、母液の流れに沿って順に番号を付ける。

(2) 各受熱流体への番号付け

受熱流体は、各かん水・各母液フィードである。濃縮缶へのかん水フィードを1番とする。2番の缶へのフィードを2番とする。以下、3番、4番…の缶への母液フィード、3番、4番…の缶へのかん水フィードの順に番号を付ける。ただし、錯給形式などを採用する時には、温度の高い缶から出た母液を温度の低い缶に供給する場合がある。このような母液には熱交換を全く行わないものとし、番号付けをしない。番号が付かなかった母液は以降の組み合わせ発生の対象として扱われない。

(3) 各受熱流体への予熱器配置の組み合わせ発生

熱交換器の総数が N_{HEX} 個であるとすると、各受熱流体には、 $0 \sim N_{\text{HEX}}$ 個の熱交換器を設けることができるとして、その組み合わせを一旦全て発生させる。このうち、次の条件を満たすもののみを検討対象とする。

- ・ 熱交換器の合計数が N_{HEX} 個となるもの
- ・ 全ての受熱流体に少なくとも1つの熱交換器が設置されているもの
(たとえば、熱交換器の総数が8個で、受熱流体が

合計10個あれば、 10^8 個の組み合わせを発生させる。そして、この中から上の条件を満たすもののみを残す。 10^8 個の組み合わせのうちほとんどは排除されるので、残るのは数十個程度となる。)

(4) 受熱流体への番号付け

1番の受熱流体のうち、最も上流にある熱交換器を1番とし、以下下流に向かって2番、3番とする。受熱流体の番号順にこの作業を進めていき、すべての熱交換器に番号を付ける。

(5) 与熱流体への番号付け

与熱流体、各缶から出る蒸気である。与熱流体の番号はそれを発生させている缶の番号と同一とする。

(6) 各熱交換器にフィードされる与熱流体の組み合わせ発生

各熱交換器がどの与熱流体と接触するかを定める。これは総当たりに発生させる。すなわち、10個の熱交換器と3つの与熱流体があれば、 3^{10} 個の組み合わせを発生させる。そして、次の条件を満たす組み合わせを排除する。

- ・ ある缶から発生した蒸気または及びその復水が、その缶よりも明らかに温度の高い母液と接触しているもの
- ・ ある缶から発生した蒸気または復水が、その缶にフィードされる液の予熱に一度も使われていないもの。
- ・ ある1つの受熱流体が、ある与熱流体から接触した後に、それよりもあきらかに温度の低い与熱流体と接触しているもの。たとえば、第一効用缶から出た直後の蒸気と接触した後に、第二効用缶から出た直後の蒸気と接触しているものを排除する。

(7) 与熱流体の接触順の発生

(6)で、与熱流体がどの熱交換器を通るかが決まる。そこでこの段階ではその接触順序を全て発生させる。ただし、1つの与熱流体が、1つの受熱流体と複数回接触する場合には、受熱流体の下流にあるものから順に接触することとする。さらに、母液の温度レベル順が明らかである場合には、温度の高いものから順に接触することとする。たとえば、逆給形式では、母液は下流ほど温度が高い。このような場合には、母液の下流順に接触するものとする。

以上の手法に従って、熱交換の組み合わせを発生させることで、熱効率が最大となる可能性のある全ての場合を網羅することが出来る。手順の中で、最適でないと考えられるプロセスを排除する規則を導入することで、最終的に残る組み合わせの数を大幅に削減できると予想される。

5.7 遺伝的アルゴリズムにおける最適化と収支計算

Fig. 5 に示すように、提案法の最終段階は、遺伝的アルゴリズムを利用して温度・圧力などの最適条件を、発生させた全ての組み合わせについて計算することである。遺伝的アルゴリズムそのものについては、従来と同様のアルゴリズムを使うことが出来る。

遺伝的アルゴリズムの中で、プロセスの所要熱量を、収支計算によって求める必要がある。構造の異なる晶析工程の物質・熱収支をシステムティックに計算して所要熱量を求めるには、計算法に工夫が必要となる。本検討では、まず、蒸気との熱交換があることを無視して、母液・かん水・にがり・製品スラリー・発生蒸気についての物質・熱収支計算を行う。このとき、予熱器での熱交換量は、遺伝的アルゴリズムが指定した予熱器の温度から求める。その後、蒸気が各予熱器において奪われる熱量から、蒸気の予熱器出口での温度を全て求める。さらに各熱交換器において熱交換に必要な温度差が確保されているかをチェックする。温度差が小さすぎるものについては、遺伝的アルゴリズムの中で、致死遺伝子を持つものとして扱う。

5.8 改善した最適設計システムについての考察

改善後の最適設計システムは、熱交換ネットワークという組み合わせ問題を総当り方式に近い形で解く形となっている。熱効率が明らかに悪いと思われるものを排除することで、組み合わせの数を大幅に削減できると予想されるが、それでもなお、数千の組み合わせが発生される。これは組み合わせ最適化問題の持つ問題点である。TQ 線図は組み合わせ問題を容易に解くことのできる珍しい手法であり、これによらない手法においては、検討を要する場合の数が増大し、計算時間が延長することは避けられないと考えられる。

組み合わせ最適化の一般的手法として分枝限定法^[6]という手法が知られている。分枝限定法の詳細な説明は省略するが、本問題にこれを当てはめることも可能である。熱交換器の総数を N_{EX} とするとき、各受熱流体それぞれに N_{EX} 個の熱交換器を有する場合を考える。この場合熱交換器の総数は N_{EX} を大幅に超えるので、その所要加熱量を求めると、熱交換器の総数が N_{EX} 個であった場合にくらべて所要加熱量は小さくなる。この値を下界として、熱交換器を1つずつ減らし、総数が N_{EX} となったときの所要加熱量を評価することで、分枝限定法を実現できる。しかし、所要加熱量の評価には、5.6節の 4) ~ 7) および 5.7節の手順で計算を進める必要があるが、その途中で組み合わせを発生させる過程を含んでおり、熱交換器の数が多いと計算時間が長くなる可能性がある。改良前の最適設計システムは、改善後のものに比べて短時間で解を出すことが出来る。前述したような問題を有する手法ではあるが、最適化による効果を短時間で評価するためには有効な手法である。2つの最適設計システムが開発されたが、目的に応じてこれらを使い分けるべきであるといえる。

6. 改良型システムを利用した設計計算

6.1 計算対象

ここで計算対象としたのは Fig. 10 に示すプロセスである。1つの濃縮缶、および3つの晶析缶からなる工程であり、蒸気と母液の流れは逆給の関係にあるとする。

結晶スラリーから回収された母液は 35°C に温度を下げ、第三効用缶に戻されるとする。濃縮缶への原料は、160 t/hr で、食塩濃度は17%とする。生産量は25 t/hr であるとする。

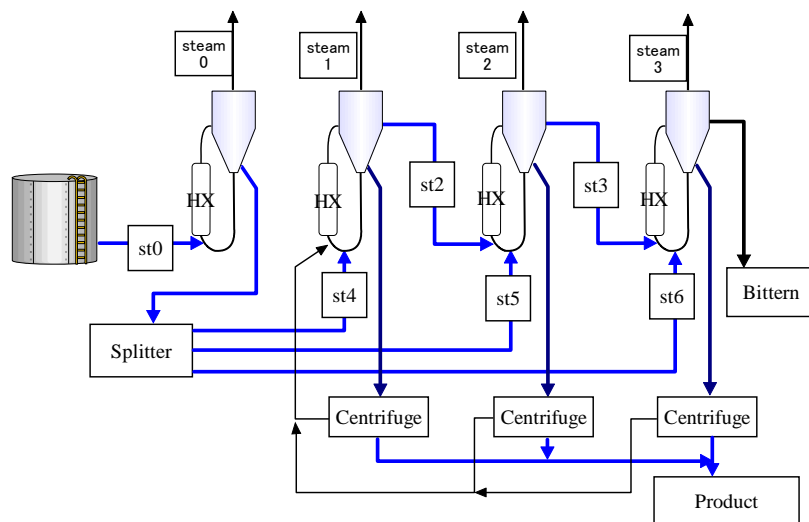


Fig. 10 An example process

6. 2 熱交換方法

Fig. 10の中で、st0, st2 ~ st6で示したストリームに熱交換器を設けて、蒸気・あるいは復水と接触できるとする。ただし、ここに取り付けることのできる熱交換器の数には上限があるとす。今回の計算では、熱交換器の合計数は8個であるとした。8つの熱交換器をst0, st2~st6の6つのストリームに配置する方法は、全部で21通りある。ここでは、そのいくつかを取り上げて最適化計算を行った。なお、熱交換器においては、流体の温度差は10℃以上必要であるとした。

6. 3 計算結果(逆給)

所要エネルギー量を計算した結果をTable 3に纏める。なお、最適化手法は乱数を使っているので、計算毎に異なった解が得られる。そこで、5回の計算を行って最も熱量の小さくなった解を最適解として取り上げた。

Table 3 Heat duty and allocation of preheaters

	Cold stream						Heat duty [GJ/hr]
	st0	st2	st3	st4	st5	st6	
case 1	1	1	1	1	1	3	82.9
case 3	1	1	1	1	3	1	83.5
case 5	1	1	1	2	2	1	84.2
case 7	1	1	2	1	1	2	83.3
case 8	1	1	2	1	2	1	84.3
case 18	2	1	1	2	1	1	84.1
case 20	2	2	1	1	1	1	83.4

Table 3に示されるように、いずれのケースにおいても計算で得られた所要熱量はほぼ同一となった。これは、蒸発潜熱が顕熱よりも大きいため、かん水、母液による熱

回収は全体の所要熱量と比較すると比較的效果が小さいためと考えられる。

今回の計算法では、熱交換ネットワークが直接導出される点が特徴である。以上のケースのうち、最も所要熱量が小さい case 1と case 7について導出された熱交換ネットワークをFigs. 11, 12に示す。図中かん水、母液、蒸気以外のストリームは省略してある。また、点線は蒸気またはその凝縮水を表し、楕円は熱交換器を表す

Fig. 12から分かるように、case 1では、晶析器2から発生した蒸気は、一旦かん水の加熱に利用したのちに、晶析器1の加熱に用いられている。同様に晶析器3から生じた蒸気も、母液、かん水の予熱に利用された後に、晶析器2の加熱に用いられている。このような熱交換方式の効率が高くなる可能性は、本研究の平成15・16年度までの研究で明らかになっている。

Fig. 12には、case 7の時に得られた熱交換ネットワークを示す。蒸気の利用法としては、晶析器2, 3から出た蒸気はここでも他の缶の加熱に使う前に、母液の加熱に使われている。なお、この図では、晶析器2から出る母液の加熱に熱交換器が2つ設置されているが、いずれも晶析器3で生じる蒸気の加熱に用いられるとなっている。これを実現するには、熱交換器を1つにまとめることも出来る。晶析器3に入るかん水の予熱についても同様である。このことから、熱交換器の数が2つ少なくてもこれと同じ熱量での運転が可能であると考えられる。

6. 4 計算結果(錯給)

同様の計算を錯給型プロセスについて行った。その結果の1つを Fig. 13 にまとめる。

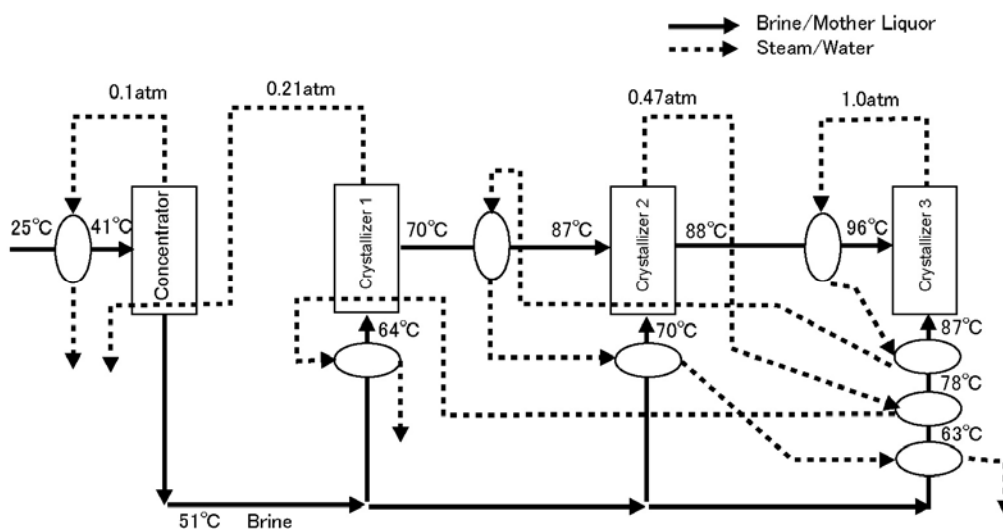


Fig. 11 Heat exchanger network in the solution for case 1

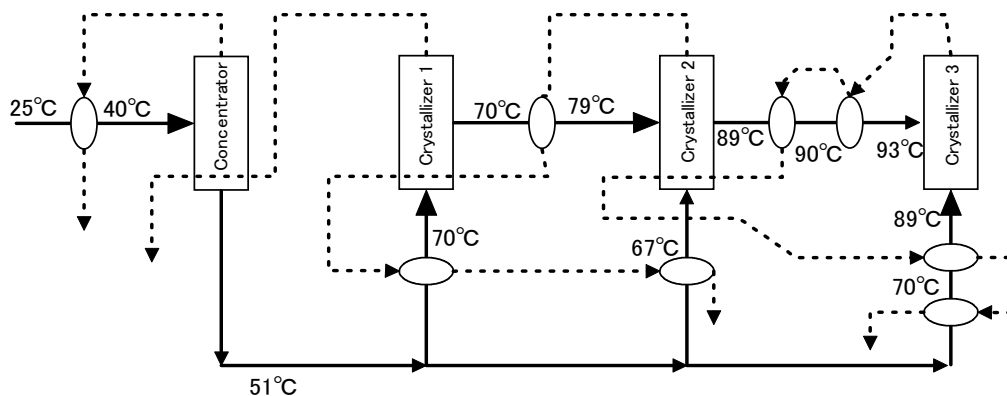


Fig. 12 Heat exchanger network in the solution for case 7

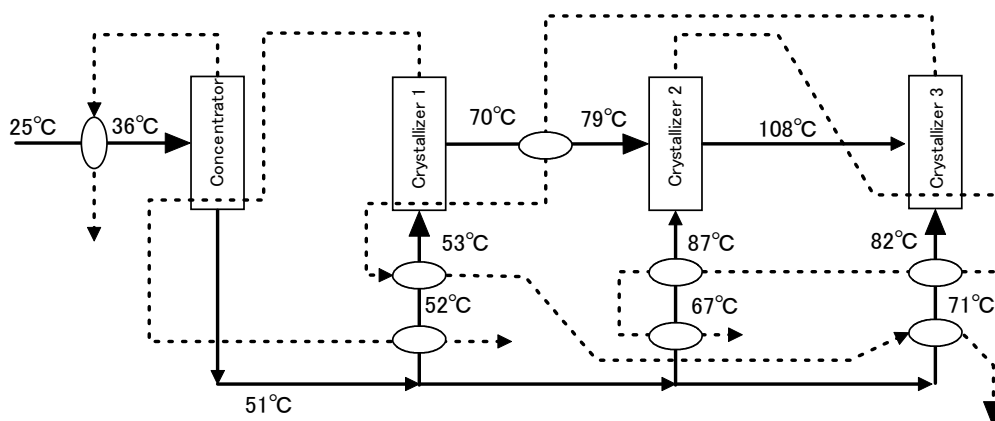


Fig. 13 Heat exchanger network derived for a staggered flow process

7. まとめ

本プロジェクトを通じて達成できた点をまとめる。

- ・食塩晶析工程の最適設計システムを開発した。このシステムを利用すると与えられた条件の下で所要エネルギー最小となる晶析工程を導出できる。
- ・平成 16 年度においては、生産量 20 万トン/yr および 100 万トン/yr の食塩晶析工程について最適化計算を行った。現行に近い 20 万トン/yr のプロセスでは、所要加熱量が 79 GJ/hr となった。以上のように導出されたプロセスに矛盾がないかどうかを確かめるため、AspenPlus を利用したプロセスシミュレーションを行った。その結果、導出されたプロセスには矛盾がなく、実現可能であることが示唆された。また、設計システムで導出されたプロセスでは熱交換ネットワークを機械的に導出しているため多数の熱交換器が必要とされている。AspenPlus を利用して熱交換ネットワークを試行錯誤的に修正し、熱交換器数を減少させたところ、11 個の熱交換器で同等の性能をもつ熱回収を実現できることが示された。
- ・豊倉の式および、プロジェクトの他メンバーから提供していただいた実験データを利用して晶析缶の大きさを試

算した。いくつかの仮定に基づいた計算ではあるが、現行の大きさの晶析装置でも 100 万トンの生産量を実現できる可能性があることが示唆された。

- ・母液の供給方式が異なるケースについての最適設計を行った。逆給、錯給を比較したところ、錯給のほうが所要エネルギーが小さくなった。これは系外に排出される苦汁の温度が、逆給の場合よりも低くなるためである。
- ・熱交換器の数に上限がある場合についての計算を可能とする最適化手法を提案した。これにより、より現実的な晶析工程の導出が可能となった。

8. 今後の展望

本研究の成果をより発展させるために必要な検討事項をまとめる。

- ・収束性の向上のための検討

新旧いずれのシステムにおいても最適化計算に遺伝的アルゴリズムが採用されている。このアルゴリズムは複雑な関数の最適化に使えるという利点がある。数値計算では、どのような手法を使っても解の近似値しか得られない。遺伝的アルゴリズムは、繰り返し計算によって解の近

似値が真の値に近づく速度が遅い。このため計算には比較的長い時間が必要となってしまう。この問題を解決するため、遺伝的アルゴリズムで解のおおよその値が得られた場合に、その値の周辺で真の値を探索するような計算法に切り替えることが考えられる。そのような手法の1つが焼きなまし法(simulated annealing 法)と呼ばれる方法である。これはある値の付近の最小値を探索することが出来る手法であり、しかも遺伝的アルゴリズムと同様に、関数の微分値を利用しない。今後遺伝的アルゴリズムと焼きなまし法を融合させた計算手法を採用することにより、より効率的な求解が可能になると考えられる。

・ハードウェアの検討

今回のプロジェクトでは、晶析缶で発生した蒸気をまず母液やかん水の予熱に使用し、その後次の効用缶の加熱に利用することが提案されている。この方式では過熱蒸気と母液やかん水の加熱に用いることになり、通常のプレート型熱交換器を利用することはできない。これを実現するには、効用缶の熱交換器の一部に母液を通すための流路を設ける方式が最良であろう。具体的にどのような形状の熱交換器が考えられるのかについて詳細な検討を行う必要がある。

・ヒートロスを考慮に入れた設計計算の実施

晶析工程の各所からは、ヒートロスが発生している。今回の計算では、熱交換器、輸送経路、晶析缶などにおけるヒートロスを無視している。ヒートロスを考慮に入れた計算を行うと、ヒートロスが最小となるように、高温部のホールドアップを調節できると予想される。

・対象プロセスの拡大

今回の計算では食塩晶析工程のみに着目して、最適化設計について検討している。しかし、食塩製造工場で

のエネルギー使用量は、このほかに自家発電量、売電量、電気透析における消費エネルギー量などの間のバランスで決定されている場合が多い。将来的にはこれら全体を対象とした最適化システムの開発が望まれる。この計算には、電気の使用量と、化石燃料の消費量という違う次元のエネルギー量の和を考える必要があり、時々刻々と変化するエネルギー単価を考慮して金額に換算し、比較していく必要がある。

参考文献

- [1] 橋本壽夫、村上正祥「塩の科学」、朝倉書店、2003
- [2] B. Linhoff and J.R. Flower, "Synthesis of Heat Exchange Networks," *AIChE J.*, **24**, pp. 633-642 (1978)
- [3] B. Linhoff, E. Hindmarsh, "The Pinch Design Method for Heat-Exchanger Networks," *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 745-763 (1983)
- [4] 北野宏明、遺伝的アルゴリズム、産業図書 (1993)
- [5] 外輪健一郎、平成 15 年度プロジェクト研究報告書
- [6] 外輪健一郎、豊倉賢、「食塩工業晶析高効率化の検討」日本海水学会第 55 年回研究技術発表講演要旨集、p.23、2004
- [7] Ken-Ichiro Sotowa, Katsuki Kusakabe, Ken Toyokura, "Application of genetic algorithm to optimization of multi-effect evaporator in salt production plants," *AIChE Annual Meeting*, 2004.
- [8] 外輪健一郎、西村朋晃「高効率食塩晶析プロセスの最適設計条件の検討」日本海水学会第 56 年回研究技術発表講演要旨集、p.38、2005
- [9] 外輪健一郎、平成 16 年度プロジェクト研究報告書

4. 高効率・省エネルギー工業晶析操作プロセス構築 に向けての検討

4.1 最適設計システムを利用した晶析工程の設計計算例

外輪 健一郎 (徳島大学工学部)

1. はじめに

晶析工程は、溶媒を蒸発させるために大量の熱エネルギーが必要とされている。所要エネルギー量をなるべく少なくするために、廃熱回収のための熱交換ネットワークが利用されているが、その設計は試行錯誤的な検討を中心に進められる場合が多い。本研究では、試行錯誤的な検討を行うことなく、廃熱回収ネットワークを考慮に入れて所要エネルギーが最小となる晶析工程を導出できる設計支援システムを開発している。ここでは、このシステムを利用してある晶析工程の最適設計計算の様子を詳細に示す。

2. 設計対象

ここで設計対象とする晶析工程を Fig. 1 に示す。これは1つの濃縮缶と3つの晶析缶から構成される晶析工程である。食塩生産量は合計で 25 t/hr とする。一年間の運転時間を 8,000 時間とすると、これは年産 20 万トンに相当する。母液は食塩濃度が 17 wt%、温度が 25°C であり、流量は 160 t/hr とした。第一効用缶、および第四効用缶(濃縮缶)の操作圧力はそれぞれ 1.0 atm および 0.1 atm とする。

計算は水と食塩の溶液の溶解平衡のみを考慮して計算される。現実の晶析工程では、不純物の影響を考慮し

た設計を行う必要がある。しかし、開発したシステムにおいても不純物の存在をある程度考慮に入れることができる。まず、石膏析出の抑制であるが、これは母液を錯給方式に従わせることである程度考慮することができる。また、結晶析出終点となる塩化カリウムの析出条件については、濃縮度、すなわち母液流量に対するにがりの流量を規定することで、回避することができる。不純物が結晶品質に与える影響は、晶析条件と密接に関係している。これについては本プロジェクトの副題研究成果を参照していただきたい。

製品スラリーにおける結晶と母液の質量比は 1 : 1 であるとし、母液は遠心分離器で分離後、母液タンクに集められ、リサイクルされるものとする。母液タンクでは、液温度が 35°C まで低下しているものとし、母液を廃熱回収のための低温流体としては扱わないものとする。熱交換器における高温流体と低温流体の温度差は 10°C 以上が必要であるとした。

Fig. 1 において HX は各晶析缶の熱交換器を表している。st0 - 4 で記されたストリームは、予熱器を設置する箇所を表している。予熱器は合計で 8 個が使用できるものとする。従って、5つのストリームの加熱、全体の熱効率が最大となるように配置を定める必要がある。

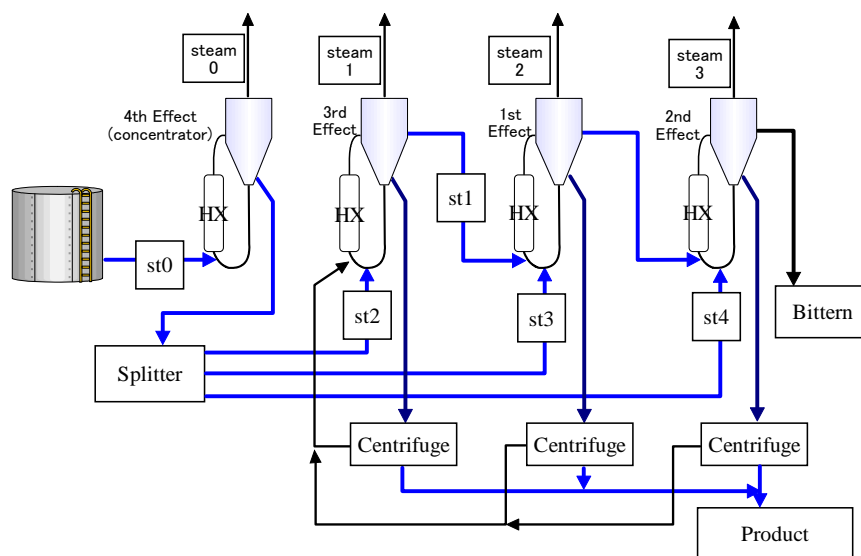


Fig. 1 An example process for design calculation

3. 設計計算結果

設計計算では、まず予熱器をストリームに配分する。予熱されるストリームが5箇所なのに対して、8個の熱交換器を配置する組み合わせの数は非常に多いので、ここではTable 1に示すケースについてのみ検討を行った。そして、各ケースについての最適化計算を行って得られた解を比較した。その結果、RUN6において得られた解の中に、最もエネルギーが小さくなるものがあった。その解における各効用缶の運転条件をTable 2に、また各晶析缶へのフィード流体の詳細をTable 3に示す。

Table 1 Allocation of 8 preheaters to streams of cold fluids

	Cold fluids				
	st0	st1	st2	st3	st4
RUN1	1	1	1	1	4
RUN2	1	1	1	2	3
RUN3	1	1	1	3	2
RUN4	1	1	1	4	1
RUN5	1	1	2	1	3
RUN6	1	1	2	2	2
RUN7	1	1	2	3	1
RUN8	1	1	3	1	2
RUN9	1	1	3	2	1
RUN10	1	1	4	1	1

Table 2 Operating conditions of each vessel

Vessel	Temperature [°C]	Pressure [atm]	Production rate [kg/hr]	Heat duty [GJ/hr]
First effect	108.4	1.00	7,339	84.0
Second effect	87.8	0.46	9,188	79.1
Third effect	69.6	0.21	8,472	77.7
Fourth effect	51.3	0.10	-	74.5

Table 3 Conditions of feed streams to each crystallizer

		Water flow rate [kg/hr]	Salt flow rate [kg/hr]	Temperature [°C]
First effect	Brine	45,297	11,620	90
	Mother liquor	9,722	3,645	89
Second effect	Brine	31,617	8,111	70
	Mother liquor	14,603	5,832	108
Third effect	Brine	29,116	7,469	56
	Recycled mother liquor	18,040	6,960	35

生産量は第二効用缶が最も多く、約9.2 t/hrとなった。各缶の所要加熱量は第一効用缶が最も大きくなった。発電設備から送られる蒸気によって賄われるべき熱量は第一効用缶の所要加熱量である84 GJ/hrであり、これが導出されたプロセス全体の所要加熱量となる。第二効用缶以降の熱量は蒸気の再利用によって賄われる。

計算によって導出された熱交換ネットワークをFig. 2に示す。ここでは母液、かん水のストリームと、蒸気が接触させるネットワークのみが記載されている。副題研究成果にも示されているように、ここでも、効用缶から発生した蒸気をその缶に入る母液の予熱に使用するプロセスが導出されている。また、予熱器6と7においては、与熱流体、受熱流体がともに同じで、向流接触しているため、これは1つの熱交換器で実現できる。

このときの各予熱器における母液、かん水の温度変化をTable 4に示す。予熱器2では温度変化が極めて小さいため、実質的な交換熱量は無視できるほど小さい。現実のプロセス構築ではこの熱交換器を省くことができる。

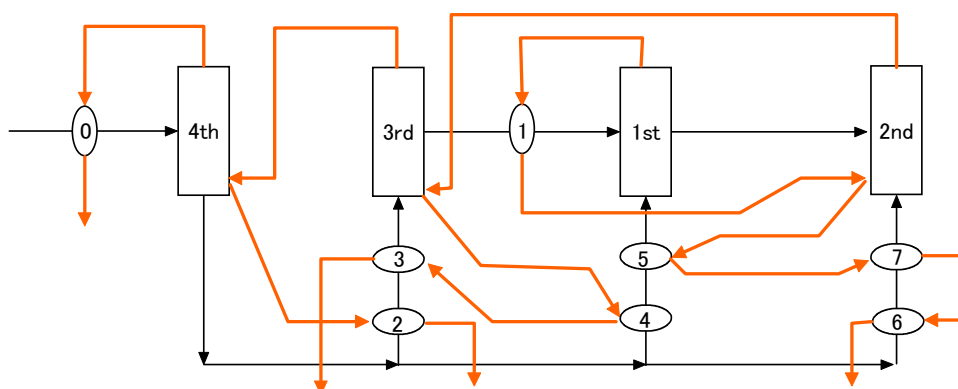


Fig. 2 Heat exchanger network

Table 4 Change in the temperature of cold fluid in each preheater

Preheater No.	Inlet temperature [°C]	Outlet temperature [°C]
0	25.0	33.0
1	69.4	89.0
2	51.3	51.4
3	51.4	55.8
4	51.3	70.0
5	69.6	89.6
6	51.3	62.1
7	62.1	69.4

4. まとめ

ここに示した結果は、Table 1 に示した配分方法の範囲での解であるが、予熱器の数や配分方法を変化させるとさらなる省エネルギー化を図ることができる。本プロジェクトで開発したシステムを活用するとそのような設計計算を機械的に進めることができるため、高効率食塩晶析プロセスの開発に役立てることができる。

本計算ではプロセス全体の物質、熱収支に基づく設計を行った。これにより各装置の詳細設計を行う上で重要となる各晶析缶の生産量やフィード条件を決定できた。これらのデータは、各晶析装置の詳細設計に活用されることになる。

4.2 各種製塩装置のモデル設計

上ノ山 周 (横浜国立大学大学院工学研究院)

仁志 和彦 (横浜国立大学大学院工学研究院)

三角 隆太 (横浜国立大学大学院工学研究院)

横浜国大では回分式ドラフトチューブ付攪拌型晶析槽についてその性能評価、および形状の最適化を行った¹⁾。本装置は、槽内の結晶粒子がドラフトチューブの内外を溶液とともに循環する形態となっており、通常の DTB 型晶析装置とは結晶の浮遊分散状態やバッフルの機能において相違点がある。また本装置の容積はスラリー基準で 1.73 L と小型であることを考慮すると、装置内は完全混合状態にあると考えられる。ここでは、豊倉らが提案した設計手法(参考文献 2), pp.265-271)を用いて、連続式完全混合槽型晶析装置(連続式攪拌槽型晶析装置)のラボ装置(第 1 項)、スケールアップ装置(第 2 項)、ならびに連続式運搬層型晶析装置(DTB 型晶析装置)のラボ装置(第 3 項)、スケールアップ装置(第 4 項)、それぞれについて装置容積の設計計算を行った。

1. 完全混合槽型晶析装置の設計

(横国大ラボ実験値からラボ装置の容積を推算)

F [$\text{m}^3(\text{solvent})/\text{hr}$]: 溶液の供給速度

F' [number/hr]: 種晶の供給速度

C [$\text{kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$]: 溶液濃度(入口:1、出口:av)

l [μm]: 結晶粒径(入口:1、出口:av)

$$l_1 = 240 \mu\text{m},$$

$$l_{av} (= l_m) = 600 \mu\text{m} \text{ と想定 (初期体積 } 6\%)$$

V [$\text{m}^3(\text{solvent})$]: 溶媒基準装置容積

W_t [kg]: 装置内に懸濁している結晶量

k_1 [-]: 形状係数(立方晶では 6)

$k_1 \times l^2$ [m^2]: 結晶 1 個の表面積

l^3 [m^3]: 結晶 1 個の体積

V^* [$\text{m}^3(\text{結晶})/\text{kmol}$]: 分子容(= $M/\rho_c = 2.7 \times 10^{-2}$)

K_o [$\text{kmol}/(\text{m}^2(\text{結晶表面積}) \text{ hr} (\text{kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})))$]:

総括結晶成長速度係数

P [kg/hr]: 生産量

$$= 0.430 \text{ kg/hr (ラボ実験にて実測)}$$

スケールアップ装置の場合は、 $P = 3 \times 10^4 \text{ kg/hr}$ と設定

ϵ [-]: 空隙率 = 0.8

ρ_u [kg/m^3]: 溶液密度

$$= 1,209 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ (113}^\circ\text{C 飽和水溶液)}^3)$$

ρ_c [kg/m^3]: 結晶密度

$$= 2,164 \text{ kg}/\text{m}^3$$

ρ_v [kg/m^3]: 溶媒密度

$$= 958 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ (100}^\circ\text{C)}$$

M [kg/kmol]: 溶質の分子量

$$= 58.44 \text{ kg}/\text{kmol}$$

C_1 [$\text{kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$]:

供給溶液 (23.5°C NaCl 飽和溶液) 中の溶質濃度

$$= 6.145 \text{ kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$$

MC_1 [$\text{kg}/\text{m}^3(\text{solvent})$]:

供給溶液 (23.5°C NaCl 飽和溶液) 中の溶質濃度

$$= 359.1 \text{ kg}/\text{m}^3(\text{solvent})$$

C_s [$\text{kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$]: 113°C 飽和溶液中の溶質濃度

$$= 6.845 \text{ kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$$

MC_s [$\text{kg}/\text{m}^3(\text{solvent})$]: 113°C 飽和溶液中の溶質濃度

$$= 400 \text{ kg}/\text{m}^3(\text{solvent})$$

C_{av} [$\text{kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$]: 槽内溶液中の溶質濃度

$$= 6.879 \text{ kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$$

(0.034 $\text{kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$ (0.5% の過飽和を想定))

※実測値がないため、海水総合研究所報告書⁴⁾を参考に近似的に値を決定。

MC_{av} [$\text{kg}/\text{m}^3(\text{solvent})$]: 槽内溶液中の溶質濃度

$$= 402 \text{ kg}/\text{m}^3(\text{solvent})$$

ΔC [$\text{kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$]: (= ΔC_{av}) 槽内溶液の過飽和度

$$= 0.034 \text{ kmol}/\text{m}^3(\text{solvent})$$

C' [$\text{m}^3(\text{solvent})/\text{m}^3(\text{solution})$]: 濃度換算係数

$$= 0.714 \text{ m}^3(\text{solvent})/\text{m}^3(\text{solution})$$

粒径成長速度は(対象とする粒径変化範囲において)

粒径に対して一定と見なす。豊倉らによる設計手法²⁾に基づき、式(3.18)より式(3.39)が得られ、総括結晶成長速度係数 K_o が計算できる。ここで、240 μm の供給結晶が 3.5 時間後に 600 μm にまで成長する(粒径成長速度 $dl/d\theta = 103 \mu\text{m}/\text{hr}$)と想定する。なお、ラボ実験においてはこの値より高い性能を達成している。

$$K_o = 3 \times (l_{av} - l_1) / (k_1 \times V^* \times (\Delta C_{av}) \times \theta) \quad (3.39)$$

$= 3 \times (600 \times 10^{-6} - 240 \times 10^{-6}) / (6 \times 2.7 \times 10^{-2} \times 0.034 \times 3.5)$
 $= 5.60 \times 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{m}^2 (\text{結晶表面積}) \text{ hr} (\text{kmol}/\text{m}^3 (\text{solvent})))$
 式(3.55)、(3.56)より、装置出口溶液量 F が得られる。

$$F = P \varepsilon \rho_u / (\rho_c (1 - \varepsilon) (\rho_v + M C_{av})) \quad \text{[式(3.55), (3.56)]}$$

$$= 0.43 \times 0.8 \times 1,209 / (2,164 \times (1 - 0.8) (958 + 58.44 \times 6.879))$$

$$= 7.07 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{hr}$$

式(3.65)より溶媒の蒸発量 F'' が得られる。

$$F'' = (P + M F (C_{av} - C_1)) / C_1 M \quad (3.65)$$

$$= (0.43 + 58.44 \times 7.07 \times 10^{-4} \times (6.879 - 6.145)) / (6.145 \times 58.44)$$

$$= 1.282 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{hr}$$

よって、供給溶液量は以下のように得られる。

$$F + F'' = 7.07 \times 10^{-4} + 1.282 \times 10^{-3} = 1.989 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{hr}$$

蒸発晶析の場合、式(3.64)より ΔC_1 が得られる。

$$\Delta C_1 = (F + F'') C_1 / F - C_s \quad (3.64)$$

$$= (7.07 \times 10^{-4} + 1.282 \times 10^{-3}) \times 6.145 / 7.07 \times 10^{-4} - 6.845$$

$$= 10.44 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

※蒸発晶析の場合、供給溶液濃度 C_1 より ΔC_1 が大きくなる場合がある。

式(3.51)、(3.53)より、溶媒基準の装置容積 V が得られる。ここで、無次元結晶粒径 $x_1 = l_1/l_2 = 240 \times 10^{-6} / 600 \times 10^{-6} = 0.4$ 、無次元操作過飽和度 $\varphi = \Delta C_1 / \Delta C_{av} = 10.44 / 0.034 = 307$ であり、(C.F.C.)_{pmb} は 280 となる。

$$V = P l_m (C.F.C.)_{pmb} / (k_1 V^* K_o M (\Delta C_1)^2) \quad \text{式(3.51), (3.53)}$$

$$= 0.430 \times 600 \times 10^{-6} \times 280 / (6 \times 2.7 \times 10^{-2} \times 5.60 \times 10^{-2} \times 58.44 \times (10.44)^2)$$

$$= 1.25 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

式(3.57)より装置容積 V' が得られる。

$$V' = P V / F \rho_c + V (\rho_v + M C_{av}) / \rho_u \quad (3.57)$$

$$= 0.430 \times 1.25 \times 10^{-3} / (7.07 \times 10^{-4} \times 2,164) + 1.25 \times 10^{-3} (958 + 58.44 \times 6.879) / 1,209$$

$$= 1.76 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

実際に使用したラボ実験装置の容積は $1.73 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ であり、本計算結果と良好に一致した。本計算における不確定要因としては、(a)回分式装置にて測定した生産量 P を用いて計算を行っているが、回分式操作では空隙率 ε 等が経時的に変化し、それに伴い P の値も経時的に変化している可能性が考えられる。また、(b)過飽和度 ΔC_{av} に対して 0.5% の過飽和を仮定した値を用いており、経験的にイオン性水溶液の場合 1.0% 程度の値までは取り得ることも考えられるが、本設計計算においては蒸発速度が大きいため、 ΔC_{av} の影響は小さいことを確認している。

2. 完全混合槽型晶析装置の設計

(1缶あたり年産25万トンを想定した計算)

生産量は毎時 30 トンを想定し、それ以外の条件はすべて前項の検討と同じであると仮定。

$$P = 3 \times 10^4 \text{ kg}/\text{hr}$$

$K_o = 5.60 \times 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{m}^2 (\text{結晶表面積}) \text{ hr} (\text{kmol}/\text{m}^3 (\text{solvent})))$
 式(3.55)、(3.56)より、装置出口での溶液量 F が得られる。

$$F = P \varepsilon \rho_u / (\rho_c (1 - \varepsilon) (\rho_v + M C_{av}))$$

$$= 3 \times 10^4 \times 0.8 \times 1,209 / (2,164 \times (1 - 0.8) (958 + 58.44 \times 6.879))$$

$$= 49.3 \text{ m}^3/\text{hr}$$

式(3.65)より溶媒の蒸発量 F'' が得られる。

$$F'' = (P + M F (C_{av} - C_1)) / C_1 M$$

$$= (3 \times 10^4 + 58.44 \times 49.3 \times (6.879 - 6.145)) / (6.145 \times 58.44)$$

$$= 89.4 \text{ m}^3/\text{hr}$$

よって、供給溶液量は以下のように得られる。

$$F + F'' = 49.3 + 89.4 = 138.7 \text{ m}^3/\text{hr}$$

式(3.64)より、 ΔC_1 が得られる。

$$\Delta C_1 = (F + F'') C_1 / F - C_s$$

$$= (49.3 + 89.4) \times 6.145 / 49.3 - 6.845 = 10.44 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

式(3.51)、(3.53)より、溶媒基準の装置容積 V が得られる。ここで、 $x_1 = l_1/l_2 = 240 \times 10^{-6} / 600 \times 10^{-6} = 0.4$ 、 $\varphi = \Delta C_1 / \Delta C_{av} = 10.44 / 0.034 = 307$ であり、(C.F.C.)_{pmb} は 280 となる。

$$V = P l_m (C.F.C.)_{pmb} / (k_1 V^* K_o M (\Delta C_1)^2)$$

$$= 3 \times 10^4 \times 600 \times 10^{-6} \times 280 / (6 \times 2.7 \times 10^{-2} \times 5.60 \times 10^{-2} \times 58.44 \times (10.44)^2)$$

$$= 87.2 \text{ m}^3$$

式(3.57)より装置容積 V' が得られる。

$$V' = P V / F \rho_c + V (\rho_v + M C_{av}) / \rho_u$$

$$= 3 \times 10^4 \times 87.2 / (49.3 \times 2,164) + 87.2 (958 + 58.44 \times 6.879) / 1,209$$

$$= 123 \text{ m}^3$$

製塩企業における晶析装置の容積は 50~500 m^3 であり、溶媒の蒸発量に対する本計算による要求量 (89.4 m^3/hr) を満足すれば、年産 25 万トン/缶の性能を達成できると考えられる。

3. 連続式運搬層型晶析槽値(DTB型晶析装置)の設計

前項の完全混合槽型と同様に粒径成長速度は粒径に対して一定と見なす。式(3.18)より、総括結晶成長速度係数 K_o が計算できる。ここで、240 μm の供給結晶が

3.5 時間後に 600 μm にまで成長する(粒径成長速度 $dl/d\theta = 103 \mu\text{m/hr}$)と想定する。

$$K_o = 3 \times (l_2 - l_1) / (k_1 \times V^* \times (\Delta C_{av}^*) \times \theta) \quad (3.18) \rightarrow (3.39)$$

$$= 3 \times (600 \times 10^{-6} - 240 \times 10^{-6}) / (6 \times 2.7 \times 10^{-2} \times 0.034 \times 3.5)$$

$$= 5.60 \times 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{m}^2 (\text{結晶表面積}) \text{ hr} (\text{kmol}/\text{m}^3 (\text{solvent})))$$

DTB 型装置では槽内溶液の過飽和度がスラリーの循環流路に沿って変化(減少)するため、供給溶液の過飽和度 ΔC_1 を決定する際に完全混合槽型で用いた式(3.64)を適用できない。そこで、ラボ実験における最大の成長速度の値¹⁾ 350 μm/hr を用いて、

$$(dl/d\theta)_1 / (dl/d\theta)_{av} = 350 \times 10^{-6} / (103 \times 10^{-6}) = \Delta C_1 / \Delta C_{av}$$

と仮定して、 ΔC_1 を算出する。

$$\Delta C_1 = (350 \times 10^{-6} / (103 \times 10^{-6})) \times 0.034 = 0.116 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

式(3.27), (3.28)より、 A_1 、 $(C.F.C.)_{C.B.W.}$ が得られる。

$$A_1 = 3 \times P \times l_2 / (4 \times k_1 \times V^* \times K_o \times \Delta C_1) \quad (3.27)$$

$$= 3 \times 0.43 \times 600 \times 10^{-6} / (4 \times 6 \times 2.7 \times 10^{-2} \times 5.60 \times 10^{-2} \times 0.116)$$

$$= 1.84 \times 10^{-1}$$

$$(C.F.C.)_{C.B.W.} = ((1 - x_1^4) \ln(\phi)) / (1 - 1/\phi) \quad (3.28)$$

$$= (1 - 0.4^4) \ln(3.4) / (1 - 1/3.4) = 1.62$$

ここで、 $x_1 = l_1/l_2 = 240 \times 10^{-6} / 600 \times 10^{-6} = 0.4$ 、 $\phi = \Delta C_1 / \Delta C_{av}^* = 0.116 / 0.034 = 3.4$ である。

装置容積 V^* は式(3.29)より

$$V^* = A_1 (C.F.C.)_{C.B.W.} / (\rho_c (1 - \varepsilon)) \quad (3.29)$$

$$= 1.84 \times 10^{-1} \times 1.62 / (2,164 \times (1 - 0.8)) = 6.89 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

式(3.31), (3.32), (3.33)より

$$F/C' = A_2 (C.F.C.)_{C.B.F.} / C' \quad (3.31)$$

$$= 6.34 \times 10^{-2} \times 1.326 / 0.714$$

$$= 1.18 \times 10^{-1} \text{ m}^3 (\text{solution})/\text{hr}$$

ここで、 $A_2 = P / M \Delta C_1 = 0.430 / (58.44 \times 0.116) = 6.34 \times 10^{-2}$ 、 $(C.F.C.)_{C.B.F.} = (1 - x_1^3) / (1 - 1/\phi) = (1 - 0.4^3) / (1 - 1/3.4) = 1.326$ である。

$$(3.32), (3.33)$$

多粒子群にて結晶が浮遊している場合の空塔基準の流速 f_u と結晶の終末速度 u_t との間には次式の関係がある。

$$f_u = (\varepsilon / 1.05)^{1/3} u_t \quad \text{式(3.80)} [G \rightarrow f_u]$$

$$= (0.8 / 1.05)^{1/3} \times 182.4 = 167 \text{ m/hr}$$

ここで、生成粒子(粒径 l_2)の終末速度は、 $u_t = 3.04 \times 10^5 \times l_2 = 3.04 \times 10^5 \times 600 \times 10^{-6} = 182.4 \text{ m/hr}$ (= 5.07 cm/s)とした。

式(3.34), (3.35)より断面積 S 、塔高 z が得られる。

$$S = (F/C') / f_u \quad (3.34)$$

$$= (1.18 \times 10^{-1}) / 167 = 7.07 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

(装置半径 = $1.50 \times 10^{-2} \text{ m}$ に対応)

$$Z = V^* / S \quad (3.35)$$

$$= 6.89 \times 10^{-4} / (7.07 \times 10^{-4}) = 0.97 \text{ m}$$

以上の計算結果をまとめると、第1項にて示した完全混合槽の場合より装置容積は小さく、また装置の断面積に対して塔高が大きな形状であるといえる。なお、豊倉らが提案する本来の設計手法においては、さらに無次元操作過飽和度 ϕ を調整する作業が必要であるが、ここでは省略する。詳細は次項を参考されたい。

4. 連続式運搬層型晶析槽値の設計

(1缶あたり年産25万トン想定した計算)

$$P = 3 \times 10^4 \text{ kg/hr}$$

$$K_o = 5.60 \times 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{m}^2 (\text{結晶表面積}) \text{ hr}$$

$$(\text{kmol}/\text{m}^3 (\text{solvent})))$$

前項同様、

$$\Delta C_1 = (350 \times 10^{-6} / (103 \times 10^{-6})) \times 0.034$$

$$= 0.116 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

式(3.27), (3.28)より、 A_1 、 $(C.F.C.)_{C.B.W.}$ が得られる。

$$A_1 = 3 \times P \times l_2 / (4 \times k_1 \times V^* \times K_o \times \Delta C_1)$$

$$= 3 \times 3 \times 10^4 \times 600 \times 10^{-6} / (4 \times 6 \times 2.7 \times 10^{-2} \times 5.60 \times 10^{-2} \times 0.116)$$

$$= 1.28 \times 10^4$$

$$(C.F.C.)_{C.B.W.} = (1 - x_1^4) \ln(\phi) / (1 - 1/\phi)$$

$$= (1 - 0.4^4) \ln(3.4) / (1 - 1/3.4) = 1.62$$

ここで、 $x_1 = l_1/l_2 = 240 \times 10^{-6} / 600 \times 10^{-6} = 0.4$ 、 $\phi = \Delta C_1 / \Delta C_{av}^* = 0.116 / 0.034 = 3.4$ である。

装置容積 V^* は式(3.29)より

$$V^* = A_1 (C.F.C.)_{C.B.W.} / (\rho_c (1 - \varepsilon))$$

$$= 1.28 \times 10^4 \times 1.62 / (2164 \times (1 - 0.8)) = 47.9 \text{ m}^3$$

式(3.31), (3.32), (3.33)より

$$F/C' = A_2 (C.F.C.)_{C.B.F.} / C'$$

$$= 4.425 \times 10^3 \times 1.326 / 0.714 = 8.22 \times 10^3 \text{ m}^3 (\text{solution})/\text{hr}$$

ここで、 $A_2 = P / M \Delta C_1 = 3 \times 10^4 / (58.44 \times 0.116) = 4.425 \times 10^3$ 、 $(C.F.C.)_{C.B.F.} = (1 - x_1^3) / (1 - 1/\phi) = (1 - 0.4^3) / (1 - 1/3.4) = 1.326$ である。

前項同様、

$$f_u = (\varepsilon / 1.05)^{1/3} u_t = (0.8 / 1.05)^{1/3} \times 182.4 = 167 \text{ m/hr}$$

式(3.34), (3.35)より断面積 S 、塔高 z が得られる。

$$S = (F/C') / f_u = 8.22 \times 10^3 / 167 = 49.2 \text{ m}^2$$

(装置半径 = 3.96 m に対応)

$$Z = V^* / S = 47.9 / (49.2) = 0.974 \text{ m}$$

上述の計算結果では、寸胴の装置形状となってしまう現実的でない。そこで、溶液の蒸発速度と供給速度、すなわち ΔC_1 と (F/C') を操作条件と考え、それらを変更した場合の装置形状について計算した結果を表1に示す。表1より $\phi = 40 \sim 60$ を想定した場合、縦長の現実的な装置形状になると考えられる。前述の完全混合槽型と比較すると、装置容積は十 m^3 程度と小さくなり、その代わりに

溶液供給量が大きくなる形態と言える。

なお、実際の DTB 装置の設計は、本項で提示した晶析理論に基づいた設計値と、4.4 節に示す粒子の浮遊分散状態に基づいた設計値⁵⁾、さらに装置の材料特性に基づいた強度設計等を考慮することで最終決定することが必要である。

参考文献

1) 上ノ山周, 仁志和彦, 三角隆太, ソルト・サイエンス研究財団 プロジェクト研究報告書, 3.1 節 (2007)

2) 豊倉賢, 晶析工学の進歩, pp.265-271 (1992)
 3) 豊倉賢ら, ソルト・サイエンス研究財団プロジェクト研究報告書, 3 章 (1991)
 4) 長谷川正巳, 正岡功士, ソルト・サイエンス研究財団プロジェクト研究報告書, 3.4 節(2007)
 5) 上ノ山周, 仁志和彦, 三角隆太, ソルト・サイエンス研究財団 プロジェクト研究報告書, 4.4 節 (2007)

表 1 DTB 型装置における操作条件と装置形状の関係

ϕ	2.00E+00	3.40E+00	5.00E+00	1.00E+01	2.00E+01	4.00E+01	6.00E+01
ΔC_1	6.80E-02	1.16E-01	1.70E-01	3.40E-01	6.80E-01	1.36E+00	2.04E+00
(CFC) _{CBW}	1.35E+00	1.69E+00	1.96E+00	2.49E+00	3.07E+00	3.69E+00	4.06E+00
A ₁	2.19E+04	1.29E+04	8.75E+03	4.38E+03	2.19E+03	1.09E+03	7.29E+02
V'	6.83E+01	5.02E+01	3.96E+01	2.52E+01	1.55E+01	9.32E+00	6.84E+00
(CFC) _{CBF}	1.87E+00	1.33E+00	1.17E+00	1.04E+00	9.85E-01	9.60E-01	9.52E-01
A ₂	7.55E+03	4.44E+03	3.02E+03	1.51E+03	7.55E+02	3.77E+02	2.52E+02
F/C'	1.98E+04	8.25E+03	4.95E+03	2.20E+03	1.04E+03	5.08E+02	3.35E+02
S	1.19E+02	4.94E+01	2.96E+01	1.32E+01	6.24E+00	3.04E+00	2.01E+00
塔高 z	5.76E-01	1.02E+00	1.34E+00	1.91E+00	2.49E+00	3.07E+00	3.40E+00
装置半径	6.14E+00	3.96E+00	3.07E+00	2.05E+00	1.41E+00	9.84E-01	8.00E-01

4.3 晶析装置設計線図を用いた分級層型晶析装置の設計

長谷川正巳 (塩事業センター海水総合研究所)
正岡 功士 (塩事業センター海水総合研究所)

1. 緒言

晶析装置を結晶群と溶液の流動特性に着目して大きく分類すると、完全混合型、運搬層型および分級層型がある¹⁾。大型の工業晶析装置においては完全混合を達成することは難しいため、多くは運搬層型、あるいは分級層型であり、製塩プロセスにおいては外側加熱正循環型および逆循環型が前者に、クリスタルオスロ型が後者に該当すると考えられる。

本報告では、本プロジェクト研究で得られた晶析データを晶析設計線図¹⁾に適用し、分級層型晶析装置の結晶成長部の設計を試みた結果について報告する。

2. 検討結果および考察

2.1 設計に用いるデータの設定

一般に、晶析設計線図を用いて装置容積あたりの生産量を最大にする高効率装置を設計する場合、設計の基となるのは、結晶品質を満足する結晶成長速度と結晶懸濁密度の最大値データであると考えられる。しかし、本プロジェクト研究においては、流動層型晶析装置を用いて品質が著しく劣化する条件での晶析実験は実施しなかったことから、結晶成長速度と結晶懸濁密度の最大値は明らかではない。本報告書 4・3)では、プロジェクト研究において流動層型晶析装置を用いて取得した著者らのデータの中から、結晶成長速度および結晶懸濁密度が最大であった Run No. 9 を選択した。なお、取得データは回分実験のデータであったので、同一条件においても成長時間により結晶成長速度や結晶懸濁密度が異なるため、結晶粒径が設計の初期条件に最も近い、種晶投入から 15 min の晶析データを用いた。Table 1 に当該データを示す。

Table 1 に示した晶析データを基に、設計の初期条件

を設定して Table 2 に纏めた。結晶成長速度および結晶懸濁密度は Table 1 のデータの種晶投入直後および 15 min 後の計測値の算術平均値を用いた。また、製品粒径は現状の市販食用塩の粒径分布からモード径で 0.4 mm とし、完全分級を仮定して製品粒径分布の均等数は設計線図に記述されてる最大値の 4 を便宜上設定した。

2.2 晶析設計線図を用いた流動層容積の推定

Table 2 の各条件を晶析設計線図に点綴した結果を Fig. 1 に示すとともに、Fig. 1 から求めた生産速度および核化速度を Table 3 に示す。生産速度は 0.70 h^{-1} 、核化速度は $1.5 \times 10^{-10} \text{ Number}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ と求められた。現状の製塩工程の結晶成長速度を 0.050 mm/h 、結晶懸濁密度を 0.10 ²⁾ と考えて他の仮定設定条件を前者同様の結晶粒径製品を生産すると設計線図に適用すると、生産速度は 0.05 h^{-1} 、核化速度は $1 \times 10^{-9} \text{ Number}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ となり、核化速度の制御をすることで大幅に生産速度を向上することが期待された。

3. 結論

冷却式流動層型回分晶析試験から得られた最も結晶成長速度が高い条件について、設計線図を用いて装置設計を試みたところ、生産速度は 0.70 h^{-1} 、有効核化速度は $1.5 \times 10^{-10} [\text{Number}/(\text{m} \cdot \text{h})]$ であった。このような高生産速度を達成するような蒸発式晶析装置を建設するためには、蒸発蒸気への飛沫同伴や蒸発面以外でのフラッシュ蒸発など晶析現象以外の課題がある。しかし、このような課題を克服すれば、現行装置の 14 倍程度の生産性向上を達成できる可能性が示された。

参考文献

1) 豊倉, 青山, “晶析”, P 75-263, 化学工業社 (1988)

Table 1 Application data

Super saturation [g/kg]	Residence time [min]	Suspension density [vol/vol]		Mean particle size [mm]	
		Initial	Final	Seed	Product
2.47	15	0.19	0.25	0.38	0.45

Table 2 Setting of the design

Initial setting	crystal size of products (mode)	0.4 mm
	Slope of Rosin-Rammlar distribution	4
Crystallization parameters of Table 1	Crystal growth rate	0.28 mm/h
	Suspension density in fluidized bed	0.22 vol/vol

Table 3 Results of the simulation using design chart

Production rate on unit volume of fluidized bed [h^{-1}]	0.70
Number of nucleation [Number/kg-mother liquid]	1.5×10^{-10}

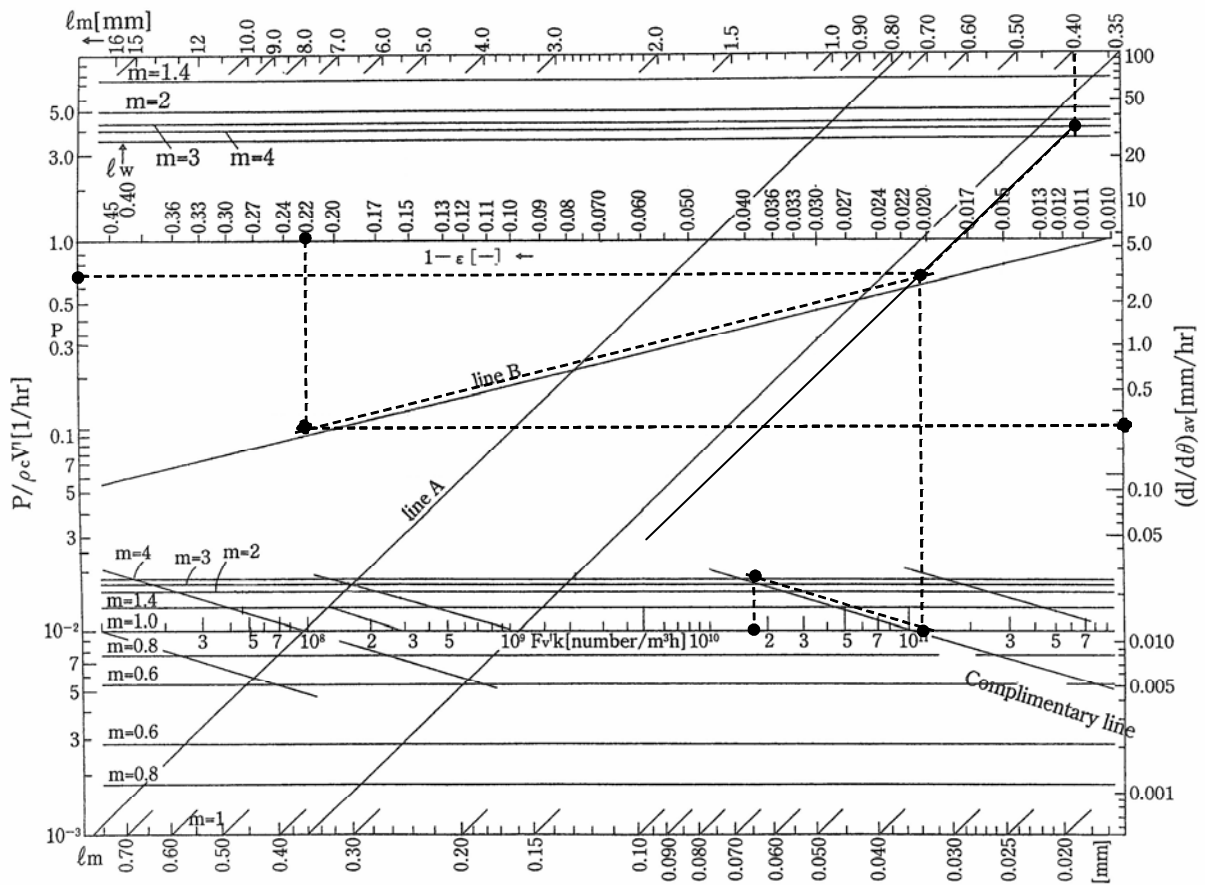


Fig. 1 Plots on design chart

4.4 ドラフトチューブを用いた結晶の浮遊分散の最適操作条件に関する検討

上ノ山 周 (横浜国立大学大学院工学研究院)

仁志 和彦 (横浜国立大学大学院工学研究院)

三角 隆太 (横浜国立大学大学院工学研究院)

1. 目的

晶析操作における生産性を向上させるためには、装置内の結晶懸濁濃度を大きくすること、および溶液の過飽和度を大きくすることが重要となる。装置内の結晶懸濁濃度が増加すると、通常粒子の浮遊分散性が低下することにより槽底部において粒子の凝集が発生するとともに、それと関連して装置内の混合状態が不良となり、温度分布、濃度分布に起因する過飽和度の分布を誘起することとなる。過飽和度の槽内分布が必要以上に大きくなると、結晶粒子の摩耗とともに過剰な核発生の要因となる。このような結晶の凝集や過剰な核発生は、粒径分布の幅広化、線成長速度の低下、不安定化を引き起こし、晶析槽の生産性を低下させる要因となる。すなわち、高懸濁濃度での晶析操作を行う場合には、その装置に対して粒子の浮遊分散性能を十分に向上させることが要求される^{1,2)}。

ここでは、ドラフトチューブ付攪拌型晶析槽に着目し、粒子体積濃度 40 vol% までの高懸濁濃度を対象として、その浮遊分散性能を評価した。晶析操作においては結晶粒子と槽壁・攪拌翼との衝突、および粒子どうしの衝突に起因する結晶摩耗を抑制することが非常に重要となる。そこで、装置内へ投入される機械的エネルギーを最小に抑えることも重要な要素と考え、粒子の浮遊分散状態と併せて攪拌所要動力を評価指標としてドラフトチューブの性能評価³⁾を行った。

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に実験装置概略を示す。内径が 0.13 m の透明ガラス製の皿底型攪拌槽を用い、中心部での液深を 0.14 m とした場合、槽内の液量は 1.73 L であった。攪拌翼は、45°に傾斜した平羽根を 3 枚取り付けられた SUS304 製のプロペラ翼 (東京理化器械 (株) 製) (Fig. 2) とし、攪拌翼直径が 58、70、75、80、85 mm の 5 種類を用いた。固体粒子の浮遊状態を槽外部から観察する場合、槽壁および槽底の曲面による光の屈折が問題となる。そこで、攪拌槽を透明アクリル製の箱形容器の中に設置したうえで槽とアクリル容器の隙間を水で満たすことで光の屈折

を抑制した。さらにアクリル容器を天板が透明の架台の上に設置し、ハロゲンランプを用いて観察部に下方から光を照射することで槽底からの観察を可能にした。

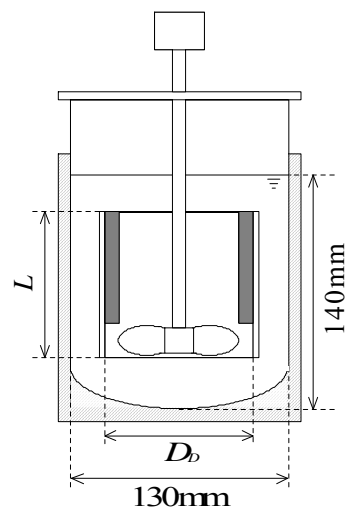


Fig. 1 Experimental apparatus



Fig. 2 Three-blades Propeller Impeller

攪拌翼に負荷されるトルクは攪拌モーター (新東科学 (株) 製、BL600RTe 型) に取り付けられたひずみゲージ式トルク計を用いて測定した。攪拌モーターの最大回転数は 12.5 s^{-1} であった。攪拌軸を支持するベアリングによる摩擦損失は、攪拌翼の最大回転数の場合においてトルク換算で 2 % 以下と小さく、さらにこの損失分を計測されたトルク値から差し引くことで正味の負荷トルクを算出した。計測されたトルク T [J] から、換算式 $P = 2\pi nT$ を用

いて所要動力 P [W]を算出した。攪拌槽内の粒子懸濁液の流動状態は、デジタルビデオカメラ(ソニー(株)製、DCR-TRV70K型)を用いて記録した。

Fig. 3 に攪拌槽内に設置したドラフトチューブの概略図を、Table 1 にドラフトチューブ、攪拌翼、および固体粒子の実験条件をそれぞれ示す。

ドラフトチューブは透明アクリル製であり、内側の流れを整える目的で、ドラフトチューブの内径の 1/10 の幅の邪魔板 2 枚を対角位置に取り付けた。ドラフトチューブの外側環状部の水平断面積 A_2 に対するドラフトチューブの内側の水平断面積 A_1 の比を $A_R = A_1 / A_2$ と定義した場合、一般に固体粒子を含まない液体のみを対象とした攪拌では、 $A_R = 1.0$ の条件でドラフトチューブの上端と液面で囲まれた円柱部分の側面積 A_3 が A_1 、 A_2 と等しい場合 ($A_1 = A_2 = A_3$)、槽内のデッドスペースの発生を防止することができ良好な攪拌が行える最適な形状とされている⁴⁾。そこで A_R が変化した場合でも $A_1 = A_3$ となるようにチューブの長さを設定した。またドラフトチューブの内径 D_D 、攪拌翼の回転直径 D_1 の比率 $D_R = D_1 / D_D$ 、およびドラフトチューブの下端を基準とした場合の攪拌翼設置高さ H_R

も操作因子とした。

固体粒子としては平均粒径 $D_p = 214, 425, 605, 850 \mu\text{m}$ の 4 種類のガラスビーズ(密度 $2,500 \text{ kg/m}^3$)を用いた。溶媒には水を用い、この場合 Allen 則 ($C_D = 10 / (Re_p)^{0.5}$, $5.8 < Re_p < 500$)に基づいて計算される単一粒子の終末沈降速度 u_t は、 $D_p = 214 \mu\text{m}$ の場合、 $u_t = 0.034 \text{ m/s}$ ($Re_p = 7.2$)、 $D_p = 425 \mu\text{m}$ の場合、 $u_t = 0.067 \text{ m/s}$ ($Re_p = 28$)、 $D_p = 605 \mu\text{m}$ の場合、 $u_t = 0.095 \text{ m/s}$ ($Re_p = 57$)、 $D_p = 850 \mu\text{m}$ の場合、 $u_t = 0.13 \text{ m/s}$ ($Re_p = 110$)となる。終末沈降速度を基準として、飽和水溶液(密度 $1,200 \text{ kg/m}^3$)中の塩化ナトリウム結晶(密度 $2,168 \text{ kg/m}^3$)の球形近似した直径に換算すると、それぞれ $D_p = 290 \mu\text{m}$ 、 $580 \mu\text{m}$ 、 $830 \mu\text{m}$ 、 $1,170 \mu\text{m}$ となる。ガラス粒子の懸濁濃度は、体積分率 $V_p = 0 \sim 40 \text{ vol}\%$ 、重量分率 $W_p = 0 \sim 62.5 \text{ wt}\%$ の範囲で設定した。

槽内の流動パターンは、液体もしくは粒子分散液がドラフトチューブの下側から吸い込まれ、上側からチューブと槽壁の間の環状部に吐き出される場合を「上向き」、その反対向きの場合を「下向き」と定義し、それぞれについて検討した。

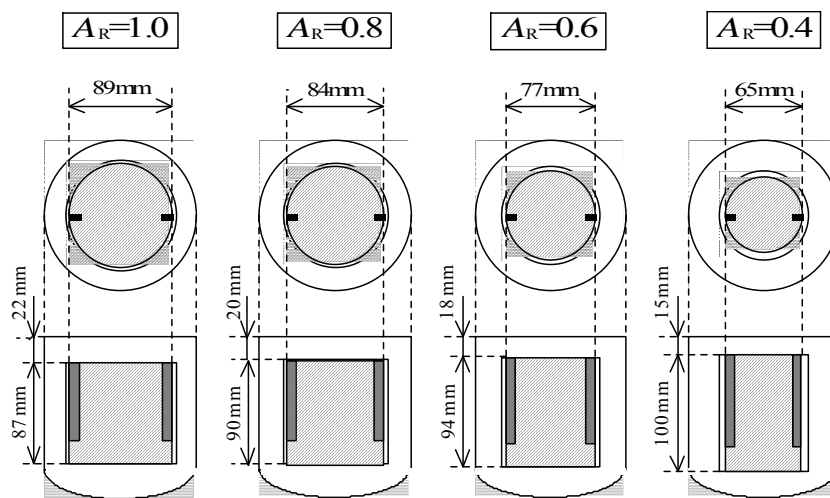


Fig. 3 Schematic diagram of draft-tube

Table 1 Experimental Conditions

$A_R = A_1 / A_2$ [-]	D_D [mm]	$D_R = D_1 / D_D$ [-]	H_R [mm]	n [1/s]	D_p [μm]	V_p [%]	W_p [%]
1.0	89	0.84, 0.90, 0.96	-3 to 3	0 to 12.5	214, 425, 605, 850	1 to 40	2.5 to 62.5
0.8	84	0.84, 0.90, 0.96	-3 to 3	0 to 12.5	214, 425, 605, 850	1 to 40	2.5 to 62.5
0.6	77	0.90, 0.96	-3 to 3	0 to 12.5	214, 425, 605, 850	1 to 40	2.5 to 62.5
0.4	65	0.90	-3 to 3	0 to 12.5	214, 425, 605, 850	1 to 40	2.5 to 62.5

3. 実験結果および考察

3.1 完全循環回転数

Fig. 4 に、 $A_R = 1.0$ のドラフトチューブを設置した場合の攪拌所要動力 P を攪拌翼回転数 n に対してプロットしたものを示す。 $A_R = 1.0$ はドラフトチューブの内側と外側環状部の水平断面積が等しくなる条件であり、液体のみを対象とした均相系攪拌の場合には最適なチューブ径であるとされている。ドラフトチューブ内径とプロペラ翼の直径比を $D_R = 0.90$ (翼径 80 mm)、ガラス粒子の平均直径 $D_p = 605 \mu\text{m}$ 、懸濁濃度 $V_p = 30 \text{ vol}\%$ とした。下向吐出の場合、 $n = 5 \text{ s}^{-1}$ 前後までは攪拌翼が粒子堆積層の中に完全に埋もれていることから大きな動力が必要となる。

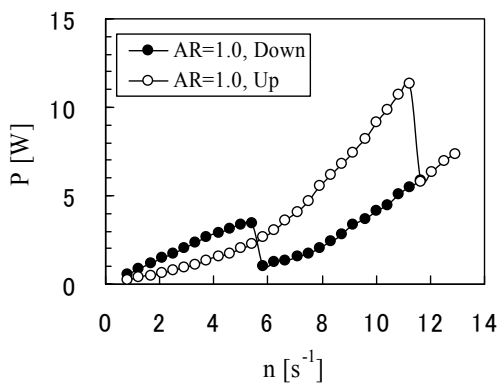


Fig. 4 Relation between impeller rotating speed and power consumption

$n = 6 \text{ s}^{-1}$ あたりで堆積層の流動化が始まるとともに所要動力は急激に低下し、その後回転数の増加とともに単調に増加する。粒子懸濁液層と清澄層の境界も回転数の増加とともにチューブの外側からスムーズに上昇し、 $n = 6.5 \text{ s}^{-1}$ あたりでチューブの外側から内側への粒子の循環が起こり、 $n = 9.5 \text{ s}^{-1}$ にて槽底中心部での粒子の浮遊が開始し、槽底での粒子の堆積が完全に解消される。上向吐出の場合、回転数の増加とともにチューブの内側の粒子堆積層と清澄層の境界が徐々に上昇し、所要動力も単調に増加する。 $n = 10.5 \text{ s}^{-1}$ にて、粒子層と清澄層の境界面はチューブの上端まで到達し、チューブの内側から外側への粒子の循環が起こるとともに、所要動力は急激に減少する。このとき槽底中心部での粒子は完全に浮遊している。

粒子の浮遊分散状態の指標としては、攪拌槽内で最も粒子の浮遊が起こりにくい槽底での粒子の浮遊状態に着目した完全ぶんさん状態⁵⁾が汎用される。しかし本研究で対象とするドラフトチューブ付攪拌槽の場合、上向吐出に着目すると槽底中心での粒子の浮遊が起きる回

転数より槽全体の粒子循環が起こる回転数が大きいいため、完全循環状態が必ずしも槽全体を代表する粒子の分散指標とはならない。そこで、「槽底での粒子の浮遊」と「ドラフトチューブを循環する粒子の運動」の条件を同時に満たした状態を完全循環状態と定義し、そのときの攪拌翼回転数を完全循環回転数 N_{jc} 、そのときの所要動力を P_{jc} と定義し、槽内の粒子分散状態を代表する指標として用いた。

3.2 ドラフトチューブを取付けた場合の動力低減効果

Fig. 5 に、 $A_R = 1.0$ のドラフトチューブと3枚プロペラ翼 ($D_R = 0.90$) を組み合わせさせた場合 (下向き吐出: Case A、上向き吐出: Case B)、3枚プロペラ翼 (翼径 = 70 mm) と3枚邪魔板を組み合わせさせた場合 (下向き吐出: Case C、上向き吐出: Case D)、および6枚ディスクタービン翼 (翼径 = 75 mm) と3枚邪魔板を組み合わせさせた場合 (Case E) について、攪拌翼回転数に対する所要動力の変化を示す。図中の○は完全循環回転数をあらわす。ドラフトチューブとプロペラ翼を組み合わせさせた場合、前述のように下向き吐出 (Case A)、上向き吐出 (Case B) ともにそれぞれ $N_{jc} = 9.5 \text{ s}^{-1}$ ($P_{jc} = 3.6 \text{ W}$)、 $N_{jc} = 10.5 \text{ s}^{-1}$ ($P_{jc} = 5.9 \text{ W}$) にて完全循環状態となる。ディスクタービン翼では $N_{jc} = 11.5 \text{ s}^{-1}$ であり、そのときの所要動力は $P_{jc} = 13.6 \text{ W}$ と非常に大きな値となる。一方、プロペラ翼と邪魔板を組み合わせさせた場合は、下向き吐出 (Case C)、上向き吐出 (Case D) とも、モーターの最大回転数 ($N = 12.5 \text{ s}^{-1}$) でも完全循環状態に到達しない。

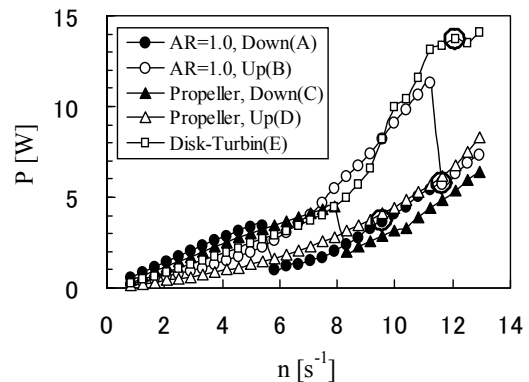


Fig. 5 Relation between impeller rotating speed and power consumption

Fig. 6 に、Case A の完全循環回転数時の所要動力 3.6 W を基準として、それぞれの条件での粒子分散状態の観察写真を示す ($D_p = 605 \mu\text{m}$ 、 $V_p = 30 \text{ vol}\%$)。同図より、Case A、Case B を比較すると下向き吐出では粒子は槽内全体に均一に分散しているが、上向き吐出ではドラフト

チューブ内側を粒子層が上昇するものの、粒子の循環は起こっていない。ドラフトチューブがない場合は、Case C において、粒子層の運動が起きるものの、Case D、Case E ではほとんど粒子の運動が起らないことが判る。

以上の結果より、粒子分散性能の良好な順に Case A、Case B、Case E、Case C = Case D となることが判る。以下では、主に下向吐出のドラフトチューブ (Case A) について、その幾何形状の影響について検討する。

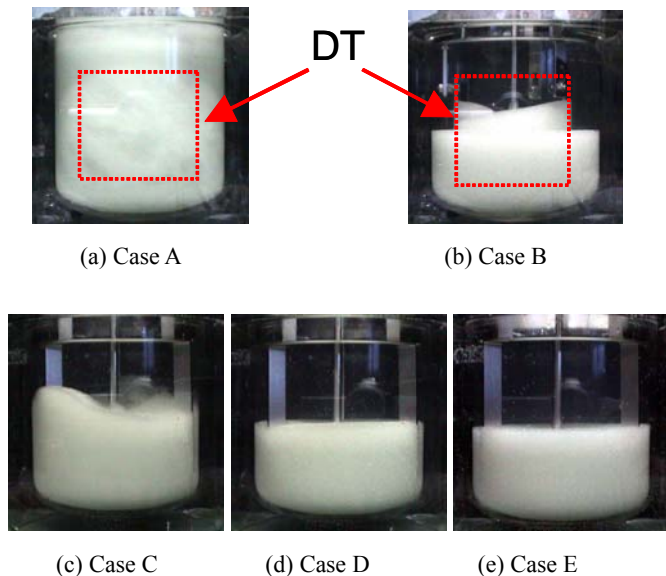


Fig. 6 Photographs of dispersion state (power consumption = 3.6 W)

3.3 ドラフトチューブの最適設置条件の検討

前節までにドラフトチューブを用いた際の動力低減効果について検討したが、そこで用いたチューブ径は、通常均相液に対して用いられる $A_R = 1.0$ とした。そこで、固体粒子懸濁液の粒子分散を対象とする場合に最適なドラフトチューブ水平断面積 A_R 、攪拌翼径とチューブ内径の比率 D_R 、および攪拌翼設置高さ H_R 等の影響について検討した。

Fig. 7 に、攪拌翼回転直径とドラフトチューブの内径の比率 (翼径比) を変化させた場合の完全循環回転数時の所要動力 P_{jc} を示す。粒子の平均粒径は $605 \mu\text{m}$ 、粒子濃度は $20 \text{ vol}\%$ 、ドラフトチューブ径は $A_R = 0.8$ とした。なお、翼径比 0.84 の条件では攪拌モーターの最大回転数 12.5 s^{-1} の条件においても完全循環回転数に到達しなかったため、最大回転数時の所要動力を参考値として破線で示す。図より、下向吐出の場合、翼径比による所要動力の変化はあまり見られず、平均粒子径が大きくな

るにつれ比例的に増加することが判る。上向吐出の場合、翼径比 0.90 にて最小の所要動力値を示し、翼径比 0.96 、 0.84 の場合は相対的に大きな動力を必要とすることが判る。下向吐出と上向吐出を比較した場合、Fig. 5 と同様下向吐出の方の所要動力が小さいことが判る。また、図は省略するが攪拌翼の設置高さ H_R について、攪拌翼の下端とドラフトチューブの下端が同じ高さとなる位置を基準として、攪拌翼高さを上下にそれぞれ 3 mm 移動させた条件について完全循環回転数時の動力を比較した。その結果、翼設置高さに対する動力の明確な違いは見られず、攪拌翼設置高さの影響は小さいことを確認した。上述の検討結果より、以下では攪拌翼の回転直径とドラフトチューブの内径の比率を 0.90 、攪拌翼設置高さは攪拌翼の下端とチューブの下端が一致する高さとし、下向き吐出の条件について検討する。

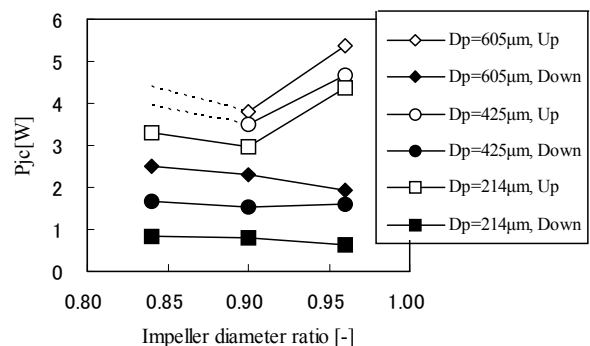


Fig. 7 Influence of impeller diameter on just circulation impeller speed

Fig. 8 に粒子濃度が変化した場合の攪拌翼回転数と攪拌所要動力の関係を示す。粒子平均径は $D_p = 605 \mu\text{m}$ 、ドラフトチューブ径は $A_R = 0.8$ とした。図中の○は完全循環回転数をあらわす。Fig. 8 より、粒子濃度が $10 \text{ vol}\%$ 以下と低い場合、回転数に対する動力の傾向は粒子がない場合とほとんど違いがないことが判る。一方、粒子濃度が $20 \text{ vol}\%$ 、 $30 \text{ vol}\%$ 、 $40 \text{ vol}\%$ と大きい場合、所要動力は粒子の浮遊が起きない低回転数にて急激に増加し、粒子層の流動化とともに急激に低下することが判る。

Fig. 9 に、Fig. 8 中に○で示す完全循環回転数時の所要動力を粒子濃度に対してプロットしたものを示す。図より粒子濃度 $1 \text{ vol}\%$ と比較して $5 \text{ vol}\%$ では 3 倍程度の動力を必要とするものの、 $5 \text{ vol}\%$ 以上の濃度では $20 \text{ vol}\%$ 程度までは必要な動力はあまり変化しないことが判る。 $30 \text{ vol}\%$ 、 $40 \text{ vol}\%$ と大きな粒子濃度となる場合には、完全循環に必要な動力は急激に増加することが判る。

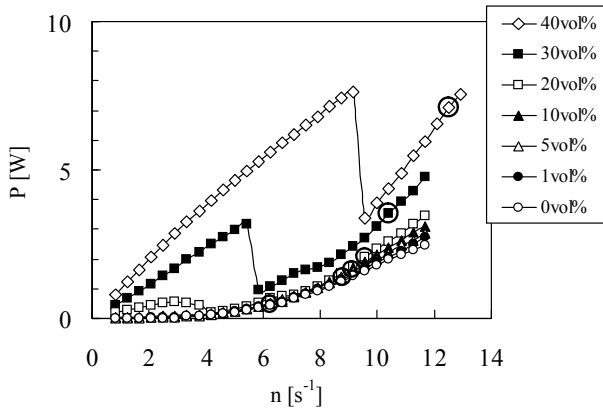


Fig. 8 Influence of particle concentration on power consumption

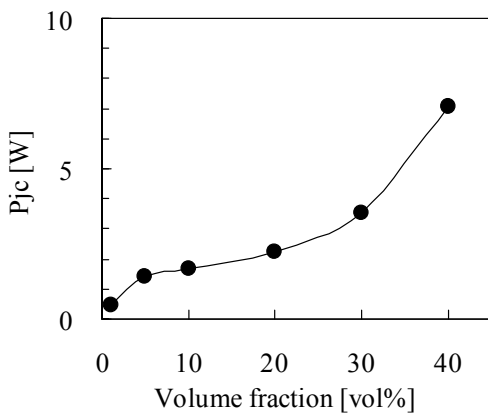


Fig. 9 Relation between particle concentration and power consumption at just circulation impeller speed

Fig. 10 に、ドラフトチューブの内側と外側環状部の水平断面積比 A_R を変化させた場合の完全循環回転数時の所要動力を示す。

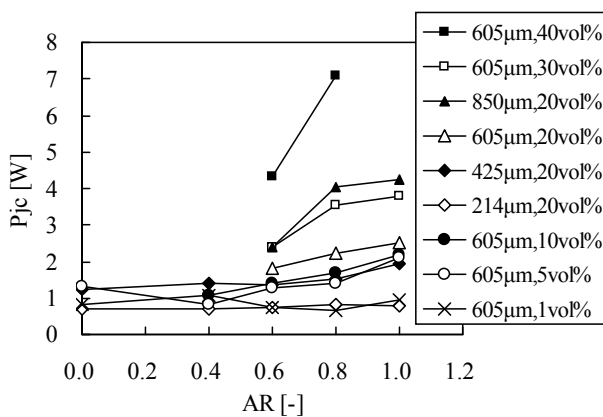


Fig. 10 Influence of cross area ratio of draft-tube on power consumption at just circulation impeller speed

$A_R = 0$ は、ドラフトチューブを用いずに 3 枚プロペラ翼と 3 枚邪魔板を組み合わせて用いた場合の測定値に対応する。なお、 $D_p = 605 \mu\text{m}$ 、 $V_p = 20 \text{ vol}\%$ 以上、もしくは $D_p = 850 \mu\text{m}$ 、 $V_p = 20 \text{ vol}\%$ の粒子に対して、断面積比 0.4 のドラフトチューブを用いた条件では、モーター最大回転数 (12.5 s^{-1})でも完全循環回転数に到達しなかった。図より、 $D_p = 425 \mu\text{m}$ 以下、もしくは粒子濃度 10 vol%以下の条件では、断面積比による所要動力の変化はほとんどなく、粒子径の増加や粒子濃度の増加に伴い、単調に増加することが判る。一方、 $D_p = 605 \mu\text{m}$ 、 $V_p = 20 \text{ vol}\%$ 以上、もしくは $D_p = 850 \mu\text{m}$ 、 $V_p = 20 \text{ vol}\%$ の条件では、 $A_R = 0.6$ の条件で所要動力がもっとも小さくなる。これは、沈降速度が大きい大粒径や、粒子群の占有体積が大きい高粒子濃度のスラリーを対象とする場合、ドラフトチューブのまわりを循環するスラリーの流速に対して粒子の沈降速度の影響が大きくあらわれたためと考えられる。すなわち、ドラフトチューブの内側から下向きに吐出される懸濁液の流れは加速され、ドラフトチューブの外側の上向きの流れは減速されることから、ドラフトチューブ内側の断面積を小さくすることで下降流と上昇流の流量が釣り合い、効率の良いスラリーの循環が達成されたと考えられる。

以上のように、20~40 vol%の高懸濁濃度の固体粒子の浮遊分散について、完全循環状態で良好な粒子の浮遊分散を低動力で達成する最適操作条件を明らかにすることができた。今後は、実際の晶析操作に対する効果を詳細に検討することが必要と考える。

4. 結言

ドラフトチューブ付攪拌槽を対象に、高懸濁濃度の場合における最適操作条件について検討し、以下の知見を得た。

吐出方向に関しては、下向吐出の利用が効果的であるが、翼径比、翼設置高さに関しては顕著な影響は見られなかった。

大粒径、高懸濁濃度 (粒径 $600 \mu\text{m}$ 、体積濃度 20 vol% 以上) の条件においては、ドラフトチューブの内外断面積比 (A_R) を 0.6 と細くすることで、低動力で良好な固体粒子の浮遊分散・循環を達成することができ、その動力低減効果は汎用されるディスクタービン翼と比較して約 5 分の 1 におよぶことが判った。

References

- 1) 上ノ山周、仁志和彦、三角隆太, “食塩晶析工程の高効率化 - 結晶の成長速度に及ぼす操作条件の影響

- ー,” (財)ソルト・サイエンス研究財団平成 15 年度助成研究報告書, pp.1-11 (2004)
- 2) 上ノ山周、仁志和彦、三角隆太, “食塩晶析工程の高効率化ー結晶の成長速度に及ぼす操作条件の影響ー,” (財)ソルト・サイエンス研究財団平成 16 年度助成研究報告書, pp.1-11 (2005)
- 3) R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama, “Suspension Property of High Concentration Solid Particles in a Draft-Tube Type of Stirred Vessel,” *Proceedings of International Workshop on Process Intensification in Fluid and Particle Engineering*, No.040 (2006)
- 4) S. Aeschbach and J. R. Bourne, “The Attainment of Homogeneous Suspension in a Stirred Tank,” *Chem. Eng. J.*, **4**, pp.234-242 (1972)
- 5) T. N. Zwietering; “Suspending of solid particles in liquid by agitators,” *Chem. Eng. Sci.*, **8**, pp.244-253 (1958)

4.5 製塩晶析プロセスへの本プロジェクト研究成果の活用と今後への期待

長谷川 正己（塩事業センター海水総合研究所）

緒言にもあるように、イオン交換膜法製塩が導入されて以来、晶析プロセスの基本的な構成や晶析装置に対する設計思想はほとんど変化がなかった。そのため海外との競争力を高め、わが国における製塩基盤をさらに強化するためには、何らかの技術的なブレイクスルーが必要であるとの考えから、晶析プロセス、晶析装置の高効率化を目標として本プロジェクト研究が実施された。

晶析装置の高効率化、つまりは生産性の向上を考えた場合、まず必要なことは結晶成長速度の大幅な向上であり、これには尾上ら、長谷川らが微細な結晶の付着現象を利用することにより、従来の晶析装置の実績値より数倍から10倍程度の結晶成長速度を得た。また、結晶成長速度の大幅向上が達成されたことに伴い、高蒸発速度、高結晶懸濁密度での操作が必要となるが、これには上ノ山らにより、こうした操作を実現するための攪拌条件、装置構造に関する有用な情報が得られている。滝山らは核発生速度の制御法として差し水添加を検討し、間欠添加法が有効であることを見出した。清水は、こうした微結晶を制御するための計測手段として、光センサーを利用した核発生挙動のモニタリング法を提出した。さらに、外輪の研究では、エネルギーミニマムの視点から、プロセスの最適設計について有用な手法が提案されている。

しかし、一方で、これまでの間、晶析プロセスにおけるブレイクスルーを難しくしてきた原因があることも否めない事実である。晶析プロセスのエネルギーには、海水濃縮工程（採かん工程）で大量の電力を使用するため、この電力を確保する自家発電設備の背圧蒸気が利用され

てきた。このため、晶析プロセスには真空式多重効用システムが適用されることとなり、晶析装置内の蒸発温度が低下するほど、蒸発蒸気の上昇流速が増すために飛沫同伴が起り易く、装置の断面積を大きくする、つまりは装置容積を大きくする必要があった。また、晶析装置の操作を考えると、結晶懸濁密度は重要な晶析操作因子ではあるが、これまではソルチングなどのスケールリングや流路閉塞によるトラブルを回避することが主眼におかれたために、最適とされる結晶懸濁密度は比較的low操作されてきた。

本プロジェクト研究では、残念ながら、このようなハード面に関する課題の検討までには至らなかったが、これまでであった晶析プロセスに関する固定観念ともいえる設計思想に対し、まったく別の発想、視点からの開発シーズの提案が行われたものとして評価できる。こうした開発シーズについては、実用化に向けて今後も製塩業界やプラントメーカーと緊密に連携し、議論を深めて行きたい。また、個々の副題研究についても、その研究成果が現行装置操作の改善に適用可能な場合もあると思われることから、こうした研究成果についても製塩業界と副題担当者との間で緊密な連携、議論を行って頂きたい。

ここに、本プロジェクト研究スタートの経緯と3年間行った研究概要は、第1.2章に、またそれら研究成果等の詳細は第3.4章に掲載されている。今後それらの内容を検討頂き、研究を行った副題分担者と直接討議頂いて製塩業界の将来の発展大いに活用して頂くことを期待する。

5. 結 言

豊倉 賢（早稲田大学名誉教授）

塩の生産技術は人類にとって最も重要な科学技術の一つである。即ち、塩が人類にとって必要不可欠な物質であることから、食生活その他の用途に対して安定供給するため、それぞれの目的に適した製品を生産する技術の開発が絶えず行われてきた。この塩の生産工程においては、その生産に係わる物質の三態：気相・液相・固相の相変換を制御して所望製品を生産しており、このような生産技術によって、人類社会を支える重要な物質の多くが生産されている。このような一連の生産技術を構築した塩生産技術は常に開発が続けられ、現代社会の発展を支えた化学製品生産技術の基礎になっている。それは塩の生産が人間社会にとって不可欠なものであることから、塩生産技術の開発は今後も継続的に続けられて新しい時代の要望に応える食塩生産のみでなく、将来開発される新物質の生産技術の創生にも貢献するものである。

本プロジェクト研究は、塩生産業界の発展を目指した新しい高効率食塩生産技術の開発を目的にしたものであるが、これまで産業界全般の生産技術の発展に貢献してきた塩生産技術の事情も配慮して、その成果はこれか

らの新製品生産技術の開発にも貢献できるよう、製塩に関する基礎現象とそれを最終製品の生産に結びつける技術開発等の研究をリンクしながら進めた。その結果、100年前に提出された Miers らの準安定域に関する基礎概念が、高結晶懸濁密度・高結晶成長速度を示す操作条件下でも適用出来るような今まで予想もしなかった測定結果を第3章3.1で実測し、新しい晶析操作法の可能性を示した。また、第4章では第3章の研究結果を適用して新しい省エネルギー食塩結晶生産プロセスの検討や装置容積当たりの結晶生産速度の高い連続晶析装置の設計法を提出した。これらの研究成果は、そのまま現状の製塩工業プロセスに適用することはできないが、他の工業プロセスや結晶製品の工業生産プロセスで成果をあげている方法を発展的に適用したものであり、その成果は近い将来、塩工業界の発展に貢献する新しい高効率食塩生産プロセスの構築に寄与するものと期待している。そのため、本プロジェクト研究にご尽力頂いた副題分担者は製塩企業の技術者やプラントメーカーの技術者と連携を深めて一層の精進をお願いする。

プロジェクト助成研究報告書（理工学）

Project Research Report

平成19年3月

March, 2007

財団法人ソルト・サイエンス研究財団

The Salt Science Research Foundation

〒106-0032 東京都港区六本木7-15-14 塩業ビル
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106-0032, Japan

Tel. 03-3497-5711 Fax. 03-3497-5712

URL <http://www.saltscience.or.jp>

ISBN 978-4-902192-13-1