

助成番号 0704

高懸濁食塩晶析の結晶品質制御に対する差し水添加効果と その新規添加戦略の開発

滝山 博志¹, 佐藤 幸喜²¹東京農工大学大学院生物システム応用科学府, ²東京農工大学工学部化学システム工学科

概要 1. 背景および目的 食塩晶析途中に槽内が一部未飽和となるように、“差し水”添加を行うと、製品結晶粒子群中の微小結晶数が減少し、粒径分布の改善が可能である。ここで、原料供給に着目すると、かん水濃度は懸濁装置内の溶液濃度よりも低い。すなわち、この濃度差を利用すれば、原料の供給方法を変更することだけで、差し水と同様な局所的な未飽和を生成できる可能性がある。そこで本研究では、原料供給方法の変更と差し水添加の併用により生じる局所的未飽和と微小結晶数との関係を明らかにし、過剰微小結晶数を制御するための新規な操作法を検討することを目的とした。

2. 実験方法 内容積 650 ml の晶析槽を用いた。種結晶を所定量仕込み、ジャケット温度は 75°C で一定とし、減圧条件 (13.3 kPa) で 4 時間蒸発晶析を行った。蒸発水と同体積の 16 wt% の食塩水溶液を供給し、半回分式で操作した。実験条件として、Run A:原料の連続供給、Run B:原料の間欠供給、Run C:原料の間欠供給と差し水添加の併用を設定した。

3. 実験結果及び考察 Run A と Run B の結果の比較から、原料を間欠供給すると、微小結晶数が減少し、最終的な製品結晶の平均粒径が大きくなった。すなわち、原料を変調供給すると、原料濃度と装置内溶液濃度との差による未飽和から、微小結晶を溶解できることがわかった。さらに、間欠的な原料供給と差し水添加を併用 (Run C) すると、微小結晶数がさらに減少し、凝集晶の増加がなく、製品結晶の平均粒径が大きくなった (Table 1)。これは、原料の間欠供給と差し水添加は併用可能で、微小結晶数の制御を行うための操作性が広がったことを意味する。

Table 1. Summary of experimental results

	Initial (0 min) L_M [μm]	Final (240 min) L_M [μm]	Size Increase Ratio [%]
Run A	400	395	-1.2
Run B	379	422	+11
Run C	373	560	+50

4. 結論 原料を間欠的に変調供給し、一時的に高い未飽和を生じさせると、微小結晶の溶解と結晶表面改質が同時に起こり、微小結晶発生が抑制され、結晶の平均粒径が増大することを見いだした。

1. 研究背景

国内での食塩製造は、主に海水からイオン交換膜を用いてかん水を作る濃縮工程と、かん水から減圧蒸発晶析装置を用いて結晶をつくる晶析工程の二つからなる。高効

率で食塩製品を得るためには、減圧蒸発晶析装置内の懸濁密度を高くすることが望まれる。しかし、高懸濁条件下では結晶の破損及び懸濁結晶による二次核発生によって核発生速度が大きくなり、製品結晶数を決定する結晶核

が過剰になる傾向があるため、粒径分布に悪影響を及ぼす。このため、装置内の過剰微小結晶を抑制する必要がある。過剰微小結晶を除去する操作はいくつか研究されている。Heffels ら¹⁾ はカリ明礬－水系で種晶無添加回分式冷却晶析を行い、単調に冷却のみを行なった場合と、冷却途中で昇温操作を行なった場合について、得られた製品結晶粒径分布の比較を行なった。その結果、冷却途中で昇温操作を行なった場合は、粒径分布が狭く、平均粒径の大きな製品結晶を得ることができたと報告した。Moscosa-Santillan ら²⁾ はグリシノー水系の冷却晶析で、3種類の冷却パターンを比較した。結果、冷却と加熱操作を交互に繰り返す Alternative 型を用いると粒径分布が改善できると報告した。冷却晶析を扱ったこれらの研究では、冷却途中で昇温操作を加え装置内の溶液を未飽和にすることで粒径分布を改善している。この未飽和操作を蒸発晶析に応用すると、溶媒を添加する方法が考えられる。そこで、我々は晶析操作途中で槽内が一部未飽和となるように、溶媒である水を“差し水”として添加するような“変調操作”を導入し、その操作の効果を検討してきている^{3,4)}。その結果、次の項目が分かっている。“差し水”添加操作によって、(1)微小結晶の割合が減少する。(2)“差し水”による微小結晶消滅機構は、微小結晶の優先的溶解と微小結晶発生に直接関与する結晶表面の改質である。(3)“差し水”は脱過飽和と微小結晶の溶解に利用されるので局所的未飽和の有効利用が効果的である。

一方、食塩蒸発晶析の原料供給に着目すると、原料であるかん水の食塩濃度は懸濁装置内の溶液濃度よりも低

い。すなわち、このかん水濃度と装置内溶液濃度の差を利用すれば、原料の供給方法を変更することだけで、晶析装置内に局所的な未飽和を生成できる可能性がある。すなわち、原料供給を“差し水”として利用する新たな方法である。そこで本研究では、原料供給方法の変更と、原料供給の変更及び差し水添加の併用により生じる局所的未飽和と微小結晶数との関係を明らかにし、過剰微小結晶数を制御するための新たな操作法を検討することを目的とした。

2. 実験

2.1 実験装置および実験方法

使用した減圧蒸発式晶析実験装置を Fig. 1 に示す。晶析槽には内容積 650 ml のジャケット付晶析槽を用い、搅拌には4枚翼のステンレス製マリントイプインペラーを用いた。装置内に垂直方向の流れができるようにアクリル製バツフル付ドラフトチューブを取り付けた。溶液の循環の方向は、ドラフトチューブの内側で下向流、外側で上昇流にした。循環水の温度制御は恒温槽(EYELA NTT-1400)で行なった。晶析装置内の圧力は圧力制御ユニット(EYELA NVC-2000)及び、真空ポンプ(EYELA DIVAC 1.2 L)を用いて 13.3 kPa(100 mmHg)に保った。また原料を連続で供給するときにはチューブポンプ(EYELA MP-1000)を用いた。種結晶を初期懸濁密度 $\phi_v=5.9$ vol% になるように仕込み、ジャケットの温度は 75°C で一定とし、減圧条件下(13.3 kPa)で 4 時間蒸発晶析を行った。実験操作中に蒸発する水と同体積の 16 wt% の食塩水溶

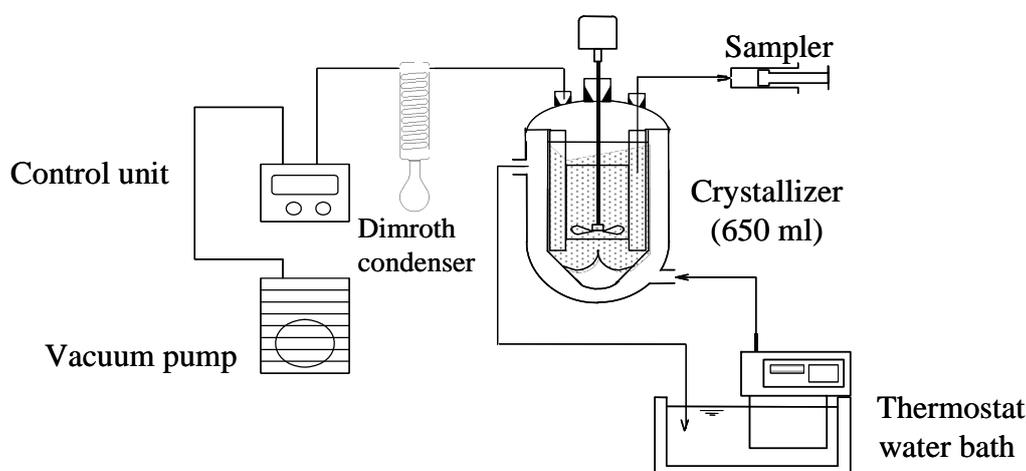


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

液(かん水濃度相当)を供給し、半回分式で操作した。4時間後の懸濁密度は、ほぼ 35.0 vol%程度になる。製品結晶の粒径分布は画像解析法で測定した。

2. 2 検討項目

具体的項目として、①原料を間欠的に変調供給することで生ずる装置内の未飽和が製品結晶に及ぼす影響と、②間欠的な原料供給と差し水添加の併用が製品結晶に及ぼす影響を検討した。

2. 3 実験条件および実験方法

2. 3. 1 原料の変調供給が製品結晶に及ぼす影響 (Run A, Run B)

60°Cの塩化ナトリウム飽和溶液を予め調製した。これを晶析槽に静かに流し込んだ。次に循環水の温度を75°Cに設定、30分間以上攪拌することで、仕込み溶液中の微小結晶を完全に溶解させた。初期懸濁密度が $\phi_v = 13.8 \text{ vol\%}$ ($M_T = 299 \text{ kg/m}^3$)になるように種結晶を添加した後、減圧を開始、晶析槽内が13.3 kPa (100 mmHg)になった時点で実験を開始(時間0 min)し、実験時間を4時間として実験を行った。Run A では原料を一定速度で供給した(4.61 ml/min)。攪拌速度は600 rpmで一定とした。

Run B ではRun Aと同量の原料溶液を間欠的に供給した。この場合は、Table 1 に示した時間に所定量の原料を供給した。攪拌速度は600 rpmとし、間欠的な原料供給のときのみ攪拌速度を200 rpmまで低下させた。

所定の時間(0 min, 120 min, 240 min)に50 mlのシリン

ジを用いてスラリーを抜き出した。採取したスラリーは母液を取り除き、エタノールで洗浄後、デジケーターで乾燥させた。得られた結晶サンプルから画像解析(Feret 径)を行うことで粒径分布を求めた。

2. 3. 2 間欠的なかん水供給前後での結晶の観察

間欠的な原料供給前後での結晶の様子を観察するために、所定の時間(52.8 minの前後として52.6 minと53.2 min, 184.8 minの前後として184.6 minと185.2 min)に50 mlのシリンジを用いてスラリーを抜き出した。採取したスラリーは母液を取り除き、エタノールで洗浄後、デジケーターで乾燥させた。得られた結晶サンプルの顕微鏡観察するとともに、結晶粒子群の画像解析(Feret 径)を行うことで粒径分布を求めた。

2. 3. 3 原料の変調供給と差し水添加の併用が製品結晶に及ぼす影響 (Run C)

Run Cとして、原料の間欠供給と、“差し水”を併用した。60°Cの塩化ナトリウム飽和溶液を予め調製し、これを晶析槽に静かに流し込んだ。次に循環水の温度を75°Cに設定し、30分間攪拌して仕込み溶液中の微小結晶を完全に溶解させた。初期懸濁密度が $\phi_v = 5.89 \text{ vol\%}$ ($M_T = 128 \text{ kg/m}^3$)になるように種結晶を添加した後、減圧を開始し晶析槽内が13.3 kPaになった時点で実験を開始した。原料供給の時間と供給量をTable 2に示す。Run Cでは差し水添加も併用した。添加する差し水の量は8 mlで一定とし、添加するタイミングをTable 3に示した。原料供給と差し水添加の

Table 1. Operation condition of Run B (intermitted feeding)

Time [min]	0	26.4	52.8	79.2	105.6	132	158.4	184.8	211.2	237.6
Feed [ml]	61	122	122	122	122	122	122	122	122	70

Table 2. Operation condition of Run C (intermitted feeding)

Time [min]	0	26.4	52.8	79.2	105.6	132	158.4	184.8	211.2	237.6
Feed [ml]	61	122	122	122	122	122	122	122	122	70

Table 3. Operation condition of Run C (addition of dissolution water)

Time [min]	0	13.2	39.6	66	92.4	118.8	145.2	171.6	198	224.4
Dissolution Water [ml]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

際、攪拌速度を 600 rpm から 200 rpm まで低下させた。添加箇所は外側上方一箇所とした。所定の時間(0 min、120 min、240 min)に 50 ml のシリンジを用いてスラリーを抜き出した。採取したスラリーは母液を取り除き、エタノールで洗浄後、デジケーターで乾燥させた。得られた結晶サンプルから画像解析 (Feret 径) を行うことで粒径分布を求めた。

Figure 2 にそれぞれの実験での原料供給方法と差し水添加方法の概略図を示す。

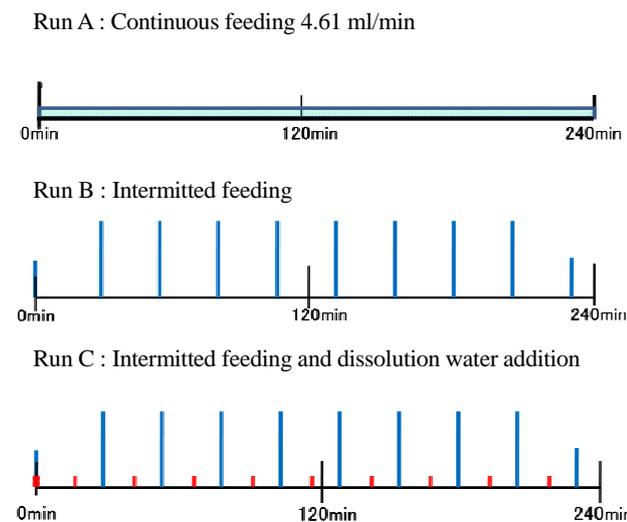


Fig. 2. Schematic diagram of feeding and dissolution water addition conditions

3. 実験結果および考察

3.1 原料の変調供給が製品結晶に及ぼす影響 (Run A, Run B)

原料を一定速度で供給した結果 (Run A) (4.61 ml/min) と、同等量の原料を間欠的に供給した結果 (Run B) (26.4 min 毎 122 ml) を Fig. 3 と Fig. 4 にそれぞれ示す。それぞれは時間毎の個数基準の粒径分布を示す。Figure 2 より、原料を一定速度で供給すると、0 min ~ 120 min では時間の経過とともに微小結晶数が増加し、120 min ~ 240 min では減少した。これは、懸濁密度の増加に伴い微小結晶が発生し易くなり、さらに 120 min 以降は微小結晶の凝集が起きたためと考えられた。一方、原料供給を間欠的に行うと、微小結晶数が減少し、最終的な製品結晶の平均粒径が大きくなった。すなわち、原料を変調供給すると、原料濃度と装置内溶液濃度との差による未飽和から、晶析途

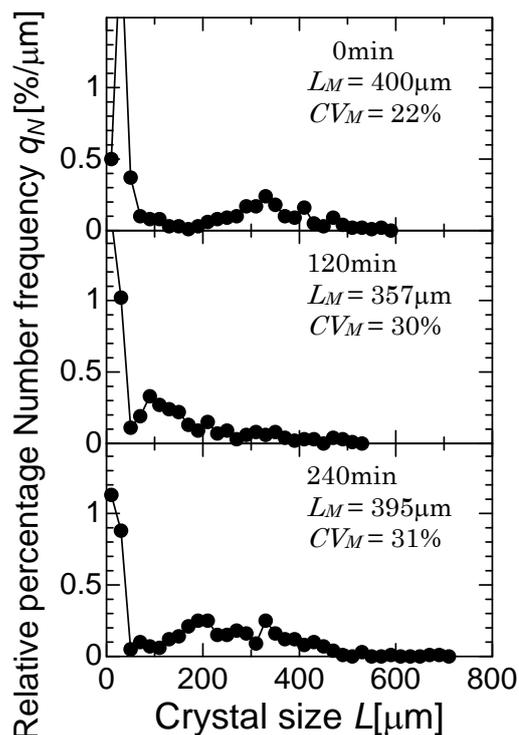


Fig. 3. Changes in crystal size distribution in Run A (continuous feeding)

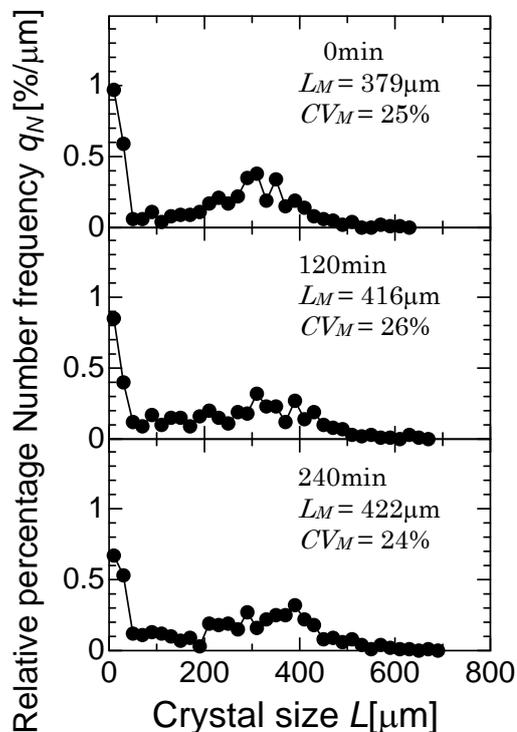


Fig. 4. Changes in crystal size distribution in Run B (intermittent feeding)

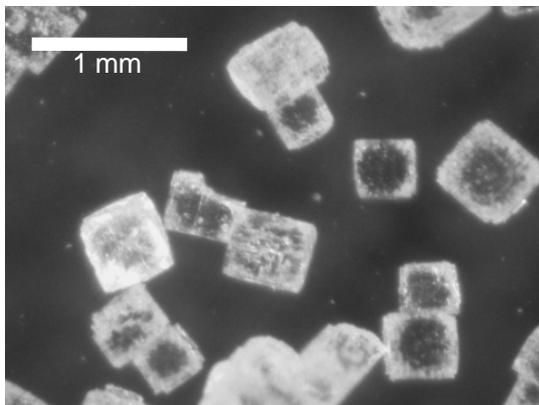
中に新たに発生した微小結晶を溶解できることがわかった。

3. 2 間欠的なかん水供給前後での結晶の観察

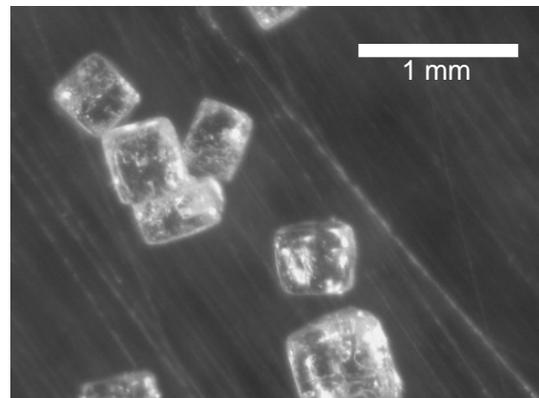
原料の間欠供給前後でスラリーを抜き出し観察した (Figs. 5-a, 5-b)。その結果、間欠的な原料供給前に比べ、微小結晶数が減少していることがわかった。結晶の写真をみると大粒径側の結晶の表面も溶解した様子が観察できた。このことから、原料の変調供給は微小結晶溶解に対して、差し水と同様な効果があることがわかった。

間欠的な原料供給前後での粒径分布の変化も測定した。Figure 6 と Fig. 7 に結果を示す。間欠的に原料供給す

ると、微小結晶が溶解することにより微小結晶数が減少し、間欠的な原料供給前に比べて個数基準・質量基準の平均粒径が大きくなり、個数基準と質量基準の CV 値が改善した。ただし、実験時間 184.8 min 前後 (184.6 min, 185.2 min) ではその効果が現れなかった。実験時間 52.8 min 前後でも局所的未飽和によって微小結晶の溶解が起きていると考えられるが、実験時間 184.8 min 前後では懸濁密度が高いため、未飽和原料の間欠的供給効果が現れなかったと考えた。すなわち、懸濁密度が低い場合に特に、間欠的な原料供給が微小結晶の溶解と結晶表面の改質による微小結晶発生抑制に効果的であることがわかった。



5-a) Before intermittent feeding (52.8 min)



5-b) After intermittent feeding (52.8 min)

Fig. 5. Photomicrographs of suspended crystals (5-a: before feeding, 5-b: after feeding)

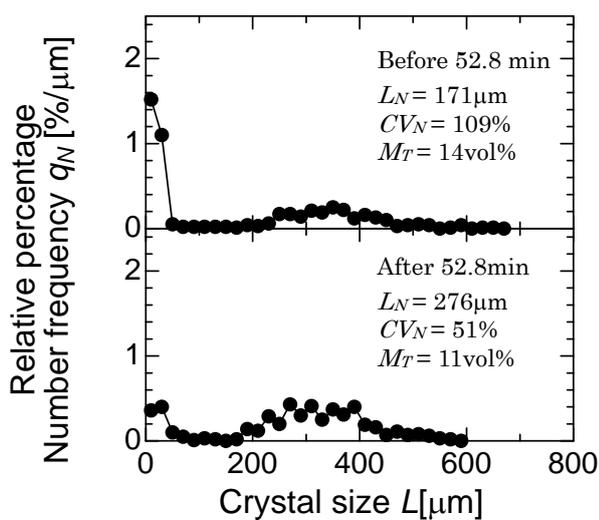


Fig. 6. Changes in crystal size distribution before and after intermittent feeding (52.8 min)

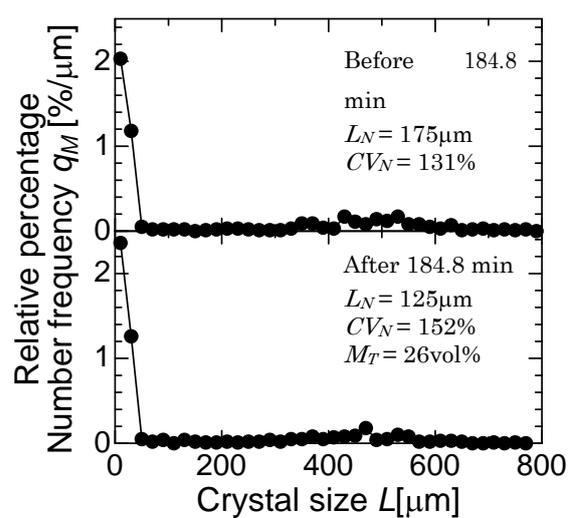


Fig. 7. Changes in crystal size distribution before and after intermittent feeding (184.8 min)

3.3 原料の変調供給と差し水添加の併用が製品結晶に及ぼす影響(Run C)

間欠的な原料供給と差し水添加を併用すると、微小結晶数がさらに減少し、凝集晶の増加がなく、製品結晶の平均粒径が大き(質量基準 $L_N = 317 \mu\text{m}$, $CV_N = 72\%$, 質量基準 $L_M = 560 \mu\text{m}$, $CV_M = 22\%$)なった(Fig. 8)。これは、原料の変調供給と差し水添加は併用可能で、微小結晶数の制御を行うための操作性が広がったことを意味している。

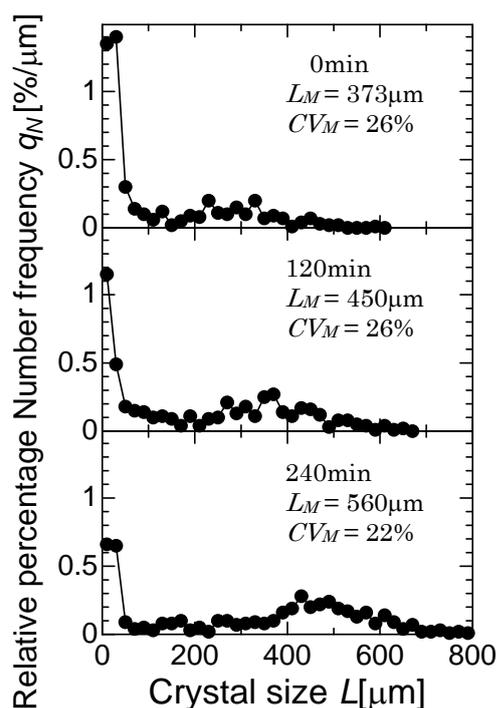


Fig. 8. Changes in crystal size distribution in Run C (intermittent feeding and dissolution water addition)

3.4 原料の変調供給と差し水添加の併用による効果

それぞれの実験条件で得られた製品結晶の特徴と、操作条件をまとめた。

Run A: 原料の連続供給

Run B: 原料の間欠供給

Run C: 原料の間欠供給と差し水添加を併用

平均粒径の増加率と微小結晶が減少する割合を Table 4 と Table 5 にそれぞれまとめた。Table 4 は原料供給直後での質量基準平均粒径と実験終了時の平均粒径の比で整理した。それぞれの操作が平均粒径の増大にどの程度効果があるかが分かる。Table 5 は実験終了時の粒径分布

での、種結晶には含まれない $150 \mu\text{m}$ 以下の結晶数と $150 \mu\text{m}$ 以上の結晶数の比で整理した。それぞれの操作の微小結晶数減少に対する効果が見える。これらの整理結果からも、間欠的な原料供給と差し水添加を併用した方法 (Run C) が平均粒径増大と微小結晶減少に最も効果的であることがわかった。

Table 4. Summary of experimental results

	Mass Base		
	Mean size [μm]		Size Increase Ratio [%]
	0 min	After 240 min	
Run A	400	395	-1.2
Run B	379	422	+11
Run C	373	<u>560</u>	<u>+50</u>

Table 5. Microcrystal reduction effect

	# under $150 \mu\text{m}$ / # over $150 \mu\text{m}$	
	0 min	After 240 min
Run A	184 %	104 %
Run B	67 %	59 %
Run C	231 %	<u>51 %</u>

4. 結論

本研究では、食塩蒸発晶析を高懸濁条件での運転の際に発生する過剰な微小結晶数を抑制するために、原料溶液濃度が装置内溶液よりも薄いことを利用した新たな未飽和操作に着目した。原料供給方法を変更した場合や、差し水添加を併用した場合の製品結晶の粒径分布 (CSD)、特に小粒径の結晶へ与える影響を測定することにより、微小結晶の選択的溶解に有効な原料供給方法および差し水添加の併用方法を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 同量の原料を供給する方法として、連続供給と、間欠供給を比較した結果、間欠的に原料供給する方が、微小結晶数を減少させるのに有効であることがわかった。

(2) 間欠的な原料供給前後での結晶をサンプリングし、その様子を観察した結果、懸濁密度に関わらず微小結晶の溶解が起こるが、低い懸濁密度でその効果が顕著であった。

(3)原料の間欠供給と差し水添加を併用する実験を行い、その結果を間欠供給のみの実験と比較すると、間欠供給と差し水添加を併用した実験の方が、平均粒径や CV 値、微小結晶数の減少に効果があることがわかった。

以上のことから間欠的な原料供給または間欠的な原料供給と差し水添加の併用が、食塩蒸発晶析での過剰微小結晶数を制御するための操作法として有効であることがわかった。

記号表

CV_M :	質量基準分散係数	[%]
CV_N :	個数基準分散係数	[%]
L :	粒径	[μm]
L_M :	質量基準平均粒径	[μm]
L_N :	個数基準平均粒径	[μm]
M_T :	懸濁密度	[kg/m^3] or [vol%]
q_N :	個数基準頻度	[%/ μm]
ϕ_V :	体積懸濁密度	[vol%]

参考文献

- 1) Heffels, S.K. *et al.* "Improved Operation and Control of Batch Crystallizers," *AIChE Symp. series*, 284(87), 170-181 (1991)
- 2) Moscosa-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) Takiyama, H. *et al.*; *Bulletin of the Society of Sea Water*; J. 61, 24-28 (2007)

No. 0704

The Development of Dissolution Water Addition Strategy for Quality Control of Crystalline Particles in High Slurry Density Salt Crystallization

Hiroshi TAKIYAMA

Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering
Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

Summary

Introduction In order to obtain salt product crystals at high efficiency, high suspension density conditions are indispensable. Therefore, it is necessary to control the excess number of micro-crystals. In this study, the undersaturation operations by using intermittent feeding and/or addition of dissolution water were developed. New operating strategy for controlling the number of micro-crystals was investigated.

Results and Discussion The evaporation crystallizer with a jacket was used. The operation conditions for controlling the number of micro-crystals were as follows: Run A: Continuous feeding of salt solution. Run B: Intermittent feeding of salt solution. Run C: Intermittent feeding of salt solution and dissolution water addition. From the comparison between Run A and B, when the intermittent feeding was performed, the number of micro-crystals decreased and the mean crystal size L_M of final products became large. The micro-crystals could be dissolved in the local undersaturation produced by the difference of the feed and solution concentration in the crystallizer. In the case of Run C, the number of micro-crystals decreased rather than Run B and the mean crystal size of final products became large (Table 1).

Table 1. Summary of experimental results

	Initial (0 min) L_M [μm]	Final (240 min) L_M [μm]	Size Increase Ratio [%]
Run A	400	395	-1.2
Run B	379	422	+11
Run C	373	560	+50

These experimental results mean that addition operation of dissolution water could be used together to intermittent feeding and the operability developed for controlling the number of micro-crystals.

Conclusion When the local undersaturation was created by intermittent feeding, the micro-crystals could be dissolved. It became clear that crystal size distribution was improved by the intermitted feeding and injection of dissolution water, and thus feeding strategy and the injection operation strategy of dissolution water were proposed.