

## 製塩晶析工程での微結晶の発生と溶解との変調操作で実現する 高効率生産法の開発

滝山 博志

東京農工大学大学院工学研究院

**概要 1. 背景および目的** 食塩の生産効率向上のため、高懸濁条件が求められる。しかし、高懸濁条件下では二次核発生速度が大きくなり、結晶粒径分布が悪化する。これに対し、結晶成長過程で槽内に局所的に未飽和が発生するよう、溶媒である水を“差し水”として添加すると、微小結晶数が減少し、粒径分布が改善できることを報告してきている。しかし、未飽和操作が結晶純度に与える影響はまだ知られていない。そこで本研究では高懸濁条件での半回分蒸発晶析で、未飽和操作が粒径分布とインクルージョン量に与える影響を検討した。

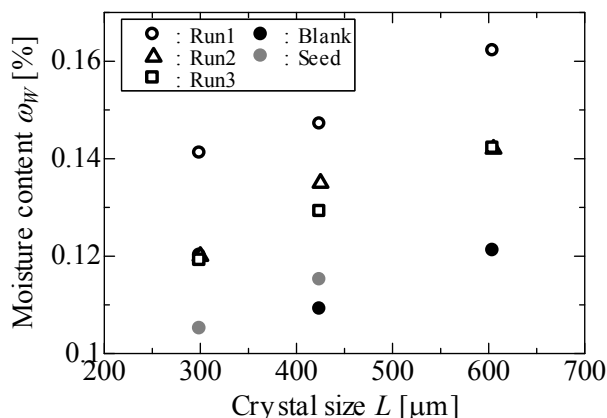
**2. 実験方法** 初期懸濁密度 20 vol% で実験を開始した。原料の 16 wt% 食塩溶液を 4 mL/min で供給し、240 分間減圧条件下 13.3 kPa で蒸発晶析を行った。晶析途中で異なる条件 (Table 1) で差し水を添加し、製品結晶の粒径分布と、インクルージョン量として含有水分率を検討した。粒径分布は画像解析法で、水分率は篩分けをした後に加熱乾燥式水分計で測定した。

**3. 実験結果及び考察** 差し水を添加しない Blank 条件では CV 値が 80% 程度であったが、差し水添加により約 30% まで粒径分布が改善した。また、その効果は条件によらずほぼ同等であった。しかし、Fig. 1 に示すように、差し水添加手法によってインクルージョン量には違いがあった。

**4. 結論** 差し水添加がインクルージョン形成に関与していることが分かった。ただし、差し水添加手法の違いがインクルージョン量に影響することから、差し水添加時には、粒径分布だけではなく、インクルージョン量も考慮した条件設定が重要であることが分かった。

**Table 1.** Experimental conditions

Run#	Number of injection	Interval [min]	Volume of dissolution water [mL]
1	12	20	8
2	6	40	8
3	12	20	4
Blank	0	-	-



**Fig. 1.** Relationships between Moisture and Size

## 1. 研究背景

国内の生産性向上のためには、晶析過程で晶析槽内の懸濁密度を高める必要がある。しかし、高懸濁条件化では結晶が晶析槽の壁面や攪拌翼と、または結晶同士衝突することが頻繁になり二次核の発生が促進され、結果、製品結晶中の微小結晶の割合が増大してしまう。その問題に対し、晶析槽内に局所的未飽和状態を作り出すことで微小結晶を溶解し結晶粒径分布(CSD)を改善する研究がなされている。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<sup>1)</sup>はカリ明礬一水系で種晶無添加回分式冷却晶析を行い、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ている。Moscosa-Santillan ら<sup>2)</sup>はグリシン一水系の冷却晶析で、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<sup>3,4)</sup>。

食塩晶析でかつ蒸発晶析に対して、未飽和操作を含む変調操作を導入した結果、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。(4)連続操作の場合、原料供給の断続供給(変調操作)によっても差し水と同様の効果が現れる。

さて、工業的に重要な結晶品質として粒径分布のほか結晶純度がある。結晶の純度低下は母液中に含まれる不純物が表面に付着することや、結晶が成長中に母液を取り込むことによって起きる。このうち表面の不純物は洗浄によって比較的容易に取り除くことができるが、結晶内部の母液は除去が困難である。食塩の場合、母液の含有

(インクルージョン)は固結の要因ともなり得るので、結晶中の母液含有率にも注意が必要である。

単一結晶についての結晶純度に関する研究はいくつかあるが、結晶粒子群としての結晶純度に関する研究は少なく、また、未飽和操作が結晶純度に与える影響についての研究はなされていない。

そこで本研究では結晶内部のインクルージョン(液包)による純度低下に着目し、差し水の添加頻度や添加量を変更したときの結晶内に取り込まれた母液量の変化を調べることで、未飽和操作を含む変調操作と結晶純度の関係について議論し、高い結晶純度を保ちつつ粒径分布を改善できる晶析操作法を開発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 700 ml のジャケット付晶析槽を用い、攪拌には 4 枚翼のステンレス製マリンタ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ッ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。循環水の温度は恒温槽(EYELA NTT-1400)で制御した。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 1.2L)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。

晶析槽内に所定の懸濁密度になるように種結晶と 60°C 飽和溶液を仕込んだ。真空ポンプで晶析槽内の圧力を調整し攪拌翼回転速度 600 rpm で攪拌しながら晶析を行った。晶析中はチューブポンプを用いて 16 wt% 塩化ナトリウム溶液を 4.61 mL/min の流量で供給した。差し水添加時には 200 µm 以下の微小結晶のみが浮遊するように、200 rpm に回転速度を落とした。実験時間は 240 min とし、終了時に晶析槽内の結晶を回収した。

また、回収した結晶は真空乾燥機で乾燥させ秤量した。質量の経時変化を取り、変化がなくなった時点で結晶の一部を取り分け、画像解析法で粒径分布を測定した。その後製品結晶を篩分けした。篩は目開き 710 µm、500 µm、350 µm、250 µm を使用し、篩の目開きの平均径で 605

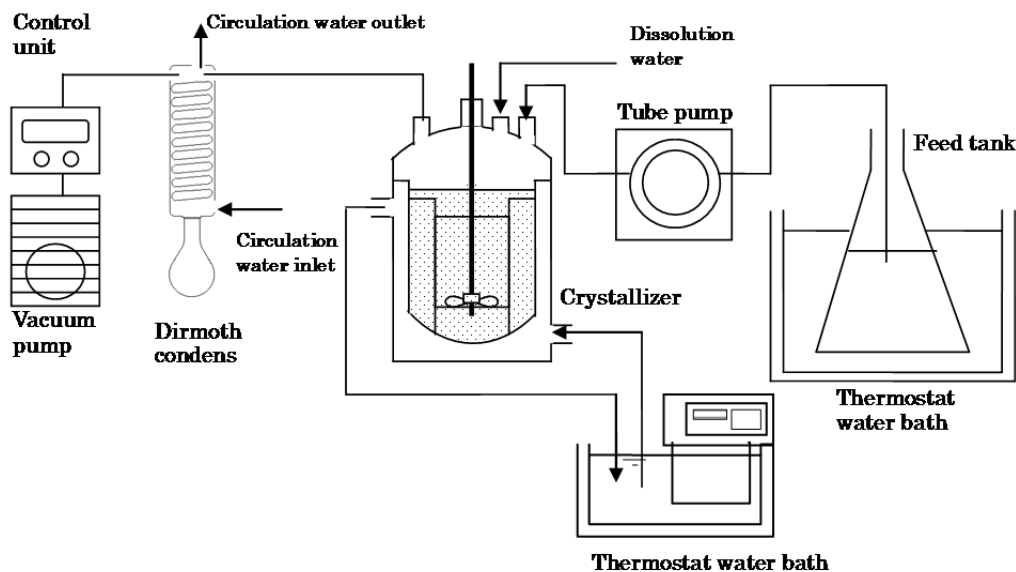


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1. Experimental conditions

Run#	添加回数	添加間隔 [min]	1回当たり添加量 [mL]	初期懸濁密度 [vol%]	最終懸濁密度 [vol%]
1	12	20	8	20.0	24.9
2	12	20	8	15.1	21.3
3	12	20	4	20.0	27.4
4	6	40	8	20.0	27.4
Blank	0	-	-	20.0	30.1

$\mu\text{m}$ 、 $425\ \mu\text{m}$ 、 $300\ \mu\text{m}$  の結晶をそれぞれ加熱乾燥式水分計(エーアンドディー社 MS-70)にかけて水分率を測定した。

## 2.2 検討項目

具体的項目として、①間欠的な差し水添加が粒径分布に与える影響と、②間欠的な差し水の添加がインクルージョン量に及ぼす影響を検討した。

## 2.3 実験条件および実験方法

実験条件を Table 1 および Fig. 2 にまとめた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 間欠的な差し水添加が粒径分布に与える影響

Run 1~Run 4 および差し水を添加しない Blank 条件の最終製品粒径分布を Fig. 3 に示す。また、それぞれの製品結晶の写真を Fig. 4 に、平均粒径と CV 値の変化を

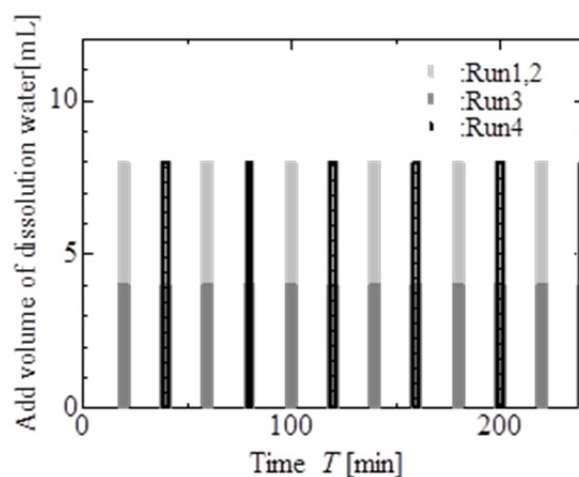
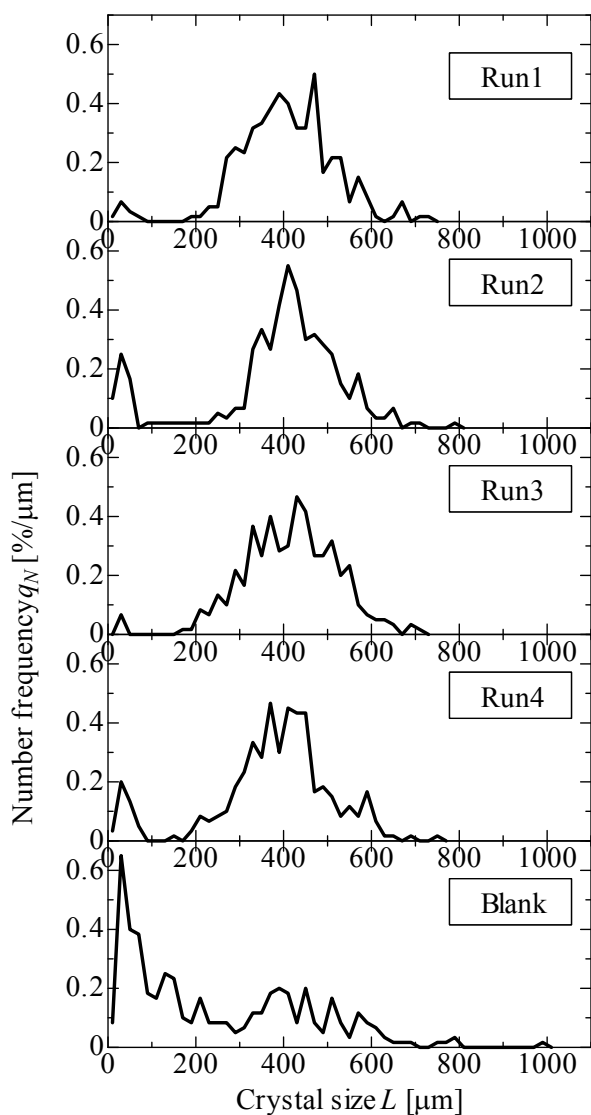


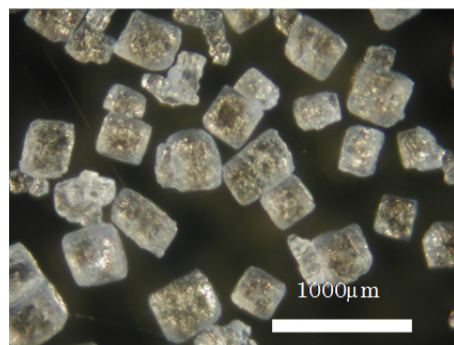
Fig. 2. Conditions of dissolution water addition operation

Table 2 に示す。

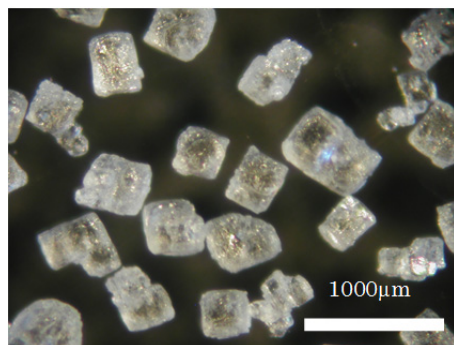
Table 2 より実験開始時の値を基準とした  $L_N[\mu\text{m}]$  と  $CV_N[\%]$  の変化率を Table 3 に示す。



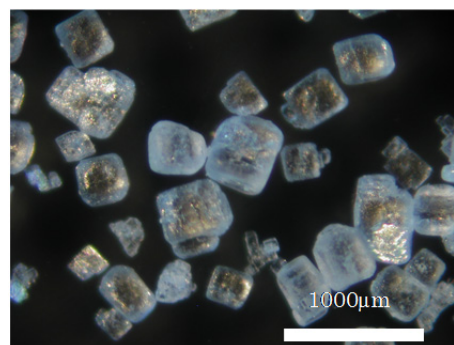
**Fig. 3.** Comparison of product CSD



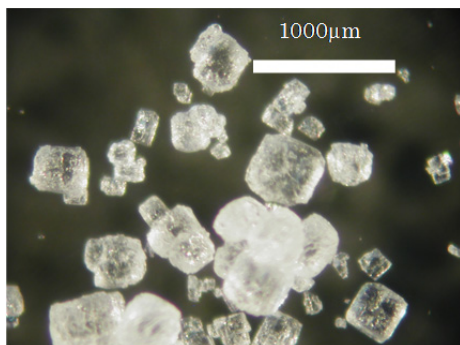
(a)



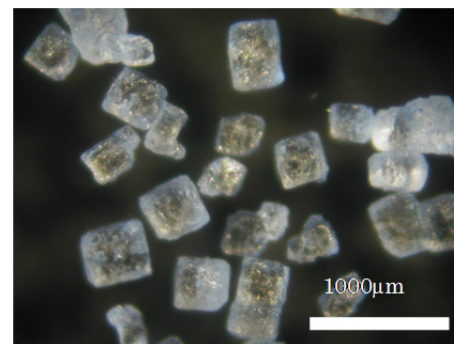
(b)



(c)



(e)



(d)

**Fig. 4.** Photomicrographs of product crystals (a) Run 1, (b) Run 2, (c) Run 3, (d) Run 4, (e) Blank

**Table 2.** Mean size and coefficient of variation

T [min]	Run 1				Run 2			
	$L_N$ [μm]	$CV_N$ [%]	$L_M$ [μm]	$CV_M$ [%]	$L_N$ [μm]	$CV_N$ [%]	$L_M$ [μm]	$CV_M$ [%]
0	361	33	447	22	254	53	379	22
120	344	36	430	18	411	28	479	19
240	403	28	479	21	388	39	490	20

T [min]	Run 3				Run 4			
	$L_N$ [μm]	$CV_N$ [%]	$L_M$ [μm]	$CV_M$ [%]	$L_N$ [μm]	$CV_N$ [%]	$L_M$ [μm]	$CV_M$ [%]
0	360	34	436	18	328	45	432	18
120	362	33	432	17	360	34	450	25
240	413	27	486	20	376	37	475	21

T [min]	Blank			
	$L_N$ [μm]	$CV_N$ [%]	$L_M$ [μm]	$CV_M$ [%]
0	293	48	406	21
120	236	73	426	20
240	250	81	561	31

**Table 3.** Change ratio of mean size and coefficient of variation

Run#	$L_{Nt=240}/L_{Nt=0}$ [-]	$CV_{Nt=240}/CV_{Nt=0}$ [-]
1	1.12	0.83
2	1.52	0.74
3	1.15	0.79
4	1.15	0.82
Blank	0.85	1.67

**Table 3** より差し水操作を行った Run 1～Run 4 はどれも平均粒径が大きくなり、**CV** 値が小さくなった。すなわち粒径分布が改善した。初期懸濁密度が小さな Run 2 では平均粒径の増加と **CV** 値の減少割合が大きかった。しかし、差し水の 1 回あたりの添加量または添加の回数を変えた Run 1、Run 3 および Run 4 の間では大きな違いは見られなかった。Fig. 4 の製品結晶の写真から、Blank では結晶の破損によってできたと見られる微小結晶が多量に観察され、凝集も見られたが、Run 1～Run 4 については結晶形態などの特徴は似ていた。

### 3. 2 間欠的な差し水添加がインクルージョン量に与える影響

粒径ごとの水分率を **Table 4** と **Fig. 5** に示す。

水分率は Run 1～4 に共通して、粒径が大きくなるにつれて増加する、すなわちインクルージョンが多くなる傾向が見られた。しかし各粒径の水分率はそれぞれの条件で異なり、操作法による母液の取り込まれる量の違いを示している。高懸濁密度で差し水量と回数が多い Run 1 が最も増加傾向が大きかった。しかし同じ操作法でも初期懸濁密度が小さい Run 2 は Run 1～4 の中で最も水分率が小さかった。このことからインクルージョン形成は懸濁密度に影響されることが考えられた。インクルージョン形成の原因となるのは微小結晶の付着とほかの結晶などとの衝突による、一時的な成長促進である<sup>5)</sup>。懸濁密度が大きいとほかの結晶との衝突頻度が増える。Run 1 と Run 4 で水分率が異なったのはそのためであると考えられる。

また、初期懸濁密度が同じでも、一度に添加する差し水の量が少ない Run 3 と、添加する回数が半分の Run 4 では水分率の増加が小さかった。最終懸濁密度は Run 1

が 24.9%、Run 3、4 が 27.4% で Run 1 のほうが小さいにもかかわらず水分率の増加は大きかった。このことから、初期懸濁密度が同じ場合には変調操作の違いが結晶内への母液の取り込みに影響しているといえる。差し水を添加すると微小結晶が溶解し、次の蒸発操作で、大きな結晶が成長に使える過飽和が増加するため、一時的に成長速度が増加する。また一度に添加する量が多いほど、より多くの微小結晶を除去できる<sup>3)</sup>。そして先に述べたようにインクルージョンの形成は結晶成長に関係している。粒径分布の測定結果からは成長速度の違いは見られなかったが、一度に添加する差し水量が多いほうがより多くの母液が取り込まれる (Run 1 と Run 3 の比較) ということが考えられる。

Blank では Run 1~4 と異なり、粒径ごとの水分率増加傾向が見られなかった。これは差し水を添加しない Blank では凝集結晶の割合が大きかったことが理由と考えられる。Blank の製品結晶では小さい結晶が多量に存在し、それらが凝集することによってさまざまなサイズの結晶ができています。凝集結晶の結晶純度が凝集していないものよりも高いことは既に報告されている<sup>6)</sup>。

結晶生長量に対するインクルージョンの含有割合を推算した。種結晶の大きさと最終的な結晶の大きさから、結晶 1 個あたりの平均体積増加量  $\Delta V_C$  [ $\mu\text{m}^3$ ] を求めた。そして塩化ナトリウムの密度 ( $2.17 \text{ g/cm}^3$ ) を用いて 0 min と 240

min における結晶 1 個あたりの平均の水分質量を求め、さらに室温における飽和溶液密度 ( $1.18 \text{ g/cm}^3$ ) を用いてインクルージョン体積の変化量  $\Delta V_{inc}$  [ $\mu\text{m}^3$ ] を求め、成長した体積あたりどれだけのインクルージョンを取り込んだのかを求めた。推算結果を Table 5 に示す。

たとえば Run 1 の場合、成長した長さが  $24.8 \mu\text{m}$  なので結晶表面から  $12.4 \mu\text{m}$  の間に約 1% の母液が取り込まれたことがいえる。

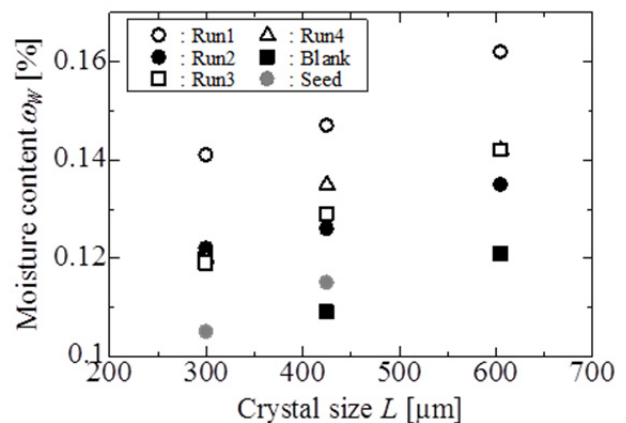


Fig. 5. The relationships between moisture content and crystal size

Table 4. The relation between moisture content and crystal size

Size L [ $\mu\text{m}$ ]	Moisture [%]					
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Blank	Seed
300	0.141	0.122	0.119	0.120	0.120	0.105
425	0.147	0.126	0.129	0.135	0.109	0.115
605	0.162	0.135	0.142	0.142	0.121	-

Table 5. Estimation results on amount of inclusions

Run#	$\Delta V_C$ [ $\mu\text{m}^3$ ]	$\Delta V_{inc}$ [ $\mu\text{m}^3$ ]	$\Delta V_C / \Delta V_{inc} \times 100$ [-]
1	$1.6 \times 10^7$	$1.6 \times 10^5$	1.0
2	$5.9 \times 10^7$	$2.2 \times 10^5$	0.4
3	$3.1 \times 10^7$	$1.5 \times 10^5$	0.5
4	$2.7 \times 10^7$	$1.4 \times 10^5$	0.5
Blank	$1.2 \times 10^8$	$3.5 \times 10^5$	0.3

#### 4. 結論

高懸濁条件での食塩蒸発晶析で、過剰に発生する微小結晶を抑制するために晶析途中に溶媒である水を添加する‘差し水’操作を開発してきている。本研究では差し水による未飽和操作が製品結晶の純度、とりわけ固液分離による除去が難しい結晶内部のインクルージョン量に与える影響を調べることを目的とした。実験結果から以下の結論を得た。

(1) 差し水の添加回数を変えた場合、添加回数が少ないほうが、インクルージョン量(水分率)が低く、純度が高いことが分かった。粒径分布から成長による平均の体積増加量を算出し、水分率の変化量から増加した体積に取り込まれたインクルージョンの体積の比率を求めた結果、差し水の添加回数の増加は、成長した体積に対するインクルージョン増加量につながる事が分かった。

(2) 差し水の添加回数が同じ場合、一度に添加する量が少ないと純度は向上した。

差し水添加は粒径分布を改善する効果があるが、インクルージョン量の増加の要素も持っている。しかしそのインクルージョン量は差し水添加手法によって変化する。よって、差し水添加を行う場合には、粒径分布だけではなく、インクルージョン量も考慮した条件設定が重要であること

が分かった。

#### 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	[ $\mu\text{m}$ ]
$L_M$	: 質量基準平均粒径	[ $\mu\text{m}$ ]
$L_N$	: 個数基準平均粒径	[ $\mu\text{m}$ ]

#### 参考文献

- 1) Heffels, S.K. *et al.* *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)
- 5) Saito, N., *et al.*; *Chem. Eng. Journal*, **79**, 53-59 (2000)
- 6) Funakoshi, K., *et al.*; *J.Chem. Eng. Japan*, **33**, 267-272 (2000)

## The Development of High Efficiency Production Method with Modulated Operation Including Dissolution in Salt Crystallization

Hiroshi Takiyama

Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

### Summary

**Introduction** High suspension conditions are required for the improvement in production efficiency of salt crystallization. However, under such conditions, a secondary nucleation rate becomes high and crystal size distribution (CSD) becomes broad. On the other hand, it was reported that in the case of solvent addition as "dissolution water", the number of micro-crystals decreases and CSD is improved. However, the influence of the modulation operation containing an undersaturation operation on the crystal purity is not discussed. In this research, the effects of the modulation operation on CSD and the amount of inclusion were discussed.

**Results and Discussion** Dissolution water was added on different conditions (Table 1), CSD and the water content as the amount of inclusion of product crystals were discussed. Under the blank conditions which do not add dissolution water, *CV* value was about 80%. On the other hand, *CV* value has improved to about 30% by addition of dissolution water. The effect was not based on conditions but was almost similar. However, as shown in Fig. 1, there was a difference in the amount of inclusion by the addition method of dissolution water.

**Conclusion** It was confirmed that addition of dissolution water is related to inclusion formation. However, the addition method of dissolution water influences the amount of inclusion. Therefore, in the case of addition of dissolution water, it is important to set up the conditions in consideration of both particle size distribution and the amount of inclusion.

Table 1 Experimental conditions

Run#	Number of injection	Interval [min]	Volume of dissolution water [mL]
1	12	20	8
2	6	40	8
3	12	20	4
Blank	0	-	-

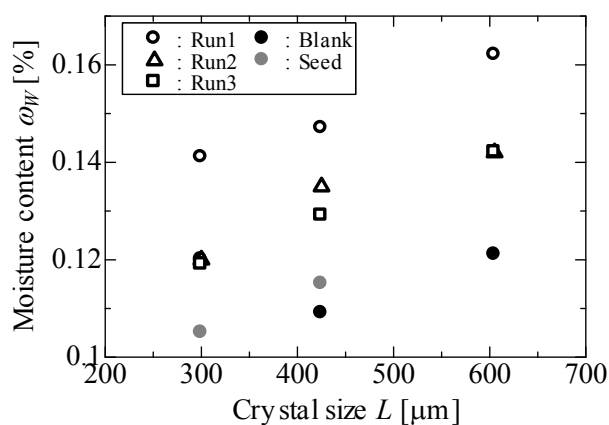


Fig. 1. Relationships between water content and size