

非溶媒添加の変調操作で実現する製塩晶析工程の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 食塩製造プロセスの高効率生産には結晶成長速度を促進させ、結晶の懸濁密度を上げて操作する必要がある。懸濁密度を上げるには、核発生の促進が必須で、この核発生促進には微結晶による成長速度促進の効果もある。しかし、過剰な核発生は粒径分布を悪化させ固液分離に影響し、生産性を悪くする。そこで、本研究では結晶の高効率生産をはかるために、微結晶発生について着目し、微結晶による成長促進を行いながらも、その微結晶を存続させないことで、結晶の生産速度を増加させる手法を開発することを目的とする。

2. 実験方法 60°C飽和食塩水 600 mlが入った晶析槽に所望の粒径分布の種結晶 120 gを添加し 100 mmHgに減圧し蒸発晶析を行った。微結晶を結晶成長促進のために有効利用するが、その二次核を過剰に存続させない工夫が必要である。そこで、非溶媒(エタノール)を蒸発晶析中に添加することで微結晶を一時的に発生させる手法を検討した。

3. 実験結果及び考察 結晶粒子群の平均粒径の経時変化をみると、非溶媒を添加することで成長速度は一時的に上昇するとともに、CV値も一時的に悪化した(Fig. 1)。しかし、興味ある現象として、その後、CV値は改善する様子が観察できた。このことから非溶媒添加に伴い成長促進および粒径分布の改善が同時に実現できる操作条件が存在する可能性を示せた。非溶媒添加後の溶液濃度の変化を三成分相図で検討した結果、非溶媒が蒸発した際に一時的に溶液が未飽和状態になり、微結晶が溶解することが新たに分かった。

4. 結論 高懸濁条件下で結晶粒径分布を考慮しながら、結晶の成長速度を促進させる方法を検討した。非溶媒を蒸発晶析中に添加することで結晶成長速度の促進が図れるだけでなく、非溶媒の蒸発に伴う一時的な未飽和状態の発生に伴い、余分な微結晶が溶解し、CV値の改善が図れた。以上より、蒸発晶析中に非溶媒を添加することで、結晶の成長速度促進とCV値の改善を同時に行うことができる操作条件の存在が明らかになった。

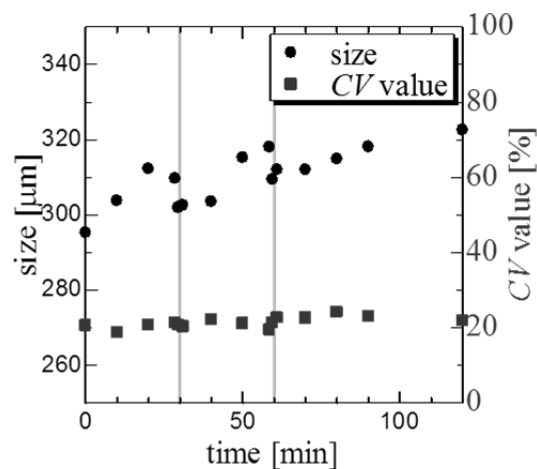


Fig.1. Changes in size and CV value

1. 研究背景

世界的な人口増加に伴う水不足が深刻化しており、水不足を解消するため海水淡水化が盛んに行なわれている。この海水淡水化では副生成物として濃縮海水が発生する。この濃縮海水の塩分除去の観点から、食塩製造プロセスが最近新たに注目されている。塩分を除去する技術として多重効用の蒸発晶析があるが、より低コストで運転するた

めには現状よりも更に高効率で操作する必要がある。高効率生産には結晶成長速度を促進させ、結晶の懸濁密度を上げて生産性を向上させるなど新たな方法を検討する必要がある。この関係を Fig. 1 に示す。

Figure 1 に示すように、懸濁密度を上げる方法としては高過飽和にして、核発生を促進する必要がある。また、成長速度を上げるためにも高過飽和条件が必要である。成

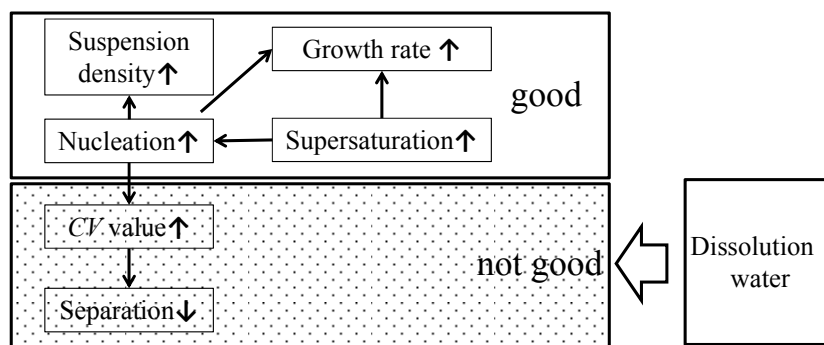


Fig. 1. Production process

長速度を上げるために、微結晶を用いる方法（成長中の結晶面近くで、核発生が生じると、一時的に成長速度が促進される現象¹⁾）も報告されており、核発生の制御は高効率生産に重要である。

一方、過剰な核発生は結晶の破損や、凝集が起きるため、粒径分布を悪化させる。この粒径分布の悪化は固液分離に影響し生産性を悪くする。この様に装置内の核発生に起因する微結晶数をバランス良く制御することが必須である。微結晶の生成量を増やすには過飽和を高くすれば良いが、微結晶量を減らすには、未飽和操作が必要である。既往の研究で、粒径分布を悪化させるような過剰な微結晶に対しては、未飽和操作である差し水添加²⁾が効果的という報告がある。

そこで、本研究では結晶の高効率生産をはかるために、微結晶発生について着目し高懸濁条件下で結晶粒径分布を考慮しながら、結晶の成長速度を促進させる手法を開発することを目的とした。

2. 実験方法

60°C飽和食塩水 600 mlが入った晶析槽に 250-355 μm の範囲の粒径をもつ種結晶 120 g を添加、100 mmHg に減圧し蒸発晶析を行った。装置の概略図を Fig. 2 に示す。

非溶媒の添加およびサンプリングは設定した時間に行った。なお、粒径分布、平均粒径は画像解析法を用いて測定した。

(1) 蒸発晶析での非溶媒添加による微結晶発生実験

成長速度を促進させ高効率で結晶を回収するためには懸濁密度を上げる必要がある。しかし、懸濁密度の上昇に伴い、結晶の破損、凝集などにより粒径分布が悪くな

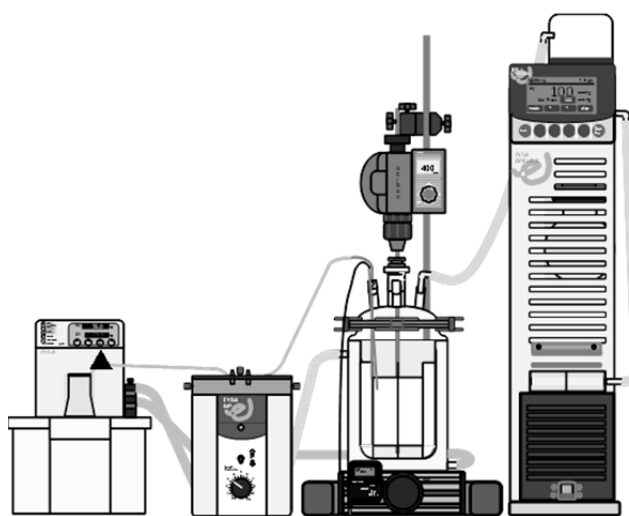


Fig. 2. 装置概略図

り高品質な結晶を得る事が難しくなる。そこで、発生した微結晶を結晶成長促進のために有効利用するが、その二次核を過剰に存続させない工夫が必要である。そこで、まず微結晶を任意の量、タイミングで発生させる方法として、短時間に過飽和を高くできる非溶媒添加晶析法を利用した。本実験では、非溶媒としてエタノールを用い、クリアな飽和溶液に非溶媒を添加することで微結晶を発生させた。また、蒸発晶析中に非溶媒が蒸発することにより微結晶へどのような影響を及ぼすか検証した。

(2) 非溶媒添加での成長速度促進現象

微結晶による成長促進現象を観察するため、画像解析法を用いて平均粒径および CV 値の経時変化を測定した。また、溶液濃度を測定することで、非溶媒添加後の溶液の経時変化を検証した。さらに、非溶媒を添加した後の結晶表面の様子を観察するため SEM を用いて観察した。

3. 結果と考察

(1) 蒸発晶析での非溶媒添加による微結晶発生実験

非溶媒添加直後からの微結晶の個数の変化を、減圧を行わない場合と比較した (Fig. 3)。

この結果、微結晶は非溶媒添加直後に瞬時に発生することが分かった。しかし、その個数は、減圧することで急速に減少するという、極めて興味深い現象が測定された。これは、発生した微結晶が非溶媒の蒸発により、溶液が未飽和状態となることに伴う溶解現象として考えることができた。

また、同様にして、微結晶の平均粒径、質量の変化も減圧の有無で比較した。いずれも減圧条件の方が数値は

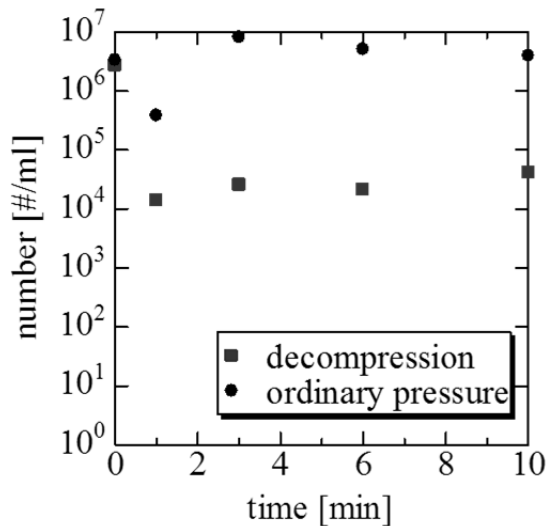


Fig. 3. Changes in the number of crystals

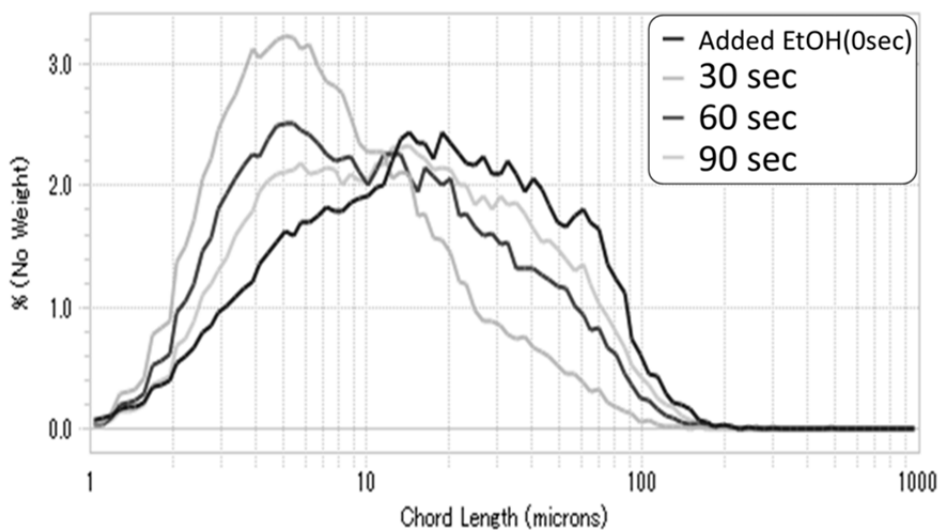


Fig. 4. Changes in crystal-size distribution measured by using FBRM

高く、また減圧直後にそれぞれの値は瞬時に増加していた。このことから、非溶媒の蒸発に伴い微結晶が溶解したと考えた。

懸濁系での実験として、FBRMを用い、5 vol%で懸濁している晶析槽内に非溶媒であるエタノールを添加した際の粒径分布の変化を測定した (Fig. 4)。非溶媒を添加することで微結晶が一時的に発生し、その後発生した微結晶により成長促進が起きていることが確認できた。同様に発生した微結晶数は減少していることも確認できた。以上の現象、すなわち、微結晶を直ちに発生させ有効利用すると同時に、余分な微結晶を消滅させることができる可能性があることを懸濁系でも確認できた。

(2) 非溶媒添加での成長速度促進現象

蒸発晶析中に非溶媒を任意の量、タイミングで添加した。この時、結晶粒子群の平均粒径の経時変化をみると、予想通り、非溶媒を添加することで結晶粒子群の成長速度は上昇した。同時に、 CV 値は一時的に悪化した。これらは、非溶媒を添加することで発生した微結晶によると考えられる。しかし、その後、 CV 値は改善する様子が観察できた (Fig. 5)。

発生している蒸気のエタノール濃度の経時変化を測定することで、溶液中の組成変化を考察した。減圧をすることで、エタノールが蒸発し、急激な組成変化が起きたことが確認できた (Fig. 6)。このことから、エタノールが蒸発することで溶液内が未飽和状態になり、微結晶が溶解し、 CV 値が改善したこととなる。

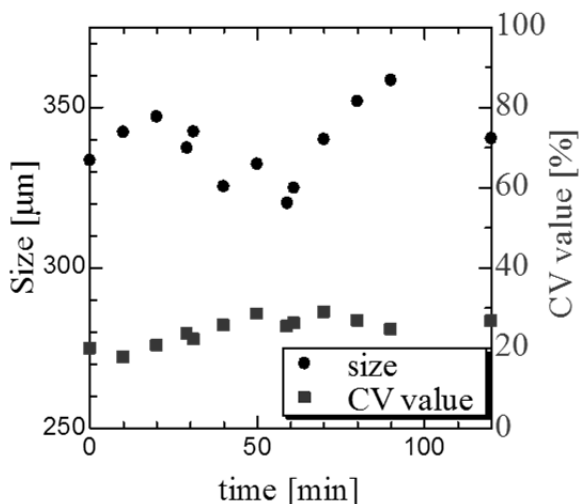


Fig. 5. Changes in average size and *CV* value (Addition of anti-solvent at 30 and 55 min)

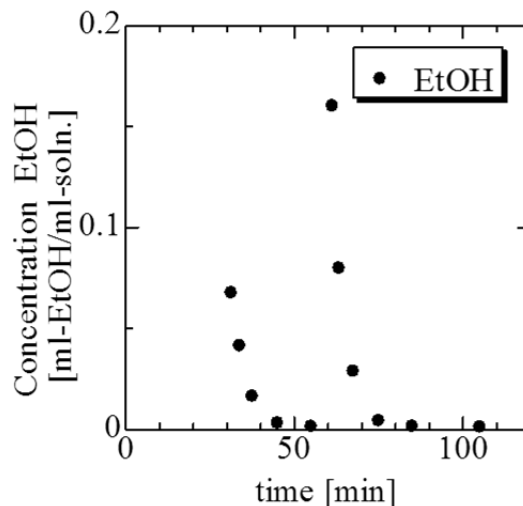


Fig. 6. Changes in EtOH concentration (Addition of anti-solvent at 30 and 55 min)

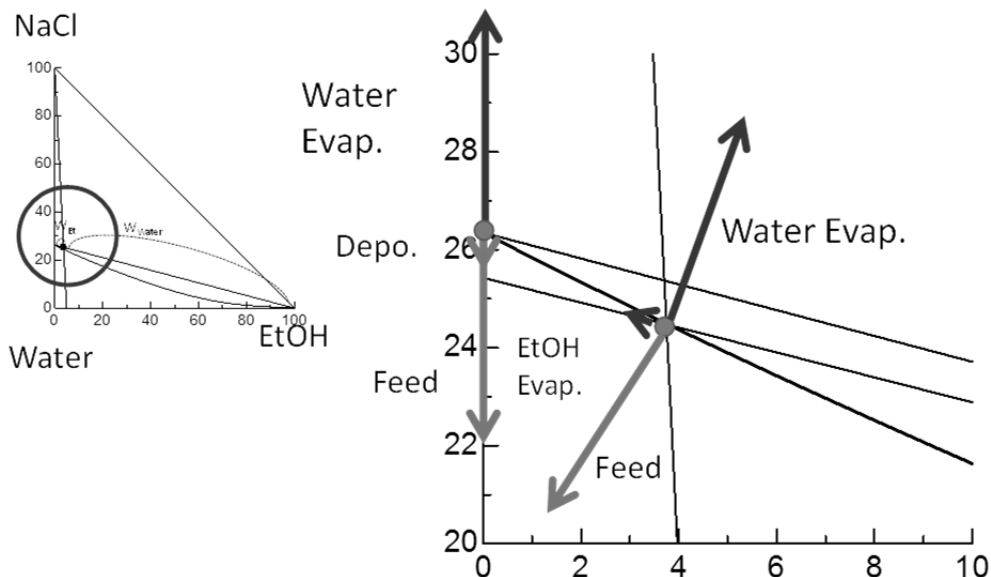


Fig. 7. Mechanism for improvement of crystal-size distribution by using addition of anti-solvent

次に、非溶媒を添加することで微結晶が発生し、その後、未飽和状態となり *CV* 値が改善されるメカニズムについて三成分相図を用いて説明する。

Fig. 7 に NaCl-水-エタノールの三成分相図を示す。非溶媒添加前は水の蒸発と原料添加、析出速度が釣り合っている。エタノールを添加することで組成は右にシフトし、溶液は過飽和状態となる。ここで微結晶が析出します。次に、結晶が析出することで溶液濃度は溶解度曲線まで下がる。溶液を蒸発させていない場合、発生した微結晶および溶液濃度はそのまま変化しないが、蒸発晶析であるた

めエタノール、水がそれぞれ蒸発する。また、原料は添加し続けているので溶液組成は左上方向にシフトし未飽和状態になる。この過程で微結晶が溶解し、*CV* 値が改善される。

以上より、メカニズムが分かったので、非溶媒添加量、添加回数を変更し、種々の実験を行った。結果の一例を非溶媒添加無しの実験とともに示す。

比較実験として非溶媒添加無しの結果を Fig. 8 に示す。また、非溶媒を変動的に添加した結果を Fig. 9 に示す。比較すると、成長速度は約 5 倍に、*CV* 値は 25 point 減少

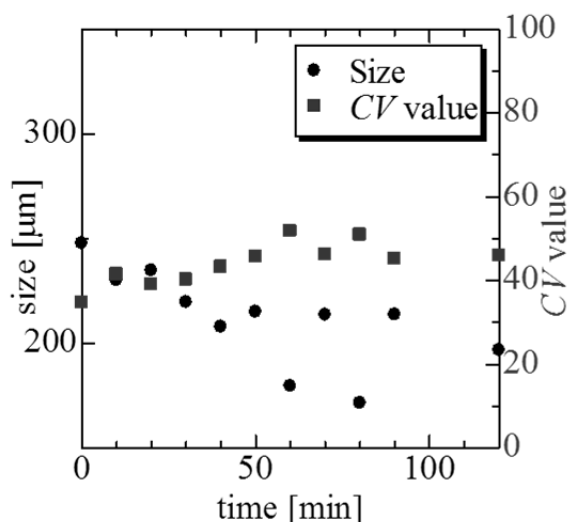


Fig. 8. Changes in average size and *CV* value without anti-solvent (Growth rate = 0.4×10^{-9} m/s, *CV* value = 46.0%)

した。このことからエタノールの添加に伴い成長促進および粒径分布の改善が同時に実現できる操作条件が存在し、かつそれを実証することができた。

3. 結論

高懸濁条件下で結晶粒径分布を考慮しながら、結晶の成長速度を促進させる方法を検討した。非溶媒を蒸発晶析中に添加することで結晶の成長速度の促進が図れるだけでなく、非溶媒の蒸発に伴う一時的な未飽和状態の発生に伴い、余分な微結晶が溶解し、*CV* 値の改善が図れた。以上より、蒸発晶析中に非溶媒を添加することで、結

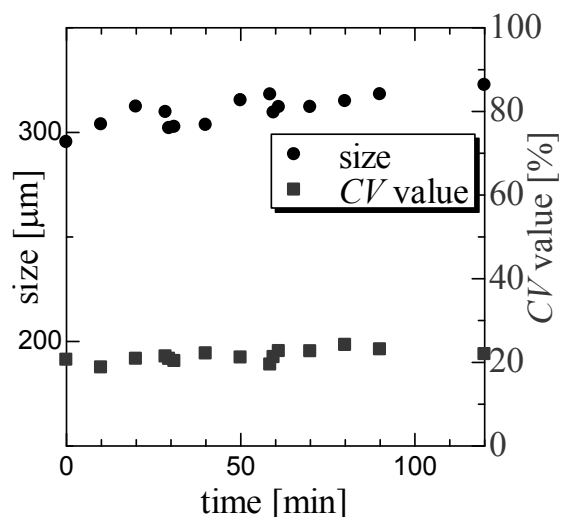


Fig. 9. Changes in average size and *CV* value without anti-solvent (Growth rate = 2.2×10^{-9} m/s, *CV* value = 22.0%)

晶の成長速度促進と *CV* 値の改善を同時に行うことができる操作条件の存在を明らかにするとともに、それを実証することができた。

記号表

CV: 結晶粒径分布の分散係数 [%]

参考文献

- 1) Matsuoka. M., *et al.*, *J.C.G.*, 158 (1996) 322
- 2) Takiyama. H., *et al.*, *Sea Water Sci. Jpn.*, 61 (2007) 24

The Development of High Efficiency Production Method with Anti-Solvent Modulated Operation in Salt Crystallization

Hiroshi TAKIYAMA

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

Summary

Introduction Salt production has attracted attention from the viewpoint of processing byproducts in seawater desalination. Evaporative crystallization can remove the salt content, but an evaporative crystallizer must be operated at a low cost for production with high efficiency. In order to enhance productivity, fine crystals may improve the growth rate, but excess of fine crystals impairs size distribution and solid-liquid separation.

The purpose of the present study is to develop the method that can promote the crystal growth rate under high suspending solution with proper consideration on crystal-size distribution. Fine crystals generated to add anti-solvent under evaporative crystallization.

Results and Discussion While the growth rate increased temporarily by adding a anti-solvent, CV value also increased temporarily (**Fig. 1**).

However, CV value has improved immediately after addition of anti-solvent as an interesting phenomenon. It became clear that the operating condition which growth rate enhancement and a crystal-size distribution improvement can realize simultaneously exists. Change of solution concentration after anti-solvent addition was considered by using ternary phase diagram. As a result, when the anti-solvent evaporated, the solution became undersaturation temporarily, and the fine crystals were dissolved.

Conclusion As a result, the fine crystal advanced crystal growth rate. On the other hand, extra fine crystals were dissolved after evaporation of anti-solvent. This method could improve crystal-size distribution. In summary, a method that produces crystals with high efficiency could be developed by adding anti-solvent to evaporative crystallization

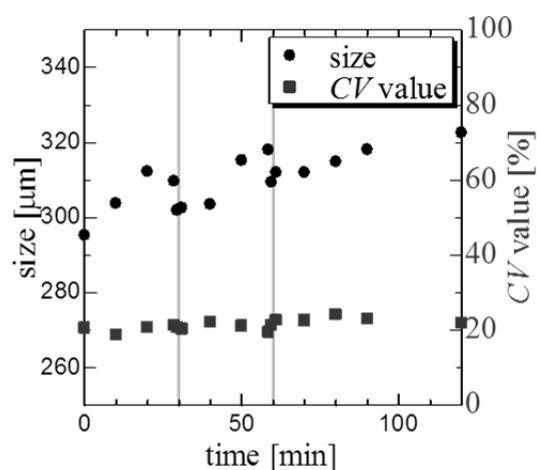


Fig.1. Changes in size and CV value