

# 製塩工程での生産性向上と高品質化を同時に実現する 低沸点溶媒添加の新規操作法の開発

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

食塩製造プロセスは、海水淡水化で副生される濃縮海水の塩分除去の観点から、最近新たに注目されている。そこで、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。高効率生産には成長速度を促進させる必要がある。成長速度促進には、微結晶を用いる方法(微結晶による成長促進現象)が報告されており、核発生の制御が高効率生産に重要である。一方、過剰な核発生は粒径分布を悪化させる。これは固液分離に影響し生産性を悪くする。このような粒径分布を悪化させるような過剰な微結晶に対しては差し水添加が効果的という報告もある。そこで、本研究ではそれら両者の特徴を組み合わせることで、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する。

### 2. 実験方法

60℃飽和食塩水 600 mlが入った晶析槽に種結晶を添加し 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、その二次核を存続させない工夫が必要である。そこで、低沸点成分を非溶媒として、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

平均粒径の経時変化を解析すると、予想通り、非溶媒を添加することで成長速度は上昇した。同時に、**CV** 値は一時的に悪化した。しかし、その後、**CV** 値は改善する様子が観察できた。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する可能性を示せた。低沸点成分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示唆された。以上より、非溶媒を蒸発晶析中に添加することで成長速度の促進と **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。

### 4. 結論

食塩製造プロセスの高効率生産をはかるために、低沸点成分添加による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、食塩結晶の成長速度を促進させる手法を検討した。結果、低沸点成分を非溶媒として蒸発晶析中に添加することで、結晶の成長促進が図れるだけでなく粒径分布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。

### 1. 研究背景

国内製塩プロセスの高効率化は急務であると同時に、最近では海水淡水化で副生される濃縮海水の塩分除去

の観点から、さらなる低コスト運転への展開が必須となつてきている。それらの要求に応えるためには、食塩結晶粒子群の品質を維持しながらも、製塩装置内の懸濁密度を

さらに上げ、生産速度を促進させることが必要である。ところが、懸濁密度を上げることは、装置内の微小結晶数の増加を誘発し、粒径分布が悪くなることから、「品質維持」と「高懸濁化」の両立は難しいとされる。

しかし、我々は「差し水」添加法(溶媒添加を利用した変調操作)を提案することで、困難とされる、品質維持と高懸濁化を両立させ、製塩装置運転のイノベーションを図る研究を続けてきている。特にその一連の研究の中で、体積基準で30%の極めて高い懸濁条件下でも、過剰な微小結晶数を抑制できる操作法を明らかにしてきている<sup>1)</sup>。

一方、装置内の微小結晶により食塩結晶の成長速度が促進される現象も実験的に報告してきている<sup>2)</sup>。また、最近では装置内で生成した核化間もない微小結晶ほど、成長促進効果が高いことも分かっている。これは粒径分布を悪くする負の要因となる微小結晶も、その生成タイミングによっては成長を促進させる正の要因となり得ることを示している。

以上の研究成果を基に考えると、強制的に装置内で微小結晶を発生させ、結晶成長速度を大幅にアップしながらも、余剰微小結晶を消滅させ、粒径分布は改悪させないような今までに無い全く新たな操作法を見いだせる可能性がある。

この操作法には、次の極めて興味深い現象が関与していると考察している(**Fig. 1**)。①低沸点溶媒の間欠添加により一次核が一時的かつ大量に発生し、核化間もない微小結晶によって親結晶の成長が促進。②低沸点溶媒と水との蒸発速度差によって、局所的な未飽和が生成され、過剰な微小結晶は溶解する。低沸点溶媒を導入すること

にはなっているが、低沸点溶媒を製塩プロセス内の作動流体として系内で循環させるような工夫をすることで、低沸点溶媒と水との分離プロセスを統合して最適化が可能であると考えている。

このように、本研究では製塩工程での生産性向上と高品質化を同時に実現するような低沸点溶媒添加の現象論的な機構を明確にしなが、この新規操作法の有効性について具体的に検討することを目的とした。

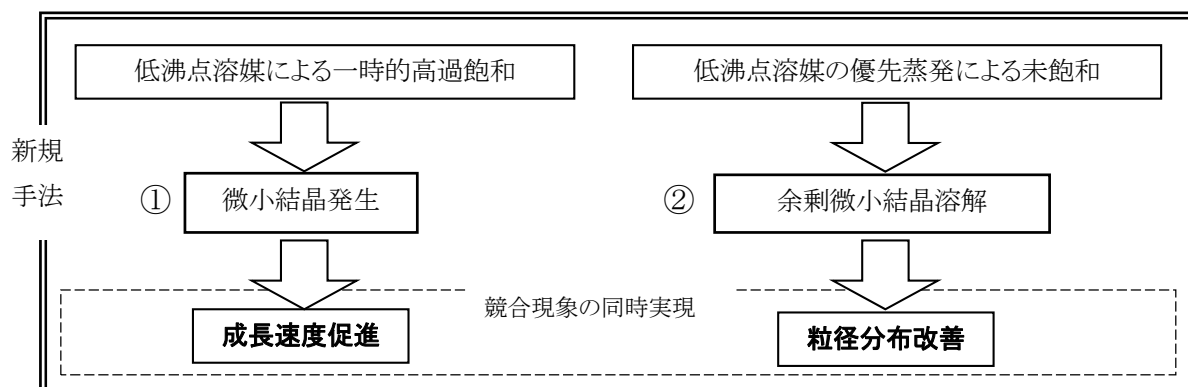
## 2. 実験方法

**Fig. 2** に、装置の概略図を示す。実験は以下の手法で行った。

- ① 60 °C飽和食塩水 600 mlを仕込む。
- ② 種結晶 120 gを添加(粒径 250-355 μm)
- ③ 100 mmHg に減圧し半回分操作で蒸発晶析を行った。
- ④ 途中間欠的に低沸点成分のエタノールあるいは差し水として水を添加。

サンプリングは設定した時間に行い、粒径分布、平均粒径は画像解析法を用いて測定した。

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、発生した微小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、まず微小結晶を任意の量、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



**Fig. 1.** Strategy of proposed method

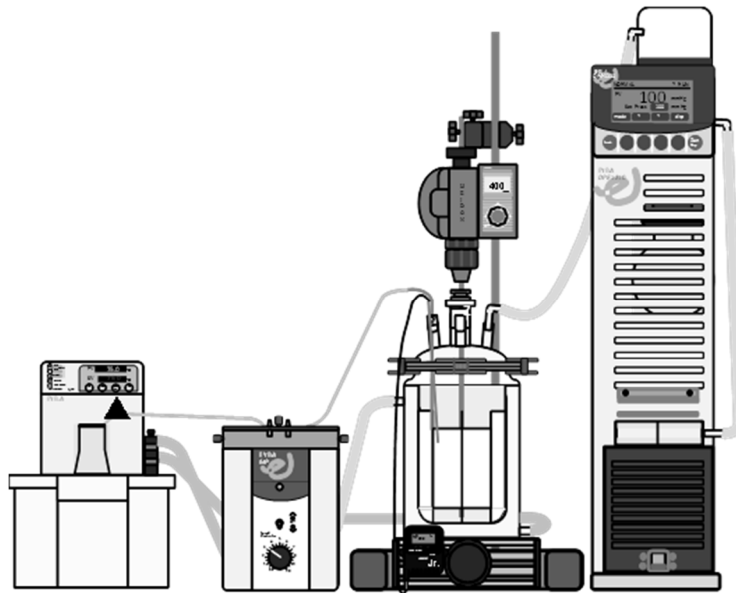


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus

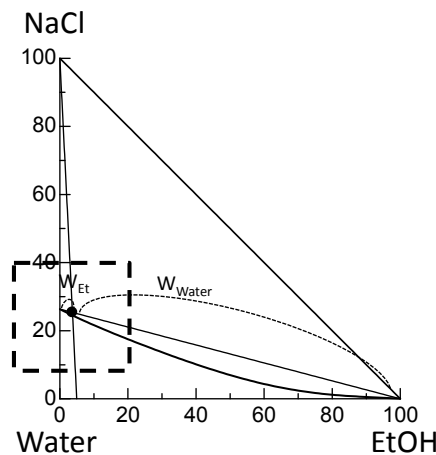


Fig. 3. Ternary phase diagram of NaCl-Water-EtOH

た。本実験では、非溶媒としてエタノールを用いた。エタノールは水よりも低沸点成分であるので添加後に直ちに蒸発すると考えられる。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。

### 3. 結果と考察

#### (1) 低沸点成分添加による効果とその機構

低沸点成分であるエタノールを非溶媒とし、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。

この機構を NaCl-水-エタノールの三成分相図上で考察した。

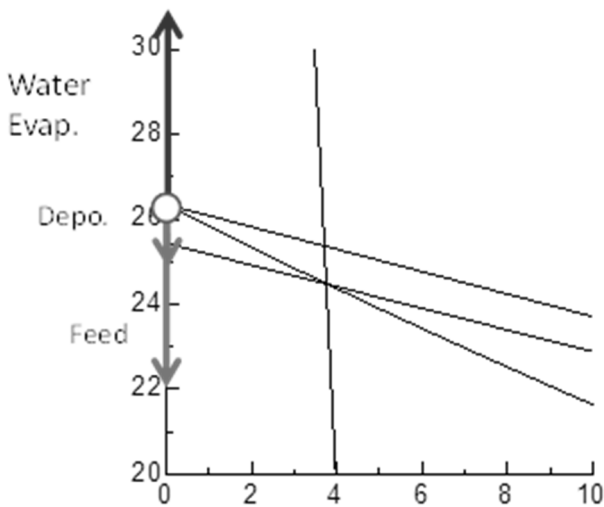
NaCl-水-エタノールの三成分相図を Fig. 3 に示す。溶解度がエタノール組成に対して単調に減少している

ことが分かる。すなわち、溶液に対してエタノールを添加すると、新たに過飽和が生じることがわかる。

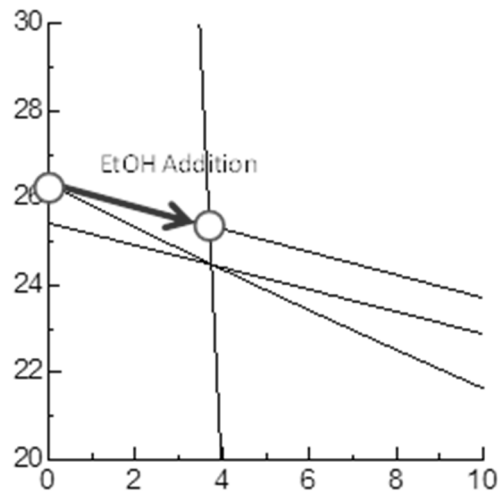
この三成分相図上で、低沸点成分であるエタノールが蒸発するときの現象を検討すると次のようになる(Fig.3の点線で囲った部分を考える)。

エタノール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(Fig. 4(a))。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(Fig. 4(b))。

低沸点成分が短時間に添加されるので、急激に過飽和が生成され、ここで微結晶が析出する。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(Fig. 5(a))。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(Fig. 5(b))。この過程で微結晶が溶解する。

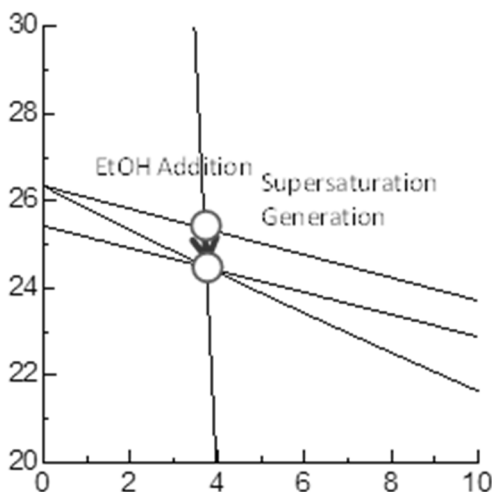


(a) Before addition of EtOH

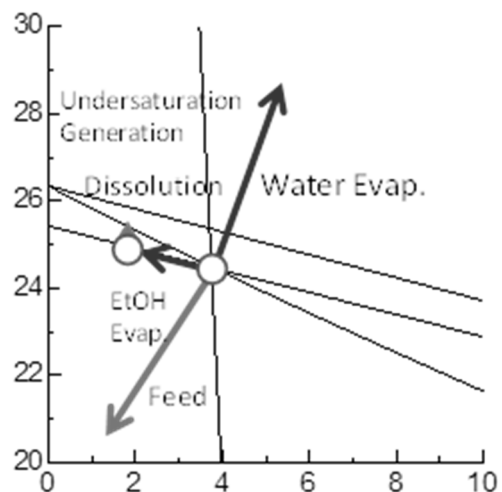


(b) After addition of EtOH

Fig. 4. Mechanism of generation of supersaturation and micro-crystals



(a) Generation of micro-crystals



(b) Dissolution of micro-crystals

Fig. 5. Mechanism of generation of undersaturation and dissolution of micro-crystals

Fig. 6 に本操作モデルの概念図を示す。

(2) 低沸点成分添加による成長促進と差し水添加による分布改善

今までの研究より、差し水添加を行うと粒径分布を改善可能なことが分かっている。そこで、差し水添加と、低沸点成分添加による微結晶生成による成長促進との組み合わせを考慮した。実験条件の一部を Table 1 に示す。条件1がブランク実験である。Run 1 から Run 4 の結果をそれぞれ Fig. 7 から Fig. 10 に示す。Run 1 では平均成長速度が  $0.4 \times 10^{-9}$  m/s で、最終 CV 値が 46.0% であった。

Run 4 の場合、平均成長速度は  $2.2 \times 10^{-9}$  m/s まで促進し、最終 CV 値は 22.0% まで改善した。Run 1 と Run 4 を比較すると、成長速度は約 5 倍に、CV 値は 25 point 減少した。このことから低沸点成分の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ことが分

かった。

最終結晶粒子群の写真を Run 1 と Run 4 との場合について、Fig. 11 に示す。

4. 結論

食塩製造プロセスの高効率生産をはかるために、低沸点成分添加による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、食塩結晶の成長速度を促進させる手法を検討した。

(1) 蒸発晶析中での低沸点成分添加による微結晶発生実験

微結晶は低沸点成分添加直後に発生するが、その個数は急速に減少している様子が測定された。エタノールを低沸点成分として利用すると、エタノールは非溶媒として作用し、微結晶発生の推進力となる。三成分相図を利用

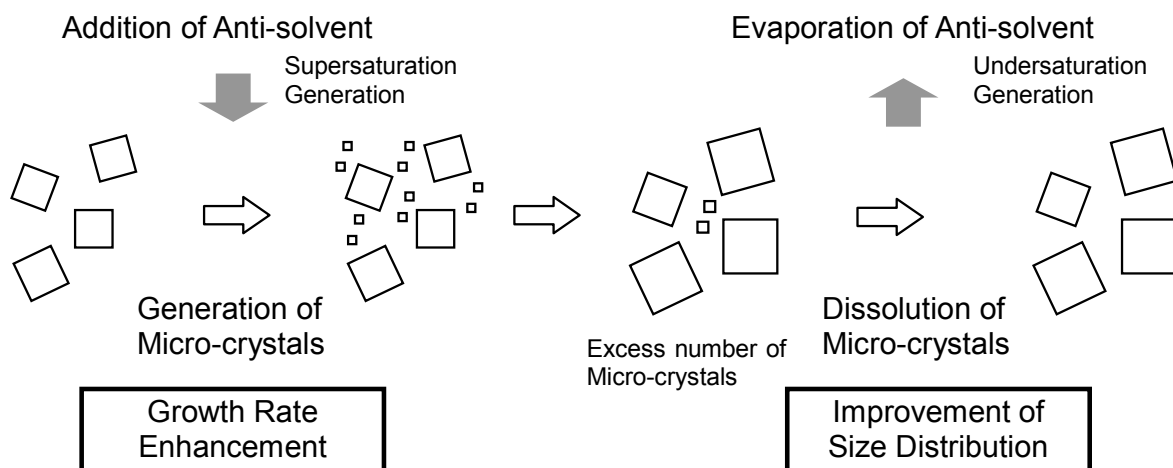


Fig. 6. Schematic model of new method for improvement of production rate and size distribution

Table 1. Experimental conditions

No.	EtOH		Water (as dissolution water)	
	addition time [min]	amount [ml]	addition time [min]	amount [ml]
Run 1	—	—	—	—
Run 2	30,60	1	—	—
Run 3	30,60	1	29,59	2.5
Run 4	30,60	1	29,59	5

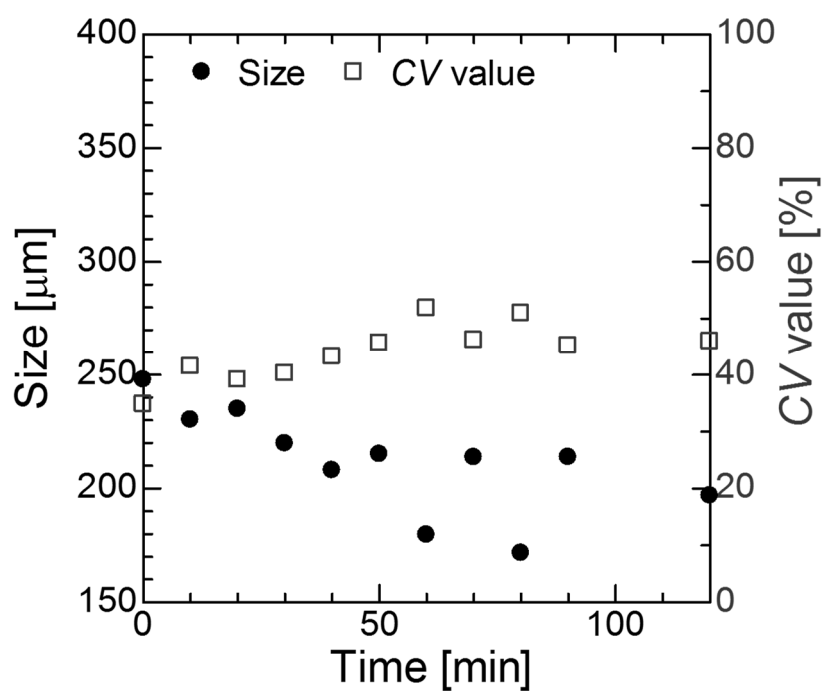


Fig. 7. Changes in average size and *CV* value (Run 1)

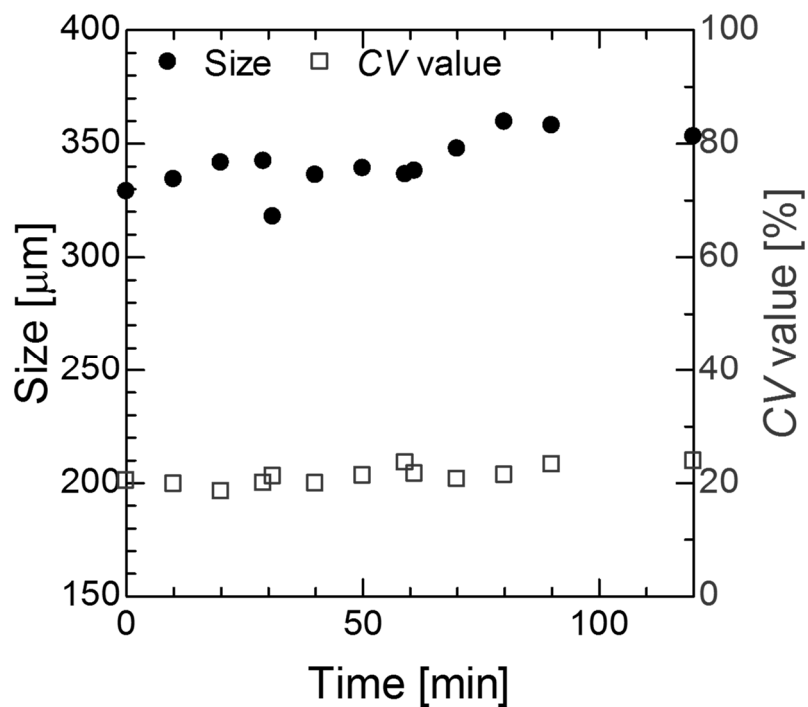


Fig. 8. Changes in average size and *CV* value (Run 2: with EtOH)

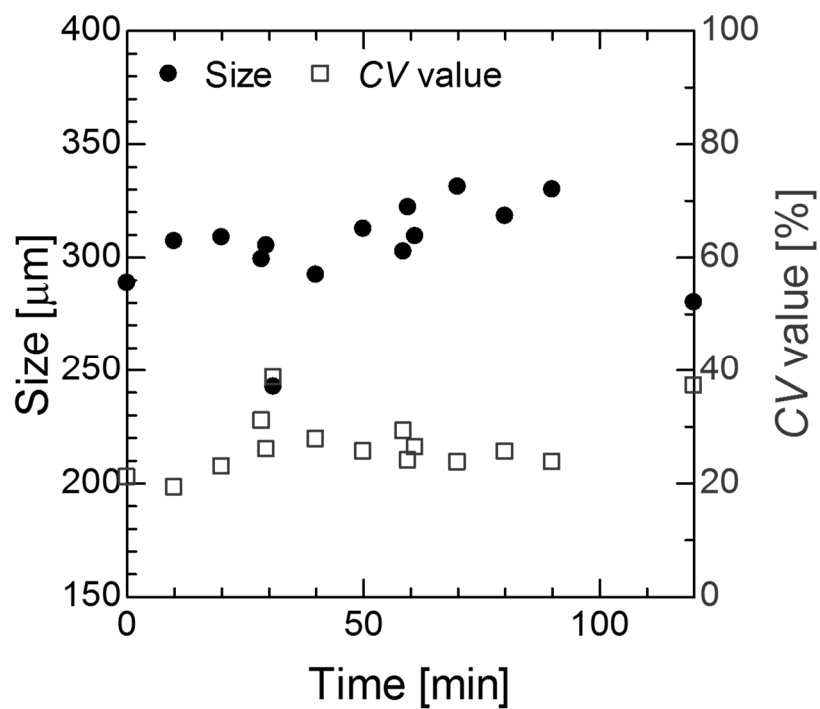


Fig. 9. Changes in average size and *CV* value (Run 3: with EtOH and Water)

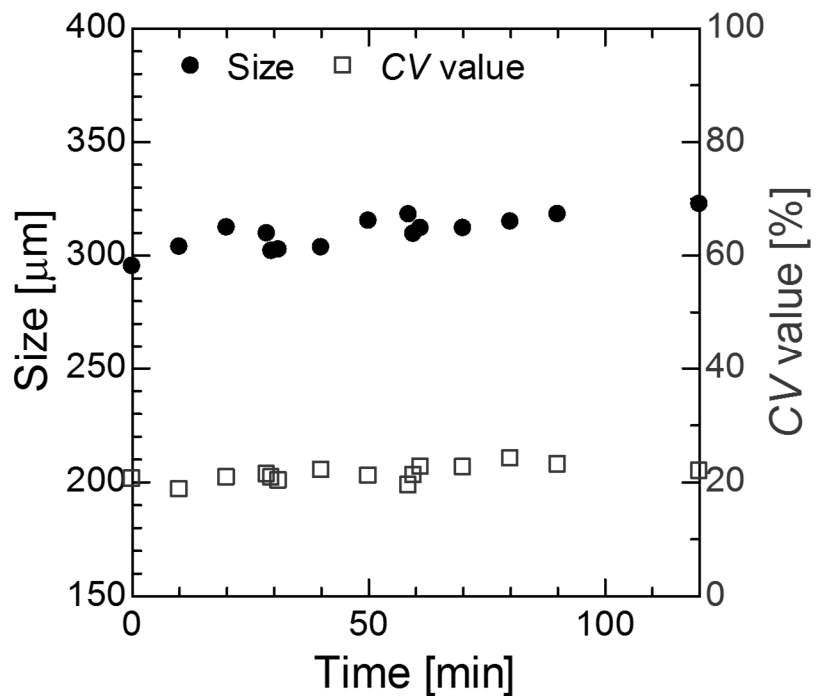
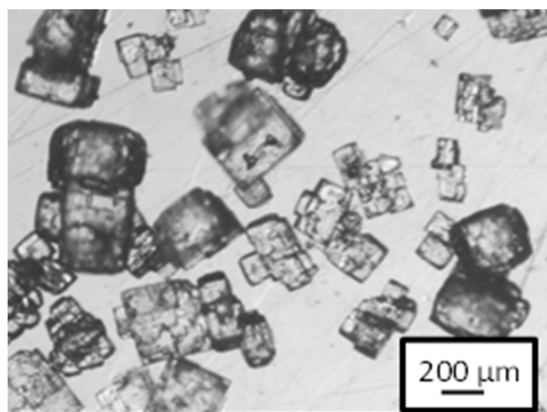
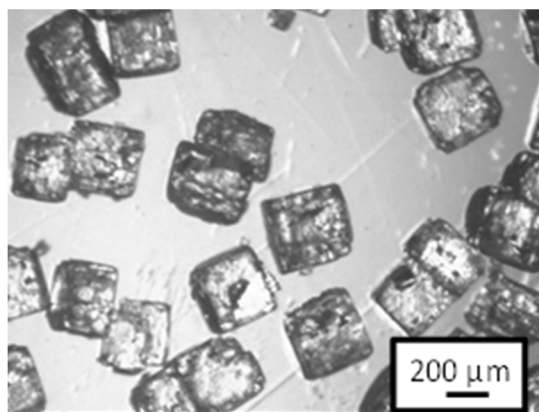


Fig. 10. Changes in average size and *CV* value (Run 4: with EtOH and Water)



(a) Run 1



(b) Run 4

Fig. 11. Photomicrographs of product crystals

した現象解析によって、微結晶発生と溶解機構を明確にすることができた。

#### (2) 低沸点成分添加による成長速度促進と差し水添加による粒径分布改善

蒸発晶析中の溶液に低沸点成分を添加することで、結晶粒子群の成長速度は上昇した。同時に  $CV$  値は一時的に悪化するものの、その後、 $CV$  値は改善された。さらに、差し水添加を組み合わせることで、成長促進と結晶の粒径分布の改善が同時に実現できる条件が存在することが示された。

以上の事から、低沸点成分を非溶媒として蒸発晶析中に添加することで、結晶の成長促進が図れるだけでなく粒径分布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。

#### 5. 記号表

$CV$  : 結晶粒径分布の分散係数 [%]

#### 6. 参考文献

- 1) 滝山博志, "高懸濁条件下の食塩晶析のモデル化および制御に関する研究", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 323-329 (2009)
- 2) Takiyama, H, S. Yoshida and M. Matsuoka, "NaCl Crystal Growth Rate under Conditions of Continuous Slurry Feeding", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **60**, 381-382 (2006)



## Development of High Efficiency Salt Crystal Production Method in Evaporative Crystallization with Improvement of Production Rate and Crystalline Qualities

Hiroshi TAKIYAMA

Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

### Summary

**Introduction** The salt production system attracts attention from a viewpoint of the salt removal from the concentration sea water in the seawater desalination process. Efficient operation is required in order to operate the system at low cost. It is necessary to enhance the growth rate for realization of effective production. The growth enhancement phenomenon by microcrystals has been reported. In this phenomenon, control of the number of microcrystals is important. Excessive generation of microcrystal worsen crystal size distribution and productivity. To eliminate excessive microcrystals, addition of dissolution water is effective. The purpose of this present study is to develop the new method that can enhance the crystal growth rate under high suspension solution with consideration on crystal size distribution.

**Results and Discussion** Addition of low boiling point components was taken into consideration for generation of microcrystals. Low boiling point component act on microcrystal generation as an anti-solvent. According to the analysis of change in mean crystal size, the growth rate was enhanced by adding the anti-solvent as expected. 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 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 micro crystals were dissolved.

**Conclusion** The micro crystals which were generated by addition of low boiling point component enhanced crystal growth rate. On the other hand, excessive microcrystals were dissolved after evaporation of anti-solvent. This new method could improve crystal size distribution. The production method with high efficiency could be developed by addition of anti-solvent to evaporative crystallization.