

## 高温平面上で浮遊する液滴を応用した革新的製塩プロセスの開発

増田 勇人

大阪市立大学大学院工学研究科機械物理系専攻

**概要** 現在の製塩プロセスはイオン交換膜法製塩に代表されるように、比較的大規模な装置から構成される。低炭素社会実現に向けてこれらのプロセスもできるだけ小型化かつ少ない動力で運転させる必要がある。そこで本研究では、ミリスケールの液滴を利用した製塩プロセスの開発を目指した。液滴自身の沸点よりも十分高温に熱した表面に液滴を滴下させると、液滴と表面の間に液滴自身の蒸気膜が形成され、膜沸騰状態となり、いわゆるライデンフロスト効果が観測される。このライデンフロスト液滴内では混合・物質移動が促進される。さらに、表面をラチェット状にすると液滴は一定方向に自進運動をする。これらの特徴を利用し、塩化ナトリウム水溶液液滴を高温ラチェット状面に連続滴下することで、コンパクトな連続製塩プロセスが開発できると考えた。そこで本研究では基礎検討として、高温面上の塩化ナトリウム水溶液液滴ダイナミクスおよび、蒸留水液滴をモデルとしたラチェット状面における自走運動のダイナミクスを実験的に検討した。

実験ではシリンジポンプから液滴を生成させ、高温面上に滴下させ、その運動を高速度カメラおよびビデオカメラを用いて観察した。塩化ナトリウム水溶液液滴を高温面上に滴下すると、いずれの温度帯においても安定したライデンフロスト現象が見られず、液滴が振動あるいは跳ね上がる現象が継続的に観測された。蒸留水液滴や他の水溶液系(キサンタンガムやポリアクリル酸ナトリウム)ではこれらの現象は見られず、溶媒蒸発の際には必ず見られる現象ではないといえる。溶質の分子量や水との親和性が影響していると考えられるが、詳細は今後の課題である。また、ラチェット状高温面において、蒸留水液滴は 250°C以上で安定した自走運動を示した。この自走速度はラチェット状の深さや温度に影響し、さらには高分子を添加した際にはその濃度の影響も受けることがわかった。特に、ラチェット深さや温度によって速度が制御できることから、連続式製塩プロセスを設計する際の蒸発に要する時間スケールに対応するような基板設計や操作条件を検討する必要があるといえる。

今後、塩化ナトリウム水溶液液滴においても自走現象を検討する。また、安定したライデンフロスト現象を起こすための材質や滴下条件を詳細に胆する必要はあるが、液滴を利用することでコンパクトな製塩プロセスが創出できると考えられる。

### 1. 研究目的

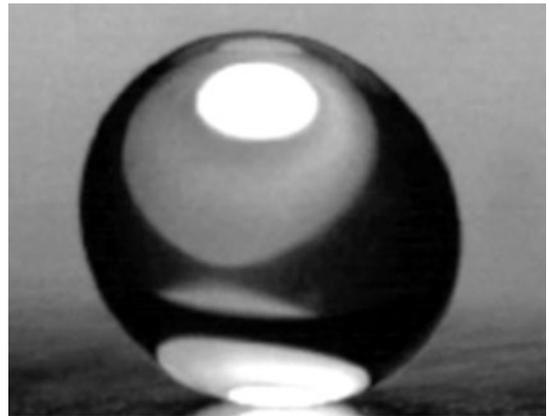
塩は食品をはじめとした様々な産業で用いられる物質であり、その製造方法(製塩)については古くから検討されてきた。工業的に用いられるイオン交換膜法製塩プロセスは、理屈はシンプルであるものの、晶析装置をはじめとしてボイラやタービンなど大がかりな設備から構成されており、さらに多大なエネルギーが投入されている<sup>(1)</sup>。昨今のエネルギー・環境問題を考慮すれば、製塩プロセス

においても省エネルギー技術の開発は喫緊の課題といえる。ところで、化学工業においてはプロセス性能の飛躍的向上を狙ったプロセス強化が新しいパラダイムとしてすでに認識されている。プロセス強化の定義はいくつかあるものの共通認識としては、プロセスサイズの大幅なコンパクト化に加え、回分式から連続式への転換が挙げられる。そのためマイクロリアクターを利用した連続式物質生産に関する研究が精力的に取り組まれている最中である。製塩

プロセスにマイクロリアクターを適用すればプロセスサイズのコンパクト化が見込め、プロセス強化の達成に向けた有力な取り組みとなる。しかし、マイクロリアクターは必然的に流路が狭く、製塩プロセスのような晶析操作では流路の目詰まりを誘発してしまう。結晶サイズよりも十分にスケールの大きな流路を用いれば、目詰まりは避けられるが、塩結晶のサイズを考慮すれば流路はミリスケールにせざるを得ず、大幅なサイズダウンとはならない。そこで発想の転換として、リアクターを開放系とすれば目詰まりは避けられると考えた。典型的な開放系リアクターとして液滴の利用が挙げられる。液滴自体を自在に運動させることができれば、連続生産も可能となる。ただし、液滴内部の混合や伝熱を促進させる手法が必要で、これまで電場の印加や振動壁面を利用した研究が行われている<sup>(2,3)</sup>。

液滴が動的に運動する現象の1つとしてライデンフロスト現象知られている<sup>(4,5)</sup>。液滴自身の温和温度よりも十分に温度が高い固体面に液滴を滴下すると、すぐに蒸発せずに自身の蒸気膜の上に液滴が浮遊する膜沸騰状態、いわゆるライデンフロスト現象が観察される(**Fig. 1**)。板温度や液滴サイズなどの条件によるが、最大で5~6分以上浮遊することが可能であり、最終的には完全に蒸発する。ライデンフロスト液滴内部では複数の渦が形成され、内部の混合状態は極めて良好である(**Fig. 2**)。塩水のような溶液系の液滴を滴下すると溶媒(水)が完全に蒸発した後は固形の溶質が残るため、乾燥や晶析プロセスへの応用が可能と考えられる。さらに、ライデンフロスト液滴はラチェットと呼ばれる三角形の微細加工を施すと一方向に自発的に運動することが知られている<sup>(6-8)</sup>。この特徴を応用して、液滴を高温ラチェット面上に連続滴下することで、連続操作化が可能であり、溶媒蒸発操作と組み合わせることで**Fig. 3**のような連続式製塩システムの開発が期待できる。

そこで本研究では、ライデンフロスト現象による塩化ナトリウム水溶液液滴の蒸発プロセスを精密に制御することで、コンパクトな製塩プロセス開発を目的とした。まず、単一の塩化ナトリウム水溶液の液滴を高温面上に滴下し、ダイナミクスを検討した。その後、ラチェット面上における液滴運動挙動の探査および制御指針の構築を行った。なお、ラチェット面上液滴に関する研究では蒸留水の液滴を使用した。

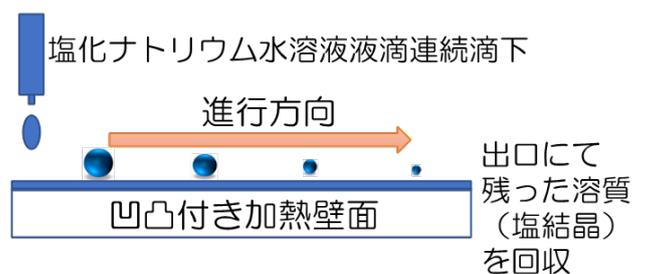


**Fig. 1** Leidenfrost droplet.



**Fig. 2** Flow visualization within Leidenfrost droplet.

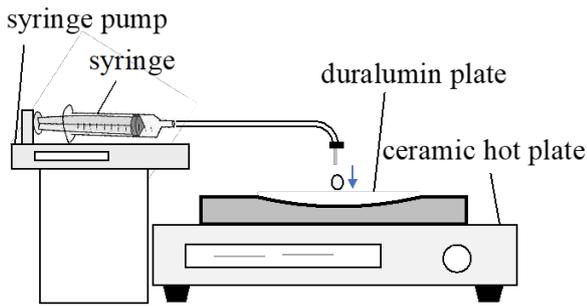
## 連続式製塩システム



**Fig. 3** Concept of continuous salt manufacturing using self-propelled droplet.

## 2. 研究方法

実験装置の概要を**Fig. 4**に示す。いずれの実験においても、シリンジポンプから液滴を生成させ、セラミックホットヒータの上部に設置したジュラルミン板上に滴下させた。その様子を高速度カメラ(HAS-D73, 株式会社ディテクト)によって撮影し、解析した。



ラチェット面を有するジュラルミン板

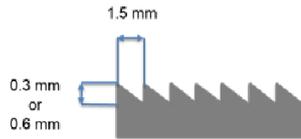


Fig. 4 Experimental setup.

単一液滴実験では平板状あるいは平板状の板中心にくぼみ部を設けたジュラルミン板を、液滴連続自走実験では上面を幅 1.5 mm、深さ 0.3 mm もしくは 0.6 mm のラチェット状に加工したジュラルミン板を用いた。ジュラルミン板上面から 2 mm 下部の位置に穴を開け K 型熱電対を挿入することで温度を計測し、この温度をジュラルミン板表面の温度 ( $T_s$ ) とした。 $T_s$  は 150~400°C、液滴の初期直径 ( $D$ ) は 2.5-5.5 mm、液滴落下高さは 10~100 mm で変化させた。試料は市販の塩化ナトリウム(富士フィルム和光純薬株式会社)を用いた。また、溶液系のモデルとして、キサンタンガム水溶液(富士フィルム和光純薬株式会社)およびポリアクリル酸ナトリウム水溶液(和光純薬株式会社)についても検討した。

### 3. 研究結果と考察

高温面温度を変化させた際の蒸留水および塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液の単一液滴の蒸発時間(蒸発曲線)を Fig. 5 に示す。なお、ここでは中央部に窪みがあるジュラルミン板を用いた。表面温度がそれほど高くない場合、液滴は瞬時に蒸発するが、膜沸騰状態へ遷移が始まるとともに蒸発時間は微増する。そして安定した膜沸騰状態へ遷移するとライデンフロスト現象が見られ、液滴蒸発時間は急増する。さらに表面温度を増加させると蒸発時間は微減していく。したがって蒸発曲線の極大値を記録する温度がライデンフロスト温度 (TL) であり、蒸留水および 0.01 wt% NaCl 水溶液の場合は TL = 270°C 付近であった。

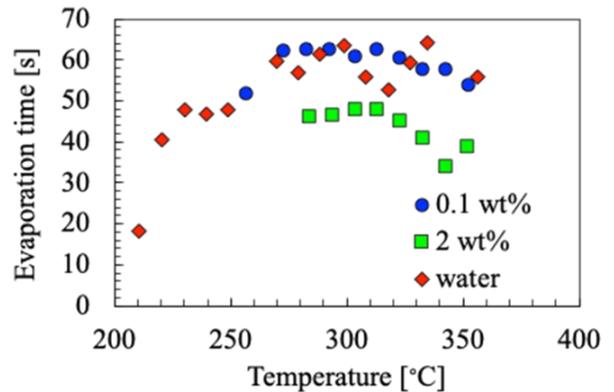


Fig. 5 Evaporation curve.

一方、2.0 wt% NaCl 水溶液の場合は実験範囲内において明確には TL を求めることはできなかった。塩化ナトリウム水溶液は滴下された液滴が安定して浮遊する現象が長く続くことはなく、液滴内部で激しく沸騰する現象が観測され、それに伴い液滴は自発的な跳ね上がり(ジャンプ)を見せた。なお、この現象はキサンタンガム水溶液あるいはポリアクリル酸ナトリウム水溶液系ではいかなる温度においても観測されず、単に溶液系だけ観測されるわけではないと考えられる。

次にラチェット状面を運動する液滴の様子を Fig. 6 に示す。なお、ここでは蒸留水の結果を示す。表面温度や液滴径にもよるが、今回は安定した自走運動が観察された条件で実験を行った。Fig. 7 にラチェット深さ 0.3 mm および 0.6 mm における液滴の平均速度と表面温度の関係を示す。なお、ここでは蒸留水、0.05 wt% および 0.1 wt% キサンタンガム水溶液で検討を行った。平均速度についてはある一定の区間を動くのに要した時間から求めた。

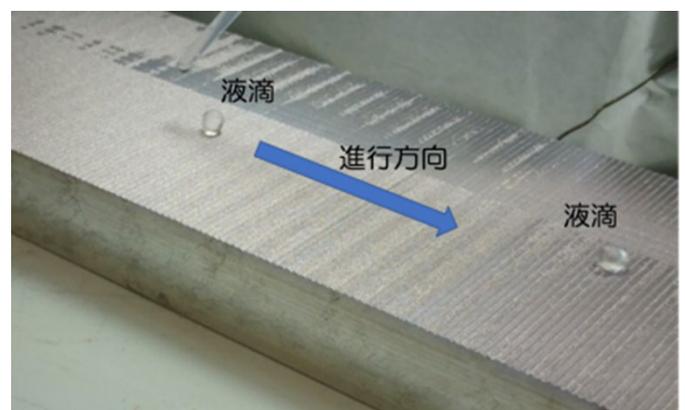


Fig. 6 Self-propelled droplet on ratchet-shaped surface.

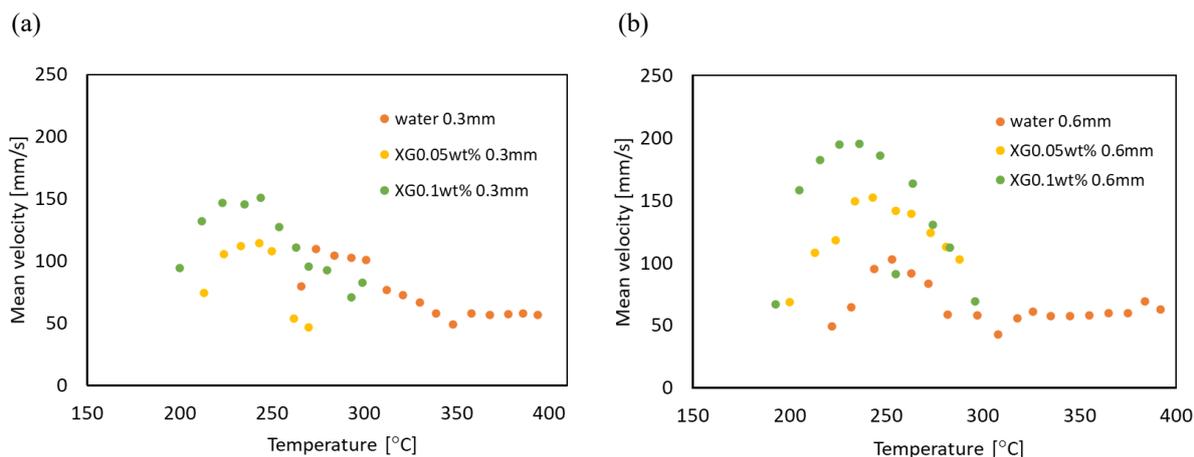


Fig. 7 Effect of surface temperature on droplet velocity on ratchet-shaped surface with ratchet depth

(a) 0.3 mm and (b) 0.6 mm.

#### 4. 考察

Fig. 5 からわかるように 0.1 wt% NaCl 水溶液では蒸留水の場合と比べ、蒸発時間に大きな差異は見られなかった。これは濃度が低く、溶質の影響が小さかったためといえる。一方、2 wt%では蒸発曲線からライデンフロスト温度がみえず、またいずれの温度帯においても蒸発時間が短くなった。これは上述したように、2 wt% NaCl 水溶液液滴では液滴の振動および跳ね上がりが継続的に見られ、安定した蒸発が起こらなかったためと考えられる。高温領域においても液滴が安定しない現象はエマルジョン液滴や界面活性剤水溶液で見られる液滴内部からの Explosion 現象と近いが、それらは一度起こすと液滴形状は保てない<sup>9,10</sup>。一方、NaCl 液滴での現象は細かな液滴の液滴の飛散は見られるものの、液滴形状は保持していることから本質的には異なる現象といえる。この不安定な現象は NaCl 水溶液濃度がある値を超えるあたりで発現すると考えられる。また、NaCl 水溶液液滴蒸発後のジュラルミン板を Fig. 8 に示す。蒸発後は NaCl 薄膜が残る。他の水溶液系(キサンタンガムやポリアクリル酸ナトリウム)ではこのように薄膜が形成されることはなく、NaCl とジュラルミンの親和性等についても検討する必要がある。

液滴自走運動制御に向けては、Fig. 7 に示すようにラチェット深さ、表面温度、溶質濃度が影響する。ラチェット深さは液滴底部から蒸発した蒸気流れに影響を及ぼす。いずれのラチェット深さ、溶質濃度においても、250°C あたりで最大速度となり、300°C 以上ではほぼ一定速度とな

った。250°C あたりではライデンフロスト状態がまだ不安定であったこともあり、運動が加速した一方で、300°C 以上では安定したライデンフロスト状態となるため自走運動も安定していた。また、ラチェット形状と液滴運動の関係はまだ不明な点も多いが、三角状斜面と液滴底部の間に形成される蒸気の循環流れが強いほど液滴の自走速度が増すと考えられており<sup>(11,12)</sup>、実際、本研究でも同様の傾向が得られた。興味深い点として、溶質濃度が高いほど、200~300°C においては液滴平均速度が大きいことが挙げられる。上述したように安定したライデンフロスト状態にあるほど自走速度が小さくなると考えられるが、著者の行った先行研究においては溶質濃度が増加するほどライデンフロスト温度は低下する。つまり、溶質濃度が高いほど、自走運動が低下すると考えられるものの、実際には逆の傾向が見られた。このことから自走速度はライデンフロスト状態の安定度合いだけでなく、蒸発速度や液滴粘度の観点からも考察する必要があるといえる。

#### 5. 今後の課題

本研究において、NaCl 水溶液液滴のライデンフロスト現象に関する基礎知見を得ることができた。本項では蒸発時間にのみの言及にとどまっているが、安定したライデンフロスト状態を得るための濃度や滴下方法についても検討を行なっている。実際のプロセス応用を視野に入れた際、できるだけ高濃度での処理が望ましいが、蒸発中の不安定なライデンフロスト状態や蒸発中の細かな液滴飛散などを改善する必要がある。今回は金属基板の種類に

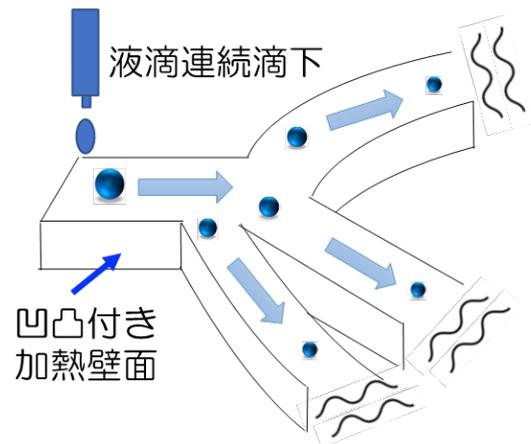
についての検討できていないが、今後、銅や鉄なども検討するべきであろう。その差異、特に滴下初期は液滴と壁面の濡れ性(動的濡れも含む)のみならず、NaClとの親和性も考慮する。

また、今回は液滴自走実験において蒸留水およびキサンタンガム水溶液系のみ検討しており、NaCl水溶液での挙動は不明である。NaClで実験を行わなかったのは高濃度NaCl水溶液ではFig. 8に示すように薄膜が形成され、ラチェット内での目詰まりが起これと考えられたためである。一方で、溶質濃度が増加するほど高い液滴自走速度が得られることは、高濃度系においては優位な特徴であり、製塩プロセスの効率化に向けて可能性を感じさせる点である。今回の研究期間において、実験や解析手法の基板は整えられたため、今後はNaClとの親和性が良い金属板を選定し、自走実験に取り組む予定である。そして、当初のコンセプトである液滴を利用した連続式製塩プロセスの開発、さらには処理量向上のためにFig. 9に示すような多流路型装置にも展開していきたいと考えている。



**Fig. 8** Mark of sodium chloride at surface of duralumin plate after evaporation.

### 多流路型連続式製塩システム



**Fig. 9** Scale-up concept of continuous salt manufacturing using self-propelled droplets.

### 6. 文献

- (1) N. Yoshikawa, T. Fuchiwaki, Present status and future prospects of research and development of salt-manufacturing technology, Bulletin of the Society of Sea Water Sciences, Japan, 62, 79-84 (2008).
- (2) P. Paik, V. K. Pamula, M. G. Pollack, R. B. Fair, Electrowetting-based droplet mixers for microfluidic systems, Lab on Chip, 3, 28-33 (2003).
- (3) H. Zhang, X. Zhang, X. Yi, F. He, F. Niu, P. Hao, Dynamic behaviors of droplets impacting on ultrasonically vibrating surfaces, Experimental and Thermal Fluid Science, 112, 110019 (2020).
- (4) A. -L. Biance, C. Clanet, D. Quéré, Leidenfrost drops, Physics of Fluids, 15, 1632-1637 (2003).
- (5) D. Quéré, Leidenfrost dynamics, Annual Review of Fluid Mechanics, 45, 197-215 (2013).
- (6) H. Linke, B. J. Alemán, L. D. Melling, M. J. Taormina, C. C. Dow-Hygelund, V. Narayanan, R. P. Taylor, A. Stout, Self-propelled Leidenfrost Droplets, Physical Review Letters, 96, 154502 (2006).
- (7) G. Lagubeau, M. Le Merrer, C. Clanet, D. Quéré, Leidenfrost on a racher, Nature Physics, 7, 395-398 (2011).

- (8) Á. G. Marín, D. Arnaldo del Cerro, G. R. B. E. Römer, B. Pathiraj, A. Huis in't Veld, D. Lohse, Capillary droplets on Leidenfrost micro-rachets, *Physics of Fluids*, 24, 122001 (2012).
- (9) F. Moreau, P. Colinet, S. Dorbolo, Explosive Leidenfrost droplets, *Physical Review Fluids*, 4, 013602 (2019).
- (10) S. Lyu, H. Tan, Y. Watanabe, X. Yang, C. K. Law, D. Lohse, C. Sun, On explosive boiling of a multicomponent Leidenfrost drop, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118, e2016107118 (2021).
- (11) T. R. Cousins, R. E. Goldstein, J. W. Jaworski, A. I. Pesci, A ratchet trap for Leidenfrost drops, *Journal of Fluid Mechanics*, 696, 215-227 (2012).
- (12) M. Mrinal, X. Wang, C. Luo, Self-rotation-induced propulsion of a Leidenfrost drop on a ratchet, *Langmuir*, 33, 6307-6313 (2017).

## Development of Innovative Salt Manufacturing Process Using Droplet Levitated on High Temperature Surface

Hayato Masuda

Department of Mechanical and Physical Engineering, Graduate School of Engineering,  
Osaka City University

### Summary

Salt is usually manufactured using an ion exchange membrane method where huge apparatuses such as boiler and turbine are utilized. To convert the huge plant to small one in the salt manufacturing process, a droplet reactor based on Leidenfrost effect was proposed in this study. When a droplet is dropped onto a solid surface that has been heated to a sufficiently high temperature above the boiling temperature of liquid, the droplet forms a vapor layer between the droplet and the solid surface and undergoes film boiling evaporation. This phenomenon is called Leidenfrost effect. When the Leidenfrost droplet is applied to the salt manufacturing process, the efficient evaporation of water from sodium chloride aqueous solution is expected due to the excellent mixing and mass transfer within the droplet. As preliminarily study, the performance of Leidenfrost droplet for salt manufacturing was investigated. Furthermore, it is known that a self-propelled Leidenfrost droplet on a ratchet is observed. This motion can be regarded as a continuous droplet reactor. The possibility for continuous salt manufacturing using the self-propelled Leidenfrost droplet was also investigated.

The droplet produced with a syringe was freely fallen to on a duralumin plate heated below by a ceramic heater. Two types of plates were used: flat plate with a bowl-shaped cavity and plate with ratchet-shaped top surface. The dynamic behavior on plates was observed by high-speed camera (HAS-D73, DITECT Corp.). The time for evaporation at each surface temperature of plate was measured. For the working fluid of droplet, distilled water, sodium chloride aqueous solution (NaCl), xanthan gum aqueous solution (XG), and sodium polyacrylate aqueous solution (SPA) were used.

The stable Leidenfrost state on the flat plate was observed at sufficiently high temperature in the case of water, XG, and SPA. On the contrary, NaCl droplet showed the unstable motion of droplet such as oscillation and bounce instead of stable Leidenfrost motion. On the ratchet plate, the linearly stable motion of droplet was successfully implemented. In the future, combining results with two plates, the continuous salt manufacturing process with a small droplet will be developed.