

助成番号 0711

食塩晶析装置の高懸濁濃度化に関する基礎的研究

三角 隆太, 上ノ山 周, 仁志 和彦

横浜国立大学大学院工学研究院

概要 1. 研究目的 製塩工業で用いられている蒸発晶析操作の高効率化のためには、槽内の結晶粒子の懸濁濃度を高めたうえで、速く安定した結晶成長を達成することが要求される。本研究では、結晶粒子の摩耗を低減するために、高粒子懸濁濃度においても低い攪拌所要動力で安定した粒子分散を達成できるようにデザインされたドラフトチューブ付き攪拌型晶析装置を用いて、加熱速度、種晶添加条件を操作因子とした塩化ナトリウムの半回分式蒸発晶析実験を行った。

2. 実験方法 槽内の人工かん水をドラフトチューブの外側に巻き付けたシースヒーターを用いて、加熱速度 $H=1,200\text{ W}$ で加熱し、蒸発量に応じた液量の塩化ナトリウム飽和水溶液を供給する半回分式蒸発晶析実験を行った。平均粒径 $d_s = 300\ \mu\text{m}$ 、重量 $M_s = 20\sim 250\text{ g}$ の種晶を添加し、槽内の粒子懸濁濃度が 30 vol%以上となるまで晶析を行った。成長する結晶の粒径分布の経時変化を、高速度ビデオカメラを用いて撮影し、画像処理を施すことで、体積基準のふるい下 90% 粒径 $D_{90,\text{exp}}$ を算出した。粒子の凝集や核発生のない理想的な種晶の結晶成長を仮定したモデル計算を実施し、平均粒径の経時変化を推算した。種晶平均粒径を切片とした一次直線近似により成長速度を定義し、実測値と定量的に比較した。

3. 実験結果および考察 加熱速度 1,200 W の条件では、種晶添加量により多少の違いはあるものの、晶析開始後 3 時間で結晶懸濁濃度は約 35%と非常に高い値となった。その際の液面近傍、槽底近傍での粒子の分散状態は非常に良好に保たれていることが槽外部から観察され、ドラフトチューブの有効性が確認された。粒径分布の経時変化は、種晶添加量 100 g の場合は、種晶添加直後から大量の結晶核が発生し、粒径分布の二峰化が進行する。種晶添加量が 150 g、200 g と多くなると、初期の核発生は抑制され、種晶の粒径分布に基づく単峰性が維持されやすくなる。結晶成長速度の実測値と、モデル計算による成長速度の比率を比較すると、種晶添加量が 200 g の場合には約 0.9 と高く、核発生や凝集の少ない理想的な結晶成長に近い晶析操作が達成されていることがわかった。

1. 研究目的

蒸発晶析操作は、製塩・化学・製薬工業等において広く用いられる重要な分離操作である。ここで、製品結晶の生産性を向上させるためには、高懸濁濃度条件下において、速い結晶成長速度とシャープな粒径分布を両立させることが要求される。これらを達成するためには、種晶の添加条件や溶液の加熱速度、さらには攪拌翼回転数等の各種晶析操作条件が結晶成長過程に及ぼす影響を定量的に把握することが重要となる。一方、著者らはこれまでに、攪拌型蒸発晶析槽にドラフトチューブと 3 枚プロペラ翼を組み

合わせて取り付けることで、食塩の蒸発晶析において高懸濁濃度で、高い結晶成長速度を達成できることを明らかにした¹⁻⁴⁾。また、晶析操作において粒子懸濁濃度が大きくなる場合、通常槽底での粒子の堆積や結晶の摩耗に起因する二次核の発生が引き起こされ、安定した晶析操作が困難となりやすい。そこで、ガラスビーズを用いたモデル実験を実施することで、粒子濃度が 30~40 vol%(最大 60 wt%に相当)の高懸濁濃度条件において、結晶摩耗の抑制が期待される低い所要動力で粒子の完全分散を達成することができる最適なドラフトチューブ径、攪拌翼回転数

等について検討してきた^{5,6)}。

本研究では、粒子分散性能を最適化したドラフトチューブおよび攪拌翼を取り付けた攪拌型晶析槽を用いて食塩の蒸発晶析を行い、高懸濁濃度条件において、種晶平均径、種晶添加重量を操作因子とした場合の結晶粒径分布の経時変化を測定することで、種晶条件が結晶成長過程に及ぼす影響について検討した。さらに、種晶の理想的な結晶成長を数値化するためのモデル計算を実施し、モデル計算による成長速度と成長速度の実測値を比較することで、種晶添加量の影響について定量的に検討した。

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に蒸発晶析装置の概略を示す。晶析槽は内径130 mm の透明ガラス製で、底形状は皿型とした。中心位置での液深を140 mm、液容量を1,730 mlとした。内径77 mm、外径85 mm、長さ94 mm のステンレス製ドラフトチューブを上端が液面から18 mm の位置となるように設置した。この場合、ドラフトチューブの内側の水平断面積は、外側の環状部の水平断面積の0.6 倍に相当する。ドラフトチューブの内側上部に幅8 mm、長さ74 mm の邪魔板を対角位置に2枚取り付け、軸方向流れの整流効果を持たせた。攪拌翼は回転直径が70 mm のステンレス製3枚プロペラ翼(東京理化器械(株)製)を用い、攪拌翼回転数は 9.17 s^{-1} と設定した。これらのドラフトチューブ寸法、攪拌翼形状、回転数等の条件は、ガラス粒子を用いたモデル実験に基づいて、高懸濁濃度条件に対して適切な値を決定した^{5,6)}。

ドラフトチューブの外側にコイル状に巻いた SUS316 製の2本のシース型フレキヒーター(坂口電熱(株)製, 1M-1-1000型, および1M-1-600型)を用いて槽内の溶液を加熱した。シースヒーターは並列に接続し、その時の電気抵抗をあわせて 6.45Ω であり、負荷する電圧を92 Vと設定することで、溶液への加熱速度を1,200 Wとした。槽内溶液が常温から沸騰を始めるまでに要する時間は1,200 Wの場合で約9分30秒であり、その4分後にスラリー状の種晶を添加し、種晶添加時点を晶析開始時刻と定義した。なお、種晶を添加しない条件においても、沸騰開始から4分後を晶析開始時刻と定義した。

晶析槽には、あらかじめ人工かん水⁷⁾1,730 mlを仕込み、溶液の蒸発により低下する液面高さを一定に保持するため、 23.5°C 飽和濃度に調整した塩化ナトリウム(NaCl)水溶液を定量ポンプにより毎分10~30 mlの流量で供給する半回分式とした。槽内への供給液量は後述する結晶サンプリング時の希釈液と合計して、1,200 Wの加熱条件で毎時1,300 ml程度となる。粒径 $250\sim 350 \mu\text{m}$ ($d_s = 300 \mu\text{m}$)、および $150\sim 250 \mu\text{m}$ ($d_s = 200 \mu\text{m}$)の範囲でふるい分けした塩化ナトリウム結晶50~200 gを 23.5°C 飽和濃度に調整した塩化ナトリウム水溶液200 mlに分散させ一晩静置し、雑晶を溶解させたものを種晶スラリーとして用いた。

結晶粒径・形状の計測には高速吸引サンプリング法を用いた^{4,5,8)}。晶析槽内に設置されたドラフトチューブの外側環状部の、チューブ下端を基準としてチューブ長さの1/4の高さの位置に内径2 mmの透明ガラス製の結晶吸引管の先端を設置した。吸引管は耐熱シリコンチューブを

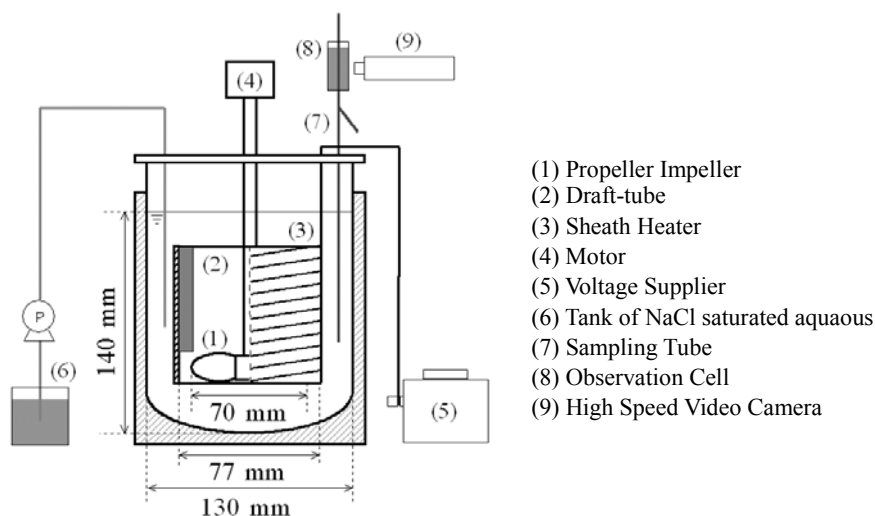


Fig. 1. Experimental apparatus

介して真空ポンプと接続され、所定時刻に槽内の結晶を含んだ溶液(結晶スラリー)を晶析槽の上方外部に吸引した。結晶スラリーは、吸引管の途中に設置したガラス製可視化セルを通過し、通過する際の結晶を高速ビデオカメラ((株)ナックイメージテクノロジー製、Memrecam Ci-Expo 型)で撮影した。高速ビデオカメラの撮像素子サイズの対角長は1/3インチ(水平4.8mm×垂直3.6mm)、画素数は水平510個×垂直484個、光学拡大倍率は1.8倍であり、この時の水平分解能は約5.2 μm 、垂直分解能は約4.1 μm であった。撮影速度毎秒500コマの条件で、1回の吸引あたり1.02秒間の撮影を行い、511枚の画像が得られた。この操作を3~4回繰り返すことで1,500~2,000枚の画像を撮影し、画像処理ソフトウェア((株)デジモ製、Image Hyper II 型)を用いて粒子径(面積等価円直径)を解析した。以上の操作により測定時刻毎に5,000~30,000個の粒子径データを得た。

本研究の目的である高懸濁濃度条件(15 vol%以上)の場合、吸引管内で結晶の重なりが発生し個々の粒子を識別した画像解析が困難となる。そこで、可視化セルの下部に分歧管を設置し、そこから90°CのNaCl飽和水溶液を1回の吸引あたりおおよそ15ml注入し、スラリーを希釈することで結晶の重なりを防止した。なお、スラリーが希釈液注入部から可視化セルを通過するまでに所要する時間は約0.05sと極めて短時間であり、希釈操作が粒径分布に及ぼす影響は無視できるものと考えられる。

3. 実験結果および考察

3.1 晶析槽内での粒子分散状態の検討

攪拌槽内の懸濁粒子の分散状態を確認するために、平均粒径214 μm と605 μm のガラス粒子(密度2,500 kg/m^3)を、重量をそろえて混合したスラリー(体積濃度20 vol%)を作製し、粒径分布の鉛直方向変化を測定した⁵⁾。使用したガラス粒子の単一粒子での終末沈降速度は、Allen則よりそれぞれ3.4 cm/s、9.5 cm/sと推算され、攪拌による粒子の浮遊分散が不良であると鉛直方向に粒径分布の差異が発生すると予想される。なお、終末沈降速度を基準としてNaCl飽和水溶液(密度約1,200 kg/m^3)中のNaCl結晶(2,168 kg/m^3)の球形近似した粒径に換算すると、それぞれ290 μm 、830 μm に対応する。Fig. 2に、ドラフトチューブの外側環状部で計測した粒径分布の鉛直方向変化を

示す($n = 7.5 \text{ s}^{-1}$)。図より、測定高さにかかわらず混合したガラス粒子の平均粒径に相当する粒径に、同程度の頻度の二つのピークを示し、粒径分布の鉛直方向変化は見られないことがわかる。すなわち、装置内の粒子は槽全体にわたって十分に混合され、均一分散に近い状態であると推察される。そこで、以降の議論においては槽内での粒子の均一分散を仮定し、上述のサンプリング位置での測定により槽内の代表値を計測できているものとして考察する。

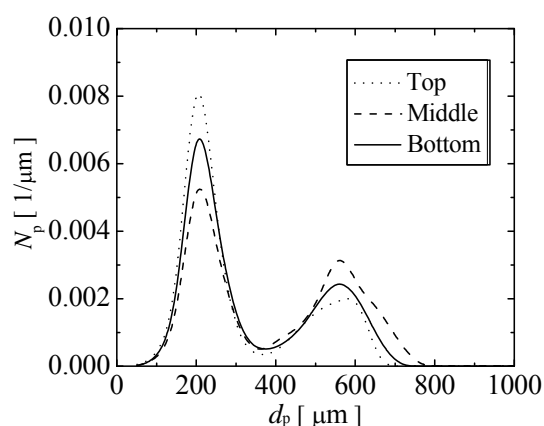


Fig. 2. Vertical variation of particle diameter distribution

3.2 晶析操作中の熱収支、物質収支の確認

蒸発晶析操作の高効率化に際しては、装置内に投入した熱エネルギーに対して効果的に結晶成長速度を増大させることが重要となる。本研究においては、水の蒸発により減少する溶液量に対してNaCl飽和水溶液を定期的に投入することで晶析槽内の溶液体積を一定量に制御した半回分式の晶析操作を行う。ここでは槽内に投入されるNaCl飽和水溶液量を基準とした熱収支、物質収支の計算を行った。

Fig. 3に、加熱速度1,200 Wの場合の沸騰開始前の溶液温度の経時変化を示す。比較のために、溶液内のかん水イオン成分の比熱は無視し、溶液重量すべてが水であると仮定して(水量1,730 g、水の比熱4.1816 J/gK(20°C))、溶液温度の経時変化を算出した。同図より、伝熱効率94%を仮定した計算値が実測値に一番近いことから、沸騰開始前における熱損失は比較的小さく、シースヒーターから溶液への伝熱効率は約94%であることがわかる。

Fig. 4に、沸騰開始後に液面高さを一定に保持するため、ならびにサンプリング液の希釈操作により槽内に供給

された NaCl 飽和水溶液 (23.5°C 飽和水溶液) の供給量の経時変化を示す (加熱速度 1,200 W)。図中の実線、破線は、槽内に投入される電力量 (ここでは 1,200 W × 晶析時間) に対して、それぞれ伝熱効率 65%、55% を仮定した場合に推定される NaCl 飽和水溶液の供給量をあらわす。

計算値を算出する際には、水の蒸発熱 (気化熱) を 2,259.6 J/g (100°C)、23.5°C NaCl 飽和水溶液の密度⁹⁾ を 1.199 g/cm³、飽和水溶液中の NaCl 溶解量を 359.1 g/kg-water と仮定し、投入飽和水溶液と槽内溶液との温度差 (約 90°C) は考慮しないものとした。図より、実測値に多少のバラツキはあるもののおおよそ伝熱効率 55%~65% の範囲に分布しており、沸騰開始後における伝熱効率は沸騰開始前より大きく低下し、種晶重量にかかわらずおおよそ 60% 程度であることがわかる。

Fig. 5 に、加熱速度 1,200 W の場合における NaCl 飽和水溶液の槽内供給量 (Fig. 4 参照) から算出した槽内の結晶懸濁濃度の経時変化を、Fig. 6 に槽内の流動状態および粒子分散状態の経時変化 (種晶添加量 150 g) をそれぞれ示す。

Fig. 5 より結晶懸濁濃度は時間経過に比例して単調に増加し、種晶添加量により違いはあるものの晶析時間 180 分において 35~40% 程度に達していることがわかる。なお、晶析時間 30 分までは、種晶スラリーの添加に伴い槽内溶液量が一時的に増えたことにより懸濁濃度が実際より大きく算出されている。Fig. 6(a) より、沸騰開始前においては

プロペラ翼を下向吐出で使用していることからドラフトチューブの内側において液面が大きく下がることがわかる。Fig. 6(b) の沸騰開始後の気液界面の高さより気泡のボイド率は 10~20% と推定される。Fig. 6(c)、(d) より種晶添加直後と比較して晶析時間 180 分における槽内の濁度が大きく上昇していることがわかる。180 分における懸濁濃度は 37 vol% と高濃度であるが槽底付近での粒子の堆積がないこと、粒子は気液界面付近まで十分に浮遊分散していることを目視により確認した。攪拌停止後 (Fig. 6(f)) の粒子堆積層の厚さは液深の 75~80% 程度であり空隙率 45% 程度を考慮すると Fig. 5 の懸濁濃度の結果とおおよそ一致する。

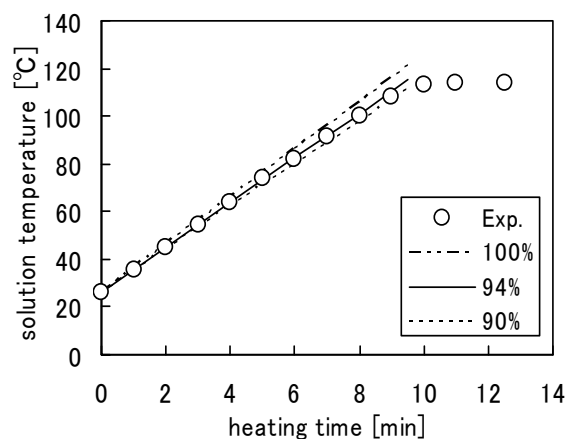


Fig. 3. Temperature of solution before boiling (heating rate 1,200 W)

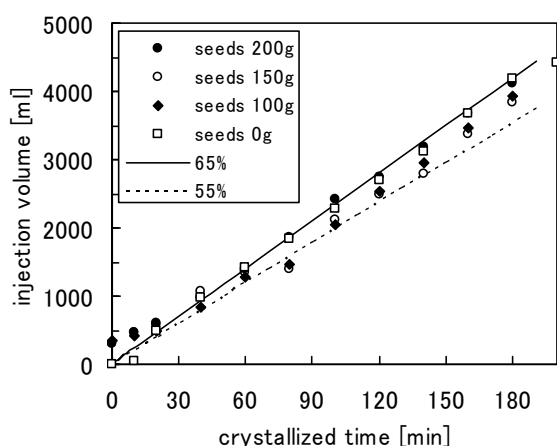


Fig. 4. Injection volume of NaCl saturated solution after boiling (heating rate 1,200 W)

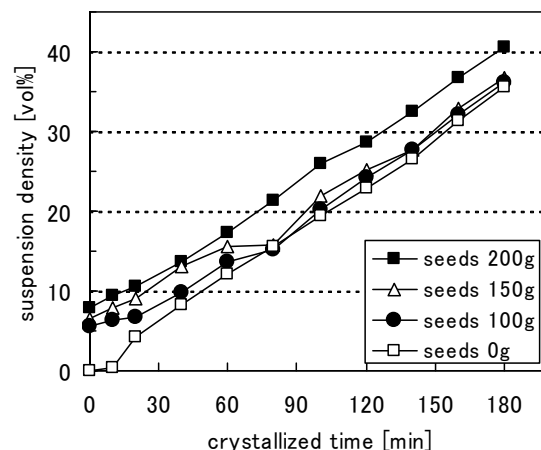


Fig. 5. Crystal suspension density (heating rate 1,200 W)

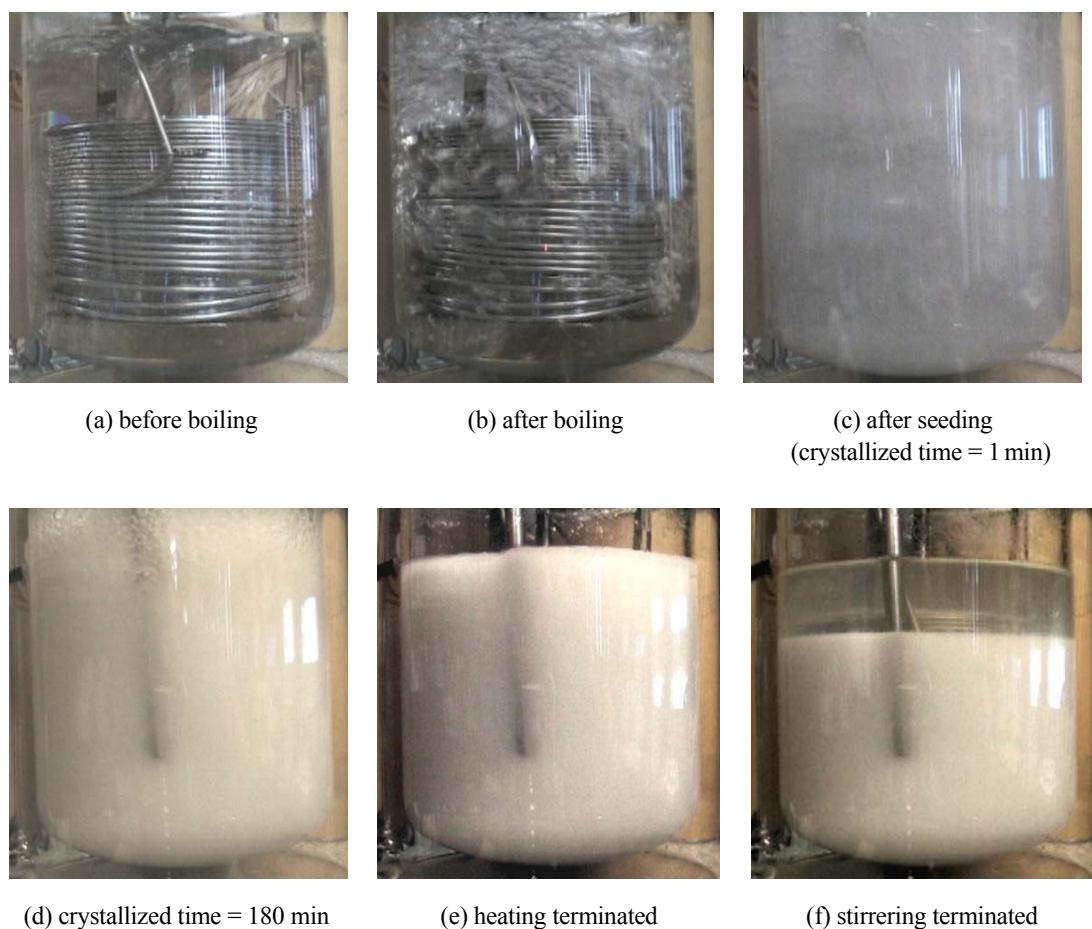


Fig. 6. Photographs of particle dispersion state in a vessel (heating rate 1,200 W)

3.3 結晶成長速度および結晶粒径分布

Fig. 7 に加熱速度 1,200 W の条件で種晶添加量を変化させた場合の結晶粒径の体積頻度分布の経時変化を示す。前述の通り晶析時間 0 min が種晶添加時刻であり、種晶添加量は (a) 0 g、(b) 100 g、(c) 150 g、(d) 200 g である。Fig. 8 に、粒径分布 (Fig. 7) と結晶懸濁濃度 (Fig. 5) の経時変化から算出した槽内結晶個数の経時変化をあわせて示す。

Fig. 7(b)、(c)、(d) の種晶を添加した 3 条件を比較すると、(b) 種晶 100 g の場合では、種晶添加直後の 10 min の時点で種晶の平均粒径である約 300 μm と併せて 100 μm 程度の粒径にも小さなピークがみられ粒径分布の二峰化が早い時点で生じており、その後粒径の小さい方のピークが急激に成長し分布の幅広化が進行することがわかる。一方 (c) 150 g、(d) 200 g の場合、種晶の平均粒径 (約 300 μm) のピークが時間進行に伴い順調に成長し、それぞれ 60 min、160 min 以降において追加的な二次核の発生に

伴う粒径の小さなピークが出現し成長することがわかる。すなわち、種晶添加量が 100 g と少ない場合は種晶添加直後の時点において、溶液の蒸発速度に対して結晶の表面積が不足するため大量に核発生が起き、それらが成長するのに対し、種晶が 150 g、200 g と多くなるに従い、初期段階での核発生は抑制され、粒径分布の単峰性が維持されやすくなると考えられる。Fig. 8 に示す槽内結晶個数の経時変化からも、種晶中の結晶個数は添加量により最大 2 倍程度違いがあるにもかかわらず、実測される 10 min の時点での結晶個数は同程度であり、種晶量が少ない条件の方が相対的に初期の核発生数が多いことが推察される。一方、Fig. 7(a) の種晶を投入しない条件では、沸騰開始後に発生した一次核が 10 min までの間に急激に成長し、約 170 μm にピークをもつ単峰性の分布を形成する。晶析時間の進行とともに結晶個数を増やしながらか (Fig. 8) ピークは幅広となるものの、晶析終了 (180 min) まで単峰性を維持する。

Fig. 9 にふるい下累積体積 90% 粒径 D_{90} の経時変化を、Fig. 10 に平均粒径の経時変化のモデル計算値をそれぞれ示す。モデル計算においては、種晶粒径分布(平均粒径 300 μm)をもとに粒子形状が球形であるとの仮定のもと

とに種晶添加量に応じて初期結晶個数を決定し、それらが新たな核発生や凝集を伴わず結晶析出量の増加に応じて一様に成長するものと仮定して算出した。

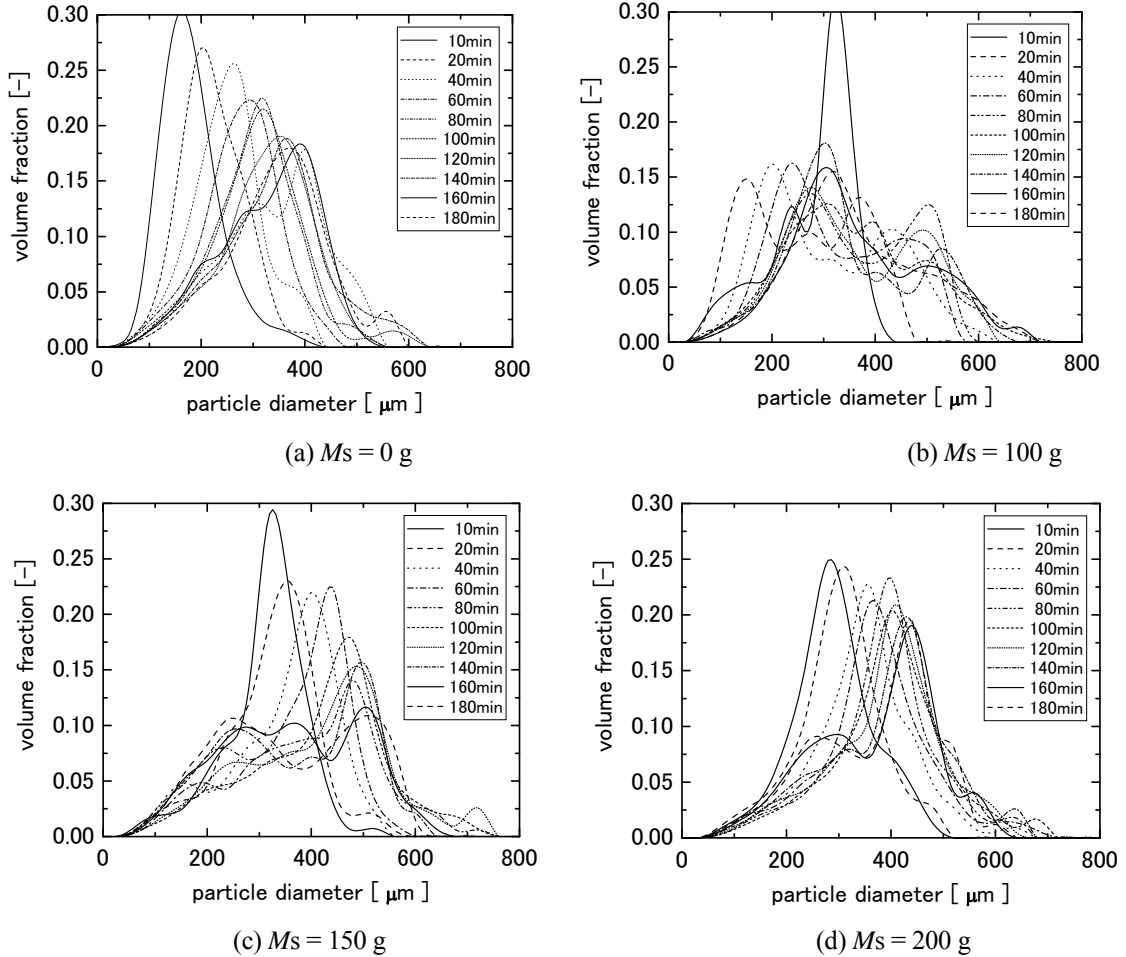


Fig. 7. Particle diameter distribution

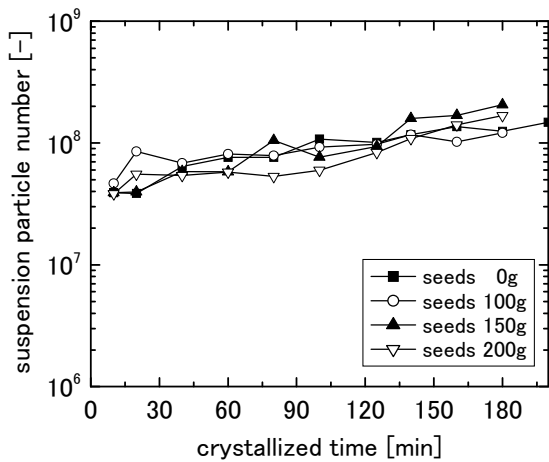


Fig. 8. Suspension particle number in a vessel

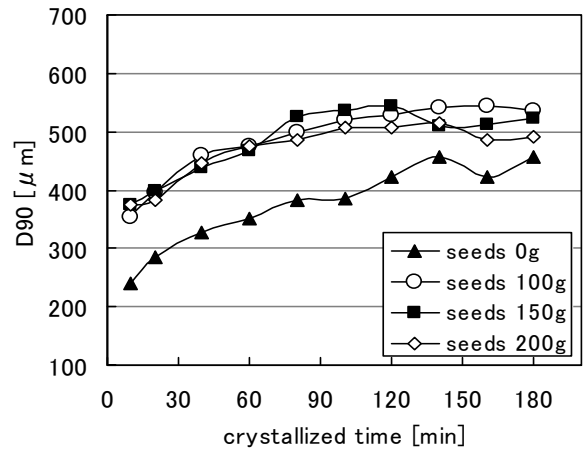


Fig. 9. Time variation of D_{90} (heating rate 1,200 W)

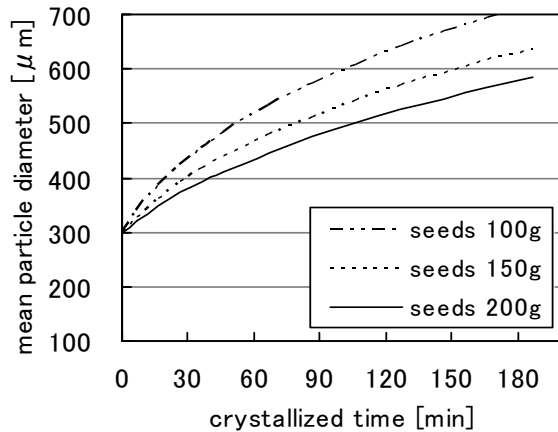


Fig. 10. Time variation of mean particle diameter by model calculation

Table 1. 線成長速度 [$\mu\text{m}/\text{h}$]

種晶量	100 g	150 g	200 g
D_{90}	105	101	91
モデル計算	156	123	103
D_{90} /モデル計算	0.67	0.82	0.88

Fig. 9, 10 をもとに、 D_{90} 、およびモデル計算値に対する成長速度を算出したものを Table 1 に示す。ここでは種晶の平均粒径 $300\ \mu\text{m}$ を切片とした一次式で近似して成長速度を算出した。Fig. 9 より、 D_{90} の経時変化は種晶を添加した条件においては添加量にかかわらず同様の傾向を示すことがわかる。すなわち、晶析初期においては時間経過とともに単調に増加し、約 90 min 以降は $500\sim 550\ \mu\text{m}$ の範囲に漸近する傾向を示し、成長速度も同程度の値となる。Fig. 10 のモデル計算においては粒径変化は種晶添加量により異なり、種晶添加量が 100 g の条件では結晶個数が少なく、結晶 1 個あたりの成長速度も大きくなることを示している。実測値がモデル計算と大きく異なり、その比率が特に種晶 100 g の条件において小さくなる要因は、Fig. 7, 8 に示した粒径分布および結晶個数の経時変化を勘案すると、晶析初期において多くの結晶核が発生し、結晶個数が種晶添加量 150 g, 200 g の条件と同程度まで増えたためと考えられる。種晶 200 g の場合は、 D_{90} とモデル計算に基づいた成長速度の比率が約 0.9 と高く、核発生や凝集の少ない理想的な結晶成長を達成していると言える。一方種晶を添加しない条件においても、Fig. 7, 9 に示したよ

うに単峰性を維持しながら高い成長速度を達成している。種晶 200 g を添加した条件と種晶を添加しない条件のいずれが有利であるかは本稿の検討範囲では判断できない。今後連続操作等を含めて検討が必要と考える。

結晶粒子の凝集を抑制することを前提とした本稿の操作条件のもとでは、1,200 W の加熱条件の場合成長速度は $100\ \mu\text{m}/\text{h}$ 程度が実際上の上限になると考えられる。なお、種晶の平均粒径を今回用いた $300\ \mu\text{m}$ より小さくした場合や種晶を添加しない場合の成長速度については今後さらに検討する必要がある。

4. 結 言

攪拌型蒸発晶析槽を用いて加熱速度、種晶量が結晶成長過程に及ぼす影響について検討し、以下の知見が得られた。

加熱速度 1,200 W の条件では、晶析開始後 3 時間で結晶懸濁濃度は約 35% と非常に高い値となり、その際の液面近傍、槽底近傍での粒子の分散状態は非常に良好に保たれる。

種晶添加量 100~200 g の範囲では、添加量が多いほど結晶核の発生が抑制され、粒径分布の単峰性が維持されやすくなる。

引用文献

- 1) 上ノ山周、仁志和彦、三角隆太，“食塩晶析工程の高効率化 — 結晶の成長速度に及ぼす操作条件の影響 —,”(財)ソルト・サイエンス研究財団平成 15 年度助成研究報告書, pp.1-11 (2005)
- 2) 上ノ山周、仁志和彦、三角隆太，“食塩晶析工程の高効率化 — 結晶の成長速度に及ぼす操作条件の影響 —,”(財)ソルト・サイエンス研究財団平成 16 年度助成研究報告書, pp.1-11 (2006)
- 3) 上ノ山周、仁志和彦、三角隆太，“結晶の成長過程に及ぼす操作条件の影響,”(財)ソルト・サイエンス研究財団理工学プロジェクト研究報告書(2003-2005)3.1 節, pp.7-20 (2007)
- 4) 上ノ山周、仁志和彦、三角隆太，“半回分式ドラフトチューブ付攪拌型蒸発晶析槽における食塩結晶の成長速度に及ぼす操作条件の影響”, 日本海水学会誌, **61(1)**, pp.9-16 (2007)

- 5) R. Misumi, M. Tsukada, K. Nishi and M. Kaminoyama, "Suspension Property of a High Concentration of Settling Solid Particles in a Draft-Tube Stirred Vessel", *J. Chem. Eng., Japan* (2008) in press
- 6) 上ノ山周、仁志和彦、三角隆太, "ドラフトチューブを用いた結晶の浮遊分散の最適操作条件に関する検討," (財)ソルト・サイエンス研究財団理工学プロジェクト研究報告書(2003-2005) 4.4 節, pp.75-80 (2007)
- 7) K. Masaoka, T. Karube, A. Nakamura and T. Shinohara; "Report of Research Institute of Salt and Sea Water Science", *The Salt Industry Center of Japan*, **6**, pp.37-44 (2004)
- 8) K. Nishi, M. Kaminoyama, R. Misumi and M. Kamiwano, "On-line Measuring Method to Determine Crystal Size Distribution in Stirred-Type Crystallizers Using a Real-Time, High-Speed Image Processing System", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **60**, pp.365-378 (2006)
- 9) 豊倉賢ら, "塩化ナトリウム結晶生成のための最適連続晶析装置・操作の基礎的研究," (財)ソルト・サイエンス研究財団プロジェクト研究報告書 (1993)

No. 0711

Improvement of Suspension Density in a Sodium Chloride Crystallizer

Ryuta MISUMI, Meguru KAMINOYAMA, Kazuhiko NISHI

National University Corporation Yokohama National University

Summary

In evaporative crystallization, ideally a high crystal growth rate, a high suspension concentration and a sharp crystal-size distribution are all required. In the present study, the influence of the seeding conditions and heating rate on both the crystal growth rate of sodium chloride (NaCl) and the crystal-size distribution was investigated in a semi-batch-type, draft-tube stirred vessel containing a high concentration of sodium chloride particles.

The crystallizer was made of glass and had an inner diameter of 0.13 m and a volume of 1.73 liters. The stainless draft-tube with heating sheath coils on the outside, and a propeller-type impeller having three pitched blades were placed in the crystallizer. These dimensions were optimized to achieve a complete suspension with a low power input for a high suspension concentration of approximately 30 - 40 volume %. The heating rates used were 1,200 W, and the liquid level was kept constant by supplying a sodium chloride saturated aqueous solution; thus this system was semi-batch system. The suspension concentration in the vessel reached about 35 volume % after 3 hours at a heating rate of 1,200 W. The seeding particles were 250 - 350 μm in diameter, 0 - 200 g in mass, and they were left to stand in a saturated sodium chloride solution over night. The time evolution of the particle size distribution was measured using a suction sampling method with a high-speed video camera. The diameter of 90 % cumulative volume, $D_{90,\text{exp}}$, was calculated. To determine the optimal seeding condition, experimental data were compared with the model calculations that were calculated with an ideal assumption that the initial seeding particles will grow along the precipitation volume without any abrasions, agglomerations and nucleation.

In the case of a heating rate of 1,200 W, the time evolution of crystal size and crystal growth rate are similar to the variation in the seeding mass. On the other hand, the shape of crystal size distribution is sharper with a 200 g seeding mass than with lower mass seeding conditions. The cause of these phenomena is conjectured to be that the initial nucleation is inhibited with 200 g seeds in the particle number estimation.