

---

---

# 助成研究報告書

---

---

理工学プロジェクト研究

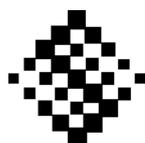
(2021 – 2023年度)

微結晶添加・剪断力付与によって  
食塩の生産速度と品質を高める晶析技術の基礎研究

Studies on Development of Salt Crystallization Technology for  
High Production Rate and High Quality by Addition of Micro-crystals and  
Shear Force.

The Salt Science Research Foundation  
Project Research Report

2025年3月



公益財団法人  
ソルト・サイエンス研究財団

# プロジェクト研究報告書 目次

## 理工学分野

### 21A-23A

#### 微結晶添加・剪断力付与によって食塩の生産速度と品質を高める 晶析技術の基礎研究

1	まえがき 滝山 博志（東京農工大学）	1
2	微結晶添加による成長促進現象の夾雑イオン存在下での解析（21A1-23A1） 甘利 俊太朗（東京農工大学）	5
3	高懸濁および夾雑イオン存在下での食塩の凝集現象と粒子群純度低下の定量評価 （21A5-23A5） 工藤 翔慈（千葉工業大学）	23
4	連続工業操作で得られる結晶粒子群の粒度と純度に関する基礎研究（21A4-23A4） 前田 光治（兵庫県立大学）	37
5	食塩晶析過程における固液界面近傍での夾雑イオン分布と食塩の形態の X 線分析 （21A3-23A3） 江場 宏美（東京都市大学）	47
6	流体剪断力が食塩蒸発晶析装置での晶析現象に与える影響（21A2-23A2） 三角 隆太（横浜国立大学）	57
7	高懸濁状態における連続晶析装置の最適設計および操作（21A6-23A6） 外輪 健一郎（京都大学）	67

# CONTENTS

## PROJECT RESEARCHES OF PHYSICAL SCIENCE, ENGINEERING

### 21A – 23A

#### Studies on Development of Salt Crystallization Technology for High Production Rate and High Quality by Addition of Micro-crystals and Shear Force.

1	Foreword	
	Hiroshi Takiyama (Tokyo University of Agriculture and Technology)	3
2	Analysis of Growth Enhancement Phenomena by Addition of Microcrystals Under the Presence of Impurities (21A1 – 23A1)	
	Shuntaro Amari (Tokyo University of Agriculture and Technology)	21
3	Quantitative Evaluation of the Salt Agglomeration and Purity Decrease Under the Condition of High Suspension Density and Presence of Coexisting Ions (21A5 – 23A5)	
	Shoji Kudo (Chiba Institute of Technology)	36
4	The Relationship between CSD and Inclusion Ratio of the Mother Liquor on NaCl Industrial Evaporative Crystallization (21A4 – 23A4)	
	Kouji Maeda (University of Hyogo)	46
5	X-Ray Analysis of Salt Morphology and Contamination Ion Distribution near the Solid-Liquid Interface during the Salt Crystallization Process (21A3 – 23A3)	
	Hiromi Eba (Tokyo City University)	56
6	Effects of Shearing Force on Crystallization Phenomenon in Evaporative Salt Crystallizer (21A2 – 23A2)	
	Ryuta Misumi (Yokohama National University)	66
7	Optimal Design and Operation of a Continuous Crystallizer Under High Suspension Concentration Conditions (21A6 – 23A6)	
	Ken-Ichiro Sotowa (Kyoto University)	81

# まえがき

滝山 博志

プロジェクトリーダー

東京農工大学 大学院 工学研究院 教授

不安定なエネルギー情勢、国際競争の激化などにより、国内の製塩産業は厳しい環境に置かれている。そのため、今後 20 年を見据えて、製塩技術の再構築や、生産のさらなる高効率化が望まれる。食塩の生産速度や品質を高くするためには、製塩晶析工程をさらに高懸濁条件下（例えば、晶析工程の結晶体積率を 15vol% から 35vol%）で操作する必要がある。

高懸濁条件下での運転では、いくつかの解決すべき課題が存在する。例えば、高懸濁を持続させるために結晶の個数密度をどう確保するのか、高懸濁条件下で凝集をいかに防ぐのか、そして、高懸濁条件下で得られる結晶の純度をいかに担保するのかである。既往研究のほとんどが「食塩-水の単純系」であり、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $K^{+}$  など「夾雑イオン存在下」でのこれらの課題についての研究例は少ない。副生成物の利用を考慮すると製塩晶析工程での原料組成の変更も想定され、食塩の成長速度や純度への夾雑イオンの影響を検討することは重要である。

従来、結晶成長を促進させる場合には、推進力である過飽和度を増加させる手法が選択されてきた。しかし、そこには、副次的に凝集現象も発生する。しかし、微結晶の添加や攪拌の工夫による物質移動速度の改善によって、過飽和度の増加なしに結晶成長速度を増大できる可能性がある。特に核化直後の微結晶を添加する手法の有効利用は品質劣化なく生産性を向上できる可能性がある。

製塩晶析工程では、かん水が濃縮されながら、夾雑イオンの種類や濃度が変化する。その変化によって結晶の核化や成長、イオンの固液分配が影響を受ける。したがって、晶析現象に対する夾雑イオンの種類や濃度の影響を定量的に検討する必要もある。

以上より、本プロジェクトでは、「夾雑イオン存在下」での晶析データを取得し、高懸濁条件下での食塩の生産性向上を狙い、微結晶添加と剪断力付与を積極利用した製塩晶析技術を提案することとした。

本プロジェクトは次の 5 つのサブテーマを設定した。以下サブテーマの概要と、その成果について紹介する。

## (1) 微結晶添加による成長促進現象の夾雑イオン存在下での解析

微結晶添加によって成長速度は促進される。しかし、夾雑イオン存在下でのその現象に対する定量的な評価は行われていない。そこで、主に夾雑イオン存在下でも微結晶による成長促進有効かを検討した。結果、夾雑イオン存在下でも、条件によって微結晶による成長促進現象の発現に成功した。そして、添加する微結晶特性や、夾雑イオンの有無、およびその濃度の制御によって、濃縮海水から塩を高特性および効率的に生産が可能であることを明らかにした。

## (2) 高懸濁および夾雑イオン存在下での食塩の凝集現象と粒子群純度低下の定量評価

凝集現象は純度低下の一つの要因であり、懸濁結晶の個数密度と、過飽和度との関数である。そこで、夾雑イオンの凝集現象への影響や効果を明らかにすることを目的とした。結果、原料かん水の  $Mg^{2+}$  イオンが微結晶の凝集に影響し、その効果は  $K^{+}$  イオンで軽減されることを見いだすことに成功した。これらの研究によって、凝集現象および純度低下を軽減するための夾雑イオン種あるいはその組み合わせが存在することが明らかとなり、凝集による純度低下を軽減するための条件設定の可能性を示すことに成功した。

### (3-1) 連続工業操作で得られる結晶粒子群の粒度と純度の関係に関する基礎研究

夾雑イオンは成長速度を抑制する。そこで、晶析現象に対する各種イオンの相互作用を考慮しながら、成長速度と夾雑イオンの固液分配係数を測定し、粒子群の粒度と純度との関係を検討した。結果、高懸濁および高攪拌条件で母液混入率(不純物濃度)を低減できる条件を見いだすことに成功した。また、核発生速度と成長速度とのバランスの観点から、核発生サイズをより小さくすることで母液混入率の低い純度の高い NaCl 結晶を生産できる可能性を示すことができた。

### (3-2) 食塩晶析過程における固液界面近傍での夾雑イオン分布と食塩の形態の X 線分析

食塩結晶の純度低下は、結晶格子に別イオンを取り込むことで引き起こされることも知られている。そこで、夾雑イオン種によって NaCl 格子に固溶体として取り込まれる可能性について検討した。結果、 $K^+$ と比べ  $Br^-$ が NaCl 結晶格子へ固溶体として取り込まれやすいことを確認することに成功した。また、かん水中の夾雑イオン  $Br^-$ 濃度に依存して NaCl 結晶格子に取り込まれる  $Br^-$ が増加することから、 $K^+$ よりも  $Br^-$ 濃度を管理することが高純度 NaCl を生産するためには重要であることを見いだした。

### (4) 流体剪断力が食塩蒸発晶析装置での晶析現象に与える影響

攪拌によって物質移動を促進する必要があるが、過剰な攪拌は核化速度の増大につながり、それが凝集現象の一つの要因になる。そこで、核化、成長、および凝集に及ぼす剪断力の影響を、定量的に把握することを目的とした。結果、核化支配か凝集支配かを判定する評価指標を用いることで高懸濁条件下でも粒径分布のモデルパラメータを推算可能であることを実証した。

また、種結晶導入系ではあるが、剪断力(エネルギー散逸率)を含めた核発生、成長、凝集現象を表現するためのモデルパラメータ推定法を提案できた。

### (5) 高懸濁状態における連続晶析装置の最適設計および操作

次世代の製塩産業を考えると、現状の晶析工程の操業条件に縛られることなく、高懸濁条件で高い成長速度を実現する晶析装置の運転条件の最適化を行う必要があり、その最適化を目的とした。主に、微結晶添加による成長促進によって生産速度の倍増は可能か否かを検討した。結果、微結晶による成長促進速度、懸濁密度、核発生速度が理想的に調整可能であれば、数値計算上、生産速度を 5 倍程度増加可能であることを見いだした。また、必要な微結晶の添加速度も推算可能であり、新規運転技術によって今以上の単位体積当たりの析出速度を実現できる可能性を示すことができた。

以上の結果を総括する(図 1)。食塩の高効率生産(生産速度向上)のために、従来は過飽和の増加のみに頼った手法が採用されていた。しかし、過飽和増加では、凝集などにより結晶の見かけ成長速度が増加し、純度が低下してしまう。そこで、過飽和に依存しない新たな手法として、微結晶添加による成長促進を利用した生産性アップ、あるいは、高剪断付加による見かけ成長速度の低減による純度向上などを、不純物存在下の条件のもとで提案した。その結果、 $Br^-$ は NaCl との固溶を形成する、あるいは、 $K^+$ には凝集緩和効果があるなど、夾雑イオン種や濃度による晶析現象に対する影響が異なるものの、微結晶添加あるいは、高剪断力付加には、純度を担保した上での高効率生産が可能となる条件が存在することを新たに見いだすことに成功した。

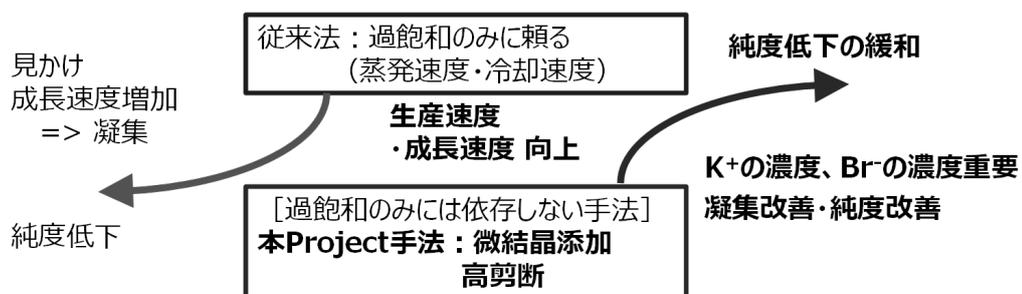


図 1 本プロジェクト研究の位置付けと成果

# Crystallization Technology to Enhance Productivity and Quality of Salt by Microcrystals Addition and Shear Force

## Summary

Hiroshi Takiyama

Project Leader

Professor, Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT), Institute of Engineering

Due to the unstable energy situation and international competition, the domestic salt manufacturing industry is facing a difficult environment. Therefore, it is desirable to restructure salt manufacturing technology and increase production efficiency. In order to increase the production rate and quality of salt, the salt crystallization process should be operated under high suspension conditions. Under high suspension conditions, there are several challenges. For example, how to ensure the number density to keep high suspension, how to prevent agglomeration under high suspension, and how to ensure the purity under high suspension conditions. There are few studies on these issues in the “presence of admixture ions” such as  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , and  $K^+$ . Considering the use of by-products, changes in the feed composition in the salt crystallization process are expected. Therefore, it is important to study the effect of admixture ions on the growth rate and purity.

Conventionally, when crystal growth is enhanced, the method of increasing supersaturation has been chosen. In such cases, agglomeration occurs. However, there is a possibility that the crystal growth rate can be enhanced without increasing the degree of supersaturation by improving the mass transfer through the addition of microcrystals and agitation. In particular, effective use of the method of microcrystals addition immediately after nucleation may improve productivity without quality deterioration. In the salt crystallization process, admixture ion species and concentrations change as the brine is concentrated. These changes affect the nucleation and growth of crystals and the distribution coefficients of ions. Therefore, it is also necessary to quantitatively study the effects of admixture ion species and concentrations on crystallization phenomena. In this project, the salt production crystallization technique using microcrystals and shear force addition is proposed by using crystallization data in the “presence of admixture ions”. This project has the following five sub-themes.

### **(1) Growth enhancement by microcrystals addition in the presence of admixture ions**

The growth rate is enhanced by the addition of microcrystals. However, this phenomenon has not been quantitatively evaluated in the presence of admixture ions. Therefore, we verified the growth enhancement by microcrystals in the presence of admixture ions. As a result, the growth enhancement phenomenon by microcrystals was observed even in the presence of admixture ions. It was found that salt can be produced from concentrated seawater with high efficiency depending on the microcrystal characteristics and admixture ion species.

### **(2) Salt agglomeration and purity drop under high suspension and presence of admixture ions**

Agglomeration is one of the causes of purity drop and is a function of the suspension density and the degree of supersaturation. Therefore, the effect of admixture ions on the agglomeration phenomenon was investigated. The results

showed that  $Mg^{2+}$  ions in the brine affected the agglomeration of microcrystals. This effect was reduced by  $K^+$  ions. These studies clarified the existence of admixture ion species to reduce the agglomeration and purity drop.

### **(3-1) Relationships between particle size and purity of crystalline particles obtained by continuous crystallization**

Admixture ions suppress the growth rate. Therefore, the relationship between the particle size and purity was evaluated by distribution coefficient of the admixture ions. As the results, it was found that the mother liquor content could be reduced under high suspension and high agitation conditions. In addition, from the viewpoint of the balance between nucleation rate and growth rate, NaCl crystals with low mother liquor content and high purity could be produced by reducing the nucleation size.

### **(3-2) X-ray analysis of the distribution of admixture ions near the solid-liquid interface**

It is known that the purity drop of salt crystals is caused by the incorporation of admixture ions into the crystal lattice. Therefore, the possibility of incorporation of admixture ion as a solid solution was investigated. As a result, it was confirmed that  $Br^-$  is more easily incorporated into the NaCl crystal lattice as a solid solution. In addition, since the amount of  $Br^-$  incorporated into the NaCl crystal lattice increased depending on the concentration of the admixture ion  $Br^-$  in the brine, it was found that controlling the  $Br^-$  concentration was more important than  $K^+$  for the production of high purity NaCl.

### **(4) Effect of fluid shear force on crystallization phenomena in a salt evaporation crystallizer**

Although agitation is necessary to enhance mass transfer, excessive agitation leads to an increase in nucleation rate, which is one factor in agglomeration phenomena. Therefore, the effects of shear force on nucleation, growth, and agglomeration were quantitatively evaluated. As a result, model parameters for particle size distribution could be estimated even under high suspension conditions by using an performance index to determine whether nucleation or agglomeration dominates.

### **(5) Design and operation of continuous crystallizer under high suspension conditions**

Considering the next generation salt manufacturing, it is necessary to optimize the operating conditions of crystallizers that can achieve high growth rates under suspension conditions. Therefore, the production rate by growth enhancement by microcrystals addition was estimated. As a result, it was found that the production rate could be increased by a factor of 5. The rate of microcrystals addition could also be estimated, and it was found that a higher production rate per unit volume could be achieved with the new operation technology.

To summarize the above results. In the conventional method, supersaturation increasement was necessary for highly efficient salt production. However, under high supersaturation conditions, the apparent crystal growth rate increases due to agglomeration, resulting in purity drop. Therefore, a new method that is independent of supersaturation was proposed to increase productivity by using growth enhancement by microcrystals addition. In addition, purity improvement method by reducing the apparent growth rate through high shear was proposed under the conditions of admixture ions presence. As the results, it was found that  $Br^-$  forms solid solution with NaCl, and that  $K^+$  has the effect of reducing agglomeration. Although the effects on the crystallization phenomenon differ depending on the admixture ion species and concentration, it was found that the addition of microcrystals or high shear force enables high purity and high efficiency production.

## 微結晶添加による成長促進現象の夾雑イオン存在下での解析

甘利 俊太郎, 滝山 博志

東京農工大学大学院工学研究院

**概要** 近年, 水不足解消のために, 海水淡水化プロセスの利用が急速に進んでいる。しかし, 淡水化の際に副生成物として生じる濃縮海水を外部へ排出すると海洋環境への影響が大きい。そこで, 濃縮海水の塩濃度を効率的に下げするために, 本研究では, 微結晶による成長促進 (GRE) 現象を利用して, 塩の結晶粒子群の成長速度を向上させることを検討している。

微結晶による GRE 現象に関する既往研究では, 一粒の親結晶の成長に対する微結晶の影響について主に検討されてきた。一方, 晶析工程では, 多くの場合, 溶液中に複数の親結晶が懸濁し, かつ不純物が存在している。そこで, 微結晶による GRE 現象の工業的な応用に向けて, 懸濁液中の親結晶の成長速度や粒子群特性に対する微結晶の特性や不純物の影響について明らかにすることを本研究の目的とした。

半回分式蒸発晶析中の懸濁液に対して, 高い剪断力を伴う Taylor-Couette 流れを利用して作製した平均粒径が異なる微結晶を供給し, 懸濁液中の結晶粒子群の粒径と粒径分布の経時変化を調べた。その結果, 微結晶の供給後に結晶の粒径が著しく大きくなり, 複数の親結晶が存在する懸濁系でも微結晶を供給することによって GRE 現象が発現することを確認した。また, 供給する微結晶の平均粒径が小さいほど, GRE 現象が効果的に発現することも明らかになった。さらに, 平均粒径が数  $\mu\text{m}$  程度の微細な微結晶を供給することによって, 結晶粒子群の粒径分布が悪化することなく, GRE 現象を数十倍促進することに成功した。

次に, 夾雑イオンの影響を検討するために, 不純物として選定した  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  を 10wt% 含む飽和食塩水に対して微結晶を供給し, 一粒の親結晶の成長速度を評価した。その結果, 不純物存在下では, 不純物が存在しない場合に比べて, 微結晶による GRE 現象が効果的に発現することを見出した。また, 溶液中の不純物濃度が高くなるにつれて, 親結晶の成長が効果的に促進されることも明らかになった。

以上より, 懸濁系に供給する微結晶の特性や, 溶液中の不純物の有無やその濃度が, 微結晶による GRE 現象や最終的に得られる結晶粒子群の特性に大きく影響していることが明らかになった。したがって, 濃縮海水から塩を高品質な結晶粒子群として効率的に生産するためには, 供給する微結晶の特性や, 原料溶液中に存在する不純物の種類や濃度の制御が重要である。

### 1. 研究目的

近年, 世界人口の増加や発展途上国の経済成長に伴い, 水需要が増大している<sup>1</sup>。一方, 人間が利用可能な水資源は有限で偏在しているため, 水資源の安定的な確保が世界的な課題となっている<sup>2-4</sup>。このような状況に対して, 高品質な淡水の供給量を増やすために海水淡水化プロ

セスの利用が急速に進んでいる<sup>5-7</sup>。海水淡水化プロセスでは, 目的生成物として淡水が得られると同時に, 副生成物として, 通常の海水よりも極めて塩分濃度が高い濃縮海水が生成する<sup>8,9</sup>。濃縮海水をそのまま外部環境に放出すると, 海洋環境や生態系に悪影響を及ぼす。したがって, 水資源の安定的な確保と, 副生成物である濃縮海水

の環境負荷低減の実現に向けて、海水淡水化によって生成する濃縮海水の塩濃度を低減する手法に関する技術開発が重要である<sup>10-13</sup>。

一方、日本を中心に、海水から塩を生産する製塩プロセスでは晶析が利用されている。晶析は、溶液に溶解している溶質を固体として析出させるため、溶液中の溶質濃度を下げる手法としても捉えることができる。本研究では、晶析を溶質濃度の低減操作として捉え、製塩プロセスで利用されている晶析技術を海水淡水化によって生じる濃縮海水から塩を除去する手法として利用することを検討した。

濃縮海水から塩を効率的に除去するためには、塩の生産速度を上げる必要がある。製塩プロセスにて塩の生産速度を上げるためには、晶析によって析出する塩の結晶粒子群の成長を促進し、晶析工程での懸濁密度を高くすることが望ましい。

そこで、本研究では微結晶による成長促進 (Growth Rate Enhancement: GRE) 現象<sup>14, 15</sup>に着目した。微結晶による GRE は、単一の親結晶が成長している近傍で発生した微結晶が親結晶の成長ユニットとして取り込まれることで、一時的に親結晶の成長速度が飛躍的に促進される現象である<sup>16</sup>。微結晶による GRE 現象に関する既往の研究では、溶質-溶媒の純粋系で、かつ単一の親結晶の成長速度に対して供給した微結晶が及ぼす影響を中心に議論が進められてきた<sup>14-17</sup>。一方、晶析工程では、通常溶液中に複数の結晶が懸濁している。したがって、微結晶による GRE を工業的に応用するためには、複数の親結晶が存在する懸濁液中に微結晶を添加した時に、微結晶が懸濁液中の結晶粒子群の成長速度に対する影響について検討する必要がある。また、懸濁系での微結晶による GRE 現象について検討するためには、微結晶を調製する装置と、調製した微結晶を供給する晶析槽との組み合わせ方や、微結晶の調製方法といった操作条件に関する基礎データが必要である。さらに、本研究では、懸濁系での検討にあたり、添加した微結晶の溶液中でのふるまいに注目した。GRE 現象を発現させるために供給した微結晶が、仮に親結晶の成長ユニットとして取り込まれなかった場合、供給した微結晶そのものが成長して、親結晶以外の微細な結晶粒子群が新たに析出し、最終的に得られる結晶粒子群の粒径分布はブロードになることが予想される。

しかし、供給した微結晶が懸濁液中の結晶粒子群の特性に及ぼす影響は十分に明らかになっていない。

また、晶析工程に供給される原料溶液には、多くの場合、不純物が存在する<sup>18</sup>。NaCl の結晶化に関する既往の研究では、不純物が核化や成長に影響を及ぼすことが報告されている<sup>19-23</sup>。したがって、不純物存在下では、微結晶による GRE 現象や、最終的に得られる結晶粒子群の特性が変化する可能性がある。しかし、微結晶による GRE 現象に対する不純物の影響は十分に検討されていない。

以上より、海水淡水化プロセスの副生成物である濃縮海水の塩濃度の低減に向け、原料溶液から効率的に塩を除去(生産)するために、懸濁液中の GRE 現象や結晶粒子群の特性に対して微結晶の特性や不純物が及ぼす影響について明らかにすることを本研究の目的とした。

微結晶による GRE 現象を検討する場合、蒸発晶析中の懸濁液に微結晶を供給可能な装置が必要である。そこで、微結晶の作製手法の検討にあたり、本研究では Taylor-Couette (TC) 流れに着目した。TC 流れは静止した外筒内で内筒を高速回転させることによって、外筒と内筒の間隙で生じる特異な渦流<sup>24</sup>で、高い剪断力を伴うことが知られている。特に、晶析分野では TC 流れを利用することで、その高い剪断力によって従来の槽型晶析装置に比べて微細な結晶粒子群を得られることが報告されている<sup>25-29</sup>。そこで、微結晶供給装置として TC 流れを発生させる装置を利用することによって、核化間もない微結晶を蒸発晶析中の槽型晶析装置に連続的に供給できると考えた。

微結晶による GRE について検討するため、本研究では、TC 流れを発生させる装置を用いて微結晶を作製する装置 (TC 装置) と従来型の槽型晶析装置を組み合わせた半回分式蒸発晶析装置を新たに作製し、その操作条件について検討した。

次に、作製した蒸発晶析装置を用いて実際に複数の親結晶が存在する懸濁系にて、TC 装置から供給する微結晶の特性が親結晶の成長速度や最終的に得られる結晶粒子群の特性に及ぼす影響を検討した。

さらに、工業的な応用を見据え、不純物の存在が微結晶による GRE 現象や結晶粒子群特性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 研究方法

### 2.1 試薬

本研究では、(公財)塩事業センターから購入した NaCl (純度 99.5%) と、和光純薬工業株式会社から購入した KCl (純度 99.5%)、MgCl<sub>2</sub> (純度 98.0%)、CaCl<sub>2</sub> (純度 99.0%)、エタノール (純度 99.5%) を用いた。いずれの試薬も追加の精製は行わずに、そのまま使用した。また、水は蒸留後に純水装置 (RT-523JO および RG-12, オルガノ株式会社) にてイオン交換した蒸留水を用いた。

### 2.2 懸濁系にて微結晶の特性が結晶粒子群の特性に及ぼす影響

懸濁系では、親結晶の成長速度を促進するために供給した微結晶が親結晶の成長ユニットとして取り込まれた場合、懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布は、分布の形状を維持したまま、大粒径側にシフトすることが予想される。一方、供給した微結晶が親結晶に取り込まれず、微結晶そのものが成長した場合、微細な結晶粒子群が新たに析出し、懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布は悪化することが予想される。

したがって、微結晶供給前後の懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布を調べることで、単一結晶の GRE 現象に着目した既往研究では検討することができなかった供給後の微結晶の懸濁液中でのふるまいの推定を試みた。これにより、最終的に製品品質を悪化させることなく、微結晶による GRE 現象を効果的に発現させるための操作条件を見出すことができると考えた。

そこで、まずは懸濁系にて微結晶による GRE 現象を検討するための蒸発晶析装置を作製した。次に、懸

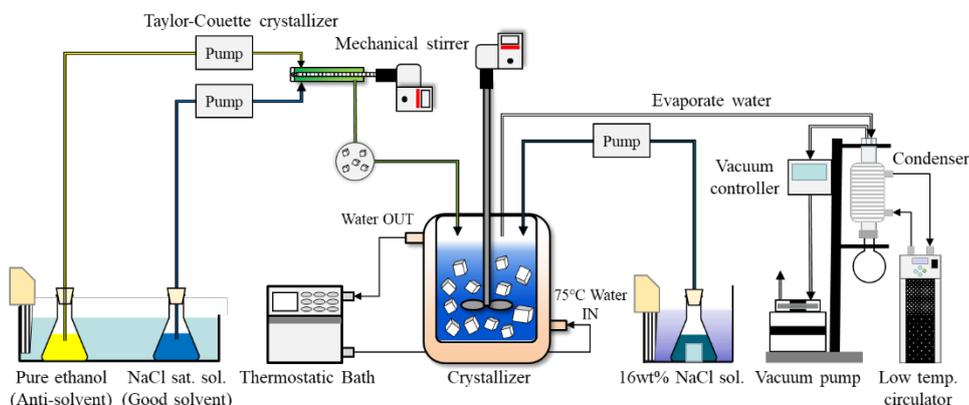
濁系にて供給する微結晶の特性が、親結晶の成長速度や粒子群特性に及ぼす影響を検討した。

本実験では、実験系として NaCl-水系の 2 成分系を用いた。また、微結晶供給装置として TC 装置を槽型晶析装置に組み合わせた装置を新たに作製し、半回分蒸発晶析を行った。本研究で用いた実験装置の概略図を **Figure 1** に示す。

半回分式蒸発晶析実験では、容量が 1 L のダブルジャケット型ガラス製晶析槽を用いた。微結晶供給装置に採用した TC 装置は外径 6 mm のアクリル丸棒と、内径 8 mm のアクリル製のパイプを用いて作製した。ガラス製三方コックとチューブを用いて TC 装置出口を槽型晶析装置に接続し、TC 装置出口の懸濁液を直接槽型晶析装置に供給できるようにした。

次に、親結晶として 250~355  $\mu\text{m}$  にふるい分けした NaCl 結晶 120 g と 60°C の飽和食塩水 650 ml を晶析槽に加えた。恒温槽から晶析槽のジャケットに温水を流し、晶析槽を 75°C に保った状態で、攪拌機を用いて攪拌翼を 500 rpm で 15 分間攪拌した。攪拌翼には 4 枚後退翼を用い、晶析槽内の懸濁状態を良好にするため、バッフル付きドラフトチューブを設置した。

次に、圧力制御ユニットと真空ポンプを用いて晶析槽内を 133 hPa まで減圧し、実験を開始した。実験開始直後から、ペリスタポンプ (SMP-23, EYELA) を用いて、予め調製した 16wt% の原料食塩水を 4.2 mL/分で晶析槽に一定間隔で供給した。蒸発した溶媒は冷却管で回収した。



**Figure 1.** Schematic illustration of the experimental instrument used as semi-batch evaporative crystallization for investigating the GRE phenomena when multiple seed crystals were suspended.

TC 装置では、非溶媒添加晶析を用いて、蒸発晶析装置に供給するための微結晶を作製した。非溶媒にはエタノールを用いた。TC 装置の上部から NaCl 飽和水溶液、TC 装置の下部からエタノールを 1:1 で供給し、TC 晶析装置の内筒をメカニカルスターラー (FBL3000, 東京硝子器械株式会社) を用いて 3000 rpm で回転させた。TC 装置内の流れが安定し、明確な渦流が観察できるようになってから 8 滞留時間以上経過した TC 装置出口の懸濁液を晶析槽に供給した。なお、本研究では、供給する微結晶の特性が、蒸発晶析によって得られる結晶粒子群の特性に及ぼす影響を調査するために、TC 装置の原料溶液の温度や流量を変更し、異なる粒径の微結晶の作製を試みた。Table 1 に TC 装置の実験条件の詳細を示した。

減圧開始 1 時間後、TC 装置からの微結晶を含む懸濁液を晶析槽に 1 分間供給した。その後、所定の時間で槽内の懸濁液 2 mL をシリンジで分取し、ポリカーボネート製のメンブレンフィルタを用いた減圧濾過によって結晶粒子群を回収した。また、同様の方法で、

TC 装置出口の懸濁液も所定の時間に分取し、TC 装置で作製した微結晶の特性も評価した。

## 2. 3 夾雑イオンが微結晶による GRE に及ぼす影響

### 2. 3. 1 単一結晶を用いた微結晶供給実験

夾雑イオンが微結晶による GRE に及ぼす影響に関する基礎データを獲得するため、不純物を含む溶液中に微結晶を供給した際の親結晶一粒の成長の様子を観察する実験を行った。本実験では、容積が 300 mL のダブルジャケット型ガラス製晶析槽を用いた。装置の概略図を Figure 2 に示した。

本実験で観察対象の親結晶は下記の方法で作製した。まず、NaCl を過剰量加えた水溶液を 30°C に保ったまま 1 晩攪拌した。その後、攪拌を停止し、溶け残りを沈殿させ、上澄み液をシャーレに分取し、デシケーター内に静置して結晶を析出、成長させた。このように自然核化させて作製した結晶のうち、形状の良好な結晶 (寸法 1~2 mm 程度) を本実験で観察対象の親結晶として選定した。

Table 1. Experimental conditions of the TC crystallizer for preparing microcrystals with various characteristics.

Run	Temperature of feed solution [°C]	Pipe length [mm]	Flow rate [g/s]	Residence time [s]
1	60	50	20	9.0
2	30	50	20	9.0
3	30	50	40	4.5

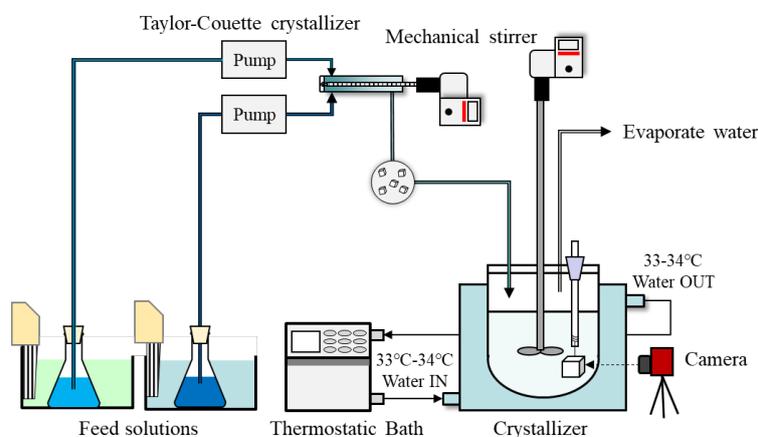


Figure 2. Schematic illustration of the crystallizer for investigating the effect of impurity on the GRE phenomena using a seed crystal.

次に、35°C の飽和食塩水を 100 ml 調製し、不純物として選定した KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> を各飽和食塩水に対して 10wt%加えた。なお、比較のために不純物を加えていない 35°C 飽和食塩水 100 ml も用意した。各溶液中のイオン組成を **Table 2** に示した。調製した 35°C 飽和食塩水 10 ml を濾過し、濾液を 34°C に保温した晶析槽に加えた。次に、選定した NaCl の親結晶を 300 μm の白金線の先端にエポキシ系接着剤で接着し、ゴム栓とアクリル角棒を用いて晶析槽内に固定した。溶液を攪拌機で攪拌 (200 rpm) し、デジタルカメラ (TG-6, OLYMPUS) で溶液中に固定した単一結晶を 10 分間隔で撮影した。

実験開始 2 時間後に晶析槽の循環水の温度を 33°C に変更した。実験開始から 3 時間経過後に TC 装置から微結晶を含む懸濁液を 40 ml 供給した。実験開始から 4 時間経過後に、溶液中に固定していた親結晶を回収して表面に付着した余分な母液をふき取り、デシケーター内で一晩放置したあと、SEM で表面を観察した。

### 2. 3. 2 微結晶の成長に対する不純物の影響

核化間もない微結晶の成長に対する不純物の影響を検討した。今回は不純物として KCl を用いて、結晶化までの誘導時間を測定した。

誘導時間は等温法によって測定した。35°C の飽和食塩水および KCl を 10wt%加えた飽和食塩水をそれぞれ 100 ml 調製した。飽和食塩水を晶析槽に入れた後、ジャケットに 25°C の循環水を流して冷却した。攪拌機を用いて 200 rpm で 3 時間攪拌しながら、冷却晶析を行った。晶析槽内にて結晶が目視で観察できる大きさまで成長した時間を結晶化に必要な誘導時間として記録した。

### 2. 3. 3 不純物濃度が微結晶による GRE に及ぼす影響

溶液中の不純物濃度が微結晶による GRE 現象に及ぼす影響を調べた。本実験では、不純物として選定した KCl および MgCl<sub>2</sub> を 5, 7, 10wt%含む 35°C の飽和食塩水 100 ml を調製し、晶析槽に加えた。その後、2.3.1 と同様の手順で実験を行い、微結晶供給後、一粒の親結晶の成長の様子を観察した。

### 2. 3. 4 懸濁系での微結晶供給実験

本実験では、微結晶による GRE 現象に対する不純物の影響を懸濁系にて検討した。実験は **Figure 1** に示した TC 装置を微結晶供給装置として組み合わせた蒸発晶析装置を用いて行った。

60°C の飽和食塩水と、KCl を 1wt%加えた飽和食塩水をそれぞれ 650 ml ずつ調製した。調製した溶液を晶析槽に加え、減圧を開始した。

TC 装置では、25°C の飽和食塩水と 35°C の飽和食塩水を 1 : 1 で混合し、内筒を 3000 rpm で回転させた。TC 装置内の規則的な渦流が目視で確認できてから 8 滞留目以降の懸濁液を晶析槽に供給した。

蒸発晶析開始 60 分後、TC 装置から微結晶を含む懸濁液を 20 g/分で 1 分間供給した。所定の時間で、シリンジを用いて槽内の懸濁液を 2 ml 分取し、減圧濾過により、懸濁液中の結晶粒子群を回収した。

また、TC 装置出口の微結晶を含む懸濁液からも吸引濾過によって結晶粒子群を回収した。

**Table 2.** Theoretical values of concentration of impurity and ion composition for each feed solution.

Impurity	Concentration of impurity [wt%]	Ion composition [mol/mol]		
		Na <sup>+</sup>	Cation without Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
None	0	0.50	0	0.50
KCl	10	0.37	0.11	0.50
MgCl <sub>2</sub>	10	0.37	0.09	0.54
CaCl <sub>2</sub>	10	0.39	0.07	0.54

## 2. 4 キャラクターゼーション

### 2. 4. 1 結晶粒子群の特性評価

実験で得られた結晶粒子群は光学顕微鏡 (VHX-600, KEYENCE CORPORATION) を用いて観察した。また、各実験で得られた微結晶や、結晶の表面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6510, 日本電子株式会社) を用いた。光学顕微鏡で取得した結晶粒子群の画像から無作為に選んだ 300 個の結晶を用いて、結晶粒子群の平均粒径と粒径分布を求めた。

2.2 で述べたとおり、懸濁系の場合、微結晶供給前後での粒径分布を比較することで、懸濁液中にて供給した微結晶のふるまいを推定できる可能性がある。そこで、懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布と数平均変動係数 ( $CV_N$ ) 値を求めた上で、その経時変化を調べた。

### 2. 4. 2 親結晶以外の結晶の比率

懸濁系にて供給した微結晶のふるまいを定量的に評価するために、新たな指標を定義した。本研究の懸濁系の実験では、メッシュサイズが 250~355  $\mu\text{m}$  のふるいにかけた NaCl 結晶を親結晶として用いた。そこで、メッシュサイズよりも小さな粒径を有する結晶は、実験開始時には懸濁しておらず、蒸発晶析実験中に析出したと仮定し、全結晶数に対して、粒径が 150  $\mu\text{m}$  以下の結晶数の割合を親結晶以外の結晶数の比  $\eta$  [%] とした (式 1)。

$$\eta = N_{150}/N_{\text{Total}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $N_{150}$  は対象の結晶粒子群で粒径が 150  $\mu\text{m}$  以下の結晶数、 $N_{\text{Total}}$  は対象の結晶粒子群の全結晶数である。すなわち、 $\eta$  が大きいほど、蒸発晶析実験中に析出した微細な結晶の量が多いことを意味する。

### 2. 4. 3 成長促進係数

懸濁系にて微結晶の供給に伴う結晶粒子群の成長速度の変化を定量的に評価するため、微結晶供給前後の結晶の成長速度の比を成長促進係数  $\varepsilon$  [-] と新たに定義した (式 2)。

$$\varepsilon = G/G_{\text{ave}} \quad (2)$$

$G$ 、 $G_{\text{ave}}$  はそれぞれ微結晶供給直後の成長速度と微結晶供給前の平均成長速度である。

なお、単一結晶を用いた実験では、対象としている一粒の結晶の時間に対する粒径の変化から成長速度

を求めた。一方、懸濁系では、2.4.1 に述べた方法で結晶粒子群の平均粒径を求め、経過時間に基づいて成長速度を算出した。

### 2. 4. 4 成長促進係数比

不純物の有無が微結晶による GRE 現象に及ぼす影響を定量的に評価するため、不純物存在下での成長促進係数比 ( $\varepsilon'$ ) を新たに定義した (式 3)。

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\text{impurity}}/\varepsilon \quad (3)$$

$\varepsilon$  と  $\varepsilon_{\text{impurity}}$  はそれぞれ不純物が存在しない時の成長促進係数と、不純物が存在する時の成長促進係数である。すなわち、 $\varepsilon'$  が 1 より大きい場合、不純物の存在によって微結晶による GRE 現象の発現が促進されており、 $\varepsilon'$  が 1 より小さい場合、不純物によって微結晶による GRE 現象の発現が抑制されていることを意味している。本研究では、不純物ごとに  $\varepsilon'$  を算出した。

## 3. 研究結果

### 3. 1 TC 装置の操作条件が生成する微結晶の粒子群特性に及ぼす影響

微結晶供給装置として用いた TC 装置の操作条件を変更した際に、装置出口の懸濁液から得られた微結晶の SEM 画像と、画像解析によって求めた各微結晶の平均粒径および粒径分布を **Figure 3** に示す。

その結果、TC 装置では、原料溶液の温度や流量を変更することによって、異なる粒径の微結晶を作製できることが分かった。

### 3. 2 懸濁系にて供給する微結晶の粒径が結晶粒子群特性に及ぼす影響

#### 3. 2. 1 平均粒径と $CV_N$ 値の経時変化

TC 装置にて粒径の異なる微結晶を作製できることが確認できたため、半回分式蒸発晶析時の懸濁液に対して、粒径が異なる微結晶を供給し、微結晶が懸濁液中の親結晶の成長速度および粒径分布に及ぼす影響を調べた。

**Figure 4** は、蒸発晶析装置中の懸濁液から得られた結晶粒子群の平均粒径とその  $CV_N$  値である。図中の縦の点線は、TC 装置から晶析槽へ微結晶を含む懸濁液を供給したタイミングを示している。

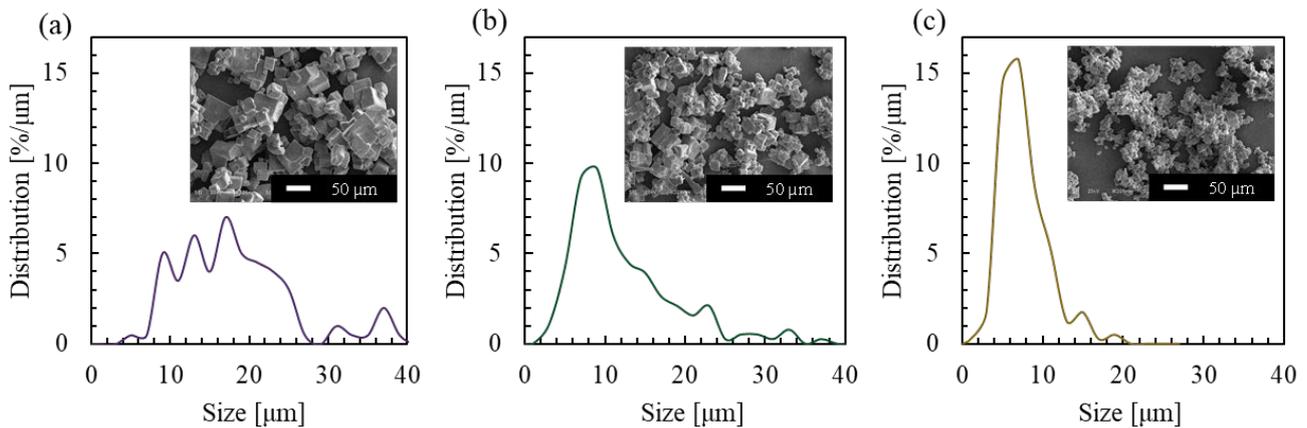
**Figure 4** より、晶析槽へ微結晶を供給した直後、懸濁液中の結晶粒子群の平均粒径は大きくなること

分かった。また、どの粒径の微結晶を供給した場合でも結晶粒子群の平均粒径の増大を確認できた。したがって、TC 装置で作製した微結晶を供給することにより、懸濁液中の結晶粒子群の成長速度を促進できることが明らかとなった。

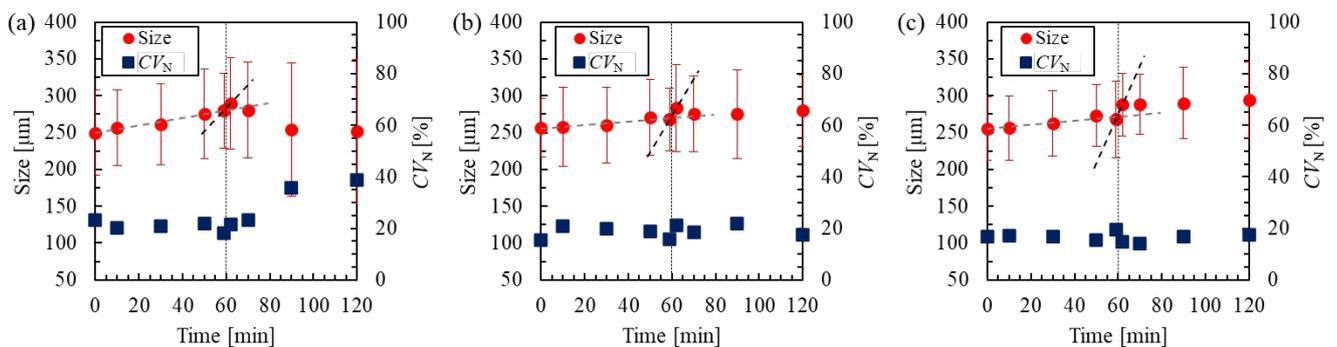
次に、懸濁液中の結晶粒子群の平均粒径とその  $CV_N$  値について、実験開始から微結晶供給前までの経時変化と、微結晶供給後から実験終了までの経時変化を比較した。微結晶供給直後ではなく、微結晶供給直後から実験終了までの経時変化に着目したのは、仮に供給した微結晶が親結晶の成長ユニットとして取り込まれずに、微結晶自体がそのまま成長した場合、その影響が粒径分布に現れるまでには時間を要することが想定されたためである。

平均粒径と  $CV_N$  値の経時変化を比較した結果、平均粒径が  $12.3 \mu\text{m}$  と  $7.5 \mu\text{m}$  の微結晶を供給した場合、供給後も懸濁液中の粒径は時間経過と共に大きくなり、かつ粒径の  $CV_N$  値は実験開始から終了までほとんど変わらなかった。しかし、微結晶の平均粒径が  $19.7 \mu\text{m}$  の場合、供給直後に平均粒径は増大したものの、その後時間経過と共に平均粒径は減少した。また  $CV_N$  値は大きく悪化し、微結晶供給前に比べて、実験終了時に得られた結晶粒子群の  $CV_N$  値は約 20 ポイント悪化した。

以上より、供給する微結晶の粒径に応じて、懸濁液中の結晶粒子群の平均粒径と  $CV_N$  値の経時変化は大きく異なり、微結晶の粒径が懸濁液中の結晶粒子群の特性に影響を及ぼしていることが示唆された。



**Figure 3.** Size distribution and SEM images of each microcrystal prepared using TC crystallizer under each experimental condition. (a) Run 1, (b) Run 2, and (c) Run 3.



**Figure 4.** Sizes and  $CV_N$  values as a function of time when microcrystals with sizes of (a)  $19.7 \mu\text{m}$ , (b)  $12.3 \mu\text{m}$ , and (c)  $7.5 \mu\text{m}$  prepared using the TC crystallizer were added to the semi-batch evaporative crystallizer.

### 3. 2. 2 粒径分布への影響

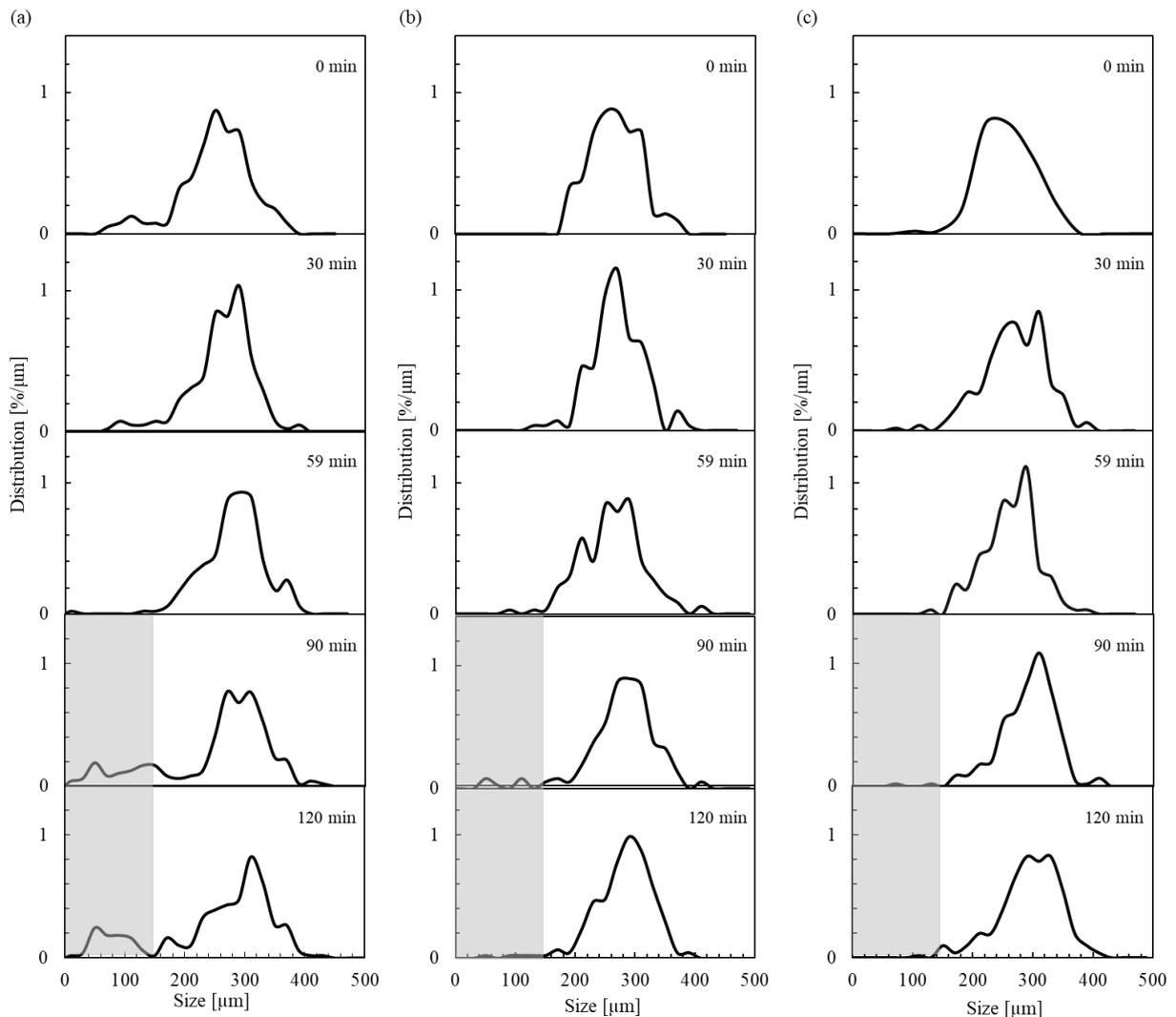
微結晶の粒径によって、懸濁液中の結晶粒子群の平均粒径と  $CV_N$  値の時間経過に対する変化が異なる理由を検討するため、懸濁している結晶粒子群の粒径分布の実験開始から終了までの経時変化を調べた。今回の実験で作製した平均粒径が異なる3種類の微結晶を供給した前後での、懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布の経時変化を **Figure 5** に示した。

その結果、微結晶供給前の粒径分布は単峰性であったが、平均粒径が  $19.7 \mu\text{m}$  の微結晶を供給した後では、 $150 \mu\text{m}$  以下の結晶数が増加し、実験終了時に得られた結晶粒子群の粒径分布は二峰性になっていた (**Figure 5a**)。

これは、供給した微結晶そのものの成長や、微結晶由来の核化が発生し、親結晶よりも微細な結晶の数が増加したことに起因していると考えられる。

一方、比較的粒径が小さい微結晶 ( $7.5 \mu\text{m}$  と  $12.3 \mu\text{m}$ ) を供給した場合、供給後に得られた結晶粒子群の粒径分布は供給前と同様に単峰性のままであり、全体的に大粒径側へとシフトしていた (**Figure 5b, c**)。

これは、供給した微結晶が親結晶の成長ユニットとして取り込まれたことによって、親結晶が成長したことを示唆している。したがって、供給する微結晶の平均粒径によって、懸濁液中での微結晶のふるまいが異なることが分かった。



**Figure 5.** Size distribution of the obtained crystalline particles as a function of time when microcrystals of (a)  $19.7$ , (b)  $12.3$ , and (c)  $7.5 \mu\text{m}$  were added.

微結晶の平均粒径と微結晶を供給した後に析出する微細な結晶との関係を定量的に評価するため、親結晶以外の結晶の割合  $\eta$  を求めた (Figure 6)。

その結果、微結晶の平均粒径が小さくなるにつれて、 $\eta$  は減少することがわかった。具体的には、粒径が数  $\mu\text{m}$  の微結晶を供給することで、微結晶自体の成長による微細な結晶粒子群の析出は回避できることがわかった。これに対して、供給する微結晶の平均粒径が大きくなると、微結晶そのものの成長に起因して微細な結晶が析出し、懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布は悪化すると考えられる。すなわち、微結晶供給後に懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布を維持するためには、比較的粒径が小さい微結晶を供給することが望ましいことを示唆している。

したがって、最終製品の粒径分布を制御する上で、懸濁液中の親結晶の成長を促進するために供給する微結晶の平均粒径は重要な操作条件であると考えられる。

### 3. 2. 3 GRE 現象への影響

成長促進係数  $\varepsilon$  を用いて供給する微結晶の平均粒径が GRE 現象に及ぼす影響を定量的に評価した (Figure 7)。その結果、微結晶の平均粒径が小さくな

るほど、 $\varepsilon$  は大きくなることが分かった。したがって、平均粒径が小さい微結晶を供給することによって、微結晶による GRE 現象を効果的に発現できると考えられる。また、供給する微結晶の粒径が小さいほど、親結晶の成長速度が速くなる傾向は、一粒の親結晶に着目した研究の結果と一致した。

次に、親結晶以外の結晶の割合  $\eta$  と成長促進係数  $\varepsilon$  との関係を Figure 8 に示した。その結果、 $\varepsilon$  と  $\eta$  には一定の相関があり、特に、 $\eta$  が低いと  $\varepsilon$  が高くなった。これは、微結晶由来の微細な結晶粒子群の析出が抑制された結果、親結晶の成長ユニットとして取り込まれる微結晶の量が増加し、GRE 現象が効果的に発現することを示している。したがって、粒径が数  $\mu\text{m}$  程度の比較的小さい微結晶を供給することにより、懸濁系でも粒径分布を悪化させることなく親結晶の成長を促進できることを見出した。

以上より、GRE 現象を効果的に発現させるために供給する微結晶の特性は、懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布を制御する上で重要な条件の 1 つであると考えられる。

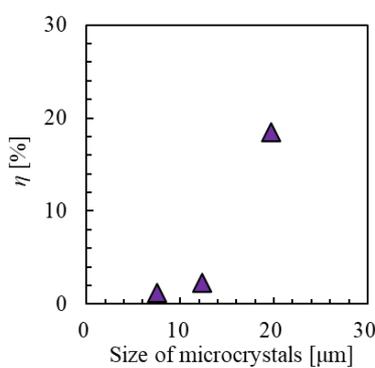


Figure 6. The influence of the size of microcrystals on the  $\eta$ .

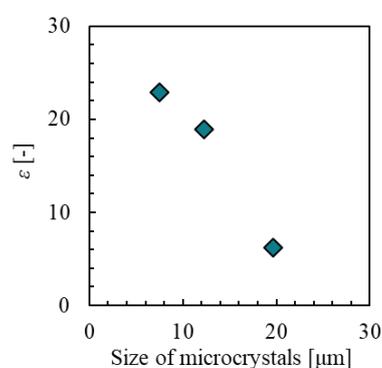


Figure 7. The influence of the size of microcrystals on the  $\varepsilon$ .

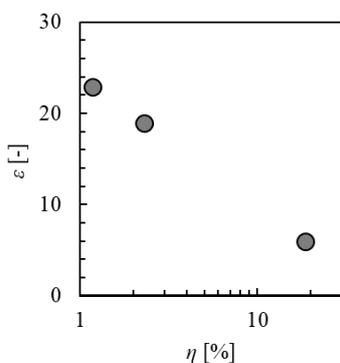


Figure 8. The relationship between the  $\eta$  and  $\varepsilon$  when microcrystals were added in the suspension.

### 3.3 不純物が微結晶による GRE に及ぼす影響

#### 3.3.1 一粒の親結晶に対する影響

不純物として選定した KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> を 10wt% 含む各溶液に対して微結晶を供給した際に、親結晶の粒径の経時変化から  $\varepsilon'$  を算出した (Figure 9)。

Figure 9 より、不純物の種類にかかわらず、微結晶による  $\varepsilon'$  は約 4 程度になることがわかった。これは、不純物が存在しない場合に比べて、不純物が存在するほうが、微結晶を供給する前よりも微結晶を供給した後の成長速度が速くなっていることを意味している。すなわち、不純物存在下では、微結晶による GRE 現象は効果的に発現することが示唆された。

次に、微結晶を供給した直後の溶液の様子を Figure 10 に示した。

Figure 10 より、不純物を含まない純粋系では、微結晶供給後に溶液中で結晶粒子群が析出し、結晶が溶液中に懸濁している様子が確認された。これは、供給した微結晶が親結晶に取り込まれずにそのまま成長したことに起因していると考えられる。一方、不純物を含む溶液中では、微結晶を供給した後に結晶粒子群が懸濁する様子は観察されず、透明のままであった。これは、不純物の存在により、供給した微結晶による核化や微結晶自体の成長が抑制され、溶液中にて微結晶由来の余剰な結晶が析出しなかったためと考えられる。したがって、溶液中に不純物が存在することで、微結晶に起因した結晶化が抑制され、微結晶による GRE 現象が効果的に発現することを見出した。

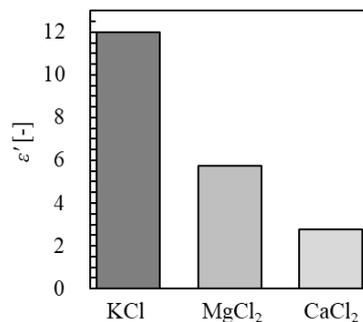


Figure 9. The effect of each impurity on the GRE ratio.

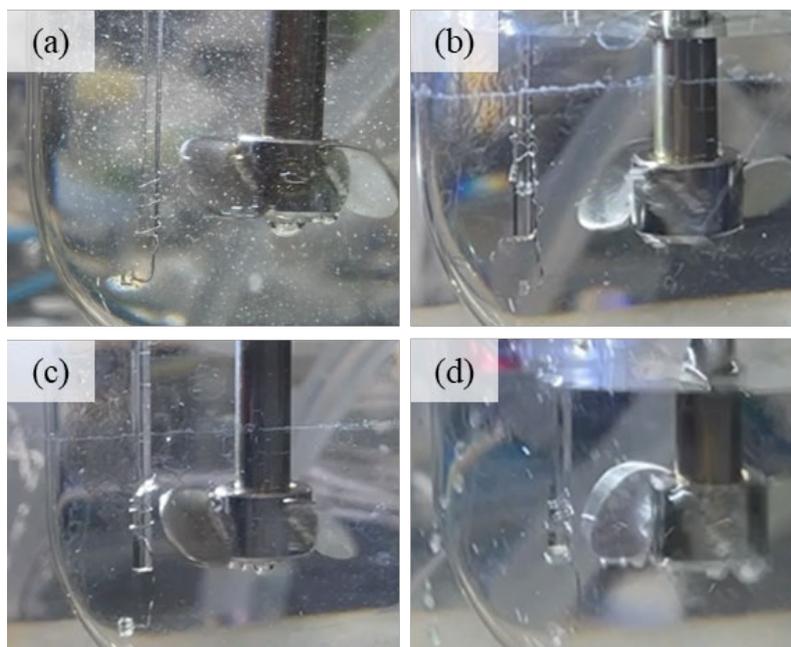


Figure 10. Pictures of the solution containing (a) none (blank), (b) KCl, (c) MgCl<sub>2</sub>, and (d) CaCl<sub>2</sub> in the crystallizer immediately after the microcrystals were added using the TC crystallizer.

### 3. 3. 2 微結晶の成長に対する不純物の影響

不純物を含まない純粋系の場合、冷却開始からおよそ7分後に溶液中で結晶が析出した。これに対して、不純物としてKClを10wt%供給した夾雑系では、冷却開始からおよそ42分後に溶液中で結晶が析出した。通常、結晶の核化速度はインダクションタイムの逆数に比例するため、冷却開始から結晶の析出により溶液が白濁するまでの時間をインダクションタイムとし、核化速度の比を算出した結果、夾雑系では核化速度が約6倍遅かった。これは、溶液中にKClが存在することで、親結晶の成長を促進するために供給した微結晶由来の核化や成長が抑制されたことに起因していると考えられる。

### 3. 3. 3 微結晶によるGRE現象に対する不純物濃度の影響

溶液中の不純物(KClおよびMgCl<sub>2</sub>)濃度に対する成長促進係数をFigure 11に示した。その結果、成長促進係数は不純物濃度によって変化し、かつ不純物濃度が高くなるにつれて、成長促進係数は大きくなることが分かった。成長促進係数は微結晶供給前後での成長速度から算出している。そのため、不純物濃度の増加に伴う $\epsilon$ の変化は、不純物濃度の増加に伴うNaClの過飽和の変化ではなく、供給した不純物により供給した微結晶に起因したの核化や成長が抑制され、親結晶に取り込まれる微結晶の量が増加したことに起因していると考えられる。Figure 12に、実験後の親結晶の様子を光学顕微鏡とSEMで観察した結果を示す。

その結果、不純物濃度が0wt%、すなわち不純物を含まない純粋系では、親結晶の表面に微結晶が不規則に付着している様子が観察された。また、晶析槽底部に沈殿した結晶は小粒径(約50 $\mu\text{m}$ )と大粒径(300 $\mu\text{m}$ )のものが混在していた。大粒径の結晶は冷却中に溶液中で核発生したもので小粒径の結晶はTC装置から供給された核化間もない微結晶が成長したものであると考えられる。したがって、微結晶の供給によって親結晶のGRE現象は発現するものの、微結晶が過剰量供給された場合、微結晶そのものが成長し、最終的に結晶表面への付着や沈殿物として析出したと推定される。

一方、不純物濃度が10wt%の場合、親結晶の表面は微結晶供給後も滑らかであり、微結晶が不規則に付着

している様子は確認できなかった。また、晶析槽底部に沈殿した結晶中に純粋系で観察された小粒径の結晶はほとんど確認できず、主に冷却中に溶液中で析出したと推定される大粒径の結晶が沈殿していた。これは、TC装置から供給された核化間もない微結晶の成長が不純物により阻害されて、成長促進に寄与しない大きさになる前に親結晶の成長に寄与したことが考えられた。以上より、夾雑系では不純物濃度が高くなるにつれて、微結晶自身の成長が抑制されやすくなることで、微結晶によるGRE現象が効果的に発現する可能性を見出した。すなわち、不純物の濃度が高い条件では、微結晶を供給することによってGRE現象が効果的に発現する可能性のあることを見出した。

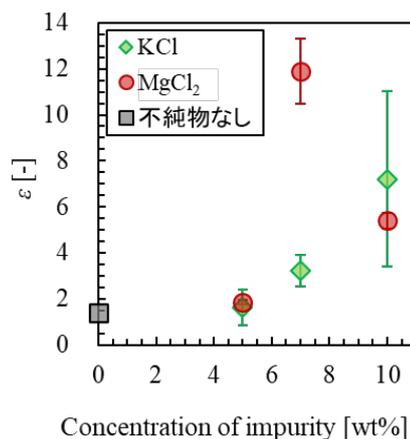
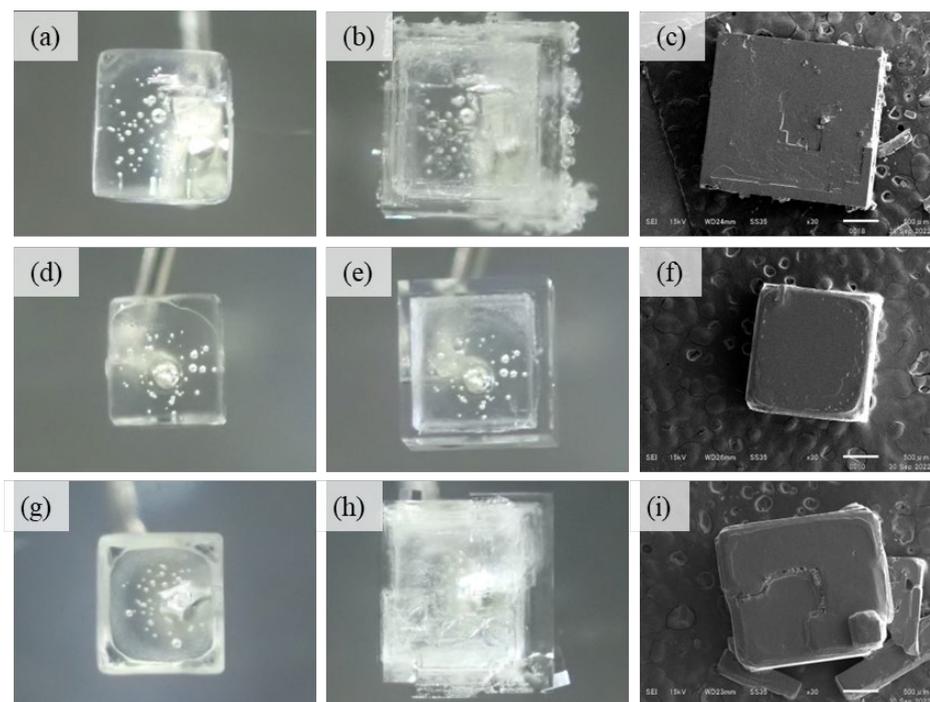


Figure 11. The effect of concentration of impurity (KCl and MgCl<sub>2</sub>) on the  $\epsilon$ .



**Figure 12.** Pictures and SEM images of a seed crystal in the NaCl saturated solution (a-c) without impurity and with 10wt% (d-f) KCl and (g-i) MgCl<sub>2</sub> (a, d, g) before and (b, c, e, f, h, i) after microcrystals were added.

### 3. 3. 4 懸濁系にて不純物が微結晶による GRE 現象に及ぼす影響

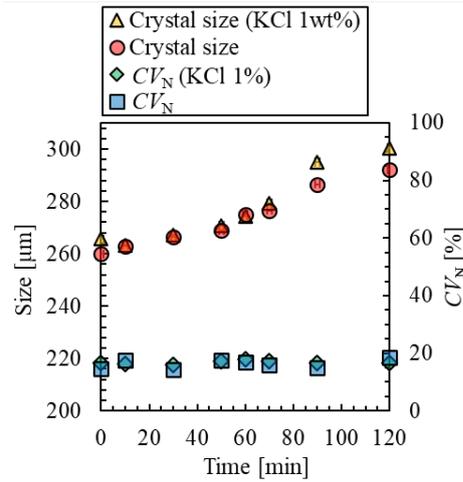
3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 より, 単一結晶の場合, 不純物が存在することによって, 微結晶由来の核化や成長が抑制され, 微結晶による GRE 現象が効果的に発現することが示唆された。そこで, 懸濁系にて微結晶による GRE 現象に対する不純物の影響を検討した。

具体的には, KCl 濃度が 1wt%の飽和食塩水を用いて 2.2 で述べた方法にしたがって半回分式蒸発晶析実験を行った。減圧開始 1 時間後から複数回, TC 装置で作製した微結晶を供給し, 所定の時間で晶析槽内の懸濁液を減圧濾過にて回収し, 結晶粒子群特性の経時変化を調べた。

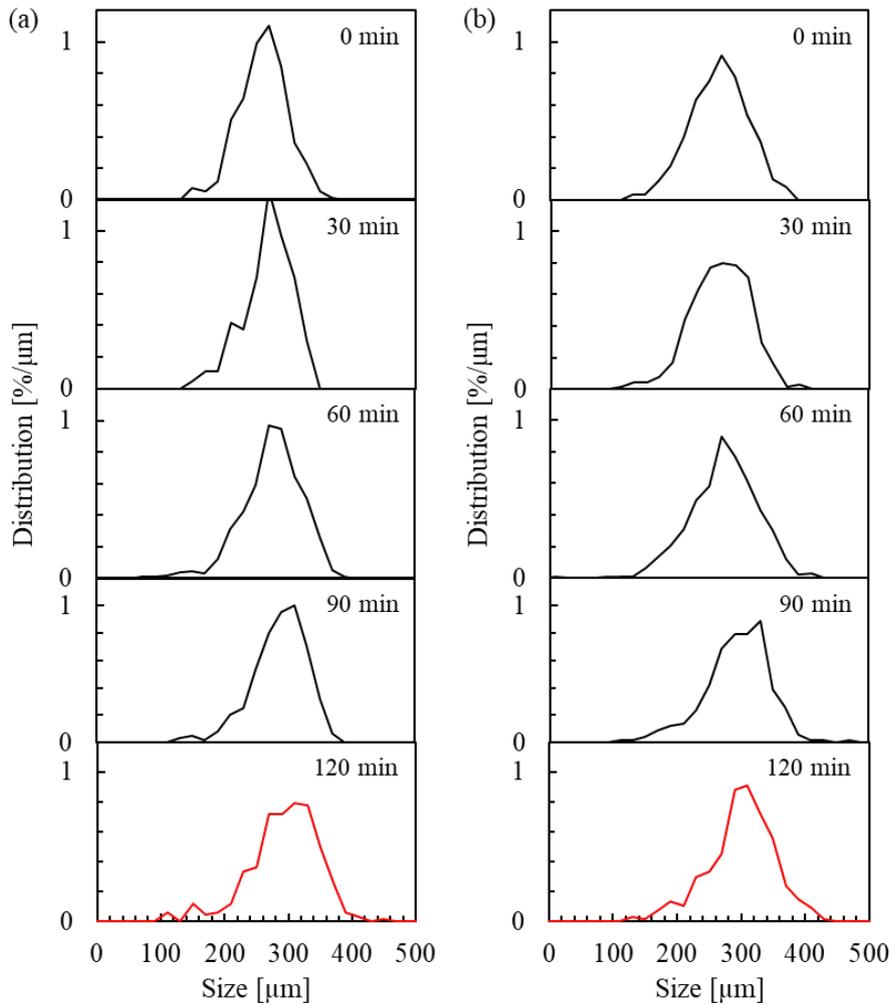
不純物を含まない飽和食塩水と, KCl を 1wt%含む飽和食塩水を用いて蒸発晶析実験を行った際の懸濁液中の結晶粒子群の平均粒径と  $CI_N$  値の経時変化を **Figure 13** に示した。また, 減圧開始から 0, 30, 60, 90, 120 分後の粒径分布を **Figure 14** に示した。

その結果, 親結晶が複数存在する懸濁系であっても, 不純物として KCl を含む溶液中では, 不純物なしの溶液中に比べて, 微結晶による GRE 現象は効果的に発現することがわかった。また, 粒径分布のばらつきを示す  $CI_N$  値は, KCl の有無によらずほぼ同じであった (**Figure 13**)。また, 微結晶を供給した後の懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布は単峰性を維持していることから, 供給した微結晶は主に懸濁している親結晶の GRE に寄与したと推測される (**Figure 14**)。

以上より, 複数の親結晶が存在する懸濁系でも, 不純物の存在が微結晶による GRE 現象を効果的に発現させることを見出した。



**Figure 13.** The effect of impurity (KCl) on the size and  $CV_N$  value of the crystalline particles obtained from the suspension as a function of time when microcrystals were added from the TC crystallizer.



**Figure 14.** Size distribution of the obtained crystalline particles as a function of time when microcrystals were added in the NaCl saturated solution (a) without impurity and (b) with 1 wt% KCl.

#### 4. 考察

Figure 6, 7 より、懸濁液中の微結晶による GRE 現象と結晶粒子群の粒径分布を定量的に評価した結果、懸濁系では供給する微結晶の粒径は GRE 現象と懸濁液中の結晶粒子群の粒径分布に影響を及ぼすことが明らかとなった。したがって、微結晶による GRE 現象は海水淡水化プロセスにて塩結晶の生産速度を調整する新たな手法の1つとして利用できる可能性がある。特に、本研究プロジェクトの目的である製塩プロセスの更なる高効率化を図るためには、懸濁液中に供給する微結晶の粒径の制御が重要な条件であることを明らかにすることができた。

また、本研究で微結晶供給装置として利用した TC 装置は、高い剪断力によって粒径が数  $\mu\text{m}$  オーダーの微結晶の作製が可能であることを確認できた。このことから、微結晶による GRE 現象を利用して製塩プロセスの生産効率の向上を目指すためには、微結晶供給装置として TC 装置が有用であると考えられる。

また、3.3 より、原料溶液中に不純物が存在すると、不純物が存在しない場合に比べて、微結晶による GRE 現象は促進されることが明らかになった。したがって、本来除くべき溶液中の不純物を逆に利用することによって、懸濁液中の微結晶由来の核化や成長を抑制し、微結晶の供給による塩の結晶成長すなわち生産速度を促進できる可能性がある。

以上、食塩の高効率生産に向け、本研究では、高剪断場を用いた微結晶添加が塩の生産性向上に有用で、かつ夾雑イオン存在下でも条件によって微結晶による成長促進現象の発現が可能であることを実験的に明らかにした。したがって、添加する微結晶の特性や、夾雑イオンの種類や濃度を制御することによって、濃縮海水から高品質な塩の結晶粒子群を効率的に生産できる可能性を見出した。

#### 5. 今後の課題

現時点で想定される主な今後の課題は下記の3点である。

##### 5.1 純度に対する影響

本研究では、不純物が微結晶による GRE 現象に及ぼす影響について検証する際に、短時間で簡易に評価を行うことができる結晶粒子群の外形（粒径とそのば

らつき）に着目した。一方、析出した結晶粒子群を新たな原料として用いる場合、結晶粒子群の純度は最終製品の品質にもかかわる重要な粒子群特性の1つとなる。本研究では、不純物が存在すると微結晶による GRE 現象が効果的に発現したが、純度の観点では、不純物濃度を下げることが望まれる。すなわち、現時点までの結果から、GRE 現象の促進と純度の改善はトレードオフの関係であることが推定される。そこで、微結晶による GRE 現象の工業的な応用を検討する上では、今後、GRE 現象を最も促進し、かつ最終的に得られる結晶粒子群の純度も担保するような不純物の条件（濃度や種類）を明らかにする必要がある。

##### 5.2 不純物の組み合わせが GRE 現象に及ぼす影響

今回のプロジェクト期間では、不純物の有無が微結晶による GRE 現象に及ぼす影響について着目し、実験的に検証を行った。その結果、不純物として選定した  $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  を含む溶液中では、微結晶による GRE 現象は効果的に発現することが分かった（Figure 9）。また、興味深いことに不純物ごとに成長促進係数は異なり、特に、 $\text{KCl}$  の  $\varepsilon$  が最も高かった。今後、不純物の種類によって  $\varepsilon$  が異なった理由を検証することで、微結晶による GRE 現象を最も効果的に発現させる不純物とそのメカニズムを推定できる可能性がある。

また、濃縮海水中には、今回不純物として選定した  $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  に加え、 $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  といった多くの夾雑イオンが存在する。これらの夾雑イオンの組み合わせが微結晶による GRE 現象に及ぼす影響を明らかにすることによって、晶析工程の前処理として優先的に除去すべき不純物や、逆に晶析の観点から特段考慮することのない不純物の条件を推定するためのデータが得られると予想される。

##### 5.3 懸濁系での微結晶による GRE 現象のモデル構築

今回のプロジェクト期間では、実験的に不純物存在下での微結晶による GRE 現象に関する基礎データの獲得を検討した。一方、懸濁系の場合、蒸発晶析の操作条件（攪拌速度、減圧度 etc.）や原料溶液の条件（不純物濃度、種類 etc.）など、検討すべき条件の組み合わせは無数に存在する。しかし、実験的な検証には時間がかかるため、今後、獲得した実験データに基づいて、

懸濁系での微結晶による GRE 現象をモデル化し、シミュレーションを活用することが必要であると考えられる。シミュレーションによって結果を予測することで、製塩プロセスの更なる高効率化に向けて、適切な操作条件や原料条件の早期探索が可能になると考えられる。

## 6. 文献

1. Boretti, A.; Rosa, L., Reassessing the projections of the World Water Development Report. *Npj Clean Water* 2019, 2, DOI: 10.1038/s41545-019-0039-9
2. Falkenmark, M., Growing water scarcity in agriculture: future challenge to global water security. *Philos. Trans. Royal Soc. A* 2013, 371 (2002), 20120410. DOI: 10.1098/rsta.2012.0410
3. Kumm, M.; Guillaume, J. H. A.; de Moel, H.; Eisner, S.; Florke, M.; Porkka, M.; Siebert, S.; Veldkamp, T. I. E.; Ward, P. J., The world's road to water scarcity: shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability. *Sci. Rep.* 2016, 6, 38495. DOI: 10.1038/srep38495
4. Liu, Z. F.; Ying, J. H.; He, C. Y.; Guan, D. J.; Pan, X. H.; Dai, Y. H.; Gong, B. H.; He, K. R.; Lv, C. F.; Wang, X.; Lin, J. Y.; Liu, Y. X.; Bryan, B. A., Scarcity and quality risks for future global urban water supply. *Landscape Ecol* 2024, 39 (2), DOI: 10.1007/s10980-024-01832-0
5. Service, R. F., Desalination freshens up. *Science* 2006, 313 (5790), 1088-1090. DOI: 10.1126/science.313.5790.1088
6. Eke, J.; Yusuf, A.; Giwa, A.; Sodiq, A., The global status of desalination: An assessment of current desalination technologies, plants and capacity. *Desalination* 2020, 495, 114633. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114633
7. Lim, Y. J.; Goh, K.; Kurihara, M.; Wang, R., Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication ? A review. *J. Membr. Sci.* 2021, 629, 119292. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119292
8. Morillo, J.; Usero, J.; Rosado, D.; El Bakouri, H.; Rianza, A.; Bernaola, F. J., Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *Desalination* 2014, 336, 32-49. DOI: 10.1016/j.desal.2013.12.038
9. Jones, E.; Qadir, M.; van Vliet, M. T. H.; Smakhtin, V.; Kang, S. M., The state of desalination and brine production: A global outlook. *Sci. Total Environ.* 2019, 657, 1343-1356. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.076
10. Al-Absi, R. S.; Abu-Dieyeh, M.; Al-Ghouti, M. A., Brine management strategies, technologies, and recovery using adsorption processes. *Environ. Technol. Innov.* 2021, 22, 101541. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101541
11. Zhang, X.; Zhao, W. Y.; Zhang, Y.; Jegatheesan, V., A review of resource recovery from seawater desalination brine. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2021, 20 (2), 333-361. DOI: 10.1007/s11157-021-09570-4
12. Marathe, D.; Singh, A.; Raghunathan, K.; Thawale, P.; Kumari, K., Current available treatment technologies for saline wastewater and land-based treatment as an emerging environment-friendly technology: A review. *Water Environ. Res.* 2021, 93 (11), 2461-2504. DOI: 10.1002/wer.1633
13. Cipolletta, G.; Lancioni, N.; Akyol, C.; Eusebi, A. L.; Fatone, F., Brine treatment technologies towards minimum/zero liquid discharge and resource recovery: State of the art and techno-economic assessment. *J. Environ. Manage.* 2021, 300, 113681. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113681
14. Matsuoka, M.; Kamada, T.; Takiyama, H., Growth rate enhancement of potash alum crystals by microcrystals. *J. Cryst. Growth* 1996, 158 (3), 322-327. DOI: 10.1016/0022-0248(95)00440-8
15. Takiyama, H.; Tezuka, N.; Matsuoka, M.; Ristic, R. I.; Sherwood, J. N., Growth rate enhancement by microcrystals and the quality of resulting potash alum crystals. *J. Cryst. Growth* 1998, 192 (3-4), 439-447. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00456-4
16. Matsuoka, M.; Abe, Y.; Uchida, H.; Takiyama, H., Mechanism of growth rate enhancement by microcrystals for the potash alum-water system. *Chem. Eng.*

- Sci. 2001, 56 (7), 2325-2334.  
DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00453-X
17. Matsuoka, M.; Yamamoto, K.; Uchida, H.; Takiyama, H., Crystallization phenomena in ternary systems: nucleation of KCl during dissolution of NaCl. *J. Cryst. Growth* 2002, 244 (1), 95-101.  
DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01582-8
18. Pramanik, B. K.; Shu, L.; Jegatheesan, V., A review of the management and treatment of brine solutions. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2017, 3 (4), 625-658.  
DOI: 10.1039/c6ew00339g
19. Keshavarz, L.; Steendam, R. R. E.; Blijlevens, M. A. R.; Pishnamazi, M.; Frawley, P. J., Influence of impurities on the solubility, nucleation, crystallization, and compressibility of paracetamol. *Cryst. Growth Des.* 2019, 19 (7), 4193-4201. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00490
20. Ferreira, A.; Faria, N.; Rocha, F.; De Azevedo, S. F.; Lopes, A., Using image analysis to look into the effect of impurity concentration in NaCl crystallization. *Chem. Eng. Res. Des.* 2005, 83 (A4), 331-338.  
DOI: 10.1205/cherd.04145
21. Zhu, Y.; Lu, M. J.; Gao, F.; Zhou, C. L.; Jia, C. Y.; Wang, J. T., Role of tailor-made additives in crystallization from solution: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023, 62 (12), 4800-4816.  
DOI: 10.1021/acs.iecr.2c04025
22. Al-Jibbouri, S.; Ulrich, J., The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride. *Cryst. Res. Technol.* 2001, 36 (12), 1365-1375. DOI: 10.1002/1521-4079(200112)36:12<1365::Aid-Crat1365>3.0.Co;2-H
23. Tsugawa, Y.; Kadota, K.; Nakahara, S.; Masaoka, K.; Kawabata, D.; Yoshida, M.; Shirakawa, Y., Molecular dynamics simulation of impurity effects near the NaCl interface during the initial rapid stages of growth. *J. Cryst. Growth* 2022, 593,  
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2022.126776
24. Taylor, G. I., VIII. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 1923, 223 (605-615), DOI: 10.1098/rsta.1923.0008
25. Koyama, M.; Kudo, S.; Amari, S.; Takiyama, H., Development of Novel Cascade Type Crystallizer for Continuous Production of Crystalline Particles. *J. Ind. Eng. Chem.* 2020, 89, 111-114.  
DOI: 10.1016/j.jiec.2020.06.021
26. Amari, S.; Nakamura, A.; Takiyama, H., Effect of operating conditions on the characteristics of crystalline particles in a cascade-type crystallizer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61 (28), 10117-10123.  
DOI: 10.1021/acs.iecr.2c01358
27. Amari, S.; Sugawara, C.; Harada, R.; Kudo, S.; Takiyama, H., Investigating the effect of operation points on crystal quality in reactive crystallization using continuous flow with high shear stress. *Chem. Eng. Res. Des.* 2021, 176, 116-122.  
DOI: 10.1016/j.cherd.2021.09.030
28. Yamaguchi, Y.; Kim, W. S.; Takiyama, H., Crystal Quality Control by Using the Millimeter-Size Tube Type Taylor Vortex Continuous Crystallizer. *J. Chem. Eng. Japan* 2019, 52 (3), 308-310. DOI: 10.1252/jcej.18we024
29. Kim, W. S., Application of Taylor Vortex to Crystallization. *J. Chem. Eng. Japan* 2014, 47 (2), 115-123. DOI: 10.1252/jcej.13we143

## Analysis of Growth Enhancement Phenomena by Addition of Microcrystals Under the Presence of Impurities

Shuntaro Amari, Hiroshi Takiyama

Tokyo University of Agriculture and Technology

### Summary

Recently, desalination has been widely used to produce drinking water since ensuring the water resource is serious a global issue due to the rapid population growth and increased life expectancy. In desalination, a large volume of brine is simultaneously generated as an inevitable by-product. Disposing of untreated brine negatively impacts the ecosystem and marine environment because of its high salt concentration. Thus, the development of a brine treatment method is strongly desired.

This study focuses on the growth rate enhancement (GRE) phenomena to increase the growth rate of a salt crystalline particles. Previous studies have mainly reported the effect of microcrystals on the GRE using a single seed crystal. On the other hand, crystallization is usually performed using the suspension containing multiple seed crystals with impurities. Therefore, this study investigated the effects of the characteristics of microcrystals and impurities on the GRE phenomena and the product properties using suspension during evaporative crystallization.

Through the experiments, it was found that the GRE was promoted by adding microcrystals, which were prepared using Taylor-Couette crystallizer, to the suspension. Furthermore, the size distribution of the crystalline particles in the suspension depended on the size of the microcrystals. Quantitative evaluation indicates that GRE could be promoted several ten times without deteriorating the size distribution by adding the microcrystals with a single micron in size. Moreover, it was found that the GRE was promoted about four times in the presence of impurities. Additionally, the concentration of impurity affects the GRE by adding microcrystals.

Consequently, controlling the characteristics of the microcrystals and impurities is significantly important to improve the productivity of salt crystallization with keeping the quality of the obtained crystalline particles using GRE phenomena by microcrystals.

## 高懸濁および夾雑イオン存在下での食塩の凝集現象と粒子群純度低下の定量評価

工藤 翔慈, 新井 瑠菜, 宮下 峻, 吉村 駿佑

千葉工業大学工学部応用化学科

**概要** 製塩プロセスのさらなる高効率化のプロジェクト研究にて、高懸濁密度化した晶析操作を想定した検討を行なった。高懸濁密度下での晶析では、結晶の凝集、凝集に起因する純度低下が想定される。本副題では、高懸濁密度条件下の製塩晶析操作で想定される凝集と、凝集に起因する純度低下の定量評価を、製塩原料であるかん水に含まれる夾雑イオンの影響も考慮しながら検討した。

夾雑イオンの種類や濃度、懸濁密度を変更しながら、高懸濁条件下での凝集現象に起因した純度低下を定量的に解析・評価し、原料かん水組成などの観点から凝集に起因する純度低下を抑えながら高懸濁密度下で高効率に製塩晶析するための指針を示すことを研究期間全体の目的とした。

3年間の研究期間のうちの1年度目は、夾雑イオンとして  $Mg^{2+}$  イオンに着目して、懸濁密度ならびに  $Mg^{2+}$  イオンの濃度の食塩の凝集および純度への影響を解析した。主に、各条件とも凝集は 0.15 mm 以下の粒径の結晶同士で起りやすいことなどの知見を得た一方で、凝集の評価方法、結晶中の不純物濃度をより正確に分析するために方法の改善・再構築が課題となった。2年度目は、スラリー中の結晶の観察による直接的な凝集の観測を行ない、晶析条件とは別に観察までの過程での結晶の凝集の程度の変化が示唆された。また、凝集晶の粒径と一次粒子の平均径との比を凝集程度の指標として定義することで、条件ごとの凝集の程度の違いを比較できる可能性が示された。

3年度目では、懸濁密度および夾雑イオンとして  $Mg^{2+}$  イオン、 $K^+$  イオンに着目して、初期懸濁密度を 10~30vol%，夾雑イオン濃度を全塩分濃度に対して  $Mg^{2+}$  濃度 0~6wt%， $K^+$  濃度 0~5wt%程度まで変更した 0.3 L 規模の半回分晶析実験を行なった。回収後の結晶を、2年度目に提案した方法にて凝集程度を評価し、水分率測定による純度の評価を行なった。設定懸濁密度での  $Mg^{2+}$  イオンおよび  $K^+$  イオンの単独での、また両者が共存する時の凝集程度や水分率への影響の違いが分かった。 $Mg^{2+}$  イオンの方が微小結晶の凝集には寄与するが  $K^+$  イオンが共存するとその効果は弱くなること、純度の観点では主に  $Mg^{2+}$  イオンの濃度が水分率増加につながる事が分かった。以上より、短時間での半回分式晶析実験で凝集、水分率に着目して凝集初期を評価した本検討では、高懸濁密度下での晶析操作として凝集および純度の観点で原料かん水の  $Mg^{2+}$  イオン濃度に留意することが重要であると考えられる。

### 1. 研究目的

現在日本で主流な製塩プロセスは、海水からイオン交換膜を用いて濃縮海水(かん水)をつくり、真空式蒸発缶で蒸発晶析を行う方法である。これらのプロセスは1970年代のイオン交換膜法の実用化以来改良を重ねられ続け、今日では成熟を見ている。一方で、海外における岩塩の

掘削や天日塩などとの国際的な価格競争、不安定なエネルギー情勢、海水淡水化で生じる濃縮海水の処理などの問題があることなどを鑑みると、製塩のさらなる高効率化や統合した製塩プロセスの再構築に対する要求が高まると考えられる。

製塩の生産のさらなる高効率化のための一手段として、これまでのプロジェクト研究でも、高懸濁条件での食塩の晶析プロセスが検討され、微結晶の付着が食塩の結晶成長速度を向上することなどが報告されてきた<sup>[1]</sup>。本プロジェクト課題の目指すところは、微結晶の付着、剪断力の付与を積極的に利用して生産速度と品質を高める晶析技術の提案である。しかしながら、高懸濁密度下での晶析では結晶の凝集と、凝集に起因する母液取り込みによる純度低下が起こることが想定される。本副題では、高懸濁密度条件下の製塩晶析操作で想定される凝集と、凝集に起因する純度低下の定量評価を、製塩原料であるかん水に含まれる夾雑イオンの影響も考慮しながら検討した。

微結晶の凝集や純度に関連する既往報告を微結晶の付着に関する検討事例<sup>[2]~[5]</sup>などを踏まえて、食塩の純度を左右する要因として、製塩蒸発晶析中での微結晶の付着と食塩結晶同士の凝集が挙げられる。本研究では夾雑イオンの種類や濃度を変更しながら、30vol%程度の高懸濁条件下での凝集現象に起因した純度低下を定量的に解析して、原料かん水組成などの観点から凝集および凝集に起因する純度低下を抑えながら高懸濁密度下で高効率に製塩晶析するための指針を見出すことを令和3~5年度の研究期間全体の目的とした。

3年間の研究期間のうちの1年目では、夾雑イオンとしてMg<sup>2+</sup>イオンに着目して、懸濁密度ならびにMg<sup>2+</sup>イオンの有無が食塩の凝集および純度におよぼす影響を、解析方法の構築を含めて検討した。初期懸濁密度10vol%、30vol%および全塩分中の0wt%、6wt%に相当するMg<sup>2+</sup>イオン濃度の条件を組み合わせ半回分蒸発晶析を行った検討で、凝集は各条件とも150μm以下の小粒径の結晶同士で起りやすいことが分かった。一方で、晶析で得られる食塩結晶の凝集および固液分離以降の過程で生じる付着を適切に評価できる分析方法の構築、凝集している小粒径の粒径範囲の結晶、結晶中の不純物濃度の分析・評価の方法を構築することなどの課題が挙げられた。

2年度目の令和4年度は、申請者の異動に伴う研究環境・体制の再構築の必要性が生じたことを鑑みて、実験方法の改善を含めて凝集の評価方法の再構築に絞った。凝集品を構成する一次粒子の平均径に対する凝集品の粒径の比を凝集程度の指標と定義して整理したところ、指数関数でフィッティングした曲線の定数や相関性を比較すること

で条件ごとの凝集の違いを数値的に比較できる可能性が示された。

最終年度となる令和5年度は、令和4年度までを踏まえて、夾雑イオンとしてMg<sup>2+</sup>イオンおよびK<sup>+</sup>イオンの凝集への影響、および凝集に起因する母液の取り込みによる純度低下を念頭に、結晶の水分率に着目して純度を解析し、検討した。

## 2. 研究方法

初期の結晶懸濁密度および夾雑イオンとして夾雑イオンとしてMg<sup>2+</sup>イオンおよびK<sup>+</sup>イオンの濃度を変更した0.3L規模の30分程度の半回分蒸発晶析を行ない、得られた結晶の粒径分布、凝集程度、水分率を比較、解析し、凝集初期への懸濁密度や夾雑イオンの影響等を考察した。

### 2.1 蒸発晶析実験

令和4年度と同様に、蒸発と原料供給を連続的に行い製品取り出しは行わない半回分式真空蒸発晶析を、0.3Lのジャケット付き晶析槽晶析装置で行なった。実験装置の装置外観をFig.1に示す。

懸濁密度はスラリー中の結晶体積率で10vol%、20vol%、30vol%の3条件を設定し、原料液についてはi)夾雑イオンとしてMg<sup>2+</sup>イオンおよびK<sup>+</sup>イオンを含まない30°C飽和食塩水、ii)Mg<sup>2+</sup>イオンを含む30°C飽和食塩水、iii)K<sup>+</sup>イオンを含む30°C飽和食塩水、iv)Mg<sup>2+</sup>イオンおよびK<sup>+</sup>イオンを含む30°C飽和食塩水の4種類を設定した。Mg<sup>2+</sup>イオン濃度は全塩分量に対するMg<sup>2+</sup>イオンの割合が0~6wt%程度の濃度範囲になるように、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)を添加して調整した(実際の濃度は、100gの水に対してMgCl<sub>2</sub>が0g、0.82g、1.7gの3種類)。K<sup>+</sup>イオン濃度は全塩分量に対するK<sup>+</sup>イオンの割合が0~5wt%程度の濃度範囲になるように、塩化カリウム(KCl)を添加して調整した(実際の濃度は、100gの水に対してKClが0g、0.93g、1.6gの3種類)。実験はそれぞれの条件を組み合わせで行なった。原料溶液として、Mg<sup>2+</sup>イオンを含まない条件では食塩(富士フィルム和光純薬 試薬特級、塩事業センター)と純水から30°C飽和NaCl水溶液を調製した。Mg<sup>2+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオンを含む条件では、それぞれ塩化マグネシウム(富士フィルム和光純薬、試薬特級)、塩化カリウム(富士フィルム和光純薬、試薬特級)を用いてそれぞれ調製を行なった。実験操作では、スラリー体積を230cm<sup>3</sup>に設定した。攪拌速度は450rpmとし、ジャケット温度を75°Cにし、槽内を133hPaまで減圧して30分

間蒸発操作を継続して結晶を析出させた。晶析操作中は原料として30°C飽和食塩溶液を4.5 g/min程度で添加した。蒸発晶析終了後の結晶をサンプルとして回収した。取り出したサンプルはすぐに吸引ろ過を行って固液分離した。十分に結晶から母液が分離された後に、飽和NaClエタノール溶液でサンプルの洗浄を行った。洗浄後はシャーレに移して50°Cの乾燥機中で最低1日以上乾燥させた。

## 2.2 試料結晶の評価

乾燥の後、得たサンプル結晶は、電磁篩でふるい分けして粒径分布を算出するとともに、ふるい分けして得られた結晶について、画像解析により、後述する(Eqn.3)を適用しながら凝集の評価を試みた。

### 2.2.1 ふるい分けによる粒径分布評価

得られた試料結晶は、電磁篩(オガワ精機株式会社 OSK 45DD-BA200)と試験篩を用いて振り分けした。ふるいの目開きは大きい順に 710 μm, 500 μm, 300 μm, 212 μm, 150 μm, 106 μm, 75 μm, 45 μm, 受け皿とし、8つの階級に分けた。振動条件は、振動幅, 篩段数, 振動時間はそれぞれ 0.5 mm, 2 段, 20 min の設定で 2 回, 計 40 min 間行なった。

各篩で得られた結晶の質量を量り、それぞれ目開きの平均値を代表径として、質量基準の粒径分布を算出した。また、粒子形状を立方体と仮定して食塩の密度 2.16 g/cm<sup>3</sup> の値を用いて篩の各階級の質量を結晶個数に換算し、個数基準の結晶粒径分布を算出した。

### 2.2.2 結晶観察と凝集の評価

ふるい分けされたサンプルで、特に凝集が見られる篩目のサンプル、種晶と同程度の結晶について、デジタルマイ

クロスコープを用いて観察した。凝集の定量評価のための指標として、A. Ferreira *et al.* により、画像解析で結晶の一次凝集、二次凝集をグループに分けてその複雑さで分類し、その割合で凝集品の割合を求める方法が提案されている<sup>[6]</sup>。また、この方法に近い評価方法が、K. Maeda *et al.* による食塩の凝集評価でも用いられている<sup>[5]</sup>。この評価方法は、凝集の程度を凝集率として 0~100%で評価できるが、グループ分けの基準などにあいまいさがある。そこで、筆者らは、令和 4 年度に凝集率とは別の指標を考案した。凝集品を構成する一次粒子の粒子径を長辺  $L_{p, major}$  [μm]と短辺  $L_{p, minor}$  [μm]の幾何平均をとって  $L_{p, ind}$  [μm], 凝集品を構成する 1 次粒子の数を  $n$ , 凝集品の長軸, 短軸をそれぞれ  $L_{s, major}$  [μm],  $L_{s, minor}$  [μm]とすることとした。長軸径と短軸径の幾何平均  $L_s$  [μm]を定義して凝集の程度を評価する指標の算出に使用する代表径とした (Fig. 2 参照)。

$$L_p = \sqrt{L_{p, major} \cdot L_{p, minor}} \quad (\text{Eqn. 1})$$

$$L_s = \sqrt{L_{s, major} \cdot L_{s, minor}} \quad (\text{Eqn. 2})$$

凝集品の粒径  $L_s$  は構成する一次粒子の数に応じて変化し、一次粒子の数が大きくなると  $L_s$  は大きくなる。そこで、凝集品 1 個を構成する  $n$  個の一次粒子の幾何平均粒径  $L_p$  の平均粒径を  $L_{p, mean}$  [μm] に対する  $L_s$  の比を凝集の程度の指標 *Agg. Ratio* ( $R_{Agg.}$ )として定義する。

$$Agg. ratio = \frac{L_s}{L_{p, mean}} \quad (\text{Eqn. 3})$$

この指標では、凝集していない場合は *Agg. ratio* = 1 となり、凝集個数に応じて大きくなる。

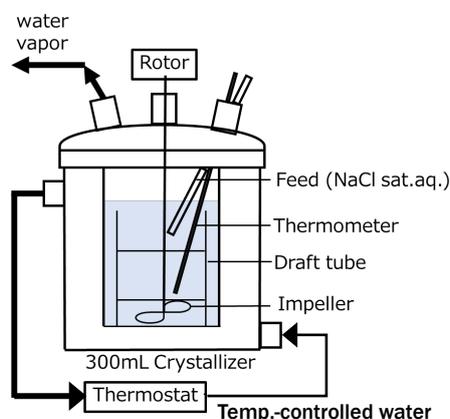
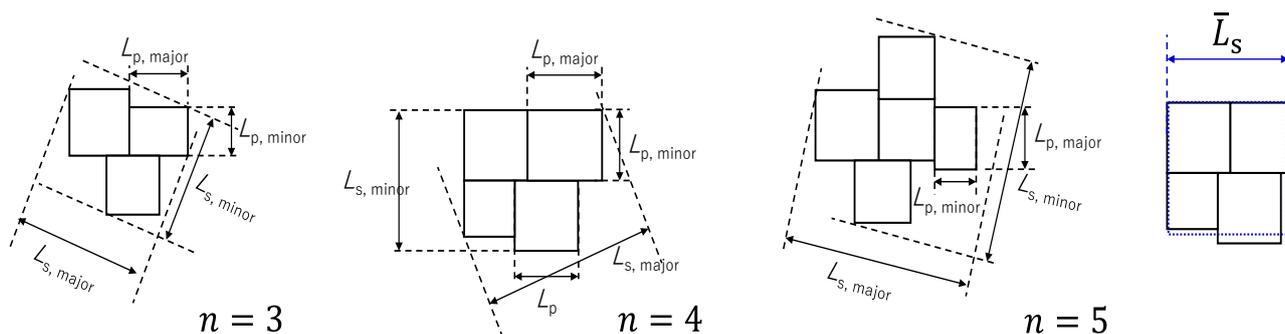


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for the crystallization experiment



**Fig.2** Definition of sizes of primary and secondary particles (agglomerates) considering actual observation of salt crystals.

### 2. 2. 3 結晶の純度の評価

凝集に起因する結晶純度の評価として、凝集により母液取り込みによる純度低下を念頭に、水分率を用いることとした。水分率測定は、カールフィッシャー水分計(電量法:京都電子工業(株), MKC-710)を用いて行った。陽極液としてケムアクア陽極液 AGE18(京都電子工業(株))とエチレングリコールとを 5:2 の体積比で混合したものを、陰極液としてケムアクア陰極液 CGE 5 ml をそれぞれ使用し、1.0~1.5 g 程度の試料について、水分率を測定した。

### 3. 研究結果

以下、夾雑イオンごとに濃度条件、懸濁密度を変更した半回分晶析実験で得られた結果を示す。先だって、各条件で得られた NaCl 結晶の画像として、初期懸濁密度 30vol%での実験で得られた結晶画像を **Fig. 3** 示す。

Class [μm]	Condition		
	106-150	212-300	300-500
$M_T = 30 \text{ vol}\%$ $(C_{MgCl_2} = 0 \text{ g}/100 \text{ g-H}_2\text{O}$ $C_{KCl} = 0 \text{ g}/100 \text{ g-H}_2\text{O})$			
$M_T = 30 \text{ vol}\%$ $C_{MgCl_2} = 1.7 \text{ g}/100 \text{ g-H}_2\text{O}$			
$M_T = 30 \text{ vol}\%$ $C_{KCl} = 1.6 \text{ g}/100 \text{ g-H}_2\text{O}$			
$M_T = 30 \text{ vol}\%$ $C_{MgCl_2} = 3.3 \text{ g}/100 \text{ g-H}_2\text{O}$ $C_{KCl} = 1.1 \text{ g}/100 \text{ g-H}_2\text{O}$			

**Fig. 3** Photographs of obtained crystals by crystallization experiments.

### 3. 1 Mg<sup>2+</sup>イオンおよび初期懸濁密度が凝集および純度に及ぼす影響

Mg<sup>2+</sup>イオンの濃度および懸濁密度を変更した各条件の結果として、まずふるい分けで得られた質量基準の粒径分布および個数基準の粒径分布を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、Mg<sup>2+</sup>イオン存在下では、Mg<sup>2+</sup>イオンが存在しない場合よりも 150 μm 程度の粒子が多くみられることが分かる。Fig. 4 の個数基準の粒径分布より、100 μm 以下の粒子の個数が Mg<sup>2+</sup>イオンの有無で異なることが分かる。Mg<sup>2+</sup>イオンなしでは 100 μm 以下の粒子の個数が多いが、Mg<sup>2+</sup>イオン存在下では 100 μm 以下の粒子の個数が少ない結果となった。

Fig. 5 に各条件で得られたふるい目 212~300 μm および 300~500 μm の粒子について、一次粒子の平均粒径  $L_{p, mean}$  と凝集度合い  $Agg. ratio (R_{Agg.})$  との関係を求めた結果を 50 個程度ずつプロットした図を示す。曲線は、 $L_{p, mean}$  の 2 乗の重みづけをした最小二乗法により次の近似曲線にて得たものである。

$$R_{Agg. calc.} = a \cdot \exp(-b \cdot L_{p, mean}) + 1 \quad (\text{Eqn. 4})$$

$a$ ,  $b$  は定数である。 $a$  は一次粒子径  $L_{p, mean}$  が 0 の時の凝集個数を示す、条件による凝集度合いの程度の違いを表わす指標となることを、 $b$  は  $L_{p, mean}$  とともに  $Agg. ratio$  が 1 に収束するまでの指標となることを期待した。Table 1 にフィッティング結果をまとめて示すとおり、いずれの懸濁密度でも MgCl<sub>2</sub> 濃度が 1.7 g/100 g-H<sub>2</sub>O の時に  $a$ ,  $b$  は最大となった。また、ふるい目 212~300 μm の粒子について、 $L_{p, mean} \leq 200 \mu\text{m}$  の範囲でフィッティング式に対する実測値の残差が Mg<sup>2+</sup>イオン濃度の上昇とともに小さくなる傾向があることが分かった。

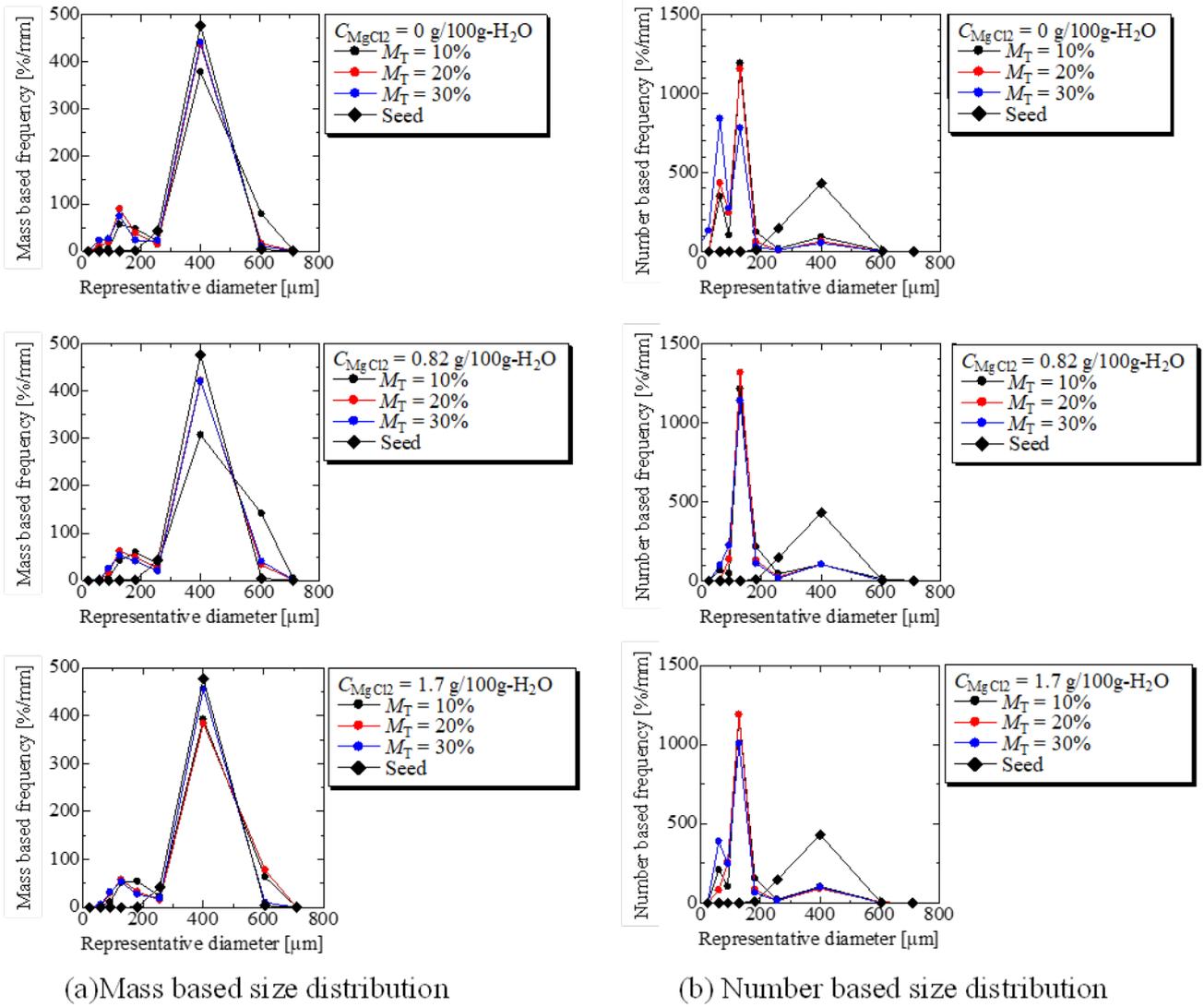
Table 2 に、各条件で得られたふるい目 106~150 μm の範囲の粒子のそれぞれ一次粒子径  $L_{p, mean}$ , 凝集度合い  $Agg. ratio$ , 純度として水分率の平均値をまとめて示す。また、同様に、212~300 μm の範囲の粒子についても Table 3 に示す。Table 2 より、大きな傾向として、いずれの懸濁密度でも Mg<sup>2+</sup>イオン濃度を大きくすると、一次粒子

径  $L_{p, mean}$  の平均値は小さくなり、逆に凝集の度合い、含水率は大きくなったことが分かる。一方で、Table 3 を参照すると MgCl<sub>2</sub> 濃度を 0 g/100 g-H<sub>2</sub>O から 0.82 g/100 g-H<sub>2</sub>O で一次粒子径  $L_{p, mean}$  の平均値は極小値、1.7 g/100 g-H<sub>2</sub>O で最大値となったが、全懸濁密度で一貫した明確な傾向は見られなかった。Mg<sup>2+</sup>イオン濃度の上昇とともに水分率は各懸濁密度で増加した。

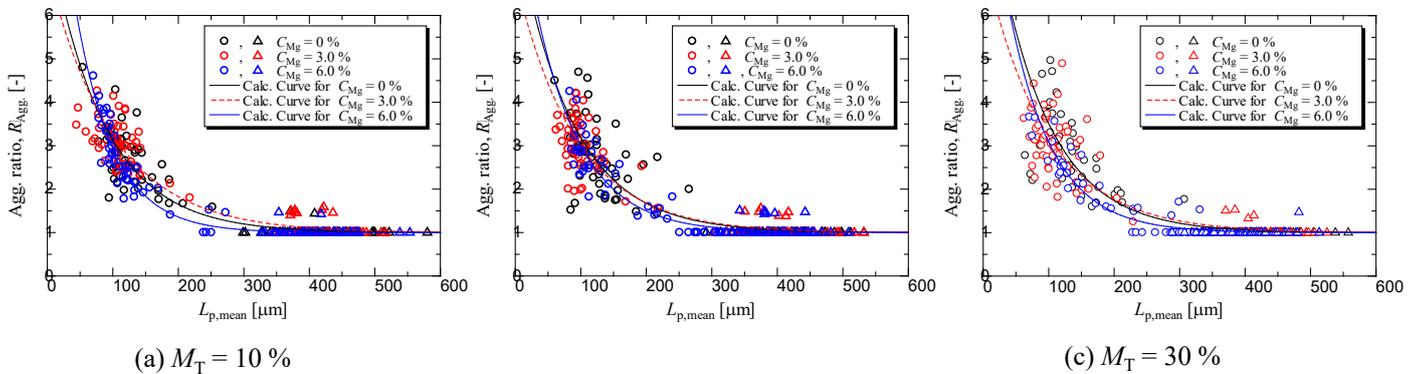
### 3. 2 K<sup>+</sup>イオンおよび初期懸濁密度が凝集および純度に及ぼす影響

K<sup>+</sup>イオンの濃度および懸濁密度を変更した各条件の結果として、3. 1と同様にふるい分けで得られた質量基準の粒径分布および個数基準の粒径分布を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より、K<sup>+</sup>イオン存在下では、Mg<sup>2+</sup>イオンの場合と異なる結果となることが分かった。100 μm 以下の粒子の個数が K<sup>+</sup>イオンの有無で異なるが、その傾向は Mg<sup>2+</sup>イオンの場合とは逆に K<sup>+</sup>イオン存在下の方が 100 μm 以下の粒子の個数が多い結果となった。

Fig. 7 に、各条件で得られたふるい目 212~300 μm および 300~500 μm の粒子について、一次粒子の平均粒径  $L_{p, mean}$  と凝集度合い  $Agg. ratio (R_{Agg.})$  との関係を求めた結果を 50 個程度ずつプロットした図を示す。また、Table 4 にフィッティング結果をまとめて示す。ただし、KCl 濃度 1.6 g/100 g-H<sub>2</sub>O, 懸濁密度 30% の条件では、212~300 μm の粒径範囲に  $L_{p, mean} = 200 \mu\text{m}$  程度の粒子が見られなかったため、ふるい目 106~150 μm の範囲の粒子にて算出した参照値である。Mg<sup>2+</sup>イオンの条件の変更の際に見られた傾向は、Fig. 7 および Table 4 より K<sup>+</sup>イオンの条件の変更では見られなかった。Table 5 に、各条件で得られたふるい目 106~150 μm の範囲の粒子のそれぞれ一次粒子径  $L_{p, mean}$ , 凝集度合い  $Agg. ratio$ , 純度として水分率の平均値をまとめて示す。また、同様に、212~300 μm の範囲の粒子についても Table 6 に示す。Table 5 および Table 6 から、K<sup>+</sup>イオン濃度の増加と凝集および水分率の変化との関係が Mg<sup>2+</sup>イオンとは異なることが分かる。特に水分率は K<sup>+</sup>イオン濃度の増加に伴い増加する傾向は認められなかった。



**Fig. 4** Crystal size distribution of obtained crystals for each condition (under the presence of  $Mg^{2+}$  ion): (a) Mass based size distribution; and (b) Number based size distribution. Number based distribution was estimated from the mass based distribution.



**Fig. 5** Scatter plots of *Agg. ratio*,  $R_{Agg}$ , against  $L_{p,mean}$  for the crystals of the sieves class between 212 mm and 300 mm (○), and between 300 mm and 500 mm (△) obtained under the presence of  $Mg^{2+}$  ion.

**Table 1** Estimated parameters of the fitting curves for agglomeration ratio (the effect of  $Mg^{2+}$  ion)

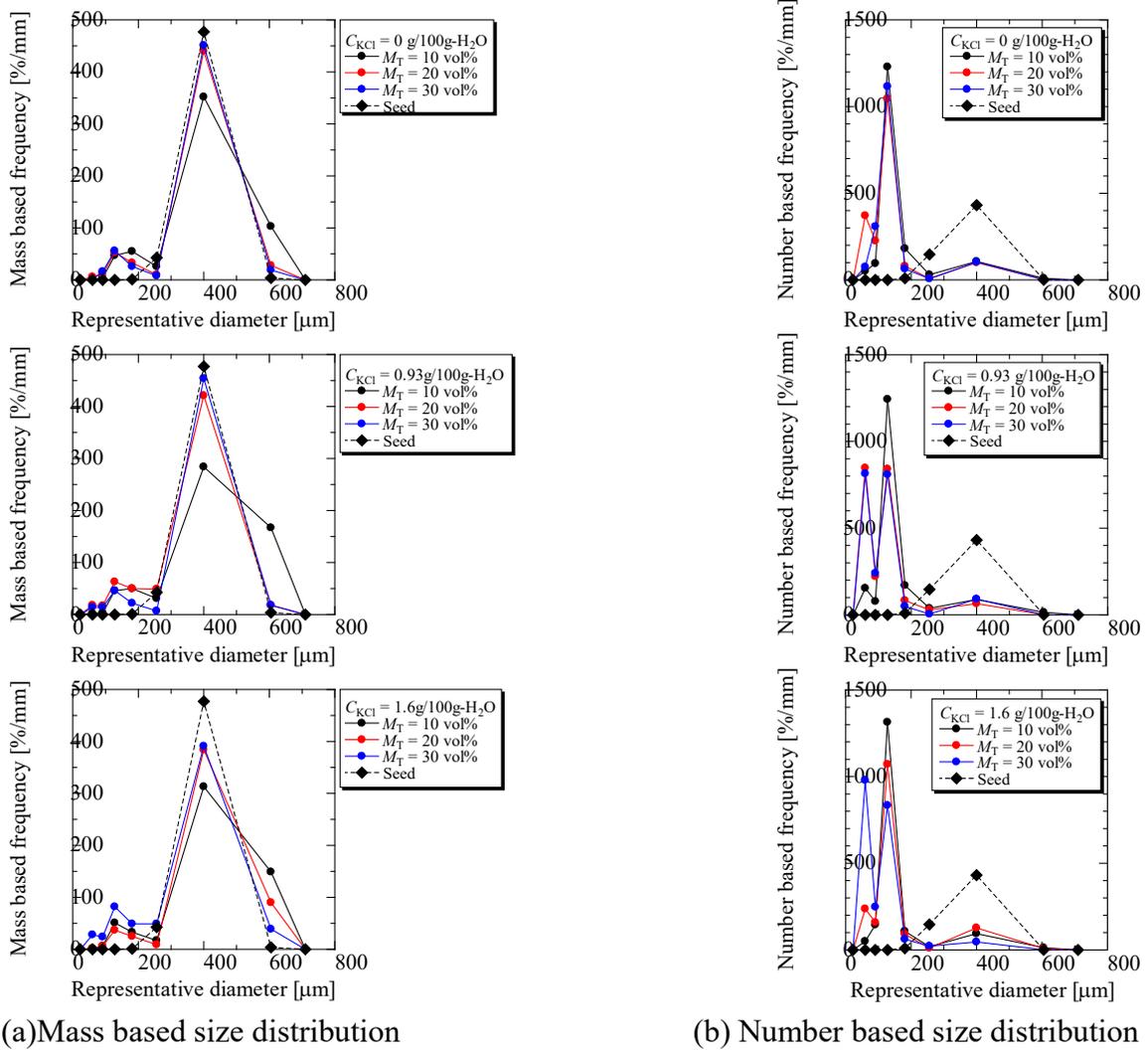
$M_T$ [%]	$C_{MgCl_2}$ [g/100g-H <sub>2</sub> O]	$a$ [-]	$b$ [ $\mu m^{-1}$ ]	Average residual error [-] ( $L_{p, mean} \leq 200 \mu m$ )
10	0	6.98	0.0119	0.67 (n = 48)
10	0.82	6.09	0.00997	0.44 (n = 49)
10	1.7	9.57	0.0158	0.27 (n = 43)
20	0	7.11	0.0118	0.52 (n = 51)
20	0.82	5.89	0.0108	0.49 (n = 49)
20	1.7	8.07	0.0140	0.40 (n = 26)
30	0	8.55	0.0123	0.60 (n = 45)
30	0.82	6.36	0.0105	0.55 (n = 56)
30	1.7	9.30	0.0150	0.29 (n = 23)

**Table 2** The agglomeration ratio and water contents of the particles obtained by the sieves 106  $\mu m$  and 150  $\mu m$  (the effect of  $Mg^{2+}$  ion).

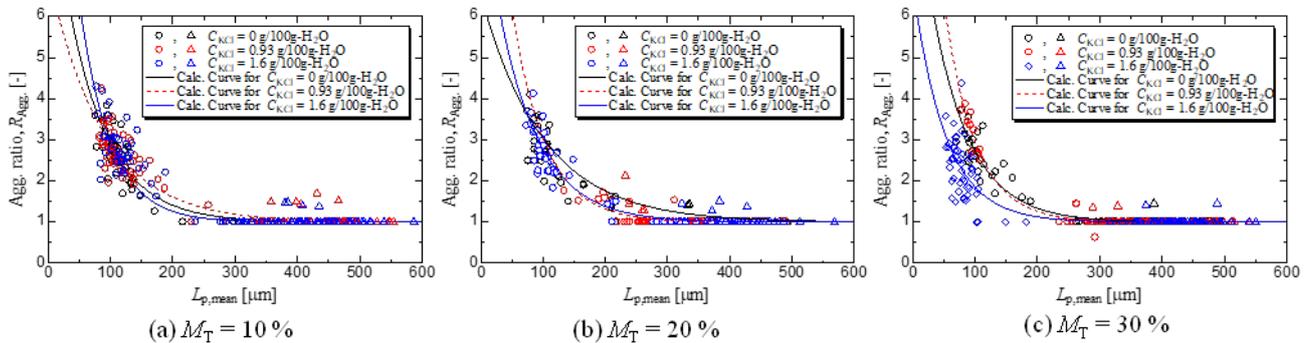
$M_T$ [%]	$C_{MgCl_2}$ [g/100g-H <sub>2</sub> O]	$L_{p, mean, av.}$ [ $\mu m$ ]	$Agg. ratio_{av.}$ [-]	Water content [wt%]
10	0	83.7	2.44	0.13
10	0.82	86.9	2.83	0.17
10	1.7	76.3	2.41	0.28
20	0	66.4	2.50	0.12
20	0.82	82.0	2.82	0.19
20	1.7	75.9	2.59	0.25
30	0	78.4	2.32	0.17
30	0.82	76.0	3.10	0.21
30	1.7	68.1	2.76	0.27

**Table 3** The agglomeration ratio and water contents of the particles obtained by the sieves between 212  $\mu m$  and 300  $\mu m$  (the effect of  $Mg^{2+}$  ion).

$M_T$ [%]	$C_{MgCl_2}$ [g/100g-H <sub>2</sub> O]	$L_{p, mean, av.}$ [ $\mu m$ ]	$Agg. ratio_{av.}$ [-]	Water content [wt%]
10	0	124	2.72	0.35
10	0.82	110	3.06	0.43
10	1.7	133	2.59	0.55
20	0	128	2.73	0.23
20	0.82	102	3.03	0.34
20	1.7	200	1.94	0.37
30	0	137	2.83	0.17
30	0.82	112	1.03	0.22
30	1.7	223	1.73	0.27



**Fig. 6** Crystal size distribution of obtained crystals for each condition (under the presence of  $K^+$  ion):  
 (a) Mass based size distribution; and (b) Number based size distribution.  
 Number based distribution was estimated from the mass based distribution.



**Fig. 7** Scatter plots of  $Agg. ratio, R_{Agg.}$  against  $L_{p, mean}$  for the crystals of the sieves class between 212  $\mu m$  and 300  $\mu m$  ( $\circ$ ), between 300  $\mu m$  and 500  $\mu m$  ( $\triangle$ ), and between 106  $\mu m$  and 212  $\mu m$  ( $\diamond$ ) obtained under the presence of  $K^+$  ion.

**Table 4** Estimated parameters of the fitting curves for agglomeration ratio (the effect of K<sup>+</sup> ion)

$M_T$ [%]	$C_{KCl}$ [g/100g-H <sub>2</sub> O]	$a$ [-]	$b$ [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	Average residual error [-] ( $L_{p, \text{mean}} \leq 200 \mu\text{m}$ )
10	0	8.83	0.0154	0.27 (n = 48)
10	0.93	6.08	0.0115	0.34 (n = 47)
10	1.6	14.65	0.0204	0.48 (n = 39)
20	0	5.51	0.0099	0.40 (n = 48)
20	0.93	13.15	0.0186	0.27 (n = 5)
20	1.6	8.11	0.0153	0.31 (n = 31)
30	0	8.74	0.0163	0.31 (n = 26)
30	0.93	14.65	0.0202	0.21 (n = 10)
30	1.6	(5.76)*	(0.0191)*	(0.44 (n = 31))*

\*212~300  $\mu\text{m}$  の粒径範囲の中に  $L_{p, \text{mean}} \leq 200 \mu\text{m}$  のサンプルが存在しないので、106~155  $\mu\text{m}$  の粒径範囲の粒子を代用して算出した参考値

**Table 5** The agglomeration ratio and water contents of the particles obtained by the sieves 106  $\mu\text{m}$  and 150  $\mu\text{m}$  (the effect of K<sup>+</sup> ion).

$M_T$ [%]	$C_{KCl}$ [g/100g-H <sub>2</sub> O]	$L_{p, \text{mean}, \text{av.}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\text{Agg. ratio}_{\text{av.}}$ [-]	Water content [wt%]
10	0	84.6	2.06	0.17
10	0.93	89.4	2.36	0.09
10	1.6	95.5	1.95	0.09
20	0	76.1	2.37	0.17
20	0.93	77.2	2.46	0.17
20	1.6	79.2	2.44	0.10
30	0	77.4	2.41	0.14
30	0.93	73.0	2.42	0.12
30	1.6	81.1	2.30	0.14

**Table 6** The agglomeration ratio and water contents of the particles obtained by the sieves between 212  $\mu\text{m}$  and 300  $\mu\text{m}$  (the effect of K<sup>+</sup> ion).

$M_T$ [%]	$C_{KCl}$ [g/100g-H <sub>2</sub> O]	$L_{p, \text{mean}, \text{av.}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\text{Agg. ratio}_{\text{av.}}$ [-]	Water content [wt%]
10	0	122	2.53	0.40
10	0.93	127	2.56	0.31
10	1.6	282	2.37	0.27
20	0	147	2.31	0.32
20	0.93	210	1.09	0.19
20	1.6	178	2.09	0.27
30	0	217	1.79	0.22
30	0.93	276	1.43	0.19
30	1.6	311	1.02	0.18

### 3. 3 Mg<sup>2+</sup>イオン, K<sup>+</sup>イオンの共存および初期懸濁密度が凝集および純度に及ぼす影響

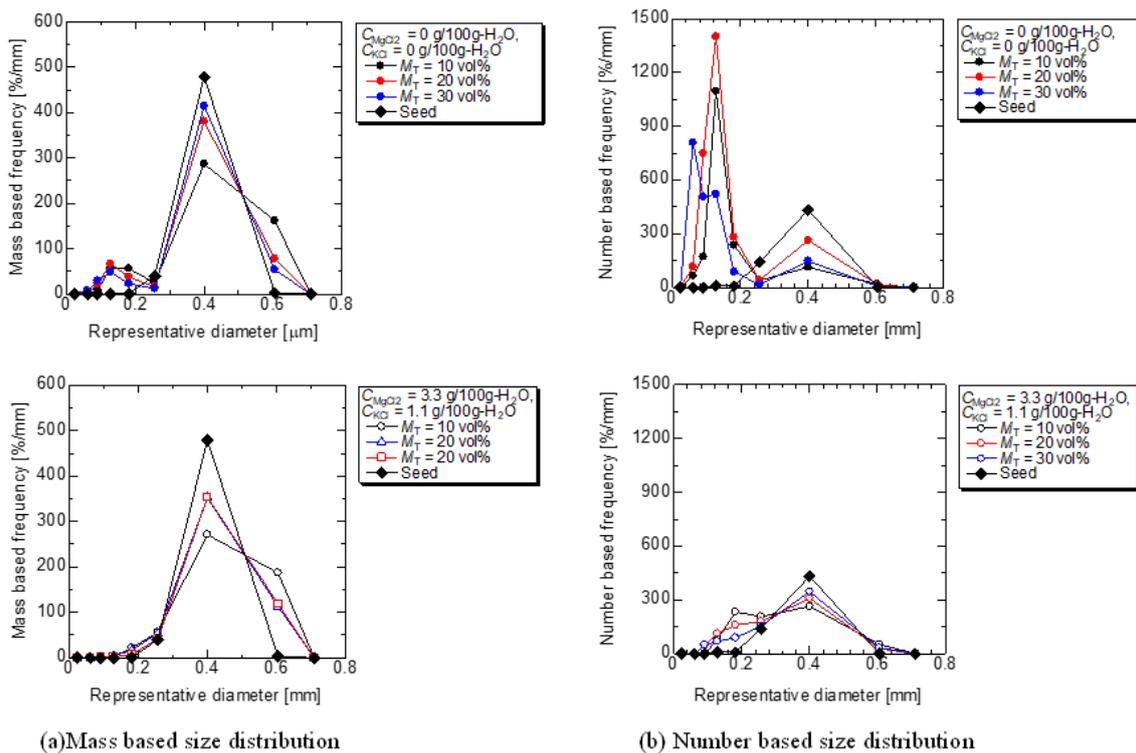
Mg<sup>2+</sup>イオン, K<sup>+</sup>イオンの有無および懸濁密度を変更した各条件の結果として, まずふるい分けで得られた質量

基準の粒径分布および個数基準の粒径分布を Fig. 8 に示す。Figure 8 より, 濃度設定が限られるが, Mg<sup>2+</sup>イオン, K<sup>+</sup>イオンの共存下では, 粒径分布はどちらかというところ Mg<sup>2+</sup>イオン存在下で得た Fig. 3 に近い分布である。しか

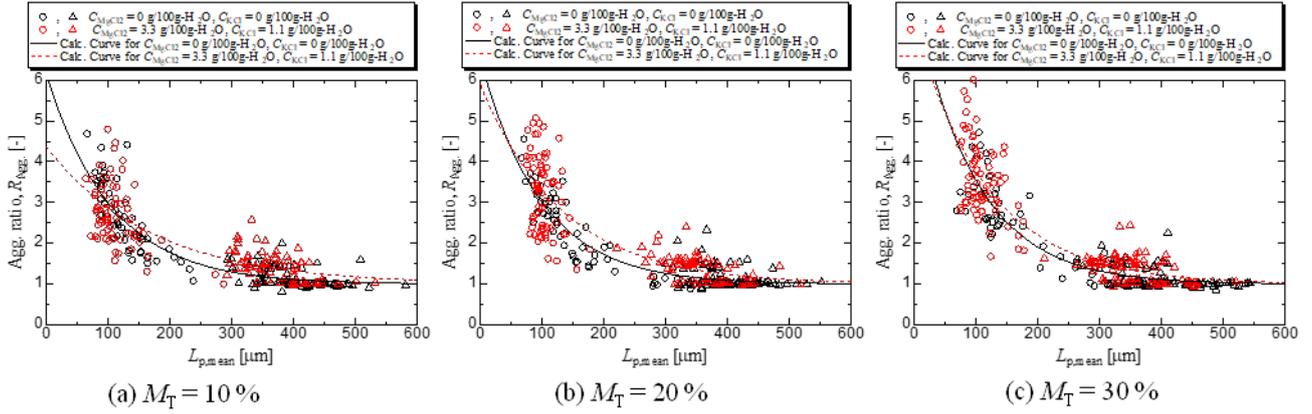
し、 $K^+$ あるいは  $Mg^{2+}$ のみ存在下、どちらも含まない場合と比べて、 $150\ \mu m$ 以下の結晶が明らかに少ない分布となった。 $Mg^{2+}$ イオンが存在しない場合よりも  $200\ \mu m$ 度の粒子が多くみられることが分かる。**Figure 3**の画像で比較すると、 $K^+$ イオンと  $Mg^{2+}$ イオン両方が存在する条件下の場合、 $150\ \mu m$ 以下の小粒径の一次粒子が凝集して  $200\ \mu m$ 程度以上になっていることが見て取れる。質量基準粒径分布を参照すると、 $Mg^{2+}$ イオン、 $K^+$ イオンの共存下の条件と  $Mg^{2+}$ イオンあるいは  $K^+$ イオンのみ添加した場合との違いとして、両イオンが存在する場合の方がどの懸濁密度でも明確に  $600\ \mu m$ の結晶の割合が多くなったことが挙げられる。

**Figure 9**に、各条件で得られたふるい目  $212\sim 300\ \mu m$  および  $300\sim 500\ \mu m$ の粒子について、一次粒子の平均粒径  $L_{p, mean}$ と凝集度合い  $Agg. ratio (R_{Agg.})$ との関係を求

めた結果を50個程度ずつプロットした図を示す。また、フィッティングのパラメータの傾向は、 $MgCl_2$ のみの添加の場合の  $0\ g/100\ g-H_2O$ から  $0.82\ g/100\ g-H_2O$ と同様であった。しかし、フィッティングとの残差と濃度との関係の傾向は、 $Mg^{2+}$ イオンのみを添加した場合は異なり、どちらかというと部分的に  $K^+$ イオンを添加した場合の傾向と同様の傾向も見られる。**Table 8**および **Table 9**に示した各条件で得られたふるい目  $106\sim 150\ \mu m$  および  $212\sim 300\ \mu m$ の範囲の粒子のそれぞれ一次粒子径  $L_{p, mean}$ 、凝集度合い  $Agg. ratio$ 、純度としての水分率の平均値の傾向は、どちらかという  $Mg^{2+}$ のみを添加した場合と同様の傾向であった。すなわち、 $Mg^{2+}$ および  $K^+$ を添加した場合に  $L_{p, mean, av.}$ が減少し、 $Agg. ratio$ は増加した。水分率を取得できたのが  $212\sim 300\ \mu m$ の範囲の粒子についてのみであるが、イオンが添加された方が水分率は高くなった。



**Fig. 8** Crystal size distribution of obtained crystals for each condition (under the presence of  $Mg^{2+}$  ion and  $K^+$  ion): (a) Mass based size distribution; and (b) Number based size distribution. Number based distribution was estimated from the mass based distribution.



**Fig. 9** Scatter plots of *Agg. ratio*,  $R_{Agg}$ , against  $L_{p,mean}$  for the crystals of the sieves class between 212 mm and 300 mm ( $\circ$ ), and between 300 mm and 500 mm ( $\triangle$ ) obtained under the presence of  $Mg^{2+}$  ion and  $K^+$  ion.

**Table 7** Estimated parameters of the fitting curves for agglomeration ratio (the effect of  $Mg^{2+}$  and  $K^+$  ion)

$M_T$ [%]	$C_{MgCl_2}$ [g/100g- $H_2O$ ]	$C_{KCl}$ [g/100g- $H_2O$ ]	$a$ [-]	$b$ [ $\mu m^{-1}$ ]	Average residual error [-] ( $L_{p,mean} \leq 200 \mu m$ )
10	0	0	5.11	0.00945	0.41 (n = 45)
10	3.3	1.1	3.36	0.00583	0.55 (n = 71)
20	0	0	5.50	0.01013	0.34 (n = 45)
20	3.3	1.1	4.88	0.00753	0.77 (n = 71)
30	0	0	7.05	0.01026	0.59 (n = 33)
30	3.3	1.1	6.36	0.00835	0.68 (n = 70)

**Table 8** The agglomeration ratio of the particles obtained by the sieves between 106  $\mu m$  and 150  $\mu m$  (the effect of  $Mg^{2+}$  ion and  $K^+$  ion).

$M_T$ [%]	$C_{MgCl_2}$ [g/100g- $H_2O$ ]	$C_{KCl}$ [g/100g- $H_2O$ ]	$L_{p,mean,av}$ [ $\mu m$ ]	<i>Agg. ratio</i> <sub>av</sub> [-]
10	0	0	79.5	2.72
10	3.3	1.1	71.4	3.18
20	0	0	77.2	2.89
20	3.3	1.1	72.4	3.16
30	0	0	90.2	2.23
30	3.3	1.1	68.8	2.87

**Table 9** The agglomeration ratio and water contents of the particles obtained by the sieves between 212  $\mu\text{m}$  and 300  $\mu\text{m}$  (the effect of  $\text{Mg}^{2+}$  ion and  $\text{K}^{+}$  ion).

$M_T$ [%]	$C_{\text{MgCl}_2}$ [g/100g- $\text{H}_2\text{O}$ ]	$C_{\text{KCl}}$ [g/100g- $\text{H}_2\text{O}$ ]	$L_{p, \text{mean, av.}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\text{Agg. ratio}_{\text{av.}}$ [-]	Water content [wt%]
10	0	0	168	2.56	0.37
10	3.3	1.1	110	3.58	0.59
20	0	0	156	2.37	0.31
20	3.3	1.1	103	3.26	0.54
30	0	0	128	2.63	0.21
30	3.3	1.1	114	2.71	0.63

#### 4. 考察

##### 4.1 $\text{Mg}^{2+}$ イオンおよび初期懸濁密度が食塩の凝集および純度に及ぼす影響

まず、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンの食塩の凝集への効果について考察する。 $\text{Mg}^{2+}$ イオンなしでは100  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数が多いが、 $\text{Mg}^{2+}$ イオン存在下では100  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数が少ない結果から、 $\text{Mg}^{2+}$ イオン存在下では、以下のことが考えられる。

- 1) 食塩の核発生が阻害される
- 2) 食塩の微結晶の付着が促進される
- 3) 食塩の微小な結晶同士の凝集が促進される
- 4)  $\text{Mg}^{2+}$ イオンの濃度とともに生成する食塩の凝集品の強度が増す

$\text{MgCl}_2$ は $\text{NaCl}$ の結晶成長速度を阻害するという報告例がある<sup>[7]</sup>。一方で、 $\text{MgCl}_2$ 存在下で微結晶の付着による食塩の成長速度向上の報告例<sup>[8]</sup>がある。高懸濁密度下の攪拌槽内では結晶粒子同士の衝突、摩耗等による二次核化が起きやすい状況にあることを考慮すると、1)について直接的な核発生の阻害は起こりにくいと考えられる。そして、2)については、 $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度の増加とともに質量基準粒径分布の600  $\mu\text{m}$ の結晶の頻度が増加していることを鑑みると、摩耗等とで生じて二次核になるような微結晶が種結晶等の大きな結晶粒子に付着した可能性がある。その結果、1)のように見えている可能性がある。また、200  $\mu\text{m}$ 付近の結晶の頻度が $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度の増加とともに増加していること、200  $\mu\text{m}$ 付近の結晶の凝集度合いのフィッティング曲線の値との残差が $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度の増加とともに小さくなっていることを考慮すると、2)に加えて3)、

4)の効果もあることが推測される。 $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度の増加とともに凝集品の強度も増加して破碎等されづらくなっているものと推測される。

続いて、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンの食塩の純度への影響を考察する。各懸濁密度で $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度の増加とともに食塩の水分率が増加している点から、凝集と関連付けて議論をしたいが、粒径と凝集度にある程度の相関があることがFig. 5から読み取れるので、水分率と凝集度合いのみで水分率を推定するモデルを構築するのは難しいと考えられる(他にも懸濁密度、 $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度の項を含ませる必要がある)。

##### 4.2 $\text{K}^{+}$ イオンおよび初期懸濁密度が凝集および純度に及ぼす影響

$\text{K}^{+}$ イオンの食塩の凝集への効果について、本実験結果より考察する。 $\text{K}^{+}$ イオンを添加していない場合よりも $\text{K}^{+}$ イオン存在下の方が100  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数が多いFig. 5の結果から、 $\text{KCl}$ 存在下での微結晶の付着による結晶成長促進の報告<sup>[7]</sup>も踏まえると、 $\text{K}^{+}$ イオンの効果として次のことが考えられる。

- 1) 食塩の核発生を阻害しにくい
- 2) 食塩の微結晶の付着が促進される
- 3) 食塩の微小な結晶同士の凝集を促進しない

Fig. 6の質量基準の粒径分布に着目すると、 $\text{KCl}$ を1.6 g/100 g- $\text{H}_2\text{O}$ 含む条件では、600  $\mu\text{m}$ の結晶の増加が読み取れるので、 $\text{K}^{+}$ イオン濃度によって2)が顕著になる可能性がある。純度に着目すると、本実験条件の範囲の限りでは、 $\text{K}^{+}$ イオン濃度の増加に対する含水率が増加していない点で、 $\text{K}^{+}$ イオンのみが存在する条件では $\text{K}^{+}$ イオン濃度は純度に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

#### 4. 3 Mg<sup>2+</sup>イオン, K<sup>+</sup>イオンの共存および初期懸濁密度が凝集および純度に及ぼす影響

Mg<sup>2+</sup>イオン, K<sup>+</sup>イオンの有無および懸濁密度を変更した各条件の結果より, Mg<sup>2+</sup>イオン, K<sup>+</sup>イオンが共存する場合には, 両イオンの影響が混ざり合って影響が表れる形となっており, 単純にどちらかのイオンの影響が支配的とはいえない。凝集に着目すると, ふるい分けで得られた粒径分布からはMg<sup>2+</sup>イオンがK<sup>+</sup>イオンよりも影響していることが伺える。同時にどちらのイオンも存在することで種晶の成長が促進されている様子も伺える。Fig. 9 より, 特に両イオンが存在する場合は懸濁密度が高い方が *Agg. ratio* ( $R_{Agg}$ ) が高くなっていることが分かる。このことは, 凝集の指標 (*Agg. ratio* の近似式の  $a, b$ ) から見て取れる。ただし, Mg<sup>2+</sup>イオンのみ存在する時よりも  $a$  の値は小さく, 凝集晶度合いのばらつきが大きい点から, 両イオンがともに存在する場合は Mg<sup>2+</sup>イオンのみが存在する時よりも凝集の程度は弱くなると考えられる。純度に関しては, 212~300  $\mu\text{m}$  のサンプルのデータのみであるが, 両イオンが存在する時の水分率は, Mg<sup>2+</sup>イオンのみを添加した時よりも高い値になることに注意する必要がある。

#### 5. まとめと今後の展望

本課題では, 製塩蒸発晶析の高効率化のための一手段として高懸濁密度下での晶析装置の運転を想定して, 高懸濁密度下で想定される凝集および凝集に起因する純度低下について定量的な評価を試みた。夾雑イオンとしてMg<sup>2+</sup>イオンおよび K<sup>+</sup>イオンの凝集への影響, および凝集に起因する純度低下として水分率に着目して, 0.3 L 規模の半回分蒸発晶析実験を実施して, 凝集初期の結晶を解析し, 検討をおこなった。凝集の評価方法として, 晶析前後の粒径分布, 凝集晶(二次粒子)と凝集晶を構成する一次粒子の粒径比による凝集評価指標 *Agg. Ratio* ( $R_{Agg}$ ) を考案して, 実際に晶析実験の結果を整理した。また, 凝集に起因する純度低下として取り込み母液の水分量をカールフィッシャー法で測定し, 解析した。結果として, Mg<sup>2+</sup>イオンと K<sup>+</sup>イオンが食塩の凝集や純度などの粒子群特性に及ぼす影響の違いを個別に明らかにするとともに, 両イオンが同時に存在する時にどのように凝集および純度に影響するのかをある程度定量的に示すことができた。一方で, 定量的な数値を見ながらの議論をして, 凝集と純度とを関連付けたモデル式の構築までは達成できなかった。一次粒子の粒径, 夾

雑イオンおよびその濃度, 結晶懸濁密度などのパラメータが食塩の凝集に影響することが明らかにされてきたので, これらの変数により食塩の純度と凝集との関係のモデル化を行ない, 設計に資することが今後の課題となろう。

#### 6. 文献

- [1] 尾上薫, 松本真和, ソルト・サイエンス研究財団理工学プロジェクト研究(2003-2005年度)助成研究報告書, pp43-52, (2007)
- [2] K. Masaoka and M. Hasegawa, "A Study on Increase in Crystal Growth Rate of Sodium Chloride Caused by Adhesion of Suspended Fine Crystals in Mother Liquid," Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 61, pp29-33 (2007)
- [3] M. Hasegawa, K. Masaoka, "Effect of Impurities in a Brine Obtained from Sea Water on Sodium Chloride Crystal Growth," Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 56, pp346-349 (2002)
- [4] 米井祥男, 増沢力, "食塩結晶中の不純物について", 日本海水学会誌, 20(5), pp269-276, (1967)
- [5] K. Maeda, K. Tojo, H. Miki, Y. Asakuma, K. Fukui, "Impurity in Sodium Chloride Crystals from a Continuous MSMPR Crystallizer," Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 60, pp187-194, (2006)
- [6] A. Ferreira, N. Faria, F. Rocha, S. Feye de Azevedo, A. Lopes, Chem. Eng. Res. and Des. 83, pp331-338, 2005
- [7] S. Al-Jibbouri, J. Ulrich, "The growth and dissolution of sodium chloride in a fluidized bed crystallizer," J. Cryst. Growth, 234, pp237-246, (2002)
- [8] S. Amari, S. Ohashi, H. Takiyama, "Effect of properties of microcrystals and impurities on the growth rate enhancement of crystalline particles in suspension," Desalination, 567, 116987, (2023)

## Quantitative Evaluation of the Salt Agglomeration and Purity Decrease Under the Condition of High Suspension Density and Presence of Coexisting Ions

Shoji Kudo, Runa Arai, Ryo Miyashita, Shunsuke Yoshimura

Chiba Institute of Technology

### Summary

As a part of the project research, in this study, the quantitative evaluation of agglomeration and purity loss caused by agglomeration in salt crystallization under high suspension density was investigated. The effects of coexisting ions in brine, the raw material for salt production, were also considered in the investigation.

The objective of the entire research period (3 years) was to quantitatively analyze and evaluate the loss of purity caused by agglomeration under high-suspension conditions while varying the type and concentration of coexisting ions and the suspension density, and to provide guidelines for highly efficient salt crystallization under high-suspension density while suppressing the loss of purity caused by agglomeration in terms of raw brine composition.

In the first year, the effects of suspension density and  $Mg^{2+}$  ion concentration on the agglomeration and the water content as the purity of the salt. It was mainly found that agglomeration tends to occur between crystals of 0.15 mm or smaller in diameter under any condition.

In the second year, direct observation of agglomeration in the slurry implied that the degree of agglomeration can change in the process up to the observation. The definition of the index indicating the degree of agglomeration was suggested originally.

In the third year, focusing on the suspension density and  $Mg^{2+}$  and  $K^+$  ions as coexisting ions, the semi-batch crystallization experiments were carried out varying the initial suspension density, and the concentration of coexisting ions. For the recovered crystals, the degree of agglomeration and the purity were evaluated by measuring the water content. The effects of alone of  $Mg^{2+}$  and  $K^+$  ions, the coexistence of them on the agglomeration and water content at the given suspension densities were found to be different.  $Mg^{2+}$  ions contributed more to the agglomeration of microcrystals rather than  $K^+$  ions, but the effect became weaker when  $K^+$  ions coexist, and the concentration of  $Mg^{2+}$  ions mainly lead to an increase in water content of the crystals. The effects of existence of  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  ions and the coexistence of both ions on the agglomeration and purity of salt at the given suspension density were clarified. The  $Mg^{2+}$  ion concentration of the raw brine seems to be important in terms of agglomeration and purity as a crystallization operation.

## 連続工業操作で得られる結晶粒子群の粒度と純度の関係に関する基礎研究

前田 光治

兵庫県立大学大学院工学研究科

**概要** 本プロジェクトでは、食塩の生産効率化を目指して、いくつかの連続晶析操作を試み、結晶粒子群の粒度と純度(母液混入率)の関係について明らかにすることを目的とした。

まず、3種類の塩( $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )を取り上げて、3Lのドラフトチューブ型の攪拌晶析槽のベンチケール工業晶析装置で冷却式連続工業晶析を行い、粒径ごとに母液混入率が異なること、凝集性結晶の母液混入率が大きいこと、硬度の低い結晶粒子群の母液混入率が大きいことを明らかにした。

次に、食塩( $NaCl$ )の蒸発式連続工業晶析の実験を行うため、上記の晶析装置を改良して、ベンチケール工業晶析装置を試作した。冷却式連続工業晶析と同様に操作条件と粒度の関係、各平均粒子径と母液混入率の関係を明らかにした。

連続工業晶析では単純な粒度分布を表すモデルと母液混入モデルの融合を新たに試みた。 $NaCl$ の連続工業晶析実験では、回分式と連続式の両方において操作条件として不純物濃度( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  1wt%, 5wt%), 懸濁密度(7wt%, 15wt%, 30wt%), 攪拌速度(600 rpm, 700 rpm, 1200 rpm)を変化させた。特に攪拌速度においては、高い剪断力によって小さな粒子径の結晶が多くみられた。凝集が緩和された結果、母液混入率が小さくなることが明らかになった。

$NaCl$ の連続工業晶析の高効率化を目指して高懸濁密度と高速攪拌の実験を試みた。懸濁密度が大きくなると結晶粒子群の平均粒子径が小さくなり、また、母液混入率も減少した。攪拌速度が大きくなると結晶粒子群の平均粒子径が小さくなり、また、母液混入率も減少した。

$NaCl$ の結晶粒子群の粒度と母液混入率は、単純な見かけの核発生サイズによって融合したモデルによって相関した。高懸濁、高攪拌速度では、 $NaCl$ 結晶粒子群の粒度は小さくなる方向に変化し、その母液混入率も全体に小さくなるが、粒子径が増加するにつれて母液混入率も減少する傾向が見られた。よって、見かけの核発生サイズを減少させることができれば、高効率でも母液混入率の少ない粒径の小さな $NaCl$ 結晶粒子群が得られることが示唆された。

### 1. 研究目的

工業晶析は、液相や気相から結晶を析出させる単位操作であり、古くから分離技術として利用されている。しかし、溶液からの結晶化には核発生と成長の二つの不確定なプロセスが存在するため、この70年間での進歩は非常に遅い。それは、溶液から結晶相が生成し成長する過程の不確定要素が多いことが要因である。そして、医薬品やファインケミカル分野では、晶析操作に系統的な研究の積み重ねが非常に多く必要となる。また、食塩のような単純

な無機塩でも、さらなる晶析の操作因子に関する研究も必要とされる。晶析における主な研究は、結晶粒子群の粒度や形状に関する研究が多く、純度は純粋と扱われている。その理由は、基本的に結晶は高純度であり、結晶内の微量不純物は品質に影響しない物質がほとんどであったことにある<sup>[1, 2]</sup>。

結晶中の不純物濃度は便宜的に見かけの不純物の分配で整理されているが、不純物は厳密には様々な要因で結晶中に取り込まれる。そこで、改めて結晶成長における

不純物の分配について様々な物質を取り上げて検討してきた結果、結晶成長と不純物分配は同一の現象でもあり、熱力学的な平衡分配と動力的な分配を区別した不純物分配モデルを提案してきた<sup>[3, 4, 5]</sup>。

本プロジェクトでは、食塩の生産効率化を目指して、いくつかの連続晶析操作を試み、結晶粒子群の粒度と純度(母液混入率)の関係について明らかにすることを目的とした。

2021年度は、3種類の塩( $K_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )を取り上げて、水溶液から結晶粒子群を生成させる冷却式連続工業晶析を行い、粒径ごとに母液混入率が異なること、凝集性結晶の母液混入率が大きいこと、硬度の低い結晶粒子群の母液混入率が大きいことを明らかにした<sup>[6, 7, 8]</sup>。

2022年度は、蒸発式連続工業晶析の実験のため、実際の工業プロセスでも対応できる3Lのドラフトチューブ型の攪拌晶析槽のベンチケール工業晶析装置を試作した。この装置には連続操作を行うための3Lの原料槽があり、連続原液供給と連続製品抜き出しができ、晶析槽の温度と圧力を精密に制御できる。食塩( $NaCl$ )に対して蒸発式連続工業晶析を行い、冷却式連続工業晶析と同様に操作条件と粒度の関係、各平均粒子径と母液混入率の関係を明らかにした。さらに、連続工業晶析では単純な粒度分布を表すモデルと母液混入モデルの融合を新たに試みた。 $NaCl$ の連続工業晶析実験では、回分式と連続式の両方において、それぞれ操作条件として、不純物濃度( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  1wt%, 5wt%), 懸濁密度(7wt%, 15wt%), 攪拌速度(600 rpm, 700 rpm)を変化させた。特に攪拌速度においては、高い剪断力によって小さな粒子径の結晶が多くみられた、凝集が緩和された結果、母液混入率が小さくなることが明らかになった。

2023年度は、さらに高効率な方法で $NaCl$ を晶析させた場合の粒度と純度の関係を明らかにするため、懸濁密度(15wt%, 30wt%), 攪拌速度(700 rpm, 1200 rpm)を大きくして、操作条件と粒度の関係、各平均粒子径と母液混入率の関係を明らかにした。なお、スケールアップを検討する場合、攪拌速度は攪拌動力で示す方が望ましいが、本プロジェクトでは、晶析槽や攪拌翼、ドラフトチューブなどは一定としたため、攪拌回転数で示した。

## 2. 研究方法

### 2.1 連続式蒸発工業晶析装置

**Fig. 1**は、2022年度に調整した連続式蒸発工業晶析装置の概略図である。容量3Lのドラフトチューブタイプの晶析槽と同じ容量の溶解槽は、温度制御用のダブルジャケット式のガラス製容器である。晶析装置のドラフトチューブは直径0.1mであり、スクリーインペラはドラフトチューブの底に配置されている。温度、流量、圧力、攪拌機の回転数などの操作変数は、電子パネルによって一括制御されている。

### 2.2 回分式晶析操作

$NaCl$ の晶析では、飽和濃度に調製した $NaCl$ 水溶液3Lを晶析槽に仕込み、その水溶液を一度333Kに昇温させ完全に溶解させた。その後、溶液を所定の攪拌速度(70 rpm, 1200 rpm)で攪拌し、圧力を10kPaに減圧をし、晶析を開始した。原料液を、蒸発速度を同じくらいの速度で供給しながら、所定の懸濁密度(15wt%, 30wt%)まで晶析させた。

溶液中の結晶を取り出して遠心ろ過し、結晶粒子群を、凝集を抑制しながら注意深く乾燥させた。8つのメッシュ(0.1, 0.15, 0.25, 0.355, 0.50, 0.71, 1.0, 1.6 mm)のふるいにかけて、それぞれの質量を秤量し、重量基準の粒度を測定した。次に、結晶粒子群を顕微鏡で観察して、粒径ごとの状態を把握した。最後に、結晶粒子群を大量の水(200倍)に溶解させて、その希釈溶液を陽イオンカラムで溶離液(シュウ酸2水和物0.23g水溶液)を用いたイオンクロマトグラフィー(TOA-TDK-IA-100)で分析し、母液混入率を測定した。クロマトグラフのナトリウムピークに対するマグネシウムピークの相対強度を数回分平均して、結晶中の母液混入率に換算した。

### 2.3 連続式晶析操作

連続式晶析は、回分式晶析操作の後、滞留時間を2時間で、原料槽から連続で溶液供給を始め、スラリーの間欠拔出を行いながら滞留時間の3倍以上の6時間の連続晶析を行った。得られた結晶粒子群は、回分式晶析によって得られた結晶粒子群を解析した方法と同じ方法で解析した。晶析操作条件を**Table 1**にまとめた。

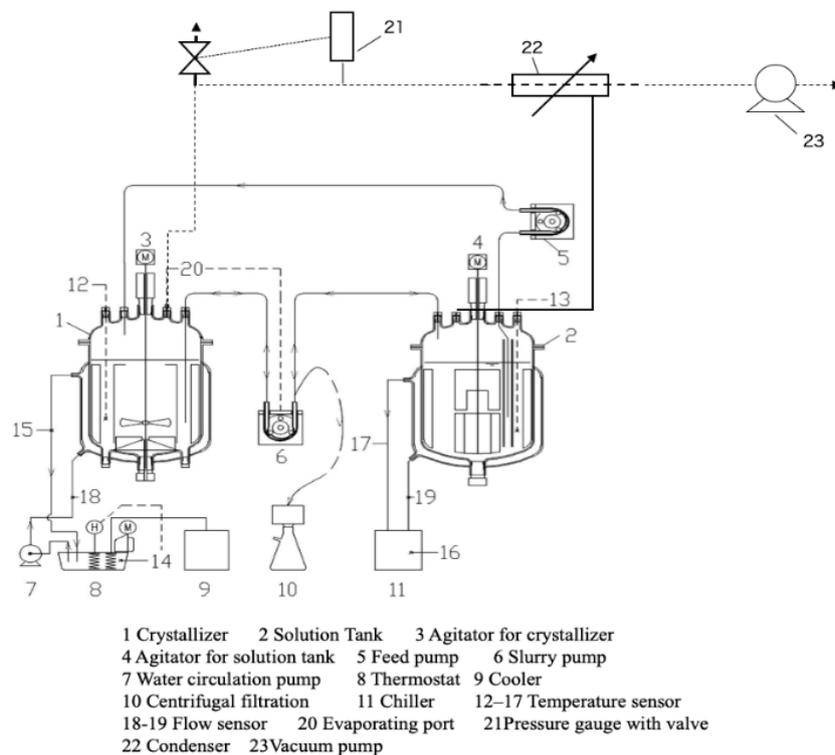


Fig. 1 Experimental apparatus for batch and continuous evaporative crystallization.

Table. 1 Experimental conditions

Run	1	2	3	4
Impurity	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
Impurity conc. [wt %]	5			
Temperature [K]	333			
Suspension density [wt%]	15	30	30	30
Agitation speed [rpm]	700	700	700	1200

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 懸濁密度の異なる NaCl の蒸発晶析実験

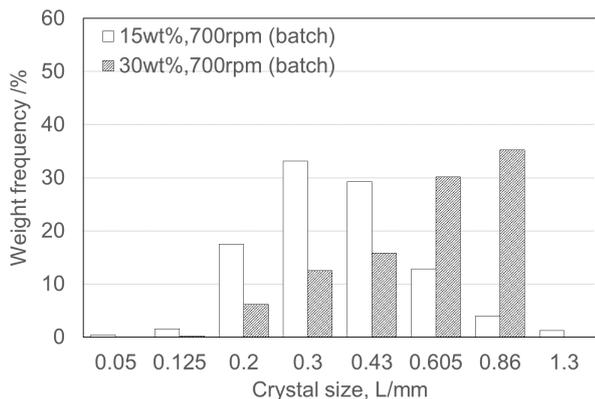
はじめに、5wt%の  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  不純物を含む飽和 NaCl 水溶液の回分式及び連続式蒸発晶析実験にて、懸濁密度を 15wt%と 30wt%で変化させたときの重量基準の粒度分布を Fig. 2, Fig. 3 に示す。

回分式と連続式を比較したときに、懸濁密度が 15wt% のときは回分式よりも連続式の方が、結晶粒子径の小さい結晶が減少し、大きい結晶が増加した。これは、回分式の実験において連続式と同様の二次核発生が起こったからであると考えられる。また懸濁密度が 30wt%のときは回分式よりも連続式の方が、結晶粒子径の小さい結晶が増加

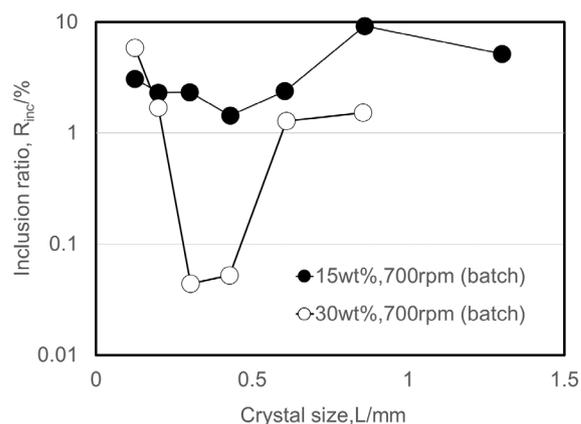
し、大きい結晶が減少した。連続晶析では破壊や凝集抑制が起っているものと考えられる。

また、懸濁密度で比較したときは、回分式晶析実験では懸濁密度の大きい方が結晶粒子径の小さい結晶が減少し、大きい結晶が増加した。これは、長時間晶析操作で懸濁密度の増加とともに結晶成長も進行したものと考えられる。

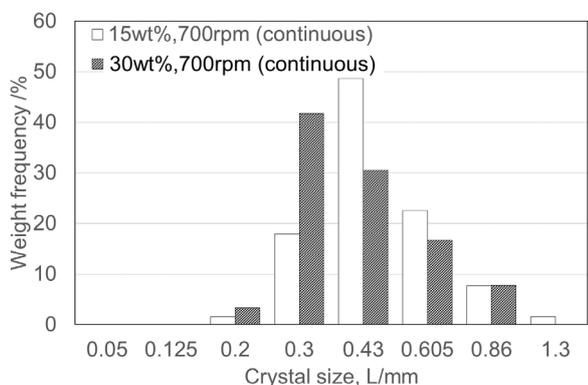
一方で、連続式晶析実験では懸濁密度の大きい方が結晶粒子径の小さい結晶が増加し、大きい結晶が減少した。これは、高懸濁により結晶の二次核発生が大きくなったことで、平均粒子径が小さくなる方へシフトしたと考えられる。



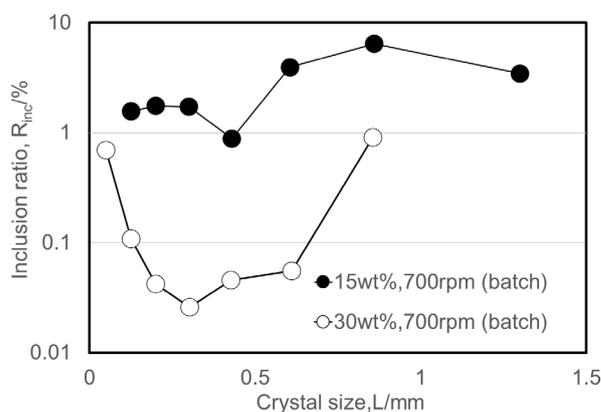
**Fig. 2** CSD of NaCl Crystals on batch crystallization at two different suspension densities (Impure  $MgCl_2 = 5wt\%$ , agitation speed = 700 rpm,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )



**Fig. 4** Inclusion ratio of mother liquor of NaCl crystals under high density by batch (Impure  $MgCl_2 = 5wt\%$ , agitation speed = 700 rpm,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )



**Fig. 3** CSD of NaCl Crystals on continuous crystallization at two different suspension densities (Impure  $MgCl_2 = 5wt\%$ , agitation speed = 700 rpm,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )



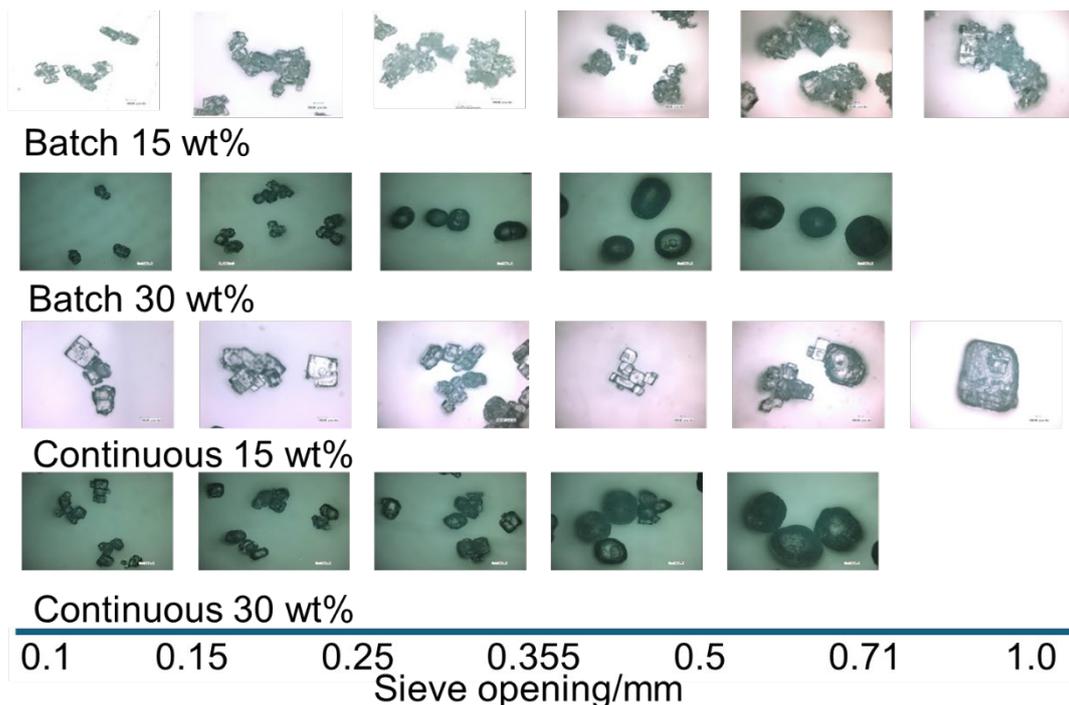
**Fig. 5** Inclusion ratio of mother liquor of NaCl under high density by Continuous (Impure  $MgCl_2 = 5wt\%$ , agitation speed = 700 rpm,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )

次に、結晶粒子径ごとの母液混入率を Fig. 4, Fig. 5 に示す。回分式と連続式を比較したとき、懸濁密度に関わらずに連続式の方が回分式より純度が良くなった。また、回分式と連続式のどちらの方法でも、結晶粒子群の粒径が小さいほど母液混入率がやや高く、ある粒径まで大きくなるにつれて母液混入率が低下し、ある粒子径で最小値になる場合が見られた。その後は、粒子径の増加に伴い母液混入率は増加する傾向があった。粒子径が大きな結晶では、凝集が見られるため純度が悪くなったと考えられる。

また、懸濁密度で比較したときは、回分式、連続式に関わらず懸濁密度の大きい方が母液混入率が小さく、純度も良くなる結果となった。

次に、Fig. 6 にそれぞれの平均結晶粒子径における NaCl の結晶粒子群の状態を示す。懸濁密度が 15wt% の回分晶析では、細かな結晶が凝集をして大きな結晶粒子群をなしていることがわかる。懸濁密度が 30wt% の回分晶析では、結晶粒子群は結晶粒子径が大きくなるにつれて、摩耗し丸みを帯びている様子が見受けられる。

懸濁密度が 15wt% の連続晶析では、結晶粒子群が小さいときは 15wt% の回分式蒸発晶析実験と同じような細かな結晶が凝集している。しかし、0.71 mm 以上の結晶は、回分式とは異なり結晶成長によってできた単一の結晶が見られた。懸濁密度が 30wt% の連続晶析でも、結晶粒子群の大小に関わらず、高懸濁状態での回分式晶析実験と同じような結晶粒子群が得られた。

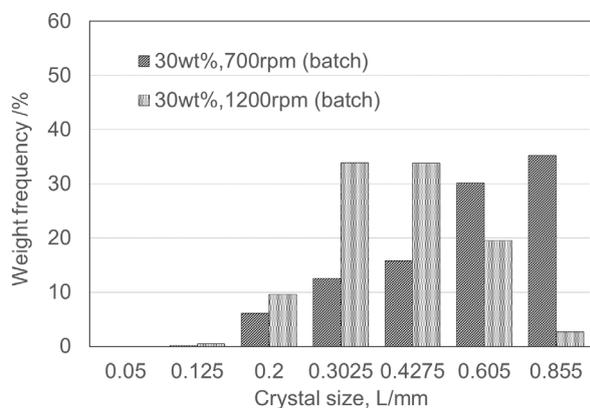


**Fig. 6** Crystals' conditions of NaCl on batch and continuous crystallization at two different suspension densities 15% or 30% (Impure  $\text{MgCl}_2 = 5\text{wt}\%$ , agitation speed = 700 rpm,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )

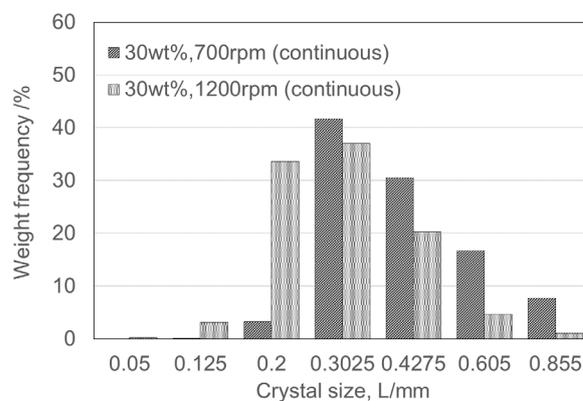
### 3. 2 攪拌速度の異なる NaCl の蒸発晶析実験

次に、 $5\text{wt}\%$ の  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  不純物を含む飽和 NaCl 水溶液の回分式及び連続式蒸発晶析実験において、攪拌速度を 700 rpm, 1200 rpm で変化させたときの重量基準の粒度分布を **Fig. 7**, **Fig. 8** に示す。

攪拌速度で比較したとき、回分式晶析と連続式晶析のどちらでも、攪拌速度が大きい方が結晶粒子径の小さい結晶が増加し、大きい結晶が減少した。これは、攪拌翼の回転数を速くすることで剪断力が上がり、結晶が再び壊れていと考えられる。

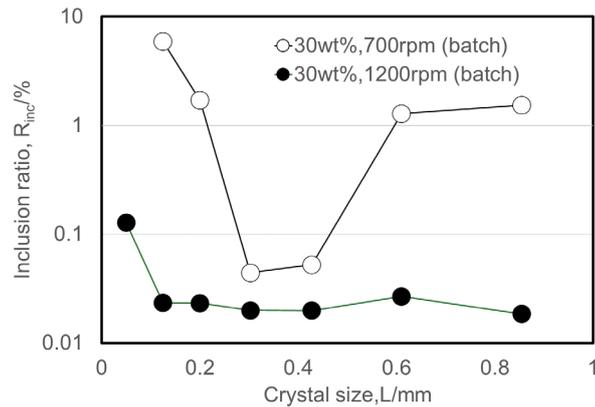


**Fig. 7** CSD of NaCl Crystals on batch crystallization at three different agitation speeds (Impure  $\text{MgCl}_2 = 5\text{wt}\%$ , suspension densities = 30%,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )



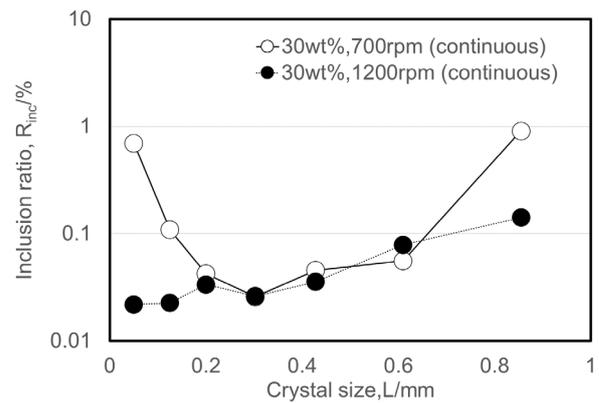
**Fig. 8** CSD of NaCl Crystals on continuous crystallization at three different agitation speeds (Impure  $\text{MgCl}_2 = 5\text{wt}\%$ , suspension densities = 30%,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )

次に、結晶粒子群ごとの母液混入率を **Fig. 9**, **Fig. 10** に示す。回分式と連続式のどちらの方法でも、攪拌速度が大きくなると母液混入率の小さい粒子を得られた。これは、攪拌により凝集成長を抑えられたからだと考えられる。また、特に母液混入率の小さな粒子として 0.3 mm~0.4 mm が挙げられる。

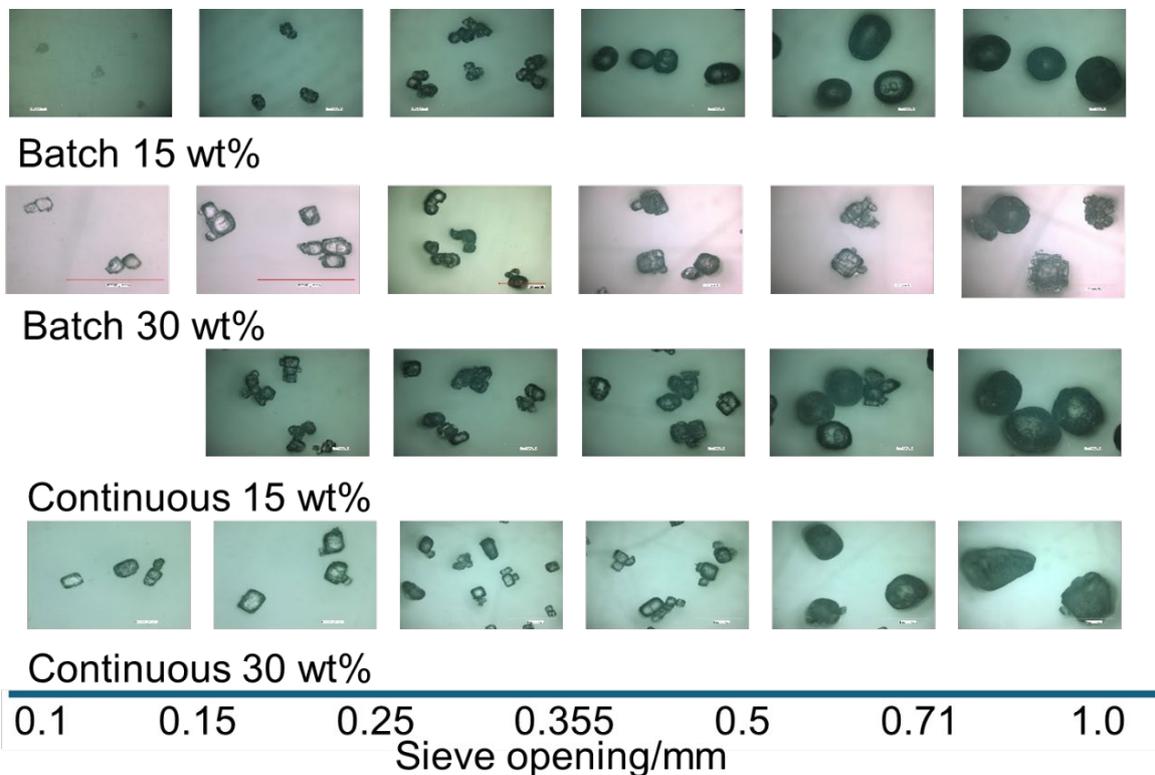


**Fig. 9** Inclusion ratio mother liquor of NaCl under high rotation conditions by batch (Impure  $\text{MgCl}_2 = 5\text{wt}\%$ , suspension densities = 30%,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )

次に、**Fig. 11** にそれぞれの平均結晶粒子径における NaCl の結晶粒子群の状態を示す。明暗の違いはあるが、母液混入率の小さい粒子ほど透明度は高く見え、結晶粒子が大きくなれば透明度がなくなり、丸みのある摩耗した凝集結晶粒子になる。つまりこのことから、大きな粒形の結晶の母液混入率は大きくなるものと考えられる。



**Fig. 10** Inclusion ratio mother liquor of NaCl under high rotation conditions by continuous (Impure  $\text{MgCl}_2 = 5\text{wt}\%$ , suspension densities = 30%,  $T = 333\text{ K}$ ,  $P = 10\text{ kPa}$ )



**Fig. 11** Crystals' conditions of NaCl on batch and continuous crystallization at three different agitation speeds 700 pm vs 1200 pm

### 3.3 NaCl の連続晶析の粒度分布と母液混入率の融合モデル

ここで、初期核発生サイズ  $L_0$  を考慮した単純な粒度分布の相関式(1)と母液混入モデル(2)を用いて、実際のNaCl 晶析の実測値を相関した。

$$\ln n = \ln\left(\frac{B}{G}\right) + \frac{L_0}{G\tau} - \frac{L}{G\tau} \quad (1)$$

$$R_{inc}(\%) = \frac{(L_0)^3 \times k_0 (=1) + [L^3 - L_0^3] \times k_L}{L^3} \quad (2)$$

まず、NaCl 結晶粒子群の粒度と母液混入率の関係のうち、懸濁密度を変化させた実験結果について相関する。この実験条件は懸濁密度を 15wt%と30wt%と変化させた実験である。この実験での各条件は不純物の  $MgCl_2$  濃度 5wt%、攪拌速度 700 rpm、晶析槽の温度 60°C、晶析槽の圧力 10 kPa、滞留時間  $t = 2$  h である。

連続式蒸発晶析における個数基準の粒度分布を Fig. 12 に示す。

その時の成長速度  $G$ 、核発生速度  $B$ 、初期コアサイズ  $L_0$ 、凝集コアの分配係数  $k_0$ 、成長シェル of 分配係数  $k_L$  を Table 2 に示す。この数値を利用して、母液混入モデルで母液混入率を相関した結果も Fig. 13 に示す。

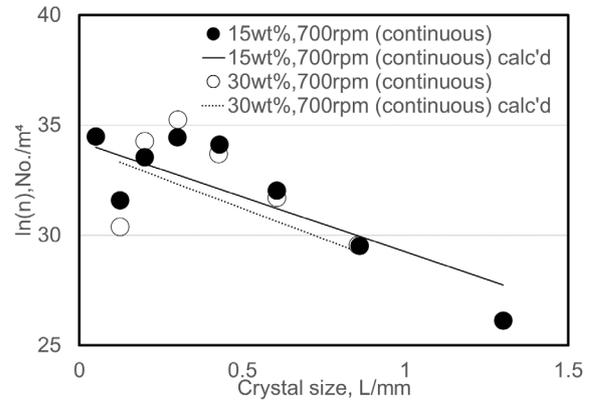


Fig. 12 CSD of NaCl Crystals on batch crystallization at three different agitation speeds (Impure  $MgCl_2 = 5$ wt%, suspension densities = 30%,  $T = 333$  K,  $P = 10$  kPa)

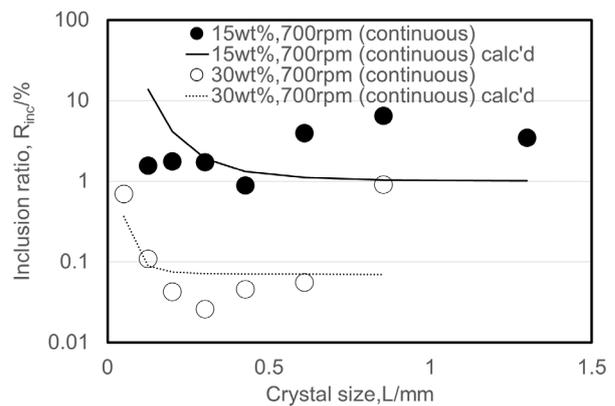


Fig. 13 Mother liquor inclusion model of NaCl crystals under different suspension densities (Impure  $MgCl_2 = 5$ wt%, agitation speed = 700 rpm,  $T = 333$  K,  $P = 10$  kPa)

Table. 2 Parameters for population density and inclusion ratio of mother liquor of NaCl crystals at different suspension densities (Impure  $MgCl_2 = 5$ wt%, agitation speed = 700 rpm,  $T = 333$  K,  $P = 10$  kPa)

	$G$ [mm/h]	$B$ [No/ $m^3$ /s]	$L_0$ [mm]	$k_0$ [-]	$k_L$ [-]
Continuous (15 wt%)	0.1	$5.00 \times 10^{13}$	0.08	0.5	0.01
Continuous (30 wt%)	0.09	$5.00 \times 10^{13}$	0.009	0.5	0.0007

成長速度  $G$ , 凝集コアの分配係数  $k_0$  に変化はなかったが, 核発生速度  $B$ , 初期コアサイズ  $L_0$ , 成長シェル of 分配係数  $k_L$  では懸濁密度が大きくなると大きくなる傾向にあった。

次に, NaCl 結晶粒子群の粒度と母液混入率の関係のうち, 攪拌速度を変化させた実験結果について関連する。この実験条件は攪拌速度を 700 rpm, 1200 rpm と変化させた実験である。この実験での各条件は不純物の  $MgCl_2$  濃度 5wt%, 懸濁密度 30wt%, 晶析槽の温度 60°C, 晶析槽の圧力 10 kPa, 滞留時間  $t = 2$  h である。連続式蒸発晶析における個数基準の粒度分布を Fig. 14 に示す。その時の成長速度  $G$ , 核発生速度  $B$ , 初期コアサイズ  $L_0$ , 凝集コアの分配係数  $k_0$ , 成長シェル of 分配係数  $k_L$  を Table 3 に示す。この数値を利用して, 母液混入モデルで母液混入率を関連した結果が Fig. 15 である。

凝集コアの分配係数  $k_0$  に変化はなかったが, 核発生速度  $B$  は攪拌速度が大きくなると大きくなった。その一方で, 核発生速度が大きくなると成長速度  $G$ , 初期コアサイズ  $L_0$ , 成長シェル  $k_L$  は小さくなった。

### 3.3 母液混入率と結晶中の不純物イオンの関係

結晶懸濁液を生成させる工業晶析の場合, 結晶純度は, 1) 熱力学的要因 (共晶系か固溶系), 2) 結晶核発生時 (分子レベルでの結晶構造化), 3) 結晶成長時 (物質移動, 分配速度), 4) 結晶粒子群の凝集プロセス時 (機械的液トラップ), 5) 結晶再構築 (母液の発汗) の影響が考えられる。結晶純度は, 厳密に熱力学分配係数 (共晶系でないことを考慮して) から母液混入率を求めるべきであるが, ここでは共晶系と仮定した。さらに, 結晶粒子群生成時の結晶純度は, 凝集成長時の母液混入が主要な要因と仮定して, 見かけの分配係数で粒径ごとの母液混入率として算出した。最終的な NaCl 結晶粒子の不純物イオンは 0.1wt% 以内であるが, 安全のため母液混入率さえあれば, 直接

的な結晶純度 (不純物濃度) を用いなくとも工業的には十分であると思われる。

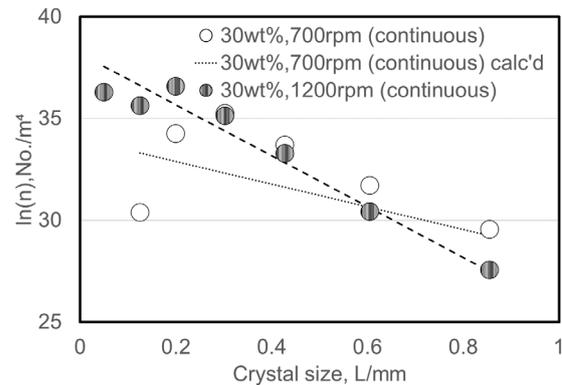


Fig. 14 CSD and population balance model of NaCl crystals under different agitation speeds (Impure  $MgCl_2 = 5$ wt%, suspension densities = 30%,  $T = 333$  K,  $P = 10$  kPa)

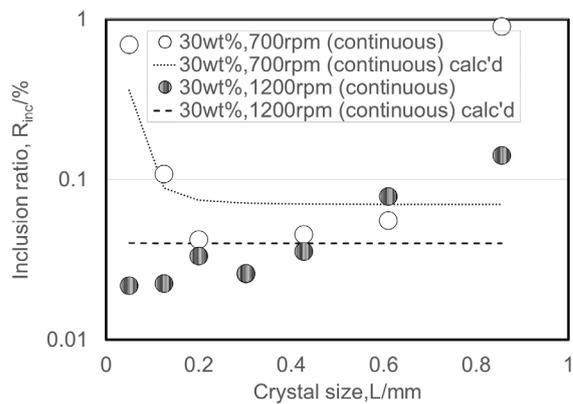


Fig. 15 Mother liquor inclusion model of NaCl crystals under different agitation speeds (Impure  $MgCl_2 = 5$ wt%, suspension densities = 30%,  $T = 333$  K,  $P = 10$  kPa)

Table. 3 Parameters for population density and inclusion ratio of mother liquor of NaCl crystals at different agitation speeds (Impure  $MgCl_2 = 5$ wt%, suspension densities = 30%,  $T = 333$  K,  $P = 10$  kPa)

	$G$ [mm/h]	$B$ [No./m <sup>3</sup> /s]	$L_0$ [mm]	$k_0$ [-]	$k_L$ [-]
Continuous (700 rpm)	0.09	$5.00 \times 10^{13}$	0.009	0.5	0.0007
Continuous (1200 rpm)	0.04	$1.50 \times 10^{15}$	0.001	0.5	0.0004

#### 4. 結言

NaCl の連続工業晶析の高効率化を目指して高懸濁密度と高速攪拌の実験を試みた。懸濁密度が大きくなると結晶粒子群の平均粒子径が小さくなり、また、母液混入率も減少した。攪拌速度が大きくなると結晶粒子群の平均粒子径が小さくなり、また、母液混入率も減少した。

NaCl の結晶粒子群の粒度と母液混入率は、単純な見かけの核発生サイズによって融合したモデルによって相関した。

高懸濁、高攪拌速度では、NaCl 結晶粒子群の粒度は小さくなる方向に変化し、その母液混入率も全体に小さくなるが、粒子径が増加するにつれて母液混入率も減少する傾向が見られた。よって、見かけの核発生サイズを減少させることができれば、高効率でも母液混入率の少ない粒径の小さな NaCl 結晶粒子群が得られることが示唆された。

#### 5. 文献

- [1] J.W. Mullin., "Crystallization", 4th Ed., (2001), Butterworth-Heinemann, Oxford, UK(2001)
- [2] Randolph, A.D., The Mixed Suspension, Mixed Product Removal Crystallizer as a Concept in Crystallizer Design, AIChE J., 11, 424-430 (1965)
- [3] Fukui, K., Maeda, K., Distribution of solute at solid-liquid interface during solidification of melt, J. Chem. Phys., 109, 7468-7473 (1998)
- [4] Fukui, K., Maeda, K., Effects of crystal growth rate and heat and mass transfer on solute distribution, Chem. Eng. Sci., 57, 3133-3140 (2002)
- [5] Maeda, K., Asakuma, Y., Fukui, K., New concept of solute distribution around a diffusive crystal-solution interface of a binary Lennard-Jones mixture from the viewpoint of molecular dynamics, J. Chem. Phys. 128, 044716 (2008)
- [6] Miki, H., Fukumoto, Asakuma, Y., Maede, K., Distrudution of Dye into KDP Crystals in Continuous MSMR Crystallizer, Sep. Purif, Technol., 43, 77-83(2005)
- [7] Maeda, K., Toji, K., Miki, H., Asakuma, Y., Fukui, K., Impurity in Sodium Chloride Crystals from a Continuous MSMR Crystallizer, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 60, 187-194 (2006)
- [8] Tsushima, I., Kubota, K., Katogi, K., Nakamoto, K., Maeda, K., Arafune, K., Itoh, K., Yamamoto, T., Taguchi, S. Miki, H.; Inclusion of the Mother Liquor of Three Different Salt Crystals Formed via Industrial Crystallization Processes, Chem Eng. Technol., 46, 357-362 (2023)

## The Relationship between CSD and Inclusion Ratio of the Mother Liquor on NaCl Industrial Evaporative Crystallization

Kouji Maeda

Department of Chemical Engineering & Materials Science, University of Hyogo

### Summary

In order to improve the efficiency of continuous industrial crystallization of NaCl, we performed special experiments at high suspension densities and high agitation speeds. As the suspension density increased, the average crystals' size became smaller, and the inclusion ratio of mother liquor also decreased. As the agitation speed increased, the average crystals' size decreased, and the inclusion ratio of mother liquor also decreased.

The CSD of NaCl crystals and the inclusion ratio of mother liquor were correlated by the simple population balance model by an apparent nucleation size.

At high suspension density and high agitation speed, the average size of NaCl crystals changes to small size, and the inclusion ratio of mother also decreases overall. When the size of crystal increases, the inclusion ratio of mother also tends to increase. Therefore, it was suggested that if the apparent nucleation size could be reduced, it would be possible to obtain small-sized NaCl crystals with low inclusion ratio of mother liquor even at high efficiency productions.

## 食塩晶析過程における固液界面近傍での夾雑イオン分布と食塩の形態の X 線分析

江場 宏美<sup>1</sup>, 桜井 健次<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京都市大学理工学部応用化学科, <sup>2</sup> イメージング物理研究所

**概要** 高品質の食塩を効率的に生産するには、かん水中に含まれる夾雑イオンが食塩の成長速度や純度に与える影響を理解する必要がある。本研究では、夾雑イオンが食塩の結晶格子に組み込まれ、すなわち固溶体を形成する条件を観察するため、夾雑イオンを含む食塩水溶液から晶析させた結晶について X 線回折(XRD)法による格子定数の測定と固溶度の算出、格子歪みの見積もり等を行った。

夾雑イオンとして、 $K^+$ については再現性よく固溶を確認することができなかったが、 $Br^-$ については、水溶液(かん水)中に含まれる濃度の上昇とともに、ほぼ濃度に比例する量の  $Br^-$ が  $NaCl$  の結晶格子に固溶体として取り込まれることが確認された。

よって、かん水中の  $Br^-$ 濃度が高濃度となる条件で晶析を行うことになる場合は、不純物として容易に取り除けない形態で食塩製品中に含まれ、純度を低下させることになるため注意が必要であることがわかった。

$K^+$ は  $Na^+$ と比べてイオン半径が大きいこと、塩化物形成時の格子エネルギーが小さいことが固溶体形成には不利であり、一方  $Br^-$ と  $Cl^-$ ではイオン半径の差は小さく、 $NaBr$  の格子エネルギーは  $NaCl$  と比べると小さいが  $KCl$  よりは大きいこと、また固溶体生成における吸熱量は  $NaCl-NaBr < NaCl-KCl$  であることなどから、 $K^+$ と比べて  $Br^-$ の  $NaCl$  格子への取り込みが進みやすいことを確認した。

また格子歪みを見積もった結果、固溶度が大きくなるほど歪みは大きくなる傾向が見られ、夾雑イオンの混入によっては化学的な純度だけでなく、原子配列の規則性の点でも食塩の質を低下させることがわかった。格子歪みは、大気圧下よりも減圧下で晶析を行うほうが小さくなり、減圧下では等方的な結晶成長により歪みが小さくなると考察した。さらに食塩水溶液からの晶析過程における夾雑イオンの分布を、透過 X 線イメージングにより観察した。夾雑イオンとして  $Br^-$ を含む食塩水溶液からの結晶成長過程を観察した結果、 $NaCl$  種結晶の表面を覆うように、 $NaBr$  結晶が成長する様子が確認された。

### 1. 研究目的

高品質の食塩を効率的に生産するには、かん水中に含まれる夾雑イオンが食塩の成長速度や純度に与える影響を理解する必要がある。食塩製品中には、かん水に含まれる海水由来のカリウム( $K^+$ )および臭化物イオン( $Br^-$ )が付着母液および液泡として存在するほか、大半が結晶格子内に取り込まれると報告されている<sup>1)</sup>。そこで本研究では、夾雑イオン存在下において成長する食塩結晶の純度

や結晶性と固液界面のイオン分布を X 線分析法により観察し、食塩晶析過程と純度・形態との関係について理解を深めることを目的とした。

夾雑イオンとして  $K^+$ または  $Br^-$ を含む水溶液から晶析させた食塩について観察を行い、X 線回折法による格子定数の測定と固溶度の算出、格子歪みの見積もり等を行うこととした。また、X 線透過像の撮影により、晶析過程の  $Br^-$ イオンの分布の観察を試みた。

## 2. 研究方法

夾雑イオンとして陽イオン  $K^+$  または陰イオン  $Br^-$  を添加した食塩水溶液を調製し、水を蒸発させ水溶液を濃縮することにより結晶を析出させた。次のとおりイオンの濃度や温度、外圧を変化させながら析出した結晶の観察と、粉末 X 線回折測定 (XRD, リガク Miniflex600,  $Cu K\alpha$ ) による結晶の評価を行った。また、結晶成長過程における元素分布の時間変化を、白色 X 線による結晶周辺の透過像により観察した。

### 2.1 $K^+$ イオン添加水溶液からの晶析実験

NaCl (和光純薬, 特級, 99.5%) および KCl (昭和化学, 特級, 99.5%) を質量比  $KCl/NaCl(w/w) = 0.15 \sim 2.0$  の範囲で蒸留水に溶解し、室温 (約  $20^\circ C$ ) または  $80^\circ C$  で静置し結晶を析出させた。結晶を取り出して、付着した溶液を除去して風乾し、粉碎して XRD 用試料とした。

### 2.2 $Br^-$ イオン添加水溶液からの晶析

#### 2.2.1 大気圧下における食塩の晶析実験

NaCl および NaBr (和光純薬, 特級, 99.5%) を質量比  $NaBr/NaCl(w/w) = 0 \sim 2.25$  の範囲で蒸留水に溶解し、混合水溶液を調製した (Table 1)。これらの水溶液各々を 200 mL ビーカーに入れ、マントルヒータースターラーを用いて  $80^\circ C$ , 150 rpm の条件で加熱、攪拌した。加熱開始後 5 分ごとに水溶液を目視確認し、結晶の析出が確認されたところで加熱を止め、結晶を濾過して濾別し、 $80^\circ C$ , 24 時間真空乾燥させた。アルミナ自動乳鉢で 1 時間粉碎したあと、表面に付着した NaBr 結晶を除去するためにエタノールで洗浄、ろ過し、再度真空乾燥させた。

得られた粉末それぞれについて 3~6 カ所から試料を取り、XRD パターンの測定を行った。さらに粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL を用いて、WPPF 法によるリートベルト解析を行い、格子定数と格子歪みの計算を行った。

#### 2.2.2 減圧下における食塩の晶析実験

2.2.1 のビーカーの代わりに三角フラスコに水溶液を入れ、ダイヤフラム式真空ポンプ (到達圧力:  $-0.85$  MPa 程度) で減圧しながら同様の操作を行った。また、マントルヒータースターラーの温度を  $60^\circ C$ ,  $95^\circ C$  に変え、同様の操作を行った。

**Table 1.** Mixing ratio of NaCl, NaBr and water and heating temperature in crystallization experiments. The amount of water used was 100 g.

No.	NaCl (g)	NaBr (g)	NaBr/NaCl	
			Mass ratio	Substance ratio
1	10.0	0	0	0
2	10.0	2.5	0.25	0.14
3	10.0	5.0	0.50	0.28
4	10.0	7.5	0.75	0.43
5	10.0	10.0	1.00	0.57
6	10.0	12.5	1.25	0.71
7	10.0	15.0	1.50	0.85
8	10.0	17.5	1.75	0.99
9	10.0	20.0	2.00	1.14
10	10.0	22.5	2.25	1.28

### 2.3 X 線透過像による結晶成長過程の観察

石英ガラス製液セル (光路長: 1 mm, 開放系) に NaCl の種結晶 (試薬粒および、試薬から再結晶させた単結晶粒) を入れ、ここに NaCl 10 g に対し NaBr 10 g を添加して蒸留水に溶解し (Table 1 の No.5 の水溶液に相当)、ほぼ飽和状態にした水溶液を注入した。室温において、空冷式 X 線管球 (VJ X-ray, IXS0808, 56W-W 管) からの白色 X 線を照射し、CCD カメラ (Photonic Science 製 X 線デジタルイメージャー, H:1392 × V:1040 ピクセル, ピクセルサイズ:  $6.45 \mu m^2$ , 視野:  $9 mm \times 6.7 mm$ ) で透過像を撮影しながら、結晶成長過程を観察した。X 線管の励起電圧-電流は  $30 kV-0.2 mA$  とし、撮像時間は 10 秒間とした。

## 3. 研究結果

### 3.1 $K^+$ イオン添加水溶液からの晶析

粉末 XRD パターンより NaCl からの回折線を選んで回折角を確認すると、純粋な NaCl のパターンと一致し、シフトはほとんど見られなかった。回折角から最小二乗法により立方晶の格子定数  $a$  を算出したところ、文献値 ( $5.6418(2) nm^3$  や  $5.6573(7) nm^3$ ) の範囲に収まっていた。ただ、NaCl に KCl を添加することで、その添加量とともに NaCl の格子定数がやや大きくなる傾向が見られ、すなわち結晶格子中の  $Na^+$  サイトへの  $K^+$  の置換が進む可能性が示唆された。しかし  $KCl/NaCl(w/w) = 2.0$  まで増加させた

ときも、必ずしも明瞭な格子定数の増加が見られず、再現性も良好ではなかった。

### 3. 2 Brイオン添加水溶液からの晶析

#### 3. 2. 1 大気圧下における晶析

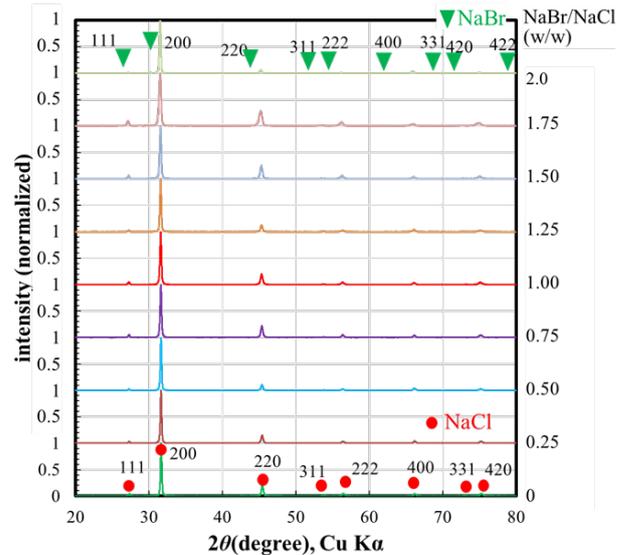
**Table 1** の組成の各混合水溶液から晶析した試料の XRD パターンを **Fig.1** に比較して示す。NaCl の水への溶解度 (25°C:35.9 g<sup>4)</sup>, 60°C:37.1 g<sup>5)</sup>, 80°C:38.0 g<sup>5)</sup>) と比べて NaBr の溶解度 (25°C:94.6 g<sup>4)</sup>, 60°C:118 g<sup>5)</sup>) が格段に大きいので NaCl が容易に析出すると予想され、事実、NaBr からの回折線はほとんど確認されなかった。NaBr/NaCl が大きくなり  $\geq 2$  の条件下になると、NaBr からの回折線がわずかに検出された。

NaBr/NaCl 比が高くなるとともに、次第に回折線は低角にシフトし、すなわち格子定数が大きくなっていくことから NaBr の固溶 (Br の格子間への取り込み) が進んでいくことが確認された。**Fig.1** の各回折パターンについて、回折角から最小二乗法により格子定数を求め、Br/(Cl+Br) 比 (モル分率) に対してプロットしたのが **Fig.2** である。Br/(Cl+Br) = 0.5 までは、添加量に概ね比例するかたちで格子定数が増加していく。

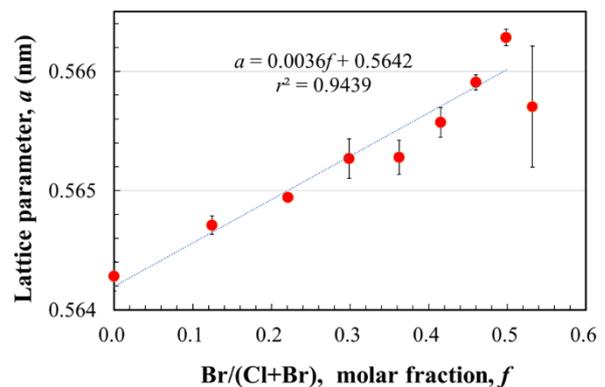
固溶体組成を  $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x$  と表現するとき、固溶度  $x$  と格子定数  $a$  の関係を文献(6)の格子定数を基にプロットしたものが **Fig.3** である。最小二乗法により  $a$  と  $x$  の関係式を求めると次の(1)式が得られた。

$$a = 0.5645 + 0.0335x \quad (r^2 = 0.9992) \quad (1)$$

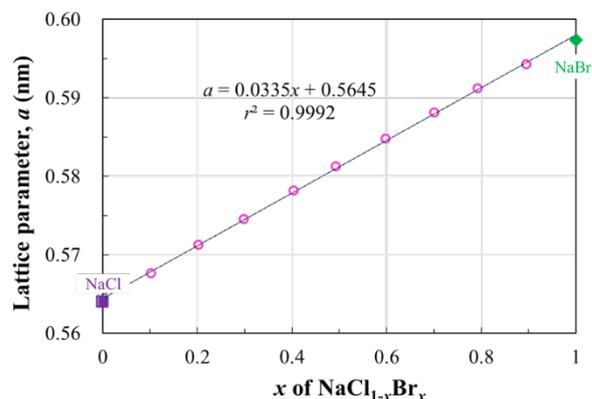
直線性がよく、ベガード則の成り立つ理想的な系であることがわかる。これは岩塩型構造が対称性の高いシンプルな構造であるためと、NaCl と NaBr がよく似た結合性を有する結晶 (Cl と Br がよく似たイオン) であることの裏付けである。



**Fig.1** XRD patterns of salt crystallized from mixed aqueous solutions containing NaBr and NaCl in mass ratio of 0 to 2.0.



**Fig.2** Lattice constants of salts crystallized under atmospheric pressure in relation to Br molar fraction.



**Fig.3** Relationship between solid solubility  $x$  and lattice constant  $a$  of  $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x$  plotted based on the literature value of the lattice constants<sup>6)</sup>.

(1)式からは、純 NaCl ( $x = 0$ ) の格子定数は 0.5645 nm ということになるが、一方で Fig.2 の縦軸の切片 ( $x = 0$ ) はこの値と一致しない。これは結晶の純度や欠陥構造の有無・量、はたまた XRD 装置の角度校正等の差によると考えられる。本研究では、NaCl の格子定数の実測値に(1)式の傾き(格子定数の固溶度  $x$  への依存性)を組み合わせ、次の(2)式を用いることとした。

$$a = 0.56428 + 0.0325x \quad (2)$$

(2)式をもとに Fig.2 の格子定数  $a$  から固溶度  $x$  を算出し Br/(Cl+Br)比に対する変化を示したのが Fig.4 である。Br/(Cl+Br) = 0.5 までは濃度にほぼ比例するように  $x$  が増加している。このことからこの濃度範囲においては NaCl 格子への Br の取り込みは、水相の濃度に応じて一定の確率で起こることがわかる。

一方、Br/(Cl+Br) > 0.5 においては大幅な  $x$  の低下が見られた。このとき NaBr の析出も確認されており、析出に伴い水相中の Br の濃度が低下したため、 $x$  が低下したと考えられる。また NaBr の析出はビーカー内で均一には進まないため、水相内の Br 濃度に分布ができ NaCl への固溶度  $x$  にばらつきが生じると考えられ、このため Br/(Cl+Br) > 0.5 における固溶度のエラーバーが大きくなったと理解される。このことから、晶析時に種結晶を添加するなどして NaBr としての析出を促進すれば、NaCl への Br の置換固溶を低減できると考えられる。

次に、XRD パターンをもとに、Whole Powder Pattern Fitting (WPPF) 法によってリートベルト法による格子歪みの見積もりを行った。Fig.5 に固溶度  $x$  に対してプロットした格子歪みを示した。NaBr 添加量および固溶度はそれぞれ格子歪と正の相関があり、固溶度  $x$  が大きくなるほど格子歪みは大きくなる傾向が見られ、これは、イオンサイズのやや大きな Br (Shannon のイオン半径表<sup>7</sup>より、Cl<sup>-</sup>の 0.181 nm に対し、Br<sup>-</sup>は 0.196 nm と 8%ほど大きい)が入ることで結晶構造に歪みが生じていると理解できる。すなわち夾雑イオンの混入は、化学的純度だけでなく結晶の物理的な完全性の点でも食塩の質を低下させることがわかる。

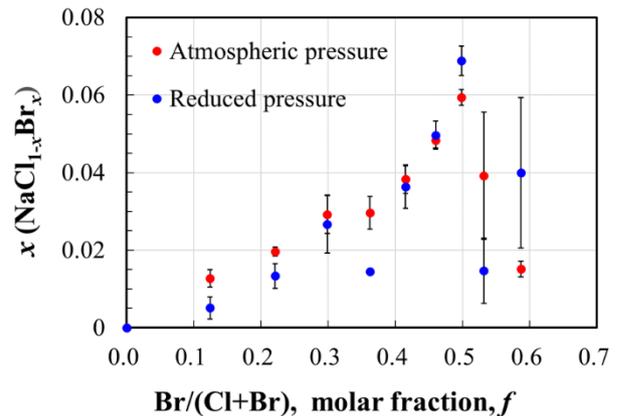


Fig.4 Solid solubility  $x$  of NaCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> salt crystallized under atmospheric and reduced pressure in relation to Br molar fraction.

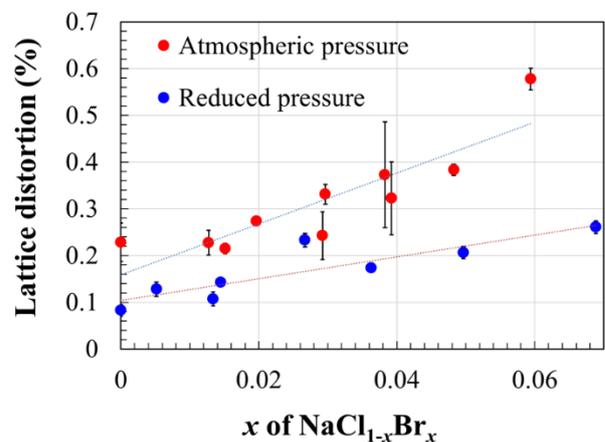


Fig.5 Relationship between solid solubility  $x$  and lattice strain.

### 3. 2. 2 減圧下における晶析

減圧下の 80°C で析出させた食塩について、3.2.1 と同様に XRD パターンを測定し、格子定数  $a$  を求めた。そして NaCl ( $x = 0$ ) の格子定数の実測値に(1)式の傾き(格子定数の固溶度  $x$  依存性)を組み合わせ、次の(3)式を得た。

$$a = 0.56445 + 0.0322x \quad (3)$$

(3)式をもとに格子定数  $a$  から固溶度  $x$  を算出し Br/(Cl+Br)に対する変化を大気圧下との比較として Fig.4 に示した。

大気圧下と同様、Br/(Cl+Br) = 0~0.5 の間で固溶度  $x$  は概ね直線的に増加している。このことから、圧力に関わ

らず NaCl 結晶成長時に溶液中に共存する Br を一定の確率で取り込む傾向が確認された。

WPPF 法による格子歪みの見積りを行い、Fig.5 に大気圧下と比較して示した。Br の置換型固溶により歪みが増大することが再確認されたが、大気圧下と減圧下と比較すると減圧下のほうが格子歪みは小さくなった。

大気圧下、減圧下で晶析させた食塩の光学顕微鏡写真を Fig.6 に示す。大気圧下ではフレーク状であるのに対し、減圧下では大きなサイコロ状であり、明らかな形態の違いが認められた。

### 3.3 X線透過像による晶析過程の観察

結晶成長過程の X 線透過像を、光学顕微鏡像とともに Fig.7 に示す。画像の下端に NaCl 結晶(種結晶)を並べてあり、その周辺と上方は NaCl-NaBr 混合水溶液で満たされている。たとえば 20 keV の X 線に対しては、溶質を構成する各元素の線吸収係数はそれぞれ、Na:  $1.9 \text{ cm}^{-1}$ 、Cl:  $12 \text{ cm}^{-1}$ 、Br:  $160 \text{ cm}^{-1}$  であり、画像全体が暗いのは主に Br による吸収のためである。NaCl 結晶は相対的に X 線吸収が小さいため明るく見える。

水溶液を注入して室温で 24 時間放置したところ、主として、溶質の豊富な上方向へ結晶成長が進行していることが確認された。このときの画像が Fig.7(a)であり、結晶を縁取るように暗い領域があり、特に結晶成長の盛んな上方部分に広く拡大しており、Br イオンが集まっているように見えた。

さらに追加で 20 時間放置したあとの画像が Fig.7(b)である。種結晶はきれいな外形の結晶となって成長が停止しており、右側に隣接する別の結晶の成長が盛んになっていた。このときは成長中の画像とは違って、結晶の周りに暗い縁取りつまり Br の濃縮は見られない。

Tsugawa らによる分子動力学シミュレーション<sup>8)</sup>によると、NaCl-NaBr 混合溶液内での NaCl 結晶の成長過程では、結晶表面と溶液との界面における Br 濃度が高くなっており、結晶成長に影響を与えることが報告されている。本研究の透過 X 線イメージにより、この様子を可視化することができたと考えられる。

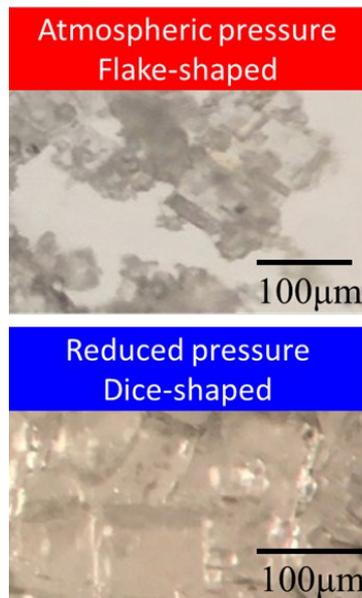


Fig.6 Optical micrographs of crystals precipitated under atmospheric pressure and reduced pressure.

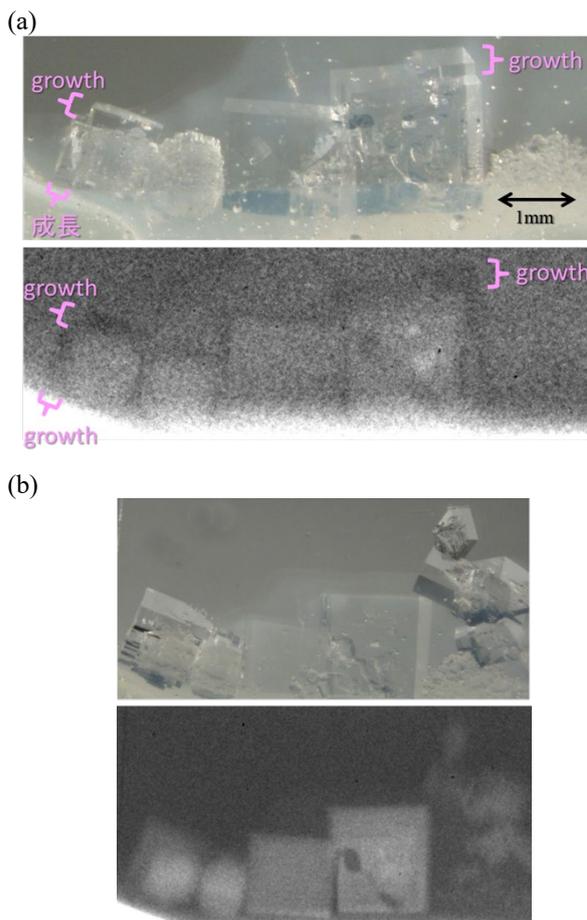


Fig.7 Optical microscopy and X-ray transmission images of NaCl crystals in a mixed solution of NaCl and NaBr: (a) NaCl crystals in the process of growth, (b) 20 hours after (a).

## 4. 考察

### 4.1 NaCl–KCl, NaCl–NaBr の固溶体形成

NaCl 水溶液に夾雑イオン ( $K^+$ ,  $Br^-$ ) をさまざまな濃度で加え、水の蒸発・濃縮により析出させた結晶について、XRD 測定を行った結果、 $K^+$  の NaCl 結晶格子内への取り込み、すなわち固溶体の形成は明確には確認できなかった。この結果は、NaCl 結晶中のカリウム量は少ないとする過去の研究結果<sup>9)</sup>と対応している。

一方、NaCl–KCl の固溶体を高温の融液から合成した研究<sup>9)</sup>では全率固溶(混晶形成)が確認されている。このときの固溶体の生成は吸熱反応 ( $\Delta H > 0$ ) と報告されており、よって自由エネルギー  $\Delta G = H - TS < 0$  となるためには、混合によるエントロピー増加 ( $\Delta S > 0$ ) の項が効く高温が必要になる。このため、低温の水相からの晶析では  $K^+$  の固溶体が生成しにくいと理解される。

それに対し、 $Br^-$  については明らかな固溶が確認され、水溶液中の濃度上昇とともに固溶度も上昇した。

**Table 2** には  $Na^+$  を含むアルカリ金属およびアルカリ土類金属および  $Cl^-$ ,  $Br^-$  のイオン半径 ( $r$ ) および、それらの各組み合わせによるイオン半径比 ( $r^+/r^-$ ) を示した。KCl は  $K^+$  のサイズが大きいため岩塩型の 6 配位構造における限界イオン半径比 (0.41~0.73) の範囲外となり、岩塩型構造の鉱物として天然に産出する物質ではあるものの幾分安定

性が低い印象である。一方で  $Br^-$  は  $Cl^-$  とのサイズの差がそれほど大きくはなく(周期表を見ると両者の間に 3d 遷移元素が挟まれていることからわかるように、 $Br^-$  は核電荷の遮蔽効果が小さい 3d 電子を有するためである)、NaBr は岩塩型構造の限界イオン半径比に完全に納まるイオンの組み合わせである。

**Table 3** には、塩化物結晶と臭化物結晶の格子エネルギー<sup>5)</sup>を示した。 $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cs^+$  と陽イオンが大きくなるにつれて格子エネルギーは小さくなる。一方、 $Cl^-$  と  $Br^-$  の比較でも後者の方が格子エネルギーは小さい。結局、NaCl は KCl, NaBr のいずれよりも格子エネルギーが大きく安定であり、NaCl の格子内には容易には  $K^+$  や  $Br^-$  は取り込まれないと考えられる。ただ NaBr と KCl との比較では、イオン半径および格子エネルギーの両者の観点で NaBr はより安定度が高く、よって  $Br^-$  は  $K^+$  よりも NaCl 格子に取り込まれやすいと考えられる。

Fineman ら<sup>10)</sup>は NaCl–NaBr 固溶体の生成熱を調べており、NaCl–KCl 系と同様に吸熱反応であることを報告しているが、それらの値を比較すると  $NaCl - NaBr < NaCl - KCl$  であり、このことから、 $K^+$  と比較して  $Br^-$  のほうが NaCl 格子内へ取り込まれやすいことがわかる。

**Table 2.** Ionic radius at coordination number 6 ( $\text{\AA}$ )<sup>7)</sup> and cation-anion radius ratio ( $r^+/r^-$ ).

	$Li^+$ (0.76)	$Na^+$ (1.02)	$K^+$ (1.38)	$Ca^{2+}$ (1.00)	$Mg^{2+}$ (0.72)
$Cl^-$ (1.81)	0.42	0.56	0.76	0.55	0.40
$Br^-$ (1.96)	0.39	0.52	0.70	0.51	0.37

\*Filled cells are ion combinations that fit within the cation-anionic radius ratio (0.41-0.73) of a rock salt-type structure.

\* The thick frames are combinations of ions that actually have a rock salt type structure.

**Table 3.** Lattice energy  $U$  of NaCl and ionic crystals (298.15 K).<sup>5)</sup>

Ionic crystal	$U$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Ionic crystal	$U$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
LiCl	839(2)	LiBr	793(2)
NaCl	771(2)	NaBr	733(2)
KCl	701(2)	KBr	670(2)
CsCl	646(5)	CsBr	611(6)

#### 4. 2 NaCl 結晶中 K<sup>+</sup>, Br 量の既往のデータとの比較

Fig.8(a)は, NaCl 結晶中の K 量(g/100 g)として過去に報告されている正岡らのデータ<sup>1), 11)</sup>である。かん水中の K/Na イオン比を 2.0 近くまで上昇させても, NaCl 結晶中に含まれる K の濃度は高々0.17 g/100 g NaCl ほどである。結晶中への夾雑イオンの取り込まれ方には含包液(液泡)の形態もあるが, 仮にこの K がすべて格子内に取り込まれて固溶していると仮定して Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Cl の固溶度として見積もると,  $x = 0.0025$  (K/Na = 1/400)となる。 $x = 0.0025$  のときに格子定数はどのくらい変化するかというと,  $\Delta a = 0.00016$  (nm)程度にしかならない(NaCl-KCl 固溶体の固溶度  $x$  と格子定数  $a$  の文献値より導出した  $x$ - $a$  関係式から算出)。これは, 今回いくつかの試料について求めた格子定数の値の誤差の範囲内であり, NaCl と KCl の固溶体形成(K<sup>+</sup>イオンの格子への取り込み)については, X 線回折法によって確認するのは困難であることが予想される。

一方, Fig.8(b)は NaCl 結晶中の Br 量であり, 最大で 0.12 g/100 g NaCl 程度含まれている。NaCl-KCl 系(Fig.8(a))と比較して母液中の濃度が 3 分の 1 くらいでも同等オーダーで結晶中に夾雑イオンが取り込まれていることから, Br は K<sup>+</sup>よりも結晶格子に取り込まれやすいことが確認されている。Br 0.12 g/100 g NaCl のときの NaCl<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> の固溶度を算出すると,  $x = 0.00088$  であるので, K と同じく XRD の回折角(格子定数)の変化から検出するのはやはり困難なレベルであるが, Fig.8(b)の横軸のかん水中 Br/Cl 比はかなり値が小さく, これを本研究の実験の Br/Cl 比まで大きく補外すると, 固溶度  $x$  は本研究の結果のオーダーまで近づく。ただし, 本研究の結果のほうが Br の取り込み量が数倍多い結果となっている。この理由としては, 晶析の条件が実際には異なることや, 特に正岡らの実験では Br 以外に K<sup>+</sup>ほかの夾雑イオンも含まれるかん水を用いており, それらイオンの影響が考えられる。

なお, 本研究の結果では Br は最大  $x = 0.06$  まで固溶することが確認されており(Fig.4), 低濃度の Br は NaCl 結晶中に容易に固溶できると考えられ, Fig.8(b)の Br も固溶体として含まれている可能性が高いと予想する。

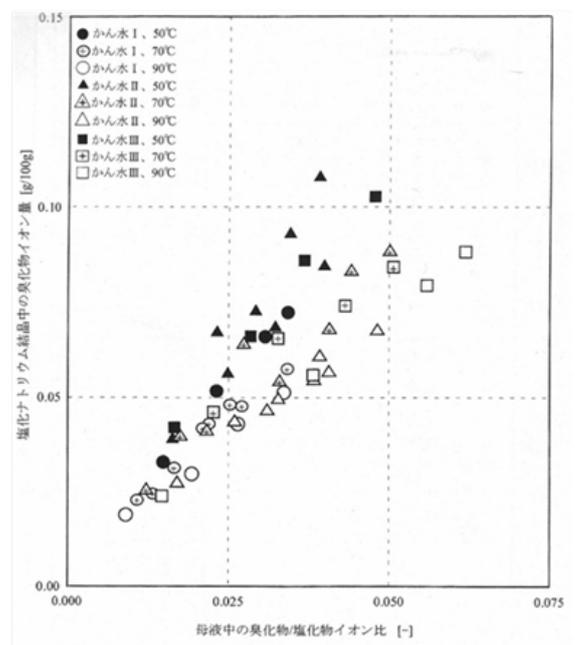
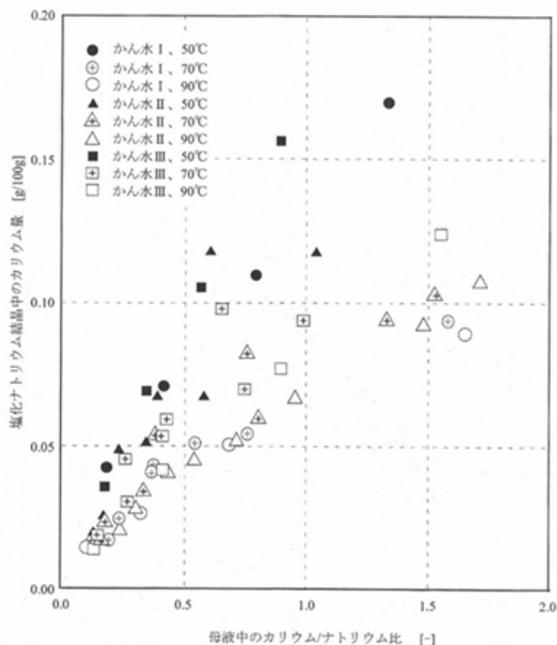


Fig.8 Concentrations of contaminant ions in NaCl crystals. (a) K<sup>+</sup> and (b) Br<sup>-</sup>.<sup>11)</sup>

#### 4. 3 大気圧下と減圧下での晶析条件の違い

大気圧下と減圧下で晶析した結晶について、WPPF 法による格子歪みの見積り結果を Fig.5 に比較して示したとおり、大気圧下よりも減圧下のほうが格子歪みは小さくなった。

光学顕微鏡写真 (Fig.6) のとおり、大気圧下ではフレーク状に結晶成長したのに対し、減圧下ではサイコロ状に大きな結晶の析出が確認され、これは大気圧下では水溶液表面からのみ水が気化するため表面に沿って溶質が濃化して晶析が起きるが、減圧下では水溶液内部からも気化し、等方的に結晶が成長しやすいためと考えられ、このため歪みの小さな結晶になったと考察される。

#### 4. 4 NaCl-NaBr 混合水溶液からの NaCl 結晶成長過程の透過 X 線観察

NaCl 結晶成長過程の X 線透過像から、結晶成長の進行中は、その成長面に水溶液中の Br<sup>-</sup>イオンが集まる様子が観察された。成長が停止した結晶では Br の濃縮は見られず、NaCl が成長していることが確認できた。よって、Br などの夾雑イオンの存在は、結晶成長を妨害して晶析速度へ影響を与える可能性があるほか、特定結晶面への吸着により結晶外形の変化 ((100)面 で囲まれた立方体形状からの晶癖の変化) が起こる可能性も考えられる。

#### 5. 結論

夾雑イオンとしての K<sup>+</sup>および Br<sup>-</sup>の食塩への取り込みについて、結晶格子に組み込まれる場合はいわゆる固溶体を形成するとして、XRD 法による格子定数の測定と固溶度の算出を行った。その結果、K<sup>+</sup>については明確な固溶を確認することができなかったが、Br<sup>-</sup>については、水溶液 (かん水) 中に含まれる濃度の上昇とともに、ほぼ濃度に比例する量の Br<sup>-</sup>が NaCl の結晶格子に固溶体として取り込まれることが確認された。よって、かん水中の Br<sup>-</sup>濃度が高濃度となる条件で晶析を行う場合は、不純物として容易に取り除けない形態で食塩製品中に含まれ、純度を低下させることになるため注意が必要であることがわかった。一方で、NaBr 結晶が析出しやすい環境を作り出すと、NaCl 結晶中への Br<sup>-</sup>の置換固溶を低減できる。晶析後に NaBr を適切に除去できれば、食塩としての純度は保つことができると考える。

格子歪みについては、水溶液中の Br<sup>-</sup>濃度が高いほど、すなわち固溶度が大きくなるほど大きくなり、これは大気圧下、減圧下によらず見られた傾向であった。Br<sup>-</sup>の置換

型固溶により歪みが増大すると解釈され、夾雑イオンの混入によっては純度だけでなく、原子配列の規則性の点でも食塩の質を低下させることがわかった。大気圧下と減圧下との比較では、等方的な結晶成長が可能となる減圧下のほうが、格子歪みは小さくなることがわかった。

NaCl と NaBr の混合水溶液に NaCl 種結晶を加え、X 線透過像により、室温において結晶成長過程を観察することができた。この結果、成長が進行中の NaCl 表面には Br<sup>-</sup>が濃化していることが認められ、成長速度に影響を与える可能性が示唆された。

以上のとおり、かん水中の高濃度の夾雑イオン、特に Br<sup>-</sup>の存在は食塩結晶の成長速度・純度に影響を与えることがわかり、これをコントロールすることが高品質な食塩の高効率生産を可能とするための一つの指針になると思われる。

#### 6. 文献

1. 正岡功士, 長谷川正巳, 加留部智彦, 日本海水学会 第 53 年会講演要旨集, p.63 (2002).
2. Pietro Fontana, Jürg Schefer, Donald Pettit: *Journal of Crystal Growth*, 324(1), 2011, 207-211.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.04.001>.
3. Cherginets, V.L.; Baumer, V.N.; Galkin, S.S.; Glushkova, L.V.; Rebrova, T.P.; Shtitelman: Z.V., *Inorganic Chemistry*, 45, 2006, 7367-7371.  
<https://doi.org/10.1021/ic060181r>.
4. 岩波理化学辞典第 5 版, 岩波書店, 1998 年.
5. 理科年表 平成 22 年, 国立天文台編, 丸善出版
6. Nickels, J.E.; Fineman, M.A.; Wallace, W.E., *Journal of Physical Chemistry*, 53, 1949, 625-628.
7. R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst.* A32, 1976, 751-767.
8. Yuhei Tsugawa, Kazunori Kadota, Satoru Nakahara, Koji Masaoka, Daichi Kawabata, Mikio Yoshida, Yoshiyuki Shirakawa: *Journal of Crystal Growth*, 593, 2022, 126776.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126776>.
9. W. T. Barrett and W. E. Wallace: *Journal of the American Chemical Society*, 76(2), 1954, 366-369.  
<https://doi.org/10.1021/ja01631a014>.

10. M. A. Fineman and W. E. Wallace: *Journal of the American Chemical Society*, 70(12), 1948, 4165-4169.  
<https://doi.org/10.1021/ja01192a055>.
11. 海水と製塩-データブック, 公益財団法人塩事業センター, 2006年.

## X-Ray Analysis of Salt Morphology and Contamination Ion Distribution near the Solid-Liquid Interface during the Salt Crystallization Process

Hiromi Eba<sup>1</sup>, Sakurai Kenji<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tokyo City University, <sup>2</sup> Imaging Physics Laboratory

### Summary

In order to efficiently produce high quality salt, it is necessary to understand the effect of impurity ions in saltwater on the growth rate and purity of salt. In this study, in order to observe the conditions under which impurity ions are incorporated into the crystal lattice of salt, i.e., form solid solution, we measured the lattice constants by X-ray diffraction (XRD), calculated the degree of solid solution, and estimated the lattice distortion of crystals crystallized from a salt solution containing impurity ions,  $K^+$  and  $Br^-$ . For  $Br^-$ , it was confirmed that  $Br^-$  was incorporated into the crystal lattice of NaCl as a solid solution in proportion to the concentration of  $Br^-$  in the aqueous solution, while  $K^+$  could not be confirmed as a solid solution with good reproducibility. Therefore, it is necessary to pay attention to the  $Br^-$  concentration in the saltwater, because if crystallization is performed under conditions of high  $Br^-$  concentration,  $Br^-$  will be included in the salt product in a form that cannot be easily removed as an impurity, thus reducing the purity of the product.  $K^+$  has a larger ionic radius than  $Na^+$  and a smaller lattice energy for chloride formation, which is unfavorable for solid solution formation. On the other hand, the difference in ionic radius between  $Br^-$  and  $Cl^-$  is small, the lattice energy of NaBr is smaller than that of NaCl but larger than that of KCl, and the endothermic heat of solid solution formation is  $NaCl-NaBr < NaCl-KCl$ , indicating that the incorporation of  $Br^-$  into the NaCl lattice is more likely than that of  $K^+$ . The lattice distortion was estimated, and it was found that the distortion tends to increase with the solid solubility, and the quality of the salt is reduced not only in terms of chemical purity, but also in terms of the regularity of atomic arrangement due to the inclusion of impurity ions. When crystallized under reduced pressure, the lattice distortion was less than at atmospheric pressure, which was thought to be due to isotropic crystal growth. The distribution of impurity ions in the crystallization process from a salt solution was also observed by transmission X-ray imaging. As a result of observing the crystal growth process from a salt solution containing  $Br^-$  as an impurity ion, NaBr crystals were observed to grow over the surface of NaCl seed crystals.

## 流体剪断力が食塩蒸発晶析装置での晶析現象に与える影響

三角 隆太<sup>1</sup>, 池田 椿<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 横浜国立大学大学院工学研究院, <sup>2</sup> 横浜国立大学大学院理工学府

**概要** 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、結晶懸濁濃度を高くしたうえで、槽内の結晶粒径分布の予測、制御が重要である。そのためには、結晶成長、核発生、凝集現象を定量化し、槽内の結晶個数の収支に基づく Population Balance Model (PBM) 解析が有効である。また、PBM 解析を実行する上では、種晶添加条件や加熱速度などが変化した広い操作条件に適用できるモデルパラメーターを効果的に設定することが重要である。本研究では、ドラフトチューブ付攪拌型晶析装置を用いた高懸濁濃度条件下の半回分式食塩蒸発晶析プロセスを対象に、粒径分布を予測するための PBM の効果的なパラメーター推算手法の検討を目的とした。

ソルト・サイエンス研究財団助成研究 (Nos. 0711, 0813) による実験に合わせた装置条件および解析条件とし、加熱速度 1200, 800, 400 W, 種晶重量 50, 100, 150, 200 g, 種晶粒径 200, 300  $\mu\text{m}$  とした全 16 実験条件を用いた。PBM では成長速度は物資移動と表面集積で表される Mersmann の 2 ステップモデル、二次核発生(摩耗)は Power law モデル、凝集は Mumtaz モデルを用い、モデル実験の結晶重量と粒径分布の実測値に基づいて各モデルのパラメーター推算を行った。解析には gPROMS Formulated Products 2.3.1 (SIEMENS) を用いた。

実験条件ごとの核発生、凝集の程度を評価指標  $I_{\text{op},2}$  を用いて整理した。 $I_{\text{op},2} < 1$  の条件は核発生が過剰、 $I_{\text{op},2} > 1$  の条件は凝集が過剰であることを示す。

加熱速度 1200 W の条件をモデル実験として、

(a) 成長、二次核発生、凝集モデルを同時に推算、

(b)  $I_{\text{op},2} < 1$  の条件で成長と二次核発生を推算したうえで  $I_{\text{op},2} > 1$  の条件で凝集モデルを推算、

の 2 つの手順を比較した。モデル実験とは異なる実験条件で PBM 解析を行った結果、解析値と実験値の誤差が(a)は 8.9%、(b)は 5.6%となり、 $I_{\text{op},2}$  に基づいて現象支配因子で分けたパラメーター推算方法が効果的であることがわかった。 $I_{\text{op},2}$  による分類に加え、全加熱速度の実験条件を用いてモデル実験の組み合わせの異なる全 9 ケースでパラメーター推算を行った。

その結果、成長+二次核発生は各加熱速度で  $I_{\text{op},2}$  が小さくかつ種晶量が 50, 10, 150 g と異なる条件、凝集は  $I_{\text{op},2}$  が 2 以上と特別大きい条件を除いて各加熱速度で  $I_{\text{op},2}$  が一番大きい条件をモデル実験に用いたパラメーター推算において、実験値との誤差が約 6%と一番小さくなることがわかった。さらに、得られたパラメーターを用いて全 16 条件で PBM 解析を行った結果、全体で誤差 11%となり、特に  $I_{\text{op},2}$  が大きく単峰性の粒径分布となる実験条件において実験結果を良好に再現することができた。

### 1. 緒言

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、結晶懸濁濃度を高くしたうえで、槽内の結晶

粒径分布の予測、制御が重要である<sup>1-3)</sup>。晶析では結晶成長や核発生、凝集現象が粒径分布に影響を及ぼすことから、粒径分布を予測し制御するためには、これらの現象を

定量化し、結晶個数の収支に基づく Population Balance Model (PBM) 解析が有効である。

PBM 解析については、これまで様々研究が報告されている。Rosenbaum ら(2019<sup>4)</sup>, 2022<sup>5)</sup>は、医薬品の貧溶媒種晶添加冷却晶析について、PBM 解析ソフト gPROMS に実装されたフィッティングツールを用いて結晶成長と二次核発生のパラメーター推算を行い、その結果をもとに行った PBM 解析により、プラントスケールの粒径分布の実験結果との比較、検証を行った。Perez-Calvo ら(2016)<sup>6)</sup>も同様に、アスコルビン酸のバッチ冷却晶析について、結晶成長、一次核発生、二次核発生、凝集モデルのパラメーター推算及び PBM 解析を行った。また、PBM 解析と流動場の連成解析についても検討が行われている。Shahriar ら(2020)<sup>7)</sup>は、強制循環晶析装置を用いた NaCl の蒸発晶析プロセスについて、Fluent による CFD-PBM 連成解析を行った。Kramer ら(1999)<sup>8)</sup>や Bermingham ら(2003)<sup>9)</sup>は、ドラフトチューブ付攪拌型晶析装置を用いた硫酸アンモニウムの蒸発晶析について、PBM と流動場の連成解析をコンパートメントモデルを使用して行い、スケールアップの検討も行った。

一方、ドラフトチューブ付攪拌型晶析装置を採用することで、半回分式食塩蒸発晶析プロセスにおいて結晶懸濁濃度 35vol%程度の高濃度条件で、高効率で安定した操作が可能であることがラボスケール実験にもとづいて報告されている<sup>1-3)</sup>。また微結晶の凝集による結晶成長促進も効果的である<sup>10-12)</sup>とされているが、その実用化に際しても PBM 解析が有効である。そこで本研究では、PBM 解析にもとづいた同装置の粒径分布予測、スケールアップ検討を目的として、種晶添加条件や加熱速度などが変化した広い操作条件に適用することができる PBM モデルパラメーターの効果的な推算方法について検討した。

## 2. 解析方法

### 2.1 実験概要

2007, 2008 年度ソルト・サイエンス助成研究による半回分式食塩蒸発晶析実験<sup>2, 13)</sup>をパラメーター推算のためのモデル実験および解析を検証するための検証実験として用いた。その実験概要を示す。晶析槽には、Fig. 1 に示すドラフトチューブ付攪拌型晶析装置と 3 枚プロペラ翼を用い、容器体積 0.001873 m<sup>3</sup>、翼径 0.07 m、回転数 9.17 s<sup>-1</sup>、動力数 1.31<sup>14)</sup>、吐出流量数 0.52<sup>15)</sup>とした。

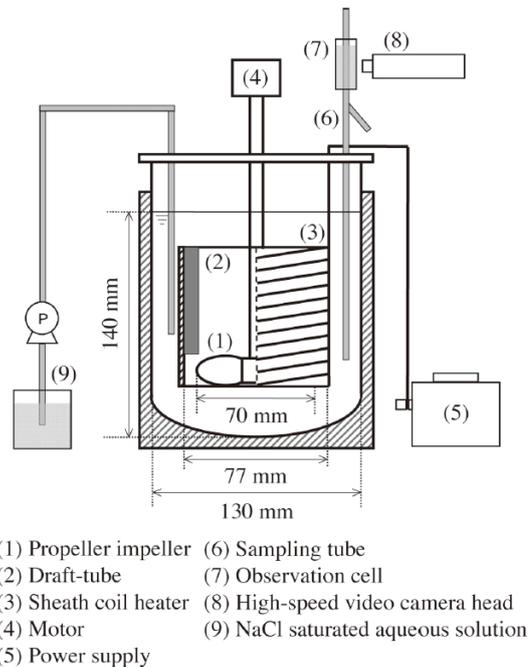


Fig 1. 実験装置図

晶析槽には、純塩率 91.38%、全塩分濃度 0.2365 kg/kg-solution かつ NaCl : 0.283 kg/kg-water , MgCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O : 0.0167 kg/kg-water , KCl : 0.0062 kg/kg-water , CaCl<sub>2</sub> : 0.0038 kg/kg-water の組成の人工かん水を仕込み、かん水の溶解度には、塩事業センターから提供された温度依存の Eq. (1)を用いた。

$$C = 2.377 \times 10^{-4}T + 0.1661 \quad (1)$$

加熱速度 1200, 800, 400 W で溶媒を蒸発させ、蒸発により低下する液量を一定に保持するため、23.5°C NaCl 飽和溶液を連続的に供給する半回分式とした。伝熱効率は結晶重量の実験値と解析値が合うように逆算から求め、1200, 800 W は 60%、400 W は 43%とした。各加熱速度の蒸発量及び供給量は、1200 W は蒸発量 0.313 g/s, 供給量 0.429 g/s, 800 W は蒸発量 0.209 g/s, 供給量 0.286 g/s, 400 W は蒸発量 0.0784 g/s, 供給量 0.107 g/s とした。晶析槽内の結晶懸濁液を吸引サンプリング法<sup>16)</sup>により採取し、MATLAB を用いた画像解析により結晶粒径分布を算出した。

また、本実験では、1200, 800, 400 W それぞれについて、種晶量 50, 100, 150, 200 g, 種晶粒径を 200, 300 μm とした全 16 条件の種晶添加条件を用いた。さらに、最適

な種晶添加条件を検討するために Eq. (2) で示す評価指数  $I_{op,2}$  を用いた。

$$I_{op} = (dD_{90,exp}dt)_0 \times \frac{(dD_{90,exp}dt)_s}{(dD_{90,cal}dt)_s} \quad (2)$$

ここで、 $I_{op}$  の第 1 項  $I_{op,1}$  ( $= (dD_{90,exp}/dt)_0 [\mu\text{m}/\text{h}]$ ) は結晶成長の速さを表し、第 2 項  $I_{op,2}$  は核発生、凝集の程度を表す。 $I_{op,2}$  とは、Eq. (2) に示すように、結晶成長速度の実測値  $(dD_{90,exp}/dt)_s$  と、析出量が時間に比例することから、結晶個数が変化しないという前提のもと時間の 1/3 乗で種晶のみが単調に成長するとした理想的なモデル計算値  $(dD_{90,cal}/dt)_s$  の比を表したものである。 $I_{op,2}$  が 1 より小さい条件では核発生が過剰、 $I_{op,2}$  が 1 より大きい条件では結晶凝集が過剰であることを示す。

Table 1 に全 16 種晶添加条件の  $I_{op,2}$  を示す。これより、結晶個数が少ない種晶条件では  $I_{op,2}$  が 1 より小さく、結晶個数が多い種晶条件では  $I_{op,2}$  が 1 より大きくなる傾向があることがわかっている。

## 2. 2 PBM の解析方法

Population Balance Model (PBM) とは、結晶成長、核生成、凝集、破碎などの粒子現象と物質収支を連立させて粒径分布の経時変化を解析することができるモデルである。Eq. (3) に PBM 解析で使用される Population Balance 方程式 (PBE)<sup>17)</sup> を示す。

$$\frac{\partial [n(d_p, t)V(t)]}{\partial t} = -V(t) \frac{\partial [n(d_p, t)G(d_p, t)]}{\partial L} + [\varphi_{n,nucl}^+(d_p, t) - \varphi_{n,dis}^-(d_p, t)]V + [\varphi_{n,attr}^{\pm}(d_p, t) + \varphi_{n,break}^{\pm}(d_p, t) + \varphi_{n,aggl}^{\pm}(d_p, t)]V \quad (3)$$

Table 1. 全 16 種晶添加条件の  $I_{op,2}$

種晶粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	種晶量 [g]	1200W	800W	400W
300	50	0.33 (1) d, e	0.43 (9) d	
	100	0.60 (2) c	0.84 (10) c, f	1.20 (16) c
	150		1.0 (11)	1.11 (17) d, e
200	50	0.70 (3)		
300	200		1.17 (12)	1.3 (18) III
200	100	1.14 (4)		
	150	1.31 (5) I	1.59 (13) I	2.48 (19) I, II
	200	1.52 (6) II, III	1.79 (14) II, III	

ここで、 $\#$  は結晶の個数、 $n$  [ $\#/(m^3 m)$ ] は結晶粒子数密度、 $d_p$  [ $m$ ] は結晶粒径、 $V$  [ $m^3$ ] はスラリー体積、 $G$  [ $m/s$ ] は結晶成長速度、 $\varphi_{n,nucl}^+$  [ $\#/(m^3 m s)$ ] は核発生による粒子の生成速度、 $\varphi_{n,dis}^-$  [ $\#/(m^3 m s)$ ] は溶解による消失速度、 $\varphi_{n,attr}^{\pm}$  [ $\#/(m^3 m s)v$ ] は摩耗による生成・消失速度、 $\varphi_{n,break}^{\pm}$  [ $\#/(m^3 m s)$ ] は破碎による生成・消失速度、 $\varphi_{n,aggl}^{\pm}$  [ $\#/(m^3 m s)$ ] は凝集による生成・消失速度を表す。

溶液が供給される半回分式晶析操作では、溶質 (成分 1, NaCl) の物質収支式は Eq. (4)、溶媒 (成分 2, H<sub>2</sub>O) の物質収支式は Eq. (5) で表される<sup>18)</sup>。

$$\frac{dm_{L,1}(t)}{dt} = \varphi_{m,L,1,in}(t) + M_{NaCl} [\varphi_{mol,nucl}(t) + \varphi_{mol,grow}(t) - \varphi_{mol,dis}(t)] \quad (4)$$

$$\frac{dm_{L,2}(t)}{dt} = \varphi_{m,L,2,in}(t) \quad (5)$$

ここで、 $m_{L,i}$  [ $kg$ ] は成分  $i$  の質量、 $\varphi_{m,L,i,in}$  [ $kg/s$ ] は成分  $i$  の供給質量流量、 $M_{NaCl}$  [ $kg/mol$ ] は NaCl のモル質量、 $\varphi_{mol,nucl}$  [ $mol/s$ ] は核発生による相間モル流束、 $\varphi_{mol,grow}$  [ $mol/s$ ] は成長による相間モル流束、 $\varphi_{mol,dis}$  [ $mol/s$ ] は溶解による相間モル流束を表す。

Eq. (3) の  $G$ 、 $\varphi_{n,nucl}^+$ 、 $\varphi_{n,dis}^-$  と、Eq. (4) の  $\varphi_{mol,grow}$ 、 $\varphi_{mol,nucl}$ 、 $\varphi_{mol,dis}$  には、それぞれ Eq. (6)、(7)、(8) の関係があり、これによって PBE と物質収支式の速度論的項がカップリングされる<sup>18)</sup>。

$$\varphi_{mol,grow}(t) = -\frac{k_v \rho_s}{M_{NaCl}} V(t) \int_0^{\infty} \frac{\partial [n(d_p, t)G(d_p, t)]}{\partial d_p} d_p^3 dd_p \quad (6)$$

$$\varphi_{mol,nucl}(t) = \frac{k_v \rho_s}{M_{NaCl}} V(t) \int_0^{\infty} \varphi_{n,nucl}^+(d_p, t) d_p^3 dd_p \quad (7)$$

$$\varphi_{mol,dis}(t) = \frac{k_v \rho_s}{M_{NaCl}} V(t) \int_0^{\infty} \varphi_{n,dis}^-(d_p, t) d_p^3 dd_p \quad (8)$$

ここで、 $k_v$  [-] は体積形状係数を、 $\rho_s$  [ $kg/m^3$ ] は固相の密度を表す。

本研究では結晶成長、二次核発生 (摩耗)、凝集を考慮し、一次核発生、結晶溶解、結晶破碎は無視できると

して, **Eq. (3)**の右辺の第 2, 3, 5 項と, **Eq. (4)**の右辺の第 2, 4 項を省略した解析について検討した。

### 2.3 成長速度モデル

成長速度は物質移動と表面集積で表される Mersmann の 2 ステップモデル<sup>19)</sup>を使用した。成長速度の物質移動過程を **Eq. (9)**に示す。

$$G(d_p) = k_d(d_p) \left[ \frac{C_{\text{bulk}} - C_{\text{int}}(d_p)}{\rho_{\text{crys}}} \right] \quad (9)$$

ここで,  $k_d$  [m/s]は物質移動係数,  $C_{\text{bulk}}$  [mol/m<sup>3</sup>]は溶液濃度,  $C_{\text{int}}$  [mol/m<sup>3</sup>]は結晶表面の溶液濃度,  $\rho_{\text{crys}}$  [mol/m<sup>3</sup>]は結晶のモル密度を表す。物質移動係数  $k_d$ には攪拌動力を考慮することができる Sherwood 関係式(**Eq. (10)**)を用いた

$$k_d(d_p) = \frac{D_{AB}}{d_p} \left[ 2 + 0.8 \left( \frac{\varepsilon d_p^4}{\nu_L^3} \right)^{\frac{1}{5}} \left( \frac{\nu_L}{D_{AB}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (10)$$

$D_{AB}$  [m<sup>2</sup>/s]は溶質成分の分子拡散係数,  $\varepsilon$  [m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>]はエネルギー散逸率,  $\nu_L$  [m<sup>2</sup>/s]は動粘度,  $d_s$  [m]は翼径,  $d_v$  [m]は槽径を表す。拡散係数  $D_{AB}$ は **Eq. (11)**で表される。

$$D_{AB} = \alpha_{AB} \frac{kT}{6\pi\eta \frac{d_m}{2}} \quad (11)$$

$\alpha_{AB}$  [-]は分子拡散係数の補正係数,  $k$  [J/K]はボルツマン定数,  $T$  [K]は温度,  $\eta$  [Pa s]は液相の動粘度,  $d_m$  [m]は溶質の分子径を表す。本研究では拡散係数が NaCl 水溶液の値<sup>20)</sup>  $D_{AB} = 1.59 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  になるように  $\alpha_{AB} = 2.4737$  とした。エネルギー散逸率  $\varepsilon$  [m<sup>2</sup>/s<sup>3</sup>]は攪拌動力に基づき **Eq. (12)**<sup>3)</sup>で表される。

$$\varepsilon = \frac{N_P \rho_L N^3 D^5}{M} \quad (12)$$

$N_P$  [-]は動力数であり動力測定実験に基づき 1.3<sup>14)</sup>とした。 $\rho_L$  [kg/m<sup>3</sup>]は液相の密度,  $N$  [s<sup>-1</sup>]は回転数,  $M$  [kg]は槽内のスラリー質量を表す。

成長速度の表面集積過程を **Eq. (13)**に示す。

$$G(d_p) = k_g' \exp\left(-\frac{E_{A,g}}{RT}\right) \left[ \frac{C_{\text{int}}(d_p) - C_{\text{sat}}}{\rho_{\text{crys}}} \right]^g \quad (13)$$

$k_g'$  [m/s]は表面集積比例係数,  $E_{A,g}$  [J/mol]は活性化エネルギー,  $R$  [J/mol K]は気体定数,  $C_{\text{sat}}$  [mol/m<sup>3</sup>]は飽和濃度,  $g$  [-]は過飽和度のべき数を示す。なお, 蒸発晶析では沸点温度から温度は変化しないことから  $\exp(-E_{A,g}/RT) = 1$ として取り扱った。

### 2.4 二次核発生(摩耗)モデル

二次核発生(摩耗)モデルには **Eq. (14)**に示す Power law kinetics モデル<sup>19)</sup>を使用した。

$$J_{\text{sec}} = \exp(\ln k_n) \left[ \frac{\Delta C}{\rho_s} \right]^n \exp\left(-\frac{E_{A,n}}{RT}\right) \varepsilon^a \varphi^b \quad (14)$$

$J_{\text{sec}}$  [#/(m<sup>3</sup> s)]は二次核発生速度,  $k_n$  [#/(m<sup>3</sup> s)]は核発生速度定数,  $n$  [-]は過飽和度のべき数,  $a$  [-]はエネルギー散逸率のべき数,  $\varphi$  [kg/m<sup>3</sup>]はスラリー密度,  $b$  [-]はスラリー密度のべき数を表す。ここで,  $\Delta C (= C_{w,\text{int}}(dp) [\text{kg/m}^3] - C_{w,\text{sat}} [\text{kg/m}^3])$ は絶対過飽和度である。なお, 蒸発晶析では沸点温度から温度は変化しないことから  $\exp(-E_{A,n}/RT) = 1$ とし, 回転数は固定条件としたことから  $a = 0$ とした。

二次核発生速度  $J_{\text{sec}}$ は, **Eq. (15)**のように, ビン幅  $\Delta d_p$ で割ることによって PBE 内の二次核発生(摩耗)の項  $\varphi_{n,\text{attr}}^\pm$ とカップリングされる。

$$\varphi_{n,\text{attr}}^\pm [\#/(m^3 \cdot m \cdot s)] = \frac{J_{\text{sec}} [\#/(m^3 \cdot s)]}{\Delta d_p [\text{m}]} \quad (15)$$

### 2.5 凝集モデル

凝集モデルには **Eq. (16)**に示す Mumtaz モデル<sup>21)</sup>を使用した。

$$\beta_{\text{agg}} = \left( \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon}{15\nu_L}} \cdot \bar{d}_{3.0}^3 \right) \cdot \frac{(A_{50}G)/(\varepsilon\rho_L \bar{d}_{3.0}^2)}{1 + (A_{50}G)/(\varepsilon\rho_L \bar{d}_{3.0}^2)} \quad (16)$$

$\beta_{\text{agg}}$  [m<sup>3</sup>/s]は凝集速度定数,  $\bar{d}_{3.0}$  [m]は 3.0 平均粒径,  $A_{50}$  [N/m]は衝突した 2 個の結晶間の結合部の材料強度と晶析槽の形状の影響を組み合わせたパラメーターを表す。 $\beta_{\text{agg}}$ についても, **Eq. (17)**によって PBE 内の凝集の項  $\varphi_{n,\text{aggl}}^\pm$  [#/(m<sup>3</sup> · m · s)]とカップリングされる。

$$\varphi_{n,\text{aggl}}^\pm = \frac{\beta_{\text{agg}} N_t^2}{\Delta d_p} \quad (17)$$

ここで  $N_t$  [#m<sup>3</sup>]は槽内の結晶数密度を表す。

## 2.6 解析条件

初期条件として、溶液温度は沸騰時の温度である110°C、溶液量は2132.5 g、溶液中のNaClの質量分率は0.265(絶対過飽和度  $\Delta C = 8.61 \text{ kg/m}^3\text{-solution}$ )とした。種晶粒径 $d_s$ を200, 300  $\mu\text{m}$ 、種晶量 $M_s$ を50, 100, 150, 200 gと変更させて解析を行った。解析時間は1200 Wで180分(最終の結晶懸濁濃度は約35~40vol%), 800 Wで260分, 400 Wで450分とした。解析にはgPROMS Formulated Products 2.3.1(SIEMENS)を用いて検討を進めた。PBMにおけるビン数は0.1~1000  $\mu\text{m}$ の粒径範囲で10  $\mu\text{m}$ 間隔で100とし、コンピューターにはコア数8のIntel Xeon Silver 4110 2.1 GHz  $\times$  2 CPUを用いた。

## 2.7 パラメーター推算

本研究では、成長速度モデルの $k_g'$ ,  $g$ , 二次核発生モデルの $\ln k_n$ ,  $n$ ,  $b$ , 凝集モデルの $A_{50}$ について、gPROMSのフィッティング機能を用いてパラメーター推算を行った。パラメーター推算は、モデル実験として用いた実験条件の結晶重量と代表粒径 $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ の実測値に基づいて行った。

## 2.8 実験結果とシミュレーションの誤差の定義

実験値と解析値の誤差はEq. (18)式を用いて算出した。 $N_m$ は測定時刻の数を示し、晶析開始後から10分おきの結果を用いた。 $K$ は代表粒径の数を示し、 $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ の合計3個とした。実験値については、実験結果をエクセルのソルバーを用いて時間の1/3乗で近似したうえで任意の時刻の値 $d_{\text{exp, fit}}$ を算出して用いた。

$$\varepsilon_d[\%] = \frac{1}{N_m} \frac{1}{K} \sum_{n=1}^{N_m} \sum_{k=1}^K \frac{\sqrt{(d_{\text{sim},n,k} - d_{\text{exp,fit},n,k})^2}}{d_{\text{exp,fit},n,k}} \times 100 \quad (18)$$

## 3. 解析結果および考察

### 3.1 現象支配因子に着目したパラメーター設定手順の検討

半回分式晶析プロセスは槽内の粒径変化を支配する現象因子が時間や種晶条件によって変化することがある。そこで、 $I_{\text{op},2}$ に基づいて成長+二次核発生が支配的な条件と結晶凝集が支配的な因子を区別し、段階的にパラメーターを推算する手順について検討した。加熱速度1200 Wを対象に、条件1, 2, 5, 6をモデル実験として、(a)成長, 二次核発生, 凝集モデルを同時に推算, (b) $I_{\text{op},2} < 1$ の条件(1, 2)で成長と二次核発生を推算した上で、 $I_{\text{op},2} > 1$ の条件(5, 6)で凝集モデルを推算, の2つの手順を比較した。Table 2にパラメーター推算結果を示す。

手順(b)では、凝集を組み込まずに成長と二次核発生モデルのパラメーター推算を行ったために成長速度定数と二次核発生モデルのパラメーターが大幅に大きく推算される結果となった。得られたパラメーターを用いてモデル実験とは異なる条件3を検証実験としてPBM解析を行い、実験データとの検証を行った。Fig. 2に代表粒径

の経時変化の解析結果を実線で、実験値を破線で示す。解析値と実験値の誤差が(a)は8.9%, (b)は5.6%と、 $I_{\text{op},2}$ に基づいて現象支配因子で分けたパラメーター推算方法である(b)の方が効果的であることがわかった。成長+二次核発生と凝集モデルのパラメーター推算を分けて行ったことで特に成長速度定数の精度が向上し、全体的に粒径が大きく予測されたためであると考えられる。

Table 2. パラメーター推算結果(a, b)

推算		a		b	
モデル実験		1,2,5,6	1,2	5,6	
成長速度	$k_g'$	$3.91 \times 10^2$	$1.25 \times 10^4$	/	
	$g$	1	0.97		
二次核	$\ln k_n$	27.2	36.1		
	$n$	1.85	3.66		
	$b(\varphi)$	0.944	2.03		
凝集	$A_{50}$	0.00172			

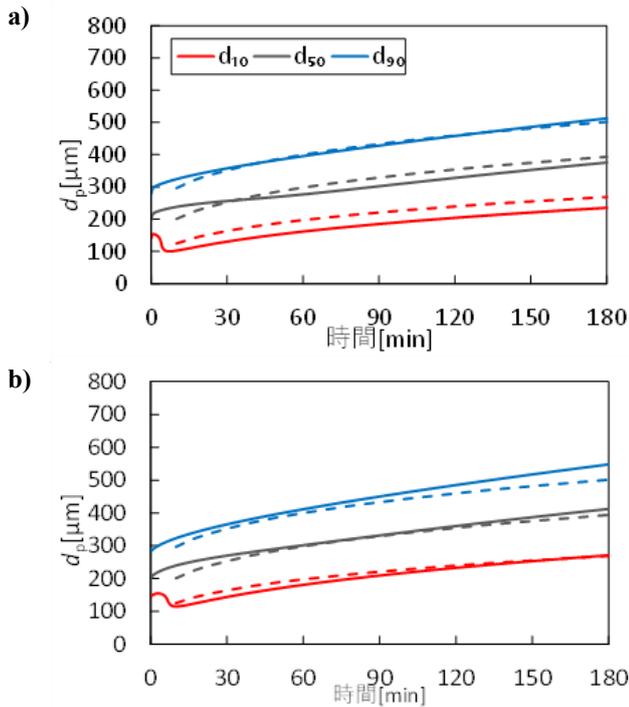


Fig. 2 代表粒径の経時変化(条件 3)

### 3. 2 種晶条件に基づいたモデル実験の選定

前項の 1200 W で検討した支配現象に着目した手順を加熱速度の異なる条件に拡張する。Table 1 に示すように、成長 + 二次核発生が支配的な条件をさらに(c) 加熱条件にかかわらず  $M_s = 100$  g,  $d_s = 300$   $\mu\text{m}$  の条件(2, 10, 16), (d) 加熱速度ごとに  $I_{\text{op},2}$  が一番小さい条件(1, 9, 17), (e) 加熱条件ごとに種晶量が 50, 10, 150 g と異なる条件(1, 10, 17)の 3 つに場合分けした。

Table 3. パラメーター推算結果(成長 + 二次核発生モデル)

推算		(c)	(d)	(e)
モデル実験		2,10,16	1,9,17	1,10,17
成長速度	$k_g$ [m/s]	$5.0 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$
	$g$ [-]	0.9	0.9	0.9
二次核	$\ln k_n$ [ $\ln(\#/(m^3 s))$ ]	25.9	25.6	20.7
	$n$ [-]	2.04	1.87	2.09
	$b(\phi)$ [-]	1.14	0.916	2.13

凝集が支配的な条件については、(I) 加熱条件にかかわらず  $M_s = 150$  g,  $d_s = 200$   $\mu\text{m}$  の条件(5, 13, 19), (II) 加熱速度ごとに  $I_{\text{op},2}$  が一番大きい条件(6, 14, 19), (III) (II)の基準から  $I_{\text{op},2} = 2$  以上を除く基準を加えたもの(6, 14, 18)の 3 つに場合分けした全 9 ケースのモデル実験の組み合わせに基づきパラメーター推算を行い、精度を比較した。Table 3 に(c)~(e), Table 4 に(I)~(III)のパラメーター推算結果を示す。推算(e)は二次核発生モデルのスラリー密度べき数  $b$  が特に大きくなっていることがわかるが、これは種晶量の異なる実験をモデル実験に用いたことが  $b$  の効果を強くしたためと考えられる。凝集モデルパラメーターは(I)  $\rightarrow$  (III)  $\rightarrow$  (II)の順に大きくなっていることがわかるが、これは、推算(II)では加熱速度ごとに  $I_{\text{op},2}$  が一番大きい条件を用いたために大きくなり、推算(III)では  $I_{\text{op},2} = 2$  以上を除いたことで(II)より小さくなったと考えられる。

Table 5 に全 9 ケースのモデル実験の実験値と解析値の誤差を示す。これより、(e)-(III) の誤差が一番小さくなることがわかった。二次核発生モデルについては、加熱速度ごとに種晶量の異なる条件を用いることでスラリー密度べき数  $b$  の効果と精度が向上し、凝集モデルについては、加熱速度ごとに  $I_{\text{op},2}$  が大きい条件を用いることで  $A_{50}$  の感度と精度が向上するが、 $I_{\text{op},2}$  が 2 以上と特別大きい条件はモデル実験として適切でないことがわかった。

**Table 4.** パラメーター推算結果(凝集モデル)

推算	モデル実験	A50 [-]		
		(c)	(d)	(e)
(I)	5,13,19	0.000976	0.000857	0.00107
(II)	6,14,19	0.00135	0.00125	0.00145
(III)	6,14,18	0.00103	0.00891	0.00107

**Table 5.** パラメーター推算結果(モデル実験の実験値と解析値の誤差)

成長+ 二次核発生	凝集	1200W (5,6)	800W (13,14)	400W (18,19)	平均
(c) (2,10,16)	(I) (5,13,19)	13.9	6.30	16.6	12.3
	(II) (6,14,19)	9.48	5.27	14.8	9.85
	(III) (6,14,18)	6.03	5.27	7.72	6.34
(d) (1,9,17)	(I)	14.3	6.41	16.5	12.4
	(II)	9.57	5.35	14.6	9.86
	(III)	5.83	5.63	7.53	6.33
(e) (1,10,17)	(I)	15.0	5.23	15.4	11.9
	(II)	9.54	5.12	13.6	9.43
	(III)	<b>5.66</b>	<b>4.94</b>	<b>7.29</b>	<b>5.96</b>

### 3.3 検証実験とPBM解析結果

Table 3, 4 に示す(e)-(III)で得られたパラメーターを用いて全 16 条件で PBM 解析を行った。Table 6 に各条件の解析値と実験値の誤差, Fig. 3(a)に実験 9 ( $I_{op,2} = 0.43$ ), Fig. 3(b)に実験 13 ( $I_{op,2} = 1.59$ )の代表粒径および粒径分布の解析結果を示す。なお, 解析値を実線, 実験値を破線で示す。

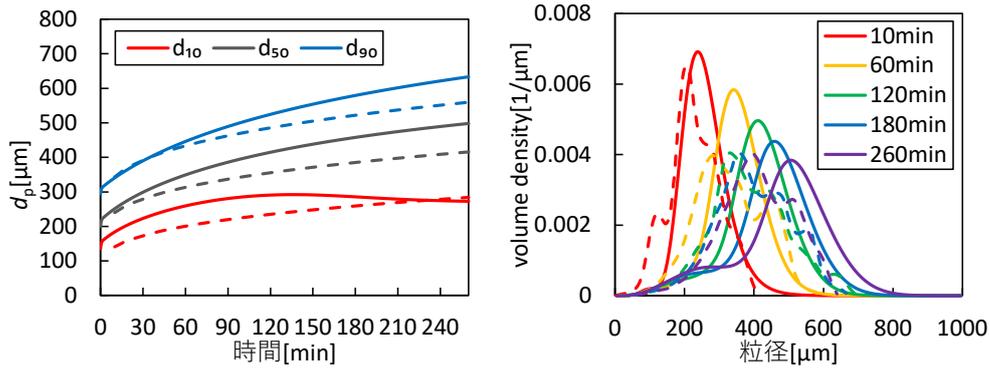
全体の平均誤差は 11.4%となり, 個別の条件については  $I_{op,2}$  が大きいほど誤差が小さくなる傾向があることがわ

かった。 $I_{op,2}$  が大きく単峰性の粒径分布となる(b)では誤差 6.4%で実験結果を良好に再現することができたが,  $I_{op,2}$  が小さく二次核発生により二峰性の粒径分布となる(a)の誤差は 13.5%と大きくなることがわかった。

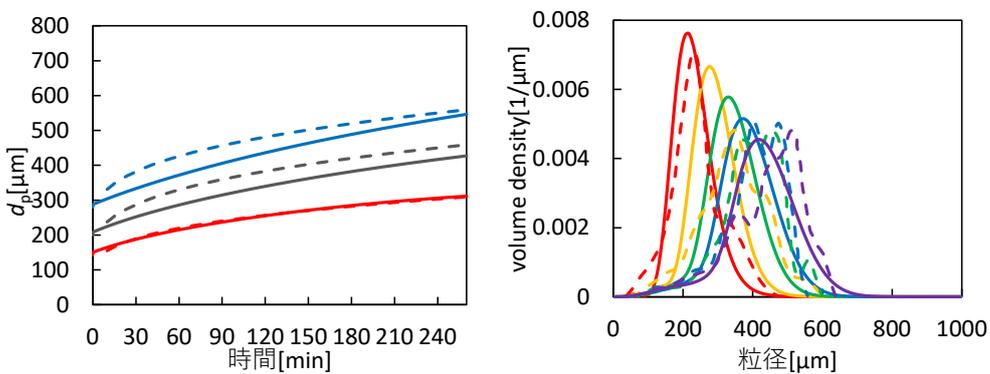
二峰性となる条件について精度を上げるためには, 二次核で発生した微粒子の成長を促進する成長モデル, および凝集における結晶間の架橋部分での溶質の消費を考慮して過飽和度の減少を再現できる凝集モデルの検討が必要であると考えられる。

**Table 6.** 全 16 条件の実験値と解析値の誤差

種晶粒径[ $\mu\text{m}$ ]	種晶量[g]	1200W	800W	400W
300	50	10.9 (1)	13.5 (9)	
	100	24.8 (2)	4.83 (10)	11.1 (16)
	150		8.02 (11)	9.34 (17)
200	50	25.4 (3)		
300	200		7.82 (12)	8.01 (18)
200	100	12.3 (4)		
	150	13.4 (5)	6.40 (13)	16.3 (19)
	200	4.68 (6)	6.03 (14)	
平均		11.4		



(a)  $H = 800 \text{ W}$ ,  $d_s = 300 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $M_s = 50 \text{ g}$ ,  $I_{op2} = 0.43$



(b)  $H = 800 \text{ W}$ ,  $d_s = 200 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $M_s = 150 \text{ g}$ ,  $I_{op2} = 1.59$

Fig. 3 代表粒径と粒径分布の経時変化

#### 4. 結言と今後の検討

結晶懸濁濃度を 35vol%まで大きくすることで高効率化を目指した半回分式食塩蒸発晶析プロセスを対象とした PBM 解析における、結晶成長、二次核発生、凝集モデルのパラメーターの効果的な推算方法について検討した結果、以下の知見を得た。すなわち、 $I_{op2}$  に基づいて  $I_{op2} < 1$  のモデル実験条件で成長と二次核発生を推算したうえで、 $I_{op2} > 1$  の条件で凝集モデルを推算する手順に基づいた現象支配因子で分けたパラメーター推算方法が効果的であることがわかった。加熱速度が異なる条件を含む場合は、さらに成長+二次核発生モデルは加熱速度ごとに種晶量の異なるモデル実験を、凝集モデルは加熱速度ごとに  $I_{op2}$  が一番大きい実験(ただし  $I_{op2} = 2$  以上を除く)をモデル実験として用いることが効果的であることがわかった。得られた速度定数を用いて全実験条件で PBM 解析を行った結果、解析値と実験値の代表粒径( $d_{10}$ ,

$d_{50}$ ,  $d_{90}$ )の経時変化の誤差が全体で 11%となり、個別の条件については、 $I_{op2}$  が大きいほど誤差が小さくなる傾向があること、特に単峰性の粒径分布となる条件において実験結果を良好に再現できることがわかった。

#### 使用記号

$A_{50}$ : 凝集パラメーター [N/m],  $a$ : エネルギー散逸率のべき数 [-],  $b$ : スラリー体積のべき数 [-],  $C$ : 溶解度 [kg/kg-solution],  $C_{\text{bulk}}$ : 溶液濃度 [mol/m<sup>3</sup>],  $C_{\text{int}}$ : 結晶表面の溶液濃度 [mol/m<sup>3</sup>],  $C_{\text{sat}}$ : 飽和濃度 [mol/m<sup>3</sup>],  $D$ : 翼径 [m],  $D_{\text{AB}}$ : 拡散係数 [m<sup>2</sup>/s],  $d_{3.0}$ : 3.0 平均粒径 [m],  $d_m$ : 溶質の分子径 [m],  $d_s$ : 翼径 [m],  $d_v$ : 槽径 [m],  $E_{\text{Ag}}$ : 活性化エネルギー [J/mol],  $G$ : 成長速度 [m/s],  $g$ : 過飽和度のべき数 [-],  $J_{\text{sec}}$ : 二次核発生速度 [# / m<sup>3</sup> s],  $k$ : ボルツマン定数 [J/K],  $k_d$ : 物質移動係数 [m/s],  $k_g$ : 表面集積比例係数 [m/s],  $k_n$ : 核発生速度定数 [# / m<sup>3</sup> s],  $k_v$ : 体積形状係数 [-],  $L$ : 粒径 [m],  $M$ : 槽内の全体積 [m<sup>3</sup>],  $M_i$ : モル質

量 [kg/mol],  $m_{L,i}$ : 質量 [kg],  $N$ : 回転数 [ $s^{-1}$ ],  $N_p$ : 動力数 [-],  $n$ : 粒子数密度 [ $\#/m^3$  m],  $R$ : 気体定数 [J/mol K],  $T$ : 温度 [K],  $t$ : 時間 [s],  $V$ : スラリー体積 [ $m^3$ ],  $\alpha_{AB}$ : 拡散係数係数の補正係数 [-],  $\beta_{agg}$ : 凝集速度定数 [ $m^3/s$ ],  $\varepsilon$ : エネルギー散逸率 [ $m^2/s^3$ ],  $\eta$ : 液相の動粘度 [Pa s],  $\nu$ : 動粘度 [ $m^2/s$ ],  $\rho_{crys}$ : 結晶のモル密度 [ $mol/m^3$ ],  $\rho$ : 密度 [ $kg/m^3$ ],  $\sigma^n$ : 相対過飽和度 [-],  $\varphi$ : スラリー密度 [ $kg/m^3$ ],  $\varphi_{m,L,i,in}$ : 供給質量流量 [ $kg/s$ ],  $\varphi_{mol}$ : 相間モル流束 [ $mol/s$ ],  $\varphi_n$ : 数密度生成速度 [ $\#/m^3$  m s]

下付文字:  $i$ : 液相中の成分,  $L$ : 液相,  $S$ : 固相

## 5. 文献

- 1) R. Misumi, S.Kato, S.Ibe, K. Nishi and M. Kaminoyama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 44(4), 240-246 (2011)
- 2) R. Misumi, T. Toyoda, R. Katayama, K. Nishi and M. Kaminoyama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 44, 4, 233-239 (2011)
- 3) 上ノ山周, 仁志和彦, 三角隆太, 日本海水学会誌 61 (1), 9-16 (2006)
- 4) T. Rosenbaum, L. Tan, M. Dummeldinger, N. Mitchell, and J. Engstrom, *Org. Process Res. Dev.* 23, 2666-2677 (2019)
- 5) T. Rosenbaum, V. Mbachu, N. Mitchell, J. F. Gamble, P Cho and J. Engstrom, *Org. Process Res. Dev.*, 26(4), 1094-1105 (2022)
- 6) J. F. Perez-Calvo, S.S. Kadam and H.J.M. Kramer, *AIChE Journal*, 62(11), 3992-4012 (2016)
- 7) S. Tizbin, A. Jafarian and J. Darand, *Desalination*, 496, 114739 (2020)
- 8) H.J.M. Kramer, S.K. Bermingham and G.M. van Rosmalen, *Journal of Crystal Growth*, 198-199(1), 729-737 (1999)
- 9) S.K. Bermingham, P.J.T. Verheijen and H.J.M. Kramer, *Chem. Eng. Res. Des.*, 81(8), 893-903 (2003)
- 10) 正岡功士 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, 日本海水学会誌 68 (4), 251-257 (2014)
- 11) K Masaoka, R Misumi, K Nishi, M Kaminoyama, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47 (1), 78-84 (2014)
- 12) K Masaoka, N Yoshikawa, M Hasegawa, R Misumi, K Nishi, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 49 (1), 42-47 (2016)
- 13) 三角隆太, 仁志和彦, 上ノ山周, 日本海水学会誌 64 (6), 335-342 (2010)
- 14) R. Misumi, M. Tsukada, K. Nishi and M. Kaminoyama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 41, 10, 939-946 (2008)
- 15) 化学工学便覧第7版, 丸善, p.339, 600 (2011)
- 16) K. Nishi, M. Kaminoyama, R. Misumi, M. Kamiwano, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 60 (5), 365-378 (2006)
- 17) S.K. Bermingham, P. J. T. Verheijin and H. J. M. Kramer, *Chem. Eng. Res Des.* 81(8), 893-903 (2003)
- 18) S.K. Bermingham, PhD Thesis of TU Delft (2003)
- 19) gPROMS. Crystallizer Multizonal gCRYSTAL Model Documentation
- 20) 化学便覧基礎編 改訂第6版, 丸善 (2021)
- 21) H.S. Mumtaz, M.J. Hounslow, N.A. Seaton and W.R. Paterson, *Chem. Eng. Res Des.* 75(5), 152-159 (1997)

## Effects of Shearing Force on Crystallization Phenomenon in Evaporative Salt Crystallizer

Ryuta Misumi, Tsubaki Ikeda

National University Corporation Yokohama National University

### Summary

In an industrial crystallization process, it is important to predict and control the crystal size distribution in a vessel. Population balance model (PBM) analysis of the number of crystal particles is an effective tool for predicting and controlling the number of crystal particles in the vessel. It is also important to construct model parameters that can be broadly applied to various operating conditions such as seed crystal addition conditions and heating rate in PBM analysis. Therefore, this study aimed to investigate an effective parameter estimation method for PBM to predict the particle size distribution in the semi-batch evaporative crystallization process of salt.

The equipment and analysis conditions were set according to the experimental results obtained from the Salt Science Research Foundation Grant Research (Nos. 0711, 0813), a total of 15 experimental conditions were used; heating rate of 1200, 800, 400 W, seed mass of 50~200 g, seed size of 200, 300  $\mu\text{m}$ . Furthermore, we used an seeding condition index called as  $I_{\text{op},2}$ , which indicates the degree of nucleation and aggregation. Conditions where  $I_{\text{op},2}$  is less than 1 indicate excessive nucleation, and conditions where  $I_{\text{op},2}$  is greater than 1 indicate excessive aggregation. In PBM, Mersmann's two-step model expressed by mass transfer and surface integration steps is used for the crystal growth model, the power law model is used for secondary nucleation (attrition), and the Mumtaz model is used for agglomeration. The parameters of each model were estimated based on the experimental values. gPROMS Formulated Products 2.3.1 (SIEMENS) was used for analysis.

From parameter estimation based on the experiments with 1200 W, it was found to be effective to estimate the parameters of the growth and secondary nucleation model under the condition that  $I_{\text{op},2}$  is less than 1, and the aggregation model under the condition that  $I_{\text{op},2}$  is greater than 1. Next, using the experimental of all heating rate conditions, the parameters were estimated based on nine conditions with different combinations of model experiments. As a result, under the parameter estimation conditions, for the growth and secondary nucleation model was based on model experiments with small  $I_{\text{op},2}$  at each heating rate and different seed mass, and the agglomeration model was based on model experiment with the largest  $I_{\text{op},2}$  at each heating rate, except for special conditions where  $I_{\text{op},2}$  is 2 or more, it was found that the error from the experimental value was the smallest at about 6%. As a result of PBM analysis under all experimental conditions using the obtained parameters, the overall error was 11%, and the experimental results could be reproduced well, especially under the experimental conditions where the particle size distribution was unimodal.

## 高懸濁状態における連続晶析装置の最適設計および操作

外輪 健一郎

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

**概要** 食塩の晶析装置は大型のものが多く、核発生や成長速度を大きくできればコンパクト化が可能といえる。見かけの核発生速度を大きくするには種晶を添加するなどの方法がある。近年、微結晶の添加によって結晶速度を増大できることが示された。さらに、結晶の懸濁密度を高い状態に保って晶析装置を運転することで、結晶の総表面積が増大し、装置全体の結晶析出速度が増大する。本研究では、これらの効果を活用することによって生産速度がどれほど増大するかをシミュレーションによって明らかにすることを目的とした。

分級の様式が異なる2種の理想的な晶析装置を取り上げ、結晶成長および核発生速度を直接制御できるものと仮定して結晶成長速度および装置内の空隙率が結晶の総析出速度に及ぼす影響を解析した。ここで取り上げた晶析装置の1つは完全混合かつ分級抜出の無いMSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) 型のものである。もう一方は、所定の大きさまで成長した粒子のみが選択的にすべて抜き出される仮定したモデルである。解析の結果、製品結晶の平均径、空隙率が与えられると、両者の生産速度が一致するという結果が得られた。また、結晶成長速度、懸濁密度、核発生速度を調整することができれば生産速度を10倍程度増大できる可能性が示された。

結晶成長速度を増大させるために必要な微結晶の添加速度について考察した。結晶の成長促進によって消費される微結晶の量が明らかになっていないことから、成長する結晶1個あたり、1秒に1個の微結晶を消費するという仮定のもとで、必要とされる微結晶の添加速度について考察した。その結果、単位体積・単位時間当たりの添加速度はミリグラムオーダーであることが分かった。1個当たりの消費速度が想定の1000倍であったとしても必要な添加速度は実現可能な範囲であるといえる。

高懸濁条件での晶析装置の安定性について検討した。原料流量、蒸発速度といった値が有限インパルス状に変化すると想定して晶析装置の動特性をシミュレーションした。その結果、外乱が大きいと空隙率や過飽和度が運転可能な範囲を逸脱する可能性があるものの、どのような大きさの外乱を与えても装置の挙動が不安定化することはなかった。

### 1. 研究目的

#### 1.1 蒸発晶析装置のコンパクト化への期待

海水中の食塩濃度や約3wt%である。食塩製造は食塩からその約33倍の重量の水を分離するプロセスであると言える。食塩の溶解度は温度依存性が小さいため、食塩の製造には蒸発晶析が採用されている。製品食塩単位質量当たり蒸発させるべき水の量を減らすため、蒸発晶析の前段階として海水の濃縮が行われる。かつては海水の

濃縮には塩田や流下式枝条架などが用いられていたが、現代ではイオン交換膜プロセスによって高濃度の食塩を含む海水であるかん水が製造されている。

かん水の濃度は17~20wt%程度であり、蒸発晶析工程において蒸発させる水の量はその5~6倍程度である。この値は海水を直接加熱する場合にくらべて大幅に小さい。さらに蒸発のための消費エネルギー量を削減する工夫として、多重効用プロセスや、自己熱再生型の蒸発装置が

考案されてきた。日本の製塩産業ではイオン交換膜によるかん水製造プロセスと、多重効用プロセスが広く採用され、省エネルギー化が達成されている。

以上のように食塩製造における消費エネルギーを削減するための努力が長い間にわたって行われてきた一方で、晶析装置そのものは数十年に渡って同じ形式の外部循環型蒸発装置が使われており、懸濁液単位体積あたりの食塩生産速度、すなわち生産性はほとんど変化していない。食塩の蒸発晶析装置に使われる材料は、高温の食塩水に耐えうるもので高価である。晶析装置の生産性を向上させると所望の生産速度を達成する装置をコンパクト化でき、装置の導入、メンテナンスや点検に要する費用を抑制できると期待できる。

## 1.2 晶析装置の強化技術

化学工学分野ではプロセス強化というキーワードで各種単位操作の飛躍的な性能向上を目指した研究活動が展開されている。微細な空間で迅速な混合や温度変化を達成することで反応成績を格段に向上できるマイクロアクタや、反応と分離を組み合わせることで平衡反応を生成物側に移動させる反応蒸留技術はその代表例である。晶析の分野においてはテイラークエット流<sup>1-3)</sup>やセグメント流<sup>4)</sup>、それに複数のオリフィスを有する管路を前後に振動する流れ<sup>5)</sup>を利用した技術の研究がすすめられ、装置のコンパクト化や製品の高品質化の研究が進められている。

テイラークエット流は同心円状に配置された二重円管の内円筒だけを回転させることで、クリアランス部の流体に強いせん断を印加する形式の装置である。せん断力を大きくできるため、核発生促進効果が期待されている。セグメント流は直径が1 mm程度の管路に気体と液体を導入した際に生じる流動形態の1つであり、液体と気体がそれぞれ短いセグメントを形成して交互に流れる状態を指す。気体で区切られた1つ1つの液体が気体によって押し出される状態となるため、液および結晶の滞留時間が均一になりやすい。振動流を利用した晶析装置はCOBC (Continuous oscillatory baffled crystallizer)と呼ばれる。これは管型の晶析装置であり、直径数センチメートルの管路に多数の邪魔板を有する構造となっている。スラリーは邪魔板を通るたびに縮小および拡大し、これによって混合が進行する。さらに流れを前後に振動させるためのピス

トンが取り付けられており、これによってスラリーは邪魔板を前後に何度も通過することとなり、混合が一層強化される。

食塩の晶析プロセスにおいてもこれらの技術を採用することによって装置をコンパクト化できる可能性がある。しかし、セグメント流やCOBCでは処理量を大きくすることが困難であり、食塩のような結晶生産量の大きいプロセスには適さないと考えられる。またいずれの晶析におけるプロセス強化の手法も冷却晶析や貧溶媒晶析などの事例がある一方で、蒸発晶析で使える技術の開発については、本プロジェクト研究で滝山らによってテイラークエット流を活用する取り組みが行われているほかは筆者の知る限り存在しない。

## 1.3 食塩晶析工程強化へのアプローチ

晶析装置の性能を飛躍的に向上させて装置をコンパクト化するためには、結晶の析出速度を向上させる必要がある。晶析に関与する現象は多岐にわたるが主要なものは結晶核の発生と結晶成長である。これらの速度を大きくすることができれば結晶の析出速度が大きくなり、装置をコンパクト化することが可能である。

結晶成長速度を増大させるには過飽和度を高くすることが考えられるが、過飽和度が高すぎると一次核が大量に発生し、結晶が微細化してしまう恐れがある。過飽和度は一次核発生が生じない範囲とし、溶液の状態を準安定領域に保つ必要がある。本研究では結晶成長速度を促進させる手法として微結晶添加法に着目した。この手法は過飽和度の大きさにかかわらず利用できる手法であることが魅力である。微結晶を添加することによって食塩の結晶成長が促進される現象はすでに長谷川ら<sup>6)</sup>や正岡ら<sup>7)</sup>によって明らかになっている。さらに添加量を変化させることで成長速度を制御することも明らかになっている。

結晶成長速度とは個々の結晶の直径が増大する速度である。晶析装置内には多くの結晶が存在しており、それぞれが成長して大きくなるため、装置の結晶生産速度は、個々の結晶の成長速度と結晶個数の積に依存する。すなわち、晶析装置の生産性を向上させるには、結晶成長速度を増大させるのに加えて、装置内に存在している結晶の数を増大させることも同様に有効である。このことは、懸濁密度をより高い状態に保って晶析装置を運転することでも析出速度を大きくできることを意味している。ただし、懸濁密度が大きくなって装置内部の固体の割合が増大す

るとスラリーの流動性が低下する恐れがある。このため晶析装置の運転が可能な懸濁濃度の値には上限がある。

装置内部の結晶数を増やす方策の1つとして、核発生速度を増大させることが考えられる。テイラークエット型晶析装置のようなせん断力が大きい装置を用いると、核発生速度を大きくでき、結晶が微細化するとされている。このような機構を導入し、回転数によってせん断力を制御すれば核発生速度を制御しながら増大できると期待できる。

#### 1.4 本研究の目的

せん断力の活用、微結晶の添加に加えて高懸濁密度条件を採用して晶析装置を運転すれば析出速度を一層大きくでき、晶析装置をコンパクト化できる可能性がある。本研究では、これらの新規運転技術が晶析装置の設計に及ぼす影響を解析的に明らかにすることを目的とした。

## 2. 研究方法

### 2.1 晶析装置のモデル

本研究では、晶析内における結晶の成長を表現したポピュレーションバランス式に基づく解析を通じて、新規運転技術が晶析装置の生産性に及ぼす影響を明らかにする。ここでは、まず設計の対象とする晶析装置とその一般的なモデルについて述べる。

食塩製造プロセスでは循環型晶析装置を用いて蒸発晶析が行われている。本研究では循環流量が十分に大きく、内部が完全混合状態とみなせるものとし、またフィードには結晶が含まれていないものとした。このとき晶析装置内部の結晶のポピュレーションバランス式は式(1)のようになる。

$$\frac{\partial V(t)n(t,x)}{\partial t} + V(t)\frac{\partial G(x,\Delta C)n(t,x)}{\partial x} = -F_p(t)n_p(t,x) \quad (1)$$

ここで、 $n$ 、 $n_p$  [#/ $m^4$ ] は装置内部および製品スラリー中の結晶のポピュレーション密度分布である。 $G$  [m/s] は個々の結晶の成長速度、 $V$  [ $m^3$ ] は装置体積、 $F_p$  [ $m^3/s$ ] は製品スラリーの抽出流量である。また、 $t$  [s] と  $x$  [m] は時間および粒径を、 $\Delta C$  [ $kg/m^3$ ] は過飽和度を表す。製品スラリー中のポピュレーション密度分布  $n_p$  は一般には内部のそれとは異なっている。その違いは抜き出しの際の分級機構に依存する。ポピュレーションバランス式を用いた解析においては、この効果は分級関数  $h(x)$  [-] と呼ばれる

粒径の関数を用いて、これらのポピュレーション密度分布の関係を式(2)のように表現される。

$$n_p(t,x) = h(x)n(t,x) \quad (2)$$

本研究では、分級関数として2通りを想定した。1つは晶析装置が完全混合型のMSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) 型と想定した場合で、 $h(x)=1$  である。これは抜き出し時に分級が起きない場合となっている。もう1つは製品の粒径スペック  $x_p$  以上に成長した結晶のみがすべて抜き出されるとしたもので、式(3)のように  $x$  が所定の値以下で0、それ以上で $\infty$ という関数である。後者においては、製品結晶は粒径が $x_p$ で分散が0となるため、本研究においては、理想的な分級と呼ぶことにする。

$$h(x) = \begin{cases} 0 & x < x_p \\ \infty & x \geq x_p \end{cases} \quad (3)$$

結晶成長速度は一般には過飽和度と粒径に依存する。ポピュレーションバランス式の解析においては、粒子径の依存性を無視する 경우가多く、式(4)のような過飽和度に比例する形で表現されることが多い。

$$G(x,\Delta C) = G(\Delta C) = k_g \Delta C \quad (4)$$

この式に現れる  $k_g$  は定数である。

核発生速度は様々な因子によって左右される。核発生メカニズムには一次核発生と二次核発生に分類することができる。一次核発生は高過飽和条件で核が自然発生する現象であるが、これは大量の結晶核が発生してしまうため、結晶が微細化し、下流工程のろ過や乾燥の負荷が増大するという問題を生じる。一方の二次核発生は装置内部に存在する結晶が破砕するなどして生まれる核であり、発生速度は一次核よりも小さい。そのため、連続晶析装置では二次核発生が支配的となるように運転される。二次核は、既に存在している結晶から生まれる核であるため、その発生速度  $B(t)$  [#/ $m^3 \cdot s$ ] はスラリーの懸濁密度  $M_T(t)$  [ $kg/m^3$ ] に依存すると考えられており、式(5)の型式によって表現される場合が多い。

$$B(t) = k_b M^b \Delta C^{b_2} \quad (5)$$

さて、式(1)のポピュレーションバランス式を解く際には境界条件が必要である。式(1)の場合には各時刻で発生

する結晶の個数から算出される核のポピュレーション密度  $n(0)$  [#m<sup>4</sup>] が境界条件として適切であり、それは核発生速度  $B$  [#m<sup>3</sup>・s] を使って式(6)のように表現される。

$$n(0) = \frac{B(t)}{G(0, \Delta C)} \quad (6)$$

また、結晶析出の推進力となる過飽和度の変化を表現する式が必要である。過飽和度は重要な状態量であり、過飽和度の生成速度と成長による消費速度のバランスによって決まる。これを求めるには、式(7)のような溶質収支式の解から溶質濃度  $C$  [kg/m<sup>3</sup>] を求め、飽和濃度  $C_s$  [kg/m<sup>3</sup>] の差をとる。

$$\frac{d(V\varepsilon C)}{dt} = F_f \varepsilon_f C_f - F_p \varepsilon_p C_p - 3\phi \rho_c \int_0^\infty Gx^2 ndx \quad (7)$$

式(7)において、 $F$  [m<sup>3</sup>/s]、 $\varepsilon$  [-] はスラリーの流量と空間率(液体の体積分率)を表す。下付きの  $f, p$  はそれぞれフィードおよび製品抜出を表す。 $\Phi$  [-]、 $\rho_c$  [kg/m<sup>3</sup>] は結晶の体積形状係数と密度である。右辺第 3 項は、結晶の成長による溶質の消費量に相当する。

なお、本研究で用いたモデルには凝集の効果は反映されていない。本プロジェクトの研究により、操作を工夫することで凝集を緩和できることが示唆されている。このため本研究では凝集が起きない場合に達成できる最大の生産量に注目することとした。

## 2.2 強化条件において達成可能な生産速度の解析

微結晶添加や高懸濁密度条件を採用した運転における結晶の生産速度の解析は、晶析装置が定常状態にあるものとして、議論を進めることとした。時間依存の項は安定性を検討する際に重要になるが、ここでは無視することとする。この仮定のもとでは、ポピュレーションバランス式は式(8)となる。

$$VG(\Delta C) \frac{\partial n(x)}{\partial x} = -F_p h(x)n(x) \quad (8)$$

ポピュレーション密度分布、核発生速度等の各変数間の相互の関係を整理したうえで、微結晶添加などを考慮して、強化条件における変数間の関係を表すモデルを改めて導出することとした。

## 2.3 高懸濁密度条件における外乱の影響

本研究では生産速度を増大させる方策の 1 つとして懸濁密度が高い条件での運転を想定している。前述した通り懸濁密度が高くなりすぎるとスラリーの流動性が低下し内部の攪拌が困難となって運転不可能な状態に陥る恐れがある。また、生産速度を増大させるためには必ず蒸発速度を大きくする必要がある。生産速度は過飽和度を生成するものであり、結晶成長と水の蒸発速度のバランスが崩れれば過飽和度が急激に増大してしまう恐れがある。

実際の晶析装置は様々な外乱の影響を受け、内部の状態が刻々と変化している。そこで本研究では生産速度を増大させた条件での運転において、外乱が引き起こす各変数の動的変化をシミュレーションによって評価することとした。

ここでは晶析装置は MSMPR 型を想定した。式(7)は溶質収支の式であるが、晶析装置を出入りするスラリーの流量  $F_f, F_p$  が既知である場合に活用できる式である。外乱の影響を調べるための動的シミュレーションにおいては、蒸発速度を考慮して流出するスラリーの流量を求めることとした。流入する液が結晶を含まないものとする、晶析装置回りの全質量の収支は式(9)となる。

$$\frac{d(V[\varepsilon \rho_l + (1-\varepsilon)\rho_c])}{dt} = F_f \rho_l - F_p [\varepsilon_p \rho_l + (1-\varepsilon_p)\rho_c] - F_{evap} \rho_v \quad (9)$$

式(9)の  $\rho_l, \rho_c$  はそれぞれ溶液および結晶の密度 [kg/m<sup>3</sup>] であり、 $F_{evap}$  は水の蒸発速度 [kg/s] である。

さらに、結晶の収支および溶質の収支は式(10)、式(11)となる。

$$\frac{d(V[(1-\varepsilon)\rho_c])}{dt} = -F_p [(1-\varepsilon_p)\rho_c] + 3\phi \rho_c \int_0^\infty Gx^2 ndx \quad (10)$$

$$\frac{d(V[\varepsilon C + (1-\varepsilon)\rho_c])}{dt} = F_f C_f - F_p [\varepsilon_p C_p + (1-\varepsilon_p)\rho_c] \quad (11)$$

式(1)のポピュレーションバランス式に加え、これらの式を用いたシミュレーションを行うと、スラリー流量  $F_f, F_p$  およ

び蒸発速度  $F_{evap}$  を与えたときの結晶成長挙動および晶析装置内部のスラリー体積  $V$  の変化を求めることができる。

本検討では、スラリー体積が一定の値となるよう制御するためスラリーの抜き出し流量  $F_p$  が操作されているとした。制御系の制御変数はスラリー体積  $V$ 、操作変数は抜き出し流量  $F_p$  であり、制御アルゴリズムとしては比例動作を用いた。

シミュレーションのためのプログラムは python 言語で作成した。その際、式(1)の離散化には後退差分法を用いた。

### 3. 研究結果

#### 3.1 高懸濁条件において達成可能な生産速度

##### 3.1.1 モデル構造の解析と考察

式(1)~(7)に現れる主要な変数間の関係を図1に示す。図1からわかるように、変数間の依存関係を示す矢印が閉じたループを描いている。式(1)~(7)が同時に成立する解を求める場合に収束計算が必要であることを示しているだけでなく、晶析装置の定常状態を決定する要因が複雑に相互作用していることを表している。

本研究では微結晶の添加および高懸濁密度での操作、せん断力による核発生促進効果が晶析装置の設計や運転に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。微結晶の添加は、結晶成長速度を制御できる手法である。

また、せん断力を溶液に印加したり、場合によっては種晶を添加することで核発生速度を制御できることが期待されている。これらの効果を含めた変数間の関係を図2に示す。せん断力と微結晶添加速度が新たに変数として加わったことで、方程式系の自由度が2つ増大する。

通常の晶析装置では式(4)にみられるように結晶成長速度が過飽和度のみの関数であり、任意に制御することはできない。一方で、微結晶の添加を行う際にはその添加速度によって結晶成長速度を任意に調節できる。変数間の相互依存関係の観点で考察すると、結晶成長速度は過飽和度の影響を受けて変動するが、それを打ち消すように微結晶の添加量を調節することで、変数間の閉じたループ構造を解消できる。同様にせん断力によって核発生速度を調節できることを利用すると、核発生速度周りに見られる変数間の閉じたループ構造を解消できる。図2では、せん断力や微結晶添加によって解消できる変数間の関係を点線で示している。図2の実線矢印だけに注目するとわかるように、せん断力と微結晶添加効果を活用することで、すべてのループ構造が消滅し、逐次的計算においても収束計算を必要とすることなく解を求めることができる。

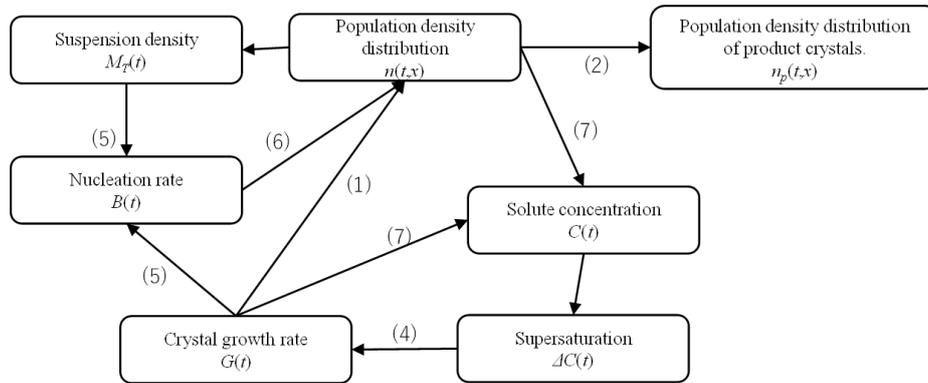


図1 Relationship among variables described by Eqs. (1)-(7).

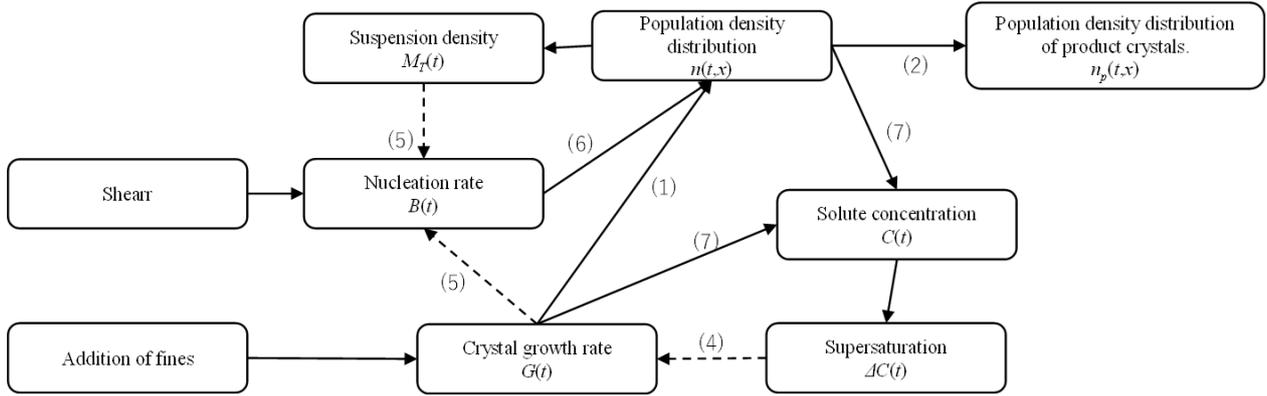


図 2 Effects of shear and addition of fines on the relationship among variables.

### 3. 1. 2 MSMPR モデルに基づく解析

本研究ではまずもっとも単純な連続晶析装置である MSMPR (Mixed suspension mixed product removal) について、生産性の解析を進めることとした。MSMPR は、内部が完全混合であり、内部のスラリーがそのまま製品として抜き出される晶析装置である。このとき分級関数  $h(x)$  は粒径  $x$  にかかわらず 1 となる。

結晶成長速度は粒子径に依存せず一定であるとし、微結晶添加操作によって所定の値に保持されていると仮定する。このとき、定常状態における装置内部のポピュレーション密度分布は式(12)の通りとなる。

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{x}{G\tau}\right) \quad (8)$$

ここで  $n_0$  は核のポピュレーション密度である。 $\tau$  [s] は時定数であり、装置体積と抜き出し流量を使って式(13)のように定義される。

$$\tau = \frac{V}{F_p} \quad (13)$$

式(8)で与えられるポピュレーション密度分布について 2 次から 4 次モーメントは式(10)のとおりである。

$$\begin{aligned} m_2 &= \int_0^{\infty} nx^2 dx = 2n_0(G\tau)^3 \\ m_3 &= \int_0^{\infty} nx^3 dx = 6n_0(G\tau)^4 \\ m_4 &= \int_0^{\infty} nx^4 dx = 24n_0(G\tau)^5 \end{aligned} \quad (14)$$

晶析操作においては結晶の平均径が所定の値となることが求められる。平均径にはいくつかの定義があるが、ふるいによる粒径分布の測定結果から計算しやすい重量平均径に注目することとする。モーメントを使うと重量平均径は式(15)のように表される。

$$\bar{x}_p = \frac{\rho_c \phi \int_0^{\infty} (nx^3) dx}{\rho_c \phi \int_0^{\infty} (nx^3) dx} = \frac{m_4}{m_3} = 4G\tau \quad (15)$$

装置内部の空間率は次のように表現される。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 - \phi \int_0^{\infty} nx^3 dx = 1 - \phi m_3 \\ &= 1 - 6\phi n_0 (G\tau)^4 = 1 - \frac{3}{128} \phi n_0 \bar{x}_p^4 \end{aligned} \quad (16)$$

式(16)を式(17)のように変形すると、目標とする空間率を達成するために必要な核のポピュレーション密度を、また式(18)から核発生速度を求めることができる。

$$n_0 = \frac{1 - \varepsilon}{6\phi(G\tau)^4} = \frac{128(1 - \varepsilon)G}{3\phi \bar{x}_p^4} \quad (17)$$

$$B = Gn_0 = \frac{1 - \varepsilon}{6\phi G^3 \tau^4} = \frac{128(1 - \varepsilon)G}{3\phi \bar{x}_p^4} \quad (18)$$

さらに装置単位体積あたりの析出速度  $P$  [kg/m<sup>3</sup>・s] は、結晶成長による溶質の消費速度と同じであるため、式(19)のように書ける。

$$\begin{aligned}
 P &= 3\rho\phi\int_0^\infty Gx^2ndx \\
 &= 3\rho\phi Gm_2 \\
 &= \frac{\rho G(1-\varepsilon)}{G\tau} = \frac{4\rho G(1-\varepsilon)}{\bar{x}_p}
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

式(19)より空間率、結晶成長速度を自由に調節できるとしたとき、任意の結晶析出速度を達成できる。またその時に必要な核発生速度は式(18)から求められる。

実際の晶析装置の操業データを例にとり、微結晶添加および高懸濁密度条件での運転が生産速度に及ぼす影響を調査した。操業データの例として、篠原ら<sup>8)</sup>の報告から抽出した代表的な運転データを表1に示す。

製品結晶の重量基準粒子径を0.5 [mm] とし、空間率 $\varepsilon$ と成長速度を変化させて式(19)から結晶生産速度 $P$ の値を求めた。結果を表2にまとめる。表1に示すスラリー濃度15%は、篠原らの論文<sup>8)</sup>に記載の式で換算すると空間率0.903に相当する。空間率0.900、成長速度が0.004 [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ] のとき析出速度は0.006 [ $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ ] となり、表1のデータとほぼ一致している。

表2をみると、空間率を低下させたり、結晶成長速度を増大させたりすることによって析出速度を大きくできることが確認できる。空間率を0.7程度まで低下させ、結晶成長速度を0.012 [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]程度にまで大きくすると、予想される析出速度は0.006 [ $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ ]のおよそ10倍の値になることが明らかとなった。

空間率の低下は装置内部の固液体積の増大、すなわち懸濁密度の増大を意味している。空間率を低下させすぎるとスラリーの平均密度および見かけ粘度の増大、底部に堆積する粒子量の増大、装置のエロージョン速度の増大といった問題を招く。現在の解析は定常状態を想定しているが、実際の運転では空間率が時間とともに変化する。実際の運転における空間率の下限値はこれらの因子を考慮して決める必要がある。

正岡ら<sup>7)</sup>のデータでは微結晶の添加によって結晶成長速度を約1.5倍に増大できることが確認されている。上述の考察では結晶成長速度を3倍に増大させた場合を想定した。このような速度は微結晶の添加のほか、過飽和度の増大などを複合的に取り入れることで達成できる可能性がある。事実、表1に示すように過去の運転データでは大きな成長速度が観測されている。ただし、成長速度の増大は同時に純度を低下させる恐れがある。正岡ら<sup>7)</sup>の実験の範囲では微結晶を添加して結晶成長速度が1.5倍になっても純度の低下がみられていない。純度が低下しない範囲での成長速度の上限値を明らかにしておく必要がある。

結晶成長速度と空間率に対して、必要とされる核発生速度を表3にまとめる。式(17)、式(18)からわかるように、製品の平均径が与えられると、必要な核発生速度は成長速度と空間率と線形の関係を示す。

表1 Operation condition of a salt crystallizer

Slurry concentration	10~25%
Mean diameter	0.5~0.8 mm
Growth rate	0.015~0.045 mm/h = 4~12 x 10 <sup>-9</sup> m/s
Production rate per unit crystallizer xolume	Approx. 30 kg/m <sup>3</sup> ·h = 8.3 x 10 <sup>-3</sup> kg/m <sup>3</sup> ·s

表 2 Effect of crystal growth rate and void fraction on the crystal deposition rate  $P$  [ $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ] ( $x_p = 0.5 \text{ mm}$ )

		Crystal growth rate [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]									
		0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	0.012
Void fraction [-]	0.960	0.002	0.003	0.003	0.004	0.005	0.006	0.006	0.007	0.008	0.008
	0.940	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	0.012
	0.920	0.004	0.006	0.007	0.008	0.010	0.011	0.012	0.014	0.015	0.017
	0.900	0.005	0.007	0.009	0.010	0.012	0.014	0.016	0.017	0.019	0.021
	0.880	0.006	0.008	0.010	0.012	0.015	0.017	0.019	0.021	0.023	0.025
	0.860	0.007	0.010	0.012	0.015	0.017	0.019	0.022	0.024	0.027	0.029
	0.840	0.008	0.011	0.014	0.017	0.019	0.022	0.025	0.028	0.030	0.033
	0.820	0.009	0.012	0.016	0.019	0.022	0.025	0.028	0.031	0.034	0.037
	0.800	0.010	0.014	0.017	0.021	0.024	0.028	0.031	0.035	0.038	0.041
	0.780	0.011	0.015	0.019	0.023	0.027	0.030	0.034	0.038	0.042	0.046
	0.760	0.012	0.017	0.021	0.025	0.029	0.033	0.037	0.041	0.046	0.050
	0.740	0.013	0.018	0.022	0.027	0.031	0.036	0.040	0.045	0.049	0.054
	0.720	0.015	0.019	0.024	0.029	0.034	0.039	0.044	0.048	0.053	0.058
	0.700	0.016	0.021	0.026	0.031	0.036	0.041	0.047	0.052	0.057	0.062

表 3 Effect of crystal growth rate and void fraction on the required nucleation rate  $B$  [ $\times 10^5 \text{ \#}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ] for crystallizer without classified crystal removal ( $x_p = 0.6 \text{ mm}$ )

		Crystal growth rate [ $\mu\text{m}/\text{s}$ ]									
		0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	0.012
Void fraction [-]	0.960	0.40	0.53	0.66	0.79	0.92	1.05	1.19	1.32	1.45	1.58
	0.940	0.59	0.79	0.99	1.19	1.38	1.58	1.78	1.98	2.17	2.37
	0.920	0.79	1.05	1.32	1.58	1.84	2.11	2.37	2.63	2.90	3.16
	0.900	0.99	1.32	1.65	1.98	2.30	2.63	2.96	3.29	3.62	3.95
	0.880	1.19	1.58	1.98	2.37	2.77	3.16	3.56	3.95	4.35	4.74
	0.860	1.38	1.84	2.30	2.77	3.23	3.69	4.15	4.61	5.07	5.53
	0.840	1.58	2.11	2.63	3.16	3.69	4.21	4.74	5.27	5.79	6.32
	0.820	1.78	2.37	2.96	3.56	4.15	4.74	5.33	5.93	6.52	7.11
	0.800	1.98	2.63	3.29	3.95	4.61	5.27	5.93	6.58	7.24	7.90
	0.780	2.17	2.90	3.62	4.35	5.07	5.79	6.52	7.24	7.97	8.69
	0.760	2.37	3.16	3.95	4.74	5.53	6.32	7.11	7.90	8.69	9.48
	0.740	2.57	3.42	4.28	5.14	5.99	6.85	7.70	8.56	9.42	10.27
	0.720	2.77	3.69	4.61	5.53	6.45	7.37	8.30	9.22	10.14	11.06
	0.700	2.96	3.95	4.94	5.93	6.91	7.90	8.89	9.88	10.86	11.85

### 3. 1. 3 結晶が理想的に分級抽出される場合の解析

結晶の生産速度は、個々の結晶の成長速度と結晶の数によって決定される。個々の結晶に着目すると、粒子径の大きな結晶は、表面積が大きいので、単位時間当たりに取り込む溶質の質量がより大きい。MSMPR では式(12)からわかるように、結晶のポピュレーション密度は核が最も大きく、粒子径が増大するにつれて指数関数的に減少す

る。ポピュレーション密度分布のこの傾向は生産性の観点からは望ましくないと考えられる。装置内部の大きな粒子の数を増大させるためには、MSMPR のようにすべての結晶を抜き出すのではなく、所定の大きさ以上に成長した結晶のみを大量に抜き出すような分級を行うことが有効であると予想される。そこで、理想的な分級が行われる場合の晶析装置について、結晶の生産速度を調査することとした。

この解析では分級が理想的に行われ所定の粒子径  $x_p$  [m] まで成長した結晶がすべて抜き出されると仮定した。この時の装置内部のポピュレーション密度分布は式(20)で与えられる。

$$n = \begin{cases} n_0 & 0 < x \leq x_p \\ 0 & x_p < x \end{cases} \quad (20)$$

これに基づく2次、および3次モーメントは式(21)となる。

$$m_2 = \int_0^\infty nx^2 dx = n_0 \int_0^{x_p} x^2 dx = \frac{n_0 x_p^3}{3} \quad (21)$$

$$m_3 = \int_0^\infty nx^3 dx = n_0 \int_0^{x_p} x^3 dx = \frac{n_0 x_p^4}{4}$$

空間率  $\varepsilon$  および条件を満たすための核のポピュレーション密度  $n_0$  と核発生速度  $B$  は式(22)のようになる。

$$\varepsilon = 1 - \phi m_3 = 1 - \frac{\phi n_0 x_p^4}{4} \quad (22)$$

$$n_0 = \frac{4(1-\varepsilon)}{\phi x_p^4} \quad B = G \frac{4(1-\varepsilon)}{\phi x_p^4}$$

最終的に結晶の析出速度  $P$  を求めると式(23)を得る。

$$P = 3\rho\phi \int_0^\infty Gx^2 ndx = 3\rho\phi Gm_2 = \rho\phi Gn_0 x_p^3 = \rho G \frac{4(1-\varepsilon)}{x_p} \quad (23)$$

この式は MSMPR を仮定して導出した式と同一である。したがって、この場合においても表 2 に示された結果を適用可能である。

MSMPR と理想的な分級がある晶析装置とで生産速度の式が一致することは、平均径と懸濁密度を与えた場合に分級の有無は結晶析出速度に影響を与えないことを示唆している。なお、得られる結晶の粒径分布は両者で大きく異なっている。理想的な分級が起きている場合には  $x_p$  に成長した結晶がすべて抜き出されるため、すべての製品結晶の大きさが  $x_p$  である。一方で、MSMPR では装置内部の結晶が大きさにかかわらず同様に抜き出されると仮定しているため、広い粒径分布をもつ。

結晶成長速度と空間率に対して、必要とされる核発生速度を表 4 にまとめる。式(22)からわかるように、製品の平均径が与えられると、必要な核発生速度は成長速度および空間率と線形の関係を示す。

表 3 と表 4 を比較すると、分級がある場合には必要な核発生速度が小さくて済むことが分かる。理想的な分級が行われている場合に比べて、MSMPR の場合には微細な粒子が多く含まれることになるため、結晶数が多い。このため、より多くの有効核が必要である。

表 4 Effect of crystal growth rate and void fraction on the required nucleation rate  $B$  [ $\times 10^5 \text{ \#/m}^3 \cdot \text{s}$ ] for crystallizer with ideally classified crystal removal ( $x_p = 0.6 \text{ mm}$ )

		Crystal growth rate [ $\mu\text{m/s}$ ]									
		0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010	0.011	0.012
Void fraction [-]	0.960	0.04	0.05	0.06	0.07	0.09	0.10	0.11	0.12	0.14	0.15
	0.940	0.06	0.07	0.09	0.11	0.13	0.15	0.17	0.19	0.20	0.22
	0.920	0.07	0.10	0.12	0.15	0.17	0.20	0.22	0.25	0.27	0.30
	0.900	0.09	0.12	0.15	0.19	0.22	0.25	0.28	0.31	0.34	0.37
	0.880	0.11	0.15	0.19	0.22	0.26	0.30	0.33	0.37	0.41	0.44
	0.860	0.13	0.17	0.22	0.26	0.30	0.35	0.39	0.43	0.48	0.52
	0.840	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.44	0.49	0.54	0.59
	0.820	0.17	0.22	0.28	0.33	0.39	0.44	0.50	0.56	0.61	0.67
	0.800	0.19	0.25	0.31	0.37	0.43	0.49	0.56	0.62	0.68	0.74
	0.780	0.20	0.27	0.34	0.41	0.48	0.54	0.61	0.68	0.75	0.81
	0.760	0.22	0.30	0.37	0.44	0.52	0.59	0.67	0.74	0.81	0.89
	0.740	0.24	0.32	0.40	0.48	0.56	0.64	0.72	0.80	0.88	0.96
0.720	0.26	0.35	0.43	0.52	0.60	0.69	0.78	0.86	0.95	1.04	
0.700	0.28	0.37	0.46	0.56	0.65	0.74	0.83	0.93	1.02	1.11	

### 3. 2 外乱が及ぼす影響のシミュレーション

外乱の発生が状態量に与える動的变化を調査した。シミュレーションにて用いたパラメータの値を表 5 にまとめる。高懸濁条件での生産速度は、従来の条件に対して約 5 倍とした。せん断力を利用した核発生促進、微結晶添加による結晶成長促進の効果を反映し、核発生速度式および結晶成長速度式の係数を、従来型の装置よりも大きい値とした。

外乱となりうる変数としてフィード流量、フィード濃度と蒸発速度を取り上げた。外乱の影響を受けるまでは晶析装置は定常状態にあるとし、開始から 10 時間経過後にこれらの変数が有限インパルス状に変化すると想定した。

懸濁密度の増大とともに空間率は減少する。本研究では空間率が 0.7 以上を運転可能な範囲と想定した。インパルスの長さや大きさを変化させ、空間率が 0.7 に保たれる条件を探索した。

シミュレーション結果の一例として、高懸濁条件下で、フィード流量が 1 時間にわたって 10%減少した際の各変数の変化を図 3 に示す。フィード流量が減少した直後は過飽和度が上昇しているが、これはフィードが未飽和であることやフィード量に対する蒸発速度が大きくなることが原因である。その後、スラリーの体積を一定に保つために排出量が減少し、内部の結晶量が増える。これにより核発生速度が増大し、空間率が低下する。結晶量の増大によって

結晶の総表面積が増えて過飽和度消費された結果、成長速度が低下している。フィード流量がもとの値に戻ったのちは、迅速に元の定常状態に戻っている。この時の空間率の最小値は 0.71 であった。基準とした 0.7 を下回ってはいないものの、この外乱をこれ以上大きくすると運転不可能になると考えられる。

同様の計算を外乱の長さや大きさを変化させて実施した。フィード流量の減少量が-20%のとき、外乱の長さが 0.5 時間で空間率の最小値が 0.71 となった。減少量が-30%、長さが 0.5 時間の場合では空間率は 0.67 まで低下した。

フィード濃度を外乱とした場合の計算を行った。晶析工程におけるフィードはイオン交換膜プロセスで得られるかん水であり、濃度としては減少するケースのみが考えられる。シミュレーションの結果、フィード濃度が減少すると空間率は高くなる傾向となり、長さや大きさを変化させても空間率が 0.7 を下回る現象は見られなかった。

蒸発速度が一時的に増大する場合を想定した計算を行った。蒸発速度が 1 時間にわたって 10%増大した場合や、0.5 時間にわたって 20%増大した場合に空間率が 0.71 程度にまで低下した。なお、蒸発速度が低下する場合には空間率は増大する方向に変化するため、運転不可能にはならないと考えられる。

表 5 Parameters used in dynamic simulation

	Intensified condition	Conventional condition
Suspension volume, $V$		120.0 m <sup>3</sup>
Feed flow rate, $F_f$	0.067 m <sup>3</sup> /s	0.0134 m <sup>3</sup> /s
Feed concentration, $C_{in}$		229.0 kg/m <sup>3</sup>
Saturation concentration, $C_s$		336.0 kg/m <sup>3</sup>
Crystal density, $\rho_C$		2164.0 kg/m <sup>3</sup>
Liquid density $\rho_L$		1166.0 kg/m <sup>3</sup>
Removal flow rate, $F_p$	0.02010 m <sup>3</sup> /s	0.005718 m <sup>3</sup> /s
Evaporation rate, $M_{evap}$	50.0 kg/s	8.333 kg/s
Parameter, $k_G$	$8.81 \times 10^{-9}$	$7.26 \times 10^{-9}$
Parameter, $k_B$	$8.9 \times 10^4$	$3.0 \times 10^3$
Parameter, $b_1$		1.07

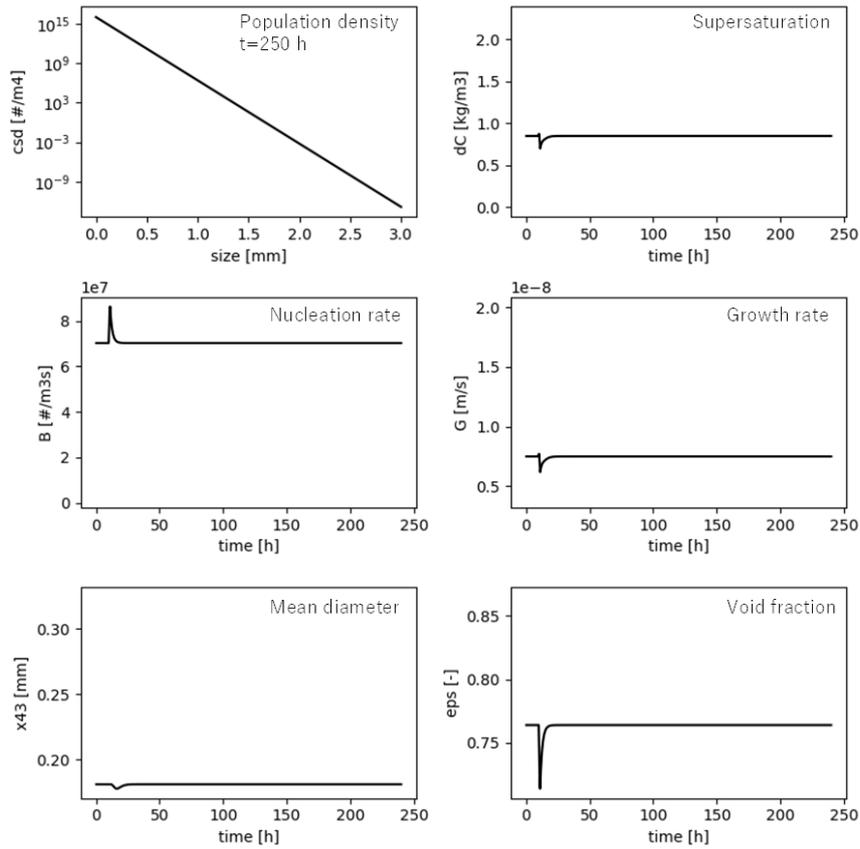


図 3 Simulated effect of temporal reduction in the feed flow rate on the behavior of crystallizer at high suspension density. The flow rate was reduced by 10% for one hour.

#### 4. 考察

##### 4.1 微結晶の所要添加量

微結晶の添加速度について考察した。微結晶添加による結晶成長速度の促進効果についての報告<sup>7)</sup>では、微結晶の懸濁密度と成長速度との関係が示されている一方で、成長促進による微結晶の消費速度は測定されていない。微結晶は結晶表面に付着してあらたな成長ステップを形成することで溶質の析出を促進すると考えられている。このため、微結晶の消費速度は成長速度の増分よりも非常に小さい値であり、成長速度から推算することも不可能である。

以上のように結晶成長に伴う微結晶消費速度が全く不明であるので、仮想的なパラメータを用いた計算を試みた。微結晶の個数濃度を  $N_f$  [#/ $m^3$ ]とする。結晶促進による消費速度が、結晶表面積と  $N_f$  に比例すると考える。微結晶

が供給されない場合には、 $N_f$  が次の式に従って減少すると考えられる。

$$\frac{dN_f}{dt} = -k_f m_2 N_f \quad (22)$$

ここで、 $k_f$  は比例係数である。

晶析装置内の結晶個数は  $10^9 \sim 10^{10}$  [#/ $m^3$ ] のオーダーとなる。また正岡ら<sup>7)</sup>によれば結晶成長促進に必要な個数濃度は  $1 \sim 3 \times 10^5$  [#/ $kg$ -母液] であり、これはおよそ  $1 \sim 3 \times 10^8$  [#/ $m^3$ ] に相当すると考えられる。ここで、仮に晶析装置内部のすべての結晶に対して毎秒1個の微結晶が付着すると考える。すると結晶装置内部の微結晶は  $0.01 \sim 0.1$  [s] のオーダーで消費されることになる。式(22)より、 $N_f$  が減少する緩和時間  $t_r$  [s] は、次の形となる。

$$t_r = \frac{1}{k_f m_2} \quad (23)$$

空間率が 0.9 のとき、二次モーメントはおよそ  $200 \text{ [m}^2/\text{m}^3]$  である。緩和時間を  $0.01 \text{ [s]}$  とすると、定数  $k_f$  は  $0.5 \text{ [1/m}^2\cdot\text{s]}$  となる。

この定数を用いると単位体積当たりの微結晶の消費速度すなわち所要供給速度  $F_f \text{ [kg/m}^3\cdot\text{s]}$  は、次のようになる。

$$F_f = \rho v_f k_f m_2 N_f \quad (24)$$

ここで、 $v_f$  は微結晶 1 個の体積である。微結晶の代表サイズを  $5 \mu\text{m}$  として求めた、 $F_f$  を表 6 に示す。微結晶の濃度を  $1\sim 3 \times 10^8 \text{ [\#/m}^3]$  程度に維持するために必要な供給量は、1時間あたりに  $10\sim 100$  ミリグラムのオーダーである。微結晶 1 個当たりの質量が  $10^{-18} \text{ kg}$  のオーダーであるのに対して、晶析装置内の結晶数が  $10^{10}$  程度であることから、 $10^3 \text{ s}$  の運転時間あたりに供給すべき結晶の質量は小さいと考えられる。以上は成長する結晶1個当たり毎秒 1 個の微結晶が消費されるという仮定のもとでの考察である。消費される微結晶の数が 4 桁程度大きくなっても 1 時間当たりの消費量は  $1 \text{ kg}$  のオーダーであるので、十分に実現可能であると言える。

#### 4. 2 熱交換器のコスト試算

生産速度を増大させるには水の蒸発速度を増大させる必要がある。これはスラリーへの伝熱速度を大きくする必要があるが、熱源であるスチームや受熱側のスラリーの温度を変更することは現実的でない。このため、生産量の増大に応じて熱交換器の伝熱面積を大きくせざるを得ない。そこで、Ulrich らによる Factored estimation 法<sup>9)</sup>を使って、熱交換器の導入する費用について試算した。文献<sup>8)</sup>を参考に、現状の生産速度を達成するための熱交換器の伝熱面積を  $1050 \text{ m}^2$  と仮定し、およそ 4 倍および 10 倍の伝熱面積をもつ場合と合わせて、導入コストを計算した。面積の増大とともに導入コストが増大するものの、単位面積当たりの価格は下がる傾向がみられる。

#### 4. 3 外乱に対する晶析装置の動的挙動

本研究では、外乱としてフィード流量、フィード濃度、蒸発速度の 3 種の変数が有限インパルス状に変化する場合についての検討を行った。その結果、フィード流量の減少や蒸発速度の増大といった外乱を想定した計算では、外乱が大きい場合に空間率が小さくなり運転が困難になる可能性があることが示唆された。

連続晶析装置では、一般に過飽和度や結晶粒径分布が 1 日オーダーの周期で持続的に振動する場合がある。このような振動が生じると製品結晶の平均粒径や粒径分布が一定とならないだけでなく、過飽和度が一時的に高くなって一次核化が生じたり、空間率が低下してスラリーの流動性が悪化するなど、運転上危険な状態となる恐れもある。

しかし、本研究において様々な外乱を想定して晶析装置の動的挙動を調査したが、状態変数が振動的な挙動をする様子は確認されなかった。一部のケースでは、外乱による最終的な変化の方向が初期の変化の方向と逆になる逆応答の様子が見られたものの、おおむね一般的な一次遅れ系のステップ応答に近い挙動が観察されるケースがほとんどであった。

外乱に対する応答が振動することなく、一次遅れの応答に似た単純なものであったことを考えると、本研究で想定している晶析装置が本質的に安定であると考えられる。これは本研究で MSMPR を想定したことが原因であると言える。連続晶析装置において、核のポピュレーション密度が増大すると、長い時間ののちに、粗結晶のポピュレーション密度が増大し、懸濁密度および核発生速度の増大を引き起こす。この影響を受けて核のポピュレーション密度は増大する傾向となる。晶析装置の持続振動はこのような正のフィードバック効果によって生じる現象であると考えられる。晶析装置からの結晶抜き出しにおいて大粒子を選択的に分級抜出していると、核粗結晶に成長する間の抜出量が小さいため、粗結晶のポピュレーション密度は大きく増大し、正のフィードバックの影響はより強く表れると考えられる。一方で、MSMPR では、すべての大きさの結晶を一様に抜き出しているため、核発生速度が一時的に増大するような変動が生じてても、二次核を大量に生むような粗結晶のポピュレーション密度の変動は小さいものと考えられる。

表 6 Feed rate of fine crystals for different operating conditions [ $\times 10^{-5}$  kg/m<sup>3</sup>·h] ( $x_p = 0.6$  mm)

		Concentration of fine crystals [ $\times 10^8$ #/m <sup>3</sup> ]									
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
Void fraction [-]	0.960	2.2	3.2	4.3	5.4	6.5	7.6	8.6	9.7	10.8	11.9
	0.940	3.2	4.9	6.5	8.1	9.7	11.3	13.0	14.6	16.2	17.8
	0.920	4.3	6.5	8.6	10.8	13.0	15.1	17.3	19.4	21.6	23.8
	0.900	5.4	8.1	10.8	13.5	16.2	18.9	21.6	24.3	27.0	29.7
	0.880	6.5	9.7	13.0	16.2	19.4	22.7	25.9	29.2	32.4	35.6
	0.860	7.6	11.3	15.1	18.9	22.7	26.5	30.2	34.0	37.8	41.6
	0.840	8.6	13.0	17.3	21.6	25.9	30.2	34.6	38.9	43.2	47.5
	0.820	9.7	14.6	19.4	24.3	29.2	34.0	38.9	43.7	48.6	53.5
	0.800	10.8	16.2	21.6	27.0	32.4	37.8	43.2	48.6	54.0	59.4
	0.780	11.9	17.8	23.8	29.7	35.6	41.6	47.5	53.5	59.4	65.3
	0.760	13.0	19.4	25.9	32.4	38.9	45.4	51.8	58.3	64.8	71.3
	0.740	14.0	21.1	28.1	35.1	42.1	49.1	56.2	63.2	70.2	77.2
	0.720	15.1	22.7	30.2	37.8	45.4	52.9	60.5	68.0	75.6	83.2
	0.700	16.2	24.3	32.4	40.5	48.6	56.7	64.8	72.9	81.0	89.1

## 5. 今後の課題

本研究では、微結晶の添加やせん断を加えることによって結晶成長速度および核発生速度を任意の倍率で大きくできると仮定した。これらの効果は実験的に確認されており、本研究ではそれらを踏まえて結晶成長速度を増大させるために必要な結晶の添加速度について考察した。しかし、実際の食塩製造装置でのより具体的な装置や操作の方法については未検討である。本研究では微結晶の重量に注目した考察を行ったが、実際には希薄なスラリーを供給することになるため、同伴する水の量やそれが晶析装置の挙動に及ぼす影響について検討する必要がある。せん断を利用して核発生を促進する操作についても、食塩晶析装置で求められるスケールの装置の設計を進めていく必要がある。

外乱による晶析装置の動的挙動について検討したが、本研究の範囲ではMSMPRだけを対象としていたため、今後は分級がある場合の検討が必要である。本研究では所定の大きさ以上の結晶のみを抜き出す理想的な分級を想定して生産性向上の検討を行った。分級の交換を検討する第一段階として、同様の分級を想定した検討をすすめることは妥当である。そのうえで、実際の晶析装置での製品拔出における分級の効果を表すモデルを用いた検討も必要である。製品抜き出しにおける分級は晶析装置の持続振動を引き起こす可能性がある。その場合にはさらに2つの検討が求められる。第1には起こりうる振動の大きさを考慮して、生産性の検討を行うこと

である。本研究では理想的な分級が行われている場合について定常状態に注目して生産性の向上を検討したが、持続振動の効果によって定常状態を維持することが難しい場合には、振動時における過飽和度の最大値や空間率の最小値が運転可能な範囲に入っていることを制約として生産性に関する検討を行う必要がある。運転可能な範囲が制限されることになるため、定常状態だけを考えていた場合に比べて生産性は低下すると予想される。

2点目は、振動を抑制する制御システムの研究である。定常状態が本質的に不安定な系であっても制御システムを導入して定常状態に維持することができれば、振動の影響を気にすることなく運転可能な範囲を広くでき、生産性を高くすることが可能と考えられる。ただし、外乱等の影響によって状態が定常状態から大きく逸脱する恐れがある。外乱の影響の検討をより慎重に行う必要がある。

## 6. 文献

- 1) S. H. Kang, S. G. Lee, W. M. Jung, M. C. Kim, W. -S. Kim, C. K. Choi, R. S. Feigelson, J. Cryst. Growth 254(1-2), 196-205 (2003).
- 2) 山崎康夫, 西田貴裕, 菊地敦, 李宣, 金佑式, 日本海水学会誌, 66(1), 12-18 (2012).
- 3) Y. Yamaguchi, W.-S. Kim, H. Takiyama, J. Chem. Eng. Jpn., 52(3), 308-310 (2019).

- 4) S. Kudo, H. Takiyama, *J. Chem. Eng. Jpn.* 45(4), 305-309 (2012).
- 5) S. Lawton, G. Steele, P. Shering, L. Zhao, I. Laird, X. - W. Ni, *Org. Process Res. Dev.* 13(6), 1357-1363 (2009).
- 6) 長谷川正巳, 豊倉賢, *日本海水学会誌*, 50(2), 131-135 (1996)
- 7) 正岡功士, 長谷川正巳, *日本海水学会誌*, 61(1), 29-33 (2007)
- 8) 篠原篁, 西野泰司, 立本宏, 林晋一, 長浜寛, *日本海水学会誌*, 44(1), 42-48 (1990).
- 9) G. D. Ulrich, "A guide to chemical engineering process design and economics," John Wiley & Sons, 1984.

## Optimal Design and Operation of a Continuous Crystallizer Under High Suspension Concentration Conditions

Ken-Ichiro Sotowa

Kyoto University

### Summary

Although crystallizers used in the salt production industry are large, it is possible to make them more compact when a higher nucleation and growth rates are achieved. Recent studies have shown that the addition of fine crystals can enhance the apparent growth rate of salt crystals. Moreover, operating a crystallizer under high suspension density conditions increases the total surface area of the crystals, thereby boosting the overall crystallization rate. This study aims to clarify through simulations how much the production rate can be increased by leveraging these effects.

Two types of ideal crystallizers with different classification modes were considered. Assuming that the crystal growth and nucleation rates could be directly controlled, we analyzed the impact of crystal growth rate and the suspension concentration on the overall crystallization rate. One of the crystallizer types considered was an MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) type with complete mixing and no classification at product removal. The other is a model in which only particles that have grown to a certain size are selectively extracted to the product stream. The analysis showed that if the average product crystal size and the suspension concentration are given, the production rates of both types are the same. It was also suggested that the production rate could be increased by approximately ten times if the crystal growth rate, suspension density, and nucleation rate can be adjusted.

We considered the necessary fine crystal addition rate to increase the crystal growth rate. Since the amount of fine crystals needed for promotion of crystal growth was not clarified, we assumed that one fine crystal is consumed per second per growing crystal. As a result, we found that the required addition rate per unit volume and unit time is on the order of milligrams. Even if the consumption rate per crystal was assumed to be 1000 times higher, the required addition rate would still be within a feasible range.

We examined the stability of the crystallizer under high suspension density conditions. The dynamic characteristics of the crystallizer were simulated assuming that values such as feed flow rate and evaporation rate changed in a finite impulse manner. Although large disturbances could cause the void fraction and supersaturation to exceed the operable range, the behavior of the apparatus did not become unstable regardless of the magnitude of the disturbances.

プロジェクト助成研究報告書 (理工学)  
Project Research Report (Physical Science, Engineering)

---

2025年3月  
March, 2025

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団  
The Salt Science Research Foundation

〒106-0032 東京都港区六本木7-15-14 塩業ビル  
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106-0032, Japan

Tel. 03-3497-5711 Fax. 03-3497-5712  
URL <https://www.saltscience.or.jp>

---

ISBN 978-4-902192-66-7

助成研究報告書

理工学プロジェクト研究(2021-2023)

微結晶添加・剪断力付与によって食塩の  
生産速度と品質を高める晶析技術の基礎研究

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団