

博士論文

製塩晶析装置における
微結晶の付着現象を利用した
結晶成長速度の向上に関する研究

*A Study of Enhancement of Crystal Growth Rate
Using Adhesion Phenomena of Fine Crystals
for Industrial Salt Crystallizer*

国立大学法人 横浜国立大学 大学院工学府

正岡 功士

Koji Masaoka

2014年3月

目次

第 1 章 緒論	3
1.1 本研究の目的	4
1.2 本論文の構成と各章の概要	10
1.3 本論文を構成する参考資料リスト	13
第 2 章 研究の背景および既往研究	16
2.1 日本の製塩工業および製塩晶析技術の現状	17
2.2 微結晶の付着現象に関する既往研究	23
第 3 章 晶析母液に含まれる微結晶数と装置内に流動する種結晶の結晶成長速度との関係	26
3.1 実験装置および方法	28
3.1.1 微結晶数抑制実験 (予備実験)	32
3.1.2 結晶成長実験	32
3.2 結果および考察	35
3.2.1 小型晶析装置における母液中の微結晶数の制御方法	35
3.2.1.1 タンク 3 における微結晶溶解	35
3.2.1.2 微結晶発生装置の効果	37
(1) 攪拌型微結晶発生装置	
(2) 2 次核化型微結晶発生装置	
(3) 高過飽和による核発生	
3.2.2 小型晶析装置における母液に含まれる微結晶数と装置内に流動する種結晶の結晶成長速度との関係	42
3.2.3 結晶成長速度向上に伴う結晶品質への影響	45
3.3 第 3 章の要約	48
第 4 章 微結晶の粒径を考慮した結晶成長機構についての検討	49
4.1 実験装置および方法	52
4.1.1 実験装置	52
4.1.2 微結晶の粒径分布および数の計測実験	54
4.2 結果および考察	56
4.2.1 晶析器内における母液中に存在する微結晶の粒径分布	56

4.2.2	微結晶の粒径を考慮した結晶成長速度式の検討	63
4.2.3	微結晶の付着による結晶成長機構の検討	67
4.3	第 4 章の要約	70
第 5 章	冷却式流動層型晶析装置を用いた結晶成長速度向上技術 の実用性に関する検証	71
5.1	実験装置および方法	73
5.1.1	結晶成長実験	73
5.1.2	分析方法	74
5.2	結果および考察	78
5.2.1	多数の種晶が懸濁する場合における母液中の微結晶数 と結晶成長速度との関係	78
5.2.2	結晶成長速度が向上した場合における結晶品質への影響	85
(1)	結晶形状	
(2)	液泡量	
5.3	第 5 章の要約	89
第 6 章	分級層型晶析装置を用いた結晶成長速度向上技術の 実用化に関する検討	90
6.1	実験装置および方法	94
6.1.1	実験装置	94
6.1.2	実験方法	94
6.2	結果および考察	97
6.2.1	一般的な蒸発式分級層型晶析装置における母液中の 微結晶数の把握	97
6.2.1.1	装置内位置による微結晶数の差	97
6.2.1.2	運転条件による微結晶数への影響	101
6.2.2	微結晶発生ポンプの設置による微結晶数向上効果	104
6.2.3	微結晶発生ポンプの設置による結晶成長速度向上効果	108
6.2.4	結晶成長速度の向上による結晶品質への影響	114
6.3	第 6 章の要約	116
第 7 章	総括および今後の展望	117
謝辞		122

第 1 章

緒論

1.1 本研究の目的

製造プロセスのコストを低減するためには、装置容積あたりの生産速度を向上させることが重要である。例えば塩水を蒸発させて塩を析出させる場合、装置容積あたりの生産速度は熱エネルギーの供給速度と原料塩水の濃度を高めればよい。しかし、製塩工業の場合においては、得られる塩の粒径が製品のスペックとなるため、生産速度を向上させた場合にも同じ粒径の塩を得る必要がある。

Fig.1-1¹⁾に、溶解度曲線を例示する。溶液の状態が溶解度曲線よりも下方にある場合が未飽和、上方にある場合が過飽和状態である。また、上方には準安定領域とよばれる濃度範囲があると考えられており、この領域において、溶液中に結晶が無い場合には、溶液は過飽和状態のまま保持されて結晶核は発生せず、溶液中に結晶が有る場合には、固体の析出は結晶成長が支配的となり、結晶核の発生は比較的少ない。準安定領域の上限は過溶解度曲線とよばれているが、生産する結晶や母液組成だけでなく、攪拌、装置材質など、様々な条件により異なる。準安定領域を超えると直ちに新たな結晶核が大量に発生し、溶液の濃度は準安定領域あるいは飽和濃度まで低下する。大量の結晶核が発生すると製品結晶の平均粒径は著しく低下するため、一般的に晶析操作は準安定領域の範囲内で操業される。

一方、連続晶析装置においては、(1-1)および(1-2)式に示すような2つの晶析設計理論式¹⁾が同時に成り立つ。

$$\frac{P}{\rho_c V'} = F'_v k_v l^{*3} I_1 \quad (1-1)$$

$$\frac{P}{\rho_c V'} = \frac{(1-\varepsilon) \left(\frac{dl}{dt} \right)_{av}}{l^* I_2} \quad (1-2)$$

ここで、 P : 生産速度[kg/h]、 ρ_c : 結晶の密度[kg/m³]、 V' : 装置体積[m³]、 F'_v : 核化速度[m⁻³h⁻¹]、 l^* : 製品粒径(代表径)[m]、 I_1, I_2 : ロジンラムラ分布における均等数 n の関数、 $(1-\varepsilon)$: 結晶懸濁密度[m³/m³]、 $(dl/dt)_{av}$: 平均結晶成長速度[m/h]、 k_v : 体積形状係数。

まず、(1-1)式に着目すると、製品の粒径分布を変えずに装置容積あたりの生産速度を向上させるためには、核化速度を生産速度と比例するように増加させる必要があることが判る。一般的には生産速度を向上させると核化速度が著しく上昇するため粒径は低下してしまう場合が多い。このため、工業的にはファイントラップなどの手法により核化速度を抑制することが有効と考えられる。一方、(1-2)式に着目する

と、製品の粒径分布を変えずに生産速度を向上させるためには、結晶懸濁密度と結晶成長速度との積を生産速度と比例するように増加させる必要があることが判る。このうち前者は、過剰に増大させてしまうと結晶の流動状態や分散性が悪化し、また、結晶同士の衝突頻度が増加するため、後者が低下する。一方、後者は母液の過飽和度が高いほど増加するが、準安定領域の範囲に収める必要があるため、装置、晶析条件ごとに上限値が存在すると考えられる。工業晶析装置において、既に両者は最適値で運転されていると考えれば、製品粒径を維持したまま大幅に生産速度を向上させることは、一見、不可能と思われる。

一方、晶析装置内において、目に見えないような微小な結晶(微結晶)が製品となる結晶に付着し、結晶の一部として取り込まれて粒径が大きくなる現象が報告されている(2.2項参照)。このとき、微結晶の付着現象を含めたみかけの結晶成長速度は、付着現象がみられない場合よりも高くなる。現状の工業晶析装置内においても母液中に微結晶を含んでいることから、付着現象が起きていると考えられる。微結晶の付着現象を促進、制御することができれば、母液中の過飽和度を増加させることなく、結晶成長速度を向上できることになり、装置容積あたりの生産速度が高い高効率な晶析技術、装置を開発することが可能となる。しかし、この現象を制御して実用化した報告は見当たらない。

著者は、製塩工業、すなわち、塩化ナトリウム晶析を対象に、微結晶の付着現象を利用して、従来よりも高い結晶成長速度を達成する手法、さらにその手法を導入した新しい工業晶析技術・装置について検討した。その結果、現状の製塩晶析装置における塩化ナトリウムの結晶成長速度 $50\mu\text{m}/\text{h}$ を数倍程度向上できることを明らかにした。本論文においては、その検討過程について報告する。

また、微結晶の付着による結晶成長速度向上の機構については不明な部分が多い。**Fig.1-2**に、結晶表面に微結晶が付着した場合の結晶成長の概念を示す。松岡¹⁾らの報告によると、結晶成長速度を促進するような微結晶は、結晶表面における集積過程において、通常結晶成長単位(分子、イオン、クラスターなど)と同様な挙動を示すと考えられている。また、長谷川ら¹¹⁾の報告によると、種結晶は粒径がほとんど変わらない過程と急激に増加する過程を繰り返して成長し、前者においては結晶表面に荒れを形成し、後者においては荒れが修復される。また、前者の時間は過飽和度のみに依存し、全成長過程における後者の割合は母液中の微結晶数が多いほど増加した。これらのことから、微結晶は種結晶表面のテラスに付着し、その後、過飽和により形成された荒れに移動して結晶格子内に組み込まれ、同時に荒れを修復す

ることで種晶が大きくなると示唆される。

ここで、微結晶が結晶成長に与える効果として、以下の 3 つの効果と考えられる。まず、微結晶の付着現象は、一般的な結晶成長よりも結晶成長単位が大きく、付着することによる結晶成長への寄与は通常の成長単位よりも高いと考えられる(効果 1)。また、付着と同時に荒れの修復が起きると考えると、微結晶の付着後に何らかの要因により、付着した微結晶を起点として結晶成長が促進されていると考えられる(効果 2)。一方、母液中における微結晶の発生は過飽和度を低下させるため、結晶成長速度を逆に抑制することが考えられる(効果 3)。このうち、効果 1 および効果 3 については、母液中に懸濁する微結晶の粒径分布および結晶成長速度を明らかにすることで、結晶成長への寄与を明らかにできると考えられる。本論文では、母液中に懸濁する微結晶の粒径を計測することにより、塩化ナトリウムの結晶成長における効果 1 から効果 3 の寄与率について考察した結果についても報告する。

一方、工業的に生産される塩化ナトリウム結晶の断面顕微鏡写真を **Fig.1-3** に示す。Fig.1-3(a)は通常の結晶写真であるが、(b)については、結晶内に空隙が多く、成長過程において多くの小さな結晶が凝集したことが推察される。このような結晶は結晶の硬度が低いために割れやすく、固結などの製品トラブルを引き起こす可能性が高い。微結晶の付着現象は凝集現象の一種であるとも考えられることから、高結晶成長速度条件において得られる結晶の品質については検証が必要である。本論文においては、検討過程で得られた結晶について、断面の観察と液泡量の測定を実施し、結晶成長速度を向上した場合の結晶品質への影響についても検討したので報告する。

- 1) 化学工学会、化学工学便覧第 7 版、P586
- 2) M. Matsuoka, “Secondary Growth Phenomena in Industrial Crystallization and Their Effect on Crystal Quality”, J. Chem. Eng. of Japan, 35, 11, pp. 1025-1037 (2002)
- 3) 日本粉体工業技術協会、“晶析プロセス・装置設計理論の応用と実践”、pp.51-58 (2001)

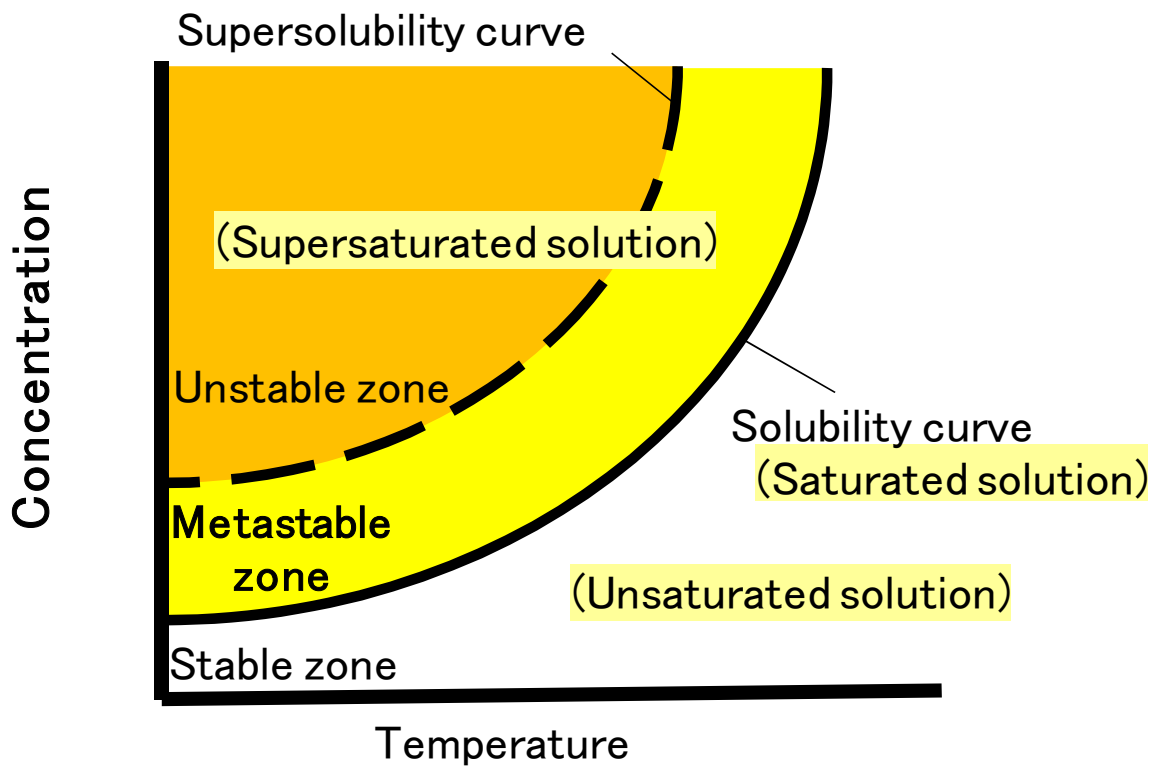
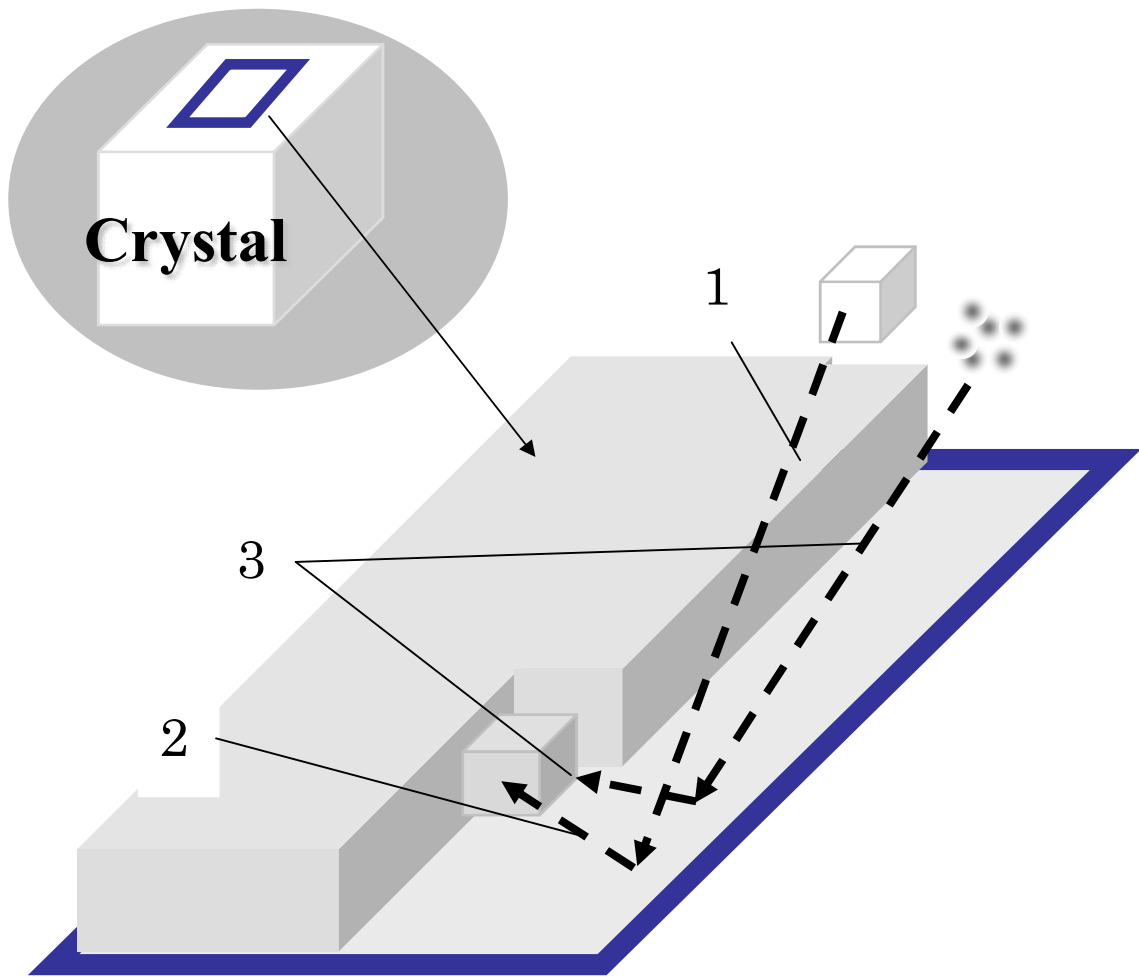
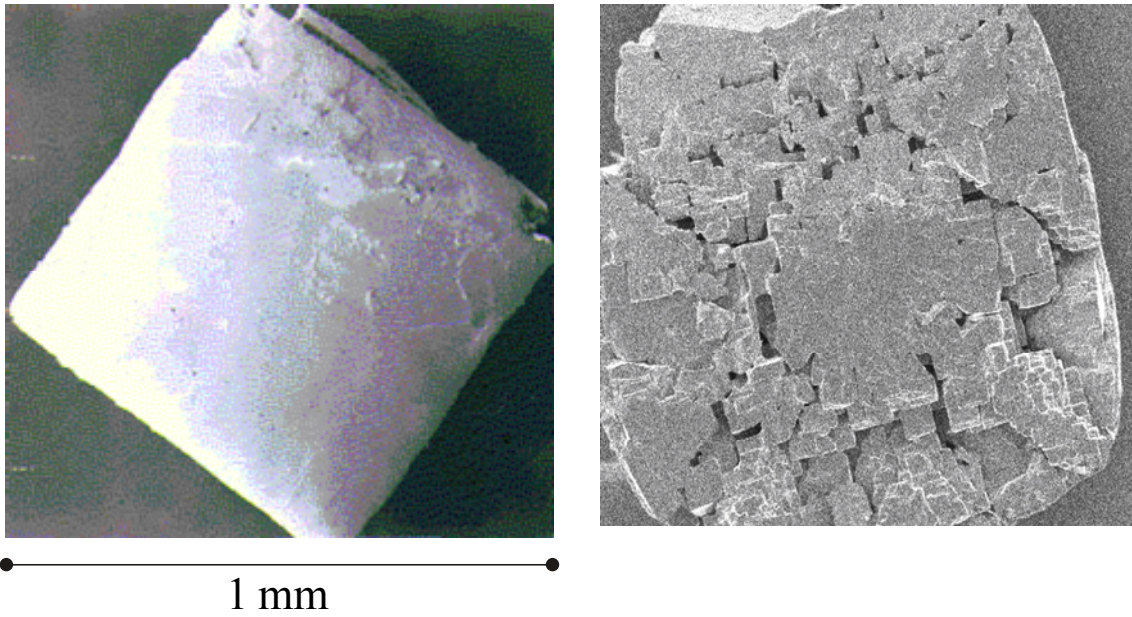


Fig. 1-1 Solubility curve and supersolubility curve



1. Adhesion on terrace
2. Move to roughness of crystal surface
3. Incorporation into crystal lattice with crystal growth unit as binder

Fig. 1-2 Adhesion of fine crystals on crystal surface



(a) Normal crystal (b) Agglomeration
**Fig. 1-3 Cross sections of sodium chloride
crystal by industrial crystallization**

1.2 本論文の構成と各章の概要

本論文は 7 章により構成され、各章の概要は以下の通りである。また、**Fig.1-3** に本論文の流れを示す。

[第 1 章] 緒論

本研究の目的と本論文の位置づけを示した。

[第 2 章] 研究の背景および既往研究

本研究の背景および既往研究について示した。

[第 3 章] 晶析母液に含まれる微結晶数と装置内に流動する種結晶の結晶成長速度との関係

塩化ナトリウム飽和溶液を母液として、容量 20mL の流動層型晶析装置に種結晶 1 個を滞留させる回分晶析実験を実施し、微結晶の発生由来や種晶の表面粗さが微結晶付着による結晶成長に与える影響について検討した。その結果、検討した範囲において、結晶成長速度は種晶の表面粗さや微結晶の発生由来によらず、過飽和度と母液中の微結晶数が高いほど増加することを明らかにした。

[第 4 章] 微結晶の粒径を考慮した結晶成長機構についての検討

母液をろ別したフィルターの顕微鏡観察により、微結晶の粒径分布を計測した。その結果、ロジック-ラムラ分布で整理した場合の均等数およびメジアン径は、1.1~2.3、約 3~6 μm であった。さらに、微結晶の結晶成長速度および核発生速度は低いこと、微結晶の粒径は母液の過飽和度が高いほど大きくなることが示された。

一方、微結晶の付着による結晶成長への影響として以下の 3 つの効果を仮定した。

(効果 1) 通常の成長単位と微結晶との体積差による成長単位増大効果

(効果 2) 付着した微結晶を起点とする結晶成長促進効果

(効果 3) 微結晶の発生・成長による過飽和度低下効果

計測された微結晶の代表粒径を同装置にて種晶を成長させた場合の結晶成長速度式へ適用し、見かけの結晶成長速度における効果 1 および効果 3 の寄与について推算した。その結果、効果 1 および効果 3 の寄与は極めて小さいことを明らかにした。このことから、微結晶の付着による結晶成長速度促進の主要因は、効果 2 であることが示唆され

た。

[第 5 章] 冷却式流動層型晶析装置を用いた結晶成長速度向上技術の実用性に関する検証

容量 5L の冷却式流動層型晶析装置を用いて、第 3 章の技術、すなわち、母液中の微結晶数を増加させることによる結晶成長速度向上技術の実用性について検証した。その結果、製塩母液相当の母液を用い、種晶を群として投入した場合においても、結晶成長速度は過飽和度および母液中の微結晶数の増加とともに増大することを確認した。また、高結晶成長速度条件で得られた結晶の液泡量については市販の製品結晶とほぼ同一とみなせた。これらのことから、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上させる技術について、その実用性が検証され、工業装置への適用が期待された。

[第 6 章] 分級層型晶析装置を用いた結晶成長速度向上技術の実用化に関する検討

第 3 章の技術を実用化する一例として、工業晶析装置の 1 種である分級層型晶析装置の下降管に渦巻きポンプを設置し、過飽和母液を連続的に抜き出すと同時にポンプ内のインペラで攪拌することで核発生させ、下降管へ再供給する方法について提案した。また、同装置の一種である容量 10L のクリスタル-オスロ型晶析装置を用いた検証試験を実施した。試験において、ポンプを設置しない場合には運転条件を変化させても母液中の微結晶数を大幅に増加させることはできず、ポンプを用いた場合には下降管内の母液の過飽和度および微結晶発生ポンプの吐出量が高いほど、母液中の微結晶数が増加した。また、結晶成長速度は、設置したポンプと既設の循環ポンプの吐出流量の比が 1 以下の範囲においてポンプを用いない場合よりも増加し、0.5 において最大値となった。このとき、結晶成長速度はポンプを用いない場合の結晶成長速度 $50\mu\text{m}/\text{h}$ の 3 倍 $150\mu\text{m}/\text{h}$ を達成した。これらのことから、クリスタル-オスロ型晶析装置などの分級層型晶析装置の下降管に微結晶発生用ポンプを設置し、その流速を制御することで製品となる結晶の結晶成長速度を制御できることを示した。

[第 7 章] 総括

本研究の総括を述べた。

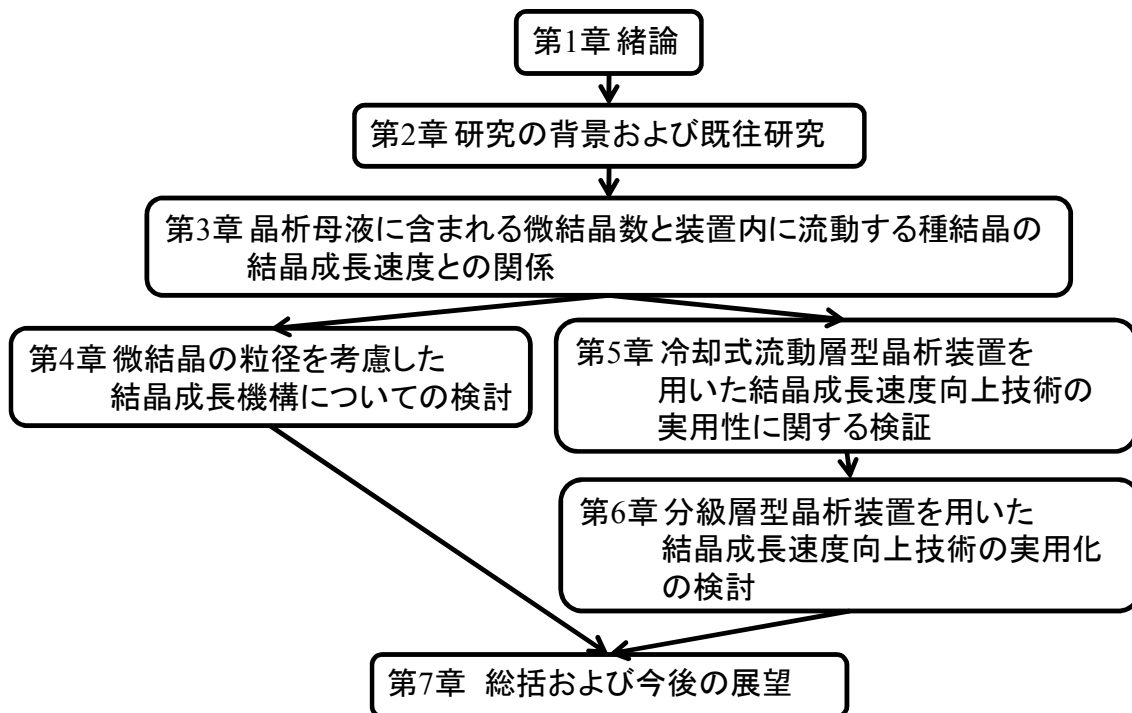


Fig. 1-3 本論文の流れ

1.3 本論文を構成する参考資料リスト

< 報文 >

1. 正岡功士、長谷川正巳、“微結晶の付着現象による結晶成長速度向上の検討”、日本海水学会誌、61(1)、pp.29(2007)
2. 正岡功士、長谷川正巳、尾上薫、“微結晶の付着現象による結晶成長速度向上の検討(第2報)ー結晶表面粗さおよび微結晶の発生由来が結晶成長速度に与える影響の検討ー”、日本海水学会誌、63(5)、pp.343(2009)
3. K. Masaoka, R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama, “Enhancement of Crystal Growth Rate for Classified Bed Type Crystallizer Using Adhesion Phenomena of Fine Crystals”, *J. Chem. Eng. Japan*, 47, 1, pp.78 (2014)
4. 正岡功士、三角隆太、仁志和彦、上ノ山周“微結晶の付着現象を伴う結晶成長機構に関する検討”、日本海水学会誌(投稿中)

< 国際学会 >

1. K. Masaoka, M. Hasegawa and K. Onoe, “Effect of adhesion by suspended fine crystals on crystal growth rate of sodium chloride”, 17th International Symposium on Industrial Crystallization (Maastricht, Netherland, 2008)

< 特許 >

1. 特願 2012-180171、“結晶成長速度向上方法、及び分級層型晶析装置”、正岡功士、峯尾隼人、長谷川正巳

< 国内学会 >

1. 正岡功士、吉川直人、長谷川正巳、“微結晶の付着挙動を利用した塩化ナトリウム結晶の生産速度の向上(第1報)ー冷却式流動層型晶析装置を用いた懸濁微結晶数と結晶成長速度の関係の検討ー”、日本海水学会第57年会(2006)
2. 正岡功士、長谷川正巳、“塩化ナトリウム結晶生産における結晶成長速度の向上と結晶品質への影響”、化学工学会徳島大会(2006)
3. 正岡功士、長谷川正巳、“塩化ナトリウム結晶生産における結晶成長速度の向上と結晶品質への影響”、第2回国際粉体技術フォーラム

ム(2006)

4. 正岡功士、尾上薫、長谷川正巳、“微結晶の付着挙動を利用した塩化ナトリウム結晶の生産速度の向上(第2報)-攪拌操作で発生した結晶核が結晶成長速度におよぼす影響-”、海水学会第59年会(2008)
5. 正岡功士、吉川直人、長谷川正巳、“結晶の付着挙動を利用した塩化ナトリウム結晶の生産速度の向上(第3報)-オスロ型晶析装置内の微結晶数分布の検討-”、日本海水学会第61年会(2010)
6. 正岡功士、吉川直人、長谷川正巳、“微結晶の付着挙動を利用した塩化ナトリウム結晶の生産速度の向上-オスロ型晶析装置における母液中の微結晶数増大法の検討-”、日本海水学会第62年会(2011)
7. 正岡功士、峯尾隼人、吉川直人、長谷川正巳、“逆円錐型晶析装置における微結晶の付着現象を利用した結晶成長速度の向上”、化学工学会第44回秋季大会(2012)

<依頼原稿>

1. 正岡功士、“海水を原料とした製塩技術”、分離技術、vol.43、No.4(2013)

<招待講演>

1. K. Masaoka, M. Hasegawa and K. Onoe、“Effect of Adhesion by Suspended Fine Crystals in Crystal Growth rate of Sodium Chloride”、4th international Symposium on Industrial Crystallization Inspiring Powder Technology, pp.27-34(2008)
2. 正岡功士、“微結晶の付着現象を利用した結晶成長速度の促進に関する検討”、平成25年度第3回晶析分科会(2013)

<社内研究報告>

1. 正岡功士、長谷川正巳、吉川直人、“流動層型晶析装置を用いた塩化ナトリウムの結晶成長速度向上の検討”、06-108(2006)
2. 正岡功士、長谷川正巳、“母液中の懸濁微結晶数の計測法についての検討”、08-112(2008)
3. 正岡功士、岩崎哲夫、滝山博志、“実機オスロ型晶析装置における母液中の微結晶数の調査”、11-109(2011)

<助成研究報告>

1. 長谷川正巳、正岡功士、“微結晶の付着現象による結晶成長速度向上の検討”、ソルトサイエンス研究財団助成研究報告書、理工学プロジェクト(2003-2005)、食塩晶析工程の高効率化、pp.33-42(2007)
2. 長谷川正巳、正岡功士、“晶析装置設計線図を用いた分級層型晶析装置の設計”、ソルトサイエンス研究財団助成研究報告書、理工学プロジェクト(2003-2005)、食塩晶析工程の高効率化、pp.73-74(2007)

<助成研究発表会>

1. 長谷川正巳、正岡功士、“母液組成による製品結晶品質への影響—微結晶の付着現象を利用した高結晶成長速度の向上と結晶品質への影響—”、ソルトサイエンス研究財団 H17 年度助成研究発表会(2006)

第 2 章

研究の背景および既往研究

2.1 日本の製塩工業および製塩晶析技術の現状¹⁾

塩は代替できない必須ミネラルであり、苛性ソーダを始めとした非常に多くの化学製品の原料としても重要な資源である。このため、世界的な人口増加、経済発展とともに消費量が増大している。消費されている塩のほとんどは、ヨーロッパや中国などの地下に存在する岩塩層から採鉱される岩塩と、メキシコやオーストラリアなどの乾燥地帯に作られた広大な塩田により海水を乾固させる天日塩である。この内、食用塩は岩塩、天日塩を溶解、再結晶により精製して作られるのが一般的である。

一方、日本には岩塩層はなく、また、降水量が多く湿度が高いことなどから、海外のような天日塩田を作ることはできない。このため、古来、日本では、海水を濃縮するための小規模な塩田を作り、得られた濃縮海水を蒸発晶析することで塩を得てきた。現在では、海水の濃縮工程はイオン交換膜電気透析法に替わり、生産性が飛躍的に向上した。しかし、塩分濃度 3%の海水を原料として塩を生産している日本は、更なる効率的な製塩法の構築に取り組む必要がある。

本項では、(財)塩事業センター海水総合研究所の前身である、専売公社小田原製塩試験場で開発され、現在も日本で消費される食用塩の大部分を生産するイオン交換膜法製塩について概説する。

Fig. 2-1 に、イオン交換膜法製塩(以下、イオン製塩)の工程概要を示す。工程は、ろ過装置、イオン交換膜電気透析装置(以下、電気透析装置)、晶析装置、遠心分離機、乾燥機など、多くの分離工程が集合して構成される。イオン製塩においては、電気透析装置には電力、晶析装置には蒸気が必要となるため、発電設備を設置してボイラーからの発生蒸気をタービンに供給して発電し、背圧蒸気は晶析装置の熱源とする。また、少ない背圧蒸気で多くの晶析装置を稼働させることが可能な、3重あるいは4重の真空式多重効用にて運転される。イオン製塩の工場は、昼夜連続運転を実施しており、年1、2回の定期点検・修理において各2週間ほど停止する以外は、数か月連続運転を実施している。

年間生産量 20 万トンの平均的な生産能力を持つ製塩工場の場合、ろ過装置は海水を時間当たり約 3,500m³ 処理する。取水海水は砂ろ過装置に送られ、2 段の砂ろ過により、土砂成分や濁質物が除去され、清澄化された海水は電気透析装置に送られて濃縮される。このとき、砂ろ過装置のろ過面積は約 730m² と膨大となる。

Fig.2-2 に、電気透析装置の仕組みを模式的に示す。塩化ナトリウムなど、海水中の無機塩類の多くは、イオンとして存在する。電気透析装置には、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とが交互に配置し、装置に海水を供給して、両端に直流電圧をかけるとイオンが移動する。ここで、陽イオンは陽イオン交換膜のみ、陰イオンは陰イオン交換膜のみ透過できるので、電気透析装置内部ではイオンが増加する部屋(濃縮室)と減少する部屋(希釈室)とが交互に作られる。濃縮室から 20%程度の塩分濃度となったかん水が連続的に抜き出される。イオン交換膜の 1 枚当たりの有効膜面積は 1~2m² 程度であり、電気透析装置 1 基あたりの膜対数 2,000~2,500 対、総膜面積は陽・陰イオン交換膜を合わせると約 120,000m² にも及ぶ。

得られたかん水は晶析装置に送られ、蒸発法により結晶化される。**Fig.2-3** にイオン交換膜法製塩で用いられる晶析装置を示す。装置は何れも外部循環方式であり、容積は数百 m³ である。正循環型は、完全混合を目指して設計されており、装置の下部からスラリーを抜き出し、上部に循環する。正循環型により製造される結晶は、循環ポンプによる破碎の影響を大きく受けるため、あまり大きくなりず、食塩クラス(平均粒径 0.3~0.5mm)となる。逆循環型は、スラリーが上部から抜き出されて下部に循環する。逆循環型により製造される結晶は、装置内の上昇流により僅かに分級されるため、正循環より大きい中粒塩(平均粒径 0.5~0.8mm)となる。オスロ型は、胴径の大きな育晶器を有し、結晶を循環系に溢流させない。このため、循環ポンプによる破碎が無く、また、過飽和度の制御が比較的容易なため、製造される結晶は、大粒塩(0.8mm 以上)とすることができる。

イオン製塩では、かん水中に塩化ナトリウム以外にも、海水由来の無機成分(カリウム、カルシウム、マグネシウムなど)が含まれている。かん水を濃縮すると、これらの成分が濃縮され、まず、最も濃度の高い塩化ナトリウムが析出する。このため、晶析装置の内部には、塩化ナトリウム以外の成分が濃縮される。濃縮が進むと、塩化カリウムが飽和濃度を超えて析出し、製品純度が低下するため、析出前に苦汁(にがり)として系外に排出する。結晶化された塩は、遠心分離機により脱水されて、そのまま、あるいは乾燥されて製品となる。

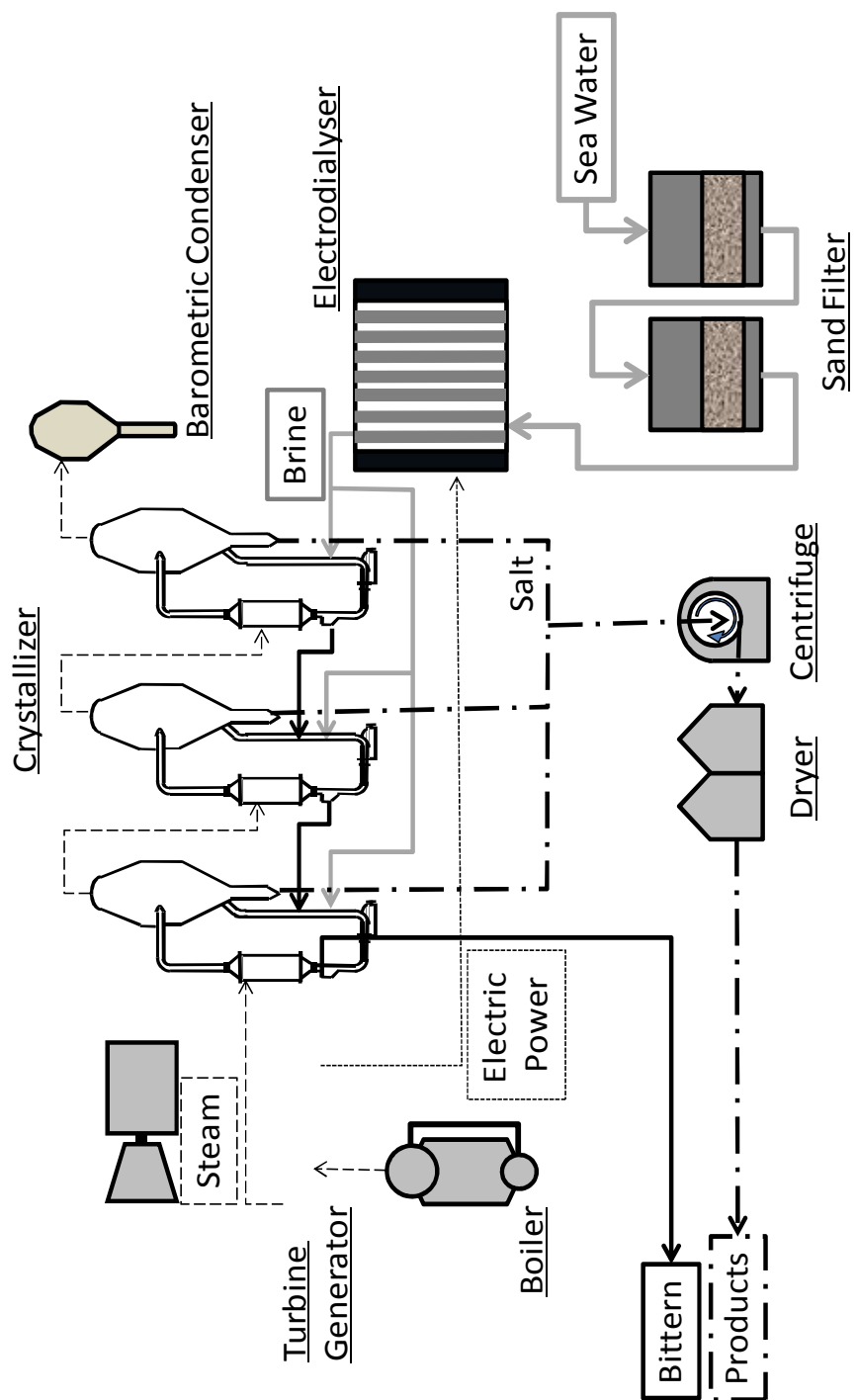


Fig. 2-1 Salt manufacture by ion exchange membrane

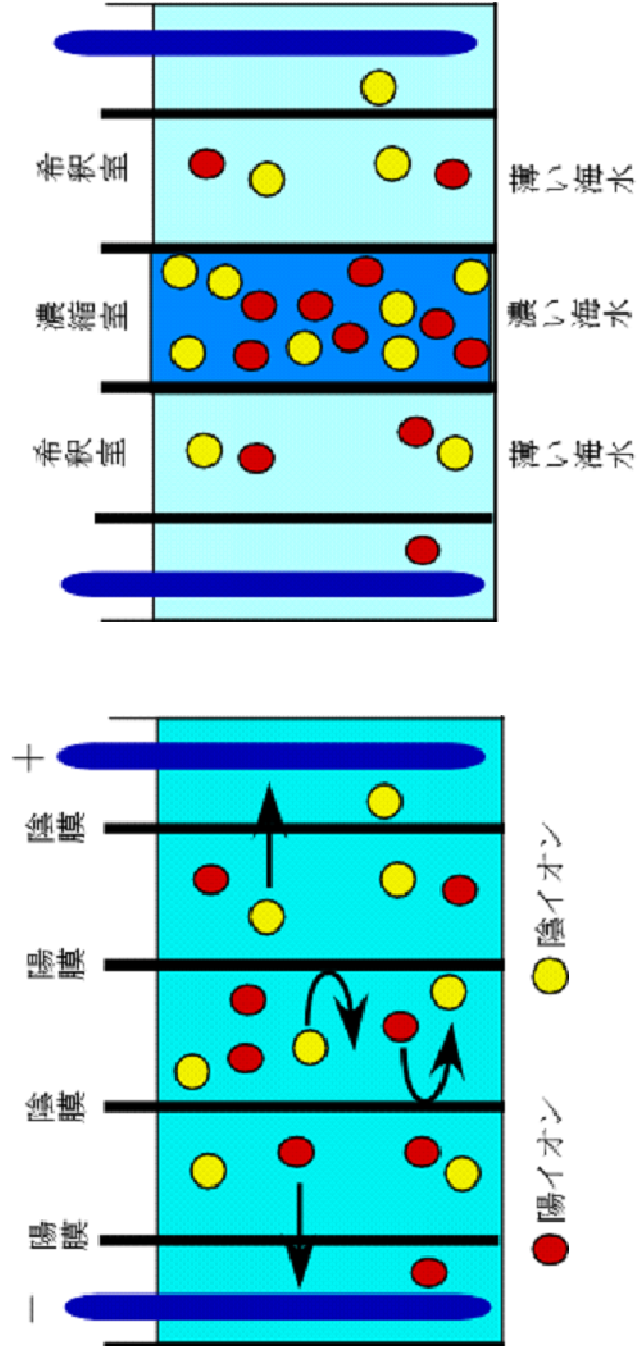


Fig. 2-2 Ion exchange membrane and electro dialyzer

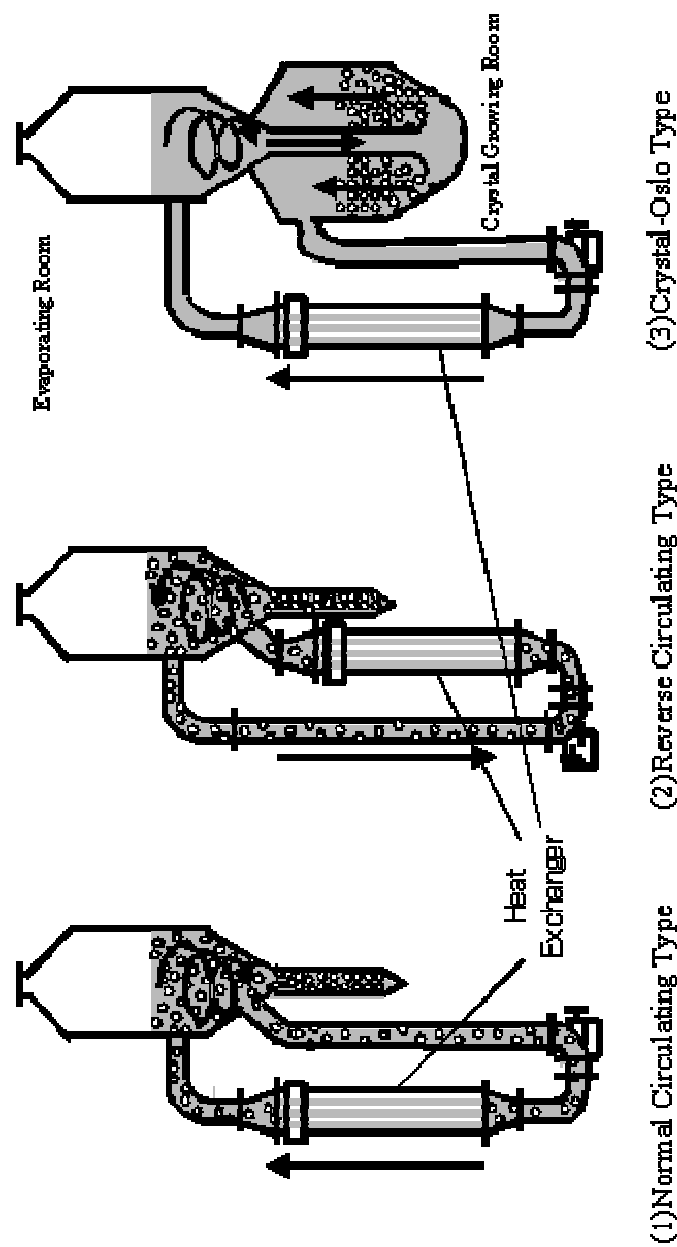


Fig. 2-3 Crystallizer for salt making process

イオン製塩は実用化から 40 年を経過し、装置の改良や運転方法の面においては既にほぼ最適化されたと考えられており、画期的な技術革新は難しいのではないかとされている。そこで、海水総合研究所では、新規海水濃縮法や晶析法について調査、検討した。その結果、海水を原料とした製塩法としては、やはりイオン製塩が最も効率的であるとの結論に至った^{1,2)}。したがって、イオン製塩をベースとして、各分離プロセスの改善、効率化を実施していくことが重要であると考えられる。

分離プロセスのうち、晶析装置における効率化として生産速度を高めることが挙げられる。一般的な蒸発装置における生産速度は、加熱エネルギーの投入量と原料液濃度で決定される。晶析装置においては、これに加えて、得られた結晶が所望の粒径分布を有している必要がある。連続晶析装置の生産速度を増加させるために加熱蒸気の投入量を大幅に増加させると、平均粒径が大幅に低下する。この要因は結晶の装置内における滞留時間の短縮と、新たな結晶核の大量発生であると考えられる。このため、晶析装置の生産速度を向上させるためには、晶析装置の容量を大きくして懸濁結晶の量を多くする方法が一般的である。裏を返せば、装置容積あたりの生産速度が高い晶析装置を開発することこそが、晶析プロセスの効率化であると考えられることができる。本研究により、微結晶の付着現象を利用して結晶成長速度を大幅に向上することができれば、装置容積あたりの生産速度が高い高効率な晶析技術、装置を開発することが可能となると考えられる。

- 1) 正岡功士、“海水を原料とした製塩技術”、分離技術、43、4、pp.8-13 (2013)

2.2 微結晶の付着現象に関する既往研究

母液中に存在する微結晶により、結晶成長速度が向上する現象については、カリミョウバン-水系、塩化ナトリウム-水系、m-クロロニトロベンゼン-アセトン系において報告がある¹⁾。その多くは、日本の研究者によるものである。

豊倉ら^{2,3)}、清水ら⁴⁾は、攪拌機を備えた流動槽型晶析装置におけるカリミョウバン結晶群の結晶成長速度を測定して、単一粒子の場合と比較した。微粒子の存在しない単結晶の場合と比較して、微粒子の存在する場合には結晶成長速度が増加したことを報告した。

松岡ら⁵⁾は、過飽和溶液中に固定した結晶の成長過程を観察し、溶液中に核発生が生じた直後に結晶成長速度が急激に増加したことを報告した。松岡らは、このような現象を示す微結晶をマイクロクリスタルと呼んでいる。カリミョウバン-水系において、硫酸アルミ水溶液と硫酸カリウムを混合することで得られた微結晶を母液に添加した結果、添加量が多いほど、また、微結晶発生からの経過時間が短いほど、結晶成長速度の促進効果は高かった。さらに、母液中に存在している微結晶が検出できるサイズまで成長した数を計測した結果、種結晶が存在している場合には存在していない場合よりも減少した⁶⁾。表面集積過程律速の条件において、一次核は二次核よりも著しく結晶成長速度を促進することを報告した。このことから、松岡ら¹⁾は、微結晶はマクログロスユニットとしての働きがあるとする概念を提案している。微結晶は成長サイトに入り込み、イオンや分子といった通常の結晶成長単位よりも大きい成長単位となる。たとえば、微結晶が数千個のイオンや分子により構成され、その大きさが分子の数十倍であったとしても、それらはあたかも通常の結晶成長単位と同じように、過飽和溶液や結晶表面を拡散することができるという考え方である。

長谷川ら¹¹⁾は、塩化ナトリウム-水系において、過飽和溶液の流れの中に固定した塩化ナトリウムの種結晶の成長過程を観察した結果を報告している。長谷川らは、微結晶のことを仮想核と呼んでいる。この報告において、種結晶は粒径がほとんど変わらない過程と急激に増加する過程を繰り返して成長した。このとき、前者においては結晶表面に荒れを形成し、後者においては荒れが修復された。また、前者の時間は過飽和度のみに依存するのに対し、結晶成長時間における後者の割合は母液中の微結晶数が多いほど増加することを示した。これらのことから、微結晶は過飽和により形成された荒れに付着し、同時に

荒れを修復しながら粒径が大きくなることが示唆される。

一方で、このような結晶成長現象は、凝集現象により結晶が大きくなることに類似しているため、液泡量の増加など、品質の劣化が懸念される。横田ら⁷⁾は、塩化ナトリウムにおいて、数十 μm 程度の小結晶（著者らが想定している微結晶よりも大きい結晶と考えている）の付着する現象を観察した。加えて、斉藤ら⁸⁾は、このような小結晶が結晶表面に付着した時においても、結晶成長速度が向上することを報告した。このとき、結晶表面には、液泡の原因となる凹凸の形成が観察された。この現象は結晶表面における結晶格子の欠損と説明されており、液泡の形成を引き起こす。一方、松岡ら⁵⁾は、小結晶を流れの中に種結晶を固定する成長実験を実施し、これらの欠損が流れの上流面だけに観察され、結晶成長の促進は下流面においても同程度であったことを報告している。すなわち、小結晶の埋没は上流面においてのみ欠損を誘発していることを示している。また、滝山ら⁹⁾は、付着する微結晶が大きくなければ、欠損が起こらないことを報告している。これらのことから、松岡ら¹⁰⁾は、あまりに大きな粒子が付着しなければ結晶は欠損が起こらず、結晶成長速度が促進されても完全な単結晶として成長できると述べている。このような欠損を引き起こすかどうか、凝集現象とマクログロスユニットによる成長との境界であると考えられる。

ここまで述べた通り、微結晶をマクログロスユニットとして考える概念や、結晶成長速度の向上が図れることは報告されているが、工業晶析装置への応用を試みた研究はあまり報告されていない。長谷川ら¹¹⁾は、塩化ナトリウム-水系において、過飽和溶液流れに種晶を固定する成長実験を実施し、母液中の微結晶数、過飽和度と結晶成長速度の関係について実験式を提出している。この実験式に従えば、晶析装置内においても母液中の微結晶数と過飽和度を高めれば結晶成長速度を高めることができると考えられる。

$$(dl/dt)_{AV} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad (2-1)$$

A : $1.93 \times 10^{-3} [(\text{kg-H}_2\text{O/mol})\text{m/h}]$ 、B : $4.91 \times 10^{-11} [(\text{kg-H}_2\text{O/mol})\text{m}^4/\text{h}]$ 、
(dl/dt)_{AV} : 結晶成長速度 [m/h]、 N_{fine} : 微結晶数 [m^{-3}]、 ΔC : 過飽和度 [mol/kg-H₂O]

1) M. Matsuoka, Y. Abe, H. Uchida and H. Takiyama, "Mechanism of

- Growth Rate Enhancement by Micro-crystals for the Potash alum-water System”, *Chemical Engineering Science*, 56, pp.2325-2334 (2001)
- 2) K. Toyokura, T. Kikuchi and Y. Aoyama, “Behavior of Fines in Supersaturated Solution”, *Industrial Crystallization* 84, in S. J. Jancic and E. J. de Jong (Eds.), pp. 37-42, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, Netherlands (1984)
 - 3) K. Toyokura, S. Takeuchi and H. Sakai, “Effect of Suspended Crystals on Effective Secondary Nucleation in Supersaturated Solution”, *World Congress III of Chem. Eng.*, pp. 1020-1023, Tokyo, Japan (1986)
 - 4) K. Shimizu, “Chemical Engineering Approach to Phenomena in Batch Crystallization”, Ph. D. Thesis, Tohoku University, Japan (1989)
 - 5) M. Matsuoka and K. Tanishima, “Growth Kinetics and Behavior of NaCl Single Crystals in Supersaturated solutions”, *The 7th Symposium on Salt*, Vol. 2, pp. 177-182, Kyoto, Japan (1993)
 - 6) T. Shimaoka, H. Takiyama and M. Matsuoka, “Growth Rate Enhancement of Sodium Chloride Crystals by Newly Born Microcrystals in Supersaturated Solutions”, *Chem. Eng. Symp. Ser.*, 49, pp.58-63 (1995)
 - 7) M. Yokota, N. Saito, J. Hirai, A. Sato and N. Kubota, “Crystal Growth Rate Enhancement Caused by Adhesion of Small Crystals”, *AIChE.*, 43, pp. 3264-3270 (1997)
 - 8) N. Saito, M. Yokota, A. Sato and N. Kubota, “Formation of Liquid Inclusion in Single Sodium Chloride Seed Crystal Triggered by Adhesion of Small Crystals and Its mechanism”, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 24(3), pp.486-490 (1998)
 - 9) H. Takiyama, N. Tezuka, M. Matsuoka, R. I. Ristic and J. N. Sherwood, “Crystal Growth rate Enhancement by Micro-crystals and Quality of Resulting Potash Alum Crystals”, *J. Crystal Growth*, 192, pp.439-447 (1998)
 - 10) M. Matsuoka, “Secondary Growth Phenomena in Industrial Crystallization and Their Effect on Crystal Quality”, *J. Chem. Eng. of Japan*, 35, 11, pp. 1025-1037 (2002)
 - 11) M. Hasegawa and K. Toyokura, “Effect of Imaginary Nuclei in Supersaturated Solution of NaCl on Crystal growth rate”, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **50**, pp.131 – 135 (1996) (Japanese)

第 3 章

晶析母液に含まれる微結晶数と装置内に
流動する種結晶の結晶成長速度との関係

第2章2項において述べた通り、マクログローユニットの概念やその利用により結晶成長速度を向上できることは既に明らかになっているが、工業晶析装置への応用を試みた研究はあまり報告されていない。一方、長谷川ら¹⁾は、塩化ナトリウム-水系において、過飽和溶液流れに種晶を固定する成長実験を実施し、母液中の微結晶数、過飽和度と結晶成長速度の関係について実験式を提出している。

$$(dl/dt)_{AV} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad (3-1)$$

A : $1.93 \times 10^{-3} [(\text{kg-H}_2\text{O/mol})\text{m/h}]$ 、B : $4.91 \times 10^{-11} [(\text{kg-H}_2\text{O/mol})\text{m}^4/\text{h}]$ 、
(dl/dt)_{AV} : 結晶成長速度[m/h]、N_{fine} : 微結晶数[m⁻³]、ΔC : 過飽和度
[mol/kg-H₂O]

この実験式に従えば、晶析装置内においても母液中の微結晶数と過飽和度を高めれば結晶成長速度を高めることができることが判る。本実験式を実用的な晶析装置に適用するためには、松岡らが報告しているような微結晶の種類、付着される側の種晶の種類や流動状態が本実験式に与える影響について検討する必要がある。

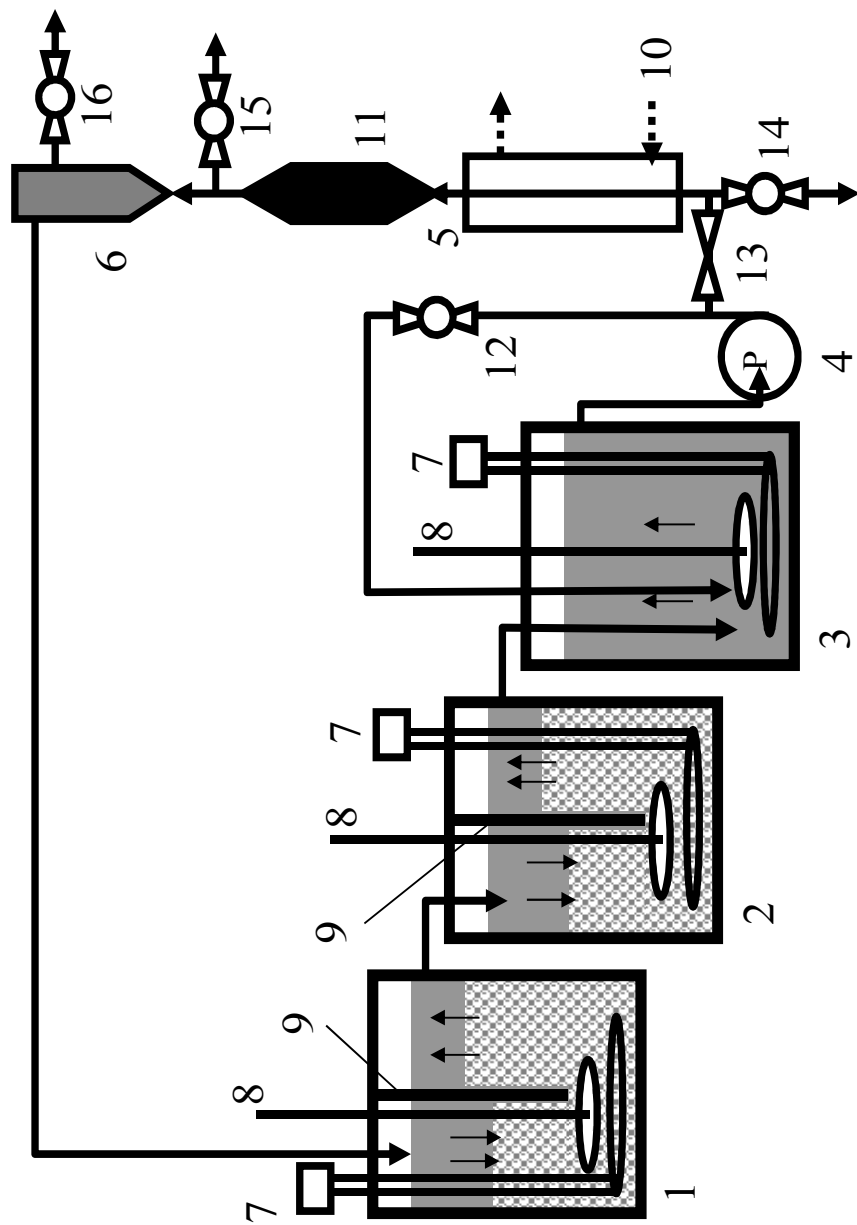
そこで、著者らは長谷川らの検討を基に、流動層型晶析装置内に塩化ナトリウム結晶1個を滞留させる回分晶析実験を実施した。本報では、微結晶の発生由来や付着される側の種晶の表面粗さが微結晶付着による結晶成長に与える影響について検討した結果を報告する。

3.1 実験装置および方法

本検討に用いた実験装置を **Fig.3-1** に示す。装置は容量 30 L のタンク 1、2、3、ポンプ 4、熱交換器 5、微結晶発生装置 11 および晶析器 6 により構成される。晶析器は内径 16[mm]、高さ 30[mm]の円筒形で、底部は逆円錐形である。

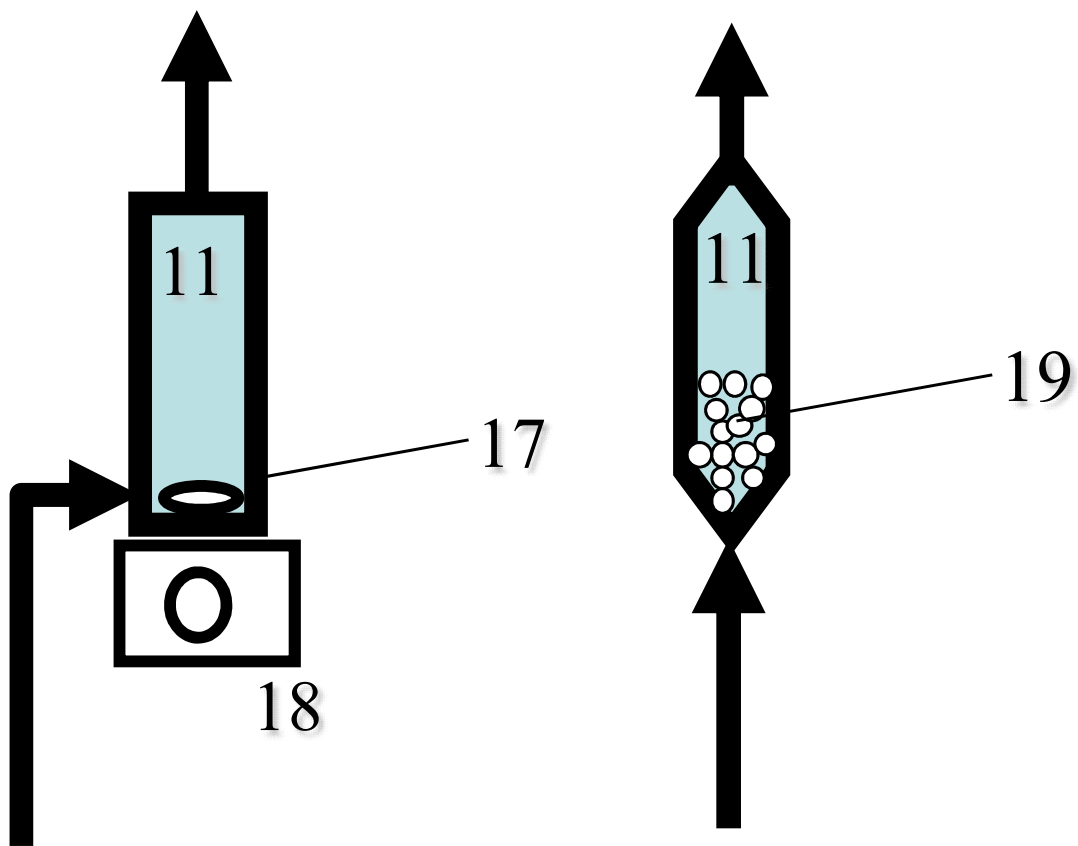
タンク 1 に塩化ナトリウム飽和水溶液を供給し、所定の液温 T_1 にて 10~20[kg]の塩化ナトリウム結晶(特級精製塩)を攪拌機にて懸濁させた。タンク内には邪魔板を設置し、タンク上部から供給される循環液は一旦タンク底部まで下降し、結晶の懸濁層を通過した後に上昇してタンク 2 へ溢流した。ここで、上昇流の平均流速は 2.4[mm/min]であり、平均粒径が 300~400[μm]である懸濁結晶は溢流液に混入することなく分離された。なお、タンク 2 の構造、液温 T_2 などの操作条件はタンク 1 と同様とした。タンク 2 からの溢流液をタンク 3 底部に導入し、槽内を上昇させタンク上部より抜出した。ここで、タンク 3 は、タンク 1、2 よりも高い温度 T_3 で保持した。なお、各タンクの液温はタンク中央で計測し、 $\pm 0.1\text{K}$ の精度でコントロールした。循環流量は $82\pm 7[\text{mL}/\text{min}]$ になるようにバルブ 13 を調節した。溶液は熱交換器と微結晶発生装置を通過して晶析器底部へ供給され、晶析器内を平均流速 410[mm/min]にて上昇した。溢流液はタンク 1 に戻され系内を循環した。各タンクの液温および循環流量が安定してから 24 時間経過後に、熱交換器に冷却液を流して晶析器内の液温 T_c が $323.2\pm 0.1[\text{K}]$ となるように制御した。

微結晶発生器の概要を **Fig.3-2** に示す。本報では、微結晶の発生由来が結晶成長に与える影響を検討するため、攪拌型(1)および 2 次核化型(2)の 2 種類の微結晶発生装置を用意した。攪拌型は内径 16[mm]、高さ 100[mm]の円筒形で、底部にはマグネティックスターラーと攪拌子を備え、過飽和状態の母液を攪拌することにより微結晶を発生させる構造とした。一方、2 次核化型は内径 16[mm]、高さ 100[mm]の円筒形、底部は逆円錐形であり、内部には平均粒径 350[μm]程度の塩化ナトリウム結晶を所定量懸濁させ、過飽和状態の母液が流動層を通過して 2 次核を発生させる構造とした。



1. Tank 1, 2. Tank 2, 3. Tank 3, 4. Pump, 5. Heat exchanger, 6. Crystallizer, 7. Heater, 8. Agitator, 9. Baffle plate, 10. Coolant, 11. Fine crystals generator, 12-16. Valves

Fig. 3-1 Experimental apparatus



(1)Stirring type (2)Secondary nucleation type

11. Fine crystals generator, 17. Stirring bar,
18. Magnetic stirrer, 19. NaCl crystals

Fig. 3-2 Fine crystals generator

Table 3-1 Conditions of experiment 1

No.	T_1, T_2 [K]	T_3 [K]	$T_3 - T_2$ [K]	T_c [K]	Flow rate [mL/min]
1		328.2	0.0		
2		333.2	5.0		
3		338.2	10.0		82
4		343.2	15.0		
5	328.2	328.2	0.0	323.2	
6		333.2	5.0		
7		338.2	10.0		246
8		343.2	15.0		

3.1.1 微結晶数抑制実験 (予備実験)

微結晶の発生由来を検討するためには、晶析器に供給される母液中の微結晶が微結晶発生装置によって発生したものに限定される必要がある。そのため、タンク 1 および 2 から供給される母液中に含まれる微結晶を一旦除去する必要がある、著者らはタンク 3 において液温を上昇させて未飽和状態とし、微結晶を溶解することを考え、タンク 3 の液温を決定するための予備実験を実施した。このとき、微結晶発生装置は設置せず、**Table 3-1** に示す条件にて装置を操作した。装置操作が定常状態に達した後、323[K]に予熱した 25[mL]三角フラスコ内にバルブ 14 から装置内溶液をサンプリングし、既報¹⁾に従って懸濁微結晶数を計測した。また、予め恒量にして重量を計測した 50[mL]三角フラスコにバルブ 14 から装置内溶液をサンプリングして、140[°C]にて恒量になるまで乾燥した。この乾燥前後の重量の差を溶液の水の重量、乾燥後の重量と風袋重量との差を溶液中に存在する塩化ナトリウム重量と考えて、塩化ナトリウム濃度を計測した。

3.1.2. 結晶成長実験

(1) 種晶表面状態の影響の検討

結晶成長実験における装置の運転条件を **Table 3-2** に示す。このうち、No. 1、3、7 および 9 の条件について、表面状態の異なる種晶 3 種類を用いて成長実験を実施した。

3 種類の種晶のうち 2 種類は工業晶析装置で製造した塩化ナトリウム結晶(以降、工業結晶と略記)を用い予めふるいで 710~850[μm]に分級して使用した。このうち 1 種類はそのまま(種晶 (a))、もう 1 種類はイオン交換水中に 3 秒間浸漬して表面を溶解させる溶解操作を実施した(種晶 (b))。残りの 1 種類は予め緩やかな過飽和条件下に静置してゆっくりと成長させた約 800[μm]の塩化ナトリウム結晶で、上記の溶解操作を実施して使用した(種晶 (c))。なお、上記全ての溶解操作は種晶投入直前に実施した。

攪拌型微結晶発生装置を設置して装置の操作条件が安定したことを確認した後、攪拌型発生装置のスターラー電源を投入した。30[min]以上経過後に、バルブ 17 から溶液をサンプリングし、予備試験と同様の方法で微結晶数および塩化ナトリウム濃度を計測した。それとは別に、種晶 1 個を晶析装置内に供給して所定時間滞留させた。所定時間経過後、種晶をバルブ 16 から回収し、すばやく吸引ろ過脱水した。

実験前後の種晶の顕微鏡写真を撮影し、投影面積を画像解析装置にて計測し、その平方根を粒径として算出した。また、実験後の結晶および3種の種晶と同一の方法により用意した結晶について、走査型レーザー顕微鏡を用いて結晶表面の3次元写真を撮影して表面粗さを計測するとともに、結晶を剃刀にて半分に切断し、その切断面写真を撮影した。

(2) 微結晶発生由来の影響の検討

Table 3-2 の全ての条件において、前述の微結晶発生装置を設置した結晶成長実験を実施した。

所定の微結晶発生装置を設置し、装置操作が定常状態になったことを確認し微結晶発生装置を始動させた。すなわち、攪拌型発生装置のスターラー電源を投入、あるいは2次核化型発生装置に塩化ナトリウム結晶を供給した。1時間運転した後、前項と同様に結晶成長実験を実施した。種晶には溶解操作を行った工業結晶を使用した。また、比較として、微結晶発生装置を設置せずに、熱交換器にて高い過飽和度を与えた条件についても同様に実験を実施した。

Table 3-2 Conditions of experiment 2 $T_C = 323.2 \text{ K}$ 、 $T_3 = T_2 + 10 \text{ K}$ 、Flow rate= 82 mL/min

No.	$T_1 - T_C$ [K]	Growth period [min]	Fine crystals generator		
			Type	Stirrer output volume [%]	Suspended crystals [g]
1				0	
2	1.0	90		10	
3				100	
4			Stirring type	0	
5	3.0	30		10	-
6				100	
7				0	
8	5.0	18		10	
9				100	
10					0
11	1.0	90	Secondary nucleation type		0.2
12				-	2
13					0
14	5.0	18			0.2
15					2
16	10.0	9	No generator		
17	20.0	4.5		-	-
18	30.0	3			

3.2 結果および考察

3.2.1 小型晶析装置における母液中の微結晶数の制御方法

3.2.1.1 タンク 3 における微結晶溶解

予備試験の結果から得た試料溶液中の懸濁微結晶数と T_3-T_2 との関係を図 3-3 に示す。 T_3-T_2 が 10[K]以下の範囲では $3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^3$ [kg-solution⁻¹]程度にまで減少したが、10[K]以上では微結晶の減少割合は小さく、測定値のバラツキが認められた。ただし、微結晶数が 1×10^3 [kg-solution⁻¹]の場合、サンプリング用の 25[mL]三角フラスコに存在する微結晶数は 25 個程度であり、10[K]以上の条件下でのバラツキについては測定誤差であると推定した。本結果から、タンク 3 における昇温操作は微結晶の溶解に効果があり、また、循環流量の違いにより微結晶数に差がみられなかったことから、溶解に必要な滞留時間は何れの循環流量においても確保できていると考えられた。

本検討により、以降の実験では、 T_3-T_2 を 10[K]で操作することとした。また、 T_3-T_2 が 0[K]の条件ではタンク 3 における微結晶数の変化は少ないと考えれば、タンク 2 から供給される微結晶数は、 3×10^5 [kg-solution⁻¹]程度と考えられた。

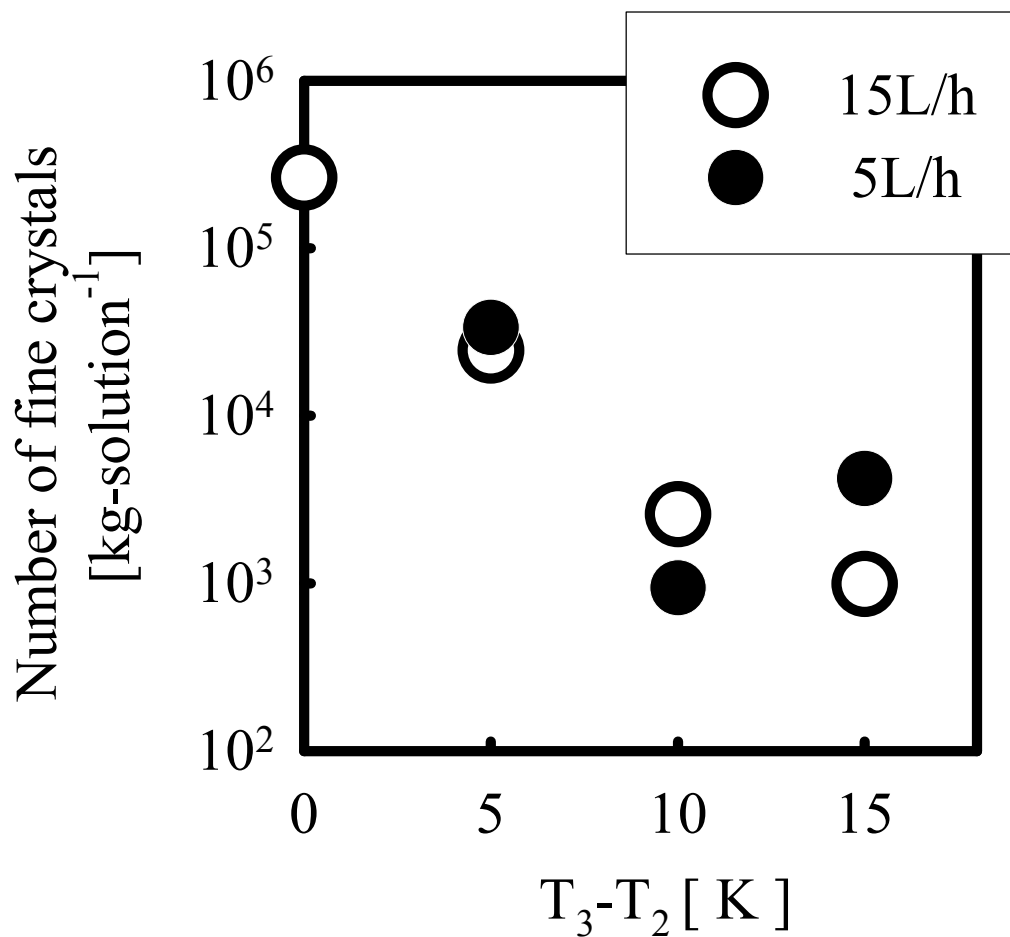


Fig. 3-3 Effect of unsaturated degree on dissolution of fine crystals

3.2.1.2 微結晶発生装置の効果

(1) 攪拌型微結晶発生装置

Table 3-2 の No. 1～9 において、計測された微結晶数をスターラーの攪拌出力に対して点綴した結果を **Fig. 3-4** に示す。また、補足データとして、温度過飽和度 T_2-T_C が 7.0K の場合の計測値を追記した。 T_2-T_C が 5[K]、攪拌出力 0 の場合の微結晶数は 5×10^4 [kg-solution⁻¹] であり、微結晶発生装置を設置しない場合 (**Fig.3-3**) の 1×10^3 [kg-solution⁻¹] よりも多くなった。このことから微結晶発生装置流入、流出時に過飽和溶液流に応力が加わり核発生したと推察した。微結晶数は T_2-T_C の増加とともに増大した。また、 T_2-T_C が 1～5[K] では攪拌出力の増加とともに増大し、7[K] の条件では攪拌出力 0 でも微結晶数が多く、攪拌による微結晶数の増大効果はみられなかった。これらのことから、 T_2-T_C が 1～5[K] の範囲では、攪拌により微結晶が発生していると判断した。また、 T_2-T_C が 7[K] の条件においては、過飽和度が高いために、微結晶発生装置流入、流出時など、攪拌以外の影響による核発生の影響が大きくなったと考え、検討から除外した。

(2) 2 次核化型微結晶発生装置

Table 3-2 の No. 10～15 において、微結晶発生装置内に供給した結晶量に対して微結晶数を点綴した結果を **Fig.3-5** に示す。 T_2-T_C が 5[K]、攪拌出力 0 の場合の微結晶数は 1×10^5 [kg-solution⁻¹] であり、微結晶発生装置を設置しない場合 (**Fig.3-3**) の 1×10^3 [kg-solution⁻¹] よりも多くなった。攪拌型微結晶発生装置と同様、2 次核化型微結晶発生装置流入、流出時に過飽和溶液流に応力が加わり核発生したと推察した。微結晶数は T_2-T_C が高い 5[K] の場合の方が 1[K] の場合よりも全体的に多く、供給した結晶量の増加とともに増大した。これらのことから、微結晶発生装置内において懸濁している結晶量が多いほど、2 次核発生が促進されたと考えた。

(3) 高過飽和による核発生

Table 2 の No. 16～18 における T_2-T_C と微結晶数との関係を **Fig.3-6** に示す。微結晶数は T_2-T_C が高くなるとやや増加する傾向がみられるものの、 T_2-T_C が 10[K] の場合においてはデータのバラツキが大きく、測定範囲中の最大の微結晶数も計測された。本条件においては、熱交換器内での過剰な過飽和が形成されたために 1 次核が発生したことが

考えられた。 T_2-T_C が 20[K]および 30[K]の場合において、バラツキが小さく直線的に増加する傾向が見られたが、実験数が少なく、本検討では詳細は不明である。

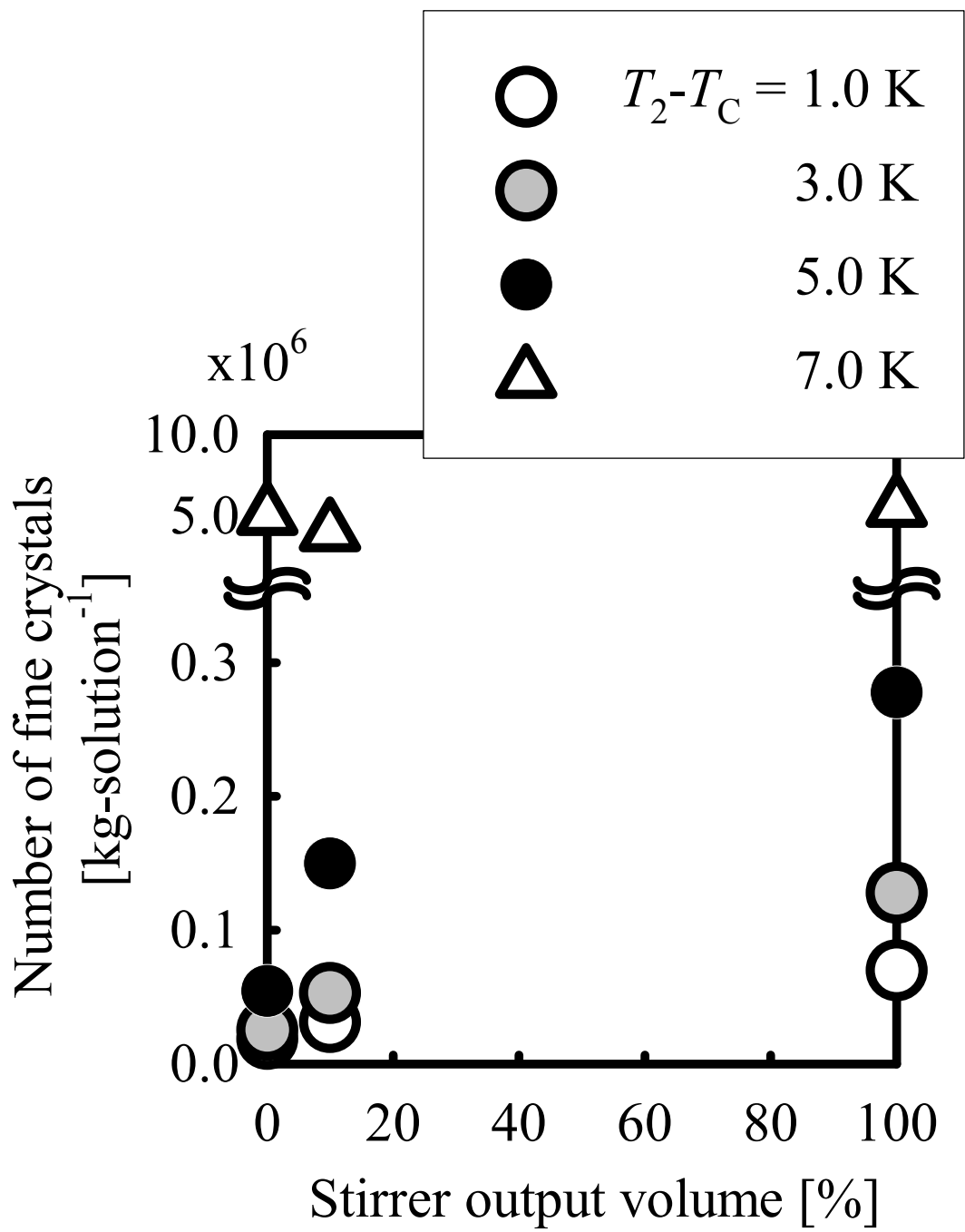


Fig. 3-4 Effect of stirring on nucleation

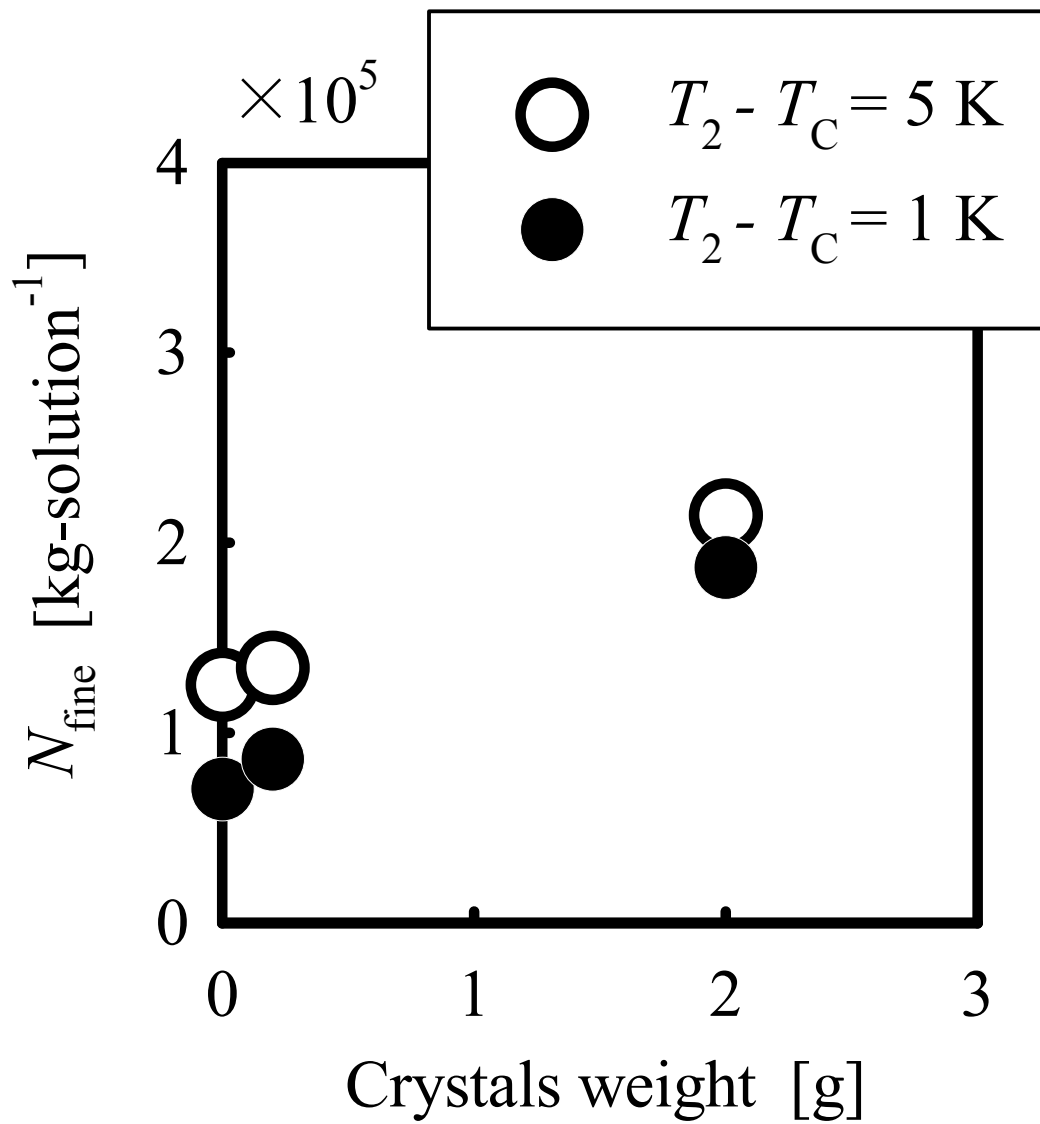


Fig. 3-5 Effect of suspended crystals in flow of super saturated solution on nucleation

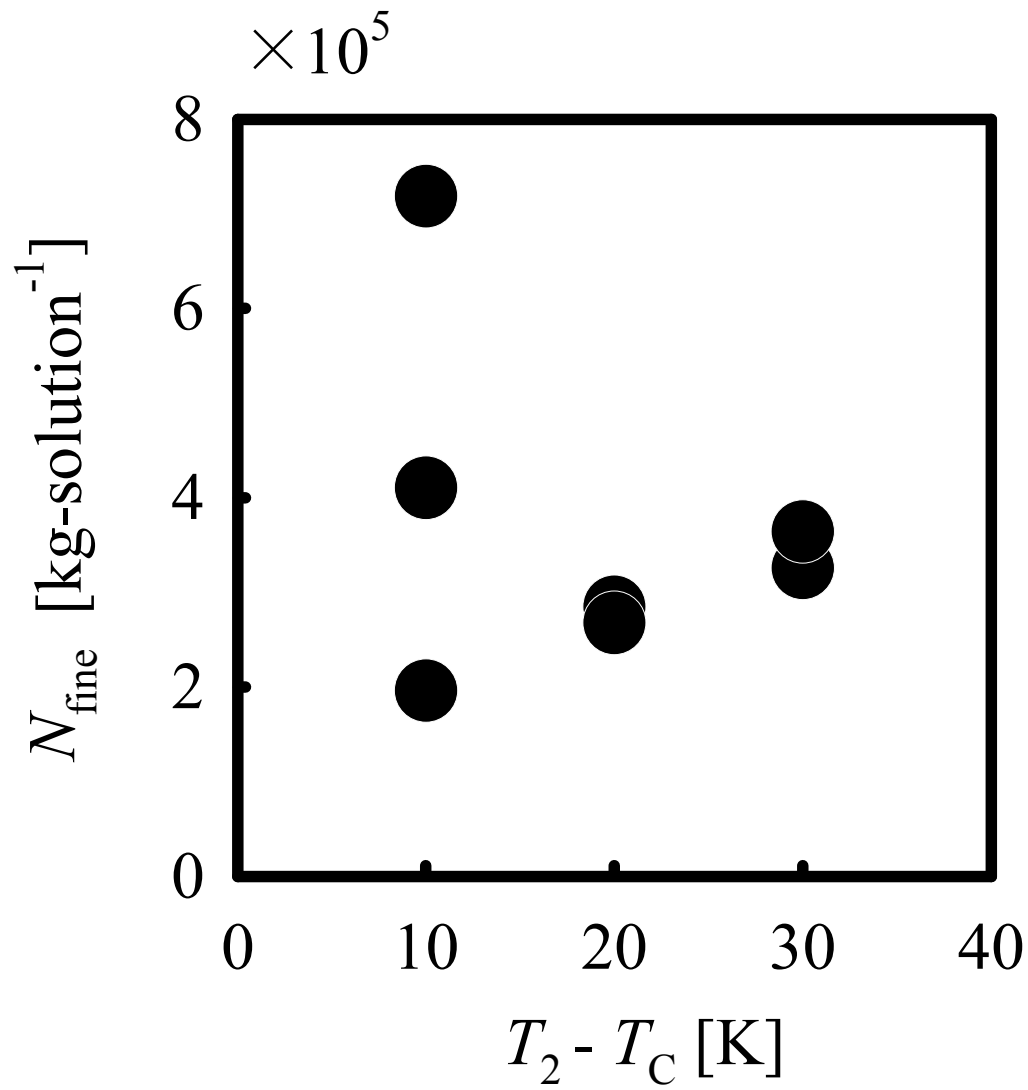


Fig. 3-6 Effect of supersaturated degree on nucleation

3.2.2 小型晶析装置における母液に含まれる微結晶数と装置内に流動する種結晶の結晶成長速度との関係

Fig.3-7 に、本研究で実施した成長実験における過飽和度 ΔC 、懸濁微結晶数 N_{fine} および結晶成長速度 $(dl/dt)_{\text{AV}}$ の関係を纏めて示す。縦軸には過飽和度あたりの結晶成長速度、横軸には母液中に懸濁した微結晶数を示す。ここで、過飽和度は実測した母液中の塩化ナトリウム濃度と 323.2 [K]における飽和濃度 26.86 [wt%]との差から算出した。なお、本研究では、溶液中に存在する微結晶も過飽和の一部と考えた。また、結晶成長速度は実験前後に測定した結晶粒径の変化を成長時間で除した値を用いた。温度過飽和度 1.0 ~ 30.0[K]、微結晶数 $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5 [\text{kg-solution}^{-1}]$ の範囲において、過飽和度あたりの結晶成長速度は微結晶数の増加とともに増大し、種晶の表面状態および微結晶の発生由来の影響は些少であった。微結晶数の増加にともなう過飽和度あたりの結晶成長速度の増大を直線で近似し、過飽和度、微結晶数および結晶成長速度の関係は(1)式で整理した。

$$(dl/dt)_{\text{AV}} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad (3-2)$$

$$A = 1.07 \times 10^{-2} [\text{kg-H}_2\text{O/mol}]\text{m/h}$$

$$B = 2.90 \times 10^{-8} [\text{kg-H}_2\text{O} \cdot \text{kg-solution} \cdot \text{m}/(\text{mol} \cdot \text{h})]$$

ただし、 $(dl/dt)_{\text{AV}}$: 結晶成長速度 [m/h]、 N_{fine} : 微結晶数 [kg-solution⁻¹]、 ΔC : 過飽和度 [mol/kg-H₂O]。

ここで、(3-2)式は種晶を過飽和溶液の流路中に静置して成長させた既報¹⁾の知見と一致した。このことから、母液中の微結晶数が増加すると、種晶への微結晶の付着速度が増加して結晶成長速度が促進されると考えられる。既報の各係数を本報と比較するために単位換算した結果、以下の係数を得た。

$$A = 3.86 \times 10^{-3} [\text{kg-H}_2\text{O/mol}]\text{m/h}$$

$$B = 8.28 \times 10^{-8} [\text{kg-H}_2\text{O} \cdot \text{kg-solution} \cdot \text{m}/(\text{mol} \cdot \text{h})]$$

本報においては既報の場合よりも係数 A は増大し、B は減少した。ここで、係数 A および B はそれぞれ、過飽和による結晶成長速度係数および微結晶付着による結晶成長速度係数であると考え、静置した場合と比較して結晶周辺の母液の流動が良好な本報の検討においては、結晶表面への過飽和度の供給が良好となり、結晶成長速度に対する微結晶の付着の寄与が減少したことが考えられた。また、既報¹⁾において、微結晶の付着現象は、過飽和により結晶表面に形成される荒れに微結晶が付着して進行することが報告されている。本報においては、

過飽和度の供給に比べて微結晶の供給が小さかったこと、すなわち、微結晶の供給が付着現象の律速過程になっていた(微結晶供給律速状態)ものと推測される。これにより、初期の結晶表面状態に関係なく荒れの形成および微結晶の付着が進行するとともに、付着する微結晶の発生由来の影響も小さくなったと考えることができる。

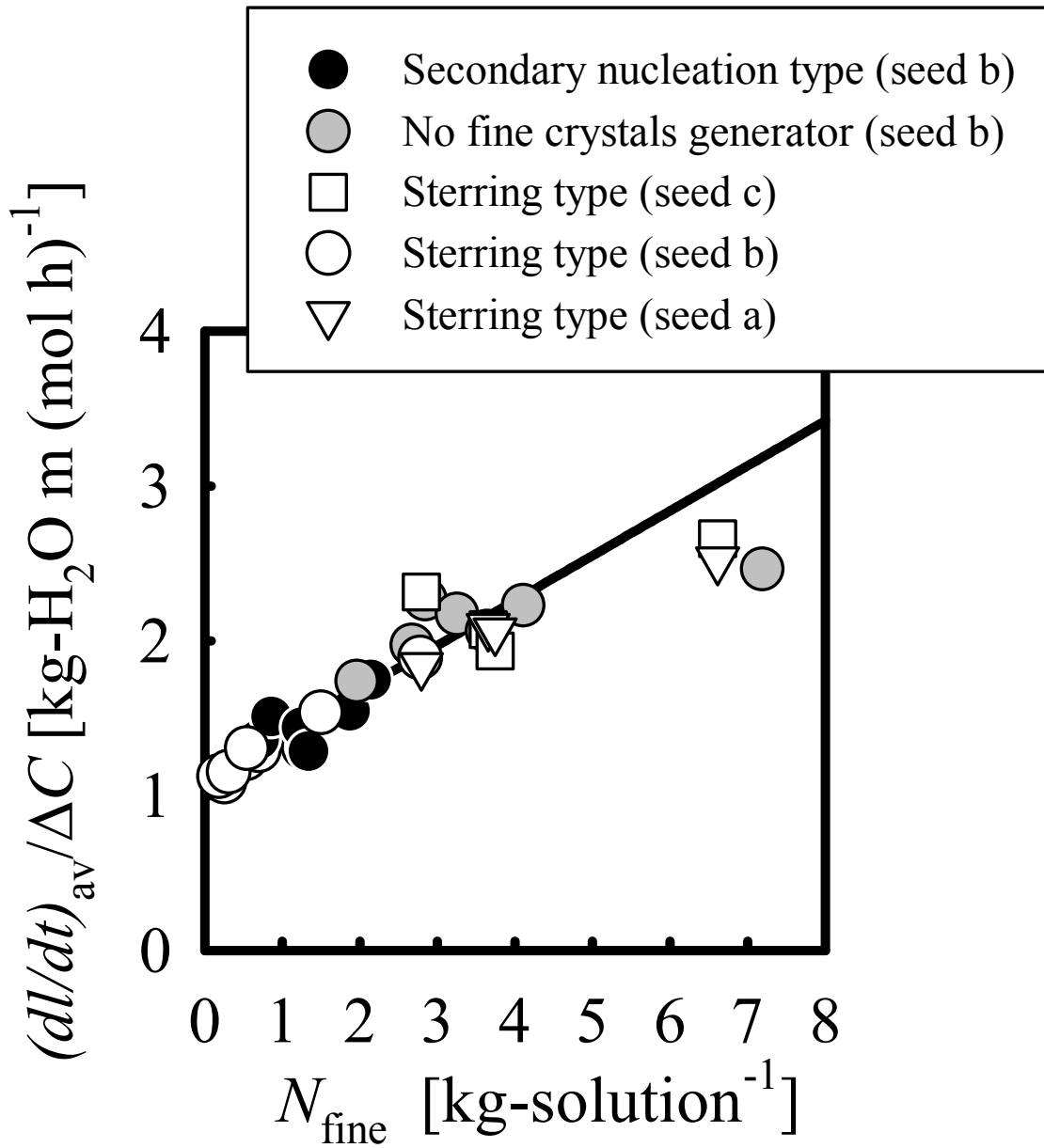


Fig. 3-7 Relationship between supersaturated degree, number of fine crystals in mother liquid and crystal growth rate

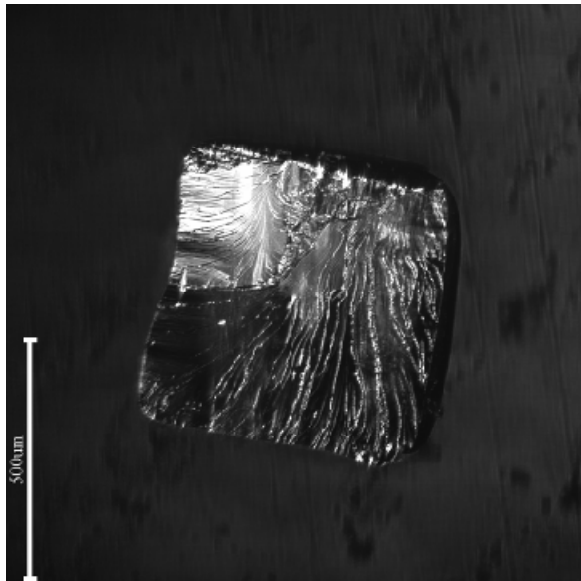
3.2.3 結晶成長速度向上に伴う結晶品質への影響

本試験において、現状のオスロ型晶析装置とほぼ同等の過飽和度と考えられる温度過飽和度 5[K]の条件にて結晶成長速度 690[$\mu\text{m}/\text{h}$]、また、数倍程度の高過飽和度条件において、4,780[$\mu\text{m}/\text{h}$]を達成した。現状の製塩工業晶析装置における結晶成長速度は 50[$\mu\text{m}/\text{h}$]程度であり、それぞれ 14 倍、100 倍といった大幅な向上を達成したことになる。

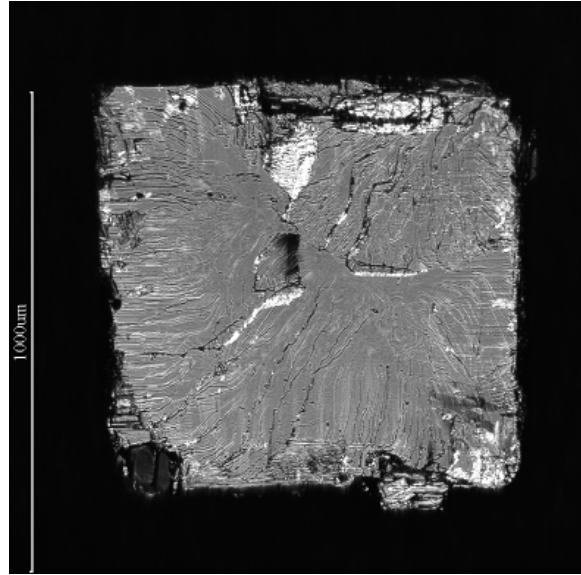
Fig.3-8 に、レーザー顕微鏡で撮影したこれらの結晶の断面写真を示す。4,780[$\mu\text{m}/\text{h}$]の結晶においては稜の辺りの一部に空隙が見られるものの、その他の部位では種晶との大きな差異は認められなかった。また、690[$\mu\text{m}/\text{h}$]の結晶では種晶との大きな差異は認められなかった。

一方、表面状態の異なる種晶を用いて結晶成長実験を実施した場合の種晶および成長結晶の写真(CCD カメラ使用)を **Fig.3-9** に示す。このうち、工業結晶(a)は最も表面に荒れが多い種晶であり、投入前の種晶の表面粗さは 1.86[μm]であった。以降、表面溶解した工業結晶(b)、表面溶解した単一結晶(c)の順に表面粗さは小さくなり、それぞれ、1.28[μm]および 0.55[μm]であった。成長後の結晶写真に着目すると、結晶表面の荒れは成長後の結晶形状に影響していることが示唆された。**Fig.3-7**において結晶成長速度に対する初期の結晶表面状態の影響は些少であったことから、**Fig.3-9**において認められた成長結晶の凹凸は微結晶の付着とは無関係で、初期の種晶表面の細かな荒れが大きな凹凸へと成長したものと推察した。

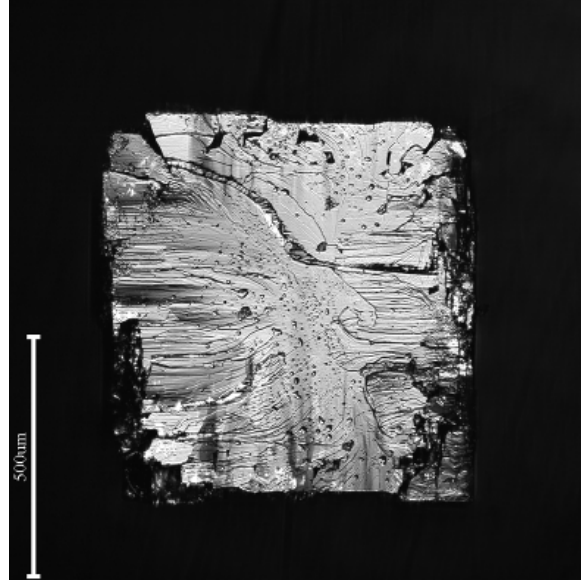
一般に、結晶同士の凝集現象などより粒子を粗大化させる場合においては、凝集速度が増大するとともに液泡量の増大および結晶形状の変化が生じ、結晶としての品質を低下させるが、本検討においては、結晶成長速度の向上にともなう品質の低下は認められなかった。これは、付着する微結晶が種晶と比較して非常に小さいことと、微結晶供給律速状態であったことに起因していると考えられる。すなわち、微結晶の付着に必要な過飽和による結晶表面の荒れの形成が十分に進行することで、微結晶が緻密に付着したと考えられた。これにより、大幅な結晶品質を低下させずに、微結晶の付着により結晶成長速度を向上させることは可能と示唆された。



Seed crystal (b)

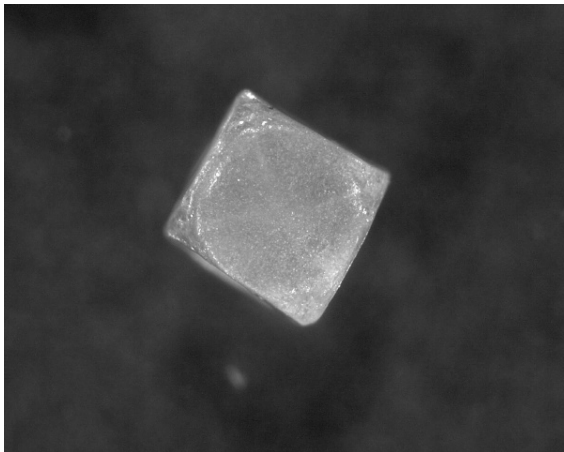


No.9 (690µm/h)

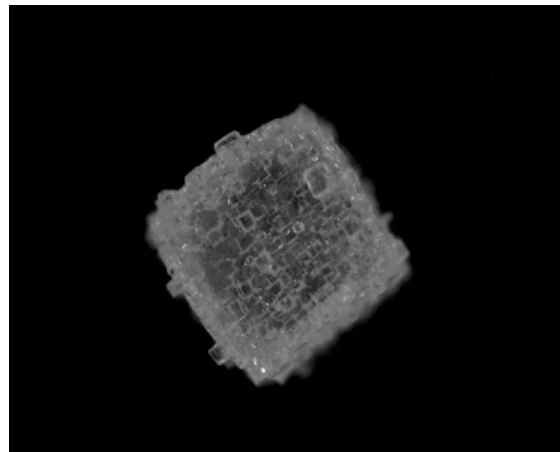


No.18 (4,780µm/h)

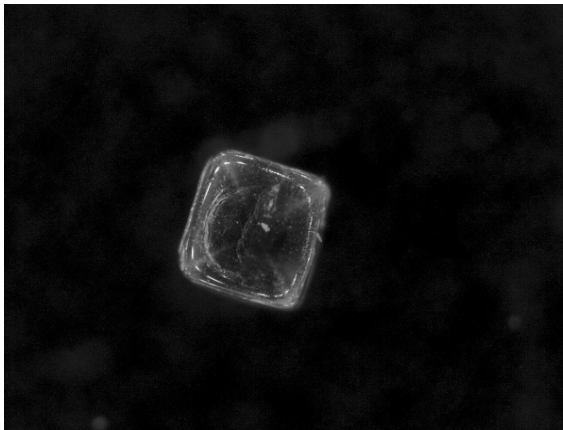
Fig. 3-8 Cross sections of seed crystal and grown crystal



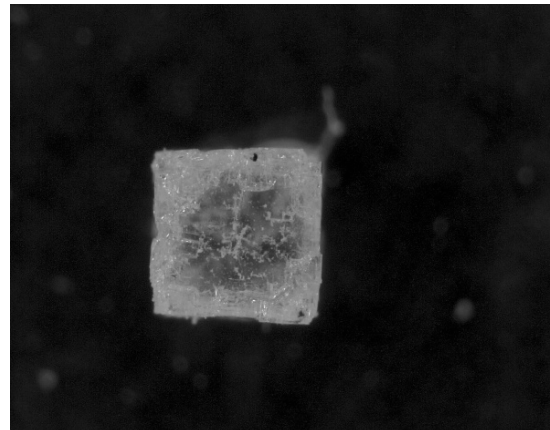
Seed crystal (a)



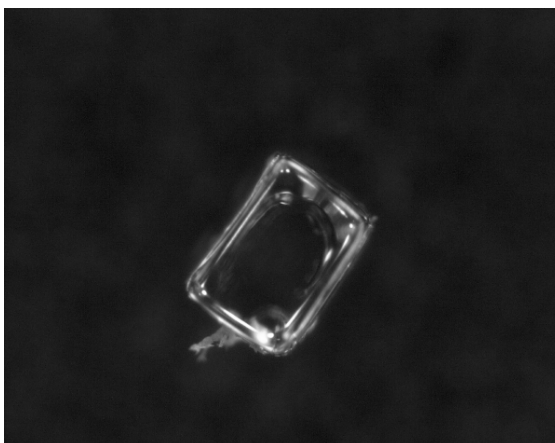
Grown crystal (a')



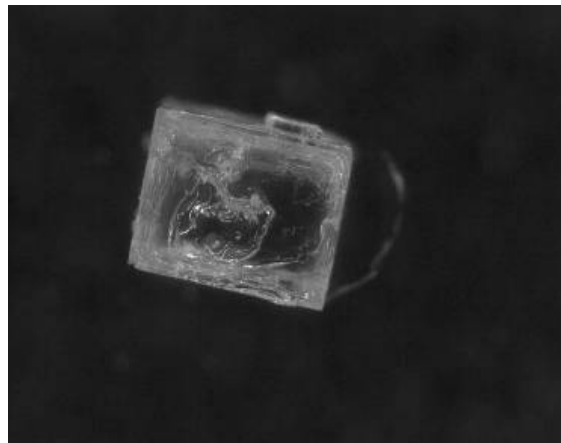
Seed crystal (b)



Grown crystal (b')



Seed crystal (c)



Grown crystal (c')

Fig. 3-9 Photos of seed crystal and grown crystal

3.3 第3章の要約

微結晶付着現象を利用した結晶成長速度向上技術の実用化に向けた基礎的な検討として、微結晶の発生由来や付着される成長結晶の表面粗さが微結晶付着による結晶成長に与える影響について検討した。流動層型晶析装置内に塩化ナトリウム結晶 1 個を滞留させる回分晶析実験の結果、温度過飽和度 1.0～30.0[K]、母液中の微結晶数 $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5 [\text{kg-solution}^{-1}]$ の範囲において、以下の知見を得た。

(1) 結晶成長速度は種晶の表面粗さや微結晶の発生由来によらず、下式で表すことができる。

$$(dl/dt)_{AV} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad (3-2)$$

$$A = 1.07 \times 10^{-2} [(\text{kg-H}_2\text{O/mol})\text{m/h}]$$

$$B = 2.90 \times 10^{-8} [\text{kg-H}_2\text{O} \cdot \text{kg-solution} \cdot \text{m}/(\text{mol} \cdot \text{h})]$$

ただし、 $(dl/dt)_{AV}$: 結晶成長速度[m/h]、 N_{fine} : 微結晶数[kg-solution^{-1}]、 ΔC : 過飽和度 [mol/kg-H₂O]。

(2) 本実験の範囲では、微結晶の付着によって結晶成長速度を向上させた場合にも、大幅な結晶品質の低下は生じないことが示された。

これらの結果から、高過飽和度のもとで、微結晶数を増加させることによって更なる結晶成長速度の向上が達成されることが示唆された。

引用文献

- 1) M. Hasegawa and K. Toyokura, "Effect of Imaginary Nuclei in Supersaturated Solution of NaCl on Crystal growth rate", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **50**, pp.131 – 135 (1996) (Japanese)

第 4 章

微結晶の粒径を考慮した結晶成長機構に ついての検討

第3章では、微結晶発生機構を設けた流動層型晶析装置内に塩化ナトリウム種晶1個を滞留させる回分晶析実験を基に、母液中の微結晶数と種晶の結晶成長速度との関係について検討した。また、微結晶の発生由来や種晶の表面粗さが結晶成長に与える影響について検討した。その結果、温度過飽和度1.0~30.0K、母液中の微結晶数 $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ kg-solution⁻¹、結晶成長速度4,780 μ m/h以下の範囲において、結晶成長速度は種晶の表面粗さや微結晶の発生由来に依存せず、(4-1)式で表すことができた。

$$(dl/dt)_{AV} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad (4-1)$$

$A = 1.07 \times 10^{-2} [(\text{kg-H}_2\text{O/mol})\text{m/h}]$ 、 $B = 2.90 \times 10^{-8} [\text{kg-H}_2\text{O} \cdot \text{kg-solution} \cdot \text{m}/(\text{mol} \cdot \text{h})]$ 、 $(dl/dt)_{AV}$: 結晶成長速度[m/h]、 N_{fine} : 微結晶数[kg-solution⁻¹]、 ΔC : 過飽和度 [mol/kg-H₂O]。

また、成長させた結晶の断面を観察した結果、微結晶の付着により結晶成長速度を向上させた場合、結晶品質の低下は顕著ではないことが示された。このことから、工業晶析装置においても母液中の微結晶数と過飽和を高めることにより、結晶成長速度を高めて生産性を向上できることが期待された。

一方で、このような微結晶の付着による結晶成長速度向上の機構については不明な部分が多い。長谷川ら¹¹⁾は、過飽和溶液の流れの中に固定した塩化ナトリウムの種結晶の成長過程を観察した結果を報告している。この報告において、種結晶は粒径がほとんど変わらない過程と急激に増加する過程を繰り返して成長した。このとき、前者においては結晶表面に荒れを形成し、後者においては荒れが修復された。また、前者の時間は過飽和度のみ依存するのに対し、全成長過程における後者の割合は母液中の微結晶数が多いほど増加することを示した。これらのことから、微結晶は過飽和により形成された荒れに付着し、同時に荒れを修復しながら粒径が大きくなることが示唆される。

ここで、微結晶が結晶成長に与える効果として、以下の3つの効果が考えられる。まず、微結晶の付着現象は、一般的な結晶成長よりも結晶成長単位が大きく、付着することによる結晶成長への寄与は通常の成長単位よりも高いと考えられる(効果1)。また、付着と同時に荒れの修復が起きると考えると、微結晶の付着後に何らかの要因により、付着した微結晶を起点として結晶成長が促進されていると考えられる(効果2)。一方、母液中における微結晶の発生は過飽和度を低下させるため、結晶成長速度を逆に抑制することが考えられる(効果3)。

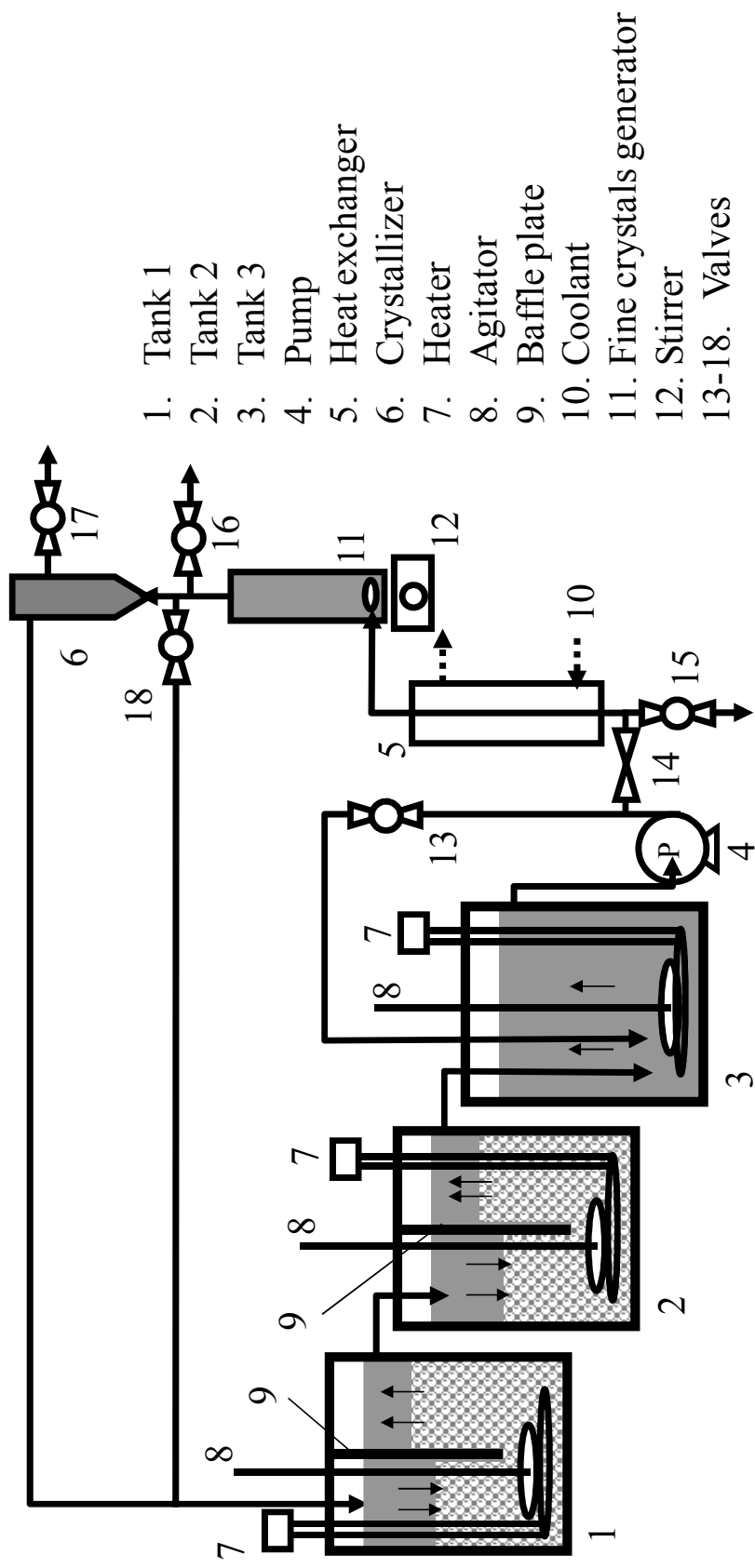
著者らは、母液中に懸濁する微結晶の粒径分布を計測することができれば、(4-1)式を基に効果 1 および効果 3 の寄与を明らかにできると考えた。本章では、前報³⁾と同様の流動層型晶析装置を用いて、懸濁する微結晶の粒径を計測するとともに、その計測値を(4-1)式に適用し、これらの寄与を明らかにした結果について報告する。

4.1 実験装置および方法

4.1.1 実験装置

実験装置の概要を **Fig.4-1** に示す。装置は既報³⁾と同様、容量 30 L のタンク 1、2、3 の他、ポンプ 4、熱交換器 5、微結晶発生装置 11 および晶析器 6 により構成される。晶析器は内径 16 mm、高さ 50 mm の円筒形で、底部は逆円錐形であり、有効容積は 10 mL である。

タンク 1 に塩化ナトリウム飽和水溶液を供給し、所定の液温 T_1 にて 10 - 20 kg の塩化ナトリウム結晶を攪拌機にて懸濁させた。タンク内には邪魔板を設置し、タンク上部から供給される循環液は一旦タンク底部まで下降し、結晶の懸濁層を通過した後に上昇してタンク 2 へ溢流する。ここで、上昇流の平均流速は 2.4 mm/min であり、平均粒径が 300 - 400 μm である懸濁結晶は溢流液に混入することなく分離された。なお、タンク 2 の構造、液温 T_2 等などの操作条件はタンク 1 と同様とした。タンク 2 からの溢流液をタンク 3 底部に導入し、槽内を上昇させタンク上部より抜出した。ここで、タンク 3 は、タンク 1、2 よりも 10 K 高い温度 T_3 で保持した。なお、各タンクの液温はタンク中央で計測し、 ± 0.1 K の精度でコントロールした。循環流量は 82 ± 7 mL/min になるようにバルブ 14 を調節した。溶液は熱交換器と微結晶発生装置を通過して晶析器底部へ供給され、晶析器内を平均流速 410 mm/min にて上昇した。溢流液はタンク 1 に戻され系内を循環した。微結晶発生装置は内径 16 mm、高さ 100 mm の円筒形、容積 20 mL であり、底部にはマグネティックスターラーと攪拌子を備え、過飽和状態の母液を攪拌することにより微結晶を発生させる構造とした。各タンクの液温および循環流量が安定してから 24 時間経過後に、熱交換器に冷却液を流して晶析器内の液温 T_C が 323.2 ± 0.1 K となるように制御した。なお、本報において、晶析器内には種晶は投入せずに運転した。



- 1. Tank 1
- 2. Tank 2
- 3. Tank 3
- 4. Pump
- 5. Heat exchanger
- 6. Crystallizer
- 7. Heater
- 8. Agitator
- 9. Baffle plate
- 10. Coolant
- 11. Fine crystals generator
- 12. Stirrer
- 13-18. Valves

Fig. 4-1 Experimental apparatus

4.1.2 微結晶の粒径分布および数の計測実験

(1) 晶析器内に存在する微結晶の粒径分布の計測

実験条件を **Table4-1** に示す。装置の温度および流速条件が安定したことを確認した後、マグネティックスターラーの電源を投入した。15分以上経過後に、バルブ 14 を閉じると同時にバルブ 16 を開けて晶析器内の母液を全量(10mL)抜き出し、直ちに吸引ろ過を実施して微結晶をろ別した。ここで、ろ過には細孔径 400nm のポリカーボネート製メンブレンフィルター (ADVANTEC 社製 K040N047A) を使用した。ろ過後、フィルターろ過面の中央付近の顕微鏡写真を撮影し、フィルター上に観察される微粒子の投影面積を画像解析装置にて計測し、その平方根を粒径として算出した。写真撮影はコンフォーカル顕微鏡 (レーザーテック社製 H1200) を用いた。

(2) 晶析器出口、入口における微結晶の粒径分布および数の計測

Table4-1 の No.8~No.10 の条件において装置を運転し、15分以上経過後に、バルブ 17 を 10 秒間開けて晶析器から溢流する母液を同様のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過して微結晶をろ別した。ろ別された微結晶は晶析器出口付近における母液中の微結晶であると考えた。一方、バルブ 18 を開けることにより、母液をバイパスラインに流して装置を運転し、15分以上経過後に、バルブ 16 を 10 秒間開けて母液を同様のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過して微結晶をろ別した。ろ別された微結晶は晶析器入口付近における母液中の微結晶であると考えた。ろ別したこれらの微結晶は 2.2.(1)項と同様の方法により粒径を計測した。さらに、装置を同様の運転条件において運転し、母液を三角フラスコに採取して、既報²⁾と同様の方法により微結晶数を計測した。

(3) 晶析器内における微結晶粒径分布の経時変化の計測

装置を **Table4-1** における No.9、No.10 の条件にて運転し、15分以上経過後、バルブ 14 を閉じて所定時間 (0~6 分間) 静置してからバルブ 16 を開けて晶析器内の母液を全量(10mL)抜き出し、(1)と同様の方法にて直ちに吸引ろ過を実施した。ろ別したこれらの微結晶は 2.2.(1)項と同様の方法により粒径を計測した。

Table 4-1 Condition of experiment

No.	T_C [K]	T_1, T_2 [K]	T_3 [K]	$T_3 - T_2$ [K]	Cycle of stirrer [rpm]
1		323.2	333.2	0	0
2					0
3		324.2	334.2	1	520
4					940
5	323.2				0
6		326.2	336.2	3	520
7					940
8					0
9		328.2	338.2	5	520
10					940

4.2 結果および考察

4.2.1 晶析器内における母液中に存在する微結晶の粒径分布

Fig.4-2 に、母液をろ別したフィルターの顕微鏡写真を例示する。図中に黒く見える点は、フィルターの通液孔（細孔径 400 nm）である。フィルター上には数 μm 程度の四角形の物質と、数百 nm 程度の丸みを帯びた物質が観察された。このうちの后者は、超純水をろ過した場合にも観察されたことから、フィルター上に残存している水であると判断した。本検討においては、この四角形の物質を母液中に存在している微結晶であると考え、各試験条件において、約 200 個の粒径を計測して粒径分布を算出した。

Fig.4-3 に同一の運転条件における晶析器入口、出口および内部の微結晶の粒径分布を、**Fig.4-4** に晶析器入口および出口の母液中の微結晶数を、それぞれ示す。微結晶の粒径分布、数ともに晶析器入口および出口はほぼ一致しており、晶析器内において、微結晶の結晶成長速度および核発生速度は低いと考えられた。一方、**Fig.4-5** に、4.1.2(3)における静置時間、微結晶のメジアン径と晶析器内の温度との関係を示す。晶析器内の温度は静置時間の増加とともに低下し、6 分後には 7.8K 低下した。メジアン径は静置時間の増加とともに直線的に増加し、微結晶発生器内の攪拌子回転数の影響はみられなかった。静置時間とメジアン径との関係を微結晶粒径の経時変化であると考えると、微結晶の結晶成長速度は 4.9nm/s と算出された。晶析器内の温度が低下しているため、この値は正確ではないが、晶析器内入口から出口へ通過する間の微結晶の結晶成長速度は、4.9nm/s 以下であることが推察できる。4.1.2(1)において、母液の採取からろ別が終了するまでの時間は何れの実験条件においても約 6 秒であった。これらのことから、4.1.2(1)において晶析装置内の母液からろ別された微結晶の粒径分布は、晶析装置内に滞留している微結晶の粒径分布とほぼ一致すると考えた。**Table4-2** に、全 10 条件の微結晶の粒径分布を纏める。微結晶のメジアン径およびロジン-ラムラ分布で整理した場合の均等数は、3~6 μm 、1.1~2.3 であった。このうち、No.1 および No.2 のメジアン径が他条件と比較して高い値を示した。No.1 の計測値はタンク 3 から流入した微結晶が大部分であると考え、タンク 3 から流入した微結晶は微結晶発生装置にて発生した微結晶よりも大きいと考えられる。**Fig.3-4** より、No.2 の条件においては、微結晶発生装置で発生する微結晶数が比較的少ない³⁾ことから、タンク 3 から流入した微結晶の影響を受けたと考

えられる。一方、No.3～No.10 においては微結晶発生装置における微結晶発生数が比較的多い³⁾ことから、計測値は微結晶発生装置において発生した微結晶の粒径分布を示していると考えられる。No.3～No.10 における微結晶のメジアン径は過飽和度が高いほど大きい傾向を示したが、攪拌回転数には依らずほぼ一定であった。

微結晶は、有効容積 20 mL の微結晶発生装置底部の攪拌子付近にて発生すると考えられる。母液流量が 82 mL/min であることから、微結晶発生後、約 15 秒でバルブ 17 付近を通過して晶析器に進入し、約 25 秒後に晶析器外へ排出されてタンク 1 に溢流する。一方、検討範囲の過飽和度における塩化ナトリウム結晶の臨界粒径³⁾⁴⁾は 0.4～2 μm であることから、微結晶の結晶成長速度は発生初期の微結晶発生装置内においては高く、粒径が 3～6 μm 程度になると急速に低下すると考えられる。微結晶の結晶成長速度が急激に低下する要因については定かではないが、粒径 3～6 μm の塩化ナトリウムの終末沈降速度は 10～30 $\mu\text{m}/\text{s}$ と算出され、微結晶と母液との相対速度が非常に低いと考えられることから、結晶表面への成長単位の供給速度が低いことが一因であると考えられる。

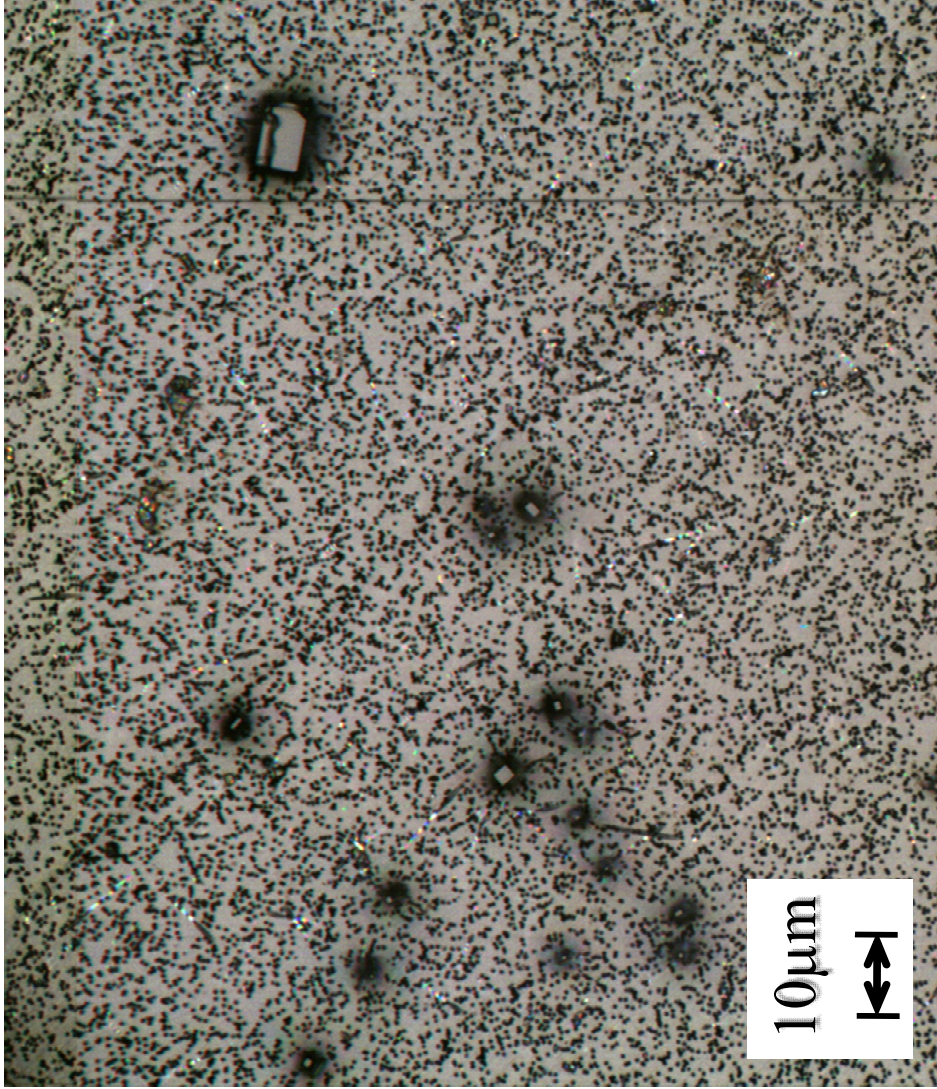
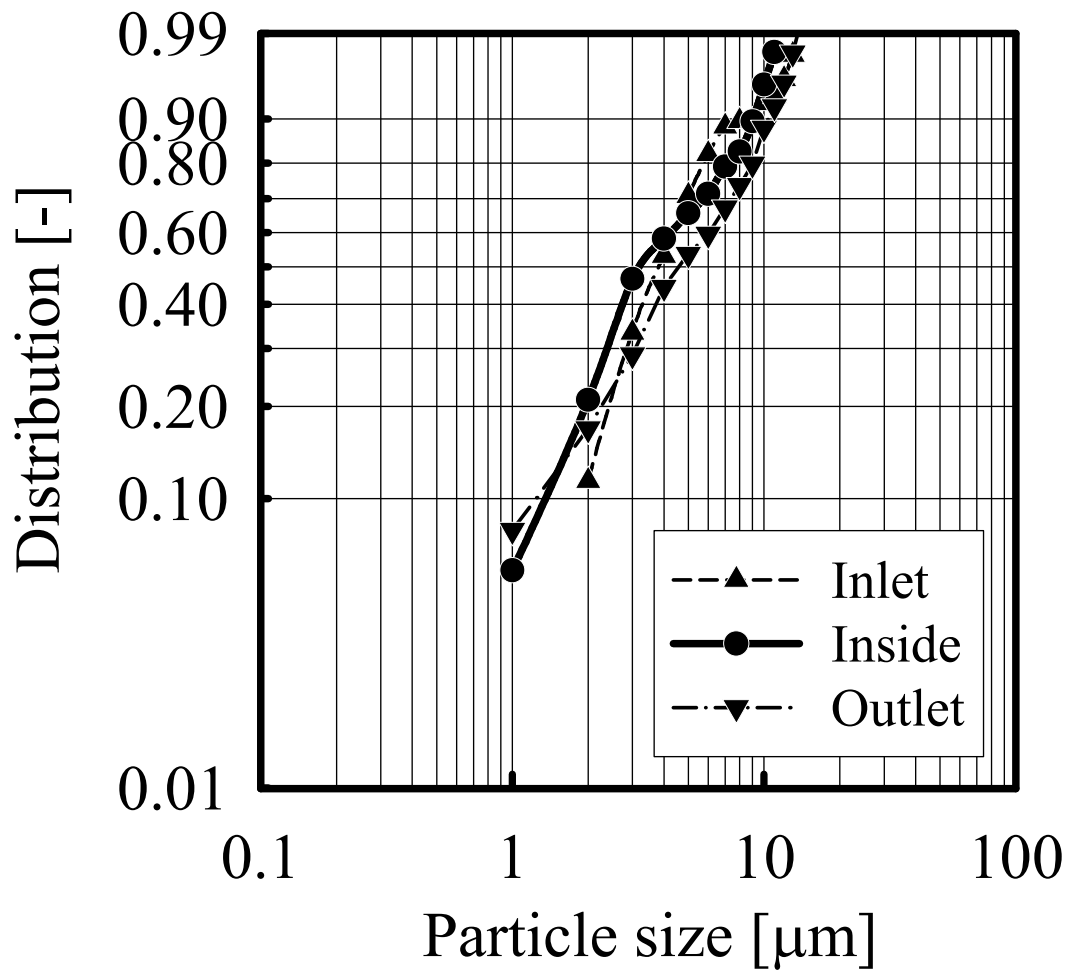


Fig. 4-2 Fine crystals on membrane filter



**Fig.4-3 Particle size distribution of fine crystals
(Rosin-Rammler distribution)**

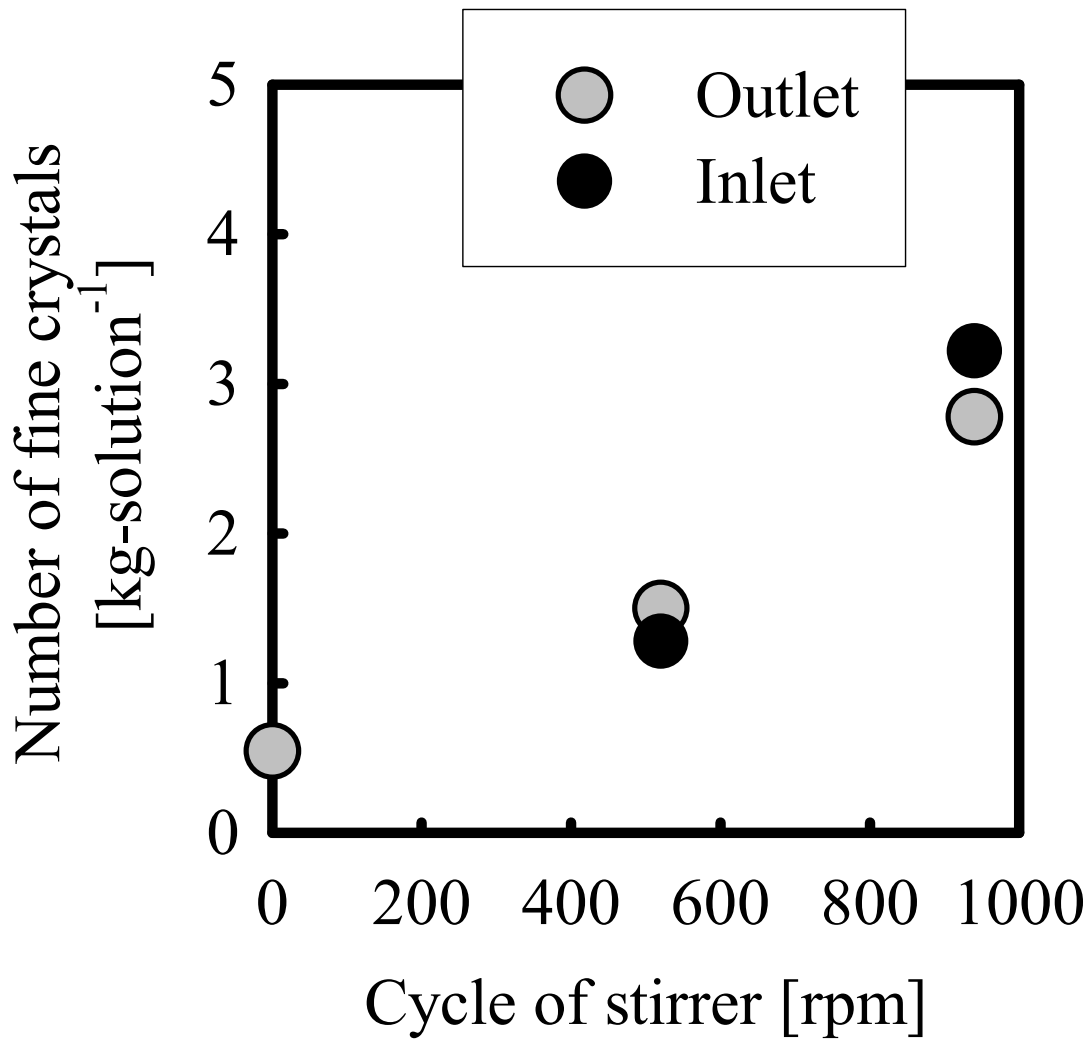


Fig. 4-4 Relationship between number of fine crystals and cycle of stirrer

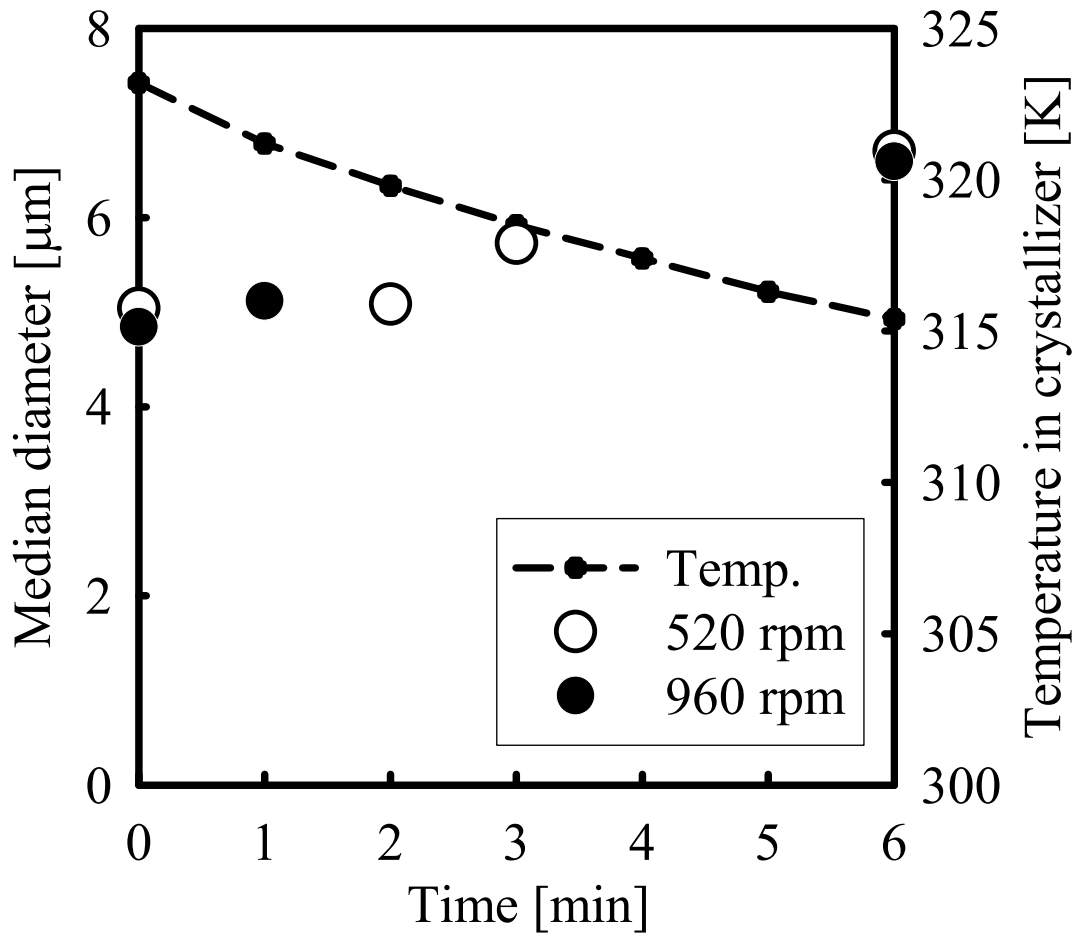


Fig.4-5 Relationship between particle size of fine crystals and keeping time in mother solution

**Table 4-2 Particle size distribution of fine crystals
(Rosin-Rammler distribution)**

No.	ΔT [K]	Cycle of stirrer [rpm]	Median diameter μm	Distribution constant [-]
1	0	0	5.7	1.1
2	1	0	5.1	1.8
3	1	10	3.3	1.3
4	1	100	3.3	1.1
5	3	0	4.2	1.2
6	3	10	4.8	1.4
7	3	100	4.6	1.4
8	5	0	4.7	2.2
9	5	10	4.8	1.7
10	5	100	4.8	1.8

4.2.2 微結晶の粒径を考慮した結晶成長速度式の検討

前述の通り、種晶に微結晶が付着した場合に結晶成長速度を向上させる要因として、以下の2種類の効果を仮定した。

(効果1) 通常の成長単位と微結晶との体積差による成長単位増大効果

(効果2) 何らかの要因による付着した微結晶を起点とする結晶成長促進効果

微結晶1個が付着した場合の効果1、効果2による結晶成長 B_1 、 B_2 [m/number]を(4-2)、(4-3)式のように定義した。このうち、 B_1 は Fig.4-6 に示す通り、微結晶1個が付着した場合の種晶の粒径増加であり、微結晶の粒径を用いて以下のように求めることができる。

$$B_1 = 2V_{\text{Fine}}/S_{\text{Seed}} \quad \dots (4-2)$$

$$= 2k_v l_{\text{fine}}^3 / k_s l^2$$

$$B_2 = 2\Delta V_{\text{Fine}}/S_{\text{Seed}} \quad \dots (4-3)$$

ここで、 V_{fine} : 微結晶の体積[m³]、 ΔV_{Fine} : 微結晶の付着により促進された体積 [m³]、 S_{Seed} : 付着される種晶の表面積[m²]、 l_{fine} : 微結晶の粒径 [m]、 l : 種晶の粒径 [m]、 k_v 、 k_s : 体積、表面積形状係数[-]。

(4-2)、(4-3)式より、微結晶の付着による結晶成長速度は、(4-4)式のように表わせる。

$$(dl/dt)_{\text{fine}} = B_1 N_{\text{ad}} + B_2 N_{\text{ad}} \quad \dots (4-4)$$

ただし、 $(dl/dt)_{\text{fine}}$: 微結晶の付着による種晶の結晶成長速度 [m/h]、 N_{ad} : 種晶への微結晶の付着速度 [number/h]。

一方、第3章より、本試験装置における微結晶の付着を伴う結晶成長速度は(4-1)式で示される。

$$(dl/dt)_{\text{av}} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad \dots (4-1)$$

$A = 1.07 \times 10^{-2}$ [(kg-H₂O/mol)m/h]、 $B = 2.90 \times 10^{-8}$ [kg-H₂O · kg-solution · m/(mol · h)]、 $(dl/dt)_{\text{AV}}$: 結晶成長速度 [m/h]、 N_{fine} : 微結晶数 [kg-solution⁻¹]、 ΔC : 過飽和度 [mol/kg-H₂O]。

(4-1)式において、微結晶の付着による結晶成長速度は $BN_{\text{fine}}\Delta C$ であると考えれば、(4-4)式は以下のように表わせる。

$$BN_{\text{fine}}\Delta C = B_1 N_{\text{ad}} + B_2 N_{\text{ad}} \quad \dots (4-5)$$

B_1 、 B_2 : 微結晶1個が付着した場合の効果1、効果2による結晶成長速度係数 [m/個]、 N_{ad} : 微結晶付着数 [個/h]

N_{ad} は Fig.4-7 に示す通り、流動している種晶の下面に単位時間当たり供給される母液に含まれる微結晶の数に比例する仮定し、その比例定数として付着率を定義する。

$$N_{ad} = R_{ad} N_{fine} \rho F k_a l^2 \quad \dots (4-6)$$

R_{ad} : 微結晶の付着率[-]、 F : 母液流速[m/h]、 k_a : 断面形状係数[-]、 ρ : 母液密度[kg/m³]

(4-2)、(4-5)、(4-6)式より、

$$B = (2k_v l_{fine}^3 / k_s l^2 + B_2) R_{ad} \rho F k_a l^2 / \Delta C \quad \dots (4-7)$$

一方、母液中の微結晶による(4-1)式への影響として、以下の効果が考えられる。

(効果3) 微結晶の発生・成長による過飽和度低下効果

したがって、(4-1)式における操作過飽和度は、厳密には以下の過飽和度 $\Delta C'$ に置き換える必要があると考えられる。

$$\Delta C' = \Delta C - k_v \{ l_{fine} + (dl_{fine}/dt) \Delta t \}^3 \rho_{solid} N_{fine} / M_{solid} \quad \dots (4-8)$$

$\Delta C'$: 過飽和度[mol/kg-H₂O]、 (dl_{fine}/dt) : 微結晶の結晶成長速度[m/h]、 Δt : 微結晶粒径が l_{fine} となった時からの経過時間[h]、 ρ_{solid} : 結晶密度[kg/L]、 M_{solid} : 結晶のモル容量[kg/mol]

(4-7)、(4-8)式より、微結晶の大きさを考慮すると(4-1)式は以下のように表わせる。

$$(dl/dt)_{av} = A [\Delta C - k_v \{ l_{fine} + (dl_{fine}/dt) \Delta t \}^3 \rho_{solid} N_{fine} / M_{solid}] + (2k_v l_{fine}^3 / k_s l^2 + B_2) R_{ad} F k_a l^2 N_{fine} \quad \dots (4-9)$$

ただし、(4-7)式において、効果2による結晶成長速度係数 B_2 および微結晶の付着率 R_{ad} は未知数である。

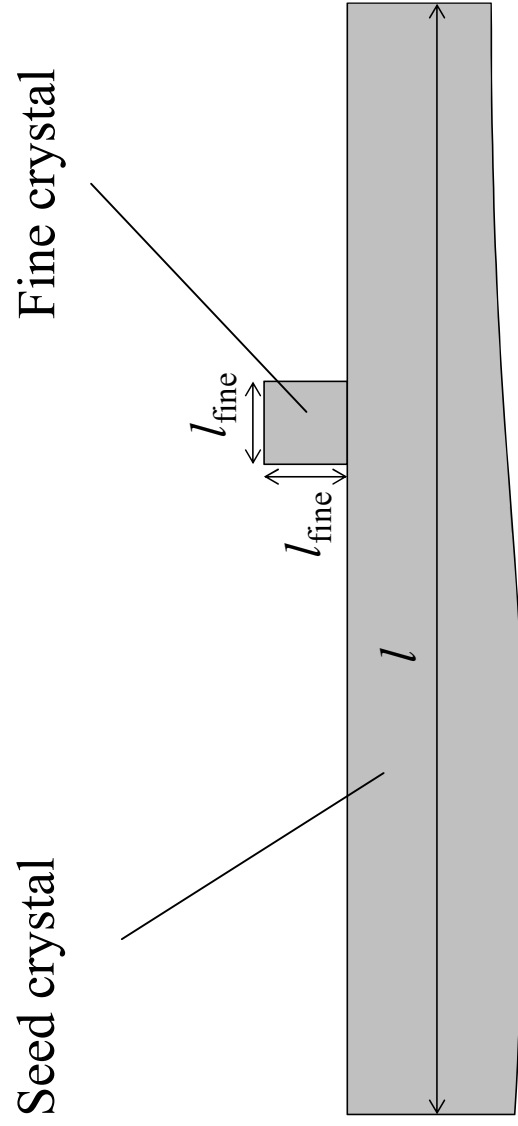


Fig.4-6 Image of adhesion of fine crystal to surface of seed crystal

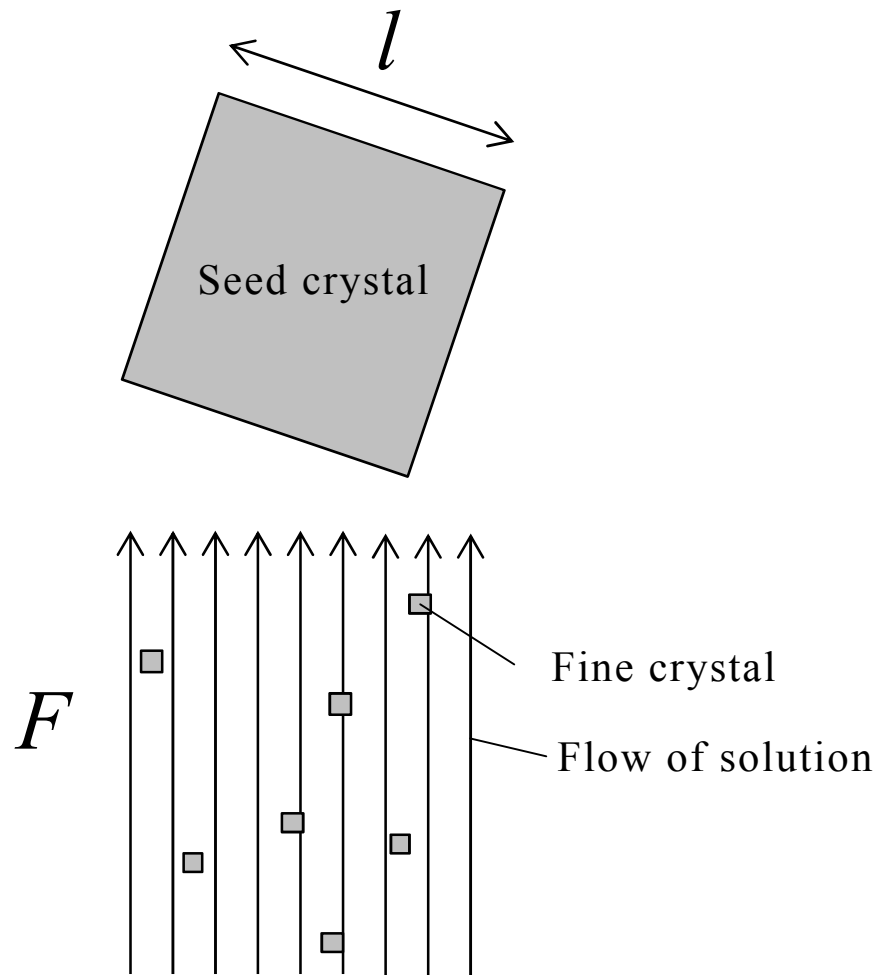


Fig. 4-7 Image of supply of fine crystals to seed crystal

4.2.3 微結晶の付着による結晶成長機構の検討

4.2.1 の検討より、微結晶発生装置の操作条件による微結晶のメジアン径の差は、種晶と微結晶との粒径の差と比較すると、無視できるほど小さいと考えられる。同様に、微結晶の粒径分布幅も種晶と微結晶との粒径の差と比較すると無視できるほど狭いと考えられる。そこで、微結晶は $5\mu\text{m}$ の均一粒径であると仮定し、過冷却度 $\Delta T=5\text{K}$ における微結晶の付着による結晶成長機構について、以下の通り考察した。

まず、効果 3、すなわち、 $\Delta C-\Delta C'$ は(4-8)式より、以下のように表わせる。

$$\Delta C-\Delta C' = k_v \{l_{\text{fine}} + (dl_{\text{fine}}/dt)\Delta t\}^3 \rho_{\text{solid}} N_{\text{fine}} / M_{\text{solid}} \quad \dots (4-8)'$$

$\Delta C-\Delta C'$ と母液中の微結晶数 N_{fine} との関係を **Fig.4-8** に示す。 $\Delta C-\Delta C'$ は、微結晶の発生数が多いほど増加する。一方、操作過飽和度 ΔC は $\Delta T=5\text{K}$ において $0.036\text{kg/kg-solution}$ であることから、微結晶粒径が $5\mu\text{m}$ の場合の $\Delta C-\Delta C'$ (図中 0s) は ΔC と比較して非常に小さいと考えられる。このことから、微結晶の発生による過飽和度への影響は無視できると考えられる。また、微結晶の結晶成長速度が 4.9nm/s (Fig.4-5 より) であると仮定した場合の 10 秒後の $\Delta C-\Delta C'$ は、同様に ΔC と比較して非常に小さく、微結晶の成長による過飽和度への影響は無視できると考えられる。

一方、(4-2)式より、効果 1 による結晶成長速度係数 B_1 は、以下のように算出される。

$$B_1 = 5.1 \times 10^{-10} [\text{m/個}] \quad (4-2)'$$

(4-2)'式を(4-7)式に適用した場合における、ふたつの未知数 B_2 と R_{ad} との関係を **Fig.4-9** に示す。 B_2 は R_{ad} の増加とともに低下するが、 R_{ad} が 1 を超えないと仮定すると、 B_2 は $10^{-8} [\text{m/個}]$ 以上となることが判る。この値は B_1 と比較して著しく大きいことから、微結晶の付着による結晶成長速度向上における、効果 1 の寄与は小さいと考えられる。

以上のことから、微結晶の付着による結晶成長への効果として、効果 1 および効果 3 については寄与が低いと考えられる。このことから、微結晶の付着による結晶成長速度促進の主要因は、効果 2、すなわち、何らかの要因により、付着した微結晶を起点として結晶成長が促進される効果であることが示唆された。ここで、微結晶の付着後に結晶成長速度が促進される理由については定かではないが、付着した微結晶が表面核化の役割を果たし、結晶成長のためのステップを形成すること一因として挙げられる。

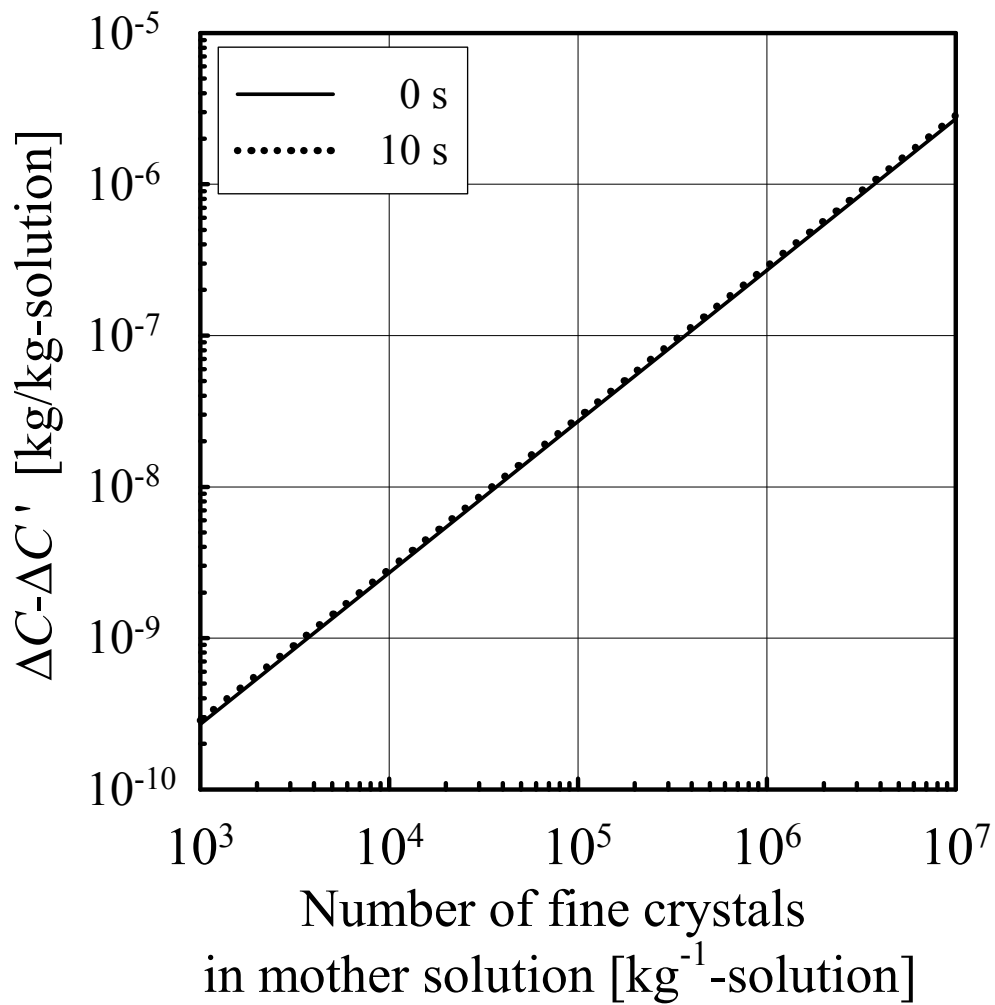


Fig.4-8 Effect of fine crystals on supersaturation degree

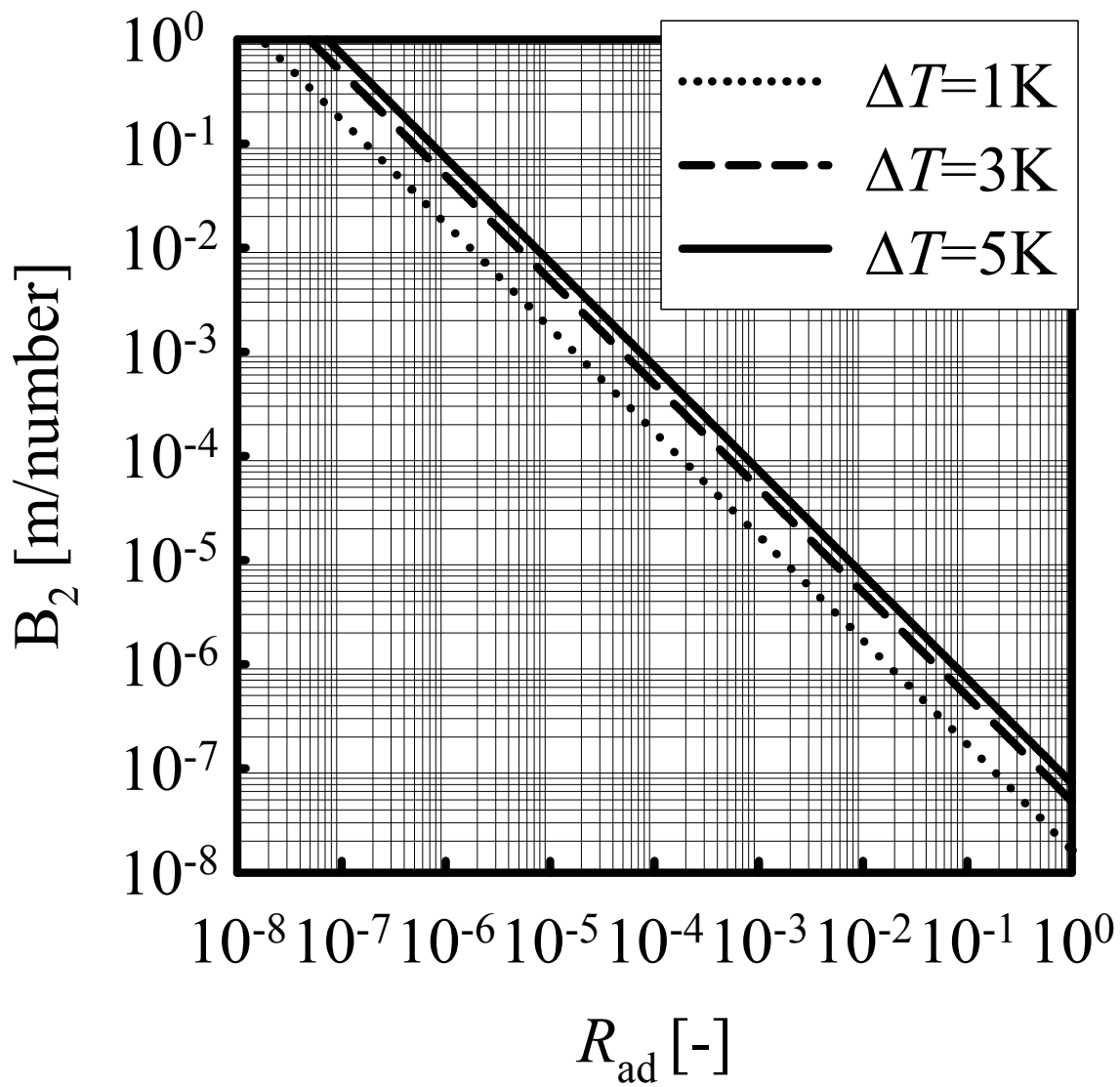


Fig. 4-9 Relationship between B_2 and R_{ad}

4.3 第4章の要約

母液をろ別したフィルターの顕微鏡観察により、微結晶の粒径分布を計測した。その結果、ロジック-ラムラ分布で整理した場合の均等数およびメジアン径は、1.1~2.3、約3~6 μm であった。また、微結晶の結晶成長速度および核発生速度は低いこと、粒径は母液の過飽和度が高いほど大きいことが示された。

一方、微結晶の付着による結晶成長への影響として以下の3つの効果を仮定し、計測された微結晶の粒径を基に効果1および効果3の寄与について推算した。

(効果1) 一般的な成長単位と微結晶との体積差による成長単位増大効果

(効果2) 付着した微結晶を起点とする結晶成長促進効果

(効果3) 微結晶の発生・成長による過飽和度低下効果

その結果、効果1および効果3の寄与は極めて小さいことを明らかにした。このことから、微結晶の付着による結晶成長速度促進の主要因は、効果2であることが示唆された。

引用文献

- 1) 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**(1)、pp.29-33 (2007) (Japanese)
- 2) M. Hasegawa and K. Toyokura, "Effect of Imaginary Nuclei in Supersaturated Solution of NaCl on Crystal growth rate", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **50**, pp.131-135 (1996) (Japanese)
- 3) The Society of Chemical Engineers, Japan, "KAGAKU-KOUGAKU-BINRAN", 7, pp.286-287(2011)
- 4) O. Sohnel, J. Garside, "Precipitation, Basic Principles and Industrial Applications", pp.289-291

第 5 章

冷却式流動層型晶析装置を用いた結晶成長
速度向上技術の実用性に関する検証

第3章および第4章においては、実用化に向けた基礎的な検討として、微結晶付着による結晶成長における結晶成長機構について検討した。また、第3章の検討において、微結晶発生機構を設けた流動層型晶析装置内に塩化ナトリウム結晶1個を滞留させる回分晶析実験を実施した。その結果、温度過飽和度 1.0~30.0[K]、母液中の微結晶数 $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ [kg-solution⁻¹]、結晶成長速度 4,780[μm/h]の範囲において、結晶成長速度は種晶の表面粗さや微結晶の発生由来によらず、下の実験式で表すことができることを明らかにした。

$$(dl/dt)_{AV} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad (3-2)$$

$$A = 1.07 \times 10^{-2} \text{ [(kg-H}_2\text{O/mol)m/h]}$$

$$B = 2.90 \times 10^{-8} \text{ [kg-H}_2\text{O} \cdot \text{kg-solution} \cdot \text{m}/(\text{mol} \cdot \text{h})]$$

ただし、 $(dl/dt)_{AV}$ ：結晶成長速度[m/h]、 N_{fine} ：微結晶数[kg-solution⁻¹]、 ΔC ：過飽和度 [mol/kg-H₂O]。

この結果から、高過飽和度のもとで、微結晶数を増加させることによって更なる結晶成長速度の向上が達成されることが示唆された。

そこで、第5章においては、本技術の実用性を検証するため、有効容積5lの冷却式流動層型晶析装置を用いて回分晶析実験を実施し、母液に懸濁する微結晶数が懸濁系結晶群の結晶成長速度に与える影響について検討した結果について記述する。また、高い結晶成長速度条件における結晶品質(結晶形状、液泡量)について検討した結果についても記述する。

5.1 実験装置および方法

5.1.1 結晶成長実験

Fig.5-1 に、実験に用いた冷却式流動層型晶析装置の概要を示す。装置は上部が円筒形の逆円錐形晶析装置① (円筒部内径 100 mm、装置下部内径 13 mm、5 L) の他、タンク A②(150 L)、タンク B⑥(100~150 L)、熱交換器⑩および循環ポンプ⑨から構成されている。

装置を母液で満たし、タンク A、タンク B、熱交換器、晶析装置の順に循環させた。母液組成は Table 5-1 に示す通り、純塩率 90 % のイオン交換膜かん水を濃縮した溶液に相当するように調製した¹⁾。タンク A において、母液には所定量の塩化ナトリウム結晶を懸濁させ、投込みヒーター④を用いて所定温度に保持した。タンク A 内の母液の出口付近には邪魔板⑤を設置して、上昇流を形成させることで母液から粗大な結晶群を分離した。タンク B においては、投込みヒーター⑦を用いて母液の温度をタンク A より高く、未飽和状態に保持した。晶析装置への供給流量は、循環ポンプの吐出配管に設置したバイパス配管のバルブ⑫の開度を調節することにより 100 L/h に制御した。熱交換器では母液を冷却して過飽和状態とし、晶析装置内の母液温度が所定温度となるように冷却水の温度および流量を調節した。なお、各タンク内は出口付近にて、晶析装置内は流動層の上面にて計測し、母液温度を全て ± 0.1 K の範囲で制御した。また、晶析装置の円筒部およびタンク A 内の上昇流の空塔速度はともに 3.5 mm/s であった。

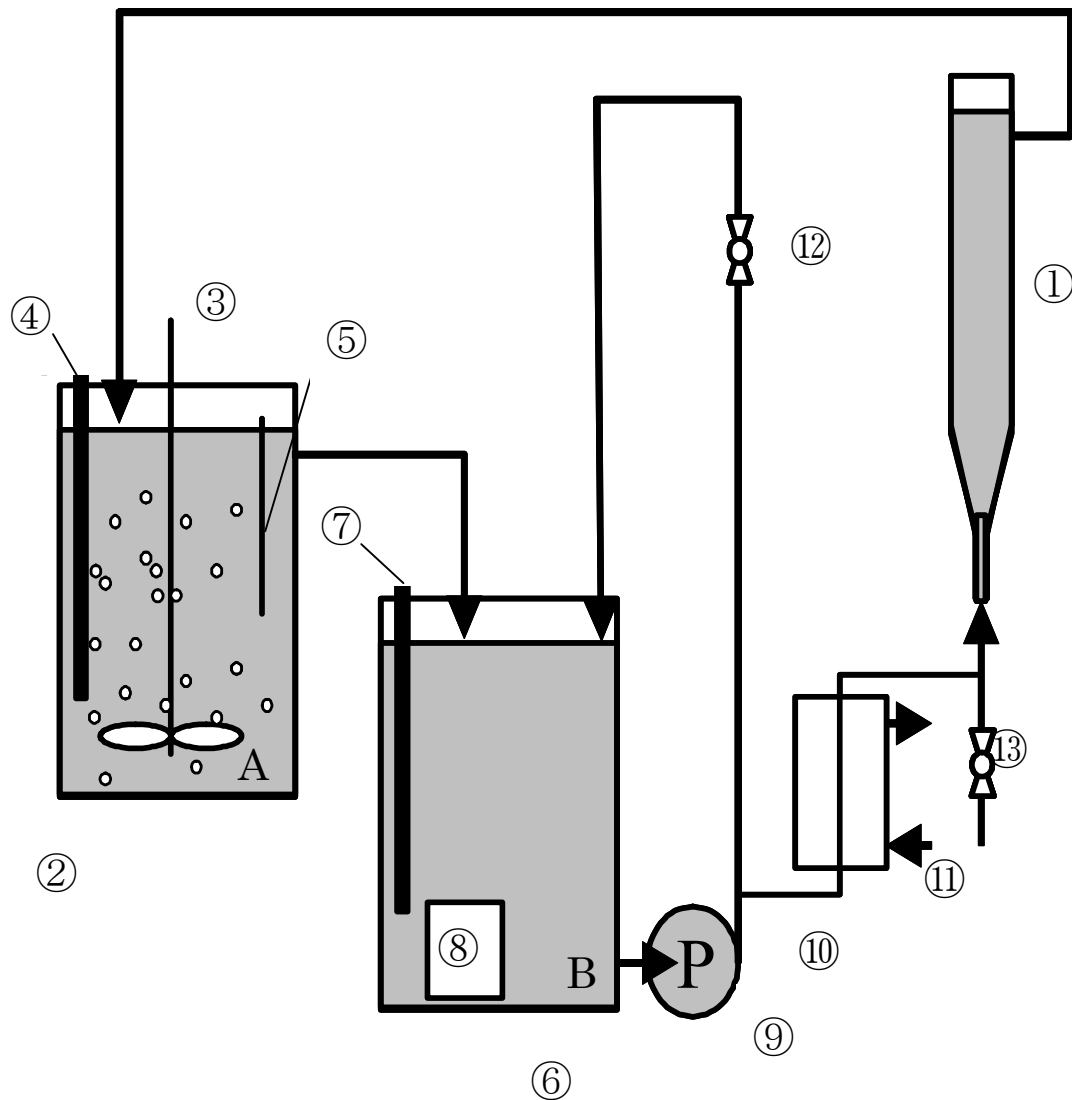
装置内の温度条件が設定値となり、3~4.5 h 経過した時点で、種晶 50 g を晶析装置上部より投入し、装置内の上昇流によってコーン部に流動層を形成させた。種晶には試薬級の純度をもち、比較的単一結晶に近い塩化ナトリウム結晶を 0.355-0.425 mm の目開きのふるいで分級したものを使用した。種晶投入後、各実験条件において所定時間、種晶を流動させ、晶析装置下部に設置したバルブ⑬を開いて晶析装置内の結晶を全量拔出し、遠心分離機を用いて脱水した。

Table 5-2 に実験条件を示す。流動層の母液温度、すなわち晶析温度は 323 K で一定とし、その他の実験条件は、過飽和度と母液中の懸濁微結晶数が異なる条件となるように設定した。ただし、過飽和度は、タンク A と晶析装置内の母液温度の差によって生じると考え、タンク A の母液温度によって過飽和を変化させた。また、懸濁微結晶は、タンク A 内に懸濁する結晶と母液を攪拌することで発生し、未飽和に保持したタンク B 内で一部が溶解し、晶析装置へ供給されると考えた。

すなわち、タンク A の結晶懸濁量によって発生する微結晶数を、タンク B における温度によって未飽和度を、さらに液量によって微結晶を未飽和状態に滞留させる時間を変化させ、晶析装置に供給する微結晶数を種々変化させた。実験は 1 条件を 1 シリーズとして実施し、各実験条件において種晶投入後、15、30、45 min の 3 回の回分晶析実験を続けて実施した。

5.1.2 分析方法

それぞれの実験後に全量回収した結晶は、塩化ナトリウム飽和水溶液および塩化ナトリウム飽和エタノールの順にそれぞれ洗浄、脱水して、323 K で 12 h 以上乾燥した。乾燥後の結晶は、413 K で 90 min 保持したときの重量の減量²⁾、および 873 K で 120 min 保持したときの重量の減量²⁾を測定するとともに、ふるい分け法²⁾によって粒径分布を測定した。また、実験後の結晶および種晶と同一の方法により用意した結晶について、走査型レーザー顕微鏡を用いて結晶表面の 3 次元写真を撮影するとともに、結晶を剃刀にて半分に切断し、その割断面写真を撮影した。また、各実験の前後に任意の回数、バルブ⑬より流動層へ供給される母液 250~500mL を三角フラスコに採取し、密栓をして、328 K に保持した恒温槽内に 24 h 静置した。静置後、底部に生成した結晶をろ別して、ろ紙で挟んで付着母液を拭き取り、結晶の全重量および平均粒径を計測した。ここで、平均粒径は、ろ別した結晶から 100 個程度を無作為に分取し、その投影面積から算出した円相当径の平均値を用いた。



- ① Crystallizer, ② Tank A, ③ Stirrer, ④ Heater,
 ⑤ Baffle plate, ⑥ Tank B, ⑦ Heater, ⑧ Stirrer,
 ⑨ Pump, ⑩ Heat exchanger, ⑪ Cooling water,
 ⑫ Valve, ⑬ Valve

Fig. 5-1 Experimental apparatus

Table 5-1 Composition of mother liquid [%]

Na	K	Mg	Ca	Cl	Br	Total
6.6	2.3	1.4	1.0	17.7	0.4	29.3

Table 5-2 Experimental conditions

Run No.	Tank A		Tank B		Crystallizer
	Temp. [K]	Suspended crystals [kg]	Volume [L]	Temp. [K]	Temp. [K]
1	324.0	25	150	325.0	323.0
2	324.0	25	150	327.5	
3	324.0	75	100	327.5	
4	326.5	25	150	327.5	
5	326.5	25	150	330.0	
6	326.5	75	100	330.0	
7	329.0	25	150	330.0	
8	329.0	25	150	332.5	
9	329.0	75	150	332.5	
10	329.0	75	100	332.5	

5.2 結果および考察

5.2.1 多数の種晶が懸濁する場合における母液中の微結晶数と結晶成長速度との関係

流動層へ供給される母液を三角フラスコに採取した直後には、液中に結晶は認められなかったが、24 h 静置後にフラスコを観察すると、底部に粒径 0.1 mm 程度の比較的均一な立方体結晶が多数観察された。ここで観察された結晶は、採取した母液に元々存在していた微結晶が成長し沈降、あるいは底部に沈降して成長したものと考えた。そこで、フラスコ内に生成した結晶の重量と平均粒径を(5-1)式に適用して、算出した結晶個数を懸濁微結晶数と考えた。

$$N_F = W_F / (\pi \rho l_F^3 W_{ML}) \quad (5-1)$$

N_F : 懸濁微結晶数[number/kg-母液]、 W_F : ろ別した結晶重量[g]、 W_{ML} : 採取した母液重量[kg]、 l_F : 平均粒径[mm]、 ρ : 結晶密度(=2.16×10⁻³) [g/mm³]。

Fig.5-2 に、流動層への供給母液中の懸濁微結晶数を実験条件ごとに示す。微結晶数の測定は 1 シリーズにおける各実験の前後に任意の回数について計測した。図中のプロットは同一の実験条件で取得したデータの平均値を、エラーバーはその標準偏差を示す。微結晶数は Table 5-2 に示す実験条件ごとに異なった。同一実験条件でもバラツキが見られたが、各条件における微結晶数の平均値を各条件において晶析装置に供給された平均微結晶数と考え、以降の検討を行った。

Fig.5-3 に、各実験における生産量と平均粒径との関係を示す。また、析出した塩化ナトリウムが全て均一粒径の種晶の成長に寄与した場合、実験終了後に測定した結晶重量より算出した重量増加と、成長結晶の平均粒径との関係は(5-2)式で表せると考えて、(5-2)式より算出した両者の関係を Fig.5-3 に付記した。成長結晶の粒径は結晶重量の増加とともに増加し、(5-2)式により得られた曲線とほぼ一致した。このことから、種晶同士の凝集や、種晶以外の新たに発生した結晶が成長することによる結晶数の変化は無視できると考えた。

$$l_{av} = l_{Seed-av} \cdot \sqrt[3]{\frac{W}{W_{Seed}}} \quad (5-2)$$

ただし、 l_{av} : 成長結晶の平均粒径[mm]、 $l_{Seed-av}$: 種晶の平均粒径[mm]、 W : 成長結晶の重量[g]、 W_{Seed} : 種晶の重量[g]。

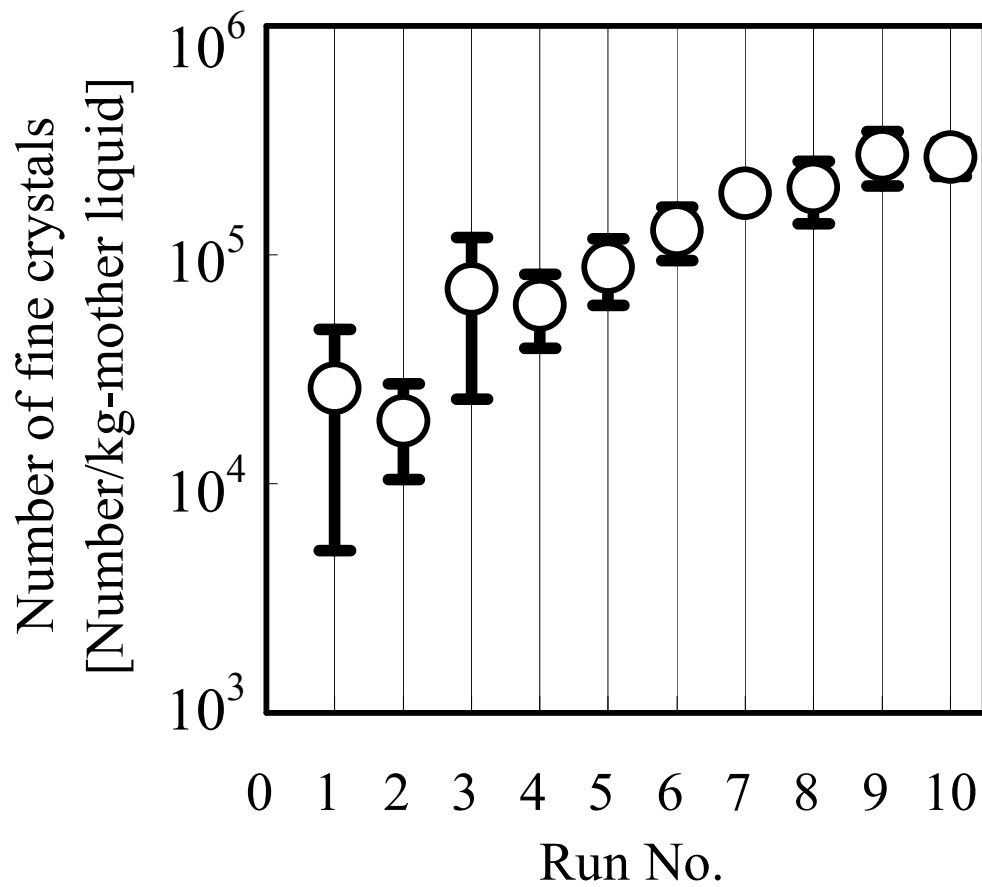


Fig. 5-2 Number of fine crystals under each experimental condition

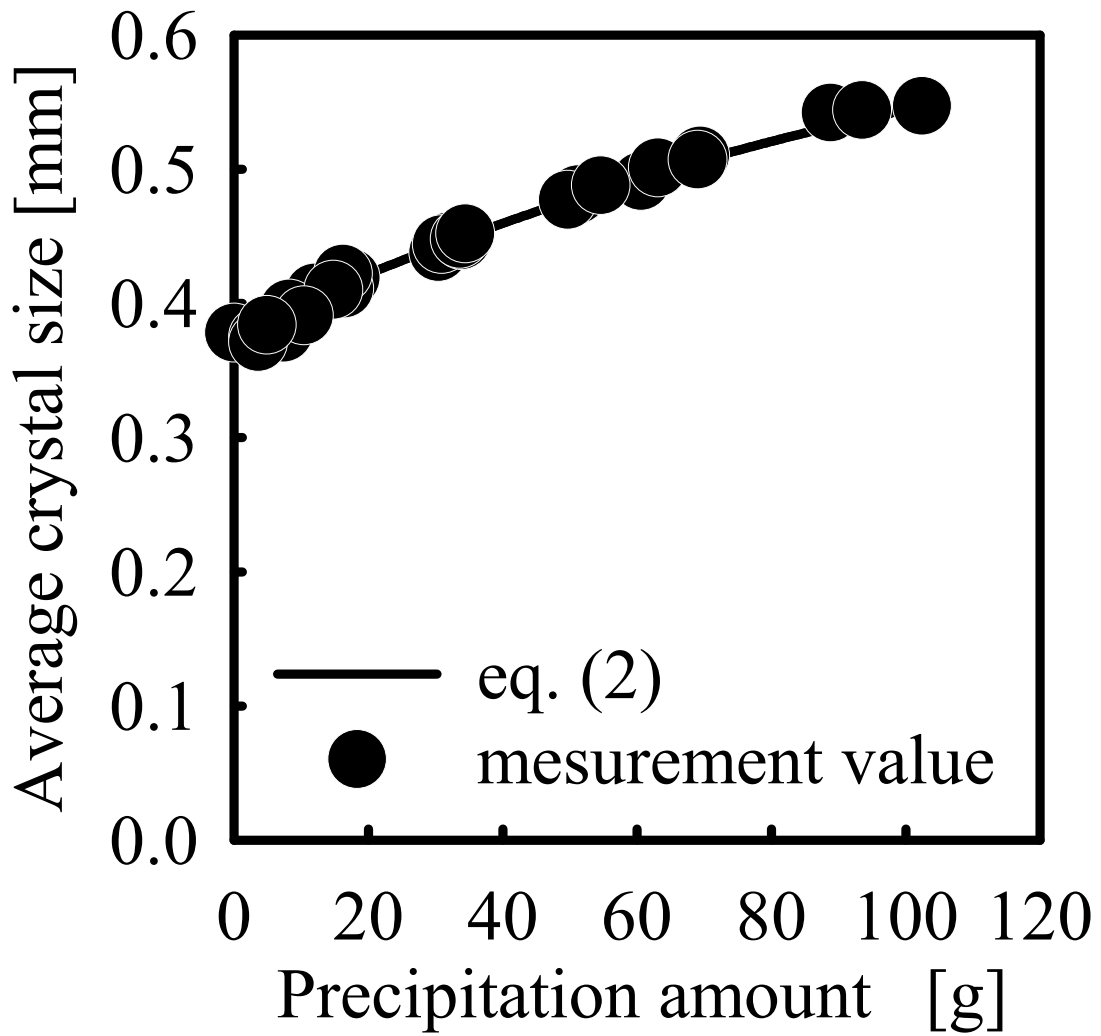


Fig. 5-3 Average crystal size vs. precipitation amount

各実験条件における 15、30 および 45 min ごとの重量増加は、**Fig.5-4** に示すように、操作時間とともに増加し、ほぼ原点を通る直線で近似できた。そこで、前述の検討より、晶析装置内では種晶だけがそのまま成長すると考えると、**Fig.5-4** における直線の傾きから、種晶 1 個当たりの重量増加速度を(5-3)式のように定義し、実験条件ごとに一定値として算出した。

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{av}} = \frac{W - W_{\text{Seed}}}{tN_{\text{crystals}}} \quad (5-3)$$

ここで、

$$N_{\text{crystals}} = W_{\text{seed}} / (l_{\text{Seed-av}}^3 \rho \phi_V)$$

$$\therefore \left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{av}} = \rho \phi_V \frac{W - W_{\text{Seed}}}{tW_{\text{Seed}}} l_{\text{Seed-av}}^3 \quad (5-4)$$

ただし、 N_{crystals} : 装置内に懸濁する種晶個数[Number]、 t : 時間[h]、 ϕ_V : 体積形状係数。

また、タンク A および晶析装置の母液温度における塩化ナトリウム飽和濃度を算出して⁴⁾、その差を(5-5)式で示すように入口過飽和度と考えた。また、出口過飽和度については、流動層内の結晶成長により、過飽和度が減少するが、残留過飽和度が存在することを考慮して、入口過飽和度、循環流量および(5-4)式から求めた重量増加速度を用いて、(5-6)式のように算出した。入口および出口の過飽和度の算術平均値を(5-7)式から求め、各実験条件における平均過飽和度とした。

$$\Delta C_{\text{IN}} = C_{\text{TA}} - C_{\text{FB}} \quad (5-5)$$

$$\Delta C_{\text{OUT}} = \Delta C_{\text{IN}} - \left\{ N_{\text{crystals}} \left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{av}} / \rho_L F_C \right\} \quad (5-6)$$

$$\Delta C = (\Delta C_{\text{IN}} + \Delta C_{\text{OUT}}) / 2 \quad (5-7)$$

ただし、 ΔC : 平均過飽和度[g/kg]、 ΔC_{IN} : 入口過飽和度[g/kg]、 ΔC_{OUT} : 出口過飽和度[g/kg]、 ρ_L : 母液密度(=1.217)[kg/L]、 F_C : 循環流量[L/h]。

(5-4)式から求めた重量増加速度と(5-7)式から求めた平均過飽和度との関係を検討したところ、重量増加速度は平均過飽和度の増加とともに増大する傾向が見られた。そこで、両者の関係は比例関係であると仮定し、両者の比と母液に懸濁する平均微結晶数との関係を点綴した結果を **Fig.5-5** に示す。重量増加速度と平均過飽和度の比は平均微結

晶数が増加するとともに増大した。Fig.5-5 の関係が直線で近似されると考え、重量増加速度を(5-8)式のように表した。

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{av} = \rho\phi_v(A + B N_{fine})\Delta C \quad (5-8)$$

ただし、 ΔC : 過飽和度 [g/kg]、 N_{fine} : 懸濁微結晶数 [number/kg-mother liquid]、 A 、 B : 係数。

なお、Fig. 5 より、係数 A および B は以下のように算出された。

$$A=4.05 \times 10^{-2}、B=7.43 \times 10^{-8}$$

これらの検討から、重量増加速度を結晶成長速度の指標として考えると、結晶成長速度への懸濁微結晶数の寄与が示され、懸濁系においても、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上できる可能性が示唆された。

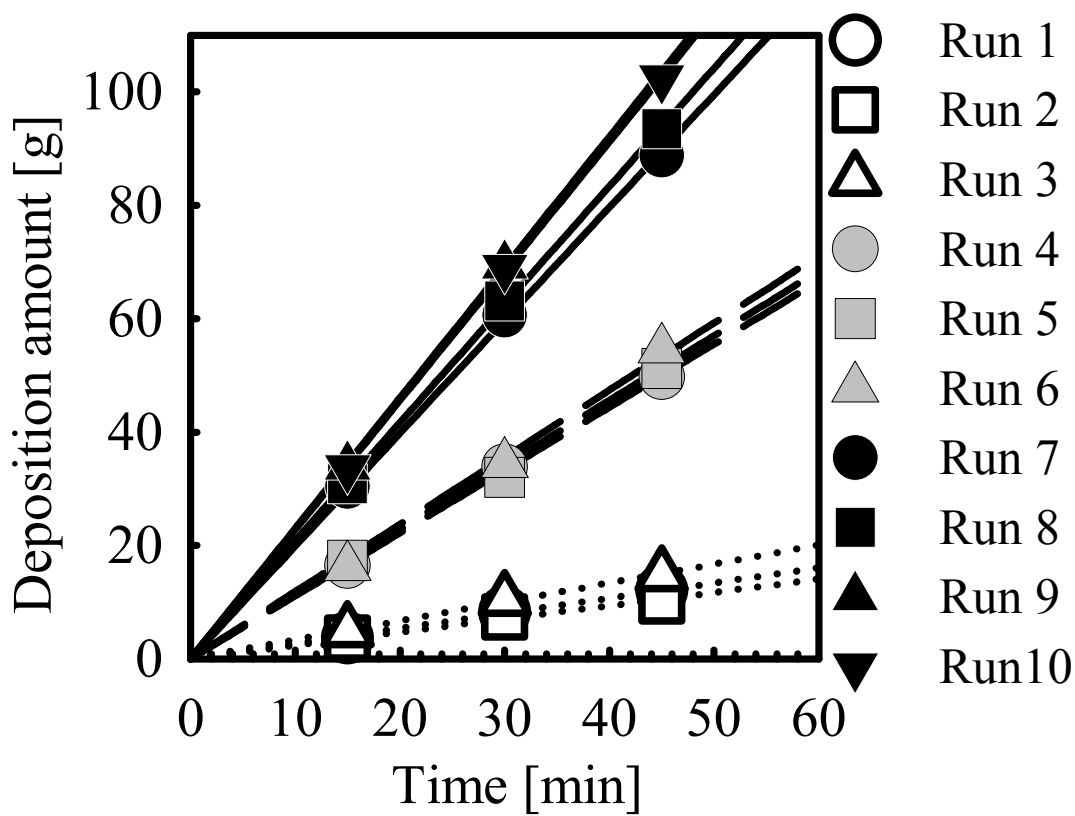


Fig. 5-4 Increase in deposition amount with time

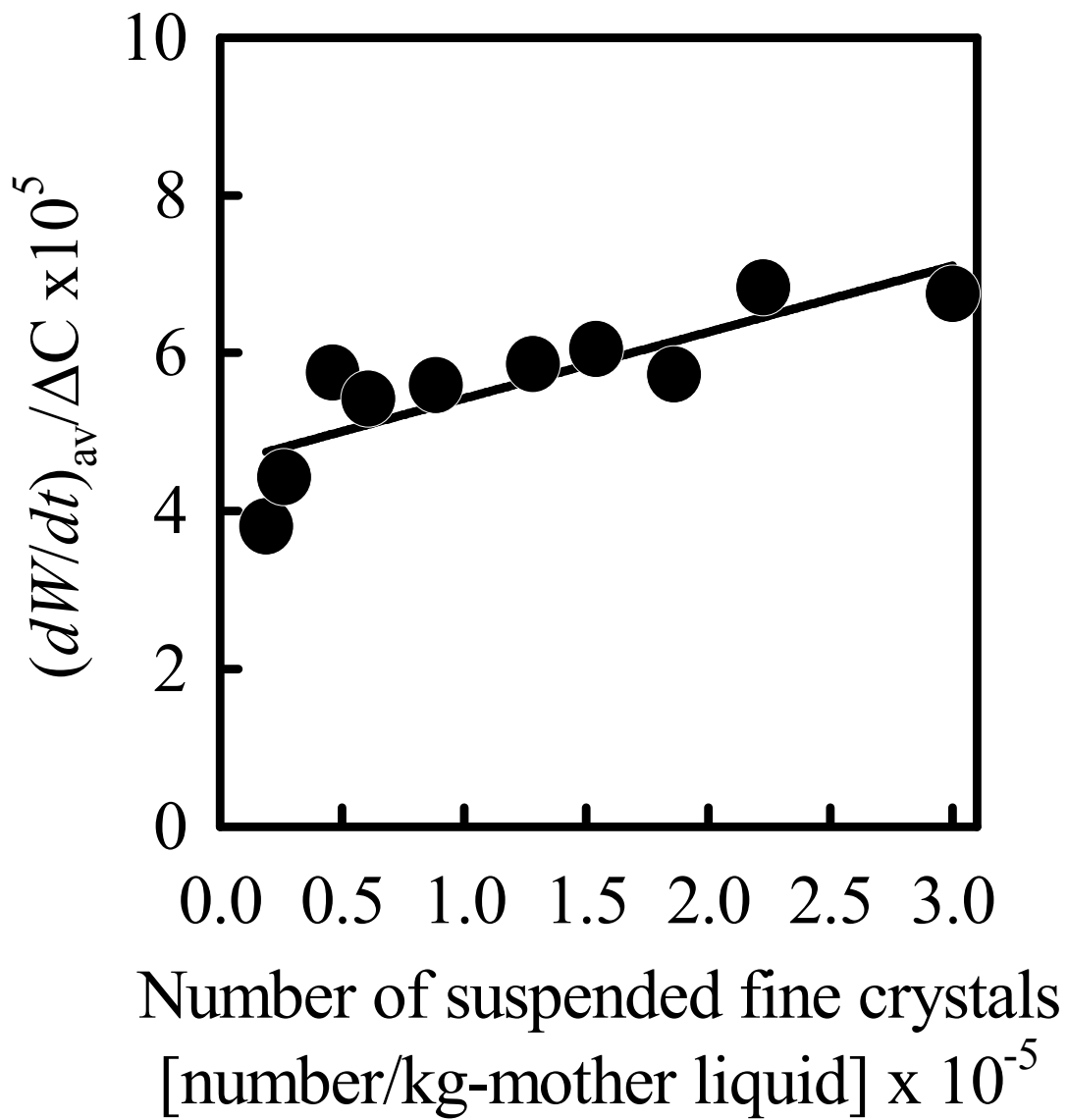


Fig. 5-5 Number of suspended fine crystals vs. $(dW/dt)_{av}/\Delta C$

5.2.2 結晶成長速度が向上した場合における結晶品質への影響

(1) 結晶形状

Fig.5-6 に種晶と成長結晶の外観の一例を示す。いずれも立方体に近い結晶であったが、成長結晶の表面は多くの凹凸が見られた。これらの凹凸は付着した微結晶が結晶表面で成長したことにより生じたとも考えられ、付着する微結晶の大きさなどの影響を、今後、詳細に検討していく必要があると考えている。

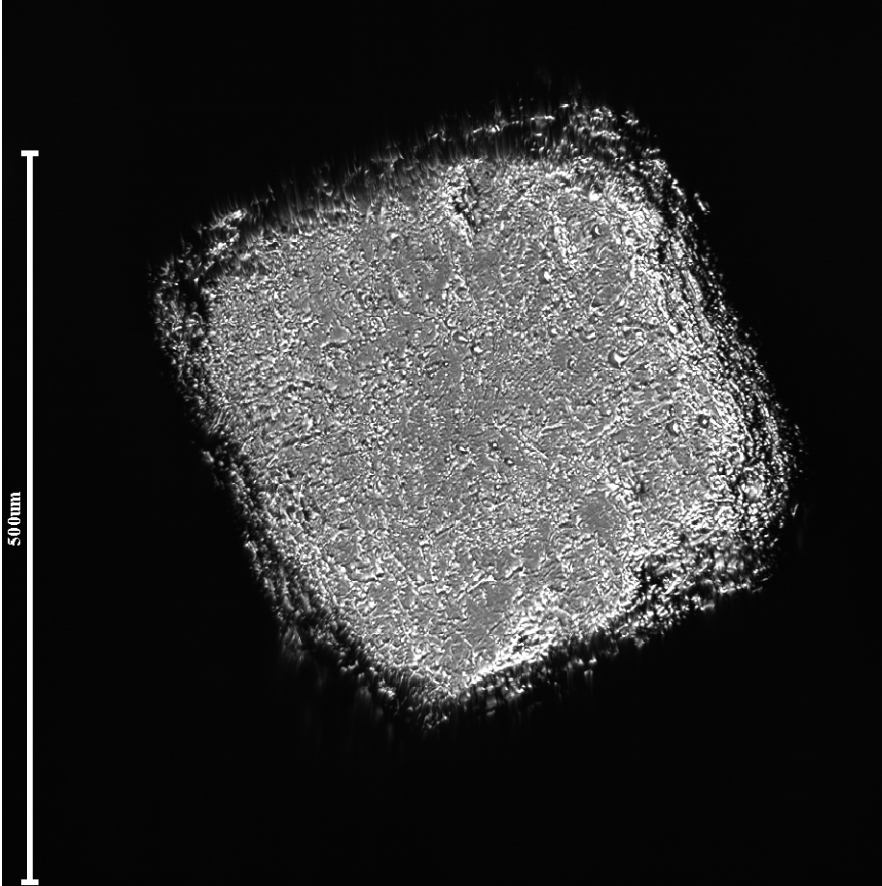
(2) 液泡量

流動層実験で得られた結晶と種晶を剃刀で切断した断面写真を Fig. 5-7 に示す。結晶断面は比較的平滑であるが、数 μm 程度の小孔が幾つか観察され、これら小孔を結晶内の液泡と考えた。また、液泡は種晶と成長部との境界と思われる箇所に比較的多く存在しているが、成長部全体では種晶との差は小さかった。このことから、得られた結晶は、いわゆる凝集晶とは異なり、成長結晶の液泡量は種晶と同程度であると考えられた。

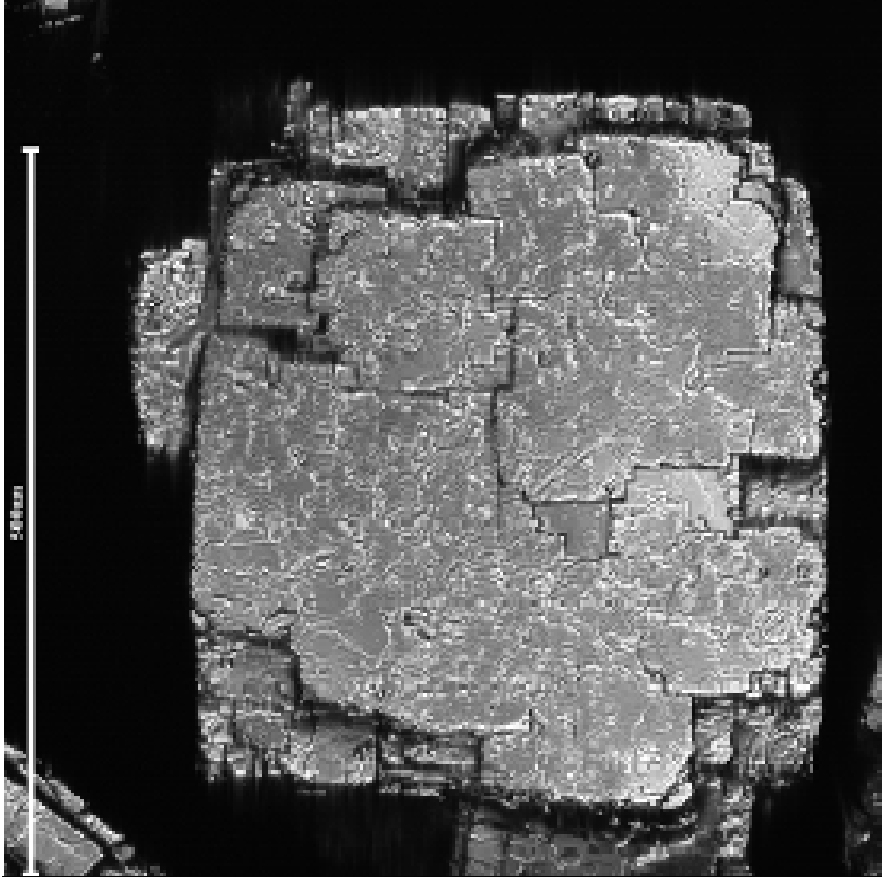
そこで、413 Kでの減量 W_{413} を結晶洗浄による付着水分およびエタノールの重量[%]、873 Kでの減量 W_{873} を W_{413} と液泡中の水分の重量[%]であると見なして、(5-10)式に示すように結晶中の液泡水分量 W_1 [%]を定義し、算出した。

$$W_1 = W_{873} - W_{413} \quad (5-10)$$

各実験条件における操作時間 45 min で得た結晶の成長部位における液泡水分量 W_1 を(5-10)式より算出し、各実験において実測した結晶成長速度に対して点綴して Fig.5-8 に示す。 W_1 は、種晶と同様に 0.1 %程度であり、結晶断面の観察結果と一致するものと考えた。以上のことより、微結晶の付着によって結晶成長速度を向上させても現状の製品結晶とほぼ同一の液泡量の結晶が得られる可能性が示唆された。

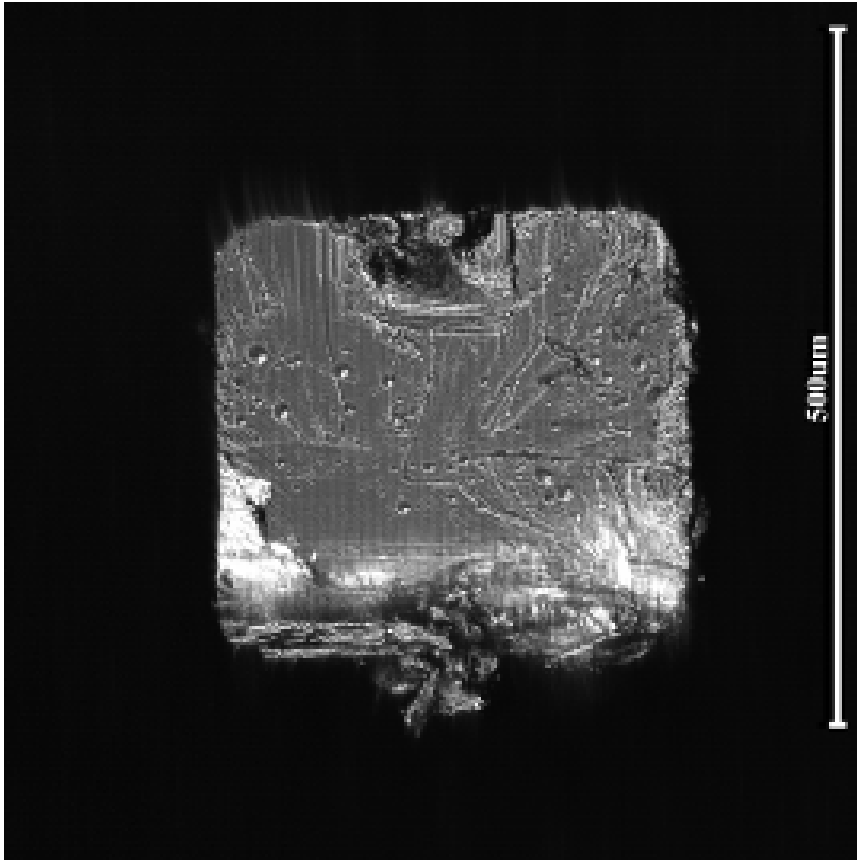


(a) seed crystal

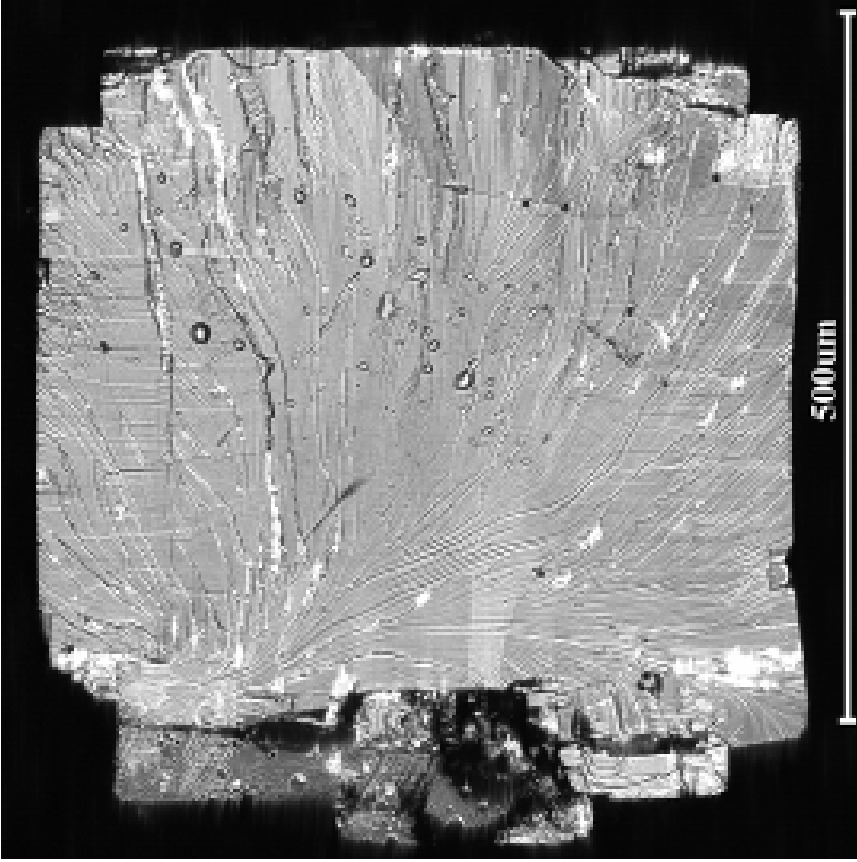


(b) grown crystal

Fig. 5-6 Crystal surfaces of seed and grown crystal



(a) seed crystal



(b) grown crystal

Fig. 5-7 Cross sections of seed crystal and grown crystal

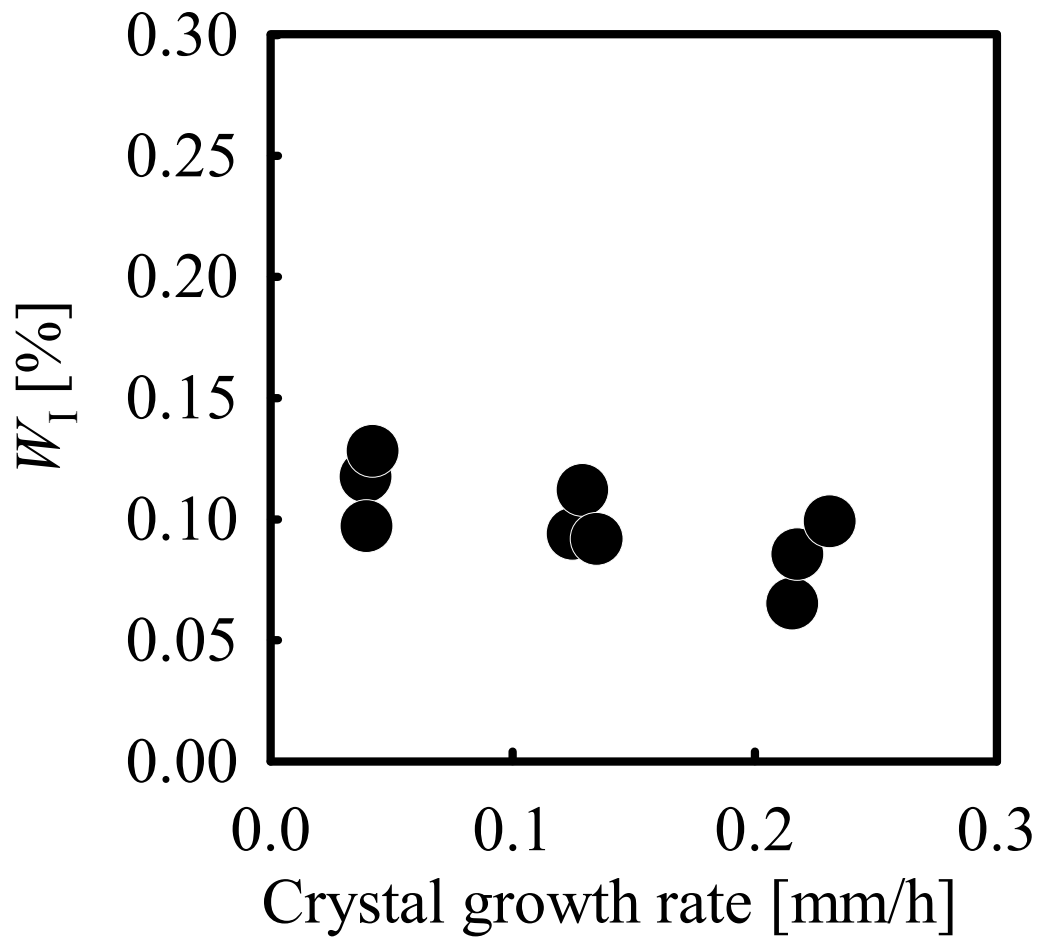


Fig. 5-8 Observed crystal growth rate vs. W_I

5.3 第5章の要約

冷却式流動層型晶析装置を用いて、微結晶の付着現象を利用した高結晶成長速度の実現方法を検討するとともに、こうした条件下における成長結晶の品質として結晶中の液泡量への影響を検討した。検討した範囲では、結晶成長速度は過飽和度および懸濁微結晶数の増加とともに増大することが示された。また、高結晶成長速度下で得られた結晶の表面状態は付着した微結晶の成長に起因すると考えられる凹凸が多く見られたが、液泡量については市販の製品結晶とほぼ同一と考えることができた。これらのことから、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上できることが示唆され、本操作の工業装置への適用が期待できる。

謝辞

本章の研究は(財)ソルト・サイエンス研究財団の助成交付(05A6)を受けて実施した。

引用文献

- 1)K. Masaoka, T. Karube, A. Nakamura, T. Shinohara, “Concentration Characteristic of Ion Exchange Membrane Brine”, *Papers of Sea Water Science Research Laboratory The Salt Industry Center of Japan*, **6**, pp.37-38 (2004)(Japanese)
- 2)The Salt Industry Center of Japan (Ed.), “Shioshikenhouhou”, pp.1-107 (2002) (Japanese)

第 6 章

分級層型晶析装置を用いた結晶成長速度 向上技術の実用化に関する検討

第3章において、塩化ナトリウムを工業的に製造する製塩プロセスにおける微結晶の付着現象について基礎的な検討を実施してきた。そして、種晶1個が浮遊している晶析装置に微結晶を含む過飽和母液を供給する結晶成長実験の結果より、微結晶の付着をともなう、みかけの結晶成長速度は、(3-2)式により表すことができることを報告した。すなわち、母液中の微結晶数および過飽和度が高いほど結晶成長速度は向上する。また、このとき、(3-2)式に対する種晶の表面粗さや微結晶の発生由来の影響は小さい。

$$(dl/dt)_{AV} = (A + BN_{\text{fine}}) \Delta C \quad (3-2)$$

$A = 1.07 \times 10^{-2} [(\text{kg-H}_2\text{O/mol})\text{m/h}]$ 、 $B = 2.90 \times 10^{-8} [\text{kg-H}_2\text{O} \cdot \text{kg-solution} \cdot \text{m}/(\text{mol} \cdot \text{h})]$ 、 $(dl/dt)_{AV}$: 結晶成長速度[m/h]、 N_{fine} : 微結晶数[kg-solution^{-1}]、 ΔC : 過飽和度 [mol/kg-H₂O]。

(3-2)式より、晶析装置内の微結晶数を増大させれば、付着現象を促進できると考えられる。また、第5章においては、冷却式流動層型晶析装置を用いて、微結晶の付着現象を利用した高結晶成長速度の実用性を検証した。検討した範囲では、結晶成長速度は過飽和度および懸濁微結晶数の増加とともに増大することが示された。また、高結晶成長速度下で得られた結晶の液泡量については市販の製品結晶とほぼ同一と考えることができた。これらのことから、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上できることが示唆され、本操作の工業装置への適用が期待できる。

そこで著者らは、クリスタルオスロ型晶析装置に代表される分級層型晶析装置を対象に、微結晶の付着現象を利用して結晶成長速度を向上する実用的な方法について検討した。本章においてはその結果について記述する。

Fig.6-1 に、分級層型晶析装置の概念図を示す。分級層型晶析装置は、過飽和生成部と結晶成長部とが分離されており、各部の構造について独立して設計できることが特長である。過飽和生成部で過飽和となった母液は、結晶成長部の底部に送られる。結晶成長部においては結晶が流動層を形成し、母液は層内を上昇しながら、結晶を成長させるとともに、濃度が飽和濃度まで低下する。流動層を通過した母液は結晶成長部上部より溢流し、未飽和原料液の供給と加熱部における加熱により未飽和となり、過飽和生成部へと循環する。一方、分級層型晶析装置における微結晶の発生要因としては、過飽和生成部における高い過飽和による核発生、下降管内における乱流による核発生、懸濁結晶からの2次核発生が想定される。種晶の表面粗さや微結晶の発生由来の影響は小さいことが明らかとなっていることから、これらの何れか

を促進させ、結晶成長部に供給することが必要となる。著者らは、下降管付近に過飽和母液にシェアストレスを与え、核化を誘発させるためのポンプ(微結晶発生ポンプ)を設置することを提案する。すなわち、ポンプを用いて過飽和母液を連続的に抜き出すと同時に、ポンプ内のインペラで攪拌することで核発生させ、下降管へ再供給することが有効と考える。

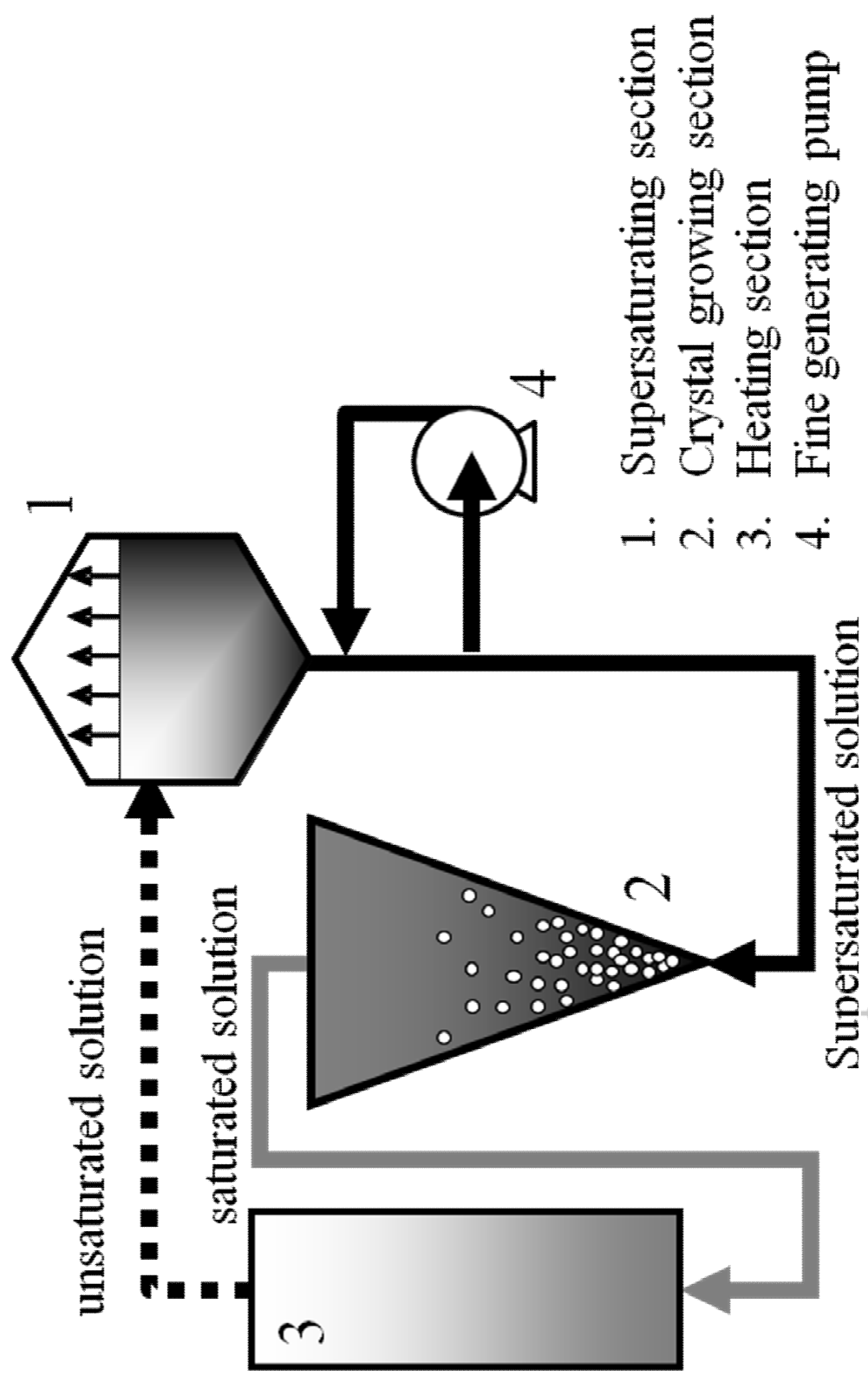


Fig. 6-1 Image of classifying crystallizer and fine generator

6.1 実験装置および方法

6.1.1 実験装置

Fig.6-2 に、実験装置の概要を示す。装置の基本構造は全容量 10L の蒸発式逆円錐型晶析装置である。母液は、循環ポンプ 5 により、蒸発器 1、育晶器 3、加熱管 6 の順に循環される。蒸発器においては母液が沸騰し、発生した水蒸気は、熱交換器 8 において冷却されて復水して、ドレンタンク 10 に蓄積する。育晶器においては、結晶が成長しており、粗大な結晶は分級され、肉眼では確認できないような微結晶を含む母液のみが溢流する。本検討においては、この蒸発式逆円錐型晶析装置の下降管 2 内の過飽和母液にシェアストレスを与えて微結晶を発生させるための微結晶発生ポンプ 4 が付設された。

6.1.2 実験方法

Fig.6-2 の装置を用いて、微結晶数計測実験と結晶成長実験の 2 種類の実験を実施した。

微結晶数計測実験においては、まず 70℃ の塩化ナトリウム飽和水溶液を装置に満たし、循環ポンプ 5 を循環流量が 3L/min となるように作動させた。次に育晶器に種晶 530g を投入し、所定の蒸発速度となるように熱媒 7 の温度を調節して、1 時間の回分晶析実験を実施した。ここで、実験ごとに攪拌ポンプを通過する母液の流量を変化させるため、Table 6-1 に示す 3 種の攪拌ポンプうちの 1 種を設置し、所定の吐出流量となるように、インバータを制御した。なお、種晶として、工業的に生産された塩化ナトリウム結晶をふるい分けし、450 μ m と 500 μ m のふるい間の結晶を使用した。晶析実験の間、沸騰した液面付近の母液温度が常時 70℃ となるように真空ポンプの出力を制御した。また、塩化ナトリウム濃度 20% の原料液を蒸発量に応じて供給することで、液面を一定に保持した。実験後、装置を運転したままの状態、採取口 a、b、c から母液を採取した。採取した母液は既報に従い微結晶数を計測するとともに、140℃ で恒量になるまで乾燥し、その減量から濃度を算出した。

一方、結晶成長実験においては、微結晶数計測実験と同様な回分晶析実験を実施した後、育晶器底部から種晶を全量回収した。回収した種晶の粒径分布をふるい分け法により計測するとともに、水分値の指標として、140℃ にて 90 分乾燥した場合、および 600℃ にて 120 分加熱した場合の減量をそれぞれ計測した。

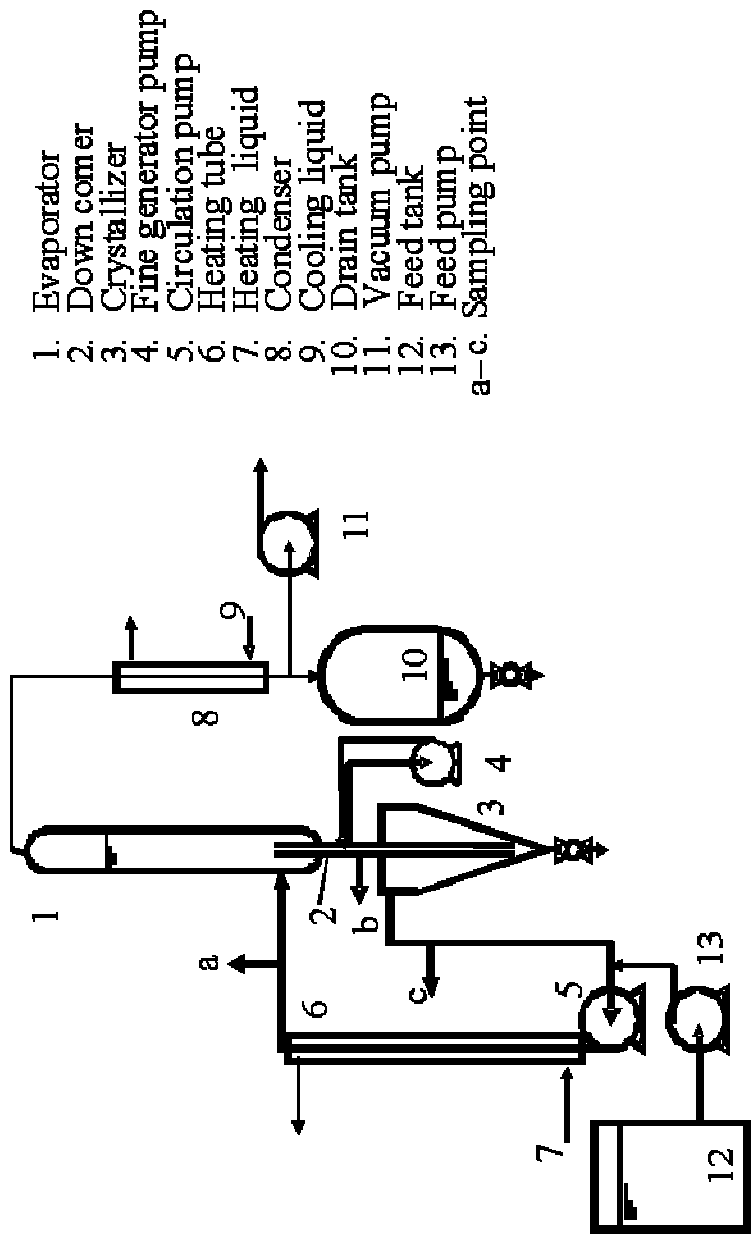


Fig. 6-2 Experimental apparatus

Table 6-1 Fine generator pump

No.	Type of pump	Maximum discharge [L/min]
I	Centrifugal	10
II	Centrifugal	3
III	Gear	1

6.2 結果および考察

6.2.1 一般的な蒸発式分級層型晶析装置における母液中の微結晶数の把握

6.2.1.1 装置内位置による微結晶数の差

微結晶発生ポンプを使用せず、蒸発速度 $0.1 \text{ m}^3(\text{m}^{-3}\text{-crystallizer})\text{h}^{-1}$ 、結晶懸濁密度 ($0.12 \text{ m}^3(\text{m}^{-3}\text{-crystallizer})$) の条件で運転した場合における、母液中の微結晶数と濃度との関係を **Fig.6-3** に示す。母液の濃度は 27.26% から 27.32% の間で変化した。ここで、装置の運転温度 70°C における飽和濃度は 27.30% である。母液濃度は採取口 a - b 間において上昇して過飽和濃度となり、採取口 b - c 間においては低下して、ほぼ飽和濃度となった。さらに、採取口 c - a 間においては、母液濃度は低下して未飽和濃度となった。一方、微結晶数は $10^5 \sim 10^6 \text{ kg}^{-1}$ -solution の範囲にあった。微結晶数は、採取口 a - b 間、b - c 間において増加し、採取口 c - a 間において低下した。

Fig.6-3 を基に、一般的な蒸発式分級層型晶析装置における、母液濃度および母液中の微結晶数の装置内分布を推定したイメージ図を **Fig.6-4** に示す。ここで、**Fig.6-4** 中の横軸は、装置内における母液の循環周期を指標として、装置内の位置を示している。母液は、採取口 a 付近を通過した後、0.1 周期経過後に蒸発室に入り、0.4 周期後に蒸発室を出る。蒸発室内の液面付近では母液濃度は急激に増加して過飽和となり、微結晶が増加すると考えられる。その後、母液は下降管を通過して 0.5 周期後に育晶器に入り、0.8 周期後に出る。育晶器内には懸濁結晶の流動層が存在することから、母液の過飽和度は低下し、2 次核発生により微結晶数が増加すると考えられる。さらに、0.85 から 0.9 周期後に原料液の供給口と熱交換器とを通過して採取口 a 付近に戻る。原料液の供給口においては、未飽和濃度の原料液が流入することから、母液の濃度および微結晶数が低下すると考えられる。また、熱交換器においては母液の温度が上昇するため、溶解度が上昇するが、塩化ナトリウム溶解度の温度依存性は小さいため、微結晶の溶解効果は小さいと考えられる。

これらのことから、一般的な蒸発式分級層型晶析装置において、微結晶数は液面付近の急激な過飽和度の上昇と懸濁結晶からの 2 次核発生により増加し、未飽和原料液の供給により減少することが明らかとなった。また、装置内位置による微結晶数の差は数倍程度であると考えられた。

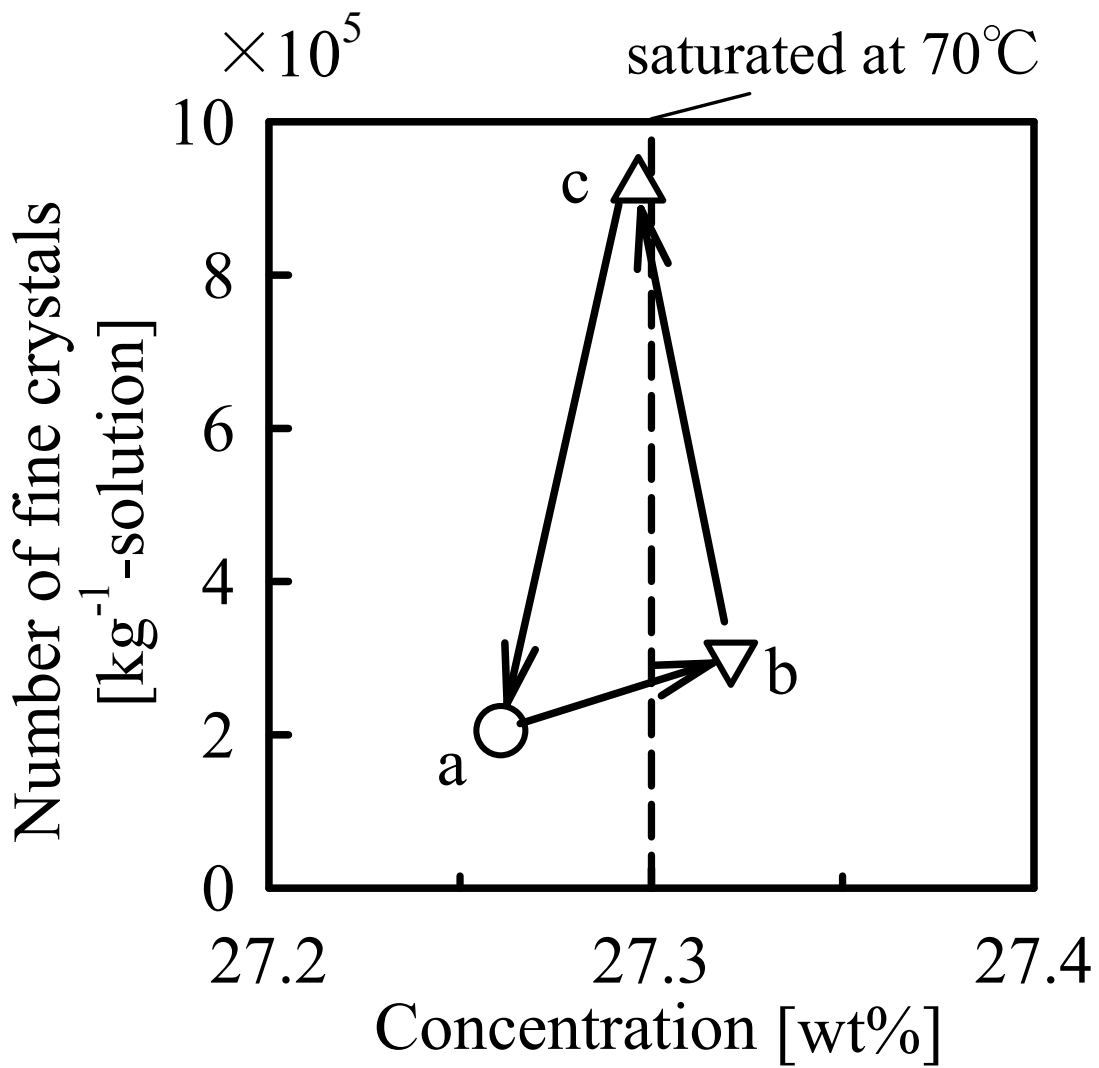


Fig. 6-3 Relationship between concentration and number of fine crystals

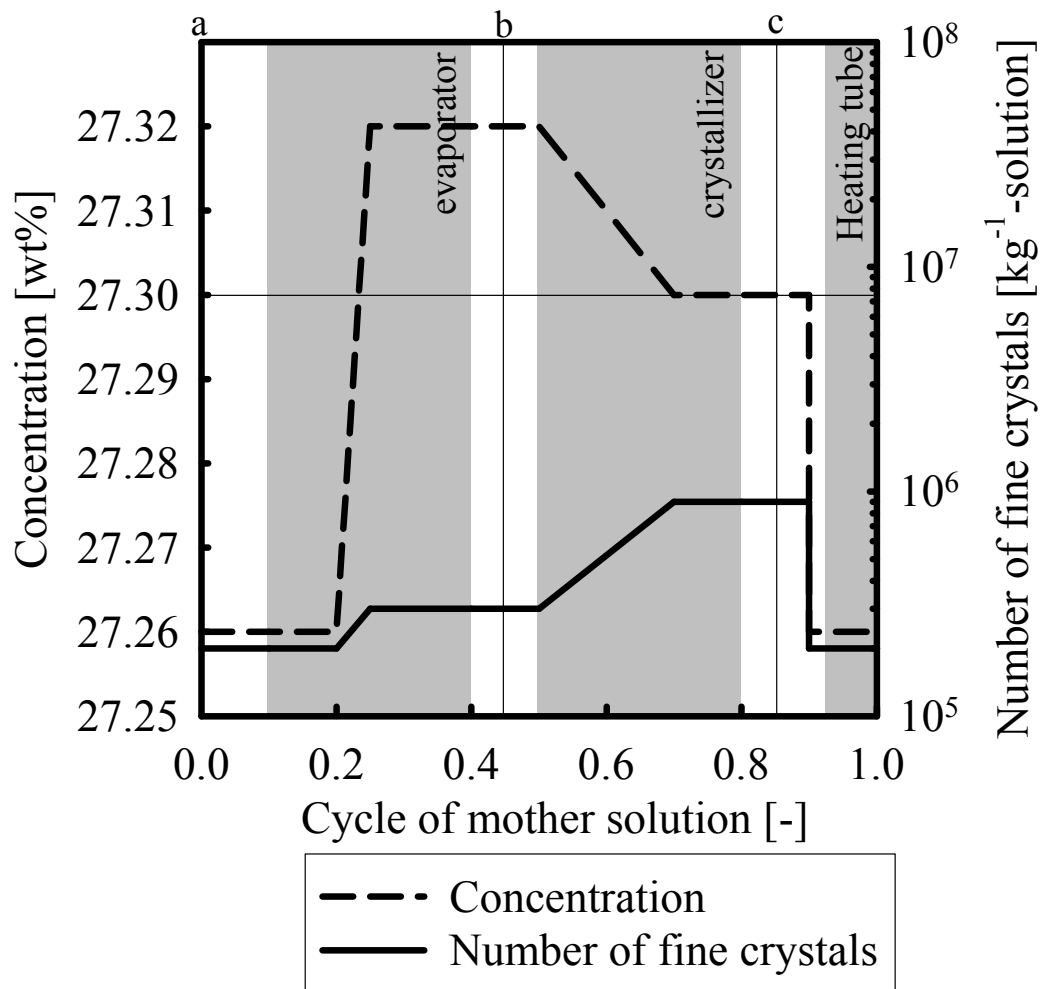


Fig. 6-4 Image in apparatus of concentration and number of fine crystals

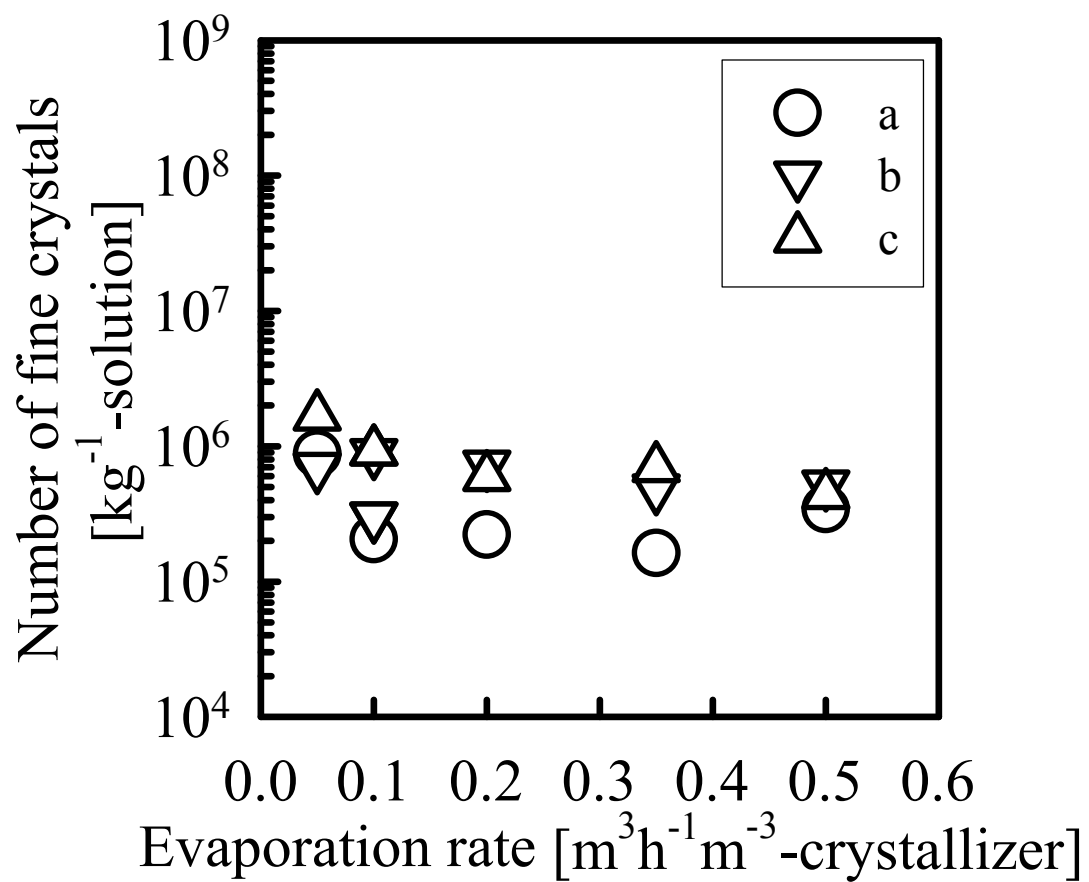


Fig. 6-5 Relationship between number of fine crystals and evaporation rate

6.2.1.2 運転条件による微結晶数への影響

Fig.6-5 に、採取口 a、b、c における母液中の微結晶数と蒸発速度との関係を示す。微結晶数は蒸発速度の増加に伴い僅かに減少する傾向を示した。一方、**Fig.6-6** に、採取口 a、b、c における母液濃度と蒸発速度との関係を示す。採取口 a において、母液濃度は蒸発速度の増加に伴い低下した。また、採取口 b において、母液濃度は蒸発速度の増加に伴い増大したが、蒸発速度が高いほど、蒸発速度の増加に伴う濃度増大効果は小さくなった。これらのことから、**Fig.6-5** において蒸発速度を増加させても微結晶数が増大しない理由は、蒸発速度の増加に伴い、未飽和である原料液の供給量が増大し、給液点～蒸発室入口間の母液濃度が低下するためと考えた。また、採取口 c において、母液濃度は蒸発速度に依らず飽和濃度となり、一定値を示した。このことから、検討した蒸発速度範囲においては、蒸発面で生成された過飽和は全て、懸濁結晶により消費されることが確認された。

Fig.6-7 に、蒸発速度 $0.1 \text{ m}^3(\text{m}^{-3}\text{-crystallizer})\text{h}^{-1}$ の条件で運転した場合における、採取口 a、b、c における母液中の微結晶数と結晶懸濁密度との関係を示す。微結晶数は、結晶懸濁密度によらず、ほぼ一定であった。このことから、結晶懸濁密度が微結晶数に与える影響は小さいと考えられた。

これらのことから、一般的な蒸発式分級層型晶析装置において、運転条件を変化させても、微結晶数を大幅に増加させることは難しいと判断した。

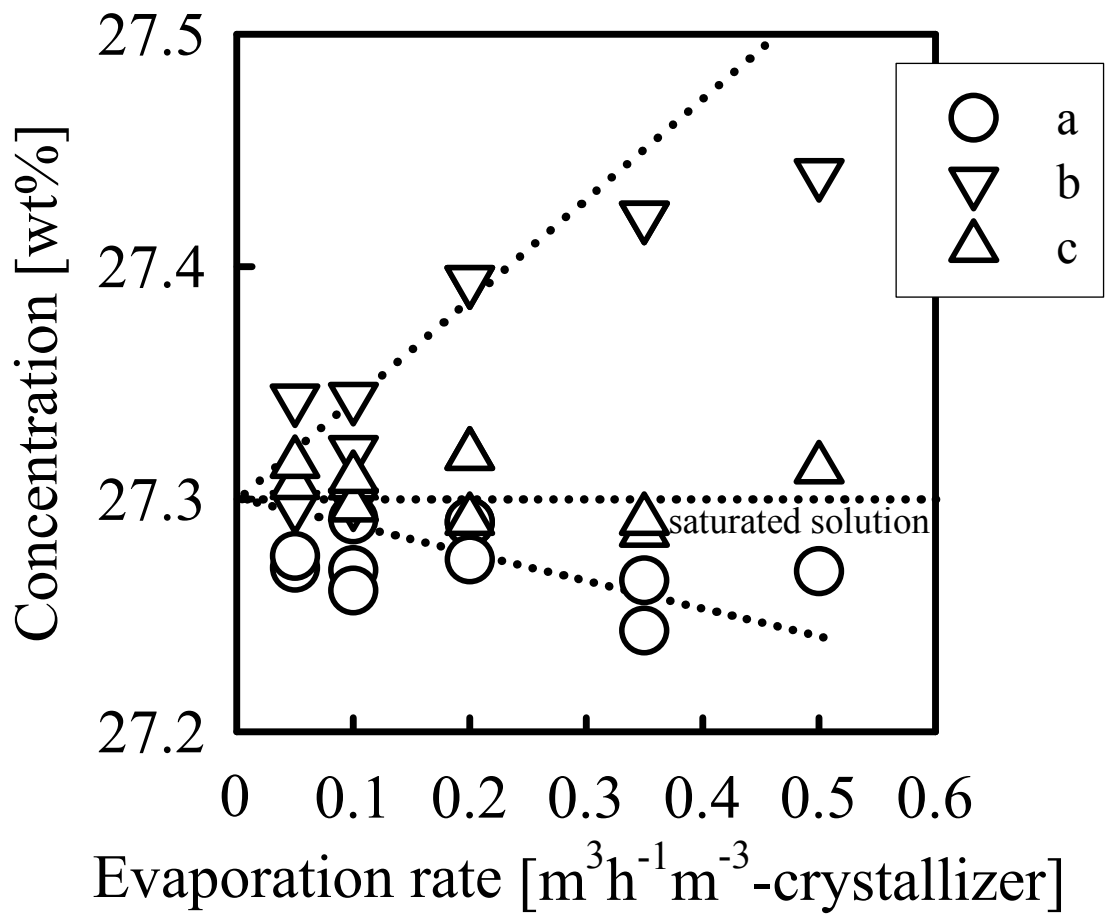


Fig. 6-6 Relationship between concentration and evaporation rate

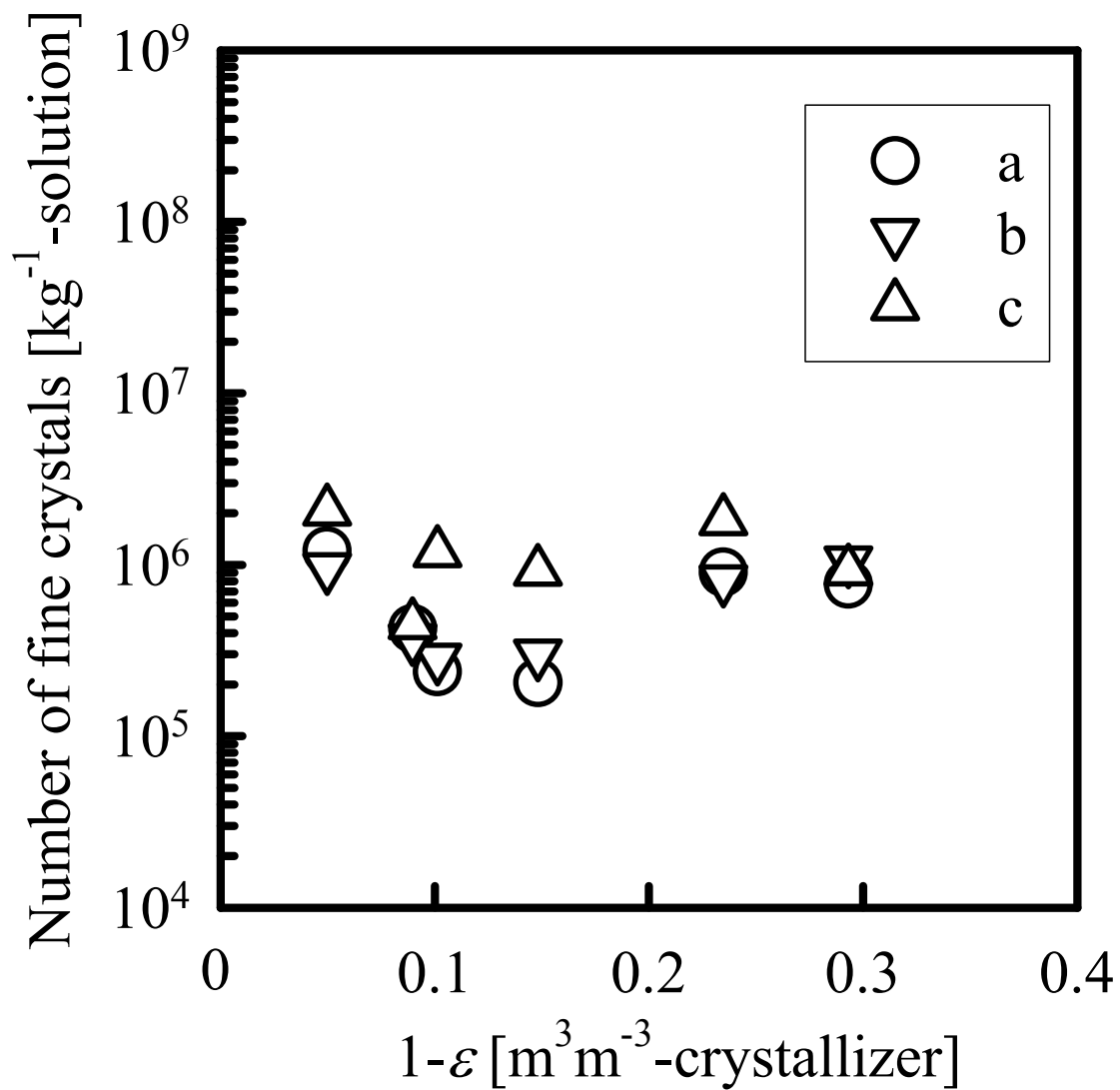


Fig. 6-7 Relationship between number of fine crystals and crystal suspended density

6.2.2 微結晶発生ポンプの設置による微結晶数向上効果

微結晶発生ポンプ I を設置して吐出量 10L/min にて作動させた場合の蒸発速度と母液中の微結晶数との関係を Fig.6-8 に示す。なお、Fig.6-8 中に、微結晶発生ポンプを設置していない場合の蒸発速度と母液中の微結晶数との関係 (Fig.6-5 と同データ) を比較として追記する。微結晶発生ポンプ未使用の場合、採取口 c の微結晶数が a、b と比較して多く、何れの採取口においても蒸発速度の増加とともに減少する傾向を示したのに対し、微結晶発生ポンプを使用した場合、採取口 b の微結晶数は a、c と比較して多く、蒸発速度の増加とともに増加して、最大で $10^8 \text{ kg}^{-1}\text{-solution}$ となった。このことから、微結晶発生ポンプを用いることにより、過飽和母液にシェアストレスを与えて、核化を誘発させ、育晶器に供給される母液中の微結晶数を大幅に増加できることが示された。また、採取口 c の微結晶数は採取口 b の微結晶数が増加した場合にも、 $10^6 \text{ kg}^{-1}\text{-solution}$ でほぼ一定であった。このことから、微結晶発生ポンプで発生した微結晶は、種晶に付着するか微結晶自身の成長により、育晶器内に滞留することが示唆された。

Fig.6-9 に、蒸発速度 $0.2 \text{ m}^3(\text{m}^{-3}\text{-crystallizer})\text{h}^{-1}$ 、結晶懸濁密度 ($0.12 \text{ m}^3(\text{m}^{-3}\text{-crystallizer})$) の条件で運転した場合における、微結晶発生ポンプの流量と採取口 b から採取した母液中の微結晶数との関係を示す。ここで、微結晶発生ポンプと循環ポンプの流量の比を攪拌率として、(6-2)式のように定義する。

$$R_{\text{agit}} = F_{\text{agit}} / F_{\text{cir}} \quad (6-2)$$

R_{agit} : 攪拌率[-]、 F_{agit} : 微結晶発生ポンプ流量[L/h]、 F_{cir} : 循環ポンプ流量[L/h]。

微結晶数はポンプの種類に依らず、攪拌率の増加とともに増加した。また、攪拌率が 1 を超える範囲においては、流量増加による微結晶数の増加効果は低下した。本検討範囲のポンプにおいては、過飽和溶液からの核発生に必要とされるよりも過剰なシェアストレスが与えられるため、インペラ形状や回転数の影響は小さかったと考えられる。また、同様の理由により、微結晶発生ポンプの流量が循環ポンプの流量を超える範囲においては、母液が循環ポンプを複数回通過することとなり、流量増加による微結晶数の増加効果は低下したと考えられる。なお、第 3 章において、過飽和溶液をマグネティックスターラーと攪拌子を用いて微結晶を発生させる方法について検討している。この場合において、攪拌子回転数の増加とともに微結晶発生数は増加したが、

回転数の増加に伴う微結晶発生数の増加率は回転数の増加とともに低下した。したがって、攪拌子よりも回転数が著しく高い攪拌ポンプを用いた本章の試験において、微結晶発生数がインペラの回転数に依存しないことは第 3 章との結果とも矛盾しないと考えられる。これらのことから、本項で定義した攪拌率により、下降管内の微結晶数を制御できると判断した。

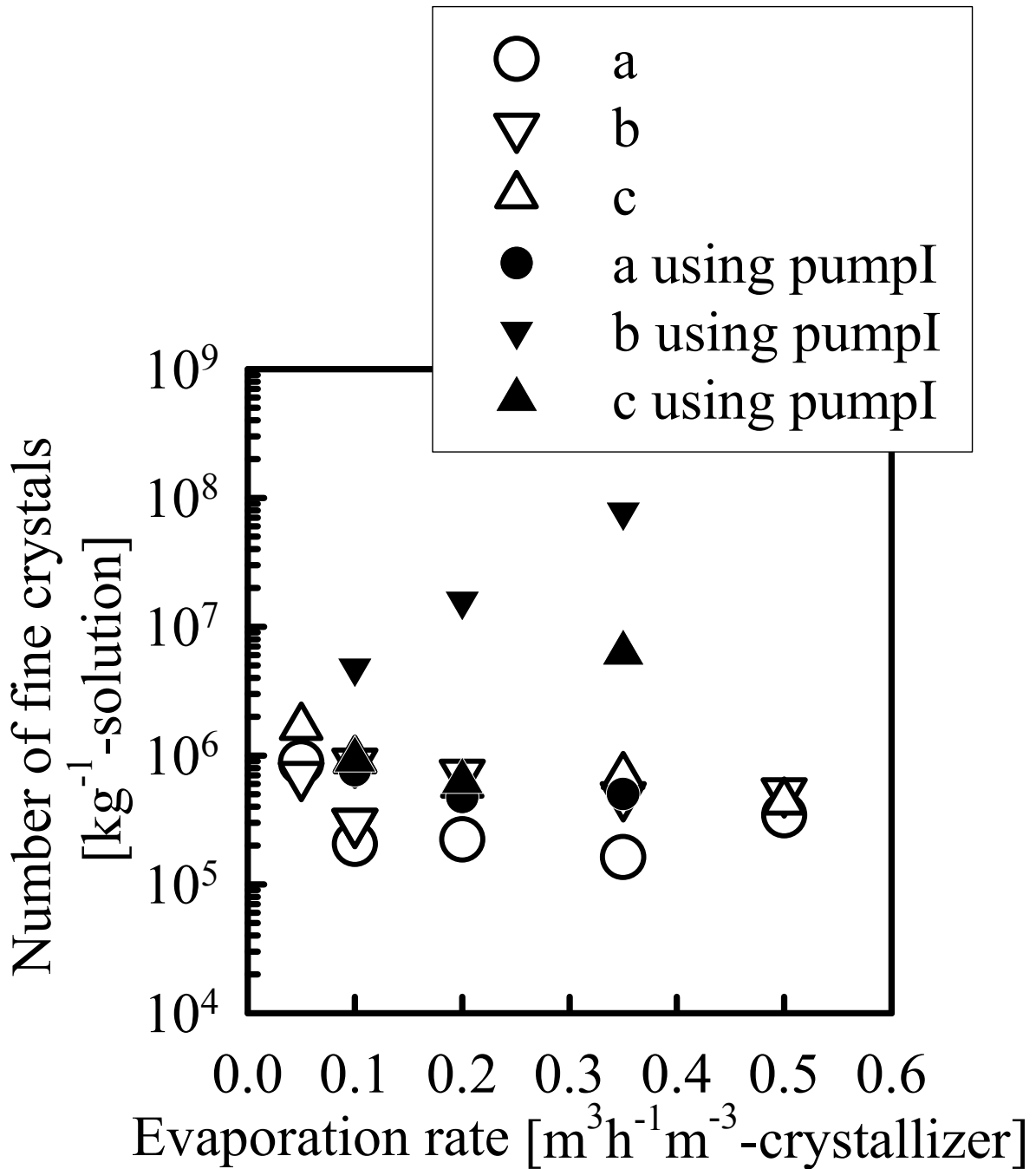


Fig. 6-8 Effect of agitation on number of fine crystals in mother solution

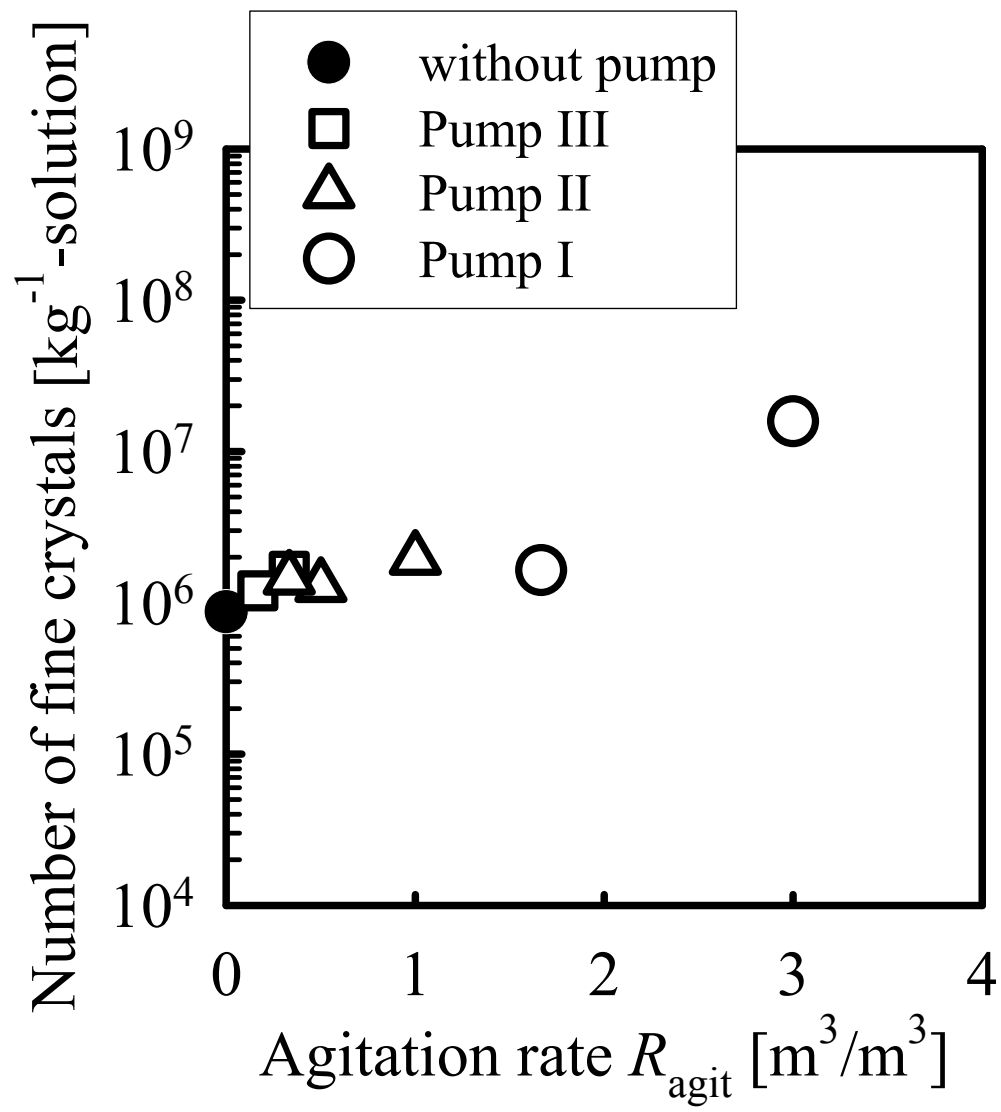


Fig. 6-9 Effect of agitation on number of fine crystals in mother solution

6.2.3 微結晶発生ポンプの設置による結晶成長速度向上効果

Fig.6-10 に、蒸発速度 $0.2\text{Lh}^{-1}\text{L}^{-1}$ -crystalizer の場合における、種晶の結晶成長速度と攪拌率との関係を示す。結晶成長速度は、攪拌率に依存して変化し、攪拌率 0.5 の場合において最大値を示し、攪拌ポンプを用いない場合の約 3 倍の $150\mu\text{m/h}$ を達成した。 $0 < R_{\text{agit}} \leq 0.5$ の範囲では攪拌率の増加とともに増加し、 $R_{\text{agit}} > 0.5$ では攪拌率の増加とともに減少し、さらに、 $R_{\text{agit}} > 1.0$ 以上では攪拌率 0 の場合と比較して低くなった。結晶成長速度が(3-2)式に従うと考えると、 $0 < R_{\text{agit}} \leq 0.5$ では、母液中の微結晶数の増大により付着が促進され、 $R_{\text{agit}} > 0.5$ では、発生過剰により付着しきれなかった微結晶が製品の平均粒径を低下させたと推測できる。

Fig.6-11 に、操作過飽和度が種晶の結晶成長速度と攪拌率との関係に与える影響を示す。ここで、操作過飽和度 ΔC_0 は(6-3)式で示すように算出した。

$$\Delta C_0 = P/F_{\text{cir}} \quad (6-3)$$

ΔC_0 : 操作過飽和度 [g/L]、 P : 生産速度 [g/h]、 F_{cir} : 循環ポンプ流量 [L/h]。

$\Delta C_0 = 0.5, 1.0, 1.4\text{g/L}$ では、同一の攪拌率であれば結晶成長速度は ΔC_0 の増加とともに増加し、何れの ΔC_0 においても、Fig.6-10 と同様の特徴を示した。すなわち、 $0 < R_{\text{agit}} \leq 0.5$ の範囲では攪拌率の増加とともに増加し、 $R_{\text{agit}} > 0.5$ では攪拌率の増加とともに減少した。一方、 $\Delta C_0 = 2.0\text{g/L}$ においては、微結晶発生ポンプによる結晶成長速度向上効果はみられなかった。

Fig.6-12 に、攪拌率 0 および 0.5 における、 ΔC_0 と結晶成長速度との関係を示す。結晶成長速度は $\Delta C_0 = 1.5\text{g/L}$ において、最大値 $160\mu\text{m/h}$ を達成した。攪拌率 0.5 の場合の結晶成長速度は、 $\Delta C_0 \leq 1.5\text{g/L}$ において、 ΔC_0 の増加とともに増加し、攪拌率 0 の場合よりも高い値を示したが、 $\Delta C_0 > 1.5\text{g/L}$ において、攪拌率 0 の場合よりも低い値を示した。一方、攪拌率 0 の場合の結晶成長速度は、 ΔC_0 の増加とともに増加し、 ΔC_0 が高いほど、 ΔC_0 の増加に伴う結晶成長速度の増加率は顕著となった。 $\Delta C_0 > 1.5\text{g/L}$ においては、微結晶発生ポンプ以外の箇所においても微結晶が発生しやすくなるため、微結晶発生ポンプを用いた場合には微結晶発生数が過剰となり、付着しきれずに平均粒径を低下させたと考えられる。

これらのことから、操作過飽和度 1.5g/L 以下の範囲において、微結

晶発生ポンプの使用により結晶成長速度を制御することができることが明らかとなった。結晶成長速度の向上効果は攪拌率 1 以下の範囲において得られ、攪拌率 0.5 において最大となる。

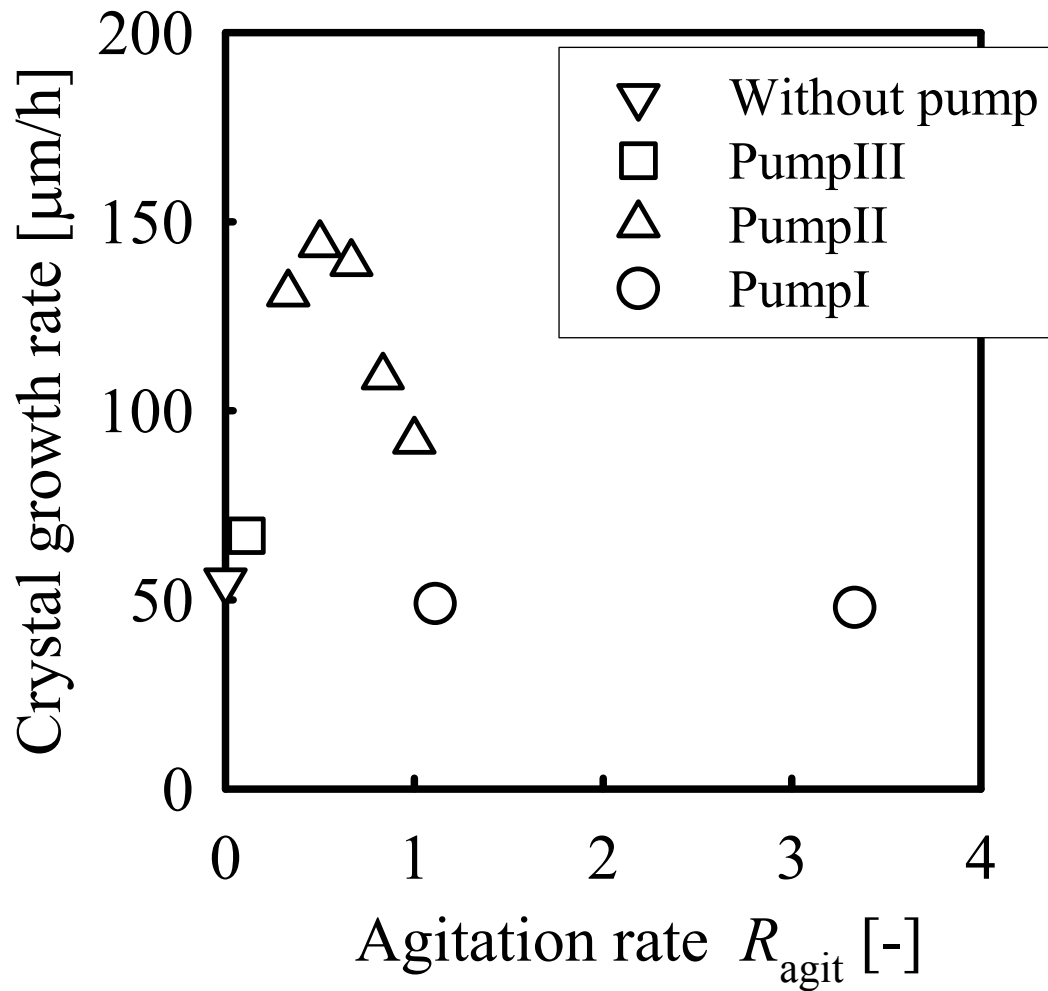


Fig. 6-10 Effect of agitation by fine generator on crystal growth rate

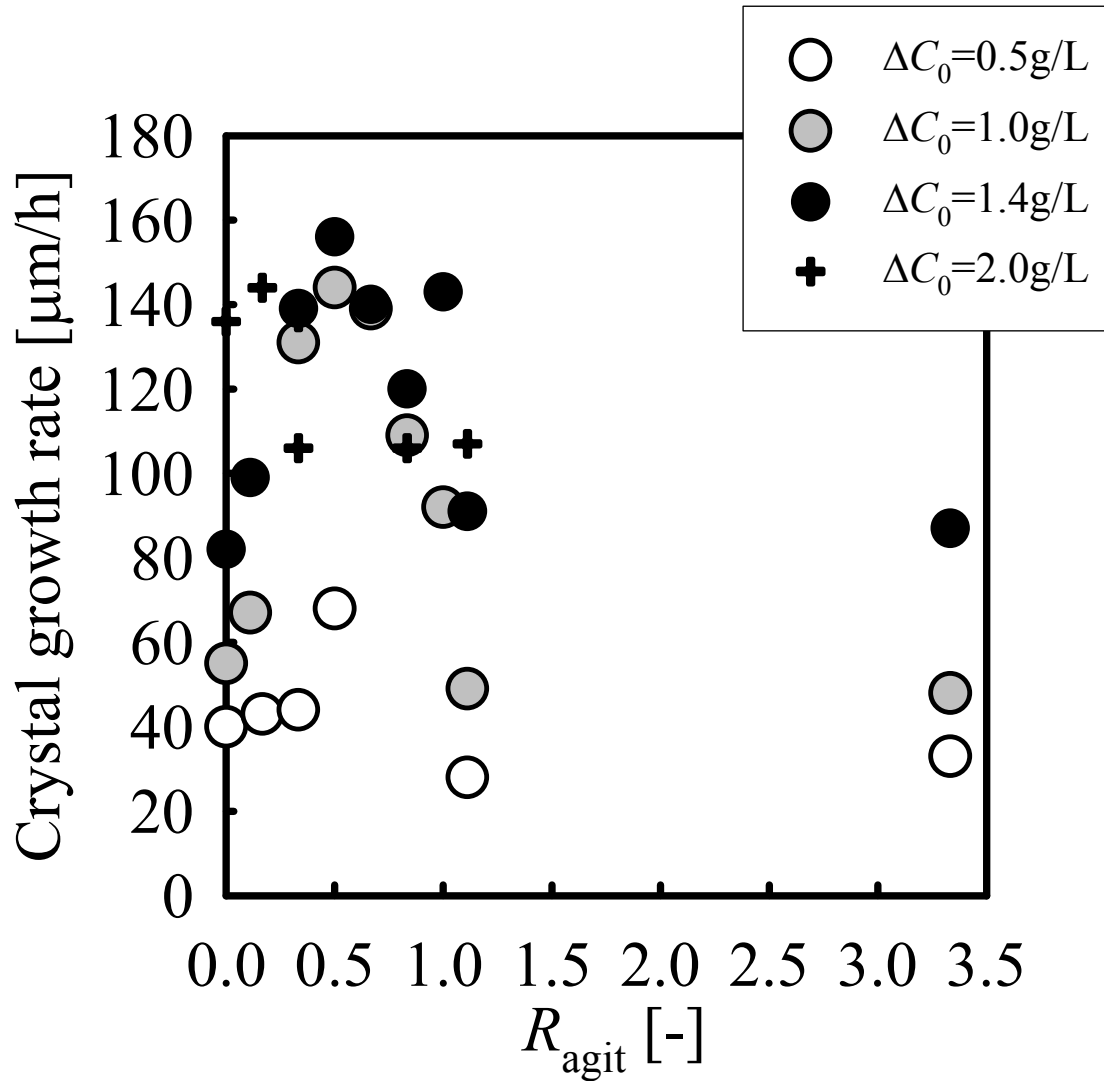


Fig. 6-11 Effect of supersaturation on acceleration of crystal growth rate

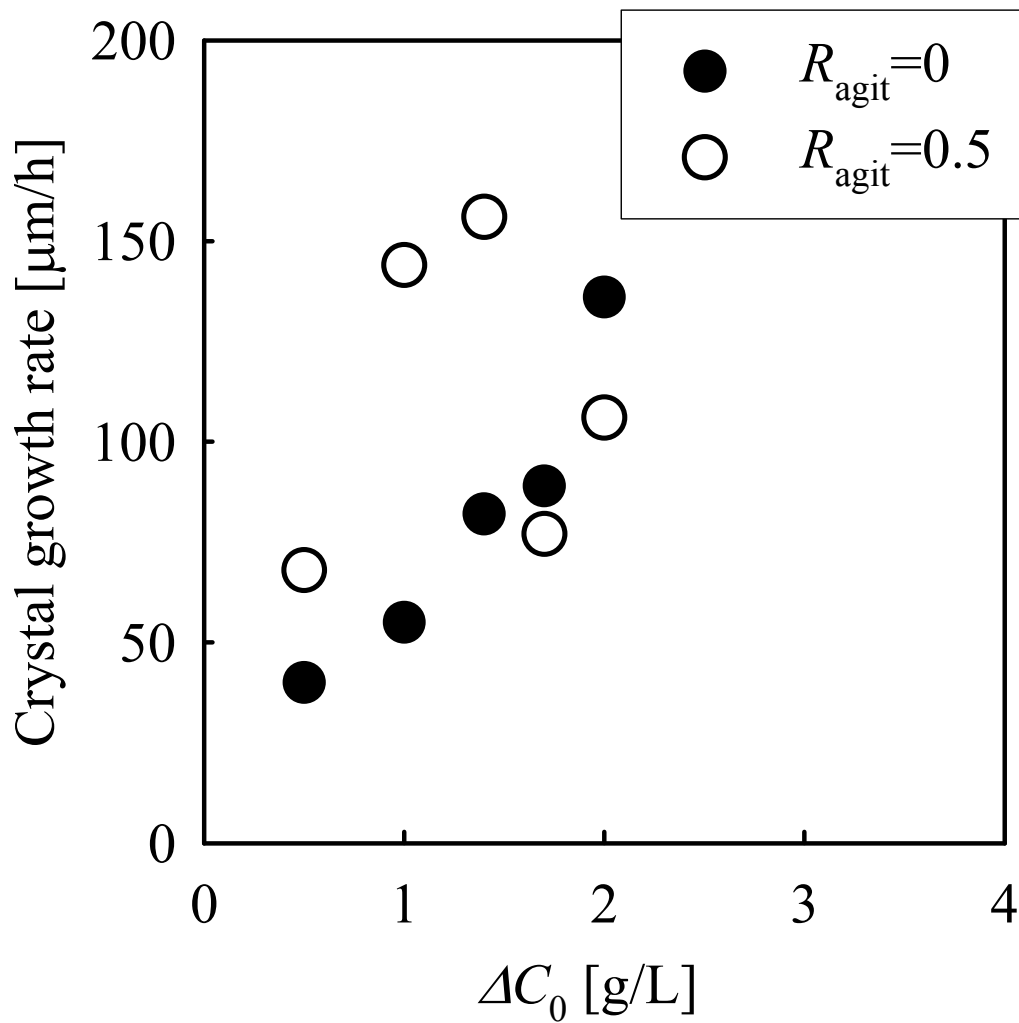
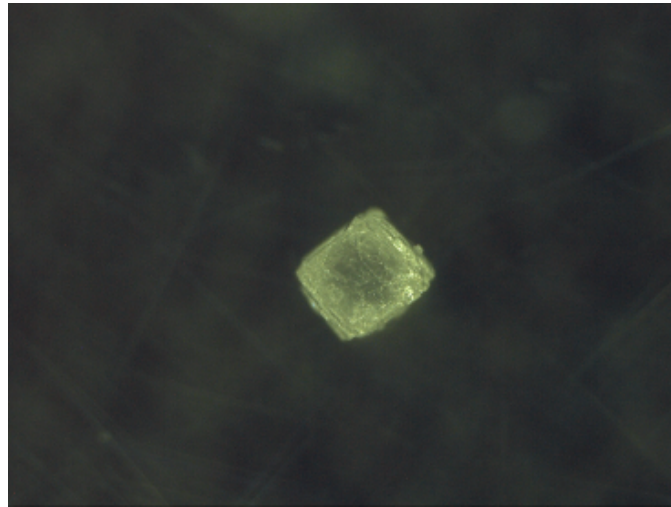
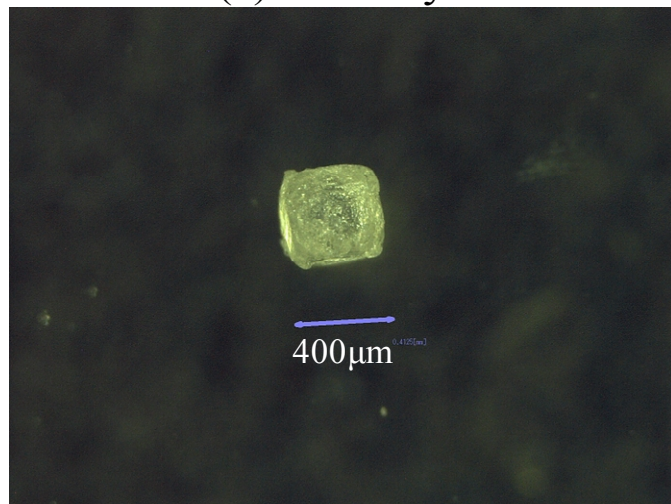


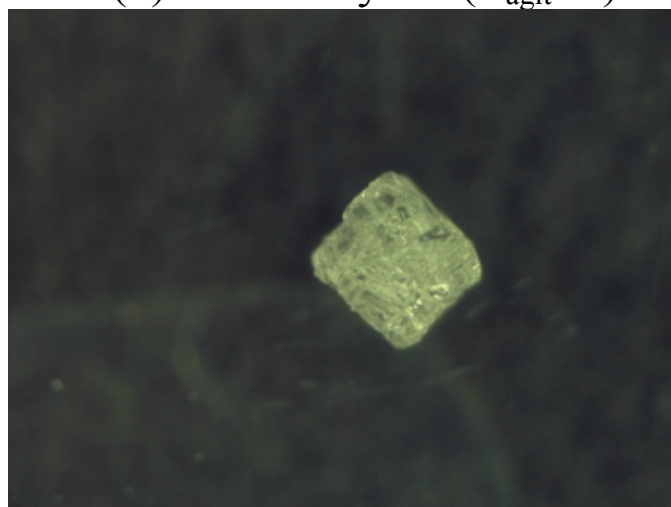
Fig. 6-12 Effect of supersaturation on maximum crystal growth rate



(a) Seed crystal



(b) Grown crystal ($R_{agit}=0$)



(c) Grown crystal ($R_{agit}=0.5$)

Figure 6-13 Surface of crystal

6.2.4 結晶成長速度の向上による結晶品質への影響

Fig.6-13 に、実験前後の種晶の顕微鏡写真を示す。微結晶発生ポンプにより結晶成長速度を高めた場合、結晶表面の凹凸が顕著になるが、全体としては立方形を維持しており、本試験により得られた結晶成長速度は種晶同士の凝集によるものではないことが確認された。結晶表面の凹凸は、肉眼では確認できず、高結晶成長速度で得られた結晶は、外見上、製品として十分に耐え得る形状であると考えられる。一方、Fig.6-14 に、実験後の種晶の結晶成長速度と結晶内水分との関係を示す。ここで、結晶内水分 C_{H_2O} は、(6-4)式のように定義して算出した。

$$C_{H_2O} \times 100 = \Delta W_{600^\circ\text{C}} - \Delta W_{140^\circ\text{C}} \quad (6-4)$$

C_{H_2O} : 結晶内水分 [wt%]、 $\Delta W_{600^\circ\text{C}}$: 600°C加熱減量[g/g]、 $\Delta W_{140^\circ\text{C}}$: 140°C乾燥減量[g/g]。

結晶内水分は 0.15wt%以下の範囲であり、結晶成長速度の増加とともに低下し、 ΔC_0 の増加とともに増加した。一方、通常の工業結晶である、種晶の結晶内水分は 0.10 wt%程度であった。したがって、高結晶成長速度で得られた結晶は通常の工業結晶と同様、あるいはそれ以上に緻密な結晶であることが確認できた。

これらのことから、微結晶発生ポンプの使用により結晶成長速度を高めた場合にも、製品として十分な結晶品質を維持できることが示唆された。

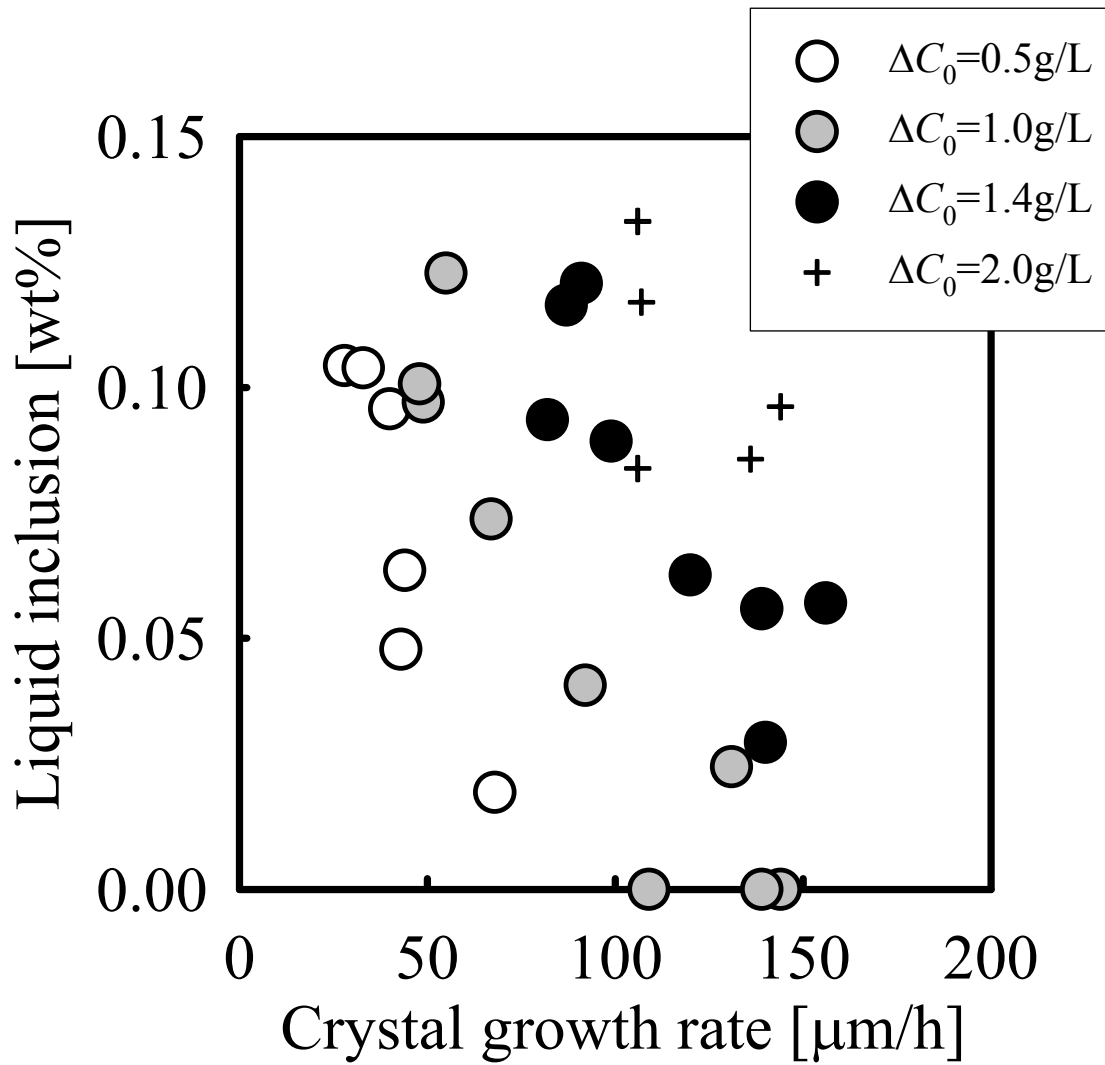


Fig. 6-14 Relationship between crystal growth rate and liquid inclusion

6.3 第 6 章の要約

分級層型晶析装置を対象に、微結晶の付着現象を利用して結晶成長速度を向上する実用的な方法について検討した。その結果、装置の下降管付近に微結晶発生ポンプを設置し、ポンプを用いて過飽和母液を連続的に抜き出すと同時に、ポンプ内のインペラで攪拌することで核発生させ、下降管へ再供給する方法の有用性を明らかにした。本検討において、微結晶発生ポンプを設置しない蒸発式分級層型晶析装置において、運転条件を変化させても、微結晶数を大幅に増加させることはできなかった。一方、微結晶発生ポンプを用いた場合、下降管内の母液の過飽和度、および微結晶発生ポンプの吐出量が高いほど、母液中の微結晶数は増加した。結晶成長速度は、微結晶発生ポンプと循環ポンプの吐出流量の比が 1 以下の範囲において微結晶発生ポンプを用いない場合よりも増加し、0.5 において最大値を示した。

参考文献

- 1) Masaoka, K., M. Hasegawa and K. Onoe, “Study on Increase in Crystal Growth Rate of Sodium Chloride Caused by Adhesion of Suspended Fine Crystals in Mother Liquid (II) –Effect of Surface Roughness of Seed Crystal and Origin of Suspended Fine Crystal on Crystal Growth Rate –”, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 343-349 (2009)
- 2) The Salt Industry Center of Japan (Ed.), “*Shio-Shikenhohou*”, 4-76(2002)

第7章

総括および今後の展望

製造プロセスのコストを低減するためには、装置容積あたりの生産速度を向上させることが重要である。塩水を蒸発させて塩を析出させる場合、装置容積あたりの生産速度は加熱に用いる熱エネルギーの供給速度と原料塩水の濃度により決定される。しかし、工業的な製塩晶析装置の場合においては、得られる塩の粒径が製品のスペックとなるため、生産速度を変えても同じ粒径の塩を得る必要がある。

一般的に、晶析装置の生産速度を大幅に高めると、析出量が結晶成長により消費される量を超えてしまうため、新たな結晶核が大量に発生して平均粒径が大幅に低下する。したがって、晶析装置の装置容積あたりの生産速度を向上させるそのためには、単に生産速度を高めるだけでなく、装置内の結晶懸濁密度を高めて結晶の成長時間を増加させるか、あるいは結晶成長速度そのものを増加させる必要がある。このうち前者は、過剰に増大させてしまうと結晶の流動状態や分散性が悪化し、また、結晶同士の衝突頻度が増加するため、逆に後者が低下する。一方、後者は母液の過飽和度が高いほど増加するが、生産する結晶や母液組成などの系ごとに上限があると考えられている。現状の工業晶析装置においては、既に両者は最大値で運転されていると考えれば、現状より大幅に生産速度を向上させることは、一見、不可能に見える。

一方、工業晶析プロセスにおいて、目に見えないような微小な結晶(微結晶)が製品となる結晶に付着し、結晶の一部として取り込まれて粒径が大きくなる現象が報告されている。このとき、微結晶の付着現象を含めたみかけの結晶成長速度は、付着現象がみられない場合よりも高くなる。このような微結晶の付着現象を促進し、制御することができれば、これまでに考えられている結晶成長速度の上限値を大幅に向上することで、装置容積あたりの生産速度が高い高効率な晶析技術、装置を開発することが可能となる。

著者らは、微結晶の付着現象を利用して、従来よりも高い結晶成長速度を達成する手法、さらにその手法を導入した新しい工業晶析技術・装置について検討した。本論文では、これらの検討結果について報告した。本論文は 7 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章においては、本研究の目的と本論文の位置づけについて、第 2 章においては研究の背景および既往研究について纏めた。

第 3 章および第 4 章においては、微結晶の付着現象を利用した晶析操作の実用化に向けた基礎的検討として、微結晶の付着を伴う結晶成長機構についての検討について纏めた。すなわち、塩化ナトリウム飽和溶

液を母液として、容量 20mL の流動層型晶析装置に塩化ナトリウム結晶 1 個を滞留させる回分晶析実験を基に、成長機構や微結晶の特性などについて検討を実施した。

このうち、第 3 章においては、塩化ナトリウム飽和溶液を母液として、容量 20mL の流動層型晶析装置に種結晶 1 個を滞留させる回分晶析実験により、微結晶の発生由来や種晶の表面粗さが微結晶付着による結晶成長に与える影響について検討した。その結果、検討した範囲において、結晶成長速度は種晶の表面粗さや微結晶の発生由来によらず、過飽和度と母液中の微結晶数が高いほど増加することを明らかにした。

その結果、ロジン-ラムラ分布で整理した場合の均等数およびメジアン径は、1.1~2.3、約 3~6 μm であった。さらに、微結晶の結晶成長速度および核発生速度は低いこと、微結晶の粒径は母液の過飽和度が高いほど大きくなることが示された。

一方、微結晶の付着による結晶成長への影響として以下の 3 つの効果を仮定した。

(効果 1) 通常の成長単位と微結晶との体積差による成長単位増大効果

(効果 2) 付着した微結晶を起点とする結晶成長促進効果

(効果 3) 微結晶の発生・成長による過飽和度低下効果

計測された微結晶の代表粒径を同装置にて種晶を成長させた場合の結晶成長速度式へ適用し、見かけの結晶成長速度における効果 1 および効果 3 の寄与について推算した。その結果、効果 1 および効果 3 の寄与は極めて小さいことを明らかにした。このことから、微結晶の付着による結晶成長速度促進の主要因は、効果 2 であることが示唆された。

第 5 章においては、第 4 章までに明らかとなった微結晶の付着を利用した結晶成長速度の向上手法について、その実用性を検証した結果について纏めた。すなわち、容量 5L の冷却式流動層型晶析装置を用いて、母液中の微結晶数を増加させることによる結晶成長速度向上の実用性について検証した。その結果、製塩母液相当の母液、また、種晶を群として投入した場合においても、結晶成長速度は過飽和度および懸濁微結晶数の増加とともに増大することを確認した。また、高結晶成長速度条件で得られた結晶の液泡量については市販の製品結晶とほぼ同一とみなせた。これらのことから、微結晶付着を促進することにより結晶成長速度を向上させる技術について、その実用性が検証され、工業装置への適用が期待された。

第 6 章においては、工業晶析装置の 1 種である分級層型晶析装置の下降管付近に渦巻きポンプを設置し、過飽和母液を連続的に抜き出すと同時にポンプ内のインペラで攪拌することで核発生させ、下降管へ再供給する方法について提案した。また、同装置の一種である容量 10L のクリスタル-オスロ型晶析装置を用いた検証試験を実施した。試験において、ポンプを設置しない場合には運転条件を変化させても母液中の微結晶数を大幅に増加させることはできず、ポンプを用いた場合には下降管内の母液の過飽和度および微結晶発生ポンプの吐出量が高いほど、母液中の微結晶数が増加した。また、結晶成長速度は、設置したポンプと既設の循環ポンプの吐出流量の比が 1 以下の範囲においてポンプを用いない場合よりも増加し、0.5 において最大値となった。これらのことから、クリスタル-オスロ型晶析装置などの分級層型晶析装置の下降管付近に微結晶発生用ポンプを設置し、その流速を制御することで製品となる結晶の結晶成長速度を制御できることを示した。

以上、本論文により、微結晶の付着現象を工業晶析装置に適用して結晶成長速度を向上させることができることが示された。本論文にまとめた知見は、製塩のみならず、工業晶析装置の生産速度を向上させるために有用であると考えられる。また、第 6 章の方法を応用すれば、晶析装置内の粒径制御技術としても利用できると期待される。

本技術は製塩技術の効率化に向けて、実用化されることが期待されている。現在、製塩用のクリスタルオスロ型晶析装置を用いた実用化に向けて工程試験を実施している。実用化に向けては、母液組成の影響を考慮した運転手法の確立とスケールアップの検討とが必要と考えられる。このうち前者について、実母液は海水由来の無機イオンをパーセントオーダーで含んでいることから、晶析現象に影響を与える可能性が高い。また、後者について、製塩に用いられる装置は数百 kL であることから、スケールアップは段階を踏んで慎重に実施する必要がある。

本論文に示した検討は、微結晶の付着現象を実用化する一例にすぎない。今後、ポンプ攪拌以外の微結晶発生装置の適用、混合型晶析装置などへの適用、結晶品質制御技術などへの応用についても検討されることを期待する。本研究においては、ポンプ攪拌を微結晶発生機構として採用したが、現在、超音波照射など、多くの微結晶発生機構が報告、実用化されていることから、特に塩化ナトリウム以外の系においては、ポンプ攪拌以外の発生機構についても検討する必要があると

考えられる。また、本研究において分級層型を選定した理由は、蒸発室から育晶器の入口の間、過飽和母液が種晶と分離されているため、過飽和度や微結晶数を制御しやすいと考えたためである。混合型においては過飽和生成部である蒸発面付近にも種晶が存在していることから、生成した過飽和は直ちに種晶により消費されてしまうため、過飽和度は比較的低く保たれる。このことから、微結晶を発生させること、また、その微結晶を種晶に付着させることが難しいと考えられる。したがって、将来的に混合型に適用するためには、微結晶を含む過飽和母液を装置外から供給するなど、従来の蒸発晶析装置とは異なる考え方を取り入れる必要があると考えられる。一方、本研究においては、得られる結晶の品質についての検討が十分とはいえない。先述の通り、液泡量の指標である 600℃加熱減量、140℃乾燥減量の差は結晶成長速度が向上するほど低下する傾向が示されている。今後は液泡量の測定方法を再検証するとともに、本手法による結晶品質への影響についてより詳細に検討する必要があると考えている。その結果次第では、本手法を結晶品質制御する新たな手法として応用できる可能性があると考えられる。

謝 辭

本博士論文は、筆者が横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻博士課程後期において、上ノ山研究室および財団法人塩事業センター海水総合研究所にて実施した研究を纏めたものです。

本研究の遂行にあたり丁寧なご指導をいただきました、上ノ山周教授に心より感謝の意を表します。本論文をご精読いただき、有用なご意見を賜りました本学・羽深等教授、奥山邦人教授、中村一穂准教授、仁志和彦准教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究にあたり多くの知識や示唆をいただきました本学・三角隆太博士に御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、共同研究を通じて、また、それ以降も熱心なご指導をいただきました早稲田大学・豊倉賢名誉教授、千葉工業大学・尾上薫教授、東京農工大学・滝山博志教授、日本大学・松本真和博士に心より感謝の意を表します。また、実用面から多くのアドバイス、ご協力をいただきましたダイヤソルト株式会社・山田文彦氏、迎俊則氏、鳴門塩業株式会社・瀬川知昭氏、ナイカイ塩業株式会社・石井健氏、株式会社日本海水・菊池泰博氏、久保田敏氏、岩崎哲夫氏に心より感謝の意を表します。

本研究に従事する好機と多大なるご支援いただきました財団法人塩事業センター柘植秀樹理事長、海水総合研究所・長谷川正巳所長、吉川直人副所長に心より感謝の意を表します。また、本研究のデータ取得、実験遂行にご協力いただきました和田恭子氏、村田依子氏、藤田夏姫氏、蓮見美紀氏、峯尾隼人研究員、千葉工業大学・和田善成博士に心より感謝の意を表します。その他、本研究遂行、論文作成に対しましてご支援、ご配慮をいただきました海水総合研究所職員の皆様に御礼申し上げます。

文末になりますが、本研究を開始する以前より、研究に対する姿勢や手法をご指導いただきました長谷川正巳博士、清水吉明氏に心より御礼申し上げます。