

事後評価書

作成日	平成20年6月13日
-----	------------

1. 研究課題名	微結晶の付着現象を利用した高効率製塩晶析装置の開発に関する研究
2. 開発実施期間	平成17年度～平成19年度
3. 研究概要	<p>1) 目的</p> <ul style="list-style-type: none"> ・微結晶の付着を促進することにより結晶成長速度の大幅な向上を達成する。これにより所望粒径の製品結晶の生産に要する時間を削減でき、装置規模の縮小が可能な高効率製塩晶析装置に関する設計諸元を明らかにする。 ・高結晶成長速度下で得た成長結晶の品質評価を行い、結晶成長速度の増加に伴う結晶品質への影響を検討し、高効率製塩晶析装置の操作設計に資する。 <p>2) 結果の概要</p> <ul style="list-style-type: none"> ・これまでに、種晶1個を微結晶が懸濁する過飽和溶液中に静置した系(以下、静置系)における結晶成長速度 $d/d\theta$ は、微結晶数 N、過飽和度 ΔC を説明変数として(1)式で示されることを報告している。(ただし、a, bは係数) $d/d\theta = (a + bN)\Delta C \quad (1)$ <p>そこで、本研究では、種晶1個を晶析装置に流動させた系(以下、流動系)、工業晶析装置を模した結晶懸濁密度や母液組成を有する系(以下、実用系)での結晶成長速度を実測し、流動系や実用系においても(1)式が成り立つことを明らかにした。このことから、結晶成長速度を向上させるためには、微結晶の供給と高過飽和度を実現可能な操作および装置の開発が必要であると考えた。</p> <p>ここで、(1)式の係数 a, b は静置系、流動系および実用系で異なったことから、結晶成長速度は、微結晶数や過飽和度以外にも、例えば、種晶周辺の流動状態、種晶の表面状態、微結晶の性状(発生由来および粒径)などによって影響を受けるものと考えられた。本研究では、まず、種晶の表面状態の影響について検討を行った。実験は流動系において実施し、①工業晶析装置で得られた結晶、②この結晶の表面を溶解し表面を滑らかにしたもの、③飽和 NaCl 溶液をゆっくり冷却することによって生成した比較的単結晶に近い結晶を種晶として使用した。これらの種晶を成長させた場合には、① > ② > ③の順番で結晶表面に凹凸が多く見られたが、(1)式における a, b はほぼ同じ値になった。静置系での実験では、結晶表面への荒れの形成が生じるが、粒径はほとんど変化しないステップと、荒れの修復と微結晶の付着によって急激に粒径が増加するステップが繰り返されたが、本静置系の実験において、荒れの修復が間に合わず微結晶の付着が持続して生じる、微結晶数が多く、高過飽和度の条件下での結晶成長と一致することが考えられた。この結果より、工業晶析装置のような高懸濁密度の条件では、懸濁している結晶の表面状態は結晶成長速度にあまり影響しないことが予測された。</p> <p>次に、微結晶の性状を把握することを目的に、粒径を対象にモニタリング法について検討した。対象としたモニタリング装置はレーザー光を利用した回折、散乱の2つの装置である。検討の結果、微結晶の粒径がサブミクロン以下であると想定されること、また懸濁量が少ないことなどの原因のために計測には至らなかった。そのため、今後は、従来から採用してきた微結晶が懸濁した溶液を採取し、これを過冷却することにより測定した微結晶数を指標に検討を進めることとした。ただし、粒径については、今後もモニタリング法を調査、検討することとしている。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・結晶成長速度向上の結晶品質への影響を明らかにすることを目的に、液泡量を指標に検討を実施した。なお、液泡量としては、60°C加熱減量と140°C乾燥減量の差として定義した。まず、結晶成長速度 300 $\mu\text{m/h}$ 以下の範囲では、液泡量は結晶成長速度の増加とともに減少し、0.1%程度で一定値となった。この数値は工業晶析装置で生産される結晶(結晶成長速度 50 $\mu\text{m/h}$)とほぼ同様の数値であった。また、これらの結晶および流動系で成長させた結晶の断面を顕微鏡で観察したが、いずれの結晶も種晶と成長部位との間で相違は認められなかった。この結果より、本実験の範囲においては、微結晶の付着を促進させても、いわゆる凝集現象で得られるような結晶内部に母液が包含されることは少ないことが示唆された。 <p>一方、これらの検討とは別に、結晶中に何らかの形で析出して存在するカリウムおよび臭化物イオンについて、微結晶の付着現象による取り込み量への影響を検討した。その結果、微結晶の付着が顕著な晶析操作条件において、両イオンの取り込み量が抑制されることが示された。また、取込濃度は粒径の増加とともに減少していく傾向が見られたが、こうした傾向は工業晶析装置においても同様であった。</p>

	<p>3) 今後の方針</p> <ul style="list-style-type: none"> • これまでの研究で得られた(1)式をベースに、係数bを大きくする、すなわち微結晶の付着現象を促進させ得る操作条件を検討する。 • 工業晶析装置において最も過飽和度が高くなる部分は蒸発面近傍であり、こうした部位における高過飽和度条件を再現するとともに、このような条件下での微結晶の付着現象を明らかにする。 • 上記の検討を基に、結晶成長速度向上に最適と考えられる晶析操作を設計するとともに、それらを満足するような装置構造について検討する。 <p>4) 特記事項 特になし</p>				
4. 評価項目	1) 研究の進捗度	2) 目標の達成度	3) 期待される効果		合計
評価点数*	4	4	5		13 / 15
5. 評価コメント	<p>1) 研究の進捗度</p> <p>本研究は平成15～16年には有効容積1.5～2.5L蒸発式攪拌槽型の連続晶析装置を用いて結晶成長実験を行い、結晶成長速度と結晶品質の関係について検討した。その結果、結晶成長速度85μm/h以下では、結晶成長速度の増加に伴う液胞量の増加は見られなかった。また、食塩結晶に取り込まれたカリウム及び臭化物イオン量は、凝集が促進された条件下では低減する傾向があった。</p> <p>平成17年には、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行い、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。さらに、より高い結晶成長速度条件下における結晶品質（結晶形状、液胞量）についても検討した。その結果、本実験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共に増大した。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凹凸が多く見られ、液胞量については市販の製品結晶とほぼ同じであった。従って、微結晶付着の促進により結晶成長速度を向上させることが示され、本操作の工業装置への適用が期待できる。</p> <p>以上のように、平成15～17年の3年間にわたり、食塩結晶成長速度の増加法、またこれに伴うカリウムや臭化物イオンの取り込み挙動の解明などの検討を、異なった晶析装置で進めてきた。</p> <p>平成18～19年は既往の研究結果の解析をさらに進め、以下のことを明らかにした。結晶成長速度$dl/d\theta$は微結晶数Nと過飽和度ΔCの関数として(1)式で表せ、本式が静置系、流動系、実用系でも適用できることを明らかにした。</p> $dl/d\theta = (a + bN)\Delta C \quad (1)$ <p>これは、実用化に当たり大きな進捗であり、今後は(1)式中の係数a、bに関与する因子を明らかにする必要がある。高効率の食塩結晶の製造に微結晶を利用するためには、微結晶のモニタリングシステムを確立する必要があり、さらに努力していただきたい。</p> <p>2) 目標の達成度</p> <p>結晶成長速度は過飽和度および懸濁微結晶数の増加と共に増大し、高結晶成長速度下でも液胞量の取り込みは市販品と同じことを明らかにしている。今後、実装置の蒸発面近傍の高過飽和領域でも、これらの成果が適用できるのか、実用化に向けての問題点を克服していただければ、目標達成の可能性はかなりあると思われる。</p> <p>3) 期待される成果</p> <p>微結晶を添加することにより、結晶成長速度を増大させることができれば、晶析工学的な結晶滞留時間の低減、生産コストの削減などを図れる可能性がある。微結晶の添加による結晶純度や成長速度の挙動について操作因子の影響を明らかにすることは晶析工学にとっても実用的な価値があると思われるので、更なる成果が期待される。</p> <p>4) その他</p>				

*評価点数の基準：5(適切)・4・3(妥当)・2・1(不適切)