

内98-23

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

炭酸カルシウム中間体存在下におけるカルサイトの核化及び成長現象に対する化学工学的検討

申請者

鵜飼 健司

KENJI UKAI

応用化学専攻・化学工学研究

1998年11月
(西暦)

現代社会において、薬品、食品あるいは工業原料など様々な分野で固体製品が用いられているが、その多くは液相あるいは気相から結晶として析出される。この様に固体製品を取り出す晶析操作での装置及び操作法は対象とする反応系により大きく左右されることから、流动層や搅拌槽などの装置形式、過飽和の生成法、あるいは添加剤などによる結晶形の制御など様々な視点から研究が行われている。その中で反応晶析法による難溶性微粒子の生成については、機能性物質として所望の品質の微粒子を生成する方法として着目され多くの研究がなされている。このような機能性微粒子の一つである炭酸カルシウムは、ゴム、塗料、紙などのフィラーとして工業的な需要がある。しかし、その合成過程においてカルサイト、バテライト、アラゴナイトの三つの結晶形が生成することがあり、その制御には特殊なノウハウが必要とされている。この炭酸カルシウム多形において常温常圧下ではカルサイトが安定で、バテライトとアラゴナイトは準安定相であり、工業的には最安定形のカルサイトが最も広く用いられている。反応晶析法により生成した炭酸カルシウム結晶に多形が生じる原因については、原料を混合した直後に炭酸カルシウム中間体(非晶質炭酸カルシウム)が生成し、これが転移することによって結晶形の炭酸カルシウムが生成するが、その転移過程において三つの多形間の形成自由エネルギー差が小さいために、僅かな生成条件の変化によって安定形のカルサイトと共に準安定形のバテライト、アラゴナイトが析出するためと考えられている。また、炭酸カルシウム以外にもアミノ酸などの有機化合物の晶析過程においても、この様な多形現象が知られており、その制御のために様々な研究がなされている。

これらの現状を踏まえたうえで、炭酸カルシウムをモデル系として扱うことは、準安定の中間生成物から所望の結晶型を有する結晶を生成するための操作法の開発に有用な知見を与えるものと考えている。本研究では塩化カルシウム溶液と炭酸ナトリウム溶液からの炭酸カルシウムの反応晶析過程において、添加物を用いた中間体懸濁溶液中からカルサイトの選択的生成、あるいは中間体存在下でのカルサイトの成長現象について検討を行い、中間体存在下での操作法について新たな概念を提出した。

本論文は九章から構成されており、以下にその概要を記す。

第一章では、反応晶析法による微粒子の生成、および炭酸カルシウム中間体についての既往研究を調査し、中間体に対するアプローチ法についての現況を明らかにし、あわせて本研究の位置づけをした。

第二章では、炭酸カルシウム中間体懸濁溶液中に塩化ナトリウムなどの固体結晶を添加する方法について検討を行った。中間体懸濁溶液中に塩化ナトリウムなどの無機固体あるいはガラスビーズ懸濁下で中間体を生成させることにより、中間体からカルサイトへの転移が促進されカルサイトを選択的に生成し得る事を見いだした。また、この操作法において塩化ナトリウムを水溶液とし

て添加した場合においては、この様な転移促進効果を得ることができず、固体添加物が中間体からカルサイトへの転移促進しているものと考えた。

第三章では、添加物として塩化ナトリウム結晶を用い、結晶の添加時間や操作温度などが製品結晶に及ぼす影響についての検討を行った。また、生成したカルサイトの凝集現象についての考察を行った。本操作においては、結晶添加時間により生成したカルサイトの粒径分布が変化し、添加時間が遅い条件では結晶添加前にカルサイトの一次核の析出が起こるものと考えられ、結果として粒径分布に二つのピークが現れた。従って、単分散の結晶を得るためにカルサイトの析出の待ち時間より前に結晶添加を行う必要があり、本操作条件では90秒以内に添加することにより単分散のカルサイトが得られることを明らかにした。また、操作温度の結晶多形に与える影響について検討を行い、288Kから328Kの操作温度範囲においてカルサイトが選択的に生成する事を見いだした。さらに、これらの操作条件で得られたカルサイト結晶個数の経時変化を測定したところ、操作開始後の、短時間の間に結晶個数の減少が見られるがそれ以降はほぼ一定値に収束することを見いだした。これは、カルサイト結晶が中間体から転移した直後の、不安定な状態において凝集晶を形成し易いためと考えた。

第四章では、添加物としてガラスビーズを用い、その平均粒径や添加個数などのカルサイトの生成個数に対する影響についての検討を行った。ガラスビーズ添加個数を 1.0×10^5 個で一定とした条件において平均粒径 $390\mu\text{m}$ 以下のガラスビーズを用いた操作で得られた結晶はカルサイトとバテライトの混合物となつたが、それ以上の粒径のガラスビーズを用いた操作条件下においては、カルサイトが選択的に得られた。また、この操作において得られたカルサイトの結晶生成個数はガラスビーズ粒径の三乗、すなわちその質量と相関された。この結果より、晶析槽内においてビーズが搅拌翼や晶析槽壁などに衝突した際に生じたエネルギーが中間体からカルサイトへの転移を促進しているものと考えた。さらに、同一粒径のビーズに対し添加個数を変化させてた場合において、カルサイトの結晶生成個数はビーズ添加個数の $2/3$ 乗に比例した。これらの相関式よりビーズの添加量を一定とした条件下において、カルサイトの結晶生成個数がビーズの平均粒径と一次に比例するという相関式を導出し、実測値との一致をみた。すなわち、ビーズの添加量による生成カルサイトの粒径制御の可能性を示した。

第五章では、中間体懸濁溶液中のカルサイト結晶の成長現象に着目し、中間体残存量がカルサイトの成長速度に及ぼす影響についての検討を行った。反応溶液中の中間体の平衡濃度を測定し、中間体存在下では溶液中のカルシウムイオン濃度が一定となることを見いだした。また、カルサイト結晶の成長速度を求めたところ中間体存在下においては $1.2\mu\text{m}/\text{min}$ で一定となった。これは、

反応溶液中に中間体が存在している場合には、溶液中のカルシウムイオンが一定濃度に保たれ、そのために過飽和度が一定となるものと考えた。

第六章では、塩化カルシウム結晶と炭酸ナトリウム溶液の反応により、添加剤を用いることなくカルサイトが選択的に生成する事を見いだし、操作条件に対する検討を行った。この反応系においては、生成した炭酸カルシウム結晶中のカルサイト生成分率が塩化カルシウム結晶の溶解熱により変化したことから、塩化カルシウム結晶の溶解熱が中間体からカルサイトへの転移を促進しているものと考えた。また、カルサイトの結晶生成個数は塩化カルシウムの添加量のほぼ1.3乗に比例し、これらを考慮することにより所望の品質のカルサイトが生成できるものと考えた。

第七章では炭酸イオンの複塩である炭酸水素イオンの分解過程に着目し、塩化カルシウム水溶液と炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの混合溶液との反応及び、塩化カルシウム水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液の反応によりカルサイトが生成することを見いだした。また、生成結晶に対する操作条件のおよほす影響についての検討を行った。本反応系においてはカルサイトの結晶生成個数が炭酸水素ナトリウムの濃度と相関でき、このことから炭酸水素イオンの分解過程がカルサイトへの転移を促進しているものと考えた。

第八章では回分式晶析装置における塩化ナトリウム固体添加によるカルサイトの選択生成で得られた知見を発展させ、管型反応器を用いた連続式晶析装置への応用を試みた。本装置において塩化カルシウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液の混合により生成した中間体懸濁スラリーに、塩化ナトリウム結晶をスラリーで添加することによってカルサイトが選択的に生成することを見出した。得られた結晶は原料の供給速度や添加する塩化ナトリウムスラリー懸濁密度の影響を受けた。また得られた結晶の粒径分布幅は経時的にほとんど変化しておらず、攪拌系に比べ結晶の凝集度合いが少なくより均一な結晶が得られるものと考えた。

第九章では結言と展望を述べた。本研究では、炭酸カルシウムの反応晶析過程において生成する炭酸カルシウム中間体に着目し、添加物により最安定形のカルサイトが選択的に生成することを見いだした。また、中間体存在下でのカルサイトの成長速度は一定となり、これは中間体の溶解によって、反応溶液中のカルシウムイオン濃度が一定に保たれるためと考えた。このような中間生成物の挙動を明らかにすることにより、所望の結晶形を生成するための操作法についての新たな概念を提出し、これらは今後の機能性微粒子生成法の発展に寄与するものと考えている。