

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

Reaction Crystallization and Solid-Liquid
Separation of Sparingly Soluble Salts

難溶性塩の反応晶析と固液分離

申 請 者

| | |
|--------|----------|
| Hiroto | WATAMURA |
| 綿村 | 浩人 |

応用化学専攻 化学工学研究

2013 年 12 月

化学工学分野における晶析技術は、所望の成分を任意の相より切り離す分離技術であり、また、材料となる結晶粒子を創製する技術として幅広い展開を見せ、実社会においても医薬・食品、ファインケミカル、排水からの資源回収、ナノ粒子などの機能性材料、固-液相変化を利用した潜熱蓄熱技術など、様々な分野で人の社会的活動に寄与し、進展を見せている。結晶を製品としてみた場合、液相より創製されるものが多く、プロセス中には固液分離を含むことが殆どである。その際の効率はプロセス全体の総コストにおいても重要な位置を占めることが多い。固体である結晶を液相と分離する操作は得られる製品結晶の品質にも影響し、純度や単分散性といったパラメータは商品価値を決定する。即ち、効率良くコストの低い操作技術が求められている。固液分離の中でも膜分離は精緻に結晶製品と母液を切り分ける有用な手法の一つである。この時、重要になるのは対象に適した膜の選定であり孔径や材質が重要である。一方で別の視点として濾過対象となる物質、即ち工業晶析プロセス中では製品結晶側の視点より濾過の現象を検証した研究報告例はない。膜分離を実際に工業的に使用している分野は様々あるが、近年、水処理プロセス（造水・浄水）における需要が高まりつつあるのが現状である。特に、今後膜を使用したプロセスでの需要増加が見込めている状況でその主たるコストとなる膜の消耗に影響する濾過特性に関する研究は重要であると考えられる。

本研究は、結晶特性が濾過特性に与える影響を調査するため、得られる結晶の状態差を明確にし、かつ、工業的な固液分離操作で使用頻度の高い精密ろ過について議論を進め、化学工学的には各単位操作で議論されていた技術について複合的に検証した点で独創的である。本論文では、標準物質として反応晶析法により簡易な操作で得られる難溶性の炭酸塩を対象に特に粒径や形状などの結晶特性が中空糸の精密膜濾過膜に対してどのように濾過特性に影響を与えるのかを検証した。また、リンやリチウムなどの実際に資源として活用されている物質についても同様の手法を使用して結晶を創製し濾過特性について検討した。

本論文は全五章構成となっており、各論の概要は以下の通りである。

第一章 序論

緒言として、まず、製造業などの工業分野において晶析技術が活用される場面について述べ、その中で固液分離と併せた研究の重要性について位置づけを明確化した。次いで、本論文での主題となる難溶性塩に関する反応晶析について、その基礎理論や周辺技術について概括した後に、結晶形状制御に関する既往研究として反応場に高分子電解質などの添加剤を加えることによる効果まとめた。本研究においては固液分離に関わる試料として、結晶特性を高度に制御することが鍵

となるため、その手法として高分子電解質の添加に着目した。高分子電解質を反応場に添加する手法は汎用性が高く、自然には析出しない形状・粒径の粒子の作成や高単分散性の実現、多形の制御などの要求を満たす手法として知られている。特に、炭酸塩においては、工業的汎用性が高く化学的に人体に無害である炭酸カルシウムを中心に研究が広く行われており、多形や形状の制御を中心に総括した。また、同じ難溶性塩である硫酸塩や金属ナノ粒子の合成などについても高分子電解質を添加した晶析技術などの報告例が存在するためこれを踏まえて総括した。この手法より、化学組成として同じ製品結晶でも異なる結晶特性を持つものの作り分けを可能とし、従来物質ごとでしか議論されなかった濾過特性に与える影響について、結晶特性と併せた議論を可能とする点について先進的な研究であるといえる。

第二章 反応晶析における結晶特性制御

難溶性塩についての反応晶析操作、特に炭酸塩における形状制御を意図した制御法に関して検証した。炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムの反応晶析について **Single - Jet** 法を用いた系を中心に実験を実施し、得られた結晶状態に関して整理した。特に、高分子電解質反応場の中でもカルボキシ基を含有している高分子電解質の効果が大きく、その一例として、ポリアクリル酸を反応場に任意の量、均一に存在させることで、急激な核化の抑制及び特定の結晶面における成長疎外の効果が得られ、炭酸リチウムについては凝集が激しく鮮明な形状が得られなかったものが、高アスペクトな針状に変化し、単分散性が向上した。また、高分子電解質濃度を最適条件下にすることで凝集改善の効果が得られ最大で 60% 程度、凝集率の低下が見られた。炭酸カルシウムにおいても、ポリアクリル酸存在下で、凝集が減少し、単分散性が短軸方向 10% 長軸方向 20% 程度改善した。また、元来立方体状に析出するカルサイトについて、特定面の成長を抑制し、アスペクト比 3 程度まで形状を変化させられることが分かった。また、分子量を変化させることで、不安定相であるバテライトの析出も確認された。炭酸ストロンチウムにおいても同様に針状の形状が球状凝集体になる変化が確認された。以上より、カルボキシ基を含有する高分子電解質、特にポリアクリル酸において、結晶特性を改善する働きを明らかにした。

第三章 膜分離操作における結晶特性の影響

結晶形状と固液分離操作について述べた。特に、前章にて形状や粒径の制御を可能とした炭酸塩、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸リチウムについて、0.1 g/L の懸濁密度溶液にて 0.2 μm 孔径の中空糸膜を用いたデッドエンド方式のろ過で固液分離特性を調査した。このとき、結晶粒径が分離に用いる膜の孔径と比して明らかに大きいことを前提として、ケーキ濾過モデルにて検討を進め

た．ケーキ濾過モデルの場合に適用できる Ruth の濾過方程式より，濾過定数を算出し，更に，粘度をオストワルド粘度計にて簡易に測定することで，濾過抵抗値 α_c として算出し，整理した．結果としては，濾過抵抗値は結晶粒径の短軸径側の粒径に依存し，基本的には粒径が微細化するほど濾過抵抗値が高まることが分かった．また，形状によりアスペクトの小さい結晶ほど濾過抵抗値の高まる粒径域が大きいことが確認された．更に，同じ物質の結晶でも破碎などの影響で生じる微細な結晶が膜表面の閉塞を促し，結果として同程度の粒径であったとしても最大で 10 倍程度濾過抵抗値 α_c に差が生じることが判明した．以上より，実際のプロセスにおいても結晶の破碎などが大きく影響を与える可能性が示唆された．

第四章 リン回収プロセスとしての膜分離検討

実際の資源回収プロセスとしてリン酸アンモニウムマグネシウム（MAP）結晶について膜分離特性を前章と同様の手法で濾過抵抗値を中心に濾過特性を議論した．結晶については，炭酸塩と同じく反応晶析法により析出させ，得られた結晶試料は篩分けにより分級して濾過試験に使用した．膜には孔径 $1\mu\text{m}$ の大孔径膜を用い，懸濁密度の高い状態でも検証できるようにした．懸濁密度を $0.25\sim 1.5\text{ g/L}$ まで変化させた場合，懸濁密度が高いほど濾過抵抗値は低くなる傾向が得られた．これは，濾過時のケーキ形成時において，結晶の積み重なり方の緻密さに起因し，結晶量が多いほど粗く結晶が積み重なることによると考えられ，また，同じ懸濁密度においても結晶粒径が小さいほど，濾過抵抗値が高まる粒径域が大粒径側にシフトした．また，破碎などによって生じる微細結晶を想定して人為的に粉碎結晶を作成し濾過試験したところ，粉碎結晶量が多いほど，結晶同士の付着による凝集が起き，見かけの結晶粒径が増大する形で，結果として濾過抵抗が低下していくことが確認できた．以上より，濾過の抵抗値は微細な結晶量の多さに単純には相関せず，その凝集状態やケーキの積み重なり方により多大なる影響を受けることが確認された．

終章では本研究の総括を述べた．

以上，本学位論文では高分子電解質が反応晶析に与える影響のうち，カルボキシ基を含有する高分子電解質が炭酸塩結晶の核化・成長機構に影響を及ぼし，特に条件によって多形や形状，粒径を制御する手法として確立するに至った．また，固液分離において，結晶粒径だけでなく結晶形状が濾過特性に影響を及ぼし，また，結晶自体の破碎の影響などが大きいことが判明した．これらの結果は，無機材料としての炭酸塩結晶の制御法及び，工業的な結晶製品の製造過程中的固液分離プロセスの発展に大きく貢献するものと考えている．

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏 名 綿村 浩人 印

(2014 年 1 月 現在)

| 種 類 別 | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む） |
|------------|--|
| 1. 論文 ○ | 1. (報文) <u>Hiroto Watamura</u> , Hironobu Marukawa and Izumi Hirasawa: “Polyelectrolyte effects on the crystallization phenomena of the lithium carbonate”, <i>Journal of Crystal Growth</i> , 373, 111 (2013) |
| ○ | 2. (報文) <u>Hiroto Watamura</u> , Hironobu Marukawa and Izumi Hirasawa: “Hollow fiber membrane separation of MAP crystals produced by reaction crystallization” <i>Frontiers Chemical Science and Engineering</i> , 7(1), 55 (2013) |
| 2. 講演 | 1. <u>Hiroto Watamura</u> and Izumi Hirasawa:” PAA assisted crystallization phenomena of carbonate crystals”, <i>20th International Workshop on Industrial Crystallization</i> , P.03, Odense, Denmark, September (2013) 2. Izumi Hirasawa, <u>Hiroto Watamura</u> and Saori Uchiumi:”Effective improvement of carbonates crystallization phenomena”, <i>9th World Congress of Chemical Engineering/Incorporating 15th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress</i> , MnO-T204-4, Seoul, Korea, August (2013) 3. <u>Hiroto Watamura</u> , Hironobu Marukawa and Izumi Hirasawa: “Polyelectrolyte effects on the crystallization phenomena of Lithium Carbonate”, <i>The First Asian Crystallization Technology Symposium</i> , MP-06, Seoul, Korea, May (2012) 4. Hironobu Marukawa, <u>Hiroto Watamura</u> and Izumi Hirasawa: ” Hollow fiber membrane separation of MAP crystals produced by reaction crystallization”, <i>19th International Workshop on Industrial Crystallization</i> , P.39, Tianjin, China, September (2012) 5. <u>綿村浩人</u> , 中居明梨, 平沢泉, “炭酸塩結晶の形状・粒径制御及び濾過特性の検討”, 化学工学会盛岡大会, P101, 盛岡, 2013 年 8 月 6. <u>綿村浩人</u> , 石坂翔太, 平沢泉, “高分子電解質反応場を用いた炭酸カルシウム結晶形状制御の検討”, 化学工学会横浜大会, P122, 横浜, 2012 年 8 月 (ポスター学生賞特別賞受賞) 7. <u>綿村浩人</u> , 丸川浩伸, 平沢泉, “中空糸膜を用いた結晶回収プロセスの検討”, 化学工学会第 43 回秋季大会, H304, 名古屋, 2011 年 9 月 8. 丸川浩伸, <u>綿村浩人</u> , 平沢泉, “中空糸膜を用いた MAP 結晶回収プロセスの検討”, 化学工学会学生発表会, C17, 山形, 2011 年 3 月 |

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

| 種 類 別 | 題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む） |
|-------|---|
| | <p>9. 綿村浩人，平沢泉，“中空糸膜を用いた炭酸リチウム結晶回収プロセスの検討”，化学工学会宇都宮大会，PD122，宇都宮，2010 年 8 月</p> <p>10. 綿村浩人，丸川浩伸，平沢泉，“中空糸膜を用いたリン化合物結晶回収プロセスの確立”，分離技術会 40 周年記念年会，S6-16P，東京，2010 年 6 月</p> |