

# 三上研究室紹介

## 研究室について

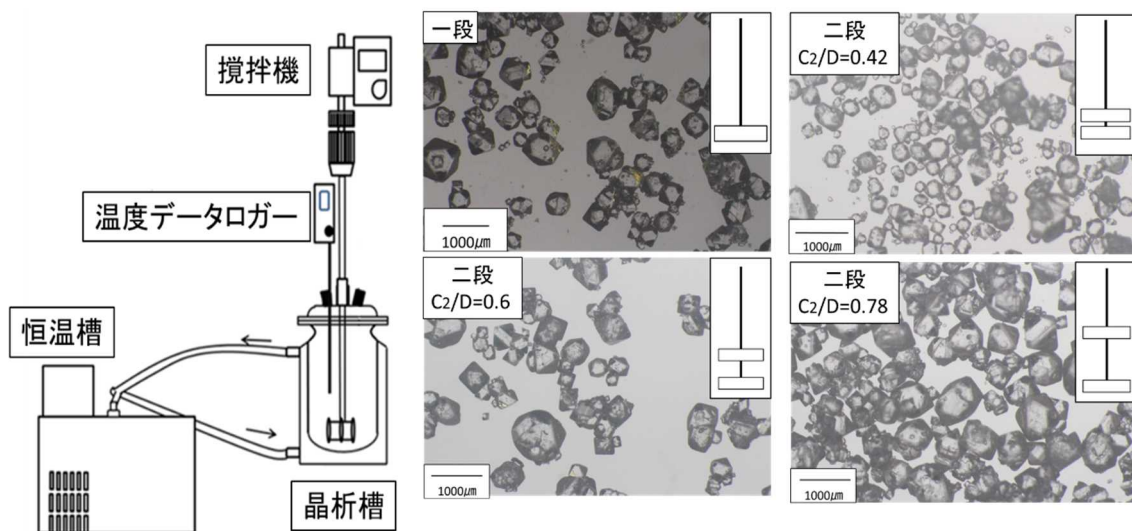
化学製品の多くは、攪拌、抽出、乾燥、ろ過、その他の単位操作を組み合わせた一連の工程から製造されます。それらのプロセスを単位操作ごとに分け、原理などを詳しく調査し、それに基づいた新しい化学プロセスを開発するのが化学工学です。三上研究室では、単位操作のひとつである「晶析」について研究しています。主なテーマは冷却晶析と貧溶媒添加晶析と反応晶析です。溶液から結晶を析出させるときに何らかの操作を加えることによって、粒径や形状が揃った結晶または不純物の少ない製品を得ることを目的として、操作方法の研究をしています。

## 研究テーマ

### 冷却晶析②(装置班)

工業晶析操作における攪拌の役割は、結晶粒子群の浮遊を良好とし、結晶成長を促進させる点にあります。しかし、核発生も同時に促進されることから、この点が粒径分布制御の既往課題となっています。これまでに、操作中の核発生抑止に関する種々の解決策が提案されているものの、その多くは、冷却条件や種晶添加条件など操作面からの試みです。一方、装置面に着目した報告例として、テイラー渦流や超臨界流体を利用した高価な装置が報告されているものの、実用面で課題が残ります。本研究が着目する攪拌槽に限れば、事例の多くは速度論の研究であり、結晶品質制御を意図した装置工学研究は、一部に限られます。

本研究は、装置工学の観点から、攪拌冷却晶析槽の選定と設計に関する工学的知見を得ることを目的とし、現在は攪拌翼の形状が及ぼす影響について検討しています。



## 安息香酸の単分散微結晶の製造(粉体班)

**背景** 医薬品分野では、難溶性薬物を扱うため薬理効果が薄くなることが懸念される。そこで生体内での薬物の吸収率を改善するため、原薬粒子の微粒子化、単分散化<sup>\*1</sup>を図る手法が検討されている。

**手法** 医薬品原薬のモデルとなる安息香酸を選定し、晶析法に反応晶析を採用する。反応晶析は、化学反応で難溶性の溶質を生成させ、その溶質を結晶として析出させる操作である。冷却晶析や蒸発晶析と異なり、微粒子を生成しやすいメリットがある。しかし微粒子は凝集しやすく、単分散性の評価が難しい(Fig.1)。本研究室では、微粒子の凝集を抑制して単分散性を評価できる手法を検討した。晶析前に適切な水溶性高分子を仕込むことで、凝集抑制を達成した(Fig.2)。以降、単分散性の改善を図る操作法を検討した。

## 安息香酸の晶析造粒

**背景** 医薬品分野では、晶析工程で原薬の微粒子化を図る。しかし微粒子は、取り扱いが難しいことが欠点になる。微粒子は接触面に付着しやすく、粉体輸送が困難なためである。この問題を解決する操作が造粒である。造粒は、結晶粒子を結合させて大きくすることで流動性を改善する操作である。また他の添加剤と一緒に造粒することで、微粒子の時の良好な溶解性を維持できる。造粒も含めた一般的な粉体製造プロセスを Fig.3 に示す。造粒前に、晶析で得た微結晶をろ過・乾燥する必要がある。しかし微粒子のもう1つの欠点に、分離・乾燥の効率が悪いことが挙げられる。ゆえに微結晶の分離・乾燥工程を要する Fig.1 のプロセスには、効率改善の余地がある。

**手法** 晶析造粒法を採用することで、粉体製造の効率化を図る。晶析造粒法のフローを Fig.4 に示す。本法は晶析後の懸濁液に、結合剤となる架橋液を添加することで液中造粒する方法である。そのため微結晶の分離・乾燥工程を削減でき、低コスト・省エネルギーの粉体製造が期待できる。しかし本法は再現性や操作性が悪いことにより、操作理論が確立できていない。そこで本研究では、ミリサイズの安息香酸造粒物を再現良く得る手法を検討し、操作理論の確立を図る。

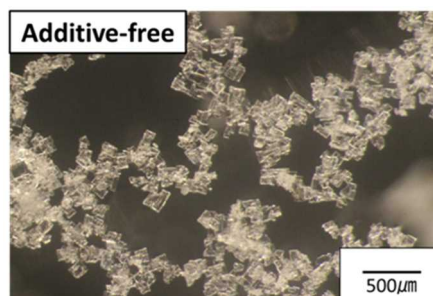


Fig.1 反応晶析で得た安息香酸

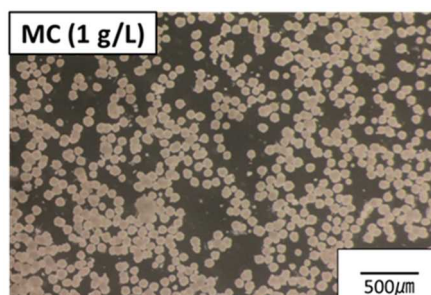


Fig.2 微結晶の凝集抑制  
(メチルセルロース添加条件)



Fig.3 一般的な粉体製造工程

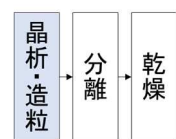


Fig.4 晶析造粒法



Fig.5 安息香酸造粒物

\*1 単分散…粒子の大きさの均一度合いを表す指標

## 融液晶析(分離班)

本研究では、融液晶析という手法を用いてリン酸の分離精製について検討しております。

### ■分離精製の既往課題

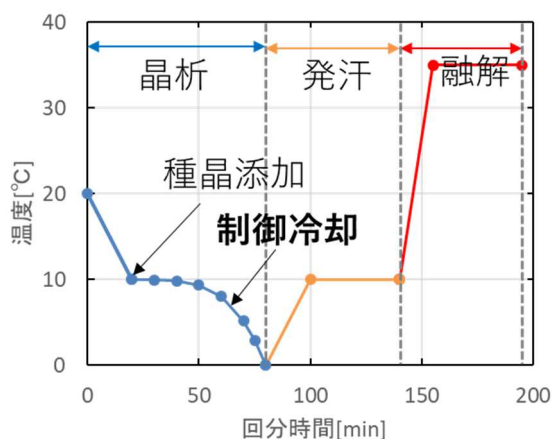
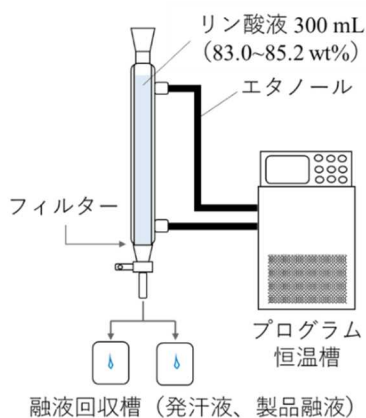
不純物や母液の取り込み(インクルージョン)が課題として挙げられます。とくに融液系の場合、核発生時の結晶化速度がきわめて大きいため、インクルージョンの抑制が難しいことが分かっています。

### ■工業的な操作

塔型装置を用いて、冷却晶析操作による伝熱面上での結晶層生成(分離工程)と、発汗操作による結晶層の部分融解(精製工程)の2段階操作で製品融液の純度を高めることができます。しかし、結晶層を構成する結晶粒子特性がインクルージョンや発汗の挙動にどのような影響を及ぼすかについてはまだよく分かっていません。

### ■検討事項

晶析後の発汗操作に適した結晶層の生成条件について検討しています。具体的には、85%リン酸をモデル融液とした高純度結晶層の製造を目的としており、現段階では、種晶添加による発核条件と冷却プロファイルの検討を行っております。



## 疑似核燃料廃棄物の洗浄操作の検討(原子力班)

### 背景

使用済み核燃料廃棄物の処理プロセスとして NEXT 法という方法があります。NEXT 法とは、主に、ウランを粗回収する晶析工程、ウラン結晶に付着した不純物を除去する洗浄工程、結晶に取り込まれた不純物を除去する発汗工程の3つの工程からなります。本研究では、ウランの代替物質として硝酸アルミニウム九水和物と、不純物の代替物質として硝酸カルシウム四水和物の混合粉体を疑似核燃料廃棄物として調製し、晶析工程と洗浄工程を用いて結晶の品質を向上させる検討を行っております。

### 検討事項

不純物を除去する指標として、除染係数 DF (Decontamination Factor) を用いて評価します。この値が大きいほど不純物が除去されたことを示し、700 を目標としています。

現在、晶析工程では種晶を添加した場合での DF、洗浄工程では添加段数や流量を変化させた場合の DF を検討しています。

使用済み燃料

溶解・清澄

晶析

洗浄

発汗

ウラン燃料

Fig.1 NEXT 法の概要

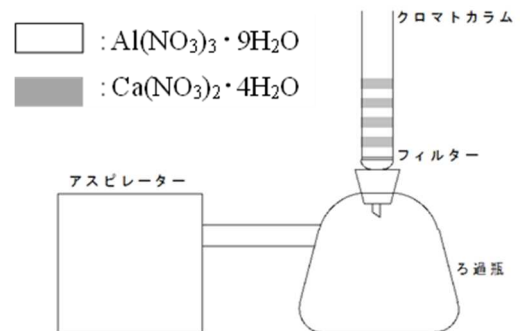


Fig.2 洗浄工程の装置図

# 反応晶析法による高充填性炭酸マンガンの製造(資源班)

## 1.研究背景

近年金属資源の枯渇や取引価格の上昇等により、産業廃棄物から有価金属を積極的に回収することが要求されている。廃乾電池はマンガ含有率が高いにも関わらず、リサイクルされずに廃材として処理されているのが現状である。よって、廃乾電池からマンガンを回収し再利用することで、有価金属のマンガンを確保することができる。

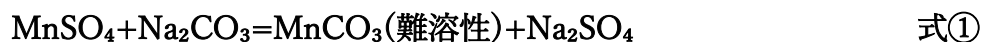
電池用炭酸マンガンとしては充填密度が高いことが要求されており、炭酸マンガン粉体に対してタッピング密度(粉体を容器に入れ上下に振動させ密に充填させた、かためかさ密度)が $2.6\text{ g/cm}^3$ 以上である必要がある。またこの値を達成するには緻密な結晶を作る必要があると分かっている。

## 2.研究目標

本研究では、緻密な凝集結晶が形成されかつタッピング密度 $2.6\text{ g/cm}^3$ 以上を一工程で達成される操作条件の確立を目標とし、操作因子(温度、濃度、攪拌速度など)の変更が炭酸マンガン結晶の性状に与える影響を調べ、最適な操作条件を検討する。

## 3.実験方法

本実験では、硫酸マンガン水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を化学反応させることで炭酸マンガンを沈殿生成させる反応晶析法(式①)という方法を用いる。



## 4.今までの成果と今後の方針

シングルジェット(SJ)法では、どの反応温度条件でも微結晶が生成し凝集結晶が得られなかった(図1左2枚)。それに対してダブルジェット(DJ)法では、どの反応温度でも微結晶の凝集が見られた(図1右2枚)。したがって凝集結晶を形成させるにはダブルジェット法が有効であるとわかった。またシングルジェット法とダブルジェット法を比較し凝集結晶ではタッピング密度が向上することが確かめられた。

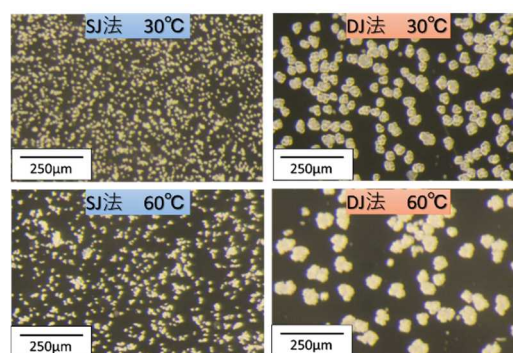


図1. 製品結晶写真

ダブルジェット法では反応温度の上昇に伴い粒子平均径が増大する傾向が確認された(図1右2枚)。しかし、タッピング密度はどの条件でも目標の $2.6\text{ g/cm}^3$ を達成できなかった。

今後も引き続き操作因子が炭酸マンガン結晶とタッピング密度に与える影響を検討し、最適な操作条件の確立を目指す。

## 発汗塔を用いた硝酸塩混合物からの固固分離研究(精製班)

### ■研究背景

工業晶析における発汗操作は、晶析分離後の結晶精製操作として利用されており、事例の多くは、常温付近に融点をもつ有機物である。無機系での工業化に向けた事例として、晶析法を基盤とした使用済み核燃料からのウラン回収がある。本法では、晶析工程において硝酸ウラニル水和物を分離回収した後、精製工程において結晶純度を発汗塔内で高めている。しかし、本法を含む幅広い系に対応した発汗塔の運転操作に関する工学理論は十分に整備されていない。

### ■研究目標

原子力分野での利用例を基に、現象理解に基づく発汗塔操作の指針確立を目的とする。具体的には、硝酸ウラニル水和物の代替物質である硝酸アルミニウム九水和物と固体不純物の代替物質である硝酸カルシウム四水和物からなる結晶粉体層を調製し、硝酸アルミニウム九水和物の発汗精製を試みる。今回は、発汗時間、発汗温度、粉体層組成の影響を調査した。

### ■実験方法

回収対象の硝酸アルミニウム九水和物と不純物である硝酸カルシウム四水和物を交互に発汗塔内に充填した。粉体層中の Al/Ca 比は、0.25, 1, 4 とし、発汗温度は 65°C, 70°C とした。アスピレーターによる減圧下で発汗液を排出させた。発汗液の排出終了後、恒温槽温度を 80°C まで上げ、精製結晶の全量を融解して製品融液を得た。操作終了後、精製結晶中のカルシウム量をキレート滴定により求めた。精製効果は除染係数 (DF 値) により評価した。DF 値は大きいほど精製効果が高い。

### ■研究結果と今後の方針

一部の条件を除き、DF 値が 1 よりも大きくなったことから、幅広い条件で精製効果が認められた。本研究の場合、Al/Ca 比 0.25 の条件において最も成績が良好であった。これは、より低融点側にある硝酸カルシウム四水和物の含有量が多いことから、粉体層全体の平均融点が低くなり、粉体層の融解量が増大したためと考えられた。発汗時間と発汗温度の影響については、測定データのばらつきが大きく、DF 挙動に対する知見は今回の実験からは得られなかった。

今後、装置条件や実験条件を改良し実験データの再現性を高め、より高い精製効果を目指す。



図1 発汗塔の様子

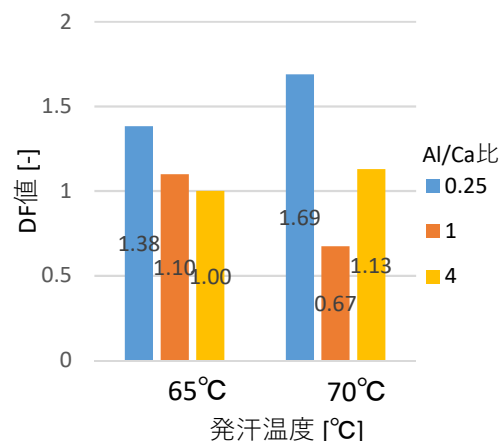


図2 発汗温度と DF 値の関係

## 年間行事

3月…初顔合わせ

4月…花見会

9月…ハイキング

12月…忘年会

3月…追いコン

## 最後に

今回の研究室紹介で少しでも興味を持っていただけたら幸いです。三上研究室では研究、勉学、遊びのすべてを堪能し、充実した研究室生活を送ることができるので、皆さんのお越しを楽しみにお待ちしております！