

凍結融解による無機塩の分離に関する研究

山 口 東 吾*

Study of the Separation of Inorganic salts from Aqueous Solution by the Freezing and Melting of Ice

by Togo YAMAGUCHI

本研究の目的は、氷の単結晶は水分子以外の物質に対して極めて排他的であるという氷結晶の性質を利用し、リン酸イオン等が氷結晶中へどの程度取り込まれるかについて検討し、高い濃縮率を得るための操作条件を提言することと、さらに生成した氷結晶の融解プロセスにも注目し、不純物の優先溶出を利用した分離の可能性についても検討することであった。以下に本研究により得られた知見を記す。

凍結分離の基礎的現象を検証するために、最も単純な凍結方法である一方向からの凍結を実施した第2章では、氷生成割合が大きくなると、溶液側に押し出されるリン酸イオンの割合は小さくなることが示された。 $C_0=50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $V_0=10\text{ml}$ のリン酸イオン溶液を用い、 $r_G=0.3\times 10^{-6}\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度で氷を生成した場合、 V_L/V_0 が約0.5のとき初期溶液中のリン酸イオンはほぼ完全に未凍結溶液側に押し出されることが確認された。凍結速度が速いほど、白濁した凍結部が凍結量に比例して多く存在していることが観察された。初期溶液濃度 C_0 の影響について検討した結果、凍結速度が速く、初期溶液濃度が高いほど、押し出される割合が小さくなることが確認された。カラム内を減圧することにより、溶液中の溶存ガスを少なくした溶液を用いて凍結させ、溶存ガスの影響を確かめた結果、減圧の有無による未凍結溶液濃度変化の相違はほとんど見られなかつ

た。また凍結速度による影響も調べたが、この場合も、減圧の有無による相違はほとんど見られなかった。生成した氷は、減圧した方がより透明であり、不透明な部分は固液界面で水蒸気が発生し、氷中に取り込まれたと推察された。さらに溶質が氷側へ分配されると仮定し、その物質収支から分配モデルを検討した。実験に基づき、モデル式から分配係数 k を求めた結果、凍結速度 r_G が遅いほど分配係数 k は小さくなり、リン酸イオンが未凍結溶液側へ押し出される割合が数値的に表現可能となった。また、分配係数 k の視点からも溶存ガスの有無による影響も確認できた。

球状氷生成過程における溶液の温度変化を調べた第3章から以下の結果が得られた。型の球孔の大きさにかかわらず、 $\Delta T=1.0^\circ\text{C}$ 以下では、凍結速度は理論式から導かれる凍結速度 r_G とよく一致していた。 2.0°C 以上では、2次核の発生やデンドライト状の界面形成により氷成長界面の面積が増加するため、実験値の方が理論値よりも大きくなると推察された。計算値から外れる ΔT は 1.0 から 2.0°C と推算された。氷生成初期における生成時間 t と氷生成界面の半径位置 r の関係を、氷の体積膨張から間接的に測定した結果、実験値とモデル式によって導かれた計算値はよく一致していることが確認された。

第4章において、球状氷に取り込まれたリン酸イ

*新潟大学大学院自然科学研究科

現在 新潟大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

〔新潟大学博士（工学）平成15年3月24日授与〕

オン濃度を測定した結果、種水を用いて ΔT を小さくして生成した場合、リン酸イオンは球水の中心付近に高濃度で濃縮されることが確認された。氷生成開始時に種水を用いたとき、さらにピークが高くなることが観測された。 $\Delta T=1.0^{\circ}\text{C}$ で種水を用いて氷を生成したとき、初期溶液中に含まれるリン酸イオンの約68% ($V_L/V_0=0.06$)が、球状氷の生成の間、球の中心付近の未凍結溶液中へ押し込まれることが分かった。モデル式と実験から平衡分配係数 k^* を推算した結果、氷成長速度が大きくなるにつれ δ/D_L の値は小さくなり、実効分配係数 k は大きくなることが示された。

自然のザラメ雪中の酸性物質の溶出メカニズムに着目し、球状氷を用い、この溶出メカニズムが分離手段として有用であるか議論した第5章から、以下の知見が得られた。最初に天然のザラメ雪を用いて含有成分の優先溶出現象を実験室内で確認した後、リン酸イオン等の不純物を含む球状氷を円筒カラム内に一列に充填して融解した結果、融解時の氷からの不純物の溶出は、融解速度に大きく依存することが判明した。すなわち、カラム温度を低くし融解速度を遅くするほど、融解初期に高い濃度のリン酸イオンが溶出することが確認された。氷生成に用いる溶液濃度の影響に関し、濃度変化には大きな差異が見られなかったが、詳細に見ると、初期濃度が大きい方が融解初期に溶出し易く、また後半にかけても若干溶出が続く傾向にあった。氷生成時の温度による影響を調べた結果、 ΔT が大きいほど融解初期の濃度比は低くなり、融解時に球氷表面からのみでなく、球内部からもリン酸イオンが溶出していると推察された。 ΔT が大きいほど融解速度が速いことから、前述の融解が球表面からのみだけではないと推察された。個々の球状氷からのリン酸イオンの溶出を確認した結果、融解速度が遅く、氷生成に用いる溶液濃度が高いほど、氷表面における融解に伴うリン酸イオンの溶出よりも氷内部から溶出する割合が大きくなり、また融解させる溶液に同成分の溶質

が存在すると、氷内部から溶出する割合は小さくなることが確認された。さらに、氷表面におけるリン酸イオンの挙動を確認した結果、 0°C の雰囲気において、氷表面にリン酸イオン溶液を流下させると流下初期には凍結による濃縮が行われ、その後一部のリン酸イオンは氷表面で吸着されることが示唆された。

最後に、本研究による球状氷を用いた凍結分離の利点と今後の応用展開について以下にまとめる。球状氷生成による凍結分離は、リン酸イオンのみならず無機塩を低濃度で含む場合、球状の氷を生成することにより、不純物を球中心の一点に集束できる可能性もあり、その濃縮液は容易に取り出し可能である。また、多段階で操作することにより、さらに濃縮効率を上げることも可能であると考えられる。氷生成時は高濃度の濃縮液を取り出し、融解時には冷熱を利用できる。そして、氷の融解プロセスにも着目した場合、氷の融解初期段階において不純物が分離可能である。球状氷の場合は、粒径の大きな氷をカラム内に充填し融解すれば、融解初期段階に高濃度の流出液を得ることができる。濃度にかかわらず、カラム温度を下げ融解速度を遅くすれば、分離能力をさらに上げることが可能である。また、そのときの融解時の冷熱を容易に利用できるため、環境負荷低減のハイブリッドタイプのシステムの確立に寄与すると期待される。

これまでリン酸をはじめとする一部の無機塩水溶液により球状氷を生成し、分離・濃縮現象を確認してきたが、さらに対象を変え、市場ニーズに合わせた物質に着目し、濃縮液回収の可能性を検討したい。

謝辞:本研究の遂行および学位論文の執筆に当たり、主指導教官である大川輝教授および田口洋治教授にご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに記して感謝申し上げます。