

晶析の知恵を実践する

応用化学専攻 化学工学部門

平沢 泉

1. 結晶創りと格闘した 40 年

晶析工学研究は、1976年から応用科学科の化学工学コースの豊倉研究室で開始した。卒論では、二次核を生む結晶の最小粒径、修士では、攪拌槽内での二次核発生速度の定量化に関して知見を得た。大学院修了後、企業で10年間、水処理技術の研究開発を行い、1989年から母校の化学工学部門で研究・教育を継続している。かれこれ40年間にわたり、結晶創りと格闘していることになる。アートと呼ばれた晶析も、20世紀に結晶群の粒径を操作しうる時代に至り着実な進歩をとげている¹⁾。21世紀においては、結晶品質のより高度な制御が求められ、純度、構造(多形)、晶癖(外観的形狀)、粒径などの品質を設計する(QbD: Quality by Design)工学理論を模索、活用している。過飽和溶液内の核化は、いまだ解明されているとは言えず、晶析現象の速度論的な現象をよく理解して、希望の結晶品質を創ることがなされている。本講演では、装置内の過飽和度を制御するためのフィーディング(原料供給)、シーディング(種添加ポリシー)により、結晶品質の制御を実践し、実プロセスに活用された成果の一端を講演する。

2. 役に立つ晶析工学の知恵

溶液晶析では、結晶は溶解度より高い濃度レベルに調整して、結晶核を生成し、その核を成長させ粗大化させる。一方、対象物質が融解する融液晶析では、対象物質を融点以上の温度で融解した後、冷却し過冷却状態にして、核化、成長させる。晶析を制御するには固液平衡、晶析速度(核化、成長)そして収支(物質、個数、熱)をよく理解することが必要になる。工業操作では、結晶品質は速度論的に決まるので、核発生速度や成長速度に影響する因子の関係を定量的に把握しなければならない。特に、両速度とも、過飽和状態の影響を強く受けるので、装置内の過飽和度の制御が鍵になる。装置内の過飽和度は、過飽和生成速度と、装置内結晶による過飽和消費速度のバランスで決まる。従って、原料の供給のプロファイル(フィーディング)、種結晶の供給戦略(シーディング)を適切にコントロールする戦略が、実プロセスにおける課題を解決する近道になる。

3. 晶析の知恵をどのように役立て、実践するのか

これまで、医薬品・食品、ナノ結晶、環境・エネルギーの各PJを組織して、晶析の知恵を実践してきている。未利用エネルギーの有効利用では、潜熱蓄熱技術を適用している。融液晶析における過冷却の安定化、発熱開始のスイッチとなる核化、また発熱過程を決める成長のコントロールなどが知恵の出どころになる。氷核を低過冷却度で生成するための核化促進剤を開発し、みなと未来や福岡ドームの冷房システムに実用化された。また、暖房用の蓄熱材の過冷却の安定化手法、核化を自在に開始させるための超音波誘導核化手法を見出し、自動車のコールドスタートや床暖房の発熱開始スイッチに適用した。排水からの未利用イオンの晶析法による回収では、将

来的に枯渇が懸念されるリンをターゲットに、反応晶析法による下水中のリン酸イオンをMAP(リン酸マグネシウムアンモニウム)の形で晶析させる手法を確立し、神戸市の消化脱離液を対象に実規模施設が稼動につながった²⁾。そこでは、過飽和度制御、効果的シーディングによる微粒子の付着表面の確保、不純物の取り込みを最小化する操作条件、排水の選択が成功の鍵になった。同様に、フッ素イオンについても、同様の晶析工学のアイデアを吹き込み、半導体などフッ素含有排水を対象にした除去回収施設が、国内に数箇所稼働して、フッ素資源の回収に貢献した。2014年には、半導体工場に大規模なフッ素回収プロセスが稼動し、年間3500トンの汚泥発生量を削減し、結果としてフッ素原料の蛍石の輸入量を1500トン削減できた。医薬品・食品分野での結晶品質制御では、超音波による誘導核化、フィーディングによる粒径制御、パーシャルシーディングの最適化手法³⁾に新規な概念を吹き込んだ。超音波誘導核化は、2014年国際ジャーナル *Ultrasonic Sonochemistry* の超音波晶析特集号で、研究室の成果が強調された⁴⁾。反応晶析法によるナノ粒子生成では、高分子電解質環境場での単分散微粒子の生成や、フィーディングやシーディングによる金属ナノ粒子の粒径制御に成功し⁵⁾、後者は農林省生物資源研において、遺伝子導入用のパーティクルガンとして実用化された。

4. 晶析工学に対する思い

資源問題と環境問題を調和させ解決することが、人類の持続可能な成長のために喫緊の課題である。晶析は、不純物の海から目的成分を高純度の結晶の形で釣り上げる有効な技術として期待される。今後も、実プロセスで解決すべき課題を、現場をよく見ると同時に、研究室で得られた成果とも対比させ、複雑性に潜む新規な概念を見出すべく研鑽する。合わせて、晶析の知恵を伝承し、晶析のできることを広い分野に実践・貢献していきたい。

引用文献

- 1) 豊倉賢、晶析工学の進歩、1-665p(1992)
- 2) K. Shimamura, *Scope Newsletter*, June 2014, 19p (2014)
- 3) J. Unno et al, *Journal of Chemical Engineers Japan*, in print, (2019)
- 4) John R.G, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol.21, 1908-1915 (2014)
- 5) 平沢 泉、第50回CEシリーズ/希望の結晶を積み上げる戦略と実践、34-50p(2018)