

報告番号 甲 第 2937 号

主論文の要旨

題名

NEW SEPARATION METHODS USING
MEMBRANE AND SOLVENT EXTRACTION

(膜を用いる分離操作並びに液-液抽出操作に関する研究)

氏名 二 井 晋

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	二井 晋
<p>分離プロセスは化学工業の中核である。あらゆる化学製品において、分離に要するコストは全コストの50%以上を占めている。現在までに、分離に要するエネルギーとコストの低減を目指して多くの効率的な分離プロセスが開発されてきた。高度分離プロセスは化学工業のみならず他の産業に対しても高純度な原料の供給を可能として、大きな影響を与えてきた。将来的には資源の枯渇や低品位化を避けられず、より希薄な媒体からの有価物質の回収が必要となる。また、地球環境汚染物質の回収除去に対しても新たな高度分離技術の開発は不可欠であり、21世紀における"持続可能な発展"の鍵を握っている。</p> <p>物質分離は、物質の物理化学的な特性の差に基づいており、多くの分離技術は相変化や二相間の分配、媒体を透過する速度差を利用して行っている。本論文は分離技術の中で、省エネルギー的な膜分離と液-液抽出に着目して、新規分離プロセスの構築と分離装置の開発を行い、その物質移動特性とともに、設計指針を与えるための移動機構を明らかにすることを目的とする。</p> <p>第1章は中空糸均質膜を用いた浸透吸収法による排煙からのCO₂分離について述べた。現在、限外ろ過や逆浸透、ガス分離などの膜分離プロセスが多く分野で稼働しているが、これらの応用においては、膜は混合物から目的の物質のみを透過する選択的なバリアーとしての機能と同時に駆動力である圧力差に耐え得る強度が要求される。従ってその発展は優れた膜の開発に依拠している。本章で提案した浸透吸収法とは膜透過とガス吸収をハイブリッド化した方法で、中空糸膜の内側に目的ガスに適した吸収液を、外側にガスを流通させると、吸収液に溶解するガス成分のみが膜を透過した後に吸収される。本方法によれば、大きい膜強度を必要としないために膜材料に対する制約は少なく、吸収液による選択性に加えて膜自体の透過選択性の重畳効果により、高度な選択分離の可能性がある。また、モジュール化によって単位装置体積当りの接触面積を大きくとれるため、高い処理量が要求される操作に対して特に有効性を持つと考えられる。折りしも、地球温暖化の主な原因の一つとされる排煙中のCO₂の排出抑制が焦眉の急とされている現在、省エネルギー的なCO₂分離プロセスの開発が大きな課題になっている。かかる観点から、排煙脱CO₂に対する浸透吸収法の適用性について検討した結果、以下の点が明らかとなった。中空糸膜の分離性能を表す純ガ</p>				

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	二井 晋
<p>ス透過係数が単純な浸透吸収装置で測定可能である。アルカリ水溶液を用いるCO₂の浸透吸収における物質移動は、膜透過と反応を伴うガス吸収理論を組み合わせたモデルによって説明できる。現在、広範に用いられている吸収装置としての充填塔に較べて、少ない液量で同程度の分離性能が得られる。</p> <p>第2章では、浸透吸収法の排煙脱硫への適用性が検討された。現在ではスラリーを吸収剤として用いる排煙脱硫プロセスが多く稼働しているが、スラリーは中空糸を閉塞させる問題があるために浸透吸収法には適用できない。本章では、亜硫酸ナトリウム水溶液を用いた浸透吸収法によるCO₂共存下でのSO₂の選択除去を行い、操作条件が選択性に及ぼす影響について検討し、低濃度及び低液流速の下で選択分離が可能なることを見出した。また、それぞれのガスの透過速度は膜透過を考慮した一反応面モデルにより予測できることを示した。</p> <p>第3章では、気相と液相を隔てる隔膜として疎水性多孔質膜を使用した膜吸収法による排煙からのCO₂及びSO₂の選択除去が検討された。本法は浸透吸収法と異なり、膜はそれ自体の選択性を有さず、吸収液の支持体として働き、モジュール化により気-液界面積を増大させる特色がある。すなわち、膜透過抵抗が均質膜と比べて非常に小さいため、大きい透過速度が達成できる利点を有する。本章では、膜モジュール内の物質移動について、総括物質移動係数からガス境膜及び膜内物質移動係数を決定し、中空糸膜モジュールのガス側物質移動係数に対する相関式を導き出した。また、多孔質内拡散と反応を伴う吸収を組み合わせたモデルにより、膜透過速度を理論的に予測できることを示した。SO₂とCO₂の同時吸収におけるSO₂の選択除去においては浸透吸収の場合と同様に、選択性は操作条件の影響を受け、特に吸収液の低濃度、低流量の場合に高い選択性が得られることを確認した。</p> <p>第4章では、スイープガスを流通するパーバレーション(PV)によるアルコール水溶液からのアルコール分離について検討した。PV法は相変化を伴う膜分離法として特色があり、共沸組成を越える濃縮や、生産物の分離を伴う連続発酵操作に対して適用されている。通常のPV法は透過側を真空ポンプによって減圧するため、膜の支持体を必要としたり膜自体の機械的強度が要求される。この欠点はスイープガスを透過側に流通させることにより克服される。す</p>				

主論文の要旨

報告番号	※甲第 号	氏名	二井 晋
<p>なわち一次側と二次側の全圧が等しいため、膜の形状や強度に制約を受けず、ゴム状ポリマー中空糸膜の使用が可能になる。本章では、アルコール選択性を有するシリコンゴム中空糸膜のモジュールを用いて膜の外側(シェル側)に水溶液を、内側(管側)にスイープガスを流通させてアルコール濃縮実験を行った。アルコールの膜への溶解-拡散と膜表面における蒸発を考慮した物質移動モデルを提案し、このモデルの妥当性が実験結果との比較により示された。また、このモデルは通常の減圧法によるPVに対しても適用可能であり、アルコール選択性はガス流速の小さい範囲、すなわち透過側分圧の大きい場合に増大できることを見出した。</p>			
<p>第5章では、溶媒抽出から膜分離へのアプローチとしての液体膜について研究した。抽出系での油相を膜として利用する液体膜では、液相中の拡散係数が固体中に比べて非常に大きいために透過速度の増大が期待でき、移動速度を促進するキャリアー分子の適用が容易で、促進輸送や上り坂輸送も可能である。本章では、新しい液膜操作法として、隔膜型バルク液膜操作を提案した。これは、供給側水相と回収側水相の間に多孔質の疎水性隔膜を置き、膜液(油相)を多量に流通させる簡単な方式であり、両相の接触面積を大きくできる上に、膜液のバルク移動により溶質の透過速度を促進し得ることから、迅速な濃縮分離をコンパクトな装置で実現できる可能性がある。本章ではこの装置内の物質移動機構を解明するため、両相の境膜物質移動係数に加えて膜液のバルク移動に対する物質移動係数を導入し、油相流速による相関式を得た。次いで、これらの移動係数を用いたモデルを構築して溶質の移動をシミュレートした結果、実験値との良好な一致が見られた。</p>			
<p>第6章では、金属イオンの液膜分離や溶媒抽出に有効なキャリアーであるクラウンエーテル(18-Crown-6)によるリチウムイオンの抽出における対イオン効果について検討した。キャリアーを用いる輸送においては溶質との強い親和性により高い選択性が期待されるが、回収側における解離反応速度が透過速度を支配する傾向がある。リチウムイオンは水溶液中で対イオンや水分子によって強く水和されており、対イオンの種類によってその抽出挙動が大きく変化する。この抽出挙動の変化は平衡定数にJones-Doleパラメータを導入することによって統一的に説明された。</p>			
<p>第7章では、液-液抽出に広く用いられているミキサーセトラ-</p>			

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	二井 晋
<p>の新形式を開発し，その特性を明らかにした。一般にミキサーセトラーはカスケード操作のため，ミキサーとセトラーが水平に配置され，広い床面積を要するばかりでなく，攪拌・送液機器も複数必要になり，装置コストが大きい点に問題がある。ミキサーとセトラーを垂直方向に配置したミキサーセトラー塔では，一つの攪拌機を用いての多段化が容易になるが，強い攪拌により抽出速度を増大させると安定な操作が困難となり処理量が低下するという問題があり，改良が望まれている。そこで，分散相と連続相の流路を分け，攪拌翼としてリフタータービンを用い，ミキサー部とセトラー部の間に合一促進材を取り付けたミキサーセトラー塔を開発した。このカラムは，攪拌速度の増大とともに限界処理量が增大するという，これまでにない優れた特性を示した。これはリフタータービンの回転によって生じる吸引力に起因することが，塔内の圧力分布測定から確認された。また合一促進材を設置することにより広い流量範囲において安定な操作が達成され，特に分散相流量が大きい場合に処理量は著しく改善された。</p> <p>第8章では，前章のカラムを用いてヨウ素の抽出実験を行い，段効率と移動単位高さについて各種操作条件の影響を検討した。処理量と同様に，攪拌回転数の増大とともに高い段効率が達成された。この段効率データから得られた総括移動単位高さは，平衡線と操作線の傾きの比により相関できた。さらに，この総括高さが分散相基準の移動単位高さと連続相基準の移動単位高さの和として表示できることを明らかにするとともに，各個移動単位高さが攪拌回転数により相関できることを見出した。</p>				