

博士学位論文審査要旨

2023年1月17日

論文題目： 濃縮海水からのCa化合物の合成における操作因子の最適化と析出粒子の形態制御に関する研究

学位申請者： 木村 太一

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 白川 善幸

副査： 理工学研究科 教授 松本 道明

副査： 理工学部 教授 吉田 幹生

要 旨：

海水溶存資源の利用技術である製塩および淡水化のプロセスにおいて排出される濃縮海水には、CaやMgなどの資源が高濃度に溶解している。これら未回収のまま廃棄されるいくつかの高濃度資源に対し、有効利用を目指した取り組みがなされている。しかし、コスト高になる傾向にあるため海水資源を原料とする場合、プロセスの最適化と高品位・高機能材料への応用がこの取り組みの最重要課題となる。そこで本研究では、Caに注目し、炭酸塩および水酸化物塩の中でも特に価値の高い用途での利用が期待できるドロマイトおよび層状複水酸化物としてCaを回収する新規プロセスの提案とその最適化について研究を行った。

ドロマイトならびに層状複水酸化物の機能性を高めるためには、pH、粒子径や組成などの粉体特性の緻密な制御が求められる。そこで、各材料の合成にファインバブルとテーラー渦を用いる反応プロセスを提案し、様々な条件で合成した試料についてドロマイトは蛍光特性、層状複水酸化物は陰イオン交換特性で評価した。晶析条件の最適化のため、最小二乗法や主成分回帰、サポートベクター回帰や多層ニューラルネットワークなどの統計学および機械学習による検討を行い、粉体材料合成プロセスの最適化法を確立するとともに、海水資源の高度利用について提案した。本研究は、晶析プロセスを用いた海水由来の粉体材料の作製において、各種最適化法を利用したプロセス技術の開発を行った研究であり、この分野の発展に多大なる貢献をなすものである。

よって、本論文は博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2023年1月17日

論文題目： 濃縮海水からの Ca 化合物の合成における操作因子の最適化と析出粒子の形態制御に関する研究

学位申請者： 木村 太一

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 白川 善幸

副査： 理工学研究科 教授 松本 道明

副査： 理工学部 教授 吉田 幹生

要 旨：

本論文提出者は、2020年4月より本学大学院理工学研究科応用化学専攻博士課程（後期課程）に在籍し、現在3年次生である。本論文の主たる内容は、*Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.53, No.9, pp.555-561, (2020), *Salt and Seawater Science & Technology*, Vol.3, pp.13-21, (2022), *Advanced Powder Technology*, Vol.33, No.11, p.103763, (2022), *KONA Powder and Particle Technology*, pp.1-14, Doi.org/10.14356/kona.2023010, (2022)に掲載され、十分な評価を受けている。

2023年1月7日13時30分より約1時間半にわたって提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、十分な学力を確認できた。また提出者は、英語による論文発表ならびに国際会議での発表、語学試験にも合格しており、十分な語学能力を有すると認められる。よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目：濃縮海水からのCa化合物の合成における操作因子の最適化と析出粒子の形態制御に関する研究

氏名：木村 太一

要旨：

海水溶存資源の利用技術である製塩および淡水化のプロセスにおいて排出される濃縮海水には、CaやMgなどの資源が高濃度に溶存している。しかし、これらの資源は未回収のまま廃棄されている現状にあることから、環境負荷の軽減や海水溶存資源のさらなる有効利用の観点においても、これらの資源の新規回収および高品位化法の開発が必要とされている。濃縮海水中のCa、Mgの効果的な分離・回収法として、各溶液pHにおける溶解度の観点から、炭酸塩および水酸化物塩を合成する手法が考えられる。

本研究では、炭酸塩および水酸化物塩の中でも特に価値の高い用途での利用が期待できるドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、および層状複水酸化物(LDH)として濃縮海水中のCa・Mgを回収することを目指した。その回収プロセスとして、CaおよびMgを濃縮海水のpH付近(5-7程度)において炭酸塩である $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ として回収し、回収後の濃縮海水から水酸化物塩であるLDHとしての回収を検討した。水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)中のMgがAlと置換することで水酸化物層が形成されるハイドロタルサイト(HT)は、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)中のCaとAlの置換により形成されるハイドロカルマイト(HC)よりも溶解度が低いことから、HT回収後にHCを合成することが有効であると考えられる。濃縮海水からのHTの合成については既往の研究において報告されていることから、本研究におけるLDHの回収ではHCの合成に着目した。

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ およびHCの機能性を高めるためには、粒子径や組成などの粉体特性の制御が求められる。粉体特性は合成時の条件との複雑な相関を有しており、技術者に大きく依存することから得られる粒子の粉体特性にばらつきが生じる。したがって、体系的に粉体特性をコントロールすることができれば有用であると考えられる。体系的に合成条件と粉体特性の関係を解析する手法として、機械学習を用いた回帰モデルの構築に着目した。

本論文の構成として、第1章の序論に始まり、第2章および第3章では機能性材料としての応用が期待できる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ およびHCをそれぞれ合成した。さらには、得られた粒子を機能性材料として用いるために、合成した粒子の粉体特性が機能性材料の特性に及ぼす影響を検討した。続く第4章では、粉体特性を最適化する手法として、合成条件と得られる粉体特性の相関を予測する回帰モデルの機械学習を用いた構築に着目し、構築した回帰モデルの性能を比較することで種々の機械学習手法を比較した。第5章および第6章では、前章までに得られた知見をもとにして $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ およびHCの粉体特性に影響を及ぼす実験条件を選定し、機械学習により構築した回帰モデルを用いて各実験条件を解析することで回収プロセスの最適化を目指した。最後に第7章にて本論文を総括する。

第2章では、気泡径100 μm 以下の小さな気泡であり、物質移動の促進、滞留時間の増加、および気泡の気-液界面近傍における相互作用などの効果を有する CO_2 ファインバブルの気-液界面を、結晶の核化が支配的に進行する新規の晶析場として用いて、炭酸塩である $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を合成し、その粉体特性であるMg/Ca比などの粉体特性を評価した。また、得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を機能性材料である無機蛍光体として応用するために、発光イオンおよび増感剤として作用するイオンを溶解させた水溶液中に、得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 粒子を浸漬させることで、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 無機

蛍光体に転換しその発光特性を評価した。その結果、気泡径の微細化および気-液界面積の増加によって、Mg/Ca 比が増加することが分かった。また得られる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 粒子を無機蛍光体に転換した場合、Mg/Ca 比が 0.5 程度の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 粒子が、高い発光強度を有する無機蛍光体の合成に適していることも分かった。

第 3 章では、固定された内筒と回転する外筒との間に液体を満した状態で内筒を回転させることにより生じる規則的な渦状の流れで、物質移動の促進と規則的な濃度領域の創生が期待できるテイラーボルテックス (TV) に着目し、水酸化物塩である HC を合成し、その粉体特性である三価の金属陽イオン比 (x) などを評価した。また、得られた HC 粒子を機能性材料である陰イオン交換材料として用いるために、陰イオンを含む水溶液に得られた HC を浸漬させ、浸漬前後の HC の粉体特性および陰イオン吸着量の時間変化から、HC を用いた陰イオンの除去挙動について検討した。その結果、TV の導入が高い pH 領域を生成するため、濃縮海水中の Ca イオン濃度 (C) および内筒の回転速度 (ω) を増加させると x の減少を引き起こすことが分かった。また、得られた HC 粒子をイオン交換材料として用いた場合、比較的イオン半径の小さい陰イオンは HC の水酸化物層間への取り込みおよび粒子表面への吸着によって除去され、イオン半径や分子サイズの比較的大きな陰イオンは層間に吸収されることなく粒子表面における吸着のみによって除去されることが分かった。

第 4 章では、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ および HC の粉体特性を最適化する手法として、最小二乗法 (LSM) や主成分回帰 (PCR)、サポートベクター回帰 (SVR) や多層ニューラルネットワーク (DNN) などの統計学および機械学習の手法に着目し、複雑な相関を有する粒子の作製条件と粉体特性との関係を予測・最適化する回帰モデルの構築に着目した。モデル物質として二酸化ケイ素 (SiO_2) および酸化チタン(IV) (TiO_2) からなる $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 被覆型複合粒子を選択し、種々の構築手法を用いて回帰モデルを構築した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各作製条件が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 被覆型複合粒子の粉体特性に及ぼす影響を解析した。その結果、回帰モデルの妥当性および予測性能は DNN を用いて構築した場合が最も高い結果となった。また、各機械学習手法の中から最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いて構築した回帰モデルによって、各作製条件が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 被覆型複合粒子の粉体特性に及ぼす影響を解析した結果、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 被覆型複合粒子の粉体特性に最も大きな影響を及ぼす作製条件を解析することができた。

第 5 章では、微細な気-液界面を結晶の核化が進行する新規の晶析場として用いて、濃縮海水中の Ca を Mg/Ca 比の高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ として回収するために、 CO_2 気泡径 (d_{bb})、pH、反応温度 (T)、反応時間 (t)、および気泡の供給速度 (F) を変化させて、Mg/Ca 比の異なる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を合成した。また、濃縮海水からの $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の合成プロセスを最適化するために、DNN を用いて回帰モデルを構築し $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比を予測した。比較として、LSM および SVR を用いた回帰モデルについても構築した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各実験条件が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比に及ぼす影響を解析した。その結果、DNN のハイパーパラメータ (活性化関数、隠れ層数 (N_{HL})、ニューロン数 (N_{Neur})、および学習回数 (N_{LT})) を最適化したところ、活性化関数を tanh 関数、 N_{Neur} を 4 個、 N_{HL} を 2 層、 N_{LT} は 1,000 回に設定することで妥当性の高い回帰モデルが構築され、機械学習 (DNN, LSM, SVR) により構築した回帰モデルにおける妥当性および予測性能を比較すると、DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い妥当性および予測性能を示した。また、最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いて構築した回帰モデルを用いて、各実験条件が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比に及ぼす影響を解析した結果、各実験条件の影響の大きさは、 $d_{bb} \geq t > T > F > \text{pH}$ となり、 d_{bb} を微細化することによって短い時間で Mg/Ca 比の高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を合成できることが示唆された。

第 6 章では、規則的な対流する環状の流れにより物質移動を促進する TV を用いて、濃縮海水中の Ca を x が制御された HC として回収するために、 C および ω を変化させた条件下で x の異

なる HC を合成した。また、濃縮海水からの HC の合成プロセスを最適化するために、DNN を用いて回帰モデルを構築し HC の x を予測した。比較として、LSM および SVR を用いた回帰モデルについても構築した。さらには、最も高い妥当性および予測性能を有する回帰モデルを用いて、各実験条件が HC の x に及ぼす影響を解析した。その結果、DNN のハイパーパラメータ (活性化関数, N_{HL} , N_{Neur} , および N_{LT}) を最適化したところ、活性化関数を tanh 関数, N_{Neur} を 6 個, N_{HL} を 5 層, N_{LT} は 2,000 回に設定することで妥当性の高い回帰モデルが構築され、機械学習 (DNN, LSM, SVR) により構築した回帰モデルにおける妥当性および予測性能を比較すると、DNN を用いて構築した回帰モデルが最も高い妥当性および予測性能を示した。また、最も高い妥当性および予測性能を示した DNN を用いて構築した回帰モデルを用いて、 C および ω が HC の x に及ぼす影響を解析した結果、 x を制御するためには C および ω の両方を考慮する必要があると考えられた。

以上のように、本論文では CO_2 ファインバブルおよび TV を用いて濃縮海水中に溶存する Ca を $CaMg(CO_3)_2$ および HC として回収するプロセスを解明した。また、得られた $CaMg(CO_3)_2$ および HC 粒子を機能性材料として利用する場合において、得られた $CaMg(CO_3)_2$ および HC 粒子の粉体特性が機能性材料の特性に及ぼす影響を明らかにした。また、様々な機械学習を用いて合成条件と粉体特性の関係を予測する回帰モデルを構築し、 $CaMg(CO_3)_2$ および HC の合成における各条件が $CaMg(CO_3)_2$ および HC 粒子の粉体特性に及ぼす影響を解析することで、濃縮海水中の Ca を $CaMg(CO_3)_2$ および HC として回収する最適なプロセスを提案した。本研究で提案した最適化手法は、海水溶存資源の利用および粒子合成において有用であると考えられる。