

東京大学における分離工学研究¹

ポヌ・ジョジアヌ², 藤田豊久^{2*}

Recent studies in our laboratory for mineral processing and Resources Recycling
in the University of Tokyo

Josiane PONOU, Toyohisa FUJITA^{2*}

^{2*} Department of Systems Innovation, Graduate school of Engineering, The University of Tokyo

どこの大学でも同様であるが、ごく最近の研究は発表会において話すことが規制されている。共同研究関係では大学と企業は秘密保持契約、特許などがあり、例えば東京大学の産学協創推進本部のホームページでは以下のように記載している。これにより、企業と大学は知的財産を保護しながら共同研究をおこなっている。

[http://www.ducr.u-](http://www.ducr.u-tokyo.ac.jp/jp/rules_and_forms/index.html#policy)

[tokyo.ac.jp/jp/rules_and_forms/index.html#policy](http://www.ducr.u-tokyo.ac.jp/jp/rules_and_forms/index.html#policy)

よって、公的発表会ではこれ以外の話題について紹介することになる。しかし、大学は公的資金で研究しているので、いつかは研究成果を必ず発表する必要がある。独自の研究室の研究において、特許関連を発表した場合は、発表済の場合の救済策（30条の例外適用）を利用した場合の権利化可能性があるが、かなり制限があるので、特許取得後の発表が望まれる。

ところで、現在のようにグローバル化したインターネットによる文献検索ができる前は、分離工学関係で研究した日本語原著論文を書いても、しっかり読んでくれる人はせいぜい数人であり、研究者も過去に同様の研究をした人がいることを知らずに、類似研究を発表することがしばしば見られ、学会で指摘されることもあった。しかし、現在は、単語を並べて検索すると世界の類似論文がすぐにわかり、また、論文を記載して検索ソフトにかけると何%が一致しているかがすぐにわかる。グローバル化した現在、世界に発信したい論文は英語で記載することが望ましい。例えば発表した論文は Research gate では、どのくらいの人が読み引用し、どのくらいの人がア

ブストラクトあるいは本文をダウンロードしているかの数値がわかる。論文を読んでくれた人のなかで、例えばアブストラクトは4割、本文のダウンロードは6割であるが、本当に本論文を読んでいる人はさらに少ないかもしれない。

さて、分離工学に戻るが、我々は「資源処理工学」という分野を研究している。ただ単に分離工学というと、化学工学の一部とみなされ、粉体工学もその中にある。資源処理工学はもともと鉱物処理工学あるいは選鉱学から発展したもので、原理的な研究から出発している。

以下に示すように資源処理工学で扱う分野が記載されているが化学工学の1部と重なる。

グローバルな面から資源処理工学はマイクロとマクロに分類される。

1. ミクロ資源処理工学

分離工学の基礎となるもので以下の表1の事項が考えられる。

表 1. 資源処理工学で扱う分野
(ミクロ資源処理工学)

- | | |
|----|--|
| 1. | 固体の凝集、分散溶解などの界面化学の基礎と測定操作 |
| 2. | 化学工学で扱う分離操作・粉流体操作の分野 <ul style="list-style-type: none"> ・破砕 機械、電気、マイクロ波、高周波、レーザー ・分級 （粗粒からナノ粒子まで） ・選別 （粗粒からナノ粒子まで） <ul style="list-style-type: none"> 磁選、浮選、液液選別、静電選別、帯電選別、渦電流選別、誘電選別、風力選別、比重選別、形状選別、ソーター選別 など ・溶媒抽出・晶析・吸着・膜分離 |
| 3. | 製錬工学 （湿式製錬、乾式製錬）の利用 <ul style="list-style-type: none"> 熱力学を利用した化学反応、熱反応 |

¹ 平成 28 年 6 月 23 日本会第 135 回学術講演会において発表

² 東京大学大学院工学系研究科工学系研究科 システム創成学専攻

* tfujita@sys.t.u-tokyo.ac.jp

平成 28 年 5 月 18 日受理

当研究室で行っている研究のいくつかを紹介する。

1.1 粉体の粒度分布測定

希薄から濃厚な系、屈折率に無関係、粉体・エマルジョン・気泡が測定可能、マイクロからナノまでの粒度分布測定が可能、力学的に測定できる表面間力法による粒度分布測定装置開発を検討している¹⁾。固体、液体、気体を一度に測定できる装置を期待したい。

1.2 分離と破碎

分離のために同一の種類の粉に単体分離することが必要である。現在の破碎の主要テーマは、近年の国際選鉱会議でも取り上げられる、単体分離のためにいかに過粉碎せずに大きい粒度で粉碎してコスト、エネルギー、環境影響を減らすかである。ボールミル粉碎はエネルギーの数%しか粉碎には使用されず、ほとんどは光、熱、音となりエネルギーが消費される。新しい素材作成のためのナノ微粒子作成は合成法が主流となっている。ただ、1 ミクロン以下に粉碎しなければ単体分離が容易とならない焼却汚泥、スラグや低品位鉱石の単体分離には必要な場合がある。しかし、粉碎コストが高くなると、代替技術が考案され、高温から徐冷による単体分離粒度結晶粒の増大や、他の粉碎機の組み合わせを用いることが考案されるようになる。

・空気中でおよび水中でどこまで粉碎できるか？

空気中の乾式のボールミルによる機械粉碎で石灰石を粉碎すると細くなった粒子が空気中の水分で再び付着してこれを解砕するだけとなり約 1 μm が限界というデータがある²⁾。水中の湿式のボールミルによる機械粉碎では鉄鉱石のマグネタイと界面活性剤（オレイン酸ナトリウム）を混合して粉碎すると約 1000 時間と時間はかかるが約 0.01 μm まで粉碎できるというデータがある³⁾。磁性流体はこの 0.01 μm の粒子を界面活性剤やイオンで安定に分散させたコロイドであるが、現在は合成法が主流である。このように空気中の水分の影響は 50 ミクロンと言われており、50 ミクロン以上は乾式分離、それ以下は湿式分離が一般となっている⁴⁾。しかし、非常に乾燥した状態では静電気が強くなるが、分離も可能な場合もある。

・どうしたら固い大きい金属を破碎できるか？

極めて硬い超硬合金タングステンカーバイドの大きな塊があった場合、機械粉碎では刃がすぐに壊れてしまう。安価な破碎は水中爆砕が適している⁵⁾。ただ、免許が必要であり、安全には注意を払って破碎する。細かくなると焼成して酸化後に溶解し、パラタングステン酸アンモニウムとして回収する。

・電磁波を利用した粉碎はどうか？

高電圧の電気破碎も電磁波の 1 部であるが、電磁波として高周波、マイクロ波などがある⁶⁾。磁鉄鉱などは結晶粒ごと抜け落ちて分離できる。

1.3 分離と選鉱

・どのくらい低濃度まで選鉱ができるか？

通常の選鉱では数%の濃度の鉱物を数十%程度にまで濃縮する。あるいは%オーダーの濃度の不純物を除去する。それではその 1/100 の 0.0001%である 100 ppm オーダーの選鉱は可能だろうか？例えばヒ素 260 ppm を含む螢石を選鉱して数十 ppm にするにはどうするか。

ヒ素は走査型電子顕微鏡と EDX では観察できない程度であった。粉碎して微細な粒子を作る。微細な粒子の選別にはマイクロバブル浮選が知られるので、ヒ素を硫化して浮選してみたが、100 ppm には到達しない。それでは微粒子との接触確率がより高い液液分離を利用してみると 60 ppm までヒ素を除去できた。ナノ粒子には液液分離が使用できそうである。一方、粉碎と浸出方式で不純物除去を試みた。微粒子粉碎にはビーズミル粉碎機（アシザワ・ファインテック（株））があり、希硫酸でヒ素を溶出しながらメカノケミカル粉碎を行い、洗浄するとヒ素は 73ppm にまで下げることができた。浸出と粉碎により ppm オーダーの不純物除去ができた。しかし、ビーズミル粉碎は多量処理には向かない。そこでタワーミルを使用して高速で回転できれば多量処理が可能であるが、1500 rpm 以上で高速回転するとスクリーが壊れてしまった。高速回転できるタワーミルがほしいものである。

1.4 塩水を凍らせて淡水をつくる

ゴビ砂漠に行ったとき、地下水を汲み上げても塩水が出て作物は塩害となった。太陽が照り水ははるか遠くの川から運んでこなければならない。このような太陽が降りそそぐ乾燥地帯で塩水から真水を分離するにはどうしたらよいか。太陽熱をアンモニア吸収冷凍機の 1 部にあてると -10℃の空間を作ることができる。この中に塩水を入れて凍らせることができるが、ただ、氷を作ったのは塩分が入る。そこでゆっくりと太陽電池から攪拌機を回しながら凍らせて塩分が入らない氷をつくることができる⁷⁾。

1.5 炭化物と分離

・どうしたら各種の金属選択性のある官能基が安価に得られるか？

計算や合成により高価な界面活性剤や抽出材が作られている。いろいろな有機廃棄物があるので例えばバナナの皮、銀杏の葉、パイナップルの葉、山芋の皮、アボガドの皮、ミカンの皮、シダ類の葉、微細な藻、かたつばしから各種温度で炭化してみた。官能基は FTIR で測定できいろいろな官能基がある。金属の選択的吸着がある

程度可能であった⁸⁾。数百 ppm オーダー以下の金属イオンの吸着にはイオン交換法、吸着法が適し、濃度が高くなると晶析法や溶媒抽出法が用いられる。

・官能基の吸着をさらに強力にするにはどうするか？

陽イオンにはマイナス電場を陰イオンにはプラス電場を与えてみる。ボリビアのウユニ塩湖の水に活性炭に電界を作用させて Li^+ イオンを吸着させることができた。脱着は水中に炭を持っていき、逆の電解をかけると Li^+ イオンが約 50% 溶離して回収できた⁹⁾。

1.6 高圧化の浮選

・海底 1000m 下の熱水鉱床の選鉱のための高圧下での浮選は可能か？

10MPa での鉱物粒子と気泡の接触角を測定し、硫化鉱物と脈石で差があることがら、水深 100-1000m の圧力で海水中にゼンセートを捕収剤として黒鉱の硫化鉱の浮選を行った。閃亜鉛鉱、黄銅鉱が浮遊物中に増加して浮選の効果があることがわかった¹⁰⁾。

1.7 どこまで高比重金属どうしが比重分離可能か？

液体金属の水銀は毒性があり、ガリウムでは高価であり、浮沈分離に適した選別は困難である。乾式流動層選別もアルミニウム塊を浮遊分離させることは可能であるが、亜鉛、銅、鉛をそれぞれ比重で分離することはできずそのような液体はない。そこで磁界の強さでみかけ比重をコントロールし、金でも浮かせることができる磁性流体による比重選別が使用できる。30 年も前の技術であるが、近年、ヨーロッパでもプラスチックの選別に使用されている¹¹⁾。安価な磁性流体ができたこと、金属価格の上昇によるところが大きい。

2. マクロ資源処理工学

分離工学の応用としての実装化を意味し、以下のような表 2 の事項があり、システムとして利用することを考える。

表 2 資源処理工学の環境・エネルギー・資源への利用
(マクロ資源処理工学)

- ・選鉱（鉱物処理）システム
- ・凝集分散の応用と新材料作成
- ・廃水処理システム
- ・集塵をふくめた空気浄化
- ・廃棄物処理・リサイクルシステム
- ・物質輸送とマテリアルフロー
- ・処理方法の LCA およびコスト評価
- ・植物工場への利用（農工連携）
- ・国際標準化

2.1 海底資源の回収システム

海底資源の回収¹²⁾には、海底下の岩石（クラストや熱水鉱床）あるいは泥の海底での破碎、分級、比重選鉱、前節で紹介した高圧化の浮選、海上への運搬、泥からの金属の浸出、凝集回収など総合的なシステムが必要となる。

2.2 LED ランプのリサイクルシステムをどうするか？

各種形状の LED ランプがあるが、光を出す LED チップは数 mm 角であり 0.3% 重量と小さく、金の割合も 12ppm と多量には回収がみこまれず、現状ではリサイクルはコスト的に困難である。廃棄ランプ全体のリサイクルではまず、重量割合を考慮してアルミニウム合金とプラスチックを回収することになる。ついで LED チップを分離して、リユースに使用することが期待される。10 年以上経て使用済みになり多量に LED チップのみを集めることができれば、LED のみの Au 0.4%, Ga 0.8%, Y2O3 1.8% と回収可能と推定される¹³⁾。

2.3 鉱山廃水から有用金属を回収するシステム

日本には旧廃止鉱山からの廃水処理をしている個所が約 100 か所あり、その中には As, Cd などの有害物のほか、資源にもなる Cu, Zn, Fe が含まれている。Cu, Zn, Fe を回収するパイロットプラントが旧足尾鉱山廃水処理施設に建設されている。As, Cd 濃度が少なく、沈殿法で各種金属を分別回収するが、処理する金属濃度を上昇させることが課題である¹⁴⁾。

2.4 下水汚泥焼却灰からリンを分離回収するシステム

下水汚泥は焼却後、多くのリンが含まれていることが多い。焼却灰中のリン含有鉱物は微細であり、磁選、浮選、液液分離などの選別でアパタイトの濃縮が試みられている。

2.5 PM 除去のためのエマルジョン燃料利用システム

ガソリンや軽油をそのまま燃焼させるよりも、水を 10-30% 含有した w/o エマルジョン燃料として燃焼させると、燃焼効率が上昇する場合がある。ボイラーでクロシンそのものと、エマルジョンにして燃焼させた場合の排ガスは NOx, CO が減少し、微粒子 PM も減少させることができる。長期に安定なエマルジョンを作成することが重要である¹⁵⁾。

2.6 重金属と塩素を分離した浄化水による農業利用

前節で述べたように重金属は活性炭で、塩分は氷結法にて除去できる。これを植物工場に用いて超節水精密農業技術の開発が CREST で 2010-2015 年まで研究された¹⁶⁾。

2.7 工場排ガスから CO₂ の分離と農業への利用

愛知県田原市において、工場で排出される CO₂ を分離し、CO₂ をパイプライン、ポンプ、ハイドレートとして

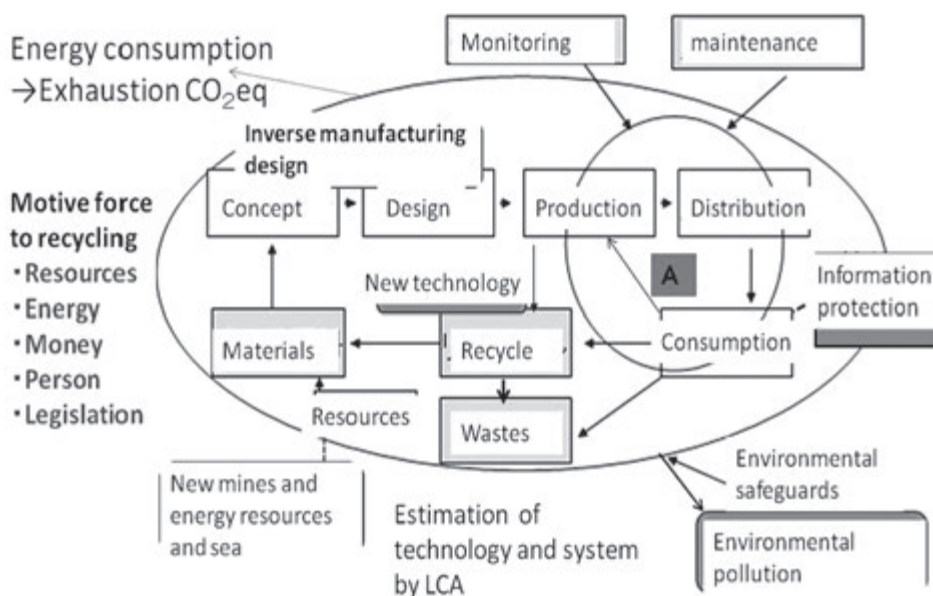


Fig. 1 Circulation oriented society of artifacts for sustainability

農業ハウスに入れ、植物の生長に利用することを試みている。

2.8 発展途上国への分離工学の貢献と提案

本研究室で研究した、廃棄物処理、水の浄化、土壌浄化、大気浄化を利用して発展途上国の例えばアフリカ、ベナン共和国に応用する提案をしている。

2.9 選別技術の国際標準化

Circular Economy を打ち破るには？国際資源リサイクル企画に向けて

現在、選別技術を利用したリサイクルの国際標準化として欧州では Circular Economy の概念が提示されている。これに伴い、各種マテリアルフローの調査もヨーロッパおよび日本で開始している。一方、選別技術の標準化も、CR3（Center for Resource Recovery & Recycling）として欧米日の大学および企業で始まっている。

2.10 持続可能な循環型社会に向けて

Fig. 1 に示すように、持続可能性な社会にむけた人工物による循環型社会構築に取り組んでいる。人工物の生産から廃棄までの中で、資源・エネルギーの採取から素材作成、廃棄も考えた設計、消費と収集、部品のリユース、破碎から素材製造のリサイクル、廃棄物の削減における工学的な取り組みを行っている。いくつかの方法がある場合には LCA を用いて比較評価する。さらに、人工物が環境に排出する汚染を浄化するための、大気浄化、

水浄化、土壌浄化の工学的手法を研究している。素材の循環状況調査、日本から発展途上国への技術協力、日米欧のリサイクル技術の協力体制づくりを試みている。

参考文献

- 1) T. Fujita, G. Dodbiba, K.i Okaya, S. Matsuo, L. P. Wang, K. Onda and A.Otsuki, Nano to micro size distribution measurement in the fluid by interactive force apparatus for fine particle processing, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.13, pp.8184-8189 (2013)
- 2) 椿淳一郎ほか、粒子・粉体工学、日刊工業新聞社、2002、p.71
- 3) B.Berkovski, Magnetic fluids and applications handbook, begell house, inc.,1996, p.9
- 4) J. Svoboda, Magnetic Methods for the Treatment of Minerals, Elsevier, 1987.
- 5) G. Dodbiba, K. Murata, K. Okaya, T. Fujita, Liberation of various types of composite materials by controlled underwater explosion, Vol.89,63-70 (2016)
- 6) 藤田豊久ほか、雷インパルスおよび電磁波を用いた単体分離に関する研究、資源と素材、115,pp.749-754 (1999)

- 7) R. Fujioka, L. P. Wang, G. Dodbiba, T. Fujita, Application of progressive freeze-concentration for desalination, Desalination, Vol. 319, pp. 33-37 (2013)
- 8) J. Ponou, J-A. Kim, L. P. Wang, G. Dodbiba, T. Fujita, Sorption of Cr(VI) anions in aqueous solution using carbonized and dried pineapple leaves, Chemical Engineering Journal, Vol. 172, pp. 906-913 (2011)
- 9) G.Dodbiba, P. Keeratithakul, Y. Kanemitsu, T.Fujita, Optimization of lithium electrosorption from brine deposit, Geosystem Engineering, Vol.17, No.3, 157-162 (2014)
- 10) Y.Nakajima et al., Proc. ASME 2013 31s Int. Conf. on Ocean and Arctic Eng., OMAE2012, Brazil, July, OMAE2012-83354 (2012)
- 11) http://www.beacon-cph.dk/fileadmin/user_upload/documents/17_June/1410_Peter_Rem.pdf
- 12) Y. Nakajima et al., Proc. ASME 2013 32nd Int. Conf. on Offshore and Arctic Eng., OMAE2013, Nantes, France, June, OMAE2013-10756 (2013)
- 13) T. Fujita, Assessment of recycling system for spent LED light bulb, 15th International Waste Management and Landfill Symposium, E13 - WEEE: Batteries, CRT, lamps, 1-13 (2015)
- 14) L.P. Wang, J. Ponou, S. Masuo, K. Okaya, G.Dodbiba, T. Nazuka, T. Fujita, Selective precipitation of copper and zinc over iron from acid mine drainage by neutralization and sulfurization for recovery, International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, Vol.20, No.2 (2014)
- 15) 藤田久 ほか、W／o ナノエマルジョン及びその製造方法、公告番号 WO 2012029824 A1 特許出願番号 PCT/JP2011/069698 (2011)
- 16) 渋澤栄、超節水精密農業技術の開発、JST (2016)

京都大学における分離工学研究¹

～マイクロバブルを用いた省資源・省エネルギー型分離技術開発への取組とその最新動向～

日 下 英 史^{2*}

Research Topics of “Separation Science and Technology” in Kyoto University

— Research and Development of Resource- and Energy-Saving Separation Techniques Using Microbubble, and Its Trend in Resources and Environmental Engineering —

Eishi KUSAKA^{2*}

^{2*} Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science, Kyoto University

Abstract

The author has been performing research and development of mineral processing as well as that of practical new separation technology based on the fundamental researches of mineral science and technology, in addition to solid-solid/solid-liquid separation technology development including submicron solid particles. Particularly in late years, the attention to superiority of microbubble in a separation technique has been paid, and research and development of "microbubble flotation" for the purpose of the recovery of the ultrafine particle less than one micron meter which is hard to collect have been carried out in addition to the practical study in the conventional flotation separation. In this report, parts of fine particle separation, "microbubble flotation," which are conducted in the author's lab is comprehensively introduced.

キーワード: マイクロバブル浮選、微粒子浮選、固液分離、水処理、除染・減容化

Keywords: microbubble flotation, fine particle flotation, solid-liquid separation, water treatment, decontamination of radioactive materials

1. はじめに

筆者の所属する「京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻資源エネルギー学講座ミネラルプロセッシング分野」においては、従来の選鉱学に加え、その学問領域を基礎とした実践の新規分離技術開発とその目的基礎研究、さらには従来扱ってこなかった超微粒鉱石あるいは超微粒領域の固相分離技術開発、固液分離技術開発などを行っている。特に近年ではマイクロバブル(MB)が有する工学的優位性に着目し、従来の分離技

術では低コストで回収困難であったマイクロメートルからナノメートルサイズの固体粒子や鉱石粒子の分離・回収、細菌などの数ミクロンメートル以下の水棲微生物の除去、超微粒有機物の回収、超希薄有害物質コロイドの固液分離、放射性物質で汚染された粘土超微粒子／ナノ吸着剤超微粒子の迅速回収などを目的とした「マイクロバブル浮選」の基礎・応用研究ならびにその実用化研究を行っている。従来の浮選では回収ができない超微粒子でもMBで回収可能であることを実試料を想定した目的基礎研究を通じて明らかにしてきている。本報告では、マイクロバブル浮選(MBF)による微粒子分離技術について、その一部を紹介したい。

¹ 平成 28 年 6 月 23 日 本会第 135 回学術講演会において発表

² 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻

* kusaka@energy.kyoto-u.ac.jp

平成 28 年 5 月 18 日受理

2. マイクロバブル浮選¹⁻³

2.1 ミリバブルからマイクロバブルへ

近年、従来技術の比重選別法や磁力選別法では分離回収困難な固体微粒子の固相分離技術として、分離媒体に泡を利用する浮遊選別（浮遊選鉱）の適用が鉱物処理工学分野のみならず資源リサイクルあるいは環境関連分野でも注目されつつある。上述の物理選別法においても 10 μm 以下の微粒子処理を可能ならしめるような技術革新が認められるものの、その適用対象物が限定せざるを得ないためである。また、磁力や静電力など分離に必要な作用力を発生させる媒体が「面」によるため、所定の処理速度を目指してスケールアップを行おうとすると装置初期導入コストが莫大となり、結果として処理量が小さく付加価値の大きい産物、あるいは、処理の容易な固体粗粒子など、高度な費用対効果が達成できる産物でしか適用できていないことも一因である。そこで、安価に大量発生できる分離媒体としての泡（大きさに応じてミリバブル、millibubble あるいはマイクロバブル、microbubble、MB）に期待が寄せられるのは自然な流れと思われる。また、浮選に関わる長年の研究の中で、バブル径と分離効率との関係が議論されている。後で紹介するが、バブル径が小さいほど浮選速度は飛躍的に向上するため、従来浮選＝ミリバブルからサブミリバブル、マイクロバブルへと興味の対象が移ってきている。そこで本章では、マイクロバブル浮選（MBF）の工学的特徴を概略し、3 章以降で筆者らがを行っている固液分離（水処理）あるいは固固分離（選鉱、固相相互分離）、いずれも超微粒子分離への適用事例について紹介したい。

2.2 浮選におけるマイクロバブルの工学的利点

Fig. 1 にカラム型分離セルを有する散気管方式浮選装置あるいは MBF 装置の概略図を示す。当研究室では、セル容量 0.2～2 L の小型試験器、最大容量 60 L のミニプラント機を製作して実験を行っているが、それら装置の概略も Fig. 1 のようである。従来浮選セルと違ってカラム（コラム）型浮選セルの特徴として、向対流方式のセル内で連続的に機能に応じたゾーンで分けることができる点にあると考えられる。次に、粒子の捕収に重要な「捕収ゾーン（collection zone）」における粒子の浮選速度について簡単に記述する。粒子が微細になると、捕収ゾーンにおける粒子の浮選速度 k ($=3P_f V_g/2D_b$) (V_g は空気流量、 D_b はバブル径) が極端に低下することが知られている。この k は浮上確率 (P_f) に関連して論じられている。浮選における浮上分離が、①気泡と粒子が水中で衝突し、②粒子が気液界面と強固に付着し、③気泡－粒子凝集物が安定して浮上回収されるという①から③の 3

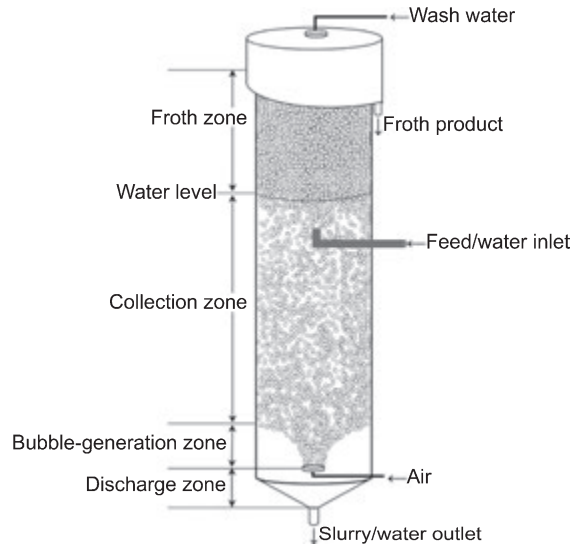


Fig. 1 マイクロバブル浮選装置概念図。縦長カラム分離セル内は、その機能に応じてゾーン分けできる。上からフロス層ゾーン、捕収ゾーン、MB発生ゾーン、排水/排スラリーゾーン（排出ゾーン）。

つの段階を経て達成されるとすると、①では浮上確率は粒子が泡に衝突する確率 (P_c)、②では衝突した粒子が泡に付着する確率 (P_a)、③では付着した粒子が泡から離脱する確率 (P_d) の3つの確率で記述される。すなわち、 $P_f = P_c P_a (1 - P_d)$ で記述される。ここで、 $(1 - P_d)$ は「粒子が泡から離脱しない確率」である。疎水性粒子（疎水化された粒子）の浮上分離を取り扱う系では泡に付着した粒子は容易に脱着しないため、静的なフロス層を形成する通常の浮選系において P_a は1に近い定数（粒径とは無関係）、 P_d は無視できるほど小さいと見なされる。また、代表的な浮選系において、 P_c は流体力学的なパラメータ（レイノルズ数）を含む係数として断面積比 D_p^2/D_b^2 (D_p は粒子径) に比例するので、結局、 $k \propto D_p^2/D_b^3$ で表される。すなわち、所定粒度の超微粒子を浮かせる場合、200 μm 程度のサブミリバブルを 20 μm 程度の MB に置き換えることにより浮選速度定数が 1,000 倍増大することを意味する。このことが「MB が微粒子浮選に有効である」ことの工学的論拠になっていると思われる。逆に見ると、数 μm 程度の微粒子を浮選で浮上分離しようとする場合、通常のミリバブルを用いている限り疎水性度に関係なくその浮選速度が極めて小さいと言え、結果的に“所定時間内”において“微粒子は浮かない”という結論に至ってしまう。その他、粗粒子と数 μm 程度の微粒子で工学的に異なる事項は粒子に作用する相互作用であり、粗粒子の場合は(1)式における P_d が粒子のもつ「体積力」のため無視できること、微粒子になると粒子－気泡間の「面積力」が優勢となり P_d を著しく増大させる傾向（固気液

3相分散系の不安定化)にあること、などもMBを含めたファインバブルを用いた浮選の浮選速度、分離効率等を考える上で考慮すべき事項であることが分かってきている。

3. マイクロバブル浮選による含放射性セシウム 超微粒子の浮上分離⁴⁻⁹

福島第一原子力発電所の水素爆発事故に由来するCs¹³⁴ならびにCs¹³⁷(以下Csと総称)で汚染された土壌においては、表層数cm以内の粘土にCsが濃縮していることが知られており、表土剥ぎ取り法で周辺の空間線量を大きく下げることができる。しかしながら、剥ぎ取り土、すなわち除染廃棄物の発生量は膨大となり、その全量を仮保管あるいは中間貯蔵することは現実的ではないと思われる。効率的な保管・管理のためには、そこから放射性汚染物質だけを効率よく規定の放射能濃度内で分離濃縮し、大部分を無害化して埋め戻す、再利用する、あるいはそのために別途一元管理するという減容化技術開発が急がれている。福島県エリアのCsは、上述のように種々の粘土鉱物中に濃縮していることが判明しているが、市街地土壌にはこのような粘土の割合が比較的小さく、篩い分けやサイクロンに代表される湿式分級法を取り入れた土壌洗浄により非汚染砂礫(粗粒子)と容易に分離可能で、分級後の除染砂礫を直ちに埋め戻すことにより減容化が達成できる。しかしながら、洗浄後の濁水中の粘土鉱物は2μm以下ナノメートルサイズの超微粒子である場合が多く、効率的な除染のためにはこの粒度の粒子を含む濁水の迅速な固液分離技術の適用が必須となっている。この超微粒子はストークス沈降速度が小さく、フロック巨大化のために分級点を必要以上に大きくするか、あるいは、無機あるいは高分子の凝集剤の過剰添加により凝集沈殿処理するしか有効な手段がなく、省資源という観点から、また、二次廃棄物の発生量の低減化、濃縮後の後工程処理の負荷軽減などの観点から、非連続型の凝集沈殿法が必ずしも最適な方法とは言えないと思われる。そこで筆者らは、アトリッション分級洗浄とマイクロバブル・フローテーション(MBF)を組み合わせた除染・減容化技術の実証試験結果の概要について述べる。まず、試験に先立って予備検討を行った。現地土壌サンプルの粒度分布測定と放射能濃度測定を行った結果、25μm以下が12wt%、さらに1.6μm以下の粒子が4wt%(いずれも乾土ベース)存在

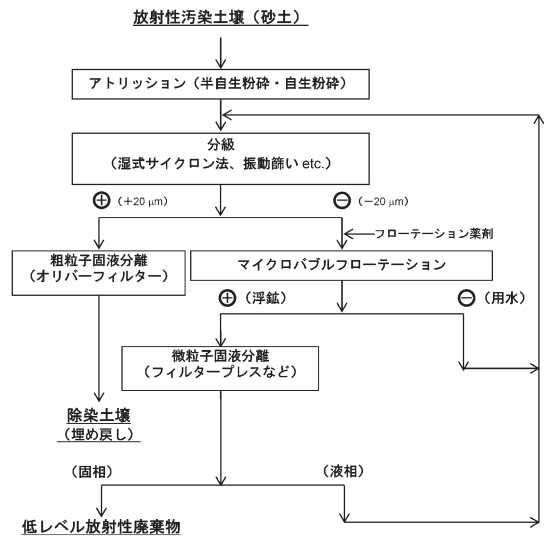


Fig. 2 マイクロバブル浮選を組入れた放射性Csの除染・汚染土減容化フローシート概略

していることが分かった。これと並行して本サンプルの粒度別放射能濃度の簡易測定を行った。その結果、放射性物質が25μm以下の粒度に45,000Bq/kg(天然由来を含む)を超える高濃度で濃縮している一方で、-75+25、-300+75、-2,360+300、+2,360μmと粒度が大きくなるに従って放射性物質濃度が著しく低下する傾向が認められたこと、ならびに、本サンプルから水中に放射性物質が再溶出しないことが判明した。したがって、この湿った土壌の除染・減容化には-25μm、特に数μm以下nm領域の粘土超微粒子を水洗により除去することができれば大幅な除染・減容化が可能であるとの結論に達した。Fig. 2に本試験で実証を行ったフローシートを示すが、土壌をまずドラムウォッシャーを用いて激しく湿式攪拌し、粒子間の摩擦力により土粗粒子表面に付着した粘土微粒子を剥ぎ取る洗浄を行い、引き続いて振動篩いにより+5,000μm産物を回収する(①回収礫)。次いで粗粒子用分級機、ハイメッシュセパレーターにより-5,000+75

TABLE 1 除染・減容化実証事業試験結果(福島県公表値¹⁰から抜粋)

回収物	土壌量[1] (kg_乾)	放射性物質濃度[2] (Bq/kg_乾)	放射性Cs量[3]	
			放射性Cs量 (Bq)[1]×[2]	放射性Cs分布 (%)
再利用	①回収礫	0.7	1.92×10^2	1.34×10^2
	②回収砂	56.8	8.27×10^2	4.70×10^4
仮置土	③回収パック土	11.9	4.26×10^3	5.07×10^4
	④脱水ケーキ	8.5	3.82×10^4	3.25×10^5
回収土 ^{a)}	77.9	5.42×10^3	4.23×10^5	100.0
処理水 ^{b)}	—	N.D.	—	0
処理前汚染土壌 ^{c)}	—	7.97×10^3	—	—

a) 回収土(①~④の実測値)の合計あるいは重量加重平均値を示し、計算値(逆算値)である。

b) 検出限界値以下(N.D.)であった。

c) 月館運動場の割り当てられた実証事業エリアで行ったバックフォー剥ぎ取り土の実測値である。

μm の産物を回収する (②回収砂)。さらにサイクロンにより-75+20 μm 産物 (③回収パック土) と-20 μm の微粒子に分級した後、後者を MBF により浮上させ、フィルタープレスにより固液分離を行った後、粘土微粒子を回収する (④脱水ケーキ)。以上の工程において回収された土壌の重量%と残留放射性物質等の濃度 (いずれも乾土ベース) を **TABLE 1** のように示す (数値は福島県による公表値¹⁰⁾)。本実証事業では①および②の回収土が除染されたと判断され、今回の減容率は 72 % (容積ベース) であった。なお、MBF で処理した水には放射性 Cs を含む粘土が残留しないため、水を繰り返し使用していたことを付記する。

以上のように、MB を浮選に用いることにより、Cs 汚染粘土超微粒子を効率よく濃縮して脱水することにより、除染プロセスの高効率化に繋がる可能性があることを実証した。この成果を受け、有機体を含む底質の除染¹¹⁻¹²、Cs⁺の除去を目的に既存の安価なナノ吸着剤をその吸着特性を活かしたまま (=粗粒子に担持することなく) 同ナノ吸着剤を MB で浮上分離する基礎実験¹³⁻¹⁷、排水処理を目的とした低/高塩濃度条件下における炭酸/水酸化物塩等の放射性/非放射性コロイド粒子の水からの除去を目的とした MBF¹⁸などに着手している。

4. マイクロバブル浮選による水棲菌の除去^{2, 19-24}

近年、さまざまな工場において水循環利用のニーズが高まっている。用いる循環水に有機物等が含まれる場合において発生する多種多様な菌が最終製品への混入や水循環パイプの閉塞等の原因として問題視されている。現在は主として膜処理、化学的殺菌処理等による対策が行われているが、前者はそのランニングコスト、後者はコスト加えて残留物による環境負荷増大といった問題点があるため、大量の水を使用する事業所では最善の処理方法とは言い難い。本章では、水棲菌の除去技術として MB の微粒子分離媒体としての優位性に着目し、同浮選の適

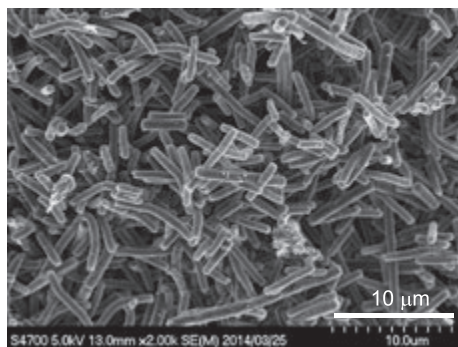


Fig. 3 マイクロバブル浮選で用いた枯草菌の SEM 写真²

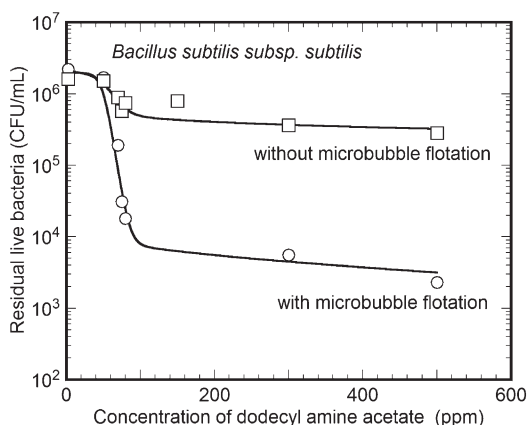


Fig. 4 マイクロバブル浮選処理水に残留した枯草菌生菌数とドデシルアミン酢酸塩 (DAA) 添加濃度の関係

応可能性について **Fig. 3** のような桿状菌である枯草菌を用いて検討を行った結果を紹介する。

Fig. 4 に、MBF 実験における残留 CFU 濃度 (生菌数濃度) および溶液の静置のみを行った場合の残留 CFU 濃度をドデシルアミン酢酸塩 (DAA) 添加濃度の関数として示す。静置後および MBF 後の残留溶液両方に共通して、添加 DAA 濃度が上昇するに従って残留 CFU 濃度が減少する傾向が認められる。静置のみ行った溶液 (図中□) では、起泡剤および捕収剤の添加のみにより枯草菌が若干数殺菌されたことで残留 CFU 濃度が減少した。MBF 後の残留溶液 (図中○) について、DAA 濃度が 0 ~ 50 ppm の範囲においては菌数減少がほとんど確認されないことから、MB 導入のみによる枯草菌の除去効果はほとんど認められない。一方、75 ppm 以上の範囲においては、前記の殺菌効果に加えて DAA の添加により菌表面が疎水性に改質され、気泡に付着・浮上して系外に排出されたことにより、**Fig. 4** に示されるように、顕著な残留 CFU 濃度の減少が起きたことが確かめられた。一方、図には示さないが、陰イオン性捕収剤である SDS を用いた場合、MBF 後の残留 CFU 濃度に顕著な変化が見られない、すなわち除去されなかった。枯草菌の電気泳動易動度測定結果より、DAA 無添加のとき電気易動移動度は負であり、枯草菌—水界面領域では負の荷電が支配的であることが分かっている。このことから、陽イオン性捕収剤の DAA を用いると効果的に浮上分離ができ、一方、陰イオン性捕収剤の SDS を用いた場合は枯草菌—捕収剤間の静電的斥力が菌表面への捕収剤吸着の阻害要因となったため、残留 CFU 濃度に変化が少なかったと考えている。

以上、従来の浮選では除去困難な数 μm 以下の菌を、処

理条件を適切に制御しながらマイクロバブルを導入して浮選を行うことにより、99～99.8 %の水棲菌を除去できることを示した。筆者らは、このような基礎的検討結果を基に、MBF の農業用水等の循環使用を目的とした菌粒子の除去、超微粒有機物の除去への応用研究²⁴を展開している。

5. マイクロバブル浮選による超微粒複雑硫化鉱の優先分離

昨今の複雑硫化鉱鉱床の低品位化、複雑化に伴い、処理する鉱石中の有価物品位は低下し、したがって不純物品位は増加する傾向が顕著となっている。筆者らは、このような社会的背景に鑑み、海底鉱物資源や高不純物複雑硫化鉱の浮選分離、特に従来の浮選では分離困難と思

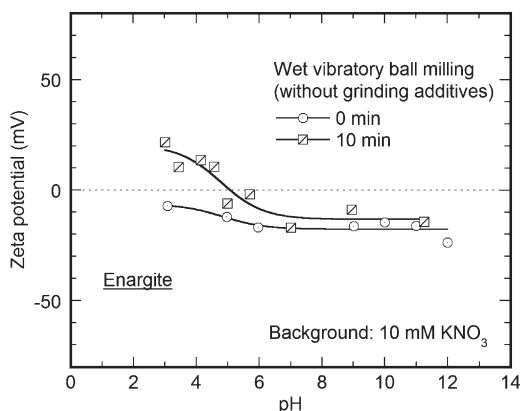


Fig. 5 硫砒銅鉱の乾式衝撃粉砕産物と湿式振動ミル粉砕産物のゼータ電位と pH の関係

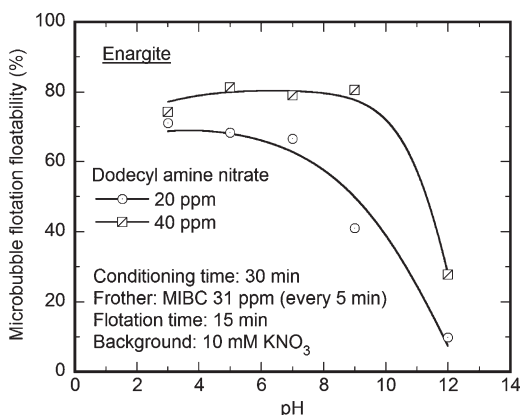


Fig. 6 捕収剤としてドデシルアミン塩を用いた場合の硫砒銅鉱湿式振動ミル粉砕産物のマイクロバブル浮選浮上率に及ぼす pH の影響

われていた 10 μm 程度以下の超微粒産物、単体分離度向上を目的とした再磨鉱超微粒産物等々をターゲットに、その浮選分離技術の確立の一環として MBF の適用可能性について調査を行ってきている。本章では、硫化鉱鉱床からの浮選精鉱中に含まれる不純物元素として含ヒ素硫化鉱物に着目し、その微粉碎鉱物の表面特性と、その表面特性が MBF 浮遊率あるいは浮選剤吸着反応に及ぼす影響を把握することを試みた研究²⁵を紹介する。

まず、湿式振動ミル粉砕を行わない硫砒銅鉱のゼータ電位に及ぼす pH の影響を検討した。その結果を Fig. 5 に粉砕時間 0 min として示す。硫化鉱物の表面電位の発生機構の詳細な検討を行っていないが、界面動電学的に、同粒子のゼータ電位が測定を行ったすべての pH で負の値を示すことが認められた。乾式の衝撃破碎により劈開面等で破断された粒子表面には解離性の OH 基の存在密度が小さく、溶液中の H^+ あるいは OH が電位決定イオンとしてほとんど作用していないことを考察した。10 min の湿式振動ミル粉砕を行った硫砒銅鉱のゼータ電位-pH 曲線を同じ Fig. 5 に示しているが、ゼータ電位-pH 曲線がある pH 値で等電点となるような挙動を示す傾向が見出された。このことは、粉砕により同鉱物表面に H^+ あるいは OH^- が電位決定イオンとなるような酸塩基解離性の表面 OH 基が発生したため、すなわち表面酸化の影響によるものと考えられた。このことを利用し、酸化鉱物の代表的な陽イオン捕収剤であるドデシルアミン塩を 20 ppm あるいは 40 ppm と変化させて、pH が MBF 浮上率に及ぼす影響について検討を行った。その結果が Fig. 6 に示されている。pH 9 以下の弱アルカリ性から酸性 pH 領域で良好な浮遊率を示し、添加濃度 20 ppm で 40～70%、同 40 ppm で 75～80% 浮上することが分かる。なお、pH 12 に近づくにしたがって両濃度で浮上率が著しく低下する原因は、ドデシルアミン分子が遊離するためである。また、各試料のゼータ電位が正になる pH 領域 (pH 5.0 以下) において、陽イオン性捕収剤を用いているにもかかわらず良好な浮上率を示した。このことは、ドデシルアンモニウムイオンがこれら含砒素硫化鉱物表面に静電的相互作用以外の強い相互作用力、すなわちイオン結合力により表面沈殿を形成することにより疎水性化を受けているためと考えている。

その他、鉄鉱石中の磁鉄鉱の除去²⁶、複雑硫化鉱超微粒の相互分離を目指した硫化鉱微粒子の MBF の基礎的試験²⁷⁻³⁰、硫化鉱の相互分離あるいは硫化物沈澱法における硫化物コロイドの浮上分離を目指したコレクターレス MBF³¹⁻³⁴なども行っている。

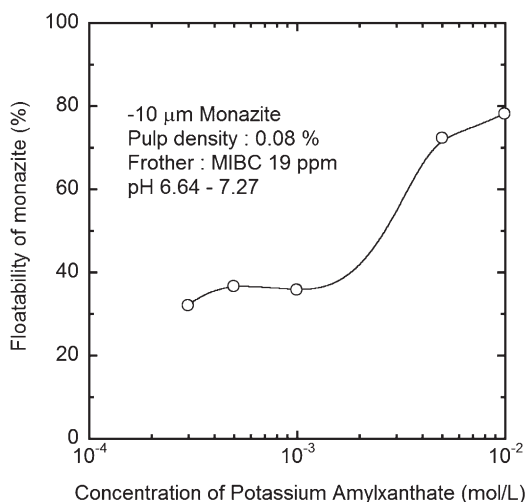


Fig. 7 捕収剤としてドデシルアミン塩を用いた場合の硫砒銅鉍湿式振動ミル粉碎産物のマイクロバブル浮選浮上率に及ぼす pH の影響

6. マイクロバブル浮選による含レアアース鉍石中の レアアース成分の濃縮³⁵⁻³⁸

レアアース資源は特定の国に偏在しており、供給の不安定さが懸念されている。この問題を解決するため、世界各地に点在するレアアース低品位鉍床の開発を可能にらしめるような、微粉碎鉍石から低濃度で存在するレアアース酸化鉍物等の含レアアース粒子を濃縮する浮選技術の開発が検討されている。このような微粉鉍に利用されている捕収剤は石鹼系のものが主流であるが、単体分離のために微粉碎を行った超微粒レアアース鉍石に MBF を適用しようとすると、必ずしも最適な捕収剤とは言い難い。筆者らは、上述のような超微粒レアアース鉍物に各種捕収剤を用いた MBF 適用可能性について調査を行ってきた。一例として、Fig. 7 に代表的なレアアース鉍物であるモナザイトの-10 μm 微粉碎産物を対象に、捕収剤としてドデシルリン酸を適用した場合の捕収剤添加濃度と MBF 浮遊率との関係を検討した結果である。捕収剤濃度の増加にしたがって浮遊率も増加していることから、用いたドデシルリン酸がモナザイト微粒子の MB への付着を促進していることが確かめられた。この現象は、リン酸塩鉍物であるモナザイトの表面リン酸とドデシルリン酸との交換吸着と推察される。この結果を基に、含レアアース酸化物含有鉍石の微粉碎産物に対して、種々の表面反応を利用した各種活性剤、捕収剤の適用、硫化ーザンセート MBF 等を試みている。

6. 最後に

本稿において、京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻資源エネルギー学講座ミネラルプロセッシング分野で取り組んでいる「省資源・省エネルギー型固相分離技術」である浮選について、特にマイクロバブル浮選に絞って現在の研究進捗状況を紹介した。第2章において、著者が考える「浮選でマイクロバブルを用いる着点」と「工学的利点」について簡単に記述し、次いで、マイクロバブル浮選の工学的応用とその目的基礎研究例、すなわち、3章で『マイクロバブル浮選の放射性汚染物質除染技術への適用』、4章で『マイクロバブル浮選による水棲菌の浮上除去』、5～6章で『超微細鉍物粒子のマイクロバブル浮選』、それぞれについてコロイド・界面科学的な考察を交えて紹介した。今後、浮選あるいはマイクロバブル浮選の導入を検討していく上で、本稿がその一助となれば幸いである。

References

1. 日下：環境浄化技術, **14**, 4, pp.1-5 (2015)
2. 日下：日本エネルギー学会誌, **93**, 11, pp.1044-1052 (2014)
3. 日下：資源・素材 2013 (札幌), 企画発表・一般発表講演資料集, C3-3 (2013)
4. 日下, 石山, 奈良崎, 白石：第1回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.18 (2012)
5. 石山, 日下, 奈良崎, 白石：環境浄化技術, **11**, 6, pp.24-27 (2012)
6. 日下, 石山, 奈良崎, 白石：環境資源工学会シンポジウム発表資料集, **25**, 講演 5 (2012)
7. 奈良崎, 日下：特開 2013-250261 (2013)
8. 奈良崎, 日下：特開 2013-064690 (2013)
9. 日下, 石山, 奈良崎, 白石：第2回環境放射能除染研究発表会要旨集, p.111 (2013)
10. 福島県: <https://www.pref.fukushima.lg.jp/uploaded/attachment/46588.pdf> [アクセス: 2016 年 5 月 18 日], pp.76-78 (2012)
11. 日下, 石山：第3回環境放射能除染研究発表会講演要旨集, p.27 (2014)
12. 日下, 橋本, 石山：第3回環境放射能除染研究発表会講演要旨集, p.115 (2014)
13. 日下, 北谷, 奈良崎：第2回環境放射能除染研究発表会講演要旨集, p.143 (2013)
14. 橋本, 日下, 陳, 楠田, 馬淵：資源・素材 2014 (熊本), 平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, PY-31 (2014)

15. 日下, 橋本, 陳, 楠田, 馬淵: 第4回環境放射能除染研究発表会講演要旨集, p.38 (2015)
16. 橋本, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 第4回環境放射能除染研究発表会講演要旨集, p.77 (2015)
17. 橋本, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2015 (松山), 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, PY-51 (2015)
18. 日下, 石野: 第5回環境放射能除染研究発表会講演要旨集, 印刷中 (2016)
19. 田中, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2013 (札幌), 平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, C7-2 (2013)
20. 日下: 日本マイクロバブル・ナノバブル学会第4回学術総会プログラム集 (2014)
21. 田中, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2014 (熊本), 平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, C5-5 (2014)
22. 日下, 松嶋: 日本マイクロバブル・ナノバブル学会第5回学術総会プログラム集 (2015)
23. 松嶋, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2015 (松山), 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, PY-60 (2015)
24. 日下, 奈良崎: 特開 2015-029968 (2015)
25. 日下, 濱口, 佐野: 資源・素材学会春季大会講演集, 2601 (2016)
26. 日下, 飯島, 藤浦: 特開 2015-010246 (2015)
27. 濱口, 日下, 陳, 楠田, 馬淵, 資源・素材 2015 (松山), 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, 2302 (2015)
28. 日下, 濱口, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材学会春季大会講演集, 12-6 (2014)
29. 濱口, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2014 (熊本), 平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, PY-48 (2014)
30. 濱口, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2014 (熊本), 平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, PY-70 (2014)
31. 村尾, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材学会春季大会講演集, 12-5 (2014)
32. 村尾, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材学会春季大会講演集, 2215 (2013)
33. 村尾, 日下, 楠田, 陳, 馬淵: 資源・素材 2013 (札幌), 平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, PY-21 (2013)
34. 村尾, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2012 (秋田), 平成 24 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, C3-9 (2012)
35. 浅田, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2015 (松山), 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, PY-69 (2015)
36. 日下, 北谷, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材学会春季大会講演集, 2303 (2015)
37. 北谷, 日下, 楠田, 陳, 馬淵: 資源・素材 2013 (札幌), 平成 25 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, C7-1 (2013)
38. 北谷, 日下, 陳, 楠田, 馬淵: 資源・素材 2014 (熊本), 平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会講演集, B4-1 (2014)

関西大学における分離工学研究 — 副産物を原料に用いるイオン交換体の合成と 環境浄化への適用 —¹

村山 憲 弘^{2*}・芝田 隼 次²

Syntheses of ion exchangers using industrial by-products
and their applications to environmental purification¹

Norihiro MURAYAMA^{2*} and Junji SHIBATA²

2. Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering,
Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University

Abstract

製鉄所から大量の鉄鋼スラグが副産物として発生している。大量消費が見込まれる再資源化技術の開発が望まれている昨今、スラグを出発原料として層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide、以下 LDH) を合成する方法が試みられている。LDH は陰イオン交換能を有する分離材料であり、たとえば、水溶液中で陰イオン種として存在するヒ素やフッ素、ホウ素などの除去剤として利用できると考えられる。

本講演では、製鋼スラグを出発原料に用いて LDH を合成する方法と、スラグ由来 LDH を用いて有害陰イオン種の希薄水溶液からそれらを除去する方法について、これまでに得られた研究成果の概要を報告する。

Key words: Steelmaking Slag, Anion Exchanger, Layered Double Hydroxide, Water Purification

1. はじめに

当研究室では、固体、液体の廃棄物や副産物に対して、有価物回収、付加価値化、再資源化、無害化を目的とする処理プロセスの開発を試みている。分離工学、化学工学および無機合成の考え方を環境浄化や資源リサイクリング、新しい機能性材料の創製および廃棄物のゼロエミッション化などに適用して、様々な廃棄物や副産物を有価物に変換したり、有効利用するための技術開発を行っている。

製鉄所から副生する鉄鋼スラグや石炭火力発電所から燃焼残渣として発生する石炭飛灰をはじめ、各種スラッジの焼却灰、アルミドロス、ダスト、鉍滓などが主たる

研究対象である。これらを出発原料に用いて、ゼオライト様物質と呼ばれる金属酸化物やハイドロタルサイト様化合物と呼ばれる金属水酸化物のような吸着能、イオン交換能を持つ分離材料を創製する研究を行っている。これらの適用分野として、排水処理や汚染土壌浄化を目的とする様々な有害陰イオン種の除去・固定化材を考えている。

本稿では、製鋼スラグを出発原料に用いて LDH を合成する方法と、スラグ由来 LDH を用いて有害陰イオン種の希薄水溶液からそれらを除去する方法について、これまでに得られた研究成果を簡単にまとめた。

2. 大量に発生する副産物の有効利用

鉄鋼スラグの処理に関わる状況が厳しくなる昨今、これらの更なる有効利用が求められている。福島原発事故を発端に、電力に占める火力発電の割合が増加している。燃料コストの増加や二酸化炭素の排出量の問題と同時に、発生量の増加が見込まれる石炭飛灰についても似たよう

¹. 平成 28 年 6 月 23 日 本会第 135 回学術講演会において発表

². 関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科

* murayama@kansai-u.ac.jp

平成 28 年 5 月 10 日受理

な事情が存在するのかもしれない。

このような大量に発生する副産物の処理として、基本的には既存の有効利用分野を最大限確保すべきであろう。たとえば鉄鋼スラグであれば、セメント用材、道路用材、土木工事および港湾工事用材、コンクリート用骨材などとして、鉄鋼スラグをそのまま、あるいは簡単な物理的処理を施すのみで利用するのが合理的である。石炭飛灰についても同様であろう。

しかし、公共工事への依存度が高いままの状況が好ましいわけではない。モノによっては副産物や廃棄物の化学組成が様々な理由で変動する傾向にあるものが存在し、既存の利用分野での受け入れ基準をクリアできない事例も見られるようだ。このように、それぞれの分野で多くの課題があり、副産物、廃棄物の種類や事業規模の大小に関わらず、新しい処理法や有効利用法の開発が求められている。

副産物や廃棄物に何らかの処理を加えて機能化させた製品を作る場合のポイント、原料となる副産物や廃棄物の身の丈にあった「適当な価値」を製品に与えることであろう。もっと言えば、それ以上の価値であってはならないという表現が良いのかもしれない。適当な価値を持つ製品とは、副産物や廃棄物の性質や発生量（または適用する再資源化方法によって処理すべき量）、発生状況を考慮して、それらに見合った性能と生産量、なおかつ安全性を有するものである。換言すると、新たな副産物利用につながる、あるいは既存の廃棄物処理に取って代わるという意味での合理性を持つことを意味している。製品が有する適当な価値自体が、その時々状況によって変化する可能性があることも考慮せねばならない。「適当な価値」を生み出すことはそう簡単ではないことは言うまでもない。関連研究では、この点を十分に考慮しながら研究を展開することが重要である。

3. スラグからのLDH合成について

鉄鋼を製造する過程で鉄鋼スラグが副生する。鉄鋼スラグを大別すると、高炉スラグと製鋼スラグに分けられる。スラグの主成分を金属酸化物として表記するとCaOとSiO₂であり、その他にAl₂O₃、MgO、Fe₂O₃等が含まれている。わが国のスラグ発生量は年間約3,800万トン、世界規模では年間2.4~2.9億トンと見積もられている。前述のごとく、セメント用材、コンクリート用骨材などとして再利用されているが、依然として更なる有効利用が求められている。鉄鋼スラグの新たな用途開発、再資源化に向けた技術開発は関心が高い。

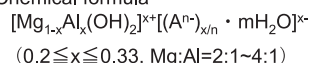
鉄鋼スラグを出発原料としてLDHを合成する研究が試みられている¹⁵。Fig.1に示すように、LDHとは2価

および3価金属イオンから構成される複水酸化物層が積層された無機化合物である⁶。一般式は $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ と表される。M²⁺およびM³⁺は、それぞれ2価および3価の金属イオン、Aⁿはn価の陰イオンである。たとえば、2価と3価金属イオンの組み合わせとしてMg-Al系、Ca-Al系のLDHは、それぞれハイドロタルサイト様化合物、ハイドロカルマイト様化合物と呼ばれる。ホスト層中のM²⁺の一部がM³⁺に置換されたと見なすことができ、電気的なバランスからM³⁺の部分に正電荷が生じる。この正電荷によってLDHの層間に陰イオンが保持される。したがって、LDHは無機陰イオン交換体の一つであり、水溶液中の陰イオンを回収・除去するための分離材料として用いることができる。

本技術の考え方は、LDHを構成する2価および3価金属イオンとしてスラグに含まれるMg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺などを適用することにある。スラグの有効利用という側面以外にも、概して製造コストが高いとされるLDHを安価に製造できる方法に繋がる可能性がある。

Layered double hydroxide (LDH)

Chemical formula



Usage ;

Anion exchanger,
Antacid,
Flame retardant

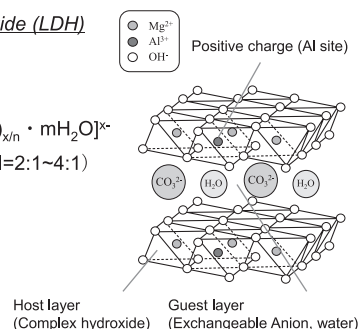


Fig.1 Outline of Mg-Al LDH

4. スラグLDHの陰イオン除去能

LDH合成法の代表例として、共沈法と呼ばれる方法がある。2価金属イオンと3価金属イオンの両方を含む水溶液を出発原料に用いて、適当なアルカリ条件下でそれぞれの金属イオンを同時に水酸化物として沈殿させることにより、固体生成物としてLDHを得る方法である。出発原料に用いる上記の水溶液として、スラグの酸浸出液を適用すること、すなわち、LDHの構成成分であるMg²⁺やCa²⁺、Al³⁺などをスラグから溶液中に酸溶解させ、それをLDHの原料とすることが基本的な考え方である。

筆者らとJFEミネラル㈱との共同研究にて、製鋼スラグからのLDH合成と得られたLDHによる有害陰イオン種の除去について検討を行ってきた。スラグを原料に用いて主にCa-Al系LDHとMg-Al系LDHが得られること、スラグLDHを用いて水溶液中のヒ素やクロム、ホウ素など

の陰イオン種を除去できることを明らかにしてきた^{3,5}。一連の研究成果の要点を以下にまとめた。詳細については、著者らの論文^{3,5}を参照されたい。

スラグの酸浸出条件やLDHの沈殿条件が生成物の物性に影響を及ぼす重要な因子である。一例をあげると、スラグの塩酸浸出液を用いてpH10で沈殿生成させたものは粒子径が約10-30 μm の粉体であり、**Fig.2(a)**に示すようにMg-Al系LDHを主成分とする混合物であることがわかる。浸出液の化学組成やLDH合成pHを制御することにより、Ca-Al系LDHを生成させたり、両者の混合物を合成できることが明らかにされている。

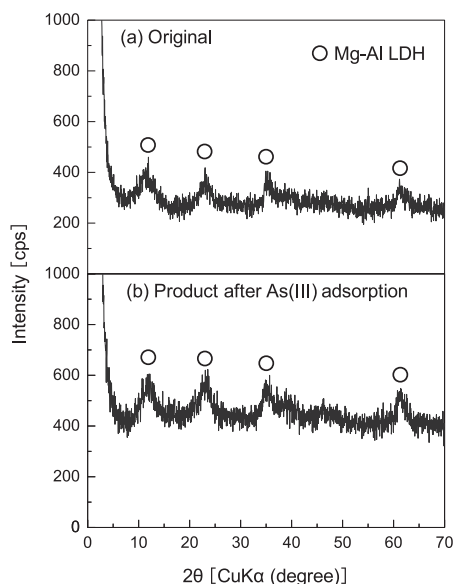


Fig.2 XRD patterns of reaction product⁵

ヒ素やクロム、セレンなどの有害物質は、水溶液中で酸素や水素と結合してオキソ酸イオンを形成する。具体的には、 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 AsO_2^- 、 HSeO_3^- および SeO_3^{2-} などの形が考えられる。LDHの陰イオン交換能を利用して、水溶液中の有害陰イオン種を除去することができる。陰イオン除去能が極めて高いという性質は、たとえば土壤中に含まれる有害陰イオン種が溶け出さないように固定化する、いわゆる汚染土壌の処理に応用できる可能性を示唆している。

スラグ浸出液から得たLDH生成物を用いて、水溶液中のCr(VI)、B、As(III)およびSe(IV)の吸着特性を調べた結果を**Fig.3**に示す。いずれの吸着等温線もLangmuir型の形状を示している (**Fig.3(b)**)。平衡濃度400 mg/dm^3 以上では、それぞれの吸着量はほぼ一定値を示す。有害陰イオン種の飽和吸着量は、 $\text{As(III)} > \text{Se(IV)} > \text{Cr(VI)} > \text{B}$ の順に大きい。約20 mg/dm^3 以下の低濃度領域での吸着量は、 $\text{Se(IV)} > \text{Cr(VI)} > \text{As(III)} > \text{B}$ の順であった。

As(III)吸着後のLDHに対して結晶構造を調べた結果を**Fig.2(b)**に示す。バックグラウンドが若干高くなるものの、As吸着前 (**Fig.2(a)**) のXRDパターンとほとんど同じであり、As吸着に伴うLDH結晶構造の変化は見られない。As除去操作に伴う難溶性のAs化合物の生成も認められない。XRDの結果によれば、水溶液中のAs(III)は主としてLDH層間の陰イオン交換反応によって除去されると考えられる。

ここでは割愛するが、数多くの実験データに基づく研究結果から、Cr(VI)やAs(III)、Se(IV)を数十ppm含む希薄水溶液からこれらを効率よく除去できる可能性が示されている。

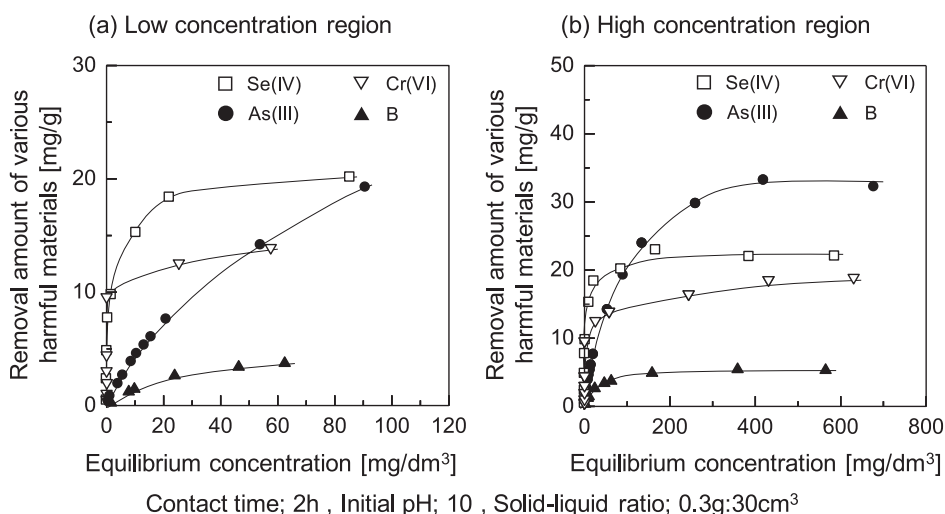


Fig.3 Removal amount of toxic anionic species with steelmaking slag-LDH⁵

5. まとめ

鉄鋼スラグを出発原料に用いてLDHを合成する方法と、それらを用いて有害陰イオン種を除去・固定化する方法を開発することが目的である。他の金属酸化物系や金属水酸化物系の除去材と比較してスラグLDHの除去性能は比較的優れていると評価している。

すべてのスラグを酸溶解してLDHに転換することは現実的ではなく、スラグLDH粉体のままでは利用しにくいことも明白である。言い換えると、本技術の実用化にはスラグLDHの特性を活かした利用形態、たとえば、スラグ固化体の表面をLDHで改質した機能性を有する土木資材などを開発する必要があることを意味している。

現在、スラグLDHの実用化に繋がる応用研究を展開しており、いくつかの研究成果が得られつつあることを付記しておきたい。

謝 辞

本研究の一部は、文科省・私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(平成 24- 28 年)の助成金によって行われた。

References

1. Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa. K. Mori and H. Yamashita: J. Mater. Chem., **19**, pp.7263-7272 (2009).
2. Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa. K. Mori and H. Yamashita: J. Mater. Chem., **20**, pp.5052-5062 (2010).
3. N. Murayama, I. Maekawa, H. Ushiro, J. Shibata and E. Udagawa: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **38**, pp.176-182 (2012).
4. N. Murayama, R. Hara, T. Miyoshi, J. Shibata and E. Udagawa: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **38**, pp.234-241 (2012).
5. N. Murayama, T. Takagi, T. Tsuda, K. Moriyama, J. Shibata and E. Udagawa: Resources Processing, **62**, pp.24-29 (2015).
6. E. Narita: Nendokagaku, **46**, 207-218 (2007).

特 別
講 演

北海道大学における分離工学研究¹

酸性鉱山廃水の発生防止と石炭脱硫浮選へのキャリアマイクロエンカプセレーションの応用

広吉 直樹^{2*}, 伊藤 真由美², Carlito Baltazar Tabelin²

Recent Studies in Laboratory of Mineral Processing and Resources Recycling in Hokkaido University

Applications of Carrier Microencapsulation for Preventing
Acid Mine Drainage Formation and Pyrite Flotation in Coal Cleaning

Naoki HIROYOSHI^{2*}, Mayumi ITO², Carlito Baltazar Tabelin²

Division of Sustainable Resources Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

Abstract

The authors proposed carrier microencapsulation (CME) as a method to form hydroxide or oxide thin coating on pyrite surface using Ti^{4+} and Si^{4+} catechol complexes. This paper reviews applications of CME to coal preparation. Pyrite associated with coal generates SO_x causing acid rain during coal combustion. Froth flotation is applied to remove pyrite from coal, but pyrite is frequently entrapped in froth together with coal due to its hydrophobic nature. Formation of acid mine drainage due to the air-oxidation of pyrite in tailing pond is also a serious environmental concern. Model experiments using coal and pyrite mineral specimens demonstrated that CME is effective to suppress both the floatability and oxidation of pyrite in coal preparation.

Key words: Acid Mine Drainage, Flotation, Coal, Pyrite, Catechol, Thin layer Formation

1. はじめに

著者らが所属する北海道大学の資源再生工学研究室は、大正 13 年に同大工学部に鉱山工学科が開設された際に選鉱学研究室として設立された。その後、2 度の改名（昭和 47 年：鉱物処理工学研究室に改名、平成 9 年：資源再生工学研究室に改名）を経て現在に至っているが、この間一貫して比重選別や浮選など選鉱学・物理選別に関する研究を行ってきた。また、1980 年代頃からはバイオリーチングなどの湿式製錬、1990 年代頃からはリサイクリング工学などにも研究の範囲を広げてきた。

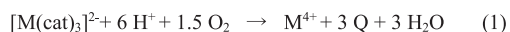
近年の研究は、1) 石炭や金属鉱石などの天然資源を対象とした選鉱・製錬に関する研究と、2) 廃棄物あるいは都市鉱山に存在する潜在的資源を対象としたリサイクリングのための物理選別や化学処理に関する研究に大別できる。また、これらに関連して、3) 環境保全・修復に関する研究も行ってきている。

このように研究は広い範囲に及んでいるが、本稿では一例として、ここ 10 年ほどの間、集中的に研究に取り組んでいるキャリアマイクロエンカプセレーションについて紹介する。

2. キャリアマイクロエンカプセレーションの概要^{1)~4)}

キャリアマイクロエンカプセレーション (Carrier Microencapsulation, 以下では CME と略記) は、黄鉄鉱 FeS_2 などの鉱物の表面に Si や Ti などの水酸化物や酸化物の薄膜を選択的に形成する技術であり、筆者らの研究室と企業との共同研究の過程で偶然に見出した現象を基にして考案したものである。

Fig.1 に CME による薄膜生成のメカニズムの概要を示す。CME では、 Si^{4+} や Ti^{4+} などの陽イオン（以下ではまとめて M^{4+} と略記）とカテコール (1,2-dihydroxybenzene, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 以下では H_2cat と略記) などで形成される水溶性の錯体 ($\text{M}(\text{cat})_3^{2-}$) を出発物質として用い、次の反応で薄膜を形成する。

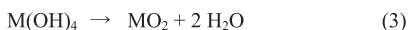


¹平成 28 年 6 月 23 日 本会第 135 回学術講演会において発表

²北海道大学大学院工学研究院

*hiroyosi@eng.hokudai.ac.jp

平成 28 年 5 月 18 日受理



式 (1) は、鉱物表面で錯体が酸化分解され遊離した陽イオンとキノン ($C_6H_4O_2$, Q と略記)が生じる反応であり、後に詳述するように、黄鉄鉱などの導電性粒子上で生じる $M(cat)_3^{2-}$ のアノード分解反応と酸素のカソード還元反応の2つの半電池反応が組み合わさったものである。式 (2) と式 (3) は遊離した陽イオンから水酸化物や酸化物の薄膜が生成する反応である。

CME 発案当初は、選鉱廃滓堆積場などの硫化鉱物の酸化溶解により生成する酸性鉱山廃水の発生を防止する技術として CME を応用することを検討した。また、その後、石炭と黄鉄鉱との分離浮選に CME を応用することも検討してきた。以下では、これら2つの研究の成果を説明する。

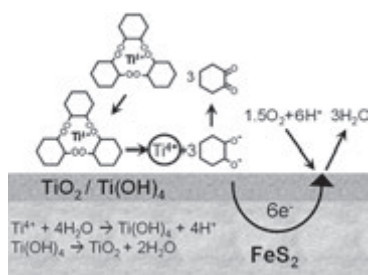


Fig.1 Mechanism of Ti oxide or hydroxide thin coating formation on pyrite surface by CME

3. 酸性鉱山廃水の発生防止のための CME の応用

石炭や非鉄金属の鉱山では、稼働中・休廃止後を問わず、黄鉄鉱 (FeS_2) などの硫化鉱物の風化溶解に伴って種々の有害金属類を含んだ汚濁水 (酸性鉱山廃水) が発生し、その処理に莫大な経費が費やされている。

黄鉄鉱 FeS_2 は、最も一般的な硫化鉱物であり、酸素や水と接触すると、次のように酸化・溶解する。



これらのうち、式(5)の反応が進行すると、水質が酸性化して、周辺に存在する鉱物から金属類が溶出しやすくなる。すなわち、黄鉄鉱は汚濁水発生の引き金となる。以上のことから、著者らは、酸性鉱山廃水の発生源として FeS_2 を想定したモデル実験を行い、CME の効果やメカニズムを検証してきた^{1) 3)}。

実験では、72g の黄鉄鉱粉末 (柵原鉱山産、粒子径 53 ~ 75 μm) と 120cm³ の純水を三角フラスコ中で大気雰囲気

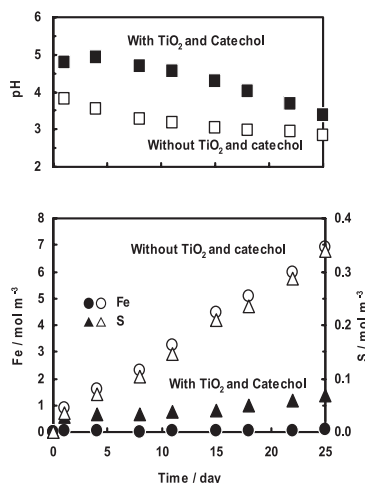


Fig.2 Effects of CME on pyrite oxidation (edited from ref.1)

気下、25℃で約1ヶ月にわたって振盪し、溶存 Fe 濃度、溶存 S 濃度 (SO_4^{2-} 濃度)、pH などの経時変化を調べた。CME の効果を検証するため、カテコール 0.1 kmol m⁻³ とアナターゼ (TiO_2) 粉末 12g を添加した実験も行った。

Fig.2 の結果が示すように、 TiO_2 とカテコールを共存させると、黄鉄鉱からの Fe や S の溶出、pH 低下が抑制される。図には示していないが、カテコールのみ、あるいは TiO_2 のみを黄鉄鉱と共存させても Fe、S の溶出や pH 低下に対する抑制の効果は小さく、CME (TiO_2 とカテコールの共存) が黄鉄鉱溶解の抑制に最も効果的であった。

Fig.3 に、 TiO_2 とカテコールを黄鉄鉱と共存させた場合の溶存 Ti 濃度の経時変化を示す¹⁾。4日目までは、液相中の Ti 濃度が時間経過に伴い増加している。カテコールを添加せず TiO_2 のみを黄鉄鉱と共存させた場合には Ti の溶出が認められなかったため、上の結果は、 TiO_2 がカテコールの作用で溶解することを示している。この溶解は、次のような可溶性 Ti-カテコール錯体 $Ti(cat)_3^{2-}$ の生成によるものである。

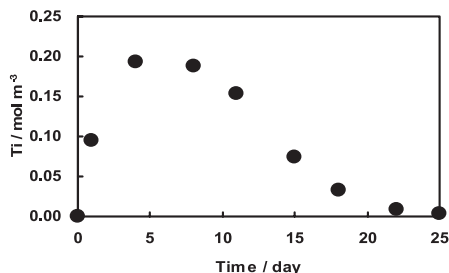
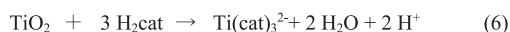
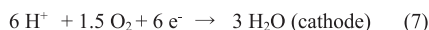


Fig.3 Changes in the Ti concentration during pyrite oxidation with TiO_2 and catechol (edited from ref.1)

Fig.3 の4日目以降の結果を見ると、溶存 Ti 濃度が時間の経過に伴って低下しており、カテコールの作用で溶出した Ti が液相中から黄鉄鉱の表面に吸着したことを示唆している。実際、未溶解の残渣を SEM-EDX により元素マッピングすると、 TiO_2 とカテコールを共存させた場合には、Fe と S (FeS_2 構成成分) の他、Ti と O が粒子表面に存在することを確認できた¹⁾。

黄鉄鉱表面への Ti の吸着・皮膜生成の機構について別の実験で更に詳しく検討した¹⁾。その結果、(1)Ti カテコール錯体は石英(代表的な造岩鉱物であり、不導体)にはほとんど吸着せず黄鉄鉱(半導体)に対して選択的に吸着すること、(2)酸素は黄鉄鉱への Ti 吸着を促進すること、が見出された。また、カテコールや Ti カテコール錯体の黄鉄鉱電極上での電解挙動を調べたところ、(3)カテコールは黄鉄鉱電極上で可逆的に酸化還元され、(4)Ti-カテコール錯体の酸化の際には電位-電流曲線に不働態化挙動(ある値より高い電位で電流が急減に低下する挙動)が生じた。これらの結果から、半導体としての性質を持った黄鉄鉱表面のカソードサイトとアノードサイトで次の2つの半電池反応が生じることで Ti カテコール錯体の分解(式(1))が進行するものと推察している。



以上の結果からわかるように、CME では必ずしも最初から $\text{Ti}(\text{cat})_3^{2-}$ などの錯体を用意する必要はなく、黄鉄鉱とともに TiO_2 などが存在する場合には、これをカテコールで可溶化して薄膜形成に必要な錯体が生成させることができる。言い換えると、カテコールは共存鉱物(TiO_2)から黄鉄鉱の表面に薄膜の構成成分(Ti)を運ぶキャリアの働きをする。これが本法の名前(キャリアマイクロエンカプセレーション)の由来である。

4. 石炭脱硫浮選への CME の応用

黄鉄鉱(FeS_2)を多量に含む石炭を燃焼すると、黄鉄鉱から酸性雨の原因となる亜硫酸ガス(SO_x)が発生し、その除去装置の建設・運転に莫大なコストを要する。したがって、石炭中の黄鉄鉱を燃焼前に効率よく分離除去する方法を確立することは重要である。

黄鉄鉱は石炭組織中に微細に分散して存在することが多いので、微粒子の分離に適した浮選法を石炭/黄鉄鉱の分離に適用することが検討されてきた。しかし、従来の浮選法では十分に解決できない2つの課題がある。浮選法では、細かく粉碎して単体分離させた石炭と黄鉄鉱粒子の懸濁液に気泡を導入し、疎水性の表面を持つ石炭を気泡に付着させて浮力で浮上させるが、黄鉄鉱も石炭と

同様に比較的高い疎水性の表面を持つので、浮遊した精炭中に紛れ込む。この紛れ込みを抑えることが第一の課題である。また、石炭から分離され堆積場に捨てられた黄鉄鉱が風化すると、硫酸が生成して周辺の鉱物を溶解し、有害重金属を含んだ汚濁水が発生する。この防止法を確立することが第2の課題である。CMEを用いることで、これら2つの課題を次のように解決できるのではないかと考えた。

考案した方法では、浮選の前処理工程として CME 処理を導入し、黄鉄鉱の表面を選択的に SiO_2 や TiO_2 などで被覆して親水化することで、黄鉄鉱と石炭を効率よく浮選分離する。浮選で分離された黄鉄鉱は廃さいとして堆積場に埋め立て処分されるが、化学的に安定な SiO_2 や TiO_2 で被覆され水や空気から遮蔽されているので、酸化溶解せず、酸性汚濁水の発生が防止される。

以上の構想の妥当性を確かめるため、黄鉄鉱(岡山県、柵原鉱山産)と石炭(北海道、釧路コークス産)を粉碎し、ふるい分けにより粒子径 106-150 μm に整粒した試料を用いて、モデル実験を行った。

薄膜形成のための CME 処理には、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ あるいは $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とカテコール H_2cat を錯体組成比になるように蒸留水に溶解して調製した所定濃度の Ti カテコール錯体 $\text{Ti}(\text{cat})_3^{2-}$ あるいは Si カテコール錯体 $\text{Si}(\text{cat})_3^{2-}$ の溶液を用いた。CME 処理は、50mL 三角フラスコに所定濃度の Ti あるいは Si カテコール錯体溶液 10mL と黄鉄鉱あるいは石炭試料 1g を加えて、25℃にて恒温振とう槽中で所定時間攪拌することにより施した。

Fig.4 は、Si カテコール錯体溶液を用いて CME 処理を施した黄鉄鉱あるいは石炭の濡れ性を動的バブルピッ

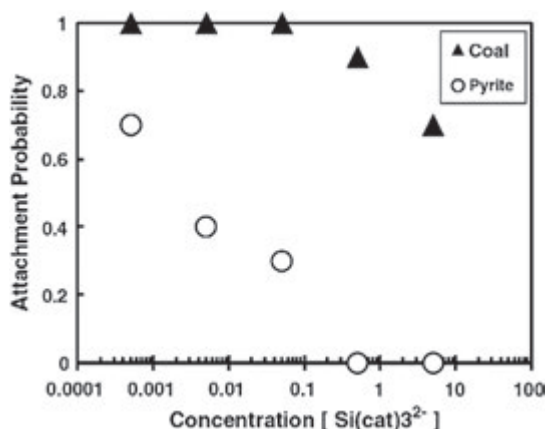


Fig.4 Effect of $\text{Si}(\text{cat})_3^{2-}$ concentration in CME treatment on the attachment probability of coal and pyrite on air bubbles (pH 7-9, 1 h treatment)(edited from ref. 2)

クアツプ法で検証した実験結果の例である。縦軸は水中で気泡と接触した際に粒子が気泡に付着する確率を表している。CME 処理に用いる Si カテコール錯体の濃度が増すと、黄鉄鉱と石炭のいずれについても気泡との付着確率は低下するが、例えば、錯体濃度 0.5mM の場合、黄鉄鉱の付着確率は 0 であるのに対して石炭の付着確率は約 0.9 であり、黄鉄鉱のみを選択的に親水化することができる。錯体濃度を 0.5 mM に固定して、CME 処理に用いる錯体溶液の pH や処理時間の影響も調べたところ、pH4-10、処理時間 1h 以内の範囲で黄鉄鉱は選択的に親水化された。

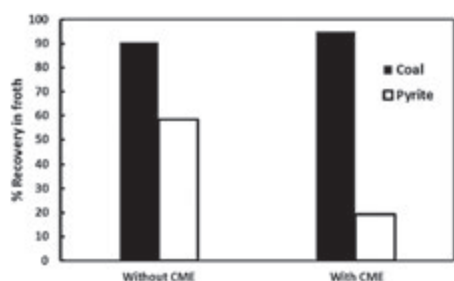


Fig.5 Effect of CME treatment on flotation of the coal-pyrite mixture in the presence of 0.278 cm³ of 625 ppm kerosene. The Si(cat)₃²⁻ conc.: 0.5 mol m⁻³, pH: 7-9, treatment time: 1 h. (edited from ref.3)

ついで、錯体濃度 0.5mM、自然 pH、処理時間 1h の条件で CME 処理を施した試料に関して、ハリモンドチューブ浮選試験を行い、石炭と黄鉄鉱の浮選分離に及ぼす CME 処理の効果を調べた (Fig.5)。CME 処理を施さない場合、石炭および黄鉄鉱は共に高い浮遊率でフロースに回収された。他方、CME 処理を施した場合、石炭は未処理の場合とほぼ同様にフロースへ浮遊・回収されたが、黄鉄鉱の浮遊率は低下した。すなわち、CME 処理により黄鉄鉱のみが選択的に親水化され、石炭と黄鉄鉱の浮選分

離の効率が改善された。CME 処理は、捕収剤としてクロシンを添加した場合にも有効で、石炭/黄鉄鉱の浮選分離の効率を著しく改善した。

以上のように、石炭と黄鉄鉱に CME 処理を施すと、黄鉄鉱のみが選択的に親水化され、フロースへの紛れ込みが少なくなる。表面分析・電気化学実験などの結果も併せて考えると、半導体である黄鉄鉱表面上では Si カテコール錯体が酸化分解されて親水性の SiO₂ あるいは Si(OH)₄ 被膜が生じるが、石炭は不導体なので Si カテコール錯体のアノード分解反応が起こらず、親水性の被膜が生成しないものと推察される。

5. まとめ

北海道大学における分離工学研究の一例として、黄鉄鉱の酸化に伴う酸性鉱山廃水の発生防止と石炭からの黄鉄鉱の分離浮選に対するキャリアマイクロエンカプセレーションの応用に関する研究の成果を紹介した。Ti⁴⁺や Si⁴⁺のカテコール錯体を含む水溶液中で処理すると黄鉄鉱の表面にこれらの陽イオンの水酸化物や酸化物の親水性の薄膜が選択的に形成され、石炭と黄鉄鉱の浮選による分離が改善され、黄鉄鉱の酸化溶解反応が抑制される。

References

1. J. Satur, N. Hiroyoshi, M. Tsunekawa, M. Ito, H. Okamoto, International Journal of Mineral Processing, **83**, pp. 116-124 (2007)
2. R.K.T. Jha, J. Satur, N. Hiroyoshi, M. Ito, M. Tsunekawa, Minerals Engineering, **21**, pp 889-893 (2008)
3. R.K.T. Jha, J. Satur, N. Hiroyoshi, M. Ito, M. Tsunekawa, Fuel Processing Technology, **92**, pp. 1032-1036(2011)
4. R.K.T. Jha, J. Satur, N. Hiroyoshi, M. Ito, M. Tsunekawa, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, **33**, pp.89-98(2012)

秋田大学における分離工学研究¹

～不純物を含む未利用銅鉱石の処理技術について～

芳賀一寿^{2*}・柴山 敦³

Investigation of Separation Engineering in Akita University
- A Study on Treatment Processing of Copper Resources Containing Impurities -

Kazutoshi HAGA^{2*}, Atsushi SHIBAYAMA³

² Graduate School of Engineering Science, Akita University

³ Graduate School of International Resource Sciences, Akita University

Abstract

Our laboratory in Akita University is conducting several studies on mineral processing and recycling of natural and secondary resources. Ongoing research in our laboratory is focusing to remove impurities such as arsenic (As) and antimony (Sb) from copper ore by mineral processing and pyro/hydro- metallurgical methods. In this study, copper-bearing ores which contain enargite (Cu_3AsS_4), tennantite ($(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), tetrahedrite, $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and chalcopyrite (CuFeS_2) were used. As a result, arsenic (and antimony) in copper ores separated by alkaline leaching, volatilization and high pressure oxidative leaching. The clean copper concentrates with $< 0.5 \%$ As/Sb and leach liquor of copper were obtained.

Key words: Copper ore, Arsenic, Antimony, Mineral processing

キーワード: 銅鉱石、ヒ素、アンチモン、選鉱処理

1. 結 言

秋田大学では、「分離工学」に着目した研究として、鉱物処理やリサイクルの観点から様々な研究に取り組んでいるが、本発表では著者らが近年継続して取り組んでいる不純物を含む銅鉱石の処理技術に焦点を当て、それらの研究結果を紹介する。

近年、チリをはじめとする主要銅生産国では、銅鉱石中の銅品位の低下や不純物含有量の増加が問題となり、精鉱中の不純物含有量も年々増加する傾向にある。銅鉱床中の Cu の存在形態としては、黄銅鉱 (Chalcopyrite,

CuFeS_2) などの硫化銅鉱物が一般的であるが、硫砒銅鉱 (Enargite, Cu_3AsS_4) や砒四面銅鉱 (Tennantite, $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) をはじめとするヒ素 (As) やアンチモン (Sb) などの不純物を含む銅鉱物も共存している¹⁾。これらの不純物を含む鉱物は、製錬の前処理段階である選鉱段階で取り除くことが最も好ましい解決策と言える。しかしながら、これら不純物を含む銅鉱物は、一般的な硫化銅鉱物と表面の物理・化学的な性質が類似しているため、選鉱工程で選択的に分離することは現実的には難しく、技術的なハードルが極めて高い²⁻⁷⁾。仮に浮選によってヒ素鉱物を分離できたとしても、高ヒ素含有精鉱 (ヒ素精鉱) の発生は避けられないため、ヒ素が濃縮した鉱石の処理技術の開発が必要不可欠となる。本研究では、著者らがこれまで取り組んできたヒ素鉱石処理技術として、硫砒銅鉱 (Enargite, Cu_3AsS_4) を対象とした浮選法をはじめ、アルカリ浸出法、高温高圧浸出法、焙焼法に着目し、銅とヒ素の分離性を考察した。また、一部の実験においては、

¹ 平成 28 年 6 月 23 日 本会第 135 回学術講演会において発表

² 秋田大学大学院理工学研究科

* khaga@gipc.akita-u.ac.jp

³ 秋田大学大学院国際資源学研究科

平成 28 年 5 月 19 日受理

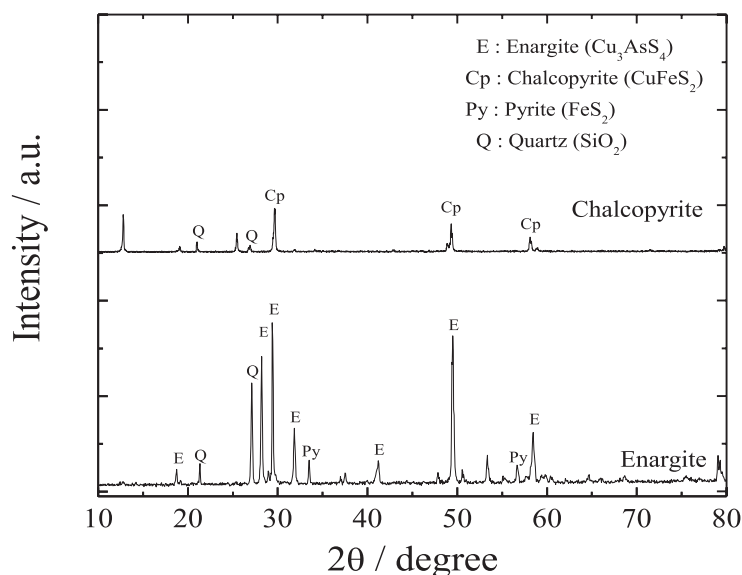


Fig. 1 X-ray patterns of experimental samples.

Table 1 Typical chemical composition of ore samples

	Cu	As	Fe
Enargite	16.50	5.87	6.21
Chalcopyrite	21.63	0.32	23.45
Mixed ore	15.16	3.27	11.91

(Unit: mass%)

条件によって黄銅鉱や四面銅鉱を適宜用いたので、その分離挙動についても併せて紹介する。

2. 実験方法

2.1. 実験試料

本実験で使用した硫砒銅鉱(台湾・金瓜山産)と黄銅鉱(秋田・旧宮田又鉱山産)の化学組成を Table 1 に示す。今回使用した硫砒銅鉱には Cu 16.50 mass%、As 5.87 mass%、Fe 6.21 mass%が含有しており、黄銅鉱には Cu 21.63 mass%、As 0.32 mass%、Fe 23.45 mass%が含まれている。X 線回折装置 (RINT-2200V, Rigaku 製) により得られた回折結果を Fig. 1 に示す。硫砒銅鉱の回折パターンを解析した結果、Enargite 鉱石中には黄鉄鉱 (Pyrite, FeS_2) や石英 (Quartz, SiO_2) が混在していることが確認

された。よって、Table 1 に示した硫砒銅鉱中に含まれる 6.21 mass%の Fe は FeS_2 由来であることが考えられる。また、実際に生産される高ヒ素含有銅精鉱を想定し、As 品位が 3 mass%になるよう硫砒銅鉱と黄銅鉱を混合した混合鉱(表内 Mixed ore)を調整し、実験に供した。なお、試料の粉碎にはジョークラッシャーおよび振動ミルを用いた後、ふるい分けによって適宜粒子径を調整した試料を実験に供した。

2.2. 実験手順

2.2.1 浮遊選鉱法

浮選試験はセル容量 250 mL の改良型 MS 浮選機を用いて行った。300 mL ビーカーに一定量の試料を投入し、速やかに所定の pH に調整し、10 分間のコンディショニングを行う。コンディショニングは攪拌機を用いて 600 rpm で攪拌した。10 分経過後、捕収剤を一定量添加し、

さらに 10 分間のコンディショニングを行った。計 20 分間のコンディショニング終了後、スラリーを速やかに浮選セルに移し替え、起泡剤を添加し、浮選試験を行った。浮選により得られた浮鉱産物（以下、浮鉱）と沈鉱産物（以下、沈鉱）は乾燥後、鉱物組成を X 線回折分析（リガク製 RINT-2200）（XRD）で解析し、化学組成は溶解処理後、ICP 発光分光分析装置（SII ナノテクノロジー株 SPS-5500）（ICP-OES）で分析した。

2.2.2 アルカリ浸出法

蒸留水に水酸化ナトリウム（NaHS 70%含有、ナカライテスク株製）、水酸化ナトリウム（NaOH 97%含有、ナカライテスク株製）をそれぞれ所定量添加した 100 mL の溶液（浸出液）をテフロンビーカーに投入する。テフロンビーカーは水浴または油浴に浸し、加熱することで浸出液の温度を調整した。水浴の加熱および浸出液の攪拌にはホットスターラーを使用し、液温が所定の温度で安定したところで、鉱石試料を投入し浸出開始とした。主な浸出条件は、浸出液を 100 mL に固定し、浸出温度 30～90℃、固液（パルプ）濃度は 100 または 500 g/L、NaHS および NaOH 添加濃度は 100～200 g/L の範囲を基準としヒ素の浸出挙動を調べた。なお、浸出開始から所定時間が経過した後、固液分離を行い浸出液と浸出残渣を分離回収した。濾液は希釈後に ICP を用いて定量分析し、浸出残渣は王水溶解等の必要な前処理後に同じく定量評価することで浸出率あるいは残渣中のヒ素、銅、鉄などの含有量を求めた。また、鉄石試料あるいは浸出残渣は XRD により鉱物同定を行った。

2.2.3 沈殿法

浸出液は、硫砒銅鉱のパルプ濃度を適宜調整したアルカリ浸出により、液中のヒ素濃度を 30 g/L 以上、液温は 80～90℃ になるよう調製した。As 沈殿試験では、浸出液を 200 mL テフロンビーカーに再投入し、温度調整あるいは固体硫黄 S⁰（粉末硫黄 ナカライテスク株製）を添加することによってどのような沈殿挙動を示すのか調べた。添加する薬剤は、液中のヒ素濃度に対し、固体硫黄が重量比で 0～1 となるように投入した。浸出直後の液温が 80～90℃ であることから固体硫黄を添加する際は 90℃ を保持し、マグネティックスターラーで 1 時間攪拌を続けた後、氷浴中での冷却操作によって浸出液を 30℃ 付近まで急冷させた。この際、析出時間を 3～5 時間保持した上で濾過を行い、析出した固形物と濾液（浸出液）の回収を行った。固形物は乾燥後に XRD で鉱物同定し、濾液は ICP-OES により定量分析を行った。

2.2.4 高温高压浸出法

予察的な試験結果より、大気圧条件下で硫砒銅鉱を浸出することは困難であったことから、本実験では高温高压条件を付与できるオートクレーブを用いて実験を行

った。試料 5 g と浸出剤 50 mL を容量 200 mL のオートクレーブに投入後、密閉状態にて加熱を行った。目的温度に達した後、条件によって酸素を加圧供給し浸出試験を行った。浸出剤は、硫酸(H₂SO₄)、硫酸鉄(III)(Fe₂(SO₄)₃)を使用したほか、条件によっては塩化ナトリウム(NaCl)を添加し実験を行った。また、浸出温度は 160℃、攪拌速度は 750 rpm、パルプ濃度は 100 g/L に固定して実験を行った。

2.2.5 焙焼法

試料をアルミナボートに 5 g 量り取り、電気炉内に予め設置した石英反応管の中央部に挿入する。その後、反応管に N₂ ガスを 300 mL/min で流入させ、反応管内の雰囲気を制御した。揮発試験は 15 min 間 50℃ 予熱してから、所定温度（500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200℃）で、一定時間（15～60 min）保持した。

揮発試験終了後、炉内を室温まで冷却し、アルミナボートごとの試料重量を秤量した。ボート内に残留した揮発残渣の一部は王水で溶解し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES, SPS5500, SII 製）を用いて残渣中の各金属の定量分析を行った。また、試料の焙焼前後の鉱物同定は X 線回折（XRD, RINT-2200, RIGAKU 製）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 浮選を用いた硫砒銅鉱と黄銅鉱の分離試験

混合鉱からの硫砒銅鉱の黄銅鉱の分離性を調査するため、浮選における両者の浮遊挙動を調査した。浮選時間による各鉱物の回収率（浮上率）の変化を Fig. 2 に示す。浮選条件は、pH 4、PAX 添加量 100 g/t、DOW froth

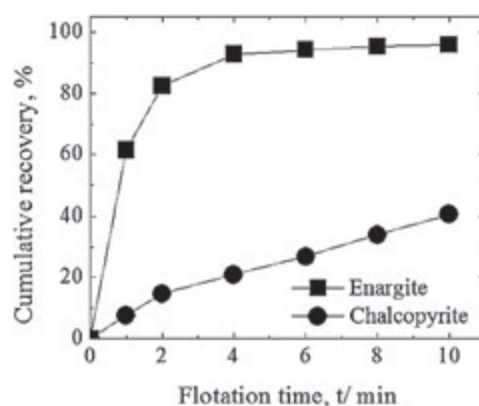


Fig.2 Recovery of enargite and chalcopyrite on flotation as a function of flotation time.

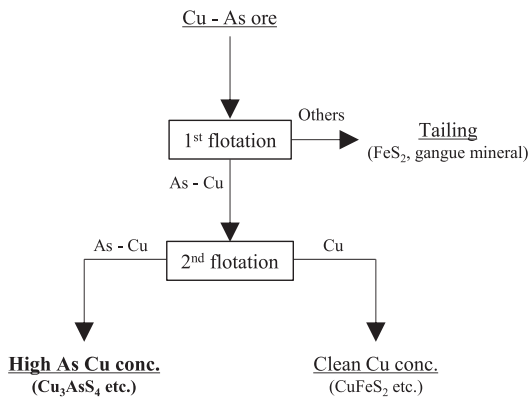


Fig. 3 Process design of separation of As bearing mineral by flotation.

250 添加量 200 g/t で行った。硫砒銅鉱は、初めの 4 分で 90 % 以上が浮上し、その後回収率に大きな変化は見られなかった。一方、黄銅鉱は、回収率が徐々に増加し、10 分の浮選で 40 % の黄銅鉱が浮上した。以上の結果より、短時間の浮選での分離性は確認されたものの、浮選時間の増加に伴い、硫砒銅鉱と黄銅鉱の分離性は低下することがわかった。また **Fig. 3** に示す通り、浮選による分離では、幾つかの処理フローが考えられるが、仮にヒ素を含む銅鉱石を選択的に分離できたとしても、一部の Cu はヒ素鉱物に付随する形で高ヒ素精鉱として分離されることとなる。銅資源を効率的に利用するためには、この高ヒ素精鉱の処理方法についても検討が必要である。

3.2 アルカリ浸出試験および沈殿法を用いた銅鉱石からの不純物選択分離試験

高ヒ素含有鉱石から As を選択的に浸出除去する方法としてアルカリ浸出法に着目し、水硫化ナトリウム (NaHS) と水酸化ナトリウム (NaOH) を用いた硫砒銅鉱の浸出試験を行った。浸出結果を **Fig. 4** に示す。パルプ濃度 500 g/L、浸出温度 80℃、NaOH および NaHS 濃度 100g/L の条件で浸出を行うと、6 時間で 95 % 以上の As が浸出され、As を 40 g/L 以上含む浸出液が得られた。また、浸出残渣の X 線回折結果から、鉱石に含まれる Cu は、CuS または Cu₂S の沈殿として 99% 以上回収でき、投入前に 17% 程度であった Cu 品位が 30% 程度まで上昇した。さらに、アルカリ浸出により得られた As を含むアルカリ溶液 (浸出液) からの As の除去を目的に、温度調整や固体硫黄 (S⁰) 添加による As の析出分離を試みた。液中 As 濃度約 40 g/L、液温 80℃ の浸出液に、S⁰ を添加し、氷浴を用いて 30℃ まで急冷することで約 60% の As を Na₃AsS₄ として析出分離することが可能であった。また、As を分離除去した後の溶液は、高アルカリを保っているため、浸出剤として再度利用することが可能であ

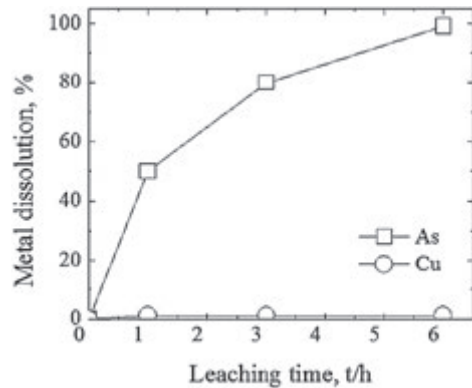


Fig. 4 Leaching behavior of enargite ore at 500 g/L pulp density in 100 g/L NaHS and 100 g/L NaOH solution. Slurry temperature was fixed at 80 °C and stirred continuously at 500 rpm.

る。以上の結果から、アルカリ浸出による鉱石中の As の選択的な浸出と浸出後液に含まれる As の析出分離の可能性を明らかにした。

また、ヒ素とアンチモンを含む四面銅鉱に適用した結果を **Fig. 5** に示す。実験条件は、浸出温度 90℃、NaOH 濃度 100 g/L、パルプ濃度 100 g/L、浸出時間 6 時間とした。NaHS 濃度 200 g/L では As および Sb の浸出率は十分に上がらず、今回の条件では両者とも 40% 程度に留まることがわかった。一方、NaHS 濃度が 400 g/L になると、As および Sb の浸出率は増加し、約 90% の As および Sb を浸出できた。このことから、NaHS 濃度の増加に伴い、両者の浸出率が上昇すると考えられる。600 g/L の

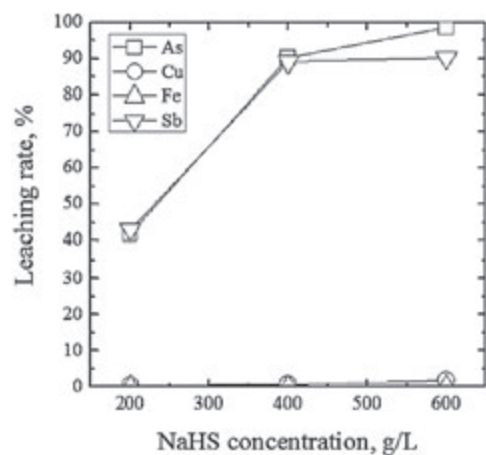


Fig. 5 Dissolution of Sb and As from tetrahedrite-tennantite sample leached for 6 h at 95 °C and at different NaHS concentrations. (Temperature 90 °C, Leaching time 6 h, Pulp density 100 g/L and NaOH: 100 g/L).

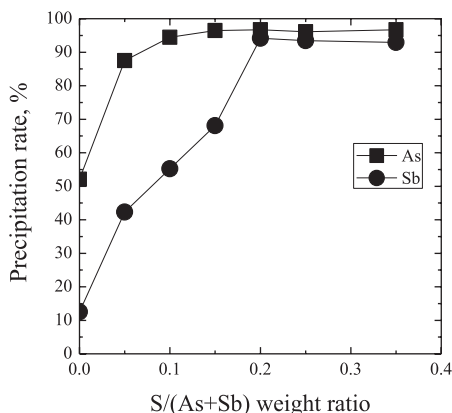


Fig. 6 Effect of sulfur addition on the removal efficiency of arsenic/antimony dissolved in solution during precipitation.

NaHS を添加すると、As の浸出率はさらに増加し、96% の As を浸出分離することが可能であった。NaHS 濃度 600 g/L の浸出条件により得られた浸出残渣中の As と Sb 品位は各々 0.05 mass%、0.11 mass% であり、Cu 品位は 23% まで増加することを確認した。加えて、四面銅鉱のアルカリ浸出液に対し、固体硫黄 S⁰ を添加して沈殿処理を適用すると、As、Sb ともにナトリウム塩として沈殿することを確認した。また、S⁰ の添加量によって As と Sb の沈殿挙動が異なることから、2 段階処理を行うことで As と Sb を分離回収できる可能性が示唆された。(Fig. 6)

3.3 高温高压浸出による硫砷銅鉱からの Cu 浸出と As の固定化

高ヒ素含有銅鉱石からの Cu 浸出と As の固定化分離を目的に、高温高压条件下における硫砷銅鉱からの Cu と As の浸出挙動を調査した。浸出剤には硫酸および硫酸鉄(III)を用いたほか、塩化ナトリウム(NaCl)を加えることで Cu と As の浸出性にどのような影響を及ぼすのか調べた。各種浸出剤を用いた場合の浸出結果を Fig. 7 に示す。浸出条件は、浸出剤濃度 0.1 mol/L (M)、浸出温度 160 °C、浸出時間 60 min、酸素加圧によりオートクレープの内圧を 1 MPa に調節し浸出を行った。硫酸を用いた場合、Cu と As の浸出率は 25% 程度と低く、両者の分離性は確認されなかった。一方、浸出剤に硫酸鉄(III)を用いると、Cu の浸出率は 66% まで向上し、As の浸出率は 5.8% まで抑制され、Cu と As の分離性を確認した。さらに、既往の研究⁸⁾を参考に塩化ナトリウムを 0.34 M 添加すると、Cu の浸出率は 81%、As の浸出率は 2% となり、両者の分離性がさらに向上した。また、浸出残渣の X 線回折結果 (Fig. 8) より、浸出残渣にはヒ酸鉄

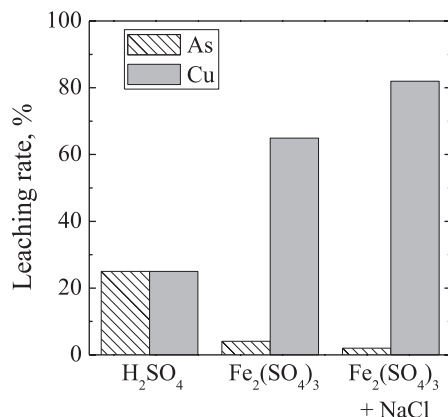


Fig. 7 Effect of leaching reagents for dissolution of Cu from enargite in high pressure oxidation condition.

(Scolodite, FeAsO₄)のピークが確認でき、塩化ナトリウムを添加した場合はナトリウムジャロサイト(Natrojarosite, Na(Fe(OH)₂)₃(SO₄)₂)が確認された。以上の結果から、硫酸鉄(III)と塩化ナトリウムを用いることで Cu の浸出を促進し、As は残渣中に固定化できることが確認された。

3.4 焙焼法による銅鉱石からの不純物除去

高ヒ素含有銅鉱石からの不純物の選択除去法として、焙焼法の可能性を調査した。窒素雰囲気下における As の揮発挙動を Fig. 9 に示す。焙焼温度は 500~1000°C に調整し、60 min 間焙焼した。温度の上昇に伴い As の揮発率は上昇し、700°C で 95% 以上の As が揮発除去できた。一方、Cu の揮発は見られず、鉱石中の Cu 品位は 13.5 mass% から 17.5 mass% に上昇するなど、焙焼による Cu 品位の向上を確認した。また、揮発残渣中の Cu は 700°C で Cu₃AsS₄ から CuS または Cu₂S へ変換することが X 線回折結果から同定された (Fig. 10)。以上の結果から、窒

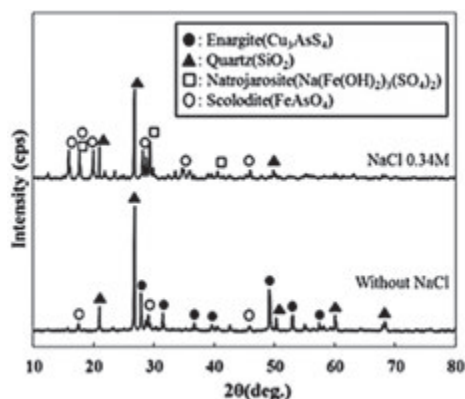


Fig. 8 XRD pattern of leaching residue of high pressure leaching.

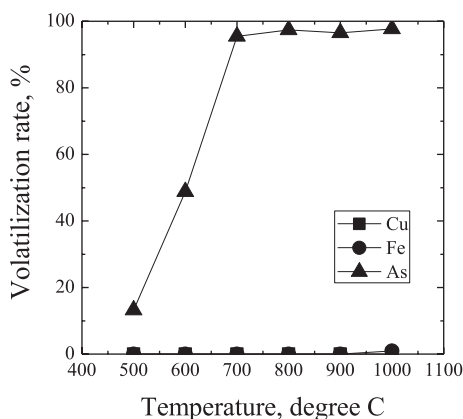


Fig. 9 Volatilization behavior of As, Cu and Fe by roasting with nitrogen gas.

素雰囲気下で 700℃で焙焼することで、硫砒銅鉱中の As を選択的に揮発除去でき、残渣として低ヒ素銅鉱石を回収できる可能性が示唆された。

また、同様の揮発試験を四面銅鉱に対しても行った。結果を Fig. 11 に示す。焙焼温度 600℃まで As の揮発率は 10%以下であったが、焙焼温度 700℃では 95%以上の As が揮発し、残渣中の As 品位は 4.8 mass%から 0.25 mass%まで減少した。一方、Sb の場合は、焙焼温度 700℃まで揮発率に変化は見られなかったが、焙焼温度 800℃から、揮発率が上昇する傾向が確認された。最終的に、焙焼温度が 1200℃になると Sb の揮発率は 90%に達し、Sb 品位は 5.6 mass%から 0.75 mass%まで減少した。同時に、残渣中の Cu 品位は、As および Sb の除去によって 18 mass%から 32 mass%まで上昇した。また、Fig. 12 より、700℃での焙焼により As を含む Tennantite のピークが消失し、新たに CuS および Cu₂S のピークを確認した。また、Tetrahedrite のピークは 1200℃では消失し、Tennantite と同様に CuS、Cu₂S に分解したと考えられる。以上の結果より、窒素雰囲気下では 700℃で As、1200℃で Sb の分解が促進し、90%以上が揮発した。この際、As および Sb 品位が低く、Cu 品位が 30 mass%以上の揮発残渣を回収することができた。以上の結果から、As は 700℃、Sb は 1200℃を保持することで、90%以上揮発することを確認した。

4. 結 言

本研究では、ヒ素やアンチモンなどの不純物を含む未利用銅鉱石の処理技術の開発を目的に、浮選、アルカリ浸出、高温高压浸出、焙焼法に焦点を当て、銅鉱石から

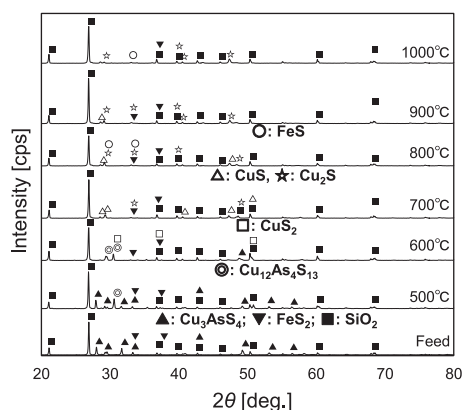


Fig. 10 XRD pattern of roasted residues of enargite.

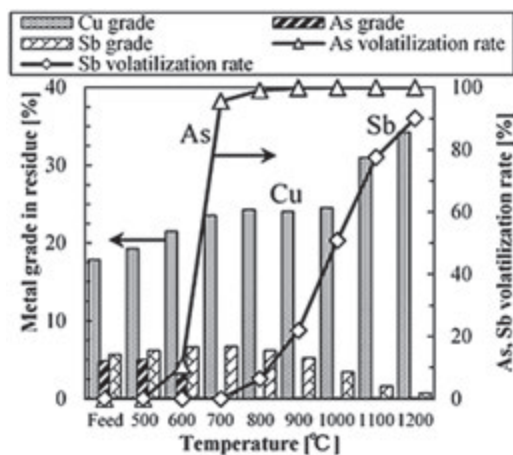


Fig. 11 Volatilization behavior of As, Cu, Sb and Fe by roasting with nitrogen gas.

のヒ素およびアンチモンの分離の可能性を調査した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) pH4、PAX 添加量 100g/t、DOW froth250 添加量 200g/t の条件で浮選を行うことで、硫砒銅鉱を浮鉱として、黄銅鉱を沈鉱として分離できる可能性を見出した。しかしながら、As 精鉱として分離した硫砒銅鉱中にも Cu が含まれることから、Cu の有効利用の観点で見ると技術改善が必要である。
- (2) アルカリ浸出は、銅鉱石に含まれるヒ素およびアンチモンを選択的に浸出できる有効な方法である。条件によっては、両者の浸出率は 90%以上に達するこ

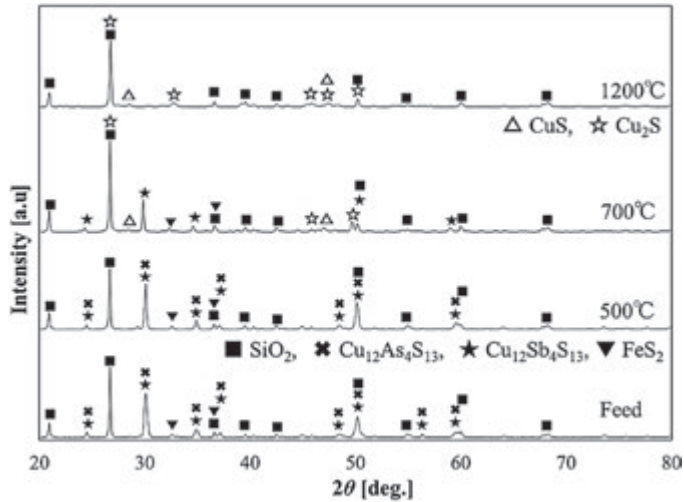


Fig. 12 XRD patterns of residue collected after roasting in nitrogen atmosphere.

とがわかった。また、浸出により得られた溶液 (As・Sb 濃縮液) に対し固体硫黄 (S^0) を添加し、急冷を施すと、溶液に含まれる As および Sb をナトリウム塩として回収可能であった。

- (3) 高温高压浸出では、硫酸鉄 (Ⅲ) を用いて浸出することで、Cu の浸出率は 65% 程度まで上昇し、As の浸出率は 4% に留まるなど、両者の分離性が確認された。また、NaCl を添加することで、Cu の浸出率は 82% まで上昇し、As の浸出率は 2% まで減少した。このことから、Cu を浸出液として効果的に回収できることがわかった。
- (4) 焙焼法では、焙焼温度の上昇に伴い、As と Sb の揮発率が増加し、As は 700°C、Sb は 800°C から分解が促進することを確認した。焙焼試験終了後に回収した揮発残渣中の Cu は主に CuS および Cu_2S などの形態で存在することを確認した。

以上本報告では、不純物を含む銅鉱石への適用が期待される幾つかの鉱物処理技術に着目し、それらの有用性や技術的特徴を明らかにした。銅鉱石に含まれる不純物の問題は、今後深刻化していくことが予想されるが、本研究の成果を発展させることで、資源開発の一助となる新技術の創出が期待される。

謝 辞

本研究を行うにあたり、研究室に所属する大学院生、学生諸氏から多大な協力を得た。ここに記し感謝の意を表する。

参考文献

- 1) Kobutushigen material flow, Chapter 44 As, JOGMEC. (2012)
- 2) G. D. Senior, P. J. Guy and W. J. Bruckard: International Journal of Mineral Processing, **81**, pp. 5–26(2006).
- 3) L. K. Smith and W. J. Bruckard: International Journal of Mineral Processing, **84**, pp. 15–24(2007).
- 4) W. J. Bruckard, I. Kyriakidis and J. T. Woodcock: International Journal of Mineral Processing, **84**, 24–32(2007).
- 5) P. Lattanzi, S. Da Pelo, E. Musu, D. Atzei, B. Elsener, M. Fantauzzi and A. Rossi: Enargite oxidation: A review, Earth Science Review, **86**, pp. 62–88(2008).
- 6) A. Lopez Valdivieso, A. A. Sanchez Lopez, C. Ojeda Escamilla and M. C. Fuerstenau: International Journal of Mineral Processing, **81**, pp. 27–34 (2006).
- 7) H. Guo and W. T. Yen: Minerals Engineering, **15**, pp. 405–414(2002).
- 8) M.C. Ruiz, M.V. Vera, R. Padilla : Hydrometallurgy **105**, pp. 290–295(2011).

山口大学における分離工学研究¹

鈴木 祐麻^{2*}・新苗 正和²

Separation Technologies Research in Yamaguchi University

Tasuma SUZUKI*, Masakazu NIINAE

Division of Construction and Environmental Engineering,
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

Abstract

The work of our research group (Resources and environmental system laboratory) is in the area of environmental system engineering and resources recycling engineering based on separation technologies. Current research interests include various soil/groundwater remediation processes (e.g., electrokinetics, immobilization) and filtration-based water treatment technologies capable of providing an effective barrier for various contaminants. Our research group is also developing recycling systems, with a special emphasis on solvent extraction and crystallization processes, for valuable metals from secondary resources such as spent lithium-ion rechargeable batteries and spent hydrosulfurization catalysts. Among current research interests identified above, this paper focuses on electrokinetics, and the principle and recent progresses in this field are described using the data obtained in our research group.

キーワード: 分離工学; 環境修復; 資源循環; 土壌汚染; 動電学的手法

Key words: Separation engineering, Environmental remediation, Resource recycling, Soil contamination, Electrokinetics

1. 資源環境システム学研究室の研究テーマ

筆者は山口大学大学院創成科学研究科建設環境系専攻に所属しており、担当学科は工学部循環環境工学科である。このことからわかるように、山口大学では「(資源)循環」や「環境」に関連した研究が多くの教員・学生により多角的に行われている。その中でも、筆者の研究室「資源環境システム学研究室」は分離技術をベースとした環境修復と資源循環に関する研究を鋭意行っており、現在の中心テーマは「動電学的浄化処理¹⁻¹⁰および不溶化処理¹¹⁻¹⁵による汚染土壌の原位置処理」、「膜処理¹⁶⁻²¹を中心とする種々の水処理²²⁻²⁵」、そして「リチウムイオン二次電池²⁶⁻²⁹や

脱硫廃触媒³⁰⁻³³などの未使用資源や二次資源からのレアメタルの分離・回収」の3テーマである。それぞれの研究テーマにおける近年の研究成果の詳細は、上記した文献を参考されたい。本発表では、これらの研究テーマから汚染土壌の原位置浄化技術として着目されている動電学的手法に焦点を当て、動電学的手法の浄化原理および筆者が行ってきた近年の研究例を紹介しつつ、他の浄化技術に比べて優れた点を多く有する本手法が今後より広く実用化されるために解決すべき課題を概説する。

2. 動電学的手法による土壌・地下水浄化

2.1 汚染土壌処理技術における動電学的手法の位置づけ

2003年に施行され、約7年運用されてきた土壌汚染対策法が2010年4月に改正された。この法律による汚染土壌対策の基本コンセプトは「摂取経路の遮

¹ 平成28年6月23日 本会第135回学術講演会において発表

² 山口大学大学院創成科学研究科建設環境系専攻

* tsuzuki@yamaguchi-u.ac.jp

平成28年5月2日受理

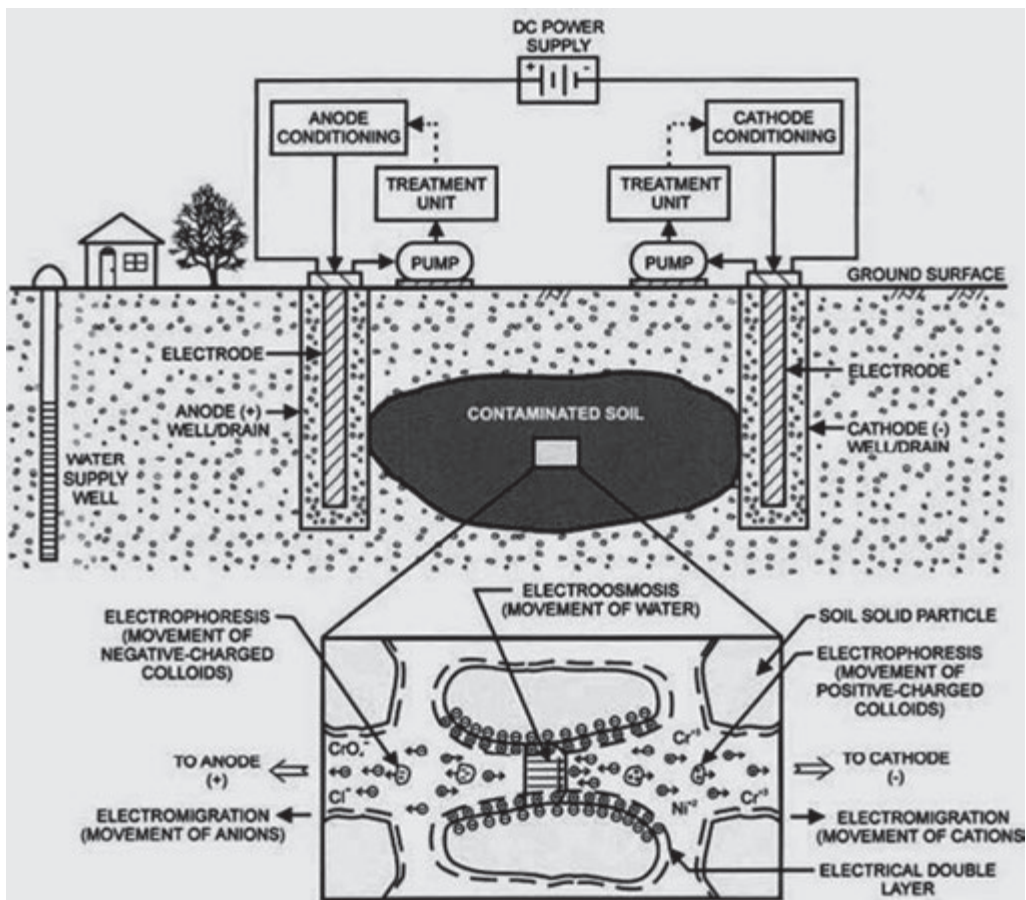


Fig. 1 Schematic of in-situ electrokinetic remediation system ³⁵

断」であり、盛土措置や原位置封じ込め措置はこの基本コンセプトを満たすものである。しかし、「汚染物質がそこに残っている」という事実は社会的には受け入れられ難く、結果として汚染土壌を掘削して良質な土壌を埋め戻す掘削除去法が現在の汚染土壌対策の中心となっている³⁴。ただし、掘削除去法は良質な埋め戻し材を多く必要とするなど問題点も多く、軽度の汚染サイトに対しても掘削除去法を適用することは経済的合理性からも望ましくないことが指摘されている³⁴。

動電学的手法は難透水性の土壌を原位置で浄化することができる唯一の既存技術と位置づけられており、軽度の汚染サイトに対して掘削除去法に変わる汚染物質除去技術として 1980 年代頃から精力的な研究が行われてきた。しかし、30 年以上が経った今日でも、企業が実用化した例はいくつか報告されているものの、浄化技術として社会的な高い評価が得られるには至っていないのが現状である。

2.2 動電学的手法の浄化原理

動電学的手法とは、汚染土壌に電圧を印加し、イオン移動や電気浸透流といった界面動電現象を誘起することで汚染物質を土壌から移動除去する技術である (Fig.1)。対象汚染物質が非イオン性物質の場合は電気浸透流が唯一の移動機構となるが、イオン性物質が対象の場合はその主な移動機構はイオン移動であり、鉛(Pb^{2+})に代表されるカチオン性の汚染物質は陰極方向へ、ヒ素(V)($HAsO_4^{2-}$)に代表されるアニオン性の汚染物質は陽極方向へ移動する。動電学的手法の最大の特徴としては、間隙水の流れと共に汚染物質を移動するのではなく界面動電現象により汚染物質を移動することから、ソイルフラッシング法などでは浄化できない難透水性の土壌にも適用可能であることが挙げられる。

2.3 動電学的手法における浄化効率の向上に向けた研究例

前節で述べた動電学的手法の原理を踏まえ、動電学

的手法が有するポテンシャルを最大限に引き出すべく、浄化効率の向上（浄化時間の短縮あるいは消費電力の削減）を目指した種々の研究が行われている。また、他の処理プロセスとの組み合わせによる新しい処理システムも構築されている。本節では、筆者の研究室で得た研究成果を用いながら、当該分野における近年の進展を紹介する。

2.3.1 汚染物質の間隙水中への溶解促進 イオン移動および電気浸透流により移動されるのは土壌間隙水に溶存した汚染物質のみであり、土壌粒子に収着した汚染物質は移動しない。つまり、対象汚染物質を土壌粒子から脱着させること（間隙水中へ溶解させること）が浄化時間の短縮には不可欠である。日本において土壌汚染報告件数が最も多い鉛³⁶を例として考えると、中性から弱アルカリ領域における鉛の溶解度は非常に低く、イオン交換態、炭酸塩態、酸化物態、有機物態といった様々な形態で土壌に収着している。その結果、土壌を中性付近(pH6-8)に保った条件下で処理を行っても鉛はほぼ移動しない^{7,9}。このことを踏まえ、鉛を代表とするカチオン系の重金属を対象とする場合には、対象重金属の水溶解度を上昇させるべく、陽極における水の電気分解により発生した酸あるいは外部から酸を陽極井戸に添加することで陽極側から徐々に土壌を酸性化することが一般的である¹⁰。

しかし、土壌を長時間酸に晒すことによりカオリナイトなどの土壌構成成分の一部は溶解・非晶質化するため³⁷⁻³⁹、土壌の強い酸性化は土壌特性の変化や土壌機能の低下の観点から望ましくない。このことを踏まえ、近年では、浄化処理完了後も土壌中に長時間残存する恐れが少ない生分解性のキレート剤を陰極液に使用し、負電荷を有する生分解性キレート剤を陽極側にイオン移動させながら、鉛とキレート剤の錯形成反応を用いることで中性領域にて鉛の水溶解性を高める取組みが行われている。使用したキレート剤として最も多くの報告例があるのがエチレンジアミン四酢酸（EDTA）⁴⁰⁻⁴²であるが、生分解性が低い EDTA を用いた場合は浄化後の不溶化処理が困難となる（「2.4 今後の課題」参照）。このことを踏まえ、我々は EDTA より生分解性が高い[S, S]-エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸（[S, S]-EDDS）^{3,7} および L-グルタミン酸二酢酸（GLDA）³ を動電学的手法に適用し、これらのキレート剤を陰極液として用いることにより中性領域にて鉛汚染土壌を浄化できることを報告している。[S, S]-EDDS を用いて人工鉛汚染土壌を処理した結果の一例⁷を Fig.2 に示す。Fig.2 に示した鉛の初期相対濃度より、陰極側の土壌では鉛の浄化が進行していることがわかる（浄化が進行している土壌セクションを

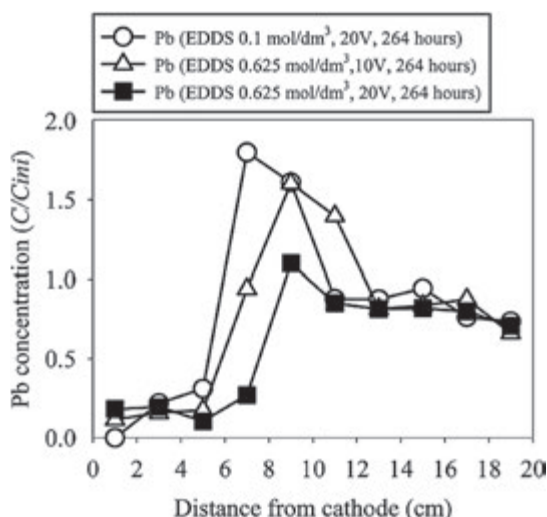


Fig.2 Influence of the [S,S]-EDDS concentration and the applied voltage on the lead remediation efficiencies⁷. The pH in both cathode and anode reservoirs was maintained at 6.8. The applied voltage was 20 V (1 V/cm), and the total energization time was 264 hours. The initial pH value of the contaminated soil was 6.8.

以後土壌セクション A と呼ぶ)。土壌の pH を中性領域に保った場合では、[S,S]-EDDS 無しには鉛は移動しない^{7,9}。つまり、Fig.2 に示した鉛の移動および陰極側の土壌セクションの浄化は、[S,S]-EDDS が陰極槽から陽極側にイオン移動する過程で鉛と錯体を形成し、鉛の見かけ上水溶解性を高めたことが要因である。また、土壌セクション A の陽極側に位置するセクション（土壌セクション B）では鉛の初期相対濃度が 1 以上となっており、さらにその陽極側に位置する土壌セクション（土壌セクション C）では鉛の初期相対濃度がほぼ 1 である（鉛が移動していない）ことから、土壌セクション B に元々存在していた鉛は通電中も陽極方向へ移動しておらず、土壌セクション A から移動した鉛が加わることで鉛濃度が初期濃度より高くなったことがわかる。さらに、陰極液の [S,S]-EDDS 濃度あるいは印加電圧を高くすることにより [S,S]-EDDS がより陽極側にまでイオン移動し、その結果、より広い範囲の土壌が浄化されていることがわかる。

2.3.2 電極配列の最適化 引き続き鉛を代表とするカチオン系の重金属を例に話を続けると、電極配列は土壌が酸性化される効率、そして浄化効率に影響を与える重要な操作因子である。電極配列が重金属の浄化効率に与える影響を包括的に検討した実験報告例は少ない。そこで我々は、数値解析を用いた検討を行

い、陰極を中心に陽極を三角形、四角形、および六角形の多角的構造に配置する方が、並列型の電極配置よりも迅速に土壤の酸性化が進行することを明らかにした¹。また、電極間距離の影響についても同様の数値解析により検討しており、浄化に要する時間は電極間距離に強く依存し、陽極と陰極の設置距離が長くなるほど浄化に要する時間が長くなることを明らかにしている²。ただし、実際の汚染サイトで浄化を実施する場合には、土壤の浄化効率の面からだけではなく、ボーリングする電極井戸数や使用する電極数など、コスト面も考慮して適切な電極配置を選択する必要がある。

2.3.3 パルス波形電圧を用いた消費電力の削減
イオン移動に選択性は無く、処理条件が決定されれば溶存しているイオンは全てその移動度に比例した速度で移動する。つまり、対象汚染物質のみを選択的にイオン移動することは不可能である。また、この際に非対象汚染物質（ナトリウムイオンや塩化物イオンなどのバックグラウンドイオン）の移動に消費される電力が多いほど対象汚染物質を移動除去する間に消費する電力は多くなり、結果として浄化効率が低下する。この概念は、間隙水中の総イオン量の指標である電気伝導度 EC と対象汚染物質の濃度 C_{cont} の比 $F_{\text{cont}} = C_{\text{cont}} / \text{EC}$ を用いて表現され、 F_{cont} が高い条件で通電を行うことで消費電力が削減できることを意味している⁶。

動電学的手法により汚染物質を土壤から除去する際の律速プロセスは汚染物質の脱着あるいは脱着した汚染物質の移動のどちらかであるが、汚染物質の脱着速度が遅く前者が律速プロセスとなっている場合には、電源 ON と OFF を交互に繰り返すいわゆるパルス波形電圧を適用することで F_{cont} を増加させることができる。これは、電源 OFF の間に汚染物質がゆっくりと間隙水中に溶出する (C_{cont} が増加し) のに対し、電気伝導度 EC の大部分を占めているバックグラウンドイオンについては沈殿溶解反応などの平衡に達するのに時間を要する反応に関与していないため、電源 OFF の間も EC 値が増加しないからである。我々は人工的にヒ素(V)で汚染したカオリナイトを種々の土壤 pH 条件下で浄化処理を行った。そして、陰極槽の pH をコントロールしない場合はパルス波形を適用しても浄化に要する電力の削減効果は得られないものの、土壤 pH を 7.2 に保った条件下では 1 時間 ON:OFF のパルス波形を適用することにより 60% のヒ素(V)を陽極槽にて回収するのに消費した電力を約 40%削減できたことが報告している(Fig.3)⁶。また、カドミウムについても、陰極槽におけるカドミウムの回収に要する電力を大幅に削減することができたこと

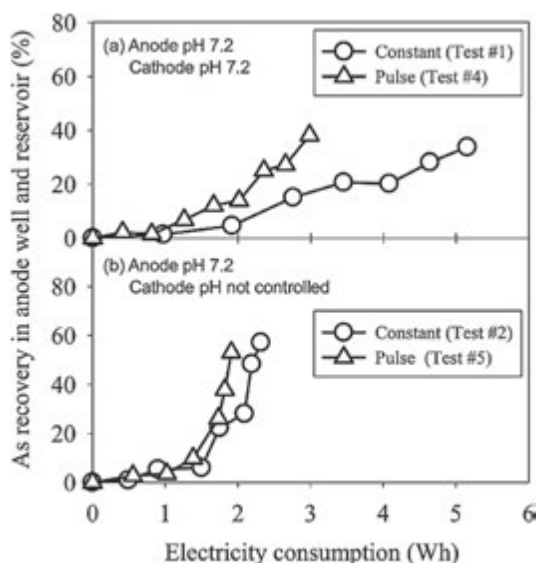


Fig. 3 Relationship between arsenate recovery and electricity consumption under various remediation conditions⁶. Test # in the figure represent the experiment numbers assigned in the original reference⁶.

を報告している⁹。

2.3.4 反応性バリア工法と組み合わせたハイブリッドシステムの構築
反応性バリア工法はメンテナンスの必要性が少なくことやランニングコストが低いなどの長所を有するため、比較的安価な原位置浄化法として数多くの研究例⁴³⁻⁴⁵が報告されている。しかし、難透水性の土壤中では汚染物質の移動性が低いため、従来の反応性バリア工法では高い処理効率は望めない。そこで、筆者の研究室では、動電学的手法と反応性バリア工法を組み合わせたハイブリッドシステムを構築した。この「動電型反応性バリアシステム」では、土壤中の汚染物質の移動を動電学的に促進することで反応性バリアに汚染物質を効率的に供給することができる。さらに、反応性バリア内の反応剤を適切に選択することで汚染物質を分解・低毒化・回収することができる。つまり、「動電型反応性バリアシステム」は、動電学的手法と反応性バリア工法の長所を組み合わせた難透水性の土壤にも適用可能な優れたシステムと考えられる。

筆者は硝酸イオン⁴および六価クロム (Cr(VI))⁸ に対して「動電型反応性バリアシステム」の有効性を実証しているが、ここでは反応性バリア内で Cr(VI) を三価クロム (Cr(III)) として回収することを目的としてラボスケールの実験を行った実験結果を紹介する。反応性バリアに用いる還元剤としては、筆者らの

過去の研究結果⁵に基づいて鉄粉およびマグネタイトを検討した。飽和汚染土壌および未汚染カオリナイトと還元剤を混合することで作製した反応性バリア (PRB) を長さ 20 cm、直径 2 cm の塩ビ製円筒カラムに充填し (Fig.4)、土壌試料が電極槽に漏出するのを防ぐためにカラムの両端を孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターで仕切った後に電極槽に接続した。そして、電極槽の pH を必要に応じて pH スタットにより調節しながら、20V の一定電圧で 5 日間の通電を行った。その後、円筒カラムを 10 のセクションに分割し、pH、Cr(III)、そして Cr(VI) 濃度を測定した。また、電極槽中の Cr(VI) 濃度も測定した。その結果、反応性バリア内の還元剤として鉄粉を用いた場合は、電極槽の pH に関わらず、反応性バリア外で Cr(III) の生成が確認されたものの反応性バリア内で Cr(III) を回収することができなかった。これは、鉄粉の溶解により生成した第一鉄イオンにより反応性バリア外で Cr(VI) が Cr(III) へと還元されたことが要因と考えられる。それに対し、反応性バリア内の還元剤としてマグネタイトを用いた場合は、Cr(VI) の還元反応がマグネタイトの表面でのみ進行するため、反応性バリア外での Cr(III) の生成は無視できる程度であった (Fig.5)。また、反応性バリア内で約 40% の Cr を Cr(III) として回収することができた。しかしその一方で、約 20% の Cr(VI) が反応性バリアを通過して陽極槽で回収されていることがわかる。これは、本研究では 4cm に設定した反応性バリアを Cr(VI) が通過する間に十分な Cr(III) への還元反応が進行しなかったことが原因である。しかし、反応性バリア法を実際の汚染現場に適用する際にはその厚みを数メートルとするのが通常であり、マグネタイトと Cr(VI) の反応時間も本実験より十分長い場合、本研究より高い Cr(III) の回収率が得られると予想される。実際、土壌カラムと陽極槽の間に陽イオン交換膜を導入することで Cr(VI) を陽極槽に溶出さ

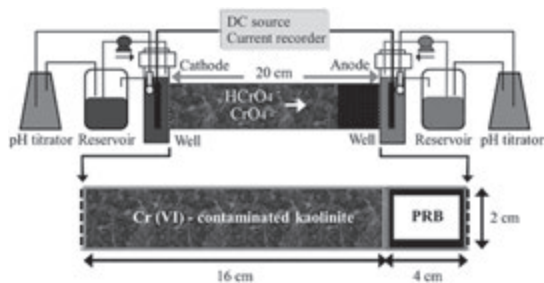


Fig. 4 Schematic diagram of an electrokinetic/permeable reactive barrier hybrid system (EK/PRB) for the recovery of Cr as Cr(III) from Cr(VI)-contaminated kaolinite⁸.

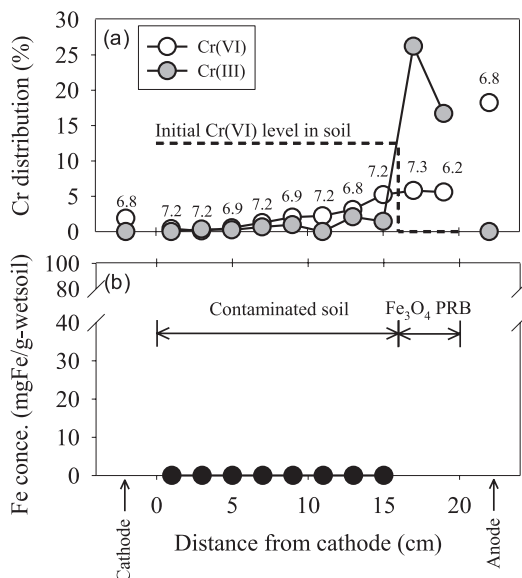


Fig.5 Experimental results for the remediation of Cr(VI)-contaminated soils with the EK/Fe₃O₄ PRB system⁸. The fraction of Fe₃O₄ in PRB was 50 wt.%. The pH in both cathode and anode reservoirs was maintained at 6.8. The applied voltage was 20 V (1 V/cm), and the total energization time was 120 hours. The initial pH value of the Cr(VI)-contaminated soil was 6.8. (a) Distribution of Cr and in the soil and cathode/anode wells. The soil pH values after the experiment are shown beside the data points. (b) Fe concentration profile in the soil after the experiment.

せることなく反応性バリア内に留まるようにした条件下では約 70% の Cr が Cr(III) として反応性バリア内で回収できた。

2.4 今後の課題

動電学的手法は難透水性の土壌を原位置で浄化することができる唯一の既存技術と位置づけられており、今後も更なる研究開発が継続して行われると考えられる。しかしその一方で、動電学的手法が実際の汚染サイトの浄化に幅広く用いられるためには、解決しておかなければならない課題が多かれ少なかれ存在するのも事実である。例えば、動電学的手法では土壌粒子からの汚染物質の脱着が促進する条件下で処理が行われるため、浄化終了後の土壌は汚染物質が非常に溶出しやすい環境となっている。つまり、動電学的手法を用いて含有基準を満たすレベルにまで浄化を行った後は、溶出量基準を満たすための不溶化処理が別途必要となることが多い。汚染物質はその化学的特徴により効果的に不溶化される条件が大きく異なる。よって、特に混合汚染が起こっている土壌に対

象としている場合は、一部の汚染物質に負の不溶化効果を与えないよう不溶化処理の方法を決定する際には十分な注意が必要である。また、ベントナイトのような高い永久荷電を有する土壌が鉛などのカチオン系の重金属で汚染されている場合は、重金属の脱着効率が悪く、その結果、カオリナイトのような低い永久荷電を有する土壌に比べて浄化効率が低下することが知られている。このように、他の処理方法と同様に動電学的手法にも短所（限界）はある。今後、浄化効率の向上を目指すことが重要な研究課題であることは言うまでもない。しかし、動電学的手法の原理を正しく理解することで本手法の長所と短所を的確に見極め、汚染土壌の性質を踏まえたうえで本手法を適用することがベストな選択かどうかを正しく判断することも、本手法の実用化には不可欠な要素である。

参考文献

1. M. Niinae, Y. Aoki, K. Aoki: Resources Processing, **52**, 3, pp.136-144 (2005)
2. M. Niinae, Y. Aoki, K. Aoki: Resources Processing, **53**, 4, pp.178-184 (2006)
3. M. Niinae, T. Suzuki, T. Koga, M. Adachi, T. Akita, M. Ohta: Resources Processing, **58**, 3, pp.114-119 (2011)
4. T. Suzuki, Y. Oyama, M. Moribe, M. Niinae: Water Research, **46**, pp.772-778 (2012)
5. T. Suzuki, M. Moribe, K. Moriwaki, M. Niinae: Journal of MMIJ, **129**, 1, pp.36-41 (2013)
6. T. Suzuki, M. Moribe, Y. Okabe, M. Niinae: Journal of Hazardous Materials, **254-255**, pp. 310-317 (2013)
7. T. Suzuki, M. Niinae, T. Koga, T. Akita, M. Ohta, T. Choso: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **440**, pp. 145-150 (2014)
8. T. Suzuki, K. Kawai, M. Moribe, M. Niinae: Journal of Hazardous Materials, **278** pp. 297-303 (2014)
9. T. Suzuki, Y. Nishibayashi, K. Kawai, Y. Oyama, M. Niinae: Journal of MMIJ, **130**, 2, pp.522-526 (2014)
10. T. Suzuki, K. Kawai, Y. Nishibayashi, Y. Oyama, M. Niinae: Resources Processing, **62**, 2, pp.63-68 (2015)
11. T. Suzuki, A. Nakamura, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii, Y. Tasaka: Chemical Engineering Journal, **232**, pp.380-387 (2013)
12. T. Suzuki, A. Nakamura, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii, Y. Tasaka: Chemical Engineering Journal, **233**, pp.176-184 (2013)
13. T. Suzuki, A. Nakamura, H. Katasyama, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii, Y. Tasaka: Journal of MMIJ, **129**, 10, pp.650-656 (2013)
14. T. Suzuki, F. Nakahara, T. Kawamoto, M. Niinae: Journal of Hazardous Materials, **300**, pp. 680-687 (2015)
15. T. Suzuki, A. Nakamura, F. Nakahara, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii, Y. Tasaka: Resources Processing, **62**, 4, pp.89-97 (2015)
16. T. Suzuki, D. G. Cahill, J. S. Moore, B. J. Mariñas: Resources Processing, **58**, 2, pp.76-80 (2011)
17. T. Suzuki, R. Tanaka, M. Niinae: Journal of MMIJ, **129**, 8, pp.585-590 (2013)
18. T. Suzuki, D. Noor, M. Niinae: Water and Environment Journal, **28**, pp.572-576 (2014)
19. T. Suzuki, D. G. Cahill, B. J. Mariñas: Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, **70**, 2, pp.102-109 (2016)
20. T. Suzuki, B. J. Mariñas: Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, **70**, 2, In printing (2016)
21. T. Suzuki, R. Tanaka, M. Tahara, M. Y. Isamu, M. Niinae, L. Lin, J. Wang, J. Luh, O. Coronell: Water Research, Accepted (2016)
22. T. Suzuki, M. Niinae, Y. Sanada, A. Nakamura, Y. Kouchi: Journal of MMIJ, **128**, 1, pp.27-32 (2011)
23. T. Suzuki, M. Niinae, Y. Sanada: Resources Processing, **59**, 2, pp.73-80 (2012)
24. T. Suzuki, M. Niinae, M. Moribe, Y. Oyama: Chemical Engineering Journal, **183**, pp.271-277 (2012)
25. T. Suzuki, D. Noor, M. Niinae: Resources Processing, **60**, 3, pp.138-144 (2013)
26. M. Niinae, T. Suzuki, T. Nakamura, J. Shibata: Resources Processing, **57**, 4, pp.141-145 (2010)
27. M. Niinae, T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Inoue, J. Shibata: Resources Processing, **59**, 3, pp.131-136 (2012)
28. T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Inoue, M. Niinae, J. Shibata: Separation and Purification Technology, **98**, pp.396-401 (2012)
29. M. Niinae, T. Suzuki, Y. Inoue, H. Saito, J. Shibata: Journal of MMIJ, **130**, 1, pp.16-21 (2014)
30. M. Niinae, T. Suzuki, A. Fuji, N. Matsunaga, J. Shibata: Journal of MMIJ, **128**, 12, pp.633-637 (2012)

31. M. Niinae, T. Suzuki, A. Fuji, N. Matsunaga, J. Shibata: *Resources Processing*, **60**, 3, pp.151-156 (2013)
32. K. Manabe, A. Fuji, T. Suzuki, M. Masakazu, J. Shibata: *Resources Processing*, **61**, 3, pp.170-176 (2014)
33. K. Manabe, T. Suzuki, M. Masakazu, J. Shibata: *Resources Processing*, **62**, 2, pp.51-55 (2015)
34. The Ministry of the Environment Government of Japan, 2008, Retrieved May 1, 2016, from http://www.env.go.jp/water/dojo/sesaku_kondan/index.html
35. K.R. Reddy, *Geotechnical and Geological Engineering*, **28**, pp. 211-221(2011)
36. The Ministry of the Environment Government of Japan, 2015, Retrieved May 1, 2016, from <http://www.env.go.jp/water/report/h27-01/index.html>
37. E. Wieland, W. Stumm: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, pp.3339-3355 (1992)
38. J. Ganor, J. L. Mogollón, A. C. Lasaga: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, pp.1037-1052 (1995)
39. F. J. Huertas, L. Chou, R. Wollast: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, pp.3261-3275 (1999)
40. H. E. Allen, P. H. Chen: *Environmental Progress*, **12**, pp.284-293 (1993)
41. A. T. Yeung, C. N. Hsu, R. M. Menon: *Journal of Geotechnical Engineering*, **122**, pp.666-673 (1996)
42. K.R. Reddy, S. Danda, R. E. Saichek: *Journal of Environmental Engineering*, **130**, pp.1357-1366 (2004)
43. A. D. Henderson, A. H. Demond: *Environmental Engineering Science*, **24**, pp.401-423(2007)
44. A. B. Cundy, L. Hopkinson, R. L. Whitby: *Science of the Total Environment*, **400**, pp.42-51(2008)
45. R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaren, R. Naidu, R: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **14**, pp.145-156(2008)

早稲田大学における分離工学研究¹

所 千晴^{2*}・大和田 秀二²

Separation Technologies Research in Waseda University

Chiharu TOKORO^{2*}, Shuji OWADA²

Department of Environment Resources Engineering Faculty of Creative Science and Engineering,
Graduate School of Sciences and Technology, Waseda University

Abstract

In Waseda university, researches of separation technologies for resources recycling and environmental purification is mainly conducted in two laboratories, Owada laboratory and Tokoro laboratory. Recent research activities of these two laboratories are introduced in this paper.

In Owada laboratory, intelligent comminution and physical separation technologies have been developed for establishing energy saving and high performance resources recycling processes especially the recovery of various metals from industrial wastes.

In Tokoro laboratory, separation technologies for wastewater treatment, contaminated soil purification, resources recycling and refractory ore dressing have been studied on the basis of interface engineering, powder technology and solution chemistry. In these studies, we especially attach great importance to detail mechanism investigation using solid analysis and powder simulation.

1. はじめに

早稲田大学創造理工学部環境資源工学科は採鉱学科にルーツを持ち、早稲田大学理工系学部の中で最も歴史の古い学科の1つである。その後、時代の変遷と共に、採鉱・冶金学科、鉱山学科、資源工学科、環境資源工学科と名称を変え、現在は、地球・環境・資源をキーワードに、人類の持続的発展に寄与できる人材の育成に力を注いでいる。

環境資源工学科には、資源科学分野、地殻情報工学分野、開発環境工学分野、資源循環工学分野、素材工学プロセス分野、環境保全工学分野の6専門分野に11研究室が配置されており、本報の主題である分離工学研究は、資源循環工学分野に属する資源循環工学研究室（大和田秀二研究室）と、環境資源処理工学研究室（所千晴研究

室）の2研究室で担当している。本報では、それぞれの研究室における分離工学研究について紹介する。

2. 大和田秀二研究室における分離工学研究

2.1 研究室の概要

当研究室の本年度の構成員は、大和田教授、招聘研究員（学外研究所・企業等）5名、事務補助員2名（所研究室と共通）の8名のスタッフと、博士課程学生（社会人）1名、修士課程学生8名、学部学生6名の総勢23名である。**Fig.1**は、MOUを結んでいるフランス Ecole des mines, Albi-Carmaux を訪問した際の写真である。

研究内容を一言で言えば、資源循環型の持続的社会形成に（技術的に）不可欠な固固分離（粉碎・選別）技術の高効率化を図ることである。粉碎技術はその歴史的な発展の経緯から言えば、微粉碎を如何に行うかが中心に行われてきたが、固固分離の視点から言えば、如何に粗粒段階で単体分離を達成するかが重要な課題となる。すなわち、粉碎机（Crusher）ならぬ単体分離機（Liberator）の構築が望ましい。選別技術については、最近、30年ぶりの革新技術と言われるセンサー選別（Sensor Based

¹ 平成28年6月23日 本会第135回学術講演会において発表

² 早稲田大学理工学術院創造理工学部環境資源工学科
* tokoro@waseda.jp

平成28年5月20日受理



Fig.1 Group photo of members in Owada Laboratory at Ecole des mines, Albi-Carmaux

Sorting)の進展が著しく、これまで確率分離でしかできなかった選別技術の分離効率が格段に向上することができるようになった。本研究室では、上記両技術のさらなる高度化を目指すとともに、それらを各種廃棄物に適用して、各種資源の水平リサイクルの実現を果たすべく検討を行っている。

2. 2 力学的粉碎の高度化

既存の力学的粉碎機においても、単体分離（異相境界面優先破壊）機能を備えたものがあるが、そうした粉碎機の特徴を解析的に明らかにし、その各種廃棄物への適用性を明示することは、今後の単体分離機の開発に向けた第一歩である。ここではその一例として、廃電子機器（WEEE）からのレアメタル濃縮研究について紹介する。

各種レアメタルは電子基板（PCB）上のある特徴的な部品類に濃集しているため、同部品類を PCB 上から非破壊で剥離し相互分離を行えば、レアメタルの濃縮資源として利用することが可能である。例えば Ta は基本的に Ta コンデンサにのみ存在するので、それらを加熱状態でクロスフローシュレッダー（CFS）という破砕機にある条件で投入するとその非破壊剥離が可能となり、のちの粒度調整・物理選別により、高純度の Ta コンデンサを高回収率で得ることができる¹⁻³⁾。ここで開発した知見を基に、JOGMEC 事業にて建設したパイロットプラントを

Fig.2 に示した。加熱にプラント内から出る排熱等を利用すれば、比較的低エネルギーにて Ta コンデンサの非破壊剥離が可能であることが示された。

2. 3 電気パルス粉碎の機構解明

電気パルスによる固体の破壊現象は、20 世紀の中頃にロシアの Tomsk 大学にて発見されたが、その後、わずかの例外を除いてほとんど実用化されないままであった。この現象は、水中に置かれた複合固体粒子に瞬時に電気パルスを与えると、絶縁破壊による電子雪崩が異相境界面に沿って起こり、同境界面が選択的に破壊されて構成成分の単体分離性を向上させるものである。その概念図および PCB 上の IC チップにそれを適用した結果を Fig.3 に示した。当然であるが、電気パルスおよびそれによって生ずる衝撃波は絶縁性・脆性物質のみを破壊するので、金属相はほとんど非破壊の状態でその形状を残したまま他成分と単体分離する。現在、静電場解析・FEM シミュレーションおよび各種基礎実験結果からこの現象の機構解明を行っており、異相境界面上での電子雪崩のみでなく、電極から試料に達する間の水の絶縁破壊で生ずる衝撃波も破壊への寄与率の高いこと、そして、粉碎産物の単体分離性向上の駆動力が異相境界面上の電界および Maxwell 応力であることが分かりつつある⁴⁻⁵⁾。



Fig.2 Pilot plant of cross flow shredder with heating furnace for detaching devices for printed circuit board.

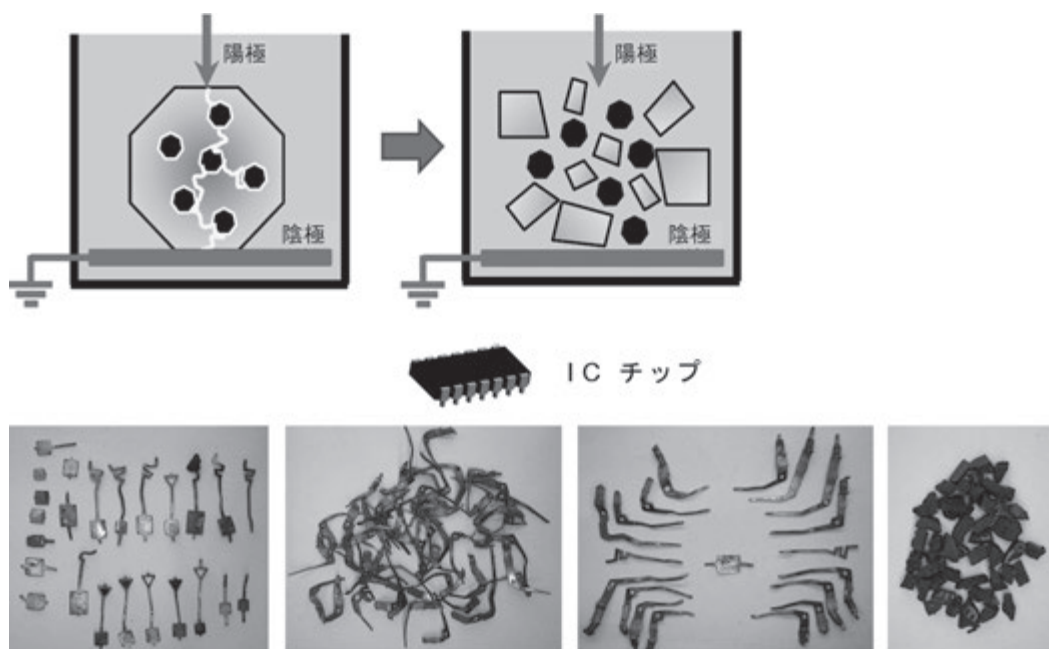


Fig.3 Mechanism of the electrical disintegration (ED) and the ED product of IC chip.

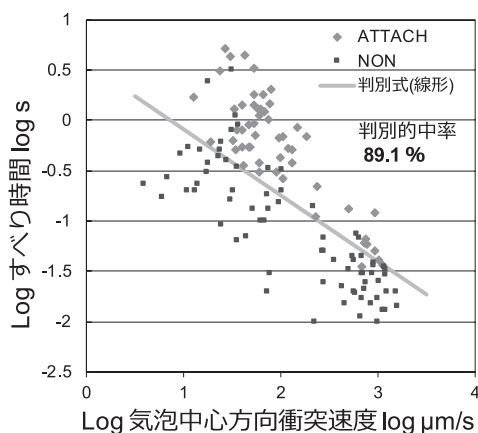
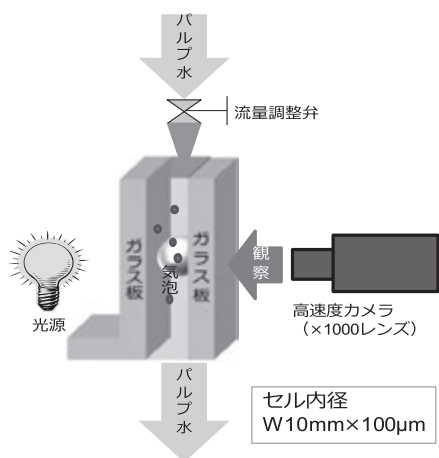


Fig.4 Apparatus for observing adhesion phenomena of fine particles to an air-bubble and the relationship between particle collision velocity and slipping time.

2. 4 マイクロバブル浮選の確率論的研究

鉱石の低品位複雑化、有害成分の微粒子への濃集等々により、微粒子の固固分離技術の重要性が増しつつある。マイクロバブル浮選はその主要技術の一つであるが、微粒子浮選における気泡系の影響や浮選確率論的な検討はその緒についてばかりであり⁹⁾、今後の実用化に向けて重要な課題である。浮選確率は、固体微粒子の気泡との衝突確率、気泡への付着確率、付着した微粒子が回収されるまで脱着しない確率の3つの積で表されるが、これら3確率の気泡サイズの影響については知見に乏しい現状にある。特に粒子と気泡の付着確率については、不明の点が多かったが、当研究室では、気泡上への多くの微粒子の付着状況を高速カメラで観察することにより、その相対速度と付着有無の関係を明らかにし (Fig.4)、付着確率が同相対速度の関数であることを発見した。また、この現象を含めて求めた浮選確率に、浮選機内のバブル流動状態を考慮して補正することにより、従来、実際の浮選現象と整合しないとされてきた浮選確率論の正当性を証明した⁷⁾。

2. 5 センサー選別の高度化および適用拡大

固固分離分野において約30年前ぶりの革新的技術開発と言われるセンサー選別 (ソーティング) 技術は、欧州を中心に進展の速度を速めているが、わが研究室においても、10年ほど前からその開発を進めてきた。まず手始めに、XRT (透過X線)・XRF (蛍光X線) ソータを組み合わせて、各種スクラップアルミ合金混合物からサッシ原料 (6063 アルミ合金) を高度に回収し、その水平リサイクルを実現した (Fig.5)⁸⁻⁹⁾。その後、軽元素合

金成分を含むアルミ合金類に関する相互分離を行うために、基本的にすべての元素分析が可能な LIBS (レーザー誘起ブレイクダウン分光法) を利用して¹⁰⁾、世界で初めて LIBS ソータを組み上げ (Fig.6)、ほぼすべてのアルミ合金類の相互分離を可能とした。これによって、国内における将来にわたるアルミ資源循環の最適化が図られるとともに、ボーキサイトから大量のエネルギーを投入して製造するアルミ合金の大幅な省エネルギーリサイクルプロセスを構築することができた。

3. 所轄研究室における分離工学研究

3. 1 研究室の概要

本研究室の本年度のメンバーは、所教授、松岡助手のほか事務補佐員2名の計4名のスタッフと、博士課程学生1名、修士課程学生17名、学部4年生8名の計26名の学生、合わせて総勢30名である (Fig.7)。「環境浄化・資源循環に寄与する粉体プロセッシング」を合言葉に、選鉱技術を主軸とし各種分離技術の高度化に取り組んでいる。界面工学や粉体工学に学術的な基礎を置き、リサイクリング、廃水処理、汚染土壌浄化、難処理鉱物処理など幅広い研究を行っているが、目標はただ一つ、「いかに少ない環境負荷で、処理困難な対象から金属資源を利活用する技術あるいはプロセスを構築するか」ということである。

当研究室は2007年に発足した若い研究室である。スタッフも若手のため、常に新しいことにチャレンジし続

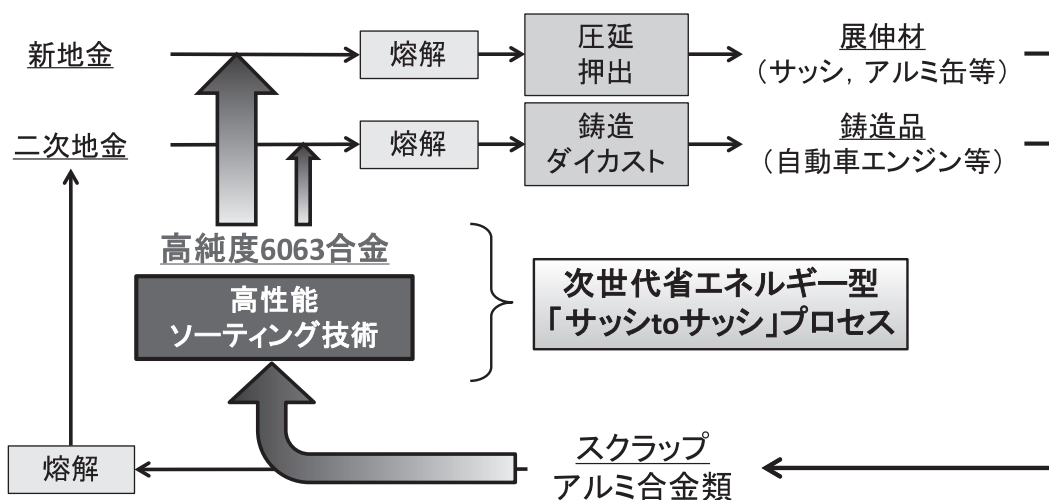


Fig.5 Novel aluminum recycling process by applying advanced sensor based sorting technologies.



Fig.6 The first LIBS sorter developed in the world.

ける姿勢を大切にしている。

産学との研究連携も積極的に行っており、多くの学生が企業との共同研究に関係している。国内外への学会参加も活発であり、修士学生にはインターンシップへの参加も推奨している。研究室での研究活動に加え、これら

社会の先輩とのディスカッションを通して、学生は大きく成長するようである。

また、当研究室は急激に国際化が進んでおり、現在、5名の留学生が所属している。留学生は総じて積極的であり、目的意識も高いことから、日本人学生もよい刺激



Fig.7 Group photo of members in Tokoro laboratory with graduates.

を受けている。海外で活躍する卒業生も増えており、大変嬉しいことである。

以下に近年の研究テーマについて紹介する。

3. 2 有害金属含有廃水の処理

水酸化物の固液界面を反応場とした無機有害元素の処理法について研究を行っている。水酸化第二鉄¹¹⁾や水酸化アルミニウム¹²⁻¹⁵⁾、あるいは水酸化マグネシウム¹⁶⁾といった無機有害元素に高い吸着能を有する水酸化物の固液界面では、静電気的作用によって有害元素が濃縮するため、バルク溶液中では生成し得ない反応が進み、高い処理特性を発現することがある¹⁷⁻¹⁸⁾。当研究室では、この固液界面に特有な反応機構を、収着等温線の作成やゼータ電位測定といった化学工学的手法と、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や XAFS (X-ray Adsorption Fine Structure)、NMR (Nuclear Magnetic Resonance) といった固体分析とを組み合わせることで解明し、高効率な処理法の確立を目指している。

例えば、鉱山廃水等の主要な有害元素の1つであるヒ酸イオン (As(V)) は水酸化第二鉄に対して高い親和性を有することから、水酸化第二鉄共沈法によって除去されることが多いが、共沈プロセスにおける除去機構は必ずしも詳細に明らかにされてこなかったため、これまで過剰な薬剤添加が余剰汚泥の発生につながる場合もあった。

当研究室で水酸化第二鉄共沈プロセスにおける As(V) 不動化機構について詳細に解明した結果、特殊な条件がそろった場合には、溶液中では熱力学的に不飽和な状態であっても非晶質ヒ酸鉄様の表面沈殿が生成し、固体中のヒ鉄比が $\text{As/Fe} = 1$ に至るほど高効率なヒ素の取り込みが達成されることを確認している (Fig.8)¹⁷⁾。

また、表面錯体モデルの改良によりこれらの反応を定量化モデル化し、地球化学コードに組み込むことによって、酸性坑廃水を始めとする無機有害元素を含む廃水処理の長期予測にも役立てている¹⁹⁾。

3. 3 未利用資源からの金属回収

資源回収における粉砕には、単体分離を促進させるための特殊粉砕技術が求められるが、当研究室では使用済み小型家電や2次電池からの有用金属資源回収に適した粉砕技術を検討している。また、近年では、天然鉱石も低品位、高有害元素含有といった難処理化が進んでいることから、熱処理や圧力と組み合わせた粉砕技術や、電気パルス粉砕といった新規単体分離技術の効果を系統的に検討している。これらの検討では、MLA (Mineral Liberation Analysis) 等の固体分析技術を重視し、固体中の鉱物種ごとの鉱物学的特性を詳細に検討することによって、最適な技術あるいはプロセスを構築するという考え方であるプロセスミネラルロジに軸に置いている。例

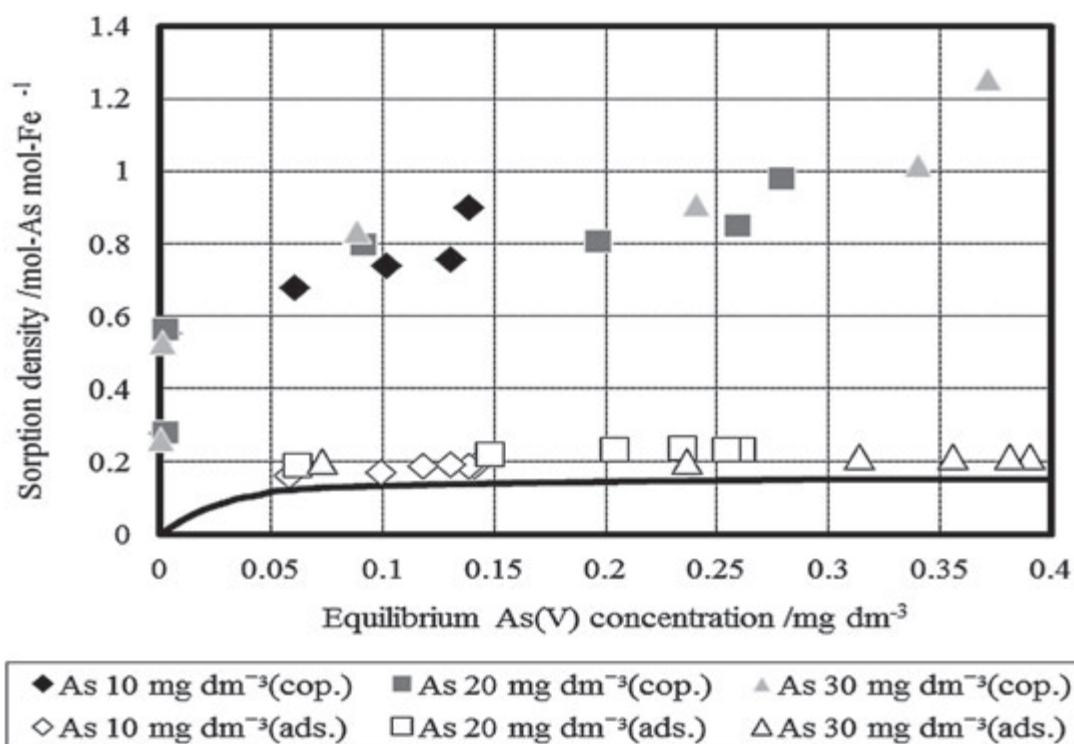


Fig.8 Difference of arsenate removal between co-precipitation process (cop.) and adsorption process (ads.).

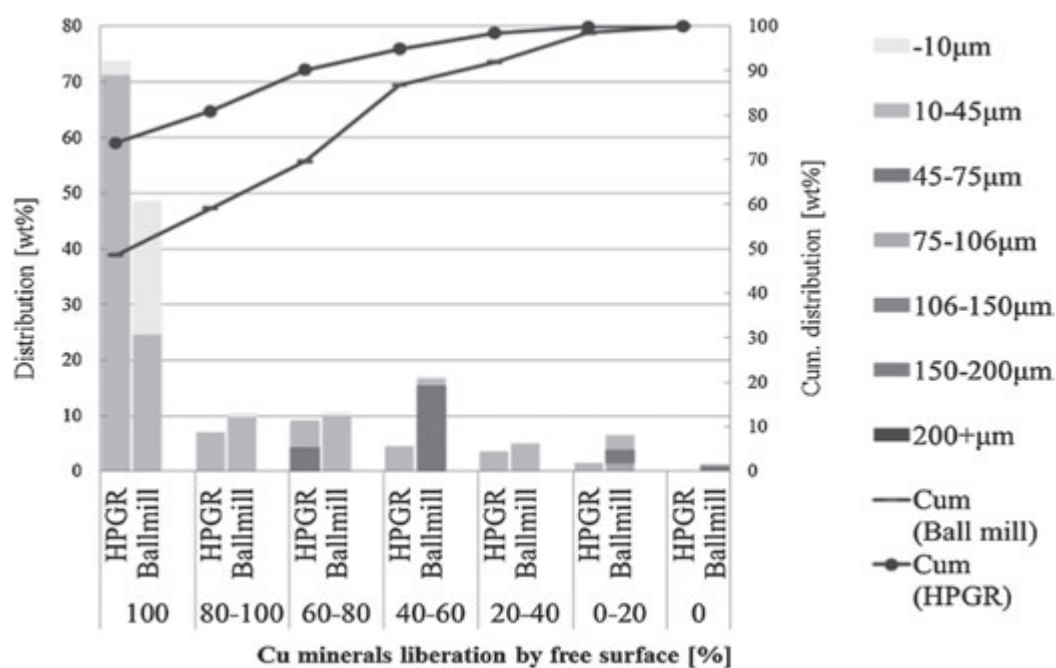


Fig.9 Difference of free surface ratio for Cu minerals between HPGR and ball milling measured by MLA.

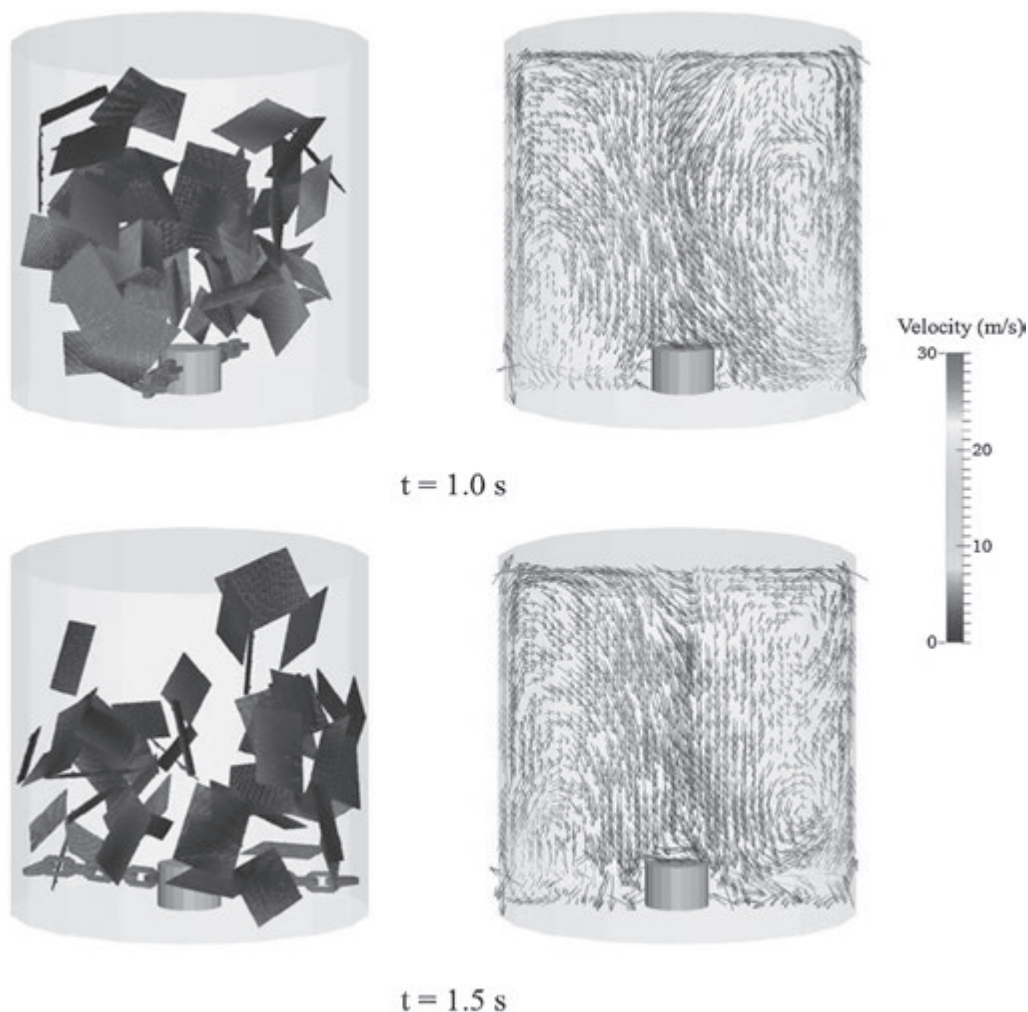


Fig.10 Typical snapshot of PCBs behavior and air flow in drum typed agitation mill obtained by DEM-CFD simulation.

例えば **Fig.9** は、難処理銅鉱石に対して、従来型の粉砕方法であるボールミル粉砕と、HPGR（High Pressure Grinding Roll）を模擬したシリンダ試験をアシスト粉砕として使用した際の銅成分の表面露出率を MLA で調べた結果をまとめたものである。これらのグラフでは、従来法であるボールミルのみの粉砕で得られた結果を棒グラフの右側に示し比較検討できるように工夫しており、各表面露出割合におけるそれぞれの銅鉱物の存在割合を、その鉱物の粒径ごとに色分けして示すことによって、表面露出と粒径との関係を図示している。また図中の折線グラフはその積算分布を示しており、折線グラフが上方に位置するほど、表面露出割合の高い粒子が多いことを示している。本図より、当該難処理銅鉱石に対して、表面露出割合の向上に HPGR が効果を有することを定量的

に把握することが可能である。特に、HPGR を用いた場合には表面露出割合の高い粒子の粒径が大きくなっており、後段の物理選別により適した状態で単体分離が達成されている様子を確認することができる。

離散要素法（Discrete element method、DEM）を用い、粉砕や混合、造粒、分級といった粉体プロセスの装置設計ならびに機構解明に役立っている。DEM シミュレーションは、解析対象粒子の挙動をある程度正確に解析できる手法として注目されているが、計算負荷が高いために取り扱うことのできる粒子数に制限があり、現状では実スケールにおける粉体挙動をそのまま実現するのは困難である。当研究室では、実現象とシミュレーション結果

とをつなぐ定量モデルを構築することによって、DEM シミュレーションを実スケールにおける各種粉体現象に応用するための手法を検討している。

例えば **Fig.10** は、廃電子基板からの tantalum 回収を目的とした部品剥離に適した破碎方法について DEM シミュレーションを用いて解析した例である。この例では、廃電子基板の形状をより正確に再現するために、粒子ベース剛体モデルを導入しているほか、チェーン型攪拌翼によって生じる流体も CFD により解析し、DEM シミュレーションに連成している。本シミュレーションと実験とを比較したところ、部品剥離は主に基板が部品に直接的に衝突することによって達成されていることが確認された²⁰⁻²²⁾。

4. おわりに

早稲田大学にて資源循環および環境浄化に寄与する分離工学研究を行っている大和田研究室および所研究室における近年の研究内容を紹介した。両研究室には 50 名を超えるメンバーが在籍しており、社会との接点を大切にしながら、「固固」および「固液」分離技術の高度化に取り組んでいる。

引用文献

- 1) S.Owada and C.Tokoro: EcoBalance 2014, Inst. LCA Jap., Oct.29, Tsukuba, pp.1-4, 2014.
- 2) S.Owada: Erzmetall, vol.66, no.3, pp.154-160, 2013.
- 3) 大和田秀二, 古賀千香子, 影山創, 所千晴, 白鳥寿一, 湯本徹也: J.MMIJ, vol.128, no.12, pp.626-632, 2012.
- 4) R.Hayashi and S.Owada: Int. Min. Proc. Congr., New Delhi, no.522, pp.01951-01961, 2012.
- 5) R.Hayashi, T.Urabe and S.Owada: "EcoDesign 2011", Kyoto, pp.115-119, 2011.
- 6) S. Owada, E. Matsunaga and N. Kuroki: SDIMI 2013, Miros Island, pp.188-192, 2013.
- 7) 細田幸佑, 大和田秀二: マイクロバブル浮選への浮選確率論の適用可能性, MMIJ 春季大会 (東京), pp.1-6, 2016.
- 8) S.Owada: Erzmetall, vol.66, no.3, pp.154-160, 2013.
- 9) S.Owada: 13th Int. Symp. East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2015), Pattaya, Keynote Lecture, INV, pp.1-6, 2015.
- 10) S.Owada, T.Hatano, R.Togawa, K.Wagatsuma, S.Kashiwakura, and T.Nakamura: Sensor Based Sorting & Control 2016, Aachen, pp.83-92, 2016.
- 11) C.Tokoro, Y.Yatsugi, H.Koga, S.Owada: Environ. Sci. Technol., 44, pp.638-643 (2010).
- 12) D.Haraguchi, C.Tokoro, S.Owada: Journal of MMIJ, 127, pp.26-31 (2011).
- 13) D.Haraguchi, Y.Oda, C.Tokoro, S.Owada: Journal of MMIJ, 127, pp.82-87 (2011).
- 14) C.Tokoro, S.Suzuki, D.Haraguchi, S.Izawa: Materials, 7, pp.1084-1096 (2014).
- 15) C.Tokoro, T.Sakakibara, S.Suzuki: Chemical Engineering Journal, 279, pp.86-92 (2015).
- 16) S.Izawa, M.Maeda, C.Tokoro, K.Sasaki: Journal of MMIJ, 130, pp.155-161 (2014).
- 17) R.Koide, C.Tokoro, S.Murakami, T.Adachi, A.Takahashi: Mine Water Environ, 31, pp.287-296 (2012).
- 18) C.Tokoro: Resources Processing, 62, pp.3-9 (2015).
- 19) C.Tokoro: Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 51, pp.765-771 (2014).
- 20) Y.Tsunazawa, C.Tokoro, S.Owada, M.Sakai, S.Murakami, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 49, pp.201-209 (2012).
- 21) K.Tahara, Y.Tsunazawa, C.Tokoro, S.Owada: Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 51, pp.4-13 (2014).
- 22) Y.Tsunazawa, K.Tahara, K.Hosoda, C.Tokoro, S.Owada: Journal of the Society of Powder Technology, Japan, 51, pp.415-423 (2014).