# 特別

# 固体-液体界面での水分子分布の直接可視化1

# 講演

# 山田 啓文<sup>2</sup>

# Molecular-scale visualization of hydration structures at solid-liquid interfaces

# Hirofumi YAMADA

Department of Electronic Science & Engineering, Kyoto University

#### Abstract

Solid-liquid interfaces play essentially important roles in various physical, chemical and biochemical processes such as crystal growth, microscopic electrode reactions and specific ligand bindings. Investigations of atomic-scale structures and interactions at the solid-liquid interfaces are significantly crucial for understanding these processes. Frequency-modulation atomic force microscopy (FM-AFM) is a powerful technique, which is capable of atomic-scale imaging of a wide variety of material surface even in liquid environments. In addition, since three-dimensional (3D) force mapping method based on FM-AFM has been developed to analyze the 3D nanoscopic space over a sample surface, the method allows us to visualize the hydration structure and the electric double layers at the solid-liquid interface. Here, we report the molecular-scale hydration layers and the surface charge densities on silicate crystal surfaces as well as DNA molecules investigated by 3D force mapping method.

**Key words:** Solid-liquid interface, Electric double layer force, Frequency modulation AFM, 3-dimensional force mapping

#### 1. はじめに

固相と液相の境界である固液界面は、異なる2つの相 の構造対称性の境界であり、同時に異なる物性の境界と なることから、その界面は、特異な構造や物性が出現す る場として際立った特徴を持っている。実際、結晶成長、 触媒反応など種々の化学反応、さらにはさまざまな生体 機能が発現する活性場として重要な役割を担っている。 こうした点から、近年、固液界面における種々の微視的 メカニズムの解明に向けて、さまざまな研究が精力的に 進められている。固液界面においては、水およびイオン の果たす役割が本質的に重要であり、界面上で形成され る水和構造や電気二重層は、上記活性場の発現に直接的 に関わっている。とりわけ電解質中の電極界面反応や生 体分子間相互作用においては、水和殻や電気二重層内外 ではたらく静電的相互作用は基幹的役割を担っている。 こうした固液界面系における水和構造や電気二重層を原 子・分子スケールで解析することは、固液界面系が有す

1. 平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表

る、さまざまな機能を理解する上で必須なものとなって いる。

これまでの固液界面における水和構造の研究には、X線反射率測定、NMR、和周波分光法、表面力測定装置(SFA)などが主として用いられてきたが、これらの手法は界面垂直方向の解析には有効であるものの、面内(界面に平行方向)の情報は得られず、また特定の領域の水和構造計測も困難であった。こうした中、近年飛躍的に発展した周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM: Frequency Modulation Atomic Force Microscopy)を用いた固液界面計測に関心が集まっている「。FM-AFM は、超高真空環境下における非破壊・高分解能表面観察法として、ナノ材料評価分野では既に広く用いられているが「、近年の装置の高感度・低雑音化によって液中での高分解能観察が実現し<sup>23,45</sup>、その応用範囲は材料分野を超えて化学、生化学分野さらには各種産業分野へと広まりつつある。

本稿では、液中環境における FM-AFM イメージング法 の現状およびその 3 次元水和構造・電荷密度計測 (3 次元フォースマッピング法) への応用 <sup>6,7,8,9</sup> について解説する。

<sup>2.</sup> 京都大学大学院工学研究科電子工学専攻

<sup>\*</sup> h-yamada@kuee.kyoto-u.ac.jp 平成30年5月17日受理

#### 2. 液中での AFM 探針- 試料間相互作用力

ここでは、溶液環境における2つの物体間にはたらく 重要な相互作用力として、溶媒和力および電気二重層力 を取り上げ、これらの力について概説する。

#### 2.1 水和/溶媒和力

液体分子は時間平均的には一様に分布することから、その密度は空間的に均一になるが、固液界面においては、その幾何学的境界条件および液体分子と固体表面との相互作用のため、密度分布は不均一となる。そのため、固体表面に垂直方向の液体分子密度プロファイルを描くと、分子密度は振動的に変化し、密度の極大や極小が現れる(Fig. 1参照)。この振動構造は溶媒和(水の場合は水和)構造として知られており、SFAやX線反射率測定によって研究されてきた10.11,12。これら極大値間あるいは極小値間の距離は、おおよそ液体分子の大きさに相当する。

水和構造は、物質表面の親・疎水性、溶解過程、さら には生体分子の機能発現などと強く関連することから、 分子レベルでの水和構造測定が望まれているが、局所的 な溶媒/水和構造を直接調べる手段はこれまで存在しな かった。一方、計算による水和構造解析も十分に確立し ているとは言えない状況にある。現在、水和構造を求め るための理論的な計算法としては、分子動力学シミュレ ーション法あるいは3D-RISM (3-Dimensional Reference Interaction Site Model) 理論などの自由エネルギー計算に よる手法が主に用いられている13,14。しかしながら、前者 においては、バルク水の緩和時間は典型的には1psオー ダーであるのに対して、水和層内の水分子の緩和時間は これよりも何桁も遅くなることが予想されるため、十分 なシミュレーション時間を取ることが必要となる。また、 どちらの方法においても、モデルを最適化した上で、含 まれる表面原子数および水分子数も十分に大きく取る必 要があり、今後、実験結果との対比を進めて、モデルの 最適化を行っていく必要がある。

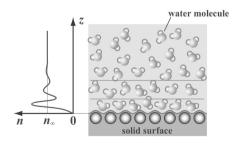


Fig. 1 Schematic of hydration structure at a solid-water interface. Left curve shows the number density n(z) of water molecules, where  $n_{\infty}$  denotes the density of bulk water.

#### 2.2 電気二重層力

溶液中の物質表面は、表面基のイオン化や解離、溶液 中のイオンの吸着などにより帯電している場合が多く、 状況は極めて複雑である。試料上の表面電荷は表面近傍 に存在する対イオンと電気的に平衡しており、試料表面 に電気二重層(拡散二重層)を形成している。探針表面 上にも同様に電気二重層が形成されているため、溶液中 において探針が試料に近づくと、互いの電気二重層の重 なりによって相互作用力が生じることになる (=電気二 重層力)。この電気二重層力は、静電的な相互作用であ るマクスウェル応力と、統計力学的な浸透圧力の和で表 され、いわゆるPoisson-Boltzmann方程式 (PB方程式) に よって記述される。PB方程式は非線形であるため容易に は解けないが、線形近似が成立して、2平面間の問題に 帰着できる場合には簡単な表式となる (Derjaguin近似)  $^{10}$ 。AFM探針を半径Rの球とし、距離dだけ離れて位置 する試料を平面と仮定できる場合は、各々の表面電荷密 度を $\sigma_{t}$ 、 $\sigma_{s}$ とすれば、電気二重層力 $F_{EDL}$ は、

$$F_{EDL} = \frac{2\pi R}{\varepsilon \kappa} \left[ \left( \sigma_t^2 + \sigma_s^2 \right) e^{-2\kappa t l} + 2\sigma_t \sigma_s \right] \frac{1}{1 - e^{-2\kappa t l}}$$

と表される。ここで、 $\mathcal{E}_m$ は溶液の誘電率、 $\kappa$  はいわゆる デバイ遮蔽長(電気二重層厚さ)の逆数で、

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_m k_B T}{2n_{ion} Ze^2}}$$

と表される。ただし、 $n_{ion}$ 、Z、およびeはそれぞれ溶液中のイオン濃度、イオンの価数、および素電荷を表す。電気二重層力は、Derjaguin、Landu、Verwey、Orverbeekらによる先駆的研究によって詳細に解析されたことから、van der Waals力 $(F_{vdW})$ と合わせてDLVO力 $(F_{DLVO})$ と呼ばれる。

$$F_{DLVO} = F_{EDL} + F_{vdW}$$

Fig. 2 に一例として、現実的な $\sigma_{t}$ 、 $\sigma_{s}$ の組み合わせにおける $F_{DLVO}$ の距離依存性を示す。一般には、 $\sigma_{t}$ 、 $\sigma_{s}$ の符号が異なる場合、静電的には引力となるが、片方の表面電荷密度が十分に小さい場合は、 $F_{EDL}$ は符号によらず、浸透圧力のために斥力となる。

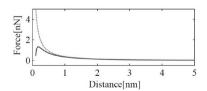


Fig. 2 Typical DLVO force (solid curve) between a sphere (AFM tip) and a flat sample surface having charge densities of  $\sigma_t$  and  $\sigma_s$ , respectively, as a function of tip-to-surface distance ( $\sigma_t$ = 0.049 C/m²,  $\sigma_s$ = 0.0018 C/m²). The dotted curve shows the electric double layer force  $F_{EDL}$ .

#### 3. 3次元フォースマッピング法

FM-AFM では、AFM探針と試料の間の相互作用力をカンチレバーの共振周波数のシフトΔfとして検出するが (Fig. 3参照)、この周波数シフトの距離依存性 (周波数シフトカーブ: Δf-zカーブ)を測定することで、相互作用力を求めることが可能となる。これにはいくつかの方法があるが、現在、Saderの変換式を用いてフォースカーブ (F-zカーブ)を得る方法が一般的になっている15。

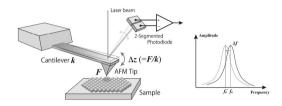


Fig. 3 Schematic of frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM). Right: a typical cantilever resonance curve  $(f_0)$  when the tip is far from the sample surface and the one  $(f'_0)$  when it is brought down into the proximity of the sample.

溶液中での測定では、精密なフォースカーブ測定から、 探針-試料間にはたらく溶媒和力に関する情報を得るこ とができる<sup>6,7</sup>。フォースカーブを得るための周波数シフ トカーブは、先ず観察像から所望の場所を決め、その場 所の直上で周波数シフトのz距離依存性を単純に測定す ればよいのだが、特定の結晶サイト上で測定を行うよう な高空間分解能での実験においては、しばしばドリフト 等のために位置の不確定さを伴うこともあり、測定は必 ずしも容易とは言えない。しかしながら、測定対象領域 となる全試料平面上での3次元的な周波数シフトデータ を取得できれば、表面形状の再構成が可能となり、取得 した周波数シフトカーブ(従ってフォースカーブ)と測 定位置との対応が明確となる。この手法は3次元フォー スマッピング法と呼ばれ、実際に、超高真空の低温環境 下でのNiO(001) 上の解析に用いられた16。最初に述べた ように、近年、液中FM-AFMに大きな進展があり、現在、 溶液環境下においても3次元フォースマップピングは可 能となった6,7,17。

3次元の周波数シフトデータを取得するための探針走査法としては、各(x,y)点で $\Delta f$ -zカーブを取得する方法と、各zで $\Delta f$  のx-y分布を取得する方法の2つがあるが、液中環境の測定では前者の方法が一般的となっている。すなわち、探針をz方向に走査して通常の周波数シフトカーブ測定を行い、x座標を変化させながらこれを繰り返すことで、z-x面内の周波数データを取得、さらにy方向に探針

3D frequency shift ( $\Delta f$ ) data aquisition

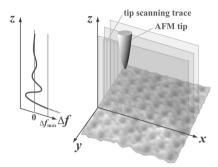


Fig. 4 Schematic of three-dimensional (3D) force/frequency shift ( $\Delta f$ ) mapping method.

を動かすことで、最終的に3次元のフォースマップを得る6。その測定模式図をFig. 4に示す。

#### 4. 局所水和構造 • 電荷密度計測

分子スケールでの液体密度分布は、密度動径分布関数として知られるように、分子サイズの体積排除効果の影響が顕著に現れる。前節でも述べたように、固液界面においても、その幾何学的境界条件および溶液分子と固体表面との相互作用のために、溶液密度分布はその分子サイズに対応する振動構造、溶媒和/水和構造を示す。現在、この水和振動構造は、FM-AFMを用いる3次元フォースマッピング法によって可視化することができる 6.7.17。本節では、マイカ上の水和構造測定結果、帯電表面上の水和構造および生体分子の局所電荷密度測定について述べる。

# 4.1 マイカ結晶表面上の3次元水和構造7

マスコバイトマイカ (白雲母) 基板は、へき開性を有して容易に原子的平坦面を得られること、表面が親水性で処理しやすいことなどから、生体試料などの観察基板としてしばしば用いられる。マイカは  $SiO_4$  四面体を基本骨格とする層状の結晶構造を形成する。マイカの層状構造は、2つの  $SiO_4$  四面体層と、これらの層に挟まれる  $Al^{3+}$ を含む酸素八面体層および  $K^{+}$ イオン層の 4 層が c 軸方向に繰り返すことで形成されている。 $SiO_4$  四面体層は比較的大きな空隙(直径: 0.32 nm)をもつハニカム構造(周期: 0.52 nm)をもつが、この層の Si は 1/4 の割合で Al に置換しているため、層は負に帯電している。 $K^{+}$ イオン層はこの負電荷を補償するとともに、隣接する 2 つの  $SiO_4$  四面体層を結びつけているが、この結合は弱いため、へき開により(0001)面となる  $SiO_4$  四面体層面が露出する。液中においては、 $SiO_4$  面に残存する  $K^{+}$ イオンは脱離し、

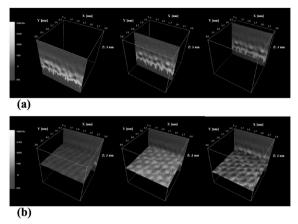


Fig. 5 (a) Three z-x 2D cross sections of the 3D frequency shift map at three different y-positions, respectively. (b) Three x-y 2D cross sections at three different z-positions, respectively.

SiO<sub>4</sub>面を覆う正帯電の溶液層となる(電気2重層)。

Fig. 5(a), (b)は、マイカ上で得られた 3 次元周波数シフトマップの z-x 断面像 5(a)および x-y 断面像 5(b)を示す。5(a)に見られる複雑なパターンは、マイカ表面上の水和構造に相当する (z 範囲: 1.6 nm)。一方、x-y 断面像 5(b)に見られるコントラストは面内に水和力分布があることを示している。試料から遠方ではバルク水における密度の均一性を反映して、面内コントラストはほとんどないが(5(b)左)、試料に接近するにつれて六方晶的なコントラストが現れ(5(b)中央)、さらに接近すると、この六方晶的なコントラストは反転してハニカム状パターンを示す(5(b)右)。これは、3 次元的な水和構造がマイカ上にあることを明らかに示している。近距離における水和構造の面内周期は、マイカ表面の結晶構造の周期と一致し、マイカ結晶の表面格子サイトに応じて、水分子

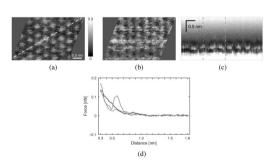


Fig. 6 (a) and (b) 2D x-y force maps at two different tip-sample separations each corresponding to the z-position indicated by the triangle in (c). (d) Site-specific interaction force versus distance curves on the locations indicated by the dots in (a).

密度が異なることが分かる。これらの測定結果を3D-RISM計算およびMD計算による結果と詳細比較したところ、マイカ表面のSiO4四面体サイト、ホローサイト、ブリッジサイト上でのフォースカーブを同定することが可能となり(Fig. 6参照)、水和構造の結晶サイト依存性を精密に決めることができた?。

4.2. 電荷をもつ結晶面上の水和構造と電荷密度分布<sup>18</sup> 現実の固液界面においては、固体表面が帯電していることがしばしばあり、表面の帯電状態あるいは電気二重層と水和構造との関係を理解することが求められているが、現状では不明な点が多い。最近、帯電した固液界面系のモデルとして、clinochloreと呼ばれる層状ケイ酸塩鉱物結晶上の固液界面構造についての研究に大きな進展があった<sup>18</sup>。 clinochloreは、Fig. 7に示すように、正電荷をもつ酸素人面体層と、負電荷をもつケイ酸塩四面体層が交互に積層した特徴的な構造をもつ。この試料をへき開すると、異なる2つの層が同時に露出し、原子的平坦性をもつ2つの表面が得られ、電荷をもつ表面上の水和構造

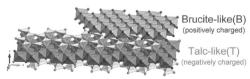


Fig. 7 Crystal structure of clinochlore crystal, which is composed of negatively charged talc-like layer (T: oxygen octahedral layer) and positively charged brucite-like layer (B: silicate tetrahedral layer).

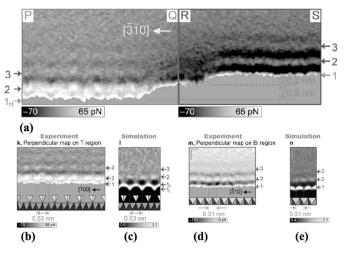


Fig. 8 (a) 2D (110) z-x force map of the 3D force map on the clinochlore (001) surface. (b) and (d) 2D z-x force maps along on the T region and the B region. (c) and (e) Theoretical z-x 2D-normalised water (oxygen) density maps on the T region and the B region.

および電気二重層を分子レベルで探る上で最適な試料と なっている。Fig. 8(a)に、3次元フォースマップ法によっ て得られたclinochloreの[110]断面の相互作用力分布(~ 水和構造)を示す。Fig. 8(a)の左側は四面体領域(T: Talk-like)、右側は八面体領域(B: Brucite-like)に対応する が、どちらの領域においても、層状の相互作用力分布を 示しており、界面に複数の水和層が存在することを明確 に示している。図の両端の数字は各水和層の位置を示し ている。また、八面体領域(右側の領域)はやや暗い背 景をもち(力が負=引力)、これは、負帯電のAFM探針 (SiO<sub>2</sub>)と正帯電八面体領域(B)との間に電気二重層引力が はたらくためである。逆に、四面体領域(左側の領域) では背景力はやや明るく、斥力がはたらいていることを 示し、この領域が負の電荷をもつことが確認できる。Fig. 8(b)および8(d)に、コントラスト調整後のそれぞれの領域 における水和層細部の観察像を示す。各層内に見られる 孤立した明るい輝点は単一水分子のサイズに相当する。 Fig. 8(c)および8(e)は、8(b),8(d)に対応する分子動力学 (MD) 計算像を示すが、観察されたフォースマップ像、 すなわちFig. 8(b)および8(d)と極めてよい一致を示して いる。さらに、Fig. 8(a)中央部に、四面体領域(T)から八 面体領域(B)への遷移中間領域が存在することが見いだ されたが、MD計算との対応から、八面体領域端ではイ オンの吸着が減り、水分子の流動性が増している領域で あることが示唆された。

#### 4.3. DNA 上の局所電荷密度計測への応用<sup>9</sup>

DNA 二重らせん構造を構成する糖-リン酸鎖上には 0.34 nm 周期でリン酸基が並ぶが、pH7 の水溶液中ではリ

ン酸基上のプロトンが解離するため、DNA 分子は負に帯電する。DNA におけるさまざまな生機能発現に関わるDNA 結合タンパク質分子は、多くの場合、このリン酸部の負電荷と強く相互作用することで、DNA 鎖に結合することから、DNA 上の局所電荷分布の解明が求められている

測定では、 $\lambda$ -phageより抽出したDNA分子をpH7の水溶液中で正に帯電するpoly-L-lysine (PL)膜上に吸着固定し、使用した。Fig. 9にPL膜上のDNAの3次元周波数シフトマップを示す(100 mM KCI溶液中)。Fig. 10(a)は、3次元周波数シフトマップから再構成されたAFM形状像で(周波数シフト $\Delta f$  一定像: $\Delta f$ =100 Hz)、上方から右方向に屈曲しているDNAが見える。PL膜の平坦性が十分でないためにやや見えづらいものの、矢印で示されている部分に、3.6 nmのらせん周期構造も確認できる。解像度は電気二重層力にも関連するが、100 mM溶液のデバイ長は上記の4 nmの位置における高さ一定の2次元(XY面)周波数シフト再構成像であり、DNA周囲の電気二重層力

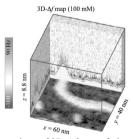


Fig. 9. Representations of 3D-Δ*f* map of plasmid DNA molecule on a PL layer obtained in 100 mM KCl solution.

を反映する。一方、Fig. 10(c) は、10(b)内の破線A-Bを含むZX面の周波数シフト再構成像である。左のDNA上の周波数シフトが正であるのに対し、周囲の平坦部 (PL)上では周波数シフトは負を示し定性的にも電気二重層力の正負、すなわち、表面電荷の正負を反映している。このFig. 10(c)の中に示される破線E-E'(DNA上)およびF-F'(PL上)に沿って得られた各々の周波数シフトカーブから、DNA表面から0.5 nm以上離れた領域では、指数関数的距離依存性を示し、電気二重層力が支配的であることが明らかとなった。また、周波数シフトカーブから得られた電荷密度は、約-0.15 mC/m²となり、リン酸基が全電離した場合となる理論電荷密度と極めて近いことが分かった。

# 5. おわりに

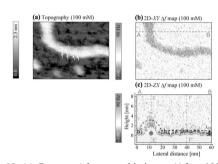


Fig. 10. (a) Constant  $\Delta f$  topographic image ( $\Delta f = +100 \text{ Hz}$ ) of plasmid DNA molecule on a PL substrate, reconstructed from the 3D- $\Delta f$  data in 100 mM solution. The arrows indicate the helical periodicity of the DNA molecules, which is about 3.6 nm. (b) XY-2D- $\Delta f$  map obtained 0.4 nm above DNA. (c) ZX-2D- $\Delta f$  map extracted from the 3D- $\Delta f$  data in a ZX plane crossing DNA.

これまで、固体-液体界面における微視的水和構造や電荷密度測定は困難であったが、FM-AFMに基づく3次元フォースマッピング法によって原子・分子スケールでの直接計測が実現した。今後、固液界面におけるさまざまな物性・機能計測へと展開していくことが予想される。一方で、本手法はフォースカーブ測定である静的計測に基づいているため、動的応答が求められる場合には、新たな時間分解手法を織り交ぜていく必要がある。そのためにも液中AFMに高周波測定を取り入れていくことを検討する必要があると考える。今後のさらなる進展に期待したい。

# 謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本学術振興会・科学研 究費補助金基盤研究(S)の下に遂行された。同研究に参加、 関係された研究者の皆様には深く感謝致します。

#### References

- Eds. by S. Morita et al: Non-Contact Atomic Force Microscopy Vol.3, Springer, pp.411-433 (2015)
- T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: Applied Physics Letters, 86, pp.193108 1-3 (2005)
- H. Yamada, K. Kobayashi, T. Fukuma, Y. Hirata, T. Kajita, K. Matsushige: Applied Physics Express, 2, 095007 (2009)
- S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu, K. Kobayashi, M. Tsukada, K. Matsushige, H. Yamada: ACS Nano, 7, pp.1817–1822 (2013)
- S. Ido, H. Kimiya, K. Kobayashi, H. Kominami, K. Matsushige and H. Yamada: Nature Materials, 13, pp.264-270 (2013)
- K. Kimura, S. Ido, N. Oyabu, K. Kobayashi, Y. Hirata, T. Imai, and H. Yamada: J The Journal of Chemical Physics, 132, pp.194705 1-5 (2010)
- K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Kimura, S. Ido, K. Suzuki, T. Imai, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Yamada: The Journal of Chemical Physics, 138, pp.184704 1-7 (2013)
- K. Suzuki, K. Kobayashi, N. Oyabu, K. Matsushige, and H. Yamada: The Journal of Chemical Physics, 140, pp.054704 \_1-7(2014)
- K. Umeda, K. Kobayashi, N.Oyabu, K. Matsushige and H. Yamada: Nanotechnology, 26, pp. 285103 1-9 (2015)
- J. N. Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces (2<sup>nd</sup> edn.), Academic Press (1991)
- D. Gingell and V. A. Parsegian: Journal of Colloid and Interface Science, 44, pp. 456-463 (1973)
- P. Fenter and N. C. Struchio: Progress in Surface Science,
   pp. 171-258 (2004)
- T. Miyata and F. Hirata: Journal of Computational Chemistry, 29, pp.871-882 (2008)
- 14. A. Kovalenko and F. Hirata: The Journal of Chemical Physics, **110**, pp.10095-10112 (1999)
- J. E. Sader and S. P. Jarvis: Applied Physics Letters, 84, pp.1801-1803 (2004)
- H. Holscher, S. M. Langkat, A. Schwarz, and R. Wiesendanger, Applied Physics Letters, 81, pp.4428-4430 (2002)
- 17. T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka, and H. Asakawa: Physical Review Letters, **104**, pp.016101 1-4 (2010)
- K. Umeda, L. Zivanovic, K. Kobayashi, J. Ritala, H. Kominami, P. Spijker, A. S. Foster & H. Yamada: Nature Commnications, 8, pp.2111\_1-9 (2017)

# 資 料

# Mechanochemical activation of refractory copper sulfide minerals: a route towards the enhancement of leachability

# Giuseppe GRANATA, Masaya MINAGAWA, Tatsuya KATO and Chiharu TOKORO

Department of Resources and Environmental Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University

#### Abstract

We studied the mechanochemical activation of chalcopyrite by vertically stirred ball milling (VSBM) to enhance copper dissolution. VSBM produced a dramatic decrease of particle size from 100 to 13  $\mu m$  and the partial oxidation of the mineral. Leaching after VSBM determined an increase of copper extraction from +10% to +40%, depending on grinding conditions. Leaching kinetics was found to be controlled by surface chemical reaction. Upon VSBM, copper extraction and dissolution rate increased while leaching activation energy decreased from 68 to 56 kJ/mol.

**Key words:** chalcopyrite, mechanochemistry, activation, copper, kinetics

#### 1. Introduction

The leaching of chalcopyrite in sulfate media is slow and/or incomplete due to the formation of a protective layer of elemental sulfur during oxidizing leaching<sup>1</sup>. Therefore, the development of new technologies to enhance the extraction of copper from chalcopyrite is highly required. Most of the recent technological innovation are based on the addition of strong oxidizing/reducing agents and/or chemical species like pyrite or silver to create galvanic interactions<sup>2</sup>.

In this study, we investigated the mechanochemical activation of chalcopyrite by vertical stirred ball milling (VSBM). The mechanochemical activation method<sup>3</sup> is based on high-intensity grinding operations to induce physical-chemical modifications to the mineral/ore<sup>4</sup>. Possible transformation are: (i) dramatic decrease of particle size<sup>5</sup>, (ii) lattice distortions<sup>6</sup> and change of phase composition due to redox reactions<sup>7</sup> in the milling chamber. The second and third phenomena are referred as "mechanochemical reaction". Mechanochemical activation methods do not require any toxic or expensive chemicals and could be directly integrated within the mineral processing section as dry or wet operation<sup>8</sup>.

We investigated the effect of media milling/sample ratio and quartz sand percentage (as dispersing agent to increase the grinding surface area) on sample's particle size, phase composition and leaching performances in sulfuric acid-ferric sulfate media. In addition, we studied the leaching kinetics on activated and non-activated samples.

#### 2. Material and methods

Vertical stirred media milling was performed using a Powder Lab mill (Nippon coke, Japan) equipped with 80 zirconium balls and set at 700 rpm for 30 minutes. To increase the grinding surface, quartz sand was mixed with chalcopyrite prior to grinding. The effect of quartz sand percentage and Zr balls/concentrate weight ratio on particle size distribution and copper dissolution were thoroughly investigated by mixing the 80 Zr balls with quartz sand and copper concentrate up to the desired ratios.

Leaching was carried out in sulfuric acid-ferric sulfate media for 24 hours, under magnetic stirring at 500 rpm and controlled temperature. The concentrations of sulfuric acid and ferric ion were set at 1 M and 23 g/L respectively, whilst the suspension concentration was 15 g/L. Redox potential and pH during leaching were continuously monitored through a pH-OPR meter (Thermo Orion 9179BNMD). In the kinetic study, sampling was performed at 2, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 and 1440 minutes. During leaching, samples were taken

平成 30 年 5 月 15 日受理

<sup>1.</sup> 平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表

<sup>2.</sup> 早稲田大学創造理工学部環境資源工学科

<sup>\*</sup> giuseppe.granata@aoni.waseda.jp

by syringe, filtered by  $0.1~\mu m$  syringe filters and stored for analysis. After leaching, the suspension was filtered with  $0.1~\mu m$  membrane filters. The solid residues were vacuum-freeze at  $-45^{\circ}$  C and stored for analysis.

The particle size distribution of solid sample before and after grinding was determined by laser diffraction particle size analyzer (SALD-2300, Shimadzu, JAPAN). The phase composition of was determined through x-ray diffraction by using a Rigaku RINT UtimaIII X-ray diffactometer with Cu Ka radiation (k = 0.15406 nm) operated at 40 kV and 20 mA emission). The concentration of dissolved metals was determined by inductively-coupled plasma spectrometry (ICP-AES, Thermofisher 5100).

#### 3. Results and discussion

The cumulative particle size distribution of chalcopyrite samples before and after VSBM under different operating conditions is shown in Fig. 1. The P80% diameter of the chalcopyrite concentrate before grinding was 110  $\mu$ m. After VSBM the P80% dramatically decreased between 15 and 30  $\mu$ m depending on the specific operating condition. The ZrB/concentrate weight ratio was found to be the main factor affecting the particle size as the P80% decreased from 23.7  $\mu$ m to 19.5 and 12.2  $\mu$ m by decreasing the weight ratio from 85 to 61 and 8.5.

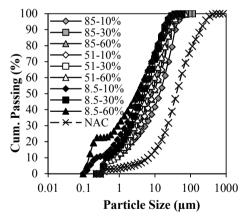
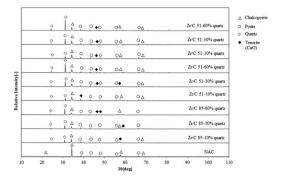


Fig. 1 - Cumulative particle size distribution of chalcopyrite samples ground by VSBM under different grinding conditions (NAC: non-activated sample).

In addition to a dramatic decrease of particle size, VSBM induced also a change in the phase composition of the chalcopyrite concentrate. As it can be observed in **Fig. 2**, the XRD spectra of the sample after activation exhibited the [111]

peak of CuO. This is likely to be the result of an oxidation process induced by the large energy transfer in the air atmosphere within the mill, as in reaction (1):

$$2\text{CuFeS}_{2(s)} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}_{(s)} + 2\text{FeS}_{2(s)}$$
 (1)



The dissolution of Cu from samples mechanochemically activated by VSBM exhibited a significantly higher dissolution of copper. The copper extractions obtained by leaching the activated chalcopyrite samples for 24 hours at 298 K are shown in Fig. 3 for different grinding conditions. As a comparison, the Fig. 3 shows also the copper extraction of the sample non-ground by VSBM. The dissolution of copper from the non-activated (NAC) chalcopyrite sample was the lowest, accounting for about 20%. Clearly, grinding by VSBM produced an increased of copper extraction from +20 to +50%, depending upon grinding conditions. The largest dissolution of Cu was obtained for ZrB/conc. = 61 and Q% = 30%. Since this condition was not the one determining the higher comminution (Fig. 1), it is reasonable to think that the partial oxidation of chalcopyrite due to VSBM might played a significant role in activating chalcopyrite.

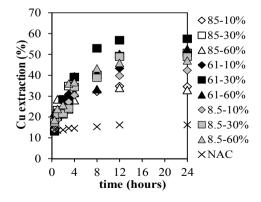


Fig. 3 Cu extraction from activated and non-activated (NAC) chalcopyrite samples (temperature: 298 K, Zr/C: 61, Q: 30%)

In order to distinguish the leaching improvement due to

size reduction from the one due to mechanochemical reaction, we performed leaching experiments on activated and non-activated chalcopyrite samples of the same size. For this purpose, we sieved the samples obtained by grinding at Zr/C 61 and 30% of quartz sand and selected the fraction 35-43  $\mu$ m. This choice was performed because the 35-43  $\mu$ m size fraction can be found in the cumulative size distribution curves of both activated (head of the curve) and non-activated sample (tail of the curve).

The extracted fractions of copper at different temperatures are shown in Fig. 4. Temperature played a great role in the enhancement Cu dissolution. More importantly, the dissolution of Cu upon activation was significantly higher even though activated and non-activated samples exhibited the same the particle size. In addition, the mechanochemical activation determined a dramatic increase of copper dissolution that cannot be considered as a consequence of the size reduction. This result along with the XRD results showing the presence of tenorite in the grinded sample highlighted that the activation of chalcopyrite is a consequence of an occurred mechanochemical reaction. From this point of view, in 2 minutes the extraction of copper from the activated samples was always higher than the one of non-activated samples leached under the same conditions. This evidence supports the presence of larger portions of oxidized and more soluble copper as a consequence of the activation.

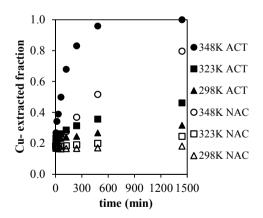
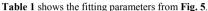


Fig. 4 Extraction of Cu at different temperatures for activated (ACT) and non-activated (NAC) chalcopyrite samples of the same size (35-43 µm)

To quantify the improvement from the kinetic point of view, the experimental results in **Fig. 4** were used to fit the unreacted shrinking-core model. According to the model<sup>9</sup>, if

the experimental copper extraction  $(X_B)$  plotted as  $\mathbf{1} - (r_o/R) = \mathbf{1} - (\mathbf{1} - X_B)^{1/2}$  vs time fits a straight line passing through the origin, the leaching kinetics is controlled by the chemical reaction on the surface of the solid sample particle. Accordingly, the slope of the straight line gives the apparent rate constant  $(\tau)$   $\tau = \rho_B R/bk_a C_{Fe3+}$  that is proportional to solid particle radius (R), density  $(\rho_B)$ , and intrinsic rate constant  $(\tau_s)$  The data in Fig. 4, plotted as  $\mathbf{1} - (r_o/R) = \mathbf{1} - (\mathbf{1} - X_B)^{1/2}$  vs time are shown in Fig. 5.



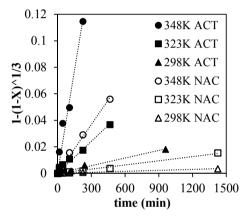


Fig. 5 Plot of  $1 - (r_o/R) = 1 - (1 - X_R)^{1/2}$  vs time.

Table 1 Fitting parameters for the fitting curves in Fig. 6 (ACT: activated sample; NAC: non-activated sample)

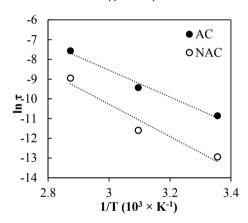
Condition	τ (×10 <sup>-3</sup> )	$\mathbb{R}^2$
298 K ACT	0.0192	0.9818
323 K ACT	0.0805	0.9695
348 K ACT	0.5185	0.9705
298 K NAC	0.0024	0.9886
323 K NAC	0.0092	0.9917
348 K NAC	0.1302	0.9920
348 K ACT 298 K NAC 323 K NAC	0.5185 0.0024 0.0092	0.9705 0.9886 0.9917

Clearly, the experimental points well fit the shrinking-core model, thereby confirming that the leaching of both activated and non-activated samples was kinetically controlled by the chemical reaction on the surface of chalcopyrite<sup>10</sup>. **Fig. 5** also confirms as the leaching of activated samples resulted into larger slopes, namely accelerated kinetics. It is important to remark that for the purpose of fitting the shrinking-core model, we considered 15 minutes as time 0. Accordingly, we subtracted the copper extraction up to 15 minutes to the total copper extraction. We did this operation in order to exclude

the soluble copper from the otherwise difficult fitting of the shrinking-core model.

The apparent rate constants determined from the straight lines in **Fig. 5** were plotted vs the inverse of temperature in order to determine the activation energy of leaching from the

Arrhenius model ( $\ln \tau = \ln A - (E_{\alpha}/R) 1/T$ ). The Arrhenius plot is shown in Fig. 6. From the slopes of the straight lines, the activation energy of leaching for the non-activated chalcopyrite sample was found to be 68 kJ/mol, in agreement with previously reported results<sup>11</sup>. On the other hand, the leaching of the activated sample exhibited an activation energy of 56 kJ/mol. Leaching reaction with activation energies of this magnitude are usually referred as chemically controlled reactions<sup>12</sup>, in agreement with the model fitted in this work. More importantly, the vertical stirred ball milling seems to have determined a relatively slight decrease of activation energy. This result could be taken as a further evidence of an occurred mechanochemical reaction inducing



modifications to the chalcopyrite sample.

Fig. 6 Arrhenius plot for activated (AC) and non-activated (NAC) chalcopyrite samples (size fraction: 35-43 μm)

As described above, the rate constants were determined by cutting out the copper extraction up to 15 minutes, which cuts out the soluble copper oxide from the kinetic consideration. Therefore, the decrease of activation energy might be due to some additional/alternative phenomena to the partial oxidation of chalcopyrite. At the present time we cannot provide any further details on this aspect but we can formulate two hypothesis: (i) the large amount of energy transferred to the chalcopyrite sample determined a partial rupture of the crystal structure; (ii) the oxidation of chalcopyrite resulted also in the formation of covellite. The next experimental

campaign will fully reveal the real nature of the activation.

#### 4. Conclusions

High-intensity grinding by VSBM was able of enhance the dissolution of copper from chalcopyrite. Grinding with Zr balls in the presence of quartz silica produced a decrease of particle size (P80% diameter) of the chalcopyrite sample and a partial oxidation of chalcopyrite. The obtained results suggest an activation mechanism involving both increase of specific surface area and mechanochemical reaction. In leaching, the mechanochemical activation resulted into a significant increase of copper dissolution. Copper extraction from activated and non-activated chalcopyrite samples having the same size (35-43  $\mu m$ ) highlighted the great role of mechanochemical reaction in leaching enhancement. Leaching chalcopyrite after VSBM determined a decrease of activation energy from 68 to 56 kJ/mol,

#### References

- G. Debernardi, C. Carlesi. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 34, pp. 10–41 (2000).
- Y. Li, N. Kawashima, J. Li, A.P. Chandra, A.R. Gerson. Adv. Colloid Interfac. 197, 198, pp. 1–32 (2013).
- P. Balaz, Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier, Amsterdam (2000),
- M. Minagawa, S. Hisatomi, T. Kato, G. Granata, C. Tokoro. Adv Poweder Technol. 29, 3, pp. 471-478 (2018).
- F.K. Urakaev, V.V. Boldyrev. Powder Technol. 107 pp. 93-107(2000).
- J. Ficeriova, P. Balaz, E. Boldizarova, S. Jelen. Hydrometallurgy 67, pp. 37-43(2002)
- P. Baláž. Int. J. Miner. Process. 72, 1-4, pp. 341–354 (2003)
- 8. 三谷 友梧, 綱澤 有輝, 大藏 隆彦, 所 千晴. J. Soc. Powder Technol. Japan. **52**, pp. 723-729 (2015).
- Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 2nd edition. Wiley, New York, 1972.
- E.M. Córdoba, J.A. Muñoz, M.L. Blázquez, F. González,
   A. Ballester. Hydrometallurgy 93, pp. 88–96 (2008).
- T. Hirato, H. Majima, Y. Awakura. Metallurgical Transactions B 18B, pp. 489–496 (1987).
- P.B. Munoz, J.D. Miller, M.E. Wadsworth, Mater. Trans. B 10(2), pp. 149-158 (1979).

資 料

# 選鉱技術と湿式処理技術を組み合わせた 高ヒ素含有銅鉱石の処理プロセスの構築1

# 芳賀 一寿<sup>2\*</sup>, 柴山 敦<sup>2</sup>

Construction of Treatment Process of High Arsenic Containing Copper Ore by Combination of Mineral Processing and Hydrometallurgical Technology

# Kazutoshi HAGA. Atsushi SHIBAYAMA

Department of Earth Resource Engineering and Environmental Science, Graduate School of International Resource Sciences, Akita University

#### Abstract

The aim of this study was to develop a hydromellurgical processing for removal of arsenic from high-arsenic copper concentrates. In this study, two different high arsenic copper concentrate samples used to determine optimum conditions for the extraction of copper and removal of arsenic. High pressure oxidative leaching process was preformed using various leaching reagents such as ferric sulfate (Fe<sub>2</sub>( $SO_4$ )<sub>3</sub>), p sodium chloride (NaCl) solutions. Results show that under the typical leaching conditions, more than 90% of copper was leached and lower than 2% arsenic leaching rate as a with the formation of arsenic-iron precipitates in a solution of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-NaCl.

**Key words:** Arsenic containing copper ore, High pressure leaching, Stability

### 1. 緒 言

近年、銅(Cu)鉱石中のヒ素(As)品位が上昇する傾 向にあるが、銅精鉱中のヒ素が一定品位を超えると既存 の製錬施設では受入が困難になる。製錬の前処理段階で ヒ素を除去する手段として、浮選をはじめ選鉱段階で直 接ヒ素鉱物を取り除く方法が最も好ましい解決策と言え るが、ヒ素鉱物を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。それ以外にも、 酸性溶液やアルカリ浴を用いたヒ素の浸出除去は以前か ら研究されているが、最近では焙焼法によりヒ素を揮発 除去する方法が実用化されている。しかしながら、仮に 浮選でヒ素鉱石を分離できたとしても高ヒ素含有銅精鉱 (いわゆる dirty conc.) の発生は避けられず、ヒ素が富 化された鉱石に適用可能な処理技術が必要となる。この

場合に取り得る手段として、浸出法か焙焼法が考えられ るが、本研究では以下の理由で高温高圧浸出法に着目す ることにした。一つは、本法は高コストではあるものの、 高温高圧浸出特有の条件によって鉱石から銅を効率的に 浸出可能であり、共存するヒ素を酸化鉄相中に閉じ込め ることが可能で、条件さえ整えばヒ酸鉄 (FeAsO4) とし て沈殿固定化することが可能となる。二点目は、世界的 に見ると Teckcominco 社が開発した CESL プロセスなど が一部商用化を進めているが、系内の浸出反応に関する 十分な情報が提供されている訳ではなく、酸化鉄による 沈殿がどのように生成し、鉱物転換していくのかよくわ かっていない点もある。また、日本国内での研究例が非 常に少ないこともあり、浸出温度や浸出剤による影響、 銅を浸出させるための最適な条件、Fe と As の量比やヒ 酸鉄を形成する反応条件など、浸出機構に関する情報が 不十分でデータの蓄積が必要不可欠だといえる。

本研究では、高温高圧浸出法を用いて銅鉱石および銅 精鉱中に含まれる Cu の浸出と As の固定化技術について 開発を進める。主な浸出条件として、浸出剤の種類、浸

平成30年5月15日受理

<sup>1.</sup> 平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表

<sup>2.</sup> 所属先 秋田大学大学院国際資源学研究科

<sup>\*</sup>Email: khaga@gipc.akita-u.ac.jp

出温度、固液比、初期鉱石中のヒ素品位などを調査対象 とするが、主要元素の浸出挙動を解明しつつ、沈殿物と して回収されるヒ素あるいは酸化鉄相の構造解析やヒ素 の安定性を評価する。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 実験試料

本実験では、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)から提供された D1、D2 精鉱を使用した。各試料の化学組成を Table 1 に、XRDパターンをFig. 2 に示す。各試料には 20~30%の Cu のほか、1~5%の As が含まれている、また、銅鉱物としては、黄銅鉱や硫砒銅鉱が含まれるほか、黄鉄鉱や石英が混在していることが確認された。

Table 1 Chemical composition of concentrate samples.

	As	Cu	Fe
D1 conc.	1.40	22.7	24.6
D2 conc.	5.76	30.8	12.9

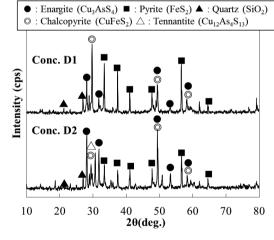


Fig. 1 XRD pattern of concentrate samples.

### 2.2 実験手順

#### 2.2.1 浸出試験

硫砒銅鉱の浸出は常温では困難であることから、実験にはオートクレーブを用いた。オートクレーブは容器内を高温・高圧にすることが可能であり、100℃以上の高温条件や、酸素加圧による酸化条件を付与することで、浸出の促進や常圧では起き難い反応を進行させることが可能である。試料と浸出剤 50 mL を容量 200 mL のオート

クレーブに投入後、密閉状態にし加熱、及び酸素供給に よる加圧を行った。目的温度に到達した時点で浸出試験 開始とした。浸出後のスラリーはメンブランフィルター により固液分離し、浸出残渣は王水溶解後、浸出液とそ れぞれ ICP 発光分光分析装置(ICP-OES, SPS5500, SII 製) を用いて各金属の定量分析を行った。また、試料の鉱物 同定は X 線回折(XRD, RINT-2200, RIGAKU 製)を用い た。本研究では、浸出剤としては、硫酸や硫酸鉄(Ⅲ) (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を使用したほか、条件によっては塩化ナト リウム (NaCl) や塩化カリウム (KCl) などの浸出助剤 を添加し実験を行った。そのほかの実験条件としては、 浸出温度 100, 120, 140, 160, 180℃、浸出時間 0, 5, 10, 20, 30,40,50,60 min、容器内圧力を大気圧下、もしくは酸素 加圧により 1 MPa と変化させ、それぞれの条件が浸出に 与える影響を調査した。なお、浸出率は以下の式(1)を用 いて算出した

浸出率(%) =  $\frac{$ 浸出液中の金属量(g) ×10 $\frac{}{}$ 浸出液中の金属量(g) +浸出残渣中の金属量(g) ×20 $\frac{}{}$ 

### 2.2.2 溶出試験

浸出試験により得られた一部残渣について、環境庁告示 13 号試験をもとに溶出性を調査した。残渣 0.4 g を、pH 2 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>により調整)、4 (蒸留水)、7 (NaOHにより調整)の溶液 4 mL と共にサンプルチューブ(容量5 mL)に投入し振とう機(MMS-4020, EYELA 製)により6時間振とうした(200rpm)。その後、スラリーを遠心分離により固液分離し、ICP 発光分光分析装置を用いて溶液中の各金属の定量分析を行った。溶出率は以下の式(2)を用いて算出した。

# 3. 実験結果および考察

# 3.1 高温高圧浸出試験

#### 3.1.1 浸出剤の影響

浸出剤の種類が精鉱の浸出に及ぼす影響を調査した。 浸出剤には、硫酸、硫酸鉄(III)、硫酸鉄(III)+塩化ナトリウムを用い、浸出を行った。実験結果を Fig. 2 に示す。いずれの浸出剤を用いた場合も、D1、D2 精鉱とも良好な銅浸出率が得られたが、特に硫酸鉄(III)に NaClを添加した浸出剤を用いた時、最大で 95%の Cu 浸出率が得られた。As 浸出率については、いずれの条件においても大きな変化はなく、20%前後になることを確認した。また、得られた浸出残渣の XRD の解析結果を Fig. 3 に示す。XRD の結果から、浸出によりヒ酸鉄やナトロジャロ サイトが生成されることを確認した。

精鉱中に含まれる硫砒銅鉱は、以下の反応によって進行していると推察される。硫酸鉄 (Ⅲ) を用いた浸出試験において、硫砒銅鉱は硫酸鉄 (Ⅲ) による式(3)の反応<sup>1)</sup>や酸素による式(4)の反応<sup>2)</sup>で溶解すると考えられる。

$$2Cu_3AsS_4 + 11Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O \rightarrow$$
  
 $6CuSO_4 + 2H_3AsO_4 + 22FeSO_4 + 5H_2SO_4 + 8S$  (3)

$$Cu_3AsS_4 + 8.75O_2 + 2.5H_2O + 2H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + H_3AsO_4 + 4HSO_4^-$$
 (4)

通常、 $Fe^{3+}$ (Ferric)を用いた浸出では  $Fe^{3+}$ が酸化剤となり硫砒銅鉱を溶解させる一方、自身は還元されて  $Fe^{2+}$ となり、反応は終了すると考えられる。しかし、オートクレーブを用いた酸素加圧条件下においては、式(5)に示す通り加圧供給された酸素によって Fe は再び酸化され、反応が継続して進行すると考えられる。

$$2Fe^{2+} + 0.5O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$$
 (5)

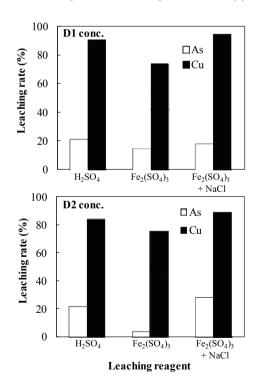


Fig. 2 Leaching behaviors of D1 and D2 concentrate as a function of leaching time. (Conditions: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.1 mol/L, NaCl 0.34 mol/L, temperature 160°C, pulp density 100 g/L, stirring speed 750 rpm, Total pressure 1 MPa (O<sub>2</sub> gas + vapor pressure))

また、本実験の結果からは存在が確認されなかったが、 溶液中に存在するヒ酸と Fe は、式(6)の反応によりヒ酸 鉄となって沈殿すると考えられる<sup>3)</sup>。また、NaCl の存在 下ではナトリウムジャロサイトの生成も確認されており <sup>4)</sup>、式 (7) の反応も起きていると考えられる。

$$4H_3AsO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O \rightarrow 4FeAsO_4 \cdot 2H_2O + 6H_2SO_4$$
 (6)

$$3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O + Na^+ \rightarrow$$
  
 $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+$  (7)

#### 3.1.2 浸出時間の影響

浸出時間が D1、D2 精鉱の浸出に及ぼす影響を調査した。実験結果を Fig. 4 に、浸出より得られる残渣の XRD

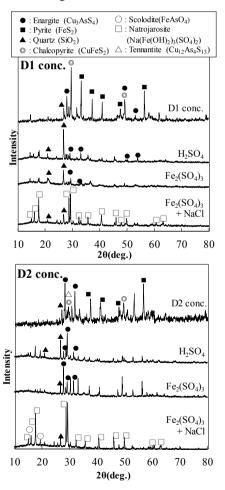


Fig. 3 XRD pattern of leaching residues which are obtained from investigating of leaching reagent effect for D1 and D2 concentrate treatment.

パターンを Fig. 5 に示す。D1 精鉱において、浸出時間 5 分の時点で銅浸出率は 80%、20 分で 90%に達し、それ以降は大きな変化は見られなかった。D2 精鉱においては、浸出時間 0 分(160°Cまで昇温した時点)で銅浸出率は 50%以上であったが、その後は時間経過とともに緩やかに上昇し、浸出時間 60 分で銅浸出率 85%に達した。以上の D1 精鉱からは Cu 濃度 37.7 g/L、As 濃度 0.6 g/L、Fe 濃度 0.4 g/L、D2 精鉱からは Cu 濃度 37.7 g/L、As 濃度 0.6 g/L、Fe 濃度 0.6 g/L、Fe 濃度 0.6 g/L、Fo 濃度 0.6 g/L、Pa 濃度 0.6 g/L、Fo 濃度 0.6 g/L の溶液が得られた。

Fig. 3の XRD パターンより、D1、D2 精鉱ともに浸出時間 0 分の時点から硫砒銅鉱や黄銅鉱、黄鉄鉱のピークが大きく減少し、その反面ナトロジャロサイト(NaFe3(SO4)2(OH)6)のピークの生成、増加が確認された。D1、D2 精鉱ともにおおよそ浸出時間 30 分程度まで未溶解の硫砒銅鉱や黄鉄鉱の存在が確認された。ヒ素を含む残渣が確認できなかったことから、残渣中のヒ素は非晶質の形態で沈殿していると推測される。

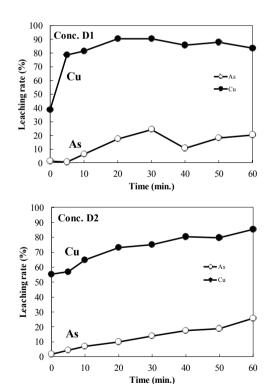


Fig. 4 Leaching behaviors of D1 and D2 concentrate as a function of leaching time. (Conditions: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.1 mol/L, NaCl 0.34 mol/L, temperature 160°C, pulp density 100 g/L, stirring speed 750 rpm, Total pressure 1 MPa (O<sub>2</sub> gas + vapor pressure))

#### 3.1.3 浸出助剤の影響

NaCl 以外の Cl 系浸出助剤が浸出に及ぼす影響を調査した。実験条件を表 5 に、実験結果を Fig. 6 に、残渣の XRD パターンを Fig. 7 に示す。D1 精鉱ではいずれの浸出助剤を用いても銅浸出率 90%以上、ヒ素浸出率 20%以下となり銅とヒ素の高い分離性を確認した。D2 精鉱でも、いずれの浸出助剤を用いても銅浸出率が 80%以上となった。特に、浸出剤として鉄と塩素と供給した際、銅浸出率 90%程度、ヒ素浸出率 5%程度と高い分離性を示した。図 10 より、D1、D2 精鉱いずれにおいても、浸出助剤として KCl を用いたときジャロサイト(KFe3(SO4)2(OH)6)が、CaCl2 を用いたとき焼石膏(CaSO4)が生成するなど、各浸出助剤特有の残渣が確認された。各残渣ごとにヒ素の安定性が異なると考えられるため、次節にて本節で回収した残渣の溶出試験を行った。

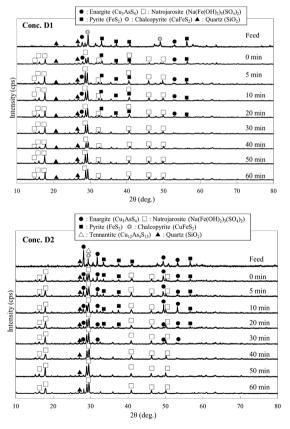


Fig. 5 XRD pattern of leaching residues which are obtained from investigating of time effect for D1 and D2 concentrate treatment

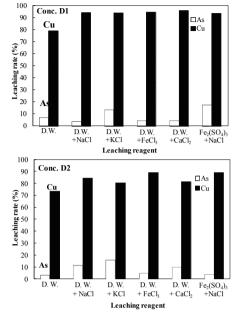


Fig. 6 Leaching behaviors of D1 and D2 concentrate as a function of leaching reagent. (Conditions: temperature 160°C, pulp density 100 g/L, stirring speed 750 rpm, Total pressure 1 MPa (O<sub>2</sub> gas + vapor pressure))

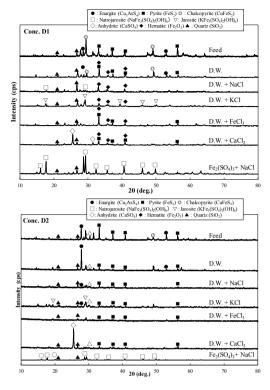


Fig. 7 XRD pattern of leaching residues which are obtained from investigating of leaching reagent effect for D1 and D2 concentrate treatment.

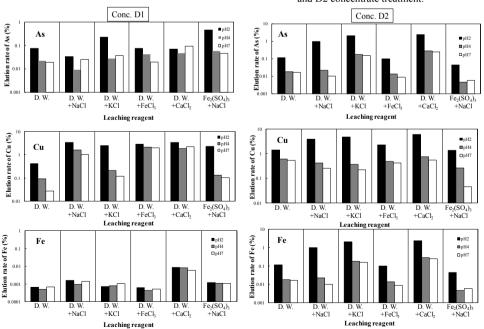


Fig. 8 Elution behavior of Cu, As and Fe from several reaching residues as a function of pH

#### 3-2. 浸出残渣の溶出試験

前節 (3-1-3) で回収した浸出残渣を対象に溶出試験を行い、残渣中の各元素の安定性を調査した。実験結果をFig. 8 に示す。D1 精鉱の浸出残渣において、ヒ素、銅、鉄各々の溶出率は0.5%、3.5%、0.009%以下となった。いずれの元素でもpH2.0 における溶出率が最も高くなった。また、D2 精鉱の浸出残渣における溶出試験では、いずれの元素も D1 精鉱と比較し溶出し易い傾向となった。その中でも浸出剤として鉄と塩素を供給した際に得られた残渣の溶出率はヒ素、銅、鉄それぞれ0.1%、2.3%、0.002%以下と比較的低い値が確認された。

以上の結果より、いずれの浸出剤を用いても、得られる残渣の溶出率に大きな差異はないが、よりヒ素品位の高い試料を用いた際には、浸出剤として鉄と塩素を供給することが安定性の高い残渣形成に繋がることが考えられる。

### 4. 結 言

本研究では、高ヒ素含有銅精鉱であるD1、D2精鉱(JOGMEC提供)を対象に、オートクレーブを用いた高温高圧浸出を行い、対象鉱物に含まれる銅とヒ素の基礎的な浸出挙動の解明を試みた。また、得られた浸出残渣の溶出試験を行い、残渣中に含まれる各金属の安定性を評価した。本研究により得られた知見は以下のとおりである。

- (1) D1精鉱の浸出では、硫酸鉄 (Ⅲ) とNaClを混合した浸出剤を用いることで、銅浸出率90%以上、ヒ素浸出率20%以下となり、両者の分離性が確認された。また、D2精鉱の浸出については、浸出助剤として塩素を添加するだけでは銅浸出率が80%程度で留まるため、より高い浸出率を得るためには更なる条件の最適化が必要である。
- (2) 浸出助剤として、NaClのほかにも各種塩素系試薬を添加し浸出試験を行った結果、いずれの浸出助剤を加えた場合にも90%以上のCu浸出率を

- 維持するとともに、ヒ素浸出率を20%以下に抑えることができた。
- (3) 浸出により得られた残渣の溶出試験を行った結果、硫酸鉄(Ⅲ)とNaClまたは塩化鉄(Ⅲ)を浸出剤として用いた際に得られた残渣からのヒ素の溶出率は0.05%以下に留まるなど、高い安定性を確認した。また、ヒ酸鉄のようなヒ素を含む残渣は確認されておらず、非晶質のような形態で沈殿していることが推察される。

以上、本研究の結果より、高温高圧浸出法は高ヒ素含有銅精鉱からの銅回収およびヒ素の固定化に一定の役割を果たすことが確認され、硫酸鉄(III)にCI系浸出助剤を添加した溶液を用いることでヒ素含有銅精鉱から銅を浸出液として回収し、ヒ素を残渣として分離できることが示唆された。今後の展開としては、銅を含む浸出液からの銅回収法を検討し、ある程度の品位を有する銅を回収することで、高ヒ素含有銅精鉱から銅を回収するまでの一連のプロセスを構築する必要がある。

### 謝辞

本研究は、独立行政法人石油・天然ガス金属鉱物資源機構平成29年度「銅原料中の不純物低減技術開発事業」の助成により実施した。また、本研究を実施するにあたり、秋田大学国際資源学部資源処理工学研究室学生諸氏の多大な協力を得た。深く感謝の意を表す。

#### References

- 1. D.Filippou et al., Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 28: 247-298 (2007)
- 2. Padilla et al., Metallurgical and Materials Transaction B, **39**B, 399–407 (2008)
- 3. T. Fujita et al., Hydrometallurgy 90, 92-102 (2008)
- 4. M.F.C. Carneiro et al., Hydrometallurgy 87, 73-82 (2007)

#### 特 別

# 講演 超電導磁石を用いた磁気アルキメデス法による物質選別¹

# 秋山 庸子2\*

# Separation of Materials Utilizing Magneto-Archimedes Method by Superconducting Magnet

# Yoko AKIYAMA

Graduate School of Engineering, Osaka University

#### Abstract

As a physical sorting process for material recycling, magneto-Archimedes method was studied that has a possibility to separate several kinds of materials with high accuracy. This method utilizes the differences in the forces acting on each separation objects under magnetic field, which depends on the differences in the specific gravity and the magnetic susceptibility. The experimental result showed that the mixed plastics as an example of industrial waste were successfully separated continuously by magneto-Archimedes method using a superconducting magnet.

**Key words:** Superconducting magnet, Magnetic separation, Magneto-Archimedes method, Material recycle, Magnetic susceptibility

#### 1. 緒 言

2015 年に国連で採択された持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals: SDGs) により、資源の効 率的な利用に関する目標が明確になった。資源循環は資 源確保と廃棄物処理の両面から涂上国および先進国双方 における課題を解決する手法であり、環境低負荷かつ高 精度な選別技術が求められている1)。著者らは、強磁場 を利用して複数の物質の混合物の中から種類ごとに物質 を選別する手法として磁気アルキメデス法に着目し、連 続大量処理が可能なシステムについて検討してきた。磁 気アルキメデス法とは, 常磁性媒質中に物質を分散させ て磁場下に置くことで、それぞれの物質を密度と磁化率 に応じた高さに浮上させて物質を分離する手法である。 この手法の利点として、物質を溶解、溶融させることな くマテリアルリサイクルが可能であること, また物理的 外力である磁気力を用いることから、環境低負荷である ことが挙げられる。

1. 平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表 2. 大阪大学大学院工学研究科 著者らはこれまで、ガラス、金属酸化物蛍光体 2)、非 鉄金属 3)、プラスチック 4,5)、構造異性体 6)など多岐に わたる物質を対象として磁気アルキメデス法による分離 を行い、その有用性を確認している。本稿ではプラスチ ックの分離を一例として挙げ、その原理、選別条件の検 討、実用に向けた分離装置および磁石の設計までの一連 の選別装置開発の流れについて述べ、本手法の今後の展 開と課題について述べる。

#### 2. 磁気アルキメデス法の原理

アルキメデスの原理とは、流体中の物体は、それが排除している流体の重さに等しい大きさの浮力を受けるという原理である。このことは、流体を見かけ上重くすることによって浮力を大きくすることが可能であることを意味している。磁気アルキメデス法はこの原理を応用した手法である。

流体として常磁性媒質を用いると、流体には重力に加えて磁気力が作用する。そのため流体の重さが見かけ上重くなり、流体中の物体に作用する浮力をさらに大きくすることが可能となる。物体に作用する浮力は、その物体が排除している流体に作用する重力と磁気力の合力と同じ大きさで反対向きの力となる。また、物体には浮力に加えて重力、磁気力が作用する。したがって、物体に

<sup>\*</sup> yoko-ak@see.eng.osaka-u.ac.jp 平成 30 年 4 月 30 日受理

作用するこれらの力の釣り合いにより,物体はその密度と磁化率の値に応じた高さまで浮上して静止する。この浮上高さの差を利用して分離を行う方法を磁気アルキメデス法という。

本手法は浮上位置の差によって3種類以上の物質を選別することが可能である。比重分離は,媒質との相対的な密度の差により浮上/沈降の違いで2種類の物質を選別できるが、3種類以上の物質を分離することができない。さらに,この手法は適切な媒質の選定により,常磁性物質,反磁性物質のいずれにも適用可能である。

Fig. 1 に,一例として常磁性媒質中の反磁性物質に対してz軸正の方向に磁場を印加したときのの磁気アルキメデス現象の概念図(一次元表記)を示す。ここではz軸を鉛直上向きに取る。左の図は,常磁性媒質中の反磁性粒子に作用する力を示している。反磁性粒子にはz軸正の方向に浮力 $F_{bb}$ と磁気力 $F_{mp}$ が作用し,z軸負の方向に重力 $F_{gp}$ が作用する。一方,右の図は反磁性粒子に排除された常磁性媒質に作用する力を示している。常磁性媒質にはz軸負の方向に重力 $F_{gp}$ と磁気力 $F_{mp}$ が作用する。

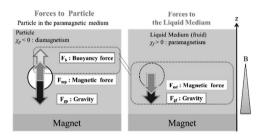


Fig. 1 Conceptual scheme of magneto-Archimedes phenomenon.

常磁性媒質中の粒子に作用する, 重力  $F_{gp}$ , 磁気力  $F_{mp}$ , 浮力  $F_b$ の合力  $F_{zp}$ は,

$$F_{zp} = F_b + F_{mp} + F_{gp} \tag{1}$$

と表される。Fig.1 では例として常磁性媒質中の反磁性粒子について取り上げているが、粒子が常磁性、反磁性のいずれの場合でも、また磁石が媒質の下部、上部のいずれに配置されている場合でも、それぞれの力のz 軸方向に対する正負が変化するのみであり、上記の式(1) および後述の式を汎用的に適用できる。

次に、 $\rho_p$ は粒子の比重、 $\rho_f$ は媒質の比重、 $\chi_p$ は粒子の体積磁化率、 $\chi_f$ は媒質の体積磁化率として、具体的にこれらの 3 つの力を考える。g を重力加速度とすると、粒子に作用する単位体積当たりの重力  $F_{gp}$  は以下のように表される。

$$F_{gp} = \rho_p g \tag{2}$$

続いて B を磁束密度, $\mu_0$ を真空の透磁率とすると,粒子に作用する単位体積当たりの磁気力  $F_{np}$  は z 軸方向の一次元表記で以下のように表される。

$$F_{mp} = \frac{\chi_p}{\mu_0} B \frac{dB}{dz} \tag{3}$$

また、粒子に作用する単位体積当たりの浮力 $F_b$ は、粒子が排除した分の常磁性媒質に作用する重力と磁気力の合力と同じ大きさで反対向きの力であるから、

$$F_b = -(F_{gf} + F_{mf}) = -\left(\rho_f g + \frac{\chi_f}{\mu_0} B \frac{dB}{dz}\right) \quad (4)$$

と表される。よって、常磁性媒質中の粒子に作用する合力 $F_p$ は式(1)、(2)、(3)、(4)より、

$$F_{zp} = (\rho_p - \rho_f)g - \frac{\chi_p - \chi_f}{\mu_0}B\frac{dB}{dz}$$
 (5)

と表される。このとき、粒子は $F_{xp}>0$ のとき浮上、 $F_{xp}<0$ のとき沈降、 $F_{xp}=0$ のとき静止する。そこで、 $F_{xp}=0$ として式を変形すると

$$B\frac{dB}{dz} = \frac{\rho_p - \rho_f}{\chi_p - \chi_f} \mu_0 g \tag{6}$$

と表される。<sup>7)</sup> 粒子の密度と体積磁化率の値は物体の材質によって決まっているため,粒子が静止するときの磁場積(磁束密度と磁場勾配の積)の値が一つに定まることが分かる。また磁場積は,測定可能な磁束密度と計算可能な磁場勾配の積であることから,磁場発生源からの高さと磁場積の関係を求めることによって粒子の静止位置,すなわち浮上位置が分かる。磁気アルキメデス法では,この浮上位置の差を利用して分離対象を分離する手法である。

### 3. 物質選別条件の検討

本研究では一例として、トナーカートリッジに使用される難燃性プラスチック(黒)と非難燃性プラスチック(半透明、黒、青、橙、灰、白)の全7種類を分離対象とし、この中から難燃性プラスチック(黒)を分離するために、Fig. 2 に示す汎用的な混合プラスチックの分離フローを考案し、分離条件の検討を行った。連続大量処理に課題があったため、本手法では湿式比重分級と磁気アルキメデス法を組み合せ、さらに樋に流しながら分離を行うことで連続大量処理の実現を試みた。

湿式比重分離において媒質濃度を検討した結果、塩化

マンガン水溶液が 6.7 wt.%のとき難燃性 (黒) , 非難燃性プラスチック (半透明, 黒) が沈降することが分かった。続いてハルバッハ磁石を用いた磁気アルキメデス分離の検討を行ったが,各プラスチック間の浮上位置の差が基準値の 20 mm を下回ったため,ボア径 100 mm の超電導ソレノイド磁石を用いた検討を行った。Fig. 3 は中心最大磁束密度 6, 7, 8 T, 塩化マンガン水溶液の濃度が 6.7 wt.%のときの各プラスチックの浮上位置を示したものであり,ボア表面からの高さに対する超電導ソレノイド磁石(最大磁束密度 10 T,ボア径 φ 100 mm, JASTEC)の磁場積のグラフと,式(2)で求めた各プラスチックの磁場をの関係から求められる。Fig. 3 より,沈降した 3種のプラスチックのうち難燃性プラスチック(黒)のみを浮上させることが可能で,中心最大磁束密度が 7 Tのとき浮上位置の差が最大となることが分かった。

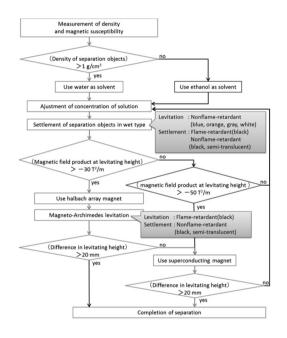


Fig. 2 Separation flowchart of mixed plastics.<sup>5)</sup>

上記で検討した分離条件における静止系での予備実験の結果を Fig. 4 に示す。湿式比重分離によって難燃性(黒),非難燃性プラスチック(半透明,黒)を沈降させ、磁気アルキメデス分離によって難燃性プラスチック(黒)のみが浮上し、中心最大磁束密度が7Tのとき浮上位置の差が最大となった。この結果より、中心最大磁束密度が7Tの条件で選別することで最も高効率に分離できると考えられる。

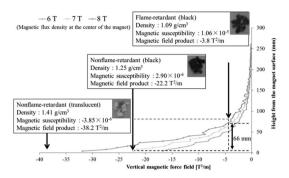


Fig. 3 Levitation position of each plastic (Calculated results).<sup>5)</sup>

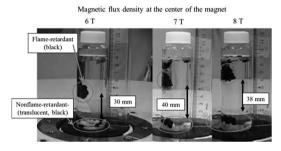


Fig. 4 Levitation position of each plastic (Experimental results).<sup>5)</sup>

# 4. 選別装置の設計

上記の結果に基づき, Fig. 5 に示すプラスチックの連続的な選別のための, 超電導磁石を用いた分離装置を設計した。

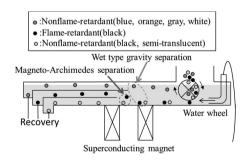


Fig. 5 Separation mechanism in the flow path. 5)

6.7 wt.%塩化マンガン水溶液が 500 ml/s の流量で流入する樋状の流路に混合プラスチックを投入すると, 水車によりいったん水中に沈められた後, 水流の中でプラスチックが比重分離と磁気アルキメデス分離によるそれぞれの高さに浮上あるいは沈降し, 樋に設けられた仕切り

により3つに選別され、出口に設置した網により固液分離されて回収される。塩化マンガン水溶液はポンプによって循環するため繰り返し再利用され、プラスチックの連続選別が可能である。

現状では流路底面へのプラスチックの堆積や乱流の発生などにより分離精度に課題があるため、流体解析に基づく分離機構の改善等により、分離精度の向上を図る。また実用的な処理速度を達成するための磁石設計の検討も行っている。

#### 謝辞

本研究の装置製作にあたり、㈱ジェック東理社にご協力いただきました。また本研究の遂行にあたり、大阪大学大学院工学研究科環境エネルギー工学専攻博士前期課程平成29年度修了の三澤弘平氏のご協力をいただき、大阪大学名誉教授で福井工業大学原子力技術応用工学科教授の西嶋茂宏先生のご指導をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

#### References

- 1. 宮入裕夫編, 最新 材料の再資源化技術辞典, p.80, ㈱ 産業技術サービスセンター (2017).
- 2. K.Wada, F.Mishima, Y.Akiyama, S.Nishijima, Physics Procedia, Volume 58, pp.252-255 (2014).
- 3.伊藤祐介,三澤弘平,秋山庸子,西嶋茂宏,第94回2017 年度春季低温工学・超電導学会 講演概要集,p.156 (2017)
- K. Misawa, T. Kobayashi, T. Mori, F. Mishima, Y. Akiyama and S. Nishijima, Journal of Physics, Volume 871, conference 1, 012103, (2017).
- 5. 三澤弘平, 秋山庸子, 三島史人, 西嶋茂宏, 第16回低 温工学・超電導若手合同講演会概要集, p.21 (2017).
- 6. 森達也, 小林剛之, 三島史人, 秋山庸子, 西嶋茂宏, 「磁 気アルキメデス法を用いた構造異性体分離」, 低温工 学, 52[2], pp.105-109 (2017)
- 7. Y Ikezoe, T Kaihatsu, S Sakae, H Uetake, N Hirota, K Kitazawa: Energy Conversion and Management, 43[3], pp. 417-425, (2002).

# 特別原子間力顕微鏡による気液および固液界面間相互作用力の直接測定<sup>1</sup> 講演

# 石田 尚之2\*

Direct Measurement of Interaction Forces between Liquid-Gas and Solid-Liquid Interfaces by Atomic Force Microscopy

# Naoyuki ISHIDA

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

#### **Abstract**

The interaction forces between surfaces are critical to understand the behavior of colloidal particles in liquids. The interaction forces between solid surfaces in liquids, therefore, have been measured directly in a large variety of systems over a past few decades. Recently, much effort has been paid to enable direct measurements of the surface forces adopting atomic force microscopy techniques between "soft" interface, such as oil droplets and bubbles, which are important to mineral processing. It is the purpose of this paper to illustrate how the interactions between various interfaces can be measured quantitively, particularly focusing on hydrophobic attraction, and to summarize the literature describing such experiments.

**Key words:** Interaction Force, Atomic Force Microscope, Liquid-Gas Interface, Solid-Liquid Interface, Hydrophobic attraction

#### 1. 緒言

種々の工業プロセスにおいて、液体中への微粒子の分散は最も重要な操作の一つである。分散される微粒子は固体だけではなく、エマルションのように溶媒に不溶な液体や、あるいは空気(気泡)の場合もある。その構成物によらず、液体中の微粒子状物質の分散あるいは凝集を支配しているのは、表面間の相互作用力(表面間力)である。この表面力は溶質表面の性質・構造や、溶媒や溶質の種類・条件、そこからもたらされる物理化学的現象など、様々な条件によって複雑に変化するため、液体中の微粒子挙動を詳細に評価・制御するためには、種々の条件下での表面間力を、直接かつ正確に測定することが非常に重要である。

液体中での様々な表面間力については、表面力測定装置 (Surface Force Apparatus, SFA)や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)などの装置による直接測定がこの 30 年以上精力的に行われており、特に水溶液中の固体表面間力については、非常に多くの系で測定が行われた。

さらに近年では、気泡のような気液界面や油水のような 液液界面など変形を伴うような流体界面の測定が試みられ、液液界面や気液界面同士の相互作用をも測定される ようになってきている。

湿式資源処理プロセスにおいても、液体中での微粒子 挙動を評価する上で、このような表面・界面間の相互作 用が重要であることは言を待たない。特に浮遊選鉱や液 液抽出など、流体界面に固体粒子を吸着させる分離プロ セスにおいては、流体界面と粒子だけでなく、粒子同士、流体同士の相互作用も微粒子挙動に複雑に影響を与え、 それがプロセスの効率を支配する一因となる。よって、 分離プロセスの高度化、高効率化を考えていく上では、 流体界面と粒子において相互作用力がどのように発現し ているか、詳細な理解が求められる。

そこで本講では、気液および固液界面における相互作用の直接測定に関する実験的研究を概観する。特に浮遊選鉱に大きな影響を与える疎水性引力に着目して、関連の研究の動向を述べたい。

#### 2. 表面間力測定の歴史と手法

まず、表面間力直接測定手法の歴史と手法について簡単に俯瞰したい。水溶液中の帯電固体表面間の相互作用力に関する研究は、理論がまず先行し、微粒子の分散・

<sup>1.</sup> 平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表

<sup>2.</sup> 岡山大学大学院自然科学研究科

<sup>\*</sup> n-ishida@okayama-u.ac.jp 平成 30 年 5 月 17 日受理

凝集を定量的に評価する際の指標として今なお用いられる,Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理論 <sup>1-2)</sup>が 1940 年代頃に確立された。一方で実験的な相互作用の研究は 1970 年代まで,粒子を分散した液の濁度や水銀滴の合一,石鹸膜の厚さの測定など間接的なもののみであり,実際の相互作用の大きさを距離の関数として記述することは難しかった。

1960 年代末から 1970 年代初頭にかけて表面間力測定装置(Surface Force Apparatus, SFA)3-4)が開発され、相互作用の直接測定が初めて可能となったことで、様々な系における研究が一気に展開した。SFA の原理は、裏面に銀を蒸着した二枚の雲母板を湾曲させて互いに直交するように配置する。一方の表面は板ばねに保持されており、これをもう一方の表面に近づける。下方から入射した白色光による干渉縞の間隔を読み取ることで表面間距離を0.1 nm のオーダーで測定するとともにばねの変位量を測定し、表面間力の値を得る。SFA は表面間力への基礎的な理解を飛躍的に高め、コロイド科学をはじめ広範囲の分野に極めて大きなインパクトをもたらした。

一方で SFA はその原理から、表面には基本的に透明で平滑な雲母しか使うことができない、装置の取扱いが難しく測定に時間がかかる、といった欠点をもち、測定できる系が限られる。そこで考案されたのが、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope、AFM)がによる測定法である。Fig.1(a)に概要を示すように、AFM は基本的に表面像を得るための装置であるが、プローブを試料平板に対して垂直方向に接近・後退させて、力を受けたプローブの変位を計測することで、表面間力を求められる。

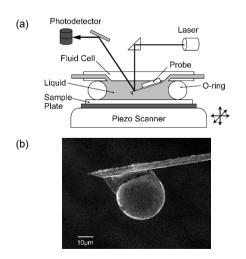


Fig.1 (a) Schematic drawing of the atomic force microscope and (b) scanning electron microscope image of a colloid probe

Fig.1(b))のように粒径数~数十 μm 程度の球状粒子をプローブの先端に接着したコロイドプローブ のを用いることで、マクロな表面間の相互作用も測定することができる。 AFM による測定は SFA と比べ精度には劣るが、適用可能な材料が圧倒的に多く、取扱いも簡単であるというメリットがある。この特長を生かすことで、基板上に気泡や油滴を固体し、その界面に働く相互作用を測定することも可能となった。

#### 3. 固液界面間相互作用

1.で述べたように、グラファイトやカーボンなど元々 疎水性の固体粒子や、捕収剤の吸着により疎水化された 固体粒子が水中で急速に凝集したり、同じく疎水性であ る気泡に強く引きつけられる現象は浮遊選鉱の根幹をな しているが、これが DLVO 理論を超えた引力、すなわち 疎水性引力によって起こっていることは以前から経験的 に予想されていた。

固体間の疎水性引力の存在は、Israelachivili と Pashley が界面活性剤で疎水化した雲母表面間力の SFA 測定を行い、van der Waals 力よりも長距離で強い引力を観測したことで初めて確認された $^{n}$ 。その後、非常に多くの系について研究が行われ、この力は最大では $500~\rm nm$  にも到達する異常な長距離引力であることが判明してきた $^{8}$ 。しかし、その起源については、多くの仮説が提出されたものの詳細はよくわかっていなかった。

現在に至る数多くの研究により, 疎水性引力の発現機 構はかなり理解されてきている。まず、疎水性引力には 表面がどのように疎水化されているかが大きな影響を与 える。疎水化手法は、主に界面活性剤の吸着によって表 面を疎水化し、その界面活性剤共存下で測定を行うもの (吸着型) と、表面改質剤などの化学反応によって表面 をあらかじめ疎水化しておき, それを水中で測定する方 法(改質型)があるが、これら疎水化手法によって相互 作用には顕著な差異がみられる %。改質型表面の相互作 用の例として、シリカをオクタデシルトリクロロシラン (OTS)で疎水化した際の相互作用を Fig.2 に示す。表面接 近時にはファンデルワールス力よりはるかに長距離の 100 nm 以上から強い引力が働いており、表面後退時には、 引力は 400 nm まで到達している。また、引力の発生・ 消滅時に不連続部分(ステップ)がみられる。これらの 特徴は、蒸気相または気泡など気相による架橋が引力の 起源であることを示すものと推察される。

その架橋生成の要因は、以下の実験によって推定された <sup>10)</sup>。まず、通常の方法で疎水化した表面と、空気に触れさせることなく疎水化し、表面近傍に気相が存在しないことを保証した表面の相互作用を比較すると、空気に

触れさせることなく疎水化した表面には 10 nm 程度の短 距離引力のみが作用した。しかし、この表面を空気に曝 した後再び相互作用を測定すると, 長距離引力が観察さ れた。この結果は表面近傍に存在する気相が長距離引力 に大きく影響することを示している。また、相互作用が 測定場所に強く依存することから, 疎水性表面に付着し たナノサイズ気泡 (ナノバブル) の表面間架橋が改質型 表面の長距離引力の起源であると推察された。このナノ バブルの存在は、AFMによる疎水性表面の観察により11)、 Fig. 3のように半径数十~数百nmのドメイン状の構造と して実際に確認され、このナノバブルの表面間架橋が、 改質型表面の長距離引力の起源であることが確認された。 またもう一方の吸着型については、界面活性剤によって 安定化し表面間に気泡となって吸着した溶存ガスの架橋 が起源であることが示されている120。一方、界面活性剤 は表面に対し均一ではなくドメインを作って不均一に吸

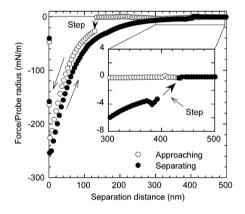


Fig.2 Typical approaching and retracting force curves between the silica surfaces hydrophobized with octadecyltrichlorosilane (OTS) measured in water.

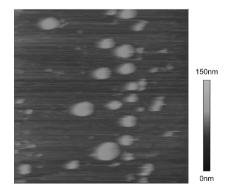


Fig.3 AFM image (3  $\times$  3  $\mu m^2)$  of the silica substrate hydrophobized with OTS obtained in water.

着するため、表面に生じた電荷の偏りが静電引力を発生 させることが長距離引力の起源であるということも指摘 されている<sup>13)</sup>。

さらに近年,表面から注意深くナノバブルを除いた改質 型表面間にも van der Waals 力とは異なる引力が 10 nm 付 近から働いていることが見いだされ14, ナノバブルがな くても疎水性引力が存在することが確認された(Fig. 4)。 このような比較的短距離の疎水性引力は、指数関数でよ く近似でき、指数関数の減衰長は 0.3 nm~2.0 nm の範囲 にあることが報告されている 15)。この引力がバブルや電 荷の夾雑を受けない、本当の意味での疎水性引力といえ るのではないかと考えられている。また、ごく最近筆者 らは、異なる疎水度をもつ固体表面間の相互作用を測定 し、一方の表面の疎水度が十分高ければ、他方の表面の 疎水度が高くなく、接触角が 30°程度でも疎水性引力が 作用することを突き止めた16。またこの場合では、表面 上に存在する炭素鎖長や官能基の種類に関わらず、引力 の大きさや作用範囲は接触角にのみ依存して変化するこ とも見いだされた。

しかし、この力の起源を決定できるような結果はまだ 出されておらず、今後の研究の進展が期待される。

# 4. 固液-気液界面間相互作用

気泡と固体間の van der Waals 力は計算上,固体が炭化水素に覆われているなど疎水性の場合でも,ほとんどの場合で斥力となる。また,気泡も通常は負に帯電しているので,疎水性粒子が気泡に付着する理由は,粒子が気泡と反対符号の電荷を持つ場合を除き,固体間の場合と同様に DLVO 理論では説明できない。そのため,疎水性である気泡と疎水性固体の間にも,固体間と同様の疎水

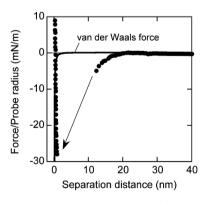


Fig.4 Approaching and separating force curves between the hydrophobic (OTS-coated) silica surfaces in 1 mM NaNO $_3$  solution obtained after the nanobubble-removing process.

性引力が働くと想定されてきた。

気泡と固体間の相互作用測定では、気泡をシリンジなどで水溶液中の疎水性基板上に生成し、コロイドプローブで粒子との相互作用を測定する。中性の pH 領域においては、気泡の表面は負に帯電するため、例えば負電荷を持つシリカ粒子と気泡の間には、親水性のシリカであれば静電二重層斥力が働く。van der Waals 力も斥力のため、DLVO 理論に従えばこの場合の表面間力は単調斥力となる。実際の測定結果はこれと一致し、Fig. 5 に示すように表面間には斥力が見られており 「7」、粒子を気泡に押し付けても、気泡と粒子は付着したり、粒子が気液界面を突き抜けて貫入したりすることはない。

これに対し、粒子表面が疎水性になると相互作用は大きく変化する。筆者は、シランカップリング剤により疎水化されたシリカ粒子が気泡の相互作用を測定した <sup>18)</sup>。疎水性の粒子が気泡に接近すると、Fig. 6 に示すように表面間に存在する水膜が急激に不安定となって引力が働き、気液界面が破断して粒子が気泡中に貫入する様子が、相互作用として観測された(Fig. 6 挿入図)。引力が働き始める際の水膜の厚み、すなわち見かけの表面間距離は約10~20 nm と見積もられ、この距離は粒子の疎水性(接触角)が大きくなるほど長くなった。また、表面の接触角が 30°程度と疎水性がさほど高くない場合でも水膜は不安定となった。

また、Shi らは AFM 探針先端に気泡を固定し(方法は次節参照)、これと疎水化した雲母基板表面との相互作用を測定した<sup>19)</sup>。得られた相互作用を固体間と同様に指

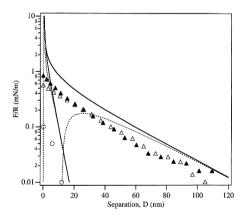


Fig.5 Approaching force curves for air bubble-silica interaction in aqueous solutions with 10<sup>-4</sup> M (open and closed triangle) and 10<sup>-2</sup> M (open circle) sodium chloride. The solid and dashed lines correspond to fits to DLVO theory at constant charge and constant potential conditions, respectively. Adapted with permission from ref.17. Copyright (1996) American Chemical Society.

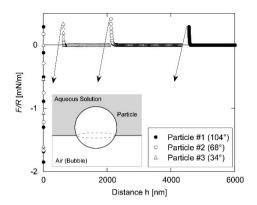


Fig. 6 Approaching force curves s between a bubble and silica particles of different hydrophobicities hydrophobized with OTS measured in a 1×10<sup>-3</sup> M KNO<sub>3</sub> solution.

数関数で近似すると、減衰長は基板の接触角が 45°, 90° のときそれぞれ約 0.8 nm, 1.0 nm と見積もられた。これは前述の固体間に働く疎水性引力の減衰長に比して短く、気泡の疎水性の高さから考えると引力は短距離になっているといえる。よって気泡-固体間の疎水性引力が、固体同士に働くそれとは異なる可能性もあり、起源解明にはさらに詳しい検討が必要であろう。

さらにこの系で界面活性剤が加わると、相互作用の挙動はより複雑になる<sup>20</sup>。カチオン性界面活性剤水溶液中の測定では、低濃度領域では、活性剤の吸着によりシリカ粒子表面の疎水性が増加すると引力が働く。一方、高濃度領域では粒子の接触角が大きいにもかかわらず、相互作用は大きな斥力となる。このことは、界面に存在する活性剤分子の立体力が相互作用に影響を与えていることを示している。

## 5. 気液(および液液)界面間相互作用

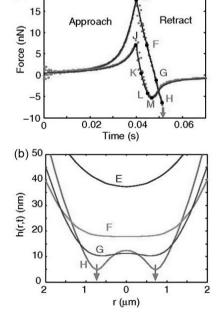
流体微粒子同士の相互作用の直接測定は2000年代の中盤から後半にかけて行われるようになった。AFMプローブに油滴や気泡の微粒子を固定するためには、先端に探針のないカンチレバーだけのプローブを用いて、カンチレバー先端のごく一部分に金を蒸着し、その部分をチオールにより疎水化する。これにより油滴を安定に保持できるスポットができるので、平板に生成した油滴や気泡を移着し、平板上の他の油滴や気泡との相互作用を測定する。

豪メルボルン大学のグループは、この方法と気泡の変形を正確に見積もる数値計算を併用することで、気泡表面間に働く相互作用を直接かつ詳細に検討した<sup>21)</sup>。その結果、まず接近時の相互作用はほぼDLVO理論に従い、

それ以外の付加的な引力はみられなかった。すなわち, 気泡の非常に高い疎水性にかかわらず,この表面間には 疎水性引力が働かないという,従来の考えを覆す興味深 い事実が示された。

それにもかかわらず気泡が合一する機構としては,気 泡表面が引き離される際に観測される, 流体力学的な引 力の影響が指摘されている。ある程度の速度で気泡を接 近させると、Fig. 7(a)の曲線に示されるように、時間とと もに表面が近づくと、斥力が増大し、E点で表面が引き 離され始めると流体的な引力が発現し始める。この時の E, F, G, H各点での表面間の距離と気泡の形状を計算に より求めたところ、Fig 7(b)に示されるように、引き離し 時にも気泡表面間からの水の流れ出しにより表面自体は 近づいていき、それに伴って徐々に平坦になるよう変形 する。そしてついには表面間の流体力により、Hのよう にお互いに内側に凸になるような変形が起こることが分 かった。この凸形になった周辺の、リム状の部分(矢印 で示される部分)がお互いに最も近づき,その距離が約5 nm以下になるとvan der Waals力(この場合は引力)が作 用する。そのため、向かい合ったリム状の部分の間に存

F



 $(a)^{20}$ 

Fig.7 (a) Measured and calculated time-dependent forces between the two identical bubbles (radii 74  $\mu m$ ). Curve JKLM is first measured with initial separation of 2.45  $\mu m$  and then curve EFGH with initial separation of 2.05  $\mu m$ . (b) Corresponding calculated water film thicknesses in the interaction zone. Adapted with permission from ref. 21. Copyright (2010) National Academy of Sciences.

在する水膜が破断して、そこから気泡の合一が起こる。 それまで気泡の合一については、固体間と同じように表 面力が支配的であると考えられてきたが、この観察は、 流体力が非常に大きく関わっていることを示しており、 従来の見方を変える重要な発見である。

さらに同じグループによって、油滴同士に働く疎水性引力も測定された<sup>22)</sup>。この実験では、フッ素系の複数の油滴を混合し屈折率を調整することで、van der Waals力をほぼゼロに抑え、疎水性引力のみを相互作用として測定する工夫がなされた。その結果、この油滴間には作用範囲約4 nmの比較的短距離の疎水性引力が観察され、指数関数で近似するとその減衰長は0.3 nm程度であることが分かった。これは前述の固体間に働く疎水性引力の減衰長に比べて短く、油滴の高い疎水性から考えてもかなり短距離で引力が働いているといえる。

これらの結果は、気泡や油滴といった流体間に働く疎水性引力と、固体間のそれとは根本的に異なる起源を持つ相互作用であることを示唆している。しかしながら、これらの疎水性引力の起源については、未だ議論がなされているところである。特に流体間の相互作用の研究はまだ緒についたばかりであるので、今後の研究の進展に期待したい。

#### 6. 結 言

以上のように、界面間相互作用の直接測定はかなり多岐にわたってきており、それによっていままで理解されていなかった相互作用の本質が徐々に明らかにされてきている。しかしながら、特に疎水性引力については未だ議論のあるところが多い。学術的な現象解明だけでなく、様々な分野でのプロセスの高度化のため、今後の研究の更なる発展に期待したい。

#### References

- B. V. Derjaguin, L. D. Landau: Acta Physicochim. URSS, 14, pp.633-662 (1941).
- E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- D. Tabor, R. H. S. Winterton: Nature, 219, pp.1120-1121 (1968).
- J. N. Israelachvili, D. Tabor: Proc. R. Soc. London, A, 331, pp.19-38 (1972).
- G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: Phys. Rev. Lett., 56, pp.930-933 (1986).
- 6. W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley: Nature, 353,

- pp.239-241 (1991).
- J. N. Israelachvili, R. M. Pashley: Nature, 306, pp.249-250 (1983).
- K. Kurihara, T. Kunitake: J. Am. Chem. Soc., 114, pp.10927-10933 (1992).
- N. Ishida, N. Kinoshita, M. Miyahara, K. Higashitani: J. Colloid Interface Sci., 216, pp.387-393 (1999).
- N. Ishida, M. Sakamoto, M. Miyahara, K. Higashitani: Langmuir, 16, pp.5681-5687 (2000).
- N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, K. Higashitani: Langmuir, 16, pp.6377-6380 (2000).
- M. Sakamoto, Y. Kanda, M. Miyahara, K. Higashitani: Langmuir, 18, pp.5713-5719 (2002).
- J. Zhang, R.-H. Yoon, M. Mao, W. A. Ducker: Langmuir, 21, pp.5831-5841 (2005).
- N. Ishida, Y. Kusaka, H. Ushijima: Langmuir, 28, pp.13952-13959 (2012).

- S. H. Donaldson, A. Røyne, K. Kristiansen, M. V. Rapp,
   S. Das, M. A. Gebbie, D. W. Lee, P. Stock, M. Valtiner, J. Israelachvili: Langmuir, 31, pp.2051-2064 (2015).
- N. Ishida, K. Matsuo, K. Imamura, V. S. J. Craig: Langmuir, 34, pp.3588-3596 (2018).
- M. L. Fielden, R. A. Hayes, J. Ralston: Langmuir, 12, pp.3721-3727 (1996).
- 18. N. Ishida: Colloids Surf., A, 300, pp.293-299 (2007).
- C. Shi, X. Cui, L. Xie, Q. Liu, D. Y. C. Chan, J. N. Israelachvili, H. Zeng: ACS Nano, 9, pp.95-104 (2015).
- 20. 石田尚之, 四元弘毅: 資源と素材, **120**, pp.400-405 (2004).
- I. U. Vakarelski, R. Manica, X. Tang, S. J. O'Shea, G. W. Stevens, F. Grieser, R. R. Dagastine, D. Y. C. Chan: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 107, pp.11177-11182 (2010).
- R. F. Tabor, F. Grieser, R. R. Dagastine, D. Y. C. Chan: Phys. Chem. Chem. Phys., 16, pp.18065-18075 (2014).

# 資 料

# 遊星ボールミルを用いた水銀無害化の実施例<sup>1</sup>

# 高岡 昌輝 2. 水野 良幸 3、藤本 信司 3\*

# Example mercury detoxification using a planetary ball mill

Masaki TAKAOKA<sup>1)</sup>, Yoshiyuki MIZUNO<sup>2)</sup>, Shinji FUJIMOTO<sup>2)\*</sup>,

1) Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Japan 2) Plant Engineering and Machinery Division, Kurimoto, Ltd., Japan

### Abstract

遊星ボールミルは、原料に高エネルギーを付与可能であるため、粉砕目的に留まらず、反応機として 使われるケースがある。遊星ミルは粉砕用途、反応用途に使われてきた。遊星ミルは卓上の小型機が一 般的であるが、今回実機を見据えた中型機への用途を目的とした、遊星ミルのスケールアップ性に関す る試験事例を報告したい。

Kev words: 遊星ミル、水銀、無害化

#### 1. はじめに

クリモトハイジーB X 遊星ミルは処理粉体に高エネルギーを付加できることから近年メカノアロイング、メカノケミカル処理用としての用途が拡大してきている。今回(株) 栗本鐵工所住吉工場技術センターに設置の実験機ハイジーB X 3 8 2 による水銀の無害化実験を紹介する。

#### 2. 高速遊星ミル「ハイジー」の特長

- ①大きな遠心加速度
- ②大型サイズのラインアップ
- ③低振動·低騒音

# 3. 高速遊星ミルの構造

遊星ミルは、Fig.1 に示すように公転するミル公転体 と同方向または逆方向に自転するミルポットを有し、ミ ルポットの中に粉砕媒体(ボール)と処理粉体を入れ、 ミルポットを公転・自転運動(遊星運動)させる事によ り、ボールに大きな遠心加速度を与えて粉体を処理する。

- 1.平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表
- 2.京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻
- 3.株式会社栗本鐵工所 機械システム事業部
- \* sn\_fujimoto@kurimoto.co.jp 平成 30 年 5 月 16 日受理

遊星ミルの主仕様(中型 BX382~大型 BX844)を Table 1 に示す。(Fig.2 は大型遊星ミル)

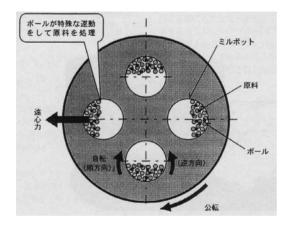


Fig. 1 遊星ミルの原理

Table 1 遊星ミルの主仕様

	主仕様				
型式	ハイジーBX382	ハイジーBX844			
ポット容量	2.4リットル×2ポット	25リットル×4ポット			
モータ動力	15kW	150kW			
媒体	φ4mm SUJボール	φ5mm SUJボール			

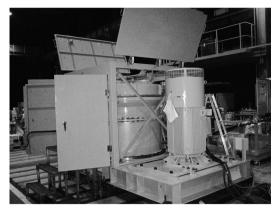


Fig.2 大型遊星ミルの外観

#### 4. スケールアップ性の検討例

大型機納入の実績がある弊社ハイジーBX シリーズの 需要は粉砕よりも MA・MC 処理用として、より大量の 処理を期待される事が多い。高エネルギーをかける事に よりさらに用途拡大の可能性が高まっている。最近の遊 星ミルの実施例を以下に紹介する。

#### 【水銀の無害化処理(MC)<sup>1)</sup>】

京都大学工学研究科・高岡研究室に於いてハイジーBX382を用いた硫化水銀の安定生成 (無害化処理) に関する検討が行われた。小型遊星ミルによる先行研究 (ミルポット 250 mL) に対し、ミルポット 2400 mL を用いてスケールアップ性が確認された。検討範囲を Table 2 に示す。

Table 2 先行研究の最適条件と検討範囲

検討条件	福田の研究での最適条件	検討範囲			
容器容量 (mL)	250	50	2400		
長さ/幅比 (L/D)	0.92	0.	3.08		
公転に対する自転方向	逆	逆	Œ	逆	
水銀投入量 (g)	120	120 - 240	240	288 - 1152	
モル比 (S/Hg)	1.05	1.0 - 1.2	1.05	1.0 - 1.2	
ボール径 (m m )	19.04	6 – 19	10 - 19	10 - 19	
ボール充填率 %)	55.7	30 - 55.7	55.7	30 - 50.6	
遠心加速度 (G)	31.6	20 - 80	120	30 – 40	
反応時間 (m in)	60 (20でも生成可)	15 – 90	20 - 60	90 – 300	

生成状況の確認は簡易試験であるヘッドスペース分析結果を用いて考察された $^2$ 。このときの実験条件を Table  $^3$  に示す。 $^1$  容器あたり、小型機での処理量  $^1$  20g に対し、中型機(BX382)では  $^1$  152 g となり、スケールアップ性が確認された。なお、中型機では反応時間は  $^1$  90 分と先行研究よりも時間を要する結果となったが、これは容器の長さ  $^1$  と幅  $^1$  の比が、先行研究の  $^1$  250 mL 容器や  $^1$  500 mL 容器に比べて縦長であったため、液体である水

銀が容器の上下に偏在しやすく、ボールとの接触効率が落ちてしまったことが原因と考えられる。実験装置には種々の運転条件が存在し、生成物の品質に影響を与える。今回の検討では、ボール径および遠心加速度を大きくすることで生成完了時間は短縮され、またヘッドスペースの値が改善された。これは、ボール径および遠心加速度の値の上昇がボールの運動量を増大させ、水銀に与えるエネルギーが大きくなったためと考えられる。遠心加速度の増大とボールの大径化を比較すると、ボール径の影響が大きく、ボール1個の重量を大きくする方が硫化水銀形成に有効であった。また、同条件下で水銀量を増やすと生成完了時間が長くなり、水銀投入量の増加がボール1個の処理する水銀量の増加が要因と考えられた。

Table 3 スケールアップ性の確認

mL		モル比	回	径 (mm)	充填率	G	ΔkW (kW)	時間 (min)	ヘッドン 安定値	スペース (μg/m³)
	(g)	A B	虹	(mm)	(%)		(KW)	(min)	A	В
250	120	1.05	逆	19	55.7	30	-	20	2	
500	240	1.05	逆	19	55.7	30	0.8	20	<1	<1
500	240	1.05	逆	19	30	30	0.6	20	1	<1
2400	1152	1.05	逆	19	30	30	2.5	90	<1	<1

その後、同研究室において、実験機 (BX382) の高出 力化とミルポットの強度アップ・冷却装置を施し、再度 実験を行った。Fig.3 にその外観を示す。



Fig.3 ハイジーBX382 の外観

実験機の高出力化により、より大きなボール径(25 mm)でのトライでは、処理時間が短縮(90 分 $\rightarrow$ 60 分)された。また冷却効果も硫化水銀形成に有効であることが確認できた。ミルポットの LDについては処理性能との相関関係が今回は確認できず、最適値があるものと推定される。

さらに本実験機サイズにおいて処理量向上の為の条件の模索と実操業に向けた再現性の確認試験も行われた。必要遠心加速度は 30G が確認され、また運転途中での遠心加速度を変化させても効果が無いことがわかった。

これらの実験結果を Table 4 に示す。20G、25G では  $\wedge$  ッドスペース値が高かったのが 30G で大きく改善された。また G を変化  $(10G\rightarrow 40G\rightarrow 30G)$  させてボールの挙動を変えても 30G 一定時と差異がみられなかった。

水銀投入量を増量した 処理の確認も行われ、1.5 倍量増量した場合は 30G においてボール充填率増 やして行くと 50%運転時間 90 分では粉化率 100% となり比較的良い結果が 得られた。粉化率 (Powder ratio) とはポット内での中

Table 4 必要遠心加速度の確認 3

水銀(g)	モル比	回転	ボール径 (mm)	ボール 充填率 (%)	G	時間(min)	ポット	ヘッドスペース 安定値(μg/m³)
1152	1.05	逆	25	30	30	60	Α	2.7
1102	1.00	Ą	20	30	30		В	2.0
1152	1.05	逆	25	30	20	60	Α	>999
1152	1.05	迚	25	30	20		В	>999
1152	1.05	逆	25	30	10→40→30	1→1→58	Α	2.1
1132	1.05	建	23	30	10→40→30	1→1→58	В	2.5

Table 5 水銀増量 (1.5 倍) 量での確認 3)

水銀(g)	モル比	回転	ボール径 (mm)	ボール 充填率 (%)	G	時間(min)	ポット	ヘッドスペース 安定値(μg/m³)	粉化率 (%)
1728	1.05	逆	25 30	25	30 30 90	90	Α	13.4	84.96
1720				30	30	30	В	8.0	83.02
1728	1.05	逆	25	40	30	00	Α	9.6	99.8
1720	1.05	迚	25	40	30	90	В	9.1	92.6
1728	1.05	逆	25	50	30	90	Α	6.7	100.0
1720	1.05	뽀	23	50	30		В	4.6	100.0

間体(固化物)を除いた割合で固化物は処理が未完了の固体である。Fig.4 は充填率 30%で下部蓋内面に付着した中間体の状況を示す。Fig.5 は中間体が生成しなかった充填率 50%時の状況を示す。1.5 倍量に於いては運転条件を最適化することにより処理が可能と考えられる。その結果を Table 5 に示す。また中間体が発生したときのボット表面温度の推移を Fig.6 に示す。ボット①に中間体が発生し、ポット②には発生し無かった時の温度データである。中間体の発生したポット①が②に比べて温度上昇緩やかであるのが分かる。恐らく何らかの理由でボールの運動量が減少し、ポット内のエネルギー発生量が小さくなったと考えられる。エネルギー量減少と中間体発生には関連があることが分かる。現在、実操業に向けて再現性の確立とハンドリング性の改善を引き続き検討されている。

### 5. まとめ

今回の水銀処理においては小型機から中型機へのスケールアップ性を確認することができた。メカノケミカル 反応ではスケールアップによる処理性能への影響の確認がこれまで課題とされてきたが、当社では、遊星ミルを用いて、一定の成果を得ている。一部実用化もされているが、更に多く事例を積み重ね、スケールアップ手法を確立させたい。

本取り組みは、Barrick Gold Corp.との共同研究による成果であります。



Fig.4 ミルポット底蓋 (30%時)



Fig.5 ミルポット底蓋 (50%時)

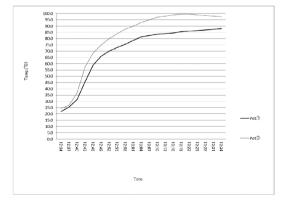


Fig.6 ミルポット表面温度の推移

# 参考文献

- 1) 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会原稿「遊星 ミルを用いた廃金属水銀の硫化処理における運転条 件の検討」から引用
- 2) ヘッドスペース分析法 一定条件下における生成物 質上部のヘッドスペースにおける水銀濃度を測定す る方法
- 3) IMPC2018 "SULFIDEPROCESSING OF WASTE ELEMENTAL MERCURY USING A BENCH SCALE SIZE PLANETARY BALL MILL"から引用

# 資 料

# 家電リサイクル工場における選別技術1

横田 昌志2\*, 関 武郎2, 椎野 丈晴2, 丹波 秀行2

# Separation Process of Home Appliance Recycling Plant

# Masashi YOKOTA, Takeo SEKI, Takeharu SHIINO and Hideyuki TANBA

Kansai Recycling Systems Co., Ltd.

#### Abstract

弊社関西リサイクルシステムズ株式会社では、2001 年 4 月に施行された特定家庭用機器再商品化法(以下、家電リサイクル法)に基づき、資源の有効利用と廃棄物の適正処理を図り、関西 5 府県で発生する使用済み家電製品(エアコン、冷蔵庫・冷凍庫、洗濯機・衣類乾燥機、テレビ(ブラウン管式、液晶・プラズマ式))を対象にリサイクル処理を行っている。操業開始以来、家電リサイクル事業を通じて資源循環型社会に貢献することが社会的使命であると考え、「人と地球に価値ある資源循環企業」を目指し、環境負荷の低減とリサイクル技術の向上に取り組んでいる。

大阪府枚方市にある本社工場では、エアコン、冷蔵庫・冷凍庫、洗濯機・衣類乾燥機の3品目を受入れ、フロン類の回収はもとより、手解体と破砕、磁力選別、渦電流選別、色彩選別などの機械選別技術をあわせて使用済み家電製品を構成する多様な材料ごとに分別回収を行っており、回収物の質の高さを追求している。また、プラスチックを繰り返し再生利用する自己循環型リサイクル技術の実用化や、自社開発による自動分解装置などの導入を進め、特長のあるプラント作りに努めている。

Key words: 家電リサイクル、破砕、磁力選別、渦電流選別、色彩選別

#### 1. 緒言

1980 年代後半より地球温暖化,環境汚染,化石資源の枯渇,最終埋処分場の逼迫などの地球環境に対する意識が高まっていく中,2000 年に循環型社会形成推進基本法が制定され,3R など循環型社会の形成を推進する基本的な枠組みが定められた。それ以降,各リサイクル分野の法律は大きく前進し,2001 年 4 月には家電リサイクル法が施行され,資源の有効な利用と廃棄物の適正な処理を図り,製造業者(家電メーカー)に,使用済み家電製品のリサイクル処理が義務付けられた。その対象機器は,家庭用の①エアコン,②冷蔵庫・冷凍庫,③洗濯機・衣類乾燥機,④テレビ(ブラウン管式,液晶・プラズマ式)の4品目で,都市鉱山と称されるように鉄・銅・アルミニウム・貴金属の他,プラスチック,ガラスなどで構成され,リサイクルの必要性が高い有用な資源を多く含んでいる。

1. 平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表

\* myokota@krsc.co.jp 平成 30 年 5 月 22 日受理

2. 関西リサイクルシステムズ株式会社

それらの資源を有効利用できるような状態にまで処理 するためには、次のような技術が必要である。

- ・材料を種類ごとに分別する技術
- ・使用されている材料の種類を特定する技術
- 分別された材料を製品の材料として再生する技術
- ・冷媒や断熱材のフロン類を回収する技術

家電リサイクル工場では、このような技術を用いて適正 に使用済み家電製品のリサイクル処理を行っている。

各家電メーカーは、A グループと B グループの 2 つに 集約され、それぞれグループ内で協力して全国で発生す る使用済み家電製品の引取り並びに処理を行っている。 現在国内には家電リサイクル工場が A・B グループあわ せて 47 施設あり、使用済み家電製品引取累計台数は、家 電リサイクル法が施行されて以降、2016 年度で 2 億台を 達成した。

B グループに属している弊社関西リサイクルシステム ズ株式会社(以下, KRSC)は,家電リサイクル事業を通じて資源循環型社会に貢献することが社会的使命であると考え,「人と地球に価値ある資源循環企業」を目指して,環境負荷の低減とリサイクル技術の向上に取り組んでいる。ここでは,KRSC における使用済み家電製品のリサイクル技術,特に本社工場の選別技術について説明する。

# 2. 会社概要

【設立】1999年12月

【操業開始】2001年4月

【事業内容】使用済み家電製品の再商品化等

【取扱品目】

本社工場(大阪府枚方市, Fig.1): 3 品目

①エアコン、②冷蔵庫・冷凍庫、

③洗濯機·衣類乾燥機

第二工場(三重県伊賀市, Fig.2):1品目

④テレビ(ブラウン管式,液晶・プラズマ式)

#### 【資本金】3億円

【出資会社と資本比率】シャープ㈱: 43.3 %, 三菱マテリアル㈱: 40.0 %, その他 B グループに属する主要家電メーカー





Fig.1 Main Factory & Head Office

Fig.2 Second Factory

#### 3. リサイクル処理工程

KRSC 本社工場における使用済み家電製品リサイクル処理工程レイアウト図を Fig.3 に示す。使用済み家電製品は、家電リサイクル券のデータを読み取り、管理番号を照合した後、手解体、破砕、選別の3工程でリサイクル処理している。KRSC では手解体と、機械選別の精度を合わせて、回収物の質の高さを追求している。

### 【手解体工程】

作業者が3品目の使用済み家電製品を手解体し,有用な資源などを分別回収している。手解体が難しいものは,次の破砕・選別工程へ委ねる形となる。各手解体ラインを説明する。

#### ①エアコン解体ライン

エアコンは室内機と室外機を分けて処理している。室 外機においては、冷媒フロンを種類別に回収している。

回収物:モータ,コンプレッサ,熱交換器,銅管,アルミ放熱板,真鍮バルブ,基板,ハーネス(銅線),トランス,筐体プラスチック,冷媒フロン,防音材など







**Fig.4** Materials disassembled from Air conditioners (Heat exchangers, Cabinets and Fluorocarbon)

#### ②冷蔵庫解体ライン

当解体ラインは、作業負荷の低減、処理の平準化・均一化などを図るために、2016年5月に刷新した。冷蔵庫は断熱材の種類ごとに区分し、各々をまとめて処理を行っている。と同時に、冷媒フロンも種類別に区分し、回収している。

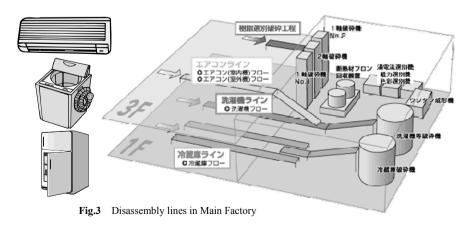
回収物:コンプレッサ,銅管,基板,ハーネス,トランス,ステンレス部品,野菜ケース,透明トレイ,ドアパッキン,冷媒フロンなど







Fig.5 Materials disassembled from Refrigerators (Compressors, Plastic trays and Door packings)



#### ③洗濯機解体ライン

当解体ラインは、作業負荷の低減と解体能力の増強を 図るために、2018年5月に刷新を行った。手解体工数が 多いドラム式洗濯機にも対応している。洗濯機の上蓋は 別工程で資源回収を行っている。

回収物:減速機(鉄), モーターコア銅線, アルミダイキャスト, 基板, ハーネス, トランス, 水槽, 脱水槽, 底台, ホース類, バランサー塩水, 耐勢ガラスなど







**Fig.6** Materials disassembled from Washing machines (Motors, Copper wires and Outer washing tub)

手解体工程で容易には解体できないものは、次の破砕・選別工程で処理する。処理フローを Fig.7 に示す。

#### 【破砕工程】

KRSC 本社工場では, 竪型破砕機 2 基を用いており, 1 基は, ①エアコン解体ラインと②洗濯機解体ラインから発生する要破砕物を合わせて投入している洗濯機等破砕機, もう1 基は, ③冷蔵庫解体ラインから発生する要破砕物を専用で投入している冷蔵庫破砕機であり, それぞれの竪型破砕機において次工程で選別しやすいサイズに破砕している。

冷蔵庫については、その一部にフロンを含む断熱材ウレタンを使用しているものがあるため、破砕時などに発生する断熱材フロンを回収する目的で、専用の破砕機で破砕している。なお、破砕前秤量で投入量管理を行っている。断熱材フロンは活性炭を利用した専用の回収装置で回収している。

回収物:断熱材フロン

#### 【選別工程】

2 基の竪型破砕機で破砕されたものは、多種の材料で 構成される混合物であるため、機械選別により材料種ご とに分ける。

#### (1)風力選別

冷蔵庫破砕機で破砕された混合物は、最初に風力で軽い断熱材ウレタンを選別する。風で飛ばされたウレタンは、サイクロンとバグフィルタ、ウレタン成型機を経て回収される。回収したウレタンは出荷先で固形化され、化石燃料代替として有効利用されるが、仮に回収しない場合、その他の金属やプラスチック類などの回収物に混入し、出荷先で異物扱いされ有効利用されないため、風力選別ではじめにウレタンを回収することが重要である。回収物:ウレタン

### (2)磁力選別

(1)風力選別後に、冷蔵庫破砕物とエアコン・洗濯機破砕物が合流し、磁力で鉄を選別回収する。しかし磁石に付かないステンレスは回収できないため、手解体工程で事前に回収できるものは事前除去している。

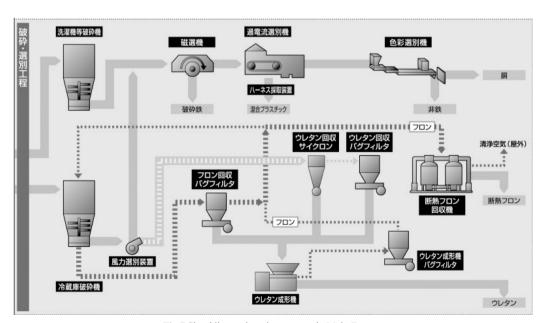


Fig.7 Shredding and sorting process in Main Factory

使用済み家電製品を構成する材料で最も多い材料は鉄である。選別工程の上流側において,選別が比較的容易かつ物量の多い鉄を回収することにより,下流側の選別工程での処理負荷を低減することができ,処理設備のコンパクト化が可能となる。

回収物:破砕鉄



Fig.8 Iron

#### (3)渦電流選別

(2)磁力選別後に、渦電流の力で銅やアルミニウムなどの非鉄金属類を遠くへ飛ばし、非鉄金属類と混合プラスチック類に選別する。KRSC本社工場では、渦電流非鉄選別機を2基、直列に配置することで、選別精度並びに回収率を上げている。また、2017年6月にはうち1基を、渦電流の力を局所的に発生させることができる高性能型にリプレイスし、選別精度並びに回収率をさらに高めることができた。





Fig.9 Eddy current separator for separation of non-ferrous metal

# (4)色彩選別

(3)渦電流選別で選別された非鉄金属類より、2008年3 月に導入した色彩選別機で銅を選択的に回収することができる。ここでの銅は、冷蔵庫内部にある銅管の破砕物が主であり、色彩選別機では、ベルトコンベヤで搬送される非鉄金属類から、赤味かかった色を銅と認識・判別し、ベルトコンベヤの落ち口に達した時に判別した銅を選択的にエアで撃ち飛ばして高純度回収を行っている。回収物:選別銅管、非鉄金属(アルミニウム)





Fig.10 Color separator and copper pipes

#### (5)ハーネス選別

(3)渦電流選別で選別された混合プラスチック類には、完全には回収できなかったハーネス(銅線)が混在しているが、ハーネス選別工程でハーネス類を回収し、混合プラスチックの品質を高めている。このハーネス選別を経たものが混合プラスチックとして出荷され、出荷先で湿式比重選別や近赤外線選別、静電選別など、高度な選別技術でさらに各素材に選別、濃縮され、再生プラスチックとしてマテリアルリサイクルされる。

回収物:選別ハーネス、混合プラスチック



Fig.11 Mixed plastics

# 【樹脂選別破砕工程】

手解体で回収した洗濯機水槽などのポリプロピレン (PP),冷蔵庫透明トレイなどのポリスチレン(PS)やエアコン室内機筺体などのアクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)などのプラスチックを各素材単体で、微粉砕または粗破砕している。

#### 4. KRSCの取り組み

KRSCでは、プラスチックを繰り返し再生利用する自己循環型のリサイクル技術を実用化している。Fig.12 に示したように、一般的なプラスチック再生利用型リサイクルではプラスチックの品質グレードを下げるカスケードリサイクルになってしまうが、KRSCでは、シャープ(株の技術支援のもと、品質グレードを維持する高度リサイクル(CMR=Closed-loop plastic Material Recycling)を行っている。KRSCからのCMR用途での出荷量は、2001年は年間40 t であったが、用途の多様化により需要が増加、現在では年間1,000 t 以上になった。

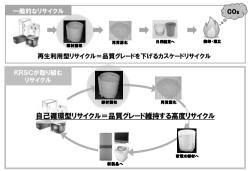


Fig.12 Closed-loop plastic material recycling

その他,モーターコア分解装置,トランス分解装置,塩 水自動回収装置など,自社開発装置の導入を進めており, 自動化による作業効率改善と回収物の品位向上に取り組 んでいる。

# 5. 結 言

KRSCにおける使用済み家電製品リサイクル処理技術について説明した。2017年度では、KRSC全体で約70万台の使用済み家電製品を適正にリサイクル処理し、天然鉱物採掘量削減、埋立処分量削減などの環境負荷低減に貢献した。

しかし、国内で発生する使用済み家電製品の全てが、

適正処理がなされる家電リサイクル工場へ引渡しされていないのが現状であり、一部は違法業者により回収されている場合がある。それら違法業者に渡った場合には、不法投棄や海外での不適正処理による環境汚染につながる可能性がある。KRSCでは適正な家電リサイクルの姿やその意義を消費者の方々に正しく理解していただけるよう、見学誘致・受入れを通じた普及啓発活動に力を入れている。

KRSCは2021年に操業20周年を迎える。近年の著しい 事業環境や家電製品の変化に応じて、適正かつ高効率で 使用済み家電製品のリサイクル処理ができるように、今 後もKRSCとして特長あるプラントとして、社会に必要 とされる会社作りに努めていく所存である。

### 資 料

# 超電導磁石による磁気分離1

仁木 丈文<sup>2</sup>,野田 泰廣<sup>2</sup>,福西 興至<sup>2</sup>,柿原 義行<sup>2\*</sup>

Magnetic separation by a superconducting magnet

Takefumi NIKI, Yasuhiro NODA, Koushi FUKUNISHI and Yoshiyuki KAKIHARA

MS-Engineering Co.,LTD.

#### Abstract:

A superconductive magnetic separation was applied for purification of soil contaminated. This system mainly consists of a tank mixing contaminated soil and iron powder and a superconducting magnet with high gradient filters. Arsenic, lead and VOC components in soil were absorbed on iron powder and effectively removed by the high gradient filters. Superconductive high gradient magnetic separation (HGMS) system for purification of water and soil is reported.

**Key words:** Superconductive High Gradient Magnetic Separation, Removal of As, Pb and VOC from soil

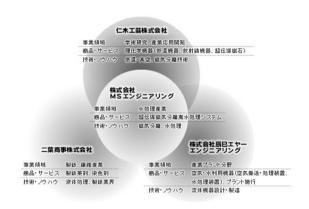
# 1. はじめに

MS エンジニアリングは、世界で初めて製紙工場からの排水を浄化するパイロットプラント規模の「超伝導高勾配磁気分離(HGMS)システム」を開発し構築しました。2001年に NEDO 基盤技術研究促進事業「超伝導磁気分離を利用した製紙工場からの廃水処理システム」を大阪大学、京都工芸繊維大学と共同研究開発を行いました。

2005 年(平成17年)に二葉商事株式会社、仁木工芸株式会社、株式会社辰巳エヤーエンジニアリングの3社合同でMSエンジニアリング(右図)を創設しました。

弊社は超電導磁気分離の事業化を目的として、工場 廃水の浄化や汚染土壌の修復、有価物の回収、特異なと ころでは東日本大震災後の放射性 Cs の回収や創薬の分 野など、いろんな産業分野での研究開発プロジェクトを 進めています。

- 1. 平成 30 年 6 月 28 日 本会第 137 回学術講演会で発表
- 2. 株式会社 MS エンジニアリング
- \* y.kakihara@futaba-shoji.com 平成 30 年 5 月 15 日受理



# 2. 超電導磁気分離の特長

磁気分離とは、文字通り磁石の力でくっつくモノとくっつかないモノを分離する技術です。通常の磁石では容易に得られない磁力を超伝導磁石が作りだす強くて広範囲な磁場を用いて、物質を分離させることが超電導磁気分離の大きな特長です。

超伝導磁石は超電導線で作られ、超電導状態になると電気抵抗がゼロ(0)の永久電流が流れ、電力をほぼ消費しません。それゆえ、大電流を流して強力な磁場を作ることができます。これらの特長を活かすことで、低コストかつ小スペースの磁気分離システムを構築することができます。

磁気力Fは下の式で表されるように、

 $F \propto (m \chi / \mu_{\circ}) B (\delta B / \delta z)$ 

m: 粒子の質量、χ: 磁化率、μ。: 真空の透磁率、

B: 磁場強度、δB/δz: 磁場勾配

超伝導磁石による大きな磁場 (B) と大きな磁場勾配 ( $\delta$  B/ $\delta$ z) を得る磁気フィルターを工夫することによって効果的な磁気分離を可能にすることができます。

Fig.1 は円筒状のボア内部(内磁場)あるいは外部(外磁場)に磁気フィルターを設置して磁気分離装置を設計します。

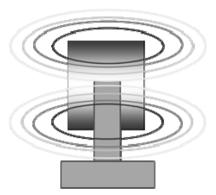


Fig.1 An image of the magnetic field



Fig.2 A superconducting magnet and a magnetic separator

Fig2. ~Fig.3 は超伝導磁石と磁気フィルターを組み合わせた装置の外観図です。

# 3. 磁気分離装置 3タイプ

弊社が開発した超電導磁気分離装置は、大きく3つのタイプに分類できます。

タイプ1は、網フィルター回転型の超電導磁気分離装置で、土木関連の業界では鹿島建設株式会社との共同開発したこともあり M・トロンと言う名前で活躍しております。この装置は、超電導磁石が作り出す外磁場の空間で磁化されたベルト式フィルターを回転させ、連続的に磁気分離する装置です。汚染土壌の浄化事業の場合、150m3/hourの泥水を処理することができます。

タイプ 2 は、網フィルター交換(循環)型の超電導磁気分離装置です。このタイプは、ボア内にフィルターを順次通過させ、ボア外で洗浄後ボア内に戻します。これを繰り返すことで連続的な磁気分離ができる装置です。製紙廃水の再利用処理として開発いたしました。

タイプ3は、ボア内集積型の超電導磁気分離装置になります。超電導磁石ボア内の磁気勾配を利用し、磁力の最も強いところに向けて磁性体を集め、吸引回収する磁気分離装置です。

現在主力であるタイプ1について、泥水の流れと吸着磁性担体である機能性鉄粉の流れに分けて紹介します。まず、泥水の流れは Fig.4 に示すように、鉄粉混合タンクに入った汚染泥水が鉄粉と混合されます。次に鉄粉と混合した泥水が磁気分離装置に入り、鉄粉が除かれ、浄化された泥水が処理泥水槽へ送られます。

次に、鉄粉の流れは、鉄粉混合タンクから鉄粉混合泥水として磁気分離装置へ入ります。磁場中で磁化されたメッシュフィルターに鉄粉が捉まり、メッシュフィルターが回転することで捉まえた鉄粉を磁場の弱いところへ移動させ、そこで鉄粉は吸引プロワーで吸引回収され、鉄粉混合タンクへ戻ります。鉄粉の汚染物質吸着能力が飽和するまで繰り返されます。



Fig.3 Mesh filter rotary type superconducting magnetic separator

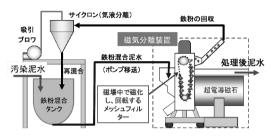


Fig.4 Mechanism of magnetic separation

# 4. 土木事業における磁気分離 事例

タイプ1の網フィルター回転型超電導磁気分離装置が 土木事業においてどのように使われているか、3 つほど ある事例をご紹介します。

1. "VOC(揮発性有機化合物)の原位置浄化工法のおける鉄粉の回収"です。

工場跡地など VOC 汚染された土壌浄化で VOC の分解機能を持った鉄粉が使われます。地中に混ぜ込む際に泥水と一緒に溢れ出す鉄粉を回収するためにこの超電導磁気分離装置が使われました。

2. "シールド工事での重金属(ヒ素・鉛)汚染土の 連続浄化"です。

泥水式のシールドトンネル工事で発生する重金属(ヒ素、鉛)汚染泥水を現場で浄化する技術として、この超電導磁気分離装置を開発いたしました。掘削で発生する泥水の重金属(ヒ素、鉛)を鉄粉に十分吸着させ、超電導磁気分離することで鉄粉を回収、再利用します。汚染土壌としての処分費用を削減することができます。

3. "重金属 (ヒ素・鉛) 汚染土壌の分級洗浄・磁気 分離による浄化"です。

土の分級洗浄で重金属(ヒ素、鉛)が泥水化され、こ

の汚染泥水をシールド工事と同じように現場で浄化する 技術です。この事例について、もう少し具体的に説明い たします。

ある工場跡地の土壌に一部、重金属汚染があり、それを現場にて浄化するという工事がありました。汚染土壌は、法律上、自然由来であっても環境基準値(0.01mg/l)以上であれば浄化する必要があります。

Fig.5 の工場跡地の現場に分級洗浄プラントを設置し、 その横に超電導磁気分離装置を有した鉄粉洗浄プラント Fig.6 を設置しています。

まず掘削土を粗く篩にかけ礫や石、木枝などを除き、シャワー洗浄しながら細かな篩で砂利、砂等を除きます。 重金属(ヒ素、鉛)は泥の細粒分に吸着されている為、さらにサイクロンで分級し、泥水にして鉄粉洗浄プラントへ送られます。残りの礫、石、砂利、砂等は洗われて埋戻しなど再利用されます。

泥水中に濃縮された重金属(ヒ素、鉛)は、撹拌槽で 機能性鉄粉に吸着され、超電導磁気分離処理されます。 処理後の泥水は脱水後、埋戻しの土として、現場で再利 用されます。機能性鉄粉は、吸着性能が飽和するまで繰 り返し使用し、廃棄します。

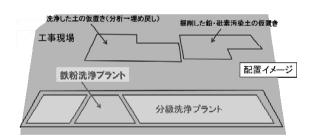


Fig.5 Construction site arrangement image



Fig.6 Iron powder washing plant (Magnetic separation plant)

#### 5. 土木事業における磁気分離 技術

鉄粉洗浄プラントにおける重金属(ヒ素、鉛)吸着の機能と超電導磁気分離について、Fig.7に簡単な図にしました。重金属(ヒ素、鉛)吸着は、鉄粉混合タンクで行います。汚染泥水の土粒子と機能性鉄粉が鉄粉混合タンク内で撹拌することで重金属(ヒ素、鉛)が土粒子から鉄粉へ移行し、化学反応をして鉄粉上に固定されます。

重金属(ヒ素、鉛)を吸着した鉄粉を超電導磁気分離して回収することで、泥水は浄化され泥水としてまたは脱水後土として再利用できます。

鉄粉は、吸着性能が飽和するまで使用する為、鉄粉混 合タンクへ戻します。

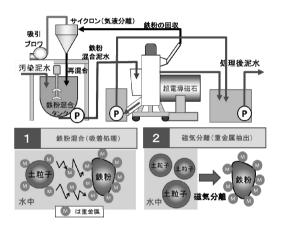


Fig.7 Purification principle of contaminated soil

#### 6. 今後

他の重金属や"フッ素"などを含む 汚染土壌の浄化を目的に超電導磁気分離システムの開発を進めています。 また、磁気分離性能を上げる為、磁力の強い超電導磁石のボア内外での磁気フィルターの開発を行い汎用性のある超伝導磁気分離システムの開発を進めて行きます。

このシステムの開発過程でエンジニアリング功労者 賞(2016), 土木学会賞(2017) を鹿島建設との共同開発 で賞を頂きました。

#### 参考

1. VOC原位置浄化でゼロエミ

(鹿島建設株式会社 2009年9月17日 プレスリリース)

2. シールドトンネル工事で発生する砒素汚染土壌の浄化 技術を開発

(鹿島建設株式会社 2013年11月14日プレスリリース)

- 3. シールド工事で、砒素汚染土壌の連続浄化に成功 (鹿島建設株式会社 2017年5月31日プレスリリース)
- 4. エンジニアリング功労者賞(2016年7月、一般社団法 人エンジニアリング協会)
- 5. 土木学会 環境賞(2017年6月、公益法人土木学会)

#### 特 許

- ・第4597862号「超伝導磁気分離による廃水処理システム」 (仁木工芸株式会社、株式会社辰巳エヤーエンジニアリ ング、二葉商事株式会社)
- ・第5033734号「磁性体回収装置、及びそれを用いた噴射 撹拌システム」(鹿島建設株式会社、株式会社MSエン ジニアリング)
- ・第5160737号「磁性活性炭を用いた磁気分離廃水処理システム」(仁木工芸株式会社、株式会社辰巳エヤーエンジニアリング、二葉商事株式会社)
- ・第5369255号「磁気分離具、磁気分離装置及び磁気分離方法」(仁木工芸株式会社、多摩川精機株式会社)
- ・第5914017号「放射性物質含有水または放射性物質含スラリーの処理システムおよび処理方法」(鹿島建設株式会社、株式会社MSエンジニアリング)
- ・特願2017-100944号 「磁気分離装置及び磁気分離方法」 (鹿島建設株式会社、株式会社MSエンジニアリング)