

氏名(本籍)	みつ はし かず なり 三 橋 和 成 (神奈川県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 乙 第 2124 号		
学位授与年月日	平成 17 年 4 月 30 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	磁気分離に関する研究		
主 査	筑波大学教授	工学博士	吉 崎 亮 造
副 査	筑波大学教授	理学博士	植 寛 素
副 査	筑波大学教授	理学博士	国 森 公 夫
副 査	筑波大学助教授	工学博士	佐々木 正 洋
副 査	筑波大学助教授	工学博士	藤 田 淳 一

論 文 の 内 容 の 要 旨

本研究は、磁性体が磁場勾配によって受ける力を利用して、空気、水、海水、油、有機溶媒などの様々な媒質中に分散している微粒子を分散系から分離することに関する研究である。

磁気分離の特徴は、磁場の ON, OFF によって分離された微粒子を分離フィルターから容易に除去でき、分離された物質を容易に処理できることと、分離フィルターにおける媒質の圧力損失をきわめて小さく抑えることが出来ることから分離速度を上げることが可能であり、実用上最も期待されている不純物除去システムの一つである。

本研究では常磁性物質あるいは反磁性物質など弱磁性の不純物を効率よく磁気分離させるため、強磁性微粒子の表面に直鎖状有機分子を密集付着させ弱磁性不純物を捕集させた。さらに磁気分離後には捕集した不純物を容易に分離させることが出来るように設計しており、磁気種付けされた捕集剤を効率よく再利用できるように設計された。このことは不純物以外に 2 次処理物質を作らないと言うきわめて優れた分離原則を貫くものである。

このような磁気分離が実際に有用であることを実用に近い規模で示した。特に、外因性内分泌かく乱物質含有水では人体に有害とされるビスフェノール A およびノニフェノールを微量に含む大量の水に対し、磁気分離が高速かつ容易に環境基準値以下に不純物質の濃度を下げること成功した。さらに磁気種付けからの分離を行い、2 次廃棄物の出ない方法であることまで実証した。また、使用済み水溶性切削油含有水についても同様の方法を用い、簡単に磁気分離が出来、不純物回収も容易に行うことが出来ることを実証した。

分離対象物質には、人類を含む生態系に悪影響を及ぼしていると危惧されている物質である環境ホルモンを用いた。特に、界面活性剤の原料であるノニルフェノール（以下、NP）は環境省が環境ホルモンと認めた物質のひとつである。また、NP 以外にも疑わしい物質として 60 種類以上が指定されている。その一つであるビスフェノール A（以下、BPA）はポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料として、大量に生産・消費されている。このように、環境ホルモンは身近な工業製品の原料として大量に生産・消費されており、現

在のところ何ら規制がないため、環境中への放出・拡散が問題となっている。

これらの拡散防止には生産中止することが最も効果的である。しかし、環境ホルモンのなかには工業上、重要な物質も含まれており、使用を止めると日常生活に支障をきたす恐れもある。したがって、発生源での大量、高速、かつ確実な除去が必要である。現在の研究開発の主流は活性炭吸着法の実用化である。しかし環境ホルモン吸着後の使用済み活性炭が大量の二次廃棄物になるので、根本的な解決策とは言い難い。本研究では、環境ホルモン含有排水の浄化に適用可能な、二次廃棄物の生じない新しい大量処理技術の開発に成功した。また、環境ホルモンだけでなく、より身近な環境問題として、金属加工業などで使われる使用済み切削油含有水の浄化に関しても磁気分離適用の可能性を示した。

さらに、分離対象物が有機物ではないヒ素の場合についても検討し、地熱水中のヒ素を磁気分離することを試みた。現在、地熱発電では、蒸気のみを発電に利用し、残りの熱水はヒ素を含んでいるので、その一部を川の水と熱交換した後、地中に戻している。実験をおこなった岩手県の葛根田地熱発電所でも、地熱水に約4mg/Lのヒ素が含まれており、直接利用することができず、川の水を熱交換して得られた温水を地元のプールや暖房に利用している。地熱水にはヒ素を含んでいるため、熱交換後すべて地下に還元されている。地熱水の直接利用が可能ならば、温泉や温水プール、温室の暖房、ヒートポンプなどに多くの水を供給することができ、利用範囲が広まるので地域の活性化にもつながる。

日本におけるヒ素の環境基準は0.01mg/L、排出基準は0.1mg/Lである。利用するには最低でも排出基準を満たさなくてはならない。本研究では強磁性微粒子であるマグネタイト表面にアリルアミンを修飾させることによって効率よくヒ素を捉えることを見出した。ヒ素除去は地熱発電所の現場で湧き出ている地熱水を直接サンプリングして実験を行い、環境基準を超えるヒ素イオンを本研究の磁気分離法によって排出基準以下にすることが出来た。

また、磁気分離の原理を応用し、磁気クロマトグラフィーの可能性を実証した。近年、クロマトグラフィーに、熱や電場、光、遠心力場、磁場などの外場を用いて電離液や懸濁液を成分分離することが試みられている。従来のクロマトグラフィーの固定相あるいはカラムに外場を印加して試料の保持・分離能を制御し、効率的な分離や分析の実現を目指している。この中で実用化に成功しているのは遠心力場を利用したField Flow Fractionation (FFF)のみである。

外場に磁場、すなわち、磁気力を利用した研究では、Magnetic FFFや、間断磁場印加法などがある。しかし、分析技術として未だ確立していない。原因は磁気力を効果的に作用させるための基礎メカニズムの把握が不十分だからである。すなわち、印加磁場強度、被分離イオンの磁性の大きさ、磁気カラムの構造などがクロマトグラムにどのような影響を与えるかという基礎的な知見が不足している。

そこで我々は磁気クロマトグラフィー (Magnetic Chromatography, 以下MC) 現象における基礎的な保持挙動を把握する目的で、MCカラムを試作して実験システムを構築した。本研究ではこれを用いて基礎実験を遷移金属イオンについて行なった。MCカラムの構造と寸法は計算機シミュレーション結果により設計された。

なお、MCは従来型クロマトグラフィーに比べて、上述の外場(磁場)利用による分析作業の簡易化の他に、従来のような高密度の充填カラムが不要という利点がある。弱磁性金属製のMCカラム容器空間には強磁性金属細線材料(以下磁性線)を占積率にしてわずか数%用いるだけでよいことが上記の計算機シミュレーションにより明らかになっている。したがって金属だけで作成でき、繰り返し使用可能なため、放射性物質などの有用あるいは有害物質の分析時に充填剤の廃棄物が生じない。ゆえに、MCは分析作業の効率化だけでなく、環境負荷を低減するという利点も合わせ持つ。

実験には Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} イオンを試料として用いた。各試料とも、磁気クロマトグラフィーを行なったところ、溶出時間に遅れが生じ、磁気力がイオンに作用していることがわかった。また、溶出時間を規格

化した値である、保持係数と各イオンの磁化率との間に比例関係を見出すことに成功した。このことより、磁気クロマトグラフィーを行ない保持係数を求めることにより、濃度が既知であれば溶液の磁化率を実験的に求めることが可能であることを見出した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

超伝導磁石の進歩に伴い磁気分離の研究は1970年代に大きな発展を遂げた。しかし、実用化の端緒とはならなかった。その原因の一つが、当初の研究が物理的な作用のみに重点が置かれていたことによる。本研究はこのような磁気分離の研究に化学的な観点からの技術と物理的な技術を組み合わせることに成功し、磁性を持たない物質に対しても有効な磁気分離をする技術を創成し、現実の環境汚染に対処しうる技術として磁気分離を確立した。特に磁気種付けの手法を創成し、実用規模で有機物あるいは無機物と言った汚染物質に対して磁気分離技術が有効であることを確認した本研究の成果は高く評価される。また、磁気クロマトグラフィーの研究は、近年の超電導技術の長足な進歩を取り入れ、その有効性を示した意義は大きい。このように本研究は、環境に出来るだけ負荷の掛からない分離技術の一つの新しい方向を示し、実証したところに意義があり、その成果は高く評価される。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。