

磁気アルキメデス法による材料分画の可能性

大阪大学大学院工学研究科
環境・エネルギー工学専攻 教授

西 嶋 茂 宏

1. はじめに

財務省が2013年1月に発表した2012年の貿易統計速報¹⁾によると、貿易収支は6兆9000億円の赤字だったことが報告された。これは今年度に限ったことではなく、平成23年度(2011年度)の国際貿易収支も、財務省貿易統計によると4兆4101億円の赤字が報告されている²⁾。一方、平成23年度の技術貿易収支額(特許、実用新案、技術上のノウハウの権利譲渡、実施許諾等という形での国の収支)は、1兆9704億円(対前年度比3.4%増)と過去最高であった³⁾。ある見方をすれば、最近の日本は、モノや製品の貿易収支は赤字であるが、知財に関する貿易は黒字であるということになる。今後の方向を予測するのは門外漢では困難であるが(円高が是正されると様相が異なると思われるが)、日本は単なる“技術立国”から“知財立国”へと重心を移しつつあるように思える。この知財立国の概念は、2002年に打ち出された国家戦略⁴⁾だそうで、大学も何らかの貢献をすべきであろうと思われた。

特許行政年次報告書2012年版を見ると、大学等における特許権の実施件数は、2005年度から2010年度の6年間で4.5倍に増加し、実施料収入は2.7倍に増加している。また特許出願件数は、2002年には2,000件弱であったが、2005年には7,300件に急激に増加したものの、その後はやや減少傾向にある。大学別の出願件数では、2011年について見ると、1位は東京大学の299件で、2位は東北大学の276件、3位は東京工業大学の243件、大阪大学は4位の187件である。しかしながら、大学における同年のPCT出願上位大学では、米国の大学が上位20大学のうち13大学が占めている。日本の大学では、7位が東京大学、京大は14位、大阪大学は18位の59件である。KAISTが5位の103件、ソウル大学が6位の99件に差をつけられている。

日本は「特許大国」でありながら、「知的資源流出大国」である。特許行政年次報告書2010年度版によ

ると、2008年、国内出願数としては世界一の約33万件の特許が出願されたが、国内出願のみで外国出願しなかった知財は76.7%に上っている。このことは当該知財は、国外では自由に利用可能な技術となるので、これらの知財は流出したと考えられるそうである。自国以外の他国にも出願する比率を「グローバル出願比率」と言うが、米国は50.6%、欧州(EPO加盟国)62.6%であるのに対し、日本は23.3%に留まっている。知財立国が国策であるならば、大学でも何らかの対応が必要であろう。

大学では知財となるような基礎的な研究を進めていくのは当然であるが、大学独自の動きを進めていく必要がある。特に大学による研究は、基本特許につながる可能性があり、そういう意味での期待が大きくこれに答える事が必要と思われる。また、MOT等知的財産マインドを持った人材の育成などの役割が求められている。このような考えに基づいて、大学で開発した技術を知財化することに前向きに取り組むとともに、その考え方を習得し、教育に反映できないかと考えている。以下、PCT出願している技術の概略を紹介するが、必ずしも上述の高邁なる目的に合致しているとは言えない。ご指導ご鞭撻を賜りたい。

2. 磁気アルキメデス現象

常磁性の液体の中に粒子を分散させ、磁場下に置くと、粒子の磁化率と密度に応じた場所で安定に浮揚する。これを磁気アルキメデス現象という⁵⁾。図1は、超電導バルク磁石の上に各種材料を塩化マンガン水溶液中に分散させ、静置した結果の写真である⁶⁾。磁場は、バイアル瓶の底部で約3Tである。図1に示すように、常磁性・反磁性材料が浮揚している。特に、密度の大きい鉛・銅(反磁性材料)も浮揚する。ただしマグヘマイトのような強磁性材料は、浮揚せず磁石に吸引される。この現象では粒子の大きさに依存せず、材料の密度と磁化率に応じて浮揚高さが異なっている

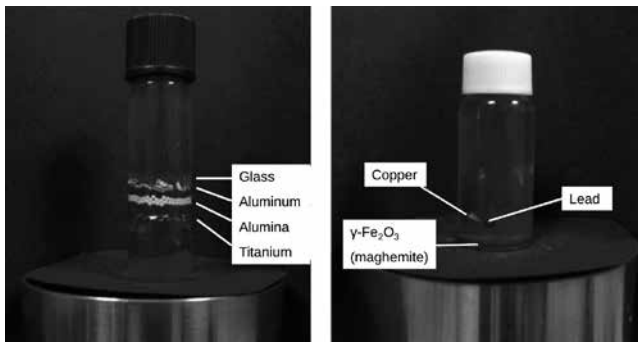


図1 磁気アルキメデス現象。常磁性媒質の中で、外部より磁場を印加することにより、いろいろな材料を安定に浮揚させることができる

ため、この現象を利用して混合物質の中から特定の材料を分画・分離できることが期待されている。

この現象を説明する。磁気アルキメデス現象が生じるのは以下の条件の時である。

$$-\frac{(\chi_f - \chi_p)}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial z} + (\rho_f - \rho_p)g > 0 \quad (1)$$

ここで、 χ_f, χ_p はそれぞれ媒質と材料の磁化率であり、 ρ_f, ρ_p は密度である。また、 B は磁束密度、 μ_0 は真空の透磁率、 g は重力加速度である。第1項が磁気力を、第2項が浮力を表している。直感的には、常磁性の媒体が磁場の牽引力により重くなることによる重液分離と考えられる。ただし、懸濁している粒子も磁場の影響で重く（場合によっては軽く）なるが、その効果を勘案しているのが第1項である。上向きを正にしているので図1の場合、磁場と磁気勾配の積（以降、磁場積と呼ぶ）は負である。これは B の正負（磁場の方向）によらず成立する。基本的に磁化率が正の懸濁媒を使うため、 χ_f は正である。したがって、上式が正となるのは、少なくとも $(\chi_f - \chi_p) > 0$ である必要がある。このため、この現象は、 $\chi_p < 0$ となる反磁性材料で、しかも密度の低い材料が対象として考えられていた。ところが反磁性材料のみならず、密度の比較的大きな（ $\rho > 3$ ）材料にも適用可能であることを見出した。表1に磁気アルキメデス効果が実験的に認められた材料を示す。ただし、この表の中で白金のみは、磁気アルキメデス現象を示さなかったが、ほとんどの材料が磁気アルキメデス効果を示すことが明らかになった。この発見が、当該現象を工業的に利用するというモチベーションになった。

通常、磁場積は磁石との距離とともに減少し、その結果、浮上力も磁石の距離とともに減少するので、安定浮上位置が存在し、その安定位置は材料によって異

表2 磁気アルキメデス現象を示す材料とそれらの密度と体積磁化率。ただし、白金は磁気アルキメデス現象を示さない

磁性	材料	密度	体積磁化率
常磁性体	黒色ガラス	2.5	3.14E-4
	アルミニウム	2.69	2.06E-5
	チタニウム	4.50	1.80E-4
	タングステン	19.3	7.76E-5
	白金	21.5	2.64E-4
	反磁性体	水	1
ポリエチレン		0.92	-8.16E-6
ポリプロピレン		0.9	-8.67E-6
ポリスチレン		1.04	-8.16E-6
ガラス/シリカ		2.5	-1.32E-5
ダイヤモンド		3.51	-2.17E-5
アルミナ		3.97	-1.81E-5
すず(α)		5.79	-2.28E-5
銅		8.93	-9.65E-6
銀		10	-2.41E-5
鉛		11.35	-1.58E-5
金	19.32	-3.45E-5	

なる。これが理由で、図1で各種材料によって浮上位置が異なることになる。

(1)式を改めて検討する。この式の磁場積の正負を逆にすることができれば、第2項が正の材料に対しても、式全体を負にすることができる。すなわち、通常は浮上する材料も沈降させることができることを意味している。上向きを正としている条件で、磁場積を正にするには、磁石の下に体系を設置することで実現される。また、通常は浮上する材料としては、プラスチック類が考えられる。図2にポリプロピレン（ $\chi_p = -8.67 \times 10^{-6}$ 、 $\rho_p = 0.9 \text{g/cm}^3$ ）の実験例を示す。この例では、上方にネオジウム磁石を配置することで正の磁場積を実現している。通常は図2(a)に示すように、液面に浮上するが、磁石を上部に配置すると、ポリプロピレンは安定位置に沈降浮揚する（図2(b)）。

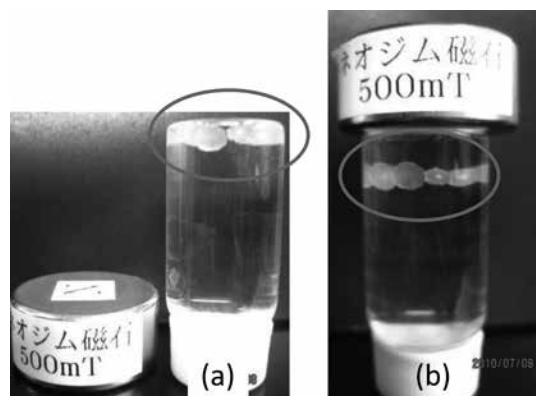


図2 ポリプロピレンの沈降実験。(a)通常は浮揚する。(b)磁場積を正にすることにより沈降させることができる。

3. 流れを利用した磁気アルキメデス法

浮揚させる磁気アルキメデス法は、(1)式のように磁場積をある程度大きくする必要がある。このため通常は、超電導磁石を利用して磁気アルキメデス現象を実現する。一方でこの現象を永久磁石や電磁石を利用して実現したり、密度が大きい材料を対象にしたり、さらには常磁性でも磁化率の高い材料に応用したいという要求があった。これらの要求にこたえるため、ここで述べる方法を開発した。本手法は、浮揚はするが磁石との相対位置の関係で適切な作業空間に浮揚させられない場合にも応用が可能である。

改めて(1)式を見てみる。上記の条件で磁気アルキメデス現象を実現するには、(1)式の第2項を実質的に消去することができれば、要求に答え得ると考えられた。そこで、第2項を消去する手法を考案することにした。それが淘汰管と磁気アルキメデス法を利用する方法である。

液体媒質に分散している粒子に、鉛直上向きに媒質を流した場合、(2)式で示されるような力が粒子に働くことになる。

$$F = F_G + F_D = \frac{4\pi r^3}{3}(\rho_f - \rho_p)g + 6\pi\eta r v \quad (2)$$

ここで、 F_G 、 F_D はそれぞれ重力とドラッグ力である。また r は粒子の半径、 η 、 v は媒体の粘度と速度である。粒子密度が媒質より大きく通常は沈降する材料でも媒質の流速を変えていくと(2)式をゼロにすることができ、液体中で静止させることができる。実用的に流速を制御するためは、**図3(a)**に示すようなテーパ状の流路に鉛直上向きに媒質を流すことで実現する。位置が高くなるにつれ流速が小さくなり、ある特定の(2)式がゼロとなる場所で粒子は静止する。その場所では、重力とドラッグ力がバランスしている。この手法は淘汰管と呼ばれる。

このバランスしている状態で、磁場を印加することを考える。結局(3)式のようになるが、右辺第1項と第2項が相殺している状態で磁場を印加しているので、第3項のみが残り、重力項を消去することができることになる。実際は**図3(b)**のようなシステムになる。

$$F = \frac{4\pi r^3}{3}(\rho_f - \rho_p)g + 6\pi\eta r v - \frac{4\pi r^3}{3} \frac{(\chi_f - \chi_p)}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial x} \quad (3)$$

この手法の有効性を以下の方法で確認した。従来の方

法では、超電導磁石中で7.2T、 $520\text{T}^2/\text{m}$ でも浮揚していない黒色ガラス(粒径180-240 μm 、密度3.20、SI体積磁化率 3.17×10^{-4})を磁気アルキメデス法により浮揚させることにした。まず淘汰管内に投入し、一定の流速で安定に沈降も流出もしない状態(コイル入口近傍、コイル中心より約23cm下方)を実現した。この状態で超電磁石を励磁すると、ソレノイドコイルの中心よりも12~13cm下方に浮揚位置が変化した。すなわち磁場により10~11cm浮揚させることができたのである。この場所の磁場と磁場積は、3T、 $90\text{T}^2/\text{m}$ であった。すなわち、従来は浮揚しない条件(低磁場・低磁場積)で、黒色ガラスを浮揚させることができたと言える。

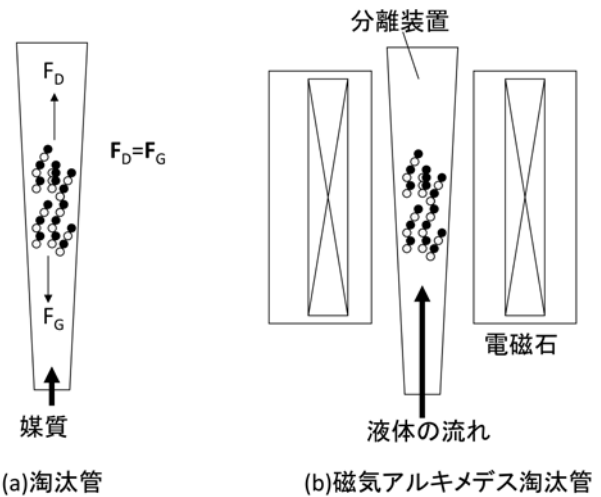


図3 流れを利用する磁気アルキメデス法
(a) 淘汰管による浮揚法、
(b) 淘汰管と磁気アルキメデス法を組み合わせさせた手法

この手法を用いて、黒色ガラスと黄色ガラス(粒径180-240 μm 、密度3.21、SI体積磁化率 -9.27×10^{-6})を分離することができている。両者の密度と粒子径がほぼ同じなので、磁場を印加していない淘汰管内では同じ場所に浮揚する。そこに磁場を印加し磁気アルキメデス法で、黒色ガラスをさらに浮揚させ、黄色ガラスを沈降させることにより分離した。すなわち(1)式内の重力項を実質上消去することにより、磁気力項のみを抽出し分離することができたと言える。この手法は、磁気アルキメデス法の適用限界を広げる意味を持っている。

4. 常磁性媒体の検討

今までの方法では、常磁性媒体として塩化マンガン等遷移金属のハロゲン化合物を水に溶解させて用いて

いた。このため、後工程では分離物質に付着した遷移金属塩の除去操作や、廃棄物の削減という意味で使用済溶媒からの遷移金属ハロゲン化合物の回収及びリサイクルプロセスが必要であった。この分離物質や分離装置に付着したハロゲン化合物の除去は、分離物質として食品や医薬品等を扱う場合はその安全性を担保するという意味で、さらにはステンレス等装置の材質をハロゲン化合物からの腐食を防ぐという意味において重要であり、その簡易な除去法の確立が実用化に際しては重要と考えられた。

ここでは、パーフルオロヘキサンに酸素を加圧溶解させたものを利用した磁気アルキメデス法を開発した。媒質は酸素を加圧溶解させているため、容易に酸素と有機溶媒に再生できると共に、分離後の分離物質あるいは装置表面にハロゲン化合物は残存することはない。パーフルオロヘキサンは、フッ素と炭素からなる不活性の化合物であるが、液体の状態では水との比較で約20倍の酸素の溶解度を有する。酸素は常磁性の気体であるので、酸素を溶存したパーフルオロヘキサンは常磁性を示すと考えられた。

図4に実験プロセスの模式図を示した。ガラス製オートクレーブにパーフルオロシクロヘキサンを入れ、反磁性体である赤ガラスを投入し、2.0MPa酸素圧力を印加した後、ソレノイドコイル型超電導磁石内に配置し、磁場を印加した。

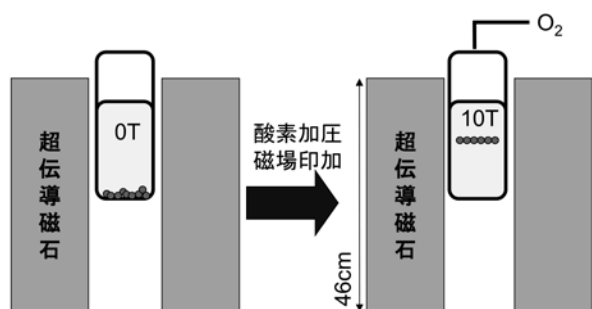


図4 パーフルオロヘキサンを用いた磁気アルキメデス法の実験模式図

パーフルオロヘキサンより密度の高い赤ガラス磁場印加前は液底部に沈降していたが、磁場印加により浮上した(図5)。パーフルオロヘキサンの磁化率と密度は、磁化率 $\chi = -3.26 \times 10^{-6}$ 、 $\rho = 1.69$ であり、反磁性体である。酸素を加圧溶存させることにより、常磁性媒体にすることができる。赤色ガラスの浮上位置における磁場積は、 $240\text{T}^2/\text{m}$ であった。



図5 加圧パーフルオロヘキサン内で浮揚する赤ガラス

5. 横方向の磁気アルキメデス法

磁気アルキメデス力は、媒質は巨視的には動かず圧力勾配が発生し、結果として材料に力が働くことが特徴である。この現象は、磁場方向を水平方向にした時にも成り立つ。つまり、巨視的な媒質の移動(あるいは流れ)を伴わず圧力勾配を作ることができ、結果として、動かない媒質の中を材料だけが移動する現象が起こり得ると考えられた。図6に粒子が横方向も移動している状況を示した。この図は垂直上方向のみならず、水平方向にも磁場積が存在する状況である。図中、赤いガラス粒子が水平方向に移動している様子が見られる。ここで特徴的な事は、水平方向には媒質は移動しておらず、媒体の中には圧力勾配が発生しており、その圧力勾配によってガラス粒子が動いていることである。

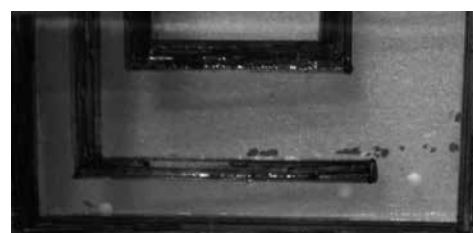


図6 水平方向の磁場積による赤色ガラスの誘導

この現象(水平方向)を式で表すと、(1)式の重力項を消去した(4)式となる。ここで水平方向を x とし、右に向いている方向を正とした。

$$F_x = -\frac{\chi_f - \chi_p}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial x} \quad (4)$$

図6の場合、磁場積は正であり、 $(\chi_f - \chi_p)$ は正である。したがって、水平方向の力は負となり、x軸の負の方向に粒子は移動する。前述したが、媒質は巨視的には動いておらず、媒質の中に磁場勾配が発生しており、それによって材料が運動している。

6. 磁気アルキメデス法の応用例

磁気アルキメデス現象を積極的に材料の分画に利用した例を図7に示す。これは、赤と青の色ガラスの混合物を色に応じて分離した例である。赤色のガラスは -1.3×10^{-5} 、青色のガラスは -2.2×10^{-6} の磁化率を示す。そこで、媒質の磁化率を両者の中央に設定する。すると、両者に印加される力の向きは逆になり、逆方向に移動することになり分画が行われる。図7(a)は両者が混合している様子(分画前)、図7(b)は分画後である。短時間で両者の分画が行われる。本手法は現在、レアアースの再生に使用されようとしている^{7, 8)}。

この現象を利用すると、プラスチックの分画も可能である。ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)の分別が可能であることを実証した。PEの磁化率は -8.34×10^{-6} 、PPの磁化率は -8.67×10^{-6} であるが、小さな磁化率の差異を利用した分画法が確立した。我が国のプラスチック廃棄物はPEが33%、PPが23%、続いてポリスチレン(15%)、ポリ塩化ビニル(8.9%)であり、この四つのプラスチックで廃棄プラ

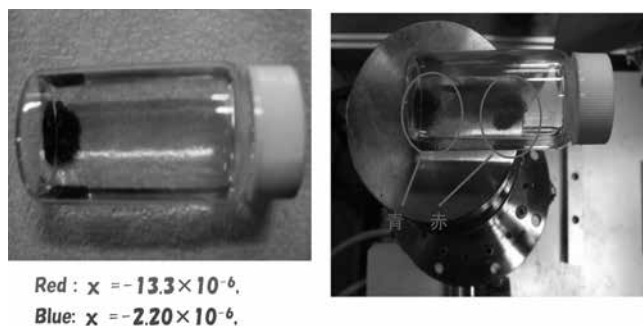


図7 色ガラスの分別。混合状態から色によって分画される

スチックの80%を占めると言われている。一方、プラスチックのリサイクル率は73%と高いが、この中にはサーマルリサイクルが入っており、熱源としての再利用率は約48%である。材料のリサイクルであるマテリアルリサイクルでは21%程度である。ケミカルリサイクルは約3%程度である。もしもプラスチックの分別が可能となれば、さらなるマテリアルリサイクルが可能となり、磁気アルキメデス法は、プラスチックの分別のための有力な手段となると期待される。

7. おわりに

ここでは、我々が開発してきた磁気アルキメデス法について紹介させていただいた。磁気アルキメデス法は、従来は密度の低い反磁性材料を常磁性媒質の中で、磁気力により浮上する現象であった。しかしながら、この現象は、密度の大きな常磁性材料にも応用が可能であることが明らかになった。また、密度が小さく浮上する材料に関しては、磁場方向を変え、沈降させ得ることも明らかになった。さらに、横方向に磁場を印加すると、横方向の牽引や反発が可能となり、懸濁媒の磁化率を適切に選択すると、従来の磁気アルキメデス法では困難であった材料の分画が可能となることが明らかになった。高度な磁気アルキメデス法の利用により今後、新たな応用が始まるものと期待される。

<参考文献>

- 1) 財務省貿易統計、平成24年分貿易統計(速報)の概要
- 2) 平成23年度分貿易統計(速報)の概要
- 3) 平成24年科学技術研究調査結果 - 総務省統計局
- 4) 知的財産戦略本部: 知的財産の創造、保護及び活用に関する推進計画
- 5) Y. Ikezo et al.: Ener. Conv. Manag. 43(2002)417-425
- 6) S. Nishijima: Supercond. Cryog. 14(2012)1-4
- 7) S. Nishijima: Proc. ICEC-ICMC2012 Fukuoka Japan to be published.
- 8) K. Wada et al.: Proc. ISS2012 Tokyo Japan, To be published.

(原子力 昭和51年卒 53年修士 57年博士)