

プログラム

10:00-10:20 挨拶、特別シンポジウム趣旨説明

..... JST 永野 智己

10:20-10:40 基調講演 分離工学イノベーションに向けて

..... 九州大学 林 潤一郎

S1 10:40-12:00 気体・液体の分離

気体分離用膜分離材料・技術の展望 産業技術総合研究所 吉宗 美紀
多孔性金属錯体の設計と高選択分子吸着機能 名古屋大学 松田 亮太郎
革新的高機能分離素材の開発 東レ(株) 山根 深一
討論1

S2 13:00-14:20 鉱物資源・固体(元素)の分離

泡によるレアメタルの選択濃縮分離 鹿児島大学 二井 晋
これからの製錬研究 京都大学 宇田 哲也
非鉄金属製錬における有価金属の
分離回収技術、課題と期待 三井金属鉱業(株) 野田 眞治
討論2

14:20-14:40 休憩

S3 14:40-16:00 バイオ・医薬食農系の分離

マイクロデバイスによる生体物質分離 千葉大学 関 実
自己組織系を活用するBio-Inspired分離の可能性 大阪大学 馬越 大
バイオ医薬品の分離技術、課題と期待 協和発酵キリン(株) 内田 和久
討論3

16:00-17:00 総合討論・パネルディスカッション

「新時代の分離工学イノベーションへ、
化学工学はどう向き合うか」

JST 永野 智己、NEDO 石田 勝昭、北九州市立大学 上江洲 一也、
宮崎大学 大島 達也、東京工業大学 下山 裕介、山形大学 松田 圭悟

オーガナイザー：JST 松田 一夫(座長)、JST 永野 智己、
産業技術総合研究所 中岩 勝(座長)、山形大学 松田 圭悟

分離工学イノベーション 特別シンポジウム 要旨集

2016

9/6(火)

10:00-17:00

会場

徳島大学 常三島キャンパス
理工学部共通講義棟2階-K206
(A会場)

目 次

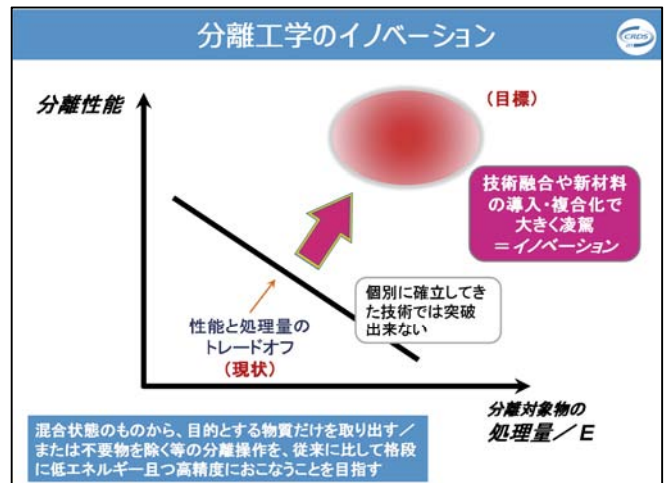
[趣旨説明] 特別シンポジウム「分離工学イノベーション」開催によせて 永野 智己 (JST-CRDS)	
Introduction of the Special Symposium	1
[基調講演] 分離工学イノベーションに向けて 林 潤一郎 (九大)	
Innovations Expected to Separation Engineering	3
Session 1.	
[招待講演] 気体分離用膜分離材料・技術の展望 吉宗 美紀 (産総研)	
Perspective of membrane materials and potential use in gas separation	4
[招待講演] 多孔性金属錯体の設計と高選択分子吸着機能 松田 亮太郎 (名大)	
Design of porous coordination compounds and their highly selective molecular adsorption functions	6
[招待講演] 革新的高機能分離素材の開発 山根 深一 (東レ)	
Development of the innovative high-performance separation material	7
Session 2.	
[招待講演] 泡によるレア金属の選択濃縮分離 二井 晋 (鹿大)	
Foam enables selective recovery of valuable metals	9
[招待講演] これからの製錬研究 宇田 哲也 (京大)	
Smelting and refining processing for future	11
[招待講演] 非鉄金属製錬における有価金属の分離回収技術、課題と期待 野田 眞治 (三井金属)	
Method and expectation for recovering valuable metal from refining process in Non-ferrous metals separation	13
Session 3.	
[招待講演] マイクロデバイスによる生体物質の分離 関 実 (千葉大)	
Microfluidic separation of biological materials	14
[招待講演] 自己組織系を活用する Bio-Inspired 分離の可能性 馬越 大 (大阪大)	
Possibility of Bio-Inspired Separation Utilizing Self-Organizing System	15
[招待講演] バイオ医薬品の分離技術、課題と期待 内田 和久 (協和発酵キリン)	
The impact of membrane technology for the biopharmaceutical manufacturing	16

特別シンポジウム「分離工学イノベーション」開催によせて

(JST-CRDS) 永野 智己*

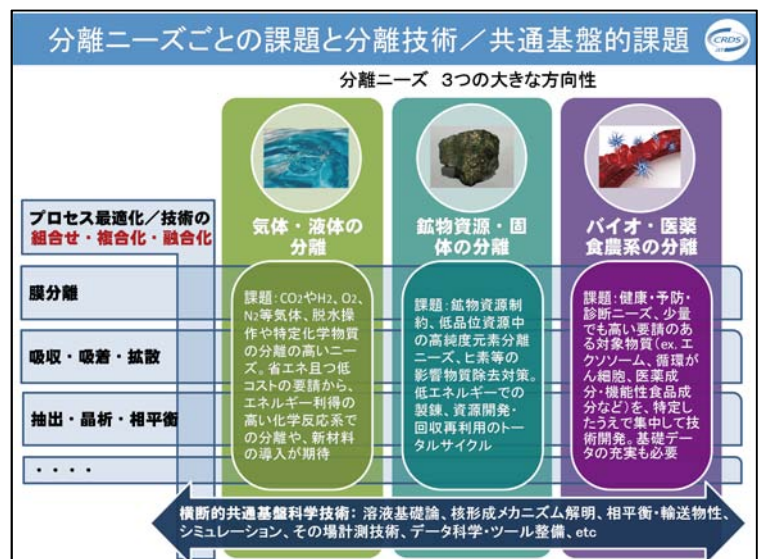
CRDS は、国の科学技術イノベーション政策に関する調査、分析、提案を中立的な立場から行う公的シンクタンクの一つです。その活動は、科学技術分野全体像の把握（俯瞰）、社会的期待の分析、国内外の動向調査や国際比較を踏まえ、さまざまな分野の専門家や政策立案者との対話を通じ、「戦略プロポーザル」として提言を発信しています。

2016 年に発行した戦略プロポーザルの一つに「分離工学イノベーション ～持続可能な社会を実現する分離の科学技術～」があります。今後国として重点的に取り組むべき研究開発の戦略の提案をまとめたものとして、政策立案者や産学の関連研究者へ配布し広く公表するものです。しかし、古くから学術的にも工業的にも蓄積し発展してきた分離の科学技術・工学にあって、なぜ今、イノベーションを掲げるのでしょうか。公的な科学技術研究は、個々の研究領域の振興だけでなく、それらの統合によって、顕在化している／あるいは潜在的な社会の期待に応



えることが重要です。この観点で CRDS は、分離工学の体系を捉え直す時期にあるのではないかと考えています。わが国における分離の科学技術は、どうやら、化学系、金属系、ライフ・バイオ系とで、専門家間に壁があり、連携・融合を促進する相互のコミュニケーションが不足しているようです。しかしこれからの分離工学は、より横断的且つグローバルでなければなりません。

提言では、近年のナノテクや先端計測、シミュレーション技術の飛躍的進展を取り入れ、分離の基本原理と、分離操作を担う媒介となる材料・デバイス・プロセスとを、原子・分子レベルで制御することによって、従来は困難であった低エネルギー・高精度な分離操作の実現を目指すとしています。そこでは、多くの先人が確立してきた技術手法だけでは突破できない分離を、技術融合や新材料・デバイスの導入、反応との組合せなど複合化することによって、大きく凌駕することが求められます。すなわち、分離工学を現代の視点で捉え直し、横断的な取り組みから現実のイノベーションへ結びつけることが目標です。



第 48 回秋季大会では、化学工学会と JST-CRDS の共催企画として特別シンポジウム「分離工学イノベーション」を開催させていただくことになりました。分離工学は一樣ではありません、専門家集団で

ある化学工学会に関わる方はもちろんのこと、さらに裾野を拡げたオープンな議論が重要です。今回、協賛として NEDO の皆様にも本趣旨にご賛同いただいています。産学官、各々の位置から発揮するリーダーシップによって、常に“タテヨコナナメ”へと一歩踏み出すような、より自発的な発展・展開へとつながることを期待しています。

(本内容は、化学工学会分離プロセス部会の Newsletter(2016 年 6 月)に寄稿した内容を一部改訂して掲載しています。)

参考文献

- 1) 戦略プロポーザル 分離工学イノベーション ～持続可能な社会を実現する分離の科学技術～
CRDS-FY2015-SP-04, <https://www.jst.go.jp/crds/pdf/2015/SP/CRDS-FY2015-SP-04.pdf>
- 2) 科学技術未来戦略ワークショップ報告書 分離工学イノベーション CRDS-FY2015-WR-10,
<https://www.jst.go.jp/crds/pdf/2015/WR/CRDS-FY2015-WR-10.pdf>

*tnagano@jst.go.jp

分離工学イノベーションに向けて

(九大先導研) 林 潤一郎*

本シンポジウムを化学工学会と共催する科学技術振興機構(JST)が昨年に提言した「分離工学の科学技術イノベーション¹⁾」によれば、ニーズに対応する分離の原理・様式、そして共通基盤技術が示されている。筆者は分離の科学・工学に明るくないが、¹⁾の提言にもある「持続可能社会の実現」と、これに合致する、化学工学会が検討している「循環型社会に適合した化学産業のあり方²⁾」の観点に立って将来に期待される化学産業における分離ニーズ、実装が期待される技術を考えてみたい。

1. 炭素・物質循環型化学産業における分離技術

化学産業を含む製造業によるエネルギー消費とこれに伴う CO₂排出はいずれも莫大であり(Fig.1)、現代社会を炭素循環(C-neutral)型に移行するには産業のパラダイムチェンジが欠かせない。CO₂排出ゼロの化学産業を大胆に発想すれば、例えば、Fig.1に示すようなコプロダクション、すなわち、他の産業(e.g., 鉄鋼業)から受け入れた CO₂、燃料(炭素資源)および高温作動燃料電池(FC)の排熱を吸熱的改質(ガス化)によって合成ガスに統合し、合成ガスを FC の燃料および FT 合成の原料とするシステムはオプションの一つである。

詳細は省略するが、コプロダクションは CO₂を炭化水素(HC)に転換するための炭素資源入力(発電の場合よりも)多く必要とするが、他産業由来の CO₂を地上貯留可能な液体に転換する。Fig.1中の SEP はいずれも分離工程であり、システム実装には合成(変性)ガスからの乾式 H₂分離回収、CO₂分離回収(加えて水蒸気分離)、そして FT 反応では原理的に不可能な炭素数分布を回避する炭化水素 *in-situ* 分離が必要、有効である。燃料電池は、界面構造設計が鍵となる「二次元」的デバイスであり、加えて、規模による駆動力(起電力)が変化しない scale-out 型デバイスであるので、scale-up よりも numbering-up と分散化が重要である。「二次元的」な膜についても同様のことが言える。最近の進歩が顕著であるマイクロアクタ技術や付随する分離技術を、FT 合成に適用することによって、分散型コプロダクションを実装できる可能性がある。膜や吸着材を使う分離には scale-up の壁が付きまとうが、分離材による scale-out(分散生産)技術開発と実装の促進があつてよい。

合成 HC を石油代替とすれば、その分の原油蒸留とナフサクラッキングが不要になる。一方、HC は CO₂とは異なり、地上に安全貯留できるので、一定量の HC を国内に貯留・蓄積(ただし相当の量)した後は、その蓄積分に加えてバイオマス、そして社会に蓄積した樹脂等の化成品のみを input とする化石資源フリーの化学産業を創出できる。化成品再生には、多くの化学技術、社会技術の革新が必要である。例えば、樹脂(高分子)の場合、選択的かつ低温のモノマー化、材料の超長寿命化(表面・バルク物性維持機能の付与)、分離(バルクレベルから分子レベルに至る物理的解体/組立技術、ポリマー

アロイ等混合物の低レベルエクセルギーアシストを合わせた半自己解体・分離機能)、物質管理システム等を挙げることができる。マルチスケール分離技術物質・製品設計、固体を扱う離散的のプロセッシングが必要となる。

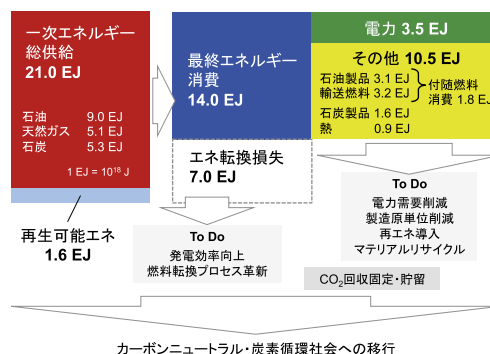


Fig. 1. わが国のエネルギーフローの大略.²⁾

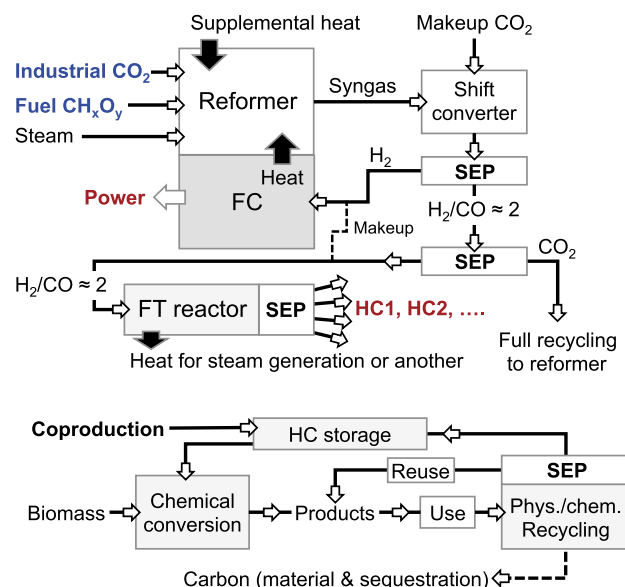


Fig. 2. CO₂を酸化剤・炭素源とする電力・炭化水素コプロダクション(上)、循環型化学産業の生産(下)の概念.²⁾

2. 鉄鋼産業における分離技術

鉄鋼産業の化石資源フリー化は化学産業と同等以上のインパクトがある。Down-grade のない鋼材リサイクル実現には、トランプ元素の分離(長年の課題)が必須であり、加えて、鉄鉱石の投入と還元を不要とする部材の超超寿命化等、高分子材料と同様の徹底的なマルチスケール・リユースを可能とする製品設計、物質管理・追跡、そして分離技術が求められる。

参考文献

- 1) 戦略プロポーザル: 分離工学イノベーション CRDS-FY2015-SP-04, JST-CRDS (2014)
- 2) 前一広, 林潤一郎. 化学工学会・戦略企画センター資料 (2014, 未出版)

*junichiro_hayashi@cm.kyushu-u.ac.jp

気体分離用膜分離材料・技術の展望

(産総研)

吉宗美紀*

1. 膜分離材料の現状

図1に分離膜の種類を示した。分離膜は、用途や分離対象のサイズなどに応じて作り分けられており、目的の分離プロセスに合わせて、いくつかの分離膜を組み合わせて、あるいは他の分離技術と組み合わせて利用されている。現在実用化されている水処理膜というのは、逆浸透膜・限外ろ過膜・精密ろ過膜の3種類で、ナノ～マイクロメートルのオーダーの分離である。

分離膜の種類ごとに使用されている膜材料は異なっており、代表的なものを下記に挙げる。従来は高分子材料が中心であったが、近年は無機膜が台頭してきており、日本が先進的な地位にある。

- ・精密ろ過膜 (MF 膜)：ポリオレフィン、テフロン、ポリビニリデンフルオライド、アルミナ
- ・限外ろ過膜 (UF 膜)：ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、再生セルロース
- ・逆浸透膜 (RO 膜)：芳香族ポリアミド、酢酸セルロース
- ・気体分離膜：芳香族ポリアミド、シリコーンゴム、ゼオライト (A 型など)、パラジウム (合金)

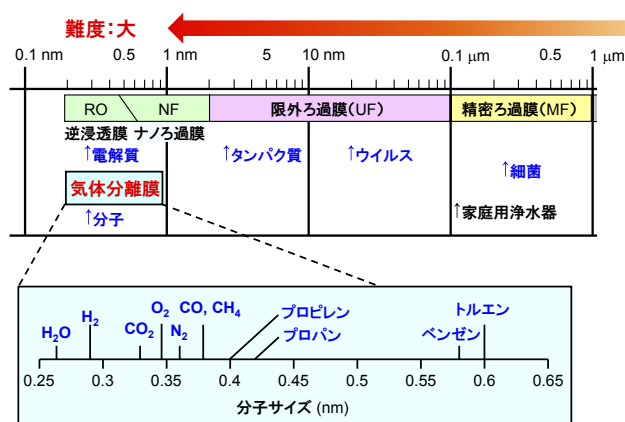


図1. 分離膜の分類と気体分子の分子サイズ

分離膜の実用化を考えたとき、分離膜材料として求められる条件は、

1. 分離性能が高いこと（分離対象に合った細孔径を形成できる、あるいは分離対象への選択性が高い）
 2. 薄膜化が可能であること（欠陥無く目的の形状に加工でき、大量の流体を処理できる）
 3. 安定性が高いこと（分離対象に対する耐性を有し、目詰りにくい、あるいは再生が容易である）
 4. 材料が安いこと（製品の価格競争力を有する）
- という点が挙げられる。

膜分離材料の研究は100年以上の歴史があるが、市場に出ている分離膜としては、上記に示した通り、単純な構造を持つ安い材料でかつ種類もかなり限定されているのが現状である。つまり、分離膜の実用化という

観点から見ると、蒸留や吸着等の従来技術に対してコストメリットを出す必要があり、膜材料のコストにも制約がかかることを認識する必要がある。水処理膜は40年かかって実用化したと言われており、現在は膜材料そのものの開発は成熟し、省エネ化に向けたプロセス開発に研究の重点が移っている。

2. 気体分離膜の現状

本研究においてターゲットとする「気体の分離」とは（蒸気を含む）分子の分離であり、分離対象が1ナノ以下になることから、分離の難度は非常に高くなる。図1の下に、代表的な分子の分子サイズを示した。例えば、酸素と窒素の分離は、0.46 nm と0.64 nm の分離であり、サイズで分けることが非常に困難であることは明らかである。

気体分離における未解決の分離対象として、下記の分離系が挙げられる。未解決とは、従来の分離技術（蒸留法や吸着法等）では分離ができない、あるいはエネルギー消費が大きいという意味である。

- ・水素分離（水素/炭化水素、水素/アンモニア）
- ・二酸化炭素分離（二酸化炭素/水素・窒素・メタン）
- ・空気分離（酸素/窒素）
- ・低級炭化水素分離（例えば、プロパン/プロピレン）
- ・脱水（水/有機溶剤、水/特殊ガス）

分離膜の性能は、透過性（処理量）と選択性で表され、両者が高いほど優れた分離膜と言えるが、一般には両者はトレードオフの関係にあり、一方が高ければ他方は低くなるというのが現状である。高分子材料については、Robeson によって代表的な分離系の分離性能がまとめられている¹⁾。図2に例として、酸素/窒素系を

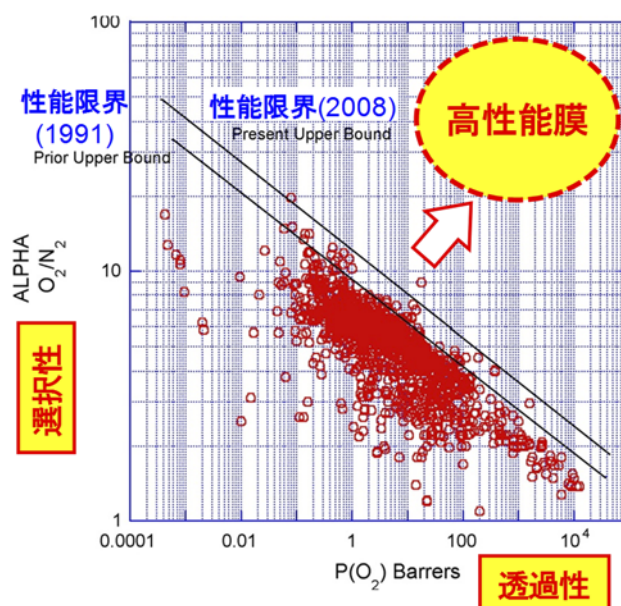


図2. 高分子材料の酸素/窒素分離性能¹⁾

引用した。このグラフは論文ベースでの分離性能を示しており、横軸の透過係数 (P) は膜厚に依存しない、材料としての透過性を表す。数千を超える開発材料について、透過性と選択性の両立に限界線が見られており、1991年から2008年の約20年の間に限界線はほとんど変わっていないことから、気体分離の難しさが分かる。他の気体分離系についても同じ状況であるということは、高分子材料そのものについては、開発に限界があると考えられ、研究対象は後で述べるハイブリッド材料や無機材料の分離膜にシフトしてきている。

3. 気体分離膜の開発動向

高分子膜の最近の動向としては、水素製造や CCS (Carbon Capture and Storage) などの政策に絡めて水素や二酸化炭素分離膜の開発が盛んである。新規高分子材料として、TR (Thermally Rearranged) ポリマー膜²⁾や、PIM (Polymer of Intrinsic Microporosity) 膜³⁾が開発され、無機膜並みの多孔性を有しながら優れた気体分離性能を有することで注目を集めている。他には、二酸化炭素分離を対象として、高分子材料にアミン基などの塩基性物質を複合化させた促進輸送膜や、高分子材料にナノ粒子などを複合化させた Mixed Matrix 膜などが開発されている。PIM 膜と Mixed Matrix 膜を組み合わせた例としては、首都大学東京の川上らのグループが、PIM 膜に表面修飾ナノ粒子を分散させて世界最高レベルの二酸化炭素分離性能を達成しており、緻密な分子設計が可能になってきている⁴⁾。

一方、高分子膜に比べて耐熱性や耐薬品性が高いことから、近年無機膜の開発が活発化している。気体分離膜として利用するためには、細孔径が1ナノ以下でなければならないため、その種類は限られる。代表的なものとして、多孔質膜として、シリカ膜 (主な分離機構: 分子ふるい)、ゼオライト膜 (同: 吸着)、炭素膜 (同: 分子ふるい) があり、緻密膜としては金属膜 (同: 水素溶解拡散) やペロブスカイト膜 (同: 酸素イオン透過) が挙げられる。また、新しい無機材料を用

いた分離膜として、MOF (Metal Organic Framework)・ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) 膜は金属と有機構造体の配位結合で形成される多孔性物質からなる分離膜で注目を集めている。また、カーボンナノチューブ膜や酸化グラフェン膜も理論上は性能が高いということで、世界中で開発が進められている。これらの無機膜は特定の分離系 (例えば、パラジウム膜は水素) において、図2に示したような高分子膜の限界線を越える優れた分離性能を有している。例として、炭素膜の酸素/窒素分離性能を図3に示した⁵⁾。図中の高分子は炭素膜の前駆体を示しており、多くの炭素膜が限界線を越える性能を示す。気体分離用の無機膜は、A 型ゼオライト膜など一部実用化しているが、量産化と膜コストの低減が課題となっている。これらの課題が克服され、多様な無機膜が実装されれば、気体分離プロセスの革新が期待される。

4. 膜分離法による気体分離技術の展望

一般に膜分離法は圧力差あるいは濃度差を駆動力とするため、既存の分離技術である蒸留法や吸着法に比べて省エネルギー性が高いと言われている。しかし、気体分離そのものは既存技術で可能であり、膜分離法を実装するためには、新規分離系を開拓するか、既存技術に対してコスト面や環境面で大幅な優位性を示していかなければならない。この点が分離膜開発をより難しくしているが、前述したように未解決の分離系は残されており、従来技術とのプロセス比較や経済性評価を行いながら、総合的に優れた分離プロセスを提案していくことが求められる。最近では、蒸留と膜分離のハイブリッドプロセスも提案されており、材料やプロセスの組み合わせも含めた幅広い研究開発が必要であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 「エネルギーキャリア」 (管理法人: JST) によって実施されました。

参考文献

- 1) Robeson, L.M., The Upper Bound Revisited, J. Membr. Sci., **320**, 390 (2008).
- 2) Park, H. B. *et al.*, Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions, Science, **318**, 254 (2007).
- 3) Budd, P.M. *et al.*, Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity, Adv. Mater., **16**, 456 (2004).
- 4) 川上浩良, 超高気体透過分離膜を用いた CO₂ 分離, ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム 2015 要旨集, S2-4-1 (2015).
- 5) 吉宗美紀ほか, 分子ふるい炭素膜の最近の進展, ペトロテック, **33**, 422 (2010).

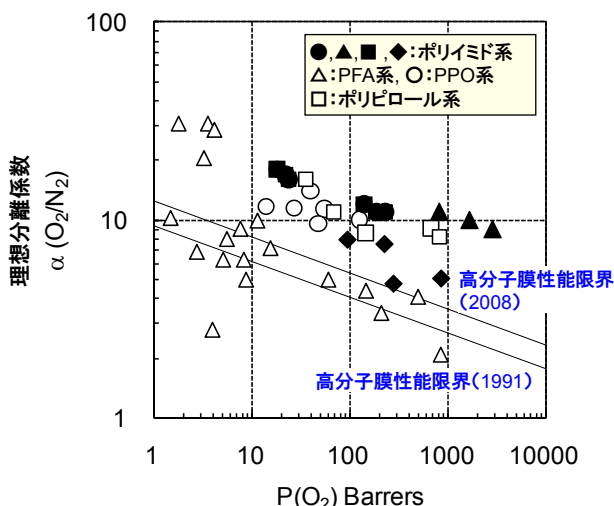


図3. 炭素膜の酸素/窒素分離性能⁵⁾

*m-yoshimune@aist.go.jp

多孔性金属錯体の設計と高選択的分子吸着機能

(名大院工・JST/さがけ) 松田 亮太郎*

常温・常圧で気体である小分子は、環境、エネルギー、物質循環、生命現象に至る様々なところで重要な役割を果たしている。それらの小分子を自在に分離、貯蔵、変換するための物質の開発は、持続可能な社会の実現等の社会的要請から、その重要性は益々増大している。我々は小分子の自在制御の科学で中心的な役割を果たすマイクロ孔物質、特に多孔性金属錯体 (MOF や PCP) に着目し、新物質を設計して合成を行い、従来物質では不可能であった選択的な分子吸着機能の実現を目的に研究を行っている。本講演では MOF の研究背景を簡単に紹介し、一酸化炭素と窒素を分離可能な MOF や、アセチレンと二酸化炭素を自在に認識する MOF の設計戦略をはじめ、MOF による気体認識と分離の科学の最新の研究成果を発表する。^{1, 2)}

我々は、これまでに塩基性の酸素原子がナノ空間内に規則的に配置された MOF が、アセチレンを通常の爆発限界の 200 倍まで吸着・濃縮できることを明らかにしている。³⁾ また、酸化還元活性なサイトを組み込み、酸素と一酸化窒素のみを選択的に吸着する MOF の開発にも成功している。一方、MOF は金属の配位様式の変化や、有機配位子の回転運動、ネットワークのズレ運動等により、結晶状態にもかかわらず、柔軟にその構造を変化できるものが多数見つかった。特異な吸着挙動を示す MOF の吸着現象を詳細に見ていくと、吸着は細孔表面に組み込んだ化学的なサイトとゲスト分子の相互作用が、MOF 骨格の構造に摂動を与え、吸着に際し、構造変化を伴う場合が多いことが分かった。すなわち、MOF の奇妙な吸着現象は、ナノ空間構造の変化によるエネルギーの損失と分子吸着によるエネルギーの獲得の絶妙なバランスの上で成り立っている事がわかってきた。

そこで、我々は、特異的な吸着活性点と細孔構造変化が協同的に働くシステムを MOF の設計へ積極的に取り入れ、これまでにない選択的な分子吸着を示す MOF の合成と分子分離の研究を行った。^{1, 4)}

[1]. 一酸化炭素と窒素を分離可能な MOF/PCP

これまで 2 価の銅イオンサイトは CO に対して相互作用が弱すぎるため、CO 吸着の化学的相互作用サイトとしては不適当だと信じられてきた。しかし、我々は、この弱い相互作用が構造変化を誘起するのに十分であれば、むしろ可逆的かつ協同的な分子吸着システムとしてはふさわしいものと考え、2 価の銅イオンサイトを柔軟性 MOF に組み込んだ物質を合

成した。合成した MOF-1 は 1 次元細孔を形成していた。この MOF-1 を用いて吸着等温線測定を行ったところ、CO 以外の気体に対しては I 型の等温線を示したが、CO 吸着では特徴的な 2 段階の吸着等温線を示した。1 段階目の CO 吸着過程において、フレームワークは構造変化を示さないのに対し、2 段階目の吸着過程において顕著な構造変化を示すことがわかった。この特異な CO 吸着現象は、CO の銅(II)イオンへの配位をきっかけとした、フレームワーク全体の正のアロステリック効果に基づくものであり、図 1 のように 1 次元細孔中で「CO の配位」・「通路の拡大」・「CO の拡散」が連続的に起こることで自己加速的に CO のみを吸着可能な、初めての物質であった。

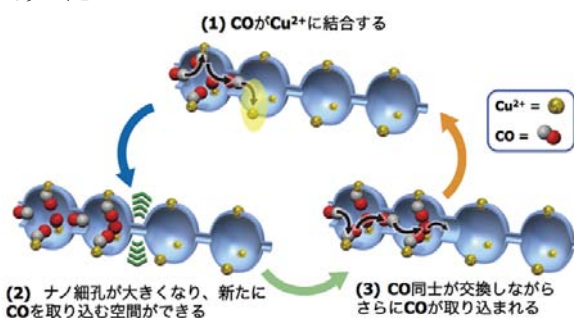


図1. MOF-1の1次元空間内でCOを自己加速的に捕捉する様子。

[2]. C₂H₂とCO₂を自在に認識するMOF/PCP

さらに我々は、弱い化学的サイトの考えを、ナノ空間の静電ポテンシャルとゲスト分子の多重極子との静電的相互作用へと展開することによって、構造的に非常に類似しているが、反対の四重極子を有する C₂H₂とCO₂の一方を認識するMOFの合成にも成功した。

講演では以上の高選択的な分子吸着および分離のためのMOFの設計について、分かりやすく紹介したい。

参考文献

- 1) Matsuda, R. *et al.*, An Adsorbate Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO₂ over C₂H₂, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3022 (2016).
- 2) Matsuda, R. *et al.*, Self-Accelerating CO Sorption in a Soft Nanoporous Crystal, *Science* **343** 167 (2014).
- 3) Matsuda, R. *et al.*, Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material, *Nature* **436**, 238 (2005).
- 4) Matsuda, R. *et al.*, A Convenient Strategy for Designing a Soft Nanospace: An Atomic Exchange in a Ligand with Isostructural Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15825 (2016).

*ryotaro.matsuda@apchem.nagoya-u.ac.jp

革新的高機能分離素材の開発

(東レ(株))

山根 深一*

1. 本プロジェクト提案における基本的な考え方(図1)

産業競争力の向上においては、同時に省エネルギーかつ低環境負荷な「真の持続社会の実現」を伴う必要がある。すなわち、製造工程のあらゆる段階で、複雑な混合系から有用な物質やエネルギーのみを選択的に取り出す、あるいは有用な物質やエネルギーを系から漏洩させない事が必要となる。産業利用可能なリソース(資源・エネルギー)の入手が困難となる状況下、対外競争力の向上には、そのような「高選択的分離・除去・吸着機能素材」および「革新的分離プロセス」が必要となる。

分離技術は原材料生産や再資源化などの分野では既に要素技術であるが、新たな分野への展開も期待されており、その重要性はますます高くなっている。また、分離技術の革新を進めるためには、「分離の原理」の解明・深化が必要であり、分離工学の共通基盤技術となる基礎的な研究が必要となる。

そこで本プロジェクト提案においては、この「分離」と言う概念に着目し、その技術や分離対象物質を幅広く設定することにより俯瞰的な調査を行い、真の持続社会の構築を伴った産業競争力の向上のために取り組むべき施策について提言している。



図1. 革新的分離素材の開発全体像

2. 産業競争力強化のための提言および施策

○環境分野「持続社会実現に向けた高効率・高機能分離技術の創出」(図2)

持続可能社会実現のためには、水・空気・鉱物等の基礎資源を有効活用し効率的に循環利用すること、および自然中に広がる汚染物質を効率的に除去することが必要である。そのためには効率的な工業操作が必要であり、分離技術の革新が期待される。特に、汚染地域や資源産出が地域によって多様化している現在、従来のエネルギー

大量消費型分離技術ではなく、地域場所に適した高効率省エネ型の分離技術や、自然エネルギーの活用等が求められている。この要求に対しては、新規分離素材開発のみならず、様々な種類の分離技術の最適な組み合わせ、すなわち「分離技術のハイブリッド化」により、高効率で高選択分離が可能な技術が実現できると考える。

[特に注力すべき施策]

- ①分離システムを用いた自立・分散型水処理システム
- ②空気中の浮遊微細粒子の分離技術など、空気浄化に関する技術進化
- ③効率的資源回収システム



図2. 環境分野の施策

○医療分野「高度分離技術による安全・安心な長寿社会の実現」(図3)

健康・長寿社会の実現のためには、疾患予防による健康維持増進、早期診断・治療による迅速な社会復帰、「個の医療」実現による健康寿命の延伸とQOLの向上が重要であり、治療、診断、予防それぞれにおいて革新分離技術の開発が必要であり、下記のような開発の支援や法制度の整備を提言する。

[特に注力すべき施策]

- ①在宅医療対応型分離デバイスの開発推進
- ②細胞・再生治療における細胞製造用分離技術の開発
- ③経皮吸収製剤、経皮ワクチン用機能材料開発技術開発

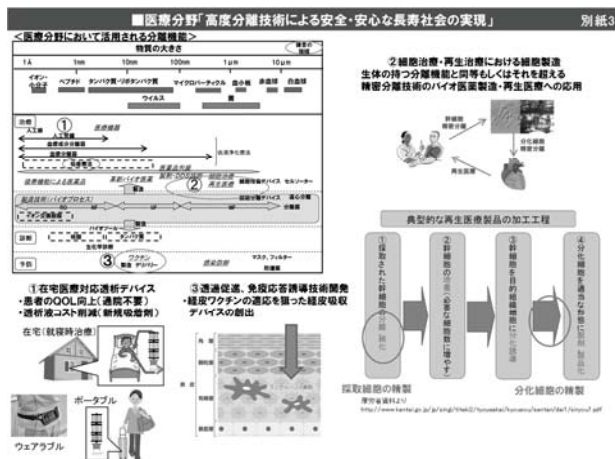


図3. 医療分野の施策

○情報・通信分野「革新高機能分離・隔離素材による産業競争力の向上」(図4)

情報・通信産業は我が国の基幹産業であり、特に電子デバイス製造における外部環境からの隔離(バリア)機能素材や熱分離機能素材は重要となる。今後、電子デバイスの高性能化・高速化に伴い、世界市場の拡大が予想される中で我が国が有するシェアの維持・成長のためには、これらの素材開発技術の進歩と、新規な特性を有する高機能分離・隔離素材に関する共通基盤技術開発および体制の構築が重要となる。

そのためには、従来の隔離・分離機能を飛躍的に向上させた高機能素材の創出および生産システムの開発を併行して進めていく必要がある。

[特に注力すべき施策]

- ①高性能フレキシブルバリア素材の開発
- ②半導体デバイス用熱分離素材と実装技術の開発

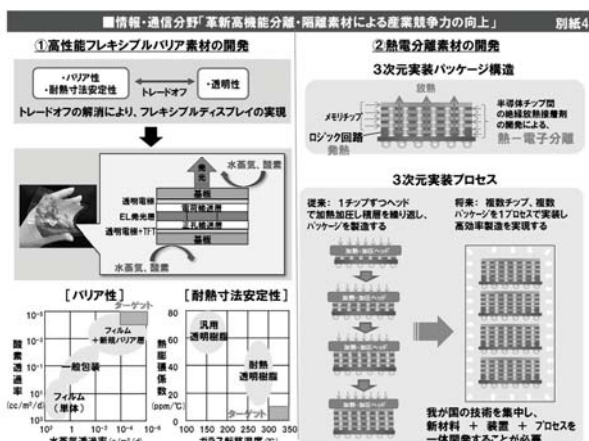


図4. 情報・通信分野の施策

○共通基盤分野「選択的高効率分離材料創出のための計測・シミュレーション技術の研究・開発」(図5)

本提案において革新的分離材料創出の加速や、高効率分離システム構築のためには、我が国が世界をリードしている先端分析手法や、高精度な分子シミュレーション手

法といった、計測・シミュレーション手法を分離工学に適した手法に発展させる必要がある。さらに、計測(データ)とシミュレーション(計算)の組み合わせなど、複数の手法を相補的に活用することで、従来は得られなかった知見が期待できる。「分離の原理」の解明・深化という目的の下、個々の手法を発展させるとともに様々な手法の連携によるシナジー効果を引き出し、分離工学の共通基盤技術開発を推進することが望ましい。

[特に注力すべき施策]

- ①実環境計測・解析技術開発
- ②界面化学に立脚した分離材料と対象物質との界面相互作用の解明
- ③ミクロスケールの分離現象シミュレーション技術開発
- ④マルチスケールでの物質挙動を一元的に取り扱うシミュレーション技術開発



図5. 共通基盤分野の施策

参考文献

- 1) COCN2014年報告書「革新的高機能分離素材の開発(分離・除去・吸着)」
<http://www.cocn.jp/thema68-L.pdf>
- 2) 「戦略プロポーザル 分離工学イノベーション」
<http://www.jst.go.jp/crds/report/report01/CRDS-FY2015-SP-04.html>
- ②「科学技術未来戦略ワークショップ報告書 分離工学イノベーション」
<http://www.jst.go.jp/crds/report/report05/CRDS-FY2015-WR-10.html>

* <http://www.toray.co.jp/>

泡によるレアメタルの選択分離

(鹿児島大院理工)

二井 晋*

【緒言】レアメタルの資源確保と循環利用の成否の鍵を握るのは分離技術であり、効率的かつ低品位原料からの濃縮に優れた分離技術の開発が強く求められている。

我々は塩酸酸性条件下で金およびガリウムと選択親和する非イオン性界面活性剤、PONPE(poly oxyethylene nonyl phenylether)を発見し¹⁾、泡沫分離による、これらの金属の選択分離濃縮の研究を展開してきた^{2,3)}。従来の泡沫分離法の問題点であった金属成分間の低い分離度が、泡沫相への洗浄液と供給液の導入という簡単な手法により飛躍的に向上し、さらに、分離性能がスケールアップにより向上する優れた特徴を有することを見出した。本講演では、開発した連続向流泡沫分離法の特徴とともに分離特性を紹介する。

【PONPE の金属親和特性】オキシエチレン鎖を有する界面活性剤、PONPE10 を抽出試薬としてクロロホルムに溶解して種々の塩酸濃度で多成分金属の塩酸溶液から抽出を行うと、図 1 に示すように、Au, Ga, Fe に対して高い抽出率が得られ、他の金属はほとんど抽出されなかった。そこで、起泡性のある PONPE を標的金属の捕集剤として用いて泡沫分離を行えば、有機溶媒を使うことな

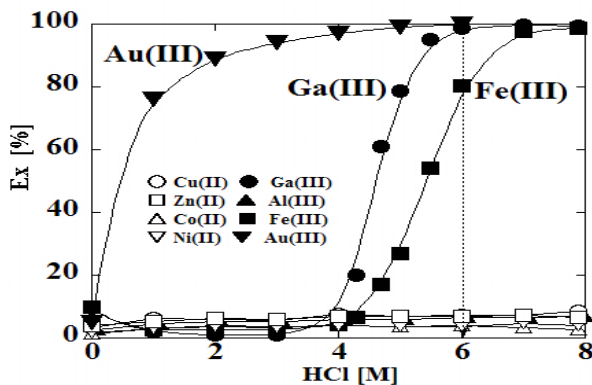


図 1 PONPE10 による各金属の抽出率

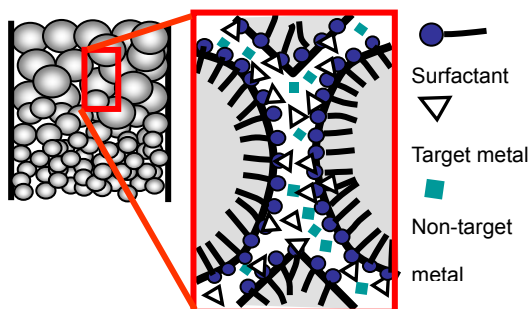


図 2 泡沫中の標的金属と夾雑物の概念図

く、希薄溶液からの標的金属の濃縮分離が可能になると考えた。

【泡沫への洗浄液導入効果】多成分金属溶液から Au の泡沫分離を行ったところ、Au は 9 倍の濃度で回収されたが、他の夾雑物が供給液と同濃度で回収された。これは図 2 のように、夾雑物が泡間隙の水中に含まれるためである。泡沫の上昇とともに重力による排水が進み、水量は減るが夾雑物濃度は低下しない。

この本質的な問題を解決するため、夾雑物を洗い流す下向きの液流れを強化すれば分離を向上できると考えた。つまり、図 3, 4 に示すように、泡沫層上部から界面活性剤水溶液を滴下すれば、この溶液は泡の表面を縫うように下向きに流れ、夾雑物を下向きに移動させる。一方標的金属は泡沫として上向きに移動するため、向流操作が実現できる。供給液も泡沫に導入することで、標的物質

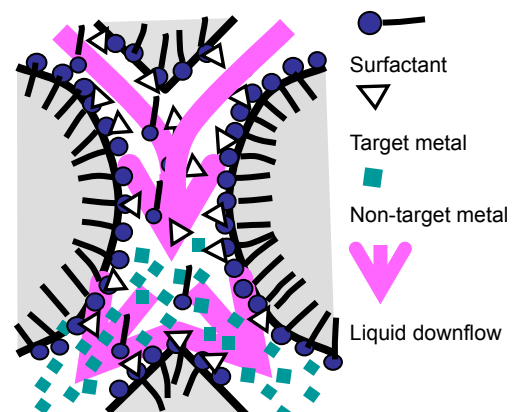


図 3 洗浄液導入による夾雑物洗浄作用

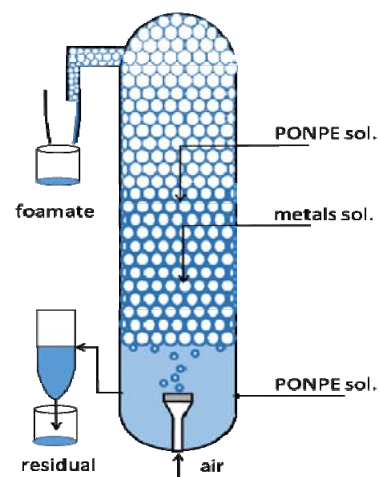


図 4 連続向流泡沫分離塔

が短い拡散距離で界面活性剤と親和できる。

【Ga/Fe の高選択分離】 PONPE を用いて塩酸酸性溶液中のガリウムを分離する場合、最も相互分離が困難な夾雑物は Fe である。そのため、供給試料として Ga, Fe, Cu, Zn の 4 種の金属を含む液を用いて、Ga と Fe の挙動に着目し、塩酸濃度による、泡沫液への回収率の変化を調べた。さらに、PONPE を用いた溶媒抽出(SX)で得られた抽出率を、連続向流泡沫分離(CCFS)で得られた回収率と比較した。結果を図 5 に示す。

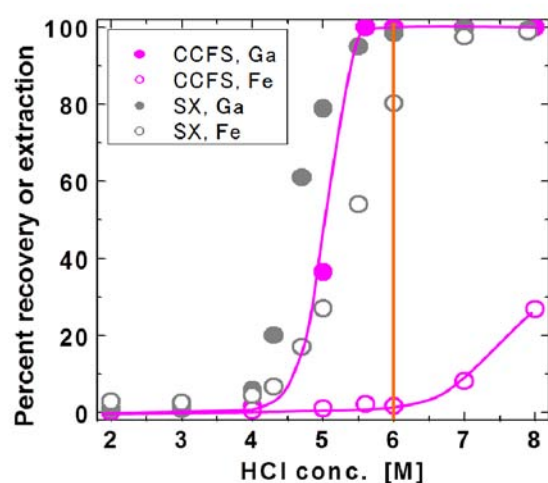


図 5 連続向流泡沫分離と溶媒抽出での Ga と Fe の分離挙動の比較

連続向流泡沫分離では塩酸濃度約 6 M での操作により、泡沫液への Ga の回収率 100%と Fe の回収率 1.5 %を達成した。一方溶媒抽出によれば単段で Ga/Fe の分離が困難であることがわかる。このように連続向流泡沫分離は高い回収率と高い分離度を両立できる。

【亜鉛精錬残渣浸出液からのガリウムの分離濃縮】
実際の試料を用いた場合の連続向流泡沫分離によるガリウムの分離特性を調べるため、亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液に含まれる Ga の分離濃縮実験を行った。残渣固体の 6 M 塩酸による浸出液の金属組成を表 1 に示す。Ga 含有量は小さく、Zn、Fe、Al などが高濃度で含まれる。特に Fe が 1500 ppm の高濃度であることは、Ga 分離に厳しい条件であるため、浸出液にアスコルビン酸を加

えて Fe を還元したものを供給液として用いた。連続向流分離との比較として、PONPE のジクロロメタン溶液を油相として浸出液と接触し、抽出後の油相を塩酸水溶液で洗浄する溶媒抽出を行った。これらの結果を表 2 に示す。

表 1 亜鉛精錬残渣の 6 M 塩酸浸出液組成

	concentration [ppm]
Zn	3100
Fe	1500
Al	1400
As	600
In	320
Cu	87
Ga	12

連続向流泡沫分離では Ga の回収率、RGa と濃縮比、ERGa はそれぞれ 100 %と 3.2 で、Ga と他の金属との分離度は非常に高く、Fe との分離度は 860、As との分離度は 15000 に達した。一方、溶媒抽出では Ga と Fe の分離度が低く、Ga 回収率は洗浄による損失のために 71 %であった。

【結言】

連続向流泡沫分離法は、泡沫中の液流れに着目することで簡単な手法で分離に優れた場をつくることが特徴である。有機溶媒や特別な試薬を必要とせず、単一の塔型装置により高い分離度と回収率を両立した連続操作を可能にする。

高性能小型装置の開発は、レアメタルを含む廃棄物の発生源に近い場所での分散型の分離回収を可能にする。

- 【文献】** 1. T. Kinoshita, et al., Sep. Purif. Technol., 37, pp.127-133 (2004)
2. T. Kinoshita et al., Sep. Purif. Technol., 78, pp.181-188 (2011)
3. T. Kinoshita and S. Nii: Solvent Extr. Res. Dev., 19, pp.1-15 (2012)

謝辞：本研究は環境研究総合推進費補助金(3K123006)の助成を受けて行われた。

表 2 亜鉛精錬残渣浸出液からの Ga 分離 - 連続向流泡沫分離と溶媒抽出の比較

	R _{Ga} [%]	ER _{Ga} [-]	Ga/Zn	Ga/As	Ga/Fe	Ga/Al	Ga/In	Ga/Cu
CCFS	100	3.2	25000	15000	860	20000	5100	3300
SX	71	0.7	62000	340	72	7700	∞	∞

*Susumu NII, Email: niisus@cen.kagoshima-u.ac.jp

これからの製錬研究

(京大工) 宇田 哲也*

自動車の高張力鋼、各種電化製品における非鉄金属素材などでは、製品設計者が望む性質を有す素材開発が行われ、原料の上流と製品出口が連携した製品開発の流れが、我が国の産業競争力の根幹となっている。一方で、近年では、都市鉱山の重要性が高まり、電子廃基板からのレアメタルの回収などで銅製錬、亜鉛製錬、鉛製錬が資源循環に利用され、これら製錬業が国内に存在することの重要性が改めて認識されている。また、金属のリサイクルは、我が国の資源セキュリティを考える上で重要であるばかりではなく、海外の鉱山サイトで新たな環境破壊を起こさないという、グローバル視点での貢献も期待できる。例えば、銅鉱山の鉱石中の銅濃度は、僅か0.5%程度であり、採掘された鉱石のほとんどが鉱山で”ずり”として堆積され環境破壊を引き起こしている。他には、ニッケル鉱山では広大な面積の熱帯雨林を破壊しているし、希土類、錫の生産では、随伴するウランなどの放射性廃棄物の処理が問題となっている。このように、製錬業は、国内産業の持続的発展ならびに資源セキュリティ、世界的な環境保全にとって、極めて重要な産業である。

このような流れの中で、現在の製錬分野における課題を紹介する。

1. 製錬過程での電力原単位削減

金属製錬に必要な電力は大きく、その削減は極めて重要となっている。銅に関していえば、電解精製ならびに高濃度に不純物を含んだ銅廃棄物からの電解採取で電力の削減が望まれる。前者については、現在の電解精製では、2価の銅イオンを利用した電解精製が行われているが、これを1価のイオンでの電解精製にするだけで、電力を大幅に半減できる。そのためには、極めて安定な1価イオン錯体を見いだすこと、ならびに速度論的もしくは平衡論的に2価イオンを生成させないアノード反応が不可欠であり、その開発は容易ではないと推察されるが、その技術の確立が待望されている。後者については、現在は不純物が多いケースでは、一度水溶液に溶解し電解採取が行われているが、不純物が多くてもそのまま電解精製が適応できるような技術を確認する必要がある。

銅、亜鉛、鉛などの一部の製錬では、電解採取で製錬が行われている。これらの電解採取では、酸素の発生反応がアノード極での反応となるため、大きな過電圧が問題である。これは燃料電池のアノード極の問題と同様であるが、この問題を解決するためには、白金族元素などの触媒活性の高い電極が必要である。しかし、実際の製錬工程では、白金族元素が高コストであるために、使用することができない。そこで、廉価かつ高性能な酸素発生電極、もしくは、酸素を発生しない新しい反応ペアの開発が望ま

れている。酸素を発生しないペアとしては、亜鉛であれば、水溶液ではなく熔融塩電解が候補に挙げられる。

銅の金属電解では現在でも動物由来のニカワ(膠)など安価な天然高分子(タンパク質)を添加剤として用いる。ニカワはカソード表面に吸着し平滑電析を実現するが、一方でカソード過電圧が上昇する要因となっている。ニカワを構成するアミノ酸の吸着をより精緻に理解し、過電圧上昇を抑えた添加剤設計が期待される。

世界のアルミニウム製錬の63%が、中国(50%)、ロシア、中東で行われている。今後は、中国の比率が減少し、電気コストの面で圧倒的に有利な産油国での割合が増加するとみられる。現状の、アルミニウムの電解製錬では、理論値の3.6倍の電力が消費されており、これは、同じく熔融塩を用いたマグネシウム電解の理論値比1.6倍に比べてかなり大きい。よって、アルミニウムの電解製錬で新しい発想に基づく新製錬法を構築が期待される。

2. 製錬廃棄物最小化への挑戦

現在、一般に銅鉱石中の銅濃度は、典型的には、0.5%程度である。これを選鉱で30%に濃度を上げ精鉱にし、国内に輸入の上、製錬を行っている。製錬では、硫化鉱物(CuFeS_2)に溶剤(SiO_2)を加え酸素により酸化製錬し、第一段で熔融硫化物(Cu_2S)と熔融酸化物(スラグ, $\text{SiO}_2\text{-FeO}$)に分離を行っているが、実は、このスラグ中の銅濃度は、0.7%程度と、鉱石濃度よりも高い。このスラグは、そのままコンクリート材料に出荷されるので、この銅は有効利用されることはない。そこで、スラグ中の銅成分をコスト的に見合う技術で分離できる方法の確立が期待される。

また、いかにして、銅ロスを発生させないかという問題もある。その発生メカニズムを平衡論的・速度論的に解明することが重要であり、例えば、銅製錬の自溶炉での反応過程の精緻な反応シミュレーションの確立を期待したい。

一方で、銅製錬スラグ成分の半分以上は鉄である。従って、資源の有効利用・環境保全の観点から、このスラグは鉄鋼製錬の原料として有効に利用してしかるべきである。しかも銅製錬スラグは、近年は、その需要(売り先)が減少している。そのためには、スラグ中の鉄濃度を向上させる選鉱技術の開発が期待される。

乾式製錬は一般に多量のダストが発生する。非鉄金属製錬のダスト問題としては、以下の3点が挙げられる。①銅製錬においては、ダストは未反応の粒子、スラグ、銅成分の高い硫化物が主成分で、これに、 Pb , Zn , As , Bi , Sb が濃化している。銅製錬のダスト量は比較的多く、投入原料の1~2%であると言われている。このダストは、これまで原料に混合し再利用されてきたが、繰り返し利用を続けているのは、 As などの毒性元素の濃化がさらに進むため、

現在ではダストの一部が湿式法で処理されている。この際には、Asなどの毒性元素の固定に向けた手法の確立が重要な検討事項である。② ダスト量の発生を極力抑えることも肝要である。③ ダストは、主として熱回収のためのボイラーで固着するが、今後、より効率的な熱回収とメンテナンス性の向上のためには、ダストの析出位置やその形態の制御が望まれており、これまで検討がほとんどされていないダストの冷却過程の原子分子レベルからのメカニズムの検討が待望される。

ダストの問題は電気炉製鋼でも重要な課題である。電気炉製鋼(Electric Arc Furnace)では、主に市中から回収されたスクラップを原料に鉄が製造されている。よって、亜鉛めっき鋼板から発生する亜鉛を主成分するダストが発生している。高炉生産の鋼の約1/3の量の鋼が電気炉で生産されており、発生するダスト量も膨大で、それは、国内でおよそ50万トンと言われている。そのうち亜鉛量は、約20～30%であるので、10万トンの亜鉛がダストを介して循環している。よって、EAFダストの高効率な処理のためにも、ダストに関連した現象の科学を発展させる必要がある。

チタン製錬では、輸入した酸化チタンを原料に塩素によって塩化し、塩化チタンを得て、これをMgで還元が行われている。この際に不純物として含まれる鉄は塩化鉄となり、全量廃棄処分されている。資源の有効利用の観点から、この鉄も有効利用しつつ同時に塩素の回収が期待される。

アルミニウム製錬では、ボーキサイトからバイヤー法にてアルミナを製造しているが、その過程でpHの高い廃棄物である赤泥が発生している。この赤泥は、従来海洋投棄されてきたが、環境問題により海洋投棄が困難となり、国内からはバイヤー法を行う会社は消滅した。しかしながら、世界的には赤泥問題は以前大きな問題であり、その最小化が望まれる。そもそも、赤泥は、酸化鉄を40%程度含む廃棄物であり、前述した銅スラグ、チタン製錬の塩化鉄と同様、鉄鋼製錬の原料になりうる可能性がある。また、溶液側には、高価なレアメタルであるGaが比較的多く含まれ、より高効率な回収プロセスの確立が期待されている。

3. 資源が豊富なレアメタルのコモンメタル化

レアメタルは、白金などの資源制約が大きく高価であることを余儀なくされているレアメタルと、チタンなどの資源は豊富にあるが、分離が困難であり高価である金属に分類される。後者の金属は、分離工学の発展次第では、コモンメタルとすることができ、研究の進展が期待されている。レアメタルのコモンメタル化は、新時代における画期的な新商品開発力の提供につながる可能性を秘めその期待は大きい。例えば、旅客機向けに炭素繊維の大量使用が進んでいるが、同時に耐食性の強いチタンもなくてはならない素材として利用が進んでいる。チタンのコモンメタル化によって、高い燃費効率の輸送機器が飛行機だ

けなく自動車、船舶、電車などにも進展することが期待される。一方で、金属チタンの年間世界生産量は24万トン(2012年)しかない。これはステンレスの生産量のおよそ200分の1である。その最大の理由は、現行のチタンの製造方法(クロール法)が労働生産性の低いバッチ式の製錬方法であり、これを上回る製錬法が開発されていないからである。よって、チタン製造プロセスの革新は製錬工学(分離工学)にとって、チャレンジするべき重要な課題である。仮に現在のステンレスのような感覚でチタンを使用できるようになった場合、世界の産業構造全体に影響を及ぼす可能性がある。

4. 都市鉱山由来の問題

例えば、廃棄電子基板は、燃焼ののち、銅、金、銀の回収のため銅製錬所に送られ、既存の銅製錬法によって、これら金属の回収が行われている。しかし、リサイクル原料の利用促進にともない、天然鉱物にはない不純物元素由来の問題発生が起こっている。例えば、銅の電解精製では、Ni, As, Sb, Biなどの不純物の増大が電圧の上昇、電流効率の低下を招くことが知られているが、リサイクル率向上でこれら不純物元素濃度が上がってきていることが問題である。人工物由来の不純物元素については知見が十分ではなく、その挙動を把握し整理することが、喫緊の課題である。

この他、直接製錬分野における課題ではないが、都市鉱山の有効利用という点では、スクラップの効率的な収集集積法の確立、また、廃棄物の効率的な解体分離法の確立という問題がある。

以上、歴史が古い製錬の研究であるが、社会問題として解決しなければいけない多くの問題、夢のある社会を構築するためにチャレンジしたい課題がある。反面、学問が古いが故にマクロ現象を定量化する言葉がたくさんあり、いかにも説明がなされているかのような錯覚が存在し、学問の進展の停滞が起こっている。例えば、溶液からの析出で潜伏期とは何か、電解で過電圧とは、原子レベルでどのようなことを指すのか、等に関して、原子レベルからのアプローチを今後さらに進めるべきと感じる。革新的な製錬プロセスの確立に向け、これまで”わかったようなふり”をしてきた反応過程などの理解を原子レベルから見直し、その場観察技術の確立、そしてマクロな反応シミュレーションにつなげていく必要がある。

銅製錬に関わる参考文献

酒匂 幸男、銅製錬技術の系統化調査、国立科学博物館技術の系統化調査報告、Vol.6 2006.March
砂田 和也、低品位銅アノードの電解精製技術の開発、H27 年度第1回金属資源セミナー資料(http://mrirc.jogmec.go.jp/public/kouenkai/2015-06/20150609_04.pdf)

*uda.tetsuya.5e@kyoto-u.ac.jp

非鉄金属製錬における有価金属の分離回収技術、課題と期待

(三井金属鉱業株式会社 金属事業本部金属事業部製錬部) 野田 眞治*

1. 諸言

三井金属鉱業株式会社のグループ企業ではリサイクル原料の比率を高めた「リサイクル製錬」へのシフトを推進しています。これは、全国の三井金属グループの製錬ネットワークを活用し多種多様なリサイクル原料を処理し、そこから非鉄金属類の有価金属回収を実現しているものであります。

本報告では、この三井金属グループの製錬ネットワーク活用によるリサイクル原料の処理に関して、また、そこから回収される非鉄金属類、回収される際の技術的な課題に関して紹介いたします。

2. 三井金属における製錬ネットワーク

三井金属グループには「亜鉛製錬」「鉛・貴金属製錬」「銅製錬」の大きな製錬ネットワークが存在しており、さらに廃基盤から銅貴金属類を回収している溶融キルン工程、青化製錬法を使った金銀の回収工程が製錬ネットワークを補助しています。図1に三井金属の製錬ネットワークの概念図を示しています。

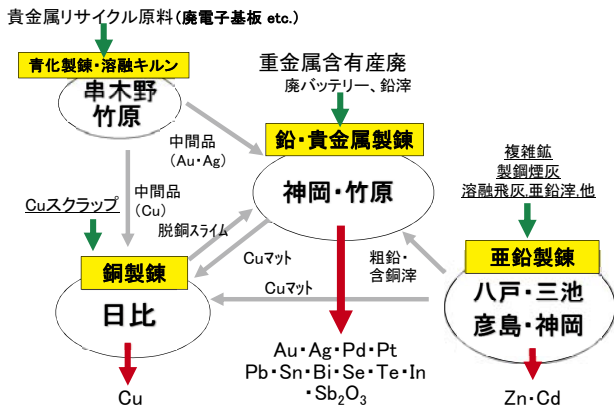


図1. 三井金属の製錬ネットワーク

亜鉛製錬では、亜鉛・鉛を同時製錬しています八戸製錬、亜鉛焙焼工程と亜鉛電解工程を有する神岡鉱業、彦島製錬、また、製鋼煙灰や溶融飛灰を溶融処理して粗酸化亜鉛を回収しています三池製錬の4工場から成り立っています。

鉛貴金属製錬では、鉛溶鉱炉でバッテリースクラップや銅製錬、亜鉛製錬工程から発生する鉛滓を還元溶融させ鉛、ビスマス、錫、アンチモンなどを回収しています。さらに微量に含まれている貴金属類を精製し製品化しています。

銅製錬は、JX 金属株式会社と三井金属鉱業株式会社によって運営されています日々共同製錬(株)で銅地金を生産しており、ここから発生する銅電解スライムを竹原製錬所にて製錬し金銀を回収しています。

近年溶融キルン導入により廃電子基板の処理を竹原製錬所で開始し、廃電子基板からの金銀を含有する銅

メタルの回収を開始しました。また、従来からあらゆる貴金属リサイクル原料からの貴金属回収を行っている串木野鉱山もネットワークに属しています。

3. 八戸製錬における有価金属回収

八戸製錬株式会社では、操業当初は亜鉛・鉛を含有する精鉱を原料として蒸留亜鉛、粗鉛、蒸留亜鉛を精製した精留亜鉛を生産していました。当時の原料には銅がわずかに含まれるのみで銅は粗鉛に分配され、粗鉛からドロスという形で分離回収していました。図2に八戸製錬における銅の回収工程を示しています。

近年、精鉱のバルク化が進み、亜鉛・鉛に銅などを含有する複雑鉱に変化しつつあり、また、微量の Sn、Bi、Sb などにも含有される傾向になってきています。このような微量な有価金属は、粗鉛に分配されるので竹原製錬所で鉛を製品化する際に分離回収することが可能であります。しかしながら、亜鉛と錫の分配率により一定量亜鉛に分配されるため、本来の亜鉛製品品質の維持が課題となってきています。

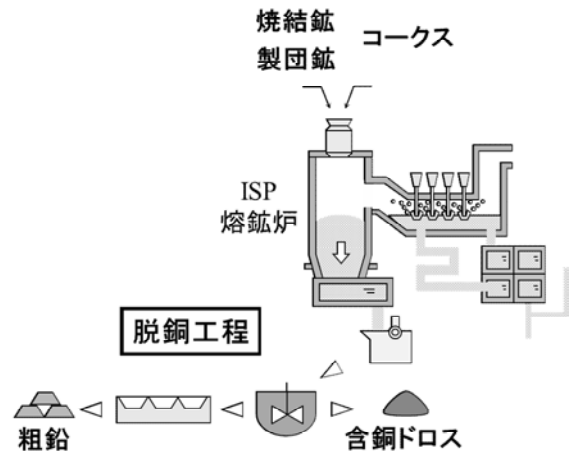


図2. 八戸製錬の銅回収工程

4. 3基の溶鉱炉による有価金属回収

八戸製錬以外にも3基の溶鉱炉が稼働しています。神岡、竹原の溶鉱炉では、金銀を含む鉛滓の処理により有価金属の回収を実施しています。また、三池製錬のMF炉では、製鋼煙灰、飛灰などから亜鉛鉛を含有する粗酸化亜鉛、銀を含むマッを回収していますが、原料組成の変化によりそれぞれの分配率が変動し有価金属の分離回収率が変化していることに対する課題があります。

5. まとめ

リサイクル原料からの有価金属回収を非鉄金属製錬の技術を活用し実施することが求められていますが、コストを考慮すると回収率を今後上げていかなければなりません。

*s_noda@mitsui-kinzoku.co.jp

マイクロデバイスによる生体物質の分離

(千葉大院工) 関 実

1. はじめに

一般に、空間のサイズを小さくしていくと、空間体積あたりの表面積（界面積）、すなわち、空間の比表面積が増大する。伝熱や物質移動の速度は、面積に比例するために、スケールが小さいほど、内部の温度や濃度を変化させることが容易になる。運動量の移動速度も面積に比例するので、微小スケールになるほど、安定層流系の構築が容易になることは良く知られたところである。また、空間サイズを小さくすると、重力や慣性力のような体積力（体積に比例した力）と比べて、表面張力や粘性力のような面積力の影響が相対的に大きくなるために、微小スケールに特徴的な現象が現れて来る。このようなマイクロ空間の特徴を生かした流体操作手法（マイクロ流体技術）を応用して、新規な化学反応や分離技術を開発しようとする試みは、1990年代の中頃から注目を集めるようになり、近年、益々盛んになってきている。マイクロスケールの流路技術は、これまで、物質生産を志向した「マイクロリアクター」と微量分析を志向した「マイクロタス(μTAS)」の2つの方向で発展してきているが、両者には共通する要素も多く、相互に補完しながら開発が行われることが期待されている。化学的な分析操作は、物質の分離を基本とする場合も多く、微小スケールにおける新規な分離操作という視点からは、本シンポジウムのテーマである「分離工学のイノベーション」に繋がる要素があるかもしれない。

演者らのグループでも、1990年代の後半から、数百ミクロン以下の微小な流路ネットワーク「マイクロ流体システム」（マイクロ流体デバイス）を利用して、様々な化学・生物プロセスを実現し、化学(バイオ)反応の精密な解析・制御、新規な反応・分離システムに関する研究を行ってきた。マイクロ流体システムを利用すると、上記の空間サイズに依存した特徴を生かした操作ができるだけでなく、μL から fL という少量の流体を比較的正確に操作することが容易になる。その結果、種々の分析システムにおいて、サンプルや試薬の必要量が劇的に減少し、分析時間の短縮、並列化、場合によっては、分析感度の向上などの利点が生まれるため、μTAS と呼ばれる研究が加速されてきた。

一方、マイクロ流体システムは、高度な微細加工技術を応用することにより、ハイスループットで定量的な操作、操作の複合化、並列化、自動化の実現が比較的容易になるため、新しい研究ツールとして、生命科学の分野にも大きなインパクトを与えてきている。しかしながら、生体物質の分析技術としては十分なスケールであっても、通常物質生産プロセスで必要とされる処理量を達成するには、分離デバイス(装置)の製造コストも含めて、大きな課題が残されているとも言える。

2. マイクロ流体デバイスによる分離操作

微生物、動植物細胞、オルガネラ、生体内ベシクルなどの生体関連の微小粒子・液滴等を濃縮・分級する方法は、生物学や医学の基礎研究のみならず、血液診断や組織からの特定細胞の分離・濃縮などの医学分野や、食品や環境中に存在する微生物の分離などの分野においても重要である。また、DNA やタンパク質等の比較的大きな生体関連物質（生体高分子）の精密な分離分析・濃縮技術は、生命科学の研究分野や医薬品等の生体関連物質の製造プロセスにおいては、必須の技術の一つとなっている。

マイクロデバイスによる流体制御技術（マイクロフルイディクス）を用いると、流路サイズに近い大きさを持った対象物質の精密な操作が容易になる場合がある。このため、生体関連物質（細胞、ベシクル、生体高分子等）の分離・分析を目的としたマイクロ流体デバイスに関する研究が数多く実施されている。演者らも、流路サイズに近い大きさを持った微小物体（細胞・粒子等）を水力学的に正確にハンドリングする方法として、①マイクロ流路内水性二相層流分配法[1]、②ピンチド・フロー・フラクショネーション (PFF) 法[2-3]、③水力学的濾過 (HDF) 法[4-5] (図1参照)、等の新規な分離原理を提案し、その分離機構を解明するとともに、各種細胞・ポリマー粒子・気泡等の分離濃縮、フォーカシング、高速溶媒交換などに応用可能なことを実証している。このようなスケールダウンメリットを生かした分離原理は、材料技術や加工技術の革新によって処理量を大幅に増大させることができれば、適用範囲が拡大するものと期待される。

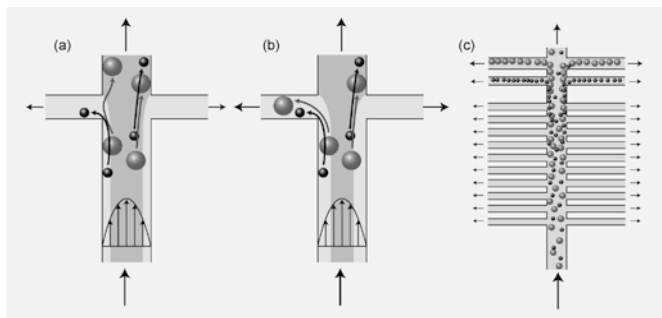


図1. HDF法による分離の原理⁴⁾

参考文献

- 1) Yamada, M. *et al.*, Biotechnol. Bioeng., **88**, 489 (2004).
- 2) Yamada, M. *et al.*, Anal. Chem., **76**, 5465 (2004).
- 3) Takagi, J. *et al.*, Lab Chip, **5**, 778 (2005).
- 4) Yamada, M. and Seki, M., Lab Chip, **5**, 1233 (2005).
- 5) Yamada, M. and Seki, M., Anal. Chem., **78**, 1357 (2006).

*mseki@faculty.chiba-u.jp

自己組織系を活用する Bio-Inspired 分離の可能性

(大阪大 基礎工)

馬越 大*

1. はじめに

バイオ医薬品製造や環境負荷低減を推進力として、各種バイオ分子(抗生物質、アミノ酸、ペプチド、タンパク質、酵素、核酸(RNA/DNA)など)を活用するための分離精製技術の発展が期待されている。ペニシリン分離精製プロセスや固定化酵素カラムを用いたアミノ酸の光学分割プロセスなど、草創期の技術戦略を基盤として、1980年代、化学工学における Bioseparation 研究が隆盛を迎えた。その後、遺伝子工学・タンパク質工学の発展に伴って、さらに高選択的な材料・プロセス設計戦略が確立され、現在、それらを活用する Phase に突入していると考えられる。しかし、これまでの Bioseparation は既存の設計戦略を改変するケースが多く、大部分の研究の焦点は、(i) 既存成功プロセスの改良・最適化(図1(a))、ないしは、(ii) 革新を齎す鍵材料(酵素、抗体、核酸など)の探索(図1(c))にあると思われる。近年の Nobel 賞研究から、「生体(バイオ)分子」の「顔を見る」ために解析技術基盤は整ってきている。「生体系」の特徴を深く理解し、合目的的に分離・識別するための「場」をデザインする戦略(図1(b))を確立することで、従来の Bioseparation の知見を活用しつつ、新潮流を創出できる可能性がある。本発表では、革新に向けた期待を持ちつつ、「生体系」の根幹をなす「自己組織系」を基盤とした Bioseparation (Bio-Inspired Separation)の可能性について探りたい。

2. Bio-Separation と Bio-Inspired Separation

従来から、バイオ分子の分離精製のために、各種技術が報告されている。Up-Stream プロセスでは、各種沈殿法(硫酸分画、PEG 分画、EtOH 分画 他)、溶媒抽出法(水性二相抽出、逆ミセル抽出 他)、膜分離法(限外ろ過 他)など、また、Down-Stream プロセスでは、各種クロマトグラフィー(IEC, HIC, RP-HPLC 他)や電気泳動法などが用いられている。それらの各種分離における原理を俯瞰的に見た場合、分離場を構成する異相系における「平衡」と分離装置における「置換(輸送)」によって、収率と選択性を最適化するプロセス設計が構築されているとも理解できる。あくまで私見ではあるが、異相系と比して、ナノ環境に分子を高秩序に集積化し、かつ、デザイン性の高い自己組織系(図2)を活用することで、前者の側面をさらに改善ことが可能になると考えられる。例えば、各種アミノ酸の光学異性体の吸着挙動に差異が見られることが判明しており(図3)、ベシクル系を固定化した膜モジュール・膜デバイスを活用する事により、光学分割に活用する事が可能である。

3. おわりに

今後の分離操作の基盤はメソスケール(自己組織系)の物理化学に立脚したより基礎科学に着目した体系に整理されてゆくべきだろうと考えられる。個人的には、場の構成分子と分離対象の分子が形成する集合状態・自己組織化構造、すなわち、「分子の顔」を考慮した分離技術の必要性を強く感じる。特に、自己組織系に見られる特性・機能を活用するためには、膜界面の相平衡状態こそが重要であると考えられる。その様な

“しなやか”に応答できるナノ秩序構造を分離担体に内在させ合理的に制御する事ができれば、エントロピー活用型の分離プロセスとして展開できる可能性も示唆している。

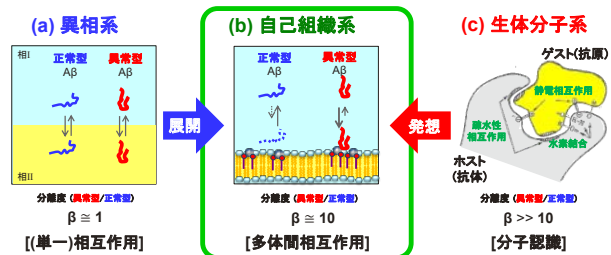


図 1 自己組織系：異相系と生体系のはざま

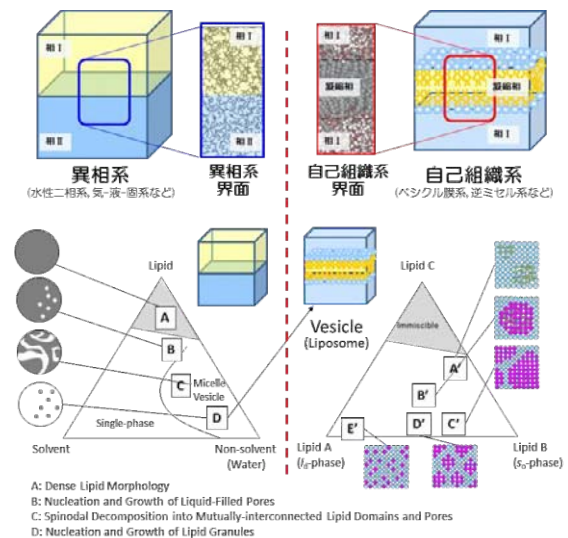


図 2 異相系と自己組織系の比較

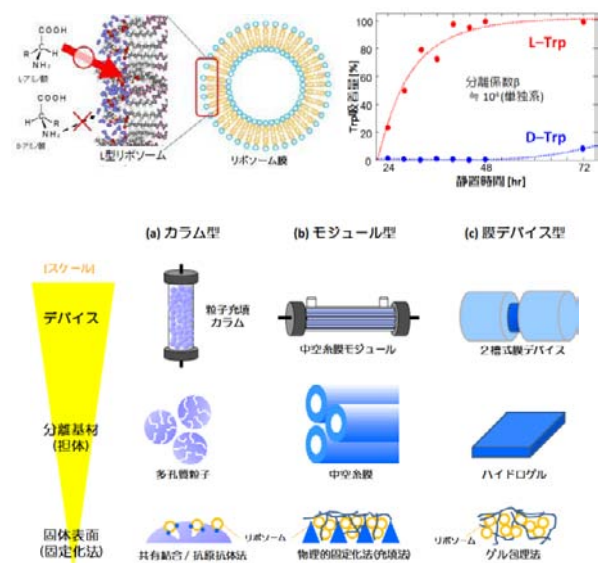


図 3 自己組織系の活用する Bio-Inspired 分離例

*Hiroshi UMAKOSHI, Tel: 06-6850-6187
E-mail: b-ice@cheng.es.osaka-u.ac.jp

バイオ医薬品の分離技術 課題と期待

(協和発酵キリン株式会社 経営企画部) 内田和久*

1. バイオ医薬品製造の現状と使用される膜技術

バイオ医薬品の製造プロセスは、主として、バイオ医薬品を生産する組み換え CHO 細胞の構築から、培養工程、精製工程、製剤化工程から構成される。それらの工程には、すでに各種のフィルターや膜技術が多く使われている(図参照)。また、製造環境を維持するための空調用膜(ヘパフィルター)や製品製造に使用する注射用蒸留水などの生産にも各種膜(RO 膜, MF 膜)が使用されている。製品製造に使用される膜には、一般の工業製品の製造に用いる膜に比べ、医薬品製造と言う特殊性から、一回限りで使い捨てることや膜自体の使用量自体は少ないものの、単価が高価であるといった特徴がある。

2. 現行の方法における技術的課題

現行の製造プロセスで使われる膜工程では、医薬品製造に製品を供給した実績のある数社が既に技術開発に取り組んでおり、残った課題としては

- 1) 細胞分離工程で使用する膜
- 2) ウイルス除去で使用する膜

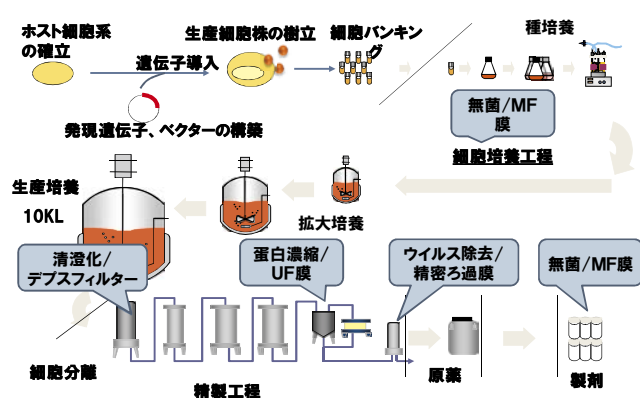
を上げることができる。1)のバイオ医薬品の製造では、動物細胞、特に CHO 細胞が製造に使用されるのが特徴であり、この細胞を含む培養液の液性が一定でなく、その振れ幅が大きいいため、細胞分離用のそれを吸収する膜種類の選定、膜面積の選定等が課題となっている。また、2)では、想定される最少のウイルス(約 20nm)と目的の抗体医薬(約 10nm)の分離を効率的に行うことが技術的として難しく、医薬品製造に使える膜を供給できる膜メーカーが限られている。

3. 今後のバイオ医薬品製造の方向性と今後の展望

バイオ医薬品製造の技術、特に抗体医薬の製造技術はこの 20 年でほぼ確立されてきたが、今後は、ダウンサイジング、製造時間の短縮、無菌製造空間の管理の工夫によるバッチの切り替えの効率化などの方向で、個別に対応するとともに、膜とレジン及び装置類の複合化により製造法が進化することが期待される。

- ・工業製品のような一貫した連続培養、連続精製、連続分析の実施
- ・培養槽の小型化と膜によるセグメンテーション
- ・ダウンストリームの複合化によるダウンサイジング(レジン、膜、リザーバーなど)

この過程で、新たな膜技術、素材開発が必要となると予想され、膜に関する情報やノウハウを持つグループとプロセス開発を熟知するグループの交流がさらに必要となる。



図：バイオ医薬品の製造工程の概略と膜技術との関係

細胞株構築から培養工程全体にかけて、培地や空気を MF 膜で処理することで培養装置内の無菌性が維持されている。培養が終わった培養液の清澄化の工程では、遠心分離またはデプスフィルターを適宜、組み合わせることで細胞の除去し、目的の蛋白質=バイオ医薬品を含む清澄化液を取得する。さらに、清澄化された溶液から、各種クロマトグラフィーと膜処理(MF 膜, UF 膜)を組み合わせ、精製、濃縮、ウイルス除去等を行いバイオ医薬品の原薬を得る。得られた原薬は、濃度調整、添加剤の添加等を行ったのち、最終的に MF 膜でろ過無菌し、無菌製剤としてバイアルやプレフィルドシリンジ等へ充填される。

*kazuhisa.uchida@kyowa-kirin.co.jp

化学工学会 第48回秋季大会
特別シンポジウム 分離工学イノベーション 要旨集

平成28年9月

制作：国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター

〒102-0076 東京都千代田区五番町7番地

電話 03-5214-7481

許可無く複写／複製することを禁じます。本要旨集の著作権は、公益社団法人化学工学会の「編集著作物刊行規程」に準拠して取り扱われます。

