(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/168159 A1

(51) 国際特許分類:
G21F 9/06 (2006.01) *G21F 9/12* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060239

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 9 日(09.04.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-084388 2013 年 4 月 12 日(12.04.2013) JP

(71) 出願人: デクセリアルズ株式会社 (DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎１丁目１１番２号 ゲートシティ大崎イーストタワー８階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 阿部 貴幸 (ABE, Takayuki); 〒1410032 東京都品川区大崎１丁目１１番２号 ゲートシティ大崎イーストタワー８階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 熊谷 静似 (KUMAGAI, Seiji); 〒1410032 東京都品川区大崎１丁目１１番２号 ゲートシティ大崎イーストタワー８階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 芳美 (TAKAHASHI, Yoshimi); 〒1410032 東京都品川区大崎１丁目１１番２号 ゲートシティ大崎イーストタワー８階 デクセリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門５丁目１３番７号 虎ノ門Ａ＆Ｋ－ＩＰビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) **Title**: MAGNETIC COMPOSITE PARTICLES FOR MAGNETIC SEPARATION

(54) 発明の名称 : 磁気分離用磁性複合粒子

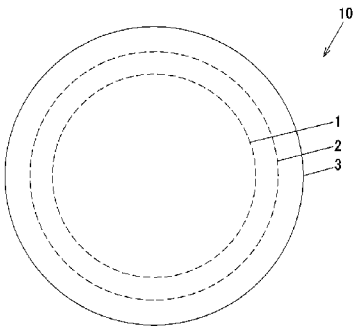


FIG.1A

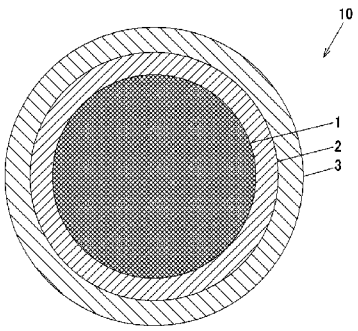


FIG.1B

(57) **Abstract**: Provided are low cost magnetic composite particles for magnetic separation, capable of long term suspension in water having contaminants dissolved therein, and of increasing contaminant adsorption efficiency. The magnetic composite particles (10) for magnetic separation comprise: a soft ferrite minutely pulverized powder (1) comprising minutely pulverized soft ferrite material; a trapping compound (3) that traps contaminants on the surface thereof; and a coating layer (2) directly coating the soft ferrite minutely pulverized powder (1) and substantially formed between the soft ferrite minutely pulverized powder (1) and the trapping compound (3).

(57) 要約: 汚染物質を溶解させた水中に長時間浮遊して、汚染物質の吸着効率を高くすることができる低コストな磁気分離用磁性複合粒子を提供する。磁気分離用磁性複合粒子（１０）は、コア部に、ソフトフェライト材料を微粉砕してなるソフトフェライト微砕粉（１）と、表層に、汚染物質類を捕捉する捕捉性化合物（３）と、ソフトフェライト微砕粉（１）を直接被覆し、ソフトフェライト微砕粉（１）と捕捉性化合物３の間に実質的に形成されている被覆層（２）とを備える。

WO 2014/168159 A1

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 磁気分離用磁性複合粒子

技術分野

[0001] 水中から汚濁物質を取り除く方法の一つに磁気分離法がある。本発明は磁気分離法に用いるソフトフェライト微砕粉を含有する磁性複合粒子に関するものである。本手法はたとえば放射性セシウムの除去へも応用可能とされている。本出願は、日本国において２０１３年４月１２日に出願された日本特許出願番号特願２０１３－０８４３８８を基礎として優先権を主張するものであり、この出願を参照することにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 平成２３年３月１１日の東北地方太平洋沖地震によって発生した福島第一原子力発電所の事故は、高濃度の放射能汚染水が復旧作業の大きな障壁となっている。放射能汚染水中に含まれる放射性セシウム１３７の半減期は約３０．１年、放射性ストロンチウム９０の半減期は約２８．９年と長期間に及ぶため、大量に存在する放射能汚染水の処理が極めて深刻な事態となっている。たとえば、放射性セシウムは、食物連鎖により魚、動物の筋組織などに蓄積され、人体に取り込まれて、肝臓がん、腎臓がん、膀胱がんの確率を高めることが報告されている。

[0003] このような状況において、吸着材として知られるゼオライトや、放射性セシウムの解毒剤として利用されるフェロシアン化鉄を含む物質を磁性粒子の周囲に被覆するように付着させた磁性複合粒子を放射能汚染水に投入して、放射性セシウムを吸着させた後に、電磁石の磁力により回収する方法やシステムが提案されている。これも磁気分離法の一種と考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第４９３２０５４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１には、上述のような除染システムに用いる、硬質磁性体であるマグネタイトの磁性粒子をコア部として、コア部の周囲をフェロシアン化鉄で被覆した複合磁性粒子について記載されている。

[0006] 文献１に記載された除染方法では、放射性セシウムを含んだ焼却飛灰を水中に投入、撹拌して、水中に溶解したセシウムイオンを磁性複合粒子を用いて吸着させる。このため、磁性複合粒子は、長時間水中を浮遊している方が、より効率よく放射性セシウムを吸着し、回収することができる。

[0007] しかしながら、マグネタイトは、硬質磁性体であるため、保磁力が大きく、一旦磁化されると、マグネタイトの磁性粒子同士が磁力により相互に凝集してしまい、水中に浮遊することなく沈降してしまう。また、磁性粒子が磁力により凝集すると、比表面積が減少してしまい、この点からも吸着効率が低下するとの問題がある。さらに、一旦磁化したマグネタイトの磁性粒子を減磁することは作業性の点で実用的でないため、１回ごとに使用した磁性粒子を廃棄して新しい磁性粒子を用いる必要があるので、資源再利用の観点での問題があり、マグネタイトの磁性粒子自体の製造コストが高いために、除染システムの費用増大が避けられないとの問題もある。

[0008] そこで、本発明では、たとえば、汚染物質であるセシウムイオンを溶解させた水中に長時間浮遊して、放射性セシウムの吸着効率を高くすることができる低コストな磁気分離用磁性複合粒子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る磁気分離用磁性複合粒子は、コア部に、ソフトフェライト材料を微粉砕してなるソフトフェライト微砕粉と、表層に、汚染物質類を捕捉する捕捉性化合物と、ソフトフェライト微砕粉を直接被覆し、ソフトフェライト微砕粉と捕捉性化合物の間に実質的に形成されている被覆層とを備える。

[0010] 好ましくは、ソフトフェライト微砕粉は、高透磁率材料を含み、結晶構造のスピネル度が９８％以上である。

[0011] 本発明によれば、コア部にソフトフェライト微砕粉を用いているために、保磁力が小さく、互いに凝集しにくいので、長時間水中を浮遊することができ、効率よく放射性物質類を吸着して回収することができる。

[0012] また、本発明によれば、高透磁率材料を含んでいるので、磁気分離用磁性複合粒子を磁力吸引してより高い効率で放射性物質類を回収することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１Ａ、図１Ｂは、本発明の一実施の形態に係る磁気分離用磁性複合粒子の構造を説明するための図であり、図１Ａは正面図、図１Ｂは断面図である。

[図2]図２Ａ、図２Ｂは、本発明の一実施の形態の変形例の磁気分離用磁性複合粒子の構造を説明するための図であり、図２Ａは正面図、図２Ｂは断面図である。

[図3]図３は、本発明の一実施の形態の他の変形例の磁気分離用磁性複合粒子の構造を説明するための図である。

[図4]図４Ａ～Ｃは、本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子を用いた除染方法の手順を説明するための図である。図４Ａは、放射性セシウムが含まれた焼却飛灰を投入するための水を準備する段階、図４Ｂは、図４Ａで準備した水に放射性セシウムが含まれた焼却飛灰を投入して撹拌した段階、図４Ｃは、焼却飛灰の部分だけ沈殿させて分離した段階を示す。

[図5]図５Ａ～Ｃは、本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子を用いた除染方法の手順を説明するための図である。図５Ａは、本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子を、セシウムイオンが溶解した水中に投入して撹拌した段階、図５Ｂは、セシウムイオンを吸着した磁気分離用磁性複合粒子を電磁石に吸引させる段階、図５Ｃは、セシウムイオンを吸着した磁気分離用磁性複合粒子を分離した段階を示す。

[図6]本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子に用いられるソフトフェライト微砕粉と、通常のフェライトを粉砕して形成した磁性粒子の粒径に対す

る磁気特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の変更が可能であることはもちろんである。

[0015] 本明細書で述べる汚染物質のうち、放射性物質とは、ウラン、プルトニウム、トリウムのような核燃料物質、放射性元素、放射性同位体、又は中性子を吸収若しくは核反応を起こして生成された放射化物全般を指す。また、放射性物質類とは、ウラン、プルトニウム、トリウムのような核燃料物質、放射性元素、放射性同位体、又は中性子を吸収若しくは核反応を起こして生成された放射化物質全般、及び放射性同位体の安定同位体（非放射性物質）も含むものとする。本発明の放射性物質類の除染方法は、放射性物質のみならず、放射性物質である放射性同位体の安定同位体に対しても同様に適用できる。

[0016] 本発明の回収の対象となる液体、すなわち、汚染物質類が含有された液体は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば特に限定されない。好適な例としては、放射能汚染水等の水系、有機溶剤が一部に含まれている水系溶剤を挙げられるが、有機溶剤系に適用することも可能である。本発明の回収の対象となる液体は、たとえば、雨水、地下水、雪解け水、海水、河川、湖、池、貯水槽等の水や、汚染土壌を含む土壌水、汚染した塵の分散水、汚染した埃の分散水、汚染がれき・装置・機械などの洗浄水、三輪車・自転車・オートバイ・自動車・電車・貨車・船・飛行機・ヘリコプタ等、人・動物・荷物などの輸送手段を洗浄した水、上水道へ供給する水、中水道に供給する水、下水道から集められた水、下水汚泥、浄水汚泥、放射性物質類を含む焼却灰の分散水、牛乳、果汁、お茶などの食品を含む飲料水、収穫した茶葉等の洗浄水、母乳、内部被爆者の血清や体液、その他動物・植物・微生物由来の水分・汚染水・洗浄水を挙げることができる。なお、上水道、中水道に供給す

る水とは、たとえば、各家庭に供給する水、工業用水、農業用水、林業・畜産業・水産業に使用する水を含む。

[0017] なお、説明は、以下の順序により行う。

１．磁気分離用磁性複合粒子の構成

２．磁気分離用磁性複合粒子の構成の変形例１

３．磁気分離用磁性複合粒子の構成の変形例２

４．磁気分離用磁性複合粒子の製造方法

（１）ソフトフェライト微砕粉の製造方法

（２）磁気分離用磁性複合粒子の製造方法

５．磁気分離用磁性複合粒子を用いた除染方法の原理及び手順

６．磁気分離用磁性複合粒子に用いるソフトフェライト微砕粉の磁気的特性

[0018] １．磁気分離用磁性複合粒子の構成

図１Ａ及び図１Ｂに示すように、本発明の第１の実施の形態に係る磁気分離用磁性複合粒子１０は、コア部にソフトフェライト微砕粉１と、表層に汚染物質を捕捉する捕捉性化合物３とを備える。磁気分離用磁性複合粒子１０は、ソフトフェライト微砕粉１を直接被覆し、ソフトフェライト微砕粉１と捕捉性化合物３の間に実質的に形成されている被覆層２を備えており、ソフトフェライト微砕粉１、被覆層２、及び捕捉性化合物３の多層構造からなる。

[0019] ソフトフェライト微砕粉１は、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅又は酸化亜鉛等の原料を、後述する所定の工程により粉砕し、焼成等して生成される。なお、本明細書では、ソフトフェライトとは、軟磁性特性を示すフェライト材料を言うものとし、ソフトフェライトを後述する所定の工程により形成された粒子、微粒子、ナノ粒子、粒状態、粉末、破砕粉、粉状体をソフトフェライト微砕粉と言うものとする。

[0020] 本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子１０に用いられるソフトフェライト微砕粉１には、粒径の制限はないが、水中で分散して長時間浮遊させ

るために、ソフトフェライト微砕粉１の粒子径は小さいことが有利であり、粒径が１μｍ以下であることが好ましく、０．５μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0021] ソフトフェライト微砕粉１は、電磁石や磁石に吸引されることによって水中から回収されるため、磁気的特性が高いこと、特に初透磁率μｉが高いことが必要であり、初透磁率μｉが２．５以上であることが好ましく、７．５以上であることがさらに好ましい。

[0022] 本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子１０に用いられるソフトフェライト微砕粉１は、ソフトフェライト材料を粉砕して生成されるので、表面に多くの凹凸があることにより、被覆層２を介して、表層である捕捉性化合物３の結合を強くすることができる。

[0023] 捕捉性化合物３は、汚染物質類を捕捉できるものであればよく、捕捉したい汚染物質に応じて任意の公知のものを制限なく用いることができる。捕捉性化合物３としては、金属フェロシアン化物を用いることができる。また、ゼオライト、イライト、雲母、バーミキュライト（vermiculite）、スメクタイト（smectite）等の粘土鉱物全般、活性炭、イオン交換体全般、公知の天然・人工のナノ多孔体、ペクチンなどの食物繊維等を用いてもよい。金属フェロシアン化物の具体例としては、フェロシアン化鉄（プルシアンブルー）、フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化コバルト、フェロシアン化銅などのフェロシアン化金属が好適な例として挙げられる。イオン交換体は、イオン交換樹脂、バーミキュライト・ベントナイト等の天然イオン交換体や、リン酸ジルコニウム、あるいは酸化アルミニウム等の無機イオン交換体などが挙げられる。放射性物質類がセシウムの場合には、フェロシアン化鉄、フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化コバルト、ゼオライト、粘土鉱物、ペクチン（食物繊維）を用いるのが特に好ましい。その他、グアー豆酵素分解物、アガロース、グルコマンナン、ポリデキストロース、アルギン酸ナトリウム、イヌリン、カラギーナン、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、キチン、キトサン等も有効である。なお、プルシアンブルーは、セシウム

の他、タリウム除去などにも有効である。捕捉性化合物３は、捕捉したい放射性物質類に応じて適宜設計すればよい。捕捉性化合物３には、必要に応じて、熱処理や圧熱処理等の処理を施してもよい。たとえば、ゼオライトなどは、熱処理や圧熱処理によってセシウム吸着能を向上させることができる。複数種類の放射性物質を捕捉したい場合には、種類の異なる捕捉性化合物を被覆性磁性粒子に導入したり、複数の磁気分離用磁性複合粒子を用いればよい。

[0024] 被覆層２は、コア部に形成されたソフトフェライト微砕粉１を直接被覆する層として機能する。被覆層２は、ソフトフェライト微砕粉１と捕捉性化合物３の間に実質的に設けられており、これらを接着させる機能を担う。ソフトフェライト微砕粉１と被覆層２との結合形態は、公知の技術を制限なく用いることができる。結合強度の観点からは、共有結合、あるいは静電結合を用いることが好ましい。たとえば、ソフトフェライト微砕粉１では、高分子電解質を用いることによって容易に被覆することができる。

[0025] 被覆層２と捕捉性化合物３の結合形態は、特に限定されることはないが、静電結合、又は共有結合が好ましい。被覆層２には、捕捉性化合物３と結合する反応基を有することが好ましい。また、被覆層２の反応基を調節することにより、所望量の捕捉性化合物３をソフトフェライト微砕粉１に導入することが可能となる。なお、異種のソフトフェライト材料からなるソフトフェライト微砕粉、異種の捕捉性化合物を組み合わせて、磁性複合粒子を製造することも可能である。

[0026] 被覆層２の好適な例として、脂質、界面活性剤、高分子を挙げることができる。また、シリカ等の無機物でもよく、いわゆるプラスチック材でもよい。高分子としては、末端にアルコキシシリル基、クロロシリ基、イソシアナトシリル基、メルカプト基等を有するポリエチレングリコール等の高分子、ポリ－Ｌ－リジン、ポリ(塩化ジアリルジメチルアンモニウム）、メチルグリコールキトサン（ＭＧｃｈ）、ポリ（アリルアミン塩酸塩）、ポリ（アクリルアミド－ｃｏ－ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）、ジアリルジメ

チルアンモニウム等のカチオン性ポリ電解質、４－スチレンスルホン酸ナトリウム、ポリ（４－スチレンスルホン酸－ｃｏ－マレイン酸）ナトリウム、ポリアネトールスルホン酸ナトリウム、ポリ（２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸）、ポリ（４－スチレンスルホン酸）アンモニウム、ポリ（４－スチレンスルホン酸）リチウム、ポリ（４－スチレンスルホン酸）、ポリ（４－スチレンスルホン酸－ｃｏ－マレイン酸）ナトリウム、ポリ（アクリル酸、ナトリウム塩）、ポリ（ビニルスルホン酸、ナトリウム塩）、ポリ（硫酸ビニル）カリウム塩、ポリ（４－スチレンスルホン酸ナトリウム）、ポリビニル硫酸カリウム（ＰＶＳＫ）等のポリアニオン性ポリ電解質等が挙げられる。被覆層２の反応基としては、アビジン－ビオチン系結合、エポキシ基、トシル基、エステル基、チオール基、アミノ基、ハロゲン化アシル基、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドエステル基、アルデヒド基、マレイミド基、ビニルスルホン基、ベンゾトリアゾールカーボネート基、プロモアセトアミド基などが挙げられる。放射性照射により耐熱性・耐候性などの向上作用のあるポリエチレンなどの架橋型ポリマーを一部含んでも良い。また、ソフトフェライト微砕粉に対して、公知の界面活性剤を使用することができる。

[0027] ２．磁気分離用磁性複合粒子の構成の変形例１

本発明の磁気分離用磁性複合粒子は、単一の複合粒子のみならず、複数のソフトフェライト微砕粉１がクラスタを形成した形態であってもよい。すなわち、図２Ａ及び図２Ｂに示すように、磁気分離用磁性複合粒子１０ａは、コア部に複数のソフトフェライト微砕粉１と、表層に捕捉性化合物３とを備える。磁気分離用磁性複合粒子１０ａは、複数のソフトフェライト微砕粉１を直接被覆し、ソフトフェライト微砕粉１と捕捉性化合物３の間に実質的に形成されている被覆層２を備えている。これらの各層が多層構造をなして磁気分離用磁性複合粒子１０ａを構成している。

[0028] ソフトフェライト微砕粉１がクラスタを形成する場合には、隣接するソフトフェライト微砕粉１同士が離間しており、それぞれのソフトフェライト微

砕粉１の表層を被覆層２を介して捕捉性化合物３が覆うように形成されていればよい。また、隣接するソフトフェライト微砕粉１が密着しており、ソフトフェライト微砕粉１のクラスタの表層、すなわちクラスタを凸包体としてこれを覆うように形成されていてもよい。この例においては、磁気分離用磁性複合粒子１０は、負に帯電しているクラスタに対し正に帯電している被覆層２を静電結合により結合させ、さらに、負に帯電している捕捉性化合物３を被覆層２に結合させる。ソフトフェライト微砕粉１がクラスタを形成することによって、磁気分離用磁性複合粒子１０の磁力による吸着力及び吸着スピードを高めることができ、磁気集積効率を高めることができる。

[0029] ３．磁気分離用磁性複合粒子の構成の変形例２

磁気分離用磁性複合粒子１０ｂのソフトフェライト微砕粉１は、隣接するソフトフェライト微砕粉１同士が密着し、内部に中空を有するカゴ状骨格をなすようにすることもできる。図３に示すように、捕捉性化合物３は、被覆層２を介して、磁性粒子の内部に内包するようにしてもよい。

[0030] このようなソフトフェライト微砕粉１からなるカゴ状骨格には、多孔体状に多数の空隙４が形成される。空隙率が１％未満の場合には、密着形成されたソフトフェライト微砕粉１自体の骨格構造や磁気分離用磁性複合粒子１０ｂの製造が困難となる恐れがある。一方、空隙率が５０％を超えると、骨格を保持することが難しくなる恐れがあるため、カゴ状骨格の空隙率は、１％以上、５０％以下とすることが好ましい。製造安定性の観点からは、空隙率は、５％以上、３０％以下とすることが好ましい。なお、空隙４のサイズや形状は、カゴ状骨格の骨格を維持できるものであれば特に限定されない。

[0031] このように、ソフトフェライト微砕粉１を中空を有するカゴ状骨格に形成することによって、磁気分離用磁性複合粒子１０ｂの比重を小さくして水中での分散性を高めて水中での浮遊時間を長くすることができる。

[0032] ４．磁気分離用磁性複合粒子の製造方法

（１）ソフトフェライト微砕粉の製造方法

上述したように、ソフトフェライトでは、マグネタイトに比べて保磁力Ｈ

ｃが格段に低いので、磁界印加後も磁化が残留せずに、繰り返し用いることができる。一方で、ソフトフェライトでは、粒径が小さくなるように製造すると、透磁率等の磁気的性能が低下することが知られている。これは、ソフトフェライトが酸化工程を経て、組成式ＡＦｅ$_2$Ｏ$_4$（ＡはＭｎ、Ｃｕ，Ｎｉ等）で表わされる結晶スピネル構造を形成するところ、粒径が小さい場合には酸化反応が進み過ぎて、ＡＦｅ$_2$Ｏ$_3$が形成されて結晶スピネル構造が維持できなくなることによるものと考えられる。

[0033] そこで、本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子のコア部に用いられるソフトフェライト微砕粉では、通常のフェライトの製造工程において、酸化還元雰囲気及び温度の設定・管理を行うことで、微砕粉でありながら、高い割合で結晶スピネル構造を形成し、高い磁気的性能を発揮することができる。

[0034] 以下、具体的な製造の手順について説明する。

[0035] Ｍｎ－Ｚｎ系のフェライトの場合には、酸化鉄、酸化マンガン、酸化亜鉛等を、Ｎｉ－Ｚｎ系のフェライトの場合には、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛等を所定の割合だけ配合し、これと純水と混合してスラリーを作製し、ボールミル等でこれらの原料を粉砕する。

[0036] 次に、粉砕したスラリーをプレスして脱水し、乾燥機を用いて乾いた粉にする。

[0037] ロータリキルン炉やバッチ式焼成炉等を用いて、乾いた粉末を所定の時間だけ焼成する。この際、酸化還元雰囲気・流量及び焼成温度を制御してフェライトへの化学変化を進行させることで、結晶スピネル構造の粒状粉を生成する。

[0038] そして、結晶スピネル構造の硬く焼けた粒状粉を、アトマイザやロールクラッシャ等の粉砕装置を用いてさらに細かく粉砕する。より微細な微砕粉を得るために、この際に粒径が１μｍ～２μｍ程度まで細かく粉砕することが好ましい。

[0039] 細かく粉砕された焼粉を、再度純水と混合してスラリーを作成し、ボール

ミルやアトライタ等の粉砕装置を用いて、メジアン径１μｍになるまでさらに細かく粉砕する。磁気分離用磁性複合粒子として用いる場合に、十分な水中の浮遊時間を確保するためには、メジアン径０．５μｍ以下になるまで粉砕することが好ましい。

[0040] このようにして微小な粉砕粉まで微粉砕されたスラリーをスプレードライヤ等の乾燥機を用いて乾燥し、ソフトフェライト微砕粉１を得る。

[0041] 粉砕に用いる粉砕機としては、上述のほか、衝撃摩擦粉砕機、遠心力粉砕機、チューブミル、コンパウンドミル、円錐形ボールミル、ロッドミル、振動ミル、コロイドミル、摩擦円盤ミル又はジェットミル等周知の粉砕装置を用いることができるのは言うまでもない。また、焼成装置としては、上述以外にも、ローラーハースキルン、プッシャーキルン、多段炉、流動炉等周知の焼成装置を用いることができるのは言うまでもない。

[0042] 上述したように、通常のフェライト材料及びフェライト製造工程を用いて、所定の焼成条件管理を行うことによって、１μｍ未満のサブミクロン粒子のソフトフェライト微砕粉であっても、ソフトフェライト微砕粉中の結晶スピネル構造の粒子の重量比率であるスピネル度が９８％以上の磁気特性に優れた磁気分離用磁性複合粒子を形成することができる。

[0043] （２）磁気分離用磁性複合粒子の製造方法

本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子１０は、上述したソフトフェライト微砕粉１を用いて製造される。

[0044] まず、ソフトフェライト微砕粉１の分散液、被覆層を形成する化合物（以下、「被覆層形成用化合物」という。）の分散液、捕捉性化合物の分散液を調製する。なお、本明細書でいう分散液とは、粒子の溶解の有無等は問わない。分散液は、水系、有機溶媒系、水／有機溶媒混合系の溶媒が好適に用いられる。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、添加剤を任意に加えてもよい。

[0045] 次に、ソフトフェライト微砕粉１に被覆層２が形成された被覆性磁性粒子を形成する。被覆性磁性粒子の形成方法も、特に限定されず、公知の方法を制限なく利用することができる。被覆層形成用化合物の分散液、ソフトフェ

ライト微砕粉の分散液を調製し、これらを混合撹拌することにより被覆性磁性粒子を得ることができる。混合撹拌する方法は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において特に限定されない。たとえば、被覆層形成用化合物の分散液を浴槽型超音波破砕装置で分散させつつ、ソフトフェライト微砕粉１の分散液を滴下して超音波処理し、次いで、遠心分離を行って上澄みを取り除く操作を１回から複数回行うことにより被覆性磁性粒子を得ることができる。所望の粒子形態に応じて、適宜、混合撹拌条件や、分散液を変更することにより、図２Ａ及び図２Ｂに示すようなソフトフェライト微砕粉１がクラスタを形成した被覆性磁性粒子を形成することができ、図３に示すような多数のソフトフェライト微砕粉がカゴ状骨格をなす被覆性磁性粒子を得ることができる。なお、被覆層形成用化合物の分散液、ソフトフェライト微砕粉の分散液を混合する例を挙げたが、この方法に限定されるものではなく、たとえば、溶媒中に、直接、被覆層形成用化合物、ソフトフェライト微砕粉１を投入して、被覆性磁性粒子を生成するようにしてもよい。

[0046] 次に、磁気分離用磁性複合粒子１０を形成する。磁気分離用磁性複合粒子１０の形成方法は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の方法を取り得る。捕捉性化合物３の分散液と被覆性磁性粒子の分散液とを混合撹拌することにより得ることができる。より具体的には、捕捉性化合物３の分散液を撹拌しながら、被覆性磁性粒子の分散液を滴下し、混合させる。被覆性磁性粒子の分散液を滴下する際は、捕捉性化合物３の分散液を入れた容器に超音波破砕機のプローブを挿入し、超音波照射を用いて、撹拌効率を高めるようにしてもよい。捕捉性化合物３の分散液と被覆性磁性粒子の分散液の混合割合は、磁気分離用磁性複合粒子１０を形成できる範囲において特に限定されないが、１０：１～１：１０の範囲が好ましく、２：１～１：８がより好ましく、１：１～１：６の範囲がさらに好ましく、１：３～１：４の範囲が特に好ましい。また、被覆層２を形成する化合物に、捕捉性化合物３と結合する反応基が導入されている場合には、必要に応じて、分散液に反応を促進する触媒等の添加剤を適宜、加えてもよい。なお、被覆性磁性粒子の分散液

を攪拌しながら、捕捉性化合物３の分散液を滴下して混合してもよい。

[0047] ５．磁気分離法の一例として、磁気分離用磁性複合粒子を用いた除染方法の原理及び手順の説明。

以下の手順で説明するように、磁気分離用磁性複合粒子を用いた除染方法では、磁気分離用磁性複合粒子１０のコア部をなすソフトフェライト微砕粉１の磁気特性によって、強力な磁界を発生する電磁石等に吸引させて、磁気分離用磁性複合粒子１０の表層をなす捕捉性化合物３に吸着された放射性セシウムを回収する。

[0048] ここで、コア部として硬質磁性体であるマグネタイト等の磁性粒子を用いると、保磁力が高いために一旦強磁界化に置くと、磁化状態が維持されて複数の粒子同士が凝集してしまう。粒子が凝集すると、凝集粒子の比重が大きいために、水中に投入した場合に粒子が水中を浮遊する時間が短くなり、焼却飛灰とともに沈殿してしまう。磁性粒子が沈殿して静止状態になると、放射性セシウムの吸着機会が減少するため、吸着効率が低下する。そこで、保磁力の低いソフトフェライトの微砕粉を磁気分離用磁性複合粒子１０のコア部に用いることによって、外部磁界除去後に磁化されることがなくなり、磁化による相互の粒子凝集が生じにくくなる。したがって、磁気分離用磁性複合粒子１０は、より長時間、水中を浮遊することになり、より高い効率で放射性セシウムを吸着することができる。

[0049] マグネタイトでは保磁力Ｈｃ（ｍ）が、たとえば４．８［ｋＡ／ｍ］（６０［Ｏｅ］）であり、Ｍｎ－Ｚｎ系フェライトでは、保磁力Ｈｃ（ｆ）は、たとえば８［Ａ／ｍ］であり、マグネタイトの１／６００である。そのため、ソフトフェライトでは磁化が残留しにくく、磁化による粒子の凝集が生じにくい。したがって、本発明が適用された磁性複合粒子では、より高い効率で放射性セシウムを回収することができる。

[0050] 図４Ａ～Ｃには、本発明が適用された磁気分離法の一例として、磁気分離用磁性複合粒子を用いて除染を行う手順を概念的に示す。この除染方法では、放射性セシウムに汚染されたがれきや表土等を焼却した後に回収される焼

却飛灰を好ましくは水に投入して、イオン化した放射性セシウムを磁気分離用磁性複合粒子に吸着させて、磁力によって回収する。以下の説明では、図１に示した単一のソフトフェライト微砕粉１を備える磁気分離用磁性複合粒子１０を用いて説明をするが、ソフトフェライト微砕粉１が、図２Ａ、図２Ｂ及び図３に示したクラスタ状やカゴ状骨格を形成している磁気分離用磁性複合粒子１０ａ，１０ｂであっても同様に用いることができるのは言うまでもない。

[0051] 図４Ａに示すように、放射性セシウム３０を含む焼却飛灰３１を投入する水２０ａをためる水槽２０と、水槽２０の周囲に磁界を発生して、放射性セシウム３０を吸着した磁気分離用磁性複合粒子１０を磁力で吸引する電磁コイル２１とを準備する。電磁コイル２１は、直流電源２２にＳＷ２３を介して接続されており、ＳＷを閉じると、電磁コイル２１に電流が流れ、磁界が発生する。

[0052] 図４Ｂに示すように、図４Ａで準備した水槽２０の水２０ａに放射性セシウムが含まれた焼却飛灰を投入して撹拌すると、放射性セシウム３０はイオン化して水２０ａに溶解するので、焼却飛灰３１と水中で分離する。

[0053] 図４Ｃに示すように、図４Ｂの状態をしばらく放置すると、焼却飛灰３１の部分が水２０ａの底に沈殿するので、焼却飛灰３１の沈殿物３１ａをろ過等によって取り除く。

[0054] 図５Ａに示すように、図４Ｃの状態の後に放射性セシウム３０のイオンが溶けている水２０ａに、磁気分離用磁性複合粒子１０を投入し撹拌すると磁気分離用磁性複合粒子１０の表層の捕捉性化合物３にイオン化した放射性セシウム３０が吸着される。

[0055] 図５Ｂに示すように、ＳＷ２３を閉じて、電磁コイル２１に直流電圧を印加すると電磁コイル２１に磁力が発生し、放射性セシウム３０を吸着した状態の磁気分離用磁性複合粒子１０が吸引される。

[0056] 図５Ｃに示すように、セシウムイオンを吸着した磁気分離用磁性複合粒子１０をろ過等によって除去すれば、水中には少量のセシウムイオンのみが残

る。

[0057] 上述の除染方法によれば、焼却飛灰中から効率よく放射性セシウムを回収することができ、また、焼却飛灰に限らず、溶媒を選ばずに適用することができるので、放射性セシウムが溶解した汚染水や雨水等の貯水等からの分離、回収も可能である。また、上述したように、捕捉性化合物３の材料には制限がないので、捕捉性化合物３を選定することによって、放射性セシウム以外の放射化物質類の分離、回収も可能であることは言うまでもない。

実施例

[0058] ６．磁気分離用磁性複合粒子に用いるソフトフェライト微砕粉の磁気的特性

＜実施例＞

ソフトフェライト微砕粉を形成するフェライト原料として、Fe_2O_3：４９ｍｏｌ％、ＣｕＯ：１０ｍｏｌ％、ＺｎＯ：３１ｍｏｌ％、残部ＮｉＯを用いてＮｉ－Ｃｕ－Ｚｎ系のフェライトを形成する。上述したように、これらの原料を純水と混合してスラリーを作成し、ボールミルで１時間以上の時間をかけて粉砕し、乾燥させた。

[0059] 乾燥させたフェライト原料の粉砕粉を、焼成炉に投入し、大気圧（１００ｋＰａ）のＡｉｒ雰囲気、かつ比較的低温８５０℃±５０℃の環境下で、３時間±１５分だけ焼成し、そして、硬く焼けた粒状粉をアトマイザを用いて細かく粉砕し、さらに８５０±５０℃の環境下で、３時間±１５分焼成した。

[0060] 再度、焼成したフェライトの粉砕粉をボールミルに投入し、５時間、１０時間、２０時間と粉砕時間をふって、粒径の調整を行った。

[0061] ＜比較例＞

上述した実施例と同じ組成で純水と混合してスラリーを作成し、ボールミルで粉砕後、乾燥させた。

[0062] 乾燥させたフェライト原料の粉砕粉を、焼成炉で、８５０±５０℃、３時間±１５分焼成した。

[0063] 実施例と同様に粉砕時間によって粒径の調整を行った。

[0064] ＜結果＞

図６に示すように、実施例のソフトフェライト微砕粉では、粒径が１μ以下であっても初透磁率μｉとして、１５程度が得られている。

[0065] 一方、比較例のソフトフェライト微砕粉では、粒径の低下とともに磁気特性の劣化が顕著であり、粒径が１μｍ以下となると、初透磁率が５程度以下となった。比較例のソフトフェライトの製造条件は、通常、高周波特性のよいノイズ対策素子やコモンモードチョーク用に高飽和磁束密度特性を有するように設定されたものであり、一般的な原料及び条件である。

[0066] 焼成温度条件及び時間と、還元雰囲気流量による製造条件管理を行うことによって、本発明が適用された磁気分離用磁性複合粒子に用いるソフトフェライト微砕粉は、スピネル度を高く保つことができるので、より小さい粒径においても、高い磁気的性能を発揮することができる。かかるソフトフェライト微砕粉を用いることによって、より効率よく放射性セシウムを吸着し、回収することができる。

符号の説明

[0067] １ ソフトフェライト微砕粉、２ 被覆層、３ 捕捉性化合物、４ 空隙、１０，１０ａ，１０ｂ 磁気分離用磁性複合粒子、２０ 水槽、２０ａ 水、２１ 電磁コイル、２２直流電源、２３ ＳＷ、３０ 放射性セシウム、３１ 焼却飛灰、３１ａ 焼却飛灰沈殿物

請求の範囲

[請求項1] コア部に、ソフトフェライト材料を微粉砕してなるソフトフェライト微砕粉と、

表層に、汚染物質類を捕捉する捕捉性化合物と、

上記ソフトフェライト微砕粉を直接被覆し、該ソフトフェライト微砕粉と上記捕捉性化合物の間に実質的に形成されている被覆層とを備える多層構造の磁気分離用磁性複合粒子。

[請求項2] 上記ソフトフェライト微砕粉は、高透磁率材料を含むことを特徴とする請求項１記載の磁気分離用磁性複合粒子。

[請求項3] 上記ソフトフェライト微砕粉は、初透磁率が２．５以上であることを特徴とする請求項２記載の磁気分離用磁性複合粒子。

[請求項4] 上記ソフトフェライト微砕粉は、結晶構造のスピネル度が９８％以上であることを特徴とする請求項１～３いずれか１項記載の磁気分離用磁性複合粒子。

[請求項5] 上記ソフトフェライト微砕粉は、クラスタを形成していることを特徴とする請求項１～３いずれか１項記載の磁気分離用磁性複合粒子。

[請求項6] 上記ソフトフェライト微砕粉は、内部に中空を有するカゴ状骨格を成していることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の磁気分離用磁性複合粒子。

[図1]

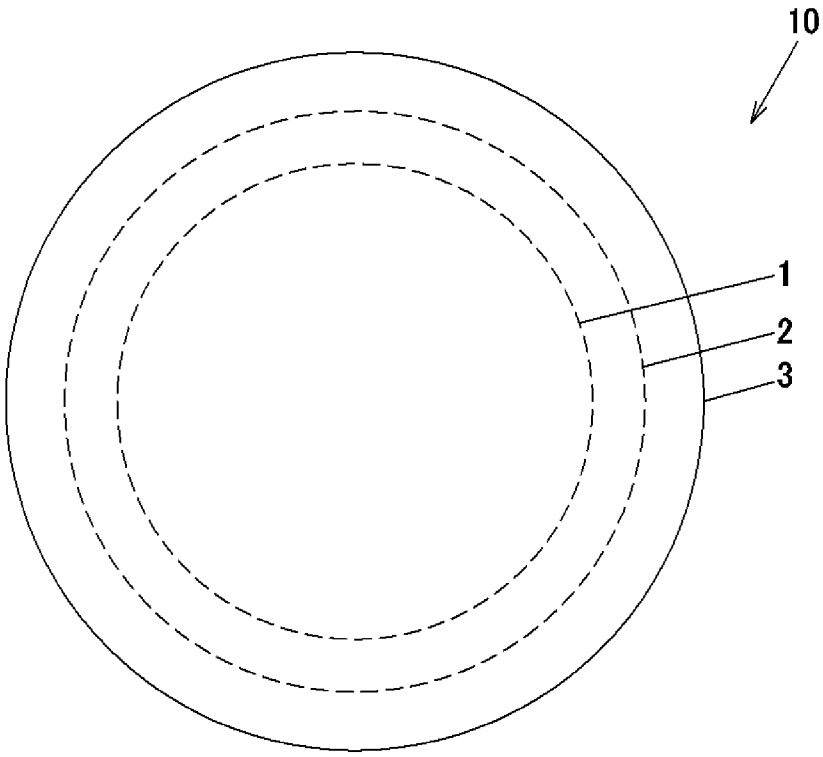


FIG.1A

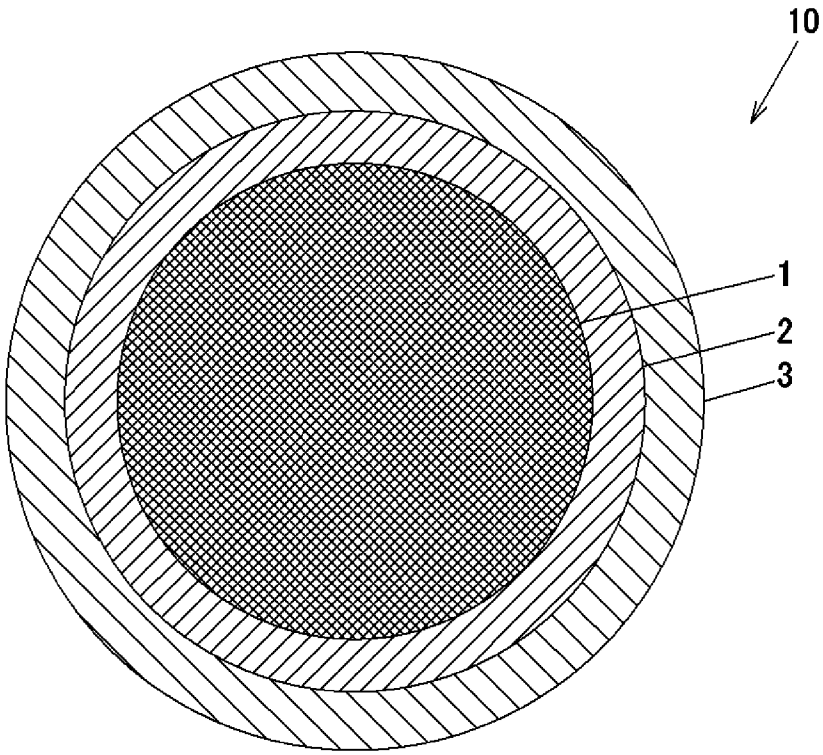


FIG.1B

[図2]

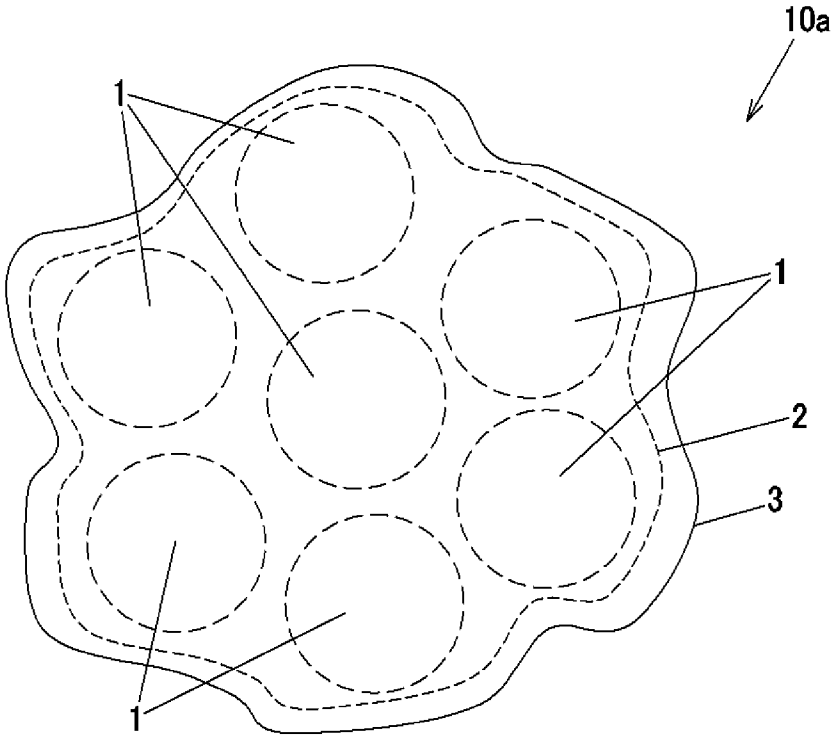


FIG.2A

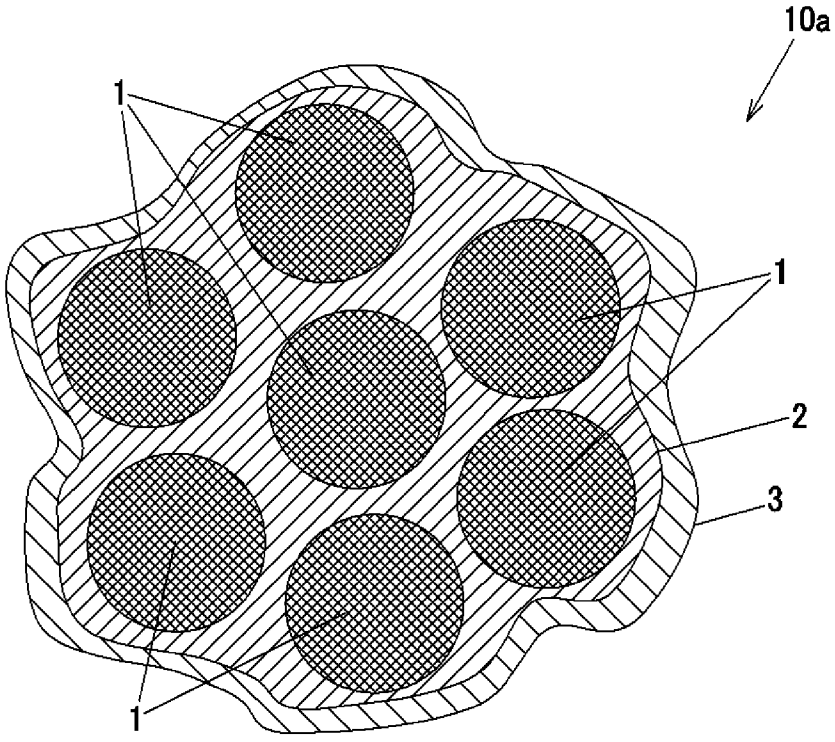


FIG.2B

[図3]

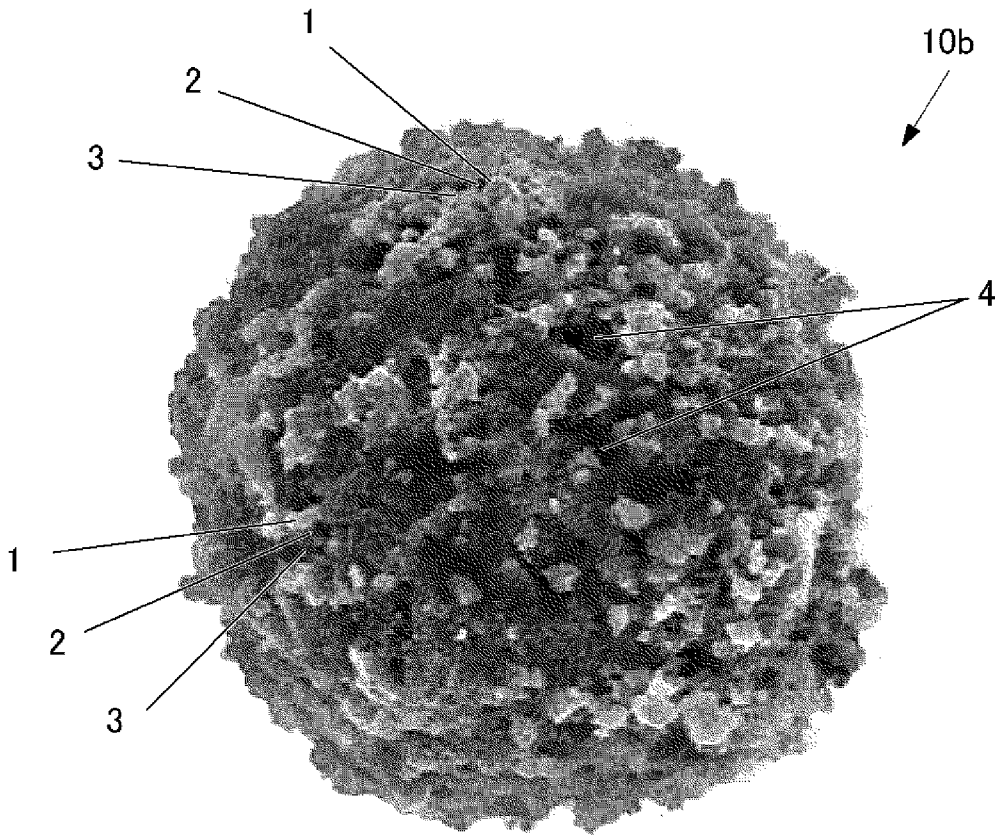


FIG. 3

[図4]

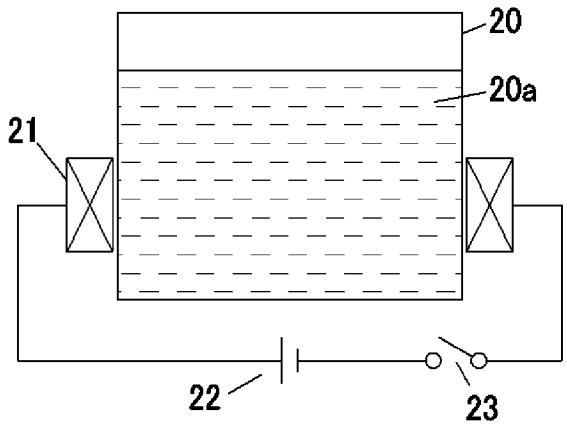


FIG.4A

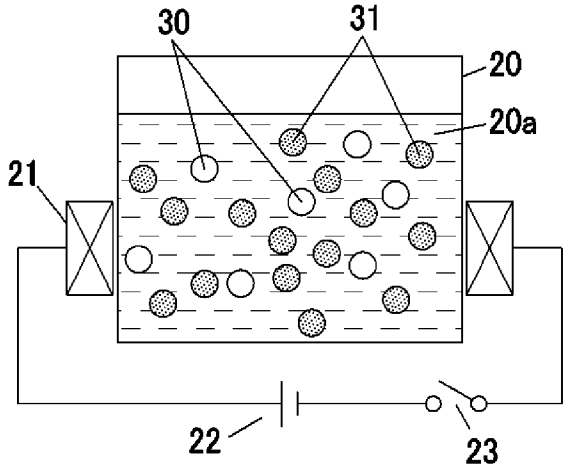


FIG.4B

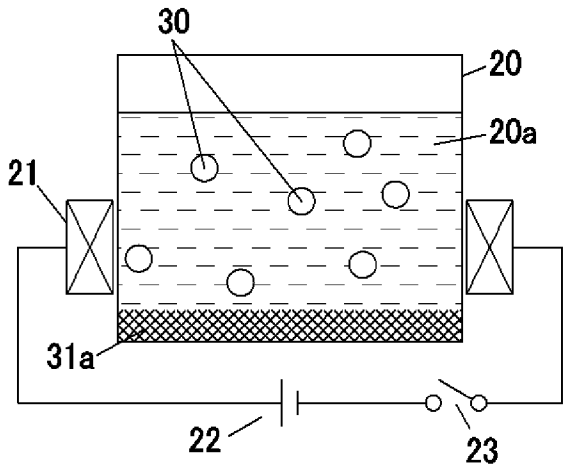


FIG.4C

[図5]

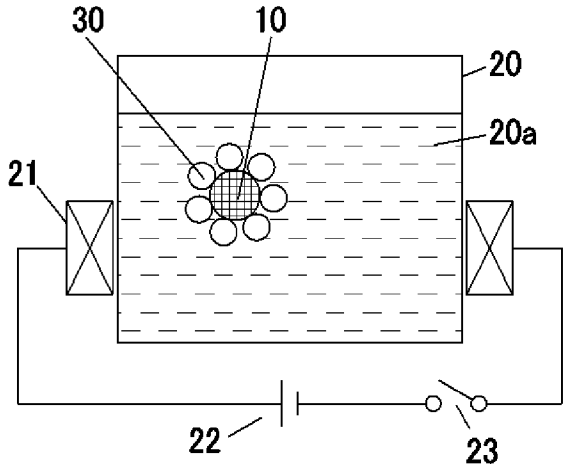


FIG.5A

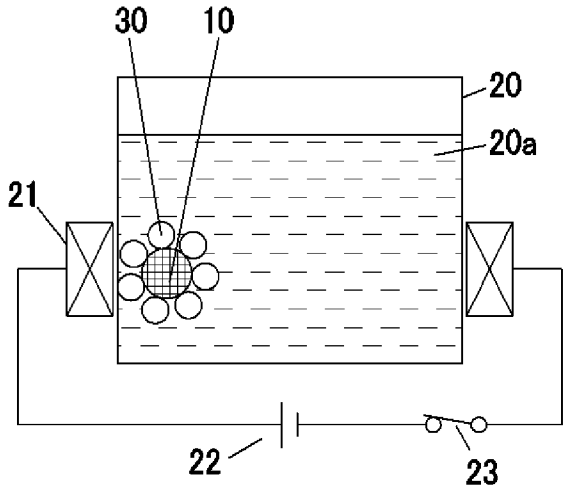


FIG.5B

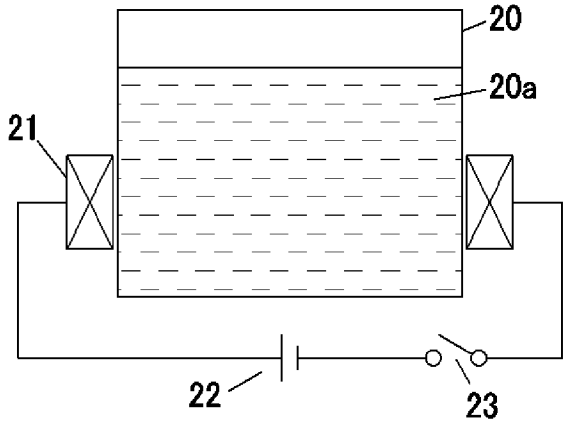


FIG.5C

[図6]

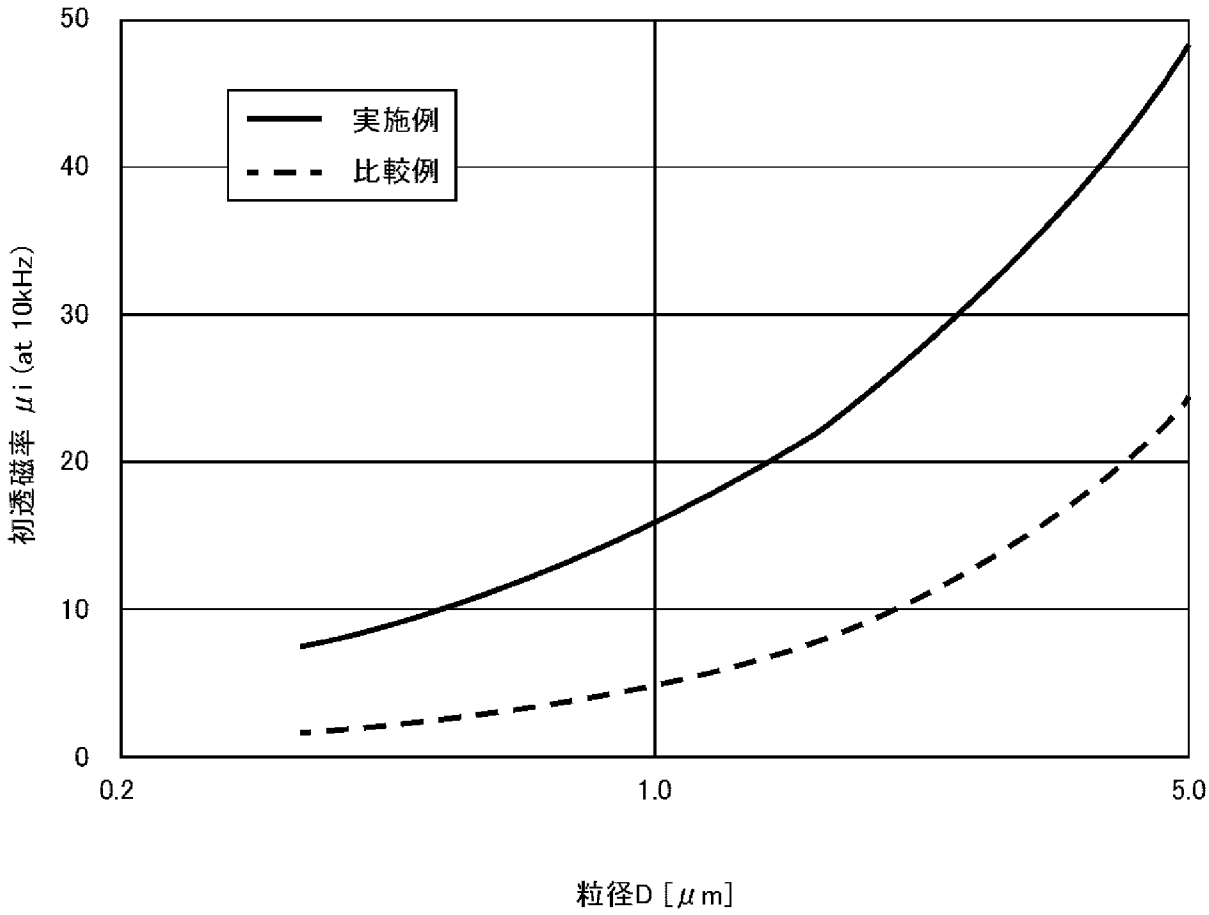


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G21F9/06(2006.01)i, *B01J20/28*(2006.01)i, *G21F9/12*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G21F9/06, B01J20/28, G21F9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-237738 A (The Jikei University), 06 December 2012 (06.12.2012), paragraphs [0018] to [0049], [0077] to [0089]; fig. 1 to 3, 8 & JP 2012-237735 A & JP 2012-237740 A & JP 4932054 B & WO 2012/147266 A1 & TW 201248650 A	1-6
Y	JP 7-64322 A (Hitachi Metals, Ltd.), 10 March 1995 (10.03.1995), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
Y	JP 1-231063 A (Mitsubishi Metal Corp.), 14 September 1989 (14.09.1989), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 June, 2014 (25.06.14)	08 July, 2014 (08.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-36944 A (Yamato Grand Co., Ltd.), 21 February 2013 (21.02.2013), paragraphs [0035] to [0055]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６０２３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G21F9/06(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, G21F9/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G21F9/06, B01J20/28, G21F9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2012-237738 A (学校法人慈恵大学) 2012.12.06, 段落[0018]-[0049],[0077]-[0089],図 1-3,8 & JP 2012-237735 A & JP 2012-237740 A & JP 4932054 B & WO 2012/147266 A1 & TW 201248650 A	1-6
Y	JP 7-64322 A (日立金属株式会社) 1995.03.10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２５．０６．２０１４	０８．０７．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｉ　３６０８
村川　雄一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 1-231063 A（三菱金属株式会社）1989.09.14，全文全図 （ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2013-36944 A（大和グランド株式会社）2013.02.21，段落［0035］-［0055］，図1-4（ファミリーなし）	1-6