

## 畜産排水処理にともなう有機汚泥からの 磁性活性炭の創成と吸着特性の評価

### Preparation Method and Adsorption Performance of Magnetic Activated Carbon from Organic Sludge of Stock Raising Wastewater Treatment

梶井 祥吾, 酒井 保蔵, 岩渕 和則, 柏寄 勝 (宇都宮大); 井原 一高 (神戸大)

KAJII Shogo, SAKAI Yasuzo, IWABUCHI Kazunori, KASHIWAZAKI Masaru (Utsunomiya Univ); IHARA Ikko (Kobe Univ)

E-mail: sakaiy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

#### 1. はじめに

畜産排水の凝集汚泥(主に家畜糞)とマグネタイトを混合し、750~800℃で蒸し焼きすることで磁性活性炭を調製できた。高温で熱処理しても、マグネタイトは酸化せず、磁気分離できた。この磁性活性炭をテトラサイクリンなどの畜産排水中の抗生物質の吸着剤として用いることができることがわかった。粉末であるため粒状活性炭より速い吸着を示し、磁性を帯びているため粉末活性炭より容易に固液分離できた。

近年、家畜排泄物に由来する地下水汚染を防止するため、畜産排水の地下浸透が禁止となり農家も適切な排水処理を求められるようになった。我々の研究室ではこの排水処理プロセスから発生する有機汚泥にマグネタイトを混合し炭化処理することで磁性活性炭として利用できないか検討した。前回、染料排水に対して活性炭よりも優れた値を示したことを報告した<sup>1)</sup>。テトラサイクリンは抗生物質の1種であり家畜の乳房炎や肺炎の予防に広く使われている。一方、環境中への流出による薬剤耐性菌の出現が問題となっている。本研究では畜産排水分野での利用を目指し、磁性活性炭を用いてテトラサイクリンの吸着実験をおこなった。

#### 2. 実験方法

実験には宇都宮大学附属農場から採取した畜産排水を用いた。これにCa(OH)<sub>2</sub>を加え凝集汚泥とし、磁性粉を混合し水蒸気雰囲気中で炭化した(Fig.1)。これを粉砕し粉末状とした後、濃度10 mg/Lのテトラサイクリン溶液に添加して振とう攪拌した。その後、磁石で磁性吸着剤を分離し溶液の吸光度を測定、平衡濃度および吸着量を求めた。また、比較として破砕状活性炭(0.9~1.1 mm径)と粉末活性炭(20 μm径)を用いて同様の吸着実験を行なった。また、テトラサイクリン溶液のpHは弱酸性を示し、活性炭を用いた吸着処理後のpHに大きな変化は見られなかったが、磁性活性炭はCa(OH)<sub>2</sub>を原料とするので吸着後のpHの影響を調べるため磁性活性炭は洗浄処理をしていないもの(non-washed)と1 mol/Lの塩酸で12時間以上浸漬させた後十分水洗したもの(washed)の2種類を用いた。

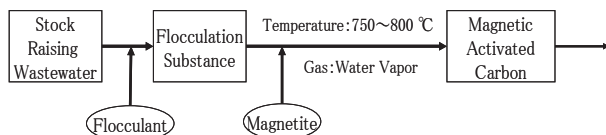


Fig.1 Preparation Process of Magnetic Activated Carbon

#### 3. 結果と考察

磁性活性炭は賦活ガスを水蒸気としており、これには温度条件が750℃以上を必要とする。また、800℃を超えると灰分が多くなり磁性が損なわれた。750~800℃の間では温度による性能の違いは認められなかった。粉末状の磁性活性炭は吸着速度で破砕状活性炭より優れており、固液分離の容易さで粉末活性炭よりも優れていた(Table.1)。

Table.1 Evaluation of Adsorbent

	Magnetic Activated Carbon	Crushed Activated Carbon	Powdered Activated Carbon
Easy Separation	◎	◎	×
Adsorption Rate	○	△	◎

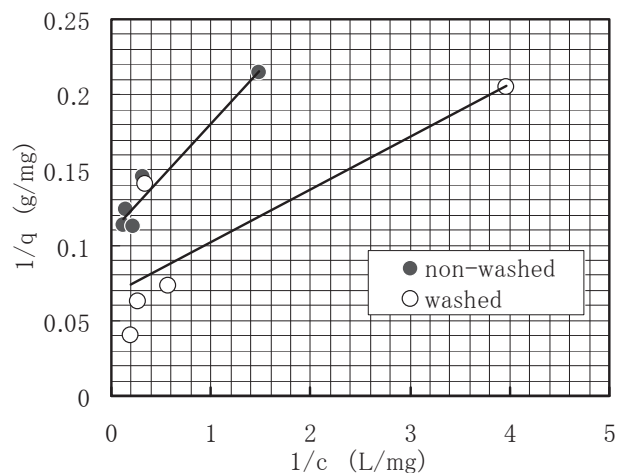


Fig.2 Adsorption Isotherm

吸着時のテトラサイクリン溶液のpHの影響を考え washed と non-washed の2種類の磁性活性炭で吸着等温線を作成した(Fig.2)。横軸は濃度の逆数、縦軸は吸着量の逆数を表している。直線の切片から洗浄の前後で飽和吸着量に大きな影響はないが、傾きからテトラサイクリンへの親和性が増大したと考えられる。

#### 4. おわりに

粉末状の磁性活性炭を廃棄物である畜産排水の凝集汚泥から創成できた。粉末活性炭はテトラサイクリンに対する吸着性能が高いものの、減圧ろ過といったような方法を用いなければ固液分離できない。磁性活性炭は磁気分離可能だがテトラサイクリンへの吸着能は粉末活性炭のそれより低かった。しかし酸洗浄により性能を向上させることができたため更なる吸着性能の向上が期待できる。塩酸による洗浄などコスト面での課題を今後検討していきたい。

#### 謝辞

本研究は科学研究費基盤研究(A) 21241020の支援を受けた。

#### 参考文献

1. S. Kajii, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 82 (2010) p.40

## 磁化活性汚泥法からの二次処理水に残留するリン・懸濁物質の 高速除去のための磁気分離法の検討

Research on Magnetic Separation Process for Efficient Removal of Phosphate and Suspended Solids from  
Secondary Treated Water of Magnetic Activated Sludge Process

小林 力, 酒井 保蔵 (宇都宮大); サハ ミヒル ラル (ダッカ大); 小原健司 (金沢工業大)

KOBAYASHI Chikara, SAKAI Yasuzo (Utsunomiya Univ.); SAHA Mihir Lal (Dhaka Univ.)

OHARA Takeshi (Kanazawa Institute of Technology)

E mail: sakaiy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

### 1. はじめに

磁化活性汚泥法の処理水に含まれる有機懸濁物質(有機SS)とリンの磁気分離による除去を検討した。実排水試料に少量の凝集剤とマグネタイトを添加して磁性フロックを生じさせ、マグネットバーを用いた磁気分離装置に通水したところ、およそ1000 m/dの高速処理でもSSとリンを除去することができた。装置に捕捉したフロックをスクレーパーによって簡単に除去し、濃縮液として回収でき、磁気分離装置は数秒で再生できた。

磁化活性汚泥法では汚泥に磁性粉を添加し、磁気による固液分離をおこなうが、汚泥微生物の代謝に由来する難分解性の有機懸濁物質が処理水中にわずかに流出する。これは有機懸濁物質にマグネタイトが吸着しにくいことによる。また、流入水中のリンはすべて流出する。生物学的リン除去法は余剰汚泥とともにリンを除去するが、磁化活性汚泥法は汚泥を引き抜かないためである。これらを低コストな方法で除去できれば、近年の厳しい上乗せ排水基準に十分対応した高度処理をおこなうことができる。そこで本研究では磁化活性汚泥法処理水に凝集剤とマグネタイトを少量ずつ添加して、生じた磁性フロックを永久磁石で分離することでSSとリンを除去できないか検討した。

### 2. 実験方法

磁化活性汚泥法によって都市下水を処理した試料水に凝集剤として塩化アルミニウムを10 mg/L、中和剤として水酸化ナトリウム水溶液を適量加えてフロックを生じさせ、フロック内にSSとリンを封じた。さらにマグネタイトを10 mg/L添加し、フロックに磁性を付与した。フロックを除去する装置として、内径33~46 mmのアクリル管の中心に直径25 mm、長さ100 mm、4極、表面最大磁束密度1.1 T(ガウスメータF.W.BELL5080実測値)のマグネットバーを入れたものを用意した。(Fig.1) その中に試料水を任意の流速で通水した。流速は処理水量をドーナツ状の流路断面積で割って求めた磁気分離装置内の上向きの線速度である。SSは濁度を測定し、換算して求めた。SS 10 mg/Lの試料水は濁度12 NTUであった。リンについてはモリブデン青吸光光度法により測定した。通水前後の濁度とリンを測定し、分離性能を評価した。

### 3. 結果

国内でも厳しいとされる、下水や工場排水に関する東京都の上乗せ排水基準では、SSが10 mg/L(濁度12 NTU)、リンについては1 mg/Lであり、これらの値をクリアする必要がある。

内径の異なるアクリル管を用いて流速と濁度の関係を調べた結果をFig.2に示す。装置への流入水濁度は98 NTUであった。600 m/d以下の流速では12 NTU以下の処理水が得られた。いずれも流速を速くするほど濁度が上昇したが、管が細くなるほどその影響は小さくなり、内径33 mmでは流速1000 m/dでも濁度を4 NTU以下にできた。リンについても同様の結果が得られた。管が細くなるほど高線速度で処理するのに適していることがわかった。これは磁性フロックがマグネットバーの磁極により近いところを通過するためであると考えられる。

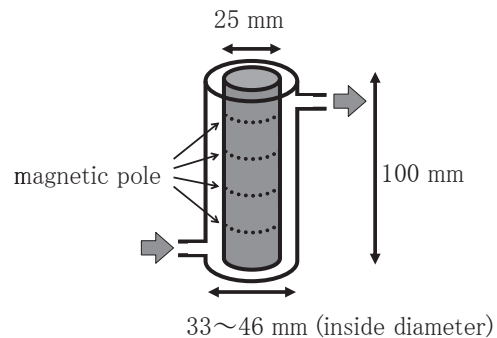


Fig.1 Magnetic Separator with Magnetic Bar

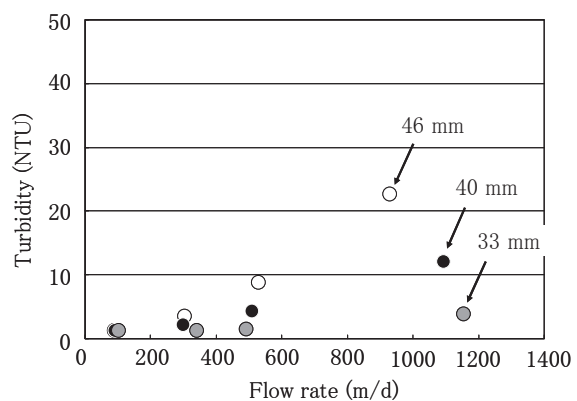


Fig.2 Magnetic Separation with Change of Inside Diameter

一方で、磁性フロックの付着が進むと圧損が大きくなるため、洗浄・再生を頻繁に行わなければならないことが予想される。

次に内径37 mmの装置で50分間通水する実験をおこなった。流入水濁度50 NTUの試料水を300 m/dで平均2 NTU、500 m/dで平均5 NTUにすることができた。またリン酸イオン濃度についても、流入水1.8 mg/Lに対し、300 m/dで0.2 mg/L、500 m/dで0.6 mg/Lとなり、東京都の上乗せ排出基準を十分にクリアすることができた。実験中、装置は破過することなくフロックを捕捉し続けた。フロックはスクレーパーによってマグネットバーから簡単にはがすことができ、濃縮液として回収できた。少量の水で洗浄できるため、洗浄水の処理も軽減できる。

### 4. まとめ

磁化活性汚泥法の処理水中に含まれる有機SSとリンを凝集剤とマグネタイトによる磁性フロックに補足し、これをマグネットバーを用いた磁気分離装置で除去し、流速500 m/dで東京都の上乗せ排出基準をクリアできた。装置に付着したフロックも少量の水で簡単にはがすことができた。

謝辞: 本研究は科学研究費基盤研究(A)21241020の支援を受けた。

# 磁化活性汚泥シーケンシャルバッチリアクターによる反応染料排水の脱色処理

## Decolorization of Reactive Dye Wastewater by Sequential Batch Reactor of Magnetic Activated Sludge Process

ミヒル ラル サハ(ダッカ大); 酒井 保藏, 正法地 美奈(宇都宮大)  
 SAHA Mihir Lal (Dhaka Univ.); SAKAI Yasuzo, SHOHOJI Mina (Utsunomiya Univ.)  
 E-mail: sakaiy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

### 1. はじめに

織物産業が盛んな発展途上国で切望されている簡便な染料排水処理法の開発を目指し、反応染料を用いた模擬排水により磁化活性汚泥を用いたシーケンシャルバッチリアクターの水処理性能を評価した。その結果、最適条件で 90% の脱色率、91% の COD<sub>Cr</sub> 除去率が得られた。1 年間の実験期間中、余剰汚泥引き抜き、汚泥の沈降性管理、濃度管理などが不要で、運転管理の簡便化も達成可能であることが示された。

織物工場から排出される染料排水は新興国や発展途上国で深刻な水汚染の一因となっている。染料化合物は一般に耐酸化性に富み、好気処理では脱色困難なため、まず、嫌気処理による脱色をおこない、次いで好気処理による有機物分解の二段処理が必要とされる[1]。我々は、すでに磁化活性汚泥法による嫌気・好気の二段処理法[2]を報告しているが、本研究では、発展途上国などでも安定した水処理を実現できるように、より維持管理が容易で低コストな処理法を目指し、単一反応槽、単一磁気分離装置で運転できる磁化活性汚泥シーケンシャルバッチリアクター(以下、SBR)による反応染料排水の脱色処理を検討した。

### 2. 実験方法

本実験で用いられる SBR は、排水の流入、曝気停止、曝気開始、処理水の引き抜きを 1 サイクルとして時分割制御される。サイクルの始めに排水を反応槽に満たし、嫌気処理時は非曝気、好気処理時は曝気、サイクルの最後に反応槽容積の半分の量の処理水を磁気分離により引き抜くという操作を繰り返した(Fig.1)。この条件は連続水処理の滞留時間 2 日に相当する容積負荷条件である。

染料は、アゾ染料である Reactive Red 195 とフトロシアニン染料である Reactive Blue 21 の二種類を用いた。共にバングラデシュで多用されている染料である。模擬染料排水として、それぞれの染料濃度 50 mg/L、糊料としてデンプンを加えたものを用いた[3]。COD<sub>Cr</sub>濃度は約 2700 mg/L である。実験装置は磁石ドラム式の磁気分離装置を備えた反応槽容量 5 L の磁化活性汚泥法を用いた。磁石ドラムは円筒に多極着磁のプラスチック磁石(マグエックス製)を巻いたもので、表面磁束密度は 90 mT、表面から 5 mm 離れると 4mT 以下であった。サイズは直径 100 mm、長さ 101 mm である。ドラムと磁気分離槽内壁との隙間は約 4~5 mm、この隙間を汚泥懸濁液が通過する間に磁化活性汚泥は磁石ドラムに付着し、処理水のみが流出する。磁気分離槽容積は約 60~80 mL である。付着した汚泥はスクレーパーで剥離し、全量を曝気槽に戻した。反応槽内の MLSS、MLVSS、SV30、処理水の染料濃度、溶存 COD<sub>Cr</sub> 等を JIS 法に準じて測定した。

### 3. 結果と考察

処理水はシーケンシャルプログラムの最後の 45 分で流出させるため、分離の負担は大きく、本プロセスでは磁気分離槽の滞留時間は 1 分 10 秒程度と推察された。同じ負荷で連続処理した場合と比較して 32 倍の高速分離性能が要求されるが、本実験では 100% 固液分離をおこなうことができた。

嫌気時間が長い汚泥は沈降性が悪く、Fig.2 に示すように 30 分間沈降させても 20% 程度の上澄みしか得られない。この汚泥を 2.5 L まで濃縮し、次のサイクルの模擬排水を投入するには、磁気分離でなければ不可能といえる。実験開始後

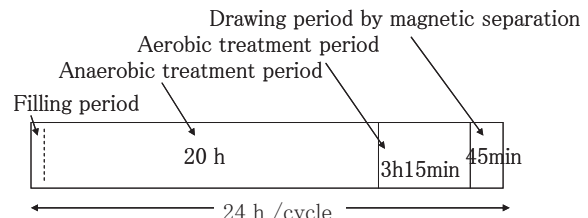


Fig. 1 Sequential Program

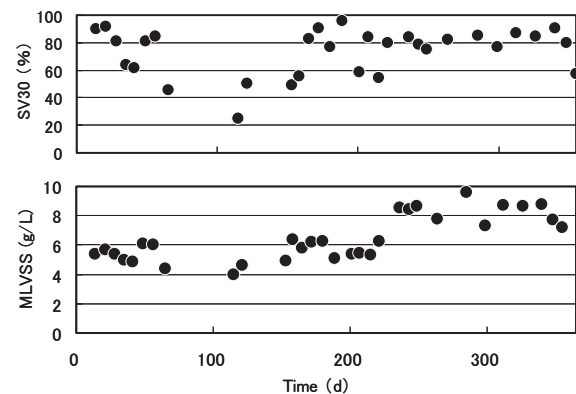


Fig. 2 MLVSS (Microorganisms) Concentration and SV30 (Sludge Volume after 30-min Settling)

300 日付近では 8 g/L-MLVSS の汚泥を 2 倍に濃縮できた。立ち上げ期間(最初の 50 日程度)以降はマグネタイトの添加をおこなっておらず、マグネタイトの追加は不要であった。

約 1 年間の実験期間中、活性汚泥法には欠かすことのできない余剰汚泥の引き抜きによる曝気槽濃度のコントロール、返送汚泥量を決定するための沈降汚泥濃度の測定、汚泥沈降性維持のための有機物/汚泥負荷条件の管理、引き抜いた余剰汚泥の脱水・焼却処理などは必要なく、簡便な運転管理で安定した処理が可能であることが示された。最適条件では約 90% の脱色率、91% の COD<sub>Cr</sub> 除去率を維持できた。

### 4. まとめ

磁化活性汚泥を用いたシーケンシャルバッチリアクターにより、単一反応槽、単一磁気分離装置で染料排水の脱色・分解処理を約 1 年間継続することができた。簡便な運転管理で 90% の脱色率と 91% 以上の COD<sub>Cr</sub> 除去率を維持できた。

### 謝辞

本研究は科学研究費基盤研究(A)21241020 の支援を受けた。

### 参考文献

1. F.P. van der Zee, S. Villaverde: Water Research, 39 (2005) p.1425-1440
2. M. Oda, et al.: Abstract of the 42nd Annual Conference of JSWE (2008) p.70
3. C. O'Neill, et al.: Appl. Microbiol. Biotechnol., 53 (2000) p.249-254

# 医薬用たんぱく質の高速分離・精製・回収用 高勾配磁気分離システムのフィルターの検討

## Filter of High Gradient Magnetic Separation System for Trapping Immunoglobulin in Serum

植田 浩史(阪大);我妻 洸, 古瀬 充穂, 淵野 修一郎(産総研);柁川 一弘(九大);石山 敦士(早大);小泉 達雄(住重)

UEDA Hiroshi(Osaka University);AGATSUMA Koh, FURUSE Mitsuho, FUCHINO Syuichiro (AIST);

KAJIKAWA Kazuhiro (Kyushu University); ISHIYAMA Atsushi (Waseda University);

KOIZUMI Tatsuo (Sumitomo Heavy Industries)

E-mail: hueda@rcnp.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

我々は、医療用たんぱく質のうち特に血清中に微量存在する重要な免疫グロブリンの分離・精製に超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離システム(Fig. 1 参照)を応用する研究を行ってきた。永久磁石を用いた既存技術では、分離できる磁気ビーズの大きさは約 1.5 ミクロン程度以下には出来ないが、超電導マグネットを用いることにより磁性ナノ微粒子を高勾配磁気分離で効率よく分離・精製できることをこれまでに実験的に示した[1]。しかし、磁性ナノ微粒子を高効率に回収するには、フィルターの開発が重要である[2-4]。磁気フィルターの設計において、捕獲対象の粒子の磁性や粒子径、フィルターの磁性細線の寸法・充填率、磁性細線への粒子の付着など設計・評価すべきパラメータは多数ある。今回は、磁性細線フィルターに基づく磁性ナノ微粒子の高速回収用フィルターの検討を行ったので報告する。

### 2. 磁性細線フィルター

Fig. 2 に我々が想定しているフィルターの構造を示す。今回検討したフィルターは、市販されている構造に基づいたもので、SUS 丸細線を縦と横が一定の間隔を保ち、一本ずつ交互に交わった最も基本的な織り方である平織したものである。フィルターの諸元は細線の径  $d = 50 \mu\text{m}$ 、メッシュ  $M = 200$  とした。従って、メッシュの目開き  $A (\mu\text{m}) = 0.0254 / M - d$  は  $77 \mu\text{m}$  となる。このフィルターを複数積層する。

### 3. 磁気力の計算

超電導磁石を用いた高磁界・高勾配磁気分離装置により、磁気粒子が受ける磁気力  $F_M$  は外部磁場が十分大きい場合、次式で表される。

$$F_M = V_p (M_p \cdot \nabla) H \quad (1)$$

ただし、 $V_p$ : 磁気ビーズの体積、 $M_p$ : 磁気粒子の飽和磁化、 $H$ : 磁気ビーズが置かれている磁場の大きさである。今回は SUS 丸細線(SUS430)の磁気飽和を考慮して、飽和磁化を 1.6 T、飽和前の比透磁率を 20 とした。磁場をパラメータとして径 100 nm、飽和磁化 0.3 T の磁気粒子 1 つにはたらく磁気力を計算した。

### 4. 計算結果

Fig. 3 に印加磁場 2T の際の磁性細線周囲の磁場分布と磁気力分布を示す。線材が交差する場所で磁場が強くなり、その周囲で大きな磁気力が発生していることがわかる。

### 5. 今後の予定

フィルターを製作し、磁気分離の実験を行う。さらに、流体解析を併用することで、詳細に磁気粒子の挙動および磁気粒子の捕獲領域の形状を検討し、分離性能を評価する。

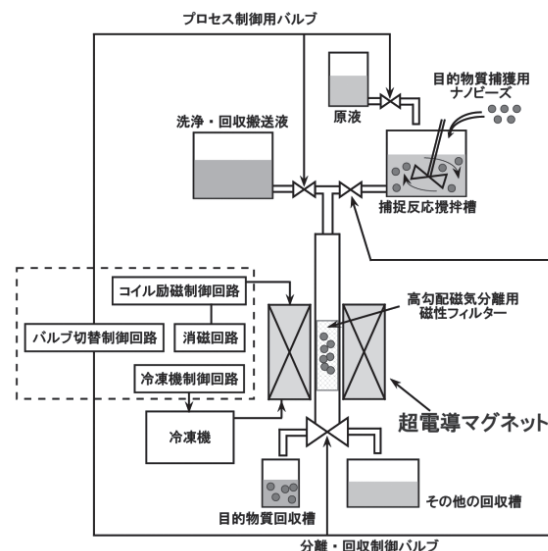


Fig. 1. High Gradient Magnetic Separation System for Medical Application.

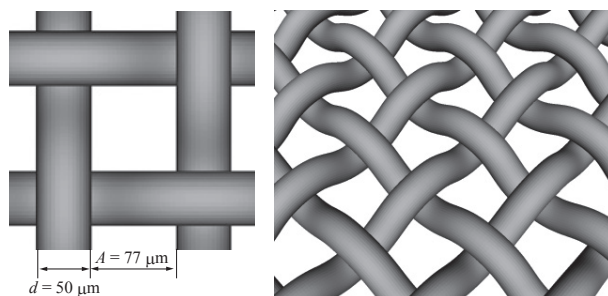
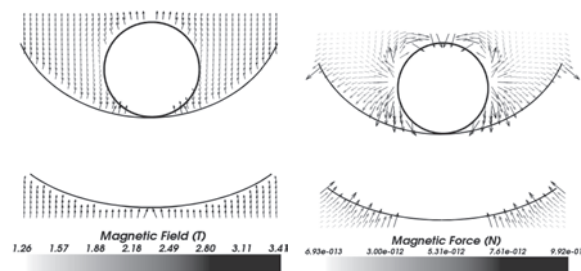


Fig. 2. Schematic drawing of Filter



(a) Magnetic Field (b) Magnetic Force  
Fig. 3. Distribution of Magnetic Field and Force.

### 参考文献

1. K. Agatsuma, et al.: Abstracts of CSJ Conference, vol.77, p.132 (2007).
2. H. Ueda, et al.: Abstracts of CSJ Conference, vol.77, p.133 (2007).
3. K. Agatsuma, et al.: Abstracts of CSJ Conference, vol.78, p.126 (2007).
4. H. Ueda, et al.: Abstracts of CSJ Conference, vol.79, p.219 (2008).

# 凝集法を組み合わせた磁化活性汚泥法による酪農・畜産廃水の 高度処理プロセスの検討

## Research on Advanced Wastewater Treatment by Magnetic Activated Sludge Process with Coagulation Process for Stock Raising Wastewater

酒井 保藏, 川上 芙美香, 岩渕 和則, 柏寄 勝(宇都宮大),  
SAKAI Yasuzo, KAWAKAMI Fumika, IWABUCHI Kazunor, KASHIWAZAKI Masaru (Utsunomiya Univ.)  
E-mail: sakai@cc.utsunomiya-u.ac.jp

### 1. はじめに

高濃度の有機物, 懸濁物質, アンモニア, リンを含む酪農・畜産廃水は単独の生物処理法で浄化するのは難しい。そこで凝集処理, 磁化活性汚泥法, 接触酸化法を組み合わせ、懸濁物質, 有機物の除去だけでなく, 窒素, リンの除去もおこなう高度処理プロセスの構築を検討した。その結果, すべての項目で排水基準をクリアできた。1年間の連続実験を継続し, 簡単な維持管理, 余剰汚泥ゼロエミッションで安定した処理が長期間継続できることを確かめた。

酪農・畜産廃水(以下, 酪農廃水)は高濃度の有機物, 懸濁物質(SS), リン, アンモニアが含まれ, 地下水汚染の一因とされる。平成16年には家畜排泄物の地下浸透が禁止され, 一定規模以上の畜産・酪農業では廃水処理を必ずおこなわなければならないようになった。有機排水の処理法として活性汚泥法が一般的であるが, 多量の余剰汚泥の処理, 微生物の沈降性管理の難しさ, 水処理施設の敷地確保, 排出基準の遵守など農家の大きな負担となっている。

我々は, これらの課題を解決するために, 磁気分離で処理水と水処理微生物を分離する磁化活性汚泥法(MAS法)を検討してきた[1]。しかしながら, MAS法単独では大量の懸濁物質を含む酪農廃水を排出基準まで浄化することは困難であった[2]。

本研究では, 宇都宮大学農学部附属農場の畜舎廃水を対象として MAS法と他の浄化法を組み合わせ, 一般排出基準値以下まで浄化できる簡便な水処理プロセスを構築することを目標として, ベンチスケールの装置を用いて処理フローを検討した。凝集沈殿法とアンモニアストリッピング法(C/S法)でリン, 窒素成分を除去し, 磁化活性汚泥法で溶存有機物を余剰汚泥ゼロで浄化し, さらに接触酸化法(CO法)で残存有機物を酸化することで排水基準達成をめざした。

### 2. 実験方法

用いた廃水は宇都宮大学農学部附属農場の実排水から糞などの共雑物を簡易ろ過で取り除いた後, 貯留されているものを用いた。実験プロセスは, 初めに廃水を凝集沈殿法とアンモニアストリッピング法(C/S法)で処理し, 次に磁化活性汚泥法(MAS法), 接触酸化法(CO法)の順番で行なった(Fig.1)。MAS法では槽容量5.0L, 滞留時間2日, CO法では支持体に約1cm<sup>3</sup>のスポンジを使用し, 槽容量1.0L, 滞留時間1日で水処理をおこなった。MAS法に用いた磁気分離装置は回転ドラム式で円筒にプラスチック磁石(マグネックス製, 両面多極着磁, 6mmピッチ)を巻いたもので, 表面磁束密度は約90mT, 5mm離れると3~4mTである。磁石ドラムは直径100mm, 長さ101mmである。分離槽容積は約70mL, 槽内壁と磁石ドラムの隙間は約5mmである。磁化活性汚泥は完全に磁気分離され, 接触酸化槽への汚泥流出は認められなかった。各処理における流入水, 流出水のCOD<sub>Cr</sub>, SS, リン, アンモニア, 硝酸, 亜硝酸濃度などの測定は, JIS法の定法に準じて行なった。

### 3. 結果と考察

C/S法では水酸化カルシウムを添加することでリンと懸濁物

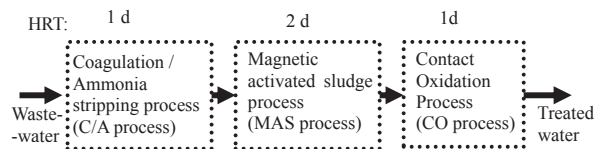


Fig.1 Three stage wastewater treatment process for dairy wastewater composed of coagulation/ammonia stripping, magnetic activated sludge, and contact oxidation processes

質を凝集沈降分離した。さらに曝気することでアンモニアをガスとして揮散させ除去した。懸濁物質(排出基準:150mg/L), リン(排出基準:8mg/L), 窒素(排出基準60mg/L)に対して, C/S法で基準値以下まで浄化できた。一方で, 溶解性有機物の除去は不十分であった。次段のMAS法でCOD<sub>Cr</sub>として200mg/L以下に, さらに次のCO法で120mg/L程度まで処理できた。BOD値は50mg/L以下であり, 排出基準の半分以下まで浄化できた。これらの一連のプロセスによって有機物, 懸濁物質, 窒素, リンの汚濁成分を全てを基準値以下に浄化できた。

現行の農場廃水処理プロセスは間欠曝気槽を含む活性汚泥法により滞留時間14日で運転されている。リン除去プロセスは含まれていない。本研究で検討したプロセスはC&S法が1日, 磁化活性汚泥法が2日, CO法が1日で運転されており, トータルで現行プロセスの1/3以下の時間で処理できることが示された。初段で発生する有機汚泥はコンポストや磁性活性炭にすることもできることが検討されており, 有効利用が期待できる。MAS法は磁気分離を活用することで汚泥引抜きや沈降性管理が不要であり, CO法も本プロセスでは負荷が軽いので汚泥引抜きが不要で, メンテナンスはほとんど必要なかった。プロセス全体として農家でも十分に運転可能な簡便な水処理法が構築できたと考えられる。

### 4. まとめ

磁化活性汚泥法を活用して, 畜産排水から有機物, 懸濁物質, リン, アンモニアを排水基準以下まで浄化できるプロセスが構築できた。大幅なコンパクト化を実現するとともに, 維持管理も簡便化された。

謝辞: 本研究は科学研究費基盤研究(A)21241020の支援を受けた。

### 参考文献

- 堀井ら(2010) 第44回日本水環境学会年会講演集, p.409
- 川上ら(2010) 第82回低温工学・超電導学会講演要旨集, p.96

## 超電導バルク磁石を用いた磁気分離法による ヒ素除去のための基礎的研究

野村直希, 三島史人, 秋山庸子, 西嶋茂宏 (大阪大学)

NAOKI Nomura, Fumihito Mishima, Yoko Akiyama, Shigehiro Nishijima (Osaka University)

E-mail: nomura@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

現在、主に井戸水を飲料水などの生活用水に用いている発展途上国において、ヒ素による地下水の汚染が問題となっている。過剰なヒ素の摂取は皮膚の色素異常や角化症、さらには皮膚や内臓のがんを引き起こす可能性もあるため、安全な生活用水を提供することが必要不可欠となっている。ヒ素は大きく分けて毒性の強い無機ヒ素と毒性の弱い有機ヒ素に分類され、さらにそれぞれにおいて、Ⅲ価とⅤ価に分類される。また、一般的なヒ素の分離方法である共沈法や吸着法などについては、Ⅴ価のヒ素の方が、分離が容易であることが知られている。<sup>1)</sup>しかし、地下水中のヒ素は、主にⅢ価の無機ヒ素の状態が存在しているため、Ⅲ価からⅤ価へ酸化反応を起こす必要があり、処理にかかるコストや時間が問題となっている。

本研究では、まず、コロイド状のマグネタイトを磁気シーディング材として用いた磁気分離実験を行うことで、Ⅲ価の無機ヒ素の状態での分離の可能性を検討した。次に処理後の残留ヒ素濃度 50ppb を目標値として設定し、連続的な高速・大量処理が可能である、超電導バルク磁石を用いた高勾配磁気分離法によるヒ素汚染水処理システムの設計を試みた。

### 2. 実験方法

まず、マグネタイトの添加方法を選定するため、本実験では、(a)粉末のマグネタイト粒子を添加する方法、(b)スラリー状のマグネタイトを添加する方法、および(c)ヒ素汚染水中でマグネタイトを調製する方法の3つの方法に分けてヒ素の吸着実験を行った。ヒ素汚染水は、ヒ素標準溶液を希釈することでヒ素濃度 268ppb のサンプル溶液を調製した。塩化鉄(Ⅱ) 4水和物 1g を蒸留水 50ml に溶解させた後 4N の水酸化カリウム 2.5ml を加え、マグネティックスタラーによって攪拌しながら空気酸化させることでスラリー状のマグネタイトを調製し、これを濾過、乾燥させることで粉末のマグネタイト粒子を得た。(c)に関しては(a)(b)と異なり、ヒ素汚染水中でマグネタイトの調製を行った。マグネタイトの添加濃度は 1000ppm、吸着は 1 分間、25℃ の条件で行った。その後、0.4T の永久磁石によって、マグネタイトを分離した後、上澄み液を採取し、ICP-AES (ICPS-7500, 島津製作所) を用いて残留ヒ素濃度を測定した。

次に、同様の実験方法で添加濃度の検討を行った。まず、サンプル溶液をヒ素濃度 200ppb になるよう調製した。マグネタイトの添加濃度が 50ppm, 75ppm, 100ppm, となるよう添加量を調整し、ヒ素吸着実験を行った。吸着時間は 15 分間、25℃ の条件で行った。

さらに、本手法で磁気シーディングを行ったヒ素汚染水の処理方法として、表面最大磁束密度 3.5T の超電導バルク磁石とメッシュ数 80, 篩目 0.1mm の SUS430 の磁気フィルターを用いた高勾配磁気分離システムによる連続的な処理の検討を行った。

### 3. 結果と考察

ヒ素汚染水の初期ヒ素濃度と上記(a)(b)(c)それぞれの添加方法における分離実験後の残留ヒ素濃度の測定結果を Fig.1 に示す。

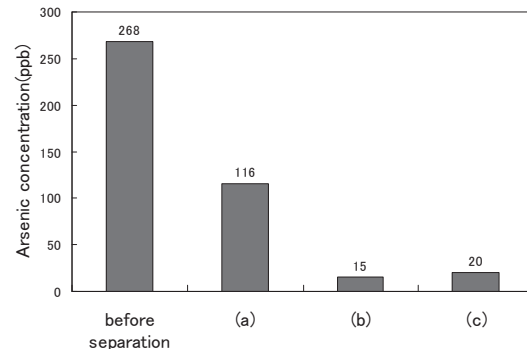


Fig.1 Arsenic concentration after magnetic separation.

(a)に関しては 116ppb と高いヒ素濃度が検出された。これはマグネタイトが乾燥工程において凝集し、粒子径が大きくなることで、ヒ素に対し十分な比表面積が得られなかったからであると考えられる。一方(b)(c)に関しては 16ppb, 20ppb と十分なヒ素の除去が確認された。

次に、最もヒ素除去率の高かったスラリー状のマグネタイトを添加剤として用いる場合について、添加濃度を変化させた結果を Fig.2 に示す。

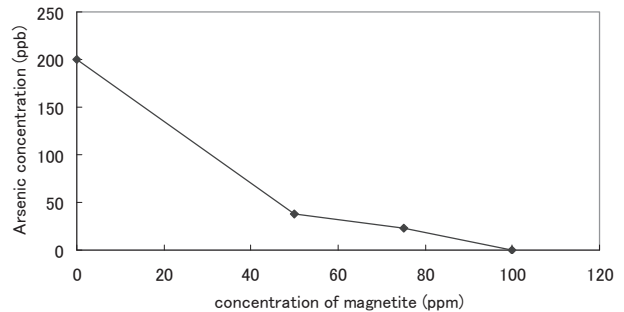


Fig.2 Arsenic concentration as a function of added magnetite.

添加量 50ppm 以上の条件において、目標値であるヒ素濃度 50ppb を下回り、十分なヒ素除去率を得られることが分かった。

さらに、超電導バルク磁石を用いた高勾配磁気分離法によるマグネタイトの回収実験において、ヒ素を吸着させたマグネタイトの連続的な回収に成功したことから、システムの実現可能性が示された。

### 参考文献

1. Kaoru Ohe, Yasuyuki Tagai, Shigeo Nakamura, Tatuya Oshima and Yoshinari Baba: *JCEI*, Vol.38, No.8, 671-676, (2005).

## 高粘性流体用の超電導高勾配磁気分離装置の設計

The design of a superconducting high gradient magnetic separation system for highly viscous fluid

三島史人, 林信吾, 秋山庸子, 西嶋茂宏 (阪大)

MISHIMA Fumihito, HAYASHI Shingo, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro (Osaka Univ.)

E-mail: f-mishima@ see.eng.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

化学・食品などの工業製品の製造過程で、高粘性作業流体中に可動部等から強加工されて強磁性を示すステンレス摩耗粉が混入し、問題となっている。媒質が高粘性であるために重力分離法や膜分離法が適用できず、有効な分離技術は未だ確立されていない。

高粘性流体は数~10Pa・s の粘度を示し、その分離・除去は困難であり、本研究では分離対象粒子の磁気的性質に着目し、超電導磁石を用いた高勾配磁気分離法を適用した。高粘性流体中からの強磁性ステンレス摩耗粉を高効率に分離するため、計算と実験により開発した本装置の磁気フィルタとその枚数、流速などの設計指針について報告する。

### 2. 磁気分離の理論

磁気分離法とは、粒子に働く磁気力の違いを利用して、分離対象となる粒子のみを選択的に分離する技術である。流体中からの磁気分離では、被分離粒子には主に磁気力、ドラッグ力が働く。被分離粒子に働く磁気力を式(1)、ドラッグ力を式(2)に示す。

$$\mathbf{F}_M = \frac{4}{3}\pi r_p^3 (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{H} \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_D = 6\pi\eta r_p (\mathbf{v}_f - \mathbf{v}_p) \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{F}_M$  は磁気力、 $\mathbf{F}_D$  はドラッグ力、 $r_p$  は粒子半径、 $\mathbf{M}$  は磁化、 $\mathbf{H}$  は磁場強度、 $\eta$  は粘度、 $\mathbf{v}_f$  は流体速度、 $\mathbf{v}_p$  は粒子速度である。磁化  $\mathbf{M} = \mu_0 \chi \mathbf{H}$  であり、外部印加磁場が十分大きい場合は、飽和磁化  $M_s$  となる。磁気分離では、磁気力がドラッグ力を上回っている場合に、分離可能となる。

式(2)より、ドラッグ力は粘度に比例して大きくなり、高粘性流体からの磁気分離には、分離に必要な磁気力も大きくなり、分離が難しくなる。そのため、高粘性流体からの磁気分離を行うためには、磁場勾配を高めるために超電導磁石と磁気フィルタ(強磁性体)が必要となる。

### 3. 磁気分離装置の設計

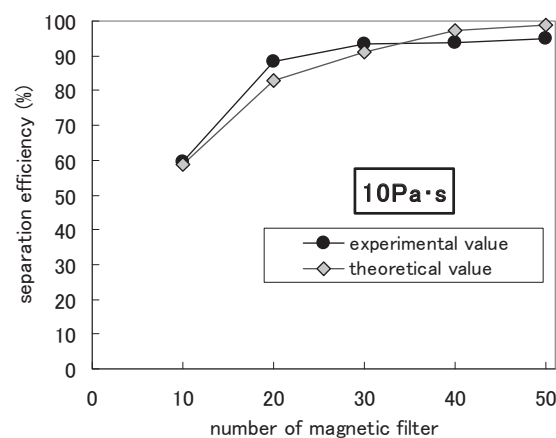
分離条件として、媒体となる液体は10Pa・sの高粘性液体である。分離対象となる粒子はマルテンサイト変態し強磁性を示す SUS304 粒子[ 飽和磁化: 0.72T (SQUID で測定), 粒径: 20  $\mu$ m]である。式(1)の磁気力について、1 次元的には、磁気力の大きさは、磁化と磁場勾配の積で表わせる。磁気力(1)式とドラッグ力(2)式の力の釣合いを、測定した磁化率や粒子径から計算することにより、分離対象物質を磁気牽引(分離)するための、流速と磁場と磁場勾配の積を概算できる。被分離対象物質が強磁性体の場合、外部印加磁場が大きい場合は、飽和磁化  $M_s$  となる。(球形の粒子の場合 0.6T 程度で飽和する。)印加する磁場は、分離対象物および磁気フィルタが十分飽和磁化に達するようにした。

ソレノイド型超電導磁石と磁気フィルタを利用し HGMS によって、どの程度の分離率が得られるのかを調べるため、粒子軌跡計算を行った。

計算体系の一例として、ソレノイド型超電導磁石のボア内に流路(管径 50mm)を配置し、流路内に磁気フィルタ(SUS430 製、線径 1mm、5mesh)を配置した。流速は計算より、7.5mm/sec として設定した。有限要素解析ソフト ANSYS

Ver.10.0 を用いて磁場及び流速の分布の解析を行い磁場分布と流速分布の解析結果を式(1)、(2)に代入して、時間発展で連続的に運動方程式を解き、磁気フィルタのワイヤーの断面付近の被分離粒子の軌跡を求めた。その計算結果からフィルタ1枚あたりの分離率を求め、目的の分離率に必要な磁気フィルタの枚数を計算した。

計算結果から求めた条件で流路内に磁気フィルタを配置し、磁気分離実験(粘度 10Pa・s、流速 7.5mm/s)を行った。フィルタの枚数を変化させた時の分離率の計算値と実験値を図1に示す。



The separation efficiency of theoretical and experimental value.

### 4. 考察

計算値と実験値がほぼ同じ値を取ったことから、フィルタ枚数を変化させた時の分離率の計算(設計)が妥当であることが確認できた。フィルタ枚数 50 枚と増やすことで分離率 95%以上と、高い分離能力を示した。

また、フィルタ 10 枚で、メッシュ数を 5 から 10 にした時の分離率の計算値は、58%から 80%に上昇し、メッシュ数の増加による分離率向上効果が示唆され、実験でも確認された。

磁気フィルタの枚数およびメッシュ数を操作することによって、本研究での分離条件における対象物質の分離率の向上は十分可能である。

### 5. まとめ

粘度 10Pa・s の高粘性流体からの金属磨耗粉を磁気分離するために必要な、磁場強度、磁場勾配、流速、フィルタ枚数について検討し、磁気分離装置を設計した。そして設計した磁気分離装置を用いて実験を行い、低流速域でフィルタ枚数 50 枚程度用いることで計算結果と動揺に実験結果においても良好な分離率を得られることができた。また高速・大量処理が可能な装置設計についても、本手法を用いることで、磁場発生源(ボア径や磁場など)やフィルタ枚数を最適化することで対応可能であると考えられる。さらに今後は圧力損失等を考慮した上でのフィルタ形状の設計を検討してゆく予定である。

### 謝辞

本研究は科学研究費補助金(22760210)からの助成により実施したものである。

# High- $T_c$ SQUID を用いた太陽電池パネル電気特性分布計測

## Mapping of Electric Properties of Solar Panels using High- $T_c$ SQUIDs

紀和 利彦, 前田 敏志, 三宅 康介, 堺 健司, 塚田 啓二(岡山大学);  
塚本 晃, 安達 成司, 田辺 圭一(超電導工研); 神鳥 明彦(日立基礎研)

KIWA Toshihiko, MAEDA Satoshi, MIYAKE Kosuke, SAKAI Kenji, TSUKADA Keiji(Okayama Univ.);  
TSUKAMOTO Akira, ADACHI Seiji, TANABE Keiichi(SRL-ISTEC); KANDORI Akihiko(Advanced Research Lab., Hitachi Ltd.)  
E-mail: kiwa@elec.okayama-u.ac.jp

### 1. はじめに

高効率、高品質の太陽電池パネルを開発・生産するためには、形状検査・評価、応答特性評価をはじめ様々な非破壊評価を行う必要がある。その中で我々のグループは、太陽電池パネルに周波数変調した電圧を印可し、それによりパネルから発生する磁場を高温超伝導(HTS-)SQUID によって検出するシステムの構築を行ってきた。このシステムでは、HTS-SQUID によって検出された磁場信号に対してロックイン増幅をすることで、太陽電池パネルの微分コンダクタンス特性に依存した信号を得ることができる[1, 2]。

本研究では、SQUIDと磁気結合したインプットコイルをSQUIDと同一基板上に積層した素子を開発し、太陽電池パネル面に対して接線方向の独立した 2 成分の磁場を計測することで、太陽電池パネルの電気特性分布を可視化した。

### 2. 実験方法

Fig.1 は開発した電気特性分布計測の構成図である。太陽電池に振幅 0.5V, 周波数 1 kHz の電圧を印可し、これにより発生した磁場のパネル面に平行な独立 2 成分を検出した。検出にはパネルの面上に設置したピックアップコイルを用いた。検出信号はピックアップコイルと直列に接続したインプットコイルによって HTS-SQUID へ伝達した。ピックアップコイルには内径 10 mm × 20 mm, 200 巻の Cu 製矩形型コイルを用いた。またインプットコイルは 59 巻であり、HTS-SQUID と同一基板上に積層している。SQUID には対磁性性を向上させたものを用いた(Ref.3)。ピックアップコイルは常温であり、インプットコイルは HTS-SQUID とともに、液体窒素で浸漬冷却した。インプットコイルおよび HTS-SQUID は 2 重パーマロイ円筒磁気シールド内に設定した。HTS-SQUID によって検出された信号は、印可電圧に同期したロックイン増幅器によって基本周波数成分を検波した。ロックイン増幅器の時定数は 300 ms とした。この時、得られる信号は接線成分磁場  $B_x$  および  $B_y$  を印加電圧  $V$  で微分したもの ( $dB_x/dV$ ,  $dB_y/dV$ ) となる。合成磁場  $B$  の大きさはピックアップコイル直下を流れる電流  $I$  に比例するため、得られた 2 成分の信号を合成したものは、太陽電池

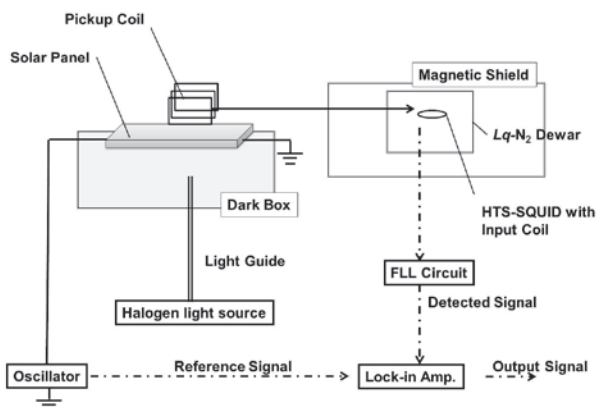


Fig.1 Schematic of Mapping System

パネルのピックアップコイル直下の微分コンダクタンス  $dI/dV$  に比例することになると考えられる。

評価用太陽電池として屋外用のアモルファス太陽電池 (SANYO 製 AM-7E04) を用いた。有効面積は 107.0 mm × 141.9 mm であった。

### 3. 実験結果

Fig.2は構築したシステムによって計測した微分コンダクタンス分布の逆数より求めた微分抵抗の分布である。太陽電池パネルへ照射する光強度は、太陽電池パネル両端の短絡電流が152 mAとなるように調整した。太陽電池両端の電圧が8.9 Vであり、この時の電流値は0 Aであった。それぞれ、太陽電池面内での分布を計測することに成功した。太陽電池の一般的な等価回路から導いた近似では、電圧0 Vおよび電流0 Aにおける微分抵抗が太陽電池のシヤンと抵抗および直列抵抗に比例することが知られている。このことは、本研究で得られた信号の分布は太陽電池直列抵抗の分布を反映していると考えられる。

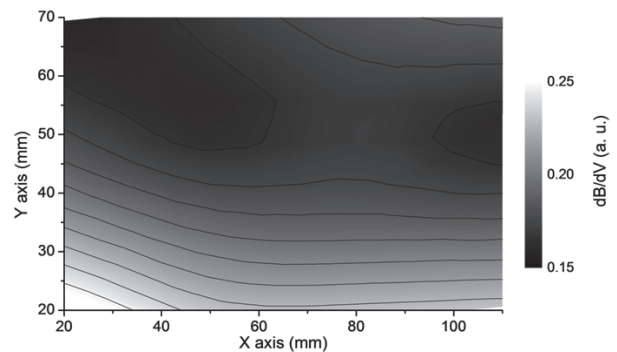


Fig.2 Distribution of differential resistivity on the solar panel surface with the bias voltage of 8.9 V.

本研究は産学イノベーション加速事業により実施したものである。

### 参考文献

1. 紀和他 2010 年秋季応物 16p-T-7
2. 紀和他 2011 年春季応物 25p-KJ-20
3. S. Adachi *et. al.*, Physica C, **470** (2009) pp.1515-1519.



## HTS-SQUID を用いた交流磁化率計の開発

### Development of AC magnetic susceptibility meter using HTS-SQUID

前田 敏志, 山口 嘉竜, 堺 健司, 紀和 利彦, 塚田 啓二(岡山大); 塚本 晃, 安達 成司, 田辺 圭一(SRL); 神鳥 明彦(日立)

MAEDA Satoshi, YAMAGUCHI Yoshitatsu, SAKAI Kenji, KIWA Toshihiko, TSUKADA Keiji (Okayama Univ.);

TSUKAMOTO Akira, ADACHI Seiji, TANABE Keichi (SRL); KANDORI Akihiko (HITACHI)

E-mail: gen422339@s.okayama-u.ac.jp

#### 1. はじめに

物質の磁気特性の中でも特に基本である磁化率を正確に測定することは、磁性研究において重要である。液体ヘリウムで冷却して使用する LTS-SQUID を用いた磁化率計は、現在広く用いられている。しかし、LTS-SQUID を冷却するためには、大きな冷却システムが必要不可欠である。そこで我々は、液体窒素で動作する HTS-SQUID を用いた小型な交流磁化率計の開発を行った。今回、検出コイルとして常電導 1 次微分コイルを用いたシステムを構築することにより、環境磁場を除去して、出力を安定させることに成功した。本稿では、開発したシステムの概要と、その応用として強磁性体と反磁性体が混合しているモルタルの水分量測定を行った結果について報告する。

#### 2. 交流磁化率計

本研究で開発した交流磁化率計を Fig.1 に示す。本交流磁化率計は、印加磁場コイル(ヘルムホルツコイル), FLL 回路, HTS-SQUID, ロックインアンプ, 互いに直列に接続された 1 次微分コイルとインプットコイル, SQUID 用 2 層磁気シールドボックスおよび PC で構成した。開発したシステムでは、印加磁場と検出磁場が直交しており、印加磁場の向きと 1 次微分コイルの感度軸も直交しているので、1 次微分コイルにより検出磁場のみを検出できた。測定方法としては、ヘルムホルツコイルからサンプルに対して交流磁場を印加し、サンプルから発生する 2 次的な磁場を 1 次微分コイルで検出した。検出した信号を直列に接続されたインプットコイルによって HTS-SQUID に伝達し、SQUID の信号をロックイン検波した後、PC でデータの保存および解析を行った。また、1 次微分コイルに対するサンプル位置の最適位置を行い、最も大きな信号が得られるようにした。

#### 3. 実験と考察

開発したシステムを利用して、建築等に用いられているモルタルの水分量測定を行った。印加磁場の周波数は 1 kHz, 強度は 3.8 mT とした。測定はサンプルのない状態で、サンプルを走査して得られたピークの強度差を比較した。測定結果を Fig.2 に示す。水分量が増えるにつれて、得られる磁場強度差が増えていることが分かった。

本研究は戦略的イノベーション創出推進事業 (JST) により実施したものである。

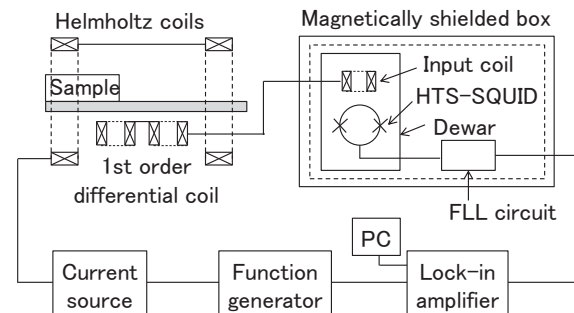


Fig.1. AC magnetic susceptibility meter using HTS-SQUID with a normal 1st order differential coil

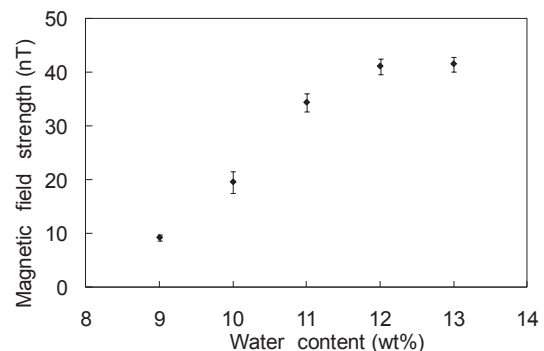


Fig.2 Relationship between water content in mortar and magnetic field strength

## ヘルムホルツ共鳴法を用いた寒剤用液面計に関する実験的研究

## Experimental study on liquid level gauge for cryogen using Helmholtz resonance method

中納 暁洋, 前田 哲彦, 伊藤 博 (産総研); 西津 貴久 (岐阜大)  
 NAKANO Akihiro, MAEDA Tetsuhiko, ITO Hiroshi (AIST); NISHIZU Takahisa (Gifu Univ.)  
 E-mail : a.nakano@aist.go.jp

## 1. はじめに

これまで我々は軌道上において利用可能な液量計測装置の開発を進めてきた。これはヘルムホルツ共鳴現象を利用した液量計測装置で、航空機を使用した微小重力実験では一定の成果を挙げている。低温寒剤の液量計測では静電容量タイプの液面計が広く利用されているが、その価格は高価である。我々の計測装置は市販のスピーカをセンサーとして使用するので価格を抑えられる可能性が高い。また、液体形状の変化に影響を受けず測定ができるので応用範囲も広いと期待している。そこで、低温産業用の液量計として実用化を試みた。ガラス製クライスタット内に収まる大きさの液量計測装置を試作し、液体窒素を用いて液量計測実験を行った。今回はその実験結果について報告を行う。

## 2. 実験装置

実験装置の全景写真とヘルムホルツ共鳴器の概略を Fig. 1 に示す。全景写真右側のガラス製クライスタット内に共鳴器を納めた。共鳴器は液体が入る下部の計測管部、ネックアップ部、スピーカを納めた共鳴空間部の3つの部位からなる。計測管は1/2インチのステンレス管、ネックアップは3/8インチのステンレス管で出来ている。このネックアップと共鳴空間を形成する容器は一体となっており、計測管とSwagelokの異径エッジで接続している。液体は計測管底部を塞ぐため、共鳴器全体で疑似閉鎖空間が形成される。疑似としたのは管内外の液面の高さを合わせるため、計測空間上部に直径0.5mmの小さな穴を開けたことによる。共鳴空間部にはFOSTER社製334495スピーカを設置した。周波数をスイープさせた音波をスピーカから発信すると同時にスピーカコイルのインダクタンス計測を行い、音響データを取得した。得られた音響データに対しFFTによる周波数解析を行い、その共鳴周波数から計測管内の液量を求めた。また、計測管には目盛を付けておりクライスタット側面のスリットから液面位置を読み取れるようになっている。この目盛で読み取った真値と計測値を比較し評価を行った。なお、温度計測のため共鳴空間部外壁に熱電対を、計測管下部に測温抵抗体を設置した。

## 3. 実験結果

実験で得た音響データとFFT解析結果の一例を Fig. 2 に示す。これはちょうど液面が計測管下部の入口を覆った状

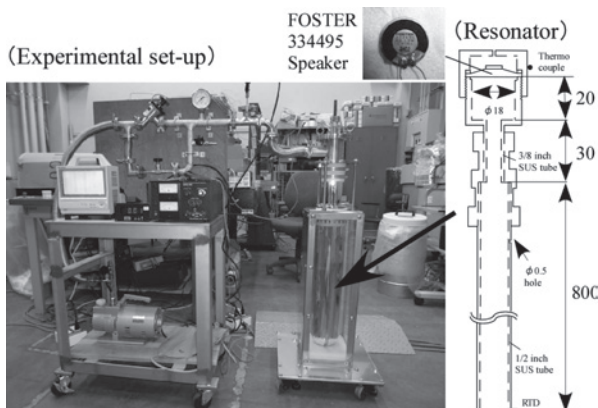


Fig. 1 Photograph of the experimental set-up and schematic of the resonator.

態で、共鳴周波数( $f_0$ )は558.5Hzであった。極低温環境下でうまく共鳴現象を捉えていることが分かる。この様なデータを異なる液量で取得し解析を行った。

クライスタット内では気相部において大きな温度勾配が形成されることが知られている。共鳴周波数に影響を及ぼす音速は大きな温度依存性を持つことから、この温度勾配に起因する音速の変化を考慮し整理した結果を Fig. 3 に示す。図中の黒丸は沸騰による気泡の生成が非常に抑えられた安定した状態での計測結果を表している。実験結果と真値が一致しているのは、これらのデータを使用し温度勾配の影響を見積っていることによる。一方、図中白丸は液体を充填した直後のまだ容器内で沸騰による気泡の生成が激しく行われている状況下で計測を行った結果を示しており、計測管内にも気泡が存在していると考えられる。実験結果は真値よりも小さな値となっていることが分かる。実用的にはこの様な状況下で正しい計測を行わなければならないことから、更なる工夫と改良が必要である。

## 4. まとめ

極低温環境下において市販の小型スピーカを利用してヘルムホルツ共鳴現象を捉えることに成功した。しかし、本液量計測手法を低温産業分野で応用するには、気泡に対する問題を解決する必要があることが分かった。

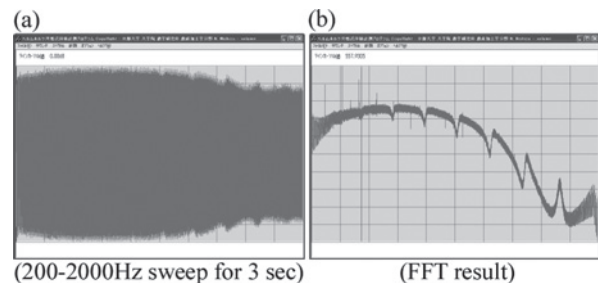


Fig. 2 An example of the sound signal (a), and the FFT result on it.

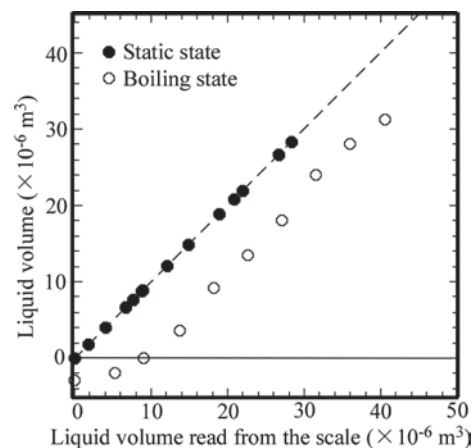


Fig. 3 Comparison with the experimental results and the true volume.

# 量子強誘電体 STO を用いたキャパシタンス温度計の開発

## Capacitance temperature sensor made of quantum ferroelectric STO

関谷 典央, 山崎 典子, 満田 和久, 竹井 洋, 吉武 宏, 酒井 和広 (JAXA); 高島 浩 (産総研)  
 SEKIYA Norio, YAMASAKI Noriko, MITSUDA Kazuhisa, TAKEI Yoh, YOSHITAKE Hiroshi, SAKAI Kazuhiro (JAXA);  
 TAKASHIMA Hiroshi (AIST)  
 E-mail: sekiya@astro.isas.jaxa.jp

### 1. はじめに

SrTiO<sub>3</sub> (STO) は、酸素同位体置換 (<sup>16</sup>O → <sup>17</sup>O and/or <sup>18</sup>O) を行うことで量子常誘電体から量子強誘電体へと変化することが知られている。量子強誘電体 STO の極低温下における比誘電率は非常に高く (> 10<sup>4</sup>)、温度勾配を持ち、磁場依存性を持たないことから、極低温、強磁場用小型キャパシタンス温度計への応用が期待される。これまで様々な酸素同位体置換率の STO について約 2 K 以上の誘電率温度依存性が測定されている [1] (Fig.1)。約 2 K における温度計感度  $d \log \epsilon_r / d \log T$  ( $\epsilon_r$ : 誘電率,  $T$ : 温度) は、<sup>16</sup>O → <sup>18</sup>O 置換率 30 – 40 % の STO や <sup>16</sup>O → <sup>17</sup>O 置換率 90 % 以上の STO で比較的高く、約 10<sup>-1</sup> となる。我々は、2 K 以下においても使用可能なキャパシタンス温度計を開発するために、酸素同位体置換率の異なる 3 種類の STO (<sup>18</sup>O:<sup>17</sup>O:<sup>16</sup>O = 42:0:58, 34:0:66, 5:92:3) の 60 mK から 2 K までの誘電率温度依存性を測定した。

### 2. 測定方法

厚さ 200 μm の板状 STO に金属薄膜による電極を成膜して平行平板キャパシタを形成し、断熱消磁冷凍機内に組み込んだ。そして、LCRメータを用いて 4 端子法によって 60 mK から 2 K までの複素インピーダンスを測定し、誘電率温度依存性を求めた。極低温下の STO キャパシタを実験室温度下の LCR メータで測定する際には、熱流入を抑えるために配線を長くする必要があるので、その影響により複素インピーダンス位相角の測定値にずれが生じる。我々は、配線長と複素インピーダンス位相角の測定値の関係から位相角のずれを割り出し、これを補正した。

### 3. 測定結果

3 種類の STO とともに 60 mK から 2 K までの温度領域では、比誘電率が温度降下に対して単調減少した (Fig.2)。また、温度計感度についても温度降下に対して減少し、1 K における温度計感度は 10<sup>-2</sup> のオーダー、100 mK における温度計感度は 10<sup>-3</sup> のオーダーとなることが分かった (Fig.3)。

### 4. まとめと今後

量子強誘電体 STO の 2 K 以下における誘電率温度依存性を測定することに成功した。誘電率を高い精度で測定できるようなシステムと組み合わせることで、2 K 以下において使用可能なキャパシタンス温度計へ応用可能であると考えられる。今後は、今回とは異なる酸素同位体置換率の STO や他の量子強誘電体等についても同様の測定を行い、2 K 以下においてさらに温度計感度が高い誘電体を探査し、キャパシタンス温度計への応用を目指す。

### 5. 謝辞

SrTi(<sup>18</sup>O<sub>0.05</sub><sup>17</sup>O<sub>0.92</sub><sup>16</sup>O<sub>0.03</sub>)<sub>3</sub> 試料をお貸くださった東京工業大学応用セラミック研究所の伊藤満教授に厚く御礼申し上げます。

### 参考文献

1. H. Takashima, et al.: Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 082906

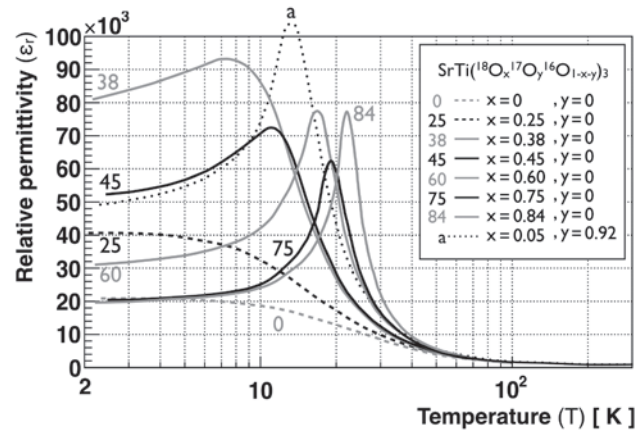


Fig.1 Temperature dependence of relative permittivity of various ferroelectric STO (> 2 K) [1]

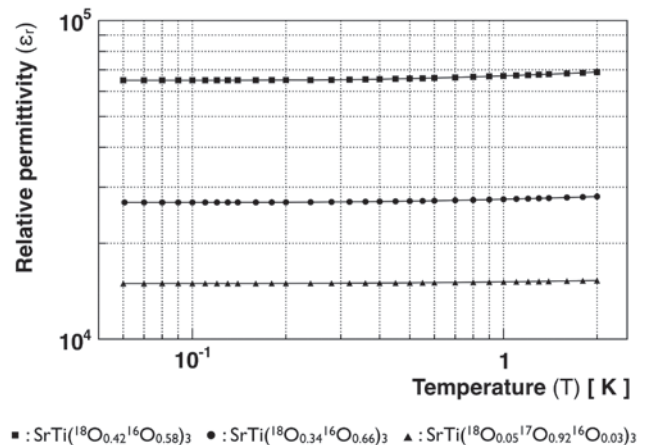


Fig.2 Temperature dependence of relative permittivity of three kinds of ferroelectric STO (60 mK – 2 K)

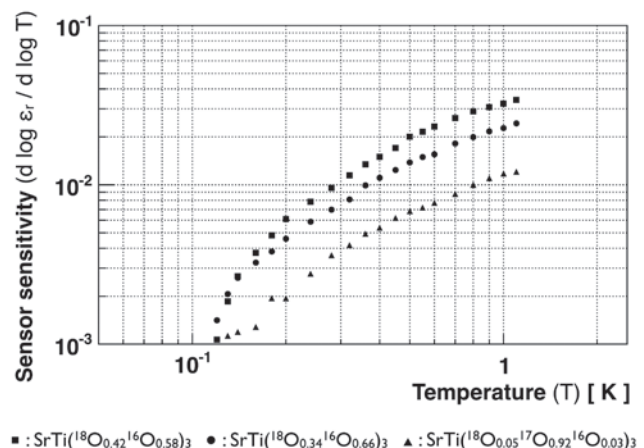


Fig.3 Temperature dependence of sensor sensitivity of three kinds of ferroelectric STO (60 mK – 2 K)

# hcp 固体ヘリウムの固体超流動第 1 臨界角速度 $\Omega_{c1}$ の検証を目指して

## Search for the First Critical Angular Velocity $\Omega_{c1}$ of Supersolid State in hcp Solid $^4\text{He}$

八木 雅彦, 宮 利雄, 久保田 実 (東大); 北村 玲 (新潟大); ロガツキー クリストフ (Inst. Low Temp. & Struc. Research, Wroclaw, Poland); ミュラー ロバート M. (IFF, Fz Juelich, Germany)  
 YAGI Masahiko, MIYA Toshio, KUBOTA Minoru (Univ. Tokyo); KITAMURA Akira (Niigata Univ.);  
 ROGACKI Krzysztof (ILTSR); MUELLER Robert M. ( IFF, Fz Juelich)  
 E-mail: kubota@issp.u-tokyo.ac.jp

### 1. Introduction -- Supersolid State in hcp Solid $^4\text{He}$ --

We have reported a transition[1] from the vortex fluid (VF) state[2] into supersolid (SS) state[3] in hcp solid  $^4\text{He}$ . We demonstrated the intrusion of quantized vortices by the extra energy dissipation[4] observed under DC rotation by means of the highly sensitive torsional oscillator(TO) technique. We have also described[5] “ISSP Rotating Cryostat for Torsional Oscillator Study of the Supersolid state and the Vortex State of Solid He”, in the last CSJ Conference[6] as well. There are, however, still many groups who try to describe the system without involvement of quantized vortices, but with classical motion of dislocations and/or glassy behavior of the system[7, 8].

In order to clearly show the involvement of quantized vortices in the SS state of hcp helium, we are making efforts to observe the first critical angular velocity  $\Omega_{c1}$  of the SS state beyond which quantized vortices penetrate into the bulk of the sample. We are also interested in finding an evidence of the Landau state, where vortices are expelled out of the sample even under DC rotation.

### 2. First Critical Angular Velocity $\Omega_{c1}$

In a macroscopic superfluid,  $^4\text{He}$  or  $^3\text{He}$ -A or B, in a cylindrical vessel with radius R, the first critical angular velocity  $\Omega_{c1}$ , beyond which the first vortex line would enter into the vessel, is described as below from free energy considerations without considering the effects of the normal components.

$$\Omega_{c1} = (\kappa/2\pi R^2) \log(R/a) \quad (1)$$

where  $\kappa = h/m$  is circulation quanta and  $a$  is the vortex core radius. We would like to detect this quantity experimentally for the supersolid state[1, 3]. We have already reported vortex lines penetration into the hcp solid  $^4\text{He}$  by TO technique under DC rotation, but the experimental condition used so far[4] does not resolve  $\Omega_{c1}$ . We have been preparing a technique to utilize formula (1) to detect  $\Omega_{c1}$ .

### 3. Experimental Difficulty and Challenge

By the way, what is the vortex state in the supersolid state, under DC rotation? Although we have demonstrated the evidence of the vortex lines penetration into the supersolid state in the hcp solid He[4], nobody ever discussed the vortex state under DC rotation, where the lattice of the solid is believed to persist in the solid. Of course a similar situation is found in the case of superconductors.

Historically, the first single vortex line penetration observation in He II by Hess and Fairbank[9] utilized angular momentum change when the first vortex line entered the cylindrical vessel. R. Packard et al. observed an electron density change for the observation of the quantized vortices

through superfluid liquid He[10]. We have been observing vortex lines penetration through the artificial 3D superfluid made of 3D connected monolayer superfluid films, utilizing the extra energy dissipation in the TO measurements[11]. Yet, single vortex line penetration into supersolid may be too weak to detect with the TO method. We employ a technique of multiple cylinder measurements, which has been employed by ISSP rotation experiments for superfluid  $^3\text{He}$ [12], based on a construction in which parallel cylinders fixed in parallel with the rotational axis feel the same angular velocity as one in the center. Fig. 1 depicts our rotating cryostat.



Fig.1. ISSP high speed rotational cryostat to study  $\Omega_{c1}$  [6].

### References

1. N. Shimizu, Y. Yasuta, M. Kubota: **ArXiv:0903.1326** (2009); M. Kubota, N. Shimizu, Y. Yasuta, A. Kitamura, M. Yagi: **J Low Temp Phys** **162**, 483-491 (2011).
2. A. Penzev, Y. Yasuta, M. Kubota: **Phys Rev Lett** **101**, 065301 (2008).
3. Supersolid state in solid He had been proposed theoretically on the basis of Bose Einstein Condensation(BEC) of quasi particles as vacancies and so on, but experimental findings since the modern research started by the following changed the picture a lot; E. Kim and M. H.W. Chan, **Nature** (London) **427**, 225 (2004); **Science** **305**, 1941 (2004). Actually the VF state for solid He was proposed by P.W. Anderson, and the first experimental confirmation was made by the present authors' group as in 2. and 1.
4. M. Yagi, A. Kitamura, N. Shimizu, Y. Yasuta, M. Kubota: **J Low Temp Phys** **162**, 492-499 (2011)
5. *ibid*, **162**, 754-761 (2011).
6. Kitamura, A., et al., **Abstracts of CSJ Conference** vol. **83**, 181 (2010).
7. I. Iwasa, **Phys. Rev.** **B81**, 104527 (2010).
8. B. Hunt, et al., **Science** **324**, 632-636 (2009).
9. G.B. Hess & W.M. Fairbank, **Phys Rev Lett** **19**, 216 (1967).
10. R. Packard and T. Saunders Jr. **Phys Rev Lett** Vol. **22**, 823 (1969).
11. M. Fukuda, et al., **Phys. Rev.** **B71**, 212502 (2005).
12. R. Ishiguro, et al., **Phys. Rev. Lett.** **93**, 125301 (2004).

# 温度感受性リポソームを用いた磁気力制御薬剤配送システムの基礎的研究

## Fundamental Study On Magnetic Drug Delivery System Using Temperature-Sensitive Liposomes

中川 公太, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏 (大阪大学)  
 NAKAGAWA Kota, MISHIMA Fumihito, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro (Osaka University)  
 E-mail: nakagawa@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

### 1. はじめに

薬剤担体に強磁性を付与し、磁気力による体外からの制御を行い、非侵襲で体内深部への集積を実現するための手法である Magnetic Drug Delivery System(MDDS)の研究が注目されている。本研究では MDDS の実現に向けて、強磁性薬剤担体としてのマグネタイトリポソームの磁気力による標的指向化、および放出制御の実現可能性を検討した。脂質膜の性質として、温度上昇に伴う相転移によって、膜の透過性が向上することが確認されており、この特性によって温度制御による薬剤放出が可能となる。また先行研究からマグネタイト( $\phi$  10nm)を含む溶液に対して 118kHz の交番磁界を印可することで、およそ 15 分で 38°C から 43°C まで加熱されることが報告されており<sup>[1]</sup>、マグネタイトリポソームを用いた場合、このような誘導加熱によって体内の薬剤集積部のみを非侵襲で局所加熱することが可能である。ここで放出温度としては、正常細胞の壊死温度 44°C より低く、かつ平均体温 37°C より高い温度で薬剤が放出されることが望ましい。

本研究では薬剤配送システム確立のための基礎的検討として、リポソームの脂質膜を温度変化により相転移させ、膜の透過性を制御し、薬剤を放出する手法の検討を行った。その結果、磁気力によるマグネタイトリポソームの集積と、局所加熱による内包薬剤の放出を確かめることができた。

### 2. 温度感受性リポソームの内包薬剤放出評価

#### 2.1 実験方法

集積後の薬剤の放出制御の検討のために、蛍光物質であるフルオレセインを模擬薬剤としてリポソームに内包し、この放出量を測定することで脂質膜の透過性変化を評価した<sup>[2]</sup>。ジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)100mg を、メタノール 3.4ml、クロロホルム 6.4ml の混合溶液に溶解させ、ロータリーエバポレーター(60rpm, 40°C, 10min)で減圧乾燥させ、脂質二重膜を形成した。これにマグネタイト( $\phi$  100nm, 50ppm)およびフルオレセイン 2wt.% を含む水溶液を加え、蛍光物質内包リポソームを調製した。放出実験の概要図を Fig.1 に示す。まずマグネタイトリポソーム懸濁液の磁気力集積を行い、次に恒温槽で温度を変化させた蒸留水を模擬臓器に注入するこ

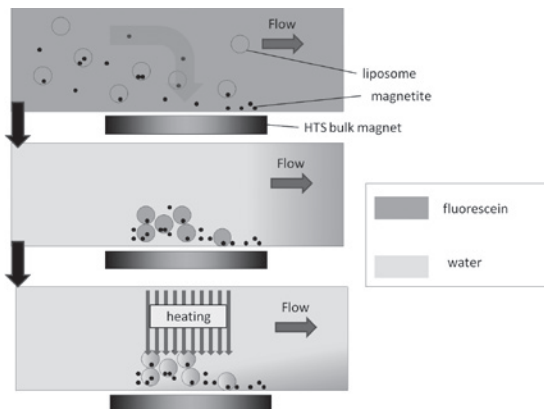


Fig.1 Schematic view of the experiment of local heating and fluorescein release.

とで、集積したリポソームを相転移させ、内包フルオレセインを放出させた。この手法は、患部に集積させたリポソームを局所加熱によって相転移させることを模擬している。

### 2.2 結果と考察

リポソームに内包されたフルオレセインの放出率を温度に対してプロットした結果を Fig.2 に示す。37°C まででは 0%、42°C では 72% の放出率を得ることができた。このことから体温以上で、且つ生体組織の壊死温度である 44°C 以下において局所加熱を行うことによるリポソーム内包薬剤の放出手段の実現可能性を確認することができた。

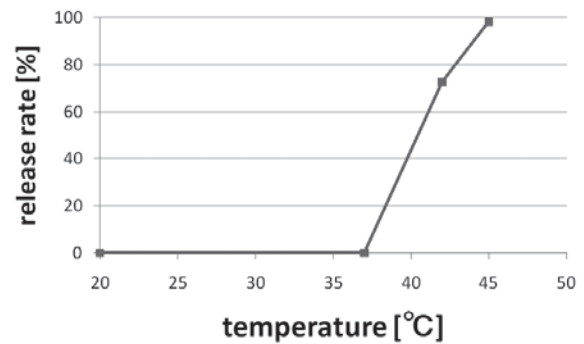


Fig.2 Change in release rate by temperature.

### 3. 結論

本研究では MDDS の実現に向けて、強磁性薬剤担体としてのマグネタイトリポソームの磁気力による標的指向化、および温度変化によるリポソーム膜の相転移を利用した放出制御手段の実現可能性を検討した。その結果、磁気力によるマグネタイトリポソームの集積可能性を示すことができ、さらに放出制御面においては局所加熱による内包薬剤の放出を確かめることができた。これによって本研究で提案した MDDS の一連のプロセスの実現可能性が示された。

実際の投薬治療にこの手法が用いられる場合、さらなる薬剤の集積効率の向上が求められる。今後はリポソーム及び、リポソームに封入するマグネタイトの最適な粒径の検討を、有限要素法によるシミュレーションを利用して行い、さらに動物実験による生体内での集積実験を行う予定である。

#### 参考文献

1. M.Shinkai, M.Yanase, M.Suzuki, H.Honda, T.Wakabayashi, J.Yoshida, T.Kobayashi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 194, (1999) p.176-184.
2. H.Hayashi, K.Kono, T.Takahashi, Temperature-controlled release property of phospholipid vesicles bearing a thermo-sensitive polymer, Biochimica et Biophysica Acta 1280, (1996) p.127-134.

# たんぱく質溶液の運動に対する 重力及び磁気力の影響のシミュレーション

Flow simulation of protein solution under gravitational and magnetic forces

岡田 秀彦, 廣田 憲之, 松本真治, 和田 仁(物材機構)

Hidehiko Okada, Noriyuki Hirota, Shinji Matsumoto, Hitoshi Wada (NIMS)

E-mail: OKADA.Hidehiko@nims.go.jp

## 1. はじめに

宇宙の微小重力環境では結晶化過程において溶液の対流が抑制され、純粋な拡散反応によって高品質な結晶が得られると考えられている。タンパク質結晶は反磁性体であることから、大きな磁気力によって擬似的な微小重力環境が達成できる。我々は超伝導マグネットを用いて重力を相殺する磁気力を発生させ、良質なタンパク質の結晶を得る装置の開発を行っている。微小重力環境や磁場中での溶液の運動の様子を直接観測することが困難なため、開発の一環として、磁気力が作用する溶液の運動の数値シミュレーションを行い、磁気力による重力制御環境下において良質な結晶を生成する条件を探っている。

そのために重力および磁気力が作用する流体の運動を表す Navier-Stokes 方程式と流体中の溶質の密度分布を求める拡散方程式、温度分布を求める熱伝導方程式を使った計算モデルを構築した。現在は、このモデルを使い結晶化容器内の溶液の濃度分布や対流の時間変化を模擬し、磁気力の影響を調べている。その結果、結晶成長に重要な影響を与える溶液の対流と濃度分布が磁気力によって大きく変わることが明らかになった。

また、開発中の磁気力を用いた結晶生成システムは、同時に多くの異なる条件下でたんぱく質結晶成長実験を行うため、超伝導マグネットの室温空間内にたんぱく質溶液を入れた容器を多数設置して実験を行う。そのため、磁気力の大きさや向きは一定でないと思われるので、その影響についても調べている。

今回は、この計算モデルの紹介と、これまでに得られたシミュレーションの結果について報告する

## 2. 計算モデル

重力と磁気力が作用する流体の運動を以下の Navier-Stokes 方程式を基にしたモデルを用いた。

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + (\bar{u} \cdot \bar{\nabla}) u_i = -\frac{1}{\rho} \bar{\nabla}_i p + \nu \bar{\nabla}^2 u_i + g_i + \frac{1}{\rho} (\bar{M} \cdot \bar{\nabla}) H_i$$

ここで  $\bar{u}$  は流速、 $\rho$  は流体の密度、 $p$  は圧力、 $\nu$  は粘性係数、 $\bar{g}$  は重力加速度のベクトル、 $\bar{M}$  は流体の体積磁化、 $\bar{H}$  は磁場である。添字  $i$  は各ベクトルの成分を表す。我々はこの方程式を Boussinesque 近似によって変形し、以下の熱伝導方程式、拡散方程式と組み合わせて数値的に解き、濃度、流速、温度の分布を得ている。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \bar{u} \bar{\nabla} T = \bar{\nabla} \cdot (\kappa \bar{\nabla} T)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \bar{u} \bar{\nabla} c_j = \bar{\nabla} \cdot (\Gamma_j \bar{\nabla} c_j)$$

$C_p$  は比熱、 $\kappa$  は熱伝導率、 $c_j$  は  $j$  番目の溶質の濃度で  $\Gamma_j$  はその拡散係数である。我々は以上の方程式を解くために COMPACT (Innovative Research, Inc.) を用いている。

## 3. 計算結果

数値計算は 2 次元で行っている。水にたんぱく質が懸濁し

た溶液が断面 2mm×2mm の容器を満たし、容器の上部は開いて水分が蒸発する。容器が、常温ボアの中心軸から 1 cm 離れて置かれた時の溶液の運動、濃度分布、温度分布などの時間変化を調べている。蒸発の影響は、水面の低下と、表面でのタンパク質濃度の上昇となって現れる。本モデルでは、それを再現するため、水面の位置と水面での濃度を各時間での境界条件として導入している。

図1は初期濃度(重量比)は均一で0.01、等温条件(20℃、温度均一)、重力のみの場合の約 27 時間後の濃度及び流速分布である。濃度は対流のためほぼ 0.11 で均一である。

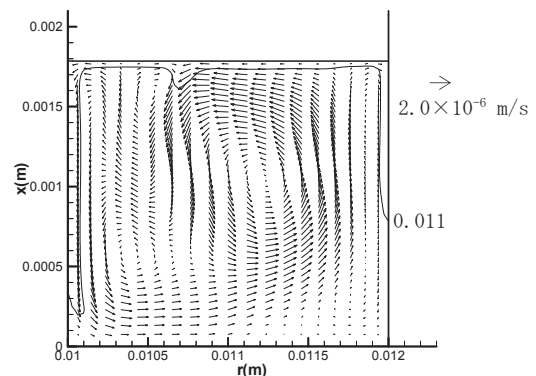


Fig.1 Concentration and convection distribution under gravity.

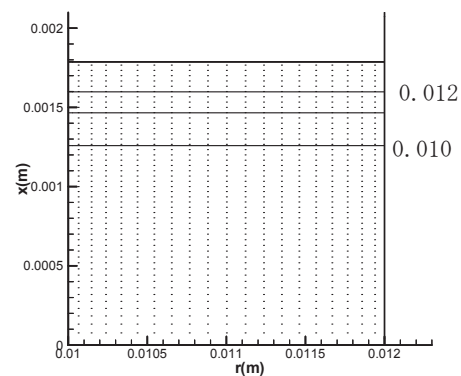


Fig.2 Concentration and convection distribution under levitation condition..

図 2 は図1にさらに磁気浮上条件である  $1350 \text{ T}^2/\text{m}$  の磁気力が作用した場合である。流速は  $10^{-13} \text{ m/s}$  と非常に遅くなり、濃度分布は下に向かった拡散によって決まっている。

## 4. まとめ

磁気力によって濃度や流速分布が大きく変わることが分かった。今後はさらに解析を進める予定である。

本研究は科学技術振興機構「先端計測分析技術・機器開発事業機器開発プログラム 高効率・高品位タンパク質結晶生成システムの開発」の支援を受けて実施している。

# 高温超電導バルク磁石を用いた希土類磁石への着磁に関する数値解析

## Magnetizing technique for permanent magnets by intense static fields generated by HTS bulk magnets

川崎 信隆\*, 小川 純, 福井 聡, 佐藤 孝雄, 岡 徹雄 (新潟大学)  
伊藤 佳孝, 寺沢 俊久 (イムラ材研)

Nobutaka kawasaki, Jun Ogawa, Satoshi Fukui, Takano Sato, Tetsuo Oka (Niigata University)  
Yoshitaka Ito, Toshihisa Terasawa (IMRA MATERIAL R&D)

### 1. はじめに

電気自動車や燃料電池自動車にはモータが搭載されており、そのモータ内にある永久磁石の着磁方法は鉄のヨークを使用するので、その飽和磁束密度の影響で 2 T 以上の着磁磁場を発生することが困難になっている。一方、高性能な希土類磁石の着磁には 2.5 T 以上の磁場が必要とするため、モータ自体の設計自由度を下げることになる。高温超伝導バルク磁石(以下バルク磁石)は、3T もの強磁場を捕捉することができ、在来のパルス着磁で発生してしまう熱や、冷却用の大量の水が必要ないために安全に着磁を完了することができる。本報告ではバルク磁石による、新たな着磁方法の提案をねらう。

今回はバルク磁石特有の高勾配型静磁場を用いた永久磁石の着磁を、有限要素法を用いて解析を行ったので報告する。

### 2. 実験・解析方法

解析には実験に使用したバルク磁石に捕捉された磁場分布を表現するために巻線コイル内部に電流分布を与え解析モデルを作成し実験に使用したバルク磁石と同様に希土類永久磁石を 98 % 着磁することが可能である 2.5 T の着磁磁場を直径 30 mm の範囲に再現した。

また被着磁体の希土類永久磁石の解析モデルには希土類磁石(日立金属製 NMX-S49CH)の、着磁率、初磁化曲線、透磁率、最大保磁力、磁化容易方向を与えた。

### 3. 実験結果と考察

解析モデルの検証として完全着磁解析と超伝導ソレノイド磁石 5 T で磁化させた実験結果を比較した。Fig.2 及び Fig.3 には被着磁体の完全着磁解析結果と完全着磁の実験結果の比較を示す。永久磁石表面には其々中央付近に 0.1 T を捕捉している事が確認される。また磁石端部には同様に急峻な磁極が形成され端面効果を示している。

Fig.4 には中央一回着磁解析における 1/2 モデルの解析結果を示している。磁束密度ベクトルが中央付近から長辺方向の端部までの間で極性が反転していることが確認される。

### 4. まとめ

希土類磁石(日立金属製 NMX-S49CH)の解析モデルを作成しバルク磁石を用いた希土類磁石の静磁場着磁を再現した。バルク磁石による静磁場着磁時における磁化の進行を可視化することが出来た。

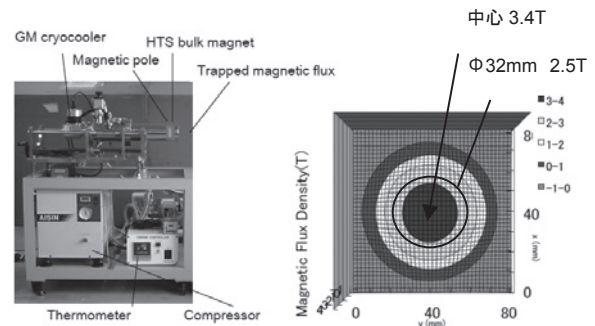


Fig.1 高温超電導バルク磁石磁極装置とその磁極表面の磁場分布

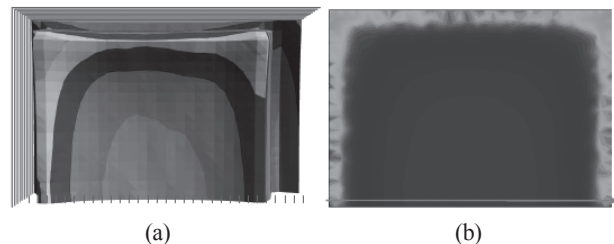


Fig.2 (a)超電導ソレノイド磁石 5T 着磁 (b)完全磁化解析モデル

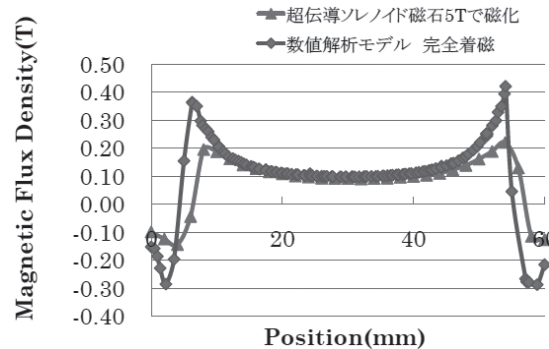


Fig.3 試料中心での残留磁束密度の比較

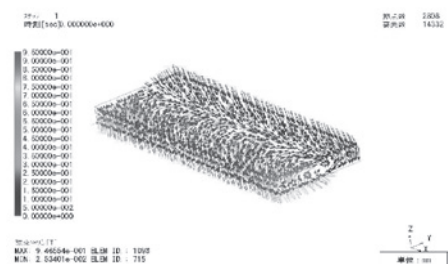


Fig.4 中央一回着磁の解析結果 残留磁束密度ベクトル