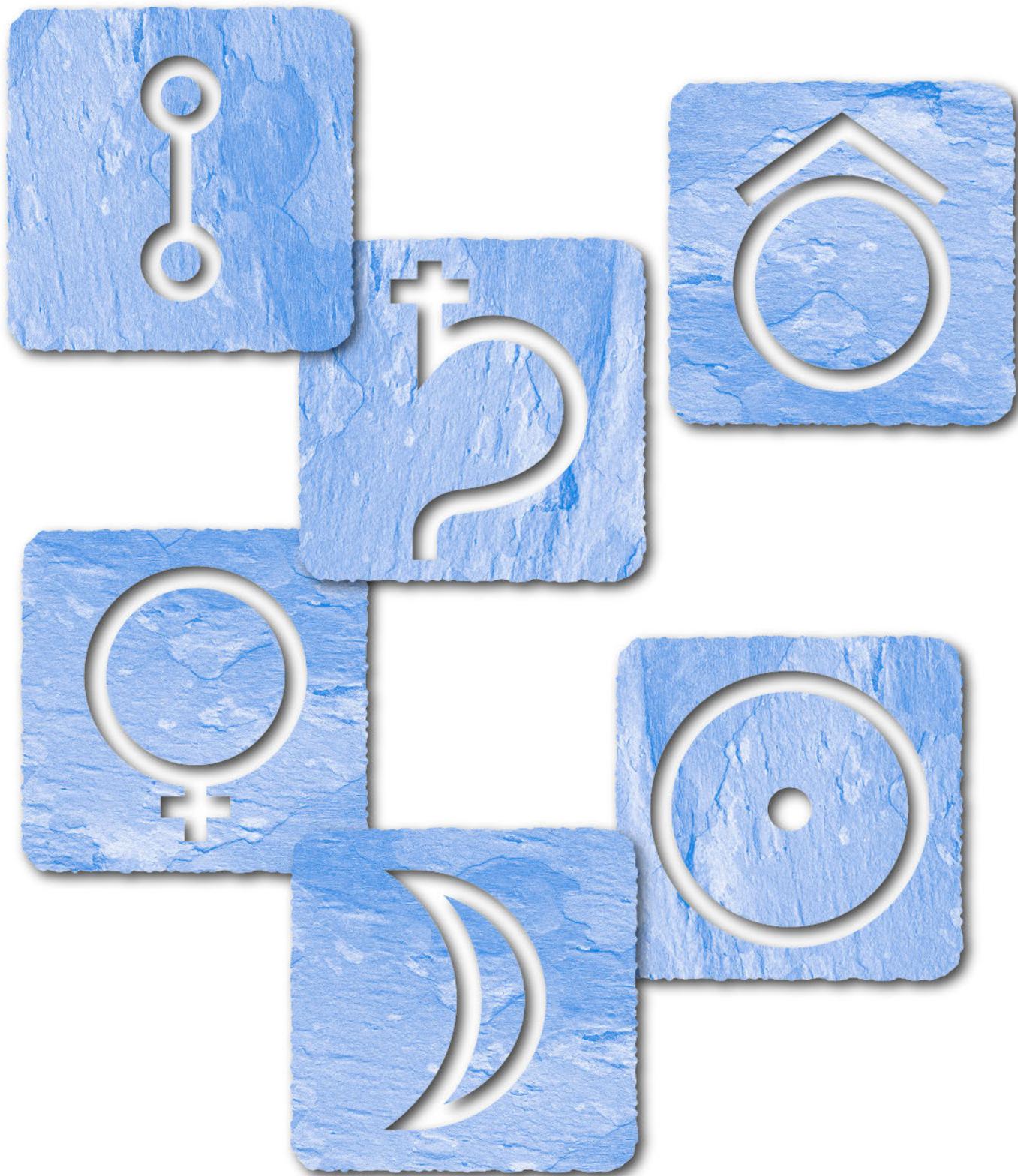


金広山

2022

7



2022 年度「全国鉱山・製錬所現場担当者会議」報告

全体報告

日本鉱業協会 技術部…… (1)

協会会長挨拶

日本鉱業協会会長 納 武士…… (6)

新材料部会講演

水溶液中に水に再可溶性金属塩結晶を高収率で得る革新的な分離方法

……秋田大学大学院理工学研究科 高橋 博…… (8)

★日本鉱業協会の動き …………… (17)

★主 な 出 来 事 …………… (18)

★関係法令情報 …………… (19)

★編集部より

今夏は 6 月中旬頃から全国的な猛暑に見舞われ、関東では僅か 2 週間と短期間の梅雨になりました。

6 月 8 日には東京市ヶ谷に於いて「全国鉱山・製錬所現場担当者会議」が開催されました。参加者は対面・オンライン併せて 1008 名となり、コロナ前の 4 割増の盛況となりました。今後はこのような形式が常態化するのではないのでしょうか。今号では現担会議の全体報告と協会会長挨拶を掲載いたします。同会議後の見学会は中止し見学記はありませんが、特別講演の内容については次号以降に掲載いたします。

(図書室のご案内)

主に資源関係の図書(論文、学術書、法規、統計、定期刊行物等)を過去から継続して幅広く収集、蔵書としており、資源関係者は勿論、多くの方々に閲覧・貸出ししています。尚、閲覧・貸出しは予約制としておりますので、希望される方は事前にご連絡お願い致します。

場 所：東京都千代田区神田錦町 3 丁目 17 番 11 号(榮葉ビル 6 階)

問合せ：(一財)日本鉱業振興会 E-mail: kozan@kogyo-kyokai. gr. jp (担当：早川、富田)

Tel : 03-5280-2341 Fax : 03-5280-7128

2022 年度「全国鉱山・製錬所

現場担当者会議」報告

日本鉱業協会 技術部

1. はじめに

2022 年度 全国鉱山・製錬所現場担当者会議（以下、現場担当者会議）は、日本鉱業協会並びに資源・素材学会の共催、資源地質学会の後援により、6月8日（水）に開催された。現場担当者会議は会員各社の現場担当技術者を中心に技術交流の場として毎年開催されており、今年度が第74回の開催となった。

2019 年度までは対面開催であったが、コロナ禍の影響により2020年度は会場開催中止（書面開催）、2021年度はオンライン開催となった。今年度の現場担当者会議は、2017年度から会場となっている TKP 市ヶ谷カンファレンスセンター（新宿区市谷八幡町）をホスト会場とする初のハイブリッド開催（対面+オンライン（Zoom ウェビナー））とし、懇親会および見学会は中止とした。6月8日（水）の午前、8階大ホールにて、納 武士 日本鉱業協会会長の会長挨拶の後、小林和昭 経済産業省 資源エネルギー庁 資源・燃料部 鉱物資源課長の来賓挨拶、引き続き早稲田大学 理工学術院 創造理工学部 教授/東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻

教授 所千晴氏による特別講演「カーボンニュートラルで加速するサーキュラーエコノミーの現状とそのための分離技術高度化の重要性」が行われた。特別講演の参加者数は、表1に示すように会場118名、オンライン視聴者463名の合計581名（協会関係者除く）で、オンライン開催の昨年度と比較して5割増の過去最多となりテーマへの関心の高さが窺え大好評であった。

2. 特別講演の概要

国連のSDGs採択、第21回国連気候変動枠組条約締約国会議でのパリ協定採択、そしてEUによるサーキュラーエコノミーの提唱がなされた2015年を契機として、世界中で環境問題に対する取り組みが加速している。日本においても2050年までにカーボンニュートラルを目指すという2020年の日本政府の宣言以降、この問題に対する関心が急速に高まっている。人類のWell-beingの向上と、それに大きく関係する経済成長を目指しながら、資源消費や環境負荷をデカップリングさせて下げることは、人類の大きな命題である。



納会長 会長挨拶



小林鉱物資源課長 来賓挨拶



特別講演（早稲田大／東京大 所教授）



特別講演（会場）

表1 特別講演参加者数実績（協会関係者を除く）

2019 実績 (対面開催)	2021 実績 (オンライン開催)			2022 実績 (ハイブリッド開催)		
	会場 参加	オンライン 参加	合計	会場 参加	オンライン 参加	合計
387	—	380	380	118	463	581

(2020 年度は会場開催中止（書面開催）)

かねてより資源枯渇については繰り返し警鐘が鳴らされてきたところであるが、近年の世界的なカーボンニュートラル政策に対しては、金属資源消費はデカップリングどころか現状以上に急速に需要が拡大することを懸念する試算が多数報告されている。特に、カーボンニュートラルに深く関係する再生可能エネルギーデバイス、蓄電池、需要側の省エネルギー型デバイスなどに集中して必要となるリチウム、コバルト、ニッケル、レアアースなどは、クリティカルメタルとして各国の事情に応じた安定供給への取り組みが急務とされる。これらレアメタルのみならず、電気の取り扱いには必ず必要となる銅などのベースメタルについても、需要と供給のバランスの崩れに対する懸念を指摘する報告は多い。

環境負荷低減に対して、現状では温室効果ガス削減に偏重した対策が目立ちがちであるが、そもそもプラネタリーバウンダリーは気候変動だけではないことには大きな注意が必要である。さらに数ある環境負荷低減の概念の中でも、資源消費低減あるいは資源効率の向上だけは、温室効果ガス削減と相補的に達成しづらい。加え

て資源には安定供給という環境負荷低減とは違った重要な概念も存在する。したがって、これらの複雑な概念の中で資源消費と環境負荷低減の双方をどこのポイントでバランスさせるべきかについては、世界情勢を見据えながら常に正しい判断をしなければならず、これが非常に難しい。しかし、その難しさを可能な限り咀嚼して内外にわかりやすく定量的に伝える努力は非常に大切である。

サーキュラーエコノミーは、カーボンニュートラルといった環境負荷低減と資源消費低減とを同時削減するためのビジネスモデルであるが、その本質はメンテナンスやシェア、リペア、リユースといった小ループ型の機能循環であり、大ループ型の元素リサイクル循環促進ではない。素材産業には、その機能を可能な限り長寿命で使用するための性能や仕組みが求められるとともに、その原料に対する最大限の再生材の利用が求められ、その要請が少しずつ強くなると考えられるが、サーキュラーエコノミーの基本的な概念は、それらの活動を再生可能エネルギーの範囲内で実施することであるから、そのこと、すなわち、一連の回収や運搬、分離、再生に要

するエネルギーが現状以下であるか、あるいは再生可能エネルギーの範囲内であることが、資源循環促進の1つの正義になると思われる。

サーキュラーエコノミーの本質は、一番外側のリサイクル循環ループの強化ではないと述べたが、あらゆる素材や製品は内側のリユース等の機能循環ループを経て、いつかは一番外側のリサイクル循環ループに達するので、すべての製品に対して適切なリサイクルプロセスを確立しておくことは環境負荷低減の観点からも非常に重要である。またそのリサイクルプロセスは、可能な限り省エネルギーでなければならない。したがって、省エネルギー型のリサイクルプロセスを確立する努力は、永遠に必要である。

リサイクルでは必ず分離操作を必要とし、さらにそれらは単体分離と相互分離とに大別される。よりエネルギーを要するのは単体分離であり、粒子レベルでは物理的方法によって、原子・分子レベルでは化学的方法によって、それぞれ達成されるのが従来のプロセスであった。一般に、物理的分離技術は省エネルギーであるが分離精度は高くなく、化学的分離の前処理として位置づけられる。一方、化学的分離技術では分離精度は高いがエネルギーも要するので、前処理の物理的分離で可能な限り対象を分離濃縮しておかなければエネルギー的にもコスト的にも見合わない。したがって今後は、物理的分離技術の精度を向上させることや、化学的分離技術の選択性を高めることが、技術革新の方向性である。

現状プロセスでの分離のための外部刺激は、物理的な単体分離ではもっぱら機械的な力が利用されている。それらの分離精度を向上させるためには、分離したい異相境界面だけを選択的に化学的に変質させるのも一案であると考えられ、そのためには、異相境界面に選択性を有する外部刺激との組み合わせが期待される。例えば、マイクロウェーブ、レーザー、電気パルスなどは対象に応じてそれらの目的を達成できる可能性が高い。逆に、これらの組み合わせをう

まく利用すれば、化学的分離の選択性を高めて省エネルギー化できる可能性もある。筆者らは、カーボンニュートラルに深く関係するリチウムイオン電池や、太陽光パネル、マルチマテリアル接着体などに対して、電気パルス刺激を用いた高精度分離技術開発を試みているので、当日の講演ではそれらの例を紹介する予定である。

省エネルギー型のリサイクルプロセス確立には、分離など再生側における技術革新ももちろん重要であるが、製造側の易分離設計に対する積極的な取り組みも求められる。易分解設計の概念は古くからあるが、現状では手解体を想定したボルト本数の低減や向き揃え程度のことしか進んでおらず、むしろ使用時の軽量化やカーボンニュートラルが重視されつつある結果、製品そのものはよりリサイクルしづらい設計が導入される傾向にある。今後は、手解体以上の、より具体的な分離プロセスを想定した易分離設計の導入が期待される。ただ、このような易分離設計が進んでいない背景には、再生側からの種々の情報発信が弱いことも一因であると感じられる。サーキュラーエコノミー等の概念によって、製造側も再生プロセスへの関心が高まっているため、この機会をうまくとらえて、省エネルギー型リサイクルプロセスの技術革新と製造側の連携を進めたいと考えている。

3. 各部門の講演会

6月8日(水)の午後からは、資源、製錬、分析、工務、新素材の5部門に分かれて分科会形式で、初のハイブリッド開催(対面+オンライン(Zoom ウェビナー))により一般講演が行われた。各部会の委員は会場での参加、講演者の一部はリモート講演となった。

各部門でそれぞれの現場におけるこれまでの業務の成果や研究成果、業務の改善などが報告され、熱心な質疑応答が会場参加者を中心に行われた。各部門の一般講演件数は表2のとおりで合計47件となった。各部門の一般講演について、当日または後日、日本鉱業協会賞候補推薦

表2 各部門の一般講演件数

	会場講演	リモート講演	合計
資源部門	9	0	9
製錬部門	7	4	11
分析部門	8	0	8
工務部門	8	3	11
新素材部門	8	0	8
合計	40	7	47



一般講演（新素材部門）



一般講演（座長と講演者）

のための投票が部門ごとに行われた。

また、資源・素材学会から一般講演への若手大学研究者の派遣が2006年度に開始されており、今年度は4名派遣され、派遣された先生方が一般講演から6件（資源部門4、製錬部門1、新素材部門1）を選定し、資源・素材学会2023年度春季大会（2023年3月開催予定）の企画講演に招請された。招請は2019年秋季大会、2022年春季大会に続き3回目となる。

4. まとめ

今年度も各社、各機関それぞれの現場での資源開発、坑廃水処理技術の開発、製錬技術の改善、分析技術の開発、製錬設備の改善、新素材の研究開発等への関心が高く、一般講演参加者数は5部門合計で1008名（会場134名、オンライン視聴者874名）と初の1000人超えの大台を記録し、初のハイブリッド開催となった現場担当者会議は大盛況のうちに終了することができた。2019年度の対面開催、2021年度のオンライ

表3 一般講演参加者数実績（協会関係者を除く）

	2019 実績 (対面開催)	2021 実績 (オンライン開催)			2022 実績 (ハイブリッド開催)		
		会場 参加	オンライン 参加	合計	会場 参加	オンライン 参加	合計
資源	221	14	200	214	36	211	247
製錬	138	6	177	183	24	246	270
分析	129	3	153	156	26	137	163
工務	174	11	189	200	28	216	244
新素材	53	4	102	106	20	64	84
合計	715	38	821	859	134	874	1008

(2020年度は会場開催中止（書面開催）)

ン開催、今年度のハイブリッド開催の部門ごとの参加者数実績は表 3 のとおりで大幅な増加となった。

なお、来年度の全国鉱山・製錬所現場担当者会議は、2023 年 6 月 7 日（水）～9 日（金）に開催することを予定している。4 年ぶりの懇親会と見学会の実施再開を願っている。

以上

2022年度「全国鉱山・製錬所 現場担当者会議」会長挨拶



日本鉄業協会 会長 納 武士

日本鉄業協会 会長の納でございます。2022年度「全国鉱山・製錬所現場担当者会議」の開催にあたりまして、一言ご挨拶申し上げます。

はじめに、本日こうして全国各地からご参加いただきました皆様を、心から歓迎いたします。それとともに、現場における皆様の日頃の努力に対しまして、深く敬意を表したいと思います。

この会議は、1949年に開始されて以来、今回で74回目となる大変歴史のある会議です。現場の第一線で活躍されている技術者や研究者の皆様が、年に1度こうして集まり、日頃の研鑽や研究成果を発表して、お互いの交流を深めることにより、非鉄金属業界全体の技術レベルの向上を図ることを目的としています。

昨年度は、オンライン開催となっておりますが、今回はオンライン・対面を併用した初のハイブリッド方式の開催となり、日本各地の製錬所や工場・研究所などから、1,000名を超える多数の皆様にご参加いただいております。これほど大規模にハイブリッド形式で会議を催すことは当協会として初めての試みとなりますが、事務局では万全の準備をまいりました。私は、その成果に大きな期待を寄せております。

本会議は、一般社団法人 資源・素材学会様との共催で、また資源地質学会様からの後援を頂いており、産学連携の賜物だと感謝申し上げます。

本日は、ご来賓として経済産業省 資源エネルギー庁 資源・燃料部 鉱物資源課 課長の小林和昭様にもお越しいただいております。小林様におかれては、平素より、資源・エネルギー行政のお立場より、非鉄金属業界に対して、一方ならぬお力添えを頂いており、厚く御礼申し上げます。

また、午後の一般講演に先立ち、早稲田大学 理工学術院創造理工学部 環境資源工学科、東京大学大学院 工学系研究科システム創成学専攻 所千晴先生に「カーボンニュートラルで加速するサーキュラーエコノミーの現状とそのための分離技術高度化の重要性」と題した特別講演をお願いしております。

当協会では政府の「2050年カーボンニュートラル」への取組として、「カーボンニュートラル推進委員会」を2021年2月に設置し、非鉄8社の委員を定めて「リサイクル」「省エネ」「LCA（ライフサイクルアセスメント）およびマテリアルフロー分析（MFA）」、この3つのテーマを優先事項と定めて検討を行っております。所先生におかれましては、非鉄金属リサイクル促進技術開発のワーキンググループにご参加いただき、平素よりご指導いただいております。大変ありがたく感謝申

上げます。

本日の特別講演では、まさにサーキュラーエコノミーにつながる省エネルギー型リサイクルプロセスのお話をされるとのことで、大変興味深く感じているところです。

特別講演に引き続き、資源、製錬、分析、工務、新素材の各部会に分かれ、合計 47 件の一般講演を予定しております。COVID-19 対応のため、懇親会や見学会は中止となりますが、非常に充実したプログラムだと考えております。

さて、ここで非鉄金属業界の現況について申し上げたいと思います。

非鉄大手 8 社の 2021 年度決算は、全社で増益となり、うち 5 社では経常利益・純利益で過去最高益となりました。堅調な非鉄金属相場、相対的に円安の為替環境、電子・自動車関連製品の需要回復など外部環境の好転が大きいと考えております。

他方で、2022 年度は、非鉄金属価格の下落、エネルギー価格高騰、金利上昇による実体経済の停滞なども懸念され、対 21 年度比で大きく損益は低下する見通しとなっています。

このように変化が激しい環境の中、中長期の世界情勢を見据えると、脱炭素化や循環型社会といった新しい社会へ向けた変革が求められ、その実現のためには、基礎素材であるベースメタルの継続的な技術改善や研究開発が欠かせません。また、昨今のウクライナ情勢を踏まえますと、我が国の経済安全保障の観点からも、コスト削減や工程改善等による本邦非鉄産業の競争力強化やリサイクルの促進が非常に重要だと考えております。

日頃より現場の最前線にて活躍されている皆様が、本日のプログラムを通して得られた成果を、持ち場・職場に持ち帰られ、現場力が高まることで、非鉄金属業界のみならず社会全体の発展につながると確信しております。皆様にとりまして実り多い会議となりますことを祈念いたしまして、私の開会の挨拶にかえさせていただければと存じます。ありがとうございました。

以 上

水溶液中に水に再可溶性な金属塩結晶を 高収率で得る革新的な分離方法

秋田大学大学院理工学研究科 高橋 博

はじめに

近年、産業のグローバル化が進み、多種の資源を最適なコストで確保することが可能になってきた。しかし、希少資源の可採量が偏在化していることから、調達に係るリスクの存在も無視することはできず、このような資源も、明確な戦略物資と化していることが広く認識されている。したがって、高品位から低品位まで多様な品位を持つ資源を有効に利用できるような技術開発を進め、多様なサプライチェーンの変化への対応が可能になるように図ることはかなり重要となる。

サプライチェーンが途切れそうになる場合の切り札の一つとして、国内需要分の循環再利用が考えられ、使用後の製品や物質から環境負荷の低減を図りつつ再生する技術開発が以前から行われている。この技術により産生される新たな資源は、必ずしも完全に高純度化される必要はなく、特定の産業内で資源が混合物として循環される場合、その費用対効果はかなり大きいと予測される。そのため、多様な混合物からなる有用物質から、その組成比をほぼ保ちながら分離回収を行うことができれば、リサイクルにおける大幅なコストの削減につながるものと期

待される。

このような観点から筆者らは、ボイラー燃焼灰からの有価金属の浸出操作を行う中で、浸出操作後、液相からレアメタルの一部が固相に沈澱する現象を観測した。このメカニズムを明らかにすると、簡便な操作で浸出液中のレアメタルを固相に分離することが可能になると考えられ、そのメカニズムの解明に鋭意努めた。本稿では、浸出操作で得られた知見を基に開発を行った新しい分離法により、液相に存在する希少金属を固相に分離・濃縮を行った結果に関し、実証データを基に紹介を行う。

1. 新技術の特徴と概要

1.1 レアメタル，レアアースの分離精製に関する従来の単位操作

Fig. 1 に資源の分離精製に関する単位操作の一例について記す。一般に、原料である鉱石類を粉砕した後固液二相の不均一系で酸浸出が行われ、液相に金属塩を含む水溶液を得る。その後種々の操作を経た後、目的とする金属類を得るために液-液二相系で溶媒抽出操作が行われ、逆抽出操作を経た後に精製される。このように、純度の高い目的物質を得るためには目的物質が

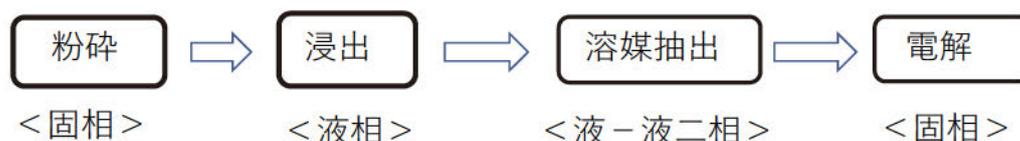


Fig. 1 資源の分離精製に関する一般的な単位操作の一例

存在する相を変えながら、多くの工程を経て分離が行われる。その中で、浸出操作後の液から目的とする物質を分離する工程は、製品製造のコスト、操業の安全性、処理量など様々な観点から検討が行われて種々選択される。

現在行われている主な分離法としては、Fig. 2 に示すような三種類の分離法が用途に応じて採用されていると考えられる。

1) の溶媒抽出法は、油相と水相の二相系から成る分離操作の一つであり、金属間の分離能は使用する抽出剤の選択性により支配される。この操作は、水相から油相に向けて目的物質が物質移動し、この際、物質により水相と油相における分配比が異なることを利用して相互分離が行われる。操作上、水相の pH の制御、さらには油相への抽出操作後に新たな水相への逆抽出操作が必要となるなどの特徴を有する。また、系によっては危険物第四類に該当する物質を多量に使用することから、安全管理の徹底を必要とする。

一方 2) の吸着法は、一般に固液二相の不均一系の操作で行われる場合が多い。この操作は、液相に溶存している吸着質を、固相に存在する選択性を有する機能性物質と接触させることで水相から固相へ物質移動させ、吸着質間の固相と水相間の分配比の違いを利用して相互分離を行う手法である。特定の物質に対して選択性を有する官能基を有する高分子材料などは、一般的な陽イオン、陰イオン交換樹脂として汎用的に利用されている。また、重金属に対して高選択性を有するキレート樹脂なども特定の用途に用いられるものの、吸着材の吸着容量はさほど

多くないことから、処理量が多い場合にはそのコストは大きく跳ね上がる傾向にある。

これに対して 3) の沈澱/晶析法は、分離操作開始時には液相のみの均一相であるものの、冷却あるいは第三の成分を添加することにより固相に目的物質を沈澱/析出させる手法である。晶析法は、溶質の溶液に対する溶解度を操作因子によりコントロールすることで、液相から固相に溶質を相変化させて均一相から固液二相の系を得ることで分離を行う手法である。工業的には比較的簡単に液相から固相への減容化が達成できることから、製塩業界や食品業界から製薬業界における光学分割への応用等、多岐にわたって用いられる分離方法の一つである。しかし、晶析操作後には飽和濃度に達した溶液が残存することから、濃度と残液量によっては蒸発法などによりさらなる回収を行うなどの課題も一部存在している。したがって、比較的エネルギー消費型の分離法であることから、エネルギー消費を抑制し、液相の溶解度をある程度操作することができれば、高効率かつ高収率な分離法の開発につながるものと期待される。

1. 2 新規技術において解決すべき課題と解決方法

上記の現状を踏まえて、レアメタルやレアアース資源のリサイクルに関する技術要件について考えた場合、

- 1) 簡便な手法であること
- 2) エネルギー消費の抑制に努めること
- 3) 低濃度の溶液に対しても適応可能な技術であること

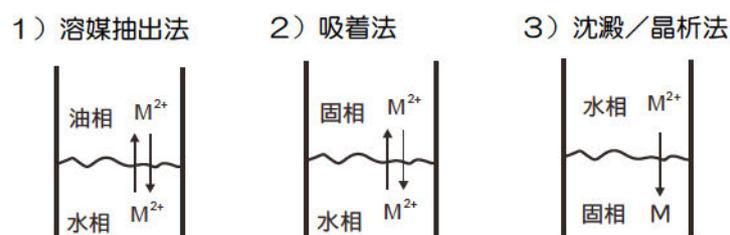


Fig. 2 精製工程でよく用いられる単位操作の一例

- 4) 高収率でかつ扱いやすい化合物での金属塩結晶を得ること
- 5) 複雑な操作を行わない
- 6) 投入資材のリサイクルが可能となる系での操作が可能であること

などの技術要件が考えられ、これらの要件の多くを実現可能な分離法の開発が望まれる。このような観点から筆者は鋭意研究を進めるなかで、簡便な手法により水溶液中に高収率で水に再可溶性金属塩結晶を得る新たな技術の開発に成功した。この手法は、加熱や冷却操作を行わずに沈澱/晶析現象を生じさせることが可能、また、強酸性水溶液であっても中和操作なしでミリグラムオーダーでも晶析させることが可能、さらには汎用の試薬類を金属塩水溶液に添加することで水に再可溶性金属塩結晶を生成することが可能、などの特徴を有することから、従来のリサイクル/分離技術と比べ、有望な分離法の一つであると考えられる。Table 1 に、従来法と本手法に関する特徴について比較をまとめた結果を示す。

1.3 新技術の特徴

今回新しく開発した金属塩の晶析方法は、金属塩が溶解している水溶液に対し硫酸アンモニウムさらにはメタノールを所定量添加するのみで液相中に金属塩を含む固相が析出する特徴を有する。析出する金属の量あるいは飽和濃度の値は硫酸アンモニウムの濃度とメタノールの濃度でコントロールすることができ、加熱や冷却

操作も特に必要とせず、強酸性水溶液下でも中和操作なしに析出を行うことが可能である。

Fig. 3 に本晶析法の操作手順の一例を示す。晶析操作は非常に簡便であり、基本的には、はじめに金属塩を含む水溶液に対して必要量の硫酸アンモニウム試薬を添加し硫酸アンモニウムを溶解させる。この際、液中の硫酸アンモニウム濃度によっては、晶析しやすい金属塩を用いた場合、硫酸アンモニウムを添加した段階で、液相に存在していた金属イオンの一部が金属塩結晶として析出する場合もある。また、固相への析出量を増やすために系にさらにメタノールを添加すると、メタノールの添加量に応じて液相から固相へ金属塩がさらに析出し始め、添加条件をコントロールすることで液相に溶解している金属イオンのほとんどを固相に析出させ、液相の残存率を極めて低く抑制することが可能となる。

Fig. 4 に本操作の一例として、硫酸アンモニウムが 1 mol/L、硫酸銅の濃度が 0.1 mol/L になるように調製した硫酸銅-硫酸アンモニウム水溶液に対し、純度 99 wt% のメタノールを同体積

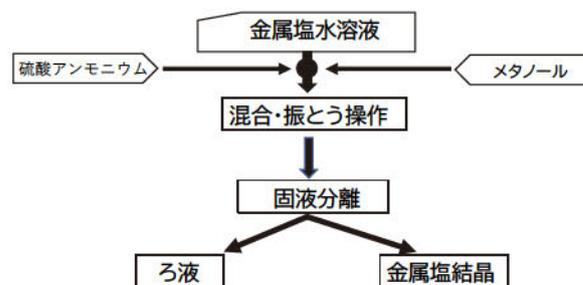


Fig. 3 晶析操作フローの一例

Table1 従来法と新手法の比較

	従来法	新手法
原理	飽和濃度以上の溶質を固相に析出させる。	飽和濃度以上の溶質を固相に析出させる。
操作法	溶液の温度を変化させる。	溶液に硫酸アンモニウムとメタノールを添加するのみ
単位操作	蒸発, 冷却操作	攪拌, 混合操作
特徴	エネルギー多消費型	簡便な操作

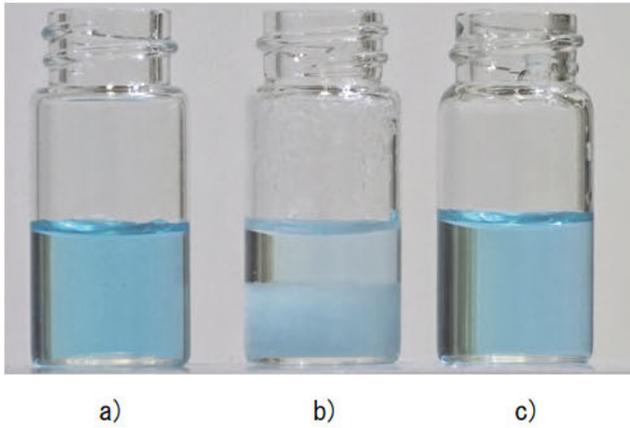


Fig. 4 硫酸銅水溶液中における晶析現象の一例

- A) 0.1 mol/L CuSO_4 + 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 B) a)の溶液に対して、同量のメタノールを添加した結果
 C) 析出した塩に対し蒸留水を添加した結果

添加した場合の晶析現象を追跡した結果を写真で示す。図中の a) は 1 mol/L の硫酸アンモニウム水溶液に 0.1 mol/L になるように硫酸銅を溶解させた金属塩含有水溶液である。この水溶液の 1/2 の量に対し、99 wt% のメタノールを添加して攪拌混合後、2 分程度静置した溶液が図中の b) である。この条件では、混合後徐々に青色の結晶を含む沈殿物が生成すると共に、その一部が容器底部に沈降した。図中の c) の写真は、b) で得た結晶とろ液を分別した後、溶液を減容化した結晶に対して蒸留水を添加した場合の結果である。写真より、生成した結晶に対して蒸留水を添加することにより、結晶が水に対して再溶解し、a) で用いた溶液とほぼ同様な溶液を得た。また、b) で生成した結晶を水に再溶解させる場合、結晶の水に対する溶解性は良好であり、添加後、c) に示すように迅速に水に再溶解する結果を得た。

このように、金属塩が溶解した水溶液に対し、硫酸アンモニウムさらにはメタノールを添加することで、ある種の金属塩は簡単に水相から固相に水に再可溶性な金属塩結晶として得ることが可能であることが明らかとなった。

1. 4 晶析速度に与える金属種類の影響

前節で述べたように、金属塩が溶解している水溶液に硫酸アンモニウム、さらにメタノール

を添加すると、金属の種類によっては液相から固相に結晶を析出する現象が観測され、液相から金属類を簡単に分離することが可能となった。しかし、金属の種類によっては、結晶が生成する速度に違いがあることが様々な金属に対する実験を行う中で明らかとなってきた。ここでは、塩化プラセオジウムと硝酸コバルトを用いて、硫酸アンモニウムならびにメタノールにより金属塩の晶析を行った場合の結果を例に解説を行う。

Fig. 5 a) ~ c) に、塩化プラセオジウムを用いて晶析実験を行った場合の結果の一例として、図上部に塩化プラセオジウムと硫酸アンモニウムを混合した溶液 a), a) 液にメタノールを添加して 30 秒が経過した溶液 b), さらに 10 分が経過した溶液 c) の写真を示す。塩化プラセオジウムを用いた場合、塩化プラセオジウム - 硫酸アンモニウム混合溶液にメタノールを添加すると比較的迅速に結晶が生成し、短時間で系全体が生成した固体で懸濁する様子が分かる。また、晶析操作開始後 10 分ごろには結晶のほとんどが沈降していることが分かる。

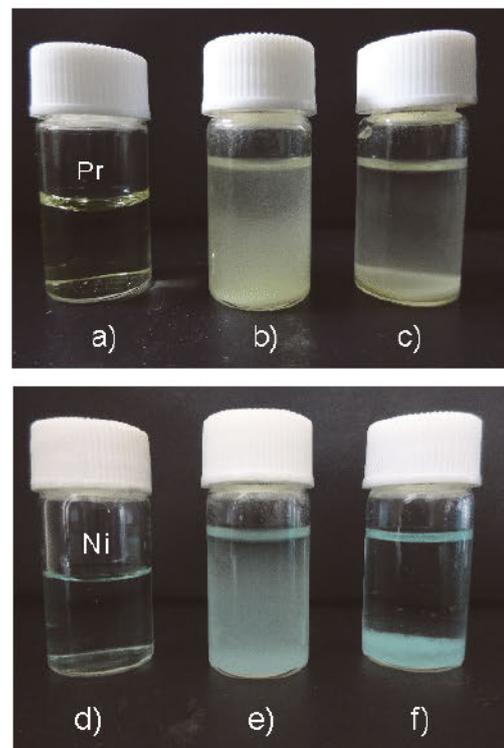


Fig. 5 晶析現象の経時変化の一例

- PrCl_3 : a) 0 min, b) 30 s, c) 10 min
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: d) 0 min, e) 5 min, f) 10 min

これに対し、図下部には硝酸ニッケルを用いて晶析操作を行った場合における結晶成長の経時変化を追跡した写真を示す。d) は硝酸ニッケルと硫酸アンモニウムを混合した溶液、e) は d) の溶液にさらにメタノールを混合してから 5 分経過後の溶液、f) は 10 分が経過した溶液の写真である。メタノールを加えていない d) の溶液では液相のみの均一系であるが、これにメタノールを添加すると金属塩の一部が晶析し始め、固液二相に変化する様子が分かる。塩化プラセオジムの場合の 30 秒後の写真 b) と比較してみると、塩化プラセオジムでは系全体に緑色の結晶が生成して迅速に晶析が進んでいるのに対し、e) の硝酸ニッケルの場合には晶析操作開始後 5 分で、液相がやや濁り始め、少しずつ細かな緑色の結晶が沈降していることが分かる。また、10 分後にはこの条件ではほぼ晶析操作が終了して結晶が沈降していることが分かる。

これらの結果より、プラセオジム、ニッケルとも硫酸アンモニウムとメタノールを用いることで水相に新たな固相が晶析するものの、使用する金属塩の種類によっては結晶の成長速度に多少の差異があることが分かる。これらの結果は、結晶の生成速度に大きな違いがある系においては、速度差による分離も期待できることを示唆している。

2. 種々の金属イオンに関する晶析挙動

硫酸アンモニウムとメタノールを用いると、一部の金属イオンに関しては、金属塩が溶解している水溶液から簡単に水に再可溶性な金属塩結晶を得ることができることを説明したが、これまでの研究の知見から、金属イオンの種類によっては晶析のしやすさが異なることが明らかとなってきた。本章では、金属種により晶析現象が大きく異なる系としてニッケルとバナジウムに関する実験結果を例に紹介を行う。

2. 1 ニッケルイオンに関する晶析挙動

ニッケルイオンの晶析に関する実験結果の一

例として、Fig. 6 に硝酸ニッケル水溶液の濃度が 0.1 mol/L の水溶液に対し硫酸アンモニウムのみを溶解した場合における、液相中の全ニッケル濃度と硫酸アンモニウム濃度の関係を示す。硝酸ニッケルの初濃度が 0.1 mol/L の場合、硫酸アンモニウム濃度を 0.5 mol/L 程度まで増加させても固相にはニッケルを含む塩の結晶は生成せず、系は均一系の状態を保っていた。その後、硫酸アンモニウム濃度が 1 mol/L を超えたあたりから液相中にニッケルを含む金属塩の結晶が析出し始めて液相中のニッケル濃度が低下し、3 mol/L 程度まで増加させると約 95%程度が固相に析出したことが分かる。

Fig. 7 には、ニッケル源として硫酸ニッケルを用い、種々のメタノール水溶液中への溶解度

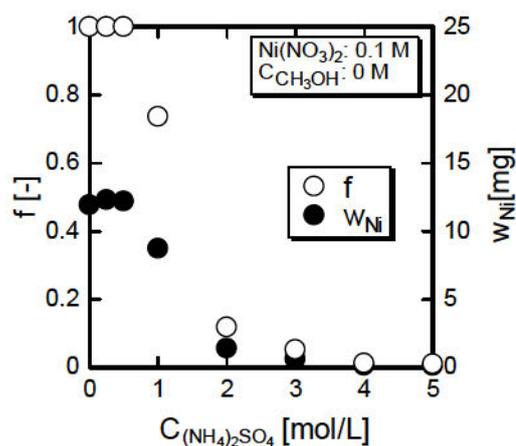


Fig. 6 液相における硝酸ニッケルの濃度を与える硫酸アンモニウム濃度の影響

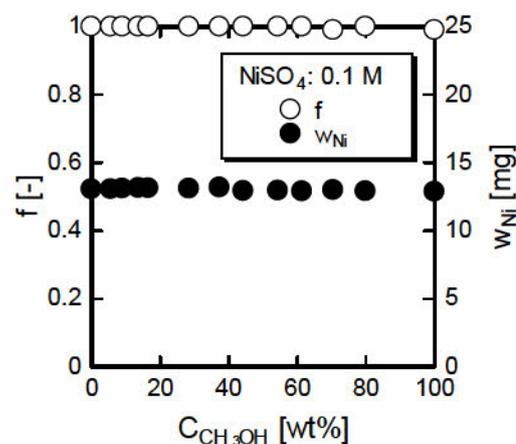


Fig. 7 液相における硫酸ニッケルの濃度を与えるメタノール濃度の影響

を調べた結果の一例を示す。図より、いずれの濃度のメタノール水溶液に対しても硫酸ニッケルは良好に溶解し、本実験条件下における、硫酸アンモニウムを含まないメタノール水溶液では晶析現象を生じないことが分かる。このように、硫酸アンモニウムはニッケルに対して晶析の効果を示したものの、メタノール水溶液を単独で用いる場合には、ニッケルの晶析は進行しない結果を得た。

Fig. 8 に、硫酸ニッケル水溶液に対して所定の濃度の硫酸アンモニウム濃度になるように硫酸アンモニウムを添加した後、さらにメタノールを添加した場合の、液相中に溶解しているニッケルの濃度を示す。図中の○は硫酸アンモニウムを添加しない場合の結果、△は硫酸アンモニウム濃度が 0.25 mol/L における実験結果である。図より、硫酸アンモニウムが液相に存在しない場合 (○) は、本実験条件範囲内におけるいずれのメタノール濃度においてもニッケルは固相に晶析しない結果を得た。一方、0.25 mol/L の硫酸アンモニウムが存在する場合 (△) は、メタノール濃度が 15 wt% を超えたあたりから液相中のニッケルが減少し始め、40 wt% 付近ではそのほとんどが液相から固相に晶析する結果を得た。これらの結果より、メタノール単独ではニッケルの晶析に寄与しないものの、硫酸アンモニウム存在下においてはメタノール添加の効

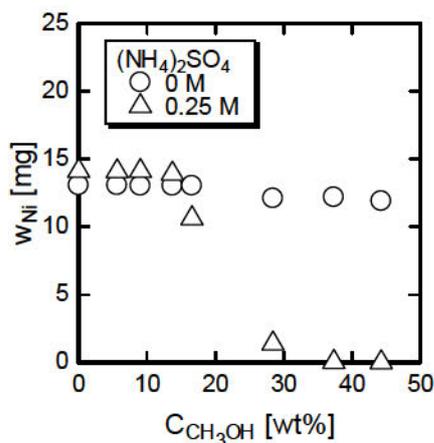


Fig. 8 ニッケルの晶析に及ぼす硫酸アンモニウムとメタノールの相乗効果

果が強く現れ、Fig. 6 において晶析が生じていない低い硫酸アンモニウム濃度においてもニッケルが固相に晶析し始める傾向を示した。

これまでの結果から推察するに、硫酸イオン、アンモニウムイオン、およびメタノールが存在すると一部の金属イオンについては晶析現象が観測されやすくなると考えられることから、次に硫酸アンモニウムを用いずに硫酸ナトリウムを用いて同様の実験を試みた。その結果を Fig. 9 に示す。図より、本実験条件下ではいずれのメタノール濃度においても液相から固相への晶析現象は観測されず、ニッケルイオンは液相に溶解していることが分かる。この結果を Fig. 8 の結果と比較してみると、硫酸アンモニウム存在下においては、メタノール濃度が 15 wt% 程度を超えたあたりから急激にニッケルイオンは液相から固相に向けて晶析し始める傾向を示し、Fig. 9 の硫酸ナトリウムの結果とは大きく異なることが分かる。硫酸アンモニウムは硫酸ナトリウムとは異なり弱塩基性を示し、また、アンモニウム基の解離は溶媒である水の解離と密接に関連していることから、本手法の晶析現象は金属イオンの周りの水和水の状態により大きく影響を受けていると推測される。

2. 2 バナジウムイオンに関する晶析挙動

本稿では、銅、プラセオジウム、ニッケルなど

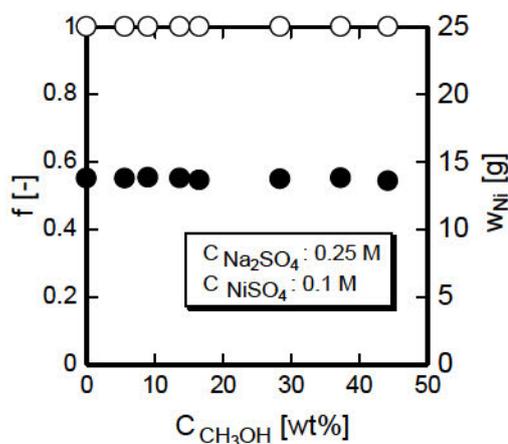


Fig. 9 硫酸ナトリウム存在下におけるニッケルの晶析に及ぼすメタノール濃度の影響

の金属種の晶析挙動についてこれまで解説を行ってきたが、水溶性の金属イオンであれば硫酸アンモニウムとメタノールによりすべて液相から固相に晶析現象を生じるというわけではなく、もちろん同試薬類を用いても晶析が生じにくい金属種も存在する。このように晶析しにくい金属イオンが晶析を生じやすい金属との混合物で得られる場合には、本手法により簡単に固液分離が行えることになる。ここでは、硫酸アンモニウムとメタノールにより晶析現象が生じにくい金属塩の一例として、バナジウムを例にとり紹介する。

Fig. 10 に、バナジウム源を 40 mg 程度含有する硫酸バナジウム水溶液に対し、硫酸アンモニウムを溶解させた場合の、液相中のバナジウム重量を測定した結果を示す。図より、本実験条件範囲内ではバナジウムの晶析現象は観測されていないことが分かる。

また、Fig. 11 に硫酸バナジウムが存在する水溶液に対して所定濃度になるようにメタノールを添加した場合における液相中のバナジウム量の変化を示す。図より、本実験条件範囲内においては、いずれのメタノール濃度においてもバナジウムの晶析は観測されず、メタノール単独によるバナジウムの晶析効果は認められなかった。

Fig. 12 には、硫酸バナジウム水溶液中の硫酸

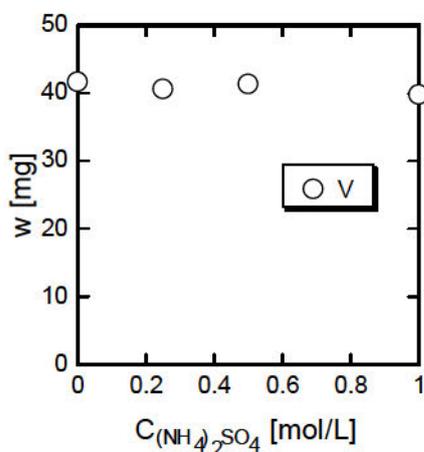


Fig. 10 硫酸バナジウム水溶液中のバナジウム濃度
に及ぼす硫酸アンモニウム濃度の影響

アンモニウム濃度を 0.25 mol/L とし、さらにメタノールを添加した場合の液相中のバナジウム重量とメタノール濃度との関係を示す。実験結果より、本実験条件範囲内では液相中のバナジウム濃度はほとんど変化無く、硫酸アンモニウムとメタノールが存在する条件であってもバナジウムの晶析は生じないことが分かる。

これらの結果を、前述の Fig. 8 に示したニッケルに関する晶析データと比較すると、ニッケルは 15 wt% を超えたあたりから晶析し始めるデータを示しているものの、バナジウムはニッケルが晶析を生じる条件範囲内であっても液相から固相への晶析は観測されないことが分かる。このように、金属種によっては硫酸アンモニウムとメタノールにより晶析を生じない金属種も

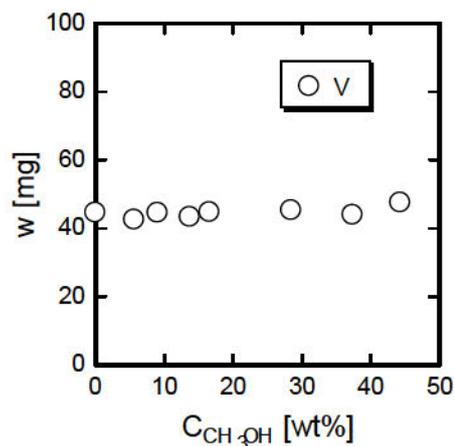


Fig. 11 液相中のバナジウム濃度に及ぼすメタノールの影響

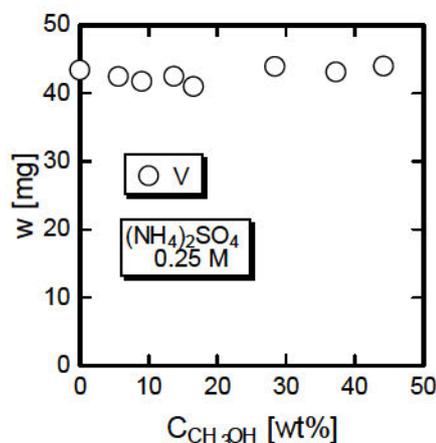


Fig. 12 硫酸アンモニウム存在下におけるバナジウム濃度とメタノール濃度との関係

あることから、分離のターゲットが本分離手法に合致する系があれば、本手法は金属イオン類の相互分離にも応用できると考えられる。

2.3 バナジウム、ニッケル、鉄を含む硫酸酸性水溶液におけるバナジウムイオンの高純度化

これまでの結果より、ニッケルやコバルト等は硫酸アンモニウム、さらにはメタノールを添加すると、金属塩が液相から固相に析出する一方、バナジウムは固相には析出しにくい特徴を有することが明らかとなった。この結果より、バナジウム、ニッケルなどを含む溶液から、バナジウムを液相に残し、固相にニッケルを析出させてバナジウム含有水溶液の粗精製を行うことが可能になると考えられる。そこで、バナジウムを含有する硫酸酸性水溶液からの共存金属塩類の分離を目的として、硫酸アンモニウムとメタノールを用いて粗分離を試みた。

Fig. 13 にバナジウム、ニッケル、マグネシウム、鉄などの硫酸塩類を含む物質を 0.2 mol/L の硫酸水溶液で浸出した際の液相に存在する金属の重量を測定した結果を示す。なお、この試料には硫酸酸性の硫酸アンモニウムが含まれており、電極法により分析を行った結果、浸出液中には硫酸アンモニウム相当に換算すると、約 1 mol/L 含まれていた。図より、バナジウム含有量は比較的高いものの、溶液中にはマグネシウム、ニッケル、鉄なども含まれていることが分かる。

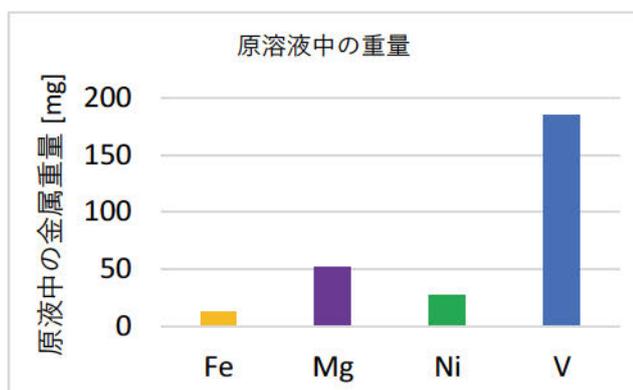


Fig. 13 バナジウムを含有する硫酸酸性水溶液中の主な金属塩の重量

次に、この硫酸浸出液に対し、メタノールを 45 wt% になるように添加し、一部の金属塩類を液相から固相に晶析させることを試みた。実験では、硫酸浸出で得られた硫酸酸性水溶液に対しメタノールを系に添加して一部の金属を液相から固相に析出させ、さらに得られた液相と固相をろ過により分離を行い、得られた両相における金属塩の重量を原子吸光法にて測定を行った。

Fig. 14 には得られた液相中に存在するバナジウム、ニッケル、マグネシウムおよび鉄に関して分析を行った結果について示す。図より、メタノールを添加しても大部分のバナジウムは液相中に溶解しているものの、ニッケル、マグネシウム、鉄などは液相中の濃度がかなり低くなっていることが分かる。これらの金属塩類の液相からの減少分は、固相に存在しているものと推測される。

Fig. 15 は得られた沈澱を水に再溶解し、含有する金属塩類の重量を測定した結果である。図より、固相中にはニッケル、鉄、マグネシウム等に関し、液相からの減少量にほぼ対応した量が固相中に存在していることが分かる。これらの結果より、バナジウム、ニッケル、マグネシウム、鉄などを含む硫酸酸性水溶液から、中和操作などを行わずに単にメタノールを所定量添加するのみでバナジウムの粗精製が達成されることが分かる。



Fig. 14 メタノール添加後に得られる液相中の金属塩濃度

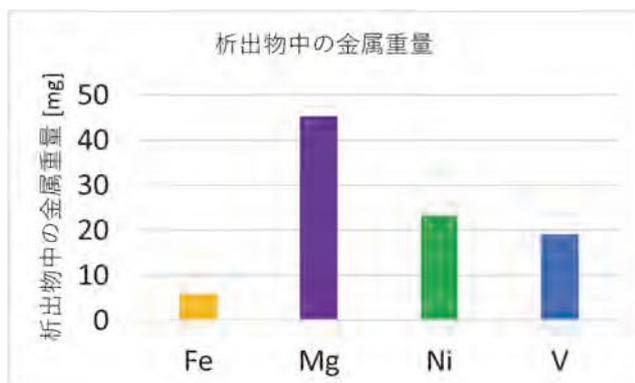


Fig. 15 析出した固相中の各金属の重量

一方、粗精製を終えた残液中にはメタノールと硫酸アンモニウム水溶液が残存するが、これらは 50℃前後での減圧蒸留、さらには蒸発操作等の簡単な単位操作の組み合わせにより回収が可能であると考えられる。

3. おわりに

水溶液中に水に再可溶が可能な金属塩結晶を高収率で得る方法という、一見矛盾していそうなタイトルにて種々の現象を説明してきたが、難解そうなタイトルにしては、実操作は簡単であり、硫酸アンモニウムとメタノールを添加す

るのみで金属塩類の溶解度をコントロールすることが可能になる。

このような観点から筆者は様々な金属塩類に関して現在も晶析現象の追跡を行っているところではあるが、データの蓄積はまだまだ不十分であるという認識でいる。今回ご紹介した系は、筆者らの研究データの一部であるが、今後非鉄金属系類の分離操作においても、非常にマッチしやすい分離系にめぐり合う可能性も高いと期待したい。

謝辞

末筆ながら、今回ご紹介した実験の一部は、文部科学省科研費 課題番号 21K04745 のご援助を得て行われました。また、あわせてこの度多くの方々にご紹介する機会を与えてくださいました日本鉱業協会幹事の皆様方に感謝ならびに御礼申し上げます。

参考文献

- 高橋博, 化学装置, vol. 63, p. 37-42 (2021)
- 高橋博, 金属塩の分離方法, 特開 2021-037438, 2021-03-11

日本鉱業協会の動き（6月）

日	総務部・企画調査部 鉛亜鉛需要開発センター	技術部・環境保安部
1日	・経済産業統計協会 理事会	・製造業安全対策官民協議会（オンライン）
2日	・一木会 ・月例懇談会 ・日本銅センター総会・理事会 ・経団連 経済安全保障シンポジウム（オンライン）	
3日	・一金会（ハイブリッド）	・環境対策推進財団 理事会（オンライン）
6日		・製造業安全対策官民協議会 全体WG（オンライン）
7日	・JX金属戦略技研1周年記念シンポジウム（ハイブリッド）	
8日	・ダイカスト用亜鉛合金委員会	・全国鉱山・製錬所現場担当者会議（ハイブリッド）
9日	・鉱業税制検討PT ・二木会	
10日	・「鉱山」編集委員会 ・日本租税研究協会 地球環境問題研究会（オンライン）	
14日		・JMEC 評議員会（オンライン）
15日	・日本メタル経済研究所 理事会・総会	・資源環境コンソーシアム第11回総会 ・全国火薬類保安協会 総会（オンライン）
16日		・第1回鉱山保安推進協議会表彰実行委員会
17日	・理事会（ハイブリッド） ・八社総務部長会 ・日本鉱業振興会 臨時理事会	・製造業安全対策官民協議会 本会合（オンライン） ・中環審 地球環境部会 気候変動影響評価等小委員会 ・経団連 廃棄物・リサイクル部会（オンライン）
20日		・国土強靱化と災害レジリエンス関連施策（オンライン）
21日	・鉛亜鉛需要開発センター運営委員会（オンライン） ・資源環境センター評議員会（オンライン）	・省エネ部会・電気委員会合同会議
22日	・経団連 地方・業種団体情報連絡会（オンライン）	・JOGMEC 金属資源の生産技術に関する基礎研究委員会 ・中環審 大気・騒音振動部会（オンライン）
23日		・スラグ委員会 ・産業廃棄物処理事業振興財団 評議員会（オンライン）
27日	・鉱業政策懇談会	・環境対策推進財団 理事会（オンライン） ・地熱研究会（ハイブリッド）
28日	・二八会（ハイブリッド）	
29日	・特許委員会	
30日	・地金統計部会（オンライン）	・JOGMEC 坑廃水処理の高度化技術調査事業委員会

【協会・業界関係事項】

[1日] 三菱マテリアルは「車載用小型端子向け銅合金『MSP®5』の開発と量産実用化」の件で、2021年度の一般社団法人日本伸銅協会技術賞を受賞したと発表した。

今回の表彰では、2015年に開発した独自の銅合金「MSP®5」が伸銅品の需要拡大に貢献した新たな技術であることが認められた。

[6日] 出光興産とINPEX、三井石油開発は、秋田県湯沢市で地熱発電所「かたつむり山発電所」の建設を決定したと発表した。

出力は14,990kWで、一般家庭およそ28,000世帯分の1年間の電力をまかなうことができ、2027年3月の運転開始を予定している。

[6日] レノバ、大和エネルギー・インフラ、三菱マテリアルの3社は、北海道函館市恵山地域において将来の地熱発電所開発を目指し、2022年度の地熱資源量調査を開始したと発表した。

2022年度の調査内容は、大口径調査井掘削調査(坑井掘削と付帯工事)で、調査期間は2022年4月～2023年2月の予定。この調査はJOGMECの「令和4年度地熱発電の資源量調査事業費助成金交付事業」に採択されている。

[8日] JX金属の関係会社であるTANIOBIS GmbHは、車載用リチウムイオン電池(LiB)に使用される材料の回収及び再利用に関する共同研究開発を目的としたコンソーシアム“HVBatCycle”へ参画することを決定したと発表した。

[13日] 東京電力リニューアブルパワーと三井石油開発は、関東エリアにおける新たな熱回収技術を適用した地熱発電事業を共同で検討することに合意したと発表した。今後、数年かけて調査対象候補地域を選定し、早ければ2025年の調査着手、その後の商業化を目指す。

今回取り組む地熱発電事業は、地下から熱水や蒸気を直接的に取り出して発電を行う従来型地熱発電とは異なり、地下の高温岩体層に井戸のループを形成し、地上から水などを循環させることで、地下の熱のみを回収して発電を行う計画である。

[15日] 電源開発は、宮城県大崎市高日向山地域において、将来の地熱発電開発を目指し、大口径調査井掘削調査を開始したと発表した。

高日向山地域は、設備更新工事を進めている鬼首

地熱発電所に隣接する地点にあり、2019年から2021年に小口径調査井を掘削し、地熱資源の賦存を調査した結果、当該地域の有望性が確認されたことから、2022年度より次のステージである大口径調査井を掘削する調査を開始し、地熱資源量を確認する。

[17日] 石原産業は、TCFD(気候関連財務情報開示タスクフォース)の提言への賛同を表明したと発表した。

[29日] JX金属は、脱炭素及び循環型社会の実現に向けた取り組みの一環として、「トランジション・リンク・ローン・フレームワーク」を策定したと発表した。

[29日] 日鉄鉱業は、サステナビリティ課題への取り組みを明確にし、持続的な事業活動と中長期的な企業価値の向上を図ることを目的として、取締役会において「サステナビリティ基本方針」の制定と、その実現に向けた「マテリアリティ(重要課題)」の特定について決議したと発表した。

[30日] JX金属は、脱炭素及び循環型社会の実現に向けた取り組みの一環として、常陽銀行との間で、同社が策定したトランジション・リンク・ローン・フレームワークに基づいたトランジション・リンク・ローン(TLL)の契約を締結したと発表した。本件は国内非鉄業界におけるTLLの第一号案件であり、半導体用スパッタリングターゲットの新たな生産拠点として茨城県日立市において建設を進める日立北新工場における環境対応費用に活用される予定。

【海外関係事項：業界】

[6日] LME(ロンドン金属取引所)の親会社である香港取引所は、3月に起きたニッケル取引混乱をめぐり、米ヘッジファンドのElliott Associatesが英国の高等裁判所でLMEを提訴したことを発表した。さらに翌6月7日、米投資会社のJane Street Global Tradingが同様の理由によりLMEを提訴したことを発表した。

[7日] Antofagasta(英)は、チリ中部のコキンボ州で操業するLos Pelambres銅鉱山において、スラリー状の精鉱を運搬するパイプラインで漏出事故が発生し、出荷を停止したことを発表した。その後、この事故に伴い地域住民の抗議活動が行われたことから復旧作業が遅れたが、住民との合意を経て6月27日に出荷を再開したことを発表した。

[9日] Vale (ブラジル) は、加ケベック州で進めている硫酸ニッケルプロジェクトの予備事業化調査 (プレF/S) が完了したことを発表した。

[11日] 中国五鉱集団 (China Minmetals Group) 子会社のMMG (豪) は、ペルー南部アプリアマク州で操業する Las Bambas 銅鉱山について、地域住民が30日間抗議活動を中断し協議を行うことに合意したため、操業を再開した。

[14日] 豪レアアース生産会社の Lynas Rare Earths は、米テキサス州での商業用重希土類分離施設の建設に関して、子会社 Lynas USA が米国防総省から建設費用全額となる1.2億米ドルの出資を受ける契約を締結したことを発表した。

[15日] Anglo American (英) は、チリ中部のバルパライソ州で操業する Los Bronces 銅鉱山において、2030年までに淡水の使用を停止することを発表した。海水の淡水化と排水の再利用により実現している。

[22日] CODELCO (チリ) の労働組合は、Ventanas 銅製錬所 (チリ) の閉鎖に抗議するため、全国的な

ストライキを開始した。会社側との協議の結果、翌6月23日にストライキの終了に合意した。

[22日] カナダのバッテリー原料会社である Electra Battery Materials は、加ケベック州ベカクール工業団地にコバルト製錬所を建設するため、同州政府との協議を開始したことを発表した。

[24日] サウジアラビア政府は、Khnaiguiyah 亜鉛・銅鉱床の探鉱権について、国内外の8社が入札の参加資格を得たことをロンドンでの投資家向け説明会で発表した。

【海外関係事項】

[9日] 国連総会で国連安全保障理事会の非常任理事国を決める選挙が行われ、日本、スイス、マルタ、エクアドル、モザンビークが、いずれも当選に必要な3分の2以上の票を得て選出された。

[30日] ジョンズ・ホプキンス大学の発表によると、COVID-19による死者数は633万人を超えた。これまでに世界で5億4,637万人以上の感染が確認されている。

関係法令情報 (官報)

【省令】

[3日] 毒物及び劇物取締法施行規則の一部を改正する省令

(厚生労働九二)

以上

(鉱物標本の展示 ご案内)

一般財団法人 日本鉱業振興会では、貴重な国内の代表的な金属鉱山の鉱物標本を、榮葉ビル6階展示コーナー（神田錦町）及び科学技術館4階“Metal Factory”に展示し、広く一般に鉱物についての知識の普及に努めています。

鉱物の知識・性状や歴史を知るうえで、非常に有益なものです。是非、御覧になり参考にして下さい。

問合せ：(一財) 日本鉱業振興会 E-mail kozan@kogyo-kyokai.gr.jp
Tel 03-5280-2341 Fax 03-5280-7128



鉱 山

第75巻第5号（通巻第803号）

発行 令和4年7月25日
発行所 (一財) 日本鉱業振興会
〒101-0054

東京都千代田区神田錦町3丁目17番地11
榮葉ビル8階

電話 03-5280-2341

FAX 03-5280-7128

発行人 鈴木 信行

編集人 茂住 洋史

印刷所 日本印刷(株)