高勾配磁気分離法による染料分子回収法の開発

劉 成 珍^{*1}, 武田 真一^{*1†}, 田里伊佐雄^{*1}, 西嶋 茂宏^{*2}, 中平 敦^{*3}^{*1} 岡山大学工学部 岡山市津島中 3-1-1 (†E-mail:stakeda@cc.okayama-u.ac.jp)^{*2} 大阪大学大学院工学研究科 吹田市山田丘 2-1^{*3} 京都工芸繊維大学工学学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

(2002 年 11 月 22 日受理)

Development of Recovery Process of Organic Dyes using by
High Gradient Magnetic SeparationSung-Jin YU, ^{*1} Shin-ichi TAKEDA, ^{*1} Isao TARI, ^{*1}
Shigehiro NISHIJIMA ^{*2} and Atsushi NAKAHIRA ^{*3}^{*1} Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-Naka, Okayama 700-8530^{*2} Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871^{*3} Faculty of Engineering, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki-Gosyokaidou-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585

(Received November 22, 2002)

Synopsis: The recovery of organic dye molecules from aqueous solution was accomplished using a magnetic colloid seeding process under high-gradient magnetic separation. The recovery fraction of the dye molecule using prepared magnetic colloid was found to be much higher than that using magnetite particles. It was found that the recovery fraction of the dye molecule was dependent on the adsorption capacity of the dye molecule. We also confirmed that, among the dyes with various kinds of molecular structures and functional groups, the dye molecules having the azo group could adsorb more easily onto the colloid particles than the dye without the azo group.

Keywords: HGMS, dye molecule, recovery, adsorption, azo dye

1. はじめに

近年, 超伝導技術と低温発生技術のめざましい進歩により無冷媒でしかも操作性と経済性に優れた冷凍機冷却型小型超伝導マグネットを利用できる時代となってきた。そのおかげで容易に強磁場を利用し

て磁気分離へ応用することが可能となった¹⁾。

従来の磁気分離法は分離対象が主に強い磁性を持っている物質に限られていたため, その適用範囲もさほど大きく広がっていかなかった。しかし, 超伝導磁石の利用が容易な時代を迎え, 強磁場での磁気分離が非常に容易となってきたため, 非磁性や弱磁性の物質に強い磁気力を作用させることでそのような物質を磁気分離の対象として処理することが可能となってきた。そこで著者らは分離対象物質の性状に合わせて磁性を付与する新しい手法の開発が今後ますます重要になってくると考え²⁾, 新手法の開発

† 現在 大阪大学大学院工学研究科

〒565-087 吹田市山田丘 2-1

(E-mail: stakeda@nucl.eng.osaka-u.ac.jp)

を試みることにした。

一般に磁性を持ってない物質に磁性を付与する手法のことを担磁法というが³⁾、この手法は以前より様々な方法で行われてきた。その基本形式は武田によりまとめられ数種の基本型に分類されている³⁾。その中でも、磁性酸化鉄を析出させる共沈型担磁法は適用範囲が広いことから、この手法を基本にして染料分子を回収できる方法の開発を試みることにした。染料は世界生産量の15%が適切な処理もなされずに環境中に流出され、その量は一日150トンにも達すると言われている⁴⁾。現在、排水処理分野で利用されている処理技術としては濾過法、凝集沈殿法、微生物分解法などが挙げられる。しかし、これら技術では長い処理時間を必要としたり、凝集剤の使用による2次汚染の可能性が懸念されるなどの欠点を有している。さらに今後強化される環境基準を満たすためには今までの技術では経済的な負担が大きくなるため従来の排水処理技術に代わる新しい処理技術の出現が望まれている。高勾配磁気分離法は上述した技術と比べ、処理速度が速く、凝集剤などを使わないので環境にやさしく、安価で大量の処理が可能であることから将来の環境循環技術として期待されている。

したがって磁気分離法で染料回収の可能性が見い出されれば、新たな排水処理技術としてその波及効果は非常に大きいものと期待される。実際の染料排水に含まれることが多いアゾ系染料を用いた磁気分離実験の結果、新たに開発したコロイド化学的担磁法を用いることで、染料の回収の可能性が確認できたので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置及び染料試料

今回の染料の回収実験に用いた超伝導磁石(Japan Magnet Technology, Inc.)はソレノイド型のものでその全体模式図をFig.1に示す。用いた磁石は外形が $\phi 680\text{ mm} \times \text{H}460\text{ mm}$ 、常温ボア径が100 mmのものでGM冷凍機で4 Kに冷却しながら磁場を発生させて磁気分離実験を行なった。分離用カラムは内径 $\phi 40\text{ mm}$ 、長さ600 mmのポリエチレン製の円筒管を用いた。円筒管中には直径 $27\text{ }\mu\text{m}$ のスチールウールを5 g詰めて磁気フィルターとした。また、今回の回収実験に用いた磁場強度は2 Tであった。回収の対象として用いた染料試料は、全て東京化成工業株式会

Fig. 1 Schematic of the high-gradient magnetic separator.

ら購入したものを、そのまま溶解させて実験に供した。用いた染料の種類や構造はTable 1に示す。

2.2 担磁用磁性コロイドの合成

磁性コロイド溶液は $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の FeSO_4 に所定量の $5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KOH}$ を添加して、まず $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を生成させた。その後、室温($25 \pm 3^\circ\text{C}$)で30分間空気酸化させて磁性酸化鉄コロイドを合成し吸着および回収実験に供した。また、比較のために市販のマグネタイト粒子(戸田工業株式会社)も用いて同様の実験を行なった。用いた磁性コロイドは凍結乾燥後、マグネタイト粒子はそのままの状態それぞれB.E.T法、XRD法、磁化測定法により粒子特性を調べた。

2.3 コロイド化学的担磁法

染料分子を回収するには磁性を付与する必要がある。そのため2.2節で述べた市販マグネタイト粒子及び磁性コロイド溶液を用いた。このようにあらかじめ磁性コロイドを生成させ、それを用いて染料に磁性を付与する方法をここではコロイド化学的担磁法と呼ぶことにする。一般にコロイドはマグネタイト粒子よりも小さいので大きい比表面積を有し、また強い接着力を有していることが知られている⁵⁾。そこで種々の量の磁性コロイドを添加することで担磁操作を行なうことにした。具体的には $1.0 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と濃度を一定に調整した染料溶液 100 cm^3 を 140 cm^3 ポリスチレン容器に入れ種々の濃度にあらかじめ調整した磁性酸化鉄コロイド溶液あるいはマグネタイト粒子と混合した。コロイド溶液を添加するときはマグネタイトのときと比較できるように

Table 1 Properties of dye molecules and structure in the experiment.

Class	Name	Molecular formula	λ (nm)	Class	Name	Molecular formula	λ (nm)
A	Amaranth		520	E	Methylene Blue		664
B	Orange II		485	F	Crystal Violet		589
C	Bismarck Brown		460	G	Safranin T		510
D	Orange I		475				

コロイド溶液中に含まれているコロイド粒子の重量とマグネタイト粒子のそれが同じになるように添加した。酸化鉄コロイドとマグネタイト粒子を添加した後2分間攪拌を行ない、ひきつづき回収操作を行った。ここで攪拌時間を2分に決めた理由は磁気分離法は処理時間が短いことが特徴であるため、短時間でどの程度 of 分離能を達成できるかを確認するためである。また、以上のすべての操作は室温(25±3℃)で行なった。

2.4 吸着/回収実験

合成した磁性コロイドと市販のマグネタイト粒子の染料回収能を調べるため染料回収実験を行った。また、合成コロイド粒子と市販マグネタイト粒子の回収能がその粒子の吸着によるものかを調べるため染料の吸着実験も共に行なった。まず、吸着実験は染料を溶かした水溶液 100 cm³ に合成したコロイド粒子およびマグネタイト粒子を所定量添加し、2分間攪拌した。その後、粒子を添加した溶液が入っている容器を0.7 Tの永久磁石の上に乗せ、染料分子を吸着した粒子を強制沈殿させ、上澄み液を取り出して、Table1に示した吸収波長で吸光度(UV-240,

Shimazu, Ltd, Japan)を測定し、下式から吸着率を求めた。

$$\left(\begin{array}{c} \text{Recovery efficiency} \\ \text{or adsorption (\%)} \end{array} \right) = \left(1 - \frac{Ads_{fin}}{Ads_{ini}} \right) \times 100$$

ここで、 Ads_{fin} は 回収/吸着実験後の染料濃度
 Ads_{ini} は染料の初期濃度である。

また、回収実験も上述の方法で各々の合成コロイドとマグネタイト粒子を染料溶液に添加し、その懸濁液を実際に超伝導磁石を用いて回収実験を行った。超伝導磁石は、垂直に設置し、懸濁液 100 cm³ を分離用カラムに磁石上部から流し、カラムの下に排出された溶液を受けて採取した。染料分子を吸着しているコロイドやマグネタイト粒子は分離カラム中のフィルターを通過する際に磁気力が働いて回収される。染料分子を吸着した粒子の分離実験が終わった後、得られた溶液は吸着実験と同じように吸光度の測定を行うことで回収率を求めた。また、染料の吸着率と回収率の間の相互関係を調べた。また、染料回収に及ぼす溶液 pH の影響あるいは様々な染料に対しても回収の可能性を検討した。

Fig. 2 Magnetization curves of different magnetic particles used in the experiment.

(1) Prepared iron oxide colloid particle (2) Available magnetite particle

3. 実験結果

3.1 担磁粒子の特性

染料の回収に用いた酸化鉄コロイド粒子と市販マグネタイトの比表面積, 粒子径, 飽和磁化を測定した。得られたコロイド粒子の場合は比表面積 $31.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, メジアン径 19 nm , 飽和磁化 $23 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。一方, マグネタイト粒子はコロイド粒子より小さい比表面積で $4.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ を有した。しかし, メジアン径は 300 nm でありコロイド粒子より大きく, 飽和磁化も $80 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 程度でコロイド粒子よりも強かった。また, XRD による分析の結果, 用いた市販のマグネタイトはマグネタイトに対応するピークを示したが合成したコロイド粒子の場合はマグネタイトとヘマタイトの両者のピークが確認できた。さらに, コロイド粒子とマグネタイト粒子の磁化測定を行ったのでその結果の飽和磁化曲線を Fig. 2 の(1)と(2)に示す。Fig. 2 の(1)には酸化鉄コロイド粒子の磁化曲線を, Fig. 2 の(2)にはマグネタイト粒子のそれを示した。サンプルの磁化測定は最大 20 kOe で行なった。酸化鉄コロイド粒子の場合は非常に弱い磁化を示し, その粒子が飽和される磁場強度はおよそ 12 kOe であった。一方, マグネタイトの場合はコロイド粒子と比べ強い磁化を示し, 飽和される磁場強度も 5 kOe 程度で粒子の磁化が飽和になった。しかし, 両者の粒子に対して残留磁化は観測されなかった。

3.2 染料の吸着

合成した酸化鉄コロイド粒子と市販マグネタイト粒子を用いてオレンジⅡの吸着実験を行なった。Fig. 3 には酸化鉄コロイドとマグネタイト粒子を用いオレンジⅡ分子の吸着実験の結果を示した。Fig. 3 から明らかなように酸化鉄コロイドとマグネタイト粒子へのオレンジⅡの吸着率は共にその添加量が増大するに従って上昇した。マグネタイト粒子表面へのオレンジⅡの吸着率は酸化鉄コロイドを用いた場合のそれよりもかなり低かった。酸化鉄コロイドの場合, 少ない添加量でも吸着率が急に増大し, 添加量が $0.1 \text{ g}/100\text{cm}^3$ で吸着率が 94% まで上昇した。そのあと添加量を増やしても吸着率は変化しなかった。

一方, マグネタイト粒子を用いた場合は, 添加量の増大と共に吸着率は徐々に増加し添加量およそ $4.0 \text{ g}/100\text{cm}^3$ になってはじめて吸着率が 90% に達した。従って, 酸化鉄コロイドはオレンジⅡ分子を効率よく吸着することが分かった。

3.3 染料の回収

オレンジⅡの吸着実験より合成した酸化鉄コロイド粒子がマグネタイト粒子より高い吸着能力を持つことが分かった。そこで, これら粒子を用い染料の回収実験を行い, その結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は吸着剤として用いた粒子の添加量によるオレンジⅡ分子の回収率の変化を示した。酸化鉄コロイド粒子に吸着されたオレンジⅡのほとんどは超伝導磁石を通過する際, 回収されることが分かった。酸化鉄

Fig.3 Adsorption fraction of orange II as a function of the added amount of magnetic seeding material.

Fig.4 Recovery fraction of orange II from aqueous solution using by colloid and magnetite particle.

Fig.5 The relationship between recovery and adsorption fraction.

Fig.6 Recovery of orange II molecule as a function of colloid pH under 2 T.

コロイド粒子の場合、コロイド粒子の添加量が増加するとオレンジII分子の回収率も向上した。一方、マグネタイト粒子は添加量 0.1 g/100cm³では8%だけしかオレンジII分子が回収されず、マグネタイト粒子は酸化鉄コロイド粒子に比べ非常に低い回収率を示した。したがって、さらに多くのオレンジII分子を回収するためには大量のマグネタイト粒子をオレンジII溶液に加えなければならないことが分かった。そこでマグネタイト粒子の添加量を増加させてみると、溶液中からオレンジII分子を91%回収するためにはおよそ 5.5 g/100cm³のマグネタイト粒子

を添加する必要があることが分かった。以上の結果より、大量の染料排水の処理を行なうためには大量のマグネタイト粒子が必要であると言える。

3.4 吸着率と回収率の関係

Fig. 3, 4の吸着実験の結果と回収実験の結果より両者の挙動が類似していたので両者の相関性を調べてみた。その結果を Fig. 5 に示す。縦軸に回収率、横軸に吸着率を示す。●は酸化鉄コロイドのデータ、○はマグネタイト粒子のデータを示している。Fig. 5から明らかのようにほぼどの吸着率でも回収率との良好な相関性が見られた。このことから、今回の磁

Fig.7 Recovery of various dye molecules using iron oxide colloid under 2 T.

も回収率は30%を示したが、高い pH あるいは pH 調整を行っていないときは $0.4 \text{ g}/100\text{cm}^3$ の時で96%程度の回収率を示した。pH 調整を行っていないときの pH はおよそ6.5であったのでこれらの結果より pH が3に近づいたときのみ回収率が低下することが分かった。

次に本手法の磁気分離に対する凡用性の可能性を検討するため、合成した酸化鉄コロイド溶液を用いて様々な分子構造を有している染料分子に対して回収実験を行なった。様々な染料溶液は濃度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整し、添加したコロイド粒子の濃度は $0.14 \text{ g}/100\text{cm}^3$ とした。全ての実験条件はオレンジⅡを用いて実験したときのそれと同じ条件に統一した。オレンジⅡを含めて7種類の染料の回収結果をFig. 7に示した。その結果、染料分子の種類により回収率は異なったが、ほとんどの染料分子が合成した酸化鉄コロイド粒子により回収されることが分かった。とくに、染料分子構造にアゾ基を有して

いる染料に対しては高い回収率を示すことが分かった。染料により回収結果が異なることは染料分子の官能基や官能基の位置よるためと推察される。この回収実験から合成した酸化鉄コロイド溶液は様々な染料排水の処理に対して有効であることが示唆された。

4. 結 論

容易に強磁場を利用することができるようになったおかげで弱い磁性を持つ酸化鉄コロイド粒子を用いても染料の回収が可能となった。このコロイド粒子の特徴は市販のマグネタイト粒子よりも非常に高い吸着容量を有していることから高効率の吸着による分離法として期待される。また、超伝導磁石とコロイド粒子を用いることにより様々な染料の回収が可能となったので染料排水処理の新たな技術として磁気分離が有効であることが示唆された。

本研究は日本学術振興会未来開拓学研究推進事業の一環として行なわれた。また、研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援により行なわれた。ここに記して感謝の意を表わす。

参 考 文 献

- 1) 西嶋茂広, 武田 真一, 中平 敦: 超伝導磁気分離に関するワークショップ 第1回ワークショップ(2000) 39
- 2) 渡辺恒雄: 超伝導磁気分離に関するワークショップ 第1回ワークショップ(2000) 25
- 3) 武田真一: 低温工学 37 No. 7(2002) 15
- 4) J. Bandara, J.A. Mielczarski, J. Kiwi: Langmuir 15 (1999) 7670
- 5) S. Okamoto and I. Okamoto, Yogyo-Kyokai-Shi, 85, [10]99 (1977) 518