磁気分離のための担磁法

武田 真一

岡山大学工学部物質応用化学科 岡山市津島中 3-1-1

(E-mail: stakeda@cc.okayama-u.ac.jp)

(2002 年 7 月 1 日受理)

Magnetically Seeding Processes

Shin-ichi TAKEDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University,
3-1-1 Tsushima-Naka, Okayama 700-8530

(Received July 1, 2002)

Synopsis: Magnetic seeding processes were reviewed and classified from the viewpoint of interface chemistry and colloid chemistry. The description of the fundamental chemical processes of magnetic seeding was made to relate the modern seeding processes to traditional ones, such as ferrite, coprecipitation and flocculation. The processes developed in 1970s were found to provide a clue to develop a new method of magnetic seeding processes.

Keywords: magnetic seeding, ferrite process, coprecipitation process, flocculation process

1. はじめに

磁気分離法を用いて排水や懸濁液などからある特定の物質を回収したり分離を行ったりする際、もしその物質が磁性を持っていなければ分離することはできない。しかし、磁性を持たない物質に磁性を付与することが可能となれば、広い範囲の物質の回収や除去に磁気分離法が適用可能となる。担磁法とはこのように磁性の弱い物質や磁性を持たない物質に磁性を付与する方法の総称で「磁氣的種付け (magnetic seeding)」とも呼ばれている。

一般に「担持」あるいは「担持金属触媒」という言葉が触媒の分野では古くから用いられているが、これは担体表面に金属などの他の物質を固定化するプロセスや固定化された物質のことを指すために用いられているものである。したがって「担磁」とは、その漢字から類推すると、磁性物質を担体表面に「担持」することと解釈できる。一方、磁気分離の分野ではこの「担磁」という表現が一般に用いられているが、担体に磁性物質を固定化するだけでなく、溶液中に溶存してい

る有機分子をマグネタイトに吸着させたり、凝集剤で共沈させたりする場合も広義の「担磁」と呼ぶようなので、本稿では以後、「磁性物質を使って非磁性物質を分離可能にするプロセス全般のこと」を「担磁」と呼ぶこととする。

担磁を行うためには、分離したい非磁性物質と磁性物質を何らかの方法で接着させる必要がある。当然のことであるが、触媒の分野で用いられている「担持」プロセスで生じる現象や問題点は担磁プロセスでも同様に起こり得る。例えば、触媒の活性は触媒表面にある金属の量に比例すると考えられるのでできるだけ表面の金属の量を増加させ、高温でも安定に保つことを目標にプロセスに工夫が凝らされる。その方法として古くからいろいろな安定な表面積の大きい金属酸化物（担体）に金属を分散させて用いられているが、最初は熱的に安定で表面積を大きくし、また高価な金属を微量ですませることなどのためにこのような担体を用いたのであるが、詳細に調べていくと、同じ金属触媒でも担体やその調製法によって活性や選択性が大きく異なることが徐々に分かってきた。すなわちこれら担

体の性質やつくり方が表面にある金属の性質を変える電子的な相互作用があることが知られるようになってきた(担体効果という)。このことは今後、様々な物質に対して担磁する場合にも見うけられる現象であり、解決すべき問題点も生じるであろうから、多くのヒントは触媒分野の担持から学び取ることも可能と言えよう。

本稿では、まず、担磁法の発展経過を1970年代から現在に至るまでのものについて振り返り、それら担磁法を界面化学的観点に立脚して分類を行い、それぞれの担磁法についてその原理を概説する。

2. 担磁法の発展経過と基本形式

磁気分離は、磁気選別機として砂鉄や鉄鉱石の鉄分富化に使用されて以来現在にまでに様々な分野で応用されてきた技術であるが、ここで磁気分離技術全般の発展経過に触れることは本稿の目的ではないので、担磁プロセスが利用された磁気分離プロセスのみに焦点をあてて担磁法の発展経過を辿ってみることにする。

まず、1970年代に研究廃水中の重金属イオンをフェライト化し、ディスク式磁気分離で除去する方法が日本で開発された。この方法はその後、フェライト法として廃水処理に広く使われているが、これは重金属を含む廃液に第一鉄とアルカリを加え、酸化により完全なフェライト粉末を生成し、重金属をフェライトの構成物質として取り込んで除去する方法である。重金属と鉄の共存廃液にアルカリを加えるだけの方法では、そのときのpHにも依存するが生成物は一般に鉄酸化物と重金属水酸化物の混合物質として沈殿する。しかし、フェライト法では重金属は全てフェライトとなるので、磁気分離でき、再溶出の危険性が極めて少ない方法である。重金属イオンそのものは強い磁性を有しないのでイオンを磁気で分離可能にしたという点では画期的方法でイオンそのものに磁性を付与したわけではないが担磁法の原点とも言える。担磁法の分類のところで後述するが、共沈現象を利用した担磁法という意味で最初の共沈型担磁法と言えらう。

1970年代にはさらにもう2つ担磁法が開発されている。それらは、1) 排水に元々含まれる強磁性微粒子を利用して少量の高分子凝集剤を添加することで他に含まれる非磁性微粒子を磁性フロックとして凝集させて磁性を付与する方法と、2) 少量の高分子凝集剤とマグネタイト粒子の両方を添加することにより排水中に含まれる非磁性微粒子を磁性フロックとして凝集させ

て磁性を付与しようとするものである。この技術背景には70年代初めに米国で考案された高勾配磁気分離法の登場があるが、これによりスラリーや懸濁液の大量高速分離が可能になり、製紙業用カオリン粘土の精製や鉄鋼排水の浄化に実用化された。このうち担磁法が利用されたのは後者の方で、米国鉄鋼大手6社がSALA Magneticsと設立したコンソーシアムにより応用研究が進められた¹⁾。一般に鉄鋼排水には、高炉排ガスのスクラパー集塵排水、鑄造・圧延工程からのスプレー排水、薄板表面を酸・アルカリ洗浄したときの洗浄排水等がある。そのうち高炉からの集塵排水には強磁性微粒子の他に鉄鉱石やコークスに起因した非磁性微粒子(C, SiO₂)が多く含まれており、この場合には少量の高分子を添加するだけで元々含まれていた強磁性微粒子と磁性フロックを形成し、磁性を付与することができた。一方、酸・アルカリの洗浄排水には非磁性微粒子しか含まれていないので、この排水には少量の高分子凝集剤に加えてマグネタイト粒子も同時に添加することにより非磁性微粒子を磁性フロックとして凝集させて磁性が付与される。いずれも高分子を添加して磁性フロックを形成させることが基本となっているので高分子添加型担磁法といえるが、とくに後者の方はマグネタイトで磁性を付与していることと多くの応用例があるのでマグネタイト担磁法として区別して呼ぶことにする。このマグネタイト担磁法は同じ1970年代に下水処理^{2,3)}にも適用されており、その後、担磁法の主流となって多くの磁気分離に利用されている。その適用例を列举すると、大腸菌の回収(1973年)²⁾、皇居外苑濠の水質浄化(1982年)⁴⁾、赤潮プランクトンであるシャトネラ(Chattoneella)の海水からの回収(1982年、1987年)^{5,6)}、湖沼からのアオコの回収(1996年)⁷⁾、など数多く適用例が報告されている。

これ以外の担磁法としては、高勾配磁気分離装置だけでなく簡易型の永久磁石を用いて行う細胞分離用のマグネタイト粒子の表面処理法^{8~10)}が挙げられる。この方法はマグネタイト粒子表面にある特定の結合活性を有する化学物質の固定を行い、それに回収したい細胞等を結合させることで非磁性の細胞を回収する方法で、細胞そのものに磁性を付与する方法ではないが、磁性粒子に細胞を吸着させるという発想でこれまでの化学物質を対象とした担磁法とは全く異なる分野の生体への磁性付与を可能にしたという点では非常に興味ある担磁法といえる。そこでこの方法の原理から表面吸着型担磁法と呼ぶことにする。

近年では、旧科学技術庁が実施してきたマルチコア・プロジェクト、学術振興会未来開拓事業での磁気分離プロジェクト、岩手県が科学技術振興財団とともに実施している地域結集型プロジェクトにおいて新たな担磁法が次々と開発されつつある。それらを大別すると、1) 1970 年代に開発された担磁法の改良・発展型と、2) 全く新規な発想にもとづく担磁法の 2 つに分けられる。前者に分類される応用あるいは開発例とその担磁プロセスを **Table 1** に、また後者に分類されるそれを **Table 2** にまとめた。

以上、Table 1, 2 に示したように近年、急速に担磁法の開発が進んでいるようすが感じ取られる。昨今、

地球環境保全の立場からの環境汚染源の除去が問題となっていることから、今後さらに多様な担磁法が開発されてゆくものと思われる。

3. 担磁プロセスの報告例にみる基本反応過程

担磁法は大別すると化学的な手法と物理的な手法に分けられるが、現在までに物理的手法として開発されているのは前節の Table 2 で紹介したメカノケミカル的手法のみであるので、ここでは化学的手法のうちとくに前節で紹介した 1970 年代に開発された手法、すなわちフェライト法、高分子添加型担磁法、マグネタイト担磁法について解説する。これら担磁法は今後も担

Table 1 Recent applications of magnetic separation and the corresponding magnetic seeding process developed for the applications (improvement type)

応 用	担 磁 法
地熱水からのヒ素の除去 ¹¹⁾	水酸化第二鉄にヒ素を吸着させ、それにマグネタイトを添加して磁化を増加させる方法。この方法は基本的には共沈型担磁法の発展型といえる。
水中からのアオコの回収 ¹²⁾	藻類（アオコ）を共存させた硫酸第一鉄水溶液にアルカリを添加することにより水酸化鉄をアオコ表面に析出させ、それを酸化することで磁性酸化鉄に変換し、アオコに磁性を直接付与する方法。この方法は共沈型担磁法の発展型と見なせる。
半導体廃液からの砥粒の回収 ¹³⁾	砥粒を共存させた硫酸第一鉄水溶液にアルカリを添加することにより水酸化鉄を砥粒表面に析出させ、それを酸化することで磁性酸化鉄に変換し、砥粒に磁性を付与する方法。この方法は共沈型担磁法の発展型と見なせる。
製紙排水からの COD の低減 ¹⁴⁾	硫酸第一鉄にアルカリを添加し、溶存酸素で酸化することにより微小な磁性酸化鉄コロイドを調製し、それに排水中の多様な有機物分子を吸着させることで COD の低減化をはかる方法。この方法は共沈型担磁法とマグネタイト担磁法の中間的な手法と見なせる。
水溶液中からの環境ホルモンの除去 ¹⁵⁾	磁性酸化鉄微粒子表面をオクタデシル基で修飾することで疎水化し、環境ホルモン分子を疎水性相互作用により粒子に吸着させる方法。これは表面収着型担磁法の改良型といえる。
埋立地浸出水処理法の開発 ¹⁶⁾	鉄電極を用いた電解法により Fe イオンと水酸化物イオンを供給することで浸出水中の有機物を補足した常磁性フロックを形成し、除去の対象となる有機物に磁性を付与する方法。この方法は共沈型担磁法の発展型と見なせる。
バルキング活性汚泥からの糸状菌とフロック形成菌の分離 ¹⁷⁾	基本的には活性汚泥に磁性粉を添加して強磁性フロックを形成し磁気分離を行う方法であるが、フロック形成菌は磁性粉に吸着するのに対し、糸状菌は磁性粉に吸着しない性質を利用して両者を分離する方法である。この方法はマグネタイトを添加してフロックを形成するのでマグネタイト担磁法の改良型に分類されよう。
水溶液中からの染料の除去 ¹⁸⁾	硫酸第一鉄にアルカリを添加し、溶存酸素で酸化することにより微小な磁性酸化鉄コロイドを調製し、それに染料を吸着させることで除去を行う方法。この方法は共沈型担磁法とマグネタイト担磁法の中間的な手法と見なせる。

磁の基本プロセスとして活用されると思われるし、その化学反応過程は近年開発された様々な手法の機構を理解し発展させる上でも参考になるものと思われる。

3.1 共沈型担磁法（フェライト法）

第一鉄塩あるいは第二鉄塩の水溶液の加水分解により、それぞれ水酸化第一鉄あるいは水酸化第二鉄の沈殿が析出する。前者は六角板状微結晶（CdI₂型）からなる白色沈殿であるが、後者は非晶性の超微粒子から成る赤褐色の沈殿である。この非晶性水酸化第二鉄沈殿は、沈殿析出の際に、水溶液中に共存する微量の様々な重金属イオンを共沈除去する作用、すなわちスカベンジャーとしての作用を有する。この作用は古くから分析化学の分野で微量の重金属イオンの濃縮分離に利用されており、またその共沈機構についても検討されている²³⁾。水酸化第二鉄沈殿の共沈機構は、沈殿粒子が超微粒子であることによる強い吸着作用と、その非晶質構造に起因する吸蔵作用とが支配的と考えられている。

一方、本手法で用いられる水酸化第一鉄も、水酸化第二鉄のスカベンジャー作用に劣らず、その沈殿析出の際に水溶液中に共存する様々な重金属イオンを共沈除去する作用が強い。その機構については不明な点も多く残されているが、Mg²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺、Co²⁺

およびNi²⁺など、イオン半径が0.06～0.1 nmの2価金属イオンに対する水酸化第一鉄の共沈機構は、置換固溶によるものと考えられている²⁴⁾。また、水酸化第一鉄から成る沈殿は、酸化条件が微妙に変化しても得られる生成物が異なることから、固溶された金属イオンの酸化・還元反応が異なるためであると考えられている²⁴⁾。いずれにせよ、共沈型担磁法の基本反応過程はまず、共沈といえども同時にイオンが水酸化物として沈殿するわけではなく、多くの場合、まず水酸化第一鉄の沈殿が析出し、それに他の金属イオンが吸着し、やがて置換固溶が進行してゆくものと思われる。とくにアルカリを添加したあとに酸化することで酸化・還元反応が固溶反応を一層促進するものと推察される。これら沈殿析出反応および吸着過程、フェライトへの固溶（結晶化）過程は金属イオンの種類、各々の金属イオンの濃度に依存してある特定のpHで進行する。このpHを調べる手法としては電位差滴定法が有効であり、簡単な手法であるが非常に有用な情報を得ることができる。このことについては拙著²⁵⁻²⁷⁾を参考にさせていただきたい。

フェライト法では、水酸化第一鉄の沈殿表面のスカベンジャー作用が強いことが他の金属イオンを取り込み、最終的には共沈物が結晶化し磁性を付与すること

Table 2 Recent applications of magnetic separation and the corresponding magnetic seeding process developed for the applications (new development type).

応 用	担 磁 法
磁気分離用研磨剤の開発 ¹⁹⁾	研磨剤と鉄球やマグネタイト粒子をボールミルで混ぜ合わせることでメカノケミカル反応を起こし、研磨剤に磁性体を付着させて磁性を付与する方法。これまでのように回収時に磁性を付与するのではなく、回収し循環利用することを前提として予め磁性を付与した研磨剤を調製するもの。
磁気カードを利用した水中リン酸除去法の開発 ²⁰⁾	産業廃棄物である磁気カード、磁気テープを高温熱分解することで炭化物にし、それをリン酸の除去に活用するもの。磁気カード中に元々含まれているFe、Ti、Na等がリン酸の吸着活性点として働くことを利用している。
固定化微生物法による新水処理システムの開発 ²¹⁾	増殖しにくい微生物とマグネタイト粒子をポリエチレングリコールのような高分子ゲルに同時に固定化した磁性ゲル粒子を調製し、それを用いて環境汚染物質の処理に利用しようとするもの。固定化する磁性粒子の量を種々変えることにより、共存する複数の磁性ゲルの濃度を磁気分離で制御できる
イオン収着能を有する磁性多孔体の開発 ²²⁾	A型ゼオライトを共存させた硫酸第一鉄水溶液中にアルカリを添加し酸化することでゼオライトに磁性酸化物を析出させたり、一部置換することで磁性ゼオライトを調製したもの。ゼオライトの孔が有するイオン選択吸着性能を利用して分離選択機能を有する磁気分離を可能にする試み。

になったが、この反応は相手が金属イオンでなくとも水酸基やカルボキシル基など水酸化第一鉄の表面に存在する水酸基と結合を形成するものであれば生体でも有機物でも同様にその表面に水酸化第一鉄が析出し、酸化されて結晶化が進むとその程度に応じて磁化を生じさせることが可能となる。したがって、最近の新たな担磁法はこの水酸化第一鉄の強いスカベンジャー作用を他の物質に付着させるために利用したものと言える。

3.2 高分子添加型担磁法およびマグネタイト担磁法

水中に除去・回収の対象となる粒子が分散しているところに高分子凝集剤を添加すると、それら粒子が凝集し沈降を始める。高分子添加型担磁法は凝集の際、水中に磁性粒子が元から存在するとその凝集フロックに同時に取りこまれることによって、凝集フロック自身が磁性を有するようになるもので、マグネタイト法は元から磁性粒子がない場合に意図的に凝集フロックに磁性を付与するために添加する方法で基本的には同じ原理で担磁する方法である。後者の方法は共沈型担磁法のように化学的結合を必ずしも必要としない分、多様性もありこの手法が開発されたことにより、これまで分離対象とならなかった物質を幅広く分離できるという可能性を有する。

一般に水溶液中に高分子が存在すると分散している粒子表面にそれらが吸着して厚い吸着層を形成し、分散安定性に大きな影響を与える。この場合、高分子の添加量によって系の安定化を促進させる保護作用、あるいは立体安定化効果と系を不安定にする増感作用、あるいは架橋効果が現れる。この場合、高分子の添加量によって効果は著しく異なったものとなる。添加量がある大きさ以上になると、分散の安定化を促進する立体安定化作用を与え、また添加量が少ない場合は、分散性を損なう架橋作用を示すことが多いようである。本担磁法の場合には、凝集を促進させるために高分子が添加されるが、その濃度には最適値があつて、このときの凝集速度と二次粒子の大きさが最大となる。このような挙動は、懸濁粒子表面の電荷が中和されたため、あるいは粒子表面から伸びている高分子のセグメントが他の粒子に吸着し架橋するためというように説明されているが、磁気分離の対象は多岐にわたっているので電荷の中和だけでは説明ができないものと予想される。後者の高分子架橋効果についても粒子表面に吸着しているセグメントの割合と溶液中に伸びているセグメントの割合、またそのセグメント長さや親水

性・疎水性の程度などが関係するのでその系にあった状況を考える必要がある。

マグネタイト担磁法の場合、マグネタイト粒子表面は親水性なので、凝集剤が吸着するためには高分子の中に親水基が必要となるが、分離対象とする物質の親水性・疎水性に応じて他のセグメントの性質を変える方が効率の良い凝集が得られるものと思われる。

4. ま と め

磁気分離法は本来、磁性を有する物質を容易に高速で分離することができる方法であるが、対象とする物質が磁性を持っていないければ分離することはできなかった。しかし、多様な担磁法が開発されたおかげで、分離法としての適用範囲も格段に広がり、磁性を持たない多様な物質の回収や除去が可能となってきた。近年、永久磁石・超伝導磁石ともに大きな発展を示し、磁気分離の性能向上が可能となってきており、さらに資源・環境問題への取組みの深化に連れて環境負荷のより小さな分離方式へのニーズも高まってきている。このような情勢から磁気分離法が実用技術として定着してゆける機会を見出せる時機にさしかかっているように思われる。その中で担磁法の果たす役割は大きく、今後、実用化にむけ更なる発展があることを期待するものである。

本稿の中で引用した私の研究の一部は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業である「強磁場による磁気分離を用いた環境改善と資源循環利用」のもとに行われたものであります。また、砥粒の磁気分離は近畿通商産業局より、平成12年度創造技術研究開発補助金「半導体工場の無機懸濁廃液磁気清澄システム」の支援を受けて実施致しました。さらに製紙廃水のCOD低減の研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)基盤技術研究促進事業費の「超伝導磁気分離を利用した製紙工場からの廃水処理システム」の支援を受けて実施致しました。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) J.A. Oberteuffer: IEEE Trans. Magn. **MAG-11**, No.5 (1975) 523
- 2) C. De Latour: IEEE Trans. Magn. **MAG-9**, No.3 (1973) 314
- 3) H. Kolm: IEEE Trans. Magn. **MAG-11**, No.5 (1975) 587

- 4) 金子光美：造水技術 **8** (1982) 49
- 5) S. Kurinobu and S. Uchiyama: IEEE Trans. Magn. **MAG-18** (1982) 1526
- 6) S. Kurinobu: IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 2770
- 7) 佐保典英：電気協会雑誌 **874** (1996) 31
- 8) K. Widder, A. Senyei, H. Ovidia and P. Paterson: Clin. Immun. Immunopathol. **14** (1979) 395
- 9) T. Scott: AICHE J **35** (1989) 2058
- 10) L. Margolis, V. Namiot and L. Kljugin: Biophys. Acta. **735** (1983) 193
- 11) 岡田秀彦ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 21
- 12) 武田真一ら：日本化学会誌 **9** (2000) 661
- 13) 武田真一ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 98
- 14) 武田真一ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 100
- 15) 三橋和成ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 44
- 16) 井原一高ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 69
- 17) 酒井保蔵ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 74
- 18) 武田真一ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 97
- 19) 小西伸次ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 89
- 20) 渡辺孫也ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 58
- 21) 尾崎博明ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 81
- 22) 武田真一ら：TML Ann. Rep. Suppl. **I** (2001) 102
- 23) 例えば, W.M. Garrison and J.G. Hamilton: Chem. Rev. **49** (1951) 237
- 24) 岡本祥一ら：Yogyo-Kyokai-Shi **85** (1977) 518
- 25) 籾 永紅ら：J. Ceram. Soc. Jpn. **102** (1994) 1037
- 26) 籾 永紅ら：J. Ceram. Soc. Jpn. **103** (1995) 351
- 27) 籾 永紅ら：日本化学会誌 **6** (1995) 426