超音波を利用した比内緑色凝灰岩懸濁液の 沈殿処理に関する研究

中 村 貴 司¹・大 川 浩 一²
川 村 洋 平³・高 畑 重 幸⁴
中 秀 男⁴・菅 原 勝 康²

Research on the New Method to Precipitate Hinai Green Tuff Suspension using Ultrasound Irradiation

Takashi NAKAMURA¹, Hirokazu OKAWA², Youhei KAWAMURA³, Shigeyuki TAKAHATA⁴,
Hideo NAKA⁴ and Katsuyasu SUGAWARA²

¹Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan

²Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan

³Graduate School of Systems and Information Engineering Science, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan

⁴Nakano Sangyo Co., Ltd.

Abstract

Hinai green tuff is quarried in Odate-shi, Akita prefecture in Japan and used for architectural materials. Hinai green tuff suspension is generated from the cutting and the grinding process and it is necessary to treat the solution with precipitants. A chemical flocculant has been used as a precipitation agent for fine particles in the suspension. However, using a chemical flocculant agent produces a wasteful mixture of particles and flocculants, which are impossible to be used as a resource. Therefore, it is necessary to develop a new precipitation method without using precipitants for green tuff particles. In this study, the zeta potential of Hinai green tuff particles in suspension was measured to gain the basic electrochemical properties of the colloidal suspension. We then developed a new precipitation method using sonochemical reaction at 200 kHz, 200 W. From results of the zeta potential measurement using an electrophoresis method, the particles exhibited -50 mV at pH 7.0 and 0 mV at below pH 4.0. Sonochemical reaction was applied to control the pH of the suspension to precipitate the Hinai green tuff particulate. When ultrasonic irradiation was applied to the Hinai green tuff suspension, the pH decreased to 4.0 in 80 min and finally reached 3.3 in 180 min. We successfully extracted pure Hinai green tuff particles as precipitates from the suspension using ultrasonic irradiation.

Key words: Resource, Green tuff, Zeta potential, Suspension, Ultrasound, Precipitation

1. はじめに

緑色凝灰岩は、新生代第三紀に火山活動にて生じた火山岩や火山灰が堆積してできた岩石であり、凝灰岩のうち淡緑から緑色を呈するものである。日本国内では日本海側から北海道東部にかけて広く分布しており、グリーンタフの名称で世界的に有名である。

秋田県大館市比内町で産出される緑色凝灰岩（以降、

比内緑色凝灰岩とする）は淡緑色の岩石であり、「十和田石」の名称で商品化されている。比内緑色凝灰岩は見た目が美しく、かつ調湿作用や吸湿性を有するため、室内の壁材および温泉や浴室の床材に使用され、近年需要が高まっている。

しかしその一方で、採石場で生じる比内緑色凝灰岩懸濁液の処理が問題となっている。比内緑色凝灰岩は商品化における切削形成過程において丸鋸を使用するが、その際使用する冷却水と切削粉末が接触することで懸濁液を生じる。生じた懸濁液は白濁色であり、数日間静置を行っても沈殿しないため、固液分離処理を必要とする。

懸濁液の固液分離方法は、沈降、凝集、浮上、遠心分離および膜ろ過等があり¹⁾、目的に応じて選択して、もしくは組み合わせて用いられている。比内緑色凝灰岩懸濁液の固液分離処理は通常酸性無機凝集剤を用いた凝集

キーワード：資源、緑色凝灰岩、ゼータ電位、懸濁液、超音波、沈殿

¹ 秋田大学大学院工学資源学研究科

² 秋田大学工学資源学部

³ 筑波大学大学院システム情報工学研究科

⁴ 中野産業株式会社

平成 20 年 9 月 27 日受理

分離と沈降分離を組み合わせられている。しかし、沈降分離における凝集剤の使用は沈殿物質量の増加を引き起こし、また沈殿物は緑色凝灰岩としての価値を失うため産業廃棄物として処分されている。つまり採石場懸濁液の固液分離処理に凝集剤等の薬剤を用いると沈殿物質量が増加するばかりではなく、その利用も困難にする。

比内緑色凝灰岩粒子は、多孔質構造を有していることから保水作用や調湿作用が期待され、その微粒子は石鹼、化粧品および壁材等²⁾へ利用用途が考えられている。また、この石は凝灰岩形成成分に由来する pH 調整作用を有することから、環境調和資材としての価値も高い³⁾。このように、比内緑色凝灰岩微粒子に対する需要が高まっているため、無機凝集剤を使用しない回収方法を確立できれば、懸濁粒子 (0.1 ~ 1 μm) を資源として利用可能といえる。また、このような回収方法の確立は産業廃棄物の発生を減少できることから、環境負荷の抑制効果も期待できる。

そこで本研究は資源として利用可能な状態で粒子が得られ、かつ薬剤使用による処理と同等の沈降分離作用が得られる新規固液分離方法の開発を目的とした基礎研究を行った。新たな手法として、超音波照射により溶液内部で起こる化学作用に着目した。超音波が固液分離に利用された例はいくつかあり、下水処理に関する研究として、超音波照射により生成するキャビテーションを利用した浮上分離や^{4,5)}、懸濁液処理に関する研究として、超音波照射によって懸濁粒子の質量差による振幅の違いを利用した粒子衝突回数増加による凝集分離が報告されている⁶⁾。これらの報告は超音波の物理作用を利用した研究であるといえる。本研究は超音波の化学作用を用いた沈降分離技術の開発を目指すもので、ゼータ電位測定により比内緑色凝灰岩懸濁液の等電点における pH 値を確認し、その値まで超音波照射により生成する酸性化剤やラジカルを用いて調整することで、粒子を沈降分離させる方法を検討した。

2. 実験 試料

比内緑色凝灰岩は主に石英と曹長石から構成されており、その他、緑泥石や沸石を含有する。構成成分は SiO_2 (72.1%), Al_2O_3 (12.7%), Na_2O (4.10%), Fe_2O_3 (3.23%), K_2O (2.30%), CaO (1.30%), MgO (1.00%), TiO_2 (0.49%) である³⁾。比内緑色凝灰岩を水へ投入するとアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンであるナトリウムイオンやカルシウムイオンを溶出する。そのため十分に時間が経過した比内緑色凝灰岩の懸濁液は pH 9 程度の弱アルカリ性を示す。

本研究は粒径 0.45 ~ 1 mm の比内緑色凝灰岩碎石 5 g を

イオン交換水 200 ml に入れ攪拌した溶液を 1 時間静置させ、その上澄み液を比内緑色凝灰岩懸濁液とした。このように作成した懸濁液の重量濃度は約 0.1wt% である。

3. 実験 方法

本研究は最初に比内緑色凝灰岩懸濁粒子の電気化学特性を得るためゼータ電位測定を行った。この測定結果を元に超音波化学作用を利用した新規沈降分離方法の検討を行った。以下に実験の詳細を示す。

3.1 ゼータ電位測定実験

ゼータ電位測定は U 字管を用いた電気泳動界面移動装置を作成して行った。懸濁液を半透膜に入れ 24 時間透析することにより透析外液を作成し、印加電圧 70 V にて生じる界面の移動を観察した。得られた界面の移動度と Smoluchowski の式を用いてゼータ電位値を算出した。この装置は比内緑色凝灰岩懸濁液の希釈を行わず測定が可能である。

ゼータ電位測定溶液は比内緑色凝灰岩懸濁液 50 ml を 0.01 mol/l の塩酸および水酸化ナトリウムにより pH を 5.5 ~ 7.5 に調整した溶液を用いた。このとき各溶液中のイオン強度は、塩化ナトリウムを用いて 0.01 に調整した⁷⁾。

また、比内緑色凝灰岩粒子間の干渉作用がより小さい状態におけるゼータ電位値を求めるため、0.1wt% 懸濁液を 50 倍希釈した 0.002wt% の低濃度懸濁液 (pH 2 ~ 9) を作成し、測定を行った。イオン強度は 0.1wt% 懸濁液の測定と同じく 0.01 に調整した。低濃度懸濁液の測定は界面の観察が困難であるため、電気泳動光散乱法を用いた測定装置 (大塚電子製: ELS-8000) により実施した。塩酸、水酸化ナトリウムおよび塩化ナトリウムはナカラ製の特級試薬を用いた。

3.2 超音波を用いた懸濁液の固液分離の検討

本研究は周波数 200 kHz、装置出力 200 W の超音波発生装置 (KAJIO 製: TA-4021) を用いた。振動子は投げ込み型の PZT 振動子を用いた。水溶液への超音波照射は、水を張った水槽内に振動子を入れ、その直上に照射する溶液を入れた丸底フラスコをスタンドにて固定し、水を媒体とした間接照射を行った。なお本研究は注釈が無い限り、空気雰囲気中で照射を行い、温度制御や照射時の気体注入は行っていない。

3.2.1 超音波装置の基礎特性確認実験

高出力超音波を水溶液に照射すると、水や溶存空気からラジカルが生成し、これらが反応すると過酸化水素、亜硝酸および硝酸を生成し、溶液の pH が低下する現象が起こる^{6,8)}。

本研究で用いた超音波発生装置の過酸化水素等の生成を確認するため、超音波をイオン交換水 50 ml に 3 時間

照射した。照射時の pH 変化を測定し、過酸化水素、亜硝酸および硝酸の生成は Nakui らの測定方法⁹⁾を参考に比色法（酵素法、ナフチルエチレンジアミン比色法、還元とナフチルエチレンジアミン比色法）（共立理化学研究所製）によって確認した。さらに、市販の超音波洗浄機（井内盛栄堂製：USC-2、周波数 48 kHz、出力 40 W）を用い、同実験条件における pH 変化を測定し、超音波周波数・出力の違いによる化学作用の強度を確認した。

3.2.2 超音波照射における最適溶液温度の調査実験

本実験装置における溶液の酸性化効率が最も良い照射条件を調査するため、温度制御したイオン交換水 50 ml に超音波照射を行い、pH 変化および過酸化水素等の生成量を調査した。溶液温度条件は温度制御無し（15 ～ 45℃）、10℃一定および 50℃一定の計 3 種類とした。温度制御を行わない場合、溶液温度は振動エネルギーやキャビティ気泡の圧壊エネルギー等⁶⁾により超音波照射時間と共に上昇する。

3.2.3 比内緑色凝灰岩懸濁液の超音波化学作用による固液分離実験

比内緑色凝灰岩懸濁液 50 ml に超音波を 3 時間照射し、照射中の pH 変化を測定した。懸濁液の沈殿状態は濁度（ポリスチレン濁度：NTU）で評価し、超音波を 3 時間照射した後に静置させ、1 時間毎に 5 時間後まで測定した。濁度測定には濁度計（アズワン製：TN-100）を用いた。

3.3 固液分離方法の比較実験

比内緑色凝灰岩懸濁液の沈降分離処理における超音波化学作用の効果と市販の凝集剤や酸性化薬品を使用した効果を比較するため、処理溶液に残留する成分量と懸濁粒子の沈降速度を調査した。

溶液中における残留成分量の比較は各種方法を用いて懸濁液を等電点の pH 値に調整後、24 時間静置を行った溶液の上澄みを採取し、0.45 μm メンブレンフィルターにてろ過を行った後、ICP 定量測定によって検討した。比内緑色凝灰岩を主に構成している鉄、珪素、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムおよびカリウム元素を対象に定量分析を行った。測定には誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ製：SPS3000）を用いた。また、沈降速度は前述の濁度計を用いて 1 時間毎の濁度を測定し、その値を比較した。

3.3.1 超音波化学作用と酸性無機凝集剤の比較

pH 調整による沈降分離処理に超音波を用いた場合と酸性無機凝集剤を用いた場合の比較を行うため、超音波照射もしくは凝集剤添加により懸濁液を pH 4.0 に調整し、濁度による沈降速度の比較と、ICP 定量分析による上澄み液中の残留成分量の比較を行った。

3.3.2 超音波化学作用と各種酸性化薬品の比較

pH 調整による沈降分離処理に超音波化学作用を用い

Fig. 1 Zeta potential of Hinai green tuff as a function of pH. Precipitates of the suspension were observed under pH 4.5 (concentration 0.1wt%).

Fig. 2 Zeta potential of Hinai green tuff (0.002wt%) and SiO₂ solution (ref.[11]) as a function of pH.

た場合と酸性化薬品を用いた場合の比較を行うため、超音波照射もしくは硝酸、硫酸および塩酸を添加して懸濁液を各々 pH 3.0 に調整し、濁度による沈降速度の比較と、ICP 定量分析による上澄み液中の残留成分量の比較を行った。なお各種薬品は濃度による違いを検討するため、1.0 mol/l と 0.01 mol/l の 2 種類を用いた。硝酸、塩酸および硫酸はナカライ製の特級試薬を用いた。

4. 結果および考察

4.1 ゼータ電位測定結果

0.1wt% の比内緑色凝灰岩懸濁液のゼータ電位測定結果を Fig. 1 に、0.002wt% の懸濁液のゼータ電位測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 1 により pH が 4.0 に近づくほどゼータ電位が小さくなる傾向から、pH 4.0 付近が等電点であると推測できる。一般にゼータ電位値の絶対値が 10 mV より小さくなると粒子間に働くファンデルワールス力による引力が表面電荷による反発力を上回るため、粒子の凝集が起こる¹⁰⁾といわれている。よって比内緑色凝灰岩懸濁液は pH 4.0 付近に調整を行えば、凝集剤等の薬剤を利用しなくても沈降分離が可能であるといえる。このこ

Fig. 3 Variations in the pH of water treated by ultrasound irradiation at two different frequencies.

Table 1 The amount of products generated in ion-exchange water by ultrasound irradiation for 3 h in air atmosphere.

Frequency/Power	Products (ppm)		
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O ₂
200 kHz/200 W	200	0	5.0
48 kHz/40W	1.2	0	0

とは 0.1wt% の懸濁液が 4.5 以下の pH 値において 24 時間の透析中に沈殿を生じたことから確認できた。

低濃度試料とした 0.002wt% 懸濁液の等電点は pH 2.5 付近であった。この等電点の pH 値は Usui により報告されている SiO₂ のゼータ電位測定結果¹¹⁾ とほぼ同じである。0.1wt% と 0.002wt% の懸濁液の等電点が異なる値を示したのは、希釈することで粒子間同士の干渉作用が弱まり、より粒子の表面電荷に近い値を示したからと考えられる。低濃度試料のゼータ電位測定値から比内緑色凝灰岩粒子の表面電荷は主成分である SiO₂ による影響が強いと考えられる。一般に溶液中の粒子は溶液濃度が低くなると電氣的に安定に分散するため¹²⁾ 沈殿処理が困難であるといえるが、この濃度 (0.002wt%) は浮遊物質質量排出基準値を下回る濃度である¹³⁾。本研究では 0.1wt% の比内緑色凝灰岩懸濁液を沈殿対象としているが、低濃度試料の等量点が pH 2.5 付近であったことから判断すると、pH 3.0 まで値を低下させれば、ゼータ電位の絶対値が 10 mV 以内となり沈降分離が可能と考えられる。

4.2 超音波を用いた懸濁液の固液分離の検討

4.2.1 超音波装置の基礎特性結果

イオン交換水 50 ml に 200 kHz と 48 kHz の超音波を 3 時間照射した時の pH 変化を Fig. 3 に示す。また、過酸化水素、亜硝酸および硝酸の生成量を Table 1 に示す。

本実験装置を用いて 200 kHz 200 W の超音波をイオン交換水に 3 時間照射すると pH は 2.7 まで低下すること

Fig. 4 Variations in pH of water treated by ultrasound irradiation at various temperatures.

Table 2 The amount of products generated in ion-exchange water by the ultrasound irradiation for 3 h in air atmosphere at various temperatures.

Temperature	Products (ppm)		
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O ₂
Without control	200	0	5
50°C	30	0	30
10°C	50	130	27

が確認できた。しかし、超音波洗浄器を用いて 48 kHz 40 W の超音波をイオン交換水 50 ml に照射した場合は溶液の pH の低下はほとんど見られなかった。出力の違いはあるが、比較的低周波数である 48 kHz は十分な化学反応が得られず、pH の低下は起こらなかったといえる。このことは硝酸生成量からも明らかであり、200 kHz の超音波を照射すると硝酸 200 ppm が生成したが、48 kHz における生成量はわずか 1.2 ppm であった。このことから超音波化学作用を利用するためには少なくとも 200 kHz 程度の周波数が必要であるといえる。この結果は、Kodaira が超音波の化学作用に対する周波数の影響について KI 水溶液の酸化反応から調査し、200 ~ 500 kHz において化学作用の効果が最大になると述べている¹⁴⁾ ことと一致する。

以上の結果から、本研究は 200 kHz 200 W の超音波を水へ照射することにより得られる酸性化作用を利用して、懸濁液の pH を等電点までコントロールし、ファンデルワールス力による凝集作用において、自然沈降による分離を試みた。

4.2.2 超音波照射時の最適溶液温度の調査結果

3 種類の温度条件でイオン交換水に超音波を 3 時間照射した時の pH 変化を Fig. 4 に示す。またその時の過酸化水素、亜硝酸および硝酸の生成量を Table 2 に示す。超音波を照射する時のイオン交換水温度を変化させたところ、溶液温度が低いほど pH の低下が早いことが明らか

Fig. 5 Variations in the pH of Hinai green tuff suspension treated by ultrasound irradiation at 200kHz for 3h. Nitric acid and hydrogen peroxide are constantly generated by ultrasound irradiation throughout regions A, B and C. The region B is thought to occur by the ion-exchange reaction of Ca and K ions in Hinai green tuff with H ion of the generated acidic agents.

Table 3 Change in the turbidity of Hinai green tuff suspension following the ultrasound irradiation for 3 h.

	Standing time					
	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
200 kHz irradiation	588	4.23	2.11	1.07	0.57	0.23
Without irradiation	574	578	572	572	561	551

Unit: NTU

になった。また、低溶液温度ほど亜硝酸や硝酸の生成量は増加した。この原因は溶存する空気量に関係すると思われる。50℃の水 50 ml に対する空気溶解量は窒素 0.469 mg 酸素 0.279 mg であるが、10℃の場合は窒素 0.906 mg 酸素 0.564 mg¹⁵⁾と 50℃の約2倍の値を示す。空気中の窒素と酸素は超音波照射時の亜硝酸や硝酸生成に係わるため、溶液温度を低くし、窒素と酸素が溶解しやすい状態にすることで、酸性化作用は上昇すると思われる。温度制御を行わない場合の pH 低下は低温条件とほとんど同じであった。温度制御なしの照射開始温度が 15℃(終了時 45℃)であったことから考察して、本実験条件のように3時間程度の照射時間では、照射中の温度管理よりも照射開始時の温度、つまり照射前の溶存空気量が超音波化学作用に影響すると思われる。

4.2.3 超音波化学作用による固液分離実験結果

比内緑色凝灰岩懸濁液 50 ml に超音波を3時間照射した時の pH の変化を Fig. 5 に示す。また、超音波3時間照射後の濁度の変化を Table 3 に、照射後の懸濁液の様子を Fig. 6 に示す。懸濁液に超音波を照射した場合の pH 変化は、イオン交換水へ照射した場合と異なり、急激な

Fig. 6 Transparent appearance of Hinai green tuff suspension stood for 5h following 3h ultrasound irradiation. (a) The suspension without ultrasound irradiation (b) The suspension with 3h ultrasound irradiation (c) Ion-exchange water as a reference.

pH 低下は見られず、pH 7 で低下の抑制が観察された。この pH の変化挙動は大きく3領域に分けられる。A) 照射開始から10分までの急激な pH 低下領域、B) 照射開始10分から照射開始20分までの pH 低下鈍化領域、C) 照射開始20分以降の穏やかな pH 低下領域である。A の領域では超音波照射によって生じた硝酸や過酸化水素によって懸濁液が酸性化され pH が低下する。B の領域は懸濁粒子から溶出するアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンが、超音波照射により生成した硝酸の水素イオンと交換することで pH の低下が緩やかになるとと思われる。Sugai らは比内緑色凝灰岩の pH 調整メカニズムについて考察しており、カルシウムイオンの作用が大きいと述べていることから²⁾、今回の現象も主にカルシウムイオンによる緩衝作用と考えられる。C の領域は硝酸の連続的な生成により、再び pH が下がり続けている。この結果から、照射80分で pH 値が沈殿域である 4.0 まで低下したため、80分以上の超音波照射で沈殿生成、つまり固液分離が期待できる。

次に濁度測定を行った。懸濁液に超音波を3時間照射した後、1時間静置した場合、濁度は 588 NTU から 4.23 NTU に低下しており、5時間静置後は 0.23 NTU まで低下した。懸濁液の作成に用いたイオン交換水の濁度は 0.05 NTU であった。この結果から、超音波照射による化学作用を pH 調整に利用することで比内緑色凝灰岩懸濁粒子を固液分離させることが可能であることが明らかとなった。

4.3 固液分離における超音波化学作用と従来技術の比較

4.3.1 超音波化学作用と酸性無機凝集剤の比較結果

比内緑色凝灰岩懸濁液を超音波照射および酸性無機凝集剤の添加により pH を 4.0 に調整し、懸濁粒子沈殿後の

Table 4 The amount of Fe, Si, Al, Ca, Mg and K ions at pH 4.0 in Hinai green tuff suspension analyzed 24 h after the treatment by ultrasound irradiation or by the flocculating agent.

	Fe	Si	Al	Ca	Mg	K
Suspension + 200 kHz	1.14	5.13	3.97	10.47	1.21	0.98
Suspension + Flocculating agent	2.16	6.16	55.8	18.50	1.24	7.49
Water + flocculating agent	2.13	5.89	57.0	22.19	1.31	7.48
Suspension (pH 7.5)	0.18	3.81	0.73	6.43	0.73	0.61

Unit: ppm

Table 5 Change in the turbidity of Hinai green tuff suspension at pH 4.0 following the treatment by 1.5 h ultrasound irradiation or by the flocculating agent.

	Standing time				
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
200 kHz irradiation	29.1	14.15	3.68	2.91	2.68
Flocculating agent	26.8	15.71	3.64	2.66	2.47
Suspension	712	679	682	677	673

Unit: NTU

上澄み溶液中の溶存鉄、珪素、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムおよびカリウム元素を定量分析した結果を Table 4 に示す。また、そのときの濁度の変化を Table 5 に示す。なお、この酸性無機凝集剤は水に対して 0.1wt% で pH 3.9 を示すことから、添加量を調節して懸濁液を pH 4.0 にした。また、超音波化学作用による懸濁液の pH 調整は 1.5 時間の照射により行った。

超音波照射と凝集剤添加により、緑色凝灰岩懸濁液を固液分離した後の溶液中の溶存元素を比較すると、凝集剤添加の場合の測定値が全体的に大きく増加した。これは、同量の凝集剤をイオン交換水に添加した場合の値と非常に近いことから、凝集剤由来の成分元素であるといえる。それに対し、超音波を利用した固液分離方法では、いずれの元素も低い値を示した。

凝集剤を用いると沈殿物の再浮遊を抑制する凝集作用が得られるが、沈殿物が産業廃棄物となり再利用が不可能であるので、本研究の分離対象である比内緑色凝灰岩懸濁液のような資源として利用可能な粒子を価値ある純粋な状態で回収することを考慮すると、超音波処理方法は利用価値が高いといえる。また pH 調整後の濁度変化は超音波化学作用と凝集剤添加に違いが見られないことから、沈降分離作用は超音波も凝集剤も同じであるといえる。分離速度という点だけを考慮すれば、粒子の利用が可能となる超音波照射による分離処理が適していると

Table 6 The amount of Fe, Si, Al, Ca, Mg and K ions at pH 3.0 in Hinai green tuff suspension analyzed 24 h after the treatment by 3h ultrasound irradiation or by acidification agents.

	Fe	Si	Al	Ca	Mg	K
200 kHz (Air atmosphere)	1.40	4.99	4.29	11.03	1.06	1.04
HNO ₃ (0.01 mol/l)	3.22	4.35	3.24	10.37	0.96	1.13
HNO ₃ (1.0 mol/l)	3.93	4.67	3.43	12.99	1.18	1.22
H ₂ SO ₄ (0.01 mol/l)	3.45	4.40	3.62	10.54	0.93	1.01
H ₂ SO ₄ (1.0 mol/l)	4.02	5.02	4.22	12.36	1.15	1.13
HCl (0.01 mol/l)	3.32	3.99	3.72	10.92	0.90	1.04
HCl (1.0 mol/l)	3.69	5.45	3.99	11.09	1.10	1.21
Without treatment (pH 7.5)	0.18	3.81	0.73	6.68	0.30	0.61
200 kHz (Argon atmosphere) (pH 7.5)	0.44	3.90	0.97	7.63	0.48	0.74

Unit: ppm

Table 7 Change in the turbidity of Hinai green tuff suspension at pH 3.0 following the treatment by 3 h ultrasound irradiation or by acidification agents.

	Standing time				
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
200 kHz	2.88	1.38	0.35	0.28	0.23
HNO ₃ (0.01 mol/l)	3.11	1.43	0.47	0.30	0.25
HNO ₃ (1.0 mol/l)	3.07	1.46	0.31	0.25	0.20
H ₂ SO ₄ (0.01 mol/l)	2.97	1.44	0.39	0.23	0.22
H ₂ SO ₄ (1.0 mol/l)	2.70	1.21	0.33	0.34	0.17
HCl (0.01 mol/l)	3.01	1.39	0.49	0.31	0.30
HCl (1.0 mol/l)	2.91	1.29	0.45	0.28	0.26
Without treatment (pH 7.5)	712	706	708	692	690

Unit: NTU

いえる。

4.3.2 超音波化学作用と各種酸性化薬品の比較結果

比内緑色凝灰岩懸濁液を超音波照射は時間、硝酸、塩酸および硫酸薬品は添加量により pH 3.0 に調整し、懸濁粒子の沈降分離を行った後、24 時間静置した上澄み溶液中の溶存元素を定量分析した結果を Table 6 に示す。超音波における pH 調整は 3 時間照射により行った。また、濁度の変化を Table 7 に示す。

濁度の結果から、超音波を使用した場合と各種酸性化薬品を使用した場合、どちらも 3 時間程度の静置で濁度が 0.3 ~ 0.5 NTU まで低下したことから、固液分離が確認できた。また、その処理能力に大きな差は見られなかった。次に Table 6 の結果から各薬品を用いた場合の懸濁粒子の溶解量を比較すると、同一の薬品では添加する濃度が高いほど各元素とも溶解量が増加する傾向が見られた。超音波照射による懸濁粒子の溶解量は、ほとんどの

元素において薬品を用いた場合と同じであった。アルゴン雰囲気中で懸濁液に3時間超音波を照射した場合、pHはほとんど低下せず、液中の元素量は照射前の値と変わらなかった。このことから判断して、超音波の振動や攪拌作用等が懸濁粒子の溶解に関係せず、酸性化作用だけが起因していることが明らかになった。ただ、鉄の定量では、特異な結果が見られ、超音波処理と薬品処理において、鉄の測定値に差が見られた。処理溶液中の鉄量は超音波照射を用いた場合 1.40 ppm であるのに対し、硝酸試薬を用いると滴定濃度 0.01 mol/l の場合は 3.22 ppm, 0.1 mol/l の場合は 3.93 ppm となり、硝酸試薬を添加した溶液中の鉄元素測定値が超音波照射の場合より2~3倍程高い。これは塩酸や硫酸を用いた場合と比較しても同様の結果である。この原因は、明らかではなく今後の検討課題であるが、薬剤添加が超音波照射と比較して、珪素等の溶解量で大きな差が見られず、鉄のみで大きな溶解量を示したことから考えると、この増加の理由は比較的酸に弱く鉄を多く含む緑泥石部分が溶解したと考えられる。超音波照射と薬品添加の大きな違いは、超音波照射は溶液内部から硝酸が連続的に生成するのに対して、薬品添加は外部から急激に硝酸が添加されることである。つまり、外部からの硝酸添加は一時的ではあるが、超音波照射と比較して、溶液の局所に高濃度の酸を提供するため、粒子が溶解し鉄量が増加したと考えている。

pH 調整に超音波照射を用いた場合と薬品添加を用いた場合を比較すると、超音波照射は固液分離後の溶液中鉄量の増加を抑制できる利点を有する。採石場で処理溶液を再利用する場合を考慮しても、溶存鉄が少ないことで装置に酸化鉄が析出することを防止する効果が期待できる。また、分離後の粒子内鉄量が減少しないため、純粋な緑色凝灰岩粒子として利用が検討できる。濁度の変化から超音波照射による分離は薬品処理と同じ沈降速度が得られている。そのため、超音波を用いた分離は各品処理と比較して粒子の溶解が少ない点が長所といえる。

5. 結 言

本研究は超音波による化学反応を用いることで懸濁粒子を、凝集剤を使用せず、沈降分離することに成功した。本研究の詳細を以下にまとめる。

- (1) 比内緑色凝灰岩懸濁液 (0.1wt%) のゼータ電位値は pH 4.0 付近で 0 を示し、pH 操作で沈降分離が可能である。
- (2) 超音波照射 (200 kHz 200 W) により得られる酸性化作用を、比内緑色凝灰岩懸濁液に利用することで pH を低下させることに成功した。80 分の照射でゼータ電位値が 0 となる pH 4.0 まで低下し、180 分の照射

で pH は 3.4 まで低下した。pH の低下は、主に超音波照射により生成する亜硝酸、硝酸量に関係し、その生成原料である空気が溶解しやすい低温条件ほど pH 低下が大きい傾向が得られた。

- (3) 懸濁粒子の固液分離に関して、超音波照射と酸性無機凝集剤添加を比較すると、超音波照射による分離方法は凝集力において酸性無機凝集剤添加に劣るが、処理溶液内の凝集剤由来成分の増加を抑制でき、かつ沈殿物は資源として利用できる形で得られるため、低環境負荷な資源有効利用技術といえる。
- (4) 懸濁粒子の固液分離に関して、超音波照射による分離方法と酸性化薬品添加による分離方法を比較すると、超音波を照射する方が、懸濁粒子からの鉄溶出を抑制できる利点がある。溶液中の鉄量が少ないことは、工業用水として再利用を容易にするといえる。さらに、比内緑色凝灰岩懸濁液の固液分離に酸性化薬品を使用すると、処理後の溶液量が増加するが、超音波照射により生成する亜硝酸と硝酸を使用すると、処理後の溶液量が全く増加しないという大きな利点を有する。

以上の結果から、比内緑色凝灰岩懸濁液の固液分離に超音波を用いることは、既存の方法と比較しても利点のある魅力的な技術であると言える。さらに秋田県は平均気温が低いため、照射時の水温が比較的低いことが見込まれる。このような気候条件は酸性化の効率を向上させると考えられるので、超音波照射による懸濁液の処理に適していると思われる。

本研究において、ゼータ電位と超音波照射による化学作用を利用する沈降分離方法は、実用化を考えた場合に処理効率等を始め検討課題が多々存在するが、懸濁液の固液分離に有効な方法の一つとなりえることが示唆された。

6. 謝 辞

本研究は、平成 19、20 年度科学研究費補助金（若手研究 (B) 19760586）と平成 18 年度 JST 実用化のための可能性試験 (FS) の一部を用いて行われた。また本研究に協力していただいた秋田大学の佐藤博教授、九州大学大学院の佐々木久郎教授、新潟大学の上松和義博士、University of Southern California の大川陽久博士に御礼申し上げます。

References

- 1) H. Hayashi and H. Sasaki: Journal of MMIJ, **115**, 1, pp. 17-23 (1999)

- 2) Y. Sugai, K. Sasaki, S. Takahata, H. Naka: Kuukichowa Eiseikougakukai ronbunshu, **123**, pp. 1–10 (2007)
- 3) Y. Sugai, K. Sasaki, O. Matsubaya, H. Naka, F. Tanaka: Journal of MMIJ, **121**, 10–11, pp. 513–520 (2005)
- 4) S. Takeuchi, Y. Sawada, T. Uchida, N. Kawashima, H. Nagaoka: IEICE technical report, **105**, 212, pp. 11–16 (2005)
- 5) S. Arima, N. Kawashima, S. Takeuchi, H. Nagaoka: IEICE technical report, **106**, 147, pp. 5–9 (2006)
- 6) J. Saneyoshi, K. Kikuchi, O. Noumoto: *Chouonpa Gijutu Binran*, Nikkan Kogyo Shinbunsha (Tokyo), (1978)
- 7) H.J. Modi and D.W. Fuerstenau: The Journal of Physical Chemistry, **61**, pp. 640–643 (1957)
- 8) K.S. Suslick: Scientific American, **260**, 2, pp. 80–86 (1989)
- 9) H. Nakui, K. Okitsu, Y. Maeda, R. Nishimura: Ultrasonics Sonochemistry, **14**, 2, pp. 191–196 (2007)
- 10) Y. Miyoshi: *Osui Haisui no Chishiki to Gijutsu*, Ohmusa (Tokyo), pp. 63–67 (2002)
- 11) S. Usui: Tohoku Kozan, **6**, pp. 130–133 (1960)
- 12) T. Huruyama, T. Suda, T. Hara, S. Mori: Journal of MMIJ, **114**, 11, pp. 789–793 (1998)
- 13) Nihon Mizukankyou Gakkai Hen: *Mizukankyo Handbook*, Asakurasyoten (Tokyo), pp. 716–718 (2006)
- 14) S. Kouda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome: Ultrasonics Sonochemistry, **10**, 3, pp. 149–156 (2003)
- 15) Nihon Kagakukai Hen: *Kagaku Binran Kisohen2*, Maruzen (Tokyo), pp. 158–159 (1984)