

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760586
 研究課題名(和文)
 高周波数超音波照射による水の化学反応を利用した新規凝集沈殿方法の開発
 研究課題名(英文)
 Research on the New Method to Precipitate Green Tuff Suspension using Ultrasound Irradiation
 研究代表者
 大川 浩一 (OKAWA HIROKAZU)
 秋田大学・工学資源学部・助教
 研究者番号：00375221

研究成果の概要：

比内緑色凝灰岩懸濁液を中心に、超音波の化学反応を利用した新規凝集方法を検討した。比内緑色凝灰岩懸濁液は pH7 でゼータ電位 -40mV を有すが、pH4 で 0mV となり沈殿することが明らかとなった。そこで高周波数域の超音波を懸濁液へ照射することにより得られるラジカルや硝酸に着眼し、ゼータ電位 0mV である pH 域まで照射することで、緑色凝灰岩懸濁液から懸濁粒子を沈殿回収することに成功した。本研究は高周波数の超音波照射により、水と空気から沈殿に必要な酸性化剤を生成するため、外部からの薬品添加を一切必要としなかった。超音波照射による酸性化は、溶存空気量に依存するため、溶液の温度が低いほどその効率は高いことが明らかになった。また、高周波数の照射では粒子の微細化は抑制されていた。緑色凝灰岩のみならず、他の懸濁液に対しても有効であった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：資源開発、有効利用、環境技術、懸濁液、ゼータ電位、超音波、凝集沈殿、切削粉末

1. 研究開始当初の背景

秋田県大館市比内町で産出される緑色凝灰岩(比内緑色凝灰岩)は淡緑色の岩石であり、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、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、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分離と沈降分離を組み合わせて行われている。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。

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。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 μ m)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。

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。

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、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が、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。

2. 研究の目的

懸濁溶液に高周波数超音波を照射することで、水に化学反応を起こさせ、それを利用することで純粋な懸濁粒子を沈殿回収する。さらに、この反応による凝集沈殿プロセスを確立し明確化することを目的とした。

3. 研究の方法

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。さらに、この反応が粒子に及ぼす影響を調査した。以下に実験の詳細を示す。

(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。界面の移動度より Smoluchowski の式を用いてゼータ電位値を算出した。

(2) 超音波を用いた懸濁液の固液分離の検討

周波数 200kHz、装置出力 200W の超音波発生装置 (KAIJO 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。

①超音波装置の基礎特性確認実験

本研究で用いた超音波発生装置の硝酸、亜硝酸、過酸化水素の生成を確認するため、超音波をイオン交換水 50ml 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比色法によって確認した。また、周波数 48kHz、出力 40W の超音波洗浄機を用い、同実験条件における比較を行った。

②最適溶液温度の調査実験

溶液温度条件は温度制御無し(15~45℃)、10℃および 50℃の計 3 種類とした。

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 50ml に超音波を 3 時間照射し、照射中の pH 変化を測定した。沈殿の状態は濁度(ポリスチレン濁度：NTU)で評価した。

(3) 沈殿粒子の粒径および粒形変化

沈殿粒子の粒形・粒径変化は SEM 観察にて行った。

(4) 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した。

①超音波化学作用と酸性無機凝集剤の比較

超音波照射もしくは凝集剤添加により懸濁液を pH4.0 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。

②超音波化学作用と各種酸性化薬品の比較

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 pH3.0 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。

(5) その他の懸濁液の固液分離

安山岩、酸化チタンの懸濁液(0.05wt%)について、固液分離処置を行った。

(6) 超音波装置大型化

110L の大型装置にて 500kHz 1,200W の超音波で処理を試みた。

4. 研究成果

(1) ゼータ電位測定結果

比内緑色凝灰岩懸濁液のゼータ電位測定結果を Fig. 1 に示す。一般にゼータ電位値の絶対値が 10mV 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といわれている。よって比内緑色凝灰岩懸濁液は pH4.0 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。

(2) 超音波を用いた固液分離の検討

①超音波照射装置の基礎特性調査結果

200kHz 200W の超音波をイオン交換水に 3 時間照射すると pH は 2.7 まで低下することが確認できた。しかし、48kHz 40W の超音波を使用した場合は 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、比較的周波数である 48kHz 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、200kHz の超音波を照射すると硝酸 200ppm が生成したが、48kHz における生成量はわずか 1.2ppm 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 200kHz 程度の周波数が必要であるといえる。

②最適溶液温度の調査結果

Table 1 に示すように、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 50ml に対する空気の溶解量は窒素 0.469mg 酸素 0.279mg であるが、10℃の場合は窒素 0.906mg 酸素 0.564mg 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。

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 50ml に超音波を 3 時間照射した時の pH の変化を Fig. 2 に示す。照射後の懸濁液の様子を Fig. 3 に示す。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領域 (B) が見られたが、照射 80 分で沈殿域まで低下した。

超音波照射後、1 時間静置した場合、濁度は 588NTU から 4.23NTU に低下し、5 時間静置後は 0.23NTU 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 0.05NTU 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。

(3) 沈殿粒子の粒径および粒形変化

200kHz では粒径および粒径に大きな影響を与えないことが明らかとなった。

(4) 固液分離方法の比較実験結果

①超音波化学作用と酸性無機凝集剤の比較結果

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 (Table 2)、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。

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かったことから、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いえる。

②超音波化学作用と各種酸性化薬品の比較結果

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 0.3~0.5NTU 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。次に溶存元素量の結果 (Table 3) 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、超音波処理は薬品処理の 2 分の 1 程度の値であった。おそらく OH ラジカルにより鉄が 2 価から 3 価へ酸化したため、溶出が抑制されたと考えられる。溶存鉄が少ないことは利点であり、処理溶液の再利用を考えた際、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

子として利用が可能である。

(5) その他の懸濁液の固液分離結果
安山岩および酸化チタンのゼータ電位等電領域は pH2.0-3.4 および pH2.7-5.7 であった。安山岩は 3 時間の照射で、酸化チタンは 30 分の照射で分離が可能であった。

(6) 超音波装置の大型化の検討
1.2kW 500kHz の超音波をイオン交換水 110L に照射したところ 3 時間で pH が 4 程度まで低下したが、緑色凝灰岩懸濁液に対しては、イオン交換反応がおこり、pH は 1 日照射で 5 程度までしか低下しなかった。出力等の設計見直しが必要である。

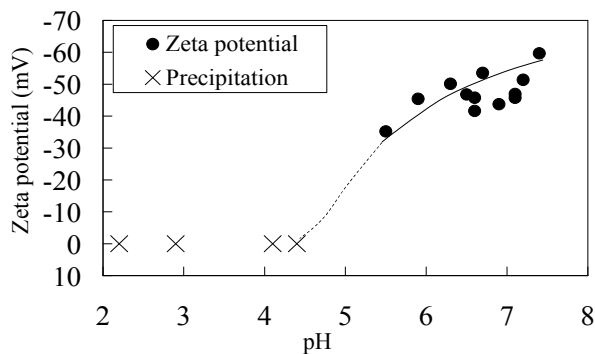
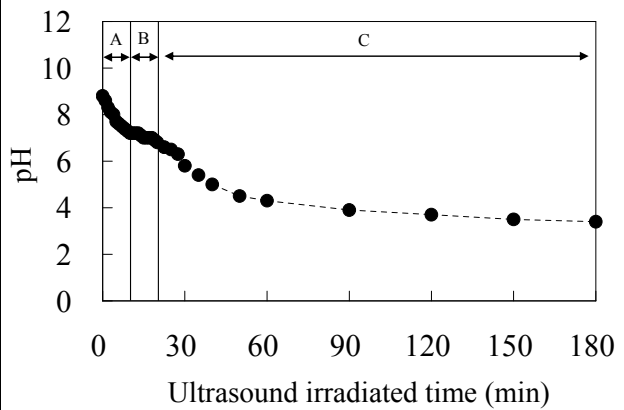


Fig. 1 Zeta potential of Hinai green tuff as a function of pH. Precipitates of the suspension were observed under pH 4.5 (concentration 0.1 wt%).

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



A, B and C : HNO₃, H₂O₂ B : Ca²⁺, K⁺ ⇌ H⁺

Fig. 2 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.

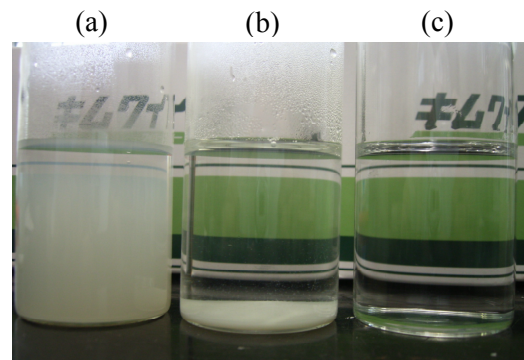


Fig. 3 Transparent appearance of Hinai green tuff suspension stood for 5h following 3h ultrasound irradiation. (a) The suspension without ultrasound irradiation (b) The suspension with 3h ultrasound irradiation (c) Ion-exchange water as a reference.

Table 2 The amount of Fe, Si, Al, Ca, Mg and K ions at pH 4.0 in Hinai green tuff suspension analyzed 24h after the treatment by ultrasound irradiation or by the flocculating agent.

	Fe	Si	Al	Ca	Mg	K
Suspension + 200kHz	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 (pH7.5)	0.18	3.81	0.73	6.43	0.73	0.61

Unit : ppm

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

	Fe	Si	Al	Ca	Mg	K
200kHz (Air atmosphere)	1.40	4.99	4.29	11.03	1.06	1.04
HNO ₃ (0.01mol/l)	3.22	4.35	3.24	10.37	0.96	1.13
HNO ₃ (1.0mol/l)	3.93	4.67	3.43	12.99	1.18	1.22
H ₂ SO ₄ (0.01mol/l)	3.45	4.40	3.62	10.54	0.93	1.01
H ₂ SO ₄ (1.0mol/l)	4.02	5.02	4.22	12.36	1.15	1.13
HCl (0.01mol/l)	3.32	3.99	3.72	10.92	0.90	1.04
HCl (1.0mol/l)	3.69	5.45	3.99	11.09	1.10	1.21
Without treatment (pH7.5)	0.18	3.81	0.73	6.68	0.30	0.61
200kHz (Argon atmosphere)(pH7.5)	0.44	3.90	0.97	7.63	0.48	0.74

Unit : ppm

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ①中村貴司・大川浩一・川村洋平・高畑重幸・中秀男・菅原勝康、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、環境資源工学、56巻、pp. 13-20、2009、査読有

- ②大川浩一・中村貴司・川村洋平・菅原勝康、超音波特殊反応場を利用した懸濁液中微粒子の沈殿方法、ケミカルエンジニアリング、53巻、pp. 375-379、2008、査読無

[学会発表] (計7件)

- ①中村貴司、超音波照射周波数選択による懸濁液処理の検討、資源・素材学会、2008年10月7日、仙台国際センター

- ②中村貴司、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、ソノケミストリー討論会、2008年12月5日、電気通信大学

- ③中村貴司、採石場における懸濁液の超音波処理(20~600kHz)による資源化、社団法人資源・素材学会 春季大会、2008年3月27日、東京大学

- ④ Takashi Nakamura, Zeta-potential Measurement and Sonochemical Treatment of Hinai Green Tuff Colloid for Reuse, International Symposium on Sonochemistry and Sonoprocessing 2007, 2007年12月7日, Kyoto Research Park, Japan

- ⑤中村貴司、採石懸濁液の資源化を目的とした超音波利用とその過程解明、社団法人資源・素材学会 東北支部大会、2007年11月15日、石油天然ガス・金属鉱物資源機構 金属資源技術研究所

- ⑥中村貴司、採石場懸濁液の再資源化を目的とした超音波処理方法の開発、資源・素材 2007 (名古屋)、2007年9月27日、名古屋大学

- ⑦中村貴司、超音波を用いた採石場懸濁液の沈殿処理方法の検討、資源・素材 2007 (名古屋)、2007年9月25日、名古屋大学

[その他]

- ①新技術説明会

大川浩一、超音波特殊反応場を利用した懸濁液中微粒子の沈殿方法、2008年2月22日、科学技術振興機構 JST ホール

- ②資源・素材学会 若手ポスター賞

中村貴司、大川浩一、菅原勝康、川村洋平、超音波を用いた採石場懸濁液の沈殿処理方法の検討、資源・素材 07(名古屋)、2007年9月26日

6. 研究組織

- (1)研究代表者

大川 浩一 (OKAWA HIROKAZU)
秋田大学・工学資源学部・助教
研究者番号：00375221

- (2)研究協力者

川村 洋平 (KAWAMURA YOUHEI)
筑波大学・システム情報工学研究科・講師
研究者番号：40361323

佐藤 峰夫 (SATO MINEO)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：30149984

上松 和義 (UEMATSU KAZUYOSHI)
新潟大学・工学部・技術専門職員
研究者番号：20377146

佐々木 久郎 (SASAKI KYURO)
九州大学・工学研究科・教授
研究者番号：60178639

香田 忍 (KODA SHINOBU)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号：10126857

安田 啓司 (YASUDA KEIJI)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号：80293645

菅原 勝康 (SUGAWARA KATSUYASU)
秋田大学・工学資源学部・教授
研究者番号：60154457