高勾配磁気分離法によるベントナイト含有廃水の浄化

研究代表者　秋田大学大学院理工学研究科物質科学専攻　教授　村上 賢治
共同研究者　秋田大学大学院理工学研究科物質科学専攻　助教　中村 彩乃

1. 緒言

殆どの土木工事現場では、掘削用潤滑剤としてコストの安さや潤滑能の高さから、ベントナイト懸濁液が大量に使用されている[1,2]。しかしながら、掘削後に排出される建設汚泥の処理には多大な時間とエネルギーを費やす。現状、沈殿池で長時間かけてベントナイトを沈殿・乾燥させるか、あるいは産業廃棄物として処理場に投棄されている。これは、水中ではベントナイトが負に帯電しており、高度に分散しているため凝集しにくいことが原因である。そのため、現場では迅速かつ低エネルギーで固液分離できるコンパクトなシステムの開発が強く望まれている。

研究者らは、高勾配磁気分離法（High Gradient Magnetic Separation：HGMS）に着目した。これは磁場中に強磁性ステンレスフィルターを挿入することで、強い磁場を発生させ、水中の磁性物質を効率よく除去する方法である[3,4]。しかし、ベントナイトは非磁性物質で HGMS 法に応用することができない。そこで、ベントナイト懸濁液に磁性物質であるマグネタイト（Fe_3O_4）と凝集剤を一緒に添加することで、非磁性物質であるベントナイト粒子を HGMS 法によって捕集することが出来ると考えられる。

なお、HGMS 法で効率的にベントナイト粒子を捕集するためには、サイズが大きく崩壊しにくい凝集物の形成が有効である。一般的に広く使用されている凝集剤の種類としては鉄系やアルミニウム系の無機凝集剤、ポリアクリロニトリル系の高分子凝集剤があるが、本研究では感温性高分子に着目した。感温性高分子は、下限臨界溶液温度（LCST）を持ち、LCST を境に低温では水和するため膨潤し、高温では脱水和して収縮する[5-7]。このような特性を有する高分子を凝集剤として使用することで、LCST 以下の低温では感温性高分子がベントナイト粒子やマグネタイトに吸着し、LCST 以上にすると脱水和しながら収縮するため凝集し、さらに疎水性相互作用の働きによって粗大な凝集物を形成することが期待される。また、ベントナイト粒子は水中で高い膨潤性を示すが、$CaCl_2$ 等の無機塩を使用することで膨潤を抑制できることが知られている[8]。

本研究では、ベントナイト懸濁液を対象として感温性高分子の種類や濃度、懸濁液の温度、無機塩である $CaCl_2$ の存在がベントナイト/マグネタイトの凝集や HGMS 法における回収率、濾過にどのような影響を及ぼすかを調査することを目的とした。

2. 試料

2.1 ベントナイト

本研究では、粒径 1-60 μm の群馬県産天然ベントナイトを使用した。なお、pH11 の 0.1

wt%-ベントナイト懸濁液を使用してゼータ電位を測定したところ、−39 mV であった。ここに $CaCl_2$ を 400 ppm になるように加えるとゼータ電位は−12 mV まで増加することが分かった。

2.2 感温性高分子

本研究では、感温性高分子として最も代表的なポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPAM）とアミン基を有するポリ (2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート) (PDM) の 2 種類を使用した。

2.2.1 PNIPAM の合成

セパラブルフラスコに蒸留水 100 mL と *N*-イソプロピルアクリルアミド 2 g を加え、0.3 L/min で窒素を吹き込みながら 500 rpm で 10 min 撹拌し、水溶液中の溶存酸素を除去した。窒素置換を行いながら、重合開始剤として 0.75 wt%-過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液 5 mL を注入して 3 h 撹拌した。その後、重合促進剤として 2 vol%-*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 水溶液 8 mL を注入し、21 h 撹拌した。撹拌後、24 h 透析を行い、60℃で 24 h 乾燥させて PNIPAM を合成した。合成した PNIPAM の LCST は 32℃であった。

2.2.2 PDM の合成

三角フラスコに蒸留水 20 mL と 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート 5 mL を加え、溶存酸素を除去するため 0.3 mL/min で窒素置換を 10 min 行った。窒素置換を行いながら、重合開始剤として 0.5 wt%-APS 水溶液 10 mL を 20 min かけてゆっくり滴下後、3 h 撹拌した。撹拌後、透析を 24 h 行い、60℃で 24 h 乾燥させて PDM を合成した。合成した PDM の LCST は 49℃であった。

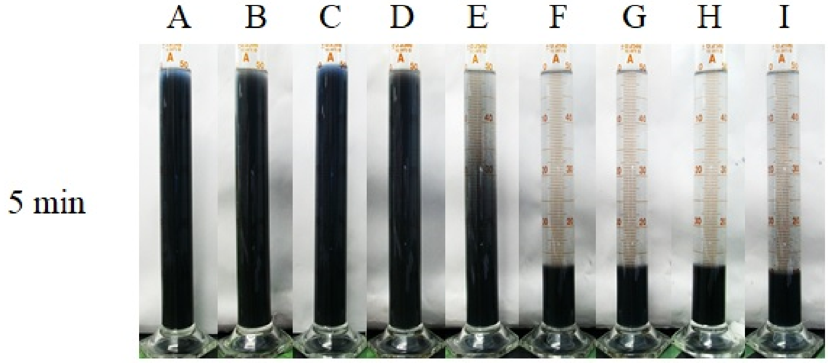
3. 感温性高分子の凝集効果の検討

3.1 凝集試験

感温性高分子を凝集剤として用いた時のベントナイト/マグネタイトの凝集効果を調査するため、凝集試験を行った。50 mL メスシリンダーに蒸留水 45 mL、ベントナイト 0.25 g とマグネタイト 0.025 g を加えて手で振盪し、ベントナイトおよびマグネタイトを完全に分散させた。振盪後、凝集剤として $CaCl_2$、PNIPAM、PDM を加え、蒸留水で 50 mL にメスアップし、0.5 wt%-ベントナイト/0.05 wt%-Fe_3O_4 の混合懸濁液（pH11）を調製した。調製した混合懸濁液を再度振盪し、20℃または 50℃で保持後、任意の時間ごとにメスシリンダー内の沈降体積を観察することで凝集効果を評価した。

3.2 種々の凝集剤がベントナイト/Fe_3O_4の凝集に与える影響

$CaCl_2$を凝集剤として用いた場合のベントナイト/マグネタイト凝集試験の 5 min 後の写真を Fig.1 に示す。$CaCl_2$が 400 ppm のとき粒子が沈降し始め、1000 ppm では粒子の沈降だけでなく、上澄み液も透明になった。しかし、1000 ppm 以上の $CaCl_2$濃度では、沈降の様子に変化はなかった。



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
$CaCl_2$ (ppm)	0	10	40	100	400	1000	4000	10000	40000

Fig.1　種々の濃度で $CaCl_2$を用いた場合の 5 min 後の凝集試験の写真

PNIPAM を凝集剤として用いた場合のベントナイト/マグネタイト凝集試験の写真を Fig.2 に示す。Fig.2(b)より PNIPAM 濃度を 100 ppm にしても粒子が沈降する様子は見られなかった。一方、PNIPAM と共に $CaCl_2$ 400 ppm の条件では、LCST 以下の 20℃、1 min 後でわずかに粒子の沈降が観察された。さらに、LCST 以上の 50℃に設定した所、1 min 後に粒子の沈降が観察され、また上澄み液の透明度が向上した。Fig.3 に PNIPAM と $CaCl_2$を用いた場合の沈降体積の経時変化を示す。全ての条件で 20℃と比較して 50℃の場合では、粒子の沈降が速いことが読み取れる。これは、PNIPAM が LCST 以下の 20℃では膨潤した状態で水中に存在していたため粒子を凝集できなかったが、LCST 以上の 50℃では、収縮する際、周囲のベントナイト及びマグネタイトを巻き込みながら凝集物を形成したため、沈降速度が速くなったと考えられる[9]。

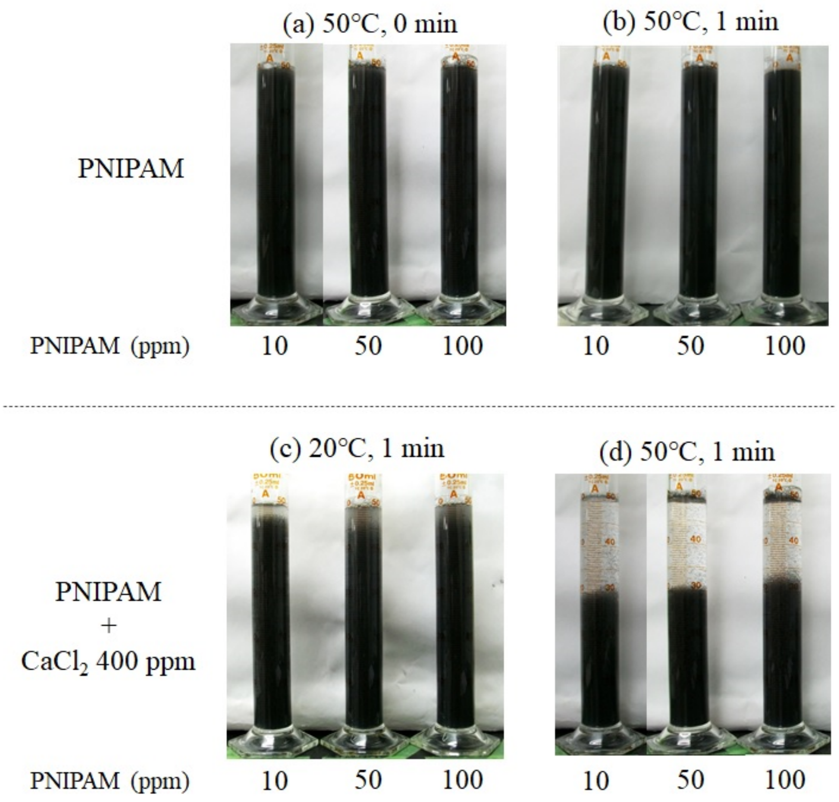


Fig.2　PNIPAM および $CaCl_2$ を用いた時の凝集試験の写真

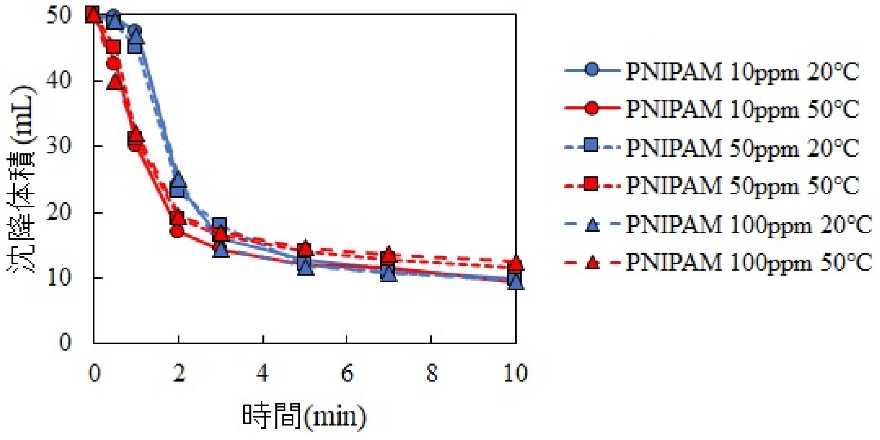


Fig.3　20℃または 50℃で PNIPAM と $CaCl_2$ 400 ppm を用いた沈降体積の経時変化

次に、感温性高分子としてアミン基を有する PDM を用いた場合のベントナイト/マグネタイト凝集試験の写真を Fig.4 に示す。50℃、PDM 100 ppm の条件で 1 min 後に沈降している様子が確認されたが、上澄み液の濁度が非常に高いままであった。一方、$CaCl_2$ 400 ppm と PDM を同時に加えると、温度に関わらず沈降する様子が観察され、PNIPAM を用いた場合と比較して短時間で多くの粒子が沈降している様子が分かる。

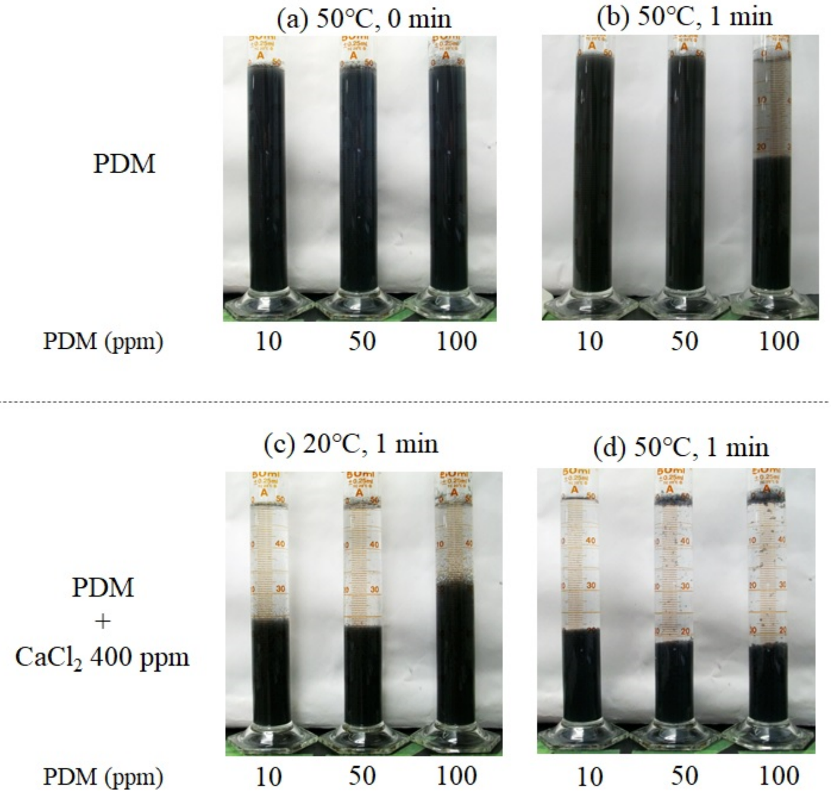


Fig.4　PDM および $CaCl_2$ を用いた時の凝集試験の写真

また、Fig.4(c)と(d)を比較すると 20℃よりも 50℃の方が更に粒子が沈降した。PDM と $CaCl_2$ 400 ppm を用いた場合の粒子の沈降体積変化を Fig.5 に示す。PNIPAM の場合（Fig.3）と比較して、PDM は温度によらず沈降体積が急激に減少することから凝集速度が非常に速いと示唆される。これは PDM 側鎖にアミン基が存在しており、このアミン基が負に帯電したベントナイトやマグネタイト粒子表面に水素結合等の分子間力によって強く吸着するため、PNIPAM を凝集剤として用いた場合よりも凝集効果が高かったと考えられる。さらに、LCST 以上にすることで PDM の収縮により粒子を巻き込みながら凝集したため、凝集効果が向上したと考えられる。

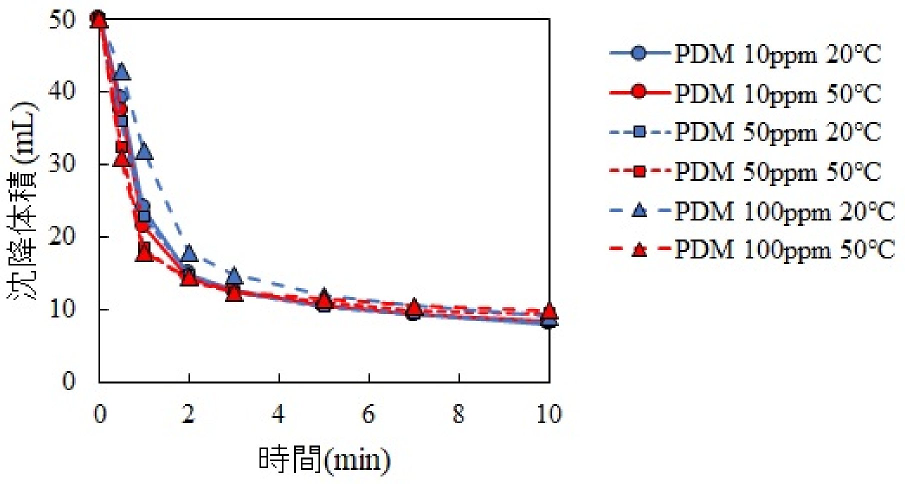


Fig.5　20℃または 50℃で PDM と $CaCl_2$ 400 ppm を用いた沈降体積の経時変化

これらの結果より、LCST 以上で $CaCl_2$ と感温性高分子の両方を用いることで、ベントナイトとマグネタイトの両方を凝集でき、さらに、アミン基を有する PDM を用いることで PNIPAM よりも凝集効果が向上することが分かった。

4. HGMS 法によるベントナイトの回収

4.1 HGMS 試験

水道水 4 L とベントナイト 10 g を添加し、ベントナイトが完全に分散するまで 200 rpm で撹拌した。撹拌後、マグネタイト 1 g、$CaCl_2$ 400 ppm、感温性高分子 10-100 ppm になるように添加し、0.25 wt%-ベントナイト/0.025 wt%-マグネタイト懸濁液（pH11）を調製した。 感温性高分子を添加した条件では LCST 以上に昇温させるため、恒温槽内で懸濁液が 50℃になるまで撹拌した。

HGMS 法には Fig.6 に示す小型試験機を用いた。調製した懸濁液を HGMS 小型試験機の撹拌槽にすべて入れて 120 rpm で 3 min 撹拌した。撹拌後、懸濁液を 5 L/min の流量で装置内に 3 min 通水し、懸濁粒子を集磁器内部に設置した磁気フィルターに捕集させた。通水後、逆洗水槽に水道水 2 L を入れ、磁気フィルターを数回洗浄し、下部から懸濁液を回収した。回収した懸濁液は吸引濾過し、110℃の乾燥機で 24h 乾燥させ、重量を測定し、添加したベントナイトおよびマグネタイトの総和で割ることで回収率を算出した。

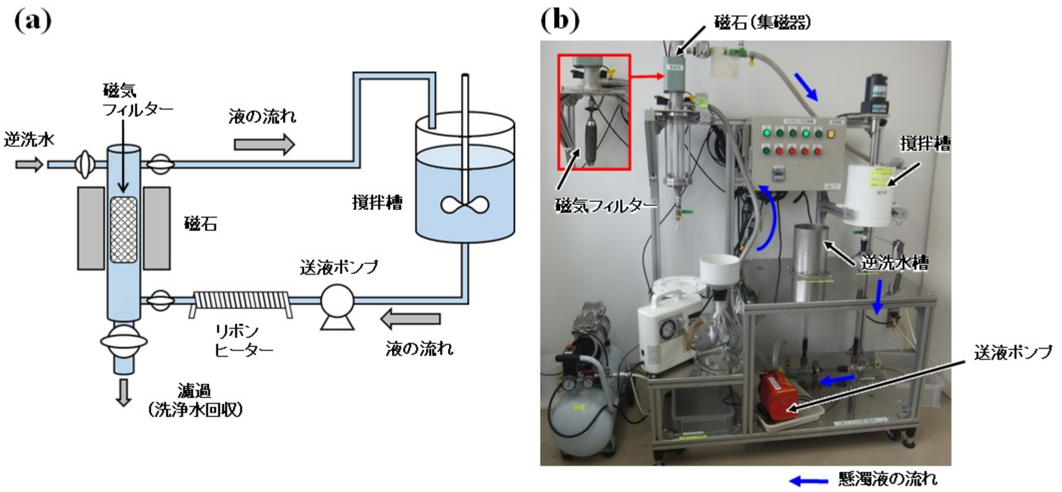


Fig.6　(a)HGMS 装置の概略図、(b)HGMS 小型試験機の写真

4.2 HGMS 法を用いたベントナイト/Fe_3O_4粒子の捕集挙動

$CaCl_2$ 400 ppm と感温性高分子を種々の濃度で添加した場合のベントナイト/マグネタイト懸濁液の HGMS 法での回収率を Fig.7 に示す。ベントナイトとマグネタイトの物理混合懸濁液の HGMS 回収率は 32 wt%、$CaCl_2$ を加えた場合では 33 wt%であった。マグネタイトの量は混合粒子中の約 9 wt%であるため、HGMS 法によって少量のベントナイトも回収できたと考えられる。しかし、$CaCl_2$ を添加したにも関わらず無添加の場合と比較して回収率にほとんど違いが見られなかった。これは $CaCl_2$ のみを凝集剤として用いてもベントナイトとマグネタイトの両方を凝集する力が弱く、凝集物が小さいため、磁気フィルターで回収できなかったと推測される[10]。一方、$CaCl_2$ と共に感温性高分子を加えると、回収率の向上が見られた。これは、感温性高分子がベントナイトとマグネタイト粒子の両方に吸着して、両者を巻き込みながら粗大な凝集物を形成したことで磁気フィルターに捕捉されやすくなり、回収率が増加したと考えられる[10]。しかし、PNIPAM 濃度を 10-100 ppm にしても回収率に大きな変化はなく 48-51 wt%となった。PDM を用いた場合、100 ppm の条件で回収率は 52 wt%まで増加したが、これ以上の回収率の増加は見られなかった。本研究の HGMS 法では 5 L/min という非常に速い流量で磁気分離を行ったため、磁気フィルターに捕集された凝集物が崩壊し、回収率が減少した可能性がある。しかし、感温性高分子を凝集剤として用いることで、未使用の場合よりも回収率が増加することが分かった。

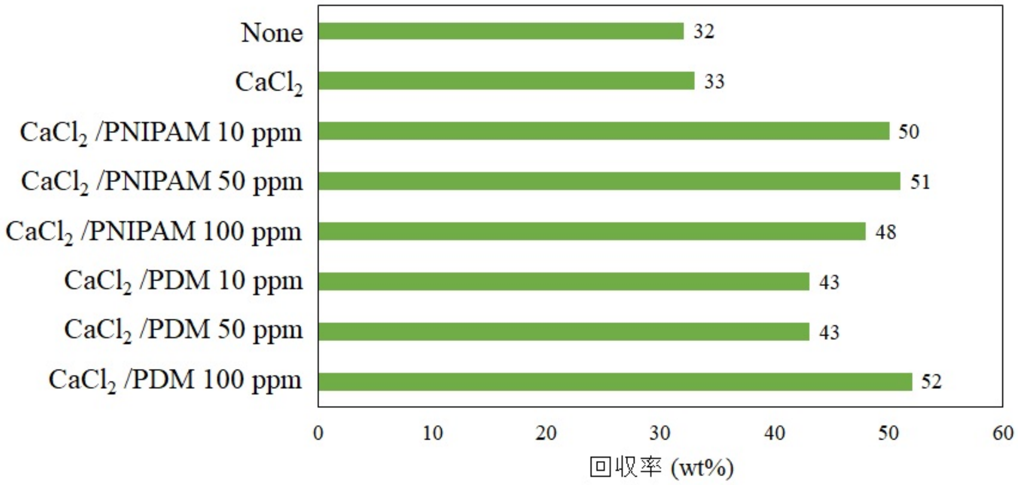


Fig.7　種々の条件で凝集剤を添加した場合の HGMS による
ベントナイト/マグネタイトの 50℃における回収率

5. 感温性高分子の濾過への影響

5.1 濾過試験

ベントナイト/マグネタイト混合懸濁液を磁気フィルターで分離後、磁気フィルターから粒子を除去する際、洗浄する。この洗浄水は吸引濾過によって固液分離する。そこで、感温性高分子がベントナイト/マグネタイト懸濁液の濾過速度に及ぼす影響を調査するため、濾過試験を行った。

ビーカー中の蒸留水 400 mL にベントナイト 1 g とマグネタイト 0.1 g を加えて撹拌後、$CaCl_2$ 400 ppm、感温性高分子 10-100 ppm になるように加えて撹拌し、0.25 wt%-ベントナイト/0.025 wt%-マグネタイト混合懸濁液（pH11）を調製した。また、感温性高分子を使用した場合の LCST 前後の濾過時間の違いを調査するために、50℃に昇温した懸濁液を用いて 20℃の条件と比較した。調製した混合懸濁液はブフナーロートと吸引アスピレーターを用いて濾過圧力 0.08 MPa、濾過面積 95 cm^2、保留粒子径 1 μm の条件で吸引濾過され、全ての懸濁液が濾過し終わるまでの時間を測定した。

5.2 濾過時間

Fig.8 に種々の条件で調製した混合懸濁液の濾過時間を示す。凝集剤未使用でのベントナイト/マグネタイト懸濁液の濾過には 70 min 以上の時間がかかった。これはベントナイトやマグネタイト粒子が非常に小さく、濾紙に目詰まりしたため、濾過時間が長くなったと考えられる。ここに凝集剤として $CaCl_2$ を添加すると 8 min まで濾過時間が短縮された。これは Ca^{2+}がベントナイト層間に入り込みベントナイト層同士を凝集し、膨潤を抑制したためと考えられる[10]。さらに、感温性高分子を $CaCl_2$ と併用することで濾過時間が短縮され、感温性高分子濃度の増加に伴い更に濾過時間が短くなる傾向を示した。特に 50℃

の場合では、感温性高分子の濃度や種類によらず濾過時間は 3 min 未満であった。50℃の条件では、凝集試験の結果と同じように感温性高分子が脱水和しながら収縮して大きな凝集物を形成するため、濾紙上で形成されたケーク中の空隙率が増加し、通水性が向上したと考えられる[10]。また、PNIPAM よりも PDM を用いた場合の方が濾過時間が短縮された。これは PDM 側鎖のアミン基がベントナイト表面と水素結合等により強く吸着し、PNIPAM の場合よりも崩壊しにくい凝集物を形成したため、濾過中の通水性が向上したと考えられる[10,11]。

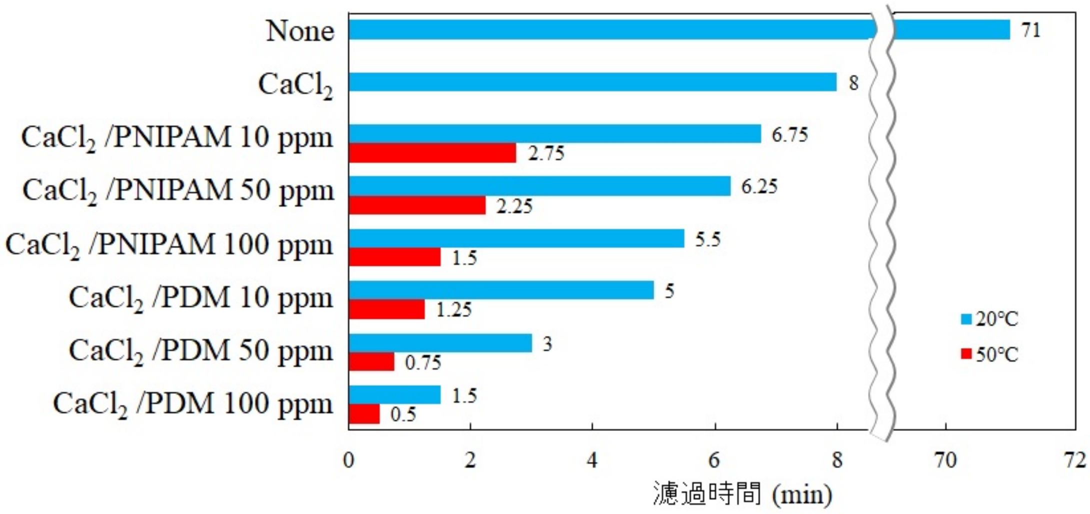


Fig.8　20℃または 50℃での種々の条件で凝集剤を添加した場合の
ベントナイト/マグネタイト懸濁液の濾過時間

6. 結言

$CaCl_2$ や感温性高分子を用いてベントナイト/マグネタイトの凝集試験や HGMS 法による回収試験を行い、粒子の凝集挙動や回収率に与える影響を調査した、また、感温性高分子を使用した際の混合懸濁液の濾過に及ぼす影響も評価した。

凝集試験では $CaCl_2$ と感温性高分子の両方を添加することで、粒子が沈降することが確認でき、LCST 以上の条件では感温性高分子が収縮することでベントナイト及びマグネタイトの凝集効果を向上させることができた。HGMS 法を用いた粒子の回収率は、$CaCl_2$ を加えただけではわずか 33 wt%に留まったが、感温性高分子 100 ppm の条件では 50 wt%以上の回収率を達成した。また、ベントナイトとマグネタイト懸濁液を濾過するまでにかかった時間は 70 min 以上であったが、$CaCl_2$ や感温性高分子を使用し LCST 以上で行うことによって 3 min 以下に短縮することができた。なお、今回使用した感温性高分子では、PNIPAM よりも PDM の方が凝集効果が高く、濾過時間も短くなるという結果になった。これは PDM が側鎖にアミン基を持ち、ベントナイト表面と水素結合等の分子間力によって強く吸着した状態で凝集し、より大きな凝集物を形成したためと考えられる。故に、凝

集試験では粗大な凝集物の形成により沈降速度が増加し、濾過試験ではケーク中の空隙率が大きくなったため通水性が向上したと考えられる。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」からの技術研究助成により遂行されました。ここに謝意を表します。

参考文献

[1] S. Peng, G. Jiang, X. Li, L. Yang, F. Liu and Y. He, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **162**, 55-62 (2018).

[2] H. Balavi and Y. Boluk, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **163**, 611-615 (2018).

[3] S. Nishijima, *Superconductivity and Cryogenics*, **14(4)**, 1-4 (2012).

[4] D. G. Schulze and J. B. Dixon, *Soil Science Society of America Journal*, **43(4)**, 793-799 (1979).

[5] K. Murakami, X. Yu, S. Watanabe, T. Kato, Y. Inoue and Katsuyasu Sugawara, *Journal of Colloid and Interface Science*, **354(2)**, 771-776 (2011).

[6] F.M. Winnik, H. Ringsdorf and J. Venzmer, *Macromolecules* **23(8)**, 2415-2516 (1990).

[7] Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules* **38(10)**, 4465-4471 (2005).

[8] M.H. Gorakhki and C.A. Bareither, *Applied Clay Science*, **114**, 593-602 (2015).

[9] A. Nakamura and K. Murakami, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **6(4)**, 94-108 (2018).

[10] A. Nakamura, H. Sato and K. Murakami, C*olloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **603**, 125265 (2020).

[11] A. Nakamura and K. Murakami, *Clay Science*, **23(1)**, 7-14 (2019).