

磁気アルキメデス法を用いた構造異性体の分離

Separation of Structural Isomer Utilizing Magneto-Archimedes Method

小林 剛之, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏(大阪大学)

KOBAYASHI Takayuki, MISHIMA Humihito, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro(Osaka university)

E-mail:t-kobayashi@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

有機化合物を用いた製品の製造工程では、原料に含まれる構造異性体を分離・精製する必要があるが、精製用の蒸留塔が大規模であることや高エネルギー消費などの問題を抱えている。本研究では、これらの問題を解決するために、磁気力を用いた構造異性体の分離を検討した。多くの構造異性体は反磁性を示すため、従来型の磁気力による牽引力の差を利用する磁気分離法では、構造異性体同士の分離は難しい。そこで、常磁性あるいは反磁性物質の分離に有効とされる磁気アルキメデス法を用いて、構造異性体の一例としてジカルボン酸であり、反磁性を示す 1, 6-DDA と 1, 10-DDA の分離を試みた。

2. 磁場発生源と媒質の検討

磁気アルキメデス法とは、磁場下・媒質中において分離対象に加わる磁気アルキメデス効果に基づく力と重力との合力 F (式(1))に起因する、媒質中の分離対象の浮上高さの差を利用する分離手法である[1]。浮上高さは磁気アルキメデス効果に基づく力と重力との合力を 0 としたときの、磁束密度と磁束密度勾配との積(以下、磁場積)(式(2)と磁場発生源が持つ磁場積分布とから算出される。式(1), (2)において、下付きの p と m はそれぞれ分離対象粒子と媒質、 χ は磁化率、 ρ は密度、 B_z は鉛直方向の磁束密度、 μ_0 は真空の透磁率、 g は重力加速度を表す。分離対象の浮上高さは媒質を変えることで制御することが可能であるため、磁気アルキメデス法は 1, 6-DDA と 1, 10-DDA の分離に限らず、他の構造異性体同士の分離にも応用可能であると考えられる。

$$F = \frac{\chi_p - \chi_m}{\mu_0} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} + (\rho_p - \rho_m)g \quad (1)$$

$$B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = - \frac{\rho_p - \rho_m}{\chi_p - \chi_m} \mu_0 g \quad (2)$$

本研究における分離対象は反磁性であるため、分離対象よりも比重の小さい常磁性媒質中で各々に鉛直上向きの磁気力を作用させ、浮上させることを検討した。各々の磁化率差・密度差が小さい(Table.1)ため、高温超伝導(High Temperature Superconducting, 以下 HTS)バルク磁石を用いた。常磁性媒質として一般的な MnCl_2 水溶液を濃度 10 wt.% にした場合、式 2 より、浮上高さにおける磁場積は、1, 6-DDA が $-2.61 \text{ T}^2/\text{m}$ 、1, 10-DDA が $-5.77 \text{ T}^2/\text{m}$ となった。これらの計算値を HTS バルク磁石からの高さ方向の磁場積分布に照合すると、分離対象の浮上高さの差は 6 mm 程度と算出された(Fig.1)。

Table.1 Density and susceptibility of the targets of separation and the medium.

	Density (g/cm^3)	Susceptibility (-) SI unit
1, 6-DDA	1.12	-8.04×10^{-7}
1, 10-DDA	1.17	-8.89×10^{-7}
10 wt.% MnCl_2 solution	1.08	1.57×10^{-4}

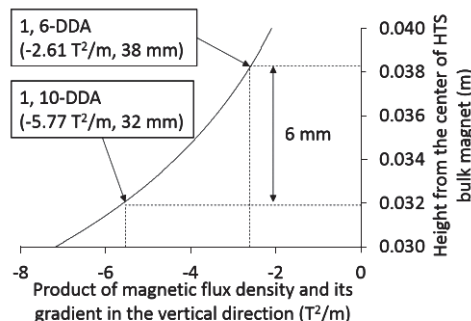
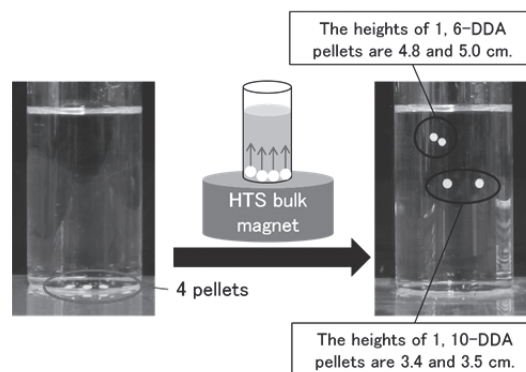


Fig.1 Calculation result of the product of vertical magnetic flux density and its gradient at each height and the difference of each sample's floating height.

3. 1, 6-DDA と 1, 10-DDA の分離実験

上記の計算結果をもとに、分離実験を行った。いずれも厚さ 3 mm に成型した 1, 6-DDA ペレットと 1, 10-DDA ペレットを 10 wt.% MnCl_2 水溶液中に入れ、HTS バルク磁石上に静置したところ、Fig.2 の通り、重力場のみの場合に水溶液中に沈んでいた各ペレットが、磁場を印加することによって浮上し、浮上位置に差が生じた。この差は Fig.1 の計算結果とほぼ同等であり、妥当といえる。

また、平均粒径 $70 \mu\text{m}$ の微粒子についても分離実験を行った。微粒子は凝集しやすいが、媒質を工夫することで凝集が解消され、磁気アルキメデス法による分離可能性が示された。

Fig.2 Result of pellets separation experiment when the medium is a 10 wt.% solution of MnCl_2 .

4. まとめ

媒質と磁場発生源を検討することで、磁気アルキメデス法による 1, 6-DDA と 1, 10-DDA の分離可能性が示された。今後は、本手法の精度向上を図るとともに、他の構造異性体にも適用可能かどうかを検討する予定である。

参考文献

- Y Ikezoe, T Kaihatsu, S Sakae, H Uetake, N Hirota, K Kitazawa: Separation of feeble magnetic particles with magneto-Archimedes levitation, Energy Conversion and Management, Volume 43, Issue 3, pp. 417-425, 2002.

凝集磁気分離プロセス設計のための標準磁気分離装置の必要性

Necessity of standard magnetic separation apparatus for design of coagulation-magnetic separation process

酒井 保藏, 小野寺 利仁, 酒井 康平 (宇都宮大); サハ ミヒル ラル

SAKAI Yasuzo, ONODERA Toshihito, SAKAI Kohei (Utsunomiya Univ.); SAHA Mihir Lal (Dhaka Univ.)

E-mail: sakaiy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

1. はじめに

磁性粉のコストダウンにより、凝集磁気分離が凝集沈降に対して競争力をもちつつある。本報告では、原理的な磁気分離実験から、実プロセスの大まかな設計値や運転条件を導き出すための連続磁気分離装置と試験法を提案する。この磁気分離試験の結果から実用装置の磁気分離装置の必要規模や処理水の性状を予測することで、計画段階で凝集沈降法との比較を可能とし、磁気分離法の普及に貢献できる。

環境分野における磁気分離の活用は超電導磁石の新規応用範囲の拡大として期待されている。超電導磁気分離の活用は1) 強磁性・常磁性の汚染物質の分離を対象とするもの: たとえば放射性汚染土壌中の常磁性セシウム吸着粘土粒子の分離など、2) マグネタイトなどを添加する磁気シーディングの前処理により非磁性の汚染物質を分離するもの: 凝集磁気分離による古紙再生工場排水処理や磁化活性汚泥法などがある。後者では、凝集分離できる汚染物質は、ほとんど磁気分離可能であり、超電導磁気分離まで発展すれば、大きな応用範囲の拡大が期待できる。最近、磁気シーディングに用いるマグネタイトが、従来の 1/5 の価格(およそ100円/kg)まで大幅に下がったため、磁気分離法がコスト的に凝集沈降分離法と競争できるようになったと考えられる。

しかし、沈降分離法では、ジャーテストによって対象の廃水で凝集分離テストを行ない、凝集剤の種類、薬剤コストや沈殿池の必要面積を見積もる手法が確立されているのに対して、磁気分離法はピーカー実験で原理的に凝集磁気分離可能ことが確認できても、実際のプロセスを設計しコスト比較する手法が確立されていない。本研究では、小型の磁気分離装置を用いて連続磁気分離をおこなうことで、沈降分離のジャーテストに相当する磁気分離試験を提案する。この結果から実用規模の磁気分離装置の必要能力を算出することができ、プロセス設計やコストの見積もりが可能となり、計画段階で凝集磁気分離法と凝集沈降分離法を比較・検討することが可能となると期待される。

2. 実験方法

連続磁気分離テストのための標準磁気分離装置は、我々が開発した磁化活性汚泥法のベンチスケール標準実験装置を流用した(Fig. 1)。磁気分離槽(80 mL)と反応槽(5 L)の水路を遮断し、凝集処理した模擬汚水を磁気分離槽に直接流入し、分離水を流出口から採取した。磁気分離装置は直径 9 cm、長さ 10 cm の磁石ドラムを用いた回転ドラム型磁気分離装置である。ドラム表面は多極着磁のプラスチック磁石を貼り付けたもので、最大磁束密度約 90mT である。凝集磁化汚泥は水中に浸漬した磁石ドラム下部でドラムに付着し、回転により引き上げられ、スクレーパーで剥離される。ドラム下部の水路は約 5 mm、有効容積は約 80 mL である。剥離した汚泥は、反応槽落下させた(汚泥溜めとして使用)。カーボンブラックなど模擬懸濁廃水を用い、凝集剤の種類や濃度、マグネタイトの濃度を変化させて流出水中の懸濁物質濃度、分離汚泥の水分などを測定した。

凝集沈降分離は、一般的な凝集テストの手順に従って、凝集剤の添加、急速攪拌、緩速攪拌後に沈降分離試験をおこない、沈降速度分布を測定した。

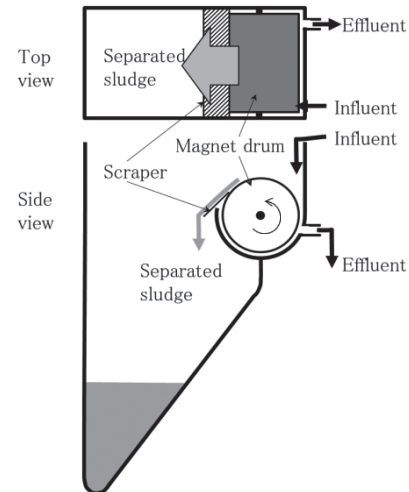


Fig.1 Apparatus of Magnetic Separation Test

3. 標準磁気分離装置の結果から実用装置への推算

標準磁気分離装置の磁気分離部分はドラム下部の 0.5 cm × 10 cm × 15 cm の湾曲した水路で、最大磁束密度は 90 mT、多極着磁のピッチが 0.6 cm であるため、磁石から 1 cm 離れると磁場は 1 mT 以下であり、磁場勾配が比較的大きいため効率よく強磁性フロックを付着することができる。我々が磁気分離の実用装置としているドラム型磁気分離装置は、初期設定値でドラム下部の水路はおよそ 2 cm × 60 cm × 15 cm (1.8 L)、最大磁束密度は 670 mT、ピッチは 4 cm であった。有効容積で 24 倍、最大磁束密度で 7.4 倍大きい。磁化活性汚泥の分離試験では、前者が最大 150 mL/min まで、後者が最大 15 L/min まで分離でき、およそ 100 倍の分離流量が得られた。すなわち、現在、我々が開発している実用規模の磁気分離装置は標準磁気分離装置の 100 倍の分離流量が期待できる。

模擬懸濁排水で標準磁気分離装置を用いた分離テストから、マグネタイト 25、50、100、200 mg/L を添加して、90%除去率を得る最大流量は、それぞれ、およそ 0.6、0.9、1、1.3 L/min であった。この結果をもとに 1000 m³/d の処理を想定すると磁気分離装置の必要台数はそれぞれ、12、8、7、6 となり、分離装置コストは 1 台 110 万円として、1320、880、770、660 となる。一方、マグネタイトは 300 d/y 稼働、100 円/kg として、それぞれ、75、150、300、600 と推算でき、マグネタイトの最適添加量を判断する重要な指針が得られた。磁気分離法は分離汚泥の水分が 90%以下であり、汚泥の脱水コストを削減できる可能性がある。

凝集沈降分離の場合には、ジャーテストから 90%除去時の沈降速度は 1.3 m/h であった。この値から、直径 6.5 m の沈殿池と、沈降汚泥の濃縮・脱水装置のコストが必要となる。

このように、凝集磁気分離テストをおこなうことで、実装置でのコストや運転条件が推算できるため、計画段階で磁気分離法と沈降分離法を比較検討することが可能となり、磁気分離法の普及に貢献できると考えられる。

パイロットプラントを用いた磁化活性汚泥法による酪農排水三次処理の実証試験

Pilot Plant Test for Tertiary Treatment of Milk Parlor Wastewater by Magnetic Activated Sludge Process

本間 司, 小野寺 利仁, 酒井 保藏(宇都宮大学); 井原 一高(神戸大学); サハ ミヒル ラル(ダッカ大学);
高田 清信(足尾化学工業(株)); 弓場 誠, 中岡 潤一(NEOMAX エンジニアリング(株))
HOMMA Tsukasa, ONODERA Toshihito, SAKAI Yasuzo (Utsunomiya Univ.); IHARA Ikko (Kobe Univ.);
SAHA Mihir Lal (Dhaka Univ.); TAKADA Kiyonobu (Ashio Chemical Co., Ltd.); YUNBA Makoto,
NAKAOKA Junichi (NEOMAX Eng Co., Ltd.)
E-mail: sakai@cc.utsunomiya-u.ac.jp

1. はじめに

磁気分離を活用した磁化活性汚泥(Magnetic Activated Sludge: MAS)法は、活性汚泥法に比べ維持管理が容易なため、畜産農家にとって有用な排水処理法と考えられる。MAS法による実験室規模での酪農排水処理水の再処理実験においてすべての項目において排水基準を達成することができた。そこで、本研究では実用規模の磁気分離装置の開発と評価を行うことを目的としMAS法のパイロットプラント(Fig.1)を酪農場に設置し、実証試験を行った。その結果、99%の磁性粉回収率を得た。

家畜排せつ物法が1999年に施行されて以降、畜産業では適切な畜産廃水の処理が求められている。我々は活性汚泥法による二次処理では排水基準の達成が難しいケースにおいて、維持管理の容易なMAS法の三次処理を追加することによって、排水基準を達成することを目標として実証研究を行った。

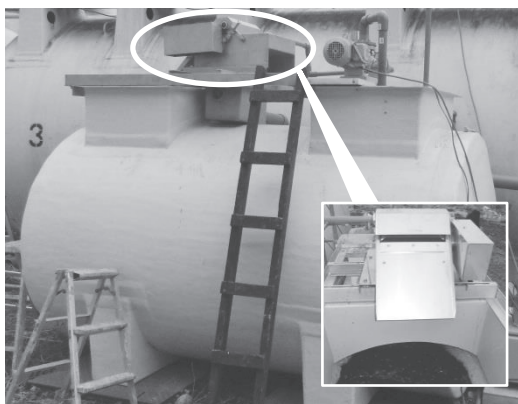


Fig.1 Panoramic View of the Pilot Plant
(A part surrounded by a circle is the magnetic separation unit)

2. 実験方法

酪農場から排出される二次処理水を容積4 m³の反応槽に流入させMASと混合した後、送液ポンプにより回転ドラム型高磁力クーラントセパレータ(NEOMAX エンジニアリング製, NCS-12)をベースとした磁気分離装置へ投入し、分離実験をおこなった。回転ドラムは直径16.5 cm, 幅36 cmで表面磁場は最大0.5 Tである。磁気分離装置に投入する排水の流量およびドラムの回転数を、それぞれ約2~12 L/min, 2~10 rpmに変化させ、各条件下の処理水のSSをJIS法により測定した。磁性粉濃度は磁気天秤法により磁石に吸引され減少した質量を用いて、あらかじめ既知磁性粉濃度の試料に対して同様の操作を行い作成した検量線から算出した。また、磁性粉に係るコストについても検討を行った。

3. 結果と考察

ドラムの回転数及び流量のすべての組み合わせにおいて97%以上の磁性粉回収率を達成し、最大で99%であった(Fig.2)。一方でSS除去率は同様の数値は得られず、最大で86%であった(Fig.3)。これは磁性粉が吸着しない家畜糞中のSS成分が流出したためであり、今後は酪農場の二次処理において磁気シーディング困難なSS成分の適切な処理が必要であると考えられる。

流出した磁性粉濃度は20 g/m³であった。酪農場からは約4 m³/dの処理水が排出されるため、回収できない磁性粉は80 g/dであり、1年間でおおよそ30 kgである。磁性粉のコストは100円/kgと安価であるため、磁性粉の添加に係るランニングコストは3000円/年とほぼ無視できる費用であることが推察される。さらに、余剰汚泥を発生することなく運転できることから、汚泥の処理経費を必要としないことも挙げられる。

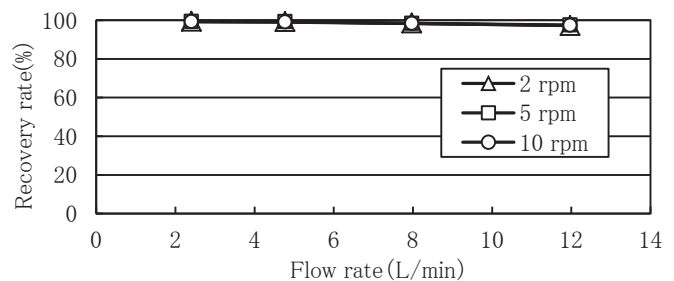


Fig.2 Result of Recovery of Magnetite

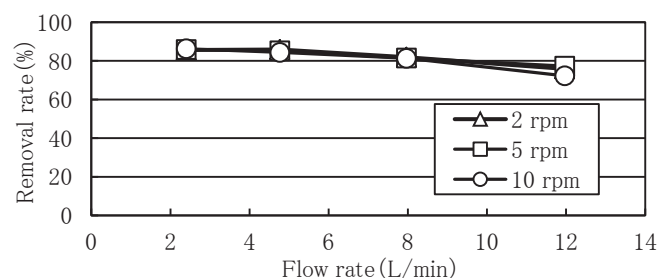


Fig.3 Result of Removal of SS

4. まとめ

流量2.4 L/min, ドラム回転数2 rpmの時に99%の磁性粉回収率が得られ、SS除去率は86%であった。沈澱池が不要で維持管理が容易なMAS法による三次処理の実現可能性が示唆された。

謝辞

本研究は科学研究費基盤研究(A)24241021の支援を受けた。

回転ドラム型磁気分離装置を用いた 磁化活性汚泥法の下水処理パイロットプラント実証研究

Experimental Study of Sewage Treatment Pilot Plant by Magnetic Activated Sludge Method by Rotation Drum Type Magnetic Separator

小室 ゆい, 酒井 康平, 酒井 保藏(宇都宮大)
中岡 潤一, 弓場 誠(NEOMAX エンジニアリング株)

KOMURO Yui, SAKAI Kohei, SAKAI Yasuzo(Utsunomiya Univ.);
NAKAOKA Junichi, YUNBA Makoto(NEOMAX Engineering Co., Ltd.)

E-mail: sakaiy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

1. はじめに

磁化活性汚泥(MAS)法は 10,000 mg/L 以上の高濃度汚泥を処理槽に保持し、磁気力によって汚泥と処理水を固液分離する新しい水処理技術である。本研究ではネオジム磁石を内蔵した回転ドラム型磁気分離装置の MAS 法への適応と評価を行った。パイロットプラントにおける処理流量(16 L/min)で流出水中 SS 除去率は 98.7%であり、排出基準の日間平均を達成した。スケールアップについて超伝導磁石の導入についても検討した。

MAS 法とは活性汚泥にマグネタイトを添加することで汚泥を磁気分離する、生物学的水処理法である。しかし、今までパイロットプラントに適用していた回転ドラム型磁気分離装置は分離能が不足しており、磁気分離の後段に最終沈殿槽を組み込んでいた。本研究では省スペースな最終沈殿池なしでの MAS 法パイロットプラント運転の実現に向け、十分な分離能を持つ磁気分離装置の開発、最適条件の検討をおこなった。

2. 実験方法

都市下水処理パイロットプラントに MAS 法を適用し実験をおこなった。磁気分離装置は、ネオジム磁石を内蔵した回転ドラム型 (NEOMAX エンジニアリング製, NCS-24) をベースとしたものを使用した。磁気分離装置の模式図を Fig.1 に示す。回転ドラムは直径 16.5 cm, 幅 60 cm のステンレス製の円筒で外周のドラムのみが回転する構造で、磁石は内部に固定されており、最大磁束密度 0.7 T であった。運転条件として磁石ドラムの回転数は 1.0~24 rpm, 処理水の流入流速は 3.0~40 L/min, ドラム表面と装置底部までの距離(流路高)をそれぞれ変化させ、流出水の濁度及び SS 濃度を測定した。

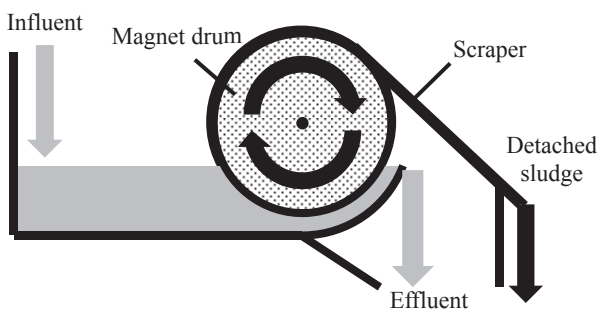


Fig. 1 Magnetic Separator

3. 結果と考察

ドラム型磁気分離装置における最適な分離条件として流量、ドラム回転数、流路形状を検討した結果、流量 16 L/min (パイロットプラントにおいて曝気槽容積 7.6 m³, HRT 8 h としたときの処理流速) では、流路高 d は 7.0 mm, ドラム回転数は 4.0 rpm が最適であることが分かった。この時の流出水中の SS 濃度測定結果を Fig.2 に示す。流入水は 5,600 mg-MLSS/L 及び 2,800 mg-MLVSS/L であった。流量 16 L/min での処理水

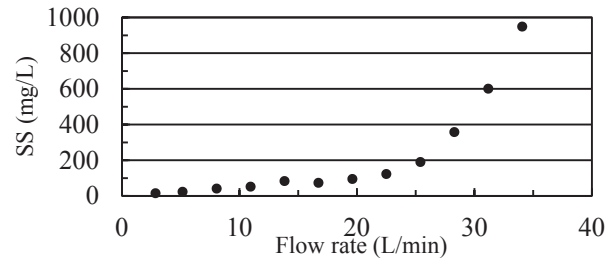


Fig.2 Result of SS in Effluent (4.0 rpm)

中の SS は 73 mg/L (除去率 98.7%) であり、排出基準の日間平均である 150 mg/L 以下を達成した。

本研究で開発を進めている磁気分離装置は、現在上記の条件で 33 m³/d の分離水を排出基準以下で排出できる。300 m³/d (1,000 人分の下水負荷量相当) の排水処理プラントへの導入を想定してコストを見積もると次のようになる。磁気分離装置の必要数は 10 台と見積もることができ、1000~1500 万円と推察できる。一方で標準活性汚泥法の場合は、直径約 4 m の沈殿池と沈降汚泥の濃縮槽、汚泥の脱水装置が必要となる。この費用は、磁気分離装置の費用と同程度と推察できる。さらに、脱水汚泥処分費用 100~200 万円/年が毎年必要となる。磁気分離の場合は、曝気槽上部に分離装置を設置できるため、沈殿池の面積も節約できる。また、磁気分離装置の稼働電力は、汚泥脱水装置の稼働電力よりずっと少ない。磁化活性汚泥法は維持管理だけでなく、コストも有利であることが実証実験によって確認できた。

処理量 10,000 m³/d 以上になると、本研究で用いた磁気分離装置が 300 台以上必要と推察され、維持管理上負担が大きくなると予想できる。磁気分離であっても分離に必要な滞留時間が数秒~十数秒であるため、流路の断面積を確保しなければならないからである。必要なネオジム磁石も 7.5 t と見積もられ、材料的にコストの削減に限界があると予想できる。磁気分離時間を 5 秒と仮定すると、約 0.6 m³ の空間に 1 T の磁場を超伝導磁石によって発生させることができれば、10,000 m³/d の磁気分離による下水処理を実現できる可能性がある。沈殿池のインシヤルコストや汚泥処分費が削減できるため、コスト的にも十分可能と考えられる。

4. まとめ

回転ドラム型磁気分離装置の運転条件を検討した結果、SS 除去率 99.7% (3.0 L/min 時) を達成した。さらにパイロットプラントにおける処理流量 (16 L/min) で流出水中 SS 濃度が排出基準を下回ることから最終沈殿池が不要な磁化活性汚泥法が実現可能であることが示された。

参考文献

- S. Kohei, et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 89 (2014) p.47

磁気分離法による火力発電給水中のスケール除去に関する研究 ～酸化鉄スケールの化学形態と磁気分離効率～

Removal of Iron Oxide Scale from Feed-water in Thermal Plant by Using Magnetic Separation ～Chemical Form of the Scale and Efficiency of Magnetic Separation～

中西 基裕, 水野 信洋, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏 (大阪大学); 岡田 秀彦, 廣田 憲之 (物材機構); 松浦 英樹, 前田 龍己, 重本 直也 (四国総研)

NAKANISHI Motohiro, MIZUNO Nobumi, MISHIMA Fumihito, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro (Osaka Univ.); OKADA Hidehiko, HIROTA Noriyuki (NIMS); MAEDA Tatsumi, SHIGEMOTO Naoya (Shikoku Research Institute)

E-mail: nakanishi@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、火力発電所からの CO₂ の発生を抑制するため、その発電効率を改善することが求められている。本研究では、配管壁面に付着し火力発電の効率低下を引き起こす酸化鉄スケールを磁気分離により除去することを検討している。Fig.1 に火力発電所におけるスケール生成過程の概念図を示した。スケールは配管金属からの鉄イオンの溶出によって生成するため、全揮発性処理(AVT)や複合給水处理(CWT)といった処理を施しているが、完全にはスケールの発生を防止できていないのが現状である。そこで、スケールの生成過程を明らかにするとともに、磁気分離による分離条件を検討するため、模擬条件で生成したスケールの成分分析を行った。

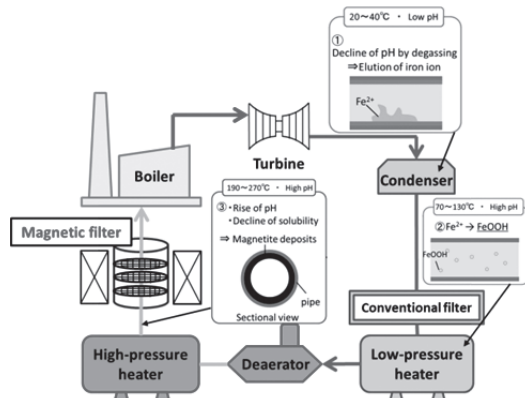


Fig.1 Schematic diagram of scale generation mechanism in thermal plant.

2. 実験方法

Fe²⁺を含む溶液と Fe³⁺を含む溶液それぞれに、(i)アンモニアと還元剤であるヒドラジンを添加して AVT を模擬した溶液と、(ii)アンモニアのみを添加して CWT を模擬した溶液を調製した。これら4種類の溶液を 180 °C の高温で 24 時間加熱し、火力発電所給水系の高温部を模擬した。生成した模擬スケールの XRD スペクトルを測定し、成分を同定した。

3. 結果と考察

生成した模擬スケールの XRD スペクトルを Fig.2 に、各条件における生成物を Table 1 に示す。(i)AVT を模擬した溶液ではマグネタイトとヘマタイトが生成した。マグネタイトには Fe²⁺と Fe³⁺が 1:2 の割合で含まれるため、Fe²⁺の溶液では、微量な酸素によって一部の Fe²⁺が酸化することで Fe³⁺となりマグネタイトが生成したと考えられる。Fe³⁺の溶液では、Fe³⁺のみを含むヘマタイトが生成されるが、還元剤によって Fe³⁺が Fe²⁺となるためマグネタイトも生成される。(ii)CWT を模擬した溶液ではマグヘマイトとヘマタイトが生成したが、Fe²⁺が水酸化鉄(II)として析出した後に、温度上昇によって徐々に酸化してマグヘマイトに変化したと考えられる。また、高温条件(>200°C)においてマグヘマイトはヘマタイトへと熱転移する。Fe³⁺は水酸化鉄(III)として析出した後、α-FeOOH を経てヘマタイトに変化する。また、水酸化鉄とヘマタイトが常磁性であるのに対し、

マグヘマイトとマグネタイトは強磁性であるため、AVT を用いている火力発電所では給水温度 200°C 以上の高温部において磁気分離を行い、CWT を用いている火力発電所では給水温度 180°C 程度の部分において磁気分離を行うことで効率よくスケールの磁気分離を行えると考えられる。

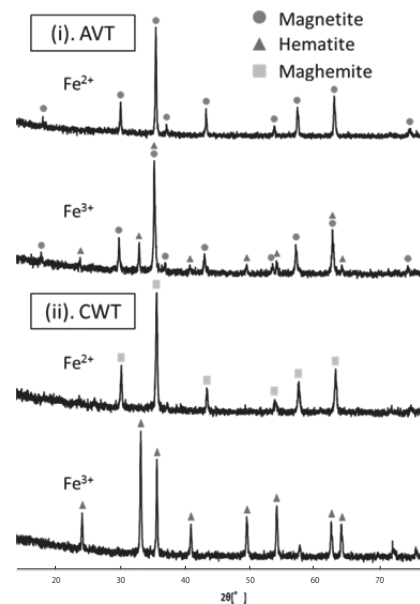


Fig.2 XRD spectrum of simulated scales.

Table 1 Products of each condition.

		NH ₃ addition (15°C)	After heating (180°C)	High temperature condition (200°C~)
(i) AVT (hydrazine+NH ₃)	Fe ²⁺	ferric hydroxide	Magnetite	Magnetite
	Fe ³⁺	ferric hydroxide	Magnetite Hematite	Magnetite Hematite
(ii) CWT (NH ₃)	Fe ²⁺	ferric hydroxide	Maghemite	Hematite
	Fe ³⁺	ferric hydroxide	Hematite	Hematite

4. まとめ

本研究では、模擬スケールの作成及び成分分析を行い、火力発電所給水中に存在する酸化鉄スケールの生成過程とスケール磁気分離条件を検討した。1 m/s 以上の流速を持つ火力発電所給水中の酸化鉄スケールを磁気分離するには超電導磁石を用いる必要があると考えられる。今後、実際に火力発電所において発生したスケールの成分分析結果と照合し、磁気分離システムの設置箇所を含めた磁気分離条件の検討を行う。

謝辞

本研究の一部は科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術推進開発(ALCA)「磁気分離法による発電所ボイラー給水中の酸化鉄除去」の助成を受けて、実施したものである。

磁気分離法による火力発電給水中のスケール除去に関する研究 —磁気フィルターの設計—

Study on removal of iron scale from feed-water in thermal power plant with magnetic separation
—Design of magnetic filter—

柴谷 沙織, 水野 信洋, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏(阪大); 岡田 秀彦, 廣田 憲之(NIMS)
; 松浦 英樹, 前田 龍己, 重本 直也(四国総研)

SHIBATANI Saori, MISHIMA Fumihito, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro (Osaka University); OKADA Hidehiko,
HIROTA Noriyuki (NIMS); MATSUURA Hideki, MAEDA Tatsumi, SHIGEMOTO Naoya (Shikoku Research Institute Inc.)
E-mail: shibatani@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

火力発電所の給水系において、配管の腐食生成物等のスケールが発生することが発電効率の低下要因のひとつとなっている。そこで、超電導磁石を利用した高勾配磁気分離法 (High Gradient Magnetic Separation, HGMS) による新しい水処理システムを検討した。これは、AVT 処理を用いた火力発電所の高温部におけるスケールの主成分が強磁性のマグネタイト (Fe_3O_4) であることに着目し、磁気力により高温高压給水中のスケールを除去する手法である。本手法の実現に向けた課題の一つとして、複数の磁気フィルターのスケール捕捉量に偏りが存在し、結果として閉塞が起りやすくなり、分離性能が低下する現象がある。本研究では、この偏りを解消してフィルターの最大捕捉量を増加させることで、磁気フィルターの洗浄間隔を延伸し、且つ高い分離率を達成することを目的とした。ここではシミュレーションと実験により、長期的にわたるスケール除去に適した磁気フィルターの設計について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

まず、ANSYS® Ver.10.0 を用いて有限要素法による磁気フィルター近傍の磁場解析と流体解析を室温条件 (293 K) で行った。この解析結果を用いて、スケールの主成分であるマグネタイト粒子 (粒径 $1 \mu\text{m}$) の軌跡を時間発展で計算した。次に計算結果の妥当性を評価するために、マグネタイト粒子 (平均粒径 880 nm、飽和磁化 0.4 T) の HGMS 実験を行った。マグネタイト懸濁液 (1 ppm, 10 L) をポンプによって 0.6–0.8 m/s でソレノイド型超電導磁石 (最大磁束密度 10 T、印加磁場 2 T) のボア内に設置された磁気フィルターに流入させ、磁気分離を行った。フィルターに付着した試料 (3 枚 1 組とした) と分離後溶液の鉄イオン濃度を測定し、計算結果との比較を行った。

3. 結果

同じ目開きの磁気フィルター (SUS430、線径 0.34 mm、20 メッシュ) を 12 枚設置した場合の結果を Fig.1 に示す。前方のフィルターにマグネタイトの捕捉が集中しており、結果としてフィルターの閉塞が起こることが予想される。次に、各フィルターのマグネタイト捕捉率 (=各フィルターのマグネタイト捕獲量/全捕獲量) が均等になるよう、磁気フィルター (鉄-亜鉛メッキ、線径 1.0 mm、メッシュ数 4,6,8,10、計 12 枚) の配置を検討した結果を Fig.2 に示す。後方の磁気フィルターのメッシュ数を多くする配置にしたことで、Fig.1 と比較してマグネタイト捕捉率の偏りを解消することに成功した。これによりフィルターの最大捕捉量が増加し、磁気フィルターの洗浄間隔が延伸される可能性が示された。また、Fig.1、Fig.2 とともに計算結果と実験結果はほぼ一致しており、粒子軌跡シミュレーションを用いたフィルター設計の妥当性が確認された。

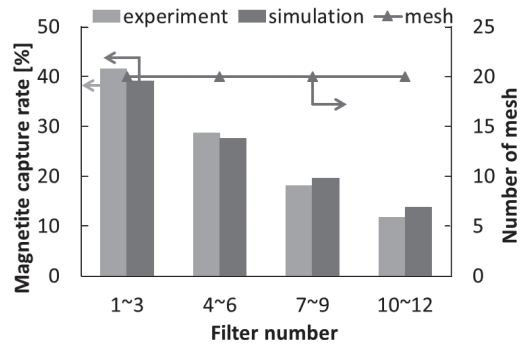


Fig.1 Magnetite capture rate by each filter (Same filter)

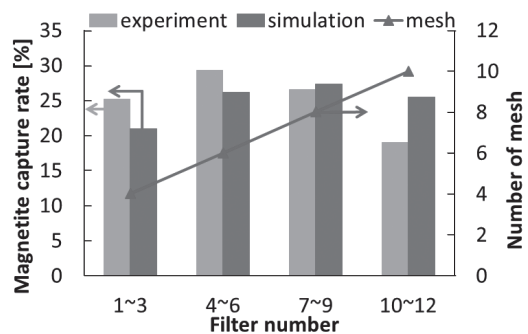


Fig.2 Magnetite capture rate by each filter (Various mesh filter)

4. 高温条件におけるフィルター設計

火力発電所の給水系を想定した高温高压条件 (473 K) において、粒子軌跡シミュレーションを用いた本設計手法を適用した。その結果、高温高压条件においても各フィルターのマグネタイト捕捉率を均等に近付けることが可能であることが示された。また、8 枚のフィルターを用いた場合で、分離率は約 90% となった。

5. まとめ

スケール除去のための HGMS 装置において磁気フィルターの洗浄間隔を延伸させるために、粒子軌跡シミュレーションによってフィルター設計を行った。また実際に、超電導磁石を用いたマグネタイト粒子の HGMS 実験によってその妥当性を確認した。これを高温高压条件下で適用することで、火力発電所給水系における長期的なスケール除去に適した HGMS 装置の実現可能性が示された。

謝辞

本研究の一部は科学技術振興機構 (JST) の先端的低炭素化技術推進開発 (ALCA) 「磁気分離法による発電所ボイラー給水中の酸化鉄除去」の助成を受けて実施したものである。

磁気力制御を用いたセシウム汚染土壌の減容化に関する研究 ～磁気分離条件の検討～

Study on Volume Reduction of Cesium Contaminated Soil by Magnetic Separation ～Investigation of Magnetic Separation Conditions～

行松 和輝, 野村 直希, 三島 史人, 秋山 庸子, 西嶋 茂宏(大阪大学)

YUKUMATSU Kazuki, NOMURA Naoki, MISHIMA Fumihito, AKIYAMA Yoko, NISHIJIMA Shigehiro (Osaka University)

E-mail: yukumatsu@qb.see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

福島第一原子力発電所事故により発生した放射性物質を含む土壌の表土剥ぎ取りにより、最大 2200 万 m³とも試算される大量の汚染土壌が発生した。そのため、汚染土壌の減容化技術が求められている。そこで本研究では、汚染土壌を大量の低線量土壌と、安全な管理が求められる少量の高線量土壌に分離する減容化手法の検討を行ってきた。その減容化プロセスを Fig.1 に示す。この手法は、大きく 2 つの過程によって構成されている。土壌分級工程と磁気分離工程である。土壌中のセシウムは、粒径の細かいシルトや粘土に多く吸着され、特に 2:1 型粘土鉱物に強固に吸着されることが知られている[1]。そこで、土壌分級工程と磁気分離法を用いて 2:1 型粘土鉱物のみを分離、回収する減容化手法の検討を行っている。本研究では、磁気力を用いた 2:1 型粘土鉱物の分離条件の検討を目的とし、超電導ソレノイド磁石を用いた実用化に向けた基礎実験を行った。

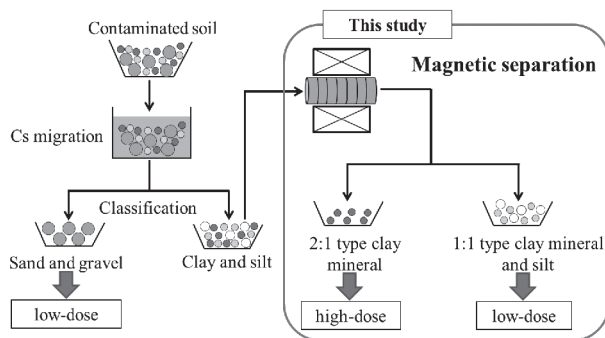


Fig.1 Volume reduction method of Cs contaminated soil.

2. 実験方法

(実験1) 粒径が 75 μ m 未満のバーミキュライト 5.0 g に蒸留水 1.5 L 加え、固液比 1:300 の土壌懸濁液を調製した。超電導ソレノイド磁石を用いて、最大中心磁束密度 2 T, 5 T, 7 T を印加し、送液ポンプを用いて流速を 3 cm/s として高勾配磁気分離を行った。磁気フィルターとして SUS430 (線径 0.4 mm, 外径 36 mm, メッシュ数 20) のものを 5 mm 間隔で 30 枚設置した。分離後の粒子はろ過、乾燥後に質量を測定した。

(実験2) バーミキュライト 5.0 g とカオリナイト 5.0 g を混合した模擬土壌に、蒸留水を 1.5 L 加え、模擬土壌懸濁液を調製した。超電導ソレノイド磁石を用いて、7 T を印加し、流速 3 cm/s で高勾配磁気分離を行った。実験 1 と同様にろ過、乾燥後に質量と、捕捉した成分及び、通過した成分中に含まれる粘土鉱物の割合を評価するため、吸光スペクトルを測定した。

3. 実験結果と考察

実験 1 では、測定した質量からフィルターによる分離率を算出した。分離率は Fig.2 に示すように、2 T, 5 T, 7 T の順に、75 %, 90 %, 97 % となり、7 T の磁場を印加することで高い分離率を達成できることが分かった。

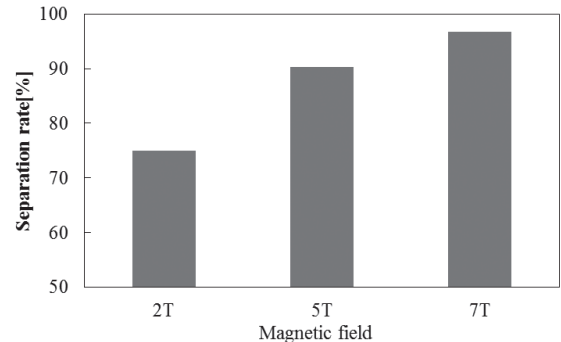


Fig.2 Separation rate of vermiculite.

次に反磁性のカオリナイトと常磁性のバーミキュライトが混合している時の粒子間相互作用の影響を調べるため、7 T において混合系の模擬土壌について磁気分離実験(実験2)を行った。その結果、投入したバーミキュライトの 92 % が磁気フィルターに捕捉され、磁気フィルターを通過した成分の約 90 % がカオリナイトであった。この結果は、実験 1 と比較して大きな差が無いことが分かり、磁気力を用いて模擬土壌からバーミキュライトを選択的に分離することが可能であることが示された。今後は、流速や磁気フィルターの最適化を図ることが必要である。

本手法の実用化に向けた課題としては、模擬土壌と実土壌の違いが挙げられる。実土壌では、粘土鉱物以外にも石英や長石といった 1 次鉱物や、有機物が含まれる。土壌中で有機物(腐植)は、粘土鉱物や 1 次鉱物などと結合し、異なる成分どうしを凝集させる。複数の無機成分が凝集することにより、粒径が大きくなり、フィルターの閉塞を引き起こし、それに伴い通過率(減容率)が減少すると考えられる。そのため有機物の含有量が多い土では、その凝集を解消し、分散性を向上させることが必要となるため、さらなる検討が必要である。

4. 結論

本研究では、超電導磁石を用いて 2:1 型粘土鉱物であるバーミキュライトの磁気分離実験を行った。バーミキュライトを分離するためには、7 T 以上の磁場を印加できる超電導磁石が必要であり、バーミキュライトとカオリナイトから成る模擬土壌において、バーミキュライトの選択的な分離に成功した。今後は実土壌において超電導ソレノイド磁石を用いて磁気分離実験を行い、実用化に向けた検討を行う。

参考文献

- 山口紀子他: 土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因, 農業環境技術研究所報告, 第 31 号, 2012, p75-129
- 白水晴雄: 粘土鉱物学, 粘土科学の基礎, 朝倉書店, 1988

謝辞

本研究の一部は、環境省「環境研究総合推進費」(5Z-1301)の助成によって行われた。

磁気力制御を用いたセシウム汚染土壌の減容化に関する研究 ～磁気分離のための前処理方法～

Study on Volume Reduction of Cesium Contaminated Soil by Magnetic Separation ～Pretreatment of Magnetic Separation～

秋山 庸子, 関谷 一輝, 行松 和輝, 野村 直希, 三島 史人, 西嶋 茂宏(大阪大学)
AKIYAMA Yoko, SEKIYA Kazuki, YUKUMATSU Kazuki, NOMURA Naoki, MISHIMA Fumihito,
NISHIJIMA Shigehiro (Osaka University)
E-mail: yoko-ak@see.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

福島第一原子力発電所事故により、周辺地域では放射性物質に汚染された土壌等が約 1600 万～2200 万 m³ 発生すると推計されており¹⁾、今後の処理にあたって減容化技術が求められている。現在放射性物質として問題になっているのは、比較的飛散量が多く、約 30 年と半減期が長い¹³⁷Cs である。我々はこれまでの研究で、湿式分級と超電導磁気分離によって常磁性の 2:1 型粘土鉱物のみを選択的に回収することで汚染土壌を減容化できる可能性を確認している。しかし、土質によっては砂礫や 1:1 型粘土鉱物等の他の土壌成分の線量が十分に低下しない場合もあり、埋戻しや再利用が困難であるという問題点があった。

そこで、湿式分級および磁気分離の前処理として、①砂礫表面を研磨する物理的手法、②低濃度のカリウム肥料溶液中で Cs 吸着力の弱い砂礫と 1:1 型粘土鉱物から吸着力の強い 2:1 型粘土鉱物に Cs を移行する化学的手法、の 2 つの手法による処理を同時に行うことで、土壌中の砂礫と 1:1 型粘土鉱物から 2:1 型粘土鉱物への Cs 移行処理を検討した。

2. 本研究で提案する減容化手法の全体概要

提案する減容化手法の流れを以下に説明する。まず、土壌をカリウム肥料溶液に懸濁させ、砂れきの物理的研磨とカリウム肥料による化学的移行処理を同時に行う。この処理により、Cs 吸着能の高い 2:1 型粘土鉱物にセシウムが移行し、濃縮されると予想される。

次に、この土壌懸濁液について粒径の違いを利用した湿式分級を行い、高線量の粘土と低線量の砂礫に分離する。土壌中で Cs は特に粒径の小さい粘土に吸着されており、粒径の大きい砂礫の占める割合が重量比で 80～90%程度であるため、分級により初期重量の約 10～20 %に減容化することができると予想される。

さらに、分級後の粘土・シルト画分に対して磁気分離法による 2:1 型粘土鉱物の選択的分離を行う。分級後の粘土には、構造の異なる 2:1 型粘土鉱物と 1:1 型粘土鉱物の 2 種類が存在し、1:1 型に比べてパーミキュライト等の 2:1 型粘土鉱物が比較的多くの Cs を強固に吸着している。また 2:1 型は常磁性体、1:1 型は反磁性体であり、磁気的性質が異なるため、強磁場を発生できる超電導磁石を利用した磁気分離法によって 2:1 型を選択的に回収することで、湿式分級で排出される高線量土壌をさらに減容化することが可能であると考えられる。

本報告では、湿式分級および磁気分離の前処理として、Cs 移行処理の効果を検証した結果について報告する。

3. 結果と考察

粒径の大きい砂礫の放射能を低減させる Cs 移行処理として、①砂礫の表面研磨処理と、②K⁺イオンを含む肥料溶液で Cs 吸着力の弱い砂礫から吸着力の強い 2:1 型粘土鉱物に Cs を移行する処理を、大型ボールミルを用いて同時に行った。

福島県内で採取した宅地の汚染土壌 1 kg (処理前の放射能 2300 Bq/kg) に K⁺イオン濃度を約 0.1 mol/L になるよう調整

したカリウム肥料溶液(主成分:KCl) 2 L を添加し、ボールミルで回転速度 60 rpm, 2 時間の処理を行った。過剰な研磨を防ぐため、ボールは用いなかった。その後、懸濁液をふるいによって粘土(粒径 75 μm 未満)と砂礫(粒径 75 μm 以上)に湿式分級し、乾燥後に重量と放射能を測定した。Cs 移行処理前後の放射能の測定結果から、Cs 移行処理の影響について検討した。分級のみ、研磨のみ、研磨と洗浄処理を同時に行った場合のそれぞれの砂礫分の放射能の変化を Fig.1 に示す。

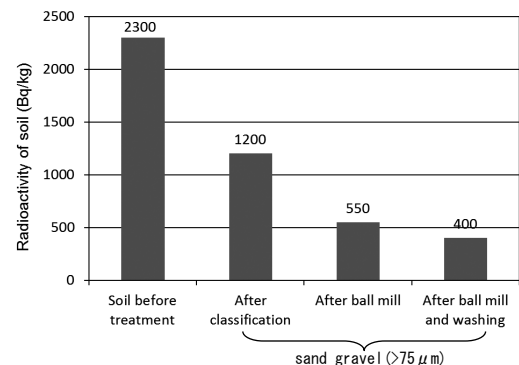


Fig. 1 Radioactivity of soil before and after treatment.

湿式分級のみの場合の砂礫分の放射能は元の土壌の 1/2 程度の 1200Bq/kg であったが、研磨処理のみで 550Bq/kg まで低下し、研磨・洗浄の同時処理で 400Bq/kg まで低下した。これは砂礫表面に付着していた粘土粒子が研磨により物理的に剥離されて粘土分として分級されたことと、K⁺によるイオン交換により、砂礫分に弱く吸着した Cs⁺が一旦水中に溶出し、その後速やかに表面積の大きい粘土分に吸着したことにより、湿式分級による線量低減効果が向上したと考えられる。

以上のように環境負荷の少ないカリウム肥料のみを添加剤として使用して、放射能をクリアランスレベルである 100 Bq/kg に近づけることができ、非汚染土壌と混合して希釈することで、埋め戻しや再利用が可能になると考えられる。また、分級後の砂礫分の重量比は 88%であり、砂礫分を埋め戻すことで汚染土壌を初期量の 12 %程度に減容化できる可能性が示された。次の段階として高線量土壌に対して超電導磁気分離を行い、2:1 型粘土鉱物を選択的に分離することで、さらに高線量土壌を減容化できると考えられる。今後は移行処理、湿式分級、磁気分離の装置設計について実用に向けた検討を行う。

謝辞

本研究の一部は環境省総合推進費「セシウムの動態解析に基づく除染シナリオの構築と磁気力制御型除染法の開発」(SZ-1301)によって行われました。

参考文献

1. 環境省 除染情報サイト:「除染土壌などの中間貯蔵施設について」, (2014), p.10

超伝導バルク磁石を用いたセシウムの磁気分離

Magnetic Separation of Cesium Using Superconducting Bulk Magnet

町田 祥平, 高柳 優也, 一重 佳那, 小川 純, 福井 聡, 佐藤 孝雄, 大泉 学, 岡 徹雄(新潟大学);
大西 徳幸(JNC石油化学株式会社)

MACHIDA Shohei, TAKAYANAGI Yuuya, ICHIJU Kana, OGAWA Jun, F UKUI Satoshi, SATOH Takao, OHIZUMI Manabu,
OKA Tetsuo(Niigata University); OHNISHI Noriyuki (JNC Petrochemical Corporation)
E-mail: fl4c075g@mail.cc.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

超伝導バルク磁石は、強磁場、高勾配磁場、コンパクトという特徴を持ち、強力な擬似永久磁石として応用ができる。強力な磁場を必要とする磁気分離には、超伝導バルク磁石の導入が有効的である。

東日本大震災で問題となった放射性セシウムの磁気分離が様々な方法で進められるなか、我々は環境省が定める排水基準を達成するため、磁選機と連動したコンパクトで高効率な除染方法を目指す。本実験では非放射性セシウムを使用する。

2. セシウム(Cs)の磁性処理

本来磁性を持たないセシウムに強磁性体原料を結合させることにより、高効率磁気分離を可能とする。

磁性処理過程を Fig.1 に示す。まず Cs 水溶液にフェロシアン化物を添加し、Cs 結合体を作る。次に磁性体原料(鉄イオン)を添加し Cs 結合体を磁性体と反応させる。最後に pH 調整を行うことで磁性を持つ Cs 結合体が生成される。

3. 評価方法

分離対象となる粒子の分離率は以下の通り定義する。

$$S_R = \frac{(C - C') * 100}{C}$$

S_R :分離率 C:原液濃度 C':採取溶液濃度

磁性処理によって 100%の Cs が鉄と結合しているため、ICP 発光分析器によって鉄濃度の測定を行った。原液中の鉄濃度と採取した鉄濃度との差を、原液中の鉄濃度で除したものを分離率として定義し評価を行う。

4. 実験方法

共同研究先のマグネットローラー(磁選機)を用いた磁気分離方法と我々の超伝導バルクを用いた磁気分離方法を連動させた磁気分離装置を想定する。

磁選機(MS)において流量 60ℓ/h で磁気分離した溶液(3.398ppm)と、磁選機において流量 120ℓ/h で磁気分離した溶液(5.063ppm)の2種類を用いる。超伝導バルク磁石の磁場は最大磁束密度 2.10 T(N 極)、流量を 1.0, 2.0, 3.0ℓ/min の3種類に設定し、処理時間は最大 5.0 min まで 1.0 min 刻みで溶液採取を行った。配管は非磁性ステンレス材(SUS304)を使用し、高勾配磁気分離(HGMS)を行う上で、配管にφ0.6 mm の磁性網フィルタ(SUS430)を入れ、磁気分離を行った。

5. 実験結果

実験結果を Fig.2, Fig.3 にそれぞれ示す。

流量 60ℓ/h の溶液においては、最大分離率 96.80%(鉄濃度 0.108ppm)、最小分離率は 88.87%(鉄濃度 0.378ppm)を達成し、流量 120ℓ/h の溶液においては最大分離率 99.42%(鉄濃度 0.029ppm)、最小分離率 90.75%(鉄濃度 0.468ppm)を達成した。

6. まとめ

超伝導バルク磁石による磁気分離実験を行い磁選機による磁気分離実験と組み合わせることにより高効率磁気分離が可能であることが分かった。実験結果から分離率-処理量の関係を見ると、磁選機における磁気分離の流量 120ℓ/h と超伝導バルク磁石における磁気分離の流量 3.0ℓ/min の組み合わせが現状最も優れていると考える。今後は不透明な分離限界について調査し、実用化に向けて研究を進めていく。

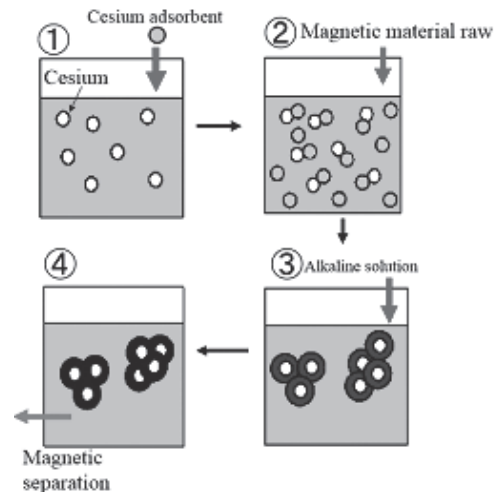


Fig.1 Magnetic processing of cesium

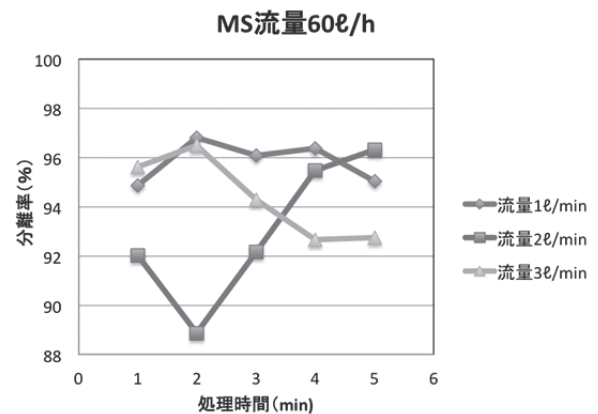


Fig.2 The Characteristic of the magnetic separation

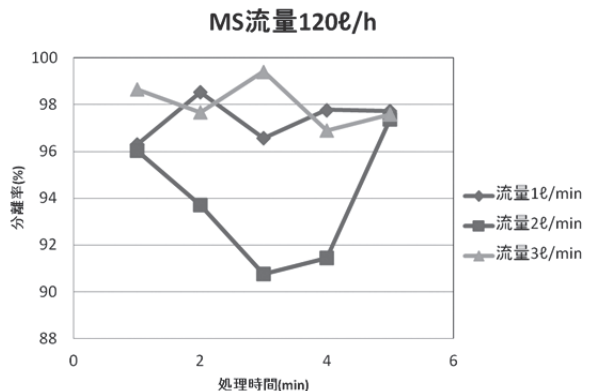


Fig.3 The Characteristic of the magnetic separation

参考文献

[1] 岡徹雄他, 低温工学, Vol.77 (2007), p.178