

---

## 水ベース磁性流体を用いた資源有効利用に関する研究

Research on the utilization of wasted resources by using water-based magnetic fluid

代表研究者	東北大学工学部教授 Prof., Faculty of Eng., Tohoku Univ.	下飯坂 潤 三 Junzo SHIMOIZAKA
協同研究者	東北大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Eng., Tohoku Univ.	中 塚 勝 人 Katsuto NAKATSUKA
	東北大学工学部助手 Instr., Faculty of Eng., Tohoku Univ.	藤 田 豊 久 Toyohisa FUJITA
	東北大学工学部助手 Instr., Faculty of Eng., Tohoku Univ.	鴻 巣 彬 Akira KOUNOSU

The recycling of wasted resources is very important social problem in Japan nowadays. Two kinds of researches were proceeded on the utilization of wasted resources by using water based magnetic fluid which was made in our laboratory. One is the recovery of nonmagnetic metals from wasted automobile scraps and another is the renewal of oil from wasted oil sludge.

Magnetic fluids are very stable colloid suspension of ultrafine magnetic particles, usually magnetite, covered by surface active agent.

The contents and results of these studies are as follows.

1) Under a magnetic field gradient, a nonmagnetic body in the magnetic fluid experiences a force which expels the body towards a minimum point of magnetic field. This principle can be applied to mutual separation of nonferrous metal scraps which could not be separated by using conventional sink and float separation system.

The equipment consists of permanent magnets with a yoke as field generator which are lower in price than electromagnets, and of separation cell. The water based magnetic fluid is used as a function liquid in this equipment, because of its easiness in recovery from smeared separation products.

At first various kinds of automobile scraps were gathered. Following which, separation system was investigated and the separation equipment was improved to suit for these feed product. By a series of separation tests, it was found that the scraps could be efficiently separated into pure metal fractions.

Next, the method to recover water based magnetic fluid from the smeared separated products was studied in order to design a system of sink and float separation process. It was easy to wash out magnetic fluid from products by water, but this resulted in a large amount of diluted water based magnetic fluid. The diluted magnetic fluid was acidified in order to coagulate the magnetite particles and further, inorganic flocculant was added to increase the rate of coagulation. The particles were filtered and separated as a cake. After alkaline aqueous solution and surfactant were added to the cake, highly concentrated magnetic fluid was produced by agitation. The viscosity of recovered magnetic fluid was measured to investigate deterioration of the fluid. It was found that sodium salt was the best flocculant among various electrolyte because the viscosity of the fluid scarcely changed through repetition of the fluid recovery.

From these results nonferrous metal scraps separation system has been constructed by combining the sink and float separators using permanent magnets, water based magnetic fluid and the recovery process of magnetic fluid.

2) The separation of oil from synthetic oil sludge was investigated by using high gradient magnetic separation (HGMS) apparatus and water based magnetic fluid. o/w type emulsion containing 50% of kerosene was prepared as sample sludge using nonionic surfactant. The water based magnetic fluid was mixed with emulsion, and it was pumped into the high gradient magnetic field. The effluence from the HGMS cell separated into oil phase, water phase containing magnetic colloid, and intermediate mixed phase. There were many conditions affecting the separation efficiency in the treatment of emulsion. It was especially noted that separated oil percentage changed due to the packing density of steel wool in HGMS canister, the quality and quantity of surfactant used in preparing emulsion, the amount of surfactant needed to cover the magnetite particles as the second layer in the magnetic fluid, and added amount of magnetic fluid. Concentration of water based magnetic fluid from discharged water phase was examined by the method mentioned above 1) and it was found that the small amount of residual oil in recovered fluid interferes the separation of oil sludge in next stage. This system would be used only for recovery of high value oil.

## 研究目的

近年、廃棄物のリサイクルの問題が重要視されている。この関連研究の一環として、水ベース磁性流体を利用した、非磁性金属類の比重選別と含水油スラッジの処理の研究を行なった。この水ベース磁性流体は代表研究者らが開発したもので、品質、取扱いの容易さと生産価格低減の可能性の面で特徴をもつものであるが、現在のところ米国でも水ベースについては十分なものは生産されていないといわれている。

非磁性体が不均一磁場の作用している磁性流体中に入れられると、非磁性体には低磁場方向に一種の磁気的な浮力が作用する。この力を利用すると高密度の非磁性物質を液中に浮かせることができる。この現象を応用することにより、従来、高比重溶液媒体がないために不可能であった密度の大きな非磁性金属類の比重選別という新しい分野が開けてきた。この磁性流体を利用した比重選別技術については 1973 年、米国の AVCO 社が、1975 年、(株)日立製作所が各々選別装置を開発し、自動車スクラップの選別にこれを適用した結果を報告している。これらの研究では磁場発生装置に電磁石を用い、液媒体としてケロシンベースの磁性流体を使用した。選別機および磁性流体回収の設備が大がかりとなり、結局、経済的な面で製錬手法による処理技術に代わるには至らなかった。本研究では、この経済性を大幅に向上させるために、洗浄回収の容易な水ベースの磁性流体

を用いている。さらに、磁場発生装置として軽金属用にフェライト磁石、重金属用に希土類金属磁石を用いている。その結果、各種有価金属の選別回収のプロセスを、現在の市況からの評価にも耐えうる段階のものとして開発することができたと考えられる。

もう一つの研究課題は、含水油スラッジの処理である。現在、含油廃水は重力浮上法や加圧浮上法によって処理されているが、油分が水を含んだいわゆる含水油スラッジとして分離される例が多く、その取扱いが問題となっている。この含水油スラッジ (エマルジョン) に磁性流体を添加し、その連続相に磁性を付与して大きな磁場勾配を有する空間中にこれを押し込むと、磁性相と非磁性相に分離することができる。本研究では磁性相からの磁性流体回収の関係上、連続相が水であるようなエマルジョンに限って、HGMS 装置を利用した油分回収の検討を行なった。

## 研究成果

### 1. 水ベース磁性流体による比重選別

#### 1.1 基本的概念

鉛直方向に勾配をもつ磁場中に磁性流体があり、この中に体積  $v$  なる非磁性体をおくとき、非磁性体には次式で示される力  $F$  が働く。

$$F = v \left[ (\rho - \rho') g - \frac{1}{4\pi} \bar{M} \nabla H \right] \quad (1)$$

ここに  $\rho$  と  $\rho'$  はそれぞれ非磁性体と磁性流体の密度、 $g$  は重力加速度、 $M$  は非磁性体の位置に

おける磁性流体の平均磁化,  $\bar{M}$  は磁場勾配で下向きに磁場が増加する場合を正とする。

この原理を応用することにより, 高比重非磁性金属の比重選別が可能となる。たとえば, 磁性流体の磁性  $\bar{M}$  を 250 G, 磁場勾配を 1000 Oe/cm とすれば比重約 20 の物質をも浮かせることができる。これを実際の選別に利用するためには, 浮力の均一なゾーンを広げ, そこでの分離が効果的に行なわれるよう工夫された選別装置を作製する必要がある。また, 選別物質に付着して排出される磁性流体の回収は効率良く行なわなければならない。

## 1.2 比重選別装置

### 磁場発生装置

図 1 に本研究で用いた磁場発生装置を示す。低比重物選別用としては Sr フェライト磁石, 高比重物選別用としては希土類コバルト磁石を磁気回路に組み込んで図 1 の形で使用した。この形は磁石, 磁気回路ともに単純で, しかも均一浮力空間を広くとることができる点が特徴である。磁石は最大エネルギー積 (BH) max に近いところで動作するように設計した。たとえば, Sr フェライ

ト磁石を用いた磁場発生装置で磁極間距離  $a$  を 8 cm とし, マグネタイト含有量約  $0.5 \text{ g/cm}^3$  の磁性流体を使用した場合, 磁性流体の見掛け比重は約 3 となる。この条件で Al (比重 2.7) を浮上させ得る選別ゾーンの体積は  $6 \text{ cm 深} \times 40 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$  となり, Al と他の非磁性金属類を十分浮沈分離することができる。

希土類コバルト磁石を用いた磁場発生装置については, 図の  $a$  を 8 cm とし, 同様の磁性流体を用いれば磁性流体の見掛け比重は約 8 となる。Zn (比重 7.1) を浮上させて Cu (比重 8.9) を沈下させ, これらを分離することができる。

### 選別方式

粒径数 mm 程度の細かい粒子を効率良く選別する際には, 沈降あるいは浮上速度が小さいため長い滞留時間を必要とする。このために細粒に対しては図 2 の選別方式 (I) で示されるような供給方法を用いた。この場合, 磁石は  $\alpha$  で示される適当な傾きをもち, 選別原料を磁極間に給鉱し浮上物と沈下物はベルトコンベアで搬出する。

粒径のより大きい試料を選別する場合や, 浮上するものの量が多い原試料を用いるときには図 2

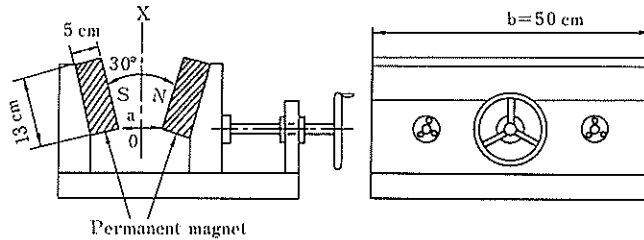


図 1. 磁場印加装置

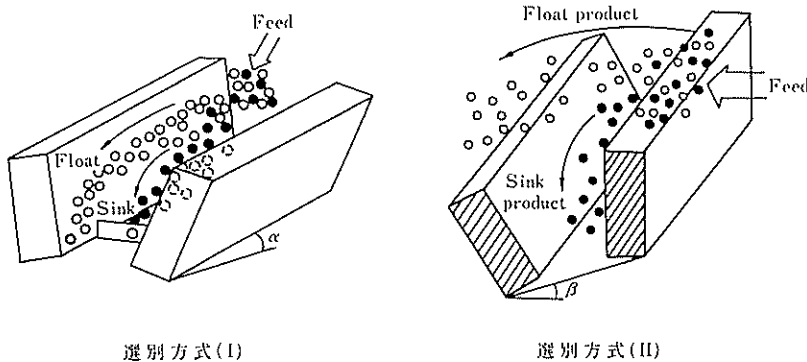


図 2. 選別方式の模式図

の選別方式 (II) を用いた。磁石は図の  $\beta$  で示される傾度をもち、高い方の磁極上部に原料を給鉱し、浮上物は低い方の磁極上部へ、沈下物は磁極間隙に落下させてベルトコンベアで搬出する。

### 1.3 人工模擬試料の選別試験

#### 実験試料

いろいろな比重差をもつ人工模擬試料として下記試料を用いた。

- Al (比重 2.7): 直径約 6 mm の金属 Al 粒および粒径 10~30 mm の角形のもの
- Al 合金 (比重 2.7): 自動車シュレッダー産物から採取した 10~25 mm, 25~44 mm のもの
- FeS<sub>2</sub> (比重 4.9): 黄鉄鉱を 5~8 mm に整粒したもの
- Zn 合金 (比重 6.5): 自動車のキャブレターを冷凍破碎し 5~8 mm に整粒したもの、および自動車シュレッダー産物から採取した 10~25 mm, 25~44 mm のもの
- Zn (比重 7.1): 直径約 6 mm の Zn 粒
- Cu 合金 (比重 8.5): 直径 6 mm, 長さ約 6 mm の円柱、および一辺約 10 mm, 約 20 mm の角形のもの
- Cu (比重 8.9): 直径 6 mm, 長さ約 6 mm の円柱のもの
- Pb (比重 11.3): 直径約 6 mm の Pb 粒

#### 選別実験結果

選別方式 (I) について、選別槽の中心で磁石の長手方向に測定した浮力分布の一例を図 3 に示す。これは、Sr フェライト磁石を用いた装置において磁極間最短距離  $a$  を 8 cm,  $\alpha$  を  $9^\circ$  とし、比重が 1.37 (マグネタイト濃度 0.46 g/cm<sup>3</sup>) の磁性流体を選別槽に満たしたときの浮力分布である。この条件では比重が 3.0 より大きいものは沈み、これより軽いものは浮上してその比重にみあう浮力線上を左の方向に流下する。この条件で 2 種類の粒度構成からなる Al と Zn 混合物 (重量比 1:

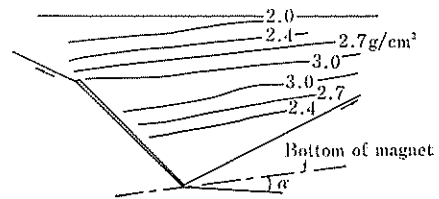


図 3. 選別方式 (I) の浮力分布の一例

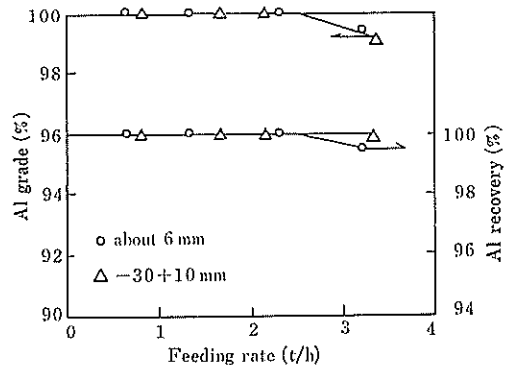


図 4. Al, Zn 混合物の選別結果 (Al:Zn=1:1, 選別方式 (I))

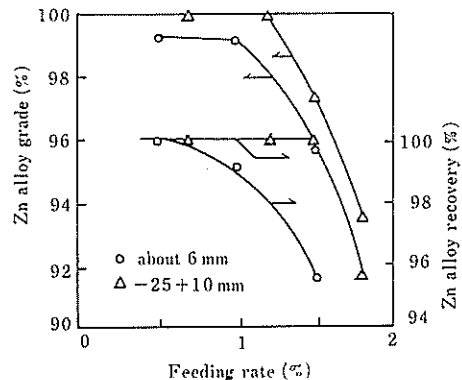


図 5. Zn 合金, Cu 合金混合物の選別結果 (Zn 合金:Cu 合金=1:1, 選別方式 (I))

1) を選別した結果を図 4 に示す。粒径の大きい混合試料の方が若干選別成績は良く、両者の場合とも約 2 t/h の給鉱速度までほぼ完全に選別できることがわかる。一方、希土類コバルト磁石を用いた方式 (I) による重金属類についての例として、同様に 2 種類の粒度構成からなる Zn 合金と Cu 合金混合物 (重量比 1:1) を選別した結果を図 5 に示す。両者とも約 1 t/h の給鉱速度までほぼ選別できる。

次に、選別方式 (II) について、磁石の横断面

内で測定した浮力分布の1例を図6に示す。この場合、Sr フェライト磁石を使用し、磁極間最短距離  $a$  を 8 cm,  $\beta$  を約 20° とし、比重 1.37 の磁性流体を用いている。この条件で2種類の粒度構成からなる Al 合金と Zn 合金の混合物 (重量比 1:1) を選別した結果を図7に示す。粒径

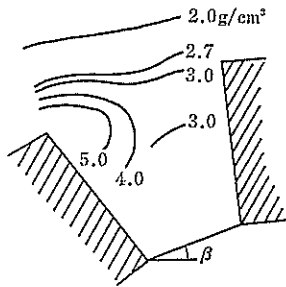


図6. 選別方式 (II) の浮力分布の1例

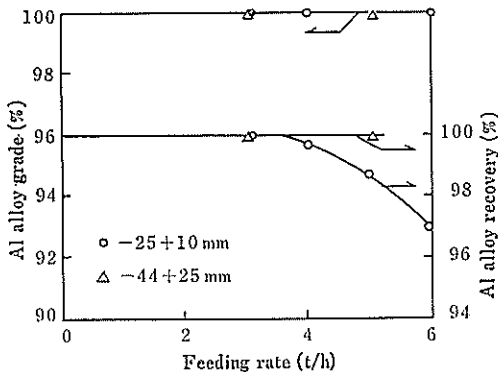


図7. Al 合金, Zn 合金混合物の選別結果 (Al 合金:Zn 合金=1:1, 選別方式 (II))

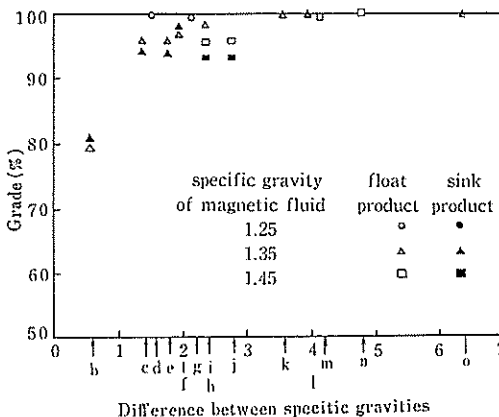


図9. 比重差による選別成績 (重量比 1:1, 給鉱速度 1.5 t/h, 粒径約 6 mm, 選別方式 (II))

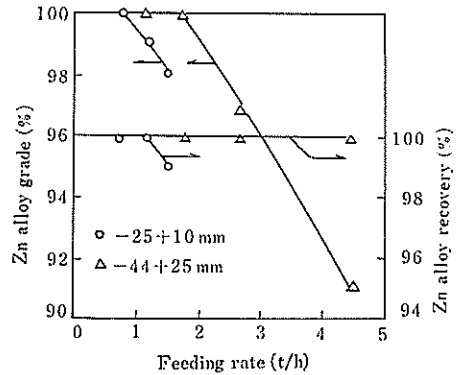


図8. Zn 合金, Cu 合金混合物の選別結果 (Zn 合金:Cu 合金=1:1, 選別方式 (II))

10~25 mm の試料については約 3 t/h, 粒径 25~44 mm の試料については約 5 t/h の給鉱量まではほぼ完全に選別できた。希土類コバルト磁石を用いた選別方式 (II) による重金属類についての例として、同様に2種類の粒度構成からなる Zn 合金と Cu 合金混合物 (重量比1:1) を選別した結果を図8に示す。10~25 mm の試料の選別については約 1 t/h, 25~44 mm の試料については約 2 t/h までほぼ完全に選別できた。次に選別対象物の比重差と選別成績の関係を粒径約 6 mm の試料について 1.5 t/h の給鉱速度で調べた結果を図9に示す。この給鉱速度で対象物の比重差が約 1.5 以上であれば 95% 以上の品位の産物を浮上物, 沈下物として回収できることがわかる。

なお、選別方式 (II) では選別槽の給鉱部の幅

	float product	sink product	maximum levitation force in the middle of separator (g/cm <sup>3</sup> )
b	Zn alloy	Zn	5.8
c	Zn	brass	6.7
d	FeS <sub>2</sub>	Zn alloy	4.4
e	Zn	Cu	6.7
f	Zn alloy	brass	6.2
g	FeS <sub>2</sub>	Zn	4.6
h	Cu	Pb	8.0
i	Zn alloy	Cu	6.7
j	brass	Pb	8.0
k	FeS <sub>2</sub>	brass	5.8
l	FeS <sub>2</sub>	Cu	5.8
m	Zn	Pb	7.0
n	Zn alloy	Pb	6.8
o	FeS <sub>2</sub>	Pb	6.7

(図1のbの長さ)に処理量は依存する。本装置について、単位面積当たりの処理量を求めると従来の重液選別装置のそれと同等ないし、やや大きな値が得られる。本研究では磁場発生装置に永久磁石を用いている関係上、装置のスケールアップはできない。しかしながら、本装置の大きさで自動車スクラップなどのような最大数 t/h 程度の少量処理に適した能力が得られるのは、スケールダウン困難な従来の重液選別に比べると大きな長所である。

#### 1.4 廃棄自動車スクラップからの非磁性金属の回収

##### 実験試料

試料として廃棄自動車のキャブレター、スタータ、およびダイナモの種別収集物を冷凍破碎した産物、仙台地区および大阪地区の自動車シュレッダー工場からの非磁性金属廃棄物および輸入 Al スクラップ (擬重液による重液選別で回収された Al 金属部分) を使用した。図10にこれら自動車スクラップの組成を示す。キャブレター冷凍破碎産物は40%が鉄類で片刃はほとんどなく、残りの非磁性物は塊状である。自動車シュレッダー産物には鉄との片刃が含まれており磁性物が24%、残りは種々の形状の非磁性物からなっている。輸入 Al スクラップには鉄との片刃が13%あり、残りの Al を主体とするもののなかに1%以下の Zn 合金, Mg 合金が含まれている。これらの試料の非磁性部分について選別実験を行なった。

##### 選別実験結果

自動車スクラップの選別結果を表1~3に示す。試料は粒径 25 mm で区切り方式 (I) と (II) で選別を試みた。まず、フェライト磁石を用いた装置で Al 合金を浮上させ、次に希土類コバルト磁石を用いた装置で Zn 合金を浮上させ選別回収した。表2の場合、自動車シュレッダー産物には金属類の他に、ゴム類があるので比重 2.2~2.5 でゴム類をあらかじめ除去した。Cu 合金類にはパイプのつぶれたもの、ビニルの付いたものなどが混入しており、Zn 合金にはわずかに鉄の付いたものがあるため選別成績はやや悪くなっている。表3の輸入 Al スクラップの場合には、不純

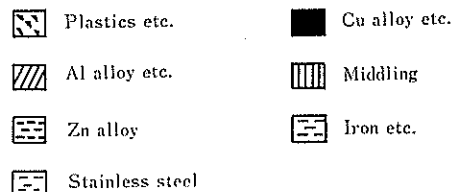
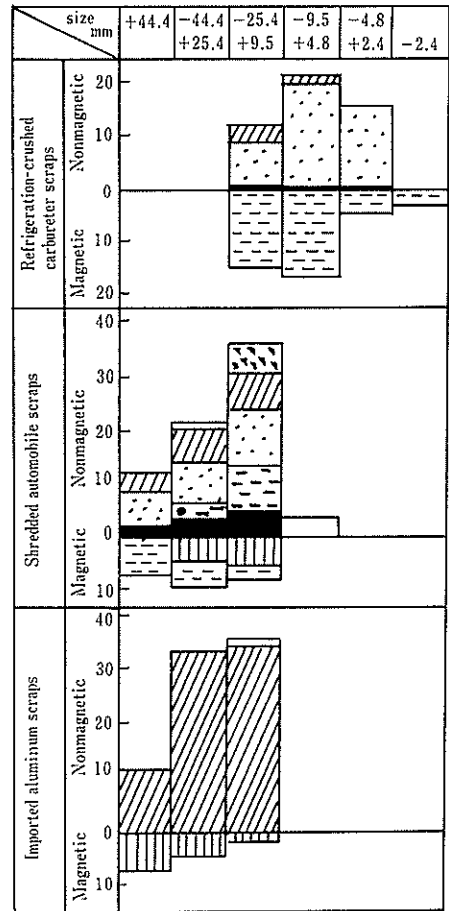


図10. 自動車スクラップの組成

物が微量であったために Zn 合金を加え重量比 1:9 として実験を行なった。

選別産物を手動で篩った後、水ベース磁性流体の付着量を調べた結果、付着量は試料に対する重量比で、輸入 Al スクラップは約 3%、自動車シュレッダー産物で約 2% であった。

#### 1.5 希薄水ベース磁性流体の濃縮法

選別産物に付着した磁性流体を回収し、再使用することは磁性流体による比重選別を実用化する

表 1. キャブレター冷凍破碎産物の選別成績

	給 鋳 物 (%)	品 位 (%)	分 布 率 (%)	粒 度 (mm)	給 鋳 速 度 (t/h)	選 別 方 式
Al 合金類	7.4	100.0	97.5		1.3	(I)
Zn 合金	87.0	99.1	99.8	-25.4+2.4	0.7	
Cu 合金類	5.6	96.6	88.9			

表 2. 自動車シュレッダー産物の選別成績

	給 鋳 物 (%)	品 位 (%)	分 布 率 (%)	粒 度 (mm)	給 鋳 速 度 (t/h)	選 別 方 式
Al 合金類	12.5	100.0	99.3		0.8	(I)
Zn 合金	33.3	65.7	93.5	-25.4+9.5	0.6	
Cu 合金, ステンレス等	54.2	94.6	70.2			
Al 合金類	30.2	100.0	100.0		3.6	(II)
Zn 合金	34.7	71.4	100.0	-44.4+25.4	2.4	
Cu 合金, ステンレス等	35.1	100.0	60.0			

表 3. 輸入 Al スクラップの選別成績

	給 鋳 物 (%)	品 位 (%)	分 布 率 (%)	粒 度 (mm)	給 鋳 速 度 (t/h)	選 別 方 式
Al 合金類	90.0	100.0	100.0	-25.4+9.5	1.2	(I)
Zn 合金	10.0	100.0	100.0			
Al 合金類	90.0	100.0	100.0	-44.4+25.4	5.0	(II)
Zn 合金	10.0	100.0	100.0			

上で不可欠である。ここでは選別産物を水洗した後の希釈された磁性流体を濃縮する方法について検討した。

#### 実験試料

水ベース磁性流体では、マグネタイトにオレイン酸イオンを単分子状に吸着させ、さらに第2層目にオレイン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン (SDBS)、あるいは非イオン性のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (POENPE) などを逆配向させて物理吸着させることにより高分散性を維持している。これら第2層目の界面活性剤のうち、SDBS を用いた磁性流体が広い pH 範囲で安定であり、かつ、粘度が低いため比重選別用媒体として好適である。したがって本実験ではこの磁性流体を使用している。

#### 実験結果

水ベース磁性流体では第2層目の物理吸着した界面活性剤の親水性によって高分散性が維持されているので、懸濁液を酸性とし、界面活性剤 (SDBS) の一部を中性分子に変えれば凝集させる

ことができる。この場合、酸添加量が多いと凝集は迅速であるがマグネタイトの一部の酸溶解が起こる。また、過少であると凝集しない。検討の結果、凝集に適正な pH は 2~3 であることがわかっていて、しかし、比重選別工程に付随する回収プロセスとしては、水ベース磁性流体に酸を添加し pH を下げて、マグネタイトコロイドを凝集させる方法のみでは生ずる凝集体が非常に細かいため、沈降速度が遅く迅速なる過ができない点の問題となる。そこで本研究では、さらに凝集を促進するために凝集剤を加え沈降性の改善を行なった。比重 1.35 の磁性流体を 35 倍に希釈して比重を 1.01 (マグネタイト濃度 0.012 g/m<sup>3</sup>) として洗浄液とみなし、これに種々の電解質を凝集剤として添加後、酸を加えて pH を 3 とした。これをかくはん後、100 cc のメスシリンダーに入れて静置した。種々の電解質を用いた場合について、沈降界面が生ずるための最小濃度とそのときの沈降曲線を図 11 に示す。NaCl を基準としたとき、1-1 型、2-2 型、3-3 型電解質による限界凝集濃度

の比は 100:(1.9~4.4):0.3 で、この比はイオン価の 6 乗分の 1 の比に近いと考えられる。したがって限界凝集濃度は Schulze-Hardy 則におおよそ適合しているといえる。

図 12 は比重選別産物の洗浄液からこの凝集処理を利用して磁性流体を再生する工程を示したものである。上述の方法で凝集、ろ過したケーキにアルカリ溶液を加えて pH を約 7 に調整し、ろ過工程でロスした界面活性剤を添加、かくはんを行えば容易に濃厚な磁性流体を得ることができる。

図 11 で用いた種々の電解質を使用して原液と同じ比重 1.35 に濃縮した磁性流体の粘度を図 13

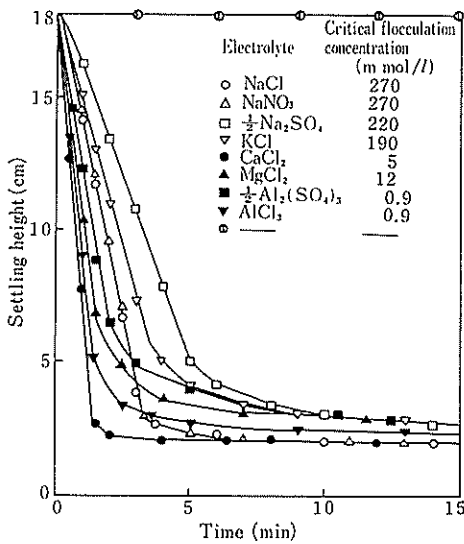


図 11. 希薄水ベース磁性流体に凝集剤を添加し、pH 3 に下げたときの沈降実験 (マグネタイト濃度 0.012 g/cm<sup>3</sup>)

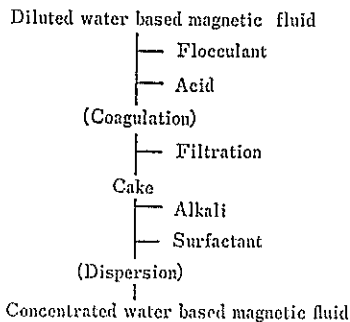


図 12. 希薄水ベース磁性流体の濃縮方法

に示す。CaCl<sub>2</sub> を用いて回収した磁性流体の粘度は著しく増加し、Ca 塩は凝集剤として不適である。

次に図 13 でとくに粘度上昇の少なかった Na 塩と Al 塩について磁性流体の濃縮、希釈を繰り返して粘度の変化を調べることで、磁性流体を長期間比重選別に用いたときの再生工程の影響を検討した。この場合、希薄な磁性流体を濃縮ろ過することにより酸性ろ液が得られる。これは凝集剤を含んでいるので中性とした後、次の洗浄用として繰り返し使用すれば凝集剤の有効利用と用水の節減を行なうことができる。この想定をもとに

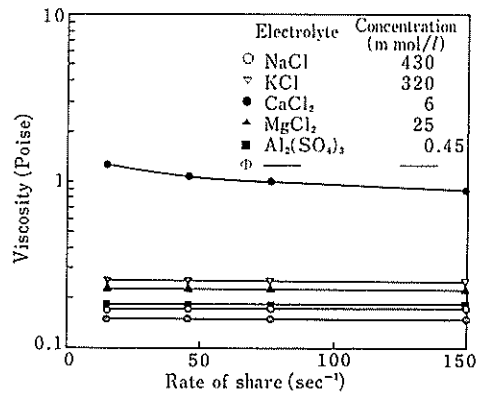


図 13. 種々の電解質を用いて濃縮した水ベース磁性流体の粘度 (マグネタイト濃度 0.43 g/cm<sup>3</sup>)

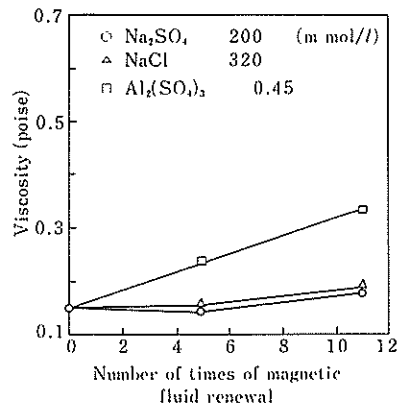


図 14. 水ベース磁性流体の希釈、濃縮再生を繰り返すことによる濃縮水ベース磁性流体の粘度変化 (マグネタイト濃度 0.43 g/cm<sup>3</sup>)



本実験では濃縮した磁性流体にこの溶液を用いて次段の磁性流体の希釈を行なった。濃縮した磁性流体の粘度の、再生回数による変化を図 14 に示す。Na 塩を用いると粘度上昇はほとんど認められないことから Na 塩は凝集剤として最も適していると考えられる。

図 15 は濃縮された磁性流体中の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度に対する粘度変化を  $20^\circ\text{C}$  で調べた結果である。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  量が  $0.2 \text{ mol/l}$  以下であれば磁性流体の粘度増加はほとんど認められない。この量は希薄な磁性流体中のマグネタイトを pH 3 で凝集させるに十分な濃度である。

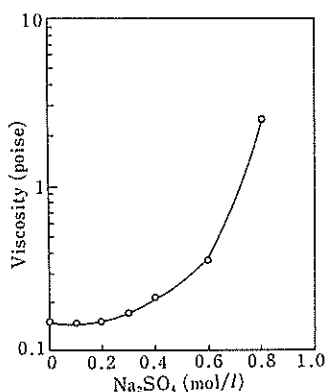


図 15. 水ベース磁性流体中の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加量と粘度の関係  
(マグネタイト濃度  $0.43 \text{ g/cm}^3$ )

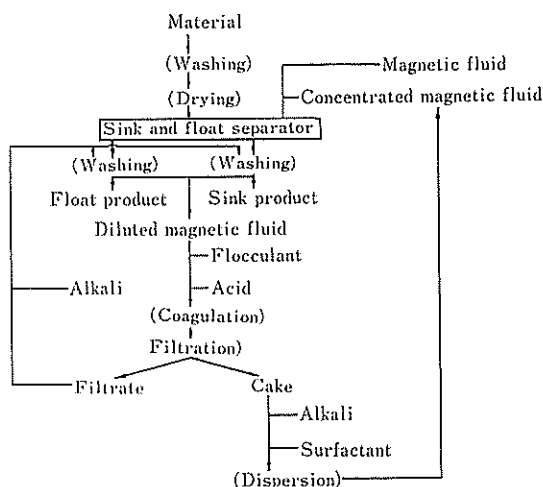


図 16. 水ベース磁性流体を利用した非磁性金属類の選別システム

図 16 に水ベース磁性流体を利用した非磁性金属類の選別システムのフローシートを示す。装置で選別された産物は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  希薄溶液で洗浄され、付着磁性流体は希薄な液として洗浄液に移る。この希薄な磁性流体は濃縮されて再び選別槽に循環し、繰り返して使用される。本実験の結果より推定される磁性流体の損失は処理産物トン当たり約  $1 \text{ l}$  以下と見積もられる。

## 1.6 結論

低比重の非磁性金属類の選別にフェライト永久磁石、高比重の非磁性金属の選別に希土類金属永久磁石を用いることによって金属の回収、再利用のため、当面の対象となる比重  $2\sim 10$  の非磁性金属を選別し得る装置が製作された。この装置を用いて人工模擬試料ならびに実際の廃棄金属類の選別試験を行ない、実用に耐えうると考えられる選別成績を得た。この選別方式では選別産物に付着する磁性流体の経済的な回収が伴う点が応用上重要である。このために選別産物を水洗して得られる希薄水ベース磁性流体を簡単な化学的操作により凝集させ、懸濁物を濃縮する過後、磁性流体として再生させる技術を検討し十分繰り返して使用し得ることを明らかにした。この選別機と磁性流体の回収プロセスを組み合わせることにより、廃棄自動車などの非磁性金属類を経済的に選別回収することが可能となり、近い将来の資源リサイクルに役立つものと考えられる。

## 2. 含水油スラッジの処理

### 2.1 基本的概念

含水油スラッジは高濃度含油廃水で、oil in water ((O/W), water in oil (W/O) あるいはこれらが共存するエマルジョンからなっている。水、油のいずれか一方が連続相をなしているエマルジョン溶液である場合には、この連続相を磁性流体化して磁場を通過させることにより、磁気的な力によって分散相をある程度合一化することができる。図 17 にエマルジョン処理の概念図を示す。例えば、O/W 型エマルジョンでは水相が連続相であるため、水ベース磁性流体をこのエマルジョンに添加すると水相は希薄な磁性流体となる。これを強磁性スチールウールマトリックス中

に入れ、磁場を加えると図 17 の (a) から (b) のように希薄磁性流体の相はウール近傍の高磁場の部分に移動し、反対に油滴は磁場の弱い方向に押し出されて合一する。これを取り出すと油相と希薄な水ベース磁性流体の相に分離し油が回収される。この方式によってエマルジョン処理を行なう場合、希釈された磁性流体を濃縮再生することが実用上重要である。しかし、現在のところ油相中に希釈分散された磁性流体を濃縮回収するには、多量の極性溶媒を加えて磁性コロイドを凝集ろ別するか、あるいは蒸留によって濃縮する方法しか知られておらず、いずれも経済的にコスト高である。したがって本研究では、連続相が水相である O/W 型エマルジョンに限って研究を行なった。

## 2.2 装置の作成

図 18 に本研究で用いた装置の略図を示す。磁場発生装置としてサラ高勾配磁気分離 (HGMS)

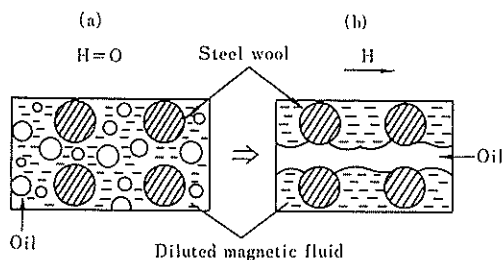


図 17. O/W 型エマルジョン処理の概念図

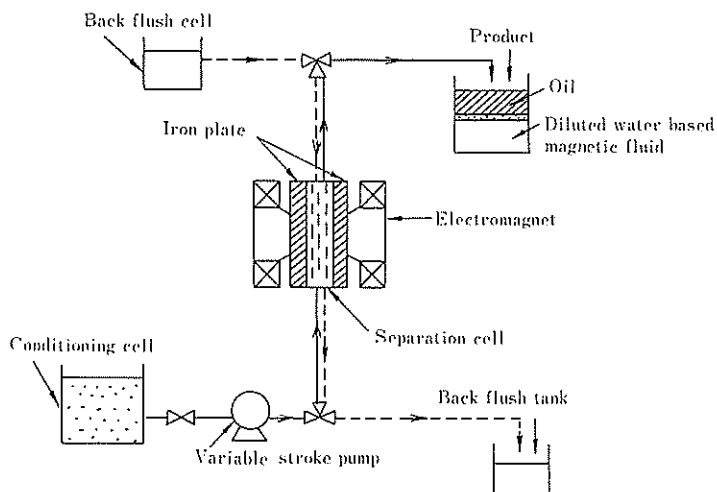


図 18. 磁気分離装置

機を用いた。この装置は磁場をソレノイドコイルによって発生させるもので、最大磁場は 5 KOe、磁場発生部分の空間容積は直径 10 cm、長さ 15 cm である。この磁場中に、直径  $10\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$  のスチールウールを充てんした円筒状の管を入れ、可変定量ストロークポンプでエマルジョン試料を円筒下部から上部へ供給する。スチールウールは磁場と直角方向に充てんした。予備試験により充てん率約 5% のときに油水分離の効率が最も良いことが確かめられたため、この充てん率ですべての実験を行なっている。

## 2.3 油水分離実験

### 実験試料

実験に用いたエマルジョンは、ケロシンと水を 1:1 に混合し、乳化剤として非イオン性の界面活性剤、ノイゲン EA 120 (ポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテル)、あるいはノイゲン ET 120 (ポリエチレングリコールオレイルエーテル) を種々の量に変えて添加し作成した O/W 型のものである。磁性流体としては SDBS を第 2 層目の分散剤とした水ベースのものを用いた。この油水分離用磁性流体における SDBS 使用量は、マグネタイト 1 g 当たり 0.10~0.12 g が適用していることが予備実験により判明したので、この添加量の磁性流体 (比重 1.35) を使用した。

なお、実際に工場から排出されている含水油スラッジを数種入手したが、これらは極端に水分の少ないものや油が固形状となっているもので本実験に適さず、以上の人工的に作成した含水油スラッジ(エマルジョン)について実験を行なった。

#### 実験結果

高勾配磁気分離装置を通過させ処理した産物の1例の写真を図19に示す。図の左側が初めのO/W型エマルジョン試料、中央は左側の試料に水ベース磁性流体を添加した状態、右側が中央の試料を高磁場勾配をもつ強磁性ウール中を通して得られた試料である。上部は透明な油相、下部は希薄な水ベース磁性流体の相、中間は油と希薄な水ベース磁性流体が混合している相である。

図20は乳化剤の添加量を変えて作成した各種エマルジョンを処理した結果である。乳化剤の量が増えるにつれて、エマルジョン中の油滴の径は小さくなるとともに油回収率は低下する。なお、ノイゲン ET 120 を用いたときはノイゲン EA 120 と同じ添加量でも、高い回収率が得られる。このようにエマルジョン中の乳化剤の種類によって油回収率はかなり異なる。

図21は磁性流体の添加量を変えたときの油回収率を示す。磁性流体添加量が増えるにつれて油回収率は増大する。エマルジョンの種類によって適切な磁性流体の添加量を定める必要がある。

#### 2.4 水ベース磁性流体の再生と使用

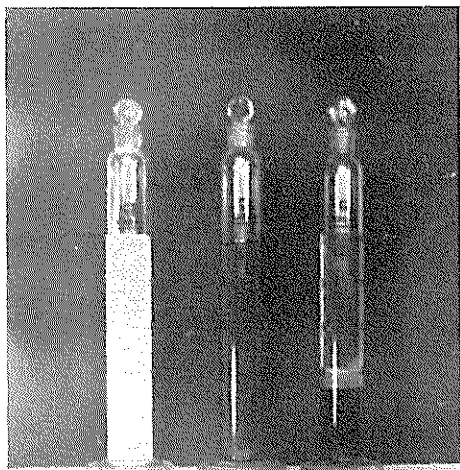


図19. O/W型エマルジョンとその磁気分離結果

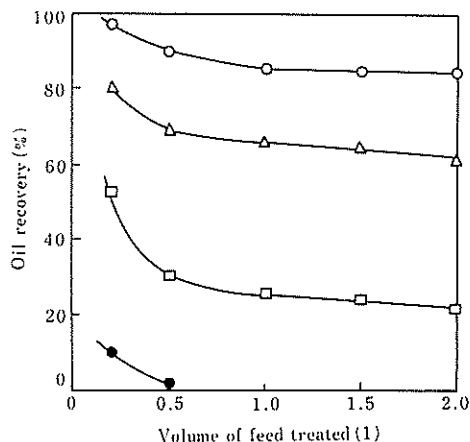


図20. ノイゲン EA 120 の添加量を変化させて作成したエマルジョンの処理  
水1 lへのポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテル添加量  
○ 1g, ▽ 2g, □ 3g, ● 4g  
磁場 5 KOe  
水1 lへの磁性流体添加量 60 cc  
滞留時間 170 sec

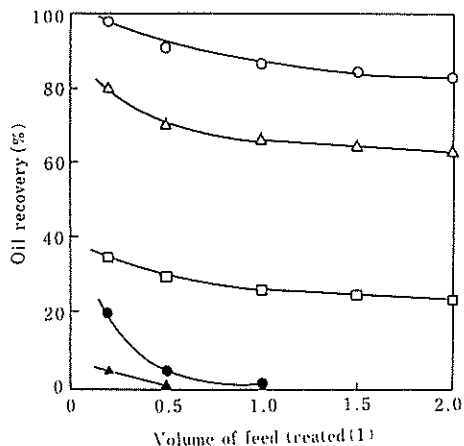


図21. 磁性流体の添加量を変化させたときのエマルジョン処理  
水1 lへの磁性流体添加量  
○ 120 cc, △ 60 cc, □ 30 cc, ● 15 cc, ▲ 0 cc  
磁場 5 KOe  
水1 lへのポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテル添加量 2 g  
滞留時間 170 sec

#### 実験試料および実験方法

実験に用いたエマルジョンは前節におけると同様、ケロシンと水を1:1に混合し、乳化剤としてノイゲン ET 120 を添加し作成した O/W 型エ

表 4. 濃縮再生した水ベース磁性流体による O/W 型エマルジョン処理

Used magnetic fluid	Oil recovery (%)
1 Initial magnetic fluid	95
2 Recovered magnetic fluid	40

水 1 l へのポリオキシエチレングリコールオレイル  
エーテル添加量 1 g  
水 1 l への水ベース磁性流体添加量 60 cc  
磁場 5 KOe  
滞留時間 170 sec

マルジョンである。この試料に水ベース磁性流体を 60 cc 添加し、磁場 5 KOe で HGMS 装置を通した。ここで得られた下部の希薄水ベース磁性流体は前述の 1.5 の方法で濃厚な磁性流体に再生した。これを用いて同様に上記のエマルジョン処理を行なった。

#### 実験結果

濃縮再生した水ベース磁性流体と、濃縮しない初めの磁性流体を用いてエマルジョンを処理した結果の比較を表 4 に示す。初めの磁性流体を用いたとき、油分回収率は 95% であったが、再生した磁性流体を用いると油分回収率は 40% に低下した。エマルジョンを処理し再生した水ベース磁性流体中には若干の磁性粒子を含む油相が入っており、これが油分回収率を低下させたと思われる。磁性流体の価格との兼ね合いで当面、高価な油分の回収が本方式では対象となる。

#### 2.5 結論

高勾配磁気分離装置としてサラ HGMS 10-15-5 を使用し、種々の条件で得られた人工の含水油スラッジについて油水分離実験を試みた。その結果、分離性はスラッジの作成に用いられる界面活

性剤の種類と量の影響を強く受け、したがって本方法で種々のスラッジを画一的に処理することは困難であることが明らかになった。このことは、たとえばある地域毎に廃油を集中処理する技術としては不適であり、廃油の排出元で性状に応じて処理する場合にその応用の可能性があることを意味している。磁性流体の回収再使用も比重選別の場合のような長期的使用には耐えないので、油の回収再使用によって経済的なメリットの生ずるような含水油スラッジが当面、検討の対象となると考えられる。

#### 謝 辞

本報告の終わりに当たり、3 年間にわたる多大なご支援をいただいた日産科学振興財団、ならびに関係各位に深く感謝を表する次第である。

#### 研究発表

- 1) J. Shimoizaka, K. Nakatsuka, T. Fujita and A. Kounosu: Sink-float separators using permanent magnets and water based magnetic fluid, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. Mag-16, No. 2, p. 368., (1980).
- 2) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 藤田豊久, 鴻巣 彬, 谷沢雪夫: 磁性流体による比重選別に関する研究—自動車スクラップ等からの金属類の回収—, 昭和 55 年度日本鉱業会春季大会講演要旨集, p. 361 (1980).
- 3) J. Shimoizaka, K. Nakatsuka, T. Fujita and A. Kounosu: Treatment of oil sludge using water based magnetic fluid, Ferrites, Proceedings of the International Conference September-October, p. 874., (1980).
- 4) 下飯坂潤三, 藤田豊久, 千原孝正: 水ベース磁性流体の回収, 昭和 57 年度日本鉱業会春季大会講演要旨集, p. 251 (1982).
- 5) 藤田豊久, 中塚勝人, 下飯坂潤三: 磁性流体による比重選別 (第 4 報)—重金属類の相互分離—, 日本鉱業会誌に投稿中。