

高機能凝集剤

高分子材料研究所 水溶性グループ 森 嘉男

1 はじめに

凝集剤は懸濁物中の固形分と水を効率的に分離除去する為に用いられ、廃水処理、製紙工程薬剤等に使用されている。

最近の廃水は、汚泥中の繊維分低下、活性汚泥処理で発生する余剰汚泥比率の上昇等による難脱水化傾向にあり、又汚泥減容の為に低含水率化も求められ、これらに対応できる汚泥脱水方法が望まれている。

一方、製紙工程での填料やパルプの歩留率を向上させる為に歩留向上剤として凝集剤が使用されているが、その効率化が望まれている。

本稿では、上記問題に対応する為の新規な方法について紹介する。

2 両性凝集剤とその作用メカニズム

最近、難脱水汚泥の脱水用として脚光を浴びている凝集剤として、一分子中にアニオン基とカチオン基を同時に有した両性凝集剤を挙げることができる。(図1)。

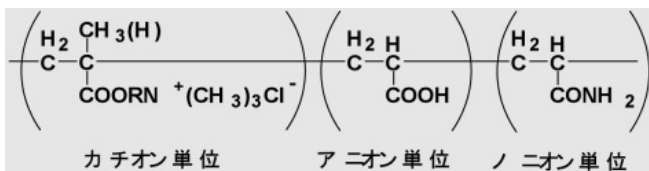


図1 両性凝集剤の分子構造

両性凝集剤の作用メカニズムは、従来のノニオン、アニオン、カチオン性凝集剤の特長をすべて兼ね合わせたものと言える。つまり、懸濁粒子の中和効果(カチオン)と高分子鎖により絡まり合い(高分子量体)、更にその絡まり合いをアニオンとカチオンの電荷による静電引力(カチオンとアニオン)により補強できる点に特長がある(図2)。

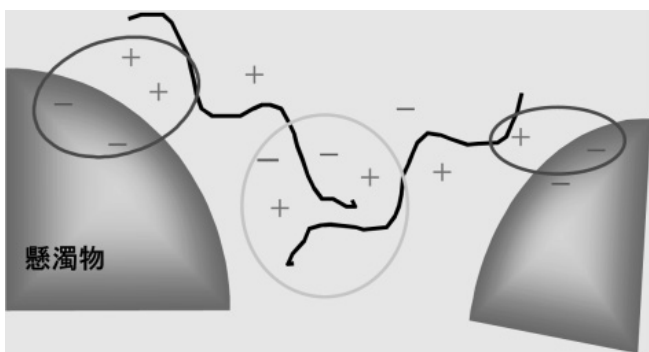


図2 両性凝集剤の作用機構

両性凝集剤中のカチオン電荷の一部は有機性汚泥表面電荷の中和に消費され、残りのカチオン基は分子中に存在するアニオ

ン基と静電相互作用を起こし、凝集をより強固なものとする。ポイントは如何に電荷をバランスさせるかである。静電引力による凝集力を考慮した場合、理論的にはプラスとマイナス電荷量を等量存在させること、これがそれらの無限連鎖条件であると考えられる。つまり、凝集系が下記条件を満足したときに最大の凝集力が発現できると仮定できる。

$$\text{汚泥の負電荷} + \text{凝集剤の正、負電荷} = 0 \quad (A)$$

図2を用いて具体的に説明すれば、懸濁物のアニオン電荷:-4、両性凝集剤中のカチオン電荷:+7、両性凝集剤中のアニオン電荷:-3であり、全電荷数を合計すると、-4+(+7)+(-3) = 0となり、理想的な凝集が起こることになる。

理論的には式(A)において、汚泥の負電荷量が分かれば、凝集剤の電荷量も求められるはずである。汚泥の負電荷はコロイド滴定等により求めることが出来るが、最近の汚泥中には多量の無機塩類が存在する為、滴定の妨害因子として働き実際には上手く測定できないことが多い。そこで実際には、汚泥の電荷量を定数と仮定し、凝集剤の正負電荷量及び高分子中のアクリルアミド比率を指針にしながらか凝集性能との相関を取ることが必要となる。

表1は、カチオン及びアニオン比率の異なる両性凝集剤の性能と汚泥pHの関係を示したものである。汚泥のpHが異なるとそのアニオン電荷や凝集剤のイオン解離度が変化する為、最適な両性凝集剤のイオン構造が変化するの分かる。

表1 汚泥pHの違いと最適両性凝集剤組成

Run	1	2	3	4	5	6
汚泥pH	5.0	←	←	6.2	←	←
両性凝集剤組成						
カチオン(モル%)	15.0	←	←	←	←	←
アニオン	5.0	7.0	10.0	5.0	7.0	10.0
アクリルアミド*	80.0	78.0	75.0	80.0	78.0	75.0
フロック径(mm)	2	4	3	4	3	2
濾過速度 10秒	54	60	74	100	86	20
剥離性(5点滴点)	3	4	4	4	3	1

例えばpH=5の時、Run2、つまりカチオン=15モル%、アニオン=7モル%の両性凝集剤を用いた時フロック径が最大になっており、恐らく前述式(A)が満足され、汚泥の電荷中和と凝集剤同志の静電引力による無限連鎖及びアクリルアミド(78モル%)に基づく水素結合力が最大であると予想される。

一方pH=6.2の時は相対的にアニオン基の解離が進む為、両性凝集剤としてはアニオン当量の低いRun4(カチオン=15、アニオン=5モル%)が凝集系をバランスさせるには適すると解釈できる。

3 異種イオン性高分子凝集剤の併用法

2項で述べた両性凝集剤の特徴を2液システムとして実現する方法がある。それは、カチオン性とアニオン性凝集剤を併用する方法であり、それぞれ単独では実現できない高度な脱水性を実現出来ることが分かっている。

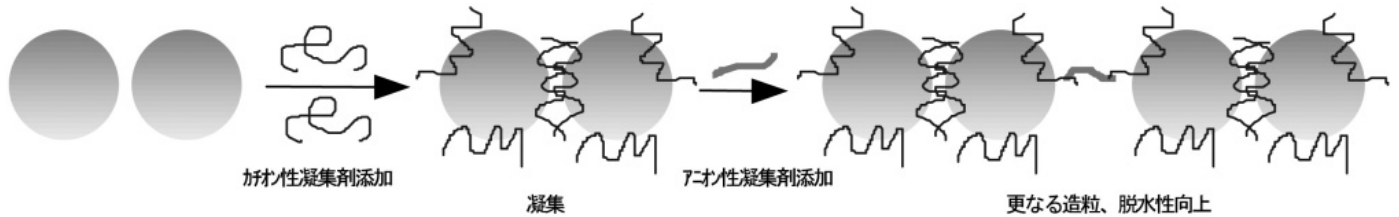


図3 カチオン性凝集剤とアニオン性凝集剤の併用効果

と併用して、凝集系のアニオン/カチオン比率(13.9/86.1)を一定にした時の凝集性能が示してある。

これによると、同じ電荷比率でも、系のアクリルアミド量の違いで凝集性能が左右されることが分かる。つまり凝集反応には電荷バランスだけでなく、アクリルアミド単位に基づくノニオン鎖の水素結合力も重要な因子であることが分かる。

表2 凝集剤の官能基比率と凝集性能 (総添加量一定)

Run	1	2	3	4
アニオン性凝集剤 アニオンモル数	17	←	←	←
カチオン性凝集剤 カチオンモル数	10	←	←	←
最終イオン官能基比率 (全100%)				
アニオン	7.2	13.9	23.2	31.7
カチオン	92.8	86.1	76.8	68.3
併用後アクリルアミド [*] 数	89.7	89.4	89.0	88.5
フロック粒径 (mm)	4-5	6-10	6-10	5-7
濾過速度 (mL/10sec)	146	160	160	145
凝集性 (数値大程良好)	2.5	3.5	3.5	3.0

表3 凝集系の最終アクリルアミド^{*}量と凝集性能

Run	1	2	3
アニオン性凝集剤 アニオンモル数	17	←	←
カチオン性凝集剤 カチオンモル数	10	8	25
最終イオン官能基比率 (全100%)			
アニオン	13.9	←	←
カチオン	86.1	←	←
併用後アクリルアミド [*] 数	89.7	91.3	76.6
フロック粒径 (mm)	6-10	3-4	8-10
濾過速度 (mL/10sec)	160	150	150
凝集性 (数値大程良好)	3.5	2.5	3

例えば、有機性汚泥に対してカチオン性凝集剤を添加してフロックを生成後、続いてアニオン性凝集剤を添加すると、フロックの高度な造粒がはかれ、含水率も低下させることが出来る(図3)。

表2には、アニオン及びカチオン性凝集剤の合計量を一定に保ちながら、夫々の添加量を変化させ、その系の官能基当量と凝集性能の相関を求めた結果が示してある。この場合も前ページの脱水におけるイオンバランスの関係式(A)を適用することが出来る。即ち、この表から分かることは、アニオン/カチオン=13.9/86.1~23.2/76.8モル%になる様に両凝集剤を併用した時に最大の凝集効果が得られ(Run2及び3の結果)、恐らくこの併用時に、式(A)が満足され、汚泥の電荷中和と凝集剤同志の静電引力による無限連鎖及びアクリルアミドに基づく水素結合力が最大になると予想される。

表3は、モル数の異なるカチオン性凝集剤を同じアニオン性凝集剤

4 異種イオン構造を有する両性凝集剤を併用する方法

4.1 アニオン及びカチオンリッチ両性凝集剤の併用法

最近著者らは上記で述べた条件を高度に満足させる方法として、両性凝集剤を用いた新しい手法を見出した。この方法はアニオン当量の高い両性凝集剤とその逆のカチオン当量の高い両性凝集剤を併用するもので、より高度な凝集力が実現できる。この方法は3項で述べた2液法でのアニオン凝集剤をアニオンリッチな両性凝集剤として、カチオン性凝集剤をカチオンリッチな両性凝集剤として適用した発展型と捉えることが出来る。

表4によると、アニオンリッチ両性凝集剤とカチオンリッチ両性凝集剤のブレンド体(Run1)の方が、それと同官能基当量の両性共重合体単独(Run2)より凝集性能が良好であることが分かる。

表4 アニオンリッチ及びカチオンリッチ両性凝集剤の併用効果、凝集剤の官能基比率と凝集性能 (総添加量一定)

Run	1	2	3	4	5
アニオン性凝集剤 アニオンモル数	—	—	100	←	←
両性凝集剤ブレンド [*]					
1 アニオンモル数	35	33	35	33	35
カチオンモル数	30	28	30	28	30
2 アニオンモル数	5	—	5	—	15
カチオンモル数	42	—	42	—	60
最終イオン官能基比率 (全100%)					
アニオン	46.0	←	50.2	←	←
カチオン	54.0	←	49.8	←	←
併用後アクリルアミド [*] モル数	39.0	←	37.3	←	28.4
フロック粒径 (mm)	10-13	1-2	10-20	1-2	8-15
濾過速度 (mL/10sec)	145	45	165	80	155
ハンチング漏れ (g)	0.3	4.0	0.0	2.0	0.1

アニオン性凝集剤との併用系においても上記と同様なことが言え(Run3と4の比較)、且つより凝集力の向上が見られる。

又、ブレンド体を構成する両性ポリマーの一方をよりカチオンリッチにした共重合体(Run5)では性能の低下が見られる。これはアクリルアミド量が少なく、水素結合による凝集力が低下して凝集系のバランスが崩れた為と推測される。

但し、Run5(2液法)は4(1液型)とを比較すれば遙かに高性能である。これは両者が同じイオン比率でありながらもRun5のアクリルアミド比率がRun4に比べ、最適化されている為である。この効果は1液法では実現不可能な特長である。

以上の結果から考察されるのは、アニオンリッチ両性凝集剤及びカチオンリッチ両性凝集剤は個々の電荷に加え、夫々ポリマー全体としてのアニオン源及びカチオン源として作用していることである。これは、3項で述べた2液法の利点に2項で述べた両性凝集剤の特長をプラスした効果と解釈できる。

4.2 カチオンリッチ度の異なる両性凝集剤同志の併用法

カチオンリッチ度合いの異なる2種類の両性凝集剤同志をブレンドすることでも、凝集性能がの向上効果が確認されている(表5)。

この系でもブレンド型両性凝集剤を用いた方が、同組成の共重合体に比べ凝集性能がバランスしている。又、より性能向上の為にはやはりアニオン性凝集剤を併用したほうが好ましい。

一般にポリマーは各構成モノマーによるホモポリマー同志のブレンド体よりも、共重合体の方が高性能と考えられ、今回の結果は奇異に感じられるかもしれない。しかしこのブレンド効果は汚泥と言う不均一物が対象であることに解があるとも考察できる。

即ち、汚泥とは性状が決して単一ではなく、カチオン要求量の大きさの異なるものが複数混在している。例えば、製紙廃水ではカチオン要求量の高い余剰汚泥と、要求量はむしろ低く繊維分の高い源汚泥の最低2種類の混合物であることが一般的である。すると夫々に適する両性凝集剤は、前者はよりカチオンリッチ、後者は繊維分が高い汚泥に適するカチオンプアー、つまり繊維分との相互作用が期待できるアクリルアミドリッチ組成ものと推察される。

表5 カチオンリッチ度の異なる両性凝集剤同志の併用効果、凝集剤の官能基比率と凝集性能(総添加量一定)

Run	1	2	3	4
アニオン性凝集剤アニオンモル数	—	—	18	←
両性凝集剤ブレンド				
1 アニオンモル数	2	3	2	3
カチオンモル数	12	19	12	19
2 アニオンモル数	5	—	5	—
カチオンモル数	42	—	42	—
最終イオン官能基比率(全100%)				
アニオン	13.6	←	49.9	←
カチオン	86.4	←	50.1	←
併用後アクリルアミドモル数	78.0	←	80.1	←
フロック粒径(mm)	3-5	1-2	5-6	2-3
濾過速度(mL/10sec)	90	50	105	70
自立性	○	○	◎	○

この様に考えればブレンドによる性能向上は、ある程度納得できる効果とも解釈できるのではないかと。

この様に、異種イオン製造の凝集剤を併用することで高度な脱水が実現出来るが、この手法を両性凝集剤として適用すると更に性能の向上がはかれる。3項で述べたアニオンとカチオン性凝集剤の併用法では、別々に添加する2液型としてしか使用できないが、両性凝集剤を使用することで1液化が可能であり、この点からも現場に即した高機能化方法として非常に有望であることが理解できる。

4.3 歩留向上剤への応用

以上述べてきた異種イオン構造のブレンド型両性凝集剤を抄紙用歩留向上剤として適用した効果を表6に示す。

表6 ブレンド型両性ポリマーの歩留向上効果

Run	全歩留率(%)
ハイドロコールシステム	96.9
C525(DAC=25モル%、汎用ポリマー)	95.4
両性ブレンド [△]	97.2

最近脚光を浴びている、カチオン性ポリマーとベントナイトの併用系:ハイドロコールシステムと同等以上の歩留率が実現できている。前者は2液歩留システムである。歩留向上方向として3項で述べたアニオン/カチオンポリマーの2液型併用方法もあるが、これらに対し、本方法では1液で実現出来る。又、意識的にブレンド体を構成している各両性ポリマーを2液型として逐次添加するとより効果的であることも判っている。

5 凝集剤の疎水変性効果

これまで汎用凝集剤の添加方法を工夫することで、より高度な脱水方法が実現出来ることを述べたが、本項では、そのもの自体の性能を嵩上げした新規な凝集剤について紹介する。それは電荷による静電相互作用やアクリルアミドによる水素結合に加え、特定の疎水性相互作用ができる単位を予めポリマーに導入しておき、新たな吸着作用

やポリマー溶液のレオロジーの改良を期待する方法である。

著者らは上述の疎水変性法について、その疎水性単位として特定のノニオン性ユニットを選択し、それによる変性凝集剤の脱水効果について検討している。

図4上及び下は、それぞれ凝集剤添加量に対する濾過速度及び含水率の変化を示している。汎用の85モル%カチオン性アクリレート系凝集剤をノニオン変性することにより、濾過速度はより高く、含水率はより低くなっており、ノニオン変性により凝集剤がより高機能化されていることがわかる。

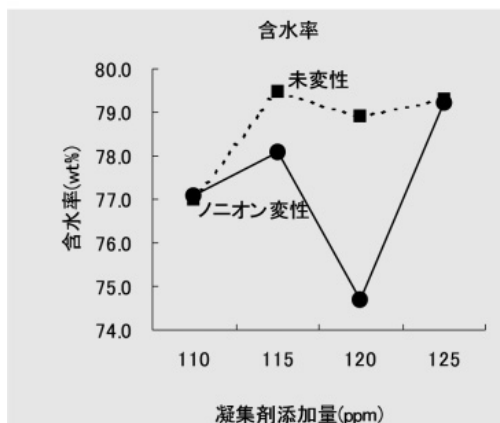
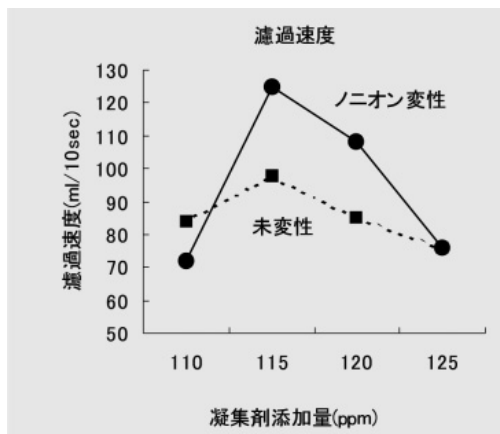


図4 DAC=85%凝集剤のノニオン変性効果 (上：濾過速度、下：含水率)

図5の100モル%メタクリレート系凝集剤についても同様な効果が確認されている。両者に共通するのはノニオン変性によりフロックの水切れが改善されていることで、これが濾過速度と含水率の低下をもたらしていると推察される。

6 まとめ

汚泥等の有機性懸濁物をより効率的に実施するには、高分子凝集剤は不可欠であり、これらの性能を最大限に発現させるには、そのイオン量、水素結合量を上手くバランスさせることが重要である。

その際、イオン構造の異なる複数の両性凝集剤を併用することが有

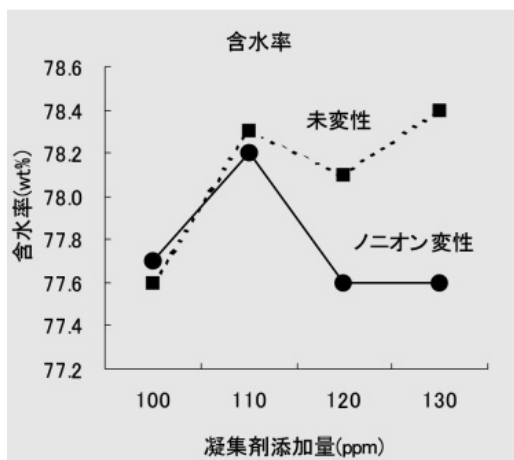
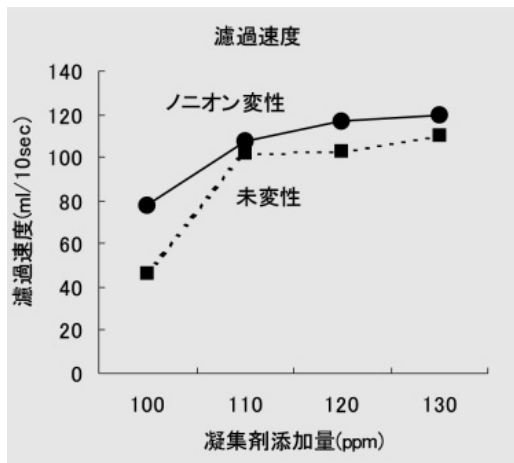


図5 DMC=100%凝集剤のノニオン変性効果

用である。

両性凝集剤の併用法は、下水、し尿、消化汚泥、製紙、食品、化学、養豚、飼料排水汚泥等凝集沈降、脱水処理に適用出来、脱水機としてはベルトプレス、スクリーブレス、デカンター、フィルタープレス等に適用可能である。既存の各種脱水方法に組み合わせることも可能で、例えば、硫酸バンド、ポリ鉄、過鉄、PAC等の無機凝集剤、ポリアミン等との併用が挙げられる。又前述の通り歩留向上剤、濾水向上剤、紙力増強剤、嵩高剤、サイズ剤等の抄紙薬剤への応用も期待できる。

更に疎水性単位で変性された凝集剤はより高度な凝集性能が発現でき、今後の展開が期待される。

参考文献

特許2038341, 特許2138609, 特許2933627, 特許2982225号, 特願2001-268001号, 特願2001-314507号, 特願2001-314511号, 特願2001-198837号等