

総 説

高分子凝集剤の選択

野 田 道 宏*

高分子凝集剤は、最近では各種産業排水処理、下水処理、し尿処理等に欠かせないものとなっている。他方、汚水処理技術の進歩、節水対策、省エネルギー、省資源のための合理化等から、凝集剤の見直しがなされるとともに、より効果的な高分子凝集剤の開発が進められている。

最近における高分子凝集剤に関する研究・開発の動向をふまえ、高分子凝集剤の選択についてまとめてみた。

1. 高分子凝集剤の特性と選択

高分子凝集剤の選択は、分離効果に対する要求をふまえ、その種類、とくに重合度、変性度および使用量についての考慮が、経済性ととも重要である。

1.1 高分子凝集剤の重合度、変性度および使用量についての考慮

(1) 重合度

同じ種類のものでは、重合度が大きいものほど凝集効力（より大きなフロックを形成させる能力）は大であるから、重合度の高いものを選ぶ。

(2) 変性度

変性度による性能の特徴の違いは大きいから、変性度が合ったものを選ぶ。懸濁粒子の性状（粒子の大きさ、イオン基、表面荷電）、塩類の種類と濃度、pH等の影響を考慮する（図1，2参照）。

(3) 使用量

アニオン化度やカチオン化度が大きいもの（変性度がおよそ10モル%以上の大きいもの）では大量に使うと効果は低下するから、とくに変性度が大きいものを使う場合は少量使用の特徴について考慮する。より大きな効果を得るために大量使用が必要な場合はより変性度の小さいものを選ぶ。

1.2 凝集分離に対する要求からの考慮

1.2.1 清澄度

* 佐賀大学工学部教授 理学博士 当協会理事

(1) 表面荷電と反対符号のイオン基による変性度が增大するにしたがって、清澄度(清澄能)は低下する(図1参照)。また、わずかな変性度の違いで性能の特徴は大きく変わる。その理由は吸着粒子の表面荷電が増大するためである。

(2) 同じ種類のものでは、重合度が增大するにしたがって清澄度は向上する。

備考：図1の実験で高分子凝集剤の重合度は、すべて著しく大であるから、清澄度はほぼ変性度にしたがって変わっている。

1.2.2 沈降速度(または浮上速度)

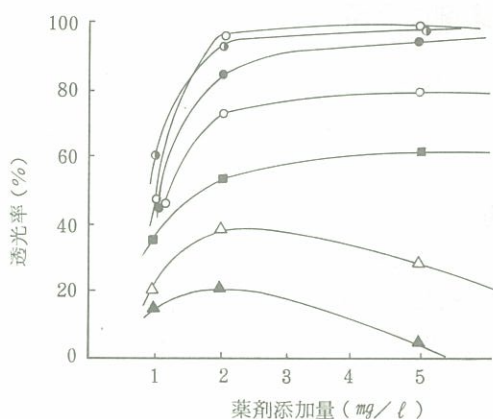
(1) 変性度が增大(ただし、変性度約30モル%以下)するにしたがって沈降速度(または浮上速度)は大となる(図2参照、ただし低濃度、この場合約2 mg/l以下での効力)。また、わずかな変性度の違いで性能の特徴は大きく変わる。

(2) 重合度(分子の大きさ)が増大するにしたがって沈降速度(または浮上速度)は大となる(ただし、重合条件に注意)。

備考：a) (1)の理由は、低濃度では変性による分子の延伸・拡がりの効果が現われるのが、高濃度(この場合約2 mg/l以上での効力)では粒子の表面荷電(陰性)が増し、反発して架橋吸着の作用は低下するからである。

したがって、変性度が大きいものの効果は、変性度のこのような影響を受けにくい低濃度、すなわちこの場合約2 mg/l以下で認められる(立ち上りをみる)。

b) 変性度約30モル%以上(とくに35モル%以上)では架橋作用は懸濁粒子への吸着に伴う電气的反発が増大して低下する。



| 記号 | 変性度 ¹⁾ (モル%) | 粘 度 ²⁾ (cp) |
|----|----------------------------|---------------------------|
| ○ | 0.5 | 215 |
| ● | 4.3 | 215 |
| ● | 5.8 | 177 |
| □ | 13.2 | 165 |
| ■ | 17.7 | 171 |
| △ | 22.0 | 206 |
| ▲ | 31.0 | 142 |

- 1) ポリ(アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム)系高分子凝集剤のアクリル酸ナトリウム含有率(モル%)
 2) 4%NaCl溶液における高分子凝集剤の0.5%溶液の粘度

図1 頁岩・粘土懸濁液(濃度5.0%, pH9.0)に対する高分子凝集剤の効果

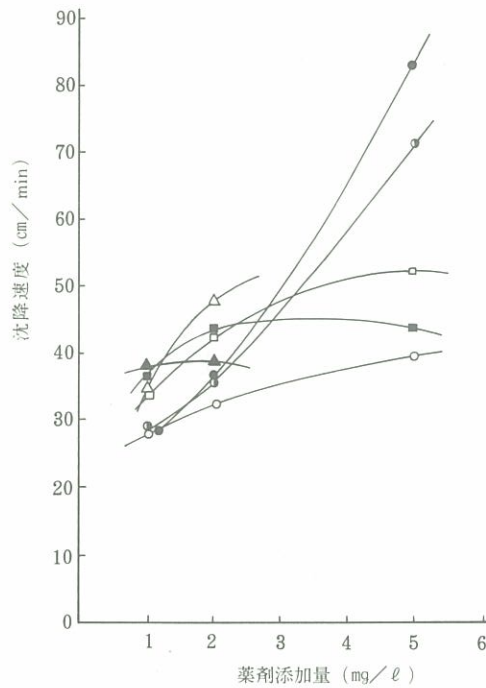


図2 頁岩・粘度懸濁液（濃度5.0%，pH9.0）に対する高分子凝集剤の沈降促進効果
（記号は図1と同じ）

2. 凝集剤の種類

凝集の作用機構について、基本的には疎水性コロイド粒子に対する表面荷電の低下、粗粒子に対する架橋吸着、親水性コロイドに対する脱水和の考えから解釈できる。

2.1 疎水性コロイド粒子の凝集

疎水性コロイド粒子に対する表面荷電の低下については、一般に用水・廃水処理では対象となるにごりや色の原因物質である疎水性コロイド粒子は、表面荷電が負であることから陽イオンが選ばれ、かつ Schulze-Hardy 則で知られるように1価陽イオンより2価陽イオンが、さらに3価陽イオンが有効（凝集価は小）である。

水中で安定な3価以上の陽イオンとしては、ある種の錯塩と陽イオン性高分子電解質があるが、錯塩は重金属であることや価格の点から一般的ではない。

陽イオン性高分子凝集剤の疎水性コロイド粒子に対する特徴は、著しく吸着活性であることから低分子陽イオンと比較して著しく少量の添加で有効であること、架橋吸着作用が同時に作用することから大きく安定なフロックを形成させることであ

る。なお、高分子電解質は著しく吸着活性であることから、イオン雰囲気の高圧縮として理解される Verway らの理論は適用できない。

高分子電解質の性能は、分子が大きいほど少ない添加量で疎水性コロイド粒子の凝集が可能であるが、吸着性が飽和する重合度付近で性能は飽和する傾向にある。たとえば、実験室的には硫酸アルミニウムに比べ約 1/200 の使用量で有効な例もある。おそらく吸着性の飽和の点から、この程度が限界ではなかろうかと考えるが、現在市販されているものは疎水基の違いもあって約 1/100 前後で、疎水性コロイド粒子の凝集の目的には一部で使用されているにすぎない。陽イオン性高分子電解質は疎水性コロイド粒子の凝集より、むしろ余剰汚泥等の凝集による脱水性の改善の目的に広く使われている。

しかし、近い将来はさらに高性能のものが開発され、疎水性コロイド粒子の凝集の目的にもかなり広く用いられると考える。

2.2 粗粒子に対する架橋吸着

粗粒子の凝集は水溶性高分子物質の架橋吸着で起こる。昭和30年ごろからの研究開発において、現在までもっぱら、より高重合度で安定な物質の合成への指向は変わっていない。

水溶液中で安定で高重合度のものが得られる物質として、各種のものが研究されたが、現在非イオン性、弱イオン性（陰イオン性または陽イオン性モノマー含有率が小さいもの）で工業生産されているものは、もっぱらポリアクリルアミド、アクリルアミドと他のイオン性モノマーとの共重合体である。

弱陰イオン性のは、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムとの共重合体で、陰イオン性モノマーの含有モル比は約40%以下で、およそ 2, 5, 10, 20, 30~35 モル%などの各種のものが製造されている。変性の作用は主として分子の延伸・拡がりである。陰イオン性的高分子凝集剤にポリアクリル酸ナトリウムがある。

陽イオン性のは、アクリルアミドと陽イオン性モノマーとの共重合体、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル（一般にエステル系と呼ばれている）のような陽イオン性モノマーのホモポリマー、ポリアクリルアミドのマンニッヒ変性で製造された陽イオン変性物などがある。

(1) 非イオン性のポリアクリルアミドおよびアクリルアミド系陰イオン変性物

この種のは現在、分子量1,500万（重合度20数万）程度のものが製造され市販されており、さらに高重合度のものが製造されている。

より高重合度のものの合成のための条件が検討されている。その内容は重合条件とともに、合成された高分子物質の不溶性にならない限度での部分的架橋、また現在の水溶液重合と熱乾燥では、熱乾燥時に変質させ合成物の溶解性がわるくなることから、合成条件とともに、他の乾燥法の検討などである。

分子量1,500万程度のものに比べ約2,000万~3,000万（重合度30万~40万程

度)のものでは使用量を半減させる例などが見出されている。性能と価格からの検討が重要であろう。

(2) 陽イオン性高分子物質

陽イオン性高分子電解質として非イオン性のポリアクリルアミドやアクリルアミド系陰イオン変性物のような高重合度のものは、まだ製造され市販されていない。

自然界の多くの物質、用水・排水処理で一般に対象となる物質の多くは、陰イオン性の物質であることから、疎水性コロイド粒子の表面荷電の低下にしても、架橋吸着作用にしても陽イオン性高分子物質が効果的である。実験室的には、たとえば余剰汚泥に用いて巨大で安定なフロック(約10mm以上)を形成させることができる。

陽イオン性高分子物質としては、陽イオン性メタクリル酸エステル化合物のホモポリマー、アクリルアミドと陽イオン性メタクリル酸エステル化合物との共重合物、ポリアクリルアミドのマンニツヒ反応による陽イオン変性物などがある。

1) メタクリル酸エステルの共重合物

たとえば、ポリメタクリル酸ジメチルアミノエチルエステルのようなホモポリマーで、四級塩も製造されており、強い陽イオン性電解質としての性能を有し、余剰汚泥などの脱水改善の目的にかなり広く用いられているが、重合度にして最高1万~2万であり、より高重合度のものの製造が望まれる。

四級塩はソープレスソーブの例のように、広いpH範囲、各種の塩の存在下で有効である。

2) アクリルアミドと陽イオン性メタクリル酸エステルの共重合物

共重合物の性状は陽イオン性メタクリル酸エステルの含有モル比の違いで各種のものが得られ、一般に、たとえば5、10、20、30、50、70モル%のものが製造されている。

変性率50%、70%のものは、その陽イオン性としての作用を期待するもので、変性率5、10、20、30モル%のものは、とくに分子の延伸・拡がりの吸着活性を期待するもので、後者は陰イオン性変性物またはアルミニウム塩や鉄塩と陰イオン性変性物の併用に置きかわる性能を有する。

これらは紙・パルプ工業での排水処理、重金属含有排水の処理、余剰汚泥の脱水改善その他に用いられており、すぐれた性能を有する。しかし、重合度は最高2万~3万と考えられ、より高重合度のものの製造が可能となれば、いっそうの進展が期待される。

3) ポリアクリルアミドのマンニツヒ変性物

現在、高重合度のものが製造できる唯一の物質であるが、分子量約500万以

上の高重合度のものは水溶液での安定性・高粘性、粉末化と安定性などの点から、まだ製造されていない。分子量約500万以下で、変性度は約70モル%以下の各種が製造、市販されている。しかし、ポリアクリルアミドのマンニヒ変性物は陽イオン性ポリメタクリル酸エステルやアクリルアミドと陽イオン性メタクリル酸エステルの共重合体に比べ、かなり高重合度のものが製造されていて、余剰汚泥などの脱水に広く使用されており、さらに高重合度のものが製造と利用に関する今後の進展が望まれる。

3. 凝集装置の対応

現在、凝集装置としては、主として原水流送パイプ（またはトイ）または屈曲パイプ（またはトイ）の途中での薬液注入と凝集、水平流または垂直流の急速攪拌タンクおよび緩速攪拌タンクなどが用いられている。

水平流の凝集タンクの場合は沈殿槽、浮上槽に併設され、垂直流や均一混合の凝集タンクの場合は沈殿槽、浮上槽の上部に設置される。それらの凝集槽は沈殿槽や浮上槽の内部に内蔵する方が好ましい。内蔵した凝集沈殿槽にスラリー循環型凝集沈殿槽やスラッジ・ブランケット型凝集沈殿槽がある。

余剰汚泥や消化汚泥の凝集に、先に述べた高重合度の陽イオン性高分子凝集剤を使用する場合には、陰イオン性高分子電解質（汚泥成分）と陽イオン性高分子電解質（凝集剤）の静電的相互作用があり、安定で巨大なフロックを形成するが、フロックがかさばってくることから、現在でも一部で使用されている転造型の例のような強攪拌型の凝集槽が必要となろう。

同時に、プレスフィルターのプレス強度をいっそう強くすることによってケーキの水分をより低下させることができると考える。

濃度約1%以上のコロイド液は、条件によるが、凝集によりゼリー化（豆腐の例のような固体の生成）する可能性がある。固液分離で求める凝集はフロックの形成であるから強攪拌が必要である。

脱水率の向上により、余剰汚泥や消化汚泥を自燃させることが考えられ、それらのエネルギー資源としての用途開発が期待される。

4. 汚泥の脱水と高分子凝集剤の利用

(1) 工業用水処理、上水処理汚泥

工業用水処理、上水処理汚泥の脱水には、凝集剤として硫酸アルミニウムとアルカリの併用、PACの使用などの場合は脱水装置としてベルトフィルター、フィルタープレスなどが用いられている。一部で大量の水ガラスが用いられて

いる。

すなわち、粘土を主とする浄水汚泥の脱水には高分子凝集剤は一般に用いられていないが、高重合度の陽イオン性高分子物質、たとえば分子量約1,000万以上のポリアクリルアミドのマンニッヒ反応による陽イオン変性物またはそれに代わり得るホモポリマーの製造が可能となれば広く用いられると考える。

(2) 下水処理，し尿処理，産業排水処理汚泥

下水処理，し尿処理，産業排水処理で，生物処理からの余剰汚泥や消化汚泥の処理に広く陽イオン性高分子物質が用いられている。

しかし，重合度が小さいため，陽イオン性高分子物質の使用量は著しく大で，一般に乾燥固形物当たり0.4~1.5%である。たとえば，1%以上の使用量は粉体の接着における接着剤の使用量に近い。

分子量1,000万以上のマンニッヒ反応による陽イオン変性物またはそれに代わるホモポリマーの製造が可能になれば，巨大な安定なフロックの生成と使用量の低減が可能と考える。なお，余剰汚泥や消化汚泥は陰イオン基，陰イオン性基を持っているから，陽イオン性高分子凝集剤の使用に際しては，pHをやや酸性側で使用する方
法，あるいは無機塩との併用により，より効果的な凝集を可能にし，また使用量を削減し得る場合がある。

