

高分子凝集剤の機能ならびに選定と その使用例

Function and Selection of Synthetic Flocculants and their Application



神鋼フアウドラ-ケミカル(株)
及川 正 夫
Masao Oikawa
増田 暢 夫
Nobuo Masuda
光上 義 道
Yoshimichi Mitsukami

According to the progress of colloid chemistry, surface chemistry and synthetic technology in chemical industry, many kinds of synthetic flocculants have been supplied in the market and used in various industry. However most portion of the synthetic flocculant is consumed in water, waste and sewage treatment. In this article, from the stand point of the environmental plant engineering and experiences, it is outlined how to select the best flocculant and set optimum operation condition of each plant including required chemicals.

まえがき

用・排水処理における固液分離操作のための薬品として古くから硫酸アルミニウム、アルギン酸ナトリウムなどが使用されてきたが、1950年にアメリカのサイアナミッド社により、ポリアクリロニトリルの加水分解によって得られるポリアクリルアミドが、合成有機高分子凝集剤として実用化され始めた。以来無機系凝集剤と併せて、あるいは単独で合成有機高分子凝集剤（以下「高分子凝集剤」という。）が多方面で使用されるようになった。本報では、水処理を中心に高分子凝集剤に関して実務面に重点をおいて述べる。

1. 高分子凝集剤の分類と使用分野

天然産系も含めた高分子凝集剤の一般的化学名を第1表¹⁾に示す。高分子凝集剤はカチオン、ノニオンおよびア

ニオン系に大別される。カチオン系はジメチルアミノエチルメタクリレートとアクリルアミドの共重合体、あるいはポリアクリルアミドのマンニヒ反応物¹⁾などである。

ノニオン、アニオン系はアクリルアミド系が主流で陰イオン官能基としては、通常カルボキシル基が導入されている。その他としてポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキシドなどがある。

1987年度の生産量はカチオン系高分子凝集剤の国内需要は11500トン、輸出は約1000トン、またノニオン・アニオン系は国内需要9500トン、輸出は約5500トンである。市場規模はメーカーレベルで230億円程度とされている。第2表にこれらの使用分野別割合を示す。第2表よりカチオン系では官需向需要が飛び抜けて多く、ノニオン・アニオン系では紙・パルプ関係が比較的使用量が多い。

第1表 高分子凝集剤
Table 1 Synthetic flocculants

Item Degree of polymerization	Ionicity	Flocculants
Medium molecular weight : (10 ³ ~10 ⁴) × (3~6)	Weakly anionic	Sodium alginate, CMC-Na
	Cationic	Polyethyleneimine Polyamine Poly-di-allyl-di-methyl ammonium chloride Chitosan Polycondensation product of hexamethylenediamine & epichlorohydrine
	Nonionic	Starch, Geratine
High molecular weight (10 ⁵ ~10 ⁶) × (3~6)	Anionic	Sodium polyacrylate
	Weakly anionic	Copolymer of acrylamide and sodium acrylate Partial hydrolysis product of polyacrylamide
	Cationic	Polyvinylimidazoline Polyalkylaminoacrylate Polyalkylmetacrylate Mannich reaction product of polyacrylamide
	Nonionic	Polyacrylamide Polyethyleneoxide

第2表 高分子凝集剤の適用分野と用途別割合
Table 2 Application field and percentage of synthetic flocculants

Application field	Cationic		Nonionic/Anionic	
	%	use	%	use
Municipal/Community waste treatment	72	Settling Dewatering	—	—
Paper & Pulp Industry	9	Wastes Save-all Filler-retension	30	Wastes Save-all Filler-retension
Civil works & architecture	—	—	20	Settling Dewatering
Chemical Industry	7	Settling Dewatering	12	Settling Dewatering
Food processing plants	7	Dewatering	—	—
Steel mills	—	Settling Dewatering	6	Settling Dewatering
Metal industry without steel	—	—	5	Settling Flootation Dewatering
etc: Other various industrial effluents	5	Floataion Settling Dewatering	27	Floataion Settling Dewatering
Total	100		100	

2. 高分子凝集剤の機能

希薄懸濁液中の粒径1ミクロン(μ)(=1/1000 mm)程度の粒子は重力場では極めて沈降しにくい。界面化学における厳密な定義とは少しずれるが、実務的には1 μ 以下の粒子をコロイドと定義して対応するのが水処理技術的には妥当と考えられる。粒径1 μ 程度以下の粒子は水中に在って、いわゆる電氣的二重層を形成し、表面に電荷をもつため相互に反発するとともにブラウン運動を行っている。このため粒子同士が集合し、凝集してフロックを形成し、急速な沈降により自然に固液分離が行われることは極めて困難である。この固液分離操作を容易かつ迅速に行うために、従来からの硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化鉄、硫酸鉄などの無機凝集剤に加えて、種々の高分子凝集剤が開発されてきた。高分子凝集剤の使用効果としては次のような項目が挙げられる。

- (1) 無機凝集剤のみでは処理困難な懸濁液の固液分離操作を可能とする。
- (2) 無機凝集剤ほどアルカリ剤を必要とする場合が少ない。
- (3) 無機凝集剤使用時よりもスラッジ生成量が少ない。
- (4) スラッジの脱水性が向上する。
- (5) スラッジの埋め立て、あるいは焼却が容易になる。
- (6) 無機凝集剤使用時に比べて陰イオンの増加が少ない。

一般に水中のコロイド粒子は前述したように電気二重層を形成し表面がマイナスに帯電している場合が多い。この電位をゼータ電位という。例えば水中のカオリン粒子のゼータ電位はpH7付近で-20~-25 mVを示す²⁾。これに凝集剤を添加し、ゼータ電位を±10 mVの範囲に高めると、良好なフロックが生成し固液分離が行われる²⁾。すなわち凝集剤の重要な機能の一つは「粒子表面電荷の電荷中和作用」である。

他の一例として、自家発電用工業用水の前処理においてポリ塩化アルミニウムとノニオン系高分子凝集剤を併用して凝集沈殿ろ過処理を行っていた際、ノニオン系高分子凝集剤の添加量を低減していくと、イオン交換装置に全く問題がないのにボイラ缶水中のシリカが次第に増加し、この高分子凝集剤の添加量を元に戻すと、ボイラ缶水中のシリカ濃度が低減するという現象がみ

られた。これは凝集沈殿ろ過処理によって微細なコロイドシリカ³⁾の除去効果がノニオン系高分子凝集剤の添加量に左右されることを示している。これは明らかに高分子凝集剤のもう一つの重要な機能である「コロイド粒子に対する橋かけ作用」である。第3表に代表的な高分子凝集剤の構造式を示す⁴⁾。

3. 高分子凝集剤の安全性と使用法

人類が合成したものであらゆる面からみて完璧に安全と

第3表 代表的な高分子凝集剤の構造式

Table 3 Chemical structure of typical synthetic flocculants

A. Cationic polymer

Type	Polymer	Chemical structure	Electric charge	Molecular weight	Appearance
Polymerization type	Polyaminoalkyl (meta)acrylate	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}'}{\text{C}}}\sim$	~medium	$(3\sim6)\times 10^4\sim 10^6$	Powder (liquid)
	Polyvinyl-pyridinim-halide	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{N}^+\text{R} \quad \text{X}^-}{\text{C}}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Polydiaryl-ammonium-halide	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{N}^+\text{R} \quad \text{R}'}{\text{C}}}-\text{CH}_2\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
High molecular compound type	Polyaminomethyl-acrylamide	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CONHCH}_2\text{N}^+\text{R}}{\text{C}}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Polyvinyl-imidazoline	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{N} \quad \text{NH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Chitosan	$\sim\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
Condensation type	Ionen group	$\sim(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{R}^-\sim$	~high	$(3\sim6)\times 10^3\sim 10^4$	Liquid
	Epoxyamine group	$\sim\text{N}^+\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_2\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-

B. Anionic polymer

Polymerization type	Sodium poly-acrylate [Copolymer of acrylamide-sodium acrylate]	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{COO}^-\text{Na}^+}{\text{C}}}\sim$	Low~High	$(3\sim6)\times 10^4\sim 10^6$	Powder (liquid)
High molecular compound type	Partial hydrolysis product of polyacrylamide	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{COO}^-\text{Na}^+ \quad \text{CONH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Methylated poly-sulpho-polyacrylamide	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CONHCH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+}{\text{C}}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-

C. Nonionic polymer

Polymerization type	Polyacrylamide	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CONH}_2}{\text{C}}}\sim$	—	$(3\sim6)\times 10^6\sim 10^7$	Powder (Liquid)
	Polyethylene-oxide	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\sim$	—	$(3\sim6)\times 10^6$	Powder
Condensation type	Urea-formalin complex	$\sim\text{CH}_2\text{NH}\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}\sim$	—	$(3\sim6)\times 10^3$	Liquid

言いきれぬ物質は少ない。特に長期にわたりポドフィーコンタクトのある物質には注意が必要である。第4表に各国における高分子凝集剤の規制値を示す⁴⁾。日本においても浄水処理に高分子凝集剤を用いる研究は行われているが⁵⁾、現状では、第4表のオランダの場合に準じていると考えてよい。

高分子凝集剤には、2項で述べたような使用上の多くのメリットがあるが、使用に際しては、排出に関する法的規制だけでなく、技術的にも次のような点に注意を払う必要がある。

- (1) 高分子凝集剤は文字通り高分子であるので、無機凝集剤ほど溶解操作が容易でない。溶解時そのまま粉になら

ないよう溶解濃度、攪拌機動力の仕様に留意するとともに注入ポンプのサクシオンならびにデリバリー配管にも配慮が必要である。溶解濃度の一例を第5表に示す。

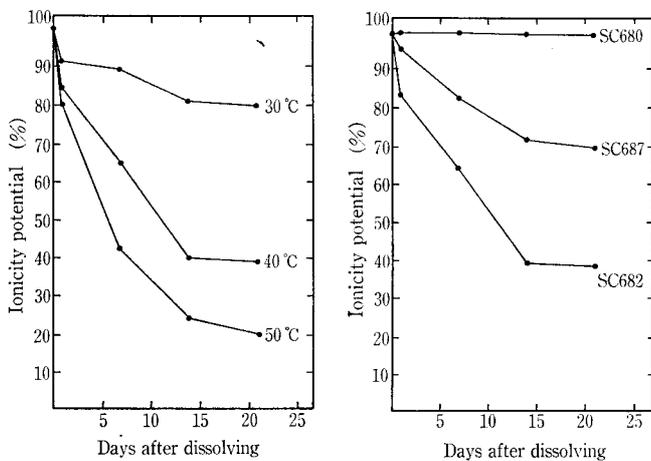
- (2) 高分子凝集剤は溶解後加水分解をし性能が低下する。その性能は、イオン性保持率あるいは、溶解液の粘度で表わされる。また加水分解は水温ならびに溶解濃度に左右される。理想的には長期間にわたりイオン性保持率、粘度ともに初期値を維持させたい。現実には第1、2図に示すように経時劣化をする。したがって使用量と溶解槽設置条件を判定して溶解設備を計画するべきである。

4. 高分子凝集剤の選定

用排水処理で使用される固液分離装置は大別して次のように区分できる。

- (1) 液の清澄処理装置、例えばクラリファイアー、プレ

SHINKO-FLOC SC-682: 0.2% SHINKO-FLOC SC-680/SC-682 /SC-687: 0.2%
Solution temp.=40°C

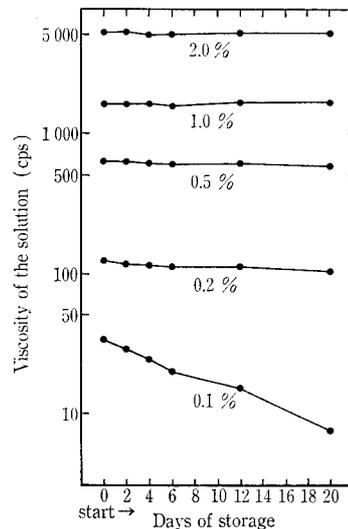


Note: Measurement of ionicity potential; by means of colloidal titration. Calculation of ionicity potential=[(Ionicity potential)/(Ionicity potential at start of dissolving)]×100

第1図 カチオン系高分子凝集剤における溶液中のイオン性保持率

Fig. 1 Degradation of cationic ionicity of the dissolved flocculants

SHINKO-FLOC: SC-685; ambient temperature



第2図 高分子凝集剤の溶解時濃度による水溶液の経時粘度変化
Fig. 2 Viscosity change of the solution containing synthetic flocculants depending upon flocculant concentration and storage term.

第4表 各国における高分子凝集剤の規制値

Table 4 Regal regulation regarding synthetic flocculants in some countries

Country	Bureaus	Flocculants	Regulation in flocculant quality	Regulation in use	Cf.
Japan	Ministry of Health & Welfare MITI	Polyacrylamide Polyacrylic acid Copolymer of acrylamide and acrylic acid	Content of acrylamide; less than 0.05 % Cadmium; less than 2 ppm Lead; less than 20 ppm Mercury; less than 1 ppm	Use is restricted in sludge treatment; Conc. of acrylamide in waste water shall be less than 0.01 ppm (Temporary regulation)	1973 May
United Kingdom	Department of the Environment	-ditto-	Content of acrylamide; less than 0.05 %	In tap water treatment; mean concn. < 0.5 ppm; max. concn. < 1.0 ppm	‡
U.S.A.	Environmental Protection Agency	-ditto-	Content of acrylamide; less than 0.05 %	In tap water treatment; max. concn. < 1.0 ppm	‡
	Food & Drug Administration	Polyacrylamide Partial hydrolysis resin of polyacrylamide, Copolymer resin of acrylamide & acrylic acid	Content of acrylamide; less than 0.2 % Content of acrylamide; less than 0.05 %	Rinse for vegetables & fruits < 10 ppm For juice containing cane or beet sugar; less than 5 ppm(wt)	(‡ Column; Use of some cationic polymers has been admitted)
U.S.S.R.		Partial hydrolysis product of polyacrylamide	Content of acrylamide; less than 0.22 %	Residual polymer in tap water < 2 ppm	
Netherlands	The use of synthetic flocculants has not authorized. Therefore they have not applied in drinking water treatment.				

シビテーター、シックナーなど。

(2) スラッジの脱水処理装置、例えばベルトプレス、フィルタープレス、遠心脱水機など。

固液分離操作では効率と経済性の面から目的に合った装置と凝集剤の選定が重要である。

特に適切な高分子凝集剤を選定することにより、処理装置の機能を一段と効果的に発揮させることが可能となる。

高分子凝集剤の選定にあたっては、固液分離の目的ならびに装置を十分に考慮し、採用を計画している装置または使用している装置に応じた試験方法で検討し、実機で再確認するのが最も確実である。

単に水質あるいはスラッジの分析値より凝集作用における性状を把握して適切な高分子凝集剤を選定することは不可能に近い。

特にスラッジ脱水における性状把握は難しいので、経験に基づく知見を蓄積し、高分子凝集剤選定作業の参考とすることも重要である。

高分子凝集剤選定には単に添加量と効果の関係ばかりでなく、攪拌条件、添加順序なども検討する必要がある。

高分子凝集剤を選定する際の試験方法⁶⁾を第6表に Zeta meter, C.S.T. meter を写真1, 2に示す。

5. 高分子凝集剤の使用例

清澄処理ではラボテストによって得た結果を実機に適用

第5表 高分子凝集剤溶解条件 (シンコーフロック)

Table 5 Dissolving condition of synthetic flocculants: (SHINKO-FLOC)

Product No.	Ionicity	pH range (Available)	soluton pH (0.2%)	Viscosity (0.2% : cps at 25 °C)	Molecular weight (×10 ⁴)	Dissolving concn. (%)
SC-688	Strongly cationic	3~10	3~6	150	400	0.1 ~0.3
SC-670	Strongly cationic	1~10	4~6	90	200	0.1 ~0.3
SC-670H	Strongly cationic	3~10	4~6	120	300	0.1 ~0.3
SC-685	Medium cationic	3~10	3~6	150	500	0.1 ~0.3
SC-687	Medium cationic	1~10	3~6	120	400	0.1 ~0.3
SC-645	Medium cationic	4~9	4~6	70	460	0.1 ~0.5
SC-681	Weakly cationic	3~10	3~6	70	900	0.1 ~0.3
SC-661	Weakly cationic	3~10	3~6	40	1000	0.1 ~0.3
SN-104	Nonionic	3~10	(0.1%) 5~7	(0.1%) 20	1300	0.05~0.2
SN-104	Nonionic	3~10	(0.1%) 5~7	(0.1%) 10	1000	0.05~0.2
SA-250	Strongly anionic	5~12	(0.1%) 7~9	(0.1%) 140	1300	0.05~0.2
SA-220	Medium anionic	5~12	(0.1%) 6~8	(0.1%) 100	1700	0.05~0.2
SA-297	Weakly anionic	4~10	(0.1%) 6~7	(0.1%) 40	1500	0.05~0.2

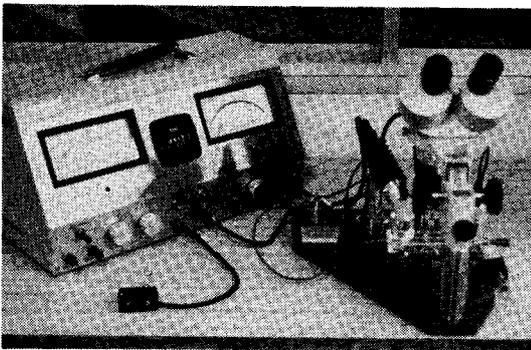


写真1 ゼータメーター

Photo 1 Zeta meter

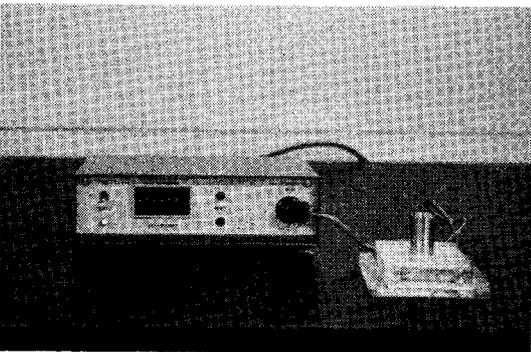


写真2 C.S.T. 計

Photo 2 C.S.T. meter

第6表 凝集/脱水試験法

Table 6 Coagulation/Dewatering testing methods

Testing method	Measuring/Analysis item	Application field process
Zeta meter	Electrostatic potential of particle double layer Streaming potential	Coagulation Settling Filtration
Jar test	Floc properties by coagulation & settling Analysis of supernatant	Clarification Coagulation Thickening
Cylinder test	-ditto- Settling velocity	-ditto-
Floation test	Floc properties by floation Analysis of scum and treated water Scum floating rate	Floation
Capillary suction time	Separation rate of water from sludge	Pre-treatment for dewatering of sludge
Leaf test (Buchner test)	Filtration rate Filtrate volume Exfoliation & water content of cake Analysis of filtrate	Vacuum filter Filter press
Centrifugal dewatering test	-ditto-	Dewatering centrifuge
Gravity filtration test	Sludge concentration rate by gravity	Sludge concentration
Filter cloth test	Cake formation Cake properties Cake exfoliation	Belt press filter Screw press filter

第7表 実装置における高分子凝集剤の銘柄変更例
Table 7 Examples of flocculant alternation at field test run
 —Comparison of laboratory test to field test run—

Process	Waste/Sludge	Treatment purpose	Preliminary selection	Alternative flocculant	Comments
Steel mill	Acid rinse waste	Settling Dewatering	SHINKO-FLOC SA-210	SHINKO-FLOC SN-104	Kind of the flocculant was alternated from medium anionic type to nonionic type in order to increase dewatering effect.
Food industry	Activated sludge	Dewatering	SHINKO-FLOC SC-688	SHINKO-FLOC SC-688H	To improve cake exfoliation, potential of cationic ionicity was increased.
Chemical industry	Chemical waste	Settling Dewatering	SHINKO-FLOC SA-295	SHINKO-FLOC SA-200	To improve properties of raw sludge, supply of PAC was increased to the thickener. Consequently, anionic ionicity of the flocculant was increased.
Municipal waste	Activated sludge	Dewatering	SHINKO-FLOC SC-688	SHINKO-FLOC SC-688H	In order to match seasonal fluctuation of raw sludge properties, cationic ionicity was increased to the highest grade.
Night-soil plant	Activated sludge	Dewatering	SHINKO-FLOC SC-689	SHINKO-FLOC SC-688H	-ditto-

した場合、高分子凝集剤の銘柄変更を要する場合は少ない。ただし実機での効果がラポテストの結果と異なる場合には実装置での攪拌効果を十分に検討する必要がある場合が多い。

一方スラッジ脱水ではラポテストの結果を実機に適用する場合、高分子凝集剤の銘柄を変更せざるを得ないケースが時々生じる。

この原因としては凝集攪拌条件のラポテストと実装置の差異、あるいは脱水対象スラッジの質的变化などが考えられる。

凝集槽における攪拌の目的はスラッジと凝集剤を混合攪拌し、均質かつ強固なフロックを形成させることにある。

攪拌力が不足の場合は凝集不十分となり、固形分回収率の低下及び脱水ケーキ含水率が上昇しケーキ性状が悪化する。

反対に攪拌力が強すぎた場合には凝集フロックの破壊により凝集性、沈降性、脱水性などが低下する。

用排水処理より発生するスラッジは工場排水では生産品目の変化など、下水処理では季節的な影響を受けて予想以上の質的変動が起こる場合がある。このような場合には、再度ラポテストと実機での検討を行ない銘柄の再選定を実施する。第7表にラポテストと実機運転で変更した例を示す。

むすび

コロイド化学、界面化学、有機合成化学などの発達によ

り出現した合成高分子凝集剤は、用排水処理、スラッジ脱水処理の分野においても固液分離操作の面で飛躍的な発展をもたらした。

現在高分子凝集剤の銘柄は、多くの製造メーカーにより開発、製品化され多品種に及んでいる。

用排水処理、スラッジ脱水処理をより合理的、経済的に行うためには、高分子凝集剤を効果的に使用することが肝要である。

高分子凝集剤の選定にあたっては、経験的に蓄積したノウハウをベースにしたラポテストと同時に実機による確認が必要である。既設設備の場合、高分子凝集剤の選定と同時に凝集槽滞留時間、攪拌能力及び高分子凝集剤の溶解方法（特に高分子凝集剤溶解濃度）を検討する必要がある。

高分子凝集剤は使用量の増加と共に、より効果的な製品、より取扱い易い製品の開発が進められている。

高分子凝集剤の機能向上と同時に適切な選定と使用法のソフト開発も水処理メーカーに課せられた課題である。

〔参考文献〕

- 1) 大森英三：高分子凝集剤，(1981)，高分子刊行会
- 2) 園欣弥ほか：工業用水，第143号(1970)，p. 36~41
- 3) 池田泰三，ほか：工業用水，第94号(1966)，p. 36~40
- 4) 永澤 満，ほか：高分子水処理剤，(1985)，地人書館
- 5) 国包章一，ほか：第39回全国水道研究発表会講演集(1988)，p. 98~106
- 6) W. W. Eckenfelder, Jr: INDUSTRIAL WATER POLLUTION CONTROL, (1966), McGraw-Hill, Inc.