

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5224370号
(P5224370)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl.

F 1

CO2F	11/14	(2006.01)	CO2F	11/14	Z A B D
CO2F	11/00	(2006.01)	CO2F	11/00	F
CO2F	11/06	(2006.01)	CO2F	11/06	A
B01D	21/01	(2006.01)	B01D	21/01	1 O 7 A
CO8F	220/34	(2006.01)	CO8F	220/34	

請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2008-328880 (P2008-328880)

(22) 出願日

平成20年12月25日(2008.12.25)

(65) 公開番号

特開2010-149033 (P2010-149033A)

(43) 公開日

平成22年7月8日(2010.7.8)

審査請求日

平成23年12月9日(2011.12.9)

(73) 特許権者 000142148

ハイモ株式会社

東京都品川区西五反田二丁目27番3号五
反田フロント

(72) 発明者 坂野 幸治

東京都品川区西五反田2-20-1 第2
8興和ビル ハイモ株式会社内

審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】製紙汚泥の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

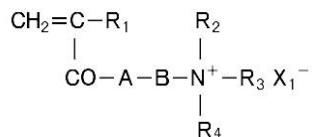
製紙汚泥に対し、下記酸化剤群より選択される一種以上の無機系酸化剤により消臭処理及び改質処理を施した後、アクリルアミドを主体とした非イオン性水溶性高分子、ビニル重合系カチオン性水溶性及び／またはビニル重合系両性水溶性高分子をこの順に逐次添加し凝集処理し、その後脱水機により脱水することを特徴とする製紙汚泥の処理方法。

酸化剤群：亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、臭素酸塩、亜臭素酸塩、次亜臭素酸塩、過酸化水素。

【請求項 2】

前記ビニル重合系水溶性カチオン性高分子が、下記一般式(1)および／または下記一般式(2)で表される単量体を10～100モル%共重合して得られるカチオン性水溶性高分子、下記一般式(4)および／または下記一般式(5)で表される構造単位を10～90モル%有するカチオン性水溶性高分子から選択される一種以上、前記ビニル重合系両性水溶性高分子が、下記一般式(1)および／または下記一般式(2)で表される単量体を20～100モル%、下記一般式(3)で表される単量体を5～50モル%共重合して得られる両性水溶性高分子であることを特徴とする請求項1に記載の製紙汚泥の処理方法。 10

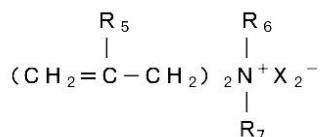
【化1】



一般式(1)

R_1 は水素又はメチル基、 R_2 、 R_3 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 R_4 は水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシリル基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。A は酸素または NH、B は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基またはアルコキシレン基、 X_1 は陰イオンをそれぞれ表わす。

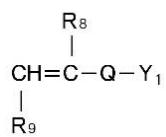
【化2】



一般式(2)

R_5 は水素又はメチル基、 R_6 、 R_7 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシリル基あるいはベンジル基、 X_2 は陰イオンをそれぞれ表わす。

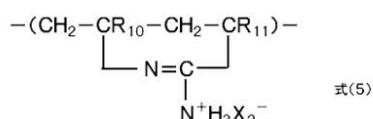
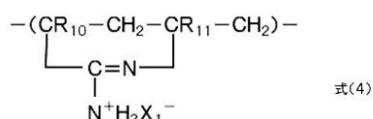
【化3】



一般式(3)

R_8 は水素または CH_2COOY_2 、Q は SO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、
 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$ あるいは COO 、 R_9 は水素、メチル基または COOY_3 であり、 Y_1 、 Y_2 は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。

【化4】



式中 R_{10} 、 R_{11} は水素原子またはメチル基を、 X^- は陰イオンを表わす。

【請求項3】

前記非イオン性水溶性高分子が、塩水溶液中で可溶な高分子分散剤を共存させる塩水溶液中分散重合法により製造した高分子分散液からなる非イオン性水溶性高分子であることを特徴とする請求項1に記載の製紙汚泥の処理方法。

【請求項4】

前記非イオン性水溶性高分子の重量平均分子量が 500 万以上、2000 万以下であることを特徴とする請求項1あるいは3に記載の製紙汚泥の処理方法。

【請求項5】

前記ビニル重合系カチオン性水溶性及び/またはビニル重合系両性水溶性高分子の重量平均分子量が 100 万以上、2000 万以下であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の製紙汚泥の処理方法。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

前記脱水機がスクリュープレスあるいはロータリープレスであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の製紙汚泥の処理方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は製紙汚泥の処理方法に関するものであり、詳しくは製紙汚泥に対し、無機系酸化剤により消臭処理及び改質処理した後、アクリルアミドを主体とした非イオン性水溶性高分子、ビニル重合系カチオン性水溶性及び／またはビニル重合系両性水溶性高分子をこの順に逐次添加し凝集処理し、その後脱水機により脱水することを特徴とする製紙汚泥の処理方法に関する。 10

【背景技術】**【0002】**

汚泥を脱水する場合、従来、カチオン性凝集剤が使用されていたが、難脱水性汚泥の場合は、無機凝集剤を添加した後、カチオン性有機高分子凝集剤を併用する処方あるいは同様な処方で両性有機高分子凝集剤併用、無機凝集剤、アニオン性凝集剤およびカチオン性凝集剤の三種を併用する処方（特許文献1）、また、非イオン性ポリビニルアルコールとカチオン性及び／または両性凝集剤を併用する処方などが開示されている。しかし、汚泥の変動に対して十分対応でき、安定的処理が可能で、脱水ケキの含水率が十分低下し、脱水後の工程を効率よく行えるなど考慮した場合、まだまだ完全な処方というには、提案されていないのが現状である。 20

【0003】

製紙工場における汚泥処理方法に関し、本発明者は、塩水溶液中で分散重合したアクリルアミドを主体とする非イオン性水溶性高分子とカチオン性あるいは両性水溶性高分子を併用した処方（特許文献2）、また粉末タイプあるいは油中水型エマルジョンタイプのアクリルアミドを主体とする非イオン性水溶性高分子とカチオン性あるいは両性水溶性高分子を併用した処方（特許文献3）を出願しているが、作業現場における臭気の問題までは解決できていない状況である。臭気を防止するために無機系酸化剤を使用する汚泥脱水に関しては特許文献4が提案されているが、この処方は無機酸化剤を添加し攪拌、反応させた後に鉄塩やアルミニウム塩など無機凝集剤を添加した後、カチオン性および／または両性高分子凝集剤を添加し脱水する方法である。特にアルミニウム塩はアルツハイマー症との関連が懸念され、使用されない傾向にある。従って製紙汚泥に関しては、臭気防止と汚泥処理工程の効率化に関する処方はまだ提案されていない状況である。 30

【特許文献1】特開平8-52477号公報**【特許文献2】特開2001-286899号公報****【特許文献3】特願2007-316556号公報****【特許文献4】特開2007-245036号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明の課題は、製紙汚泥に関し従来よりも処理コストの低減と同時に、脱水処理工程中における悪臭を低減することにより作業環境や近隣地域環境の改善を図ることが可能であり、およびより汚泥脱水性の向上した処理方法を提供することである。 40

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明者は上記課題を解決するため、詳細な検討を行った結果、製紙汚泥の脱水処理において、従来法より効率良く、かつ脱水ケキ含水率も低下し、臭気も低減する処方を発見し本発明に到達した。すなわち、本発明の請求項1の発明は、製紙汚泥に対し、下記酸化剤群より選択される一種以上の無機系酸化剤により消臭処理及び改質処理を施した後、アクリルアミドを主体とした非イオン性水溶性高分子、ビニル重合系カチオン性水溶性及び 50

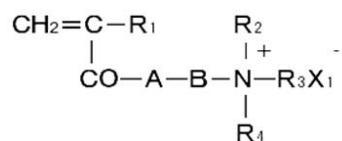
/またはビニル重合系両性水溶性高分子をこの順に逐次添加し凝集処理し、その後脱水機により脱水することを特徴とする製紙汚泥の処理方法である。

酸化剤群：亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、臭素酸塩、亜臭素酸塩、次亜臭素酸塩、過酸化水素。

【0006】

請求項2の発明は、前記ビニル重合系水溶性カチオン性高分子が、下記一般式(1)および/または下記一般式(2)で表される単量体を10~100モル%共重合して得られるカチオン性水溶性高分子、下記一般式(4)および/または下記一般式(5)で表される構造単位を10~90モル%有するカチオン性水溶性高分子から選択される一種以上、前記ビニル重合系両性水溶性高分子が、下記一般式(1)および/または下記一般式(2)で表される単量体を20~100モル%、下記一般式(3)で表される単量体を5~50モル%共重合して得られる両性水溶性高分子であることを特徴とする請求項1に記載の製紙汚泥の処理方法である。
10

【化1】

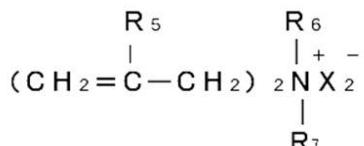


一般式(1)

20

R_1 は水素又はメチル基、 R_2 、 R_3 は炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、 R_4 は水素、炭素数1~3のアルキル基、アルコキシル基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。Aは酸素またはNH、Bは炭素数2~4のアルキレン基またはアルコキシレン基、 X_1 は陰イオンをそれぞれ表わす。

【化2】

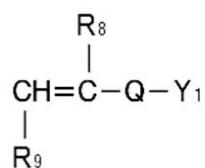


一般式(2)

30

R_5 は水素又はメチル基、 R_6 、 R_7 は炭素数1~3のアルキル基、アルコキシル基あるいはベンジル基、 X_2 は陰イオンをそれぞれ表わす。

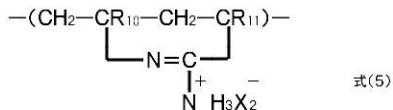
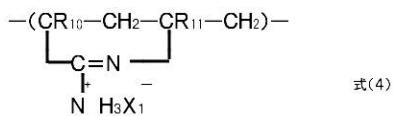
【化3】



一般式(3)

R_8 は水素または CH_2COOY_2 、Qは SO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 、
 $\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$ あるいは COO 、 R_9 は水素、メチル基または COOY_3 であり、 Y_1 、 Y_2 は水素または陽イオンをそれぞれ表わす。
40

【化4】



式中 R^{10} , R^{11} は水素原子またはメチル基を、 X^- は陰イオンを表わす。 10

【0007】

請求項3の発明は、前記非イオン性水溶性高分子が、塩水溶液中で可溶な高分子分散剤を共存させる塩水溶液中分散重合法により製造した高分子分散液からなる非イオン性水溶性高分子であることを特徴とする請求項1に記載の製紙汚泥の処理方法である。

【0008】

請求項4の発明は、前記非イオン性水溶性高分子の重量平均分子量が500万以上、200万以下であることを特徴とする請求項1あるいは3に記載の製紙汚泥の処理方法である。

【0009】

請求項5の発明は、前記ビニル重合系カチオン性水溶性及び/またはビニル重合系両性水溶性高分子の重量平均分子量が100万以上、200万以下であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載の製紙汚泥の処理方法である。 20

【0010】

請求項6の発明は、前記脱水機がスクリュープレスあるいはロータリープレスであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の製紙汚泥の処理方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、製紙汚泥に対し、無機系酸化剤により消臭処理及び改質処理を施した後、アクリルアミドを主体とした非イオン性水溶性高分子、ビニル重合系カチオン性水溶性及び/またはビニル重合系両性水溶性高分子の順に逐次添加し凝集処理し、その後脱水機により脱水することからなる。本発明の特徴は、従来汎用されているアニオン性水溶性高分子とカチオン性水溶性高分子との組み合わせに較べ薬剤添加量を20%~40%削減することが可能である。この理由はイオン性高分子の組み合わせでは、イオン性基同士による反応のため添加量のロスがあり、この現象により上記処方は一般的に添加量が増加する傾向にある。これに対し本発明では、無機系酸化剤添加後に加える水溶性高分子が、非イオン性水溶性高分子であるため、その後添加するカチオン性あるいは両性水溶性高分子のロスが少ないと考えられる。すなわち非イオン性水溶性高分子添加による生成した凝集フロックが、カチオン性あるいは両性水溶性高分子のカチオン性基の電荷的な無駄がなく、ほぼ二次的な凝集反応に使用される。更に重要な効果として 30

脱水処理工程における悪臭を低減することにより作業環境や近隣地域環境の改善を図ることが可能である。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明で使用するアクリルアミドを主体とする構成単位からなる非イオン性水溶性高分子は、どのような製品形態でも使用可能であるが、取り扱いや溶解時間の短縮を考慮すると油中水型エマルジョンあるいは塩水中高分子分散液が便利である。初めに油中水型エマルジョンについて説明する。油中水型水溶性高分子エマルジョンの合成方法は以下のように行う。(A)アクリルアミドを主体とし、その他非イオン性水溶性ビニル単量体、(B)水、(C)少なくとも一種類の炭化水素からなる油状物質、(D)油中水型エマルジョン 50

を形成するに有効な量とH L Bを有する少なくとも一種類の界面活性剤を混合し、強攪拌し油中水型エマルジョンを形成させた後、重合することにより合成する。(A)のその他共重合する非イオン性水溶性ビニル単量体としては以下のようなものが上げられる。すなわちN,N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどである。その他共重合する非イオン性水溶性ビニル単量体の比率としては、5~30モル%であり、好ましくは5~20モル%である。

【0013】

(C)の炭化水素からなる油状物質の例としては、パラフィン類あるいは灯油、軽油、中油などの鉱油、またはこれらと実質的に同じ範囲の沸点や粘度などの特性を有する炭化水素系合成油、あるいはこれらの混合物があげられる。10

【0014】

(D)の油中水型エマルジョンを形成するに有効な量とH L Bを有する少なくとも一種類の界面活性剤の例としては、H L B 3~6のノニオン性油溶性界面活性剤があり、その具体例としては、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテートなどがあげられる。またノニオン性水溶性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルコールエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエステル系などである。具体的には、ポリオキシエチレン(20)ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレン(4)ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン(5)ソルビタンモノオレートなどである。これら界面活性剤の添加量としては、油中水型エマルジョン全量に対して0.5~10重量%であり、好ましくは1~5重量%である。20

【0015】

(A)~(D)を混合し、乳化機などにより油中水型エマルジョンを形成させた後、窒素置換を行い、一定の重合温度に油中水型エマルジョンを設定した後、ラジカル重合開始剤によって重合を開始させる。開始剤としては、アゾ系、過酸化物系、レドックス系いずれでも重合することが可能である。

【0016】

重合温度としては、0~80で可能であるが、好ましくは20~60である。重合濃度は、一般的に10~60重量%であるが、好ましくは20~50重量%が重合反応を制御し易く、また製造の効率も良い。30

【0017】

非イオン性水溶性単量体の他、架橋性の単量体、例えばメチレンビスアクリルアミドやエチレングルコ-ルジ(メタ)アクリレートなどの多官能性単量体、あるいはN,N-ジメチルアクリルアミドのような熱架橋性単量体などを適宜共重合し、共重合体を改質し、いろいろな排水に対応するよう性能の改良を行うことも可能である。

【0018】

本発明の油中水型エマルジョンは重合後、転相剤と呼ばれる親水性界面活性剤を添加して油の膜で被われたエマルジョン粒子が水になじみ易くし、中の水溶性高分子が溶解しやすくする処理を行い、水で希釈しそれぞれの用途に用いる。親水性界面化成剤の例としては、カチオン性界面化成剤やH L B 9~15のノニオン性界面化成剤であり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系などである。ただし水溶性界面活性剤を使用し、乳化後重合し得た油中水型エマルジョンでは、上記親水性界面活性剤は必要ない場合があり、また必要でも少量で済む。40

【0019】

油中水型エマルジョンを構成する高分子の分子量としては、500万~2000万であり、好ましくは、800万~2000万である。500万以下では凝集力が不足し脱水効果が低下し、2000万以上では、フロックが巨大化し、返って脱水汚泥の含水率が低下しない。また、溶液粘度も高くなり過ぎ分散性も悪くなるほか、水溶液の取り扱いも悪くな50

る。

【0020】

次に製品形態が粉末であるアクリルアミドを主体とする構成単位からなる非イオン性水溶性高分子に関して説明する。化学組成、分子量などは、上記油中水型エマルジョンと同様である。重合方法は、高濃度の水溶液を重合し、ミートショッパーなどで粉碎後、乾燥し再度細粒化し粉末とする、あるいは油中水型分散重合し、高分子からなる粒状物を乾燥する、または油中水型エマルジョンを重合後、スプレードライヤーなどにより噴霧乾燥し粉末状物を得るなど重合法、製造法は任意である。

【0021】

さらに塩水溶液中分散重合法により製造された高分子分散液からなる非イオン性水溶性高分子は、非イオン性单量体を含有する水溶性单量体を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶なイオン性高分子からなる分散剤共存下で分散重合法により製造された高分子分散液である。¹⁰ 非イオン性の单量体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどがあげられ、これら单量体のうちから一種または二種以上と組み合わせ共重合が可能である。最も好ましい非イオン性单量体としては、アクリルアミドである。アクリルアミドが(共)重合体中でしめる割合は任意であるが、好ましくは70~100モル%であり、前述の油中水型エマルジョンや粉末形態と同様である。²⁰ 分散液を構成する高分子の分子量としては、100万~2000万であり、好ましくは、500万~2000万であり、これも前述の油中水型エマルジョンや粉末形態と同様である。

【0022】

本発明で使用する高分子分散液からなる非イオン性水溶性高分子を製造する際、分散剤としてはアニオニ性、カチオニ性のいずれの高分子でも使用することができる。カチオニ性高分子としては、カチオニ性单量体の単独重合体あるいは共重合体、あるいは非イオン性单量体との共重合体が使用可能である。カチオニ性单量体の例としては、ジアリルアミン系单量体あるいは(メタ)アクリル系单量体である。すなわち、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物などがあげられ、これら单量体の一種または二種以上を含む(共)重合体である。非イオン性单量体の例としては、アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどである。一方、アニオニ性高分子としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸などの単独重合体やこれら单量体を組み合わせた共重合体である。また前記の非イオン性单量体との共重合体も使用可能である。³⁰

【0023】

これら高分子分散剤は、単独のイオン性高分子でも使用可能であるが、複数のカチオニ性高分子あるいはアニオニ性高分子をそれぞれ二種以上組み合わせても使用可能である。また、これら高分子分散剤の单量体に対する添加量としては、100:1~10:1であり、好ましくは50:1~20:1である。100:1以下では、分散剤としての効果がなく、10:1以上では、コスト的に不利になるし、生成した高分子分散液の性質が異なつたものになり、本発明の目的から外れる。⁴⁰

【0024】

重合時使用する塩類としては、ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンとハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンなどの塩であるが、多価陰イオンとの塩がより好ましい。塩類溶液の濃度としては、5重量%以上、飽和濃度以下である。また重合条件も通常、使用する单量体や共重合モル%によつ⁵⁰

て適宜決めていき、温度としては 0 ~ 100 の範囲で行う。

【0025】

本発明で使用する分散重合法により製造された分散液からなる非イオン性水溶性高分子は、水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法により製造された非イオン性高分子に較べ、水に溶解した場合の見かけ粘度が非常に低い。たとえば、アクリルアミドの重合体の場合、分子量約 1200 万で 0.2 重量% の水溶液の粘度は、水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法による重合物では、B 型粘度計による測定では 40 ~ 80 mPa · s (25 において) であるのに対し、本発明で使用する分散重合法により製造された分散液からなるアクリルアミド重合体は、10 ~ 50 mPa · s である。これは重合時共存させる無機塩類の影響もある。しかし、この影響を差し引いても、これだけでは説明できない。この現象は、塩水溶液中で生成した高分子を析出させながら重合していることも原因していると推定されるが、詳細な機構は未解明である。そのため、見かけ粘度が低いということは、それだけ汚泥中の分散性が迅速で、凝集性能を高めることができる。10

【0026】

高分子分散液からなる非イオン性水溶性高分子と組み合わせて使用するカチオン性及び/または両性水溶性高分子は、アクリル系カチオン性单量体、たとえば、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルやジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどの無機酸や有機酸の塩、あるいは塩化メチルや塩化ベンジルによる四級アンモニウム塩の単独重合体、あるいはアクリルアミドとの共重合体である。例えば单量体として、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ 2 - ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ 2 - ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物などがあげられ、これら单量体と非イオン性单量体との共重合体である。共重合する单量体としてはアクリルアミドが好ましい。また(メタ)アクリル酸などアニオン性单量体を共重合することにより両性高分子を合成し使用することもできる。また、これらアクリル系高分子に限らず、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物(共)重合体、ポリビニルアミン系高分子、ポリアミジン系高分子も使用可能である。2030

【0027】

これらカチオン性及び/または両性水溶性高分子中のイオン性基のモル%は、以下のようになる。すなわちカチオン性基は 30 ~ 100 モル%、アニオン性基 0 ~ 30 モル%、非イオン性基 0 ~ 70 モル% であり、好ましくはカチオン性基 50 ~ 80 モル%、アニオン性基 0 ~ 20 モル%、非イオン性基 20 ~ 50 モル% である。カチオン性基が 30 モル% 未満では、カチオン性が低く脱水効率が低下する。またアニオン性基が 30 以上では、アニオン性が強すぎ、カチオン性基の効果が発現せず好ましくない。40

【0028】

これらカチオン性水溶性高分子性あるいは両性水溶性高分子の分子量は、300 万 ~ 2000 万であるが、好ましくは 500 万 ~ 1500 万である。300 万以下では凝集力が不足し、2000 万以上では、凝集力が高すぎ、フロックが巨大化してかえって脱水性が低下する。また、溶液粘度も高くなり過ぎ分散性も悪くなるほか、水溶液の取り扱いも悪くなる。

【0029】

本発明のアクリルアミドを主体とした非イオン性水溶性高分子とビニル重合系カチオン性水溶性及び/またはビニル重合系両性水溶性高分子を併用する製紙汚泥の処理方法は、従来汎用されているアニオン性水溶性高分子とカチオン性水溶性高分子との組み合わせに較べ薬剤添加量を 20 % ~ 40 % 削減することが可能である。この理由はイオン性高分子の組み合わせでは、イオン性基同士による反応のため添加量のロスがあり、この現象により上記処方は一般的に添加量が増加する傾向にある。これに対し本発明では、無機系酸化剤50

添加後に加える水溶性高分子が、非イオン性水溶性高分子であるため、その後添加するカチオン性あるいは両性水溶性高分子のロスが少ないと考えられる。すなわち非イオン性水溶性高分子添加による生成した凝集フロックが、カチオン性あるいは両性水溶性高分子のカチオン性基の電荷的な無駄がなく、ほぼ二次的な凝集反応に使用される。更に重要な効果として脱水処理工程中における悪臭を低減することにより作業環境や近隣地域環境の改善を図ることが可能である。

【0030】

製紙工業における汚泥の特徴として以下のことがあげられる。汚泥中の纖維分が高く、SS分（懸濁粒子浮遊分）は10質量%が大半であること。揮発性懸濁粒子浮遊分（VSS分、燃焼させた時に減少する量）が低めであり、硫酸バンドなど無機分が一般汚泥より多いこと。アニオン当量値が低めであり、5.0 meq/Lが大半であること（一般汚泥は5~10 meq/L）。M-アルカリ度が低く、1000mg/Lが大半であり、平均500mg/Lである（一般汚泥は1000~6000mg/L）。このうち最も特徴的なのはアニオン当量値とM-アルカリ度が低いことであると考えられる。そのため本発明のように非イオン性水溶性高分子により最初弱い凝集処理を施し、その後カチオン性あるいは両性水溶性高分子により更に強固な凝集処理を施す。本発明の処方は、まさに製紙汚泥に適した処方と考えられる。

【0031】

本発明では次亜塩素酸ナトリウムなど無機系酸化剤を併用する。この無機系酸化剤を使用することにより脱水処理工程中における悪臭を低減することができるだけでなく、汚泥の凝集効果が向上することがわかっている。後に記載する実施例をみても明らかである。この理由として考えられることは、製紙汚泥中の溶解性有機物質を酸化作用により分解しているのではないかと推定される。汚泥中には排水中有機物の分解物である有機酸、多糖類、ポリペプチド、硫黄系化合物など悪臭を発するもの、あるいは凝集剤の性能を阻害する有機酸やポリアニオン性の多糖類など存在するが、これら物質を一定以下に分解することにより、結果として凝集性能を向上させ、また悪臭を低減させていると思われる。上記次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素8質量%）など液体品の場合は、汚泥分散液量に対し0.05~0.3質量%であり、好ましくは0.1~0.23質量%である。また臭素酸塩など粉末の場合は、汚泥分散液量に対し0.005~0.05質量%であり、好ましくは0.01~0.03質量%である。

【0032】

前述の物性からも分かるようにアニオン当量値とM-アルカリ度が低いということはそれだけ有機物の含有量が低く、無機系酸化剤のみで消臭と汚泥改質が達成できる。下水汚泥などでは無機系酸化剤と無機系凝集剤を併用した例が先願としてあるが、製紙汚泥にはまだなく製紙汚泥に適した処方と言える。

【0033】

脱水機は、デカンタ-、フィルタ-プレス、ベルトプレス、スクリュ-プレスあるいはロータリープレスなど従来からの機種を用いて脱水処理が行えるが、スクリュ-プレスあるいはロータリープレス使用時が好ましい。また、汚泥としては、製紙工業におけるバルブスラッジ、総合排水汚泥などがあげられる。したがって、上記理由により、本発明の製紙汚泥の処理方法は従来のアニオン性高分子凝集剤/カチオン性高分子凝集剤処方に較べ汚泥処理時の臭気低減による環境の改善、汚泥の処理量のアップ、ケ-キ含水率の低下、それに伴う焼却時の燃料費の低減、廃棄物投棄量の削減、コンポスト等への好影響など利点がある。

【0034】

（実施例） 以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【実施例1】

【0035】

試験用試料として表1の組成の水溶性高分子を用意し、試験を行った。製紙工場現場より

10

20

30

40

50

排出される製紙汚泥 (pH 6.52、全SS分18, 500mg/L) 200mlをポリビ-カ-に採取し、次亜塩素酸ナトリウムを対汚泥量1500ppm添加し、その後非イオン性水溶性高分子（表1の試料-1から試料-4）を対汚泥量45ppm添加し、ビ-カ-移し変え攪拌10回行った後、カチオン性あるいは両性水溶性高分子（表1の試料-5から試料-7）をそれぞれ対液150ppm添加し、ビ-カ-移し変え攪拌10回を行い、T-1179Lの濾布（ナイロン製）により濾過し、45秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧4Kg/m²で1分間脱水する。その後ケ-キ含水率（105で20hr乾燥）を測定した。結果を表2に示す。

【0036】

(表1)

10

試料名	試料組成	製品形態	分子量
試料-1	アクリルアミド重合物	EM	2000万
試料-2	アクリルアミド重合物	DI	1830万
試料-3	アクリルアミド重合物	DI	1460万
試料-4	アクリルアミド重合物	PW	1350万
試料-5	DMQC/DMC/AAC/A AM=50/10/20/20 共重合物	EM	800万
試料-6	DMQC/AAM=70/30 共重合物	PW	600万
試料-7	DMQC/AAM=40/60 共重合物	DI	750万
比較試料	AAM/AACNa=80/20 共重合物	EM	1600万

組成はモル%、EM；油中水型エマルジョン、DI；塩水中分散液、PW；粉末、分子量；重量平均分子量

20

【0037】

(比較例1)

実施例1と同様な試験操作により無機酸化剤を添加しない処方（比較1-1）、アニオニン性水溶性高分子とカチオニン性水溶性高分子を併用した処方（比較1-2）および（比較1-3）に関して試験を行った。結果を表2に示す。

【0038】

(表2)

実施例	無機酸化剤	非イオニン性高分子		カチオニン性高分子		濾液量	ケ-キ含水率
		試料	添加量	試料	添加量		
1-1	1500	試料-1	75	試料-6	150	140	74.2
1-2	1500	試料-2	75	試料-7	150	147	73.9
1-3	1500	試料-3	75	試料-6	150	145	74.0
1-4	1500	試料-4	75	試料-7	150	146	73.8
1-5	1500	試料-1	75	試料-5	150	141	74.5
1-6	1500	試料-2	75	試料-5	150	142	74.1
1-7	1500	試料-3	75	試料-5	150	144	74.0
1-8	1500	試料-4	75	試料-5	150	140	74.2
比較例							
1-1	-	試料-1	75	試料-6	150	135	75.2
1-2	1500	比較試料	75	試料-5	150	130	75.8
1-3	1500	比較試料	75	試料-7	150	137	75.9

薬剤添加量；対汚泥量ppm、濾液量；mL、ケ-キ含水量；質量%

30

【実施例2】

【0039】

40

実施例1とは異なる製紙工場の汚泥（pH 6.15、全SS分24, 000mg/L）200mlをポリビ-カ-に採取し、次亜塩素酸ナトリウムを対汚泥量1950ppm添加し、その後非イオニン性水溶性高分子（表1の試料-1から試料-4）を対汚泥量60ppm添加し、ビ-カ-移し変え攪拌10回行った後、カチオニン性あるいは両性水溶性高分子（表1の試料-5から試料-7）をそれぞれ対液200ppm添加し、ビ-カ-移し変え攪拌10回を行い、T-1179Lの濾布（ナイロン製）により濾過し、45秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧4Kg/m²で1分間脱水する。その後ケ-キ含水率（105で20hr乾燥）を測定した。結果を表3に示す。

【0040】

(比較例2)

50

実施例 2 と同様な試験操作により、無機系酸化剤を添加しない処方（比較 2 - 1）、アニオン性水溶性高分子とカチオン性水溶性高分子を併用した処方（比較 2 - 2）および（比較 2 - 3）について試験を行った。結果を表 3 に示す。

【0041】

(表 3)

実施例	無機 酸化剤	非イオン性高分子		カチオン性高分子		濾液量	ケーキ含水率
		試料	添加量	試料	添加量		
2-1	1950	試料-1	60	試料-6	200	133	72.5
2-2	1950	試料-2	60	試料-7	200	138	72.4
2-3	1950	試料-3	60	試料-6	200	135	72.3
2-4	1950	試料-4	60	試料-7	200	139	72.4
2-5	1950	試料-1	60	試料-5	200	134	72.8
2-6	1950	試料-2	60	試料-5	200	137	72.3
2-7	1950	試料-3	60	試料-5	200	136	72.3
2-8	1950	試料-4	60	試料-5	200	140	72.5
比較例							
2-1	—	試料-2	60	試料-7	200	133	73.5
2-2	1950	比較試料	60	試料-5	200	128	74.6
2-3	1950	比較試料	60	試料-7	200	125	75.0

薬剤添加量；対汚泥量 ppm、濾液量；mL、ケーキ含水量；質量%

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 220/60 (2006.01) C 0 8 F 220/60
C 0 8 F 226/04 (2006.01) C 0 8 F 226/04

(56)参考文献 特開2007-245036 (JP, A)
特表2005-510354 (JP, A)
特開平06-079300 (JP, A)
特開平01-051200 (JP, A)
特開2004-195425 (JP, A)
特開2008-194677 (JP, A)
特開2001-286899 (JP, A)
特開2006-291024 (JP, A)
特開2004-113902 (JP, A)
特開2005-000764 (JP, A)
特開2001-205273 (JP, A)
特開2003-164900 (JP, A)
特開2010-179248 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 11 / 0 0 - 11 / 2 0
B 0 1 D 2 1 / 0 1
C 0 8 F 2 2 0 / 3 4
C 0 8 F 2 2 0 / 6 0
C 0 8 F 2 2 6 / 0 4