

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-168838

(P2024-168838A)

(43)公開日 令和6年12月5日(2024.12.5)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 D 21/01 (2006.01)	B 0 1 D 21/01 1 0 8	4 D 0 1 5
C 0 2 F 11/147(2019.01)	C 0 2 F 11/147	4 D 0 5 9
C 0 8 F 220/10 (2006.01)	C 0 8 F 220/10	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全20頁)

(21)出願番号	特願2023-85834(P2023-85834)	(71)出願人	306048535 MTアクアポリマー株式会社 東京都千代田区鍛冶町二丁目6番2号
(22)出願日	令和5年5月24日(2023.5.24)	(74)代理人	100163120 弁理士 木村 嘉弘
		(72)発明者	山本 和男 千葉県茂原市東郷1900 MTアクア ポリマー株式会社技術研究所内
		(72)発明者	渡辺 浩史 千葉県茂原市東郷1900 MTアクア ポリマー株式会社技術研究所内
		Fターム(参考)	4D015 BA05 BA10 BA19 BA21 BB05 BB18 CA01 CA03 CA11 DA13 DA15 DA16 DB02 DB05 DB14 DB15 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子凝集剤及びその製造方法、並びに汚泥の脱水方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】難脱水性汚泥に対する凝集性に優れ、フロック径が大きく、ろ過速度やろ液の外観にも優れ、効果的に脱水することができ、低添加量で含水率の低い脱水ケーキを作ることができる高性能な油中水型エマルジョンから成る高分子凝集剤及びその製造方法を提供する。

【解決手段】少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(s)と、少なくともノニオン性単量体又はカチオン性単量体を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(m)と、の両方を分子中に有しており、前記重合体部位(m)に前記重合体部位(s)が2つ以上結合し、前記重合体部位(m)を幹ポリマーとし、前記重合体部位(s)を枝ポリマーとする 形重合体を含有する油中水型エマルジョンから成る高分子凝集剤を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(s)と、

少なくともノニオン性単量体又はカチオン性単量体を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(m)と、の両方を分子中に有しており、

前記重合体部位(m)に前記重合体部位(s)が2つ以上結合し、前記重合体部位(m)を幹ポリマーとし、前記重合体部位(s)を枝ポリマーとする形重合体を含有する油中水型エマルジョンから成ることを特徴とする高分子凝集剤。 10

【請求項 2】

前記重合体部位(s)を構成する単量体単位と、前記重合体部位(m)を構成する単量体単位と、の比率が、質量比で25/75 ~ 70/30である、請求項1に記載の高分子凝集剤。

【請求項 3】

前記(メタ)アリルスルホン酸塩に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位(s)を構成する単量体単位に対し、300 ~ 5000 ppmである、請求項1に記載の高分子凝集剤。

【請求項 4】

前記カチオン性単量体が、下記一般式(1)



(ただし、一般式(1)中、R₁は水素原子又はメチル基、R₂及びR₃はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基、R₄は水素原子、炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基であり、同種でも異種でもよい。Xは酸素原子又はNH、Qは炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキレン基、Z⁻は対アニオンをそれぞれ示す。)

で表されるカチオン性単量体の1種又は2種以上を含む、請求項1に記載の高分子凝集剤。

【請求項 5】

前記カチオン性単量体が、ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル第4級塩及びジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル第4級塩の少なくとも1種である、請求項4に記載の高分子凝集剤。

【請求項 6】

前記重合体部位(s)における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位(s)を構成する単量体単位に対し、35モル%以上である、請求項1に記載の高分子凝集剤。

【請求項 7】

前記重合体部位(m)における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位(m)を構成する単量体単位に対し、30モル%以上である、請求項1に記載の高分子凝集剤。

【請求項 8】

前記重合体における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位(s)及び前記重合体部位(m)を構成する単量体単位の合計量に対し、31モル%以上である、請求項1に記載の高分子凝集剤。

【請求項 9】

レオメーターを用いる周波数依存性測定(25)において、前記重合体の0.5質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(A)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(B)で除した値(A/B)が下記式(1)

20

30

40

50

$$0.005 \quad (A/B) \quad 0.1 \quad \dots \text{数式(1)}$$

を満たし、且つ前記重合体の0.5質量%水溶液の前記角周波数(A)における貯蔵弾性率(C)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の前記角周波数(B)における貯蔵弾性率(D)で除した値(C/D)が下記式(2)

$$0.5 \quad (C/D) \quad 3.0 \quad \dots \text{数式(2)}$$

を満たす、請求項1に記載の高分子凝集剤。

【請求項10】

少なくとも、(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とする重合体を含有する油中水型エマルジョンから成る高分子凝集剤であって、

10

レオメーターを用いる周波数依存性測定(25)において、前記重合体の0.5質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(A)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(B)で除した値(A/B)が下記式(1)

$$0.005 \quad (A/B) \quad 0.1 \quad \dots \text{数式(1)}$$

を満たし、且つ前記重合体の0.5質量%水溶液の前記角周波数(A)における貯蔵弾性率(C)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の前記角周波数(B)における貯蔵弾性率(D)で除した値(C/D)が下記式(2)

$$0.5 \quad (C/D) \quad 3.0 \quad \dots \text{数式(2)}$$

を満たすことを特徴とする高分子凝集剤。

20

【請求項11】

前記重合体が、架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない、請求項10に記載の高分子凝集剤。

【請求項12】

前記重合体が、幹ポリマーと枝ポリマーとを有する 形重合体である、請求項10に記載の高分子凝集剤。

【請求項13】

前記カチオン性単量体が、下記一般式(1)



(ただし、一般式(1)中、R₁は水素原子又はメチル基、R₂及びR₃はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基、R₄は水素原子、炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基であり、同種でも異種でもよい。Xは酸素原子又はNH、Qは炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキレン基、Z⁻は対アニオンをそれぞれ示す。)

30

で表されるカチオン性単量体の1種又は2種以上を含む、請求項10に記載の高分子凝集剤。

【請求項14】

前記カチオン性単量体が、ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル第4級塩及びジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル第4級塩の少なくとも1種である、請求項13に記載の高分子凝集剤。

40

【請求項15】

前記重合体における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体を構成する単量体単位の合計量に対し、31モル%以上である、請求項10に記載の高分子凝集剤。

【請求項16】

請求項1乃至15の何れか1項に記載の高分子凝集剤の製造方法であって、

少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を含む第1の単量体組成物を、オイル及び第1の界面活性剤の存在下で油中水型エマルジョン重合し、第1の重合体を含む油中水型エマルジョンを得る第1重合工程と；

前記第1の重合体を含む油中水型エマルジョンに、第2の界面活性剤と、少なくともノ

50

ニオン性単量体又はカチオン性単量体を含む第2の単量体組成物と、を混合して重合を行う第2重合工程と；

を有することを特徴とする高分子凝集剤の製造方法。

【請求項17】

前記第2重合工程において存在する界面活性剤のHLB値が7～10である非イオン性界面活性剤である、請求項16に記載の高分子凝集剤の製造方法。

【請求項18】

前記第2の界面活性剤が、ソルビタンセスキオレートとテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットとの組み合わせである、請求項16に記載の高分子凝集剤の製造方法。

【請求項19】

請求項1に記載の高分子凝集剤を汚泥に添加することを特徴とする汚泥の脱水方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子凝集剤及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、脱水、凝集性能に優れた油中水型エマルションの形態の高分子凝集剤及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子凝集剤は生活排水、産業排水等に含まれる懸濁物を凝集・沈降・分離させることを目的として、また、製紙産業における歩留向上剤や土木建築における混和剤や加泥剤などとして用いられている。これらのうち、生活排水および産業排水汚泥の脱水処理には主としてカチオン性を有する高分子凝集剤が使用されているが、低固形分、有機成分のうちの繊維質分が少ない、あるいは有機分が腐敗している、塩濃度が高いなど脱水が難しい有機性の汚泥に関して、メチレンビスアクリルアミドに代表される公知の2官能性以上の架橋性単量体を少量使用した架橋型ポリマーを含む油中水型エマルション高分子凝集剤が用いられている。

【0003】

特許文献1には、製紙用添加剤及びその製造方法が記載されている。この製紙用添加剤は、主鎖にメタリルスルホン酸ナトリウムから成る単量体単位を含むグラフト重合体である。しかし、側鎖については、メタリルスルホン酸ナトリウムを使用することは開示されていない。また、水溶液重合で製造されており、エマルション重合で製造することは開示されていない。

特許文献2には、アクリルアミド系ポリマー水溶液が記載されている。しかし、水溶液重合で製造されており、エマルション重合で製造することは開示されていない。

また、高分子凝集剤に必要な分子量を得るためには、これらの水溶液重合では反応溶液の粘度が極端に上昇して重合開始直後からゲルとなるため、分子構造の制御はできない。

【0004】

これらは、従来高分子凝集剤と構造的には大きく変わらず、添加量が多くなる傾向を大きく改善することができていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許3125409号公報

【特許文献2】特許3803670号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、ポリマーの立体的な構造を維持しながら、汚泥粒子との荷電中和能力を改善することで難脱水性汚泥に対する凝集性に優れ、フロック径が大きく、ろ過速度や液の外観にも優れ、効果的に脱水することができ、低添加量で含水率の低い脱水ケーキ

10

20

30

40

50

を作ることができる高性能な油中水型エマルジョンから成る高分子凝集剤及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討を進めた結果、少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(s)と、

少なくともノニオン性単量体又はカチオン性単量体を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(m)と、

の両方を分子中に有しており、

重合体部位(m)に前記重合体部位(s)が2つ以上結合している重合体を含有する油中水型エマルジョンから成る高分子凝集剤は、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

上記課題を解決する本発明は以下に記載するものである。

【0009】

〔1〕 少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(s)と、

少なくともノニオン性単量体又はカチオン性単量体を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(m)と、

の両方を分子中に有しており、

前記重合体部位(m)に前記重合体部位(s)が2つ以上結合し、前記重合体部位(m)を幹ポリマーとし、前記重合体部位(s)を枝ポリマーとする形重合体を含有する油中水型エマルジョンから成ることを特徴とする高分子凝集剤。

【0010】

〔2〕 前記重合体部位(s)を構成する単量体単位と、前記重合体部位(m)を構成する単量体単位と、の比率が、質量比で25/75 ~ 70/30である、〔1〕に記載の高分子凝集剤。

【0011】

〔3〕 前記(メタ)アリルスルホン酸塩に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位(s)を構成する単量体単位に対し、300~5000ppmである、〔1〕~〔2〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

【0012】

〔4〕 前記カチオン性単量体が、下記一般式(1)



(ただし、一般式(1)中、R₁は水素原子又はメチル基、R₂及びR₃はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基、R₄は水素原子、炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基であり、同種でも異種でもよい。Xは酸素原子又はNH、Qは炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキレン基、Z⁻は対アニオンをそれぞれ示す。)

で表されるカチオン性単量体の1種又は2種以上を含む、〔1〕~〔3〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

【0013】

〔5〕 前記カチオン性単量体が、ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル第4級塩及びジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル第4級塩の少なくとも1種である、〔4〕に記載の高分子凝集剤。

【0014】

〔6〕 前記重合体部位(s)における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位(s)を構成する単量体単位に対し、35モル%以上である

10

20

30

40

50

、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

【 0 0 1 5 】

〔 7 〕 前記重合体部位 (m) における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位 (m) を構成する単量体単位に対し、30モル%以上である、〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

【 0 0 1 6 】

〔 8 〕 前記重合体における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体部位 (s) 及び前記重合体部位 (m) を構成する単量体単位の合計量に対し、31モル%以上である、〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

【 0 0 1 7 】

〔 9 〕 レオメーターを用いる周波数依存性測定 (2 5) において、前記重合体の 0 . 5 質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数 (A) を、前記重合体の 0 . 1 質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数 (B) で除した値 (A / B) が下記式 (1)

$$0 . 0 0 5 \quad (A / B) \quad 0 . 1 \quad \cdots \text{数式 (1)}$$

を満たし、且つ前記重合体の 0 . 5 質量%水溶液の前記角周波数 (A) における貯蔵弾性率 (C) を、前記重合体の 0 . 1 質量%水溶液の前記角周波数 (B) における貯蔵弾性率 (D) で除した値 (C / D) が下記式 (2)

$$0 . 5 \quad (C / D) \quad 3 . 0 \quad \cdots \text{数式 (2)}$$

を満たす、〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

【 0 0 1 8 】

〔 1 0 〕 少なくとも、(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とする重合体を含む油中水型エマルジョンから成る高分子凝集剤であって、

レオメーターを用いる周波数依存性測定 (2 5) において、前記重合体の 0 . 5 質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数 (A) を、前記重合体の 0 . 1 質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数 (B) で除した値 (A / B) が下記式 (1)

$$0 . 0 0 5 \quad (A / B) \quad 0 . 1 \quad \cdots \text{数式 (1)}$$

を満たし、且つ前記重合体の 0 . 5 質量%水溶液の前記角周波数 (A) における貯蔵弾性率 (C) を、前記重合体の 0 . 1 質量%水溶液の前記角周波数 (B) における貯蔵弾性率 (D) で除した値 (C / D) が下記式 (2)

$$0 . 5 \quad (C / D) \quad 3 . 0 \quad \cdots \text{数式 (2)}$$

を満たすことを特徴とする高分子凝集剤。

【 0 0 1 9 】

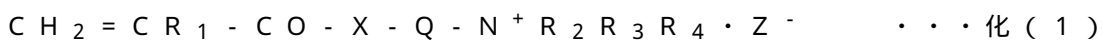
〔 1 1 〕 前記重合体が、架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない、〔 1 0 〕に記載の高分子凝集剤。

【 0 0 2 0 】

〔 1 2 〕 前記重合体が、幹ポリマーと枝ポリマーとを有する 形重合体である、〔 1 0 〕又は〔 1 1 〕に記載の高分子凝集剤。

【 0 0 2 1 】

〔 1 3 〕 前記カチオン性単量体が、下記一般式 (1)



(ただし、一般式 (1) 中、R₁ は水素原子又はメチル基、R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はベンジル基、R₄ は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はベンジル基であり、同種でも異種でもよい。X は酸素原子又は NH、Q は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基又は炭素数 2 ~ 4 のヒドロキシアルキレン基、Z⁻ は対アニオンをそれぞれ示す。)

で表されるカチオン性単量体の 1 種又は 2 種以上を含む、〔 1 0 〕～〔 1 2 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

〔 1 4 〕 前記カチオン性単量体が、ジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル第 4 級塩及びジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル第 4 級塩の少なくとも 1 種である、〔 1 3 〕に記載の高分子凝集剤。

【 0 0 2 3 】

〔 1 5 〕 前記重合体における前記カチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合が、前記重合体を構成する単量体単位の合計量に対し、31モル%以上である、〔 1 0 〕～〔 1 4 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤。

【 0 0 2 4 】

〔 1 6 〕 〔 1 〕～〔 1 5 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤の製造方法であって、
少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を含む第 1 の単量体組成物を、オイル及び第 1 の界面活性剤の存在下で油中水型エマルジョン重合し、第 1 の重合体を含む油中水型エマルジョンを得る第 1 重合工程と；

前記第 1 の重合体を含む油中水型エマルジョンに、第 2 の界面活性剤と、少なくともノニオン性単量体又はカチオン性単量体を含む第 2 の単量体組成物と、を混合して重合を行う第 2 重合工程と；

を有することを特徴とする高分子凝集剤の製造方法。

【 0 0 2 5 】

〔 1 7 〕 前記第 2 重合工程において存在する界面活性剤の H L B 値が 7 ~ 1 0 である非イオン性界面活性剤である、〔 1 6 〕に記載の高分子凝集剤の製造方法。

【 0 0 2 6 】

〔 1 8 〕 前記第 2 の界面活性剤が、ソルビタンセスキオレートとテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットとの組み合わせである、〔 1 6 〕又は〔 1 7 〕に記載の高分子凝集剤の製造方法。

【 0 0 2 7 】

〔 1 9 〕 〔 1 〕～〔 1 5 〕のいずれかに記載の高分子凝集剤を汚泥に添加することを特徴とする汚泥の脱水方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 8 】

本発明の高分子凝集剤は、ポリマーの立体的な構造を維持しながら、汚泥粒子との荷電中和能力を改善する。そのため、難脱水性汚泥に対して凝集性に優れ、フロック径が大きく、濾過速度やろ液の外観にも優れ、効果的に脱水することができ、低添加量で含水率の低い脱水ケーキを作ることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 9 】

以下に本発明について詳細に説明する。

なお、本明細書においては、アクリレート及びノ又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと表し、アクリルアミド及びノ又はメタクリルアミドを(メタ)アクリルアミドと表し、アクリル酸及びノ又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸、アリルスルホン酸及びノ又はメタリルスルホン酸を(メタ)アリルスルホン酸と表す。また、酸とその塩を、酸(塩)と表す。

【 0 0 3 0 】

第 1 の本発明の高分子凝集剤は、少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(s)と、

少なくともノニオン性単量体又はカチオン性単量体を構成単位とし、且つ架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない重合体部位(m)と、
の両方を分子中に有しており、

重合体部位(m)に重合体部位(s)が2つ以上結合している重合体を含む油中水型エマルジョンから成ることを特徴とする。即ち、重合体部位(m)と重合体部位(s)

10

20

30

40

50

とから成るグラフト共重合体を含有する。

【0031】

この高分子凝集剤を構成するグラフト共重合体は、重合体部位(m)を幹ポリマーとし、重合体部位(s)を枝ポリマーとする形重合体である。このような形重合体とすることで、枝ポリマー部が汚泥と反応して高分子凝集剤の性能が高くなる。また、分子量を高くしても汚泥等への分散性が高く、汚泥との反応性が高くなり易い。形の構造を有しているため、水に溶解して汚泥と反応させる時に、直鎖状ポリマーと比較して水溶液中で立体的な構造となり、架橋型ポリマーほど固い構造ではないため、側鎖が汚泥と反応しやすく、効果的に荷電中和されるため、添加量が少なくても、低含水量となる脱水ケーキを得ることができると考えている。

10

【0032】

(メタ)アリルスルホン酸塩は連鎖移動機能を有し、重合後に末端二重結合を形成する機能を有すると推定されるため、形重合体の形成に有用である。(メタ)アリルスルホン酸塩としては、メタリルスルホン酸ナトリウム又はアリルスルホン酸ナトリウムを使用することが好ましく、メタリルスルホン酸ナトリウムを使用することが特に好ましい。

【0033】

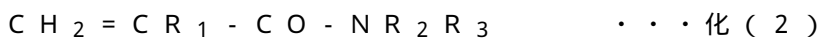
重合体における(メタ)アリルスルホン酸塩に由来する単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、重合体部位(s)を構成する単量体単位に対し、300~5000ppmであることが好ましく、500~4000ppmであることがより好ましい。300ppm未満である場合、形重合体の枝ポリマーの量が十分でなく、5000ppmを超え

20

【0034】

ノニオン性単量体としては特に限定されないが、例えば下記化学式(2)で表される(メタ)アクリルアミド系化合物の他、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルキル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルを挙げることができる。これらのノニオン性単量体の中でも、カチオン性単量体との共重合性に優れており、高分子凝集剤として必要な高分子量化が容易であり、高分子凝集剤としての性能が優れることから、下記化学式(2)で表される(メタ)アクリルアミド系化合物が好ましい。

【0035】



30

【0036】

但し、上記化学式(2)において、R₁は水素原子又はメチル基であり、R₂及びR₃はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を表す。

【0037】

これらの(メタ)アクリルアミド系化合物の中でも、水溶性であり、高分子凝集剤としての性能が特に優れることから、アクリルアミドが最も好ましい。

これらのノニオン性単量体は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0038】

重合体におけるノニオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合は、特に限定されないが、0~69モル%であることが好ましく、2~65モル%であることがより好ましい

40

。重合体の重合体部位(s)におけるノニオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合は、重合体部位(s)を構成する単量体単位に対し、0~65モル%であることが好ましく、2~60モル%であることがより好ましく、5~50モル%であることが特に好ましい。

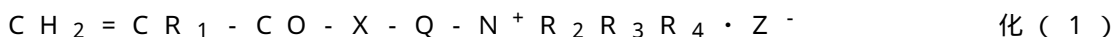
重合体の重合体部位(m)におけるノニオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合は、重合体部位(m)を構成する単量体単位に対し、0~70モル%であることが好ましく、2~65モル%であることがより好ましく、5~50モル%であることが特に好ましい。

50

【 0 0 3 9 】

カチオン性単量体としては、ラジカル重合し得るラジカル重合性の二重結合及びカチオン基を有する単量体であって、下記一般式(1)で表される化合物の他、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド等のジアリルジアルキルアンモニウムハロゲン化物等を挙げることができる。これらのカチオン性単量体の中でも、ラジカル重合反応性に優れて、高分子凝集剤として必要な高分子量化が容易であり、得られる水溶性高分子の高分子凝集剤としての性能が優れることから、下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 4 0 】



【 0 0 4 1 】

但し、一般式(1)中、 R_1 は水素原子又はメチル基、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基、 R_4 は水素原子、炭素数1~3のアルキル基又はベンジル基であり、同種でも異種でもよい。 X は酸素原子又は NH 、 Q は炭素数1~4のアルキレン基又は炭素数2~4のヒドロキシアルキレン基、 Z^- は対アニオンをそれぞれ示す。 Z^- としては、塩化物イオン等のハロゲン化物イオンや硫酸イオンが例示される。

10

【 0 0 4 2 】

前記一般式(1)で表されるカチオン性単量体の具体例としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートや、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドの塩酸塩及び硫酸塩が例示される。また、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートやジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドの塩化メチル等のハロゲン化アルキル付加物、塩化ベンジル等のハロゲン化ベンジル付加物、硫酸ジメチル等の硫酸ジアルキル付加物等である第4級塩が例示される。

20

【 0 0 4 3 】

これらの好ましいカチオン性単量体の中でも、特に高分子凝集剤に必要な高分子量化が容易なジメチルアミノエチルアクリレートの塩化メチル付加物である第4級塩及びジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル付加物である第4級塩が最も好ましい。これらのカチオン性単量体は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

30

【 0 0 4 4 】

重合体におけるカチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合は、重合体を構成する単量体単位の合計量に対し、31モル%以上であることが好ましく、35~95モル%であることがより好ましく、40~85モル%であることが最も好ましい。31モル%未満の場合、汚泥粒子の荷電中和が十分にできず、フロックが締まらず含水率が高くなる。

重合体の重合体部位(s)におけるカチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合は、重合体部位(s)を構成する単量体単位に対し、35モル%以上であることが好ましく、40~95モル%であることがより好ましい。

重合体の重合体部位(m)におけるカチオン性単量体に由来する単量体単位の含有割合は、重合体部位(m)を構成する単量体単位に対し、30モル%以上であることが好ましく、35~95モル%であることがより好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

上記の重合体は、架橋性単量体に由来する単量体単位を含まない。ここで、「含まない」とは、全く含まない場合の他、実質的に含まない場合も包含する。「実質的に含まない」とは、架橋性単量体に由来する単量体単位の含有量が1ppm未満である場合をいう。

【 0 0 4 6 】

なお、本発明の高分子凝集剤は、上記のグラフト共重合体を主成分とするが、これ以外にその他の重合体を含んでいても良く、当該その他の重合体については架橋性単量体に由来する単量体単位を含んでいても良い。

【 0 0 4 7 】

50

本発明の高分子凝集剤に含まれる重合体の内、90質量%以上が上記のグラフト共重合体であることが好ましく、95質量%であることがより好ましく、99質量%以上であることがさらに好ましく、当然に100質量%であっても良い。

【0048】

本発明においては前記単量体と共重合可能な単量体のうち、2官能以上の架橋性単量体を除いた単量体であれば、特に制限無く用いることができる。共重合可能な単量体としては以下に例示されるアニオン性単量体を用いることができる。

【0049】

アニオン性単量体としては、(メタ)アクリル酸及びこれらの塩類の他、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、マレイン酸等及びこれらの塩類を挙げることができる。これらのアニオン性単量体の中でも、高分子凝集剤として必要な高分子量化が容易であり、高分子凝集剤としての性能が優れることから(メタ)アクリル酸及びそれらの塩類が好ましい。塩類としては、アンモニウム塩や、ナトリウム塩及びカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。これらのアニオン性単量体は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0050】

本発明において、重合体部位(s)に含まれる単量体単位と、重合体部位(m)に含まれる単量体単位と、の比率は、質量比で25/75 ~ 70/30であることが好ましい。重合体部位(s)の比率が25質量%未満である場合、脱水ケーキの含水率が低くならず、70質量%を超える場合、フロックを形成しない場合がある。より好ましい比率は35/65 ~ 65/35である。

【0051】

油中水エマルション中における上記グラフト共重合体の含有量は、エマルションに対して25~55質量%であることが好ましく、30~50質量%であることがより好ましい。

【0052】

本発明の油中水型エマルション高分子凝集剤は、その水溶液の粘弾性が以下の条件を満たすことが好ましい。即ち、レオメーターを用いる周波数依存性測定(25)において、前記重合体の0.5質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(A)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(B)で除した値(A/B)が下記式(1)

$$0.005 < (A/B) < 0.1 \quad \dots \text{数式(1)}$$

を満たし、且つ前記重合体の0.5質量%水溶液の前記角周波数(A)における貯蔵弾性率(C)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の前記角周波数(B)における貯蔵弾性率(D)で除した値(C/D)が下記式(2)

$$0.5 < (C/D) < 3.0 \quad \dots \text{数式(2)}$$

を満たすことが好ましい。

(A/B)及び(C/D)がこの範囲にあると、汚泥との反応性が高くかつ締まりのあるフロックを形成し、添加量が少なくても低含水率となる脱水ケーキを得ることができる。

(A/B)が0.1より大きいと、幹ポリマーである重合体部位(m)に対する枝ポリマーである重合体部位(s)の数が少なくなり、フロックが締まらずに含水率が高くなる傾向がある。(A/B)が0.005未満であると、枝ポリマーである重合体部位(s)が短く且つ多くなり過ぎてフロックの形成が不十分になる。より好ましい(A/B)の範囲は0.01 < (A/B) < 0.09である。

(C/D)が0.5未満であると、枝ポリマーである重合体部位(s)が短過ぎて含水率が高くなる傾向がある。(C/D)が3.0より大きいと、重合体部位(s)が長く、枝ポリマー同士で絡み合いが生じるため、汚泥に対する添加量を多くしなければならなくなる場合がある。より好ましい(C/D)の範囲は0.6 < (C/D) < 2.8である。

従来の架橋ポリマー及び直鎖状ポリマーは、いずれも前記範囲から大きく外れており、

本発明のポリマーが特徴的な構造を有することを示している。

【0053】

したがって、上記の第1の本発明の高分子凝集剤は、その水溶液の粘弾性が上記の関係を具備すれば、重合体部位(m)に重合体部位(s)が2つ以上結合している形重合体によって構成されていると判断することができ、当該発明は以下の様に特定することもできる。

この高分子凝集剤は、上記の第1の本発明の高分子凝集剤と異なるものではなく、その特定方法を変更したものである。

少なくとも、(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を構成単位とする重合体を含有する油中水型エマルジョンから成る高分子凝集剤であって、

レオメーターを用いる周波数依存性測定(25)において、前記重合体の0.5質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(A)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる角周波数(B)で除した値(A/B)が下記式(1)

$$0.005 \quad (A/B) \quad 0.1 \quad \dots \text{数式(1)}$$

を満たし、且つ前記重合体の0.5質量%水溶液の前記角周波数(A)における貯蔵弾性率(C)を、前記重合体の0.1質量%水溶液の前記角周波数(B)における貯蔵弾性率(D)で除した値(C/D)が下記式(2)

$$0.5 \quad (C/D) \quad 3.0 \quad \dots \text{数式(2)}$$

を満たすことを特徴とする高分子凝集剤。

【0054】

本発明の高分子凝集剤(それを構成する重合体)は、以下の2段階の重合によって製造することができる。

まず、第1重合工程で、枝ポリマーとなる重合体部位(s)が形成される。即ち、少なくとも(メタ)アリルスルホン酸塩と、ノニオン性単量体又はカチオン性単量体と、を含む第1の単量体組成物を、オイル及び第1の界面活性剤の存在下で油中水型エマルジョン重合し、第1の重合体を含む油中水型エマルジョンを得る。ここで得られる油中水型エマルジョンは、エマルジョンの水滴内に、(メタ)アリルスルホン酸塩によって連鎖移動されて形成された末端二重結合を有するマクロモノマー(第1の重合体)を含んでいると推定される。

次に、第2重合工程で、重合体部位(m)(幹ポリマー)の形成と、該重合体部位(m)(幹ポリマー)への第1重合体(マクロモノマー)の結合とが行われる。即ち、第1の重合体を含む油中水型エマルジョンに、第2の界面活性剤と、少なくともノニオン性単量体又はカチオン性単量体を含む第2の単量体組成物と、を混合して重合が行われる。これにより、第1の重合体を含む油中水型エマルジョンの液滴(水滴)を第2の単量体組成物で膨潤させ、当該液滴内でマクロモノマーを共重合しながら重合体部位(m)(幹ポリマー)が形成されることによって、重合体部位(m)を幹ポリマーとし、重合体部位(s)を枝ポリマーとする形重合体を得られると推定される。

このような構造により高分子量化した場合は溶解液の粘度が上昇する。一方、(メタ)アリルスルホン酸塩以外の連鎖移動剤、例えば次亜リン酸ナトリウムやイソプロピルアルコールを第1重合工程で用いても、重合体部位(s)と重合体部位(m)とは結合せず、溶解液の粘度は上昇しない。したがって、重合体部位(s)を構成する際、(メタ)アリルスルホン酸塩は必須の成分となる。

【0055】

第1単量体組成物及び第2単量体組成物の組成は、重合体の単量体単位で説明したとおりである。

【0056】

第1の界面活性剤及び第2の界面活性剤としては、従来公知の界面活性剤を用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン誘導体

、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、脂肪酸アルカノールアミド等のノニオン性界面活性剤を用いることができる。これらのうち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ポリエチレングリコールモノオレート、ポリエチレングリコールジオレエート、オレイン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド等が好ましい。これらの界面活性剤は、単独で用いても良いし、複数を併用しても良い。

界面活性剤の使用量としては、得られる油中水エマルション全量に対して合計で0.2～1.5質量%が好ましく、0.4～1.0質量%がより好ましい。

【0057】

なお、上述のように、第2重合工程においては、第1の重合体を含む油中水型エマルションの液滴を膨潤させる必要がある。この膨潤をエマルション破壊することなく適切に行うためには、界面活性剤を所定のHLBとすることが好ましい。

【0058】

第2の重合工程で存在する界面活性剤のHLB値は7～10が好ましい。なお、第2の重合工程で存在する界面活性剤のHLB値とは、第1の重合工程で添加した第1の界面活性剤、及び第2の重合工程で添加する第2の界面活性剤を併せた界面活性剤のHLB値を意味する。界面活性剤を複数使用する場合のHLB値は荷重平均した値であり、下記式(3)で計算することができる。HLB値が7より低い場合、第1の重合体を含む油中水型エマルションの液滴を膨潤させることが困難となり、当該第1の重合体を含む液滴とは別に、第2の単量体組成物のみを含む液滴が形成され易くなる。その結果、エマルションの体積粒度分布において2つのピークが生じる場合がある。この場合、第1の重合体と、第2の単量体組成物とは、液滴内で共存していないため、所期の形重合体を得ることができなくなる。HLB値が10より高い場合、第2重合工程における重合安定性が損なわれて目的の油中水型エマルションができない場合がある。

【0059】

$$HLB \text{ 値} = (HLB_x \times W_x) / W_x \dots (3)$$

(式(3)において、HLB_xは、界面活性剤XのHLB値を示す。

また、W_xは、HLB_xの値を有する界面活性剤Xの質量(g)を示す。)

【0060】

特に、第2の界面活性剤は、ソルビタンセスキオレートとテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットとを混合して使用するのが好ましい。第2の界面活性剤の使用量は、得られる油中水型エマルション全量に対して0.2～1.5質量%が好ましく、0.4～1.0質量%がより好ましい。

【0061】

オイルとしては、パラフィン類や各種鉱油及びそれらの混合物や、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンのような炭化水素系化合物を挙げることができる。第1重合工程及び第2重合工程で使用するオイルの量は、それぞれ油中水型エマルション全量に対し3～30質量%が好ましい。

【0062】

第1重合工程におけるエマルションの平均粒子径は、0.5～10μmであることが好ましく、0.6～5μmであることがより好ましい。第1重合工程におけるエマルションの調製は、ホモキサナー等を用いて強い剪断をかけて行うことが好ましい。

第2重合工程におけるエマルションの平均粒子径は、0.6～12μmであることが好ましく、0.7～7μmであることがより好ましい。第2重合工程におけるエマルション

の調製は、比較的弱い攪拌で行うことが好ましい。

ここで平均粒子径とは体積分布における平均粒子径であるメジアン径を指す。

【0063】

重合条件は使用するモノマーや開始剤、重合体の物性に応じて適宜設定される。重合温度は0～100であり、10～80が好ましい。単量体濃度は最終的に得られるエマルジョンに対して20～50質量%が好ましく、25～45質量%がより好ましい。重合時間は1～24時間が好ましい。

【0064】

重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ベンゾイルパーオキシドやt-ブチルヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビス-(アミジノプロパン)ヒドロクロライド、アゾビスシアノバレリン酸、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]などのアゾ系化合物、並びに過硫酸塩、有機過酸化物と重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、二酸化硫黄、2亜硫酸ナトリウムなどの組み合わせからなるレドックス触媒など公知のものが挙げられる。これらの重合開始剤は単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0065】

重合体部位(m)の分子量を調節する方法としては、公知の連鎖移動剤を使用することができる。公知の連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物や、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸水素ナトリウム及び次亜リン酸ナトリウム等の還元性無機塩類、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類が挙げられる。

【0066】

重合後は、転相剤と呼ばれる親水性界面活性剤を添加して、エマルジョン粒子を水になじみ易くし、水へ溶解し易くすることもできる。親水性界面活性剤の例としては、カチオン性界面活性剤やHLB値が9～17のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0067】

その他、本発明の効果を阻害しない範囲で安定剤やpH調整剤、酸化防止剤等の添加物を追加しても良い。

【0068】

本発明により得られる高分子凝集剤の少なくとも1種を添加して脱水する汚泥の脱水方法では、処理対象の汚泥は特に制限されない。下水処理、し尿処理及び生活廃水処理等で発生する汚泥の他、食品工場、食肉加工及び化学工場等の各種産業廃水処理で発生する汚泥、養豚場等の畜産関係で発生する生し尿及びその廃水処理で発生する汚泥、パルプ又は製紙工業で発生する汚泥等の各種汚泥が処理対象になる。汚泥の種類にも制限はなく、初沈汚泥、余剰汚泥及びこれらの混合汚泥、濃縮汚泥及び嫌気性微生物処理した消化汚泥等が何れも処理対象になる。

【0069】

本発明の汚泥の脱水方法は、上記各種汚泥に、本発明により得られる高分子凝集剤の少なくとも1種を添加して脱水することを特徴とする。脱水方法の具体例としては、以下の方法が例示される。

すなわち、汚泥に、必要に応じて無機凝集剤を添加し、好ましくはpHを4～7に調節する。その後、この汚泥に本発明の高分子凝集剤を添加し、公知の方法で攪拌及び/又は混合することで汚泥中の懸濁物と高分子凝集剤を作用させて、汚泥フロックを形成させる。形成された汚泥フロックを、公知の手段により機械的に脱水処理することで、処理水と脱水ケーキに分離する。なお、重合体部位(s)および/または重合体(m)が両性重合体部位となる本発明の高分子凝集剤を使用する場合は、前記無機凝集剤を併用することが好ましい。また、脱臭、脱リン及び脱窒等を目的とする場合は、汚泥のpHを5未満にすることが好ましい。無機凝集剤としては、特に制限されないが、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、ポリ硫酸第二鉄等が例示される。脱水装置としては、特に制限されないが、スクリー

10

20

30

40

50

プレス型脱水機、ベルトプレス型脱水機、フィルタープレス型脱水機、スクリーデカンター、多重円盤等が例示される。

【実施例】

【0070】

以下に製造例及び実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例に記載した試験は以下のような方法で実施した。各種物の測定における温度条件は、特に断りのない限り25である。

【0071】

〔0.5質量%水溶液の粘度〕

B型粘度計(3番ローターを使用、回転数：12回転/分)を用いて、重合体0.5質量%水溶液の25における粘度を測定した。 10

【0072】

〔標準粘度〕

1N塩化ナトリウム水溶液に重合体を0.1質量%で溶解した。B型粘度計(BLアダプターを使用、回転数：60回転/分)を用いて、この水溶液の25における粘度を測定した。

【0073】

〔粘弾性の歪み率依存性と角周波数依存性の測定方法〕

アントンパール社製MCRレオメーターを用いて、重合体を0.1質量%及び0.5質量%に溶解した水溶液を調製し、水溶液粘弾性の角周波数依存性を測定した。 20

<粘弾性測定装置>

アントンパール社製MCR302型レオメーター、制御ソフトウェアレオプラス32(ver.3.62)

<測定条件>

治具：50mm、0.5°コーンプレート

測定温度：25

ひずみ率：1%

<Aの決定>

角周波数0.01~100rad/sの範囲で、0.5質量%試料溶液の貯蔵弾性率及び損失弾性率をそれぞれ測定した。貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる点、即ち貯蔵弾性率の曲線と損失弾性率の曲線とが交差する点の角周波数を(A)とした。 30

<Bの決定>

角周波数0.01~100rad/sの範囲で、0.1質量%試料溶液の貯蔵弾性率及び損失弾性率をそれぞれ測定した。貯蔵弾性率と損失弾性率とが等しくなる点、即ち貯蔵弾性率の曲線と損失弾性率の曲線とが交差する点の角周波数を(B)とした。

<Cの決定>

角周波数(A)における貯蔵弾性率(損失弾性率に等しい、単位はPa)を(C)とした。

<Dの決定>

角周波数(B)における貯蔵弾性率(損失弾性率に等しい、単位はPa)を(D)とした。 40

【0074】

<製造例1>

・第1重合工程

五つ口セパラブルフラスコにHLB3.7のソルビタンセスキオレート14.3g、HLB13.5のポリエチレングリコールモノオレート5.7g、及び開始剤としてパラメン

タンハイドロパーオキサイド0.015gを計りとり、179.4gのパラフィン油を添加して溶解し、油相を調製した。

別容器に、79質量%ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩水溶液29 50

2.1 g、50質量%アクリルアミド水溶液138.6 g、メタリルスルホン酸ナトリウム0.36 g、キレート剤としてEDTA0.15 g、及びイオン交換水を混合し、98%硫酸でpH4.0に調整し、498.5 gの水相を調製した。

油相を攪拌しながら、水相を油相に添加し、ホモジナイザーを用いて高速攪拌して油中水型エマルジョンを調製した。次に、フラスコに窒素ガス吹き込み管、還流冷却器、温度計をつけ、攪拌翼で攪拌しながら、窒素ガスを供給して脱気を開始した。十分に脱気した後、窒素ガスを供給しながら、さらに二酸化硫黄を0.02vol%含む窒素ガスを45 mL/分の供給量でエマルジョン中に吹き込み、重合を開始させた。50 に到達後、2時間この温度を保持した後、二酸化硫黄を含む窒素ガスの供給量を230 mL/分に増やし、さらに50 で1時間保持した後、窒素ガス及び二酸化硫黄を含む窒素ガスの供給を停止し、重合を終了した。

10

【0075】

・第2重合工程

第1重合工程で得られたエマルジョンを攪拌翼で攪拌しながら、189.0 gのパラフィン油を添加し、エマルジョンを希釈した。さらに、ここにHLB3.7のソルビタンセスキオレート5.5 g、及びHLB10.5のテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット19.4 gを添加して溶解した。

別容器に、79質量%ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩水溶液292.1 g、50質量%アクリルアミド水溶液138.6 g、EDTA0.15 g、IPA0.53 g、開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.015 g、及びイオン交換水を混合し、98%硫酸でpH4.0に調整し、498.5 gの水相を調製した。

20

エマルジョンを攪拌しながら、水相をエマルジョンに添加した。これにより、重合体を含む粒子は水相を取り込んで膨潤した。窒素ガスを供給して脱気を開始し、十分に脱気した後、窒素ガスを供給しながら、さらに二酸化硫黄を0.02vol%含む窒素ガスを45 mL/分の供給量で前記エマルジョン中に吹き込み、重合を開始させた。48 に到達後、二酸化硫黄を含む窒素ガスの供給量を230 mL/分に増やし、1時間保持した後、窒素ガス及び二酸化硫黄を含む窒素ガスの供給を停止した。さらに、2亜硫酸ナトリウムの1%水溶液を6.0 g添加し、30分保持した後、窒素ガスの供給を停止して重合を終了した。

その後、得られたエマルジョンを攪拌しながら、50質量%リンゴ酸56.7 g、転相剤としてポリエチレングリコールモノオレートを27.1 g添加して攪拌し、ポリマー純分40質量%の油中水型エマルジョンを製造した。

30

【0076】

<製造例2~6>

表1に示す比率に仕込み量を変更した以外は製造例1と同様に製造を実施した。

【0077】

<比較製造例1>

五つ口セパラブルフラスコにソルビタンセスキオレート28.5 g、及びポリエチレングリコールモノオレート11.4 gを計りとり、358.9 gのパラフィン油を添加して溶解し、油相を調製した。

40

別容器に、79質量%ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩水溶液584.1 g、50質量%アクリルアミド水溶液227.1 g、メチレンビスアクリルアミド0.012 g、イソプロピルアルコール3.6 g、キレート剤としてEDTA0.3 gを混合し、イオン交換水を添加し98%硫酸でpH4.0に調整した。さらに、開始剤としてt-ブチルヒドロパーオキサイド0.015 gを添加し、997.0 gの水相を調製した。

油相を攪拌しながら、水相を油相に添加し、ホモジナイザーを用いて高速攪拌して油中水型エマルジョンを調製した。フラスコに窒素ガス吹き込み管、還流冷却器、温度計をつけ、攪拌翼で攪拌しながら、窒素ガスを供給して脱気を開始した。十分に脱気した後、窒素ガスを供給しながら、さらに二酸化硫黄を0.02vol%含む窒素ガスを20 mL /

50

分の供給量でエマルジョン中に吹き込み、重合を開始させた。50 に到達後、2時間この温度を保持した後、二酸化硫黄を含む窒素ガスの供給量を280 mL /分に増やし、さらに50 で1時間保持した後、二酸化硫黄を含む窒素ガスの供給を停止し、2亜硫酸ナトリウム1%水溶液を5.8 g添加し、50 で30分保持した後、窒素ガスの供給を停止して重合を終了した。

その後、得られたエマルジョンを攪拌しながら、50質量%リンゴ酸58.4 g、転相剤としてポリエチレングリコールモノオレートを39.9 g添加して攪拌し、ポリマー純分40質量%の油中水型エマルジョンを製造した。

【0078】

<比較製造例2>

実施例1からメチレンビスアクリルアミド除き、イソプロピルアルコール量を表1の比率となるように添加した以外は製造例1と同様に製造を実施した。

【0079】

<比較製造例3>

表1に示す比率に仕込み量を変更し、メタリルスルホン酸ナトリウムの代わりに次亜リン酸ナトリウム1水和物を使用した以外は製造例1と同様に製造を実施した。

【0080】

<比較製造例4、5>

表1に示す比率に仕込み量を変更した以外は製造例1と同様に製造を実施した。

【0081】

表1及び表2において、略号は以下を示す。

DAC：ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩

AM：アクリルアミド

SMS：メタリルスルホン酸ナトリウム

SAS：アリルスルホン酸ナトリウム

MBA：メチレンビスアクリルアミド

IPA：イソプロピルアルコール

NaH₂PO₂：次亜リン酸ナトリウム1水和物

【0082】

10

20

30

40

50

【表 1】

(表 1)

	重合体	モノマー比率 (質量比) 第 1 単量体組成物 / 第 2 単量体組成物	第 1 単量体組成物 (モノマー)						第 2 単量体組成物				
			モノマー						その他の 連鎖移動剤 (mass%/M)	モノマー		連鎖移動剤 IPA (mass%/M)	界面活性 剤の HLB
			DAC (mol%)	AM (mol%)	SMS (ppm/M)	SAS (ppm/M)	MBA (ppm/M)	DAC (mol%)		AM (mol%)			
製造例 1	A1	50/50	55	45	1200	-	-	-	55	45	0.18	7.9	
製造例 2	A2	35/65	55	45	1000	-	-	-	55	45	0.18	8.4	
製造例 3	A3	65/35	50	50	500	-	-	-	60	40	0.10	7.7	
製造例 4	A4	50/50	40	60	3000	-	-	-	95	5	0	7.1	
製造例 5	A5	35/65	95	5	1000	-	-	-	35	65	0	9.5	
製造例 6	A6	50/50	55	45	-	4000	-	-	55	45	0	8.6	
比較製造例 1	B1	100/0	55	45	-	-	0.002	IPA: 0.6	-	-	-	-	
比較製造例 2	B2	100/0	55	45	-	-	-	IPA: 0.4	-	-	-	-	
比較製造例 3	B3	50/50	50	50	-	-	-	NaH ₂ PO ₂ : 0.02	60	40	0	7.9	
比較製造例 4	B4	80/20	25	75	6000	-	-	-	60	40	0	7.1	
比較製造例 5	B5	20/80	55	45	1000	-	-	-	20	80	0	9.0	

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	重合体	重合体の物性			
		0.5質量%水溶液の粘度 (mPa・s)	標準粘度 (mPa・s)	(A/B)	(C/D)
製造例 1	A1	3490	1.88	0.040	1.24
製造例 2	A2	3610	1.99	0.062	2.38
製造例 3	A3	2500	2.15	0.040	1.00
製造例 4	A4	4770	1.79	0.010	0.50
製造例 5	A5	3350	2.20	0.090	1.25
製造例 6	A6	3610	2.37	0.089	2.75
比較製造例 1	B1	4670	1.64	0.143	3.83
比較製造例 2	B2	2490	3.76	0.595	6.98
比較製造例 3	B3	870	2.03	0.653	4.56
比較製造例 4	B4	1500	1.98	0.0005	2.85
比較製造例 5	B5	3020	4.80	0.175	6.35

(表 2)

10

20

30

【0084】

< 実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 5 >

公共下水処理場 1 から採取した、初沈汚泥と余剰汚泥とが混合された混合汚泥について、凝集ろ過、脱水処理のテーブルテストを実施した。なお、汚泥の性状は、 $pH = 5.9$ 、 TS (Total Solid) = 13,500 mg/L、 VTS (Volatile Total Solids) / $TS = 91.1$ 質量%、 SS (Suspended Solids) = 12,600 mg/L、 VSS (Volatile Suspended Solids) / $SS = 91.3$ 質量%、繊維分 / $SS = 1.7$ 質量%であった。

40

【0085】

この汚泥 100 mL を 200 mL のビーカーに入れ、これに、製造例 1 ~ 5 及び比較製造例 1 ~ 5 で製造した重合体を、それぞれ汚泥質量に対して 120 ppm 添加した。トリトンエレクトロニクス社製スターラー TYPE 131 を用いて、この汚泥を 1000 回転 / 分で 30 秒間攪拌することにより、汚泥フロックを形成させた。形成された汚泥フロックのフロック径を目視で測定した。次に、この凝集した汚泥全量を内径 75 mm、深さ 100 mm、目開き 250 μm のステンレス製篩に一気にそそぎ込み、重力ろ過した。この時、ろ液が 200 mL のメスシリンダーに入るようにロートをセットしておき、ろ過開始から 10 秒後のろ液の容量 (質量) を測定して、重力ろ過性を評価した。

また、ろ液の外観 (目視) を以下の基準で評価した。

50

- : ろ液に懸濁成分 (SS) の流出が認められない。
- : ろ液に懸濁成分 (SS) の流出が若干量認められる。
- × : ろ液に懸濁成分 (SS) の流出が多量に認められる。

【 0 0 8 6 】

次いで、重力ろ過性を評価後のステンレス製篩上に残った汚泥の含水ケーキを取り出し、目開き 180 μm のナイロン製ろ布を内部にセットした遠心沈降管を用いて、卓上試験用遠心分離機を使用して 2000 回転 / 分で 10 分間圧搾することで脱水ケーキを得た。得られた脱水ケーキの含水率を測定した。これらの評価結果を表 3 に示した。

【 0 0 8 7 】

【表 3】

10

	重合体	重合体添加量 (ppm)	フロック径 (mm)	10秒後のろ液量 (g)	ろ液 外観	含水率 (質量%)
実施例 1	A1	120	3	56	○	82.4
実施例 2	A2	120	3	58	○	82.5
実施例 3	A3	120	3	57	○	82.6
実施例 4	A4	120	3	58	○	82.5
実施例 5	A5	120	3	57	○	82.5
実施例 6	A6	120	3	56	○	82.7
比較例 1	B1	120	1	38	△	85.1
比較例 2	B2	120	2.5	35	×	88.0
比較例 3	B3	120	フロックを形成せず	—	—	—
比較例 4	B4	120	フロックを形成せず	—	—	—
比較例 5	B5	120	2	20	×	—

20

30

40

【 0 0 8 8 】

実施例で用いた重合体 (A1 ~ A6) は、比較例で用いた重合体 (B1 ~ B5) と比較して形成されるフロックの粒径がより大きく、10 秒後ろ液量が多いのでろ過性に優れる。また、ろ液の外観にも優れ、得られる脱水ケーキの含水率も低い。よって、実施例で用いた重合体は、比較例で用いた重合体よりも高分子凝集剤の性能が優れている。

50

フロントページの続き

F ターム (参考) DB18 DB19 DB30 DC03 DC06 DC07 EA13 EA32
4D059 AA01 AA03 AA08 AA23 AA30 BE07 BE08 BE16 BE26 BE31
 BE57 BE58 BE60 DA23 DA24 DB11 DB14 DB24 DB25 DB26 DB40
 EA05 EB05
4J100 AL08Q AM15P BA32Q CA03 FA03 FA20 FA28 JA18 JA24 JA67