Water Pollution Abatement by Lignosulfonate- PEI or Protein Complexes

Katsuo AKAGANE* • G. G. ALLAN**

*Kansai Paint Co., Ltd.**

*University of Washington***

Abstract

Lignosulfonate alone worked as coagulant of polluted water with clay, if its molecular weight was sufficiently high.

It was difficult to obtain the high molecular weight of lignosulfonate which was commercially available, by condensing with formaldehyde.

Moreover, the building up molecular weight of lignosulfonate is not economical.

Thus, the complexes of lignosulfonate with polyethylenimin or protein were employed for abatement of polluted water with clay.

Incorporation of PEI or protein of four percent with lignosulfonate reduced remarkably floc sedimentation time. Also, the coagulation properties of the complexes were better than those of PEI and protein alone.

* 5-27 Fushimi, Higashi-ku, Osaka, Japan

** Forest Resources and Chemical Eng. Dept., Seattle, Washington, 98105, U.S.A

リグノスルホン酸塩—ポリエチレンイミン, プロテインコンプレックスによる汚染水の浄化

赤金華津男*・G. G. ALLAN**

要 旨

リグノスルホン酸塩は、その分子量が十分に大きい場合にはコロイドの凝集剤として働く。したがって粘土質で汚染した水を浄化するのに使用できる。しかしながら製紙工場の廃出する廃液中に含まれるリグノスルホン酸塩は低分子量であるために、凝集作用はなくむしろ分散作用をしめした。そこで市販のリグノスルホン酸塩をホルムアルデヒドで縮重合することにより、分子量を高める方法を試みたが反応は困難であり、経済的でないことがわかった。しかしながら重合することなく、リグノスルホン酸塩の分子量を高めることにより凝集剤として使用できることがわかった。すなわち、ポリエチレンイミンまたはプロテインとリグノスルホン酸塩とのコンプレックスを凝集剤として使用した。その結果4%のポリエチレンイミンまたはプロテインをリグノスルホン酸に加えて得られたコンプレックスはクレイサスペンションを著しく凝集することができた。

1. 緒 言

かりに一つの製紙工場から1日に500トンのパルプを作ることができるのであれば、同時に500トンの廃物を放出する。Sulfite法では水に非常に可溶性リグノスルホン酸を放出する。この廃物利用として色々考えられてきたが、その一つにコロイドの分散剤としての使用法¹⁾がある。

リグノスルホン酸塩のモデル化合物であるポリスチレンスルホン酸塩の分散作用と凝集作用は非常に類似しており、同じ分子でも二つの作用を有している。分子がどちらの作用を取るかはその分子の分子量に依存している。すなわち比較的低分子量では分散作用を示すが、高分子量では逆に凝集剤としての作用をする。そこで本報においてはリグノスルホン酸塩の凝集剤としての利用法を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

リグノスルホン酸塩¹⁾は American Can 社製のものを使用した。リグノスルホン酸塩の分析内要を表-1に

Table 1. Typical Analysis of Lignosulfonate
(Moisture free basis)

pH (3% solution)	7.5~8.5
Total sulfur as S, %	7.3
Sulfate sulfur as S, %	1.0
Sulfite sulfur as S, %	0.12
CaO, %	0.55
Na ₂ O, %	13.2
MgO, %	0.3
Reducing sugars, %	0.8
OCH ₃ , %	7.7

示す²⁾。

ポリエチレンイミン(PEI)はDow Chemical社製(分子量約1,800)、タンパクはSwift Chemical社製(分子量約20,000)³⁾のものをを使用した。またカオリンクレーはGeorgia Kaolin Clay社製(平均コロイド粒子径約2 μ)のものをを使用した。その構造を図-1に示す。

2.2 リグノスルホン酸塩とホルムアルデヒドとの縮合

リグノスルホン酸塩(10g)を水(150ml)に溶解後、

注 1) Marasperse N-22 (Marathon, Division, American Can Co., Menasha, Wisconsin)

注 2) American Can 社からの Marasperse N-22 に関する技術報告

注 3) Technical Protein Colloid No.5V.

昭和 47.9.29 受理

* 関西ペイント(株) 大阪市東区伏見 5-27

** Univ. of Washington, Forest Resources and Chem. Eng. Dept., Seattle, Washington 98105

Fig. 1. The Structure of Kaolinite

37% ホルムアルデヒド水溶液 (2ml) と濃硫酸 (d. 1.84) 4 ml を加え数日間還流加熱した。更にその反応期間中に 5 ml のホルムアルデヒドを数回にわけて添加した。

2.3 リグノスルホン酸塩の透析

シームレスセロハンチューブ (100 ml 容量, 内径 3.8 cm) にリグノスルホン酸水溶液を入れ流水中で 20 日間透析した。

2.4 リグノスルホン酸塩の粘度測定

リグノスルホン酸塩水溶液に 0.1 モルの食塩を添加後、オストワルト粘度計を用いて 25°C の浴槽中で測定した⁷⁾。

2.5 カオリンサスペンションの沈降時間の測定

カオリンサスペンション (0.5% w/v) 500 ml にカキマゼながら硫酸アルミニウム (Alum) の水溶液 (1mg/ml) 25 ml を加え、1 分後にリグノスルホン酸塩、または PEI、プロテインとのコンプレックス (complex, 25 ml) を添加した。ペルツェリウスビーカ中のサスペンションを 1 分間 100rpm で機械的カキマゼを行ない、次に速度を 50rpm に落してから 10 分間その状態に保った。次にカキマゼをやめてからサスペンションの沈降時間をストップウォッチで測定した。

3. 結 果

3.1 コンプレックス中のプロテイン又は PEI の含有量と沈降時間の関係

図-2 から明らかなように 4~5% の PEI またはプロテインをリグノスルホン酸塩に加えることにより、かなり良好な凝集作用を示すことがわかった。

しかしながら、PEI、またはプロテイン自体の凝集作

Fig. 2. Relationship between Floc Setting Time and Amount of Protein or PEI in Lignosulfonate.

After addition of Alum (50 ppm) in suspension of Kaolinite (0.5% (w/v)), various concentrations of complex (20 ppm) were added.

Fig. 3. Comparison of Floc Setting Time of PEI, Protein and Combination of PEI or Protein with Lignosulfonate.

After addition of Alum (50 ppm) in suspension of Kaolinite (0.5% w/v), various concentrations of coagulants were added. The concentration of PEI and Protein in complex was 4%.

用とリグノスルホン酸塩とのコンプレックスの凝集作用を比較しなければ、コンプレックスが実際に有効かどうかかわからない。そこでこの点について検討した結果を図-3 に示す。

3.2 コンプレックスとプロテイン及び PEI の沈降力の比較

Fig. 4. Comparison of Floc Setting Time of Lignosulfonates and Complex of Lignosulfonate with PEI or Protein. After addition of Alum (50 ppm) in suspension of Kaolinite (0.5% w/v), various concentrations of coagulants were added. The concentration of PEI and Protein in complex was 4% and intrinsic viscosity of Lignosulfonate was 0.10 (dl/g)

PEIとプロテイン単独の場合を比較すると、PEIの方が良好な沈降力を有しているが、リグノスルホン酸塩とPEIまたはプロテインとのコンプレックスは単独の場合よりすぐれた沈降力を示した。その添加量としてはいずれの場合にも0.8ppmの低濃度で十分であることがわかった。

3-3 リグノスルホン酸塩の濃度と沈降時間の関係

図-4より次のことが明らかである。リグノスルホン酸塩の分子量が小さい場合には分散剤として働くが、大きい場合には凝集剤として働くことがわかる。一方分散剤として働く低分子量のリグノスルホン酸に4%のPEI、またはプロテインを添加することにより凝集剤にかえることができる。更にリグノスルホン酸塩の添加量約20ppmで良好な凝集作用を得ることができる。

3-4 リグノスルホン酸塩の分子量の沈降時間に及ぼす影響

リグノスルホン酸塩自体分子量が増加するにつれて凝集作用を持つようになる。その固有粘度が0.2 (dl/g)以上になると特にこの作用は顕著となる。リグノスルホン酸塩の分子量が増大するにつれ、PEIまたはプロテインとのコンプレックスもその凝集作用を増す(図-5参照)。

4. 考 察

濁流中に含まれている主な物質は粘土 (Clay) である。

Fig. 5. Relationship between Floc Setting Time and Intrinsic Viscosity of Lignosulfonate. Experimental conditions were as same as that shown in Fig. 4.

クレイの成分は水和したアルミニウムシリケートで、平板状構造を持っている。粘土質を含む汚水のモデルとして実験にはカオリンクレイを使用した。このカオリンクレイ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の構造を図-1に示す。その結晶構造からクレイ粒子は正負両方の荷電を持ちうる。しかしどちらの荷電を持つかは周囲のpHに依存している。pHが2.4以下ならば粒子は正の荷電を持ち、それより高いpHでは正荷電は減少する。この正荷電の減少は不飽和のシリコン原子が水和されるためと考えられている。

またアルミニウム原子はpH 7.8になるまで不飽和の状態を保ち、それ以上のpHでは負の荷電を持つ²⁾。一般に水中ではカオリン粒子の表面に電気二重層ができ全体として負に荷電している。それゆえにイオン交換能を持っているわけだが、その能力は低く、陽イオン交換容量は乾燥クレイ 100g 当たり 10 meq 以下である²⁾。クレイはかなり安定なコロイドとして水中に存在しているのでこれを不安定化して、凝集沈降させるには一般に次の四つの方法が考えられる。

1) 対イオンの添加

ジーター電位は二重層におけるイオンの分布状態できまるが、その分布状態はイオンの静電引力、拡散傾向、つまり溶液のイオン濃度、イオンの吸着性(電荷の大きさ、イオン半径の大きさ、水和度)と密接な関係がある。

対イオンを添加することによりクレイ粒子表面の H^+ は減り、コロイド粒子間の静電的反発力は弱まる。その結果凝集沈殿を起こす。この目的のために Alum がよく使用される。Alum が水に加えられると、3価のアル

ルミニウムイオンとして溶解する。しかしながらこのイオンは pH が 4.3 以下の場合のみ安定である。それ以上の pH のもとではアルミニウムイオンは荷電した高分子状態または不溶性アルミニウムヒドロキシドとして存在することが知られている³⁾。正に荷電したアルミニウムイオンまたはポリイオンは負荷電を持つクレイ粒子表面に強く吸着されその静電的反発力を減少させる。

2) アルミニウムヒドロキシドによる共沈

pH が 7 以上においてアルミニウムイオンは不溶性のアルミニウムヒドロキシドに変わってしまう。そこでもしも加えられた硫酸アルミニウムの濃度が十分に高いならば、生じた不溶性アルミニウムヒドロキシドが沈殿する際に周囲に存在するクレイ粒子を共沈する。

3) コンプレックス形成剤の添加

Stumm, Morgan ら⁴⁾によればアルミニウムイオンは、コロイド粒子のイオン化している官能基と反応してコンプレックスをつくり、その結果静電的反発力が減少して、コロイドは不安定化する。

4) コロイド粒子間の橋かけをする高分子の添加

水溶性高分子でかつ長い鎖を持つ高分子量のものが使用される。この高分子はコロイド粒子表面に強く吸着され、粒子と粒子間を橋かけする役目をする⁵⁾。その結果巨大粒子となりコロイドは沈殿する。

実際にはこれら四つの方法を併用して使う。特に 4) の方法は最も効果的であるが、多量な污水处理にこの目的のために作られた合成高分子を使うのはコスト高になる。それゆえに、安価な天然高分子でかつ容易に入手できる高分子があれば污水处理に大いに役立つ。そこで製紙工場が放出する廃液中に含まれるリグノスルホン酸塩の利用について検討した。リグノスルホン酸塩は低分子量の場合には分散剤として働くが、高分子化すれば逆にコロイドの凝集剤として働くことが認められている⁶⁾。

ところが市販されているリグノスルホン酸は比較的低分子量であり、そのままの状態では凝集剤として使用できない。これを高分子化するには酸またはアルカリ触媒のもとでホルムアルデヒドと縮合させるか、フェリシアン化カリウムを用いて酸化重合する方法がとられたが⁶⁾、いずれも十分な重合物は得られないし、このような方法でリグノスルホン酸を重合化することは経済的にも合わない。

しかしながら図-2~5 に示した結果からも明らかなように PEI またはプロテインとリグノスルホン酸塩のコンプレックスは PEI またはプロテイン単独の場合より良好な凝集作用を示した。このことから考え低分子量のリグノスルホン酸塩は分散作用を持つが PEI またはプロテインとコンプレックスを作ることにより高分子量化し、コロイド粒子間の橋かけ剤として働くことと、PEI またはプロテインの存在により静電的反発力が弱まることなどが、相まって良好な凝集作用を示したと推定する。

文 献

- 1) Rezanowich, A., Jaworzyn, J. F. and Goring, A. D. I. : *Pulp Paper Mag. Can.*, **62c**, T-172 (1961)
- 2) Birkner, F. B. and Edgwald, J. K. : *J. Am. Water Works Assoc.*, **61**, 645 (1969)
- 3) Black, A. P. and Chen, C. : *J. Am. Water Works Assoc.*, **59**, 1173 (1967)
- 4) Stumm, W. and Morgan, J. J. : *J. Am. Water Works Assoc.*, **54**, 971 (1962)
- 5) Black, A. P., Binkner, F. B. and Morgan, J. J. : *J. Am. Water Works Assoc.*, **57**, 1547 (1965)
- 6) Halabisky, D. D. : Personal Communication. Univ. of Washington (1970)
- 7) 右田, 米沢, 近藤 : 木材化学, (上), 共立出版(株), 346 (1968)