

## 有機性排水処理の研究

—水溶性高分子化合物のアルカリ分解について—

Studies on Treatment of Organic Pollutants in Wastewaters

—Decomposition of Soluble High Polymers by Alkalis—

鈴木基之\*・多田敬幸\*・河添邦太郎\*

Motoyuki SUZUKI, Yoshiyuki TADA and Kunitaro KAWAZOE

## 1. はじめに

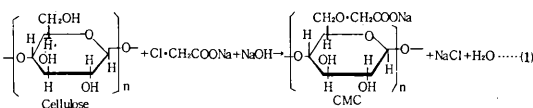
最近、脱リンや色素の除去等排水処理に、高pH域において水酸化カルシウム等のアルカリによる凝集沈殿処理が用いられるようになってきた<sup>1),2)</sup>。この際、凝沈による濃度低減やSS分等の除去のほかに、アルカリによる有機物の加水分解—低分子化が期待できるとの示唆もある<sup>1)</sup>。著者らはこれまで有機性排水の処理について種々検討してきたが<sup>3),4)</sup>、その一環として高分子有機物のアルカリによる低分子化に着目して実験を行った。

近年、製紙工業、食品工業等多方面で各種の水溶性高分子化合物が使用されている。その中で特に、合成、半合成の高分子は生分解性が低く（一部の高分子について、その分解、資化微生物が知られているが）、また難吸着性であるため、排水処理の上で問題となることも考慮して、本研究では半成品の水溶性高分子化合物であるCMC (Sodium Carboxymethyl Cellulose)を用いた。

## 2. 実験および測定

## (1) 水溶性高分子 CMC について

CMC はアルカリ存在下でセルロースにモノクロル酢酸ナトリウムを作用させエーテル化して製造される。



CMC の性質はこのエーテル化度 DS と重合度 DP によって決定され、分子量も異なる。ここで使用した CMC はエーテル化度 DS = 0.6, 重合度 DP = 150 および 600 で、平均分子量はおのおの33,000 (国産化学KK製) および126,000 (安達糊料製) である。この場合、みかけモノマー単位の分子量は210であり、0.2wt% CMC 水溶液中に約 9.5 m mole/l 含まれている。

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

## (2) 実験方法

試料 500 cc (経時変化測定の場合は 1 l) に各種のアルカリを添加し、ジャーテスターで15分間 150 rpm, 45分間 75 rpm の搅拌を行った。凝沈後の上澄み液を CO<sub>2</sub> gas で中和し、2,500 rpm で3分間遠心分離した上澄み液を測定試料とした。温度制御には恒温水槽を用いた。これらの実験条件を表1に示す。ここで CMC 水溶液はすべて 0.2 wt% である。

表1 実験条件

添加アルカリ	[OH] 濃度範囲 [m mole/l]	CMC 重合度 (0.2wt%, DS0.6)	温度 [°C]	反応時間 (hr.)
(1) Ca(OH) <sub>2</sub>	0.1 ~ 100	150, 600	25	1
	23.8, 55.1, 97.4	150, 600	25	経時変化
	2 ~ 20	150	50	1
	23.8, 55.1, 97.4	150, 600	50	経時変化
(2) NaOH	4 ~ 100	150, 600	25	1
	10 ~ 95	600	25	経時変化
	4 ~ 60	150	50	1
(3) Ba(OH) <sub>2</sub>	3 ~ 25	150	25	1
(4) KOH	4 ~ 40	150	25	1
(5) Mg(OH) <sub>2</sub>	10 ~ 80	150	25	1

## (3) 測定方法

試料の分子量決定には極限粘度  $[\eta]$  と既知の平均分子量との関係を用いた。すなわち CMC のような鎖状高分子化合物において、分子量（または重合度）と極限粘度との関係は、稀薄溶液の場合一般に、桜田-Houwink の式<sup>6)</sup>

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \dots (2)$$

で与えられる。一方、極限粘度  $[\eta]$  は、

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\ln \eta_r}{C} \right) \dots (3)$$

で与えられる。ここで M = 分子量,  $\eta_r$  = 相対粘度, C = 試料濃度である。 $\eta_r$  はオストワルド粘度計を用いて測定した。数点希釈しておのおの  $(\ln \eta_r / C)$  を求め、 $(\ln \eta_r / C)$  v.s. C の図から C = 0 における外挿値として  $[\eta]$  を求めることができる。分子量が既知の重合度の異なる試料について上記の方法で  $[\eta]$  を求め、図1の  $[\eta]$  v.s. 分子量の関係から(4)式を得た。

研究速報

$$Ma = \left( \frac{[\eta]}{0.0183} \right)^{\frac{1}{0.668}} \dots\dots(4)$$

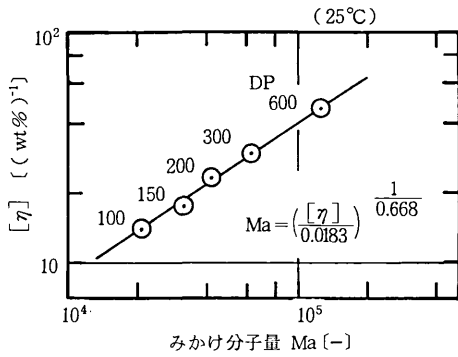


図1 [η]とMaの関係

従って、以後(4)式から分子量を計算したが、残留アルカリ等の影響も考えられることから、粘度より得た分子量を(4)式のようにみかけ分子量Maとする。粘度測定は25°Cで行い、測定時間はすべて100秒以上であった。

ほかにTOCとpHを測定し、アルカリによるTOC除去がある場合には[η]を計算する時に補正した。

3. 実験結果と考察

(1) [OH]濃度とアルカリ金属の影響(図2)

図2に反応1時間後の低分子化効果を示す。a) Ca(OH)<sub>2</sub>の場合、[OH]>1mmole/Lでみかけ分子量Maは[OH]の-0.5~-0.6乗に比例して低分子化され、また初期の重合度によらずその割合は等しい[OH]<1mmole/L

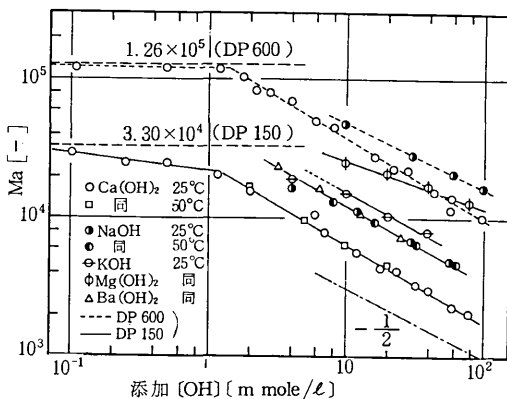


図2 [OH]とアルカリ金属の影響

で低分子化率が小さいのは、みかけモノマー単位間の内部結合より末端結合がまず切断されると仮定すれば、アルカリ濃度がある一定以上になると内部結合を切断するに十分な反応性が生じたとして説明できる。凝沈による

TOCの減少は[OH]>50mmole/L前後から生じた。これはフロックの形式と関係する。b) NaOHの場合、Ca(OH)<sub>2</sub>より低分子化効果は悪いが、同じ傾向にあった。ただし、TOCの減少はほとんどなかった。c) 金属イオンの効果、種々のアルカリによる加水分解効果は主に[OH<sup>-</sup>]に依存し接触瞬時の低分子化を引き起こすが、アルカリ金属の種類によってその効果も異なる。ほぼ、Ca<sup>2+</sup>>Ba<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>の順であった。弱塩基の場合、溶液中に未解離の塩基分子やアルカリイオン等が存在し、これらが水素引抜きの触媒作用を行う<sup>7)</sup>ことも関係する。ただし、Mg(OH)<sub>2</sub>の場合、pH≒10.5前後で沈殿を生じpHが上昇しなくなるため効率が一番悪い。d) 温度の影響、1時間程度の反応では低分子化に対する温度の影響はない。しかし、高[OH]濃度域では溶解度、解離度の変化等から温度の影響が生ずる。

(2) [OH]濃度とpHの関係(図3)

DP150, 25°Cの場合について図3に示す。添加[OH]濃度に対する実測pHob.と解離度から計算したpHcal.を比較すると、Ca(OH)<sub>2</sub>の場合、pH>11.5では両者の差がなく、低分子化で消費した[OH<sup>-</sup>]を未解離の塩基分子から補充するのに十分である。低[OH]濃度域では両者の差が大きく[OH<sup>-</sup>]はかなり消費されているが、大きな低分子化を生じるには不十分な濃度であると思われる。強塩基の場合、pHcal.とpHob.は平行関係にあり、CMC水溶液中での解離度は1でないと推測できる。

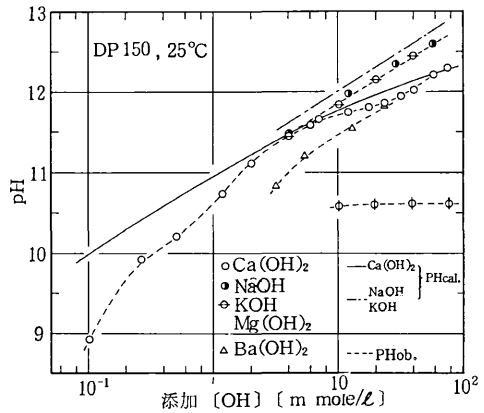


図3 [OH]とpHの関係(pHcal, pHob)

(3) 低分子化の時間的变化(図4~7)

Ca(OH)<sub>2</sub>, 25°Cの場合を図4, Ca(OH)<sub>2</sub>, 50°Cの場合を図5, NaOH, 25°Cの場合を図7に示す。これらは、15分間急速攪拌した場合の反応の経時変化を示す。CMC-塩基系においては加水分解-低分子化反応が一応完了し、1時間程度の短時間では低分子化の進行はほとんどなかった。また、短時間の反応でアルカリが均一

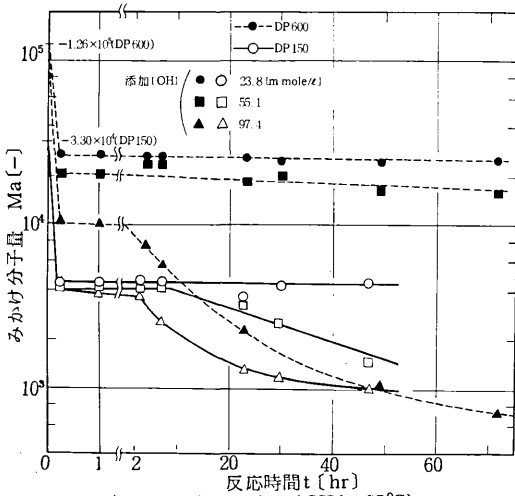


図4 経時変化 (Ca(OH)<sub>2</sub>, 25°C)

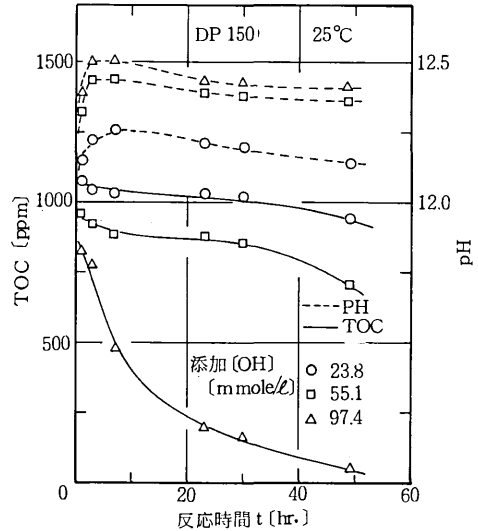


図6 経時変化 (TOC, pH)

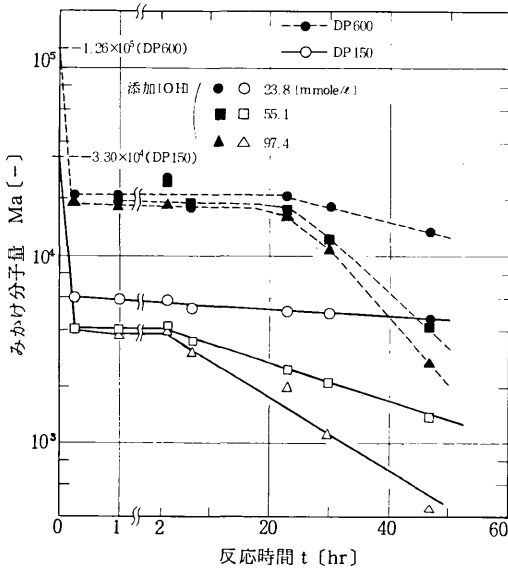


図5 経時変化 (Ca(OH)<sub>2</sub>, 25°C)

に液相内に拡散できれば、攪拌速度による低分子化への影響はなかった。

a) Ca(OH)<sub>2</sub> の場合、温度の影響をみると(図4, 5), 相対的に50°Cにおける低分子化が良好であった。高[OH<sup>-</sup>]濃度域でのアルカリ分解反応の型は、25°Cでは凹型、50°Cでは凸型であった。特にDP600, 50°Cの場合、初期反応が非常に遅く、温度による解離度の変化や巨大分子であること等が影響していると考えられる。また、25°Cの方が50°Cよりも速く反応が完結した。この原因として、図4の低分子化反応のパターンと図6のTOC減少のパターンが同じであり(DP600, 25°Cの場合も同じ傾向)、初期反応で凝集により低分子化の対象となるCMC分子がフロックにとり込まれて減少したことが上げられる。

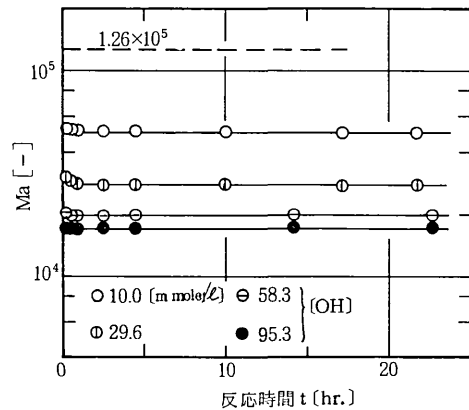


図7 経時変化 (NaOH, 25°C)

図6で反応初期にpHが増加しているが、瞬時的な反応で消費された[OH<sup>-</sup>]が未解離の塩基分子の解離により補充される過程を示すと思われる。これらのpHおよびTOCの変化には、金属イオンの水酸化物としてフロックを形成する複雑な反応や、残留塩基分子等が関係してくる。50°Cの場合には、初期重合度に無関係に20%程度のTOC除去しなく、凝集への温度の影響は大であった。

b) NaOHの場合、図7に示すように接触瞬時の反応でほとんど低分子化が完結しており、またTOC, pHの変化もほとんどなかった。強塩基のもつ効果がないためであろう。

(4) CMCの分子切断について

CMCはpHの影響で粘度低下を生ずる。特に酸に対してはCMCの内部結合が加水分解により切断されて低分子化するために粘度が低下する。また塩類に対しても金

研究速報

属イオンの影響は異なるが、例えば塩化カルシウムを添加すると CMC がカルシウム塩となり親水性が減少する。この場合沈殿は生じないが粘度低下は著しい<sup>8)</sup>。アルカリの場合には、 $[\text{OH}^-]$  による加水分解のほかに金属イオンの作用がある。高アルカリ濃度域で CMC の誘導体であるアルカリセルロースのような形になりやすく、内部結合が切断されることも考えられる。

そのほか、 $\text{O}_3$  による酸化分解<sup>9)</sup>では、内部結合の切断以外に強力な反応性のため閉環切断による低分子化の可能性もある。しかし、セルロースおよびその誘導体のみかけモノマー単位間にある内部結合は、加水分解の反応性に関して、鎖におけるその位置に無関係に等しい<sup>10)</sup>ので、酸化剤の特性によって切断効果は異なる。

#### (5) 生分解性について(北開試式クーロメータによる $\text{BOD}_5$ )

DP 600 の場合、 $\text{BOD}_5/\text{TOC}$  ( $\text{BOD}$ 測定前)の比は、アルカリ分解前 0.55であったのが、 $[\text{OH}^-] = 10 \text{ mmole}/\ell$  添加のとき 0.20、 $[\text{OH}^-] = 55 \text{ mmole}/\ell$  のとき 0.75となった。DP 150 の場合でも同じ傾向があった。アルカリ添加量によって生分解性の増減があったわけであるが、 $\text{O}_3$  による酸化分解でも接触時間の経過によって同じ傾向があった<sup>9)</sup>ことは興味深い。ここで  $\text{BOD}_5$  は  $\text{HCl}$  で中和後測定した値である。

## 4. 結 論

水溶性高分子の種々のアルカリによる低分子化を検討した結果、

(1)  $[\text{OH}^-] > 1 \text{ mmole}/\ell$  すなわち  $\text{pH} > 11$  で低分子化が生じ、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  以外ではみかけ分子量  $\text{Ma} \propto [\text{OH}^-]^{-0.5 \sim -0.6}$  の関係が成立する。

(2) この低分子化効果は弱塩基の方が大であり、 $[\text{OH}^-]$  のほかに解離度やアルカリ金属の触媒作用が関係する。

(3) 長時間の反応では高  $[\text{OH}^-]$  濃度の場合、低分子化反応の時間的進行がある。しかし、低  $[\text{OH}^-]$  濃度では経時変化はない。一方、短時間の反応では温度、重合度によ

る相違はほとんどない。

(4) 高  $\text{pH}$  で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  によるアルカリ分解を行う場合、低分子化のほかに  $\text{TOC}$  の大きな除去があり、スラッジ中に CMC 分子が多量に取り込まれる。

(5) アルカリ添加量によって生分解性の向上が認められる。

以上、水溶性高分子のアルカリによる加水分解—低分子化が高  $\text{pH}$  域で顕著に生じることが解った。実排水についても検討中である<sup>11)</sup>が、排水によっては効果が認められ、種々の単位処理との組合せ処理システムを考えることによってさらに効果的になると思われる。

最後に、他の水溶性高分子について若干の実験を行った結果、PEG (ポリエチレングリコール) は化学的活性基を有していないためアルカリ分解に対して非常にタフな化合物であり、また PVA (ポリビニルアルコール) は発泡性があるためアルカリとの接触効率が悪い等から CMC ほどの分解効率はなかった。これらについては別途に研究を要する。

(1976年4月16日受理)

## 参 考 文 献

- 1) Zukerman & Molof; J. WPCF, 42, 437 (1972)
- 2) Culp, et al; "Advanced Wastewater Treatment" (1971)
- 3) 多田, 鈴木, 河添; 化学工学協会第40年会研究発表講演要旨集, A 210, (1975) 等
- 4) 同; 化学工学協会第9回秋季大会研究発表講演要旨集, C 209, (1975) 等
- 5) 森川; 日化協月報, (12), 633 (1974)
- 6) 桜田ら; 工業化学雑誌, 45, (10), 315~319 (1942)
- 7) 慶伊ら; "触媒化学概論", 共立全書 (1958)
- 8) 中村亦夫監修; "水溶性高分子", 化学工業社 (1973)
- 9) 鈴木, 宮崎; 化学工学協会第41年会研究発表講演要旨集, 212, (1976)
- 10) Flory; "PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY" (1953)
- 11) 多田, 鈴木, 河添; 日本工業用水協会第11回研究発表会講演要旨集, 212, (1976)

