

有機沈降促進剤について

山崎 太郎*

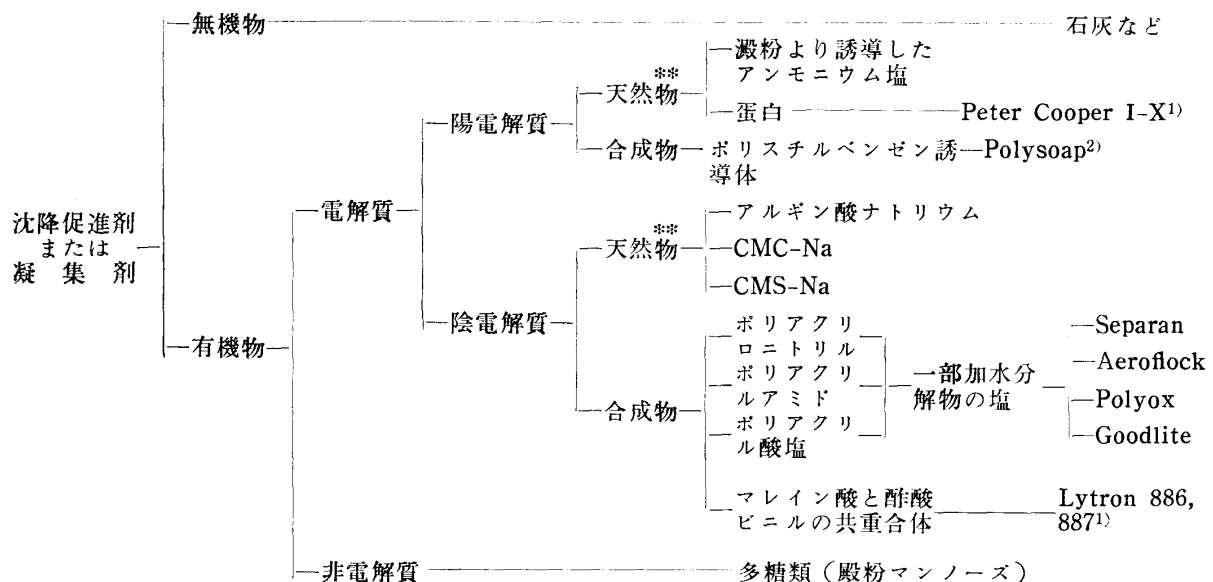
1. 緒 言

懸濁液から微粒子を分離する工夫や、あるいは有害イオンを含む水からこれらのイオンを除去する技術というものは、化学の発達しなかつた以前から人類が経験的に得た知識の産物であつた。しかし鉱工業の発達した今日においては、河川の汚染防止の目的の他に、工業用水を確保する為に、何等かの処理を加えてその性質の改良あるいは回復を図らなければならない水量は膨大な量となりつつある。この処理方法の一つに沈降促進剤を加えて迅速かつ経済的に浮游微粒子を除去する方法が本邦においても各地で試みられている。これらの沈降促進剤の中で、無機化合物は安価でかつ使用方法を誤まらない時には、優秀な成績を示すものもあるので、量的には沈降促進剤の大宗をなすものであるが、有機化合物の中にも微量で卓効を示すものもあり、かつその使用範囲も数々の工業に利用されるので、現在本邦においても輸入品の他に国産の有機沈降促進剤が市販され始めたことは慶賀すべきことと思われる。著者はこの小文の中で有機沈降促進剤について最も常識的なことを簡単に記したが、もし読者諸賢の御参考に供し得れば幸と思う。

2. 有機沈降促進剤の種類

現在市販されている沈降促進剤を分類する時、第1表に示す様になる。

第1表 沈降促進剤の分類



この表の中で陰電解質の基（グループ）を一分子中に多数持っている高分子化合物（この後陰電解質（合成）高分子化合物と称す）の大部分は、石油化学製品を合成の出発物とする所謂合成高分子沈降促進剤と称せられる化合物で、価格ならびに利用度から今日最も注目を引いているも

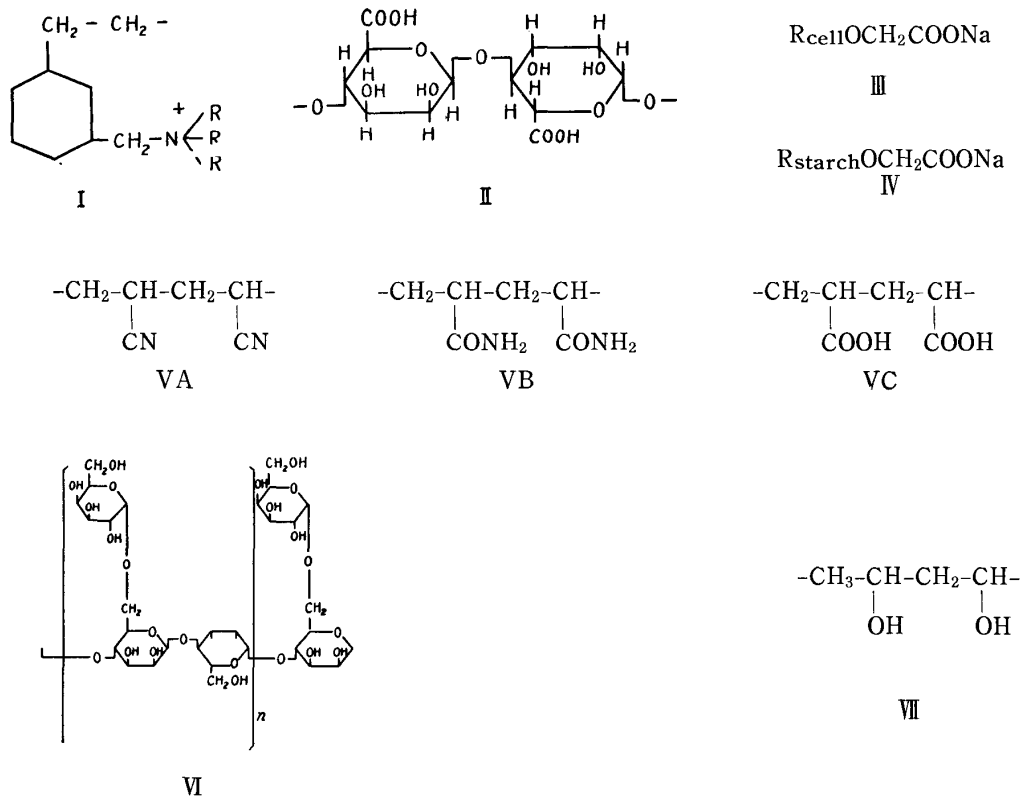
* 東北大学選鉱製錬研究所 この資料は昭和35年12月1日 東北鉱山学会、日本鉱業会東北支部、仙台通産局保安部共催 第10回「坑廃水処理研究懇談会」の際に講演したものである。

1) Wadsworth, M. E. and I. B. Cutler: Mining Eng. 8 (1956), 830.

2) 佐々木壯吉: 高分子, 8 (1959), 612.

*** 天然物をその化学構造骨格をくずさない程度に加工したものも含まれる。

のである。これらの化合物が沈降促進剤として誕生したのは最近のことである。1953年に米国の **Dow Chemical Co.** の研究者達³⁾は土壤中の微粒子の流出を阻止し、土壌の団粒子化に役立つ所謂土壌改良剤として **Krilium** と云う商品名の合成高分子化合物を発表したが、これが今用いられている合成沈降促進剤の最初である。彼等によればこの種類の高分子化合物は、その分子中に COOH , CONH_2 あるいは CN などの様に非電解質の親水性グループと、 COO^- または SO_3^- の様な電解質の親水性グループの両方を含んでいる鎖状に連なつた重合体のナトリウム、カリウムあるいはアンモニウム塩であつて、分子量は約 10,000位のものであること、ならびに電解質のグループのみを持つた高分子化合物、例えばポリメタアクリル酸ナトリウムなどは凝集剤として不適当であることを見出した。その後海外および本邦においても沢山の陰および陽電解質合成高分子沈降促進剤が発表されているので、著者が判明している限りの化合物を分類して表としたのが第1表で、さらに読者の方々の御理解を深めるために必要の化合物の化学構造を第1図に示した。



第1図 沈降促進剤の化学構造

- I Polysoap II アルギン酸 III CMC (カルボキシメチルセルローズナトリウム) IV CMS (カルボキシメチル殿粉ナトリウム)
 R: 低級アルキル Rcell: セルローズ Rstarch: 殿粉
- VA ポリアクリロニトリル VI マンノース VII ポリビニルアルコール
 VB ポリアクリルアミド
 VC ポリアクリル酸

天然物あるいは天然物を出発物とする誘導体（天然物は周知の様に高分子化合物のものが用いられる）は蛋白質の様に陽電解質、アルギン酸の様に陰電解質、あるいは殿粉の様に非電解質の沈降促進剤に分類される。天然物あるいはその誘導体は、加水分解によりある程度重合度を変えることが出来る他に非電解質の沈降促進剤が得られると云う様な長所もあり、使用する目的に

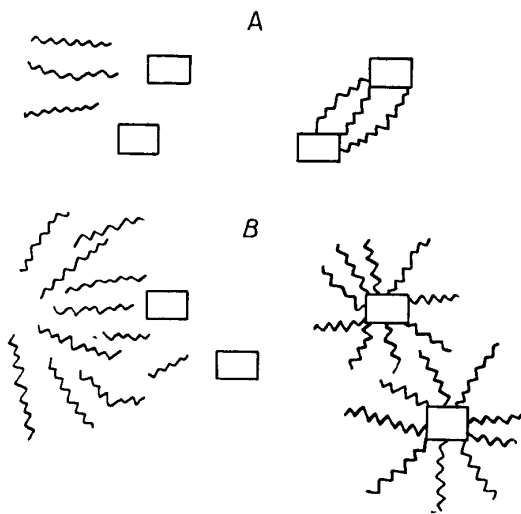
3) Mowry, D. T. and R. M. Hedrick: U. S. P. 2,625,471 (1953), C. A. 47 (1953), 3506.

よつては合成重合体よりも便利な場合も存在する。

ある化合物が沈降促進剤に適するか否かはその化学構造のみから全面的に判断することを避けなければならない。しかし化学構造と官能基を決定することによりある程度の適・不適を予想することが出来る。

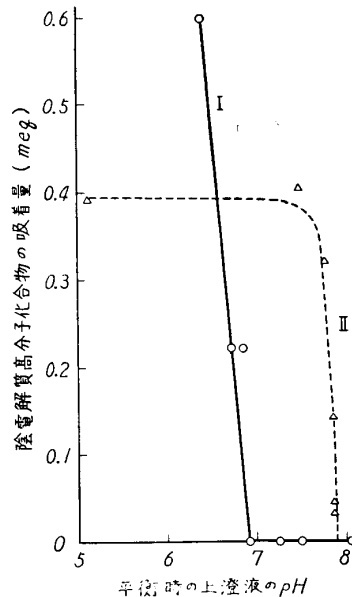
3. 有機沈降促進剤としての性質

(a) 架橋と分散化 これらの高分子を水に溶解しこれを懸濁液に加えて良くカキマゼた後に静置すると、粒子が集合して凝集体となり沈降を起す。しかし高分子の濃度を高め、ある濃度以上に加えると、粒子は解膠して再び分散する。高分子化合物はその分子中に持っている特殊なグループで粒子の表面に吸着するのであるが、高分子化合物はこの様なグループをその分子中に沢山持っているので、1分子で2ヶ以上の粒子に吸着することが出来る。すなわち高分子化合物が粒子の間の橋渡しの役をして粒子の集合を起させる。これを高分子の架橋作用と云う。しかし高分子化合物の濃度を高め、ある濃度以上の溶液とする時、化合物は粒子の全表面に吸着してこれを包む様になる。先に述べた様に高分子沈降剤は多数の親水性グループを持っているから、この様な化合物で包まれた粒子は水中に安定化して分散する。架橋と分散化の想像図を第2図に示す。



第2図 架橋作用と分散化⁴⁾
 A 架橋 (低濃度)
 B 分散 (高濃度)
 ~~~~~ 沈降促進剤分子  
 □ 粒子

(b) pHと吸着量の関係 第3図<sup>5)</sup>は陰電解質高分子促進剤のポリアクリル酸ナトリウムおよび一部加水分解したポリアクリルアミドがカオリナイトに吸着した時のpHと吸着平衡濃度との関係を示す。この図よりあきらかな様に有機沈降促進剤には吸着を起させるのに適したpH範囲があり、しかもアニオン性が強くなる程この範囲が狭くなる。これに反し非電解質高分子化合物は割合にpH範囲が広いと信じられる。



第3図 陰電解質高分子化合物のカオリナイトへの吸着  
 I ポリアクリルアミド  
 II ポリアクリル酸ナトリウム

(c) 無機塩の影響 無機塩の共存も沈降速度に影響する所大である。非電解質高分子化合物に対しては無機塩の存在は好結果をもたらす沈降速度を大とする。この時用いられる無機塩はその分子内の陽イオンあるいは陰イオンがそれぞれ単独でこの作用を生むのではなく、無機塩を構成する両イオンの組合せがこの結果を生じたと考えられる。例えば石灰(Ca(OH)<sub>2</sub>)が塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)水酸化ナトリウム(NaOH)および塩化ナトリウム(NaCl)よりも最も沈降速度を大にするのに役立つことがあ

4) Michels, A. S. : Ind. Eng. Chem. 46 (1954), 1490.

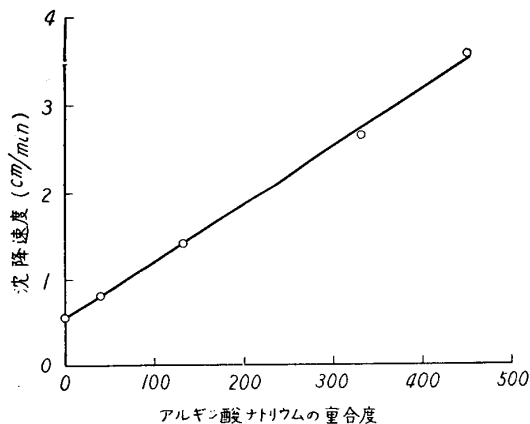
5) Michaels, A. S. and O. Morelos : Ind. Eng. Chem. 47 (1955), 1804.

6) Peterson, L. E. and J. W. Opie : Ind. Eng. Chem. 50 (1958), 1014.

7) 大山正, 臼井進之助 : 日鉱, 71 (1955), 415.

きらかにされている<sup>6)</sup>。また無機塩によつても粒子の凝集が起るので、粒子が大きくなるから表面積が減少する。ゆえに有機沈降促進剤を共用する時はその吸着量もまた減少するが沈降速度には変化がない。

(d) 重合度の影響 高分子の示す種々の性質を支配する重要な因子の一つに重合度と云うこと



第4図 カオリナイト懸濁液の沈降速度に及ぼすアルギニン酸カリウムの重合度の影響

MgCl<sub>2</sub> 2m mol/100 ml 懸濁液  
アルギニン酸ナトリウム 14mg/100 ml 懸濁液

がある。第2表は重合度の異なる種々のアルギニン酸ナトリウムを用いてカオリナイトの沈降速度を研究した例<sup>7)</sup>である。この結果からもあきらかな様に重合度が大になる程沈降速度が大となる。

(e) ζ-電位との関係 周知の様に鉱粒は一般に負のζ-電位を持つものが多い。多くの研究者の結果によれば低いζ-電位の鉱粒に対しては高いζ-電位の陰電解質高分子化合物は反発を起さずにかえつて吸着する。しかしケイ酸アルミニウムや一部の粘土鉱物の様に高い負のζ-電位を持つ粒子は陰電解質高分子化合物を反発してこれを吸着しない。ゆえに陰電解質高分子化合物を吸着することが出来る鉱粒のζ-電位には極限があり、これより高電位のζ-電位(負)を持つ鉱粒は陰電解質沈降促進剤を吸着しない。

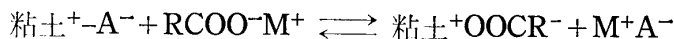
#### 4. 沈降機構について

沈降機構については次の二つの説があると考えられる。1. 固体表面の界面電位(ζ-電位)が減少して粒子の集合(凝集)が Van der Waals' force で起る。2. 1ヶの高分子化合物が2ヶ以上の粒子に吸着し、所謂架橋が起る。

第1の説に従えば粒子の電荷と反対の電荷を持つ高分子、すなわち鉱粒は一般には負の電荷を持つものが多いから、陽電解質高分子が沈降促進剤として適することを説明することが出来る。しかしこの様な陽電解質高分子の沈降機構が単に表面電位の中和にとどまらず、同時に第2説の架橋にも依ることは、無機多価陽イオン(例えば pb<sup>++</sup>)よりも陽電解質高分子沈降促進剤の方が鉱粒に対する沈降能力が大であることから納得することが出来得よう。

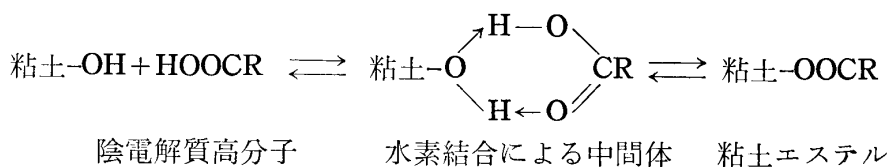
以上の説明では鉱粒の大多数の様に負電荷を持つ懸濁液に対する陰電解質高分子の沈降機構の解釈が出来ない。この様な高分子の凝集機構については

1. 粘土表面において陰イオンの交換が行われる<sup>8)</sup>。



(ただし A<sup>-</sup> は陰イオン, RCOO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> は電離した陰電解質高分子化合物を示す)

2. 陰電解質高分子化合物中に持つているイオン化しないグループ(例えば -COOH, -CONH<sub>2</sub> など)と粘土表面の水酸基(-OH)との間に水素結合が生じ、さらに脱水してエステルが得られる<sup>9)</sup>。



8) Ruehrwein, R. A. and D. W. Ward : Soil Sci. 73 (1952), 485.

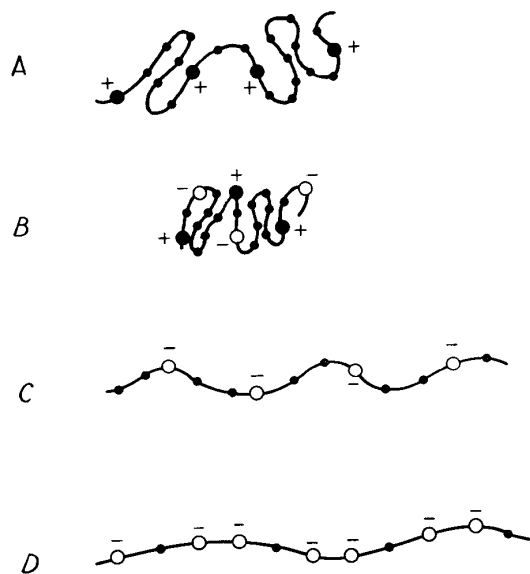
9) Eyring, E. M. and M. E. Wadsworth : Mining Eng. 8 (1956), 531.

などと云う様な説がなされている。

第1の説によれば粘土鉱物は陽イオンの交換体であるとする事実に対して陰イオンの交換が行われると云う点で信を置くことが出来ない。

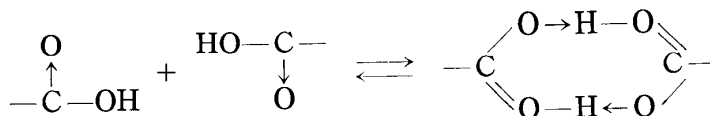
第2の説に従えば pH 値を小にすれば  $[H^+]$  が増すので今までイオン化していた高分子化合物中のグループ、例えば  $-COO^-$  も  $-COOH$  となり、吸着基として増加するから粘土鉱石への吸着量も増すと考えられ、このことは陰電解質高分子沈降促進剤について一般に認められている現象をよく説明することが出来る。

それでは高分子沈降促進剤が水溶液中でどんな形をして存在するかと云うことに対する Michaelis の説<sup>4)</sup>を紹介する。例えば陰電解質と云われているポリアクリルアミドは、このままでは陰イオンを持たず、 $-CONH_3^+$  と云う陽イオン基の少量を持つている為に、むしろ陽電解質と考えられているが、この高分子化合物の一部を加水分解するとアミド基 ( $-CONH_2$ ) がカルボキシ酸イオン ( $COO^-$ ) となり、純粋のポリアクリルアミドよりも凝集力の強いものも得られる。(2ケのカルボキシ酸イオンが2ケのアミド基を差挟んでいる時がもつとも凝集力が大であると報告されている) このことから  $COO^-$  は粘土への吸着に与らないと考えられるので、吸着基である  $CONH_2$  が働き易い様に  $COO^-$  が分子の構造を保持しているものと推定した。この推定図を第5図に示す。すなわち第5図Aでは結合鎖に存在するアミジウム基 ( $-CONH_3^+$ ) の為に陽電解質として粘土に吸着するが、B図の様に僅かに加水分解した時は、生じた  $COO^-$  と  $CONH_3^+$  と分子内で接近して吸着基の作用を失い、さらに加水分解が進むと  $COO^-$  同士の反発力で結合鎖を引延した形をとり (図C), 吸着基  $CONH_2$  がその作用を充分に行う。さらに加水分解が進むと  $COO^-$  が増し負の電荷の高分子となるから (図D), 粘土に吸着しない。しかし酸性側においては  $COO^- \rightarrow COOH$  となり水素結合により粘土と吸着すると考えれば、第3図のポリアクリル酸ナトリウムの酸性側の吸着も説明することが出来る。ただ問題は  $-COOH$  基が近接して分子内に位置する時に生ずる分子内水素結合による吸着力の低減であるが、



第5図 ポリアクリルアミドの加水分解推定図

- アミド ( $-CONH_2$ )
  - カルボキシ酸イオン ( $-COO^-$ )
  - + アミジウム
- |   |         |     |    |
|---|---------|-----|----|
| A | 加水分解前   | 凝集力 | 中位 |
| B | 僅かに加水分解 | 凝集力 | 弱  |
| C | 33%加水分解 | 凝集力 | 最高 |
| D | 67%加水分解 | 凝集力 | 弱  |



これを防止する様にこの種の陰電解質高分子沈降促進剤では種々試みられている。

非電解質の高分子の例として澱粉を先に記述したが、この種の促進剤の吸着基は水酸基と考えられている。しかるに一方吸着基として同じ水酸基 ( $-OH$ ) のみから成るポリビニルアルコール (第1図) がほとんど沈降促進作用を持っていない理由についても、澱粉は単糖類の一単位がエーテル結合で連結しているために、ある程度の鎖の引延しが行われているが、ポリビニルアルコ

ールの鎖は引延しに与るグループがないためにコイル状をなし沈降促進作用が行われ難いと考えられている。

## 5. 結 語

以上最近の有機沈降促進剤の現状を簡単にまとめ、また沈降機構に対する諸説を紹介した。有機沈降促進剤、とりわけ陰電解質促進剤はその誕生以来まだ10年を経過していないので、実施結果も不満足で、また沈降機構に関する研究も多くの欠点を残している。なかんずくこの様な促進剤を用いて生じた **sludge** が容積が大でかつ水切りの悪いことが問題とされつつある。今後の進歩の為に一段の努力を要するものとする。