

リグニンを用いた高分子凝集剤の開発

加園 将也

指導教員 宮脇 健太郎, 吾郷万里子

1 研究背景

高分子凝集剤は、水環境の保全に欠かすことのできない機能剤であり、汚濁水中の懸濁物を効率よく水から分離するために広く用いられている。

高分子凝集剤は懸濁粒子に吸着できる基を有する水溶性の高分子化合物であり、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性の4系に大別できる。ノニオン性、アニオン性は、紙パルプ、土木工事など民需を中心に産業廃水の固液分離(凝集沈殿・浮上)に使用される。一方、カチオン・両性は汚泥の脱水促進剤として使用され、官公需(都市下水や尿尿)を中心に、紙パルプ、化学、食品などの分野で使用されている。

しかしながら、アクリルアミド系高分子凝集剤の安全性については各種の研究報告があり、周知されている。しかし、その主原料であるAAmモノマーは有害であるため、使用条件に制約がある¹⁾。水道施設の技術的基準を定める省令(平成十二年厚生省令第十五号)において、残留モノマー量 $0.05 \mu\text{g/L}$ 以下と定められている²⁾。

リグニン(Lignin)は、多糖類(セルロース、ヘミセルロース)と共に、植物の植物体細胞壁を構成する主要成分である。

リグニンは、紙パルプ製造プロセスあるいはバイオエタノール製造プロセスの副生成物として得られるが、燃焼によるエネルギー回収が最大の利用用途であり有効活用されていない現状がある³⁾。

リグニンを凝集剤として活用できれば、未利用バイオマス資源を有効利用でき、脱炭素にも繋がると考えられる。

2 研究目的

先述の背景から、リグニンスルホン酸ならびにクラフトリグニンを新規高分子凝集剤として活用できないかと考えた。本研究では、高分子凝集剤としてリグニンを活用するため、アニオン性、ノニオン性の

リグニンを用いて、その凝集能及び効率(濃度、速度、沈殿回収の容易さ、コストなど)について明らかにすることを目的とした。ここでは、余剰汚泥へリグニンを添加することにより、汚泥の沈降性および脱水性が改善するか否かを検討する。

3 実験試料

- ・余剰汚泥[浅川水再生センター(東京都日野市), 2024/4/11, 2024/7/11, 2024/10/29, 2024/12/16, 採取]
- ・リグニンスルホン酸, クラフトリグニン

4 試験方法

4.1 蒸発残留物量の算出

リグニンの添加量を決定するために、汚泥試料の蒸発残留物量を算出した。

磁皿を洗浄し、乾燥機(105℃に設定)に入れて2時間乾燥させた。2時間経過後、電子天秤を用いて磁皿を秤量した。つぎに、汚泥試料約5 mLを量り取って磁皿に注ぎ入れ、電子天秤を用いてこれを秤量した。そして、乾燥機(105℃に設定)に入れて2時間再び乾燥させ、2時間経過後に電子天秤を用いて再度、秤量した。

最後に、下記の式を用いて、汚泥試料の蒸発残留物量を算出した。

$$\text{蒸発残留物量 [g/L]} = \frac{\text{乾燥重量[g]}}{\text{乾燥させた試料の体積[L]}}$$

4.2 活性汚泥沈降率(SV)の測定

活性汚泥沈降率(SV)とは、1 L容のメスシリンダーに汚泥を採り、一定時間静置したときの沈殿が占める容積の割合のことである⁴⁾。

汚泥試料を1 L容の有栓メスシリンダーに注ぎ入れ、リグニンを添加した。リグニンは、汚泥の蒸発残留物慮に対して以下の表1に示す割合で添加した。これを上下に何度か転倒させて試料を混合した。室温(22℃程度)下で平坦な場所で静置して沈殿が占める容積の割合を10 minごとに

200 min 記録した。その後、上澄みと沈殿をピペットで上澄みを吸い出すことによって分離した。

つづいて、上記の操作で得られた上澄みの全有機炭素(Total Organic Carbon, TOC)濃度の測定及び沈殿の遠心分離を行った。

表 1 汚泥へのリグニン添加割合

蒸発残留物量に対するリグニンの割合					
0.0%	0.1%	0.5%	1%	5%	10%

4.3 沈殿汚泥の遠心分離⁵⁾

4.1 で得られた沈殿汚泥を遠沈管に入れ、以下の表 2 に示した条件で遠心分離を行った。分離後、デカンテーションにより分離水と沈殿を別け、分離水の質量を秤量した。最後に、分離前の質量に対する分離水の質量の割合を比較した。

遠心分離機	himac CT6D
ローター	T6AP
ローター半径	118.5 mm
回転数	3,800 rpm
相対遠心加速度	1,913 G
分離時間	20 min
フィルター	100 メッシュ

表 2 遠心分離の条件

4.4 改質（カチオン化）リグニンの作製

4.4.1 リグニン懸濁液の作製

リグニン約 2 g 水を入れたビーカーに入れて懸濁させ、この懸濁液を 2 L 容のメスフラスコに移し替えて水を標線まで加えた。

4.4.2 Hexadecyltrimethylammonium Bromide(CTAB) 溶液の調製

CTAB $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$ 148.0 mg (0.4 mmol)を、1 L よりもやや少ない水に薬匙を用いて、少量ずつ攪拌しながら加えて溶解させた。この溶液を 1 L 容のメスフラスコに移し替えて水を標線まで加え、0.4 mM CTAB 溶液を調製した。

4.4.3 リグニンの改質

リグニン懸濁液へ 0.4 mM CTAB 溶液を約 1 min おきに 5 mL ずつ 450 mL よく混合しながら加えて、改質リグニンを作製した。

改質リグニンの濃縮

4.3.3 で得られた改質リグニンを湯煎あるいは乾燥機により乾燥させ、得られた固形物を 4.1 で用い、以後、同様に試験した。

5 試験結果および考察

5.1 蒸発残留物量の算出

汚泥試料の蒸発残留物量の算出結果を以下の表 3 - 表 6 に示す。汚泥試料の採取日は、表 3 から順に、2024/4/11, 2024/7/11, 2024/10/29, 2024/12/16 である。

汚泥試料の蒸発残留物量は、6.66 g/L (表 3), 5.77 g/L (表 4), 8.43 g/L (表 5), 5.13 g/L (表 6) であった。

蒸発残留物量は採取日によって多少の違いは見受けられるものの、隔たりはみられなかった (表 3 - 表 6)。

表 3 汚泥の蒸発残留物量(2024/4/11)

試料の質量, g	湿潤	6.0497	5.9619	6.2338
	乾燥	0.0316	0.0328	0.0336
試料の体積, L		0.0064	0.0063	0.0064
蒸発残留物量, g/L		4.94	5.21	5.25

平均値 5.13
標準偏差 0.17

表 4 汚泥の蒸発残留物量(2024/7/11)

試料の質量, g	湿潤	4.912	5.1823	5.0698
	乾燥	0.0339	0.0376	0.0377
試料の体積, L		0.0054	0.0056	0.0054
蒸発残留物量, g/L		6.28	6.71	6.98

平均値 6.66
標準偏差 0.36

表 5 汚泥の蒸発残留物量(2024/10/29)

試料の質量, g	湿潤	4.9119	3.8771	4.8671
	乾燥	0.0229	0.0299	0.0267
試料の体積, L		0.0051	0.0040	0.0050
蒸発残留物量, g/L		4.49	7.47	5.34

平均値 5.77
標準偏差 1.54

表 6 汚泥の蒸発残留物量(2024/12/16)

試料の質量, g	湿潤	5.9846	5.889	5.9093
	乾燥	0.0529	0.0062	0.0061
試料の体積, L		0.0062	0.0062	0.0061
蒸発残留物量, g/L		8.53	8.60	8.16

平均値 8.43
標準偏差 0.23

余剰汚泥にリグニンを添加し、活性汚泥沈降率（SV）を記録した。

活性汚泥沈降率（SV）の経時変化をプロットした散布図を図1 - 図4に示す。

リグニンスルホン酸に関しては、添加率が低いとき0.1%，0.5％に汚泥の沈降性は改善する傾向がみられた（図1）。一方で、クラフトリグニンに関しては、リグニンスルホン酸を用いた結果（図1）と比べて、汚泥の沈降性に差異がみられなかった（図2）。

予めカチオンへ改質したものをを用いた結果、汚泥の沈降性の改善は認められなかった（図3），（図4）。汚泥中の大部分の微粒子は負に荷電していることから、負に帯電しているリグニンがカチオンに改質されていれば、汚泥に加えた際にその沈降性は、改質していないものと比較して改善すると考えられるが、汚泥の沈降性の改善は認められなかった。

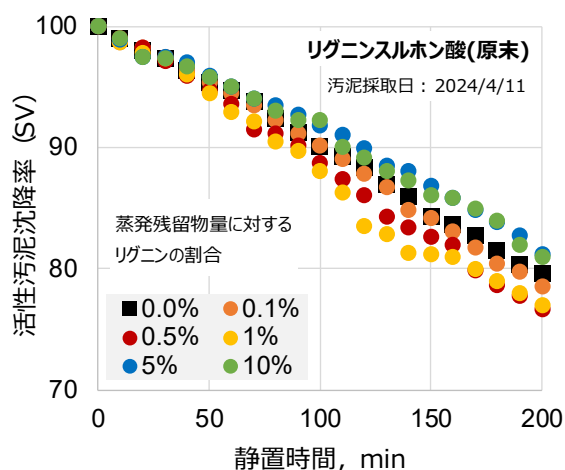


図1 活性汚泥沈降率の経時変化 - 1

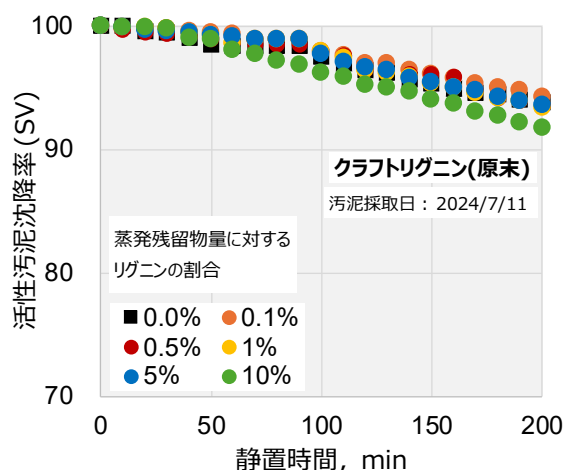


図2 活性汚泥沈降率の経時変化 - 2

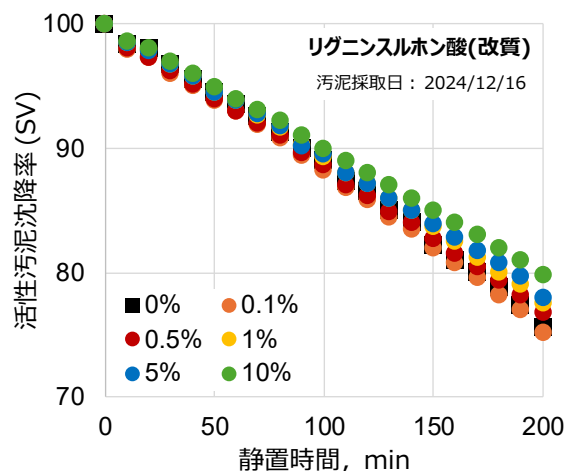


図3 活性汚泥沈降率の経時変化 - 3

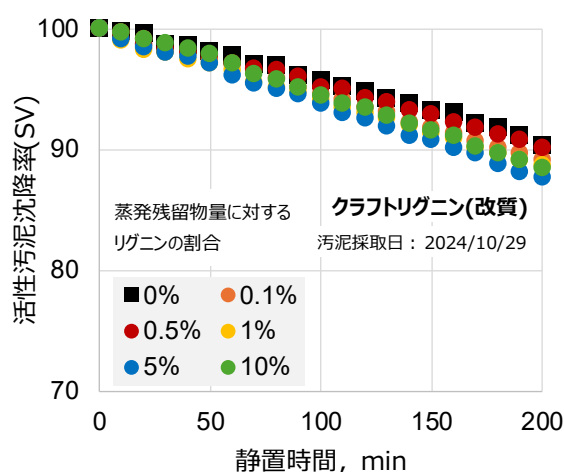


図4 活性汚泥沈降率の経時変化 - 4

したがって、本研究の試験条件でのリグニンが改質されているか否かの確認ができていないため、カチオン化ができていない若しくは不十分であるのではないかと考えられる。今後の課題として、本研究の条件で改質がされているか否かの検討、及びより適切な改質条件の検討が必要であると考えられる。

5.2 沈殿汚泥の遠心分離

4.1 で得られた沈殿を表2に示した条件で遠心分離を行い、分離後に分離水の質量を秤量した。分離前の試料の質量に対する分離水の質量の割合とリグニン添加率の関係を表した散布図を図5 - 図8に示す。

リグニンスルホン酸（図5）及び（図7）、クラフトリグニン（図6）及び（図8）、いずれも、分離前の質量に対する分離水の質量の割合の標準偏差の範囲が互いに重複していることから、汚泥へのリグニン添加に因る汚泥の脱水性の差は、ほぼ生じていないと考えられる（図5 - 図8）。

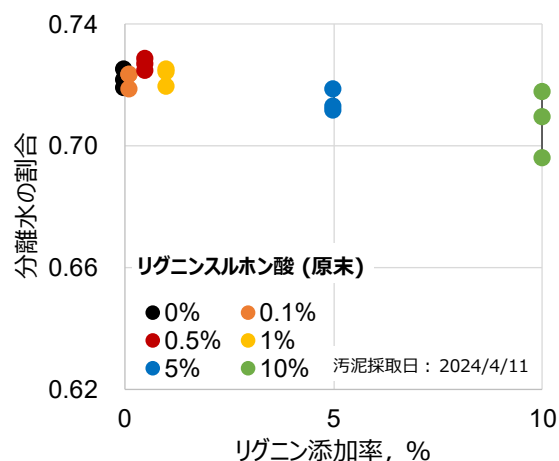


図5 分離水の割合とリグニン添加率の関係 - 1

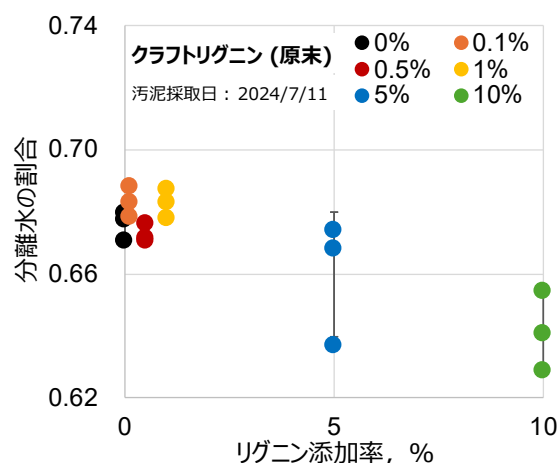


図6 分離水の割合とリグニン添加率の関係 - 2

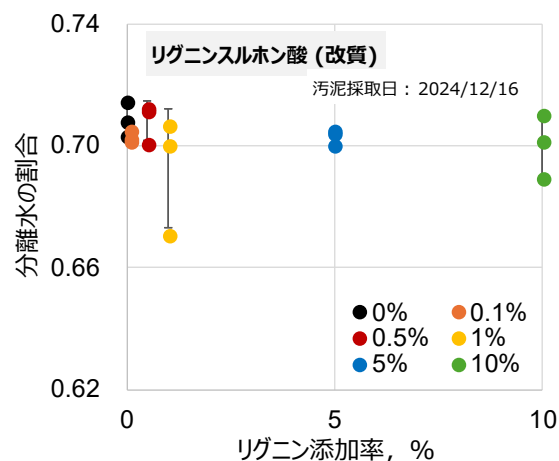


図7 分離水の割合とリグニン添加率の関係 - 3

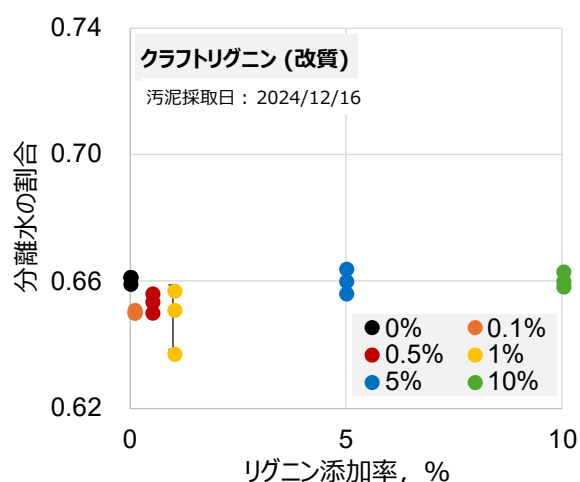


図8 分離水の割合とリグニン添加率の関係 - 4

6 まとめ

本研究では、余剰汚泥にリグニンスルホン酸及びクラフトリグニンを添加することにより、汚泥の沈降性及び脱水性が改善するか否かについて検討した。

その結果、汚泥の沈降性及び脱水性の改善効果はあまりみられなかった。

さらに、リグニンのカチオンへの改質も行った。アニオンであるリグニンがカチオンへ改質されていれば、汚泥中の微粒子の大部分が負に帯電していることから、汚泥の沈降性ないし脱水性は改善されるのではないかと考えられる。ところが、本研究の試験条件では、汚泥の沈降性及び脱水性の改善効果は認められなかった。したがって、より適切なリグニンの改質条件を検討する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 川村和明(2002), 高分子凝集剤の開発と今後の展望, 高分子, 51, 7, 504 - 507.
- 2) 水道施設の技術的基準を定める省令 (平成十二年厚生省令第十五号) .
- 3) 高野俊幸(2010), リグニンの利用に向けて, ネットワークポリマー, 31, 5, 213 - 223.
- 4) 松尾友矩(2014), 水環境工学改訂3版, オーム社, 175.
- 5) 山崎廉予, 重村浩之(2017), 刈草の汚泥脱水助剤としての利用検討, 土木学会論文集 G (環境), 73.7: III_365-III_373.