

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6134940号
(P6134940)

(45) 発行日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int. Cl. F I
CO2F 1/56 (2006.01) CO2F 1/56 Z A B F
BO1D 21/01 (2006.01) BO1D 21/01 I O 7 A
CO8F 8/48 (2006.01) CO8F 8/48

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-31305 (P2013-31305)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成25年2月20日 (2013.2.20)		三菱ケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2014-159018 (P2014-159018A)		東京都千代田区丸の内1-1-1
(43) 公開日	平成26年9月4日 (2014.9.4)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成28年1月4日 (2016.1.4)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

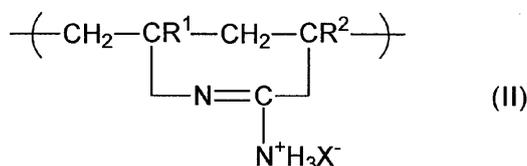
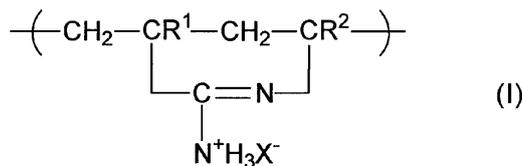
(54) 【発明の名称】 含油洗浄廃水の凝集処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

懸濁物質濃度が200～500mg/Lであり、n-ヘキサン抽出物の量が10～3000mg/Lである含油洗浄廃水に、下記式(I)で表されるアミジン構成単位および下記式(II)で表されるアミジン構成単位のいずれか一方または両方を有するアミジン系ポリマーを含むカチオン系高分子凝集剤を添加した後、アニオン系高分子凝集剤を添加する、含油洗浄廃水の凝集処理方法。

【化1】



ただし、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、X⁻は陰イオ

ンである。

【請求項 2】

カチオン系高分子凝集剤を添加する前に、含油洗浄廃水に懸濁物質濃度が 5 0 0 0 m g / L 以上である廃水を添加して、含油洗浄廃水の懸濁物質濃度を 2 0 0 ~ 5 0 0 m g / L に調整する、請求項 1 に記載の含油洗浄廃水の凝集処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子凝集剤を用いる含油洗浄廃水の凝集処理方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

各種工場（食品製造工場、機械工場、印刷工場、自動車製造工場、整備工場、クリーニング工場、化学工場等）においては、油分等の汚れが付着した物品を、界面活性剤、アルカリ剤等を含む洗浄剤で洗浄するため、界面活性剤によって油分が水中に微細に分散した含油洗浄廃水が発生する。含油洗浄廃水は、油分、油分以外の懸濁物質（SS）等の不溶解物を除去した後、処理水として外部に放流される。

【0003】

含油洗浄廃水中の不溶解物を除去する処理方法としては、例えば、下記の方法がよく知られている。

（1）含油廃水に無機凝結剤（硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム（以下、PACと記す。）等）を添加し、含油廃水中の不溶解物を凝集させて微細な凝結粒子を形成させ、ついでアニオン系高分子凝集剤を添加し、凝結粒子を凝集させて凝集フロックを形成した後、凝集フロックと処理水とを分離する凝集処理方法。

20

しかし、（1）の凝集処理方法では、多量の無機凝結剤が必要となるため、凝集フロックからなる汚泥の発生量が多くなり、処理コストが高くなる。

【0004】

無機凝結剤の使用量の低減を目的に、種々の高分子凝集剤を組み合わせた含油廃水の凝集処理方法が提案されている。該凝集処理方法としては、例えば、下記の方法が挙げられる。

（2）含油廃水にカチオン系有機凝結剤（カチオン系高分子凝集剤）を添加し、ついでアニオン系高分子凝集剤を添加して凝集フロックを形成した後、凝集フロックと処理水とを分離する凝集処理方法（特許文献1、2）。

30

しかし、（2）の凝集処理方法では、含油廃水のSS濃度によって凝集性が変動する傾向があり、特にSS濃度が100mg/L以下の希薄な含油洗浄廃水では、凝集性能が発揮されず、処理水の水質が悪化する場合がある。

【0005】

SS濃度が低い廃水を対象としても処理水の水質の悪化が抑えられる凝集処理方法としては、下記の方法が提案されている。

（3）SS濃度が300mg/L以下の廃水に汚泥等のSS濃度の高い廃水を添加してSS濃度を500mg/L以上に調整した後、無機凝結剤および有機凝結剤を添加し、ついで高分子凝集剤を添加して凝集フロックを形成した後、凝集フロックと処理水とを分離する凝集処理方法（特許文献3）。

40

しかし、（3）の凝集処理方法では、油分等の不溶解物を多量に含む含油洗浄廃水に対しては、SS濃度の高い廃水の添加量が多くなるため、薬剤の使用量が増えたり、分離された汚泥の脱水性の悪化を招いたりする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-084567号公報

【特許文献2】特開2004-255349号公報

50

【特許文献3】特開2009-195775号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、SS濃度が500mg/L以下の含油洗浄廃水の凝集処理において、薬剤の使用量が少なくても良好な凝集フロックを形成でき、汚泥の発生量が低減され、かつ処理水の水質が良好である含油洗浄廃水の凝集処理方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

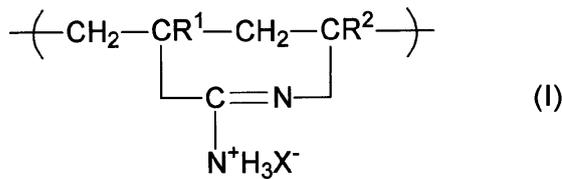
【0008】

本発明の含油洗浄廃水の凝集処理方法は、SS濃度が200～500mg/Lであり、n-ヘキサン抽出物の量が10～3000mg/Lである含油洗浄廃水に、下記式(I)で表されるアミジン構成単位および下記式(II)で表されるアミジン構成単位のいずれか一方または両方を有するアミジン系ポリマーを含むカチオン系高分子凝集剤を添加した後、アニオン系高分子凝集剤を添加することを特徴とする。

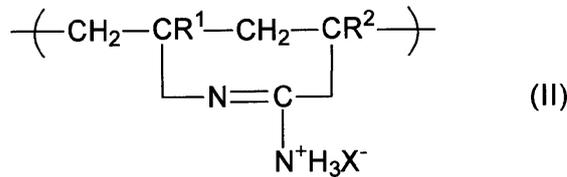
10

【0009】

【化1】



20



【0010】

ただし、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、X⁻は陰イオンである。

30

本発明の含油洗浄廃水の凝集処理方法においては、カチオン系高分子凝集剤を添加する前に、含油洗浄廃水にSS濃度が5000mg/L以上である廃水を添加して、含油洗浄廃水のSS濃度を200～500mg/Lに調整することが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の含油洗浄廃水の凝集処理方法によれば、SS濃度が500mg/L以下の含油洗浄廃水の凝集処理において、薬剤の使用量が少なくても良好な凝集フロックを形成でき、汚泥の発生量が低減され、かつ処理水の水質が良好である。

【発明を実施するための形態】

40

【0012】

以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「含油廃水」とは、油分を含む水を意味し、油分以外のSS、イオン性成分等を含んでいてもよい。

「含油洗浄廃水」とは、油分およびイオン性成分を含む水を意味し、油分以外のSS等を含んでいてもよい。

「イオン性成分」とは、洗浄剤に含まれるアニオン電荷を有する物質を意味する。

「懸濁物質(SS)」とは、JIS K 0102:2008にしたがって含油廃水を孔径1μmのろ過材でろ過したとき、ろ過材上に残留する物質を意味する。

「構成単位」とは、モノマーが重合することによって形成されたモノマー分子から構成

50

されるモノマー単位、またはモノマー単位のペンダント基と他のモノマー単位のペンダント基との反応によってペンダント基同士が連結した2つ以上のモノマー単位からなる単位を意味する。

「凝集剤」とは、水中に分散している油分、油分以外のSS等の不溶解物を凝集して凝集フロックを形成する機能を有する薬剤を意味する。

「高分子凝集剤」とは、複数の構成単位から構成された構造を有する化合物からなる凝集剤を意味する。

「カチオン系高分子凝集剤」とは、カチオン性を示す官能基を有する高分子凝集剤を意味する。

「アニオン系高分子凝集剤」とは、アニオン性を示す官能基を有する高分子凝集剤を意味する。

10

「凝集処理」とは、水中に分散している油分、油分以外のSS等の不溶解物を凝集して凝集フロックを形成し、凝集フロックを分離して処理水を得ることを意味する。

「凝集フロック」とは、水中に分散している油分、油分以外のSS等の不溶解物が凝集した集合体を意味する。

「汚泥」とは、廃水から分離した凝集フロックからなる泥状の廃棄物を意味する。

「SS濃度」は、JIS K 0102:2008にしたがい、ろ過材として孔径1 μ mのガラス繊維ろ紙を用いて測定する。

【0013】

<含油洗浄廃水の凝集処理方法>

20

本発明の含油洗浄廃水の凝集処理方法は、SS濃度が500mg/L以下である含油洗浄廃水に、特定のアミジン系ポリマーを含むカチオン系高分子凝集剤を添加した後、アニオン系高分子凝集剤を添加する方法である。

【0014】

(含油洗浄廃水)

含油洗浄廃水としては、例えば、各種工場(食品製造工場、機械工場、印刷工場、自動車製造工場、整備工場、化学工場等)において用いた油(植物油、鉱物油等)が付着した機械や設備、油とともに汚れ成分(塵、埃等)等がさらに付着した機械や設備等を洗浄剤を用いて洗浄したり、クリーニング工場、家庭等において洗濯物を洗浄剤を用いて洗濯したりした際に発生し、排出される含油洗浄廃水が挙げられる。

30

洗浄剤は、通常、アニオン電荷を有するイオン性成分を含む。イオン性成分としては、界面活性剤、アルカリ剤、キレート剤等が挙げられる。アニオン電荷を有する界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤等が挙げられる。洗浄剤は、非イオン系界面活性剤を含んでいてもよい。

含油洗浄廃水に含まれる油分量の指標として、含油洗浄廃水からのn-ヘキサン抽出物の量を用いることができる。含油洗浄廃水からのn-ヘキサン抽出物の量は、10~3000mg/Lが好ましく、10~1000mg/Lがより好ましい。

【0015】

含油洗浄廃水のSS濃度は、500mg/L以下であり、200~500mg/Lが好ましく、300~450mg/Lがより好ましい。含油洗浄廃水のSS濃度が前記範囲内であれば、良好な凝集フロックを形成でき、油分や油分以外のSSを効率よく分離でき、処理水の水質が大きく改善される。

40

【0016】

本発明においては、カチオン系高分子凝集剤を添加する前に、含油洗浄廃水にSS濃度が5000mg/L以上である廃水(以下、高SS廃水と記す。)を添加して、含油洗浄廃水のSS濃度を調整することが好ましい(以下、SS濃度が調整された含油洗浄廃水を調整含油洗浄廃水と記す)。

調整含油洗浄廃水のSS濃度は、200~500mg/Lが好ましく、300~450mg/Lがより好ましい。調整含油洗浄廃水のSS濃度が前記範囲内であれば、良好な凝集フロックを形成でき、油分や油分以外のSSを効率よく分離でき、処理水の水質が大きく

50

く改善される。

【 0 0 1 7 】

高SS廃水は、SS濃度が5000mg/L以上であるものであればよく、特に限定されない。高SS廃水としては、例えば、活性汚泥等、具体的には生物処理工程で発生する余剰汚泥、返送汚泥、凝集沈殿による分離汚泥、浮上分離スカム汚泥等が挙げられる。

高SS廃水のSS濃度は、少量の添加量で含油洗浄廃水のSS濃度を高めることができる点から、5000mg/L以上であり、10000mg/L以上が好ましい。なお、SS濃度が過度に高い廃水は移送効率が悪いので、高SS廃水のSS濃度は、40000mg/L以下が好ましい。

【 0 0 1 8 】

含油洗浄廃水は、油分の他にSS等の有機分を多く含む。含油洗浄廃水の全有機体炭素(TOC)は、300mg/L以上が好ましく、700mg/L以上がより好ましい。

含油洗浄廃水のpHは、3.0~12.0が好ましく、4.0~8.0がより好ましい。

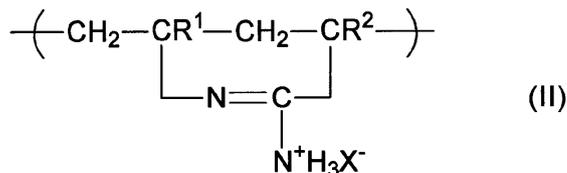
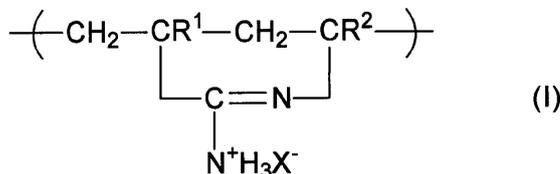
【 0 0 1 9 】

(カチオン系高分子凝集剤)

カチオン系高分子凝集剤は、下記式(I)で表されるアミジン構成単位および下記式(II)で表されるアミジン構成単位のいずれか一方または両方を有するアミジン系ポリマーを含む。

【 0 0 2 0 】

【化2】



【 0 0 2 1 】

R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基である。

X⁻は陰イオンであり、ハロゲン化物イオン(塩化物イオン、臭化物イオン等)等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

アミジン構成単位の含有割合は、アミジン系ポリマーを構成する全構成単位(100モル%)のうち、通常30~90モル%であり、40~80モル%が好ましい。アミジン構成単位の含有割合が前記範囲内であれば、良好な凝集フロックを形成でき、油分や油分以外のSSを効率よく分離でき、処理水の水質が大きく改善される。

【 0 0 2 3 】

アミジン系ポリマーの製造方法は、特に制限はされない。アミジン系ポリマーの製造方法としては、例えば、エチレン性不飽和基、および1級アミノ基また変換反応により1級アミノ基を生成し得る置換アミノ基を有するモノマーと、ニトリル類(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)とのコポリマーを製造し、該コポリマー中のシアノ基と1級アミノ基とを酸性化反応させてアミジン化する方法が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

モノマーとしては、下記式(III)で表される化合物が好ましい。

10

20

30

40

50



ただし、 R^3 は、水素原子またはメチル基であり、 R^4 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または水素原子である。

式 (III) で表される化合物の具体例としては、N - ビニルホルムアミド ($\text{R}^3 = \text{H}$ 、 $\text{R}^4 = \text{H}$)、N - ビニルアセトアミド ($\text{R}^3 = \text{H}$ 、 $\text{R}^4 = \text{CH}_3$) 等が挙げられる。

【0025】

コポリマーにおいて、モノマー に由来する置換アミノ基は、加水分解または加水分解によって容易に 1 級アミノ基に変換される。1 級アミノ基は、隣接したシアノ基と反応してアミジン化する。

コポリマー中のモノマー とニトリル類との割合 (モル比) は、通常 20 : 80 ~ 80 : 20 であり、40 : 60 ~ 60 : 40 が好ましい。

10

【0026】

アミジン系ポリマーは、最も典型的には、N - ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとを共重合させ、生成したコポリマーを塩酸の存在下で加熱し、加水分解で生成したアミノ基と隣接するシアノ基とからアミジン構成単位を形成させることにより製造される。この場合、共重合に供する N - ビニルホルムアミドとアクリロニトリルとのモル比、およびコポリマーのアミジン化条件を選択することによって、各種の組成を持つアミジン系ポリマーが得られる。なお、アミジン系ポリマーは、市販品を入手して用いてもよい。

【0027】

カチオン系高分子凝集剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、アミジン系ポリマー以外の他のカチオン系高分子凝集剤を含んでいてもよい。他のカチオン系高分子凝集剤の含有量は、カチオン系高分子凝集剤 100 モル%のうち、10 モル%未満が好ましく、5 モル%未満がより好ましく、0 モル%が特に好ましい。

20

【0028】

カチオン系高分子凝集剤の添加方法は、含油洗浄廃水にカチオン系高分子凝集剤を一度に添加し、混合する方法であってもよく、含油洗浄廃水にカチオン系高分子凝集剤を 2 回以上に分割して逐次添加し、混合する方法であってもよい。

【0029】

カチオン系高分子凝集剤を添加する際には、含油洗浄廃水を攪拌することが好ましい。攪拌が弱すぎると、カチオン系高分子凝集剤が均一に混和されず、攪拌が強すぎると凝集後のフロックが大きく成長しにくい。したがって、カチオン系高分子凝集剤を添加する際には、180 ~ 3000 rpm の回転数で含油洗浄廃水を攪拌することが好ましい。

30

【0030】

カチオン系高分子凝集剤は、通常、水溶液の状態に添加される。水溶液 (100 質量%) 中のカチオン系高分子凝集剤の濃度は、0.01 ~ 1.0 質量% が好ましい。

カチオン系高分子凝集剤の添加量は、含油洗浄廃水中の油分、油分以外の SS、イオン性成分の含有量によって変動するが、通常は、含油洗浄廃水中において 1 ~ 500 ppm となる量である。

【0031】

(固体酸)

40

カチオン系高分子凝集剤の水溶液の水溶液粘度低下等の劣化防止のために、固体酸を添加してもよい。固体酸としては、スルファミン酸、酸性亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0032】

(アニオン系高分子凝集剤)

アニオン系高分子凝集剤としては、アニオン性を示す官能基を有するモノマー単位を 5 ~ 90 モル%、ノニオン性を示す官能基を有するモノマー単位を 10 ~ 95 モル% の割合で有する少なくとも一種のアニオン系ポリマーを含むものが好ましい。

アニオン性を示す官能基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等が挙げられ、アクリル酸が好ましい。

50

ノニオン性を示す官能基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド等が挙げられ、アクリルアミドが好ましい。

アニオン系ポリマーの製造方法としては、沈殿重合法、塊状重合法、分散重合法、水溶液重合法等が挙げられる。

【0033】

アニオン系高分子凝集剤は、カチオン系高分子凝集剤を添加し、混合した後の含油洗浄廃水に添加し、混合する。アニオン系高分子凝集剤の添加方法は、含油洗浄廃水にアニオン系高分子凝集剤を一度に添加し、混合する方法であってもよく、含油洗浄廃水にアニオン系高分子凝集剤を2回以上に分割して逐次添加し、混合する方法であってもよい。

10

【0034】

アニオン系高分子凝集剤を添加する際には、含油洗浄廃水を攪拌することが好ましい。攪拌が弱すぎると、アニオン系高分子凝集剤が均一に混和されず、攪拌が強すぎると凝集後のフロックが大きく成長しにくい。したがって、アニオン系高分子凝集剤を添加する際には、180～3000rpmの回転数で含油洗浄廃水を攪拌することが好ましい。

【0035】

アニオン系高分子凝集剤は、通常、水溶液の状態に添加される。水溶液(100質量%)中のアニオン系高分子凝集剤の濃度は、0.01～1.0質量%が好ましい。

アニオン系高分子凝集剤の添加量は、含油洗浄廃水中の油分、油分以外のSS、イオン性成分の含有量によって変動するが、通常は、含油洗浄廃水中において1～100ppmとなる量である。

20

【0036】

(作用効果)

以上説明した本発明の含油洗浄廃水の凝集処理方法にあつては、特定のアミジン系ポリマーを含むカチオン系高分子凝集剤を添加した後、アニオン系高分子凝集剤を添加しているため、SS濃度が500mg/L以下である含油洗浄廃水であっても、良好な凝集フロックを形成し、油分、油分以外のSS、イオン性成分を効率よく凝集、分離し、良好な水質の処理水を得ることができる。また、高分子凝集剤の使用量が少なくても良好な凝集フロックを形成できるため、薬剤のコストを抑えることができる。また、無機凝集剤を用いなくても良好な凝集フロックを形成できるため、汚泥の発生総量が低減され、廃水の処理コストが大幅に低減する。

30

【0037】

本発明者らは、含油洗浄廃水の凝集処理について鋭意検討した結果、SS濃度が500mg/L以下の含油洗浄廃水に対して、無機凝集剤を用いず、特定のアミジン系ポリマーを含むカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤との併用処方によって、薬剤の使用量が少なく、汚泥の発生量が少なく、かつ良好な水質の処理水が得られることを見出し本発明に至った。

【0038】

本発明者らは、アミジン系ポリマーと、SS濃度が500mg/L以下の含油洗浄廃水に含まれる油分およびイオン性成分との反応挙動について調査を行い、以下のような知見を得ている。

40

すなわち、アミジン系ポリマーを含油洗浄廃水に添加し、混合した場合、粘着性の高い微細な線状の不溶解物が生成し、生成後直ちに不溶解物が油分を取り込みながら集合し、凝集フロックに成長する。さらにアニオン系凝集剤を添加し、混合することによって、凝集フロックが肥大化し、強固な凝集フロックが形成され、油分もより良好に除去される。

【0039】

含油洗浄廃水には、通常、洗浄剤に由来する、アニオン荷電を有するイオン性成分(界面活性剤、アルカリ剤、キレート剤等)が含まれており、アミジン系ポリマーはイオン性成分と特異的に反応し、架橋構造が形成され、不溶解物が形成される。アミジン系ポリマーによれば、強靱な架橋構造が形成されるため、不溶解物の粘着性が高く、凝集フロック

50

に成長する際に油分を効率よく凝集フロック内に取り込むことが可能である。さらに、アニオン系凝集剤を併用することによって、凝集フロックの成長による油分の除去効果はより向上すると考えられる。

【0040】

これらの知見を基に、無機凝結剤を使用せず、アミジン系ポリマーを含むカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤との併用処方を用いることによって、含油洗浄廃液中の油分を効率よく凝集フロック内に取り込み、かつ良好な凝集フロックを形成し得ることを見出した。これによって、含油洗浄廃液中の油分以外のSSおよびイオン性成分の凝集も良好となり、処理水の水質が大きく改善される。また、含油洗浄廃水に対して、無機凝結剤を用いずに凝集処理を行うことによって、薬剤の使用量および汚泥の発生量の大幅な低減が期待できる。

10

【実施例】

【0041】

以下、本発明を実施例および比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0042】

(高分子凝集剤の固有粘度)

固有粘度は、1N硝酸ナトリウム水溶液中、温度30の条件で、ウペローデ希釈型毛細管粘度計を用い、定法に基づき測定した(高分子学会編、「新版高分子辞典」,朝倉書店,p.107)。

20

【0043】

(高分子凝集剤の還元粘度)

還元粘度は、1N塩化ナトリウム水溶液中、温度25の条件で、オストワルドの粘度計を用いて、定法に基づき測定した(高分子学会編、「新版高分子辞典」,朝倉書店,p.342)。

【0044】

(廃水のSS濃度)

廃水のSS濃度は、JIS K 0102:2008にしたがい、ろ過材として孔径1μmのガラス繊維ろ紙を用いて測定した。

【0045】

(凝集フロックの径)

凝集フロックのフロック径は、目視によって測定し、全体の平均を求めた。

30

【0046】

(処理水のSS)

処理水のSSについて、目視によって下記の基準で評価した。

A:凝集フロックを分離した後の処理水がほとんど透き通っており、浮遊物はほぼ見られない(SS濃度目安:50mg/L未満)。

B:凝集フロックを分離した後の処理水に一部濁りが見られ、浮遊物がわずかに存在する(SS濃度目安:50mg/L以上100mg/L未満)。

C:凝集フロックを分離した後の処理水に部分的に濁りが見られ、浮遊物がところどころ存在する(SS濃度目安:100mg/L以上200mg/L未満)。

40

D:凝集フロックを分離した後の処理水に多数の濁りが見られ、浮遊物が全体的に存在する(SS濃度目安:200mg/L以上500mg/L未満)。

E:凝集フロックを分離した後の処理水に全体的に多数の濁りが見られ、浮遊物が全体的に存在し、一部粗大な大きさで存在する(SS濃度目安:500mg/L以上1000mg/L未満)。

x:凝集フロックを分離した後の処理水が完全に濁り、粗大な浮遊物が多数存在する(SS濃度目安:1000mg/L以上)。

【0047】

(処理水の濁度)

50

処理水の濁度の測定結果を、処理水の油分や油分以外のSSの含有量を表す指標として用いた。処理水の濁度は、濁度計（エムケー・サイエンティフィック社製、TN-100）を用いて測定した。

【0048】

（高分子凝集剤）

高分子凝集剤として、表1、表2に示すものを用意した。

【0049】

【表1】

高分子凝集剤	構成単位	組成 (モル%)	還元粘度 (η_{sp}/C)	備考
A	アミジン NVF AN VAM	52 1.6 22.4 24	4.5	AN/NVF=55/45モル% のコポリマーの塩酸変性物

10

【0050】

表中の略号は、下記のとおりである。

アミジン：アミジン塩酸塩、

NVF：N-ビニルホルムアミド、

AN：アクリロニトリル、

VAM：ビニルアミン塩酸塩。

20

【0051】

【表2】

高分子凝集剤	構成単位および 組成(モル%)	固有粘度 (dL/g)
B1	DME/AAm=85/15	6.0
B2	DMC=100	4.8
B3	ジメチルジアルアンモニウムクロライド系重合体	0.3
B4	ジシアンジアミド系重合体	0.5
a1	AA/AAm=30/70	20.0
a2	AA/AAm=15/85	20.0

30

【0052】

表中の略号は、下記のとおりである。

DME：ジメチルアミノエチルアクリレート・塩化メチル4級塩、

DMC：ジメチルアミノエチルメタクリレート・塩化メチル4級塩、

AAm：アクリルアミド、

AA：アクリル酸。

【0053】

（比較例13、比較例1～4）

含油洗浄廃水として、N社の食品製造工場において工場設備の洗浄を行った際に発生したイオン性成分を含む廃水を採取して用いた。含油洗浄廃水の性状は、pH=4.8、SS=76mg/L、濁度=232NTU、TOC=458mg/L、n-ヘキサン抽出物=106mg/Lであった。

【0054】

500mLビーカーに含油洗浄廃水の500mLを採取した。表1、2に記載のカチオン系高分子凝集剤を表3に示す条件で添加した。カチオン系高分子凝集剤は、水に溶かして、0.1～0.3質量%の水溶液にして用いた。ジャーテスターを用い、攪拌速度：180rpm、攪拌時間：30秒間で攪拌混合した。

50

【 0 0 5 5 】

表 2 に記載のアニオン系高分子凝集剤を表 3 に示す条件で添加した。アニオン系高分子凝集剤は、水に溶かして、0.1 質量%の水溶液にして用いた。ジャーテスターを用い、攪拌速度：180rpm、攪拌時間：60秒間で攪拌混合し、凝集フロックを形成させた後、凝集フロックを分離した。凝集フロックの径、処理水の濁度を測定し、処理水のSSを評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

(比較例 5、6)

比較例 1 3 における含油洗浄廃水に無機凝集剤であるポリ塩化アルミニウム(以下、PACと記す。)を表 3 に示す濃度となるように添加し、150rpmの回転数で1分間攪拌、混合した。1Nの水酸化ナトリウム水溶液を用いて、廃水のpHをpH7.0に調整した。カチオン系高分子凝集剤を添加せずに、アニオン系高分子凝集剤を添加した以外は、比較例 1 3 と同様にして凝集フロックを形成させた後、凝集フロックを分離した。結果を表 3 に示す。なお、無機凝集剤は水で10倍に希釈して用いた。

【 0 0 5 7 】

【表 3】

含油洗浄廃水性状 pH=4.8、SS=76ppm、濁度=232NTU TOC=458mg/L、n-ヘキサン抽出物=106mg/L								
実施例 または 比較例	PAC	カチオン系 高分子凝集剤		アニオン系 高分子凝集剤		凝集 フロック 径 (mm)	処理水 SS 評価	処理水 濁度 (NTU)
	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)			
比較例13	—	A	10	a1	3	3	A	12
比較例1		B1	10	a1	3	1.5	B	42
比較例2		B2	10	a1	3	1.5	B	40
比較例3		B3	10	a1	3	1	B	68
比較例4		B4	10	a1	3	1	B	74
比較例5	750	—	—	a1	3	1	C	85
比較例6	1750	—	—	a1	3	2.5	B	29

【 0 0 5 8 】

比較例 1 3 に示すように、特定のアミジン系ポリマーからなるカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した場合、良好な凝集フロックが形成され、良好な水質の処理水が得られた。

比較例 1 ~ 4 は、アミジン系ポリマー以外のカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した例であり、凝集フロックが小さく、油分や油分以外のSSの除去効果が劣った。

比較例 5、6 は、PACとアニオン系高分子凝集剤とを併用した例である。PACの添加量が1750ppmの比較例 6 では、比較例 1 3 と同程度の径の凝集フロックが形成し、凝集性は問題ないが、油分や油分以外のSSの除去効果が劣った。PACの添加量が750ppmの比較例 5 では、PAC添加量不足のため、凝集フロックの径が小さく、処理水の水質が悪化した。また、比較例 5、6 のどちらもPACを併用したため、比較例 1 3 に比べて汚泥の発生量が多かった。

【 0 0 5 9 】

(実施例 2 ~ 4、比較例 7、8)

N社の食品製造工場の廃水処理施設における生物処理の曝気槽から発生した余剰汚泥を、比較例 1 3 における含油洗浄廃水に添加し、混合して、SS濃度を表 4 に示す濃度に調整した。比較例 1 3 または比較例 2 と同様にして凝集フロックを形成させた後、凝集フロックを分離した。結果を表 4 に示す。なお、余剰汚泥のSS濃度は、15700mg/Lである。

【 0 0 6 0 】

【表 4】

調整含油洗浄廃水 (調整前の含油廃水性状 濁度=232NTU、TOC=458mg/L)								
実施例 または 比較例	含油 廃水	カチオン系 高分子凝集剤		アニオン系 高分子凝集剤		凝集 フロック 径 (mm)	処理水 SS 評価	処理水 濁度 (NTU)
	SS 濃度 (mg/L)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)			
実施例2	420	A	10	a1	3	15	A	7
実施例3	330	A	10	a1	3	10	A	6
実施例4	250	A	10	a1	3	6	A	12
比較例7	420	B2	10	a1	3	6	B	37
比較例8	700	B2	10	a1	3	12	A	9

10

【 0 0 6 1 】

実施例 2 ~ 4 に示すように、SS 濃度を 200 ~ 500 mg/L の範囲内に調整した含油洗浄廃水に対して、特定のアミジン系ポリマーからなるカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した場合、良好な凝集フロックが形成され、良好な水質の処理水が得られ、油分や油分以外の SS の除去効果が非常に良好であった。

20

比較例 7 は、SS 濃度を調整した含油洗浄廃水に対して、アミジン系ポリマー以外のカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した例であり、SS 濃度を調整したことによって、凝集フロックは大きくなり、凝集性は改善されたが、油分や油分以外の SS の除去での改善は見られず、処理水の水質が悪化した。

比較例 8 は、SS 濃度を 500 mg/L を超える範囲に調整した含油洗浄廃水に対して、アミジン系ポリマー以外のカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した例であり、SS 濃度を調整したことによって、凝集フロックは大きくなり、凝集性は改善され、実施例 2 と同程度の良好な水質の処理水が得られた。

【 0 0 6 2 】

(実施例 5、比較例 9)

30

含油洗浄廃水として、S 社の食品製造工場において工場設備の洗浄を行った際に発生したイオン性成分を含む廃水を採取して用いた。含油洗浄廃水の性状は、pH = 11.0、SS = 380 mg/L、濁度 = 390 NTU、TOC = 720 mg/L、n-ヘキサン抽出物 = 275 mg/L であった。

【 0 0 6 3 】

含油洗浄廃水の種類と、高分子凝集剤の添加量条件を表 5 に示す条件に変えた以外は、比較例 1_3 と同様にして凝集フロックを形成させた後、凝集フロックを分離した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 5】

40

含油洗浄廃水性状 pH=11.0、SS=380ppm、濁度=390NTU TOC=720mg/L、n-ヘキサン抽出物=275mg/L							
実施例 または 比較例	カチオン系 高分子凝集剤		アニオン系 高分子凝集剤		凝集 フロック 径 (mm)	処理水 SS 評価	処理水 濁度 (NTU)
	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)			
実施例5	A	30	a1	2	3	A	18
比較例9	B1	30	a2	2	1	D	112

50

【 0 0 6 5 】

実施例 5 に示すように、特定のアミジン系ポリマーからなるカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した場合、良好な凝集フロックが形成され、良好な水質の処理水が得られた

比較例 9 は、アミジン系ポリマー以外のカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した例であり、凝集フロックが小さく、油分や油分以外の S S の除去効果が劣った。

【 0 0 6 6 】

(実施例 6 、 比較例 1 0)

含油洗浄廃水として、T社のクリーニング工場において工場設備の洗浄を行った際に発生したイオン性成分を含む廃水を採取して用いた。含油洗浄廃水の性状は、pH = 7.5、SS = 350 mg/L、濁度 = 424 NTU、TOC = 760 mg/L、n-ヘキサン抽出物 = 382 mg/Lであった。

【 0 0 6 7 】

含油洗浄廃水の種類と、高分子凝集剤の添加量条件を表 6 に示す条件に変えた以外は、比較例 1 3と同様にして凝集フロックを形成させた後、凝集フロックを分離した。結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 8 】

(比較例 1 1 、 1 2)

含油洗浄廃水の種類と、無機凝集剤である P A C および高分子凝集剤の添加量条件を表 6 に示す条件に変えた以外は、比較例 5 と同様にして凝集フロックを形成させた後、凝集フロックを分離した。結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 9 】

【表 6】

含油洗浄廃水性状 pH=7.5、SS=350ppm、濁度=424NTU TOC=760mg/L、n-ヘキサン抽出物=382mg/L								
実施例 または 比較例	PAC	カチオン系 高分子凝集剤		アニオン系 高分子凝集剤		凝集 フロック 径 (mm)	処理水 SS 評価	処理水 濁度 (NTU)
	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)	種類	添加量 (ppm)			
実施例6	—	A	20	a2	4	4	A	3
比較例10		B1	20	a2	4	3	B	56
比較例11	1500	—	—	a2	4	1	D	156
比較例12	2500	—	—	a2	4	3	B	29

【 0 0 7 0 】

実施例 6 に示すように、特定のアミジン系ポリマーからなるカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した場合、良好な凝集フロックが形成され、良好な水質の処理水が得られた。

比較例 1 0 は、アミジン系ポリマー以外のカチオン系高分子凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とを併用した例であり、凝集フロックが小さく、油分や油分以外の S S の除去効果が劣った。

比較例 1 1 、 1 2 は、P A C とアニオン系高分子凝集剤とを併用した例である。P A C の添加量が 2 5 0 0 p p m の比較例 1 2 では、実施例 6 と同程度の径の凝集フロックが形成し、凝集性は問題ないが、油分や油分以外の S S の除去効果が劣った。P A C の添加量が 1 5 0 0 p p m の比較例 1 1 では、P A C 添加量不足のため、凝集フロックの径が小さく、処理水の水質は悪化した。また、比較例 1 1 、 1 2 のどちらも P A C を併用したため、実施例 6 に比べて汚泥の発生量が多かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 1 】

本発明の含油洗浄廃水の凝集処理方法は、各種工場において発生した含油洗浄廃水の凝集処理方法として有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 後藤 久典
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社ポリマー開発センター内
- (72)発明者 小林 孝行
神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社ポリマー開発センター内
- (72)発明者 長嶺 温
東京都港区芝一丁目6番10号 芝S I Aビル ダイヤニトリックス株式会社内

審査官 金 公彦

- (56)参考文献 特開2012-005993(JP,A)
特開平09-206722(JP,A)
特開2006-263572(JP,A)
特開2000-176499(JP,A)
特開昭60-034792(JP,A)
特開2007-000810(JP,A)
特開2005-246142(JP,A)
特開2009-195775(JP,A)
特開昭48-088079(JP,A)
特開平08-141315(JP,A)
特開2003-093803(JP,A)
特開2003-225510(JP,A)
特開2006-175427(JP,A)
特開2014-159993(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 21/01
C02F 1/52 - 1/56
C02F 11/00 - 11/20
C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
C08F 301/00