電気泳動塗装廃水の浮上現象について†

今井雄一*・先生貞三**・野村滋男**・小沢千尋**

Studies on Floating Behavior of Waste Water in Electrophoretic Coating

The Treatment of Waste Water in Electrophoretic Coating (Part 2)

Yuichi IMAI*, Teizo SENJO**, Shigeo NOMURA**, and Chihiro OZAWA**

In the previous paper, there were reported the studies on separation of flocks resulting from the coagulation of polyvalent metallic ions with cationic polymer coagulants and it was made clear that the flotation method was more effective than the sedimentation method.

In this paper, there are reported the results of continuous running test in the pilot and practical plants designed on the basis of the authors' fundamental studies.

1. ま え が き

前報[†]で、電気泳動塗装廃水の凝集処理により生じるフロックと清澄水の分離には、浮上処理法が適していることを、ピーカーテストにより確認した結果を報告した。

本報ではモデルプラントを用いて表面負荷、汚泥生成量、必要薬品量及びそれら相互の関連性等を追求し最適設計基準確認のための中間工業試験結果、またその結果に基づき設計した実装置の連続運転結果の概要を報告する。

2. 実 験 方 法

本実験は第1図に示すモデルプラントを、実際の自動車プライマー塗装工程からの水洗排水出現場に持込んで行なったものである。なお、この工場で使用している水溶性塗料は前報の第1表に示したAメーカーのものである。

第1図に示した処理実験のフローは、廃水ピットからポンプ①により凝結槽⑤に廃水を導入し、ポンプ①に連動したポンプ②および③により一定量の硫酸アルミニウムと石灰を注入すると同時に空気カクハンすることにより、塗料成分の凝結と pH 調整を行なう。この凝結により不溶化析出した水溶性塗料成分が懸濁する廃水を、アンダーフローにより次ぎの凝集槽⑥に導く。

凝集槽ではポンプ④に連動したポンプ⑥によりポリカチオン凝集助剤を加えて、同時に空気カクハンすること

第1図 モデルプラント概略

によりフロックの凝集と、フロックへの未析出塗料成分の吸着および気泡の付着を計り、固液分離速度を早めてから浮上槽⑨にオーバーフローで移送する。

浮上槽ではフロックは上部に浮上し、清澄水は下部より処理水として取り出す。なお供給液量の増減はパイパスにより調整し、薬液注入量はVノッチを備えた調整箱により制御した。

3. 実 験 結 果

3-1 表面負荷と処理水の水質

供給液量の変化による処理水質の変動を第1表に示した。この際の通気量は凝結槽、凝集槽とも 100l/min/m³ であり、液の槽内滞留時間は給水量 4 m³/h の時、凝結槽 9 min, 凝集槽 6 min となる。供給薬液は硫酸アルミニウムを5%溶液、石灰を2%乳液、高分子凝集剤を0.2%溶液に調整して用いた。第1表の実験の場

† 電気泳動塗装廃水の処理法に関する研究(第二報)

* 神奈川県工業試験所(横浜市金沢区富岡町)

Ind, Res, Inst, Kanagawa Pref.

** 富工业化工業株式会社(東京都品川区東五反田)

Fuji Kasui Ind, Co., Ltd.

第1表 モデルプラント運転結果

蒸発残渣 (ppm)	原 水		薬品添加量		処 理 水		
	C.O.D. (ppm)	処理流量 (ml/Hr)	Al ₂ (SO ₄) ₃ (ppm)	高分子凝 集剤 (ppm)	pH	懸濁物質 (ppm)	C.O.D. (ppm)
1140	317	3.0	240	19.2	6.7	9	127.0
425	198	4.3	188	6.0	6.6	20	81.4
440	208	4.6	165	3.6	6.4	18	80.4
190	69.4	5.4	160	6.6	6.6	3	30.2
101	49.6	4.3	194	8.3	7.1	11	21.2
238	94.6	1.7	500	22.0	6.6	5	28.8
467	217	7.7	221	8.9	6.6	28	78.3
436	188	9.3	184	7.4	6.3	46	66.0
570	298	10.8	157	6.3	6.9	108	103.0
502	250	12.9	132	5.3	6.8	183	87.0

(注) pH 値は Ca(OH)₂ で調整した。

第2図

合、廃水中の塗料濃度が 101 ppm~1140 ppm の広い範囲で変動したので、薬品添加量や C.O.D. のような化学的变化を伴う因子は追求できなかったが、物理的变化、すなわち供給流量による処理水の懸濁物の増減は明確に現われた。この関係を第2図に示す。

3-2 生成汚泥の性状

浮上汚泥の生成量および生成汚泥の性状などを確認するため供給流量 3m³/h、平均塗料濃度 44ppm の廃水排出条件に対して、硫酸アルミニウム 150ppm、石灰 72ppm、高分子凝集助剤 3.7 ppm を添加して 1 h にわたって処理試験を行なった。ただしこのモデルプラントには浮上汚泥かき取り装置が付いていないので、汚泥のかき取りに関しては回分操作で行なった。

浮上汚泥は 1 h の処理で、浮上層入口付近で水上 25

mm、水中 50mm、出口付近で 水上 25mm、水中 30mm の層を形成した。

実際の連続処理装置を計画する場合にはスキマーなどにより汚泥のかき取りを連続的に行なえるようにする必要があり、スキマーの設計条件を求めるための実験としてスチール板上の汚泥の滑り角、スキマーの許容最大移動速度を測定した。その結果、滑り角はスチール板上で 20°であった。スキマーの移動速度に関しては、水切り板上を移送する汚泥層の形状を破壊しない程度であれば水を下方に汚泥を上方に分離できることが確認された。この速度はできるだけ早い方がスキマーの汚泥処理能力は効率が良くなるわけで、20°の傾

斜スチール板上ではその許容最大移動速度は 1 cm/s であった。

なお浮上汚泥の性状は第2表に示す。

第2表 浮上汚泥の性状

生成量 SV (%)	1.3
固形分量	7.8 ~ 13 %
見掛け密度	0.55 ~ 0.67
スチール板滑角	20°

(測定条件)	測定 2 h
供給流量 5 ml/h,	平均塗料濃度 0.044%, Al ₂ (SO ₄) ₃ 添加量 150 ppm,
石灰 72 ppm,	高分子凝集剤 3.7 ppm.

3-3 補足実験

廃水中の水溶性樹脂の不溶化析出に必要な硫酸アルミニウム量を知るため、ビーカーテストにより硫酸アルミニウムの添加量による廃水の pH 値の変動を追跡した。この添加量による pH の変動状態を第3図に示す。図の pH 変動線に示されるように、硫酸アルミニウム 40ppm 添加で変曲点を得た。そこで水溶性樹脂の不溶化析出に必要な最少薬品量を 40ppm と定め、硫酸アルミニウム 40 ppm 添加した場合の反応時間による処理効率の変化を光電比色計による処理水の透過率測定により求めた。反応時間による透過率の上昇傾向を第4図に示す。この結果図からも理解されるように、透過率は始めの 1 min で急激に上昇し、それ以後は処理水は徐々に透明となり

第3図 pH 値変動曲線

第4図 反応時間と透過率

10 min 後に透過率は 100% に達した。

3-4 実装置での運転結果

上述のモデルプラントによる実験結果に基づき、同じ廃水に対する実処理装置として、処理液量 $20 \text{ m}^3/\text{h}$ 、表面負荷 $4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ 、モデルプラントの第1図⑨に相当する浮上槽に移動速度 36 m/h のスキマーを有する装置を設計した。この装置の運転データを第3表に示す。なおこのデータにはポンプの揚水量の制限により、供給液量と処理水中の懸濁物量の関係を加えることはできなかったが、第2図に示す結果から推定できる濃度と同程度の懸濁物質濃度の値を得た。

4. 考 察

実験に用いた廃水は、自動車車体塗装工程から排出される洗浄水で、被塗対象物が大きいために塗料の持出し量が多く、第1表に示すように濃度変動が激しかった。

実装置による連続処理の場合、処理水中の懸濁物質濃度を 10ppm 程度に押さえるためには、第2図に示す結果によると表面負荷を、 $4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ にする必要がある。この値は前報で述べた回分実験のAメーカーの塗料の場

合のフロクの浮上速度測定値 $18 \text{ m/h} \sim 75 \text{ m/h}$ に比較して $1/4.5 \sim 1/19$ にしか相当しない。この原因としては、ピーカーテストの場合には同一の場で凝結、凝集、浮上の三行程が行なわれるため比較的大きさの均一なフロクが生成するのに対して、連続処理装置の場合には、凝集槽で生成、かつ、気泡を付着したフロクを次ぎの浮上槽に移送してから浮上行程にはいるため、フロクに付着した気泡の離脱が起りうること、さらには廃水の一部が凝集槽内での短絡により十分に凝集成長が行なわれないままに浮上槽に移動するので、フロクの粒径分布が広くなり、生成した微小フロクの浮上速度により装置の表面負荷が支配され、処理水中の懸濁物質濃度が律せられるものと推測される。

生成污泥中の固形分濃度について検討すると、モデルプラントから生成した污泥の $7.8 \sim 13\%$ に比較して実装置の場合 $5.8 \sim 10.3\%$ と濃縮性が若干劣るきらいがあるが、これは前者の場合污泥のかき取りに関しては回分操作で行なったため、污泥の浮上槽内滞留時間が1 h あり、実装置の場合の滞留時間 40min と比較して滞留時間が長いことによる点が大きいのと考えられる。

なお、ピーカーテストの場合の固形分濃度が $2.3 \sim 2.4\%$ という数値（前報参照）を示しているが、これはかき取り操作が伴わないため、気泡の逃げが少なく水分—固形分—気泡の三相からなる浮上污泥中の気泡部分が前述の二つの場合に較べて大きく、污泥全体に対する固形分の占める割合が小さくなっているため、上述のような測定値が得られたものと考えられる。

第3図のpH値変動曲線の変曲点は水溶性樹脂塗料を分子内に酸性基と塩基性基をあわせもつ両性電解質の性質を有するものと考えたと等電点とみなせる。本試料の場合、塗料成分の凝結に要する硫酸アルミニウムの最小量はこの変曲点を与える 40ppm と推定でき、さらに第4図に示した結果により 40ppm でも反応終了時にはイオン交換水と同程度の透過率の処理水が得られることが確認されたので、この数値は硫酸アルミニウムの最少必

第3表 実装置の運転データ

原 水			処 理 水		
pH	蒸発残渣 (ppm)	C.O.D. (ppm)	pH	懸濁物質 (ppm)	C.O.D. (ppm)
7.1	280	140	6.7	5	28.0
7.5	1100	575	6.8	7	335.0
7.3	590	290	6.5	7	88.8
7.2	450	182	6.5	12	64.0
7.4	700	350	6.7	4	96.0
薬品添加量					
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			150~220 ppm		
$\text{Ca}(\text{OH})_2$			70~100 ppm		
高分子凝集剤			3~6 ppm		
浮上污泥固形分			5.8~10.3%		

要量を表わしているという推定をうらづけているものと思われる。また今回の実験結果の塗料濃度 0.051% に対する硫酸アルミニウム添加量 40ppm は、前報の浮上速度から決定した硫酸アルミニウム最適添加範囲（前報第 6 図参照）と比較して小さい値を示すが、これは前報の最適添加範囲の決定は浮上速度を基準としたため、廃水中の汚濁成分の凝結に必要な硫酸アルミニウムの添加量だけでは生成フロックが少なく、そのためフロック同志の接触回数が減少し、フロックの成長が促進されず浮上速度が必然的に遅くなるので、フロックの増加及びそれに伴う粗大化により浮上速度を上昇させるための硫酸アルミニウムの添加量が含まれていることに基因するものと考えられる。

5. む す び

以上の実験結果より、次のことが確認された。

- (1) 今回の実験によれば、自動車々体塗装工程の洗浄水は塗料成分 0.01~0.114% の濃度変動をもち、この濃度範囲であれば浮上槽の表面負荷は $4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ とす

ることができる。

- (2) 浮上槽の表面負荷を $4 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$ に押さえれば、実装置による連続処理の場合でも、処理水中の懸濁浮遊物質は 10ppm 程度になる。
- (3) 浮上汚泥の生成量は、塗料濃度 0.044% のときで廃水量の 1.3% である。
- (4) 浮上汚泥の滑り角は、スチール板上で 20° である。
- (5) 上記の場合のスキマーの許容最大移動速度は 1 cm/s である。
- (6) 浮上汚泥固形分濃度は傾斜 20° の水切り板により、5.8~10.3% の高濃度となる。
- (7) 硫酸アルミニウムの最小必要量は、pH 値の変動を追跡することにより決定できる。本試験の場合、廃水濃度 0.051% で 40ppm であった。
- (8) 上記の硫酸アルミニウムの添加量の場合 5 l-air/min /1 のカクハン条件で反応は 10min 後に終了する。
(1968—8—3受理)
(昭和43年5月本協会第37回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 今井, 小沢, 先生, 野村, 本誌 18, 441, (1967)

【 金 属 表 面 技 術 講 座 9 】

石 橋 知 著

『無 電 解 メ ッ キ』

金属表面技術協会編

A4, 171ページ (1200円) 朝倉書店 (1968)

無電解メッキあるいは化学メッキとよばれる方法は、古くからあったが、その用途はきわめて限られたものであった。しかしながら、第二次大戦後アメリカで無電解ニッケルメッキ法が工業化され、その特色ある性能のため工業用メッキ法として重要な地位を確立した。また最近では、プリント回路またはABS樹脂をはじめとする合成樹脂へのメッキに対して無電解メッキの用途が開け、その結果無電解ニッケルのほかに長い間実用性がないといわれてきた無電解銅メッキが改良されて、今日のような量産用プロセスとして確立されるに至った。このほか、一連のエレクトロニクス工業における記憶素子を目的として、コバルトおよびその合金の無電解メッキの研究がさかんに行なわれている。

このように、無電解メッキの用途が大幅に広がり、その重要性がますます認識されつつあるとき、当協会より金属表面技術講座の一巻として『無電解メッキ』が刊行されたことはまことにタイムリーな企画といえよう。

改めて紹介するまでもなく、著者は無電解メッキ、とくにニッケル、コバルトの無電解メッキの研究を長年にわたり続けてこられ、このテーマについては文字どおりわが国における第一人者である。本書の内容は5章からなり、第1章では基礎編として無電解メッキの反応機構をはじめ浴成分としての還元剤や錯化剤、安定剤などについて説明している。

各論（第3章）では、ニッケル、コバルトおよびその合金の無電解メッキについて著者自身の研究成果と経験に基づいた詳細な記述が行なわれているほか、金、銀、銅その他の金属系まで包含している。引用文献の豊富なこと特徴といえよう。

いずれにしても、無電解メッキに関する単行本としては、おそらく内外を通じて唯一のものであり、この一冊によって無電解メッキの全容を知ることが可能である。各研究機関、工場の実験室などでは是非備えておくべき書物であろう。
(斉藤 圃)