機械工場における廃水処理システム

Waste Water Treatment System of Machine Works

Matters to be borne in mind when planning machine shops, such as effluent conditions disposal of waste water from foundries electro-plating shops etc. are discussed, by taking up an automobile plant by way of example.

Improvements required of production equipment and development of disposal process for waste water are also described.

小池彬之* *Yoshiyuki Koike*

中島一郎* *Kazuo Nakajima*

山寺利夫* *Toshio Yamadera*

1 緒 言

一般的には機械工場は非用水形である。しかし公害の面から見れば、まず水質汚濁の点では機械加工の油、めっきのシアン・重金属、塗装の水溶性塗料、大気汚染の点ではボイラのばい煙、騒音の点ではコンプレッサの騒音など問題となるべきものは数多い。

一口に機械工場といってもその範囲は広くなかでも代表的な自動車工場は種々の工程を持ち、そこから排出される廃水は他の単一工程しか持たない専門工場にも共通なものがある。

また、日立プラント建設株式会社で納入した機械工場用廃水処理プラントとしても自動車工場向けのものが多い。そこで、この自動車工場廃水処理を例にとり、現在までのまとめも含めて現状の廃水処理システムおよび開発中のシステムなどについて述べる。

2 廃水の種類および処理

2.1 機械加工工程廃水

機械加工工程では、工作機械の潤滑油、作動油、グリース、工作油として水溶性・不溶性の切削油、加工部品洗浄用とし洗浄剤(脱脂液)、表面処理用としてさびどめ剤(被膜化成液)、高周波焼入液などのように多量の油、溶剤を使用する。したがって廃水中にも油分が多量に混入する。

使用する油の量は加工部品の内容によって異なるが、一般には工作機械油、工作油、洗浄剤の順である。工作機械油、工作油(不溶解性のもの)の廃油は処分業者が引き取るか、工場内で焼却している例が多い。

常時廃水としては、洗浄水廃水、コンプレッサドレン廃水、冷却水、床洗浄廃水などがある。更新時廃水としては、脱脂液、被膜化成液、工作油の水溶性切削油などがある。

機械加工工程の自動化に伴い工作油の給油方式も集中給油方式をとるようになってきた。同時に工作油のほうも、耐摩耗性、冷却性など切削性能も向上している。しかし、廃油処理の点ではますますむずかしくなっている。

2.1.1 水 質

廃水中の油分は遊離状のものもあり、乳化状のものもある。水溶性切削油は多量の界面活性剤を含み、安定な乳化状となっている。したがって泡(あわ)立ちや、長時間放置したときけん気性発酵し、悪臭の原因となる。

表1に示すとおり油分と同時にBOD(生物化学的酸素要

表1 機械加工工程廃水水質の一例 水溶性切削油(A工場更新時廃水)の場合、浮遊物は検出されない。

Table.1 Example of Waste Water from Machine Shop

水 質	単 位	A 工 場		B 工 場	
		常時廃水	更新時廃水	常時廃水	更新時廃水
pH	—	7~9	9~10	3~10	9~12
浮遊物	ppm	120	—	200	400
蒸発残留物	ppm	—	104,000	—	—
BOD	ppm	130	48,000	240	50,000
COD	ppm	50	15,000	120	35,000
油 分	ppm	120	25,000	250	41,000

求量)、COD(化学的酸素要求量)も高い。油分を除去すればCODも当然低くなるが、更新時廃水においては相当高濃度で残存する。また、測定方式としてはN-ヘキサン可溶性物質であるので、単に油分のみ検出されるものではない。

2.1.2 処理方法

遊離状の油分は水との比重差を利用して分離する。

自然上昇を利用するほかに、気泡(きほう)を吹き込んで油分に付着させ見掛け比重を小さくして強制的に分離する方法もある。乳化状のものは前処理として乳化状態の分解を行なう必要がある。分解方法として一般的に行なわれているものは鉄塩、アルミナ塩などを投入し、イオン中和をさせ凝集する方法および硫酸、塩酸などの鉱酸、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどの塩を投入し油分を系外に分離する方法である。また、加熱法、充てん材で捕集する方法、電氣的に電荷を与える方法などもある。納入実績としては、常時廃水は凝集法により、更新時廃水は鉱酸と凝集法の組み合わせにより処理している例が多い。図1は某機械工場の常時廃水を硫酸バンドで処理するものとしての適正添加量を求めたものである。図2は更新時廃水を硫酸と硫酸バンドの組み合わせで処理するものとし、乳化状態を分解できる適性pH値を求めたものである。

2.1.3 設計・計画

処理装置としては、遊離状の油分を対象にしたものとして、

* 日立プラント建設株式会社

図1 凝集剤添加量と油分除去率の関係 添加量に限度があり、それ以上添加しても除去率は良くならない。

Fig.1 Relation between Amount of Coagulant Added and Rate of Oil Removal

図2 pH値と乳化状分解率の関係 凝集剤の添加量と同様に pH 値にも限度があり、それ以上下げても分解率は良くならない。

Fig.2 Relation between pH Value and Rate of Emulsification

図3 機械加工工程廃水の処理フローシート 本装置は常時廃水はHCl, PACで、更新時廃水はFeSO₄で乳化状の分解を行なっている。

Fig.3 Treatment Flow Diagram for Waste Water from Machine Shop

傾斜板方式および吸着剤による吸着方式があり、乳化状態の分解を考慮したものとして凝集浮上法および凝集沈殿法がある。いずれも長所、短所があり採用にあたっては廃水の水質により十分に検討しなければならない。また、そのほかに処理水水質によっては、ろ過・活性炭吸着、活性汚泥(おでい)処理なども考慮しなければならない。

・実装置の設計にあたっての留意点を次に述べる。

- (1) 原廃水の量・質の変動が激しいので、原水そうには十分に余裕をとること。
- (2) 更新時廃水は、常時廃水とは別の原水そうに一時貯留して別途処理するか、または一定量を常時廃水に混入し処理すること。更新時廃水の単独処理はむずかしいものが多い。
- (3) 沈殿汚泥などに含有する油分は数パーセントの値になるので脱水機の選定には十分検討を要する。一般的にはフィルタプレス、プレコートフィルタが多く用いられている。

2.1.4 実装置

実装置の一例は図3および図4に示すとおりである。

2.2 鋳造・鍛造廃水

鋳造工程の廃水としては、作業環境用およびキュポラ用湿式集じん機廃水、キュポラ循環冷却水、中子用黒鉛廃水などがおもなものでほとんど常時流出しているものである。

鍛造工程の廃水としては、鍛造型の水・油冷却のオーバフ

図4 装置の外観 A社納入のもので、処理量は200m³/hである。

Fig.4 An External View of the Equipment

ロー水および洗浄廃水、熱処理の水・油冷却廃水、磁気探傷機廃水などがある。量は少なくオーバーフロー水が常時流出するのみでほかのものは更新時に流出する。

水質としては、浮遊物が非常に多く重い。したがって処理

表2 鑄造工程廃水水質の一例 A, B両工場とも鑄物工場単独でなく、機械工場の廃水の一部が流入し油分が多い。

Table.2 One Example of Waste Water from Foundry Shop

水質	単位	A 工場		B 工場	
		常時廃水	更新時廃水	常時廃水	更新時廃水
pH	—	10~11	9~10	9~10	11
浮遊物	ppm	300	15,000	180	23,600
BOD	ppm	120	250	100	500
COD	ppm	250	600	120	400
油分	ppm	230	650	130	780
蒸発残留物	ppm	1,600	14,000	—	—

場までの排水路とかピット内に沈殿したものの除去がやっかいである。また、表2に示すとおり油分も相当含まれている。中子用黒鉛廃水では黒鉛がCODとして検出され、また、中子接着剤として樹脂を使用しているときには、樹脂溶剤がCODとして検出される。油分はほとんど遊離状であるが、熱処理などで使用されたものは乳化状になる場合もある。

2.2.1 設計・計画

処理方法は凝集沈殿法が一般的であり、浮遊物は非常に沈降性が良い。ただし、樹脂溶剤のCODは凝集沈殿法では除去されず、活性炭吸着などの処理を考慮しなければならない。油分の除去に関しては機械加工廃水と同様な設備が必要である。実装置設計上の留意点を次に述べる。

- (1) 原水そうの底部に堆積(たいせき)する浮遊物の除去を考慮し、リンクベルト式の汚泥かきよせ機などを設置すること。
- (2) 原廃水配管、汚泥引抜管の径は浮遊物の沈降により閉そくなどが起こらないよう決めること。

2.2.2 実装置

実装置のフローシートの一例は図5に示すとおりである。

2.3 塗装廃水

塗装工程は機械工場の中で多量の水を使用する代表的な工程である。

常時廃水としては、前処理工程の脱脂水洗面、化成水洗面、下塗り工程で電着塗装の電着水洗面、水研水洗面、上塗り工程でスプレイ塗装のブース循環水の引抜き廃水および最終洗車廃水などがある。

更新時廃水としては、脱脂液、化成液、清掃時に排出される電着そう廃水、ブースピット廃水などがある。

塗料は顔料に樹脂固形分を加え、樹脂溶剤で希釈し使用さ

れる。顔料中には、亜鉛、鉛、鉄、アルミニウム、クロムなどの重金属が含まれ、また、樹脂固形分には多種類の油脂、有機合成物が含まれている。樹脂溶剤としてはベンジン、ガソリン、アルコール類、酢酸などが使用される。

電着塗装に使用される水溶性塗料は水溶性樹脂を乳化状にしたものである。脱脂液としてはアルカリ・酸ともに使用されているが、現在はアルカリ樹脂のほうが多い。皮膜化成液はリン酸亜鉛系、マンガン系、クロム系のものが多い。生産設備の一環として水溶性塗料の回収に逆浸透膜を使用したフィルタが設置され、高回収率を示しているものもある。

2.3.1 水質

脱脂液は、アルカリ(カセイソーダなど)、酸(塩酸)を単独で使用する場合と溶剤などを添加して使用する場合がある。油と反応し不溶性の塩をつくって除去するか、溶剤の中に油分を乳化させるかである。したがって脱脂液、脱脂水洗面は油分と乳化状の溶剤が含まれる。

化成液は、リン酸亜鉛系のものが多く使用されている。したがって亜鉛は相当高濃度で検出される。

電着塗装水洗面は、顔料成分の各種重金属が検出される。また、表3に示すように乳化状になっている水溶性の樹脂および樹脂溶剤のためにBOD(または、COD)が高濃度で検出される。

水研水洗面は、サンドペーパーの粒子および焼付塗料かすが浮遊物として検出される。

ブース循環水の引抜き廃水は、上塗り塗料が水溶性でないため、水溶性塗料ほどBOD(または、COD)は高くない。スプレイ塗装時の塗料かすが浮遊物として検出される。

その他廃水として、すのこなどに付着している塗料かすをアルカリ洗浄するときに出る洗浄液および水洗面がある。これらの廃水は浮遊物も多く、またBOD(または、COD)も高い。

表3 塗装工程廃水水質の一例 電着塗装廃水のBOD(または、COD)は、200~300ppm程度である。

Table.3 One Example of Waste Water from Painting Shop

水質	単位	A 工場		B 工場	
		前処理廃水	電着廃水	前処理廃水	電着廃水
pH	—	7~10	6~8	7~11	7~8
浮遊物	ppm	50	80	90	90
BOD	ppm	15	200	35	250
COD	ppm	15	250	40	200
油分	ppm	80	40	100	20

図5 鑄造工程廃水の処理フローシート 本装置には油分(乳化状)が含まれるので、単なる凝集沈殿でなくH₂SO₄、PACでの乳化状の分解も行なっている。

Fig.5 Treatment Flow Diagram for Waste Water from Foundry Shop

2.3.2 処理方法

更新時の脱脂液は、硫酸、塩酸などでpHを下げ、乳化状を分解し、不溶性の塩または遊離状の油分とし、硫酸バンドを加えpH調整後加圧浮上または凝集沈殿法で処理する。常時廃水は硫酸バンド単独で加圧浮上または凝集沈殿法で処理する。化成液はpHを下げ乳化状としたものを分解し、消石灰などでpHを上げてアルカリ側にし、亜鉛などを水酸化物として凝集沈殿除去し、処理水は中和後放流される。常時水洗水も同様な処理が行なわれる。

電着塗装水洗水は、加圧浮上法などで浮遊物を除去した後、BOD（または、COD）を除去するために他の生活廃水などと合併し、活性汚泥処理が行なわれる。

水研廃水、ブース循環引抜廃水は、浮遊物の除去のため凝集沈殿が行なわれる。ただし、ブース循環水のBOD（または、COD）が高い場合は電着塗装水洗水と同様な活性汚泥処理を行なう必要がある。図5および図6は某機械工場の電着塗装水洗水、ブース廃水、生活排水の混合廃水の活性汚泥法による処理実験結果である。容積負荷 $3 \text{ kg} \cdot \text{BOD}/\text{m}^3 \cdot \text{D}$ まで上げても90%程度の除去率を示している。栄養源としてはP(リン)を添加している。N(窒素)源は生活排水より供給されている。

図8 塗装工程廃水の処理フローシート 活性汚泥法の一般的なものを採用し、前処理として浮上そうを設け、浮遊物を除去している。

Fig.8 Treatment Flow Diagram for Waste Water from Painting Shop

図6 BOD負荷と除去率との関係 相当高負荷でも除去率は良い。

Fig.6 Relation between BOD and Rate of Removal

図7 処理水のBODとCODの相関関係 この場合、CODはBODの約1.8倍である。

Fig.7 Mutual Relation between BOD and COD of the Treated Water

図9 装置の外観 N社納入のもので、処理量は250m³/hである。

Fig.9 An External View of the Equipment

2.3.3 設計・計画

廃水の水質より塗装工程廃水の処理は、二系統にすべきである。脱脂、化成、水研などの廃水は凝集沈殿または加圧浮上法で処理される。他方、電着塗装水洗水、ブース循環水は加圧浮上法で浮遊物除去後活性汚泥法にて処理される。

実装置設計上の留意点について次に述べる。

- (1) 活性汚泥処理には他の生活廃水との合併処理を考慮すること。負荷は $0.6 \sim 1.0 \text{ kg} \cdot \text{BOD}/\text{m}^3 \cdot \text{D}$ 程度とすること。
- (2) 生成したフロックは非常に軽いので沈殿池の水面積負荷に対しては十分余裕をとること。
- (3) 電着塗装水洗水の浮遊物を十分除去し、活性汚泥にかけること。

2.3.4 実装置

実装置の一例は図8および図9に示すとおりである。

2.4 めっき廃水

めっき工程より常時流出する廃水は、各工程の水洗時のオーバーフロー水である。脱脂・脱銹(だっしゅう)工程の油・酸・アルカリ、めっき工程のうちでは、銅・亜鉛めっき時のシアニ化銅・亜鉛、ニッケルめっき時の硫酸および塩化ニッケル、クロムめっき時の無水クロム酸および重クロム酸ソーダ、カドミウムめっき時の酸化カドミウム、亜鉛めっき時の硫酸亜

図10 pH値と残留重金属の関係 両性水酸化物は、あるpH値を越えると両溶解する。

Fig. 10 Relation between pH Value and Residual Heavy Metals

図11 めっき工程廃水の処理フローシート めっき廃水の一般的処理方法を採用した。また、脱水機にはフィルタプレスを使用した。

Fig. 11 Treatment Flow Diagram for Waste Water from Electro-plating Shop

鉛などがオーバーフロー水に含まれる。

更新時に出る廃液としては、脱脂液・脱銹液、シアン化亜鉛・銅めっき時の青化ソーダ溶液などである。

これらの廃水中には非常に有害物質が多い。現在、特に問題となっているものは錯シアン分解である。遊離シアンはアルカリ塩素法で分解できるが錯シアンは分解できない。これには硫酸鉄で錯シアン鉄をつくり、ろ過する方法がとられている。また、重金属の処理においても、水酸化物をつくり沈殿させるときのpH計が完全なものでない。電極に浮遊物が付着し誤動作を起こしやすい。これの防止策として目下、超音波洗浄器その他を開発中である。

生産設備面ではめっき液そのものの改良が進んでいる。銅めっきの場合、シアン化銅を使用せずピロリン酸銅、硫酸銅を使用するとか、亜鉛めっきの場合、硫酸亜鉛、塩化亜鉛を使用するとか、いろいろ考慮され始めており、一部は実際に使用されているようである。

2.4.1 水質

更新時廃液の酸・アルカリ脱脂(脱銹)液は油分、鉄分が高濃度で検出される。また、シアン化合物めっきの場合の青化ソーダ液も相当高濃度である。

表4 めっき工程廃水水質の一例 本廃水は比較的水路が良く分離されて、他の金属の含有が少ない。

Table. 4 One Example of Waste Water from Electro-plating Shop

水質	単位	クロムめっき		シアンめっき		酸・アルカリ	
		常時	濃厚	常時	濃厚	常時	濃厚
pH	—	4	2	—	—	2	1以下
CN	ppm	—	—	20	35,000	—	—
Cr	ppm	14	14,000	—	—	—	—
Cu	ppm	—	—	15	5,000	120	14
Zn	ppm	—	—	8	82	30	3,800
Fe	ppm	14	—	—	—	36	2,900
油分	ppm	—	—	—	—	60	3,400

常時廃水は各めっき浴より製品に付着し持ち出されためっき液の水洗水である。めっき液は高価なものであり、したがって持ち出す量を少なくする方向にあるので、水洗水としての濃度は薄いものである。

2.4.2 処理方法

現在の重金属の処理方法としては水酸化物、炭酸化物、硫化物などにして凝集沈殿、ろ過する方法が一般的である。また、シアンはアルカリ塩素法、クロム酸は亜硫酸ソーダ法が一般的である。錯シアンには硫酸第一鉄などを加えpH調整後、精密ろ過を行なっている。

最近、イオン交換を利用したクローズシステムが開発されつつある。これは、ろ過、活性炭吸着、陽イオン交換塔、陰イオン交換塔の組み合わせで、水は純水として再使用され、クロムはクロム酸として再利用される。再生時に排出される各種重金属の塩化物は水酸化物とし噴霧乾燥などにて処理される。

めっき工程廃水は排水路が不完全で、いろいろな廃水が混合され処理をむずかしくしている例が多い。図10は某機械工場廃水で調べたpH値と残留重金属の関係を示すものである。

2.4.3 実装置

実装置のフローシートの一例は図11に示すとおりである。

3 結 言

機械工場では、数多くの油、薬品、溶剤などが使用されており、それらの品質も年々変化し、このため廃水は多種多様なものとなっている。一方、水質規制値も年々きびしくなり、処理技術が経済的な面で追従できないものもあるのが現況である。また、近時の傾向として従来までの一次処理(浮遊物の除去)、二次処理(BOD除去)に加え三次処理・再生処理を考慮するようになってきている。これは将来の水質規制の動向を考えればBOD(または、COD) 5 ppm以下、N-ヘキサン 1 ppm以下も予想される。したがって、三次処理をもう一步進めれば、再利用も可能であることが背景に存在する。

三次処理・再生処理にはわれわれも積極的に取り組み、砂ろ過、活性炭吸着、逆浸透、イオン交換など種々の組み合わせで研究開発を進めている。