

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-167455
(P2004-167455A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.⁷

C02F 1/52
C02F 1/56

F I

C02F 1/52 Z A B G
C02F 1/56 G

テーマコード (参考)

4 D O 1 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2002-339263 (P2002-339263)

(22) 出願日

平成14年11月22日 (2002.11.22)

(71) 出願人

000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(74) 代理人

100062144

弁理士 青山 稜

(74) 代理人

100086405

弁理士 河宮 治

(74) 代理人

100088801

弁理士 山本 宗雄

(72) 発明者

岸本 哲郎

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日

本ペイント株式会社内

(72) 発明者

辻本 邦男

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日

本ペイント株式会社内

最終頁に続く

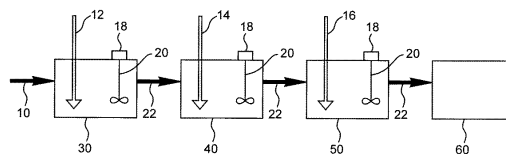
(54) 【発明の名称】 カチオン性樹脂組成物を含む排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】カチオン性樹脂組成物を含む排水を効率的に凝集分離する処理方法を提供すること。

【解決手段】カチオン性樹脂組成物を含む排水の処理方法であって、該排水に粘着性抑制剤を加えて混合した後、さらに中和剤を加えて混合し、生じた凝集物と上澄水とを分離する方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン性樹脂組成物を含む排水の処理方法であって、該排水に粘着性抑制剤を加えて混合した後、さらに中和剤を加えて混合し、生じた凝集物と上澄水とを分離する方法。

【請求項 2】

カチオン電着塗料を含む排水の処理方法であって、該排水に粘着性抑制剤を加えて混合した後、さらに中和剤を加えて混合し、生じた凝集物と上澄水とを分離する方法。

【請求項 3】

中和剤を加えて混合した後、生じた凝集物と上澄水とを分離する前に、高分子凝集助剤を加えて混合する、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

中和剤として、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸水素ナトリウム、および酸化カルシウムからなる群から選択される 1 種またはそれ以上の無機化合物が含まれる、請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 5】

粘着性抑制剤として、塩化鉄 (I I I)、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硫酸鉄 (I I I) からなる群から選択される 1 種またはそれ以上の無機化合物が含まれる、請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の方法。

【請求項 6】

中和剤として炭酸ナトリウムが含まれる、請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の方法。

【請求項 7】

粘着性抑制剤として塩化鉄 (I I I) が含まれる、請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の方法。

【請求項 8】

生じた凝集物と上澄水とを濾過により分離する、請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カチオン性樹脂組成物を含む排水の処理方法に関する。更に詳しくは、カチオン性樹脂組成物を含む排水を効率的に凝集分離する処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車や多くの金属製品には、防錆性や外観を良くするために塗装が施されている。その場合、プライマー塗装として一般にカチオン電着塗装が施されている。このカチオン電着塗料は、カチオン性樹脂組成物を含む水性型塗料であり、防錆性等の高さから、自動車車体等を含む導電性被塗物の下塗り塗装方法として汎用されている。

【0003】

近年、カチオン電着塗装工程ではリサイクル技術が進み、ほぼ完全なクローズシステムに近い状態で処理がなされている。とはいえ、塗料を交換する場合や実験的な塗装等の場合などにおいて、カチオン電着塗料を含む排水を処理する必要が少なからず生じる。

【0004】

カチオン性樹脂組成物を含む排水の処理では、含まれている樹脂等の固形分と水分とを分離する技術が用いられる。この技術では、固形分を凝集・沈殿させた後、濾過等の分離方法を用いて分離するのが一般的である。この分離方法は通常、中和剤を加えて樹脂等を不溶化させた後、無機凝集剤を添加して粒子間の荷電を中和し凝集させ、次いで高分子凝集助剤を加えて大きな凝集物を形成させることにより行なわれる。

【0005】

ところが、カチオン性樹脂組成物を含むカチオン電着塗料の製造および塗装などにおける排水について、一般的な凝集沈殿処理を行なうと、粘着性を有する凝集物が生成する。生成した粘着性の凝集物は、排水処理を行なう各槽、それらの槽をつなぐ導管またはフィルタなどに付着してしまう。これらの付着した凝集物を取り除くのは非常に手間がかかり、

10

20

30

40

50

困難を伴う。また、生じた凝集物と上澄水とを濾過により分離する場合、粘着性を有する凝集物が濾紙の目詰まりを引き起こしてしまい、濾過が不可能となる。

【0006】

特公昭53-22793号公報(特許文献1)には、高分子凝集助剤で造粒したペレット状固形物と無機性凝集剤で凝集した懸濁液とを混和させることにより高い沈降性が得られる、懸濁液凝集沈殿処理方法が記載されている。また特公平4-2317号公報(特許文献2)には、水性塗料廃水の処理において、無機凝集剤を使用する代わりに、カチオン性有機高分子凝集剤とアニオン性有機高分子凝集剤との混合物で凝集分離させ、循環使用する、スプレース循環水の処理方法が記載されている。また、特開昭57-59963号公報(特許文献3)には、電着塗料、とりわけカチオン電着塗料の排水の処理方法が記載されているが、この発明は排水を膜濾過装置で濃縮して処理する方法であって、凝集剤を用いて処理する方法ではない。

10

【0007】

【特許文献1】

特公昭53-22793号公報

【特許文献2】

特公平4-2317号公報

【特許文献3】

特開昭57-59963号公報

【0008】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、カチオン性樹脂組成物を含む排水を効率的に凝集分離する処理方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、カチオン性樹脂組成物を含む排水の処理方法であって、排水に粘着性抑制剤を加えて混合した後、さらに中和剤を加えて混合し、生じた凝集物と上澄水とを分離する方法を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。カチオン性樹脂組成物を含む排水の具体例として、例えばカチオン電着塗料を含む排水が挙げられる。

【0010】

30

中和剤を加えて混合した後、生じた凝集物と上澄水とを分離する前に、高分子凝集助剤を加えて混合して、沈降速度を速めてもよい。

【0011】

また、中和剤として炭酸ナトリウムを使用するのが好ましい。粘着性抑制剤として、塩化鉄(III)を使用するのが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の方法は、カチオン性樹脂組成物を含む排水に粘着性抑制剤を加えて混合した後、さらに中和剤を加えて混合し、生じた凝集物と上澄水とを分離することによる、排水を処理する方法である。必要に応じて、中和剤を加えて混合した後、生じた凝集物と上澄水とを分離する前に、高分子凝集助剤を加えて混合する工程を加えてもよい。カチオン性樹脂組成物を含む排水の具体例としては、例えばカチオン電着塗料を含む排水を挙げることができる。

40

【0013】

粘着性抑制剤

本発明における粘着性抑制剤は、一般的な凝集沈殿処理方法では無機凝集剤として使用される無機化合物である。一般的な処理プロセスにおいて、無機凝集剤は、中和等により不溶化されたカチオン性樹脂組成物などの不溶物を凝集させることを目的として加えられる。中和剤を加えた後に無機凝集剤を加えることにより、不溶物が凝集し、凝集物が形成される。無機凝集剤は無機金属塩により構成され、この塩が水溶液中で加水分解し正電荷の

50

金属水酸化物のコロイドとなり、それにより凝集作用が生じる。

【0014】

本発明の方法では、通常無機凝集剤として使用される無機化合物を、中和剤を加える前に加えることにより、その後生じる凝集物の粘着性が低減されるといった驚くべき効果を得ることができる。つまり、一般に無機凝集剤として使用される無機化合物が、本発明においては粘着性抑制剤として作用する。これらの無機化合物は、水溶液中で加水分解し金属酸化物のコロイドを形成するが、本発明においては、この形成されたコロイドが排水である水溶液中に含まれるカチオン性樹脂組成物の表面を覆い、それによりその後生じる凝集物の粘着性が低減されると考えられる。

【0015】

使用できる粘着性抑制剤として、例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化鉄(III)または硫酸鉄(III)などが含まれる。この中で硫酸アルミニウムは、3価のアルミニウムイオンである多価陽イオンを生成させるため凝集させる能力が高く、無機凝集剤として使用されることが多い。しかし環境保護の点においては、硫酸アルミニウムは変異原性が陽性であるため好ましくない。本発明において、粘着性抑制剤として好ましくは塩化鉄(III)または硫酸鉄(III)を、特に好ましくは塩化鉄(III)を使用する。これらの粘着性抑制剤は安全であり、かつ安価であるからである。

【0016】

粘着性抑制剤は、カチオン性樹脂組成物を含む排水中にそのまま直接加えることもできるが、予め水溶液の形態として加えるのが好ましい。例えば塩化鉄(III)を使用する場合、塩化鉄(III)の溶解度は、0.744gの水100gに対して74.4g、100.0gの水100gに対して535.8gであるため、高濃度の水溶液を調製することができる。また、硫酸鉄(III)は、通常水和物の形態かまたは40%水溶液として市販されており、この市販されている40%水溶液をそのまま使用することができる。

【0017】

粘着性抑制剤は、カチオン性樹脂組成物を含む排水中、金属イオン濃度が800~3000ppmの濃度となる量で加える。しかし、価格等の点から、800~1500ppmの濃度となる量で加えるのが好ましい。

【0018】

中和剤

中和剤は、一般的な凝集沈殿処理のプロセスにおいて、カチオン樹脂組成物などの除去対象の固体および溶質を不溶化させるために加えられる。カチオン樹脂組成物は、通常アルカリ性の物質を加えることにより中和され、不溶化される。本発明の方法においては、粘着性抑制剤を加えて混合した後に中和剤を加えて混合することにより、粘着性が低減された凝集物が形成される。

【0019】

使用できる中和剤として、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸水素ナトリウムまたは酸化カルシウムなどの無機化合物などが含まれる。無機化合物の中和剤として強塩基の化合物を使用すると、中和に必要とされる無機化合物の量が少量ですむという利点がある。水酸化ナトリウムは強塩基の無機化合物であるが、劇物であり労働安全衛生法等の法規制の対象となるため、本発明の使用に好ましくない。本発明において、中和剤として炭酸ナトリウムを使用するのが好ましい。

【0020】

本発明の方法の利点の1つとして、カチオン性樹脂組成物を含む排水に中和剤を加えて混合する前に粘着性抑制剤である無機化合物を加えることにより、従来の方法より低いpHでの凝集物の生成が可能となることが挙げられる。例えば、カチオン性樹脂組成物としてカチオン電着塗料を含む排水を従来の方法により処理する場合は、中和段階でpHが10以上となる量のアルカリを加える必要があるが、本発明の方法では、pH8.2以上にした時点で凝集が生じることが判明した。これについては参考例1で詳しく説明する。凝集物を作成するために高アルカリにする必要がないため、凝集物と上澄水とを分離させた後

10

20

30

40

50

の上澄水の最終中和が容易となるという利点がある。

【0021】

中和剤は、そのまま、カチオン性樹脂組成物を含む排水中に加えることもでき、また予め水溶液の形態として加えることもできる。中和剤は、カチオン性樹脂組成物を含む排水のpHが8~10、好ましくは8.5~9.5となる量で加える。上記範囲のpHとすることにより、凝集物と上澄水との分離作業、および分離させた後の上澄水の影響が容易となる。

【0022】

高分子凝集助剤

無機凝集剤を加えることにより形成される凝集物は、その大きさが十分でなくそのため沈降速度が遅い場合もある。そこで、凝集物を形成させた後、必要に応じて高分子凝集助剤を加えて、凝集物を凝集させてそのサイズを大きくさせ沈降速度を速めてもよい。

【0023】

高分子凝集助剤は、一般に、天然有機高分子タイプと合成有機高分子タイプとに大別される。天然有機高分子タイプの高分子凝集助剤として、例えば、アルギン酸ナトリウム（海藻等に含まれる）、アラビアゴム、ゼラチンまたはデンプンなどを含むものが挙げられる。合成有機高分子タイプの高分子凝集助剤として、例えば、ポリビニルアルコールや、ポリアクリルアミド系、ポリメタクリル酸エステル系、ポリアクリル酸エステル系のものなどが挙げられる。合成有機高分子タイプの高分子凝集助剤は、イオン性については、カチオン系、アニオン系およびノニオン系に分類することができる。また、分子内にカチオンおよびアニオン両方の官能基を含む両性のものもある。

【0024】

本発明においては何れの高分子凝集助剤を使用してもよいが、ポリアクリルアミド系などの高分子凝集助剤を使用するのが好ましい。使用に好ましい高分子凝集助剤として、例えば大日本インキ化学工業（株）社製「リユーフロックA-101」が挙げられる。

【0025】

高分子凝集助剤が凝集を助長する機構は複雑であり、少量の添加では凝集を促進（増感作用）するが、多量の添加では凝集を抑え安定化（保護作用）することがある。これは凝集物界面への特異的吸着によると考えられ、少量の添加は荷電の部分的遮へいや凝集物間の橋架けとして働くが、多量の添加では凝集物を親水性してしまうためと考えられる。高分子凝集助剤は、必要に応じて、カチオン性樹脂組成物を含む排水1000mlに対して10~1000mg、好ましくは10~100mgを加えることができる。

【0026】

排水の処理方法

本発明の一実施例を、図面を参照しつつ説明する。図1は本発明の処理方法を例示説明する該略図である。カチオン性樹脂組成物を含む排水は、排水供給管10によって粘着性抑制剤添加槽30に流入される。粘着性抑制剤供給管12から、粘着性抑制剤である塩化鉄（III）または硫酸鉄（III）などが加えられる。粘着性抑制剤添加槽30で粘着性抑制剤を加え、攪拌・混和した後、処理した排水を、導管22を通して中和槽40に導く。中和槽40において、中和剤供給管14から中和剤である炭酸ナトリウムなどが加えられる。中和槽40で中和剤を加え、攪拌・混和すると、凝集物が生成する。生成した凝集物を十分に沈殿させるために、中和した排水を攪拌・混和後に一旦静置させてもよい。中和された排水は、必要に応じて、高分子凝集剤添加槽50へ、導管22を通して導かれる。中和により生成した凝集物が、その後の濾過等の処理が容易となるほどに成長していない場合は、中和された排水に高分子凝集助剤を加えることにより、その後の濾過等の処理を容易にすることができる。高分子凝集助剤添加槽50において、高分子凝集助剤供給管16から高分子凝集助剤が加えられる。ここでは、中和により生成した凝集物が攪拌・混和により拡散されないよう、注意深く攪拌・混和する必要がある。こうして処理された排水は、導管22を通して沈殿槽60へ移される。その後、沈殿した凝集物を濾過する、集められた上澄水を必要に応じて最終中和する、などの処理がなされる。

【0027】

本発明の方法は、カチオン性樹脂組成物を含む排水であって、排水中の不揮発分濃度0.2～1.0重量%程の排水の処理に特に適している。しかし、本発明の方法の対象が上記不揮発分濃度の排水に限定されないことは、当業者には明らかであろう。

【0028】

【発明の効果】

本発明の方法において、カチオン性樹脂組成物を含む排水に中和剤を加えて混合する前に、粘着性抑制剤である無機化合物を加えることにより、その後の中和処理等において生じる凝集物の粘着性が低減される。そのため、生じた凝集物と上澄水とを濾過により分離することが可能となる。また、凝集物が、導管、中和槽、高分子凝集助剤添加槽、沈殿槽などに強固に付着することはない。これにより、沈殿槽に導いた後の濾過作業、および導管、槽などの設備の清掃作業が容易となる。さらに本発明の方法では、凝集物を作成するために高アルカリにする必要がないため、沈殿物を除去した後の上澄水の最終中和が容易となるという利点がある。本発明の方法により、カチオン性樹脂組成物を含む排水を、簡便かつ効率的に凝集分離することができる。

10

【0029】

【実施例】

以下に参考例、実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。ことわりのない限り各例中の「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。

【0030】

参考例1 凝集物を生成させるのに必要とされる適性pH

カチオン性樹脂組成物としてカチオン電着塗料を含む排水（排水中の不揮発分濃度：約0.5、pH：約5）に、粘着性抑制剤として塩化鉄（III）を、排水中铁イオンが1500ppmの濃度となる量で加えた。中和剤として10%炭酸ナトリウム水溶液を用いた。この水溶液を、鉄イオンを含む排水に、緩やかに攪拌をしながら少量ずつ加えた。pH8.2となった時点で凝集物が生成した。その後10%炭酸ナトリウム水溶液をpH10になるまで加えたが、凝集物の生成量に大きな変化はなかった。一方、カチオン電着塗料を含む排水に、粘着性抑制剤である塩化鉄（III）を加えることなく10%炭酸ナトリウム水溶液を加えたところ、pH10に達した時点ではじめて凝集物が生成した。

20

【0031】

参考例2 必要とされる粘着性抑制剤の量

カチオン性樹脂組成物としてカチオン電着塗料を含む排水（排水中の不揮発分濃度：約0.5、pH：約5）に10%炭酸ナトリウム水溶液を加え、pH9に調整した。この処理排水を6つのビーカーに分け、粘着性抑制剤である塩化鉄（III）を、排水中の鉄イオンの濃度がそれぞれ150、450、1050、1500、2250ppmの濃度となる量で加え、緩やかに攪拌した。鉄イオン濃度450ppm以上となる量を加えたビーカーでは上澄水が透明となる程度まで凝集物が生成した。

30

【0032】

実施例

カチオン性樹脂組成物としてカチオン電着塗料を含む排水（排水中の不揮発分濃度：約0.5、pH：約5）250mlをガラスビーカーに入れ、これを攪拌しながら39%塩化鉄（III）水溶液1mlを加え、排水中に含まれる鉄イオンの濃度を1500ppmとした。さらに1分間攪拌した。その後、10%炭酸ナトリウム水溶液15mlを加えて中和し、pH9とした。さらに1分間攪拌した後、一旦静置させ、生成した凝集物を沈殿させた。沈降性は良好で、上澄水は透明であった。沈殿した凝集物を指触により確認すると、凝集物に粘着性はなくさらさらとしていた。また、ガラスビーカーに凝集物は付着していなかった。処理した排水250mlを、濾紙（No.1）を用いて濾過すると、5分間で濾過が終了した。

40

【0033】

比較例

50

カチオン性樹脂組成物としてカチオン電着塗料を含む排水（排水中の不揮発分濃度：約 0.5、pH：約 5）250ml をガラスビーカーに入れ、これを攪拌しながら 10% 水酸化ナトリウム水溶液 0.5ml を加え、pH 10 とした。さらに 1 分間攪拌し、次いで、10% 硫酸アルミニウム水溶液 12.5ml を加え、1 分間攪拌した。一旦静置させ、生成した凝集物を沈殿させた。上澄水は白濁していた。沈殿した凝集物を指触により確認すると、凝集物に粘着性があった。また、ガラスビーカーに凝集物の一部が付着していた。処理した排水 250ml を、濾紙（No. 1）を用いて濾過すると、濾過の途中で濾紙が目詰まりし、最後まで濾過することができなかった。

【0034】

本明細書において、カチオン性樹脂組成物を含む排水の代表的な例として、カチオン電着塗料の製造および塗装などにおける排水を挙げているが、本発明は、本発明の主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施することができる。本明細書に記載の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。例えば、本発明の方法は、カチオン電着塗料以外の、カチオンに帯電したエマルションを含む排水にも使用することができる。

10

【図面の簡単な説明】

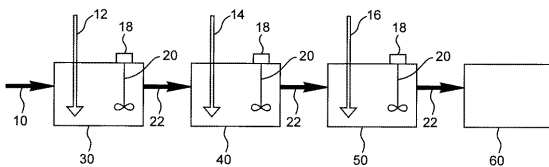
【図 1】本発明の処理方法を例示説明する該略図である。

【符号の説明】

10 ... 排水供給管、12 ... 粘着性抑制剤供給管、14 ... 中和剤供給管、16 ... 高分子凝集助剤供給管、18 ... 攪拌用電動機、20 ... 攪拌翼、22 ... 導管、30 ... 粘着性抑制剤添加槽、40 ... 中和槽、50 ... 高分子凝集助剤添加槽、60 ... 沈殿槽。

20

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 山崎 建志

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 高柳 佳子

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

Fターム(参考) 4D015 BA19 BA21 BB01 BB05 CA08 DA03 DA05 DA13 DA39 DB03
DB14 DB33 DC06 DC07 DC08 EA35