

アルマイト業界における 環境負荷低減策

硫酸電解浴における

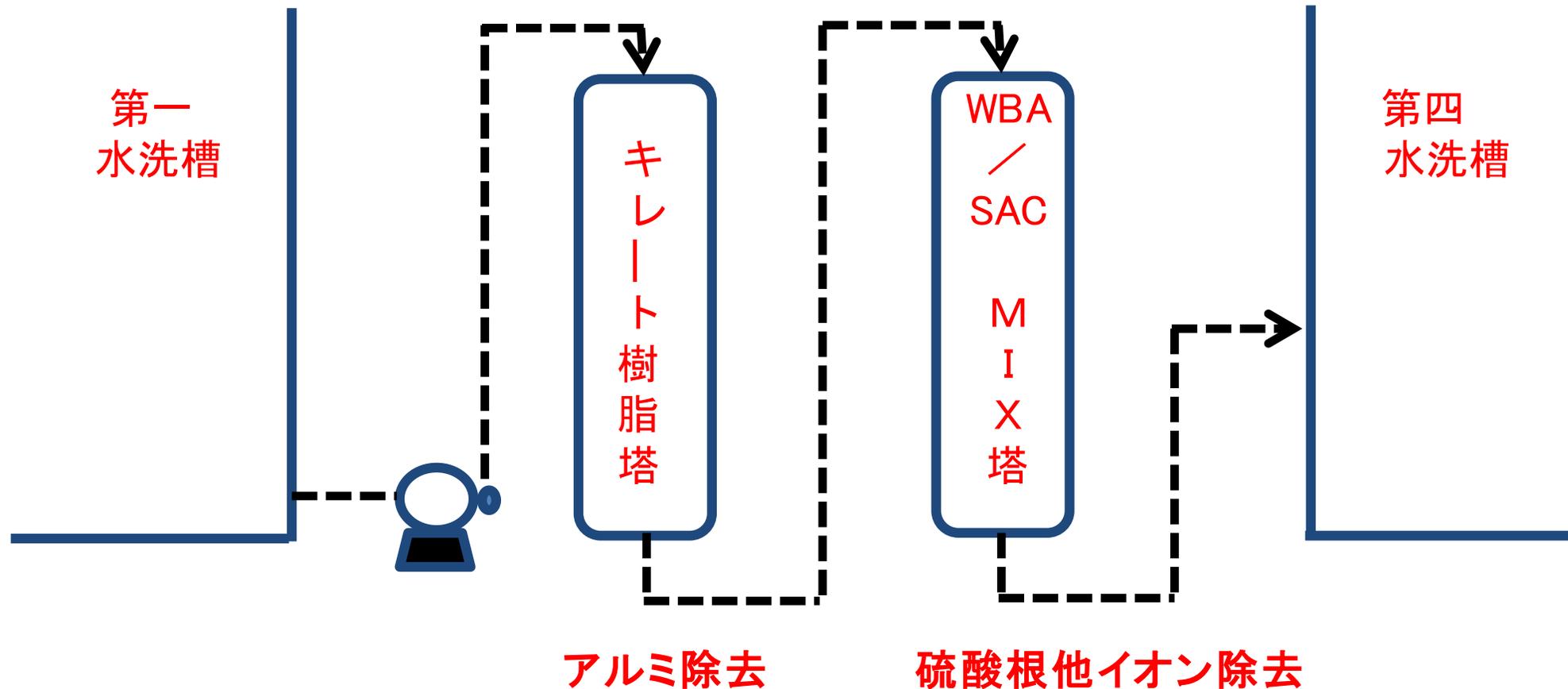
1. 水洗水リサイクル-----中和廃液を濃縮・小容量化し、且つシミ対策
2. 浴液中のアルミ濃度を一定に保つと共に、建浴並びに浴液入替作業の省略----浴液からの①アルミまたは②硫酸アルミの常時抜き取り

硝酸電解浴における

1. 浴液中のアルミ濃度を一定に保つと共に、建浴並びに浴液入替作業の省略----浴液からのアルミ常時抜き取り

硫酸アルマイトの水洗水リサイクル

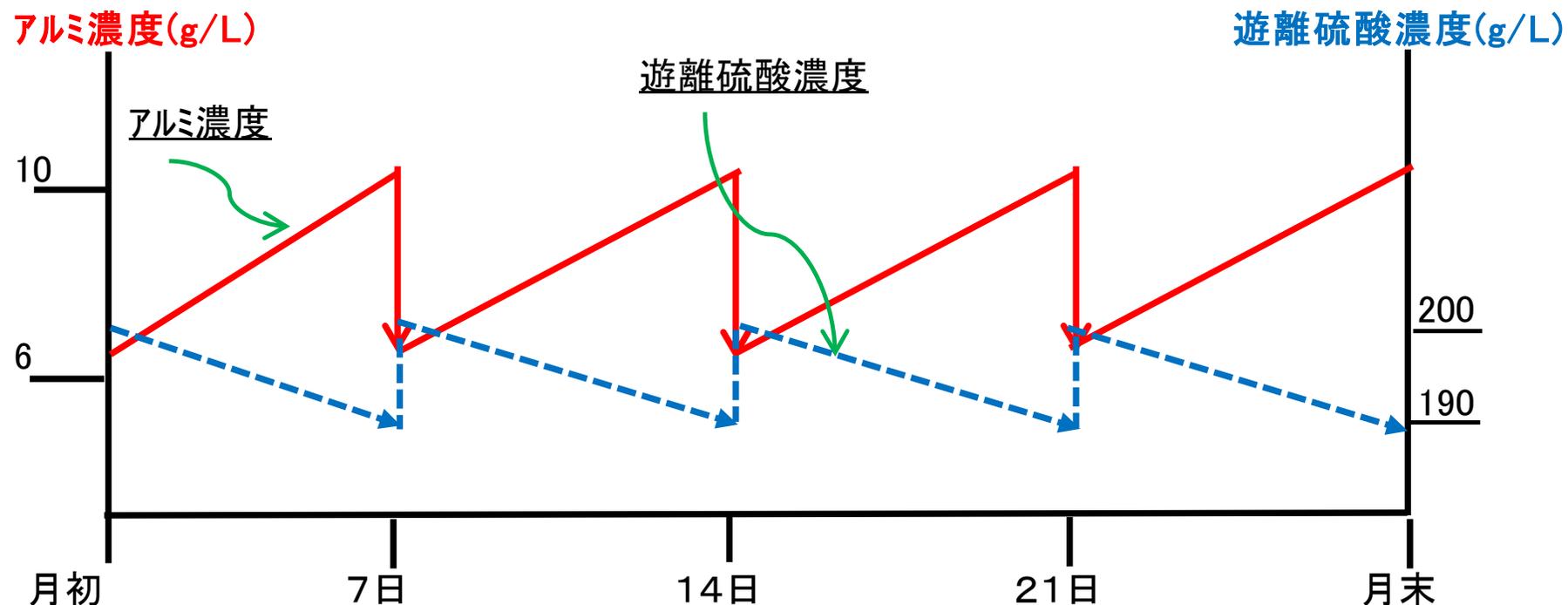
(循環リサイクル水には脱硬度, 脱シリカ水を用いる)



- ★キレート塔は硫酸水溶液中のアルミを吸着(苛性ソーダで再生し、硫酸でH型変換)
- ★WBA塔は硫酸根を吸着除去(苛性ソーダで再生)

硫酸アルマイト電解浴の現状

★週に一度浴液の一部を入替更新している一例



★ 浴液更新に伴う作業等

①浴液の一部抜取作業-----廃液発生

②建浴--遊離硫酸濃度を保つための硫酸水溶液を建浴(濃硫酸を用いる場合は発熱等危険作業)

硫酸アルマイト浴液の アルミ濃度を一定に保つ方法

①増加するアルミ分を常時除去する方法

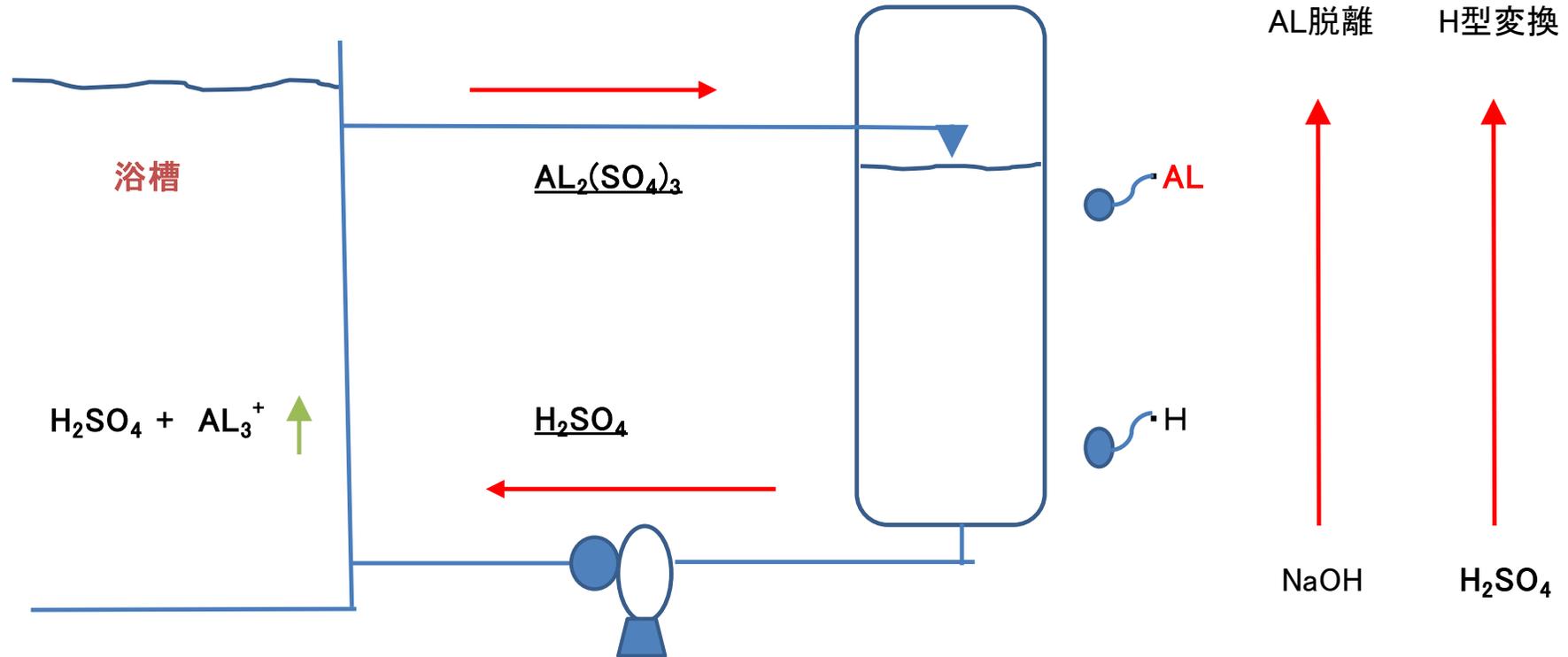
アルミ吸着キレート樹脂を用いる

(特許申請中)

②増加する硫酸アルミを常時除去する方法

クロマト分離によるアシッドリターデーション

硫酸アルマイト浴液の アルミ濃度を一定に保つ方法①---キレート樹脂法



☆ 当社PAT申請済
特殊キレート樹脂



☆ 遊離硫酸濃度

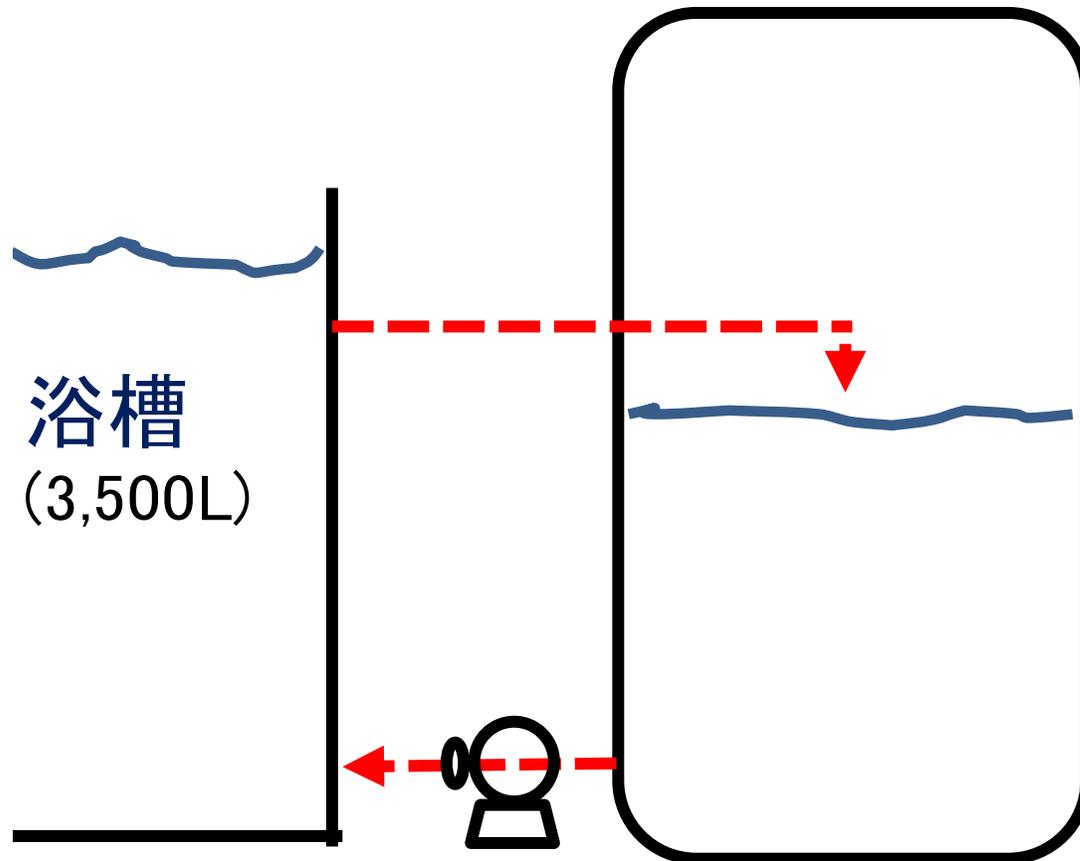
Al(10g/L)の場合

遊離硫酸(200g/L)



キレート樹脂法---シミュレーション

某社のケース



Al溶出量: 56kg/月(2.8kg/日)

Al濃度: 10g/L

再生: 1回/日

アルミ除去量: 2,800g/日

樹脂充填量: 280L

運転: 通液(アルマイト処理中)

再生(自動---終業後)

再生剤必要量

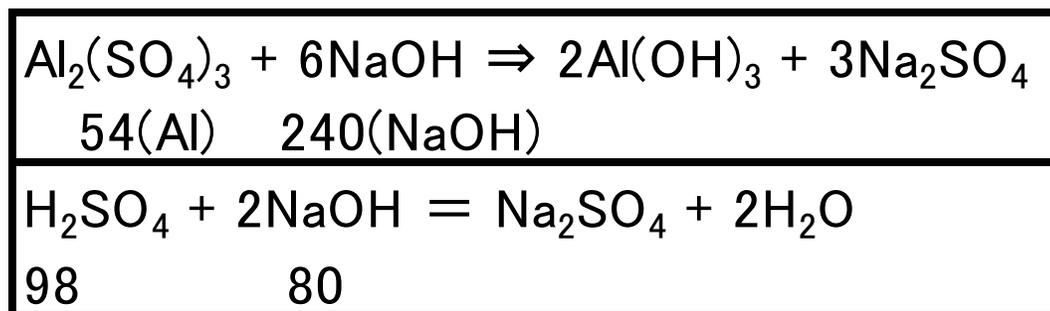
・苛性ソーダ: 33.6kg
(120g × 280L)

・硫酸: 42kg
(150g × 280L)

キレート樹脂法---経済性(薬品の使用量)

従来法(1日分)			
廃液中和	含量(g)	Al(g)	H ₂ SO ₄ (g)
		2,800	56,000
	↓		
	中和必要量g(NaOH)	12,444	45,714
	計	58,159	
建浴	(H ₂ SO ₄)g		56,000

含量: 10g(Al)⇒200g(H₂SO₄)



キレート樹脂法(1日分)			
再生剤	NaOH	33,600	
	H ₂ SO ₄		42,000

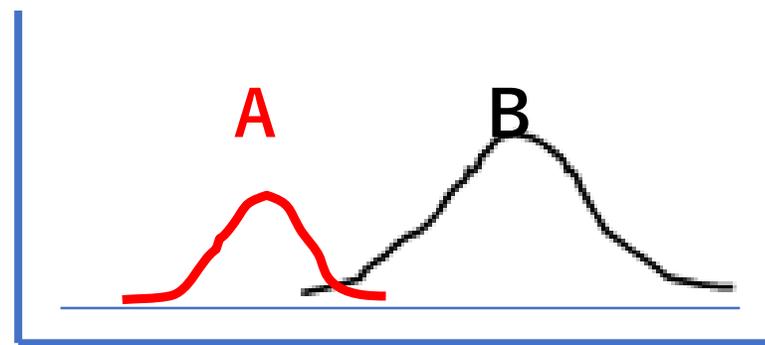
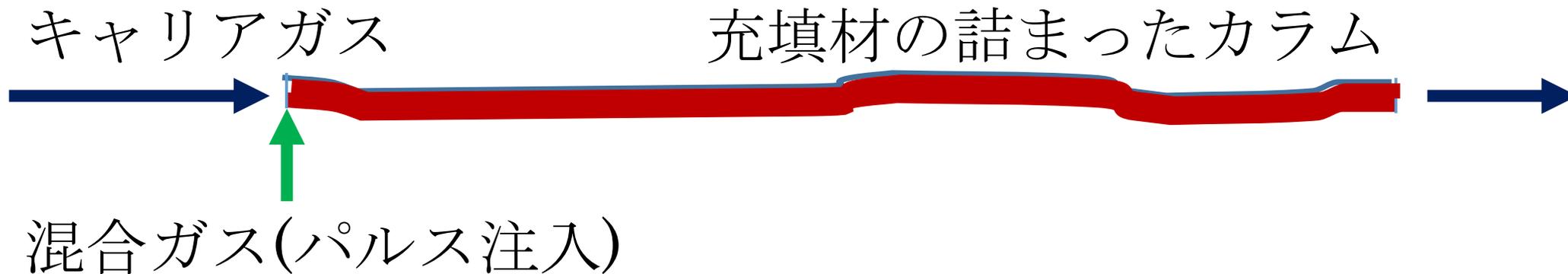
120g × 280L-R = 33,600

150g × 280L-R = 42,000

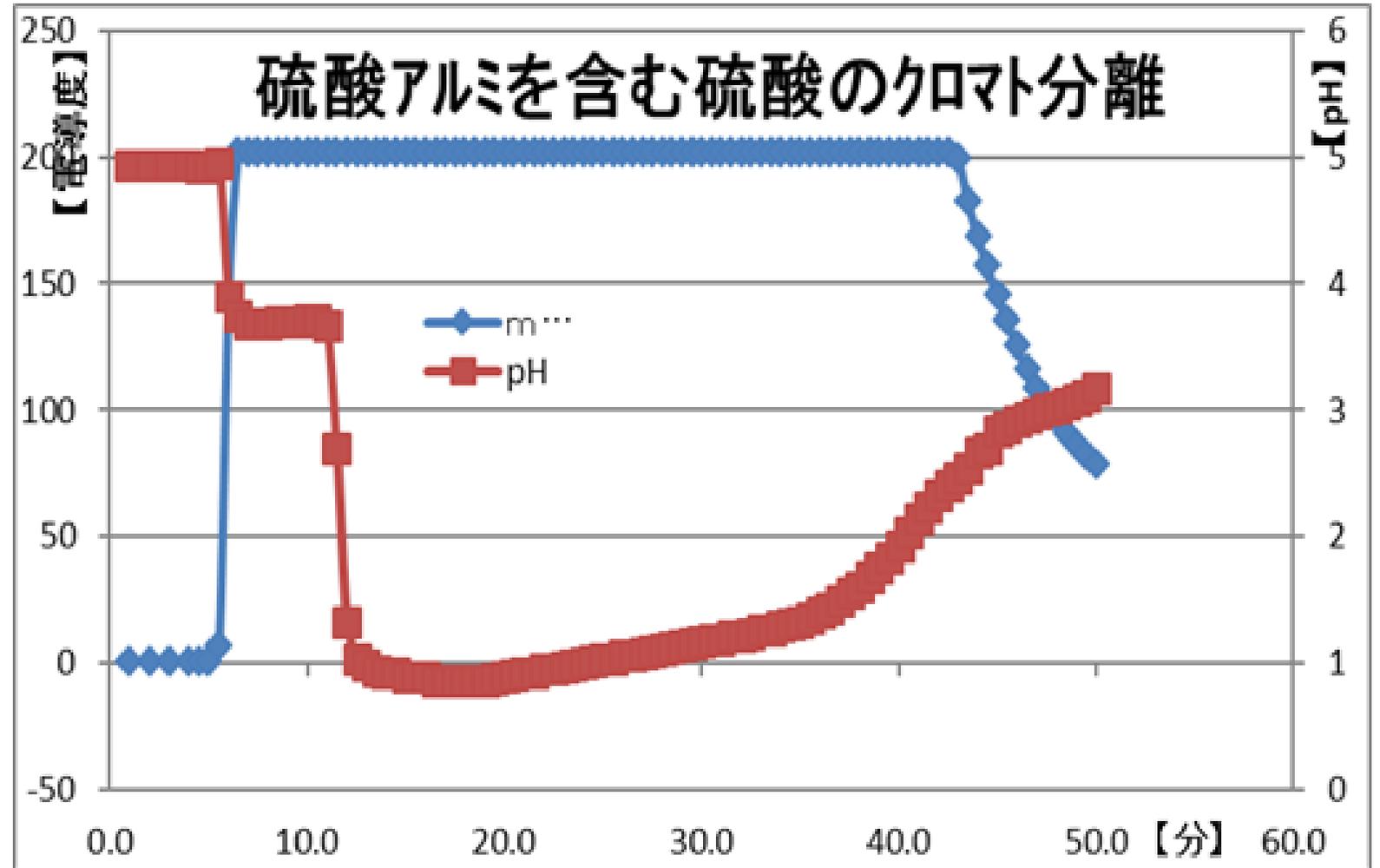
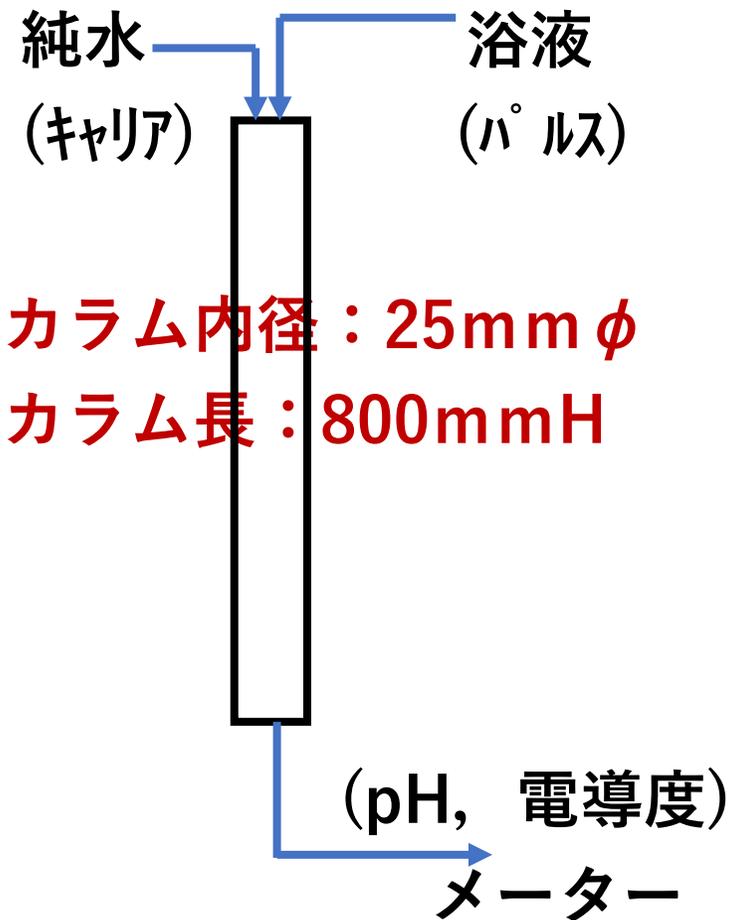
☆ NaOH節約(%)	42
硫酸節約(%)	25

硫酸アルマイト浴液の アルミ濃度を一定に保つ方法②---クロマト分離法

☆クロマト分離(例：ガスクロマトグラフ)

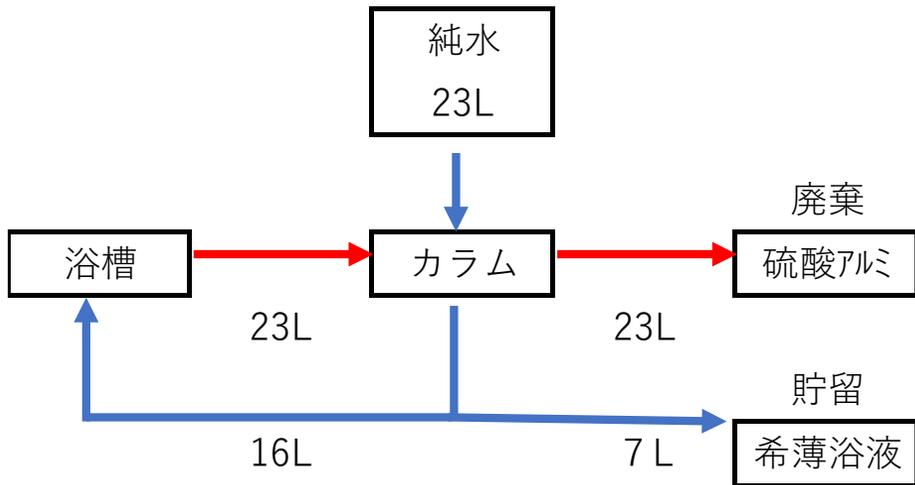


クロマト分離法---ラボ実験

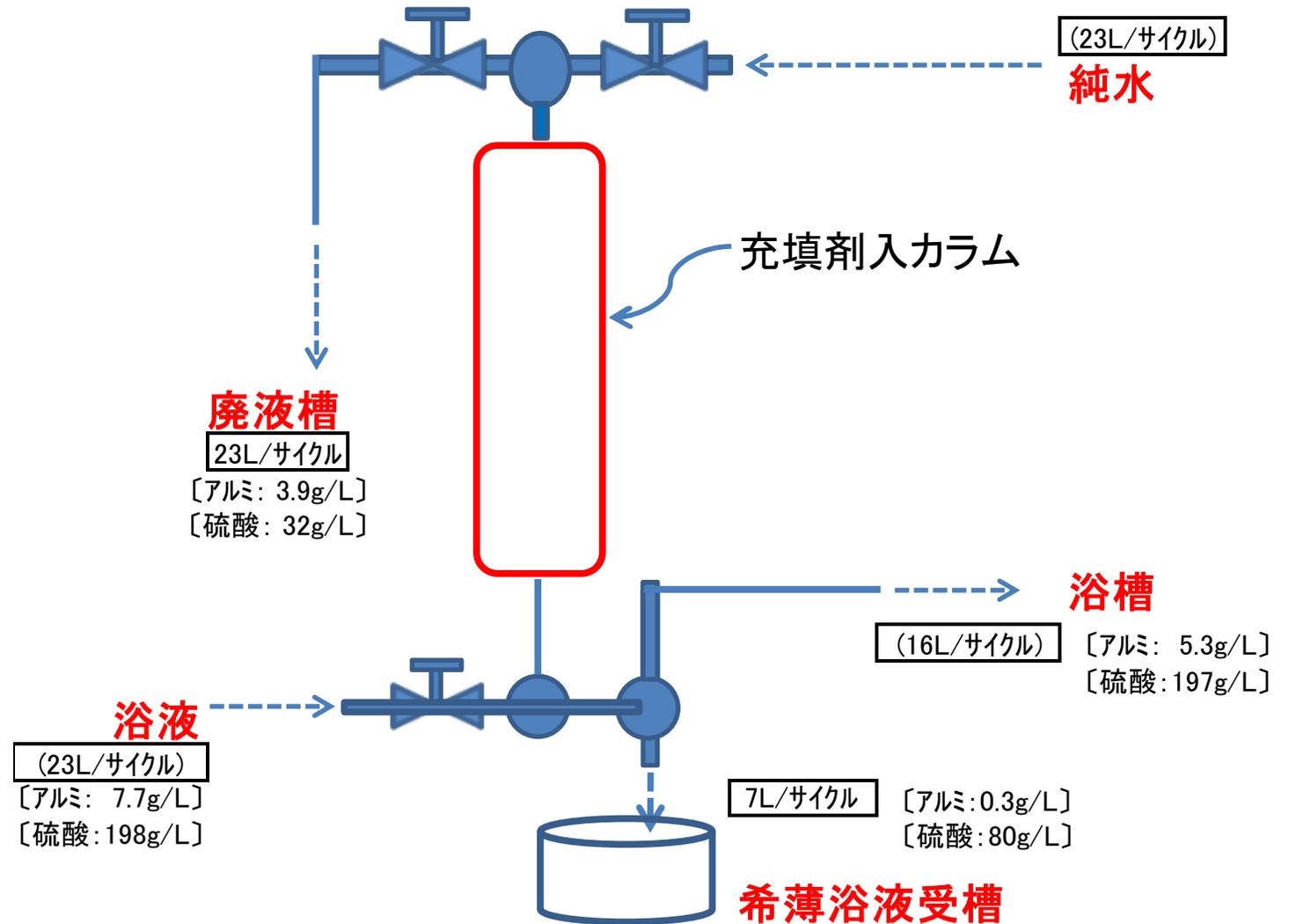


クロマト分離法---テスト機・テスト結果

液量収支(連続運転時---1サイクル)

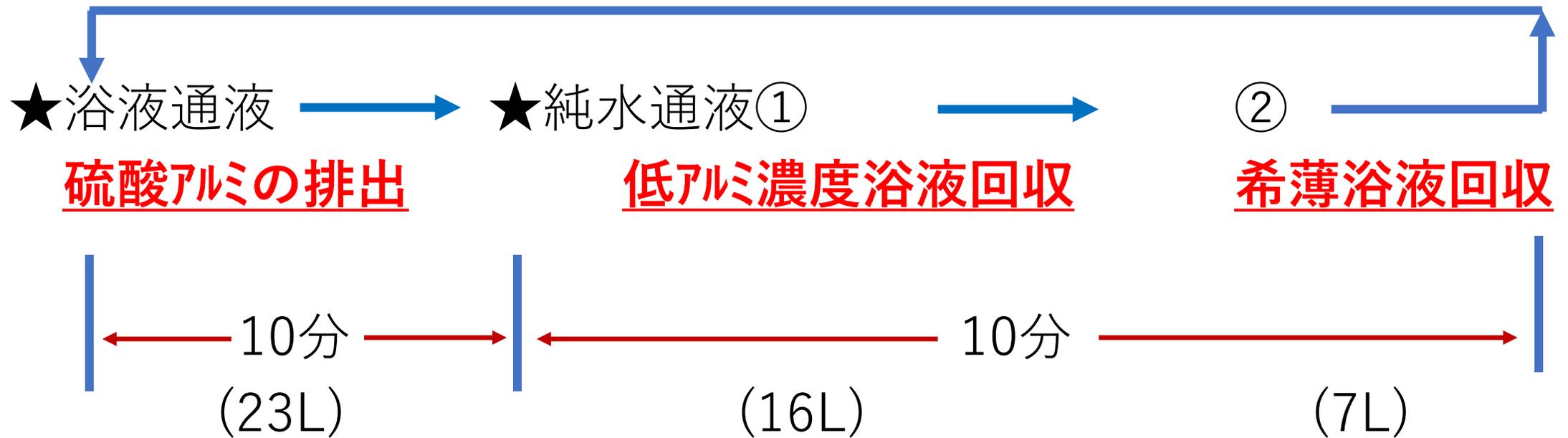


★希薄浴液：1回/日 --- 硫酸を添加して浴槽に戻す
(3サイクル/時→8時間で168L, 硫酸濃度：約80g/L)



クロマト分離法---稼働サイクル

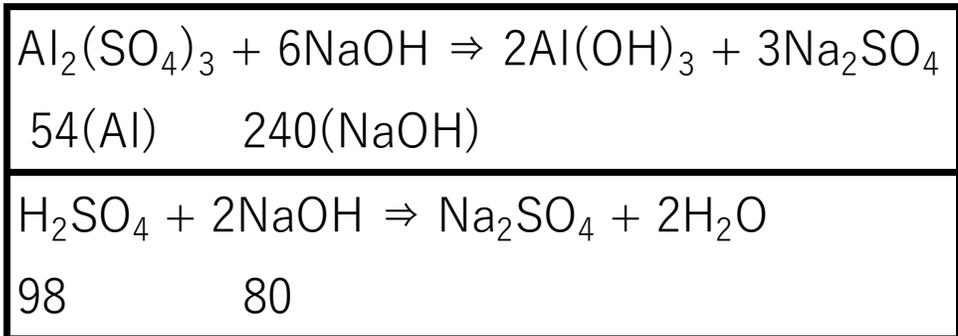
- 稼働(自動運転----20分/サイクル)



クロマト分離法---経済性(薬品の使用量)

従来法(1 L分)			
廃液中和	含量(g)	Al(g)	H ₂ SO ₄ (g)
		7.7	198
		↓	↓
	中和必要量g(NaOH)	34.2	161.6
	計	195.9	

含量：7.7g(Al) ⇒ 198g(H₂SO₄)



クロマト分離法(アルミ7.7g分)		
廃液中和	アルミ7.7gを中和する時同時に硫酸中和に必要なNaOH量(g)は	51.6
	中和必要量(NaOH)g計	85.8

廃液組成：アルミ3.9g/L，硫酸32g/L

アルミ7.7g分に含まれる硫酸量は

$$32 \times 7.7 / 3.9 = 63.2\text{g}$$

$$63.2 \times 80 / 98 = 51.6\text{g}$$

198 × 23 = 4,554g----浴液酸

197 × 16 = 3,152g, 80 × 7 = 560g---回収酸

$$(3152 + 560) / 4554 = 0.815$$

☆ NaOH節約(%)	56
硫酸回収(%)	82

クロマト分離法---テスト機



- **中央上部のボックス**：制御盤
 - 設定 浴液通液量，通液速度の設定
 - 定 純水通液量，通液速度の設定
 - 条 純水通液量に伴う浴槽戻入⇒希薄浴液受槽への切替指示
 - 件 実施サイクル数

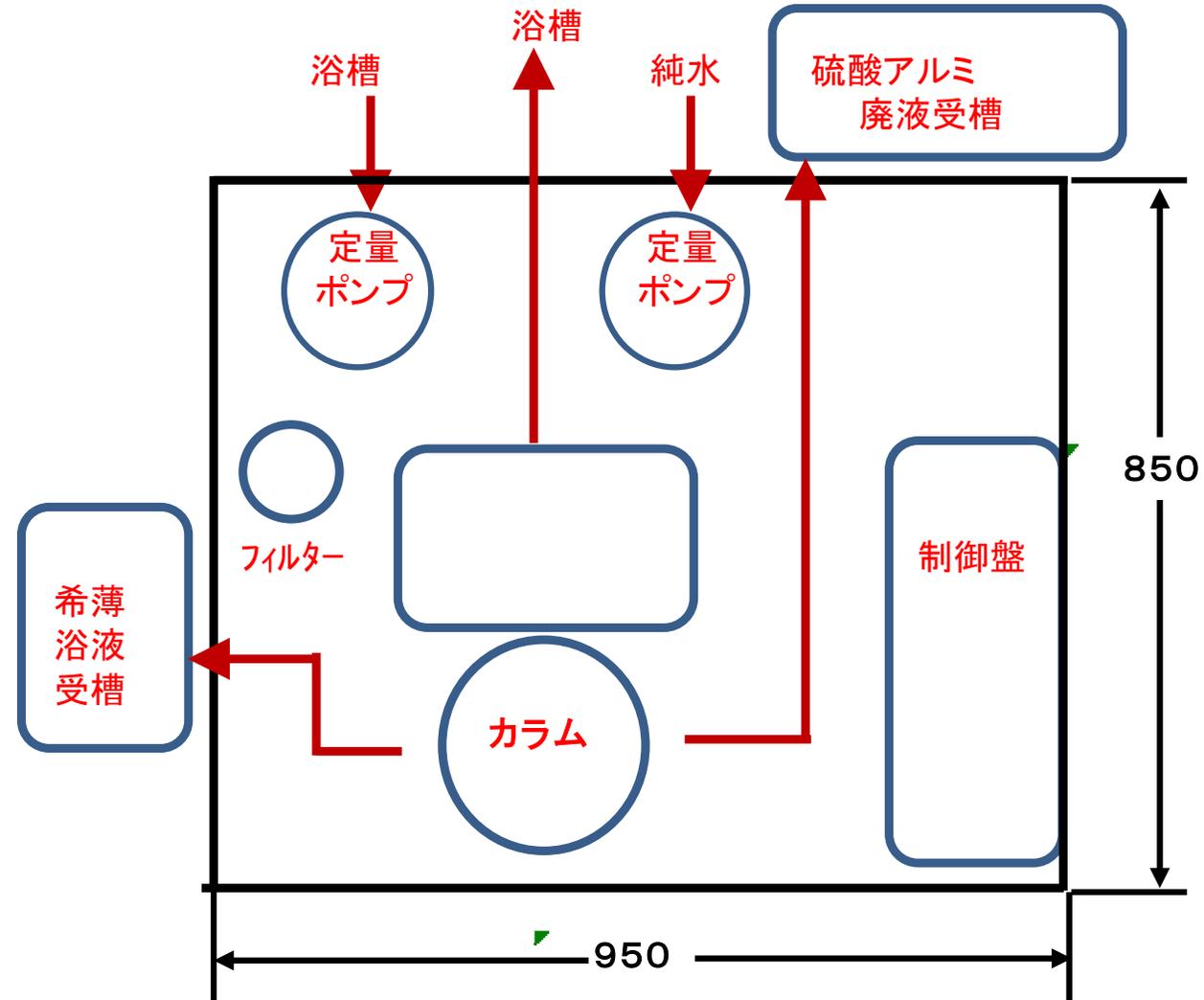
★スタートボタンを押すことで、設定条件で自動繰り返し運転
- **左中央部の筒状容器**：充填剤入カラム
- **中央下部の青色機器**：純水通液用定量ポンプ
- **左端中央部の白色機器**：フィルター

クロマト分離法---装置規模

☆装置規模(最小)

高さ：1800mmH

(キャスター付き)



硫酸アルマイト浴液の アルミ濃度を一定に保つ方法--- 2方法比較

	常時アルミを除去する方法	常時硫酸アルミを除去する方法
	キレート樹脂法	クロマト分離法
樹脂再生装置	要	不要
浴槽への硫酸追加	不要	要
アルミ以外の金属イオン	浴槽に戻る	排出される
廃液	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ (中和不要)	H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
NaOH節約(%)	42	56
硫酸節口ス(%)	75	18

シュウ酸アルマイト浴液の アルミ濃度を一定に保つ方法

- シュウ酸アルマイトの特徴

被膜：硬く、耐食性，耐摩耗性に優れ、被膜は黄色

シュウ酸：高価であるが、濃度は数%で許容差は±1%以内
高純度品を用いる



アルミ濃度：20g/L以下で、管理範囲は狭い

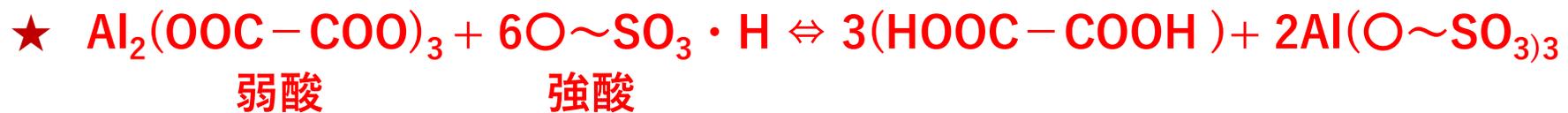
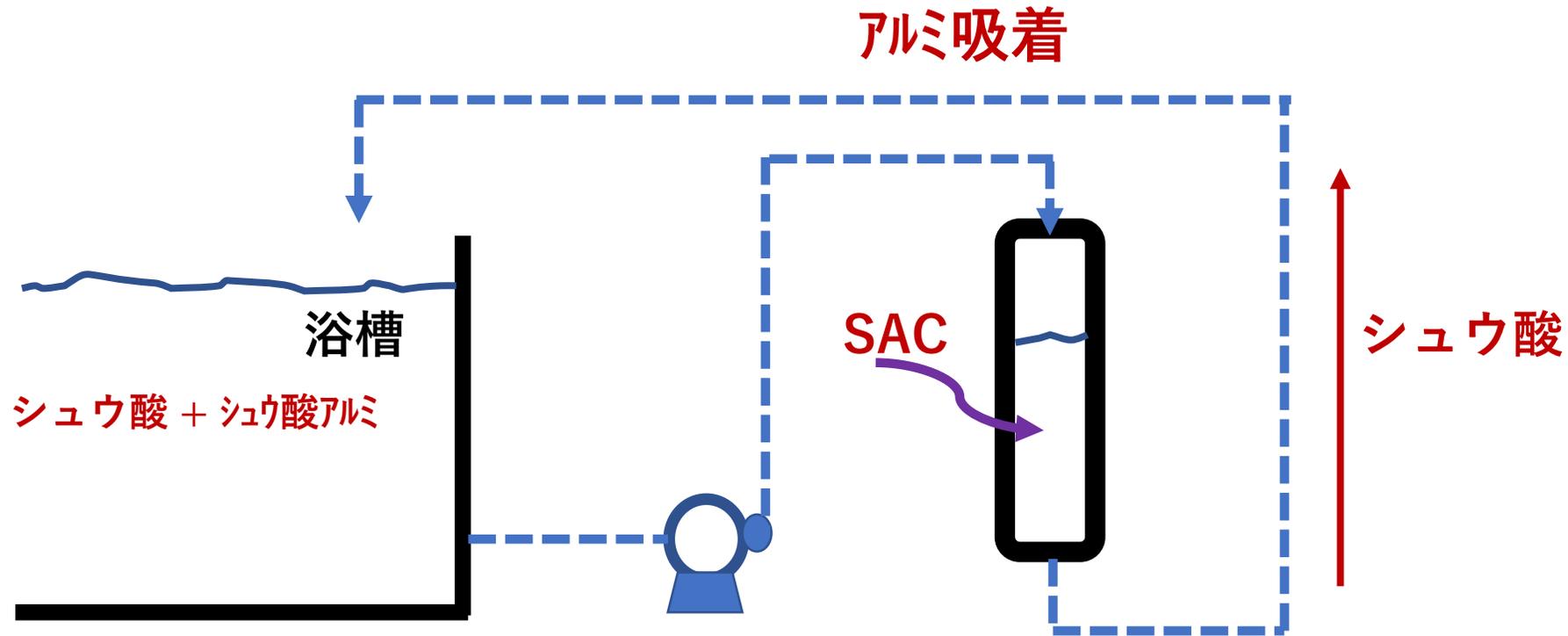
アルミが2%増⇒シュウ酸1%減

銅イオンや他の金属イオンはピッチェィング(孔食)の原因となる



★アルミ濃度， シュウ酸濃度の一定化が望ましい

シュウ酸アルマイト浴液の アルミ濃度を一定に保つ方法



アルマイト業界における
環境負荷低減策

ご清聴

ありがとうございました。

伸栄化学産業株式会社