

アルマイト業界における環境負荷低減策 (アルマイト浴液のアルミ濃度を一定に保ち、建浴作業を無くそう！)

1. はじめに

メッキ業界にも言えることではあるが、環境負荷低減---と言えば、一つには水洗水リサイクル使用が上げられる。アルマイトにおいては現状中和処理して放流---飲料水不適である。水洗水をリサイクル使用することによりアルミ分は濃縮・小容量化され放流せずに済み、この水洗水を事前に硬度成分、シリカ除去しておけば、製品の「しみ」対策にもなる。

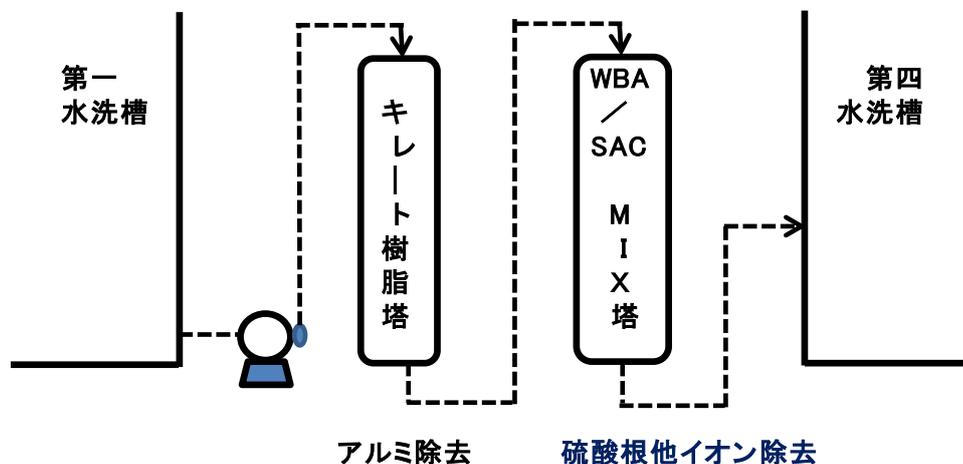
この度水洗水リサイクルとは別に更に、環境負荷低減策としてアルマイト処理における硫酸排出をなくす検討を行った。陽極酸化いわゆるアルマイト処理とは、硫酸等の酸性浴中でアルミ製品を陽極として電解処理することである。処理されたアルミ表面には酸化被膜が形成され、耐食性、耐摩耗性が向上し装飾性を高めることが出来る。

このアルマイト処理はアルミの溶解を伴う為、次第に浴液のアルミ濃度が増大すると共に必要な酸（遊離硫酸等）の濃度が減少する。アルマイト品質を一定に保つため、通常は加える電圧を高める等の処置を施し、限界に達すると定期的に浴液の一部（具体的には1/3や1/2）を更新しているのが現状である。抜き出したアルミを含んだ浴液には、遊離硫酸がそのままの濃度で含まれており、廃液処理にも悩まされている。

このような状況が改善されることなく数十年になるが、この度、**浴液に増大するアルミ濃度を一定に保つ**、すなわちアルマイト品質を保つと共に、建浴やその入替作業を無くすための**2つの方法**を開発し、装置化したので紹介する。

2. 水洗水リサイクル

水洗水には、「しみ」の原因となる硬度成分（Ca, Mg）やシリカを除去した純水を用いるべきであり、その経済的な方法は昨年のSURTECH講演会で述べた。硬度やシリカを除いた純水を水洗に用いると、硫酸と硫酸アルミが加わり、以下の処理が考えられる。



★キレート塔は希硫酸中のアルミ吸着除去(アルミ脱離に苛性ソーダ, H型変換に硫酸使用)

★MIX塔のWBAは、硫酸イオンを吸着除去(苛性ソーダで再生)

SACは、銅イオン等の雑陽イオンを除去(硫酸で再生)

※)イオン交換樹脂では硫酸と共存するアルミを吸着除去できないが、唯一特殊なキレート樹脂を用いることによりそれが可能であることを見出した。

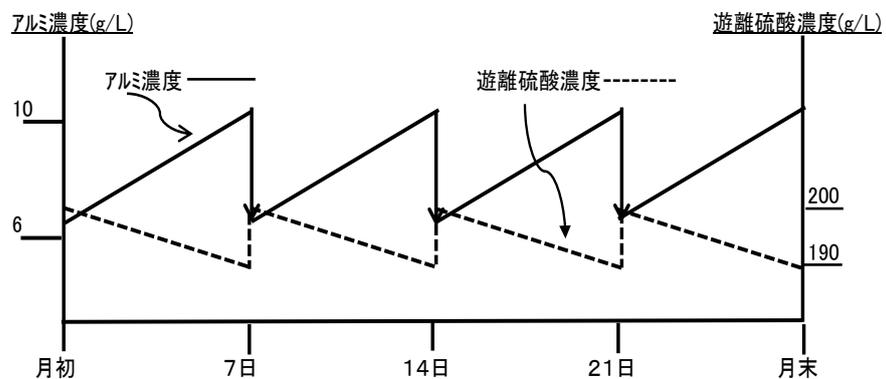
3. アルマイト浴槽---現状 (例: 下図参照)

一週間に一度、浴液の一部(1/3~1/2)を入替更新している一例を下図に示す。入替更新まで浴液中のアルミ濃度は6.5g/Lから10.5g/Lまで増加しており、浴液を一部更新することによりアルミ濃度は6.5g/Lまで低下している。逆に遊離硫酸濃度は、アルミ濃度が増加するに従って減少し、入替更新により200g/Lまで復帰している。これは下記反応式からも理解できる。

※) 遊離硫酸濃度が減少(アルミ濃度が増加)するに従い、印加電圧を上げてアルマイト品質が保たれている。



[溶け出したアルミは硫酸と反応し(遊離硫酸の減少)、硫酸アルミとして増えて行く。]



★浴液更新に伴う作業等

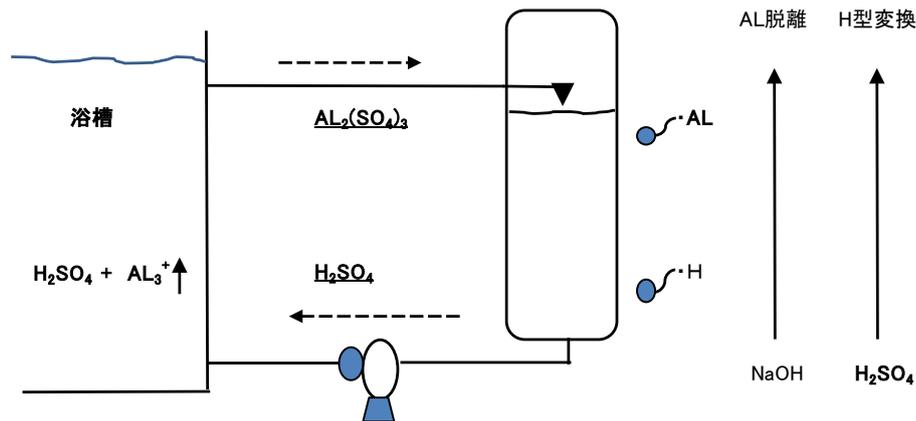
①浴液の一部抜取作業---廃液発生

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)

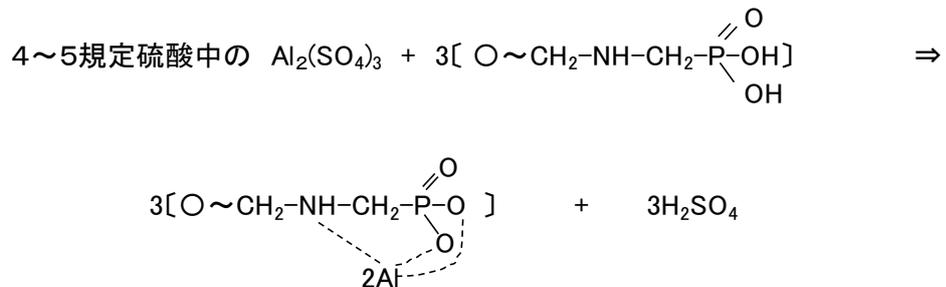
4. アルマイト浴液中のアルミ濃度を一定に保つ方法

①アルマイト浴液から常時アルミを除去する方法---特許出願中





硫酸電解液に含まれる硫酸アルミから、アルミを吸着除去できるキレート樹脂を用いる。現在存在する様々な官能基を有する樹脂の内、4～5規定硫酸水溶液中のアルミを吸着できるキレート樹脂の官能基はアミノリン酸基のみである。

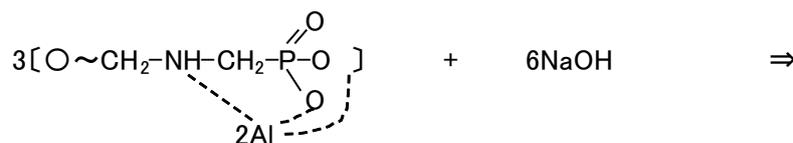


この式からわかるように、Al(原子量27)54gが樹脂に吸着されて硫酸3モル(98×3=294g)が処理液に合流する。今、原液(浴液)に遊離硫酸200g/Lとアルミとして10g/Lの硫酸アルミが含まれているとした場合、硫酸は $10 \times 294 / 54 = 54.4\text{g/L}$ が加わり、処理液(浴槽に戻る液)中の硫酸濃度は 254g/Lとなる。

つまり、従来硫酸アルミが出来ると従って遊離硫酸濃度が低下し硫酸を追加しなければならなかった硫酸がこの54.4g分に相当することになり、このキレート樹脂法を用いることにより追加していた硫酸は追加作業と共に不要となる。----- (プラス点)

アルミを吸着したキレート樹脂はアルミを脱離再生し繰り返し使用する。(苛性消費-マイナス点)

脱離の反応式は



★その他のプラス点、マイナス点

従来法：マイナス点----建浴作業，浴液入替作業←工数，危険性を伴う。

・Ni等の添加金属成分がある場合は建浴時にこれらの成分も添加要

キート法：マイナス点----初期投資(装置導入)費用要，ランニングコスト(電気，水道代)要

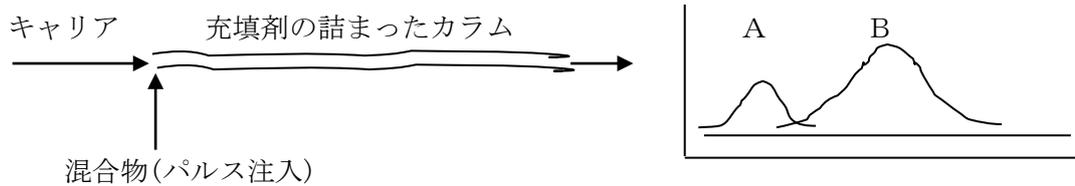
プラス点 ----浴液中の遊離硫酸濃度，アルミ濃度が一定に保てる。

・Ni等の添加金属成分はそのまま浴槽に戻るなので、添加不必要。

②アルマイト浴液から常時硫酸アルミを除去する方法 -----クロマト分離法

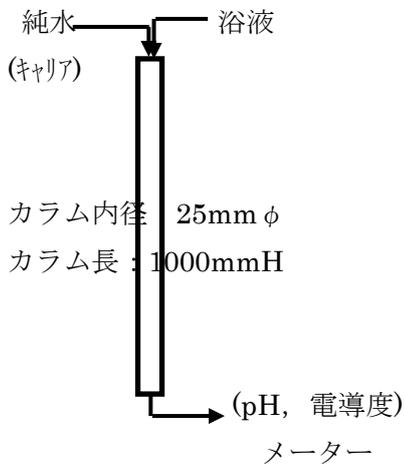
クロマト分離：ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフとして知られている分離法である。

分析だけではなく製造工程の物質分離にも使用されている。キャリアと呼ばれる不活性のガスや液体を定常状態でカラム(特殊な充填剤入り)に流しながら、パルス的に混合物を打ち込むことにより、混合物の成分A，B，C等が分かれてキャリアと共に流出する。



ラボにおいて、キャリアとして純水を流しアルマイト浴液をパルス注入する実験を行った。

実験の内容

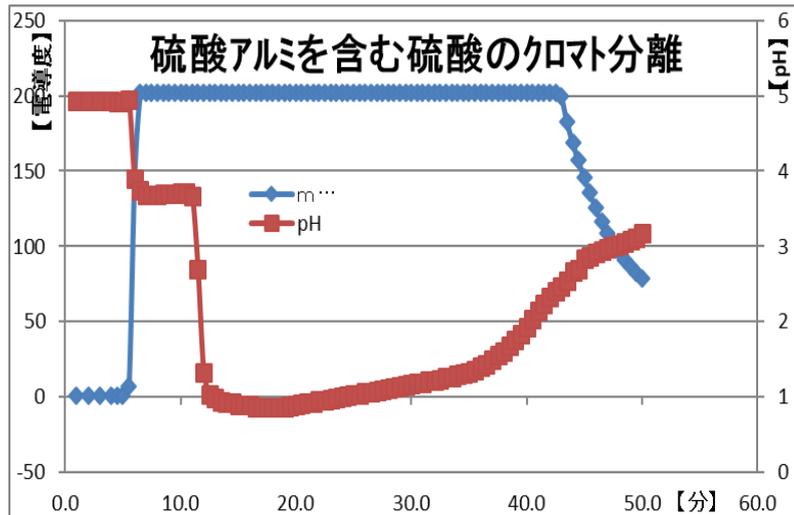


左図カラム(分離用充填材封入)に、キャリアである純水を一定流速で流す。

カラム入り口から、浴液をパルス的に打ち込む。

カラム出口流出液の pH，電気伝導度をモニタリング。

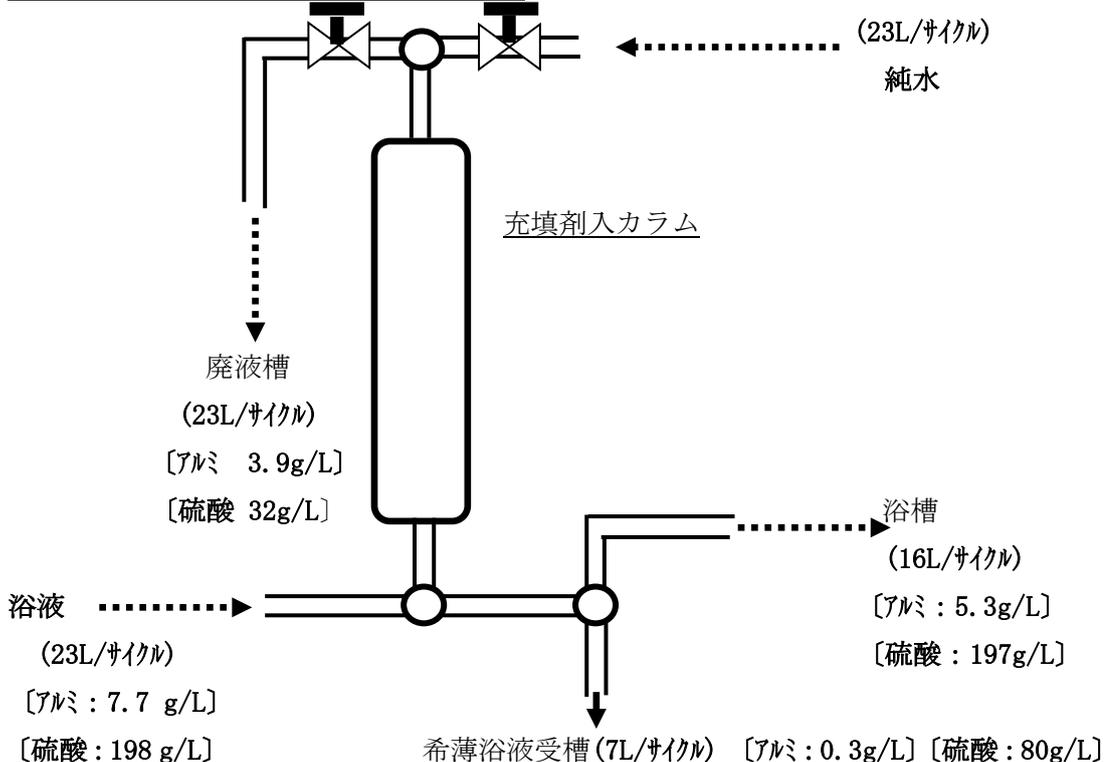
結果を、以下に示す。



純水を通液しながらカラムに浴液を注入した。初め、電気伝導度は0、pHは5以上を示していたが、浴液がカラム出口に達する(約5分)と、電導度は振り切り、pHは3.7を示した。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ が流出したと思われる。その後7分ほどそのまま推移し、pHが急激に低下した。硫酸の流出と思われる。

先に流出する硫酸アルミを廃棄し、遅れて流出する硫酸を浴槽に戻すことにより、従来苛性ソーダで中和廃棄していた遊離硫酸が再利用できると共に中和用苛性ソーダが節約できる。建浴や浴液の一部入れ替え、中和作業が削減できるだけでなく、コスト的に苛性ソーダ仕入れ、廃液処分費用の大幅な削減に繋がる。

小型テスト機テスト結果(連続運転)



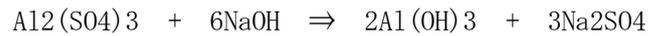
☆1 サイクル当たりのアルミ排出量— $3.9 \times 23 = 90\text{g}$ (アルミ除去率 : $3.9/7.7 \Rightarrow 51\%$)

☆1 サイクル当たりの硫酸ロス量— $32 \times 23 = 736\text{g}$

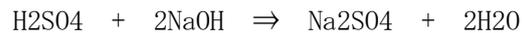
☆遊離硫酸回収率— $(197 \times 16 + 80 \times 7) / (198 \times 23) \Rightarrow 82\%$

★苛性ソーダ節約量—原液 1 L \Rightarrow 廃液 1 L から計算

・原液



(アルミ 54g に苛性が $40 \times 6 = 240\text{g}$ 必要)



(硫酸 98g に苛性が 80g 必要)

※) 原液 1 L 中和に (計 : 195.8g の苛性が必要)

硫酸 : $198 \times 80 / 98 = 161.6\text{g}$, アルミ : $7.7 \times 240 / 54 = 34.2\text{g}$

・廃液

アルミ 7.7g 分中和する時、硫酸は— $7.7 \times 32 / 3.9 = 63.2\text{g}$

(アルミ 7.7g を中和する時、硫酸 63.2g を同時に中和)

※) アルミ 7.7g を含む廃液を中和するのに

硫酸 : $63.2 \times 80 / 98 = 51.6\text{g}$, アルミ : $7.7 \times 240 / 54 = 34.2\text{g}$

☆原液 1 L 処理に苛性 195.8g を要したが、今回の廃液では 85.8g の苛性を要する。

このシステムを用いると廃液の中和に必要な苛性ソーダの量は $85.8 / 195.8 = 44\%$ 程度に節約できる。

※) 今回のデータは、分析値等まだまだ誤差も多く精度を高める必要があるが、この程度の成果が得られるものであると見ている。

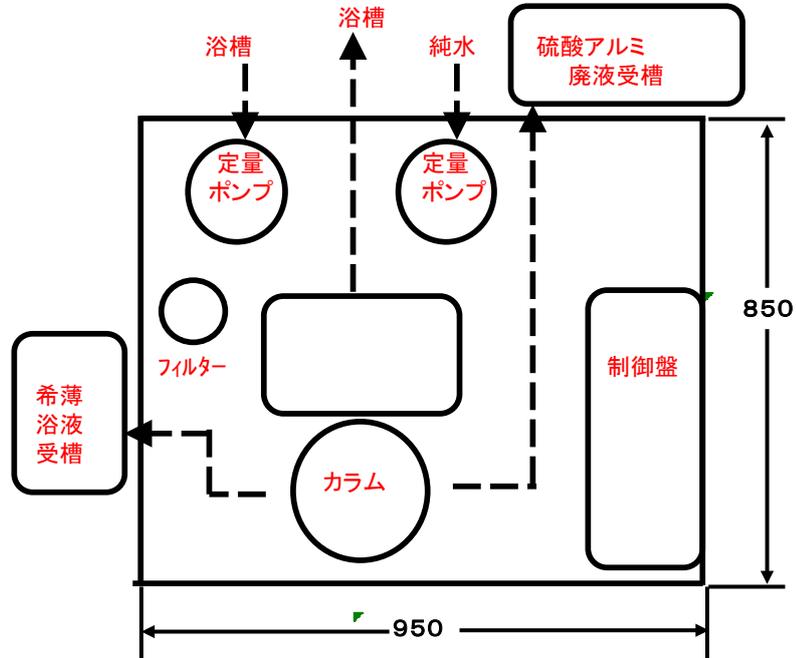
クロマト分離では、キャリアである純水を流しながらパルス的に浴液を打ち込み、分離された成分をカラム出口で受け取るのが本来であるが、今回キャリア純水は使用せず、いきなり浴液を通液し先に流出する不要の硫酸アルミを廃棄した後、出口から純水を逆に通液してカラム内の(硫酸+浴液)をカラム入り口から回収する方法を取っている。

回収液は最初、浴液そのものと遅れた硫酸の混合液が得られるので、これは浴槽に戻し、濃度が薄くなり始めれば希薄浴液受槽に切り替える。希薄浴液受槽の液は何サイクルか運転して液量が溜まってから遊離硫酸量を浴液と同じ濃度になる様濃硫酸を添加して浴槽に戻す。

以上の工程を繰り返し稼働することにより、浴槽のアルミは常時外部に硫酸アルミとして取り出されることになり—つまり浴槽内のアルミ濃度は一定に保たれる。但し、遊離硫酸はアルミと結合して硫酸アルミとして外部に取り出されるので、その分補給が必要となる。液量収支を見ると希薄浴液受槽の(7L/サイクル)を浴槽に戻すことにより浴槽内の液量は保たれる。この希薄浴液は 7L/サイクルであるので、浴液量が下限に達す

るまでサイクルを重ね、液量が溜まった段階で不足の硫酸を追加して浴槽に戻してやれば良い。

★装置規模 -----高さ：1800mmH（キャスター付き）



★稼働状況

稼働速度：20分/サイクル

処理液量：23L/サイクル

廃棄液量：23L/サイクル

アルミ排出量：110～115g/サイクル(浴液中のアルミ濃度が10g/Lの時)

硫酸回収率：80～85%

★某客先に設置した場合のシミュレーション

浴槽サイズ(浴液量)：3500L

アルミ濃度：浴液更新によりアルミ濃度は(11g弱/L) ⇒ (7g弱/L)

アルミ排出量：56kg/月----(14kg/週 ⇒ 2.8kg/日)

☆本装置導入により

アルミ濃度：10g/L・コンスタント

アルミ排出量：110g/サイクル(20分)

1日の稼働時間 ⇒ 2800/110 = 26サイクル(8.時間40分)

中和用苛性ソーダ使用量：従来1,160kg/月 ⇒ 525kg/月(55%の節約)

5.まとめ(硫酸アルマイト浴液中のアルミ濃度を一定に保つ方法)

- ・浴液から常時、アルミを除去する方法と硫酸アルミを除去する方法の比較

	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
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	Al(OH) ₃ , Na ₂ (SO ₄) 〔中和不要〕	H ₂ SO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ 〔中和(苛性ソーダ)要〕

6. 蓼酸アルマイト

①特長

硫酸被膜より硬く、耐食性、耐摩耗性に優れるが、被膜が黄色になる。

浴液の蓼酸濃度は数%であるが、蓼酸は高価であり、アルマイト処理時の電力費も高い。

ピッチング(孔食)を避ける為、交直重畳電解で処理する必要がある。

②浴液管理(実状)

- ・遊離蓼酸の濃度は2～5%程度であり、許容差は±1%以内。
- ・アルミ濃度は20g/L以下で、管理範囲は狭い。
 - ★アルミ濃度と遊離蓼酸濃度を一定に保つため、浴液の一部を新たに建浴した(アルミを含まない)液と入れ替える必要がある。
 - ★遊離蓼酸が1%減るとアルミは2g/L増える。
- ・建浴に用いる水に塩素イオン、硫酸根があると、ピッチングや灰色着色の原因となる。用いる蓼酸も高純度品が望ましい。
- ・銅ブスパーから出る銅イオンや混入する他の重金属イオンもピッチングの原因となる。

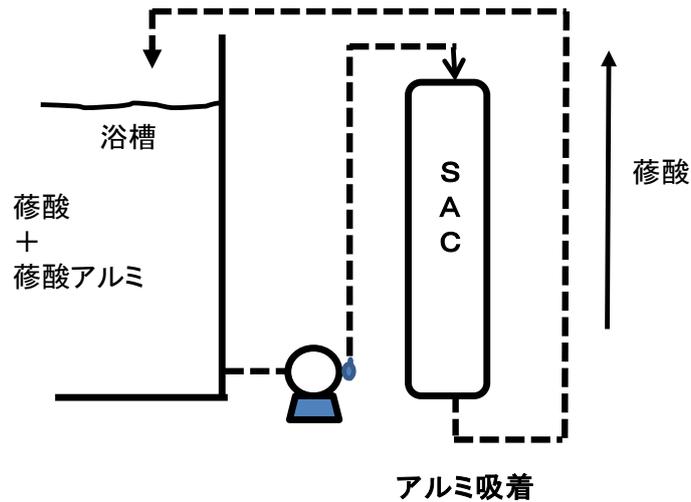
③浴液管理(方法)

・増加するアルミの濃度を一定に保つために、アルミ濃度が上昇すれば浴液を樹脂カラムに通液する。〔アルミが除去され、アルミと結合していた蓼酸は遊離蓼酸として浴槽に戻るので、あらたに追加する浴液を調合(建浴)する必要がない。〕

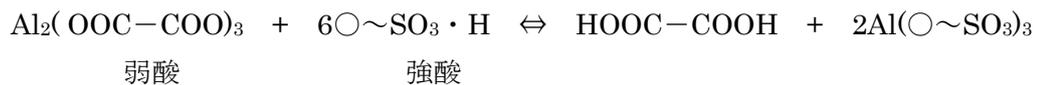
【蓼酸浴液の延命化】

★アルミ濃度を一定に保つと同時に遊離蓼酸濃度も一定に保たれる。

- ・浴液を樹脂カラムに通液することにより、アルミのみが除去され蓼酸は浴槽に戻せるので、浴槽に増加するアルミを一定に保つことができると同時に、銅イオンや混入する他の重金属イオンも除去できる。



★ SACはブレイク後、硫酸で再生(再生廃液は硫酸アルミ)



髒酸は弱酸であり、髒酸アルミからアルミを奪い取ることのできる強酸性陽イオン交換樹脂(SAC)が使用できる。この樹脂は同時に不純物イオンである Cu イオンや他の重金属陽イオンも除去できる。

髒酸アルマイトで問題となる不純物金属イオンや増加してくるアルミを常時取り除くことができ、上記システムを用いることにより浴液組成を常に一定に保つことができる。

7.あとなぎ

この度、アルマイト業界で求められているテーマについて各々検討し、硫酸電解液については増加するアルミを如何にして常時取り除くか、その方法として2つの方法を開発した。電解液に残したい金属イオンがある場合は第一の方法(4.①アルマイト浴液から常時アルミを除去する方法)を、また Cu 他不純物金属イオンも除去したい場合は第二の方法(4.②アルマイト浴液から常時硫酸アルミを除去する方法 -----クロマト分離法)を採用していただければ----と考えている。まだまだ原理を述べただけで実際に設置する場合は細部の調整が必要と思われる。ダイカストで問題となっているシリカの低減についても今後のテーマである。

髒酸アルマイトについては未だ対策されていないのが現状と思われるが、今回述べた方法は有効と考えており、是非ともご検討いただきたい。塩素イオンや硫酸根の除去が求められるなら、更なる検討を加えたいと考えている。