

イオン交換樹脂を用いた可搬型装置による六価クロムめっき浴の再生

中野 賢三*1 古賀 弘毅*1 深田 博智*2 深田 博志*2

Regeneration of Hexavalent Chromium Plating Baths Using a Portable Ion-Exchange System

Kenzo Nakano, Hiroki Koga, Hiroto Fukada and Hiroshi Fukada

六価クロムめっき浴は、コストや環境保全の観点から長寿命化が求められている。本研究では、劣化した六価クロムめっき浴から不純物を除去して再生する、可搬型クロムめっき浴再生装置の開発を検討した。装置はイオン交換樹脂を用いためっき液精製ユニットとイオン交換樹脂再生ユニットを搭載した。めっき液精製工程では、通液開始 30 分で Fe 濃度は大きく減少し、それ以降の減少幅は僅かであった。樹脂再生工程では、酸処理時間の増加に伴い、Fe および Cr(Ⅲ) の溶離量は増加傾向を示し、その増加幅は次第に減少した。実証試験では、容量 300 dm³ の劣化クロムめっき浴から、再生処理数 2 回で Fe 623 g, Cr(Ⅲ) 125 g を除去できた。また、ハルセル試験において、再生処理前後のクロムめっき浴に、付きまわり性及びめっき外観の向上、並びに印加電圧の低減効果が認められた。

1 はじめに

クロムめっきは、耐摩耗性を目的とした「硬質クロムめっき」や、耐食性、意匠性付与を目的とした「装飾クロムめっき」として、幅広い用途で利用されている。このうち、特に硬質クロムめっきには六価クロムめっき浴が使用されているが、長期間の運用により被めっき鋼材由来の鉄イオンがめっき浴中に徐々に溶出し、不純物として蓄積する。六価クロムめっき浴中に適量含まれる三価クロムや不純物である鉄イオンの濃度が高くなると、めっき品質低下等の不具合が生じるため、許容濃度を超えない厳格な管理が必要である。三価クロムについては電解条件の適切な制御により濃度調整が可能であるが、鉄イオン濃度が管理値を上回り老化したクロムめっき浴は産廃処理の対象となる。代表的な六価クロムめっき浴であるサージェント浴の場合、原料中にクロム酸を 200 gdm⁻³ (六価クロム換算 104 gdm⁻³) 程度と高濃度含有する。なお、六価クロムは環境省の排水基準で 0.2 mgdm⁻³ 以下と規定される環境負荷物質である。そのため、廃棄処理コストだけでなく、環境保全の観点からも、六価クロムめっき浴の長寿命化が求められていた。

劣化したクロムめっき液から鉄イオン等の不純物を除去する方法としては、隔膜電解やイオン交換法など

が挙げられる¹⁻⁴⁾。しかしながら、コスト、効率、運用の利便性などの観点から、中小規模のめっき工場への導入は進んでおらず、その普及は限定的である。本研究では、複数の小型めっき浴槽を備える工場に適応できるように、各浴槽間を移動可能で、イオン交換樹脂により不純物を除去できる、可搬型六価クロムめっき浴再生装置の開発を試みた。使用する陽イオン交換樹脂は、酸処理により吸着した不純物を溶離するため、再生利用が可能である。そこで、装置にめっき液精製ユニットとイオン交換樹脂再生ユニットを搭載し、両工程を連続的に繰り返すことで、安定しためっき浴再生処理を実現する構造とした⁵⁾。ここで、酸処理による樹脂再生が不十分である場合は次のめっき液精製に支障があるため、十分な再生工程の確立が必要である。また、酸処理や水洗により排出される廃液に六価クロムが含まれることから、その排出量を最小限とし、工場排水への負荷を抑える工夫が求められる。すなわち、本装置には、人力による移動が可能なコンパクト性と高効率な処理プロセスの両立が不可欠であった。これらを踏まえ、装置構造及び処理条件の最適化に向けた検討を行った。本稿では、その結果の一部を報告する。

2 研究、実験方法

図1に、可搬型クロムめっき浴再生装置の概略図を示す。本装置は、陽イオン交換樹脂が充填されたイオ

*1 機械電子研究所

*2 有限会社深田ハードクローム

ン交換樹脂塔，イオン交換樹脂を再生するための酸が収容されたタンク，送液経路および台車等で構成される。これにより，めっき液精製，樹脂塔内のめっき液除去，洗浄，並びに樹脂再生といった処理工程を一括して実施可能である。本試験では，劣化したサージェント浴について，鉄イオンおよび三価クロム（以下，それぞれFe，Cr(Ⅲ)という。）を対象として評価した。

2.1 めっき液精製

Fe濃度 7.2 gdm^{-3} およびCr(Ⅲ)濃度 1.8 gdm^{-3} の劣化クロムめっき浴 300 dm^3 について，陽イオン交換樹脂 50 dm^3 を充填したイオン交換樹脂塔とめっき槽間を送液速度 $450 \text{ dm}^3/\text{h}$ で90分間循環させた。通液中に所定時間のめっき液を採取し，ICP発光分析により溶液中のFeおよびCr(Ⅲ)の濃度を求めた。

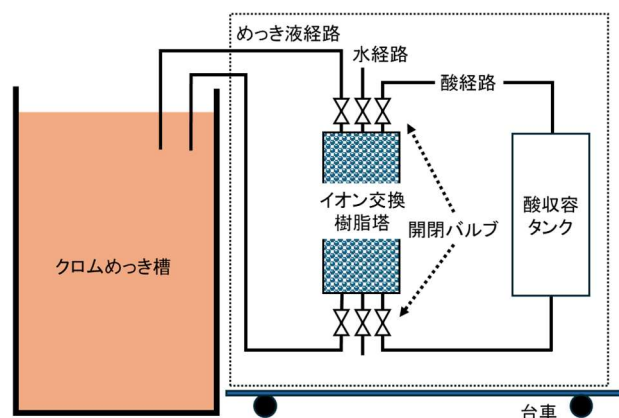


図1 可搬型クロムめっき浴再生装置の概略図

2.2 樹脂再生

めっき液精製処理後，樹脂塔内のめっき液を除去，洗浄した。次に，10 %硫酸 50 dm^3 を供給して所定の時間パブリングする，バッチ式の酸処理を3回繰り返し，処理毎に排液を採取してICP発光分析を行った。FeおよびCr(Ⅲ)の溶離量は，各回の酸処理における分析結果に基づき算出した溶離量の総和として評価した。

2.3 実証試験

各条件を検討した結果を踏まえ，試作機を用いた劣化クロムめっき浴 300 dm^3 の再生プロセス性能を評価した。めっき液精製工程では，めっき液の樹脂塔内通液時間は60分間とし，樹脂再生工程における酸処理は1回あたり15分間実施した。また，めっき液の精製がめっき品質に及ぼす影響について評価するため，再生前後のクロムめっき浴を用いてハルセル試験を実

施した。なお，ハルセル試験は，台形状の小型めっき槽（容量 267 mL ）を用いて，陽極に対して陰極を傾斜配置することで陽極との極間距離を変化させ，広範囲の電流密度条件下でめっき膜を作製する方法である⁶⁾。電解後の陰極試験片の表面観察を通じて，めっき膜特性の電流密度依存性及びめっき浴の状態を評価することが可能である。陰極試験片に銅板，陽極に白金板を用いて，浴温 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ， 10 A の定電流条件下で10分間電解した。評価位置は陰極板下端から高さ 3 cm の位置とした。

3 結果

3.1 めっき液精製

図2に，めっき液精製工程における通液時間とめっき浴中のFeおよびCr(Ⅲ)濃度との関係を示す。Fe濃度は通液開始30分後大きく減少し，60分および90分ではその減少幅はわずかであった。より低濃度のCr(Ⅲ)については，通液30分以降ほとんど減少しなかった。なお，溶液濃度に基づく計算から，90分間の処理でクロムめっき浴から除去された不純物量は，Feが 370 g ，Cr(Ⅲ)が 58 g であった。

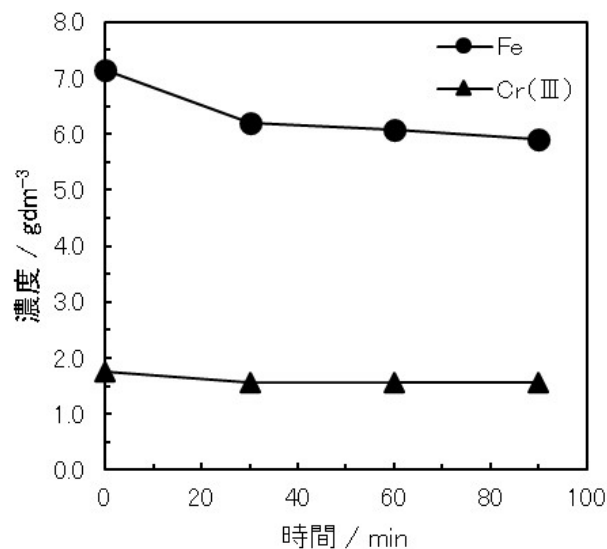


図2 めっき液通液時間とFeおよびCr(Ⅲ)濃度との関係

3.2 樹脂再生

図3に，樹脂再生工程における1回あたりの酸処理時間とFeおよびCr(Ⅲ)の溶離量との関係を示す。FeおよびCr(Ⅲ)の溶離量は，処理時間の増加に伴い増

加する傾向を示し、その増加幅は次第に減少した。

3.3 実証試験

Fe 濃度 6.3 gdm^{-3} および Cr(Ⅲ) 濃度 1.5 gdm^{-3} の劣化クロムめっき浴 300 dm^3 について再生処理を実施した。再生処理 1 回目は Fe321 g, Cr(Ⅲ)72 g を除去した。続く再生処理 2 回目には Fe302 g, Cr(Ⅲ)53 g を除去した結果、合計で Fe623 g, Cr(Ⅲ)125 g の除去を達成した。図 4 に、再生前後のクロムめっき浴を用いたハルセル試験の結果を示す。再生前のめっき浴では、高電流密度側となる左端にヤケが発生した。また、めっき膜の付きまわり性については、低電流密度側の被覆範囲が 11.4 Adm^{-2} に留まり、めっき膜の外観は無光沢であった。一方、再生後のめっき浴では、低電流密度側で 8.4 Adm^{-2} までめっき膜が形成され、付きまわり性の向上が確認された。さらに、電解時の印加電圧は、再生前 14.4 V, 再生後 12.2 V となり、めっき液精製による印加電圧の低減が示された。印加電圧の低下 ($12.2 \text{ V}/14.4 \text{ V}=84.7 \%$) は、消費電力の削減効果 (15.3 %) に繋がる。加えて、めっき外観は広い範囲で半光沢となり、良好な仕上がりを示した。

4 まとめ

イオン交換樹脂を用いためっき液精製ユニットとイオン交換樹脂再生ユニットを搭載した可搬型六価クロムめっき浴再生装置の開発について検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) めっき液精製工程において、Fe 濃度は通液30分で大きく減少し、60分および90分における減少幅は小さかった。Cr(Ⅲ) 濃度は、通液30分以降はほとんど減少しなかった。
- (2) 樹脂再生工程において、酸処理時間増加に伴い、Fe および Cr(Ⅲ) の溶離量は増加する傾向を示し、その増加幅は漸減した。
- (3) 実証試験として、容量 300 dm^3 の劣化クロムめっき浴の再生処理を実施した。2回の再生処理により Fe623 g, Cr(Ⅲ)125 g の除去を達成した。
- (4) 再生前後のクロムめっき浴でハルセル試験を実施した結果、めっき液精製による付きまわり性およびめっき外観の向上、ならびに印加電圧の低減が確認された。

装置は、その後更なる改良を加え、バルブ開閉制御を自動化したことで、操作性と利便性が大幅に向上し

た。図5に、自動バルブ制御機能を搭載した可搬型クロムめっき浴再生装置の外観を示す。本装置は、現在まで3年以上にわたり継続して運用されているが、運用期間中、イオン交換樹脂の交換は不要であった。適切な樹脂選定、装置構造および処理条件の最適化が、

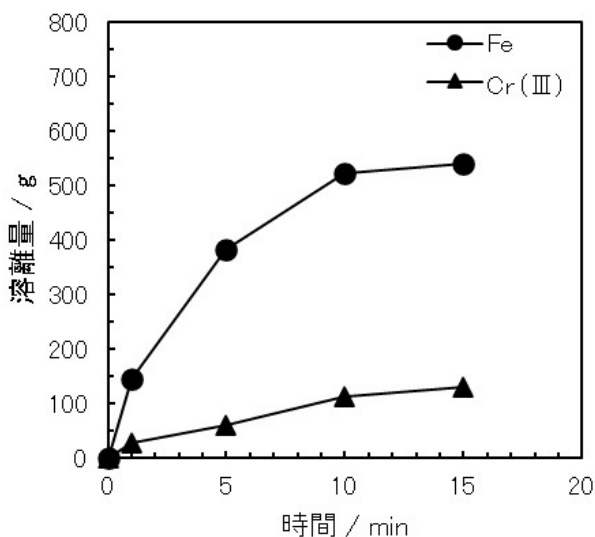


図3 1回あたりの酸処理時間とFeおよびCr(Ⅲ)の溶離量との関係

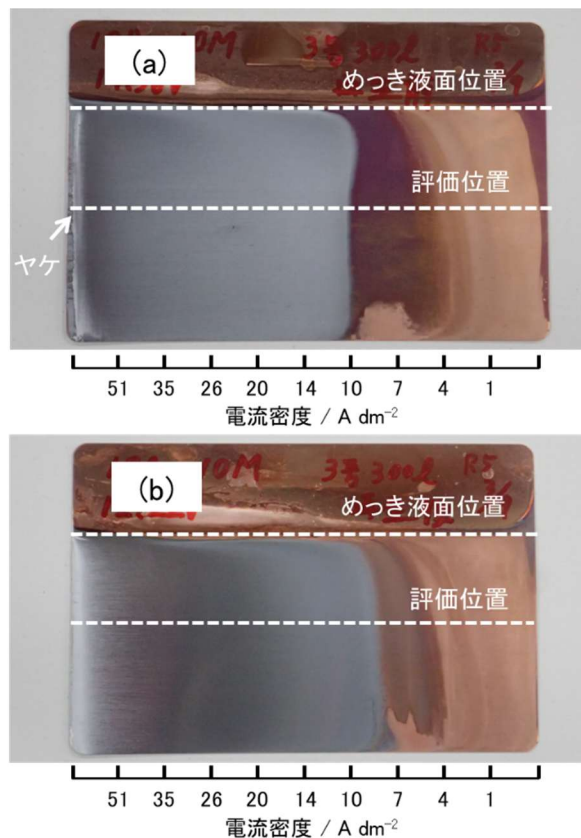


図4 再生前後のクロムめっき浴を用いたハルセル試験の結果 (a)再生前, (b)再生後

樹脂の劣化抑制に有効であったと考えられる。本技術は、めっき浴の長寿命化による廃棄コスト削減，省エネルギー化，並びに環境保全の推進に有効である。今後の技術普及により，持続可能な社会の実現に資することが期待される。

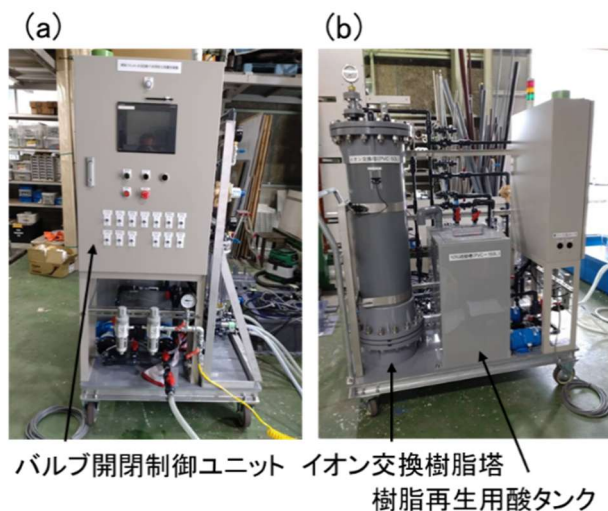


図5 自動バルブ制御機能を搭載した可搬型クロムめっき浴再生装置の外観 (a)正面，(b)側面

謝辞

本研究は，久留米市ものづくり支援事業 育成支援型（2021年度）および実用化支援型（2022年度）の助成を受けて実施し，株式会社久留米リサーチ・パークおよび九州めっき工業組合環境リサイクル委員会のご協力を賜った。関係者各位に感謝の意を表する。

5 参考文献

- 1) 森河 務，中出 卓男：表面技術，Vol.68，No.1，pp. 14-20(2017)
- 2) 酒井 浩史：表面技術，Vol.60，No.5，pp.314-317(2009)
- 3) 寺田 憲司：表面技術，Vol.56，No.6，pp.325-328(2005)
- 4) 西川 忠弥：表面技術，Vol.40，No.5，pp.653-657(1989)
- 5) 特許第7340795号広報
- 6) 小岩 仁子，山本 渡：表面技術，Vol.63，No.8，pp.489-494(2012)