



空気・水・土をきれいにする技術 特集

メッキ廃液のリユース化

Reuse of Plating Process Waste Liquids

八木 雅司 Masashi Yagi 齊藤 良一 Ryouichi Saitou

●エンジン SyS 統括部第 1SyS / MC 事業本部環境施設室

Plating is a process for applying finishes to the surfaces of a variety of parts and components. By adding the qualities of the plating metal to the surface of parts made of another material, plating can boost the functions or value of parts or an entire product by bringing them a variety of new qualities. In the case of motorcycles, plating is used to enhance the beauty of parts and making their beautiful finish nearly permanent. Or, it is used for increasing the resistance to friction and thus improving durability. These qualities make plating an essential technology for motorcycle parts manufacturing.

However, the negative environmental impact of the waste liquids from the plating process is becoming the biggest drawback to the use of plated parts, from the standpoint of environmental preservation. At our Yamaha factories we plate the inner surface of engine cylinders. And we outsource the disposal of the waste liquids from our plating lines to an outside operator specializing in waste disposal. In this paper we report on technologies we developed for reducing the amount of oil-removing liquid waste and acid-mixed liquid waste from the pre-plating processes in our factories as part of our corporate "Zero Emissions" activities to eliminate wastes for outsourced disposal. We also report on the results of actual use of these products.

1

はじめに

メッキはいろいろな部品の表面処理として様々な分野で使用されている。処理された素材の表面は被覆金属の性質に置き換えられる為、種々の特性が付与され、メッキした部品ないし製品全体の機能や価値を高めることが出来る。モーターサイクルにおいても製品に美観を与えかつ美観を半永久的に維持する、或いは耐磨耗性を向上させ耐久性を上げるなどの目的でメッキが利用されている。以上のようにメッキは部品の製造に欠かせない技術である。

しかし、一方でその製造工程から排出される廃液は環境に対する影響を考えると最近の環境保全の取り組みの中で最大のネックになりつつある。我々の工場ではエンジン部品であるボディシリンダの内面のメッキ処理を行なっている。このメッキの生産ラインから出る廃液は外部処理業者に委託し処理をしている。全社的にゼロエミッション（外部委託廃棄物削減）活動をおこなっている中で今回、本工場においてメッキの前処理工程から出る脱脂廃液と混酸廃液を削減する技術を開発したのでその事例について紹介する。

2 シリンダ高速メッキの紹介

本工場ではヤマハ発動機(株)独自の高速メッキシステムを導入し、メッキシリンダの生産を行なっている。このシリンダ内面のメッキはNi-Pメッキに潤滑性のあるSiC（シリコンカーバイド）を分散させた非常に耐摩耗性に優れたメッキである。図1に高速メッキ装置とシリンダメッキ表面の摺動イメージを示す。

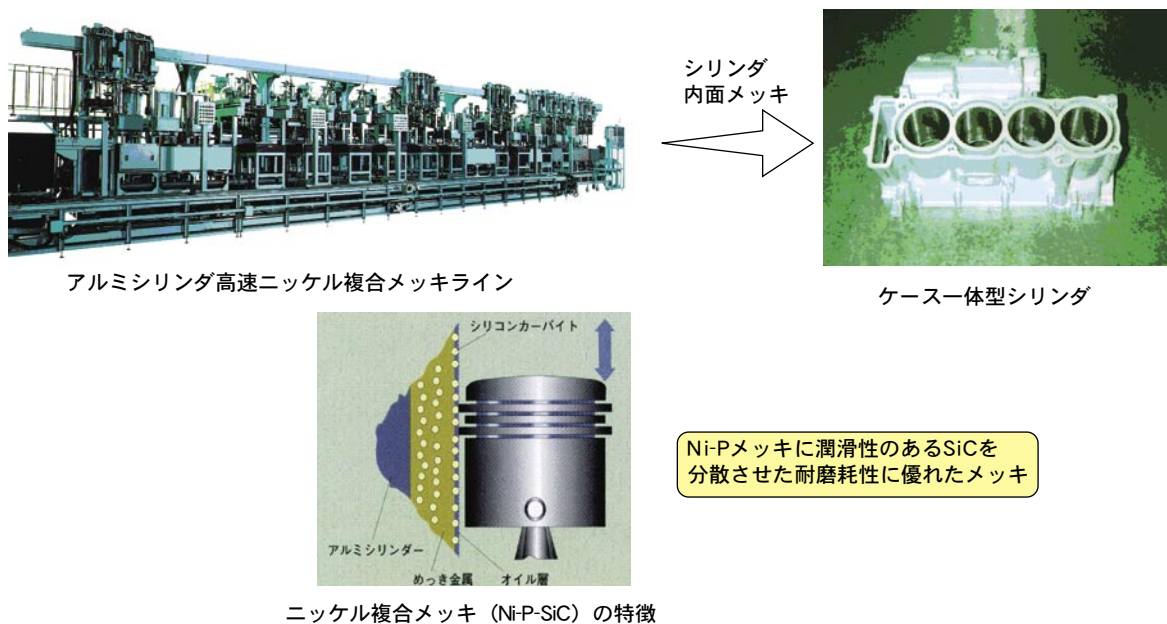


図1 高速メッキ装置とシリンダメッキ表面摺動

3 廃液の発生フロー

シリンダのメッキラインから排出される廃液の発生源は次の様になっている。図2にニッケル複合メッキの処理工程を示す。工程は脱脂、アルカリエッチング、混酸エッチング、アルマイト、ニッケル複合メッキの5工程である。廃液は、アルカリ廃液として100t/年、酸廃液として200t/年で合計300t/年（2000年実績）を排出している。

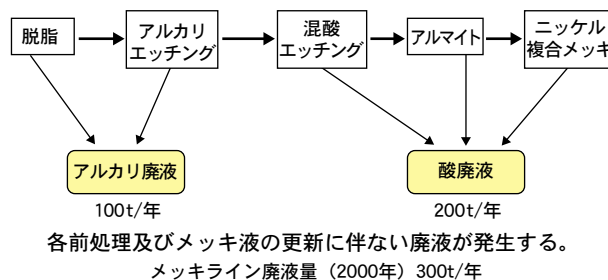


図2 ニッケル複合メッキ処理工程

4 廃液削減の考え方

廃液を削減する方法は、次の様に考えている。最終的に廃液の外部処理をゼロにするには社内処理が必要となる。その際に最小限でコンパクトな設備にする為、まず第1ステップとして液寿命向上、リサイクル化をおこない、廃液量を減らす。その上で次の第2ステップでクローズド化（社内処理）をおこなうことにした。今回は第1ステップとしておこなった2事例について紹介する。

5 事例紹介 (1) 浮上油除去装置設置による脱脂液の寿命向上

脱脂工程では図3のように脱脂タンクから処理槽に液を循環し処理槽においてワークを浸漬処理している。ワークにより持ち込まれた油分はタンク内の攪拌により液中に混入している。油分の混入により徐々に脱脂力が落ちる為、一定台数（7,000台）を目処に交換を行なっている。この交換時に廃液が排出されることになる。

ここで、脱脂タンク中の油分は攪拌を止めてしばらくすると水面に浮上してくる為、以下のような対策を考えた。

メッキ装置の停止時に液を静止させた状態で脱脂タンク内の油分を浮上させ、その浮上油を除去することにより脱脂液の寿命延長をはかる。

5.1 浮上油除去装置の検討

浮上油除去装置の基本構想は図4のように考えた。静止浮上した油をベルトスキマーで除去する。しかし、油を効率良く除去する為にはベルトの位置まで油を移動させる必要がある。その方法としてエアーによる吹き寄せを検討した。まず、テスト槽を使い水面に樹脂ペレットを浮かせて吹き出しノズルの仕様と条件を決める為のテストを実施した（図5）。吹き寄せの条件としてはエアー風量、吹き出し角度、吹き出し高さをいろいろと変化させ最適条件を決めた。

結果を図6に示す。

脱脂工程では脱脂タンクから処理槽に液を循環し浸漬処理しているが、持ち込まれた油分は攪拌により徐々に液中に混入していく為、一定台数（7,000台）で交換している。

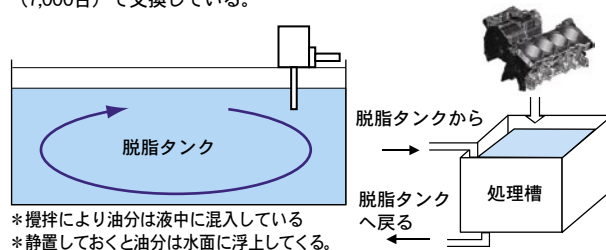


図3 脱脂処理の現状

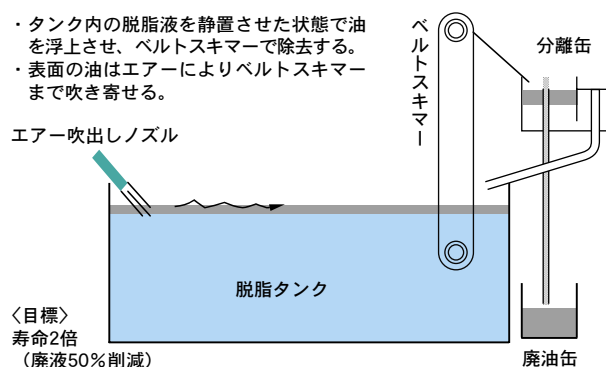


図4 浮上油回収装置の基本構想

- (1) エアー風量による影響
 - (2) エアーの吹き出し角度による影響
 - (3) 吹き出し高さの影響
- ※エアーノズルは、いけうち製TaifuJet使用

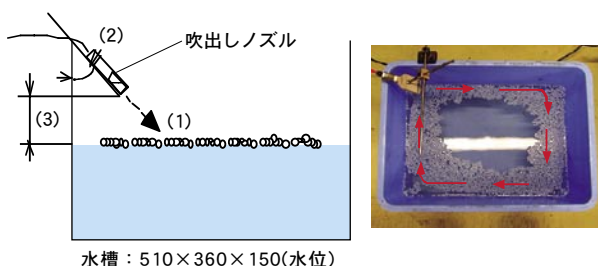


図5 テスト1内容

エアー風量	5L/分	△～×
	10L/分	○
	20L/分	○

吹き出し高さ	50mm	○
	100	○
	150	○

※吹き出し角：45度
吹き出し高さ：100mmに固定

※エアー風量：10 L/分
吹き出し角：45度に固定

吹き出し角度	30度	○
	45度	○
	60度	×

※エアー風量：10 L/分
吹き出し高さ：100mmに固定

(判定) ○ 動きが良い
△ 動きが悪い
× 動かない

図6 テスト結果

さらにベルトスキマーの位置に油を寄せ集める為にノズル個数と位置を決める為のテストを実施した（図7）。ノズルは角の1箇所から吹き付け整流板を使って対角に集め、仕切り板でベルトスキマーの位置に停滞させる。この(4)のレイアウトが最も良いことがわかった。

5.2 浮上油除去装置の設置

以上のテスト結果をもとに実際の生産設備に浮上油除去装置を製作し設置した（図8）。浮上油除去装置は生産ラインが停止する日曜日に稼働させた。

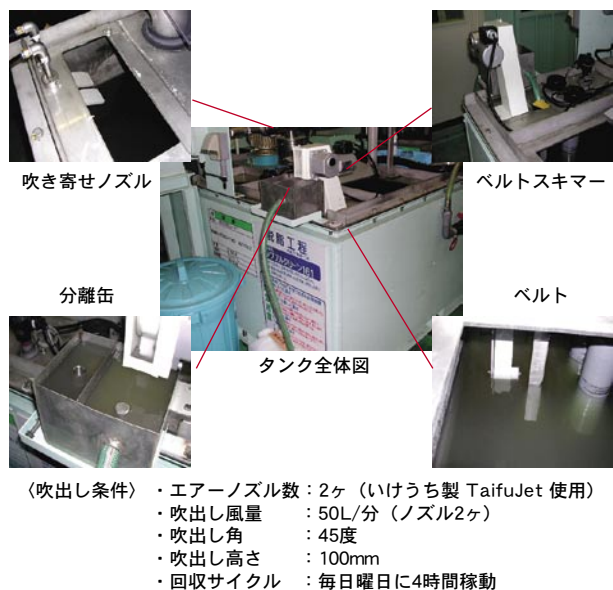
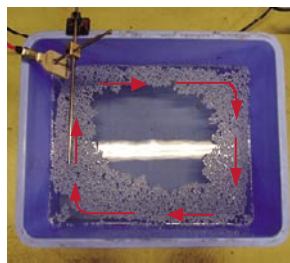


図8 メッキライン脱脂浮上油回収装置

〈吹出し条件〉

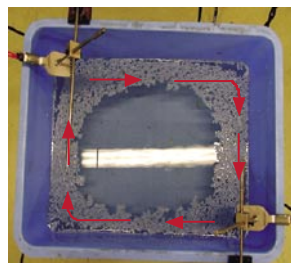
- ・エア風量：10 L/分（ノズル1ヶ当り）
- ・吹出し角：45度
- ・吹出し高さ：100mm
- ※エアノズルは、いけうち製 TaifuJet 使用

(1)角にノズル1個の場合



数分かってペレットは、一定方向に流れ出す。しかし、コーナーに停滞するものがある。

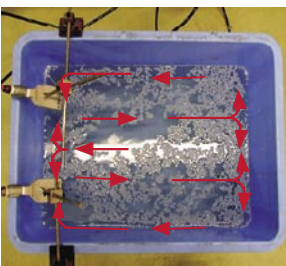
(2)対角方向にノズル2個の場合



(1)より速くペレットは一定方向に流れ出す。しかし、コーナーに停滞する量が増える傾向にある。

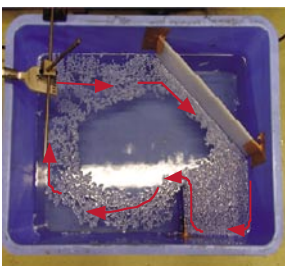


(3)一方向からノズル2個の場合



複数の流れができ、ペレットは分散する傾向になる。

(4)角にノズル1個と仕切り設置の場合



整流板で流れが収束し、防波堤にペレットがうまく溜まる。



↓

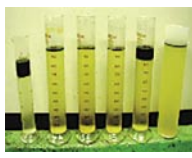
(4)の仕様がベスト

図7 ノズル個数および位置テスト

5.3 効果の検証

浮上油除去の効果を確認する為、生産で使用した脱脂液（4,776 台処理済）から浮上油除去装置で油を回収し、油の回収量を測定した。測定結果から油分回収率を求めた（表1）。脱脂工程のワークからの油分持ち込み量はワーク1台当りの脱脂前後の油分重量を測定し算出した。この結果によりワークからの油分持ち込み量の約80%を回収出来ることがわかった。

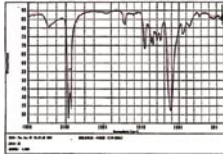
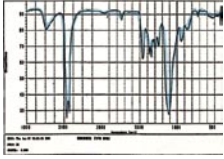
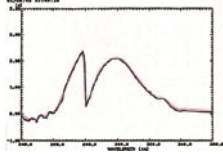
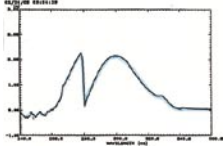
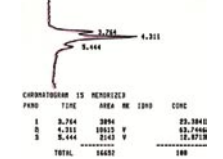
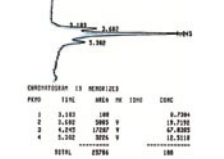
表1 浮上油回収装置の油分回収量

浮上油回収装置の回収量 (g)	ワークからの持ち込み油分量 (g)	油分回収率 (%)
〈生産 4,776 台分の回収量〉 ・全液回収量 9,500ml ・油分回収量 340g (400ml) 	420g (88mg × 4,776 台) 脱脂前後の1台当りの油分重量差を測定	340 ÷ 420 = 0.81 81%

5.4 浮上油回収液（劣化液）と新液の比較

浮上油を除去した脱脂液（以下、劣化液と呼ぶ）と新液の成分の違いを調べる為、比較分析を行なった（表 2）。劣化液は SS 成分の濃度が高く汚れが見られるが、その他成分に大きな違いは無かった。ただし主成分は 28% 程度減少していることがわかった。

表 2 分析結果

内容		劣化液	新液	備考																																												
N-ヘキサン抽出物質		910mg/L	944mg/L																																													
SS		184mg/L	15mg/L	汚れ成分は、SiO ₂ である。																																												
有機物分析	IR 分析 組成比較			吸収曲線のパターンに両者の差無し。																																												
	UV 分析 有機物組成比較			吸収曲線のパターンに両者の差無し。																																												
	HPLC 分析 主成分の定量比較	 CHROMATOGRAM 15 METHOD: 1219 <table border="1"> <thead> <tr> <th>PKNO</th> <th>TIME</th> <th>AREA</th> <th>HE</th> <th>CONC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>3.724</td> <td>2894</td> <td>25.2840</td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>5.444</td> <td>18012</td> <td>16.2196</td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>6.211</td> <td>2143</td> <td>12.8718</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	PKNO	TIME	AREA	HE	CONC	1	3.724	2894	25.2840		2	5.444	18012	16.2196		3	6.211	2143	12.8718		 CHROMATOGRAM 15 METHOD: 1219 <table border="1"> <thead> <tr> <th>PKNO</th> <th>TIME</th> <th>AREA</th> <th>HE</th> <th>CONC</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>3.183</td> <td>188</td> <td>6.7284</td> <td></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>3.582</td> <td>2883</td> <td>19.7198</td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>5.382</td> <td>13287</td> <td>47.4885</td> <td></td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>5.382</td> <td>2876</td> <td>15.3118</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	PKNO	TIME	AREA	HE	CONC	1	3.183	188	6.7284		2	3.582	2883	19.7198		3	5.382	13287	47.4885		4	5.382	2876	15.3118	
PKNO	TIME	AREA	HE	CONC																																												
1	3.724	2894	25.2840																																													
2	5.444	18012	16.2196																																													
3	6.211	2143	12.8718																																													
PKNO	TIME	AREA	HE	CONC																																												
1	3.183	188	6.7284																																													
2	3.582	2883	19.7198																																													
3	5.382	13287	47.4885																																													
4	5.382	2876	15.3118																																													

5.5 脱脂力評価

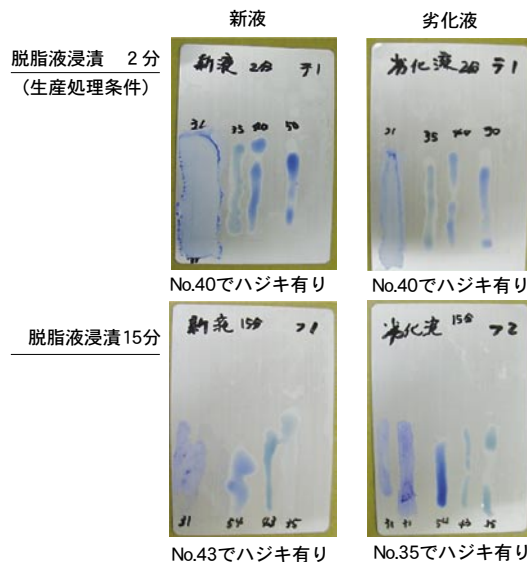
脱脂新液と劣化液に脱脂力の差があるかどうかを JIS 標準アルミ板に対する脱脂後のヌレ性で比較した。その結果を図 9 に示す。生産条件の脱脂液浸漬 2 分では新液と劣化液に差が無いことがわかった。脱脂液 15 分では新液の方がわずかに脱脂力が強かった。



ヌレ試験「Millon Box」
明邦化学工業（製）

<試薬Noと液の性質>

- No.31 表面張力が低い
（脱脂力が低い）
↓
No.54 表面張力が高い
（脱脂力が高い）



<結果>

1. 脱脂液浸漬 2 分では、新液と劣化液の脱脂力に差が無い。
2. 脱脂液浸漬 15 分では、新液の方がわずかに脱脂力が高い。

図 9 脱脂力評価

5.6 脱脂液の寿命向上まとめ

1. 浮上油回収装置により脱脂液中の油分の回収が出来た（回収率 約 80%）。
2. 浮上油除去後の劣化液と新液の比較で劣化液の SS 成分（ SiO_2 などの汚れ）は新液に比べ増えているが、液中の抽出油分には差がない。
3. 浮上油除去後の劣化液と新液の脱脂力に優位差は認められない。

以上の結果から、浮上油回収装置の設置により脱脂液の交換の頻度を現状の生産台数 7,000 台から 2 倍の 14,000 台に延長することにした。

6 事例紹介 (2) メッキ混酸液の再生リサイクル化

シリンダ高速メッキの前処理に使用している混酸（硝酸、フッ酸）はメッキ工程の中で最も環境負荷が高い液であり、廃液削減に対する要求も高い。

混酸エッチング工程では図 10 のように処理をしている。混酸液をポンプでボア内に送り込み、一定時間保持し処理後ポリタンクに回収する。さらにシャワー水洗をし、水洗廃液は別のポリタンクに回収する。混酸液は 1 回使用しその後廃却している。

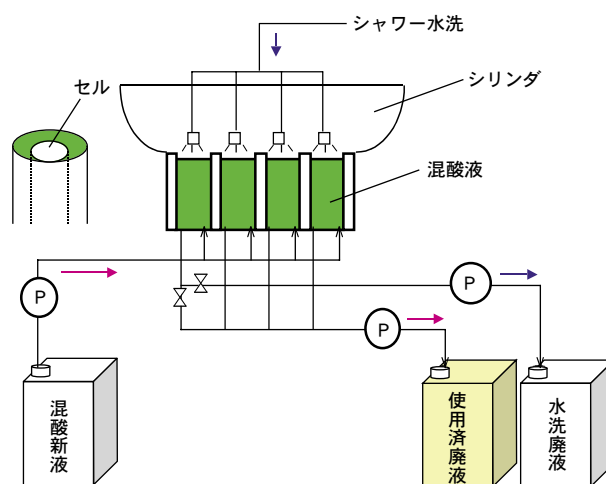


図 10 混酸エッチング工程

6.1 混酸エッチングの目的

混酸エッチングは図 11 のように密着不良の原因となるボア表面の Si を溶解しメッキの密着性を向上させるのが目的である。

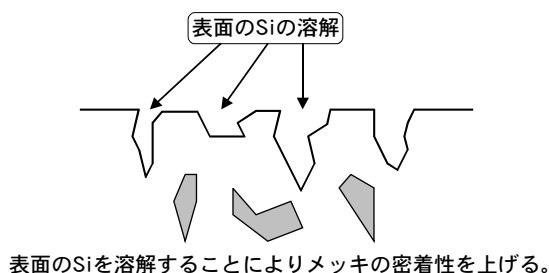


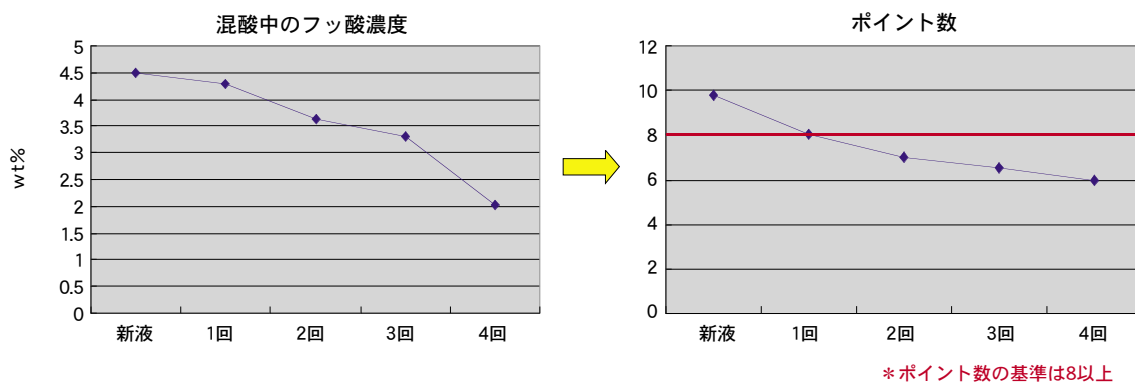
図 11 混酸エッチングの目的

6.2 混酸中のフッ酸濃度とエッチング力の変化

混酸は液の劣化によりその成分であるフッ酸のエッチング力が弱くなり十分なエッチングが得られなくなる。

混酸をそのまま複数回使用した場合のエッチング力（ポイント数＝酸度）の変化を図 12 に示す。使用回数を重ねるに従いフッ酸濃度が減少し、エッチング力が下がる。ポイント数の基準は 8 以上である。ポイント数を 8 以上に維持できれば混酸を繰り返し使用できる。

そこで、使用済みの混酸にフッ酸を添加しその濃度を一定に保つことにより、エッチング力を回復させ、繰り返し使用することを考えた。

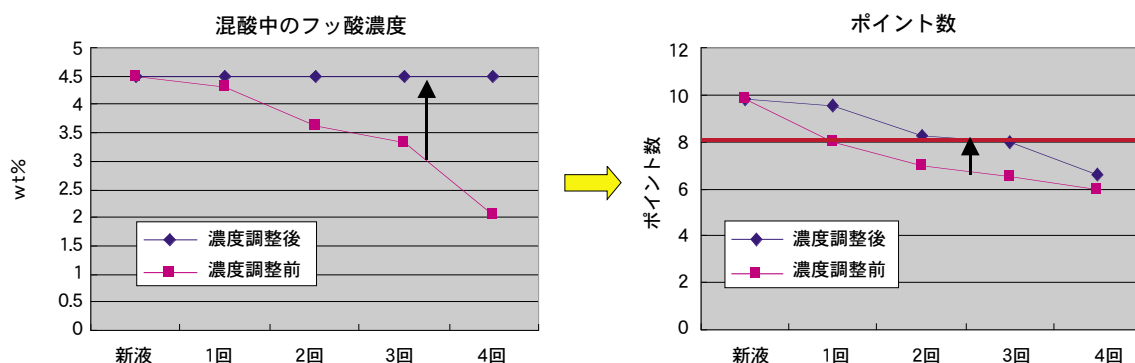


使用回数を重ねるに従いフッ酸濃度が減少し、エッチング力が下がる。

図 12 混酸中のフッ酸濃度とエッチング力の変化

6.3 フッ酸濃度の回復によるエッチング力の変化

フッ酸を添加し、濃度を回復させた時のエッチング力（ポイント数）がどうなるかを測定した（図 13）。この結果からフッ酸濃度の調整によりポイント数は回復し、3 回まではポイント数が 8 以上に維持していることがわかった。ポイント数が完全に回復しないのは不純物の増加による影響と思われる（図 14）。



フッ酸濃度調整により3回までは使用できる。（ポイント数8以上）

図 13 フッ酸濃度の回復によるエッチング力の変化

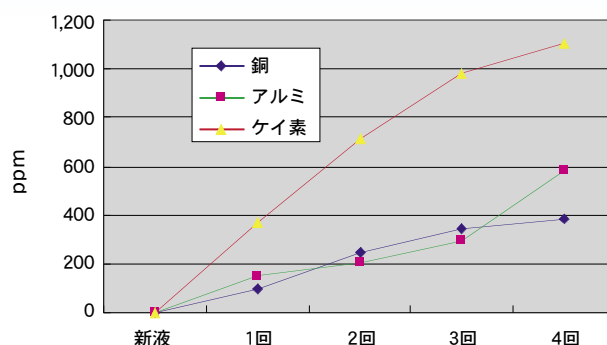
6.4 混酸再生液の品質評価結果

表 3 に混酸再生液で処理したメッキ密着性評価結果を示す。

この結果からフッ酸濃度を調整し、混酸を繰り返し使用することにした。

6.5 混酸リサイクル化の実施運用

再生処理により混酸のリサイクルが出来ることがわかったが、社内には再生処理をする設備が無い。そこで外部再生業者を探しリサイクルを実施、運用することにした。工場から出た使用済みの混酸廃液を再生業者で再生し、再び工場に戻す。このリサイクルを3回おこない、4回使用した液は従来通りに廃液処分することとした（図 15）。このリサイクル化により混酸廃液を約 40%削減することができた。



ポイント数が完全に回復しないのは不純物の影響と思われる。

図 14 不純物濃度

表 3 メッキ密着性評価結果

評価項目	規格	ADD-320 新液	1回目 再生液	2回目 再生液	3回目 再生液
密着 (加熱急冷)	ふくれ 無き事	○	○	○	○
密着 (打ち抜き)	はがれ 無き事	○	○	○	○
総合判定		OK	OK	OK	OK

3回リサイクル品までのメッキ品質は問題なし

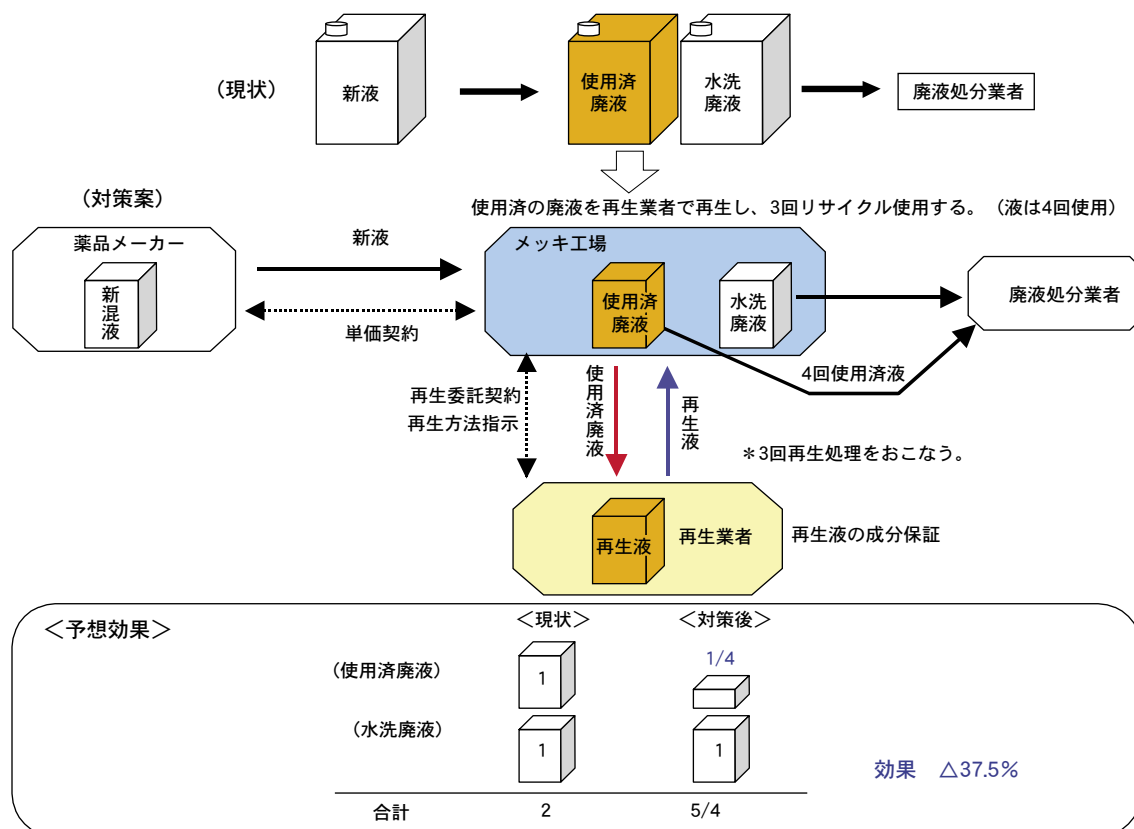


図 15 混酸リサイクル化の実施運用

7

おわりに

今回の脱脂液の寿命延長及び混酸廃液のリサイクル化により 2002 年度の本工場のメッキ廃液は 2000 年度の 300t/ 年から 200t/ 年（33%削減）に改善することができた。また、廃液量の削減により廃液処理費用の削減も出来た。さらに薬品購入費用も同時に削減でき大きな経費削減効果を出すことが出来た。今後は、更なる処理液の寿命延長の対策を実施していき廃液のミニマム化を図ると共に次のステップである廃液のクローズド化に向けて社内での処理を検討していきたい。

■著者



八木 雅司



斉藤 良一