

## めっき水洗工程へのオゾン適用（2）

### Application of Ozone to Plating Water Washing Process (2)

○中峠美華\*、吉田圭吾\*、福井秀樹\*、濱中務\*\*、西村宜幸\*\*、  
山内四郎\*\*\*、高井治\*\*\*

\*：多田電機株式会社、\*\*オーエム産業株式会社、\*\*\*関東学院大学

#### 論文要旨

めっき工程には多くの水洗工程（水洗槽）が存在する。水洗槽は微生物が繁殖しやすく、日が当たることでは藻類が発生し、この藻類が品物表面に付着するとめっきの品質低下をもたらす。<sup>1)</sup>前報にて水洗槽へのオゾン水注入による微生物の増殖抑制効果を確認した。<sup>2)</sup>本稿では、水洗槽でのオゾン消費に影響する因子を解明し、実際のめっきライン適用に向けた水洗槽のオゾン水濃度シミュレーションについて報告する。

キーワード：藻類、殺菌、シミュレーション

#### 1. はじめに

めっき工程における水洗は、直前のめっき処理槽から運ばれためっき品を水で洗浄し、汚染物を除去した表面状態でめっき品を次工程に引き渡すことを目的とする。洗浄が不十分である場合、前工程の薬液を次工程に持ち込んでしまい次工程が化学的影響を受けたり、最終工程であれば乾燥のしみができたりと、めっきの品質に悪影響を与えることから、表面に付着した汚染物を除去するために多くの水が利用されている。水を多く使うことで汚染物をより多く取り除けるが、地下水をふんだんに使えるような例外を除き、使用する水道水は有料であり、大切な資源であるため、節水が求められる。また、水洗槽は直前のめっき処理槽から持ち込まれた添加剤等が多く存在し、水温が20℃～40℃に保たれているために、微生物が繁殖しやすい。さらに日光が当たる環境下では、藻類が発生し、藻類のめっき品物表面への付着により、めっき品質の低下をもたらす。<sup>1)</sup>これまで品質劣化を抑制すべく、薬品の注入や定期的な手作業での清掃が行われてきたが、薬品代がかさむこと、手作業での清掃が重労働であることから、早急な改善が求められている。

そこで、殺菌や有機物の分解に有効であるオゾンは、水洗槽の微生物自身の殺菌や微生物の栄養源となる添加物の分解に活用できると期待できる。

前報では、水洗槽へのオゾン注入が水洗槽の水質改善と藻類の繁殖抑制に効果があることを示した。<sup>2)</sup>ここでは、水洗槽におけるオゾン消費に影響する因子の考察と水洗槽のオゾン水濃度シミュレーションについて報告する。

#### 2. 実験

##### a. めっき水洗槽へのオゾン注入試験

図-1.(a)にめっき工程の簡易図を示す。ここで、電解脱脂、酸洗、銅めっき、すずめっき、中和処理の5つのめっき処理槽を対象とした。各めっき槽の間には3段の水洗槽を設置し(図-1.(b)-)、各めっき処理槽の直後にある水洗1段(塗漬部)に、散気管方式で生成したオゾン水を注入した。オゾン水注入条件は表-1.に示す。測定項目は、オゾン水濃度、化学的酸素要求量(COD, Chemical Oxygen Demand)濃度、電気伝導度、水温、pHとし、得られた結果よりオゾンの消費に影響する因子の考察を行った。

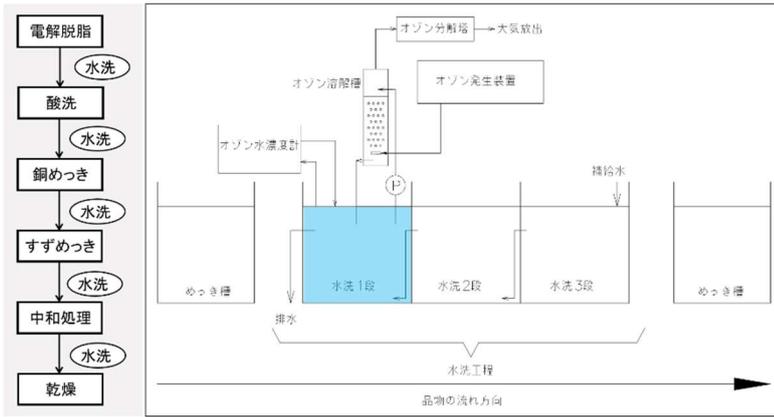


図-1.(a) めっき工程、(b) 試験回路図

表-1. オゾン水注入条

	オゾン発生量 g/h	供給オゾン水量 L / min
電解水洗	9.0	13.3
酸洗	1.1	4.0
銅めっき	9.0	15.0
すずめっき	9.0	13.3
中和処理	9.0	4.0

\*1. 供給オゾン水量：オゾン溶解槽から水洗槽内へ注入するオゾン水注入量。

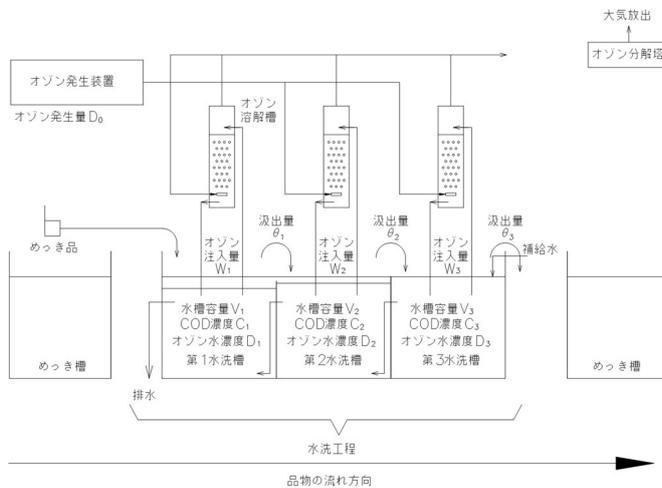
### b. めっき水洗槽のオゾン水濃度シミュレーション

a の考察結果に基づきマスバランスモデルの構築 (図-2) と水洗槽のオゾン水濃度変化の計算式 [式 1] を提案した。各水洗槽のオゾン水濃度は、オゾン溶解槽から流入したオゾンから、水洗槽で消費・反応するオゾン、水洗槽から排水されるオゾン、次水洗槽へ汲出されたオゾンの3つを差し引いたものである。ここで、 $K_1$ 、 $K_2$ はオゾンの自己分解係数<sup>3)</sup>、 $K_3$ は実験より導き出される係数である。

オゾン水濃度変化の計算式

$$dD_1 / dt = D_0 W_1 / V_1 - (1/48000)^{0.5} K_1 D_1^{1.5} - K_2 D_1 - K_3 C_1 D_1 - W_1 D_1 / V_1 - \theta_1 D_1 / V_1 \quad [\text{式 1}]$$

[式 1] を使って、水洗槽のオゾン水濃度シミュレーションを行った。さらに、シミュレーション結果と試験結果を比較しシミュレーション結果の精度を検証した。



係数

$V_{1\sim3}$  : 各水槽容量

$C_{1\sim3}$  : 各水槽の COD 濃度

$D_{1\sim3}$  : 各水槽のオゾン水濃度

$W_{1\sim3}$  : 各水槽のオゾン注入量

$\theta_{1\sim3}$  : 各水槽からの汲出し量

$D_0$  : オゾン発生量

図-2.マスバランスモデル

### 3. 試験結果・考察

試験結果を表-2.に示す。全ての水洗槽において、オゾン水を注入後に、COD 濃度が改善されていることが分かったが、オゾン水濃度や電気伝導度、pH は規則性がみられなかった。これまでの知見から、水洗槽へ注入するオゾン水濃度は 0.5ppm 以下となるように設定する必要があるため、オゾン消費に影響する因子を見つける必要がある。<sup>3)</sup> 試験条件から、オゾン消費に影響する因子には、①オゾン発生量、②オゾン溶解槽での気液接触時間、③めっき水洗槽内の1日のオゾン処理回数、④COD 濃度、⑤水温、⑥pH が挙げられる。①~③は、数値が大きくなるほどオゾン水濃度が高くなり、④~⑥は数値が大きくなるほどオゾン水濃度は低くなると予想される。

表-2.の結果より、全ての水洗槽においてオゾン水注入後に COD 濃度が改善しているため、④ COD 濃度はオゾン消費に影響していると考えられる。一方、⑤ 水温は 13℃～23℃と幅が狭いため、オゾン消費に影響している可能性が低いと判断し、検討から除外した。

表-2.オゾン注入試験結果

めっき処理槽	オゾン水濃度	COD 改善率*2	電気伝導度*3	水温	pH
電解脱脂	4.5 ppm	40 %	1.0%増	20 °C	7.5
酸洗	0.9 ppm	4 %	—	22 °C	2.0
銅めっき	4.0 ppm	40 %	1.1%増	23 °C	8.0
すずめっき	6.5 ppm	58 %	60%減	17 °C	5.0
中和処理	3.5 ppm	18 %	93%減	13 °C	4.7

\*2.COD 改善率：100－〔(オゾン注入後の COD 濃度 (ppm)) ÷ (オゾン注入前の COD 濃度 (ppm)) × 100 〕

\*3.電気伝導度：100－〔(オゾン注入後の電気伝導度 ( μ S)) ÷ (オゾン注入前の電気伝導度 ( μ S)) × 100 〕

全ての水洗槽においてオゾン注入開始から 1 時間でオゾン水濃度が飽和状態に達した。水洗槽に 1 時間オゾン注入したときの水洗槽の残存オゾン量を「水洗槽の残留オゾン率 (%)」 と定義し、①～⑥のオゾン消費に影響している因子と水洗槽の残留オゾン率の関係について考察した。

### 3-1. オゾン発生量 (①) とオゾン溶解槽における気液接触時間 (②)

オゾン溶解槽は全て同一のため、オゾン溶解槽を通過する時間はオゾンガス風量で判断できる。図-3.にオゾン発生量とオゾンガス風量に対する水洗槽の残留オゾン率を示す。オゾン発生量 (○印) が多いほど、水洗槽の残留オゾン率が高いことがわかる。また、オゾンガス流量 (△印) も大きいほど水洗槽の残留オゾン率が高い。気液接触時間が長いほど、オゾンは溶け込みやすくなるため、オゾン溶解槽の高さが 300mm 程度と低いことを考慮すると、②の気液接触時間より、①のオゾン発生量がオゾン消費に影響していると考えられる。

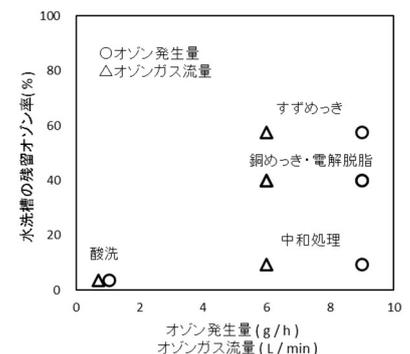


図-3.オゾン発生量・オゾンガス風量と水洗水の残中オゾン率

### 3-2. 水洗槽の 1 日の処理回数 (③)

水洗槽の 1 日の処理回数は、水洗槽の水がオゾン溶解槽へ運ばれる回数を示す。例えば、水洗槽に 20L の水があり、オゾン溶解槽から 0.7 L/min で水洗槽へオゾン水注入を行った場合、1 日の水洗槽水のオゾン処理回数は 50 回となる。これまでの知見から、オゾンによる殺菌は水槽ではなくオゾン溶解槽で行われていることがわかっている。④ そのため、1 日の処理回数が多いほど、オゾン溶解槽へ運ばれる回数が多いので、同一オゾン注入時間であれば、1 日の処理回数が多い方がオゾン消費に影響する因子が早い段階で減少する。そのため、水洗槽がオゾン消費に影響する因子が少ない環境となり、オゾンの消費が抑えられるため、残留オゾン率が上昇する。図-4.に水洗槽の 1 日の処理回数に対する水洗槽の残留オゾン率を示す。1 日の処理回数が増加すると、オゾン消費に影響する因子が早期に取り除かれるため、残留オゾン率が上昇している。よって、水洗槽の 1 日の処理回数はオゾン消費に影響していると考えられる。

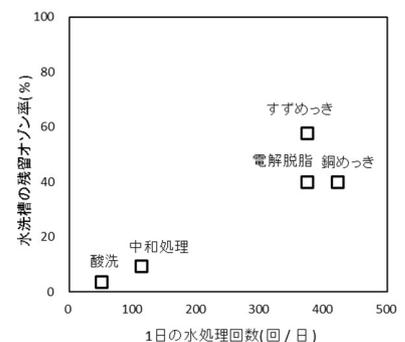


図-4. 1 日の水処理回数と水洗水の残中オゾン率

### 3-3. 水洗槽の pH (⑤)

水への溶存オゾンは pH が低いほど安定し、pH が高くなると分解する性質があるため、pH が高い水溶液では、オゾンの効果が薄れてしまう。図-5.に水洗槽の pH に対する水洗槽の残留オゾン率を示す。すすめっきを除くと、pH が高くなるほど、水洗槽の残留オゾン率が高くなっている。pH が高いほどオゾンが分解されるため、オゾン残留率は低いと想定していたが、ここでは逆の結果となった。pH のオゾン消費への影響は小さく、pH 以外の因子が大きく影響していると考えられる。

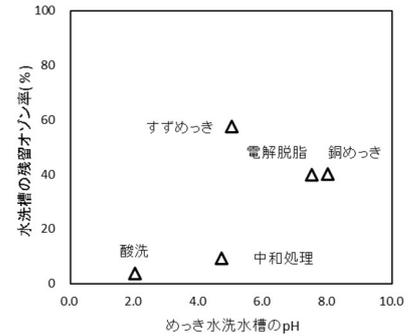


図-5. 水洗槽の pH と水洗水の残中オゾン率

以上より、① オゾン発生量、③ めっき水洗槽内の 1 日のオゾン処理回数、④ COD 濃度が、オゾン消費に影響を及ぼしていると考えられる。

### 3-4. オゾン水濃度シミュレーション

中和処理とすすめっき直後の水洗 1 段においてオゾン水濃度のシミュレーション結果を図-6 (a),(b)に示す。オゾン水濃度の測定データを ○、[式 1] の結果を直線で示した。図-7 より、○と直線がほぼ一致しているため、[式 1] がめっき水洗槽のオゾン水濃度シミュレーションに活用できることが分かった。

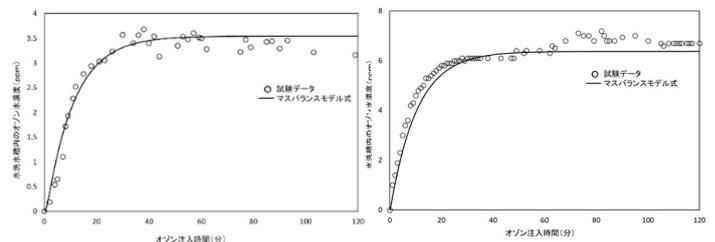


図-6 (a)・中和処理 (水洗 1 段)、(b) すすめっき (水洗 1 段)

## 4. 今後の展開

実際のめっき工程では、数十個の水洗槽が存在する。この水洗槽のオゾン水濃度シミュレーションを活用することで、各々のオゾン水濃度変化を予測することができるため、めっき工程への適用検討が容易になった。めっき工程では主に純水を使用する。純水は微生物が繁殖しやすい環境であるため、オゾンによる藻類発生抑制によるめっき品質の向上が求められる。さらに SDGs の観点から、水質改善効果による水洗水の削減も求められる。次ステップとして、実際のめっき工程での適用試験を実施し、めっき品質向上と水の削減に取り組んでいく。

## 5. 参考文献

- 1) めっき大全、関東学院大学 材料・表面工学研究所、日刊工業新聞社
- 2) 山内四郎、吉田圭吾、福井秀樹、中峠美華、福田千紗、西村宜幸、高井治、「めっき水洗工程へのオゾン適用」、日本オゾン協会、第 29 回年次講演会講演集,p.37 (2020)
- 3) 諸岡成治、池田喜義、加藤康夫、「水溶液中のオゾンの自己分解」化学工学論文集、第 4 巻、第 5 号、p377、1978
- 4) 中峠美華、福井秀樹、橋本偉生、橋本功、「変圧器冷却システム用冷却塔へのオゾン適用—事例紹介—」第 28 回オゾン協会年次講演会講演集,p.135 (2019)