

東日本製鉄所（千葉地区） ハロゲン方式 ETL（Electrolytic Tinning Line）における 環境対応型スズめっき浴への転換

Conversion from Halogen Bath to Methane Sulfonic Acid (MSA) Bath in Electrolytic Tinning Line (ETL) at East Japan Works (Chiba), JFE Steel

野崎 卓也 NOZAKI Takuya JFE スチール 東日本製鉄所(千葉地区) 第1冷延部冷延技術室 主任部員(副課長)
結城 慶 YUUKI Kei JFE スチール 東日本製鉄所(千葉地区) 設備部設備技術室 主任部員(課長)
浜原 京子 HAMAHARA Kyoko JFE スチール スチール研究所 缶・ラミネート材料研究部 主任研究員(副課長)

要旨

JFE スチール 東日本製鉄所（千葉地区）のスズめっきライン（ETL）では、2000 年より施行された廃棄物の F 濃度規制厳格化に対応すべく、ETL から排出される F 含有スラジを高コストにて無害化処理を行うとともに、ハロゲン浴から環境負荷の少ないメタンスルホン酸めっき浴（MSA 浴）への転換を検討開始した。転換にあたって、まず文献調査および研究所における MSA 浴の実験室実験評価を行った。さらに、JFE スチールめっき原板を用いた米国の先行転換ラインでの実機製造テスト、JFE スチール 東日本製鉄所（千葉地区）No. 1 ETL を用いた実機操業テストを行い、品質と操業上の課題を抽出した。これらの課題に対処すべく、既設設備改造、新設備導入を行い、2005 年 1 月にめっき浴の転換を行った。その結果、懸念された品質不具合の発生がなく、めっき液単価増による原単位増も抑制することができた。

Abstract:

In year 2000, stricter regulations for dissolved F (fluoride) into water from waste disposal were enforced. To keep the regulation, the authors treated halogen sludge into harmless so as not to be generated as industrial waste with costs and started to plan the project to convert No. 2 ETL at East Japan Works (Chiba) from halogen type into methane sulfonic acid (MSA) type which is harmless. First, papers were studied on MSA bath and MSA tinplate was evaluated at the laboratory. Next, the authors sent tin mill black plate (TMBP) produced in Chiba to MSA-ETL in the U. S. to evaluate MSA tinplate on the industrial scale and gathered operation condition data in JFE Steel's No. 1 ETL experiment. Differences between halogen and MSA bath were recognized at the trial and the conversion of the existing structures and introduction of new equipments were designed. In Jan. 2005, modified line was started to produce tinplates by MSA bath. No problems on quality and operation have been encountered, and electrolyte cost including tin has been greatly reduced from the initial plan.

1. 緒言

JFE スチール 東日本製鉄所（千葉地区）No. 2 連続スズめっき設備（以下、2ETL）は、当所の主力スズめっきラインである。めっき浴には SnCl_2 、 NaHF_2 を主成分とするハロゲン浴を採用していた。従来は、めっき浴中に生成するハロゲンスラジをスズ源として売却していたが、2000 年に廃棄物中からの F 溶出濃度規制が厳格化（河川など陸部で 8 ppm 以下、海域で 15 ppm 以下）されたことともない、売却処理が困難となった。対策として、発生するハロゲンスラジについては高コストにて無害化処理するとともに、廃棄物が出ないメタンスルホン酸めっき浴（MSA 浴）への転換検討を開始した。

検討にあたっては、文献調査^{1~5)}、研究所における MSA 浴のラボ実験評価、当社めっき原板を用いた米国の実機製造テスト、東日本製鉄所（千葉地区）1ETL を用いた実機操業テストを実施した。これらの結果から、MSA 浴で製造したぶりきの品質はハロゲン浴で製造したものと同等であり、めっき浴の転換は可能であると判断した。一方で、2ETL で MSA 浴操業を行うためには、操業の安定性と薬液コスト面で課題があった。本稿では、それらの課題に対する設備改造対応およびその成果について報告する。

2. MSA 浴の特徴と課題

MSA 浴はメタンスルホン酸（ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ）、 Sn^{2+} を主成

分とするめっき浴であり、以下のような長所がある。

- (1) 適正電解電流密度（ $10\sim 55\text{ A/dm}^2$ ）がハロゲン浴と同等程度に広い。よって、ハロゲン浴と同じセル構造が適用できる。
- (2) スラジ発生量（1t/月以下）が少ない（ハロゲン浴では15t/月）。
- (3) スラジの主成分が Sn(OH)_4 、 SnO_2 であり、再資源化が容易である。

一方で、以下のような点が懸念され、課題として取り組んだ。

- (1) pH 1 未満であり、腐食性が強い。
- (2) 米国の先行転換ラインでは、転換当初に界面活性剤の曇点越えによるベアステイン（凝集した油分、タール分による汚れ）、通電ロールへのスズ析出による押し疵が発生した。
- (3) めっき液単価がハロゲン浴に比べて非常に高い。

以上の課題を克服するめっきセルの構造改造と液損失最小化を実施した。次章以降に各対策と結果を述べる。

3. めっきセル構造の改造

事前調査の結果、めっきセルで発生する懸念のある品質課題は、ベアステイン汚れ、カーボン汚れ、通電ロールへのスズ析出による押し疵の3つであった。

第1課題であるベアステインは浴中に分散していた油分が凝集して鋼板に付着する汚れであり、浴温が光沢剤（界面活性剤）の曇点（不溶化して白濁してくる温度。使用光沢剤の場合は約 60°C ）を超えることによって発生する。従来のハロゲン浴操業では電解によりめっきセル内の温度が 65°C 以上になってもベアステインは発生しないが、MSA 浴を適用した場合には曇点を越えてベアステインが発生する。ベアステイン対策としてめっき液冷却能力強化による浴温上昇防止をはかった。浴温上昇防止のための設備対応を以下に述べる。

- (1) 循環ポンプ容量を増強（従来： $1.14\text{ m}^3/\text{min} \times 14$ 台、改造後： $1.5\text{ m}^3/\text{min} \times 14$ 台）することによりめっきセル内での熱滞留を軽減させた。
- (2) 液循環量アップによりセル出側の液溜りが増加し、めっき液があふれることを防止するため、セル出側および出側側面に流出調整口を設置した（Fig. 1）。

これらの対策により、高電流通電時（ 8000 A/セル ）のめっきセル内の浴温を 50°C 以内に抑えることができた。これまでベアステインの発生はない。

第2課題は、ハロゲン浴で使用していたカーボンプレート製のアノードベッドが強酸性の MSA 浴に浸漬されることにより、カーボンが溶出して鋼板に付着するカーボン汚れであった。対策として、アノードベッドの材質を MSA 浴中でも安定な Ti プレートに変更した。これによって、

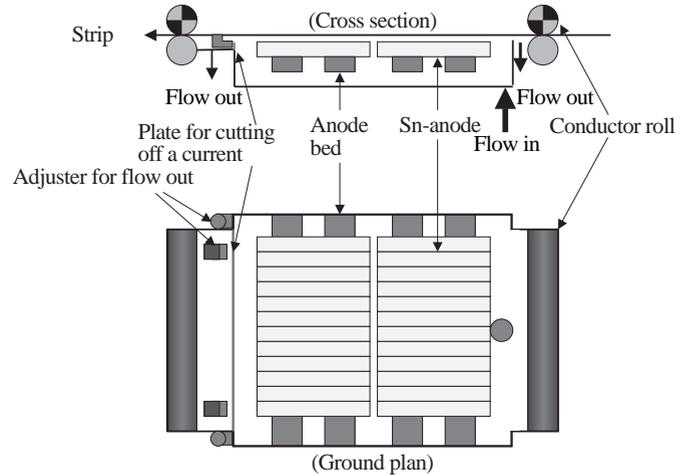


Fig. 1 The schematic illustration of cell structure after remodeling

これまでカーボンによる汚れも発生していない。

第3課題である通電ロールへのスズ析出は、アノード電極から鋼板（カソード）に流れるべきめっき電流の一部が直接的に通電ロールへ流れてしまうことによって発生すると考えられる。そこで、アノード電極と通電ロールの間に電流遮断用のプレートを設置した（Fig. 1）。これにより、通電ロールへのスズ析出の発生頻度を約 $1/5$ に低減することができた。

4. 液損失最小化

4.1 カウンターリンス導入

Fig. 2 に、現在の 2ETL プレーターセクション模式図を示す。2ETL のめっきセルは水平型セルであり、1階で裏面、2階で表面をめっきする。転換前は3階入側にリクレームタンクを設けてめっき液の回収を行っていたが、回収率は約 50% であった。MSA 浴のめっき液単価はハロゲン浴に比べて約 4 倍高く、上記回収率では多額の損失が発生する。そこで回収率を向上させるために多段のカウンターリンス導入を検討した。回収効率目標 95% 以上を達成する設備設計を行うために、シミュレーションによるカウンターリンスの段数および補給水量の検討を行った。

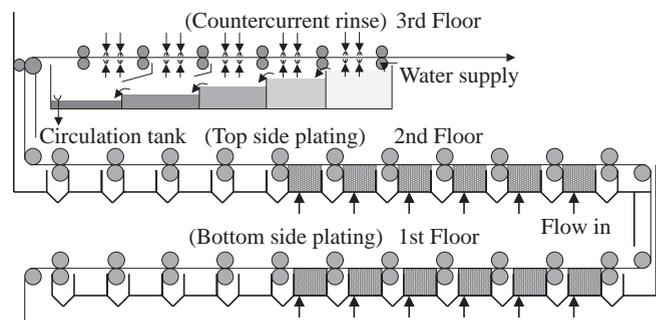


Fig. 2 The schematic illustration of plater section structure after remodeling

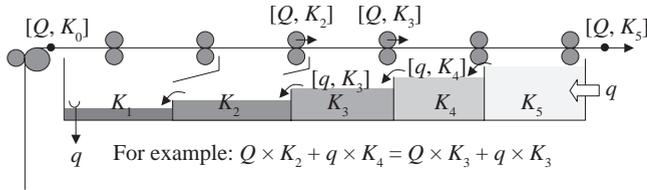


Fig. 3 The schematic illustration of countercurrent rinse simulation model in case of $n = 5$

Fig. 3 に、シミュレーションのモデル図を示す。前提条件として鋼板による液の持ち込み、持ち出しは一定とし、定常状態における下記のマスバランス式（(ドラッグイン) = (ドラッグアウト)）を用いてシミュレーションを行った。

$$Q \times K_{n-1} + q \times K_{n+1} = Q \times K_n + q \times K_n \quad \dots (1)$$

ここで、 Q は鋼板による液の持ち込み、持ち出し量、 q は洗浄用補給水量、 K_n は n 段目の濃度（めっき液濃度を 100% とした場合の各槽溶液濃度のパーセンテージ）である。

上記式において、 $q/Q = M$ とおいて次式が得られた。

$$K_{n-1} + M \times K_{n+1} = (1 + M) \times K_n \quad \dots (2)$$

この式を用いて n （段数）、 M （洗浄用補給水量と液の持ち出し量の比）を変数として、定常状態における各槽の濃度を推定した。最後段の溶液は系外へ持ち出されると考えられる。つまり、最後段の濃度が回収ロスそのものである。回収効率 95% 以上を達成するためには、最後段の濃度を 5% 未満にしなければいけない。Fig. 4 に M をパラメーターとして 5 段（ $n=5$ ）における各槽の濃度推移を示す。 M を 1.5 以上とすることにより最後段の濃度を 5% 未満にすることができる。なお、段数は設備スペース制約から最大 5 段であった。よって、 $n=5$ 、 $M=1.5$ とし、加

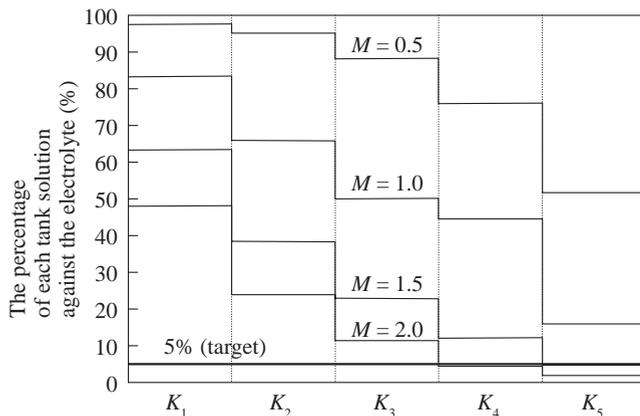


Fig. 4 The Result of countercurrent rinse simulation in case of $n = 5$

えて回収液量によるめっき液増加を抑制するためのエバポレーター能力（増量した水分を蒸発させる能力）を設計した。

4.2 液上げセル数の可変性

従来、2ETL では、電解していないセルも含めて、すべてのめっきセルにめっき液が充填されていた。めっき液が充填されたセルでは微小なスプラッシュによるめっき液のロスが発生し、かつ、鋼板からの鉄溶出が進行する。さらに、めっき液の循環量が増すと、空気との接触・酸化によりスラジ生成がより多く発生する。よって、液のロス、鉄溶出とスラジ発生を抑制するため、電解するセルのみめっき液を充填するべく、めっき液充填セル数可変性の設備改造を行った。薄目付けぶき製造時には、約半数のセルにのみめっき液を充填し、めっき液を充填していないセルでは鋼板表面の乾きを防止するキープウェットスプレーを実施している。

4.3 液損失最小化による弊害

めっき液ロスの低減をはかるため、めっきセクションの液損失最小化を進めた結果、鋼板から溶出する鉄イオンが濃縮し、陰極・陽極効率差によってめっき浴中にスズイオンが残存してスズ濃度が上昇する。特に鉄濃度が上昇することにより、以下の弊害が発生する。

- (1) 光沢剤曇点が低下する。
- (2) スズイオン酸化促進によりスラジ発生量が増加する。
- (3) めっき適正電解電流密度範囲が狭くなる。

上記問題を発生させないため、除鉄システムを導入して、鉄濃度をあらかじめ調査した上記弊害の限界値（20 g/l）以下に管理することとした。

めっき浴中に残存するスズの濃度が上昇すると、スラジ発生量が増加するとともに、適正電流密度範囲が変化する。また、遊離 MSA 濃度バランスが崩れるため、めっき均一性などの品質にも悪影響をおよぼす。濃度上昇を防ぐため、不溶性アノードの導入による消費を検討した。検討に当たっては、陰極・陽極効率差によってめっき浴中に残存するスズ量と不溶性アノードを使用した際に消費されるスズ量とのバランスを考慮し、2セル分の不溶性アノードが必要であると判断した。よって各階に 1セルずつ不溶性アノードを設置することとした。

以上のさまざまな設備対応をした結果、転換後のめっき液回収効率実績は目標を超える 98% 程度となり、鉄濃度、スズ濃度を管理目標範囲内にコントロールできている。

5. 結言

ハロゲンスズめっきラインを MSA スズめっきラインに転換した。転換にあたり、予想される課題を防ぐため、め

つきセル構造改造，液損失最小化，除鉄システム導入などを行い，2005年1月より工程生産を開始した。懸念されたベアスチンなどの品質問題の発生はなく，めっき液回収率も98%を達成し，Fe濃度も規制値（20 g/l）以下に制御できている。今回の技術確立により環境調和と品質，経済性を兼ね備えためっきプロセスを完成できた。

参考文献

- 1) Martyak, N. M.; Seefeldt, R. Effects of chloride in acid tin methanesulphonate electrolytes on the deposit thickness, morphologies and compositions. *Trans. of the Inst. of Metal Finishing*. vol. 83, no. 1, 2005, p. 43-50.
- 2) Martyak, N. M.; Seefeldt, R. Effects of sulfate on tin coatings plated from acid tin methanesulfonate electrolytes. *Galvanotechnik*. 10, 2004, p. 2372-2383.
- 3) Federman, G. A. "A comparative study of the effects of metallic impurities on MAS- & PSA-based tin electrolytes. Study 1-Iron. 5th Inter. Tinplate

Conf. 1992, p. 88-98.

- 4) Yau, Y. H. A comparative study of halogen & methanesulfonic acid electroplating processes. *Plating & Surface Finishing*. vol. 86, no. 8, 1999, p. 48-56, 63.
- 5) Yau, Y. H. The effects of process variables on electroplating in a methanesulfonic acid bath. *J. of the Electrochemical Soc.* vol. 147, no. 3, 2000, p. 1071-1076.



野崎 卓也



結城 慶



浜原 京子