

電気透析法による水溶性加工油の再生・長寿命化

清水富美男・鈴木憲一

Recycling of Water-Soluble Metalworking Fluids with Anion Exchange Membrane Electrodialysis System

Fumio Shimizu, Kenichi Suzuki

要 旨

水溶性切削油や鍛造焼入れ液などの水溶性加工油は、一般に酸化劣化や腐敗が起こりやすい環境で使用されるため、機能低下・悪臭発生などにより更新する頻度が多い。しかし、これら加工油は環境負荷物質を含むため、高コストの廃棄処理が必要であり、廃棄量を低減させるための再生・長寿命化技術の確立が望まれている。水溶性切削油の腐敗に伴う悪臭は、微生物が排出する有機酸が原因となっている場合が多く、また焼入れ液の冷

却性能の悪化も、腐敗による有機酸の蓄積が主因と推定される。そこで、電気透析法に着目し、アニオン交換膜により、有機酸を効率良く除去するシステムを開発した。このシステムでは、同時に腐敗菌を殺菌するため、水溶性加工油の再生・長寿命化が達成できる。今後、水溶性加工油の無廃液化手段として、各種生産工程への導入が期待される。

Abstract

Water-soluble metalworking fluids such as cutting fluids and quenching fluids are frequently renewed. This is because such fluids are generally used in the environment in which oxidation and corruption are likely to occur, causing the deterioration of their performance, an offensive odor, etc. Since these metalworking fluids contain environment load substances, the costly waste disposal is necessary. Therefore, the establishment of such recycling and life-lengthening technologies is required to reduce the waste liquid quantity. The offensive odor given with the corruption of water-soluble cutting fluids is often caused by the organic acid that the bacteria discharges.

Also, the accumulation of the organic acid by the corruption of the fluids is estimated to cause the deterioration in the quenching performance of the quenching fluids. Noticing the usefulness of the electrodialysis method, we have developed a system which removes the organic acid efficiently using the anion exchange membrane. At the same time as the dialysis, this system allows complete disinfection of the corruption bacteria, making it possible to recycle the water-soluble metalworking fluids and lengthen their life. In the future, its application to various kinds of manufacturing processes is expected to diminish the waste fluid of water-soluble metalworking fluids.

キーワード

水溶性加工油，切削油，焼入れ液，電気透析，アニオン交換膜，リサイクル，殺菌

1. はじめに

切削・研削油，冷却液，潤滑液，作動油等の各種加工油の分野では，難燃性の観点から水溶性の加工油が多用されている。これらは水に有機物を溶解またはエマルション化させたものであるため，使用に伴って酸化や腐敗等の劣化が起こる。その結果，微生物の代謝や消化によって生成する各種有機酸が蓄積し，やがて水溶性加工油は機能低下や悪臭が激しくなり，通常半年から1年で更新されている。この更新によって廃棄される水溶性加工油は，国内で年間50万トンとも推定され，その焼却や廃液処理のためのコストは，年間200億円以上と見積もられる。さらに近年，塩素系の添加剤を含む加工油を焼却処理すると，ダイオキシンが発生することが指摘されるなど，廃棄加工油を取り巻く環境は厳しさを増しており，再生・長寿命化（腐敗・悪臭防止）による廃棄量の大幅削減が強く望まれている。

この分野の従来技術として，既に提案されている方法を列挙すると，

- (1) 殺菌剤の添加（アミン等）
- (2) エアレーション（嫌気性菌の繁殖防止）
- (3) 土壌バクテリアの添加（好気性善玉菌の利用）¹⁾
- (4) Cuイオン殺菌（化合物添加，電解溶入）²⁾
- (5) Agイオン殺菌（Agイオン担持セラミックス投入，電解溶入）³⁾
- (6) オゾン殺菌⁴⁾
- (7) 電解殺菌⁵⁾

等がある。しかしながら，これらの従来技術は，腐敗防止効果の持続性，副作用，コスト等の面で一長一短があり，広く普及するには至っていないのが実情である。

著者らはこの問題の解決策として，アニオン交換膜を使用した電気透析法に着目した。すなわち，水溶性加工油に蓄積してくる老廃物（有機酸）を，透析膜を使ってこし取ることにより，加工油の機能を維持し，同時に殺菌も行うことによって，長寿命化を図ろうとするものである。電気透析法⁶⁾は，主に食塩電解の分野で利用され，また近年は，各種の表面処理廃液の再生処理⁷⁾にも適用が進んでいる。しかし，エマルション切削油や焼入れ液

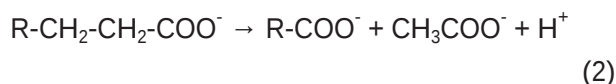
等の水溶性加工油への適用は例がなく，またそれを扱う生産現場の環境は，従来の適用例に比べてはるかに過酷である。ここでは，それらを念頭において電気透析システムの開発を進めた結果について述べる。

2. 再生・長寿命化の原理

2.1 水溶性加工油の劣化メカニズム

水溶性加工油では，使用する工作機械および加工物の防錆と，微生物繁殖による腐敗を抑えるために，新油のpHを通常は9から10の弱アルカリ性の領域に設定している。しかし使用に伴って，酸化や空気中の炭酸ガスの吸収が起こり，徐々にpHが低下していく。一方，機械側では，加工油タンク内壁の隅や配管内部等，清掃が難しい部分に汚泥が蓄積している場合が多く，この汚泥中に住み着いた微生物は，加工油のpHが弱アルカリ性から低下するに伴い，徐々に繁殖を始める。微生物は加工油中の有機物（鉱油，脂肪酸，界面活性剤など）を餌として摂取し，排泄物として酢酸等の低級脂肪酸を生み出すため，加工油のpHをさらに低下させる。そしてこのpHが8.5前後を下回ると，一気に増殖し，加工油の機能低下や悪臭の発生を引き起こす。

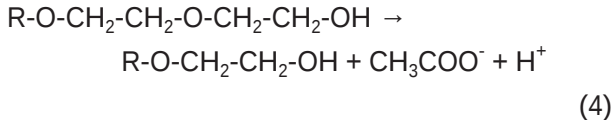
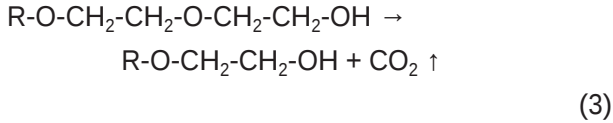
水溶性加工油の代表であるエマルション切削油の成分は，鉱油と鉱油を乳化させるための界面活性剤，脂肪酸，アミン類，さらに切削性能を向上させるための極圧添加剤，微生物の繁殖を抑える抗菌剤等で構成されている。これらの中で，鉱油，脂肪酸，界面活性剤は特に微生物に摂取されやすく，化学式(1)の好氣的反応や(2)の嫌氣的反応によって各種の脂肪酸を生成していくと推察される。



上記腐敗の結果低分子化した脂肪酸（ R-COO^- ）の中には，強い臭気を有するものが多く，また，(2)で生成した酢酸によるpH低下のために，一層揮発しやすい状況が作り出され，悪臭が漂うようになる。

一方焼入れ液では，近年はポリエチレングリコ

ールを主成分とする人工油脂タイプが広く使用されている。このタイプでは、天然油脂タイプに比べて腐敗は起こりにくいようであるが、やはり以下の(3)，(4)の腐敗反応が進行する。



しかし、生成物である低分子化したポリエチレングリコールは臭気が弱いため、人工油脂を用いた焼入れ液では、天然油脂を用いたものや切削油に比べ、悪臭そのものが問題にされるケースはほとんどないと考えられる。

2.2 電気透析法による有機酸の除去

以上の様に、切削油における悪臭成分の主体は各種の有機酸であり、また、焼入れ液における冷却性能低下の主原因も腐敗に伴う低分子量化および有機酸の蓄積にあると推定された。従ってこれら水溶性加工油から、有機酸を除去し、pHを初期状態に維持することが再生・長寿命化のカギであり、それを電気透析により達成することを考えた。通常の電気透析では、全イオン成分すなわち、アニオン（陰イオン）およびカチオン（陽イオン）ともに除去するため、アニオン交換膜およびカチオン交換膜の両方を必要とするが、ここでは、アニオンである有機酸イオンのみを透析除去すれば良く、透析槽は簡略化される。

Fig. 1にアニオン電気透析の原理図を示す。図において、中央にアニオン交換膜を置き、右側の陰極室に水溶性加工油の使用液（劣化液）を通し、左側の陽極室に水を通して、両端の電極で電場を与えると、アニオンである有機酸イオンが水側へ移動する。このアニオン交換膜の構造は、モデルとしてFig. 2に示すことができ、膜面に固定された正電荷により、負電荷を有するアニオンのみが膜に侵入して通過することができる。

上記電気透析により、劣化加工油からは、悪臭やその他の機能低下を引き起こしている有機酸成分が除去され、新油と同等の性能に回復することが期待される。一方水側に透析された有機酸は、

排水処理が必要であるが、活性汚泥処理等の一般排水処理を施せば十分である。

3. 実用透析技術開発

3.1 水溶性切削油への適用

3.1.1 透析条件の検討

本透析法で用いるアニオン交換膜は、鋼材の切削加工現場、あるいは鍛造焼入れ現場等における長期の耐久性を重視し、フッ素樹脂ベースの交換膜を選択した。

まずラボ試験として、Fig. 3に示す構造の汎用小型透析装置を用い、強い腐敗臭を発生するエマルジョンタイプ切削油の透析再生実験を行った。切削油3Lを陰極側に流し、また同量の蒸留水を陽極側に流して、6時間のアニオン透析処理を行っ

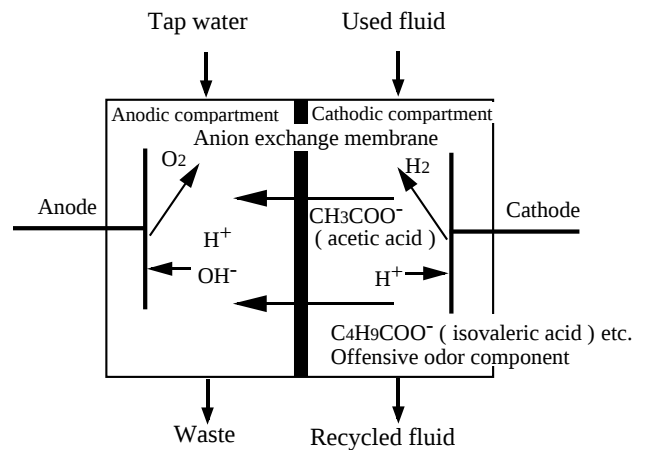


Fig. 1 Electro-dialysis method of water-soluble metalworking fluid using the anion exchange membrane.

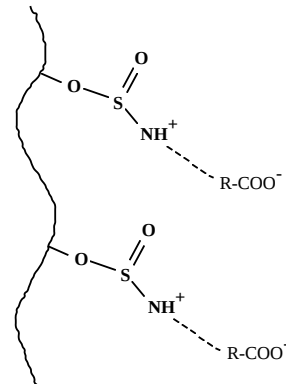


Fig. 2 Schematic structure of the anion exchange membrane.

た。透析に伴う切削油のpH，臭気，生菌数の変化をまとめてFig. 4に示す。

図より，腐敗油の臭気は，透析前は強烈な悪臭であったが，透析と共に弱まり，pHが新油と同等以上の9.6に達した時点では，ほとんど悪臭が収まった。代わりに，陽極側では最初蒸留水であったものが，臭気を発するようになった。化学分析により，この陽極液には多量成分の酢酸に加え，イソ吉草酸，プロピオン酸，蟻酸などの臭い成分も多数含まれていることを確認している。

なお，腐敗による悪臭は，必ずしも上記有機酸だけではなく，切削油の組成によっては，アミン系，イオウ系などの臭気も含まれる。これらの中にはアニオン交換膜による透析では除去できないものも含まれているが，少なくとも有機酸系の臭

気が除去できれば，悪臭は大幅に緩和できるものと考えられる。一方，生菌数を測定した結果，当初 10^7 個/mL以上存在した微生物が，透析と共に減少し，pH9.2で 10^3 個/mL，pH9.6では 10^2 個/mL以下となり，著しい殺菌効果が認められた。

この殺菌機構については，菌細胞の電極との直接反応による殺菌⁵⁾，高電場により強力な外力が働くことによる物理的損傷⁸⁾， H^+ イオンの作用⁹⁾等が指摘されているが，ここでは，pHの上昇，すなわち OH^- イオンの増加による殺菌が主体であろうと推定される。

Fig. 5に透析中の槽電圧の変化を示す。図より，最初100Vであった槽電圧は透析開始と共に30V程度まで急激に低下する。これは，陽極液が最初蒸留水であり，液抵抗が極めて大きい，有機酸が透析して来ると，導電率が上昇し，電圧損が減少することに対応している。その後，槽電圧は多少ではあるが再び上昇する。これは比較的透析しやすい酢酸などの低級脂肪酸濃度が高い間は，順調に透析できるため，槽電圧は低くなる。しかし透析がさらに進むと，これら低級脂肪酸濃度が低下するため，槽電圧が徐々に上昇すると思われる。そしてこのまま透析を続行すると，最初から添加されている高級脂肪酸もやがて透析し出すため過剰透析となる。Fig. 4において，腐敗油のpHが新油のpHを上回る値まで上昇することもその事実を示している。従って，今後出来るだけ過剰透析とならない運転条件の設定が肝要である。

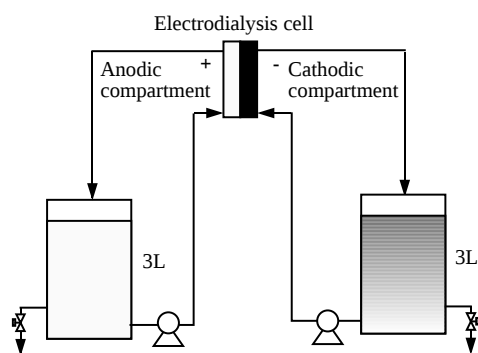


Fig. 3 Illustrative diagram of conventional electro dialysis system.

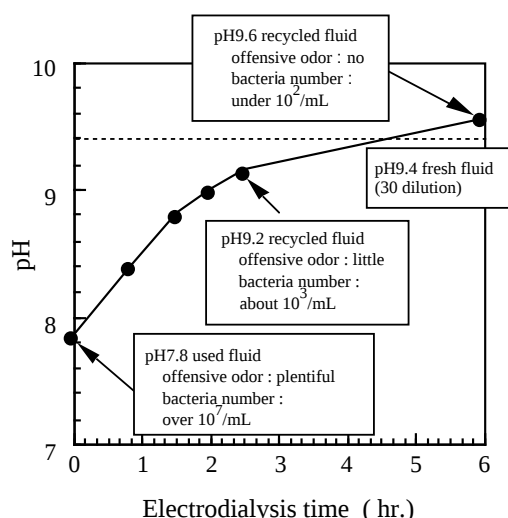


Fig. 4 Characteristics change of a cutting fluid by the electro dialysis.

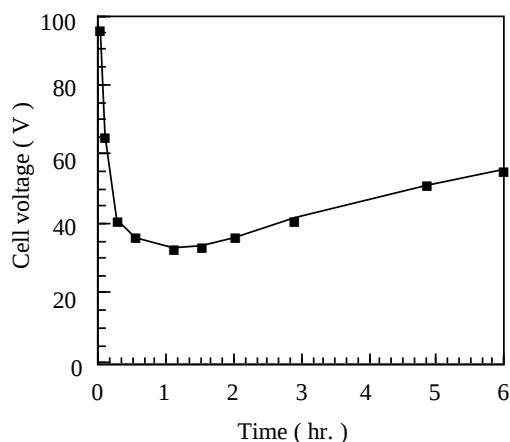


Fig. 5 Cell voltage change associated with the electro dialysis.

上記ラボ試験に基づき、膜面積が 180cm^2 のプロトタイプの電気透析装置を試作し、切削加工ラインに設置して現場試験を行った。現場における配置をFig. 6に示す。図より、地下タンクの切削油は油水分離機に汲み上げられ、浮上油（作動油などの機械油）を取り除いた後、陰極液循環槽へ送られる。陰極側は、この循環槽と透析装置の間で切削油を循環させ、一方陽極側は水を循環させて透析処理を行った。

まず、地下タンクとは切り離し、陰極液循環槽（液量 30L ）と透析槽間だけで循環透析するバッチ試験を行った。運転条件は、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ （総電流 3.6A ）、循環流量は陽極陰極液共に $5\text{L}/\text{min}$.とした。その結果、透析に伴って陰極液（切削油）のpHは上昇し、また4時間の透析により、最初 10^7 個/mLであった生菌数が 10^3 個/mLにまで殺菌されることを確認した。そこで次に、地下タンクと結んで透析を行ってみると、透析電圧が徐々に上昇し、 100V を越えた。透析槽を解体して観察した結果、アニオン交換膜に多量の油分が付着していた。また、陰極（ステンレス鋼、SUS316L）表面に黒色の付着物が認められた。アニオン交換膜から油分を拭い取って、透析性能を新品の膜と比較した結果、透析効率にほとんど差は無く（Fig. 7）、膜そのものは油分の付着によって劣化しないことが確認された。そこで、陰極室の通過流量を $10\text{L}/\text{min}$.に増加させて油分の膜面付着を防止した結果、電圧の上昇が抑制され、順調な透析が持続するようになった。

一方、陰極表面の黒色付着物からは、元素分析において、マグネシウムおよびカルシウムの水あか成分と共に金属鉄が多く検出され、切削油に溶

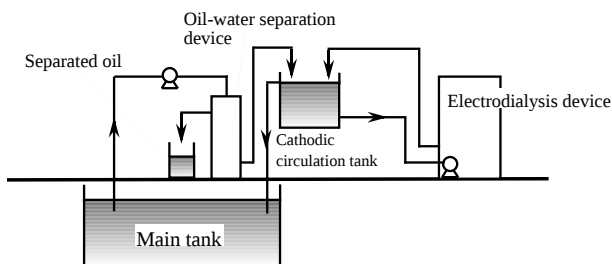


Fig. 6 Illustrative diagram of the cutting fluid electro dialysis in a machining shop.

け込んだ鉄イオンから、めっき現象により析出していることが分かった。これら陰極表面の付着物は、透析装置のメンテナンス時に除去することとした。

3. 1. 2 再生油の性状、品質

以上の検討により、水溶性切削油の腐敗臭の除去および殺菌が現場規模でも行えることが確認できた。しかし透析再生により、切削油の本来の性能が損なわれては意味がないため、再生油の性能を試験した。切削油本来の性能としては、(1)冷却性能、(2)潤滑性能、(3)防錆性能が挙げられる。この内、(1)冷却性能は水系である限り問題はない。次に、(2)潤滑性能については、本来切削油には潤滑性の脂肪酸が含まれるため、この脂肪酸が透析により減少すると、切削性に支障が出ることが考えられ、潤滑性能の評価は不可欠である。

そこで、アルミニウム鋳物材料の転造タッピング試験により、タッピングトルクの大小から、再生切削油の潤滑性能を評価した。油剤メーカーによる測定結果をFig. 8に示す。図より、まず腐敗油は新油に比べ著しくタッピングトルクが低く、潤滑性能が高いという結果となった。これを透析処理すると、潤滑性能は多少低下するものの、新油に比べれば依然として高い潤滑性能を維持している。この理由は、浮上油すなわち、混入してくる機械油（作動油など）が潤滑に大きく寄与するためと思われる。従って、浮上油が全く存在しない状況下でない限り、再生油の潤滑性能が問題に

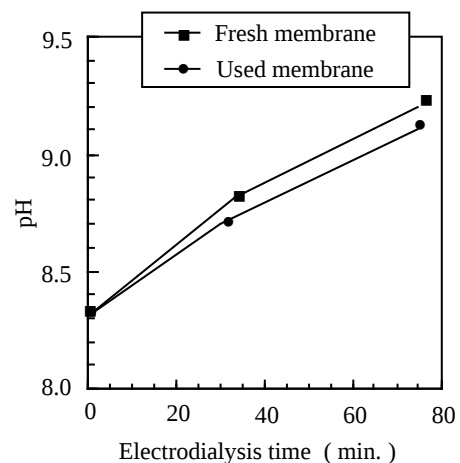


Fig. 7 Performance of fresh and used membranes.

なることはない判断される。

次に(3)防錆性能は、鑄鉄切粉に錆が発生するまでの時間から評価した。まず新油では浸漬後24時間過ぎても錆が発生しないのに対し、腐敗油では浸漬後2時間以内に錆が発生し、防錆性能が著しく低下していた。これを再生処理すると、新油と同様に24時間後も錆が発生せず、防錆性能は回復することが確認された。この理由として、錆発生を促進する有機酸イオンが除去されたことと、既に述べたように、pHが新油と同等の弱アルカリ性に回復したことが効いているためと思われる。

3. 2 鍛造焼入れ液への適用

今回対象とした熱間鍛造部品の焼入れ液は、ポリグリコール系のソリュブルタイプであり、最初に述べたように、腐敗による悪臭はほとんど問題にはならない。しかし腐敗が激しくなると、焼入れ性能が低下し、焼き割れの不具合が起こるようになるため、早めに更新される場合が多い。そこで、不具合発生は起きていないものの、ある程度使い込んだ焼入れ液について、有機酸除去の検討を行った。ラボ試験におけるpH変化をFig. 9に示す。切削油の場合 (Fig. 4) に比べると10分の1以下の時間で新液レベルに回復した。これは、焼入れ液中には蓄積した有機酸イオンの他にはイオン性物質がほとんどないため、pH緩衝性が弱く、少量の有機酸の除去によって、pHが大きく上昇するためと考えられる。また生菌数も同時に測定したが、透析と共に減少し、やがて完全殺菌され

ることを確認した。

上記ラボ試験に基づき、膜面積200cm²の小型透析装置を用いて、焼入れ現場試験を行った。現場透析試験における配置をFig. 10に示す。陰極液、陽極液循環槽は80Lの容量のものを用いた。まず予備実験として、両循環槽共に焼入れ液とし、本槽と切り離れたバッチ試験を行った。透析に伴う両循環液のpH変化をFig. 11に示す。図より、陰極液のpHが上昇する一方、陽極液のpHは低下し、陰極液中の有機酸が陽極液側に移動することが確認できた。

そしてこの再生液について、冷却性能を評価した。インコネルを用いて測定した冷却曲線の結果をFig. 12に示す。図より、再生液では新液と同

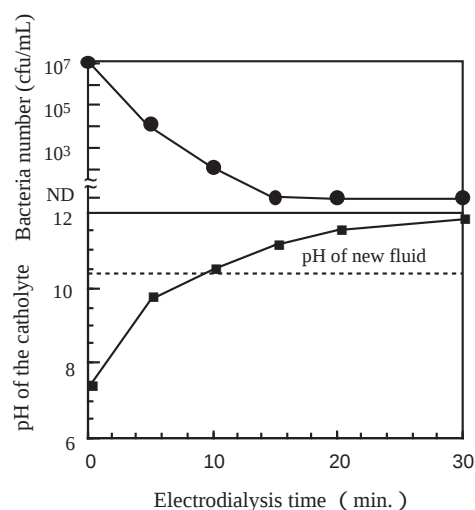


Fig. 9 pH change of the quenching fluid by the electro dialysis. (cfu : colony forming unit, membrane area : 180 cm², current : 3A, circulation fluid quantity : 3L)

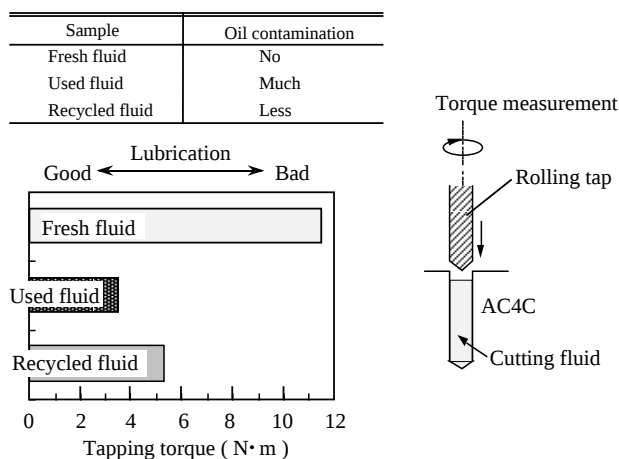


Fig. 8 Lubrication performance of the recycled fluid.

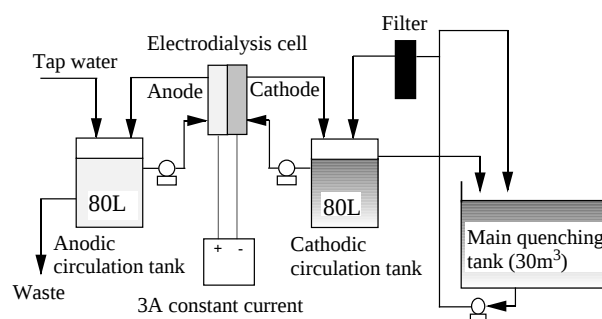


Fig. 10 Illustrative diagram of the quenching fluid electro dialysis in the factory.

様の冷却特性であったが、有機酸が多量に蓄積した劣化液（模擬劣化液；上記陽極液）では新液に比べ、急冷範囲で冷却に時間がかかり、除冷範囲で逆に冷却時間が短くなる傾向にあった。従って、腐敗によって有機酸が過剰に蓄積した焼入れ液では、焼き割れの不具合が起きるおそれがある。これを電気透析により再生すれば、新液と同等の冷却特性に回復し、液更新をすることなく、引き続き使用が可能となることが確認できた。

次に、焼入れ液のメインタンクと結び、陽極液

は水道水とし、36日間の連続透析試験を実施した。陽極液のpH変化、導電率変化、および焼入れ液本槽のpH変化をそれぞれFig. 13, 14, 15に示す。

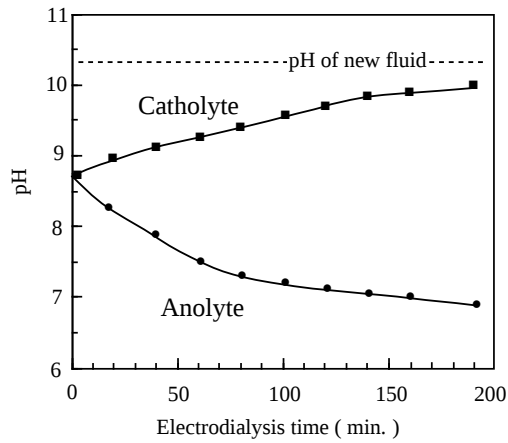


Fig. 11 pH change of the quenching fluid by the electro dialysis. (current : 2.5A, membrane area : 200cm², circulation fluid quantity : 80L)

Sample	t ₁ (sec.)	t ₂ (sec.)
Fresh fluid (pH10.3)	11.4	12.9
Recycled fluid (pH9.9)	11.1	12.9
Used fluid (pH7.0)	12.0	12.0

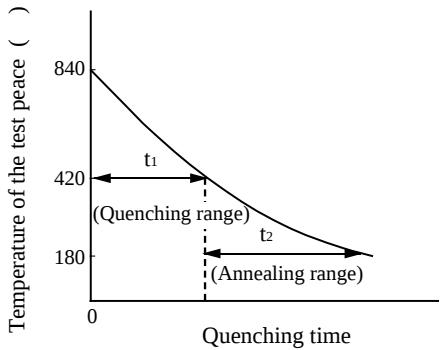


Fig. 12 Quenching time of the test piece with used fluid and recycled fluid. (test piece : Inconel 600, 25φ × 55L)

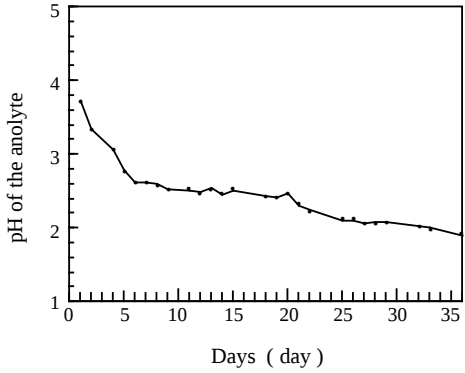


Fig. 13 Running test of the quenching fluid in the factory. (pH of the anolyte, total capacity : 30m², current : 3A, membrane area : 200cm²)

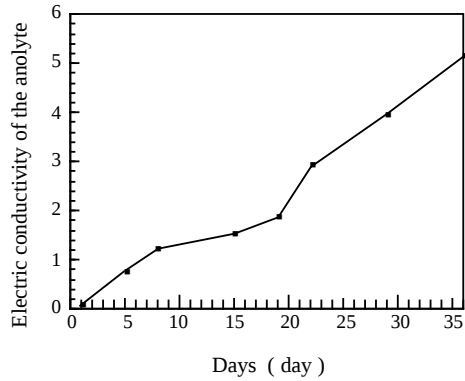


Fig. 14 Running test of the quenching fluid in the factory. (Electric conductivity of the anolyte)

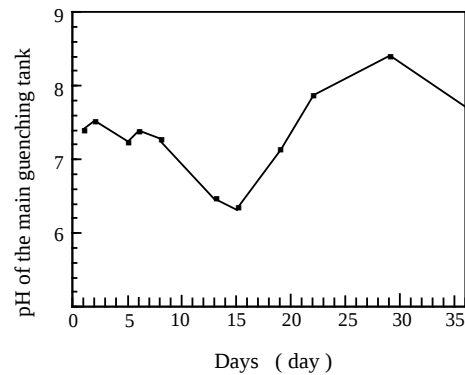


Fig. 15 Running test of the quenching fluid in the factory. (pH of the main quenching tank)

Fig. 13, 14より, 陽極液のpHが次第に低下し, また導電率も上昇していることから, メインタンク中の焼入れ液に蓄積した有機酸が順調に除去されていることを確認できた。しかしFig. 15において, 焼入れ液のpHは上下しており, 腐敗が完全に停止するには至っていないことが分かった。この根本原因は, 液量 (30m^3) に対し, 透析膜の面積が小さ過ぎることである。焼入れ液では, 液温が 40°C と微生物が活動するのに好適な環境であるため, 液量から見れば少量の有機酸を取り除いて多少の殺菌を行っても, 直ぐに微生物が復活し, 有機酸が生成されているものと推定される。従って, かような環境下では, 短時間で微生物が活動できないpH9を越えるような透析が必要と考えられ, 液量 30m^3 であれば, 透析膜の面積は, 3000cm^2 程度は必要である。しかし, 腐敗が起きていない新液の段階から透析をスタートし, 微生物が活動できないpH9以上に維持するためにこの手法を使うのであれば, 透析装置はかなり小型で済み, それが本電気透析法の本来の使い方である。なお, この使い方は切削油その他についても同じであり, 今後の実用化が期待される。

4. まとめ

水溶性加工油の電気透析による再生・長寿命化技術の開発を行い, 下記の結果を得た。

1) アニオン交換膜電気透析システムを試作し, 腐敗したエマルジョン切削油の再生処理に適用した結果, 悪臭成分を含む有機酸が除去され, さらに腐敗菌を殺菌できた。

2) 上記再生処理によって, 切削性能は高いレベルに維持され, また防錆性能は新油と同等レベルに回復した。

3) 同様に, 腐敗の進んだ焼入れ液の再生に適用した結果, 酢酸を主体とする有機酸が除去されると共に腐敗菌は殺菌できた。これにより, 液の冷却特性は新液と類似のレベルに回復することを確認した。

4) 上記生産現場に適用できる電気透析システムを試作し, 現場実証試験において基本性能を確認した。

本透析処理法は現在, 連続自動運転を目指して

さらなる改良検討を行っている。

最後に本研究を進めるにあたり, ご協力を頂いたトヨタ自動車株式会社本社工場鍛造部, 同工務部, および第1生技部並びに豊田工機株式会社技術研究所の関係各位に謝意を表します。また, 当所材料1部, 機械2部, 生物部, 分析・計測部の方々には貴重な助言を頂いた。

参考文献

- 1) 永原啓也, 山崎久男, ほか: 特開平7-268381
- 2) 西尾廣志: 月刊トライボロジ, 12(1994), 30 ~ 31
- 3) 菅野威: 特開平8-165490
- 4) 田端充雄: 特開平9-140777
- 5) 松永是: 電気化学, 64-11(1996), 1143 ~ 1147
- 6) 電気化学会: 電気化学便覧, (1985), 251, 丸善
- 7) 久保井義夫: 表面技術, 49-5(1998), 475 ~ 481
- 8) 佐藤利夫, 小林ひろみ, ほか: 電気化学, 58-8(1990), 728 ~ 735
- 9) Kogure, M., Kanzaki, Y. and Tanaka, T.: Denki Kagaku, 66-1(1998), 64 ~ 68

著者紹介



清水富美男 Fumio Shimizu

生年: 1959年。

所属: 加工基盤研究室。

分野: 電気化学, 湿式表面処理技術開発。



鈴木憲一 Kenichi Suzuki

生年: 1946年。

所属: 加工基盤研究室。

分野: 電気化学, 湿式表面処理技術開発。

学会等: 電気化学会, 表面技術協会会員。