
塩酸再生回収装置について

Hydrochloric Acid Regeneration and Recovery Plant

岸高 寿(Hisashi Kishitaka) 谷原 秀太郎(Hidetaro Tanihara) 伊藤 俊治(Shunji Ito) 宮川 亜夫(Tsugio Miyagawa) 嵯峨 三男(Mitsuo Saga)

要旨：

最近、わが国においても鋼板の塩酸酸洗化が進んできているが、この方法の大きな問題点の一つは廃酸液の処理法にあった。筆者らは、実験室における塩酸酸洗試験によって酸洗ラインの作業条件ならびに廃酸液の組成と生成条件を推定し、さらにスプレー焙焼方式による廃酸処理法を採用するにあたって、装置材料の耐食試験および焙焼炉での温度管理とスプレー廃液ミストの流動管理など一連の検討を行った。本報告はこれらの検討経過と実験結果をとりまとめたもので、一部千葉製鉄所 No.4 酸洗ラインにおける回収装置の状況についても紹介した。

Synopsis：

With difficulties being overcome in treating waste pickle liquor the process of pickling hot-rolled steel sheets in hydrochloric acid has recently been improved for an increasing application in Japan. From a series of laboratory experiments on the pickling of the steel sheets in hydrochloric acid, the authors have defined operating conditions of the pickling line and have estimated both compositions and forming conditions of the waste pickle liquor. In order to adopt the system of treating the waste pickle liquor by the spray roasting process, the authors gave careful study to the subjects such as corrosion of materials of the plant, heat control of the roaster, and flow control of the sprayed mist of the waste pickle liquor. This report is a summary of the processes and results of the experiments. It also introduces the present conditions of the plant installed to the pickling line No.4 at Chiba Works.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

塩酸再生回収装置について

Hydrochloric Acid Regeneration and Recovery Plant

岸 高 寿*

Hisashi Kishitaka

谷 原 秀太郎**

Hidetaro Tanihara

伊 藤 俊 治**

Shunji Ito

宮 川 亜 夫***

Tsugio Miyagawa

嵯 峨 三 男***

Mitsuo Saga

Synopsis:

With difficulties being overcome in treating waste pickle liquor, the process of pickling hot-rolled steel sheets in hydrochloric acid has recently been improved for an increasing application in Japan.

From a series of laboratory experiments on the pickling of the steel sheets in hydrochloric acid, the authors have defined operating conditions of the pickling line and have estimated both compositions and forming conditions of the waste pickle liquor.

In order to adopt the system of treating the waste pickle liquor by the spray roasting process, the authors gave careful study to the subjects such as corrosion of materials of the plant, heat control of the roaster, and flow control of the sprayed mist of the waste pickle liquor.

This report is a summary of the processes and results of the experiments. It also introduces the present conditions of the plant installed to the pickling line No. 4 at Chiba Works.

1. 結 言

近年ストリップミルの進歩により鋼板圧延スピードは飛躍的に伸びたが、仕上げ段階のスピードがそれほど伸びないために同調できなくなってきた。酸洗スピードが伸びない理由としては、鋼板巻取温度の上昇によるスケール量の増加があり（板の温度が約570°C以上では急激にスケールが増加し、とくにコイルエンド、エッジ部が酸洗し

にくい）、スケールと硫酸の反応が酸洗速度を律するためにスケールブレイカーなどの改良のみではついていけなくなってきた。そこで硫酸を全くスケールの溶解機構の異なる塩酸に切替えることにより、この問題を解決せんと試みが行なわれた。塩酸酸洗により鋼板表面が白く美麗でスマットがなくより平滑な冷延鋼板が得られて、しかも酸洗スピードが大きくなることは広く知られているところであった。しかし塩酸ヒュームによる作業性、耐食性材料および廃液処理などの難問題が

* 技術研究所調整課課長

*** 技術研究所化学研究室

** 技術研究所化学研究室課長

あって、なかなか踏み切られなかったが、耐食性材料の進歩と経験の積み重ねが行なわれた結果、相次いで従来の水平型連続酸洗に塩酸が導入され、一方では堅型酸洗法が実施されるに至った。千葉製鉄所でもNo.4 酸洗ラインを水平型塩酸式として運転している。

塩酸は硫酸に比べ価格が約3～4倍と高く、酸の原単位が硫酸 12～15kg/t、塩酸 4 kg/t (100%換算)であることを考えに入れても、これを再生回収しなければ酸洗原価に大きく影響する。つまり廃酸液の処理あるいは再生回収方式の優劣によって製品コストに大きな影響を与えるものである。たとえば表1のビックリング廃酸処理関係各種物質価格の相互比較を参照されたい。たとえば廃硫酸が 1 kg 当量排出されたとし、これを石灰中和するとしたとき、全体の廃棄金額は大略 $390 + 87 = 477$ 円となる。同様に塩酸廃液を石灰中和したときは $1,167 + 87 = 1,254$ 円となる。実際にはこれに原単位をかけると鋼板トン当りの酸価格と中和剤価格が推定される。千葉では従来から硫酸廃液をアンモニアで中和し硫酸アンモニウムとマグネタイトを得ているが、硫酸のみを考えると硫酸(1,123円) - [硫酸(390円) + アンモニア(426円)] = 307円となり、この方式は検討する価値のあることがわかる。同様に塩酸廃液から塩酸アンモニウムを回収する方式について試算すると $875 - (1,167 + 426) = -718$ 円

表1 各種物質価格の相互比較

物質名	当量	市場価格	市販品濃度	kg当量価格
硫酸 H_2SO_4	kg	円/kg	%	円/kg
塩酸 HCl	49.039	7.8	98	390
アンモニア NH_3	36.461	11.2	35	1,167
硫酸アンモニウム $(NH_4)_2SO_4$	17.031	25.0	100	426
塩酸アンモニウム NH_4Cl	66.070	17.0	100	1,123
消石灰 $Ca(OH)_2$	51.492	17.0	100	875
マグネタイト Fe_3O_4	37.047	2.34	100	87
ベンガラ Fe_2O_3	38.590	10.00	100	386
	39.913	20.00	100	798

となり、この考えは論外であることがわかる。もちろんこの推定値の他に運転費、償却費などが必要であることはいうまでもないが、このような推定である程度経済性の優劣が比較できる。千葉製鉄所でもこのような経済性の比較とともに、技術的な面から検討を加えてスプレー焙焼法による再生回収方式に踏み切った。

塩酸酸洗および回収方式はまだ業界で使用されてから日が浅いため不明な点が多かった。しかしわれわれは酸洗試験、廃液組成推定および回収方式の検討と段階的に実験および検討を行ない問題点を解決してきた。簡単に経過を伝えるときに一部運転実績を報告する。

表2 塩酸酸洗と硫酸酸洗の比較

項目	塩酸酸洗と硫酸酸洗の比較
(1) ストリップの表面状態	塩酸酸洗で生ずる $FeCl_2$ は溶解性が高く、スラッジの発生はほとんどない。硫酸に比較して水素脆性はなく表面は均一、光沢ある銀白色(硫酸では灰色)で、錫メッキ、亜鉛メッキなど後処理を施す場合に著しい効果がある。
(2) 洗 滌 性	塩酸は水溶性が高いので、水洗除去が完全に行われる。硫酸酸洗では、ストリップ表面に微量の硫酸鉄や硫酸が残り、酸洗後の冷延ロール、潤滑油に悪影響をおよぼすが、塩酸酸洗ではストリップ表面が清浄なため冷延ロール、潤滑油の寿命がのびる。
(3) 水 素 脆 性	硫酸酸洗の場合は発生した H_2 ガスが鋼表面に浸透し、水素脆性によるストリップの表面硬化を起すが、塩酸酸洗の場合はスケールを表面から溶解してゆき、ストリップの Fe 面に達すると同時に酸洗を終り直ちに水洗するため H_2 ガスの発生がほとんどなく表面硬化を起さない。したがって冷延時のパス回数は10～20%節減できる。
(4) スケールブレーカー	硫酸酸洗の場合は酸洗前にスケールブレーカーによりスケールにヒビを入れ酸洗液を鋼の表面まで浸入せしめ最初に溶解しやすい FeO 、 Fe を溶解し H_2 ガスの発生により泡の力で溶解し難い Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 の小片を剝離させる。一方、塩酸酸洗の場合は直接 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 を溶解するのでスケールにヒビをいれるスケールブレーカーが不要となり設備費が節減できる。
(5) 酸 洗 重 量 損 失	(4)の理由により塩酸の方が Fe 損失が少ない。 酸洗重量損失 硫酸 0.6 % 塩酸 0.3 %
(6) 酸 洗 速 度	塩酸では、水平型は酸洗速度の5割アップが可能となり、酸洗温度も硫酸に比較して $15 \sim 20^\circ C$ 低くてすむために熱経済的にも良い。
(7) 抑 制 剤	硫酸に比較して塩酸ビックリングでは地金の浸食速度が小さいため抑制剤はほとんど不要であるが、揮発性の酸であるため酸損失を少なくするためには気化抑制剤を必要とすることがある。
(8) コ ス ト	設備では、塩酸用材質でやや高価となるが、スケールブレーカーは不必要となる。酸洗速度が硫酸に比較して5割もアップし Fe 損失も少なくなるために酸洗原価は大幅にコストダウンする。

2. 塩酸酸洗試験

まず塩酸酸洗と硫酸酸洗の優劣に関して考察すれば表2に示す通りである。酸洗構造様式は竪型ラインおよび水平ラインがあるが、世界的に水平ラインが主として使用されている。千葉製鉄所のNo. 4 酸洗ラインも水平ラインである。技術研究所で酸洗に関する種々の実験を行なったが、紙面の都合上回収装置を考える上で必要と思われる実験の結果のみを次に簡単に述べよう。

2・1 酸洗速度と廃酸組成

図1は硫酸と塩酸の酸洗速度の一例を示している。塩酸の酸洗速度が硫酸に比べ速いことがわかる。鉄塩の溶解度の関係から硫酸では FeSO_4 の増加につれて酸洗速度が小さくなるが、塩酸のときは FeCl_2 の増加とともに共通イオンの影響でかなりの濃度まで逆に酸洗速度が大きくなることが図2からわかり、実際遊離塩酸が0%近くになるまで酸洗速度を低下させないで使用できる。また塩酸濃度を大きくするより温度を高くした方が

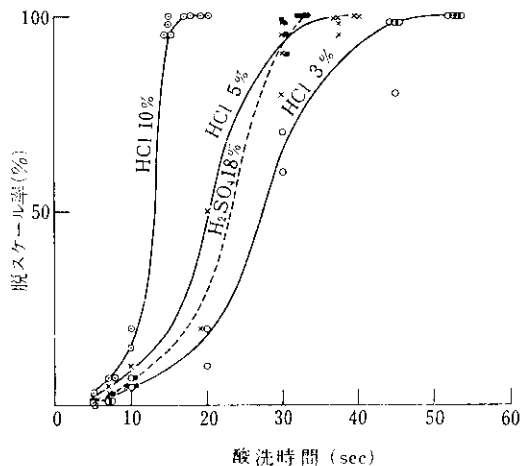


図1 塩酸と硫酸の酸洗速度の一例

注) 酸洗温度は硫酸98°C, 塩酸80°Cで、酸洗液組成は硫酸に $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を20%, 塩酸には $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を5%それぞれ添加している。

酸洗速度に著しい効果のあることが図3からわかる。

図4, 図5に酸洗時間と脱スケール率の関係の一例を示す。このようなグラフを種々の酸洗液組

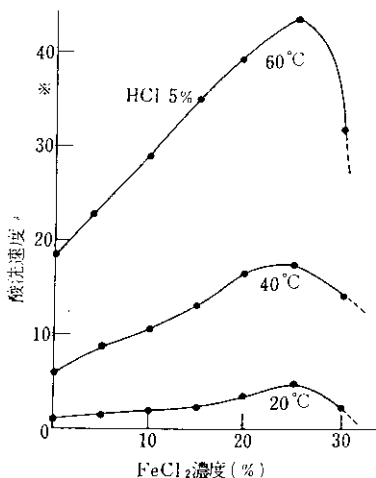


図2 FeCl_2 濃度変化の酸洗速度におよぼす影響

* 酸液組成HCl 5%, FeCl_2 0%, 酸洗温度20°Cでの酸洗速度を1としたときの相対酸洗速度

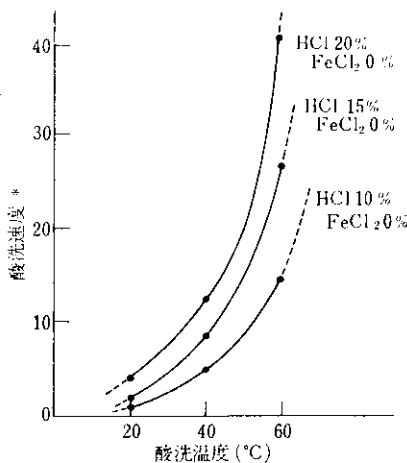


図3 温度変化の酸洗速度におよぼす影響

* 酸液組成HCl 10%, FeCl_2 0%, 酸洗温度20°Cでの酸洗速度を1としたときの相対酸洗速度

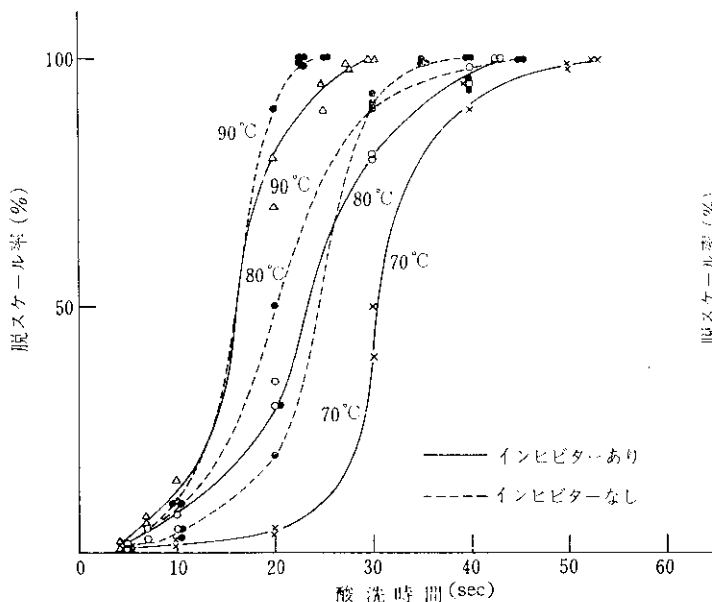


図4 酸洗時間と脱スケール率の関係 (HCl 5%
FeCl₂·4H₂O 5%)

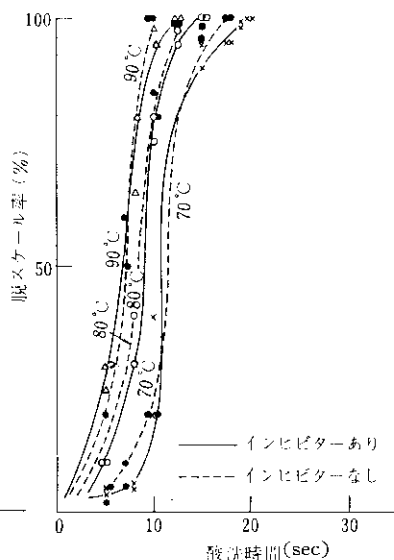


図5 酸洗時間と脱スケール率の関係
(HCl 15%, FeCl₂·4H₂O 5%)

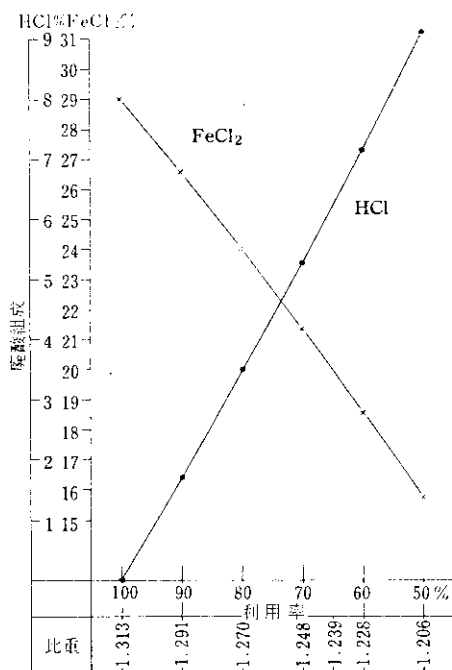


図6 HCl利用率(初期HCl 20%)と廃酸組成の関係

成および温度について作成した。一方計算から塩酸利用率と廃酸組成の関係を求め図6のようなグラフを得た。これらのグラフを利用してラインに

おける酸洗速度および廃酸組成を推定した。すなわち酸洗入口液の濃度を仮にHCl 20%, 利用率を(5%としたとき 図6から酸洗出口液組成はHCl 6%, FeCl₂20%と求められる。酸洗槽長さを60m, 酸洗温度60°Cとし各酸液組成の必要酸洗時間を図4, 図5のようなグラフから求めれば表3のようになる。酸液組成が図7のように直線的に変化すると仮定すれば100%酸洗率を得るときのラインスピード x m/minは次の式から115m/minと求められる。

$$60/x \times 60 \times 1/6 (1/42.5 + 1/36.5 + 1/31.5 + 1/29 + 1/27 + 1/25) = 1$$

同様にして利用率を87%と考えたときは必要酸洗時間は表4, 酸液組成変化は図8のようになり次式から $x=96$ m/minが求められる。

$$60/x \times 60 \times 1/10 (1/25 + 1/27 + 1/29 + 1/31.5 + 1/36.5 + 1/42.5 + 1/46.5 + 1/51.5 + 1/57.5 + 1/62) = 1$$

実際の操作ではFeCl₂濃度が高くなるにしたがって温度も高くするし、酸液組成も急速に変化するから計算はいっそう複雑になる。また銅板は浴中を移動するから、攪拌効果でスケール溶解の境膜抵抗の減少を促し酸洗速度はさらに大きくなる

表3 各種酸液組成での必要酸洗時間

組成変化 HCl 20%→HCl 6%, FeCl₂ 20%
温度60°C, 酸洗槽長さ60m

	酸液入口 → 酸液出口						
HCl%	20	17	14.8	12.6	10.4	8.2	6
FeCl ₂ %	0	5	8	11	14	17	20
必要酸洗時間 (sec)	24	26	28	30	33	40	45

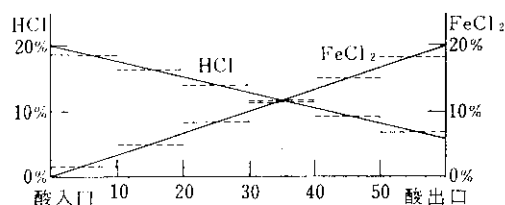


図7 酸洗槽組成変化

以上のような実験結果と硫酸酸洗ライン実操業のデータから塩酸ラインでの酸洗スピードを 150 m/min と設定し、各種塩酸濃度の蒸気圧を考慮に入れて塩酸初期濃度は20%、利用率は65%（実際には95%以上が可能）、酸洗鉄損失は0.3~0.4%を廃酸処理装置の設計基準とした。

2・2 酸洗における第2鉄イオンの影響

廃酸から塩酸を回収して再使用するには一般に焙焼法が多く用いられる。焙焼法では廃酸を酸化雰囲気中で焙焼して FeCl₂ を HCl と Fe₂O₃ に分解する。そのとき生成される Fe₂O₃ は微粒子の

表4 各種酸液組成での必要酸洗時間

組成 HCl 20% → { HCl 2% 温度60°C
変化 { FeCl₂ 0% → FeCl₂ 26% 酸洗槽長さ60m

	酸液入口 → 酸液出口											
HCl%	20	17	14.8	12.6	10.4	8.2	6	5	4	3	2	
FeCl ₂ %	0	5	8	11	14	17	20	21.6	23.2	24.6	26	
必要酸洗時間 (sec)	24	26	28	30	33	40	45	48	55	60	64	

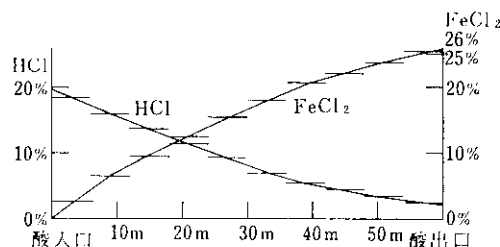


図8 酸洗槽組成変化

ために、気体から完全に分離することは難しく、一部回収塩酸に溶解して FeCl₃ になる。酸洗液に Fe⁺³ がはいってくると鋼板をエッチングして表面をあらすといわれるので、焙焼法を採用した場合、混入してくると考えられる Fe⁺³ がどの程度製品の品質に影響するかの検討実験を行なった。同時に硫酸酸洗との比較も行なった。図9、図10に結果をグラフで示した。

塩酸酸洗では酸洗時間（酸洗減量）が増加しても表面アラサはほとんど変わらないが、硫酸酸洗の場合は製品上の凹凸が著しくなる。塩酸酸洗では酸洗液中の Fe⁺³ をある限界（3~4%）まで増

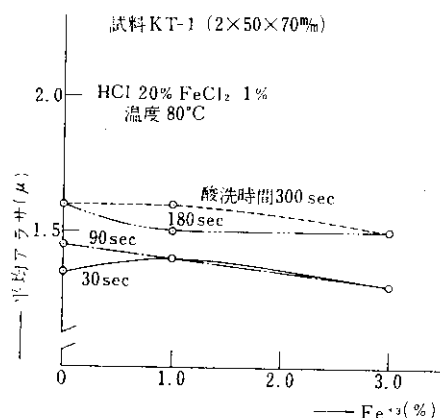


図9 平均アラサと第2鉄イオン量との関係

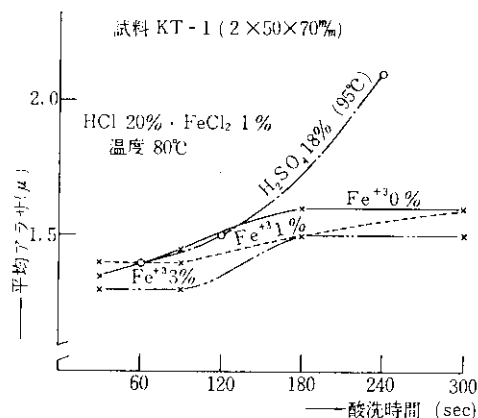


図10 平均アラサと酸洗時間の関係

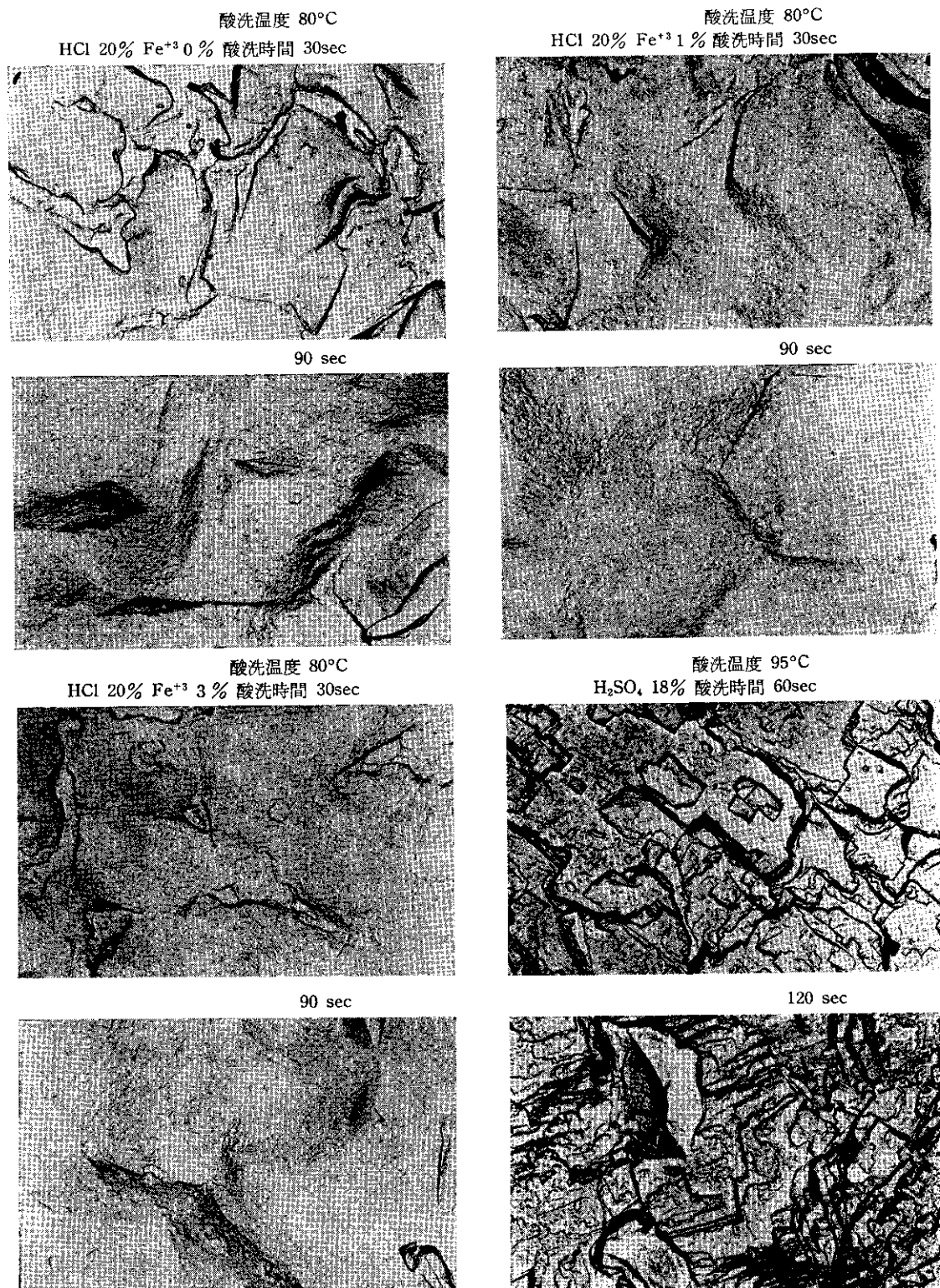


写真1 種々の酸洗による鋼板の表面変化（電子顕微鏡写真×5,000）

加させても表面アラサはむしろ減少する傾向にあることが明らかになった。これらの結果は写真 1 の電顕写真でもわかる。

3. 廃塩酸処理

3-1 各種廃塩酸処理法の比較検討

塩酸の廃液処理法は、そのままあるいは中和して投棄するか、再生回収して回収塩酸とし、これに損失分の塩酸を添加して酸洗ラインに戻す、いわゆる循環方式の二つに大別される。

合成塩酸35%の市中価格はトン当たり11,000円以上もするので硫酸98%のトン当たり8,000円前後に比較し、100%HClに換算すると31,000~33,000円と約4倍になる。したがっていかに塩酸酸洗がラインスピードを向上させ良質のピクルドコイルが得られるとはいえ、廃酸の合理的経済的処理を行わねば採算上極めて不利になる。もちろん企業の地域社会に対する責任としてもこのままで捨てることのできないからなおさらのことである。

廃酸の処理法としては次のような方法が考えられる。(a)直接廃棄 (b)石灰中和廃棄 (c)アンモニア中和回収法 (d)焼成回収法 (e)電解回収法。

(a)と(b)は廃棄を伴う処理方式で、事実上(a)は不可能である。(c)は塩安とマグネタイト、あるいは変形法として廃酸に硫酸を添加し硫酸とマグネタイトを回収する方法、(d)は廃酸をそのままあるいは廃酸を濃縮し FeCl_2 を晶出分離してこれを焼成、焙焼ガス中の HCl を水に吸収し塩酸として回収する方法である。鉄はヘマタイトとして副生する。(e)は廃酸に電解で得られた NaOH 溶液を加え中和して NaCl 溶液とする。これを電解し NaOH 溶液と H_2 , Cl_2 ガスを得る。前者は廃酸の中和に戻し後者のガスは既存の方式で塩酸を製造するものである。

(c), (d), (e)の代表例について簡単な工程を示すと図11, 図12, 図13のようになる。(c)は塩安の価格が問題であるが技術的には現在の廃硫酸処理の経験から可能である。(d)は最近種々の方式が発表されているが、廃酸液をそのまま焙焼する方式としては、ルスナー法、オットー法、ルギ法があ

り反応炉の違いのみで根本的には大差ない。技術的には高温で腐食性の激しいガスをどう扱うかが鍵である。また濃縮晶出焙焼法は FeCl_2 を晶出分離する工程が他より多い。(e)は(c)の中和工程で NH_3 の代りに NaOH を使用し NaCl を電解するのであるが、電力費が他の方式に比べて格段に高い。技術的には酸化、中和工程までは(c)と同じであるが、母液中の水酸化鉄をいかに少なくするかが問題である。以上の各法を比較検討の結果、コスト面から我々は(d)の焼成回収法を採用することとした。

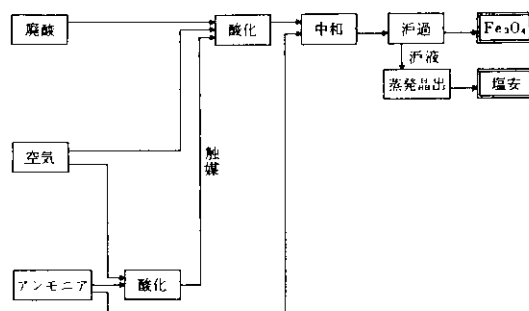


図11 アンモニア中和法

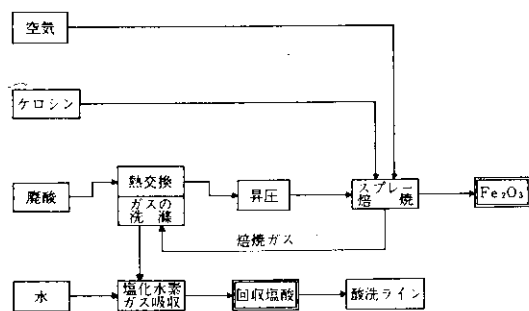


図12 スプレー焙焼法

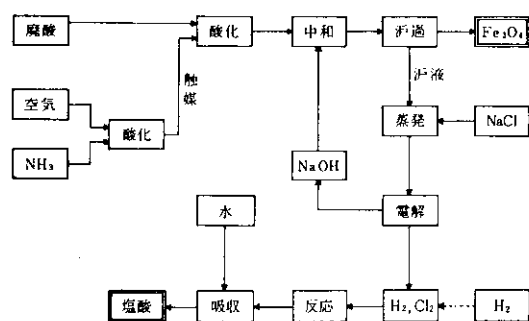


図13 電解回収法（月島法）

焼成回収法には候補として、スプレー焙焼法(ルスナー-千代田化工), オットー法, 流動焙焼法(ルルギ, 川重), 濃縮晶出焙焼法 (I H I-大同化学) の4種があったが, 実績の面からルスナー社のスプレー焙焼法に決定した。

このスプレー焙焼法は英国のノルダック社で基本技術を開発し, これにもとづいてオーストリーのルスナー社, 米国のドラボー社がそれぞれエンジニアリングを完成したものである。

3・2 スプレー焙焼法の工程概要

このようにして決定されたスプレー焙焼法による回収装置のフローシートを図14に示す。廃酸は酸洗ラインから廃酸タンクに送られた後, 廃酸フィルターを経て廃酸高架タンクから中間洗滌塔にはいる。塔内で焙焼炉ガスと直接接触して廃酸の一部は蒸発して濃縮され, かつ焙焼炉ガス中に含まれる酸化鉄微粉を洗滌する。濃縮された廃酸は濃縮酸タンクに入り, スプレーノズルを通して炉内に噴霧される。焙焼炉内はケロシンの燃焼によって高温に保持されており, 噴霧された廃酸はす

べて蒸発し塩化第1鉄は温度400~600°Cで

$$2\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl}$$
 の化学式にしたがって酸素および水蒸気の下で酸化分解して, 塩化水素ガスと酸化鉄になる。この反応は鉄の原子価が2価から3価に変わるので若干の発熱反応であり, 焙焼炉に供給されるケロシンの熱はほとんど水の蒸発に消費されと考えてよい。酸化鉄の大部分は焙焼炉の炉底へ落下し, 空気輸送で酸化鉄サイロへ送られ貯蔵される。

一方焙焼炉ガスはサイクロンにてガス中に残存する酸化鉄を分離し, 中間洗滌塔で熱回収および酸化鉄洗滌工程を経て吸収塔に導かれる。吸収塔は塔頂に水高架タンクから水を供給し, ガスと向流接触を行なわしめてガス中のHClガスを吸収し, 約200g/l濃度の塩酸として回収する。吸収塔頂部からの排ガスは排ガスブロワーにより大気に放出される。なお排ガス中の塩化水素および酸化鉄粉を洗滌するために, ミストセパレーター入口ダクト中およびスタック中に水を噴霧する。吸収塔において回収された塩酸は回収タンクに送られ, 新酸(濃度35%)で濃度調整および塩酸損失分の補給をしたのち酸洗ラインに戻される。

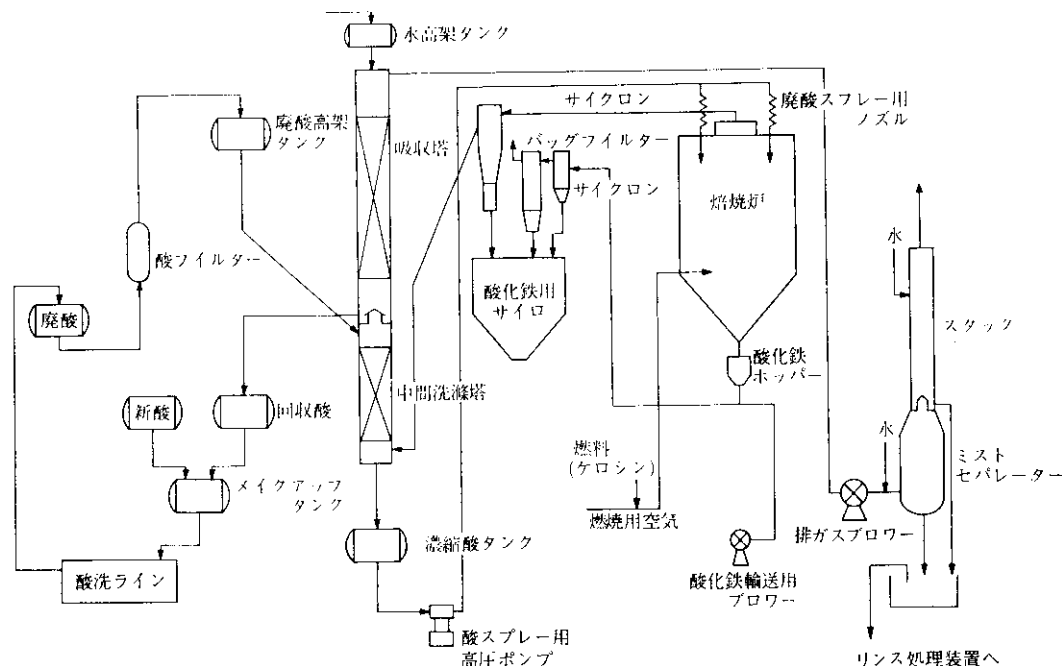


図14 スプレー焙焼法フローシート

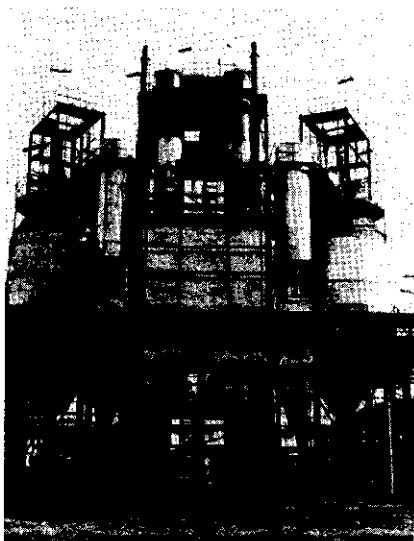


写真2 塩酸回収装置

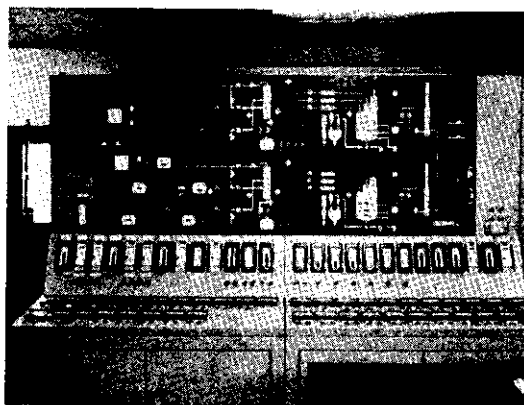


写真3 グラフィックパネル（管理センター内）

フローそのものは非常に単純で基本的な制御は主として焙焼部にあり、熱ガス供給量、熱ガスおよび廃塩酸ミストの流動と接触状況並びにスプレー方法の3条件である。とくにスプレーは非常に腐食性の強い液を高温の HCl ガスと酸化鉄微粉の雰囲気中に噴霧するのでこの良否が装置の鍵を握る。腐食性の問題と同時に、前述の濃縮酸が塩化鉄濃厚溶液なのでスプレーノズルのつまりなどにもかなりの注意が必要である。なお燃料にケロシンを使用した理由は、コークス炉ガスではガス中の S が一部 SO_4^{2-} になりこれが蓄積されて、酸洗液に悪影響をおよぼすと考えたからである。

本回収装置の設計条件は、廃酸組成 HCl 6%，

FeCl_2 20%（比重 1.239）、処理量 $2,500\text{kg/h} \times 2$ 系列、回収塩酸性状 HCl 18% Fe^{+3} 量 5g/l 以下、塩酸回収率 97%、副生酸化鉄中の塩素イオン含有率 1% 以下、排ガス中の塩酸濃度 15mg/m^3 以下、バグフィルター排気中の酸化鉄濃度 0.1g/m^3 以下とした。計装は原則として管理センターのパネル部で工程上の情報が得られ、かつ遠隔操作が可能になるようにした。装置全体写真を写真2に、管理センターのグラフィックパネルを写真3に示した。

3・3 装置材料耐食試験

本回収装置は42年6月に建設を開始し、同年12月中旬完成した。この装置は各部所によって HCl と FeCl_2 の広い濃度範囲と温度範囲での運転が必要であり、これに使用する材料の耐食性がプラント操業上のポイントであることはいうまでもない。そこで種々の装置機器材料を確認する意味で試験を行なったので、一部結果のみを簡単に記す。試験は主としてガス雰囲気（温度 $350^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ ）と液相（常温 $\sim 95^\circ\text{C}$ ）とに分けて行なった。

図15に HCl 雰囲気中（酸化性）における各種材料の腐食試験結果を示す。これは焙焼炉頂部から中間洗滌塔に至るまでの高温配管材料および噴霧ノズル材料選択のためである。 500°C 以下（ただし露点以上）では、Ni SUS 27 はほとんど腐食されない。SS 41 は 650°C 以上の高温になればスケール形成の影響が大きい、 350°C 、 500°C では腐食速度が $0.5 \sim 1.0\text{mm/year}$ であることから使用可能と考えた。同じ雰囲気条件で Ti 材についても試験を行なった。 500°C 以下では腐食はほとんど進行していない。ただし、雰囲気の触れている表面は、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ では黄紫色、 500°C では淡い紫色に変化している。非酸化性雰囲気（ O_2 のないとき）では、 500°C で Ti は完全に腐食された。酸化性雰囲気であるか否かで腐食速度は全く異なると考えてよい。

図16は塩酸および塩化鉄溶液中の Ti 材浸漬試験の結果である。Ti 以外の SUS 27, Ni, SS 41 は完全に腐食される。Ti 材でも 95°C HCl 10% 浴の浸漬では著しい腐食を受けて、1mmの厚みの板でも100時間以内に溶出した。 FeCl_2 が20%程

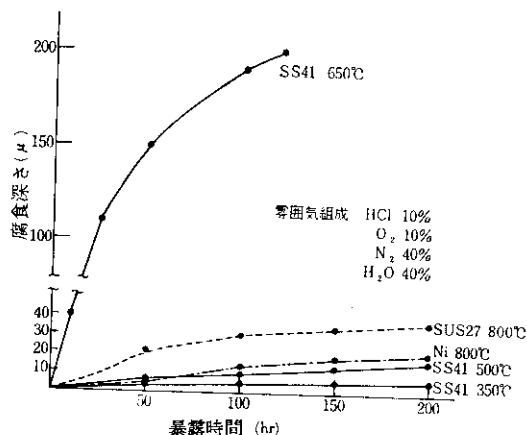


図15 HCl 雰囲気中の腐食試験

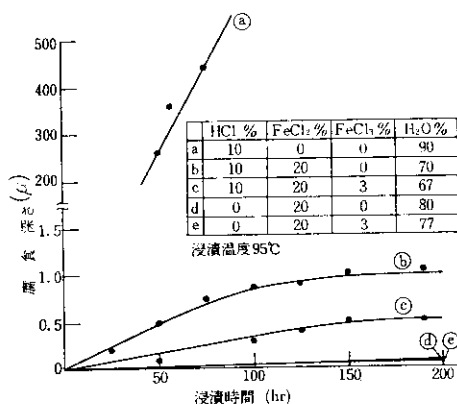


図16 塩酸溶液中の Ti 腐食試験結果

表5 塩酸溶液中の Ti 腐食電位測定結果

溶液組成 %			Ti 腐食電位 (対H ₂ 電極) mV
HCl	FeCl ₂	FeCl ₃	
10	0	0	93°C - 982
10	20	0	" - 49
10	20	3	" + 109
0	20	0	" + 100
0	20	3	" + 230
0	0	5	" + 355

度あれば腐食速度は著しく低減され、FeCl₃ が数 mol (0.115mol といわれている)²⁾ あればさらに低減される。これは表5の腐食電位測定結果から

もうなずける。濃縮酸中には約 0.2~0.3mol の FeCl₃ が存在するので、Ti 材は十分に使用が可能である。

シャモット煉瓦および各種キャストブルについて高温 HCl ガス雰囲気 (HCl 10%, H₂O 10%, 酸化性雰囲気) で試験を行なった。350~800°C の範囲でシャモット煉瓦はほとんど変質なく耐食性を有しているが、キャストブルはかなり変質し重量が増加した。とくに冷却すると吸湿性を示すようになった。

各種合成樹脂およびゴムライニング材について、塩酸および塩化鉄溶液中で浸漬試験を行なった。ポリエステル系、フェノール系樹脂ともに浸漬後変色するが、機械的強度、重量ともほとんど変化なく、とくにエポキシ系樹脂は良好な結果を示した。しかし強化繊維として紙やアスベストを使用しているものは、ガラス繊維に比較してかなり劣っていて使用できないものが多い。またガラス繊維で強化された FRP でも断面があらわれていると毛割れが生じ膨潤する。低温では塩化ビニール (硬軟質とも) およびポリプロピレンが、価格、性能の面から考えて最もよかった。圧力が高い所ではゴムライニングした鋼板あるいはパイプの使用が必要であるが、天然ゴムの硬質ゴムライニングはかなりよい結果であった。しかし加硫の条件によってゴムライニングの耐食性が変わるので注意を要する。

以上の試験結果より、焙焼炉から中間洗滌塔までの大口径配管には SS 41、露点域の大口径配管にはポリエステル系 FRP、廃酸、回収酸ラインにはガラス繊維のフェノール系 FRP、高温高压の液ラインにはゴムライニングパイプを使用した。バルブ類は低温ではポリプロピレン製、高温では磁製 (テフロンダイヤフラム弁つき) を使用した。

3・4 操業および管理状況

本装置の心臓部は焙焼炉であり、熱ガス供給量、熱ガスと噴霧された廃塩酸ミストの流動と相互の接触状況およびスプレー方法の3条件の管理がとくに重要である。

本装置は腐食性の激しい塩酸を比較的高温度で扱っているために、運転上次の点に注意した。

表6 廃酸・濃縮酸及び回収酸の組成例

	T.Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	T.HCl	F.HCl	比重
廃塩酸	12.7w/v %	12.5w/v %	0.2w/v %	20.3w/v %	3.8w/v %	1.24 /37°C
濃縮酸	20.5	19.0	1.5	36.0	9.3	1.39 /80°C
回収酸	0.3	0.1	0.2	21.2	20.8	1.09 /40°C

- (a) 吸収塔，中間洗滌塔はゴムライニングしてあり，焙焼炉からのガスは高温なので，液供給量は下限以下に減らさない。
- (b) 塩酸ガス経路を負圧に保ち，系外への塩酸ガスの漏洩を防ぐ。
- (c) スプレーノズルをスプレーなしで高温時の焙焼炉内に置かない。
- (d) 運転停止は極力行なわぬようにして，廃酸液がないときでも水スプレーによる運転を続けるようにする
- (e) 燃焼室および焙焼炉本体の急冷，急熱は絶対に避ける。

操業温度および圧力は次の値をほぼ管理点と考えている。ガス温度は焙焼炉胴部で500～530°C，焙焼炉頂部出口で380～400°C，中間洗滌塔入口で370～390°C，中間洗滌塔出口で85°C，吸収塔出口で83°Cである。液温度は，廃酸40～50°C，濃縮酸85～90°C，回収酸83～88°Cである。圧力は，焙焼炉内で－50mmAq，中間洗滌塔入口で－100mmAq，吸収塔出口で－300mmAq，濃縮酸スプレー圧力は最大7～8 kg/cm²である。

廃酸，濃縮酸および回収酸組成の一例を表6に示す。濃縮酸は飽和溶液にかなり近く塩化鉄の結晶析出が起り，配管を詰まらせやすいので，濃度コントロールおよび温度の保持が操業のポイントになる。

副生成酸化鉄（ヘマタイト）の分析値および粒度分析の一例を表7，表8に示す。焙焼炉とサイクロンでとれる酸化鉄の量的比率は84：16である。焙焼炉でとれる酸化鉄は写真4に示すような0.3～0.6mmφ近傍の擬似粒子を形成して砂のようにさらさらしている。酸化鉄は粒径，純度ともにベンガラやフェライト原料として最適である。

排ガス中のHClガス濃度は10ppm以下，バグフィルター排気中の酸化鉄は20mg/m³以下で

表7 酸化鉄（ヘマタイト）の分析値（%）

種類	成分	T.Fe	FeO	Si	Cl
焙焼炉出		68.77	0.36	0.01	0.03
サイクロン出		68.35	0.65	0.01	0.07

表8 酸化鉄（ヘマタイト）の粒度分析

種類	粒径μ	0.9	1.8	2.6	4.5	6.5	9.4	11.6	16.7
サイクロン出		3.6	7.1	10.7	25.0	39.3	53.6	67.8	82.1
焙焼炉出		3.8	5.7	7.5	15.1	39.6	66.0	75.5	90.6

注）値は累積分布率（%）を示す

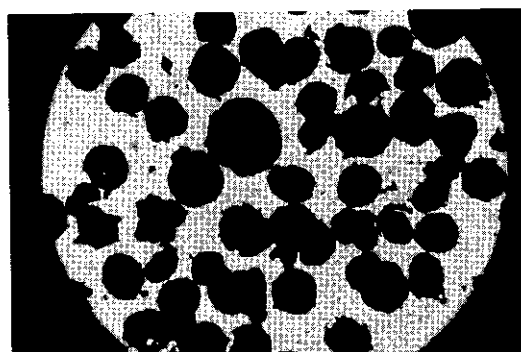


写真4 焙焼炉出ヘマタイト写真（×70）

あり，環境衛生上全く問題ない。

HCl回収率は96%以上，鉄回収率は98%以上であり，損失分はミストセパレーターおよびスタックの排水中に混入し，これはリンス処理装置で完全処理後放流される。回収酸の回収費はHCl 35%換算で約3,000円/tで，新酸よりはるかに安価である。

4. ま と め

鋼板の塩酸洗法は製品品質，生産性の上で数々の利点を有する一方，塩酸のコスト高，公害問題などの欠点を有する。

我々は塩酸洗法の採用にあたりこれらの欠点を軽減または解消するため，種々の廃酸処理法を検討の結果，経済性，実績の面からスプレー焙焼法を実施することとした。

このため，塩酸酸洗および塩酸回収について一連の検討実験を行なったが，これにより，塩酸酸

洗の有利性が確認され、回収装置設計の貴重な資料が得られた。スプレー焙焼法による塩酸回収は工程そのものは単純であるが、腐食性の激しい塩酸を高温で扱うので、装置材料の良否が建設および操業上のポイントであり、検討実験もこの面に重点がおかれた。

完成した装置はほぼ目標とする性能と効果を得

ることができた。

なおこの千葉製鉄所 No. 4 酸洗ラインのみならず他の新旧酸洗ラインも塩酸化の方向で検討しており、廃酸処理法もスプレー焙焼法にこだわらず更に有利な方法を開発すべく、検討を続けている。

参 考 文 献

- 1) Bernd Meuthen, Henrik Arnesen, Hans-Jürgen Engell: Stahl u. Eisen, 85 (1965) 36, 1722~1729
- 2) 吉沢四郎, 日根文男, 柴森成二: 電気化学, 35 (1967), 54~57