

技術資料

Technical Data

クロマト分離法による高効率酸回収システムの構築

小國良介*

Construction of High Efficient Acid Recovery System by Chromatographic Separation Method

Ryosuke Oguni

Synopsis

The various recycling systems have been being installed in the worldwide industry to protect environment these days. They are spreading not only to the scrap remelting by the electric furnace, but also to the by-product of slag, scale, dust-collection, and sludge in waste water and acid in the steel industry. Even though the acid recovery system has been treated in our company for long time, the conventional application and the continuous use were very difficult, because the sludge in used acid causes short machinery's life span, the low performance, and huge maintenance time. In present work, we achieved a continuous application to the conventional operation by introducing new acid recovery system, which is not affected easily by the sludge and is superior in maintenance characteristics. The introduction has enabled to achieve the reduction of the environmental load by waste acid decrease. In addition, it contributed to the improvement of the productive capacity by compressing waste acid disposal cost and new acid purchase cost, and by reducing the operation loss of pickling process.

1. はじめに

鋼材の脱スケール方法は、ブラスト法に代表される物理的洗浄方法（機械的）と化学的洗浄方法（反応）に大きく分類され、熱間圧延以降で最も広く採用されているのは、化学的洗浄方法の『acid pickling』（以下、酸洗）である。

酸洗における脱スケール機構は、①水素ガス発生によるスケール剥離作用と、②スケールもしくは地鉄のイオン化によるスケール溶解作用、の2つの要素によるものであり、①のスケール剥離力に対しては、 H^+ イオン濃度（全酸度）が重要な因子であり、②スケール溶解力に対しては、酸液の種類（塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、弗酸、など）・鉄イオン濃度・添加剤（抑制剤や促進剤）濃度などが重要な因子となる。

実操業においては、酸洗する対象や用途により酸液の種類は既に決定しているため、脱スケール品質を一定に

保つために、全酸度・添加剤濃度・鉄イオン濃度など（この他に酸の温度や浸漬時間）に対して厳密な管理を行っている。また、酸液として硝酸を含む酸を使用する際には、鉄イオン濃度上昇により、大気汚染の原因物質である NO_x ガスの発生する恐れがあるため、鉄イオン濃度管理はより重要になる。

実操業において、酸洗処理量が増加すると全酸度や添加剤濃度は減少するため、それらを追加投入することで適正値を維持することが可能であるが、鉄イオン濃度は酸洗処理量の増加に比例して増加するため、管理上限値を超える前に、新酸への入替え（以下、建浴）を行うことで適正値を維持している。

この建浴時に発生する廃酸は、大半が産業廃棄物として無害化処理を施した後に海や河川に排出されており、特に富栄養化の要因である磷や窒素を含む廃液に関しては、水域環境負荷軽減の観点からも廃酸発生量の低減が強く求められている。また、工場の操業面においても、

2009年5月13日受付

*大同特殊鋼(株)知多工場 (Chita Plant, Daido Steel Co., Ltd.)

無害化処理に必要なコストや新酸の購入コストが必要になるだけでなく、建浴時には酸洗ラインの操業の一時中断が必要となるため、建浴回数の低減は、以前から酸洗工場にとって大きな命題であった。

酸回収設備は、使用済みの廃酸を回収し、廃酸中の鉄イオン分を除去することで、廃酸の再利用を可能とする設備であり、これにより酸洗処理にともなう鉄イオン濃度の上昇を抑制でき、建浴周期の延長により廃酸発生量を低減することが可能な設備である。しかしながら、これまでに大同特殊鋼(株) (以下、当社という) 知多工場に導入した「電解分離法」による酸回収設備は、処理性能(酸回収率や金属イオン除去率)は高いものの、廃酸に含まれるスラッジなどの影響によりイオン交換膜の寿命が短く、メンテナンス性が悪いことから、実操業において連続稼動に耐え得る設備ではなかった。

今回導入した「クロマト分離法」による新酸回収設備は、処理性能は従来法対比、若干劣るものの、スラッジの影響を抑えることにより、イオン交換樹脂の寿命が長く、メンテナンス性に優れた方式を採用しており、2008年7月以降、現在(2009年3月)まで大きなトラブル無く、連続稼動を続けている。

本報では、今回導入した酸回収設備の特徴と導入による改善結果について報告する。

2. 酸回収方法の種類

現在、鉄鋼メーカーで適用実績のある酸回収方法は、「電解分離法」、「拡散透析法」、「クロマト分離法」、「高圧隔膜濾過法」、「噴霧焙焼法」、「圧力透析法」の合計6種類あり、それぞれ用途や目的に合わせて採用されている。

酸回収方法の中で、インラインで連続的に酸回収をすることが可能な「電解分離法」、「拡散透析法」、「クロマト分離法」に関して、酸回収方法とその特徴について、Table 1に纏めた。

2. 1 電解分離法

「電解分離法」は、陽極室で水の電気分解により発生した水素イオンを元にして、中間室で酸を再生した後に回収し、陰極室で鉄イオンをマグネタイト (Fe_3O_4) として回収する方法である。

この方法の特徴は、酸回収率・金属イオン除去率はともに100%であり、有価金属酸化物を回収することも可能である。しかしながら廃酸中に含まれるスラッジがイオン交換膜に詰まる影響により、イオン交換膜の寿命が

非常に短く、メンテナンス性が悪いいため、スラッジを多く含んでいる鋼材の酸洗に関しては適していない。本法は、硫酸回収において適用実績がある。

2. 2 拡散透析法

「拡散透析法」は、イオン交換膜内のプラス電荷に対する反発力による速度差を利用して、イオン交換膜を通過する酸イオンと通過しない金属イオンを分離する方法である。

この方法の特徴は、金属回収率は95%と高位であり、ランニングコストも安価であるが、回収酸の濃度が低く、また、イオン交換膜のメンテナンス性が悪い。本法は、弗硝酸と硫酸回収において適用実績がある。

2. 3 クロマト分離法 (Fig.1, Fig.2)

「クロマト分離法」は、イオン交換樹脂と廃酸に含まれる酸イオン、金属イオンとの親和力の差を利用したものである。樹脂と酸イオンは親和力が大きいため樹脂間を通過する際の速度が小さく、樹脂と金属イオンは親和力が弱いため通過する際の速度が大きくなることから、廃酸が樹脂層を通過する際に発生する速度差により分離を行う方法である。

この方法の特徴は、イオン交換樹脂を容器の中に入れた、シンプルな構造であることから膜による分離と比較するとスラッジが詰まりにくく、ランニングコストに関しても安価である。短所としては、金属除去率が他の方法と比較して若干低い点である。本法は、硫酸、塩酸、弗硝酸に対して適用実績がある。

今回導入した酸回収方法は、実操業を考慮して、スラッジの影響を受けにくく、メンテナンス性を重視して「クロマト分離法」を選定した。また、硫酸や弗硝酸酸洗に対して長期間稼動実績のある、SCANACON社製の酸回収装置を採用した。

3. 酸回収設備の概要

3. 1 対象酸と処理能力

今回、回収する酸液は、 NO_x 発生や廃液中の溶存N規制のため、取扱いが困難、かつ、廃酸処理費が高額であり、かつ、酸化力が高くスラッジ発生量の多い「硝酸を含む混酸」に対して適用した。なお、混酸の中で弗硝酸以外への酸回収設備の適用は今回が初の試みである。

処理能力は実操業における処理槽内の金属イオン濃度の上昇速度と全酸度の減少速度から必要とされる金属イ

Table1. The characteristic of each acid recovery method.

Method	Electrolysis separation	Diffusion dialysis	Chromatographic separation	
Reproduction medium	Electrolysis separation	Diffusion dialysis film filter	Ion-exchange resin	
Plant maker	YUNITIKA(JAPAN)	NIPPON RENSUI(JAPAN), ASAHI GLASS(JAPAN)	SCANACON(SWEDEN)	
Acid recovery ratio	100 %	85 %	85 %	
Metal removal ratio	100 %	95 %	75 %	
Strong point	<ul style="list-style-type: none"> Acid recovery ratio and metal removal ratio are high. Fe₃O₄ collection is possible. 	<ul style="list-style-type: none"> Metal removal ratio is high Running cost is low. 	<ul style="list-style-type: none"> A cost of equipment and running cost are low. For simple structure, maintenance characteristics are good. 	
Weak point	<ul style="list-style-type: none"> Life of ion exchange film is short. 	<ul style="list-style-type: none"> Maintenance characteristics are bad. Machinery damage due to acid. 	<ul style="list-style-type: none"> Metal removal ratio is low slightly. 	
Acid kind	H ₂ SO ₄	HF+HNO ₃ , H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ , HCl, HF+HNO ₃	
Evaluation	Performance	○	○	△
	cost	×	△	○
	Maintenance	×	×	○
	Total	×	△	○

オン除去能力を 21 kg/h (処理液の金属イオン濃度：30 (g/l) 時), 酸回収能力を 1000 l/h とした。

3. 2 分離フロー

酸洗処理槽からの使用済み酸を, まず微粒子ろ過装置を通して, 使用済み酸中に含まれる微粒子 (スケールやスラッジなど) を除去後, ①水の置換, ②金属イオン除去 (Fig.3), ③水の充填, ④排酸, ⑤酸の回収 (Fig.3), ⑥酸の充填の 6 ステップを 1 サイクルとして繰返し実施することで酸回収と金属除去を実施する。なお, 1 サイ

クルで 200 ~ 300 秒程度であり, 1 時間あたり 12 ~ 18 回このサイクルを繰り返す。

3. 3 機器構成 (Fig.4)

①微粒子ろ過装置

廃酸をろ過して酸回収モジュールへクリーンな酸を送液することにより, レジンベッドが大きな異物やスラッジによる損傷を受けないように保護する装置である。1 μm 以上の粒子除去が可能であり, また, 濾過効率を維持するため, 濾過装置への流量が低下した際には, 自動

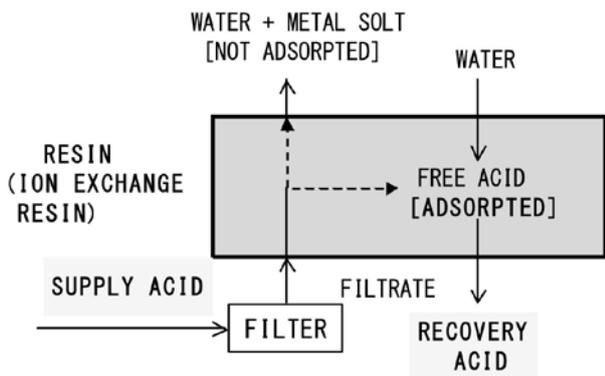


Fig.1. Schematic view of acid recovery system by the chromatographic separation method.

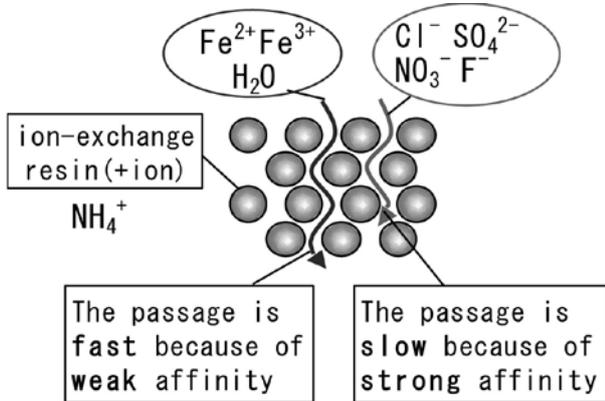


Fig.2. Separation mechanism schematic view of chromatographic separation method.

で圧縮エアと温水による逆洗を実施し、フィルタースリーブに付着堆積した粒子の除去を行うことが可能となっている。

②酸タンク

バッファータンクよりガードフィルターを通して受入れ、レジンベッドへ送入するろ過済み酸の流量を液面レベルによりコントロールするタンク。

③水タンク

ガードフィルターを通して受入れ、レジンベッドへ送入する工業用水の流量を液面レベルによりコントロールするタンク。

④レジンベッド

イオン交換樹脂を充填しており、底部に酸タンクから酸を、上部に水タンクから水をそれぞれ送入することで速度差による分離回収・除去を行う。

また、イオン交換樹脂はアンモニウムイオンを主成分とした有機物であり油などの有機物による表面付着など

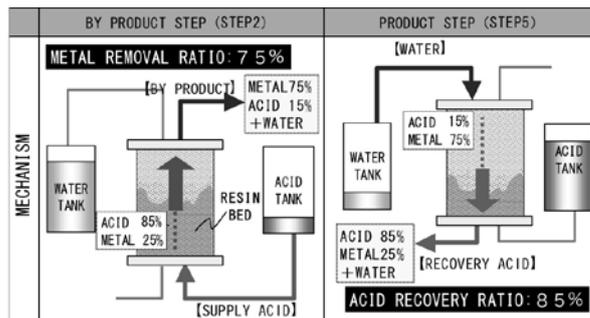


Fig.3. Flow figure of acid recovery system.

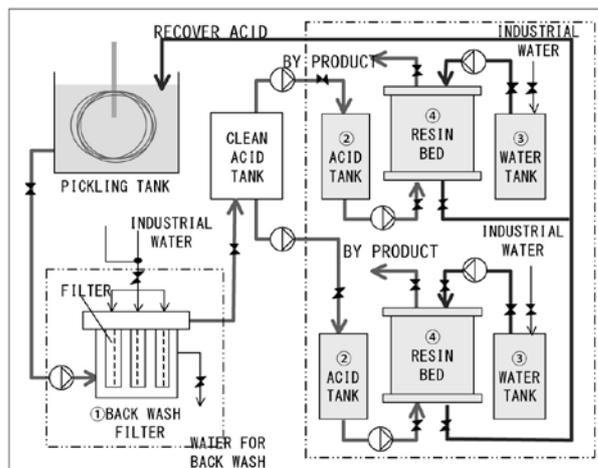


Fig.4. Configuration figure of acid recovery system.

ない限り、長期間（5～6年）にわたって連続使用が可能である。

3. 4 設備レイアウト

酸回収設備のレイアウトを Fig.5 に示す。酸回収設備の大きさは全体で幅 9 m × 奥行き 2 m × 高さ 2 m 程度と非常にコンパクトな設備であり、また、酸洗槽の近くに設置することで、ユーティリティー費用を抑え、かつ作業性も確保している。酸回収モジュール（レジンベッド、酸タンク、水タンク）、微粒子ろ過装置とともに各 2 セット分を導入しており、フィルター清掃などのメンテナンス時においても 1 セットで連続稼働することができるようになっている。また、酸回収能力を増強する際にはさらに各 1 セット単位で追加することが可能である。

4. 導入結果

酸回収設備の導入前後における廃酸処理量変化を Fig.6 に、酸洗用薬品の購入費用変化を Fig.7 に、建浴による稼働ロス回数変化を Fig.8 に示す。いずれの項目

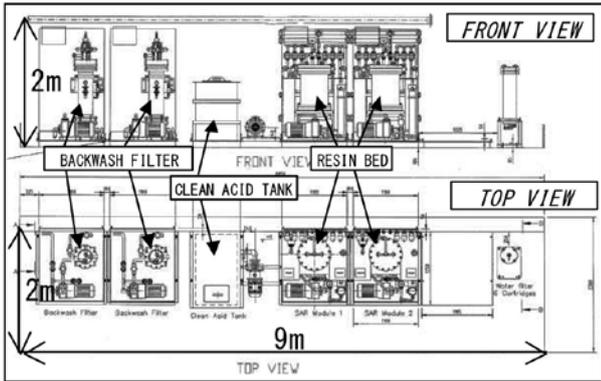


Fig.5. Facilities layout of acid recovery system.

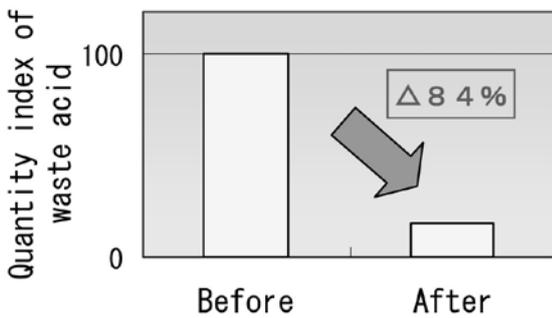


Fig.6. Quantity waste acid change of introduction before and after.

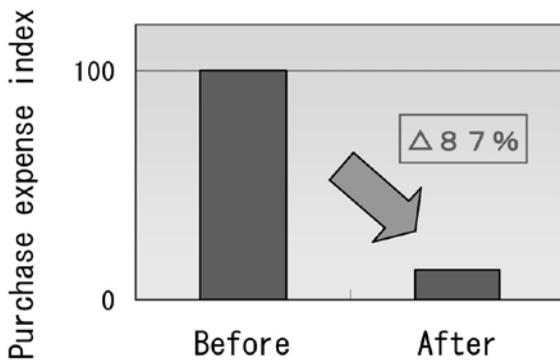


Fig.7. Purchase expense change of introduction before and after.

にも建浴周期の延長により、従来の84～87%低減を達成している。

また、他にも全酸度、金属イオン濃度のばらつき低減 (Fig.9) により、酸洗品質の安定化やNO_xガス発生リスク軽減に対しても効果があった。

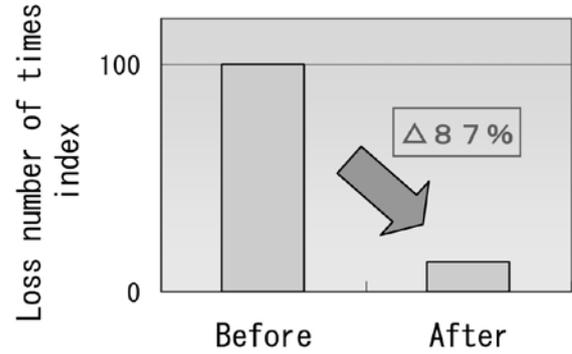


Fig.8. The loss number of times by exchange acid and the quantity of the influence change of introduction before and after.

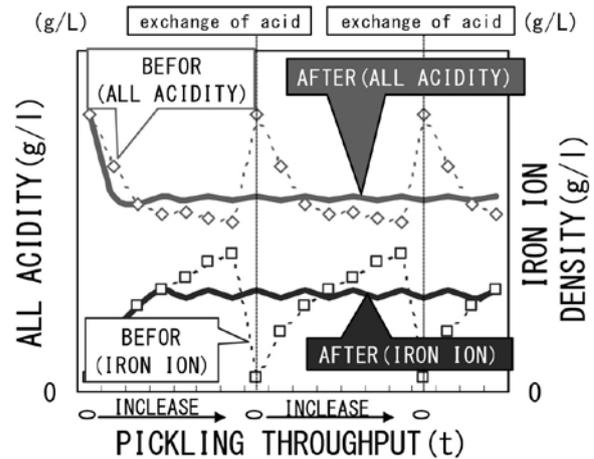


Fig.9. Acid density / an iron ion density change image.

5. 今後の課題

5. 1 レジン汚れ対策

1 μm以下の微粒子はろ過による除去ができないため、レジンに付着しレジンベッド内の通過流量が低下することで、各ステップの処理時間が増加する。処理時間の増加により1時間あたりの1サイクル処理回数が減少するため、酸回収処理能力が低下する。これは酸液の条件変更にもなうスラッジの性状変化、ならびに金属イオン管理上限値変化に起因するものであり、フィルターの再選定、ならびに酸洗条件の適正化を実施する。なお、レジンは水洗により汚れ除去すれば再使用可能であり、レジン水洗方法の簡易化もあわせて実施する。

5. 2 建浴レス化

酸洗対象材が集中する際には金属イオン上昇速度が金属イオン除去速度を上回る場合があり、この際には処理槽内の鉄イオン濃度が増加するため、管理上限値を超える前に建浴が必要となる。酸洗処理タイミングの平準化を図るとともに、酸回収の各ステップ切替えタイミングの変更による金属イオン除去率の更なる向上を図る。また、金属イオン除去量は、金属イオン濃度が高い条件で多く、濃度が低い条件で少なくなる (Fig.10) ことから、効率良く金属イオンを取り除くために、酸回収設備前後にバッファータンクを設置し、更なる能力向上を検討する。

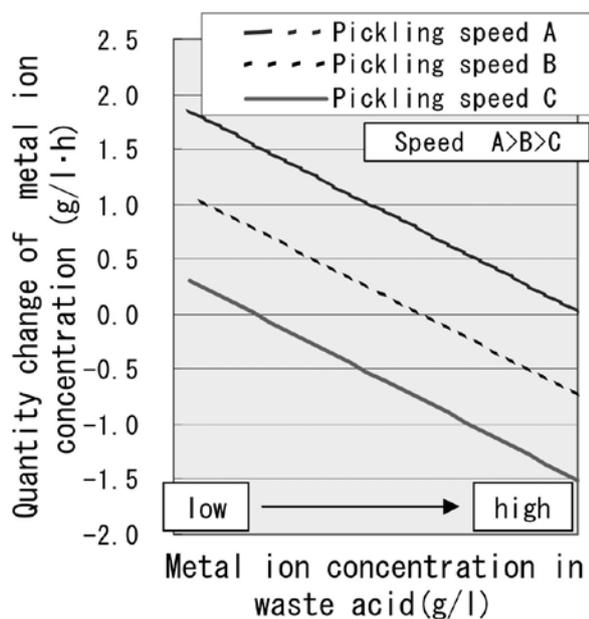


Fig.10. The relations of the metal ion concentration and change of concentration in waste acid.

6. おわりに

当社のコイル酸洗において実操業に耐え得る酸回収設備の適用事例はなかったが、スラッジの影響を受けにくい本設備を採用することにより連続稼動が可能となった。また今回、酸回収実績のなかった弗硝酸以外の硝酸を含む混酸に対しても実操業への適用が可能となった。今後も、酸回収設備を含めその他諸改善を実施し、さらに廃酸処理量を低減することで環境負荷軽減に貢献していきたい。