

ターボタンク - 酸洗槽のための高効率の攪拌及び再循環システム

R Belli and A Beriendis (Specialities Srl, Italy) and M Bani (Nord Zinc Spa, Italy)

序論

2003 年のインターガルバ特別部会において、Srl は溶融亜鉛めっきの攪拌酸洗槽の革新的なアイデアを初めて紹介した。今日、そのアイデアが現実のものとなっている。ターボタンク・システム（特許出願中）は、金属の部材の前処理を根本的に変える新しい酸洗概念である。

酸洗速度、低エネルギーコスト、低濃度の酸洗用酸の使用、酸の体積が少ないこと、その結果廃棄物が少ないことなどの重要な利点が、室内実験での第一段階で示された。

第二段階では、流体力学と物理化学により工業規模でのプロセスを正確にシミュレートする実験室の試験器具の設計と実装を必要とした。この段階では、酸洗過程の良好な管理と物理・化学の綿密な研究が可能であった。

工場設備は、この段階における研究と平行して設計された。すべての構成要素の力学的性能と耐食性を保証するのに必要な材料と建築技術の選択は、長期に及ぶ複雑な作業であった。

2007 年 8 月に、初のターボタンクが技術開発のパートナーであるイタリアの Nord Zinc Spa で 200 m³ の槽に設置され、2007 年 9 月から使用が開始された。Nord Zinc Spa は 2009 年に 2 つ目のターボタンク・システムを設置した。

本論文は、ターボタンク・システムの主な特徴と設置；酸洗のメカニズムと酸洗槽の流体力学；室内実験と工業的にモニタリングした結果について説明する。

ターボタンク・システム

ターボタンク式攪拌・再循環システムでは、つながっているが二つに分けられた槽を使用する。1 方の区画は酸洗槽でもう一方にはタービンが収容されている。タービンによって引き起こされる酸の動きを考えるのに便利な方法は、満水の川を想像することである。ターボタンク・システムの主要な特長は、酸性でかつレイノルズ数の高い乱流の流体を含むタンク中での均質な攪拌が保証されるということである。これは非常に低いエネルギー消費で 5,000m³/h 以上の性能を発揮できるタービンを使用していることによる。タービン・モーターは 11kW である。

部材が浸漬される区画の断面積と、浸漬される部材の体積により、槽中の酸の流速は 0.3 から 0.5m/秒となる。また、浸漬する金属の表面の幾何学的形状によってもそれらの部材近傍での酸の流速は増加される。槽中における薬液の流れの均質性は、タービンの双方向流により保証される。

家庭用洗濯機のように、ターボタンク・システムは下記のパラメーターをプログラム化して管理するサイクルで作動する。パラメーターは酸の双方向流れ；タービンのスタートアップとシャッ

トダウンの間隔；待機；サイクルの反復回数；浴への化学薬品の自動添加；および物理化学的パラメーターのコンスタントな自動コントロールである。

タービンの製造に使用される材料は、塩酸主体の酸洗液への対応はもとより、激しい使用に耐える十分な機械的強度を有するものを使用した。

設置

上記の通りターボタンク・システムには槽の中に二つの行き来の可能な区画が必要となる。ターボタンクは既存の酸洗槽に設置することもできるが、いくつか満たさねばならない重要な寸法的制約がある。

ひとつの区画にはタービンが設置される。この区画は少なくとも幅 1,400mm（タービンとディフューザーを加えた幅）が必要で、深さは 2,200～3,500mm なくてはならない。（Nord Zinc では 3,485mm）。槽の深さが 2,500mm 以上ある時は、タービンを囲む通路（チャンネル）に拡散板を置いて、液の均質性を保つ必要がある。一方タービンは槽に設置された架台に固定される。

二つ目の通路（チャンネル）には酸洗される部品がおかれるが、その幅は 2,500mm 以上あってはならない。二つの区画は槽の中に置かれた分離壁で分けられる。Nord Zinc ではポリプロピレンで作っている。次に槽の四隅にカーブがつけられる。これらのカーブは全体の系の流体力学的性質を最適化するものである。Nord Zinc においては既存の静止槽を改造して上記要件に合致させた。これらの改造にはターボタンク システムの設置も含めて稼働日数で 4 週間を要した。図 1 にこのシステムの図を示す。

酸洗のメカニズムと流体力学

いろいろなタイプの酸化物およびその形成と除去に関してはほかの文献でも記されている。しかしその溶解のメカニズムについては簡単に検討してみる価値がある。塩酸溶液中における酸化鉄は下記の式による反応を起こす。：



ここで M は二価の金属である。亜鉛めっきの場合、酸化物の中でも二価の鉄が重要である。数種の鉄酸化物の中でも FeO（ウスタイト）だけが塩酸と急速に反応する。残った加熱スケールなどの直接に溶解除去できない酸化物は化学的または物理的方法で除去される。

加熱酸化物で覆われている鉄は、鉄層と最外表面との間に FeO 層がない場合、これまでの酸洗プロセスでは急速にその効率が落ちることがわかっている。一般的にこのスケールはヘマタイトとマグネタイトからなっており容易には塩酸に溶解せず、溶解させるには長時間を要する。溶融亜鉛めっきでは、この酸化物層のある部材をめっきするのに一晩中酸洗槽に浸漬しておくのは普通である。

ターボタンク法を導入すれば、従来法では非常に除去が困難な後者の方の酸化物スケールを高効率に除去できるので、このような制約はない。

ヘマタイトやマグネタイトのような酸化物は塩酸では容易に溶解しないが、直接に化学的方法によるよりも物理的剥離法で除去できる。鉄の外層部で起こる化学作用はウスタイトの溶解で、コントロールされた酸化還元反応である。このメカニズムは実験室での実験で見ることができる。非常に長い間、従来の静的方法では鉄鋼の表面を完全に清浄にすることが出来ず、ミクロン単位の厚さのスケールが残った。しかし同じ部材に対して攪拌しながら酸洗すると、サンプルの除去しにくい部分に対しても著しい除去作用が見られた（図 2）。

いくつかのパラメーターは酸洗速度に影響する。脱脂は直接反応には関与しないが、金属表面が完全に清浄でグリースが除かれている場合に最高の酸洗ができる。また酸濃度も酸洗に重要な役割を演じるが、酸洗液中に存在する（二価と三価の）鉄塩は酸化スケールの溶解とアタック・メカニズムに積極的な役割を果たす。酸洗液中のすべての化学薬品が正確にバランスしていれば酸洗効率が維持される。

反応の動力学的法則によれば酸洗工程の速度と強さは温度による。普通、酸洗する時の温度は 40℃ を超えることはない。この温度より高くなると酸の蒸発がひどくなる。遊離酸の濃度が高いところでは攪拌のない槽では加熱するべきではない。

化学反応が酸と鋼の接触面にごく近いところで起こるため、酸洗効率に直接影響を及ぼすことを考慮に入れると水素ガスの発生も勘定に入れておく必要がある。水素の発生は $2\text{HCl} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ 反応による生成物である。鉄には不均一な酸化物層があるので、適当な腐食防止剤が存在しない環境では塩酸は酸化物層のない鋼製部品を溶解する。この時、発生機の水素の膜が生じて鋼製部品の外面が（水素で）飽和するため、酸洗作用が相当程度低下し、現在酸洗中の鉄表面の酸洗を妨害する。鋼の微細間隙に存在する水素は水素脆性の原因のひとつとなる可能性がある。普通の溶融亜鉛めっき作業で、鉄鋼が一晚中酸洗槽に浸漬されている場合に何が起こるかは想像できる。

よい酸洗結果を得るためのこれらのパラメーターは、すべて系の流体動力学的状態によって大きく影響される。溶融亜鉛めっき業界では、技術的知識というよりも経験の結果として攪拌の利点はよく知られているが、これまでのところ使われてきた方法は限られているし、結果もよくなかった。

ターボタンク・プロセスの導入により酸洗工程のすべての化学的・物理的なメカニズムの動力学的状態を大幅に変えることができる。ターボタンクで生じる乱流により高効率の熱交換ができ、急速かつ均質な浴の加熱ができるため、浴中に温度勾配を生じることが防がれる。高効率の熱交換が出来るため熱交換器に接する部分の酸の過熱が防止でき、トラブルのもととなる酸蒸気の発生を防ぐことが出来る。高効率の攪拌効果により鋼表面における薬剤の混合は一定となり、化学的・物理的プロセスと接触面における電気化学的ポテンシャルを制御することができる。システムの動力学的状態により鋼表面における流れは一定となり、鋼（表面の微細孔）中での水素ガスの生成が防止される。

ターボタンク・システムは旧来の酸洗槽を、これらすべてのプロセス・パラメーターが制御されている物理化学的反応装置に変えるものである。操業条件はリアルタイムに変更される。循環する溶液は約 120 秒で完全に混合される。ターボタンク技術はこのようにして最高の前処理を行う。

均一混合の効果

実験室でのテスト

ターボタンク・プロセスの実験室での酸洗テストは何百種類もの鉄鋼サンプルを使って行った。この結果、ターボタンクを使った時の酸洗時間は静的方法による時より 3~4 倍短かった。このような時間の短縮は攪拌なしの浴で使用した酸濃度と同じかそれ以下の塩酸濃度の攪拌浴で試験した場合にも観察された。

酸洗時間を決めるにあたっては、実験室でエンド・ポイントを見つけるのにどんな判断条件によったのかをはっきりさせる必要がある。ほとんどの静止浴でのテストは同じ条件の試験片で、浸漬時間を変えて行った。酸洗の過程と仕上がりは、図 2a 及び図 2b に示す通り、顕微鏡及び顕微鏡写真による外観観察で行った。

これらの実験室による結果は直感的ではあるが、攪拌浴に浸漬して酸洗した試験片は、静止浴に浸漬したものに比較して明らかに外観が相違していた。酸洗の進行状況は、冷延鋼板のサンプルを使って測定した。分光光度計を用いて試験片の表面検査を行い、反射率を測定した。反射率データと酸洗の時間的進行状況との相関により、図 3 のような前処理の進行状況のプロットができた。

読取値の解釈は複雑であるが、ほとんどのケースにおいて双方の処理方法の間には明らかに表面状態の違いがあることは確かである。この表面状態のマクロ的な相違に関しては、その解釈と機器による詳細なさらなる研究が必要であろう。

研究を続ける中でターボタンク・プロセスでは、より均質で光沢のある酸洗表面が得られ、大気中でのさびが非常に難しいことがわかった。このような現象は目視でも明らかであった。この点に関しては以下に述べるが、さらに研究の必要がある。

表面状態の違いが生ずる原因を究明するために行った最初の試験は、既に静止浴およびターボタンクで酸洗されていた S235JR 鋼板の試験片を、実験室外で 90 日間大気暴露することであった。その結果を図 4、5、6 に示す。これらの結果は光学顕微鏡（倍率 400 倍）および走査型電顕（倍率 2,000 倍）で得たものである。暴露試験とその後の顕微鏡での解析で、二種類の表面状態の反応性には顕著な差があることがわかった。

大気暴露した二種類の表面の反応性に差が見られる時は溶融亜鉛めっきする酸洗済試験片の表面粗さを測定する必要が生じた。これら試験片の断面形状を観察したものを図 7 に示す。図 7 で見られるようにターボタンク・プロセスで処理したものの表面は均質、コンパクトでさびがなく、

割れ目や突起も見られなかった。

ターボタンクで処理した酸洗済試験片表面を顕微鏡観察した結果による差をベースに、次の実験すなわち静的および動的条件での酸洗、全部で約 500 種類に及ぶ多種の試験片の実験、そしてその後工場のめっき槽で亜鉛めっきを行う試験に移った。比較が適切に行えるように浸漬時間を統一するため、同時に 40 個の試験片がめっきできる治具を使った。ターボタンクおよび静止浴で酸洗した試験片の亜鉛めっき層の平均厚み測定にはデジタル厚さ計を使用した。試験片の合金層を観察するため約 40 の試験片の顕微鏡写真を撮った。

これらの試験結果を要約するのは難しいので、この報告では大量のデータ群のまとめを述べることにする。試験したすべての条件で、皮膜中の各相における均質な合金層の形成、亜鉛層の厚さの減少という良好な亜鉛めっきの特性をもたらすものは、部品表面の調製、すなわち酸洗が決定的条件であるといえる。

この報告のはじめに熱延鋼材表面の高温酸化物の溶解メカニズムを述べた。実験によりこの酸化物スケールが従来の静止浴では如何に除去が困難であるかが判明した。亜鉛めっき段階を経ての結果から、表面のマクロ的あるいはミクロ的な酸化物スケールは、亜鉛めっきの欠陥と亜鉛の浪費につながるということが出来る。実際、それは好ましくない反応を生じ、コントロール不可能な副産物（アッシュやドロスなど）を生じることを意味する。しかし酸洗が効果的に行われると鉄と亜鉛の間の合金反応が進行するための最高の表面状態となる。

これからは表面をターボタンクで酸洗して亜鉛層の厚さを減少させる方式がふえて行く。節約される亜鉛の量は貴重である。その範囲は最大約 10% から静止浴と攪拌浴との差が事実上ないところまでとなる。500 個の試験片での平均は、亜鉛層の厚さで攪拌浴の方が 4.2% 少ない。

我々はこのように鋼の外部で生じる現象についてその理由を調べた。表面の形状、粗さ、不純物の除去及び表面の酸洗が Fe-Zn 反応におけるパラメーターを決定するか否かを調べた。割れ目や突起のような表面の形状変化は部材の表面性状の変化と反応性を増加させるのに対し、均質で整った表面性状のものは Zn-Fe 合金層の成長が抑制されており、最良の亜鉛めっき面となる。

ターボタンクで処理した試験片の断面の金属組織は、一般的にはより均質なデルタ相となっており、結果的に好ましい組織となっている（例えば図 8 参照）。静止浴のサンプルはデルタ相が不連続で不均一なものが多く、異常で無秩序な金属間化合物が成長する原因となっている。冷延鋼材のサンプルではこのようなものは見られない。

ここで述べた実験室での試験から、効果的な酸洗工程により均質な合金層、良質な亜鉛層、亜鉛めっき欠陥の減少（顕微鏡的観察においても）が保証され、結果的に亜鉛めっきの耐久性を保証できると言ってもよいであろう。

実際面での確認

実験室での試験から得た有望な結論を確認しサポートするため、厳しい実地テストを行う必要があると考えた。酸洗時間短縮の実地効果を評価するため、2007 年 9 月から 2008 年 12 月までの間ターボタンク・システムで酸洗された治具を調べ、その相対的酸洗時間を記録した。これを亜鉛めっきに使用されたすべての治具の数と関係づけることにより、全体の亜鉛めっき生産に占めるターボタンクで酸洗された治具の百分率を求めた。その結果、静止浴に比べて攪拌浴による生産性の格段の高さが計算できた。

典型的な溶融亜鉛めっき業である Nord Zinc で扱われる製品範囲を対象に考えると、静止浴による酸洗時間はターボタンク・システムの 4 倍かかるということが出来る。ターボタンク (200m³) による生産性は 200m³ の槽で二列配置の生産性より 1.7 倍大きい。このことから酸洗槽の容積の 30% は削減できると予測される。

我々の計算においては、実際の静止浴では一晩中部材を浸漬しておく場合があり、攪拌浴ではそのようなケースはない、ということが考慮に入れられていないことに注意する必要がある。約 60% の部材は 60 分以下の浸漬であり、90 分以上浸漬のものは 12.1% である (図 9)。

実験室での結果は顕著なものであったが、実地試験における亜鉛の消費について厳密な比較を行った。まず作業方法を考えて、治具への固定の仕方、めっき時間、浸漬と引上げ速度など、治具の取扱いに関する作業員による差をなくすることとした。

次に機器を用いて、ターボタンクと従来法の双方で同じ部材のセットが酸洗できるか検査した。選んだ部材を酸洗するのに必要な二種類の治具の取扱いで、下記の点をコントロールする必要があった。

- ・ 部材選択の判断基準。部材は同一バッチから選び、一つは静止浴用に、もう一つはターボタンク用治具に等分に分けた。
- ・ 治具に取付けられた部材の比較をするための鏡像配置。同一の固定法、同一ワイヤ長さおよび治具の同じ位置への取付けを行った。
- ・ 双方の治具に共通で最適な浸漬と引上げ速度の限定。
- ・ めっき時の浸漬から引上げまでのすべての時間の測定。

2008 年の 7 月から 12 月まで、数ダースの治具を使ってテストを行った。測定した全データの平均値は、ほぼ実験室で得られたデータの平均値に等しく、ターボタンク・システムの方が (亜鉛層の厚さが) 4.0% 少なかった。その他に観察されたこととして、恐らく部材表面の性状がよりよく整えられたため、亜鉛灰の発生量が約 10% 少なかった。

ターボタンク・プロセスは静止浴よりも効率のよい酸洗システムであることが証明された。その理由は、部材表面の性状が十分なレベルまで整えられることに加えて、より低い遊離酸濃度で最適な酸洗性能が得られるということである。図 10 は 2007 年 9 月より測定されている酸濃度が、それ以前の従来法で使用されていた最低濃度を上回ることがなかったという事を示している。も

う一つ重要な事は、Nord Zinc Spa の廃酸の処理である。この酸は直接処理施設に送る代わりにそれまでは排出されていたと考えられるが、保管場所から移されターボタンクへの添加用として使われている。この方法により酸洗液は完全に利用され、ほぼ飽和状態にまで近づいている。この結果、新塩酸はターボタンクの設置以前と比較して約 30%の節減となった。

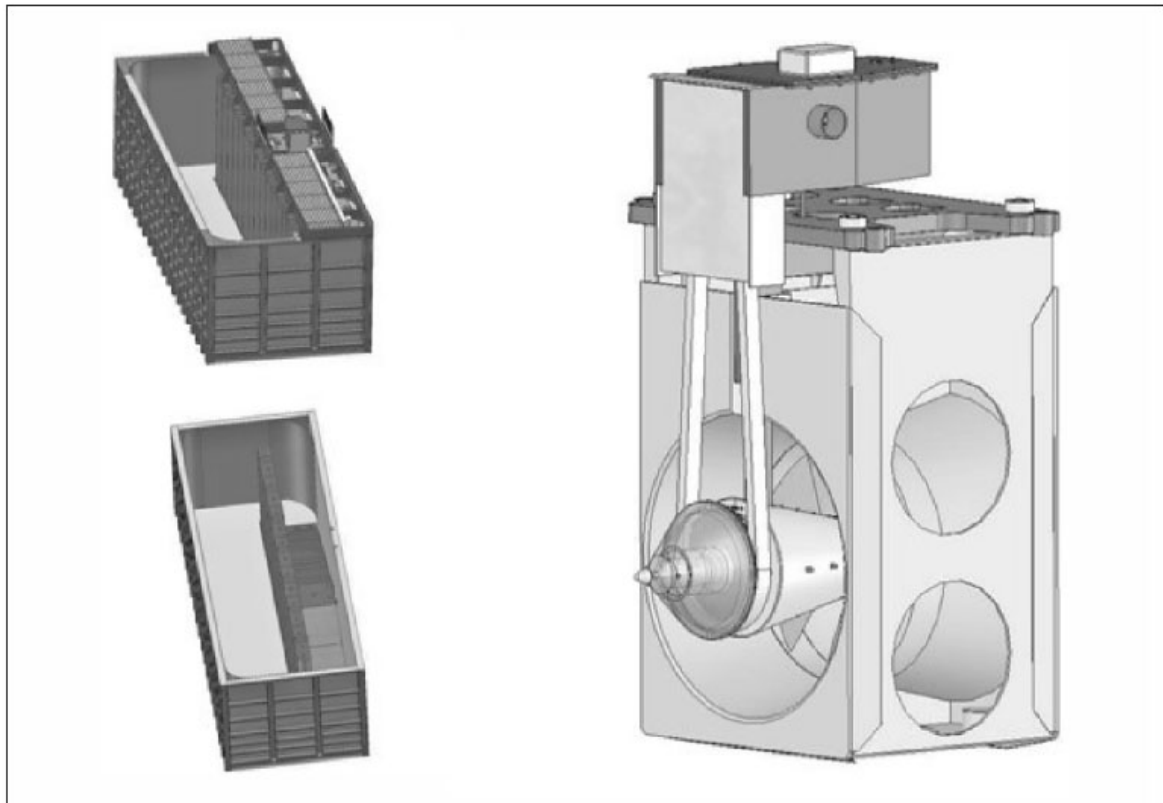


図1 ターボタンク・システム

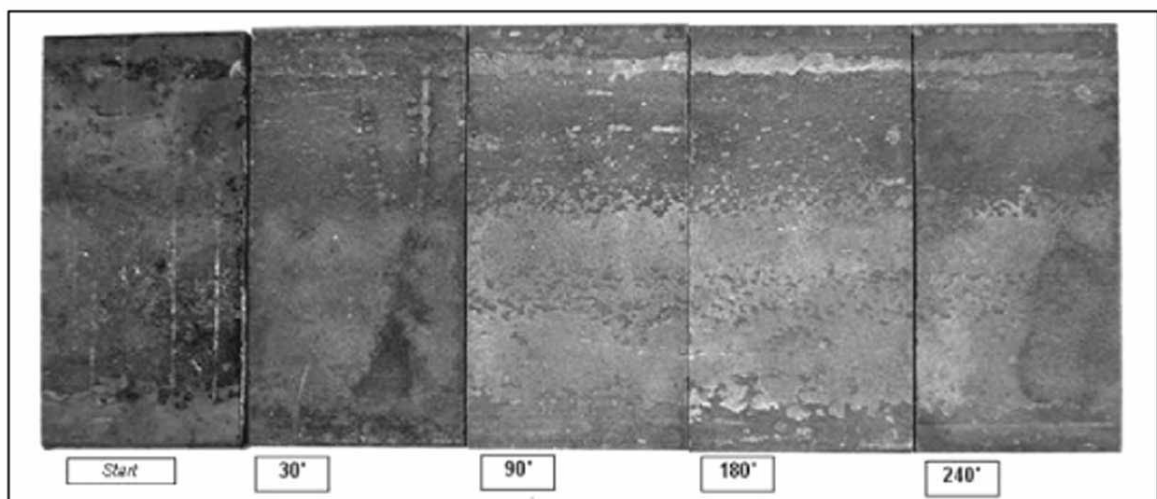


図 2a 静止浴 – 浸漬時間と酸洗の進行過程

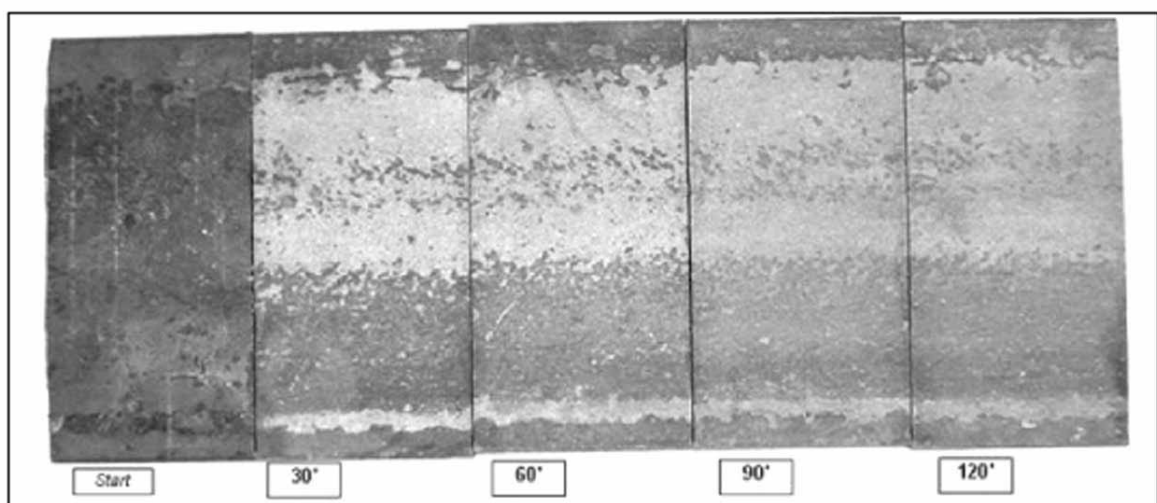


図 2 b – ターボタンク・システム – 浸漬時間と酸洗の進行過程

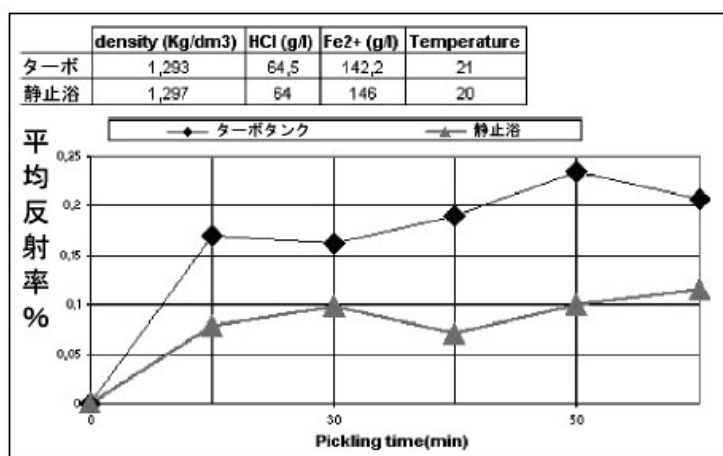


図 3 酸洗時間と表面反射率

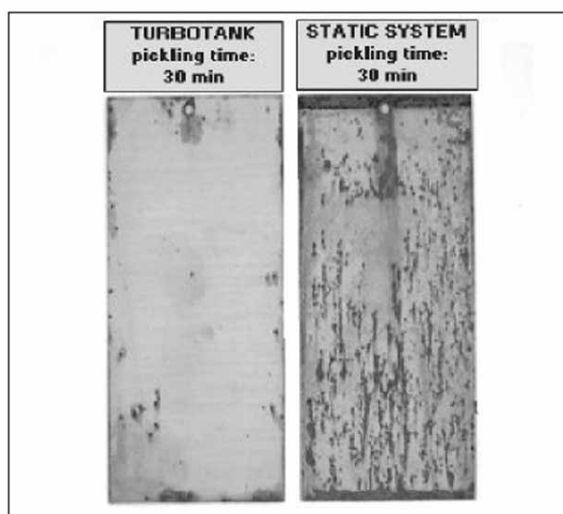


図 4a 酸洗後 10 日間大気暴露した試験片
(降雨 4 日)

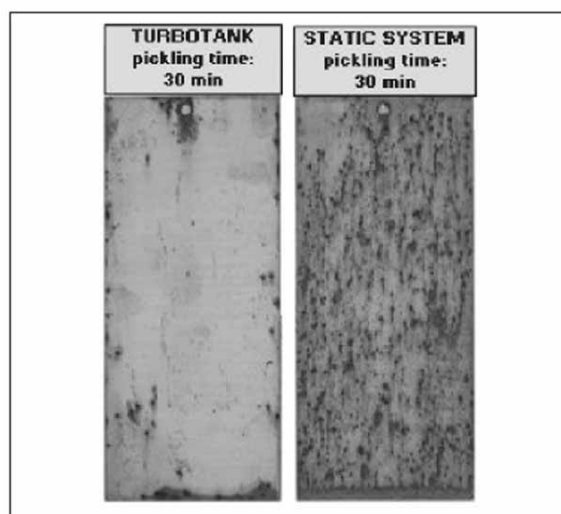


図 4b 酸洗後 90 日間大気暴露した試験片

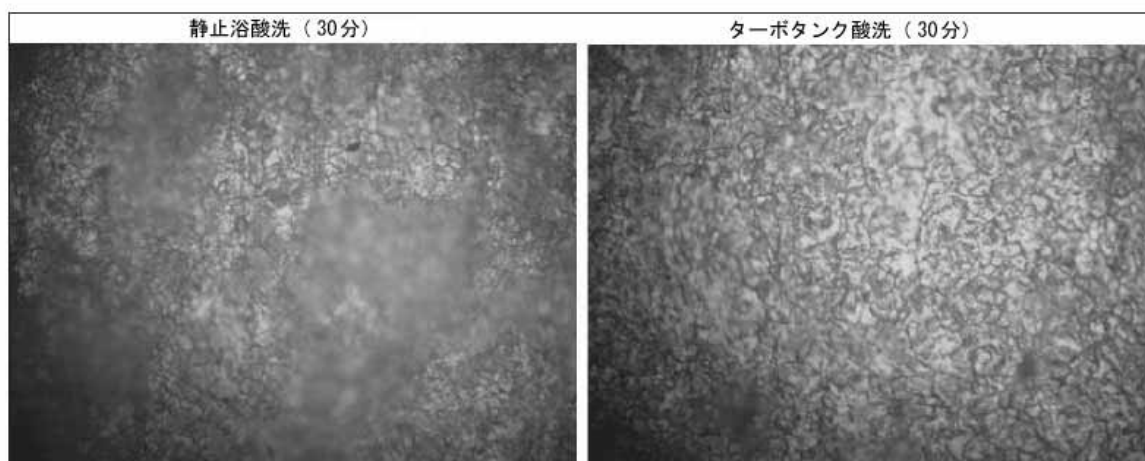


図 5 静止浴及びターボタンクで酸洗後の試験片 (×400)

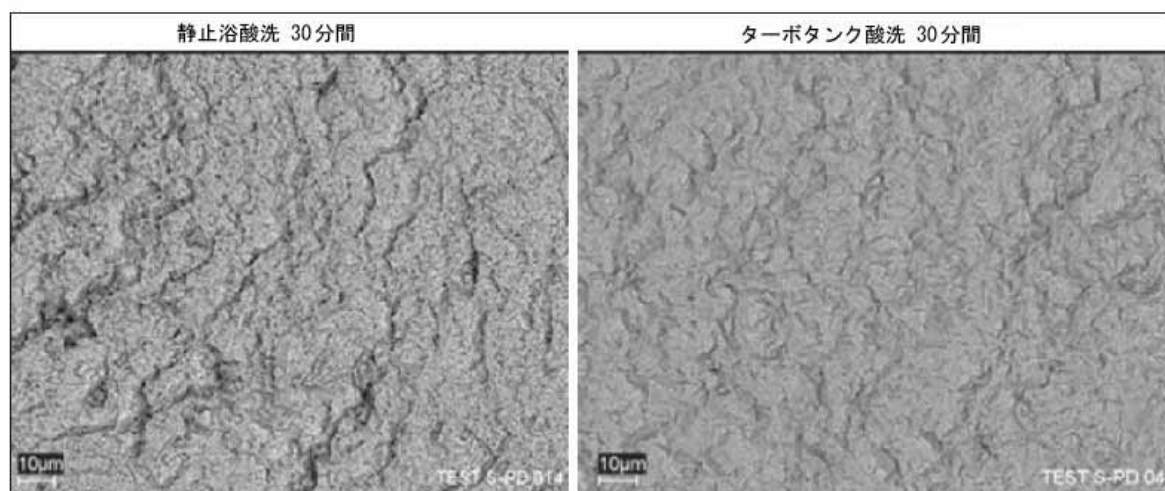


図 6 静止浴及びターボタンクで酸洗した試験片 (×2000)

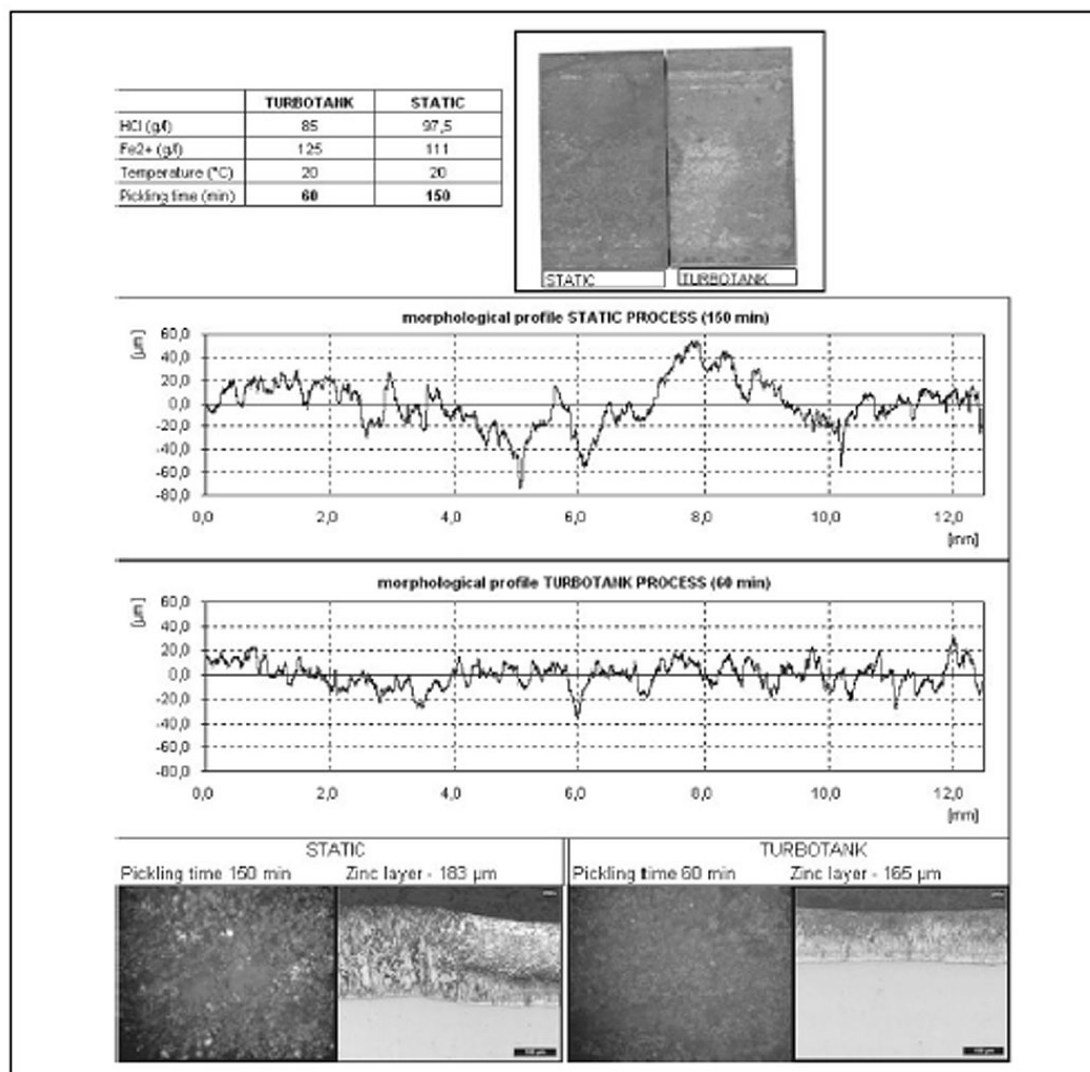


図7 静止浴とターボタンクによる酸洗後の外観と断面

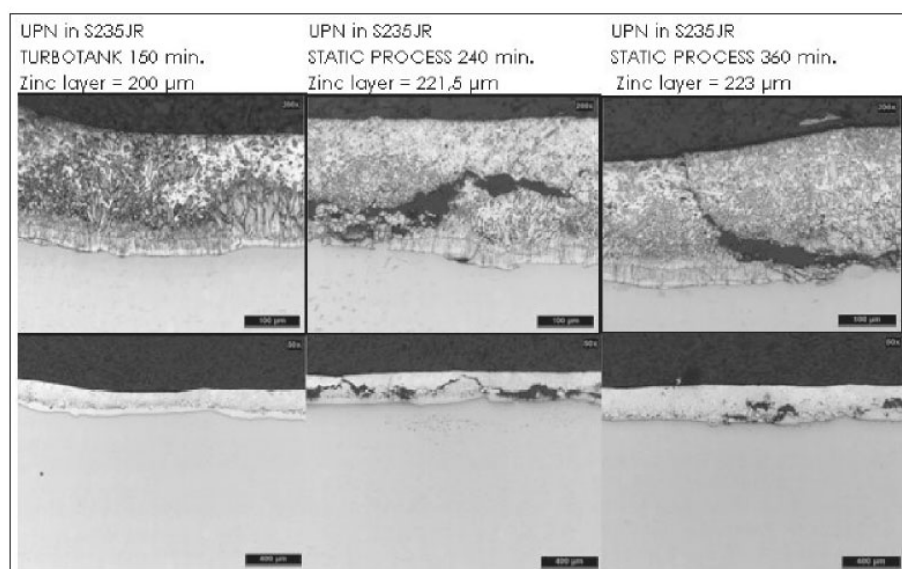


図8 静止浴とターボタンクで酸洗後の皮膜構造

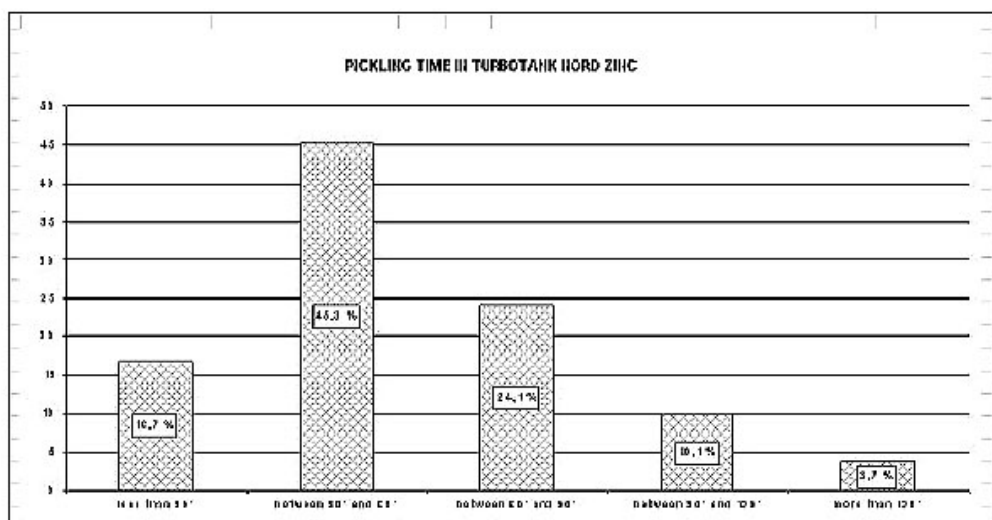


図 9 Nord Zincに設置のターボタンクの酸洗時間

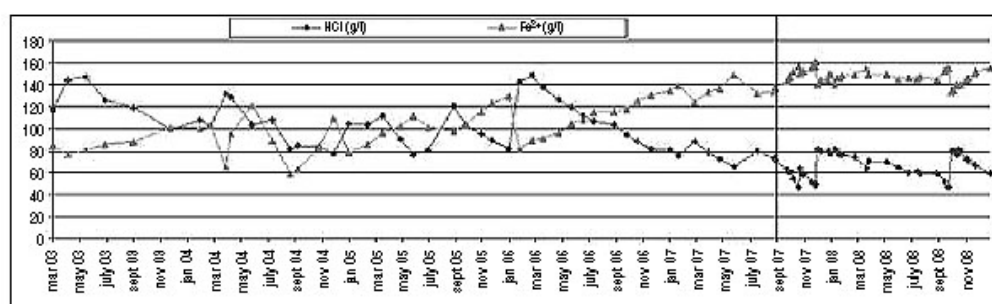


図 10 Nord Zincに設置のターボタンクの酸及び鉄濃度