

新しい酸再生システム：非常に便利で簡単な適用

E Moroni(Gimeco Srl, Italy)

緒論

本論文では硫酸を添加することにより廃酸から塩酸を回収するシステムについて報告する。廃酸の典型的なライフサイクルは、よく知られている - 鉄イオン濃度が上昇すると塩酸の酸洗能力が落ちてきて、ついには酸洗液を補充するか或いは全部新しくすることになる。

めっき欠陥のある製品から亜鉛を除いたり、治具についた亜鉛を落としたりするため、酸洗液中に亜鉛が溶存することがある。これらの廃液の処分は亜鉛めっき工場の操業者にとっては大きな関心事である。このことは工場の立地場所における塩化亜鉛の総量を減らすよう勧告している EU の 'Seveso' Directive(Directive 2003/105/EEC)の要求からきているが、この Directive よりさらに厳しい要求をされることを避けるため、亜鉛めっき業者にとっての重要関心事になっている。

現在、これらの廃酸は一般的には特定の免許を持つ会社へ輸送して安全に処理されるまでコンテナに貯蔵されている。

本論文で報告する酸再生装置の設置は約 5 年前にスタートした。このシステムは何社かの亜鉛めっき工場で稼働しており、この経験から本装置の信頼性、効率及び経済的実用性に関しては自信を持てるデータを得ることが出来た。

本装置は Gimeco 社と Ekipo 社が開発したもので、はじめに投入した塩酸を完全に回収し、一方で高価値で搬送も容易な鉄含有固形副生品を製造するものである。しかも鉄含有量が 10%を超えなければ、亜鉛含有酸洗廃液中の亜鉛を有価の副生品に転換することが可能である。

このシステムは酸洗廃液から塩酸を回収するための薬品として、硫酸を使用することが基本となっている。塩酸は酸洗液として残り、硫酸だけが塩酸回収の薬品として作用する。亜鉛めっき工場は最初の建浴の時に塩酸を購入するだけで、その後は硫酸を購入するだけでよい(図 1)。

このシステム(図 2 参照)により酸洗廃液から含水硫酸鉄が、また鉄含有量が 10%までならば硫酸亜鉛が、そしてはじめに投入された塩酸の 98%が回収される。

廃液は新しい塩酸に変換され硫酸鉄と硫酸亜鉛の固形結晶となる。これらの副生品は危険物には分類されていないので、安全に貯蔵でき輸送も簡単である。

作動原理

このシステムの動作原理は非常に単純である。硫酸は塩酸より強い酸なので酸洗廃液に添加すると置換が起きる。硫酸は液中の鉄及び亜鉛と結びついて硫酸鉄と硫酸亜鉛が生成する。一方、遊離した塩酸は蒸発しやすくなる。化学式は次のとおりである。



廃酸再生の前にシステムから自動的に大部分の固形不純物と油分が自動的に除去される。特に油分を後工程にキャリーオーバーすると亜鉛めっき製品の表面欠陥を引き起こす可能性があるのので、油分の除去は亜鉛めっきプロセスの全体的な品質向上のため重要である。

廃酸の中に亜鉛が存在する場合、システムは下記の二つの物質を生成する条件で作動する。

- a) 純粋な硫酸鉄；
- または
- b) 硫酸鉄及び硫酸亜鉛の混合物

このシステムにより亜鉛めっき工場は亜鉛が鉄含有量の十分の一以下に保たれている限り、廃酸中に溶解している亜鉛についての懸念は不要である。

このシステムの原理を図3に示す。ユニットはオフ・ラインに設置され、廃酸及び再生された酸が専用の貯槽に保存される（図4）。

このシステムは直接ラインの中に組み込む事も可能である。各酸洗槽は所定の酸、鉄及び亜鉛濃度の水準で維持される（図5）。

同様に全ての酸洗槽をカスケード接続し、全ての槽を一定の処理濃度に保つことも可能である（図6）。

操業パラメーター、消費量及び効率

本システムでは当初酸洗槽に入れられた塩酸を濃度 15 - 19% の状態で 96 - 98% 回収可能で、濃度はユーザーの要望にかなうよう調整が可能である。

本システムでは亜鉛めっき製品 1 トン当たり約 10kg の pH3、含水率 5 - 12% の含水硫酸鉄（または硫酸亜鉛）が生成する。

本システムは亜鉛めっき製品 1 トンにつき 3 - 5 kg の 98% 硫酸、約 2 立方メートルの天然ガス及び 5kwh の電力を消費する。

システムのユニットサイズは4種類あり、表1に示す。

副生品の処理

このシステムの設置を検討している亜鉛めっき会社の最も共通する質問は副生品の処分に関するものである。

市場では水和硫酸鉄の純度は表2に示す通り、三つのクラスに分けている（一級が最純）。

水和硫酸鉄（最低クラスでは硫酸鉄及び硫酸亜鉛の混合物）は下記の通り多くの工業及び農業分野で使用されている。

- ・ 飲料水用凝集剤（一級）
- ・ 水処理用凝集剤（二級）
- ・ 無機肥料添加剤（二級）
- ・ セメント工業用六価クロム還元剤添加物（級外）
- ・ その他の用途

Gimeco システムの副生品の化学分析値を表3に示す。本システムを使用した亜鉛めっき工場はめっき浴中にニッケルと鉛があり、酸洗廃液中には10g/リットル以上の亜鉛があった。

表2の級別純度と酸回収装置から発生する塩類の分析結果を比較すると、鉛の濃度以外は副生塩類の殆どは一級の要求純度を満足している。

硫酸鉄塩は現在のEU規制では危険物とされていないので、容易に輸送・輸出ができる。

コスト比較

表4に従来の手法で廃酸処理した場合と酸再生システムを比較して示す。比較はその時の原料価格とエネルギーコストによる影響を受けることに留意頂きたい。

要約

これまでに述べた酸再生システムの有利性を要約すると以下の通りである。

- ・ 廃酸の処理が不要となる。
- ・ 酸洗液への亜鉛の混入を防ぐ必要がなくなる。
- ・ 塩化亜鉛を工場に貯蔵しておく量を減らすことが出来る。
- ・ 有価の副生品が生まれる。
- ・ 硫酸鉄塩のトラック輸送と廃酸処理を比較すると輸送量が50%減少する。
- ・ 副生品の輸送はADRの特別規制の対象とはならない。
- ・ 経済的成果があがる。

表 1：現在入手できる 4 種類のユニットサイズ。数字は一年間 220 日、一日 14 時間稼働、廃酸は鉄分 120g/l、塩酸 40g/l、亜鉛 10g/l 含有を前提とした。

ユニット サイズ	亜鉛めっき 生産量(t/ 年)	副生品 FeSO ₄ (t/年)	98%硫酸 (t/ 年)	天然ガス (mm ³ / 年)	電力 (kWh/ 年)
A	23,000	250	80	46,000	115,000
B	45,000	500	158	90,000	225,000
C	70,000	800	245	140,000	350,000
D	135,000	1,500	470	270,000	675,000

表 2：含水硫酸鉄のマーケットにおける級別純度

欧州 規制	化学物質	級	現行欧州規格による限度(mg / kg)							
			As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Sb	Se
889	硫酸鉄	1	1.0	1.0	100.0	0.0	300.0	10.0	10.0	1.0
		2	20.0	25.0	350.0	5.0	350.0	100.0	20.0	20.0
		3	50.0	50.0	500.0	10.0	500.0	400.0	60.0	60.0

表 3：酸再生により発生する副生品の化学分析値の例

元 素	濃度測定値(g / kg)
鉄	210.000
亜鉛	0.550
ニッケル	0.330
鉛	0.020
クロム	0.005
カドミウム	<0.0005
塩化物 (Cl ⁻)	0.028

表 4：コスト比較表 (i) 従来の廃棄処分 (ii) 年間 45,000t 能力の亜鉛めっき工場での酸再生法

従来法						
購入塩酸 (32%)	932	T / 年	95	EU / T	88,502	EU / 年
廃酸処理	1,305	T / 年	75	EU / T	97,875	EU / 年
亜鉛溶解用酸廃液処理	405	T / 年	110	EU / T	44,550	EU / 年
従来法による合計年間費用					230,927	EU / 年
硫酸添加による塩酸再生法						
購入硫酸 (98%)	227	T / 年	100	EU / T	22,747	EU / 年
硫酸鉄外販	591	T / 年	- 35	EU / T	- 20,676	EU / 年
硫酸鉄及び硫酸亜鉛外販	148	T / 年	- 20	EU / T	- 2,954	EU / 年
ガス使用量	81,000	m ³ / 年	0.23	EU/m ³	18,630	EU / 年
電力使用量	193,500	kWh/年	0.18	kWh/年	34,830	EU / 年
酸再生法による合計年間費用					52,578	EU / 年

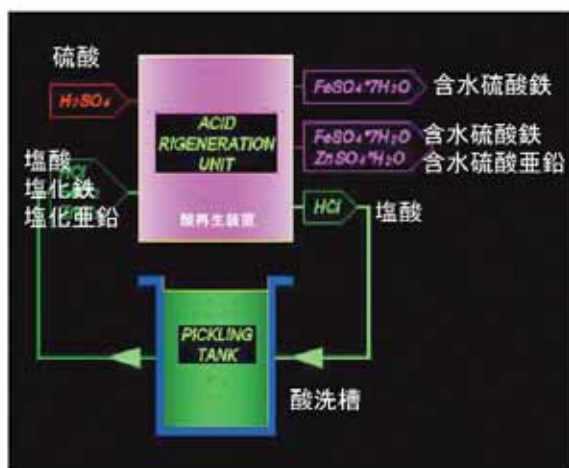


図1 運転の基本原理



図2 設備の例

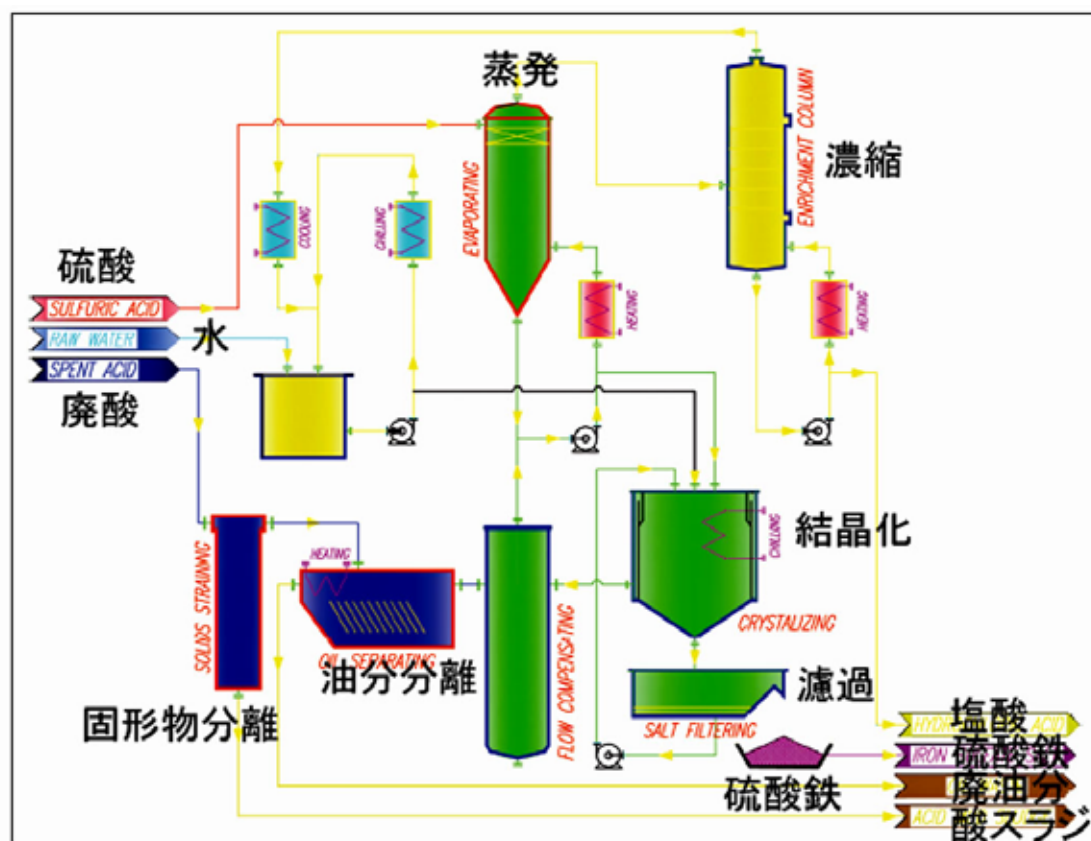


図3 処理工程



図4 オフ・ラインでの設置例

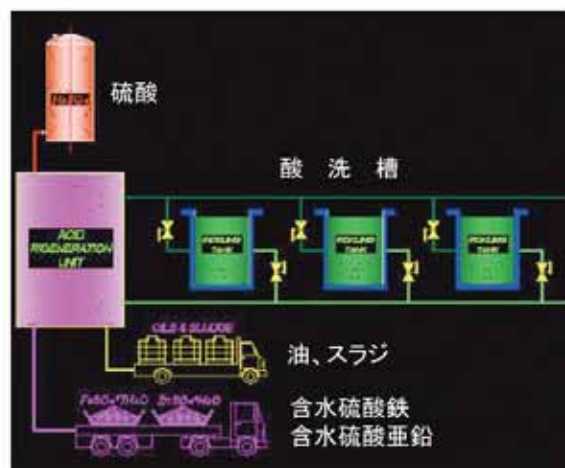


図5 オン・ラインでの設置例

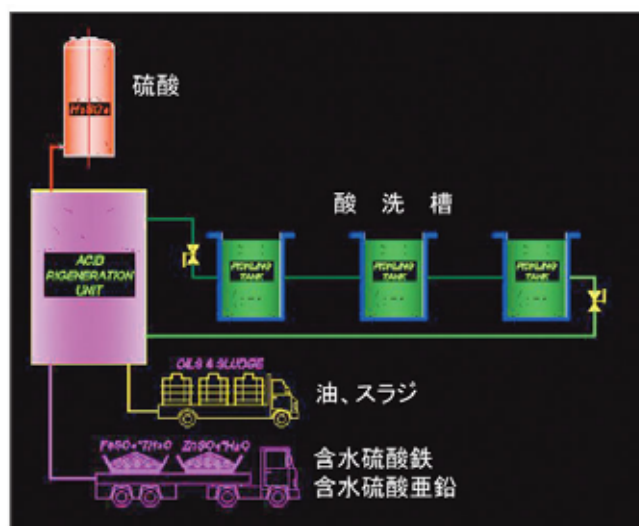


図6 カスケード式の設置例