新しい廃酸回収プロセスと生成酸化鉄の用途

高橋　伸好，瀧　修*

はじめに

鉄鋼酸洗廃液の酸回収設備は古くから流動層法もしくはスプレイ焙焼法で行われており，世界中の製鉄会社で建設されている。酸洗は，塩酸を使用して鋼板の表面にある酸化鉄の皮膜を溶解除去する操作で，製鉄会社ばかりでなく，鉄鋼品の製造業や，めっき業界などでも広く利用されている。しかし，流動層法またはスプレイ焙焼法による酸回収設備は，廃酸を高温処理した後，塩酸および酸化鉄は回収され，排ガスは系外に排出されるので，エネルギーの消費量が多くなり，また，その排ガスはNO_x，HCl，Cl_2，ダストなどを含むため，環境への対策が必要不可欠となる。また，熱風発生装置などの燃焼機器が必要となり，設備が大掛かりになるため，廃酸量が少ない場合においては，廃酸は産業廃棄物として処理されてきた。

第一エンジニアリング（DEK）は，2007年からSMS Siemag Process Technologies（SMS）と共同研究を行い，廃酸を高温処理しない方式である湿式酸回収プロセスLIQARP（Liquid phase Acid Regeneration Plant）を発明・開発した。本プロセスでは，反応はすべて湿式で行うので，排出ガスがなく，HCl，ダストなどの大気汚染物質が系外へ排出されない。また，熱源にスチームを使用するので，設備のスタートアップおよびシャットダウンが容易に行え，運転管理も容易なので，廃酸の処理量が少ない場合においても運転可能となった。廃酸に含まれる塩素は塩酸として回収，また鉄分は酸化鉄として回収するプロセスであるため，中和するための余分なアルカリを必要としないので，中和後の塩も排出されないという利点がある。

* Nobuyoshi TAKAHASHI, Osamu TAKI；第一エンジニアリング(株)技術部（Tel. 03-3288-1951）

1. プロセスの説明

湿式酸回収プロセスは予備濃縮工程，酸化工程，加水分解工程，ろ過工程に分けられ，概略フローは**図1**となる。まず，廃酸は希薄な塩化第一鉄水溶液のため，予備濃縮器で濃縮され，この時回収される希薄な塩酸は，加水分解器で得られる塩酸と混合され，所定濃度の塩酸として回収される。予備濃縮器で濃縮された廃酸中の塩化第一鉄は，酸化器で塩化第二鉄に酸化される。その時，酸化剤として酸素が使用される。次に加水分解器で，塩化第二鉄は加水分解され，塩酸と酸化鉄が生成され，加水分解器で生成した酸化鉄はろ過器でろ過および洗浄された後，回収される。また，塩酸蒸気はコンデンサで凝縮された後，回収される。

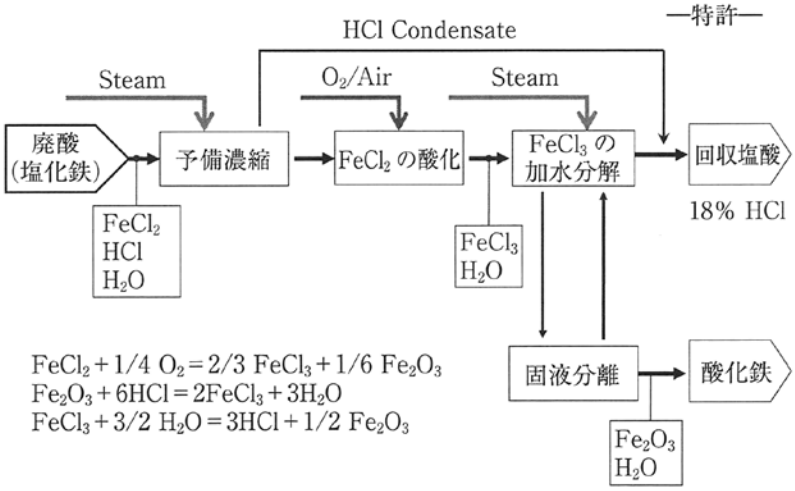


図1　プロセス概要

2. 湿式酸回収プロセスで回収される酸化鉄の性状

本プロセスから得られる酸化鉄はヘマタイトとして回収される。従来の酸回収設備と本プロセスで得られる酸化鉄の性状の比較を**表1**に示す。酸化鉄のSEM（走査電子顕微鏡）写真を**写真1**に，粒径分布を**図2**に示す。表1によれば，本プロセスで回収される酸化鉄の一次粒子サイズは約1～2 μmで，凝集した粒子サイズは20～30 μmとなっており，ス

プレイ法よりも少し小さい程度であるが，比表面積は約 40 m^2/g とスプレイ法の 10 倍以上となっている。また，粒径分布も図 3 に見られるように非常にシャープであるという特徴を持っている。一方，かさ密度は約 2,000 kg/m^3 であり，スプレイ法の 400～600 kg/m^3 と比べてはるかに大きく，したがって，酸化鉄貯槽を減容化でき，粉立ちが起こらないので，粉塵対策も必要なくなった。

表 1　酸化鉄

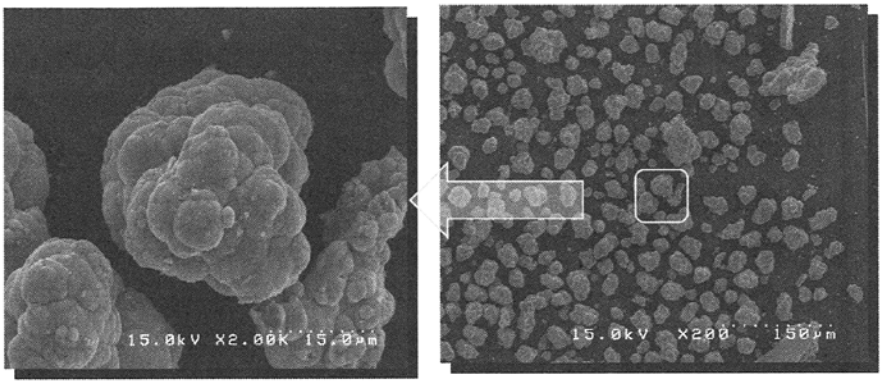
項目	スプレー焙焼法	流動層	液相・湿式法
かさ密度	400～600 kg/m^3	3,500 kg/m^3	2,000～2,500 kg/m^3
一次粒子サイズ	—	—	1～2 μm
凝集粒子サイズ	約 50 μm	平均 1,500 μm	20～30 μm
比表面積	約 3 m^2/g	≪1 m^2/g	約 40 m^2/g
塩素含有量	＜0.5%	＜0.01%	＜0.15%
水分	＜0.5%	＜0.1%	約 10%
貯留・輸送	ビッグバッグ/サイロトラック	容器/オープントラック	コンテナ/ペレット化
ペレット化	非経済的	—	可能

おわりに

弊社の新しい技術である湿式酸回収プロセスにおいては，回収塩酸は，$FeCl_3$-H_2O の加水分解反応を利用しているため共沸組成以上の塩酸を回収でき，希薄塩酸もしくは水と混合することによって，必要な濃度に調整することができる。また，塩酸を高濃度で回収したい場合は，回収塩酸の後段に蒸留塔を設置することによって 100% 塩化水素および水に分離することができる。回収した酸化鉄はヘマタイトで，ソフトフェライト，顔料，磁気テープなどの原料として使用されているが，今後その特性を活かして水処理，触媒，電池材料などの用途，また還元して鉄粉としての利用などが期待される。また，回収酸化鉄を原料に戻すことによって，鉄を再利用することも可能となる。

現在，湿式酸回収プロセスのパイロットプラントを SMS に設置してあり，実廃酸によるテスト，酸化鉄のサンプル作成などの実験が可能である。また，アメリカのアラバマ州にある ThyssenKrupp Steel において，実機（廃酸処理量 18 m^3/h）を建設中で，今秋より試運転を実施する予定となっている。

ステンレスの酸洗には硫酸および沸硝酸が使用されるが，これらの系についても，プロセスを開発中で塩酸より高価な沸酸を回収できることが確認できている。



SEM ×2,000 倍　　SEM ×200 倍

写真 1　酸化鉄の SEM 写真

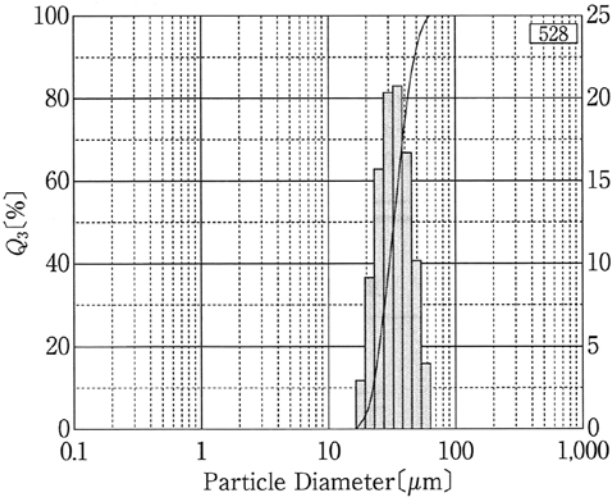


図 2　酸化鉄の粒径分布