

酸洗技術の現状と今後の動向

Present State and Future Trend of Pickling Technologies

技術本部 平井悦郎*¹ 東尾篤史*²
広島製作所 坂成人*³

薄難離脱スケール鋼板の生産量増大に伴い、コンパクトかつ高速通板可能な酸洗設備への需要は高まっており、各種新型酸洗設備の開発が進んでいる。当社ではこれまで境界層抑制により酸洗性能が向上するメカニズムに注目して、従来の Deep 槽より酸洗速度が約2倍となる噴流酸洗設備を実用化した。さらに最新の酸洗設備として、酸洗速度が噴流酸洗設備と同等で、循環ポンプ容量が50%以下となる浸漬 Box 槽、Advanced Box 槽を開発した。本報では本開発及びテンションレベラ等酸洗槽前設備による酸洗速度促進効果や超音波酸洗、脈動噴流酸洗等、今後実用化が期待される技術についても概説する。

To meet the ever increasing demand of international steel manufacturers for compact, high performance pickling equipment capable of increasing the production of difficult-to-descale thin gauge strip, a variety of new products has appeared on the market in recent years. MHI's Jet Pickling technology, which relies on control of the boundary layer to increase pickling rate, can achieve pickling speeds twice as fast as that of deep bath pickling. Additionally, the recently developed immersed Box and Advanced Box pickling equipment can achieve pickling rate equal to that of the Jet Pickling, but employ circulation pumps requiring only half capacity. Also outlined in this article are the heightened pickling effect obtained when this technology is coupled with mechanical descaling equipment such as the tension leveler, as well as information on advanced technologies in the foreseeable future like ultrasonic wave pickling and pulsation jet pickling.

1. ま え が き

鋼板製造過程における酸洗技術には、主としてステンレス熱延・冷延鋼板あるいは炭素鋼熱延鋼板用の酸洗技術がある。前者はスケール除去及び不動態化処理の目的で酸洗が行われている。

一方、後者では主にウスタイト (FeO)、マグネタイト (Fe_3O_4)、ヘマタイト (Fe_2O_3) から構成される酸化鉄スケール（以下、スケールと称す）の除去を目的として塩酸による酸洗技術が使われている。本報では炭素鋼熱延鋼板（以下、熱延鋼板と称す）用の酸洗技術に限定して技術の現状と今後の展望について述べる。

2. 酸洗反応促進に関する研究動向

本章では酸洗処理速度の高速化を追求する際に必要な研究として、酸洗メカニズムの理解に関する基礎研究及び鋼板を高速で液中通板するための技術に関する研究状況を紹介する。

2.1 脱スケール現象

熱延鋼板上のスケールが塩酸中で除去されていく反応過程は、スケール／塩酸／鉄の局部電池作用による電気化学的なスケールの溶解過程⁽¹⁾のみではなく、スケールが塩酸に浸漬される直前にスケールにあらかじめ亀裂を入れておくことと深く関連した物理的・はく離過程が複合されていることに注意しておかなければならない。なぜなら、実際の酸洗処理時間は短く、塩酸におけるスケールの溶解過程のみでは、この処理時間の短さ説明することはできないからである。図1にスケールの除去過程において、次式で定義される見掛け上の脱スケール面積率 S (%) と重量減少量 Δw を測定した結果を示す。

見掛け上の脱スケール面積率 S

$$S = \left(\frac{\text{サンプル表面積中でスケールのない部分の面積}}{\text{サンプル表面積}} \right) \times 100$$

両者を比較すると、いずれも曲線は S 字型を示しており、単純な溶解過程では説明できないことが分かる。そこで、この S 字型

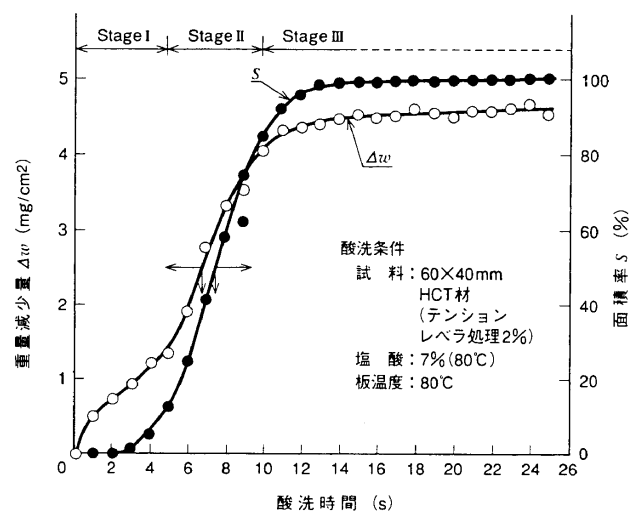


図1 脱スケール率の時間変化 酸洗におけるスケールの面積率、重量減少率の時間変化を示す。
Time change of descaling rate

曲線を3つの領域に分け、それぞれ Stage I, II, III と名付ける。まず、Stage I では見掛け上の脱スケール面積率が時間とともにほとんど変化しないにもかかわらず、重量は次第に減少していることから、この段階ではスケールのはく離は生じてはいないが、溶解過程が進行していると考えられる。Stage II では、見掛け上の脱スケールが急激に生ずると同時に重量減少量も急激に増大しており、スケールのはく離が支配的になっているものと推定される。Stage III では、見掛け上の脱スケール面積率の変化及び重量減少量が共に緩やかな上昇カーブとなっており、鋼板表面の残スケールがゆっくり溶解していく過程と推定される。以上のように脱スケール過程が塩酸による溶解過程と物理的・はく離の複合現象であるということは、現在の酸洗設備が常に前処理によるスケールの亀裂生成と酸洗槽の反応高速化の組合せで設計されるという事実と

*1 広島研究所物質工学研究室主務 工博

*2 広島研究所機械プラント研究推進室

*3 製鉄機械設計部連铸・冷延プロセス課

合致しているといえる。

2.2 酸洗処理時間の予測手法

2.1 節に示した脱スケールメカニズムに基づき、酸洗槽の設計に活用するために具体的に数式化を試みる。酸洗過程が2.1 節で述べたようにスケールの物理的はく離過程を伴うS字型曲線であることは、酸洗過程が χ^2 確立分布数⁽²⁾に従うメカニズムを潜在的に含んでいることを予見させる。テンションレベラ処理された鋼板上の亀裂ピッチは、 χ^2 分布で近似できることが分かる。つまり酸洗過程では、溶解反応の進行とともに小さな亀裂ピッチのスケールから順にはく離していくことを意味している。図2に酸洗過程を模式的に示す。図2の過程に従う脱スケール率の関数 $\phi(t)$ は、式(1)で示される χ^2 分布関数 $f(x)$ 及び母材-脱スケール界面の接触長 $X(t)$ の式(2)を用いて式(3)で示される。

$$f(x) = \left(\frac{n}{x_m} \right) \frac{(nx/x_m)^{\frac{n}{2}-1}}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma(\frac{n}{2})} \exp\left(-\frac{nx}{2x_m}\right) \quad (1)$$

$$X(x, t) = \begin{cases} x - 2l(t) & [x - 2l(t) > l_{\min}] \\ 0 & [x - 2l(t) \leq l_{\min}] \end{cases} \quad (2)$$

$$\phi(t) = 1 - \frac{1}{x_m} \int_0^\infty X(x, t) f(x) dx \quad (3)$$

ここで、

x : 亀裂ピッチ

x_m : 亀裂の平均ピッチ

n : χ^2 分布の自由度

$l(t)$: 界面浸食長

t : 時間

界面浸食長は界面浸食が塩酸との溶解で生ずると考えると式(4)で表現される。

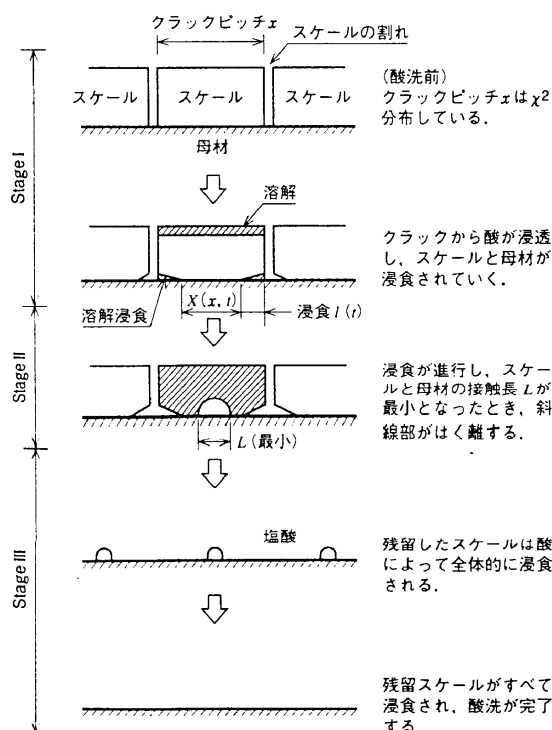


図2 スケールの溶解過程 スケールが溶解する過程を模式的に示す。
Dissolution process of scale

$$l(t) = k \cdot h_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{T}\right) w^a t \quad (4)$$

ここで、

k : 比例定数

h_0 : 総括反応速度係数

T : 塩酸温度

w : 塩酸濃度

a : 反応指数

式(1)～式(4)を用いることにより、脱スケール率の時間的変化を一般的に表現できる。

2.3 酸洗反応の支配要因

2.2 節に示した式(1)～(4)によれば、酸洗速度促進にはクラックピッチ x を小さくすること及び総括反応速度係数 h_0 を大きくすることが重要であることが分かる。本節では総括反応速度係数 h_0 の促進方法に限定して述べる。

酸洗反応について、その反応原理を最も一般的な塩酸による酸洗を例にとり説明する。酸洗反応は図3に示すように次の①、②の過程から成る。

① 境界層を介してのスケール表面及びスケール亀裂内への分子拡散による塩酸の供給

② スケール界面での化学反応

①の過程と②の過程の速度 R_1 , R_2 は、式(5)で表される。

$$R_1 = h_1(C - C_i), \quad R_2 = h_2(C_i - C_e) \quad (5)$$

ここで、

h_1 : 境界層内の塩酸の物質伝達係数

h_2 : スケール界面での化学反応速度係数

C , C_i , C_e : それぞれ主流、スケール界面及び平衡状態での塩酸濃度

定常状態では $R_1 = R_2$ なので、 $R_1 = R_2 = h_0(C - C_e)$ とすると式(6)となる。

$$h_0 = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}} \quad (6)$$

①と②の過程を比較した場合、酸洗時の液温が90℃前後の高温であることを考慮すると、化学反応速度は十分に速く、すなわち $h_2 \gg h_1$ となり、 $h_0 \approx h_1$ となる。したがって酸洗反応を促進す

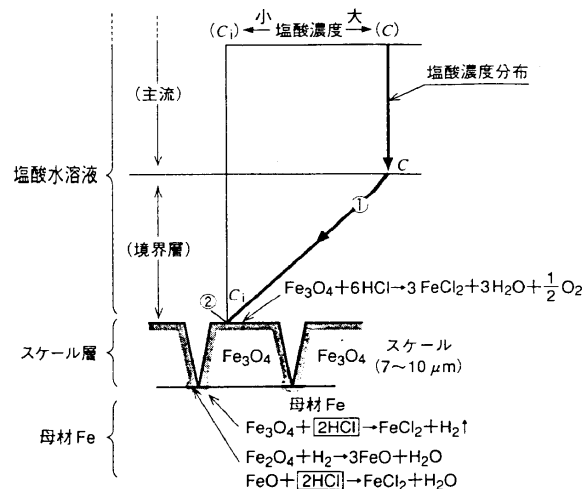


図3 酸洗メカニズム 酸洗反応における境界層内の拡散過程と塩酸とスケールの反応過程を模式的に示す。
Mechanism of pickling

るには、過程①の物質伝達移動を促進し、 h_1 を大きくすることが必要である。ところで、乱流境界層では、物質伝達率 h_1 と境界層厚さ δ の間には $h_1 \propto \delta^{-0.25}$ の関係があり⁽³⁾、物質伝達の促進には境界層厚さ δ を小さくすることが必要不可欠である。この観点から見ると、槽中に設置されたロール、スキッドにより境界層破断を行う Box 噴流槽又は浸漬 Box 槽が Deep 槽に比べ酸洗速度が速いことが分かる。

3. 熱延鋼板用酸洗技術の動向

近年、自動車、家電を中心に需要が増大する熱延鋼板に対しては、薄物化と板表面性状を始めとする品質の厳格化が求められている。対象とする熱延鋼板の種類は従来酸洗処理時間の短い普通鋼が主流であったが、酸洗処理時間の長い低炭素鋼材、極低炭素鋼材、特殊鋼材（以下、難脱スケール材と称す）の生産量の増加とともに、酸洗技術への要求は多様化している。本章では酸洗設備の主要部である酸洗槽についての技術を述べる。

3.1 酸洗処理の高速化

図4に熱延鋼板の酸洗時間の変遷を大略的に示す。酸洗時間は鋼種、酸濃度、酸温度、メカニカルデスケール等の条件によってかなり幅がある。1960年代半ばごろは硫酸酸洗から塩酸酸洗へ移行し、Deep槽と呼ばれる液深の深い槽に単純な浸漬を行うのみの酸洗槽が主流であった。しかし酸液量の低減化の要求から1970年代後半に Shallow 槽が実用化された。1980年代に入って難脱スケール材の増加とともに、酸洗設備と冷間圧延設備との一貫連続設備による生産性の向上⁽⁴⁾⁽⁵⁾などの要求から、Box 噴流槽や浸漬 Box 槽が実用化され、酸洗処理速度が一層向上し現在に至っている。

1990年代に入って設備統廃合による省人化、ランニングコスト低減化などの要求からも酸洗処理の速い Box 槽が主流となってきたが、今後熱延鋼板の薄物化⁽⁶⁾（1 mm 厚以下）指向によりさらに酸洗処理の高速化傾向が続くものと予想される。

3.2 環境問題への対応

世の中の環境問題への関心は酸洗設備へも波及しており、酸回収設備の改良⁽⁷⁾⁽⁸⁾が試みられると同時に、酸回収設備を含む酸洗設備の全体システムとして排出物がないシステムフロー作り⁽⁴⁾の試みがなされている。酸洗槽の環境問題への対応技術としては、常時槽内に大量の塩酸を保有する Deep 槽から、酸洗を狭い空間に閉込

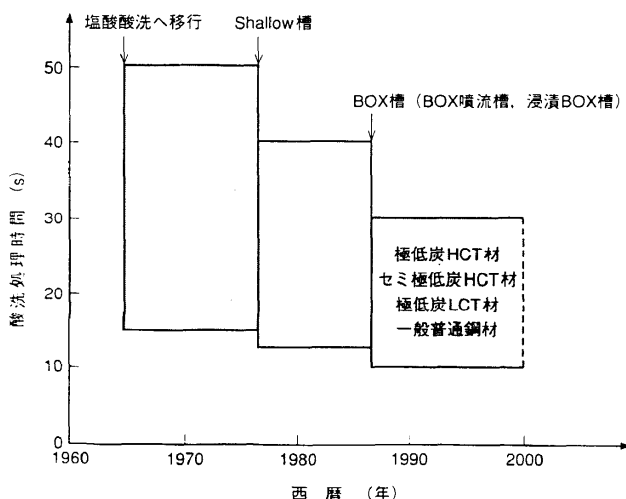


図4 酸洗処理速度の変遷 酸洗処理速度の歴史的変遷を模式的に示す。
Transition of pickling processing speed

め自由表面を持たないようにし、酸洗槽からの酸の蒸発量を抑制する Box 槽が目される。酸フューム排出量抑制により、酸の使用原単位も低減されるので、酸回収設備の負荷低減も期待される。

4. 各種酸洗槽の特徴

本章では、これまで実用化された、あるいは実用化が進んでいる各種酸洗槽を紹介する。図5に各種酸洗槽の形状及び酸洗速度の比較を示す。

4.1 Deep 槽

Deep 槽 [図5(a)参照] は1970年代まで主流となっていた酸洗槽で、鋼板を酸洗槽の入口、出口スキッド（せき）で支持し、スキッド間 20 m 程度の大きなカテナリ状態とし塩酸に浸漬する方式である。本来走行する鋼板の周辺のみには酸液が存在すれば良いのに対し、カテナリの大きさ分の深い塩酸液量を常時保有する必要があることに加え、鋼板走行時の酸液の同伴流による槽内の液面変動抑制が困難であることから、酸洗処理速度を上げることが困難であるので、最近ではほとんど建設されなくなっている。

4.2 Shallow 槽

Deep 槽中の大きな鋼板カテナリを小さくし、酸液深さを低減することをねらい、槽中 2～3 箇所にダム及びダムロールを設けた槽は Shallow 槽 [図5(b)参照] と呼ばれ、1970年代後半より実用化され現在に至っている。Deep 槽に比べ槽内酸液の保持量は少ないものの、鋼板カテナリは依然大きく高速走行にはあまり適していない。酸液は鋼板と同伴しながら槽内を大きく循環流動するので、酸洗反応を促進するために必要な鋼板と酸液の相対流速も小さく、酸洗処理の高速化には限界がある。しかし、構造がシンプルかつ低コストで建設できるという利点を持っていることから、酸洗処理速度をやや高めるように工夫した Cross Injection 槽などへ応用されている。

4.3 Box 噴流槽

当社と(株)神戸製鋼所の共同開発によって1990年に実用化⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾された酸洗槽 [図5(c)参照] である。入口低圧スリットノズルと出口シールスリットノズルを用いて平型矩（く）形状の酸洗槽内に完全に酸液を充填させるように酸液を供給する方式である。鋼

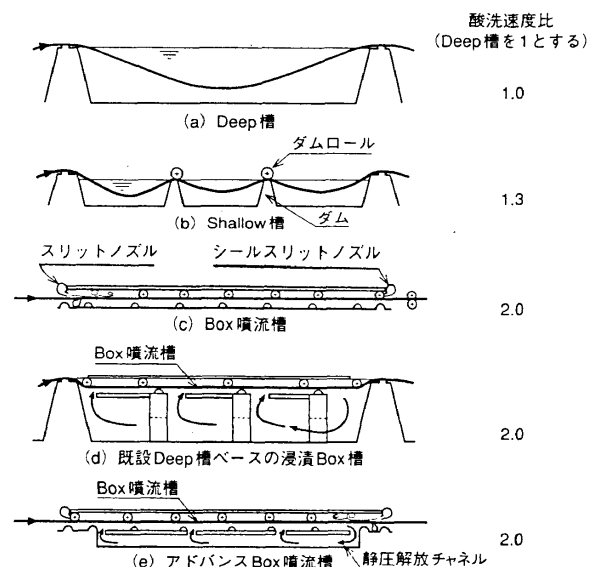


図5 主な酸洗槽の型式 Deep, Shallow, Box 噴流, 浸漬 Box, Advanced Box 噴流槽の各型式を示す。
Types of main pickling tanks

板パスは水平であり高速走行に適している。槽内で酸液が充満状態にあり槽の上下面で完全に液が拘束され、かつ自由表面を持たない状態にあるので、鋼板と酸洗の相対速度が維持され、鋼板の通板速度が速ければ速いほど自然に鋼板表面の反応が促進され酸洗処理速度が向上するという特徴がある。

世界最高速 (400 m/min) といわれる薄物熱延鋼板対応をねらった川崎製鉄(株)千葉製鉄所 No.1 連続酸洗設備⁽⁶⁾⁽¹¹⁾では、鋼板の上面側にも反応境界層破断用のロールが設置され、更なる酸洗処理速度の向上が達成されている。従来酸液中にロールを常設することは操業上、メンテナンス上タブー視されていた時代もあるが、耐酸材料技術の進展によって現在では実用上問題ない技術レベルに達している。

4.4 浸漬 Box 層

既設の Deep 槽を低コストで改造し、酸洗処理速度を飛躍的に向上させることをねらった方式 [図 5 (d) 参照] であり、当社と川崎製鉄(株)との共同で 1994 年に水島製鉄所 No.2 酸洗設備において実用化⁽¹²⁾された。酸洗反応促進の原理は Box 噴流槽と全く同一であり、平型矩形状の槽 (Box 槽) を Deep 槽液中上部に設置することによって Box 噴流槽と同等の酸洗性能が得られる。槽の入出口には特にスリットノズルを用いることなく常に Box 槽内に酸液が充満した状態となっており、鋼板の走行によって Box 槽下部の切欠き部分を通じて Box 槽内の酸液が入れ替り循環する。本改造によって自由表面もなくなるので酸蒸発量も減少し、塩酸原単位を低減できる効果もある。

4.5 アドバンス Box 噴流槽

熱延鋼板の薄物化が進むと今後更に、酸洗処理速度の高速化 (400 m/min 以上) のニーズが高まるものと予想される。Box 噴流槽ではラインスピードが速くなると槽内液の静水圧が高くなり、酸液の槽内充満状態を維持するための出口シールスリットノズルの流量が増大し酸液循環設備がやや大掛りとなる傾向がある。ラインスピードが速くなる場合に生じるシールノズルの流量増大を回避することを目的として、槽内静圧を緩和する静圧解放チャネルを備えたアドバンス Box 噴流槽が当社により考案 [図 5 (e) 参照] されている。酸洗反応促進の原理は Box 噴流槽と同一であるが、槽内静圧の低下によりシール流量を低流量に抑え、酸液循環設備をコンパクトにすることが可能である。

4.6 その他の酸洗槽

これまで紹介した酸洗槽は実用化された槽、実用化が進んでいる槽であるが、本節において研究段階ではあるものの、今後注目される技術として超音波酸洗技術、脈動噴流酸洗技術を紹介する。

超音波酸洗法はかなり古くから⁽¹³⁾注目されていたにもかかわらず実用化されていない技術であるが、最近でも研究例⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾があり、今もなお技術者の夢をかき立てているようである。当社でも近年の大容量高出力超音波素子の出現に呼応して中規模の酸洗実験を試みたが、酸洗処理速度の向上は Deep 槽の酸洗時間の約 30 %で済むなど効果は申分ないものの、実用機へ応用を考えたとき約 90°C 10 %前後の塩酸に工業的に耐え得る振動板が見当たらないこと、超音波振動子駆動用電源の電力原単位が大きいことなどから実現は困難であるとの結論に至っている。ただし、大規模には使えなくても、小規模あるいは、局部的に使用するなどの方法もあると考えられる。

脈動噴流酸洗法は、酸液噴流を酸ポンプで作り出すのではなく、酸洗槽中の中空ノズルと槽外の往復式ピストンとを気柱共鳴管で結合し、気柱共鳴によりノズル先端で鋭い間欠液噴流を作り境界

層破断を行うことをねらった技術であり、当社が提案した⁽¹⁶⁾。噴流を低動力かつ簡易に作り出すことができるので、既設酸洗槽に追設して酸洗処理速度を向上させるための技術としても応用が期待される。

4.7 酸洗前処理技術

本章の最後に酸洗槽に関する技術ではないが、酸洗処理速度を向上させるための前処理技術について言及しておく。

現在では、酸洗前処理設備はテンションレベラ (張力付与により板形状を矯正する装置) が主流となった。その理由はテンションレベラがスケール亀裂発生と板形状矯正による通板性の改善の 2 つの処理を同時に行うことができるからである。近年、調質圧延機がテンションレベラ前に設置される例が見られるようになり、さらに冷間圧延の一部を酸洗槽前に行ってしまう例も見受けられるようになった。

5. あ と が き

本報では、境界層制御による酸洗速度向上技術に基づき開発された Box 噴流槽、浸漬 Box 槽について解説した。

酸洗槽における脱スケール現象は、流動・拡散・化学反応が組合わさった現象であり、その現象すべてが明らかであるとは言難いのが現状である。今後は化学反応速度論的な面を十分解明することが、性能向上につながるものと期待される。

参 考 文 献

- (1) 鉄鋼便覧Ⅲ(1) 圧延基礎, 丸善 (1980) p.507~508
- (2) ベンダット, I. S. ほか, ラングムデータの統計的処理, 培風館 (1976) p.100~105
- (3) 甲藤, 伝熱概論, 養賢堂 p.226
- (4) 岩藤ほか, 酸洗-冷間圧延複合連続設備 (NK-PPCM) の建設と操業, 日本鋼管技報 No.122 (1988) p.136~144
- (5) Greis, P., Radical changes in the steel industry-Some Technical Trends at Metec 94, Metallurgical Plant and Technology International (5/1994) p.26-43
- (6) 小山ほか, 世界最高速の千葉製鉄所 No.1 連続酸洗ラインの建設, 川鉄技報 Vol.28 No.4 (1996) p.238~242
- (7) Karner, W. et al., Modern pickling and acid regeneration technology, MPT International (2/1996) p.92-100
- (8) Rituper, R., High-performance effluent-free pickling plants with fluid bed hydrochloric acid regeneration, Iron and Steel Engineer (11/1995) p.50-54
- (9) 中村ほか, 噴流酸洗方式による熱間圧延鋼板用新連続酸洗プロセス, 神戸製鋼技報 Vol.41 (1991) p.64~67
- (10) 宮本, 三菱噴流酸洗設備, 三菱重工技報 Vol.28 No.5 (1991) p.545
- (11) 柴富ほか, 新型噴流酸洗設備の開発, 三菱重工技報 Vol.29 No.1 (1992) p.24~29
- (12) 酒井ほか, 水島 No.2 酸洗ライン 高効率化設備, CAMP-ISIJ, Vol.8-1254 (321), (1995)
- (13) 柴ほか, 酸洗法の研究, 三菱重工技報 Vol.2 No.3 (1965) p.289~297
- (14) Goode, B. J. et al., Kinetics of pickling of low carbon steel, Ironmaking & Steelmaking Vol.23 No.2 (1996) p.164-170
- (15) Goode, B. J. et al., Use of ultrasound in strip steel pickling process, Ironmaking and steelmaking, Vol.24 No.1 (1992) p.72-78
- (16) 柴富ほか, 間欠噴流を用いた物質伝達促進に関する研究, 日本機械学会講演論文集 No.975-2 (1997) p.35~36