

論 文

UDC 621.793.5 : 669.268.65 : 543.54 : 546.76-32

クロメート処理浴中クロム酸濃度の自動分析システムの開発*

松本 龍太郎**・佐藤 公隆***

鈴木 堅市**・川瀬 平久****

Development of On-Line Analysis System for Concentration of Chromic Acid in Chromate Treatment Process

Ryutaro MATSUMOTO, Kimitaka SATO

Ken-ichi SUZUKI, and Hirahisa KAWASE

Synopsis:

An application of electric conductivity method was investigated in order to develop an on-line analysis system of the concentration of chromic acid in three kinds of chromate treatment baths of the galvanizing process. As the results, it was found that the additions such as colloidal silica, amine, and styrenated polymer gave little influence to electric conductivity, which varied however by temperature in the chromate treatment bath. Reasonable correlation was recognized between the concentration of CrO_3 and electric conductivity for the process operation data by correcting the effect of temperature. An example of automatic control system suitable to apply to practical process was proposed. The proposed system consists of electric conductivity meter, liquid-level meter, electromagnetic valves and so on.

1. 結 言

鉄鋼の製造工程では、近年、製鉄、製鋼、圧延などを問わずあらゆる観点から省力化が最重要課題として取り組まれ、強力に推進されてきた。その一環として、工程管理分析や鉄鋼化学分析¹⁾をはじめ分析機器の自動化も積極的に図られ、工程操業の能率向上や体質改善に大きく貢献している²⁾。

その中でも、とくに化学的処理を中心とするめつき工程における管理分析は、作業環境が悪い上に人手がかかって能率が悪いため、その自動化を図るとともに処理浴管理そのものをも合せて自動化できるようなシステムの開発について強い要請を受けた。その一連の開発研究を行うにあたり、まず、溶融亜鉛めつき工程における各種クロメート処理浴中クロム酸濃度の自動管理を対象とした。

溶液の濃度測定には、純化学的方法から、光学的あるいは電気化学的物性など種々の方法が知られている³⁾。その例として、自動滴定、酸化還元電位、電導度、比

重、pH、赤外および紫外吸収などの方法を挙げる事ができる。クロメート処理浴中のクロム酸濃度への適用方法の選定にあたっては、比較的簡単な市販計器があり、かつ工業的にも実用性の高いものであることを主眼において比較検討を行った。

その結果、酸化還元電位、比重、pH等は浴組成との相関性が悪く、自動滴定は可能性は十分認められるが測定が間接的であり、かつ分析過程が複雑で標準化等日常の保守管理が煩雑になること、さらに直接適用可能な市販装置が見あたらないなどの問題があり、電導度法と吸光光度法が最も実用化の可能性が高いとの結論を得た。

本報告では電磁誘導式電導度測定によつて、溶融亜鉛めつき鋼板の各種クロメート処理浴中のクロム酸濃度のオンライン分析を実用化するにあたって、各種クロメート処理浴について長期間にわたつて電導度の測定を行い、クロム酸に対する化学分析値との間に良好な相関があることを確認するとともに、共存成分の影響、温度の影響等を詳細に検討した結果をまとめた。

* 昭和 53 年 12 月 11 日受付 (Received Dec. 11, 1978)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

2. 電導度の測定

電解質溶液の電導度測定は電気化学の分野では重要な役割を果たしており、電極電位の測定とならなくても精度の高い方法の一つとされている。電導度の測定には電極式のほか電磁誘導式も用いられ、とくに高電導度溶液に有効に活用されている。

2.1 原理

ここでは、電磁誘導式電導度計を工業的に適用するにあたって、把握しておく必要がある事項について簡単にふれる⁴⁾。

この方法は、二つのトランスを使用して電磁誘導で測定溶液にその電導度に比例する電流を流し、その大きさを再び電磁誘導で検出するのが基本原理となっている。すなわち、この電導度計は Fig. 1 に示すような構成になっている。トランス T_2 の一次コイルとして、コイル C_2 と摺動抵抗 R_p および金属抵抗 R_s を含む回路のコイル C_5 の二つがあつて、コイル C_2 と C_5 に流れる電流 i_2 , i_5 によつてそれぞれコアに磁束 Φ_2 , Φ_5 を生じ、この磁束 Φ_2 , Φ_5 がお互いに打消すような零位方式回路となつている。

いま、コイル C_5 の巻数を n_5 とすると、溶液電導度の変化による電流 i_2 の変化に対して常に $i_2 = i_5 \cdot n_5$ の条件になるように摺動抵抗 R_p の接点の位置を平衡電動機でずらして電流 i_5 を増減すれば、この接点の位置から溶液の電導度を知ることができる。

しかし、溶液抵抗が高くなると誘導電流が小さすぎて検出が困難になるので、実際には 1 mS/cm 以上の電導度測定が対象となる。なお、電導度は温度の影響を受けるので、抵抗 R_s を溶液の抵抗温度係数と等しい値をもつた温度補償素子とし、これを溶液中に浸して常に液温と同一になるようにすることができる。

2.2 検出端

検出端としての発信器トランス部の構造を Fig. 2 に

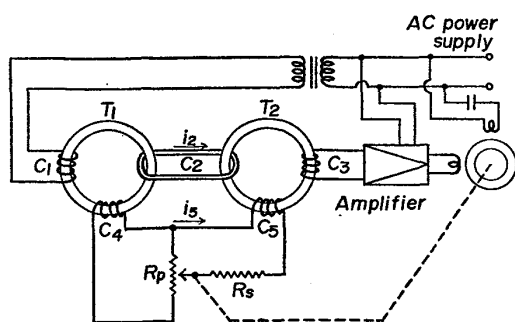


Fig. 1. Schematic diagram of measurement of electric conductivity used in this work.

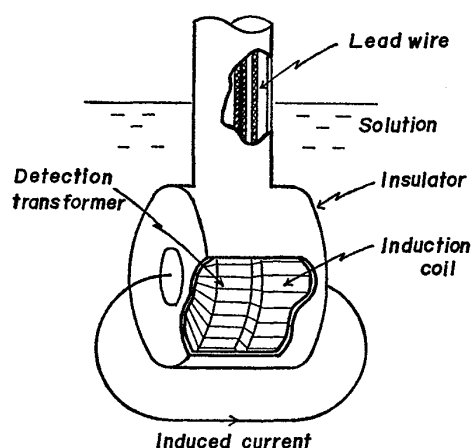


Fig. 2. Electric conductivity cell.

示す。トランス部は被検液中に浸漬して使用するが、その内部には励磁変圧器、検出変圧器が入っており、外壁はすべて耐食性絶縁物で被覆されているので、金属部分は一切溶液にふれないようになっている。したがって、分極容量および分極抵抗による誤差はまつたくない。トランス部の中央を貫通する中空パイプと、その周囲をとりまく液体によつて1ターンのコイルが形成されており、Fig. 2 に示すように誘導電流が流れる。それぞれの変圧器には金属導線のコイルがそれぞれ必要回数ずつ巻かれており、計器内のすべり抵抗に接続されている。これらの変圧器は、環状鉄心コイルを均等に巻いており、いわゆるトロイダルコイルの形状になつていて、もれ磁束による影響をさけるため嚴重に磁気しゃへいがほどこされている。なお、検出端接液面のライニング材料は耐酸性、耐アルカリ性の上でもにすぐれた3フッ化塩化エチレンが適当であつた。

3. 適用性の基礎的検討

一般に、二成分系溶液ではその組成と電導度との間により相関が認められる。しかし、多成分系の場合は目的成分以外の成分の濃度によつて電導度の変動し、目的成分の定量値に誤差を与えることになる。したがって、第三成分の濃度が電導度にどの程度影響を与えるかを調べ、補正の要不要を確かめておかなければならない。

ここでは、熔融亜鉛めつき工程で用いられるクロレート処理浴のうち、クロム酸処理浴 (A浴)、クロム酸にコロイダルシリカを添加した処理浴 (B浴) およびクロム酸アンモニウムにアミンとスチレン系ポリマーを添加した処理浴 (C浴) を対象とし、それぞれの処理浴について電導度計の適用性を詳細に検討した。

3.1 現場操業データの解析

まず、クロレート処理浴中のクロム酸の化学分析値と

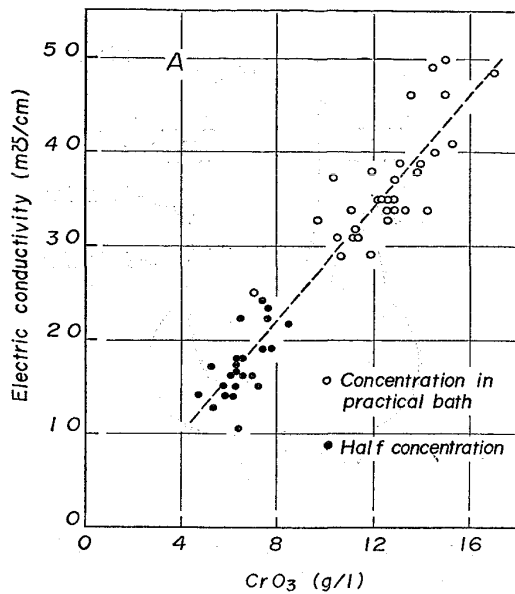


Fig. 3. Correlation between chemical value and electric conductivity of CrO_3 in practical treatment bath "A".

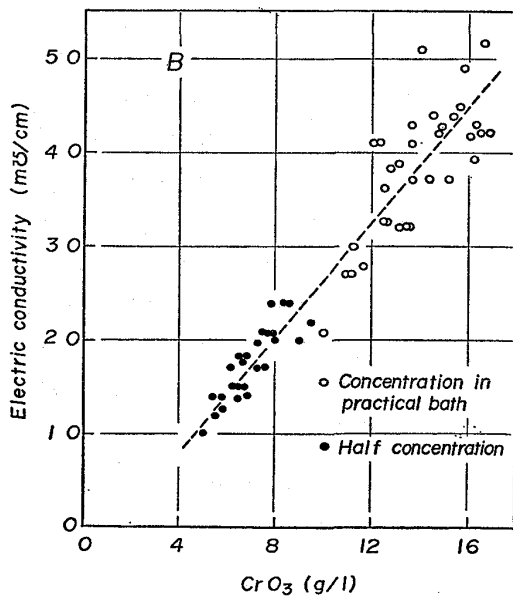


Fig. 4. Correlation between chemical value and electric conductivity of CrO_3 in practical treatment bath "B".

処理浴そのものの電導度との間に相関性があるかどうかを確かめるための検討を行つた。すなわち、おおよそ1ヶ月間にわたつてクロム酸濃度の化学分析を実施するとともにそれぞれの処理浴について電導度（電気化学計器製卓上型電磁濃度計による）を測定した。

その結果の一例を Fig. 3~5 に示す。この結果から、A~Cのどの処理浴についても化学分析値と電導度測定値との間にかなり良好な相関性があり、現場操業の中で実用化できる見通しが得られた。

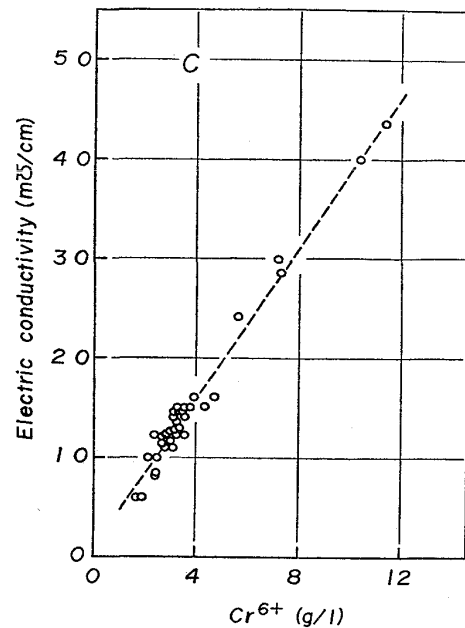


Fig. 5. Correlation between chemical value and electric conductivity of Cr^{6+} in practical treatment bath "C".

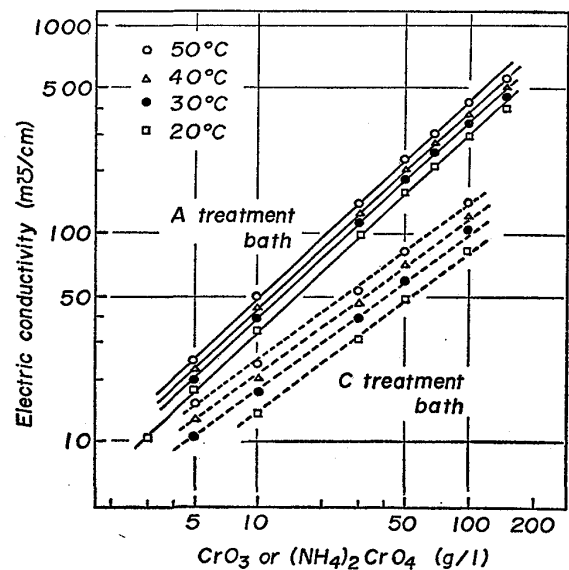


Fig. 6. Correlation between concentration of CrO_3 or $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ and electric conductivity at each temperature.

3.2 クロム酸濃度と電導度との関係

クロム酸およびクロム酸アンモニウムを中心とする種々の濃度の試験液を準備し、その電導度の温度依存性について調べた。その結果を Fig. 6 に示す。すなわち、液温が一定であれば、クロム酸濃度は 150 g/l 以下で電導度との間に良好な直線性があるが、電導度の温度依存性はかなり大きいのでその補償については別に配慮が必要であると考えられる。

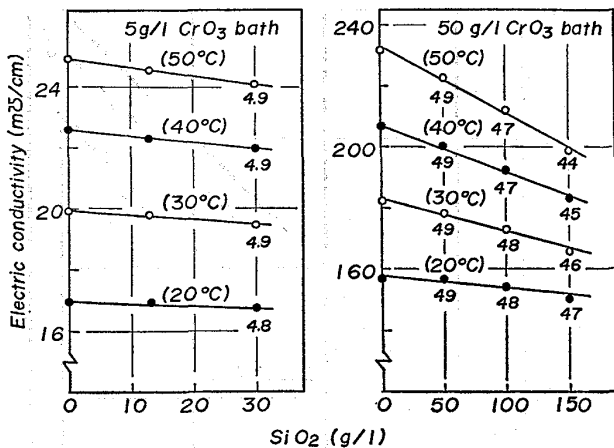


Fig. 7. Influence of colloidal silica to electric conductivity in treatment bath "B". Numerals under plots indicate concentration of CrO₃ corresponding to electric conductivity.

3.3 B浴におけるコロイダルシリカの影響

5 g/l および 50 g/l のクロム酸溶液にコロイダルシリカを種々の割合で添加した試験液を調製し、その電導度におよぼす影響について検討した。その結果をFig. 7 に示す。すなわち、コロイダルシリカ量の増加につれて電導度が減少する傾向があることが認められる。

Fig. 7 において図中に示した数値は、電導度低下量をクロム酸量に換算した値である。例えば、50 g/l のクロム酸溶液の場合、コロイダルシリカ濃度が 50 g/l ではクロム酸 1 g/l 分だけ電導度が低下することになり、またコロイダルシリカ濃度が 100 g/l になると 20~30°C でクロム酸 2 g/l 分だけ電導度が低下することを示している。

これらの結果から、あらかじめコロイダルシリカを含む溶液で検量線を作成しておけば、処理浴の制御はコロイダルシリカの濃度が極端に変動しないかぎり可能であると考えられる。

3.4 C浴におけるアミンおよびスチレン系ポリマーの影響

10 g/l および 50 g/l のクロム酸アンモニウム溶液にアミン1%あるいはスチレン系ポリマー2%を添加した試験液を調製し、それぞれの添加成分の電導度におよぼす影響について検討した。

その結果、Fig. 8~9 に示すようになり、B浴中のコロイダルシリカの場合よりもやや影響が大きいことがわかった。したがって、本システムの実用化にあたっては、現場処理浴中のアミンおよびスチレン系ポリマーの濃度の変動状況と管理範囲を明確に把握する必要があると考えられる。

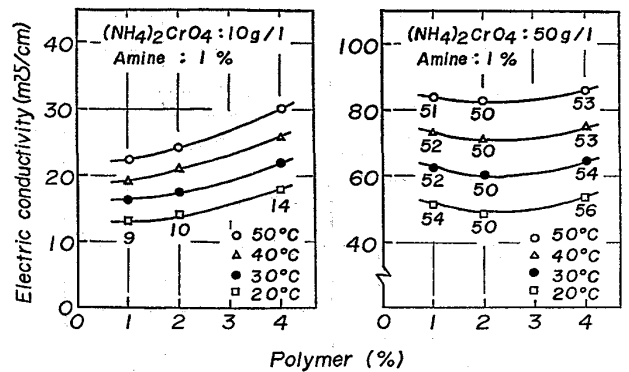


Fig. 8. Influence of polymer to electric conductivity in treatment bath "C". Numerals under plots indicate concentration of (NH₄)₂CrO₄ corresponding to electric conductivity.

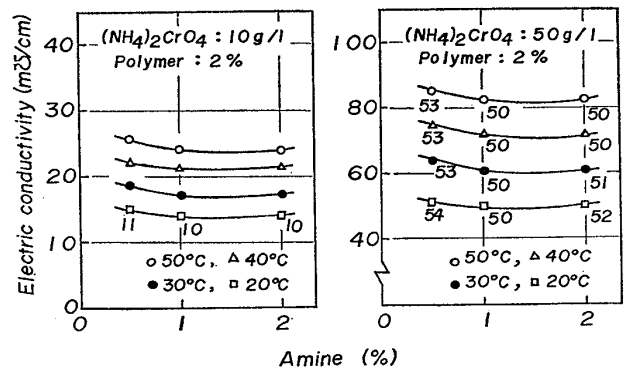


Fig. 9. Influence of amine to electric conductivity in treatment bath "C". Numerals under plots indicate concentration of (NH₄)₂CrO₄ corresponding to electric conductivity.

また、C浴は有機物を添加しているためクロム酸が還元され Cr³⁺ を生成することがあるが、その量は 0.1 g/l 以下であり電導度への影響は認められなかった。

3.5 温度因子の補正

以上の基礎的な検討結果から、A~Cの3種のクロメート処理浴中のクロム酸濃度管理に電導度法が十分適用可能であることが確かめられた。しかし、浴温の影響はかなり大きく温度補償回路を必要とすると考えられるので、その温度係数についてさらに検討した。

クロム酸液の 20~50°C における濃度と電導度との関係はすでに Fig. 6 に示してあるので、それから各温度についてクロム酸濃度とクロム酸1%当りの電導度の変化量(ここでは感度と呼ぶ)との相関を求めたところ、Fig. 10 に示すようになった。クロム酸濃度と電導度の感度との間にはほぼ直線関係があるとみなせるので、濃度 x のクロム酸溶液の t°C における感度を ΔK_t とすると、

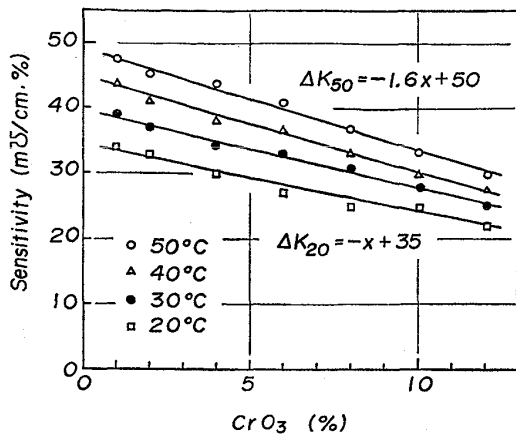


Fig. 10. Variation of electric conductivity (sensitivity) corresponding to 1% (10g/l) of CrO_3 solution.

$$\Delta K_t = a_t x + b_t \dots\dots\dots (1)$$

で表わすことができる。ここで、 a_t および b_t は温度によつて決まる定数である。また、電導度 K_t は ΔK_t を積分したものであるから(1)式より、

$$\begin{aligned} K_t &= \int \Delta K_t dx \\ &= \int (a_t x + b_t) dx \\ &= \frac{1}{2} a_t x^2 + b_t x \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

となる。

一方、温度が t_1 から t_2 ($t_1 < t_2$) まで変化したときの電導度の変化量は $K_{t_2} - K_{t_1}$ であるから、温度係数 T は、

$$T = \frac{K_{t_2} - K_{t_1}}{t_2 - t_1} \dots\dots\dots (3)$$

で示される。ここで、 $t_2 = 50^\circ\text{C}$ 、 $t_1 = 20^\circ\text{C}$ とすると Fig. 10 から $a_{20} = -1$ 、 $b_{20} = 35$ 、 $a_{50} = -1.6$ 、 $b_{50} = 50$ であるから、(2)式および(3)式から T を求めると、

$$\begin{aligned} T &= \frac{K_{50} - K_{20}}{50 - 20} \\ &= \frac{\{1/2 \times (-1.6)x^2 + 50x\} - \{1/2 \times (-1)x^2 + 35x\}}{30} \\ &= -0.01x^2 + 0.5x \end{aligned}$$

となり、温度係数 T は濃度 x の 2 次関数となる。

したがつて、実用の電導度計の設計にあつては、被検液の使用濃度および温度範囲内で温度係数を求め、これと等しい温度係数をもつた抵抗を温度補償素子として、液中に浸漬して常に液温と同一温度にしなければならぬ。しかし、温度係数は浴濃度の 2 次関数となり濃度ごとに異なるので、常用濃度にはばのある被検液の厳密な温度補償は困難であり、実際には折線近似で補償す

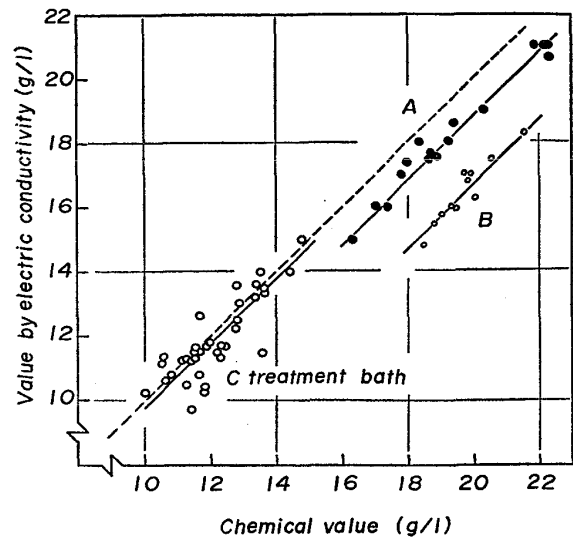


Fig. 11. Comparison of chemical value of CrO_3 or $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ in practical treatment bath with analytical value obtained by electric conductivity after correction of temperature factor.

ることになるので、補償温度範囲が大きくなればなるほど測定誤差が大きくなることを認識しておく必要がある。

3.6 現場操業データの補正効果

溶融亜鉛めつき工程で用いられているクロメート処理液を採取し、試験液によつて作成した検量線を用いてクロム酸量を求めた。その結果の一例を Fig. 11 に示す。いずれの処理液についても、化学分析値との間に多少の差が認められるが、その原因は用いた検量線にあり、特に B 浴の場合はコロイダルシリカを添加しない溶液を基準にしたためである。したがつて、実用的には大きな問題は無いように思われる。

4. 実用化について

以上の検討結果より、クロメート処理浴中のクロム酸濃度の管理に電導度法が有効であることが認められた。そこで、溶融亜鉛めつき工程で実用化を図るため、自動分析システム化について検討した。

Fig. 12 にその自動分析システムの一例を示す。処理液の一部は、処理浴タンク的一端からサンプリング用ポンプによつて工業用流液形電導度計に導き、そのあとタンクに戻るようにする。この場合、処理液は温度依存性が大きいので、検出部の直前に簡単な恒温槽を設けて温度制御する。工業用電導度計は温度が $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲では計器のフルスケール $\pm 2\%$ 以内の精度が保証されている。

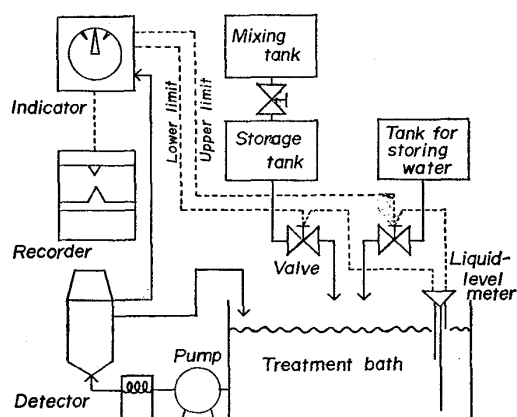


Fig. 12. An automatic control system of CrO_3 or $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ in chromate treatment process.

検出端の出力は、指示電送計によつて検出され、記録計に送信して記録される。指示計には上限および下限の接点を設け、指示針がこの接点を通過するときに電磁弁が開閉するオン・オフ方式を採用する。すなわち、指示針が操業濃度範囲をこえて下限接点を通過すると、原液タンクの電磁弁が開いて原液が処理浴タンクに供給される。この原液の供給によつて処理浴濃度が高くなつて指示針が再び下限接点を通過して正常な位置に戻るときに、原液タンクの電磁弁は閉じる。この場合とは逆に処理浴濃度が高くなつたときには、純水タンクの電磁弁が作動する。

一方、液面計によつて処理浴タンクの液面を監視し、液面が下限よりも低くなると原液タンクの電磁弁が開き、液面が上限に達するまで原液を補給する。また、液面が上限をこえるような場合は、浴濃度に関係なくいずれの電磁弁とも作動しないようにする。

5. 結 言

熔融亜鉛メッキ工程における各種クロレート処理浴中のクロム酸濃度を自動管理するため、電導度法の適用について検討した。得られた結果はつぎのように要約される。

(1) 検出端としての適用性を、電導度、自動滴定、酸化還元電位、比重などについて調べ、電導度法が有効であることを見出した。

(2) まず、現場操業データを詳細に解析し、クロム酸濃度と電導度との間にかなり良好な相関性があることを確かめた。

(3) 処理浴に添加されるコロイダルシリカ、アミン、スチレン系ポリマーの影響、温度依存性について検討し、添加成分の影響は比較的少ないが、温度の効果が大きいことを明らかにした。

(4) 現場操業データについても温度補正をすることによつて電導度との間に良好な相関性が得られることを示した。

(5) 実用化するのに適当な自動分析システムの一例を提案した。このシステムは電導度計で処理浴濃度を、また液面計で処理浴タンク液面をそれぞれ監視し、電磁弁を通じて処理原液および純水を補給制御するものである。

文 献

- 1) 松本龍太郎: 特殊鋼, 26 (1977) 8, p. 20
- 2) 松本龍太郎: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1843
- 3) 工業計測技術大系編集委員会編: 工業分析(下), 工業計測技術大系 7, (1969), p. 1 [日刊工業新聞社]
- 4) 同 上, p. 82