

# ステンレス鋼およびチタンの硝ふっ酸酸洗における NOx ガス抑制のための新技術開発

木谷 滋\*・喜多 勇人\*<sup>2</sup>・下村 正\*<sup>3</sup>・大戸 秀\*<sup>3</sup>・渡邊 広也\*<sup>3</sup>

Development of a New Technology for Controlling NOx Gas Generation on Pickling of Stainless Steel and Titanium Metal by Nitric-hydrofluoric Acid

Shigeru KIYA, Hayato KITA, Tadashi SHIMOMURA, Masaru OHTO and Hiroya WATANABE

**Synopsis :** In order to control NOx gas emissions on pickling both stainless steel and titanium metal with nitric-hydrofluoric acid, a new control system has been investigated in laboratory and tested at a pickling plant, which doses hydrogen peroxide into the pickling bath automatically. The system includes pairs of platinum electrodes and electrolyzers, pumps for injecting hydrogen peroxide solution into the pickling bath, and their controllers. Results of the tests at the pickling plant showed that the NOx gas concentration can be lowered to 50~200 ppm and consumption of the nitric acid was reduced apparently by dosing hydrogen peroxide so as to oxidize most of nitrous acid on pickling stainless steel, or as to oxidize whole nitrous acid and go to slight excess on pickling titanium metal. It was also verified that the electrolytic current measured in the pickling bath was of use as index which showed the concentration of remaining nitrous acid or hydrogen peroxide excessively added. The amounts of consumed hydrogen peroxide through pickling using this system was about 0.92 or 0.82 mole for one mole of SUS304 or titanium metal, respectively.

**Key words:** stainless steel; titanium metal; hydrogen peroxide; NOx gas; pickling; nitric acid; nitrous acid; platinum electrode; electrolysis.

## 1. 緒言

ステンレス鋼およびチタンの酸洗において、硝酸とふっ化水素酸を適切な濃度に混合した硝ふっ酸と呼ばれる水溶液が工業的に用いられている。硝ふっ酸は酸洗能力が優れており、酸洗後の表面が美麗であるため、わが国では特に、ステンレス鋼およびチタンの板材の生産において欠くことのできないものとなっている。しかし、硝ふっ酸による金属の酸洗においては、硝酸が金属と反応することによって有害な窒素酸化物(NOx)のガスを発生することが従来より問題となっており、発生したNOxガスをガス洗浄装置に導いて除去する等の排ガス処理のために多大の設備費や運転費が必要である。一方、スウェーデンの工場では硝ふっ酸酸洗におけるNOxガスの発生を抑えるため、酸洗液に過酸化水素が添加されているといわれ、Dalínらは過酸化水素の添加量を酸化還元電位に従って制御する方法を発表している<sup>1)</sup>。

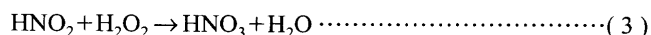
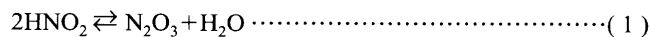
筆者らはこのたび、酸洗液中で測定した電解電流値を指標として過酸化水素の添加量を制御する方法<sup>2)</sup>をステンレス鋼およびチタンの帯板の硝ふっ酸酸洗に適用する試験を行った結果、必要最少限の過酸化水素の添加により安定してNOxガスを抑制することが可能であることを確認した

ので、以下に本技術開発の内容について報告する。

## 2. 技術の概要

### 2.1 NOxガス抑制の原理<sup>1)</sup>

ステンレス鋼を硝ふっ酸で酸洗する際、酸洗液中の硝酸(HNO<sub>3</sub>)が金属の溶解に伴って還元されることによって亜硝酸(HNO<sub>2</sub>)が生成し、これが(1)式および(2)式の平衡反応によってNOxガス(NO+NO<sub>2</sub>)になる。そこで、酸洗液に過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を添加すると、酸洗で生じたHNO<sub>2</sub>が(3)式の反応によって酸化されてHNO<sub>3</sub>に戻る。これにより、NOxガスの発生が抑制され、硝酸の消費が削減される。



### 2.2 過酸化水素の添加量制御方法

Fig. 1に示すように、硝ふっ酸酸洗液中に浸漬した一對の白金電極(直径1mmの白金線を螺旋状に巻いたもので、表面積が約4cm<sup>2</sup>または5cm<sup>2</sup>)およびポテンショスタット

平成13年8月1日受付 平成13年12月11日受理 (Received on Aug. 1, 2001; Accepted on Dec. 11, 2001)

\* (株)住友金属直江津 製造部 (Production Department, Sumitomo Metals Naoetsu, Ltd., 2-12-1 Minato-cho Joetsu 942-8510)

\* 2 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\* 3 三菱ガス化学 (株) 東京研究所 (Tokyo Research Laboratories, Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.)

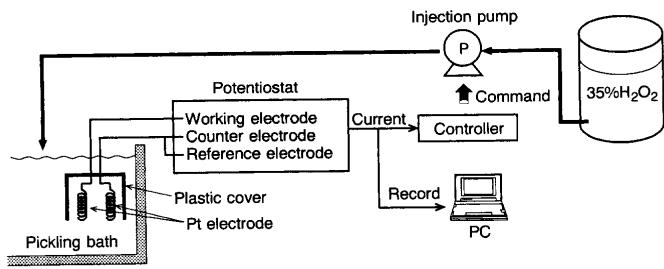


Fig. 1. Illustration of the new control system for dosing hydrogen peroxide into a pickling bath automatically in order to control NO<sub>x</sub> gas emissions on pickling with nitric-hydrofluoric acid.

を用いて定電圧電解（電圧：0.5 V）を行い、そのときに流れる電解電流の大きさに応じてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>注入用ポンプを運転または停止させる。

Fig. 2は、硝ふっ酸酸洗液へのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加に伴う電解電流と酸化還元電位(ORP)の変化およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>注入用ポンプの制御方法を模式的に示している（ORPは参考のため表示）。添加したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によって液中のHNO<sub>2</sub>が(3)式の反応で過不足なく酸化されたときには、HNO<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が関与する電極反応が起きないため電解電流は極小値を示し、残存するHNO<sub>2</sub>または過剰のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が多くなるにつれて大きくなる。そこで、残存するHNO<sub>2</sub>を一定濃度に制御する場合には、電解電流値が一定値以上のときにポンプを運転してH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し、一定値以下のときにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加を停止する。また、過剰のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を一定濃度に制御する場合には、電解電流値が一定値以下のときにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し、一定値以上のときにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加を停止する。なお、上記の一定値の電解電流を以後、制御電流値と呼ぶ。

### 3. 試験方法

#### 3.1 実験室試験

工業規模試験に先立ち、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304（18%Cr-8%Ni鋼）と工業用純チタン（JIS1種）の試験片による実験室試験を行った。容量1 dm<sup>3</sup>または2 dm<sup>3</sup>の硝ふっ酸酸洗液にSUS304またはチタンの試験片を浸漬し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加しながら白金電極に流れる電解電流を測定すると同時に、市販のPt-Ag/AgClタイプのORP計を用いて酸化還元電位を測定した。また、2.2で記述した方法（すなわち、酸洗液中にHNO<sub>2</sub>が残存する場合には、電解電流が制御電流値を越えたときにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が過剰に存在する場合には、電解電流が制御電流値を下回ったときにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加するやり方で電解電流が制御電流値になるように調節する方法）でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加量を制御し、制御電流値を段階的に変えながら同時に液面上のNO<sub>x</sub>ガス濃度および液中のHNO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を分析した。酸洗液の組成や分析方法等の試験条件をTable 1に示す。

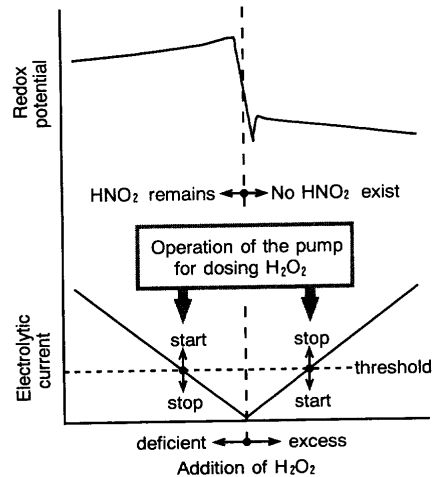


Fig. 2. Illustration of the changes of the electrolytic current and the redox potential (for reference) brought about by supplying the pickling bath (nitric-hydrofluoric acid) with hydrogen peroxide, and the way of operation of the pump for dosing hydrogen peroxide following the electrolytic current on pickling the stainless steel or the titanium metal.

Table 1. Conditions of pickling tests of SUS304 steel and titanium metal with nitric-hydrofluoric acid in laboratory.

Specimen	Pickling solution	Current measurement	Analysis of NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
SUS304, annealed and shot blasted surface, 50 × 50mm	10% HNO <sub>3</sub> -2% HF, 50°C, 1 dm <sup>3</sup>	electrode : a pair of platinum wires with 4 cm <sup>2</sup> of surface area voltage : 0.5V	NO <sub>x</sub> : nitrogen oxides detector tube NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : titration with 0.02 mol/dm <sup>3</sup> KMnO <sub>4</sub> standard solution
Titanium metal, pickled surface, 50 × 50mm	10% HNO <sub>3</sub> -2% HF, 50°C, 2 dm <sup>3</sup>		

次に、HNO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度制御に用いる白金電極の電位変化を調べるため、Fig. 3に概略構成を示す試験装置を用いて、2 dm<sup>3</sup>の硝ふっ酸酸洗液(10% HNO<sub>3</sub> 2% HF)中での白金電極板（表面積は、陽極6.2 cm<sup>2</sup>, 陰極5.3 cm<sup>2</sup>）の電位を測定した。同時に、電解電流も測定し、酸洗液中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度をTable 1に示す方法で分析した。なお、酸洗液は攪拌機を用いて攪拌し、ステンレス鋼(SUS304)を酸洗する場合は50°C、チタン(JIS1種)を酸洗する場合は40°Cになるように温度制御した。また、ステンレス鋼やチタンを酸洗する代わりに、薬品でNaNO<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を酸洗液に段階的に添加しながら、陽極および陰極の電位ならびに電解電流を測定した。

#### 3.2 工業規模試験

ステンレス鋼帯等の連続焼鈍酸洗ラインの硝ふっ酸酸洗槽（幅約2m, 長さ約15m, 深さ約1m）の容量約17 m<sup>3</sup>の酸洗液を槽外に設置した導管を通して循環させながら、ステンレス鋼またはチタンの帯板（板厚：2.5~3.5 mm, 板幅：650~1300 mm）の連続酸洗（通板速度：8~15 m/min）を行った(Fig. 4)。酸洗液の循環には流量20 m<sup>3</sup>/hのポンプ3台を用い、導管から酸洗槽へ戻す酸洗液は帯板の上下各3カ所から噴出させた。電解電流の測定は酸洗槽内の3カ所

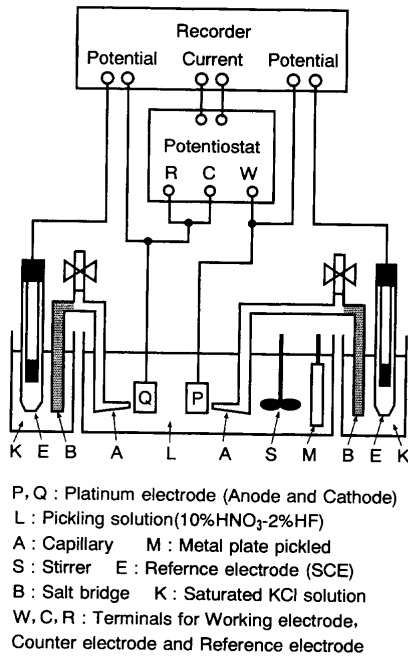


Fig. 3. Apparatus for measuring potentials of platinum electrodes in the nitric-hydrofluoric acid solution.

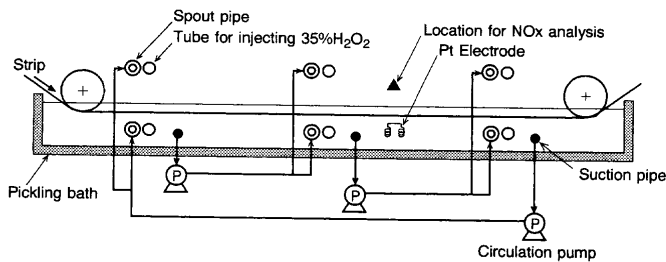


Fig. 4. Illustration of the pickling tank equipped with pumps and pipes for circulation of the acid solution.

で行い、それぞれの測定値に対応して3台のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>注入用ポンプを運転または停止させながらH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加量を制御した。酸洗槽内の液面上約0.1mでのNO<sub>x</sub>ガス濃度を測定し、酸洗液中の硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 金属イオン (FeまたはTi), HNO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度を分析した。

### 3.3 分析方法

酸洗液中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>はイオンクロマトグラフ法、金属イオンはICP発光分光分析法、HNO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は0.02 mol/dm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>標準溶液を用いた酸化還元滴定法によって定量分析した。また、NO<sub>x</sub>ガス濃度は検知管を用いて分析した。

## 4. 試験結果

### 4.1 実験室試験結果

制御電流値を10mAとしてSUS304の試験片を硝ふっ酸酸洗した場合の電解電流の経時変化をFig. 5に示す。酸洗

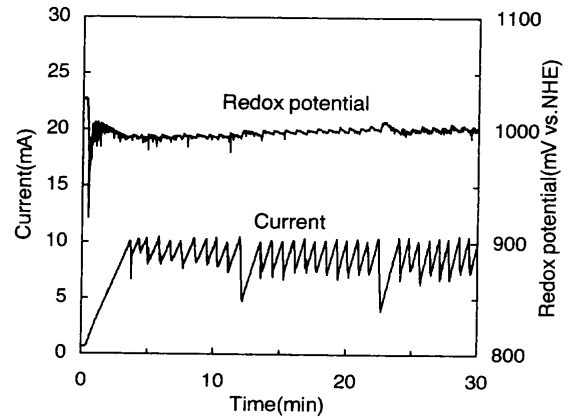


Fig. 5. Change of the electrolytic current and the redox potential with time on pickling the stainless steel with nitric-hydrofluoric acid dosed with hydrogen peroxide using the new control system.

Table 2. Results of the pickling tests of SUS304 steel and titanium metal in laboratory with nitric-hydrofluoric acid to which hydrogen peroxide was added deficiently or excessively using the new control system.

Addition of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Threshold current (mA)	NO <sub>x</sub> gases (ppm)		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (g/dm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/dm <sup>3</sup> )
		SUS304	Ti		
No	—	800	700	>2.0	—
slightly deficient	10	25	—	0.18	—
	5	<10	—	0.10	—
slightly excess	2	<10	250	0.05	—
	1	<10	75	—	1.7
	5	<10	30	—	3.3

開始直後は時間が経過するにつれて酸洗液中のHNO<sub>2</sub>濃度が増加し、電解電流値が上昇したが、いったん電流値が10mAに達した以後は、金属溶解に伴うHNO<sub>2</sub>の生成とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加によるHNO<sub>2</sub>の消費が平衡するため、電解電流値は約10mAを上限とする小刻みな上下運動を示した。一方、同時に測定した酸化還元電位(ORP)は酸洗開始直後にいったん低下した後上昇し、さらに緩やかに低下した後、徐々に上昇するという複雑な動きを示した。

次に、制御電流値を種々に変えながら液面上のNO<sub>x</sub>ガス濃度を測定し、酸洗液中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を分析した結果をTable 2に示す。供試材がSUS304の場合には、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加しないときのNO<sub>x</sub>濃度は800ppmであったが、電解電流値が10mAになるようにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加量を制御するとNO<sub>x</sub>濃度は25ppmとなり、電流値が5mAまたは2mAではNO<sub>x</sub>濃度は10ppm未満となった。また、酸洗液中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオン濃度は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加しないときが2.0g/dm<sup>3</sup>以上、制御電流2~10mAでは0.05~0.18g/dm<sup>3</sup>であった。一方、供試材がチタンの場合には、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加しないときのNO<sub>x</sub>濃度は700ppmであったが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加して制御電流値を2mAに設定してもNO<sub>x</sub>濃度は250ppmと高かった。そこで、酸洗液中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>量に対してH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を過剰に添加し(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度1.7~3.3g/dm<sup>3</sup>), 制御電流値を1mAおよび5mAに設定したところ、NO<sub>x</sub>濃度はそれぞれ75ppmおよび30ppmとなった。

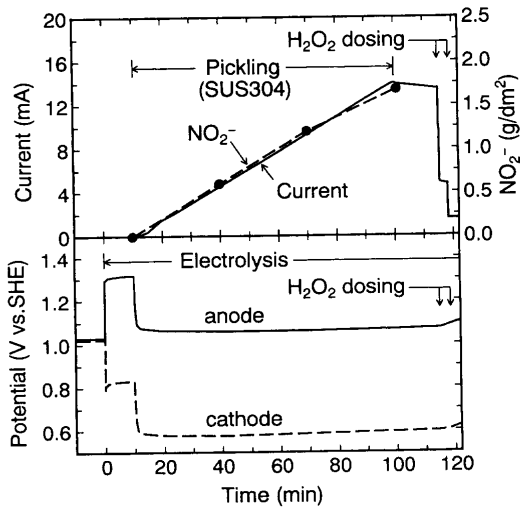


Fig. 6. Change of the potential of the platinum electrodes, the electrolytic current and the concentration of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in the pickling solution (10% HNO<sub>3</sub>-2% HF, 50°C) with time accompanying the electrolysis at constant voltage (0.5 V), pickling the stainless steel (SUS304) and dosing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

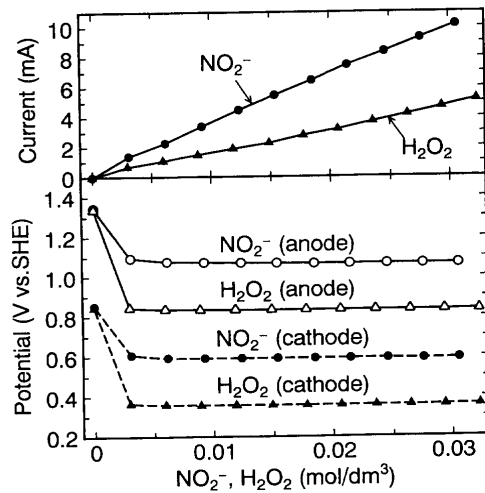


Fig. 8. Relation of the potential of the platinum electrodes and the electrolytic current to the concentration of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the pickling solution (10% HNO<sub>3</sub>-2% HF, 40°C) prepared by dosing chemicals (NaNO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

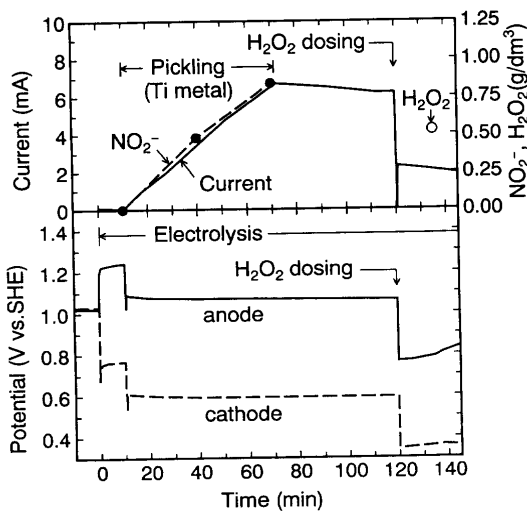


Fig. 7. Change of the potential of the platinum electrodes, the electrolytic current and the concentration of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in the pickling solution (10% HNO<sub>3</sub>-2% HF, 40°C) with time accompanying the electrolysis at constant voltage (0.5 V), pickling the titanium metal and dosing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

次に、Fig. 3の試験装置を用いて測定した白金電極の電位および電解電流の測定結果、ならびにNO<sub>2</sub><sup>-</sup>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の分析結果をFig. 6~8に示す。このうち、Fig. 6およびFig. 7には、ステンレス鋼(SUS304)またはチタン(JIS1種)を酸洗した場合の白金電極の電位および電解電流の経時変化を示した。電解開始(横軸の時間ゼロ)前の電位は1.02~1.03 V (vs. SHE)であったが、0.5 Vの定電圧電解開始後は陽極が1.22~1.32 V、陰極が0.74~0.83 Vへ変化し、電解電流はごく微弱(0.01~0.12 mA)であった。さらに、SUS304またはチタンの酸洗開始後には陽極が1.06~1.09 V、陰極が0.58~0.62 Vへ変化し、その後ほとんど変動しな

かったのに対して、電解電流は酸洗開始直後から経過時間にはほぼ比例するかたちで約14 mAまたは約6.7 mAまで増加し、酸洗終了後は徐々に減少した。また、酸洗液中のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度は電解電流の増加に伴って増加した。なお、酸洗終了時でのSUS304およびチタンの溶解量はそれぞれ3.959 gおよび6.383 gであった。そして、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加後は、添加量がNO<sub>2</sub><sup>-</sup>量に対して不足の場合(Fig. 6)に電解電流は大きく減少したが、電位はわずかに(0.02~0.03 V)貴方向へ変化する程度であった。一方、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量に対してH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を過剰に添加した場合(Fig. 7)には、陽極電位が0.77 V、陰極電位が0.34 Vへ大きく変化した後徐々に貴方向へ変化し、電解電流は大きく減少した後、徐々に減少するというかたちを示した。次に、Fig. 8は硝ふっ酸酸洗液(10% HNO<sub>3</sub>-2% HF)にNaNO<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を段階的に添加しながら測定した陽極および陰極の電位、ならびに電解電流とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の関係を示している。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度ゼロにおける陽極電位は1.34 V (vs. SHE)、陰極電位は0.85 Vであったが、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が3.1~30.6 mol/m<sup>3</sup> (0.14~1.41 g/dm<sup>3</sup>)の範囲では陽極電位が1.07~1.09 V、陰極電位が0.59~0.61 Vへと変化した。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が3.0~32.3 mol/m<sup>3</sup> (0.10~1.10 g/dm<sup>3</sup>)の範囲における陽極電位は0.83~0.84 V、陰極電位は0.36~0.37 Vであった。一方、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度ゼロにおける電解電流はごく微弱(0.01 mA)であったが、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の増加に伴って直線的に増加した。ただし、その電流値は等モル濃度においては、NaNO<sub>2</sub>添加の場合がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加の場合の1.9~2.3倍であった。

#### 4.2 工業規模試験結果

最初に、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加せずにSUS304鋼またはチタンの熱延帯板を連続酸洗した場合に断続的に測定したNO<sub>x</sub>ガス

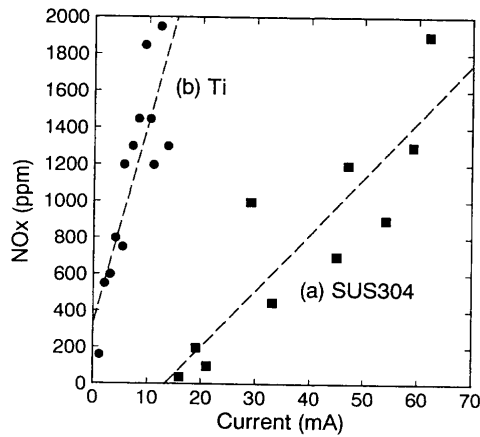


Fig. 9. Relation between the electrolytic current measured in the pickling bath and the concentration of NOx gases in air above the pickling bath on pickling stainless steel (a) and titanium metal (b) with nitric-hydrofluoric acid without dosing hydrogen peroxide.

濃度と電解電流値の関係を Fig. 9 に示す。SUS304 またはチタンのいずれについても電解電流値が大きいほど NOx ガス濃度が高い傾向がみられるが、前者に比べて後者の方がより小さい電解電流値で、高い NOx ガス濃度を示した。

次に、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加しながら SUS304 またはチタンの熱延帯板を連続酸洗した場合の電解電流値と NOx ガス濃度の経時変化を Fig. 10、および Fig. 11 に示す。なお、電解電流値は酸洗槽内の 3 カ所で測定したものがほぼ同じであったので、図には槽の中央部で測定した電解電流値のみを示した。

SUS304 の場合には、Fig. 10 に示すように、添加前の電解電流値が 20~30 mA であったものが H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加開始とともに低下し、制御電流値 12 mA、6 mA および 2 mA を境界としてこれをわずかに上下する動きを示した。また、酸洗槽内の液面上の NOx ガス濃度は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加開始前は 800 ppm であったものが、制御電流値 12 mA では 200 ppm、6 mA では 120 ppm、2 mA では 80~90 ppm となった。

一方、チタン帯板の連続酸洗においては、Fig. 11 に示すように、酸洗開始の前から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加を開始し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が過剰になるまで添加を続けた後、電解電流値が 3 mA を越えたら添加を停止するように制御した。電解電流値は制御電流値 3 mA をわずかに上下する動きを続けたが、酸洗開始約 6 時間後に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加を停止した後は徐々に低下し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が完全に消費された以後は急激に上昇した。また、酸洗槽内の液面上の NOx ガス濃度は、電解電流値 3 mA で制御している間は 50~150 ppm の範囲であったが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の添加を停止し H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が完全に消費された以後は急激に上昇した。

次に、Fig. 10 および Fig. 11 に示した SUS304 およびチタンの帯板の連続酸洗処理に伴う硝ふっ酸酸洗液中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup> または H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および金属イオン (Fe または Ti) の濃度、ならびに H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の累積添加量の変化を、Fig. 12 およ

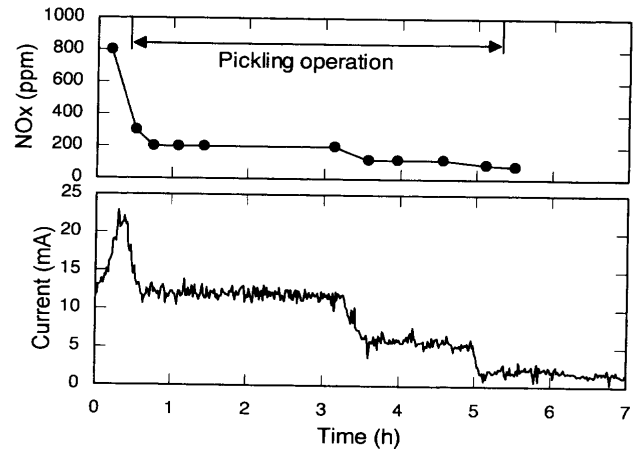


Fig. 10. Change of the electrolytic current measured in the pickling bath and the concentration of NOx gases in air above the pickling bath with time on pickling SUS304 steel with nitric-hydrofluoric acid dosed with hydrogen peroxide using the new control system.

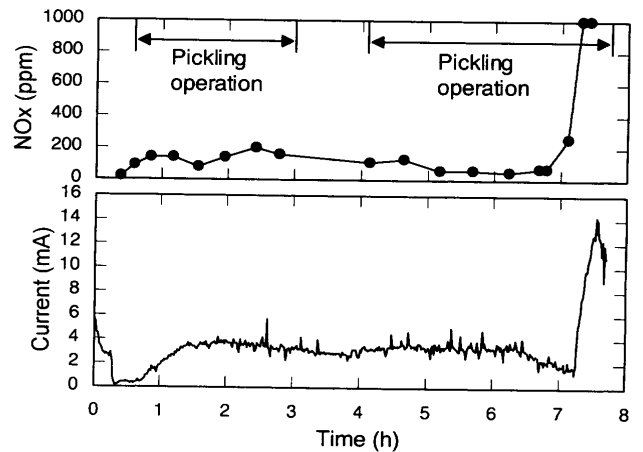


Fig. 11. Change of the electrolytic current measured in the pickling bath and the concentration of NOx gases in air above the pickling bath with time on pickling titanium metal with nitric-hydrofluoric acid dosed with hydrogen peroxide using the new control system.

び Fig. 13 に示す。SUS304 およびチタンのいずれの場合においても帯板の累積処理面積が増すにつれて NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の濃度が緩やかに低下し、金属イオンの濃度が上昇した。また、SUS304 の連続酸洗における NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 濃度は 0.10~0.46 g/dm<sup>3</sup> 程度であり、チタンの連続酸洗において H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加している間の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度は 1.4~2.2 g/dm<sup>3</sup> 程度であった。

Fig. 14 および Fig. 15 は、オーステナイト系ステンレス鋼の SUS304 と SUS301 (17%Cr-7%Ni 鋼) およびチタンの帯板の連続酸洗処理において H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加しない場合 (記号 b) と添加した場合 (記号 a) の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の変化を比較して示したものである。いずれの場合においても、酸洗液中の金属イオン (Fe または Ti) 濃度が増すにつれて NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度が低下したが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加しない場合に比べて添加した場合の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の低下が明らかに少ないことがわかる。

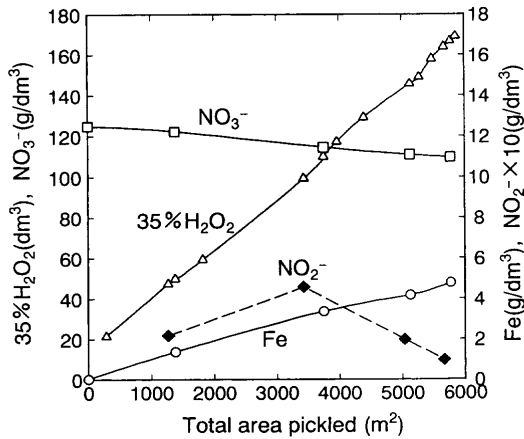


Fig. 12. Change of the amount of 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added to the pickling bath and the concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and Fe along with total area of SUS304 strips pickled with nitric-hydrofluoric acid.

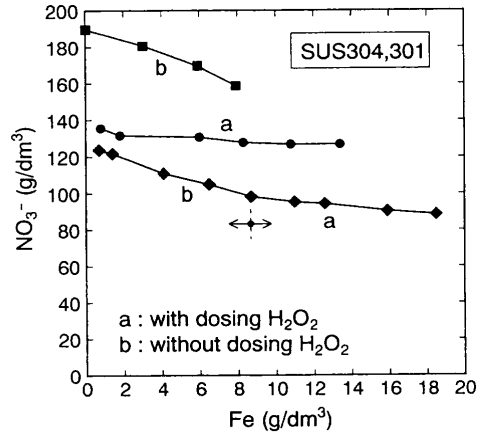


Fig. 14. Change of the concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> along with the concentration of Fe on pickling stainless steel strips with nitric-hydrofluoric acid with or without dosing hydrogen peroxide.

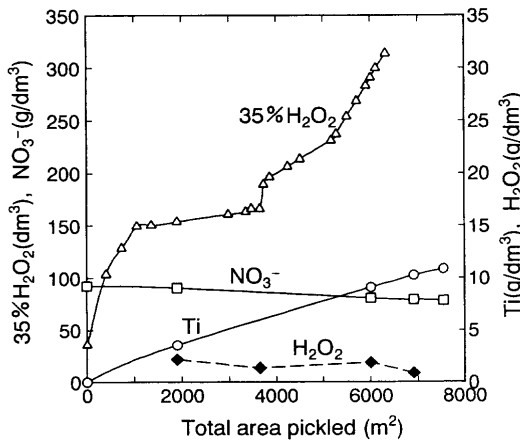


Fig. 13. Change of the amount of 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> added to the pickling bath and the concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ti and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> along with total area of titanium metal strips pickled with nitric-hydrofluoric acid.

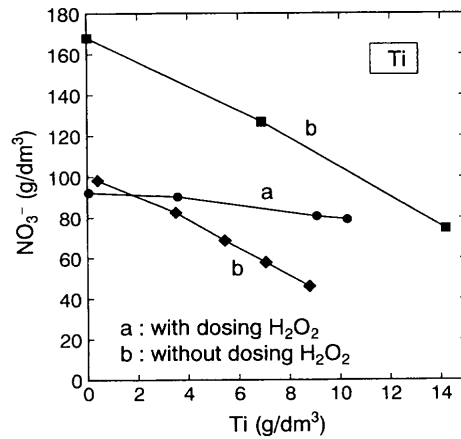
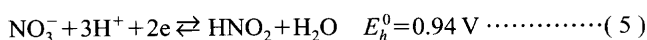
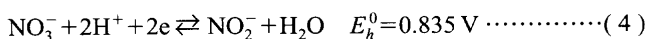


Fig. 15. Change of the concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> along with the concentration of Ti on pickling titanium metal strips with nitric-hydrofluoric acid with or without dosing hydrogen peroxide.

## 5. 考察

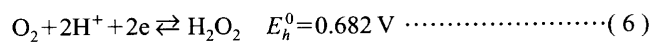
### 5.1 白金電極面での電解反応

酸洗液中のHNO<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度を検知するために用いた白金電極の表面では、これらの物質が関与した電解反応が起きると推測される。まず、酸洗液中にHNO<sub>2</sub> (またはNO<sub>2</sub>) が存在する場合には、Fig. 6~8に示したように、陽極の電位が1.06~1.09 V (vs. SHE)なので、陽極表面では、

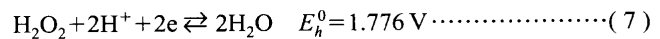


の反応<sup>3,4)</sup>が左側へ進んで、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>やHNO<sub>2</sub>がNO<sub>3</sub><sup>-</sup>になるものと推測される (E<sub>h</sub><sup>0</sup>は標準水素電極を基準とした標準電極電位)。一方、陰極の電位は0.58~0.62 V (vs. SHE)なので、陰極表面では前記の(4)および(5)式の反応が右側へ進んで、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>がHNO<sub>2</sub>やNO<sub>2</sub><sup>-</sup>になるものと推測される。

次に、酸洗液中にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が存在する場合には、Fig. 6~8に示したように、陽極の電位が0.77~0.84 V (vs. SHE)、陰極の電位が0.34~0.37 V (vs. SHE)なので、陽極表面では、

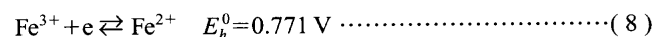


の反応<sup>3,4)</sup>が左側へ進んでH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が酸化分解すると同時に、陰極表面では、



の反応<sup>3,4)</sup>が右側へ進んでH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が還元分解すると考えられる。

これらの反応と競合して、陰極表面ではステンレス鋼の酸洗で溶け出したFe<sup>3+</sup>イオンが下記の(8)式の反応でFe<sup>2+</sup>イオンに還元される可能性も考えられる。



しかし、(8)式の反応のE<sub>h</sub><sup>0</sup>が(4)式や(5)式の反応のそれ

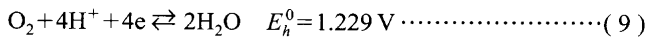
Table 3. Effect of the surface area of the platinum electrode on the current and the potential measured in the pickling solution (10% $\text{HNO}_3$ -2% $\text{HF}$ , 40°C) containing  $\text{NO}_2^-$  or  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Case	Surface area of electrode (cm <sup>2</sup> )		Ratio of current to molarity of $\text{NO}_2^-$ or $\text{H}_2\text{O}_2$ (mA·dm <sup>2</sup> /mol)		Potential of electrode in solution containing $\text{NO}_2^-$ or $\text{H}_2\text{O}_2$			
	Anode	Cathode	$\text{NO}_2^-$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Anode (V vs.SHE)		Cathode (V vs.SHE)	
					$\text{NO}_2^-$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{H}_2\text{O}_2$
I	6.2	5.3	357~452	154~234	1.07~1.10	0.84~0.85	0.59~0.61	0.36~0.37
II	54.8	5.3	533~558	387~696	1.04~1.06	0.82	0.55~0.57	0.34
III	5.3	54.8	1133~1250	1723~2174	1.46~1.47	1.25~1.27	0.96~0.97	0.75~0.77

(Note) Current and potential were measured in the pickling solutions (10% $\text{HNO}_3$ -2% $\text{HF}$ , 40°C) which contain 3.1, 6.2, 9.3, 12.4 and 15.4 mol/m<sup>3</sup> of  $\text{NO}_2^-$ , or 3.0, 6.0, 9.0, 11.9 and 14.9 mol/m<sup>3</sup> of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

に比べて0.064~0.169V卑であることから、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{Fe}^{3+}$ が共存する酸洗液においては、(8)式より(4)および(5)式の反応が優先的に起きるものと推測される。

また、Fig. 6~8に示したように、 $\text{NO}_2^-$ や $\text{H}_2\text{O}_2$ が含まれない酸洗液中での陽極電位は1.22~1.34V(vs. SHE)なので、陽極表面では次式の反応による水の電解が起きる可能性がある。

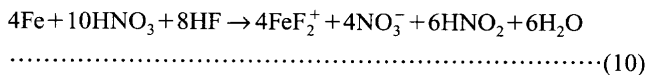


しかし、実際には陽極表面での $\text{O}_2$ ガス発生は認められなかったことから、白金電極面での酸素過電圧がかなり大きいために(例えば、Potter<sup>5)</sup>によれば、常温の0.1 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中、電流密度0.1~100 mA/cm<sup>2</sup>で測定した白金の酸素過電圧は約0.60~0.95Vである)、(9)式の反応が抑制されたものと推測される。

Table 3は、Fig. 8の試験とは別に $\text{NO}_2^-$ または $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加した硝ふっ酸酸洗液中で白金電極の陽極または陰極のみを約9~10倍の表面積のものに交換して測定した電解電流と電位を、Fig. 8の試験(陽極面積6.2cm<sup>2</sup>, 陰極面積5.3cm<sup>2</sup>)での測定結果(ケースI)と比較しながら示したものである。表面積54.8cm<sup>2</sup>の陽極と5.3cm<sup>2</sup>の陰極を用いたケースIIに比べて、表面積5.3cm<sup>2</sup>の陽極と54.8cm<sup>2</sup>の陰極を用いたケースIIIの方が電解電流が大幅に大きくなり、電位は貴方向へ大きく変化した。これより、前記の(4)~(7)式の電極反応は陰極での反応が律速段階である(陰極反応より陽極反応が速い)ことが推測される。

5.2  $\text{NO}_x$ の発生と抑制

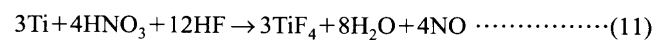
Daliranによれば、ステンレス鋼の硝ふっ酸酸洗においては、下記の(10)式の反応によって $\text{HNO}_2$ が生成する<sup>1)</sup>。



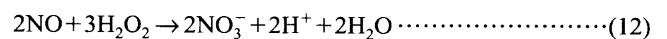
生成した $\text{HNO}_2$ の酸洗液中での溶解度は1~4g/dm<sup>3</sup>程度であり、これが前記の(1)式および(2)式の平衡反応によって $\text{NO}_x$ ガス( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )になるので、酸洗液中の $\text{HNO}_2$ 濃度がある程度高まってから $\text{NO}_x$ ガスの放出が始まると推測される。Fig. 9に示したように、SUS304の場合に電解電流値がおよそ15mAを越えてから $\text{NO}_x$ が検出されたのは、これ以下の電流値に対応する $\text{HNO}_2$ 濃度では(1)式および(2)式の平衡反応による $\text{NO}_x$ ガスの放出がほとんど起きなかったためと推測される。一方、 $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加しながら

SUS304を連続酸洗した場合には、Fig.10に示したように、電解電流値が15mAより低い12mAで200ppm, 6mAでは120ppm, 2mAでも80~90ppmの $\text{NO}_x$ ガスが測定された。これは、Fig. 9の場合には $\text{HNO}_2$ 濃度を上昇させながら $\text{NO}_x$ 濃度を測定したのに対して、Fig.10の場合には $\text{HNO}_2$ 濃度を低下させながら $\text{NO}_x$ 濃度を測定したためと推測される。すなわち、酸洗槽が比較的閉じた空間であるために、 $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加する前に発生した $\text{NO}_x$ ガスが酸洗液の液面上に滞留しており、検出される $\text{NO}_x$ ガスが多くなったことが一因と考えられる。また、 $\text{NO}_x$ ガスの発生が(1)式および(2)式の平衡反応によるため、すでに酸洗液中に $\text{HNO}_2$ が多量に生成しているFig.10の場合には、 $\text{HNO}_2$ 濃度が $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加によって減少しても $\text{NO}_x$ ガスが減少するまでに時間差が生じたためとも考えられる。

また、Fig. 9に示したように、チタンの硝ふっ酸酸洗においては、数mAの電解電流でも1000ppm前後の $\text{NO}_x$ 濃度が測定された。これは、チタンの場合には、酸洗液中の $\text{HNO}_2$ から生成する $\text{NO}_x$ ガスの外に、酸洗反応によって金属表面から直接的に生成する $\text{NO}_x$ が多いためと推測される。Spencerはチタンの硝ふっ酸酸洗における化学反応として下記の(11)式を示しており<sup>6)</sup>、これは上記の推測と整合している。



また、Fig.11に示したように、 $\text{H}_2\text{O}_2$ を過剰に添加し、電解電流値を3mAで制御した場合の $\text{NO}_x$ ガス濃度は50~150ppm程度に抑制された。これは、液中の $\text{H}_2\text{O}_2$ が(11)式の反応で生成した $\text{NO}$ を酸化して $\text{NO}_3^-$ に変える反応が起きるためと推測される。



$\text{NO}_x$ ガス抑制に要した $\text{H}_2\text{O}_2$ 量を前記のFig.12およびFig.13のデータから計算すると、SUS304の場合には、累積処理面積が1379m<sup>2</sup>および5773m<sup>2</sup>における35%  $\text{H}_2\text{O}_2$ の累積添加量は50.0dm<sup>3</sup>および167.0dm<sup>3</sup>であり、酸洗液中のFe濃度は1.4g/dm<sup>3</sup>および4.8g/dm<sup>3</sup>であった。この制御条件下では、酸洗液は $\text{HNO}_2$ 過剰の状態であり、添加した $\text{H}_2\text{O}_2$ は(3)式の反応によってすべて消費されているから、SUS304の平均原子量を55, Fe含有率を71%,  $\text{H}_2\text{O}_2$ の分子量を34, 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$ の比重を1.13g/cm<sup>3</sup>, 酸洗液の量を17m<sup>3</sup>とすると、 $\text{NO}_x$ ガス抑制に要した $\text{H}_2\text{O}_2$ 量と酸洗による

SUS304の溶解量のモル比は、 $\{(167.0-50.0) \times 1000 \times 1.13 \times 0.35/34\} / \{(4.8-1.4) \times 17000 / (0.71 \times 55)\} = 0.92$ となる。同様にして、チタンの場合には、累積処理面積が1899 m<sup>2</sup>および6004 m<sup>2</sup>における35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の累積添加量は154.0 dm<sup>3</sup>および291.1 dm<sup>3</sup>であり、酸洗液中のTi濃度は3.6 g/dm<sup>3</sup>および9.1 g/dm<sup>3</sup>であった。ここで、Tiの原子量を47.9とすると、NOxガス抑制に要したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量と酸洗によるチタンの溶解量のモル比は、 $\{(291.1-154.0) \times 1000 \times 1.13 \times 0.35/34\} / \{(9.1-3.6) \times 17000 / 47.9\} = 0.82$ となる。

硝ふっ酸酸洗によりステンレス鋼が前述の(10)式の反応で溶解するとすれば、モル比でFeの1.5倍のHNO<sub>2</sub>が生成する。そして、これが(3)式の反応でHNO<sub>3</sub>に戻るとすれば、モル比でFeの1.5倍のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が消費されることになる。同様にして、チタンの場合に(11)式による溶解反応および(12)式による硝酸の再生反応を仮定すると、モル比でTiの2倍のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が消費されることになる。しかし上記のように、実際にはこれらよりはるかに少ないH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>しか消費されなかったことから、これら以外にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の消費を少なくする反応が起きている可能性がある。だが、現在のところ、その機構は明確ではない。

前述のFig.12~15において、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加した場合でも酸洗液中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオン濃度が徐々に低下したのは、わずかながらNOxガスとして揮散したこと以外に、①35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加による酸洗液の希釈、②酸洗槽出側における水洗水流入による酸洗液の希釈、が起因していると考えられる。

### 5.3 従来技術との比較

硝酸を含む酸で金属を溶解する際に発生するNOxガスをH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加によって抑制する技術に関してはいくつかの特許出願<sup>7-13)</sup>がみられるが、どの程度実施されているかは不明なものが多い。

前述のように、Dalinらは過酸化水素の添加量をORPに従って制御する方法<sup>1)</sup>を発表している。しかし、ORPはHNO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と共存するHNO<sub>3</sub>や金属イオンの濃度、あるいは液温の影響を受けやすく、それらによる変動量がHNO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の変化による変動量以上になることが大きな問題である。これに対して、このたび筆者らが開発した方法で指標として用いた電解電流値は、酸洗液中にHNO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が存在しない場合には極小値を示し、その値がHNO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の電解による電流値に比べてはるかに小さいので、たとえそれが共存物質や液温の影響を多少受けたとしても、制御電流値の設定を適当に選ぶことにより、希望するNOx濃度に容易に制御することができる。

また、ORPを測定するための参照電極は通常、ガラス製のものが使用されるので、硝ふっ酸に対する耐用期間が短いことが問題であるが、本開発法では白金製電極のみを用いて電解電流を測定するので耐用期間が極めて長く、メンテナンスの面でも有利である。

Dalinらはスウェーデンの工場での操業において、70~87%のNOxが削減できたことを発表しているが<sup>1)</sup>、筆者らの工業規模試験では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加なしの場合に千数百ppm~2500ppm以上の濃度で発生するNOxガスをH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加によって50~200ppm程度にすることができたので、工業生産においても90%程度のNOx削減率は達成可能と思われる。

## 6. 結言

ステンレス鋼およびチタンの硝ふっ酸酸洗において、NOxガスを抑制するために添加する過酸化水素の量を自動制御する新しい技術を開発した。本技術開発のために行った基礎的な実験室試験および連続焼鈍酸洗ラインの酸洗槽を用いた工業規模試験の結果を要約すると以下の通りである。

(1) 硝ふっ酸酸洗液に浸漬した一対の白金電極に0.5Vの直流電圧を付与した場合に流れる電解電流は酸洗液中の亜硝酸または過酸化水素の濃度と正の相関を示すので、これを指標として過酸化水素の添加量を制御することができた。

(2) ステンレス鋼の酸洗においては亜硝酸がわずかに残存する程度に過酸化水素を添加し、チタンの酸洗においてはわずかに過酸化水素が過剰になるように添加量を制御することによって、酸洗液面上のNOxガス濃度を50~200ppm程度に抑制できた。

(3) 工業規模試験において、NOxガス濃度を50~200ppm程度に抑制するために必要な過酸化水素の量と酸洗によって溶解するSUS304またはチタンの量のモル比はそれぞれ0.92または0.82であった。

(4) 工業規模試験により、過酸化水素を添加した場合、酸洗液中の硝酸イオン濃度の低下が添加しない場合に比べて明らかに少なく、硝酸の消費が節約できることを確認した。

## 文 献

- 1) I.Dalin, P.Andreasson and T.Berglind: *Stainless Steels '87*, IOM, London, (1988), 531.
- 2) 特開2000-290787, (2000).
- 3) 化学便覧基礎編, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1984), 473.
- 4) R.B.Heslop, P.L.Robinson 著, 齊藤喜彦訳: 無機化学, 東京化学同人, 東京, (1962), 607.
- 5) E.C.Potter: *Electrochemistry*, Cleaver-Hume Press, London, (1956), 149.
- 6) L.F.Spencer: *Met. Finish.*, **66** (1968), 52.
- 7) 特公昭48-37653, (1973).
- 8) 特開昭51-37039, (1976).
- 9) 特開昭58-6980, (1983).
- 10) 特公昭60-2392, (1985).
- 11) 特公平2-55509, (1990).
- 12) 特開平10-168586, (1998).
- 13) 特開平10-317181, (1998).