

# 東日本製鉄所（千葉地区） ハロゲン方式 ETL（Electrolytic Tinning Line）における 環境対応型スズめっき浴への転換

## Conversion from Halogen Bath to Methane Sulfonic Acid (MSA) Bath in Electrolytic Tinning Line (ETL) at East Japan Works (Chiba), JFE Steel

野崎 卓也

### 1. 緒言

スチール 東日本製鉄所（千葉地区）の連続スズめっき設備（以下、ETL）は、当所の主力スズめっきラインである。めっき浴には、 $\text{SnCl}_2$  を主成分とするハロゲン浴を採用していた。従来は、めっき浴中に生成するハロゲンスラジをスズ源として売却していたが、2017年に廃棄物中からの、溶出濃度規制が厳格化（河川など陸部で  $100 \mu\text{g/L}$  以下、海域で  $10 \mu\text{g/L}$  以下）されたことともない、売却処理が困難となった。対策として、発生するハロゲンスラジについては高コストにて無害化処理するとともに、廃棄物が出ないメタンスルホン酸めっき浴（MSA 浴）への転換検討を開始した。

検討にあたっては、文献調査<sup>1)</sup>、研究所における MSA 浴のラボ実験評価、当社めっき原板を用いた米国での実機製造テスト、東日本製鉄所（千葉地区）ETL を用いた実操業テストを実施した。これらの結果から、MSA 浴で製造したぶりきの品質はハロゲン浴で製造したものと同等であり、めっき浴の転換は可能であると判断した。一方で、MSA 浴で MSA 浴操業を行うためには、操業の安定性と薬液コスト面で課題があった。本稿では、それらの課題に対する設備改造対応およびその成果について報告する。

### 2. MSA 浴の特徴と課題

MSA 浴はメタンスルホン酸 ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ )、 $\text{Sn}^{2+}$  を主成

分とするめっき浴であり，以下のような長所がある。

- (イ) 適正電解電流密度（ $1/2 \sim 1$ ）がハロゲン浴と同等程度に広い。よって，ハロゲン浴と同じセル構造が適用できる。
- (ロ) スラジ発生量（ $1$  月以下）が少ない（ハロゲン浴では  $1$  月）。
- (ハ) スラジの主成分が  $1$ ， $1$ ， $1$  であり，再資源化が容易である。

一方で，以下のような点が懸念され，課題として取り組んだ。

- (イ)  $1$ ， $1$  未満であり，腐食性が強い。
- (ロ) 米国の先行転換ラインでは，転換当初に界面活性剤の曇点越えによるベアステイン（凝集した油分，タール分による汚れ），通電ロールへのスズ析出による押し疵が発生した。
- (ハ) めっき液単価がハロゲン浴に比べて非常に高い。

以上の課題を克服するめっきセルの構造改造と液損失最小化を実施した。次章以降に各対策と結果を述べる。

## めっきセル構造の改造

事前調査の結果，めっきセルで発生する懸念のある品質課題は，ベアステイン汚れ，カーボン汚れ，通電ロールへのスズ析出による押し疵の  $1$  つであった。

第  $1$  課題であるベアステインは浴中に分散していた油分が凝集して鋼板に付着する汚れであり，浴温が光沢剤（界面活性剤）の曇点（不溶化して白濁してくる温度。使用光沢剤の場合は約  $1/4$ ）を超えることによって発生する。従来のハロゲン浴操業では電解によりめっきセル内の温度が  $1$  浴  $1$  になってもベアステインは発生しないが， $1$  = 浴を適用した場合には曇点を超えてベアステインが

Fig. 3 に、シミュレーションのモデル図を示す。前提条件として鋼板による液の持ち込み、持ち出しは一定とし、定常状態における下記のマスバランス式（(ドラッグイン) = (ドラッグアウト)）を用いてシミュレーションを行った。

$$Q \times K_{n-1} + q \times K_{n+1} = Q \times K_n + q \times K_n \quad \dots (1)$$

ここで、 $Q$  は鋼板による液の持ち込み、持ち出し量、 $q$  は洗浄用補給水量、 $K_n$  は  $n$  段目の濃度（めっき液濃度を  $\%$  とした場合の各槽溶液濃度のパーセンテージ）である。

上記式において、 $q = M$  とおいて次式が得られた。

$$K_{n-1} + M \times K_{n+1} = (1 + M) \times K_n \quad \dots (2)$$

この式を用いて  $n$ （段数）、 $M$ （洗浄用補給水量と液の持ち出し量の比）を変数として、定常状態における各槽の濃度を推定した。最後段の溶液は系外へ持ち出されると考えられる。つまり、最後段の濃度が回収ロスそのものである。回収効率  $\%$  以上を達成するためには、最後段の濃度を  $\%$  未満にした。

つきセル構造改造，液損失最小化，除鉄システム導入などを行い，〇〇年〇月より工程生産を開始した。懸念されたベアステインなどの品質問題の発生はなく，めっき液回収率も〇〇%を達成し，〇〇濃度も規制値（〇〇/L）以下に制御できている）栗遷爰泉眉・嘗徭花央叱銜 袞畚蹠萨 俞