

AQUATECH System による硝ふっ酸の回収

Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acids from the Waste Pickle Liquor by AQUATECH System

(環)技術部 計画第2課

西 本 俣 士
Yoshihito Nishimoto

A new nitric and hydrofluoric acids recovery process, using bipolar membrane, was developed by Allied-Signal Corp. The process, called AQUATECH system, can almost completely recover nitric and hydrofluoric acids, conquering the defects of the conventional neutralization method, namely, generation of a large quantity of sludge and discharge of nitrogen into public waters.

This process consists of four processes; 1) neutralization, 2) filtration, 3) AQUATECH system (acid-alkali recovery) and 4) neutralized salt recovery. The recovery rates for nitric and hydrofluoric acids are more than 97% and 92% respectively.

Allied-Signal 社が開発した bipolar 膜を使った新しい硝ふっ酸回収 プロセス—AQUATECH system が開発された。新プロセスは、従来の中和処理法の欠点である多量のスラッジの発生、公共水域への窒素分の排出を完全に防止できるだけでなく、硝酸およびふっ酸が完全に回収できるという利点をもっている。

本プロセスは (1) 中和工程, (2) 濾過工程, (3) AQUATECH-system (酸・アルカリ回収工程) (4) 中性塩回収工程で構成される。酸回収率は、硝酸97%以上、ふっ酸92%以上である。

ま え が き

最近の膜技術の発達は目覚ましいものがある。Allied-Signal 社はイオン交換膜の一種である bipolar 膜を開発した。Allied-Signal 社ではこの bipolar 膜を利用した膜技術を AQUATECH system と呼んでいる。bipolar 膜は水を水素イオン(H^+)と水酸イオン(OH^-)に分離することができる。これは中性塩溶液から、もとの酸とアルカリに再生できることを示している。AQUATECH system の採用により、多くの製造プロセスから副生、排出される廃酸、廃アルカリ、中性塩を純度の高い酸、アルカリに分別回収できる。具体的な適用例としては

- (1) ステンレス、チタン酸洗廃液から硝ふっ酸の回収
- (2) 排煙脱硫廃液からの硫酸の回収
- (3) レーヨン廃液からの苛性ソーダと硫酸の回収
- (4) リン酸製造工程から副生されるケイふっ酸の回収
- (5) その他食品工業、薬品工業から排出される酢酸、クエン酸、蟻酸等の有機酸の回収。

等が考えられている。Allied-Signal 社ではさらに、AQU-

ATECH system の適用可能なプロセスを探索中であり、現在前記の適用プロセスの内いくつかのパイロットプラントが稼動中である。

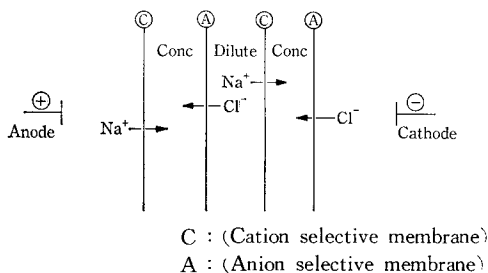
当社では AQUATECH Systems の日本総代理店である三井物産(株)に協力して、ステンレス酸洗廃液からの硝ふっ酸回収システムをまとめることになった。

本稿では AQUATECH system による硝ふっ酸回収システムを紹介する。

1. Bipolar 膜による水の分離

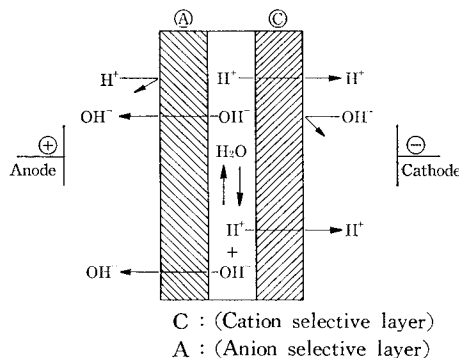
一般のイオン交換膜は膜中に正あるいは負の電荷が固定された monopolar 膜である。正の電荷が固定されたイオン交換膜をアニオン交換膜と呼びアニオンのみを選択的に通す性質を有している。逆に負の電荷が固定されているイオン交換膜をカチオン交換膜と呼びカチオンのみを通す。イオン交換膜は電気透析設備に組み込まれ、わが国では海水の濃縮による食塩の製造、欧米においては塩水の脱塩による飲料水の製造に広く用いられている。第1図にイオン交換膜による電気透析の概念図を示す。

これに対して bipolar 膜は両性膜の一種であり、膜の片面がカチオン交換膜で他の片面がアニオン交換膜で構成されている¹⁾。すなわちカチオン膜とアニオン膜を貼り合せたような型のものである。bipolar 膜の外部から拡散により水がカチオン層とアニオン層の間の界面部に供給される。



第1図 電気透析の概念図

Fig. 1 Schematic diagram for electrodialysis



第2図 Bipolar 膜による水の分離

Fig. 2 Water-splitting by bipolar membrane

これに第2図に示すように両端に直流電流を流し、電気透析を行うと水は H^+ と OH^- に分離し、bipolar膜のカチオン層からは H^+ が移動し、逆にアニオン層から OH^- のみが移動する。

2. AQUATECH cell による中性塩から酸とアルカリの分離

第2図のbipolar膜のアニオン層側にカチオン膜、同じくカチオン層側にアニオン膜を配置する。これをAQUATECH cellと呼びcellを多数組み合わせ、フィルタープレスのように積層したものをAQUATECH cell stackと呼ぶ。このcellの両端の電極から直流電流を通じると第3図に示すように中性塩から酸とアルカリを分離回収することができる。すなわちカチオン膜とアニオン膜の間に中性塩を通すと、中性塩を構成する Na^+ 、 K^+ 等はカチオン膜を泳動する。一方bipolar膜のアニオン層からは OH^- が泳動してくるからNaOH、KOHのアルカリを生成し回収される。 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- などはアニオン膜を通過しbipolar膜のカチオン層からの H^+ が泳動して H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等の酸を生成し回収される。このようにbipolar膜を利用した電気透析により、中性塩から効率よく純度の高い酸とアルカリを分離回収できる。このようなbipolar膜を利用した新しい電気透析技術をAllied-Signal社はAQUATECH systemと名付けた。

3. 従来の硝ふっ酸回収技術

ステンレスおよびチタンの表面処理工程あるいは酸洗焼鈍工程において、表面に生成した金属酸化物のスケールは、主として硝酸-ふっ酸の混酸を用いる酸洗により除去されている。酸洗を続けるに従い、硝ふっ酸中にはFe、Cr、Ni、Tiなどが溶解し、遊離の酸の減少に伴って酸洗能力は低下し、酸の入替が必要となり、金属を含む酸が廃酸として排出される。これらの廃酸は現在、洗浄水と共にほとんど

が石灰中和法により処理され、公共水域へ放流されているが、

- (1) 金属水酸化物とふっ化カルシウムのスラッジが大量に生ずる。
- (2) 硝酸中の窒素分はすべて公共水域へ排出され、富栄養化の原因となる。

等の公害上の問題のほか、未反応の高価な酸を排出することは省資源等の点で経済的に問題がある。このため従来、次のような硝ふっ酸回収技術が検討され、一部実施されている。

3. 1 硫酸添加による抽出蒸留法

この方法は硝ふっ酸を含む廃酸に硫酸を添加することにより気相中の硝ふっ酸濃度を上げる。いわゆる抽出蒸留の技術を利用したものである。硝酸の濃縮法として一般に採用されている。この技術を硝ふっ酸の混酸に適用した場合、硫酸濃度を高くし硝ふっ酸の回収率を上げようとすると、硫酸による沸点上昇が大きいので、操作温度が高くなる。高温の硫酸および硝ふっ酸の混酸に対する一般的な耐蝕材料が現時点では存在しないため実用化には至っていない。

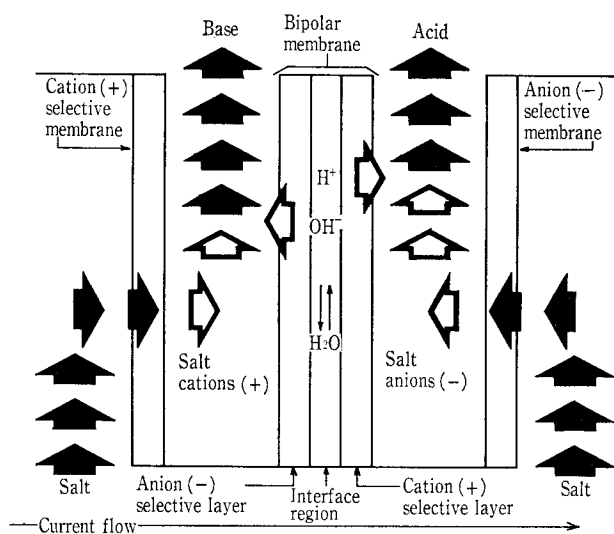
3. 2 溶媒抽出法

この方法は中性リン酸エステルであるTBP（リン酸トリブチル）により硝ふっ酸を抽出回収する技術である。わが国では日新製鋼(株)周南製造所、川崎製鉄(株)千葉製鉄所において実施例がある。本法における酸回収率は、硝酸95%以上、ふっ酸70%以上である²⁾。

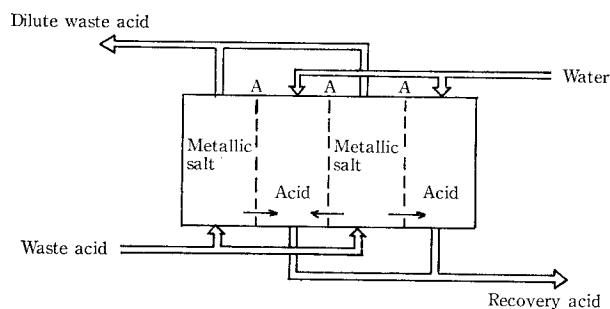
3. 3 拡散透析法

この方法は第4図に示すようにアニオン交換膜により濃度差のみで遊離の硝ふっ酸の回収を行う方法で、わが国では新日本製鉄(株)八幡製鉄所、日本ステンレス(株)鹿島製造所、日本冶金(株)、日本精練(株)において4件の実施例がある。本法は遊離の酸のみを回収するため回収率は一般に低い。廃酸中の金属濃度により変化するが酸回収率は硝酸70~80%、ふっ酸30~40%程度である。本法の回収酸には逆拡散により廃酸中の金属の約10%が含まれる。また廃酸と同量の稀廃酸が発生し中和処理が必要となる。

以上、硝ふっ酸回収技術を紹介したが、いずれも経済性、回収率、環境保全の面からまだ問題点が多いと言える。



第3図 AQUATECH-cell による酸アルカリの回収
Fig. 3 Recovery of acid and base by AQUATECH cell



A : (Anion selective membrane)

第4図 イオン交換膜による拡散透析の原理
Fig. 4 Principle of diffusion dialysis by ion exchange membrane

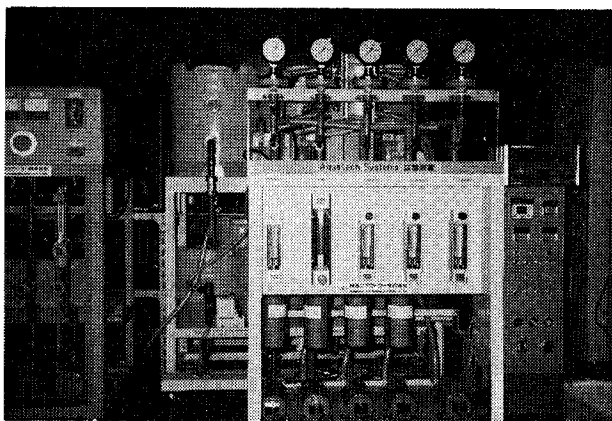
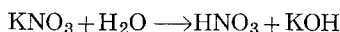
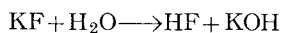


写真 1 AQUATECH system による硝ふっ酸回収設備パイロットプラント

Photo. 1 Pilot plant for recovery of nitric and hydrofluoric acids by AQUATECH systems

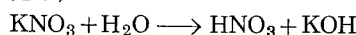


ここで生成した KOH は再び中和反応に再使用される。実際の操作は、回収酸の取出のみが、バッチ操作で行われ、KOH および脱塩された中性塩溶液は連続で抜き取られる。これは AQUATECH cell の次のような特性のためである。

- (1) 回収される KOH 濃度に電流効率はほとんど影響されない。
- (2) KF, KNO₃ の溶液の濃度範囲 0.5~1.5 N では電気抵抗、すなわち電圧はほとんど変化しない。
- (3) 回収酸の濃度に電流効率は大きく影響され、濃度が高いほど電流効率は低く、逆に濃度が低いほど電流効率は高くなる。したがってバッチ操作の方が平均電流効率は高くなる。データ例として次の数値が報告されている。酸濃度 1.5 N の時、電流効率 85 %, 3.5 N のとき 70 % となる。

その他の特性として、脱塩された中性塩溶液中には約 0.6 N

KF のみが残る。これは NO₃⁻ の拡散係数が F⁻ の 5 倍以上もあるため、



の反応が先に進行し、0.6 N の塩濃度になったときには KNO₃ は存在しなくなるからである。このことが硝酸回収率 97 % に対してふっ酸回収率 92 % と低くなる理由である。

4. 4 ふっ化カリ回収工程

前述のように AQUATECH stack の中性塩溶液中には約 0.6 N KF が残留している。また汙過工程のケーキ洗浄水には KF, KNO₃ が含まれている。本工程ではこれらの KF, KNO₃ を電気透析により約 90 % 回収する。この工程で使用する電気透析設備は一般の脱塩用として使用されているものと基本的には同一である。電気透析設備には稀釈液と濃縮液にそれぞれ循環ラインがあり、第 1 図に示すように中性塩は稀釈液側から濃縮液側へ移動する。約 0.6 N KF は電気透析設備の稀釈液に供給され 0.06 N まで脱塩される。濃縮液側の循環水はキレート樹脂処理液であり、稀釈液側の KF は、濃縮液側のキレート樹脂処理液に回収され、さらに AQUATECH stack にて HF, KOH に分離回収される。0.06 N まで脱塩された稀釈液は、汙過工程のケーキ洗浄水、AQUATECH stack の回収酸の循環ラインへの補給水として利用される。

む す び

Allied-Signal 社によって開発された、bipolar 膜の一つの適用例である AQUATECH system による硝ふっ酸回収設備について概略の説明を行った。当社社内において写真 1 に示すような処理能力 13 l/d のパイロットプラントを設置し、ユーザ各位のサンプルによる硝ふっ酸回収テストを行っているので利用頂ければ幸いである。

〔参考文献〕

- 1) V. J. Frillette: "Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes": J. Phys. Chem., Vol. 60 (1956), p. 435.
- 2) 渡辺敏夫ほか: "ステンレス焼鈍酸洗ラインにおける酸回収技術": 川崎製鉄技報, Vol. 17, No. 3 (1985), p. 331.