

AQUATECH System による硝フッ酸の回収 (その2)

Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickle Liquor by AQUATECH System (Part II)

技術開発本部
 佐々木 隆
 Takashi Sasaki
 杉澤 政 宣
 Masanori Sugisawa

This article describes modified AQUATECH System (AT System) which is applied to recover nitric acid and hydrofluoric acid from waste acids from stainless steel pickling process. Generally in Japan, F^-/NO_3^- molar ratio and nitric acid concentration of stainless steel pickling wastes are rather small and high respectively, and then cell efficiency is pretty low and hardly economical in AT System alone. In order to settle the situation, something like a pretreatment to reduce free nitric acid of raw wastes should be supplemented to AT System.

Basic experiments and pilot tests using labo cell stack of Allied Signal Corp have been carried out to improve and confirm performance and feasibility of the system. As a result, a feasible process which makes AT System more effective: (ED+AT Combined process) has been developed successfully.

まえがき

AQUATECH System (ATシステム) による硝フッ酸の回収について Vol. 30 No. 3 (1986/12) にその内容を概略報告した。今回は Allied Signal 社より、ラボ用セルスタックをリースし、基礎実験による性能の確認、並びに実廃酸の実用化実験によるエンジニアリングデータについて報告する。

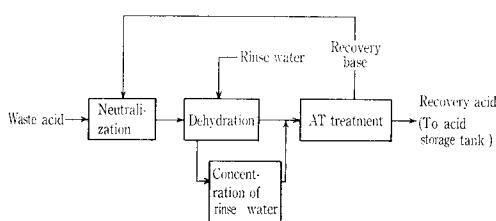
1. ATシステムの基礎実験

基礎実験には、供試液として試薬 KF, KNO_3 による合成模擬中和液を用い、ATシステムの基本的性能の確認を行った。つまり Bipolar 膜を組込んだセルスタックを中心として次の項目について性能確認を行った。

- (1) 電流 (電流密度) と電流効率の関係
- (2) 原液組成 (F^-/NO_3^- モル比) と電流効率の関係
- (3) 塩循環ラインの電気伝導度と電流効率、回収率の関係
- (4) 液温度の及ぼす影響
- (5) 生成酸濃度と電流効率の関係
- (6) 循環流速の影響
- (7) 膜汚染、寿命

これらの項目の中で寿命など Allied Signal 社からデータ提供を受けられるものや、重要度の低いものについては割愛した。

1.1 ATシステムの理論と概要

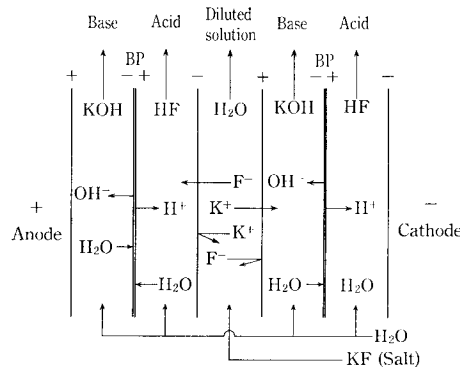


第1図 ATシステムの基本フロー
 Fig. 1 General flow diagram of AT System

ATシステムの基本フローは第1図に示すとおり、廃酸を系内で循環使用するアルカリ (KOH) で中和し、不要の金属イオンを水酸化物として沈殿させて汙濁脱水し、系外に排出するとともに清澄な汙液を得る。次に清澄な汙液を2極膜である Bipolar 膜 (B.P 膜) を利用した新しい電気透析法で処理し、新鮮な硝フッ酸を高収率で回収するものである。

B.P 膜は膜の片面がアニオン選択性透過膜、他面がカチオン選択性透過膜からなっている特殊な膜であってこの B.P 膜と一般的なアニオン選択透過膜、カチオン選択透過膜の3枚を1組としたセルを多数組込んだスタックを使用する電気透析技術が、AT処理の基本技術である。B.P 膜によって塩から酸とアルカリが再生される原理は第2図に示したが、水がB.P膜の中で水素イオン (H^+) と水酸イオン (OH^-) に分離され、前者は、アニオン膜を透過した F^- と NO_3^- 、後者はカチオン膜を透過した K^+ と結合して酸、アルカリが生成されるものである。この処理システムの特長は次のとおりである。

- (1) 高収率で硝フッ酸を回収できる。
- (2) プロセスが簡単であり、また電気化学的操作が中心となるので自動化、省力化が容易である。

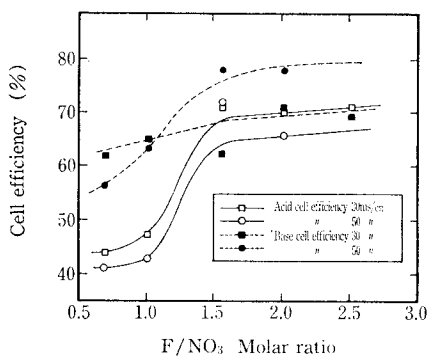


第2図 B.P膜による酸、アルカリ生成原理
 Fig. 2 Recovery mechanism of acid and base by bipolar membrane

- (3) 廃硝酸を循環再利用する苛性カリで中和することによって、腐食環境を緩和できる。
- (4) 中和で重金属を系外に排出すると同時に、フッ素醋塩の形成によるトラブルをなくせる。
- (5) 中性塩である KF/KNO₃ 混液より酸とアルカリを分離再生できる。
- (6) 電気分解法ではなく電気透析法であるため電力消費量が少ない。
- (7) 脱水ケーキの排出を除けば、完全クローズドシステムであるので環境保全の点がすぐれている。

1.2 実験装置

実験装置はATユニットを使用した。基礎実験では供試液は合成模擬中和液を用いたもので、実際には中和脱水の行程は行っていない。ATシステムは塩、酸、アルカリ、電極液の4つの独立した循環系より成っている。塩循環ラインは通電により塩が分離、消費されて電気伝導度が低下するので、電気伝導度計と中和脱水した涙液に相当する合成模擬液を注入するポンプと連動して一定の電気伝導度を保持している。通常は30~50 ms/cmの範囲である。塩循環ライン、アルカリ循環ラインは連続注入、オーバーフロ



第3図 原廃酸中の F⁻/NO₃⁻ モル比および塩循環ラインの電気伝導度と電流効率の関係
Fig. 3 Correlation of cell efficiency and F⁻/NO₃⁻ molar ratio

ー方式(O.F方式)であるが、酸系は実験開始時に前回のRunの塩循環ラインO.F液を従来の電気透析装置(ED装置)で脱塩した0~4 ms/cmの脱塩水を充填し、実験終了まで循環を行うバッチ式である。

ATシステムのセルスタックはAllied Signal社製の6インチ×8インチのラボ用セルスタックを使用した。このセルスタックは、フィルタープレス型でBP膜、カチオン膜、アニオン膜の3枚をもって1セルとするものを8セル有し、有効面積は1ft²(9.29 dm²)のものである。

電極液は0.5N程度のKOH溶液である。実験開始後各循環系の液をできる限り速やかに30°Cに加温し、その後はアルカリ循環ラインに設けたステンレス鋼製熱交換器により夏期は冷却、冬期は加熱し常に30~35°Cに保持した。

塩循環ラインO.F液の一部はそのままアルカリ循環ライン供給液として使用し、残りはED装置にて脱塩し、KF、KNO₃を含む濃縮液は原液に戻し、脱塩水はケーキ洗浄水並びに酸循環ラインの次のバッチ供給液として使用した。

第1表 予備実験の結果
Table 1 Test result of pretest

No.	↓ Item	Run No.→	8	9	10	11
Conditions	1 Ampere	A	8	8	12	12
	2 Voltage	V	22	23~25	28	27~29
	3 Total ampere volume	AH	160	160	240	240
	4 Electro conductivity of salt line	ms/cm	50	30	50	50
	5 Waste acid concentration (HNO ₃ -HF)	%	10-5	10-5	10-5	14-3.6
	6 F/NO ₃ molar ratio		1.57	1.57	1.57	0.787
Base	7 Cell efficiency	%	68.3	66.7	69.1	63.3
	8 Recovery base volume	Mol	32.6	31.9	49.5	46.8
	9 Concentration of recovery base	WN	1.457	1.457	1.489	1.442
	10 Weight of total recovery base	kg	21.16	21.14	32.15	31.46
Acid	11 Cell efficiency	%	55.2	59.4	68.9	48.5
	12 Recovery acid volume	Mol	26.7	28.7	49.4	32.9
	13 Weight of total recovery acid	kg	13.05	12.90	20.30	18.55
	14 Concentration of recovery acid	WN	1.975	2.221	2.427	1.871
Salt	15 Acid concentration	WN	0.1148	0.0804	0.0358	0.2473
	16 Leaked acid	Mol	4.13	2.32	0.484	10.8

(WN: Weight Normarity)

第2表 ATシステム単独処理試験結果
Table 2 Test result by AT system alone

No.	↓ Item	Run No.→	23	24	26	25	21	22	28	27	29
Conditions	1 Molar ratio of feed solution		0.69	0.69	1.05	1.05	1.55	1.55	2.0	2.0	2.5
	2 Electroconductivity of salt line	ms/cm	30	50	30	50	30	50	30	50	30
	3 Ampere	A	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29
	4 Total ampere hour	AH	200	200	200	193	200	200	200	200	200
	5 Voltage	V	23.7	21.6	23.8	22.2	23.8	22.6	24.0	22.9	24.4
	6 Waste acid concentration (HNO ₃ -HF)	%	15.1-3.3	15.1-3.3	12.6-4.2	12.6-4.2	9.6-4.7	9.6-4.7	8.3-5.3	8.3-5.3	7.6-6.0
Acid	7 Cell efficiency	%	43.95	41.03	47.28	42.78	70.83	71.89	70.08	65.71	71.06
	8 Recovery acid concentration	WN	2.026	1.849	2.147	1.986	2.029	2.109	2.771	2.724	2.753
	9 Recovery acid weight	kg	12.95	13.25	13.15	12.41	20.84	20.35	15.10	14.40	15.41
Base	10 Cell efficiency	%	61.91	56.26	64.93	63.11	62.39	77.99	70.51	67.87	69.36
	11 Recovery base concentration	WN	1.737	1.707	1.806	1.818	2.008	1.797	1.749	1.773	1.782
	12 Recovery base weight	kg	21.28	19.68	21.46	20.00	18.55	25.91	24.07	22.86	23.24
Salt	13 Leaked acid	Mol	6.26	9.29	6.82	11.53	Basic 0.42	1.09	0.18	1.45	0.25
	14 Acid concentration in the salt line	WN			0.585	0.714			0.0976	0.227	0.0179

第3表 生成酸濃度と電流効率の実験結果

Table 3 Test result of recovery acid concentration and cell efficiency

No.	↓ Item	Run No.→	31	32	33	36
Conditions	1 Ampere	A	9.29	9.29	9.29	9.29
	2 Voltage	V	22.8	23.3	23.7	23.5
	3 Total ampere hour	AH	200	200	200	220
	4 Waste acid concentration (HNO ₃ -HF)	%	8.32-5.28	8.32-5.28	8.32-5.28	0-8.38
	5 Molar ratio of feed solution		2	2	2	KF only
	6 Electroconductivity of salt line	ms/cm	50	50	50	50
Acid	7 Cell efficiency	%	43.87	65.08	72.01	64.19
	8 Recovery acid concentration	WN	3.108	2.684	2.118	4.479
	9 Recovery acid weight	kg	8.65	15.17	21.20	9.44
Base	10 Cell efficiency	%	69.19	71.50	71.60	67.96
	11 Recovery base concentration	WN	1.693	1.733	1.773	1.697
	12 Recovery base weight	kg	24.40	24.63	24.11	26.30
Salt	13 Leaked acid	Mol	10.61	1.65	Base 0.72	0.00
	14 Acid concentration in the salt line	WN	0.709	0.269	Basic 0.036	0.030

1.3 実験結果及び考察

実験結果は第1, 2, 3表に示す。

1.3.1 酸生成電流効率

酸生成電流効率は(BP膜によって生成した酸) - (拡散によって他の循環ラインに移動する酸+拡散によって混入してきたアルカリ) によって決まるが電流密度が高いと、第1項の占める割合が高くなるので電流効率がアップすることになる。

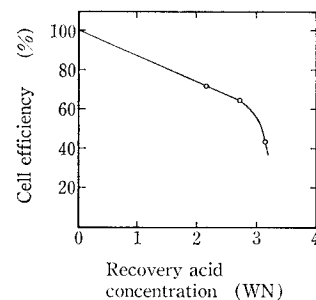
Run 11は液組成の影響を検討したものである。原廃酸組成 HNO₃ 14%, HF 3.6% は基準条件の液とモル数/リットルを同一にしたものであるが、基準液の F⁻/NO₃⁻モル比が1.57であるのに対してこの液のモル比は0.81である。結果は電流効率48%と大幅に減少した。液組成以外の項目は運転する側で選択できるが液組成は客先指定によるものであるから、液組成によって電流効率が大きく変動することは重要な意味を有している。塩基生成の電流効率が65~69%で、さほど大きな変動がないのに対し、酸生成電流効率が諸条件によって変化するのは、ひとつには酸のH⁺がアニオン膜でも比較的自由に移動できたとこととNO₃⁻がF⁻より移動しやすいことによるものと推測される。

1.3.2 F⁻/NO₃⁻モル比と塩循環ライン電気伝導度

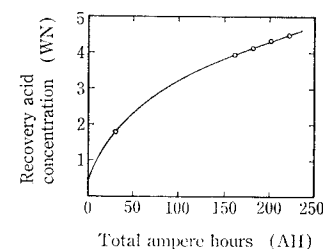
塩循環ラインの電気伝導度、F⁻/NO₃⁻モル比(Run 21~29)および生成酸濃度(Run 31~33, 36)が電流効率に及ぼす影響について検討した。

Run 21~29の結果を第2表, 第3図に示した。F⁻/NO₃⁻モル比が1.55を下回ると同比1.05の間で急激に電流効率が低下することが見いだされる。モル比1.05以下では塩循環ラインにリークする酸の量が大きく、酸生成電流効率も50%以下になり一定廃酸量をATするための必要膜面積は大きくなり、経済性は著しく悪くなる。

一方モル比が1.55を越えると塩循環ラインへの酸のリーク量は減少して約1モル以下となり、200AH通電後の塩循環ライン中の液の酸濃度も高くない。従って酸生成電流効率は70%を越える。以上の結果からATシステムを適用するにはF⁻/NO₃⁻モル比が1.55以上、できうれば2以上であることが望しく、1.55以下である廃酸を処理する場合は、何らかの対策を要する。



第4図 生成酸濃度と電流効率の関係
Fig. 4 Correlation of cell efficiency and recovery acid concentration



第5図 KFのみを含む溶液をATシステムで処理した場合の通電量(時間)と生成酸濃度増加の関係
Fig. 5 Correlation of recovery acid concentration and total ampere hours at KF treatment alone

アルカリ生成電流効率は酸の場合のように顕著な傾向は認められないが、モル比のアップとともに若干向上するような傾向が認められる。

塩循環ライン電気伝導度を低く保持すれば、第3図に認められるように酸生成電流効率は若干良くなる。Run 23と24, Run 21と22を比較した場合前述(Run 9)のようにHNO₃とHFの移動性の容易さの差から塩循環ライン中の液のF⁻/NO₃⁻モル比は低電気伝導度の場合の方が高く保たれることによるものと思われる。しかし低電気伝導度に保持することにより0.14~0.26 Volt/Cell程度所要電圧が高くなるので、経済的にはいずれが得策か十分に検討する必要がある。

1.3.3 酸濃度

酸循環ラインはバッチ式であるから、最初に充填する希薄溶液の量の加減あるいは運転時間の長短によって、取り出す酸の濃度は自由に調節できる。実装置においては酸濃度と電気伝導度の間に直線的な関係が有るので、酸循環ライン中の酸の電気伝導度を測定し一定値以上の電気伝導度示せば、運転を停止して酸を取り出す運転方法がとられるものと考えられる。

生成酸濃度と電流効率の間には密接な関係があり、生成酸濃度を高めると電流効率は後述のように低下するが、濃度勾配による逆拡散が生じるのが、その大きな原因の一つであろう。

Run 31~33は最初に充填する希薄溶液(ここでは純水)の量によって、生成酸濃度を変えて電流効率との関係を求めたもので、結果を第3表, 第4図に示した。

表および図で生成酸濃度3.1 WN(Run 31)と2.7 WN(Run 32)の間に電流効率の急激な変化が生じていることが判る。この不連続的に電流効率が低下する点はF⁻/NO₃⁻

モル比、酸濃度、電流密度によって変わるものであるが、与えられた条件下で、この不連続的な変化を生ずる点より濃厚な酸を生成させることはさけるべきである。

日本での鉄鋼酸洗廃液は全般的な傾向として比較的高濃度の酸が使用されている。後述の実廃酸実験で使用した廃酸も6N前後の極めて高濃度であり処理にくい部類のものである。ATシステムのみでこのような高濃度の酸を再生させることは、電流効率低下から得策ではないが、場合によっては高濃度酸の再生を要求されることがある。濃度の限界を検討したのがRun 36である。Run 36の塩循環ライン供給液は原液がHF 4.19 N, 8.38%相当のKFのみによる液である。電流密度8 A/dm², 通電量220 AHで処理し、途中数点サンプリングして酸濃度上昇の時間変化を求めたのが第5図である。酸濃度は160 AH以後にほとんど直線的に増加しているため、運転を継続すれば5 WNは越えるものと思われる。

以上基礎実験の結果をまとめると次のとおりである。

- 1) 塩循環ライン液の保持する電気伝導度について30 ms/cmと50 ms/cmの兩者について比較した。前者の方が電流効率は良いが、必要電圧が0.14~0.26 Volt/Cell上昇する。低電気伝導度の方が電流効率が良いのは、塩循環ライン液組成がよりF-richになることによるものと思われる。
- 2) 原廃酸中のF⁻/NO₃⁻モル比は電流効率に関連するfactorで、同モル比が1.5以下であると生成酸が塩循環ライン中にリークし、電流効率は極端に低下する。
- 3) 生成酸濃度を高めると電流効率は低下する。例えばF⁻/NO₃⁻モル比が2の場合、生成酸が3 WNを越えると電流効率は急激に低下する。

4) フッ酸のみからなる廃酸では、高濃度の酸生成が可能である。しかし電流効率は高くない。

2. 実廃酸による実用化実験

日本の鉄鋼酸洗廃液は全般にF⁻/NO₃⁻モル比が小さく特に高価なフッ酸に比べ硝酸の方が高濃度になっている。したがってこれまでの基礎実験の結果から、ATシステム単独処理では電流効率が低く、経済性が出にくい。そこでATシステムを日本の鉄鋼市場に適用するためには、前処理行程としてFreeのHNO₃を除去するプロセスが必要である。

一方近年一般の脱塩用の電気透析膜と違って酸濃縮用電気透析膜が膜メーカーにて開発されており、この酸濃縮用ED装置にてfreeのHNO₃を前もって除去する前処理プロセスとATシステムの組合せによる日本市場向ED+AT Combinedプロセスを検討した。

2.1 供試実廃酸

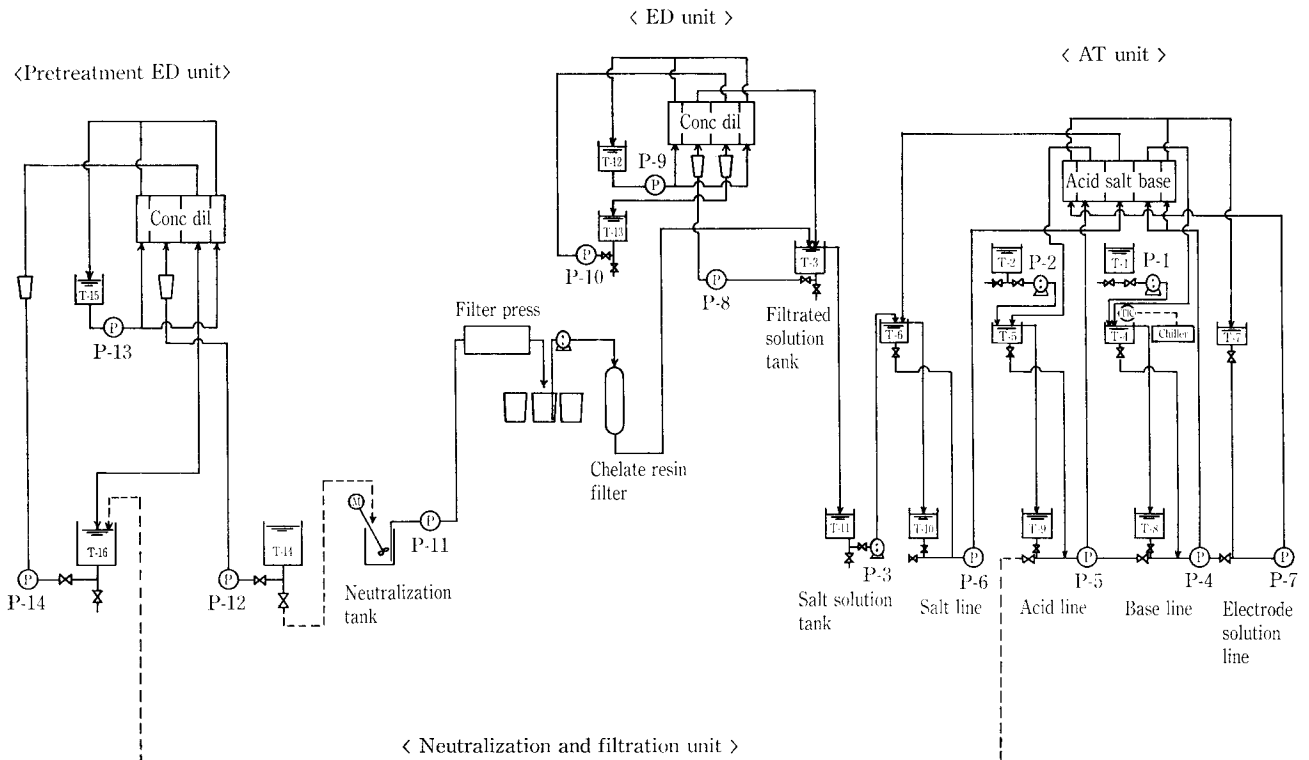
実廃酸は酸化鉄等の固形物を含むので24時間以上放置してその上澄液を使用した。化学組成は第4表に示した。

pHメータを使用して中和滴定曲線を求めた。金属イオンを多く含むのでpHの変化はシャープではないが、金属イオンを含んでいても

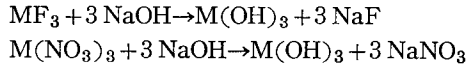
第4表 供試廃酸組成(g/ℓ)

Table 4 Waste acid composition (g/ℓ)

	'86-12-26	'87-2-24	Mean value
F ⁻	54.1	62.1	58.1
NO ₃ ⁻	227.0	230.6	228.8
Fe ³⁺	53.0	45.7	49.3
Ni ²⁺	5.87	5.93	5.90
T-Cr ³⁺	11.5	11.7	11.6
Cr ⁶⁺ (mg/ℓ)	5.8		
TOC (mg/ℓ)	144		



第6図 ED+AT処理システム基本フローシート
Fig. 6 Flow sheet of ED+AT combined process



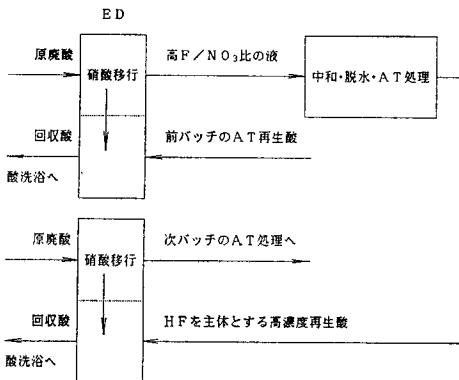
となって全アニオン規定度が求められる。この考えから中和滴定によって求めた全アニオン規定度は5.96 N(4.83 WN)であるが、第4表の化学分析値から求めたものとはかなり異なる。本報告では化学分析値を採用して供試組成は次のようにした。ただし回収酸等金属イオンの影響を受けないような場合は中和滴定法を採用した。

全アニオン	6.75 N
金属イオン	3.52 N
遊離酸	3.22 N

硝フッ酸液はガラス機器が使用できないので容量を正確に秤量できないことおよびAT処理、ED処理によって液の比重が大きく変化する事などから、実験の諸測定は重量を基礎として行った。

2.2 ED+AT Combined プロセス

電気透析あるいは拡散透析において、F⁻イオンよりもNO₃⁻イオンの方が先に膜を透過して移動することは良く知られている。この事実を利用し、前処理としてEDによりNO₃⁻イオンを優先的に透過させてその大部分を除去し、F-richな液でAT処理を行うとするものである。(F⁻/NO₃⁻モル比が高いので比較的高濃度の再生酸が得られる。)このシステムのブロックチャートは次のとおりである。



2.3 実験装置

第6図に実験装置のフローシートを示す。

1) 酸濃縮用ED装置

酸濃縮用ED装置は、通常の電気透析装置と異なりH⁺透過性の少ない、特殊なアニオン交換膜を組込んだセルスタックを使用したものである。セルスタックはアニオン交換膜とカチオン交換膜を交互に10枚づつ配列したもので、1枚当りの有効膜面積が2 dm²で全体の有効膜面積が20 dm²のものである。

2) 中和

酸濃縮用ED装置にて脱酸された廃酸10~30 kgを、バッチ式で中和を行った。アルカリはAT処理で生成したKOH溶液を使用した。アルカリ添加の終点は、一昼夜放置後pH試験紙チモールブ

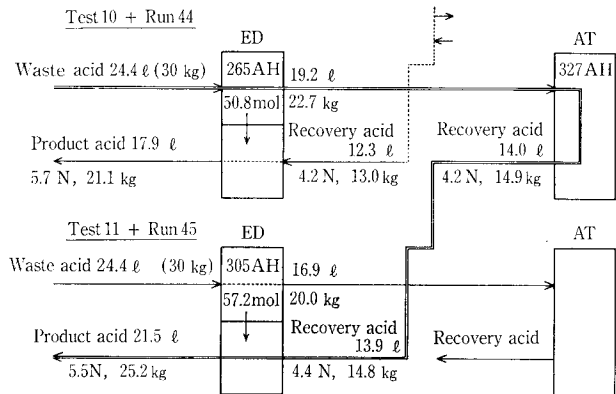
ルーで青色を呈するまでとした。(pHは10~11)

3) 脱水

300×300 mmの単式フィルタープレスを用いた。打込み圧は5~5.5 kg/cm²で圧搾はなしである。ケーキ洗浄はATシステムの塩循環ラインのオーバーフロー液を一般のED装置で脱塩した2~4 ms/cmの希薄溶液を使用した。洗浄水はその濃度に応じてAT処理ラインに戻した。

4) ATシステム

基礎実験と同様、有効膜面積1 ft²(9.29 dm²)、8セルのセルスタックを使った。



第7図 ED+ATシステム処理試験結果一覧図

Fig. 7 Test result by ED+AT combined process

第5表 ED+AT処理システム処理試験結果一覧表

Table 5 Test result by ED+AT combined process

Treatment	Item	Test 10+ Run 44	Test 11		
ED treatment	Total ampere hour	AH	265	305	
	Initial D line solution	kg	30	30	
	Product D line solution	kg	22.65	20.01	
	Initial C line solution	kg	13.00	14.80	
	Product C line solution	kg	21.07	25.21	
	Concentration of initial C line solution	WN	4.01	4.09	
	Acid concentration	WN	4.88	4.67	
	Component of product C line solution	Fe g/l	2.32	4.12	
		Ni g/l	2.75	1.05	
		T-Cr g/l	2.00	1.24	
	Moved mol	Mol	64.6	80.1	
	F ⁻ /NO ₃ ⁻ molar ratio		3.84	7.04	
AT treatment	Total ampere hour	AH	327		
	Ampere	Amp	9.3		
	Voltage	V	23.5		
	Temperature	C	32		
	Molar ratio	—	4.28		
	Acid	Recovery acid concentration	WN	4.09	
		Recovery acid weight	kg	14.91	
		Cell efficiency	%	62.6	
	Base	Recovery base concentration	WN	1.71	
		Recovery base weight	kg	41.05	
Cell efficiency		%	71.8		
Salt	Leaked acid and base	Mol	acid 5.09		

2.4 実験結果および考察

1回の実験に廃酸30 kgを使用して4回のテストを行った。その一部の実験結果は第5表、第7図に示した。第7図に示したようにAT処理によって得られた再生酸の濃度と酸濃縮用ED処理の濃縮側に入れる液の酸濃度の差を徐々に縮め、Test 10+Run 44+Test 11で当初の目標である所定の回収酸を得ることができた。この4回の実験のうち、後の2回の重量(容量)および酸濃度を第7図に、Test 10, 11によって得られた回収酸の化学組成を第6表に示す。第7図および第5表中の酸濃度は中和滴定法による重量規定度に比重を乗じて求めたものであるが、第6表は化学分析によるものである。若干の差異がある。

AT処理再生酸の濃度はED処理によってF⁻/NO₃⁻モル比を高めれば前述のように高濃度のものを得ることは可能であるが、この濃度のコントロールは運転開始時に酸循環系に充填する水量によってほぼ決まる。第5表に処理試験結果の一覧を示したが、Run 44の例でわかるように再生酸濃度を高めれば塩循環ラインへの酸のリーク量が多くなり、電流効率が若干低下することは免れないであろう。なおRun 44で通電量がやや多いのは、Run 43のAT処理で排出された液から有効成分を完全に回収したために、被処理液の濃度が高くなったことによるものである。一方NO₃⁻はTest 10では64.6モル、Test 11では80.1モル(共に希釈側の減分と濃縮側の増加分の平均)が移行している。これは原廃酸中のNO₃⁻の72~89%に相当する。

以上の結果AT処理にかけるべきED装置の希釈側液の終了時のF⁻/NO₃⁻モル比はTest 10では3.8、Test 11では7.1となりAT処理にとって極めて好ましい状態となっている。

原廃酸中のF⁻+NO₃⁻は164.2モルであるが、ED処理によってAT処理にかけるべきモル数はTest 10, 11でそれぞれ99.4モル、91.8モルになり、40%、44%減じ、その分AT処理の必要膜面積が減少する。更にモル比のアップによる電流効率の改善が加わるので、AT処理膜面積は著しく減少し、経済性の点において極めて有利になる。

またF⁻の回収酸/原廃酸の収率は脱水後の水酸化ケークに含まれ排出されるもの以外にロスはないので95%以上得られる。

水バランスは第7図の各Testのようにinputの廃酸量とほぼ同量となる。水バランスはAT及びAT処理中の脱塩用EDの運転条件によって、若干変動させることが可能である。回収酸中にリークする重金属は濃度にしてFe, Ni, Crの順に2~4 g/l, 1~3 g/l, 1~2 g/lでありInputされた廃酸中に含有されたものに対する%は同様に3~7%, 16~34%, 9~13%となり、Niは濃度が低いが除去率は非常に悪い。

回収酸濃度はTest 10, Test 11において5.35 N, 6.03 Nとなり満足される濃度となっているが、本来は電極液循環ラインからのK⁺の移行がなければさらに高濃度酸が得られることになるのである。本実験で使用したラボ用スタックは10セルであるため全膜面積に対する電解液(陽極室と陰極室)の接触する比率は大きく、移行するK⁺イオンの影響が大きい。実装置ではセル数が100~200セルとな

第6表

回収酸化学分析値 (g/l)	Test 10	Test 11
F ⁻	44.14	45.43
NO ₃ ⁻	244.8	287.2
Fe ³⁺	2.32	4.12
Ni ²⁺	2.75	1.05
Cr ³⁺	2.00	1.24
K ⁺	27.31	26.01
Free acid	5.35N	6.03N

Table 6
Recovery acid
composition

ればこの影響が小さくなり所定の高濃度酸が回収されることになる。

しかし現地地点で大きな問題が1つ残されている。それは酸濃縮用ED装置の膜の寿命である。本装置に使用されている膜は最近開発された膜でありその実績もない。膜寿命の問題に関して膜メーカーも研究中であり、われわれの実験と並行して各種テストを続行中である。現在のところ約8ヶ月間のテストでは異常はないという好結果が得られているが、今後の継続テストの好性能に期待したいものである。一方われわれも膜寿命に悪影響を与えない最適運転条件を膜間抵抗値の上昇と希釈側液の組成すなわち脱酸量、濃縮側液への重金属イオンのリーク量等との関連で総合的に求める必要がある。つまりED装置運転において、これらの因子が問題になる運転の終点条件を明確に把握する必要がある。

以上、鉄鋼の酸洗廃液処理にATシステムを適用するに当りED+AT Combined プロセスについて報告したが結論としてまとめると次のとおりである。

- 1) 原廃酸中のF⁻/NO₃⁻モル比が低い時にAT単独処理は、電流効率および回収酸濃度が低く、経済性、実用性を欠く。
- 2) AT単独処理によって再生された酸を酸濃縮用EDで濃縮して回収酸濃度を高めることも考えられるが、EDの電流効率が低く水の移動量が多いため目的を達成することができない。
- 3) ED+ATをCombineしたプロセスは、AT被処理液中のF⁻/NO₃⁻モル比を高めて電流効率を向上させ、またAT処理に対する負荷を減らすことができるので、極めて経済的な処理プロセスである。
- 4) ED+AT Combined プロセスの総合的な水バランスは問題ない。
- 5) ED+AT Combined プロセスの実用化は、ED膜の寿命、EDの最適運転条件に若干課題は残されているものの今後の引続きの実験にてその実用化の実現を確実にできるものである。

むすび

このような優れた性能をもつBipolar膜を利用した膜分離技術は、鉄鋼の酸洗廃液の処理のみならず、最近の窒素規制に関係した電池工業分野からの硝酸ソーダ廃液への適用、あるいは半導体工業からの硝酸フッ酸への適用など脱窒技術としても有望である。さらに将来的にはバイオ分野での有機物の回収にも本技術を発展展開できる高純度膜分離技術として期待できるものである。