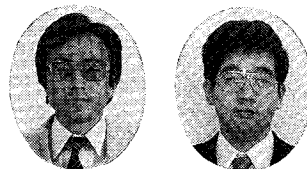


# AQUATECH System によるアルカリ性廃液 からの硝酸と水酸化ナトリウムの回収

## Recovery of Nitric Acid and Sodium Hydroxide from Alkaline Waste Liquid by AQUATECH System



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

AQUATECH System combining bipolar membrane and general ion exchange membrane has a good performance to recover acid and base from neutral salt solution.

The recovering technology of nitric acid and hydrofluoric acid from stainless steel pickling liquor was already established using AQUATECH System.

More over, it had confirmed that this system can be applied to recover potassium hydroxide and hydrofluoric acid from potassium fluoride solution on alkylation process in the petrochemical industry.

This report describes the technology to recover nitric acid and sodium hydroxide from waste liquid of nickel-cadmium battery manufacturing process.

This technology is the process which combines 2 compartment cell to separate sodium hydroxide and 3 compartment cell to recover nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate.

### まえがき

ニッケルカドミウム電池（以後ニッカド電池と略す）の製造工程において過アルカリ液である水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウムの混合廃液（以後 NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液と略す）が多量に生ずる。現在この NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液は、中和処理することにより中性塩溶液として放流されている。

この中和処理により廃液中の水酸化ナトリウムは、中性塩となりアルカリ性溶液としての環境汚染は、防止されている。

しかし、中和処理された廃液中には多量の硝酸性窒素が含まれており、そのまま放流してしまうと河川海域などが富栄養化し環境汚染につながるという問題点がある。

さらには、'90年以降には、窒素規制が実施されることが予想されており、本廃液中から硝酸性窒素を除去することの必要性がクローズアップされてきている。

硝酸性窒素を除去する方法としては、生物学的脱窒法が一般的である。しかし、この方法で本廃液を処理する場合には、生物にアルカリによるダメージを与えないように中和を行い、さらに大量の水で処理可能な濃度まで希釈をせねばならない。このような前処理を必要とするため、本廃液を生物学的脱窒法により経済的に処理することは難しい。

このような状況において、AQUATECH System（以下 AT システムという。）を応用することにより廃液中の窒素を除去すると共に、水酸化ナトリウムと硝酸を回収することは、環境保全および経済性の両面において有意義である。

### 1. バイポーラ膜による水の分離

一般のイオン交換膜は、陰イオンを選択的に透過させる性能を持つアニオン交換膜と、陽イオンを選択的に透過させる性能を持つカチオン交換膜の2種類であり、いわゆるモノポーラ (Monopolar) 膜である。

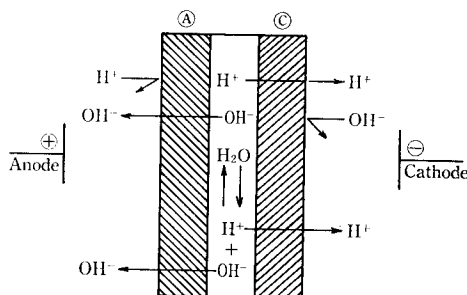
それに対してバイポーラ膜（以下 Bipolar 膜）とは、1枚の膜の片面がアニオン交換膜の性質を有し、反対側の面は、カチオン交換膜の性質を有する膜である。

この Bipolar 膜に第1図で示すように直流電流を通電すると、膜の内部に自然浸透していた水 (H<sub>2</sub>O) が分離して、水酸基イオン (OH<sup>-</sup>) は陽極側へ、水素イオン (H<sup>+</sup>) は陰極側へ、電気的な力で引きつけられる。さらに Bipolar 膜の陽極側は、アニオン交換膜の性質を有しているため、水酸基イオンは選択的に通過する。反対側の陰極側は、カチオン交換膜の性質を有しているため、水素イオンは選択的に通過する。このような原理により Bipolar 膜は、水を水酸基イオンと水素イオンに分離することができる。

### 2. 3室法による中性塩からの酸とアルカリの回収

3室法とは Bipolar 膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜の3種類の膜を組合せることにより構成されており、中性塩より酸とアルカリを回収する能力を持つものである。

その原理を第2図に示す。ここでは、処理する中性塩として硝酸ナトリウム (NaNO<sub>3</sub>) を例にして説明する。第2図に示すように各々の膜を配列したものに直流電流を通電すると電気的な力により硝酸ナトリウムは、硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) とナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) に分離され、硝酸イオンは陽極側へナトリウムイオンは陰極側へ引きつけられる。さらに硝酸イオンは、アニオン交換膜を選択的に通過して酸 (Acid) ラインへ移動する。このラインでは、Bipolar 膜から水素イオンが放出されており、この水素イオンと硝



A: (Anion selective layer) C: (Cation selective layer)

第1図 Bipolar 膜による水の分離

Fig. 1 Water-splitting by bipolar membrane

酸イオンが結合して硝酸 (HNO<sub>3</sub>) が生成される。

一方、ナトリウムイオンは、カチオン交換膜を選択的に通過してアルカリ (Base) ラインへ移動する。このラインでは、Bipolar 膜から水酸基イオンが放出されており、この水酸基イオンとナトリウムイオンが結合して水酸化ナトリウム (NaOH) が生成される。

このような原理により3室法では、中性塩から酸とアルカリを回収することができる。

しかし、3室法では、使用している3種類の膜のなかでアニオン交換膜がアルカリに対して弱いという性質を持っており、本廃液のようにアルカリ性の液の場合は、直接には、処理することができないという問題点がある。

### 3. アルカリ性廃液の処理の検討

本廃液は、先にも述べたとおり強アルカリ性の液であるので、3室法で直接処理することができない。

この問題点を解決する手段として、中和法と2室法による脱アルカリ処理について検討する。

#### 3.1 中和法による前処理

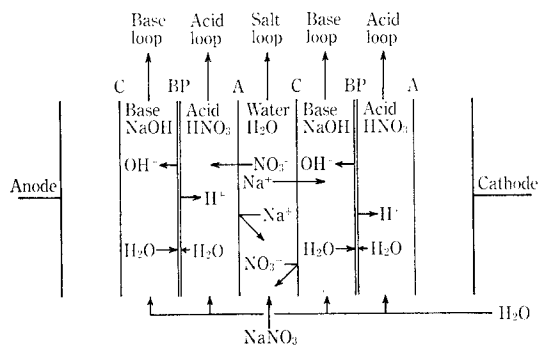
中和法による前処理とは、本廃液、すなわち NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液に硝酸 (HNO<sub>3</sub>) を添加して中和することにより廃液成分を全て硝酸ナトリウムに変えてしまうものである。

すなわち、アルカリ性である本廃液を中和法により中性塩溶液とした後に3室法処理を行い水酸化ナトリウムと硝酸を回収するものである。

ここで回収した硝酸の一部は、次回の中和として再利用する。第3図に中和法+3室法の基本フローを示す。

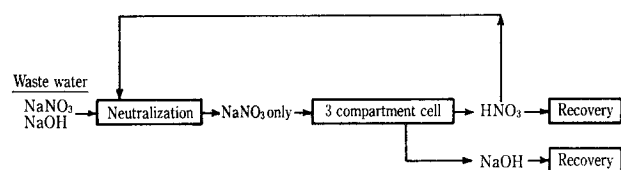
#### 3.2 2室法による脱アルカリ処理

2室法による脱アルカリ処理とは、本廃液を2室法処理



A: Anion membrane C: Cation membrane  
BP: Bipolar membrane

第2図 3室法セル  
Fig. 2 3 compartment cell



第3図 中和法+3室法 基本フロー  
Fig. 3 General flow diagram of neutralization + 3 compartment cell

することにより水酸化ナトリウム溶液と硝酸ナトリウム溶液に分離するものである。

第4図に2室法+3室法 Combined プロセスの基本フローを示す。

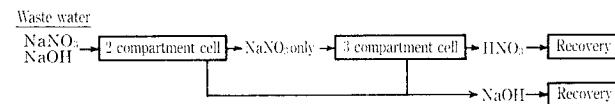
第4図に示すように、NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液は、初めに2室法で処理を行い水酸化ナトリウム溶液と硝酸ナトリウム溶液に分離される。こうして分離した水酸化ナトリウム溶液は、回収再利用する。一方、中性塩溶液である硝酸ナトリウム溶液は、3室法で処理可能であるので、3室法処理を行い、水酸化ナトリウムと硝酸に分離し各々を回収する。

次に第5図に2室法の原理を示す。

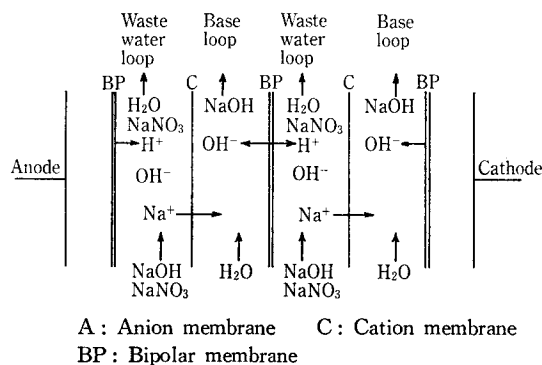
ここでは、本廃液と同じ NaOH-NaNO<sub>3</sub> の混合液を例として説明する。

2室法とは、第5図に示すように Bipolar 膜とカチオン交換膜を組合せることにより構成されておりアルカリ性の液からアルカリ成分を分離、回収する能力を持ったものである。2室法では、アルカリに弱いアニオン交換膜を使用していないためアルカリ性の液の処理を行っても、膜の機能は、損なわれる心配がない。

第5図に示すように Bipolar 膜とカチオン交換膜を配列したものに直流電流を通电すると、電気的な力により水酸化ナトリウム (NaOH) は、ナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) と水酸基イオン (OH<sup>-</sup>) に分離され、ナトリウムイオンは陰極側へ引きつけられる。さらにナトリウムイオンは、カチオン交換膜を選択的に通過して、アルカリラインへ移動する。このラインでは、Bipolar 膜から水酸基イオン (OH<sup>-</sup>) が放出されており、ナトリウムイオンと水酸基イオンが結合して水酸化ナトリウムが生成される。一方、ナトリウムと分離した水酸基イオンは、陽極側へ引きつけられるが、Bipolar 膜があるために廃液ラインから移動することはできない。しかし、この廃液ラインでは、Bipolar 膜から水

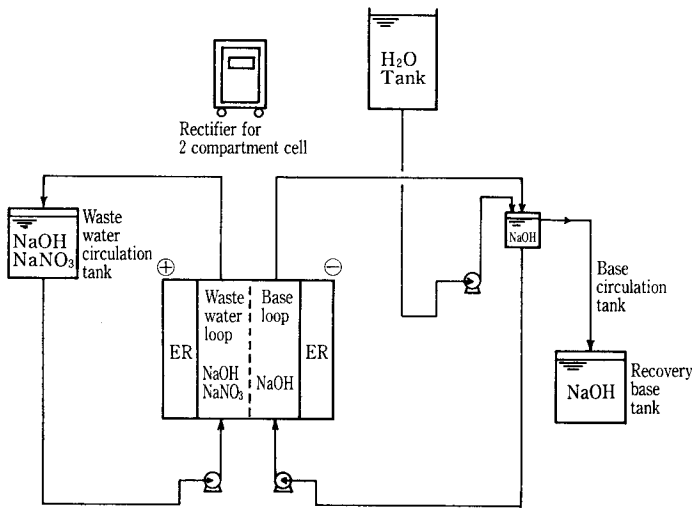


第4図 2室法+3室法 基本フロー  
Fig. 4 General flow diagram of 2 compartment cell + 3 compartment cell

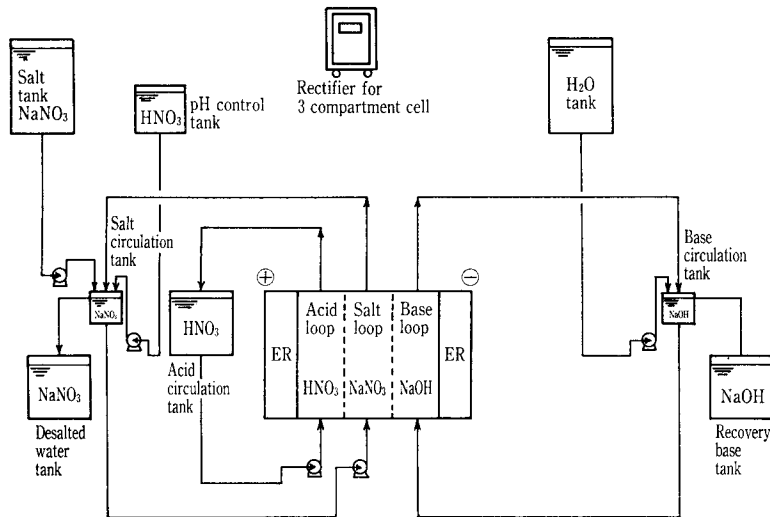


A: Anion membrane C: Cation membrane  
BP: Bipolar membrane

第5図 2室法セル  
Fig. 5 2 compartment cell



第6図 2室法フロー  
Fig. 6 Flow diagram of 2 compartment cell



第8図 3室法フロー  
Fig. 8 Flow diagram of 3 compartment cell

素イオンが放出されており、この水素イオンと水酸基イオンが結合して水が生成される。

従って2室法において、直流電流を通電し続けると、廃液中の水酸化ナトリウムはアルカリラインへ全て移動し、廃液ラインには、硝酸ナトリウムのみを含む中性塩溶液が残ることになる。すなわち、水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウムが完全に分離できる。

#### 4. 実験方法と結果

##### 4.1 供試廃液

第1表にニッカド電池製造工程で生ずる廃液の一般的濃度であると思われる組成を示す。

本実験で第1表の最高値である水酸化ナトリウム 150 g/l (3.75 mol/l), 硝酸ナトリウム 140 g/l (1.65 mol/l) の模擬廃液を使用した。

##### 4.2 2室法の実験方法と結果

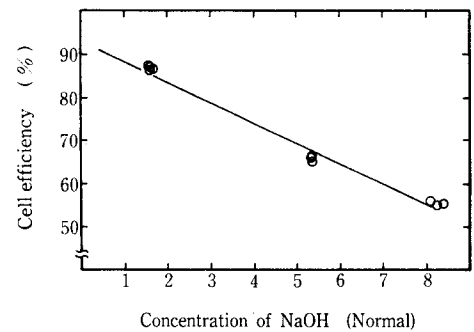
第6図に2室法の実験装置フローを示す。

第6図に示すとおりアルカリラインには、連続的に水を加えることにより、回収水酸化ナトリウム溶液をオーバー

第1表 廃液組成

Table 1 Waste water composition

NaOH	100 g/l (2.50 mol/l) ~ 150 g/l (3.75 mol/l)
NaNO <sub>3</sub>	100 g/l (1.18 mol/l) ~ 140 g/l (1.65 mol/l)



第7図 水酸化ナトリウム濃度と電流効率の関係  
Fig. 7 Relationship between cell efficiency and concentration of NaOH

フローさせると共に回収濃度を一定に保つように調節した。

また、廃液ラインは、バッチ運転とし、脱アルカリが100%行われた時点 (pHが7.0となった時点) で運転を終了した。この時の運転条件は、温度 40 °C、電流密度 10 A/dm<sup>2</sup>、回収水酸化ナトリウムの濃度は、1.6 ~ 8.4 Nの間で変化させた。

第7図に回収水酸化ナトリウム溶液の濃度と電流効率の関係を示す。

第7図より回収水酸化ナトリウム溶液の濃度が高くなるにつれて、電流効率は下がっているのが分かる。

一方、実験結果によれば、回収水酸化ナトリウム溶液の最高濃度は、8.4 Nが限界であった。

また電流効率と並んでエンジニアリング上、重要な要素であるものに水の移動量がある。すなわち2室法においては、廃液ラインから回収アルカリラインへ移動した水の量である。

この水の移動量は、各ラインの濃度差による浸透圧の変化、電流効率の変化などによる電気浸透量の変化に影響される。

すなわち、電気透析法における水の移動量はこれらの因子の総合的なバランスで決定されるものである。

2室法では、回収水酸化ナトリウム濃度が高い程、単位時間当りの水の移動量が減少しているという結果が得られている。

この結果は、電気浸透による水の移動量が減少した影響の方が、濃度差の増大による水の移動量増加の影響より大きいことを示唆するものである。

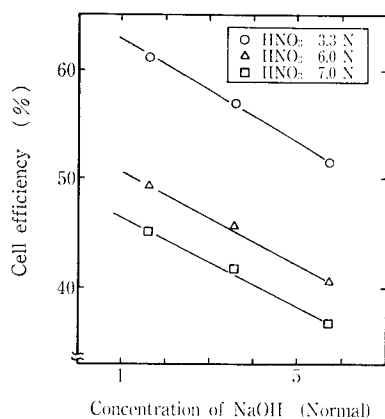
##### 4.3 3室法の実験方法と結果

第8図に3室法の実験フローを示す。

第2表 2室法における水酸化ナトリウム濃度と電流効率の関係

Table 2 Relation of cell efficiency and concentration of NaOH on 2 compartment cell

Concentration of recovery NaOH (N)	Cell efficiency (%)
1.6	87
6.4	65
8.4	50



第9図 アルカリラインにおける水酸化ナトリウム濃度と電流効率の関係  
Fig. 9 Relationship between cell efficiency and concentration of NaOH on base loop

ここで処理した中性塩溶液は、NaOH-NaNO<sub>3</sub> 溶液を2室法によって脱アルカリ処理した硝酸ナトリウム溶液である。

この中性塩溶液の供給方法としては、循環タンク内の中性塩溶液を一定濃度に保つように、電気伝導計と注入ポンプとを連動させて注入した。

使用したアニオン交換膜はH<sup>+</sup>型で運転する必要があり、Protonation を行うため pH を3以下に保つように pH 計とポンプを連動させて、中性塩溶液循環タンクに硝酸を断続的に注入した。

一方、アルカリラインには、2室法と同様に連続的に水を加えることにより、回収水酸化ナトリウム溶液をオーバーフローさせると共に回収濃度を一定に保つように調節した。さらに、酸ラインに流す液として水を使用した場合は、電気伝導度が低く、また電流が流れにくいというため運転立ち上げが難しく、本実験では電気伝導度を若干上げるように希薄濃度の硝酸溶液で運転をスタートさせた。

本運転では、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度を一定に保ち回収硝酸溶液濃度を变化させ、各種データを収集した。また回収水酸化ナトリウム溶液濃度については、数種類について実験した。

回収硝酸溶液濃度および回収水酸化ナトリウム溶液濃度と、電流効率の関係はアルカリラインについては第9図に、酸ラインについては第10図に示す。

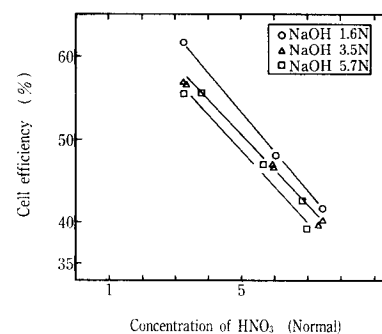
なお実験結果によれば、回収硝酸溶液の最高濃度は、7.4 Nが限界であった。一方、回収水酸化ナトリウム溶液の最高濃度は、5.7 Nであった。

第9図よりアルカリラインでは、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度が高くなると電流効率が下がり、その上、回収

第3表 3室法における水酸化ナトリウム濃度、硝酸濃度と電流効率の関係

Table 3 Relation of cell efficiency and concentration of NaOH and HNO<sub>3</sub> on 3 compartment cell

Concentration of recovery NaOH (N)	Concentration of recovery HNO <sub>3</sub> (N)	Cell efficiency (%)
1.6	& 3.2	62
3.5	& 5.0	50
5.7	& 7.0	40



第10図 酸ラインにおける硝酸濃度と電流効率の関係  
Fig. 10 Relationship between cell efficiency and concentration of HNO<sub>3</sub> on acid loop

硝酸溶液の濃度が高いと電流効率が低いということも分かる。

一方、第10図より酸ラインでも、回収硝酸溶液の濃度が高くなると、電流効率は下がる。

しかし、アルカリラインと酸ラインを比較した場合、アルカリラインの濃度の違いは、あまり電流効率に影響を与えておらず、電流効率により大きな影響を与えるのは、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度ではなく回収硝酸溶液の濃度であることが分かる。

この理由は、水素イオンが膜を通過するのを阻止するアニオン交換膜の性能と、水酸基イオンが膜を通過するのを阻止するカチオン交換膜の性能の違いによるものである。

すなわちイオン半径の小さい水素イオンの方が、水酸基イオンに較べて膜の通過を阻止するのが難しいためである。

一方、水の移動量については、2室法において述べたように、各ラインの濃度差によって浸透圧が変化することによる影響、電流効率の変化などによる電気浸透量の変化などの影響があり、3室法においても同じようにこれら影響のバランスにより水の移動量は決定される。

3室法において酸ラインでは、回収硝酸溶液の濃度が高くなると単位時間当りの水の移動量が減少するという結果が得られている。

この結果は、電気浸透による水の移動量が減少した影響の方が、濃度差の増大による水の移動量増加の影響より大きいことを示唆するものである。

一方、アルカリラインでは、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度が高くなると単位時間当りの水の移動量が増加するという結果が得られている。

この結果は、濃度差の増大による水の移動量増加の影響の方が、電気浸透による水の移動量が減少した影響より大

きいことを示唆するものである。

以上の実験結果にもとづいて、中和法による前処理と、2室法による脱アルカリについて比較検討を行う。

第2表と第3表に2室法と3室法における電流効率の一部を示す。

第2表と第3表とを比較すると、3室法の電流効率は、2室法の電流効率よりも非常に低い。

このことは、中和法による前処理よりも2室法による、脱アルカリを行った方が経済的に有利であることを示している。

すなわち、第1表を見れば分かるように本廃液のうち水酸化ナトリウムの占める割合 (NaOH mol / NaOH + NaNO<sub>3</sub> mol) は、約7割である。したがって本廃液は、脱アルカリを行えば液の7割は処理を終えたことになる。そして残りの3割を3室法によって処理をすることになるので、全体としての電流効率は3室法のみ電流効率よりも高くなる。

これに対して、中和法による前処理では、廃液中の7割を占める水酸化ナトリウムを硝酸で中和することにより、廃液全てを中性塩である硝酸ナトリウムに変えてしまうことにより、3室法での処理を可能にしているのであるが、廃液中成分の全てを電流効率の低い3室法のみで処理をしなければならないので、2室法と3室法を組合せたプロセスと比較して不利なものとなってしまふ。

一例として、回収水酸化ナトリウム溶液濃度、回収硝酸濃度が各々5.0 Nの時に、中和法+3室法と2室法+3室法 Combined プロセスで比較する。

#### 1) 中和法+3室法

第9図、第10図より5.0 Nの水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液を3室法により回収する場合の電流効率は50%である。この場合3室法のみで処理を行うので、電流効率は49.5%である。

#### 2) 2室法+3室法 Combined プロセス

第7図より5.0 Nの水酸化ナトリウム溶液を2室法で回収する場合の電流効率は70%である。

3室法により5.0 Nの水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液を回収する場合の電流効率は、例1で示したとおり50%である。

2室法による処理量は全処理量の70%、3室法による処理量は全処理量の30%であるので、全体としての電流効率は、

$$(70 \times \frac{7}{10}) + (30 \times \frac{3}{10}) = 64\%$$

となり、中和法+3室法に比べて有利になる。

### 5. 2室法+3室法 Combined プロセスの検討

先に述べたとおり2室法+3室法 Combined プロセスは、中和法+3室法より有利

なことが明らかになった。

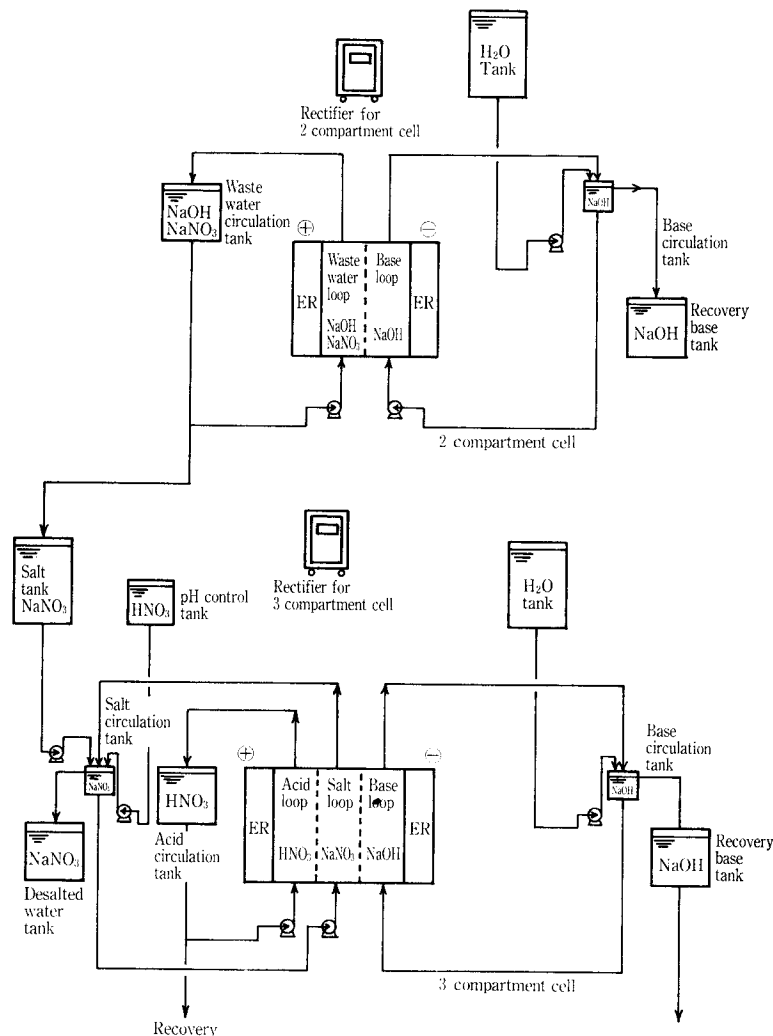
よって2室法+3室法 Combined プロセスについての検討を行う。第11図に2室法+3室法 Combined プロセスのフローを示す。

2室法+3室法 Combined プロセスは、すでに述べたようにまずはじめに NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液を2室法で脱アルカリを行い、水酸化ナトリウム溶液と硝酸ナトリウム溶液に分離して水酸化ナトリウムを回収する。次に2室法で分離した硝酸ナトリウム溶液を3室法で処理することにより、水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液に分離して各々を回収するものである。

しかし、このプロセスにおいて、3室法で処理した硝酸ナトリウム溶液は、脱塩された後に脱塩液としてオーバーフローすることになる。この液は、脱塩液ではあるが、まだ約 50 g/l の硝酸ナトリウムを含む中性塩溶液である。

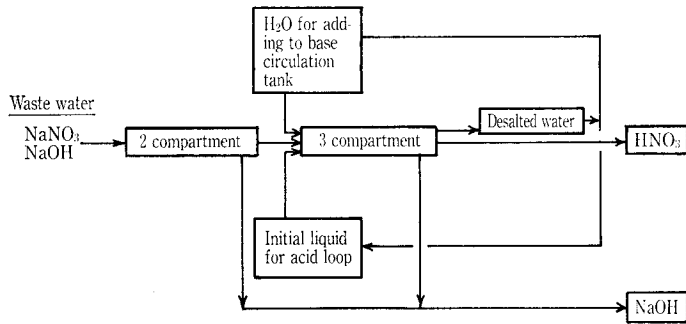
従ってこの脱塩液をこのままで河川海域へ放流してしまうことは、環境保全および省資源上問題となってくる。

この問題を解決する手段としては、2つの方法が考えられる。

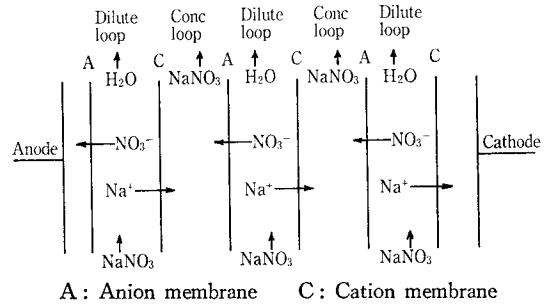


第11図 2室法+3室法 Combined プロセスフロー

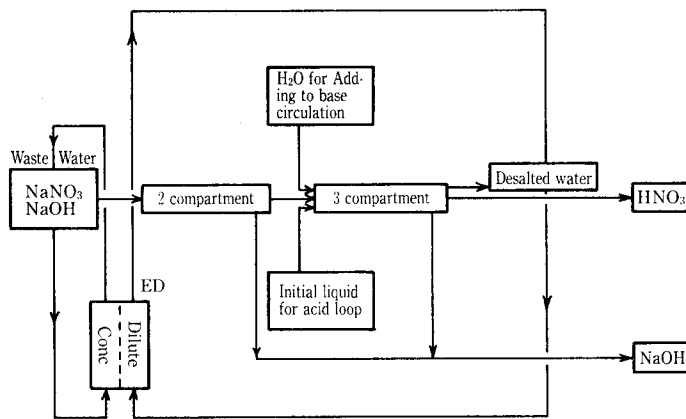
Fig. 11 Flow diagram of 2 compartment cell + 3 compartment cell combined process



第12図 脱塩液を循環利用した場合のフロー  
Fig. 12 Flow diagram for recycling desalted water



第13図 脱塩用ED  
Fig. 13 ED for desalination



第14図 EDを利用した場合のフロー  
Fig. 14 Flow diagram for using ED

まず第1に、第12図に示すように脱塩液を、アルカリ循環タンクへ連続的に注入する水や酸ラインのイニシャル液として利用する方法である。この方法を利用すれば、硝酸ナトリウムは系外に排出されない。

しかし、回収する硝酸溶液と水酸化ナトリウム溶液中に硝酸ナトリウムが含まれることになるため、純粋なものを求める場合は不適當である。

第2に、この問題を解決するために、本プロセスに中性塩濃縮用電気透析装置（以下EDと略す）を導入する方法がある。第13図にEDの原理、第14図にEDを使用した時のフローを示す。

第13図に示すようにEDは、アニオン交換膜とカチオン交換膜を組合せることにより構成され、直流電流を通電することにより硝酸ナトリウムは硝酸イオンとナトリウムイオンに分離され、硝酸イオンは陽極側へ引きつけられ、ナトリウムイオンは陰極側へ引きつけられる。そして各々アニオン交換膜とカチオン交換膜を選択的に通過して濃縮ラインへ移動する。そして硝酸イオンとナトリウムイオンが結合して硝酸ナトリウムが濃縮される。

このような性能を持つEDを本プロセスに導入することにより、脱塩液中の硝酸ナトリウムを3室法でのイニシャル液である中性塩溶液に移動させることができるので、硝酸ナトリウムの系外への放出を防ぐことができる。

以上のようなプロセスを組むことにより本廃液を環境保全の面並びに資源回収の面からもクローズドに処理できる技術として確立できた。

## 6. 本プロセスの特長

- (1) 2室法による回収水酸化ナトリウムの最高濃度は、8.4 Nである。
- (2) 3室法による回収水酸化ナトリウムおよび硝酸の最高濃度は、各々5.7 Nと7.4 Nである。
- (3) 2室法と3室法を比較すると2室法の方が電流効率が良い。従って、NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液を処理する場合は中和法で処理をして、全ての液を3室法で処理をするよりも、2室法で脱アルカリを行った後に3室法で処理を行う、2室法+3室法 Combined プロセスの方が経済的に有利である。
- (4) 脱塩液中の硝酸ナトリウムが系外に放出されてしまうという問題は、脱塩液を酸ラインのイニシャル液と、アルカリラインの注入水として利用する方法か、EDを導入することにより解決できる。

## むすび

Bipolar 膜を利用した技術として、鉄鋼分野で生ずる酸洗廃液からの硝フッ酸回収技術は、すでに確立した。また石油化学業界のアルキル化工程で生ずる、フッ化カリウム溶液からのフッ酸、水酸化カリウムの回収技術も確立している。

さらに今回、NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液から水酸化ナトリウムと硝酸を回収する技術も確立するに至った。

今後もこのようにすぐれた性能を持つ Bipolar 膜を利用した有価物の回収技術は、いろいろな分野において使用されることを期待するものである。