拡散透析法による硝フッ酸の回収

佐藤潤次郎*[1]，小沼　政夫*[2]
本村　浩次**[1]，野間　義昭**[2]

Recovery of Nitric Acid and Hydrofluoric Acid from the Pickling Solution by Diffusion Dialysis

Junjiro SATO*[1], Masao ONUMA*[2]
Hirozi MOTOMURA**[1], Yoshiaki NOMA**[2]

ステンレス鋼の酸洗廃液中の硝フッ酸を拡散透析法により回収するプロセスについて，その概要を1号機の運転実績の紹介を含めて解説する。

1．諸　言

現在，一般的に行われている金属表面処理は，その工程中に酸洗浄が含まれている。酸洗は，めっき前処理としての脱錆処理，またステンレス鋼の焼鈍により表面に付着するスケールを除去する表面仕上げ処理に多く用いられている。酸洗に使用される酸は，硫酸，塩酸，硝酸，フッ酸，リン酸，その他の酸あるいはこれらの混酸が使用されている。これら酸洗液は，鉄，クロム，ニッケルなど金属が溶解することにより酸洗能力が低下し廃酸となり，なんらかの処理が必要となる。

この廃酸には，遊離の酸が多量に含まれており省資源，環境対策の面からこれら有効な酸を回収再利用することは，非常に重要な技術開発の課題である。

酸回収技術は種々あるが，近年盛んに実用化が進んでいる回収法として，イオン交換膜を利用した拡散透析法がある[1)2)]。この拡散透析法により，ステンレス鋼板の酸洗処理として一般に使用されている，硝酸・フッ酸の混酸廃液より有効な硝酸，フッ酸を回収する技術を，日本ステンレス㈱と徳山曹達㈱で開発し，昭和59年4月にイオン交換膜法硝フッ酸回収装置を日本ステンレス㈱鹿島製造所に設置し順調に稼動している。

本稿では，1年間順調に稼動した硝フッ酸回収装置の運転性能，回収メリット及び硝フッ酸の拡散透析基礎データについて述べる。

2．開発の背景

従来，酸洗廃液の処理は中和薬剤を加え，中和スラッジ処理を行っていた。酸洗廃液中には，多量の遊離酸を含むため多くの中和薬剤を必要とし，また中和によるスラッジの発生量が多くこれらの処理費用が莫大なものであった。廃酸中の遊離酸を回収再利用することは，次に示す大きなメリットがあることから，イオン交換膜法酸回収装置の実機導入に取り組んだ。

(1) 廃酸中の遊離硝フッ酸を高い効率で回収し，再利用するために新酸の使用量が減少できる事。

(2) 中和薬剤の使用量が減少できる事。

(3) 中和スラッジ量が減少できる事。

(4) 硝酸を回収するので，排水中の窒素分が

* 日本ステンレス㈱　鹿島製造所
〒314 茨城県鹿島郡鹿島町光2
☎ 02998-2-3131
**徳山曹達㈱　IEM部
〒745 山口県徳山市御影町1－1
☎ 0834-31-1007

* *Nippon Stainless Steel Co., Ltd, Kashima Works*
2, Hikari, Kashima-cho, Kashima-gun, Ibaraki 314
** *Tokuyama Soda Co, Ltd*
1, Mikage-sho, Tokuyama-shi, Yamaguchi 745

減少し排水中の窒素負荷を減少できる事。

(5) 省エネプロセスである事。

従来硝フッ酸廃液より硝フッ酸の回収は困難な技術であり，一部実用化されている方法は，溶媒抽出法，蒸発凝縮法がある。この方法は，クローズドタイプの回収法であり資源の有効利用の面で優れた方式であるが，エネルギー多消費型のプロセスであると同時に工程が複雑で，非常に多額の設備費を必要とするため実用例は少ない。

これに対しイオン交換膜拡散透析法は，酸の濃度差を駆動力として酸を回収する方法であり，外部からのエネルギー供給は少なく，省エネルギープロセスであると同時にプロセスも簡単であり，有効な酸回収技術として注目されている。硝フッ酸液は，酸化力，膨潤性が強くそれに耐えるイオン交換膜の開発が重要な課題であった。徳山曹達㈱で耐硝フッ酸用として開発した“ネオセプタ”AFNは[3]，硝フッ酸に充分な耐久性を有することが実証され，実機開発に成功したものである。

3．拡散透析法による硝フッ酸の回収

3－1　拡散透析法

拡散透析法は，イオン交換膜を介して接触する溶液中の酸の濃度差を駆動力とする膜分離プロセスである。拡散透析に使用されるイオン交換膜は，陰イオン交換膜であり，酸は透過するが金属塩は透過しない性質を持ち，このことにより廃酸中に含まれる遊離酸と金属塩を分離することができる[2]。

硝フッ酸回収装置に使用した“ネオセプタ”AFNは，スチレン－ジビニルベンゼン－ビニルピリジン系膜でペースト法[4)5)]により製膜し，強塩基性四級アンモニウム塩の交換基を持ち，厚さ0.15～0.2mmのフィルム状の陰イオン交換膜である。

拡散透析法の原理を**図1**に示す。透析槽は，イオン交換膜とガスケットを交互に多数積層し，廃酸と水が交互に供給される構造とした透析槽で構成される。廃酸は下方から，水は上方から供給し向流接触させることにより，膜の全面において酸濃度が廃酸側で高くなり，水側に酸が透過する。回収酸は，最も酸濃度が高くなる透析槽の下部より得られる。

一方廃酸は，遊離酸が除去され低濃度の酸を含む金属塩廃液として上部より流出する。

3－2　酸回収装置

日本ステンレス㈱鹿島製造所に設置したイオン交換膜法硝フッ酸回収装置の写真，フローシートを**写真1**，**2**，**図2**に示す。酸回収装置は，廃酸中に存在する懸濁物（SS）を除去する前処理設備と，酸を回収する拡散透析設備を組み合せて構

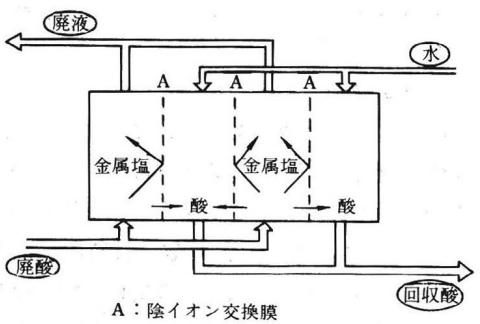


図1　イオン交換膜拡散透析の原理

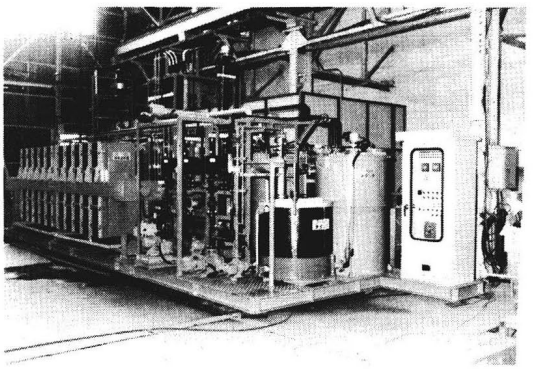


写真1　硝フッ酸回収装置

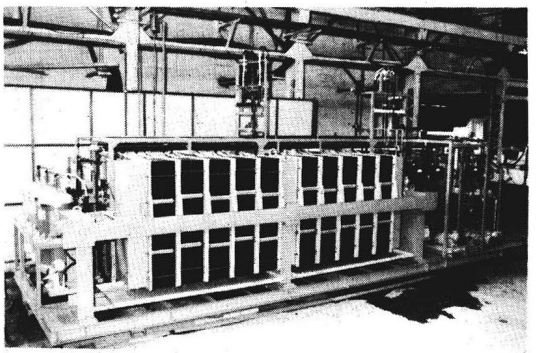
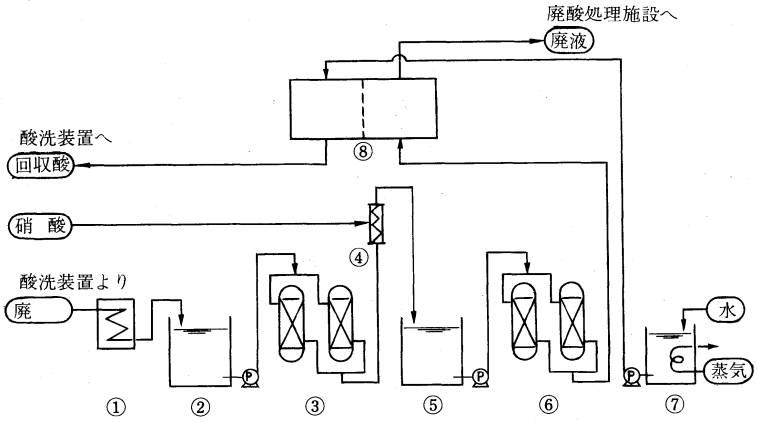


写真2　チェックフィルター及び拡散透析槽



① 冷却器　② 原液タンク　③ 一次フィルター　④ 混合器
⑤ ろ液タンク　⑥ チェックフィルター　⑦ 水タンク　⑧ イオン交換膜透析槽

図2　硝フッ酸回収フローシート

成されている。

3－2－1　廃酸の前処理

酸洗槽より排出された廃酸は，50～40℃に冷却した後原液タンクに送液する。廃酸中にはステンレス鋼材より溶出した鉄，クロム，ニッケル以外に表面スケールのSS分が数百ppm存在している。透析槽は1～2mm厚さのガスケットが使用されており，SS分を含んだ液を供給すると槽内へSS分の滞積，膜面への付着により充分な酸回収能力が保持できない。これらSS分を除去するために2段ろ過を設置した。

1次フィルターは，プラスチック綿を交互に組み合せたろ過器で，廃酸中の粗大SS分を除去する。1次フィルターろ液は，SS10ppm以下としてろ液タンクに送液する。ろ液タンクより一定流量でチェックフィルターへ送液し，微細なSS分を除去した後，拡散透析槽へ供給する。

一方供給水は水タンク内で40℃に加温した水を透析槽へ供給する。供給水を加温する理由は，高温で透析することによる酸回収率の上昇[2]，と水中の空気溶解度を低下させ，透析槽内での空気滞留を防止するために昇温する[6]。

3－2－2　拡散透析槽

拡散透析槽は，イオン交換膜とガスケットを交互に積層し，150～200枚のイオン交換膜を組み込んだスタックで構成され，処理量に応じて複数個のスタックを並べ，両サイドよりプレス機で締付けた状態で使用する。原液，水を供給するガスケットは，額縁状の耐硝フッ酸用の合成ゴムシートを用い内部には室厚さを保持し，膜面に液が均等に接触する構造に作られたプラスチック網をセットしている。

透析槽内の液流速は，2～3cm/分と非常に遅いため透析中に槽内へ気泡が滞留する。気泡が滞留すると液の等流量分配が乱れ，透析性能を低下させる原因となる。この防止策として，前記した供給水の昇温を行うと同時に，透析槽の水入口側に逆流ポンプを設置し間欠的に流れを逆流し，槽内の気泡を除去する方法を用いた[7]。

拡散透析槽は，前処理をした廃酸が下方から，水が上方から供給され，上部より廃液が流出し，下部から回収酸が流出する。その回収酸は新酸により濃度調整後酸洗槽へ戻し再利用する。一方廃液は，既設の廃酸処理設備で中和処理し，スラッジは廃棄するが，遊離酸が除去されたことにより中和薬剤量とスラッジ量が大幅に減少すると同時に，硝酸系窒素濃度も低下でき，排水負荷を軽減できた。

3－3　運転実績

日本ステンレス㈱鹿島製造所に設置した本装置は，運転方式としてバッチ式と連続式の2方法で運転できる設備とした。バッチ方式は酸洗槽から廃酸を一旦受槽に留めた後に酸回収装置に供給し，流出する回収酸は回収酸槽に受け，酸洗槽の酸液建浴時に使用する。連続式は酸洗槽の酸液を直接酸回収装置に供給し回収酸は酸洗槽へ戻す。

表 1　硝フッ酸回収装置の運転結果

項目			実績値	目標値
酸回収率	HNO_3 (%)		平均 99.0	平均 87.0 以上
	HF (%)		〃 50.8	〃 60.0 〃
	Fe 除去率 (%)		〃 94.1	〃 90.0 〃
各液組成	酸洗廃酸	液量 (m^3/H)	0.94	0.94
		HNO_3 (g/l)	平均 60.6	40.0～100.0
		HF (g/l)	〃 12.6	8.0～ 25.0
		Fe (g/l)	〃 22.0	20.8～ 40.0
		SS (ppm)	〃 30.0	200.0
	回収酸	液量 (m^3/H)	0.94	0.94
		HNO_3 (g/l)	平均 60.0	34.8～ 87.0
		HF (g/l)	〃 6.4	4.8～ 15.0
		Fe (g/l)	〃 1.3	2.0～ 4.0
	廃液	液量 (m^3/H)	0.94	0.94
		HNO_3 (g/l)	平均 0.6	5.2～ 13.0
		HF (g/l)	〃 6.8	3.2～ 10.0
		Fe (g/l)	〃 21.0	18.2～ 36.0

昭和59年4月に設置し，約1年間運転した酸回収装置の運転性能の実績を**表 1** に示す。表に示す硝酸およびフッ酸の分析値は，日本ステンレス㈱で開発した酸自動分析装置により求めた数値であり，分別分析の困難な硝酸，フッ酸の分析が迅速にできるようになった。

酸回収装置の性能は，硝酸回収率の目標値87%以上に対し実績値として99%と高い回収率となった。フッ酸の回収率は，目標値60%以上に対し実績値として50.8%と約9%低い回収率となった。この理由は処理する廃酸の硝酸及びフッ酸の濃度が設計値より低い値で推移したことによる。鉄の除去率は目標値90%以上に対し実績値として94%と高い除去率を示し安定した性能で稼動している。これら酸濃度，鉄濃度と硝酸，フッ酸の回収率の関係は，次章の実験データの検討の項で若干の考察をする。

酸回収装置で回収した酸液は，全量酸洗槽で再利用され，それによる回収メリットに大きなものがあった。廃液は既設の廃酸処理設備で処理し，酸回収装置設置前と比較し，中和薬剤の削減量約40%，中和スラッジ減少量約7%となり計画通りの成果が得られた。酸回収装置のランニングコストと回収メリットを**表 2** に示す。表に示すように

表 2　ランニングコスト及び回収メリット

項目	コスト
ランニングコスト	千円/年
動力費	2,195
イオン交換膜及びその他	4,152
合計	千円/年 6,347
回収メリット	千円/年
硝酸回収費	23,724
フッ酸回収費	11,232
中和剤節減費	4,524
スラッジ処理節減費	1,620
合計	千円/年 41,100

ランニングコストは6,347千円/年の費用に対し，回収メリットは41,000千円/年あり約34,000千円/年の合理化となり，償却等の固定費を考慮しても充分な設備投資効果を得ることができた。

設備仕様の概要を**表 3** に示す。表に示した機器類は，2.8m×9mの架台にコンパクトに設置してあり，液温度，タンク液面，フィルター圧力等は自動制御回路を備え，異常時には自動停止する無人運転の設備となっている。酸回収装置運転の人

表3 設備仕様の概要

名称	仕様	数量
拡散透析槽	締付型 TSD－50型	1基
イオン交換膜	徳山曹達製ネオセプタ AFN	1900枚
冷却器	蛇管式	2基
一次フィルター	ろ材ろ過式 700φ×1190 H	4基
チェックフィルター	カートリッジ式	4基
その他機械設備	ポンプ・タンク・配管等	1式
計装設備	流量計・圧力計・液面計	1式
設置面積	2.8 m× 9.0 m	

件費は，2ケ月に1回のフィルター洗浄操作と年1回のオーバーホールであり人件費はほとんど必要としない。

4．硝フッ酸液の拡散透析実験

硝フッ酸回収装置開発にあたり，酸液組成，処理速度等透析条件を種々実験した。実験装置は徳山曹達㈱製TSD－2型拡散透析実験装置を用い，イオン交換膜は“ネオセプタ”AFNを使用した。

4－1 分析方法

硝フッ酸混酸中の遊離酸の分析については，各社それぞれの簡便法で行われている。最近では硝酸，フッ酸の分別分析についての研究が進んでおり，分析装置化されている[8)9)]。ここでは次に示す簡便法で分析する[10)]。

(1) 鉄 ；原子吸光分析

(2) フッ酸；ホウ酸滴定法

酸洗液10mlにフッ素イオン電極と参照電極をセットし，液温5℃以下でホウ酸標準溶液で滴定し，滴定量と電極電位の関係をGran's plot紙に書き当量点を求めて算出する。

(3) H^+ ；N/10NaOHによる中和滴定値から当量を差引いて求める。

(4) 硝酸；H^+からフッ酸の値を差引いて求める。

4－2 透析条件と透析性能の関係

4－2－1 流速の影響

図3に原液流速と酸回収率，Feリーク率を示す。原液流速とは，単位膜面積に1時間当たり供給される原液量であり，l/H,m^{2}の単位であらわす。数値が大きくなる程一定時間，膜面積に対する処理量が大きくなり，イオン交換膜に接触する時間が短く，酸回収率が低下することを示す。酸回収率を高くするには，原液流速を低くすることにより可能であるが，原液処理量が一定の場合1.0l/H,m^{2}と0.5l/H,m^{2}では0.5l/H,m^{2}が2倍の膜面積を必要とする。酸回収率上昇によるメリットと，設備投資金額上昇によるデメリットがあり，一概に回収率を高くするのがメリットの出ない場合がある。一般的に硝フッ酸系での処理速度は0.8～1.2l/H,m^{2}が経済的に妥当な値である。

透析槽には，原液の供給と同様に水が供給され，水と原液の供給比率により酸回収率は大きく

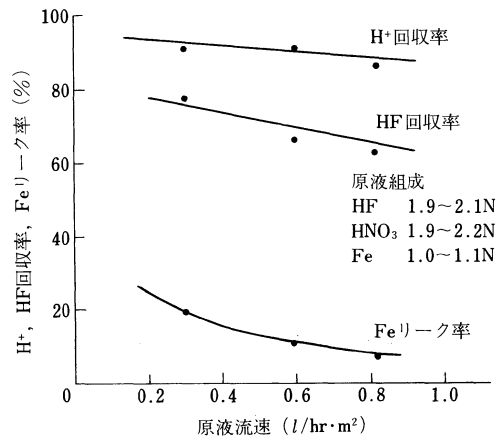


図3 流速の影響

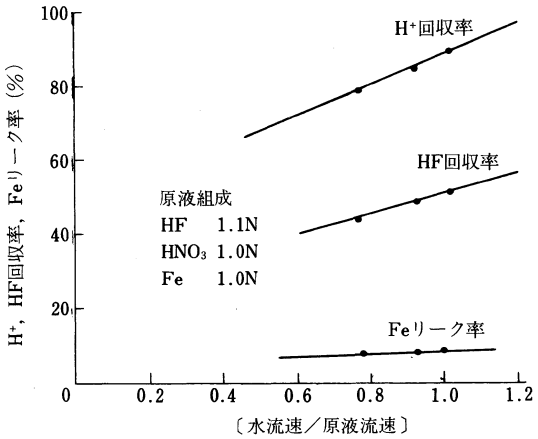


図4　〔水流速/原液流速〕の影響

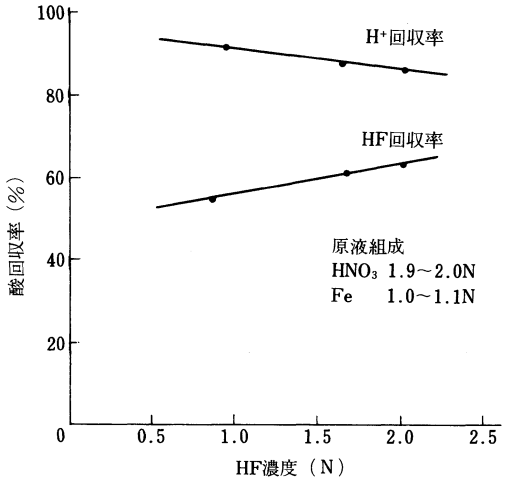


図6　フッ酸濃度の影響

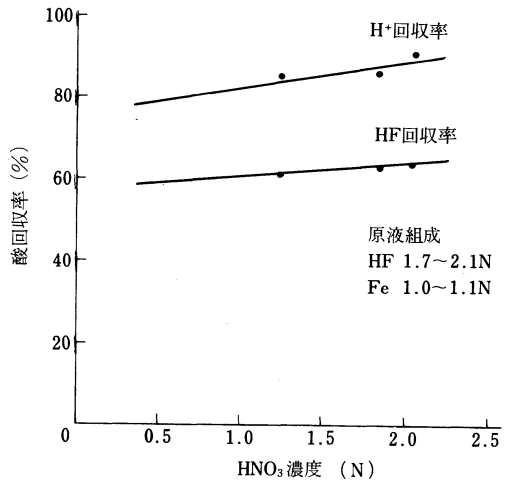


図5　硝酸濃度の影響

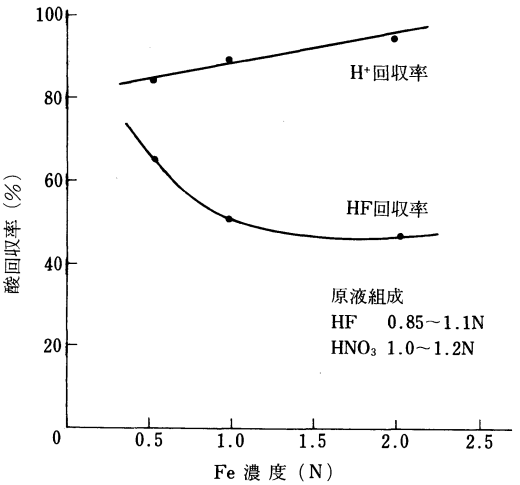


図7　鉄濃度の影響

変動しその結果を**図4**に示す。原液流速に対し水流速を増加すると酸回収率は上昇し，水流速を減少すると酸回収率は低下する。水流速を増加し酸回収率を高くしても，回収酸の酸濃度は低下し追酸による濃度調整が困難となるので，一般的には比率として0.9～1.0で処理される。

4－2－2　酸濃度の影響

図5に硝酸濃度を変えた場合の酸回収率を示す。フッ酸と鉄濃度を一定とすると硝酸濃度の高いほど酸回収率は上昇する傾向にある。この性質を応用し，**図2**のフローシートに示すよう透析槽へ供給する直前の廃酸に硝酸を追加しフッ酸の回収率を上昇させる方式を採用した。

図6にフッ酸濃度を変えた場合の酸回収率を示す。硝酸と鉄濃度を一定とするとフッ酸濃度の高いほどフッ酸の回収率は上昇するが，Total H^+の回収率は低下する傾向を示す。

4－2－3　鉄濃度の影響

図7に鉄濃度を変えた場合の酸回収率を示す。硝酸とフッ酸濃度を一定とし，鉄濃度が上昇するとフッ酸の回収率は大きく低下するが，Total H^+の回収率は増加する矛盾したデータとなって

いる。塩酸－鉄系，塩酸－アルミ系，硝酸－アルミ系は金属塩濃度が高くなると，酸回収率は上昇する傾向を示すが，フッ酸の場合鉄濃度が高くなると回収率は低下する傾向を示す。

フッ酸は鉄イオンと反応しフッ化鉄錯イオンで存在する場合があり，拡散透析により脱酸される状態の中で，硝酸，フッ酸，鉄濃度によりフッ化鉄錯イオンの反応形態，存在形態に不明部が多く，実測データの現象論的評価しか行われていない。

4－3 拡散透析におけるフッ酸，フッ化鉄錯イオンの挙動

硝フッ酸の拡散透析では，フッ酸についての挙動を調べるといくつかの矛盾点があらわれる。透析槽に供給した原液中のフッ酸量は，流出する回収酸と廃液中のフッ酸を合計した量より多い値を示す。すなわち拡散透析槽内で遊離フッ酸が減少する傾向を示す。

一方Total H^+の量は供給量と流出量の収支がほぼ一致するので，Total H^+よりフッ酸量を差引いて算出する硝酸量は，流出量が増加する計算となり硝酸回収率は100％以上となる場合がある。拡散透析において，硝酸とフッ酸の拡散係数は，硝酸の方がフッ酸の5倍以上の透過性を持つ事により，硝フッ酸液中の硝酸が優先的に回収酸側へ透過する。原液中の硝酸濃度が減少する事により，次に示す反応の如くフッ化鉄錯イオンを生成する右側に進み，遊離フッ酸が減少するものと考えられる。

$$Fe^{3+} + HF \rightleftarrows FeF^{2+} + H^+$$
$$FeF^{2+} + HF \rightleftarrows FeF_2^+ + H^+$$
$$FeF_2^+ + HF \rightleftarrows FeF_3 + H^+$$

上記反応で発生し遊離したH^+は硝酸イオンと共に移動し硝酸として回収されると考えられる。このような考え方をすると，前章で述べた鉄濃度が高くなることによりフッ酸回収率が低下し，また硝酸の回収率が100％を越える現象についての説明は可能となる。今後フッ酸－硝酸－鉄－フッ化鉄錯イオンの存在形態が解明されたら，より正しい考察を行うことができるだろう。

5．結　言

以上，日本ステンレス㈱鹿島製造所に，イオン交換膜法硝フッ酸回収装置の1号機を設置し，約1年間の運転実績の概要について述べた。また硝フッ酸拡散透析の基礎データについて若干の考察を行った。

硝フッ酸回収用拡散透析装置の今後の技術課題は，フッ酸回収率の向上，分離性能の向上，高温透析による性能の向上等イオン交換膜の開発，また拡散透析と他の分離プロセスとの有機的組み合せによるクローズドシステムの新しい廃酸処理技術の開発等が挙げられ，これら新技術の開発により用途はますます拡大するものと思われる。

参 考 文 献

1）小渕，本村，金属臨時増刊号，1983，7，1.
2）小渕，花田，燃料及燃焼　**51**，12，(9).
3）本村，小渕，井手上，特開昭58-55307.
4）Y. Mizutani & R. Yamane ; Bull. Chem. Soc. Jap. **38**, 689 (1965).
5）Y. Mizutani & W. Teshima ; US Pat. 3451951 (1965).
6）S.B. Tuwiner ; Diflusion & Membrane Technology, 309.
7）本村，重国，特開昭54-136580.
8）猪熊，落合，日本化学雑誌　**10**，1469.
9）高張，松井；鉄と鋼　**70**，1612.
10）高張，松井；分析化学　**25**，192.