
ステンレス鋼焼鈍酸洗ラインにおける酸回収技術

A New Acid Recovery Process in Stainless Steel Annealing and Picking Line

渡辺 敏夫(Toshio Watanabe) 星野 實(Minoru Hoshino) 内野 和博(Kazuhiro Uchino) 中里 嘉夫(Yoshio Nakazato)

要旨：

千葉製鉄所のステンレス鋼焼鈍酸洗設備(APL)から発生する硝ふっ酸廃液の処理のため、新しい回収プロセスの開発を行った。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発生や公共水域への窒素分排出を防止できるだけでなく、酸や鉄を回収できるという利点をもっている。本プロセスは(1)脱鉄工程、(2)酸化鉄生成工程、(3)硝ふっ酸回収工程、(4)フェライト化工程で構成される。廃酸処理能力 24m³/day の回収設備はミキサーセトラー、晶析装置、ロータリーキルン、脈動塔などから成り、鉄抽出率 95%以上、硝酸回収率 95%以上、ふっ酸回収率 70%以上を満足して順調に稼動している。

Synopsis：

A new recovery process was developed for nitric-hydrofluoric acid waste liquor from the stainless steel annealing and picking line(APL) at Chiba Works. Although the conventional neutralization treatment has drawbacks of generating a large amount of sludge and discharging nitrogen into public waters, the new process has advantages of overcoming these drawbacks and recovering acid and iron contents as well. The process principally consists of (1) the iron separation stage, (2) iron oxide formation stage, (3) nitric-hydrofluoric acid recovery stage and (4) ferrite formation stage. This process is realized in the recovery plant on an industrial scale of 24m³/day. The plant is composed of mixer-settlers, crystallizers, rotary kilns, pulse columns and others. The plant is in full operation with iron extraction percentage of 95% or more and recovery percentages of 95% or more and 70% or more for nitric acid and hydrofluoric acid, respectively.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

渡辺 敏夫^{*2} 星野 實^{*3} 内野 和博^{*4} 中里 嘉夫^{*5}

A New Acid Recovery Process in Stainless Steel Annealing and Pickling Line

Toshio Watanabe, Minoru Hoshino, Kazuhiro Uchino, Yoshio Nakazato

要旨

千葉製鉄所のステンレス鋼焼鈍酸洗設備 (APL) から発生する硝ふっ酸廃液の処理のため、新しい回収プロセスの開発を行った。

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発生や公共水域への窒素分排出を防止できるだけでなく、酸や鉄を回収できるという利点をもっている。

本プロセスは (1) 脱鉄工程、(2) 酸化鉄生成工程、(3) 硝ふっ酸回収工程、(4) フェライト化工程で構成される。

廃酸処理能力 24 m³/day の回収設備はミキサーセトラー、晶析装置、ロータリーキルン、脈動塔などから成り、鉄抽出率 95% 以上、硝酸回収率 95% 以上、ふっ酸回収率 70% 以上を満足して順調に稼動している。

Synopsis:

A new recovery process was developed for nitric-hydrofluoric acid waste liquor from the stainless steel annealing and pickling line (APL) at Chiba Works. Although the conventional neutralization treatment has drawbacks of generating a large amount of sludge and discharging nitrogen into public waters, the new process has advantages of overcoming these drawbacks and recovering acid and iron contents as well. The process principally consists of (1) the iron separation stage, (2) iron oxide formation stage, (3) nitric-hydrofluoric acid recovery stage and (4) ferrite formation stage. This process is realized in the recovery plant on an industrial scale of 24 m³/day. The plant is composed of mixer-settlers, crystallizers, rotary kilns, pulse columns and others.

The plant is in full operation with iron extraction percentage of 95% or more and recovery percentages of 95% or more and 70% or more for nitric acid and hydrofluoric acid, respectively.

1 はじめに

ステンレス鋼製造プロセス合理化の一環として、熱延鋼帯の焼鈍酸洗設備 (Annealing and pickling line-APL) が千葉製鉄所に建設され、1982 年 10 月から稼動にはいった¹⁾。

この APL の建設に当たっては、当社は徹底した環境保全に取り組んだが、特に新しい硝ふっ酸廃液の処理方法として溶媒抽出技術を導入し、従来の中和処理法に比べてスラッジ発生量や公共水域への窒素分排出量を著しく低減することに成功した。

APL におけるステンレス鋼の酸洗は、初めに硫酸を、次に硝ふっ酸の混酸を用いる方法が一般的である。酸洗量が増加するにつれて、液中の遊離酸が減少し溶解金属濃度が増加するため、酸洗能力は次第に低下していく。

常に安定した生産を行っていく上からは、酸洗液の濃度と組成は一定であることが望ましい。本 APL では酸洗液の循環システムが取り入れられており、随時適量ずつの排酸と給酸とを行うことにより濃度と組成を調整している。

排酸後の硫酸廃液処理については、新技術として導入した高濃度の鉄塩溶液を対象とするフェライト化法により金属成分 (鉄、クロム、ニッケル) を複合酸化物として回収し、硫酸根からは石こうを得ている。

硝ふっ酸廃液処理については、本稿の主題である溶媒抽出法によ

り硝ふっ酸と酸化鉄の回収を行っているが、回収後の抽残液はクロムとニッケルを含むので、上述のフェライト化工程に導いて金属を複合酸化物にしている。

このように、当社は鉄抽出による硝ふっ酸の高効率回収を特徴とした新しい廃酸処理技術の開発に取り組み、従来にない画期的な工業プロセスを完成させた。これを「川鉄プロセス」²⁾と呼ぶことにし、その概要を以下に報告する。

2 溶媒抽出技術の導入経緯

従来硝ふっ酸廃液は石灰中和法により処理されていたが、多量のスラッジ発生や窒素分排出の問題が取り上げられるようになり、廃液から酸や金属を回収する技術の開発が望まれていた。

そのため蒸発法やイオン交換法のような回収技術が検討されたが、いずれも実用化には至らず、ヨーロッパで「AX プロセス」^{3,4)}として実施例のあった溶媒抽出法の導入が検討されるようになった。

わが国では、溶媒抽出法により硝酸とふっ酸を回収する技術が日新製鋼株式会社で初めて実用化された⁵⁾。

この「日新プロセス」の利点を生かしつつさらに発展させるための方法として、当社は日新プロセスの前段に脱鉄工程を置くことによりふっ酸を高率で回収する原理⁶⁻⁹⁾に注目し、この原理を用いたプロセスの導入に踏み切った。

*1 昭和60年4月30日原稿受付

*2 千葉製鉄所冷間圧延部冷延技術室主査 (部長補)

*3 化学事業部千葉工場化成技術室主査 (課長補)

*4 鉄鋼研究所薄板研究部ステンレス鋼研究室主任研究員 (課長補)

*5 鉄鋼技術本部電磁ステンレス技術部部长

なお、本プロセスの開発は、新技術開発事業団の委託開発テーマ「鉄鋼酸洗廃液の鉄抽出による酸の回収技術」として実行に移された。

3 溶媒抽出法による酸回収技術

3.1 溶媒抽出法の概要¹⁰⁾

溶媒抽出法は、互いに混ざり合わない2液相間（一般には水相と有機相）における物質の分配を利用する分離技術であり、

- (a) 抽出（目的成分を抽出剤により水相から有機相へ移す操作）
 - (b) 洗浄（有機相中に共抽出されたり取り込まれたりした不純物を水相へ洗浄除去する操作）
 - (c) 逆抽出または剥離（目的成分を有機相から水相へ移す操作）
- の3つの工程で構成される。

19世紀以来分析化学分野の技術として発展してきた溶媒抽出法は、今日広範に利用され、特に湿式製錬分野では、希少金属（レアメタル）から一般金属までの抽出、分離、濃縮、回収のプロセスで不可欠の技術になってきている。鉄鋼業においても、後述する鉄鋼酸洗廃液の回収処理を主体として、溶媒抽出法の適用が図られるようになった。

有機溶媒は主として抽出剤と希釈剤とから成る。抽出剤にはいろいろな種類があるが、川鉄プロセスで用いられているのは酸性りん酸エステル系のD2EHPA（ジ-2-エチルヘキシルりん酸）と中性りん酸エステル系のTBP（トリブチルりん酸）である。

3.2 鉄鋼業における溶媒抽出法の利用

溶媒抽出法を利用した鉄鋼酸洗廃液の回収処理技術をTable 1に示す。

鉄鋼業への応用は1962年の「Republic Steel プロセス」¹¹⁾に始まるが、このプロセスが工業化されたという報告はない。

溶媒抽出法の本格的な適用は1973年スウェーデンのAXプロセス（前述）が最初であるが、わが国では日新製鋼株式会社が上記AXプロセスを改良し、1978年前述の日新プロセスを完成させた。

AXプロセスと日新プロセスには、次のような共通の利点がある。

- (1) 硝酸の回収率が高く、窒素分の排出量が少ない。
- (2) 回収酸が金属を含まない。
- (3) エネルギー消費が少ない。

またAXプロセスでは、金属硝酸塩やふっ化物を HNO_3 やHFに変換するのに硫酸を添加しているため、生成する石こうがスラッジ量を増加させるという問題があったが、日新プロセスでは硫酸の代わりに塩酸を使用することにより解決している。

さらに日新プロセスの特徴として、次の点が挙げられる。

- (1) HNO_3 とHFとのTBPに対する抽出分配比の差を利用して、硝酸と硝酸ふっ酸とを分別回収している。
- (2) 発生するFe, Cr, Ni含有スラッジを製鋼原料として再利用している。

ところで、廃酸中の Fe^{3+} は F^- と錯イオンを形成しているため、この錯イオンを分解すればHF回収率がさらに向上することが期待されていた。

3.3 鉄抽出による酸の回収技術（川鉄プロセス）

川鉄プロセスのフローシートをFig. 1に示す。その主要部分は、脱鉄工程、酸化鉄生成工程、硝酸ふっ酸回収工程およびフェライト化工程から成る。

3.3.1 脱鉄工程

硝酸ふっ酸廃液中の Fe^{3+} （主なイオン形態は FeF_4^+ と FeF_2^{2+} ）は、鉄抽出工程で溶媒（A）—30% D2EHPA+70% n-パラフィン—とのイオン交換反応により抽出される。抽出剤D2EHPA（以下の式ではHRと表す）は、強酸性領域では Fe^{3+} のみを選択的に抽出する。反応式の例は次のように示される。

Table 1 Application of solvent extraction in steel industry

	Republic Steel process	AX process	Nisshin process	Kawasaki Steel process
Beginning	1962	October 1973	April 1976	September 1981
Location	[Republic Steel (U.S.A.)]	Stora Kopparberg, Söderfors Works (Sweden)	Nisshin Steel, Shunan Works (Japan)	Kawasaki Steel, Chiba Works (Japan)
Process	Oxidation of Fe^{2+} → Fe^{3+} complexing with SCN^- →Extraction of Fe^{3+} complex →Stripping by NH_3	Addition of H_2SO_4 →Extraction of free HNO_3 and HF →Stripping by water	Addition of HCl →Extraction of free HNO_3 and HF →Stripping by HNO_3 or water	A: Fe^{3+} extraction → Fe^{3+} stripping by NH_4HF_2 solution →Heating of $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ in air B: Addition of HCl →Acid extraction →Acid stripping by water
Solvent	25% TBP+75% Kerosene	75% TBP+25% Kerosene	75% TBP+25% Aromatic hydrocarbons	A: 30% D2EHPA + 70% n-paraffin B: 70% TBP+30% n-paraffin
Recovered materials and recovery percentages	H_2SO_4 and Fe_2O_4	HNO_3 -HF	HNO_3 -HF and HNO_3 HNO_3 : 94%, HF: 16%	HNO_3 -HF and Fe_2O_3 HNO_3 : 95% or more HF: 70% or more Fe: 95% or more
Sludge generation [*]	—	100	79	11

* Percentage to sludge generation by neutralization process of the same treating capacity

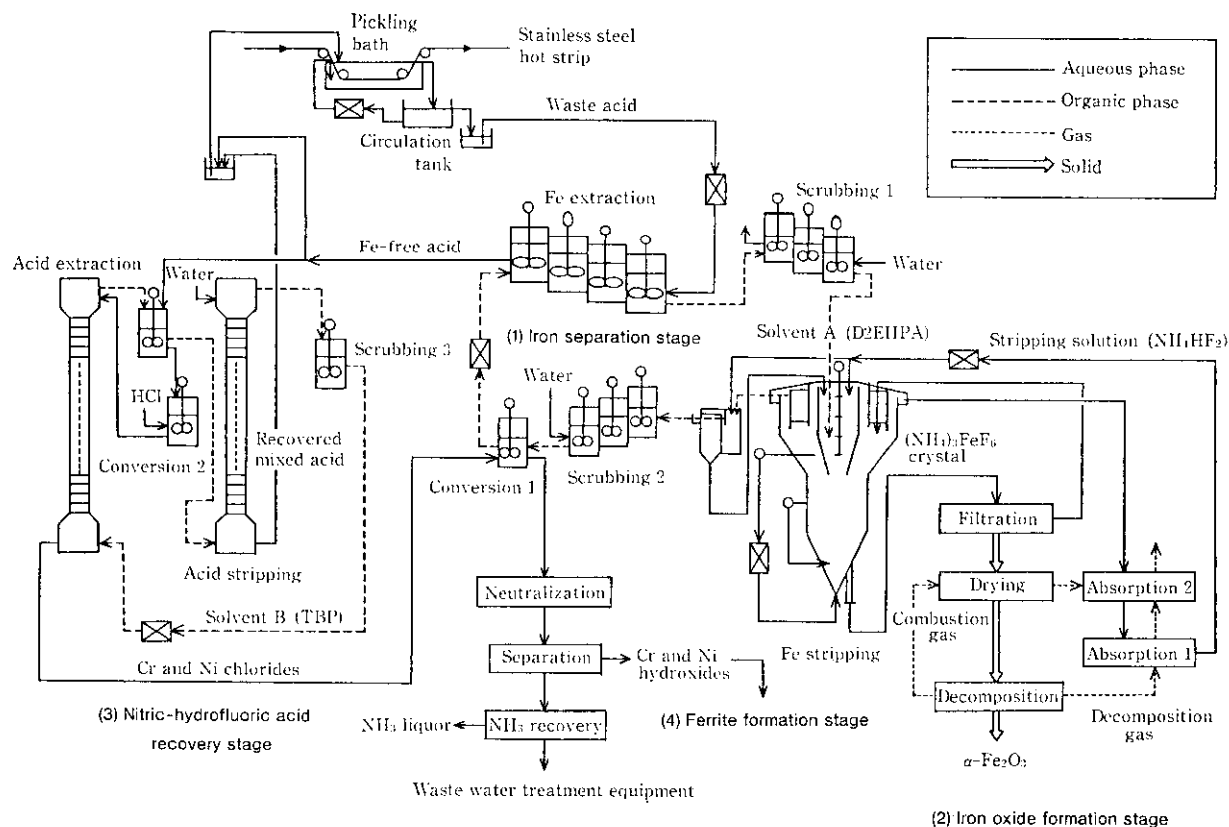
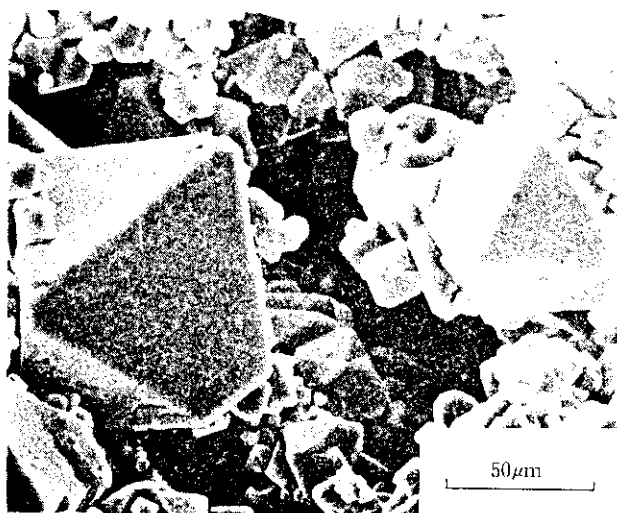
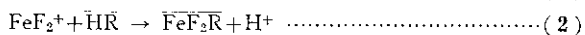
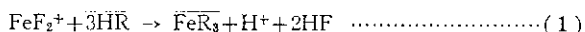
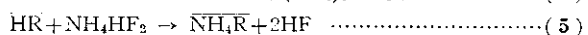
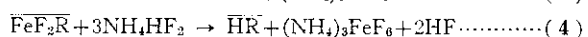
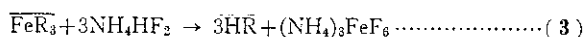


Fig. 1 Flow sheet of Kawasaki Steel process

Photo 1 Scanning electron microscope image of $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ crystal

上記反応式中、上線を施したものは有機相の化学種を表す。

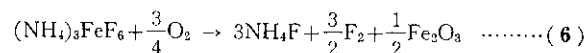
有機相に抽出された Fe^{3+} は、鉄剥離工程でふっ化物系剥離液 (NH_4HF_2 水溶液) との反応によりふっ化鉄アンモニウム錯体 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ として水相中に剥離され、結晶 (Photo 1 参照) となって析出する。



鉄剥離後の抽出剤の一部は (5) 式のような反応でアンモニア型 (NH_4R) となっているため、溶媒 (A) は塩酸を含む水相との接触により水素型 (HR) に変換され、再び鉄抽出に使用される。

3.3.2 酸化鉄生成工程

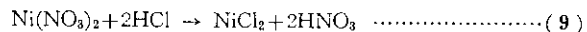
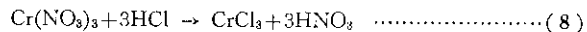
鉄錯体結晶は、空气中または水蒸気含有ガス中での焼成分解により酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) となる。



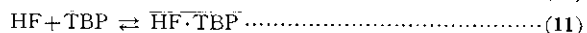
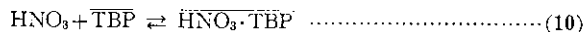
酸洗液中の Cr, Ni 濃度の増加を防ぐため、鉄抽出後の廃酸 (脱鉄酸) の一部は硝ふっ酸回収工程に導かれ、残りは「脱鉄回収酸」として APL で再使用される。

3.3.3 硝ふっ酸回収工程

脱鉄酸中の金属硝酸塩は HCl により塩化物に変換され、 HNO_3 が遊離する。



次に、硝ふっ酸を溶媒 (B)—70% TBP+30% n-パラフィン—により抽出する。



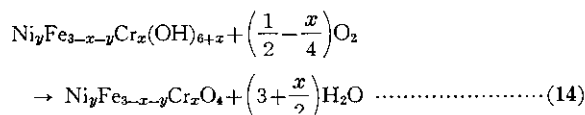
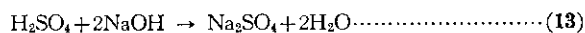
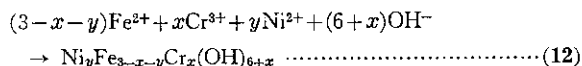
有機相に抽出された硝ふっ酸は水により剥離され、「回収混酸」として APL で再使用される。

3.3.4 フェライト化工程

硝ふっ酸抽出後の抽残液は Cr, Ni 等の塩化物を含むので、これらを中和・分離した後、廃水処理設備に送る。得られた金属水酸化物スラリーは、硫酸酸洗廃液と混合後、フェライト化処理されて金属の複合酸化物となり、再利用される。反応式の例を次に示す。

Year	1981	1982	1983	1984
(1) Fundamental investigation				
(2) Plant construction				
(3) Plant operation				
(a) Test run				
(b) Modification and improvement				
(c) Overall plant operation				

Fig. 2 Progress in development of Kawasaki Steel process



ここで、 $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$ である。

反応後のろ液は SO_4^{2-} を含むので、 CaCl_2 を加えて石こうを生成させる。石こう分離後のろ液は廃水処理設備に送られる。



4 川鉄プロセスの開発

4.1 開発経過

川鉄プロセスの開発は、Fig. 2 のような経過で行われてきた。溶媒抽出技術の導入決定後、1981年9月より基礎実験に着手した。実験結果や溶媒抽出法の実施企業の情報などに基づいて設備の設計を行い、1982年9月に回収設備が完成した (Photo 2 参照)。

同年10月より設備の運転を行ないながら設備および工程上の問題点を検討した。

開発過程で脱鉄工程 (特に鉄剥離工程) と酸化鉄生成工程とが主要な問題となったが、装置の改造やプロセス改善および運転技術の確立により解決することができた。

その結果、本回収設備は設計仕様を満足する順調な運転が続いている。



Photo 2 General view of acid recovery plant

4.2 プロセスの基礎的検討

4.2.1 鉄抽出工程

(1) 溶媒 (A) の組成および鉄抽出平衡

分析の結果、溶媒 (A) には D2EHPA のモル濃度の 1/6 程度の M2EHPA (モノ・2-エチルヘキシルりん酸) が含まれていることが分かった。

HF 濃度の異なる Fe^{3+} 含有硝酸水溶液と 30% D2EHPA + 70% n-パラフィンとの鉄抽出平衡曲線を Fig. 3 に示す。図中には、抽出剤として D2EHPA と M2EHPA とをほぼ等モル含む溶媒の平衡曲線も破線 M で示してある。M2EHPA の添加により Fe 抽出率は著しく向上する¹²⁾ が、後述するような溶媒洗浄時の問題もある。

また、4.3 章に示す標準組成の廃酸に対しては、抽出後の溶媒中の F/Fe モル比は 1.0 程度であり、これにより HF 回収率の上限が 75% 前後になることが分かった。

(2) 抽出装置連続実験

日本ソレックス株式会社の設備を利用して、3回の脱鉄工程連続実験を行った。この実験設備の廃酸処理能力は 1~3 l/h 程度で、鉄抽出部は向流3段ミキサーセトラで構成されている。

実験条件および結果を Table 2 に示す。脱鉄回収酸中の Fe 濃度は、2液相のミキサー部滞留時間が増加すると効果的に減少する。

(3) 鉄抽出後の溶媒洗浄

Fe^{3+} を抽出含有する溶媒 (A) は、液滴として取り込まれた Cr, Ni 含有硝酸を除去するため、洗浄する必要がある。し

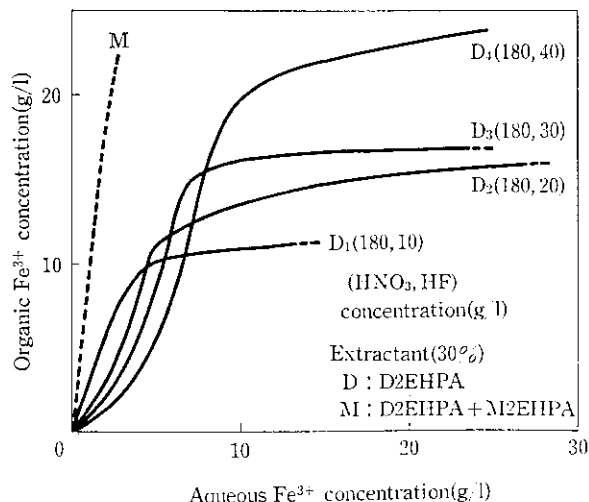
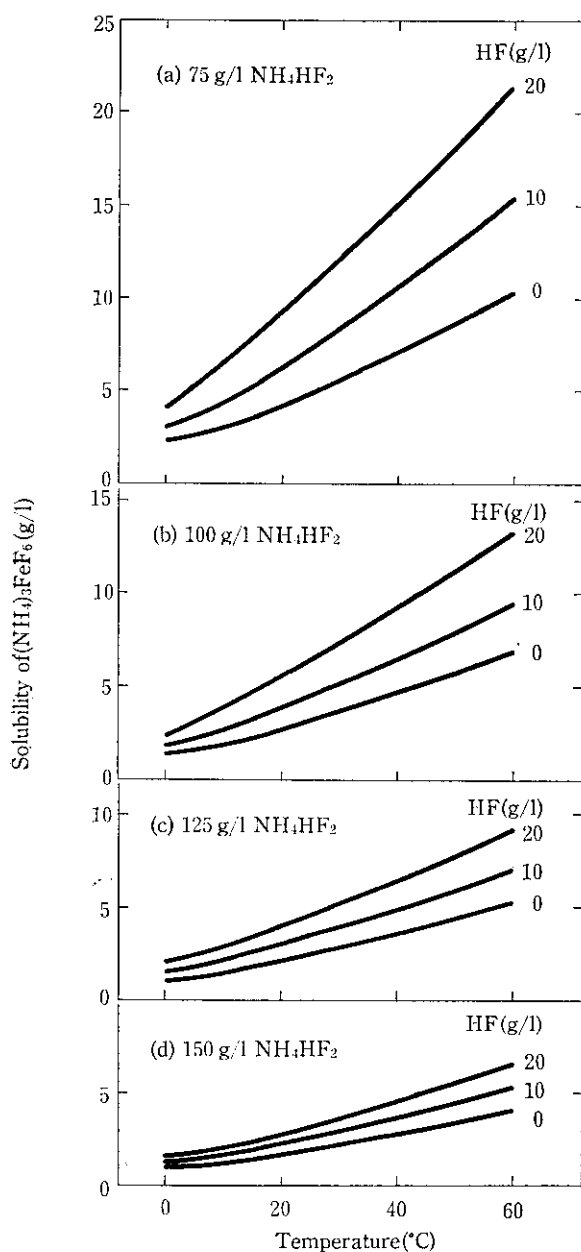
Fig. 3 Fe extraction equilibria in HNO_3 -HF solution

Table 2 Continuous experiments in iron separation stage

No.	Date	Composition of waste acid (g/l)		Composition of Fe-free acid (g/l)		Flow rate (l/h)			τ^{**} (min)	O/A ^{**}	
		Fe ³⁺	HF	Fe ³⁺	HF	Waste acid	Solvent A	Stripping solution		Extraction	Stripping
Run 1	October 14 & 15, 1981	36.04	30.0	1.65	—	3.0	5.6	22	7.4	1.9	1/3.92
Run 2	November 5 & 6, 1981	38.6	34.2	0.44	22.1	1.2	2.5	—	17.2	2.1	—
Run 3	December 2-4, 1981	27.98	40.05	1.11	29.48	2.05	4.56	15.5	9.64	2.22	1/3.40

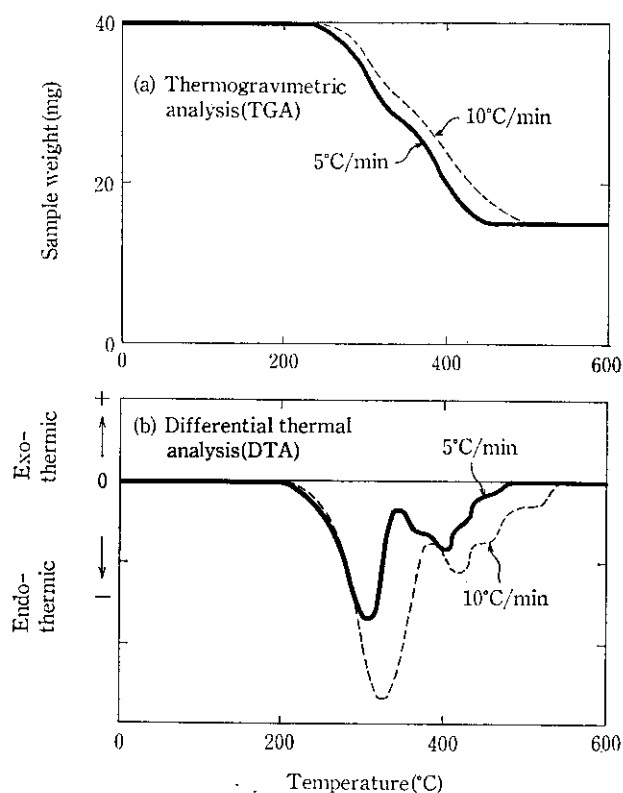
* Residence time in one-stage mixer part

** Flow ratio of organic phase to aqueous phase

Fig. 4 Solubility curves of $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ for NH_4HF_2 -HF solution

かるに、水で洗浄すると溶媒 (A) が高粘度化または固化する恐れがあり、抽出剤中の M2EHPA が増加するとその傾向は一層顕著となる。

この現象は、10~100 g/l 程度の HNO_3 、HF、 HNO_3 +HF、 NH_4HF_2 などの水溶液での洗浄¹³⁾ により回避された。

Fig. 5 Thermal analysis curves of $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$

4.2.2 鉄剥離工程

(1) 鉄錯体の溶解度曲線

(3), (4) 式の Fe^{3+} 剥離反応により、 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 結晶が析出すると同時に、剥離液中の NH_4HF_2 濃度が減少し HF 濃度が増加する。この剥離液の濃度と組成の変化は、Fig. 4 に示されるように、 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ の溶解度に著しい影響を与えることが分かり、実設備で剥離液濃度・組成の最適条件を検討することになった。

(2) 鉄剥離による溶媒劣化

Fe^{3+} 剥離反応の促進と鉄錯体結晶の成長のため、溶媒 (A) は加熱された剥離液との混合により加温されるが、40°C を超えると次の鉄抽出時における Fe 抽出率の低下が顕著になる¹⁴⁾。

4.2.3 酸化鉄生成工程

(1) 結晶の熱分解

$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ の熱分析結果を Fig. 5 に示す。TGA (熱重量分析) および DTA (示差熱分析) 曲線より、(6) 式に示した酸化鉄の生成は、次の 2 段階の反応を経て起こることが分かる。

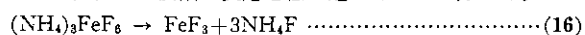
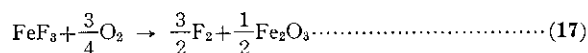


Table 3 Chemical composition of iron oxide obtained at laboratory

Sample	Content of element (%)					Purity as Fe ₂ O ₃ (%)
	Fe	Cr	Ni	P	F	
Sample 1	70.0	—	—	0.03	0.18	99.6
Sample 2	70.0	0.020	<0.001	<0.01	<0.02	99.9



これらはいずれも吸熱反応であり、全反応は 500°C 前後で終了する。

(2) 酸化鉄中の P と F の低減

生成酸化鉄中の不純物として、結晶に付着した溶媒 (A) の抽出剤に由来する P と未分解の FeF₃ に由来する F とが問題になった。

P は、焼成前の結晶の n-パラフィン洗浄¹⁵⁾ により除去することができた。

また F は、焼成温度を 650°C 以上に上げることで低減することができたが、さらに実用的な焼成条件の検討を実設備のキルンで行った。

(3) 酸化鉄の純度

生成酸化鉄の分析例を **Table 3** に示す。試料 2 では、Fe₂O₃ としての純度 99.9% を達成した。

4.3 回収設備

4.3.1 廃酸組成と設計仕様

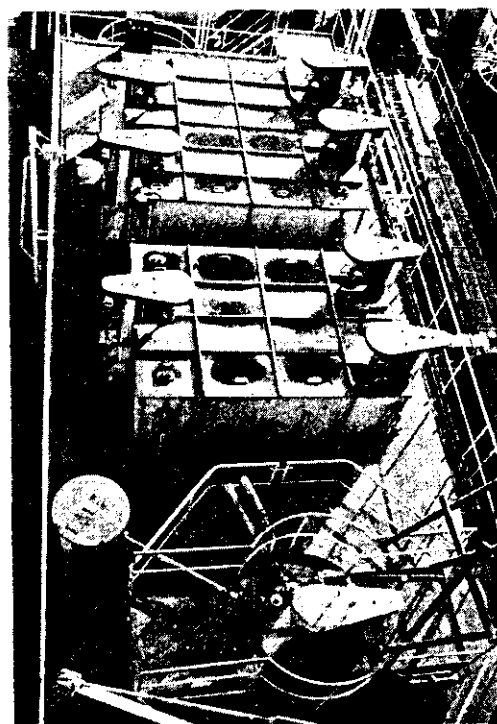
回収設備の設計に当たっては、次のような点を考慮する必要があった。

- (1) 酸洗される鋼種による廃酸発生量や濃度、組成の変動
- (2) 廃酸濃度・組成、有機相と水相との流量比 (O/A)、2 液相の滞留時間、抽出段数などの Fe 抽出率や HNO₃、HF 回収率への影響
- (3) Fe³⁺ および HF 濃度の増加による FeF₃ 結晶の析出
- (4) APL 酸洗工程における脱鉄回収酸再使用時の Cr、Ni 濃度の定常値

以上の点を検討した結果、回収設備に供給する廃酸の標準組成と設備の設計仕様を **Table 4** のように決定した。

4.3.2 設備の概要

脱鉄工程は、鉄抽出および溶媒洗浄 (工程 1 および 2) のミキサーセトラー、鉄剥離用晶析装置 (クリスタルセトラー)、廃酸、剥離液、溶媒 (A) の加温・冷却用熱交換器などから成る。主要装置の上部を **Photo 3** に示す。鉄抽出ミキサーセトラーは、向流 4 段

**Photo 3** Fe extraction and scrubbing mixer-settlers and crystallizer viewed from above

で箱型のものである。

酸化鉄生成工程は、乾燥および分解キルン、ふっ素系分解ガス吸収塔などから成る。

また硝ふっ酸回収工程は、酸抽出および剥離用脈動塔 (パルスカラム) などから成っている。

4.4 各工程の開発

4.4.1 脱鉄工程

(1) 鉄抽出工程の運転

標準組成の廃酸に対する鉄抽出装置の処理能力について検討した。

Fig. 6 は、O/A を 2.0 に固定し、廃酸処理量を 0.5~1.3 m³/h の範囲で変えた場合の鉄抽出データである。

また **Fig. 7** は、廃酸処理量を 1.0 m³/h に固定し、O/A を 1.5~2.0 の範囲で変えた場合の鉄抽出データである。

これらの結果より、O/A を 1.8~2.0 に維持すれば、廃酸処理量を 1.3 m³/h まで増加しても Fe 抽出率 95% 以上を達成できることが分かった。

(2) 鉄剥離装置の改造

Fig. 8 (a) に示す従来型の装置を使用して鉄剥離を行ったとこ

Table 4 Plant specification

(a) Standard composition of waste acid

Constituent		Concentration (g/l)
Acid	HNO ₃	180-200
	HF	40-45
Metal	Fe	28-30 (max. 35)
	Cr	10-15
	Ni	5-10

(b) Specification

Stage	Waste liquor	Treating capacity	Extraction or recovery percentage
Iron separation	Waste acid	1.0 m ³ /h (24 m ³ /day)	Fe extraction: 95% or more
Nitric-hydrofluoric acid recovery	Fe-free acid	0.3 m ³ /h (7.2 m ³ /day)	HNO ₃ recovery: 95% or more HF recovery: 70% or more

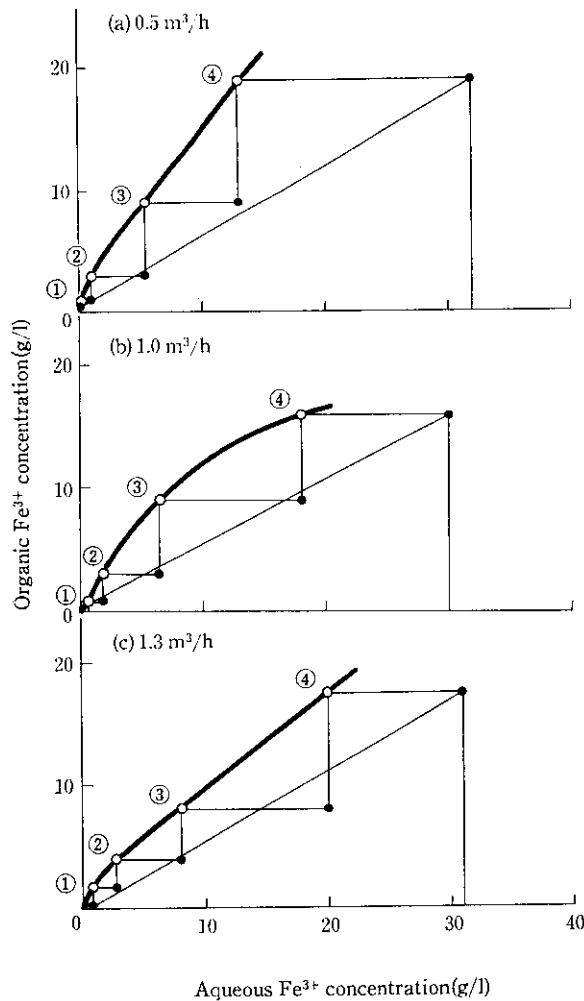


Fig. 6 Fe extraction curves for varied treating rate ($O/A = 2.0$) (○: Stage number of mixer-settler)

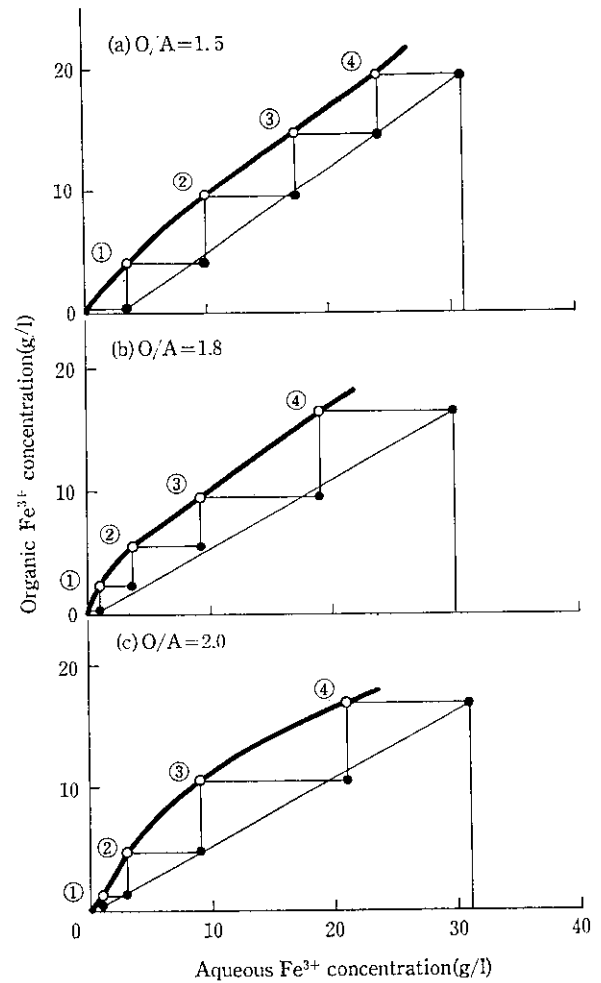


Fig. 7 Fe extraction curves for varied O/A (Treating rate $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$) (○: Stage number of mixer-settler)

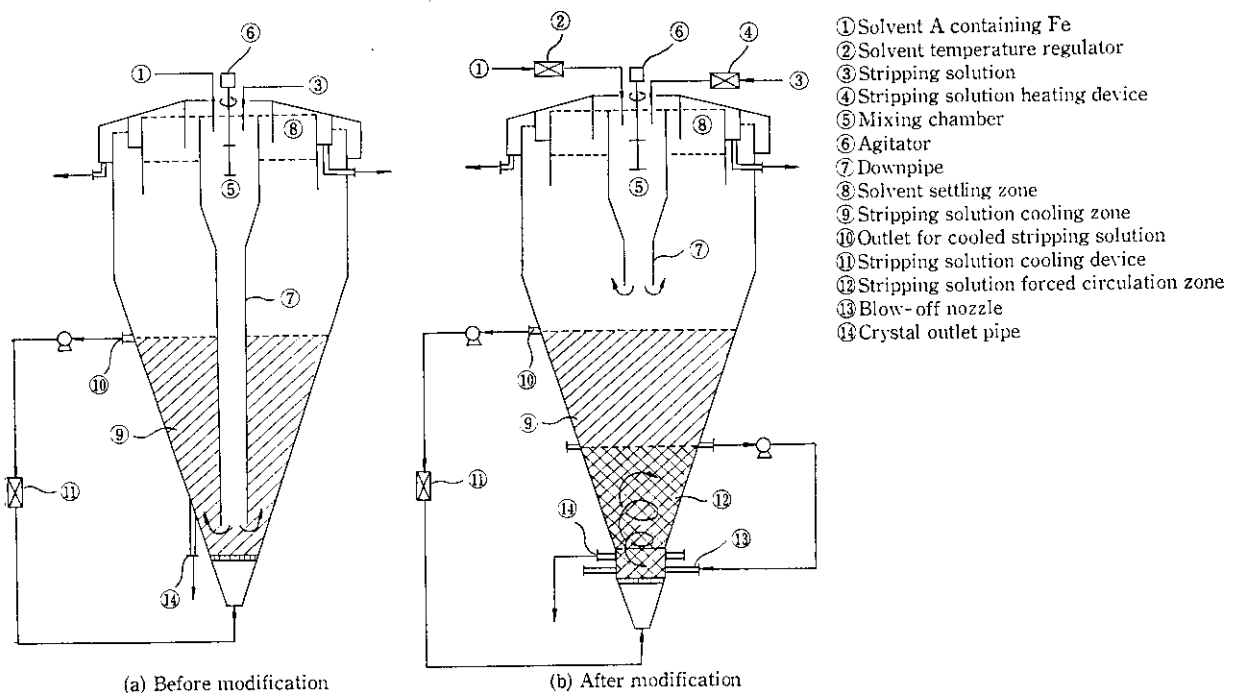


Fig. 8 Schematic sectional view of Fe stripping crystallizer

ろ、析出結晶の器壁への付着や装置下部における堆積・固化あるいは結晶スラリーへの溶媒 (A) の取り込みなど、装置の連続運転に支障を来すような現象が発生した。

この問題を解決するため次の3点ほかの装置改造^{16,17)}を行い (Fig. 8 (b) 参照)、上記の現象をほぼ解消することができた。

- (a) 強制循環ゾーンの設置
- (b) 下降管の切り詰め
- (c) 冷却剥離液排出口の位置変更

(3) 鉄剥離条件の決定

クリスタルセトラ内およびその周辺の配管や装置内での結晶の好ましくない析出を防止し、溶媒 (A) の劣化を防止し、大気温の影響を受けることなく品析条件を一定に保つため、基礎的検討の結果などにに基づき、鉄剥離条件^{18,19)}を次のように決定した。

(a) 剥離液濃度・組成の最適条件

クリスタルセトラから排出される剥離液の濃度が、 NH_4HF_2 は 85 g/l 以上、HF は 10 g/l 以下となるように、装置に供給する剥離液の濃度を調整する。

(b) 剥離後および溶媒 (A) の温度範囲

クリスタルセトラに供給する溶媒 (A): 20~25°C
溶媒 (A) と剥離液との混合時の液温: 40°C 以下
冷却ゾーンの剥離液: 15~20°C

(c) 剥離液の濃度・組成調整用薬剤等の供給箇所

NH_4HF_2 溶液: クリスタルセトラ本体下部
ふっ素系結晶分解ガスを吸収させた排出剥離液: クリスタルセトラの混合ゾーン

NH_3 ガス: クリスタルセトラから排出された結晶スラリーの受槽

結晶分離後のろ液: クリスタルセトラの剥離液静置ゾーン

4.4.2 酸化鉄生成工程

開発当初は鉄錯体結晶の分解率が低く、生成酸化鉄の Fe_2O_3 としての純度は 70~80% 程度であった。そこでテストキルンを用いて実験を行い、分解キルンの一部改造および焼成条件の変更 (温度上昇等) を実施した。

その結果、Table 5 に示すように、生成酸化鉄の純度は 95~98% まで向上した。また結晶分解量の向上により、剥離液に吸収されて

Table 5 Chemical composition of iron oxide manufactured

Sample	Content of element (%)					Purity as Fe_2O_3 (%)
	Fe	Cr	Ni	P	F	
Test kiln sample	68.9	0.034	0.019	0.02	2.46	95.1
Product 1	67.1	0.04	0.01	—	2.47	95.1
Product 2	68.3	0.04	0.02	—	1.42	97.2
Product 3	68.2	0.05	0.01	—	0.91	98.2

再使用されるふっ素分解生成物の量が増加し、鉄剥離工程の操作が安定化した。

4.4.3 硝ふっ酸回収工程

1984年1月以降回収設備全工程の連続運転を行い、同時に硝ふっ酸回収装置の性能を確認した。

Table 6 に示すように、設計仕様である HNO_3 回収率 95% 以上、HF 回収率 70% 以上を満足している。

Table 6 Recovery percentage of acids

Stage	Treating rate (m^3/h)	Recovery		
		Yield (m^3/h)	Recovery (%)	
			HNO_3	HF
Iron separation	1.00	0.70	98.5	75.3
Nitric-hydrofluoric acid recovery	0.30	0.35	95.7	79.5
Total	(1.00)	1.05	97.2	70.7

5 結 言

従来から硝ふっ酸廃液の処理においては、中和法を脱脚して酸の回収を図ることが夢であったが、溶媒抽出法の利用によりその実現が可能になった。

しかし、硝ふっ酸廃液中のふっ素イオンは鉄イオンと錯体を形成しているため酸として抽出できず、ふっ酸の回収率は低かった。

これを改善するため、本プロセスでは鉄を分離するための溶媒抽出法を導入し、それによりふっ酸の回収率を飛躍的に向上させることができた。すなわち、本開発の結果、鉄抽出率 95% 以上、硝酸回収率 95% 以上、ふっ酸回収率 70% 以上を達成することができた。

以上のように、今回の開発は廃酸から鉄を分離回収することの意義が大きい。また本技術の実用化は、今後種々の金属の溶媒抽出法による回収という応用の道を開くものとして期待される。

さらに、上記溶媒抽出技術を硫酸廃液対象のフェライト化処理技術と結合させて、川鉄プロセスをステンレス鋼酸洗液の総合的回収処理技術にまで高めることができた。すなわち本開発は、APLでステンレス鋼の生産を行いながら環境保全はもとより資源の有効利用を図るという、新しい廃酸処理技術の実現をもたらしたことになる。

終わりに当たり、本技術開発の実現にご尽力くださった新技術開発事業団、基本技術をご提供いただいた (株)西村渡辺抽出研究所、実績技術をご開示いただいた日新製鋼株式会社、パルメレック電極株式会社、三井造船エンジニアリング株式会社、並びに本開発に関係、参画された各位に対し、紙面を借りて深甚な謝意を表したい。

参 考 文 献

- 渡辺敏夫, 中里嘉夫, 佐藤隆三, 滝田浩量, 落合政信, 星野 実: 川崎製鉄技報, 16 (1984) 2, 109-115
- 川崎製鉄 (株), 新技術開発事業団, (株)西村渡辺抽出研究所: 特願昭 59-62435
- J. Rydberg, H. Reinhardt, B. Lunden, and P. Haglund: Proc. Intern. Symp. Hydrometallurgy, Chicago (1973), 589-611
- J. H. Dempster and P. Bjoerklund: CIM Bulletin, (1975) February, 94-98

- 山本昭雄, 藤田昭正, 土井栄一, 藤脇保文: 日新製鋼技報, (1979) 40, 49-54
- 日本ソレックス (株): 特公昭 56-42674
- (株)西村渡辺抽出研究所: 特開昭 57-42545
- (株)西村渡辺抽出研究所, 日本ソレックス (株): 特開昭 58-81402
- (株)西村渡辺抽出研究所: 特開昭 58-15039

- 10) 西村山治: 鉄と鋼, **69** (1983) 14, 1556-1566
- 11) Chem. Eng. News, **38** (1962), 82
- 12) 川崎製鉄(株): 特開昭 58-131185
- 13) 川崎製鉄(株): 特開昭 58-131186, 特願昭 59-241677
- 14) 川崎製鉄(株), 新技術開発事業団: 特願昭 59-94071
- 15) 川崎製鉄(株), 新技術開発事業団: 特願昭 59-62434
- 16) 川崎製鉄(株), 新技術開発事業団, (株)西村渡辺抽出研究所: 特願昭 59-62432
- 17) 川崎製鉄(株), 新技術開発事業団, (株)西村渡辺抽出研究所: 特願昭 59-94070
- 18) 川崎製鉄(株), 新技術開発事業団: 特願昭 59-62433
- 19) 川崎製鉄(株), 新技術開発事業団: 特願昭 59-94072