

液晶製造工程から排出されるリン酸を主成分とする廃酸からの酸の分離回収†

芝田隼次^{††}・森川正貴・芳川典生・山田智子・村山憲弘・山本秀樹

関西大学工学部 化学工学科, 564-8680 吹田市山手町 3-3-35

液晶製造プロセスから排出されるエッチング廃液に溶媒抽出法を適用して、リン酸、酢酸および硝酸を含む廃混酸から酢酸および硝酸を抽出分離して、抽残液としてリン酸を残す分離プロセスの構築を行った。酢酸および硝酸を抽出するための抽出剤として、リン酸トリオクチル (TOP) を用い、リン酸、酢酸および硝酸の抽出と剥離に関する基礎実験およびミキサーセトラー抽出装置を用いた実証試験を行った。

TOP を用いると、リン酸を主成分とする廃混酸から酢酸および硝酸を選択的に抽出分離することができる。エッチング廃液に相比(A/O)0.4, 6段の向流抽出を適用すると、酢酸と硝酸をほぼ完全に抽出分離できる。酸を抽出した TOP と純水とを相比(O/A)1.0, 4段の向流剥離の条件で接触させると、酢酸と硝酸がそれぞれ99% および99.5% 剥離できる。得られた基礎実験の結果を基にして、ミキサーセトラー抽出装置を用いて実証試験を行った。その結果、廃混酸中の酢酸および硝酸の抽出率はそれぞれ約95%, 98% となり、抽残液に粗リン酸を得ることができた。

緒 言

液晶製造プロセスには、蒸着、レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト除去、洗浄と多くの工程が存在する。例えば、ガラス板に蒸着させたアルミニウム-モリブデン合金や銀を溶解させるエッチング液として、酢酸-硝酸-リン酸の混酸が用いられる。この工程から排出される廃液は強酸性であり、アルミニウム、モリブデンなどの金属イオンを含むことから、現在は中和処理されている。その排出量は年間3,000トン程度と見積もられる。

リン酸イオンはカルシウムと難溶性の塩を形成することから、炭酸カルシウムや水酸化カルシウムを用いて中和沈殿除去されている。中和により除去されない酢酸イオンや硝酸イオンは、活性汚泥処理される。しかしながら、従来の処理法では中和に要するアルカリや沈殿物の処理コストが高いことが問題となっている。工業的および環境面の観点から、廃酸中の酸を分離・回収する技術を開発することは重要である。

廃液中の酸の回収操作には、膜分離法やイオン交換法、溶媒抽出法などがある。膜分離では、酸の回収率や回収した酸の純度が高いといった利点があるが、膜材料や装置材料の問題に加え設備費が高いこと、操作が複雑であることが問題である。イオン交換法には、陰イオン交換樹脂やハイドロタルサイト (Seida and Nakano, 2001) の陰イオン交換体あるいはカルシウム型ゼオライト (Takami *et al.*, 2000) を用いた酸の除去がある。しかし、これらのイオン交換体は一般的に交換容量が小さいことが欠点であり、低濃度の酸にしか適用できない。一方、溶媒抽出法は、クロードシステムであること、連続処理が可能であること、設備費が安いことが利点である。溶媒抽出法による酸の回収プロセスには、日新製鋼 (株) の日新プロセス (Yamamoto *et al.*, 1979)、川崎製鉄 (株) の川鉄プロセス (Watanabe *et al.*, 1985) やスウェーデンの AX プロセス (Kuylerstierna and Otteryun, 1974) などがある。これらは鋼のピッキング工程から生じる廃酸の処

理技術である。酢酸、硝酸およびリン酸の単一成分系あるいは硝酸-リン酸の2成分系の溶媒抽出の研究 (Yu *et al.*, 1989) は報告されているが、酢酸、硝酸およびリン酸の3成分系の溶媒抽出の研究報告はない。

本研究は、液晶製造プロセスのエッチング廃液に含まれているリン酸の再利用を可能にするために、溶媒抽出法の適用を検討したものである。エッチング廃液から溶媒抽出法により酢酸と硝酸を抽出分離して、抽残液として粗リン酸を得るという処理技術を開発するために、ビーカー試験を行って抽出剤濃度や操作条件を検討し、目的の分離を達成するための抽出段数および剥離段数を推算した。得られた基礎実験の結果に従って、小型ミキサーセトラー抽出装置を用いた廃酸中の酢酸および硝酸の抽出および剥離の実証試験を行った。

1. 試薬および実験方法

1.1 基礎試験

抽出剤として和光純薬 (株) 製のリン酸トリオクチル (TOP) を、希釈剤として東永産業 (株) から入手した solvesso 150 を用いた。供試水相として和光純薬 (株) 製の酢酸、硝酸およびリン酸を用いて、模擬廃酸を調整した。模擬廃酸中の各酸の濃度は Table 1 に示す。

有機相には、solvesso 150 で 50 vol% に希釈した TOP を、水相には酢酸と硝酸単成分溶液および上記の混合溶液を使用した。単成分溶液系の酸の抽出試験では、有機相と水相を栓付遠心分離管に相比 (A/O) 1.0 で入れて振盪した。剥離試験は相比 (O/A) を 0.5-2 で行った。混合酸の抽出試験は相比 (A/O) 0.1-10 の条件で遠心分離管あるいは分液ロートを用いて行った。剥離試験は有機相と水とを相比 (O/A) 0.1-10 に変化させて行った。抽出および剥離試験後の水相中の酸濃度は、電位差自動滴定装置 (京都電子工業 (株), AT-510) およびイオンクロマトグラフ (DIONEX (株), DX-500) で測定した。

1.2 ミキサーセトラー試験

使用したミキサーセトラーは、ミキサー部およびセトラー部の容積がそれぞれ約 600 cm³ および約 1,800 cm³ である。有機相お

† 2002年10月10日受理

†† shibata@kansai-u.ac.jp

Table 1 Chemical composition of waste acid mixture used in beaker test

CH ₃ COOH	HNO ₃	H ₃ PO ₄
0.754 [mol/dm ³]	0.229 [mol/dm ³]	5.82 [mol/dm ³]
3.4 [wt %]	1.1 [wt %]	43.3 [wt %]

Table 2 Chemical composition of waste acid mixture used in mixer-settler test [mol/dm³]

CH ₃ COOH	HNO ₃	H ₃ PO ₄
0.626	0.182	4.58

よび水相は、ミキサー下部から攪拌翼の吸引作用によりそれぞれ送液され、有機相と水相は多段向流にて接触する。

ミキサーセトラー抽出装置を用いた実証試験で使用した模擬廃酸の組成を Table 2 に示す。ここで用いた TOP は大八化学工業 (株) 製である。抽出試験では有機相流量を 23.9 dm³/h、水相流量を 8.10 dm³/h とし、流量比 (A/O) は 0.34 であった。剥離試験では有機相流量を 18.7 dm³/h、水相流量を 19.9 dm³/h とし、流量比 (O/A) は 0.94 であった。ミキサーセトラー抽出装置の各段セトラー部より有機相および水相をサンプリングした。水相中の酸濃度はイオンクロマトグラフで測定した。有機相中の酸濃度は、相比 (O/A) 0.5 で水により 2 回逆抽出して得られた水相中の酸濃度をイオンクロマトグラフで測定することにより決定した。

2. 実験結果および考察

2.1 酢酸および硝酸の単成分系および 3 成分混合系における抽出および剥離試験

酢酸の抽出剤としては、アルキル基がブチル基 (C₄H₉) ~ オクチル基 (C₈H₁₇) 程度のアルコール類、ケトン類、アセテート類およびエステル類が有効である (Lo, 1983 a)。硝酸の抽出では、リン酸エステル類であるリン酸トリブチル (TBP) が選択的に高い抽出率を示す (Hesford and McKay, 1960)。筆者らは酢酸に対して 2-エチルヘキシルアルコールを、硝酸に対しては TBP を検討した (Shibata *et al.*, 2002)。しかし、リン酸エステル類である TOP による酢酸および硝酸の抽出に関する研究はほとんどない。本研究では、TOP を用いて選択的かつ高い抽出率で酢酸および硝酸をリン酸溶液から抽出分離することを検討した。単成分系で平衡時の水相中の酢酸濃度が 0.0635-0.778 mol/dm³ の領域において、分配比 D は 0.508-0.307 の値を示した。分配比 D は以下の式で定義される。

$$D = y/x \quad (1)$$

ここで、 y は平衡時の有機相中の各酸濃度 [mol/dm³]、 x は平衡時の水相中の各酸濃度 [mol/dm³] である。単成分系で得られた酢酸の抽出等温線および剥離等温線は 1 つの曲線に重なるので、1 つの回帰式で表すと、Eq. (2) となる。

$$y = -0.1585x^2 + 0.5184x \quad (R^2 = 0.9953) \quad (2)$$

単成分系では、硝酸に対する抽出等温線および剥離等温線は、酢酸の場合と同様に、1 つの曲線に重なるので 1 つの回帰式として次のように表すことができる。

$$y = 0.2001x^2 + 0.0146x \quad (R^2 = 0.9940) \quad (3)$$

平衡時の水相中の硝酸濃度が 0.0463-0.4670 mol/dm³ の領域において、分配比 D は 0.0239-0.108 の値を示した。硝酸の分配比は酢酸の分配比に比べて極端に小さい。

リン酸を含む廃酸からの抽出における酢酸および硝酸の抽出等

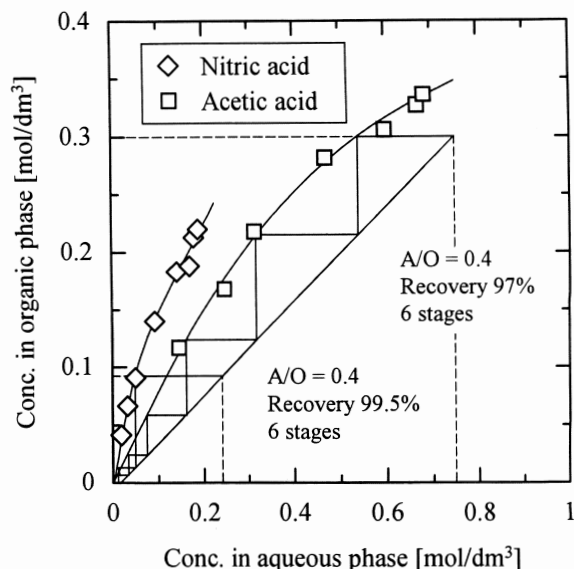


Fig. 1 Extraction isotherms of acetic and nitric acids in waste acid mixture with 50 vol% TOP diluted in solvesso150

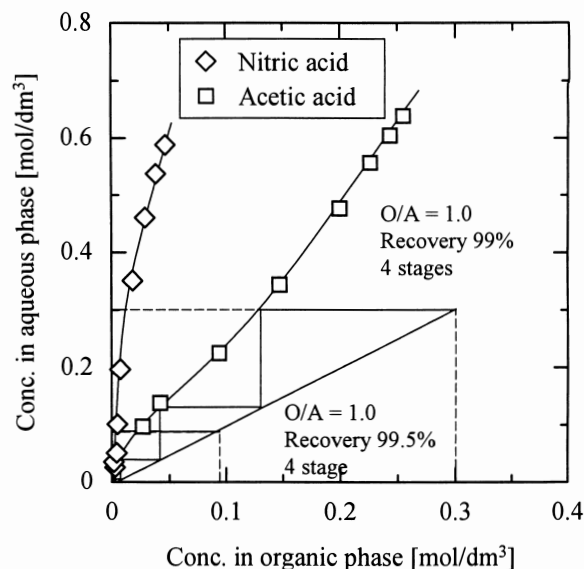


Fig. 2 Stripping isotherms of acetic and nitric acids from 50 vol% TOP diluted in solvesso 150 with water

温線を Fig. 1 に示す。得られた抽出等温線から、TOP によって硝酸と酢酸が同時に抽出されることがわかる。Fig. 1 において、有機相中の硝酸が酢酸よりも高い濃度を示していることから、3 成分酸混合系における TOP の抽出能力は酢酸よりも硝酸に対して高い結果が得られた。単成分系の酸の抽出の結果と比較して、明らかに酢酸および硝酸の抽出量は増加している。水相中に多量のリン酸が存在すると、1) 水相中の水の量が減少する、2) 水素イオンの増加により硝酸の解離が抑制される。1) の現象は、酢酸と硝酸の両者の抽出量を増加させる。2) の現象は、硝酸が解離しにくくなって、硝酸の抽出量を増加させるように作用する。3 成分酸混合系で酢酸と硝酸の抽出量が増加するのは、このような現象のためと考えられる。一方、リン酸はほとんど抽出されなかった。

酢酸および硝酸の抽出に要する向流多段抽出の理論段数を求めるために、得られた抽出等温線に McCabe-Thiele 解析を適用した。酢酸について、入口水相濃度を 0.754 mol/dm³、出口有機相濃度を 0.3 mol/dm³、回収率 97% とすると、水相と有機相の相比 (A/O) は 0.4、理論所要段数は 6 段となる。硝酸に関しては、上

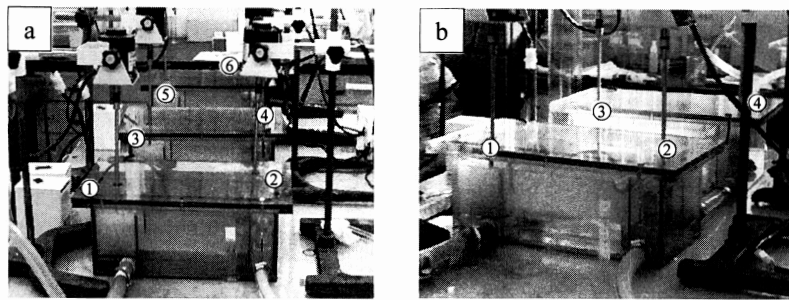


Fig. 3 Mixer-settler equipment used in this study (a : 6 stage extractions, b : 4 stage strippings)

で得た操作条件である相比 (A/O) 0.4, 抽出段数 6 段を適用すると, 抽残液中の硝酸濃度は 0.0011 mol/dm^3 となり, 硝酸の回収率は 99.5% に達する. このとき, 出口有機相中の硝酸濃度は 0.09 mol/dm^3 となる. 抽出された酢酸および硝酸の水による剥離等温線を Fig. 2 に示す. 高濃度の酸混合物を含む水溶液からの抽出・剥離では, 抽出時と剥離時の水溶液中の酸濃度が大きく異なるので, 分配比も異なる. 水による剥離において, 硝酸は酢酸よりも分配比が小さいので, 剥離されやすい. Fig. 1 の場合と同様に剥離に要する理論段数を求めるために, McCabe-Thiele 解析を適用した. 酢酸について, 入口有機相濃度を 0.3 mol/dm^3 , 剥離回収する出口水相濃度を 0.3 mol/dm^3 , 回収率を 99% と設定すると, 相比 (O/A) は 1.0, 理論所要段数は 4 段となる. 硝酸に関しては, 酢酸と同じ操作条件である相比 (O/A) 1.0, 剥離段数 4 段とすると, 硝酸の回収率 99.5%, 水相中に 0.09 mol/dm^3 の濃度で硝酸を回収できる.

以上のピーカー試験の結果から, 廃酸中の酢酸および硝酸を除去し, 粗リン酸を回収するには, 相比 (A/O) 0.4 で向流 6 段抽出操作および相比 (O/A) 1.0 で向流 4 段剥離操作が必要である.

2.2 ミキサーセトラー抽出装置を用いた向流多段操作による抽出および剥離試験

基礎試験の結果に基づいて, 小型ミキサーセトラー抽出装置を用いた廃酸からの酢酸および硝酸の抽出および剥離試験を行った. 小型ミキサーセトラー抽出装置の外観を Fig. 3 に示す. Fig. 3 中の (a) および (b) はそれぞれ向流 6 段抽出, 向流 4 段剥離装置である. 酢酸および硝酸の抽出工程および剥離工程のプロセスフローシートを Fig. 4 に示す. 抽出工程では, 有機相の入口を 1 段目, 水相の入口を 6 段目と設定した. 剥離工程では, 有機相の入口を 1 段目とし, 水相の入口を 4 段目とした. 以上のプロセス条件でミキサーセトラー抽出装置の運転を行った.

抽出および剥離工程における有機相中の酢酸, 硝酸およびリン酸の濃度変化を Fig. 5 に示す. 図中の 0 段目の値は供給有機相中の酸濃度で, 6 段目の値は出口有機相の酸濃度である. 抽出工程において酢酸および硝酸濃度は, 段数の増加に伴って増加し, 出口濃度はそれぞれ 0.18 mol/dm^3 および 0.063 mol/dm^3 となった. リン酸については, 1 段目濃度は約 0.025 mol/dm^3 となり, その後ほとんど変化しなかった. 一方, 剥離工程においては, 段数の増加に伴って酢酸濃度が減少し, 4 段剥離操作後の有機相中には約 0.01 mol/dm^3 の酢酸が残留した. 酢酸の剥離をさらに向上させるには, 剥離段数の増加が必要である. 硝酸およびリン酸は, それぞれ 2 段および 1 段の剥離操作によって有機相中の濃度はほぼゼロとなる. 抽出工程および剥離工程における水相中の酢酸, 硝酸およびリン酸濃度の変化を Fig. 6 に示す. 抽出工程の 7 段目, 剥離工程の 5 段目の値は入口酸濃度である. 酢酸および硝酸濃度は,

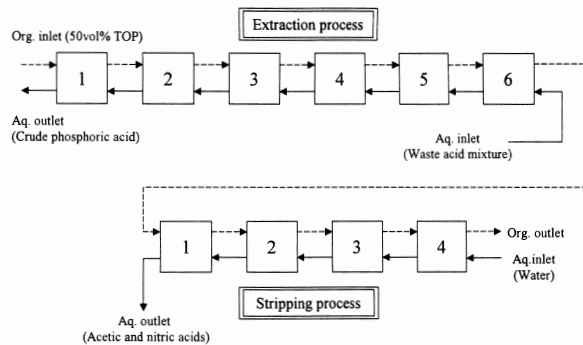


Fig. 4 Flowsheet of continuous countercurrent multi stages operation

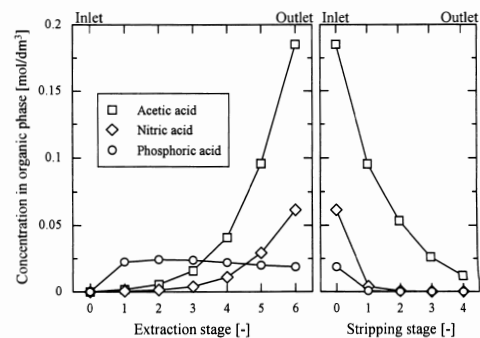


Fig. 5 Change in concentrations of acetic, nitric and phosphoric acids in organic phase through extraction and stripping stages (Org. phase : 50 vol% TOP diluted in solvesso 150, Extraction : aq. phase = $8.10 \text{ dm}^3/\text{h}$, org. phase = $23.9 \text{ dm}^3/\text{h}$ (A/O = 0.34), Stripping : aq. phase = $19.9 \text{ dm}^3/\text{h}$, org. phase = $18.7 \text{ dm}^3/\text{h}$ (O/A = 0.94))

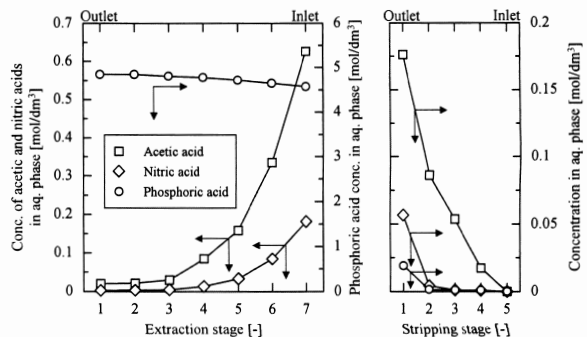


Fig. 6 Change in concentration of acetic, nitric and phosphoric acids in aqueous phase through extraction and stripping stages (The operating conditions are the same as those in Fig. 5)

抽出通過段数につれて低下し, 酢酸および硝酸の出口濃度はそれぞれ 0.02 mol/dm^3 および 0.001 mol/dm^3 以下となった. リン酸の濃度は抽出工程出口においてわずかに増加し, リン酸の出口濃

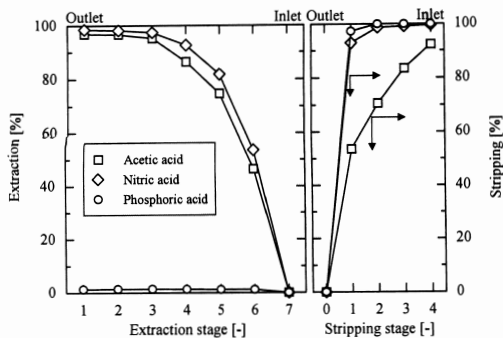


Fig. 7 Extraction and stripping behaviour of acetic, nitric and phosphoric acids in aqueous phase with mixer-settler equipment (The operating conditions are the same as those in Fig. 5)

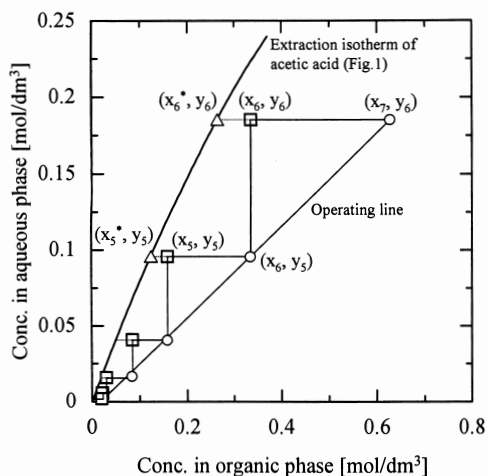


Fig. 8 Murphree stage efficiency of mixer-settler equipment used in this study (□ means the data in 6 stage countercurrent mixer-settler equipment)

度は約 4.8 mol/dm^3 となった。リン酸濃度の増加の理由は明確ではないが、有機相に抽出されたリン酸が、3-4段目で酢酸・硝酸の抽出に伴って剥離されることと関係している。剥離工程では、全ての成分について剥離通過段数に伴い酸濃度は増加した。4段剥離操作後の水相中の酢酸、硝酸およびリン酸の濃度は、それぞれ 0.175 mol/dm^3 、 0.055 mol/dm^3 および 0.02 mol/dm^3 程度となった。抽出および剥離工程における各段の酸濃度を抽出率および剥離率に換算し Fig. 7 に示す。6段目の向流抽出操作において、酢酸および硝酸の抽出率はそれぞれ約95% および約98% である。リン酸の抽出率は1.5% であり、実質的にはほとんど抽出されない。同様に、4段目の向流剥離操作における剥離率は酢酸で92%、硝酸およびリン酸では100%に近い結果であった。本実験で使用したミキサーセトラー抽出装置について Murphree の段効率を検討した。先に得られた酢酸の抽出等温線 (Fig. 1) と抽出工程におけるミキサーセトラー各段の酢酸の両相濃度を Fig. 8 に示す。水相濃度基準の Murphree の段効率 (Lo, 1983 b) は以下の式で定義される。

$$\text{Stage Efficiency} [\%] = \left\{ \frac{(x_{n+1} - x_n)}{(x_{n+1} - x_n^*)} \right\} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 x は水相中の酢酸濃度 [mol/dm^3]、添字 n は段数および x_n^* は有機相濃度 y_n に平衡な水相濃度 [mol/dm^3] である。1 および 2 段目では段効率は非常に低い値を示したが、酢酸濃度が低く測定誤差が大きくなっている。従って、酢酸濃度が比較的大き

い5段目および6段目の段効率の平均値を採用すると、段効率は82%であった。

以上のミキサーセトラー試験の結果をまとめると、流量比 (A/O) を 0.34、6段目の向流抽出操作により、水相中の酢酸および硝酸を95% および98% 程度抽出できる。リン酸は1.5% 程度の抽出率であり、抽残水相中の酢酸、硝酸およびリン酸濃度はそれぞれ 0.02 mol/dm^3 、 0.001 mol/dm^3 以下および 4.8 mol/dm^3 となる。抽出有機相に流量比 (O/A) 0.94、4段の水による向流剥離操作を適用すると、酢酸の剥離率は約92% となり、硝酸とリン酸はそれぞれ2段目および1段目ではほぼ完全に剥離した。ここで用いたミキサーセトラー抽出装置の段効率は82% であった。

結 言

液晶製造プロセスから排出されるリン酸を主成分とするエッチングの模擬廃酸に溶媒抽出法を適用して、リン酸から酢酸および硝酸を分離する検討を行った。廃酸から酢酸および硝酸を選択的に抽出する抽出剤として TOP を用いた。リン酸、酢酸および硝酸の抽出・剥離について、平衡測定と小型ミキサーセトラー抽出装置を用いた実証試験を行った。

TOP はリン酸から酢酸および硝酸を選択的に抽出し、リン酸をほとんど抽出しない。平衡実験で得た抽出等温線に McCabe-Thiele 解析を適用して、廃酸中の酢酸を 50 vol% TOP を用いて有機相に 0.3 mol/dm^3 の濃度および97% の回収率で抽出するためには、相比 (A/O) 0.4 および6段目の向流抽出操作が必要となる。硝酸については、酢酸と同様の相比 (A/O) 0.4 および抽出段数4段の操作条件では、回収率99.5% および有機相中に硝酸を 0.09 mol/dm^3 の濃度で抽出できる。酸を抽出した有機相から、酢酸を 0.3 mol/dm^3 、硝酸を 0.09 mol/dm^3 の濃度およびそれぞれの酸を回収率99% および99.5% で回収するためには、相比 (O/A) 1.0、4段目の向流剥離操作が必要である。

ミキサーセトラー抽出装置による廃酸中の酢酸および硝酸の抽出および剥離試験では、流量比 (A/O) 0.34 および6段目の向流抽出によって、有機相中に酢酸が 0.18 mol/dm^3 、硝酸が 0.063 mol/dm^3 およびリン酸が 0.025 mol/dm^3 の濃度で抽出された。抽残液中の各酸濃度は、それぞれ 0.02 mol/dm^3 、 0.001 mol/dm^3 以下および 4.8 mol/dm^3 となり、高度な分離が達成された。抽出率に換算して、それぞれ95%、98% および1.5% 程度に相当する。抽出試験で得られた有機相と水を用いて、流量比 (O/A) 0.94 および4段目の向流剥離操作を行うと、有機相出口の酢酸濃度は約 0.01 mol/dm^3 、硝酸およびリン酸の濃度はほぼゼロであった。水相出口における各酸濃度は約 0.175 mol/dm^3 、 0.055 mol/dm^3 および 0.02 mol/dm^3 であった。剥離率に換算すると、それぞれ酢酸は92%、硝酸およびリン酸は100%に近い値となった。用いた小型ミキサーセトラー抽出装置の段効率は82% であった。

液晶製造プロセスから生じるエッチング廃液に溶媒抽出を適用した結果、抽残液は粗リン酸として再利用可能である。アルミニウムとモリブデンを微量含有する粗リン酸は、化学肥料の製造にそのまま利用することが可能である。また、粗リン酸からリン酸を抽出して、高純度リン酸に変換する抽出プロセスを現在検討中である。酸の回収により、従来中和に必要としたアルカリコストは低減され、このような分離技術は工場のゼロエミッション化に貢献できる。

Nomenclature

A	= flow rate of aqueous phase	[dm ³ /h]
D	= distribution ratio	[-]
O	= flow rate of organic phase	[dm ³ /h]
x	= acid concentration in aqueous phase at equilibrium	[mol/dm ³]
y	= acid concentration in organic phase at equilibrium	[mol/dm ³]
n	= n -th stage of extraction and stripping processes	[-]

Literature cited

- Hesford, E. and H. A. C. McKay; "The Extraction of Mineral Acids by Tri- n -Butyl Phosphate (TBP)," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **13**, 156-164 (1960)
- Kuylertierna, U. and H. Otteryun; "Solvent Extraction of HNO₃-HF from Stainless Pickling Solutions," Proceedings from the International Solvent Extraction Conference, **3**, pp. 2803-2816, Lyon, France (1974)
- Lo, T. C., M. H. I. Baird and C. Hanson; Handbook of Solvent Extraction, pp. 567-573, A Wiley-Interscience Publication, New York, U. S. A. (1983 a)
- Lo, T. C., M. H. I. Baird and C. Hanson; Handbook of Solvent Extraction, pp. 182-184, A Wiley-Interscience Publication, New York, U. S. A. (1983 b)
- Seida, Y. and Y. Nakano; "Removal of Phosphate in Dissolution-Coagulation Process of Layered Double Hydroxide," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **34**, 906-911 (2001)
- Shibata, J., M. Morikawa and H. Yamamoto; "Separation and Recovery of Acid from Waste Acid Mixture in Silicon Wafer Manufacturing Industry," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 339-344 (2002)
- Takami, Y., N. Murayama, K. Ogawa, H. Yamamoto and J. Shibata; "Water Purification Property of Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash," *Shigen To Sozai*, **116**, 789-794 (2000)
- Watanabe, T., M. Hoshino, K. Uchino and Y. Nakazato; "A New Acid Recovery Process in Stainless Annealing and Pickling Line," *Kawasaki-Steel Gihou*, **17**, 331-339 (1985)
- Yamamoto, A., T. Fujita, E. Doi and Y. Fujikawa; "Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for Stainless Steel," *Nissin Steel Gihou*, **40**, 49-54 (1979)
- Yu, Z., M. Valiente and M. Muhammed; "Extraction of Nitric and Phosphoric Acids with Tributyl Phosphate," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **7**, 173-200 (1989)

Separation and Recovery of Acids from Waste Acid Mixture Mainly Containing Phosphoric Acid Discharged in Liquid Crystal Display Manufacturing Process

JUNJI SHIBATA, MASATAKA MORIKAWA, NORIO YOSHIKAWA,
TOMOKO YAMADA, NORIHIRO MURAYAMA and HIDEKI YAMAMOTO

Department of Chemical Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

Key words: solvent extraction, liquid crystal display, waste acid, phosphoric acid, etching solution, zero emission.

A separation process of acids from waste etching acid mixture discharged in a liquid crystal display manufacturing process was established by using solvent extraction. Acetic and nitric acids were extracted from the waste acid mixture, and phosphoric acid, which was the main components, was left in the raffinate. Tri-octyl phosphate (TOP) was used as an extractant to extract acetic and nitric acids. Fundamental studies were carried out for extraction and stripping of acetic, nitric and phosphoric acids, and a demonstration test was conducted using a mixer-settler equipment.

TOP selectively extracts acetic and nitric acids from the waste acid mixture mainly containing phosphoric acid. Extraction of acetic and nitric acids is approximately 100% by applying the continuous countercurrent extraction with a phase ratio (A/O) of 0.4 and 6-stage extraction using TOP as an extractant. Acetic and nitric acids extracted in TOP are stripped with water as a stripping agent at 99% and 99.5% under the conditions of a phase ratio (O/A) of 1.0 and 4-stage stripping. In the demonstration test using a mixer-settler equipment, 95% of acetic acid and 98% of nitric acid in the waste acid mixture were extracted, and phosphoric acid was left in the raffinate to give crude phosphoric acid as a product.