

硝酸-水系の低濃度域における気液平衡に及ぼす塩効果を利用した硝酸の濃縮[†]

山本 秀樹^{††}・前田 領平・山口 修平・北口 剛司・芝田 隼次

関西大学工学部 化学工学科, 564-8680 吹田市山手町 3-3-35

キーワード： 塩効果, 硝酸, 硝酸塩, 気液平衡, 濃縮

共沸混合物に不揮発性の塩を添加すると気-液平衡関係が変化して, 相対揮発度に大きな影響をあたえる現象は, 気-液平衡関係に及ぼす塩効果として広く知られている。硝酸-水系は共沸混合物であり, 通常の蒸留操作では濃縮が不可能である。本研究では, 半導体製造工程や金属表面処理工程から排出される硝酸廃液からの硝酸の回収を目的として, 硝酸-水系の定圧気-液平衡関係に及ぼす硝酸塩の添加効果を, この溶液の共沸組成 ($x=0-40 \text{ mol}\%$) 範囲で測定した。添加する塩はこれまで報告例 (Ohe and Yokoyama, 1969) が少ない硝酸アルミニウム, 硝酸マグネシウム, 硝酸カルシウム, 硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムなどの硝酸塩を用いた。いずれの硝酸塩を用いた場合も, 気相中の硝酸濃度が増加する塩析効果を示し, 塩を全溶液重量の 30-50 wt% 添加することにより, 共沸点を消滅させることが可能であった。このことにより, 低濃度硝酸廃液 (共沸点以下の組成) からの蒸留による硝酸分離が可能となった。実験では, 硝酸リチウムを 50 wt% 添加して希薄な硝酸水溶液から硝酸の蒸留分離および硝酸の濃縮について試験した結果, 濃度 5 mol/dm^3 の硝酸水溶液から約 14 mol/dm^3 以上 (収率 72.2%) まで濃縮することが可能であった。

緒 言

半導体製造工程から排出されるフッ酸-硝酸-酢酸および液晶製造工程から排出されるリン酸-硝酸-酢酸などの酸混合溶液は, 平成 13 年度において年間約 300 万トン以上排出されている (環境省, 産業廃棄物排出処理状況調査, 平成 13 年度実績)。混合廃酸溶液が再生して利用されることは少ない。シリコンウエハーのエッチング工程から排出される混酸廃液から溶媒抽出によってその酸の一部が再生されているが, ほとんどは中和処理または埋め立て海洋投入処理が主流である。現在の廃酸の再生利用率は約 25%, 中和処理率は約 69%, 最終処分率が約 6% であり, ほとんどが中和処理されている。現在, 地球環境保全などの理由から廃酸の再資源化技術が求められており, 廃酸溶液からの各酸の分離および濃縮技術の開発が求められている。

廃酸溶液の中でも, 廃硝酸から硝酸を分離および濃縮する技術として, 濃硫酸を添加する抽出蒸留である Pauling 法がある (Nissan Engineering, 1992)。硝酸水溶液は, 最高共沸混合物を形成するため通常の蒸留では共沸組成 (硝酸濃度 69 wt%) までしか濃縮できないが, 脱水剤として硫酸を添加することにより共沸点を消滅させることができ, 硝酸の濃縮が可能となる。この蒸留法は硝酸, 硫酸を沸点で取り扱うため装置の腐食が激しく高珪素鋳鉄などの限られた装置材料しか使用できず, 設備の大型化は困難であり, 建設費も大きくなるという欠点がある。

一方, 共沸混合物に対して有効な方法として, 塩を用いた蒸留法が提案されている。一般に, 第 3 成分として溶液に不揮発性の塩を添加することにより, 分離成分の相対揮発度が大きく変化し, 共沸点が移動あるいは消滅する場合がある。この現象は, 気-液平衡関係に対する塩効果として広く知られている。塩効果を用いた蒸留を廃酸溶液の蒸留に適用した場合, 塩の添加により酸が希釈され, 酸としての腐食性が著しく緩和される利点がある。このことから, 塩効果を利用した蒸留分離あるいは濃縮は, とくに混酸廃液の再生プロセスとして今後用いられる機会はあるものと考えられる。

これまでに, 硝酸-水系に塩として硝酸マグネシウムを用いた蒸留プロセスについていくつか報告されているが (Sloan, 1976; Vaillancourt, 1976), 硝酸-水系に対する塩効果を評価するためには, 添加する塩の種類, 実測値が不足している状況である。

本研究では, 半導体製造工程および金属表面処理工程から排出される廃硝酸から気液平衡関係に及ぼす塩効果を, 試作した気液平衡測定装置を用いて硝酸-水系の定圧気液平衡関係に及ぼす硝酸塩 (硝酸アルミニウム, 硝酸マグネシウム, 硝酸カルシウム, 硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウム) の効果を測定した。この塩効果に対する塩の陽イオンの結晶イオン半径および塩の溶解熱の影響について検討した。さらに, 硝酸リチウムの塩効果を利用した, 硝酸廃液からの硝酸の精製・濃縮プロセスについて基礎的な検討を行った。

1. 気液平衡測定装置および装置の健全性の評価

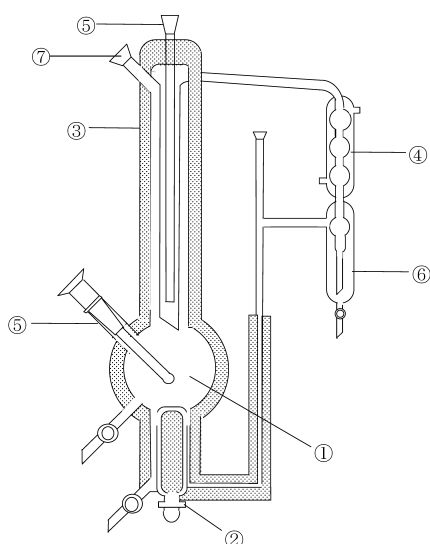
1.1 気液平衡測定装置

本研究では, 硝酸水溶液に塩を高濃度に添加するため, 液の粘

[†] 2005 年 1 月 25 日受理

第 24 回日本熱物性シンポジウム (岡山, 2003 年 6 月) にて発表

^{††} yhideki@kansai-u.ac.jp



- | | |
|------------------------------|-------------------------------------------|
| 1. Heat still | 5. Platinum resistive element thermometer |
| 2. Cartridge heater | 6. Vapor phase reservoir |
| 3. Mantle heater (Insulator) | 7. Feed inlet |
| 4. Condenser | |

Fig. 1 Othmer-type equilibrium distillation apparatus

度や密度が高くなり、突沸が起こりやすいことが考えられる。そこで液が突沸を起こしても正確な気液平衡が得られる循環式の代表的なオスマー型の気液平衡測定装置を試作し、気液平衡関係の測定を行った。オスマー型気液平衡測定装置の概略図を Figure 1 に示す。ヒーターと継手以外はパイレックスガラス製である。加熱スチル①の容積は約 350 cm³ で、カートリッジヒーター②で加熱される。本装置は突き出し沸騰型であり、加熱スチル内の液の攪拌が保障されている。気相凝縮液溜り⑥の容積は 13 cm³ であり、加熱スチルとの容積の差を大きくしている。電圧調整は温度指示調節器 (NF30-FA, 三菱電機 (株)) により調節される。試料の温度は、0.1 K の精度を有する白金抵抗素子温度センサー⑤により測定される。コンデンサー④には、水循環型恒温槽で冷却した水を循環させることにより発生した蒸気を凝縮させる。ガラス器具どうしの接合はジョイントクランプを使用した。

1.2 オスマー型気液平衡測定装置の健全性の評価

オスマー型気液平衡測定装置の健全性は、溶媒の活量を容易に算出できるメタノール-水系の 101.3 kPa (大気圧) における気液平衡関係を測定することにより検討した。測定結果を文献値 (Maripuri and Ratcliff, 1972) とともに Figure 2 に示す。文献値との平均誤差は気相組成で $\pm 0.72\%$ 、沸点で ± 0.36 K 以内と良好な一致を示し、Herington の面積テストを行ったところ熱力学的に健全であることを確認した。再現性テストを行った結果、気相組成では $\pm 0.69\%$ 以内、沸点においては ± 0.20 K 以内とそれぞれ優れた再現性を示した。以上のことから、本装置で得られる気液平衡関係は再現性に優れており、熱力学的にも信頼できることを確認した。

2. 試薬および実験方法

2.1 試薬

60% 硝酸は和光純薬工業 (株) 製の特級試薬であり、水はイオン交換水を蒸留したものを使用した。塩は和光純薬工業 (株) 製

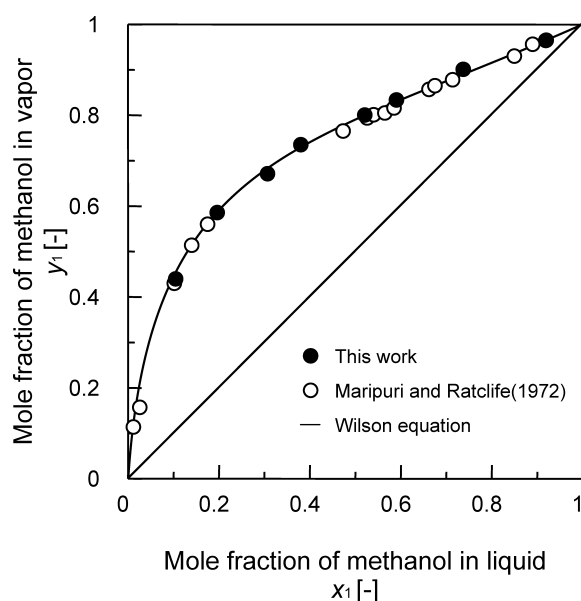


Fig. 2 Vapor-liquid equilibrium of methanol-water system at 101.3 kPa

の特級試薬である硝酸アルミニウム九水和物、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸カルシウム四水和物、硝酸リチウム無水物および硝酸ナトリウム無水物を用いた。すべての塩の純度は 98.0% 以上である。また、塩は余分な水分を除くため、使用前に恒温乾燥器 (MOV-212F (U), 三洋電機 (株)) を用いて約 473 K で 24 時間程度加熱した物を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 硝酸-水系の気液平衡関係における塩効果 塩の添加量が重量パーセント濃度で一定となるように、硝酸、水および塩の重量をそれぞれ精秤し、フラスコ内でマグネチックスターラーにより攪拌し、塩を完全に溶解させた。硝酸の濃度は気液平衡関係が適当な間隔で得られるように決定した。塩の濃度が 50 wt% を超えると装置に塩が析出するため、塩濃度は最大で 50 wt% とした。試料の重量は、塩を除く硝酸水溶液の重量を 200 g と一定とした。調製した試料溶液をオスマー型気液平衡測定装置の加熱スチル①に試料注入口⑦から導入し、カートリッジヒーター②を用いて加熱した。蒸気分縮を防ぐために、蒸気相の温度を液温より約 5 K 高くなるようにマントルヒーター③を用いて調節した。試料の沸騰が起こり、気相凝縮液の循環が始まってから約 1 時間後、温度が一定になった状態を平衡状態と見なし、この時点での沸点と大気圧を測定し、液相および気相凝縮液を約 10 cm³ サンプルングした。温度測定には白金抵抗素子温度センサー⑤を用いた。大気圧測定には、温湿度・気圧計 (BA-9116, オレゴン科学 (株)) を用いた。沸点はアントワンの式により 101.3 kPa の沸点となるように圧力補正を行った。サンプルングした液相および気相凝縮液の硝酸濃度は電位差自動滴定装置 (AT-510, 京都電子工業 (株)) を用い、0.1 mol/dm³ NaOH の中和滴定により測定した。同様にサンプルングした液相中の硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムの濃度は原子吸光分光光度計 (AA-6800, (株) 島津製作所) を用いて測定した。硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウムおよび硝酸カルシウムの濃度は高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICPs-1000, (株) 島津製作所) を用いて測定した。各成分のモル分率を決定するために、ポータブル密度比重計 (DA-130, 京都電子工業 (株)) を用いて 298 K における密度を測定した。

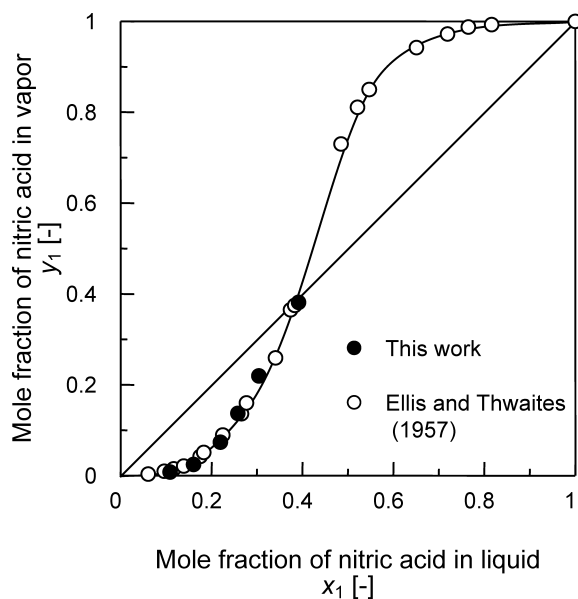


Fig. 3 Vapor-liquid equilibrium of nitric acid-water system at 101.3 kPa

2.2.2 硝酸リチウムを用いた硝酸濃縮実験 硝酸リチウムの濃度を 50 wt% とした硝酸濃度 5 mol/dm^3 の試料溶液を 400 g 調製した。試料溶液をロータリーエバポレーター (N-1000 型, 東京理化学器械 (株)) に仕込み, ウォーターバスの温度を 340 K とし, 約 1.0 kPa の減圧下で単蒸留を行った。単蒸留を行ってから留出液が出なくなる時点を終点とみなし, 留出液および缶出液を採取した。さらに留出液として得られた硝酸水溶液を濃縮するため, 塩無添加でロータリーエバポレーターに仕込み, ウォーターバスの温度を 320 K, 約 1.0 kPa の減圧下で単蒸留を行った。蒸発が起ってから留出液が出なくなる時点を終点と見なし, 留出液および缶出液を採取し, 硝酸濃度を測定した。硝酸濃度は電位差自動滴定装置 (AT-510, 京都電子工業 (株)) を用い, 0.1 mol/dm^3 NaOH の中和滴定により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 硝酸-水-硝酸塩系の気液平衡関係

硝酸-水系の 101.3 kPa 定圧下における気液平衡関係の測定結果を信頼性の高いと評価されている文献値 (Ellis and Thwaites, 1957) とともに Figure 3 に示す。硝酸は熱分解しやすく, 硝酸の液相モル分率が約 0.3 を超えた付近から正確な沸点の測定および組成分析が困難であったため, モル分率が 0.4 以上の測定は行えなかったが, 今回測定した低濃度領域での実測値と文献値を比較した結果, 良好な一致を示した。

硝酸塩を用いた硝酸-水系の気液平衡における塩効果を検討した。硝酸塩として硝酸マグネシウム, 硝酸カルシウム, 硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムを用い, それぞれの塩を用いた 101.3 kPa 定圧下における気液平衡関係の測定結果を塩無添加の結果とともに Table 1 に, また硝酸-水-硝酸リチウム系の気液平衡関係を Figure 4 に示した。硝酸-水系では硝酸のモル分率 0.38, 沸点 393.8 K で最高共沸混合物を形成するため, 共沸組成以下の原液から液相組成以上の蒸気を発生させることは不可能であるが, 硝酸リチウムを添加することにより, 気相中における硝酸濃度は増加する塩析効果を示し, 40 wt% 以上添加することにより共沸点が消滅した。また塩濃度の増加とともに, 気相中の硝酸

Table 1 Vapor-liquid equilibrium data of nitric acid (1)-water (2)- salt (3) systems at 101.3 kPa

Mole fraction		Boiling point t [°C]
Liquid phase x_1 [-]	Vapor phase y_1 [-]	
	No salt	
0.109	0.008	107.4
0.160	0.025	112.0
0.220	0.074	115.3
0.258	0.137	117.6
0.304	0.220	119.4
	Mg(NO ₃) ₂ : 30 wt%	
0.045	0.025	115.1
0.100	0.104	120.4
0.138	0.224	123.8
	Mg(NO ₃) ₂ : 40 wt%	
0.050	0.076	115.6
0.112	0.234	121.3
	Ca(NO ₃) ₂ : 40 wt%	
0.052	0.028	114.3
0.098	0.099	119.2
0.150	0.201	121.1
	Ca(NO ₃) ₂ : 50 wt%	
0.045	0.061	120.4
0.090	0.164	123.9
	LiNO ₃ : 30 wt%	
0.052	0.022	116.1
0.098	0.082	120.5
0.150	0.163	123.7
0.254	0.390	126.3
0.309	0.530	124.2
	LiNO ₃ : 40 wt%	
0.090	0.136	120.0
0.149	0.251	124.2
0.231	0.423	128.0
0.291	0.639	125.4
	LiNO ₃ : 50 wt%	
0.051	0.107	132.0
0.101	0.242	133.8
0.155	0.398	132.6
	NaNO ₃ : 10 wt%	
0.102	0.012	109.7
0.204	0.087	116.7
0.302	0.239	120.6
	NaNO ₃ : 20 wt%	
0.101	0.019	112.1
0.205	0.111	118.8

Condition

Experimental apparatus : Othmer-type

濃度が増加することを確認した。同様に, 硝酸マグネシウム, 硝酸カルシウムおよび硝酸ナトリウムを用いた場合も塩濃度増加に伴い気相中の硝酸濃度が増加する塩析効果を示し, 硝酸マグネシウムおよび硝酸カルシウムでは, それぞれ 40 wt% および 50 wt% 添加することにより共沸点を消滅させることが可能であった。

塩効果が起こる原因として, 塩を溶かすことによって, 塩の陽イオンおよび陰イオンの水和が起り, 液相中における硝酸の見掛けの濃度が増加することが考えられる。

塩効果の大きさを検討するため, 硝酸-水系に塩として硝酸アルミニウム, 硝酸マグネシウム, 硝酸カルシウム, 硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムを濃度 1 mol/kg 添加した気液平衡関係を Figure 5 に示す。塩濃度は硝酸水溶液 1 kg に対する塩のモル数で示した。同塩濃度における塩効果の大きさは硝酸アルミニウムが

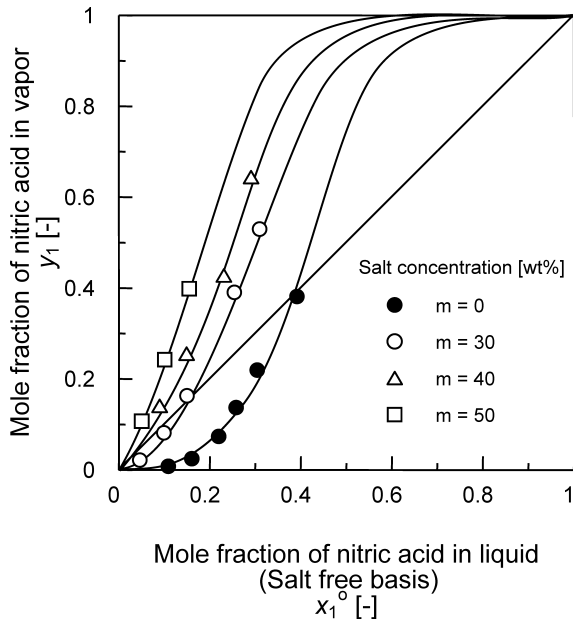


Fig. 4 Vapor-liquid equilibrium of nitric acid-water-lithium nitrate system at 101.3 kPa

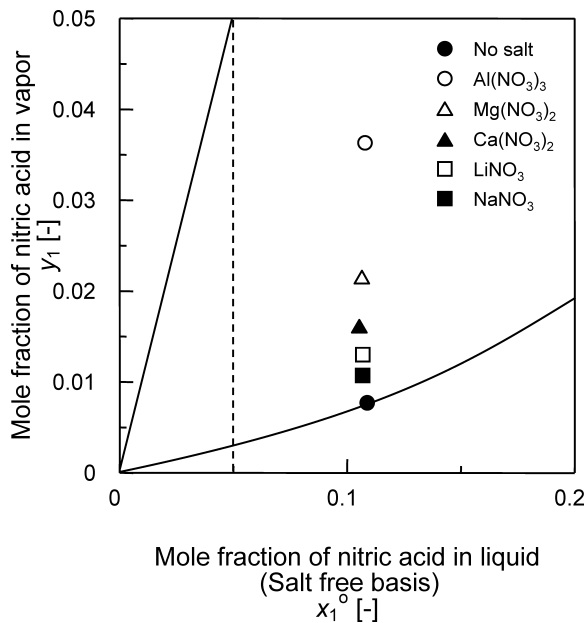


Fig. 5 Vapor-liquid equilibrium of nitric acid-water-salt systems at 101.3 kPa

最も大きく、以下硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムの順であった。この塩効果の大きさを検討するため、塩のイオンの水和について考察した。塩のイオンの水和のしやすさの指標として塩の水に対する溶解熱がある。また陰イオンよりも陽イオンのほうが水和に関して大きな働きをし、その大きさは陽イオンの結晶イオン半径に関係があることが報告されている (Ohtaki, 1990)。塩の陽イオンの結晶イオン半径と塩の溶解熱の関係を Figure 6 に示す。塩の溶解熱は、塩の陽イオンの電荷が大きいほどまた塩の結晶イオン半径が小さくなるほど大きい値を示すことが確認できた。また気液平衡に及ぼす塩効果がイオンの水和と密接な関係があると考えられることから、塩の陽イオンの結晶イオン半径と塩効果の大きさとの関係を検討した。陽イオンの結晶イオン半径と塩効果の大きさを表す相対揮発度比

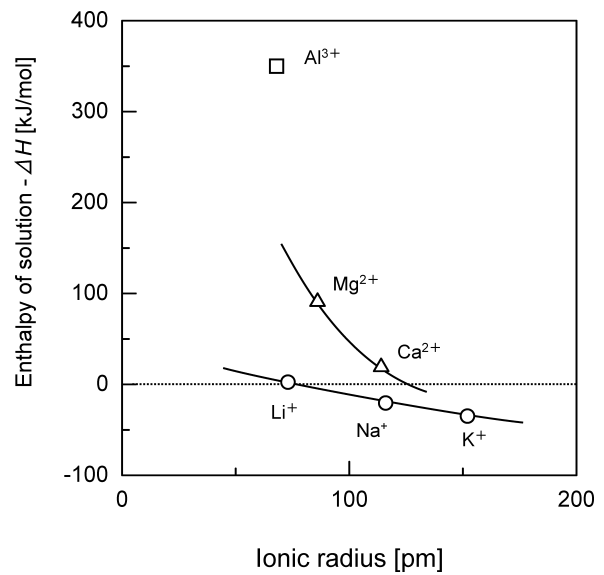


Fig. 6 Relationship between crystallization ion radius and enthalpy of solution

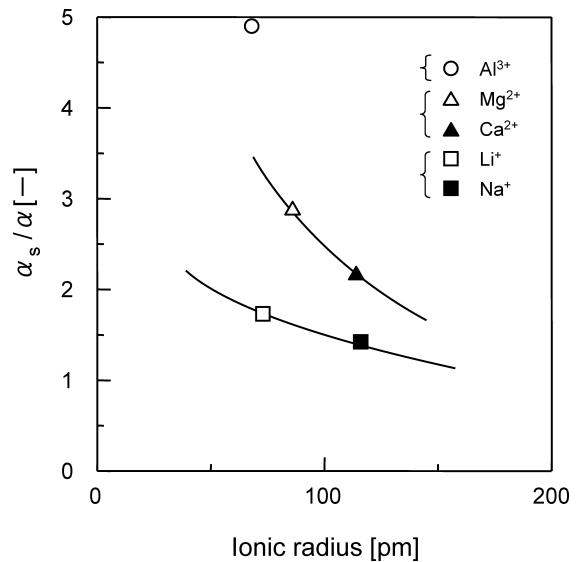


Fig. 7 Relationship between ionic radius and relative volatility ratio for nitric acid-water-salt systems

との関係を Figure 7 に示す。相対揮発度比とは塩無添加における硝酸および水の相対揮発度 (α) と、塩添加時における相対揮発度 (α_s) の比 (α_s/α) である。塩の陽イオンの結晶イオン半径と塩の溶解熱の関係および陽イオンの結晶イオン半径と塩効果の大きさの関係は、ほぼ一致することが確認できた。この結果、塩効果の大きさは塩の陽イオンの電荷の価数が大きく、陽イオンの結晶イオン半径が小さいほど大きくなることが考えられる。また、相対揮発度比の値と塩の溶解熱の関係を Figure 8 に示す。両者の関係には比例関係があることが確認できた。これらのことから今回の硝酸-水系の場合、塩を用いた気液平衡関係を測定しなくても容易に塩効果の大きさを推測することができると考えられる。

3.2 硝酸の精製・濃縮プロセス

金属表面処理や半導体製造工程などから排出される廃硝酸には鉄やアルミニウムなどの金属イオンが含まれている。これらの金属イオンを除去し、不純物のない高濃度の硝酸を得るために塩効果を利用した蒸留により希薄な廃硝酸から硝酸を分離精製し、さ

Table 2 Results of simple distillation for nitric acid–water–lithium nitrate system at reduced pressure

Salt concentration [wt%]	Feed		Distillate	
	Concentration [mol/dm ³]	Concentration [mol/dm ³]	Concentration [mol/dm ³]	Yield [%]
40.0	5.0	6.6	81.3	
50.0	5.0	8.2	90.2	

Conditions

Amount of feed (salt free): 150 g, Temperature: 340 K, Pressure: about 0.8 kPa

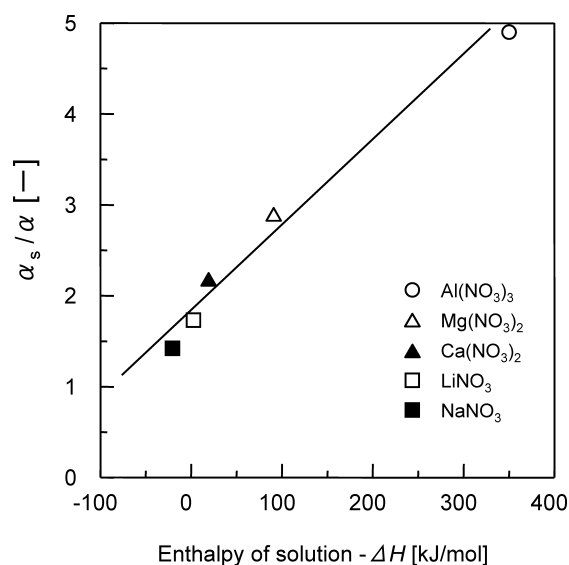


Fig. 8 Relationship between relative volatility ratio and enthalpy of solution for nitric acid–water salt system at 101.3 kPa

らに濃縮することを検討した。

硝酸–水系は塩濃度による影響が大きいことから、硝酸濃度 5.0 mol/dm³ に塩の添加量を変化させ、単蒸留を行った結果を **Table 2** に示す。塩として硝酸塩の中でも最も水に対する溶解度の大きい硝酸リチウムを用いた。硝酸–水系は圧力を変化させても、蒸発する気相の成分にはほとんど変化がなく、平衡温度のみに影響を与える (Nissan Engineering, 1992)。そこで、硝酸は熱分解しやすいことからロータリーエバポレーターを用いて減圧下で行った。塩濃度が増加するに従って、留出液中の硝酸濃度および収率は増加した。硝酸リチウムを 50.0 wt% 添加した場合の留出液は硝酸濃度 8.2 mol/dm³、収率 90.2% であった。原子吸光分光光度計を用いて測定した結果、留出液中にはリチウムイオンは全く検出されなかったことから留出液中には塩は含まれていないことを確認した。さらに、蒸留を進行させ塩の回収を行った。回収した塩を用いて硝酸濃度 5.0 mol/dm³ の単蒸留を行った結果、ほぼ同濃度の留出液が得られたことから塩の再利用は可能であることを確認した。硝酸リチウムを 50 wt% 添加することにより得られた留出液組成を用いて塩無添加で単蒸留を行った結果を **Table 3** に示す。ウォーターバスの温度を 320 K と設定すると、蒸発が起ってから約 40 分程度で、留出液が出なくなることから、この時点単蒸留の終点と見なした。単蒸留を行うことにより缶出液として約 14.0 mol/dm³、収率 72.2% の硝酸を得ることが可能であった。留出液の硝酸濃度は約 4.2 mol/dm³ であった。

以上の結果をもとに、硝酸の精製・濃縮プロセスを **Figure 9** に提案した。本プロセスは精製と濃縮の 2 段階に分かれている。精製プロセス (I) では廃硝酸中の不純物を分離精製する目的で塩を

Table 3 Result of simple distillation for nitric acid–water system at reduced pressure

Feed		Waste		Distillate	
Concentration [mol/dm ³]	Concentration [mol/dm ³]	Yield [%]	Concentration [mol/dm ³]	Yield [%]	
8.2	13.9	72.2	4.2	27.1	

Conditions

Amount of feed (salt free): 150 g, Temperature: 320 K, Pressure: about 0.8 kPa

Table 4 Mass balance of refining process I (simple distillation) for nitric acid (1)–water (2)–lithium nitrate (3) system shown in Fig. 9

Component	Feed [wt%]	Waste [wt%]	Distillate [wt%]	
	①		②	③
HNO ₃	13.9	1.4	12.5	0
H ₂ O	36.1	0.8	24.1	11.2
LiNO ₃	50.0	50	0	0

Table 5 Mass balance of concentration process II (simple distillation) for nitric acid (1)–water (2) system shown in Fig. 9

Component	Feed [wt%]	Waste [wt%]	Distillate [wt%]
	⑤		⑥
HNO ₃	44.0	31.9	12.1
H ₂ O	56.0	16.9	39.1

添加し、硝酸を留出液として得る。次に濃縮プロセス (II) では、精製プロセスより得られた留出液を目的の濃度まで濃縮し、缶出液として硝酸を得る。濃縮プロセスで得られる留出液は再び精製プロセスに戻すか、硝酸の希釈用として用いる。精製プロセスにおける塩の回収は、コック③を開け硝酸を回収した後、コック③を閉じ、コック④を開けることにより蒸発缶内の水分を完全に蒸発させて行く。その結果、蒸発缶内には固体塩のみが残り、塩を再利用することが可能である。このプロセスにより 5.0 mol/dm³ 程度の廃硝酸を約 14.0 mol/dm³ まで精製・濃縮することが可能であると考えられる。**Tables 4** と **5** に **Figure 9** 中に示された精製プロセス (I) および濃縮プロセス (II) の物質収支を示す。このプロセスは単蒸留であるので、段数を増やし蒸留を行えば回収率および濃縮率はさらに高くなると考えられる。塩を加えて単蒸留することにより、酸の濃度が増加し装置が腐食される可能性があるが、十分に冷却することにより腐食は緩和されると考えられる。

結 言

硝酸–水系に硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムを添加した気液平衡関係を測定した結果、気相中の硝酸濃度が増加する塩析効果を示した。各々の塩はある一定濃度添加することにより共沸点を消滅させ、塩濃度を増加させるに伴い気相中の硝酸濃度は増加した。塩効果が起こる原因として、塩を溶かすことによって、陽イオンおよび陰イオンの水和が起こり、液相中における硝酸の見掛けの濃度が増加することが考えられる。

硝酸–水–硝酸塩系の同塩濃度における塩効果の大きさを検討するため、硝酸アルミニウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムを濃度 1 mol/kg 添加した気液平衡を測定した。塩効果のもっとも大きかったのは硝酸アル

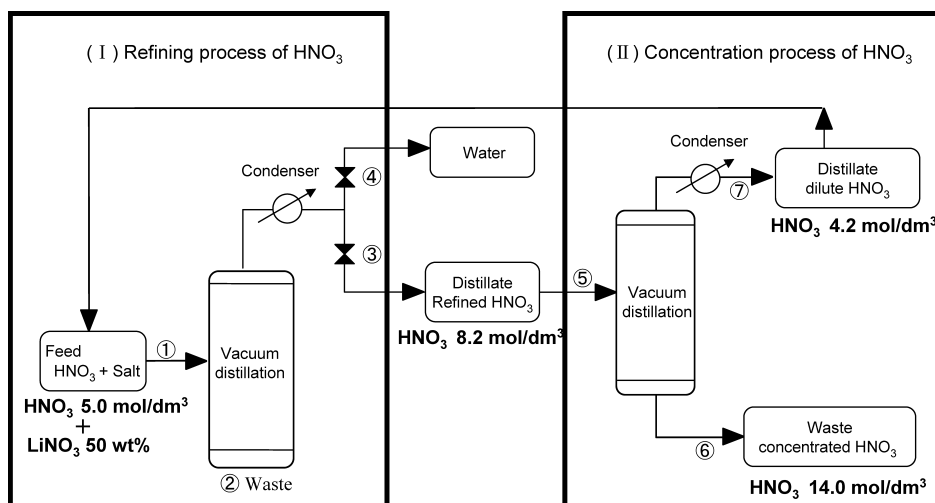


Fig. 9 Refining and concentration process of nitric acid

ミニウムであり、以下硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸リチウムおよび硝酸ナトリウムの順であった。この同塩濃度における塩効果は、塩の陽イオンの電荷の価数が大きく、陽イオンの結晶イオン半径が小さいほど大きくなる傾向が見られた。また塩効果の大きさは、塩の水に対する溶解熱と比例関係があった。これらのことから塩を用いた気液平衡関係を測定しなくても容易に塩効果の大きさを推測することができると考えられる。

金属表面処理や半導体製造工程などから排出される廃硝酸を再生するために塩効果を利用した蒸留により、精製および濃縮することを検討した。模擬実験として硝酸濃度 5.0 mol/dm^3 に硝酸リチウムを全量の 50 wt\% 添加し、単蒸留を行った結果、硝酸濃度 8.2 mol/dm^3 の留出液を収率 90.2% で得ることが可能であった。さらに、得られた留出液を用いて単蒸留による濃縮を行った結果、約 14.0 mol/dm^3 、収率 72.2% の硝酸を得ることが可能であった。以上の結果をもとに、硝酸の精製および濃縮プロセスについて提案した。本プロセスにより 5.0 mol/dm^3 程度の廃硝酸を約 14.0 mol/dm^3 まで精製および濃縮することが可能であると考えられる。第3成分として不揮発性の塩を用いることにより、留出液中には第3成分は含まれず、第3成分である塩の繰り返し利用が可能であった。さらに低濃度の硝酸に関しても、塩濃度を増加することにより十分精製および濃縮は可能であった。

Nomenclature

x_1	=mole fraction of low-boiling component in liquid at existing salt	[-]
x_1^0	=mole fraction of low-boiling component in liquid at salt free basis	[-]
y_1	=mole fraction of low-boiling component in vapor	[-]
α	=relative volatility at salt free	[-]
α_s	=relative volatility at salt addition	[-]

Literature Cited

- Ellis, S. R. M. and J. M. Thwaites; "Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium for Nitric Acid-Water System," *J. Appl. Chem.*, **7**, 152 (1957)
- Ohe, S. and K. Yokoyama; "Distillation with Use of Salt Effect," *Isikawajima-harimagihou*, **9**, 123-135 (1969)
- Maripuri, V. O. and G. A. Ratcriff; "Measurement of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Acetone-*n*-Heptane Mixtures using Modified Gillespie Still," *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 366-369 (1972)
- Nissan Engineering, ed.; "Unit Operation Series. Revision and Supplement. Distillation. 8. The Practice of Distillation, 820, Concentration of Dilute Nitric Acid," *Bessatsu Kagakukougyou*, **35**, 324-328 (1992)
- Ohtaki, H.; Hydration of Ion, Kyoritsusyuppan, Tokyo, Japan (1990)
- Sloan, J. G.; "The Extractive Distillation Process for Nitric Acid Concentration Using Magnesium Nitrate," *Adv. Chem. Ser.*, **155**, 128-142 (1976)
- Vaillancourt, J. A.; "Use of Magnesium Nitrate in the Extractive Distillation of Nitric Acid," *Adv. Chem. Ser.*, **155**, 143-149 (1976)

Concentration of Nitric Acid Using the Salt Effect on Vapor–Liquid Equilibrium of Nitric Acid–Water Systems with Low Concentrations of Nitric Acid

Hideki YAMAMOTO, Ryouhei MAEDA, Shuhei YAMAGUTI, Takeshi KITAGUTI
and Junji SHIBATA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35, Yamate-cho, Suitashi, Osaka 564-8680, Japan

Keywords: Salt Effect, Nitric Acid, Nitrate Salt, Vapor–Liquid Equilibrium, Concentration

When involatile salts are added to an azeotropic mixture, the so-called salt effect changes the vapor–liquid equilibrium, and has a big influence on relative volatility. Aqueous nitric acid is an azeotropic mixture, and cannot be concentrated by ordinary distillation. In this study, we measured the vapor–liquid equilibrium of nitric acid–water–nitrate salt systems with azeotropic composition ($x=0-40$ mol%) for recycling of nitric acid in solutions from semiconductor manufacturing and metal-surface treatment processes. Aluminum nitrate, magnesium nitrate, calcium nitrate, lithium nitrate and sodium nitrate were used as nitrate salts. For each salt tested the salting-out effect was confirmed and the azeotropic point was eliminated completely by adding salts at concentration of 30–50 wt%. Consequently, nitric acid could be separated by distillation from waste solution with a low concentration (under azeotropic composition) of nitric acid. Separation and concentration of nitric acid from dilute aqueous nitric acid was tested by simple distillation using 50 wt% lithium nitrate. As a result, nitric acid aqueous solution was concentrated from 5.0 to more than 14.0 mol/dm³ (yield, 72.2%).

~~~~~