

廃石灰、廃硝酸から高品質、安価な硝酸Caの新製造技術の開発

- 原料及び製品の評価 -

北村英三*¹ 麻生信之*² 灘野朋美*² 船寄 孝幸*² 金子 光男**¹ 小澤 正弘**² 小林 秀彦***

Development of New Manufacturing Procedures of High Quality and Inexpensive Calcium Nitrate Using Waste Lime and Waste Nitric Acid as a Raw Material.

- Evaluation of raw materials and products -

KITAMURA Eizo*¹, ASOH Nobuyuki*², NADANO Tomomi*², FUNAZAKI Takayuki*²,
KANEKO Mitsuo**¹, OZAWA Masahiro**², KOBAYASHI Hidehiko***

抄録

石灰製造工程で排出される廃石灰及び廃硝酸を原料とした硝酸カルシウム製造プラントを構築し、製造試験を行った結果、高品質な硝酸カルシウムの製造が可能になった。

キーワード：廃石灰，廃硝酸，硝酸カルシウム

1 はじめに

埼玉県では、他県から約300万トン/年の産業廃棄物が流入しており、その量は全国1位で、この中間処理や再資源化の問題が大きな課題となっている。このため県は、産業クラスターの最重点産業分野として「環境産業分野」を指定し、産業廃棄物対策に真剣に取り組んでいる。また、県内の石灰メーカーは建設需要の低迷などから最近衰退を余儀なくされており、県内に豊富にある石灰資源の効率利用に新たな活路を求めている。したがって、環境調和型の資源循環システム技術を基盤とした産業廃棄物からの高付加価値製品のゼロエミッションで安価な製造法の開発は非常に重要となる。しかしながら、現在までのところ過剰な

設備コスト負担のない製造工程で高効率に、産業廃棄物から高付加価値製品を製造する事業に成功した例はほとんどない。

本研究は環境調和型の資源循環システム技術を基盤とし、廃棄物処分コストが莫大にかかる『廃石灰と廃硝酸』を原料に用い、高品質で安価な下水道施設用コンクリート劣化防止剤である硝酸カルシウムの新製造技術を開発することを目標とし、埼玉大学、直治薬品株式会社、秩父石灰工業株式会社及び当センターが埼玉県中小企業振興公社からの受託事業（地域新生コンソーシアム研究開発）として平成16年度から2年間の予定で取り組んでいるものである。本稿では当センターが担当する原料及び製品の評価について報告する。

廃石灰は年間を通じて品質的な変動は少ないが、廃硝酸は当然のことながら排出先により品質が大幅に変動することが予想されるので、本年度は主に廃硝酸の性状及び試作された硝酸カルシウムの評価を行った。

*¹ 環境技術部（現 企画室）

*² 環境技術部

**¹ 直治薬品株式会社

**² 秩父石灰工業株式会社

*** 国立大学法人埼玉大学

2 実験方法

2.1 供試材料

2.1.1 廃石灰

廃石灰は秩父石灰工業(株)で石灰製造中に排出される石灰汚泥を用いた。

炭酸カルシウムを主成分とするもので、150 μ以下の微粒子で構成されている(図1)。

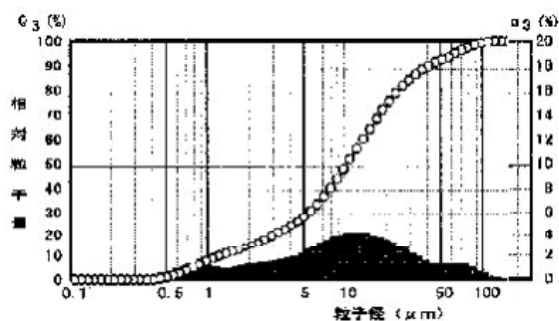


図1 廃石灰の粒度分布

2.1.2 廃硝酸

廃硝酸は化学工業やプリント基板製造業から排出されるものを回収し用いた(表1)。試料Cは硝酸を銅で N_2O_4 に還元後、蒸留し、水で硝酸に戻したものである。

表1 廃硝酸の由来と外観

試料	由来・外観	発煙
A	化学工場廃液 2倍希釈液。淡青色	++
B	プリント基板洗浄液。濃青色	+
C	フィルム製造廃液。透明	+
D	不明。透明	-
E	不明。透明	-

発煙：赤褐色発煙 ++ 強い +あり -なし

2.2 硝酸カルシウムの製造

図2に示すようなベンチスケールでの硝酸カル

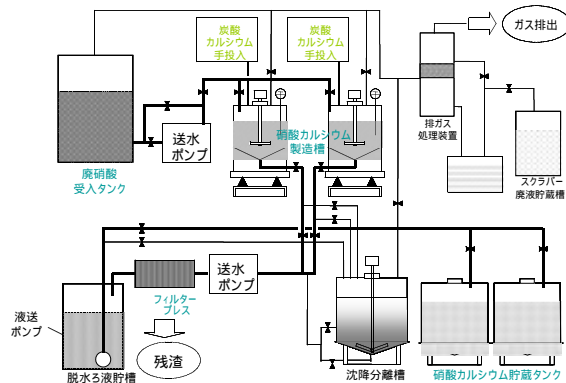


図2 硝酸カルシウム製造プラント

シウム製造プラント(反応槽 200L)を構築し製造に用いた。即ち、製造工程から比較的純物の少ないと推定される廃硝酸 A に廃石灰を中和されるまで添加反応させた後、残渣をフィルタープレスでろ過し、硝酸カルシウム液を得た。

2.3 理化学分析

陰イオン濃度は Shodex IC I-524A、陽イオン濃度は Shodex IC Y-521 カラムをそれぞれ用いたノンプレッサー型イオンクロマトグラフィーで、通常の分析法¹⁾に従って測定した。重金属類の分析は ICP 発光分析装置(日立製作所製、P-4010)により行い、定性分析は Al、As、Au、Cd、Cr、Cu、Hg、Mg、Mn、Pb、Pd、Sn、Zn、Ag、Fe を対象元素とした。粒度分布はレーザー回折式粒度分布計(島津製作所製、SALD-3100)で測定した。中和滴定及び比重測定は常法により行った。

3 結果及び考察

3.1 廃硝酸の性状

廃硝酸は排出先により金属等様々な物質が混入しており、硝酸イオンと結合していると推定されることから、中和滴定による廃硝酸の濃度及びイオンクロマトグラフィーで測定した硝酸イオン濃度から算出した硝酸濃度の違いを調べた(表2)。併せて重金属類の ICP による定性・定量分析を行った。

2つの方法による硝酸濃度は試料 B を除いてほぼ一致したことから、測定が簡単な中和滴定によりほぼ硝酸濃度を推定できることが分かった。

表2 廃硝酸の濃度

試料	中和滴定による濃度(w/w%)	硝酸イオン測定による濃度(w/w%)
A	32.4	32.0
B	33.0	35.3
C	40.5	40.4
D	12.0	11.4
E	20.0	19.0

試料 B はプリント基板洗浄液であり、銅イオンが 8.6w/w%と多量に含まれていたことが一致しなかった原因と推定される。試料 D にはアルミニウムイオンが約 2.1w/w%、試料 E には鉄イオンが 0.13w/w%それぞれ含まれていた。その他クロム等の金属類は ICP による定性分析では検出されなかった。また、試料 A には亜硝酸イオンが 0.9w/w%含まれており、開封すると赤褐色のガスが発生した。このように廃硝酸の性状は様々であるが、劣化防止剤としての硝酸カルシウムの製造に用いるには、銅や鉄等の金属類の混入したものは不相当であり、何らかの除去操作が必要であることから、本年度の試験においては排出企業からの聞き取り調査及び分析結果から金属類の混入のない試料 A を選択した。

3.2 亜硝酸の除去

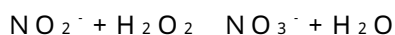
表 3 に試料 A の硝酸及び亜硝酸イオン濃度の貯蔵及び過酸化水素処理による変化を示す。

表 3 廃硝酸Aの貯蔵中の変化と過酸化水素処理

	NO ₃ ⁻ (g/L)	NO ₂ ⁻ (g/L)
未処理	397.2	7.3
開封 6 時間放置後	384.5	1.6
密封 3 週間放置後	384.8	7.4
過酸化水素処理*	348.1	0

*廃硝酸 10ml に 30% H₂O₂ を 0.19ml 添加

試料 A は淡青色を呈し、開封すると赤褐色の発煙が観察され、亜硝酸の存在が確認された。亜硝酸は反応性に富むことから貯蔵中に徐々に硝酸に変化することが予想されたが、密閉下ではほとんど変化は観察されず、安定していた。開封すると亜硝酸濃度が減少したことから発煙と共に散逸したものと考えられる。開放系で放置することは環境上好ましくないため、亜硝酸の過酸化水素による酸化を試みた。硝酸への酸化は次式で行われると考えられ、酸化試験結果から試料 A ではほぼ化学量論的に反応することが分かり、他の被酸化物の混入は少ないものと推定された。



3.3 硝酸カルシウムの製造

過酸化水素処理した試料 A に廃石灰を添加して製造した硝酸カルシウムの濃度を硝酸イオン及びカルシウムイオンから算出した(表 4)。併せて、コンクリート劣化防止剤としての市販品(固形硝酸カルシウムを比重 1.47 になるよう水に溶解したもの)及び試作品に固形硝酸カルシウムを添加し濃度調製したものと比較した。

表 4 試作品の硝酸カルシウムの濃度

	Ca ²⁺ から算出	NO ₃ ⁻ から算出	比重
試作品	30.2	31.2	1.31
試作品 + 硝酸 Ca	47.0	48.3	1.45
市販品	49.5	50.0	1.47

単位 (w/w%)

構成する陰・陽イオン濃度から算出した濃度はほぼ一致し、試作品は不純物の少ないものと推定された。廃石灰は炭酸カルシウムを主成分としているが、それ以外の金属成分も含まれていると推定され、硝酸により溶解することが懸念されるので、1価イオンについても調べた。カルシウム以外の陽イオンとしては、Na、K、Mg がそれぞれ 0.81、0.17、0.06w/w %含まれていたが、ICP による定性試験から重金属類は検出されなかった。

硝酸カルシウムの濃度は廃硝酸濃度に依存するので、市販品と比べ低い試作品となったが、濃度の一定した廃硝酸を安定的に調達することは難しいので、固形硝酸カルシウムを添加することにより濃度調製する方法が現実的であるように考えられた。

4 まとめ

本研究は 2 業者、2 研究機関による共同研究体制で行われたもので、当センターは原料及び製品の評価を担当し、以下の結果が得られた。

- (1) 5 企業から回収された廃硝酸の濃度は約 10 ~ 60w/w%の範囲にあり、亜硝酸や銅などの金属が混入していたものもあった。
- (2) ほとんどの廃硝酸は中和滴定及び硝酸イオン濃度から算出した硝酸濃度がほぼ一致した。
- (3) 過酸化水素処理により混入亜硝酸を硝酸に変

換することができた。

(4)重金属の混入していない廃硝酸を選び、廃石灰と反応させたところ、良好な硝酸カルシウムが製造できた。

工業的に硝酸カルシウムを製造するには安定供給可能な廃硝酸の確保が必須である。今回は金属類が混入していない廃硝酸を選択することにより良好な製品が製造できたが、今後は低コストな混入金属除去技術の開発により様々な廃硝酸に対応できることが要求される。

謝辞

本研究を行うにあたり、廃硝酸を提供してくださった企業の皆様に深謝します。

参考文献

- 1) (社)日本分析化学会イオンクロマトグラフィー研究懇談会編;イオンクロマトグラフィーデータブック,科学新聞社,(1991)117