電解コンデンサー酸洗廃液からのアルミナの回収

佐貫須美子* 長谷川昌弘* 新井 甲一*
位崎 敏男* 真嶋 宏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 11 (1988), pp. 1080-1087

Recovery of Pure Alumina from the Waste Acid Solution in Electro-Condenser Works

Sumiko Sanuki*, Masahiro Hasegawa*, Koichi Arai*,
Toshio Izaki* and Hiroshi Majima**

The feasibility of new recovery process of pure alumina from the waste acid solution of electro-condenser works was investigated from a thermodynamic consideration and an experimental study based on the results of solvent extraction of Fe^{3+} and Al^{3+} from the waste acid solution, the crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with HCl gas from the waste acid solution, the calcination of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the X-ray diffraction analysis of Al_2O_3 .

The experimental results are summarized as follows:

(1) The extraction of Fe^{3+} with Amberlite LA-1 from the waste acid solution in electro-condenser works is available. However, the extraction of Al^{3+} with Versatic Acid 10 is not so effective that it is difficult to use the separation of Al^{3+} from the waste acid solution containing a high concentration of Al^{3+} .

(2) The crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with HCl gas from the waste acid solution is available, and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ of high purity is obtained. However, the crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with HCl gas from the waste acid solution containing a high concentration of Fe^{3+} is contaminated with Fe^{3+} . Therefore, the removal of Fe^{3+} is necessary before the crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(3) High-purity Al_2O_3 can be recovered by the calcination of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(4) From the thermodynamic consideration and the experimental study, it is concluded that a new recovery process of pure alumina from the waste acid solution in electro-condenser works is available.

(Received January 13, 1988)

Keywords: recovery of alumina, hydrometallurgical treatment, solvent extraction, crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hydrogen chloride gas, waste acid solution of electro-condenser, calcination, Amberlite LA-1, Versatic Acid 10

I. 緒 言

高度情報化社会の到来に伴って、電子情報機器に使用される各種の電子部品や電解コンデンサーの使用量は増加の一途をたどっている。昭和61年度の推計値⁽¹⁾によれば、電解コンデンサー用アルミ箔へのアルミニウムの使用量は年間約14万トンで、このうち約30%が製造時にエッチングロスとして、廃液中に失われる。

アルミニウムイオンを含む酸洗廃液は電解コンデンサーのエッチング工程から排出されるのみならず、アルマイトの製造工程からも排出され、廃液中の Al^{3+} イオン含有量は、例えば電解コンデンサー酸洗廃液の場合には、約1

$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と極めて高濃度である。したがって、これらの廃液からの有価成分の回収は省資源ならびに資源リサイクルの観点から重要な検討課題である。

従来、アルミニウムイオンを含む酸洗廃液の処理は、ボーキサイトの精製法として知られているバイヤー法⁽²⁾に類似した加水分解法によって行われてきたが、生成する水酸化アルミニウムは濾過性が極めて悪く、多量の水分を含む⁽³⁾。

一方、低品位ボーキサイト鉱やカオリンから、高純度アルミナを製造する方法として、操作が簡便で、かつ効率的な成分分離手段である溶媒抽出法⁽⁴⁾⁽⁵⁾ならびに塩化水素ガスによる $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応を利用したプロセスに関する研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾が近年報告されている。

* 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Toyama)

** 京都大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

本研究は電解コンデンサー酸洗廃液(以下コンデンサー廃液と称する)からの高純度アルミナの回収法として、溶媒抽出法ならびに塩化水素ガスによる晶析反応を応用した効率的な処理プロセスの開発の可能性について、熱力学的な観点からの考察ならびに実験的研究結果を取りまとめたものである。

II. コンデンサー廃液の処理法に関する予備的検討

コンデンサー廃液は約 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の Al 成分, $4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の Fe 成分および高濃度の Cl^- 成分を含む酸性水溶液である。従って、湿式処理法の適用によるコンデンサー廃液からのアルミニウムの回収に関しては次のような手法が考えられる。

1. 加水分解法による処理

加水分解法によるコンデンサー廃液からの水酸化アルミニウムの生成反応は式(1)で示され、その平衡条件を Latimer の成書⁽⁸⁾に記載の熱力学的データを基に算出すると、298 K では式(2)のように表わされる。

$$\log a_{\text{Al}^{3+}} = 9.66 - 3 \text{ pH} \quad (2)$$

また、コンデンサー廃液中に共存する Fe^{3+} イオンの加水分解反応およびその平衡条件はそれぞれ式(3)および式(4)で示される。

$$\log a_{\text{Fe}^{3+}} = 4.83 - 3 \text{ pH} \quad (4)$$

従って、廃液中に残存する Al^{3+} イオン濃度は溶液の pH 値に依存し、溶液中に存在する Al^{3+} イオンの活量 $a_{\text{Al}^{3+}}$ が 1×10^{-6} 程度になるようにする場合には、溶液の pH 値を 5.22 に調整する必要がある。一方この pH 値では溶液中に共存する Fe^{3+} イオンの活量は $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-10.43}$ と計算され、コンデンサー廃液中に共存する Fe^{3+} イオンは加水分解して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を生成し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中に混入する。従って、加水分解法の適用によるコンデンサー廃液からの Al 成分の回収は、Fe 成分が混入し困難である。

2. 溶媒抽出法による処理

前述したように、溶媒抽出法は操作が簡便で、かつ効率的な成分分離手段である。そこで、コンデンサー廃液の処理法としての適応性について検討した。すなわち、比較的高酸性のコンデンサー廃液などからの Fe^{3+} イオンの抽出分離を行う場合、強酸性条件下で Fe^{3+} イオンの抽出が可能な D2EHPA や、 Cl^- イオン濃度の高い条件下で抽出が行われるアミン系抽出剤、例えば Amberlite LA-1 など、の使用が考えられる。

一方、Al 成分の酸性抽出剤による溶媒抽出は、抽出剤と Al^{3+} イオンの配位水との交換速度が小さく、その抽出速度が一般的に遅いと報告されている⁽⁹⁾。さらに、比較的

高濃度の Al^{3+} イオンを含む水溶液から溶媒抽出による成分分離を行った例はなく、その抽出分離および逆抽出過程を検討することは工学的見地からも極めて興味がある。

Versatic Acid 10 に代表されるカルボン酸は、比較的安価で抽出剤としての特性にも優れている。従って Versatic Acid 10 によるコンデンサー廃液からの Al 成分の抽出分離特性ならびに濃塩酸による Al 成分の逆抽出特性を明確にすることは、実用上極めて有意義である。

3. 塩化水素ガスによる塩化アルミニウムの晶析反応

コンデンサー廃液から直接塩化水素ガスを用いて、高純度 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ として回収できれば、実用上の見地からは、回収工程の単純化および省力化に寄与し、極めて有用な処理法になる。そこで、コンデンサー廃液からの塩化水素ガスによる $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応の可能性について検討した。

HCl ガスによる $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応は式(5)で示され、反応に伴う標準生成自由エネルギー変化 ΔG_{298}° は熱力学的データ⁽¹⁰⁾をもとに算出すると次のように表わされる。

$$\Delta G_{298}^\circ = -77.195 \text{ kJ/mol}$$

従って、HCl ガスによるコンデンサー廃液からの $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応は熱力学的に可能であり、晶析反応によるコンデンサー廃液からの Al 成分の回収は有効である。

上述した湿式処理法の検討をもとに、コンデンサー廃液からの有価成分の回収および焼による高純度アルミナの製造方法に関して、想定されるプロセスのフローシートを、Fig.1 に模式図として示した。図から明らかなように、本プロセスはコンデンサー廃液に含まれる Fe 成分による晶析物への汚染を防止する目的で、予備処理として、溶媒抽出で Fe 成分の抽出分離後、工程の省力化を計るために、2通りの処理法について検討した。すなわち、第1の過程

Fig.1 Proposed process flowsheet for recovery of pure alumina from the waste acid solution in electro-condenser works.

は溶媒抽出法の適用による Al^{3+} 成分の抽出分離、濃塩酸水溶液による有機相からの Al^{3+} 成分の逆抽出および晶析を同時に行う工程、第 2 の過程は Al^{3+} 成分の抽出分離工程を簡略化して、塩化水素ガスによる晶析反応を利用してコンデンサー廃液から直接 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を回収する工程である。

本研究では、両者の湿式処理過程ならびにか焼による晶析物からのアルミナの生成過程について実験的検討を行った。

III. 実験方法

1. 供試試料

本研究で使用したコンデンサー廃液は日本コンデンサー工業から提供されたもので、その化学組成は Table 1 に示される。表から明らかなように、2 種類のコンデンサー廃液は共に主成分が Al^{3+} イオンで、その他に Fe^{3+} および SO_4^{2-} イオンを含む塩酸水溶液である。ただし、B 液は SO_4^{2-} イオンを含有しない。

Table 1 Chemical composition of the waste acid solution sample used.

Sample of Waste Acids	Chemical analysis/kmol·m ⁻³				
	Al^{3+}	Fe^{3+}	H^+	Cl^-	SO_4^{2-}
A	7.38×10^{-1}	4.05×10^{-4}	4.35	6.42	0.57×10^{-1}
B	10.53×10^{-1}	3.67×10^{-5}	0.28	3.33	—

2. 試薬の調製

コンデンサー廃液中に含まれる Fe^{3+} イオンの抽出剤として、酸性抽出剤の D2EHPA ならびにアミン系抽出剤である Amberlite LA-1 を用いた。さらに Al^{3+} イオンの抽出試薬として、Versatic Acid 10 を用いた。いずれの抽出剤も特に精製することなくそのまま実験に供した。Versatic Acid 10 溶液はその濃度が $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ になるようにベンゼンで希釈し、その他の抽出剤はケロシンで 10 mass% になるように希釈調製した。

また、コンデンサー廃液からの Al 成分の晶析反応に用いた塩化水素ガスは、市販品を精製することなくそのまま使用した。

3. 分析方法

コンデンサー廃液ならびに各処理工程の水溶液中に含有する Al^{3+} および Fe^{3+} イオン濃度は原子吸光法により、また SO_4^{2-} イオンは BaSO_4 として重量法によりそれぞれ定量した。また Cl^- イオン濃度は Volhard 法により定量した。

一方、晶析反応で生成した反応生成物は X 線回折および化学分析により、その組成を確認した。また晶析物のか

焼によるアルミナの生成過程は示差熱重量曲線の測定により、また反応生成物は X 線回折でその形態を確認した。

4. 溶媒抽出実験

溶媒抽出によるコンデンサー廃液からの Fe^{3+} イオンの抽出分離試験は、所定量のコンデンサー廃液および各種抽出剤をそれぞれ沈殿管に分取し、縦型振盪機で 3.6 ks 振盪して Fe^{3+} イオンを抽出した後、298 K に保った恒温槽中に保持して平衡化し、約 4.2 rev/s の回転速度で 0.7 ks 遠心分離した。その後水相を分取して、水相中に残存する Fe^{3+} イオン濃度を原子吸光法により定量した。有機相に抽出された Fe^{3+} イオン濃度は水相の初期濃度から残存濃度を差引いて求めた。

一方、Al 成分の抽出試験はコンデンサー廃液から Fe^{3+} イオンを抽出除去した水相を用い、抽出剤として $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Versatic Acid 10 ベンゼン溶液を用いて行った。抽出操作は上述の Fe^{3+} イオンの場合に準じて行った。なお抽出 pH 値の調整は NaOH を用いて行った。水溶液中の Al^{3+} イオン濃度は原子吸光法で定量した。

5. 塩化水素ガスによる Al 成分の晶析試験

内容積 $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の三角フラスコに、Fe 成分を抽出分離したコンデンサー廃液 $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を分取し、室温でこれに $2.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の流速で HCl ガスをバブリングして晶析反応を行った。所定時間毎に分析試料を分取して、溶液中の Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} および Cl^- イオンの各濃度をそれぞれ定量した。

6. 晶析物のか焼試験

晶析反応によって生成した晶析物の形態、か焼反応過程ならびにか焼生成物の形態を確認するために、示差熱重量分析および X 線回折を行って検討した。

IV. 実験結果および考察

1. コンデンサー廃液からの Fe 成分の抽出分離性

溶媒抽出法の適用によるコンデンサー廃液からのアルミナの製造プロセスを検討するために、最初にコンデンサー廃液からの Fe 成分の抽出分離工程について検討した。すなわち、酸性抽出剤の D2EHPA およびアミン系抽出剤の Amberlite LA-1 を用いて、コンデンサー廃液からの Fe 成分の抽出分離試験を行い、その結果を Table 2 に示した。2 種類の供試廃液のうち A 液では、D2EHPA による Fe 成分の抽出は全くみられず、この抽出剤による Fe 成分の抽出分離は困難である。しかし Amberlite LA-1 による抽出分離性は極めて良好で、Fe 成分の抽出率は 96% 以上の高い値を示し、かつ共存する Al 成分の抽出は全く見られなかった。そこで、Fe 成分が希薄なコンデンサー廃液からの Fe 成分の濃縮分離を想定し、Fe 成分の抽出

Table 2 Extraction of Fe^{3+} and Al^{3+} from waste acid by D2EHPA and Amberlite LA-1 at 298 K.

Sample of Waste Acids	Extractants	O/A	Fe^{3+} Extraction/%	$C_{\text{Fe,w}} / 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_{\text{Fe,o}} / 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	Al^{3+} Extraction/%
A	10% D2EHPA	1/1	0	0.4	Nd	0
A	10% Amberlite-LA1	1/1	96.2	0.015	0.38	0
A	10% Amberlite-LA1	1/20	96.8	0.014	8.32	0
A	10% Amberlite-LA1	1/50	96.8	0.014	20.82	0
B	10% D2EHPA	1/1	50.5	0.017	0.017	0
B	10% Amberlite-LA1	1/1	47.9	0.018	0.016	0

Nd : not detectable

分離性に及ぼす有機相および水相の体積比，すなわち O/A 比の影響を検討した．その結果は Table 2 に併せ示したが，O/A 比が 1/1～1/50 の範囲では Fe 成分の抽出率に及ぼす影響は見られず，いずれも 96% 以上の高い抽出率を示している．このことは実用上極めて有効で，Fe 成分が希薄な廃液から Fe 成分の濃縮分離が可能であるのみならず，Fe 成分が広範囲の組成を有する廃液からの Fe 成分の抽出分離が可能であることを示している．

一方 B 液では，いずれの抽出条件でも Fe 成分の抽出率は 50% 前後と比較的低い値である．両者の廃液からの Fe^{3+} イオンの抽出率の差の要因としては，廃液中に含まれる Fe 成分濃度および HCl 濃度の相違が考えられ，B 液の場合いずれの成分濃度も A 液のそれに比較して低い値である．すなわち，D2EHPA による Fe 成分の抽出は酸性度の低い B 液で 50% を示し，A 液からは抽出されない．また Amberlite LA-1 は Fe^{3+} イオンを Fe-クロロ錯体の形態で有機相に抽出するため， Cl^- イオン濃度の低い B 液からの Fe 成分の抽出率は A 液のそれに比べ低い値を示している．

上述したように，アミン系抽出剤の Amberlite LA-1 は多量の廃液から Fe 成分の濃縮分離に適応すると考えら

れ，実用上 Fe 成分の抽出限界を知る事は極めて重要である．そこで 10 mass% Amberlite LA-1 ケロシン溶液を用いて，O/A 比=1 の条件で Fe 成分の抽出等温線を測定し，その結果を Fig.2 に示した．図から明らかなように，10 mass% Amberlite LA-1 ケロシン溶液による最大抽出量は $1.38 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ である．また処理廃液の Fe^{3+} イオン濃度が $4.2 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下の場合には，Fe 成分は水相中に残存することなくほぼ 100% 抽出されるが， Fe^{3+} イオン濃度が $4.2 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上の場合には Fe 成分が水相中に残存し，1 回の抽出で Fe 成分を完全に有機相に抽出することは不可能である．従って実操作の場合には，廃液量ならびに Fe^{3+} イオン濃度に見合う抽出剤濃度，O/A 比および抽出段数を選択する必要がある．

次に処理プロセスのクローズドシステムを考えた場合，抽出剤の再利用の可否が重要になる．そこで硝酸による有機相からの Fe 成分の逆抽出試験を行い，その結果を Fig.3 に示した．Fe 成分の逆抽出率は HNO_3 濃度の増加に伴って増大し， HNO_3 濃度が $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上の領域で 100% に達する．このことは逆抽出が比較的容易で，抽出剤の再利用が可能であることを示している．

Fig.2 Extraction isotherms for FeCl_3 between aqueous phase and organic phase comprising 10% Amberlite LA-1 in Kerosine at 298 K. Fig.3 Effect of HNO_3 concentration on stripping of $\text{Fe}(\text{III})$ extracted with Amberlite LA-1 at 298 K.

2. Al 成分の抽出分離特性

Versatic Acid 10 による金属イオンの抽出は一般に加水分解がおこる pH 近傍で行われる。前述したように、加水分解による Al 成分と Fe 成分の分離は不可能であり、従って Versatic Acid 10 による Al^{3+} イオンと Fe^{3+} イオンの分離抽出は困難と考えられる。一方コンデンサー廃液から高純度の塩化アルミニウムとして Al 成分を回収するためには、Al 成分の純度を高める必要がある。そこで Amberlite LA-1 で Fe 成分を抽出分離したコンデンサー廃液を用いて Versatic Acid 10 による Al 成分の抽出特性を測定した。その結果を Fig.4 に $\log D$ -pH 図として示した。2 種類の供試液のうち A 液では、 Al^{3+} イオンの抽出率は水相の pH 値の上昇に伴って徐々に増加するが、pH 値が 1~2 の領域で抽出率は停滞する。この停滞領域では有機相は白濁し、さらに pH 値の上昇に伴って乳化状態を呈し、水相と有機相の分相性が悪くなる。B 液では停滞現象は見られず、pH 値の上昇に伴って Al 成分の抽出率は増加するが、有機相の白濁化は起きる。この A 液と B 液の抽出挙動の差違は H^+ イオン濃度が B 液に比べ A 液は非常に高いことが考えられる。抽出の際の pH 調整に用いる NaOH 量は A 液が B 液に比べ多量に必要であり、NaOH の添加量が多い程白濁化が進行するものと思われる。また有機相の乳濁化は Versatic Acid 10 濃度および希釈剤の種類に関係するものと考えられる。そこで有機相の Versatic Acid 10 濃度を $1.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ とし、希釈剤としてベンゼンおよびケロシンを用い、A 液と類似の組成を有し Al^{3+} 濃度が 1 および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ である模擬液を調製して実験を行った。その結果、 Al^{3+} イオン濃度が $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と高い水溶液からの抽出においては、Versatic Acid 10 濃度および希釈剤の種類の差違にかかわらず、有機相の Al(III) 濃度が $2.5 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上になると有機相の乳濁化がみられた。一方 Al^{3+} イオン

Fig.4 Extraction of Al^{3+} from the waste acid by $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Versatic Acid 10 at 298 K.

濃度が $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と低い場合には白濁化はみられなかった。従って、有機相の乳濁化の要因は水相の Al 成分濃度が非常に高いことおよび抽出の際に添加する NaOH 量と密接な関連があるように思われる。

一方、この抽出率の停滞や有機相の乳濁化現象は、抽出工程の複雑化や作業効率の低下につながり、実用上問題点が残る。

3. 濃塩酸による有機相からの Al 成分の逆抽出および晶析

有機相からの Al 成分の逆抽出と晶析過程の 1 元化は処理工程の省力化に寄与する。従って濃塩酸による有機相からの Al 成分の逆抽出と晶析過程の 1 元化の可能性について検討した。

Fig.5 は塩酸水溶液中における $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を示したものである。298 K における $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の溶解度は HCl 濃度の増加に伴って著しく減少し、 $12 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl ではその溶解度は $2.7 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に低下する。この事は有機相からの Al 成分の逆抽出と晶析化の 1 元化が可能であることを示唆している。そこで $12 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl による有機相からの Al 成分の逆抽出および晶析実験を行い、その結果を Table 3 に示した。測定した条件では、 $12 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 溶液による Al 成分の逆抽出および晶析は同時に進行し、晶析率はいずれの溶液でも 80~94% と高い値を示している。

次に晶析物の組成および形態を確認するために、晶析物の化学分析および X 線回折を行った。晶析物の組成分析結果については表示しなかったが、A 液から得られた晶析物中には Fe^{3+} および SO_4^{2-} イオンは検出されず、さらに Al 成分の含有量は $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の Al 成分理論含有量 (11.18%) に近い分析値を示し、晶析物の見掛けの組成は $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であることが判明した。しかし B 液からの晶析物の Al 成分含有量は 8.3% と低い値を示し、Na の存在が認められた。

Fig.5 Effect of HCl concentration on solubility of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 298 K.

Table 3 Crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from Al(III) loaded Versatic Acid 10 by stripping with conc. HCl at 298 K.[Extractant: VA10 $3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, Stripping agent: $12 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$]

Sample Solution	$C_{\text{Al, o, initial}} / \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	O/A	Temp./K	$C_{\text{Al, o, final}} / \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_{\text{Al, w, final}} / \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	Crystallization/%
A	9.46×10^{-2}	1/1	298	Nd	2.56×10^{-2}	72.9
A	9.46×10^{-2}	2/1	298	Nd	2.95×10^{-2}	84.4
A	9.46×10^{-2}	5/1	298	Nd	5.94×10^{-2}	87.4
A	9.46×10^{-2}	10/1	298	Nd	1.63×10^{-1}	82.8
A	9.46×10^{-2}	1/1	288	Nd	1.88×10^{-2}	80.1
A	9.46×10^{-2}	2/1	288	Nd	2.32×10^{-2}	87.7
A	9.46×10^{-2}	5/1	288	Nd	2.78×10^{-2}	94.1
B	8.0×10^{-2}	1/1	298	Nd	2.59×10^{-2}	67.6
B	8.0×10^{-2}	2/1	298	Nd	3.13×10^{-2}	80.4
B	8.0×10^{-2}	5/1	298	Nd	5.74×10^{-2}	85.7

Nd: not detectable

Fig.6 は晶析物の X 線回折結果を模式図として示したものであるが、晶析物の X 線回折パターンは ASTM カードのそれと良く対応し、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と同定された。しかし B 液からの晶析物には NaCl の回折線が見られ、 NaCl が混入してくる。これは Al 成分抽出時に NaOH を使用したため、抽出条件によっては Na^+ イオンが有機相中に含まれてきたためと考えられる。

Fig.6 X-ray diffraction pattern of the products obtained from the waste acid.

4. 塩化水素ガスによる $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応Versatic Acid 10 によるコンデンサー廃液からの Al

成分の抽出過程においては、抽出率の停滞および有機相の乳濁化等による抽出工程の複雑化および作業能率の低下など、実用上問題点が残る。そこで溶媒抽出過程を簡略化した処理法として、塩化水素ガスをコンデンサー廃液に直接バブリングして、晶析反応により $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を回収する試みを行った。

Fig.7 は Fe 成分を抽出した供試 A 液の室温における $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応の時間依存性を各成分濃度と反応時間の関数として図示したものである。図から明らかにように、反応時間の経過に伴って Al^{3+} イオン濃度は減少し、式(5)で示される $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応が速やかに進行していることを示唆している。晶析反応は 7 ks の反応時間ではほぼ完了する。一方、共存する Fe^{3+} および SO_4^{2-} イオン濃度は時間依存性を示さず、ほぼ一定値を示すことから、これらの成分が晶析物中に混入することはないものと推定される。また同時に測定した Cl^- イオン濃度は時間の経過に伴って約 $17 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ まで増大する。この Cl^- 濃度の増加はバブリングした HCl ガスの水溶液中への溶解によるものと考えられる。

次にコンデンサー廃液から Fe 成分を抽出分離せずに、直接 HCl ガスをバブリングした場合の $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶

Fig.7 Crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with HCl gas from waste acid solution A after removal of Fe^{3+} at ambient temperature.

析反応について検討し、その結果を Fig.8 に各成分濃度と時間の関数として図示した。Fe 成分の抽出の有無にかかわらず、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応は時間の経過とともに速やかに進行し、 Al^{3+} イオン濃度が減少するのに対して、他成分の濃度は時間依存性を示さずほぼ一定値を示す。この挙動は Fig.7 のそれと類似している。このことは、本実験に使用したコンデンサー廃液のように極く微量の Fe 成分を含む廃液の処理プロセスにおいては、Fe の抽出分離操作を省略して、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析反応のみで Al 成分の回収を行うことが可能であることを示唆している。

また B 液の晶析反応の時間的経過については図示しなかったけれども、A 液の場合と極めて類似した傾向を示す。

コンデンサー廃液や酸洗廃液の組成は多岐におよぶ。そこで供試コンデンサー廃液よりも高濃度の Fe 成分を含む模擬液を調製し、HCl ガスによる晶析反応を 298 K に保持した恒温槽で行い、その結果を各成分濃度と時間の関係で Fig.9 に図示した。溶液中の Al 成分濃度は時間の経過に伴って減少し、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析は速やかに進行するが、同時に Fe 成分濃度も時間の経過に伴って減少し、

Fig.8 Crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with HCl gas from waste acid solution A without removal of Fe^{3+} at ambient temperature.

Fig.9 Crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with HCl gas from a prepared waste acid solution containing a high concentration of Al^{3+} and Fe^{3+} at ambient temperature.

晶析物中に Fe 成分が混入する。このことは Fe 成分が大量に含まれる溶液の処理には予め Fe 成分の抽出分離が必要であることを意味している。また Cl^- イオン濃度は Fig.7, 8 と同様に時間の経過に伴って増大するが、その値は Fig.7, 8 が約 $17 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ であるのに対し、約 $12 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と低い値を示している。これはこの実験が 298 K に保持した恒温槽中で行われたものであり、Fig.7, 8 に示した室温条件下では HCl ガスの溶液中への溶解により溶液温度が上昇し低下することなく、HCl ガスの溶解量が増大しているものと考えられる。

一方、HCl ガスによるコンデンサー廃液からの Al 成分の晶析過程における物質収支を測定して、Table 4 に示した。表から明らかなように、3 種類のコンデンサー廃液からの $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析率はいずれも 99% 以上で、共存する各成分による汚染も少ない。また晶析物の化学分析結果からは、いずれの場合にも Fe^{3+} および SO_4^{2-} イオンは検出されなかった。しかし模擬液からの $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析率はコンデンサー廃液と同様に 99% 以上と良好であるが、晶析物中へ Fe^{3+} イオンが混入してくることは明

Table 4 Material balance in crystallization of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from the waste acid with HCl gas at ambient temperature.

[Sample : 150 cm^3 , HCl gas : $2.4 \text{ cm}^3/\text{s}$, Temp. : room temperature, Reaction time : $9.6 \times 10^3 \text{ s}$]

Solution of Waste Acid		Concentration/ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$				$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Crystallization/%
		Al^{3+}	Fe^{3+}	Cl^-	SO_4^{2-}	
A	initial	7.38×10^{-1}	4.05×10^{-4}	6.42	0.57×10^{-1}	99.8
	final	1.80×10^{-3}	3.62×10^{-4}	14	0.43×10^{-1}	
after Fe^{3+} Extraction from A	initial	7.38×10^{-1}	1.4×10^{-5}	6.42	0.57×10^{-1}	99.3
	final	5.20×10^{-3}	1.3×10^{-5}	14	0.42×10^{-1}	
B	initial	10.53×10^{-1}	3.7×10^{-5}	3.33	—	99.7
	final	3.48×10^{-3}	3.0×10^{-5}	14	—	
Sample Solution	initial	3.76×10^{-1}	9.33×10^{-2}	4	—	99.2
	final	3.05×10^{-3}	7.08×10^{-2}	12	—	

らかである。

5. か焼によるアルミナの生成

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のか焼によるアルミナの生成過程および生成物の形態を明確にするために、示差熱重量分析ならびに生成物の X 線回折を行って検討した。

Fig. 10 は $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のか焼過程を検討するために測定した示差熱重量曲線を模式的に図示したものである。

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応は約 450 K で始まり、約 530 K で完了する。この挙動は雰囲気を空気から窒素気流へと変えても、変化が見られなかった。また重量変化率から計算された反応生成物の見掛けの組成は Al_2O_3 であることが判明した。そこで反応生成物の形態を確認するために、温度 730 K で 7.2 ks か焼した試料の X 線回折を行ったが、回折線は得られなかった。これはか焼物が非晶質に近い形態であるためと考えられる。そこで、か焼温度 1273 K で

Fig. 10 DTA and TGA curves of thermal decomposition of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ product.

Fig. 11 X-ray diffraction pattern of the product by calcination of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

約 8.6 ks か焼した試料の X 線回折を行い、その結果を Fig. 11 に示した。図から明らかなように、反応生成物の回折パターンは ASTM カードのそれとよく対応し、 Al_2O_3 であると確認された。またか焼実験で気流中に $\text{HCl}(\text{g})$ および $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の存在が認められた。従って $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応は式 (6) で示される。

V. 結 言

コンデンサー廃液からの高純度アルミナの製造方法を確立するために、処理法に関する熱力学的検討ならびに実験的検討を行った。結果を要約すると次の通りである。

(1) コンデンサー廃液からの Fe^{3+} イオンの抽出分離試薬として、アミン系抽出剤が有効である。Amberlite LA-1 による Fe 成分の抽出分離性は良好であり、広範囲の Fe 成分を含む廃液から Fe^{3+} イオンの抽出分離が可能である。

(2) Versatic Acid 10 による Al 成分の抽出は、廃液の Al 成分の濃度が高い場合には、抽出の停滞さらには有機相の乳濁化が生じ、抽出分離が不可能となる。従って抽出条件の選定など実用上の問題が残る。

(3) Versatic Acid 10 によって抽出された有機相からの Al 成分の逆抽出および $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析は濃塩酸を用いることにより可能であるが、Al 成分の抽出条件によっては、晶析物中に NaCl 等の不純物が混入する。

(4) HCl ガスによるコンデンサー廃液からの $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析は有効で、高い晶析率が得られる。しかし廃液中の Fe 成分の濃度が高い場合には晶析物中に Fe 成分が混入する可能性があり、予め Fe 成分の抽出分離を行う必要がある。

(5) 晶析物 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のか焼によって、高純度のアルミナの製造が可能で、本プロセスはコンデンサー廃液からの Al 成分の回収方法として極めて有用である。

文 献

- (1) 私信による。
- (2) A.S. Russell, J.D. Edwards and C. Taylor: J. Metals, 7(1955), 1123.
- (3) 中山孝廉: 金属材料, 12(1972), 59.
- (4) A. Hino, J. Shibata and S. Nishimura: Tech. Reports of Kansai Univ., 23(1982), 87.
- (5) N.T. Bailey and P. Mahi: Trans Instn. Min. Metall. (Sec C), 95(1986), C70.
- (6) D.J. Bauer, D.E. Shanks and J.A. Eisele: Rep. Invest. U.S. Bur Mines [8908] (1984), 10p.
- (7) D. Elsner, D.H. Jenkins and H.N. Sinha: Light Met (New York), 1985, 71.
- (8) W.H. Latimer: *Oxidative Potentials*, 2nd Ed. Prentice-Hall, (1952), 282.
- (9) 田中元治: 溶媒抽出の化学, 共立出版, (1977), p.56.
- (10) 電気化学会編: 電気化学便覧, 丸善, (1964), p.46.