研 究 ノ ー ト

アルマイト処理工程中の廃液処理法と有効利用

糸 井 康 彦*・佐 藤 栄 一**

Treatment and Utilization of Waste Alkali Produced in the Process of Anodization of Aluminum

Yasuhiko ITOI* and Eiichi SATO**

1. 緒 言

アルマイト処理工程から排出される廃液の処理は重要な問題である。従来は中和、沈殿などの簡単な操作で廃棄していたこの廃液を再生し使用できれば省資源の点からも特に有意義なことと考えられる。そこでアルマイト処理工程のうち特に多量の廃液が排出されるアルカリエッチング工程に注目し、ここで排出される廃液の有効利用としてペーマイト皮膜化成液に使用することと、これと並列に吸着剤として重要なドーソナイトの製造および溶存アルミニウムの除去法としての操作もあわせ検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 アルミン酸ナトリウム水溶液への二酸化炭素の吹き込み操作

実際のアルカリエッチング工程からの廃アルカリは水酸化ナトリウムを 80~120g/l, アルミニウムを 25~50g/l 含む水溶液であるといわれている。当実験に供したアルミン酸ナトリウムは市販の試薬 (Al/NaOH: abs. 0.78) をそのまま用い、アルミン酸ナトリウムの濃度は次の 0.5g/l, 5g/l, 10g/l, 30g/l, 50g/l, 80g/l と 100g/l の 7 種類とした。熱板付きマグネチックスターラーの上に上記のアルミン酸ナトリウム水溶液の入ったビーカーをのせ、かくはん子によりアルミン酸ナトリウム水溶液をかくはんし、熱板を用いて加熱し、アルミン酸ナトリウム水溶液の温度を 50°C, 80°C に保ちながら、この水溶液中に内径が 4mm のガラス管を導入し、炭酸ガスのボンベから二酸化炭素を毎分 400ml の流量で吹き込んだ。

2-2 沈殿生成物の X 線回折

沈殿生成物の分析は、理学電機製 D6CX 線生装置を用い管電圧 25kV, 10mA の条件で行なった。ターゲットは Cu を使用した。X 線回折に供した試料は次のようにして作製した、アルミン酸ナトリウム水溶液の濃度が 0.5g/l, 5g/l と 10g/l の場合は二酸化炭素を 20 分間吹き込んだ後に生成した沈殿生成物を濾別して用いた。またアルミン酸ナトリウムの濃度が 30g/l のときには 10 分間吹き込んだ後、50g/l, 80g/l, 100g/l のときには 60 分間二酸化炭素を吹き込んだ後に沈殿生成物を一度濾過し、その後再び濾液に二酸化炭素の吹き込みを続け二酸化炭素を吹き込む前のアルミン酸ナトリウムの初期濃度が 30g/l と 50g/l の各々につき、二酸化炭素を 30 分間、40 分間、また 80g/l と 100g/l の場合には 80 分間吹き込んだ後に再び生成した沈殿を濾別し X 線回折の試料とした。

2-3 赤外偏光反射スペクトル測定

赤外偏光反射スペクトルによる測定は次の試料について行なった。測定に供した試料は 99.99% のアルミニウムはく (厚さ 65 μ m, O 材, 焼なまし 300°C, 16 時間) で、2% 硫酸-6% 硝酸の混酸中で 15 分間煮沸 (前処理) したものを使用した。その後実験方法 2-2 に示した各濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液に二酸化炭素を連続的に吹き込み、その水溶液中に試料を 20 分間浸せき処理した。このようにして準備した各試料を赤外偏光反射スペクトルの測定に供した。

2-4 溶存アルミニウムの定量

溶存アルミニウムの定量は中和滴定法によった^{1), 2)}。指示薬としてフェノールフタレインを用い、1N H₂SO₄ (f=0.9846) で滴定した。まず濾液中の水酸化ナトリウムの量を求め、次にフッ化カリウムを用いて溶存アルミニウムの量を滴定で求めた。

3. 実験結果および考察

3-1 X 線回折

*宇都宮大学大学院 (〒321-31 宇都宮市石井町2753)
Graduate School of Utsunomiya Univ.
(2753, Ishii-machi, Utsunomiya 321-31)

**宇都宮大学工学部 (〒321-31 宇都宮市石井町2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ.
(2753, Ishii-machi, Utsunomiya 321-31)

Table 1 Boehmite film and products.

NaAlO ₂ (g)	0.5	5	10	30	50	80	100
specimen	Bh film	Bh film	—	—	—	—	—
CO ₂	20 min	20 min	20 min	40 min	80 min	140 min	140 min
pH	11.0 ↓ 6.9	11.7 ↓ 9.6	12.0 ↓ 10.0	12.3 ↓ 11.8	12.5 ↓ 9.3	12.5 ↓ 9.0	12.7 ↓ 8.9
product	Bh	Bh + Ba	Ba	Bh + Da	Bh + Da	Da	Da

Bh:Boehmite Ba:Bayerite Da:Dawsonite

Fig. 2 IRRS of a surface film on chemically treated aluminum.

Table 2 Weight of Al dissolved in NaAlO₂ solution chemically treated by CO₂.

NaAlO ₂	50g/l	80g/l	Temp
CO ₂	80min	140min	80°C
Al	non-detectable	non-detectable	
CO ₂	50min	80min	50°C
Al	1.76g/l(5.5%)	0.35g/l(0.93%)	

上存在するときにはドーソナイトの単一生成物を得ることができた。このアルミン酸ナトリウム 80g/l 中には NaAlO₂ の分子量を 81.97 とすればアルミニウムが 26.35g/l 含まれていることになり、アルカリエッチング工程から排出される廃液中 (25~50g/l のアルミニウムを含む) に二酸化炭素を吹き込むことでドーソナイトを得ることができるであろう。温度が 50°C 以上でアルミン酸ナトリウムが 200g/l 以上存在する場合には次の反応式に従ってドーソナイトが生成すると考えられる³⁾。

また温度が高い程ドーソナイトの結晶は繊維状になり、粒子も大きく戸過しやすくなる。更にアルミン酸ナトリウム水溶液のアルカリが中和され、アルミナが過飽和状態に存在する溶液に HCO₃⁻ が多量に存在する場合にはドーソナイトが生成し、アルミン酸ナトリウム水溶液の Na₂O/Al₂O₃ のモル比が大きいほど、二酸化炭素の吹き込み速度が急速であることが好ましいとされている。図 1 には各沈殿生成物の X 線回折結果を示したが、特にアルミン酸ナトリウム水溶液の濃度が 80g/l と 100g/l の場合に生成した沈殿生成物からはドーソナイトの回折像が得られた。このドーソナイトは弱酸に溶解し、かつ水に難溶性でしかも吸着性が高いという特性を有し工業廃水の吸着剤として有効利用できると思われる。

3-2 赤外偏光反射スペクトル測定

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the products obtained from the reaction of NaAlO₂ and CO₂ at 80°C.

表 1 にはアルミン酸ナトリウム水溶液に二酸化炭素を吹き込んだ時に生成した沈殿生成物を示す。なお表中には、二酸化炭素を吹き込む前後のアルミン酸ナトリウム水溶液の pH も示した。pH の測定は室温で行なった。各濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液に二酸化炭素を吹き込むことによって生成する沈殿生成物は、主にベーマイト、バイアライトとドーソナイトから成り、アルミン酸ナトリウム水溶液の濃度がうすい場合はベーマイトが主生成物であり、高濃度になるに従いドーソナイトが生成しやすい。アルマイト処理工程のアルカリエッチング工程から排出されるアルミニウムを多量に含む廃アルカリ水溶液はアルミン酸ナトリウム水溶液からなっている。本実験の結果ではアルミン酸ナトリウム濃度が 80g/l 以

各濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液に二酸化炭素を吹き込むと同時にアルミニウムはくを浸せき処理したものの赤外偏光反射スペクトルを図2に示した。アルミン酸ナトリウム水溶液の濃度が0.5g/lと5g/lの場合において生成した皮膜は $2900\sim 3600\text{cm}^{-1}$ に νOH , 1000cm^{-1} に δOH , 750cm^{-1} に νAlO の吸収ピークが観察された。W. J. Bernard⁴⁾, 高村ら⁵⁾は水と反応して生成するアルミニウム皮膜について赤外偏光反射スペクトルを用いて検討した結果, 80°C と 99°C の水中で生成する水和酸化物がブソイドペーマイトであることを明らかにした。本実験においても 80°C のアルミン酸ナトリウム水溶液中において生成したアルミニウム水和酸化物は赤外偏光反射スペクトルの結果からブソイドペーマイト皮膜であることがわかった。

3-3 溶存アルミニウムの定量

溶存アルミニウムの定量はアルミン酸ナトリウム水溶液の濃度が50g/l, 80g/lの場合に限って求め, 温度 80°C , 50°C の水溶液中に二酸化炭素を各時間吹き込み, 沈殿生成物を除去した後の汙液中のアルミニウムの量を表2に示した。 80°C で処理した場合には汙液中に残存するアルミニウムはほとんど検出されない程度であり, 50°C で処理した場合には2g/l以下と極めて少なくすることができた。カッコ内には水酸化ナトリウムの量に対する溶存アルミニウム量を示した。

4. 結 論

以上のような結果を要約すると次のようになる。アルマイト処理工程中の廃アルカリに二酸化炭素を吹き込む

ことで工業廃水等の吸着剤として優秀な性質をもつドーソナイトを得た。従来は廃棄していたものからドーソナイトのような付加価値の高いものが得られることやこの沈殿生成物を汙別した後の汙液中からはほとんど溶存アルミニウムが除去されていること, また低濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液はペーマイト化成処理に適することなどの利点を見いだすことができた。

謝 辞

終りに, いろいろと御指導を賜った本学の田中 甫教授に心から感謝いたします。なお, この研究は(財)軽金属奨学会の御援助のもとに行われたものであり, ここに深甚の謝意を表します。

(1979-5-10 受理)

(昭和52年9月, 本協会第56回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 田島榮; 表面処理ハンドブック, 産業図書, P. 366 (1958)
- 2) 軽金属協会編; アルミニウム合金の表面処理, P. 81 (1962)
- 3) 榎相旭, 田中甫, 石井平七; 膠質土の酸アルカリ処理によるドーソナイトの合成, 早稲田大学理工学研究報告, **41**, 56 (1968)
- 4) W. J. Bernard, J. J. Randall, Jr.; J. Electrochem. Soc., **107**, 483 (1960); **108**, 603 (1961)
- 5) 高村勉, 木原森下周; Alの水腐食反応時に生ずる水和被膜の赤外反射スペクトル (IRRS), **40**, 757 (1972)