《解 説》

アルミニウムの 化学研摩廃リン酸の回収について[†]

三 上 八州家*

化学研摩廃リン酸の回収は現在実用化されていないが、その原因は何かを考え、その解決のためにはどうしたらよいかを提案すると共に、現在の回収技術の内容を紹介する。

1. はじめに

近年、公害の規制は、強化される一方であり、その対策は、各業界ともにさかんである。アルミニウムの表面処理業界も例外ではなく、筆者らも、陽極酸化廃硫酸の回収再利用法、廃シュウ酸の回収法、廃アルカリの回収法および中和スラッジの処理法などを検討して、一連の新プロセスを完成し、実用化している。

また、筆者らは2、3年前より、廃リン酸の回収について検討を始めた。特に、排水中のリンが富栄養化の原因になると指摘され、その規制が強化されつつある。筆者らは、これに対応すべく、廃リン酸の回収および含リン排水の処理法の早期確立を目指し、種々の検討を行なっているが、中小企業の多いこの業界では、困難な問題が多くあり、これらの点を解決することがすなわち、廃リン酸の回収法の確立になると考えたので、この問題点について述べ、解決の私案を提出する。

2. 研摩方法の種類

研摩は、どうして必要か。これは「金属表面処理便覧」「アルミニウムハンドブック」などを見ればわかるように、金属表面を平滑にし光沢を出すためである。この方法としては、

- ① 機械的（バフ研摩）な方法
- ② 電解研摩法
- ③ 化学研摩法

の3つがある。

(1) 機械的な方法

機械的な方法の代表は、バフ研摩である。バフ研摩は、被研摩体の種類によって研摩材を変えている。これは、今回の廃リン酸の回収とは無関係なので、これ以上の説明ははぶくことにする。

(2) 電解研摩法

電解浴槽中で被研摩体を陽極として、直流で電解研摩するのが普通である。電解研摩の操作要因としては、

[†]Recovery of Phosphoric Acid from Waste Solution of Aluminum Chemical Polishing

*みかみ・やすいえ 日鉄鉱業(株)・技術開発部、副参事

〒182 東京都三鷹市下連雀8-10-16 ☎0422(44)0161

*Yasuie Mikami Engineering Development

Department of Nittetsu Mining Co., Ltd.

8-10-16, Shimorenjaku, Mitaka-shi, Tokyo 182

表1 電解溶液の種類

発明年度	名 称	電 解 溶 液 組 成
1937	Jacquet 法	過塩素酸(60%)を220ml, 比重1.55 無水酢酸(90%以上)を780ml 比重1.085~1.087
1933	Alzak法 (そのⅠ)	ホウ酸を7.2g フッ酸(46%)を18g, 比重1.182 水を1,000ml
"	Alzak法 (そのⅡ)	無水クロム酸を150g フッ酸(46%)を23g, 比重1.182 水を1,000ml
1934	Brytal法	炭酸ソーダを150g 正リン酸ソーダを150g 水を1,000ml
1935	リン酸浴法 (中山法Ⅰ)	リン酸(85%)を600ml, 比重1.697 水を400ml
1940	Battelle法	硫酸(98.08%)を400ml, 比重1.84 リン酸(85%)を600ml, 比重1.69 グリセリンを10ml
1947	田 島 法	苛性カリを40g ラクトカゼインを0.2g 水を1,000ml
1949	リン酸浴振動法 (中山法Ⅱ)	リン酸(85%)を600ml, 比重1.69 水を400ml

(注) 他に、硫酸浴法、シュウ酸浴法がある

- ① 溶液の組成
- ② 電流密度
- ③ 溶液の温度
- ④ 電解時間

などがあげられている。これらの諸条件は、他の文献などを調べていただきたい。

表1に代表的な電解溶液の種類を示す。この電解溶液のうち、回収の対象となるのは、リン酸ベースの中山法である。つぎにこの電解研摩法を行なうときの一般的な工程を図1に示した。後述するが、筆者らは、回収は、電解研摩溶液の老化液と、水洗(Ⅰ)の液を考えている。

(3) 化学研摩法

化学研摩浴槽中で、高温(80~120°C)の溶液に浸せきする方法で、処理コストも安く、特に大きいものや形状の複雑な

ものに適している。この方法が不適な場合は、0.5μ以下の平滑度を要求される場合だけであるといわれている。図2に一般的な化学研摩法の工程図を示した。また、表2に化学研摩溶液の種類およびその組成を示した。これらからわかるように回収の対象になるのは、リン酸をベースにした溶液で、化学研摩の老化液と水洗(Ⅰ)液である。

3. 回収方法

前述のように回収の対象とする溶液は、リン酸をベースとした電解研摩溶液と化学研摩溶液があるが、ここでは、化学研摩溶液を中心に述べていく(電解研摩

溶液も、これに準じると考えてもらいたい)。

回収の方法としては、①化学研摩廃リン酸中に溶解しているアルミニウム分のみを除く方法、②廃リン酸中のリン酸分のみを取り出す方法との2つに大別される。

3-1 溶解アルミニウム分を除く方法

(1) イオン交換樹脂法

これの代表的なものとしては、ランシー・ラボラトリー(Lancy Laboratories)の方法がある。この方法は、廃リン酸中のアルミニウムをイオン交換樹脂で吸着して取り除く方法である(数社がこの方法を改良、又は別

図1 電解研摩工程図の一例

個に売り出しているらしい)。詳しい内容については不明であるが、まだ実用化された話を筆者らは聞いていない。では、この方法の問題点は何かと考えるとつぎようになる。

廃リン酸の回収の場合に、イオン交換樹脂は高濃度のリン酸には耐えられず、15パーセント位の濃度以下が必要と思われる。これを75パーセントのリン酸に濃縮するのは、一般には大変困難とされている。また、吸着したアルミニウム分の脱着方法、すなわちイオン交換樹脂の再生がむずかしく、この処理が大きなネックとなっているようである。このほかにも設備費が高価であるとも聞きおよんでいるが、それについては不明である。

(2) 結 晶 法

廃リン酸中のアルミニウムをリン酸アルミニウムの結晶として、又はリン酸をリン酸結晶($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ を有する結晶)として取り出す方法が考えられているが、リン酸溶液へのアルミニウムの溶解度は、温度、リン酸濃度のどちらにも余り関係がなく一定であり、その上、粘度が高いので晶析はむずかしく、一般的な方法では無理である。

(3) 添 加 物 法

廃リン酸に無機物で、アルミニウムと化合物を作るものを添加する方法を試みたが、脱アルミニウムは、その目的を十分に果すことが可能であるが、経済的な面と回収リン酸の再利用に問題がある(100パーセントの反応はほとんど考えられないため)。

3-2 リン酸を取り出す方法

前述のリン酸結晶($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 塩)を晶析する方法もその1つであるが、これは大変に困難

図2 化学研摩法の工程図

(注) 水洗(II), および中和(HNO_3 液)はないこともある

表2 化学研摩溶液

方 法	溶液の組成 (%)
リン酸・硝酸法	リン 酸 40~80
	硝 酸 2~60
	水 残り
リン酸・硝酸・酢酸法	リン 酸 60
	硝 酸 20
	酢 酸 20
リン酸・硫酸法	リン 酸 27.5
	硫 酸 52.5
	水 20
硝酸・フッ酸法	硝 酸 5
	フッ化水素 1
	水 94
Alcoa R5法	リン 酸 73
	硝 酸 4
	酢 酸 10
	硝 酸 銅 0.2

である。図3に $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 系の状態図を示したが、これでわかるようにリン酸結晶($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)を得る条件は、 -20°C 以上では75パーセント以上のリン酸濃度が必要であり、 0°C 以上では80パーセント以上が必要である。この図は純リン酸についてであり、筆者らの実験では、アルミニウムが20~40g/l 含む場合は、もっと複雑で結晶化は不可能に近かった。

4. 回収での題点

上記のほかに筆者らは、回収可能と思われる方法を2, 3開発したが、現在つぎのような壁につきあたってしまった。

4-1 回収対象液について

回収する対象液を化学研摩老成液と水洗液とを考えていたが、老

図3 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 系状態図

化液はほとんどなく、しかも水洗液のリン酸濃度は数パーセント以下であるところがほとんどである。再使用するためには、リン酸濃度は75パーセント以上が必要であり、その濃縮は大変で、経済的にも無理である。筆者らの調査では、この種の事業所のほとんどが感にたっており、水洗液のリン酸濃度がいくらまでならば良いかも不明

である。この水洗液のリン酸濃度は、浴液の粘度が問題である（水洗が悪いとムラができる）。

表3にリン酸濃度と粘度の関係を示した。このように、対象液の定まらないのが現実である。これに対して、水洗槽を二段以上とし、水洗液は送流にし、しかもシャワー方式での水洗にして水洗の第一槽の液を回収する方法を提案する

(図4に示す)。これが可能ならば、リン酸濃度は20~40パーセント位になるので、回収は経済的にも可能となるであろう。

4-2 再利用リン酸の組成

化学研摩溶液として表2に示したが、現在多くの現場では、すでに調整されたメーカーの溶液を使用しており、その組成が不明である。また現場の人々は、回収する溶液はメーカーのものと同一であって欲しいと望んでいる。一方、回収する側では、液組成が不明で、濃縮時の蒸発も考えると回収が不可能になってしまう。その他に回収方法によってはその回収液に他成分が入ることもあり、その化学研摩への影響をテストする必要もある。

5. 今後の方針

リン酸は高価であり、我が国ではほとんど原料がなく、輸入にたっているもので、これを有効に回収して使うことは国家的に見ても重要な問題である。筆者らは、現状をよく見定めて、現在、2、3の会社と組んで、回収リン酸の再利用のためのテスト、水洗槽の問題などを検討しており、1日も早く回収法を確立するつもりである。

表3 リン酸の粘度

H_3PO_4 (%)	温 度 °C							
	20	30	40	60	80	100	140	180
0	1.0	0.8	0.66	0.47	0.36	0.28	0.19	0.14
5	1.1	0.91	0.75	0.55	0.42	0.33	0.22	0.15
10	1.3	1.0	0.87	0.63	0.48	0.38	0.26	0.18
20	1.8	1.4	1.2	0.86	0.65	0.52	0.34	0.24
30	2.6	2.0	1.6	1.2	0.91	0.72	0.49	0.37
50	5.7	4.4	3.4	2.4	1.8	1.4	1.0	0.82
75	24	16	12	7.4	5.1	3.8	2.4	1.8
85	47	32	23	13	8.4	5.8	3.5	2.4
100	263	151	99	46	26	17	8.1	4.7
115	2300	1100	570	195	93	55	21	9.8

単位：センチポイズ