

# 鋁陽極處理工程 產生廢棄物之有效利用

廖錦聰・徐文慶

鋁陽極處理工程所產生之廢棄物，主要有廢蝕刻液及廢電解液，其主要成分分別為氫氧化鈉、鋁酸鈉及硫酸、硫酸鋁。傳統的處理方式以中和法為主，其缺點為產生大量的鋁污泥，且氫氧化鈉及硫酸亦無法回收再使用。本研究利用沸石的合成原理，將蝕刻液中的鋁酸鈉製成 4 A 型沸石，而氫氧化鈉則送回蝕刻槽循環使用；廢電解液部分則利用鉍鋁明礬晶析之原理，將硫酸液中之硫酸鋁以鉍鋁明礬之形式與硫酸分離，回收之硫酸亦可送回陽極電解槽再使用。本研究開發之程序，不但沒有污泥的問題，而且氫氧化鈉與硫酸也可循環再使用，所得之 4 A 型沸石及鉍鋁明礬更具經濟價值，充分發揮了廢棄物減量化、資源化及再利用的精神。

## 前言

鋁材經陽極處理，表面會形成一層堅硬的氧化膜，其硬度甚至比鋼及鉻更高。因此被廣泛地利用於建築、航空、汽車、裝飾及烹飪等方面的材料。然而鋁材在陽極處理工程中，表層部分會因氫氧化鈉及硫酸的腐蝕作用而溶入蝕刻槽及陽極處理槽中。隨著鋁含量的增加，蝕刻液與陽極處理槽的硫酸電解液均需汰換，排放出來的腐蝕刻液及廢電解液即本文研究的對象。

本省鋁門窗陽極處理業每年處理鋁材量約 12 萬噸，據估計溶入蝕刻液及電解液中的鋁量約 1,200 噸，若以傳統中和法處理這些含鋁的腐蝕刻液及廢電解液，每年將產生 3,600 噸的含鋁污泥，對環境將產生負擔。因此本研究站在資源回收及再利用的立場，開發一套低成本且操作容易的方法，利用廢蝕刻液中的鋁酸鈉為原料，合成具經濟價值的 4 A 型沸石，並回收氫氧化鈉；利用廢電解液中硫酸鋁為原料合成鉍鋁明礬，並回收硫酸再使用。

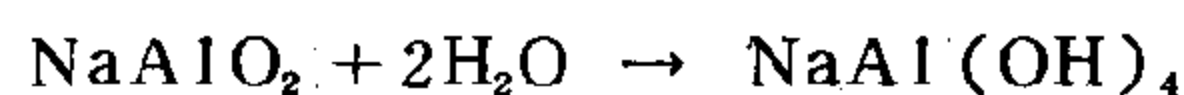
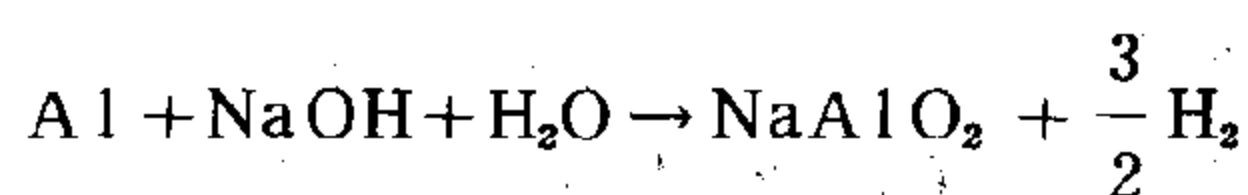
本研究以實驗室的杯瓶試驗為基礎進行探討，再根據實驗之結果進行 200 公升放大試驗，並以 S 鋁業公司為合作對象，興建一座每日可處理 5 噸廢

蝕刻液的鹼液回收實證廠。本文將介紹這套回收系統，並根據實證廠操作所得的資料進行經濟評估。

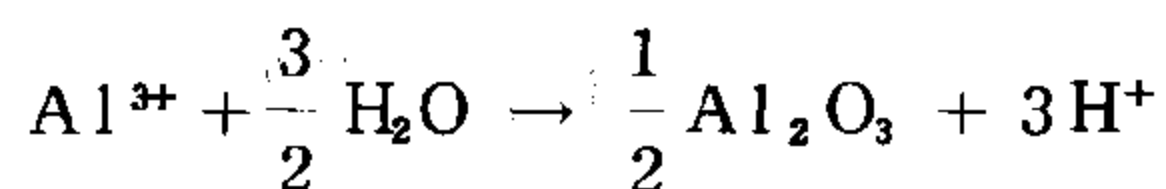
## 鋁陽極處理工程簡介

鋁材經陽極處理表面會產生抗腐蝕，耐磨耗及堅硬的氧化鋁膜，其處理程序如圖 1 所示。

蝕刻的目的在去除鋁材表面的氧化皮膜、熱處理污垢及其它缺陷，並形成一霧面光澤，其化學反應如下：

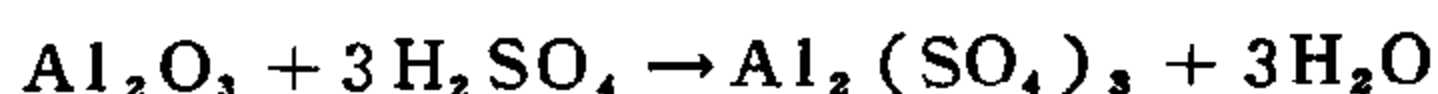


鋁材進入陽極處理槽進行電解氧化，產生非晶質的氧化鋁 (amorphous alumina)，其氧化膜生成反應如下：



氧化鋁膜生成之後由於電場促進作用使其發生溶解，稱 field assisted dissolution，因此氧化鋁膜成為多孔質；此外，硫酸亦會使氧化鋁膜產

生化學溶解，而使硫酸電解液中的Al含量愈來愈高，其化學反應式如下



由以上可知無論是蝕刻液或硫酸電解液，其含鋁量都會愈來愈高，影響操作電流及產品品質，最後必須排除，便形成廢蝕刻液及廢電解液，如圖2所示。

## 應用理論說明

### (一)廢蝕刻液合成沸石並回收氫氧化鈉

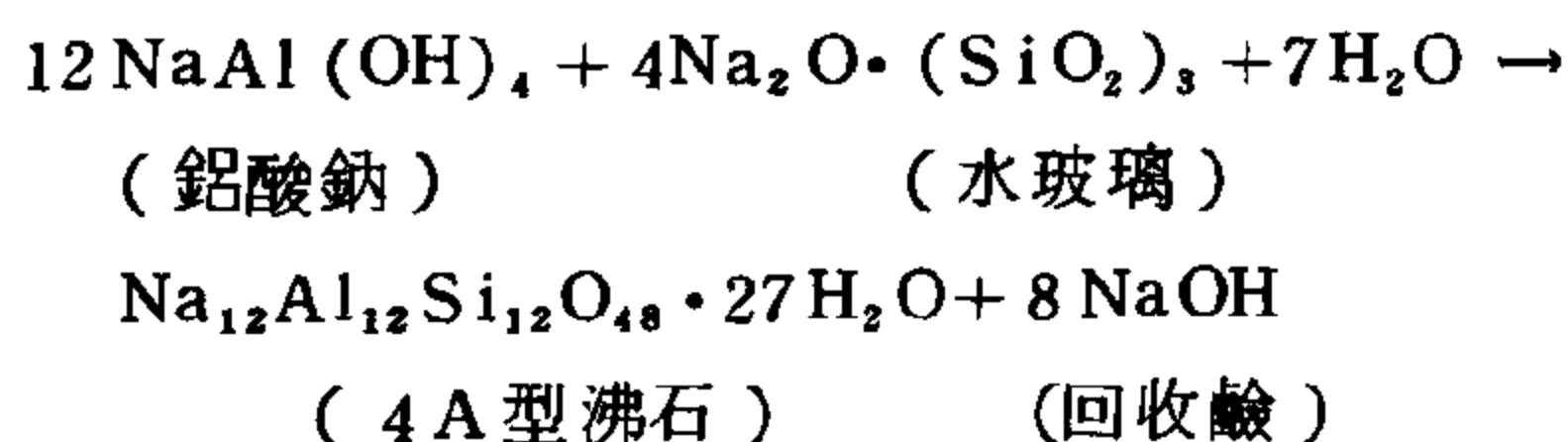
#### 1.沸石簡介

沸石原為天然產物，基本上包含絲光沸石 (mordenite) 及斜發沸石 (clinoptilolite) 等，因具有相當卓越的離子交換性及吸附性，故被廣泛地使用在各種用途上，如硬水的柔軟劑、土壤改良劑及肥料增進劑 (fertilizer ingredient holders) 等，如表1。

除了天然沸石外，亦有人工合成沸石，係由氫氧化鈉、矽酸鈉及鋁酸鈉 (sodium aluminate) 等化學物質所構成。其主要用途有清潔劑、吸附劑及觸媒等。天然沸石的鹼離子交換能力一般均小於 150 meq/100g，而合成沸石則可達 400~600 meq/100g，故其應用層面更廣且成效更佳。

#### 2.合成原理

廢蝕刻液的主要成分為鋁酸鈉及氫氧化鈉，此乃合成沸石的主要原料，故只要添加矽酸鈉 (俗稱水玻璃)，即可製得沸石並回收氫氧化鈉，其反應方程式如下所示



### (二)廢電解液合成鉍鋁明礬並回收硫酸

#### 1.鉍鋁明礬簡介

鉍鋁明礬俗稱鉍礬 (ammonia alum)，學名為硫酸鉍鉍或硫酸鉍鉍 (aluminum ammonium sulfate)，其分子式為



一般自硫酸鋁與硫酸鉍混合液結晶而得，對水的溶解度隨溫度降低而減少，如表2所示。其主要用途為供做廢水處理用凝滲劑、鞣料、人造寶石原料及食品添加劑；經 1,000 °C 煅燒後可得  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，研磨後於 1,150 ~ 1,200 °C 間再煅燒可得細小的

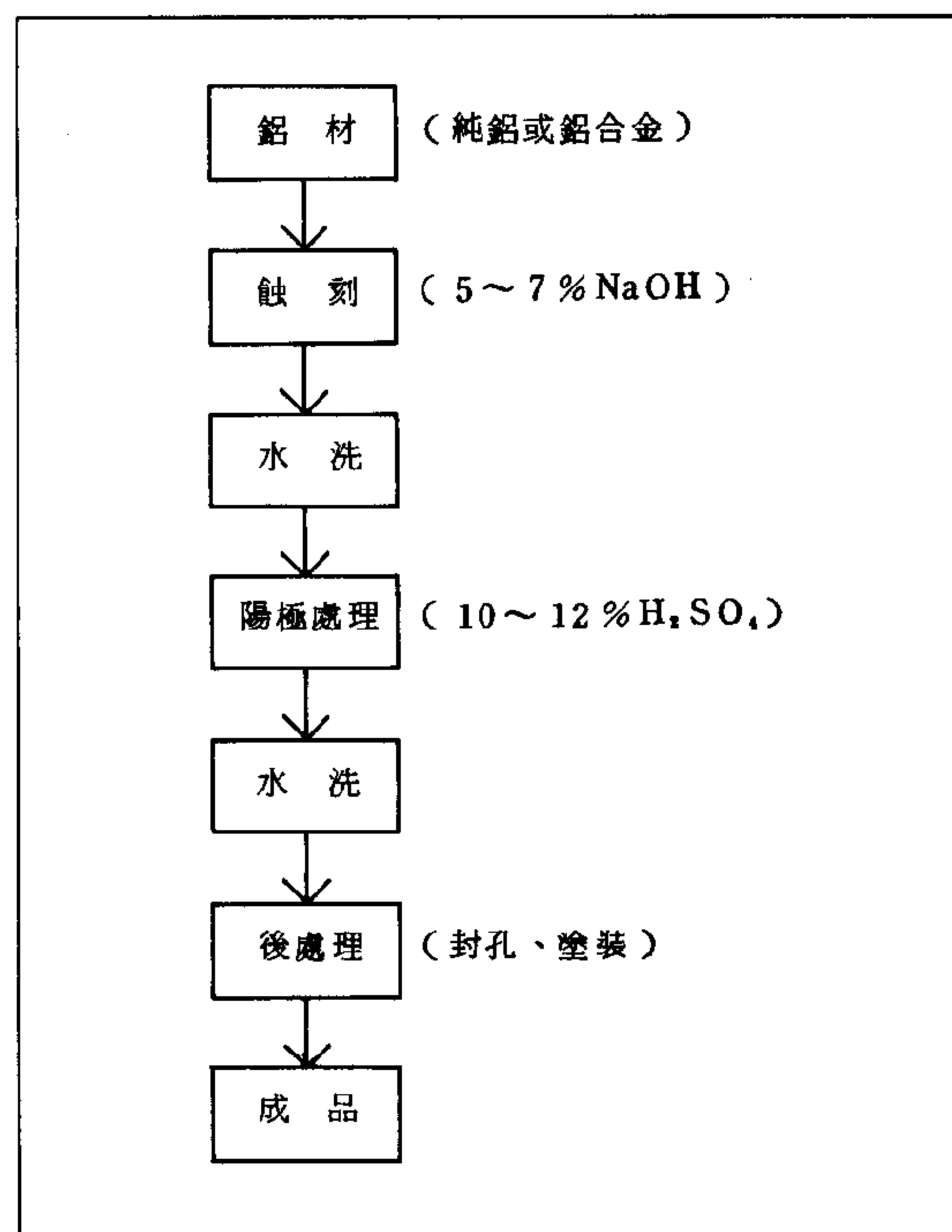


圖1 鋁材陽極處理工程示意圖

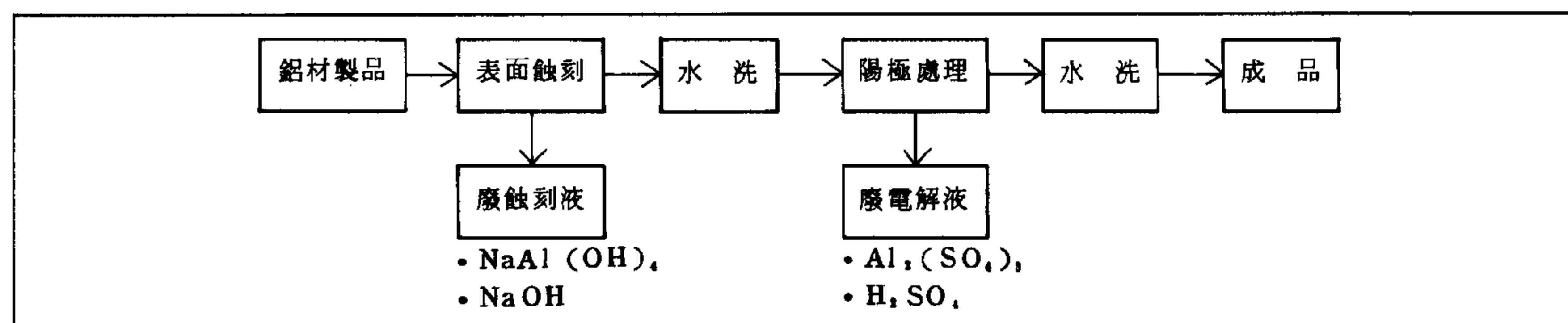


圖2 鋁陽極處理工程廢蝕刻液及廢電解液產生示意圖

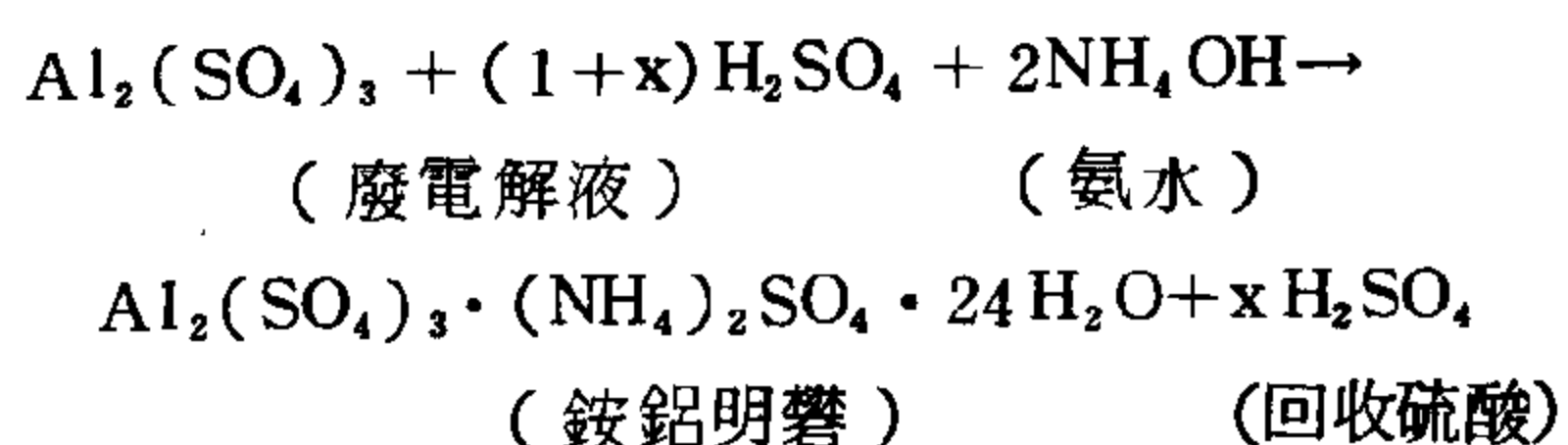
表1 天然沸石之應用

| 吸 附 劑 | 用 途                               |       | 利 用 特 性           |
|-------|-----------------------------------|-------|-------------------|
|       | 乾燥劑                               |       | 易潮濕性              |
|       | 除臭劑                               |       | 吸附性               |
|       | 保鮮劑 ( freshness - holding agent ) |       | 吸附性               |
| 離子交換劑 | 廢水處理                              |       | 離子交換性             |
|       | 魚 塭                               |       | 離子交換性和吸附性         |
|       | 土壤改良劑                             | 高爾夫球場 | 肥料保持性、水分保持性和水分滲透性 |
|       |                                   | 農業    | 肥料保持性、水分保持性和水分滲透性 |
|       |                                   | 園藝    | 肥料保持性、水分保持性和水分滲透性 |
|       | 肥料添加物                             |       | 吸附性和離子交換性         |
|       | 飼料添加物                             |       | 吸附性和離子交換性         |

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末，是做為高壓鈉蒸氣燈管的優良材料。

## 2. 合成原理

廢電解液中的主要成分為硫酸及硫酸鋁，此乃合成鉍鋁明礬的主要原料，故添加氨水，於低溫下可得鉍鋁明礬結晶，並回收硫酸，其反應方程式如下所示



## 實驗材料、設備及方法

### (一) 實驗材料

#### 1. 廢蝕刻液——信嘉鋁業公司提供

主要成分

- (1) 鋁含量：1.2 ~ 3.8 %
- (2) 總鹼量：3.4 ~ 6.4 %
- (3) 游離鹼量：0.6 ~ 1.6 %

#### 2. 廢電解液——信嘉鋁業公司提供

主要成分

- (1) 鋁含量：2.1 ~ 2.3 %

表2 鉍鋁明礬於不同溫度下對水的溶解度

| 溫度 (°C) | 溶解度 (g/100 g H <sub>2</sub> O) |
|---------|--------------------------------|
| 30      | 10.94                          |
| 20      | 7.74                           |
| 10      | 4.99                           |
| 0       | 2.10                           |

- (2) 硫酸含量：12.3 ~ 14.3 %

#### 3. 水玻璃——工業級 3 號

主要成分

- (1)  $\text{Na}_2\text{O}$ ：12.43 % ~ 13.89 %
- (2)  $\text{SiO}_2$ ：29.25 % ~ 30.00 %

#### 4. 氫氧化鈉——工業級 45 % 液鹼

#### 5. 氨水：27 ~ 28 %

### (二) 實驗設備

#### 1. 實驗室部分

- (1) 熱磁攪拌器：CORNING PC-351
- (2) 定轉速攪拌機：0 ~ 200 rpm
- (3) 溫度控制器：SHINKO DSC-720，溫控範圍：室溫 ~ 399 °C
- (4) 抽氣過濾機

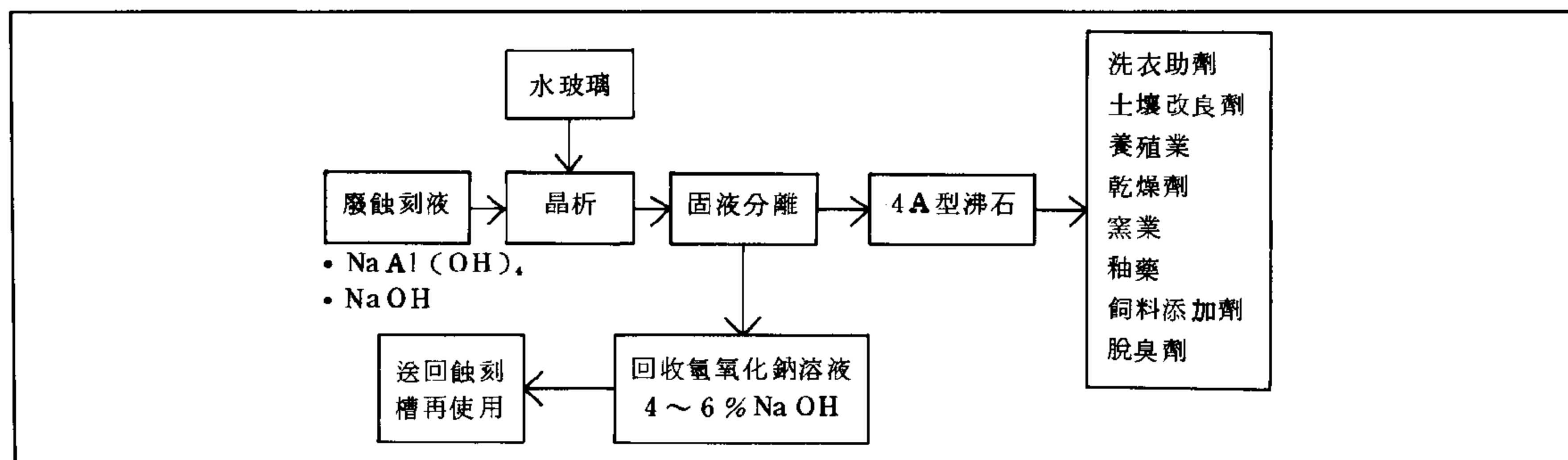


圖3 廢蝕刻液合成沸石暨回收氫氧化鈉系統流程圖

(5)冷凍恆溫槽：EYELA COOL ACE CA-111 型

## 2.放大試驗部分

- (1) 200 公升蒸汽加熱式結晶槽
- (2) 高速離心機：泰興 SS-36 型，5 馬力，內襯 400 mesh 濾布
- (3) 溫度控制器：同上

## 3.實證廠部分

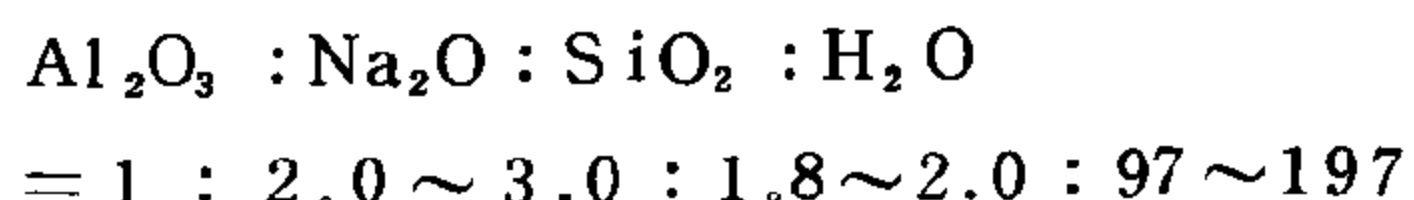
- (1) 5,000 公升蒸汽加熱式結晶槽 2 座
- (2) 數位型溫度控制組 1 個
- (3) 5,000 公升水玻璃貯存槽 1 個
- (4) 350 公升母液中間槽 1 個
- (5) 混合機 1 台
- (6) 高速離心機 1 台
- (7) 泵浦 4 台

## (三)研究方法

### 1.廢蝕刻液合成沸石

#### (1)合成條件

##### ①成分（莫耳比）



##### ②反應溫度：90~105 °C

##### ③反應時間：3~8 小時

#### (2)分析項目

- ① X-Ray 繞射分析
- ② 掃描式電子顯微鏡觀察
- ③ 鈣離子交換能力分析
- ④ pH 值
- ⑤ 回收鹼液分析

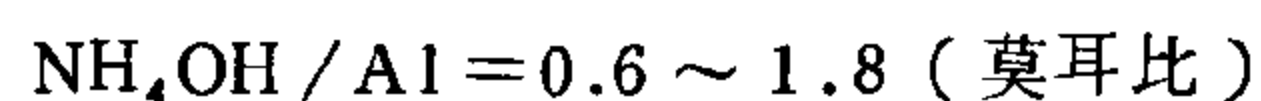
#### (3)系統流程

廢蝕刻液合成沸石暨回收氫氧化鈉系統流程如圖3所示。

### 2.廢電解液合成鉍鋁明礬

#### (1)合成條件

##### ①氨水添加量



##### ②結晶溫度：5~30 °C

##### ③結晶時間：0.5~1.5 小時

#### (2)分析項目

- ① 鉍鋁明礬回收量
- ② 回收硫酸分析

#### (3)系統流程

廢電解液合成鉍鋁明礬暨回收硫酸系統流程如圖4所示。

## 實驗結果與討論

### (一)廢蝕刻液合成沸石

#### 1. X-Ray 繞射分析

廢蝕刻液經圖3的反應流程，所得之白色粉末經 SCINTAG PAD V 型 X-Ray 繞射光譜儀分析之結果如圖5所示，經與商業化 4A 型沸石之 XRD 繞射圖（圖6）對照比較，兩者繞射角的相對位置完全相同，繞射峰強度亦接近，故可證明本研究所合成之產物確實為 4A 型沸石，且無雜質存在。

#### 2.掃描式電子顯微鏡觀察

沸石顆粒的大小直接影響其離子交換能力，做為洗衣助劑（builder）用的沸石更有粒徑範圍之限

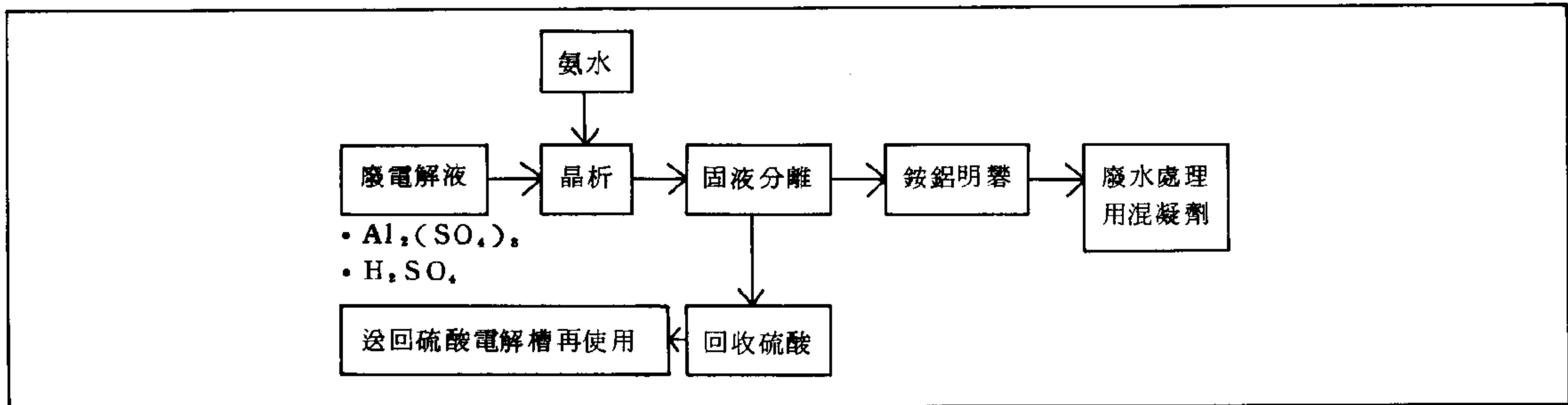


圖 4 廢電解液合成銨鋁明礬暨回收硫酸系統流程圖

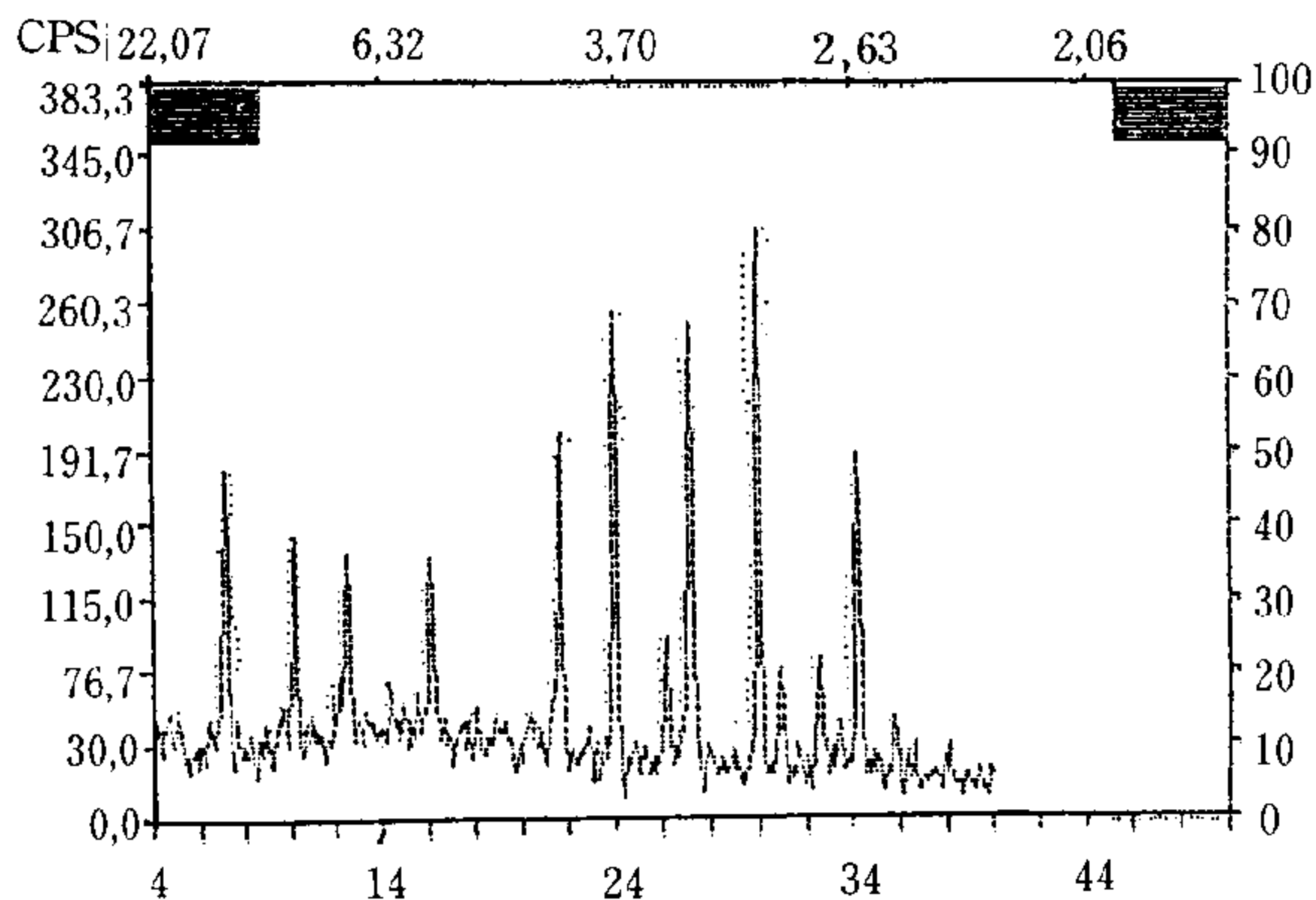


圖 5 合成沸石之X-Ray 繞射圖

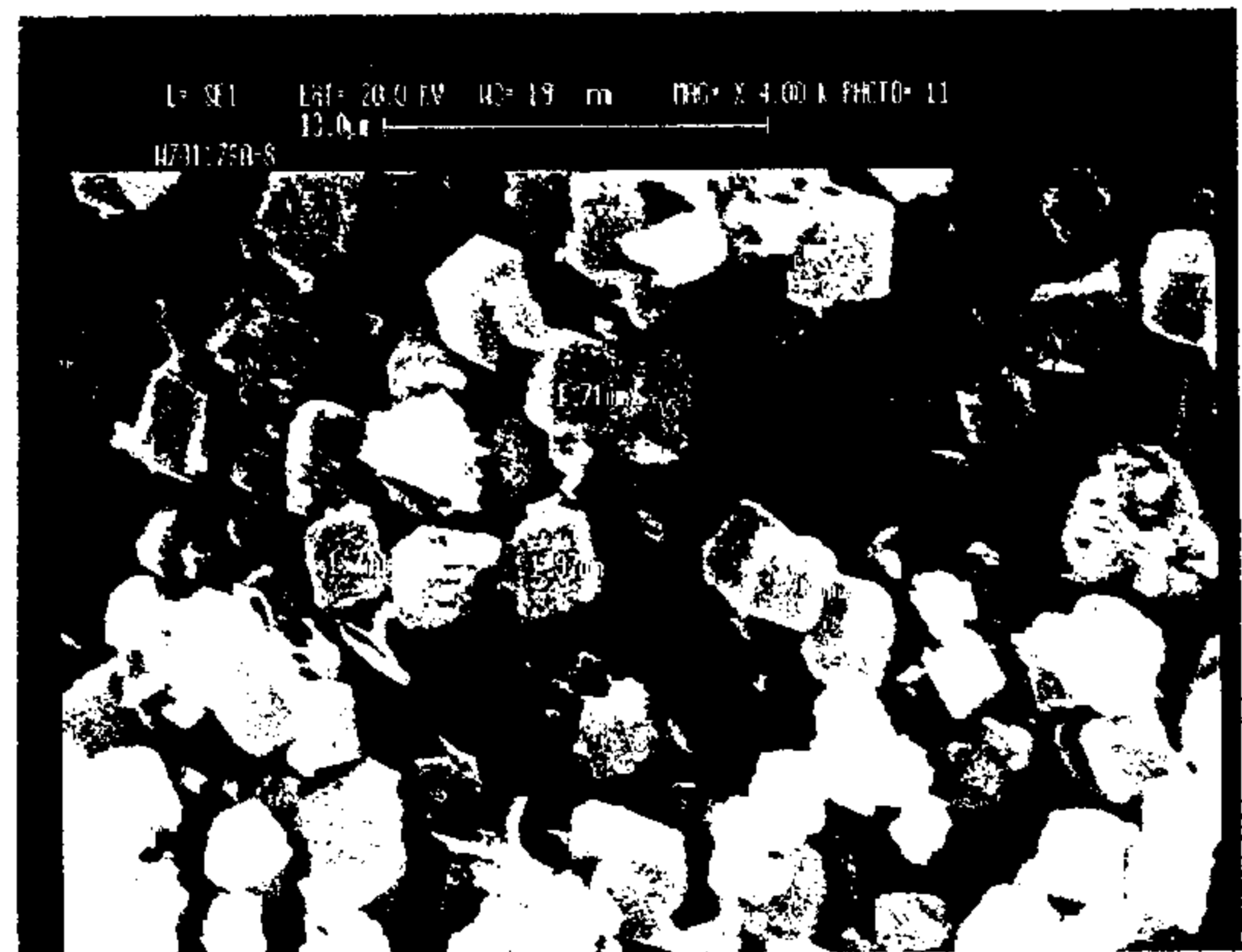


圖 7 合成沸石電子顯微鏡觀察之結果

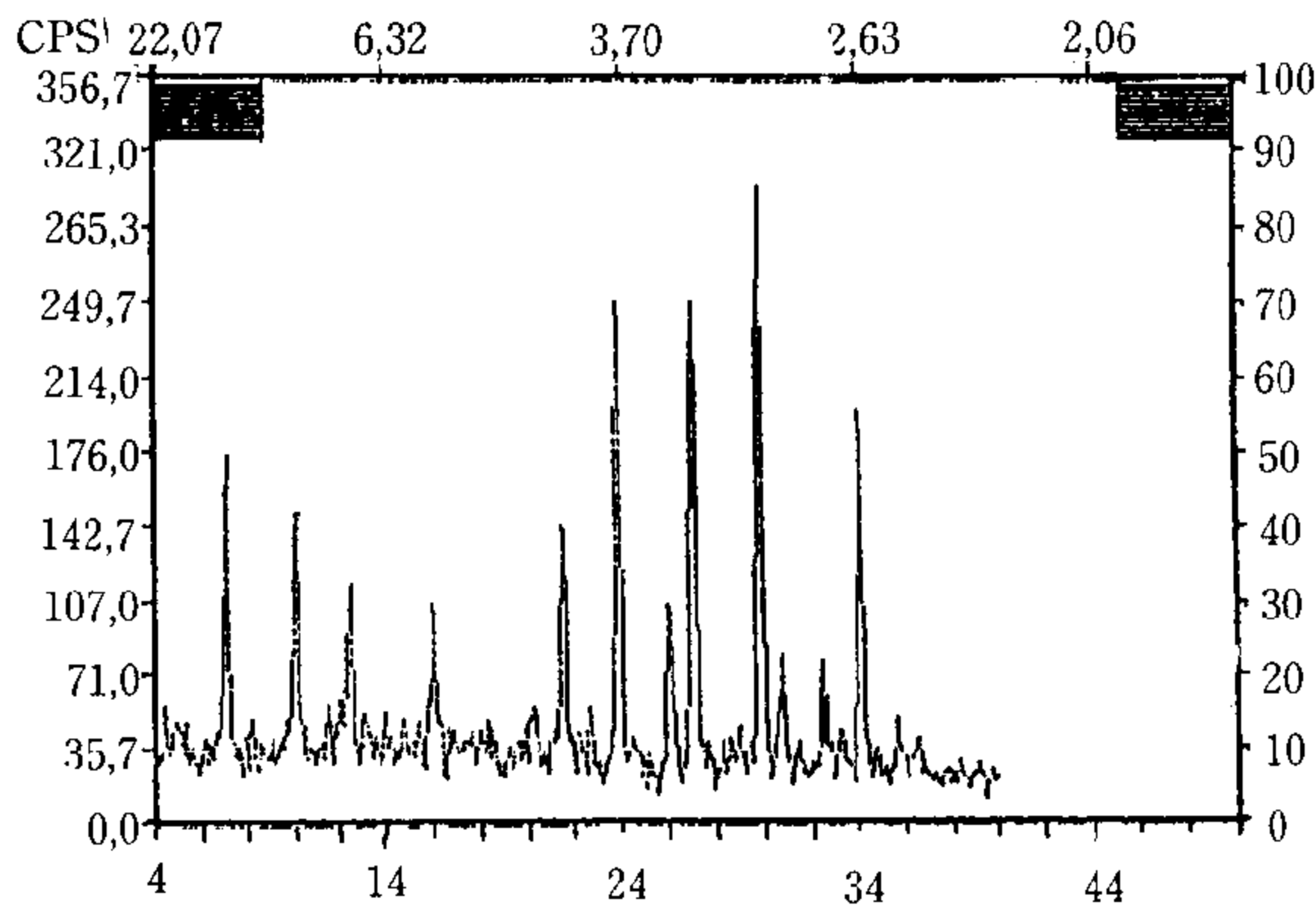


圖 6 商業化 4 A 型沸石 X-Ray 繞射圖

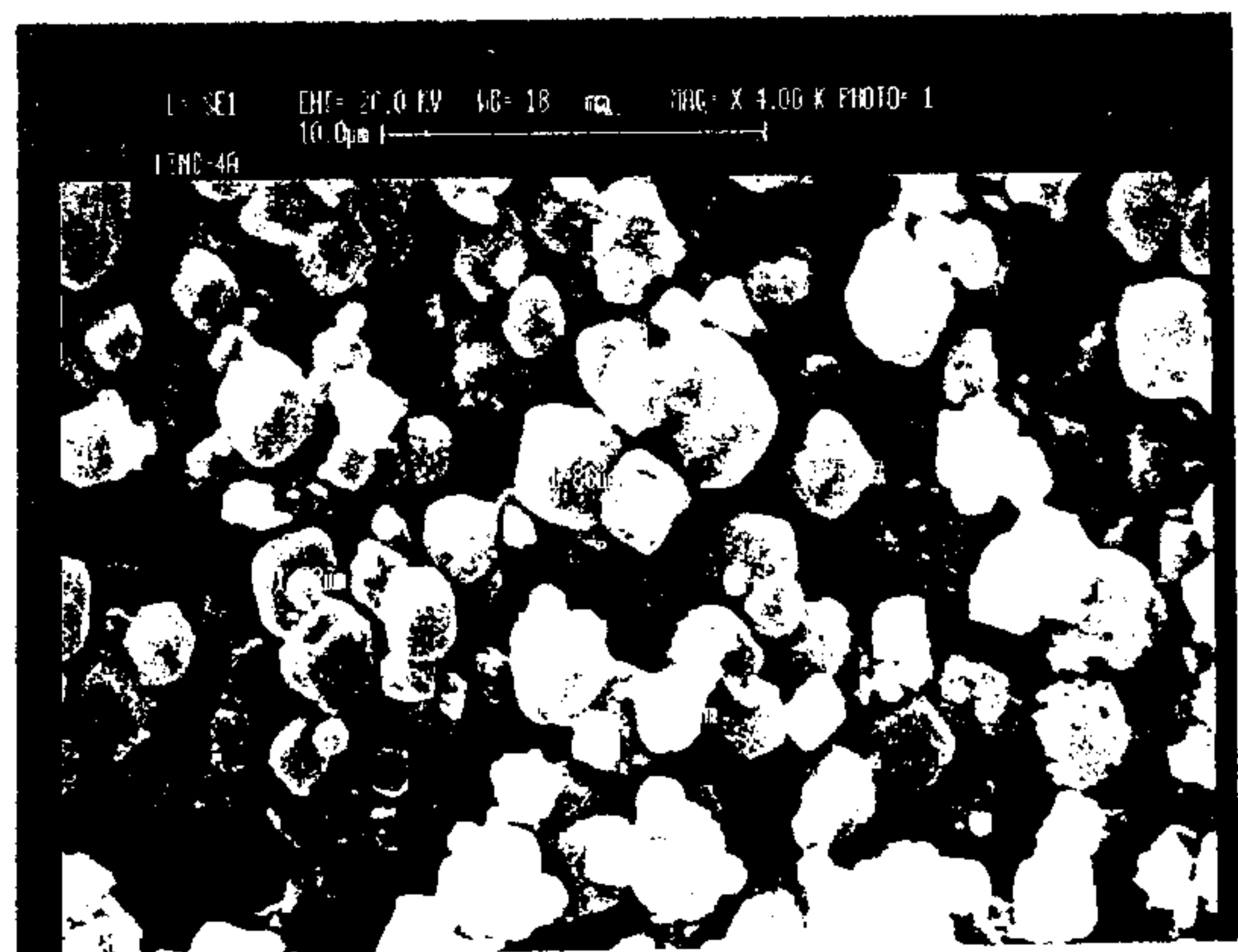


圖 8 商業化洗衣助劑用 4 A 型沸石電子顯微鏡觀察之結果

制，粒徑小於  $4\ \mu$  者必須超過85%，因此本研究將合成之沸石及商業化洗衣助劑用 4 A 型沸石進行電子顯微鏡之觀察，其結果如圖 7，8 所示，兩者粒徑均界於  $1\sim 2\ \mu$  之間，且結晶都相當完整，與 X-Ray 繞射分析之結果有一致性。

### 3. 鈣離子交換能力分析

自廢蝕刻液合成之沸石與商業化 4 A 型沸石經鈣離子交換能力試驗之結果如表 3 所示。

由表 3 之結果發現商業化 4 A 沸石之Ca離子交換速率較自廢蝕刻液合成之 4 A 沸石之交換速率為

表 3 鈣離子交換能力比較

| 樣品樣        | 反應時間 |     |     |     |      |      |
|------------|------|-----|-----|-----|------|------|
|            | CEC  | 10分 | 30分 | 60分 | 120分 | 180分 |
| 商業化 4 A 沸石 |      | 209 | 226 | 226 | 226  | 226  |
| 自廢蝕刻液合成之沸石 |      | 180 | 202 | 212 | 224  | 224  |

註：CEC 值的單位為mg CaO / g 無水樣品

表 4 合成沸石重金屬不純物分析

| 分析項目 | 分析方法    | 結 果 (ppm) |           |
|------|---------|-----------|-----------|
|      |         | 樣品(一)     | 樣品(二)     |
| Ni   | ICP-AES | 1.5 ± 0.2 | 4.6 ± 0.2 |
| Fe   | ICP-AES | 160 ± 5   | 199 ± 5   |
| Cr   | ICP-AES | 18 ± 1    | 21 ± 1    |
| Pb   | ICP-AES | 369 ± 10  | 362 ± 10  |
| Zn   | ICP-AES | 8.0 ± 0.5 | 8.6 ± 0.5 |
| Cd   | ICP-AES | 6 ± 1     | 6 ± 1     |
| Cu   | ICP-AES | < 1       | < 1       |

快，且離子交換能力 (CEC 值) 亦較高，自廢蝕刻液合成之沸石其 C E C 值，於反應時間 10 分、30 分、60 分、120 分及 180 分 (沸石與硬水接觸進行離子交換的時間) 下分別約達商業化 4 A 沸石 CEC 值的 86 %、89 %、94 %、及 99 %。雖然如此，但合成之 4 A 型沸石其 10 分鐘的 Ca 離子交換量 180 mg CaO/g 已符合 4A 型沸石做為洗衣助劑的

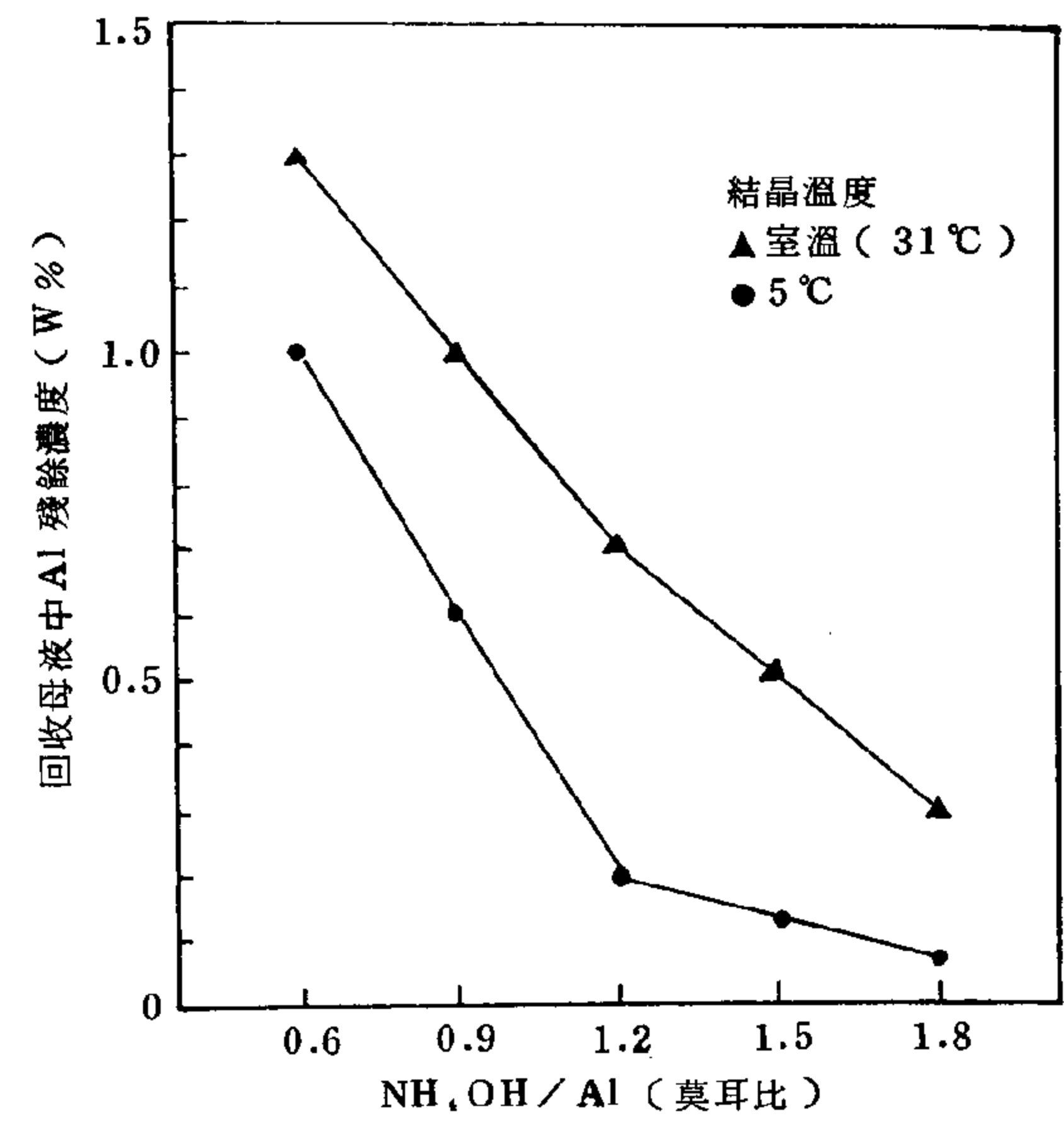


圖 9 氨水添加量與回收硫酸母液中 A1 殘餘濃度之關係

表 5 鹼液回收廠經濟評估

| 處理 1 噸廢蝕刻液成本      |         | 回 收 價 值          |         |
|-------------------|---------|------------------|---------|
| 原料費 (水玻璃、45 % 液鹼) | 1,603 元 | 氫氧化鈉             | 884 元   |
| 電 費               | 50 元    | 4 A 型沸石 (212 kg) | 2,120 元 |
| 燃料費               | 330 元   | 葡萄糖鈉             | 400 元   |
| 人工費               | 200 元   |                  |         |
| 總計成本              | 2,183 元 | 總計回收             | 3,404 元 |
| 淨 利               |         | : 1,221 元        |         |

註：水玻璃 4.5 元/kg  
45 % 液鹼 4 元/kg  
沸石 10 元/kg

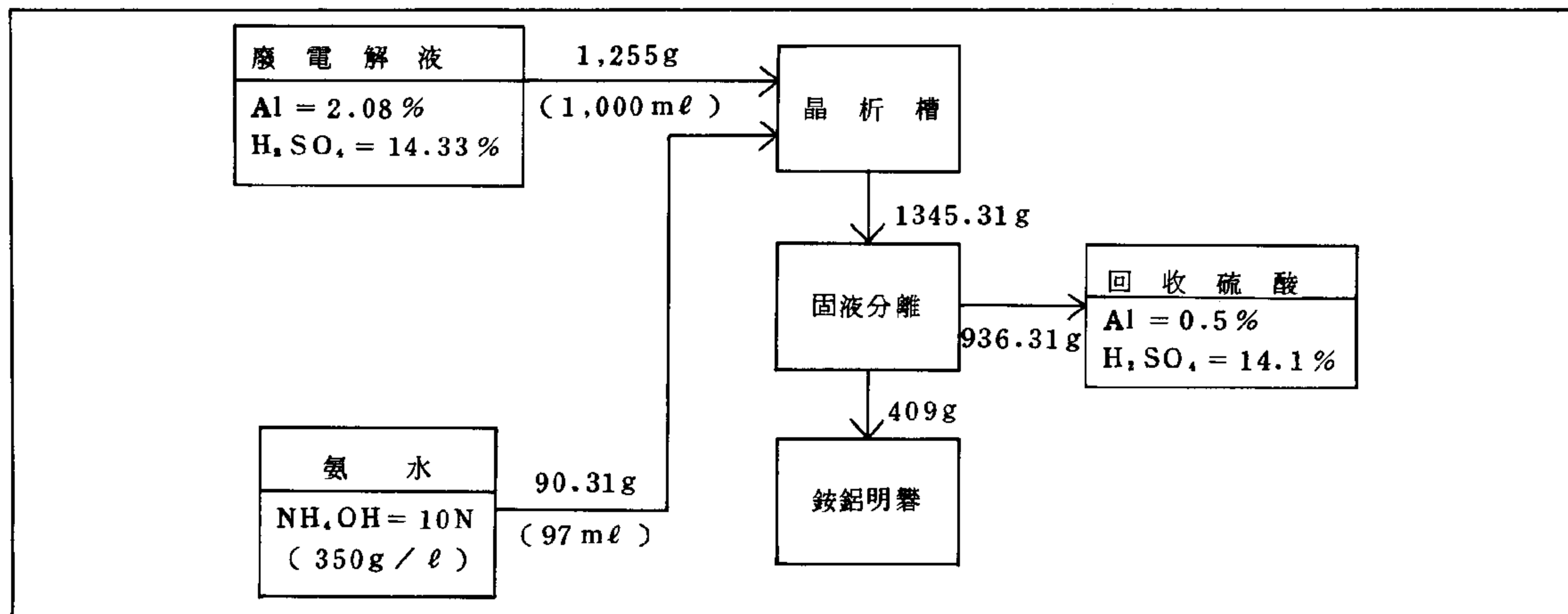


圖 10 廢電解液合成鉅鋁明礬物質平衡方塊圖

表 6 合成沸石與市售 4A 型沸石規格之比較

| 規 範 項 目                                              | 市售 4A 型沸石之規格    | 合成沸石之規格         |
|------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 結構型態 ( structure type )                              | A type          | A type          |
| 主要陽離子 ( major cation )                               | Na <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> |
| 孔徑 ( pore size )                                     | 4 A             | 4 A             |
| 粒徑 ( particle size )                                 | ≤ 4 μ           | 1 ~ 2 μ         |
| 含水率 ( moisture content wt % )                        | < 2.5 %         | < 2.5 %         |
| 鈣離子交換能力 ( mg CaO / g ) ( calcium exchange capacity ) | > 160           | 180             |
| pH 值                                                 | 10.5 ~ 11.5     | 11.5            |

要求 160 mg CaO/g。

#### 4. pH 值測定

##### (1) 測定步驟

- ① 取約 10 克沸石置於 100 °C 烘箱 1 小時，取出放在玻璃乾燥皿。
- ② 稱取上述烘乾沸石樣品 5 克，加 100ml 蒸餾水混合攪拌 1 小時。
- ③ 以 pH 計量測其 pH 值。

##### (2) 測定結果

商業化 4A 型沸石：pH = 11.38 ± 0.05

合成沸石：pH = 11.50 ± 0.05

#### 5. 回收鹼液分析

蝕刻液中因鋁含量逐漸增加，相對地游離鹼 (NaOH) 便逐漸降低，最後因蝕刻效率太低，故將之排出，其中鋁含量平均達 2.5 % 以上，而游離鹼含量則只剩下 1 % 左右，經上述沸石合成系統所回收之鹼液中鋁含量已到 0.1 ~ 0.3 %，而游離鹼卻回升到 4 ~ 6 %，故可送回蝕刻槽循環再使用。

#### 6. 不純物含量分析

為瞭解自廢蝕刻液合成之沸石中含不純物之情形，因此進行重金屬含量分析，其結果如表 4 所示。

#### 7. 經濟評估

本研究與 S 鋁業公司合作，興建一座每日可處理 5 噸廢蝕刻液的鹼液回收廠，根據實際操作的資

料進行經濟評估，其結果如表5所示。

S公司每日處理廢蝕刻液5噸，每年以300天計，則鹼液回收廠運轉1年可獲利約180萬元。

### (二)廢電解液合成鉍鋁明礬

#### 1.最佳條件選擇

氨水添加量對回收硫酸液中鋁含量之影響如圖9所示。結晶溫度低，則回收液中鋁含量低。換言之，鉍鋁明礬的生成率就相對愈高；由於電解液中鋁含量保持在0.5～1.0%的條件下，陽極處理的效率最佳，故根據圖9之結果，鉍鋁明礬合成的最佳條件宜選擇在 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Al}$ （莫耳比）=1，且結晶溫度保持在5℃下進行。

#### 2.物質平衡

廢電解液合成鉍鋁明礬之物質平衡如圖10所示。

根據物質以平衡圖可知，處理1噸廢電解液約可回收鉍鋁明礬300公斤。

## 結 論

鋁陽極處理工程所產生的廢蝕刻液與廢電解液均可透過本研究所發展之簡易回收系統將 $\text{NaOH}$ 及 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 回收再使用，並產生具經濟價值的4A型沸石及鉍鋁明礬，與傳統中和沉澱法最大的不同乃資源完全回收再利用，無二次公害之虞。根據實驗之結果可歸納以下幾點結論

- 1.自廢蝕刻液合成之沸石，其品質可符合市售4A型沸石之規格如表6所示。
- 2.合成沸石所含重金屬不純物之量極微。
- 3.根據S公司實證廠實際操作的資料進行經濟評估，得知處理1噸廢蝕刻液可產沸石212公斤，並得淨利1,221元。
- 4.處理1噸廢電解液，可得鉍鋁明礬約300公斤，回收之硫酸液鋁含量為0.5～1.0%，故可送回電解槽再循環使用。

## 參考文獻

- 1.黃奇松，「鋁及其合金表面處理」，五洲出版社。pp10～12(1980)。
- 2.梅原義夫，「アルマイト加工工程より發生する副産物の有効利用について」，再資源化事業の動向，1983。
- 3.Donald W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use" John Wiley & Sons, New York, 1974.
4. "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites".
- 5.工業技術研究院聯合工業研究所，「4A型沸石技術資料(一)」民國71年4月。
- 6.小川政英，阿部潔，「洗剤ビルダー」，CMC編集部，ゼオライトの最新應用技術，PP.195～210，1986。
- 7.Soma Kazuo, Mikami, Yasuie, Tsuyuki Toshikatsu, "A New Closed Treatment System of Acid, Alkali and Sludge from Aluminum Surface Treatment Plants". J. PPM, Vol.10 No.5, PP.48～53, 1979.
- 8.廖錦聰，徐文慶，蔣貽中，「廢棄物再利用研究」，經濟部工業局81年度專案計畫執行成果報告，1992。
- 9.CJC, "Introduction of a Demonstration Plant for the Production of Zeolite from Fly Ash", p2, 1991.
- 10.陳梅貞，朱小蓉，「清潔劑之新原料—沸石」，工業技術，第57期，PP.1～7，1978。

（廖先生現職於工業技術研究院化學工業研究所）

（徐先生現職於工業技術研究院化學工業研究所）