

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月14日現在

機関番号：51101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21566

研究課題名（和文）アルミニウムスクラップ高純度化のための新規スラグフローテーション法の開発

研究課題名（英文）Development of new slag flotation method for high purification of aluminum scrap

研究代表者

新井 宏忠（ARAI, Hirotada）

八戸工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：70770965

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：アルミニウムのアップグレードリサイクルを実現するため、溶融金属中介在物の異種凝集に関する基礎研究とスラグフローテーション法の開発研究を実施した。異種凝集に関する動力学的モデルを構築したことで、異種粒子同士の凝集挙動を速度論的に解析可能となった。また、水モデル実験からモデルの妥当性を検証し、スラグフローテーション法の基本原理が起ることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果により、スラグフローテーションの基礎理論となるヘテロ凝集理論を構築できた。従来理論では凝集挙動を解析できなかったが、理論モデルの構築によりそれが可能となった。また、プロセス設計などの実操作的側面においては、生産性という時間制約がある中で、いつどこで工程を終えるのか判断せねばならない。そのためには、従来の熱力学的な安定性の議論だけでなく、精緻な速度論的評価が必要不可欠である。実操業への展開に際し、本研究で構築したヘテロ凝集理論はこの要請に応えることが可能である。

研究成果の概要（英文）：In order to realize the upgrade recycling of aluminum, fundamental research on hetero-aggregation of inclusions in molten metal and development research on slag flotation method were performed. By constructing a kinetic model for hetero-aggregation, it became possible to analyze the aggregation behavior of different types of particles kinetically. In addition, the validity of the model was verified from water model experiments, and it was demonstrated that the basic principle of the slag flotation method would occur.

研究分野：金属生産工学

キーワード：アルミニウム アップグレードリサイクル 介在物 異種凝集 フローテーション 水モデル実験

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

我が国においては、総エネルギー消費のうち自動車が 21%もの割合を占めている。また、欧米では二酸化炭素排出規制強化の観点から自動車の燃費改善が求められている。そのためには、自動車車体の軽量化が有効な手段であり、鋼材高強度化による使用量削減と軽量部材への置換といった 2 つの方針がある。従来の車体構造材である鋼材の高強度化も日進月歩で進んでいるが、抜本的な軽量化には軽量部材の適用が不可欠である。

アルミニウムは自動車軽量部材の有力候補であり、国内外で部材開発が積極的に進められている。しかし、アルミニウムは高価であり、加えて、我が国はアルミニウム新地金（バージン材）を海外メーカからの輸入に頼っている。そのため、素材から製品に至る産業全体の競争力を強化するには、高機能化に加えて革新的な低コスト化（素材の自国内供給）が必要である。

### 2. 研究の目的

抜本的な低コスト化のための解の 1 つは、国内の市況スクラップを活用することである。アルミニウムスクラップはバージン材の約半分の価格で入手でき、かつ、リサイクル時の消費エネルギーは、ボーキサイトからの製錬する場合の約 3%程度で済むので、エネルギー問題や二酸化炭素排出規制に対しても有効である（表 1）。したがって、アルミニウムスクラップを活用できれば、環境面では資源循環・省エネルギー、産業面では低コスト化といった Win-Win の関係が構築できる。

ただし、アルミニウムリサイクルの最大の課題は鉄などの不純物元素やアルミナなどの非金属介在物の混入<sup>(1)</sup>による展伸性の悪化であり、これまで種々の清浄化手法が提案されているが、未だ実用化に至っていない。そのため、アルミニウムはリサイクルの優等生と言われているものの、実情は鋳物などへのダウングレードリサイクルに過ぎない。よって本研究は、アルミニウムスクラップのアップグレードリサイクル、すなわち高純度化のための新規物理精錬法の開発を目標としている。

表 1 アルミニウムバージン材とスクラップの価格・清浄度

	消費エネルギー [%]	価格 [円/kg]	清浄度
 バージン材	100	250 ~ 310	不純物/介在物 : 少ない
 スクラップ	3	70 ~ 200	不純物/介在物 : 多い(混入)

清浄化のためには溶湯中の介在物を除去する必要があるが、介在物自体、非常に小さく、また溶湯と密度差がほとんどないため、浮上分離は期待できない。現行プロセス (SNIF など) のように、気泡による介在物除去も進行するが、介在物とのサイズ比が大きいため、気泡への捕捉効率が低い。そこで、第 2 粒子をあえて懸濁させることで、介在物の浮上分離速度と捕捉効率向上を同時に狙う。これを「スラグフローテーション」と称し、本研究では、本法の基礎理論となるヘテロ凝集理論の解明および実プロセスを検討し得る解析技術の構築を目的とした。

### 3. 研究の方法

理論モデルの確立においては、次の 2 点の影響を検証している。これらの影響は既往の理論モデルでは対応できない。

- ・多分散粒子の凝集挙動（粒子径分布の影響）  
実際の介在物粒子は粒度分布をもっている。
- ・異種粒子間の凝集挙動  
スラグ滴やフラックスと介在物粒子間の凝集

また、理論モデルの検証には水モデル実験を用い、理論モデル計算と比較した。加えて、理論モデルによるケーススタディを実施した。

#### (1) 多分散粒子の凝集実験

実験装置には機械式攪拌槽を用いた（図 1）。攪拌槽は邪魔板（幅 30 mm、4 枚）を取り付けたアクリル円筒容器（直径 164 mm）である。攪拌槽は恒温槽内に設置した。また、攪拌翼は 2 枚パドル翼（高さ 25 mm、直径 30 mm）である。

模擬介在物粒子（アクリル多分散粒子）として、Particle A (MZ-5HN, 総研化学製) および Particle B (MZ-8HN, 総研化学製) を供した。実験手順はまず、エタノールを 2 wt.% 添加した  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  の KCl 溶液を 2.2 L 用意し、約 30 分間脱気する。恒温槽内に設置した攪拌槽内に KCl 溶液を満たし、所定の攪拌速度に設定する。高濃度粒子分散液を投入した後、所定時間ごとに攪拌槽内の液を少量サンプリングする。サンプル中の粒子個数濃度は Electric-sensing-zone 法 (Coulter Counter 4e) により計測した。実験条件は表 2 にまとめて示した。

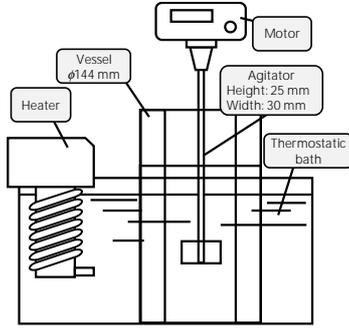


図 1 実験装置概略図

表 2 実験条件 (多分散粒子凝集)

Agitation speed, $n_s$ / r.p.m		200, 400
Liquid	KCl conc., $C_{KCL}$ / mol·L <sup>-1</sup>	3
	Ethanol conc., $C_{Eth}$ / wt.%	2
	Temperature, $T$ / K	298

解析方法には、ポピュレーションバランス式を用いた<sup>(2)</sup>。この式は  $k$  個の単位粒子からなる凝集体 (個数濃度  $n_k$ ) の個数濃度変化を表すもので、次式で表わされる。

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1, i+j=k}^{i=k-1} \beta(i, j) n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} \beta(i, k) n_i n_k \quad (1)$$

上式を解くことで、粒子個数濃度の経時変化を求めることができる。(1)式中の  $\beta$  は凝集体  $i$  と凝集体  $j$  の衝突頻度関数である。溶湯処理プロセスは乱流状態にあるため、衝突頻度関数には Saffman-Turner の式を用いた<sup>(3)</sup>。

$$\beta(i, j) = 1.3\alpha(a_i + a_j)^3 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2} \quad (2)$$

ここで  $a_i$  は凝集体  $i$  の粒子半径(m)、 $\varepsilon$  は乱流エネルギー消散速度(m<sup>2</sup>·s<sup>-3</sup>)、 $\nu$  は動粘性係数(m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)である。 $\alpha$  は凝集係数と呼ばれ、粒子同士が衝突する際の流体力学的相互作用や分子間力を補正する係数である。この係数の取り扱いによって、凝集速度は大きく変化する。

従来の理論モデルでは一定値で扱っていたが、多分散粒子や異種粒子間のように、衝突する粒子同士の大きさや粒径比が異なる場合、一定値としては扱えない。本計算においては、衝突する粒子の大きさ、粒径比によって変化する関数として扱った点が特徴である。

## (2) 擬異種凝集実験

当初の計画では異種粒子間の凝集挙動を把握するため液滴粒子と固体粒子を用いた実験を行う予定であったが、液滴を用いた実験遂行が困難であったため、バックアッププランとして計画していた粒径の異なる同質粒子 (アクリル粒子) を用い、擬異種凝集実験を行った。

実験装置および手順、条件は多分散粒子凝集実験と同様である。模擬介在物粒子には、粒子径の異なる 2 種類の単分散粒子 (綜研化学製) を供した。粒子径分布は図 2 の通りである。なお、小径粒子を Particle 1、大径粒子を Particle 2 と表示する。Particle 1 は除去対象粒子 (介在物)、Particle 2 は大径粒子 (Particle 2) が除去対象粒子を捕捉するスラグを想定している。

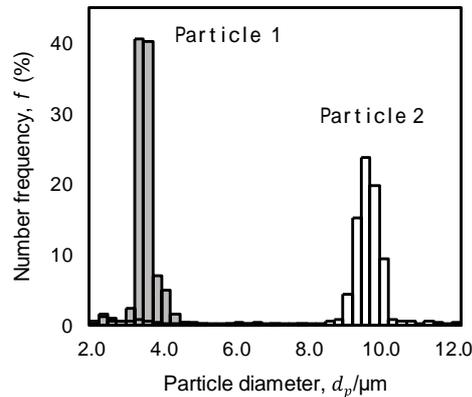


図 2 単分散粒子の粒度分布

(1)式は、1種類の粒子を対象としたポピュレーションバランス式であり、2種類の粒子が混在する系には適用できない。これを可能とするために、(1)式を発展させた次式を用いる。

$$\frac{dn_{k,n}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^n \sum_{i=0}^k \beta([i,l],[j,m]) n_{i,l} n_{j,m} - \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \beta([i,l],[k,n]) n_{i,l} n_{k,n} \quad (3)$$

ここで、 $n_{k,n}$  は異種凝集体の個数濃度を表す。添え字の  $k, n$  は凝集体を構成する第 1 粒子 (Particle 1) および第 2 粒子 (Particle 2) の単位粒子の個数をそれぞれ表す。同様に、乱流凝集を扱うので衝突頻度関数には Saffmann-Turner の式を用いるが、記号  $[i, l]$  は  $i$  個の第 1 粒子の単位粒子と  $l$  個の第 2 粒子の単位粒子から成る凝集体を示している。

#### 4. 研究成果

##### (1) 多分散粒子の凝集挙動

図 3 および図 4 に、攪拌速度 200 rpm における Particle A の総粒子個数濃度、各凝集体の個数濃度の経時変化を示す。縦軸は、初期総粒子個数濃度  $n_0$  で規格化した個数濃度であり、横軸は(4)式で定義した無次元時間である。

$$t^+ = 1.3a_1^3 \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} n_{i0} t \quad (4)$$

$a_1$  は基準粒子の半径で、最頻半径である。無次元化することで、攪拌速度や粒子個数濃度の影響を含めており、統一的に挙動を評価できる。

図中には実線と破線で理論モデルの計算結果も合わせて示した。破線は従来モデルの計算であり、凝集係数を一定として扱っている。実線は、衝突する粒子の大きさ、粒径比によって凝集係数を可変として扱った場合である。この図より、凝集前半は実線、破線の計算値ともに実験結果をよく表しているが、凝集後期において無視し得ない差異が生じる。凝集係数を可変とした場合は、凝集後期に凝集速度が緩やかになる挙動までよく表せている。

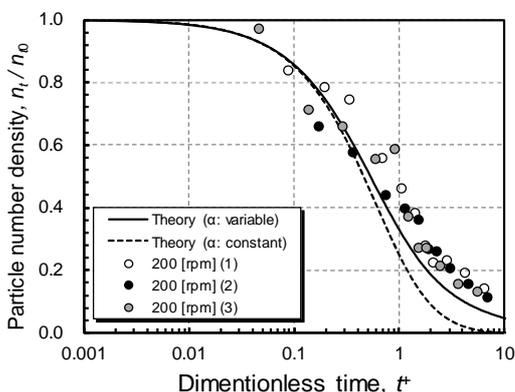


図 3 総粒子個数濃度の経時変化  
(200 rpm, Particle A)

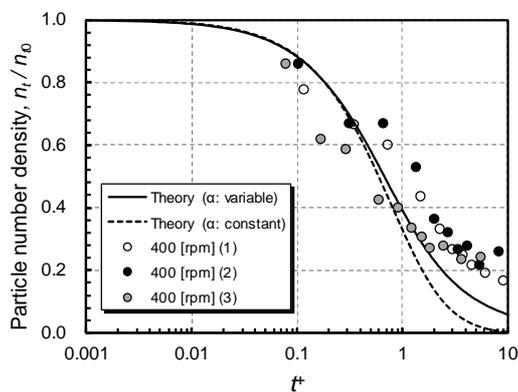
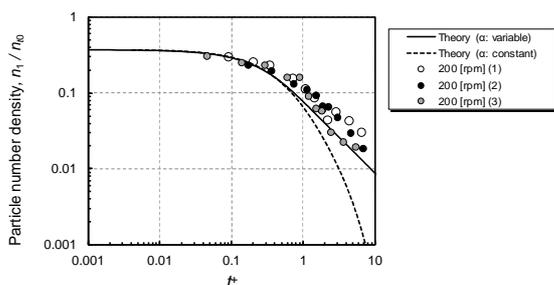
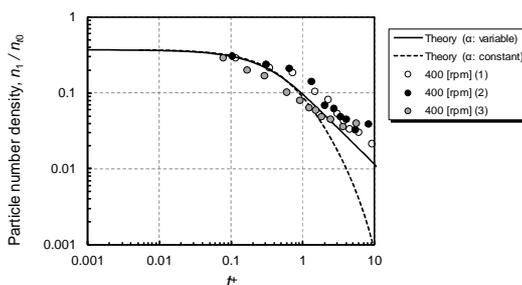


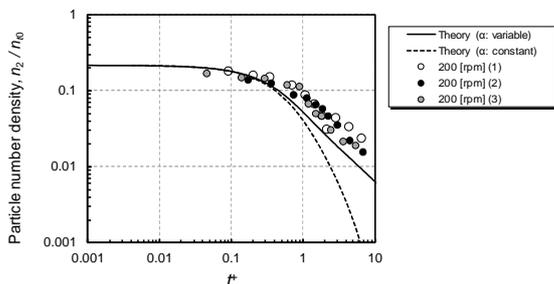
図 5 総粒子個数濃度の経時変化  
(400 rpm, Particle A)



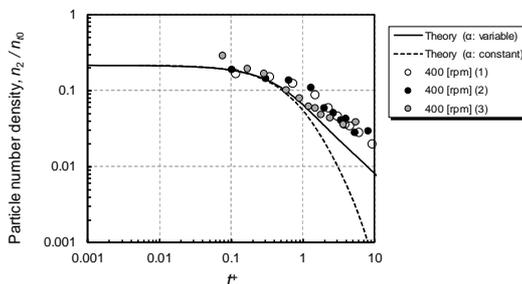
(a) 単位粒子



(a) 単位粒子



(b) 単位粒子 2 個からなる凝集体  
図 4 各凝集体の個数濃度の経時変化  
(200 rpm, Particle A)



(b) 単位粒子 2 個からなる凝集体  
図 6 各凝集体の個数濃度の経時変化  
(400 rpm, Particle A)

図4は単位粒子のみおよび単位粒子2個から成る凝集体の個数濃度変化を示しているが、既存モデルでは凝集後期の挙動を再現できていないが、凝集係数を可変とした場合はよく一致していることがわかる。図5と図6に400rpmにおける同様の図を示すが、攪拌速度を変えてもよく一致している。なお、Particle Bにおいては、200rpmではモデル計算値と比較的よく一致していたものの、400rpmでは一致しなかった。これは最頻径が7.0 $\mu\text{m}$ と大きく、分裂が生じたと考えられた。

高浄度が要求される溶湯処理において、予測精度の向上は非常に重要であるが、凝集係数を可変とすることで解析精度を大幅に向上できることがわかった。

## (2) 異種凝集挙動

図7に同質異径粒子を用いた擬異種凝集の結果を示す。縦軸はParticle 1の総粒子個数濃度 $n_{t,0}$ で規格化した個数濃度である。 $R_N$ は個数比であり、(Particle 1の総粒子個数)/(Particle 2の総粒子個数)と定義した。

図7に示す通り、大径粒子(Particle 2)が同時に存在する場合、小径粒子の減少(凝集)速度が大きくなることがわかった。これは、小径粒子同士よりも、大径粒子と小径粒子衝突・合体頻度が増加したためと考えられる。また、モデル計算も実線および破線で示しているが、計算結果は実験結果をよく表している。

図8には、モデル計算による各凝集体の体積分率(全粒子の総体積に占める凝集体の体積割合)の変化を示した。 $V_{t0}$ は粒子の総体積、 $v_{t1}$ 、 $v_{t2}$ 、 $v_{th}$ はそれぞれParticle 1のみ、Particle 2のみ、異種凝集体(Particle 1とParticle 2から成る凝集体)の体積を表す。この図より、時間進行とともにParticle 2はほとんどなくなり、代わりに異種凝集体の体積分率が増加していることがわかる。これは、Particle 2にParticle 1が凝集体していることを示している。したがって、ヘテロフローテーションのコンセプト通り、Particle 2が除去対象粒子であるParticle 1を捕捉できていることが示された。実験後に液中の凝集体を観察すると、実際に異種凝集体が確認された。

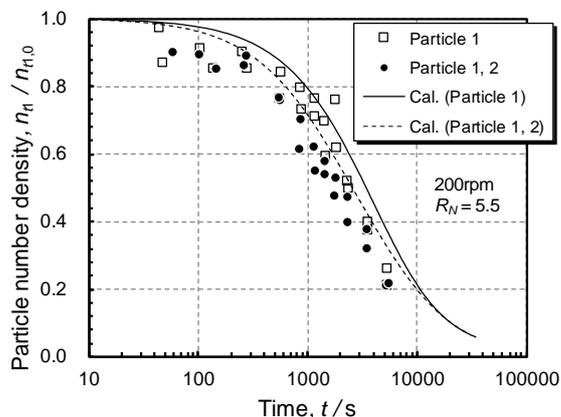


図7 総粒子個数濃度の経時変化

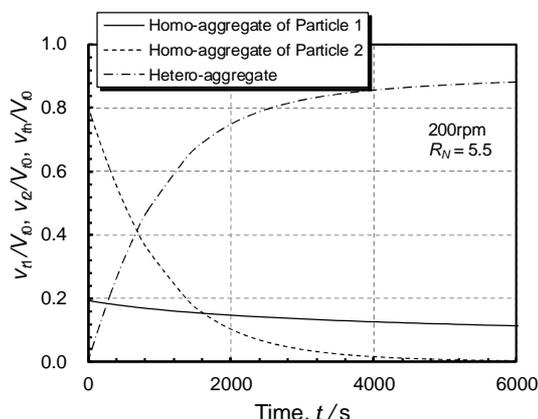


図8 凝集体種毎の体積分率の経時変化

## (3) ケーススタディ

実操業条件設定の一例として、粒径比の影響を評価した結果を図9に示す。Particle 1を3 $\mu\text{m}$ と固定して、Particle 2の大きさを変化させたときの粒子個数濃度の経時変化を計算した(縦軸はParticle 1とParticle 2を合わせた総粒子個数濃度 $n_{t,0}$ で規格化している)。Particle 1に対してParticle 2の粒径が大きい場合、初期の凝集速度は速いが、凝集後期で逆転している。粒径比が大きい場合、凝集係数は急激に小さくなり、凝集頻度が非常に小さくなるためと考えられる。したがって、ヘテロフローテーションに用いる第2粒子の大きさは除去対象粒子の大きさと同程度がよいと考えられる。このように、原理原則に則った解析方法・モデルを確立することで、種々の条件、パラメータの影響を把握することができ、実操業条件の設定などに有用といえる。

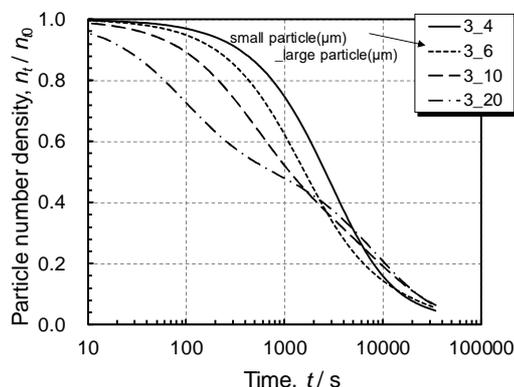


図9 種々の粒径比における総粒子個数濃度の経時変化

#### (4) 今後の展開

本研究では乱流凝集を主な凝集機構としたが、ある程度の大きさになると、浮上しながら凝集する機構（差動凝集）も作用する。差動凝集に関する理論モデルは依然十分ではなく、さらに研究を継続する予定である。

#### <引用文献>

- (1) 大隅研治, 永倉豊, 増田隆平, “アルミニウム溶湯からの非金属介在物除去用新フィルタの開発”, R&D 神戸製鋼技報, **51** (2001), 54-57.
- (2) M. Smoluchowski, “Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen”, *Z. Phys. Chem.*, **92** (1917), 129-168.
- (3) P. G. Saffman and J. S. Turner, “On the collision of drops in turbulent clouds”, *J. Fluid Mech.*, **1** (1956), 16-30.

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

- (1) 新井宏忠, 土井博輝, 松本克才, “液中多分散粒子の乱流凝集”, 日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会, *CAMP-ISIJ*, **31** (2018), p.136.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

#### 6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：嶋崎真一

ローマ字氏名：SHIMASAKI, Shin-ichi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。