

令和 5 年 5 月 1 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12246

研究課題名(和文) 無害化・減容化および再資源化を指向した低品位アルミドロスの湿式処理プロセスの構築

研究課題名(英文) Development of wet treatment process for volume reduction, detoxification and recycling of low-grade aluminum dross

研究代表者

村山 憲弘 (Murayama, Norihiro)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：90340653

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)：低品位アルミニウムドロス(低品位ドロス)を減容化、無害化するための湿式処理として、硫酸や水酸化ナトリウム水溶液を用いた低品位ドロスの浸出挙動を調べた。浸出時に生じる低品位ドロスの浸出液を原料に用いて、陰イオン除去能を有するエトリンサイトを合成する方法を検討した。硫酸や水酸化ナトリウム水溶液による浸出とエトリンサイトの合成からなる一連の湿式処理プロセスの構築を試みた。研究結果から、硫酸や水酸化ナトリウム水溶液を用いた湿式処理を適用することにより、低品位ドロスの減容化、無害化に貢献できることがわかった。発生した浸出液を原料に用いてエトリンサイトが合成できるという再資源化の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、アルミ製品のリサイクル工程で生じる金属アルミ量の少ない低品位アルミニウムドロス(低品位ドロス)を対象とし、その無害化・減容化を目的とする浸出工程、ならびに浸出液を原料に用いる環境浄化用エトリンサイトの合成工程からなる一連の湿式処理プロセスを構築した。ここで得られた研究成果により、低品位ドロスの無害化・減容化および機能材料としての再資源化が同時に達成される可能性が見出された。極めて処理が難しく、なおかつ全く利用価値のない低品位ドロスの新しい処理方法が提案できた点に、資源リサイクル工学分野や環境化学工学分野の研究として意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of volume reduction and detoxification of the low-grade aluminum dross (abbreviated as L-dross) with low content of metallic Al, the leaching behaviors of various L-dross were investigated by using H₂SO₄aq and NaOHaq with or without heating operation. Ettringite with an excellent anion removal ability was synthesized from the L-dross leachate generated in the volume reduction and detoxification treatment. A series of wet treatment process composed of L-dross leaching and ettringite synthesis was tried to develop in this study. It is considered from our research results that the wet treatment process suggested in this study makes a great contribution to the volume reduction and detoxification of the low-grade aluminum dross, and to the recycling of the L-dross leachate generated after the leaching process.

研究分野：資源リサイクル工学

キーワード：低品位アルミニウムドロス リサイクル 湿式処理 エトリンサイト

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

アルミニウムの加工工程や再生工程で発生するアルミニウムドロス（以下、ドロス）は、取り扱いの難しい副産物である。これらの多くは鉄鋼用脱酸剤として利用されているが、依然として大量のドロスが埋立て処分されている。ドロス中の窒化アルミが空気中の水分と反応して有害なアンモニアが発生したり、発火の危険性があるため、管理型廃棄物に指定されている。

金属アルミ含有量の少ない「低品位ドロス」の有効利用を困難にする事案が生じている。低品位ドロスは金属アルミ含有量の多いドロスと混合され、成分調整して有効利用されてきた。しかし、主にアルミ再生工程で生じる低品位ドロスは、その化学組成や物性に起因して脱酸剤としての受け入れが厳しくなっている。昨今の規制強化の影響も大きく、海外への輸出も困難になっている。その結果として、低品位ドロスの行き場がなくなっており、国内にストックせざるを得ない深刻な状況が表面化している状況である。

平成30年4月に発足された軽金属学会「アルミニウム製造副産物のアップサイクル研究部会」では、オールジャパン体制で低品位ドロス問題の解決策を模索してきた。研究代表者も部会メンバーに属し、低品位ドロスの有効利用に関して鋭意検討を行ってきた。この研究部会にて、実際に排出されている様々な低品位ドロスを収集する作業が行われた。本研究開始の直前に、研究用標準サンプル7種類の低品位ドロスを入手することができ、これらを研究対象に設定した。

本研究では、金属アルミ含有量が低い「低品位ドロス（目安として30 mass%以下）」とよばれる廃棄物を対象とし、その無害化・減容化を目的とする硫酸浸出工程、ならびに硫酸浸出液を原料に用いる環境浄化用エトリングイトの合成工程からなる一連の湿式処理プロセスの構築を試みたものである。このような処理プロセスが確立されることにより、低品位ドロスの無害化・減容化および機能材料としての再資源化が同時に達成されることを目標としてきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、低品位ドロスの無害化・減容化を目的とする浸出、浸出液を原料に用いるエトリングイトの合成と評価、低品位ドロスの湿式処理プロセスの構築、の3項目である。低品位ドロスを用いた実験的手法によって関連データの蓄積を行うとともに、得られた結果に基づいて工学的視点から処理プロセスの構築を行った。

3. 研究の方法

(1) 【低品位ドロスの無害化・減容化を目的とする浸出】低品位ドロス（主成分：金属アルミ、アルミの窒化物や酸化物）を硫酸や水酸化ナトリウム水溶液で浸出する際の溶液濃度、固液比、温度などを変化させて、ドロスを効率よく浸出する条件を調べた。得られる浸出液は、次工程のエトリングイト合成の原料となることも考慮した。窒化アルミを如何に効率よく加水分解して無害化するか、加水分解時に生成するアンモニアを如何にコントロールするかに着目した。

(2) 【浸出液を原料に用いるエトリングイトの合成と評価】低品位ドロスの浸出液（硫酸酸性の硫酸アルミニウムや塩基性アルミン酸ナトリウム）を用いて、陰イオン除去剤として作用するエトリングイトを合成する方法を検討した。得られたスラグ浸出液から共沈法と呼ばれる方法を適用した。ドロス由来エトリングイトの物性評価を行うとともに、これらを用いて希薄水溶液中の陰イオン種（ホウ酸イオンや亜セレン酸イオン）の簡易的な除去試験を行った。

(3) 【一連の湿式処理プロセスの構築】硫酸や水酸化ナトリウム水溶液を用いた浸出や、エトリングイト合成に関する数多くの実験結果をもとに、低品位ドロスに対する一連の湿式処理プロセスを構築するために重要となる工学的な鍵因子について考察を行った。

4. 研究成果

(1) 【低品位ドロスの組成と物性】紙面スペースの関係上、アルミ再生工程で生じた実サンプルとして、組成を異にする2種類の低品位ドロス（No. 1, 2）に対する結果のみを説明する。サンプルNo. 1, 2に含まれる金属アルミの含有量は2.7 mass%、24 mass%であり、低品位ドロスに該当するものである。アルミの酸化物（ Al_2O_3 や MgAl_2O_4 など）の総量は共に約51 mass%である。サンプルNo. 1, 2の窒素（主に AlN の形態で存在）の含有量は7.5 mass%、2.9 mass%であり、No. 1の方が多く含まれている。それぞれのサンプルに対して、結晶性物質の同定を行った。ドロスの化学組成を調べるために、ドロスの希王水浸出を行った。ここでの希王水とは、60 wt% HNO_3 と36 wt% HCl をそれぞれ水で4倍希釈し、それらを体積比1:3で混合した混酸である。ドロス1.00 gと希王水40 cm^3 を100 cm^3 ビーカーに加え、ドロスの浸出を行った。攪拌下で24 h浸出した後、減圧ろ過によって固液分離し、浸出液中の金属イオン濃度を測定した。

低品位ドロスのXRDパターンを図1に示す。結晶性物質としてAl、AlN、Al₂O₃、MgAl₂O₄およびMgOなどが同定された。No.1ではKClのピークが確認できた。No.1ではアルミの窒化物および酸化物のピーク、No.2はAlのピークが相対的に高いことがわかる。前述の化学組成とおおよそ対応する結果であった。希王水中の金属イオン濃度を表1に示す。下部の浸出率は、浸出前後での低品位ドロスの質量変化の割合から算出したものである。No.1, 2の低品位ドロスは、それぞれ25 mass%, 34 mass%浸出されている。これらの値は、非加熱での酸可溶成分の浸出限界と見積もられる。No.1, 2の浸出液では、Al³⁺がそれぞれ2.81 g/dm³, 6.41 g/dm³含まれていた。低品位ドロス中に含まれる金属アルミニウムの含有量の比(2.7:24)とAl³⁺濃度の比(2.81:6.41)とは、あまり対応していない。Al³⁺以外では、Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺, Ni²⁺などが検出された。

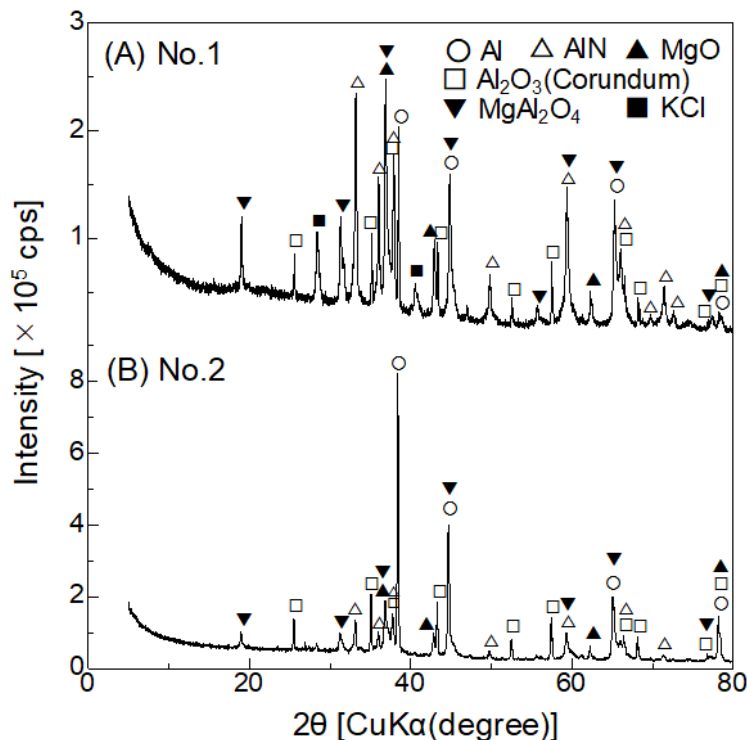


図1 低品位ドロスのXRDパターン

表1 希王水中の金属イオン濃度

Aluminum dross	Concentration [g/dm ³]					
	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Si ⁴⁺	Ni ²⁺
No.1	2.81	0.87	0.20	0.05	0.01	N.D.
No.2	6.41	0.61	0.05	0.14	0.03	0.02

Leaching : 25 mass% (No.1), 34 mass% (No.2)

(2) 【硫酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いた低品位ドロスの浸出】 ホットスターラーを用いて、2 mol/dm³ H₂SO₄での浸出では50℃または85℃、2 mol/dm³ NaOHで浸出は50℃または80℃に浸出温度を保持した。低品位ドロス (No.1, 2) と浸出液の固液比は5.00 g : 200 cm³、攪拌時間は3 hとした。比較のために、非加熱での浸出操作を行った。浸出後、減圧ろ過によって固液分離を行い、浸出残渣と浸出液を得た。浸出残渣を200 cm³の蒸留水で洗浄し、70℃、24 h乾燥させた。乾燥後の浸出残渣の質量を測定し、浸出前後でのドロスの質量変化を調べた。同様に、浸出残渣に対して、結晶性物質の同定と浸出液中の金属イオン濃度の測定を行った。

減容化の目安として、ここでは浸出後の低品位ドロスの残存率に着目した。低品位ドロスの残存率とは、浸出前の低品位ドロスの質量5.00 gを基準とし、浸出残渣の乾燥物の質量を百分率で示したものである。2 mol/dm³ H₂SO₄または2 mol/dm³ NaOHによる浸出操作における低品位ドロスの残存率を調べた結果を表2に示す。非加熱でのH₂SO₄浸出では、希王水浸出時と同様に、低品位ドロスはほとんど溶けないことがわかる。85℃でのH₂SO₄浸出の場合、No.1, 2の残存率はそれぞれ43.6 mass%および49.4 mass%であった。低品位ドロスの残存率の低減におよぼす加熱効果が見られた。NaOH浸出の場合、たとえば80℃での加熱操作に着目すると、No.1, 2の残存率はそれぞれ65.2 mass%および60.8 mass%である。NaOH浸出による減容化では、低品位ドロスに含まれるアルカリに溶けないMgOなどの量をはじめから勘案する、言い換えると、酸浸出と比べて不利であることを考慮する必要がある。H₂SO₄浸出では残存率の低下におよぼす加熱の影響が大きいものに対して、NaOH浸出の場合、非加熱であってもある程度は浸出される傾向が見られた。検討した温度範囲では、85℃でのH₂SO₄浸出が残存率の低減に最も効果的であった。

表 2 浸出操作後の低品位ドロスの残存率

Solution	Aluminum dross	Condition	Residual ratio (mass%)
H ₂ SO ₄	No.1	Heated(85°C)	43.6
		Heated(50°C)	72.4
		R.T.	84.6
	No.2	Heated(85°C)	49.4
		Heated(50°C)	74.8
		R.T.	94.8
NaOH	No.1	Heated(80°C)	65.2
		Heated(50°C)	65.6
		R.T.	86.0
	No.2	Heated(80°C)	60.8
		Heated(50°C)	63.2
		R.T.	67.0

(3) 【低品位ドロス由来エトリンガイトの合成】エトリンガイトとは、組成式 $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ で示されるセメント水和物の一種である。ドロス (No. 1, 2) 5.00 g に対して、85 °C にて 200 cm³ の 2 mol/dm³ H₂SO₄ または 2 mol/dm³ NaOH による浸出を行った。浸出液 10 cm³ に蒸留水を添加して 500 cm³ となるように希釈した。これらの溶液をビーカーに加え、浸出液の化学組成に基づいて Ca と Al のモル比が 3 : 1 となるように、以下の操作を行った。低品位ドロス No. 1 および No. 2 の H₂SO₄ 系溶液に対しては、Ca(OH)₂ を添加してスラリーを調製した。No. 1 および No. 2 の NaOH 系溶液には、CaSO₄ · 2H₂O を添加した。その後、30 w/v% NaOH または 1 mol/dm³ H₂SO₄ を用いて、スラリーの pH を 12 に調整した。攪拌時間は 4 h とした。減圧ろ過により回収した固形物を蒸留水 500 cm³ で洗浄した。40 °C で 24 h 乾燥させたものを生成物 (主成分：エトリンガイト) とした。これらの生成物に対して、結晶性物質の同定と粒子表面の観察を行った。

低品位ドロスを処理した後の H₂SO₄ 浸出液または NaOH 浸出液を出発原料に用いて、エトリンガイトの合成試験を行った。得られた生成物の XRD パターンおよび SEM 画像を図 2 および図 3 に示した。全ての生成物に対して、エトリンガイトに帰属されるピークパターンを確認することができた。SEM 画像からは、エトリンガイトの結晶に起因する針状構造の粒子が見られた。試薬から合成される典型的なエトリンガイトと同様の粒子形状であることがわかった。図に示していないが、ホウ酸や亜セレン酸の陰イオン種に対して、優れた除去能を示すことを確認した。

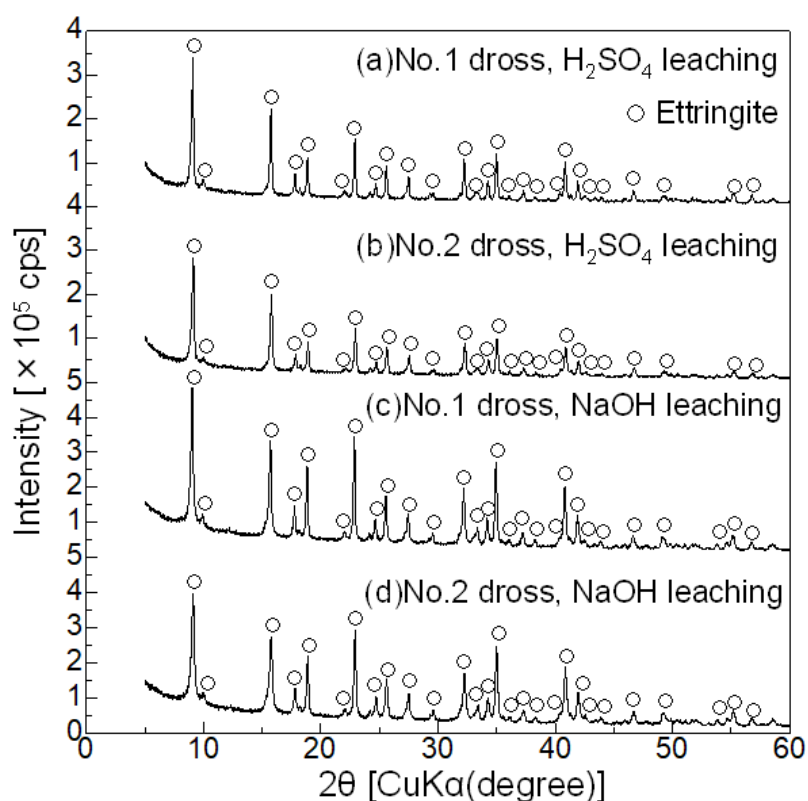


図 2 低品位ドロス浸出液からの生成物の XRD パターン

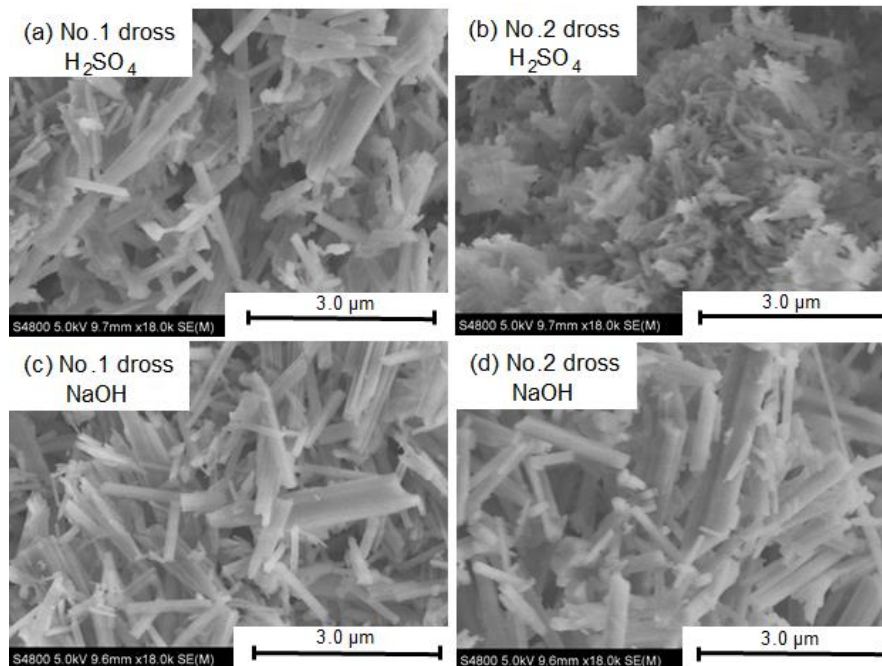


図3 低品位ドロスの浸出液から合成したエトリンサイト粒子の表面構造

(4)【低品位ドロスの湿式処理プロセスについて】以上の結果から、低品位ドロスの H_2SO_4 浸出液または $NaOH$ 浸出液を用いて、エトリンサイトを主成分とする生成物を合成することができた。低品位ドロスの無害化と減容化のために生じる処理液を、エトリンサイトの原料として有効利用できる可能性が示された。本研究で提案する低品位ドロスの湿式処理プロセスの一例として、硫酸を用いた場合のフローを図4に示す。

工程①では、低品位ドロスを加熱下で浸出することにより、浸出残渣と浸出液を得る。固体状の低品位ドロスの減容化を主目的としつつ、アルミの酸化物や水酸化物という無害化された形態の浸出残渣を得ることができる。得られた浸出液は、エトリンサイトを合成する際の原料として利用する。工程②では、低品位ドロスの硫酸浸出液に水酸化カルシウムと水を添加してエトリンサイトの沈殿を生成させる。一方、水酸化ナトリウム水溶液を浸出液に用いる場合は、カルシウム源として用いた水酸化カルシウムを石膏に置き換えればよい。工程①および工程②のプロセスフローを確立させることにより、低品位ドロスの減容化、無害化および再資源化を達成できる可能性が示された。

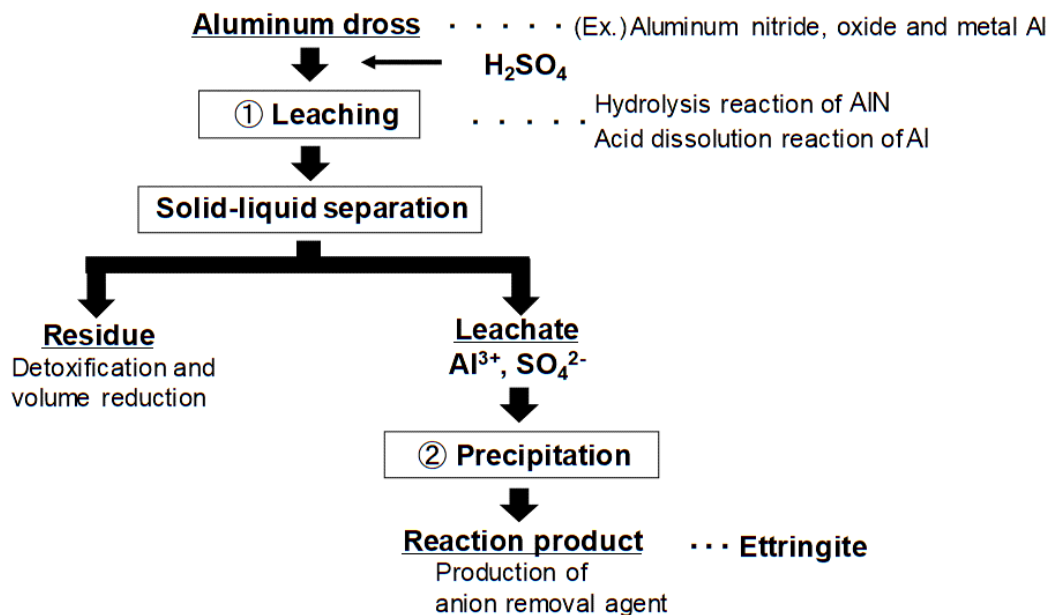


図4 希硫酸による低品位ドロスの湿式処理プロセスの例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 和田祐介, 常見紳太, 松岡光昭, 村山憲弘, 平木岳人	4. 巻 69
2. 論文標題 低品位アルミニウムドロスの減容化、無害化および再資源化を指向した湿式処理プロセスの開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 環境資源工学	6. 最初と最後の頁 63-70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4144/rpsj.69.63	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 村山憲弘, 松岡光昭, 平木岳人	4. 巻 57
2. 論文標題 廃棄物や副産物を出発原料とする機能性無機材料の創製	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 263-266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 村山憲弘, 松岡光昭	4. 巻 67
2. 論文標題 最近の研究トピックス 関西大学 資源循環工学研究室	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 環境資源工学	6. 最初と最後の頁 99-101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 廖梓懿, 和田祐介, 松岡光昭, 村山憲弘, 平木岳人
2. 発表標題 難処理廃棄物である低品位アルミニウムドロスの湿式処理プロセス
3. 学会等名 資源・素材学会, 関西支部・第18回若手研究者・学生のための研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	林 順一 (Hayashi Junichi) (60247898)	関西大学・環境都市工学部・教授 (34416)	
研究 分担者	松岡 光昭 (Matsuoka Mitsuaki) (00778160)	関西大学・環境都市工学部・准教授 (34416)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------