

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340080

研究課題名(和文) アルミドロス由来多孔性リン酸アルミニウムの水蒸気吸着剤への適用

研究課題名(英文) Application of aluminum dross-derived porous AlPO<sub>4</sub>-n to adsorbent for water vapor

研究代表者

村山 憲弘 (Murayama, Norihiro)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：90340653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：アルミ再生工程で副生するアルミドロスから、水蒸気吸着剤として利用できる AlPO<sub>4</sub>-n の合成を行った。得られた生成物に対して、結晶構造、比表面積、粒子径、水蒸気吸着特性などを調べた。水蒸気吸着等温線を用いて、ヒートポンプ用やデシカント用の吸着剤としての評価を行った。反応条件を調整することにより、種々のアルミドロス AlPO<sub>4</sub>-n (AlPO<sub>4</sub>-5、AlPO<sub>4</sub>-34、AlPO<sub>4</sub>-11、AlPO<sub>4</sub>-C) を合成することが可能であった。アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-34 やアルミドロス AlPO<sub>4</sub>-5 は、低温廃熱を利用する場合の水蒸気吸着剤として利用できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Aluminum dross is a by-product discharged in an aluminum regeneration process. It is important to develop new recycling technologies for aluminum dross. We focused on porous aluminophosphates (AlPO<sub>4</sub>-n) which were one of zeolitic materials with an excellent adsorption property for water vapor. In this study, aluminum dross was applied to a raw material of AlPO<sub>4</sub>-n. The effect of hydrothermal reaction conditions on the physical properties of products was investigated. The adsorption properties for water vapor were researched to use them as adsorbents for desiccant and heat pump systems. It is possible to control the morphology of various AlPO<sub>4</sub>-n by adjusting the reaction condition. The AlPO<sub>4</sub>-5 or AlPO<sub>4</sub>-34 has larger BET surface area, and the shape of their adsorption isotherms for water vapor shows the type IV or V isotherm by IUPAC classification. It is concluded that the aluminum dross-derived AlPO<sub>4</sub>-n is suitable for a water vapor adsorbent for desiccant and heat pump processes.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：アルミドロス 水蒸気吸着剤 デシカント ヒートポンプ リサイクル ゼオライト

## 1. 研究開始当初の背景

アルミ再生工場から、再生地金の副生物としてアルミドロスやアルミ残灰など難処理廃棄物が多量に発生する。この種の廃棄物の多くは鉄鋼用脱酸剤等として再利用されているが、依然として多量の廃棄物が埋め立て処分されている。再資源化やリサイクルが難しい廃棄物の一つとして位置付けられ、それらの有効利用について新しい用途開発が求められている。

研究代表者らはこれまでに、アルミ再生業で生じるアルミドロスやアルミ残灰を出発原料として多孔性リン酸アルミニウム  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  (n:番号や記号) を合成する方法を提案してきた。本研究では、様々なアルミドロス由来  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  に対して、それぞれ特有の機能を利活用した具体的な用途開発を行うことを目標とした。具体的には、これまでに培ってきたアルミドロス  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の製法とその物性に関する知見を活かし、水蒸気吸着特性に優れた様々な  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  を合成するとともに、低温廃熱を利用する吸収式ヒートポンプやデシカントを指向した水蒸気吸着剤を開発することを計画したものであった。

## 2. 研究の目的

新規用途開発の一端として、水蒸気吸着特性に優れた様々なアルミドロス  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の合成に焦点を当てた。試薬グレードの高価な  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  がヒートポンプ用吸着剤として利用できる可能性があることは既に知られている。大手化学会社にて試薬由来  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の水蒸気吸着剤としての実用化が検討されている。このような背景から、試薬グレードの  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  に匹敵する水蒸気吸着能を持つ様々なアルミドロス  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  を合成することを研究目標として設定した。アルミドロスのような難処理廃棄物の有効利用法の確立と同時に、 $\text{AlPO}_4\text{-n}$  のコストダウンにつながる可能性を秘めている。

水蒸気吸着剤として望ましい吸着特性を持つ  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  をアルミドロスから合成するための反応条件をその反応機構とともに明らかにすること、得られた水蒸気吸着特性を化学工学的に解析することによりヒートポンプ用吸着剤やデシカント用吸着剤としての適用性を評価することを研究目的に設定した。

3年にわたる研究期間で検討した具体的な項目は、(1)  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の反応条件と反応機構の検討、(2)  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の無機粉体材料としての基礎物性評価、(3)  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の水蒸気吸着特性の評価、(4) デシカント用、ヒートポンプ用吸着剤への適用性に関する考察の4つである。

## 3. 研究の方法

### (1) $\text{AlPO}_4\text{-n}$ の反応条件と反応機構の検討

$\text{AlPO}_4\text{-n}$  に変換されないアルミドロス中の未反応物(主にシリカ、微量重金属を含む)

の粒子表面に純度の高い  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  が積層された複合体を得るための反応条件を検討した。原料物質の混合比、水熱合成の反応時間、合成温度、攪拌条件などを変化させて、様々な  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  が生成する条件を明らかにすることを試みた。アルミドロスの種類(金属アルミ含有量)、構造規定剤(SDA)、反応時間の3つの鍵因子に着目し、特に  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の合成に必要な SDA である有機アミンの種類と添加量について、重点的に検討を行った。これらの生成物の構造や物性、水蒸気吸着特性を調べた。発生履歴の異なるアルミドロスを出発原料に用いて  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の水熱合成におよぼす不純物の影響を検討するとともに、 $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の結晶化反応の機構について検討を行った。

### (2) $\text{AlPO}_4\text{-n}$ の無機粉体材料としての基礎物性評価

$\text{AlPO}_4\text{-n}$  結晶を粒子表面にもつ複合体の物理化学的特性を調べた。具体的には、生成物の表面構造、結晶構造、熱分解特性、細孔径分布、粒子径分布、比表面積など、無機粉体材料としての基礎物性を評価した。 $\text{AlPO}_4\text{-n}$  結晶の被覆によって未反応物の無害化が達成できたかを評価するために、有害物の溶出性、生成物の耐酸性、耐熱性を調べた。さらには、アルミドロス  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の結晶化反応に関する機構解明の観点から、水熱処理操作における昇温過程・定温保持過程での生成物に対して各種物性の経時変化を詳細に調べた。

### (3) $\text{AlPO}_4\text{-n}$ の水蒸気吸着特性の評価

デシカントシステムやヒートポンプシステムの運転条件を想定した温度領域で、アルミドロス  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  の水蒸気吸着特性に関する実験データ(吸着等温線、吸着等量線、吸着熱など)を採取した。水蒸気吸着特性におよぼすアルミドロス中の不純物の影響を調べた。IUPAC の V 型に分類される吸着等温線の形状を示し、その立ち上がり幅が大きい水蒸気吸着特性を有するものが望ましい。得られた様々な生成物に対して、どのような  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  結晶層を粒子表面に析出させれば理想的な吸着特性が得られるのか、あるいは試薬グレード品に近い物性が得られるのかを調べた。

### (4) デシカント用、ヒートポンプ用吸着剤への適用性に関する考察

上記で得た水蒸気の吸着等温線、吸着熱などの吸着特性を用いて、化学工学的観点からデシカント用、ヒートポンプ用吸着剤としての適用性を評価した。ここでは、デシカント系の場合には湿り空気と乾き空気の温度や湿度など、ヒートポンプ系では吸着工程と脱着工程の温度や圧力などを設定し、物質収支と熱収支に基づいてこれらの運転・操作条件を解析することにより、水蒸気吸着剤としての適用性を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{AlPO}_4\text{-}n$ の反応条件と反応機構の検討

所定量のアルミドロストと 85wt%リン酸および蒸留水をビーカーに入れて 1.5h 攪拌した。その後、種々の有機アミン (SDA) を加え、さらに 1.5h 攪拌した。一連の原料調製により、合成ゲル ( $\text{AlPO}_4\text{-}n$  の前駆体) のモル比は  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5\text{:SDA:H}_2\text{O} = x\text{:}1\text{:}y\text{:}40$  ( $x, y = 1, 2, 3$ ) となる。合計 3h の攪拌を行った後に、容積  $200\text{cm}^3$  のオートクレーブに合成ゲルを入れて、設定温度まで昇温して水熱合成を行った。設定温度に到達してからの時間を合成時間とした。得られた生成物を減圧濾過し、蒸留水で洗浄した後、110、12h で真空乾燥した。乾燥後、SDA を除去するために生成物を電気炉に入れて空気雰囲気下で熱処理を行った。

合成した  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  の XRD パターンおよび SEM 写真を **図 1** に示す。SDA の種類や反応温度を制御することにより、 $\text{AlPO}_4\text{-}5$  (細孔径: 約  $7.3 \times 7.3$  ) や  $\text{AlPO}_4\text{-}34$  (約  $3.8 \times 3.8$  ),  $\text{AlPO}_4\text{-}11$  (約  $4.0 \times 6.5$  ),  $\text{AlPO}_4\text{-}C$  (約  $3.4 \times 3.7$  ) などの様々な  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  をアルミドロストから合成できることが確認された。一部に  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  以外のピークが見られ、現時点で同定できない原料由来の不純物が認められる。 $\text{AlPO}_4\text{-}34$  の合成を意図した条件下では、 $\text{AlPO}_4\text{-}5$  が同時に生成する場合もあった。一方、 $\text{AlPO}_4\text{-}5$  由来の約  $5\text{-}10\ \mu\text{m}$  の結晶、 $\text{AlPO}_4\text{-}34$  由来の約  $70\text{-}350\text{nm}$  の結晶、 $\text{AlPO}_4\text{-}11$  由来の  $1\text{-}6\ \mu\text{m}$  の結晶、 $\text{AlPO}_4\text{-}C$  由来の  $5\text{-}15\ \mu\text{m}$  の結晶などがそれぞれ生成していることがわかった。

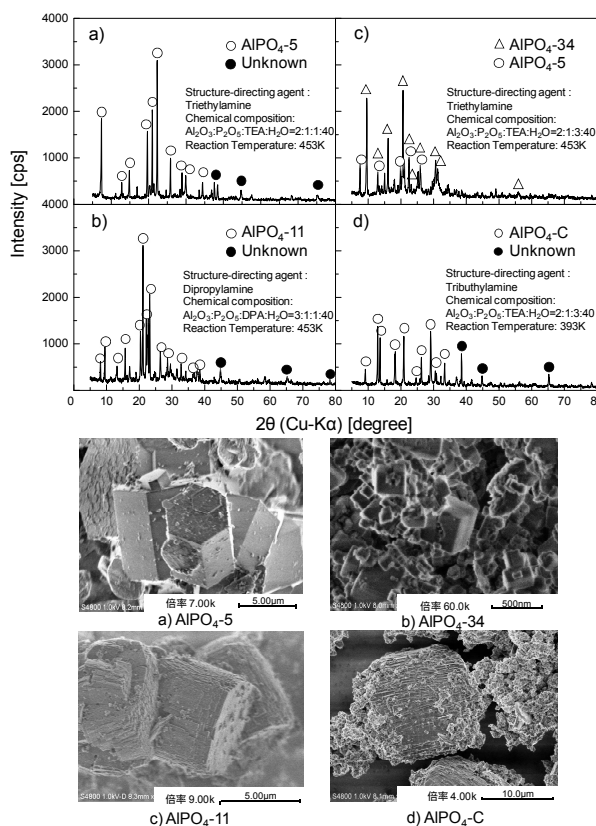


図 1 生成物の XRD パターンと SEM 写真

図に示していないが、アルミドロスト由来の  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  の比表面積の大きさの序列は、 $\text{AlPO}_4\text{-}34$  ( $290\text{m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  ( $150\text{m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{AlPO}_4\text{-}11$  ( $62\text{m}^2/\text{g}$ ) >  $\text{AlPO}_4\text{-}C$  ( $7\text{m}^2/\text{g}$ ) であることがわかった。

##### (2) $\text{AlPO}_4\text{-}n$ の無機粉体材料としての基礎物性評価

例えば、アルミドロストと  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の混合物を出発原料に用いることにより、重金属などの有害物を含むアルミドロスト中の未反応物を核としてその粒子表面に  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  結晶を析出させることを試みた。これにより、未反応物の被覆が達成されると考えられる。

アルミドロストと  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の混合物を出発原料とし、総 Al 量を  $x=2$  で一定にした。このときの  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  の生成におよぼすアルミドロストと  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の混合比の影響を **図 2** に示す。TEA 添加量 ( $y$ ) は 1、合成温度および時間は、それぞれ 180 および 3h に設定している。

アルミドロスト単独から合成した場合、 $\text{AlPO}_4\text{-}5$  の他にアルミドロスト中の不純物のピークが存在する。 $\text{Al}(\text{OH})_3$  単独から合成した生成物には、 $\text{AlPO}_4\text{-}5$  と未反応の Gibbsite のピークが確認できた。アルミドロストと  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の混合物から合成した  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  には不純物のピークがみられず、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  単独時 (**図 2 (b)**) に類似する回折パターンを示した。アルミドロストと  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を混合することにより、純度の高い  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  を表面に有する生成物が得られた。図として示していないが、この生成物の SEM 写真から、 $\text{AlPO}_4\text{-}5$  に由来する六方晶によって生成物の粒子表面が被覆されている状態が確認できた。これらの結果は、粒子表面が  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  で覆われたことを示唆している。

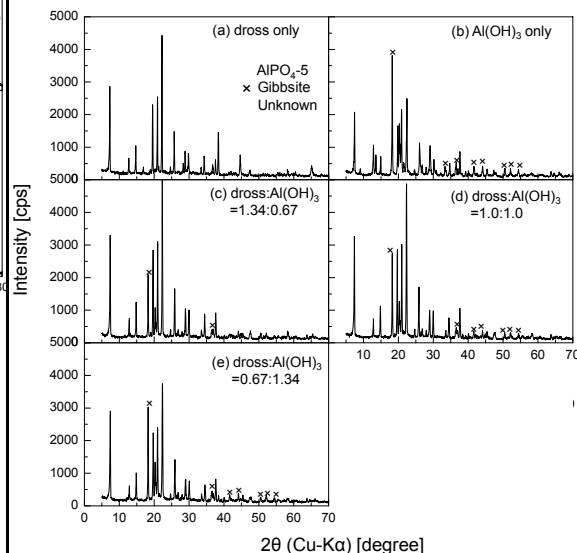


図 2  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  の生成におよぼすアルミドロストと  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の混合比の影響

##### (3) $\text{AlPO}_4\text{-}n$ の水蒸気吸着特性の評価

結果の一例として、40 におけるアルミドロスト  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  の水蒸気吸着等温線を **図 3** に

示す。AlPO<sub>4</sub>-5 は IUPAC の V 型に分類される形状を示した。相対圧 0.1 ~ 0.25 の領域で吸着量が急上昇する点に特徴がある。これは、吸着剤の AlPO<sub>4</sub>-5 と吸着質の水との相互作用よりも、水分子間の相互作用の方が大きいことに基づいている。アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-5 が示す水蒸気吸着特性は、比較的低温で水を脱着できるとともに、狭い相対圧の変化で水の吸・脱着が行えることを示している。したがって、アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-5 は、低温排熱を吸着剤再生に利用する場合の吸着剤として有効であると考えられる。

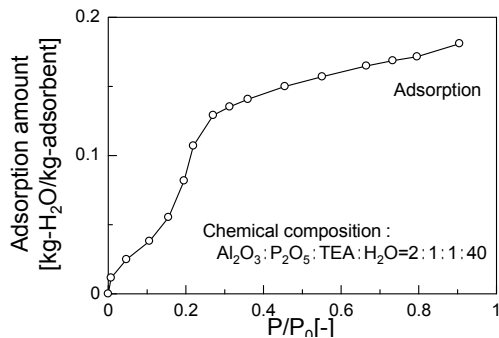


図3 AlPO<sub>4</sub>-5の水蒸気吸着等温線

#### (4) デシカント用、ヒートポンプ用吸着剤への適用性に関する考察

解析結果の一例として、得られたアルミドロス AlPO<sub>4</sub>-5 の水蒸気吸着等温線を用いて、吸着式ヒートポンプにおける操作条件の検討を行った結果を以下に示す。吸着プロセス (a) は、蒸発器によって冷熱 Q<sub>r</sub> を得ることが目的である。吸着器の温度を t<sub>a</sub>、蒸発器の温度を t<sub>v</sub> とすると、吸着操作の運転条件は作動相対圧を用いて以下の式で示される。

$$\Phi_1 = \frac{\text{蒸発器温度 } t_v \text{ での飽和蒸気圧}}{\text{吸着器温度 } t_a \text{ での飽和蒸気圧}} \quad \dots (1)$$

脱着プロセス (b) は、加熱操作による水の脱着と水蒸気を凝縮する凝縮器から構成される。脱着温度を t<sub>d</sub>、凝縮器の温度を t<sub>c</sub> とすると、脱着操作の運転条件で示される。

$$\Phi_2 = \frac{\text{凝縮器温度 } t_c \text{ での飽和蒸気圧}}{\text{脱着器温度 } t_d \text{ での飽和蒸気圧}} \quad \dots (2)$$

ヒートポンプの運転条件を水蒸気吸着曲線に適用した結果の例を図4に示す。例えば、t<sub>a</sub>=40、t<sub>v</sub>=18 に設定すると、(1)式から  $\Phi_1=0.28$  (点(a))と算出される。次に、低温熱源を想定して t<sub>d</sub>=90、一方、t<sub>c</sub>=40 (t<sub>a</sub>と同じ) に設定すると、(2)式から  $\Phi_2=0.11$  (点(b))と算出される。したがって、 $\Phi_1$  と  $\Phi_2$  に対する水蒸気吸着容量 Q=0.11 kg-H<sub>2</sub>O/kg-ads. が得られる。水蒸気吸着容量は、冷熱を得るための水の吸・脱着に関係するものであり、大きい値であるほど効率が良いことを示している。

アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-34、アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-11 についても上記と同じ条件で、そ

れらの水蒸気吸着曲線からヒートポンプの運転条件を解析した。図として示していないが、アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-34 が最も大きい ΔQ (0.12 kg-H<sub>2</sub>O/kg-ads.) の値を示した。アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-n の ΔQ の序列は、AlPO<sub>4</sub>-34 (0.12 kg-H<sub>2</sub>O/kg-ads.) > AlPO<sub>4</sub>-5 (0.11 kg-H<sub>2</sub>O/kg-ads.) > AlPO<sub>4</sub>-11 (0.048 kg-H<sub>2</sub>O/kg-ads.) であった。AlPO<sub>4</sub>-5 の比表面積は AlPO<sub>4</sub>-34 の比表面積の約半分であるが、ΔQ の値は AlPO<sub>4</sub>-34 とあまり大差がないことがわかる。

一連の結果より、アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-34 やアルミドロス AlPO<sub>4</sub>-5 が最も適した水蒸気吸着剤であることがわかった。

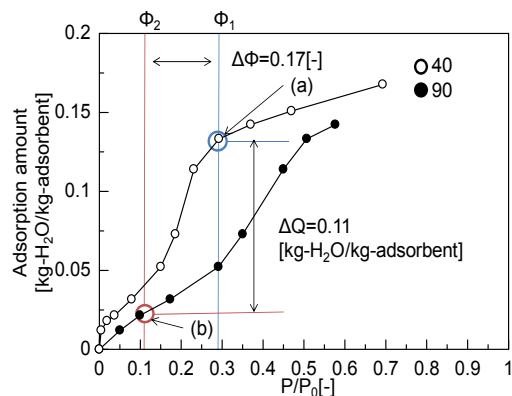


図4 水蒸気吸着容量 Q の解析例

#### (5) まとめ

種々のアルミドロスから合成した AlPO<sub>4</sub>-n に対して、それらの結晶構造、比表面積、粒子径、水蒸気吸着特性を調べた。アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-n の水蒸気吸・脱着特性を調べた。それらの水蒸気吸着曲線からヒートポンプの運転条件を解析した。

アルミドロスから、SDA の種類と混合比を調整することにより、種々のアルミドロス由来 AlPO<sub>4</sub>-n (AlPO<sub>4</sub>-5, AlPO<sub>4</sub>-34, AlPO<sub>4</sub>-11, AlPO<sub>4</sub>-C) の合成が可能であった。アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-n の比表面積の序列は、AlPO<sub>4</sub>-34 > AlPO<sub>4</sub>-5 > AlPO<sub>4</sub>-11 > AlPO<sub>4</sub>-C であった。ヒートポンプの運転条件の観点から水蒸気吸着容量 ΔQ を比較すると、AlPO<sub>4</sub>-34 と AlPO<sub>4</sub>-5 の間に大差は見られなかった。アルミドロス AlPO<sub>4</sub>-34 やアルミドロス AlPO<sub>4</sub>-5 は、低温廃熱を利用する場合の水蒸気吸着剤として利用できる可能性が示された。

#### 5. 主な発表論文等 〔学会発表〕(計6件)

Ryo Suzuki, Keita Yasuda, Taiki Minamikawa, Norihiro Murayama, Junji Shibata, Jun-ichi Hayashi: Application of aluminum dross-derived AlPO<sub>4</sub>-n to water vapor adsorbent, CHEMECA 2016 Conference, 2016年9月27日, Adelaide (Australia)

Norihiro Murayama, Ryo Suzuki, Junji Shibata, Jun-ichi Hayashi: Evaluation of water vapor adsorbents synthesized from aluminum dross, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 2016年7月7日, Incheon (Korea)

南川泰輝, 安田恵太, 村山憲弘, 芝田隼次, 林順一: アルミ再生工程で生じる副産物からの多孔性材料の合成と吸着能の評価, 化学工学会・第18回西日本地区化学学生発表会, 2016年3月5日, 福岡大学(福岡)

安田恵太, 村山憲弘, 芝田隼次: アルミドロスを出発原料に用いた  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  生成物の高純度化に関する検討, 環境資源工学会・第134回学術講演会ポスター発表, 2015年11月26日, 関西大学(大阪)

安田恵太, 村山憲弘, 芝田隼次: アルミドロスからの  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  多孔質材料の合成と評価, 資源・素材学会, 平成27年度春季大会・一般発表, 2015年3月28日, 千葉工業大学(千葉)

安田恵太, 村山憲弘, 芝田隼次: アルミドロスからのゼオライト類似物質  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  の水熱合成と生成機構, 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部・平成26年度材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会合同研究会, 2014年12月25日, 京都大学(京都)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

村山 憲弘 (MURAYAMA, Norihiro)  
関西大学・環境都市工学部・准教授  
研究者番号: 90340653

### (2)研究分担者

芝田 隼次 (SHIBATA, Junji)  
関西大学・先端科学技術推進機構・研究員  
研究者番号: 70067742

### (3)研究分担者

林 順一 (HAYASHI, Jun-ichi)  
関西大学・環境都市工学部・教授  
研究者番号: 60247898