

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550072

研究課題名(和文)アルミニウムドロス残灰のパーフェクトリサイクルシステム

研究課題名(英文)Perfect recycling system for aluminum dross residue

研究代表者

平木 岳人(HIRAKI, TAKEHITO)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60550069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム産業の持続可能な発展を指向し、アルミニウムドロス残灰についてその構造的および化学的特性について調査した。そこでは特に、ドロス残灰の簡易アップグレーディング法確立のため、粒径と構成相の関係について明らかにした。ドロス残灰は発生元によらず平均100-200 $\mu\text{m}$ の粒径であった。また種類によらず、粒径が大きくなるほど金属アルミニウム含有率は高くなり、窒化物および塩素含有率は低くなる傾向であった。メッシュサイズ200 $\mu\text{m}$ のふるいを用いた分離により、効果的に有価な金属アルミニウムを回収しつつ、リサイクルにおいて不純物となりやすい窒化物および塩素含有率を低減可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：A new treatment process of aluminum dross residue containing oxides, metallic aluminum, nitrides and salts was proposed for sustainable society. Also the structural and chemical properties of aluminum dross residue from metal recovery process were investigated for new recycling process including proposed process. In which, the relationship between the composition and the grain size of the residue was investigated to develop an easier technique for upgrading aluminum dross residue. According to the results, the mean sizes of studied residues were 100 - 200 micro meter. The residues larger than about 200 micro meter had higher metallic aluminum content, whereas their aluminum nitride and chlorine contents were lower. It was confirmed that the metallic aluminum content of the residue could be easily increased by the proposed screening process.

研究分野：環境化学工学

キーワード：アルミニウム ドロス リサイクル 環境

### 1. 研究開始当初の背景

金属アルミニウムの溶湯処理では、脱水素ガス処理やフラックス投入による不純物除去の間に、ドロスと呼ばれる残滓が溶湯表面に不可避に発生・浮上する。ドロスの主成分はアルミニウムの酸化物・窒化物と、フラックス由来の塩化物である。溶湯処理後の铸造プロセスにおいて介在物の原因となるドロスは溶湯から掻き出されるが、金属アルミニウムの混入を避けられず、結果として回収したドロスには金属アルミニウムが 50mass% 以上含まれている。国内ではほぼ全てのアルミニウムメーカーにおいて、Metal Reclamate Machine (以下 MRM) と呼ばれる機械的な金属回収装置でドロス中の金属アルミニウム分が分離回収されている。金属アルミニウムが回収されたドロスは冷却・粉碎を経て数～数十 mm のメッシュにて分級される。これらの金属アルミニウム回収後のドロスは、残灰、アルミ灰、残渣などと呼ばれるが、ここでは残灰とする。残灰は未回収の金属アルミニウムを含んでおり、主に塊状の残灰は再び MRM にて金属回収が行われるが、粒状の残灰は金属アルミニウム含有率が低いため、鉄鋼メーカーにおいて脱酸剤や助燃剤として利用されるか埋め立て処理がなされる。ドロスの発生量は 40 万トンに上り、結果として約 20 万トンの残灰が発生し、残灰のほとんどは鉄鋼メーカーで利用されるが約 5 万トンの残灰は埋め立て処理されていることが明らかとなっている。鉄鋼メーカーでの脱酸や助燃は金属アルミニウムと酸素の発熱反応を利用しているため、金属アルミニウムの含有率が低い残灰は効果が低いばかりか、多くの不純物をプロセスに投入してしまうことになる。そのため金属アルミニウムが約 20mass% を下回る残灰はほぼ使用されていない。用途がない残灰は埋め立て処理されるが、残灰に含まれる金属アルミニウムや窒化物と水分との反応は、発熱を伴い水素やアンモニアの可燃性や異臭を持つガスを発生させるため、トン当たり約 3 万円の処理費を必要とする。最近では介在物除去等の目的で投入されるフラックス由来のフッ素が問題視され、鉄鋼向けリサイクルさえ困難になっており、残灰の抜本的な解決策の提案と確立が急務の課題である

### 2. 研究の目的

本研究では埋め立て処理を必要としないアルミニウムドロス残灰のリサイクルプロセスを確立するため、特に残灰に含まれるアルミニウム窒化物に着目し、窒化物と水との反応を利用したアンモニアと水酸化物の合成法を提案した(図 1 参照)。提案プロセス実現のため、(1)残灰のソーティングによるアップグレード効果、(2)窒素雰囲気加熱による塩化物揮発挙動、(3)合成窒化物を原料とした亜臨界水中でのアンモニアと水酸化物の生成挙動について明らかにする

ことを目的とした。

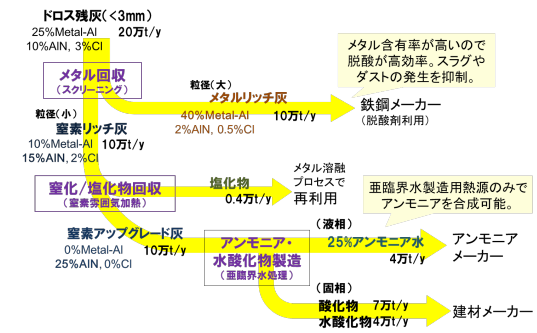


図 1 アルミニウムドロス残灰の新リサイクルプロセスフロー

### 3. 研究の方法

アルミニウムドロス残灰について提案リサイクルプロセスの実現のため、研究の目的で挙げた(1)～(3)の研究項目ごとに次のように研究方法を計画・実施した。

- (1)残灰を鉄鋼プロセスにてより効率的に使用するため、簡易なふるい分けを実施し、金属濃度のアップグレード効果について分析した。また、鉄鋼プロセスで不純物となる窒素と塩素についても同様に評価した。
- (2)横型管状炉内を窒素雰囲気とし、中に設置した残灰を窒素雰囲気中で加熱した前後の塩化物濃度を分析した。また、熱分析装置による塩化物の揮発挙動について、温度の影響を主として調査した。
- (3)合成窒化物を原料とした亜臨界水中でのアンモニアと水酸化物の生成挙動の解明のため、ラボスケールでの耐圧容器を用いた湿式試験を行った。

### 4. 研究成果

(1)～(3)の項目について、それぞれ以下のような研究成果を得た。

#### (1)アルミニウムドロス残灰の粒径別組成分析とソーティング効果

実ドロス残灰をふるい分けし、各粒径範囲における金属濃度、窒素濃度、塩素濃度を分析し、最適なふるい分け条件を検討した。金属アルミと不純物である窒化物および塩素が、粒径に対して異なる依存性を示していることが明らかとなった。すなわち、適切なふるい分けのみで、簡易に金属アルミニウムを高濃度化し、一方で不純物である窒化物と塩素の濃度を低減させることが可能となる。ふるい分けのメッシュサイズを大きくするほど、ふるい上の金属含有率が高くなる傾向にあるが、残灰の回収率は低下する。適切なメッシュサイズの選定には、ふるい上残灰の組成と回収率の両方を考慮する必要があると言える。各メッシュサイズにおけるふるい上残灰の組成と回収率の関係を図 2 に示す。製鉄プロセスにおける助燃や脱酸の有効成分である金属アルミニウムの含有率は、メッシュサイズ 100-200 μm にかけて大きく上

昇している。このとき窒化アルミニウムと塩素の含有率は大きく低下し、メッシュサイズが 200  $\mu\text{m}$  より大きくなっても組成はほぼ変化していない。残灰の回収率はメッシュサイズ 500  $\mu\text{m}$  としたときに約 60% となるまで直線的に低下することがわかる。すなわち、メッシュサイズを 200  $\mu\text{m}$  より大きくしても組成に大きな変化はなく、回収率だけが低下するため、残灰のスクリーニングに最適なメッシュサイズは 200-300  $\mu\text{m}$  程度であると言える。

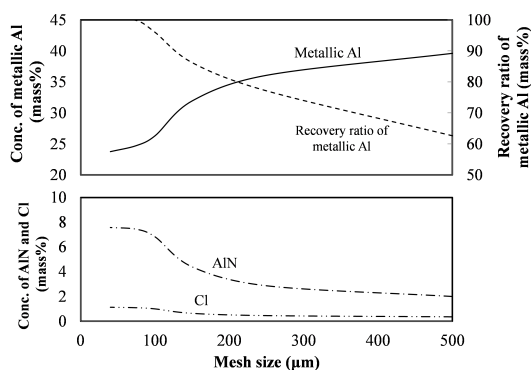


図 2 各メッシュサイズにおけるふるい上残灰組成と回収率

(2)窒素雰囲気加熱による塩化物の揮発除去  
ドロス残灰中の塩化物を揮発除去するため、熱分析装置による塩化物の揮発挙動を調査した。塩化物には溶湯処理のフラックスとして広く利用される NaCl および KCl について調査した。図 3 には窒素ガス 100cc/min 流通下における各加熱温度での NaCl の揮発挙動を示す。KCl もほぼ同様の値を示した。融点 800 の NaCl は、融点到達直後より揮発する特性を示した。図 3 の結果からわかる通り、温度が高いほど揮発速度が速くなることがわかった。

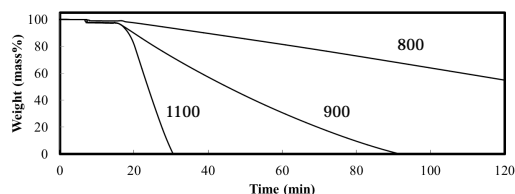


図 3 窒素雰囲気における各温度での NaCl 揮発挙動

フラックスとして投入され、ドロス残灰に残留した NaCl および KCl は、融点以上での加熱により揮発除去可能であることがわかったため、実ドロス残灰について、1100 窒素流通下にて塩化物の揮発除去試験を行った。前後の SEM 写真の一例を図 4 に、試料残灰のメタル、窒化物および塩素濃度変化を表 1 に示す。試料は 1100 3 時間の加熱によりほぼ全ての塩素を除去可能であることがわ

かった。また、メタルアルミも同時に窒化可能であり、窒素雰囲気での加熱にて塩化物を除去しつつ、メタルアルミを窒化させるアップグレード処理が可能であることを明らかにした。

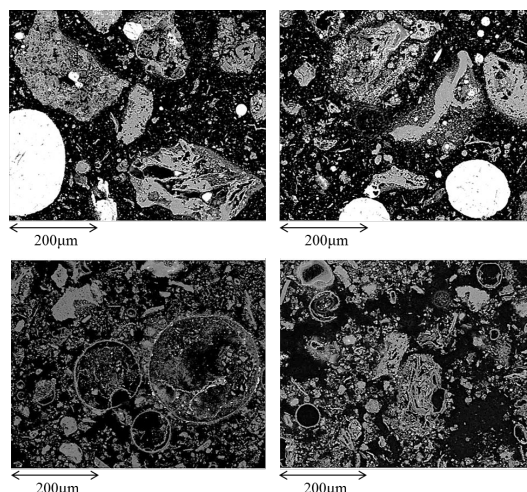


図 4 窒素加熱前後の試料残灰 (上) 加熱前、(下) 1100 3 時間加熱後

表 1 加熱前後の試料組成

Sample	Nitriding treatment	Weight (g)	Concentration of		
			metallic Al	AlN (mass %)	Cl
No.1	Before	35.02	9.6	9.6	4.4
	After	34.19	< 0.1	20.5	1.3
No.2	Before	35.03	10.8	11.9	1.3
	After	36.17	< 0.1	25.1	< 0.1
No.3	Before	34.99	11.5	9.3	2.5
	After	33.05	< 0.1	21.9	0.3
No.4	Before	35.01	16.1	6.5	0.5
	After	38.63	< 0.1	29.6	0.1

(3)窒化物と水との反応によるアンモニアと水酸化物の合成

本研究により、アルミニウムドロス残灰は簡単なふるい分けにより、ふるい上のメタル濃度を増加させ、不純物となる窒素と塩素を低減させることが可能であることを明らかにした。またふるい下の低メタル濃度・高不純物残灰については、窒素雰囲気下による 800 以上での加熱で、塩化物を除去しつつ、メタルを窒化させ、窒化物高含有残灰を合成できることを明らかにした。さらに本項目では、窒化物の有効利用法として、水との反応によるアンモニア水と水酸化アルミニウムの合成を想定し、試薬 AlN と水との反応について基礎的調査を行った。

図 5 に実験に使用したマイクロ波加熱装置図を示す。粉末試薬 AlN と超純水を内容器に入れ、それをさらに耐圧容器で密閉し、出力 1450W のマイクロ波により所定の温度まで加熱した。このとき、容器内温度は装置内部の



IR sensor によってリアルタイムで計測した。また、加熱時には、装置内容器が回転し、均一な条件になる様調整した。実験終了後、耐圧容器で密閉した状態のまま、冷水により室温まで間接的に冷却した。冷却後、回収した反応溶液を 1 $\mu$ m フィルターで過分離し、固体は 30、真空下で乾燥させた。固体の構成相は X 線回折装置により分析した。また、回収した液体中のアンモニア濃度をパケットにより分析した。

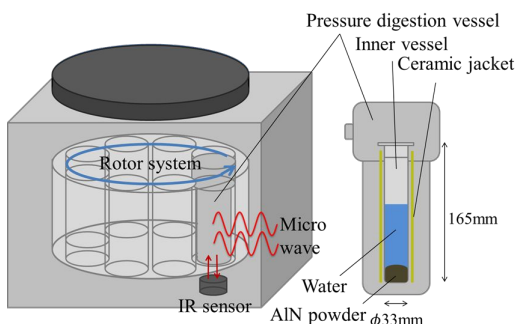


図 5 試薬 AlN と水との基礎反応調査試験装置の概略図

表 2 には実験条件を示す。保持温度を変えることで、反応の温度依存性を、保持時間を変えることで反応の時間依存性を、窒化アルミニウムと水の比率、すなわち固液比を変えることによる反応への影響を観察した。

表 2 実験条件

No.	AlN		H <sub>2</sub> O Weight (g)	Solid/ Liquid (-)	Temp. (°C)	Time		NH <sub>3</sub>	
	Particle size ( $\mu$ m)	Purity (%)				Weight (g)	Heatup (min)	Holding (min)	25°C (atm)
1			0.997	50	1/50	100	30	0.0127	0.183
1 <sub>lt</sub>			1.002	50	1/50	100	600	0.0127	0.183
2			0.997	50	1/50	200	30	0.0127	1.168
3	4	99.9	2.005	50	1/25	200	5	0.0258	2.38
4			3.996	40	1/10	200	30	0.0684	6.29
5			4.004	20	1/5	200	30	0.151	13.9

No.1 と No.2 の XRD の結果を図 6 に、アンモニア濃度測定結果を表 3 に示す。XRD パターンを見ると、No.1 (1/50 (固液比) 100、30 分) では窒化アルミニウムのパターンが見られる。すなわち、No.1 の条件ではまだ未反応部分が残ってしまっている。一方、No.1 の条件から保持温度を 100 から 200 へと上げた No.2 (1/50 (固液比) 100、30 分) では、未反応部分である窒化アルミニウムのピークは見られず、生成物であるペーライトのピークしか現れないことから、完全に反応を促進できたことがわかる。また、表 3 のアンモニア濃度測定結果より、100 と比較して 200 におけるアンモニア濃度が高いことから、高温ほど反応が進行していることがわ

かる。

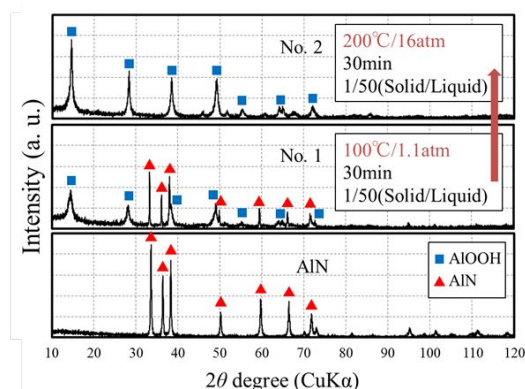


図 6 試料の XRD パターン (温度の影響)

表 3 アンモニア濃度 (温度の影響)

No.	Solid/ Liquid (-)	Temp. (°C)	Time		NH <sub>3</sub>	
			Heatup (min)	Holding (min)	Concen- tration (wt%)	Recovery ratio (%)
1	1/50	100	5	30	0.61	72.6
2		200			0.80	95.2

No.2 ~ No.5 の XRD の結果を図 7 に、アンモニア濃度測定結果を表 4 に示す。完全に反応を進行させることのできた No. 2 (1/50 (固液比) 100、30 分) の条件から No. 5 へと固液比を徐々に高くしていった。すると、図 7 の XRD パターンからもわかる通り、窒化アルミニウムのピークは見られず、完全に反応が促進されていることがわかる。また、固液比を高くすることで表 4 のようなより高濃度のアンモニア水の回収に成功した。一方、未反応 AlN が確認された 100 での試験を保持時間を 20 倍にして実施したところ、結果はほぼ同様であった。すなわち、本反応は温度に大きく影響することがわかった。

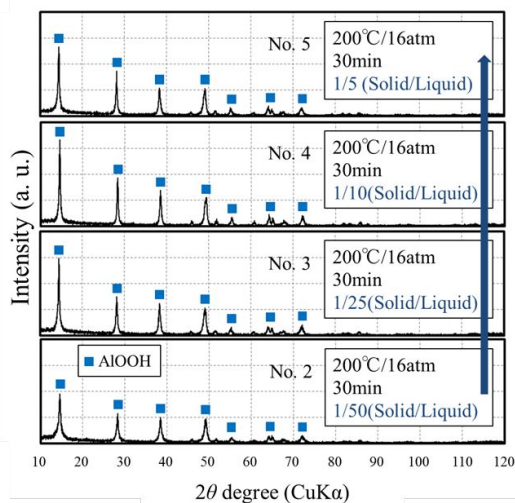


図 7 試料の XRD パターン (固液比の影響)

表 4 アンモニア濃度（固液比の影響）

No.	Solid/ Liquid (-)	Temp. (°C)	Time		NH <sub>3</sub>	
			Heatup (min)	Holding (min)	Concen- tration (wt%)	Recovery ratio (%)
2	1/50				0.80	95.2
3	1/25	200	5	30	1.35	78.5
4	1/10				3.93	86.0
5	1/5				6.88	68.7

本研究により、年間数十万トン発生するアルミニウムドロス残灰の処理について、埋め立て処理を必要としないリサイクルシステムの提案と十分な実現可能性を示すことができた。今後は他の廃棄物を同時に利用するプロセスやシステムのエネルギー・エクセルギー評価が望まれる。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計2件)

T. Hiraki, T. Nagasaka: “ An easier upgrading process of aluminum dross residue by screening technique ”, Journal of Material Cycles and Waste Management, 17, pp. 566-573 (2015), DOI 10.1007/s10163-014-0283-5, 査読有り

T. Hiraki, T. Miki, K. Nakajima, K. Matsubae, S. Nakamura and T. Nagasaka: “ Thermodynamic Analysis for the Refining Ability of Salt Flux for Aluminum Recycling ”, Materials, 7, pp. 5543-5553 (2014), doi:10.3390/ma7085543, 査読有り

〔学会発表〕(計2件)

平木岳人、長坂徹也：“ 製鋼スラグとAIドロス残灰を原料とした水質浄化剤の合成 ”、鉄鋼協会第171回春季講演大会、2016年3月23日、東京理科大学 東京

金森毅、平木岳人、長坂徹也：“ アルミニウムドロスの新リサイクルプロセス ”、鉄鋼協会第168回秋季講演大会、2014年9月25日、名古屋大学 名古屋

#### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

平木 岳人 (Hiraki, TAKEHITO)  
 東北大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：60550069