

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760711

研究課題名(和文)物質循環型アルミニウムリサイクルシステムの構築

研究課題名(英文)Aluminum recycling system with sustainable material management

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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウムドロスはアルミニウム溶融プロセスで不可避に発生する残渣である。我が国ではMRMと呼ばれる装置でドロ스에含まれるメタル分を回収するが、このとき大量の残灰が発生する。残灰は酸化物、金属アルミニウム、窒化物、塩化物を含み、産業廃棄物に指定されている。本研究では、アルミニウムドロス残灰の有効利用を目的とし、残灰の粒径別組成情報を明らかにした。粒子が大きくなるほど金属アルミニウム含有率が高くなる一方で、窒化物と塩化物含有率が低下する傾向を利用し、スクリーニングによるメタル分のアップグレード法を開発した。本プロセスによりアップグレードされた残灰は鉄鋼プロセスにおける助燃剤などとして有効である。

研究成果の概要(英文)：Aluminum dross is a by-product of aluminum melting process. In Japan, metallic aluminum in aluminum dross is recovered by physical separation, using the so-called Metal Reclamate Machine (MRM). A large amount of the aluminum dross residue containing oxides, metallic aluminum, nitrides, and chlorides is unavoidably generated. To upgrade aluminum dross residue by easier technique, the authors paid attention to the size distributions of the metallic aluminum and other materials in the residue. The purpose of this study was to clarify the relationship between the composition and the grain size of the particles in the residue. In spite of the residues being obtained from different companies, the metallic aluminum content in each residue can be increased by screening.

研究分野：環境化学工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：アルミニウムドロス スクリーニング 窒化処理 アンモニア製造

### 1. 研究開始当初の背景

インゴット溶解、合金調整、リサイクルなど金属アルミニウムの溶解工程では、ドロスと呼ばれる残滓が不可避に発生する。ドロスの主成分は大気中の酸素や窒素と金属アルミニウムが反応して生成する酸化物・窒化物と、フラックス由来の塩化物である。溶解後のプロセスにおいて不純物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大量に含まれている。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) と呼ばれる物理的なメタル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・粉砕を経て数～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 にてメタル回収が行われるが、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。既報によると、2003 年におけるドロスの発生量は 40 万トンに上り、そこから 23.4 万トンの金属アルミニウム分が回収され、21.5 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 2-3 万円の処理費を必要とする。MRM プロセスより発生した残灰の処理は鉄鋼メーカーに依存するところが大きく、また鉄鋼メーカーにおいても電力原単位の低減効果がある残灰の利用は昨今の電力事情において不可欠であるが、鉄鋼用残灰のアップグレーディングなどの研究は全くなされていない。

### 2. 研究の目的

残灰の資源価値を決定する金属アルミニウムは、他の構成成分である酸化物や窒化物と比較して粘性が高いため、MRM における粉碎・分級プロセスにおいては粒径の大きな範囲に多く分布していると考えられる。すなわち残灰の粒径と金属アルミニウム含有率は極めて強い関係性があると考えられるが、未だその情報は明らかでない。製錬に高い環境

負荷を伴う金属アルミニウムは資源として有効に利用されるべきであり、年間数十万トンもの発生量がある残灰の有効利用は極めて重要である。本研究では MRM プロセスで発生した残灰の持続可能な資源利用法の確立を目的とし、粒径別の組成や構成相の解明を行った。

### 3. 研究の方法

国内の大手アルミニウムメーカー 3 社で回収したドロスを各社所有の MRM で処理し、発生した粒径 3mm 以下の残灰を試料とした。試料残灰をメッシュサイズ 20-2000  $\mu\text{m}$  の範囲で 9 段階にふるい分けし、金属アルミニウム、窒素、塩素の含有率をそれぞれ次のように分析した。金属アルミニウムは試料と塩酸 (1+1) を反応させたときに発生した水素ガス体積より求めた。窒素含有率は、錫箔に包んだ試料残灰をフロンタルクロマトグラフィ (CHNS 2400II/PerkinElmer) にて酸素雰囲気下で燃焼処理し、発生した  $\text{NO}_x$  ガスを銅還元した  $\text{N}_2$  ガスの濃度測定結果より算出した。また、室温下で試料を純水で洗浄したときに溶出した塩化物イオン濃度を選択電極 (METTLER TOLEDO) により測定し、塩素含有率を求めた。試料の構成相は X 線回折装置 (D8 ADVANCE/Bruker) により同定し、組織観察は走査型電子顕微鏡 (JSM-6510/JEOL) にて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) アルミニウムドロス残灰の粒径別組成分析

異なる 3 社から発生した試料残灰は、Fig. 1 に示すとおりメーカーによらずおよそ 150  $\mu\text{m}$  にピークを持つ粒径分布を示し、平均粒径は 109-200  $\mu\text{m}$  であった。

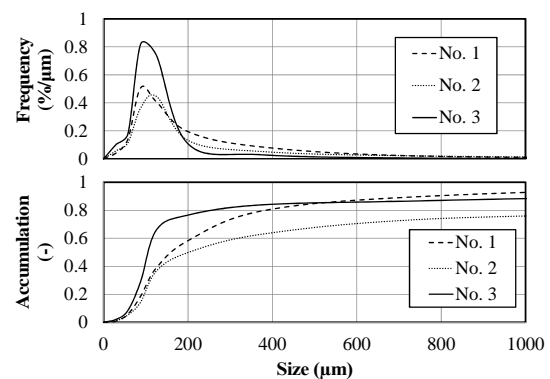


Fig.1 試料残灰 3 種の粒径分布

Fig.2 に粒径 100-150  $\mu\text{m}$  の各試料残灰の XRD パターンを示した。検出された構成相は、スピネル型酸化物 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、金属アルミニウム、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) であり、強度の比がやや異なるものの、構成相は発生元による差がほぼ無いことが明らかとなった。またこの結果は、分析

した粒径の範囲内全てで同様であった。

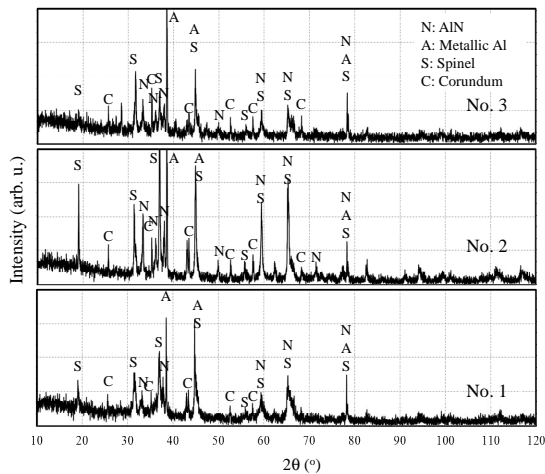


Fig.2 粒径 100-150  $\mu\text{m}$  試料残灰の XRD パターン

各試料残灰の粒径別金属アルミニウム含有率を Fig.3 に示す。いずれの残灰においても、予想通り粒径が大きいほど金属アルミニウムの含有率が高い傾向を示した。また含有率は粒径 200  $\mu\text{m}$  前後で大きく変化していることがわかる。残灰の粒径分布測定結果から 300  $\mu\text{m}$  以下の粒子が残灰全体の 50%以上を占める結果が明らかになったことを考慮すると、200-300  $\mu\text{m}$  付近でふるい分けできれば、ふるい上に金属アルミニウム高含有率の残灰が得られることが示唆される。

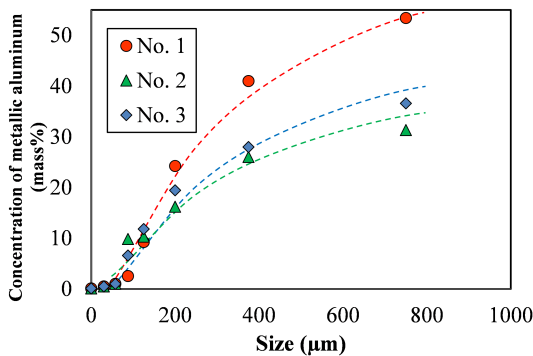


Fig.3 粒径別金属アルミニウム含有率

Fig.4 には残灰の粒径と窒化物含有率の関係を示す。Fig.2 からわかるように、残灰中の窒化物は AlN として存在している。窒化物は製鉄プロセスにおいては介在物となり、埋立処理においては水との反応により発熱を伴い悪臭であるアンモニアを発生させるため、いずれの用途においても含有率はできるだけ少ないことが望ましい。残灰中の窒化物は、いずれの試料においても粒径が大きいほど含有率は低い傾向を示し、粒径 300  $\mu\text{m}$  以上では残灰の発生元によらず約 5mass%かそれ以下となることがわかった。

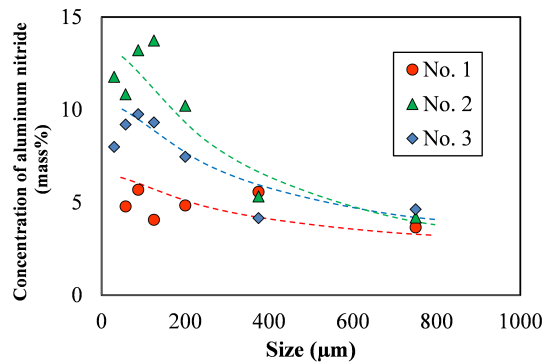


Fig.4 粒径別窒化アルミニウム含有率

塩素もまた、窒化物と同様に残灰の有効利用を妨げる原因である。特に路盤材などの建材としての利用には厳しい規制があり、製鉄プロセスではダスト発生の原因にもなる。しかし金属アルミニウムの溶解プロセスでは、介在物除去や空気との接触を妨げるバリアー層形成に塩化物フラックスの投入は必要不可欠であり、ドロスや残灰への混入は避けられないのが現状である。残灰の粒径と塩素の含有率の関係を Fig.5 に示す。塩素濃度は残灰の発生元により差があることがわかる。これは操業におけるフラックス投入量の差が起因していると考えられる。塩素は窒化物と同様に、粒径が大きいほど含有率が低い傾向を示した。

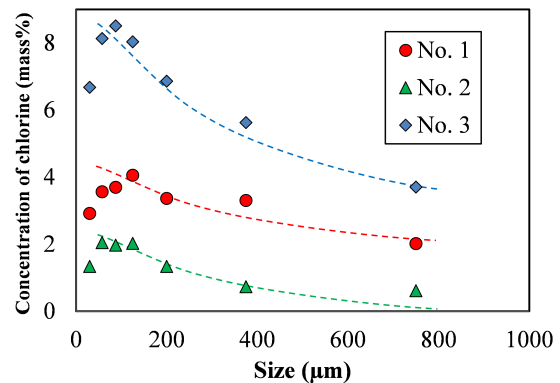


Fig.5 粒径別塩素含有率

## (2)スクリーニングによるアルミニウムドロス残灰のアップグレード

残灰の粒径別組成分析の結果より、金属アルミニウム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、ふるい上のメタル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。Fig.6にNo.2残灰を出発物質としたときの、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 μm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 μm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 μm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 μm程度であると言える。

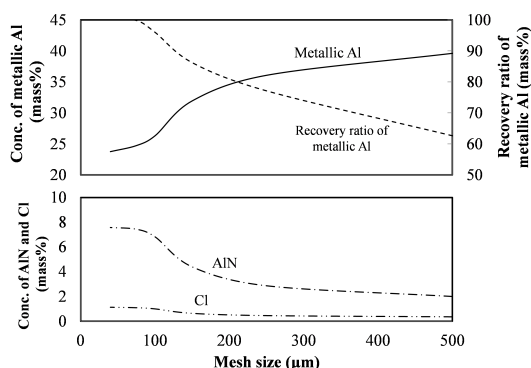


Fig.6 各メッシュサイズにおけるふるい上残灰組成と回収率

得られた結果をもとに、メッシュサイズを250 μmとした場合のスクリーニング効果試算結果をFig.7に示す。図上はスクリーニングプロセスを伴わず、MRMプロセスから発生した残灰をそのまま製鉄プロセスに助燃剤として利用する従来法のフローを示している。金属アルミニウムを23.5mass%、窒化アルミニウムを7.6mass%、塩素を1.1mass%含む残灰6.8kgは、製鉄プロセスにおいて50MJの熱量を与えることができる。一方、図下はスクリーニングプロセスを伴う提案法のフローを示す。出発物質となる残灰8.9kgをメッシュサイズ250 μmのスクリーニングプロセスで処理することで、ふるい上残物の金属アルミニウム含有率は54%増加し36.1mass%となり、窒化アルミニウム含有率は62%低下し2.9mass%、塩素含有率は60%低下し0.5mass%となることからわかる。得られるふるい上残物4.5kgは、図上の6.8kgから35%低下しているにもかかわらず、50MJの熱量を製鉄プロセスに供給可能である。結果より、残灰の粒径別組成を活かした簡易なスクリーニングのみで、製鉄プロセスにおける効率的

な熱供給ができるばかりか、残灰中窒化物および塩素含有率の低下による介在物混入やダスト発生量の低減も期待できる。一方、スクリーニングによって発生するふるい下残渣は金属アルミニウム含有率が低下し10.8mass%となり、対して窒化アルミニウムと塩素はそれぞれ濃化して12.4mass%、1.8mass%となる。すなわち本プロセスは窒化アルミニウムの高濃度化プロセスとも捉えることができ、未回収の10mass%金属アルミニウムを窒素雰囲気中で加熱することで窒化すれば、窒化アルミニウム高含有率の資源を得ることができる。窒化アルミニウムと水との反応における生成アンモニアの平衡分圧は大気圧をはるかに上回っている。そのため、残灰を利用した低エネルギーアンモニア製造プロセスの実現可能性は極めて高い。

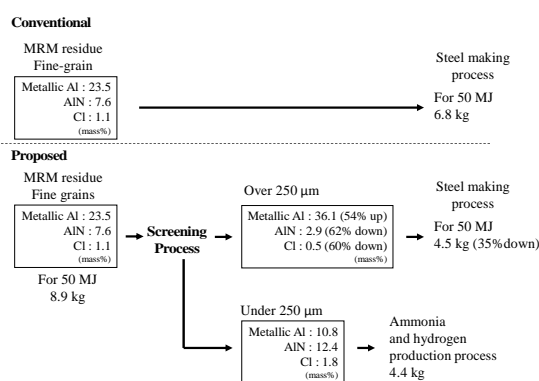


Fig.7 メッシュサイズ250 μmにて分級プロセスを適用した場合の残灰のアップグレード効果

アルミニウムドロス残灰は、火災の恐れや異臭を放つ有害な処理対象物質である一方で、金属アルミニウムを含む貴重な資源でもある。本研究では残灰の粒径別組成情報を明らかにし、既存のMRMプロセスに付随する分級プロセスの改善を提案した。発生する残灰を250 μmで分級できれば、残灰が含有する金属アルミニウムを極めて有効に分離回収可能である。残灰の利用先である鉄鋼プロセスにおいても、電力原単位や不純物発生量の低減に効果的である。

### 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 3 件)

T. Hiraki, S. Hiroi, T. Akashi, N. Okinaka, T. Akiyama: "Chemical Equilibrium Analysis for Hydrolysis of Magnesium Hydride to Generate Hydrogen", International Journal of Hydrogen Energy, 37[17], pp. 12114-12119 (2012),

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.012>, 査読有

平木岳人、「軽金属リサイクルにおける合金元素の分配傾向」、金属、Vol.82、No.7、pp. 51-57 (2012)、査読無

A. Nosaka, T. Hiraki, N. Okinaka and T. Akiyama: "Hydrolysis Rate of Aluminum Nitride in a Sodium Hydroxide Solution", High Temperature Materials and Processes, 30, pp. 339-343 (2011), 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

平木岳人：“鉄鋼プロセスを活用したアルミニウムドロス残灰の高度リサイクル”、鉄鋼協会第 167 回春季講演大会、2014 年 3 月 21 日、東京

平木岳人、長坂徹也：“アルミニウムドロス残灰の高度リサイクルプロセス”、第 6 回廃棄物資源循環学会東北支部研究発表会、2014 年 2 月 4 日、仙台

平木岳人、長坂徹也：“アルミニウムドロス残灰の簡易資源化処理技術”、廃棄物資源循環学会第 24 回研究発表会、2013 年 11 月 2 日、札幌

平木岳人：“持続可能なアルミニウム産業における分析技術の重要性”、日本分析化学会東北支部若手の会、2013 年 7 月 19 日、仙台

平木岳人、長坂徹也：“物質循環型アルミニウムリサイクルプロセスの開発”、軽金属学会第 121 回秋期大会、2011 年 11 月 12 日、東京

## 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