

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21857

研究課題名(和文)アルミニウムドロスの簡易無害化処理と毒性ガス除去材料化

研究課題名(英文)Simple treatment of aluminum dross for odor removal

研究代表者

平木 岳人(Hiraki, Takehito)

東北大学・工学研究科・特任准教授

研究者番号：60550069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアルミニウムドロス中の窒化物とメタル分を低コストで安全かつ簡易なプロセスにより水酸化物へと改質して構成相を酸化物と水酸化物にする湿式処理技術と、得られた改質ドロスを硫化水素等の毒性ガスや悪臭の吸着材として活用する材料開発技術の実用化に向けた挑戦的な研究を実施した。ここではドロスに対する10倍重量比の水を溶媒として水処理を50～24時間行い、ドロスに含まれる塩素分や窒素分をほぼ無害化した。さらに無害化したドロスについて硫化水素に対する除去能評価を行い、酸素共存下において高い除去能を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全国各地でアルミニウムドロスの投棄による環境汚染がいつ起こってもおかしくない状況にあって、本研究にて提案するドロスの湿式処理は、現行システムで利用困難でありドロス問題の核であるメタル分含有率の低いドロスを無害化できる方法となった。湿式処理条件として50℃程度の温水をドロスの質量比で10倍用いることで24時間以内に低品位ドロス中のメタル分と窒化物をほぼ無害化可能である。1000℃以上の高温処理やそれに伴う燃料を使用しない安価な処理であり、本基礎データはドロスの無害化対策に対して直接的に貢献できる成果となった。

研究成果の概要(英文)：The recycling and disposal of aluminum dross is extremely difficult due to foul odor and risk of ignition brought about by the reaction between AlN and metallic aluminum in the dross with water to form NH₃ and H₂ gas. This study investigated hydro-processing of dross to intentionally react dross and water. About 45 g of dross was placed in 450 ml of ultra-pure water at 50 °C and treated for 24 hours. Nitrides and metals in Al dross can be converted to Al(OH)₃. Additionally, we focused on the ability of Al(OH)₃ to remove H₂S as an effective way to utilize hydro processed dross. Therefore, a fundamental study on H₂S removal experiment using reagents corresponding to hydro processed dross and its composition phases was conducted. It was found that Al(OH)₃, which is the phase present in the hydro processed dross, has the ability to remove H₂S with the presence of oxygen, and H₂S can be removed as S₈.

研究分野：環境化学工学

キーワード：アルミニウムドロス 廃棄物 リサイクル 水処理 悪臭除去 硫化水素 水酸化アルミニウム

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

国内で年間約 400 万トンもの総需要があるアルミニウム産業からは、その 10%に相当する約 40 万トンのドロスと呼ばれる副生廃棄物が発生している。現在のドロス処理は、唯一のリサイクルルートと言える国内鉄鋼メーカーでの熱源としてのリサイクルに依存しているが、国内鉄鋼生産量の減衰や熱源としての有効成分である金属アルミニウム(メタル分)含有率の要求強化により、年々そのリサイクル状況が悪化している。下記に示すようにドロスは様々な問題と処理困難性を抱えている。

【ドロスが抱える問題点と保管・処理の困難性】

悪臭発生：水と反応して発熱を伴いアンモニア発生 $\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$

火災・爆発：水と反応して発熱を伴い水素発生 $\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 1.5\text{H}_2$

高い反応性：数十マイクロサイズの微粒子であるため反応性が高い

屋内管理：水との反応厳禁かつ微粉末であるため飛散防止のため保管には建屋が必要

高い処理費：3-5万円/tonの管理型埋立処理費が必要であり、受入可能な処理場は数ヶ所

ドロスは屋外に放置すると、構成成分である窒化物およびメタル分が雨水等と反応して発熱を伴い悪臭であるアンモニアや爆発性の水素を放出し、周辺環境を著しく悪化させることから、費用負担の大きい屋内管理が必要である。しかし鉄鋼メーカーで利用できないドロスが大量にストックされ始めており、ドロスの不法投棄等による環境汚染リスクが高まっている。特に中国が 2017 年末に施行した廃棄物等の輸入規制に伴い、日本では中国向けに輸出していた年間数万トン以上ものドロスが国内でストックされ始め、その貯蔵量は年々増加している。

2. 研究の目的

本研究では、長年にわたり中国等に押し付けていたドロスを極めて有価な材料へと改質し、アルミニウム産業廃棄物問題を新たな材料産業へと大きく転換させる技術の実証を目的とした。具体的には、ドロス中の窒化物とメタル分を低コストで安全かつ簡易なプロセスにより水酸化物へと改質して構成相を酸化物と水酸化物にする湿式処理技術と、得られた改質ドロスを硫化水素等の毒性ガスや悪臭の吸着材として活用する材料開発技術の実用化に向けた挑戦的な研究を実施した。

3. 研究の方法

(1)大手アルミニウムメーカーの協力によりドロスの収集・分析を実施し、ドロスの発生条件が組成や構成相に与える影響を調査するとともに、本研究で使用する原料ドロスを入手した。(2)ドロスの保管と有効利用の問題となる窒化物とメタル分を、意図的な水処理により水酸化物へと改質した。(3)湿式処理により得られる酸化物主体の残渣について、硫化水素やメチルメルカプタン等の毒性ガスや悪臭に対する吸着特性評価を実施した。ただし毒性ガス濃度が高い条件の試験は安全を考慮し、主として専門機関への依頼分析により実施した。また改質ドロスの悪臭吸着メカニズムについて各種分析装置を用いて解明した。(4)原料が微粉末であるドロスを最終的に悪臭吸着材として活用するための成型方法を、押出成形を主として検討した。

4. 研究成果

(1)ドロスの収集・分析

異なる 3 社の展伸材アルミニウムメーカーで発生したドロス (A-1, A-2, A-3) と、異なる 3 社の鋳物・ダイカスト材および再生アルミニウム合金メーカーで発生したドロス (B-1, B-2, B-3) を収集した。収集した各ドロスの X 線回折パターンを解析した結果、回折ピークの強度に差はあるものの、検出できた構成相は MgAl_2O_4 、 Al_2O_3 、 MgF_2 、 KCl 、 AlN 、 Metal-Al であり、サンプルによる構成相の差はほぼ無いことがわかった。各構成成分の化学分析結果とメジアン径測定結果を表 1 に示す。分析の結果、全てのドロスがメタル分 30mass%以下であり鉄鋼業でのリサイクルができない低品位ドロスであった。酸化物として Al_2O_3 が約 40mass%含まれていることがわかったが、A-3 のようにメタル分等の多成分が多く含まれていることで 20mass%以下となるものも存在した。MgO は 5mass%以下であり平均 2.4mass%であった。 MgAl_2O_4 は 20mass%程度含まれていることがわかった。メタル分は最小 0.2mass%から最大 20mass%まで存在し、平均値

表1 収集したドロスの化学組成およびメジアン径

							(mass%)	
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	平均値	標準偏差
Al_2O_3	49	43	17	49	46	40	41	11
MgO	4.6	1.3	5.0	1.2	0.2	1.8	2.4	1.8
MgAl_2O_4	29	15	27	26	15	18	22	5.8
Metal-Al	2.5	2.0	20	0.2	15	0.2	6.7	7.9
Total-Si	0.6	0.2	0.9	1.0	5.2	0.4	1.4	1.7
N	7.4	1.8	2.0	4.9	6.3	4.4	4.5	2.1
F	0.8	0.8	0.8	1.8	0.6	1.8	1.1	0.5
Cl	2.4	5.7	9.7	5.6	5.6	1.6	5.1	2.6
C	2.3	1.2	3.5	2.6	0.5	1.9	2.0	1.0
メジアン径・ d(50) (μm)	10	17	30	13	39	11		

メタル分は最小 0.2mass%から最大 20mass%まで存在し、平均値

6.7mass%に対して標準偏差が7.9と検体によって大きくバラツキがあることがわかった。SiはXRDパターンから具体的な化合物が検出されなかったことから、ほとんどが金属中に固溶していると考えられる。またその含有率は鋳物・ダイカスト材を取り扱うメーカーから排出されたBのドロスについて高い傾向が見られた。AlNとして存在していることが確認できた窒素は少なくとも1.8mass%で最大7.4mass%含まれていることがわかった。フッ素はいずれのサンプルにも必ず含まれており、平均1.1mass%であった。KClとしての存在が確認できた塩素はフッ素よりも高濃度に含まれており、平均5.1mass%と高い値を示した。また溶解炉においてバーナーの燃焼排ガス由来と考えられる未燃炭素も2mass%程度がいずれのサンプルにも含まれていることがわかった。メジアン径はいずれも1mm以下の粉体であり、A-3とB-2は比較的大きかったが、概ね十数 μm であった。

(2)アルミニウムドロスの水処理

表2に水処理後ドロスの化学組成を示す。表より未処理ドロス中の塩素含有量に依らず24時間後の処理生成物中の塩素濃度は低濃度の目安となる1.0mass%以下であった。試験を行った全てのドロスにおいて24時間湿式処理後生成物中の窒素含有率は1mass%以下であることが分かる。一方金属分については未処理ドロス中の含有率10mass%未満のドロスA-1、A-2、B-1、B-3については1mass%以下を達成しているものの、10mass%以上含有していたA-3およびB-2ドロスにおいては50°C24時間処理の条件では1mass%以下を達成することができなかった。溶媒である水の温度を上昇させることで解決可能と考えられるが、水素やアンモニア発生を伴う本湿式処理では溶媒温度を上げることによって突沸が起こりやすくなって安全作業への負荷をかけるばかりか温度上昇のためのエネルギーを要する。そのため、原料となるドロス中の金属分のバラツキを混合等により10mass%以下に均一化することが工業化を想定した効果的な対策であると言える。

表2 水処理後ドロスの化学組成

	(mass%)							
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	平均値	標準偏差
Al ₂ O ₃	36	44	43	42	53	35	42	5.9
MgO	2.9	1.0	1.9	0.6	0.2	1.7	1.4	0.9
MgAl ₂ O ₄	24	16	29	23	11	17	20	5.9
Metal-Al	0.1	0.1	5.8	0.1	1.1	0.2	1.2	2.1
Total-Si	0.4	0.2	3.0	0.8	3.2	1.4	1.5	1.2
N	0.5	0.4	0.1	1.0	2.3	0.1	0.7	0.8
F	0.6	0.7	0.6	1.6	0.5	1.4	0.9	0.4
Cl	0.3	0.6	0.1	0.5	0.5	0.2	0.4	0.2
C	1.7	1.1	0.8	2.2	0.5	1.0	1.2	0.6

(3)水処理後アルミニウムドロスの毒性ガス除去特性

図1に毒性ガスを硫化水素として各粉末試料と共に封入したときの硫化水素濃度変化を示す。図1左は封入ガス初期組成をN₂-3vol.%H₂S、右はN₂-10vol.%O₂-1.5vol.%H₂Sとしたときの結果である。左図より酸素を共存しない場合はいずれの物質においても硫化水素の濃度減少が見られない(市販脱硫剤は未実施)のに対し、右図からわかるように酸素が共存する場合は水処理した無害化ドロス、試薬Al(OH)₃、市販脱硫剤において明確な濃度減少が確認できた。また無害化ドロスは市販脱硫剤と同等な性能であることがわかった。また、室温下でN₂-10vol.%O₂-1.5vol.%H₂Sと共に封入して24時間静置した無害化ドロスのX線回折パターンより試験後の無害化ドロスには、構成相であるAl(OH)₃、MgAl₂O₄、Al₂O₃に加え、硫黄(S₈)のピークが確認でき、無害化ドロスの単位重量あたりにおける硫化水素除去能力は0.88g-H₂S/gであると推察できた。

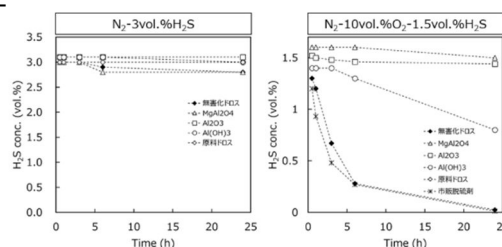


図1 毒性ガス除去試験における硫化水素の濃度推移

水処理した無害化ドロスはメチルメルカプタンに対しても除去能力があることが明らかになったが、試験後の残留ガスをガスクロマトグラフィーにより分析したところ、二硫化ジメチル(CH₃SSCH₃)が確認されたことから、無害化ドロスはメチルメルカプタンを除去可能であるが、除去に伴い別の悪臭である二硫化ジメチルの生成を伴うことがわかった。代表的な4種の特定悪臭物質である硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニア、トリメチルアミンのうち、硫化水素とメチルメルカプタンは無害化ドロスによって除去が可能であったが、アンモニアとトリメチルアミンに対しては無害化ドロスによる除去が確認できなかった。これらの結果より、無害化ドロスは酸素共存下にて硫化水素とメチルメルカプタンを除去可能であることが明らかになり、その機構は湿式処理により生成した無害化ドロス中Al(OH)₃の触媒作用による下記の酸化反応であることが示唆された。実際に水処理した無害化ドロスの表面には図2に示す通り水酸化物が表面上に析出しており、原料ドロスと比較して圧倒的に高い比表面積を有する材料へと転換できていることがわかる。

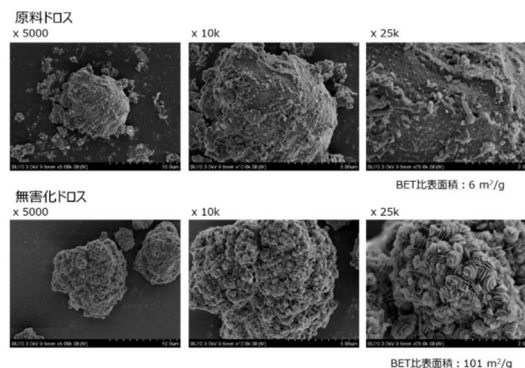
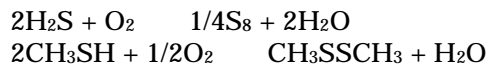


図2 水処理前後のドロス表面状態のSEM画像と比表面積測定値

図2に示す通り水酸化物が表面上に析出しており、原料ドロスと比較して圧倒的に高い比表面積を有する材料へと転換できていることがわかる。



(4)水処理後ドロスの成形方法

表 3 に押出造粒機を用いた無害化ドロス造粒成型時の水分量およびバインダーとして添加したベントナイトの有無、得られた乾燥ペレットの圧縮強度と BET 比表面積を示す。成形時には含水率を約 20mass%に調整した無害化ドロスにベントナイトを 5mass%添加することで乾燥ペレットの圧縮強度は倍以上に増加し、いずれの条件でも無害化ドロス特有の高い比表面積は維持されていることがわかった。またペレット状に造粒した無害化ドロスであっても粉末状と同様に悪臭除去能を有することを確認した。

表3 押出造粒機を用いた無害化ドロス造粒ペレットの特性

	1	2	3	4
原料 (mass%)				
無害化ドロス (A-3を湿式処理したもの)	80	75	75	70
水	20	25	20	25
ベントナイト粉末	-	-	5	5
圧縮強度 (N)	43	22	120	109
BET比表面積 (m ² /g)	79	80	80	81

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 太田美奈、平木岳人、三木貴博、長坂徹也
2. 発表標題 アルミニウムドロスの湿式処理における副生廃液の循環利用
3. 学会等名 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Ota, T. Hiraki, T. Miki, T. Nagasaka
2. 発表標題 Improved Hydro-processing of Aluminum Dross by Cyclic Use of Secondary Liquid Waste
3. 学会等名 2021 9th International Conference on Environment Pollution and Prevention (ICEPP2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲鉢優臣、平木岳人、三木貴博、長坂徹也
2. 発表標題 アルミニウムドロスの水処理生成物を用いた気相中の硫化水素除去
3. 学会等名 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲鉢優臣、平木岳人、三木貴博、長坂徹也
2. 発表標題 Mg廃棄物由来の副生Mg(OH) ₂ による気相中H ₂ S除去
3. 学会等名 資源・素材学会 東北支部 春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲鉢優臣、平木岳人、佐々木康、三木貴博、長坂徹也
2. 発表標題 水処理アルミニウムドロスによる気相中硫化水素の分解除去
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仲鉢優臣、平木岳人、佐々木康、三木貴博、長坂徹也
2. 発表標題 湿式改質処理したアルミニウムドロスの硫化水素除去材としての有効利用
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期講演大会 第39回ポスターセッション
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 仲鉢優臣、平木岳人、佐々木康、三木貴博、長坂徹也
2. 発表標題 軽金属水酸化物および湿式処理を施したアルミニウムドロスによる有害ガスの除去
3. 学会等名 軽金属学会第143回秋期大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原寛輔、仲鉢優臣、平木岳人、三木貴博、長坂徹也
2. 発表標題 水処理アルミニウムドロスによる気相および液相中メチルメルカプタンの除去
3. 学会等名 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------