

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3RF-2002 アルミニウムドロスを利用した
悪臭物質の分離除去技術
(J P M E E R F 2 0 2 0 3 R 0 2)

令和2年度～令和4年度

Odor Removal Technology using Aluminum Dross

〈研究代表機関〉
東北大学

〈研究協力機関〉
小川アルミ工業株式会社
日本軽金属株式会社
株式会社スズムラ
株式会社エコ・プロジェクト

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和5年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 アルミニウムドロソを利用した悪臭物質の分離除去技術 （東北大学）	13
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	32
IV. 英文Abstract	34

I. 成果の概要

課題名 3RF-2002 アルミニウムドロスを利用した悪臭物質の分離除去技術
課題代表者名 平木 岳人 (国立研究開発法人東北大学 大学院工学
研究科 特任准教授)

重点課題 主：【重点課題⑩】地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築に関する研究・技術開発

副：【重点課題⑫】社会構造の変化に対応した持続可能な廃棄物の適正処理の確保に関する研究・技術開発

行政要請研究テーマ（行政ニーズ） 非該当

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

研究経費

16,146千円（合計額）

（各年度の内訳：令和2年度：5,382千円、令和3年度：5,382千円、令和4年度：5,382千円）

研究体制

（サブテーマ1）アルミニウムドロスを利用した悪臭物質の分離除去技術（東北大学）

他のサブテーマはない。

研究協力機関

小川アルミ工業株式会社

日本軽金属株式会社

株式会社スズムラ

株式会社エコ・プロジェクト

本研究のキーワード アルミニウム、ドロス、特定悪臭物質、資源循環、無害化

1. はじめに（研究背景等）

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。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。またドロスは海外輸出も数万トン規模で実施されていたが、2017年末に中国で施行された廃棄物等の輸入規制

が、国内ドロスリサイクルの悪化を加速させている。

これまでに課題代表者は、科学研究費助成事業・挑戦的萌芽研究（2014-2015年度・文部科学省）による鉄鋼用アルミニウムドロスのアップグレードに関する研究や、NEDO新技術先導研究プログラム（2019-2020年度・NEDO）／ベースメタルのリサイクル比率を向上させるための革新的な技術によるセラミックス原料としてのドロス利用に関する研究を実施してきたが、ドロスリサイクルにおいて問題解決のための具多的かつ工業的な取り組みは未だなされていない。

2. 研究開発目的

本研究は、「ドロス中の窒化物とメタル分を簡易に無害化する方法が無い」と、「無害化したドロスの価値が低いため経済的に成り立つ見通しが低い」ことが本質的なドロスの問題であると捉え、これらを解決するために、「1. ドロスを低コストで簡易に無害化できるプロセスの確立」と「2. 無害化したドロスの高付加価値化による環境産業事業の創出」を目的とする。

3. 研究目標

全体目標	低コストで簡易なドロスの無害化と、無害化ドロスを悪臭物質吸着材料とした新規環境産業創出の実現
サブテーマ1	アルミニウムドロスを利用した悪臭物質の分離除去技術
サブテーマリーダー/所属機関	平木岳人／東北大学
目標	<p>I. ドロスの湿式処理プロセスにおいて、ドロス中の窒化物とメタル分を100oC以下の水中で24時間以内にそれぞれ1%以下とし、処理過程において放出するアンモニアをオゾンにより2ppm（悪臭防止法第4条第1号）以下とする</p> <p>II. 湿式処理により無害化したドロスの各種悪臭物質に対する吸着性能およびメカニズムの解明</p> <p>III. 無害化ドロスをハンドリングが容易なペレット等に成形する技術の確立</p>

4. 研究開発内容

【サブテーマ1】アルミニウムドロスを利用した悪臭物質の分離除去技術

本研究ではドロスを低コストで簡易に無害化できるプロセスの確立と無害化したドロスの高付加価値化による環境産業事業の創出を実現するため、次の6つの研究内容について実施した。

4.1. アルミニウムドロスの収集・分析

研究協力者である関連企業を中心にヒアリングによる調査を行い、本研究が対象とすべきドロスの選定を次の方法で実施した。ドロスの発生元である企業複数社に依頼し、選定したドロス約10kg程度をサンプリングした。乾燥させたまま適量を採取し、JIS G 2404に基づくメタル分の含有率分析、X線回折装置による構成相分析および波長分散型蛍光X線装置による元素分析を実施した。また、粒度分布測定装置を用いてサンプル粉末のメジアン径を測定した。

4.2. アルミニウムドロスの湿式処理機構

選定・収集・分析したドロス6種を原料サンプルとし、ドロス中のメタル分と窒化物を水酸化物へと無害化するための湿式処理を次の方法で行った。ドロスを水処理するための反応容器に450mLの超純水を設置して恒温槽で予め50°Cまで昇温した。ドロス45gを反応容器上部から投入し、恒温槽下部に設置したマグネティックスターラーと反応容器内に投入した攪拌子により溶液を攪拌した。空気あるいはオゾン発生装置を通過させた約5mg-O₃/Lのオゾン含有空気を0.5L/minで溶液に吹き込んだ。排出ガスはガスバッグにより所定の時間にサンプリングし、検知管を用いて混合ガス中のアンモニア濃度を測定した。試験終了後は目開き1μmのメンブレンフィルターにより溶液を固液分離し、得られた固体粉末を50°C以下で乾燥させた。乾燥した固体粉末は原料ドロスと同様にメタル分の分析と、X線回折装置と波長分散型蛍光X線装置を用いた構成相と元素の分析を行った。溶液の分析はICP-MSおよびイオンクロマトグラフを用いた。

また副生廃液の発生原単位低減を目的として、副生廃液の循環利用を次の手順で行った。試料は選定したドロス6種からA-1のみを原料サンプルとして用いた。湿式処理実験後に得られたろ液(=副生廃液)約350~370mLを450mLまで超純水で調製した。調整された副生廃液を処理溶液として再びフラスコ内で50°Cまで昇温後、未処理のドロス(A-1)45gを投入し、再び同様の条件で24時間処理した。24時間経過後、副生廃液を再び450mlに調整し、上述の通り副生廃液を用いた処理を9回繰り返した。

4.3. アルミニウムドロスの湿式処理実用化検討

選定したドロスを対象として、ドロス湿式処理実用化に向けた物質コストフローについて検討した。ここでは、選定したドロスの委託処理費、選定したドロスの現行システム(鉄鋼業利用)処理フロー、現行システムにおける主な費用をヒアリングにより推定し、本研究で実施した試験結果に基づく提案システム(悪臭除去利用)処理フローについては、副生廃水処理費、湿式処理後ドロスの乾燥費をさらに推定した。悪臭除去材料用ドロスの販売費、梱包費および運賃は現行システムと同等とし、湿式処理で必要となる水の費用はドロス処理メーカーの負担に含むこととした。

4.4. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去機構

湿式処理試験で得られた無害化ドロスの各種悪臭物質に対する除去性能評価を静的試験により実施した。粉末試料1.0gと共にN₂あるいはN₂-O₂に悪臭ガスを混合した試料ガスを10Lガスバッグ内に封入し、室温下で静置して所定の時間におけるガスバッグ内の悪臭ガス濃度を検知管により測定した。悪臭には、特定悪臭物質のうち代表的な悪臭4種である硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニアおよびトリメチルアミンをそれぞれ用いた。試験開始から24時間後に粉末試料を回収し、X線回折装置による構成相の解析および電子顕微鏡による形状観察を行った。

4.5. 無害化アルミニウムドロスの成形方法

代表的な市販悪臭除去材(硫化水素除去用)は数cmサイズのペレットで販売されていることから、本研究でも粉末状無害化ドロスのペレット成形を試みた。ペレット化の方法としてパン型造粒機と押出造粒機を用いた。パン型造粒機では予め水分を30mass%とした無害化ドロスの粒を合成して粉末とともに造粒機に投入し、さらにバインダーとして水をスプレー等により適宜添加しながら造粒した。押出造粒機ではディスクのダイス直径(ペレットの底面直径)を8mm、ローラーの回転速度を120rpmとして造粒を実施した。得られた乾燥ペレット試料について圧縮強度試験機にて圧縮強度を測定し、BET法により乾燥ペレット試料の比表面積を測定した。

4.6. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去実用化検討

無害化ドロスを悪臭物質除去材料とする本研究の実用化可能性を検討するため、悪臭物質吸着材の需要調査をヒアリング等により実施した。ここでは、既存の悪臭除去材料の再生利用や最終処分方法についても調査し、無害化ドロスの利用方法をライフサイクル的に検討した。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

【サブテーマ1】 アルミニウムドロスを利用した悪臭物質の分離除去技術

5.1. アルミニウムドロスの収集・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-1.1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、ほとんどがメタル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（N）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（F）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（Cl）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（C）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（ d_{50} ）はいずれも1mm以下の粉体であり、A-3, B-2は比較的大きかったが、概ね十数 μm であった。

表-1.1 収集したドロスの化学組成およびメジアン径

	(mass%)						平均値	標準偏差
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3		
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		

5.2. アルミニウムドロスの湿式処理機構

選定ドロスの湿式処理試験における排出ガス中のアンモニア濃度について、空気吹き込み時とオゾン含有空気吹き込み時の比較結果を図-1.7に示す。空気のみを吹き込んだA-1 (Air = O₃ 無し) の結果では最大1.2vol.%の高濃度アンモニアを含むガスが排出されていたが、5mg/Lのオゾンを含ませた空気を吹き込んだ際には最大でも0.4vol.%に低減できた。オゾンによるアンモニア除去メカニズムを $2\text{NH}_3 + \text{O}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ とすると、5mg/Lのオゾンにより除去可能なアンモニアは約0.6vol.%であり、1vol.%以上に発生したアンモニアについてはオゾン量が不足していたと考えられる。すなわち、吹き込み流量あるいはオゾン原料である酸素濃度を上げることで高濃度アンモニアに対応可能であると考えられる。他のサンプルにおいては、アンモニア濃度を0.1vol.%以下に低減することができた。この結果はドロスの湿式処理にて発生するアンモニアはオゾンを共存させることで容易に除去できること示していることから、目標Iのオゾンによるアンモニア除去はオゾン発生装置を付帯した湿式処理設備により達成できたと言える。ただしA-1のように原料サンプル中のN含有率が高いドロスについては反応過程において一時的に高い濃度のアンモニア発生を伴うため、オゾン濃度を高める措置を取るか、原料サンプル中のN濃度を安定化するなどの対策が必要である。

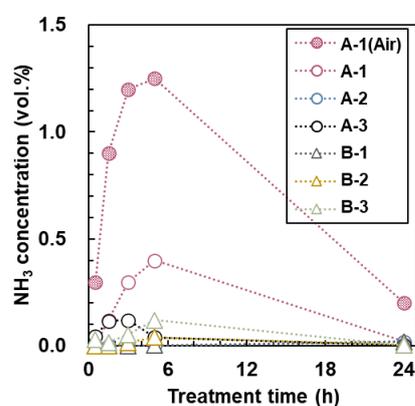


図-1.7 湿式処理試験における排ガス中アンモニア濃度変化

表-1.2に処理後ドロスの化学組成を示す。表-1.2より未処理ドロス中のCl含有量に依らず24時間後の処理生成物中のCl濃度は1.0mass%以下であることから、ドロス中の塩化物の大半は50°Cの水に30分以内に目標値まで溶出除去が可能であることがわかった。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N含有率は1mass%以下であり、AlNの無害化が達成されたことが分かる。一方メタル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目標値である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りやすくなって安全操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メタル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-1.2 湿式処理したドロスの化学組成

	(mass%)							平均値	標準偏差
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3			
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	

表-1.3は副生廃液の循環試験で得られた固体生成物の化学組成変化を表している。結果より副生廃液を用いても塩化物は溶出除去可能であるが、固液分離時に付着水を取り除くためのケーキ洗浄が必要不可欠であることが示された。処理後生成物のメタル分およびN含有率は副生廃液の循環利用回数に関わらずいずれも1mass%以下まで低減することができた。また図-1.14に示すように循環回数によらず生成物のXRDパターンからは水酸化物としてAl(OH)₃の生成が確認できた。本結果より副生廃液を最大9回循環利用してもドロス中のメタル分とNを浸漬処理により1mass%以下に無害化することが可能であることを明らかにでき、本結果は提案プロセスの費用削減に直結する成果であった。

表-1.3 副生廃液循環利用回数における処理後ドロス中無害化対象成分含有率

	Chemical composition /mass%		
	M-Al	N	Cl
Original	3.4	7.3	1.6
Initial	0.5	<1	0.37
1st	0.4	<1	0.54
2nd	0.3	<1	0.87
3rd	0.5	<1	0.94
4th	0.4	<1	1.10
5th	0.3	<1	1.24
6th	0.3	<1	2.49
7th	0.3	<1	1.48
8th	0.3	<1	1.74
9th	0.3	<1	1.89

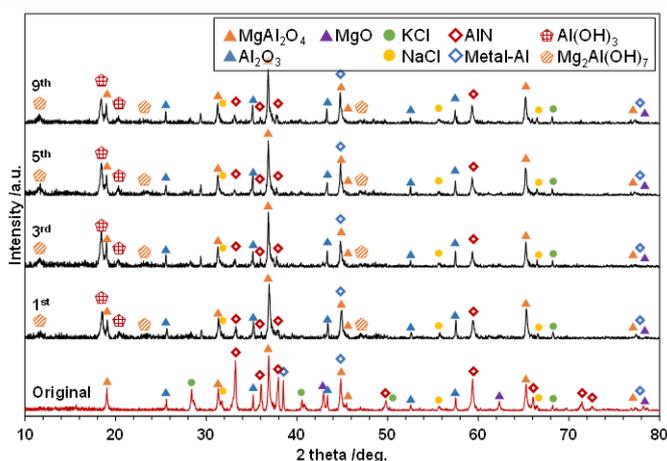


図-1.14 副生廃液循環利用回数毎の処理後ドロスのXRDパターン

5.3. アルミニウムドロスの湿式処理実用化検討

選定ドロスを湿式処理し、悪臭除去材料として販売する提案システムフローを図-1.16に示す。湿式処理に必要な水の量は本研究の実績に従いドロス1トンに対して10トンとした。湿式処理後はフィルタープレス等により副生廃液とケーキに固液分離し、ケーキの含水率は30mass%であり湿式処理によるドロスの重量変化は無視できるとした。副生廃液処理費は60円/kgと推定した。ケーキの乾燥費は10円/kgと推定し、得られる悪臭除去用ドロスの梱包費は現行プロセスと同額の1円/kgとした。また湿式処理により得られる悪臭除去用ドロスは選定ドロスと同程度の粉体であるが、ここでは粉体のまま悪臭除去材料メーカーへ販売可能であるとした。またその販売実績はないが30円/kg程度と想定した。表-1.5に選定ドロス1トン処理あたりの提案システムのコストバランスをまとめた。表からわかるように、湿式処理はドロス1トンに対して約10トン発生する副生廃液の処理費がボトルネックである。図-1.17には提案システムにおける副生廃液の発生原単位と利益の関係を示す。図-1.17より、現行システムのコストバランスと同等の利益を得るためには、ドロス1トンあたりの副生廃液発生量を1トン以下まで低減させる必要があることがわかった。

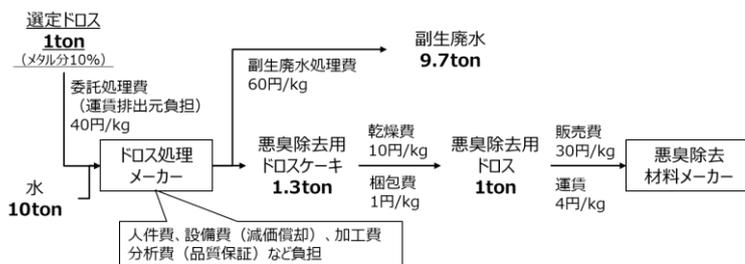


図-1.16 提案システム（悪臭除去利用）での選定ドロス処理フロー

表-1.5 選定ドロス1トン処理あたりの提案システムにおけるコストバランス

項目	価格 (円)	
収入	低品位ドロス委託処理費	40,000
	悪臭除去用ドロス販売費	30,000
支出	副生廃液処理費	582,000
	ケーキ乾燥費	13,000
	悪臭除去用ドロス運賃	4,000
	梱包費	1,000
利益 (収入-支出)	-530,000 (-530円/kg)	

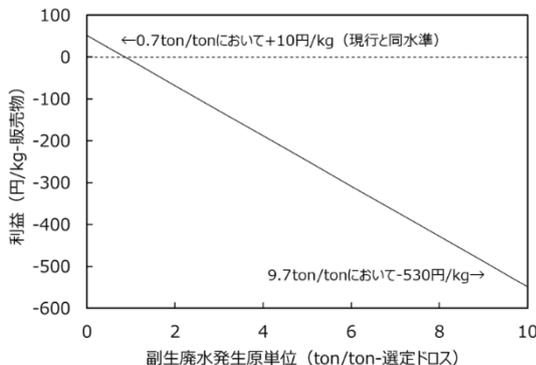


図-1.17 提案システムにおける副生廃水発生原単位と利益の関係

5.4. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去機構

図-1.18に悪臭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-1.18左は封入ガス初期組成を N_2 -3vol.% H_2S 、右は N_2 -10vol.% O_2 -1.5vol.% H_2S 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 N_2 -10vol.% O_2 -1.5vol.% H_2S 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 $Al(OH)_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 Al_2O_3 に加え、硫黄 (S_8) 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 $0.88g-H_2S/g$ であると推察できた。

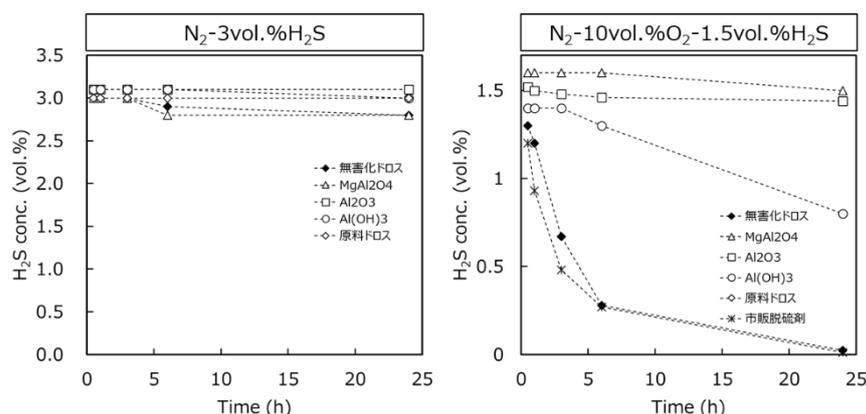
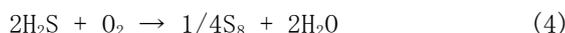


図-1.18 各物質を用いた静的除去試験における硫化水素の濃度推移

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 (CH_3SSCH_3) 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上記の通り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。すなわちドロスの無害化処理時には悪臭除去の有効成分である $Al(OH)_3$ を粒子表面に高い比表面積で析出させることができれば、ドロスに高い悪臭除去能を担持させることができることが明らかになり、本指針を得たことで研究目標II「湿式処理により無害化したドロスの各種悪臭物質に対する吸着性能およびメカニズムの解明」を達成したと言える。実際に無害化したドロスの表面には図-1.22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。



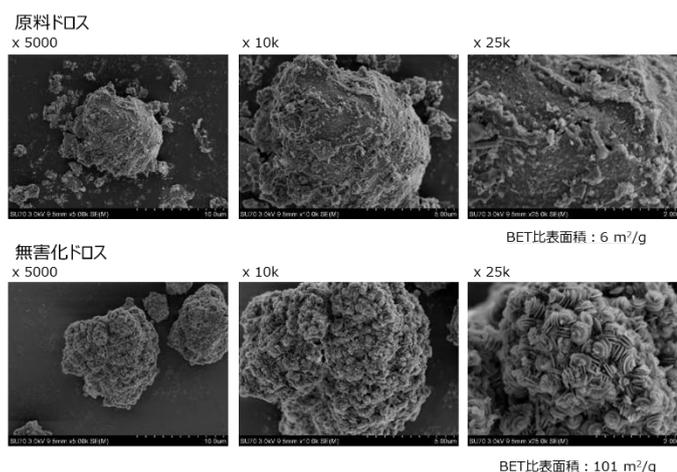


図-1.22 湿式処理前後のドロス表面状態のSEM画像およびBET比表面積測定値

5.5. 無害化アルミニウムドロスの成形方法

表-1.6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스에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。これらの結果は研究目標III. 無害化ドロスをハンドリングが容易なペレット等に成型する技術の確立に非常に有益な情報となったことから目標を達成したと判断できる。

表-1.6 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

5.6. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去実用化検討

無害化ドロスは代表的な悪臭である硫化水素およびメチルメルカプタンに対して高い除去能を有することが見出されたが、同様の機能を有する脱硫材（硫化水素除去材）として鉄鋼副産物を原料に合成された鉄化合物が市場で販売されており、その主な用途先は下水処理場、家畜関連施設、埋立地で、市場需要は最大でも国内で年間5千トン程度であった。なおユーザー購入価格で数百円～約1千円/kgであることがわかった。また品質管理がなされた無害化ドロスを安定的に供給可能な体制が構築されない限り悪臭除去材の製造・販売メーカーは無害化ドロスを原料として扱う可能性が低いこともヒアリング結果から示唆された。使用後の脱硫材は最終処分されており、一部の使用後脱硫材はセメント原料として用いられているが採算が合わないとのことであった。無害化ドロスの悪臭除去材としての実用化には既存の脱硫材である鉄系化合物の製造・販売メーカーとの連携が必要であり、またバラツキのあるドロスを一定の品質にて安定供給可能な体制の構築がさらなる実用化検討には不可欠であることがわかった。悪臭除去材以外の無害化ドロス新規リサイクル用途の候補として耐火物原料としての実用化検討を行った。調査の結果、無害化ドロスについてはアルミナ系の国内資源として注目すべき価値があ

り、価格は組成が類似するボーキサイトを参考におよそ30円/kgが妥当であると判断され、価格については耐火物メーカーから魅力的であると評価されたが、耐火物メーカーにおいても副産物利用は重要な課題であるものの、既存耐火物のリサイクルが最優先であり、無害化ドロスを積極的に扱う余裕はそこまで大きくないこともわかった。また悪臭除去材と同様に、無害化ドロスの組成、粒度分布、供給量が安定していることが実用化の前提条件であり、なおかつ塩化物含有率、水分、その他微量元素などは規制の対象になることから、これらの品質管理を迅速に行うための無害化ドロスの分析評価手法確立が必要であることがわかった。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に、記載すべき事項はない

<行政等が活用することが見込まれる成果>

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（低品位ドロス）を無害化できる方法となった。湿式処理条件として50°C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°C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。また副生廃液を循環利用することでより安価にドロスを無害化可能であることを明らかにしたことから、ドロス無害化の社会実装（実用化）に大きく貢献する成果となった。

一方でドロスに含まれるフッ化物の無害化は湿式処理では簡単ではなく、また固体ドロスから分離除去した場合においても副生廃液に溶出したフッ素イオンの除去が提案プロセスの高コスト化を招くことから、ドロス発生の根源であるアルミニウム生産プロセスにおいてフッ化物の利用に関する規制を設ける政策が立案できれば、ドロス中に含まれるフッ化物含有率を低減させることができ、結果としてドロス処理問題解決に大きく寄与することが本研究の成果により明らかになった。

湿式処理で得られた無害化ドロスは硫化水素およびメチルメルカプタンの除去材として高い除去能を示したことから、当該ガス除去材を廃棄物（ドロス）由来で安価な提供する環境政策に資する成果となった。また継続的に悪臭除去材を製造・供給・利用するシステムによる新たな環境産業構築に資する研究成果となった。

5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
低コストで簡易なドロスの無害化と、無害化ドロスを悪臭物質吸着材料とした新規環境産業創出の実現	<p><u>目標にはやや及ばないが、一定の成果をあげた</u></p> <p>理由：新規環境産業創出として悪臭除去材に製品規格と価格を付与することができれば目標以上の成果となったが、本研究では達成することができなかった。しかし、表-1.2で示したように低コストで簡易なドロスの無害化方法は確実に提案することができ、図-1.18のように無害化ドロスの悪臭除去に関する様々な知見を得ることができたため。</p>

サブテーマ 1 目標	目標の達成状況
I. ドロスの湿式処理プロセスにおいて、ドロスの窒化物とメタル分を 100℃ 以下の水中で 24 時間以内にそれぞれ 1%以下とし、処理過程において放出するアンモニアをオゾンにより 2ppm（悪臭防止法第 4 条第 1 号）以下とする	<p><u>目標どおりの成果をあげた</u></p> <p>理由：表-1.2に示したように50℃の水中で24時間以内にほとんどの研究対象ドロスについて窒化物とメタル分を1%以下にすることができたため。また図-1.7に示した通り放出されるアンモニアはオゾンにより効果的に対策可能であることを明らかにしたため。</p>
II. 湿式処理により無害化したドロスの各種悪臭物質に対する吸着性能およびメカニズムの解明	<p><u>目標を上回る成果をあげた</u></p> <p>理由：図-1.18に示した通り無害化において析出する高い比表面積を有する水酸化アルミニウムが有効成分であることを見出し、式(4)および(5)のように硫化水素およびメチルメルカプタンを吸着では無く触媒酸化によって反応除去するメカニズムをほぼ完全に明らかにすることができたため。</p>
III. 無害化ドロスをハンドリングが容易なペレット等に成形する技術の確立	<p><u>目標どおりの成果をあげた</u></p> <p>理由：押出造粒機によりハンドリングが容易なペレットを連続的に成形する方法を確立した。またそこでは表-1.6に示すように無害化ドロスの機能である高比表面積を失うことなく成形することが可能であった。さらに代表的な粘土鉱物であるベントナイトをわずかに含ませることでペレット強度を倍以上にすることができたため。</p>

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

0件

<主な査読付き論文>

0件

6-2. 知的財産権

- 1) 仲鉢優臣、平木岳人：東北大学；「硫黄酸化物除去材料及び硫黄酸化物の除去方法」、PCT/JP2023/004620、令和5年2月10日

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0 件
その他誌上発表（査読なし）	2 件
口頭発表（学会等）	10 件
「国民との科学・技術対話」の実施	1 件
マスコミ等への公表・報道等	1 件
本研究費の研究成果による受賞	4 件
その他の成果発表	0 件

7. 国際共同研究等の状況

「特に記載すべき事項はない。」

8. 研究者略歴

研究代表者

平木 岳人 北海道大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、
現在、東北大学大学院工学研究科 特任准教授

II. 成果の詳細

II-1 アルミニウムドロスを利用した悪臭物質の分離除去技術

東北大学

大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻

平木 岳人

〔要旨〕

アルミニウム生産量のうち5～10%もの割合で発生する副生廃棄物（ドロス）は、アルミニウム総需要400万トンを超える我が国において年間約40万トンもの発生量があり、ドロスに必ず含まれている窒化物やメタル分が水と接触して有害ガスを発生させるなど環境汚染リスクが高い。本研究では、ドロス中の窒化物とメタル分を簡易に無害化する方法が無いことと、無害化したドロスの価値が低いことため経済的に成り立つ見通しが低いことが本質的なドロスの問題であると捉え、これらを解決するために、ドロスを低コストで簡易に無害化できるプロセスの確立と無害化したドロスの高付加価値化による環境産業事業の創出を目的とした研究開発を実施した。ドロスの収集・分析により国内で発生しているドロスの全容を把握して本研究が対象とすべきドロスを選定し、異なる発生元を選定ドロス6種を精緻に分析して特徴を明らかにした。ドロスの簡易無害化のために水を溶媒とした湿式処理プロセスを提案し、ドロス中の窒化物とメタル分を100℃以下の水中で24時間以内にそれぞれ1%以下とし、さらには処理過程において放出するアンモニアをオゾンにより2ppm以下とすることを目標I.とした開発を行い、結果として50℃の水中で24時間以内にほとんどの研究対象ドロスについて窒化物とメタル分を1%以下にすることができ、放出されるアンモニアはオゾンにより効果的に対策可能であることを明らかにした。無害化のための湿式処理法について実用化の検討も併せて行い、副生する廃液の処理費が実用化のボトルネックとなることを定量的に明らかにし、さらには副生廃液の循環利用による発生原単位の低減を試み副生廃液循環利用時においてもドロスの無害化が可能であることを見出した。湿式処理により無害化したドロスについて悪臭物質に対する除去性能とそのメカニズムの解明を目標II.とした取り組みでは、代表的な悪臭である硫化水素およびメチルメルカプタンに対して酸素共存下で無害化ドロスが高い除去能を有することを明らかにし、その有効成分は無害化においてドロス表面に析出した高比表面積を有する水酸化アルミニウムであり、吸着ではなく触媒酸化によって反応除去するメカニズムであることを明らかにした。また実用化を見据えて微粉状である無害化ドロスをハンドリングが容易なペレットに成型する技術の確立を目標III.とし、そこでは押出造粒機による連続的なペレット成形方法を確立するとともに、無害化ドロスの機能である高比表面積を失うことなく成形しつつ、ベントナイトをわずかに含ませることでペレット強度を倍以上にすることができた。悪臭除去材としての無害化ドロス実用化に向けて市場調査と必要な基礎データ収集を実施したが、市販の悪臭除去材と比較して無害化ドロスはほぼ同等の性能であったものの、硫化水素およびメチルメルカプタンの除去市場は多くて年間5千トン程度であり、本研究が対象として選定した年間1～2万トン発生する低品位なドロスの発生量に満たず、また悪臭除去材としての製品規格化や値段の設定には無害化ドロスそのものの品質安定化や一定量を安定供給できるエビデンスが必要であり、さらなる研究開発が求められた。この状況から悪臭除去材の他にも耐火物原料としての利用可能性調査を実施し、悪臭除去材と同様に品質の安定化等が求められるものの、およそ30円/kg程度の価格において耐火物原料として無害化ドロスは魅力的な資源になり得ることを見出した。

1. 研究開発目的

本研究は、「ドロス中の窒化物とメタル分を簡易に無害化する方法が無い」ことと、「無害化したドロスの価値が低いことため経済的に成り立つ見通しが低い」ことが本質的なドロスの問題であると捉え、これらを解決するために、「1. ドロスを低コストで簡易に無害化できるプロセスの確立」と「2. 無害化したドロスの高付加価値化による環境産業事業の創出」を目的とした。

2. 研究目標

サブテーマ1	アルミニウムドロスを利用した悪臭物質の分離除去技術
実施機関	東北大学
目標	<p>I. ドロスの湿式処理プロセスにおいて、ドロス中の窒化物とメタル分を 100°C 以下の水中で 24 時間以内にそれぞれ 1%以下とし、処理過程において放出するアンモニアをオゾンにより 2ppm（悪臭防止法第 4 条第 1 号）以下とする</p> <p>II. 湿式処理により無害化したドロスの各種悪臭物質に対する吸着性能およびメカニズムの解明</p> <p>III. 無害化ドロスをハンドリングが容易なペレット等に成型する技術の確立</p>

3. 研究開発内容

3.1. アルミニウムドロスの収集・分析

アルミニウムドロスは系統的な調査がなされておらず、また研究開発用の模擬ドロスの様なものも存在していない。さらに発生場所が多数存在し、製造品種や加工プロセスによって発生するドロスの種類も様々である。ドロス問題を効率的に解決するため、本研究では研究協力者である関連企業を中心にヒアリングによる調査を行い、本研究が対象とすべきドロスの選定を実施した。ドロスの発生元である企業複数社に依頼し、選定したドロス約10kg程度をサンプリングし、乾燥剤を同包したペール缶に密封して東北大学に輸送した。大学に到着したサンプルドロスについて、乾燥させたまま適量を採取し、JIS G 2404に基づくメタル分の含有率分析、X線回折装置による構成相分析および波長分散型蛍光X線装置による元素分析を実施した。波長分散型蛍光X線分析においては、後述する湿式処理後のドロス有効利用において規制対象不純物になりやすい窒素、塩素、フッ素を分析対象元素とし、東北大学で独自に作成したドロス分析用検量線を用いて各元素の定量分析を行った。また、粒度分布測定装置を用いてサンプル粉末のメジアン径を測定した。

3.2. アルミニウムドロスの湿式処理機構

3.1. 項で選定・収集・分析したドロス6種を原料サンプルとし、ドロス中のメタル分と窒化物を水酸化物へと無害化するための湿式処理を行った。図-1.1に湿式処理試験の概略図を示す。ドロスを水処理するための反応容器に450mLの超純水を設置し、恒温槽で予め50°Cまで昇温した。ドロス45gを反応容器上部から投入し、恒温槽下部に設置したマグネティックスターラーと反応容器内に投入した攪拌子により溶液を攪拌した。空気あるいはオゾン発生装置を通過させたオゾン含有空気を0.5L/minで溶液に吹き込んだ。オゾン濃度は約5mg/Lとした。ガス冷却システムを反応容器上部に設置し、生成ガスと吹き込みガスの混合ガスを冷却した。冷却ガスはガスバッグにより所定の時間にサンプリングし、検知管を用いて混合ガス中のアンモニア濃度を測定した。溶液中の温度は熱電対により測定し、データロガーで連続的に記録した。試験終了後は目開き1μmのメンブレンフィルターにより溶液を固液分離し、得られた固体粉末を50°C以下で乾燥させた。乾燥した固体粉末は原料ドロスと同様にメタル分の分析と、X線回折装置と波長分散型蛍光X線装置を用いた構成相と元素の分析を行った。

また副生廃液の発生原単位低減を目的として、副生廃液の循環利用を次の手順で行った。試料は3.1. 項で選定したドロス6種からA-1のみを原料サンプルとして用いた。湿式処理実験後に得られたろ液（=副生廃液）約350～370mLを450mLまで超純水で調製した。調整された副生廃液を処理溶液として再びフラスコ内で50°Cまで昇温後、未処理のドロス（A-1）45gを投入し、再び同様の条件で24時間処理した。24時間経過後、副生廃液を再び450mlに調整し、上述の通り副生廃液を用いた処理を9回繰り返した。なお、結果の項目では各処理について、超純水を用いた処理を

Initial、副生廃液を用いた処理を順番に1～9回（1st～9th）と表す。処理中採取した溶液のpHをpH電極と卓上マルチメーターを用いて測定した。また、溶液中の Cl^- 、 NH_4^+ 濃度をイオンクロマトグラフ、Al、Na、K濃度をICP-MSで定量分析した。同様に処理中採取した発生ガスについては、 NH_3 濃度を検知管で測定した。

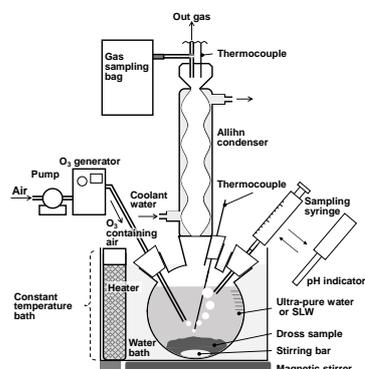


図-1.1 湿式処理試験装置の概略図

3.3. アルミニウムドロスの湿式処理実用化検討

3.1. 項で選定した鉄鋼業でリサイクル困難なドロスを対象として、ドロス湿式処理実用化に向けた物質コストフローについて検討した。研究協力者を含む関係企業へのヒアリングにより、以下を調査した。

- ・ 選定したドロスの委託処理費
- ・ 選定したドロスの現行システム（鉄鋼業利用）処理フロー
- ・ 現行システムにおける主な費用

また、試験結果に基づく提案システム（悪臭除去利用）処理フローについて、研究協力者を含む関係企業へのヒアリングおよび既存データベースの検索等により以下を調査した。梱包費および運賃は現行システムと同等とした。湿式処理で必要となる水の費用はドロス処理メーカーの負担に含むこととした。

- ・ 副生廃水処理費
- ・ 湿式処理後ドロスの乾燥費

3.4. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去機構

3.2. 項の湿式処理試験で得られた無害化ドロスの各種悪臭物質に対する除去性能評価を次に述べる静的試験により実施した。なお大学での実施が困難な毒性ガスについては、専門機関への依頼分析により性能評価を行った。大学と専門機関での試験方法は同じである。悪臭として硫化水素を用いた場合の吸着試験の外観写真を図-1.2に示す。他の悪臭試験においては硫化水素ポンペを対象悪臭に置き換えて同様の試験を実施した。粉末試料1.0gと共に N_2 あるいは $\text{N}_2\text{-O}_2$ に悪臭ガスを混合した試料ガスを10Lガスバッグ内に封入し、室温下で静置して所定の時間におけるガスバッグ内の悪臭ガス濃度を検知管により測定した。悪臭には、特定悪臭物質のうち代表的な悪臭4種である硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニアおよびトリメチルアミンをそれぞれ用いた。試験開始から24時間後に粉末試料を回収し、X線回折装置による構成相の解析を行った。

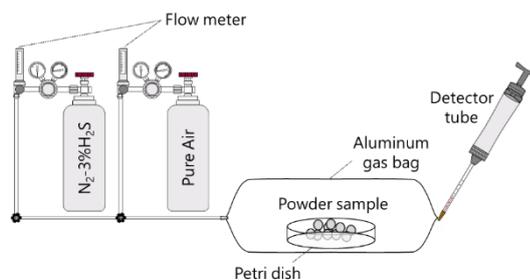


図-1.2 悪臭除去試験の概略図

3.5. 無害化アルミニウムドロスの成形方法

選定ドロスを湿式処理して得られた無害化ドロスは数十 μm の粉末であったため、消臭カラム等としての使用においては飛散などが起こりやすくハンドリングが容易ではないことが予想される。市販の乾式脱硫剤は数cmサイズのペレットで販売されていることから、本研究では数十 μm の粉末無害化ドロスを原料として数cmサイズのペレット成形を試みた。図-1.3には使用したパン型造粒機の外観写真を示す。パン型造粒機では予め水分を30mass%とした無害化ドロスの核を合成して粉末とともに造粒機に投入し、さらにバインダーとして水をスプレー等により適宜添加しながら造粒した。また連続的なペレット成形として図-1.4に示す押出造粒機を用いた成形試験も実施した。ここではディスクのダイス直径（ペレットの底面直径）を8mm、ローラーの回転速度を120rpmとした。ペレット試料の原料には無害化ドロス、純水、バインダーとしてベントナイトを適宜用いた。造粒後にペレット試料を100 $^{\circ}\text{C}$ に設定した棚型乾燥機で2時間乾燥した。得られた乾燥ペレット試料について圧縮強度試験機にて圧縮強度を測定した。このときペレット長さは15mmに統一した。またBET法により乾燥ペレット試料の比表面積を測定した。



図-1.3 パン型造粒機の外観写真



図-1.4 ダルトン社製押出造粒機の外観および試料投入部写真

3.6. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去実用化検討

無害化ドロスを悪臭物質除去材料とする本研究の実用化可能性を検討するため、悪臭物質吸着

材の需要調査をヒアリング等により実施した。そこでは、既存の悪臭除去材料の再生利用や最終処分方法についても調査し、無害化ドロスの利用方法をライフサイクル的に検討した。

4. 結果及び考察

4.1. アルミニウムドロスの収集・分析

研究協力者を主とした関係企業へのヒアリング結果に基づくアルミニウムドロスの国内発生過程と処理フローを図-1.5に示す¹⁻³⁾。海外から輸入した新地金を主原料として自動車用パネルやジュース缶材等の展伸材を主製品とするアルミニウムメーカー（展伸材）、スクラップを主原料として自動車エンジン用インゴットを主製品とするアルミニウムメーカー（鋳物・ダイカスト材）および自動車エンジン製造拠点である自動車メーカーがドロスの発生場所であり、国内の発生量は年間計約40万トンと推計された。発生したドロスは高いメタル含有率を有するため例外なくメタル回収プロセスに投入され、回収メタルとドロス（残灰）に分類される。回収メタルは各メーカーで利用されるが、一方でメタル分が低減したドロス（残灰）はドロス処理メーカーによってほぼ全てが鉄鋼メーカーにてリサイクルされていることがわかった。ドロス（残灰）は年間計約20万トンと推計された。また、メタル回収プロセスで発生するドロス（残灰）のうち、集じん装置等で回収されるφ1mm以下の粉末や微粉のドロス（残灰）はメタル分が30mass%以下であること等から鉄鋼メーカーでの直接的な利用が困難であり、国内でストックされつつあることがわかった。集じん装置で回収されるドロス（残灰）の総量は不明だが、最終処分されているドロスは集じん装置で回収されたドロスとみてほぼ間違いなく、その量は国内で年間約1~2万トンと推計された。これらの結果から、本研究では「メタル回収プロセスで発生する集じん系のドロス（残灰）」を無害化および高付加価値化の対象物質として選定した。

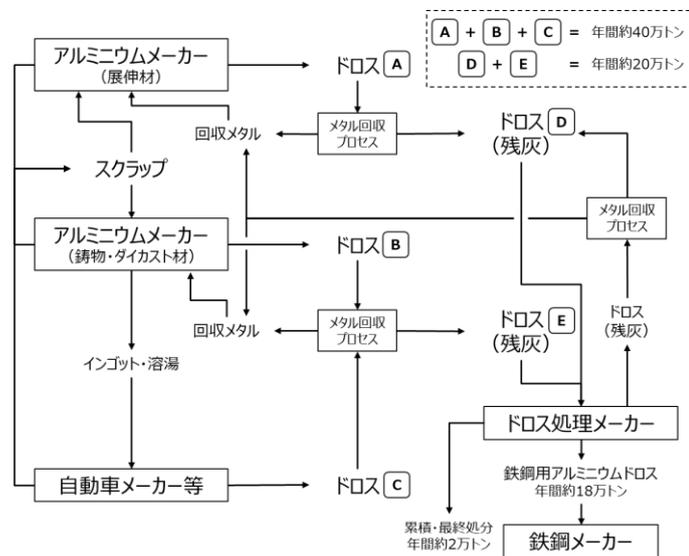


図-1.5 アルミニウムドロスの国内発生過程と処理フロー

研究協力者である企業に依頼し、複数の発生元からドロスの収集を以下の通り実施した。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のメタル回収プロセスにおいて、集じん装置で回収された各ドロス残灰（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のメタル回収プロセスにおいて、集じん装置で回収された各ドロス残灰（B-1, B-2, B-3）を収集した。以降は収集したドロス（残灰）を単にドロスと呼ぶ。収集した各ドロスのX線回折パターンを図-1.6に示す。解析の結果、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

し)の結果では最大1.2vol.%の高濃度アンモニアを含むガスが排出されていたが、5mg/Lのオゾンを含ませた空気を吹き込んだ際には最大でも0.4vol.%に低減できた。オゾンによるアンモニア除去メカニズムを $2\text{NH}_3 + \text{O}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ とすると、5mg/Lのオゾンにより除去可能なアンモニアは約0.6vol.%であり、1vol.%以上に発生したアンモニアについてはオゾン量が不足していたと考えられる。すなわち、吹き込み流量あるいはオゾン原料である酸素濃度を上げることで高濃度アンモニアに対応可能であると考えられる。他のサンプルにおいては、アンモニア濃度を0.1vol.%以下に低減することができた。この結果はドロスの湿式処理にて発生するアンモニアはオゾンを共存させることで容易に除去できること示していることから、目標Iのオゾンによるアンモニア除去はオゾン発生装置を付帯した湿式処理設備により達成できたと言える。ただしA-1のように原料サンプル中のN含有率が高いドロスについては反応過程において一時的に高い濃度のアンモニア発生を伴うため、オゾン濃度を高める措置を取るか、原料サンプル中のN濃度を安定化するなどの対策が必要である。

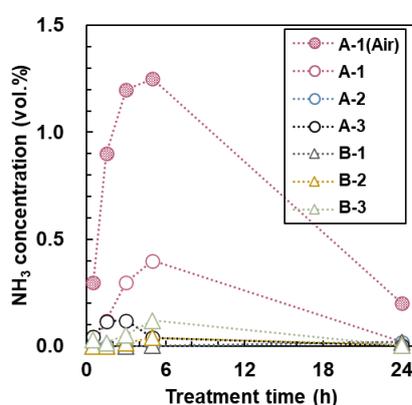


図-1.7 湿式処理試験における排ガス中アンモニア濃度変化

処理中の溶液特性として、図-1.8に溶液中の各元素濃度変化、図-1.9に溶液中のpH変化を示す。また処理生成物の特性として、表-1.2に処理後ドロスの化学組成、図-1.10にA-1サンプルについての処理前後のXRDパターンを示す。処理前後のXRDパターンは選定ドロスによらず同じ傾向であったため代表してA-1のみ示した。塩化物由来のK、Na、Cl⁻濃度は、時間の経過に依らず、30分以内に溶出した量から24時間後もほとんど変化はなかった。表-1.2より未処理ドロス中のCl含有量に依らず24時間後の処理生成物中のCl濃度は1.0mass%以下であることから、ドロス中の塩化物の大半は50°Cの水に30分以内に目標値まで溶出除去が可能であることがわかった。メタル分およびAlN由来の溶液中Al濃度は1.5~5時間まで時間経過に伴い上昇し、その後低下する傾向がみられた。ここで、処理溶液中のpHは全てのドロスにおいて処理開始30分以内に8.8~9.8まで急激に上昇し、その後はほとんど変化せず24時間で9.3~10.1であった。図-1.11に示す水溶液中Alイオンの存在形態とpHの関係⁴⁾より、処理溶液中に存在したAlの形態はAl(OH)₄⁻であることから、湿式処理開始から5時間程度までは式#および#に示すようにAl(OH)₄⁻として溶出したと考えられる。24時間後に回収した処理後生成物からAl(OH)₃が確認されたことから溶液中のAl濃度の低下は時間経過とともにAl(OH)₃の溶解度に対して十分に過飽和になったAl(OH)₄⁻が水酸化物として析出し始めたためだと考えられる(式1~3)。



表-1.2より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N含有率は1mass%以下であり、AlNの無害化が達成されたことが分かる。一方メタル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目標値である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りやすくなって安全操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メタル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。AlNと水との反応により発生する NH_4^+ の存在も処理溶液中で確認され、その濃度変化の時間依存性は溶液中アルミニウム濃度と同様であった。また図-1.8に示した排出ガス中の NH_3 濃度変化より、排出ガス中に NH_3 の存在が確認された。6種のドロスの中で最もN含有率が高いドロスA-1を例にすると、溶液中 NH_4^+ 濃度は処理開始から3時間経過に約0.2g/Lだったのに対し、24時間処理後は0.03g/L以下であり、ガス吹き込みにより大半の NH_4^+ が NH_3 として溶液から気相へ放出されたことが確認された。前述の通り NH_3 はオゾンと共存させることで容易に除去可能であるため、ドロスの湿式処理により副生する窒素化合物は NH_3 として気相へ放出しつつオゾン共存環境を形成することが効果的な解決方法であると言える。

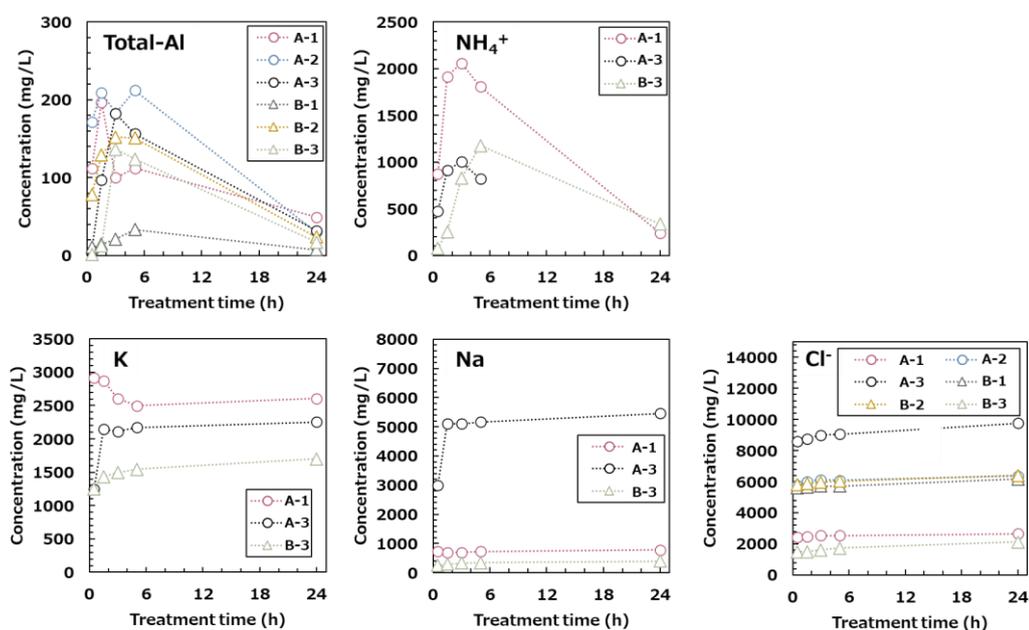


図-1.8 湿式処理試験における溶液中成分濃度の経時変化

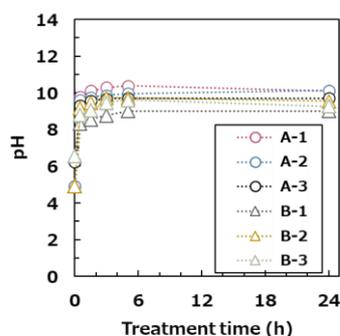


図-1.9 湿式処理試験における溶液中pHの経時変化

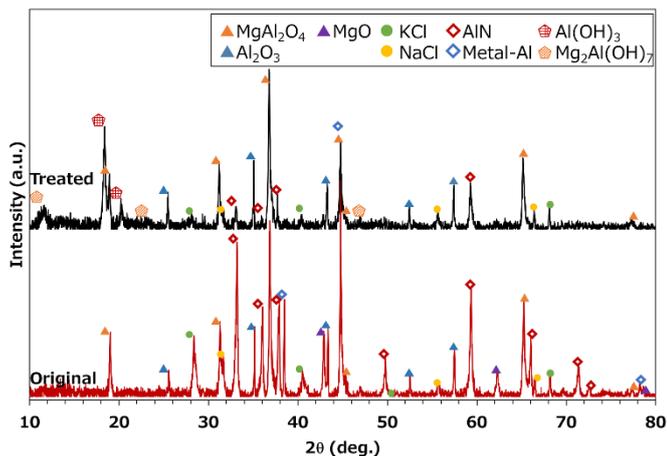


図-1.10 湿式処理試験前後でのドロスのXRDパターン（サンプル：A-1）

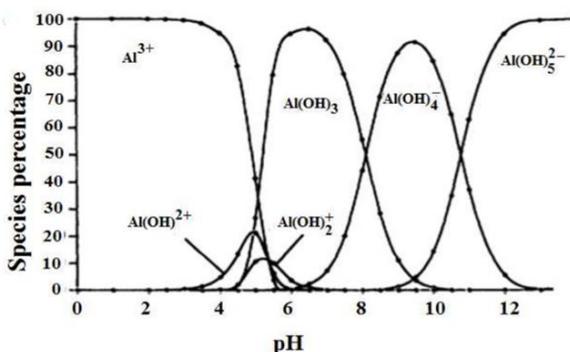


図-1.11 アルミニウムイオンの存在形態とpHの関係⁴⁾

表-1.2 湿式処理したドロスの化学組成

	(mass%)							
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	平均値	標準偏差
Al₂O₃	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
MgAl₂O₄	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

副生廃液循環利用試験において、各試験における溶出成分の経時変化を図-1.12に示す。横軸のInitialは溶媒として超純水を利用したときであり、1stはInitialの試験で副生した廃液を循環利用したことを示しており、副生廃液循環回数1回目である。各循環回数試験における溶液中pHのと排出ガス中のNH₃濃度変化を図-1.13に示す。表-1.3は各循環回数試験で得られた固体生成物の化学組成変化を表しており、図-1.14は同固体生成物のXRDパターンを示している。図-1.12よりドロスに含まれる塩化物由来のK、Na、Cl⁻濃度は、副生廃液の循環利用回数5回までは、24時間経過後の濃度がKで約2000mg/L、Naで700mg/L、Cl⁻で2500mg/Lずつ増加し、超純水を用いた場合と副生廃液を用いた場合の溶解量の差はほとんどなかった。また、各増加分からドロス中の塩化物が十分

に溶出したことが分かり、1回の処理では処理溶液中の飽和状態には達さないため、塩化物の溶出に副生廃液が循環利用可能であることが示された。一方で表-1.3より、副生廃液の循環利用に伴い処理後生成物中のCl含有率の上昇が確認された。処理終了とした24時間経過時に溶液には溶液に対してClが十分に溶出していることが確認されていることから、この処理後生成物中のCl含有率の上昇は固液分離時にろ過残渣（処理後生成物）に残留した付着液の試料乾燥時における蒸発乾固によるものと考えられる。この結果より副生廃液を用いても塩化物は溶出除去可能であるが、固液分離時に付着水を取り除くためのケーキ洗浄が必要不可欠であることが示された。副生廃液を循環利用した各湿式処理試験における溶液中Total-Alおよび NH_4^+ 濃度は、副生廃液の循環回数によらず同様の挙動を示した。また溶液中pHも循環回数による影響は見られなかった。処理後生成物のメタル分およびN含有率は副生廃液の循環回数に関わらずいずれも1mass%以下まで低減することができた。またXRDパターンからわかるように水酸化物として $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成が確認できた。本結果より副生廃液を最大9回循環利用してもドロス中のメタル分とNを浸漬処理により1mass%以下に無害化することが可能であることを明らかにでき、本結果は提案プロセスの費用削減に直結する成果であった。

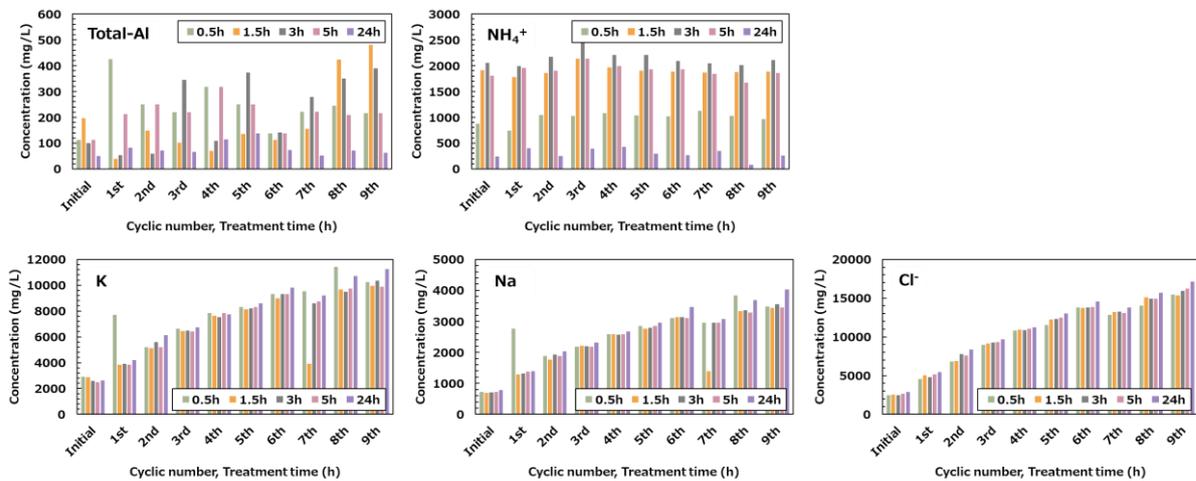


図-1.12 副生廃液循環利用回数毎における溶液中成分濃度の経時変化

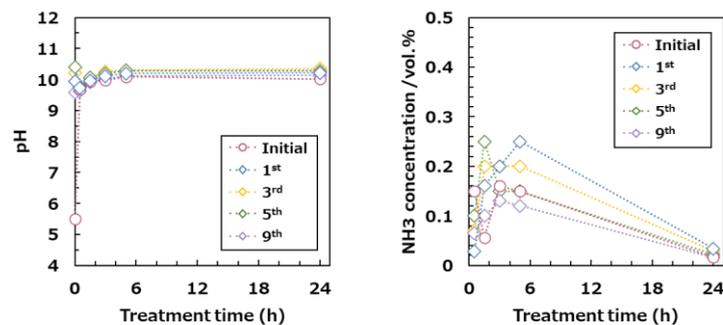


図-1.13 副生廃液循環利用回数毎における溶液中pHおよび排出ガス中 NH_3 濃度の経時変化

表-1.3 副生廃液循環利用回数における処理後ドロス中無害化対象成分含有率

	Chemical composition /mass%		
	M-Al	N	Cl
Original	3.4	7.3	1.6
Initial	0.5	<1	0.37
1st	0.4	<1	0.54
2nd	0.3	<1	0.87
3rd	0.5	<1	0.94
4th	0.4	<1	1.10
5th	0.3	<1	1.24
6th	0.3	<1	2.49
7th	0.3	<1	1.48
8th	0.3	<1	1.74
9th	0.3	<1	1.89

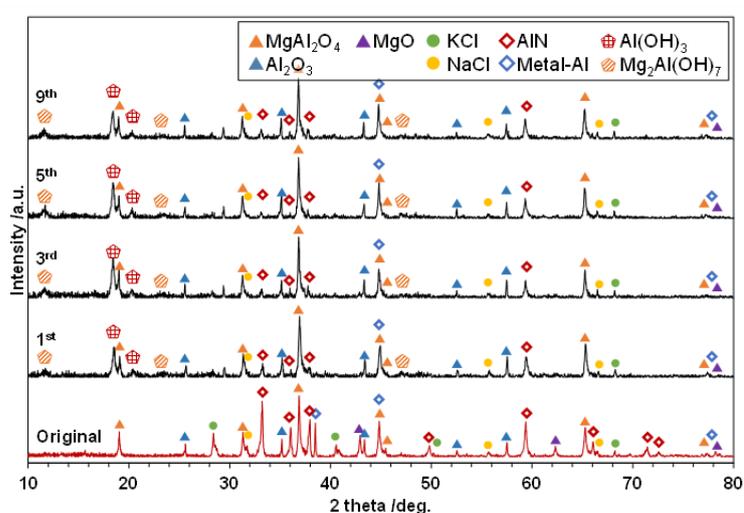


図-1.14 副生廃液循環利用回数毎の処理後ドロスのXRDパターン

4.3. アルミニウムドロスの湿式処理実用化検討

鉄鋼業においてドロスを熱源として利用する現行システムでの選定ドロス処理フローを図-1.15に示す。選定ドロスが自社で発生した場合と選定ドロスの委託処理を受ける場合が考えられるが、ここでは選定ドロスの委託処理を受ける場合を想定した。選定ドロスは表-1.1で示した通りメタル分が低いため、そのままでは鉄鋼業で熱源として利用することができない。そこでメタル分の高い高品位ドロスを購入して、鉄鋼メーカーに販売可能な最低ラインである30mass%までメタル分をアップグレードさせて処理するフローとした。選定ドロスを10mass%とし、高品位ドロスは市場で比較的入手しやすいことを優先としてメタル分を50mass%とした。選定ドロス1トンを実行システムで処理する場合に高品位ドロスは1トン必要であり、結果として鉄鋼用ドロス2トン販売する必要がある。ドロス処理メーカーでは選定ドロスと高品位ドロスを集荷、分析、粉砕や混合などの加工、梱包を行い、メタル含有率を分析して品質保証したものを鉄鋼用ドロス（製品）として、商社企業を介さずに鉄鋼メーカーに直接販売することとした。選定したドロスは前述の通り鉄鋼業で直接利用できないため、現在は委託処理費が発生する鉍滓として分類されている。選定ドロスの発生元が運賃を負担し、委託処理費は40円/kgと推定した。各ドロスの販売費に関する情報は関係者へのヒアリングにより推定した。梱包費と鉄鋼メーカーまでの運賃はそれぞれ1円/kgと4円/kgと推定した。現行システムにて必要な人件費、設備費、加工費、分析費等は算出が困難なため項目から除き、システムの利益からこれらを補填することとした。表-1.4に選定ドロス1トン処理あたりの現行システムのコストバランスをまとめた。選定ドロス1トン処理したときの

利益は約3万円であり、鉄鋼用ドロス販売量あたりでは約14円/kgであった。しかし前述の通り、現行システムは選定ドロスを処理するために高品位ドロスの希釈を伴うことから、本来であれば優れた熱源として鉄鋼メーカーに販売されるか、あるいは含有する金属アルミニウムを地金として回収するための原料に用いられるはずの高品位ドロスが有するエネルギーの質を大きく損失している。また鉄鋼用ドロス中のメタル分が高くなれば、鉄鋼メーカーで副生するスラグ発生原単位も低減できる。すなわち、現行システムによる処理コストはバランスしているものの、高品位ドロスの有効利用や鉄鋼メーカーでのスラグ発生抑制の観点から、選定ドロスは現行システムで積極的に用いるべきではなく、独立したリサイクルシステムを確立すべきである。

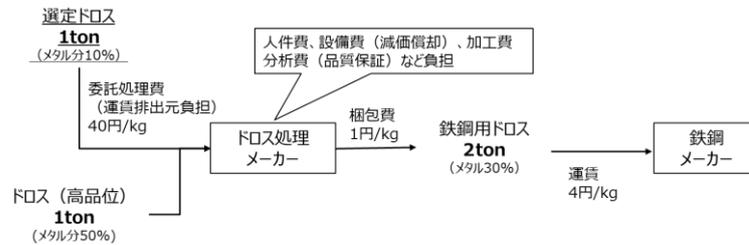


図-1.15 現行システム（鉄鋼業利用）での選定ドロス処理フロー

表-1.4 選定ドロス1トン処理あたりの現行システムにおけるコストバランス

項目	価格 (円)	
収入	選定ドロス委託処理費	40,000 + a
	鉄鋼用ドロス販売費	
支出	ドロス（高品位）購入費	8,000 + a
	鉄鋼用ドロス運賃	
	梱包費	2,000
利益（収入-支出）	+29,000	
鉄鋼用ドロス販売利益	+14.5円/kg	

選定ドロスを湿式処理し、悪臭除去材料として販売する提案システムフローを図-1.16に示す。選定ドロスの委託処理費は現行プロセスと同額とした。湿式処理に必要な水の量は4.2.項の実績に従いドロス1トンに対して10トンとした。湿式処理後はフィルタープレス等により副生廃液とケーキに固液分離し、ケーキの含水率は30mass%であり湿式処理によるドロスの重量変化は無視できるとした。副生廃液処理費は60円/kgと推定した⁵⁾。ケーキの乾燥費は10円/kgと推定し⁶⁾、得られる悪臭除去用ドロスの梱包費は現行プロセスと同額の1円/kgとした。また湿式処理により得られる悪臭除去用ドロスは選定ドロスと同程度の粉体であるが、ここでは粉体のまま悪臭除去材料メーカーへ販売可能であるとした。またその販売実績はないが30円/kg程度と想定した。運賃は現行プロセス推定値と同額とした。表-1.5に選定ドロス1トン処理あたりの提案システムのコストバランスをまとめた。表からわかるように、湿式処理はドロス1トンに対して約10トン発生する副生廃液の処理費がボトルネックである。図-1.17には提案システムにおける副生廃液の発生原単位と利益の関係を示す。図-1.17より、現行システムのコストバランスと同等の利益を得るためには、ドロス1トンあたりの副生廃液発生量を1トン以下まで低減させる必要があることがわかった。4.2.項に記載した通り、副生廃液を循環利用してもドロス中のメタル分とNを低減させてAl(OH)₃として改質できることが明らかになったことから、副生廃液発生原単位は循環利用により削減可能である。さらに副生廃液を循環利用した場合においても得られる固体残渣に悪臭除去能を持たせることができるかが重要になり、詳細は4.4.項で説明する。

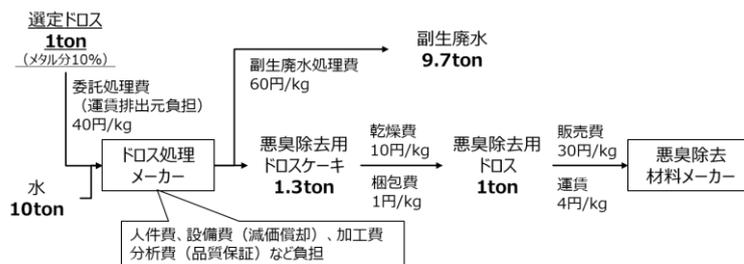


図-1.16 提案システム（悪臭除去利用）での選定ドロス処理フロー

表-1.5 選定ドロス1トン処理あたりの提案システムにおけるコストバランス

項目	価格 (円)	
収入	低品位ドロス委託処理費	40,000
	悪臭除去用ドロス販売費	30,000
支出	副生廃水処理費	582,000
	ケーキ乾燥費	13,000
	悪臭除去用ドロス運賃	4,000
	梱包費	1,000
利益 (収入-支出)	-530,000 (-530円/kg)	

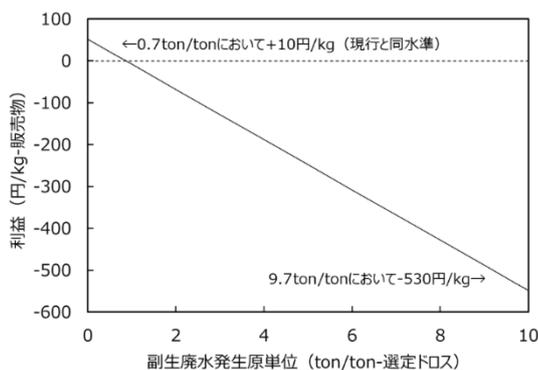


図-1.17 提案システムにおける副生廃水発生原単位と利益の関係

4.4. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去機構

図-1.18に悪臭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。粉末試料として、選定ドロスA-1を4.2.項で示した条件でオゾン含有空気を導入しながら湿式処理により無害化したドロス（以降、無害化ドロス）を用いた。また比較検討のため、図-1.10で明らかとなった構成相を参考に、試薬MgAl₂O₄粉末、試薬Al₂O₃粉末、試薬Al(OH)₃粉末、水処理を実施していないドロスA-1（以降、原料ドロス）、市販の乾式脱硫剤を粉砕して粉末状にしたものを用いた。図-1.18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。

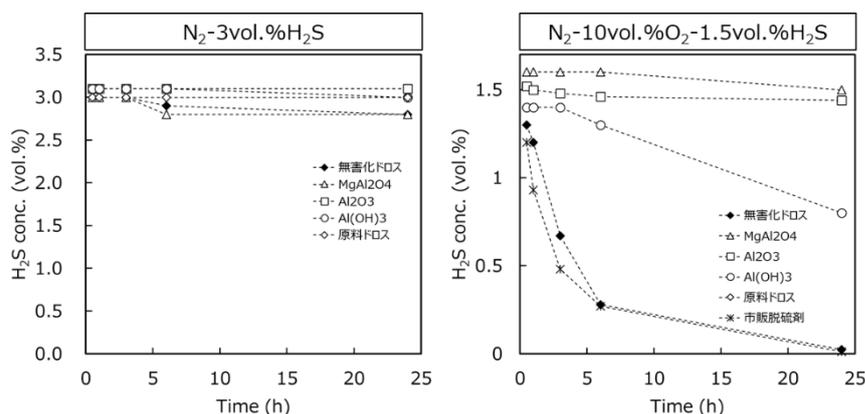


図-1.18 各物質を用いた静的除去試験における硫化水素の濃度推移

室温下で $N_2-10\text{vol.}\%O_2-1.5\text{vol.}\%H_2S$ と共に封入して24時間静置した無害化ドロスのX線回折パターンを、封入前の無害化ドロスと比較して図-1.19に示す。試験後の無害化ドロスには、構成相である $Al(OH)_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 Al_2O_3 に加え、硫黄 (S_8) のピークが確認できた。

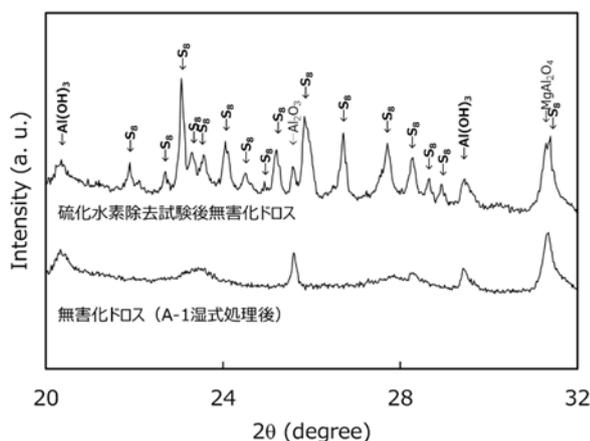


図-1.19 硫化水素除去試験前後の無害化ドロスのX線回折パターン

無害化ドロスによる硫化水素の除去能力原単位を明らかにするため、硫化水素除去試験後に単体硫黄が残留した状態のサンプルを用いて硫化水素除去試験を繰り返し実施した結果を図-1.20に示す。除去試験はサンプルである無害化ドロスが硫化水素除去能力を失ったと判断した8回目まで実施した。試験回数の増加に伴い無害化ドロスの硫化水素除去能力が低下していることがわかる。これは除去試験により生成した単体硫黄がサンプル表面に付着し、有効成分である $Al(OH)_3$ を被毒したためであると考えられる。本結果より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 $0.88\text{g-H}_2\text{S/g}$ であると推察できた。

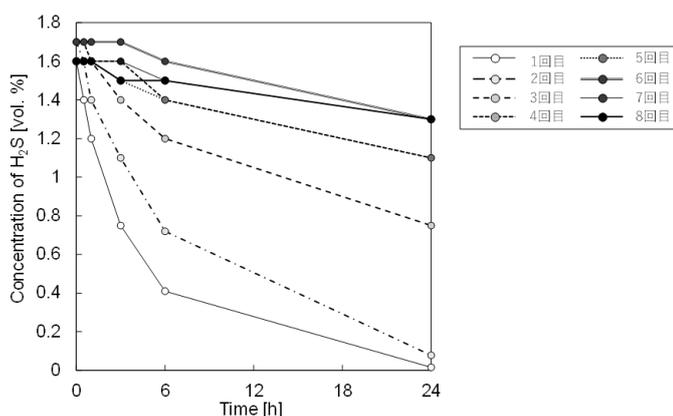


図-1.20 同一サンプルによる繰り返しH₂S除去試験時の各試験時におけるH₂S濃度変化

図-1.21に悪臭ガスをメチルメルカプタンとして各粉末試料と共に封入したときのメチルメルカプタン濃度変化を示す。粉末試料は硫化水素除去試験と同様に、無害化ドロス、試薬MgAl₂O₄粉末、試薬Al₂O₃粉末、試薬Al(OH)₃粉末、原料ドロス、市販の乾式脱硫剤をそれぞれ用いた。メチルメルカプタン濃度の低下が明確に確認できた物質は硫化水素と同様で、無害化ドロス、試薬Al(OH)₃粉末、市販脱硫剤であった。また無害化ドロスは市販脱硫剤と同等の性能を発揮した。しかしながらメチルメルカプタン除去試験後の無害化ドロスについてX線回折装置により構成相分析を実施したところ、試験前後で変化が見られなかった。一方で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。これらの結果より、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。

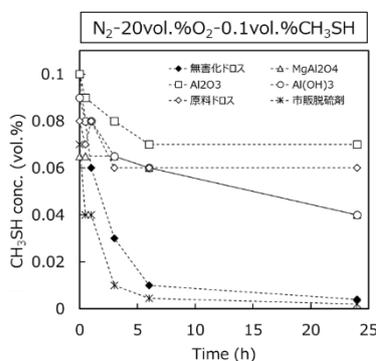


図-1.21 各物質を用いた静的除去試験におけるメチルメルカプタンの濃度推移

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上記の通り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。ここまでの結果より、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⁷⁾。すなわちドロスの無害化処理時には悪臭除去の有効成分であるAl(OH)₃を粒子表面に高い比表面積で析出させることができれば、ドロスに高い悪臭除去能を担持させることができることが明らかになり、本指針を得たことで研究目標II「湿式処理により無害化したドロスの各種悪臭物質に対する吸着性能およびメカニズムの解明」を達成したと言える。実際に無害化したドロスの表面には図-1.22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。

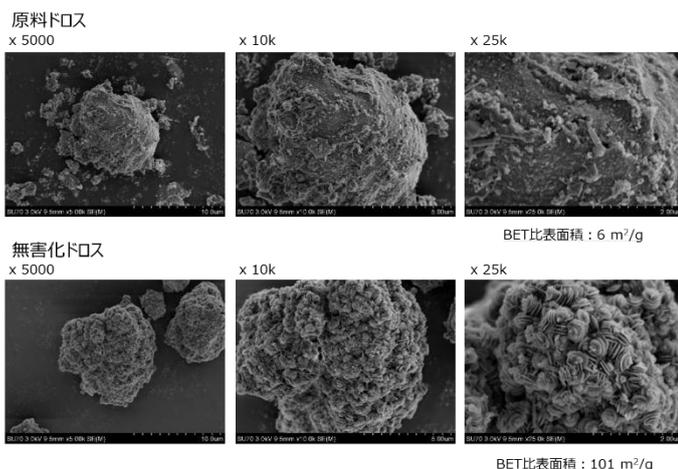
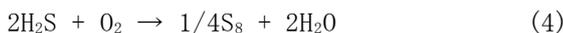


図-1.22 湿式処理前後のドロス表面状態のSEM画像およびBET比表面積測定値

4.5. 無害化アルミニウムドロスの成形方法

パン型造粒機による無害化ドロスの造粒試験結果の概略を図-1.23に示す。無害化ドロス粉末70mass%に対して水30mass%とした核を用意し、核と無害化ドロス粉末をパン型造粒機に投入して造粒した。このとき造粒機の回転速度は50rpm、容器角度は37°として3minの造粒を行った。図からわかるように、水のみをバインダーとして数cmサイズの造粒物を得ることができたが、サイズが不均一であるとともに得られた造粒物は手の力のみで容易に崩落してしまった。

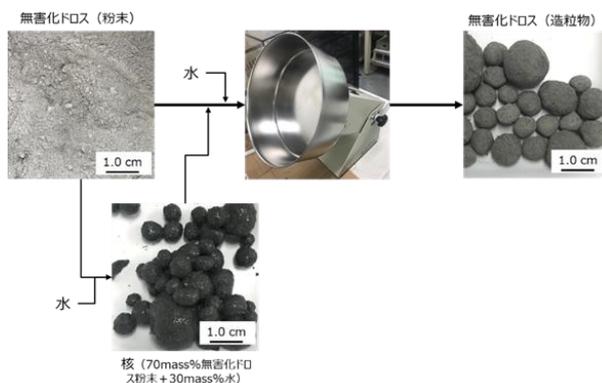


図-1.23 パン型造粒機を用いた無害化ドロスの造粒

図-1.24には押出造粒機により成形したペレットの外観写真を示す。また表-1.6には造粒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比表面積を示している。圧縮強度およびBET比表面積測定時のペレットは長さ15mmとした。なお底面半径は無害化ドロス8mm、市販脱硫剤は10mmであった。パン型造粒機で得られた造粒物と比較して、押出造粒機を用いて得られたペレットは造粒条件によらず一定の硬さを有しており素手で崩壊するものではないことが確認できた。この結果より、予め核を準備する必要があり工程数が多い点や得られた造粒物の強度の観点から、押出造粒機はパン型造粒機よりも無害化ドロスの成形に適していると判断できる。表-1.6より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。また図-1.25に示す

通り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。これらの結果は研究目標III. 無害化ドロスをハンドリングが容易なペレット等に成型する技術の確立に非常に有益な情報となったことから目標を達成したと判断できる。



図-1.24 押出造粒機を用いた無害化ドロスの造粒ペレット外観

表-1.6 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

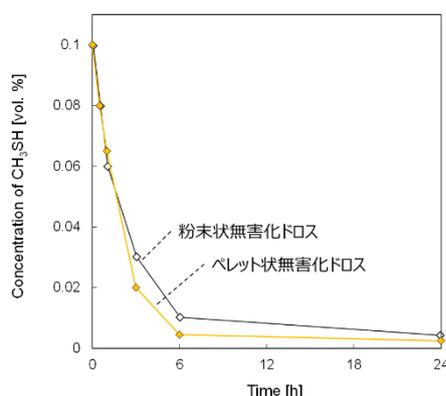


図-1.25 ペレット状無害化ドロスによる気相中メチルメルカプタン除去 (試料1g, 室温)

4.6. 無害化アルミニウムドロスの悪臭除去実用化検討

無害化ドロスを悪臭除去材料として実用的（商業的）に使用するため、本研究で得られた基礎的知見について悪臭除去材を扱うメーカーとの共有による情報交換・ヒアリングから実用化を検討した。無害化ドロスは代表的な悪臭である硫化水素およびメチルメルカプタンに対して高い除去能を有することが見出されたが、同様の機能を有する脱硫材（硫化水素除去材）として鉄鋼副産物を原料に合成された鉄化合物が市場で販売されており、その主な用途先は下水処理場、家畜関連施設、埋立地で、市場需要は最大でも国内で年間5千トン程度であった。なおユーザー購入価格で数百円～約1千円/kgであることがわかった。図-1.18で示した通り、無害化ドロスは市販脱硫材と比較して遜色ない硫化水素除去能を有しているが、一方でその機能に圧倒的な差異があるわけではないため、既存の市販脱硫材と置き換えることは容易でないことが示唆された。また品質管理がなされた無害化ドロスを安定的に供給可能な体制が構築されない限り悪臭除去材の製造・販売メーカーは無害化ドロスを原料として扱う可能性が低いことも示唆された。使用後の脱硫材は最終処分されており、使用後の脱硫材に含まれる硫黄成分は問題になっていないことがわかった。一部の使用後脱硫材はセメント原料として用いられているが、採算が合わないとのことであ

った。一方で悪臭除去も可能な活性炭は70万トン程度の市場需要があるが、多くが浄水に用いられていることがわかった。これらの調査結果より、無害化ドロスの悪臭除去材としての実用化には既存の脱硫材である鉄系化合物の製造・販売メーカーとの連携が必要であり、またバラツキのあるドロスを一定の品質にて安定供給可能な体制の構築がさらなる実用化検討には不可欠であることがわかった。

仮に無害化ドロスを悪臭除去材として実用化できた場合であってもその市場需要は国内で5千トン程度であり、鉄鋼業でリサイクルできないドロスの推定年間発生量1~2万トンに満たない。さらに前述の通り既に市場には鉄鋼副産物を原料とした鉄化合物系の悪臭除去材が存在しているが、本研究結果によれば無害化ドロスは現在のところ既存の鉄化合物を明確に凌ぐ程の悪臭除去能を有していない。そこで本研究では無害化ドロスの販売ルート確立を目的として、10kg規模での無害化ドロスを本研究で提案した無害化条件で試作し、得られたサンプルおよびその分析情報を大手耐火物メーカーと共有して、耐火物原料としての実用化検討を行った。調査の結果、無害化ドロスについてはアルミナ系の国内資源として注目すべき価値があり、価格は組成が類似するボーキサイトを参考におよそ30円/kgが妥当であると判断され、価格については耐火物メーカーから魅力的であると評価された。ただし、耐火物メーカーにおいても副産物利用は重要な課題であるものの、既存耐火物のリサイクルが最優先であり、無害化ドロスを積極的に扱う余裕はそこまで大きくないこともわかった。また悪臭除去材と同様に、無害化ドロスの組成、粒度分布、供給量が安定していることが実用化の前提条件であり、なおかつ塩化物含有率、水分、その他微量元素などは規制の対象になることから、これらの品質管理を迅速に行うための無害化ドロスの分析評価手法確立が必要であることがわかった。さらに本研究の対象である無害化ドロスのメジアン径は全てが100 μ m以下の粒子であったが、耐火物原料において微粒はより純度やシャープな粒度分布が求められ、本研究で得られた成果内での無害化ドロスを直接的に原料として利用することは難しく、実用的かつ継続的な利用には耐火物メーカーとのさらなる共同開発が必要不可欠であることがわかった。骨材としての利用展開のため粉末状無害化ドロスだけでなく押出造粒したペレット状無害化ドロスについても情報を共有したが、表-1.6に示した圧縮強度程度では耐火物リサイクル材を上回ることができないことから、骨材利用のためには焼成等のさらなる加工が必要であることがわかった。

5. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
低コストで簡易なドロスの無害化と、無害化ドロスを悪臭物質吸着材料とした新規環境産業創出の実現	<p><u>目標にはやや及ばないが、一定の成果をあげた</u> 理由：新規環境産業創出として悪臭除去材に製品規格と価格を付与することができれば目標以上の成果となったが、本研究では達成することができなかった。しかし、表-1.2で示したように低コストで簡易なドロスの無害化方法は確実に提案することができ、図-1.18のように無害化ドロスの悪臭除去に関する様々な知見を得ることができたため。</p>

サブテーマ1 目標	目標の達成状況
I. ドロスの湿式処理プロセスにおいて、ドロスの窒化物とメタル分を 100℃ 以下の水中で 24 時間以内にそれぞれ 1%以下とし、処理過程において放出するアンモニアをオゾンにより 2ppm（悪臭防止法第 4 条第 1 号）以下とする	<p><u>目標どおりの成果をあげた</u></p> <p>理由：表-1.2に示したように50℃の水中で24時間以内にほとんどの研究対象ドロスについて窒化物とメタル分を1%以下にすることができたため。また図-1.7に示した通り放出されるアンモニアはオゾンにより効果的に対策可能であることを明らかにしたため。</p>
II. 湿式処理により無害化したドロスの各種悪臭物質に対する吸着性能およびメカニズムの解明	<p><u>目標を上回る成果をあげた</u></p> <p>理由：図-1.18に示した通り無害化において析出する高い比表面積を有する水酸化アルミニウムが有効成分であることを見出し、式(4)および(5)のように硫化水素およびメチルメルカプタンを吸着では無く触媒酸化によって反応除去するメカニズムをほぼ完全に明らかにすることができたため。</p>
III. 無害化ドロスをハンドリングが容易なペレット等に成形する技術の確立	<p><u>目標どおりの成果をあげた</u></p> <p>理由：押出造粒機によりハンドリングが容易なペレットを連続的に成形する方法を確立した。またそこでは表-1.6に示すように無害化ドロスの機能である高比表面積を失うことなく成形することが可能であった。さらに代表的な粘土鉱物であるベントナイトをわずかに含ませることでペレット強度を倍以上にすることができたため。</p>

6. 引用文献

- 1) JOGMEC：“26. アルミニウム(Al)” 鉱物資源マテリアルフロー (2018)
- 2) 大西忠一：軽金属, 46(11), pp.557-563 (1996)
- 3) 中島謙一, 大菅広岳, 横山一代, 長坂徹也：J. Japan Inst. Metals, 72(1), pp. 1-7 (2008)
- 4) B.Lekhlif: J. Mater. Environ. Sci. 5 (1), pp.111-120 (2014)
- 5) 松藤敏彦, 大原圭祐：廃棄物資源循環学会論文誌, 21(1), pp.30-43 (2010)
- 6) 坂東紀子, 吉本敦, 永田信, 立花敏：FORMATH, 2, pp.75-96 (2003)
- 7) A.Davydov, T. Chuang, R. Sanger: J. Phys. Chem. B, 102(24), pp.4745-4752 (1998)

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

「特に記載すべき事項はない。」

<査読付き論文に準ずる成果発表>

「特に記載すべき事項はない。」

<その他誌上発表（査読なし）>

【サブテーマ1】

- 1) 平木岳人、泉雄介：エネルギー・資源，42，44-50（2021），不寛容社会に隠れるアルミニウム製造副産物.
- 2) 平木岳人、泉雄介：アルミニウム，30，116，7-10（2023），アルミニウムドロスのサステナブルリサイクルに向けて.

(2) 口頭発表（学会等）

【サブテーマ1】

- 1) 太田美奈、平木岳人、三木貴博、長坂徹也：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会（2021）「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」
- 2) M. Ota, T. Hiraki, T. Miki, T. Nagasaka: 2021 9th International Conference on Environment Pollution and Prevention (ICEPP2021), Nov.19-21, online, 2021, “Improved Hydro-processing of Aluminum Dross by Cyclic Use of Secondary Liquid Waste” .
- 3) 仲鉢優臣、平木岳人、三木貴博、長坂徹也：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会（2021）「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」
- 4) 仲鉢優臣、平木岳人、三木貴博、長坂徹也：2021（令和3）年度 資源・素材学会 東北支部 春季大会（2021）「Mg廃棄物由来の副生Mg(OH)₂による気相中H₂S除去」
- 5) 仲鉢優臣、平木岳人、佐々木康、三木貴博、長坂徹也：第13回 廃棄物資源循環学会東北支部 & 第9回 日本水環境学会東北支部 合同研究発表会（2022）「アルミニウム産業廃棄物を用いた硫化水素除去」
- 6) 仲鉢優臣、平木岳人、佐々木康、三木貴博、長坂徹也：化学工学会第87年会（2022）「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」
- 7) 仲鉢優臣、平木岳人、佐々木康、三木貴博、長坂徹也：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（2022）「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」
- 8) 仲鉢優臣、平木岳人、佐々木康、三木貴博、長坂徹也：軽金属学会第143回秋期大会（2022）「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」
- 9) 原寛輔、仲鉢優臣、平木岳人、三木貴博、長坂徹也：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会（2021）「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) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 2022年度第1回先進軽金属材料研究集会「アルミニウムドロスのサステナブルリサイクルシス

テム」（主催：富山大学、2022年7月15日、富山大学、オンライン含め観客約100名）にて講演

(4) マスコミ等への公表・報道等

【サブテーマ1】

- 1) 日刊産業新聞（2021年12月15日、全国版、「低品位アルミドross 悪臭除去材料に」）

(5) 本研究費の研究成果による受賞

【サブテーマ1】

- 1) 太田美奈：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会・優秀ポスター賞（2021）
- 2) 仲鉢優臣：資源素材学会東北支部春季大会ショートプレゼンテーション優秀賞（2021）
- 3) 仲鉢優臣：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・優秀ポスター賞（2022）
- 4) 仲鉢優臣：軽金属学会第143回秋期大会・優秀ポスター発表賞（2022）

(6) その他の成果発表

「特に記載すべき事項はない。」



IV. 英文Abstract

Odor Removal Technology using Aluminum Dross

Principal Investigator: Takehito HIRAKI

Institution: 6-6-02 Aza-Aoba Aoramaki, Aoba-ku, Sendai City, Miyagi, JAPAN

Tel and Fax: +81 22 795 7493

E-mail: hiraki@material.tohoku.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Aluminum, Dross, Odor, Recycling, Detoxification

Annually, tens of thousand tons of aluminum dross, an industrial waste generated during the aluminum production process, is generated. However, 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 ammonia (NH₃) and hydrogen (H₂) gas. This study investigated hydro-processing of dross to intentionally react dross and water, however the process was found impractical due to the production of large quantities of liquid waste. Therefore, in this study, to significantly reduce liquid waste generation, cyclic use of the generated liquid waste to treat aluminum dross was investigated. About 45 g of dross was placed in 450 ml of ultra-pure water at 50 °C and treated by injecting O₃-containing gas (1 L/min) for 24 hours. After treatment, the solution was filtered, and the filtrate reused to treat a new batch of untreated aluminum dross. It was found that regardless of the treatment cycle, generation of NH₃ gas was confirmed indicating that the cyclic use of the generated liquid waste is an effective means to treat aluminum dross while significantly reducing liquid waste generation.

Nitrides and metals in Al dross can be converted to aluminum hydroxide by hydro-processing. But there is no method for effective utilization of the solid residue. In this study, we focused on the ability of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) to remove hydrogen sulfide (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. It was also confirmed that hydro processed dross has almost the same performance as commercial H₂S remover.