

令和2年度環境研究総合推進費

【3RF-2002】 / JPMEERF20203R02

革新型研究開発(若手枠)

アルミニウムドrossを利用した 悪臭物質の分離除去技術

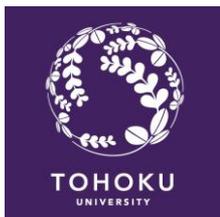
主:重点課題⑩ 地域循環共生圏形成に資する廃棄物処理システムの構築

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

研究領域: 資源循環領域

研究分担者: なし

研究実施期間: 令和2年度～令和4年度



東北大学大学院 工学研究科

平木 岳人(研究代表者)

1. はじめに（研究背景／アルミニウムドロス）

金属アルミニウムの加熱溶解プロセスで不可避に発生する副生廃棄物



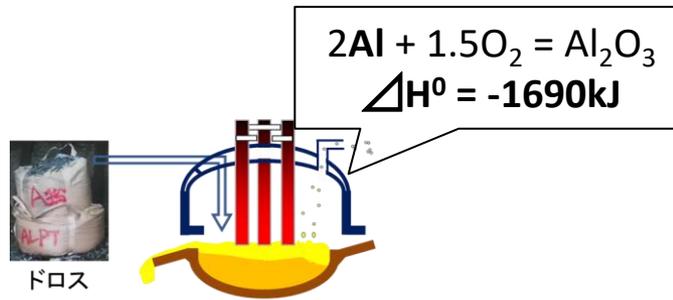
⇒ドロスは溶融アルミ／酸化物／窒化物の混合相

- Mgなど酸化しやすい合金元素が多いと増える
- 比表面積が大きなスクラップを溶かすと増える
- 燃えやすいものが混ざると増える

アルミニウム循環社会が進むほど、ドロスの発生率・発生量は増える見込み

ドロシリサイクルの現状

⇒鉄鋼 ※現在唯一のリサイクルルート



- ・メタル分：**30%以上**
- ・N, Cl, Fの規制強化

→需要量減衰

⇒セメント・路盤材 ※水との接触不可避



- ・Cl, Fに規制有り

→直接利用不可

⇒最終処分

直接的に受入可能な処分場**無し**

→直接処分不可

⇒輸出

中国における廃棄物等の輸入規制

→輸出困難

処理場所・保管場所の無いドロスが増加中 → 不法投棄の恐れ

2. 研究開発目的

ドロスの問題

1. ドロス中の窒化物とメタル分を低コストで簡易に無害化する方法がない
2. 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

本研究の目的

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

提案・無害化法： オゾンを利用したドロスの湿式処理プロセス

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

提案・高付加価値化法： 悪臭物質に対する除去性能評価

| |
|----|
| 目標 |
|----|

- 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℃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
- 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
- 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

| 研究開発内容 | | 2020年度 | | 2021年度 | | 2022年度 | |
|--------|------------|--------|---|--------|---|--------|---|
| | | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| 無害化 | ①ドロスの収集・分析 | ← | → | | | | |
| | ②湿式処理機構解明 | ← | → | | | | |
| | ③湿式処理実用化検討 | ← | → | | | | |
| 資源化 | ④悪臭除去機構解明 | | | ← | → | | |
| | ⑤成形方法検討 | | | ← | → | | |
| | ⑥悪臭除去実用化検討 | | | ← | → | | |

5-1. 研究成果概要 ① ドロスの収集・分析

(鉄鋼での利用が困難な)

ドロスA 発生元・展伸材用アルミニウムメーカー：3種

ドロスB 発生元・鋳物・ダイカスト用＋再生アルミニウムメーカー：3種

(mass%)

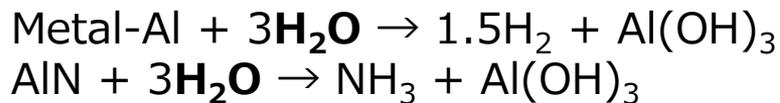
| | A-1 | A-2 | A-3 | B-1 | B-2 | B-3 | 平均値 | 標準偏差 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Al₂O₃ | 49 | 43 | 17 | 49 | 46 | 40 | 41 | 11 |
| MgO | 4.6 | 1.3 | 5.0 | 1.2 | 0.2 | 1.8 | 2.4 | 1.8 |
| MgAl₂O₄ | 29 | 15 | 27 | 26 | 15 | 18 | 22 | 5.8 |
| 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 | | |

同様なドロスの年間発生推計量：国内で1～2万ton

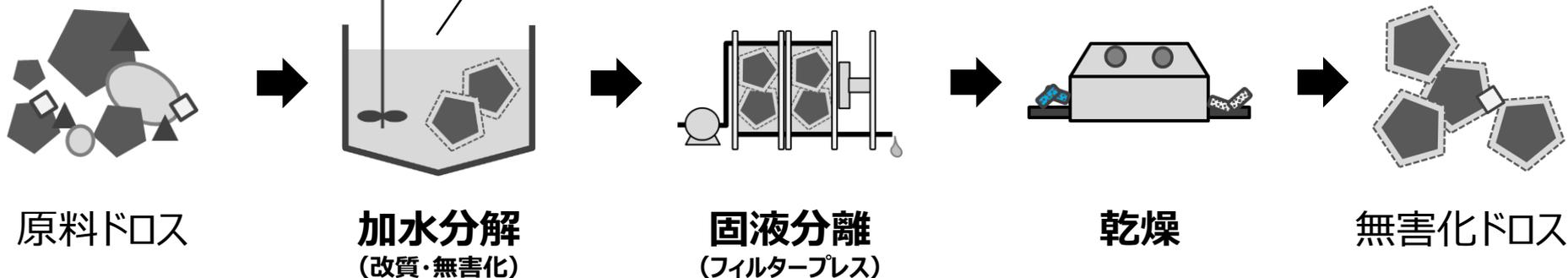
構成物質が多種

組成・粒度が発生元によってバラついている

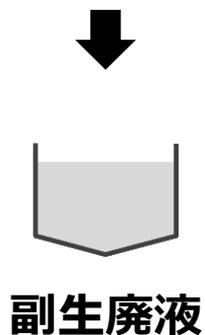
5-1. 研究成果概要 ② ドロスの湿式処理方針



★50°C、24h、ドロス1:水10



循環利用
(~9回)



| | A-1 | |
|----------------------------------|-----|---------|
| Al ₂ O ₃ | 49 | そのまま |
| MgO | 4.6 | そのまま |
| MgAl ₂ O ₄ | 29 | そのまま |
| Metal-Al | 2.5 | 水酸化物へ改質 |
| Total-Si | 0.6 | - |
| N | 7.4 | 水酸化物へ改質 |
| F | 0.8 | 溶出除去 |
| Cl | 2.4 | 溶出除去 |
| C | 2.3 | そのまま |

-副生アンモニア除去のためのオゾン導入効果-

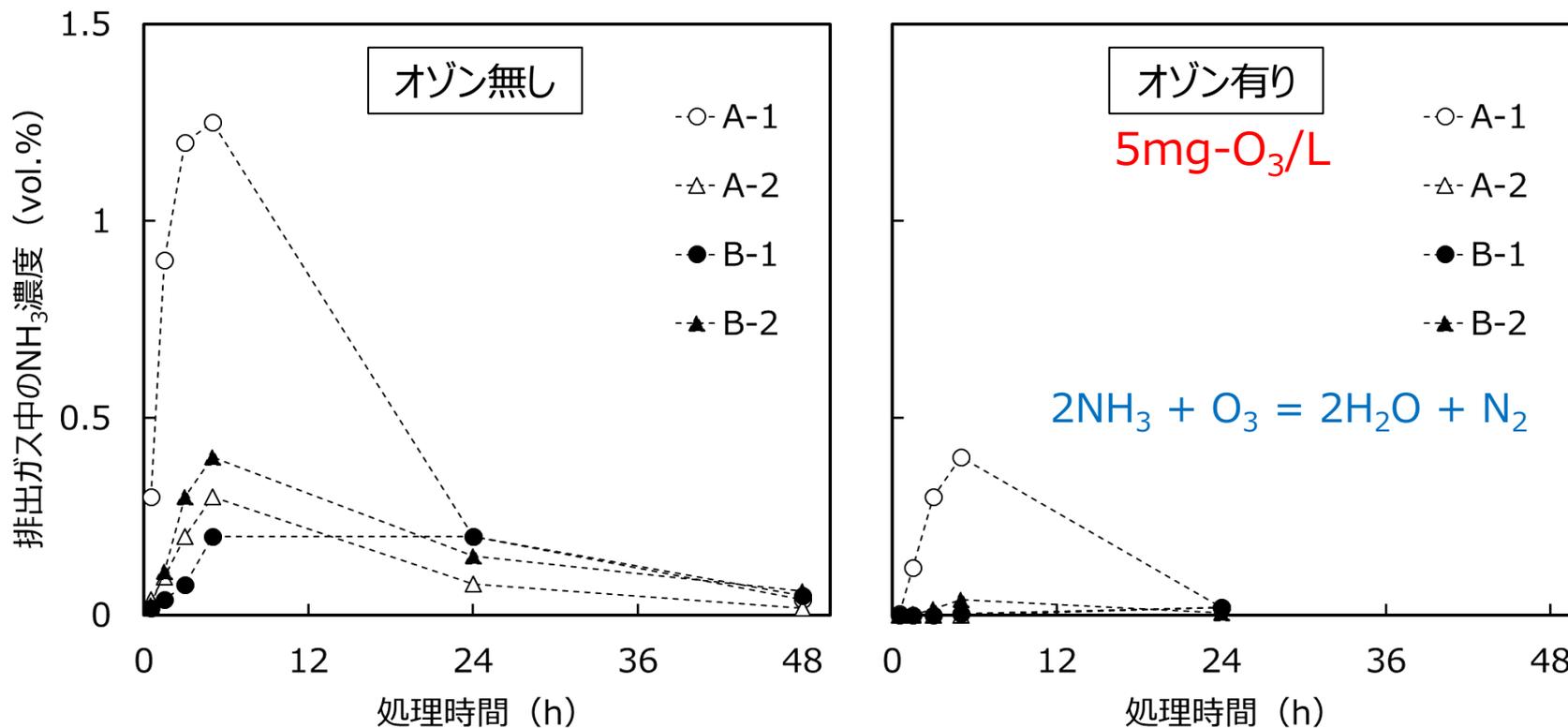


Fig. 湿式処理試験における排出ガス中NH₃濃度推移

オゾン導入により容易にアンモニアを除去可能

5-1. 研究成果概要 ②湿式処理を施したドロスの組成分析結果

(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 |

100°C以下・24時間以内の水処理にて副生アンモニアを除去しつつ不純物
1mass%以下をほぼ達成 → 目標 I .をほぼ達成

フッ化物の分離除去が困難。副生廃液にも排出基準以上のフッ素が存在

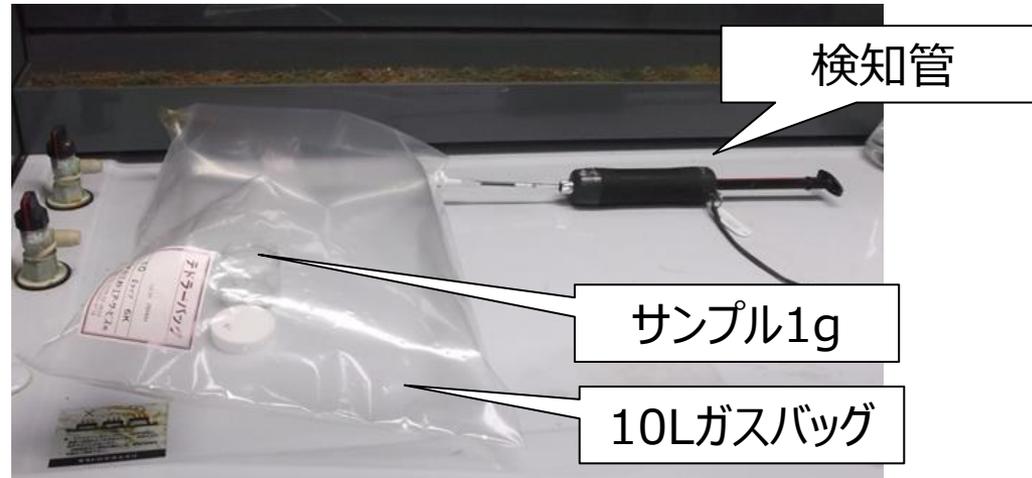


Fig. 悪臭除去性能評価のための静的試験装置外観写真

【粉末サンプル】

無害化ドロス（＝湿式処理済みドロス）

試薬類（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MgAl_2O_4 、 Al_2O_3 、）、市販脱硫剤

【封入ガス】

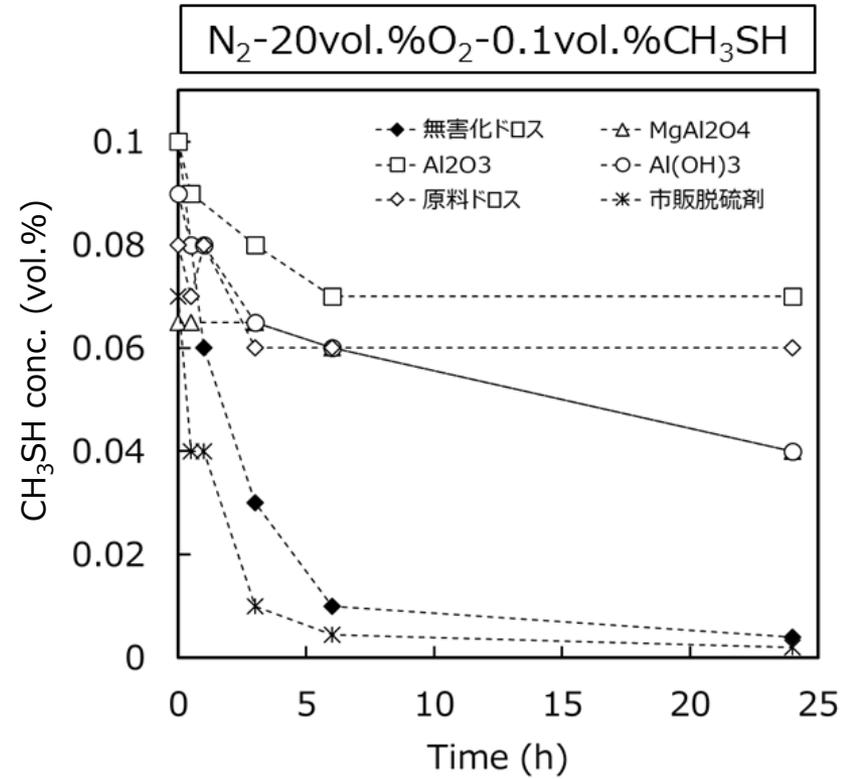
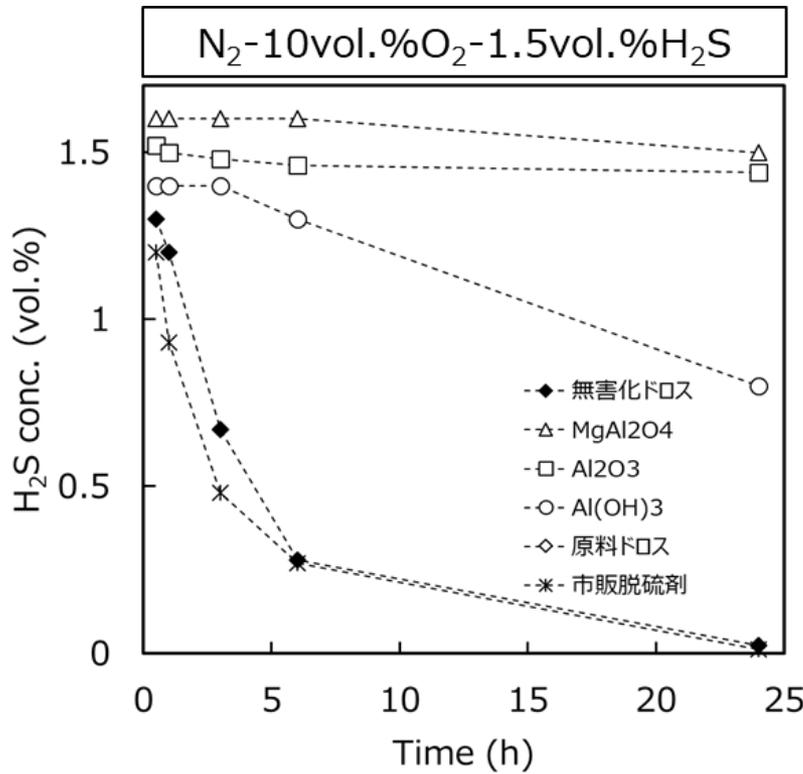
硫化水素： N_2 -3% H_2S or N_2 -10% O_2 -1.5% H_2S

メチルメルカプタン： N_2 -0.1% CH_3SH or N_2 -20% O_2 -0.1% CH_3SH

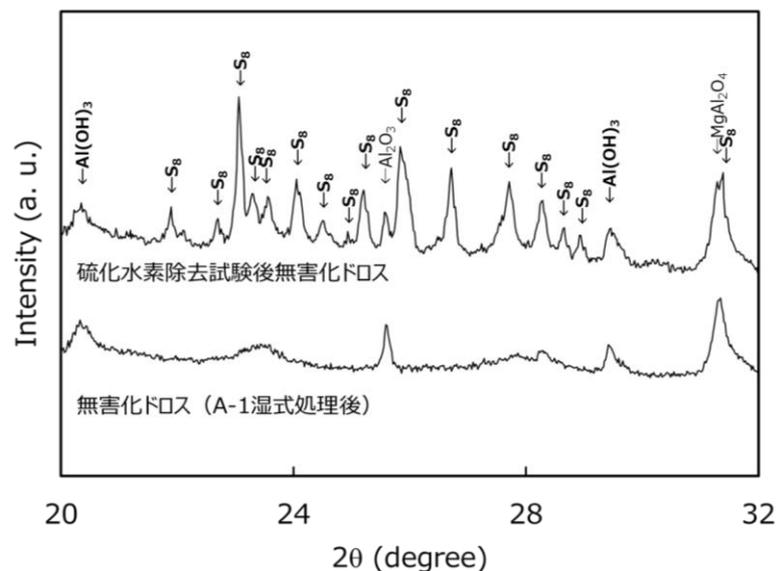
アンモニア： N_2 -0.1% NH_3 or N_2 -20% O_2 -0.1% NH_3

トリメチルアミン： N_2 -0.025% $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ or N_2 -20% O_2 -0.025 % $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

【温度】 室温

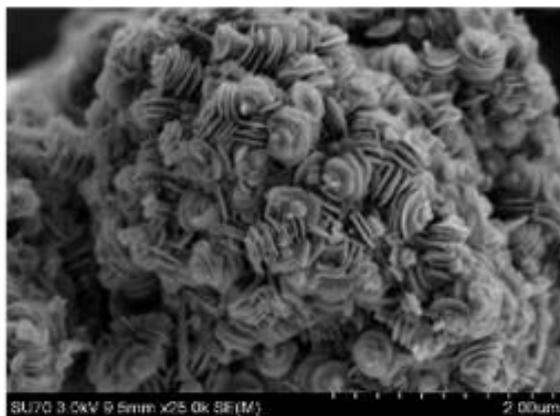


酸素共存下にて無害化ドロスは市販脱硫剤と同等の除去性能
有効成分は無害化ドロス中のAl(OH)₃であることを解明



↑ 硫化水素除去試験前後の構成相
↓ 無害化ドロス表面のSEM画像

x 25k



BET比表面積 : 101 m²/g

硫化水素除去後には
硫黄が生成



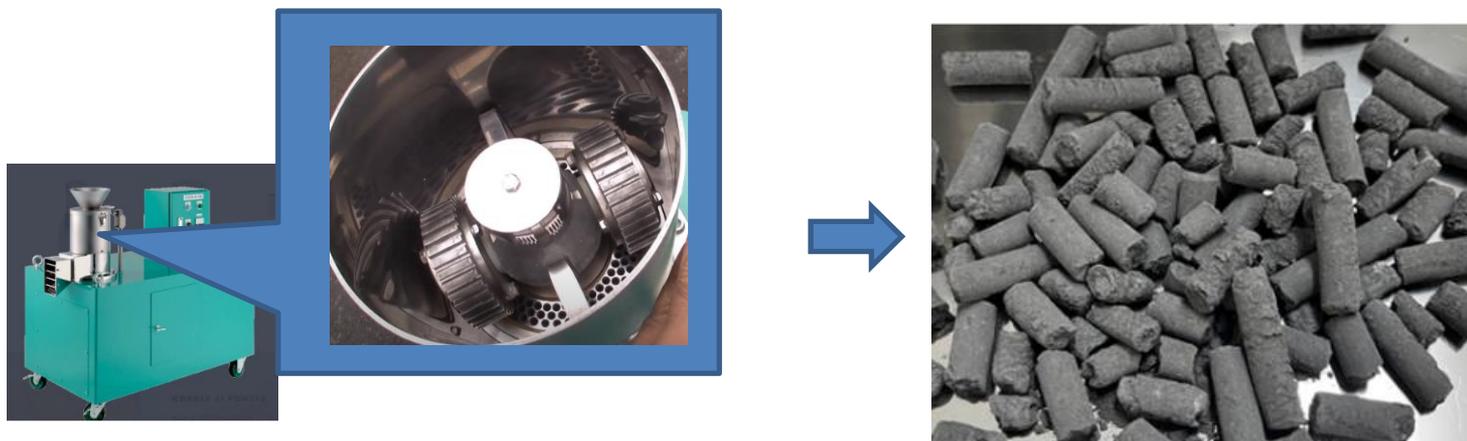
メチルメルカプタン除去後には
二硫化ジメチルが生成



悪臭除去メカニズム：

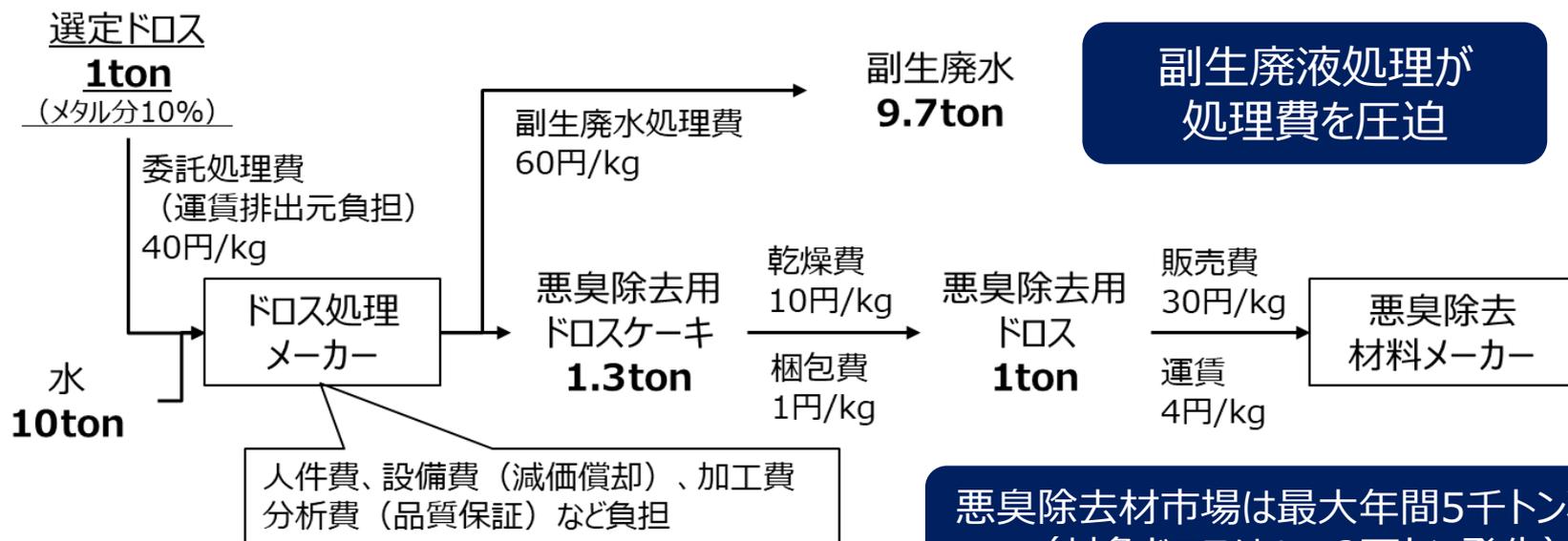
無害化ドロス粒子表面に析出した高比表面積を有したAl(OH)₃による触媒酸化

→ 目標Ⅱ を達成



| | | 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 |

押出造粒機により数cm規模のペレットを連続的に成形可能
→目標Ⅲ.を達成



悪臭除去材市場は最大年間5千トン程度 (対象ドrossは1~2万トン発生)

| | 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 |

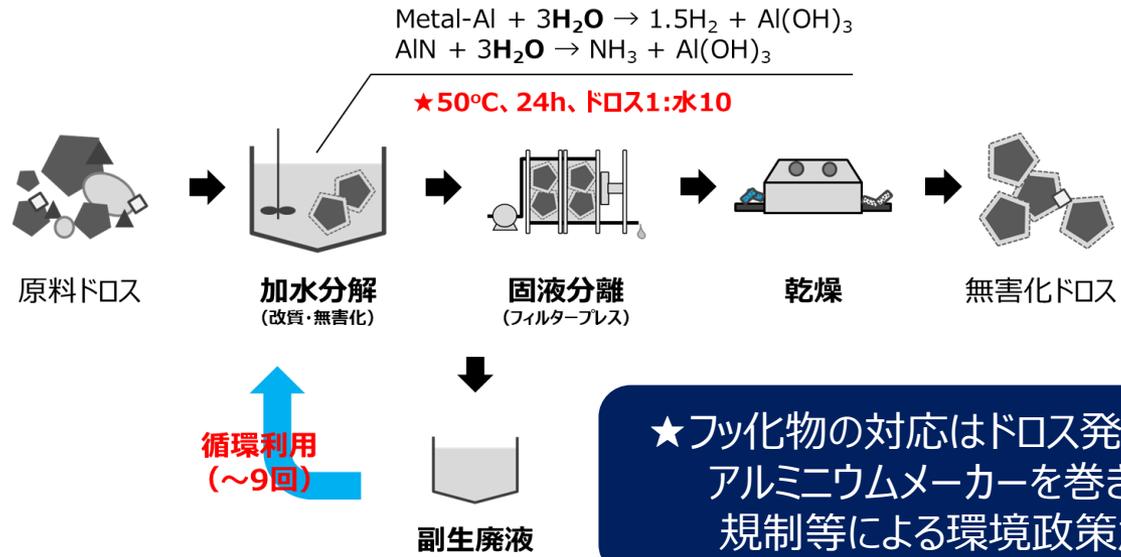
副生廃液を循環利用してもメタル分と窒化物の無害化は可能！

塩素濃度はケーキ洗浄で対応可能。

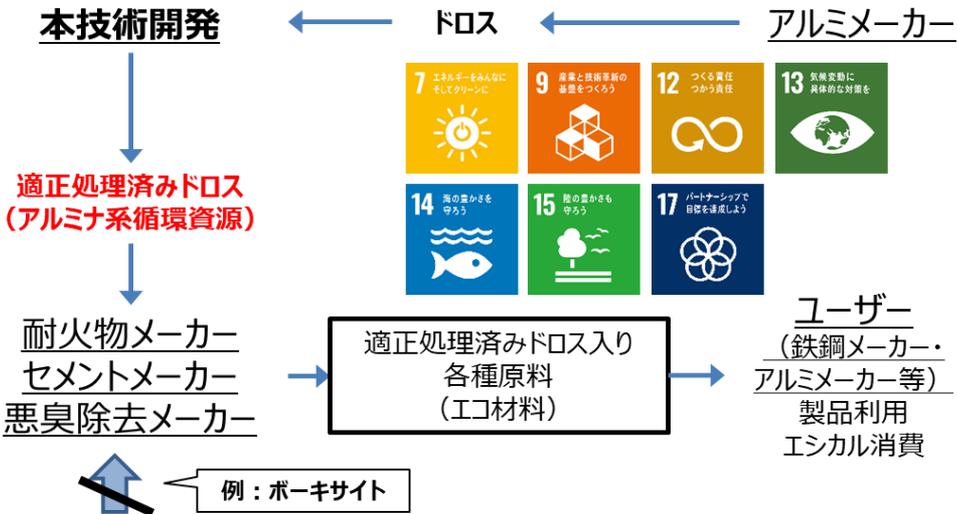
悪臭除去材の他に、耐火物原料として有価 (約30円/kg) に販売できる可能性高。

5-2. 環境政策等への貢献

**ドross無害化
方法を確立**



★フッ化物の対応はドross発生元であるアルミニウムメーカーを巻き込んだ規制等による環境政策が必要



アルミナ系酸化物・水酸化アルミニウムを含む廃棄物由来資源としての循環利用への展開

輸入・採掘型 原料使用量の低減 **≡アルミナ系資源の輸入・採掘に伴う環境負荷の低減**

5-3. 研究目標の達成状況

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

目標にはやや及ばないが、
一定の成果を上げた

(↑悪臭除去材としての製品規格化・価格設定ができなかった)

サブテーマI 目標

- 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℃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
- 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
- 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

目標どおりの
成果をあげた

目標を上回る
成果をあげた

目標どおりの
成果をあげた

査読付き論文 0件

主な査読付き論文 無し／0件

知的財産権

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

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