アルミニウムドロスと水との反応

福本 信次*・波々伯部朋子**・椿野 晴繁*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 48, No. 4 (1998), pp. 199-203

Reaction between aluminum dross and water

Shinji FUKUMOTO*, Tomoko HOOKABE** and Harushige TSUBAKINO*

Keywords: aluminum dross, recycle, aluminum nitride, hydrolysis, ammonia

1. 背景

そもそもドロスとは何であろうか？ ちなみに英英辞典で‘dross’を引いてみると, “material without value or worth”¹⁾とあり, あまり価値のない廃棄物といったニュアンスで書かれている。このドロスは一般に金属溶湯上に浮かぶ残渣を指し, アルミニウムの溶解時にも, もちろん発生する。除滓されたままのアルミニウムドロスはアルミナ, 金属アルミニウムを多く含有するため, アルミニウム業者から製鋼業者に売却され, 鉄鋼用の造滓剤として利用されることが多い。このようなドロスは業種, 工程などでさまざまな定義が存在するであろうが, (社)軽金属協会ではアルミニウムドロスを「アルミニウム圧延, 押出し, 鋳造・ダイカスト, 二次合金製造等の工程におけるメタル溶解時の溶湯残渣」, そしてそれをさらに搾ってメタル分を回収したものを「残灰」と定義しているので²⁾, ここでもその定義に従うことにする。

アルミニウムドロス (以下単にドロス) は当然アルミニウムの需要が増えれば増えるほど, その発生量は増加する。図1にわが国におけるアルミニウムの需要の推移を示す³⁾。ここ数年の伸び率は小さいが, 1990年代までは順調に需要量が増加している。アルミニウムはリサイクルに適した材料でもあるので, スクラップを主な供給源とした二次地金の製造も急増している。このアルミニウムの二次地金製造にかかるエネルギーは, ボーキサイトから新地金を製造する場合の約3%であり, 省エネルギー・省資源が問題となる21世紀にむけてアルミニウム二次地金の需要はますます増加すると考えられる。しかし一方で, スクラップに付随する不純物, 付着物等はドロス発生量を増やす要因ともなっている。このようにアルミニウムの需要が増えることによりドロス発生量も増え続け, 1990年度のデータでは, 図2に示すようにわが国では年間40万tのドロスが, 世界的には推定2,280万tものドロスが発生している⁴⁾。

ドロスは上述のように鉄鋼用造滓剤などを中心に再利用され, その存在価値を高めようとはしているが, 50%以上はやはり産業廃棄物として埋立処分されている。その際, ドロス中のさまざまな化合物 (金属Alのほか, Al_2O_3 , AlN , Al_4C_3 ,

図1 日本におけるアルミニウム需要の推移³⁾ 図2 全世界のドロス発生量の推定 (1990年度)⁴⁾

SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , Cu , Si , Fe , Mg , Mn , Cr , Ti , Ni , Pb , Sn , Bi , Sb , Sr , Ba , V , Zr , B などの元素とその酸化物, 塩化物, ふっ化物, 炭化物, 炭窒化物などが含まれている⁵⁾のいくつかは水 (主に雨水) と反応し ((1)-(4)式), 有毒ガスを発生することが社会的問題となっている⁵⁾。

そこでこのドロスの処理問題が, 現在どれくらい注目されているかを調べるために, 日本科学文献速報 (JICST) お

* 姫路工業大学工学部材料工学科 (〒671-2201 姫路市書写2167)。Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology (2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201).

** 姫路工業大学大学院生 (姫路市)。Graduate student of Himeji Institute of Technology (Himeji-shi, Hyogo).

受理日: 平成10年1月29日

図3 最近のドロスに関する報告件数

図4 アルミニウムドロスに関する報告内容 (1995-1996)

よび国内の特許を1995年および1996年の2年間だけではあるが検索した結果を図3に示す。キーワードは「ドロス (dross)」とした。その結果、ドロスに関する研究は年間30件程度しかなかった。しかしこの2年の間にもアルミニウムドロスに関する研究が増加していることがわかる。またこの間のアルミニウムドロスに関する報告内容を図4に分類した。そのほとんどが、ドロス中からメタル分をいかに効率よく回収するかという内容で、企業からの報告が多い。ドロス処理問題は環境問題として着目されつつあるにもかかわらず、社会全体としてはまだ取組みは少ないようである。処理方法としてはプラズマ処理の報告が数件あるが、現実問題としてはあらかじめドロスを水に浸漬し、反応を終了させた後、廃棄する水処理法が多く採用されている。その水処理の際、窒化アルミニウム (AlN) の加水分解によるアンモニアの発生が顕著であると一般にいられている。2836 K 以下では(5)式の反応のギブズエネルギー変化が負であるため⁶⁾、熔融アルミニウムと大気中の窒素ガスとが反応することにより、ほとんどのドロス中に AlN が存在すると考えられる。しかし、現在のところアルミニウム再溶解時の AlN 生成プロセスの詳細はまだ判明していない。

著者らはアルミニウムドロスの水処理法の礎を築くために、アルミニウムドロスおよび AlN と水との反応挙動を数例報告しているが^{7), 8)}、本稿では、さらに詳細にドロスと水との反応について主に AlN の加水分解反応を中心に報告する。

2. 窒化アルミニウム (AlN) の加水分解

上述のようにアルミニウムドロス中には窒化アルミニウムが多く含有されており、その水との反応が問題となってい

図5 AlN 粉末浸漬溶液の pH 経時変化

図6 AlN 粉末浸漬溶液の pH 変化と NH₄⁺ 濃度

る。そこでまず、AlN 粉末の加水分解挙動を明らかにするところから出発した。

283~373 K の各温度に保持した0.2 lのイオン交換水に1000 mgの AlN 粉末を浸漬した場合の、浸漬時間に対する溶液の pH 変化を図5に示す⁸⁾。いずれの温度の場合においても pH は上昇した。この pH 上昇は式(1)に基づく NH₃ 発生によると考えられる。そこで、アンモニア発生を確認するため、AlN 粉末浸漬溶液に対し、市販のアンモニウムイオン (NH₄⁺) 用のバックテストを行った。その結果を図6に示す⁸⁾。pH の上昇と NH₄⁺ 濃度の増加は対応しているが、それらの曲線の立上り時間にややずれがある。これはバックテストの低濃度での検出限界が0.5 mg/lと低いためであると考えられる。溶液の pH はある臨界時間 (t_c) に達するまで変化せず、その後急激に上昇する。それに伴い激しいアンモニア臭を確認した。 t_c は溶液温度が増加するにつれて減少し、多くの化学反応と同様に溶液温度が高温であるほど反応は速く起こった。pH は最大値に達したあと、緩やかに減少したが、これは空気中の炭酸ガスが溶液中に溶け込んだためである。また AlN 粉末の加水分解においては、粉末表面に酸化物もしくは水酸化物の保護膜が形成されるため⁹⁾、反応が緩やかに進行する低温側では、この保護膜の形成によって反応が抑制されることも考えられる。そのため318 K 以上の pH 最大値は約11以上であるのに対し、299 K 以下での pH 最大値は長時間側で約9にしか達しなかった。この保護膜は室温で、まず非晶質のペーナイト (AlOOH) が生成し、その後、さらに安定な結晶質バイヤライト (Al(OH)₃) に変化すると報告されている⁹⁾。そこで各温度で浸漬した後の溶液をろ過した粉末を X 線回折によって調べた。その結果、343 K 以下では結晶質の Al(OH)₃ が、353 K 以上では結晶

図7 浸漬前後のAlN粉末の電子顕微鏡像

(a)浸漬前, (b)299 Kで浸漬後, (c)373 Kで浸漬後

質のAlOOHが、また351 Kにおいてはその両方が同定された。浸漬前後の粉末のSEM観察結果(図7)⁹⁾からもわかるように、明らかに高温側と低温側では浸漬後の表面形態が異なっており、反応生成物の違いを示唆している。非晶質ペーマイトはこの浸漬試験では確認できなかったが、反応プロセスとしては(1)式ではなく、低温側(351 K以下)では(6)式が、高温側(351 K以上)では(7)式が起こるものと考えられる。

その素過程としては低温側でも高温側でも、まず非晶質ペーマイトが生成し(8式)、つづいてより安定な結晶質パイヤライトに変化する(9式)。高温側ではさらに、(10)式の反応が起こり、パイヤライトが結晶質ペーマイトに変化すると考えられる。結果として(6)および(7)式が得られる。

3. アルミニウムドロスと水との反応

3.1 組織観察および相同定

試料は一回搾った後のドロスを5種類(A~E)用意した。そのうちCおよびDは同じドロス塊の違う箇所から採取したものである。浸漬前の種々のドロスをSEM観察した例を図8に示す。粒径は数μm~数100μmとばらつきは大きかったが、図8(a)に示すドロス粒の表面は、意外に凹凸が少なく滑らかであった。EDX分析の結果、Al, Mg, Na, K, Cl,

図8 ドロスの電子顕微鏡像の一例

(a)ドロスA, (b)A点でのEDX分析, (c)MADOCによって搾られたドロスE, (d)B点でのEDX分析

Si, Oが同定された。また図8(c)に示したドロス断面観察から、ドロス中の金属アルミニウム塊は、その表面がポーラスなKClで覆われていることがわかった。これはアルミニウムを溶解する際に、金属の回収率向上のために0.03~0.4 mass%程度のフラックスを添加しているためと考えられる。このフラックスの成分は各社で異なっているが、KCl, AlF₃, K₃AlF₆, K₂SO₄, KNO₃などが含まれている¹⁰⁾。一般的には塩化物は融点を下げる作用、ふっ化物は発熱量を上げる作用、そして酸化物は着火剤(酸化剤)の役目を果たしている。後術のX線回折による同定から、問題の窒化アルミニウム(AlN)は存在していたと思われるが、EDX分析では確認することはできなかった。

浸漬前のドロスを蛍光X線分光法およびX線回折法を用いて同定した結果を表1および図9に示す。蛍光X線によると、すべてのドロスにAl, Mg, Ca, Fe, Si, Zn, K, Sが含有されていた。ただし蛍光X線分光法ではFより原子番号の小さい元素は同定できないため、Nは同定されなかった。しかし図9からわかるように、ドロスには非常に多くの化合物が含まれるため、回折図形が複雑で未同定のピークもまだ数多く存在する。X線回折の結果、Al₂O₃はすべてのドロスに含有されており、問題のAlNも4種のドロス中3種から同定された。また、ドロスはたとえ同じ過程で発生したものであっても、その箇所が異なれば成分が異なり(ドロスCおよびD)、ましてやスクラップの種類が違うものや溶解炉の異なる場合では、当然ドロスに含有される化合物は異なる。上述のようにドロスおよび残灰には、金属Al, Al₂O₃, AlN, Al₄C₃のほかCu, Si, Fe, Mgなど数多くの化合物および元素が同定されている⁵⁾。

表1 各種ドロスの蛍光 X 線分光法による成分分析

	Al	Mg	Ca	Fe	Si	Zn	K	S	Na	Cl	Ti	Zr	P	Mn	Sr	Cu
ドロス A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			○		○
ドロス B	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○	○		
ドロス C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○		○	
ドロス D	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○		○

図9 各種ドロスの X 線回折図形

3.2 ドロスの浸漬試験

上述のドロス A (1000 mg) を 299 K, 318 K, 373 K のイオン交換水 (0.2 l) に浸漬したときの溶液の pH の経時変化を図 10 に示す。また図 11 に 3 種類のドロス (A, C および D) の浸漬試験結果を示す。ドロス A は粉末 AlN の場合と同様に 373 K のときにもっとも速く反応し、pH は 10 程度まで上昇した。ドロス C および D も pH 上昇は見られたが、ただか pH 7.5 程度であった。ドロスは種類によって pH の変化挙動が異なっている。X 線回折結果から、AlN のピークがもっとも明瞭に認められたドロス A の pH 上昇が顕著であったことは、ドロス中の AlN の加水分解が密接に関係していることを示している。この pH 変化が AlN 粉末の場合と同様に、AlN の加水分解によるアンモニアの発生によるものかどうかを確かめるために、ドロス A の浸漬溶液の

図10 ドロス A 浸漬溶液の pH 経時変化

図11 299 K における各種ドロスの浸漬試験

NH₄⁺ バックテストを行った。その結果を図 12 に示す。NH₃ は pH が 8 以下では、ほとんどが NH₄⁺ として存在しているので¹¹⁾、pH 上昇初期段階では発生したアンモニアはバックテストで捕捉できると考えられる。しかし粉末 AlN の場合と異なり、pH は浸漬直後から明瞭に上昇しているにもかかわらず、NH₄⁺ は 10³ s あたりから急激に上昇しており、両者の立上りに著しく大きな差がある。バックテストの検出限界が 0.5 mg/l というのもあるので結論はいいないが、pH 上昇は AlN 加水分解以外の反応が関与していると考えられる。またドロス中の AlN の量はかなり少ないにもかかわらず、NH₄⁺ の発生は単体 AlN の場合よりも早期であった。これはドロス中のその他の成分が触媒作用として pH 上昇に働いたと考えざるをえない。AlN の加水分解以外に pH を上昇させる要因としては、金属イオンの溶出が考えられる。前述の通り、ドロス中には KCl が存在しており、そのため浸漬溶液中には塩素イオンが多く存在していると考えられる。例えばアルミニウムは塩素濃度の高い水溶液によって腐食するので、塩素イオンの存在により金属イオンの溶出は十分起こりうると考えられる。実際、ドロスの浸漬後の溶液を ICP 発光分光分析によって溶出イオンを調べたところ、アル

図12 ドロス A 浸漬溶液の pH 変化と NH_4^+ 濃度

ミニウムは言うに及ばず, Mg, Fe や Cr までもが溶出していた。

最後に AIN 粉末およびドロス A を塩酸 (HCl) 溶液, りん酸 (H_3PO_4) 溶液および水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液に浸漬した場合の pH の経時変化を図13に示す。AIN 粉末においては, りん酸溶液以外はすべてイオン交換水中での浸漬よりも pH の最大到達値は大きくなった (pH 11)。この傾向は低温ではさらに顕著であった⁸⁾。X 線回折で浸漬後の粉末を同定した結果, NaOH 溶液, HCl 溶液で浸漬した粉末はほとんど $\text{Al}(\text{OH})_3$ に変化していた。これに対して, イオン交換水で浸漬した粉末にはまだ AIN 相が多く存在していた。AIN 焼結板を NaOH 溶液中で浸漬すると, NaOH が触媒として作用し, 加水分解が促進されるという報告があることから¹²⁾, ドロス中の AIN についても同様の現象が起これと考えられる。またバイヤライト $\text{Al}(\text{OH})_3$ は塩酸溶液中で溶解するため, AIN 表面に形成されたバイヤライトの皮膜が破られ, 反応が内部まで進行したことが考えられる。これに対してりん酸は AIN 表面にりん酸塩を形成し, 反応の進行が抑制されたと考えられる¹³⁾。浸漬溶液を適切に選定することにより, ドロスに対しても AIN 加水分解の促進あるいは抑制の効果は期待できる。

4. おわりに

ドロスの水処理方法としては, AIN を内部まで効率よく反応させてしまう方法として, 高温水中での処理や, NaOH や HCl 水溶液中での処理が挙げられる。またもう一つの考え方として, AIN 表面に皮膜を形成させ, 水と AIN が接触しないようにすることである。この一例としてりん酸溶液中での水処理を挙げた。今後, 各分野での更なる研究が必要である。

アルミニウムドロスの処理問題は, 地球環境問題がますます厳しくなる21世紀に厳しく問われることになるであろう。今回はドロスと水との反応を紹介したが, ドロスは組成, 粒度がばらばらでいつも同じ結果になるとは限らない。ただそのばらつきの中にも今回述べたようないくつかの共通点は存在するように思える。それらを絞り込んでいくことは今後の重要な課題であると考えられる。またドロスの水処理にはドロスの無害化という問題のほかに, ドロスを水処理した後の排水規制の問題も生じる。ドロスには Pb などの重金属も含まれ

図13 AIN 粉末およびアルミニウムドロスの各種溶液中での浸漬試験 (318 K) (a) AIN 粉末, (b) ドロス A

ており, 今後はこのような溶出金属の処理も考えるべきである。

なお, 本稿に述べた内容とその関連事項は文献 2), 7), 8) および文献14)にも記載されている。併せて参考にしていたきたい。

最後に試料を提供して下さった三菱アルミニウム(株)および日本軽金属(株)に, また適切なお助言をいただきました兵庫県立工業技術センターの高谷泰之氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) A. S. Hornby and J. Crowther: Oxford Advanced Learner's Dictionary, Fifth Edition, Oxford University Press, UK, (1995), 358.
- 2) 財軽金属協会編: アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査報告書, (1997), 4.
- 3) 同上, 8.
- 4) 同上, 12.
- 5) 大西忠一: 軽金属, 46 (1996), 557.
- 6) G. A. Slack and T. F. McNelly: J. Crystal Growth, 34 (1976), 263.
- 7) 福本信次, 波々伯部朋子, 加藤 毅, 椿野晴繁: 軽金属, 46 (1996), 615.
- 8) S. Fukumoto, T. Hookabe and H. Tsubakino: (投稿中) .
- 9) P. Bowen, J. G. Highfield, A. Mocellin and T. A. Ring: J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990), 724.
- 10) 財金属系材料研究開発センター編: 非鉄金属系リサイクル促進技術研究開発: 基礎調査研究, 要素技術研究成果報告書, (1997), 241.
- 11) T. Suzuki, T. Yasuda, T. Yamane and S. Shimizu: J. Ferment. Technol., 64 (1986), 63.
- 12) C. D. Young and J. G. Duh: J. Mater. Sci., 30 (1995), 185.
- 13) 頼 高潮, 永井裕二: 日本セラミックス協会96秋期シンポジウム, (1996).
- 14) 財軽金属協会編: アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査報告書, (1998), 96.