

# アルミニウムドロスの有価物製造と不純物除去を同時達成

～産業廃棄物のカーボンリサイクル型処理技術開発への貢献に期待～

## ポイント

- ・ドロスを CO<sub>2</sub> 化学吸収液で投入する CO<sub>2</sub> の共存下で水熱処理することで有機酸塩の製造に成功。
- ・ドロス中の金属アルミニウムのベーマイトへの転換と H<sub>2</sub> の製造に成功。
- ・ドロス中のハロゲンの除去と窒化アルミニウムの NH<sub>4</sub><sup>+</sup>（窒素除去率 90%以上）への転換に成功。

## 概要

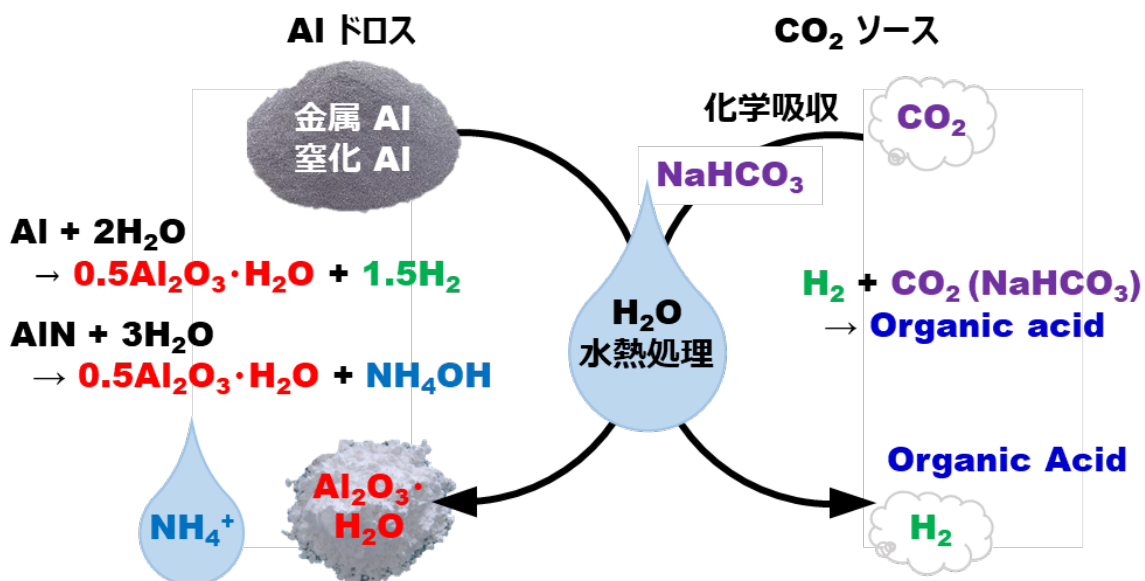
北海道大学大学院工学研究院の坪内直人准教授と望月友貴特任助教の研究グループは、アルミニウム (Al) ドロスを二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 化学吸収液として投入する CO<sub>2</sub> の共存下で水熱処理することで、ギ酸塩やシュウ酸塩を製造することに成功しました。

これらの有機酸塩製造に加え、ドロス中の金属 Al と窒化 Al のベーマイトへの転換、水素 (H<sub>2</sub>) 製造、アンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 生成、ハロゲン除去の同時達成にも成功しております。Al ドロスの無害化やリサイクルは広く研究されていますが、カーボンリサイクル型処理技術の開発に成功したのは世界で初めてです。

これまでも乾式法や水 (H<sub>2</sub>O) を使う手法が検討されてきましたが、前者は CO<sub>2</sub> 生成が避けられず、また、エネルギーの消費量も大きくなり、一方、後者は窒素除去率が低いため無害化とは言い難く、処理価格に見合っていないことが問題でした。また、従来法は、どれもカーボンリサイクルは全く考慮されておらず、CO<sub>2</sub> 利用型処理技術の開発が望まれていました。

今後は、反応条件の最適化を推し進めるとともに、研究対象を他の産業からのダストやスラグにも拡大し、産業廃棄物の新しい処理技術となる装置開発に繋がります。

なお、本研究の成果は、2024 年 3 月 20 日 (水)、ACS Sustainable Chemistry & Engineering 誌にオンライン掲載されました。



## 【背景】

Al は軽量なため CO<sub>2</sub> 排出量の削減を目指す自動車産業などでの需要の増加が見込まれていますが、製造工程で副産物（Al ドロス）が生成します。このドロスは、貴重なリサイクル資源であると同時に難処理廃棄物という側面もあります。我が国では、Al 製造量の約 10%（年間 37 万 t）の割合でドロスが発生し、一部は鉄鋼業で有効利用されていますが、Al 業界での Al 回収率向上の努力により、鉄鋼業が望む高 Al 量ドロスは減少しており、近年、受入れ量は減少傾向にあります。また、ドロス中に含まれるハロゲン（塩素とフッ素）の溶出や窒化 Al と H<sub>2</sub>O の反応で発生するアンモニア（NH<sub>3</sub>）による悪臭の問題が路盤材としての利活用の妨げになっています。加えて、現在、年間 3 万 t 前後のドロスが埋立処分されていますが、費用の高騰や処理場の逼迫から一部の生産現場では保管されている状況にあり、このような問題は今後益々深刻化すると予想されています。

ドロスの無害化、リサイクル、有効利用に関しては、これまでも浸出法、水熱法、焼成法、熔融法、テルミット法などが検討されてきましたが、高温を必要とする乾式処理では CO<sub>2</sub> の発生は避けられず、また、エネルギーの消費量も大きくなります。一方、H<sub>2</sub>O を使う処理では脱ハロゲンや脱窒素を同時に行える利点があるものの、窒素除去率は 250°C の水熱条件下でも 67%と低いため無害化したとは言えず、処理価格に見合っていないことが問題でした。また、従来法は、いずれもカーボンリサイクルは考慮されていません。操業条件の変更や設備の高効率化のみでの大幅な CO<sub>2</sub> 排出量削減は困難であり、そのため、炭素循環型の処理技術の開発が望まれていました。

## 【研究手法】

最近、Al缶やAlホイルの再資源化技術として、これらの存在下でCO<sub>2</sub>の水熱処理を行うと、水酸化Alとギ酸が生成することが報告されました。しかし、Al缶とAlホイルはドロスに比べ高純度のAlを含むため、研究グループとしては、既存のリサイクル技術を使って金属Alで再生するのが望ましいと考えています。また、ドロスの無害化やリサイクルにCO<sub>2</sub>を利用し、Al種を回収しながら有価物を製造する報告は皆無でした。本研究で開発した手法の概略図（図1）では、二次資源であるものの埋立処分されているAlドロスを、重炭酸（CO<sub>2</sub>銹物化物）形態などで投入するCO<sub>2</sub>の共存下で水熱処理することにより、①金属AlとH<sub>2</sub>Oの反応によるAl水酸化物（例えば、水酸化Al）生成を利用したAlの再資源化とH<sub>2</sub>の製造、②有害物質であるハロゲンの除去と窒化AlのAl水酸化物とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>やNH<sub>3</sub>への転換、③水熱処理で生成するH<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>源の反応を利用した有機酸の製造のイメージを表しました。

研究グループが、Al ドロスを CO<sub>2</sub> ソースである炭酸水素ナトリウム（NaHCO<sub>3</sub>）存在下において水熱処理し、気液固相の分析を行ったところ、Al ドロス中の金属 Al、H<sub>2</sub>O 及び CO<sub>2</sub> が関与する反応を通して H<sub>2</sub> と有機酸塩が生成するとともに、金属 Al はベーマイト形態に変化すること、また、窒化 Al の窒素は NH<sub>4</sub><sup>+</sup> に転換され、固相からの窒素除去率は約 90% に達し、同時にハロゲンも除去されることを明らかにしました。Al ドロスの無害化やリサイクルは広く研究されていますが、カーボンリサイクル型処理技術の開発に成功したのは世界で初めてです。

## 【研究成果】

現在、廃棄処分されている低品位 Al ドロス（金属 Al は 12.8mass%）、CO<sub>2</sub> 源の NaHCO<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub> 源の H<sub>2</sub>O を密閉反応器内に入れたのち、150~300°C の塩浴に投入して 30min 水熱処理した結果、ギ酸塩とシュウ酸塩の生成が確認され、その収率は温度が高くなると大きくなることが明らかにしました（図 2）。また、このとき発生するガスの主成分は H<sub>2</sub> であり、その量も高温で高い傾向が観測されましたが（図 2）、CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> は温度に依らず殆んど検出されませんでした。そこで、300°C における有機酸塩と H<sub>2</sub>

の生成に及ぼす処理時間の影響を検討したところ、それらの生成挙動は類似しており、20min までに顕著に形成され、それ以降はほぼ変わらないことが見出されました。

図 3 は、ドロス（窒素量は 8.8mass%）からの窒素除去率（ $\text{NH}_4^+$ 収率）の変化を表したのですが、150°C の低温でも 80%前後に達し、その値は温度の増加で増大して、300°C では約 90%に上りました。また、300°C での除去率は処理時間が 0~120min の間では殆んど変わらず、ほぼ一定でした。つまり、窒素除去率は時間よりも温度の影響を強く受けることが見出されました。焼成処理では、窒化 Al からの窒素の除去には 1000°C 以上の高温が必要なことから、本技術は乾式法に比べ低エネルギーで脱窒素が可能であると言えます。現在、液相中の  $\text{NH}_4^+$  の  $\text{NH}_3$  ガスとしての回収法を検討しています。

研究グループでは、Al ドロスの種類や  $\text{NaHCO}_3$  の濃度の影響なども調べており、有機酸塩と  $\text{H}_2$  の生成量は金属 Al の多いドロスで大きい傾向にあること、 $\text{NaHCO}_3$  添加量には最適値があることなどを明らかにしました。また、いずれの場合も、窒素除去率は 300°C で 90%以上に達しており、この過程で金属 Al と窒化 Al はベーマイトに転換されることが確認できました。本論文では、以上の結果と先行研究を総合し、有機酸塩とベーマイトの生成メカニズムについても提案を行いました。

### 【今後への期待】

本技術で生成する  $\text{H}_2$  の量は年間 0.05~0.7 万 t と見積もられ、その  $\text{H}_2$  を利用した有機酸製造による  $\text{CO}_2$  削減量は 35~45 万 t/年以上と推算されており、Al 産業の低炭素化に貢献できると期待されます。今後は、反応条件の最適化を推し進めるとともに、研究対象を他産業からのダストやスラグにも拡大し、産業廃棄物の新しいカーボンリサイクル型処理技術となる装置開発に繋がります。

### 【謝辞】

本研究の一部は、一般社団法人カーボンリサイクルファンドと公益財団法人新井財団の支援を受けて実施されました。関係各位に感謝申し上げます。

### 論文情報

論文名	Co-processing method for the stabilization of aluminum dross and the production of valuable substrates via hydrothermal treatment (水熱処理を用いるアルミニウムドロスの無害化と有価物の製造のコプロセッシング)
著者名	望月友貴、坪内直人 (北海道大学大学院工学研究院)
雑誌名	ACS Sustainable Chemistry & Engineering (持続可能な化学と工学に関する専門誌)
DOI	10.1021/acssuschemeng.4c00116
公表日	2024 年 3 月 20 日 (水) (オンライン公開)

### お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 准教授 坪内直人 (つぼうちなおと)

T E L 011-706-6850 F A X 011-726-0731 メール tsubon@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://chemeng-hokudai.jp/>

### 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

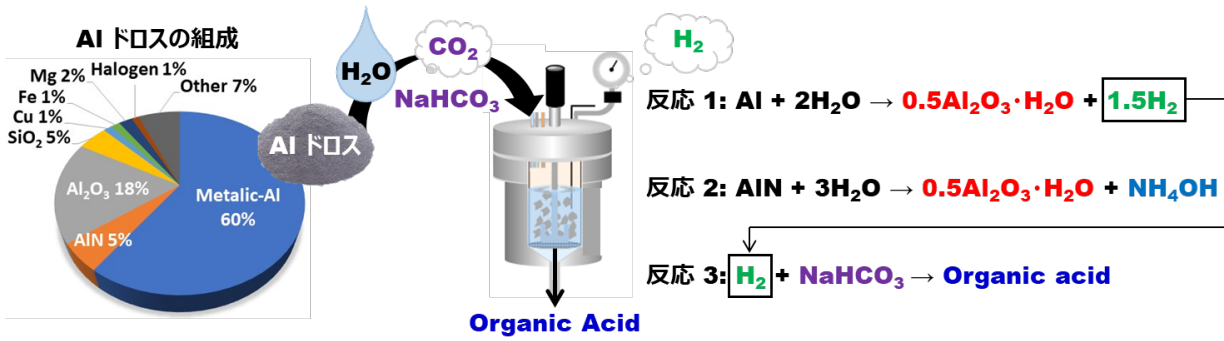


図 1. AI ドロスのカーボンリサイクル型水熱処理による有価物の製造と不純物の除去のイメージ図。

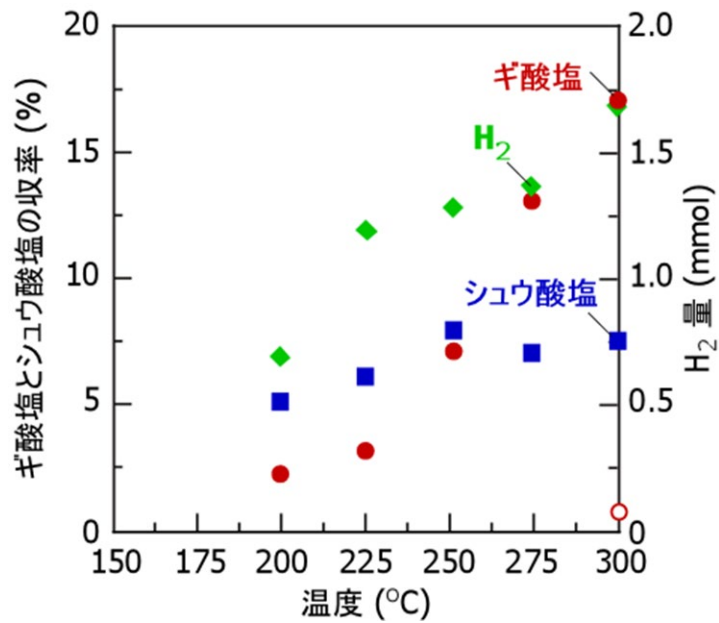


図 2. 低品位 AI ドロスからの有機酸塩と H<sub>2</sub> の生成に及ぼす温度の影響 (本論文より一部改変)。

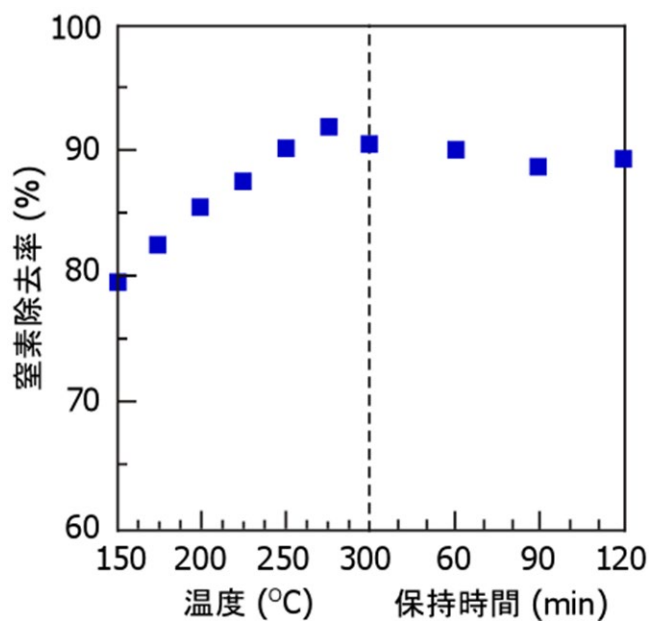


図 3. 低品位 AI ドロスからの窒素除去に及ぼす温度と保持時間の影響 (本論文より一部改変)。