

特集号

研究論文

アルミニウムドロスのプラズマ処理*

竹内 章浩**・橋本 英明**・田中 和士**
 棚橋 尚貴**・中田 一博***

Plasma treatment of aluminum dross*

Akihiro TAKEUCHI**, Hideaki HASHIMOTO**, Kazushi TANAKA**
 Naoki TANAHASHI** and Kazuhiro NAKATA***

In the recycling process of aluminum, a waste called aluminum dross is produced. It contains many kinds of refractory compounds like aluminum oxide and nitride, chlorides, and also heavy metals. Because arc plasma can generate high temperature, 5000~10000 K, it can be used to dissolve aluminum dross which has high melting point. Aluminum dross sample, 160 g in weight, was pressed into pellets (10×50×20(mm)) to be dropped into the plasma chamber easily. In the chamber the sample pellets were dissolved by plasma arc, and analyzed with X-ray diffraction (XRD), electron probe microanalysis (EPMA), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), and atomic absorption spectrometry (AAS). The volume of the sample after the plasma treatment is reduced to about 40 % of that before treatment. During the plasma treatment the constituents of the sample were changed, aluminum oxide increases from 33.1 mass% to 77.1 mass%, aluminum decreases from 23.0 mass% to 1.5 mass%, nitrogen from 3.0 mass% to 0.9 mass%, chlorine from 7.32 mass% to 0.0080 mass% (=80 ppm). Arc plasma can be applied to dissolve the dross and the experimental results of plasma arc harmless treatment are described.

Keywords: plasma, aluminum dross, environment, high temperature, harmless treatment

(Received June 3, 1996)

1. 緒 言

日本のアルミニウム消費量は世界の15%に及び、そのほとんどを輸入に頼っている。アルミニウムは電気の缶詰と呼ばれるほど精錬に多くの電力を消費する。ボーキサイトから精錬する際にかかる消費電力とリサイクル時にかかる消費電力とを比較すると、リサイクルにかかる電力はボーキサイトから精錬するときにかかる電力のわずか3%にすぎない。このように資源的に見てもコスト的に見てもアルミニウムのリサイクルは有効である。アルミニウムはリサイクル率がよい金属であるが、その工程中にアルミニウムを20%程度含んでいるアルミニウムドロス(以下アルミドロスと表記。本論文ではアルミドロスとは特別な場合をのぞきアルミニウム含有率20%程度のものを指す)と呼ばれる酸化物の廃棄物が発生する。アルミドロスの問題点は窒化物、塩化物、重金属を含んでいることである。現在アルミドロスは鉱滓として管理型埋立で処分されているが、窒化物と水とが反応してアンモニアが発生したり、重金属が流出して濃度によ

っては環境に影響を与える可能性がある。また将来的にはアルミドロスとしての規制がかかってくる可能性も考えられる。このためアルミドロスの処理法を確立することが必要であると思われる。

アークプラズマは5000~10000 Kの高温を発生させることができるため、高融点のアルミドロスを熔融固化処理するのに利用できると考えられる。そこで著者らは、アークプラズマを用いたアルミドロスの無公害熔融固化処理に関する研究を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 プラズマ発生装置

本研究は実験室規模の少量実験である。使用したアークプラズマ発生装置の概略図をFig. 1に示す。定格出力60 kWで直流移行型アルゴンプラズマを発生できる。プラズマガスであるアルゴンガス流量は 2.5×10^{-4} m³/s、チャンバ容量1.5 m³である。チャンバ内には試料熔融用の黒鉛のつぼ(φ220 mm, 内容積 1.1×10^{-3} m³)が設置してある。アルミドロス処理中に発生したガスは質量分

* 軽金属学会第87回秋期大会(平成6年11月)にて一部発表。

** 中部電力(株)(名古屋市)。Chubu Electric Power Co., Inc. (Nagoya-shi, Aichi)。

*** 大阪大学接合科学研究所(茨木市)。Joining and Welding Research Institute of Osaka university (Ibaraki-shi, Osaka)。

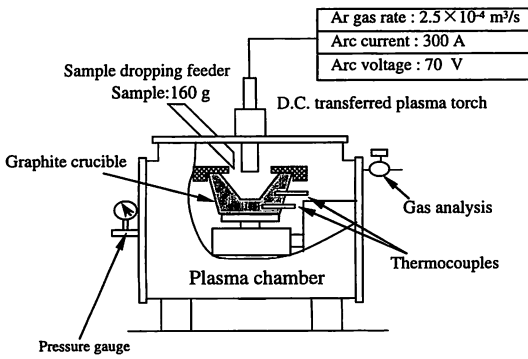


Fig. 1 Arc plasma generator.

析計で測定し、スクラバで中和処理した後に大気中に放出している。

2.2 アルミドロス

アルミドロスのリサイクル工程の一例を Fig. 2 に示す。アルミニウム熔融時に発生するアルミドロスはアルミニウム含有率が80%程度と多いため、回収されリサイクルされる。今回使用したものはアルミニウムを回収し終わった埋立処理直前のアルミドロスである。アルミニウム含有率は20%程度であり、窒素は3%、塩素は7%程度含まれている。

2.3 温度分布測定

プラズマは5000~10000 K の高温を発生するが、アルミドロスの主成分である Al_2O_3 は融点が2323 K と高い¹⁾。そこで熱電対を用いてプラズマ照射時における黒鉛のつぼおよびチャンバ内部雰囲気温度分布を測定し、出力と温度分布状態の関係を考察した。

2.4 アルミドロスのプラズマ処理

アルミドロスをプラズマ処理する操作は以下のとおりである。160 g のアルミドロスを、プラズマチャンバに投入しやすくするためにペレット状 (10×50×20 mm) にプレスする。プレス圧力は49 MPa とした。試料ペレットは投入フィーダからチャンバ内の黒鉛のつぼに投入される。試料投入速度は3ペレット/min である。試料はチャンバ内でプラズマアークにより熔融される。熔融時に発生したガスは質量分析計で測定した後、スクラバで中和処理をした。プラズマ処理前後の試料については、X線回折 (XRD)、X線マイクロアナライザ (EPMA)、ICP 発光分析 (ICP-AES) および原子吸光分析 (AAS) を用いて分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 温度分布測定

Fig. 3(a) および (b) にそれぞれプラズマ出力18 kW および28 kW 時の黒鉛の温度分布を示す。Fig. 3(a) よりプラズマ直射部分では2273 K を超える温度が観測されたが、直射部分から離れると黒鉛の熱伝導の影響により大きな温度勾配が見られた。また Fig. 4 に示すように加熱時間に応じて温度上昇が見られた。Fig. 3(b) に示した出力28 kW 時の温度分布より、プラズマ直射部分では3273 K を超える温度が観測された。この場合も同様に温度勾配が見られ、2273 K を超える温度が観測された部分はプラズマ直射部分から20 mm までのところであった。チャンバ内雰囲気について同様の測定を行ったところ、加熱部からの距離が大きくなるにつれて雰囲気温度が低くなるのがわかった。チャンバ内雰囲気温度は973 K 以下であり、チャンバ壁は水冷されているため

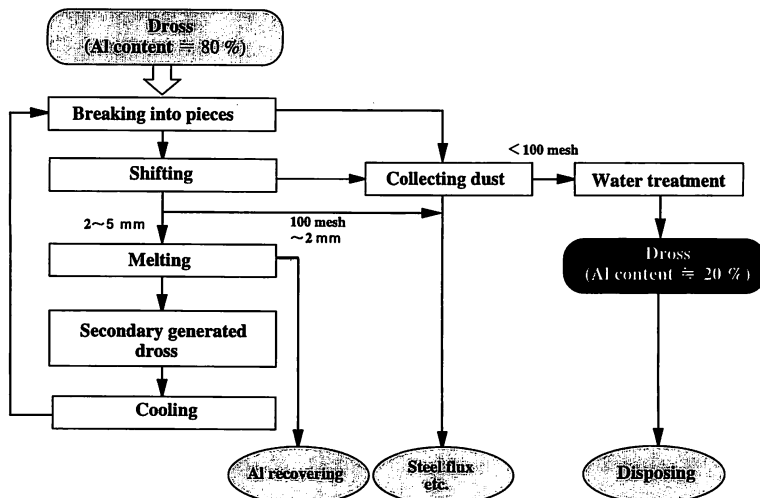


Fig. 2 Recycling process of aluminum dross.

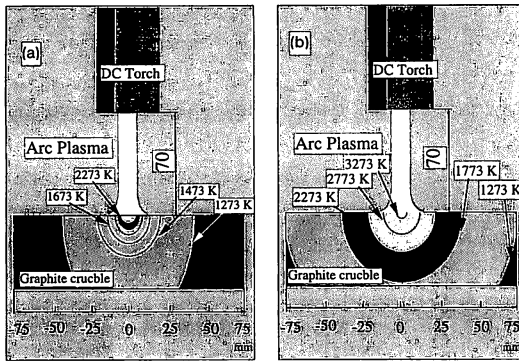


Fig. 3 Temperature distribution in graphite crucible at output of (a) 18 kW and (b) 28 kW.

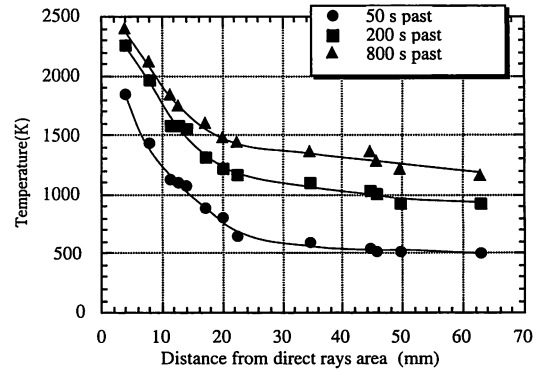
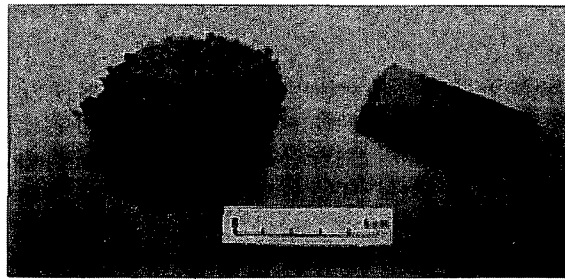
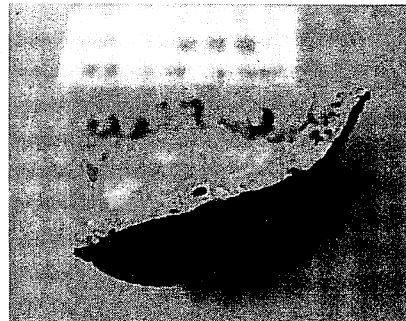
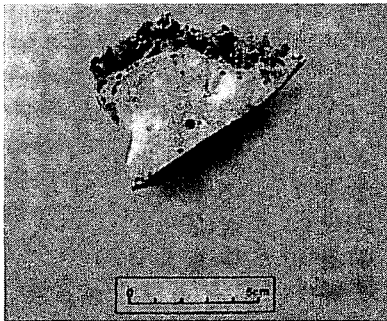


Fig. 4 Temperature distribution in graphite crucible (18 kW) at different operation time.



(a) Aluminum dross before plasma treatment



(b) Aluminum dross after plasma treatment

Fig. 5 Appearance of aluminum dross.

近傍の温度は427 Kであった。以上よりチャンバ内雰囲気温度では高融点のアルミドrossを熔融処理することはできず、プラズマ直射した部分の近辺でしか処理することができないことがわかった。また出力を28 kWにして3273 Kを発生してもアルミドrossはプラズマ直射20 mmの範囲でしか処理できずエネルギーロスが大きいため、出力18 kWで発生させたプラズマ直射によりアルミドrossの処理を行うことにした。

3.2 アルミドrossのプラズマ処理

3.2.1 密度・体積

本プラズマ熔融法を用いることにより難溶解性のアル

ミドrossを熔融固化することができた。プラズマ処理前後のサンプル外観写真を Fig. 5 に示す。Table 1 にプラズマ処理前後のアルミドrossについて、かさ密度とかさ密度から求めた体積比率を示す。かさ密度はアルキメデスの原理を適用して求めた。プラズマ処理前はかさ密度 $1.02 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であったものが、プラズマ熔融処理を行うことによって $2.56 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ になった。体積比率を比較するとプラズマ処理後のアルミドrossは39.8%に減容化されていることがわかった。

3.2.2 定性分析

Table 2 および Fig. 6 に XRD による定性分析結果を

Table 1 Changes in density and volume of samples by plasma treatment

	Before plasma treatment	After plasma treatment
Density (kg/m ³)	1.02 × 10 ³	2.56 × 10 ³
Volume ratio (%)	100	39.8

Table 2 Analyzed chemical species by XRD

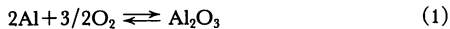
Before plasma treatment	After plasma treatment
Al	AlN
AlN	Al ₂ O ₃ N
Al ₂ O ₃	Al _{8/3+x/3} O _{4-x} N _x
KCl	
NaCl	
MgAl ₂ O ₄	

示す。プラズマ処理前のアルミドロスは金属アルミニウムとアルミニウムの酸化物、窒化物が混在した形態になっていることがわかる。一方プラズマ処理後のアルミドロスは、プラズマ処理前と同様にアルミニウムの酸化物、窒化物、その混合形態が見られたが、金属アルミニウムのスペクトルは観測されなかった。

3.2.3 定量分析

1) アルミニウム

Table 3 に定量分析結果を示す。プラズマ処理を行うことによりアルミニウムが23.0 mass% (以下 mass% は % と表記) から1.5%に減少し、Al₂O₃が33.1%から77.1%に増加していることがわかる。このアルミナの44.0%の増加分は、アルミニウムが酸化されたとして計算した40.6%にほぼ等しい。



(1)の平衡式において、標準生成自由エネルギー ΔG^0 は0~3000 Kで常に $\Delta G^0 < 0$ である²⁾ ことより、平衡論的に酸素存在雰囲気下ではアルミニウムはアルミナに酸化される。本実験では試料投入フィーダを用いて大気下で試料を投入しているので、チャンバ内が酸化雰囲気になっている。このためアルミニウムがAl₂O₃に酸化されたものと考えられる。

2) 窒素

Nはプラズマ処理を行うことによって3.0%から0.9%になり、処理前の30%に減少した。Nはアルミドロス中ではほとんどAlNの形で存在していると思われる。AlNは2273 Kで昇華し始める³⁾が、プラズマ処理中に発生するダスト中のN濃度を測定したところ0.27%と極少量であった。これよりAlNはプラズマ処理によって、昇華ではなく式(2)の分解反応をおこしたと考えられる。

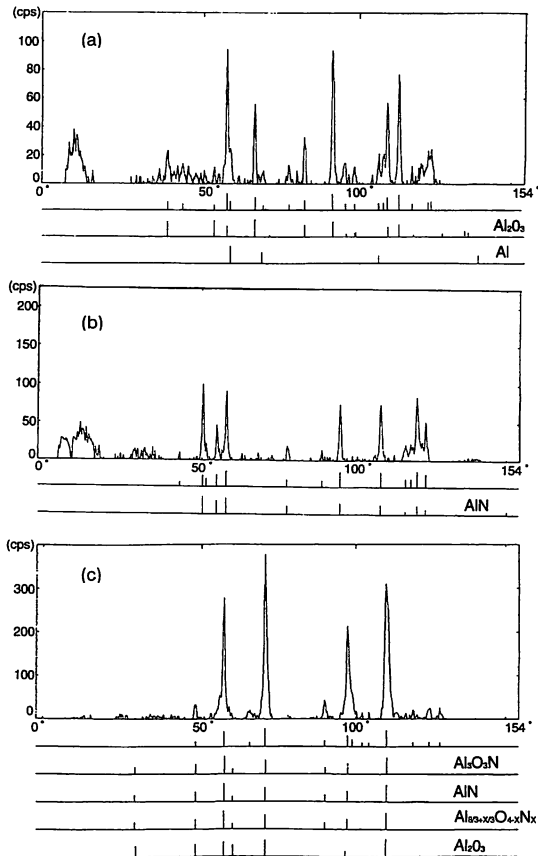
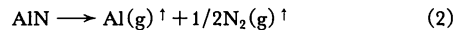


Fig. 6 XRD profiles of aluminum dross (a), (b) before plasma treatment and (c) after plasma treatment.



またAlNは粉体では水と反応してアンモニアを発生するが、焼結体は安定であり水と反応を起こさない⁴⁾。これよりプラズマ処理はアンモニアの原因となるNを減少させるだけではなく、安定な焼結体にするによって、アンモニアの発生量を抑制する効果があるといえる。

3) 塩素

Clはプラズマ処理を行うことによって7.32%から0.0080% (=80 ppm) になり、処理前の0.1%に激減した。これはアルミドロス中からClを99.9%除去することになる。Clはアルミドロスの2次精錬過程におけるフラックス等で導入され、アルミドロス中では**Table 2** に示したように金属の塩化物として存在している。これら塩化物は**Table 3** からもわかるように沸点が低いためプラズマの高温で分解・気化したものと考えられる。プラズマ処理後のアルミドロスをセメント材に添加する際には、Cl濃度が高いと材質がもろくなるが500 ppm以

Table 3 Quantitative analytical result

	Before plasma treatment	After plasma treatment	Boiling point (K)		Boiling point (K)
Al (mass%)	23.0	1.5	2743		
Al ₂ O ₃	33.1	77.1	3253		
SiO ₂	6.7	11.4	2153		
Na ₂ O	16.6	<0.1	1548	NaCl	1686
MgO	6.8	1.6	3873	MgCl ₂	1685
K ₂ O	5.5	<0.1	623 (Decomposition)	KCl	1773 (Sublimation)
CaO	<0.1	0.2	3123	CaCl ₂	>1873
N	3.0	0.9	—		
Cl	7.3	0.008	—		
Cr (ppm)	123	31	2943		
Pb	28	0.9	2013		
Cd	6.2	<D.L.	1038		

D.L.: DetectionLimit

下ならば添加できるという報告がある⁵⁾。今回の結果から、プラズマ処理後のアルミドrossはCl濃度が80 ppmと低いため、セメント材として再利用できる可能性が考えられる。

4) その他の金属元素

Na, Mg, K, Caについては、プラズマ処理前には最大16.6%の元素濃度があったものが、プラズマ処理後は最大でも1.6%と大幅に減少した。Table 2およびTable 3よりこれら元素のうち濃度の高いNa, Mgは塩化物として存在していることがわかる。Table 3に示したこれらの元素の塩化物の沸点はすべてアルミナの融点(2323 K)より500 K程度低い。これよりこれら沸点の低い化合物はアルミドrossが熔融する温度では気化したものと考えられる。

4. 結 言

本研究で得られた結果をまとめると次のようになる。すなわち本法を用いることにより、難溶解性のアルミドrossを熔融することができ、体積をプラズマ処理前の約40%に減容化することができた。これはアルミドrossを埋立処理する際のことを考えると、必要な処理場面積の減少もしくは処理場寿命の延長をもたらすことになる。

また窒素を70%除去することができた。窒素の除去率と得られたAlN焼結体の安定性を考慮すると、プラズマ処理はアンモニア発生の抑制に有効と考えられる。Clについてはプラズマ処理によって99.9%除去することができた。これによりアルミドrossの再資源化の可能性が示された。

参 考 文 献

- 1) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋: 岩波理化学辞典第4版, 岩波書店, (1988), 491.
- 2) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud: JANAF Thermochemical Tables Third Edition Part I, American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, (1985), 156.
- 3) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋: 岩波理化学辞典第4版, 岩波書店, (1988), 785.
- 4) 酒井利和: セラミックス工学ハンドブック, (編集) 日本セラミックス協会, 技報堂出版, (1989), 2023.
- 5) I. Fujimura, T. Amano, T. Echigoya: First International Conference on Processing Materials for Properties, TMS, (1993), 741.