# 新規スラグフローテーション法によるアルミニウムスクラップの高清浄度化とアップグレードリサイクルプロセスの開発

# Purification of Aluminum Scrap by New Slag Flotation Method and Development of Upgrade Recycling Process

研究代表者　八戸工業高等専門学校 マテリアル・バイオ工学コース 准教授　新井宏忠
Hirotada Arai

共同研究者　香川高等専門学校 機械電子工学科 准教授　嶋﨑真一
Shin-ichi Shimasaki

共同研究者　八戸工業高等専門学校 マテリアル・バイオ工学コース 教授　松本克才
Katsutoshi Matsumoto

In recent years, the amount of use of aluminum sheet materials in automobile bodies has been increasing. However, when aluminum sheet materials are recycled into scrap, the spreadability is deteriorated due to the impurity elements and nonmetallic inclusions, so the scrap recycle is just downgrade recycling to casting materials. Therefore, it is necessary to develop high purification method using the hetero aggregation phenomenon to realize upgrade recycling. In present study, a theoretical model of hetero-aggregation was verified. As a result, the hetero aggregation behavior was clarified, and the model calculations agreed well with the experimental values on a change in particle number density with time.

## 要旨

近年，自動車車体におけるアルミニウム展伸材の使用量が増加している．しかしながらアルミニウム展伸材をスクラップ再生すると，不純物元素や非金属介在物の混入により展伸性が悪化してしまうため，鋳物のダウングレードリサイクルとなっているのが実情である．そこで申請者らは，アップグレードリサイクルを実現するために，ヘテロ凝集現象を利用した溶湯高清浄化法の開発に取り組んでいる．本研究では，ヘテロ凝集に関する理論モデルを検証した．その結果，ヘテロ凝集挙動を明確化でき，理論モデルは実験結果とよい一致を示した．

## 1．　緒言

我が国においては，総エネルギー消費のうち自動車が 21%もの割合を占めている．また，欧米では $CO_2$ 排出規制強化の観点から自動車の燃費改善が求められている．そのためには自動車車体の軽量化が有効な手段であり，鋼材高強度化による使用量削減と軽量部材への置換といった 2 つの方針がある．鋼材の高強度化も日進月歩で進んではいるが，抜本的な軽量化には軽量部材の適用が不可欠である．

アルミニウムは自動車軽量部材の有力候補であり国内外で部材開発が積極的に進められているが，社会的普及には高機能化に加えて革新的な低コスト化が必要である．その解の 1 つは国内の市況スクラップを活用することである．表 1に示すように，アルミニウムスクラップはバージン材の約半分の価格で入手でき，かつ，リサイクル時の消費エネルギーはボーキサイトからの製錬する場合の約 3 %程度で済む

表 1 アルミニウムバージン材とスクラップの価格・清浄度

| | 消費エネルギ [%] | 価格 [円/kg] | 清浄度 |
|---|---|---|---|
| バージン材 | 100 | 250～310 | **不純物/介在物 : 少ない** |
| スクラップ | **3** | **70～200** | 不純物/介在物 : 多い(混入) |

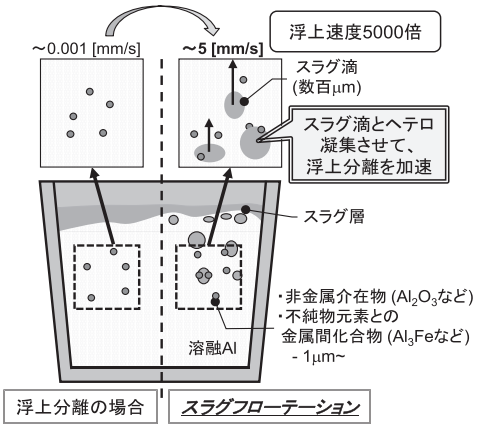



図 1 スラグフローテーション法の概念図.

ので，エネルギー問題や$CO_2$排出規制に対しても有効である．しかしながら，課題はFeなどの不純物元素や$Al_2O_3$などの非金属介在物の混入[1]による展伸性の悪化である．そのため，現状ではアルミニウムスクラップは鋳物へのダウングレードリサイクルになっており，自動車用部材に適用するには展伸材へのアップグレードリサイクルが重要となる．アップグレードリサイクルが可能となれば，環境面では資源循環・省エネルギー，産業面では低コスト化による自動車部材への適用拡大といった Win-Win の関係が構築できる．よって申請者らはこのような状況を鑑み，ヘテロ凝集現象を利用した「スラグフローテーション」なる新物理精錬法によるアルミニウム溶湯高清浄度化に着眼し（図 1），アルミニウムスクラップのアップグレードリサイクル手法の開発を目標としている．

清浄化のために除去すべき介在物自体，非常に小さく，また溶湯と密度差がほとんどないため，浮上分離は期待できない．現行プロセス（SNIF など）のように，気泡による介在物除去も進行するが，介在物とのサイズ比が大きいため，気泡への捕捉効率が低い．そこで，第2粒子をあえて懸濁させることで，介在物の浮上分離速度と捕捉効率向上を同時に狙う．本研究では，本法の基礎理論となるヘテロ凝集理論の解明および実プロセスを検討し得る解析技術の構築を目的とした．

理論モデルの確立においては，次の 2 点の影響を検証している．これらの影響は既往の理論モデルでは対応できない．

(1) 多分散粒子の凝集挙動（粒子径分布の影響）
実際の介在物粒子は粒度分布をもっている．

(2) 異種粒子間の凝集挙動
スラグ滴やフラックスと介在物粒子間の凝集

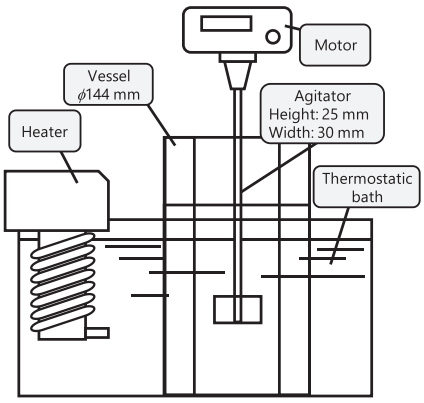



図 2 実験装置概略図

検証には水モデルを用い，理論モデル計算と比較した．また，理論モデルによるケーススタディを実施した．

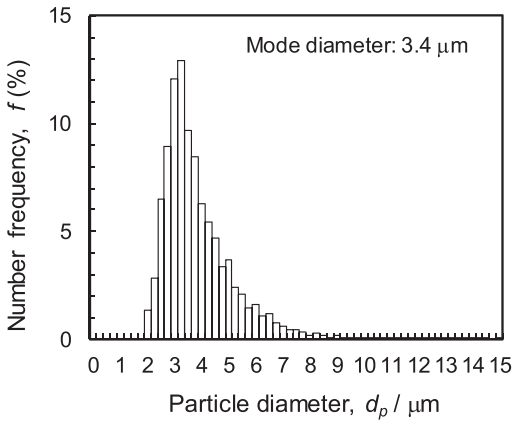
## 2．実験

### 2．1　多分散粒子凝集実験

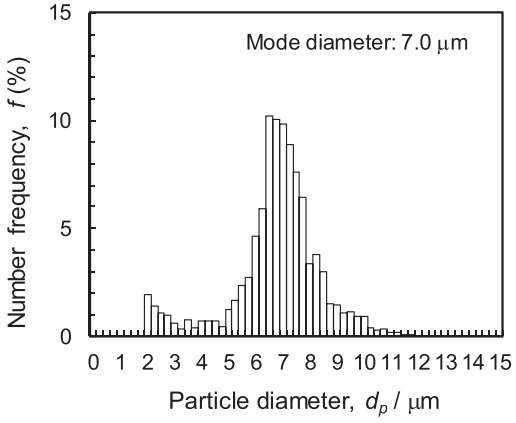
実験装置には機械式攪拌槽を用いた（図 2）．攪拌槽は邪魔板（幅 30 mm，4 枚）を取り付けたアクリル円筒容器（直径 164 mm）である．攪拌槽は恒温槽内に設置した．また，攪拌翼は 2 枚パドル翼（高さ 25 mm，直径 30 mm）である．

モデル計算において，乱流エネルギー消散速度を用いるが，槽内の平均乱流エネルギー消散速度は，トルクメータを用いて事前に攪拌に要するトルクを測定し，次式から計算した．

$$\varepsilon = k_s \times \frac{2\pi n_s T_s}{M} \tag{1}$$




(a) Particle A




(b) Particle B

図 3 多分散粒子の粒度分布

表 2 実験条件（多分散粒子凝集）

| | | |
|---|---|---|
| Agitation speed, $n_s$ / r.p.m | | 200, 400 |
| Liquid | KCl conc., $C_{KCL}$ / mol·L$^{-1}$ | 3 |
| | Ethanol conc., $C_{Eth}$ / wt.% | 2 |
| | Temperature, $T$ / K | 298 |

ここで $n_s$ は攪拌速度(s$^{-1}$)， $T_s$ は流体の攪拌に要するトルク(N·m)，$M$ は攪拌槽内の液体の質量(kg)である．式中の係数 $k_s$ は，攪拌によって系に投入されたエネルギーの一部が流体中で乱流のエネルギーカスケードによって消散することを考慮した装置定数である．本実験では $k_s$=0.5 とした[2]．

模擬介在物粒子（多分散粒子）として，大きさの異なる2種類のアクリル多分散粒子（総研化学製）を供した．それぞれの粒度分布を図 3 に示す．

実験手順はまず，エタノールを 2 wt.%添加した 3 mol·L$^{-1}$ の KCl 溶液を 2.2 L 用意し，約 30 分間脱気する．恒温槽内に設置した攪拌槽内に KCl 溶液を満たし，所定の攪拌速度に設定する．高濃度粒子分散液を投入した後，所定時間ごとに攪拌槽内の液を少量サンプリングする．サンプル中の粒子個数濃度は Electric-sensing-zone 法（Coulter Counter 4e）により計測した．実験条件は表 2 にまとめて示す．

### 2．2　擬異種凝集実験

当初の計画では異種粒子間の凝集挙動を把握するため液滴粒子と固体粒子を用いた実験を行う予定であったが，液滴を用いた実験遂行が困難であったため，バックアッププランとして計画していた粒径の異なる同質粒子（アクリル粒子）を用い，擬異種凝集実験を行った．

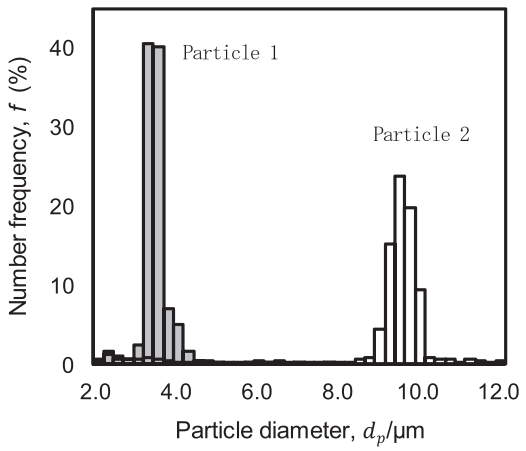



図 4 単分散粒子の粒度分布

実験装置および手順，条件は多分散粒子凝集実験と同様である．模擬介在物粒子には，粒子径の異なる2種類の単分散粒子（綜研化学製）を供した．粒子径分布は図 4 の通りである．

なお、小径粒子を Particle 1，大径粒子を Particle 2 と表示する．Particle 1 は除去対象粒子（介在物），Particle 2 は大径粒子（Particle 2）が除去対象粒子を捕捉するスラグを想定している．

## 3．解析

### 3．1　多分散粒子凝集の解析モデル

$k$ 個の単位粒子からなる凝集体（個数濃度 $n_k$）の個数濃度変化は次式のポピュレーションバランス式で表わされる[3]．

$$\frac{\mathrm{d}n_k}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sum_{i=1,i+j=k}^{i=k-1}\beta(i,j)n_i n_j-\sum_{i=1}^{\infty}\beta(i,k)n_i n_k \quad (2)$$

上式を解くことで，粒子個数濃度の経時変化を求めることができる．解析的には解けないため，数値的に計算する必要があるが，高精度かつ計算負荷の低減のため，本研究では Particle-Size-Grouping 法を用いた[4]．

(2)式中の $\beta$ は凝集体 $i$ と凝集体 $j$ の衝突頻度関数である．溶湯処理プロセスは乱流状態にあるため，衝突頻度関数には Saffmann-Turner の式を用いた[5]．

$$\beta(i,j)=1.3\alpha(a_i+a_j)^3\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2} \quad (3)$$

ここで $a_i$ は凝集体 $i$ の粒子半径(m)，$\varepsilon$ は乱流エネルギー消散速度(m$^2$·s$^{-3}$)，$\nu$ は動粘性係数(m$^2$·s$^{-1}$)である．$\alpha$ は凝集係数と呼ばれ，粒子同士が衝突する際の流体力学的相互作用や分子間力を補正する係数である．この係数の取り扱いによって，凝集速度は大きく変化する．

従来の理論モデルでは一定値で扱っていたが[4]，多分散粒子や異種粒子間のように，衝突する粒子同士の大きさや粒径比が異なる場合，一定値としては扱えない．そこで本計算においては，Higashitani らの研究[6]をもとに，衝突する粒子の大きさ，粒径比によって変化する関数として扱った．

### 3．2　ヘテロ凝集（異種凝集）の解析モデル

(2)式は，1 種類の粒子を対象としたポピュレーシ

ョンバランス式であり，2種類の粒子が混在する系には適用できない．ヘテロ凝集におけるポピュレーションバランス式は，すでに著者らによって導出されており[7]，次式で表される．

$$\frac{\mathrm{d}n_{k,n}}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{2}\sum_{\substack{l=0\\ l+m=n}}^{n}\sum_{\substack{i=0\\ i+j=k}}^{k}\beta([i,l],[j,m])n_{i,l}n_{j,m}-\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{i=0}^{\infty}\beta([i,l],[k,n])n_{i,l}n_{k,n} \tag{3}$$

ここで，$n_{k,n}$は異種凝集体の個数濃度を表す．添え字の$k$，$n$は凝集体を構成する第1粒子（Particle 1）および第2粒子（Pariticle 2）の単位粒子の個数をそれぞれ表す．同様に，乱流凝集を扱うので衝突頻度関数$\beta$にはSaffmann-Turnerの式を用いるが，記号$[i, l]$は$i$個の第1粒子の単位粒子と$l$個の第2粒子の単位粒子から成る凝集体を示している．

## 4．結果

### 4．1　多分散粒子の凝集挙動

図5および図6に，攪拌速度200 rpmにおけるParticle Aの総粒子個数濃度，各凝集体の個数濃度の経時変化を示す．縦軸は，初期総粒子個数濃度$n_{t0}$で規格化した個数濃度であり，横軸は(4)式で定義した無次元時間である．

$$t^{+}=1.3a_1^{3}\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}n_{t0}t \tag{4}$$

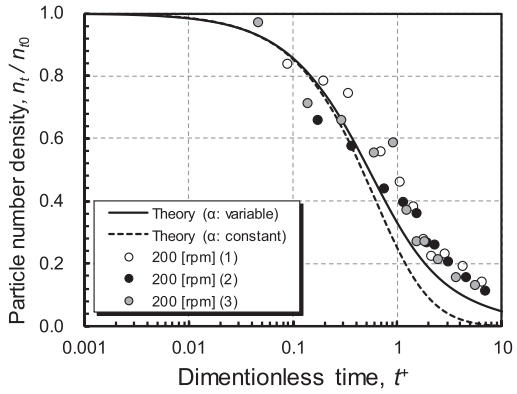
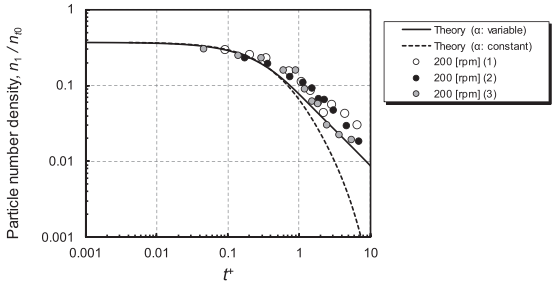
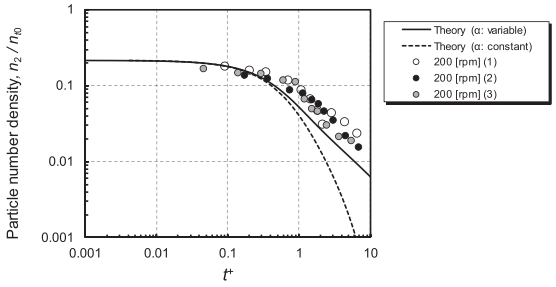



図5 総粒子個数濃度の経時変化（200 rpm，Particle A）




(a) 単位粒子




(b) 単位粒子2個からなる凝集体

図6 各凝集体の個数濃度の経時変化（200 rpm，Particle A）

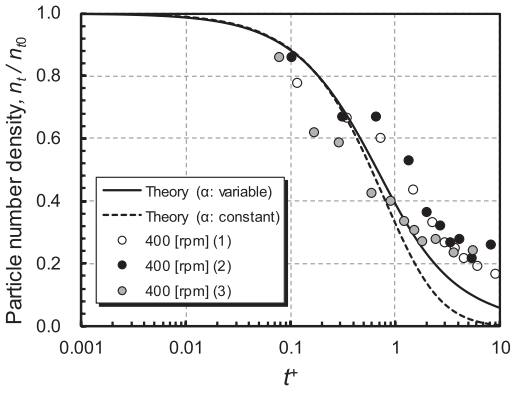
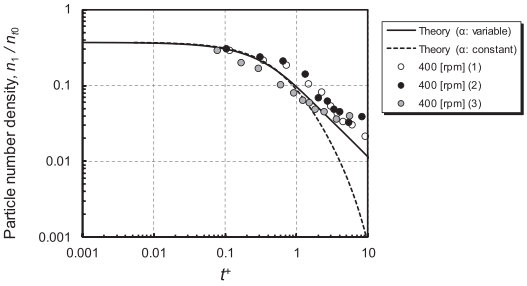
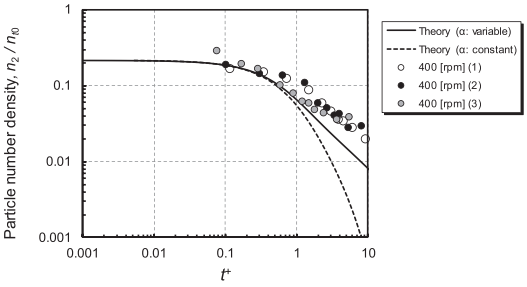



図7 総粒子個数濃度の経時変化（400 rpm，Particle A）




(a) 単位粒子




(b) 単位粒子2個からなる凝集体

図8 各凝集体の個数濃度の経時変化（400 rpm，Particle A）

$a_1$は基準粒子の半径で，最頻半径である．無次元化することで，攪拌速度や粒子個数濃度の影響を含めており，統一的に挙動を評価できる．

図中には実線と破線で理論モデルの計算結果も合わせて示した．破線は従来モデルの計算であり，凝集係数を一定として扱っている．実線は，衝突する粒子の大きさ，粒径比によって凝集係数を可変として扱った場合である．この図より，凝集前半は実線，破線の計算値ともに実験結果をよく表しているが，凝集後期において無視し得ない差異が生じる．凝集係数を可変とした場合は，凝集後期に凝集速度が緩やかになる挙動までよく表せている．

図 6は単位粒子のみおよび単位粒子2個から成る凝集体の個数濃度変化を示しているが，既存モデルでは凝集後期の挙動を再現できていないが，凝集係数を可変とした場合はよく一致していることがわかる．図 7と図 8に 400 rpmにおける同様の図を示すが，攪拌速度を変えてもよく一致している．

一方，大径粒子（Particle B）においては，200 rpmでは比較的よく一致しているものの（図 9，図 10），400 rpmでは一致していない（図 11，図 12）．図 12より，単位粒子 2 個からなる凝集体の個数濃度が変化していないことから，凝集と分裂が釣り合い，見掛け上変化がないものと考えられる．モデルでは分裂は考慮されていないため，この現象を再現するには，分裂モデルの導入が必要である．

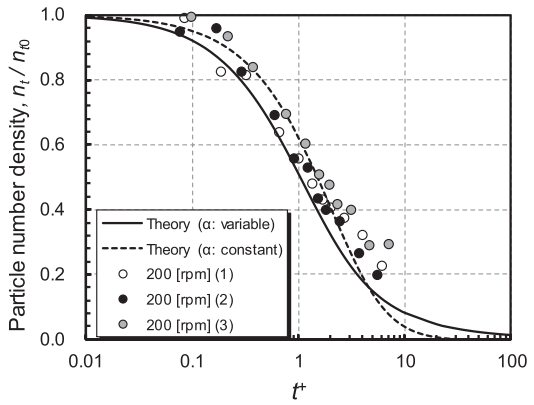
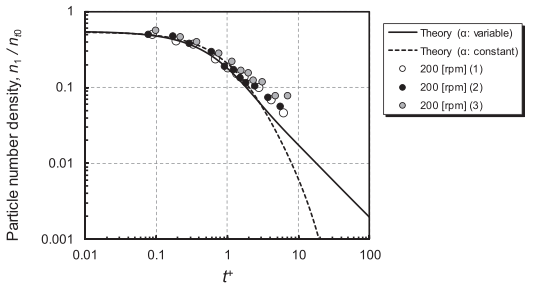
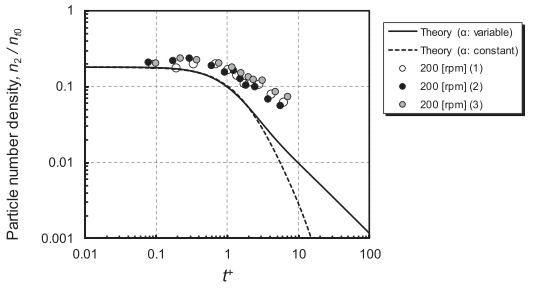



図 9 総粒子個数濃度の経時変化（200 rpm，Particle B）




(a) 単位粒子




(b) 単位粒子2個からなる凝集体

図 10 各凝集体の個数濃度の経時変化（200 rpm，Particle B）

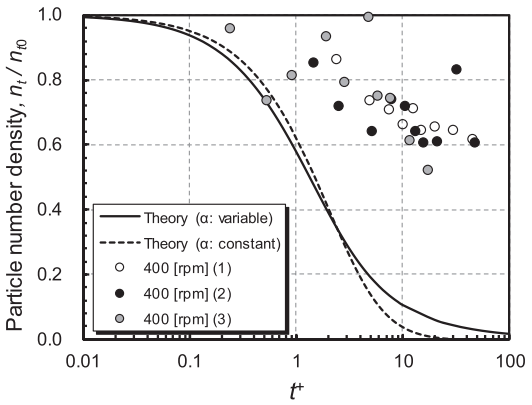
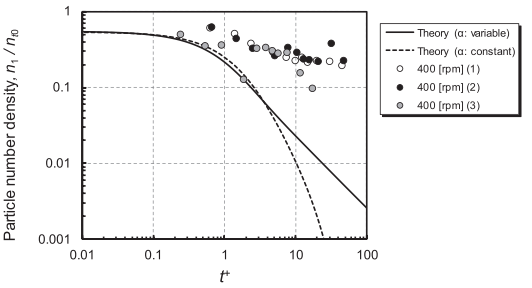
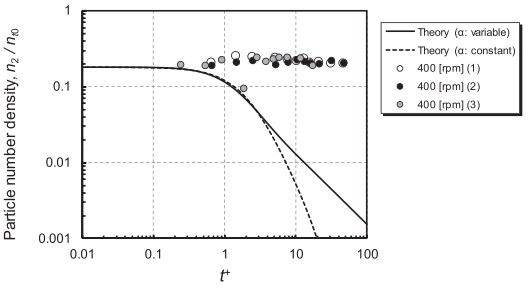



図 11 総粒子個数濃度の経時変化（400 rpm，Particle B）




(a) 単位粒子




(b) 単位粒子2個からなる凝集体

図 12 各凝集体の個数濃度の経時変化（400 rpm，Particle B）

以上より，凝集係数を可変とすることで解析精度が向上した．高清浄度が要求される溶湯処理において，予測精度の向上は非常に重要である．

### ４．２　異種凝集挙動（擬異種凝集）

図 13 に同質異径粒子を用いた擬異種凝集の結果を示す．縦軸はParitcle 1の総粒子個数濃度 $n_{t1,0}$ で規格化した個数濃度である．$R_N$ は個数比であり，(Particle 1の総粒子個数)/(Particle 2の総粒子個数)と定義した．

大径粒子（Particle 2）が同時に存在する場合，小径粒子の減少(凝集)速度が大きくなることがわかった．これは，小径粒子同士よりも，大径粒子と小径粒子衝突・合体頻度が増加したためと考えられる．また，モデル計算も実線および破線で示しているが，計算結果は実験結果をよく表している．

図 14には，モデル計算による各凝集体の体積分率（全粒子の総体積に占める凝集体の体積割合）の変化を示した．$V_{t0}$ は粒子の総体積，$v_{t1}$，$v_{t2}$，$v_{\mathrm{th}}$ はそれぞれParticle 1のみ，Particle 2のみ，異種凝集体（Particle 1とParticle 2から成る凝集体）の体積を表す．この図より，時間進行とともにParticle 2はほとんどなくなり，代わりに異種凝集体の体積分率が増加していることがわかる．これは，Particle 2にParticle 1が凝集合体していることを示している．したがって，ヘテロフローテーションのコンセプト通り，Particle 2が除去対象粒子であるParticle 1を捕捉できていることが示された．詳細にみると若干，Particle 1のみの凝集体が残存しているが，条件最適化により，個数を減らすことができると考える．図 15に凝集体の光学顕微鏡写真を示すが，モデル計算の通り，実際に異種凝集体やParticle 1のみの凝集体が観察される．

次に，条件最適化の一方針として粒径比の影響を評価した．図 16に，Particle 1を3 μmと固定して，Particle 2の大きさを変化させたときの粒子個数濃度の経時変化を計算した（縦軸はParitcle 1とParticle 2を合わせた総粒子個数濃度 $n_{t,0}$ で規格化している）．Paritcle 1に対してParticle 2の粒径が大きい場合，初期の凝集速度は速いが，凝集後期で逆転している．粒径比が大きい場合，凝集係数は急激に小さくなり，凝集頻度が非常に小さくなるためと考えられる．したがって，ヘテロフローテーションに用いる第 2 粒子の大きさは除去対象粒子の大きさと同程度がよいと考えられる．

一方，ある程度の大きさになると，浮上しながら凝集する機構（差動凝集）も作用する．ケーススタディとして，図 17に除去対象粒子(粒子径1 μm)と第2相粒子間の衝突頻度に及ぼす第 2 相粒子径依存性を示すが，衝突頻度には極小値が存在している．

乱流凝集の場合，粒径比が大きくなると衝突半径の増加よりも凝集係数低下の影響が支配的になり，ほぼゼロになる．一方，浮上による凝集（差動凝集）では単調に増加しており，衝突半径の増大や浮上速

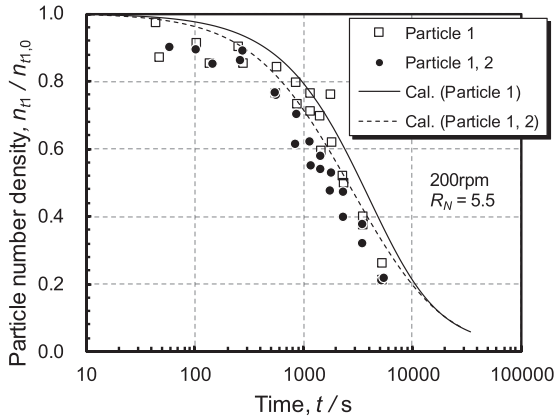



図 13 総粒子個数濃度の経時変化

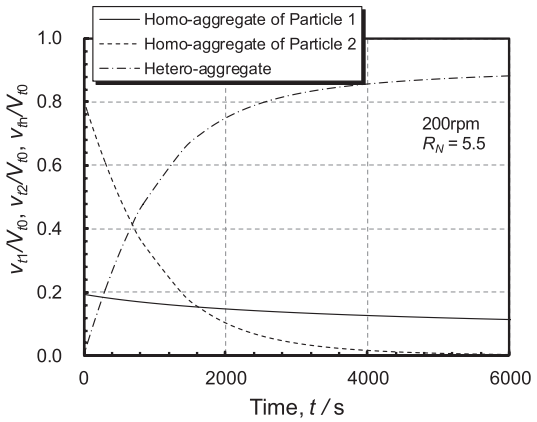



図 14 凝集体種毎の体積分率の経時変化

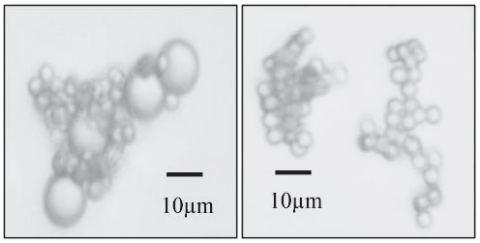



図 15 凝集体の光学顕微鏡写真

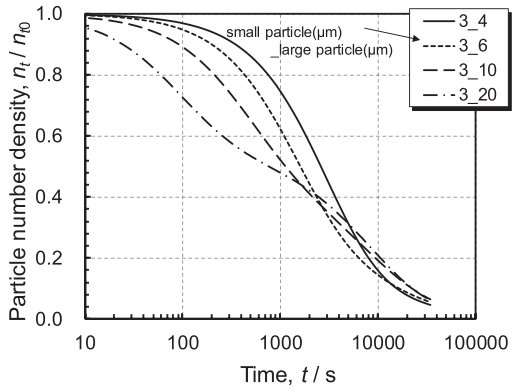



図 16 種々の粒径比における総粒子個数濃度の経時変化

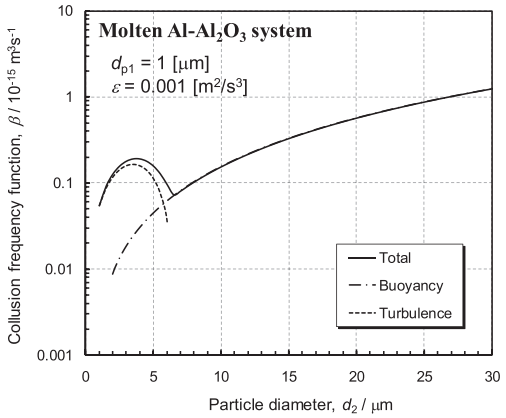



図 17 第1粒子と第2粒子間の衝突頻度に及ぼす第2粒子径依存性

度増加によって衝突頻度が増したためと考えられる．そのため，図のように衝突頻度に極大，極小をとる粒径比が存在すると推定される．

乱流凝集のみの衝突頻度増加を追及した場合，第2相粒子の大きさは除去対象粒子の 4 倍程度が最も衝突頻度が大きく，除去には有利といえる．ただし，浮上を考慮した場合，第 2 粒子径に対し衝突頻度は極小値をとることから，これより大きいものを用いることもプロセス条件として望ましいと考えられる．差動凝集に関する理論モデルは依然十分ではなく，さらに研究を継続する予定である．

## 5．まとめ

本研究では，ヘテロフローテーション法の基礎となるヘテロ凝集理論の解明および理論モデルの構築を目指した．本研究で得られた結果を以下に示す．

- 多分散粒子凝集において，凝集係数を衝突粒子ペアの粒径比に応じて変化させた場合の方が実験結果をよく再現できた．つまり，粒径分布をもつ粒子の場合，凝集係数を可変とすると解析精度が向上する．
- 擬異種凝集実験より，大径粒子（Particle 2）が存在することで，除去対象粒子である小径粒子（Particle 1）の減少速度が大きくなることがわかった．
- 小径粒子は大径粒子と合体しており，ヘテロフローテーション法の狙い通り，除去対象粒子が第2粒子に捕捉され得ることがわかった．
- 差動凝集機構は十分なモデル化ができていないため，更なる研究が必要である．

## 発表論文


[1] 宇川千夏，土井博輝，新井宏忠，松本克才，“溶融金属中介在物の異種凝集挙動（凝集速度に及ぼす異径粒子の影響）”，日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会，PS-1.

[2] 土井博輝，宇川千夏，新井宏忠，松本克才，“溶融金属中微小粒子のヘテロ凝集挙動”，軽金属学会第131回秋季大会，297-298.

[3] 新井宏忠，土井博輝，松本克才，“液中多分散粒子の乱流凝集”，日本鉄鋼協会第175回春季講演大会，*CAMP-ISIJ*，Vol.31(2018)，p.136.


## 参考文献


（1） 大隅研治，永倉豊，増田隆平，“アルミニウム溶湯からの非金属介在物除去用新フィルタの開発”，R&D 神戸製鋼技報，**51**（2001），54-57.

（2） H. Arai, K. Matsumoto, S. Shimasaki and S. Taniguchi, “Model experiment on inclusion removal by bubble flotation accompanied by particle coagulation in turbulent flow”，*ISIJ Int.*，**49**（2009），965-974.

（3） M. Smoluchowski, “Versuch einer mathmatischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen”，*Z. Phys. Chem.*，92（1917），129-168.

（4） T. Nakaoka, S. Taniguchi, K. Matsumoto and S. T. Johansen, “Particle-Size-Grouping method of inclusion agglomeration and its application to water model experiments”，*ISIJ Int.*，**41**（2001），1103-1111.

（5） P. G. Saffman and J. S. Turner, “On the collision of drops in turbulent clouds”，*J. Fluid Mech.*，**1**（1956），16-30.

（6） K. Higashitani, R. Ogawa, G. Hosokawa and Y. Matsuno, “Kinetic theory of shear coagulation for particles in a viscous fluid”，*J. Chem. Eng. Jpn.*，**15**（1982），299-304.

（7） 新井宏忠，中村悠季，嶋﨑真一，谷口尚司，“溶鋼中介在物の異種凝集に関する基礎的研究：第1報 理論”，鉄と鋼，**101**（2015），129-138.