

アルミニウムドロス中の金属アルミニウムの簡易分析

Simplified determination of Aluminum in Aluminum Dross

石島 悌*

Dai Ishijima

(2000年7月10日 受理)

キーワード: アルミニウム, ドロス, 簡易分析, 電磁気的手法

1. はじめに

アルミニウムの溶解時には、介在物やガスなどの不要な成分の除去を目的として溶湯処理が行われる。この工程において、溶湯残渣であるアルミニウムドロスが発生する。除滓されたアルミニウムドロスには、金属アルミニウムが多く含まれている。アルミニウムドロスから金属アルミニウムを搾って回収した残りはアルミ残灰と呼ばれ、これは管理型の産業廃棄物処分場に埋め立て処分されることが多い¹⁾。

アルミニウムは、リサイクル向きの材料として注目を集めている。これは、アルミニウム再生塊の製造に要するエネルギーが新塊を製造する場合の3%で済むからである。しかし、スクラップから再生塊を製造するときに発生するアルミニウムドロスの量は、新塊の製造時よりずっと多い。このため、アルミニウムのリサイクルが進むほど、アルミニウムドロスをどのように処理するかが問題となってくる。すなわち、アルミニウムドロスの発生そのものを抑えること、処分しなければならないアルミ残灰を無害化すること、アルミニウムドロスの有効利用を図ることが課題となっている²⁾。

アルミニウムドロスは鉄鋼用の造滓剤や脱酸剤として再利用されているが、さらに有効活用を図るためには、その組成を調べて、ユーザの要求にあう品質で安定供給できる仕組みが必要である。アルミニウムドロスの組成は、自由に制御できるものではないため、その組成を分析することが重要である。また、アルミニウムドロスが鉄鋼製造向けに再利用される場合は、主にアルミニウムドロス中の金属アルミニウムが有効成分となることが多い。このため、アルミニウムドロス

中の金属成分を分析することが特に重要である。

従来、アルミニウムドロス中の金属アルミニウムを分析するには、臭素メタノール分解法が使用されてきた。この方法の欠点は、長時間の作業が要求されることと、一度に分析できる量が少ないことである。このため、大量のアルミニウムドロスの分析を行おうとすると、サンプリング処理が欠かせないが、アルミニウムドロスの性状は一様でないため、結果として分析精度が悪くなってしまふ。

これらの理由から、大量のアルミニウムドロスを、多少精度は悪くても、誰でも簡単に、かつ短時間で分析できる簡易分析法の開発が望まれている。

通常、物質の組成を分析するには化学的処理が欠かせないが、試薬を用いた場合、反応時間を短くすることには困難がある。そのため、電気的な手法であるまったく別のアプローチをとることにした³⁾。

分析したい物質が、金属や誘電体、あるいは高い透磁率などの電氣的に調べることのできる性質を持っていると、その物質を電場あるいは磁場中に配置すれば、その影響が元の電場あるいは磁場などの変化としてただちにあらわれる。電気的な方法を用いたさまざまな分析装置では、この現象を応用して短時間で分析が行えるのが普通である。そこで、これらの分析装置で用いられている方法を応用、あるいは発展させてアルミニウムドロス中の金属アルミニウムの検出を検討した。

2. 測定原理

アルミニウムドロスは、金属アルミニウムなどの導電体と酸化アルミニウムや窒化アルミニウムなどの絶縁体の混合物である。ドロス中の導電体には、金属アルミニウム以外に金属マグネシウムなどが存在する場合もあるが、これらの金属アルミニウム以外の導電体は、金属アルミニウムより含有率がずっと低い。そこ

* システム技術部 電子計測グループ

で、ドロス中の導電体の含有率を測定することができれば、その含有率は金属アルミニウムのそれに十分近い値であるといえる。

ある物質中の導電体と絶縁物の比率は、その物質中の導電体が一種類であれば、その物質の導電率を測定すれば簡単に求めることができる。たとえば、導電率が σ の導電体と絶縁体を混合した物質全体の導電率が σ_{total} であるとすると、導電体の含有率 c は $c = \sigma_{total}/\sigma$ で計算することができる。つまり、アルミニウムドロスの導電率を測定し、それが金属アルミニウムの導電率に近ければアルミニウムドロス中の金属アルミニウムの含有率は高く、逆に導電率がゼロに近ければ含有率は低いということになる。

しかし、測定の対象としているアルミニウムドロスは粒状あるいは粉状であり、これにそのまま電極を取り付けて導電率を測定することは困難である。このため、非接触でアルミニウムドロス中の導電体の比率を調べる方法を検討した。

非接触で導電率を調べる方法には、電磁誘導を用いる方法が知られている⁴⁾⁵⁾。これは、交流磁場中に導電体を配置すると、その導電体中に電流が流れることを応用したものである。

図1に示すように、半径 r 、高さ h 、導電率 σ の円柱状の導電体を交流磁場 B 中に配置すると、導電体内部には、誘導電流 I が流れる。この電流は B に垂直な円状に流れるのでうず電流と呼ばれる。

ここで、磁場 B の周波数が f で振幅が B_m とすると、この電流 I は時間 t の関数として

$$I = \frac{2\pi fr^2 h B_m \sigma}{4} \cos 2\pi ft \quad (1)$$

と書ける⁶⁾。ただし、 $B = B_m \sin 2\pi ft$ である。また、この電流は、 B と反対向きの磁場 B' を作り、元の磁場を弱める性質を持つ。そこで、このうず電流 I 、または、これが作る磁場 B' を測定すれば、導電率 σ を求めることができる。

ただし、式(1)からも分かるように、交流磁場中に配置した導電体の寸法が小さいとうず電流は急激に小さくなる。このため、このうず電流をもちいた導電体の特性測定は、一般的にはアルミニウムドロスのような粒状あるいは粉状の物質にはあまり使われていなかった。そこで、今回は磁場の周波数をできるだけ高くし、さらに電気回路的に感度を高める工夫をした。

3. 測定方法

測定には、図2に示す回路を用いた。図2のコイル L_1 と L_2 は、図3のように、内径36mm、外径40mmの

アクリルパイプに直径0.3mmのエナメル線を10ターンずつ巻いたものである。コイル L_1 とコイル L_2 の間隔は10mmである。

図2の回路を用いてコイル L_1 に電流を流すと、アクリルパイプ内に交流磁場が発生する。この磁場はコイル L_2 と鎖交しているので、 L_2 には磁場の大きさに比例した誘導起電力が発生する。つまり、コイル L_2 の両端電圧 V を測定することは、間接的にアクリルパイプ内の磁場の大きさを測定することになる。

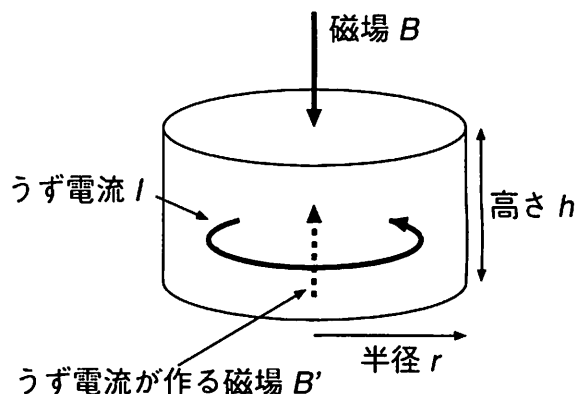


図1 交流磁場中に置かれた導体に誘導されるうず電流

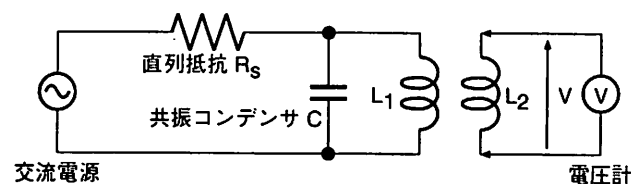


図2 測定に用いた回路

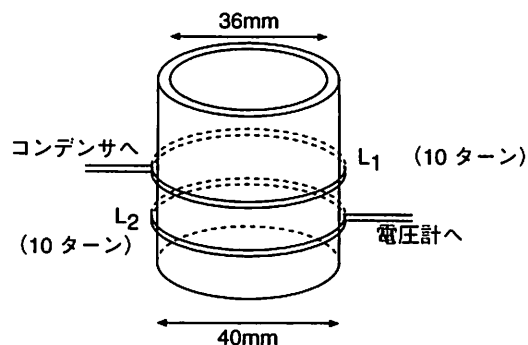


図3 測定に用いたコイル

実際の測定では、アクリルパイプ内が空のときのコイル L_2 の電圧 V_1 と、パイプ内に試料を配置したときの電圧 V_2 を記録する。そして、これらの電圧の変化率 $\Delta V = (V_1 - V_2)/V_1$ を求める。仮にパイプ内に導電体が存在しなければ、うず電流は0であり、パイプ内の磁場は変化しない。このとき、 V_2 と V_1 は等しくなり、 ΔV は0となる。逆に、パイプ内に導電体が多く存在すれば、多くのうず電流が流れ、パイプ内の磁場が弱められる。磁場が弱くなると V_2 が小さくなるので、 ΔV は大きくなる。つまり、 ΔV は、パイプ内の導電体の量に応じて変化するといえる。

コイル L_1 に接続しているコンデンサ C は、並列共振回路を作るためのものである。この並列共振回路の共振周波数を交流電源の周波数と一致させると検出感度が向上する。

また、この測定方法は、電圧を記録するだけで行えるので、きわめて短時間に分析ができ、また人間の介在しない自動化システムの実現も容易である。このため、この方法を用いれば、大量のアルミニウムドロスを自動的に短時間で分析できる装置を作成することも可能であると考えられる。

4. 測定事例

(1) 標準試料を用いた検出

実際のアルミニウムドロスの分析を行う前に、アルミニウムドロスを模した標準試料を用いて、その試料に含まれる金属アルミニウムを電気的に検出できるかどうかを調べた。ここで用いた標準試料は、粉状の金属アルミニウムと酸化アルミニウムを混合したものである。

用いた金属アルミニウムの粒度は $34\mu\text{m}$ 、 $116\mu\text{m}$ 、 $211\mu\text{m}$ の3種類であり、これらの金属アルミニウム粉末を粒度 $4\mu\text{m}$ の酸化アルミニウム粉末と混合した。混合比率は、重量比で20%、40%、60%、80%、100%の5種類である。これらの計15種類の試料をそれぞれ図3のコイル内に配置し、そのときのコイル L_2 の電圧の変化率 ΔV を測定した。共振回路および交流電源の周波数を7MHzとしたときの結果を図4に示す。

図4から、電圧の変化率 ΔV は、金属アルミニウムの含有率が高いほど大きくなり、また、金属アルミニウムの粒度が大きいほど大きくなることわかる。含有率が高いこと、および粒度が大きいことは、アルミニウムドロス中のうず電流を大きくすることなので、この結果は、予想したものと一致する。

また、図4から、それぞれの粒度の含有率と電圧の変化率について検量線を引くことができることわかる。

つまり、電圧の変化率 ΔV は、金属アルミニウムの含有率と粒度の関数であると考えられる。さらに、図4から、あらかじめ金属アルミニウムの粒度が特定できていれば電圧の変化から金属アルミニウムの含有率を求められることがわかる。

ただし、図4の結果では、 $34\mu\text{m}$ は、電圧率の変化が小さく、これについては検出感度が低すぎるということがわかる。そこで、共振回路ならびに電源の周波数を14.1MHzとして同様の測定を行った。結果を図5に示す。この図から、周波数を高くすれば、粒度の小さいものについても検出感度を高めることができることがわかる。これは、式(1)で周波数が高くなるとうず電流が大きくなることと一致する。

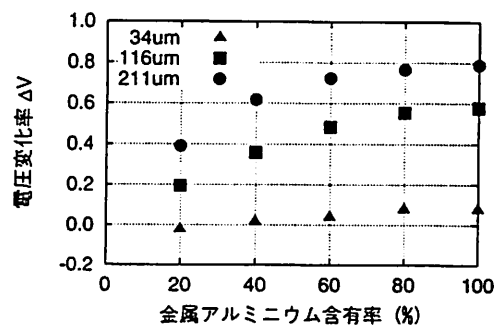


図4 金属アルミニウム含有率と電圧の変化率 ($f = 7 \text{ MHz}$)

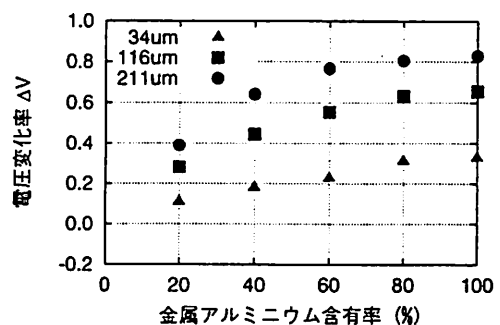


図5 金属アルミニウム含有率と電圧の変化率 ($f = 14.1 \text{ MHz}$)

以上の結果から、電圧の変化率 ΔV は、試料中の金属アルミニウム含有率やその粒度を反映することと、周波数を高くすれば検出感度を向上させることがわかった。そこで、次に、検出感度と測定に用いる周波数の関係を調べた。測定に用いた周波数を変化させた

ときの ΔV の変化を図 6 に示す。このときの金属アルミニウムの含有率は 100% である。

図 6 において、横軸は周波数であり、実験で使った範囲は 5.8MHz から 17.3MHz である。それぞれの周波数で用いたコンデンサの容量値を表 1 に示す。また、図 3 のコイル L_1 のインピーダンスは $8.5\mu\text{H}$ であり、この値とコンデンサの容量から求められる共振周波数と実際の共振周波数は異なっている。これは、コンデンサの容量の誤差や配線の浮遊容量およびインダクタンスが原因であると考えられる。

図 6 から周波数が高いほど ΔV が大きくなるのがわかる。また、その周波数に対する ΔV の変化は、粒度が小さいものほど大きい。このことは、周波数を変化させて ΔV を測定すれば、粒度が推定できることを意味している。

次に、金属アルミニウムの含有率が 40% の試料について同様の測定を行った結果を図 7 に示す。この場合も、全体的に ΔV が小さいこと以外は含有率が 100% の場合と同じ結果が得られた。

以上の結果から、複数の周波数で ΔV を測定すると、まず、試料中の金属アルミニウムの粒度を推定できることがわかる。粒度が特定できれば、図 4 などの結果から金属アルミニウムの含有率を推定できることがわかる。つまり、最低 2 回の ΔV の測定で、試料中の金属アルミニウムの粒度と含有率が調べられることが期待できる。

この ΔV の測定は、非常に簡単で短時間に行える作業である。また、電圧計の代わりに A/D コンバータなどを使い、コンピュータを用いて計測すれば、大量の試料の自動測定が可能となると考えられる。

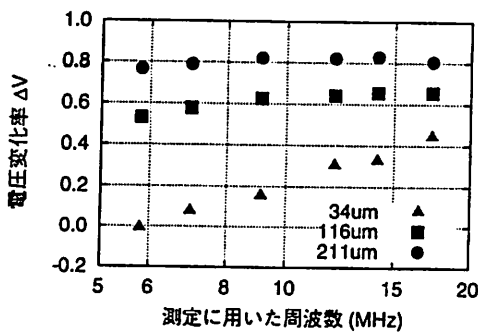


図 6 周波数を変化させたときの電圧変化率 (金属アルミニウム含有率: 100%)

表 1 測定に用いたコンデンサの容量と共振周波数

容量 C [pF]	共振周波数 f [MHz]	理論値 $(2\pi\sqrt{LC})^{-1}$
5	17.3	24.4
10	14.1	17.3
15	12.0	14.1
33	9.1	9.5
56	7.0	7.3
89	5.8	5.8

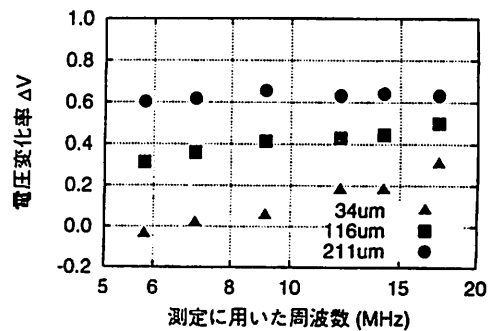


図 7 周波数を変化させたときの電圧変化率 (金属アルミニウム含有率: 40%)

(2) 含有率と粒度を求める近似式

標準試料を用いた実験から、コイル L_2 の電圧変化率 ΔV は、金属アルミニウムの含有率 c 、金属アルミニウムの粒度 r 、測定に用いた周波数 f の関数として記述できることがわかった。そこで、 ΔV が c については 2 次、 r と f については 1 次の多項式、

$$\Delta V(c, r, f) = a_1 c^2 r f + a_2 c^2 r + a_3 c^2 f + a_4 c^2 + a_5 c r f + a_6 c r + a_7 c f + a_8 c + a_9 r f + a_{10} r + a_{11} f + a_{12} \quad (2)$$

で表されると仮定し、上式の係数 a_1, \dots, a_{12} を実験で得られた値を用いて最小二乗法で決定した。

得られた係数 a_1, \dots, a_{12} を使って式 (2) をプロットすると、図 8 および図 9 のようになる。これらの図から、粒度が小さい場合や金属アルミニウム含有率が低い場合は、式 (2) は比較的よい近似であることがわかる。

次に、この式を使って含有率と粒度を推定する方法について考える。2 つの周波数で ΔV を測定すると、式 (2) で含有率 c と粒度 r を未知数とした式が 2 つできる。測定に用いた周波数を f_1 および f_2 、そのとき

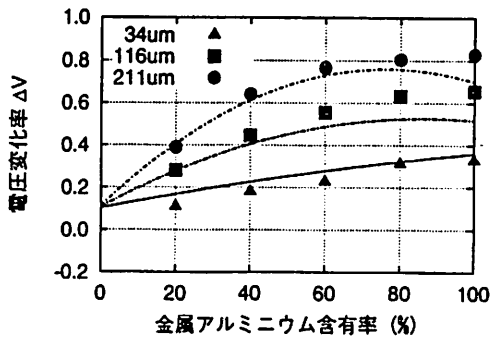


図 8 含有率に対する電圧変化率の測定値と近似曲線

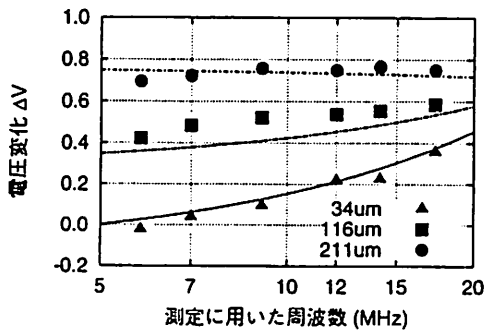


図 9 含有率に対する電圧変化率の測定値と近似曲線

の電圧変化率を ΔV_1 および ΔV_2 とすると、これらの式は、それぞれ

$$(a_1 f_1 + a_2) c^2 r + (a_3 f_1 + a_4) c^2 + (a_5 f_1 + a_6) c r + (a_7 f_1 + a_8) c + (a_9 f_1 + a_{10}) r + (a_{11} f_1 + a_{12} + \Delta V_1) = 0 \quad (3)$$

$$(a_1 f_2 + a_2) c^2 r + (a_3 f_2 + a_4) c^2 + (a_5 f_2 + a_6) c r + (a_7 f_2 + a_8) c + (a_9 f_2 + a_{10}) r + (a_{11} f_2 + a_{12} + \Delta V_2) = 0 \quad (4)$$

となる。式 (3) と式 (4) の括弧でくくった c および r にかかる係数はすべて定数項であり、未知数は含有率 c と粒度 r である。そこでこれらを c については 2 次、 r については 1 次の連立方程式と考えて、 c と r について解けば、含有率 c と粒度 r を求めることができる。測定周波数として 7MHz と 14.1MHz を用いた場合の結果を表 2 に示す。

表の各列は、左から試料の金属アルミニウム含有率 c 、金属アルミニウムの粒度 r 、近似式から求めた含有率 c' 、近似式から求めた粒度 r' 、および含有率の真値との差 $c' - c$ と粒度の誤差 $(r' - r)/r$ である。

表 2 推定したアルミニウム含有率と誤差

試料		推定値		誤差	
含有率	粒度	含有率	粒度	含有率	粒度
c (%)	r μm	c' (%)	r' μm	(%)	(%)
20	34	2	37	-18	10
40	34	21	40	-19	18
60	34	36	38	-24	13
80	34	73	31	-7	-8
100	34	88	24	-12	-28
20	116	18	127	-2	10
40	116	36	140	-4	21
60	116	46	158	-14	37
80	116	62	156	-18	34
100	116	68	156	-32	34
20	211	17	227	-3	8
40	211	43	202	3	-4
60	211	82	183	22	-13
80	211	85	192	5	-9
100	211	84	198	-16	-6

この結果からアルミニウムの含有率の真値との差は 2 乗平均値で 16% 程度であり、粒度の誤差は 20% 程度であることがわかる。また、表 2 からは、粒度の誤差が大きいものは含有率の誤差も大きいことがわかる。これは、まず式 (3) と式 (4) から計算した粒度に誤差があり、その値を元にして含有率の計算をしているからであると考えられる。計算された含有率に誤差が大きいのは、式 (2) の係数を決定するために用いた粒度が 3 種類と少ないことが原因であると思われる。もっと多くの試料を用いて係数を求めれば、粒度と含有率の双方の推定値の誤差を減らすことができるだろう。

以上の結果から、誤差は大きいものの、電圧の測定という簡単な作業だけで、試料に含まれる金属アルミニウムの含有率と粒度が同時に推定できることがわかった。

(3) 実際のアルミニウムドロスの分析結果

これまでの実験から、誤差はやや大きいものの、非常に簡単な測定で金属アルミニウムの含有率を推定できることがわかった。最後に実際のアルミニウムドロスを用いて同様の実験を行い、従来からの臭素メタノール分解法で求めた金属アルミ含有率との比較を行った。

実験に用いたアルミニウムドロスは 0.84LA、0.84HA、3.0HA、3.0LA の 4 種類であり、これを 840 μm 、210 μm 、105 μm の 3 つのふるいでふるい分け

し、14種類の試料を作成した。結果を表3に示す。

表3の各列は、左から試料名、近似式から推定したアルミニウムドロスの金属アルミニウムの粒度 r' 、含有率 c' 、従来の臭素分解法で測定したアルミニウムドロスの金属アルミニウム含有率 c 、従来法と今回の方法との差 $c' - c$ である。表の試料名の“”の前の数字はふるい分けに用いたふるいの寸法を表しており、“840-”は840 μm のふるいの上に残ったものを、“210-840”は840 μm のふるいから落ちて210 μm のふるいの上に残ったものを、“-105”は105 μm のふるいから落ちたものをそれぞれ意味している。

この結果から、含有率についての従来法との差は2乗平均値で18%であることがわかる。模擬試料での推定結果と同様に誤差は大きいですが、この原因は、やはり近似式の係数を決定するときに使った試料が少ないことによると考えられる。

粒度の推定値は、目の粗いふるいに残ったものについては大きな値が、細かいふるいを通ったものについては小さな値が得られている。この値は、アルミニウムドロスの金属アルミニウムの平均粒度を反映した値であると思われる。

また、表3に示す結果は、あらかじめふるい分けしてあれば、試料105-210:0.84HAと105-210:3.0LAのような例外はあるものの、ある試料と別の試料のいずれの金属アルミニウム含有率が高いかを判定するという目的には使えることを意味している。

5. おわりに

本研究では、電気的な方法を用いてアルミニウムドロスの金属アルミニウム含有率を測定する方法を検討した。この方法は、交流磁場中にアルミニウムドロスを配置すると、アルミニウムドロスの金属アルミニウムにうず電流が流れ、その電流によって磁場が弱められることを利用している。実際の測定は、コイルの電圧の変化を読むだけであり、誰でも簡単に、かつ短時間で測定することができる。

測定するコイルの電圧変化は、測定に用いる周波数および試料の金属アルミニウム含有率と粒度によって変化する。実験で測定したこれらの値を近似式に当てはめ、電圧の変化から含有率と粒度を同時に推定する方法を確立した。

実際のアルミニウムドロスを用いた場合、含有率の誤差は±18%程度であり、十分な精度があるとは言え

表3 実際のアルミニウムドロスでの推定値

試料名	推定値			
	粒度 r' (μm)	含有率 c' (%)	従来法 c (%)	誤差 (%)
840-:0.84LA	376	19	29	-10
840-:3.0HA	240	81	70	11
210-840:0.84HA	250	43	54	-11
210-840:0.84LA	309	20	32	-12
210-840:3.0HA	251	38	57	-19
210-840:3.0LA	355	12	22	-10
105-210:0.84HA	110	38	44	-6
105-210:0.84LA	93	29	26	3
105-210:3.0HA	125	35	46	-11
105-210:3.0LA	46	25	13	12
-105:0.84HA	22	62	31	31
-105:0.84LA	22	34	16	18
-105:3.0HA	20	58	20	38
-105:3.0LA	16	26	6	20

ないが、これは、近似式の係数を求めるための試料数が不足しているからであると考えられる。さらに試料を増やして実験を行えば、もっと誤差を小さくできることが期待できる。

最後に、本研究は日本アルミニウム協会の委託研究「アルミドロスの金属アルミの簡易分析」の一環として進めているものであることを付記し、関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 平成9年度アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究報告書, 軽金属協会, (1997), 8.
- 大西 忠一: 軽金属, 46, (1996), 557.
- 石島 梯, 浦谷 文博, 薦田 俊策, 山崎 清: 軽金属, 50, (2000), 276.
- 小松 伸也, 藤川 辰一郎: 軽金属, 47, (1997), 170.
- 新非破壊検査便覧, 日本非破壊検査協会, (1992), 379.
- 榎本 三治, 金井 兼: わかりやすい電磁気学, (1994), 143.