

国家プロジェクトによるアルミニウムリサイクル技術の開発

Development of Aluminum Recycling Process in the National Project

大瀧光弘*
Mitsuhiro Ohtaki

五月女貴之*
Takayuki Soutome

森 謙介*
Kensuke Mori

工藤秀明*²
Hideaki Kudoh

田中 哲*³
Satoshi Tanaka

概 要 従来、アルミニウムスクラップの大半は鋳物・ダイカスト用に再利用されてきたが、今後の需給バランスを考慮した場合、展伸材へのリサイクル促進が不可欠であり、そのためには不純物量を低減するための精製技術開発が不可欠である。この認識に立ち軽金属圧延7社と金属系材料研究開発センター(JRCM)が協力して、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の補助により、1993～2002年の10年計画でアルミリサイクル促進技術開発を行っている。当社では精製技術として3技術(金属間化合物法、連続結晶分別法、真空蒸留法)の研究開発を分担してきた。これらの要素技術開発の結果、各種不純物元素の精製に関する各技術の限界あるいは将来性への展望を得た。

1997年にNEDO及び工業技術院の中間評価を受け、当社の研究テーマからは結晶分別法及び真空蒸留法の2テーマが、そして非金属介在物除去技術開発((株)神戸製鋼所)、ドロス残灰の有効利用技術開発(三菱アルミニウム(株))が実証研究テーマに採択された。

ここでは、当社で開発してきた要素技術の状況を述べる。

1. はじめに

地球環境問題に対する取り組みは、近年、ますます重要になり、例えばISO14000を取得した企業や自治体は年々増加している。産業廃棄物の低減の試みとして、金属材料はリユース、リサイクルが容易であるとの特徴を有し、注目されている。特にアルミニウム合金の場合、電気分解による地金製造時には大量のエネルギーが必要であるが、スクラップを再溶解する際には、地金製造時の約3%のエネルギーであることから、リサイクルに適している。

しかしながら、約100万トン/年発生するアルミニウム合金スクラップの大半は、鋳物やダイカスト用の2次合金用途に回っており、展伸材へのリサイクル率は10～20%程度にすぎない。展伸材へのリサイクルを阻害している要因の一つは、展伸材の不純物量上限値が鋳物・ダイカスト用合金の不純物上限値よりも低いことであり、展伸材へのリサイクル促進には不純物量を低減するための精製技術開発が不可欠といえる。

また、現在は需給バランスが保たれているものの、2010年には約50万トンのアルミニウムスクラップが余剰となる予測もなされている。これを解消するためには、従来、鋳物・ダイカスト用合金に再利用されていた展伸材スクラップを展伸材に再利用する必要がある。

これらの背景に基づき、軽金属圧延7社が協力して、NEDO

の補助により、平成5年～平成14年の10年計画でアルミニウムリサイクル促進技術開発を行っている。当社では精製技術として3テーマを分担してきた。これらの要素技術開発の状況を報告する。

2. 国家プロジェクトの内容

軽金属圧延7社及び金属系材料研究開発センター(以下JRCM)で分担している研究内容は、1)基礎調査研究(JRCM)、2)要素技術研究であり、要素技術研究は(a)精製技術研究(古河電気工業、日本軽金属、スカイアルミニウム)、(b)溶湯清浄化技術研究(住友軽金属工業、神戸製鋼所)、(c)ドロス処理技術研究(住友軽金属工業、三菱アルミニウム)、(d)加工箔分離技術研究(昭和アルミニウム)に分類される。

平成5年～14年までの開発スケジュールを表1に示す。1993～1997年に要素技術研究として、個々の技術開発及び実用化の見極めを図り、1997年に中間評価を実施、その後1999～2002年には、実用化の見極めを図るための実証研究に移行する。

3. 当社開発技術の状況

当社からは図1に示す一貫精製技術開発を提案し、要素技術研究として(a)Fe、Mn等の除去を対象とした金属間化合物法、(b)Si、Fe等の除去を対象とした結晶分別法、(c)Znを主対象とした真空蒸留法の3技術開発を行った。

3.1 金属間化合物法

3.1.1 研究目的

例えばMnやCrを多量に含む合金¹⁾やFe、Mnを多量に含むダイカスト用合金²⁾等、一部のアルミニウム合金では、合金の液

* メタル総合研究所第1研究室

² メタル総合研究所第1研究室(現 日光伸銅工場生技課)

³ メタル総合研究所第1研究室(現 メタル総合研究所第1製品開発室)

表1 研究開発スケジュール
Schedule of research & development

年度	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
総合基礎調査研究	←					→				
要素技術研究	←					→				
トータルシステム研究										
・トータルシステム化研究				←						
・トータルシステムの設計・建設										
・実証試験研究							←			→

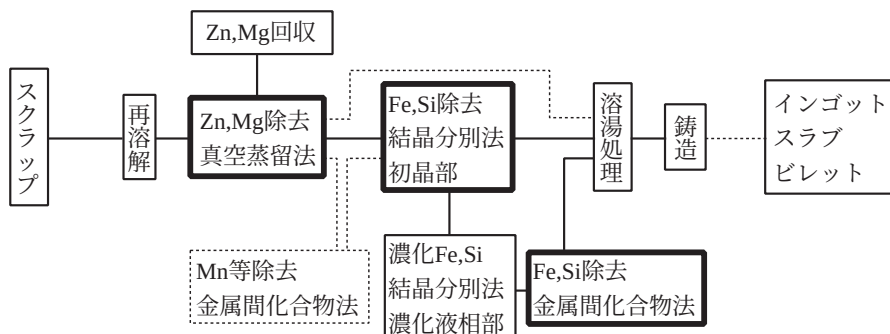


図1 想定される一貫精製プロセス
Proposed refining process for aluminum scrap

相線温度以上の高温で金属間化合物が晶出する。これらの金属間化合物には溶湯中の不純物成分が濃縮するため、金属間化合物を液相から分離することで、溶湯の不純物濃度を低減できる。

従来の研究では、実用合金成分範囲内における金属間化合物の晶出条件(温度、成分)に関して研究され、各種2元～多元合金での金属間化合物の晶出挙動に関する系統的な研究はなされていない。本研究では金属間化合物の晶出挙動に及ぼす成分の影響、晶出した金属間化合物の粗大化条件、そして精製効率(除去率、分留)に及ぼす分離方法の影響について検討した。

3.1.2 金属間化合物の晶出挙動に及ぼす成分の影響

黒鉛坩堝(るつぼ)(40mm φ × 100mm)内にあらかじめ溶製したサンプル100gを装入し、プログラムコントロール可能な電気炉内で溶解・保持後、坩堝毎水中急冷することでサンプルの組織を固定し、組織観察して金属間化合物の有無を調査した。

保持温度は液相線温度+10℃、保持時間は60分とした。

表2に各種合金系における金属間化合物の晶出の有無を示す。

写真1に代表的な金属間化合物としてAl-Fe-Mn基4元合金の例を示す。金属間化合物の晶出の有無は成分に依存し、Mn, Cr, Siを含む合金系に限定される。それらの成分系においても、添加元素によって晶出する金属間化合物のサイズや形状は大きく変化し、500 μm以上の巨大金属間化合物を得ることも可能であった。

EPMA分析の結果、これら金属間化合物には不純物元素の濃縮が確認され、金属間化合物を溶湯と分離することで、不純物元素の精製が可能な見通しを得た。

3.1.3 金属間化合物の粗大化条件

金属間化合物の晶出挙動は保持温度や保持時間にも依存する。保持温度は低いほど金属間化合物は晶出しやすいが、保持時間の影響は小さかった。

3.1.4 精製特性に及ぼす分離方法の影響

金属間化合物の分離方法として、(a)沈降分離、(b)ガラスクロスフィルター濾過(ろか)分離、(c)遠心分離、(d)セラミック

フィルター分離の各方法を検討し、分離された後の精製物の成分分析を行って、精製特性を評価した。

精製特性は金属間化合物の形状に依存する。金属間化合物が塊状の場合には沈降分離でも分離可能であるが、針状あるいは板状化合物では沈降分離で分離できない。濾過分離あるいは遠心分離を行うことで、分離は容易である。

分離方法は精製物の歩留りに影響を及ぼすが、精製物濃度にはほとんど影響しない。歩留りは遠心分離=セラミックフィルター分離>ガラスクロスフィルター濾過分離>沈降分離の順に低下し、最高95%の歩留りであった。

精製物濃度は不純物の初期濃度に依存し、下限値が存在する。一例として、Al-Fe-Mn-Si系合金における精製挙動を図2に示す。Si量が増すにつれて、精製限界値は低くなる。

3.1.5 各種スクラップへの適用

代表的なアルミスクラップとして、自動車スクラップ、ダートイサシスクラップ及び熱交スクラップを想定し、表3に示す成分で検討を行った。

表2 2元及び3元合金での初晶金属間化合物の晶出挙動
Observed primary intermetallic compound in several Al-binary and ternary alloys

	無	+Fe	+Mn	+Si	+Cr	+Mg	+Cu	+Ti	+Ni	+Zn
		1.5%	1.5%	10%	0.2%	1%	1%	0.1%	1%	1%
Al-1.5%Fe	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al-1.5%Mn	×	○	—	—	—	—	—	—	—	—
Al-10%Si	×	○	○	—	—	—	—	—	—	—
Al-0.2%Cr	×	×	○	○	—	—	—	—	—	—
Al-1%Mg	×	×	×	×	×	—	—	—	—	—
Al-1%Cu	×	×	×	×	×	×	—	—	—	—
Al-0.1%Ti	×	×	×	×	×	×	×	—	—	—
Al-1%Ni	×	×	×	×	×	×	×	×	—	—
Al-1%Zn	×	×	×	×	×	×	×	×	×	—

○:晶出する

×:晶出しない

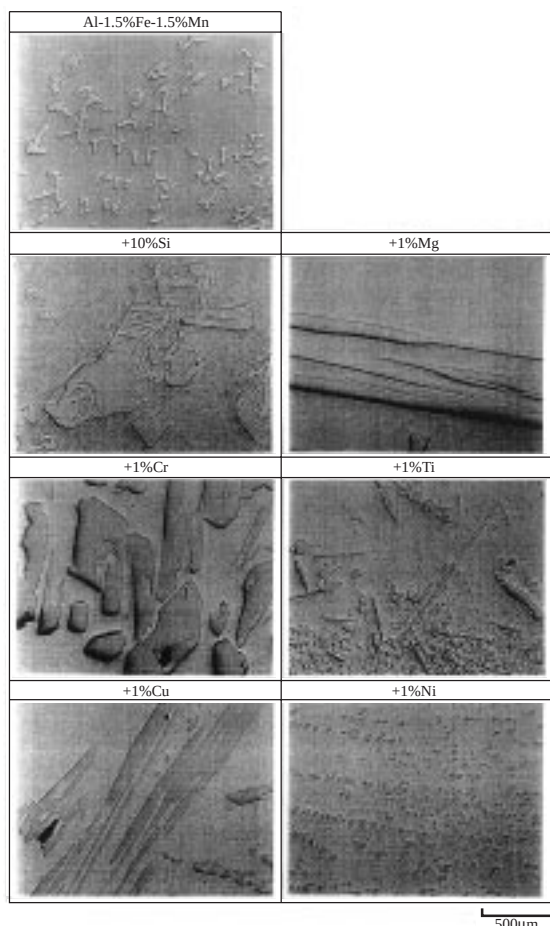


写真1 Al-Fe-Mn基合金での初晶金属間化合物
Typical microstructures of primary intermetallic compound in Al-Fe-Mn base alloys

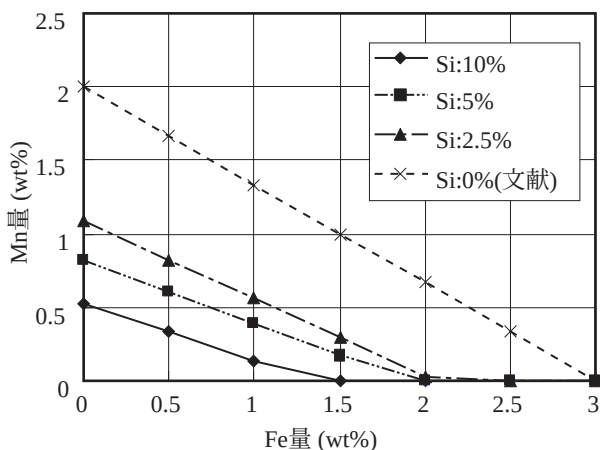


図2 Fe, Mnの精製限界曲線に及ぼすSi量の影響
Effect of Si content on refining limit of Fe and Mn

表3 模擬スクラップ成分
Normal contents of several experimental scraps

	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Mg	Al
Al-Si 2元合金	2.5	—	—	—	—	—	bal.
熱交換器スクラップ相当材	1.0	1.0	0.6	0.2	0.8	—	bal.
自動車スクラップ相当材	7.8	0.6	0.5	3.1	0.6	0.4	bal.
サッシスクラップ相当材	0.7	—	0.8	0.4	0.8	0.2	bal.

本法では自動車スクラップにおいてFe, Mnの低減効果がみられたが、他のスクラップでは精製効果が認められない。この結果は図2に示す精製限界からの予測とほぼ一致した。

3.1.6 まとめと今後の課題

この方法の欠点は(a)適用可能な成分系が限定されること(b)保持温度が低いほど精製効率が良好であるが、逆に分離しにくくなる点であるが、Si量の高い自動車スクラップにおけるFe, Mnの精製に有効であるとの知見が得られた。本法は対象スクラップを展伸材(熱交スクラップ、ダーティサッシスクラップ)にすることをうけ、要素研究で終了する。

3.2 連続結晶分別法

3.2.1 研究目的

高純度アルミニウムの製造方法の一つとして、結晶分別法が知られているが、その原理は平衡状態図に基づいている。平衡状態図から得られる分配係数 k が1よりも小さいほど、初晶粒子は高純度であり、かつ不純物元素は液相側に濃縮することから、初晶粒子と濃化液相との分離が十分であれば不純物元素の除去は容易である。アルミニウム2元合金ではFe, Si, Cu等の元素の精製除去に有効と見られる。

多くのアルミニウムスクラップでは、鉄系部品の混入に伴うFe量の増加や、異種アルミニウムスクラップからのSiの混入が問題となる。

しかしながら、従来の結晶分別法は高純度材の製造には適していても、スクラップのように不純物量の多い材料への適用は試みられておらず、技術確立されていなかった。

ここでは、アルミニウムスクラップとしてブレージングシートスクラップ(以下BRスクラップ)を対象として、当社が提案した新技術の適用可能性を検討した。研究目標は精製物回収率70%でのSi除去率50%とした。

3.2.2 研究方法

分離方法として沈降分離も検討したが、回収歩留りが低いこ

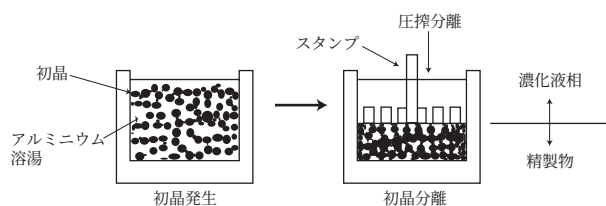


図3 結晶分別法実験方法概略図
Schematic illustration of experimental method of fractional crystallization process

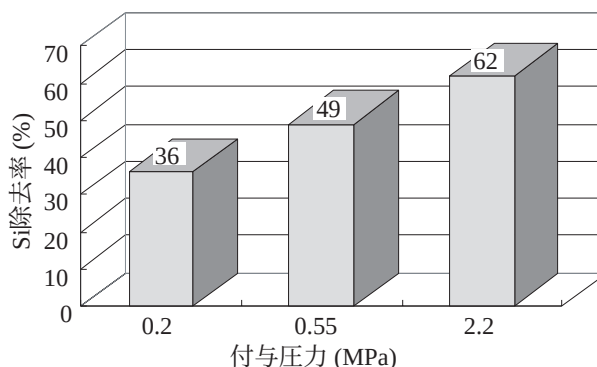


図4 Si除去率に及ぼす圧力の影響
Effect of pressure on Si moved ratio

とから、最終的に圧力付与方式(図3)を採用した。

アルミニウム合金溶湯を容器に注湯・冷却し、固液共存域の所定温度で、上方からスタンプで圧力を付与する。スタンプには小径の孔が開いており、この孔から溶湯が排出される。圧力付与完了後、サンプルを切断し、分析及び組織調査を行った。

3.2.3 研究結果

(1) 精製効率に及ぼす圧力の影響

Al-2.5%Si合金溶湯5kgを容器(内径200φ)に注湯、冷却し、固液共存域の所定温度(固相率50%相当)で種々の圧力を加えた結果を図4に示す。圧力が大きくなるほどSi除去率が大きくなる。

(2) 精製効率に及ぼすスラリー温度分布の影響

自然冷却した場合には、スラリー温度低下につれて容器内スラリー温度の不均一が顕著になる。スラリー温度均一化を目的に、攪拌子によるスラリー攪拌を試みた結果、固相率50%までは攪拌可能であるが、それ以上の高固相率ではスラリー粘度の増加に伴うトルクアップのため、攪拌困難と判断した。

精製効率に及ぼす攪拌の影響を図5に示す。同一条件で圧力付与した場合、攪拌により温度分布が改善された結果としてSi除去率が向上する。

(3) 各種スクラップへの適用

表2に示す各種実スクラップにて精製効率を検討した結果を図6に示す。

自動車スクラップの場合、精製物のFe、Mn濃度が高くなるもののSi、Cuは低減されている。他のスクラップの場合Si、Fe、Cu、Znの低減が確認された。自動車スクラップの精製物を組織観察した結果、Al-Si-Fe-Mn系金属間化合物が晶出していた。この現象は、統合型熱力学ソフト「サーモカルク」での計算から、自動車スクラップでは液相線温度以上及び比較的低固相率で金属

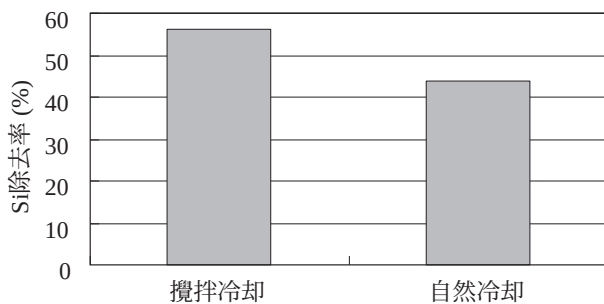


図5 Si除去率に及ぼす溶湯攪拌の影響
Effect of melt stirring on Si removal ratio

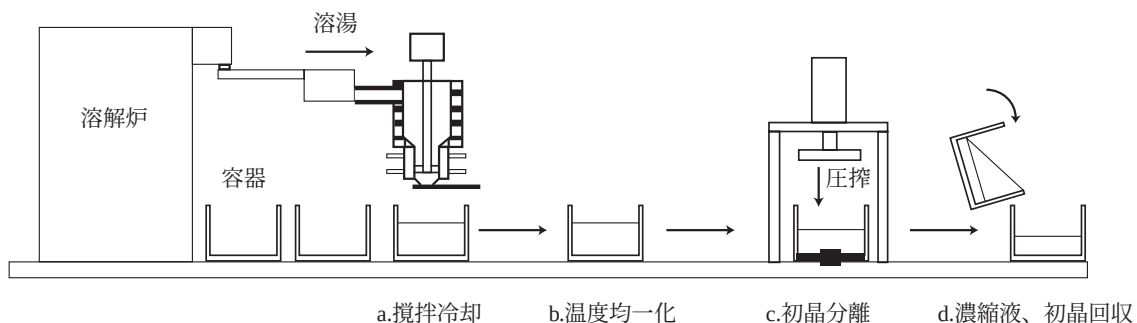


図7 連続結晶分別法実証試験設備構想図
Concept of continuous fractional crystallization process

間化合物の晶出が予測されることと一致した。本法は金属間化合物の晶出の少ない展伸材スクラップあるいはFe、Mn量の少ないスクラップに有効であるとの知見が得られた。

また、本法では高い精製物回収率(50～70%)と高いSi除去率(50%)との両立が可能な見通しが得られた。

3.2.4 まとめと今後の課題

上記コンセプトをもとに提案した、スラリー製造+圧力付与分離プロセス(図7)を提案した。スラリー製造プロセスとして

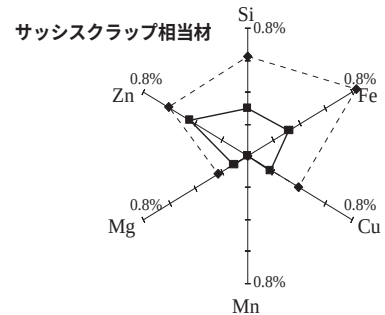
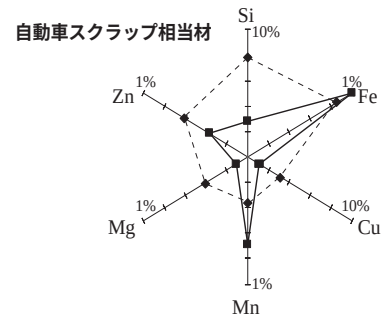
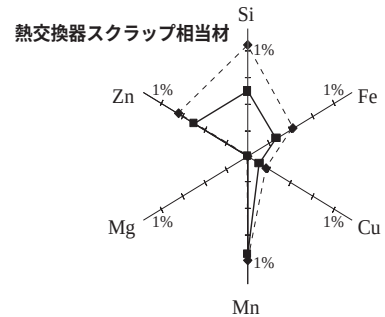


図6 スクラップ相当材の精製特性
Example of refining characteristics

は、機械攪拌方式を選定し、固相率0.3程度のスラリーを連続排出して容器に受け、冷却後、所定温度(固相率70%相当)で圧力付与し、回収する。

本方式は、精製物回収率と不純物除去率の両立が可能であり、コスト的にも1,000t/月規模で30円/kg以下(ただし溶解費除く)の目標達成の見通しが得られたことから、中間評価の結果、実証研究に採択された。

3.3 真空蒸留法

3.3.1 研究目的

アルミニウムスクラップ中の不純物としてZnの除去が真空溶解で可能なことは古くから知られているものの、工業的な経済

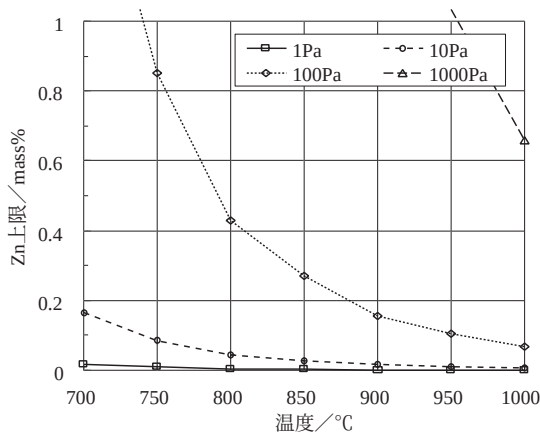


図8 Zn除去限界試算結果
Estimate results of Zn removal limit

性から、実用化はされていなかった。ここでは経済的な真空蒸留法の技術開発を目的に、真空容器に溶湯を導入して真空蒸留するコンセプトを提案し、種々の基礎データ採取及び各種導入プロセスの検討を行った。

なお、精製目標としては、JIS展伸材中の不純物亜鉛量から、精製処理後の残留Zn量:0.1%以下とした。

3.3.2 原理

純Znの蒸気圧曲線³⁾からAl-Zn系2元合金での蒸気圧を試算し、その結果から、種々の溶湯温度と真空度におけるZnの蒸発限界を求めた結果を図8に示す。真空蒸留によるZn除去効果は真空度の影響が大きく、次いで温度の影響がみられる。目標としたZn量0.1%以下を狙うには、溶湯温度750°Cの場合には10Pa以下の真空度が、溶湯温度950°Cでは100Pa以下の真空度が必要と試算される。これらの条件は実用化に際し、許容可能な条件と判断される。

3.3.3 研究方法

実験材料は、あらかじめ電気炉で配合・溶解したAl-3%Zn合金とした。

小型真空溶解炉にて、静置溶湯からの亜鉛除去挙動を評価した。不活性ガス雰囲気です定温度まであらかじめ昇温・溶解された溶湯を、所定真空度にて所定時間保持した後、不活性ガスを導入して大気圧に戻すことで反応を終了させた。炉冷して取り出したサンプルを成分分析して精製挙動を評価した。

また、大気圧下で溶解した溶湯を真空容器に微細液滴として導入する手段として、ガスアトマイズ法、機械式アトマイズ法及

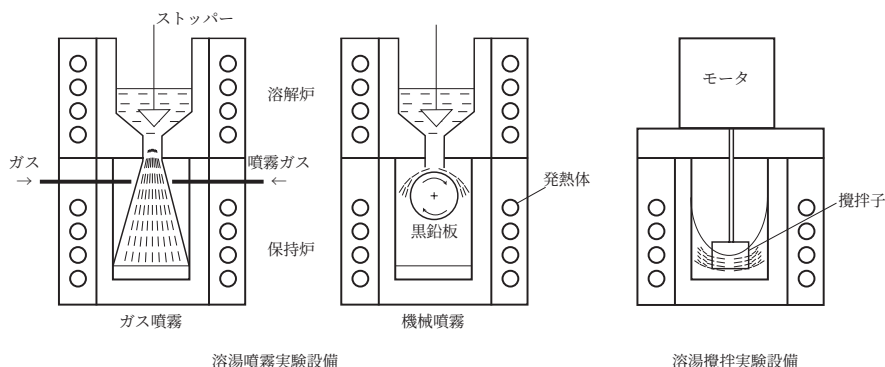


図9 真空蒸留実験装置概略図
Schematic illustrations of experimental methods

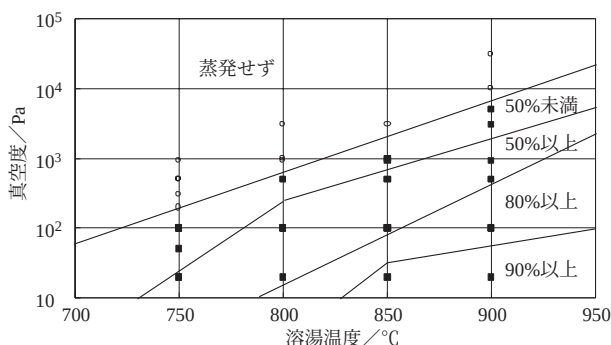


図10 Zn蒸発挙動に及ぼす真空度と溶湯温度の影響
Effects of vacuum pressure and melt temperature for Zn removal behavior

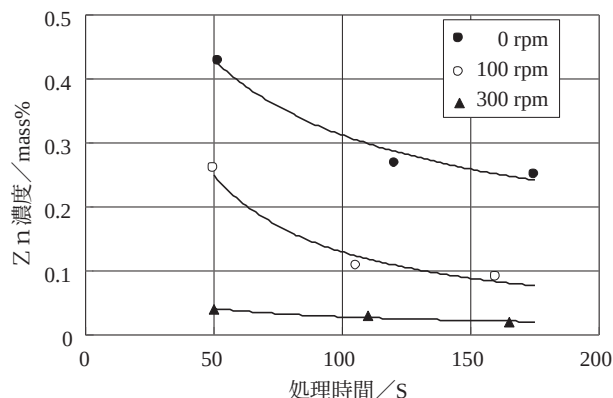


図11 残留Zn量に及ぼす溶湯攪拌の影響
Effects of melt stirring on remaining Zn content

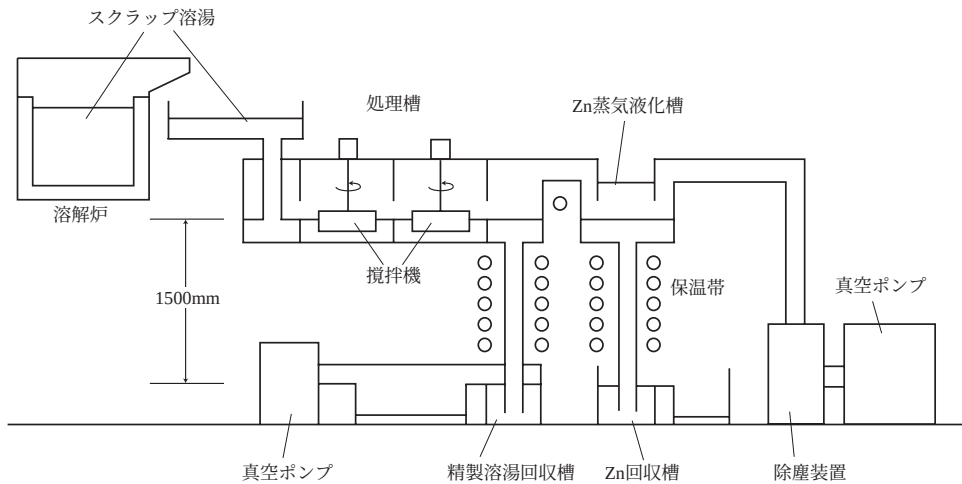


図 12 真空蒸留法実証試験設備構想図
Concept of continuous vacuum distillation process

び攪拌子による機械攪拌法の検討を行った。各方式の模式図を図 9 に示す。

3.3.4 研究結果

図 10 に、所定温度で 30 分保持した場合の精製挙動に及ぼす真空度と溶湯温度との影響を示す。高真空、高溶湯温度になるほど Zn 除去率は大きくなり、前述した理論計算と同様の傾向を示す。

真空中への溶湯導入実験の結果、ガスアトマイズあるいは機械アトマイズ法では想定したよりも Zn 除去率が悪く、機械攪拌方式で目標を達成できた。機械攪拌方式での実験例を図 11 に示す。300 φ 黒鉛容器内にて Al-3%Zn 合金 5kg を溶解後、所定の回転数で所定時間攪拌後、不活性ガスを強制導入して反応を強制停止し、サンプルを分析した。溶湯温度は 900°C、真空度は 10Pa である。攪拌回転数の増加に伴い、残留 Zn 濃度は短時間で低減し、300rpm では約 50s で 0.1% 以下となる。

3.3.5 まとめ

真空蒸留法による基礎検討及び各種プロセス検討を行い、精製目標である残留 Zn 量 0.1% 以下を達成するためには、機械攪拌法が有効であることを認めた。

バッチ式機械攪拌法ではコスト的に不利と判断し、連続処理での真空蒸留法コンセプト(図 12)を提案し、中間評価にて実証研究に採択された。

4. まとめと今後の課題

国家プロジェクトの各テーマは 1997 年に新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)及び工業技術院の中間評価を受け、当社の研究テーマからは結晶分別法及び真空蒸留法の 2 テーマが実証研究テーマに採択された。他のテーマとしては非金属介在物除去技術開発(神戸製鋼所)、ドロス残灰の有効利用技術開発(三菱アルミニウム)が採択された。これらの 4 研究に対して今後、軽金属圧延 7 社で共同で実証研究を進めることになっている。

今後は、アルミニウムスクラップリサイクルの実用化を前提とした技術開発は当然のこととして、経済性の評価精度向上を図っていく。

最後に、研究の遂行にあたり金属系材料研究開発センター(JRCM)の多大な御協力をいただいたことに、謝意を表す。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の共同研究・委託テーマ「非鉄金属系素材リサイクル促進技術に関する研究開発」の検討の一端を紹介したものである。

参考文献

- 1) 吉川, 坂本: 軽金属, 33 (1983), 602
- 2) 吉川, 坂本, 森: 軽金属, 29 (1979), 144
- 3) 非鉄金属製錬: 日本金属学会 (1980), 105