金属材料のリサイクルプロセス

アルミニウムのリサイクルプロセス

中 村 崇*

1. 緒 言

アルミニウムは軽量で耐腐食性が優れているという特性を買われ、鉄の次に使用量が大きい金属素材として使用されている。一方電気の缶詰ともいわれ、その鉱石からの製錬には大量の電力を必要とする。ただしスクラップから再生する場合、還元に必要なエネルギーが省けるためボーキサイトからの製錬に必要なエネルギーの3~5%で済むという試算もある⁽¹⁾。このように本来アルミニウムはリサイクルを義務付けられている素材であり、すでにかかなりの量がリサイクルされている⁽²⁾。しかしながら、リサイクルの状況を詳細に検討するとかなりの部分がカスケードリサイクルであり、まだまだ技術的に開発しなければならない点も多い。本質的にアルミニウムは卑な金属で冶金的には精製が難しい金属である。本文は、アルミニウムのリサイクルプロセスに関する基本的考え方と現在提案されている方法についてまとめたものである。字数の関係から現状のアルミニウムのリサイクルフローなどについては述べない。近年のリサイクルに関する基礎的なデータについては大隅⁽²⁾の報告を参照されたい。

2. エコマテリアルとしてのアルミニウム

製造から消費、それからリサイクルと素材として使用され続けるすべての状況において環境に対する評価を行い、材料としての特性を考えるエコマテリアル⁽³⁾の概念が大きくクローズアップされている。エコマテリアル的な発想をする場

合、材料特性を従来の強度や電導度等の機械的・電気的性質に限らず、耐食性やリサイクル性についても考慮を配った材料開発をしなくてはならない。当然ながら、リサイクルの観点からは多くの元素を添加して新しい機能を発現するという従来の方法は見直さなくてはならない。合金化を考える場合も以下の点に注意すべきである。

Goldschmidt は元素を親銅、親鉄、親石グループに分類した⁽⁴⁾。これは基本的に酸素との親和力の強弱に対応している。我々は大気中で生活しているわけであるから、酸化反応を精製に利用するのは非常に楽である。したがって合金化を考える場合、親石→親鉄→親銅という合金化はリサイクルの立場から好ましいが、逆の方向、つまり、親石元素系への親銅元素系の添加は好ましくない。将来はこの点からアルミニウムの合金開発は非常に制限を受けることも予想される。

現在アルミニウム系合金のJIS規格は、純アルミ系の1070からAl-Fe-Si系の8011まで多くの合金が指定されている。その中でも比較的種類が多いのはAl-Cu系、Al-Mg、Al-Mg-Si、Al-Mg-Zn系である。またAl合金系鋳物はAl-Cu-Si系であり、全体から考えるとカスケードリサイクルが行い易い状況にある。これがアルミニウムのリサイクルを助けている一因となっている。本来カスケードリサイクルは否定されるべきものでなく、全体のリサイクルコストを低減するためには積極的に利用すべき手法である。

JIS規格を考慮するとリサイクルのためにアルミニウムスクラップから除去しなくてはならない元素はCu, Mg, Si, Mn, Feが中心で、その他近年注目されているLi、スクラップ取扱い時に混入する可能性があるSn, Pb、缶で大きな間

* 九州工業大学教授；工学部物質工学科(〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1)

Recycle Processes of Aluminum; Takashi Nakamura (Department of Materials Science & Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

Keywords: recycle, aluminum, metal laundering, life cycle assessment; LCA, refining

1996年8月26日受理

図1 アルミニウムスクラップのリサイクルプロセスの流れ。

題となっているTiなどがある。これらの元素を前述の考え方で整理すると、アルミニウムと同グループであるSi, Mg, Li, Ti中Mg, Liのリサイクルは熱力学的にそれほど困難さがないといえる。実際に溶湯処理で除去が実用化されているのはMgのみである。Liについては未だリサイクルの対象となる程スクラップが生じていないが、Liの除去だけを考えると酸化する、塩化、炭酸化等種々の方法の可能性はある。ついで同グループでもアルミニウムより酸素との親和力が弱いTi, Siは容易ではない。親石元素であるFe, Mn, Sn, 親銅元素であるCu, Pb, Znは非常に除去困難といえる。ただこの中でZnは蒸気圧が高いために、真空精度の手法が使用できる点が強みである。

以下アルミニウムリサイクルプロセスの要素技術をロンダリング手法と溶湯処理に分けて解説する。この2つの手法は独立してあるのではなく相互補完を行うべきものである。図1にリサイクルに関する全体の流れを示す。

3. ロンダリング手法によるリサイクルプロセス

金属素材のリサイクルを考える場合、ロンダリング手法が有効であることは明白である⁽⁵⁾。“メタル・ロンダリング”の概念は簡単にいえば洗濯である。スクラップはほぼ活量1のアルミニウムと他の金属元素との混合であることが多く、不純物元素を洗い流すロンダリング手法が有効なのは言うまでもない。以下ロンダリング手法によるアルミニウムスクラップのリサイクルプロセスを紹介する。

- (1) 手選別：説明の必要もないが、現在でも非常に効果的な分別法である。しかしながら日本においては困難になりつつある。
- (2) 磁選：ベルトコンベアー式が主力で次に示す渦電流分離と組合せ、鉄系スクラップとの分離を行う。
- (3) 渦電流分離：アルミニウムは渦電流が流れ易く、これに磁界を作用させ、はじき飛ばす。
- (4) 重液分離：磁性流体を利用し、重液を作り比重分離を行う。アルミ系、鉄系、その他比重の大きい非鉄系金属の分離が可能だが、磁性流体のコストが高い。
- (5) 融点差分法：混合している金属の融点差の違いで分別溶融。ただし、温度、雰囲気調節が重要。特に酸素分圧の制御、フラックスの使用が有効。この処理は溶融の前処理として考えられる。
- (6) 焙焼法：缶材の印刷塗膜の主成分である有機材を焙焼除去。バーナー加熱焙焼式の回転ドラムが主体である。ただし、顔料の無機成分は除去されない。
- (7) ショットブラスト法：缶材に多い印刷塗膜の離脱を行う。スチール球をチップ化された缶材にブラストする。効率を上げることと、処理後の鉄の汚染が問題。
- (8) 膨潤剥離法：缶材の塗膜を有機溶剤で剥離する。塗膜を除去することで以後の溶湯処理の歩留まりが大きく向上する⁽⁶⁾。

この内(1)~(5)は他の金属や廃棄物との分離、(6)~(8)は缶材用でそれぞれ目的が異なり、原料のスクラップに応じて使い分ける。

4. アルミニウムスクラップの溶湯処理の可能性

冶金技術者にとって熔融金属の状態で精製プロセスを考えることは本能であり、前述のロンダリング手法に頼らないリサイクルプロセスを考案することは目標として重要である。ただ現実には、非常に困難であることは、多少でもこのことについて考えたことがある技術者は十分認識している。表1にアルミニウム化合物より熱力学的に安定な2元素化合物の例を示す。酸素、ハロゲンと種々相手を変えても基本的にはアルカリ、アルカリ土類金属以外ではアルミニウム化合物が最も安定ということであり、例外的にTi, Zrが窒化物、炭

表1 アルミニウム化合物より安定な化合物例.

	化合物相
酸化物	アルカリ土類酸化物
窒化物	TiN, ZrN
硫化物	アルカリ, アルカリ土類
塩化物	アルカリ, アルカリ土類
弗化物	アルカリ, アルカリ土類
炭化物	TiC

表2 アルミの精製で問題となる不純物元素の無限希釈活量係数.

元素	Si	Mg	Fe	Cu	Zn	Pb
γ°	0.04	0.168	0.027	0.042	2.161	78.52
温度(K)	1100	1073	1873	1373	1000	1200

化合物で安定な化合物を生成する. また表2に代表的な不純物元素の溶融アルミニウム中の無限希釈活量係数⁽⁷⁾を示す. いわゆる γ° が1より大きくなるのはZn, Pbのみで他はすべて1よりかなり小さな値を取り, 表1と2を見るだけで溶融アルミニウムからの不純物除去が熱力学的にいかにか難しいか予想できる.

現在アルミニウム溶湯からの除去が実用化されているのはMg, Liなど, アルカリ, アルカリ土類金属のみである. 溶湯処理には真空精製法, 化合物法, 偏析法, 三層電解法が提案されている. 真空精製法については以前解説したので⁽⁸⁾今回は省く.

(1) 化合物法

不純物を除去するにはその不純物を精製の対象となっている金属, 本資料ではアルミニウムから別の相へ変換しなくてはならない. そのために種々の反応を考えることになる. アルミニウムの場合, 前述したように活性な金属であるから不純物を優先的に反応させスラグ, フラックス化するのは容易ではない. そこで最終分離には問題が残るが, 固体の化合物を生成し, 分離除去する方法が提案されている.

一つはFe, Mnを多量に含む場合, 組成, 温度を調整し, Al-Fe, Al-Mn系金属間化合物を作り, 高圧ろ過や遠心分離で化合物相とアルミニウム溶湯を分離しようとする方法である⁽⁹⁾. 結果の一例を図2に示す. このように実験室規模では多少の効果が認められているが, 低濃度ではあまり効果がなく, 生産性も低く問題も多い. 現在この手法はFeを含む初晶の大きさを大きくすることにポイントが移されている⁽¹⁰⁾.

最近, 長尾らはTiに対し, TiCの生成による除去を試みている⁽¹¹⁾. 未だ講演のみの報告で詳細は不明であるが,

図2 化合物生成後のアルミニウム溶湯の遠心分離の効果.

遠心力付与によるFeの偏析: (a) Al-5Fe合金, (b) Al-11Si-1.2Fe-0.1Mn合金.

1273 Kで1質量%のTi含有のアルミニウム溶湯にカーボン製多孔体を浸漬し, 約6割強の除去率を得ている. また浸漬したカーボン表面にはTiCの生成を確認している. Tiは缶材の塗料の顔料成分でアルミ缶のリサイクルでは必ず問題となる元素であり, 注目される. また彼らはSiについても化合物法の適用を考え, 金属Caの添加を行っている⁽¹²⁾. 彼らのレポートによると生成したCa-Si-Al化合物は厚さ数 μm 長径30~50 μm の板状であり, アルミニウム溶湯との分離性が十分ではないと考えられる. その解決の一つとして, 佐野⁽¹³⁾が鉄スクラップに対して行ったようなCa-CaF₂, Ca-Cl₂などの金属-ハロゲンフラックス系で除去することが考えられる. この方法では生成したCa₂Sn, Ca₂Pbなどの化合物がフラックスに溶解するため, フラックスの融点が高いことが問題であるが, 分離性は間違いなく向上すると考えられる.

前述したように溶湯処理では化合物や介在物の物理的除去が熱力学と並んで重要である。これらの物理学的除去も一種のロンドリングと考えられるが、具体的にフィルタリングと微細気泡によるバブリングが存在する。

バブリングは溶湯中に微細気泡を均一に分散させることがポイントである。方法としてはポーラスプラグからの吹き込みと剪断力を利用し気泡を切断・分散させる方式があるが、ポーラスプラグ方式は、向井⁽¹⁴⁾が指摘したように溶湯と材質の濡れ性が十分でないとポーラスプラグの役割を果たさず、実際のポーラスプラグの材質では大きな効果は期待できない。したがって現時点では装置として複雑になるがスニフ装置⁽¹⁵⁾のような剪断力を利用したタイプの方が気泡吹き込み方法としては優れている。

一方フィルタリングはアルミニウムの溶湯処理では実用上よく使用されている。しかしながら介在物の除去や化合物の割合が多い状態で使用すると目づまりが早く、フィルターの交換が必要となる。したがって生産性が悪く、どちらかというところと高級材を製造する際に使用される技術で、スクラップリサイクルには適用されていない。現状より安いフィルターでフィルター交換が連続的もしくは非常に簡便に行える装置の開発が望まれている。

最近では、物理的なフィルターではなく、電磁気力による介在物、金属間化合物の分離も試みられている⁽¹⁶⁾。電磁誘導溶解はアルミニウムでは一般的であり、溶解法と組合せることができればこれからの発展が期待できる。

(2) 三層電解と偏折法

高純度アルミニウムを作るプロセスとして古くから開発されている方法であるが、電解法は高い電力費、偏折法は低い生産性が問題でどちらもスクラップの精製には使われない。しかしながら、有力な精製法であるのは確かなので、特に偏折法は大型プロジェクト研究の中で重点的に検討されている⁽¹⁰⁾。当然であるが成功の鍵は、歩留まりの向上と連続化である。

(3) フラックス法

前述したようにフラックスでFe, Siなどの生成することは不可能に近いが、それだけ実用化できればインパクトは大

きい。現在我々の研究室では硫化系フラックスを含む種々のフラックスによるFe, Siの精製を試みているが十分な結果を得ていない。近い将来成功することを期待し、さらに検討を試みたい。

5. 結 言

アルミニウムの溶湯での冶金的手法のリサイクルプロセスの開発、特にFe, Siの除去は技術者の夢である。ただ熱力学は単純なフラックス添加法による精製は不可能なことを示唆している。このことはアルミニウムのリサイクルにはロンドリング手法の比重が大きくなることを意味する。したがってこれからは合金化にもLCAの考え方を導入し、回収システムまで含めたリサイクルのトータルシステムの確立が重要となる。

文 献

- (1) H. H. Kellogg: Trans AIME, **188**(1950), 862.
- (2) 大隅研治: 金属, **66**(1996), 117.
- (3) レアメタル調査研究報告書「エコマテリアル」, 未踏科学技術協会, (1991).
- (4) V. M. Goldschmidt: *Deochemistry*, Oxford Press, London, (1954), 10.
- (5) N. Masuko: *Metallurgical Processes For The Early 21st Century*, Ed. by H. Y. Sohn, TMS, (1994), 21.
- (6) 高橋俊元, 藤沢和久, 大隅研治, 福田 実: 軽金属学会春期大会概要集, (1996), 10.
- (7) R. Hultgren: *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Ohio, (1975).
- (8) 中村 崇: 日本金属学会会報, **30**(1991), 706.
- (9) 近藤靖彦, 松原弘美: サンシャインジャーナル, **12**(1991), 28.
- (10) 平成7年度非鉄金属系素材リサイクル促進技術研究開発: 基礎調査研究要素技術研究成果報告.
- (11) 長尾元裕, 國井一孝, 大隅研治: 軽金属学会秋期講演概要, (1994), 143.
- (12) 長尾元裕, 國井一孝, 大隅研治: 軽金属学会秋期講演概要, (1994), 141.
- (13) 佐野信雄: 日本金属学会会報, **30**(1991), 905.
- (14) 向井楠宏, 野崎博司, 有川孝俊: 材料とプロセス, **3**(1990), 137.
- (15) Production Bulletin Union Carbide, 0199(1977).
- (16) 朴 峻 杓, 佐々健介, 浅井滋生: 日本金属学会誌, **59**(1995), 312.