

# 当社における金属リサイクルに関する研究開発の取組み

西 誠治\*・長尾元裕\*・吉川克之(工博)\*・増田隆平\*\*・小川兼広\*\*\*

\*技術開発本部・生産技術研究所 \*\*アルミ・銅事業本部・技術部 \*\*\*加古川製鉄所・技術研究センター

## R&D Activities on Recycling of Metals at Kobe Steel

Seiji Nishi・Motohiro Nagao・Dr. Katsuyuki Yoshikawa・Ryuhei Masuda・Kanehiro Ogawa

This paper describes the research activities related to steel, aluminum and copper recycling at Kobe Steel. With steel, tin surface plating may be removed by heating and oxidizing the layer in the solid state. With aluminum, silicon removal as an impurity element from the molten metal by intermetallic compound method was discussed. Furthermore, the removal of non-metallic inclusions by electro-magnetic force and inner filtration was also discussed. With copper, the removal of lead and nickel as impurity elements from the molten metal by the formation of composite oxides was studied.

まえばき = 当社が扱っている代表的な材料の中で、鉱物資源の採掘可能年数をみてみると、鉄は 232 年、アルミニウムは 192 年、銅は 39 年といわれており<sup>1)</sup>、資源としては比較的豊富であるといえる。しかしながら、CO<sub>2</sub> の低減をはじめとする環境保護や将来予想される資源・エネルギーの枯渇、あるいは以下に述べるような各材料事情からますますリサイクルが重要となっており、当社として関連の研究開発に鋭意取り組んでいる。

鉄スクラップの種別発生量の推移と将来予測を第 1 図<sup>2)</sup>に示す。今後、鉄スクラップ発生量総量は増加傾向にあり、とくに自家発生および加工スクラップの漸減と、老廃スクラップの増加が予測されている。この老廃スクラップは、最近すでに自動車・家電製品などにおいて粗大ごみとして放置・廃棄されるケースが増えつつあり、社会問題になっている。当社では、鉄資源の有効活用、地域環境改善を図る目的で、通商産業省の助成を受け、鉄鋼各社の参加のもとに(財)金属系材料研究開発センター内で「環境調和型金属系素材再生利用基盤技術の研究」を進めている。

また、アルミニウムは製錬に大量の電気エネルギーを必要とし、再生塊と新塊の製造エネルギーを比較すると、新塊の約 3% のエネルギーで再利用が可能である。現在のアルミニウムリサイクルは、スクラップを溶解する際、成分規格を満足するよう新地金で希釈する方法、もしくは低品位の鋳物やダイキャストに転回するいわゆるカスケード方式が採られている。しかし、第 2 図に示すように、今後のスクラップの増大により現状の希釈やカスケード方式では余剰が発生し廃棄処分が必要となることから、スクラップを同じ製品の原料に戻す“Product to Product”の技術が求められている。当社は、通商産業省の助成を受け、(財)金属系材料研究開発センター内での「非金属系素材リサイクル促進技術/アルミニウム高度リサイクル技術の研究開発」のプロジェクトに軽圧 7 社の一員として参画し、次世代リサイクルプロセスの構築に携わっている。

銅については、年間約 300 万トンの消費量に対し、その原材料に占めるスクラップ比率は約 50% と高い値で

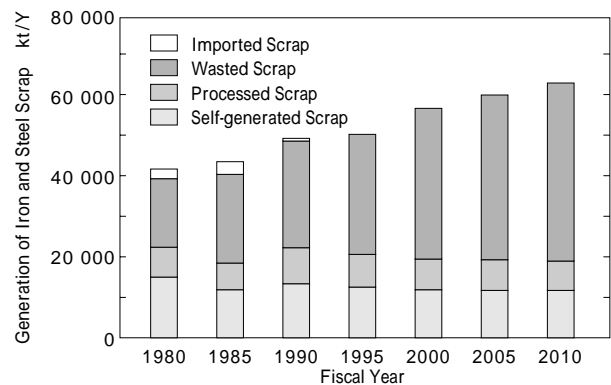
あるが、焼線屑を代表とする市中屑は溶湯成分不良の問題から全量のリサイクルはできていない。

これら金属のリサイクル促進には、回収、分別、前処理、液相精製など総合的な検討が必要となるが、本報では、当社がおこなっている研究開発の一端を紹介する。

### 1. 鉄鋼のリサイクル技術

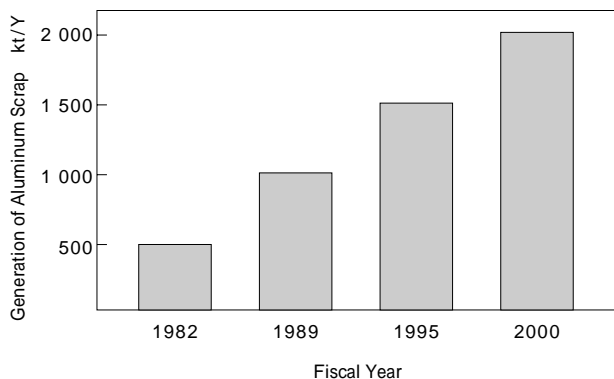
#### 1.1 背景

老廃スクラップの有効利用には、鋼中に残留しやすい銅やすすなどの元素を除去する技術を開発する必要がある。ここでは、主にすすめっき鋼板を対象にこれを固体状態で加熱酸化し、すすを酸化物として鋼板より剥離除



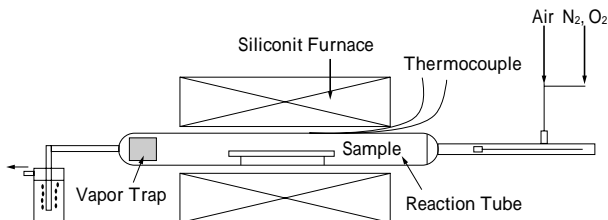
第 1 図 鉄スクラップの種別発生量の推移

Fig. 1 Change in generation of iron and steel scrap in Japan



第 2 図 アルミニウムスクラップ発生量の推移

Fig. 2 Change in generation of aluminum scrap in Japan



第3図 脱すず基礎実験装置の概略図  
Fig. 3 Schematic diagram of the apparatus for fundamental detinning experiments

去する技術について述べる。

### 1.2 実験装置および方法

#### 1.2.1 基礎実験

もちいた実験装置を第3図に示す。30×900mmの不透明石英管に、一定流量の空気あるいは(空気+酸素ガス)を流入した後、シリコニット炉により所定温度まで加熱した。その後0.3×20×70mmのすずめっき鋼板を装入し、所定時間加熱酸化した。その後試料を引き出し、空冷後ボールミルにて試料表面に付着したすず酸化物を除去し化学分析に供した。

#### 1.2.2 大形実験

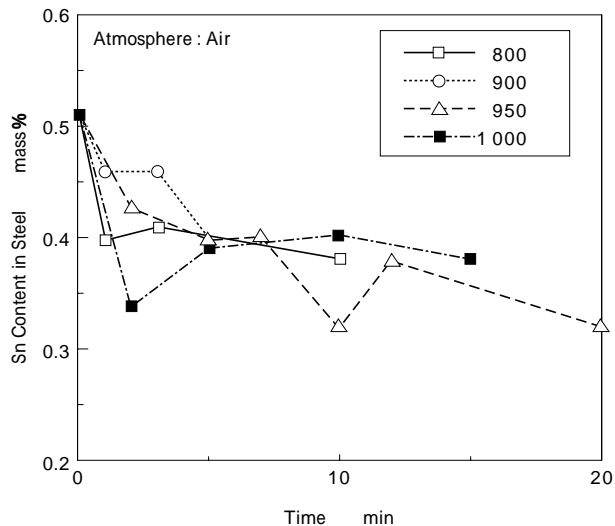
実験装置を第4図に示す。回転炉直胴部1×1mのステンレス製反応管を電気炉により所定温度(主に950)まで加熱し、所定の回転数で反応管を回転させた。その後、所定流量の空気あるいは(空気+窒素ガス)を流入させ、試料約100kgのすずめっき鋼板(0.3×50×50mm/1片)を装入した。加熱中一定時間ごとにサンプリングをおこない、化学分析に供した。なお加熱中すず酸化物を鋼板から剥離させ、熱間で脱すずが起る可能性を検討するため、一定重量のステンレス球あるいはタングステン球(ともに直径30mm)または厚板切断片(約30mm角)を衝撃材としてすずめっき鋼板に混合した。

### 1.3 実験結果および考察

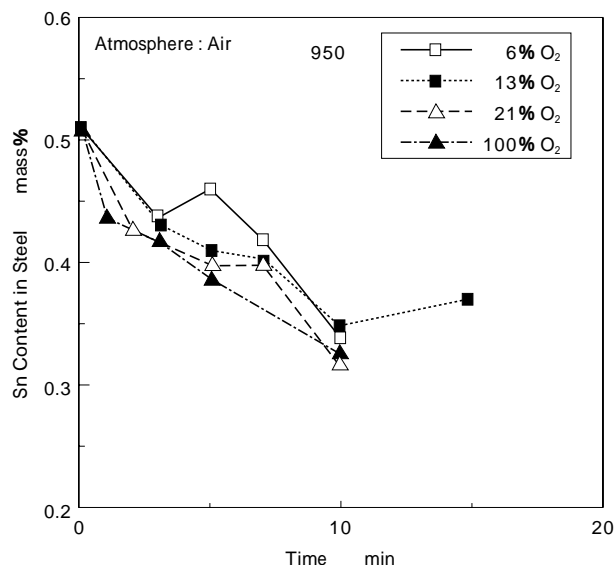
#### 1.3.1 基礎実験

第5図には空気雰囲気下で加熱温度を変化させた場合の脱すず率を示す。加熱温度の高いほうが脱すず率は高く、950×10minの加熱で約40%の脱すず率がえられた。

いっぽう、第6図には脱すず率に及ぼす雰囲気中酸素濃度の影響を示す。雰囲気中酸素濃度の増加とともに脱すず率も向上した。本法の剥離機構を解明するには、

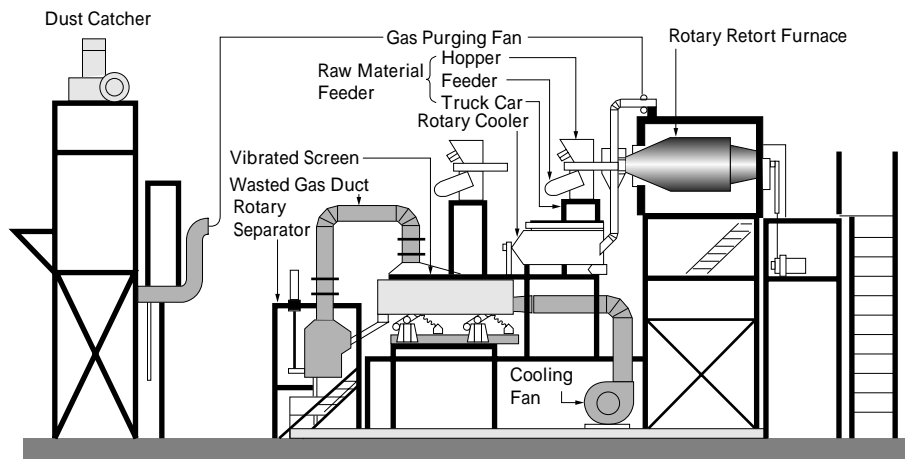


第5図 脱すず率に及ぼす温度の影響  
Fig. 5 Influence of temperature on detinning ratio



第6図 脱すず率に及ぼす酸素濃度の影響  
Fig. 6 Influence of oxygen content on detinning ratio

加熱中のすずの挙動を知る必要がある。そこで空気雰囲気下950で加熱した試料について、表面近傍深さ方向のSn-Fe-O濃度分布をオージェ分析により求めた。その結果、まず表面のすずが酸化されSnO<sub>2</sub>を生成し、その後、SnO<sub>2</sub>の一部はFeにより還元されFeOを生成する。本試料をボールミル処理すると、鋼板表面に酸化物



第4図 脱すず実験装置の概略図  
Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus for detinning of steel

が認められないことから、剥離の起点は  $\text{SnO}_2 + \text{FeO}/\text{Fe}$  界面と考えられる。

以上の基礎実験よりすずめっき鋼板を酸化させ、衝撃を与えることにより酸化物が剥離することが明らかになった。そこで大形のロータリキルン型加熱炉を製作し、すずめっき鋼板に衝撃材を混合することにより熱間での脱すずの可能性について検討した。

### 1.3.2 大形実験

第7図には脱すず率に及ぼす衝撃材重量比（衝撃材重量/すずめっき鋼板重量）および衝撃材種類の影響を示す。これより衝撃材重量比を大きくすることにより、熱間で脱すずが進行し、約80%の脱すず率がえられた。さらに衝撃材の種類によっても影響を受け、比重の大きいタングステン球あるいは1個あたりの重量の大きい厚板切断片をもちいたほうが脱すず率は大きい。この理由については、処理後の鋼板を観察すると、比重の大きいタングステン球をもちいたほうが鋼板表面の凹凸が激しくなっていることより、熱間での変形により酸化物の剥離が促進されたと考えられる。

以上のように、すずめっき鋼板に衝撃材を混合し加熱酸化することにより、熱間で脱すずが進行することが明らかになった。本法によりスクラップ予熱工程での脱すずが可能となる。

## 2. アルミニウムのリサイクル技術

### 2.1 金属間化合物法による不純物の除去技術

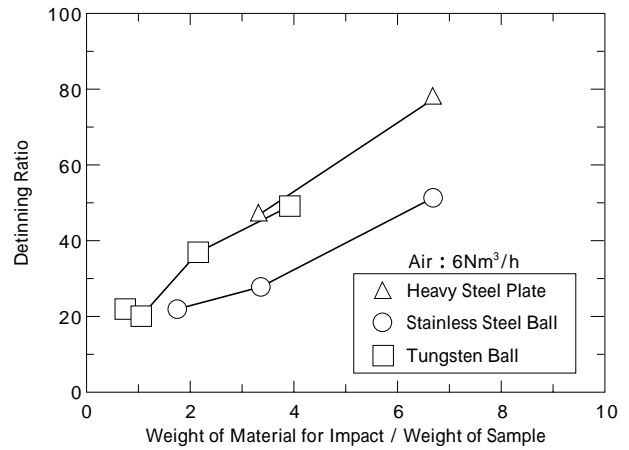
#### 2.1.1 背景

アルミニウムスクラップを再溶解して利用する場合にもっとも重要となるのは不純物除去技術である。市中のスクラップは、工場内で発生したスクラップと異なり、手選別や磁選別などの固相選別を厳密におこなっても異物の混入は避けられないためである。

アルミニウム溶湯中の不純物を除去する液相精製の方法としては、電解精製、偏析法、結晶分別法などがあるが、いずれも高純度地金の精製には実用化されているもののスクラップを対象にはおこなわれていない。いっぽう、化合物法として、不純物元素と化合物を形成する元素を添加し、生成した化合物を滓として除去する方法が提案されている。しかし、これまでは添加する元素の検討が十分になされていないことや添加元素が残留する懸念があることから実用化には至っていない。ここでは、その可能性について検討をおこなった結果を紹介する<sup>3)</sup>。

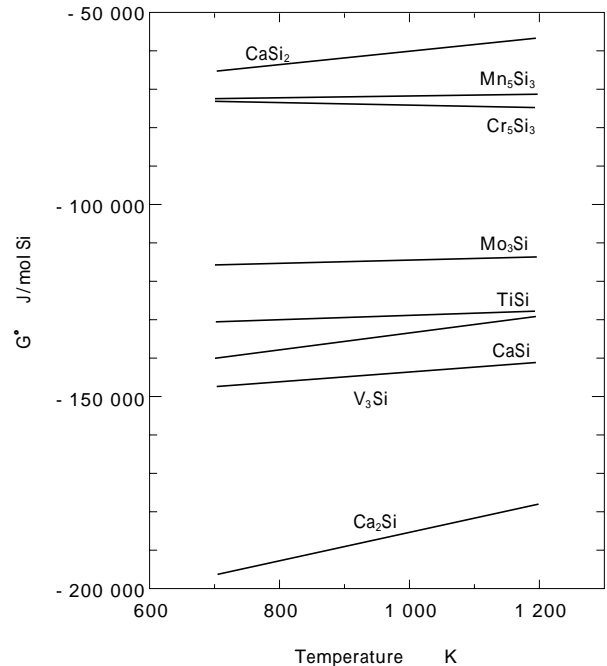
#### 2.1.2 実験方法

アルミニウム鋳物と展伸材の混合スクラップやブレージングシートのリサイクルを想定し、シリコンを除去対象元素に選んだ。シリコンを含む化合物の生成を目的に、まず、二元系化合物の標準生成自由エネルギーを求め、添加元素を選定した。実験は、黒鉛るつぼ型誘導炉（100 kg）をもちい、アルミニウム地金（99.7mass%Al）および金属シリコン（99.5mass%以上）により所定のSi濃度のAl-Si合金溶湯を溶製した。大気雰囲気下、溶解温度973Kにおいて添加元素を加え、溶湯より試料を採取



第7図 脱すず率に及ぼす衝撃材重量比の影響

Fig. 7 Influence of weight fraction of material for impact on detinning ratio



第8図 二元系シリコン化合物の標準生成自由エネルギー

Fig. 8 Standard free energy of formation of binary silicon compound

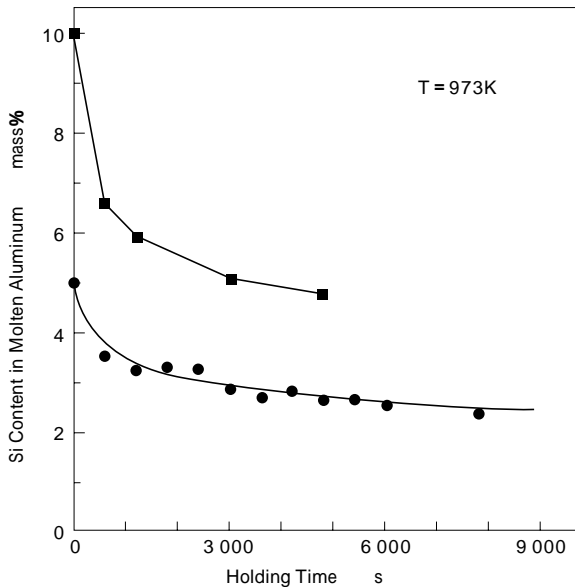
し、ICP 発光分光分析法によりシリコン濃度の経時変化を求めた。また、サンプリングした溶湯を加圧方式にてフィルタを通過させフィルタ入り側のケーキ層に濃縮して存在する化合物をX線回折ならびにEPMAにて分析した。

#### 2.1.3 実験結果および考察

第8図に、各種二元系シリコン化合物の標準生成自由エネルギーを示す。Ca<sub>2</sub>SiのGの値がもっとも小さく安定であることから、添加元素としてカルシウムを選定した。

所定のAl-Si合金溶湯に、Al-5mass%Ca合金をもちいてCa濃度として3mass%添加した場合のシリコンの経時変化を第9図に示す。初期シリコン濃度が5,10mass%ともに約50%のシリコン濃度低減が認められた。なお、このときのカルシウム濃度は3%から1.8%に低減しており、低減したCa/Siの重量比は約0.5となった。

いっぽう、フィルタで捕捉したケーキ層のX線回折



第9図 カルシウム添加によるシリコン濃度の変化  
Fig. 9 Change in silicon content of aluminum by calcium addition

においてシリコンを含む金属間化合物としては、 $\text{Ca}_2\text{Si}$ と $\text{CaSi}_2\text{Al}_2$ の2種類が認められ、EPMAの結果とも一致した。上記濃度変化からは、 $\text{CaSi}_2\text{Al}_2$ の生成が支配的であると考えられる。

このように、カルシウムの添加によりシリコンの除去が可能であることが明らかとなった。残留カルシウムの問題については、ハロゲン系精錬剤をもちいることにより低減可能であることを確認している。今後、検討すべき課題としてはシリコンの除去限界の向上や最適なカルシウム添加量の把握などが挙げられる。

## 2.2 非金属介在物の除去技術

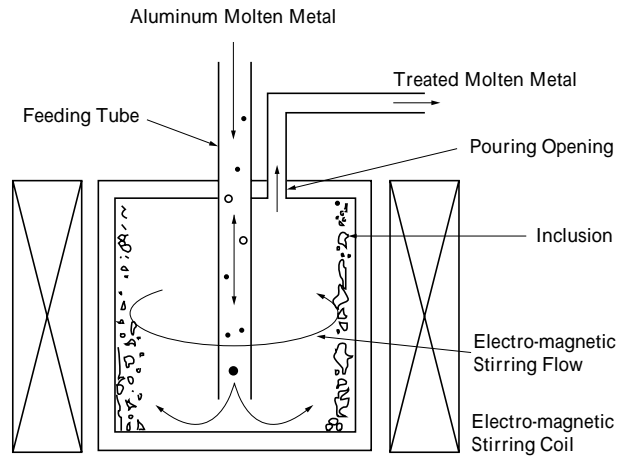
### 2.2.1 背景

アルミニウムスクラップを再溶解して利用する場合には、不純物元素のほかに介在物についても量が増えることが予想される。そこで、現行のセラミックチューブフィルタに代わるかまたはこれを補完する効率的な除去方法が求められている。ここでは、電磁気力をもちいた遠心分離ならびに内部ろ過フィルタによる介在物除去に関する研究結果について述べる<sup>4)5)</sup>。

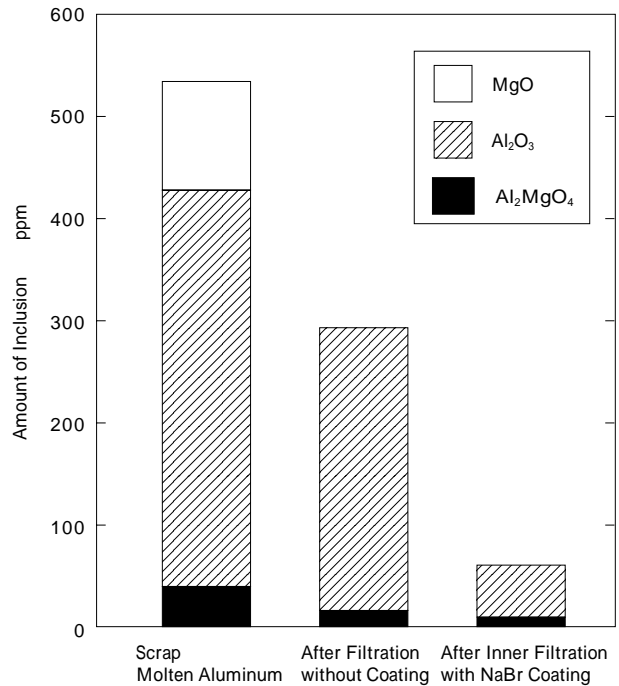
### 2.2.2 実験方法

電磁攪拌によるアルミニウム溶湯中介在物の遠心分離実験装置の概略図を第10図に示す。溶湯の供給は注湯管によりろつば底部からおこない、ろつば蓋に設けた出湯口から清浄な溶湯を取り出す方式とした。溶湯が底から上方へ移動する際に回転流が与えられ、介在物は溶湯との密度差に比例した速度でろつば壁方向に移動する。溶湯の原料としてUBC (Used Beverage Can) 70%、地金 30% をもちい、抵抗炉にて50kgを溶解し、装置に供給した。回転数は260rpm、処理速度は10kg/90s、処理量は25kgとした。

フィルタについては、コーゼライト質の糸集合型でこの表面に予備試験にて選定したNaBrをコートしたものをもちいた。溶湯の原料としてUBC50%、地金50%を使用し、抵抗炉にて50kgを溶解し、ろ過装置内にて上記フィルタを通過させた。比較のためコートなしフィ



第10図 電磁攪拌による脱介在物実験装置の概略図  
Fig. 10 Schematic diagram of experimental apparatus for removal of inclusion by electro-magnetic stirring



第11図 内部ろ過による介在物量の変化  
Fig. 11 Change in amount of inclusion by inner filtration

ルタをもちいた実験もおこなった。

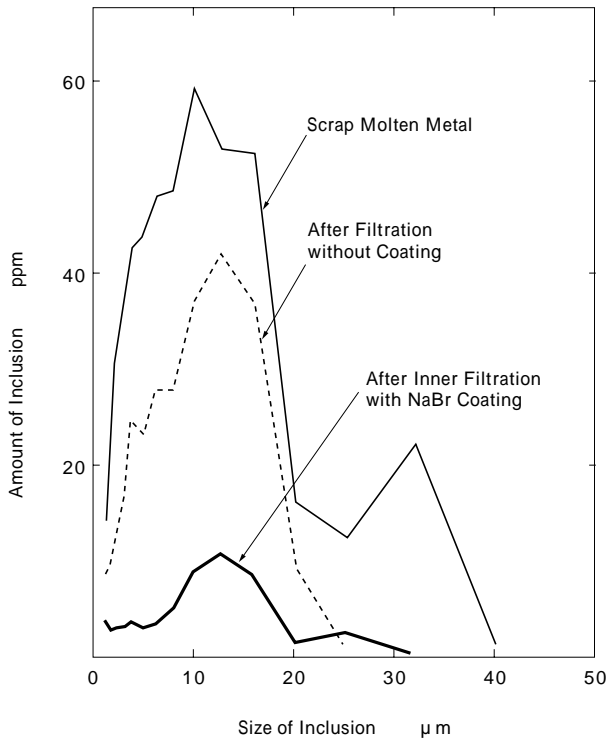
いずれも、処理前後の溶湯サンプルにおいてよう素メタノール抽出法によりその酸化物量を求めた。また、内部ろ過フィルタ実験については、抽出した介在物の粒径分布をコールカウンタにて測定した。

### 2.2.3 実験結果および考察

電磁攪拌実験の分析結果では、処理前125ppmであった酸化物総量は25ppmに減少し、除去率としては85%となった。これは、15 $\mu\text{m}$ 以上の介在物の除去を想定した予測値60%を上回るものであり、微小介在物が粗大な膜状介在物に捕集されたものであると考えられる。

また、第11図にフィルタでのろ過実験における介在物量の結果を示す。さらに、第12図には粒径分布の結果を示す。コートフィルタにより介在物量は550ppmから80ppmまで低下し、とくに10~20 $\mu\text{m}$ の寸法の介在物が除去されていることが明らかになった。

このように、新たな効率的介在物除去法の可能性が見



第 12 図 内部ろ過による介在物粒径分布の変化  
Fig. 12 Change in distribution of inclusion size by inner filtration

出されたが、大形化が今後の課題である。

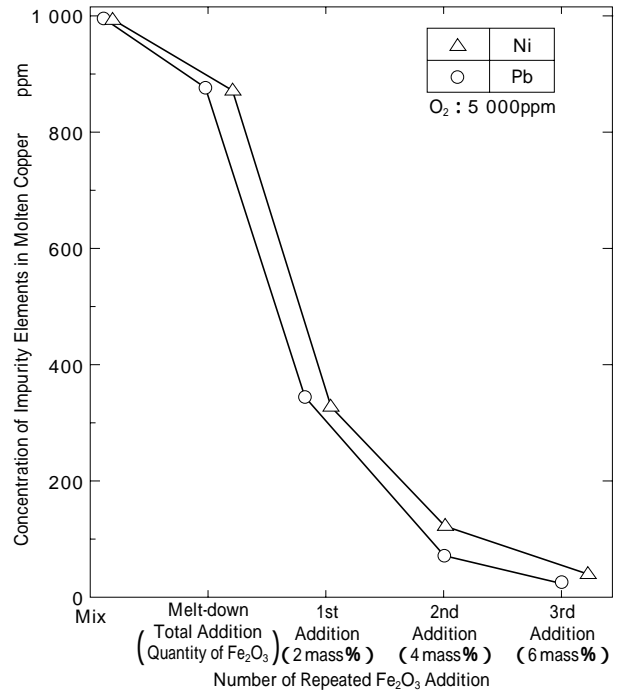
### 3. 銅のリサイクル技術

#### 3.1 背景

銅スクラップからの不純物除去方法としては、従来電解精製がもちいられてきた。しかし、電解精製設備を保有しない当社では、溶解工程での酸化精錬などにより簡便に処理できることが望ましい。ここでは、不純物元素の代表であり、銅線の表面絶縁物をその主原因とする鉛およびニッケルの酸化精錬による除去について述べる<sup>6)</sup>。

#### 3.2 実験方法および結果

鉛およびニッケルを含む溶銅の酸化実験において、スラグ中に Fe-Pb-O および Fe-Ni-O の複合酸化物の生成を確認したことにヒントをえて、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加実験をおこなった。実験は、黒鉛るつぼ型高周波誘導炉にて電気銅地金 350kg を溶解し、不純物元素として鉛およびニッケルを添加した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を溶銅重量に対し、2、4、および 6mass% 添加し、溶湯のサンプリング・化学分析により鉛およびニッケルの濃度変化を調査した。結果は、第 13 図に示すとおりであり、1 000ppm から 20ppm への低減が認められた。生成したスラグ相の EPMA により Fe-Pb



第 13 図 溶銅中の不純物元素、鉛およびニッケル濃度に及ぼす Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量の影響

Fig. 13 Influence of quantity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on concentration of impurity elements, lead and nickel, in molten copper

・O および Fe-Ni-O の複合酸化物の生成を確認している。むすび=当社における金属リサイクルに関する技術開発について述べた。しかし、リサイクルの促進には溶湯処理だけでなく、回収、分別などの前工程での処理も非常に重要であり、これによって後工程での負荷を可能な限り軽減することが必要である。技術の実用化にあたっては、適切な前処理によって溶湯処理での不要なコスト上昇を避けるとともに、たとえば添加元素の残留など各種処理による副作用の問題を解決することが重要な課題となる。これらの課題解決を図ることにより、リサイクルのさらなる促進に寄与していきたい。

本研究の一部は 新エネルギー・産業開発機構(NEDO) の委託研究としておこなわれたものである。

#### 参考文献

- 1) 大西忠一：軽金属，Vol.46，No.11(1996)，p.525。
- 2) 日本鉄鋼協会高温プロセス部会：循環性元素分離研究会報告書(平成8年2月29日)，p.9。
- 3) 長尾元裕ほか：軽金属，Vol.46，No.11(1996)，p.588。
- 4) 蛭川伸吾ほか：軽金属学会大会講演概要，Vol.90(1996)，p.35。
- 5) 増田隆平ほか：軽金属学会大会講演概要，Vol.91(1997)，p.35。
- 6) 大隅研治ほか：伸銅技術研究会誌，Vol.35(1995)，p.201。