

使用済アルミニウム飲料缶のリサイクル

高橋俊充*・藤沢和久**・大隅研治(工博)***・長田耕一****

*プラントエンジニアリング本部・技術部 **技術開発本部・化学環境研究所 ***アルミ・銅事業本部・技術部 ****神鋼テクノ㈱

Recycling of Aluminum Used Beverage Can

Toshimitsu Takahashi・Kazuhisa Fujisawa・Dr. Kenji Oosumi・Kouichi Nagata

Recycling of used aluminum beverage cans (UBC) into can body material has been tried as a main aluminum product recycling method. However, some problems, in the UBC remelting process attributed to "paints", occur as an unfavorable molten metal compositions (primarily titanium) and thus lower the molten metal yield. This paper reports on the application of a swell-peeling method in which paints are chemically removed. It also reports on a swell-peeling method which successfully improves molten metal yield and at the same time prevents the impurity element titanium from contaminating the molten metal.

まえがき = アルミニウム飲料缶は、軽く、冷やしやすいためなどの特徴から、販売を順調に伸ばしてきた。ビールの缶化率の増加とソフトドリンクにおける普及から、今後も需要が増加すると予測されている。

いっぽう、使用済アルミニウム缶(UBC: Used Beverage Can)は、スクラップ価値が高く、再生地金を作るためのエネルギーが新地金の場合の約3%で済むため、再資源化率が、年々、向上している。また、今後も回収量が増加すると予測されており、再生利用先を確保する目的で、缶から缶へのリサイクル(CAN TO CAN)の推進が図られている。

UBC リサイクルの課題としては、溶解歩留りの低下と品質の低下があげられる。これらの問題点は、アルミニウム缶の外面および内面に使用されている塗料に起因している。まず、溶解歩留りの低下は、塗料に含まれる高分子化合物が溶解時に燃焼発熱し、酸化を促進するため、メタルとして回収できるアルミニウムが減少する。次に、塗料の顔料に使用されている酸化チタン(白色剤として使用)が、不純物元素源として溶湯成分中に増加すると、粗大な介在物を生成し、加工不良および製品欠陥の原因の一つとなり、品質が低下する。

これらの原因となっている塗料を除去するために、熱的方法(ばい焼処理)などが実用化されている。しかし、この熱的方法においては、装置が大形になる点と塗料中の顔料に由来するチタンが除去できないなどの問題点を有している。当社では、溶剤を使用する化学的方法(膨潤剥離法)を採用したUBC塗料剥離装置を新しく開発したので報告する。

1. 試験方法

1.1 剥離試験

1.1.1 膨潤剥離法の原理

塗料を構成している高分子化合物が溶剤により、膨潤することは、一般の塗料の剥離に利用されている。すなわち、溶剤を吸収して膨潤した高分子塗料の膨張力が、塗料自体のアルミニウム素材への密着力を上回ることにより、素材からの塗料剥離が可能となる。第1図に膨

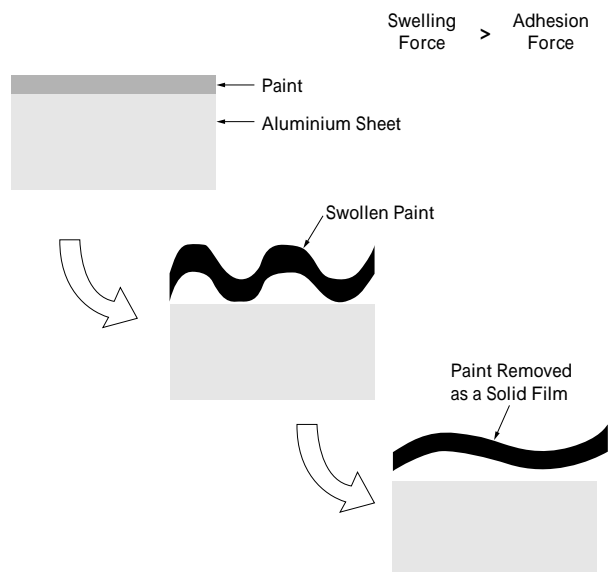
潤剥離の模式図を示す。アルミニウム飲料缶では、塗膜と素材との密着力が強固であり、塗料の膨張力を従来より高める必要がある。そこで、三次元高分子の架橋密度が低下するほど膨張しやすくなるという考えのもとに、溶剤(塩化メチレン)に酸成分を加えることにより、高分子鎖を切断し、架橋密度を低下させている。

1.1.2 静置剥離試験

剥離液の性能比較をおこなうため、密封容器内で塗料剥離率と剥離時間との関係を調査した。塗料剥離率は次のように定義した。

$$\text{塗料剥離率} = \frac{(\text{剥離前の UBC 質量}) - (\text{所定の剥離時間経過後の UBC 質量})}{(\text{剥離前の UBC 質量})} \times 100\%$$

ここで、剥離時間は300~7200s、シュレッド品/剥離液の質量比を1/10とした。所定の剥離時間を経過した後、アルミニウムUBCを取り出し、乾燥後の質量を秤量した。



第1図 使用済飲料缶塗膜の膨潤剥離の模式図
Fig. 1 Schematic presentation of swell-peeling method of paints on aluminium beverage cans

1.1.3 回転剥離試験

アルミニウム UBC の表面に付着、残存する剥離された塗料の除去を促進するため、回転剥離試験をおこなった。ここで、剥離時間は 300s、シュレッド品/剥離液質量比を 1/10 とした。所定の回転剥離時間を経過した後、乾燥させ、アルミニウム UBC の質量を秤量した。

1.2 溶解試験

1.2.1 溶解原料

ばら缶の状態にて入手したアルミニウム UBC をシュレッドにて切断し、膨潤剥離法にて塗料を除去し、溶解原料とした。なお、溶解原料に占めるアルミニウム UBC の配合率は実作業条件を考慮して、アルミニウム UBC 50mass% に対してアルミニウム地金（純度 99.7mass%）50mass% とした。

1.2.2 溶解条件

黒鉛つば型誘導炉（1kHz）をもちい、100kg/チャージにて 993K で大気溶解した。まず、アルミニウム地金を全量溶解し、えられた溶湯中にアルミニウム UBC を順次添加して溶解した。なお、溶湯の脱ガスおよび脱介在物を目的とした溶湯中への精錬剤吹き込みはおこなわなかった。この後、溶湯表面に生じた滓表面に除滓用フラックス（JDR1183）を溶湯質量の 0.05mass% 散布し、滓とフラックスを十分に攪拌し、レーキをもちいて除滓した。除滓した滓を回転羽根方式の灰絞り機にて絞り、滓からアルミニウム分を回収した。

1.2.3 溶解歩留り

下湯としてもちいたアルミニウム地金（純度 99.7mass%）のメタルロス率は実測により 0.1mass% 以下であることを事前確認した。そこで、地金の溶解歩留りは 100% と仮定し、アルミニウム UBC 配合率 50% での結果をアルミニウム UBC 配合率 100% での値に比例計算して換算した。

1.2.4 成分分析

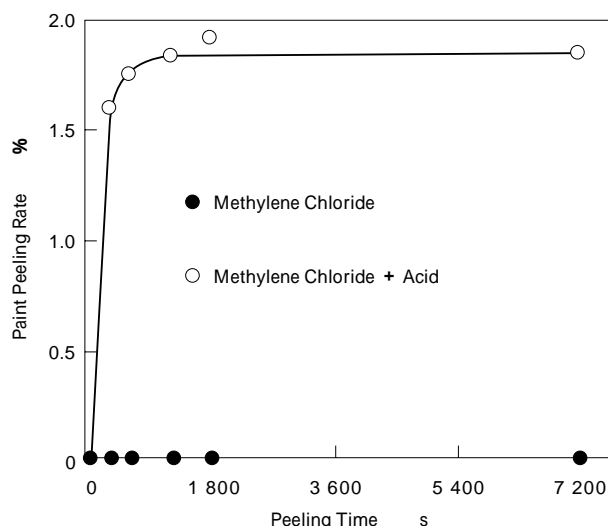
えられた溶湯をサンプリングして、ICPA（発光分光分析法）をもちい、化学成分を分析した。また、除滓した滓を構成する化合物は X 線回折により、半定量的に同定した。

2. 結果および考察

2.1 剥離結果

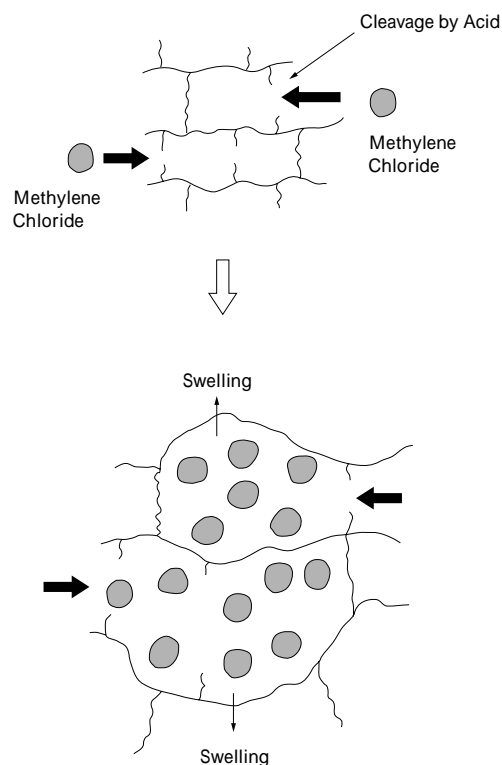
2.1.1 塗料剥離の促進

第 2 図に塗料剥離率に及ぼす剥離時間の影響を示す。塩化メチレン単品では、7 200s 保持後もまったく塗料の剥離が起こらなかった。いっぽう、酸成分を含有する剥離液では、剥離時間 300s ですでに顕著な剥離効果が認められ、酸性分の必要性が確認された。第 3 図に膨潤反応の促進機構を模式的に示す。塩化メチレン単品や従来の剥離液では、架橋高分子の網目が密なため、塩化メチレン分子が塗料の中に浸入しにくい。酸成分を加えることにより、加水分解などによる塗膜の網目が切断され、架橋密度が低下する。このことにより、塩化メチレン分子が塗料の中に浸入しやすくなり、塗料の膨潤が進み、アルミニウム表面からの剥離が容易に起こるものと考え



第 2 図 剥離時間の剥離率への影響

Fig. 2 Effect of time on peeling rate



第 3 図 膨潤剥離のメカニズム

Fig. 3 Schematic presentation of swelling and peeling mechanism of aluminum beverage can paints by proposed peeling liquid

られる。

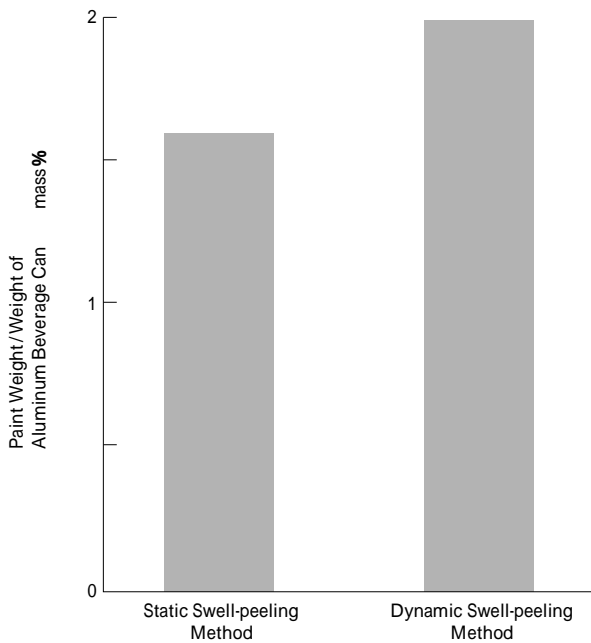
2.1.2 静置剥離と回転剥離

静置剥離と回転剥離の剥離状況の差異を測定するために両者の比較をおこなった。剥離時間を同一にして、静置した場合と、回転させた場合のそれぞれの剥離した重量を測定した。その結果を第 4 図に示す。

回転剥離をおこなったほうが、約 20% 剥離効率が向上した。これは、回転剥離の場合、アルミニウム UBC 同士の機械的な擦れ合いにより、膨潤した塗料のかきとりが促進され、膨潤剥離反応が促進されたものと考えられる。

2.2 溶解結果

2.2.1 溶解歩留りおよび作業歩留りに及ぼすアルミニウム UBC 塗料除去の効果



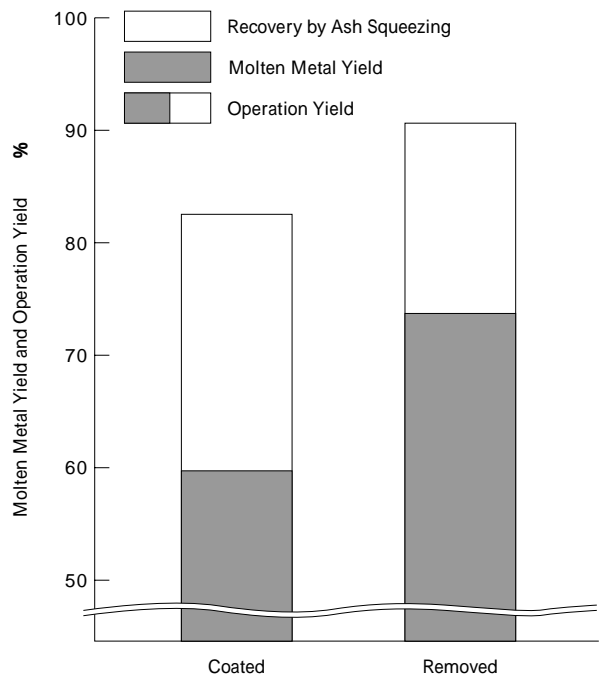
第4図 静置剥離と回転剥離の差異
Fig. 4 Difference in swell-peeling methods on paint peeling

第5図に溶解歩留りおよび操業歩留りに及ぼす塗料除去の効果を示す。塗料を除去しない場合、溶解歩留りは約60%、灰絞り回収分を加えた操業歩留りは約83%である。これに対して、塗料を除去した場合、溶解歩留りが約74%、操業歩留りは約90%に向上した。

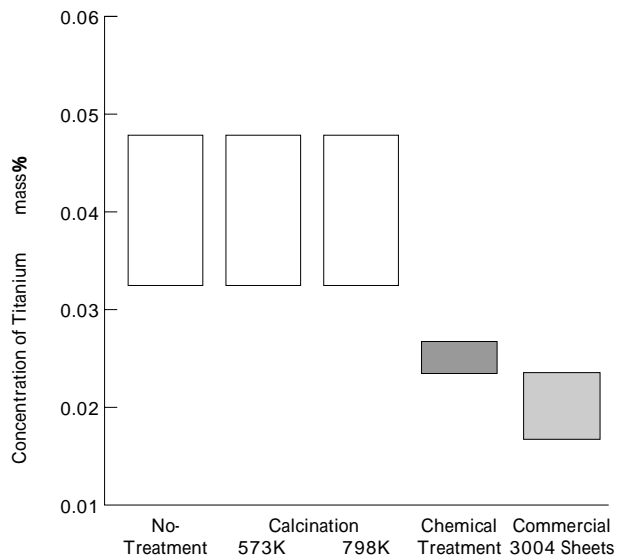
いっぽう、滓のX線回折法によって、MgOが生成されていることがわかった。これは、溶解工程において塗料が燃焼し、このときの発熱反応により、UBC表面積にほぼ比例した状態で、膜状のMgOを生成するものと考えられる。生成したMgOは、溶湯との濡れ性がよく、除滓においてMgOの表面に溶湯が付着し、炉外へ持ち出され、歩留りが低下したものと考えられる。

2.2.2 溶湯中の不純物元素チタン濃度に及ぼすアルミニウム UBC 塗料除去の効果

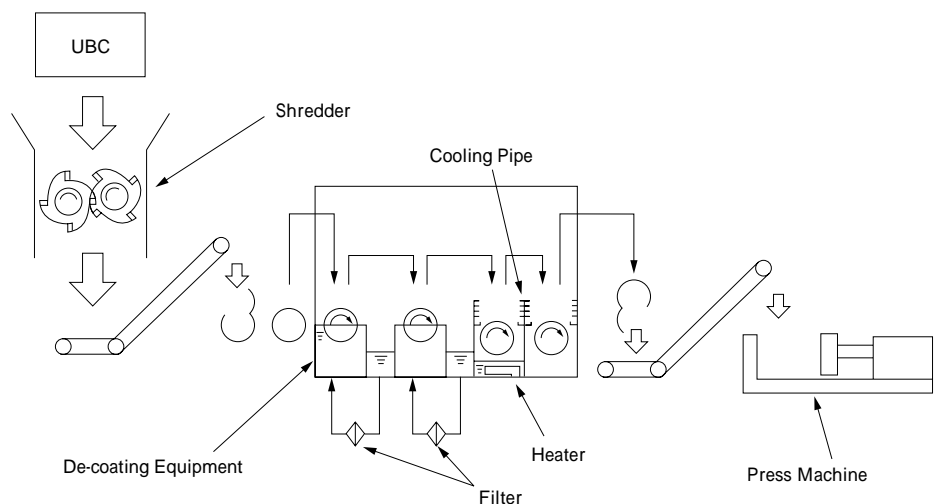
第6図に溶湯中の不純物元素チタン濃度に及ぼす塗料除去の効果を示す。溶湯中のチタン濃度は塗料を除去しない(入手のまま)状態で溶解した場合には、0.04mass%であるが、塗料を除去することにより、0.02mass%レベルまで低減し、ほぼ市販のJIS3004 板材レベルの品質



第5図 溶解歩留り、操業歩留りに及ぼす塗料除去の効果
Fig. 5 Positive effects of removal of UBC paints on molten metal yield and operation yield



第6図 溶湯中のチタン濃度に及ぼす塗料除去の効果
Fig. 6 Positive effect of pretreatment of aluminum UBC on titanium concentration in molten metals



第7図 UBC 塗料除去工程
Fig. 7 A proposed block diagram of de-coating paints



写真1 UBC 塗料剥離装置の外観
Photo.1 De-coating equipment

がえられた。すなわち、塗料を除去しない原料では、チタン濃度を下げするために、ほぼ同量の高純度アルミニウムを配合する必要があるが、塗料を除去することにより、アルミニウム UBC 配合率を高くすることが可能となる。

3. 剥離装置

3.1 装置構成

塗料剥離装置は膨潤剥離をおこなう剥離装置と前後の周辺機器からなっている。剥離工程を第7図に、装置外観を写真1に示す。剥離装置は剥離液などの液槽と UBC を投入する籠からなっており、複数個の籠を連続的に処理している。

3.2 処理工程

1) 前処理：内面の塗料も除去するために、回収した UBC はあらかじめ、シュレッダにて1/10程度に裁断した後、籠へ投入する。

2) 剥離工程：籠を剥離液内に半分程度浸した状態にて、回転させる。剥離液による膨潤化学反応に加えて、缶どうしの擦れ合いにより、剥離を促進している。

3) リンス工程：剥離工程と同様に剥離液内に半分程度浸した状態で回転させ、剥離した塗料を UBC と分離する。

4) 蒸気乾燥工程：溶剤の蒸気中にて籠を回転させ、UBC 表面に付着している剥離液を蒸発させる。気化した剥離液を水冷管にて凝縮して回収し、再度使用する。

5) 乾燥工程：蒸気乾燥工程にて剥離液の蒸気温度に昇温された UBC を剥離液蒸気の少ない雰囲気中で回転させ、さらに乾燥をおこなう。

6) 後処理：膨潤剥離処理を完了した UBC を籠から取り出し、プレスした後、溶解工程へ搬送する。

3.3 剥離装置の特徴

今回開発した UBC 用塗料剥離装置は、剥離液の寿命向上および使用量抑制などのランニングコストを重視した特徴を有している。

1) 剥離液の剥離能力の維持

本方法では、剥離された塗料は剥離液に溶解することなく、固体状態にて剥離液内に存在するので、剥離液の成分変化を最小限に抑えることが可能である。剥離液および浮遊する塗料は、剥離工程およびリンス工程から連続的に排出される。この混合液をフィルタリング装置を通して塗料を分離し、清浄化した剥離液を各工程に戻して再使用することによって剥離液を効率的に使用している。また、剥離能力が低下してきた場合には、酸成分を追加することにより、剥離能力の復帰が可能であり、剥離液の使用量を抑制できるのも特徴である。

2) 剥離液損失の防止

剥離装置内面側には、乾燥工程のみならず、すべての槽全体についても、水冷管を設置して、気化する剥離液の凝縮回収をおこなっている。また、装置全体を密封系とし、開口部を極力少なくして、剥離液の蒸発損失を抑制している。

3) 運転操作が簡単

本装置は、籠への UBC 投入量の計測、籠への UBC 投入動作、籠の搬送、回転動作、籠からの UBC 取出動作などの各動作の自動化を図っており、運転操作が簡単である。

むすび=アルミニウム UBC のリサイクルにおいて、塗料を除去することは、溶解歩留まりを向上し、不純物元素チタンを低減するのみならず、CAN TO CAN リサイクルにおけるアルミニウム UBC の溶解原料への配合率の向上を可能とするものである。膨潤剥離法にて塗料を除去することによって、アルミニウム飲料缶の再資源化のより一層の促進に寄与できるものと考えらる。

参考文献

- 1) アルミニウム・データファイル(1991), p.70.
- 2) 大隅研治: R&D 神戸製鋼技報, Vol.43, No.2 (1993), p.9.
- 3) 大隅研治: 金属, Vol.66, No.2 (1996), p.117.
- 4) 藤沢和久ほか: 軽金属, Vol.46, No.11 (1996), p.582.
- 5) 公開特許: 平 3-290475.