

## 廃乾電池由来酸化物粉末(電池滓)を用いたアルミニウム合金用フラックスの開発

高橋 英徳, 板橋 孝至, 執行 達弘, 田中 大之, 赤澤 敏之, 吉田 憲司, 野村 隆文,  
相山 英明, 中嶋 快雄, 宮腰 康樹, 高橋 徹, 工藤 和彦, 高橋 順一\*, 上田 幹人\*,  
伊藤 英信\*\*, 高島 敏行\*\*\*, 藤原 悌\*\*\*\*, 鈴木 秀紀†, 熊谷 雅††

## Development of Aluminum Alloy Flux by Calcined Residues of Used Dry Batteries

Hidenori TAKAHASHI, Koji ITABASHI, Tatsuhiko SHIGYO,  
Hiroyuki TANAKA, Toshiyuki AKAZAWA,  
Kenji YOSHIDA, Takafumi NOMURA, Hideaki AIYAMA,  
Yoshio NAKAJIMA, Yasuki MIYAKOSHI,  
Touru TAKAHASHI, Kazuhiko KUDO, Junichi TAKAHASHI\*,  
Mikito UEDA\*, Hidenobu ITO\*\*,  
Toshiyuki TAKASHIMA\*\*\*, Yasushi FUJIWARA\*\*\*\*,  
Hideki SUZUKI† and Masashi KUMAGAI††

### 抄 録

アルミニウムスクラップのリサイクルは従来から行われているが、それらの方法は環境面、コスト面で制約があり、道内企業で実用化されるには至っていない。本研究は、使用済み乾電池から精製した粉末（電池滓 でんちさい）がアルミニウム溶湯中のマグネシウムと反応する性質を利用したリサイクル材料の開発およびこれを用いたリサイクル方法について検討した。

**キーワード**：アルミニウム，スクラップ，リサイクル，マグネシウム

### Abstract

It is well known that an aluminum recycle has been conducted by so many methods. But most of them were difficult to be for a practical use because of problems in cost and negative environmental impact for the companies in Hokkaido.

The present study examined the development of the recycling material using the powder, it is called DENCHISAI, that refined from used dry batteries react with magnesium in aluminum and the recycle method that used this powder.

**KEY-WORDS** : aluminum, scrap, recycle, magnesium

---

* 北海道大学工学研究科	* Graduate School of Engineering, Hokkaido University
** 北見工業大学工学研究科	** Materials Science and Engineering, Kitami Institute of Technology
*** 北海道工業大学工学研究科	*** Hokkaido Institute of Technology
**** 野村興産株式会社	**** Nomura Kohsan Co.,Ltd.
† 日本軽金属株式会社	† Nippon Light Metal Company, Ltd.
†† 株式会社鈴木商会	†† SUZUKI SHOKAI Inc.

事業名：重点領域特別研究

課題名：使用済み乾電池から精製した酸化物を用いたアルミニウムリサイクルシステムの開発

## 1. はじめに

アルミニウムリサイクルの一手法であるアルミニウムスクラップ溶湯の高純度化は従来から行われているが、有害なガスの使用や複雑な装置を必要とすることなどから北海道の中小企業ではリサイクルがほとんど行われていないことの一因となっている<sup>1)</sup>。これまでに北海道におけるアルミニウムリサイクルは、回収したアルミニウムスクラップを溶解・希釈によりある合金成分濃度域まで調節したグレードの低い合金（ベースメタル）を、主に自動車部品（ホイール）等の製造に用いられるダイカスト用合金ADC12の原料として出荷していた。しかしながら、近年の北海道における自動車製造業の増加に伴いADC12の需要が増加してきたことから、更なるリサイクルしたアルミニウムの供給が求められており、原料確保の観点からこれまで未利用のアルミ缶等を原料として使用せざるを得ない状況となっている。この際に問題となるのがMg（マグネシウム）濃度の制御である。ダイカスト用合金ADC12のMg濃度は0.3%以下に限定されている<sup>2)</sup>が、これまでの溶解・希釈ではADC12の規定Mg濃度までには至っていないためにMg濃度が高いアルミ缶由来スクラップを利用できていない。加えて、北海道では溶接の容易な高Mg合金である5000系アルミニウム合金が多く用いられる傾向があるために、回収されるアルミニウムスクラップは他都府県のそれと比べてMg濃度が高いのが特色である。Mg濃度の微調整には、通称「脱Mg材」を用いるが、市販の脱Mg材は高価であるために、中小企業では容易には使用できないのが現状である。したがって、アルミニウム溶湯中のMg濃度を簡単、低コストで低減できる方法があれば、北海道におけるアルミニウムスクラップのリサイクルは容易になると考えられる。一方、マンガン電池、アルカリ電池などの国内生産量は58.8億個（2005年）であり<sup>3)</sup>、そのうち使用済み乾電池は、年間約57,000トン（2005年）と推定されており、ほとんどが一般廃棄物として自治体によって回収・処理されている。この内の約17,000トンが北海道北見市の野村興産㈱で再生処理されている。この使用済み乾電池から再生された酸化物粉末は電池滓（でんちさい）と呼ばれている<sup>3)</sup>。本研究では、アルミニウムスクラップ溶湯の不純物元素濃度の制御に着目し、簡便で低コストなアルミニウム中のMg濃度低減方法を検討している。その方法として、不純物元素と反応して吸着する性質を持つ酸化物粒子または粉末をアルミニウム溶湯に添加し、反応・吸着させることにより溶湯中の不要なMgの除去を検討している。この酸化物粉末には、北海道内の企業が再生処理している使用済み乾電池から精製した酸化物粉末（電池滓）を適用するという、いわば、「廃棄物で廃棄物をリサイクルする」ことを目標としている。本報告では、使用済み乾電池から精製した粉末（電池滓）を用いたアルミニウムスクラップ溶湯中のMg濃度低減材料（フラックス）の開発について述べる。

## 2. 実験方法

図1に電池滓（でんちさい）製造の模式図を示す。電池滓は、マンガン電池、アルカリ電池などの使用済み乾電池を焙焼炉（ロータリーキルン）で大気中約800℃で焙焼、粉碎後に電池表皮に用いられている鉄などの有価金属、または古い電池や輸入した電池に含まれる水銀などの有害金属を除去した後のものである。図2に電池滓の外観を示す。図2(a)に示すように電池滓は黒色の粉末であり、図2(b)の電子顕微鏡による観察結果より5 $\mu$ m程度の微細粉であることがわかる。電池滓の組成例を表1に示す。これより電池滓は亜鉛酸化物（ZnO）とマンガン酸化物（MnO<sub>2</sub>）を主とする数種類の酸化物から構成されていることがわかる。

図3にアルミニウム溶湯中への粉末添加方法の概略を示す。これはいわゆるIF（インジェクションフラックス）法と呼ばれるもので製鉄業などで合金元素濃度調整や酸化物除去のために広く用いられている方法であり、本研究で開発した脱Mg材はこの方法でアルミニウム溶湯中に添加することを目指している。溶湯に粉末をキャリアガス（ArもしくはN<sub>2</sub>）と共に噴射するとキャリアガスにより溶湯は攪拌され、この間に粉末は溶湯中のMgと反応・吸着して、その後溶湯表面に浮上する。浮上した酸化物を取り除くこと（除滓）により、結果的に溶湯中のマグネシウムが除去されるという簡単な方法である。実験にはアルミニウムスクラップ合金を想定して、Mg含有量の高いAC7Aアルミニウム合金（4.5wt%Mg）を用いた。表2にAC7Aの組成を示す。

実験では図3に示したIF（インジェクションフラックス）法を模擬したルツボ実験とし、約150gのAC7Aを大気雰囲気中の電気炉800℃で溶解し、これに最大で溶湯量の5wt%の電池滓粉末を加え、粉末投入時および30分ごとに約1分間攪拌し、800℃で最大で2時間保持した後にアルミニウム表面に浮かんでいる粉末（スラグ）を除去した。得られたアルミニウムは分析試料採取用金型に鑄込んだ後に直ちに水冷した。表面から約3mmを旋盤で削り落とした試料を蛍光X線分析装置を用いてMg濃度を測定し、実験前後の粉末のMg低減性能を評価した。

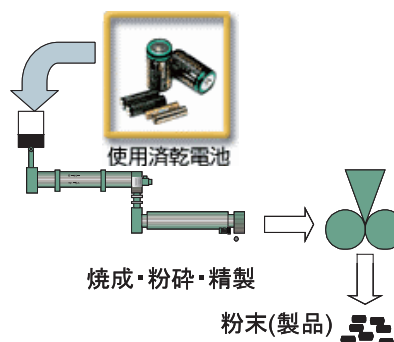


図1 電池滓製造の模式図

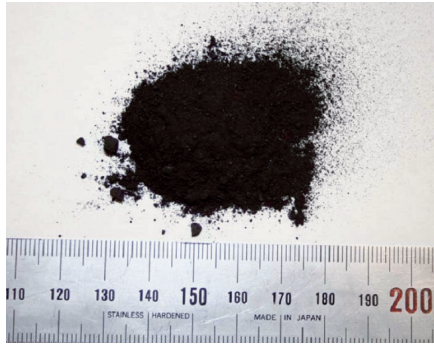


図2 (a) 粉末の外観

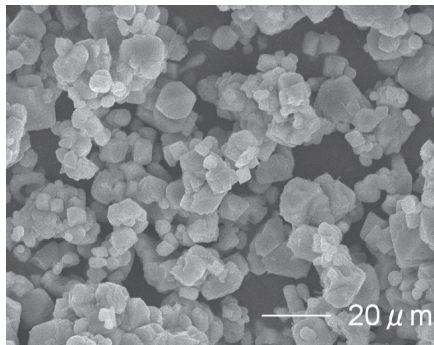


図2 (b) 電池滓粉末の外観 (電子顕微鏡)

表1 電池滓組成 (wt%)

ZnO	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl
50.3	43.6	3.1	0.5	0.5	0.3	1.0

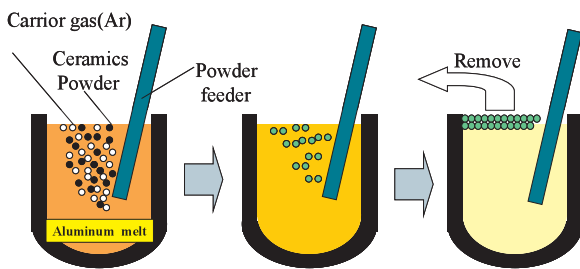


図3 IF (インジェクションフラックス) 法の概略

表2 アルミニウム組成 (AC7A wt%)

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ti	Pb	Al
AC7A	0.02	0.09	4.44	0.01	0.19	0.06	0.01	0.01	bal.

次に、電池滓のMg低減性能と時間の関係を求めた。実験には、前述と同様に仮想スクラップ合金としてAC7A合金を用い、780℃の溶湯5 kgに2 wt%の粉末を添加した。攪拌は粉末添加時に5分間行った。濃度分析用の試料採取は15、30、45、60、90、120分で行い、それぞれについてMg濃度を測定した。

通常アルミニウム用フラックスには、溶湯との反応性、特に濡れを向上させるために塩化物を添加している。そこで

電池滓とアルミニウム溶湯中のMgとの反応を向上させるために塩化物の添加を検討した。塩化物はコストの観点から最も汎用であるNaCl-KCl混合塩を用いた。実験は前述と同様に仮想スクラップ合金としてAC7A合金を用い、750℃の溶湯100gに溶湯量の5 wt%の粉末を添加した。塩化物量は粉末の10wt%とし、もっともMg低減性能が高いNaClとKClの混合比を求めた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 アルミニウム溶湯中Mg濃度の変化

図4に電池滓添加量とアルミニウム溶湯中Mg濃度の関係を示す。粉末添加量の増加と共にMg含有量は低下しており、5 wt%の添加では約1.6wt%のMgを低減している。これよ

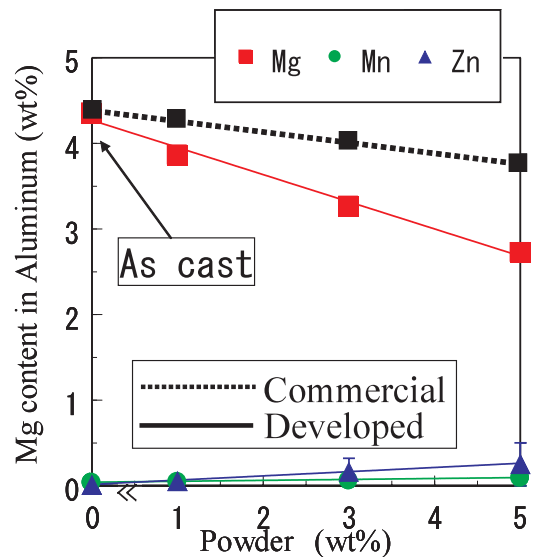


図4 粉末添加量と溶湯中Mg濃度の関係

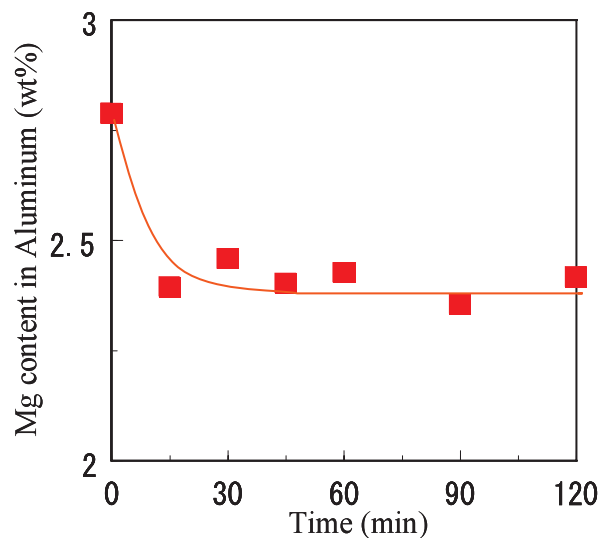


図5 溶湯中Mg濃度と時間の関係



り電池滓はアルミニウム合金中のMgを低減する能力を有していることが明確である。図中破線で示した現行市販品が5 wt%の添加で0.5wt%のMgを低減する能力を有することと比べると、電池滓は現行品と同等もしくはそれ以上の脱Mg性能を有していることがわかる。電池滓を添加すると、溶湯中のMgが低減すると同時にZnおよびMn濃度が上昇している。電池滓の主成分である亜鉛およびマンガン酸化物がMgと置換反応を生じていると推定されるが、この反応機構については、現在詳細に検討中である。

図5に溶湯中Mg濃度と粉末添加・保持時間との関係を示す。電池滓添加により明らかに溶湯中Mg濃度は減少しており、前述の実験結果と一致している。Mg濃度は電池滓の投入後、約15分で約0.3wt%減少し、これ以降はほとんど変化していない。実際のアルミニウムメーカーでの操業における脱Mg処理時間、すなわち溶湯への脱Mg材投入から除滓までは約30分と言われていることから、大部分の反応が15分程度で終了することは工業的には優位な性能を有していると言える。

図6にルツボ実験後に分離した電池滓粉末近傍の元素分布を示す。写真では上下二つの粉末粒子の間にアルミニウム溶湯が残存している。マグネシウムは粒子表面に吸着していることが確認できる。また、Siが粒子の間隙に補着されていることがわかる。これと同様の方法で、溶湯温度の制御により晶出させたFeおよびSiを含んだ金属間化合物を補着することによる溶湯中のFeおよびSiの濃度低減も可能と考えられる。

### 3.2 電池滓と塩化物の最適混合比について

図7に電池滓にNaCl-KCl混合塩を添加した場合のNaCl-KCl混合比とMg濃度の関係を示す。添加前の溶湯Mg濃度は4.4wt%である。これに電池滓を単体で添加すると0.2wt%のMgを低減した。これに混合比を変えたNaCl-KCl混合塩

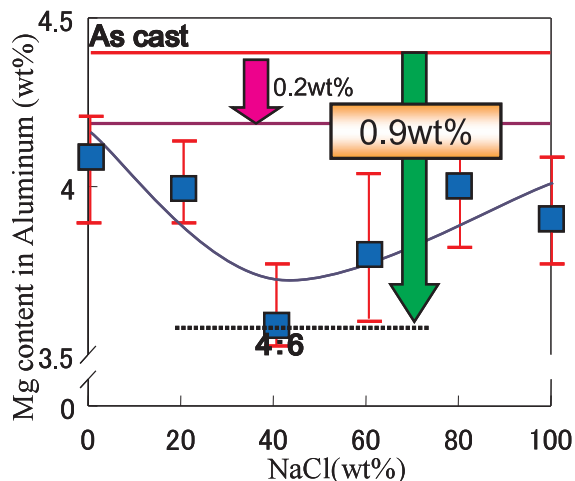


図7 電池滓のNaCl-KCl混合比とMg濃度の関係

を添加すると、重量比でNaCl : KCl = 4 : 6の場合に最もMgを低減できることが判明した。通常アルミニウム用フラックスは融点を下げるためにモル比でNaCl : KCl = 5 : 5のいわゆる等モル混合塩(融点660℃)を用いている。この結果は新たな知見であるために、共同研究先企業と連名で特許出願を行った。

### 3.3 環境に及ぼす影響について

脱Mg材の現行市販品は塩化物を主成分とする試薬の混合物であるために、アルミニウム溶湯添加時に塩素ガスを発生する。この塩素ガスはダイオキシン生成の原因となるために排ガス処理装置が必要となり、結果として装置コストが発生する。さらには、塩素ガスが引き起こす装置の腐食に係るコストも無視できない。これに対して、電池滓は表1で組成を示した様に酸化物主体なので、アルミニウム溶湯添加時の塩素ガス発生はほとんどない。さらに、現行市販品は前述のように試薬の混合物であるために高価格であるが、電池滓は元来廃棄物である使用済み乾電池を用いているために必然的に低価格である。このように、性能面で市販品を上回る上に価格的にも優位であることから、電池滓を利用したアルミニウム用脱Mg材の市場競争力は高いと推定できる。これらのことから、電池滓を用いたアルミニウム用脱Mg材はコスト的、環境的のどちらにも優れた材料とすることができる。

### 3.4 アルミニウムに添加した電池滓の後処理について

アルミニウムに粒子や繊維などの酸化物を添加することは、アルミニウム合金基複合材料を製造する場合などに良く用いられる方法であり、様々な複合方法により多くの複合材料が製造され、実用化例も数多い<sup>4)</sup>。しかし、この複合材料の使用後の後処理が問題になっている。なぜならば、アルミニウムと酸化物が混ざり合ったものからのそれぞれの分離は容易ではないためである。このために複合材料が新たな廃棄物と

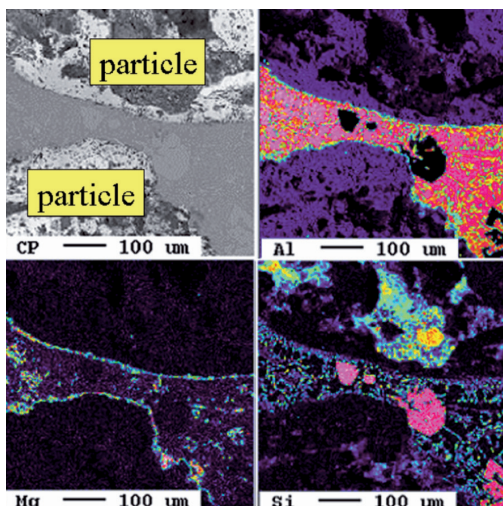


図6 電池滓近傍の元素分布

なることが多い。これと同様に、本研究でもアルミニウムに酸化物粉末を添加するために同様の問題が懸念される。そこで、アルミニウムに添加した電池滓の後処理について検討した。

電池滓とアルミニウムが混ざり合った試料（複合体）を10%塩酸水溶液に浸漬したところ、わずかな残さを残して溶解した。すなわち、電池滓は酸に可溶性であることが確認された。このことは、アルミニウムは酸、アルカリのどちらにも溶ける両性金属であることから、酸とアルカリの組み合わせにより分離が可能であることを示している。試験的に電池滓-アルミニウム複合体を、まずはアルカリに浸漬してアルミニウムを溶かし、その後酸に浸漬することを試みた結果、8 wt%の残さを残して溶解した。すなわち、92%の後処理（減容化）したことになる。さらに、アルミニウムおよび電池滓水溶液から、電気分解などの方法により亜鉛を回収できる。

電池滓-アルミニウム複合体からのアルミニウムの直接回収には熔融塩を用いた方法もある。図8に熔融塩に浸漬した電池滓-アルミニウム複合体の状況を示す。板状の電池滓-アルミニウム複合体を750°Cで熔融したNaCl-KCl混合塩（熔融塩）に浸漬したところ、10分程度でアルミニウムが排出された。常温まで冷却後に熔融塩を水洗除去した結果、粒状のアルミニウムが得られた。また、アルミニウム中のMgと反応した後の電池滓からは、同様の熔融塩を用いた方法でMgの回収も可能である。

以上のことから、電池滓はそれ自身が環境的、エネルギー的にもリサイクル性の高い材料と言え、同時にこれを用いたアルミニウムリサイクルも高い経済性を持ち環境負荷の小さいマテリアルリサイクルの一つと言える。

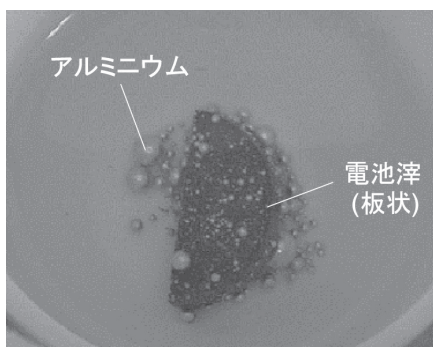


図8 熔融塩によるアルミニウム回収

### 3.5 電池滓を用いたフラックスの試作

上記の結果をもとにアルミニウムスクラップ溶湯中のMg濃度低減材料（フラックス）を開発した。図9に試作品外観を示す。今後は北海道内企業と共に商品化を検討する予定である。



図9 開発したMg濃度低減用フラックス

## 4. 結言

使用済み乾電池より精製した酸化物（電池滓）粉末を用いたアルミニウム溶湯中のマグネシウム濃度低減について検討した。結果は以下のように要約できる。

1. 電池滓の添加によるアルミニウム溶湯中のMg濃度低減は十分に可能である。
2. 電池滓の主成分である亜鉛酸化物（ZnO）およびマンガン酸化物（MnO<sub>2</sub>）がアルミニウムスクラップ溶湯中のMgと置換反応を生じていると推定される。
3. 電池滓は低価格である上に有害な塩素ガスの発生もほとんどないことから、コスト的、環境的のどちらにも優れたリサイクル用材料と言える。
4. 電池滓は酸に可溶なため、酸およびアルカリ水溶液の組み合わせによりリサイクルで発生した電池滓-アルミニウム複合体を後処理（減容化）、さらには分離・回収が可能である。
5. 電池滓からアルミニウムスクラップ溶湯中のMg濃度低減材料（フラックス）を開発した。今後は北海道内企業と共に商品化を検討する。

## 謝辞

本研究は、平成19-20年度経済産業省地域資源活用型開発研究の一部である。厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 例えば特許3331490号「回転冷却体浸漬法」
- 2) 例えば(株)軽金属学会 アルミニウムハンドブック
- 3) 経済産業省機械統計(2005年)
- 4) 北海道立工業試験場 平成17年度重点領域特別研究報告書「廃乾電池亜鉛滓を有効活用した機能性複合セラミックスの開発と応用」
- 5) 軽金属学会編 アルミニウム材料の基礎と工業技術