

化成スラッジリサイクル技術の開発

I C E T T - 豊田研究室 (トヨタ自動車株)

主任研究者 鈴木 俊一
研究者 出羽 豊
研究者 御領 親幸
研究者 中井 英人

開発期間：2002～2004年度

要約

自動車産業界においては、自動車走行時に発生するCO₂等による、地球環境問題への対応が求められており、その低減方策の一つとして自動車の軽量化(アルミボディ化)による自動車の燃費向上の取り組みを実施している。ここで、自動車生産塗装工程におけるアルミボディ化の影響であるが、塗装前処理工程である化成工程で、従来の鉄ボディでは発生しなかったフッ素含有のスラッジが発生する。従来この化成スラッジは金属精錬工程にて金属回収しリサイクルを行っていたが、フッ素含有スラッジは金属精錬設備にダメージを与えるためこのリサイクル方法が使えなくなり、廃棄物化が懸念される。よってこの方法以外のリサイクル技術を開発する事で廃棄物の発生抑制と車両軽量化の両立を計ることとした。

1. 技術開発の目標

- (1) 鉄ボディ、アルミボディの化成スラッジ混合物の分別
- (2) 分別スラッジの100%リサイクル利用化
- (3) 生産工程での実用化

2. 平成14年度実施内容及び結果

(1) 日程

本開発は3ヶ年で計画し、本年はリサイクル装置の初期検討、試作を実施した。

表1-1 開発計画

項目	平成14年度	平成15年度	平成16年度
リサイクル装置初期検討・試作	——		
リサイクル装置分別性評価・検討		——	
スラッジ乾燥装置開発・試作		——	
リサイクル化検討			——

(2) システム構想

検討結果からシステム化したリサイクル装置の構想を図2-1に示す。装置は、溶解部、透析部、めっき部から構成し、それぞれの機能について以下に概説する。

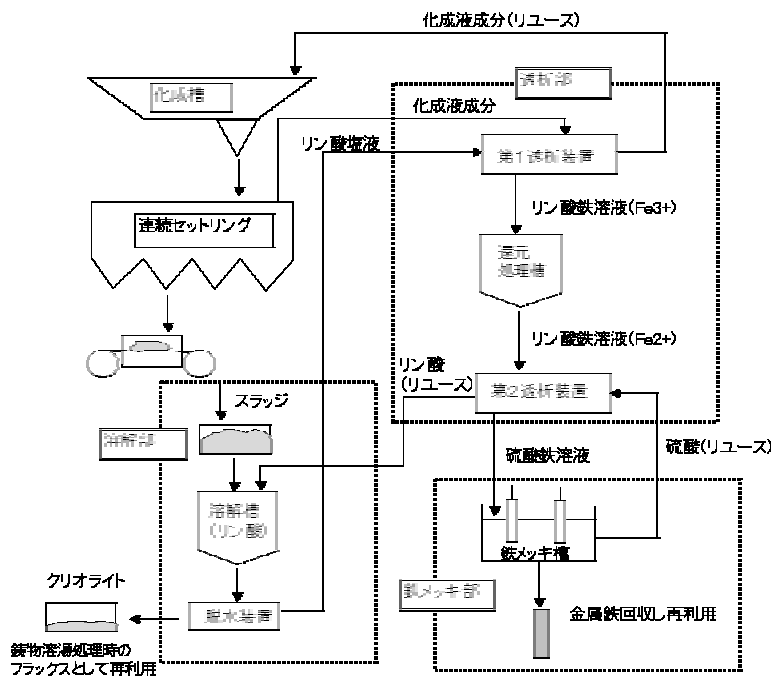


図2 - 1 システム構想

溶解部：化成工程から排出された固体状の鉄、アルミ混合スラッジをリン酸溶液にて溶解させ、アルミスラッジの主成分であるフッ素化合物(クリオライト Na_3AlF_6)を固形分として回収する。このクリオライトは鋳物溶湯処理時のフラックスとして再利用可能である。

透析部：溶解した成分から化成工程に必要な成分を透析回収し、化成工程へ戻す。

めっき部：鉄分はめっき方式で金属鉄として回収。

最終的に残ったリン酸溶液は最初の溶解工程へリユースを計ることとした。

以下に、溶解部、透析部、めっき部の開発内容を説明する。

(2) 1 溶解部の開発

アルミスラッジ中のクリオライト (Na_3AlF_6) のみをリン酸溶液中に未溶解残渣として効率的に取り出すために以下の図2-2の溶解実験を行い、最適条件を見極めた。

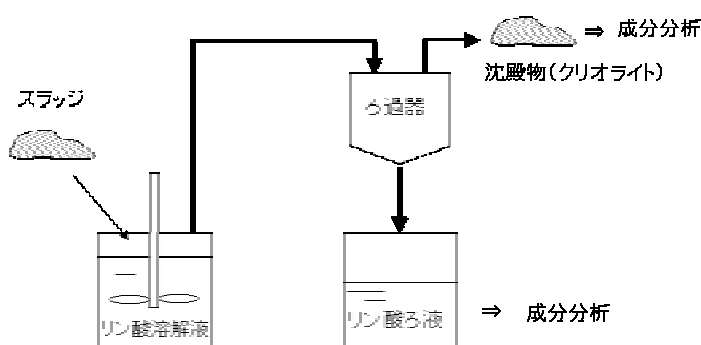


図2 - 2 溶解性試験フロー図

最適リン酸濃度
リン酸濃度を变化させ、クリオライトは溶解せず他の成分が溶解する濃度を見極めた。その結果、リン酸濃度は1モル/Lが最適であることが分かった。
許容溶解スラッジ量
スラッジ投入量を変化させ

て溶解し、安定してスラッジが溶解する限量を見極めた。その結果、投入量 7.5 g/L 以下で問題なく溶解出来ることが確認された。

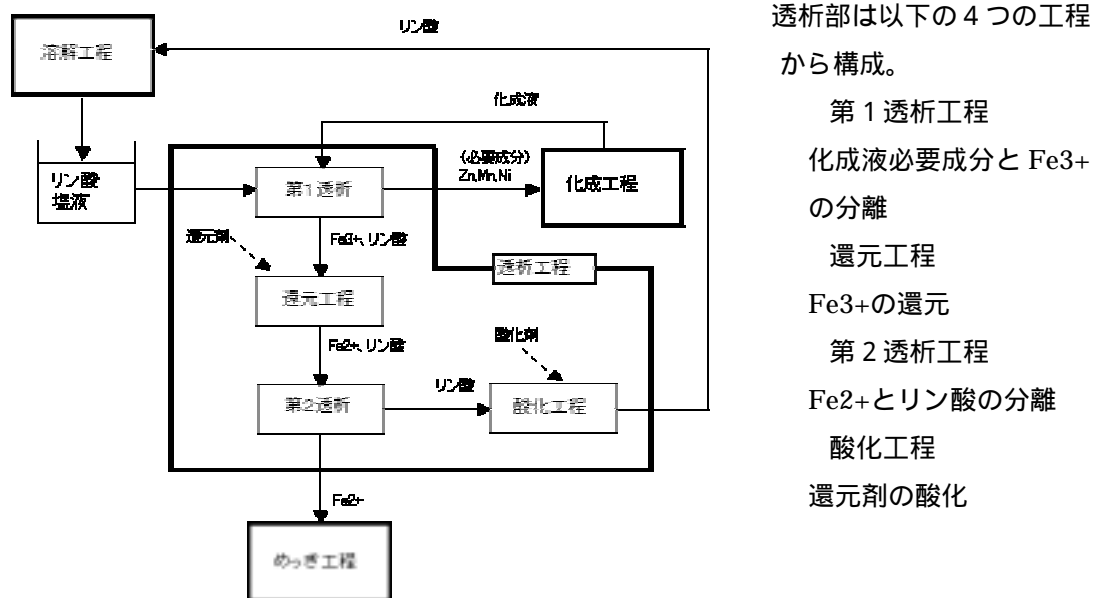
溶解温度

リン酸温度を変化させ、クリオライトの溶解温度依存性の確認をした。高温では溶解するが、室温レベル(25℃)以下では問題となる溶解量でないことが確認された。

(2) 2 透析部の開発

溶解部にて分離したリン酸溶液に消石灰を加えれば、再スラッジ化するので、この沈殿物を乾燥させれば、現状のリサイクルルートで処理が可能であるが、100%のリサイクル化を目指して透析部の開発を行った。

クリオライト除去後のリン酸溶液中には、化成工程での必要成分 (Zn, Mn, Ni) と鉄分 (Fe) が含まれている。必要成分をのみを分離するために、イオン交換膜を用いた電気透析法を検討した。必要成分、鉄分共に陽イオンである為、通常は全てが陰極方向に透析されるが、3価の鉄イオンは透析されにくく、2価の鉄イオンは透析される事が基礎実験により判明した。リン酸溶解液中の鉄分は3価で存在する為、この性質を利用し、まず1段目の透析で、3価の鉄イオンと必要成分を分別する。次に鉄イオンを還元してやることで、2価の鉄イオンとし、更に、2段目の透析を実施することで、鉄分とリン酸の分離が可能となる。このシステム図を図2-3に示す。



透析部は以下の4つの工程から構成。

- 第1透析工程
化成液必要成分と Fe³⁺ の分離
- 還元工程
Fe³⁺ の還元
- 第2透析工程
Fe²⁺ とリン酸の分離
- 酸化工程
還元剤の酸化

図2-3 透析フロー図

次に各工程のポイントを概説する。

第1透析工程

イオン交換膜として、陽イオン選択透過性のあるカチオン膜 (陽イオン交換膜) とバイポーラ膜 (水の解離 H⁺ と OH⁻ が可能) を使い、化成必要成分の吸収は、そのまま工程へ戻せることを考え、化成工程の化成液を用いた基礎実験を実施した。Fe³⁺ がカチオン膜を透過しにくい事や、必要成分 (Zn, Mn, Ni) がカチオン膜を透過し、化成液に吸収されることが確認できたが、難溶性成分である Zn(OH)₂ 等が析出した。透析装置の詰まりによる機能低下、及び、自動車ボディへの品質の影響が懸念されるため、析出防止対策を検討した。析出のメカニズムを図2-4に示す。図2-4において、イ室とロ室間のバイポーラ膜によ

り水が解離されされる。その比率は $H^+ : OH^- = 1 : 1$ である。口室の H^+ は口室、八室間のカチオン膜を通過し、八室へ透過される。この際、同時に Zn^{2+} も透過される。一方、八室のバイポーラ膜側から OH^- が解離される。電流量が同じであれば、八室において、 Zn^{2+} の透過量分だけ、 H^+ が少なくなる。その結果、 OH^- 多くなり、PHが上昇する。よって、 $Zn(OH)_2$ 等が析出すると推定出来た。ここで、バイポーラ膜の一部をアニオン膜（陰イオン交換膜）に変更し、リン酸イオンも同時に透析すること（図2-5）で、PH上昇防止を検討した。実験データから、イオン毎の透析効率を算出した結果、カチオン膜：アニオン膜 = 7 : 1 とすることでPHの上昇が防止できると推定できた。この条件で基礎実験を実施した結果、 $Zn(OH)_2$ 等が析出しないことが確認できた。

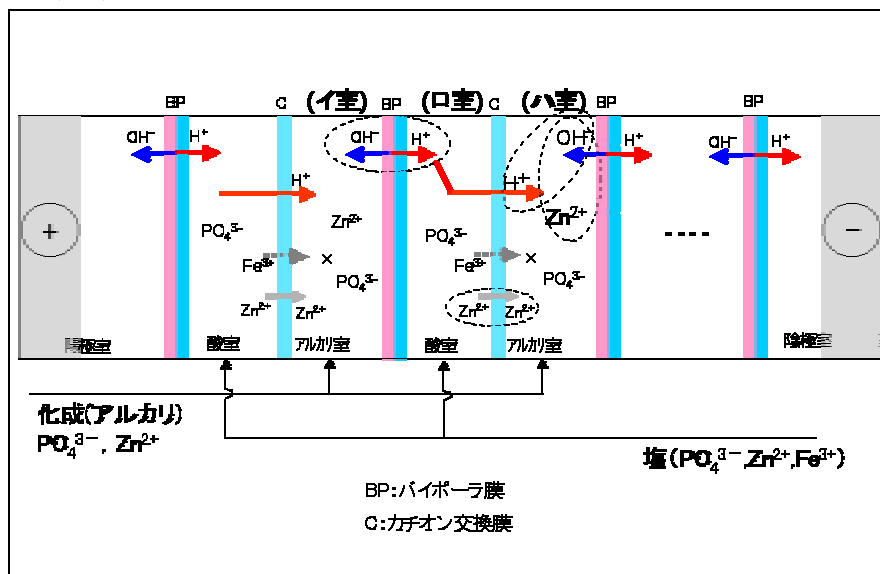


図2-4 第1透析イオン図

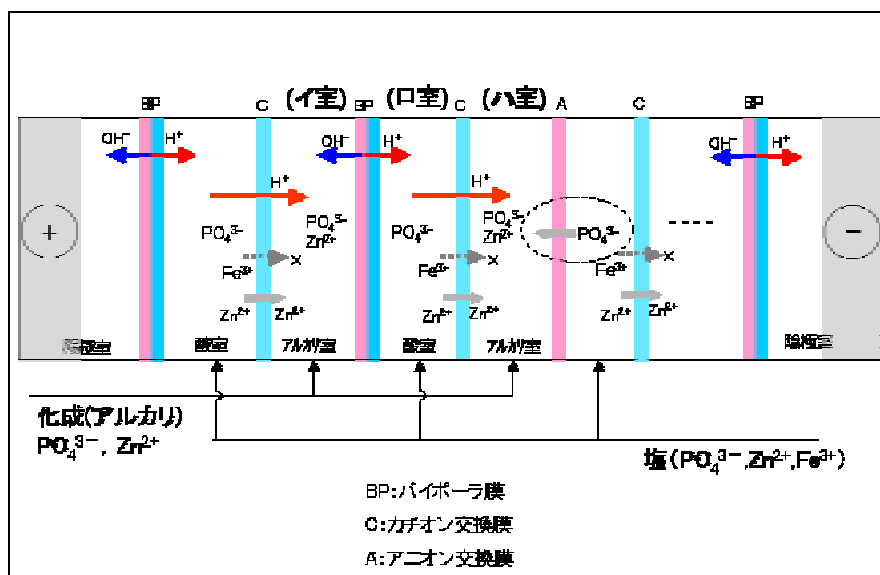


図2-5 第1透析イオン図（アニオン膜）

還元工程

Fe³⁺の還元剤として、アスコルビン酸 (C₆H₈O₆) を用いる。ビタミンCとして知られた物質で、安全でもある。

第2透析工程

透析のメカニズムを図2-6に示す。めっき工程での処理を考慮し、Fe²⁺を吸収させる溶液には硫酸を用いる。

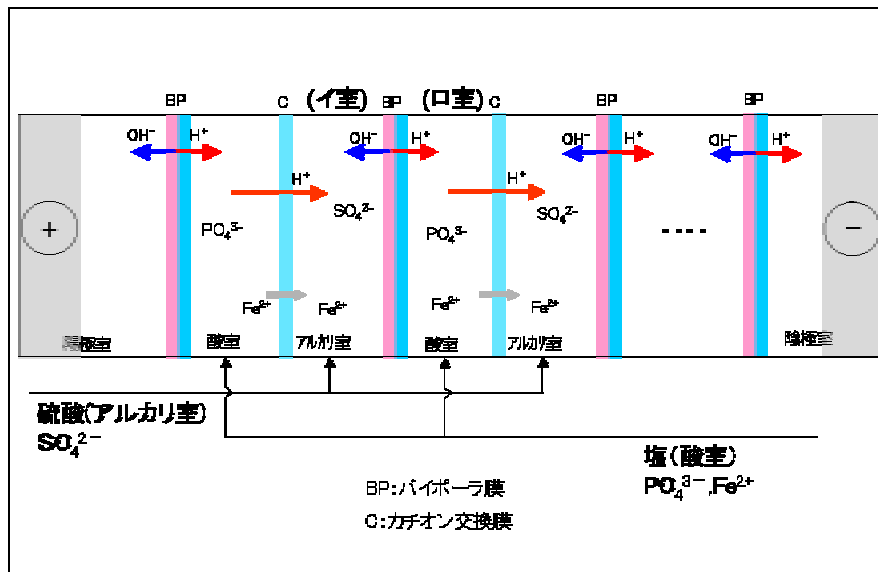


図2-6 第2透析イオン図

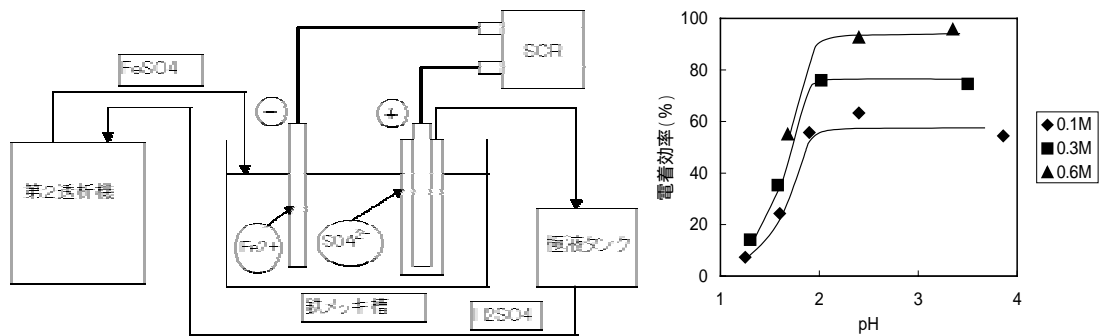
酸化工程

Fe³⁺の還元剤として使用したアスコルビン酸がリン酸溶液中に残っていた場合、スラッジの溶解工程において、Fe³⁺を還元。第1透析で鉄がFe²⁺として化成液中に透過されてしまい、システムとしての効率が低下することが懸念される。よって、酸化工程を設け、過酸化水素(H₂O₂)を用い、アスコルビン酸の還元作用を消滅させる。

(2) 3 めっき部の開発

第2透析装置により透析された硫酸鉄溶液は、図2-7に示すようにめっきを実施するが、使用電極が鉄板であり、硫酸鉄溶液のPHも低いことから、酸による電極自体の溶出が懸念された。よって、めっき効率の確認実験を溶液濃度、PHを変化させて実施した。その結果、図2-8に示すように、PH = 2以上の効率が良いことが確認された。但し、PH = 2.5

以上の領域ではFe(OH)₂が析出しやすく成るため、管理幅を2 < PH < 2.5に設定した。



以上に基づき試作機を製作した。
 図2-9に設備全景を示す。
 この試作機は実際の生産工程の
 約1/5スケール規模である。

図2-7 鉄メッキ工程図



図2-9 リサイクル装置

3. 今後の予定

- (1) 上記の試作機を用い、耐久性を含めた性能評価を実施する。
- (2) 鋳物溶湯処理でのリサイクルの際に必要なスラッジ乾燥装置の開発、試作を行い、回収されたスラッジ及び金属のリサイクル化を検討する。