

化成スラッジリサイクルの実用化開発

I C E T T - 豊田研究室 (トヨタ自動車株)

主任研究者 梅田 尚志

研究員 御領 親幸

研究員 中井 英人

開発期間：2002～2003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。アルミボディ化の影響は、塗装前処理工程である化成(防錆)工程で、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製錬工程にて金属回収しリサイクルを行っていたが、フッ素を含有するスラッジでは、金属製錬工程の一部の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、埋立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

アルミボディ系スラッジ中にはフッ素化合物のクリオライト(和名=氷晶石 Na_3AlF_6)が含まれており、この物質はアルミの製錬等で凝固点降下剤として用いられている。現状では鉄ボディとアルミボディは混合して生産されるため、クリオライトの含有率は低い。よって、この混合スラッジ中からクリオライトを分別し、高濃度とすることが必要となる。また、残りの成分中には化成工程の有効成分(亜鉛等)が含まれているため、同時にこの有効成分を化成工程内に戻し、リユースすることを考えた。さらに、実ラインでの実験を実施することにより、生産工程での実用化に向けた課題の抽出と解決を実施することとした。目標としては以下の3項目とした。

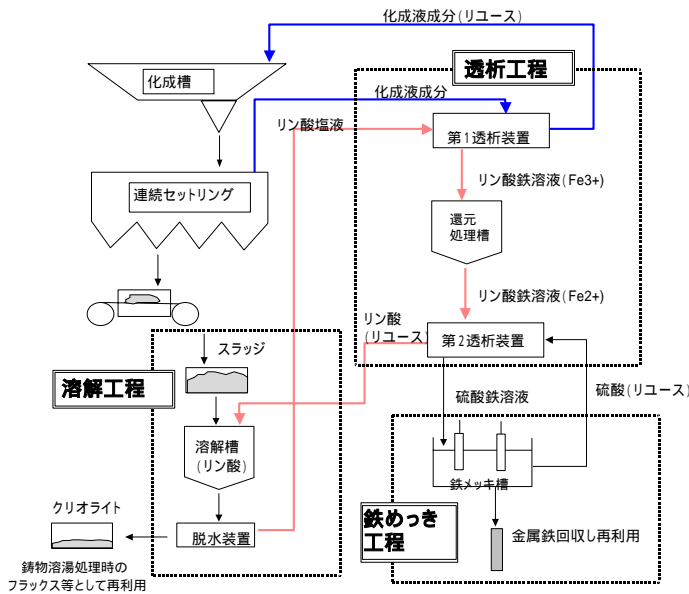
- (1) 鉄ボディ、アルミボディの化成スラッジ混合物の分別
- (2) 分別スラッジの100%リサイクル利用化
- (3) 生産工程での実用化

2. 平成15年度実施内容及び結果

平成14年度は、化成スラッジ混合物の分別の中心部であるリサイクル装置(溶解工程、透析工程、鉄めっき工程から構成)の初期検討、試作を実施した。本年度はこのリサイクル装置の分別性能評価と生産工程での実用化を目指した処理能力評価を実施した。また、分別スラッジの100%リサイクル利用化を計るため、分別したクリオライトの乾燥方式の検討とリサイクルルートの確立を実施した。

(1) リサイクル装置による分別性、耐久性評価

リサイクル装置のシステムフローを図2 - 1に示す。装置の概要を以下に記す。



溶解工程：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。

透析工程：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。

めっき工程：鉄分はめっき方式で金属鉄として回収。

図2 - 1 リサイクル装置システムフロー

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出来るものである。

次に、各工程の評価結果を以下に述べる。

(1) - 1 溶解工程

(A) 分別性評価結果

評価指標はリン酸溶液中の金属イオン濃度であるが、図2 - 2に示すようにアルミの溶解程度は150 PPM程度で、鉄、亜鉛は3000 ~ 5000 PPMであり、鉄系スラッジの主成分である、鉄、亜鉛が溶解し、アルミ系スラッジの主成分であるアルミはほとんど溶解せず、沈殿物として回収できることが確認できた。

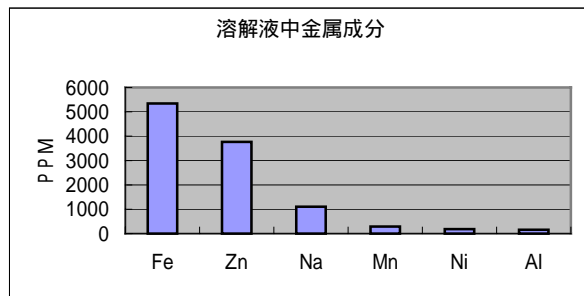


図2 - 2 溶解成分表

(B) 処理能力評価結果

試作機は実ライン規模の1/5スケールで設計。この規模での処理能力を評価した。その結果、溶解時間、ろ過時間、ろ過した溶液のアルミ濃度の各評価指標が目標値を満足することが確認でき、処理能力について十分であると評価できた。

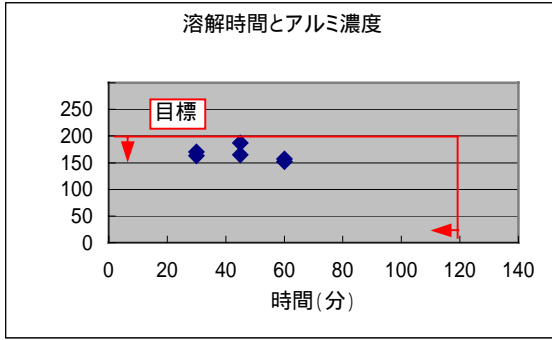


図 2 - 3 溶解成分表

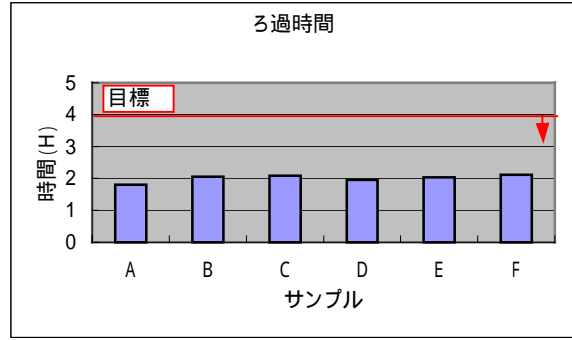


図 2 - 4 溶解成分表

(1) - 2 透析工程

(A) 分別性評価結果

透析工程は、第 1 透析、第 2 透析で構成。評価指標は、以下の様になる。

透析 1 評価指標

- ・化成有効成分が塩液(スラッジ溶解液)からアルカリ液(化成液)に透析されること。
- ・鉄分のみは透析されず塩液(スラッジ溶解液)に残ること。

透析 2 評価指標

- ・鉄分が塩液(スラッジ溶解液)からアルカリ液(硫酸溶液)に透析されること。

透析 1 結果

図 2 - 5、6 のように、鉄以外の有効成分は化成液へ透析されており、分別出来ることが確認できた。

透析 2 結果

図 2 - 7、8 のように、鉄はアルカリ液(硫酸溶液)に透析され、分別出来ている。

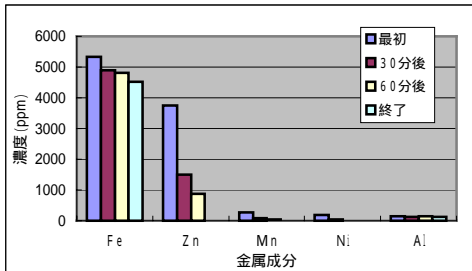


図 2 - 5 透析 1 塩液透析結果

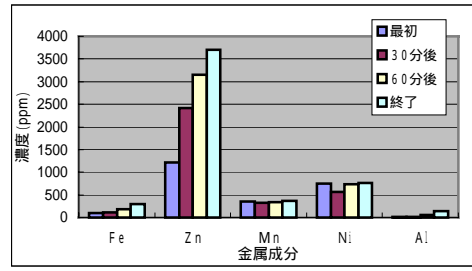


図 2 - 6 透析 1 アルカリ液透析結果

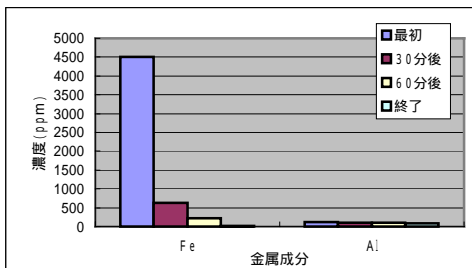


図 2 - 7 透析 2 塩液透析結果

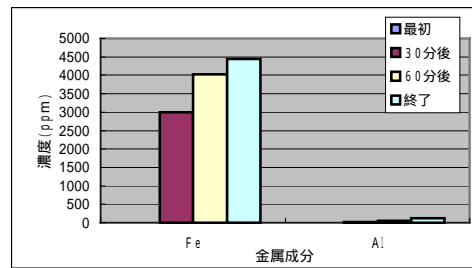


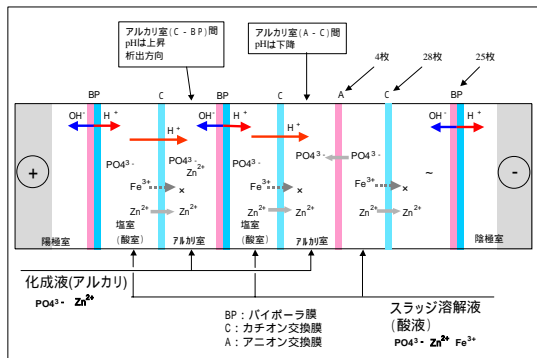
図 2 - 8 透析 2 アルカリ液透析結果

(B) 処理能力評価結果

溶解工程と同様に実ライン規模の 1/5 スケールで設計されているため、この規模での処理能力を評価した。透析時間、流量の変化が評価指標となる。特に膜を用いた設備の場合、膜の詰まりが問題となるケースが多いため、流量の変化を代用特性とした。連続運転試験の結果、10 回程度の連続運転で、流量が半減した。運転条件の微調整、洗浄液を循環させる膜の洗浄等の対策を実施したが、流量は回復するものの、詰まりの進行を止めるまでには至らなかった。膜を分解し、つまり状況、性能分析を実施したが、リン酸鉄、リン酸亜鉛の析出物が発生しており、膜自体も劣化していることが分かった。この状態では、膜の交換、整備等のランニングコストが高くなり、実ライン展開が困難となるため、膜詰まりの防止が課題となった。

(C) 詰まり防止対策とその結果

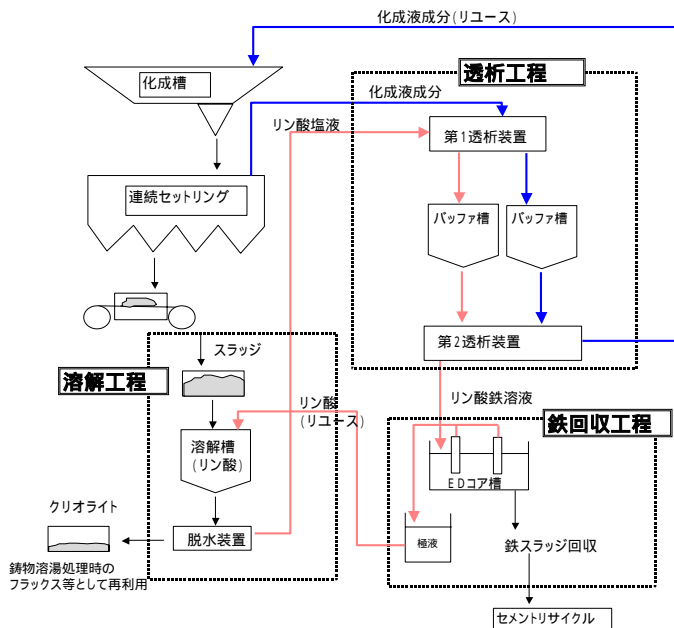
詰まりの要因は、想定した以上に化成液(透析1アルカリ液)中のNaイオンが多く、



pHが2.5程度となっているため、この溶液中に金属イオンを透過させれば、濃度変化により、容易に析出が始まることである(図2-9参照)。よって、pH = 2.5を超えないシステムへの構成変更を検討した。改造後のシステムフローを図2-10に示す。変更のポイントは、透析1の機能を透析1, 2に分割し、元の透析2の機能を無くし、鉄の回収は、

図2-9 透析1 金属イオン透過

金属鉄ではなく、鉄スラッジに変更した点である。図2-11, 12に改造後の膜構成を示す。



改造後の結果、改造前は透析10回目で最大65%流量低下していたが、改造後は透析40回目で5%程度となり、格段に耐久性が向上した。なお、膜の解体分析結果においても性能劣化は見られなかった。

また、透析時間も改造前は安定しなかったが、改造後は安定した結果が得られた。

図2-10 改造後 フロー

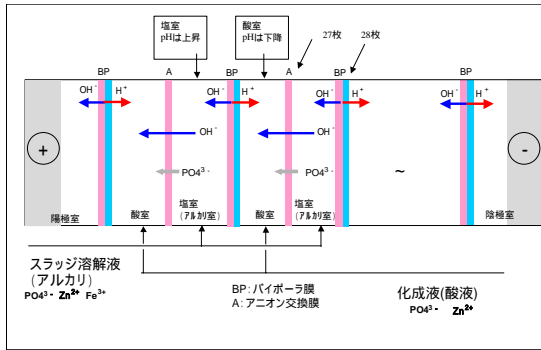


図 2 - 1 1 改造後 透析 1

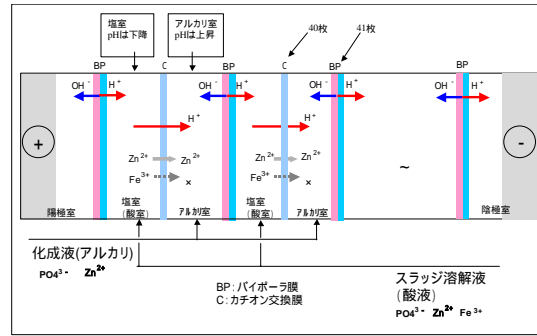


図 2 - 1 2 改造後 透析 2

(1) - 3 鉄めっき工程

透析工程のつまり防止対策の結果、鉄の回収方式が変わったため、改造後透析システムで利用する旧めっき工程を利用した鉄回収とリン酸回収について報告する。

改造後の工程であるが、図 2 - 1 3 に示すように、隔膜式電極を用いて、極液側にリン酸を透過し、必要濃度までリン酸濃度を上昇させ、出来たリン酸はスラッジ溶解液として再利用するものである。図 2 - 1 4 に電力量とリン酸濃度の実験結果をしめす。

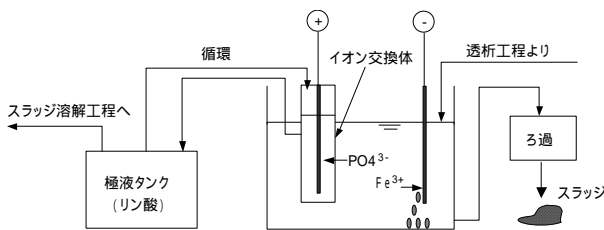


図 2 - 1 3 新しいリン酸回収

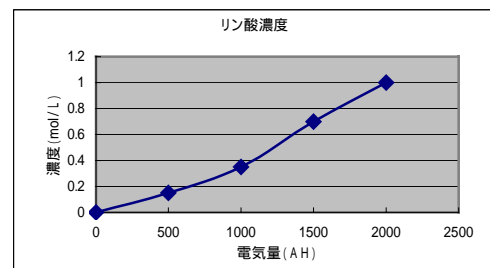


図 2 - 1 4 リン酸濃度と電気量

リン酸回収の必要電気量を明確に出来、今後のライン展開時のデータを得ることが出来た。また、ろ過スラッジの水酸化第二鉄はセメントリサイクルに使用できる。

(2) クリオライト (アルミ系スラッジ) 乾燥方式検討

クリオライトをアルミ溶湯処理で使用する場合、含水率は 0.5 以下とする必要がある。この理由は、アルミ溶湯に投入した際の水蒸気爆発などの危険回避のためである。本実験で発生するクリオライトの含水率は 15% 程度であるため、乾燥が必要である。本実験ラインで発生する推定クリオライト(アルミ系スラッジ)発生量から、必要な処理能力は 0.5 kg/h であり、この量での乾燥方式を検討した。

市販の熱風式乾燥機と電熱炉式乾燥機で乾燥性を評価した。いずれの方式でも 110 以上 30 分以上で乾燥可能であることが分かった。但し昇温能力は電熱炉式の方が 3 倍程優れているため、こちらを採用することとした。

(3) アルミ系スラッジ(クリオライト含有)のリサイクル化検討

クリオライトはアルミの製錬で大量に使用されるが、現在、日本国内ではアルミ製錬はほとんど行われていない。その他の使用法としては、アルミ溶湯処理でのフラックス、除滓剤としての使用である。この場合、クリオライトの含有率が40%以上であれば、使用可能である。本実験にて分別したスラッジは、クリオライトの含有率が50%以上であった。よって、このリサイクルルートを選定することとした。

本実験ラインから発生する推定アルミ系スラッジ(クリオライト含有)量は約2t/年程度であり、弊社のアルミ casting 工程で使用するフラックス、除滓剤は120t/年以上であるため、自社の casting 工程で使用することを前提にリサイクルルートを確認した。

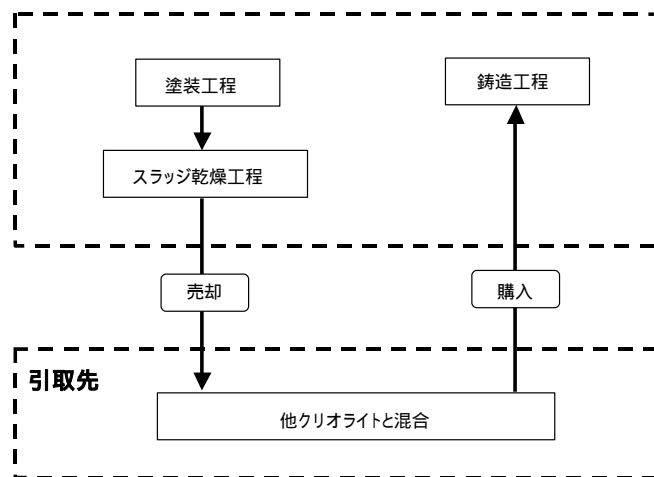


図2-15 リサイクルルート

3. 今後の予定

現状のアルミボディ化はまだ車種が限定され生産量が少ないため、発生するアルミ系スラッジ(クリオライト)も少なく、アルミ系スラッジの処理問題は発生していない。しかし、今後増加するのアルミボディ展開時に、リサイクル設備の使用を考えると、アルミ系スラッジ(クリオライト)が売却出来るとは言え、現状の処理コストに比べ、設備運転管理費が増大し、コスト負担が増大する。よって、実用化に向けたリサイクル設備のランニングコスト低減対策を推進していく。