



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                                           |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 廃乾電池仮焼粉による Al-Mg 合金中の Mg の除去                                                                                              |
| Author(s)        | 上田, 幹人; 田, 恵太; 大塚, 俊明 他                                                                                                   |
| Citation         | 日本金属学会誌, 73(10), 773-777<br><a href="https://doi.org/10.2320/jinstmet.73.773">https://doi.org/10.2320/jinstmet.73.773</a> |
| Issue Date       | 2009-10                                                                                                                   |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/74946">https://hdl.handle.net/2115/74946</a>                                         |
| Type             | journal article                                                                                                           |
| File Information | DiovNT.pdf                                                                                                                |



# 廃乾電池仮焼粉による Al-Mg 合金中の Mg の除去

上田 幹人<sup>1</sup>    田 恵太<sup>2,\*</sup>    大塚 俊明<sup>1</sup>    高橋 英徳<sup>3</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究科

<sup>2</sup>東京大学大学院工学系研究科

<sup>3</sup>北海道立工業試験場

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 10 (2009), pp. 773-777

© 2009 The Japan Institute of Metals

## Removing of Mg in Al-Mg Alloy by Calcined Powder from Used Dry-Cell Batteries

Mikito Ueda<sup>1</sup>, Yasutaka Ta<sup>2,\*</sup>, Toshiaki Ohtsuka<sup>1</sup> and Hidenori Takahashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 153-8505

<sup>3</sup>Industrial Research Institute Hokkaido, Sapporo 060-0819

To reduce Mg content in Al-Mg alloy for aluminum recycling, calcined powder made from used dry-cell battery was reacted with the liquid aluminum alloy. The powder was found to consist of  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , MnO, ZnO, and carbon by XRD analysis. After the reaction between pellets of the powder and the alloy in liquid at 973 K or 1073 K for  $3.6 \times 10^3$  s, Mg content in the alloy decreased from 4.0 to 2.3 mass%. And at the same time, contents of Mn and Zn in the alloy increased from 0 to about 0.2 and 0.1 mass%, respectively. During the reaction, metallic Mg in the liquid Al-Mg alloy was found to move in to the pellets to form MgO. It may be assumed that an exchange reaction between  $\text{Zn}^{2+}$  at ZnO in the pellets and  $\text{Mg}^{2+}$  from the liquid alloy takes place.

(Received December 5, 2008; Accepted June 17, 2009)

**Keywords:** aluminum recycle, ZnO, used dry-cell battery exchange reaction, aluminum-magnesium alloy

## 1. 緒 言

アルミニウム(Al)はリサイクル性に優れているため、使用済みアルミニウムは、何度も再熔融され再生地金として再利用されている<sup>1)</sup>。再熔融の過程で Mg 成分を除去することで、再生地金の用途はさらに広がるため、塩素ガスの吹き込みによる方法やフラックスにより Mg 成分を除去する方法が提案されているが、それらの使用環境や使用後の処理を考慮すると環境負荷が大きく、より簡易で安全な手法が求められている。著者らは、Mg 除去の簡易方法として廃棄物を利用したプロセスを提案している<sup>2)</sup>。

その方法は、Mg と反応しやすい材料を粒状にし、熔融 Al 中で反応させ、その粒と熔融 Al をろ過分離することで Al 合金中の Mg を低減する手法を考案している<sup>2)</sup>。すなわち、熔融した Al 合金中の Mg が粒状の材料との反応により、粒の表面に新たな化合物が形成され、粒を除去することで Al 合金から Mg を取り除くことができる。

前報では、亜鉛滓複合酸化物(IZC: Itomuka Zinc Calcine)を Mg 除去用の反応材料として用いると IZC の中に含まれる  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  が、Al 合金中の Mg と反応し  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  を形成し酸化物に取り込まれることがわかった。そして、Al 合金とこの酸化物をろ過により分離することで Mg 濃度が低減

された Al 合金が得られることを明らかにした<sup>3)</sup>。本論文では、Mg 除去材料のさらなる低コスト化を目指し、IZC 焼結体の前段階である使用済み乾電池の仮焼粉を Mg の反応材料として選定した。この仮焼粉と Al-Mg 合金との反応を 973 K および 1073 K で調べた結果、仮焼粉と Mg が反応し、Al-Mg 合金中の Mg 成分の低減に効果があることが確認できたので、この詳細について報告する。

## 2. 実 験 方 法

廃乾電池仮焼粉は、野村興産株式会社製のものをを用いた。これは、マンガン乾電池を粉砕し、873 K で焼成したものである(焼成物の主成分: ZnO 36%, MnO 34%)。この焼結体を乳鉢で微細化し、平均粒径 180  $\mu\text{m}$  の仮焼粉とした。この仮焼粉について XRD(JEOL JDX-3500, Cu-K $\alpha$ )を用いて化合物の同定を行った。

仮焼粉の Mg 除去材としての評価をするための実験として、Al 合金 AC7A 相当(Al-4.5 mass% Mg-0.11Si-0.12Fe) 150 g をアルミナ製セラミックスるつぽに入れ、電気炉内において 973 K および 1073 K で熔融させた。これらの熔融 Al 合金に仮焼粉をディスクペレットタイザー(不二パウダル社製 F-5/11-175 型)で圧縮し、直径約 3 mm、高さ 10 mm に成形した筒状粒状ペレットを 20, 50 または 80 g 添加し、投入直後と  $1.8 \times 10^3$  s 後に 180 s 攪拌した。このさいの仮焼粉は、熔融 Al 合金中での粉砕を防ぐため、より微細粉から成

\* 東京大学大学院生(Graduate Student, The University of Tokyo)

形する事とし、自動乳鉢により粒径  $100\ \mu\text{m}$  以下にしたものをを用いた。このペレットを投入した溶融 Al 合金を、 $973\ \text{K}$  および  $1073\ \text{K}$  で反応時間  $3.6 \times 10^3\ \text{s}$  後に目開き  $0.98\ \text{mm}$  のステンレス製のフィルターにより溶融 Al 合金をろ過し、仮焼粉ペレットと Al 合金とを分離した。ステンレス製のフィルターを通過した Al 合金の組成分析を蛍光 X 線 (JEOL JSX-3220, Rh target) により定量した。

Al 合金と仮焼粉との高温反応メカニズムを調べるための実験として、XRD 測定に用いたものと同じ平均粒径  $180\ \mu\text{m}$  の仮焼粉を用い、Al 合金粉末 (粒径  $250\ \mu\text{m}$  以下) と混合したものを用いた。実験試料の作成方法は、前報<sup>3)</sup>と同様の操作で仮焼粉と Al 合金を重量比 3 : 2 で混合した後、 $100\ \text{Mpa}$  の CIP 処理により直径  $14\ \text{mm}$ 、厚さ  $3\ \text{mm}$  のディスク状に成形した。

また比較のため、試薬の  $\text{ZnO}$  (99%, 和光純薬(株)製) と Al 合金粉末とのディスク試料も成形した。

これらの試料の高温反応実験は電気炉を用い、実験温度は  $973\ \text{K}$  および  $1073\ \text{K}$  で行った。処理時間は両者の高温反応が確認できる時間として  $1.8 \times 10^3\ \text{s}$  とした。熱処理実験後の試料を切断し、その断面を分析した。表面観察および線分析は EPMA (JEOL JXA-8900M) で行い、試料の熱処理前後における化合物の同定は XRD により分析した。

### 3. 結 果

仮焼粉を粉碎し乳鉢で粉状にしたものの XRD パターンを Fig. 1 に示す。熱処理前の回折パターンにおいて、 $2\theta = 18 \sim 80^\circ$  の範囲で多くの回折ピークが得られた。この X 線回折パターンは  $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  および  $\text{C}$  のそれと一致した。

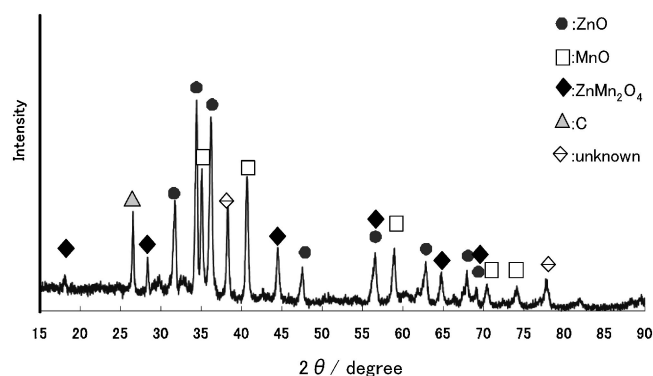


Fig. 1 XRD pattern ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) of the calcined powder from used dry-cell battery.

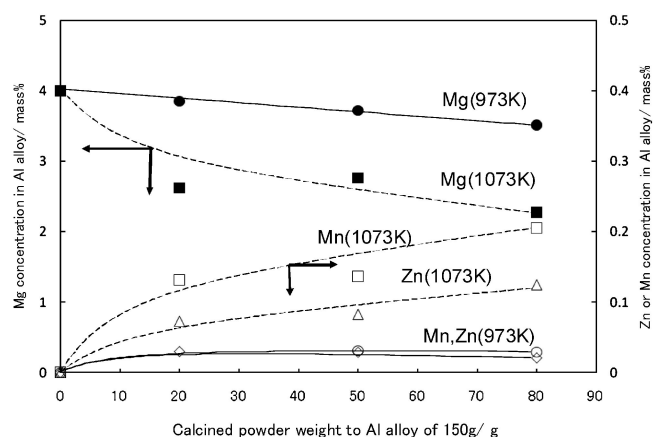


Fig. 2 Relationship between amount of addition of the calcined powder and Mg, Zn, and Mn concentration in Al alloy. (solid line:  $973\ \text{K}$ , dash line:  $1073\ \text{K}$ )

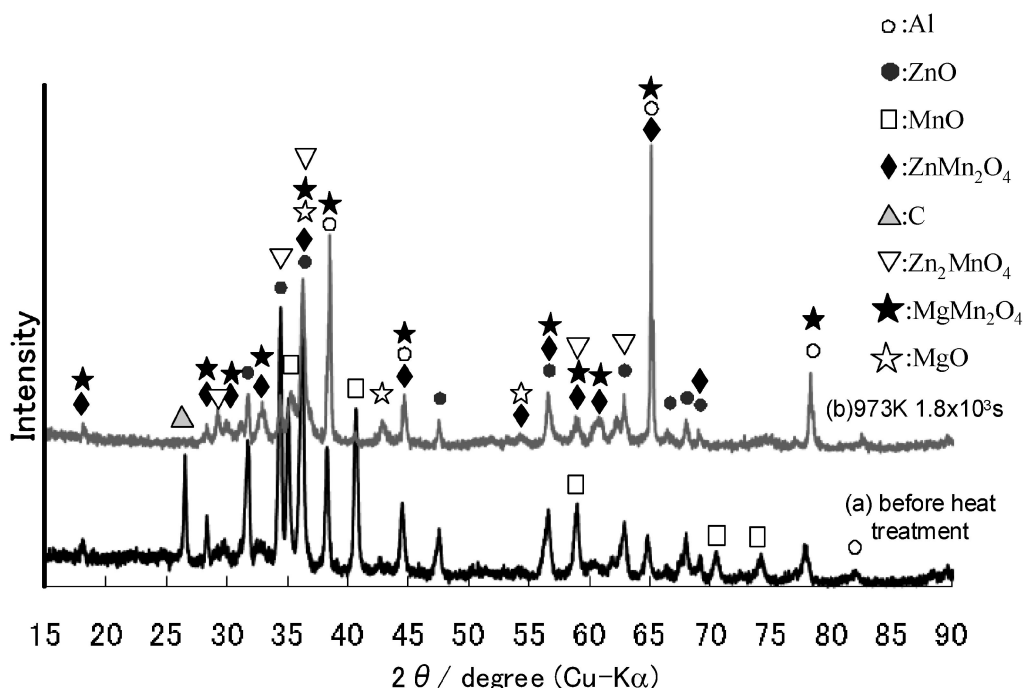


Fig. 3 XRD pattern of compressed the calcined powder and Al alloy powder: (a) before heat treatment, (b) after heat treatment of  $1.8 \times 10^3\ \text{s}$  at  $973\ \text{K}$ .

熔融 Al 合金 150 g 中に種々の量のペレット状仮焼粉を添加し、 $3.6 \times 10^3$  s 保持した実験における Al 合金中の Mg 濃度について分析した結果を Fig. 2 に示す。この図からわかるように、973 K および 1073 K において、仮焼粉の添加量の増加に伴い Al 合金中の Mg 量が減少している事がわかる。973 K の実験結果において、Mg 濃度変化は、実験開始時の 4.0 から 3.6 mass% への減少であった。1073 K の実験温度では、80 g のペレット添加で Mg の濃度は 2.4 mass% を示した。Al 合金中の Zn 濃度は、973 K では、投入量に対してはあまり変化せず、初期値 0.0 mass% が 0.02 mass% 程度の増加であったが、1073 K では、ペレットの添加量に伴い 0.2 mass% に増加した。Mn 濃度については、Zn と同様の結果となり、初期値 0.01 mass% が、973 K と 1073 K でそれぞれ 0.02 mass%、0.12 mass% となった。

Al 合金粉末と仮焼粉とのディスク状成型物を 973 K に保持し、熱処理した結果、目視観察からは、色の変化や、形状の変化は認められなかった。亜鉛滓仮焼粉と Al 合金粉末を混合した試料の XRD パターンとこの試料を 973 K で  $1.8 \times 10^3$  s 保持した後の試料の XRD パターンを Fig. 3 に示す。仮焼粉と Al 合金粉末を圧縮成形した試料の XRD パターンは、ZnO、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 、C および Al の回折パターンであったのに対し、 $1.8 \times 10^3$  s 保持後の試料の XRD パターンでは、これらの回折パターンの他に  $2\theta = 43^\circ$  に MgO と思われる回折ピークが現れた。また  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  の回折パターンと思われるものも見られるが、これは  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  とみだり一致するため、XRD の結果ではどちらが存在しているか判断できない。試料の熱処理前に見られていた  $2\theta = 71^\circ$  および  $74^\circ$  の MnO の回折線が  $1.8 \times 10^3$  s 処理後にはほぼ消滅した。また  $2\theta = 47^\circ$  および  $68^\circ$  の ZnO の回折ピークも  $1.8 \times 10^3$  s 後には小さくなった。

試薬の ZnO と Al 合金からなる試料の熱処理前後の XRD 結果を Fig. 4 に示す。MgO の回折パターンは  $2\theta$  の値が  $30 \sim 60^\circ$  の範囲であるので、この部分の測定結果を拡大して示す。熱処理前の試料では、Al と ZnO の回折パターンのみが観察されたが、熱処理後には  $2\theta = 43^\circ$  で見られる MgO と思われる回折パターンが観察された。

熱処理前後における試料断面の SEM 写真、EDS 分析お

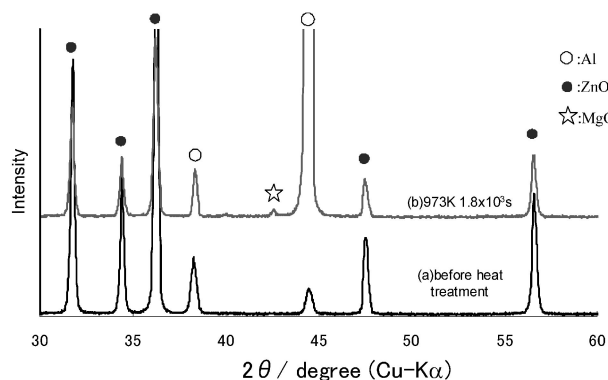


Fig. 4 XRD pattern of compressed ZnO chemical and Al alloy powder: (a) before heat treatment, (b) after heat treatment of  $1.8 \times 10^3$  s at 973 K.

よびその試料の EPMA 線分析結果を Fig. 5(a) (b) および Fig. 6(a) (b) に示す。Fig. 5(a) の SEM 像では、内側の大きな細長い部分が Al 合金に相当し、その外側の部分が仮焼粉に相当する部分と考えられる。Al と Mg についての EDS 分析結果において、黒く示されている部分がより弱い強度を示し、明るい部分がより強い強度を示す。この結果より、Al の強度が強い部分と Mg の強度が強い部分が重なっており、Al 合金中に Mg が均一に分布している事がわかる。この結果より SEM 像で示された灰色の部分 Al 合金である事もわかる。Fig. 5(b) の線分析結果は、Al 合金と仮焼粉との界面を横切るように測定したものであり、測定点を (b) 図の上部の SEM 写真中の点線で示す。図の横軸の 0.02~0.05 mm における Al と Mg の強度が小さくなっている部分では Zn と Mn および O (酸素) の強度が大きくなっているため、こ

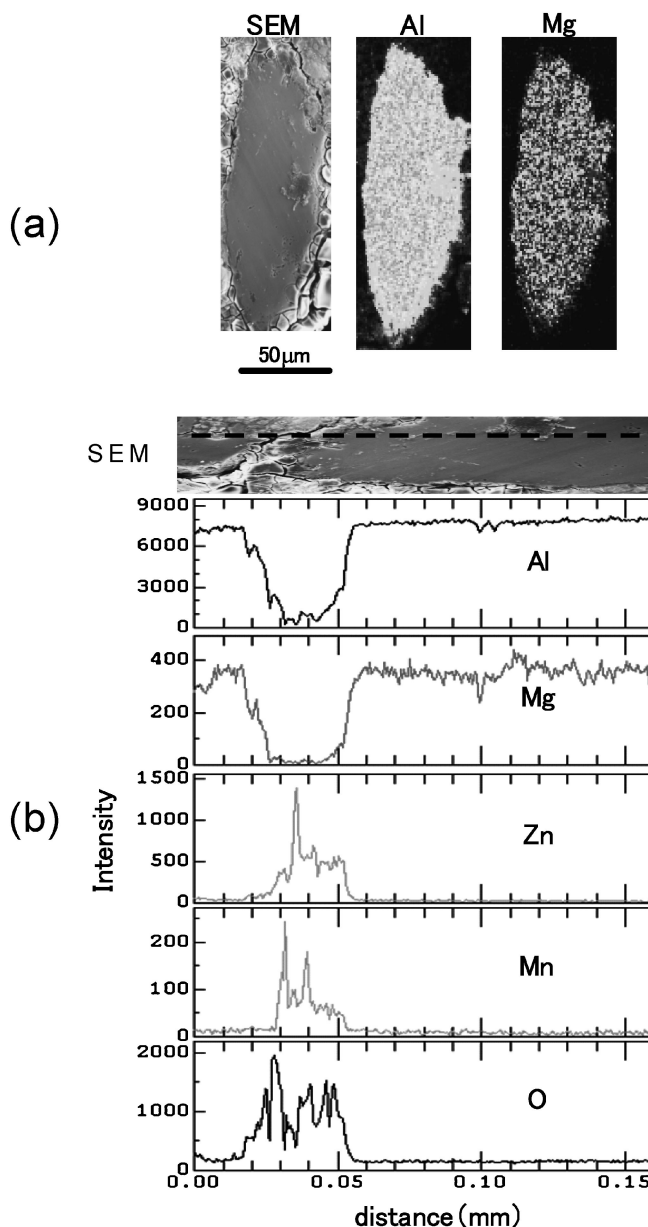


Fig. 5 The EPMA analysis of Al alloy particle in compressed the calcined powder and Al alloy powder before heat treatment: (a) SEM image and mapping analysis, (b) line analysis.

の部分が仮焼粉に相当する部分であることがわかる。

973 K で  $1.8 \times 10^3$  s 熱処理後の試料の Fig. 6(a) においても Fig. 5(a) と同様に明るい部分はその元素のより強い強度を示す部分である。SEM 像および Al と Mg についての EDS 結果から、SEM 像の細長い部分と EDS 分析の Al の検出されている部分がほぼ一致している事がわかる。Mg については、Al の検出されている部分の外周に相当する部分で検出されている事がわかる。Fig. 6(b) の線分析では、上部 SEM 写真の点線部分を分析した。この写真の左側の部分は、窪んだ何も存在しない部分であり、その右側に Al 合金と仮焼粉が接触している。この線分析結果より、Al 合金上では Al と僅かな O (酸素) の存在が確認できた。Al 合金の外側では、Mg, Zn, Mn および O の存在が示された。

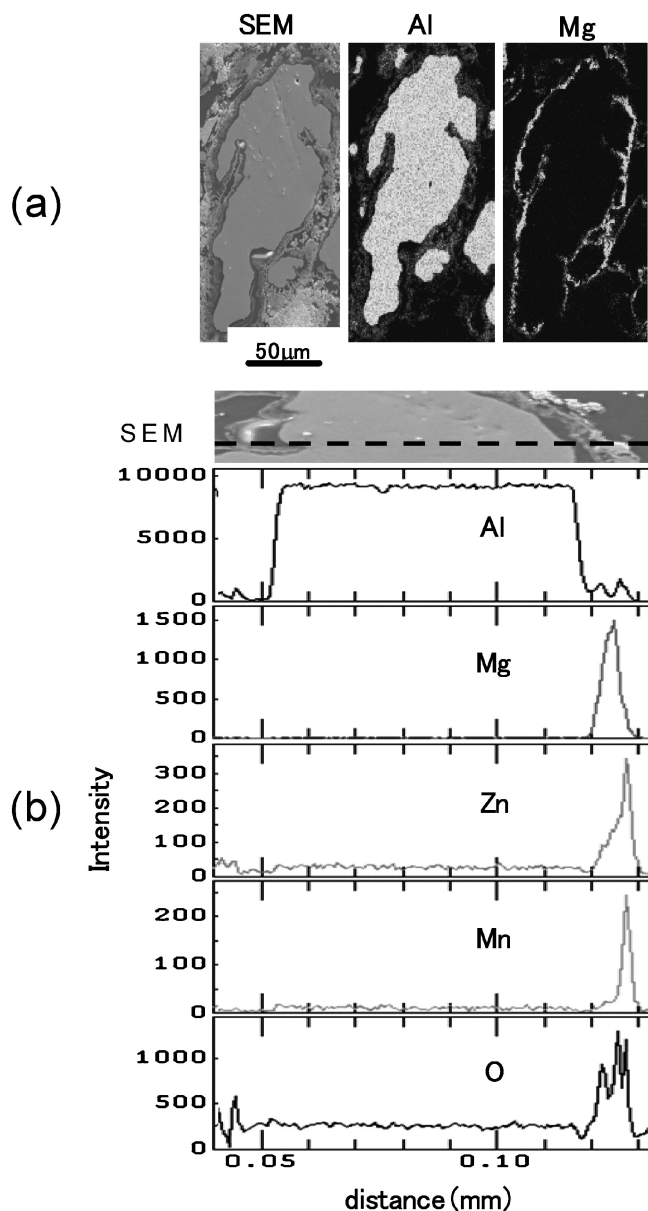


Fig. 6 The EPMA analysis of Al alloy particle in compressed the calcined powder and Al alloy powder after heat treatment of  $1.8 \times 10^3$  s at 973 K: (a) SEM image and mapping analysis, (b) line analysis.

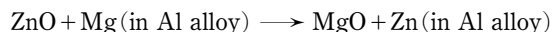
#### 4. 考 察

Fig. 1 の仮焼粉における XRD 結果では、ZnO, MnO,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  および C の回折パターンが確認された。仮焼粉にする前の亜鉛滓は ZnO および  $\text{MnO}_2$  がそれぞれ約 35% および約 30% 含有しているため、873 K の仮焼結によって、一部の ZnO と  $\text{MnO}_2$  が  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  に変化したものと考えられる。XRD 結果では、 $\text{MnO}_2$  に関する回折パターンは、検出されず、ZnO の回折パターンは確認できる。したがって仮焼粉は、ZnO と  $\text{MnO}_2$  との反応により、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  が生成し、一部は ZnO として残存していると考えられる。また亜鉛滓中の  $\text{MnO}_2$  は、808 K 以上になると熱分解し、3 価のマンガン酸化物を生成することが考えられるが、実験結果では MnO が検出されているため、C が関与した反応により更に還元され 2 価の酸化物が生成したものと考えられる。

Fig. 2 に示す Mg 濃度は、仮焼粉の投入量の増加に伴い、減少の傾向を示し、この仮焼粉が Al 合金中の Mg 除去に効果があるものと判断できる。973 K では、仮焼粉投入量と Mg 減少量の間には直線的な関係が見られるが、1073 K の結果では両者には直線関係が見られない。これは、実験中の熔融 Al と仮焼粉が均一に混合されていない事も考えられ、今後効率の良い攪拌方法について更に検討する必要がある。前報の IZC による実験では Al 合金との高温反応が  $7.2 \times 10^3$  s 程度保持しなければ、Mg 濃度が 4.0 から 3.6 mass% に減少したのに対して、本実験における仮焼粉は  $3.6 \times 10^3$  s の反応時間で同等の濃度に達している。すなわち本実験の仮焼粉を用いることで、低コストで迅速に Al 合金中の Mg を除去できることが期待できる。

高温反応後の Al 合金における Zn および Mn 濃度の増加は、それらの成分が仮焼粉から Al 合金中に移動した事が考えられ、前報と同様に Zn および Mn が高温反応に関与していることが予想される。Al 合金中における Zn および Mn 濃度の増加は、Al 再生地金の観点からは負の要因にはならず、Mg 濃度減少の方がより良い効果となる。

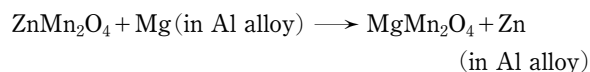
Fig. 4 の試薬の ZnO と Al 合金との高温反応では、反応後の XRD パターンに MgO の回折パターンが見られたことから、ZnO と Mg との高温反応によって以下の式に示す MgO が生成したものと理解できる。



しかし、反応後の Al 合金の XRD 測定から金属として Zn は確認できないため、Al 合金の中に合金成分の一部として固溶している可能性が考えられる。この試薬を用いた ZnO と Al 合金との高温反応の結果より、ZnO が Al 合金中から Mg を除去する働きを示す事がわかった。

Fig. 5(a) と Fig. 6(a) に示される熱処理前後の Mg の分布では、Mg が Al 合金中に均一に分散していたものが、Al 合金の外側に移動した事がわかる。さらに Fig. 6(b) の線分析結果では、Al 合金の外側に Mg が存在し、同時に Zn, Mn および O が存在していることから、前報で報告した  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  のような複合酸化物を形成している可能性や  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  の中に MgO が混在している可能性が考えられる。

これらの Fig. 5 と Fig. 6 から、Al-Mg 合金中の Mg が 1073 K で仮焼粉中の ZnO や  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  と以下に示す前報と同様の置換反応を起こし、置換された Zn は、熔融 Al 中に拡散するメカニズムが予想できる。



$\text{MgMn}_2\text{O}_4$  のこの実験温度における生成の可能性については、Malavasi らが各種酸化物を用いた高温反応実験で報告している<sup>4)</sup>。前報で用いた IZC では、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  と Mg との置換反応が主な反応であり、本報では、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  と Mg との置換反応のはかに ZnO と Mg との反応も平行して起こるため、より速い置換反応が進行したのと考えられる。

以上より、廃乾電池由来の亜鉛滓を仮焼結した粉(仮焼粉)は、以前 Mg 除去材の候補として用いた焼結型の IZC よりも安価に製造でき、結果として仮焼結のため存在する ZnO が Al 合金中の Mg とも反応するため、効果的な Al 合金中の Mg 除去材料としての可能性が示された。

## 5. 結 論

(1) 廃乾電池由来の仮焼粉は、XRD 解析の結果、ZnO、MnO、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  および炭素から構成される。

(2) 973 K および 1073 K の熔融 Al 合金とペレット状の仮焼粉との高温反応により、ペレット表面に Mg 化合物が形成される。このペレットを合金と分離することで Al 合金中の Mg 濃度が減少する。

(3) 高温反応のメカニズムは、熔融 Al 合金と仮焼粉との界面において、主に合金中の Mg が仮焼粉中の ZnO との置換反応により、MgO が生成し、仮焼粉中に取り込まれるメカニズムが考えられ、この他に仮焼粉中の  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  が Mg との置換反応が考えられる。

本研究は、NEDO 技術開発機構(独立行政法人 新エネルギー・産業技術開発機構)の研究助成によって実施されたものである。ここに記して謝意を表す。

## 文 献

- 1) M. Ohtaki, T. Saotome, K. Mori, H. Kudo and S. Tanaka: *Furukawa Review* **104**(1999) 25–30.
- 2) H. Takahashi, T. Shigyo, T. Akazawa, M. Ueda, Y. Shibata and T. Takashima: *Molten Salts* **49**(2006) 93–98.
- 3) M. Ueda, H. Ryu, T. Ohtsuka and H. Takahashi: *J. Japan Inst. Metals* **71**(2007) 1046–1049.
- 4) L. Malavasi, P. Ghigna, G. Chiodelli, G. Maggi and G. Flor: *J. Solid State Chem.* **166**(2002) 171–176.