



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	塩化物-フッ化物混合溶融塩処理によるアルミニウムドロスからのアルミニウム合金の回収
Author(s)	上田, 幹人; 雨宮, 睦仁; 石川, 達雄 他
Citation	日本金属学会誌, 63(3), 279-283 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.63.3_279
Issue Date	1999-03-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74948
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 63(3) 279.pdf



塩化物-フッ化物混合溶融塩処理による アルミニウムドロスのからの アルミニウム合金の回収

上田 幹人 雨宮 睦仁[†]
石川 達雄 大塚 俊明

北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 3 (1999), pp. 279-283

Recovery of Aluminum Alloy from Aluminum Dross by Treatment of Chloride-Fluoride Mixture Melt

Mikito Ueda, Mutsuhito Amemiya[†],
Tatsuo Ishikawa and Toshiaki Ohtsuka

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

A new process for recovery of aluminum from aluminum dross was developed. The aluminum dross which is obtained as a by-product during casting process of aluminum alloy contains aluminum alloy and oxides of various metals including aluminum oxide. The process consists of two stages: (1) Separation of the aluminum alloy from the oxides by difference in density between the alloy and the oxide in molten salts. (2) Dissolution of oxides into molten salts, and electrolysis of the molten salts to form metallic aluminum from the oxide. This paper is concerned with the first stage for the separation of the aluminum alloy from the oxides by using $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-NaF}$ melts. The aluminum alloy completely separates from the oxides in the melts at concentrations of BaCl_2 higher than 33.3 mol%, in which the liquid aluminum alloy floats up and the oxides sink down. From a 30 g dross sample, amount of about 24 g of aluminum alloy has been recovered. The remaining oxides contains aluminum oxide, silicon oxide, magnesium oxide and iron oxide. From the aluminum oxide dissolved in the melt, metallic aluminum is formed by electrolysis in a subsequent stage.

(Received August 27, 1998; In Final Form November 10, 1998)

Keywords: aluminum dross, molten salts, recycle, chloride-fluoride melts, separation technique

I. 緒 言

アルミニウム合金の鋳造の際、溶湯と空気との接触界面において溶融アルミニウム表面が酸化される。溶湯の表面と底部に存在するアルミナ(Al_2O_3)と合金添加元素の酸化物との混合物はドロスと呼ばれている。似たようなドロスは鋳造の他に圧延や押出の工程においても不可避免的に発生する。ドロスの推定発生量は1994年で年間約31万トンに達し⁽¹⁾、その中にはかなりの量のアルミニウム合金も混入している。毎年ドロス発生量は増大しているが、その効果的な処理方法は未だ確立されていない。

現在はホットドロスの入った容器内をインペラーにより回転し、含有するアルミニウム粒子を容器の底部で一体化させ回収する攪拌によるものや、ホットドロスを容器に入れ上部

から静圧または動圧をかけてアルミニウムを搾り出す方法が主に行われている⁽²⁾。しかし、これらの方法ではアルミニウムの回収率は80~90%程度で、残灰(酸化物)中にアルミニウムが残存する。ホットドロスは、その中のアルミニウムと空気中の酸素が反応し続け、ドロスが高温を維持し危険であること、またホットドロス中の窒化アルミニウムと水分とが反応しアンモニアを発生する事などが問題となり⁽³⁾⁻⁽⁵⁾ドロスから完全にアルミニウムを回収する技術ならびに残灰を有効に利用する方法の開発が待ち望まれている。

そこで著者らは、溶融塩を用いてドロス中のアルミニウム合金と酸化物を分離し、アルミニウム合金は溶融塩上に浮上させて回収し、酸化物は溶融塩中に溶解後、電解によって金属として回収する新たなプロセスを開発中である。

ドロスを構成すると思われる各種酸化物の密度を **Table 1** に示す。溶融アルミニウムの密度 $2.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ に対して SiO_2 のそれは約 $2.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、 Al_2O_3 では $3.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であり、 $0.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上の密度差がある。アルミニウ

[†] 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

Table 1 Density of liquid aluminum and metallic oxides including in the aluminum dross.

	Density $\rho/10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Liquid aluminum (at 800°C)	2.3
SiO ₂	2.5
MgO	3.7
Al ₂ O ₃	3.9
Fe ₂ O ₃	5.1-5.2

ムよりも小さな密度の溶融塩を用いて、沈降するアルミニウム合金を回収する場合には、底部に存在する酸化物の混入が予想されるため、アルミニウム合金を浮上させて回収する方がアルミニウム合金を確実に回収できる。従って、アルミニウム合金と酸化物との間に位置する密度の溶融塩が必要となる。なお、本研究では、アルミニウム合金の密度は、純アルミニウムと大きく違いのないものと仮定し溶融塩を検討した。

溶融塩を用いてアルミニウムドロスをアルミニウム合金と酸化物とに分離するためには、アルミニウムの融点以上であり、組成によって密度を大きく変えられる溶融塩が必要である。この観点から、著者が以前に密度を測定している BaCl₂-NaCl 系溶融塩を選択した。また、著者らの研究計画の第 2 段階に位置する、溶融塩電解による金属の回収に発展させるためには、この溶融塩中に酸化物がどの程度溶解するかを把握しなければならない。本実験の結果、ドロスからアルミニウム合金をほぼすべて回収し、溶融塩中への酸化物の溶解量についても分析する事ができた。本報では、この詳細について示す。

II. 実験方法

実験に用いるドロスは、Table 2 に示す組成のアルミニウム合金 AC4CH の鋳造工程で、溶湯上部で発生したものを機械的に回収した塊である。この塊を再溶融後、細分化して約 30 g 前後の試料用ドロスを作成し実験に用いた。

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。ドロス中のアルミニウム合金と酸化物の分離実験は以下の手順で行った。内径 30 mm 深さ 80 mm の円柱状グラファイトるつぼを電気炉内に配置する。溶融塩を 800°C のグラファイトるつぼの中で調製し、この中へドロスを添加する。溶融塩とドロスが均一に混合するよう、グラファイト製の攪拌板で 3 min, 50 rpm で攪拌後、1 h 静置する。グラファイトるつぼの開口部を二分割するようにグラファイト板を縦方向に挿入し、電気炉電流の切断後、冷却用のグラファイトを上部と側面からるつぼに接触させ急冷する。室温まで冷却後、挿入したグラファイト板を境界にるつぼを切り開き、その切断面に残るグラファイトを研磨紙で削除し観察する。

溶融塩試料中の酸化物の組成は、冷却後に採取した溶融塩を 6N HCl 溶液中に溶解させ、その溶解液を ICP 発光分光分析で定量した。溶融塩中で分離されたアルミニウム合金

Table 2 Composition of AC4CH alloy.

(mass%)				
Al	Fe	Si	Mg	Other
>90.7	<0.5	6.5-7.5	0.2-0.8	<0.5

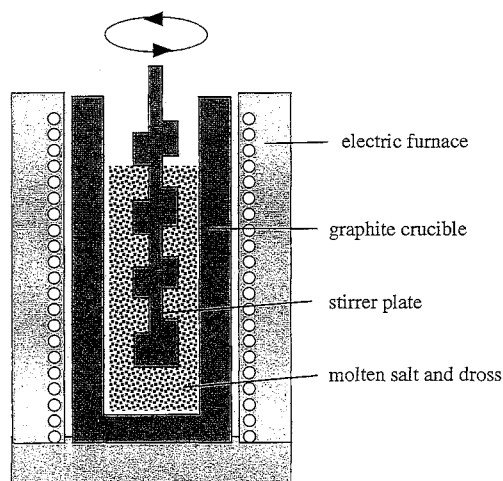


Fig. 1 Experimental apparatus for recovery of aluminum alloy from the aluminum dross.

は、るつぼ中の溶融塩を水洗により除去し、酸化物と分別し回収した。回収したアルミニウム合金は乾燥器の中で水分を除去し秤量した。なお、実験で調製する溶融塩は、BaCl₂-NaCl のモル比で 30:70~50:50 および、その溶融塩に 5 mol% 相当の NaF を添加したもの、つまり BaCl₂:NaCl:NaF が 28.5:66.5:5~47.5:47.5:5 の溶融塩である。

III. 結果および考察

1. アルミニウム合金に対する NaF 添加の効果

BaCl₂-NaCl, BaCl₂-NaCl-NaF 溶融塩における回収アルミニウム合金の形状についての比較を Fig. 2 に示す。このアルミニウム合金は、グラファイトるつぼ内の溶融塩を水洗処理により完全に除去したのちに回収されたものである。この写真に示すように、BaCl₂-NaCl 溶融塩を用いた場合、回収した合金は、いずれの溶融塩組成においても粒状となる。BaCl₂-NaCl-NaF 溶融塩の場合には、アルミニウム合金は一体化して回収される。塩化物のみの溶融塩から回収される径 2~5 mm のアルミニウム合金は、表面が皮膜で覆われ、金属光沢は見られない。一方、NaF を 5 mol% 添加した溶融塩中で回収されたそれは、光沢のある大きな粒になっている。

NaF を添加したことによるアルミニウム合金の一体化は、溶融塩中のフッ化物によって溶融アルミニウム表面の酸化皮膜が溶解した結果、粒状溶融アルミニウム同士が接触し、一体化して大きな粒を形成したものと考察できる⁽⁷⁾。粒状よりも一体化した方が、合金の回収の際、合金に付着する溶融塩

を少なくすることができるため、より望ましい。以下は $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-NaF}$ 溶融塩を用いた場合の結果のみを示す。

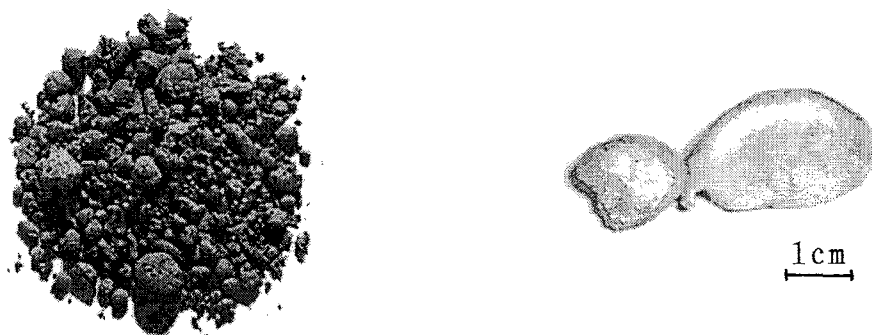
2. 溶融塩組成の影響

ドロス中の合金と酸化物との分離実験後の試料断面写真を Fig. 3 に示す。この図は実験後ろつぽを冷却ならびに切断した後、写真撮影したものである。円状灰色部分はアルミニウム合金であり、ろつぽのほぼ中間より上に白色の溶融塩層が存在し、その下に黒色の酸化物層が認められる。この酸化物層は溶融塩と沈降した酸化物層とからなる。 BaCl_2 の含有率が 47.5 mol% の場合は、溶融塩層と酸化物層との境界があいまいである。この原因は、 BaCl_2 の含有率が高くなると溶融塩の密度が大きくなり、その結果、酸化物の一部も浮上し、白色の溶融塩層と黒色の酸化物層の一部が混合し灰色の

部分を形成したものと考えられる。

Fig. 3 の写真から、800°C の $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-NaF}$ 溶融塩において、 BaCl_2 の含有率が 33.3 mol% 以上ではアルミニウム合金は浮上し、28.5 mol% 以下では沈降することがわかる。従って、アルミニウムを浮上回収するプロセスには、 BaCl_2 を 33.3 mol% 以上含有する溶融塩が必要である。

アルミニウム合金が溶融塩中で浮上するかどうかは、合金と溶融塩の密度比から決まるであろう。 $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 溶融塩の密度を考えてみる。固体の NaCl 単体の密度は、 $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ であり、 BaCl_2 単体では、密度は $\rho = 3.9 \text{ g/cm}^3$ である⁽⁸⁾。融体においては、固体の時よりも密度が小さくなるものの、 NaCl と BaCl_2 の密度の大小関係は変わらない。従って、混合溶融塩では BaCl_2 の割合が多い程、密度は増加する。例えば、著者が以前測定した 40 mol% $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 溶融



aluminum alloy from $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ melt aluminum alloy from $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-NaF}$ melt

Fig. 2 Cross-section of different molten salts including aluminum dross in graphite crucible; (a) 28.5, (b) 33.3, (c) 38.0, (d) 42.8 and (e) 47.5 mol% BaCl_2 .

The photograph was taken after cooling down to room temperature.

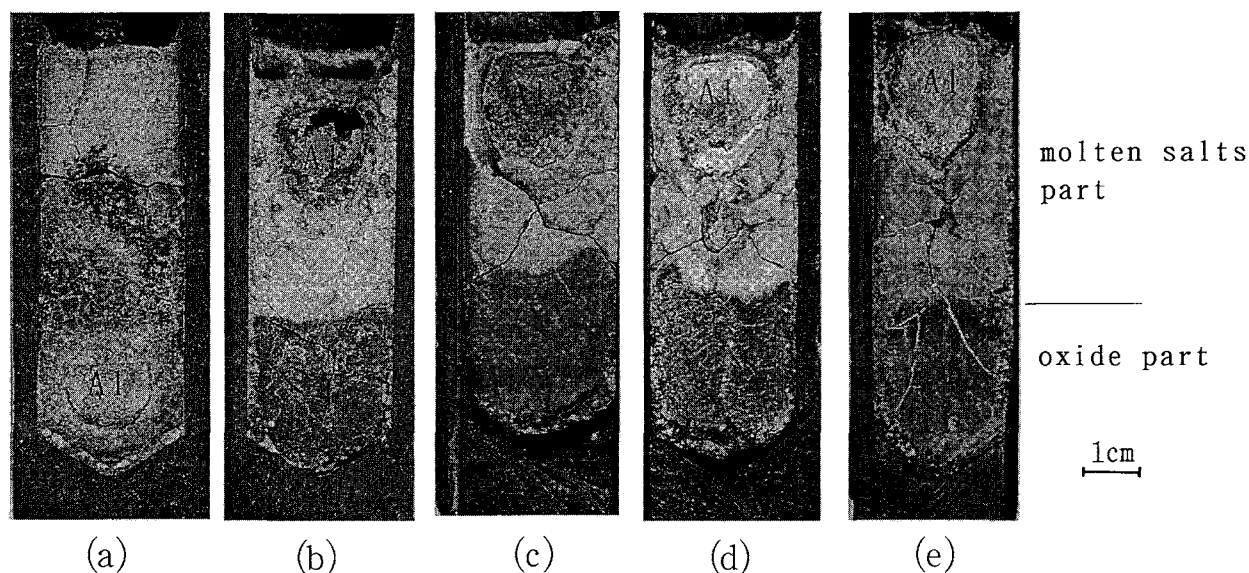


Fig. 3 Shape of aluminum alloy recovered from chloride melt containing NaF or not.

塩の密度は、約 $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であった⁽⁶⁾。また NaCl と NaF の密度を比較した場合、融体では、NaF の密度の方が $0.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 程度 NaCl のそれより大きな値であるため⁽⁷⁾、BaCl₂ 濃度が 40 mol% と一定の BaCl₂-NaCl-NaF 熔融塩の密度は、 $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ よりも大きくなるはずである。アルミニウム合金の融体の密度は不明であるが、熔融純アルミニウムとはほぼ同じと仮定すると、 $\rho = 2.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ と推定される。BaCl₂-NaCl-NaF 熔融塩では、BaCl₂ の割合が 30 ~ 35 mol% 以上大きくなると、混合熔融塩の密度はアルミニウム合金融体の密度よりも大きくなると思われる。

Table 3 に所定量のドロスを熔融塩中で分離回収されたアルミニウム合金の量ならびに回収率を示す。この表より、回収アルミニウム合金が、ドロス中の約 84% を占める。なお、各合金含有率のばらつきは、熔融塩の BaCl₂ 含有率に依存するものではなく、作製したドロスの組成ばらつきによるものである。

熔融塩を水洗除去し、アルミニウム合金を回収した後の酸化物中からは、粉体状の黒色酸化物のみが観察され、アルミニウム合金は確認できなかった。従って、熔融塩を用いることで、アルミニウム合金をほぼ全て回収できると判断される。

3. 熔融塩中への酸化物の溶解量

ドロスを BaCl₂-NaCl-NaF 熔融塩に入れると、上記のようにアルミニウム合金は浮上し、残りのドロス中の酸化物は、一部は熔融塩に溶解するが、大部分はるつぼの下部に堆積する。次に酸化物の熔融塩への溶解挙動を調べた。

熔融塩中にドロスを投入後、時間による酸化物の溶解量の変化を調べた結果、1 h で飽和溶解に達する結果が得られた。以後、飽和溶解に達しているものと思われる 1 h を熔融塩処理時間として、実験を行った。

熔融塩層と酸化物層のドロス成分(Al, Fe, Si ならびに Mg)に関して、それぞれの一部を採取し、ICP 発光分光分析装置により測定した。**Table 4** に熔融塩 100 g に含まれるドロス内酸化物成分の量を溶解酸化物量と未溶解酸化物量に分けて示す。なお、未溶解酸化物の算出に関しては、後述する方法で推定した。また、Al は Al₂O₃、Fe, Si, Mg は、それぞれ Fe₂O₃、SiO₂、MgO から溶解すると仮定した。BaCl₂ 含有率が 28.5 mol%、47.5 mol% の熔融塩中でも同様な測定を行ったが、酸化物層と熔融塩層との見極めが困難であり、分析誤差を大きくする恐れがあるため、これらの熔融塩の結果は除去した。

Table 3 Mass of the dross, Al alloy recovered, and the ratio of the Al alloy to the dross.

	Mole ratio of BaCl ₂ , c (mol%)				
	28.5	33.3	38.0	42.8	47.5
Mass of dross, <i>w</i> dross/g	30	30	30	27	26
Mass of Al alloy, <i>w</i> alloy/g	25	25	24	23	22
Ratio of alloy, <i>R</i> (mass%)	82	85	81	87	83

溶解酸化物に関しては、Al₂O₃ が一番多く 440~470 mg 溶解し、次に SiO₂ が 130~180 mg 溶解している。この上記 2 つの酸化物が全体の溶解量の約 90% に達し、残りは MgO、Fe₂O₃ である。BaCl₂ 含有率と各成分の溶解量と比較すると、Al₂O₃、SiO₂ は BaCl₂ 含有率に依存していない。MgO、Fe₂O₃ は BaCl₂ 含有率の増大に伴い溶解量は僅かながら減少している。著者らの以前の研究より、BaCl₂-NaCl 熔融塩に対する酸化物の溶解性は低いレベルにあり、むしろ酸化物の溶解は NaF 等のフッ化物濃度に依存する⁽⁶⁾という結果から、本実験で熔融塩中のフッ化物濃度が一定である事、熔融塩のサンプリングやその分析誤差が含まれている事を考慮すると、BaCl₂ 濃度によって酸化物溶解量はあまり変化しないものと考えられる。

熔融塩層の分析結果は熔融塩中に溶解した酸化物のみの量であるが、酸化物層のそれは、熔融塩層の熔融塩と沈降する未溶解酸化物が混合した状況と考えられる。従って、酸化物層の分析値から熔融塩層のそれを差し引くと未溶解酸化物の組成を予想することができる。しかし、酸化物層内の熔融塩と未溶解酸化物との混合割合がわからなければ、酸化物組成比は算出できない。以下に未溶解酸化物量の算出方法を示す。

最初に Fig. 3 の写真より、熔融塩と酸化物の割合を概算する。Fig. 3(b), (c), (d) の酸化物層の割合は、熔融塩全体に対してそれぞれ 50, 49, 48% と見積もることができる。この際、浮上アルミニウム合金体積を取り除いた場合の上部の熔融塩レベル、ならびにるつぼ底部の三角錐部分について考慮し、熔融塩層と酸化物層の割合を求めた。

熔融塩の全重量は 100 g であるので、熔融塩と酸化物とが混合している部分の重量は、全熔融塩長さに占める酸化物層長さによって求められる。この酸化物層の重量には、未溶解酸化物の量が含まれている事を考慮し、酸化物層に含まれる熔融塩重量を算出する事ができる。酸化物層の各種酸化物分析値からその層に含有する熔融塩中の酸化物溶解量を差し引き、未溶解酸化物の重量を求めた。この結果を Table 4 の下方に示す。

Table 4 Mass of oxides, M/g, dissolving and undissolving in the BaCl₂-NaCl-5 mol%NaF melt of 100 g.

Mass of oxide	Mole ratio of BaCl ₂ , c (mol%)		
	33.3	38.0	42.8
Dissolved oxide			
Total	6.7×10^{-1}	7.3×10^{-1}	6.8×10^{-1}
Al ₂ O ₃	4.7×10^{-1}	4.8×10^{-1}	4.4×10^{-1}
SiO ₂	1.3×10^{-1}	1.8×10^{-1}	1.8×10^{-1}
MgO	6.4×10^{-2}	5.8×10^{-2}	5.0×10^{-2}
Fe ₂ O ₃	1.3×10^{-2}	0.8×10^{-2}	0.5×10^{-2}
Undissolved oxide*			
Total	2.8	4.1	3.5
Al ₂ O ₃	2.6	3.7	3.2
SiO ₂	2.8×10^{-2}	3.5×10^{-2}	1.3×10^{-2}
MgO	2.2×10^{-1}	3.5×10^{-1}	2.4×10^{-1}
Fe ₂ O ₃	2.0×10^{-3}	3.9×10^{-3}	5.4×10^{-3}

* Calculated value (see the text)

Table 5 Composition of received dross in mass%.

Content	Ratio(mass%)
Al alloy	84±3
Al ₂ O ₃	12±2
SiO ₂	0.63±0.10
MgO	1.1±0.2
Fe ₂ O ₃	0.043±0.005

* The ratio of Al alloy was calculated from value of table 3. The ratios of oxides were calculated from results of ICP emission spectroscopy.

Al₂O₃ が未溶解酸化物の中でも一番多く、次に多い MgO 量の10倍以上に相当する。各未溶解酸化物量の合計を一番上のコラムに示した。この未溶解酸化物量の合計、Table 4 上部の溶解酸化物量の合計ならびに Table 3 の回収 Al 合金量を合わせたものは、ドロスの重さに等しくなっていない。BaCl₂ 含有率が 42.8 mol% の場合には、回収 Al 合金量と溶解酸化物量、さらに未溶解酸化物量の合計がドロスとほぼ等しくなっているが、33.3, 38 mol% BaCl₂ のそれらの合計量は、ドロス量に比べ約 1 g 少なくなっている。この 1 g の誤差の原因として、Table 2 で示される以外の添加合金元素による酸化物が分析されていないことや、溶融塩層ならびに酸化物層の中でも上下で組成に偏りがあるためのサンプリング誤差、ならびにるつば断面を研磨した際に、表面にあるアルミニウム合金も研磨し、回収アルミニウム合金量を少なく見積もったことなどが考えられる。本実験における溶融塩の酸化物溶解量が次の電解採取プロセスで用いることができるかどうかは、電解実験によって評価しなければならない。溶融塩中の酸化物溶解量が少ない場合には、フッ化物を多く含有する溶融塩について、新たに検討する必要があるであろう。

Table 3, 4 の回収アルミニウム合金量、溶解酸化物量、未溶解酸化物量をもとに概算した受入ドロスの組成を Table 5 に示す。アルミニウム合金と Al₂O₃ の占める割合が全体の約98%と認識できる。この結果からも、アルミニウム合金を回収し、Al₂O₃ から Al を生産するプロセスは、廃棄物のほとんどを外に出すことなく、工場の中だけで循環することができる有益な手段であると考えられる。また、本研究によるドロス中のアルミニウムの回収方法は、これまでに開発さ

れている手法に比較して、回収効率が高く装置が簡単である点が大きな特徴である。次のステップの溶融塩中に溶解する酸化物から金属の回収が連続的に行うことが可能になれば、ドロス処理問題の解決に大きく貢献できる。

IV. 結 論

溶融塩によりドロス中のアルミニウム合金と酸化物との分離を試みた結果、以下の知見が得られた。

(1) BaCl₂-NaCl 溶融塩では、アルミニウム合金は細かな粒状になる。一方、NaF を 5 mol% 相当添加した BaCl₂-NaCl 溶融塩では、細かな粒が一体化して効率良くアルミニウム合金を回収することができる。

(2) アルミニウム合金を浮上させて回収するためには、BaCl₂ を 33.3 mol% 以上含有する溶融塩が必要である。

(3) NaF を 5 mol%, BaCl₂ を 33~43 mol% を含む BaCl₂-NaCl-NaF 溶融塩中では、ドロス中のアルミニウムをほぼ全て回収することができる。

(4) ドロス中にはアルミニウム合金が約84%含まれ、残りが酸化物である。その酸化物のほとんどは Al₂O₃ であって、その他に MgO, Fe₂O₃, SiO₂ が存在する。100 g の BaCl₂-NaCl-NaF 溶融塩に対する各種酸化物の溶解量は、800°C において Al₂O₃, SiO₂, MgO, Fe₂O₃ の順に 440~480 mg, 130~180 mg, 50~64 mg, 5~13 mg である。

文 献

- (1) 上原 赫, 水谷 潔, 大西忠一: 軽金属, **48**(1998), 276.
- (2) 特許公開平 8-73958.
- (3) 福本信次, 波々伯部朋子, 加藤 毅, 椿野晴繁: 軽金属, **46**(1996), 615.
- (4) 竹内章浩, 橋本英明, 田中和士, 棚橋尚貴, 中田一博: 軽金属, **46**(1996), 592.
- (5) 大西忠一: 軽金属, **46**(1996), 557.
- (6) 上田幹人, 近田昭一, 佐々木 健, 石川達雄: 電気化学, **63**(1995), 664.
- (7) J. Ye and Y. Sahai: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 170.
- (8) 溶融塩委員会編, 「溶融塩物性表」, 化学同人, 東京, (1963), 230.