



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウム・スクラップの溶融塩電解精製に関する基礎的研究
Author(s)	上田, 幹人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第4144号
Issue Date	1997-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3122302
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32668
Type	doctoral thesis
File Information	4144.pdf



アルミニウム・スクラップの溶融塩電解精製に
関する基礎的研究

北海道大学大学院 工学研究科
分子化学専攻

上 田 幹 人

目 次

第1章 序 論

1-1	アルミニウム電解製錬の歴史	1
1-2	研究の背景	7
1-3	研究の目的	9

第2章 新たな電解浴の探索

2-1	緒 言	12
2-2	BaCl ₂ -NaCl系溶媒塩の密度測定	14
2-2-1	実験方法	14
2-2-2	結果および考察	17
2-3	溶媒塩に対するAl成分の導入手法	19
2-3-1	塩化物の添加ならびに濃度の経時変化	19
2-3-2	結果及び考察	22
2-3-3	フッ化物の添加手法と浴の安定性	25
2-3-4	結果及び考察	26
2-3-5	四成分系新電解浴の物性測定	30
2-3-6	槽壁材料に対する侵食性の検討	32
2-4	結 論	39

第3章 新電解浴の電気化学的特性と 電極反応特性

3-1	緒 言	41
3-2	実験方法	42
3-3	実験結果及び考察	45
3-3-1	電解浴の電気化学的特性	45
3-3-2	槽電圧に及ぼす浴中不純物の影響	54
3-3-3	組成の異なる合金アノードの溶解 反応特性	60

3-3-4	Al濃度の異なる電解浴からのカソード 電析反応特性	61
3-4	結 論	67
第4章 電解浴の導電率測定		
4-1	緒 言	70
4-2	実験方法	71
4-3	実験結果および考察	73
4-3-1	導電率に対する電解浴中 AlF_3 濃度 ならびに溶媒塩中 BaCl_2 含有率の影響	77
4-3-2	導電率に対する温度の効果	87
4-4	結 論	92
第5章 回収アルミニウム・スクラップを 想定した電解精製実験		
5-1	緒 言	94
5-2	実験方法	95
5-3	実験結果および考察	97
5-3-1	Fe含有Alアノードを用いた際の Fe成分の物質収支	97
5-3-2	Fe, Si含有Alアノードを用いた際の Fe, Si成分の物質収支	103
5-3-3	Fe, Si, Mg含有Alアノードを用いた際の Fe, Si, Mg成分の物質収支	107
5-4	結 論	112
第6章 総 括		
		114
謝 辞		
		119

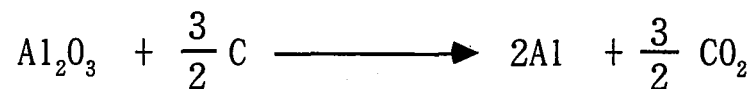
第1章 序 論

1-1 アルミニウム電解製錬の歴史

アルミニウムの工業的電解採取の歴史は、1886年、アメリカのC. M. Hall¹⁾とフランスの P. L. T. Heroult²⁾ によってほぼ同時期に提案されたアルミナ (Al_2O_3) 含有氷晶石 (Na_3AlF_6) 溶融塩の電解法から始まる。これが、現行のアルミニウム溶融塩電解製錬の原点である。

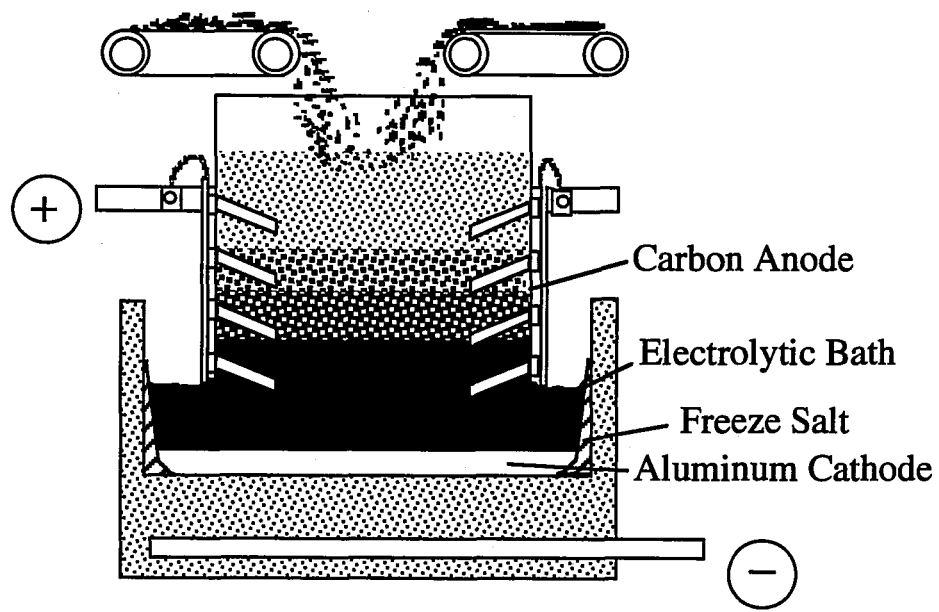
Hall-Heroult法は、 AlF_3 と NaF との複塩である氷晶石溶融塩中にアルミナを溶解し炭素質アノードと共に電解して溶融アルミニウムを得る方法であるが、1888年のBayerによるアルミナ製造プロセスが開発され、いわゆるBayer法とHall-Heroult法との一連のアルミニウム製造プロセスが完成し、以来100有余年後の現在まで、不動の地位を確保している。この間の電力原単位、すなわち、アルミニウム1トンを製造するのに要する電力原単位の経緯に注目するならば、当初の $45,000 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$ から近年では、技術的限界に近い $13,500 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$ に至っている。

この際の電極反応は、

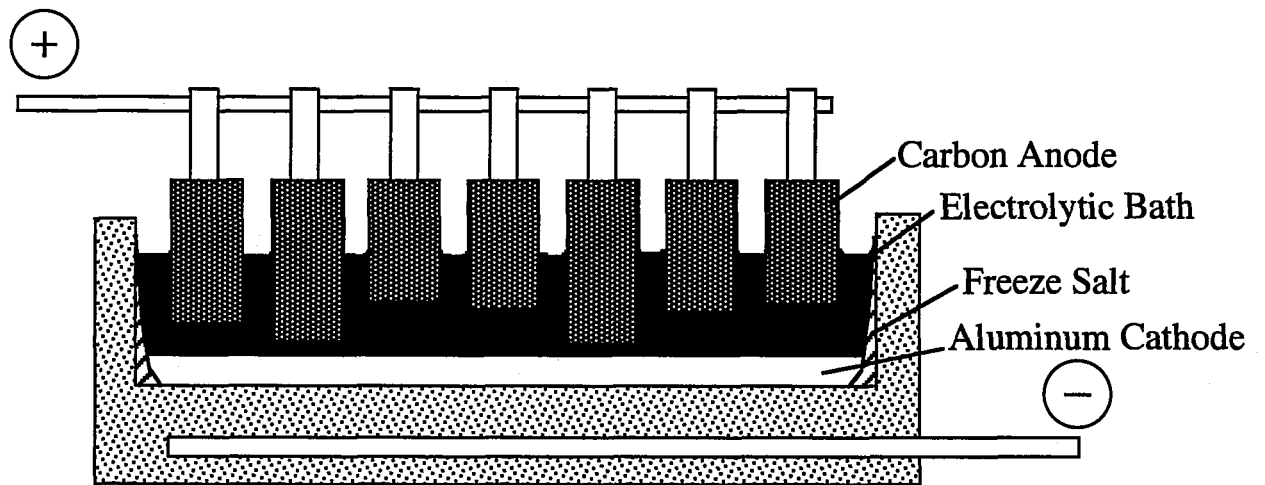


で表され、カソードでは、アルミニウムの電析反応が起こり、アノードでは、二酸化炭素が発生し炭素質電極自身が消耗していく。

Hall-Heroult法の電解槽の模式図を Fig. 1.1 (a)⁴⁾ (b)⁵⁾ に示す。(a)は、ゼーターベルグ式と呼ばれる。アノードで消耗した分だけ上方からカーボン質を粉体として供給し、操業温度約 1000°C にいたるまで徐々に焼結されたカーボンが消耗される型式であり、アノード交換の工程が省略できるため連続操業



(a) Söderberg Type



(b) Prebaked Type

Fig.1.1 Electrowinning cell for liquid aluminum.

が可能である。しかし、アノードの面積増大には限度があつて、大型化することは出来なかった。

大型化の要望に対して開発されたのがFig. 1.1 (b)に示すプリベーク式電解槽であつて、予め焼結したカーボンプロックをアノードとして用いる方法であり、多数個配置されたアノードは消耗の度合いに従い順次交換される。

一方、電解浴の組成については、NaFと AlF_3 との比が3:1である標準的氷晶石組成のものから、NaF過剰のもの、 AlF_3 過剰のもの、さらには、 CaF_2 、NaClを添加したものなど、電導度、融点、比重の改良を目的とした種々のものが検討された⁶⁾。操業の際、アノードのカーボンが消耗するのに対応して、電解浴中のアルミナも消費されるため、それを順次供給するとともに、カソード・プールとして蓄積したアルミニウムは、所定時間毎に汲み出し、連続的に操業されている。

ここで得られるアルミニウムの純度は、原料のアルミナ、電解浴の氷晶石、消耗性アノードのカーボンおよび、電解槽壁などから混入する不純物のため、99～99.9%程度である⁷⁾。従つて、さらに高純度のアルミニウムを得るためには、電解精製の工程が必要になる。

この電解精製に関しては、1901年、Hoopes⁸⁾が氷晶石浴を用いて一次アルミニウム地金の精製を試みたのが最初と言える。その後、R. Gadeau⁹⁾は1934年に電解浴を改良しアルミニウムの純度をさらに向上させた。1937年には、スイス・アルミニウム社（現A. I. A. G.）¹⁰⁾が塩化物系の電解浴の開発に成功し、750℃前後で操業できることを証明し、1938年にはJ. Zaleski¹¹⁾らによつて、三層電解精製法の半工業的規模の実験が行なわれ、99.993%程度のアルミニウムが4ton得られたと報告している。その後、この三層電解精製法が高純度アルミニウム製造法として定着している。

上述した三層アルミニウム電解精製用電解槽の模式図を Fig. 1.2 に示す。この電解槽の最内壁材料は、マグネシア煉瓦である。まず、アノード導体と

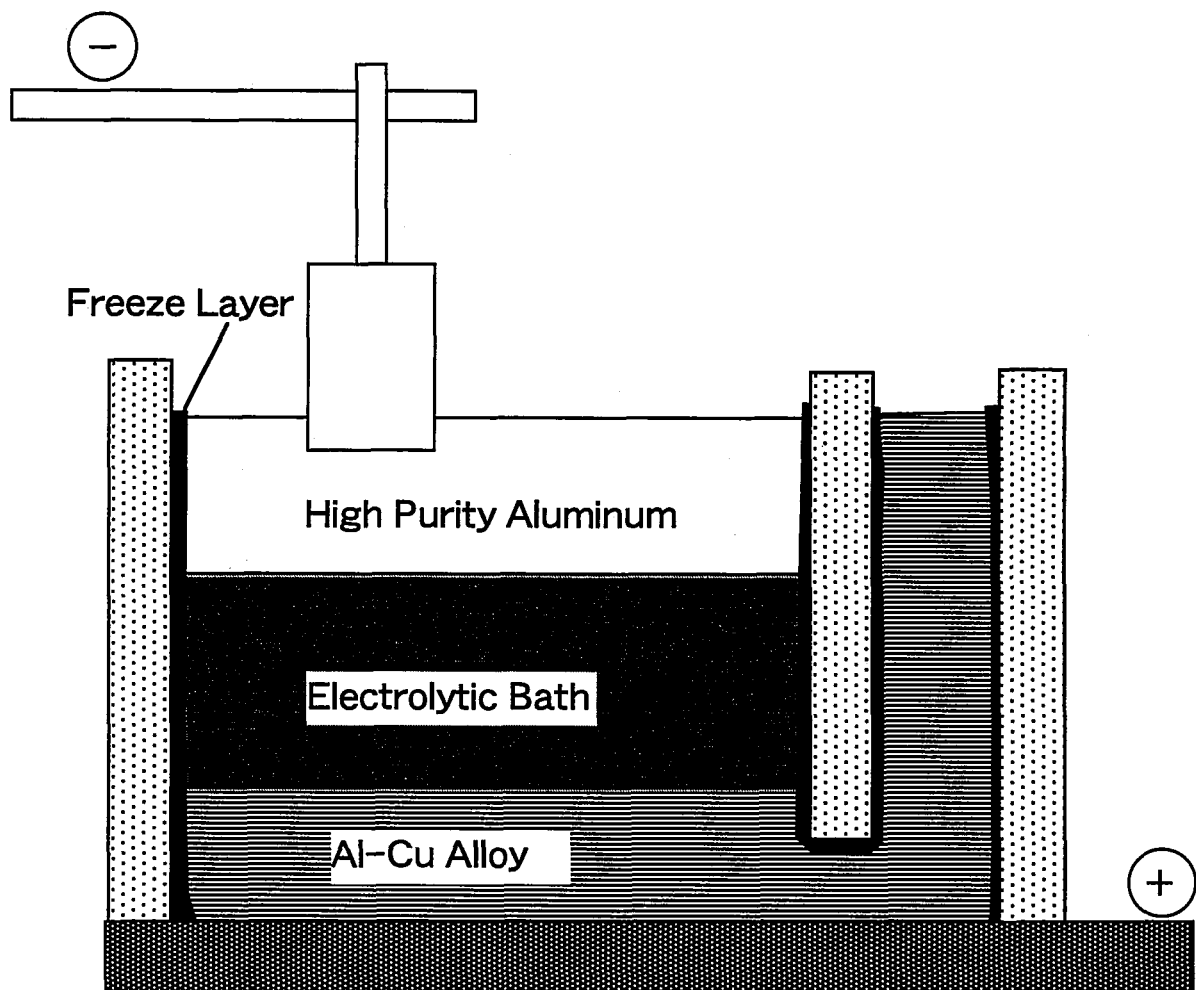


Fig.1.2 Three layer cell for aluminum-electrorefining.

なる炭素張り炉底の上には、密度約 $3.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ になるよう、粗アルミニウムに30～40 wt% Cuを添加したアノード合金が沈降している。その上部、すなわち、中間層には、密度 $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 程度の電解浴が満たされ、これに浮上する形で高純度アルミニウム層が存在し、カソード導体に通じている。アノード合金中のアルミニウムは、通電に従い浴中に移行し、最上部のカソード表面で順次電析するので、粗アルミニウム地金を図中の電解槽右上部から供給し、上部に蓄積した高純度アルミニウムを順次汲み出して、連続的に操業されている。このような三層電解精製法の電解浴に要求される条件には、少なくとも以下のものがあげられる。すなわち、

- ① アノード合金と純アルミニウムの中間の密度を持つこと
- ② 操業温度で溶存アルミニウム成分は揮発しにくく、また組成の経時変化がないこと
- ③ アルミニウムの電析反応だけが進行すること
- ④ 浴の融点がアルミニウムのそれ (660°C) より高いこと
- ⑤ 適当な導電率を有すること

上記の要件を満たすよう、これまで提案されてきた主な電解浴組成をTable 1.1に示す。

A 浴は、Hoopes が初めて三層電解を試みた電解浴である。しかし電解浴の融点は 800°C 以上であって、操業温度を 900°C 以上にしなければならないため、現在は用いられていない。

B 浴はGadeau 浴として知られているものであって、融点は約 700°C と言われており、 800°C 以下で操業することが可能である。一般に塩化物は、フッ化物に比べ揮発性が高いが導電率が大いと言われている。したがって、全てフッ化物で電解浴を構成するよりも塩化物と混合する事が望ましい。Gadeau が提案した浴では、 BaF_2 の代わりに BaCl_2 を含有することで、融点が下がり導電率も大きいのでそれだけ極間距離を大きくすることができ、電析アルミニ

Table 1.1 Composition of three layer electrolytic baths.

	AlF_3	NaF	BaF_2	BaCl_2	CaF_2	Operating Temperature
A	31.3	53.6	15.1			950 - 1000
B	28.1	41.7		30.2		760 - 780
C	43.7	32.8	7.8			800
D	57.1		19.2		23.7	750

(mol%)

(°C)

ウムの純度をさらに高くすることが可能となった。従って、現在世界的に最も多く用いられているものである。また、この浴に NaCl 、 MgF_2 を添加し、融点をさらに低くした電解浴も報告されている¹²⁾。

C浴は、A. I. A. G社が提案した電解浴である。この電解浴の導電率は比較的小さいので、極間距離を小さく、すなわち、電解浴層厚を大きくとれないのが欠点であるけれども、電解浴が安定であって、 750°C での操業が可能であるためGadeau浴に次いで多く用いられている。

D浴は、 NaF の代わりに AlF_3 を増やし、 CaF_2 を添加した電解浴であるけれども、それだけ、導電率が小となり、電力原単位の上昇、アルミニウム純度の低下、いずれを許容するかで問題が残し、現在は用いられていない¹³⁾。なお、上記B浴ならびにC浴を用いて得られるアルミニウムの純度は99.99～99.999%の範囲である¹⁴⁾。

また、上記電解精製の過程で必要とする電力原単位に言及するならば、Gadeau浴による電力原単位は $18,000\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$ といわれている。電解採取の際、すなわち、Hall-Heroult法における $13,500\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$ を加えると、 $31,500\text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$ もの電気エネルギーを費やして、はじめて高純度アルミニウムが製造できることになる¹⁵⁾。

1-2 研究の背景

スクラップ・アルミニウムの工業規模でのリサイクルは、古く1922年にはじめられたといわれる。これは、アルミニウムの融点が 660°C と比較的低温であって、容易に再溶融が可能であったためと言える。従って、省資源、省エネルギーの地球規模で問い直されはじめた1990年には、330万t以上のアルミニウムが国内で使用されるなかで、その約3分の1に相当する103万tがアルミニウム二次地金としてリサイクルされている¹⁶⁾。

一般に、回収されたアルミニウム・スクラップは、一次地金やアルミくず

(箔等の高純度アルミニウム)などと混合され、その不純物レベルを低くした上でJIS規格への適合のための成分調整が行われ、再生地金(二次地金)として需要先に引き取られ、利用されている。近年は特に上記のブレンディング技術が先行する傾向にあるが、この技術の先には膨大な再生地金が世の中を埋め尽くすことになり、将来的には、最終スクラップからの不連続的な不純物除去が必ず必要になってくる。しかし、現時点でこのスクラップ中不純物の除去技術が十分に検討され確立されていない。本研究は、ここからスタートしたものと言える。

現在のスクラップ再生技術において、分離が困難といわれ、スクラップ回収中における混入が避けることができない成分がFeである。金属学的手法から現在までの不純物除去技術について、まず、Feの場合を例にする。Al-Fe二元系状態図での共晶点は、1.7 wt% Fe-Alで、655℃である。従って、1.7 wt%以上のFeを含有する場合、その合金を共晶温度付近で保持するならば、密度の大きいFeAl₃が晶出し沈降・分離することが可能である。また、Al-Fe-Si系では、三元共晶点が0.8 wt% Fe-12.2 wt% Si-Alであるので同様の操作によりFe 0.8 wt% まで除去することが可能である。しかし、このような金属学的手法では、それ以上は不可能であって、1%程度のFeの含有を許容できない合金系では、対応しきれないことになる。

一方、ここで、一次地金の通常の溶融塩電解精製でなく不純物が多量に随伴してくる回収スクラップの電解精製技術に関する過去の報告に注目する。これに関する報文は、極めて少なく広範な文献検索にも関わらず以上の2報に留まっている。1940年にロシアのPlatonikovらが検討を開始しており、その後、1972年に、アメリカ合衆国内務省で行われたSullivanらによる報文である。

Platonikovらは、AlCl₃-NaCl二元系溶融塩を電解浴として用い、アノードAl中にSi, Fe, Mnを添加した場合、800~875℃の実験温度で99.9~99.98%のアルミニウムを得ている。

一方、Sullivanらは、Gadeau浴を用い、アノードAl中にAg, Au, Fe, Mg,

Mn, Ni, Pb, Si, Snを添加した三層電解を行った。しかし、Ag, Auの共析によって99.4%程度のアルミニウムしか得られないと記している。さらに、通常の電解槽型式で NaCl-KCl-AlCl_3 の電解浴を用いた実験では、同様のアノード合金から99.6%程度のアルミニウム純度になることを明らかにしている。

Platonikovらの場合は、三層電解槽型式ではないので、極間距離がどうしても大になり、電力原単位の切り下げには当然限界がある。また、Sullivanの結果では、貴金属不純物の挙動すら十分に配慮していない点が問題であって、いずれも、初歩的な研究段階に留まっているものといえる。

上記してきたように、金属学的手法では、得られるアルミニウムの純度に限界がある。一方、電気化学的手法に関しては、スクラップ回収・再生の観点からの研究は殆ど皆無という状況にあって、将来に向け省電力で純アルミニウムを再生できる新しいプロセスの誕生が切望されている。

1-3 研究の目的

本研究室では、1973年のアルコア社による高温塩化物電解法公表以来10数年にわたり AlCl_3 含有塩化物熔融塩から熔融状態でアルミニウムを電解採取する際の技術的課題について、多数の実験的基礎研究を行ってきた。この中で、省電力、高生産性が達成できる積層型二重電極電解槽型式をアルミニウムの電解採取に適用し、現行の Hall-Heroult 法での電力原単位 $13,500 \text{ kw}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$ に対し、 $10,000 \text{ kw}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$ 以下になりうることを実験的に証明した。

本研究は、これらの背景をもとに、将来大量に排出されることが予想されるスクラップアルミニウムの再生技術として、最終的には、この二重電極電解槽型式を採用し、省電力化と高生産性とを同時に達成させようとしたものである。

1-1のFig. 1.2に示した現行の三層電解槽は、極間の電解浴ジュール熱によ

り浴温が保持される内熱式に相当するので、その内壁には、電解浴凝固塩（フリーズ）が形成され、槽壁材料が保護されている。しかし省電力化と高生産性を同時に達成しうる二重電極電解槽型式をこのような三層電解精製系に適用するには、以下に述べるような制約をうける。すなわち、内壁におけるフリーズの形成を許容する場合には、積層した各二重電極の反応面積を常に一定に保持しなければならないことに抵触し、また、電解浴の加熱には、質の高い電気エネルギーによるのではなく、質の低い熱源の利用がエネルギー的観点から当然試行すべきであるとの立場にたって、最初から内熱式よりも外熱式によって検討することにした。外熱式を採用した場合、電解槽内壁と電解浴が常に接触する系になるため、Gadeau 浴のようなフッ化物を多く含有する電解浴は、酸化物槽壁材料に対して侵食性が強いいため使用することが出来ない。そこで、電解浴から新たに開発する必要が生じた。

この様な状況の下で、本研究では、電解槽材料に対して侵食性の低い塩化物主体の新たな熔融塩電解浴の探索からはじまり、それらの密度、初晶点、導電率など各種物性値を確定するとともに、回収アルミニウム・スクラップを想定して、各種実用アルミニウム合金にFeを添加したものにつき、この熔融塩中におけるアノード溶解反応ならびにカソード電析の反応挙動を明らかにした。さらに、長時間における電解精製実験を遂行し、特に不純物の電解浴中濃度、および電析物中濃度の経時変化を追跡し、不純物成分の系内における物質収支を試みて、新しい熔融塩電解精製系を将来二重電極電解槽に適用するため、基礎的知見を得ようとした。

参考文献

- 1) 軽金属通信社, アルミニウム読本, 10, (1974).
- 2) A. I. Beljajew, Metalurgie des Aluminums, I S.150 (1956).
- 3) 森永卓一, アルミニウム製錬, 日刊工業新聞社, 13 (1968).

- 4) 北川二郎, アルミニウム工業, 誠文堂新光社, 116 (1958).
- 5) 森永卓一, アルミニウム製錬, 日刊工業新聞社, 100 (1968).
- 6) A. Vajna, *Met. ital.*, 124 (1957).
- 7) 森永卓一, アルミニウム製錬, 日刊工業新聞社, 123 (1968).
- 8) Hoopes, U. S. p. 153316, (1905).
- 9) R. Gadeau, B. P. 405596, (1934) , Fr. p. 759588, (1934).
- 10) Swiss Aluminum, B. P. 469361, (1937).
- 11) J. Z. Zareski, A. Kotowicz; *Plzemyst Chem.*, **22**, 536 (1938).
- 12) 北川, 日本特許154098 (1942).
- 13) 園田, 日本特許164620 (1944).
- 14) 北川二郎, アルミニウム工業, 誠文堂新光社, 204 (1958).
- 15) 溶融塩・熱技術研究会編, 溶融塩・熱技術の基礎, アグネ技術センター,
26 (1993).
- 16) 軽金属学会, 第42回シンポジウム予稿集, 35 (1993).

第2章 新たな電解浴の探索

2-1 緒 言

積層型二重電極電解槽型式を三層電解精製系に適用した場合に電解槽内壁のフリーズ形成が許容できないことは、前章で述べたが、この制約により、本型式で望ましい電解浴の条件は、従来からの電解浴条件である密度範囲、化学的安定性、アルミニウム電析反応の選択性、電解浴の融点、導電率の他に、可能な限り安価な槽壁材料に対しても侵食性が低いことを新たに考慮しなければならない。

酸化物セラミックスに対して侵食性の低いことに重点を置いた場合、電解浴を構成する成分として塩化物が好ましい。塩化物のうち、特に密度を大にする成分として、通常 BaCl_2 が挙げられる。しかし、 BaCl_2 単独では融点が 963°C と高いため、 NaCl との混合熔融塩として用いることにした。 BaCl_2 - NaCl 二元系の状態図をFig. 2. 1に示した。この系の共晶温度は 656°C である。この共晶温度付近の組成が使用可能であれば、比較的低い温度の電解精製が期待できる。

本章では、まず、種々組成の異なる BaCl_2 - NaCl 二元系熔融塩につき独自に作製した密度測定セルによってそれらの密度を測定した。次いで、アルミニウム成分の各種導入手法、さらに、新たに探索した組成の電解浴が石英質槽壁材料に対して、どの程度の侵食性を有するかについて明らかにした。

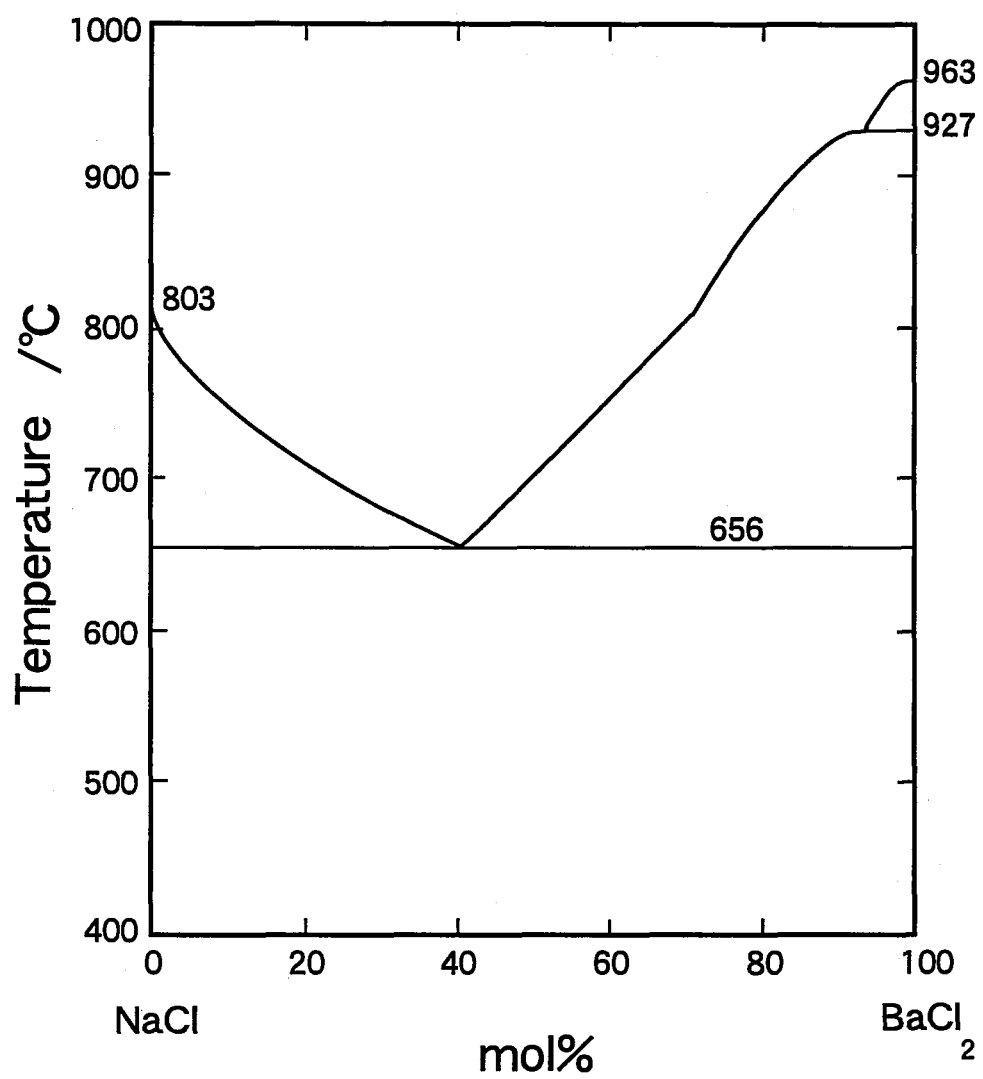


Fig.2.1 Phase diagram of the NaCl-BaCl₂ binary system.

2-2 BaCl₂-NaCl系溶媒塩の密度測定

2-2-1 実験方法

溶融塩系の密度測定には、アルキメデス法、ピクノメーターを用いる方法などが知られている¹⁾。

アルキメデス法の代表的な装置図をFig. 2. 2に示す²⁾。この測定法の原理は、測定する溶融塩系に、高温においても腐食しにくい白金などのシンカーを沈め、その受ける浮力を測定する事で、密度を求める方法である。この方法は、精度がよい反面、白金球が高価であること、測定装置が複雑なことが難点とされ、熱対流、振動など外乱に対して敏感に対応するため、注意深い測定技術を要すると言われている。

ピクノメーターによる方法は、水溶液系で通常よく用いられる。ピクノメーターの概略図をFig. 2. 3に示す³⁾。この原理は、ピクノメーター内に溶融塩を注ぎ、余分の溶融塩を溢流させ、ピクノメーター内に残留する一定体積の溶融塩の重量から密度を求めるものである。これは、耐浴性の良好な材質が求められること、測定精度を向上させるためには、4~5個以上のピクノメーターに同時に採取しなければならないことなどの短所がある。さらに高温で、しかも付着凝固塩の除去を要する溶融塩系では、一般的ではない。そこで、本研究では、U字管内に溶融塩を注ぎ、一方から種々の空気圧をかけた際に生じる液面差から密度を求める新手法を採用した。

この密度測定セルの模式図をFig. 2. 4に示した。測定セルは、最大幅50mm、高さ約350mmの石英製U字管2組からなっている。なおU字管部分の外径は10mm、内径は8mmの透明石英管である。このセルを直径70mm、高さ250mmの透明石英容器中、実験温度に設定されたソルトバス内に設置する。一方のU字管には、密度既知の照合用溶融塩としてNaCl-KCl等モル混合溶融塩を注ぎ、他方のU字管には密度を測定しようとする溶融塩を注ぐ。次いでセル中央の管よ

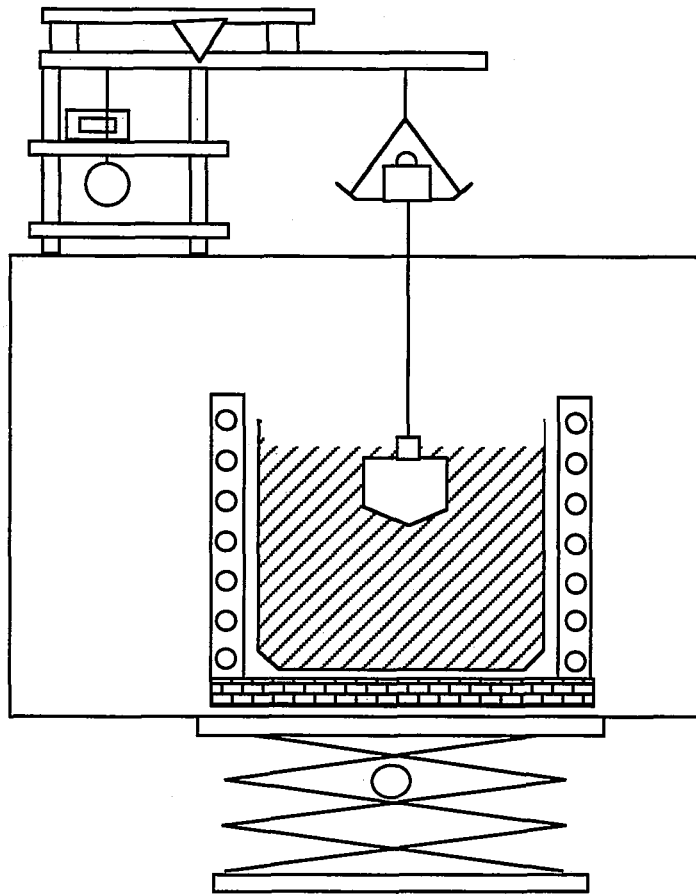


Fig. 2.2 Schematic diagram of the Archimedes method.

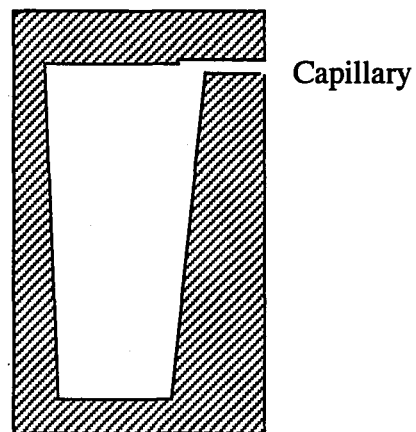


Fig. 2.3 Example of a pycnometer cell.

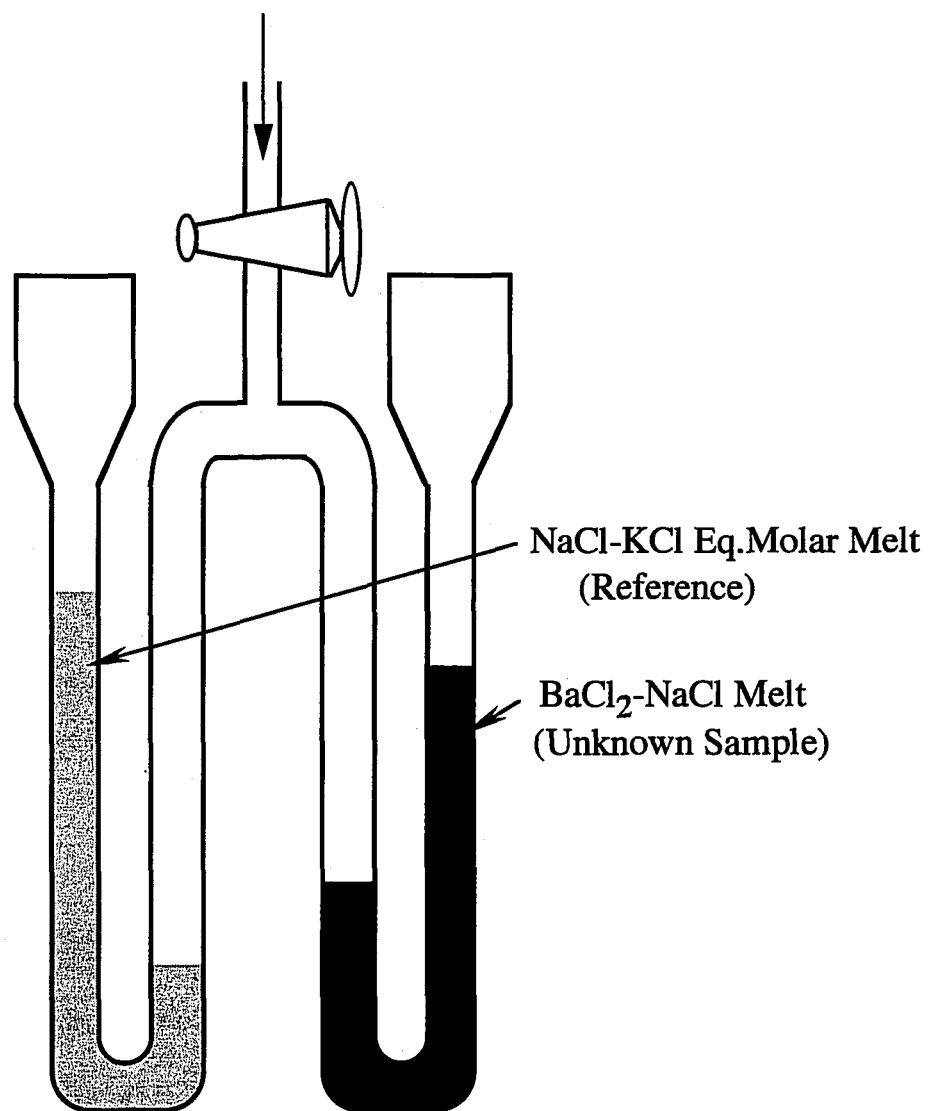


Fig.2.4 Schematic diagram of a density-measurement cell.

り種々の空気圧をかけ、その都度中央の管に配したコックを閉じ、それぞれのU字管内液面差をカセットメーターにより測定する。

2-2-2 結果及び考察

Fig. 2.4の密度測定用セルで得られる密度既知の照合用溶融塩における液面差と密度未知の溶融塩試料における液面差、ならびに両者の密度との間には、次式のような関係が成り立つ⁴⁾。

$$\rho_x = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_x} \rho_r$$

ρ_x : 密度未知の溶融塩の密度

ρ_r : 密度既知の照合用溶融塩の密度

ΔH_r : 密度未知の溶融塩で得られた液面差

ΔH_x : 密度既知の照合用溶融塩で得られた液面差

従って、密度既知のNaCl-KCl等モル混合溶融塩での液面差と未知のBaCl₂-NaCl系溶融塩試料との比が確定できると前記の式によって、溶融塩試料の密度を求めることが出来る。Fig. 2.5は、横軸に種々の空気圧下で得られたBaCl₂-NaCl系溶融塩試料の液面差を、縦軸に照合用のNaCl-KCl等モル混合溶融塩でのそれらをプロットしたものである。これらの測定点は、いずれもよい直線性を示し、上式の $\Delta H_r/\Delta H_x$ に相当する傾きを最小自乗法により求めることが出来た。種々の温度における照合用NaCl-KCl等モル混合溶融塩の密度は、次式によって求められるので⁵⁾、これらを代入してBaCl₂-NaCl系溶融塩試料の密度を算出した。

$$\rho = 1.583 - 0.563(t-700)10^{-3}$$

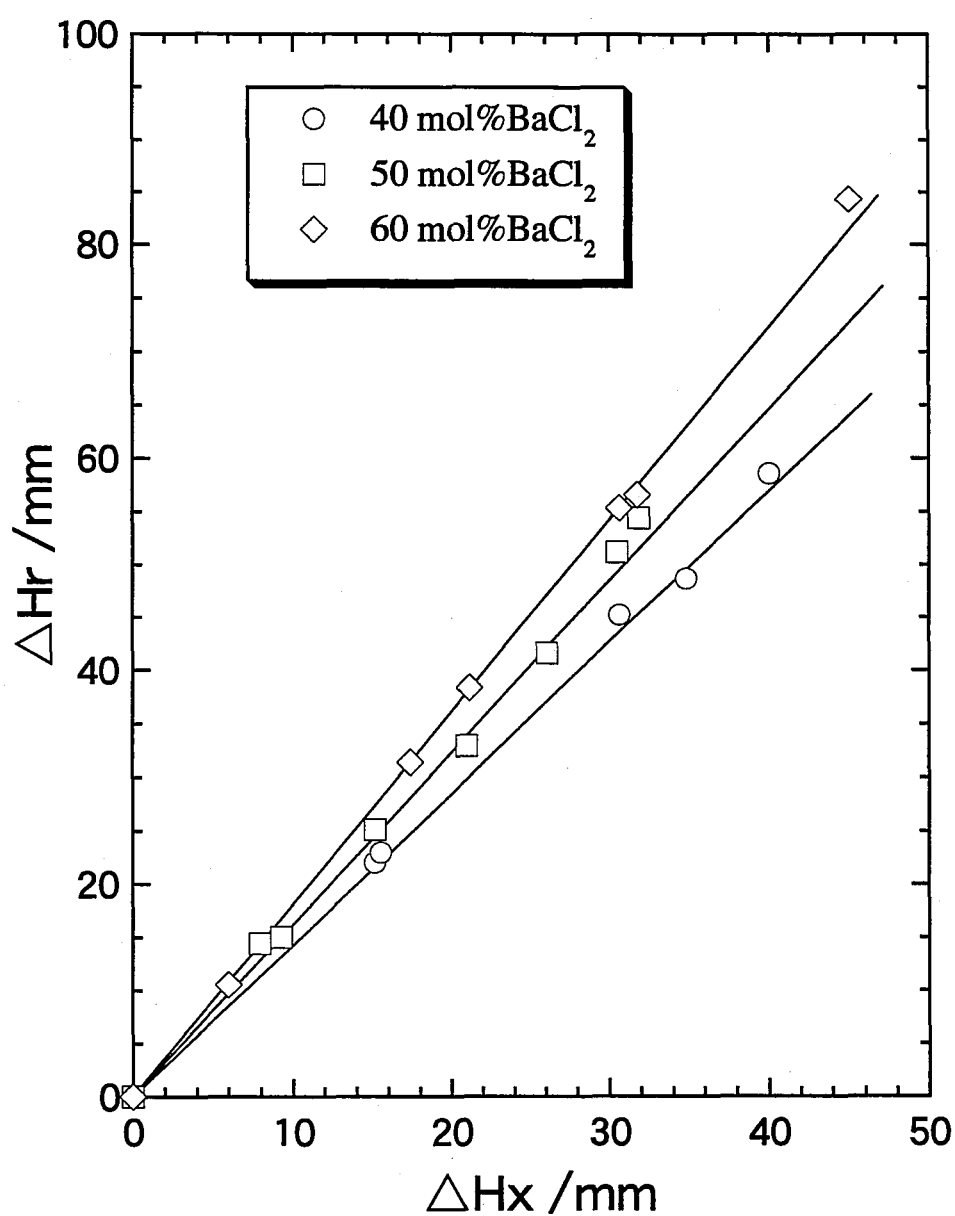


Fig. 2.5 Relation between liquid level differences of BaCl₂-NaCl melts (ΔH_x) and those of the equimolar NaCl-KCl melt (ΔH_r).

それらの結果を Table 2.1 に示す。この表からわかるように、800℃における溶融アルミニウムの密度 ($2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)⁶⁾よりも大きな密度を有する組成、すなわち電解精製用電解浴としては、少なくとも BaCl_2 を 50 mol% 以上含有するものが必要であると結論できる。従って、次節で述べるAl成分導入の溶媒塩基本浴として BaCl_2 -NaCl等モル混合溶融塩を選定した。

本実験で採用した、差圧方式による密度測定法は、一つの試料に対して多数の測定点を得ることができ、精度も良く、装置も比較的簡単で、測定に長時間を要しない点で他の測定法に比較して総合的に優れているものと判断できる。

しかしながら、セルの材質が石英ガラスであるので、本研究のような侵食性の少ない塩化物系溶融塩では使用可能であるが、侵食性の大きいフッ化物溶融塩系への適用は困難であろう。

2-3 溶媒塩に対するAl成分の導入手法

本節では、基本浴として選定した BaCl_2 -NaCl等モル混合溶融塩に対し、アルミニウム成分を導入する方法と導入後の溶融塩中Al成分の濃度変化について検討した。

2-3-1 塩化物の添加ならびに濃度の経時変化

電解浴を塩化物のみで構成できれば、酸化物セラミックスに対する侵食性は極めて小なることが期待できる。そこで、アルミニウム成分を塩化物として導入することを試みた。まず、内径70mm、深さ250mmの石英製容器に BaCl_2 -NaCl等モル混合塩約1kgを充填し、750℃の炉内で溶融する。この溶融塩に、①固体の AlCl_3 を浴に対して約 1 mol% に相当する量をそれぞれ45分間

Table 2.1 Density of BaCl₂-NaCl binary melts.

BaCl ₂ -NaCl	Measurement Temperature	$\Delta H_r / \Delta H_x$	Density of NaCl-KCl	Density of BaCl ₂ -NaCl
40 : 60	750°C	1.48	1.55	2.23 ± 0.06
50 : 50	780°C	1.67	1.54	2.57 ± 0.07
60 : 40	800°C	1.83	1.53	2.80 ± 0.04

(g·cm⁻³)

隔で最大6回添加する。②導入装置をFig. 2.6に示すように浴に対して約6 mol%相当の AlCl_3 を封入したガラス製容器を周辺のヒーターにより加熱し、昇華した AlCl_3 を N_2 キャリアガスとともに導入管から浴中に導びく。 AlCl_3 の殆ど全てを気化させるのに要した時間は約20分である。導入終了後、約45分毎に計4時間にわたり、浴中濃度を確定するため、分析用試料の採取を行う。なお、①、②ともに、導入されたアルミニウム成分が均一に溶解するよう、インペラーで毎分約150回の速度で攪拌した。採取約1 gの試料は、それぞれ1N-HCl溶液で溶解し、ICP分析装置によりAl濃度を決定した。

2-3-2 結果及び考察

固体の AlCl_3 を直接 BaCl_2 -NaCl等モル混合溶融塩中に添加した際の浴中Al成分の濃度変化をFig. 2.7に示す。図から明らかなように、はじめの1mol%相当の添加量に対して浴中濃度は0.8 mol%であるけれども、それ以降一定時間毎に供給されているのにも関わらず最大1.5 mol%以上にはなり得ない。また AlCl_3 を添加するたびにその浴面から白煙が激しく発生したことから45分後以降添加した AlCl_3 は、その一部だけが浴中に溶解し、大部分は、溶解せずに蒸発したものと判断できる。

次いで昇華させた AlCl_3 を N_2 キャリアとともに導入した際の浴中Al濃度の経時変化をFig. 2.8に示す。この図からも明らかなように、浴に対して約6 mol%の AlCl_3 を添加したにも関わらず、導入終了直後のAl濃度は約2.1 mol%であって時間と共に減少し、約4時間後には1mol%まで低下することが認められた。

以上の結果より BaCl_2 -NaCl等モル混合溶融塩に対する AlCl_3 の溶解度は小さいと結論できる。

ここで、このような AlCl_3 の塩化物系溶融塩に対する溶解挙動、溶存形態について考察する。

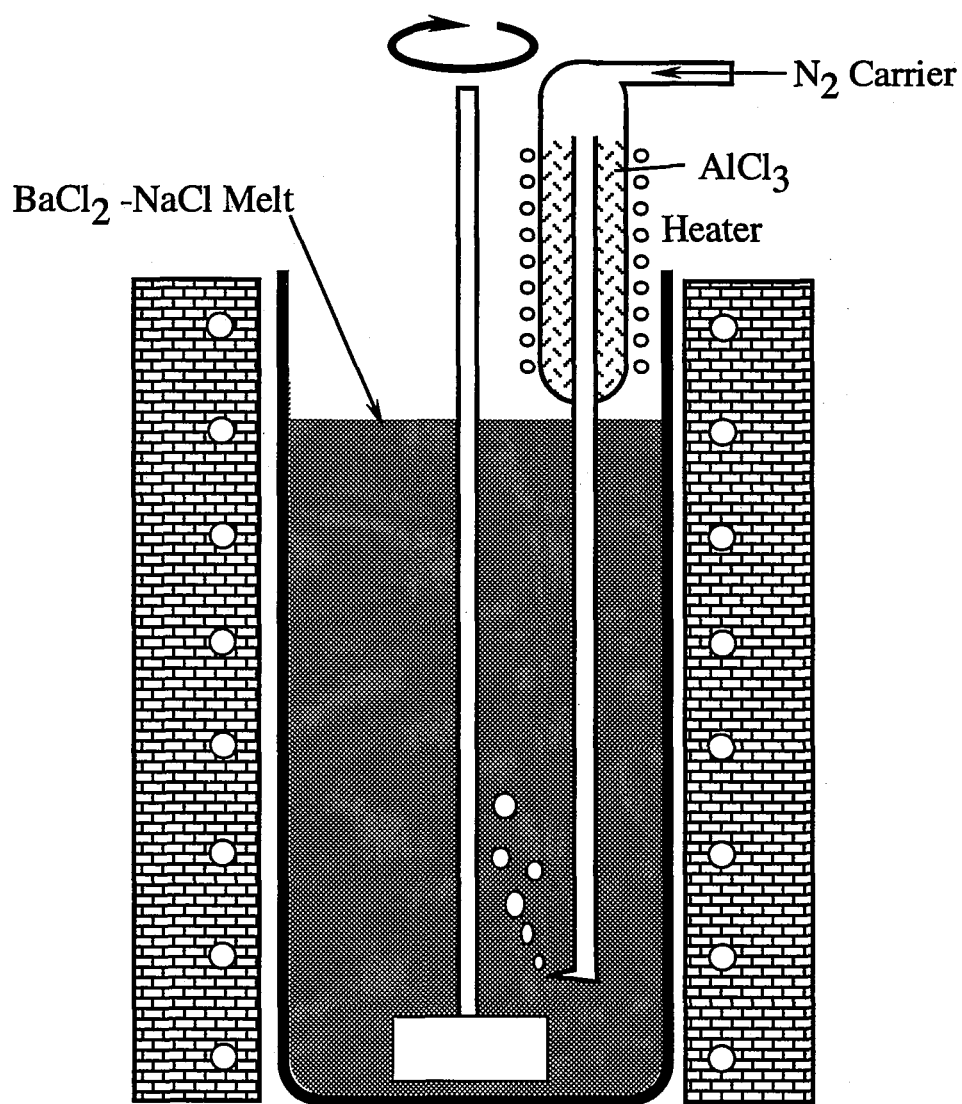


Fig.2.6 Schematic diagram of the experimental cell for introduction of AlCl_3 .

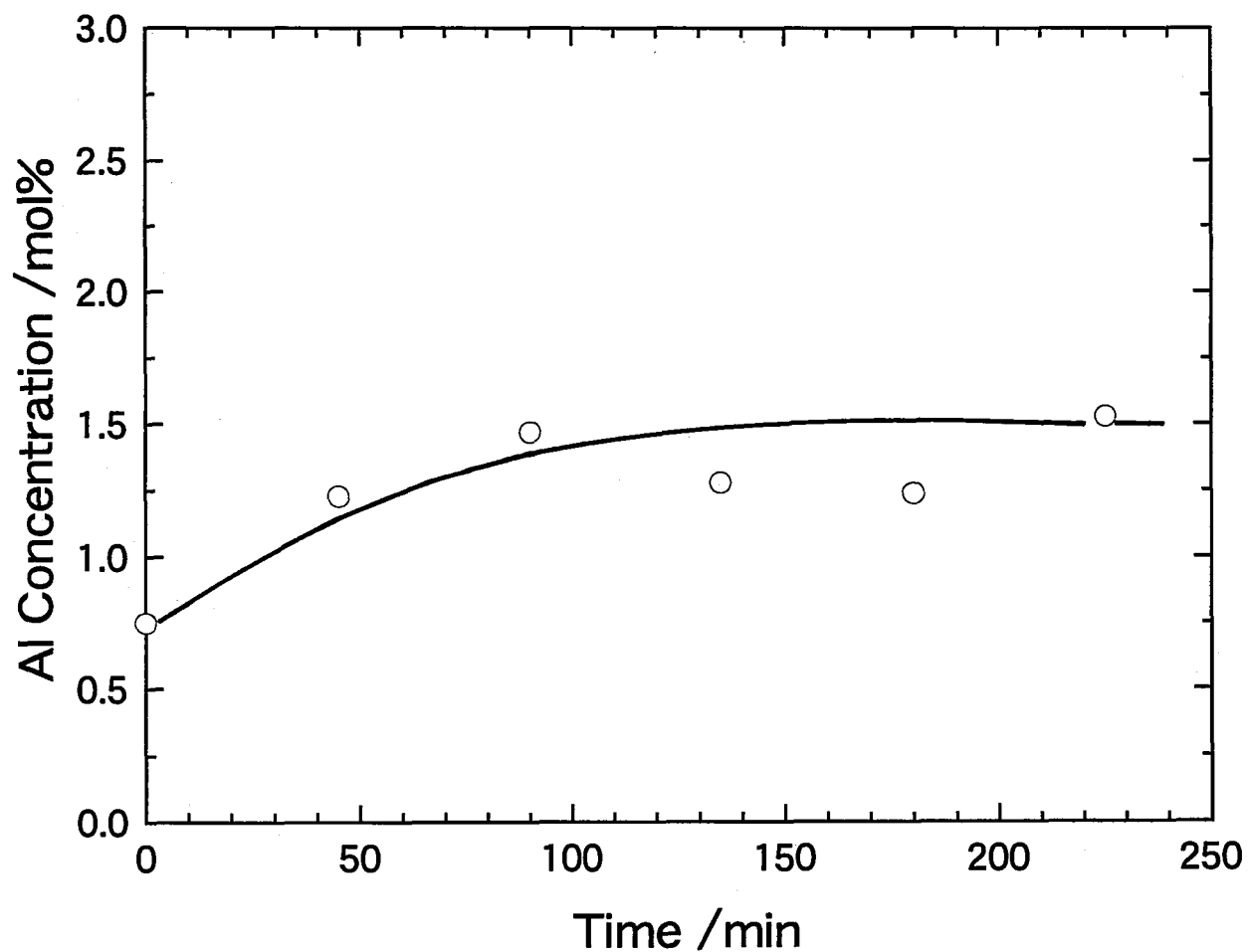


Fig.2.7 Time variation of Al concentration in the eq.molar BaCl_2 -NaCl melt at 750°C .
(AlCl_3 was added every 45 min.)

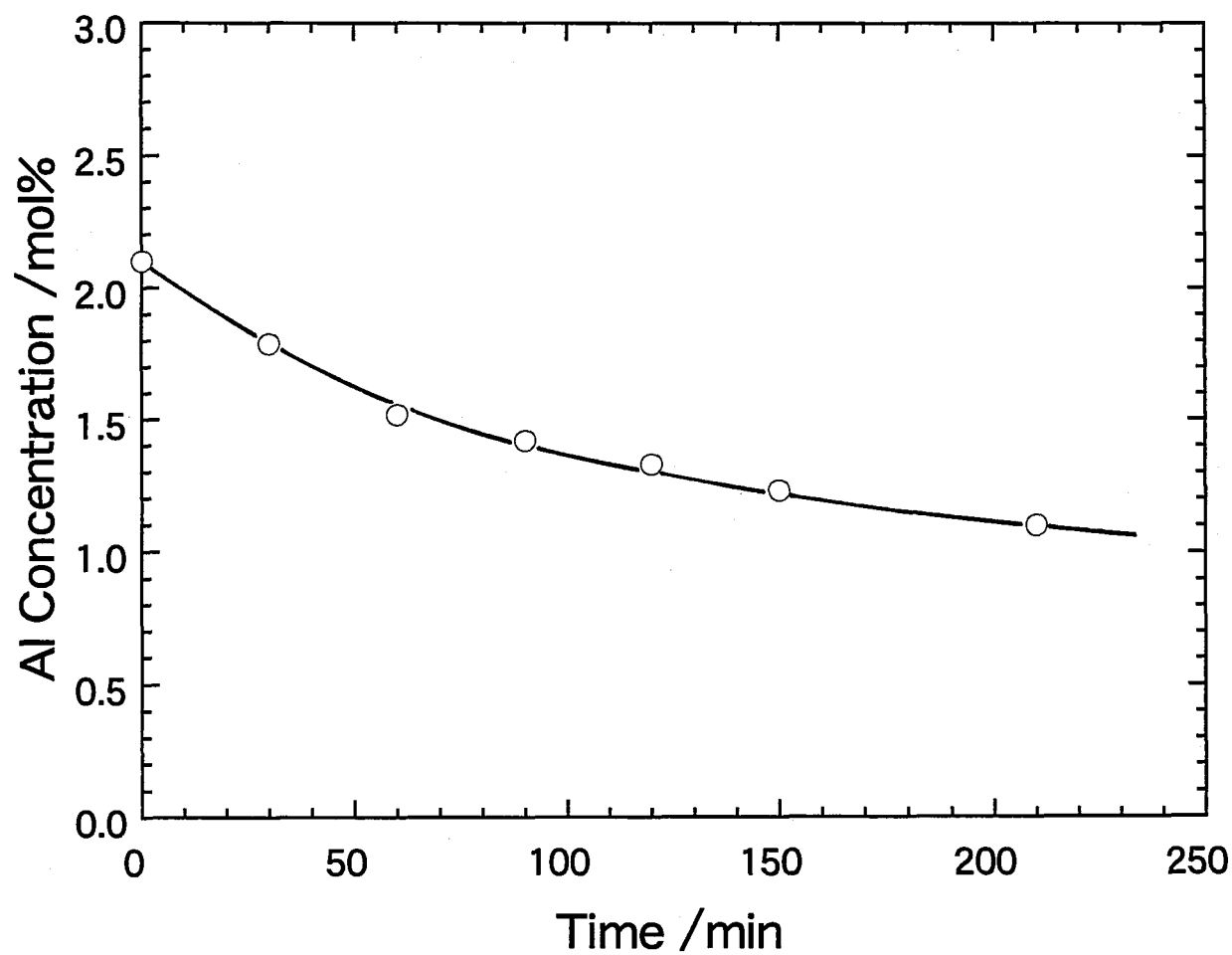


Fig. 2.8 Time variation of Al concentration in the eq. molar BaCl_2 - NaCl melt at 750°C .
(after addition of AlCl_3 corresponding to 6 mol%)

当研究室の以前の研究においては、18mol% BaCl_2 - NaCl 溶融塩に対し、 AlCl_3 の溶解濃度は、約 8 mol% に達することが経験されている。また、 NaCl - KCl 等モル溶融塩には、10 mol% 程度溶解しうることが実験的に知られている。これらの場合の浴中 AlCl_3 溶存形態としては、 AlCl_3 が浴中の Cl^- を引き寄せ AlCl_4^- なる錯イオンを形成していると理解されている⁶⁾。すなわち、 AlCl_3 に Cl^- を付与出来るだけ、浴中に遊離の Cl^- が存在すれば、それに相当するだけ AlCl_3 は溶解しうる。

一方、 BaCl_2 の場合も NaCl との混合溶融塩においては NaCl から供与される遊離の Cl^- と錯イオンを形成し、 BaCl_3^- 、 BaCl_4^{2-} として溶解すると言われている⁷⁾。この様なことを考慮すると本溶融塩系では、50 mol% の BaCl_2 が存在するため NaCl からの遊離の Cl^- の殆どはすでに上記の錯イオンとして固定されているため、導入した AlCl_3 は、 AlCl_4^- のような錯イオンを 1 mol% 程度しか形成できなかったものと考察できる。

また、Fig. 2.8 に示したように、徐々に Al 濃度が減少するのは、750℃における NaAlCl_4 の蒸気圧に対応して蒸発したものと考えられる。

以上 BaCl_2 - NaCl 等モル混合溶融塩への AlCl_3 導入を試み、浴中 Al 濃度の経時変化を検討した結果、安定な電解浴としての必要条件を満たしていないので、 BaCl_2 - NaCl - AlCl_3 なる塩化物三元系の電解浴を構成することは出来ないと結論した。

2-3-3 フッ化物の添加手法と浴の安定性

BaCl_2 - NaCl 等モル溶媒塩に対し、アルミニウム成分として AlCl_3 を添加することは不適当であることが結論されたので、次にフッ化物の形で浴中に添加することを試みた。

すなわち、まず容積約 50cc の白金るつぼ中で 20g の BaCl_2 - NaCl 等モル混合塩

を溶融させる。これに、①粉状固体の AlF_3 を浴に対して1～20 mol% になるように添加し、白金線で攪拌し溶融塩の様子を観察する。②粉状の AlF_3 と NaF とから混合物を調製しこれを添加する。③粉状 NaF を添加後、 AlF_3 を徐々に添加していき、攪拌後の様子を観察する。④ AlF_3 と NaF とを一度溶融し、固化したものを添加する。なお、Fig. 2.9 の $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 二元系状態図より 43 mol% AlF_3 付近の組成の融点が低いことに着目し、操作②③④における AlF_3 と NaF とのモル比は43：57にした。

2-3-4 結果及び考察

白金るつぼ中の $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 等モル混合溶融塩に粉状の AlF_3 を添加した操作①では、 AlF_3 を僅かに添加した時点から細かな白色物質が浴中に浮遊し、白濁状態になった。この浴を800℃で1時間放置してみたが、変化は認められなかった。さらに、 AlF_3 を添加し800℃で1時間程度放置することを繰り返したが、白濁状態は変化しなかった。

前記操作②の方法では、4 g の AlF_3 と 3 g の NaF との混合粉体を添加した。しかし、 AlF_3 単独添加の場合と同様に白濁状態になり、1時間の放置によっても、透明な均一溶融状態には至らなかった。

操作③の方法では、最初 3 g の NaF を添加したところ、完全に溶解したことが認められた。この時の浴は、無色透明である。しかし、この三元系溶融塩に AlF_3 を添加すると白濁しはじめ、4gの AlF_3 を添加後2時間まで保持したが、この状態に変化は認められなかった。

最後に操作④においては、 AlF_3 と NaF を一度溶融後固化させたものをペレット状にし、一粒（約0.73g）ずつ添加した。一粒添加した時点では、上記と同様に白濁することが認められたが、これまでの白色物質よりもさらに微細な白濁状態であった。その後一粒添加する毎に白濁程度が少なくなり、4粒（約

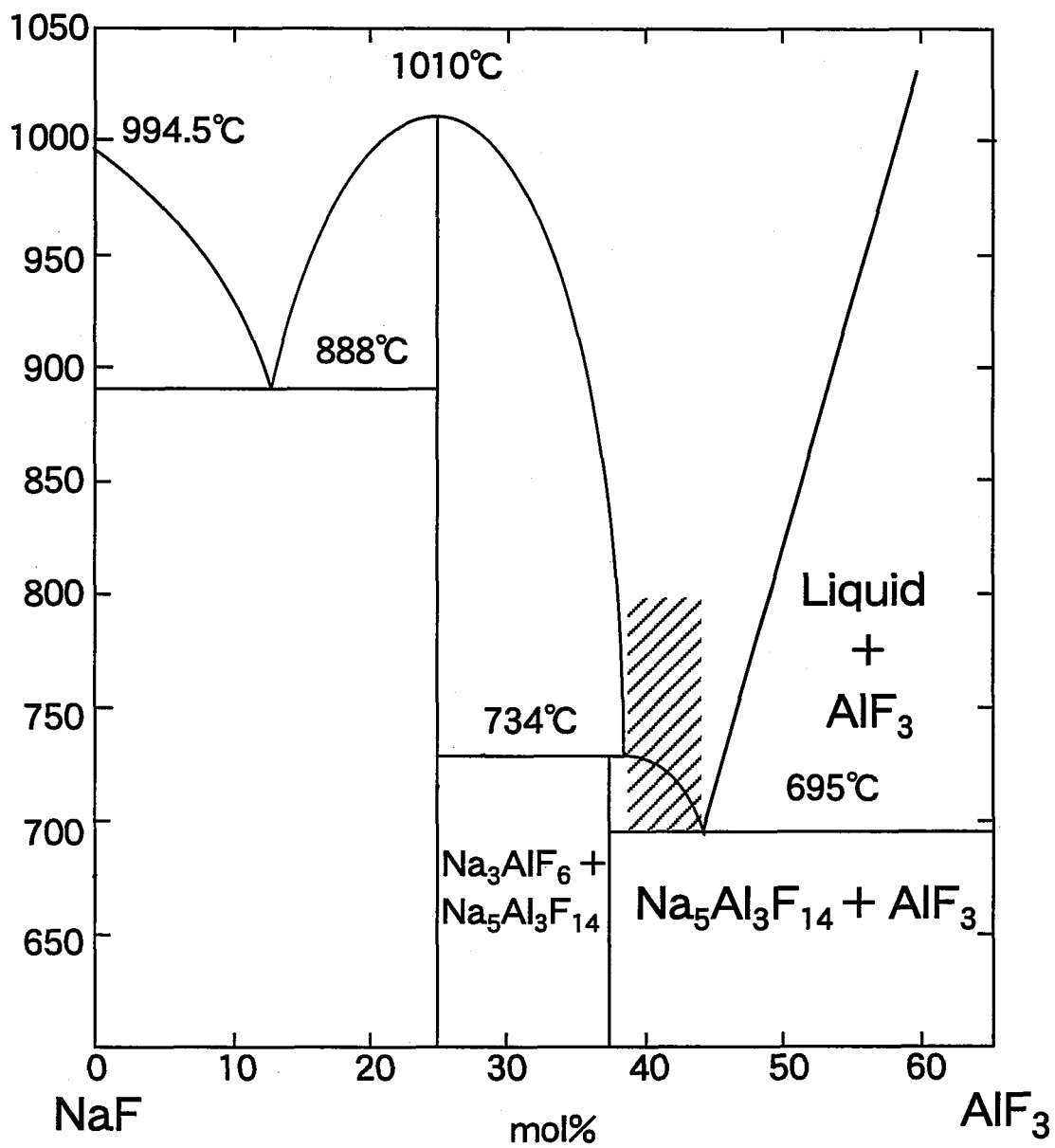


Fig.2.9 Phase diagram of the AlF_3 - NaF binary system.

2.92g) 添加したところで透明な溶融塩が得られた。その後合計10粒 (約7.3g) 添加しても透明な状態であった。透明になった際のAl濃度は、約10 mol%に相当し、10粒加えたときは、約19 mol%になっている。

上述したように塩化物溶媒塩にAl成分をフッ化物で添加する際の操作の違いによる溶解挙動の差異を以下で考察する。

Fig. 2.9 における25 mol% AlF_3 -NaF組成は、Al電解採取の Hall-Heroult 電解浴として用いられる氷晶石 ($\text{Cryolite } 3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) である。また、37.5 mol% AlF_3 -NaF組成はチオライト ($\text{Chiolite } 5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$) として知られている。三層電解精製の Hoopes 浴は、その組成からチオライトと BaF_2 との混合溶融塩であると理解できる。本実験で43mol% AlF_3 -NaF組成を選択したのは、より低い融点を有する組成の方が混合溶融塩を形成する際有利であると考え、さらに槽壁材料保護の観点からより少ないフッ化物でより多くのAl濃度が得られるので、侵食性の少ない溶融塩になりうると考えたからである。

AlF_3 と NaF とを混合粉体で添加した場合あるいは、NaF を溶解後 AlF_3 を添加した場合どちらも白濁した溶融塩になることを観察したが、ここで、溶媒塩中における BaCl_2 -NaCl の溶存形態について考察する。50 mol% の BaCl_2 は NaCl から供給される遊離の Cl^- と BaCl_3^- のような錯イオンを形成しうる。この中に AlF_3 を添加した場合、遊離の Cl^- が殆どないために AlF_3 の溶解性が極めて低く微細な白色物質として残存したものと考えられる。また、NaF が先に溶解していても F^- は、 BaCl_2 とともに BaCl_2F^- のような塩化フッ化錯イオンを形成し、遊離の F^- は殆ど存在していないと予想できる。そのために AlF_3 は、溶存しうる錯イオンを形成できず溶解困難であったものと考えられる。

一方、 AlF_3 と NaF の複塩の場合には、一度 $\text{Al}_3\text{F}_{14}^{5-}$ のような錯イオンを形成した状態で固化しているので、 BaCl_2 -NaCl 溶媒塩中に添加された場合でも AlF_4^- のような錯イオンを再び形成でき溶解しうるものと考察できる⁷⁾。また長時間経過後も白濁しないことから、Al成分が錯イオンを形成し溶解した際

には、Ba成分がAl錯イオンからF⁻、Cl⁻を引きはがし、取り込むことはないものと考えられる。

チオライト組成の複塩を添加した場合の初期過程における白濁現象、そしてそれが徐々に少なくなる挙動については、詳細は明らかでない。

また、AlF₃-NaF 複塩組成を 40、43、45 mol% AlF₃ と種々変化させて同様の溶解挙動を検討してみた結果、40 mol% AlF₃-NaF 複塩の添加では、AlF₃ 8mol% 程度で均一な溶融塩になり、43 mol% AlF₃-NaF 複塩の場合よりも少ない量で均一透明な溶融塩になった。45 mol% AlF₃-NaF 複塩では、白濁状態になり、透明な溶融塩は得られなかった。

この結果は、AlF₃含有量が少ない複塩ほど溶解しやすい、すなわち、NaFが多く含有する方が複塩を形成する際にAl成分が錯イオンを形成しやすい形態になる事を示していると解釈できる。

Fig. 2.9の状態図より、凝固組織の違いについて考察すると、40 mol %AlF₃-NaF複塩は初晶としてチオライトが晶出し最終的に 43 mol% AlF₃-NaFの共晶組成になる。43 mol% AlF₃-NaF 複塩では理想的に共晶組成のみである。40 mol% AlF₃-NaF複塩の場合により少ない量で均一になる実験結果を考慮すると、共晶組成よりもチオライトの方がよりBaCl₂-NaCl 溶媒塩中に溶解しやすいことが予想できる。

45 mol% AlF₃-NaF複塩は、溶融状態からの冷却過程において初晶 AlF₃ が晶出し、最終的にAlF₃ と NaFの共晶組成になる。共晶組成は、43 mol% AlF₃-NaF 複塩であるため溶解可能であるが、初晶のAlF₃は溶解度が小であるため、白濁した状態になったものと予想される。

以上の結果より、BaCl₂-NaCl 等モル混合溶融塩に対して 40～43 mol% AlF₃-NaF 複塩の限定組成のみが溶解しうることが理解でき、複塩に随伴するNaFをより少なくする観点より、40 mol% AlF₃-NaF 複塩を添加した溶融塩が電解浴として最もふさわしいものといえる。

2-3-5 四成分系新電解浴の物性測定

BaCl₂-NaCl等モル混合溶融塩に対して 40 mol% AlF₃-NaF複塩を添加した溶融塩につき前述の密度測定セルによって密度を測定した。その結果、BaCl₂-NaCl等モル溶媒塩の密度 $2.57 \pm 0.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に対し、AlF₃ 10 mol% 含有の四成分系溶融塩のそれは、 $2.52 \pm 0.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であることが判明した。この値は、この温度における溶融アルミニウムの密度 $2.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ と比較して余り大きくない。従って、溶媒塩組成として 50 mol% BaCl₂-NaCl を密度のより大なる 55 mol% BaCl₂-NaCl に変更すべきと判断した。この新たな溶媒塩に対し前述同様の複塩を、AlF₃ として 10 mol% 相当添加した四成分系溶融塩の密度は、800℃ において $2.67 \pm 0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ になり、溶融アルミニウムの密度に比べ $0.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上大きく、より安定な層界面を維持できるものと結論した。

次に、この溶融塩 (10mol% AlF₃-15mol% NaF-41mol% BaCl₂-34mol% NaCl) におけるAl成分の安定性を確認するため、浴中Al濃度の経時変化を追跡した。その分析結果をFig. 2.10 に示す。複塩添加終了直後、浴中Al濃度は 9.6 mol% であって、4時間経過後も 9.3 mol% と殆ど変化せず、極めて安定な溶融塩系であると結論出来る。

なお、55 mol% BaCl₂-NaClの溶媒塩に対し、種々のAlF₃ 濃度相当のAlF₃-NaF複塩を添加した溶融塩について、白金-白金ロジウム熱電対を用いた冷却曲線から初晶晶出温度を確定した。溶媒塩の初晶晶出温度 715℃ に対し、初晶晶出温度の低下は複塩の添加量に依存し、浴中AlF₃濃度 10 mol% の場合、最低値 610℃ になることが判明した。従って、この組成の溶融塩を電解浴として用いるならば、現行の Gadeau 法操業温度 (約 770℃ 前後) よりも低い温度での操業が可能である。

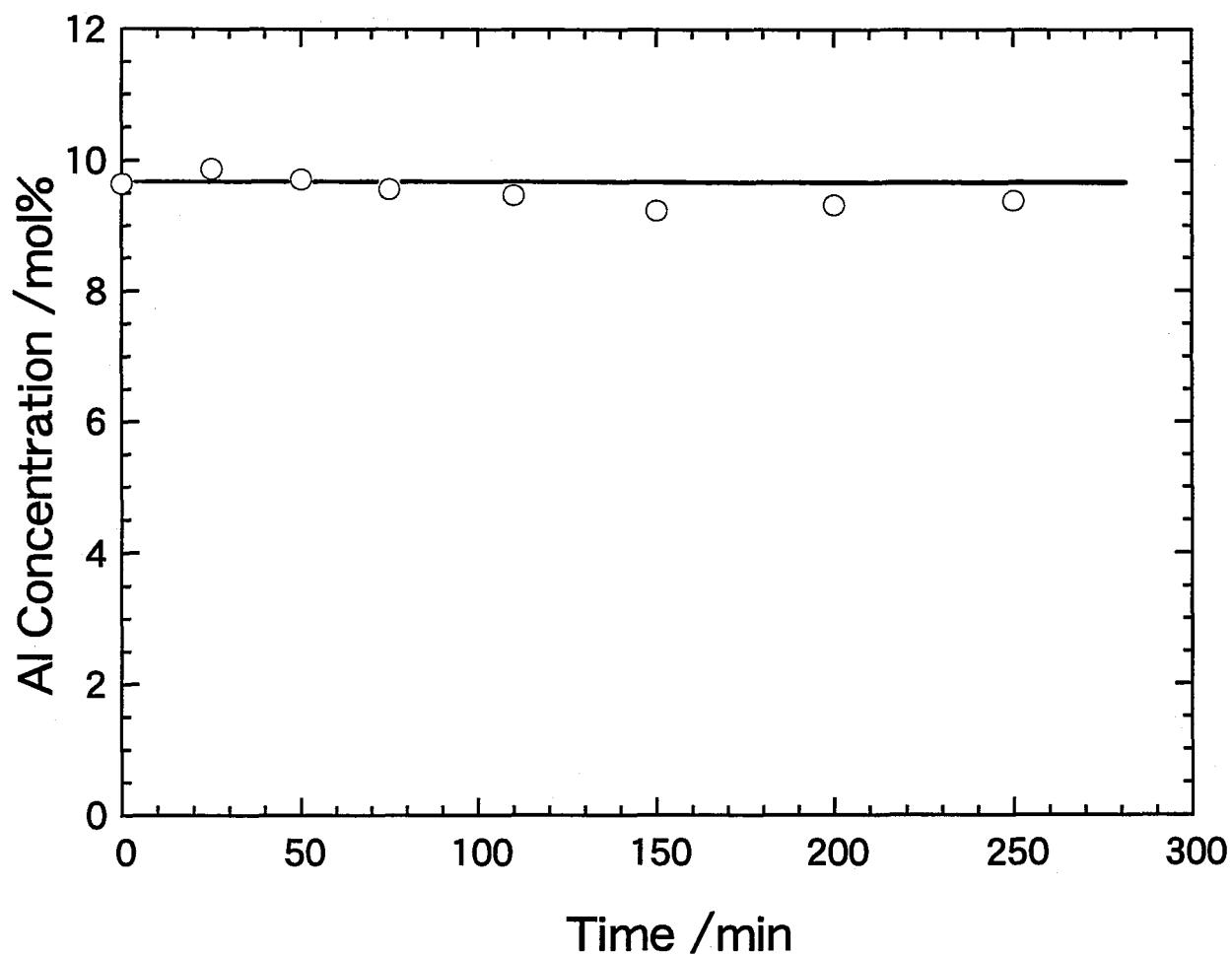


Fig. 2.10 Time variation of Al concentration in the
10 AlF_3 - 15 NaF - 41 BaCl_2 - 34 NaCl (mol%)
melt at 800 °C.

2-3-6 槽壁材料に対する電解浴の侵食性の検討

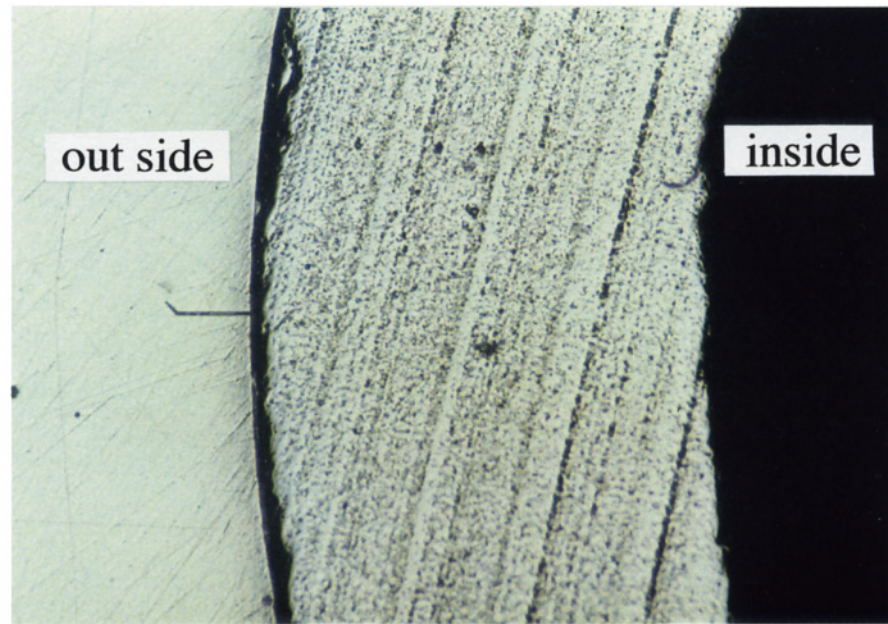
酸化物槽壁材料としてマグネシア系、シリカ系、アルミナ系セラミックスなどが考えられる。これらの中、石英ガラスは実験中電解槽内が観察でき、比較的安価な材料である。そこで本節では、四成分系溶融塩（10mol% AlF_3 -15mol% NaF -41mol% BaCl_2 -34mol% NaCl ）に対し石英ガラスが実験室レベルで使用に耐えうるものかを調べるため、800℃において耐浴性試験を行った。

実験装置は、直径 30mm、高さ 35mm の白金るつば内に総量 25 g の四成分系溶融塩を調製し800℃で溶融する、この中にグラファイト製ホルダーで垂直に固定した内径4mm、外径 6mm、高さ 50mm の石英ガラス試料2個を浸漬した。なお、白金るつばの周囲は、長時間における溶融塩の変質を防ぐため、アルゴンガス導入口を有する石英カバーで覆った。試験開始9時間経過後ならびに23時間経過後、それぞれ浴中から取り出した試料を樹脂に埋め込み、研磨後顕微鏡下で数カ所の試料肉厚を測定し、それらの平均値から石英ガラスの耐浴性を判定した。

また、比較のため、現行の電解精製に用いられている Gadeau 浴についても耐浴性試験を行った。

四成分系溶融塩の耐浴性試験終了後（23時間後）の石英試料断面の顕微鏡写真をFig. 2. 11に示す。石英試料の平均肉厚は、浸漬前の1.35mmに対して9時間後では1.25mm、23時間後では、1.17mmである。

一方、Gadeau浴に浸漬した石英試料は、フッ化物を多く含有するため、浸漬9時間後には全て侵食され、肉厚を測定することが出来なかった。そこで測定時間を短縮し、1時間後と4時間後に石英試料を取り上げた。4時間後の試料断面の顕微鏡写真をFig. 2. 12に示す。この石英試料肉厚の平均値は、浸漬前の1.35mmに対して、1時間後には1.22mm、4時間後には0.82mmになり約8時間後に全て侵食されることが判明した。



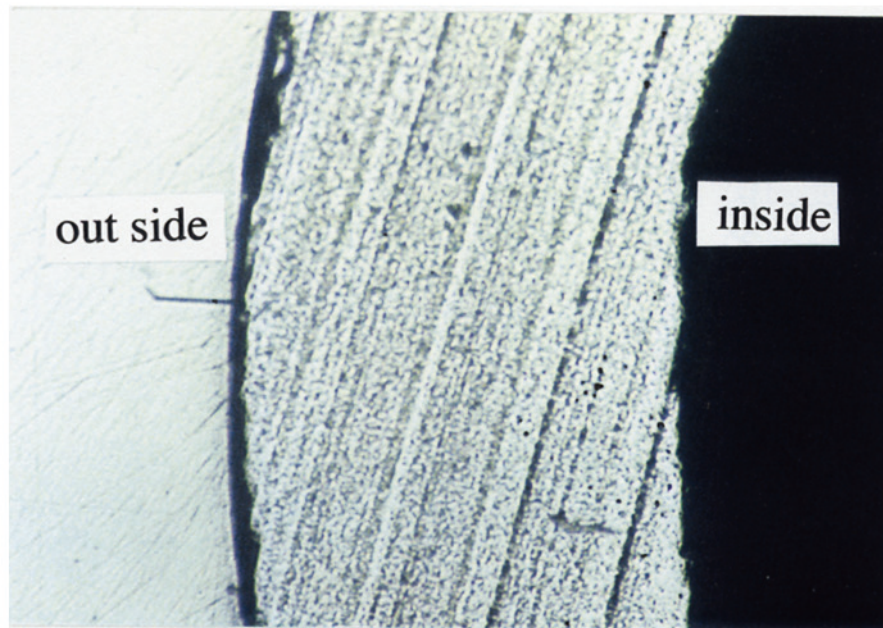
(a) as received



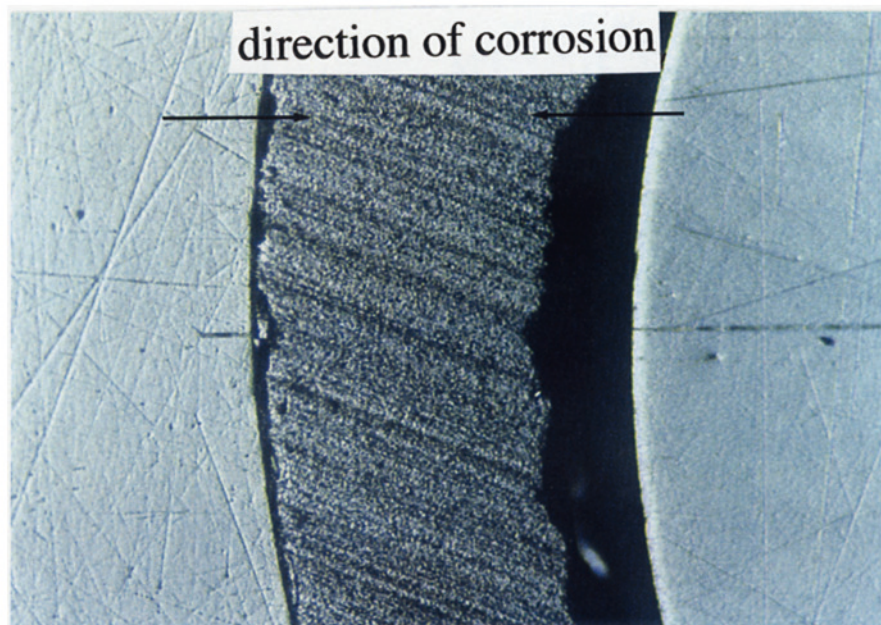
(b) after 23 hr

0.5mm

Fig. 2.11 Cross sections of quartz tubes (a) as received and (b) after 23 hr immersion in 10 mol % AlF_3 - 15 mol % NaF -41 mol % BaCl_2 - 34 mol % NaCl melt at 800 °C.



(a) as received



(b) after 4 hr

↔
0.5mm

Fig. 2.12 Cross sections of quartz tubes (a) as received, (b) after 4 hr immersion in Gadeau bath (28.1 mol % AlF_3 -41.7 mol % NaF - 30.2 mol % BaCl_2) at 800 °C.

以上の結果より、本研究における四成分系溶融塩 (10mol% AlF_3 -15mol% NaF -41mol% BaCl_2 -34mol% NaCl) の石英ガラスに対する侵食性は、23時間浸漬後 0.2mm程度であって、これは、石英ガラスの内側、外側共に溶融塩に接した場合の結果である。実際の電解槽では、電解浴と接触するのは内側のみであるため、試験結果よりも侵食量は、少なくなるものと予想できる。また、Gadeau浴との侵食量を基準にすると、四成分系溶融塩のそれは、約20分の1に相当すると言える。この量は、実験室規模における電解実験においても十分耐えうるものと判断できる。

石英ガラスの溶融塩腐食のメカニズムについては、詳細に検討されていないけれども、次のようなことが考えられる。

①石英ガラス (SiO_2) が電解浴中の F^- イオンあるいは Cl^- イオンによって SiCl_4 或いは SiF_4 を形成し、 0° として浴中に残存する。

②石英ガラスが電解浴中の F^- イオンあるいは Cl^- イオンによって酸化塩化物 (oxychloride) 或いは酸化フッ化物 (oxyfluoride) を形成する。

①の場合、形成する SiCl_4 、 SiF_4 の沸点はそれぞれ -68°C 、 -95.7°C である。800 $^\circ\text{C}$ の試験条件下では、生成した時点ですべて蒸発するものと考えられる。また、②の場合には、酸化塩化物、酸化フッ化物が溶融塩中に溶解するものと考えられる。

一般に塩化物溶融塩よりもフッ化物溶融塩の方が侵食性が大きいと言われているため、上記のメカニズムについても Cl^- イオンよりも F^- イオンと SiO_2 との反応性が大きいものと考察できる。

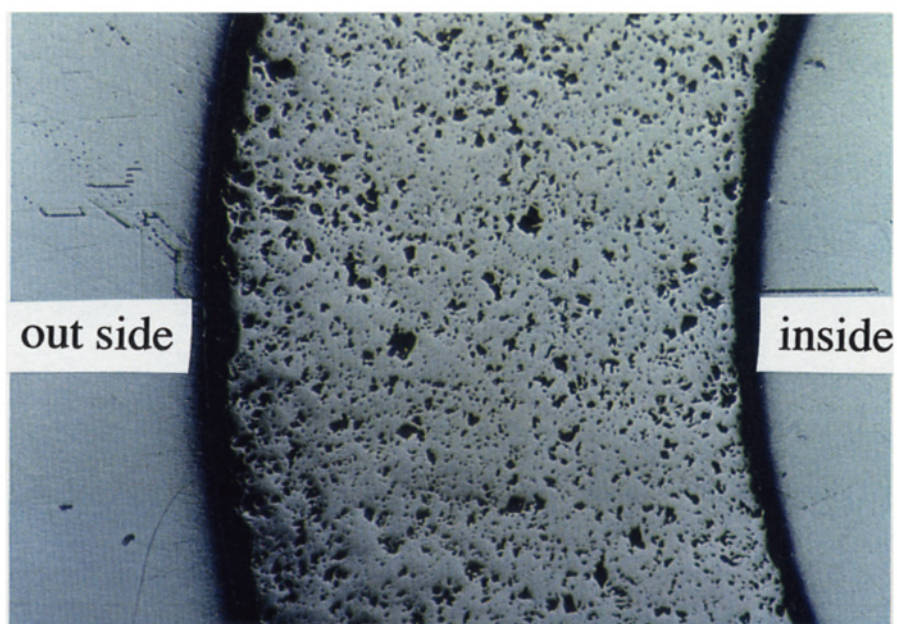
次に、このGadeau浴に耐えうる材料、すなわちフッ化物に対して耐浴性の良い材料について調べた。実験操作は上記と同様であって、試験材料として、アルミナ系セラミックスのうち、 SiO_2 含有の異なる数種のセラミックスを選定した。これらの組成を Table. 2.2 に示す。試験結果は、 SiO_2 を多く含有するセラミックスほど侵食される事が認められた。一例として、外見が一番変

Table 2.2 Composition of alumina ceramics.

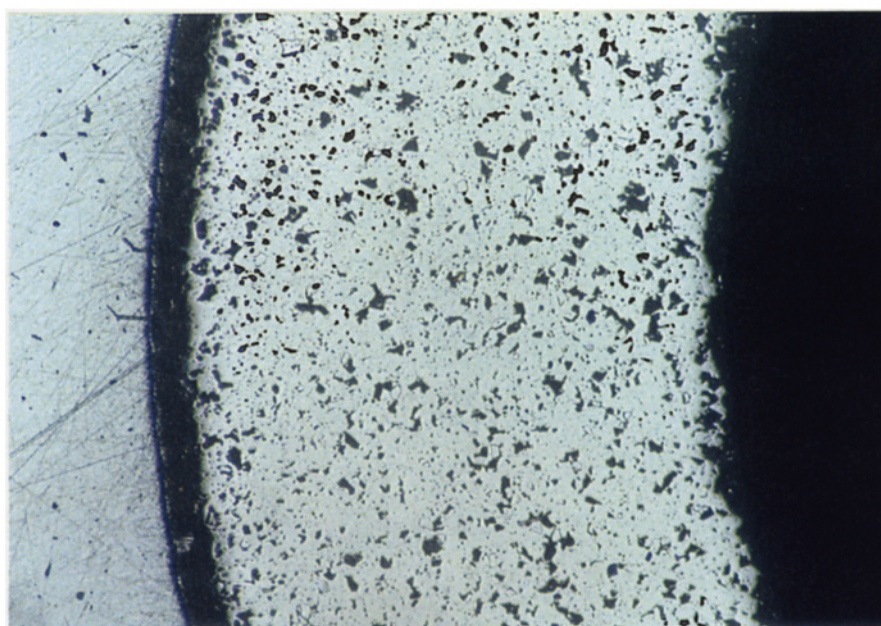
	Al ₂ O ₃	SiO ₂
SSA-S	99.5	0.1
SSA-H	95.4	3.0
HB	55.0	41.0
NC	47.0	49.0

(wt%)

化しない Al_2O_3 99.5% 含有 SSA-S 試料の試験前後の断面顕微鏡写真を Fig. 2.13 に示す。23時間後の試料は殆ど侵食されていない。従って、アルミナ質材料は、フッ化物に対してある程度耐えうる材料であると結論することが出来る。また、新たな四成分系電解浴は、石英材料に対する侵食性が小さいけれども溶出した SiO_2 成分の存在が電解精製実験において無視できない場合には、高純度アルミナセラミックスを使用することで十分に対応できるものと考えられる。



(a) as received



(b) after 23 hr

↔
0.5mm

Fig. 2.13 Cross sections of alumina ceramics tubes (SSA-S)
(a) as received and (b) after 23 hr immersion in Gadeau
melt (28.1 mol % AlF_3 - 41.7 mol % NaF - 30.2 mol % BaCl_2)
at 800 °C.

2-4 結 論

アルミニウムスクラップの再生技術として積層型二重電極電解槽型式を適用するため、新たな電解浴を実験的に探索した結果、以下の事が明らかになった。

酸化物系槽壁材料、特に石英ガラスに対して侵食性の低い BaCl_2 - NaCl 系溶融塩を溶媒塩として選定し、それらの密度を測定した結果、50mol%以上 BaCl_2 を含有する溶融塩が800℃における溶融アルミニウムの密度（ $2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ）よりも大きくなることが判明した。

800℃におけるこの BaCl_2 - NaCl 等モル混合溶融塩中に AlCl_3 を導入することを試みた結果、その溶存濃度は、6 mol% 相当の導入量に対して2 mol% 程度であって、導入終了後次第に低下し、4時間後には約 1 mol% になることが明らかになった。従って、 BaCl_2 - NaCl - AlCl_3 の三元系塩化物溶融塩は三層電解精製浴として利用しえないとの結論を得た。

また、800℃の BaCl_2 - NaCl 等モル混合溶媒塩に対して、 AlF_3 を単独で導入することを試みたが均一な溶融塩は得られなかった。 AlF_3 - NaF の混合粉体を添加した場合にも均一な溶融塩は得られず、 AlF_3 - NaF の複塩を添加した結果、40～43 mol% AlF_3 - NaF の限定組成のみが溶解できることを見出した。

最終的に得られた四成分系溶融塩（10mol% AlF_3 -15mol% NaF -41mol% BaCl_2 -34 mol% NaCl ）は、いわゆる三層電解方式のアルミニウム電解精製が可能な密度約 $2.67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を有し、石英質槽壁材料に対しても相当の耐浴性があり、実験室的研究には十分使用可能であることが判明した。また、610℃という低い初晶晶出温度を有しており、現行の操業温度より低くしうるものであった。さらに、溶融塩中のアルミニウム成分の濃度は長時間にわたり安定であって、その経時変化は無視しうる程度であることが明らかになった。

参考文献

- (1) 電気化学協会溶融塩委員会編, 溶融塩物性表, 化学同人, 598 (1963).
- (2) 溶融塩・熱技術研究会編, 溶融塩・熱技術の基礎, アグネ技術センター, 26 (1993).
- (3) 電気化学協会溶融塩委員会編, 溶融塩物性表, 化学同人, 608 (1963).
- (4) 電気化学協会溶融塩委員会編, 溶融塩物性表, 化学同人, 609 (1963).
- (5) H. Grothe, Z. Electrochemie, **53**, No. 6, 210 (1950).
- (6) K. Grjothheim, Aluminum Electrolysis, Aluminum-Verlag GmbH · Dusseldorf, 109 (1977).
- (7) 谷内研太郎, 日本鋁業会誌, **85**, 103 (1969).

第3章 新電解浴の電気化学特性と電極反応特性

3-1 緒 言

40 mol% AlF_3 -NaF 複塩を BaCl_2 含有塩化物溶媒塩中に添加する新たな電解精製用電解浴の調製法について前章で詳述した。しかし、この電解浴中に含まれる不純物、各成分の電析電位等については言及しなかった。本章ではまず、この電解浴そのものの電気化学的挙動を調べることにする。アノードからのAlの溶出、および、浴中Al成分のカソード電析が進行する、いわゆる電解精製系では、大きな分解電圧を有する不純物の電気化学挙動を把握することは困難である。そのためには、アノードおよびカソードともグラファイト製とし、アノード反応種、およびカソード反応種がそれぞれ異なる、いわゆる電解採取の系で検討する必要がある。電解採取の系では、グラファイト電極上での塩素発生反応ならびにアルミニウム電析反応に及ぼす浴中不純物の効果を把握することが可能になる。

本章では、このような電解採取の系を構築し、電解浴中の不純物ばかりでなく槽壁材料からの不純物にも注目し、それらを極力除去するための予備電解処理の効果についても明らかにする。次に、上記の電解精製系を構築し、アノードからのAl溶出反応、およびカソードでのAl電析反応につき、その分極挙動を明らかにする。現行の三層電解精製プロセスでは、アノードにAl-Cu合金を、カソードには電析した高純度アルミニウムを用いる。これに対し、本研究では、積層型二重電極電解槽の適用を考えているので、カソード面はグラファイト製となる。すなわち、Al-Cu合金アノードとグラファイトカソード間の電解精製系である。

実験室における電解精製実験では、バッチ式の電解槽を使用する。長時間の電解精製を行う場合を想定すれば、アノードでAlの溶出反応のみが進行する条件を選ぶので、当然、Al-Cu合金アノードの組成変化を伴う。

この点を考慮すると、アノード溶出反応特性に及ぼす合金アノードの組成依存性を検討する必要がある。また、カソード電析反応に及ぼす浴中Al濃度依存性は、槽壁からの不純物混入を極力抑制するため、およびAlの電析反応のみを進行させる電流密度域を決定するために、必須の検討課題である。

3-2 実験方法

電解浴自身ならびに浴中不純物の電気化学的挙動を調べるための、いわゆる電解採取系の実験装置概略図をFig. 3.1に示した。電解槽容器は直径60 mm、高さ 250 mm の石英ビーカーであって、アノードおよびカソードはそれぞれ先端部を半球状にした直径 10 mm のグラファイト棒である。また、電極面積がほぼ 10cm^2 になるよう、部分浸漬状態で、極間距離を 2cm に固定した。

分極挙動を測定する際には、アノードの分極とカソードとのそれを区別しうるため、Al照合電極すなわち、液絡部として底部に 1mm 程度の孔をあけたアルミナ製セラミックス保護管にAl線を挿入したものである。グラファイト製の両電極間に $0.2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\sim 1.2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲で一定電流を印加し、主として通電直後の電位変化を調べた。なお、検討した電解浴は、55mol% $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 溶媒塩ならびに、それに浴中Al濃度が所定の値になるよう $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ の複塩を添加したものである。実験温度は、750 ならびに $800^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ に設定した。

電解精製系の実験装置の模式図を Fig. 3.2 に示した。電解槽の最内壁材料は、内径 80mm、高さ 180mm の石英管、あるいは同サイズの高純度アルミナセラミックス管（株）ニッカトー製SSA-S）を目的によって使い分けた。これら内壁は外径 110mm、高さ約 30cm のグラファイト製のつぼの内側に設置する。このつぼの底部に所定のアノード合金を鑄込む。この際、合金とグラファイトとの電氣的接触が不十分であることを懸念して、図中に示すようNi片を打ち込んだ。アノード合金は、いずれも 99.99%の高純度AlおよびCuから、30、

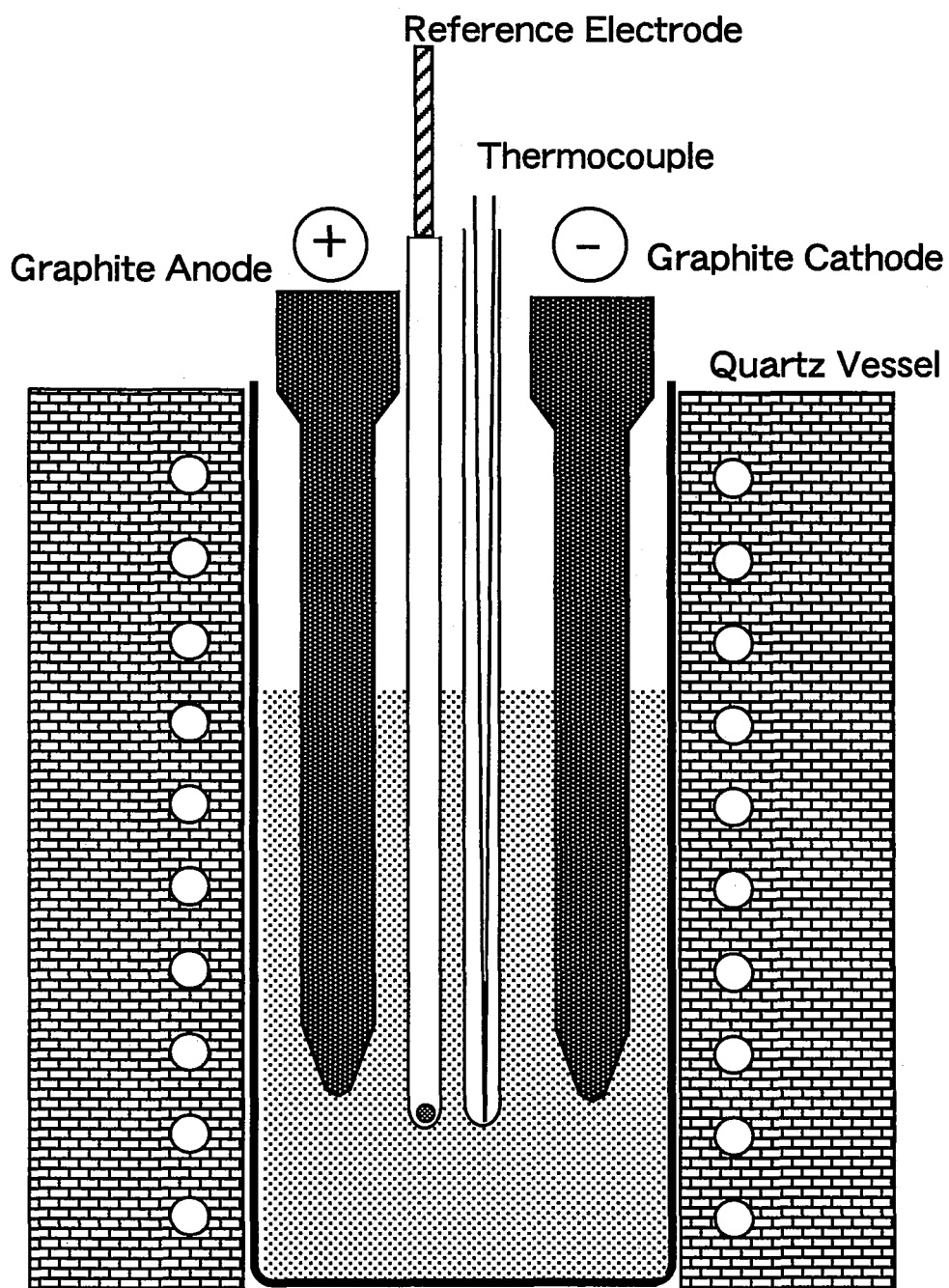


Fig. 3.1 Schematic diagram of the cell assembly for pre-electrolysis.

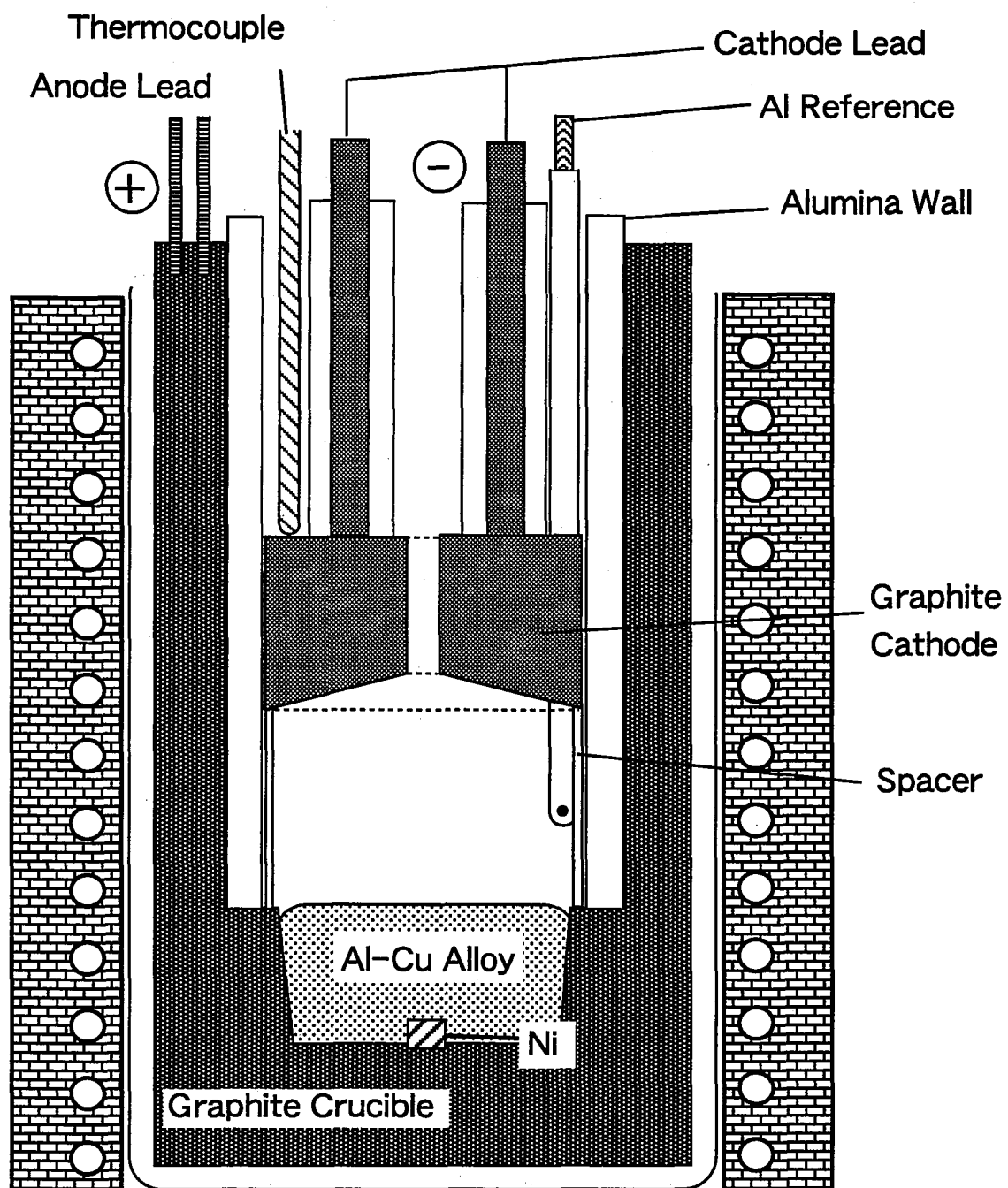


Fig. 3.2 Schematic diagram of the electrorefining cell assembly.

40、50 wt% Cu-Al 合金になるよう溶製した。アノード合金の上部に配置するグラファイトカソード面の形状は、電析したAl粒子が中心孔から浮上するよう逆漏斗型になっている。アノードリードはるつば上方から、カソードのそれは、逆漏斗型カソードの上部にグラファイトリードをねじ込む形で、それぞれ2本取り出し、1本は電流印加用に、他方は電位測定用に用いた。極間距離は、高純度アルミナセラミックスのスペーサーにより4cmに固定した。

所定の電解浴を調製後、分極挙動の測定に先立ち、浴中不純物レベルを低くするため予備電解処理を行う。すなわち、Fig. 3.1の様にグラファイト棒 2本を前述の逆漏斗型カソードの代わりに設置し、電極間に浴電圧2.2Vを保ちながら約 2 時間通電する。その後、逆漏斗型カソードと取り替え、定常温度に至ったことを確認してから分極挙動の測定にはいる。すなわち、 $0.05 \sim 1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲で最下部の合金アノードとの間に所定の電流を印加し、各電極電位がほぼ一定に達するまで電位変化を追跡し、その後、順次印加電流を増加させるという手法を繰り返した。

3-3 実験結果及び考察

3-3-1 電解浴の電気化学的特性

Fig. 3.1 に示した電解槽において、 0.3 および $0.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流印加、ならびに切断に伴うアノードおよびカソードの電位変化を Fig. 3.3 に示した。約 60 秒間電流を印加して切断し、約 180 秒後に再び印加するという操作を繰り返した結果の一例である。図から明らかなように、アノードの電位は電流印加後ほぼ垂直に立ち上がり、それ以後余り変化せず、ほぼ安定している。それに対して、カソードの電位変化では、印加直後の急変する部分と、その後電位が徐々に変化している部分とが認められる。Fig. 3.4 から Fig. 3.7までに、浴中 AlF_3 濃度の異なる場合につき、アノードおよびカソードの電位と

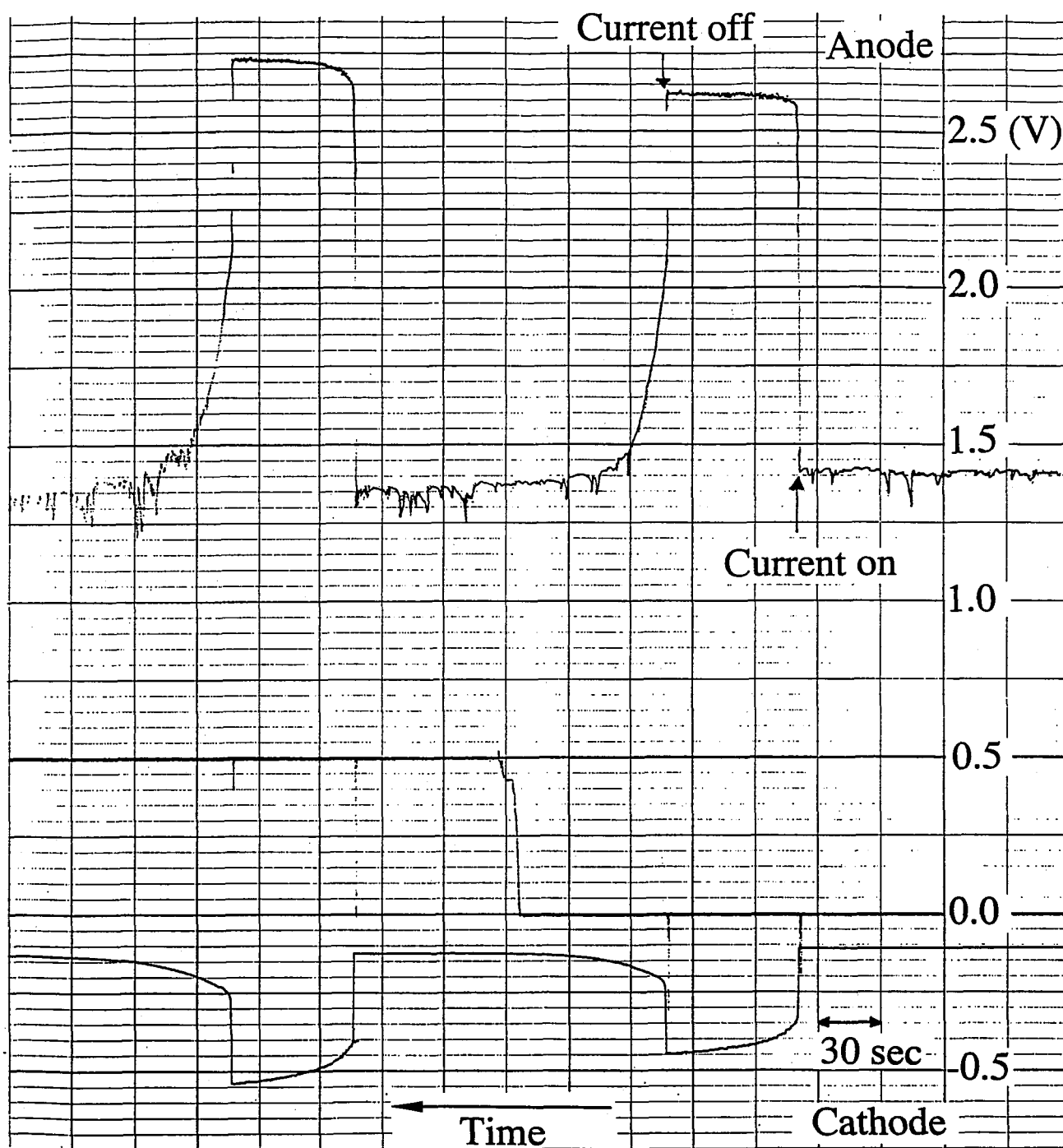


Fig. 3.3 Time variations of anode and cathode potentials in the electrowinning cell.

印加電流密度との関係を示した。なお、カソードの電位は電流印加直後と60秒後の値が区別できるので、前者を過渡状態のそれとして示してある。

さて、Fig. 3.1の電解採取の系は、アノードで気体発生反応、カソードで金属の電析反応が進行する。それぞれの反応について以下のように考察する。Fig. 3.4 の 55 mol% BaCl_2 -NaCl 二成分系浴におけるカソード電位と印加電流との間には、印加直後、1分後いずれについても直線関係が成り立ち、その電流0への外挿値は、Al照合電位-0.4Vである。従って、カソードでは、BaあるいはNaの電析反応が進行している。いずれの電析反応かを明確に特定できないけれども、より高温の別の系でのNaの電析電位について、K. Grjothaim¹⁾、L. N. Antipin²⁾、M. Feinleibら³⁾ が報告している。すなわち、約 1000 °C の氷晶石熔融塩中でのNa電析電位は、Al照合電極に対して-0.2～ -1.8Vと大きな幅があるとしている。Baの電析電位については報告例がなく、理論分解電圧を基に比較した場合、塩化物、フッ化物ともNaとほぼ同じレベルである⁴⁾。従って、両者のうち、どちらが先に電析するかを判断するのは困難である。しかし、通電後のグラファイトの表面を観察すると、グラファイトとの層間化合物形成を示唆するように表面が若干崩壊している。グラファイト面へのNa電析では崩壊しないという当研究室での研究結果を参考にすれば、Ba電析がNa電析に先行して起こると解釈するのが妥当と思われる。

一方、アノードの電位と印加電流との間にも、0.2 $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ の測定値を除いて、1.2 $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ の高電流密度まで良い直線関係が成り立つ。このような迅速なアノード反応に関与する反応種は、塩化物イオンのみであって、直線関係の電流0への外挿値、Al照合電位2.4Vを示すアノード反応は、塩素発生反応と断定することができる。また、電流密度 0.2 $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ の直線からずれた点については、Fig. 3.5からFig. 3.7までの測定結果を参考にすれば、電解浴中の不純物などに起因する塩素発生反応以外のものと考えることが出来る。

55 mol% BaCl_2 -NaCl 溶媒塩に 40 mol% AlF_3 -NaF 複塩を添加して、全体とし

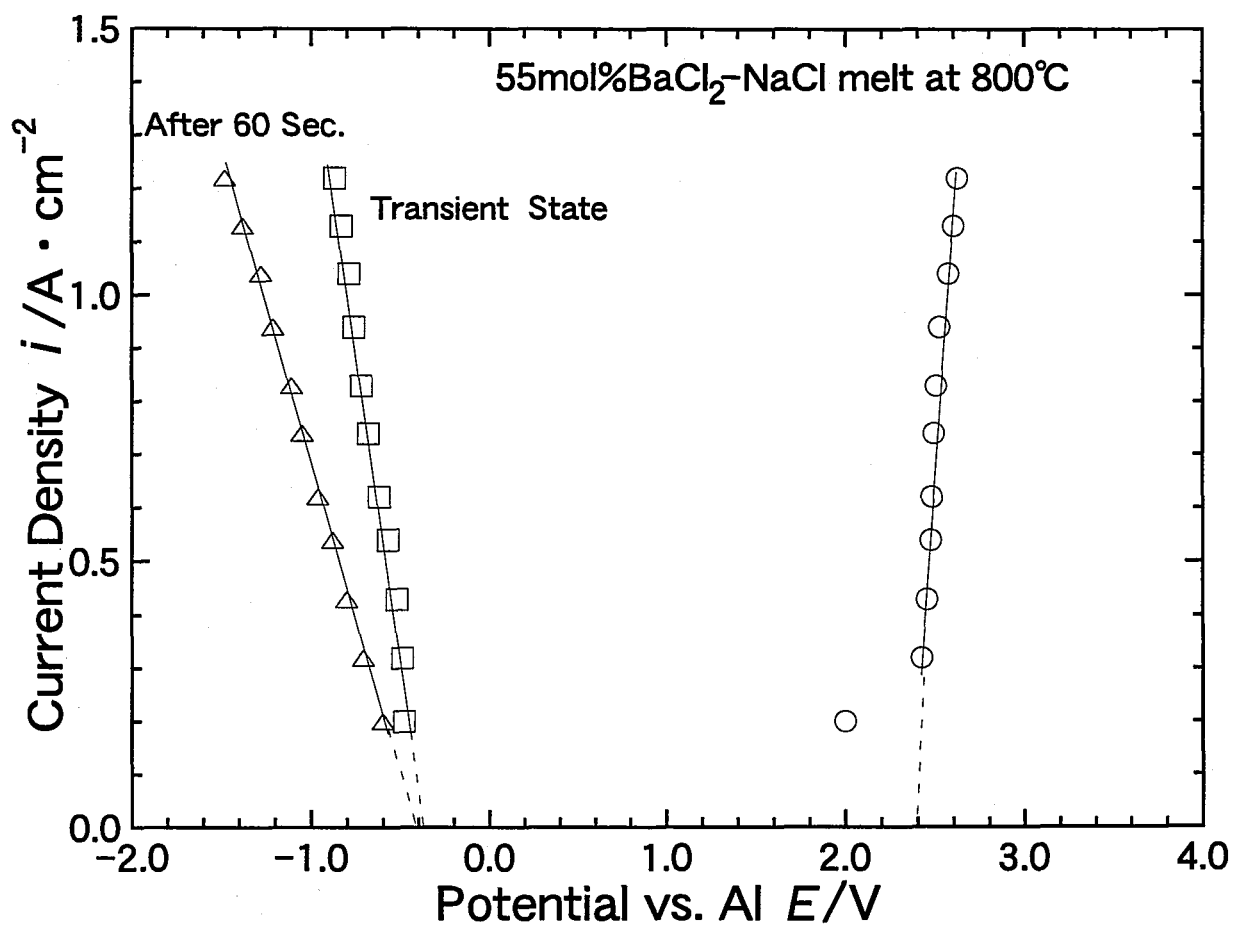


Fig. 3.4 Polarization curves in the BaCl₂-NaCl melt at 800°C.

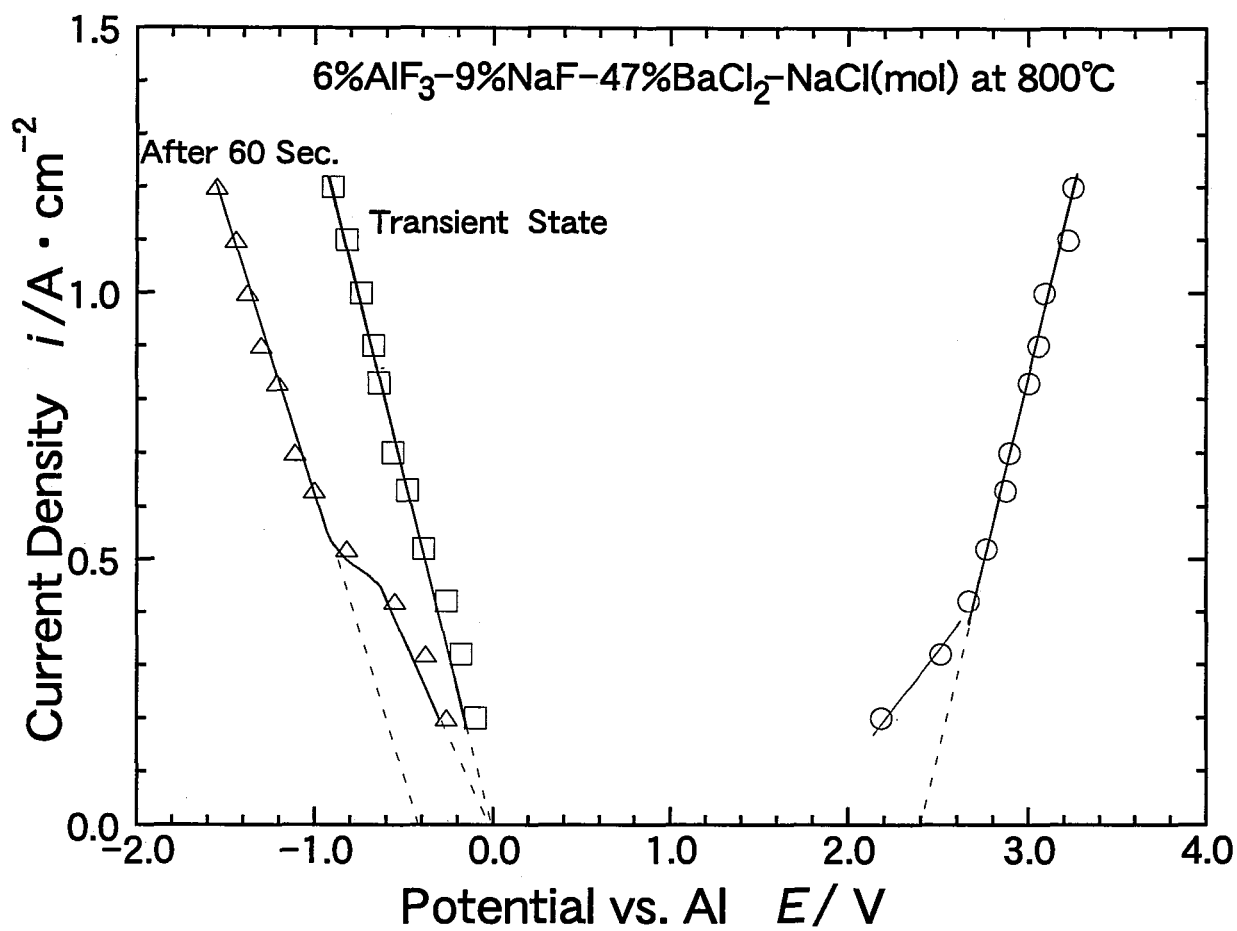


Fig. 3.5 Polarization curves in BaCl₂-NaCl melt containing 6 mol% AlF₃ at 800°C.

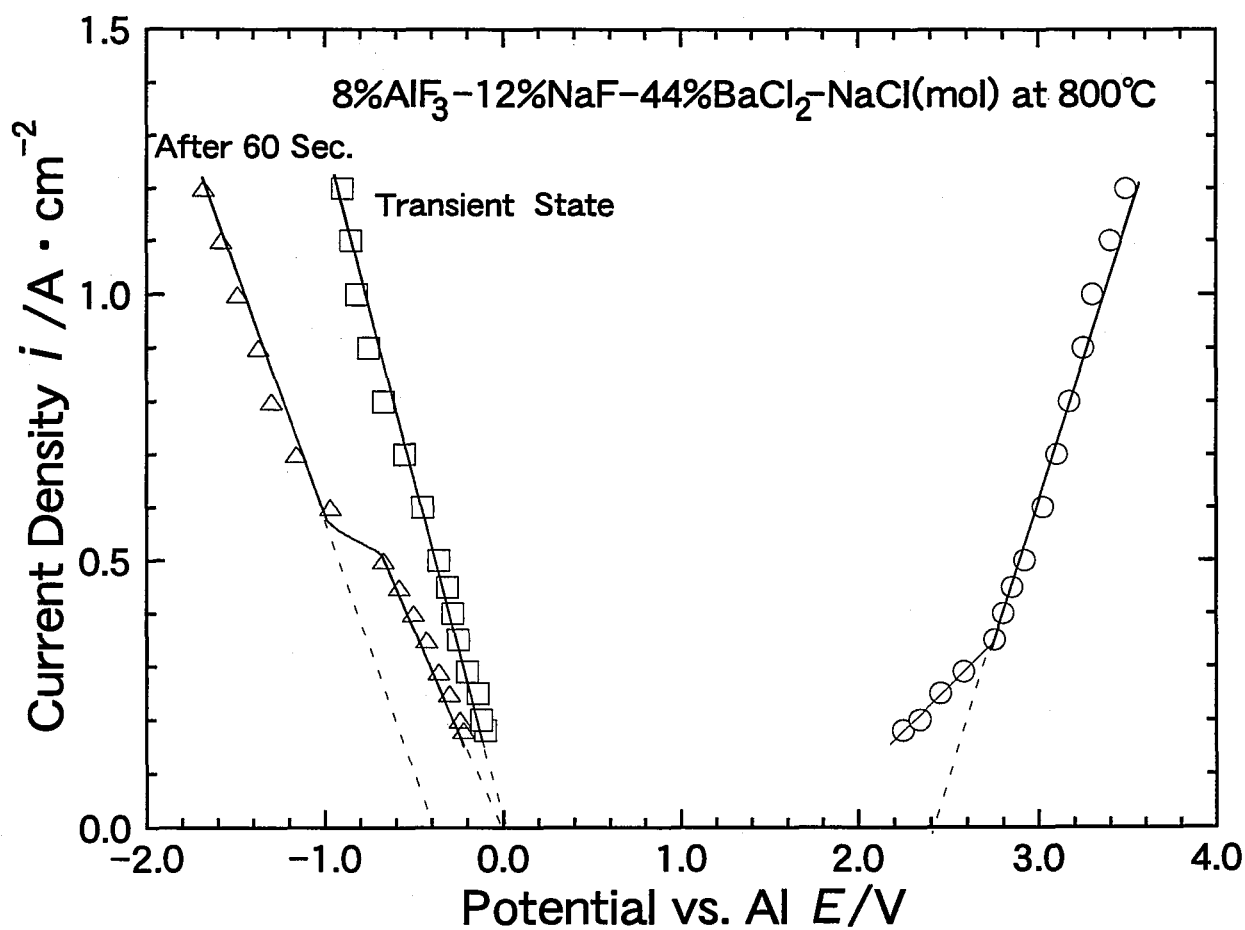


Fig. 3.6 Polarization curves in the BaCl₂-NaCl melt containing 8 mol% AlF₃ at 800°C.

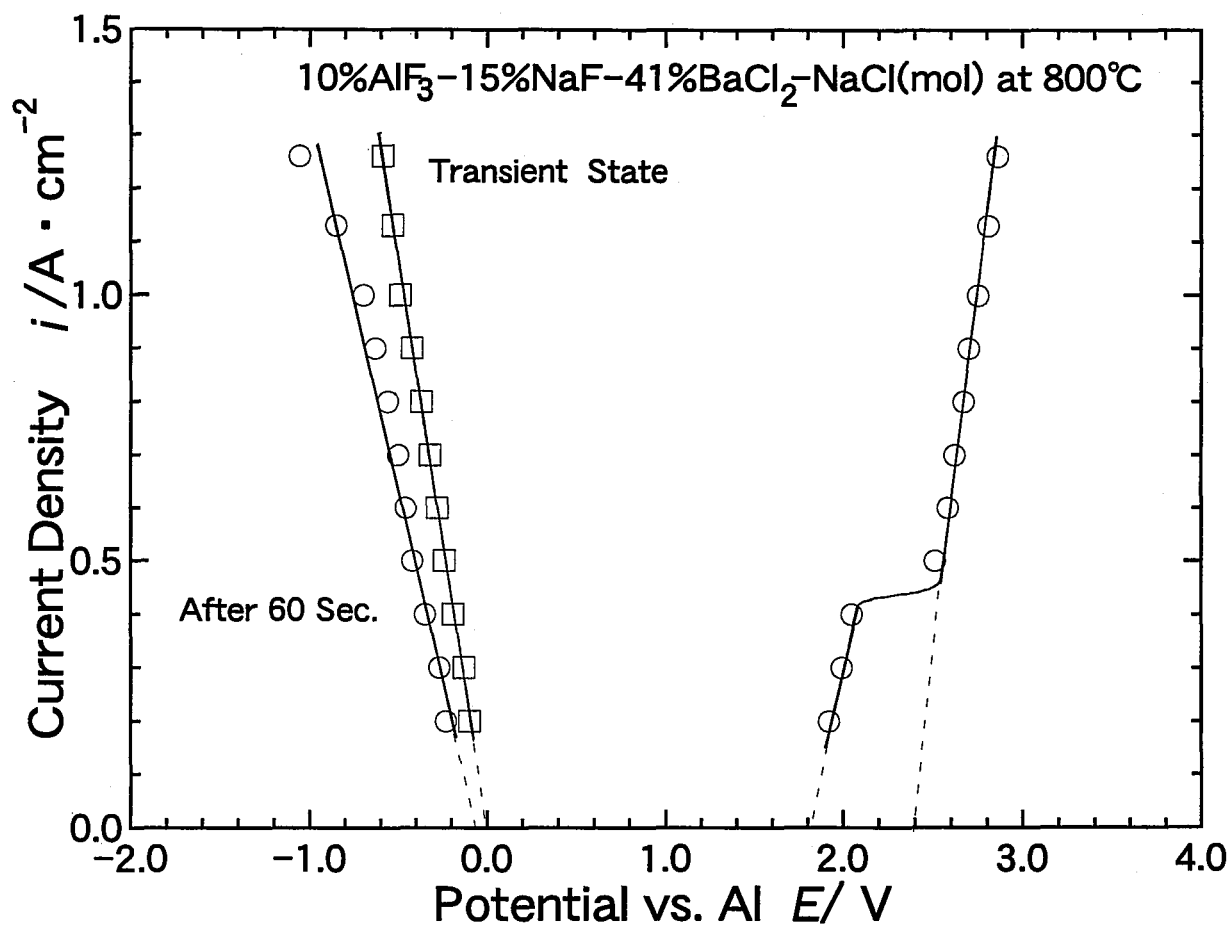


Fig. 3.7 Polarization curves in the BaCl₂-NaCl melt containing 10 mol% AlF₃ at 800°C.

て6 mol% AlF_3 を含有した電解浴において得られた結果が Fig. 3.5 である。アノード分極の直線関係では、2.4 Vを示す塩素発生反応に対応するものとそれ以外の反応に対応する測定値が認められる。ここで、 AlF_3 -NaF 複塩を添加しているためフッ素発生反応の可能性も考慮しなければならないが、 AlF_3 の理論分解電圧は実験温度の 800℃ で約 3.6 V であること⁶⁾、グラファイト電極でフッ素が発生する場合は、導電性の小なるフッ化黒鉛 $(-\text{CF}-)_n$ が電極表面上に形成するため、電圧が急に増大するいわゆるアノード効果が起こる事⁷⁾ も考慮するとフッ素発生反応は進行していないものと判断できる。

一方、カソード分極の直線関係では、電流印加直後の測定値、ならびに 60 秒後の $0.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の測定値に関しては、いずれも電流0 への外挿値がAl照合電位で0を与える。当然この状況で進行しているカソード反応は、Al電析反応と判断できる。また、通電後の $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上の電流密度域からの外挿電位は、-0.4 Vを示していることから、Ba あるいは Na 電析反応に移行したものと考えられる。

AlF_3 として8 mol% 含有している電解浴で得られた同様の結果を Fig. 3.6 に示す。アノード分極の直線関係は、Fig. 3.5に示した6 mol% AlF_3 の場合とほぼ同じであって、電流密度 $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の測定値についても明確な別の直線関係が認められる。カソード分極の直線関係においても、同様な反応が進行するものと判断できるが、通電60秒後の測定値についてAl電析反応からBaあるいはNa電析反応に移行する電流密度は、6 mol% AlF_3 含有浴の $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ に対して、8 mol% AlF_3 含有浴では $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と僅かに大きくなっている。

10mol% AlF_3 を含む電解浴において得られた電位-電流関係、すなわち Fig. 3.7 では、カソード分極の直線関係において Al 電析から溶媒塩カチオン電析への移行は、電流密度 $1.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ まで認められない。浴中に Al 濃度 10 mol% があれば、電流密度の高い範囲までAl電析反応のみが進行しうるといえる。一方、アノード分極の直線関係では、外挿電位 1.8 V 付近を示す直線と

2.4V の塩素発生反応に対応する直線とが明確に区別できる。

この1.8V付近からのアノード反応に関連して、J. D. Edwards⁸⁾、K. Grjothaim⁹⁾、J. Thonstad¹⁰⁾、野崎¹¹⁾らの報文がある。それらによればアルミナの分解電圧は1000℃前後において炭素電極上で1.2~1.7Vであり、実験温度の低下と共に分解電圧は大きくなる。従って、1000℃よりも約200℃低い本実験条件において、Al 照合電極に対して1.8V付近を示すものは、CO₂発生を伴うO²⁻の放電反応と考えられる。浴中酸化物イオン濃度に応じ、炭素質アノードでは、CO₂発生反応から塩素発生反応に移行するものと判断できる。

Fig. 3.4 から Fig. 3.7 までに示したように浴中 Al 濃度を変化させた一連の結果より、Al 照合電極に対してアノードでは約 2.4V から塩素発生反応が起こり、それ以下では酸化物イオンの放電反応が起こるものと考えられ、カソードでは 0.0V から Al 電析反応が、それよりも 0.4V 卑な電位から溶媒塩カチオンの電析反応が起こるものと解釈できる。ここで、酸化物イオンの放電反応について考察する。電解浴中に試薬として酸化物イオンを添加していないにも関わらず、酸化物イオンの放電反応が起こるのは、試薬から浴中に不純物として随伴する場合、ならびに石英容器からの微量侵食 SiO₂ の浴中混入の場合が考えられる。ここで、Fig. 3.4 から Fig. 3.7 までの結果を総括すると、浴中 Al 濃度の増大に伴い酸化物イオン放電反応の限界電流密度も大きくなっている。これらのことから、試薬の AlF₃ 中には不純物として微量のアルミナ含有が避けられないものと考えなければならない。したがって、四成分系新電解浴における電極反応を詳細に解析する次の段階においては、それを極力除去するため、適切な予備電解精製処理を予め行うことが重要になってくる。

3-3-2 槽電圧に及ぼす浴中不純物の影響

Fig. 3. 2に示した電解槽で電解浴と直接接する最内壁材料として多少侵食される石英質と侵食が無視できる高純度アルミナセラミックスとの二種類を用い、それぞれで得られたアノード・カソード間の電圧と印加電流密度との関係を Fig. 3. 8、およびFig. 3. 9に示す。Fig. 3. 8はグラファイト電極間で浴電圧 2.2Vを維持しながら、2 時間の予備電解処理を行った直後、逆漏斗型カソードを挿入し、このグラファイトカソードと合金アノードとの間に通電した際得られたものである。なお、電流印加直後の電圧をプロットしたものが過渡状態の関係であり、安定した電圧の値をプロットしたものが定常状態のそれである。Fig. 3. 9の結果は、上記の予備電解処理終了後2時間放置した場合に同様の操作で得られたものである。なお、Fig. 3. 8 および、Fig. 3. 9 の結果は、いわゆる電解採取の系で得られた前出Fig. 3. 7までのものと異なり、アノードでは、Al の溶出反応だけが進行するいわゆる電解精製の系で得られたものである。Fig. 3. 8 の直線関係から明らかなように、石英内壁を用いた場合、アルミナ内壁のそれに比較して一定電流における槽電圧すなわち反応抵抗が大きくなる。これら両者を比較するにあたり、アルミナセラミックス内壁では予備電解処理によって浴中不純物レベルが低減するのに対し、石英内壁では予備電解処理中にも浴による軽微の侵食が進行し、 SiO_2 が次第に増えるという違いに注目すべきである。内壁材質の効果は、過渡状態、定常状態いずれにおいても認められる。

Fig. 3. 9の結果に注目すると、石英内壁で得られた定常状態の直線の傾斜は明らかに小さくなり、反応抵抗もそれだけ大になったものといえる。また、Fig. 3. 8の結果と比較して、2時間放置の影響に注目すると、アルミナ内壁の場合殆ど差はないけれども、石英内壁では、反応抵抗が約 2 倍に増大していることが判る。従って、侵食された石英質 SiO_2 の混入が反応抵抗増大の主な

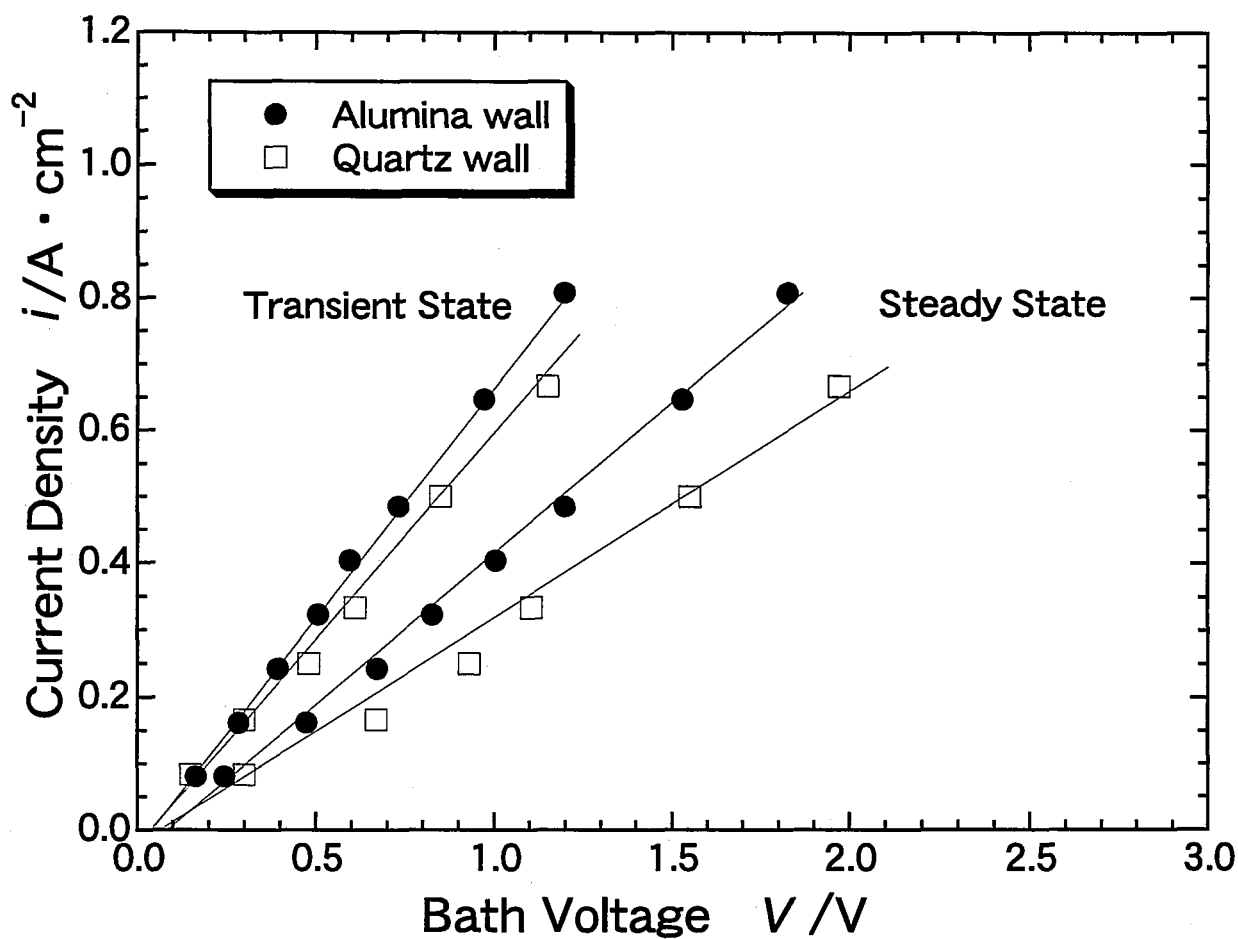


Fig. 3.8 Relation between applied current density and bath voltage immediately after pre-electrolysis.

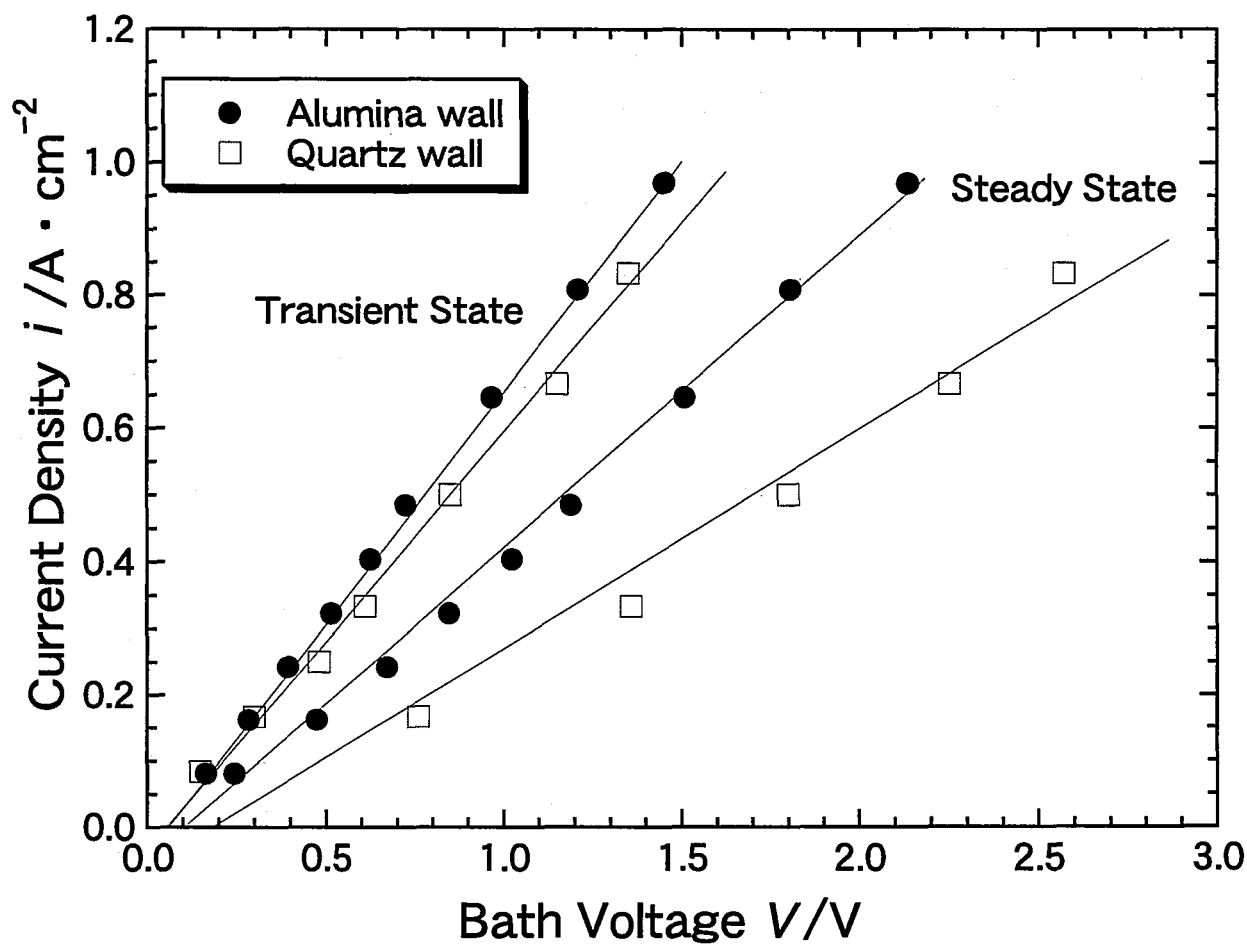


Fig. 3.9 Relation between applied current density and bath voltage at 2hrs after pre-electrolysis.

要因として考えられる。

石英内壁を用いて電解精製を行うと、通電開始後、短時間に浴電圧が上昇することが顕著に認められる。Al 照合電極を用いてアノード、カソードのどちらの反応に影響しているかを調べてみた。

チャートの一例を Fig. 3.10 に示す。図から明らかなように、カソード電位は通電後ほぼ安定しているのに対し、アノードの電位は、約0.2Vの急激な上昇が認められる。さらに、電流を切断した際の電位変化に注目すると、アノードの電位は元の値に戻らず、短時間ではあるが停滞する部分が認められる。この停滞電位の存在は良い再現性を有している。また電位上昇までの時間は印加電流密度が大になるほど短くなる傾向が認められた。これらの実験結果を基に電位上昇の原因を考察してみる。SiO₂ の混入により浴中では、オキシクロライドイオン、オキシフロライドイオンまたは酸化物イオンが増大する。電流印加の際、それらがAl-Cuアノード表面において酸化物被膜等の形成に関与するものとすれば、アノード溶出反応の抵抗をまねき、その分だけアノード電位が上昇する。電流切断後は一度形成された被膜は電位停滞を示しながら徐々に溶解し、再び活性な Al-Cu 合金表面が現れ、元の電位に戻るものと理解できる。

次に、一定電流密度を印加した後、定常分極値に至るまでの経時変化の一例として、電解槽内壁材料を変えた場合、および電解浴構成イオン種を変えた場合につき Fig. 3.11 に示す。この中では、Al成分を含めすべて塩化物のみの電解浴についても検討した。なお、この 8 mol% AlCl₃-37 mol% BaCl₂-55 mol% NaCl 組成の密度は、溶融Alの密度 (2.3 g·cm⁻³) 以下であるため三層電解法の電解浴としては不適切であり、槽電圧の経時変化を測定するだけの目的で調製したものである。この図から明らかなように塩化物のみの電解浴では、電流印加後約10秒で定常の分極値に達するのに対し、フッ化物を含有した場合はそれよりも長くなり、また、アルミナ内壁では 50 秒程度、石英内壁

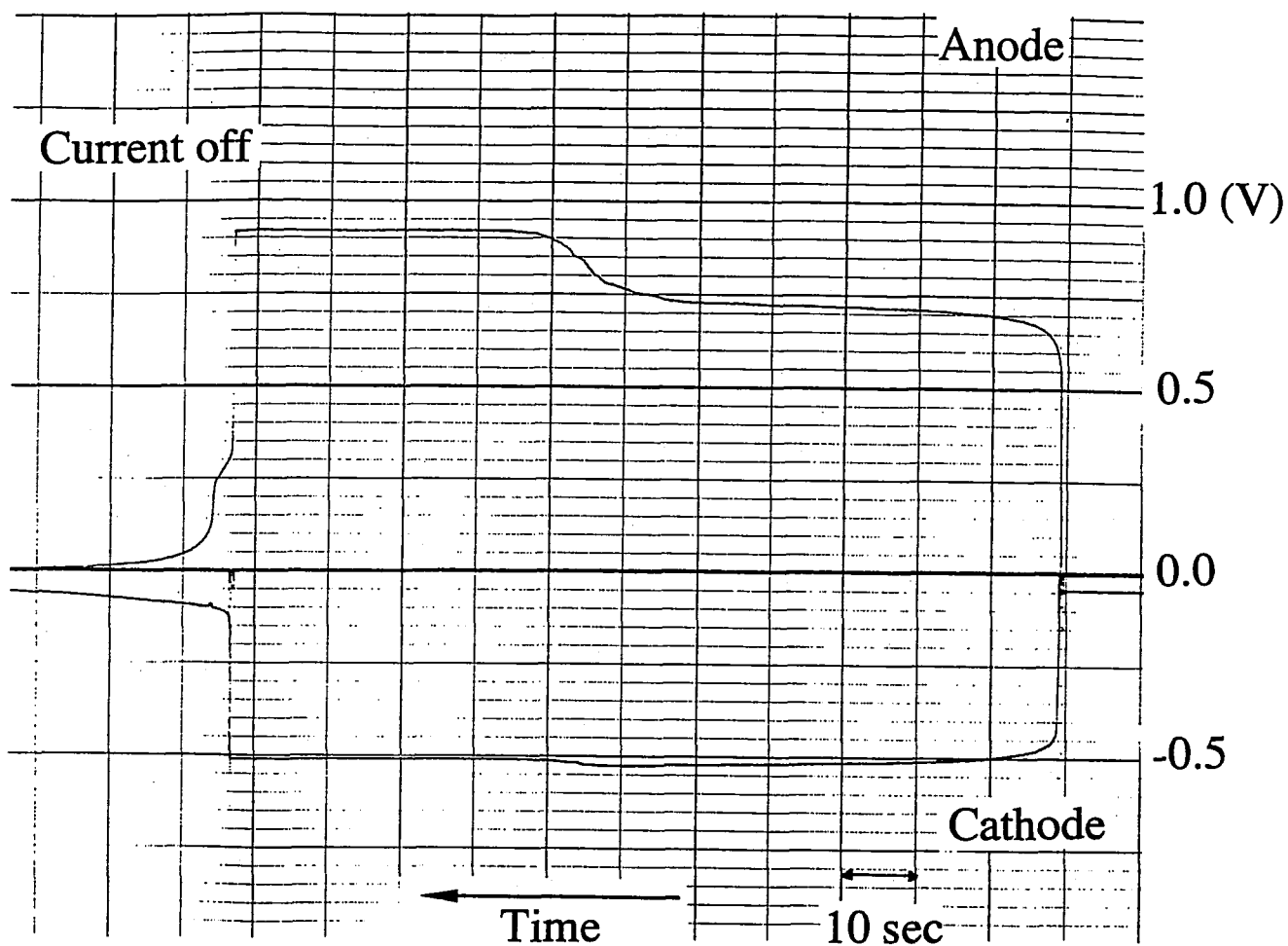


Fig. 3.10 Time variation of anode and cathode potentials in the cell with quartz inner wall at 800 °C.

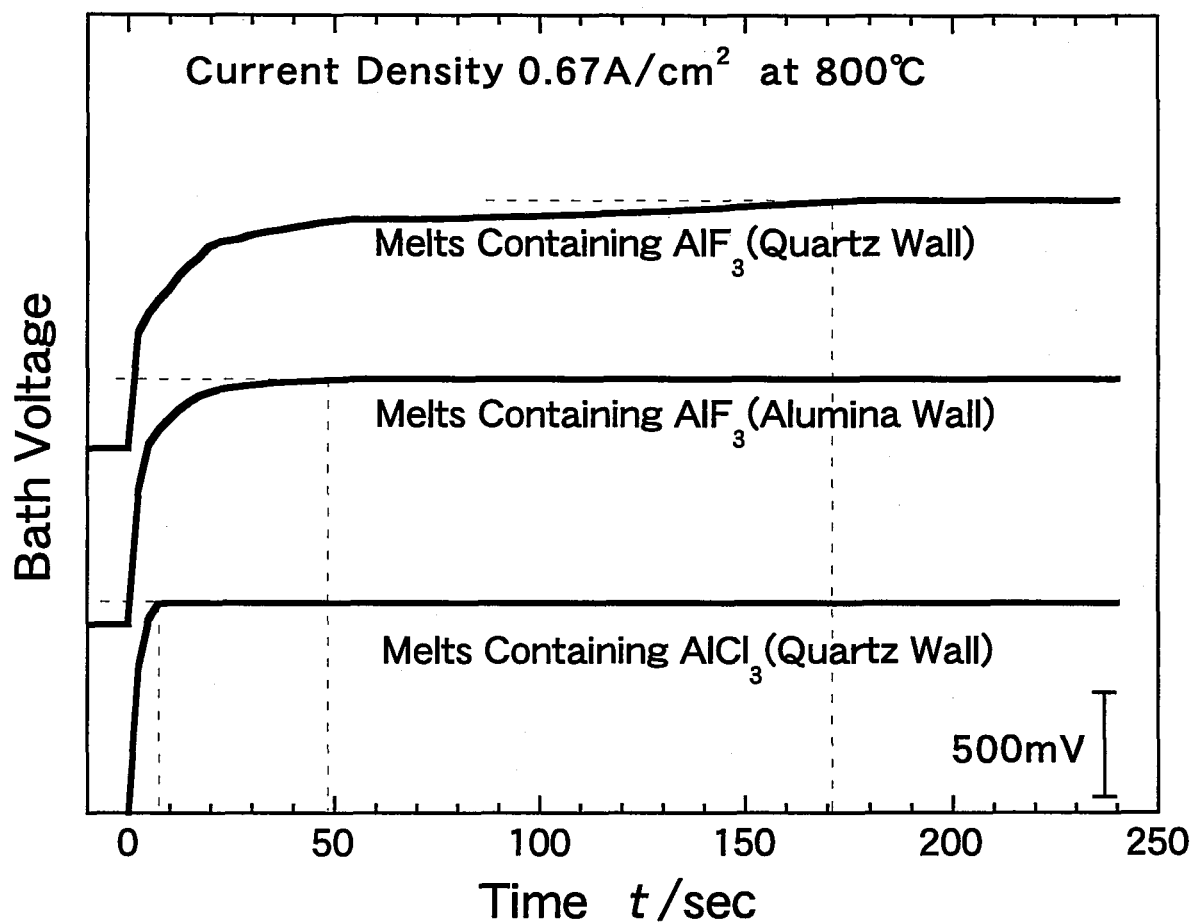


Fig. 3.11 Time variation of cell voltage in chloride melts and chloride-fluoride melts.

では約 170 秒にわたり浴電圧の経時変化が認められる。

電解槽内壁材料に対して侵食性が小さい塩化物浴の場合、ならびに侵食性の大きなフッ化物浴でアルミナ内壁を用いた場合は、どちらも SiO_2 の混入が低いレベルであると予想される。しかしながら、定常分極値に至るまでの経時変化に差が生ずるのは、電解浴中Al成分の溶存形態が異なることによるものと考えられる。すなわち、塩化物中では AlCl_4^- から、塩化物-フッ化物混合電解浴中では $\text{AlCl}_n\text{F}_{4-n}^-$ ($n=0\sim4$) のような複雑な錯イオンから電析するため、経時変化が異なったものと考えられる。

また、フッ化物含有電解浴におけるアルミナ質内壁と石英質内壁では、浴中溶存の SiO_2 量に依存する合金アノード表面における酸化物被膜形成が大きく異なるものと考えられるが、この具体的なメカニズムや類似反応については解明されていない。溶融金属表面の被膜形成反応については、未開拓の分野であり、今後検討すべき興味ある課題といえる。

以上電解浴中に溶存する微量不純物の影響について種々検討してきたけれども、省電力電解プロセスを確立するためには、石英質内壁よりも高純度アルミナ質内壁を採用し、さらに適正な予備電解処理により酸化物等の不純物レベルを可能な限り低くした系で基礎的知見を集積しなければならないと結論できる。

3-3-3 組成の異なる合金アノードの溶解反応特性

当面の溶融塩電解精製系においてカソードにおける純Alの電析反応、Al-Cu合金アノードにおけるAl成分の溶出反応が継続的に進行する場合には、当然、当初のアノード合金の組成変化を伴う。このアノード合金組成の経時変化により各電極反応がどの様に影響されるかを解明することは、定常的電解精製プロセスの成否を決める重要課題といえる。本節においては、このような観

点から 30～50 wt% Cu-Al 合金のアノードを用いて実験的検討を試みた。

アノード合金成分である Al、Cu の二元系状態図を Fig. 3.12 に示す。それぞれ矢印で示した 30、40、50 wt% Cu-Al 合金の融点は 800℃ の実験温度に比べ、約 200℃ 低い温度にある。

これら種々の組成のアノード合金を用いて電解精製の系を構築し、約 $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ で 30 分間通電した後の印加電流密度と浴電圧との関係を Fig. 3.13 に示す。電流を印加しない場合に測定できる自然浸漬電位すなわち、Al-Cu 合金アノードとグラファイトカソードとの間の電位差は、予め電解を行っているので、カソード表面における電析アルミニウムの電位基準にした各種合金アノードの電位と考えられる。その値は、30、40、50 wt% Cu-Al 合金においてそれぞれ、+ 0.04、+ 0.09、+ 0.12V と Cu 含有率の増加と共に貴になっていく。この図から明らかなように、アノード合金中の Cu 含有率に関わらず全ての場合に印加電流密度と浴電圧との間に直線関係が認められた。これらは、ほぼそれぞれの合金の自然浸漬電位に外挿できる直線関係を満足することから、アノードでは Al の溶解反応が、グラファイトカソードでは Al の電析反応が予想通りに進行しているものと結論できる。もし、初期の合金組成が 30 wt% Cu-Al 合金であっても、長時間の電解精製により Cu が濃縮し、最終的には 50 wt% Cu-Al 組成まで若干の浴電圧上昇はあっても当面の電解精製の系には影響しないといえる。

3-3-4 Al 濃度の異なる電解浴からのカソード電析反応特性

著者が新たに開発した電解精製用電解浴は、55 mol% BaCl_2 -NaCl 溶媒塩に 40 mol% AlF_3 -NaF 複塩を必要量添加して得られる。ここで、添加する必要量とは、所定の電流密度において Al の電析反応だけが進行し、溶媒塩カチオンの共析が起こらない量である。一方、槽壁材料への侵食性を極力抑えたとの

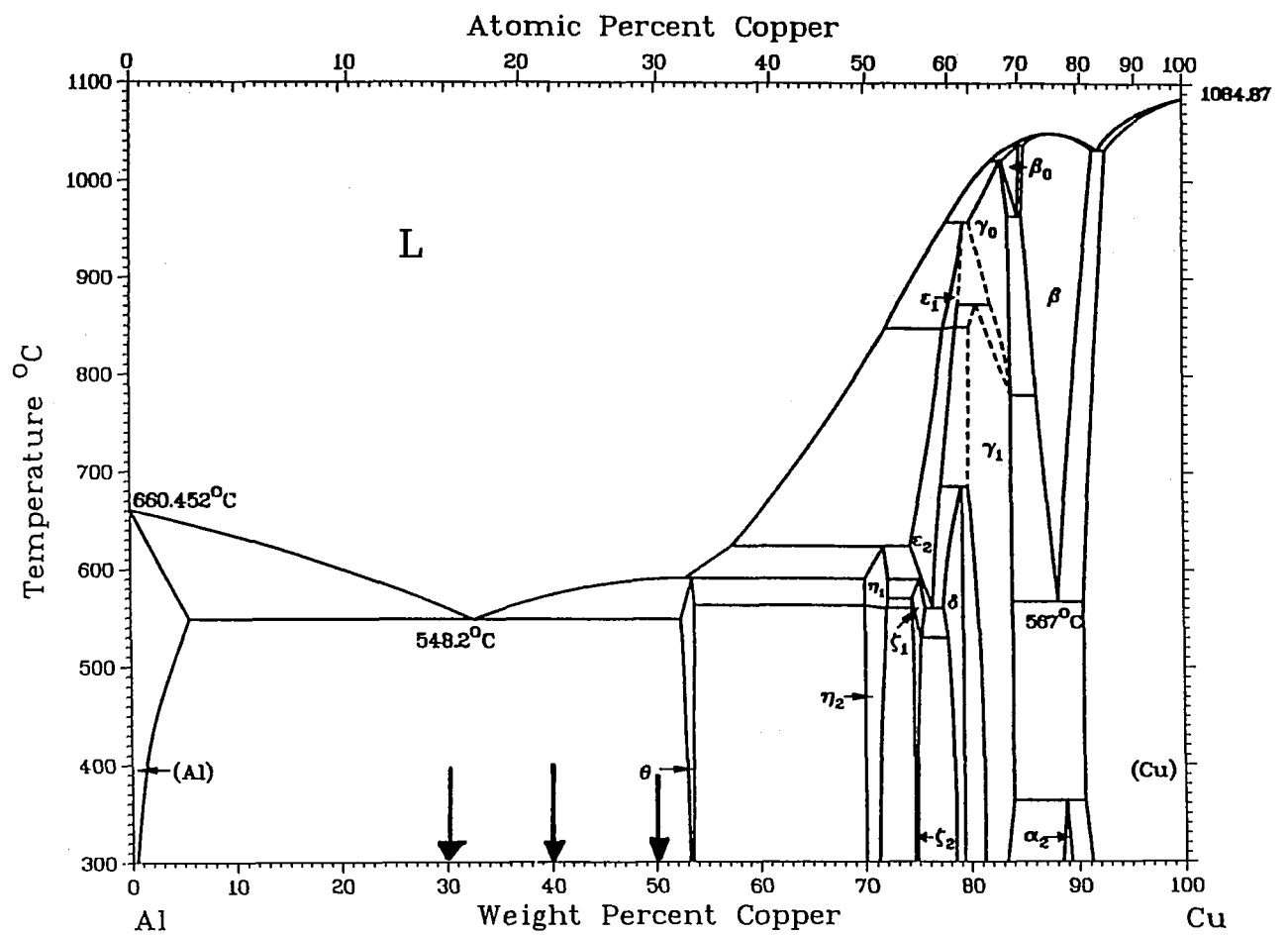


Fig.3.12 Phase diagram of the Al-Cu binary alloy.

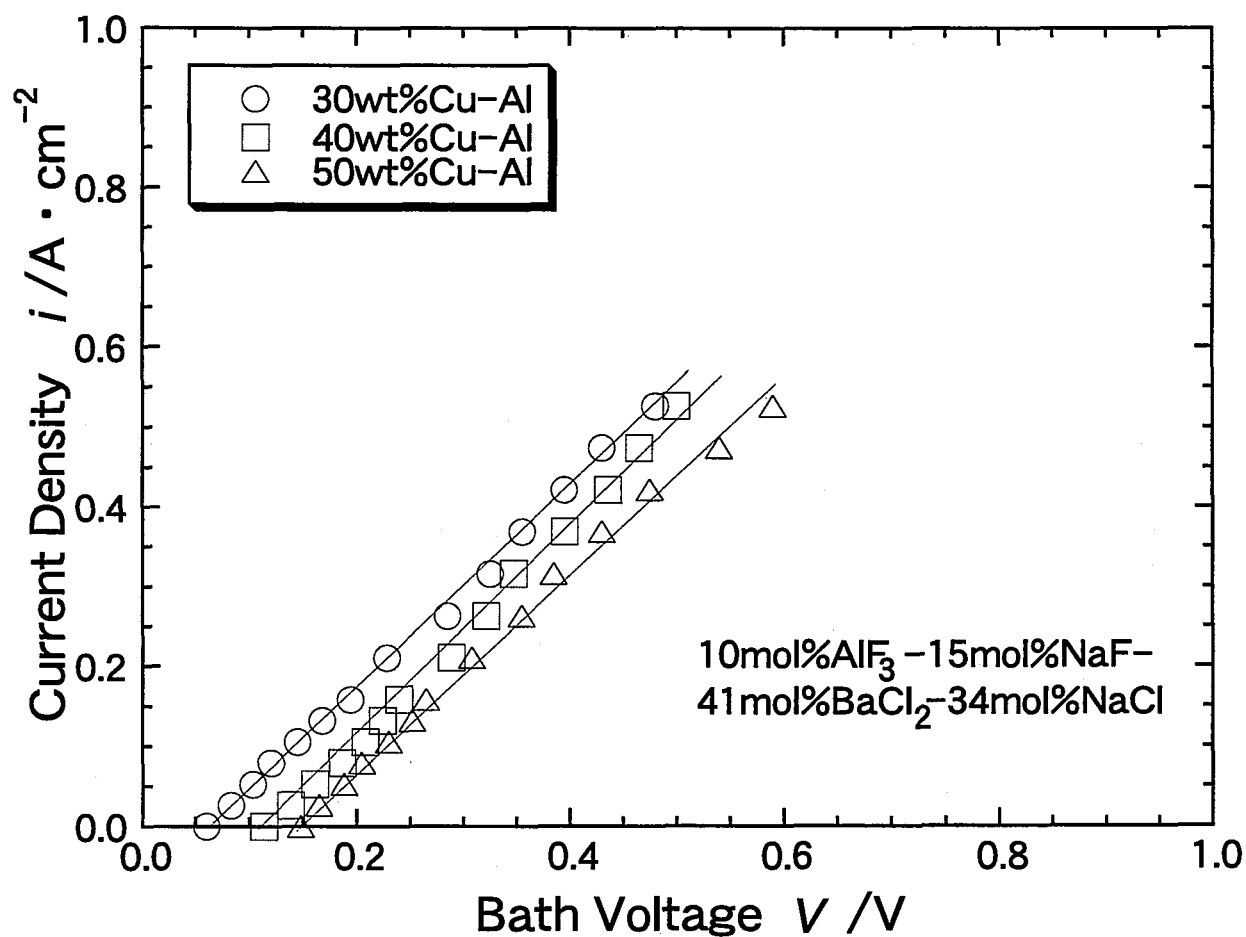


Fig. 3.13 Relation between applied current density and bath voltage between various compositions of anode alloys and graphite cathode.

観点からすると、フッ化物複塩の添加量は可能な限り少ないことが望ましい。

本節においては、この複塩添加量を種々変化させ、結果として浴中Al濃度の異なる電解浴を調製し、それぞれにつきカソード反応特性を検討してAl電析だけが進行する許容電流密度範囲を明らかにしようとした。すなわち、それぞれの電解浴組成を Table 3.1 に示すように、浴中 AlF_3 含有率が異なる三種類の電解浴につき、前述のAl照合電極に対するグラファイトカソードの電位と印加電流密度との関係を求めた。それらの結果を Fig. 3.14 に示す。図から判るように浴中 AlF_3 濃度10mol%の電解浴中では、印加電流密度とカソード電位との間に一つの直線関係が成立している。また、2.5 および 5 mol% AlF_3 濃度の電解浴については2つの直線部分からなっていることがわかる。印加電流と電位との間で直線関係が成り立つのは、一般に濃厚、高温の熔融塩系で、濃度過電圧が少なく、活性化過電圧も小さく、いわゆる電導支配の系に多く認められる。これら直線の傾きは、電解浴の抵抗、換言すれば、導電率の逆数に依存するものである。従って、図中直線の傾きが浴中Al濃度の増加に伴い大きくなるのは、浴調製時に添加する複塩中のNa成分、すなわち、Table 3.1 に示すNa分率が増えることになり、その結果、電解浴の導電率も大きくなったためと解釈できる。電解浴中Al濃度と導電率との関係については、本論文第4章で詳細に取り扱う。

Fig. 3.14におけるそれぞれの直線を電流密度0に外挿して得られる電位は、Al照合電極に対して0 および-0.4 Vである。前者の直線関係にある電流密度域では、Alの電析反応だけが、後者の領域では溶媒塩カチオンの共析反応も進行しうることが明らかである。Al電析域からカチオン共析域に移行する電流密度を限界電流密度とすれば、2.5 および 5 mol% AlF_3 濃度の電解浴においては、0.35 および 0.75 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近が限界電流密度となる。浴中の AlF_3 濃度が10 mol%になれば、測定した範囲 (0.05~1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) ではAlの電析反応のみが起こると結論できる。現行法の三層熔融塩電解精製、すなわちフープス・ガ

Table 3.1 Composition of melts.

AlF_3	NaF	BaCl_2	NaCl	Cl : F	Na fraction
2.5	3.8	51.5	42.2	93 : 7	0.460
5.0	7.5	48.1	39.4	86 : 14	0.469
10.0	15.0	41.3	33.7	72 : 28	0.487

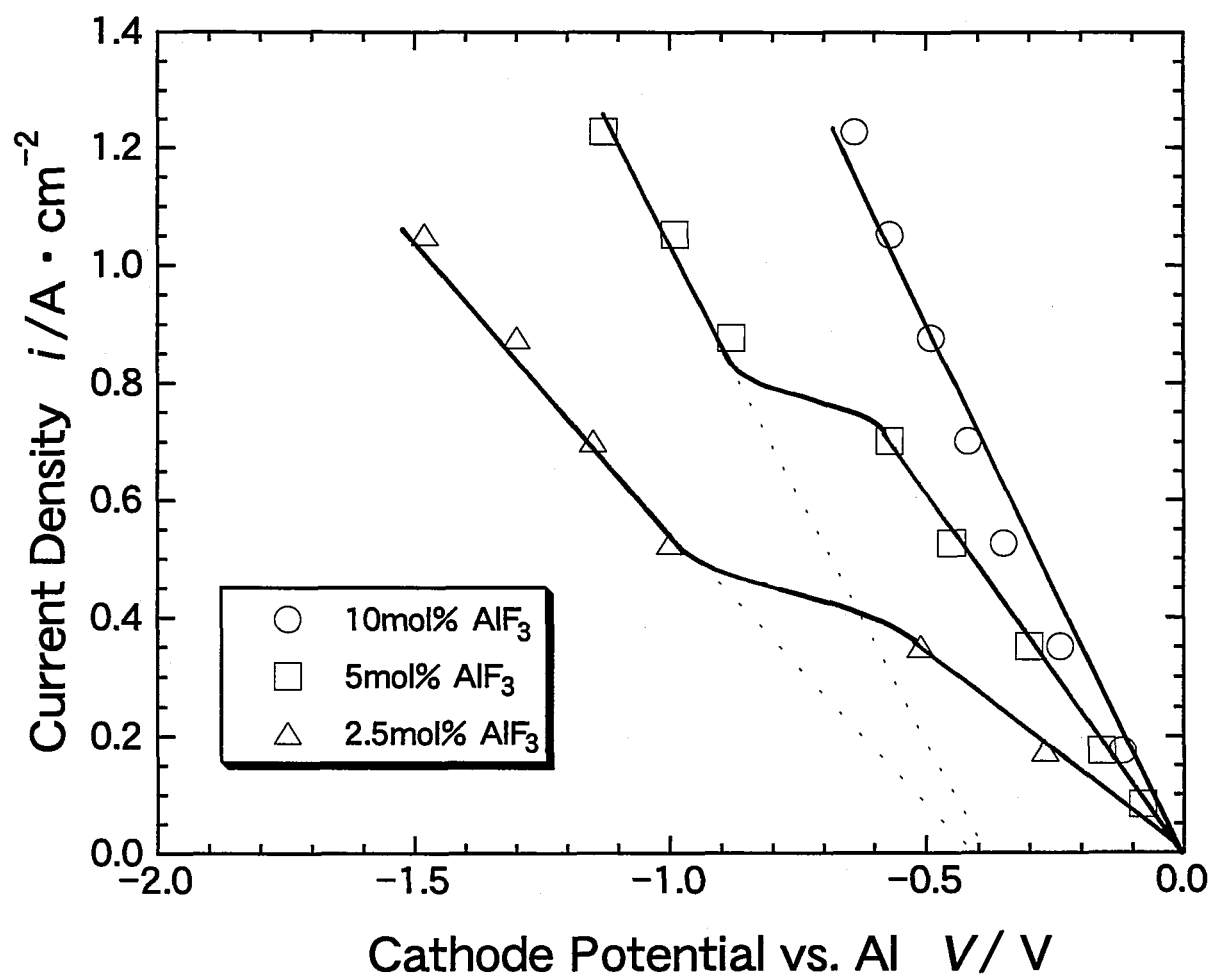


Fig. 3.14 Polarization curves in 55 mol % BaCl_2 - NaCl melts containing various concentrations of AlF_3 .

ドー法では、電流密度が約 $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ で操業されている。それに近い電解操業が出来る事、また槽壁材料の保護の観点から可能な限りフッ化物を少なくする必要のある事を考慮すると、5mol%の AlF_3 成分を含有する電解浴 (5mol% AlF_3 -7.5 mol% NaF -48.1 mol% BaCl_2 -39.4 mol% NaCl) が最も妥当な電解浴組成であると判断できる。

3-4 結 論

Al電解精製の四成分系溶融塩電解浴 (10 mol% AlF_3 -15 mol% NaF -41 mol% BaCl_2 -34 mol% NaCl) の電気化学的挙動について次の知見が得られた。

800℃においてグラファイト電極の分極特性を調べた結果、Al照合電極に対して、アノードでは+ 1.8V から貴な電位域で酸化物イオンの放電反応、+ 2.4 V から貴な電位域で塩素ガス発生反応が起こり、カソードでは 0 V から卑な電位でAlの電析反応、- 0.4Vから卑な電位域で溶媒塩カチオンの共析反応が進行する。

Al-Cu 合金アノードとグラファイトカソードとの間に電流を印加すると、試薬中に含有する酸化物および電解浴に侵食された石英内壁からの、 SiO_2 成分により槽電圧の上昇が認められた。Al照合電極を用いることにより、これらの酸化物がアノード反応挙動に影響することが判明した。Al-Cu合金アノードの表面に酸化物被膜が形成されるためと推定した。この槽電圧上昇を避けるため、耐浴性の極めて大きい高純度アルミナセラミックスを槽内壁として用いること、ならびに不純物除去のための適切な予備電解処理条件を提案した。

電解精製の進行に伴う Al-Cu 合金アノード中の Cu 成分濃縮の許容限界を知るため、最大 50 wt% Cu-Al 組成範囲までの合金アノードについて実験を行った結果、アノード溶解反応に影響しないものと判断できた。

電解浴中 AlF_3 濃度と Al 電析だけが進行するカソード電流密度領域との関係を検討した結果、2.5、5 mol% AlF_3 の電解浴では、それぞれ 0.35 、 $0.75 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ が許容値であり、10 mol% AlF_3 の電解浴では、 $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上であった。電解浴調製に際し浴中 AlF_3 の増加は浴の侵食性を高める。槽内壁材料の保護ならびに、生産性の維持の両面から 5 mol% AlF_3 含有の電解浴が最も妥当な電解浴組成であると結論した。

参考文献

- 1) K.Grjotheim, K.Matiasovsky and M.Malionsky, *Electrochim. Acta*, **15**, 259 (1970).
- 2) L.N.Antipin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (in Russ)*, **99**, 1019, (1956).
- 3) M.Feinleib and B.Porter, *J.Electrochem. Soc.*, **103**, 231 (1956).
- 4) W.J.Hamer, M.S.Malmberg and B.Rukin, *J.Electrochem. Soc.*, **103**, 8 (1956).
- 5) 北川二郎, アルミニウム工業, 誠文堂新光社, 209, (1958)
- 6) W.J.Hamer, M.S.Malmberg and B.Rukin, *J.Electrochem. Soc.*, **112**, 750 (1965).
- 7) 北川二郎, アルミニウム工業, 誠文堂新光社, 149, (1958)
- 8) J.D.Edwards, F.C.Frary and Z.Jeffries, *The Aluminum Industry*, **1**, *Aluminum and its Production*, McGraw-Hill, New York, 316 (1930).
- 9) K.Grjotheim, *Contribution to the Theory of Aluminum Electrolysis*, *Det Kgl. Norske Vidensk. Skrift.*, nr 5, F.Bruns Bokhandel, Trondheim, (1956).

- 10) J.Thonstad, A.Solub and A.Larsen, J. Appl. Electrochem., **31**,
261 (1971)
- 11) 野崎弘, 工業化学雑誌, **51**, 5 (1948).

第4章 電解浴の導電率測定

4-1 緒 言

Alの電解精製のため開発した新たな電解浴、すなわち、四成分系溶融塩（10 mol% AlF_3 -15 mol% NaF -41 mol% BaCl_2 -34 mol% NaCl ）の密度、初晶晶出温度については第2章で記述した。また、この電解浴における印加電流と浴電圧との間には直線関係が認められ、いわゆる、電導支配の系であることがわかった。このような系に対しては、電極間における電解浴の導電率によって電流と電圧との関係が定まるので、逆にその電解浴の導電率が判ると任意にスケールアップした電解槽に対して印加電流と電圧との関係が予想できることになる。本章においては、当面の電解浴組成を含む広い範囲にわたって、前記四成分系溶融塩の導電率を確定しようとした。

高温溶融塩系、特にフッ化物含有溶融塩の導電率を測定する際には、その侵食性のため容器材料の選定が難しく、H. R. Bronstein¹⁾らによるサファイヤ製導電率セルによる試み、J. D. Edwards²⁾らによる白金製セルによる方式、E. W. Yim³⁾らによる窒化ボロン (BN) 製セルによるものなどに限られる。しかしながら、氷晶石溶融塩、あるいは Gadeau 浴で得られた値から、実際の操業における槽電圧を推定すると大きな差が生ずる。この原因として実際の電解槽と導電率測定セルとの材質の差ばかりでなく、電析金属の存在による電解浴中金属霧の影響などが考えられる。従って、実際の操業条件に近い状態で導電率を測定することが、非常に重要である。

前述のように本溶融塩系では、電流印加に伴う電圧変化は電解浴の抵抗に起因するものと結論できる。このことを利用し、極間距離を変化させた際の印加電流と電圧変化との関係から浴抵抗が算出できれば、これを電導断面積で除し、導電率の値を求めることができる。

本章は、アルミナ内壁の電解精製実験装置を用いて浴抵抗の極間距離依存性を測定し、各種組成の電解浴の導電率を算出し、得られた値の組成依存性を論じたものである。

4-2 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 4.1 に示す。まず内径 5cm、深さ約 20cm のグラファイト容器の底部に Ni 小片を打ち込み、さらに 40 wt% Cu-Al 合金を鑄込んで、これをアノードとした。この内側に内壁材料として高純度アルミナセラミックス円筒管(内径 4cm、長さ 15cm、(株)ニッカトー製 SSA-S)を配置した。さらに、その内側にグラファイト製カソード(外径約 4cm)を配置した。その形状は、電析するアルミニウム粒子を浮上させるため、7 mm 径の中心孔を有する逆漏斗型になっている。また、アノードからの Ni リードは、グラファイト容器の上端にねじ込み、カソードからのグラファイトリードは、逆漏斗型電極の上端から取り出し、その外側を高純度アルミナ管で保護した。アノード、カソードいずれからも 2 本のリードを取り出し、一方は電流印加用に、他方は浴電圧測定用に用いた。所定厚さの各種スペーサーによって、カソードの位置を上下に移動させ、電極間の距離を正確かつ再現性よく変えられるようになっている。Fig. 4.1 に示すように、上述のグラファイト容器を内径 6.8cm、深さ約 25cm の石英製円筒容器内に設置し、電気炉内に収納した。

750℃のグラファイトるつぼ内で所定の電解浴を調製した後、酸化物等随伴した不純物を除去するため、槽電圧 2.2V 以下での予備電解処理を2時間にわたって行う。その後、40 wt% Cu-Al 合金アノードとグラファイトカソードとの間に一定電流(約 $0.1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ~ $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)を印加し、高速波形記憶装置(HIOKI 製 8851)を用いて、電流切断直後の数 ms における浴電圧の変化を追跡した。さらに、極間距離を1~4 cm の範囲で順次変化させ、同様の測定操作を繰り返

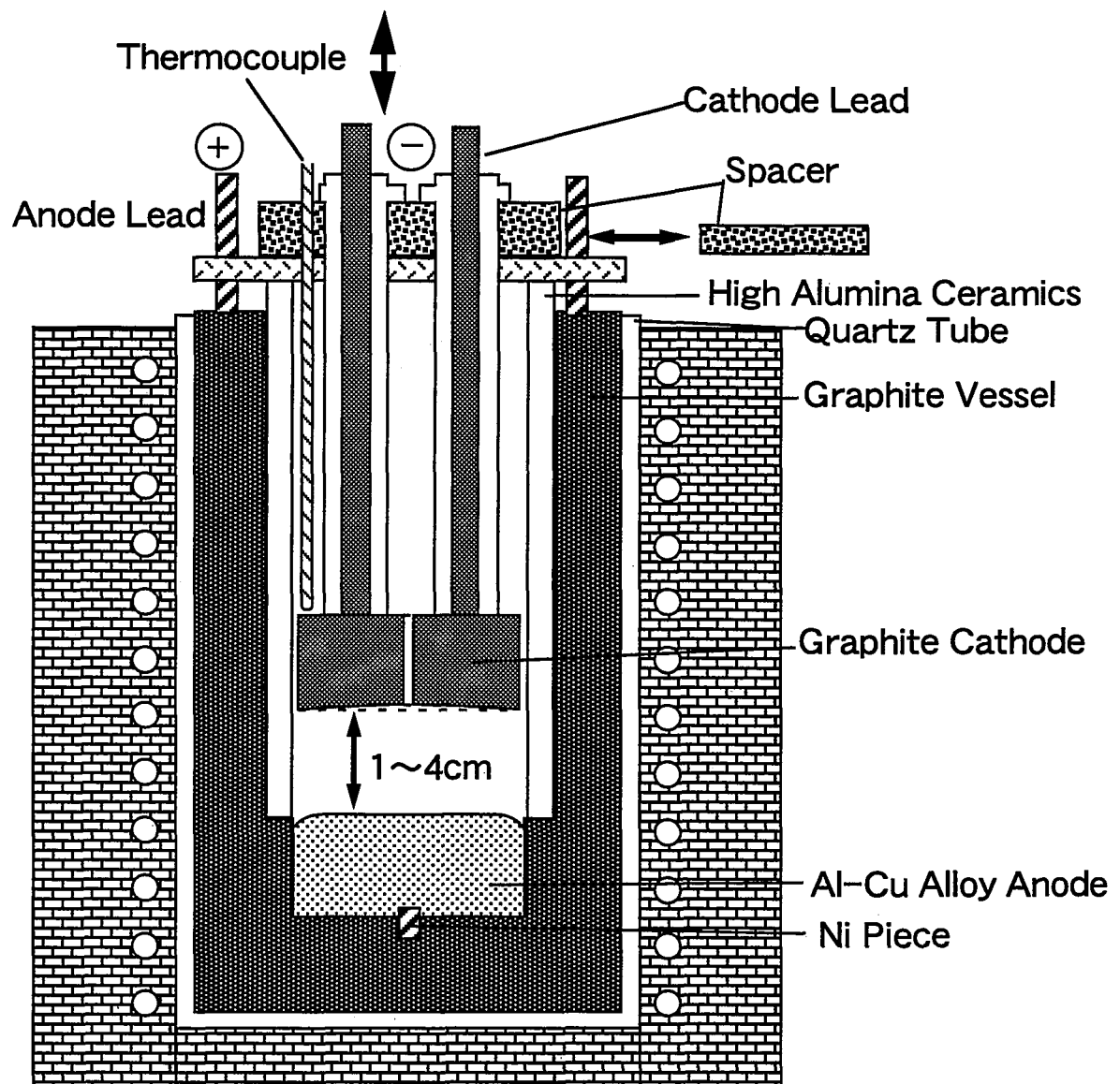


Fig. 4.1 Schematic diagram of the cell for measuring conductivity of chloride-fluoride melts.

した。なお、 $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 二成分系の BaCl_2 含有率 60、55、50、40 mol% の溶媒塩に対して、40 mol% $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ 複塩を添加し、それぞれ AlF_3 濃度が 5、10、15 mol% になるように調製した、計12種類の電解浴につき、750、800、850℃で測定を行った。

4-3 実験結果および考察

Fig. 4.2 は、55 mol% $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 溶媒塩に AlF_3 として5 mol% になるよう、複塩を添加した電解浴において、印加電流 $0.25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ を切断した際、高速波形記憶装置で得られた浴電圧の過渡特性を示したものである。横軸の1目盛 50 ms の中に40点、すなわち、1点が 1.25 msのサンプリングタイムで得られたものである。電流切断前後で明確な浴電圧の不連続部分が判断できるので、図中矢印で示す不連続部分を電解浴抵抗による電圧降下 ΔV_B とした。この様に確定した浴抵抗電圧降下と印加電流との関係を、種々の電極間距離の場合につき示したものが Fig. 4.3 である。図から明らかなように、いずれの電極間距離の場合にも、両者の間には良い直線関係が成り立ち、それらの傾きは所定極間距離における電解浴の抵抗値とみなすことが出来る。

$$\Delta V_B = R_M \cdot I \quad (1)$$

ここで、 ΔV_B は浴抵抗による電圧降下 (V) を、 R_M は電解浴の抵抗 (Ω) を、 I は印加電流 (A) を表す。

次に、これら直線の傾きから求まる浴抵抗値とこの際の電極間距離との関係をプロットすると、Fig. 4.4 が得られる。この図における直線関係は、正確に原点を通らないが、その傾きは単位長さの極間における浴抵抗に相当する。従って、これを更にアルミナ円筒管により規定される電導断面積 S で除

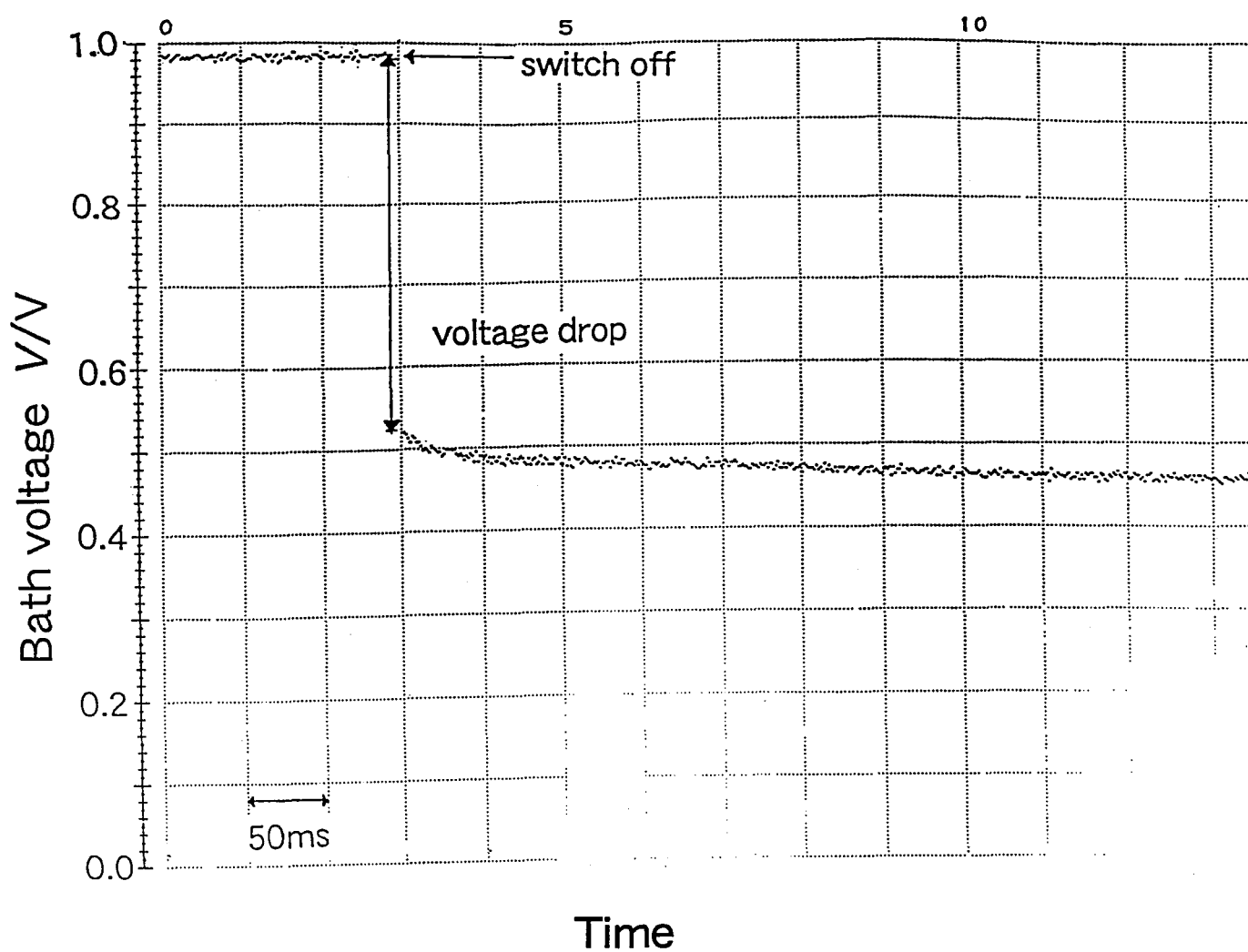


Fig. 4.2 Decay curve of bath voltage after switching off the current of 0.25A cm^{-2} in a 5 % AlF_3 - 7.5 % NaF - 48.1 % BaCl_2 - 39.4 % NaCl melt at 750°C .

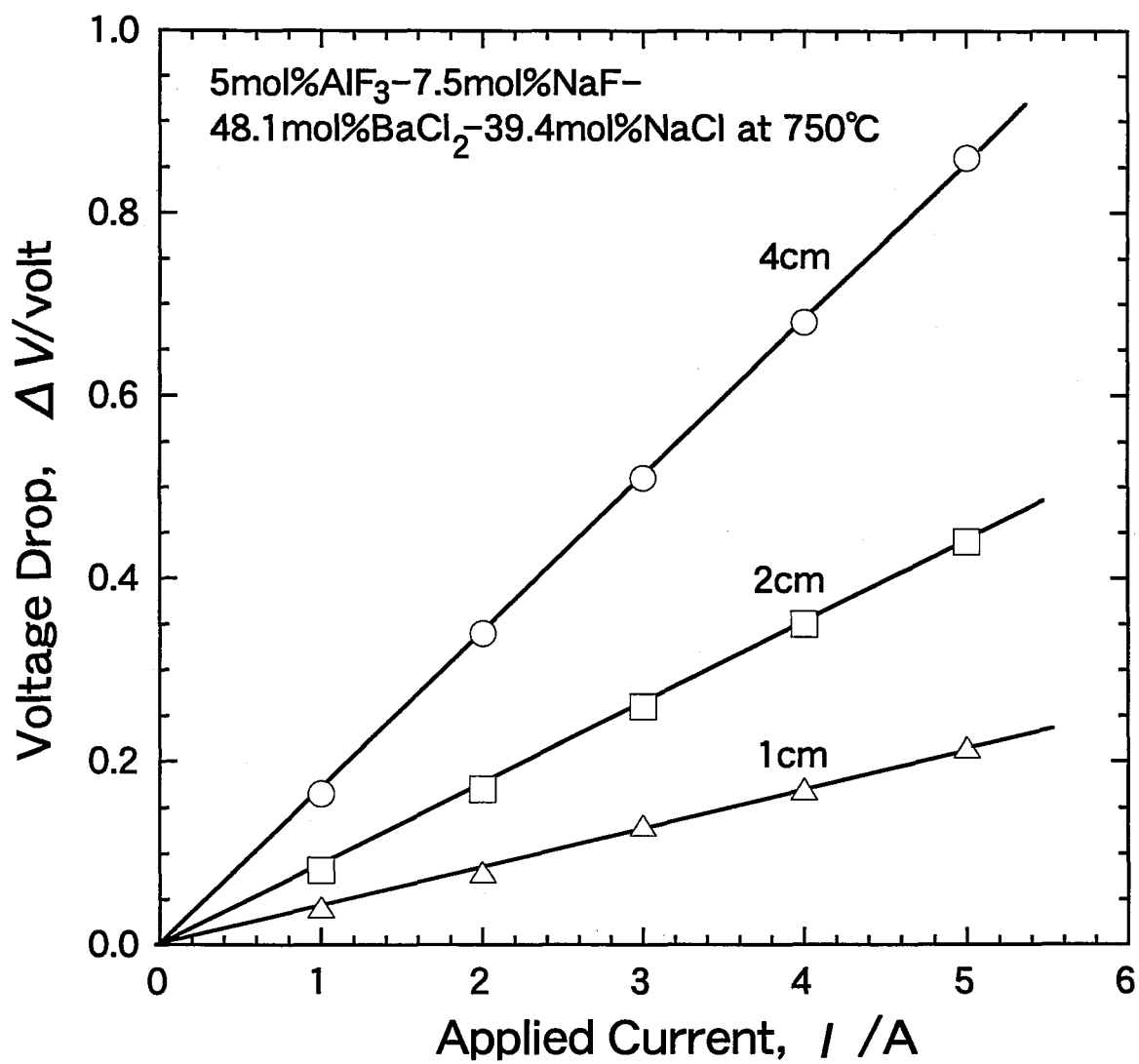


Fig. 4.3 Dependence of voltage drops on applied currents at various inter-electrode distances.

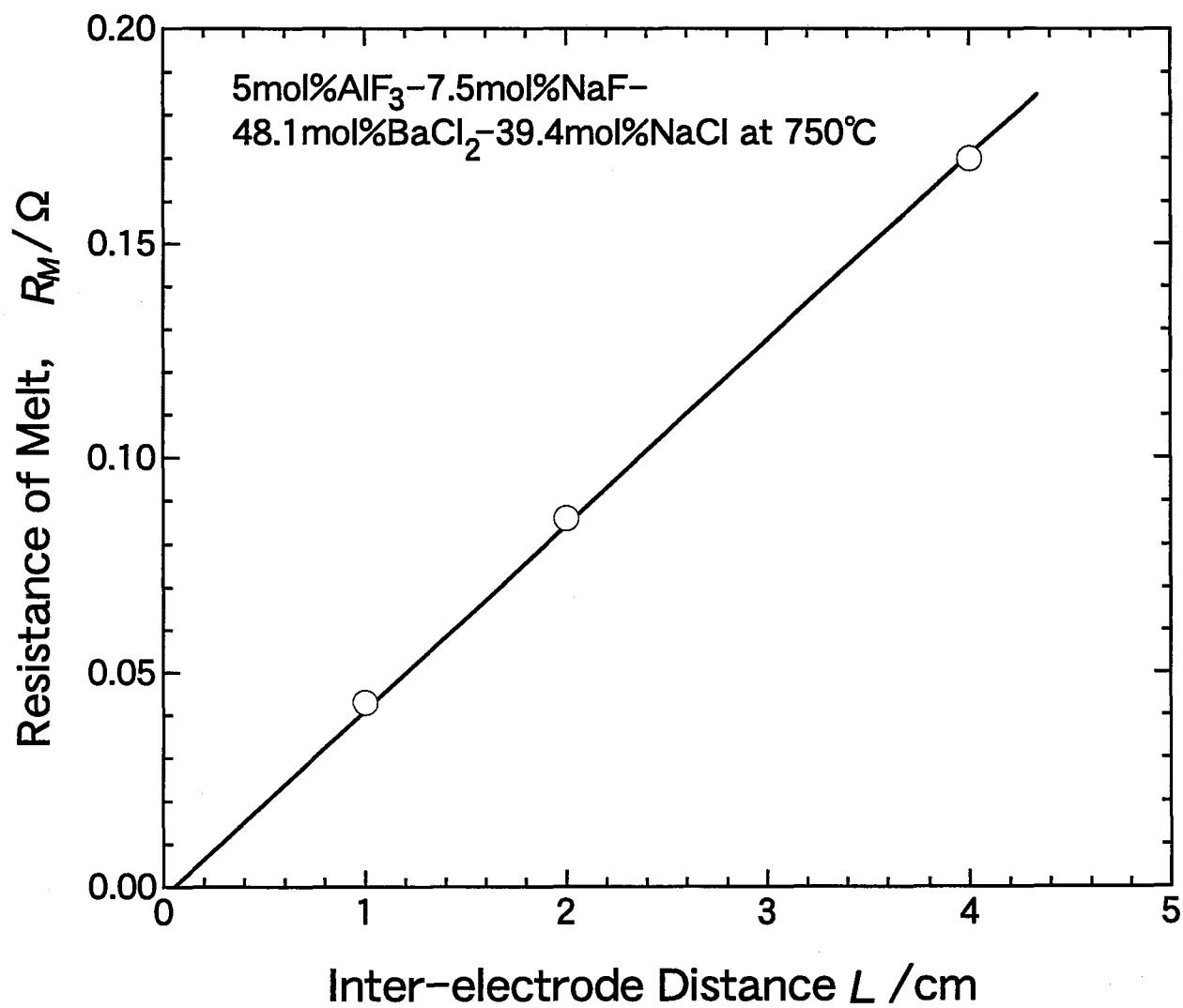


Fig. 4.4 Dependence of the melt resistance on inter-electrode distances.

すると、電解浴の導電率 κ が算出できる。

$$\kappa = \Delta L / (R_M \cdot S) \quad (2)$$

なお、Fig. 4.4 の直線関係が原点を通らないのは、高温における測定時の極間距離が、電解槽組立時のそれとは若干異なるためと考えられる。

4-3-1 導電率に対する電解浴中 AlF_3 濃度ならびに 溶媒塩中 BaCl_2 含有率の影響

750℃～850℃ の各温度で得られた導電率と電解浴中の AlF_3 濃度との関係を溶媒塩中 BaCl_2 含有率 60、55、50、40 mol% 毎にまとめて、Fig. 4.5 から Fig. 4.8 までに示す。また、Table. 4.1 (a) ないし (d) に電解浴の組成および Na カチオン分率を示す。これらの導電率の値には、測定精度により $\pm 0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の不確定さが避けられないが、Fig. 4.5 から Fig. 4.7 までの溶媒塩中 BaCl_2 含有率 50～60 mol% の範囲内で、浴中 AlF_3 濃度が大きくなるにつれて、いずれの温度においても、導電率は直線的に大きくなる。これら導電率の AlF_3 濃度依存性を実験式の形で表現すると、次のように集約できる。

$$\kappa = a + (0.010 \sim 0.015) X \quad (3)$$

ここで、 a は溶媒塩のみの導電率を、 X は浴中 AlF_3 の mol% を表す。

特に三層電解精製に適用できる BaCl_2 55 mol% の電解浴について a の値を求めると、750℃ において次のようになる。

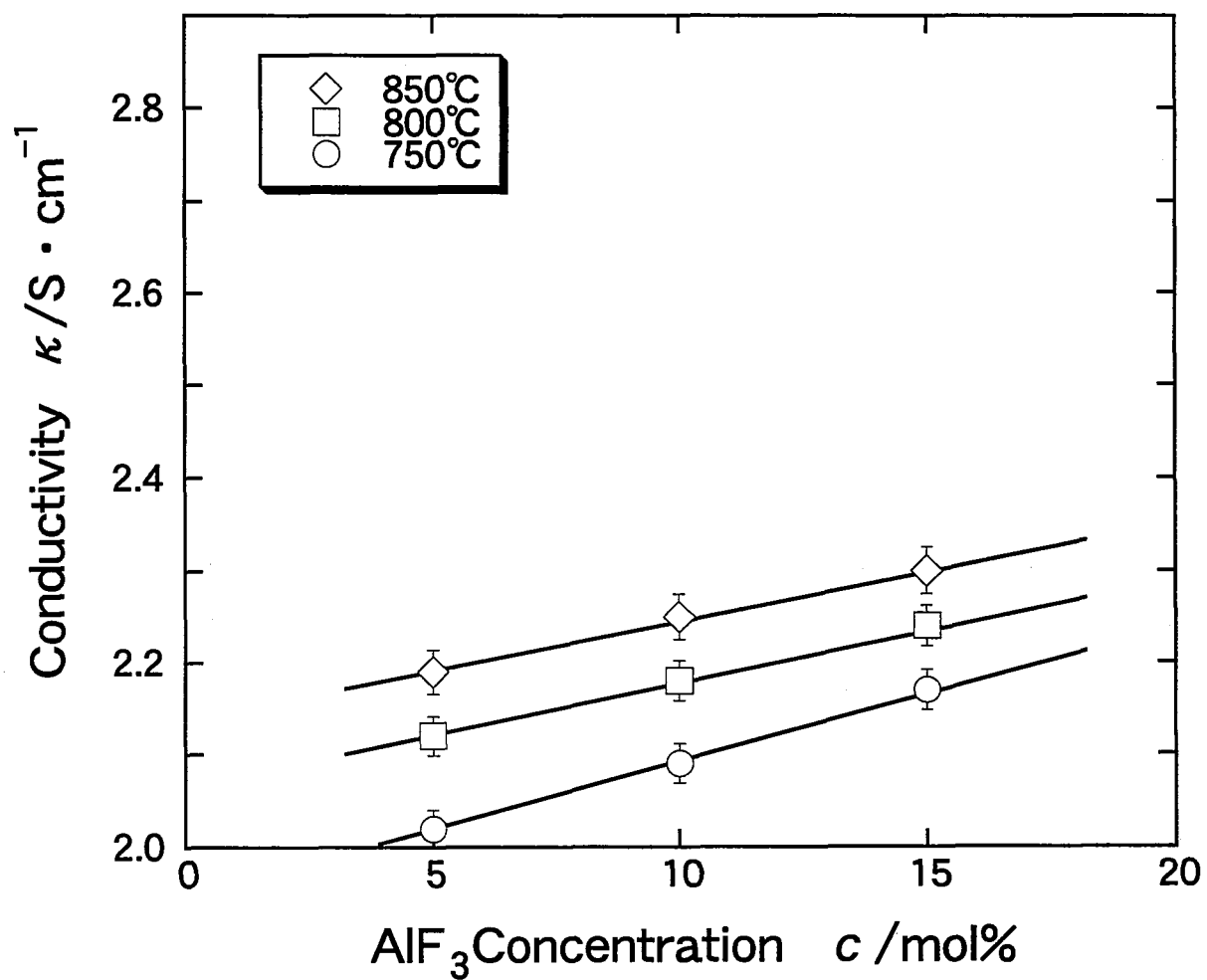


Fig. 4.5 Dependence of conductivity on AlF_3 concentrations in the solvent melt of 60 mol % BaCl_2 -NaCl at various temperatures.

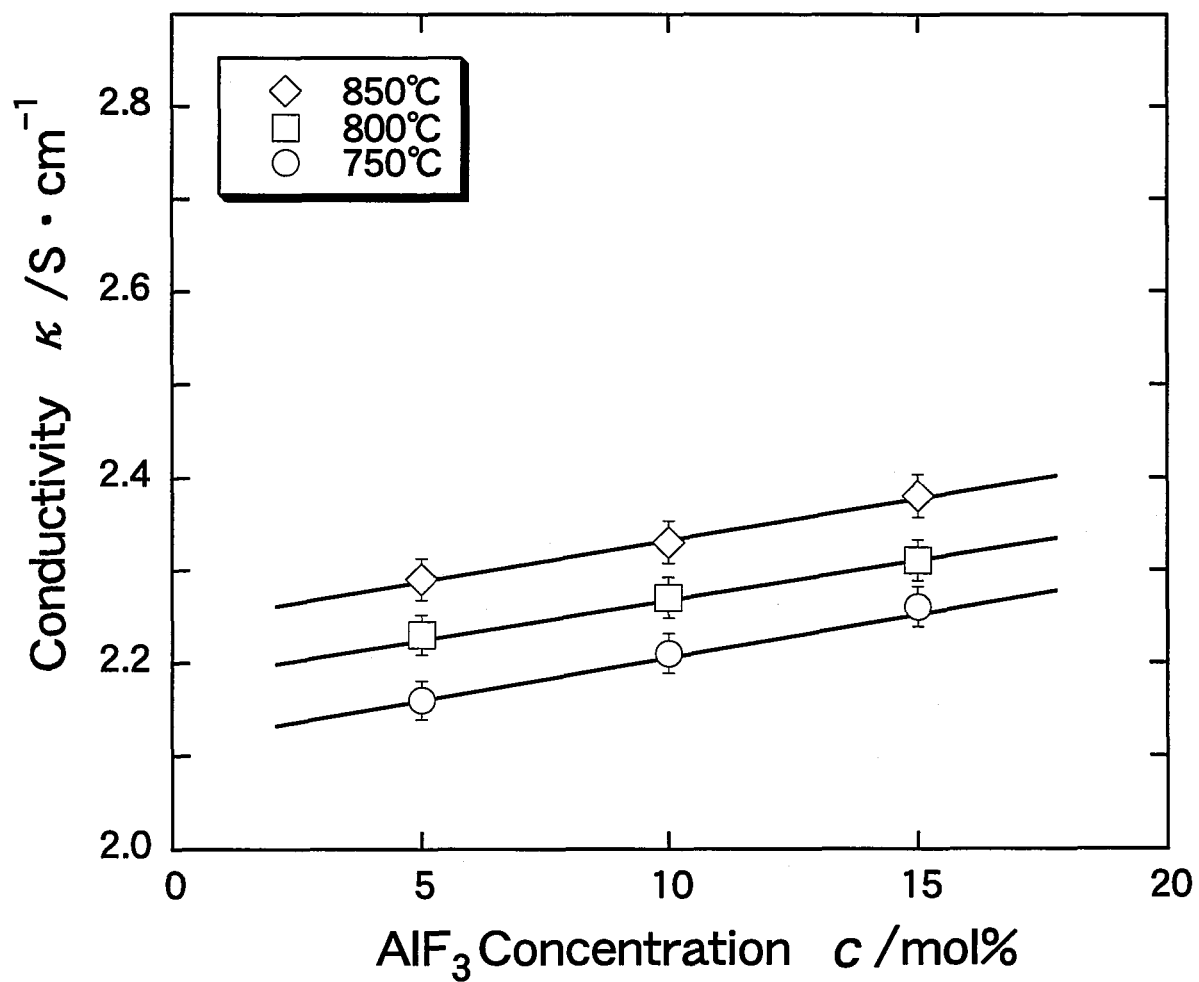


Fig. 4.6 Dependence of conductivity on AlF_3 concentrations in the solvent melt of 55 mol % BaCl_2 -NaCl at various temperatures.

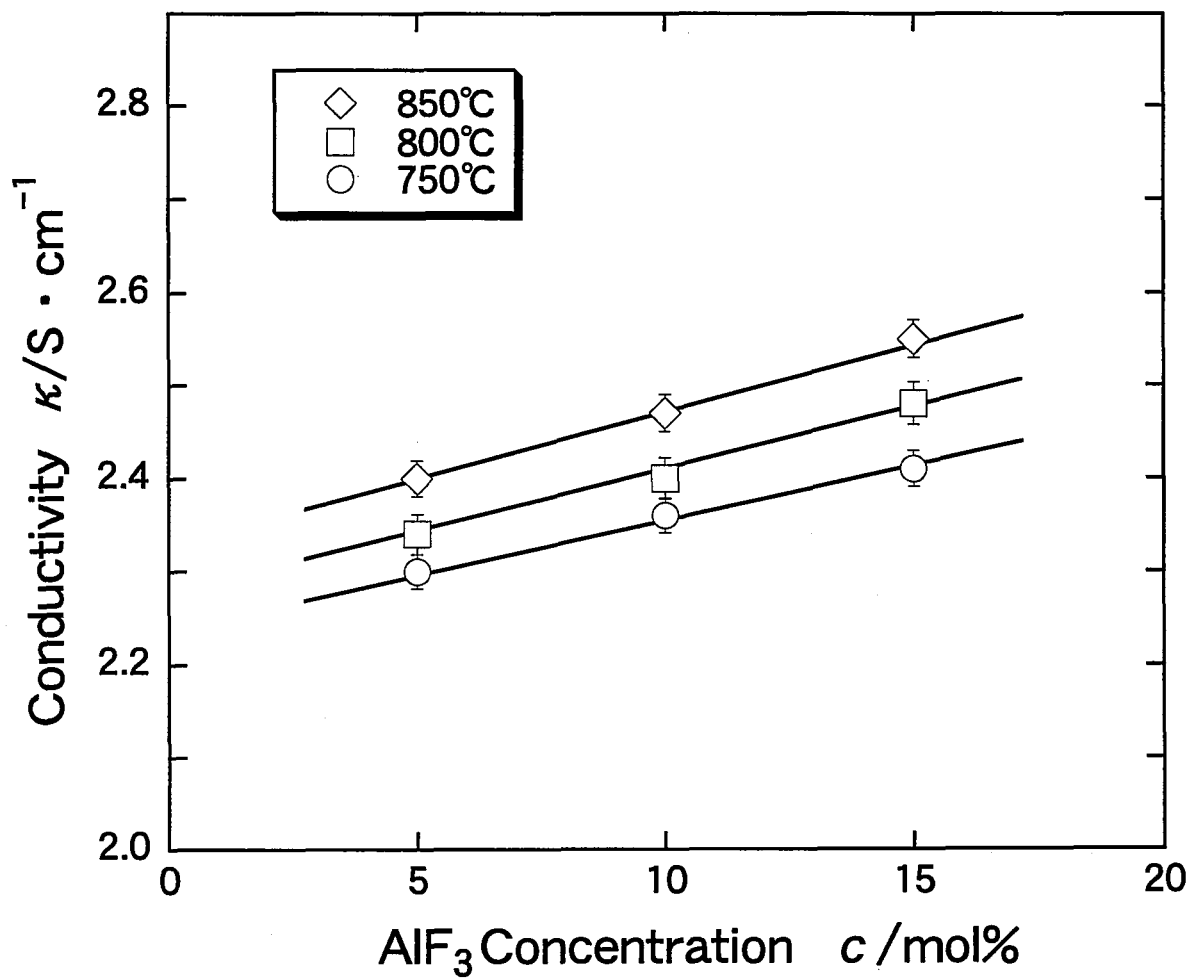


Fig. 4.7 Dependence of conductivity on AlF_3 concentrations in the solvent melt of 50 mol % BaCl_2 - NaCl at various temperatures.

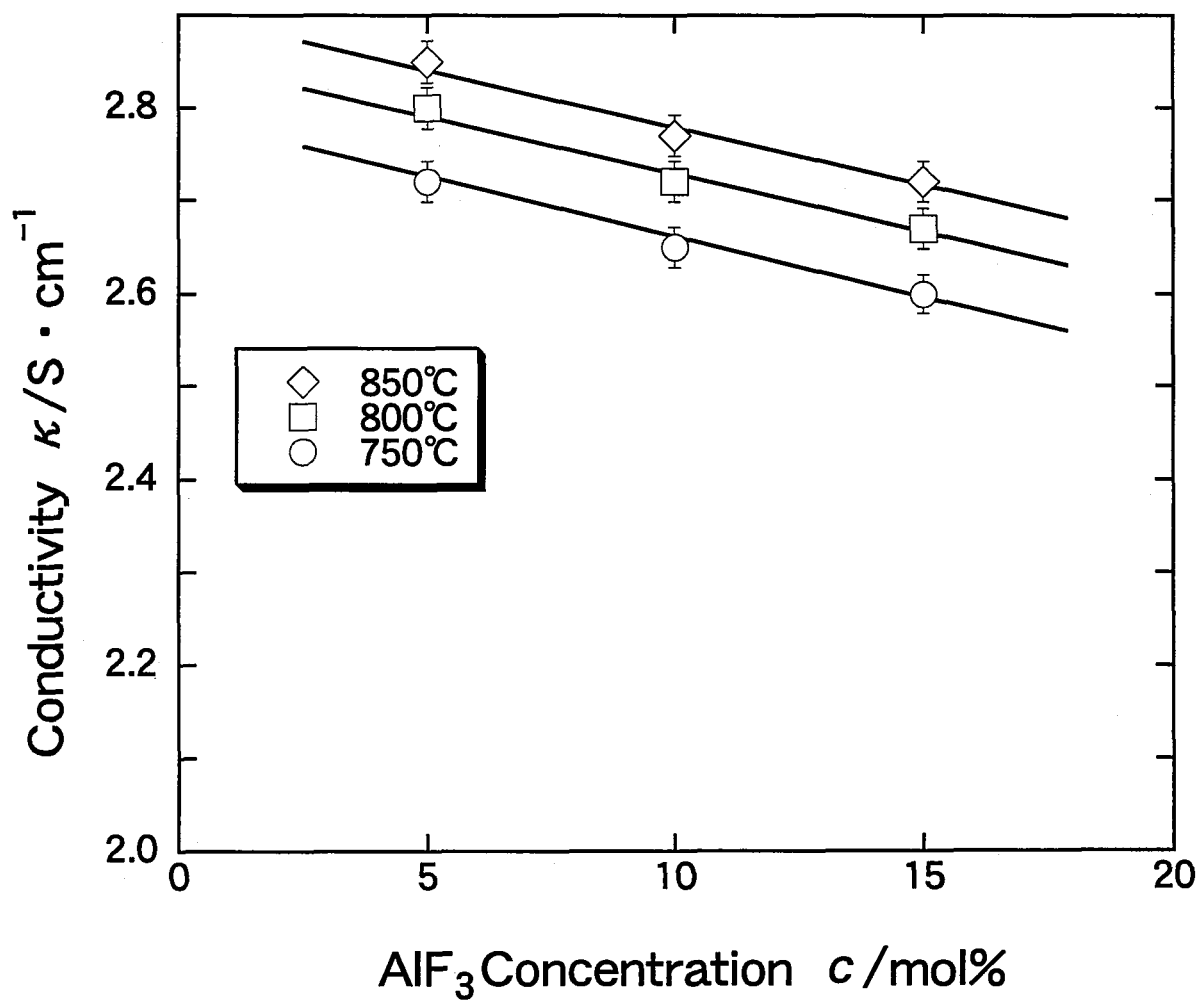


Fig. 4.8 Dependence of conductivity on AlF_3 concentrations in the solvent melt of 40 mol % BaCl_2 -NaCl at various temperatures.

Table 4.1 Composition of melts in various $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ solvent melts, (a):60 mol % $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$, (b):55 mol % $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$, (c):50 mol % $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$, (d):40 mol % $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$.

(a)

AlF_3	NaF	BaCl_2	NaCl	Na fraction
5.0	7.5	52.5	35.0	0.425
10.0	15.0	45.0	30.0	0.450
15.0	22.5	37.5	25.0	0.475

(b)

AlF_3	NaF	BaCl_2	NaCl	Na fraction
5.0	7.5	48.1	39.4	0.469
10.0	15.0	41.3	33.7	0.487
15.0	22.5	34.4	28.1	0.506

(mol%)

(c)

AlF ₃	NaF	BaCl ₂	NaCl	Na fraction
5.0	7.5	43.75	43.75	0.5125
10.0	15.0	37.5	37.5	0.525
15.0	22.5	31.25	31.25	0.5375

(d)

AlF ₃	NaF	BaCl ₂	NaCl	Na fraction
5.0	7.5	35.0	52.5	0.600
10.0	15.0	30.0	45.0	0.600
15.0	22.5	25.0	37.5	0.600

(mol%)

$$\kappa = 2.11 + 0.010X \quad (4)$$

(但し $X = 5 \sim 15$)

一方、Fig. 4.8 に示した BaCl_2 含有率 40 mol% の場合には、いずれの温度においても、浴中 AlF_3 濃度が大きくなるほど、導電率の値は直線的に減少する。これらを表す実験式は、以下のようになる。

$$\kappa = a - 0.013X \quad (5)$$

また、溶媒塩中の BaCl_2 含有率が小さくなるほど、すなわち NaCl 含有率が大きくなるほど、導電率の値は大きくなる。 NaCl 含有率が 40 mol% から 45 mol% に増加した場合は、いずれの温度においても約 $0.12 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、45 mol% から 50 mol% に増加した場合は、約 $0.15 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 大きくなっている。

まず、Fig. 4.2 における電圧降下 ΔV_b の中身について考察する。Fig. 4.3 の各点が一つの直線上に存在するという事は、電圧降下をもたらす固有の抵抗があることを意味している。この抵抗の中には、電解浴によるもの以外に測定回路のリード線抵抗、電極内の抵抗、それらの接触抵抗など含まれる可能性がある。もし、電解浴以外による電圧降下が大きく含まれる場合は、例えば、リード線等の抵抗を含んでいる場合、Fig. 4.4 の直線は原点よりもその分だけ右側にずれ、勾配には影響しない。また、測定毎に変化する接触抵抗の場合には、各測定点は一つの直線上に存在しないことになる。Fig. 4.4 が直線である実験結果から、本研究では、浴抵抗に起因する電圧降下分を正確に求められたものと判断できる。また、原点付近を通過している事より、リード線抵抗、電極内の抵抗は、無視できる程度と考えられる。

次に、電解浴における各種成分の溶存形態について考察してみる。溶媒塩 BaCl_2 - NaCl 二成分系においては、 Na^+ イオンと BaCl_3^- に示されるようなクロロ・

バリウム錯イオンとを形成しているものと思われる。また、これに添加する 40 mol% AlF_3 -NaF 複塩においては、 Na^+ イオンと AlF_4^- に示されるようなフロロ・アルミニウム錯イオンとを形成して溶存すると思われる。導電率を確定した四成分系電解浴においても上述の推定から、Na 成分は Na^+ イオンなる遊離したカチオンとして存在し、Al 成分および Ba 成分は、その大部分がフッ化物と塩化物からなる錯イオン（例えば AlF_3Cl^- のような）として溶存していると思われ、予想される。

次に、これらイオンの移動という観点から考えるならば、比較的大きい複雑な錯イオンに比べ、 Na^+ イオンは容易に泳動しうるであろう。このような状況のもとでの溶融塩の導電率は、Na 成分のモル分率に大きく依存することになる。以上の観点から、本研究で検討した 12 種類の電解浴について Na 成分のモル分率を算出し、それぞれの各温度における、導電率との相関を求めることにした。

Fig. 4.9 に示すように、Na 成分すなわち NaCl と NaF との和のモル分率が 0.42 から 0.60 までの範囲で増大するに従って、いずれの温度においても、導電率はよい相関のもとに増大している。

一方、Fig. 4.8 の 40 mol% BaCl_2 の場合、Table 4.1 (d) からわかるように NaCl モル分率 0.6 の溶媒塩に、NaF モル分率 0.6 の AlF_3 -NaF 複塩を添加しても、 AlF_3 濃度の如何に関わらず電解浴中の Na 成分のモル分率は変化しない。このような Na モル分率一定の条件で、 AlF_3 成分の増大とともに導電率が低下するという実験結果は、導電率に対する AlF_3 の効果として考察する必要がある。すなわち、浴中における AlF_3 は、 Al^{3+} 、 F^- の形で溶存するよりも、移動しにくい複雑な錯イオンを形成して溶存しているものと考えられ、この錯イオンの増加とともに導電率が下がると理解できる。

以上、導電率に対する溶融塩系の組成依存性については、導電率を上昇させる Na^+ のような遊離したカチオンの効果と、逆に低下させる複雑な錯イオ

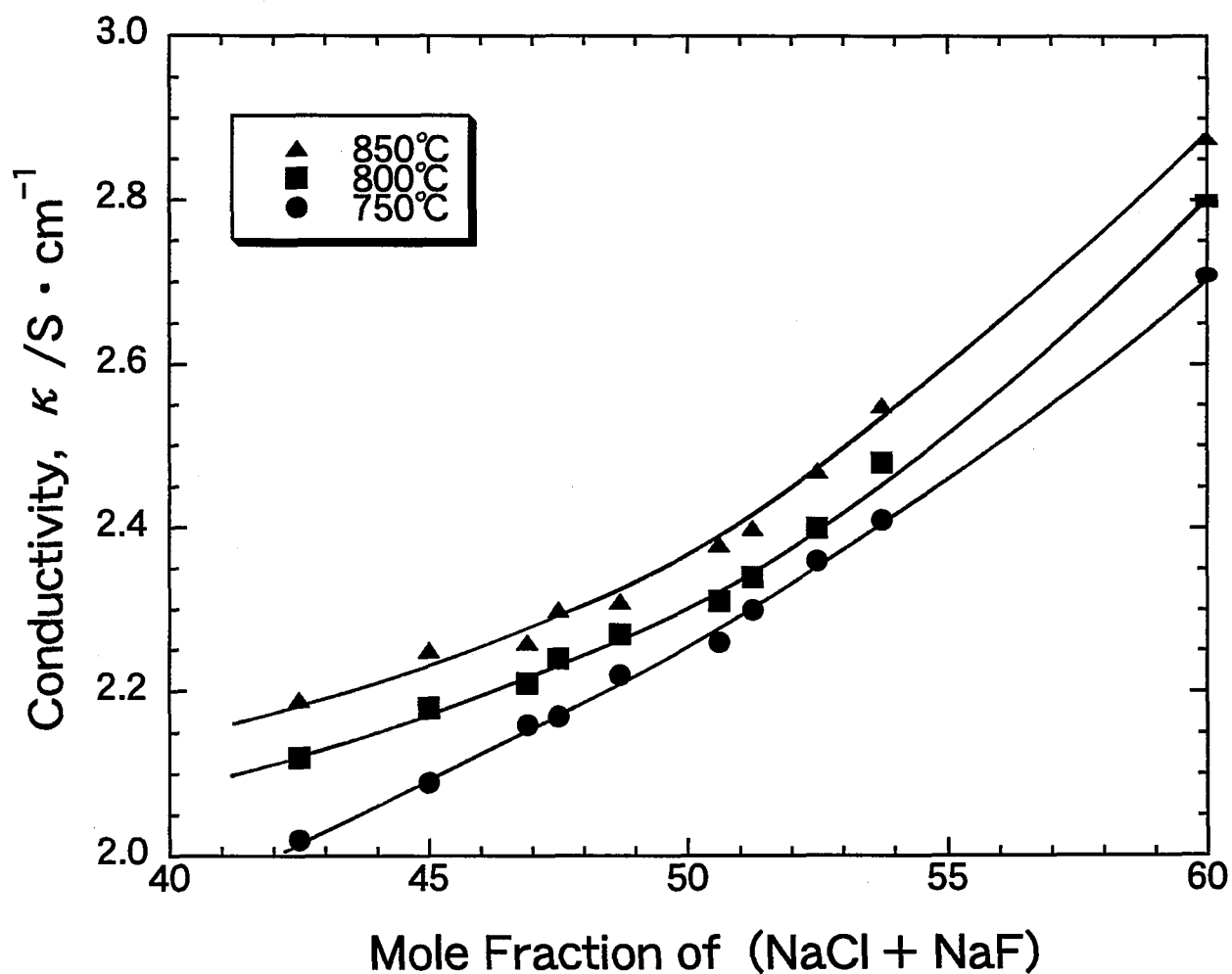


Fig. 4.9 Relation between conductivity and mole fractions of NaCl + NaF in the melts containing BaCl_2 and AlF_3 at various temperatures.

ンの効果が考えられる。前者の例として、Fig. 4. 10 に示す Na_3AlF_6 - NaCl 二成分系での NaCl 増加による導電率上昇⁴⁾をあげることができ、後者の例としては、Fig. 4. 11 に示す NaCl - MgCl_2 二成分系への AlCl_3 の添加による導電率の減少をあげることができる⁵⁾。

4-3-2 導電率に対する温度の効果

導電率の対数を縦軸に、絶対温度の逆数を横軸に、いわゆるアレニウスプロットで整理して、 AlF_3 濃度 5 mol% の場合を Fig. 4. 12 に、15 mol% の場合を Fig. 4. 13 に示す。これらの図から明らかなように、溶媒塩中 BaCl_2 含有率が異なる場合でも、また、 AlF_3 濃度の異なるFig. 4. 12 と Fig. 4. 13 とを比較してみても、アレニウスプロットの傾きはほぼ等しく、最小自乗法によりこれら見かけの活性化エネルギーを算出した結果、 $1.9 \sim 2.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲にあることがわかった。同様の温度域で得られた NaCl - KCl 等モル混合熔融塩系の文献値 (約 $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)⁶⁾に比べ約3倍の値であるが、導電率に対する温度依存性は顕著でないといえる。

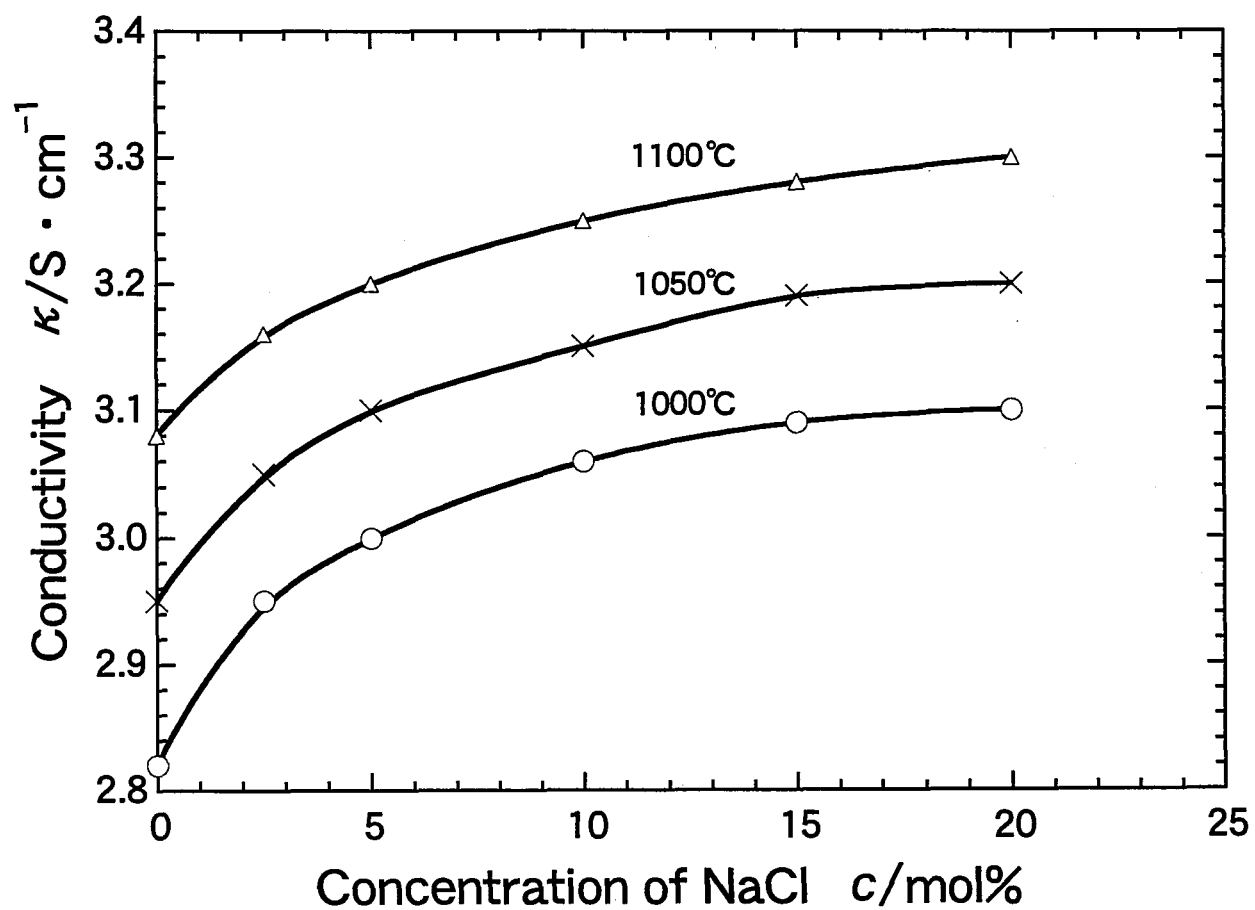


Fig.4.10 Electrical conductivity of Na_3AlF_6 -NaCl binary melt.

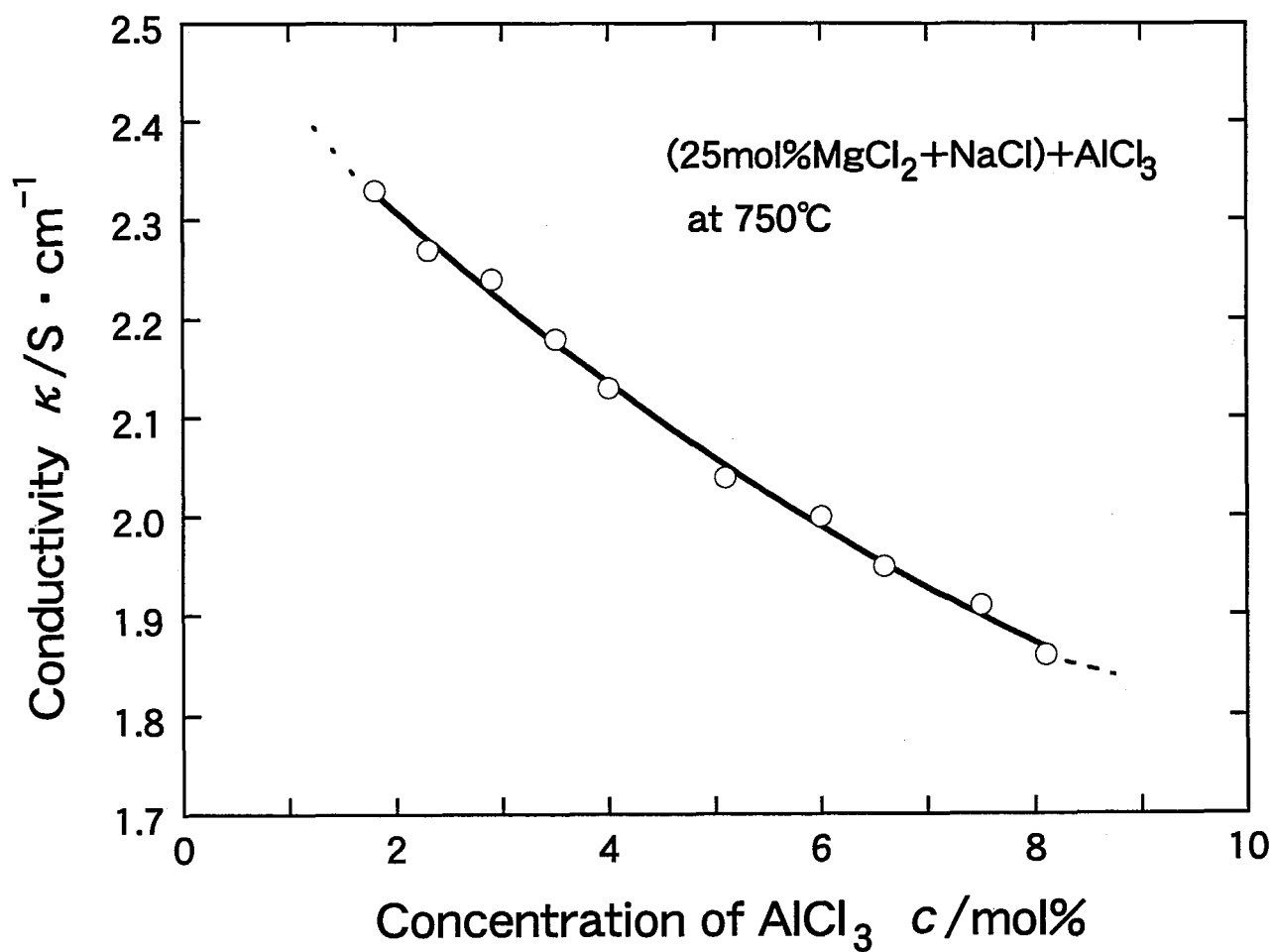


Fig. 4.11 Electrical conductivity of MgCl_2 - NaCl - AlCl_3 ternary melt.

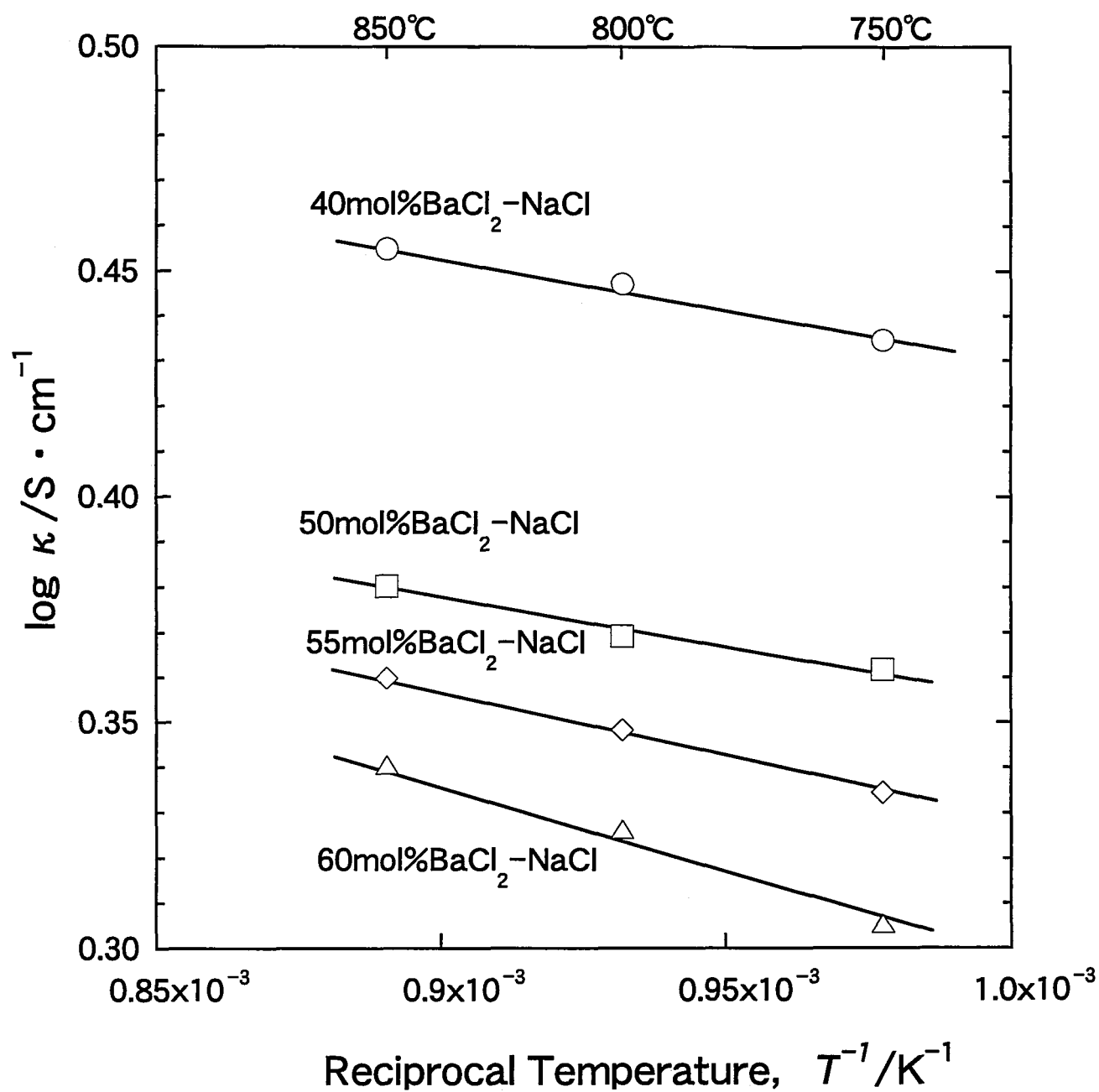


Fig. 4.12 Arrhenius plots of conductivity measured at 5 mol % AlF_3 in various compositions of solvent melts .

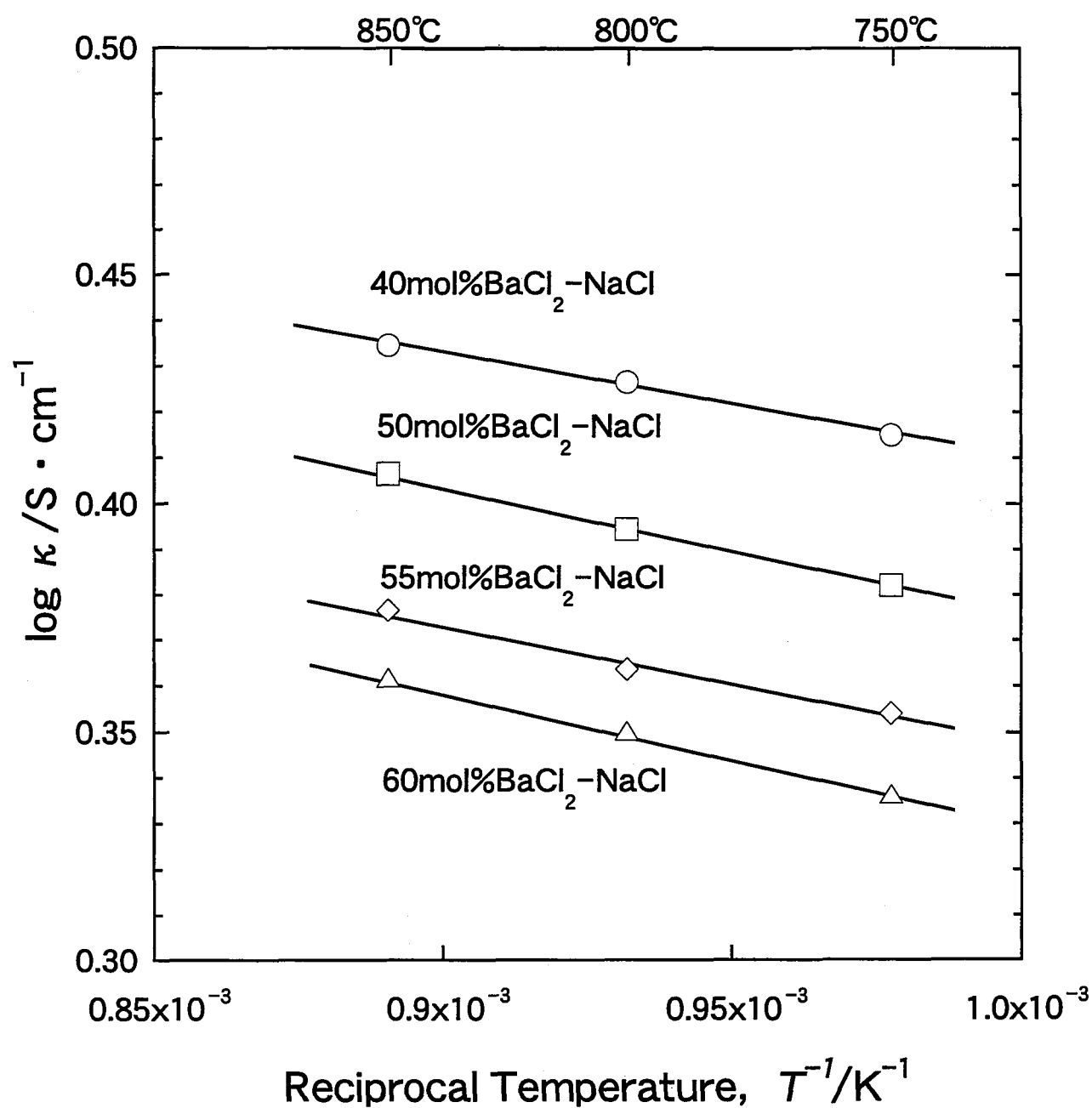


Fig. 4.13 Arrhenius plots of the conductivity measured at 15 mol % AlF_3 in various compositions of solvent melts.

4-4 結 論

電解精製用電解浴につき、任意にスケールアップした電解槽における電流電圧関係を予測するため、種々の印加電流に対する浴抵抗電圧降下の電極間距離依存性を解析して導電率を確定した。すなわち、40～60 mol% BaCl₂ 含有のNaCl二成分系溶媒塩に 40 mol% AlF₃-NaF複塩を添加して、浴中AlF₃濃度 5～15 mol% にした12種の電解浴の導電率は、750～850℃において、2.0～2.8 S·cm⁻¹の範囲にあることがわかった。なお、40 mol% BaCl₂を含有する溶媒塩の場合を除いて、AlF₃濃度の増加とともに導電率が増大するのは、電解浴中Na成分モル分率の増大によるものと理解できる。また、導電率に対する温度効果は、いずれの電解浴においてもあまり顕著ではなく、見かけの活性化エネルギーとして1.9～2.8 kJ·mol⁻¹程度であることが判明した。得られた導電率の値は、現行の電解精製 Gadeau 浴の値 (1.2～1.3 S·cm⁻¹)⁷⁾に比べ約2倍であって、これらの電解浴を用いた新たな電解精製プロセスにおいては、更なる省電力が可能になりうるものと思われる。

参考文献

- 1) H.R.Bronstein and M.A.Bredig, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2077 (1953).
- 2) J.D.Edwards, C.S.Taylor, L.A.Cosgrove and A.S.Russel, J. Electrochem. Soc., **100**, 508 (1953).
- 3) E.W.Yim and M. Feinleib, J. Electrochem. Soc., **104**, 622 (1957).
- 4) K.Matiasovsky, M. Malinovsky and Ordzovensky, J. Electrochem. Soc., **111**, No.8, 973 (1964).
- 5) 石川達雄, 溶融塩, vol.28, No.3, 197 (1985).

- 6) I.U.K. Delimarskii, B.F. Markov, Electrochemistry of fused salts, Sigma Press, Washington, p. 27 (1961)
- 7) 谷内研太郎, 日本鋳業会誌 **85**, 103 (1969).

第5章 回収スクラップ・アルミニウムを 想定した電解精製実験

5-1 緒 言

アルミニウム・スクラップの再生技術を目指し、第2章では電解浴の開発について、第3章では電解浴に含有する不純物の挙動、さらにアノードおよびカソード反応特性について検討した。その結果、新たに提案した電解浴においても定常的な電解精製の進行が可能であることが判明し、また第4章において確定した導電率の値によれば、現行法よりも省電力が可能であることを明らかにした。

そこで本章では、これらの基礎的データをもとに本研究の最終段階としてアルミニウム・スクラップを原料とした電解精製実験を行うことにした。

現在の金属学的手法によるリサイクル技術において、分離除去するには限度があり、また再生地金の加工処理等でも支障となるのはスクラップ中のFe成分といわれる¹⁾。このFe成分は、合金中に含有する以外にスクラップ回収の際に混入することが予想される。金属学的手法に対し、電気化学的手法を採用することで、どの程度まで除去することが可能であるかは、明らかにされていない。

本章においては、スクラップ中の不純物として特にFe成分に注目し、種々のアルミニウム合金材料にFeを加えたものからアノード合金を溶製し、より現実に近い電解精製実験を試みた。ここで、Fe成分の添加量は、これまでに報告されているスクラップ中の2倍以上の濃度 1 wt% とした。実験室規模で行う電解精製は、工業的な操業に比較すると、電解時間として極く初期過程に相当する程度ではあるが、限られた電解時間内で、アノード合金中に含まれるFe、Mg、Siの電気化学挙動について量的経時変化を求め、工業規模の定

常電解精製における不純物除去レベルを予測しようとした。

5-2 実験方法

実験室規模の電解精製実験に用いた電解槽の模式図を Fig. 5.1 に示した。電解槽容器は内径80mm、高さ180mmの高純度アルミナセラミックス管(SSA-S)を最内壁として、その外側に配置した外径110mm、高さ約30cmのグラファイトるつぼである。このるつぼの底部にグラファイトとの接触を向上させるためNi片を打ち込み、アノードとしての40 wt% Cu-Al合金を約500g鑄込んだ。グラファイトカソードは、電析するアルミニウムが中心孔を通して浮上するように逆漏斗型になっている。アノードの導体はるつぼ下部から、カソードのそれは、逆漏斗型電極の上方から、ネジ付きの棒状グラファイト2本で取り出し、それぞれ電流印加用と電位測定用とした。極間距離は、高純度アルミナセラミックスのスペーサーにより4cmに固定した。

電解浴の調製に当たっては、750℃で熔融状態にある55 mol% BaCl_2 -NaCl溶媒塩に40 mol% AlF_3 -NaF複塩をAl濃度が5 mol%になるように添加した。この際、試薬中に含有する酸化物等の不純物を極力除去するため、2本のグラファイト電極を挿入し、この間で約2時間予備電解処理を行った。次いで、これらの電極の代わりに、Fig. 5.1に示した逆漏斗型カソードを挿入して電解精製実験を開始する。この際、まず、電解浴中の全アルミニウム量がカソードで電析し、それに対応してアノード合金中から溶け出す分の電気量を約3時間にわたり通電する。ここで浴上面に浮上した電析Alを回収し、その後、各種印加電流に対する電極電位の関係を測定する。すなわち、0.05~0.65 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲で所定の電流を印加し、各電極電位がほぼ一定に達した後、順次印加電流を増加させるという手法で、定常的な分極測定を行なう。次いで再び、0.25 ~ 0.45 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度で約3時間の電解精製を繰り返し、最大

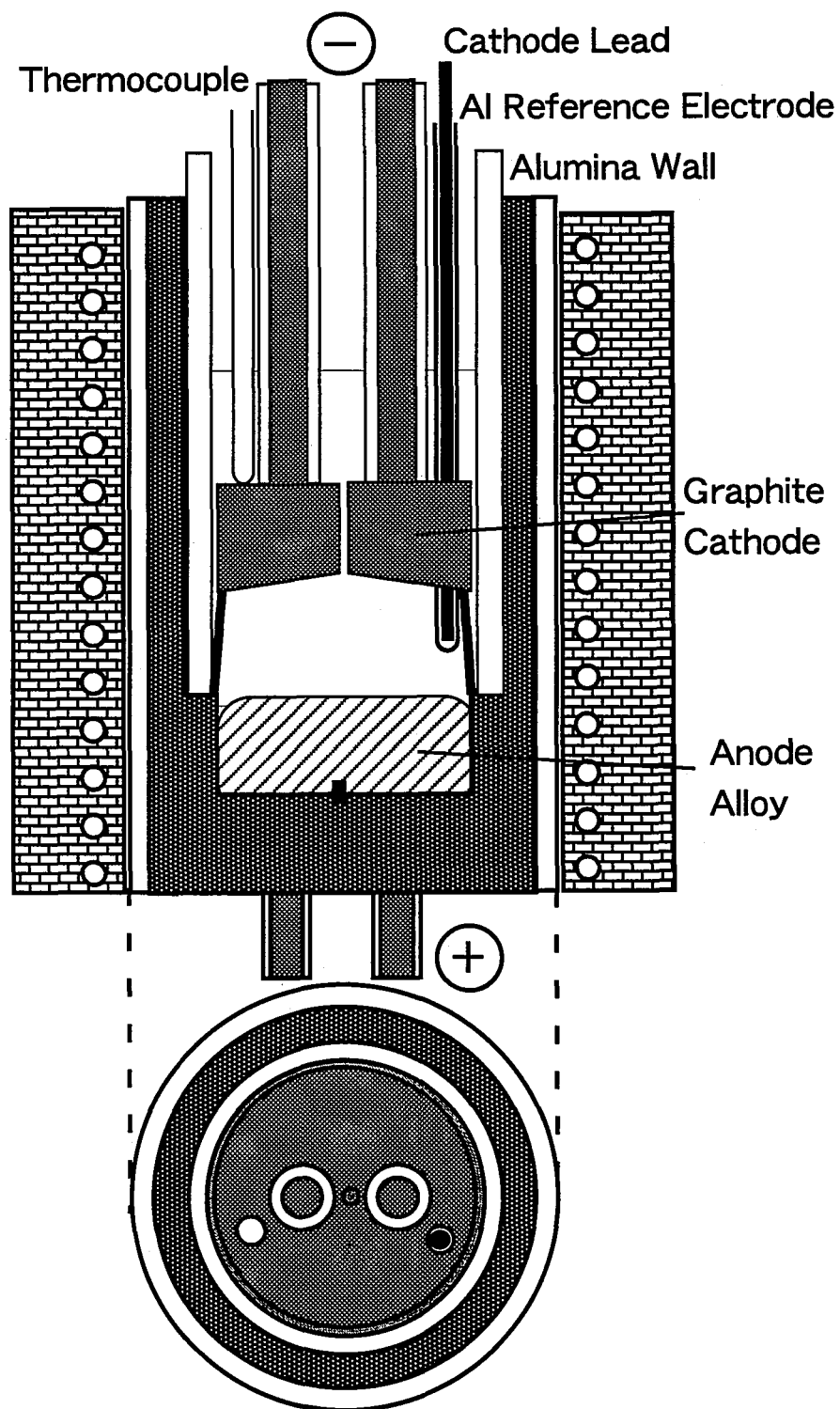


Fig. 5.1 Schematic diagram of the laboratory-scale electrorefining cell.

12時間以上の電解精製実験を行った。なお、この間の通電量は約30 A·hr 以上であって10g以上のアルミニウムが電析する。電析したアルミニウムはその都度可能な限り回収する。電流と電位との関係、すなわち、分極測定ごとに電解浴の一部を採取し 6N-HCl 溶液に、回収した電析アルミニウムは、6N-H₂SO₄ 溶液に溶解し、ICP 分析試料とした。

スクラップとして用いたアルミニウム合金4043、および6063の組成を Table 5.1(a) に示す。また Table 5.1(b) には、純アルミニウムを含め、これらに1 wt% Fe成分を加えて溶製した40 wt% Cuアノード合金の組成を示す。

5-3 実験結果および考察

5-3-1 Fe含有Alアノードを用いた際のFe成分の物質収支

先ず、前述の電解精製中、約3時間毎に採取した電解浴中の Al 濃度の経時変化を Fig. 5.2 に示す。この図から明らかなように12 時間以上の電解、すなわち電解浴中の全 Al 成分が4回以上入れ替わるに要する電気量を通電したにも関わらず、Al濃度はほぼ一定の値を維持している。先に、800℃ に長時間自然保持した際の浴中 Al 濃度の経時変化を Fig. 2.11 に示したが、浴中 Al 濃度がほぼ一定に保たれる傾向は、通電の如何に関与せず変わらない、すなわち、極めて安定な電解浴であると結論できる。

電解精製実験を行うに当たって、浴中Al濃度の如何によって決まる限界電流密度以上の印加電流を通電すると、溶媒塩中のカチオン、すなわち、Ba または Na が電析しうる。これは、電析 Al の純度を低下させるばかりでなく、グラファイトカソードをも崩壊させるので、適切な印加電流密度を選ぶ必要がある。第3章で示したカソード分極特性より、浴中 5 mol% Al 濃度で限界値約0.75 A·cm⁻² が判っているので、印加電流密度は、それ以下の範囲で一連の電解精製実験を行った。

Table 5.1 Composition of scrap alloys (a) and of various copper alloys as anodes (b).

(a)

	Al	Fe	Si	Mg
4043alloy	94.55	0.45	5.0	
6063alloy	99.06		0.42	0.52

(wt%)

(b)

	Al	Cu	Fe	Si	Mg
alloy(1)	59.4	39.6	1.0		
alloy(2)	56.4	39.6	1.0	3.0	
alloy(3)	58.9	39.6	1.0	0.2	0.3

(wt%)

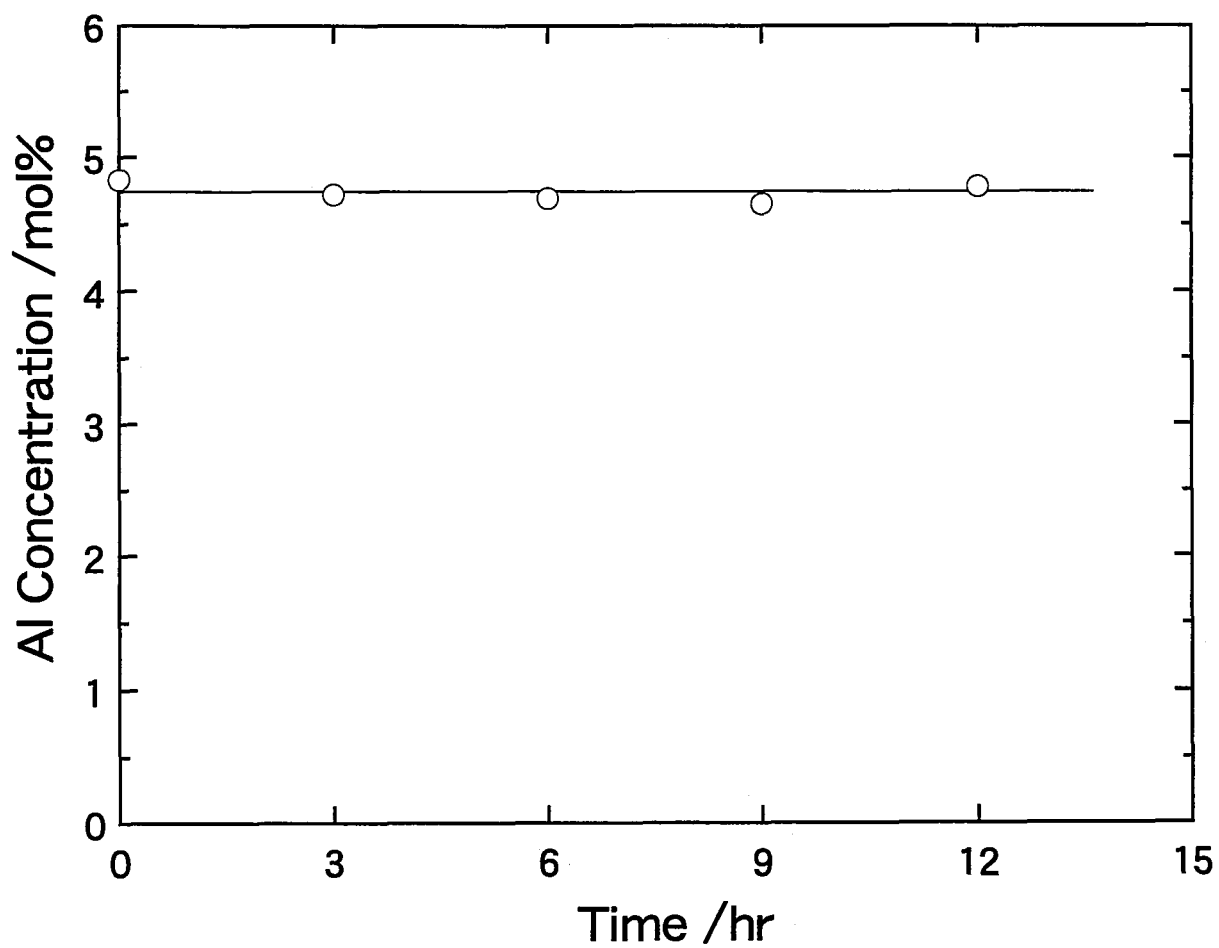


Fig. 5.2 Time variation of Al concentration in the
5 % AlF_3 - 7.5 % NaF - 48.1 % BaCl_2 - 39.4 %
 NaCl bath at 750 °C.

不純物としてFe成分のみを添加した Table 5.1 (b) の合金 (1) について得られた予備電解処理直後、3 時間、6 時間、9 時間電解精製実験後の印加電流とアノード電位との関係を Fig. 5.3 に示す。

この図からわかるように、予備電解処理直後では、約 $0.3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上で電位が貴な方へ約 0.2V シフトした2本の直線関係になる。また 3 時間、6 時間の電解精製後では、それぞれ 0.4 、 $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 付近で貴な方向へのシフトが認められる。なお、9時間以上の電解精製では、測定値は一つの直線上に存在するようになる。これは、予備電解処理の2時間では、除去しえない酸化物等が残存するため、アノード合金表面に被膜等が形成し、電解時間経過毎に順次不純物レベルが低減したものと考察できる。

3 時間毎にサンプリングした電解浴ならびにカソード電析物の ICP 分析結果を Table 5.2 に示す。これらの分析値からは、3時間毎の印加電流密度がそれぞれ異なるため、一概に浴中および電析物中Fe濃度の時間依存性を求めることが出来ないので、電解精製 3 時間毎における電解浴中ならびに電析 Al 中のFe成分につき物質収支を考えることにした。例えば 900 g の電解浴中に含有する Fe 量は、予備電解処理直後では、0.0460 wt% であるので 414 mg と算出できる。その後の3 時間の電解精製実験後では、同様に 378 mg となり、その差 36 mg が電解浴中における3 時間の Fe 成分の減少量である。一方、この3 時間に電析した Al 中には、分析濃度と重量とから 1.1 mg の Fe が移行したことになる。このように算出した各3時間毎の電解浴中の減少量と電析物中移行量とを Table 中に示した。

次に、この浴中減少量と移行量との差、すなわち、浴中の Fe は共析しないでどこに行ったのかについて考察してみる。一般に、ある金属 (Al) が金属の塩からなる溶融塩 (AlF_3 含有溶融塩) に接触すると、溶融塩中に活性な金属霧が生ずると言われている²⁾。この金属霧は、低原子価イオンのように強い還元性雰囲気を示すので、電解浴中のFe成分を金属Feまで還元し、電析物

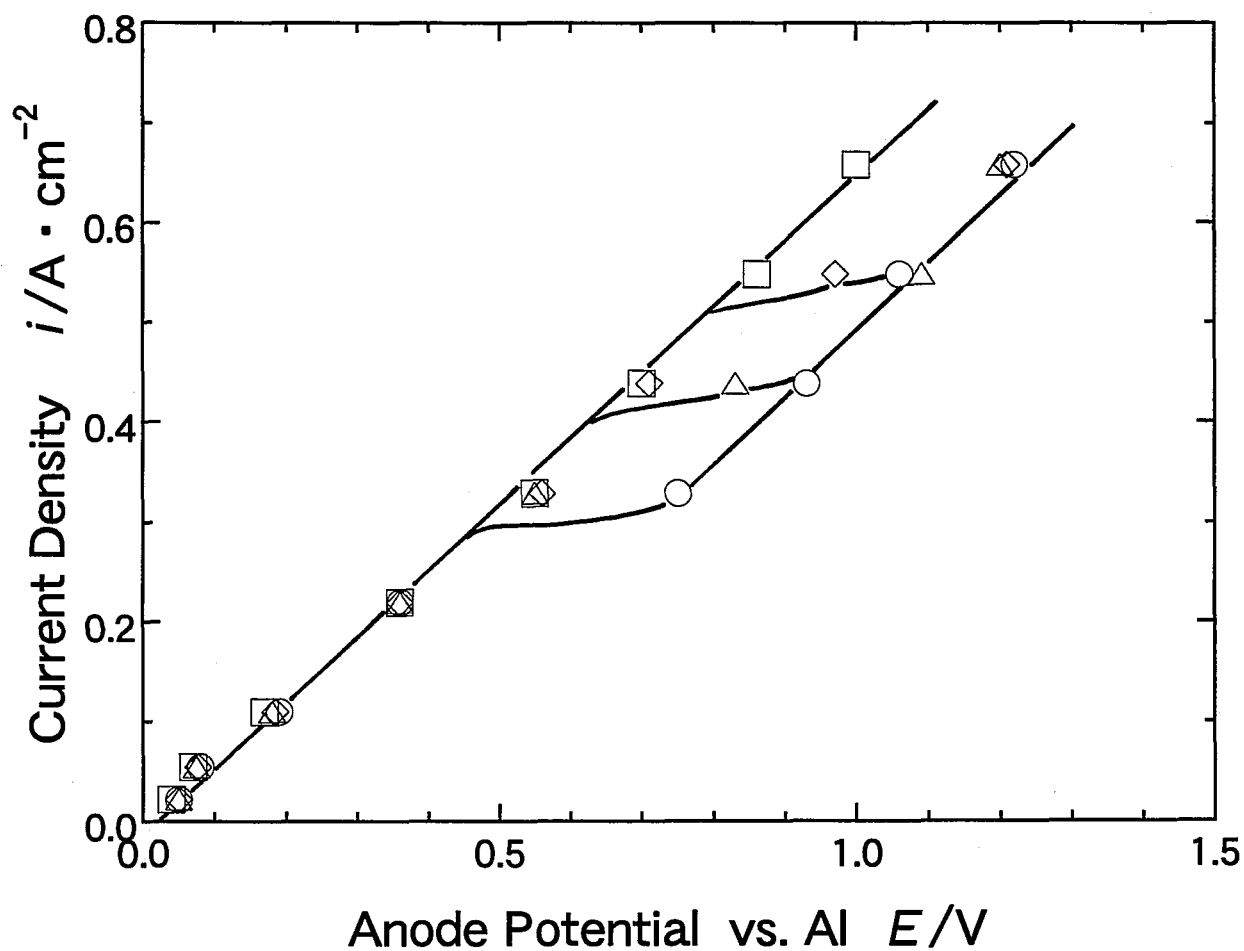


Fig.5.3 Anodic polarization curves of alloy(1) in Table 5.1 (b).
 (○):immediately after pre-electrolysis, (△):after 3 hr-,
 (◇):after 6 hr-, (□):after 9 hr-electrorefining

Table 5.2 Fe balance between the melt and the deposited metal.
The 1 % Fe- 39.6 % Cu-Al alloy was used as an anode.

Sampling Time (hr)	Concentration of Fe in Melt (wt%)	Total Amount of Fe in Melt (mg)	Difference (mg)	Concentration of Fe in Deposited Al (wt%)	Total Amount of Fe in Deposited Al (mg)
0	0.0460	414	-36	0.0101	1.10
3	0.0420	378	-36	0.0087	1.31
6	0.0379	342	-27	0.0073	1.29
9	0.0351	315	-119	0.0062	1.02
12	0.0218	196			

中へ移行することなしに、いわゆるスラッジとして電解槽底部に沈降・堆積したものと考えられる。金属霧と浴中Feイオンとの置換反応については、さらに検討する必要があるが、電解毎に時間の経過とともに浴中においても電析Al 中においても Fe 濃度が減少していることから、アノード合金中のFe成分はアノード的な溶解反応に関与しないものと判断できる。なお、電解浴中に存在するFe成分は、アノード合金表面の酸化物被膜から、あるいは電解浴の調製に用いた試薬中から混入することが考えられる。いずれにしても約 12 時間の電解によって浴中濃度 460 ppm から 218 ppm まで低減するので、更に電解を継続する場合には、より低くなることが予想できる。それとともに、浴中 Fe の極く一部しか電析Al中には移行しないので、Fe 成分は電解精製手法により、極めて低いレベルまで分離除去することが可能であろう。

5-3-2 Fe, Si含有Alアノードを用いた際のFe, Si成分の物質収支

4043 合金を用いて溶製した40 wt% Cu-Al 合金に Fe を添加したアノード合金(2)で得られたアノード分極特性の経時変化を Fig.5.4 に示す。Fig.5.3 に示したそれらと比較すると、電解時間の経過に従い、類似の挙動が認められる。しかし、アノードの電位が約 0.2V 貴に急変する電流密度に注目すると電解精製実験開始からの同じ時間での結果については、より小さな電流密度で、貴方向へのシフトが生じていると言える。これは、Table 5.1 (b) にその組成を示したように、4043 合金に Si 合金が含まれていることに起因しているように思われる。この電位シフトについては、前節 Fig.5.3 で考察したように、アルミニウム合金中の Fe、Si 成分が多いほど、電解浴調製時に混入する酸化物等の量が多くなり、これらのレベルが低くなるにはそれだけ長時間の電解精製が必要になったものと理解できる。

次に、電解浴中ならびに電析Al中のFe成分およびSi成分についてのICP

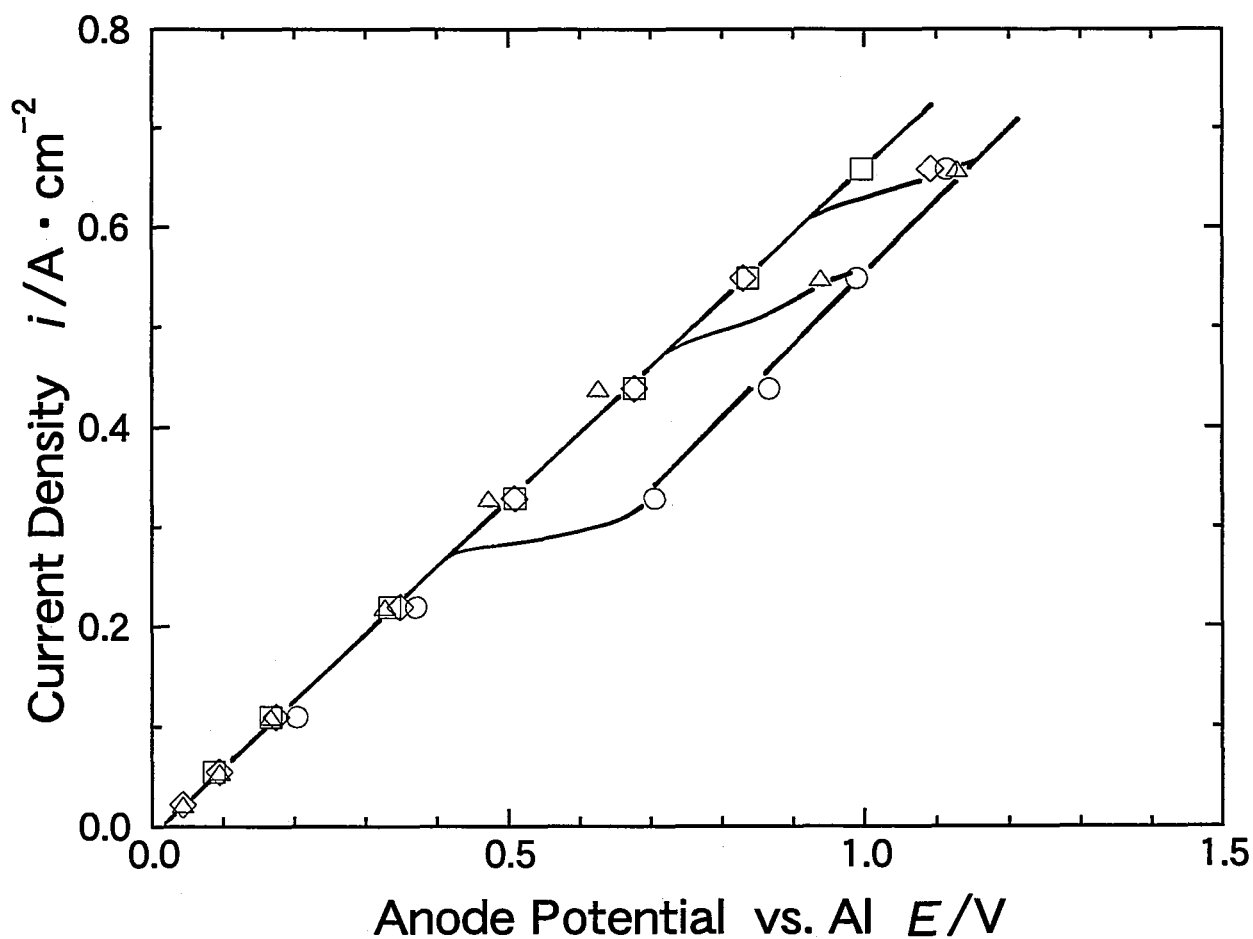


Fig.5.4 Anodic polarization curves of alloy(2) in Table 5.1 (b).
 (○):immediately after pre-electrolysis, (△):after 3 hr-,
 (◇):after 6 hr-, (□):after 9 hr-electrorefining

分析結果を Table 5.3 に示す。Fe 成分の浴中および電析 Al 中における経時変化については、アノード合金(1)での Table 5.2 と同様に、電解精製を続けるに従って、いずれも低減し、特に電析 Al 中の Fe は、電解精製開始12時間後では、100 ppm 以下になっている。一方、Si 成分の場合、浴中濃度は電解経過時間とともに増大する傾向にある。また、電析 Al 中には 0.1 wt% 程度含有し、電解時間には依存していない。これらの結果から、浴中および電析 Al 中における Fe ならびに Si 成分の物質収支について考察する。Fe 成分については、アノード合金(1)を用いた場合と同様に電解浴調製時から混入した Fe イオンの一部はカソードにおいて Al と共析し、大部分は浴中 Al 金属霧と反応し、槽底部に沈積したものと考えられる。一方 Si 成分の電解時間経過に伴う濃度増大は、アノード合金中から電解浴への Si 成分のアノード溶解反応が進行し、カソードで Al との共析反応が進行したものと判断できる。しかし、浴中への溶出量に比べ、その一部が電析 Al 中に共析移行しているので電解精製をさらに継続した場合、電解浴中には、徐々に濃縮していくことが考えられる。溶融塩電解精製過程の Si の挙動について、Sullivan³⁾ は、アノードでの Al 溶解反応が進行し合金中の Cu が 60 wt% 程度に濃縮した場合、Si の共析反応が進行することを報告しているが、その反応機構については記されていない。本研究の12時間電解精製実験では、アノード合金中の Cu 濃度が約 40 wt% から 50 wt% に濃縮したことになるが、電解初期から Al との Si 共析が認められるため、Sullivan の結果とは異なる。電解精製を更に継続した場合の高濃度 Si 含有電解浴から電析した Al 中の Si 濃度については、さらなる検討が必要である。しかしながら、アノード中では 3wt% 含有する Si が、電析アルミニウム中では 0.09wt% になることから、電解精製によって約 30 分の 1 まで低減させることが可能といえる。

Table 5.3 Fe and Si balance between the melt and the deposited metal.
The 1 % Fe- 3 % Si- 39.6 % Cu-Al alloy was used as an anode.

a) Fe Balance

Sampling Time (hr)	Concentration of Fe in Melt (wt%)	Total Amount of Fe in Melt (mg)	Difference (mg)	Concentration of Fe in Deposited Al (wt%)	Total Amount of Fe in Deposited Al (mg)
0	0.0382	342	-27	0.0250	2.75
3	0.0350	315	-63	0.0203	3.04
6	0.0279	252	-36	0.0165	2.72
9	0.0241	216	-99	0.0095	1.33
12	0.0128	117			

b) Si Balance

Sampling Time (hr)	Concentration of Si in Melt (wt%)	Total Amount of Si in Melt (mg)	Difference (mg)	Concentration of Si in Deposited Al (wt%)	Total Amount of Si in Deposited Al (mg)
0	0.1530	1377	+27	0.0978	10.78
3	0.1561	1404	+63	0.0963	14.40
6	0.1632	1467	+162	0.1021	16.83
9	0.1808	1629	+36	0.0922	12.88
12	0.1849	1665			

5-3-3 Fe, Si, Mg含有Alアノードを用いた際の

Fe, Si, Mg成分の物質収支

Al-Mg-Si系合金 6063 を用いて溶製したアノード合金(3)で得られたアノード分極特性の経時変化を Fig. 5.5 に示す。予備電解処理直後では、低電流密度領域から電位の貴な方へのシフトがアノード合金(1)および(2)の場合と同様に認められるが、4043 合金を使用した場合の Fig. 5.4 との比較では、わずかに大きな電流密度からのシフトになっている。これは、合金添加成分である Mg、Si 量が 4043 合金の Si 含有量よりも少ないため、電解浴調製過程での酸化物混入量が少なくなったことに起因しているものと思われる。電解浴中ならびに電析アルミニウム中、Fe成分およびSi成分の分析結果をTable 5.4 に示す。Fe成分については、アノード合金(1)(2)の場合とほぼ同じように、電解時間の経過とともにいずれも低減することが確認できる。アノード合金中のFe 濃度 10,000 ppm に対して、12 時間後のカソード電析 Al 中では 60 ppm になる。Alと共析したFe成分は電解浴中に調製初期から残存したものの一部と考えられるので、アノード合金中にSiおよびMgが共存していても、Fe成分のアノード溶解反応は進行しないものと判断できる。Si成分については、前述同様、電解浴中へのアノード溶解反応が進行し、その一部が共析するといえる。しかし、浴中に蓄積するにも関わらず合金中 2,000 ppm のSi成分は、12 時間の電解精製によって 70 ppm まで減じており、長時間の電解継続によっても確実に除去するといえる。

次にMgの分析結果を考察する。予備電解処理直後の浴中濃度 0.058 % は、予備電解中にアノード合金から自然溶解が進行したためであろう。電解精製の進行と共に電解浴中の Mg 濃度は増大しているが、増大の度合いは次第に少なくなり9時間後からの3時間では、あまり増大していない。ここで、500g のアノード合金(3)中の Mg 量は平均組成から 1.5 g と算出できる。一方、

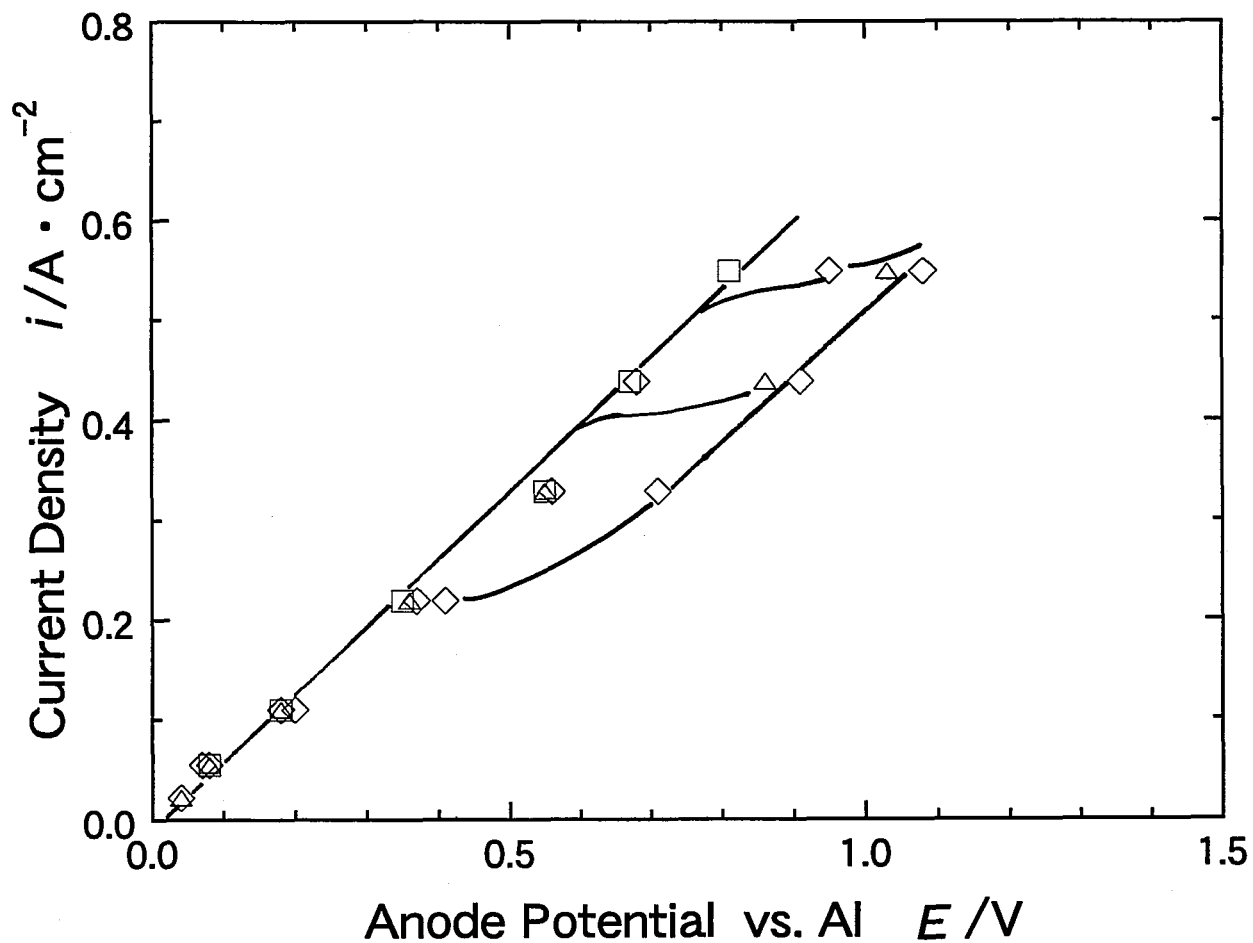


Fig.5.5 Anodic polarization curves of alloy(3) in Table 5.1 (b).
 (○):immediately after pre-electrolysis, (△):after 3 hr-,
 (◇):after 6 hr-, (□):after 9 hr-electrorefining

Table 5.4 Fe and Si balance between the melt and the deposited metal.
The 1 % Fe- 0.2 % Si- 0.3 % Mg- 39.6 % Cu-Al alloy was
used as an anode.

a) Fe Balance

Sampling Time (hr)	Concentration of Fe in Melt (wt%)	Total Amount of Fe in Melt (mg)	Difference (mg)	Concentration of Fe in Deposited Al (wt%)	Total Amount of Fe in Deposited Al (mg)
0	0.0170	153	-18	0.0101	1.13
3	0.0151	135	-13	0.0088	1.31
6	0.0135	122	-26	0.0078	1.28
9	0.0107	96	-42	0.0060	1.03
12	0.0060	54			

b) Si Balance

Sampling Time (hr)	Concentration of Si in Melt (wt%)	Total Amount of Si in Melt (mg)	Difference (mg)	Concentration of Si in Deposited Al (wt%)	Total Amount of Si in Deposited Al (mg)
0	0.0207	186	+7	0.0202	2.21
3	0.0215	193	+18	0.0185	2.84
6	0.0235	211	+14	0.0102	1.69
9	0.0250	225	+7	0.0070	1.08
12	0.0258	232			

c) Mg Balance

Sampling Time (hr)	Concentration of Mg in Melt (wt%)	Total Amount of Mg in Melt (mg)	Difference (mg)
0	0.0581	522	
3	0.0829	747	+225
6	0.1130	1021	+274
9	0.1462	1314	+293
12	0.1578	1422	+108

12時間後の電解浴中には、分析値 0.158 wt% と電解浴総量 900gから、1.42gが溶存していることになる。したがって、合金中殆どのMg成分がアノードから溶解した状態に相当する。従って、9時間から12時間の電解中にMg成分がほぼ全て溶解したため、増加量が他の電解の際よりも少なくなったものと考えられる。一方、電析Al中には、どの電解時に回収したものについても、Mg成分は検出されなかった。従って、Mgは、アノードからの溶解反応のみが進行し、カソード電析反応には関与しない成分であると考えられる。

アノード中のMgの挙動をSullivanらは、以下の反応が進行するためMgは電析しないと考察している。



電解浴中の Mg 濃度がさらに濃くなった場合のカソード電析挙動については興味深いものがある。

本章で用いた Fe 1 wt% 含有アノード合金は、スクラップの回収の際に混入する Fe 成分を考慮したものである。これに、Si、Mg を含有する Al 合金を用いてアノード合金を調製し、電解精製実験に供した結果、それぞれの成分は確実に低減することができ、電析した Al の純度についても、その純度から、二次再生地金の用途に留まらず、純 Al 系合金の 1000 系の一部として用いることが可能である⁴⁾。

5-4 結 論

スクラップ・アルミニウムの再生技術の確立を目指して、独自に開発した四成分系溶融塩電解浴により、Fe、Mg、Si成分を含有する各種アルミニウム・スクラップを用いて 40 wt% Cu-Al アノード合金を溶製し、三層電解精製実験を行った。すなわち、所定の電流密度で電解中3時間毎に通電を止め、電析 Al の回収、電解浴分析試料の採取および、アノード分極特性の測定を繰り返し、電解浴中および電析 Al 中の各成分濃度の経時変化を調べた。

最大約12時間以上に及ぶ電解精製実験のうち、9時間程度までは、電解浴中に残存する酸化物等の影響と思われる槽電圧の上昇が分極特性の測定から明らかになった。9時間以上電解精製を継続すると、スクラップ中10,000 ppm の Fe 成分は、合金成分である Si、Mg の存否に関わらず、電析 Al 中 100 ppm 以下にすることが可能である。また、4000系Al合金中のSi成分ならび6000系のそれは、それぞれ 50,000 ppm から 922 ppm まで、4,200 ppm から 70 ppm まで電解精製しうることが明らかになった。さらに、これらの合金成分であるMgは、アノード反応によって合金から溶出するけれども、カソードでの電析反応には関与せず、ほぼ完全に分離除去しうることが判明した。また、12 時間にわたる電解精製実験の総通電量は、 AlF_3 複塩として添加した浴中Al成分がカソード電析とアノード溶解によりその4倍量だけ入れ替わる反応量に相当するけれども、浴中濃度の変化が認められないことから、新たに開発した電解浴組成は、実操業にも十分耐えうるものであるとの結論を得た。

本研究において実験的に明らかにした回収 Al スクラップからの Fe 成分分離技術は、これまで極めて困難であった金属学的手法における問題を根本的に解決する手段になりうる。

なお、本電解精製実験においては、通常の三層電解精製を模した電解槽を

用いたけれども、これを多段に積層させた省電力・高生産性の二重電極電解槽を用いて行うならば、名実ともにアルミニウム・スクラップの新しいリサイクルプロセスの誕生が期待できる。

参考文献

- (1) 別宮宣克ら, 軽金属, No.27, 189 (1977).
- (2) 伊藤勝久, 中村英次, 住友軽金属技報, 17, 61, (1976).
- (3) T.A.Sullivan, R.L.de Beauchamp and E.L. Singleton, Bureau of Mines Report of Investigations, RI 7917 (1972).
- (4) 非鉄関係規格研究会編, 非鉄関係JIS要覧(3), 新日本法規出版, 2689 (1991).

第6章 総 括

本論文は、アルミニウム・スクラップの新しい再生技術の確立を目指し、現行の三層電解精製法を、より省電力、高生産性になりうる積層型二重電極電解槽型式に適用するために必要な基礎的知見について、実験的に検討したものである。

これまでのスクラップ再生技術は、回収したスクラップに不純物の少ないアルミニウム箔、一次地金などを添加して再溶融し、使用目的に応じて成分調整を行った後、再生地金として出荷している。しかし、この様なブレンディング技術が繰り返されると、将来的には、根本的に不純物を分離する新たな再生技術が必ず必要になる。本研究は、このような観点に立って着手したものである。

現行のアルミニウム電解精製法は、Hoopes 法あるいは Gadeau 法に代表される三層電解槽によるものであって、99.99 ~ 99.999 % の高純度が得られる反面、電力原単位 $18,000 \text{ kWh}\cdot\text{t}^{-1}$ の、多大な電気エネルギーが必要である。従って、現行の方法を回収スクラップの再生技術と位置づけることはできない。新たなアルミニウム・スクラップの再生技術として積層型二重電極電解槽の適用を考えることは、省電力、高生産性の両者を達成しうることが可能であるからであって、不純物を多量に含有する最終スクラップから一次地金程度の純度に再生するものである。しかし、二重電極電解槽方式では、現行法のような電解槽内壁に電解浴凝固塩（フリーズ）の形成を許容できないため、フッ化物を主体とした Hoopes 浴あるいは Gadeau 浴を転用することは不可能である。そこで、槽壁材料に対して侵食性の低い新たな電解浴組成を探索する必要性が生じたのである。そこで塩化物主体の新たな電解精製用電解浴組成の探索から着手した。

第2章では、三層電解槽型式に用いる電解浴の必要条件、すなわち、溶融

アルミニウムを浮上させるだけの密度、浴中 Al 成分の安定性、浴の初晶晶出温度に注目して実験的検討を行った。すなわち、酸化物槽壁材料に対して侵食性が低いといわれている $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 二元系溶媒塩の密度を、新しく考案した差圧式の密度測定セルを用いて、測定した結果、熔融 Al (密度 $2.35\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) を浮上させるためには、少なくとも 50 mol% 以上の BaCl_2 を含有することが必要であることを明らかにした。次に 800°C における $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 等モル混合溶媒塩に対して、アルミニウム成分の導入を試みた。まず、 AlCl_3 成分をこれに添加したが、この温度域では固体、気体いずれにおいても、その殆どが蒸発し、浴中には 1 mol% 程度しか定常的には存在しえないことが判明した。従って、 $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-AlCl}_3$ の三元系塩化物熔融塩は三層電解精製浴として利用しえないとの結論を得た。

そこで、 800°C の $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ 等モル混合溶媒塩に対して、粉末状 AlF_3 を単独で導入することを試みたが、少量でも溶解することなく、均一な熔融塩にはなりえなかった。さらに NaF との混合粉体状で添加したけれども、やはり均一な熔融塩は得られなかった。そこで 40 mol% $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ 複塩の形で添加したところ均一な熔融塩が得られ、さらに 40~43 mol% $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ 複塩の限定組成のみが均一に溶解できることを見出した。

AlF_3 含有複塩添加の熔融塩密度を再検討した結果、溶媒塩組成として 55 mol% $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ の組成にすべきとの結論を得た。この四成分系熔融塩 (10 mol% $\text{AlF}_3\text{-15 mol% NaF-41 mol% BaCl}_2\text{-34 mol% NaCl}$) は、いわゆる三層電解が可能な密度約 $2.67\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を有し、石英質槽壁材料に対しても、実験室的研究には十分使用可能であると判断した。また、この組成では 610°C という低い初晶晶出温度を有しており、現行 Gadeau 法の操業温度 750°C よりさらに低くしうることが判明した。さらに、熔融塩中の AlF_3 としての濃度は長時間自然放置しても殆ど変化しないことを明らかにした。

第3章は、この四成分系熔融塩電解浴の電気化学的挙動について種々明ら

かにしたものである。すなわち 800℃ においてグラファイト製アノードおよびカソードを用いての分極挙動を測定した結果、Al 照合電極に対して、アノードでは + 1.8 V から貴な電位域で酸化物イオンの放電反応、+ 2.4 V から貴な電位域で塩素ガス発生反応が起こり、カソードでは、0 V から卑な電位域で Al の電析反応、-0.4 V から卑な電位域で溶媒塩カチオンの共析反応が進行することを明らかにした。

次いで、アノードをこの熔融塩中で沈降する 40 wt% Cu-Al 合金に変え、逆漏斗形状のグラファイトカソードとの間に電流を印加すると、電解浴に含まれる微量の酸化物あるいは槽壁からの SiO_2 成分の溶出によりにより槽電圧が上昇することを明らかにした。

なぜ、槽電圧が上昇するかについては、カソードの問題ではなく、合金アノード表面に酸化物被膜等が形成されるためと推定した。これら不純物による槽電圧上昇を避けるために、より耐浴性に優れた高純度アルミナセラミックスを槽内壁材料として用い、さらに電解浴の予備電解処理を行うべきと提案した。

電解精製の進行に伴ない、アノード合金中の Cu が次第に濃縮する。この場合、どこまで許容できるかの限界を知るため種々の Cu 含有 Al 合金についてアノード溶解反応挙動を調べた結果、50 wt% Cu 合金組成になるまではアノード溶解反応には影響しないとの結論を得た。また、電解浴中 AlF_3 濃度と Al 電析だけが進行する電流密度領域との関係を調べた結果、 $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度を確保するには、5 mol% AlF_3 含有の電解浴組成で十分であることを明らかにし、以後の実験には、この組成の電解浴を用いることにした。

第4章では、任意にスケールアップした電解槽における印加電流と槽電圧との関係を予測するため、電解浴の導電率について検討した。この際、より操業条件に近い状況での導電率を得るため、極間距離移動法を用いた。すなわち、下部の Cu-Al 合金アノード、上部のグラファイトカソード、その中間

に電解浴が存在する三層電解精製条件下において、種々の印加電流に対する電圧降下の電極間距離依存性を解析した。この電圧降下は、電解浴の電導抵抗によるものとの解釈に立って解析した結果、40～60 mol% BaCl₂-NaCl 二成分系溶媒塩に 40 mol% AlF₃-NaF 複塩を添加して、浴中 AlF₃ 濃度 5 ～ 15 mol% にした12種の電解浴の導電率は、750～850℃ において、2.0～2.8 S·cm⁻¹の範囲にあることを明らかにした。この際、40 mol% BaCl₂ 含有溶媒塩の場合を除いて、AlF₃濃度の増加とともに導電率が増大することを認めた。導電率増大の原因として、電解浴中 Na 成分すなわち、NaCl と NaF とのモル分率増大によることを明らかにした。また、これら導電率に対する温度効果を整理した結果、いずれの電解浴組成においてもあまり顕著に増大せず、見かけの活性化エネルギーとして1.9 ～ 2.8 kJ·mol⁻¹ 程度であることを明らかにした。これら新たに提案する四成分系電解浴の導電率は、現行のGadeau浴のそれ(1.2～1.3 S·cm⁻¹)に比べ、約2倍である。

第5章では、回収したアルミニウム・スクラップを想定し、代表的 Al 合金材料に1 wt%の Fe を添加した Cu 合金を溶製し、このアノード合金を用いて、グラファイト製カソード間での長時間電解精製実験を行った。その際、通電3時間毎に電析した Al の回収、電解浴分析試料の採取およびアノード分極特性の測定を行い、浴中および電析 Al 中の不純物成分の濃度変化を求め、これら成分の系内物質収支を検討した。

最大約12時間以上に及ぶ電解精製実験のうち、9時間以上の電解を継続すると、浴中 Fe 成分は、合金中のSi、Mg成分の有無に関わらず電析 Al 中 100 ppm 以下になることを確認した。Si 成分は、アノード合金を溶製する際用いた合金材料に応じて、電析Al中ではそれぞれ 922 ppm、70 ppm まで低減できることを明らかにした。また、合金成分としてAlに添加した Mg 成分についてはアノード合金から電気化学的に溶解するけれども、浴中からの電析反応には関与せず、ほぼ完全に除去しうることが明らかになった。

以上を要するに、本論文において、将来、極めて深刻になる最終段階アルミニウム・スクラップの不連続的再生技術の開発を目指して、現行の高純度アルミニウムの製造に用いられている三層電解精製プロセスを省電力、高生産性が可能な積層型二重電極電解槽型式で行うために、新たな電解浴組成の探索に始まり、得られた電解浴の密度、導電率、初晶温度などの物性値の確定を行うとともに、電解浴中の不純物低減に関わる槽内壁材料の選定および予備電解処理を提言し、次いでアノードの溶解反応およびカソードでの電析反応特性を明らかにした。さらに、実際のスクラップ回収作業で避けられないFe成分の随伴を想定して、各種不純物含有のアノード合金を溶製し、これらを用いた長時間の電解精製実験を行った。その際、各種不純物の電解浴中および電析Al中濃度の経時変化から系内での物質収支を検討し、各種不純物成分の電気化学的挙動を明らかにした。

以上の実験的検討は、現行法電解精製で採用されている三層電解法を基に行ったものであるけれども、得られた知見は全て、省電力と高生産性が期待できる積層型二重電極電解槽型式によるスクラップ溶融塩電解精製法の開発に必須なものである。その実現が近い将来、必ず来ることを切望しながら、結言とする次第である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、北海道大学大学院 工学研究科 分子化学専攻 石川達雄教授に心より御礼申し上げます。石川教授には、溶融塩化学に対する興味をあたえて戴くとともに、研究に対する理念および姿勢について御教授戴きました。ここに心より感謝の意を表します。

本論文に対し有益な御助言、御指導賜りました北海道大学大学院工学研究科 瀬尾眞浩教授、高橋英明教授、成田敏夫教授をはじめ、分子化学専攻ならびに物質工学専攻、エネルギー先端工学研究センターの諸先生方に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行において、御助言、御協力賜りました分子化学専攻界面制御工学講座 佐々木健助教授、能登谷武紀講師、近田昭一技官に深く感謝いたします。

最後に界面制御工学講座の皆さん、私の両親、そして多くの方々からの暖かい御支援、御協力を戴きこの論文をまとめることができました。心より御礼申し上げます。