HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウムスクラップの再生を目指した溶融塩電解
Author(s)	石川, 達雄; 上田, 幹人
Citation	表面技術, 49(4), 347-351 https://doi.org/10.4139/sfj.49.347
Issue Date	1998-04-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74941
Type	journal article
File Information	49(4) 347.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

小特集／溶融塩と表面技術

アルミニウムスクラップの再生を目指した溶融塩電解

石川達雄*，上田幹人*

Molten Salt Electrolysis for Rebirth of Aluminum Scraps

Tatsuo ISHIKAWA* and Mikito UEDA*

Key Words: Aluminum Scrap, Molten Salt, Electro-refining, Bipolar Cell

「厄介者を宝物に，宝物は大切に」をモットーに著者が行っている溶融塩電解と腐食科学の研究のうち，将来のため，前者を駆使したアルミニウム最終スクラップの再生手法について紹介する。

1．はじめに

衆知のように，アルミニウム（Al）のルーツはボーキサイト鉱石である。この中のAl成分だけを高温で濃厚な水酸化ナトリウム溶液中に抽出し，冷却過程で晶出してくるアルミナ水和物を焼結すると，電解原料の酸化アルミニウム（Al_2O_3）が得られる。この極めて安定なAl_2O_3を溶解しうる溶融塩は，見出されてから100有余年過ぎた現在でも，クリオライト（Na_3AlF_6）以外知られていない。大変な発見といえる。Al_2O_3を5％程度溶解した1000℃のNa_3AlF_6溶融塩を電解浴とし，炭素質アノードと溶融Alカソードとの間に10数万アンペアを丸1日通電してはじめて1トンのAl地金が得られる。電解原料を得るバイヤープロセス，その溶融塩電解であるホール・エループロセスによってすべてのAlが製造されている。100万個の1円硬貨の重さ，即ち，1tのAlが誕生するには，おおよそ，4tのボーキサイトを処理し，2tのAl_2O_3に0.5tの炭素と13,500kwhという多大の電力を要し，さらに1.5tの二酸化炭素（CO_2）の排出を伴うという事態を考えると，Alのリサイクル，再利用は当然のことである。上述の製錬に要するエネルギーの3％で，回収したAlを再溶融して利用できると言われ，近年，組織的なリサイクル活動が着実に展開されつつあることは，誠によろこばしい次第である。5年ほど前の資料によれば本邦における年間400万tの消費量のうち，約30％の120万tのAlがリサイクルされたものといわれ，その比率はその後益々増大しているものと思われる。

現在，行われている主な再生手法は，スクラップを一次地金と混合溶融することによってその不純物レベルを低くする，いわゆるブレンディングと呼ばれるものである[1]。近年は特にこのブレンディング技術が先行しているけれども，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，最終スクラップからの不純物除去が必ず必要になってくる。しかし現時点では，それほど切実に考えられていない。

著者らは，来るべき事態に備え，最終Alスクラップの再生技術の一助にと，溶融塩系を利用した電解精製プロセスに関する研究を行っている。それらは間接電解精製に相当するものと直接電解精製に関するものとから成る。本稿では，先ず前者について概説し，後者については若干細部にわたって紹介する予定である。

2．スクラップ再生のための溶融塩系電気化学サイクル

本邦のAl製錬6社が好況であった20年前，いわゆるオイルショックの到来で，省電力の新精錬法が切望されていた時期，著者はアルコア社提案の積層型二重電極電解槽による塩化アルミニウム（$AlCl_3$）の高温電解法に関して実験的検討を開始した。二重電極（Bipolar electrode）を水平に積層するアルコア・セルに対して，電極面を傾斜させて積層することを特徴としたサッポロ・セルを考案し[2]，製錬6社共同による3000A，5区画電解槽の始動試験にも参加の機会があった。やがて，立体反応器として，高生産性と省電力が達成可能な二重電極電解槽の魅力を残しながら，本邦におけるAl製錬業の撤退を機に，10数年に及んだこれらの研究は実を結ぶことなく終わった[3]。しかし，最終スクラップの再生のために提唱した溶融塩系電気化学サイクルの中で，これらの研究成果は生きることになる。**図1**にその概要を示

*北海道大学 大学院 工学研究科（〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目）
Graduate School of Eng., Hokkaido Univ. (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

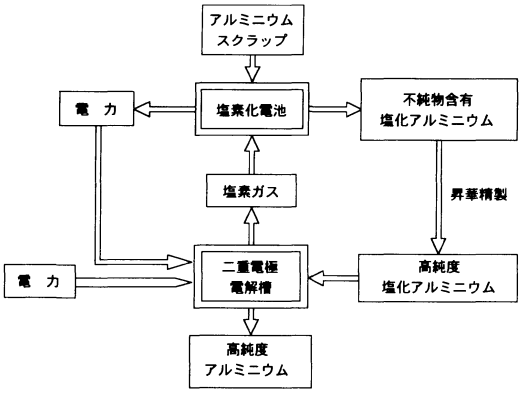


図1 アルミニウムスクラップ再生の電気化学サイクル

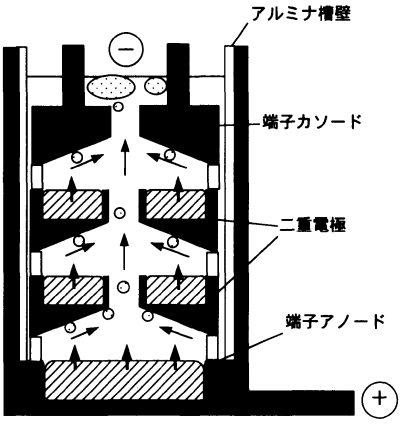


図2 Alスクラップの溶融塩電解再生二重電極電解槽の概念図

したように，このサイクルは3つのプロセスから成り立っている。その特徴とするところは，最終スクラップの塩素化の際，通常の化学反応ではなく，溶融塩系 Al-Cl_2 化学電池により電力を取り出しながら $AlCl_3$ を得る点であって，その電力（1.5V）は，前述の二重電極電解槽による $AlCl_3$ からの溶融 Al 電解採取に要する電力（2.5V）の一部に当てられる。また，電解原料の $AlCl_3$ は典型的な昇華性物質であって，容易に6ナイン級の高純度になしうるので，結果として高純度 Al が直接電解採取できることになる。

量的に需要はそれほど多くないけれども，5ナイン級の高純度 Al は現在13,500kwh の電力を要した一次地金に17,000kwh のガドープロセスの電力が加算されて得られる。合計30,000kwh 以上の電力を要する高純度 Al が，最終スクラップを原料として，Al-Cl_2 化学電池の電力を利用し，4,000kwh 程度で得ることが可能と言える[4]。

なお，上述の電気化学サイクルは，スクラップ Al の電池反応と $AlCl_3$ の電解反応とを組み合わせた間接電解精製に相当し，$AlCl_3$ の精製工程を加えると，どうしても大規模な再生プラントにならざるを得ない。各地に散在する最終スクラップの集荷コストを考えると，より小規模で，高生産性が達成できる分散型プラントが望ましいと言える。

3．分散型プラントを指向した溶融塩系再生プロセス

3ナイン級の一次地金から5ナイン級の高純度 Al を得る溶融塩電解精製は三層電解法と呼ばれ，電解槽底部の Al-Cu アノード合金層から中間層の電解浴中に Al 成分のみを溶解させ，上部のカソードである高純度 Al 層に電析させるガドープロセスがある[5]。著者は，この三層電解法を参考にして省電力，高生産性が可能な二重電極電解槽型式によるスクラップの再生プロセスの実現に向けて実験的検討を重ねている。二重電極型式としては，**図2**に示すような電解槽を構築中である。すなわち，最上部の端子カソードと最下部の端子アノードだけに電流印加用の導線を付し，中間に積層する二重電極はそれぞれの間を絶縁体スペーサーによって一定間隔に保持する。ここで，両端子電極間に電流を印加すると端子電極面ばかりでなく，積層した二重電極の上下両面においても Al の溶解反応と電析反応とがそれぞれ進行する。もちろん，各二重電極の下面と最上部の端子カソードで電析した溶融 Al は，電解浴との密度差により電解浴表面に浮上するので，これを採取することができる。

以上のような二重電極電解槽を継続的に作動させるためには，印加した電気量に対し Al 成分のみが定量的に，アノードから電解浴中に，電解浴中からカソードに移行するか否かがその成否を決めることになる。電解槽内の各反応区画のうち，Al の溶解速度が電析速度を凌駕するところでは浴中 Al 濃度が上昇し，逆に電析速度が凌駕する反応区画では，浴中 Al 濃度が次第に減少するので，電解精製の継続は不可能になる。

このような基本的課題を解明するため，著者らは先ず，通常のシングルセルによる実験的検討を重ね，二重電極電解槽型式へ移行する場合に備えることとした。以下では，高生産性と省電力とを同時に達成できる新再生プロセスに必要な電解浴組成の探索経過から始まり，電解精製系の電解槽内の物質収支を重視して検討した結果を紹介する。

3．1 電解浴の探索

新たな電解精製プロセスに必要な電解浴としては，ガドープロセスの電解浴特性，すなわち，1）操業温度における密度が溶融 Al のそれよりも大きいこと，2）Al のアノード溶解およびカソード電析反応が定常的に進行

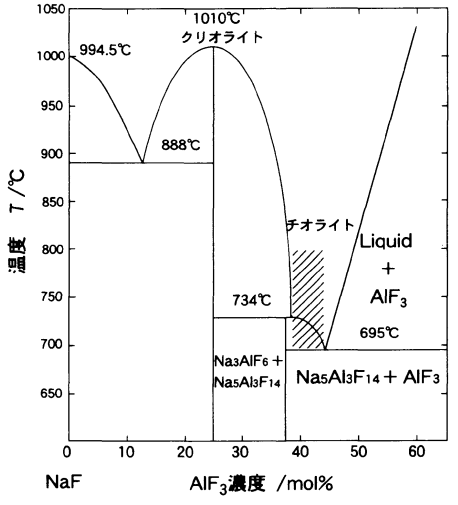


図3　AlF_3-NaF二成分系状態図

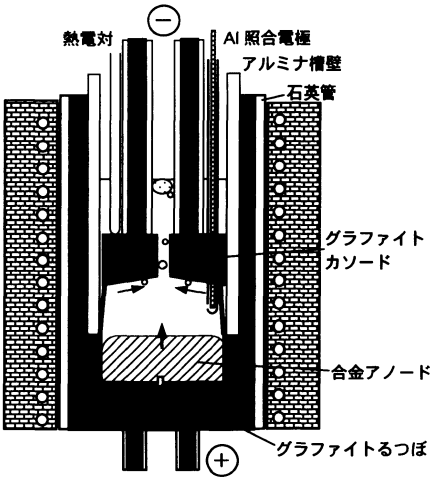


図4　電解精製実験に用いた電解槽概略図

すること，に加えて3）槽壁材料に対する侵食が無視できることが必須の条件になる。上記3）の条件を満足する溶融塩を用いると，ガドープロセスのような電解槽内壁に電解浴凝固塩層（フリーズ）の形成を要しない。このような電解浴を用いると外部加熱方式を採用できるので，極間浴抵抗による電圧降下のジュール熱で操業温度750℃を維持する現行法よりも大幅な省電力が可能になる。

まず溶媒塩として酸化物系槽壁材料に対し侵食性の低い$BaCl_2$-NaCl二元系溶融塩を選択し，この溶融塩の密度，初晶温度の測定につづき，溶質Al成分の導入手法を検討した。その結果，$AlCl_3$の導入は750℃の60 mol% $BaCl_2$-NaClにおいて蒸気圧が高く，添加過程においても$AlCl_3$の激しい逸散を伴い，塩化物のみの電解浴組成は不適であるとの結論に達した。ついで，フッ化アルミニウム（AlF_3）の導入を試みたが，AlF_3単独の添加は溶解度が極めて小さいことが判明した。そこで，AlF_3をNaF成分とともに導入することを試みた。しかし，両者混合粉体の添加では，NaFのみが溶解するだけであった。そこで両者を予め溶融塩にして加えることを考えた。AlF_3-NaF二成分系溶融塩の状態図を**図3**に示す。この状態図において，43mol% AlF_3組成の低融点に着目し，種々試行錯誤を繰り返した結果，斜線範囲の組成のチオライト（$Na_5Al_3F_{14}$）複塩を形成させ，これを添加した場合のみAl成分の導入が可能であることを見出した。また，このAlF_3成分を含む溶融塩の石英質に対する侵食性もフッ化物を多く含有する現行の電解浴に比較して十分に低いレベルであって，アルミナ質槽壁材料に対して無視しうる程度であることを確認した[6]。これらの点より，$BaCl_2$-NaCl-AlF_3-NaF四成分の溶融塩を電解浴として採用することにした。

3. 2　シングル電解槽の構成

電極反応特性を調べるためのシングルセルの概略図を**図4**に示す。底部にある合金アノードの容器を兼ねた電解槽容器，すなわち，内径8cm深さ25cmのグラファイト製るつぼ内側には，高純度アルミナセラミックス管の内壁を配置した。ガドープロセスにおけるカソードは，最上層の高純度Alがカソードであって，極間距離は10数cmである。これに対し，外部加熱式を指向する新プロセスにおいては，極間距離を短縮できるようグラファイト製のカソードを用い，さらに電析した溶融Alがスムーズに上方へ浮上できるよう逆漏斗型形状とした。アノードとカソード間の極間距離4cmを保持するため，直径3mmの高純度アルミナ細管のスペーサー3本を用いた。Al照合電極として，先端に径1mmの細孔を有する径6mmのアルミナ管に純Al線を挿入し，先端部分のAlは溶融状態になるようにした。また，グラファイト製るつぼとアノードになるAl-Cu合金との電気的接触向上のため，るつぼ底部にはNi片を打ち込んだ。実験に際しては，まず750℃で上記四成分系溶融塩を調製後，電解浴中の不純物除去のため，径10mmのグラファイト棒状電極2本を挿入し2.4Vの定電圧条件での予備電解を行う。その後前記の逆漏斗型グラファイトカソードを所定位置に設置して，アノード溶解およびカソード電析の反応特性を検討した。

3. 3　カソードの許容電流密度

当面の溶融塩系においても印加したカソード電流とカソード電位との間にはAl照合電極電位0Vを通るような直線関係が成り立つ。しかしカソード電流を増加させていくと，急激に−0.4Vを通る直線上に移行する。溶媒塩のカチオン成分Baの電析反応が進行するためである。Alの電析反応のみが進行する最大の許容電流密度

は，電解浴中の AlF_3 濃度に依存する。5 mol% AlF_3 を含有する場合，現行のガドープロセスの電流密度（約 0.6A・cm^{-2}）と同じレベルであって，7.5mol% AlF_3 では，約1 A・cm^{-2} になることが明らかになった。許容値以上の電流密度で Ba 電析反応が進行すると，グラファイトカソード表面が崩壊することも認められた。なお，浴中 AlF_3 濃度の増大は，槽壁材料の侵食を加速することになるので，必要以上加えることを避けるべきと言える。

3. 4 Al-Cu アノード合金の許容組成

アノード合金に印加した電流とアノードの電位との間にも Al 照合電極電位0.05 V を通る直線関係が成り立つ。合金中 Al 成分のみが溶解する電位域のことである。アノードとして電解槽底部の Al-Cu 合金中から Al 成分のみの溶解反応が進行すると，合金中 Cu 濃度は順次上昇し，やがて操業温度で固化するような組成になってその上限に至る。一定量のアノード合金中 Al の含有量を可能な限り増大させるためには，合金中の Al 初期濃度を可及的に低くすることが望ましいが，電解浴の密度より小さくなる組成では底部に存在できなくなる。この上下限界濃度に関して検討した結果，30～50mass%Cu の範囲で，Al 成分のみのアノード溶解反応が進行することを実験的に確認した。なお，上記組成範囲の融点は750℃の実験温度に比べ約150℃低い温度にある。

3. 5 電解浴の導電率

前述のように，Al 成分のみのカソード電析およびアノード溶解反応が進行する電位域では，印加電流と浴電圧との間に直線関係が成り立つ。この直線関係の勾配すなわち電解浴の抵抗は極間距離に比例し，印加電流密度と電解浴の導電率に反比例する。従って，任意にスケールアップした電解槽における電流と電圧の関係を予測するため，電解浴の導電率の値は重要な物性値となる。このような系の電解浴導電率の測定に際して電解精製反応の進行下で極間距離を変化させ，その浴電圧の極間距離依存性から算出する独自の測定手法を考案した。

この手法により40～60mol%$BaCl_2$-NaCl 二成分系溶媒塩中 AlF_3 濃度5～15mol%の各種電解浴の導電率を確定した。750～850℃における導電率の値は2.0～2.8 S・cm^{-1} である。また，導電率の大小は電解浴中の NaF と NaCl とのモル分率の和，すなわち Na 成分のモル分率に依存すると結論できた[7]。

3. 6 電解浴組成の安定性

電解精製系の電解浴においては，アノードからの Al 成分の溶出量とカソードでの電析量とがバランスし，浴中 Al 成分の濃度が変化しないことが必須である。この点を検討するため，電解浴調製時の Al 成分量がすべて電極反応で置き換わる電気量の4倍以上を通電し，この間の浴組成変化を追跡した。その結果を**図5**に示した。

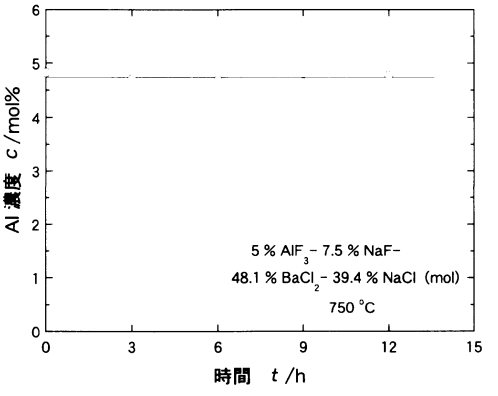


図5 電解浴中アルミニウム濃度の経時変化

この図から明らかなように，12時間以上の電解精製において，電解浴中の Al 成分濃度の変化は極めて小さく，長期間の継続的な電解精製電解浴として十分耐えうることを確認した。

3. 7 電解精製系における質量収支

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の際，支障となるのがスクラップ中の Fe 成分といわれている。この Fe 成分は合金中に含有する以外にスクラップ回収中に混入する。そこで，現実により近い状況を想定し，4000系(Si，Fe 含有)，6000系(Mg，Si 含有)Al 材料と Cu とから溶製したアノード合金中に，最大3 mass%の Fe を添加したものにつき，12時間以上の電解精製実験を行った。この間，3時間毎に採取した電析 Al 試料および電解浴試料につき Fe，Si，Mg などの不純物濃度を確定した。さらに，電析 Al の重量と電解浴の重量をもとに，電解浴から電析 Al に移行した上記不純物の質量収支を試みた。6000系 Al 材料を用いた際の結果を**表1**に示す。なお，アノード合金の組成は mass%で 1 Fe-0.2Si-0.3Mg-39.6Cu-Al である。この表から判かるように電解浴中の Fe 成分は，電解精製の進行とともに減少している。その Fe 量は電解浴重量900g と濃度との積により算出できる。一方，電析 Al 中に移行した Fe 量は，浴中減少量の10%以下である。これらの結果から，電解浴中 Fe 成分の一部は電析 Al 中に共析するけれども，その大部分は溶液内反応により減少し，電解精製継続とともに，更に電析 Al への移行量は減少するものと思われる。アノード合金中の Si 成分は僅かにアノード溶解するけれども，電析 Al 中にはその数%しか移行しないといえる。なお Fe，Si 成分については，4000系 Al 材料の場合にもほぼ同様の結果が得られた。さらにアノード合金中の Mg 成分は Al 成分のアノード溶解とともに電解浴中に移行するが，電析 Al 中に共析

表1　電解浴中，電析Al中のFe，Si，Mg成分量（6000系Al合金使用）

	電解浴中のFe			電析Al		電析Al中のFe	
電解時間	濃度	量	差	時間	量	濃度	量
h	mass%	mg	mg	h	g	mass%	mg
0	0.017	153		0			
			−18		11.0	0.010	1.1
3	0.015	135		3			
			−13		16.3	0.008	1.3
6	0.013	122		6			
			−26		17.0	0.007	1.2
9	0.010	96		9			
			−42		15.7	0.006	0.9
12	0.006	54		12			

	電解浴中のSi			電析Al		電析Al中のSi	
電解時間	濃度	量	差	時間	量	濃度	量
h	mass%	mg	mg	h	g	mass%	mg
0	0.021	186		0			
			+7		11.0	0.020	2.2
3	0.022	193		3			
			+18		16.3	0.019	3.1
6	0.024	211		6			
			+14		17.0	0.010	1.7
9	0.025	225		9			
			+7		15.7	0.007	1.1
12	0.026	232		12			

	電解浴中のMg		
電解時間	濃度	量	差
h	mass%	mg	mg
0	0.058	522	
			+225
3	0.083	747	
			+274
6	0.113	1021	
			+293
9	0.146	1314	
			+108
12	0.158	1422	

しないことが判明した。なお，電析Alの純度は99.96%であった。回収した最終スクラップを用いても確実に一次地金程度の純Alに再生可能といえる[8]。なお，**図5**に示したように浴中Al成分の濃度変化が極めて小さいことから，Al成分のアノード溶解，ならびにカソード電析の電流効率はほぼ100%である。

4．二重電極電解槽への発展を目指して

以上述べてきたように，シングルセル型式の電解槽を用いた基礎的研究結果を基に，**図2**のような二重電極電解槽を構築し，現在その作動特性と各反応区画における物質収支を実験的に検討している。ここで，このような電解精製用積層型二重電極電解槽に潜存する問題点について述べる。当面の電解精製系は，気体発生と電析反応からなる電解採取系とは異なり気体発生を伴わないので，所謂静止系であって，電解槽内における電解浴の流動は熱対流程度である。本文の2節で述べた$AlCl_3$含有溶融塩からの溶融Al電解採取用の二重電極電解槽で容認される端子電極間短絡電流の存在は，継続的な電解精製にとって致命的となる。例えば，**図2**の二重電極電解槽の最上位の反応区画においては，端子カソードでのAlの電析速度が二重電極からの溶解速度を上回るので，電解浴のAl濃度は次第に低下し，継続的な通電は不可能になる。現在，このような事態の有無を実験的に確認するとともに，その解決策を検討し，この新しいプロセスの完成に向けて取り組んでいるところである。

(1997-12-4　受理)

文　献

1）大隅研治；金属，**66**，117（1996）
2）近田昭一，石川達雄；電気化学，**51**，199（1983）
3）石川達雄；電気化学，**65**，276（1997）
4）近田昭一，佐々木健，石川達雄；電気化学，**64**，1090（1996）
5）R. Gadeau；B. P. 405596（1934）
6）上田幹人，近田昭一，佐々木健，石川達雄；電気化学，**63**，664（1995）
7）上田幹人，近田昭一，佐々木健，石川達雄；電気化学，**64**，978（1996）
8）上田幹人，近田昭一，佐々木健，石川達雄；電気化学，**66**，164（1998）