

アルミニウムの製錬と精製

土橋 倫男*

Production and refining of aluminum metal

Norio TSUCHIHASHI*

1. はじめに

アルミニウムの大量生産方式（ホールエル法）が発明されて110年になろうとしている。この間、電流容量の大幅な増加、電流効率、電力原単位の改善がなされてはきたが^{(1)~(5)}、基本的な生産方式に変化はない。むしろ、より経済的な新しい生産方式の開発努力は多々なされてきたがいまだに成功していない^{(6)~(10)}。

1989年に題記講座が本誌に掲載されており⁽¹¹⁾、その後、製錬、精製とも大きな技術開発、顕著な改善はなされていない。したがって、本稿はその多くが前講座と同じ内容となっているが了承されたい。

本稿では前講座に対し、若干操業および精製法に主力を置くこととする。なお、アルミニウムの製錬、精製に関しては、書籍も出版されているので^{(12)~(14)}興味のある方は参照されたい。

2. 炉 構 造

アルミニウム電解炉は図1に示すように鉄製の槽の中に保温層と炭素質材質を内張りし、その中に溶融塩を保持した下部槽と炭素陽極を主体とする上部構造から構成されている。

2.1 陽極

2.1.1 陽極原料

図1に示すように、陽極には大きく分けて、ゼーダーベルグ陽極（自焼成陽極）とプリベーク陽極（既焼成陽極）の2種類があり、更に、ゼーダーベルグ陽極は給電棒の挿入方向の違いにより横型炉と縦型炉に分類される。ゼーダーベルグ陽極では極上部に投入されたペーストが陽極の電解消耗で降下する過程で電解炉自体の熱により焼成される。これに対し、プリベーク陽極はあらかじめ焼成されたカーボンブロックを使用する。

陽極は電解に伴い陽極で放電する酸素と反応し CO_2

表1 陽極の特性

陽 極 の 形 式	ゼーダーベルグ陽極	プリベーク陽極
バインダ量 (%)	31.0	16.5
ペーストエロンゲーション (%)	90	—
成形品かさ比重 (g/cm^3)	1.60	1.56
燃成品かさ比重 (g/cm^3)	1.37	1.46
抗圧力 (kg/cm^2)	295	320
電気比抵抗 ($\mu\Omega\text{m}$)	77	61
空気透過率 (cm^2/s)	—	20
空気酸化速度 ($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	0.105	0.122
陽極消耗量 (%)	122.5	115.7

および CO となり消耗する。陽極の消耗は前記反応のみでなく、空気中の酸素との反応での消耗、更には、バインダ部の選択酸化による骨材コークスの脱落が加わる。このため、陽極の消耗量は平均的にみてゼーダーベルグ陽極の場合、約500 $\text{kg}/\text{t-Al}$ 、プリベーク陽極の場合、約400 $\text{kg}/\text{t-Al}$ である。

一般的な陽極特性を表1に示す。陽極に要求される特性は、選択酸化による消耗が少ないこと、機械的強度が大きいこと、電気抵抗が小さいこと等の物理特性のほか、最近では生産されるアルミニウムの純度を悪化させる不純物金属元素が少ないことが要求されている。

原料の骨材コークスとバインダビッチはいずれも石炭系と石油系に分類される。骨材にはビッチコークスまたは石油コークスが、また、バインダにはコールタールビッチまたは石油ビッチが使用される。コークスは世界的には石油系が主流である。石油コークスは原油の性状により結晶組織、細孔組織、不純物量などが異なり産地、銘柄による品質差が大きい。特に最近の石油コークスは硫黄、バナジウムなどの不純物が増え、気孔率が高く、

* 日本軽金属(株)蒲原電解工場（庵原郡）。Nippon Light Metal Co., Ltd. Kanbara Works (Ihara-gun, Shizuoka).
受理日：平成6年4月26日

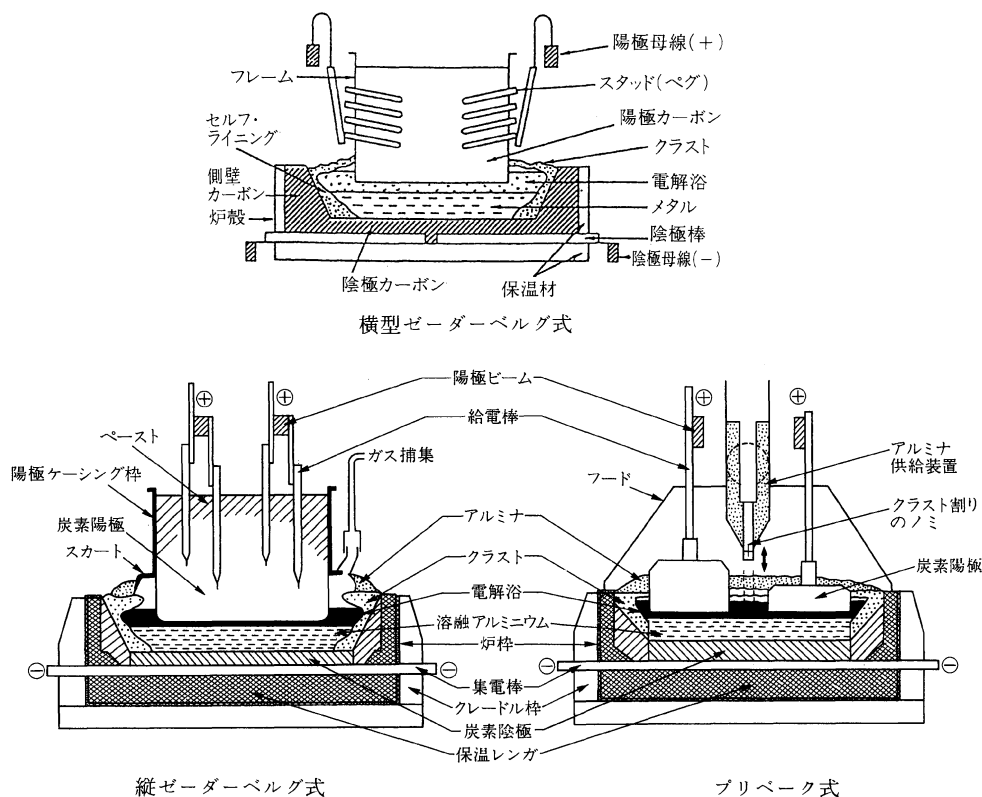


図1 電解炉の構造

骨材の粗粒分の確保が困難な傾向にある¹⁵⁾。バインダは石炭系が世界的に主流をなしている。

2.1.2 陽極製造

陽極ペーストの製造はコークスを粉碎分級し所定の粒度分布に調整し、所定量のバインダを加え混合機でねつ合する。ブリベーク陽極の場合、コークス原料として使用済み陽極の残部（パッド）も使用する。

ねつ合したペーストはゼーダーベルグ陽極ではブリケット状に成形し陽極上部に投入される。ブリベーク陽極ではペーストを所定の形状に成形し、約1200℃で焼成する。

2.1.3 陽極構造

発明当初はブリベーク式であった陽極は、その後1918年ノルウェーの C. W. Soderberg が発明した自焼成式陽極の優れた経済性から次第にゼーダーベルグ陽極が主流となった。しかし、近年、電流量の増加の要求、更には環境対策としてブリベーク陽極が見直され主流になりつつある。

横型ゼーダーベルグ陽極は陽極の長手両サイドから片

側10～20本の給電棒を差込み、電流を供給するとともに陽極を懸垂している。縦型ゼーダーベルグ陽極は陽極上面から40～50本の給電棒を差込む。一方、ブリベーク陽極はあらかじめ焼成した炭素ブロックに給電棒を炭素目地、または鑄鉄の鑄込みにより固定し使用する。電解炉に使用する本数はブロックの大きさにより異なるが通常20～30本である。陽極ブロックはある限界まで消耗すると新極と交換する。

2.2 陰極

2.2.1 陰極材料

陰極カーボンは非消耗電極であるが、熔融アルミニウムの流動による摩耗、電解浴の浸透による膨潤等による変形、破損のため、2000～3000日で使用に耐えなくなり、解体築炉が必要となる。

陰極カーボンに要求される特性は、浴成分、熔融アルミニウムに対し安定なこと、熱衝撃に対し強いこと、電気抵抗が小さいことがある。陰極カーボンの骨材は浴成分、特に Na の侵入による膨潤に強い高温培焼無煙炭が使用されてきたが、近年、電気抵抗の小さく、Na によ

1

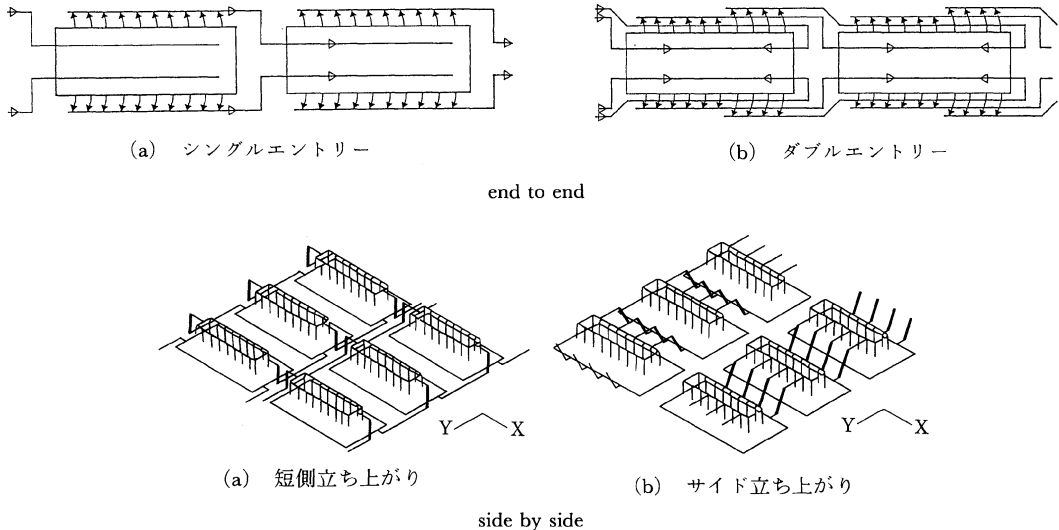


図2 電流母線（ブスバー）配置例

る膨潤が小さな人造黒鉛質の使用が増加しつつある¹⁶⁾。

2.2.2 下部槽の構造

鉄製炉殻の底部および側面には断熱材および耐火材を張り陰極カーボンブロックを目地材を介して敷きつめる。操業中の炉の側壁は電解浴の凝固物が覆いサイドカーボンを保護する。炉殻は、浴成分の浸透による膨潤、熱膨張による変形を防止するため、周囲は構造用鋼材で補強された、いわゆるクレードルタイプとなっている¹⁷⁾。

2.3 電流母線（ブスバー）の配置

アルミニウム電解電流は横型炉で～70 kA、縦型炉で～150 kA、ブリベーク炉で～300 kAである。この電流による電磁力は大きく、導体である熔融アルミニウム、電解浴はその影響を強く受ける。電磁力のバランス成分は熔融アルミニウムの静的隆起を、非バランス成分は熔融アルミニウムの流動を引き起こす。電流の小さい間はこの影響も小さく、操業への影響も無視できるが、大電流になるとその影響は深刻で操業不能に陥ることがある。

磁場の強さ、分布は電流容量、ブスバーの配置、隣接炉の影響など多くの因子の影響を受ける。近年のコンピュータの進歩により、磁場の強さ、電磁力、融体の隆起と流動のシミュレーションが精度よく行え、磁場の影響を最小にするブスバーの配置が設計できるようになり、生産性の高い大型炉の建設が可能となった^{18), 19)}。

電解炉の配置は炉の長手方向に直列に配置する end to end と炉の短手方向に並べる side by side の2種類がある。自動化の進んだブリベーク炉では side by side を

表2 ボーキサイトの化学組成の例 (%)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
北オーストラリア	58	5.3	7.4	2.6
ギニア	59	0.8	3.7	5.2
ジャマイカ	50	0.7	19.0	2.6

とることが多い。図2に両方式のブスバーの配列例を示す。end to end では炉の両側への流入電流を非シンメトリに、side by side では立上がりブスバーを炉の長側に配置する方向にある。

3. 原材料

3.1 原料（アルミナ）

3.1.1 ボーキサイト

アルミナの原因石としては、一部ロシアなどで使用されているかすみ石、明ばん石を除けば、アルミナ水和物の形でアルミナを50%以上含有する鉱物であるボーキサイトが使用されている。世界のボーキサイトの埋蔵量は250億トン以上と見積もられており現状の採掘量は1億トン弱である²⁰⁾。ボーキサイトの代表的化学組成を表2に示す。主成分のアルミナ水和物にはギブサイト (α -Al(OH)₃)、ペーマイト (α -AlOOH)、およびダイアスポア (β -AlOOH) の3種類がある。これらの鉱物中に含まれるアルミナ水和物のアルカリに対する溶解性はギブサイトが最もよく、次いでペーマイトである。

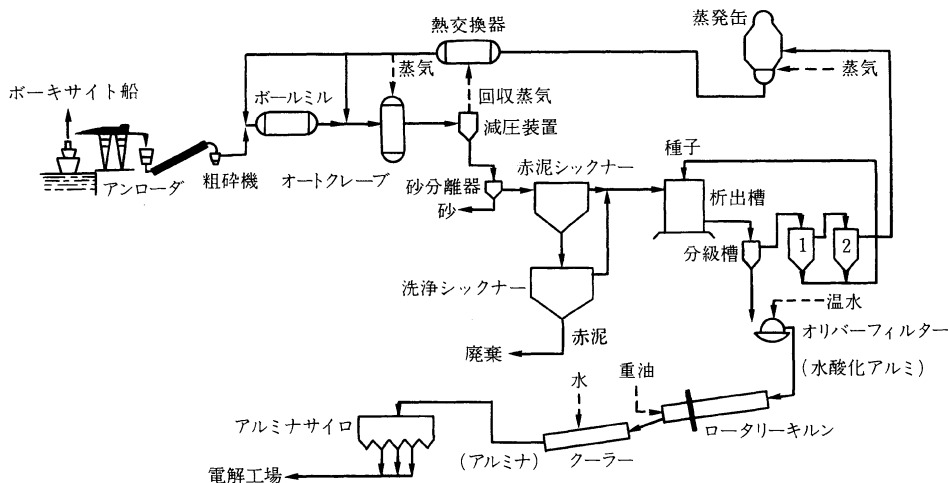
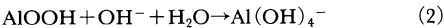


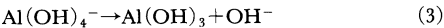
図3 バイヤー法によるアルミナ製造工程図²³⁾

3.1.2 バイヤー法によるアルミナの製造

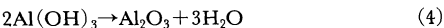
ボーキサイトを用いたアルミナ製造にはほとんどバイヤー法²¹⁾が用いられている。この方法はボーキサイトを用いたアルカリ溶液によって高温処理し、ボーキサイト中のアルミナ分を抽出する。抽出の反応式(1)、(2)で示される。



抽出残差(赤泥)を分離した後、アルミン酸ナトリウム溶液に種子を添加して(3)式のように水酸化アルミニウムの結晶を析出させる。



次いで、水酸化アルミニウムをろ過分離、洗浄後、1000℃以上で焼成し、(4)式によりアルミナを得る。



一方、析出を終了した溶液はソーダ分を補給して濃度調整を行い抽出処理に用いられる。

バイヤー法によるアルミナ製造工程を図3に示す。現在、アルミニウム製錬用アルミナは細かく休止角の大きいフラワリー型と、粗くて流動性の大きいサンディ型とが使用されている。その由来はボーキサイト中のアルミナの水和物の形態の差に起因しており²²⁾、ペーマイト型ボーキサイトは高アルカリ液でなければ抽出できず、ギブサイト型ボーキサイトは低アルカリ液での抽出が可能であることによる。しかし、近年技術開発が進み高温抽出処理が行われるようになり、オータクレイプ型ダイジェスタでは250℃(約40気圧)抽出が、また、ドイツで開発された管型ダイジェスタでは300℃(約80気圧)抽出

表3 アルミナの物性

特 性		サンデー アルミナ	フラワリー アルミナ
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含有量 (%)		1~30	80~95
BET 比表面積 (m^2/g)		30~100	0.3~7
休止角 ($^\circ$)		30~35	30~45
強熱減量* (%)		0.4~1.5	0.05~0.15
粒度	+74 μm (%)	40~80	10~40
	-44 μm (%)	5~15	20~50
平均粒度 (μm)		60~100	45~70
不純物	Na_2O (%)	0.3~0.6	0.4~0.6
	Si_2O (%)	0.01~0.03	0.01~0.03
	Fe_2O_3 (%)	0.01~0.03	0.01~0.03

* 300~1100℃の減量

が可能となり²⁾ペーマイト型ボーキサイトの抽出処理においても低アルカリ液化が可能となった。

一方、操業および環境の面からは、流動性がよく、発塵が少なく、活性度の高いサンディアルミナが有利であり、世界的にサンディアルミナが主流を占めつつある。

3.1.3 製錬用アルミナの物性

表3にアルミナの代表的な物性を示す。サンディアルミナはフラワリーアルミナに比べ比表面積が大きく、優れた吸着能を示す。また、粗粉分が多いため、流動性が大きく、発塵が少ない特性がある。

製錬用アルミナに要求される特性は電解炉の構造や操業方式により異なる²⁶⁾。一般にバッチ処理のゼーダーベルグ陽極炉ではフラワリーアルミナが、連続処理のブリ

1

表4 工業電解浴の組成と性質

電解浴組成 (%)*				融点 (°C)	浴温度 (°C)	アルミナ 溶解度 (%)	Alの 溶解度 (%)	電導度 (1/Ω cm)	蒸気圧 (Pa)
AlF ₃	CaF ₂	LiF	MgF ₂						
6	6	—	—	952	972	6.5	0.026	2.118	520
13	4	—	—	934	954	6.1	0.019	1.922	747
10	5	2	3	925	945	4.6	0.011	1.997	493

* 残部は氷晶石

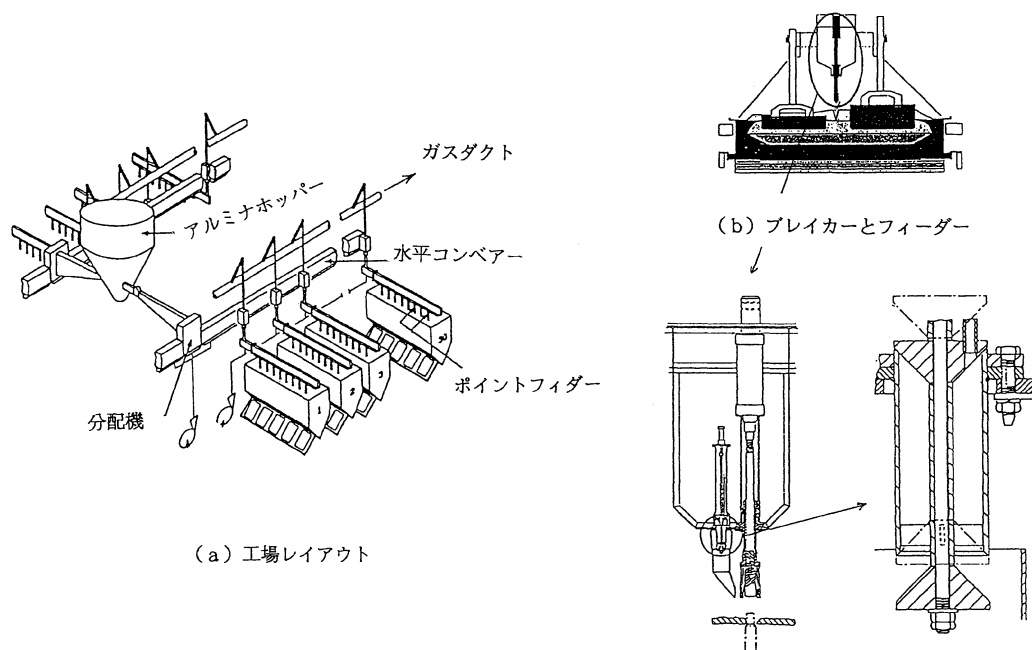


図4 アルミナ連続投入装置

ベーク炉ではサンディアルミナが使用される傾向にあるが、近年は陽極形式、処理法にかかわらずサンディアルミナが主流となりつつある。

3.2 電解浴

アルミニウム電解浴は氷晶石 (Na_3AlF_6) であり 1010°C で溶融する。初期は天然氷晶石が使用されていたが最近では合成氷晶石が使用されている。電解浴に要求される特性は、アルミナの溶解度が大きく溶解性が高いこと、融点が高いこと、電気抵抗が小さいこと、比重が小さいこと、分解性が小さく安定であること、アルミニウムの溶解度が小さいこと等である。以上の特性を満足させるため、一般にふっ化アルミニウム (AlF_3) を5～15%添加した組成が使用される。電解浴の NaF と AlF_3 の重量比 NaF/AlF_3 は浴比と呼ばれ操業管理上重要な指標である。純粋な氷晶石の浴比は1.5であり、各工場は

それぞれの操業に合わせ浴比を1.4～1.05の範囲内で一定値に制御している。 AlF_3 は電解浴の融点を下げ電流効率を上げる効果があるため、最近では浴比を低くする工場が増加している。 AlF_3 以外に LiF , CaF_2 をわずかに添加し操業している工場もある。表4に工業電解浴組成の例を示す。

4. 電解操業

4.1 電解作業

電解工場の作業は大別すると、(1)原料供給作業、(2)陽極関連作業、(3)アルミニウム汲出作業、(4)環境保持作業に分けられる。(1)原料供給作業には、①クラスト割り作業と②アルミナ投入作業が、(2)陽極関連作業はゼーダーベルグ陽極では、①ペースト製造作業、②ペースト投入作業、③給電棒交換作業が、プリベーク陽極では①陽極

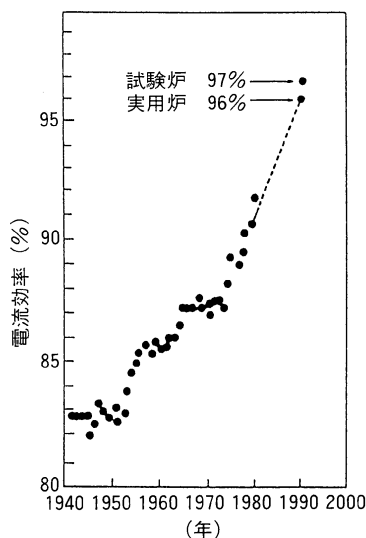


図5 電流効率の推移

製造焼成作業，②陽極交換作業がある。作業の多くは，クレーンおよび車輛を使用し人手で行われているが，最近のブリベーク炉では原料供給作業が完全自動化されつつある。図4に原料自動供給システムの例を示す。ゼーダーベルグ陽極での原料自動供給システムの成功例はない模様である。後述するが，この自動化の効果は操業の安定と電流効率の向上に大きく寄与している。

4.2 操業成績

電解操業における操業成績の指標は電流効率と電力原単位および生産性である。

4.2.1 電流効率

電流効率は生産量/理論生成量 $\times 100(\%)$ で表され，現在，世界の實力は88～96%程度と報告されている。理論生成量はファラディの法則に従い，(5)式で表される。

$$1 \text{ 日の理論生成量 (kg)} = 8.05 \times \text{電解電流 (kA)} \quad (5)$$

電流効率が100%にならない原因は，生成されたアルミニウムが電解浴中に溶け出し陽極で再酸化されることによる。この現象は熔融塩に特有の現象で「金属霧」と呼ばれている。金属霧に影響を与える要因には，①熔融金属と熔融塩の接触面積，②操業温度，③電解浴組成，④熔融金属の拡散速度，⑤酸化速度等がある。

これらの要因の具体的対策は電解炉の設計段階での電流密度の取り方，電流母線のレイアウト，原料投入方式，陽極形式の選択で決まる部分と，操業面での電圧の取り方，制御の仕方，電解浴の組成の決定と管理方法，原料投入の方法による部分がある。これらの努力による電流効率の改善経過を図5に示す。近年，大型コンピュ

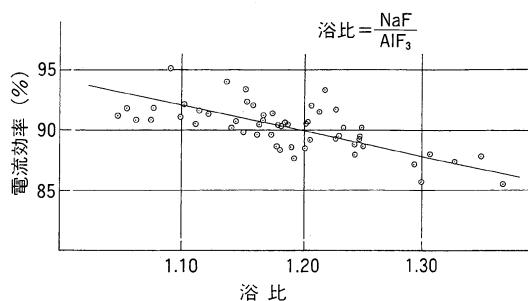


図6 浴比と電流効率の関係

ータの発達により，電解炉の設計は，電流母線のレイアウト，炉材質，炉デザイン等を総合したシミュレーションにより行われるようになり，電流量としては30万アンペアの商業炉が稼働しており，情報では35万アンペアの試験炉も稼働しているようである。次に操業要因について述べる。

4.2.1.1 電解浴組成

電解浴は前述したように，一般には氷晶石(Na_3AlF_6)にふっ化アルミニウム(AlF_3)を加え，浴比(NaF/AlF_3)を1.4～1.05に制御している。この浴比と電流効率の間には図6に示すように顕著な関係があり，最近では浴比を低くする傾向にあり，浴比1.1～1.2操業が多くなっている。

4.2.1.2 アルミナ濃度

従来，原料のアルミナは1日に3～8回に分けて間欠的に投入されてきた。このため，電解浴中のアルミナ濃度は，投入後の数%から時間の経過とともに減少し，2～3%になったところで次の投入により再び増加するパターンを繰り返している。しかし，浴中のアルミナ濃度が2～3%以下になると，急激に炉電圧が数10Vに上昇する現象が発生する。この現象を「陽極効果」と呼んでおり，定期的アルミナ投入が間に合わず，陽極効果が1日に1から2回発生するのが普通である。陽極効果が発生すると浴温が急激に上昇し，通常950～970℃であるものが1000℃を越え，定常温度まで回復するまでに30分近くかかる。このときの熱でアルミナを通常の投入の場合より効率よく溶解させるほか，炉内および両極の清浄化に寄与しているとして，現場では陽極効果の発生を歓迎し，操業管理指標として活用している。しかし，陽極効果はエネルギーの浪費であると同時に，浴温の上昇により生成アルミニウムの再酸化を促進させ，電流効率を低下させるデメリットがある。しかし，実際には陽極効果のメリットの効果の方が大きく，実情は必要悪として陽極効果を利用している。前述したように，近年，ブ

1

表 5 電解炉の炉電圧分割例

陽極ビーム・給電棒	0.16 V	3.4%
陽極	0.32	6.9
電解浴	1.76	38.0
分解電圧	1.80	38.8
陰極	0.47	10.1
外部回路損	0.13	2.8
	4.64	100.0

リベーク陽極の採用により、容易にアルミナの自動連続投入（1～5 分間隔でのアルミナの投入）が実用化されるようになり、電解浴中のアルミナ濃度を一定に制御できるようになった。その結果、陽極効果の発生は制御できるようになり、最新の電解システムでは、陽極効果の発生を0.1回/日以下に制御している。通常、アルミナ濃度は3%程度に制御されている²⁸⁾。このような制御が可能になったのは、コンピュータが活用できるようになったためであり、コンピュータはこのほか、炉電圧制御、浴組成管理、工程管理にも利用されている。

4.3 電力原単位

アルミニウムは電気の缶詰と言われるように大量の電力を消費している。電力の使用量の指標として、通常(6)式で示される電力原単位 (kWh/t-Al) が用いられる。

$$\text{電力原単位} = \frac{\text{使用電力}}{\text{生産量}} = \frac{\text{電流} \times \text{電圧}}{\text{電流} \times \text{電流効率}} \quad (6)$$

電力原単位を改善するには、炉電圧を小さくし電流効率を高くすればよい。電流効率に関しては前述したので、この頃では炉電圧に関して述べる。ブリベーク陽極の炉電圧分割の例を表5に示す。

この中で、分解電圧は人為的にいじれない部分であり、他の部分の電圧ロスをいかに小さくするかの改善努力がなされてきた。図7に電力原単位の改善経過を示す。

陽極電圧の低減はゼーダーベルグ陽極では、給電棒の形状、挿入方法および陽極の大きさ（電流密度）の工夫により行われてきたが限界があり、環境改善の要求とも相まってブリベーク陽極化しつつある。陰極電圧も同様に陰極、給電棒のディメンジョンおよび陰極材質の変更により対処してきた。電流母線は設備費との兼ね合い、磁界対策もあり一概に電流密度を下げられない。電圧ロスが一番大きいのは電解浴中である。通常、極間距離は4 cm 程度であり、いかにこの距離を小さく操業するかへの努力がなされてきた。ただし、極間距離を小さくする

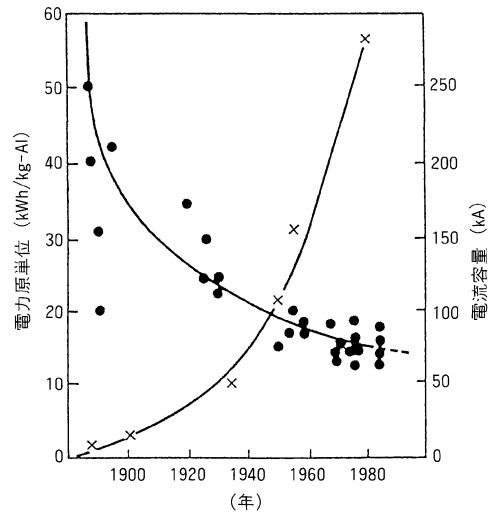


図 7 電力原単位と電流容量の推移

と磁界の影響を受けやすくなり、熔融アルミニウムの流動の影響で炉電圧が周期的に変動する現象「針振れ」（アナログ炉電圧計の針の振れ）が生じ操業不能となる。これらの努力の結果、最新式の炉では、電力原単位12000 kWh/t-Al 台の操業が可能となっている。ただ、電力原単位の低減もほぼ限界に近づいたと考えるべきであろう。

4.4 生産性

アルミニウム電解炉は、現在最大の電流容量の30万アンペアでも1炉当たりの生産量は2.3 t/日である。炉の大きさは3～4×8～10 m であり面積効率は非常に悪く、炉数も多いのが特徴である。このため、生産性の向上には、これまで電流容量のアップ、機械化、自動化が進められてきた。図7に電流容量の変化を示す。

4.5 最新の電解炉の実績

最後に図8に最新の電解炉の実績と技術改善経過を示す。また、350 kA 試験炉の諸元を表6に示す。

5. 環境対策

5.1 ガス

すでに述べたように、電解浴はふっ化物であり、操業温度は1000℃弱である。したがって、電解浴は空気中や原材料中の水分で分解しHFが発生する。また、陽極で発生するCO₂がある。これらのガスは吸引、洗浄され無害化処理される。洗浄には湿式と乾式の2方式があり、ゼーダーベルグ陽極では一部の例外を除き湿式洗浄であり、吸収されたF分は氷晶石として回収され、浴原料として再利用される。乾式洗浄は活性度の高いサン

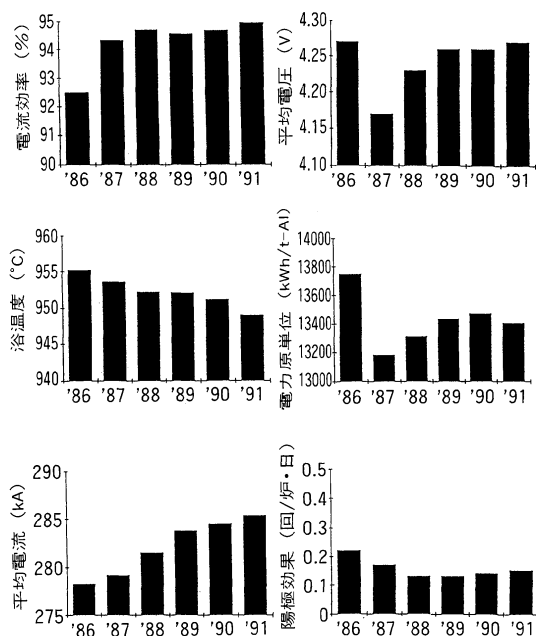


図8 最新の電解炉操業実績
(1991年は1月～6月の半年の平均)

表6 最新の350 kA 試験炉の諸元

電流	350 kA
電流密度	0.82 A/cm ²
陽極本数	36本
炉殻寸法	17130×5000 mm
アルミナ供給方式	自動連続投入
電解浴 浴比	1.2
生産量	2620 kg/日

ディアルミナによりF分を吸着させ、ふっ化アルミニウムとして回収使用されている²⁹⁾。プリベーク陽極では乾式洗浄が主として用いられている。

5.2 温度

電解炉に投入されたエネルギーの50%以上は熱として放出されるため、場内は高温雰囲気となる。したがって、電解工場内は外気の強制導入により作業環境の改善がなされるほか、使用するクレーン、車輛はキャビン化され、作業は温度コントロールされたキャビンの中で行われるように改善がなされている。

6. 純 度

ホール・エール電解法により得られるアルミニウムの純度は一般に99.7%として取引されているが（この場

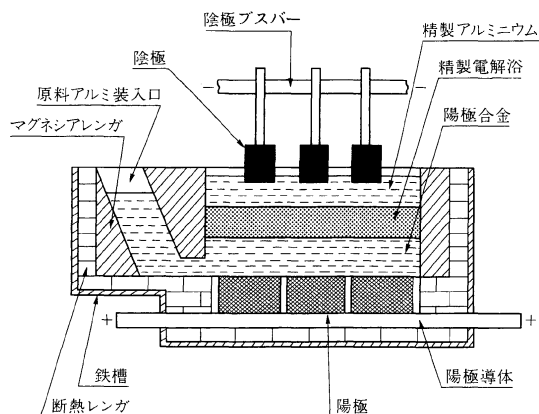


図9 三層電解精製炉の構造³⁰⁾

合の純度とは100-Si%-Fe%-Cu%である）実際上は99.85%程度が一般的である。しかし、最近では、原料の選別、操業の工夫により99.93%程度の純度のアルミニウムの生産がいくつかの工場で行われており、中には99.96～99.97%の純度のものまで製造されている。

7. 精 製 法

アルミニウム電解製錬法において、最高で99.96%程度のアルミニウムの製造が行われていることは事実であるが、ごく一部の例外的な話であり、通常、99.9%以上のアルミニウムを得るには、電解アルミニウムを何らかの方法で精製する必要がある。現在、広く工業化されている精製法は三層電解法と偏析法である。

7.1 三層電解法

この方法は、図9に示すように、電解槽の中に下から順に、陽極母合金溶湯、電解浴および陰極精製アルミニウム溶湯の3層を比重差（3.0, 2.7, 2.3）によって保持し電解精製するものである。陰極、陽極は位置的には逆であるが、電解製錬炉と同じ構造（陽極はプリベーク陽極）である。しかし、炉自体は図9に示すように原料を挿入するための（原料挿入以外に母合金の入替え、炉底にたまったスラッジの取出しにも使用する場合がある）前炉と呼ばれる部分がある。前炉は炉底で陽極である母合金とつながっている。

母合金はAl-Cu(30±5%)の共晶組成からなり、融点は548°C、操業温度において比重は3.0である。電解浴の代表例を表7に示す。電解浴に要求される特性は、①陽極合金と陰極アルミニウムの中間の比重を持つ、②操業温度で揮発しにくく安定である、③電気抵抗が小さい、④融点がアルミニウムよりわずかに高い、⑤アルミニウ

1

表7 代表的精製電解浴組成 (%)

発明者	Hoo pes	Gadeau	住友化学
AlF ₃	30~38	23	41.4
BaF ₂	30~38	—	35.0
BaCl ₂	—	60	—
CaF ₂	—	—	13.6
NaF	25~30	17	—
融点 (°C)	900~920	750	730
電解温度 (°C)	950~1000	800	750~800

ムより活性な金属塩である、⑥炉材との反応性が小さい等である。これらを満足する電解浴は、Na, Ba, Al, Ca, Mg のふっ化物または塩化物であり、Ba は比重を大きくする上で欠くことができない元素である。

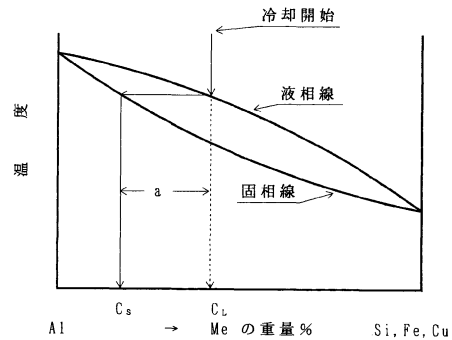
三層電解精製の原理は、電解浴中の金属の電極電位がそれぞれ異なることを利用したものである。アルミニウムより貴な金属、Fe, Si, Cu 等々は陽極合金中に残り、卑な金属、Na, Ca, Mg 等は電解浴中に移行するが、陰極では析出せず電解浴中に残留する。電解浴は精製媒体としての働きであるから、理論上は減耗しないはずであるが、操業作業での炉外への持ち出し、揮散、レンガ層への浸透等で消耗する。

精製炉の電流容量は30~60 kA 程度であり製錬炉に比べ小型である。操業条件は陽極合金層の厚さ：20~30 cm, 電解浴厚さ：12~15 cm, 陰極アルミニウム層厚さ：10~15 cm, 操業温度：750~800°C, 電力原単位：14000~18000 kWh/t-Al であるが、最近の情報による電力原単位は10000 kWh/t-Al の実績が出ているようである。電流効率率は原理上100%のはずであるが、漏洩電流、また、陰極カーボン取出しに伴う炉外への搬出等で実質は100%にはならない。電解三層電解精製で得られるアルミニウムの純度は99.99~99.999%である。

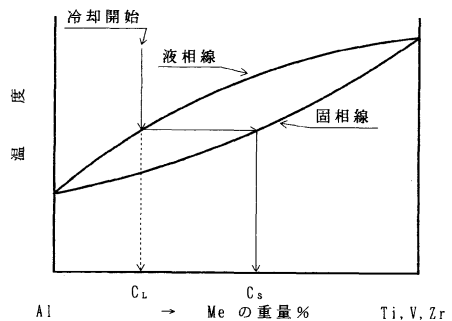
7.2 偏析法

7.2.1 偏析法の原理

合金の凝固の際の偏析現象を利用したアルミニウムの純化法として数多くの工業技術が開発されている。大別すると、晶出した初晶を分離、集める「分別結晶法」と、冷却凝固面で成長させる「一方向凝固法」になる。相状態図は、偏析精製の観点から見ると概念的に図10に示すように2種類になる。図中 C_L は液体中の不純物濃度、 C_S は固体中の不純物濃度である。偏析工程により純度が上げられるのは、Fe, Si, Cu 等と Al の合金に代表される図10(a) の場合で Ti, Zr, V 等と Al の合金に代表される図10(b) の場合には逆に濃縮される。したがって、



(a) 不純物除去可能の相状態図



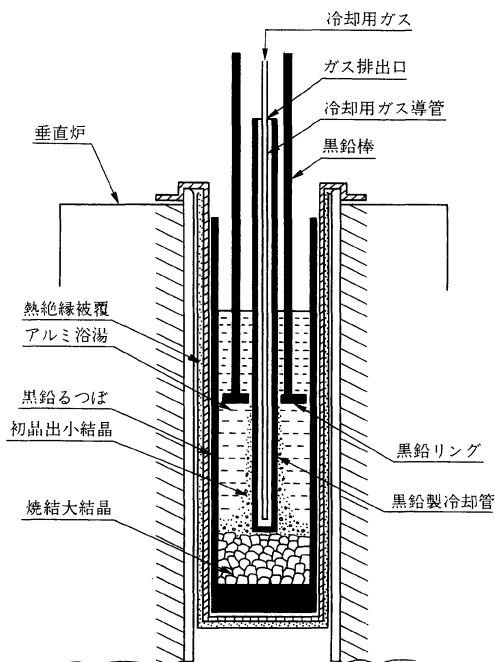
(b) 不純物除去不能の相状態図

図10 偏析にかかわる概念的相状態図

これらの不純物金属元素は偏析工程にかける前に何らかの方法で除去する必要がある、一般的にはBを添加しB化合物として除去する方法が取られている。また、除去可能な元素でも図10(a)の長さaにより精製の効率が左右される。固相の不純物濃度と液相の不純物濃度の比は平衡分配係数 k_0 で示される。実際の精製では凝固の進行に伴って不純物元素が液相中に排出され、凝固界面近傍に不純物元素が濃縮されるため、精製効率率は(7)式で示される実効分配係数 (k_e) に依存する。

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-R\delta/D)} \quad (7)$$

(7)式において、 R は凝固速度、 δ は拡散層厚さ、 D は拡散係数である。実効分配係数を平衡分配係数に近づけ精製効率を高めるためには、凝固速度および拡散層厚さを小さくし、拡散係数を大きくすればよい。しかし、拡散係数は物理定数であり、凝固速度を小さくすることは生産性の点から問題がある。したがって、実用的には拡散層厚さを薄くすることが有効であり、各種の方策が取られている。

図11 ペンネー法精製炉の構造³⁷⁾

7.2.2 分別結晶法

晶出した初品を集め加圧、加熱しながら固液分離、部分再溶解、再結晶化を行い純化を行う方法であり、アルコア法³⁶⁾、ペンネー法³⁷⁾、日軽法³⁸⁾が代表的なものである。

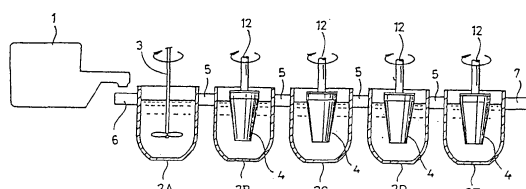
これらとは考え方を変え、晶出した初品を底部に沈降させた後、別室に移動させ再溶解する工程を繰返し精製する方式も提案されている³⁹⁾。

分別結晶法の代表例としてペンネー法の機構を図11に示す。装置は原料アルミニウム溶湯を入れる黒鉛るつば、溶湯を冷却、初品を晶出させるための冷却管、晶出した初品をかき落とし、固液分離させるための黒鉛リングを備えたブランジャ、黒鉛るつばを加熱するヒーターから構成されている。アルコア法の場合、初品を晶出させるためにArガスを吹き込み、日軽法の場合、溶湯を入れる黒鉛るつばそのものを利用しているが、他の部分の基本構造、機能は同一である。精製操作は次のようにして行われる。黒鉛るつばに原料のアルミニウム溶湯を装入し、ガスで冷却された黒鉛製冷却管表面に初品を晶出させる。次に、ブランジャを上下させ黒鉛リング内面で初品をかき落とし、底部に堆積した初品を黒鉛リングで加圧する。このとき、黒鉛るつばの周囲のヒーターで堆積した初品を加熱、部分再溶解させる。この工程を繰

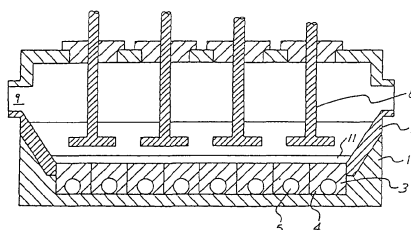
表8 分別結晶法による精製例

原料アルミニウム (ppm)				精製アルミニウム (ppm)				精 製 率* (%)		
Fe	Si	Cu	Zn	Fe	Si	Cu	Zn	Fe	Si	Fe+Si
550	620	40	—	10	40	10	—	55	15.5	23
270	320	—	50	8	22	—	10	34	14.5	20
23	5	2	—	5.3	4.3	<1	—	4.4	1.2	2.9

* 精製率 = $\frac{\text{原料 Al 中の X 成分}}{\text{精製 Al 中の X 成分}}$



1 溶解炉、4 冷却管、5 導通樋、12 回転軸



8 攪拌機、4 炭素ブロック、5 冷却媒体流通管、11 晶出アルミニウム

図12 一方向性凝固精製炉の構造例

返すことにより原料アルミニウムは精製された固体層と不純物元素が濃縮した液体層に別れる。この液体層は液体のまま排出されるか、あるいは全体を凝固冷却して取出し、精製部を切断して分離することにより精製を行う。この精製技術は、3段階の精製機構を含んでいる。すなわち、①冷却面で初品を晶出させる、②固液分離を再溶解と平行しながら行う、③加熱しながら再結晶化させる。表8にペンネー法による精製例を示す。この方法の特徴は、得られる製品の不純物の濃度が理論上の値より小さくなることである。この理由は上記②③の再溶解、再結晶化が大きく寄与しているもので、Flemings等の分別溶融精製法^{40), 41)}に通ずるものであろう。

7.2.3 一方向性凝固法

冷却面に連続して凝固を進行させて精製アルミニウムを得る方法である。冷却、凝固を装置のどの部分で行うかにより、①冷却管凝固法、②底部凝固法、③側壁凝固法、④上部凝固引き上げ法、⑤横引き法、等各種の方式

1

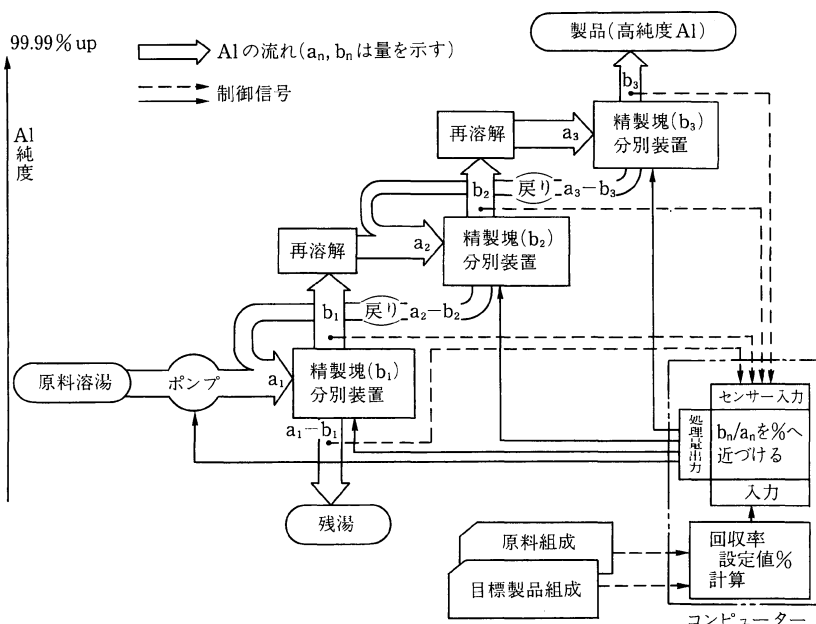


図13 コージュナル法による精製プロセス

が考案されている。図12に①, ②の方式を示す。いずれの方式も, 7.2.1で述べたように, いかにして拡散層の厚さを薄くするかに工夫がなされており多数の特許が提出されている^{31)~35)}。一方向性凝固法の場合, 精製効率は分別結晶法に比べ悪く, 実効分配係数に支配されている。したがって, 通常, 目標の不純物濃度の製品を得るためには, 同一工程を2~3回繰返す必要があり, 図13に示すコージュナル法⁴²⁾により精製が行われている。

7.3 超高純度アルミニウム製造法

99.999%以上の超高純度アルミニウムは, 超伝導分野, スパッター材等に使用されている。超高純度アルミニウムの大量生産方式として, 三層電解法と分別結晶法の組合わせによるプロセスが提案されている⁴³⁾。通常の製造法としては, ゾーンメルティング法がある。合金の偏析現象を利用した精製法で, 棒状の原料アルミニウムを帯溶融し, この溶融帯を一方の端から他端に時間をかけて移動させ, 不純物元素を一端に濃縮させる。この操作を, 目標純度になるまで繰返し行う方法である⁴⁴⁾。この方法は効率が悪く, 大量生産には不向きである。99.9999%程度までなら, 三層電解法で得られたアルミニウムを原料に一方向性凝固法で精製することが行われている。

8. おわりに

二度のエネルギーショックによる電力単価の急激な上昇とアルミニウム価格の低迷により, 日本のアルミニウム製錬は壊滅的打撃を受け, 日本軽金属(株)蒲原電解工場の年産3万トンを残すのみとなった。このため, もはや国内での新しい製錬技術の発展は期待できない。しかし, 世界では炉の大型化, 自動化が進むとともに, 不溶性陽極の開発, TiB_2 を利用し, 陰極アルミニウムを炉内に保持しない電解炉, バイポーラ電極使用の電解技術の開発が行われており, 21世紀には実用化が期待されている^{45)~48)}。また, 精製技術では, 住友化学(株)は, 三層電解法で世界のトップのレベルにありながら海外移転が計画されているとの報道もある。一方, 偏析法での精製アルミニウムは, ますます需要が伸びつつあり, 今後も多くの技術開発が進むものと思われる。

なお, 本講座を執筆するに当たり, 過去の軽金属誌の報告を参考にした^{1), 49)~51)}。

参考文献

- 1) J. P. McGeer: J. Metals, (1986), 27.
- 2) P. R. Bridenbaugh: Alnm. Technol., 86 (1986), 24.
- 3) W. S. Peterson: Hall-Heroult Centennial, First Century of Alum. Process Technology, 1886-1986, (1986).

- 4) N. Jarrett: Extr. Metals., 81 (1981), 222.
5) N. Jarrett: Metals. Trans., 18B (1987), 289.
6) 渡辺 亨: 金属, 43, No. 7 (1973), 13.
7) R. L. Troup: Light Metals, (1984), 1591.
8) J. P. McGeer: Proc. Conversaz Prod. Liq. Alum., (1986), 25.
9) J. P. Peacey and W. G. Davenport: J. Metals, 26, No. 7 (1974), 25.
10) C. N. Cochran: Light Metals, (1987), 429.
11) 渡辺亨: 軽金属, 39 (1989), 403.
12) 北川二郎: アルミニウム工業, 誠文堂新光社.
13) 亀山直人: 電気化学の理論と応用 下巻 I, 丸善(株), (1964).
14) (株)軽金属協会編: アルミニウム電解, 軽金属協会, (1981).
15) P. J. Rhedey, S. K. Nadkarni: Light Metals, (1986), 569.
16) K. Etzel, F. Brandmir, P. Aeschback and H. Friedli: Light Metals, (1983), 885.
17) R. L. Rof and R. W. Peterson: Light Metals, (1987), 209.
18) W. E. Wahnsiedler: Light Metals, (1987), 269.
19) V. Potocnik: Light Metals, (1987), 203.
20) J. Regnier: Light Metals, (1988), 13.
21) F. Habashi: Light Metals, (1988), 3.
22) 金原幹夫, 望月文男: 軽金属, 30 (1980), 53.
23) 葉袋清一: 粉体と工業, 9, No. 1 (1977), 54.
24) K. Bielfeldt: Proc. AIME 97th Annual Meeting, Alumina I, (1968), No. 3.
25) 軽金属協会編: アルミニウム技術便覧, 軽金属出版 (1985), 313.
26) Y. Bertaud and A. Lectard: Light Metals, (1984), 667.
27) K. Grjotheim, H. Kvande and B. J. Welch: Light Metals, (1986), 417.
28) B. Langon and P. Varin: Light Metals, (1986), 343.
29) D. R. Augood: Light Metals, (1987), 625.
30) 渡辺修一郎: 金属, 58 (1988), 8.
31) 公開公報: 昭57-160568.
32) 公開公報: 昭59-41998.
33) 公開公報: 昭57-60040.
34) 公開公報: 昭61-170527.
35) 特許公報: 昭61-3385.
36) 特許広告: 昭49-5806.
37) 特許広告: 昭50-20536.
38) 日本特許: 1,427,312 (1988).
39) M. C. Flemings: Metal. Trans., 10B (1979), 71.
40) M. C. Flemings: Metal. Trans., 10B (1979), 76.
41) 新井浩三: 省エネルギー, 35 (1983), 45.
42) US Patent 4273627 (1981).
43) 橋本英二, 上田善武: まてりあ, 33 (1994), 58.
44) K. Billehaug, H. A. Oye: Aluminium, 56 (1980), 642.
45) K. Billehaug, H. A. Oye: Aluminium, 56 (1980), 713.
46) R. P. Paulek: Aluminium, 66 (1990), 573.
47) C. J. McMinn: Light Metals, (1992) 419.
48) 高橋正雄: 軽金属, 37 (1987), 3.
49) 友弘一郎: 軽金属, 37 (1987), 13.
50) 軽金属学会編: 軽金属の研究と技術の歩み, 軽金属学会, (1991).