学位論文題名

アルミニウム・スクラップの熔融塩電解精製に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

現在、アルミニウム・スクラップの再生技術の主流は、回収スクラップに新地金あるいは不純物の少ないアルミニウムを添加し、それらを再熔融し、成分調整後、再生地金として出荷する、いわゆるブレンディング技術によるものである。しかし、ブレンディングによるリサイクルが繰り返されると、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。本論文は、この観点より着手したものである。すなわち、スクラップの新しい再生技術の確立を目指し、現行のアルミニウム三層電解精製法を改良し、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するための必要な基礎的知見を得るため、実験的に検討したものである。

すなわち、第1章においては、アルミニウム電解製錬の歴史についてまとめ、現在および将来におけるアルミニウム・スクラップの再生技術およびその問題点を示した。また、本研究が目指している二重電極電解槽型式では、現行電解槽構造と異なるため、槽壁材料に対して低侵食性の新たな電解浴の開発が必要になった経緯について述べた。

第2章では、三層電解精製用電解浴の必要条件である密度、浴中Al成分の安定性、ならびに浴の初晶晶出温度に注目し、電解浴組成とその調製手法の実験的探索を行い、新たな電解浴の槽壁材料に対する侵食性についても検討した。

すなわち、溶媒塩として、 BaCl_2 - NaCl 二元系熔融塩を選定し、考案した差圧式の密度測定セルを用いて、熔融アルミニウム(密度 $2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 800°C)以上の密度を有する組成条件を探索した。その結果、少なくとも BaCl_2 50 mol% 以上含有する組成が必要であることを明らかにした。 750°C における BaCl_2 - NaCl 等モル混合塩に AlCl_3 の導入を種々試みた結果、いずれの場合も、その蒸気圧のため定常的溶存濃度が小であって、三元系塩化物のみの電解浴は採用し得ないと結論した。次いで、 800°C における BaCl_2 - NaCl 等モル溶媒塩への AlF_3 成分導入を試みた。 AlF_3 単独および AlF_3 - NaF の混合粉体を溶媒塩に添加しても均一な電解浴は得られず、40~43 mol% AlF_3 - NaF 複塩の限定組成のみが溶媒塩に均一溶解しうることを見出した。この最終的に得られた四成分系熔融塩(例えば 10 mol% AlF_3 -15mol% NaF -41mol% BaCl_2 -34mol% NaCl)は、密度 $2.67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を有し、初晶晶出点が 610°C であって、石英質材料に対しても、実験室的研究には十分使用できることを示した。

第3章においては、前章で見出した四成分系熔融塩電解浴の電気化学的挙動を検討した。

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電流と電圧との関係を測定した結果、Al照合電極に対し、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、+2.4V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0Vから卑な電位域で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事を明らかにした。

次いで、電解槽底部のAl-Cu合金アノードと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、電解浴調製時に含まれる不純物、槽壁から溶出するSiO₂成分により、槽電圧の上昇が認められた。これは、合金アノード表面に酸化物被膜が形成されるためと考察した。これを避けるため、より耐浴性に優れた高純度アルミナセラミックスを槽壁材料として用いること、さらに調製した電解浴の適切な予備電解処理の手法を提案した。また、Al-Cu合金からAl成分のアノード溶解に伴うCu成分濃縮の許容限界を調べた結果、50 wt% Cuまでは、アノード溶解反応に影響しないことを明らかにした。

一方、カソード反応に関しては、電解浴中AlF₃濃度とAl電析だけが進行する電流密度との関係を検討した。その結果、槽壁材料の保護ならびに生産性の維持を考慮し、5mol% AlF₃含有の電解浴組成にすべきであると提案した。

第4章では、電解槽サイズを任意にスケールアップした際の印加電流と槽電圧との関係を予測するため、電解精製用電解浴の導電率を明らかにすることとした。

本熔融塩系では、印加電流と電圧変化との間に直線関係が成立する。この関係は電解浴の抵抗によって決まるので、この浴抵抗の極間距離依存性から導電率を確定した。その結果、40~60 mol% BaCl₂-NaCl 二成分系溶媒塩に、浴中AlF₃濃度が5~15 mol% になるように40mol% AlF₃-NaF 複塩を添加した12種類の電解浴の導電率を明らかにした。いずれも750~850℃において、2.0~2.8 S·cm⁻¹の範囲にある。なお、40 mol% BaCl₂-NaCl 溶媒塩の場合を除いて、浴中AlF₃濃度の増加とともに導電率が增大するのは、浴中Na成分のモル分率増大によるものと考察した。なお、導電率の温度依存性、すなわち、見かけの活性化エネルギーは、1.9~2.8 kJ·mol⁻¹程度である。また、これら四成分系電解浴の導電率は、現行のGadeau浴のそれに比べ、約2倍である。

第5章においては、回収したアルミニウム・スクラップを想定し、Fe、Si、Mgを含有する各種アルミニウム・スクラップからアノードCu合金を溶製し、長時間電解精製実験を行った。浴中および電析Al中の不純物濃度の経時変化を調べ、不純物成分の系内物質収支を検討した。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中で100 ppm以下になる。このような回収スクラップからのFe成分の分離は、これまでの金属学的手法による問題を根本的に解決する手段になりうるものといえる。また、スクラップ中のSi成分は、添加量の異なる2種のAl材料の場合、それぞれ50,000 ppmから922 ppmまで、4,200 ppmから70 ppmまで除去可能であり、Mg成分は、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しないことが明らかになった。また、電解浴中のAl成分は、長時間極めて安定であって

継続的な工業電解精製にも使用できることを示した。

第6章は、本研究の総括を述べたものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 川 達 雄
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 成 田 敏 夫

学 位 論 文 題 名

アルミニウム・スクラップの熔融塩電解精製に関する基礎的研究

現在アルミニウム・スクラップの再生は、回収したスクラップに一次地金あるいは不純物の少ないアルミニウムを添加して再熔融する、所謂ブレンディング技術が主体をなす。しかし、このようなリサイクル技術が繰り返されると将来的には、順次蓄積した不純物を不連続的に分離する新たな再生技術が必ず必要になる。

本論文は、このような将来展望に立って、現在行われている高純度アルミニウム製造の熔融塩三層電解精製法を改良し、回収スクラップから一次地金程度の純アルミニウムを得る電解精製法を開発するため、実験的研究を行ったものである。この際、より省電力、高生産性が達成できるよう、外熱式積層型二重電極電解槽型式の適用を念頭にしているところが独創的と評価できる。本研究における主要な成果を要約して以下に示す。

①現行の電解精製法は内熱式であって、槽壁材料は凝固塩で保護されている。これを外熱式にすると、凝固塩の形成は許容できなくなるので、まず酸化物系槽壁材料に対して侵食性の少ない電解浴組成の探索を目指し、生成アルミニウムが浮上する条件を明らかにするための熔融塩密度測定法を新たに考案した。さらに、基本組成の熔融塩へのアルミニウム成分の添加手法を種々試み、最終的には $\text{AlF}_3\text{-NaF-BaCl}_2\text{-NaCl}$ 四成分から成る新たな組成の電解浴を確定した。

②この新電解浴における電流と電圧との間には、直線関係が成り立つ。このことを利用して、電極間距離を定量的に変化させる手法により、各種組成の熔融塩電解浴の導電率を精度良く確定した。さらに、導電率の値が浴中のNa分率と極めて強い相関のあることを示した。

③Al-Cu合金のアノード溶解特性および、グラファイトカソードのAl電析特性を精査するとともに、回収したスクラップを想定した熔融塩電解精製を長時間にわたって行った。その結果、回収過程で混入するFe成分は、アノード溶解することなく、浴中の一部のみがAlと共電析すること、合金成分であるSi成分およびMg成分は溶解するけれども、電析Al中には共析せず、ほぼ完全に分離除去できることを明らかにした。

以上要するに著者は、将来必ず必要になるアルミニウム・スクラップの新しい再生技術として、外熱式三層熔融塩電解精製が可能な新たな組成の電解浴を開発し、その密度および導電率

を確定するとともに、アノード溶解ならびにカソード電析特性を解明し、更にスクラップ中不純物成分の電気化学挙動を明らかにしており、溶融塩電解工学ならびに材料工学の進歩に寄与するところ極めて大である。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認められる。