

学 位 論 文 題 名

アルミニウムスクラップ再生のための塩化物熔融塩系
電気化学サイクルに関する研究

学位論文内容の要旨

本論文は、将来益々増大する最終アルミニウム・スクラップを、比較的純度の高いアルミニウム地金として再生することを目的として、高温塩化物熔融塩系の $\text{Al}-\text{Cl}_2$ 化学電池と熔融 Al 電解採取とを組み合わせ、電気化学サイクルを提案し、それぞれの構成要素について実験的に検討したものである。この電気化学サイクルは、まず、回収アルミニウム・スクラップを塩素化することにより粗塩化アルミニウムを製造し、この粗塩化アルミニウムを昇華法により精製処理した後、高純度の塩化アルミニウムを原料として熔融アルミニウムを電解採取するという、3つのプロセスから成っている。ここで、スクラップの塩素化に際し、 $\text{Al}-\text{Cl}_2$ 化学電池を構成するならば、この電池出力を電解採取電力の一部として用いることができるので、大幅な省電力が可能となる。また、電解採取時に生成する塩素ガスは、化学電池の正極活物質として、サイクルすることができる。

なお、アルミニウム・スクラップのリサイクルに関しては、これまで多くの手法が提案され、実用されているけれども、不純物成分の蓄積のためサイクル毎に用途が限定され、最終的には、不連続的再生が必須である。本論文は、このような観点に立って研究をスタートしたものであって、全8章から成っている。

第1章緒論では、本研究の工学的背景を述べると共に、1) $\text{Al}-\text{Cl}_2$ 化学電池を用いたアルミニウム・スクラップの塩素化による塩化アルミニウムの製造、2) 生成した粗塩化アルミニウムの精製、3) 二重電極電解槽による熔融アルミニウムの電解採取の3つのステップからなる熔融塩電気化学サイクルについて解説した。このサイクルの特徴は、1)の化学電池出力を3)の電解採取時の電力の一部として使用し、大幅な省エネルギー化を図ると共に、電解採取時に発生する塩素ガスを化学電池の正極活物質として再利用するところにある。現行の回収アルミニウムリサイクル技術と比較しながら、本研究の目的と位置付けを示した。

第2章では、電気化学サイクルの第一プロセスである、アルミニウム・スクラップの塩素化に使用できる熔融塩系 $\text{Al}-\text{Cl}_2$ 化学電池の開発、及び性能評価を行った。化学電池の出力特性の解析に当たって、開回路電圧からの電圧降下を、電解浴抵抗による部分と反応抵抗による部分とに分けて評価する手法を考案し、反応抵抗の大部分が、塩素ガスの還元反応過程に起因することを明らかにすると共に、この反応抵抗を低減するため、グラファイト製塩素電極形状を種々工夫しながら開発し、通常の孔型電極よりも、スリット型電極のような溝付き構造が優れていることを示した。また、分離して得られた反応抵抗とメニス

カス長さとの積がほぼ一定であるという新たな知見を得た。さらに、メニスカスの位置を規則的に上下させると、上昇時には出力特性が大幅に上昇し、下降時には減少することを見出し、溶存塩素濃度に注目して、メニスカス部における熔融塩薄膜層モデルを提案した。

第3章では、 $\text{Al}-\text{Cl}_2$ 化学電池反応により生成する、粗塩化アルミニウムの精製処理方法について述べた。塩化アルミニウムを50mol%以上含有する $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ 二元系混合熔融塩は、約150℃で熔融する低温熔融塩として知られている。この熔融塩中に粗塩化アルミニウムを添加すると、塩化アルミニウム成分のみが昇華してくるので、これを冷却、固化させて高純度塩化アルミニウムとして回収する。しかし、他の夾雑物も加熱温度に応じた蒸気圧を有しているので、昇華精製温度を制御することが重要である。即ち、塩化アルミニウムの昇華温度により近い約185℃に制御すると、5ナイン程度の純度の高純度塩化アルミニウムを連続的に得られることを示した。

第4章では、電気化学サイクルの最終ステップである、熔融アルミニウムの電解採取に関して述べた。まず、通常のシングル電解槽を用いて、印加電流と槽電圧との関係、溶媒塩として用いた各種塩化物の、槽電圧、電流効率に対する効果など、塩化物熔融塩の電解に及ぼす諸因子の影響について実験的に検討した。その結果、 KCl を含有する溶媒塩を用いると、カリウムの共電析が生じた場合、直ちに層間化合物を形成して、グラファイト・カソードが崩壊することを見出した。また、 MgCl_2 等のアルカリ土類金属塩化物を溶媒塩に用い、3mol%程度の低塩化アルミニウム濃度条件では、90%以上の電流効率を得られることを明らかにした。

第5章では、本研究室で開発した傾斜積層型二重電極電解槽の構造について概説し、反応生成物、並びに熔融塩電解浴の均一な槽内流動を確保するため、多数積層する二重電極各部の具体的な確定方針を示した。この設計方針に従って、設計定数を種々変化させた電極群を用いて実際に電解槽を作動させ、電流－電圧関係を解析して、設計定数を評価し、妥当な値を得ることに成功した。

第6章では、構築、作動させることなく、任意サイズの二重電極電解槽の作動特性を推定するため、熔融塩電解浴の各種物性値を測定した。即ち、極間距離移動法により、電解反応が進行中の電解浴の導電率を、印加電流切断直後の浴電圧過渡特性から塩化アルミニウムの分解電圧の値を、それぞれ約1～10mol%の広い塩化アルミニウム濃度範囲にわたって確定した。また、導電率を測定する過程で、電極間距離増大分として、塩素ガスの核発生に起因する抵抗成分の存在を見出した。

第7章では、第5章の設計方針に従って作成した9種類の電極群を用い、測定した作動特性から電解槽の性能を評価し、アルミニウム電解採取の電力原単位として $10,000\text{kW}\cdot\text{hr}\cdot\text{ton}^{-1}$ 以下の値が得られることを実証した。さらに、測定された作動特性と、導電率、分解電圧、及び電極群各部の寸法から算出したそれとが、極めて良く対応することを示した。

第8章は総括である。提案した電気化学サイクルを構成する3つのプロセスを有機的に結合させることにより、アルミニウム・最終スクラップの再生技術として十分に可能性のあることを論じた。

学位論文審査の要旨

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

学 位 論 文 題 名

アルミニウムスクラップ再生のための塩化物溶融塩系 電気化学サイクルに関する研究

本論文は、再利用できない最終アルミニウム・スクラップから、極めて少ない電力で高純度アルミニウムに再生できる電気化学サイクルを提案し、これを構成するそれぞれについて実験的検討を重ね、その可能性を明らかにしたものである。提案した電気化学サイクルとは、高温塩化物溶融塩における電池反応と電解反応とを組み合わせたものであって、昇華性の塩化アルミニウムが容易に高純度化できる点に着目し、スクラップの塩素化に際して化学電池を採用し、電解原料となる塩化アルミニウムを製造しながら電解採取用の電力を得ようとしている点、並びに溶融アルミニウムの電解採取に際し二重電極電解槽を採用して、より一層の省電力と高生産性を達成しようとする点が特徴的である。

論文において特に評価できる点を以下に要約する。①電力と共に反応生成物を利用する $Al-Cl_2$ 化学電池の開発と性能評価に際し、電池作動中の電圧降下を、電解浴抵抗に基づく部分と反応界面の抵抗に基づく部分とに分けて解析する手法を考案し、後者の大部分は正極での塩素ガス還元過程にあることに着目して、高出力が得られる電池構造を実験的に確定し、さらに、三相共存界面の長さとの積が一定になることを見出した。この関係は、実用的な各種サイズの化学電池で得られる出力電流－電圧関係の推定を可能にするものである。

②塩化アルミニウムから溶融アルミニウムの電解採取に関し、溶融塩電解浴の均等な槽内流動と発生塩素ガスの遅滞ない排出が達成できるよう、積層する二重電極群の各部サイズの確定手法を考案した。また、二重電極電解槽の等価回路を詳細に検討して、電解浴導電率並びに分解電圧等を高精度で確定し、これらの値と電極各部サイズの値を用いて算出した電流－電圧関係が、実験で得られるそれとよく一致することを確かめた。このことは、実用規模の電解槽に対しても、作動させることなく、種々の印加電流における浴電圧、電力原単位、さらに原料、製品等の所要物量の算出、並びに最適操業条件の決定を可能にするものである。

以上要するに、本論文は、将来益々増大する最終アルミニウム・スクラップの再生技術の開発に有用な多くの知見を得たものであって、溶融塩化学、並びに電解製錬工学に寄与するところ大である。

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る。