

純度を主問題とした

アルミニウムの電解製錬

野 崎 弘 (産化)



は し が き

アルミニウムは 1855 年頃より小規模に無水の塩化アルミニウム (AlCl_3) をカリウムまたはナトリウムで還元して作られていたが、1886 年頃弗化物の電解法が佛國の Héroult と米國の Hall によつて、それぞれ時を同じくして発見されてから、その方法はアルミニウム製錬の工業的製法の常法となつて今日に至つている。

その電解製造の要領は次の通りである。例えば 30,000 アンペアを通ずる電解では縦、横 4.5 m × 3 m、深さ 30 ~ 40 cm 位の大きさの矩形槽を用いる。材質は黒鉛をもつて築きこれを陰極とする。この中にアルミナ (Al_2O_3) 10% 位含む氷晶石 (Na_3AlF_6) の熔融鹽を電解液としその電解浴の水平面上からビッチョークスまたは石油コークスの焼結した電極を釣下げて陽極とする。陽極は主としてゼーデルベルヒ考案の所謂自己焼成連続式電極である。陽極の液に浸る面積は浴表面の 6 ~ 7 割である。残余の浴面は外氣にふれアルミナと弗化アルミニウムよりなる皮が (crust) はつている。電解温度は 1000°C より 30 ~ 40°C 低い。目的のアルミニウムは浴底にたまる。電解が進むと電解浴中のアルミナの濃度が低くなつて陽極効果と稱して浴電圧が 5 ~ 6 V (ボルト) から 30 ~ 40 V にも上る。このときを見計つて表面のクラストを破つてクラストと共に浴中にアルミナ粉末を投入する。かくして電解を繼續して浴底に溜つたアルミニウムを一定時間毎に適當な方法で汲出すのである。

以上は電解製造の概略であるが、これに関しては原料問題、電力消費問題、得られる金屬の純度の問題などいろいろの問題があるが、今はアルミニウムを使う立場からその純度を主問題とする。どうすれば純度の高いもの

が得られるか、またその純度の限界がどの位であるか、高純度アルミニウムは何故別個の精製法によらねばならぬかを論じよう。

電解アルミニウムに含まれる不純物とその精製

アルミナ電解で得られるヴァージンメタルアルミニウムの純度の限界がどの位であるかは次に述べるとして、まず不純物が除かれたアルミニウムの性質が著しく變化することが注目に値する。金屬アルミニウムの物理的及び化學的性質に対する不純物の影響については他の執筆者によつて遺憾なく強調されると思うから略するが、例えば 99.99% の高純度アルミニウムは鉛位の軟さとなり藥品に対しても耐蝕性がはなはだよい。確酸などによく耐える。

このようにアルミニウムを使う立場から言つて不純物の種類及びその量は最大關心事である。それでは正常電解ではどの位の純度のものが得られるであろうか。

前に述べたようにアルミニウムは 1000°C 近くの高温の熔融浴の中から電解で浴底に析出する。従つて電氣化學的見地からすれば陽極カーボンに含まれる灰分と浴中の不純物すなわち氷晶石及び原料アルミナに含まれる不純物がアルミニウムと共に悉く電解析出するのが當然である。従つて原料の不純物のうち揮發分と有機物は別として、あとは全部メタルの中に入つて來ることを覺悟せねばならぬ。純度のよいアルミニウムを電解で最初から得ようとするならば陽極カーボンの灰分量と原料アルミナの純度に對して、ある一定の限度が絶対に要求されることになる。

アルミニウム 1 吨について通常アルミナは 2 吨、氷晶石 0.08 吨、陽極カーボン 0.6 吨が必要と言われる。今

イヤー法によるアルミナの酸化鐵、シリカ、アルカリの不純物を合計 0.2%とし、陽極カーボンの灰分を 0.5%天然氷晶石の酸化鐵、シリカなど合計 0.6%として得られる電解アルミニウムの純度を概算すればよく見積つて 99.7%である。以上の諸原料は可成り品質のよいものであるから實際の電解では 99.8%を越える純度のアルミニウムを得ることは先ず困難であることが推定される。

結局 99.9%以上の純度のアルミニウムは別個の電解精製によらねばならぬことになる。

1900年アメリカの Hoopes は氷晶石に弗化バリウムを加え、これに Al_2O_3 を溶解した溶を用ひ浴底には 33%銅を含むアルミニウムの合金を作つて沈ませて陽極となし最上層に純アルミニウムを析出させて陰極とする所謂三層式の電解精製法を始めた。これが基礎となつて浴組成がやや異なる鹽化バリウムを含むガドウ (Gadeau) 法また弗化バリウムを用いるノイハウゼン (Neuhansen) 法が次々と現われて 99.99%のアルミニウムを得ることができると言う。その後も電解浴の温度を下げるための浴組成を變えた精製法に關する多數の特許がある。我が國に於て現在精製法を行つているのは日新化學だけと思われる。研究としては東京工業試験所の西田廣三氏⁽¹⁾の報告がある。その他アルミニウムの融點以下の温度で鹽化物や臭化物浴を以て電解精製する新しい試みが東京大學の龜山直人教授によつてなされたが實用には適しないことがわかつた。アルミニウムを固體として得る電解は均一電着性がなく陰陽兩極が部分的に短絡してしまう缺點がある。一般にアルミニウムの電解はその金屬の融點以上の温度でなければ電解を安定に繼續することは不可能であると言つてもよいようである。

以上は不純物の量的問題と精製法に關するものであるが、不純物の種類に就ても考慮して置こう。處女電解で得られたアルミニウムの不純物と電解精製による地金の不純物とは自ら異つてくる。前者では鐵、硅素、チタンが主である。特にチタンはアルミナ製造のときの原料によつて差が生ずる。後者ではアルミ合金を陽極原料として電解するため、銅、マンガン、亜鉛がこれに加わるようになる。尙處女電塊中にはアルミナ (Al_2O_3) が少く 0.02%位、またアルミニウムやチタンのカーバイドとして同程度の炭素を不純物として含んでいることを注意せねばならぬ。

このアルミナ酸化物とカーバイドに加へて金屬中に見出されるアルカリ金屬に就いては次の節で改めて少し詳しく説明しよう。これらの不純物の到來は電解理論と密接な關係がある。

以上の不純物の外にマグネシウム、クローム系土類の諸元素が微量に含まれるものである。これらはスペクトル分析によつて檢出、または定量される。定量分光分析については日本曹達高岡アルミニウム工場の小田仲彬⁽²⁾

氏の研究がある。

アルミニウムの電解條件と純度

アルミニウムの純度のよいものを得るには精製法があることを述べた。しかしこの精製には相當の費用がかかり、できることなら精製をやらずに初めから純度のよい金屬をうるにこしたことはない。よつて極力不純物をさげる方法について考慮しよう。また實際にもその方面の努力が拂われている。

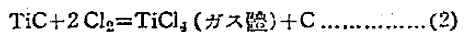
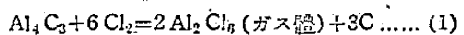
さてアルミの處女電解では得られる金屬の純度の限界が 99.8%であることを述べた。しかし 99.8%の金屬が得られるほどの不純物を含まないアルミナを作つて原料とし、極めて灰分の少い陽極カーボンを用いて電解してもなほ電解條件によつて金屬を不純にする原因があり、99.0%以下にも純度が落ちることがある。

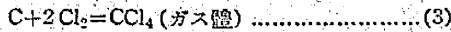
それは電解浴の不調が原因で混入して來るものであつて、不純物はナトリウム (Na)、アルミニウムカーバイド (Al_4C_3) アルミナ (Al_2O_3)、チタンや硅素のカーバイドとして含まれる炭素である。

ナトリウムは電解浴の主成分である氷晶石 (Na_3AlF_6) がアルカリ分が多くなつたときに析出する。炭素分は陰極のベッドカーボンから來るものである。アルミナは原料アルミナが浴にとけないで浴底に洗んでしまつて金屬に混じたとする見方もあり、あるいは實際にそう言う場合もあろうが、今はこれを除外し金屬がその汲取り再溶解などで空氣中及び器壁などより炭素をとつて酸化物として混入する場合に注目する。

しかし以上の不純物は以下に述べるように結局浴組成の變質から來るナトリウムの析出に原因するものであることがわかるのである。

さてアルミニウムがナトリウムを含むと色つやがなく薄黒くなり柔軟性に缺けて脆くなつてくるようである。しかし元來アルミニウムはナトリウムと合金を作らないから、これを含んでいれば金屬の局所に追ひ出されてしまうことになる。このようなものはアルミニウムの再溶解操作で除かれてしまうであらうし、または鹽素を吹き込む方法等によつても精製の目的は達せられるであらう。しかしナトリウムの觸媒作用とでも言うかナトリウムが類わしい結果の原因となる。それは諸種のカーバイドとして炭素及び酸化物として炭素を地金に引き入れる役割をなすからである。その理由は直ぐ次に述べるが、一旦カーバイドとして含まれた炭素及び酸化物としての炭素はもはや再溶解や鹽素攪拌のような方法では容易に除きうるものではない。これは説明する必要もないことであるが例えば C が Al_4C_3 または TiC として含まれたとして、これらが鹽素で除かれるためには





のような反応で不純物をガス體として逸散させることであるが、いずれも相當の高温でなければ反応は起らない不純物が酸化物の場合も同様である。勿論鹽素處理とか溶劑處理によつてこれらの不純物を物理的に浮遊せしめ熔滓として或る程度除去することは可能である。

次にナトリウムの觸媒作用を説明する。それは要するにナトリウムが黒鉛(C)及び酸素(O)と特別な親和力があるからである。

電解でアルミニウムが析出せずナトリウムが析出するような浴組成の電解條件については後に述べるが析出したナトリウムは陰極の黒鉛と所謂アルカリグラファイト⁽³⁾を作る可能性がある。黒鉛は炭素の層狀に結晶したものであるが、1,000°Cの高温でナトリウムは氣體であつて層狀結晶の間隙に入りこんで炭素と結合する。

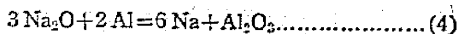
一方アルミニウムとCとはなかなか反応しないものであるがアルミニウムがこのアルカリグラファイトと接觸すると容易にこのグラファイトと化合してアルミニウムカーバイド(Al₄C₃)を作るのである。これがナトリウムのAl₄C₃生成の觸媒作用である。このことは文献としてまだ發表していないが筆者の研究實驗に於ける數度の體験によつて確實なことである。

アルミニウムのカーバイドに關する事實は他のカーバイド、すなわちチタン(Ti)、珪素(Si)のカーバイド生成にも詳細は明でないが同様にあてはまると想像されるAl₄C₃の生成に對する鹽類の影響に關する研究⁽⁴⁾があるがアルミニウム地金の電解に於けるカーバイドの生成はまさにアルカリの析出に支配されると言つても過言ではない。アルカリが析出する如き浴では電槽のベッドカーボンがだんだんAl₄C₃に覆われてきて電流の通路がなくなり局部的加熱とアルカリによる黒鉛の侵蝕で電解は繼續できなくなる。

電解に於けるアルカリの析出はもつとも迴避すべき條件の一つである。

ナトリウムが地金中に酸素を引き入れる作用も全く同様である。アルミニウムそれ自身では熔融状態でも固態でも微小粒子になつていない限り酸素とは反應を自ら進行せしめない獨特の性質がある。

しかるにナトリウムがあるとナトリウムは空氣中の酸素またはこれと接觸した酸化物からOをとつて容易にNa₂Oとなる。Na₂Oができるると主成分のアルミニウムは直ちに



となつて酸素はアルミナとして頑強に地金中に固定されてしまうのである。よつて再熔解などの操作では金屬を空氣にふれない様にして、適當な方法で先ずアルカリ分を除くことに考慮を拂うべきである。そうでなければアルカリ分は觸媒的に酸素を導入する役を續けるのみであ

る。アルカリ分を除去した後は外氣に對して相當安定なものである。

(4)式はアルカリの存在でアルミニウムが酸化する平凡な化學式であるがアルミナ混入の原因としては重大視すべき内容をもつて注意すべきである。

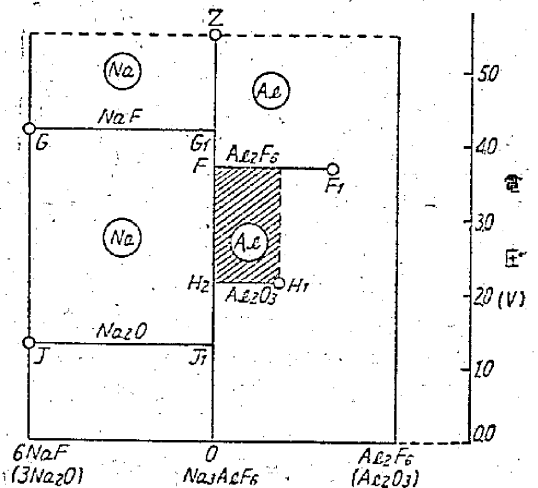
以上要するにアルミニウムそれ自身は温度が甚しく高くない限り固態、熔融状態に拘らず空氣中の酸素にふれても、また鹽素にふれても、また炭素質と接觸しても反應性は可成り鈍感なものである。ところが若干アルカリ分を含んでいると俄かに炭素質及び酸素と化合し地金の中にカーバイドと酸化物を固定せしめるに至るのである。

とくに電解的にナトリウムが析出するときは、1000°C附近の高温でもありナトリウムの活性度が著しく上式の諸反應が益々活潑となり電解に異狀をひき起させる原因となる。所謂アルカリ病⁽⁵⁾と稱する電解狀況があらわれてくる。アルカリの作用は電解それ自身の能率の低下と共に、得られる金屬の純度を下げる原因となるからアルカリ金屬の電解析出を防止するよう十分警戒しなければならぬ。

よつて最後に以上の如き意味をもつナトリウムの電解析出の理論を明かにして置こう。

正常電解と異常浴

アルミナ電解で主目的のアルミニウムが析出せずナトリウムが析出する原因とは一言にして浴組成の變質と云うことができる。浴組成と析出金屬との關係を第1圖に示す。詳細は筆者による別報⁽⁵⁾を参照されたい。横軸



第1圖 アルミナ電解の浴組成とその分解電壓 (1000°C)

は浴組成を示す。中央O點に氷晶石をとり左側に弗化ナトリウム(NaF)または酸化ナトリウム(Na₂O)をとり、右側に弗化アルミニウム(Al₂F₆)またはアルミナ(Al₂O₃)をとる。縦軸に電壓をとりそれらの成分が冰晶

石に混じた場合のそれぞれの最小の分解電圧を示したのが GG_1, JJ_1, FF_1, H_2H_1 , 等である。大圓の中に示した金屬がその範圍の浴が分解して得られる金屬を意味する。以上の諸線は水平になつてゐるが厳密には水平線ではなく $\frac{RT}{6F} \ln \alpha$ (α は 0~1 の値, R はガス恒數, T は絶対溫度, F はファラデー) の變化をなすがこれは省略してある。溫度は 1,000°C の場合である。

この圖からわかることは浴組成及び浴電圧が OZ 線の左側に來たような場合は析出する金屬はナトリウムであつてアルミニウムは析出しない。アルカリ分は原料のアルミナを作るときどうしても附着している。その形は恐らく水に不溶性のアルミン酸ソーダ ($NaAlO_2 \cdot xH_2O$) となつてゐるのであろうが、これがアルミナと共に浴中に入つてアルカリ分増加の原因となる。また陽極では若干は (主成分は酸素) 弗素も電解されて逃げてゆくが、陰極では Al が析出するのであるからこれによつて浴組成が氷晶石の主成分からずれて弗化ナトリウムが多い方に傾むく結果となる。この 2 つの原因でアルカリ分が次第に浴中に増加することになる。このような場合が OZ 線の左側の電解となり、これは變質浴と見做される。

正常浴とは組成が H_2H_2 線上にあつて浴電圧が H_2H_2 と F_1F_2 の間にある如き電解であると言ふことができる。このときは析出する金屬はアルミニウムだけでナトリウムはない。よつて電解条件がこの點を満足するように絶えず浴組成の調節に心掛ければならない。

要 旨

純度の高いアルミニウムを得ることがアルミニウムの應用上甚だ重要なことである。それには處女錠塊を更に焙電壓の三行式電解にかけて精製すればよい。よく注意

すれば、この方法で 99.99% のものが得られる。現に我が國では 99.95% のものが得られている。高純度アルミニウムの用途が擴大され精製工場も數多く生れると共に技術の向上を切に期待するものである。

しかし何と言つても 2 段の電解にかけることは金屬の單價をいちじるしく高めることになる。大量の用途にはとても今の處むかない。最初のアルミナ電解で、できるだけ純度のよいものを作るべきである。それには原料アルミナの純度を極度に高め陽極カーボンの灰分をできる限り僅少ならしめたものを用いねばならぬ。これによつて 99.8% の金屬アルミニウムを得ることができらう。

しかし良質の氷晶石、灰分の極めて少い陽極カーボン純度の甚だ高いアルミナを原料としたからと言つて油断してはいけな。浴組成が變質してアルカリ分過剰に傾いたときは、ナトリウムが析出してくる。このナトリウムは地金の中に炭素を Al_4C_3 及び他の金屬のカーバイドとしてまた酸素を Al_2O_3 として含ませる原因となる。このため 99.0% 以下にも純度が落ちることがある。故にナトリウムが析出するような浴組成の變質を極力防止しなければならない。正常浴、變質浴及び浴電壓との關係は第 1 圖に示されている。(1950・2・7)

参 考 文 献

- (1) 西田廣三; アルミニウムの電解精製 電氣化學, 大戦中の電氣化學 第 1 冊。
- (2) 小田伸徳; 定分析及びアルミニウム精製工業的應用 電氣化學 第 18, No. 11, p. 16.
- (3) Hofmann, Rostock; "Graphit und Graphitverbindungen" Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften u. Forschungen (1939).
- (4) 龜山直人, 吉田忠; 炭化アルミニウムの研究, 電氣化學, 昭 19, No. 3, p. 20.
- (5) 野崎弘; 焙電極電解に關する研究, 第 1~第 5 報, 電氣化學, 昭 23, No 16, p. 145.

連載 23 スラッグの鹽基度

松下 幸雄 (冶金)

この欄で既に二回にわたつてスラッグの鹽基度に關して報告したが、更に今回スラッグ構成成分の構造を考えに入れてみた。即ち從來スラッグ全體の結合エネルギーとして $\sum n_e$ を設算して硬度と比較してみたのであるが、前回は誤れたが Al_2O_3 のような所謂兩性の成分はその濃度に従つて四面體から八面體に構造が變わるし、たとえ構造が變わらない CaO, FeO, SiO_2, P_2O_5 等でもその結晶格子に於て O^{2-} に最隣接している Ca, Fe, Si, P 等の原子或は陽イオンの數は、一般に 4 とか 6 とかで異なつてゐるからその數即ち配位數を計算に取り入れ $\sum n(e/c)$ で置き換えて硬度と對照してみるのが望ましいようで、これを實施しさらに新しい測定をも加味して圖示した。即ち各スラッグ毎に明瞭な集團をなして、本質的な差異が認められる。いい

換えるとそれ等のスラッグで製造された鋼や鑄鐵に各々特性があるとも言えよう。この方法と從來慣習的に用いて來た鹽基度の標示式とは見掛上關連が認められないから、現在脱 S とか脱 P とかの實際の現場でデータや實驗室の成果と $\sum n(e/c)$ を見較べて研究してゐる。(1950・2・8)

