炭素熱還元法によるアルミニウム-鉄系合金の調製

亀山 哲也・本江 秋弘・藤井 欽二郎

(化学技術研究所)

Carbothermical Preparation of Aluminum-Iron Alloys

Tetsuya KAMEYAMA, Akihiro MOTOE and Kinjiro FUJII

(National Chemical Laboratory for Industry)
(Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

A high yield of aluminum alloys was difficult to achieve with a blast furnace, because both heating samples and reducing samples were done in the same chamber. In this report, we achieved a high yield of Al-Fe alloys, 70 wt%, by carbothermic reduction of Al_2O_3 - Fe_2O_3 -C samples using a new indirect heating method. The method for preparing the sample to be reduced was based on the reduction mechanism of alumina. The sample was prepared by mixing graphite powders (0.3-0.5 mm) coated with fine α - Fe_2O_3 powders (1 μ m) and α - Al_2O_3 powders (20-80 μ m) and subsequent compaction.

[Received February 7, 1986]

Key-words: Al_2O_3 - Fe_2O_3 -C, Carbothermic reduction, Al-Fe alloy

1. 緒 言

アルミニウム製錬は、現在、ホール・エール電解法により行われているが、その製錬コストの大略50%が電力料金で占められるため、電力料金が他国に比べて著しく高い我が国では極めて経済性の悪いものとなっている。これを解決するためにアルミニウム製錬を溶鉱炉法により行う方法も提案・検討されてきている^{1)~3)}。しかしながら、溶鉱炉法では原料の加熱・還元とその加熱還元に必要な石炭やコークスの燃焼が同一炉内で行われるため、操作上種々の困難が生じる。例えば炉内においては原料の還元に必要な2000°C以上の高温を発生させるために、多量のコークスや石炭の燃焼が必要とされ、その結果多量のCOガスが発生する。そして、炉内において発生した Al_2O_3 、 SiO 、 SiO_2 などの蒸発種はこの多量のCOガスによって上層に運ばれ、ここで凝縮してブリッジングやフラッキング現象を生じやすいのみならず、多量のCOガスによって炉外へ運ばれるため、アルミニウム分の損失が極めて多い。更に、いったん生成した粗合金も、燃焼域近傍の酸素分圧が高いために再酸化を受け、アルミニウム分の収量は低下してしまう。

このように、同一炉内において原料の加熱還元と、その加熱還元に必要な石炭やコークスの燃焼とを同時にかつ円滑に行うことは極めて困難であることから、高温での間接加熱方法が別途研究されてきた。しかしながら、従来の間接加熱炉の場合、燃焼炉と加熱炉との間の熱伝達を行わせる隔壁は、耐熱鋼や炭化ケイ素等の材料から構成されるため⁴⁾、その耐熱温度は最高1300°C程度でありボーキサイトやアルミナの加熱還元に必要な

2000°C以上の高温に耐えるものではなく、また、熱伝導性の点でも十分でないため効率的な熱伝達を行うことが困難である。

この点を克服するため、別途研究中の高温間接加熱炉では、燃焼室で発生させた高温の熱(約2000°C)を金属の銅の溶融体と、これに接触する黒鉛の隔壁を介して加熱室へ伝達させる方式をとった⁵⁾。この新高温炉の利用を想定し、炭素還元によるアルミナからのAl-Fe合金の製造につき、特に品質と収率の改善を意図して実験を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試料の調製と加熱方法

アルミナのための炭素熱還元によるアルミニウムの製造は、アルミニウムの蒸発のために不可能であり⁶⁾、シリカあるいは酸化鉄を添加してアルミニウムを合金化させ、アルミニウム活量を下げてアルミニウムの蒸発を抑えることが必要である。活量を下げる効果はケイ素より鉄の方が大きいこと⁷⁾、また、合金の生成温度が下げられ融液の粘度が下がって流れやすくなるほど、炉操作が容易になることから⁸⁾、ここでは酸化鉄を添加した。更に、アルミニウム合金生成機構として、溶融鉄に溶解した炭素がアルミナの還元に寄与している可能性が大きいと言われていることから⁹⁾、以下のようにあらかじめ酸化鉄を被覆した黒鉛粒子とアルミナ粉末とからペレットを圧縮成形して試料とした。なお、アルミナ含有原料に対する炭素材の添加量は、 $Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO$ で表される化学量論以上必要である。

試料としては、0.3~0.5 mm 径の黒鉛粒子 (99.9%) の表面に、均一に約 1 μm の微粒子の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.9%) を少量の糊料を用いてコーティングし、次にこの被覆粒子と所定量の 20~80 μm の微粒子の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.9%) を混合したものを加圧成形し、10 mm 径、高さ 15 mm のペレットを用いた。重量比は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: C = 60 : 15 : 25 である。

加熱用燃焼炉としては横型ガス炉を用いた¹⁰⁾。図 1 のように都市ガス燃焼室内 (A) に黒鉛製のるつぼ (3) を置き、その中に加熱室 (B) を設けてここに上述のペレット試料を入れ、アルミニウム-鉄系合金の調製を試みた。その際、(2) には、銅の融体層を形成させるために銅の粉末 (0.1~0.2 mm 径) を充てんしておいた。この融体層は、これに接する隔壁としての黒鉛板 (4) が燃焼室に存在する酸素と反応して酸化されるのを、更には酸素が加熱室 (B) に混入するのを防ぐことを目的とする。

燃焼室 (A) で発生させた熱は金属銅の溶融体層を通り、黒鉛板体を通して黒体輻射により加熱室 (B) 内に伝達され、試料ペレットの温度を上昇させ、還元反応を進ませる。この場合、加熱室 (B) 内は黒鉛表面がそのまま露出しているため、加熱室内はあらかじめアルゴンガスで置換し、酸素の存在しない状態にしておいた。なお、黒鉛るつぼの外径は 40 mm、高さは 45 mm、加熱室内の内径は 20 mm、高さは 15 mm である。

加熱室内の温度は光高温計を用いて測定した。輝度温度と加熱室内の温度との関係は、加熱室内においたパラジウム (mp : 1554°C)、白金 (mp 1772°C)、及びロジウム (mp : 1963°C) のそれぞれの融点から求めた。

2.2 分析方法

還元生成物は、主に粉末 X 線回折法により同定した。生成した Al-Fe 合金の重量並びにそれらの組成比は、以下に示す生成合金の塩酸溶解によるガス発生法並びに

Fig. 1. Schematic diagram of a furnace.

- A : Combustion chamber, B : Heating chamber,
C : Gas burner,
1 : Aluminous refractory insulator,
2 : Molten copper layer,
3 : Graphite crucible,
4 : Graphite plate

水酸化アンモニウムによる沈殿法からそれぞれ求めた。最初に試料約 0.5 g を塩酸 (1 : 1) 50 cc に溶解し、その際発生した水素ガス及びメタンガスの各容量をガスクロマトグラフにより求めた。水素ガス量は生成した金属アルミニウムと金属鉄の合計量に、メタンガス量は Al_4C_3 の量にそれぞれ対応している。金属アルミニウムに対する金属鉄の量比は、金属を溶解した上述の塩酸約 25 cc に水酸化アンモニウム溶液を添加して得られた沈殿物の、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の量比から換算して決めた。

3. 結果と考察

炉温 2150°C で 30 分保持し、還元を試みた。その結果、試料はねずみ色の金属状の光沢を示し、均一なスポンジ状になっていた。形状は保っていたが、もろかった。これを周辺部と中心部に分け、生成相を同定した (表 1)。両部で回折パターンに有為の差が認められなかったこと、アルミナや酸化鉄が検出されなかったことから、還元反応は均一に、かつ、ほぼ完全に進んでいたといえる。主成分は、 Fe_2Al_5 、 FeAl_3 、 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ の混合物からなる合金相であり、未同定相、微量の Al_2O_3 、 Al_4C_3 も存在していた。Al、 $\alpha\text{-Fe}$ のピークは認められなかった。

黒鉛るつぼの外側の表面はザラザラしていたが、金属銅の溶融体で覆われた内側の黒鉛の表面は顕著な変化がみられなかった。また金属銅の表面も金属の光沢を示していた。黒鉛るつぼの外側がザラザラしていたのは燃焼室に残存する酸素により酸化を受けたためであろう。一方、加熱室内の黒鉛の表面が変化していなかったのは、金属銅により燃焼室からの酸素の混入が防がれていたからであろう。加熱室内は最初から存在していたアルゴンガスと、試料の炭素熱還元により発生した CO ガスのみで占められていたと考えられる。また、燃焼室内における銅の酸化反応に関しては $4\text{Cu}(\text{S}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}$ における酸素の平衡分圧が 2000°C で約 1 気圧、高温ほど酸化されにくいことから、実験終了後も金属銅の光沢

Table 1. Analysis of product.

X-ray analysis	wet analysis			
	product	dissolved	evolved gas	
	(gr)	(gr)	H_2 (cc)	CH_4 (cc)
$\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_3 + \text{Fe}_4\text{Al}_{13}$	0.337	0.248	40.3	1.86
Al_2O_3 , Al_4C_3 , unknown,				

Table 2. Comparison of metal yields.

	blast furnace ³⁾	present
content of Al-Fe (wt%)	20	70
content of Al (wt%)	30	55

を示していたのであろう。以上より金属銅は黒鉛板の酸化損耗を防ぎ、加熱室内に酸素が混入するのを防ぐシール材としての役割を果たしていたと考えられる。

塩酸溶解法による結果も表1に示す。アルミニウム-鉄合金量は70%となり、極めて収率よく合金が生成していた。この合金中のアルミニウムと鉄の量比は、水酸化アンモニウム溶液により得られた沈殿物を1200°Cで8時間熱処理して得られた、 α - Al_2O_3 と α - Fe_2O_3 の量比から求めた。お互いに固溶している量を考慮して求めたモル比、 α - Al_2O_3 : α - Fe_2O_3 = 0.723 : 0.277 から換算すると、 $\text{FeAl}_{2.61}$ になる。したがって、合金相としてはX線の回折図形のパターン及び格子定数も考慮して、 Fe_2Al_5 が主な相であるといえる。

この結果を溶鋳炉方式で得られる合金の重量及び組成比と比較して表2に示した。溶鋳炉方式³⁾に比べて合金量、並びにアルミニウムの含量はかなり多い。酸化鉄被覆の炭素粒子を原料として、Fe-C系融液の利用によって間接加熱的に Al_2O_3 を還元することは有効であるとの

知見を得た。今後、改良によって実用的にも優れた方法になる可能性を有しているといえる。

文 献

- 1) U. S. Patent, 4,053,303 (1977).
- 2) C. N. Cochran, *Aluminium*, 56, 233 (1980).
- 3) M. Dokiya, M. Fujishige, T. Kameyama, H. Yokokawa, S. Ujiie, K. Fukuda and A. Motoe, *Light Metals*, 1983, 651-70 (1983).
- 4) L. M. Pidgeon and W. A. Alexander, *Trans. AIME.*, 159, 315 (1944).
- 5) 亀山哲也, 長田 清, 本江秋弘, 横川晴美, 藤重昌生, 氏家誠一, 藤井欽二郎, 特願昭 57-46875.
- 6) M. M. Striplin, *Chemical Engineering Progress*, 43, 569 (1947).
- 7) 三谷裕康, 永井 宏, 軽金属, 21, 789-95 (1971).
- 8) 藤重昌生, 横川晴美, 亀山哲也, 氏家誠一, 本江秋弘, 福田健三, 土器屋正之, 日本金属学会誌, 47, 1047-54 (1983).
- 9) 菊池武昭, 落合貞行, 黒沢利夫, 柳橋哲夫, 日本金属学会誌, 34, 643-49 (1970).
- 10) 長田 清, 本江秋弘, 藤井欽二郎, 窯協, 89, 270-75 (1981).