アルミニウムの隔膜式電解精製法の研究*

永山 勝久**・豊田勝三郎***・津村 善重***

Electrorefining of aluminum using ceramic fiber diaphragm
permeated with chlorides

UDC: 669.713.7

Katsuhisa NAGAYAMA**, Katsusaburo TOYODA***
and Yoshishige TSUMURA***

Feasibility of electrorefining was studied. 6wt% AlCl_3 was contained in binary chloride electrolytes chosen from NaCl, KCl, LiCl and MgCl_2 with melting points from 398° to 670°C. Electrorefining was made at 700°C. The cathode current efficiency lowers with prolonged electrolyzing time and also with increasing current density. The diaphragm should be 4.5 mm in thickness to assure the current density 0.1 A/cm² for electrorefining at the voltage 0.5V. Electric power consumption for electrorefining will be under 1,700 kWh per ton of refined aluminum excluding heating energy for bath temperature, if the cathode current efficiency is 90% or more. The cathode current efficiency is, however, not so high in this work.

(Received March 15, 1984)

1. 緒 言

高純度アルミニウムは現在三層電解法、偏析法などによって製造されているが、偏析法では純度の点で若干問題があり、その用途に制限がある。三層電解法は中間層である電解浴層がある程度の厚さを必要とすることおよび高温に保持する必要から電力消費量はホール・エルー法より大きく、トン当たり18,000~20,000 kWhといわれている。隔膜を用いる電解精製法として、T. A. Sullivanらの特許¹⁾では、電解温度750°Cで穴をあけた黒鉛板を隔膜に用い、また Alcoa の特許²⁾では、電解温度700~850°C、ふつ化アルミニウムまたは塩化アルミニウムを含む電解浴中に、精製されるべき不純アルミニウムを熔融電解浴が浸透する多孔質黒鉛容器に入れて精製電解する。これらの方法では電解温度をアルミニウムの溶融点近くまで下げ、電解温度に保持する熱エネルギーの減少に成功しているが、電極間距離を大幅に下げることが不可能で、精製電解のための消費電力原単位の低下はあまり期待されない。

著者らは最近耐火断熱材用に開発されたセラミック・

ファイバー成形品の空孔率が90%以上あることに注目し、これに熔融電解浴を浸透させたものを隔膜兼電解浴層として使用する研究を行つた。セラミック・ファイバー成形品は紙状の薄いものまで市販されており、電解浴成分は理論的には成分変化をおこさないで、電極間距離は強度上の問題および AlCl_3 の揮発を解決すれば1 mm以下も可能となる。このことによつて電解温度に保持する熱エネルギーを別に考えると精製電解電圧は0.5 V以下にすることも可能で、稼動電圧0.5 V、電流効率90%とすれば精製のための消費電力はトン当たり1,700 kWh以下、現在の三層電解法の10分の1以下となる。さらに現在 Al の純分99%以上の1100展伸材は、99.7%地金に高価な Al-Fe母合金を添加して製造しているが、本方法でアノードの精製されるべき99.7%地金が99%近くまで純分が低下した時点で取り出し使用すればきわめて合理的である。

以上セラミック・ファイバー成形品に熔融電解浴を浸透させたものを隔膜兼電解浴層として使用するアルミニウムの精製方法^{3),4)}の可能性について研究した結果を報告する。

* 軽金属学会第64回春期大会 (58-5) で一部発表した。

** 芝浦工業大学大学院 (東京都)。現在、東京大学生産技術研究所 (東京都)。Graduate School, Shibaura Institute of Technology (Tokyo)。Presently, Institute of Industrial Science, University of Tokyo (Tokyo)。

*** 芝浦工業大学 (東京都)。Shibaura Institute of Technology (Tokyo)。

Table 1 Basic properties of ceramic fibers before and after ignition

Condition	Type No.	No. 250	No. 250	No. 250	No. 300
	Properties Binder	Organic binder	Organic binder	Inorganic binder	Inorganic binder
Before ignition	Bulk density (g/cm ³)	0.24	0.25	0.23	0.38
	Flexural strength (kgf/cm ²)	3.30	3.31	3.31	3.29
After ignition (800°C×30 min)	Ignition loss (%)	6.84	5.58	1.18	2.07
	Bulk density (g/cm ³)	0.22	0.23	0.23	0.35
	Percentage of void ¹⁾ (%)	92.0	91.6	91.6	87.2
	Flexural strength (kgf/cm ²)	1.65	1.66	2.81	3.29

¹⁾ Real specific gravity: 2.73

2. 実験方法

2.1 セラミック・ファイバー

最近耐火断熱材用に市販されているセラミック・ファイバー成形品には有機バインダーおよび無機バインダーを用いたものがあり、その性質が異なる。**Table 1** は市販品 4 種類のかさ比重、灼熱減量、空孔率、曲げ強さなどを示すものである。本研究においては外径 40 mm、高さ 90 mm、内径 20 mm、深さ 80 mm の円筒状に仕上げて使用した。加工する際軟らかいものは規定寸法に仕上げてることが困難であるので、比較的硬い有機バインダーを使用し、灼熱減量 6.84%、灼熱後の空孔率 92.0% のものを使用した。

2.2 実験装置

Fig. 1 は実験装置を示すもので、C は 800°C に 30 min 灼熱後熔融電解浴を浸透させたセラミック・ファイバー成形品で隔膜兼電解浴層として作用する。上部 D は熔融電解浴が大気へ接触して AlCl₃ が揮発するのを防止するため、上部 20 mm を PbO と SiO₂ の 1 : 1 (重量比) 混合物を水とまぜて塗布、灼熱、不浸透処理を施した部分である。従ってカソード表面積は 40.82 cm² となる。B は精製されるべき粗アルミニウムで、99.7% アルミニウム地金約 2,000 g を使用した。B' は精製されたアルミニウムで、実験のはじめには 28 g のアルミニウムを装入した。

2.3 電解浴

最初 NaCl-LiCl 系および KCl-LiCl 系 1 : 1 (重量比) 混合物浴に AlCl₃ を配合して磁性するつぼ中で溶解し、配合添加量と実際に浴中に含まれる AlCl₃ 含有量との関係を求め、さらにこれらの IV 曲線から AlCl₃ 6% 以上含有させても効果のないことが判明したので、その後の AlCl₃ 含有量は 6% とした。また LiCl に比べ、安価で資源的にも問題のない MgCl₂ は一般に析出電流効率を高めるといわれている。よってその影響を調べる目的で、MgCl₂ を含む電解浴についても検討した。なお電

Fig. 1 Apparatus for electrowinning of aluminum with ceramic fiber diaphragm.

解稼動温度 700°C を目標として、電解浴の化学成分は **Table 2** に示すとりの 5 種類とした。

2.4 電解条件

最初電解時間と電流効率との関係を求めた結果、**Fig. 1** において隔膜兼電解浴層 C の上部 D を電解浴に対して不浸透処理を行つたが、AlCl₃ の揮発を完全に防止することは不可能で、時間の経過とともに電流効率が低下することが判明した。そのため電解時間は 1 h 一定として以下の研究を行つた。電流密度と電流効率との関係では電流を 2, 4, 8, 12, 16 の各 A、電解浴成分と電流効率との関係では **Table 2** に示す各成分の電解浴について実験を行つた。なお電解温度は全実験を通じて 700°C を目標とした。

3. 実験結果と考察

3.1 電解浴に対する AlCl₃ 添加量と含有量分析結果との関係

AlCl₃ はきわめて揮発しやすく、180.2°C で蒸気圧は 1 気圧となる。従って電解浴溶製の際、添加量と実際の含有量には大きな差を生じる。**Fig. 2** は NaCl-LiCl 系および KCl-LiCl 系の各 1 : 1 混合物浴に対する AlCl₃ 添加量と溶製後実際電解浴に含まれる AlCl₃ 分析値との関係を示すものである。AlCl₃ 添加量に対し KCl-LiCl

Table 2 Chemical compositions of electrolyte(wt %) and melting points of binary system without AlCl_3 ($^{\circ}\text{C}$)

No.	NaCl	KCl	LiCl	MgCl_2	AlCl_3	Melting points of binary system without AlCl_3 ($^{\circ}\text{C}$)
1	47	—	47	—	6	670
2	—	47	47	—	6	398
3	47	47	—	—	6	655
4	47	—	—	47	6	455
5	—	47	—	47	6	465

Fig. 2 Relation between added AlCl_3 (wt %) and analyzed AlCl_3 content (wt %) in NaCl-LiCl-AlCl_3 and KCl-LiCl-AlCl_3 electrolyte at 700°C .

系は約42%, NaCl-LiCl 系は約32%しか含有されず, 残部は揮発したものと考えられる。 NaCl-LiCl 系の方が含有比率が悪いのは, 2元系の融点 KCl-LiCl 系より約 270°C 高いためなどと考えられる。

3.2 IV 曲線

Fig. 3 は AlCl_3 を 6.1% 含有する NaCl-LiCl-AlCl_3 系および AlCl_3 5.9% 含有する KCl-LiCl-AlCl_3 系電解浴の IV 曲線を示す。 NaCl-LiCl-AlCl_3 系では約 4.6 A, 1.0 V, KCl-LiCl-AlCl_3 系では約 6.3 A, 1.6 V で IV 曲線に折点を生じる。この折点は Na または K の析出に伴う変化と考えられ, 限界電流密度と称することにする。

Fig. 3 Relation between terminal voltage and cathode current density in $\text{NaCl-LiCl-5.9 wt \% AlCl}_3$ and $\text{KCl-LiCl-6.1 wt \% AlCl}_3$ electrolytes at 700°C .

3.3 電解浴中の AlCl_3 含有量と限界電流密度との関係

Fig. 4 は NaCl-LiCl-AlCl_3 系および KCl-LiCl-AlCl_3 系において, AlCl_3 含有量と Na または K の析出する限界電流密度との関係を示すものである。両系とも AlCl_3 含有量 6% 以上で限界電流密度の増加が著しく減少する。従つて AlCl_3 の揮発損失, 電解浴の電気抵抗などを考慮すると電解浴の AlCl_3 含有量は 6% が適量と考えられ, 以後電解浴中の AlCl_3 含有量は 6% とすることにした。

3.4 電解時間と電流効率との関係

Fig. 5 は NaCl 47%, LiCl 47%, AlCl_3 6% 電解浴および KCl 47%, LiCl 47%, AlCl_3 6% 電解浴において電流 8A 一定として, 電解時間 0~1, 1~2, 2~3, 3~4, 4~5 各 h における電流効率を示す。電流効率はアルミニウム 1 g 析出するのに必要とする理論電量を 2.98 Ah とし, 実際に析出したアルミニウム量に理論

Fig. 4 Relation between AlCl_3 content (wt %) and cathode current density limit in 47wt % NaCl-47wt % LiCl-6wt % AlCl_3 and 47wt % KCl-47wt % LiCl-6wt % AlCl_3 electrolytes at 700°C.

Fig. 5 Relation between electrolyzing time and current efficiency in 47wt % NaCl-47wt % LiCl-6wt % AlCl_3 and 47wt % KCl-47wt % LiCl-6wt % AlCl_3 electrolytes at 700°C.

電氣量をかけ、実際に消費した電氣量に対する比率であらわすものである。いずれの電解浴においても電解時間が長くなるに従い電流効率が低下する。これはFig. 1の電解精製装置において隔膜兼電解浴層Cの上部Dを電解浴に対して不浸透処理を行つたが、熔融電解浴はきわめて浸透性が強く、Dと溶湯Bの隙間から上部に浸透して AlCl_3 の揮発する現象を生じる。このため電解浴中の AlCl_3 含有量が低下し、NaまたはKの析出量が多くなることおよびNaまたはKはきわめて酸化しやすく、酸化の際発熱してAlも同時に酸化されるためなどと考えられ

Fig. 6 Relation between cathode current density and current efficiency in 47wt % NaCl-47wt % LiCl-6wt % AlCl_3 and 47wt % KCl-47wt % LiCl-6wt % AlCl_3 electrolytes at 700°C.

る。また電解時間3hまでの初期において、KCl-LiCl- AlCl_3 系の方が電流効率が著しく大きいのは、NaCl-LiCl- AlCl_3 系より AlCl_3 揮発量が少ないためと考えらる。KCl-LiCl- AlCl_3 系の蒸気種としては LiAlCl_4 、 KAlCl_4 、 AlCl_3 、 Al_2Cl_6 、またNaCl-LiCl- AlCl_3 系蒸気種としては LiAlCl_4 、 NaAlCl_4 、 AlCl_3 、 Al_2Cl_6 とされており^{5),6)}、 NaAlCl_4 は KAlCl_4 の約2倍の蒸気圧があり、このためKCl-LiCl- AlCl_3 系の方が AlCl_3 の揮発量が少ない⁶⁾。前述のAlcoa社の隔膜式電解精製法でもK-LiCl系の方がよい結果が得られるとしている²⁾。

3.5 電流密度と電流効率との関係

Fig. 6に電解時間1h一定とし、電流2, 4, 8, 12, 16各Aとした場合の電流効率を示す。いずれの電解浴においても電流密度が増加するに従い電流効率が低下するが、これは電流密度が増加すると単位面積当たり析出する塩素量が多く従って生成する AlCl_3 量が増大し、電解浴中に溶解されずFig. 1電解精製装置において電解浴不浸透処理を施したDと溶湯Bの隙間から上部に揮発する AlCl_3 量が増大し、電解浴中の AlCl_3 含有量の減少がはなはだしくなるためと考えられる。またKCl-LiCl- AlCl_3 系電解浴の方が、特に8AまでNaCl-LiCl- AlCl_3 系電解浴より電流効率がよいが、これはFig. 3で明らかなように前者のK析出電流は約6.2Aに対し後者のNa析出電流は約4.8Aであるためと考えられる。

3.6 電解浴成分の影響

3.6.1 NaCl-KCl- AlCl_3 系

Fig. 7はNaCl 47%, KCl 47%, AlCl_3 6%電解浴における電流密度と電流効率との関係を示す。Fig. 6のKCl-LiCl- AlCl_3 系およびNaCl-LiCl- AlCl_3 系電解浴に比較して著しく電流効率が悪く、2Aでも50%以下となつてゐるが、これはこの系ではNaの分解電圧が低い

Fig. 7 Relation between cathode current density and current efficiency in 47wt % NaCl-47 wt % KCl-6wt % AlCl_3 electrolyte at 700°C.

Fig. 8 Relation between terminal voltage and cathode current density in 47wt % NaCl-47 wt % MgCl_2 -6wt % AlCl_3 and 47wt % KCl-47 wt % MgCl_2 -6wt % AlCl_3 electrolytes at 700°C.

ことなどが原因と考えられる⁷⁾。

3.6.2 NaCl-MgCl₂-AlCl₃ 系

Fig. 8 は NaCl 47%, MgCl_2 47%, AlCl_3 6% 電解浴の IV 曲線を示す。0.8 V, 3.4 A に折点が認められ、この折点は Mg の析出に伴う変化と考えられる。

Fig. 9 は電流密度と電流効率の関係を示すものである。3.4 A 以上では Al の析出のみでなく Mg の析出も同時におこるので、析出物中における Mg の比率も示しており、電流効率は Mg の場合 1 g 当り 2.204 Ah として Al の析出効率と Mg の析出効率の合計量を電流効率とした。Mg の析出する限界の 0.8 V, 3.4 A の電流効率は 75% とかなりよい値となっている。12 A 以上で電流効

Fig. 9 Relation between cathode current density and current efficiency (Al+Mg) or electrodeposited magnesium (wt %) in 47wt % NaCl-47 wt % MgCl_2 -6wt % AlCl_3 electrolyte at 700°C.

Fig. 10 Relation between cathode current density and current efficiency (Al+Mg) or electrodeposited magnesium (wt %) in 47wt % KCl-47 wt % MgCl_2 -6wt % AlCl_3 electrolyte at 700°C.

率が著しく低下するが、これは Na の析出によるためと考えられる。

3.6.3 KCl-MgCl₂-AlCl₃ 系

Fig. 8 は KCl 47%, MgCl_2 47%, AlCl_3 6% 電解浴の IV 曲線を示す。1.0 V, 3.7 A に折点が認められ、この折点は Mg の析出に伴う変化と考えられる。

Fig. 10 は電流密度と電流効率の関係を示すものである。3.7 A 以上では Al の析出のみでなく Mg の析出も同時におこるので、析出物中における Mg の比率も示しており、電流効率は Fig. 9 と同様、(Al + Mg) の析出電流効率としてある。Mg の析出する限界の 1.0 V, 3.7 A における電流効率は 85% となっており、本実験中でもっともよい結果となっている。12 A 以上で電流効率が著しく低下するのは、K の析出によるものと考えられる。

3.6.4 電解浴成分のまとめ

電解精製法における電流効率は消費電力原単位に直接関係するものであるのできわめて重要である。Fig. 6 に

示されているように電流密度が増大するに従って電流効率は低下するが、あまりにも低電流密度では工業的に不利となる。 MgCl_2 を含む電解浴の Mg 析出限界である 3.5 A から 4.0 A 付近における電流密度での電流効率は $\text{KCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ 系がもつともよく 85%、次に KCl-LiCl-AlCl_3 系 78%、 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ 系 75%、 NaCl-LiCl-AlCl_3 系 65% の順となり、 KCl-NaCl-AlCl_3 系はもつとも悪く 46% となる。

4. 総 括

セラミック・ファイバー成形品に熔融電解浴を浸透させたものを隔膜兼電解浴層として使用するアルミニウムの隔膜式電解精製法の可能性について研究した結果を総括する。

(1) その可能性は明確となつたが、 AlCl_3 の揮発防止、電流効率の向上などのため、装置の改善、電解浴の成分などさらに研究が必要である。

(2) 精製電解の電流効率は電流密度によつて異なるが、おおそ $\text{KCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ 系で 85%、 KCl-LiCl-

AlCl_3 系 78%、 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ 系 75%、 NaCl-LiCl-AlCl_3 系 65%、 NaCl-KCl-AlCl_3 系 46% の順となる。ただし MgCl_2 を含む電解浴では Mg の析出に注意する必要がある。

(3) 電解稼動電圧 0.5 V を目標として、現状のセラミック・ファイバー隔膜厚さ 10 mm の場合、電流密度は 0.045 A/cm² と小さい。電流密度を 0.1 A/cm² とするには、セラミック・ファイバー隔膜の厚さを 4.5 mm とすればよい。

参 考 文 献

- 1) U. S. Pat. No. 3,798,140 (1974).
- 2) U. S. Pat. No. 4,115,215 (1978).
- 3) 日本公開特許公報, 昭58-93883.
- 4) 米国特許願, 第445,717号 (1982).
- 5) H. Linga, K. Motzfeldt and H. A. øye: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 568 (1978).
- 6) B. Knapstad, H. Linga and H. A. øye, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85, 1132 (1981).
- 7) 電気化学協会溶融塩委員会編: “溶融塩物性表” (1963), 65.