Al のサブハライド製錬法における $2\text{Al(l)} + \text{AlCl}_3(\text{g}) = 3\text{AlCl(g)}$ の平衡について*

菊池 武昭** 黒沢 利夫** 柳橋 哲夫**

Takeaki Kikuchi, Toshio Kurosawa and Tetsuo Yagihashi : Equilibrium of the $2\text{Al(l)} + \text{AlCl}_3(\text{g}) = 3\text{AlCl(g)}$ Reaction in the Subhalide Process of Aluminium (Study of Extractive Metallurgy of Aluminium (I)).

Equilibrium constants of the fundamental reaction of aluminium subhalide process, $2\text{Al(l)} + \text{AlCl}_3(\text{g}) = 3\text{AlCl(g)}$, were determined by the flow method using argon carrier between 1000° and 1250°C. As a result of this experiment, the equilibrium constant and the standard free energy were obtained from the following equation:

$$\log K_p (=P_{\text{AlCl}}^3/P_{\text{AlCl}_3}) = -14,440/T + 9.87$$

$$\Delta G_T^\circ = 66,060 - 45.16 T.$$

Combining the experimental data with the previous thermodynamical values, the heat of formation and the entropy of AlCl(g) were obtained $-22,250 \text{ cal/mol}$, 48.7 cal/mol respectively. By the use of the equilibrium constant, the reaction ratio of AlCl_3 was calculated at a reduced pressure and in argon carrier respectively.

(Received January 30, 1964)

I. 緒 言

従来の Al 製錬は、比較的品位の高い ボーキサイトからアルミナを作り、これを 溶融塩電解することにより Al を得る方法であるが、近年 Gross 法またはサブハライド法と呼ばれる製錬法が研究されており、それに関する論文や企業化の計画なども発表されている。この方法の概要は、含アルミナ鉱石をコークスや木炭で還元して粗 Al 合金を作り、これに AlCl_3 ガスを高温で作用させて一度 Al のサブクロライドを作り、つぎにこれを低温で分解させて Al を得る方法である。本法はサブクロライドの AlCl を媒体とするとところに特徴があり、工業化されるならその意義は非常に大きいと思われる。しかしながら、この製錬法の基礎となる Al と AlCl_3 から AlCl を生成する場合の反応に関しては、従来いくつかの報告があるが、その結果にはかなりの相違が認められる。そこで著者らは今後の実験の指針とするため、従来の研究方法を検討した上で、この反応の平衡恒数を流動法で求め、これより導かれるサブハライド法に関する二、三の熱力学的関係を知ることが出来た。

II. 実験装置および実験方法

平衡恒数を求めるには種々な方法が考えられるが、これまで本反応系でとられたものは、生成した AlCl の吸収スペクトルの強度から求めたもの⁽¹⁾⁽²⁾、反応系に送った AlCl_3

の反応率から求めたもの^{(3)~(7)}がある。われわれは後者の AlCl_3 の反応率から平衡恒数を求めた。

1. 実験装置

本実験で用いた装置を Fig. 1 に示す。これは A の精製、 AlCl_3 ガス発生、反応管、 AlCl_3 ガス凝縮の各部からなる。A の精製は市販の高純度 A (99.99% 以上) を濃硫酸、塩化カルシウム、ソーダライム、五酸化磷の各吸収管を通した後、400°C に加熱した Mg チップを通して酸素、窒素を除き、流動パラフィン流量計を通して AlCl_3 ガス発生容器に導いた。透明石英製の AlCl_3 ガス発生容器をシリコンオイル恒温槽に浸漬し、 AlCl_3 の昇華温度 180°C 以下の適温に保持した。発生した AlCl_3 ガスは、A とともに加熱 (200°C 前後) された石英導管内を通つて反応管に導かれた。反応管は不透明石英管 (inφ 40×45×800 mm) よりなり、内挿管として良質の黒鉛管 (inφ 32×36×800 mm) を用い、内挿管

- (1) L.M.Foster, A.S.Russell & C.N.Cochran : J. Amer.Chem.Soc., **72**(1950), 2580.
- (2) M.Heise, K.Wieland : Helvetica Chemica Acta, **34**(1951), 2182.
- (3) P.Gross, C.S.Campbell, P.J.C.Kent & D.L.Levi : A General discussion on the physical chemistry of process metallurgy. Discussion of the Faraday Soc., Butterworth (London), No.4 (1948), 206.
- (4) P.Weiss : Z.Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, **3**(1950), 241.
- (5) K.E.Martin, A.E.Russell & C.N.Cochran : J. Amer.Chem.Soc., **73**(1951), 1466.
- (6) 清水, 内田, 及川, 伊藤 : 軽金属, **20**(1956), 9.
- (7) 森永, 高橋 : 電気化学会. 1963 年春期大会講演

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表 ; アルミニウム製錬に関する研究(第 1 報)

と石英管との間に AlCl_3 が入らないように石英ウールを充填した。反応管の加熱にはシリコン電炉を用い、

つぎに A を導入して反応系を十分に置換した。それから反応管の温度を迅速に所定温度に上げ、温度が一定に

Fig.1 Experimental apparatus for determination of equilibrium constant by flow method.

A : Argon bomb	J : AlCl_3 evaporator
B : Conc. sulphuric acid	K : Nichrome ribbon heater
C : Calcium chloride	L : Siliconit furnace
D : Soda lime	M : Silica reaction tube
E : Phosphorus pentoxide	N : Graphite tube
F : Flow meter	O : Glass shield
G : Nichrome furnace	P : AlCl_3 condensing vessel
H : Magnesium chip	Q : Pure aluminium
I : Oil bath	

また炉の温度均一性は 1100°C で 8 cm にわたって偏差が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以下であった。温度測定は補正した Pt-Pt Rh 熱電対を使用し、それを Al を入れたポートをおさめた反応管直上で測定したが、内外部の温度差は認められなかった。熱分解により生成した AlCl_3 および未反応の AlCl_3 は他方の出口から排出され、ドライアイスアルコールで冷却された石英製の凝縮器にたまるようにした。

2. 試料および測定方法

実験に用いた試料は純 Al, AlCl_3 であり、Al の分析値は Al: 99.92%, Si: 0.03%, Fe: 0.05%, Cu: 0.005% のものである。 AlCl_3 は純 Al と塩素から製造したものをさらに昇華精製し、出来るだけ迅速にガス発生容器に入れて密封しておき、実験に当ってそのまま反応管と接続して使用した。Al を入れるポートは高アルミナを使用しないと Al 中に Si が入る恐れがある。著者らは Al_2O_3 : 98.8~99.2%, SiO_2 : 0.3~0.4% 組成のものを使用した。ポートは黒鉛内挿管に合わせて作製した半円筒形 (高さ 12, 巾 23, 長さ 70, 肉厚 2 mm) のものを用意し、Al が溶け落ちたときの表面積がほぼ一定になるように装入 Al 量を 15~18 g にした。測定方法は、はじめ Al 片をポートに入れ、炉の温度均一部分に当る反応管内に装入し、つぎに AlCl_3 ガス発生容器を反応管の一端にボールジョイントで接続した。蒸発器に装入した AlCl_3 は 100~150 g である。この容器の一方についているコックを閉じて全系を真空に引き、真空度を水銀マニメーターで計り、装置の漏洩のないことを確認した。この場合 AlCl_3 の入った容器はドライアイスアルコールで冷却しておき、 AlCl_3 が反応系にとばないように注意

なつた後、 AlCl_3 発生容器を予め所定温度にしておいたシリコンオイル恒温槽に入れ、一定温度で AlCl_3 ガスを発生させた。容器を恒温槽に入れてから 1 分後ガスが発生し始めるので、このときを実験の開始点とした。A を一定の流量で AlCl_3 発生容器に導き、混合ガスとして反応系に送った。A 流量は 5 cc/min, 20 cc/min, 40 cc/min とし、A 流量と恒温槽の温度により AlCl_3 量を変化させた。反応時間は 2~3 時間で、 AlCl_3 の反応率の悪い低温の場合とか、A 流量の少ないときは反応時間を長くして測定誤差を少なくした。反応温度は $1000^\circ, 1100^\circ, 1200^\circ, 1250^\circ\text{C}$ の各温度について行なつた。以上のようにして反応系に送られた AlCl_3 は高温の温度均一帯に装入された Al と反応して AlCl を生成し、つぎにより低温部分に流れて AlCl は金属状 Al と AlCl_3 に熱分解する。ここで生成した Al は黒鉛内挿管に多くの小粒の形で付着する。このようにして一定時間反応させた後、直ちに AlCl_3 ガス発生容器からシリコンオイル恒温槽を除き、逆にドライアイスアルコールで冷却し AlCl_3 ガスの発生を中止させた。実験後 AlCl_3 の減少量と装入 Al の減量を秤量することにより AlCl_3 の反応率を決定し、それから平衡恒数を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 平衡恒数の計算方法および結果

本実験で行なつた Al と AlCl_3 の反応は Bhaduri, Fowler (8) および Foster, Russell (9) らのスペクトルの研究より次

(8) B. N. Bhaduri & A. Fowler : Proc. Roy. Soc., (London) A-145 (1934), 321.

式で示されることが認められている。

上記反応における平衡恒数 K_p は, AlCl_3 , AlCl の分圧をそれぞれ P_{AlCl_3} , P_{AlCl} とし Al の活量を a_{Al} とするとつぎのようになる。

$$K_p = P_{\text{AlCl}}^3 / P_{\text{AlCl}_3} \cdot a_{\text{Al}}$$

各分圧を求めるために, AlCl_3 の反応率 α はつぎのように表わされる。

$$\alpha = [\text{装入 Al の減少量 (g) / 送給した } \text{AlCl}_3(\text{g})] \times 133.35/53.96$$

いま平衡時の全圧を P とし, 反応時間中に流した AlCl_3 のモル数を a , また同じく A のモル数を b とすると, AlCl_3 , AlCl , A のモル数はそれぞれ $a(1-\alpha)$, $3a\alpha$, b となり全モル数は $a(1-\alpha) + 3a\alpha + b = a(1+2\alpha) + b$ となる。それ故 P_{AlCl_3} , P_{AlCl} はつぎのようになる。

$$P_{\text{AlCl}_3} = Pa(1-\alpha) / \{a(1+2\alpha) + b\}$$

$$P_{\text{AlCl}} = 3Pa\alpha / \{a(1+2\alpha) + b\}$$

この関係を前述の式に代入し, また純 Al を用いたことと, 1 気圧下で反応させているから, $a_{\text{Al}}=1$, $P=1$ となり平衡恒数はつぎのように示される。

$$K_p = 27 a^3 / (1-\alpha) (1+2\alpha + b/a)^2$$

もしも上式中の b/a の値を一定にして反応系に送ることが出来れば, 混合ガスの流速を零に外挿することにより, その温度における真の平衡恒数が求められる。しかし本実験では b/a を一定にすることが困難であつたので下記のような方法から b/a 一定の条件を求めてこれを処理した。Fig. 2~5 は各温度における実験値から求めた見かけの平衡恒

Fig. 2 Relation between logarithm of apparent equilibrium constant and AlCl_3 flow rate at 1000°C.

数の対数 $\log K'_p$ を縦軸とし, AlCl_3 の流速を横軸にとり, 各 A 流速についてプロットしたもので, 実線は実験点を最小自乗法で直線関係で示したものである。上記の結果から b/a の問題の処理法について述べると, たとえば b/a が $1/3$ という一定の条件を求めるため, Fig. 2 に示す 1000°C の場合を例にとると, A: 0.0134 mol/hr のとき AlCl_3 は 0.0402 mol/hr, A: 0.0536 mol/hr では AlCl_3 は 0.1608 mol/hr, また A: 0.1072 mol/hr では AlCl_3 は 0.3216 mol/hr

hr のときがこれに相当するので, これらの各々について見かけの平衡恒数を求め得る。同様に同図から b/a が $1/2$,

Fig. 3 Relation between logarithm of apparent equilibrium constant and AlCl_3 flow rate at 1100°C.

Fig. 4 Relation between logarithm of apparent equilibrium constant and AlCl_3 flow rate at 1200°C.

Fig. 5 Relation between logarithm of apparent equilibrium constant and AlCl_3 flow rate at 1250°C.

$2/3$, 1 なる条件下の見かけの平衡恒数を求めることが出来る。これは Fig. 2 の実線と点線の交点に相当する。同じような方法で Fig. 3~5 の各温度においても求め得る。 b/a が一定のとき, その混合ガス流速を零にもちきたすことが出来れば, それが平衡値を示すのであるから, 横軸に混合ガスの流速 $a+b$ mol/hr, 縦軸に先の b/a 一定の条件で求めた見かけの平衡恒数の対数をプロットしたのが Fig. 6 である。本図から 真の平衡恒数を求めるため, 1000°C を

例にとると各 b/a について $\log K'_p$ と $a+b$ の関係式を最小自乗法で求め、その $a+b=0$ の条件から得た縦軸との 4

Fig. 6 Correlation between flow rate of total gas, $a+b$ versus $\log K'_p$ for a range of various b/a and temperatures.

つの交点の平均をとってその温度の平衡値とした。Fig. 6 では、各 b/a について K'_p 対 $a+b$ の関係を表す直線がほとんど一致したので、これをわかり易く点線で示した。以上のようにして、各温度について求めた平衡定数の値を、最小自乗法で処理すると次式で示される。

$$\log K_p = -14,440/T + 9.87 \quad (1)$$

Fig. 7 は実験点を処理して求めた平衡定数の対数、および (1) 式から得られた実線を従来の値と比較して示したものである。これらの値は平衡温度の選定、平衡点の確認、他の熱力学的数値との組合せ方、あるいは実験装置も各々異なりその当否を論ずることはかなり困難である。たとえば Weiss (4) は純 Al に塩素ガスを流して AlCl_3 を生成させ、これをそのまま反応系に流して流速を零に外挿した反応率から平衡定数を求めたものであるが、これは他の値と大分かけ離れており、実験操作上にも難しい点が考えら

Fig. 7 $\log K_p$ and $1/T$ obtained in literatures and present work.

れる。Russell, Martin (5) らは Al の小球の列の上に AlCl_3 だけを流す方法、Gross (3)、また清水、内田 (6) のものは

AlCl_3 を A を搬送ガスとして Al 中または Al 面上に運びいずれも反応系を 1 気圧とし反応が平衡になっているものとして求めたものであるが、これらは平衡点の確認という点に疑問がある。森永、高橋 (7) のものは著者らと同様な方法であり、 b/a の値が一定になっていない AlCl_3 と A の全量を零に外挿して求めたものである。Foster, Russell (4) らは AlCl のスペクトルの強度ならびに関係物質の熱力学的数値の組合せから得たものである。この図から見て著者らの値はスペクトルの強度から求めた Foster らの数値、同様の流動法の森永、高橋らの値とかなり近似した値が得られており、ほぼ妥当な結果を得たものと考えられる。

2. 本反応の熱力学的考察

つぎに本反応の標準自由エネルギーと温度との関係を (1) 式より求めて見るとつぎのように示される。

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln k_p = 66,060 - 45.16 T \quad (2)$$

各温度について ΔG_T° を計算すると Table 1 のごとくなる。

Table 1 Standard free energy change accompanying the subhalide reaction, $2 \text{Al} (\text{l}) + \text{AlCl}_3 (\text{g}) = 3 \text{AlCl} (\text{g})$, which was calculated from equation (2).

$T (^\circ\text{K})$	1,073	1,173	1,273	1,373	1,473	1,573
$\Delta G_T^\circ (\text{cal})$	17,600	13,090	8,570	4,060	-460	-5,980

この反応における含熱量変化は $\Delta H = 66,060 \text{ cal}$ であり、 AlCl 生成で吸熱、分解で発熱で、これを電力に換算すると 1.42 KWH/kg Al となる。これは実操業における熱収支を考慮する場合に重要なものである。

つぎにサブハライド法では AlCl を媒体としており、従って AlCl に関する熱力学的数値を知ることは重要である。そこで本反応で求めた値と、他の資料を組合せて検討してみた。本反応における生成熱、エントロピーとの関係はつぎのように表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \Delta H - T \Delta S \\ &= [3 \Delta H_{\text{AlCl}} - (\Delta H_{\text{AlCl}_3} + 2 \Delta H_{\text{Al}})] \\ &\quad - T [3 S_{\text{AlCl}} - (S_{\text{AlCl}_3} + 2 S_{\text{Al}})] \end{aligned}$$

上式に本実験で求めた標準自由エネルギーの式と、Ans, Lax (9) による値 $\Delta H_{298}^\circ (\text{Al}, \text{l}) = 2,490 \text{ cal/mol}$, $S_{298}^\circ (\text{Al}, \text{l}) = 9.4 \text{ cal/mol}$, $\Delta H_{298}^\circ (\text{AlCl}_3, \text{gas}) = -13,800 \text{ cal/mol}$ と Drossbach (10) による値 $S_{298}^\circ (\text{AlCl}_3, \text{gas}) = 82 \text{ cal/mol}$ の値を代入すると生成熱、エントロピーはつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{AlCl}(\text{g})} &= -22,250 \text{ cal/mol} \\ S_{\text{AlCl}(\text{g})} &= 48.7 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

つぎに Al と塩素が作用して AlCl を生成するときの自由エネルギーを求めて見る。著者らのサブクロライド反応に

(9) J.D'Ans & E.Lax: *Taschenbuch für chemiker und physiker*, Springer Verlag (Berlin) (1949), 328.

(10) P.Drossbach: *Electrochemie geschmolzener Salze*, Springer Verlag (Berlin) (1938)

において求めた (3) 式と, AlCl_3 生成に関する Kellogg⁽¹¹⁾ の (4) 式を組合せて見る.

$$\Delta G_T^\circ = 66,060 - 45.16 T$$

$$\Delta G_T^\circ = -138,540 - 12.06 T + 2.15 \times 10^{-3} T^2 + 3.42 T \log T$$

これより

$$\Delta G_T^\circ = -72,480 - 57.22 T + 2.15 \times 10^{-3} T^2 + 3.42 T \log T$$

(4) と (5) の関係を Fig. 8 に示す. この図から明らかなように AlCl は高温になるほど安定であり, AlCl_3 は低温ほど存在し易いことがわかる

Fig. 8 Standard free energy change in the formation of AlCl and AlCl_3 .

つぎに実際操業において, Al 合金から Al を抽出する際には, 各種の条件を考慮しなければならない. そこで本実験で求めた値から, 各種条件下における AlCl_3 の反応率を求め今後の実験の指針とした. すなわち, 減圧下における AlCl_3 の反応率, 温度, 圧力との関係を示したのが Fig. 9 である. この図から AlCl_3 および AlCl の 760 mmHg ではかなり高温でなければ反応率はよくなり, 減圧になるに従って低温でも反応率はよくなるのがわかる. このように減圧にすれば反応率は上がるが操業上の難点も加わるので, アルゴンのような不活性ガスで AlCl_3 を搬送し, アルゴンを繰返して用いる 1 気圧操業も装置の単純化や, 操作の容易さなど種々の利点が考えられる. Fig. 10 は AlCl_3 に A を加え 1 気圧で送った場合の反応率, 温度, 送給する A 対 AlCl_3 モル比 b/a の関係を示したものである. b/a の変化, すなわち $b/a=0$ では AlCl_3 だけ, $b/a=10$ では AlCl_3 の分圧が 69 mm, $b/a=100$ では 7.5 mm, $b/a=1000$ では 0.76 mm のように送給ガス中の AlCl_3 の分圧が小さくなるに従って Fig. 9 の場合より緩やかであるが AlCl_3 の反応

率が増加することがわかる. しかしいずれの場合でも AlCl_3 の反応率の増加だけでなく, 単位時間当りの Al の

Fig. 9 Temperature dependence of reaction ratio of AlCl_3 at various pressures.

Fig. 10 Temperature dependence of reaction ratio of AlCl_3 at various mixing ratios of A to AlCl_3 .

生成量の増加ということも考慮しなければならないであろう.

IV. 総 括

(1) Al の新製錬法として注目されるようになった, サブハライド法の基礎研究として, $2\text{Al(l)} + \text{AlCl}_3(\text{g}) = 3\text{AlCl(g)}$ 反応の平衡恒数を流動法で求めた. 平衡恒数ならびに生成自由エネルギーと温度との関係はつぎのごときものである.

$$\log K_p = -14,440/T + 9.87$$

$$\Delta G_T^\circ = 66,060 - 45.16 T$$

(2) 得られた平衡恒数より, 本反応の AlCl 生成に関する生成熱, エントロピーは各々 $\Delta H_{\text{AlCl}} = -22,250 \text{ cal/mol}$, $S_{\text{AlCl}} = 48.7 \text{ cal/mol}$ と求められた.

(3) また本実験で得られた平衡恒数をもとにして, 減圧下における AlCl_3 の反応率, 温度, 圧力との関係, また A で AlCl_3 を搬送した場合の A と AlCl_3 のモル比と AlCl_3 の反応率, 温度との関係を求めた.

終りに本研究に関して有益な御助言をいただきました金属材料技術研究所郡司好喜博士, 実験に御助力下さった武藤忠治氏に感謝の意を表するものであります.

(11) H.H.Kellogg: Trans.AIME, 188(1950), 862.