などを押し進め他方日本の特殊事情による原料塩水製造の合理化を行ない完全なアルカリ電解工業が出現されなければならない。

使用記号

D : 水銀流の厚み [mm]
 I : 電槽底板の傾斜 [cm/cm]

参考文献

1) 杉野: ソーダ工業技術文献集 第151集, (1958) p. 275

- 2) 原田, 佐古, 嘉藤: 東洋普連研究報告, 1, 49, (昭32)
- 3) H. A. Sommers: Recent Chlor-Alk. Ind. Dev., (1964)
- 4) 吉沢, 日根: 電化, 28, 211, (1957)
- 5) 杉野: ソーダ工業技術文献集 第151集, (1958) p. 127
- 6) Gardiner: Electrochem. Tech., 1 No. 1~2, p. 53~55
- 7) 日根: ソーダ工業技術文献集 第164集
A. Nataratan: The Electrochem. Soc., 3, No. 2, 34
京大, 岡田研究室, 大阪曹達: ソーダと塩素, 8, 340 (1957)
- 8) 杉野: ソーダ工業技術文献集 第151集, (1958), p. 181
- 9) 中路: 電気化学用電気技術, オーム社, p. 38~56
- 10) 山口: ソーダ工業技術文献集 第169集, (昭35年12月)
- 11) 日根: ソーダ工業技術文献集 第160集, p. 96
- 12) 柴田: 日本特許, 401, 840
- 13) 杉野, 原田: 東部ソーダ工場技術協議会発表 (昭36. 11)

熔融塩電解における工学的問題*

塗 師 巖**・高 橋 一 太***

緒 言

現在わが国で最も大規模に熔融塩電解が行なわれているのは、いうまでもなくアルミニウム工業である。本稿では、アルミニウム電解製錬を例にとって、熔融塩電解に特徴的と思われる二、三の化学工学的問題を取り上げて、その現状を紹介することとする。

近年、主として生産効率の面から、通電量 100kA 前後の大型電解槽が相次いで建設されている。その設計・

操炉方法は、原料・電力消費量節減に主眼をおいて綿密な操炉を行なうヨーロッパ方式と、設備費など総合コストの低減を主眼とするアメリカ方式とに大別されようが、わが国では電力料金などの面から、低電流密度、低入力での綿密な操炉管理を行ない、原単位面での成績向上に重点的な努力が払われているようである。しかしながら、測定上、解析上の種々の問題のために工学的な研究はかなり立ち遅れており、報文もきわめて少ない。今後の技術的な進歩は、おそらく他の電炉工業などと同じく、一方で装置材料などの物性測定のような基礎的分野の充実と、他方では反応工学的な観点からの解析とに支えられねばならないであろう。

周知のごとく、アルミニウムを熔融塩電解により製錬する場合、あらかじめ成型、焼成された陽極ブロックを用いる方法と、コークス粉をピッチで混和した生ペーストを電解槽上の陽極に投入し、自己の電気抵抗、電解浴からの加熱により焼成されて反応面に達する方式とに大別され、前者を既焼成陽極式 (P. B. 式と略称)、後者を連続自焼成式 (セ式と略称) と呼んでいる。図1にセ式電解槽の概略的な立面図を示す。近年のセ式大型電解槽では、vertical spike 式すなわち電流導入端子が鉛直に挿入され、陽極の消耗に従って抜き替えられる方式 (v. s. 式) が多くとられる。原料 (アルミナ) の補給は、原

図1 セ式 (v. s. 型) 電解槽

* 昭和41年5月31日 受理

** Iwao Nushi 昭和電工 (株) 軽金属技術室

*** Itta Takahashi 昭和電工 (株) 千葉工場

則として一定時間間隔でクラスト層を熔融水晶石を主成分とする電解浴中に砕き入れることによって行なわれる。また電気分解により生成し炉底に溜った熔融アルミニウムは、真空方式により1日に1回汲み出される。アルミニウム電解の反応工学の特徴は、このような semi-batch system の操炉作業によって、常に非定常の状態がくり返されるところに生ずる。

1. 反応工学的問題の例

原料アルミナの断続的な投入により、電解浴中のアルミナ濃度が経時的に変化する。浴への溶解と電解による消費の結果、図2¹⁾に一例を示すような経過をたどる。

投入された原料の顕熱、浴への溶解熱およびクラスト破碎による放熱の一時的増加などにより、浴の周辺部の温度が一時的に低下する、あるいは十分な攪拌が行なわれないため、アルミナあるいはクラスト塊に接した浴が局部的に高アルミナ濃度となるため融点が上昇して、電解浴に溶解しないで熔融メタル層中に沈降してしまう、というような現場的にはきわめて重要な問題が存在する。このような問題については、浴の熱対流、および強電磁場中の電解浴・熔融メタルの移動などによる浴中の温度分布あるいはアルミナ溶解のモデルを立てて解析する必要があると思われるが、電解浴の比熱、アルミナの溶解熱というような基礎的なデータすら公表されていない。

もっとも、このような semi-batch 方式炉のモデルがたてられていないという点については、他にも理由があると考えられる。すなわち、反応系・生成系への物質の flow がなく、一つの反応容器中で原料粉碎、混合（加熱、溶解を伴う）、反応などが同時に行なわれること、および混合が不完全であるために反応容器中で場所により状態値が分布している、というような時間的な非定常、場所的な不均一性が、最近ようやく化学工学的な解析の対象となって来た熔鉱炉の場合などに比し、さらに一段と困難な問題を提起しているといえる得るからである。

同様な状況は v. s. 式陽極についても指摘される。図3²⁾は陽極内の温度分布の一例を示している。生ペーストとして投入された炭素材が、反応面に至る経過の中で、電気抵抗、熱伝導度などの物性が温度により変化する。したがって陽極内の温度分布と電流分布は、両者が互いに原因となり結果となっていることとなり、たとえば図4³⁾のように外側に配列された spike と内側のそれとでは、陽極の抵抗すなわち電流負担量が異なることが知られている。ゆえに陽極炭素材の熱的および電気的特性がたとえば温度の関数として与えられ、定常、ないし

図2 Al₂O₃ 濃度、浴温の経時変化

図3 v. s. 陽極の温度分布例

図4 陽極の抵抗

表1. 欧米諸工場成績比較

会社名	A社	B社	C社	D社
陽極方式	P. B.	v. s.	P. B.	P. B.
通電流量 [Amp]	78,600	100,000	80,000	62,222
炉当電圧 [V]	4.32	4.40	4.75	5.07
電流効率 [%]	91.6	86.0	87.5	84.3
電力 DC [kWh]	14,030	15,130	16,180	17,900
炭素 [kg]	528	525	約 520	801
水晶石 [kg]	16		20	34
弗化アルミ [kg]	24		30	16

spike 抜き替えに伴う非定常のモデルを組むことができれば、陽極として最も抵抗の均一な spike 配列と抜き替えの方式を設計することができるはずである。しかし実際には、炭素の物性は、揮発成分の分離または再縮合などコークス化を伴う加熱の履歴、コークスの粒度分布など陽極内で位置的にバラツキしている他の条件によっても大きく左右される。したがってそれらの複雑な条件のからみ合いによる場所的な物質の不均一性をとり入れ、さらに spike 抜き替えによる非定常をも考慮したモデルを組むことは非常に困難である。

陰極側ライニング層内の伝熱の問題は、単位操作的な概念では単なる熱伝導の一例にしか過ぎないが、ライニング材（炭素ベッド、各種煉瓦類）の使用状態での熱的物性が究明されていないなどの理由により、定量的な評価がなされていない点が多い。陰極側のライニング層は単に高温物体の容器としての機械的性質を備えているのみでなく、炉体としてバランスのとれた保温構造としての要件も満たしていなければならないので、炉体構造設計上、伝熱の取り扱いが大きな問題として残されている。いままでに述べた例のうちでは、一般的にも興味をひくかと思われるので、次に陰極側ライニング内の伝熱解析の現状についてやや詳細に述べてみよう。

2. 熱的取り扱いの意義

表1に示した炉当たり電圧のうち、アルミナの分解に要する理論電圧（過電圧を含まない）は計算上約1.1Vであるので、有効電圧比は $1.1/4.4=0.25$ である。他に0.6V程度の過電圧を除くと、他の大部分の電圧損失はいわゆる抵抗損失であって、陽極、陰極、導体によるものなど、電流密度を下げる以外に、現在の築炉および操炉技術水準では損失を低下させるには限度がある。したがって、エネルギー効率が低いからといって、単に保温を強化しても炉当たりの入力を低下させ得ない場合もある。しかし、図1に示した固化浴層は、たとえばその電解槽の保温能力に比し少ない入力で運転した場合には炉底奥深くまで張り出してきて正常な運転の障害となる。あるいは炉内での張り出し具合が場所によって大きくバラツキを生じている場合には電解浴中の電流分布にも影響を与えるなど、炉への入力あるいは浴電圧の最小値を規制する一因となるので、予想される電圧損失の組み合わせに対応した炉当たりの入力について、炉内の固化浴層をバランスのとれた最適の形状になし得るような保温構造が陰極側のライニング構造に要求される。特に前述のごとく低入力で定常安定操作を行なうためには、より厳密な炉設計技術が要求されるわけで、測定およびモデル設定の困難さにかかわらず、電解槽の熱的解析が待た

れている。

3. 熱的測定上の問題

高温度を精度よく、ある期間安定にデータを得ることが必要であるが、さらに工場の実装置でかなり多くの点を測定する場合には、測定装置として使用が容易で、堅牢で、それほど高価でないことが望ましい。測定温度域はアルミニウム電解の場合は $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下であり、高温といっても熱電対が使用できる範囲であるが、熔融浴、熔融アルミニウムの金属に対する侵蝕性により、現場ではなかなか面倒な問題を生ずる。炉底に直接熱電対を埋め込むと、炉底に浸透してきた熔融アルミニウムによって劣化あるいは断線してしまう。非金属の保護管は強度に不安があり、耐熱鋼による肉厚の保護管を用いたりするが、この場合には相当大きな温度測定誤差を生ずる。模型による測定あるいは温度分布の検討も考えるべきであろう。

反応装置の温度測定について、温度分布をパターンとして捉え、理想的なパターンと測定結果とを定量的に比較する試み⁹⁾が発表されている。アルミニウム電解槽の陰極側ライニング層内の温度分布を実操業との関連において定量的に評価するのも、今後に与えられた課題の一つであろう。

4. 解析法について

実装置について得られるデータを参照して、あるいはそれらのデータが得られていない場合でも、適当な仮定をおくことにより、伝熱の問題を数値的に解析することは一応可能である。ただその計算結果が現実の電解槽に適用できるものであるためには、熱伝導率などの数値や境界条件の設定、計算上の仮定あるいはその精度などが問題となる。

次にこれらの点につき述べる。

基本的には、簡単な伝熱の問題であるから、定常の場合には、

$$V^2t=0$$

また、系内に $G[\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{hr}]$ の抵抗発熱がある場合は、その部分については、温度伝導度 $\alpha[\text{m}^2/\text{hr}]$ 、比重 $\gamma[\text{kg}/\text{m}^3]$ 、比熱を $C[\text{kcal}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}]$ として、

$$\alpha V^2t + G/\gamma C = 0$$

である。これを対象とする系（周囲をも含めた炉底部分）について、多くの場合には簡単のために2次元として考えられるような断面をとり、その系内につき上記の偏微分方程式を解くわけである。周知のように、これが解析的に解けるのは、きわめて単純なモデルに限られるの

で、温度場に関するラプラスの方程式が電磁場についても全く同様に成立することを応用した simulation が二、三考案されている。

最も簡単な場合、たとえば二種の等温面で囲まれた箱型の断面というようなモデルについては、これを電場に相似させた analog field plotter⁵⁾ によって熱流束とそれに直交するポテンシャルとしての等温線を得ることができる。あるいはさらに複雑な場合について応用されるものとして、電気的回路網を用いる方法⁶⁾ が挙げられよう。図5のごとく連続場を縦横に区切ってネットワークに代表させ、各区域間の伝熱抵抗を電気抵抗に置き換え、温度を電位、熱流を電流によって表わすことができる。

すなわちある1点に流れ込む電流の和を0ととれば、

$$\sum_i \frac{1}{R_i} (E_i - E_0) = 0$$

であって、これはラプラスの方程式の離散的な表現である。この方法によれば、場所により格子点間の伝熱抵抗値が異なる場合も簡単に扱うことができるが、それらが温度により変化する（たとえば放射、対流による表面の熱伝達係数など）場合は、ネットワークの抵抗を可変にして trial をくり返す必要がある。

連続場を格子点に代表させ、各点における伝熱の方程式を連立させて、緩和法 (relaxation method) によって数値的に解く方法も行なわれている。点0をとり巻く熱コンダクタンス (図5の抵抗の逆数) を C_i とすれば、

$$q^* = \sum_i C_i (T_i - T_0) = \sum_i C_i T_i - T_0 \sum_i C_i = 0$$

C_i を既知とすれば、 T_i に仮定値を入れて q^* をまず計算する。これを格子内の各点について行ない、各 q^* のうち、最も絶対値の大きいものから q^* を0に近づけるよう、温度の仮定値を変えていくのである。点数が多い場合は同様な方法で計算機にかければよい。格子間の熱コ

図5 ネットワーク

図6 電解槽の温度分布計算値

ンダクタンスが温度により変化する場合は、trial and error の回数が増す。さらに、固化浴の境界面の位置を未知数に加える場合は、 q^* 式の温度の係数に未知数が非線型に入るので、“山登り法”によって誤差の少ない解を探すのが困難になる場合もある。

図6は1962年2月 New York で開催された 1st International Symposium on the Extractive Metallurgy of Aluminum で発表された計算例⁷⁾ である。この例では図7に示すように、箱形の電解槽について、ま

図 7

ず熱流の方向を2次元と見なし得る長・短各辺の中央鉛直断面 A-A と B-B の2面および炉の cavity 深さの中央を水平に切った断面 C-C をとり、断面 A, B からの炉辺単位長さ当たりの放熱量を計算し、中央より corner 部に至る放熱量の減少をC断面における放熱量分布を基準に比例的に計算して、三つの平面を組み合わせて3次元すなわち炉全体の放熱量を計算することができるとしている。この例の場合、境界条件としての周囲の雰囲気温度、炉表面温度の関数としての壁の熱伝達係数および電解浴温度が与えられており、固化浴表面の温度は電解浴の融点ゆえ一定であり、固化浴-流動浴界面の境膜係数も一定とみなされている。報告によれば、この計算の結果、設計時の計算値と実測された放熱量が2.4%の差で一致している。

実際にこのような計算を行なう上で最も問題となる点は系の熱コンダクタンスおよび境界条件の設定であろう。各種煉瓦類の使用状態(温度、日地の影響など)での熱コンダクタンス、炉壁の熱伝達係数の推定など、基礎的なデータが不足していると思われる。また、陰極構造を囲む境界条件のうち、電解槽内部の浴、熔融メタル、固化浴界面を含む部分の温度分布は、前記したような反応装置内の不均一性により、相互に影響し合った複雑な要因によって変動していると思われ、たとえば高アルミナ濃度の炉底堆積物がそのまま固化したような場合、固化浴の界面が流動浴の組成での浴の融点を表わす等温面をなしているとは考え難く、またその物性も非常にバラツキていると考えざるを得ない。しかし、保温構造によって固化浴界面の位置が変化することは事実であり、ある入力とそれに対応すべき炉構造を仮定して固化浴界面の位置をこのような計算で求める以上、固化浴生成の条件を温度との関係で割り切って問題を解かざるを得ない。その場合、固化浴生成あるいは電解浴、熔融メ

タルの温度分布について平均値的な温度条件を求めるといふことの検討、およびそれがバラツキを生ずる要因の定量的な把握など、境界条件あるいは熱的物性についての工学的な解析が、結局のところ、このような計算の可能性ないし現実性のポイントになっていると考えられる。

結 語

近年アルミニウム工業もかなりの成績向上をとげ、現在の目標は電力原単位 12,500 kWh/T であるともいわれている。これからの進歩に、反応工学的な知見が必須であると思われるが、現段階では、平均化した理想的なモデルを立てること、およびその平均化が意味を有する限度とバラツキの定量的な評価をまず行なっていくべきであろう。

記号表

C: 比 熱	[kcal/kg·°C]
C_t : 格子点間の熱コンダクタンス	[kcal/hr·°C]
E: 電 位	[V]
G: 系内の発熱量	[kcal/m ³ ·hr]
q^* : 1 格子点へ周囲(2次元では4点)から流れ込む熱量の和	[kcal/hr]
R: 電気抵抗	[Ω]
t : 系内温度	[°C]
T_t : 格子点温度	[°C]
α : 温度伝導度	[m ² /hr]
γ : 比重量	[kg/m ³]

文 献

- 1) Schmitt, H.: *Extractive Metallurgy of Aluminum*, 2, 178 (1963)
- 2) Drovnis, B. F.: *Tsvetnye metally*, 39, No. 2, 35 (1966)
- 3) Givry, J. P.: *Extractive Metallurgy of Aluminum*, 2, 191 (1963)
- 4) 温度パターン小委員会: "計測と制御", 4, 828 (1965)
- 5) Schneider, P. J.: "Conduction heat transfer", Chap. 13 (1955)
- 6) 西村 肇: "最近の化学工学", 149 (1964)
- 7) Haupin, W. E.: *Extractive Metallurgy of Aluminum* 2, 139 (1963)