塩素製錬

谷内 研太郎*

はじめに

塩素製錬(または塩化製錬)“Chlorine metallurgy”というのは衆知のように、金属製錬に塩素または塩化物を使用する製錬法の総称である。Liddell の非鉄冶金学⁽¹⁾によれば、1540 年イタリアの Venice で出版された書物“De la Pyrotechnica”に、金銀採取のため鉱石に NaCl, HgCl₂ 等の塩化物を混合し、混汞法 amalgamation にかけたとあるのが、塩素製錬に関する記録として現存する最古のものであるという。なお、金の混汞法はローマ時代にすでに知られており、Pliny (A.D. 77 年頃)が記載しているが、銀については言及していない⁽²⁾。また、塩化焙焼 chloridizing roasting は 1786 年ハンガリーで用いられ、これも混汞法と関連していた⁽¹⁾。

その後、1854 年にフランスの Deville が AlCl₃ を金属 Na で還元し、Al を初めて工業的に製造することに成功したのが本格的な塩素製錬のはしりであろう⁽³⁾。

塩化物を出発原料として金属を製造し、または金属製錬のための予備材料を得る方法、すなわち、広義での塩素製錬は種々あると思われるが、現在われわれの周辺で工業規模で実施されている主なものは次の 4 種類であると思われる。

(1) 溶融塩電解：水溶液電解では得られない卑な金属の製錬に塩化物浴を用いて、溶融塩電解を行なう。

(2) 塩化物を活性な金属で還元する。

(3) 塩化物を水素で還元する。

(4) 塩化焙焼を行なって、一步進んだ製錬段階の原料物質をつくる。

そして、塩素製錬の利点としては、次のような点が考えられる⁽⁴⁾。

(1) 酸化物または鉱石から容易に塩化物をつくることのできる。

(2) 一般に塩化物は融点が低く揮発しやすいので、分別蒸留による精製が可能であり、比較的容易に高純度の塩化物を製造できる。従って、高純度金属を得るのに適している。

(3) 塩化物は酸素を含まない最も簡単な化合物であり、酸素の親和力の非常に強い金属でも、塩素製錬によって酸素の汚染を防ぎ、また酸素含有量の非常に少ない金属を得ることができる。

塩素製錬の現状

次に、現在工業化されている塩素製錬法の実例を挙げてみよう。

塩化物溶融塩の電解

塩素製錬の実用化されている大きな分野の 1 つは溶融塩電解であり、その代表例は Mg の電解製造である。Mg は自動車の軽量化のためのダイカスト合金への利用等によって毎年増産が続けられ、1979 年には 22.2 万トンとなり、その約 70% は米国とカナダが生産している。そして 1980 年代は特に油井管等に用いられる HSLA (High Strength Low Alloy Steel) の脱硫用として飛躍的な需要の増大が見込まれるという⁽⁵⁾。代表的な Mg 電解法はよく知られているように、米国の Dow Chemical 法とドイツの IGF 法 (Interessengemeinschaft der deutschen Farbenindustrie

* 全北大学校工科大学金属工学科; 客員教授
Chlorine Metallurgy; Kentaro Taniuchi (Jeonbuk National Univ., Jeonju, Korea)
1981 年 7 月 29 日受理

A.G.)との2種類がある。前者は地下かん水から得た $\text{MgCl}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ を電解炉に入れる。水分を含むので、陽極に発生するガスは HCl (全塩素量の40%はこの形になる), Cl_2 , H_2O の混合物である。また、電解質の含有する水分と MgO は陽極炭素と反応して炭素消費量を大きくする。浴組成は NaCl (54%), CaCl_2 (23%), MgCl_2 (22%)のようで、3~7万Aの容量の電解槽は鋳鋼製であり、電圧6.2V、温度973 K(700°C)で操業され、電流効率は75~80%であるという。

IG法は MgO に塩素を作用させて無水 MgCl_2 をつくり、これを原料にする。陽極には塩素ガスを発生するので循環再利用する。電解浴組成は CaCl_2 (40%), NaCl (30%), KCl (20%), MgCl_2 (10%)といったもので、電圧7V(Dow Chemical法より極間距離大)、1013 K(740°C)で操業する。電解炉の容量は15万Aまでである⁽⁶⁾。なお、ノルウエー、カナダ等では新しい電解法を開発中で、成功すれば現行法より50%のエネルギー節約になるというが、詳細は不明である⁽⁶⁾。

無水 MgCl_2 を得るのが電解法の鍵であり、これについての研究が進められている。また、 LiCl を電解浴に多量用いて、Al電解のHall-Héroult法にならって、Mgを炉底に析出させて(現行法はMgが電解浴の上に浮上する)、大気による酸化を防ぐ試みもある。電力所要量はMg1トン当り18.5 MWh($6.7 \times 10^7 \text{ J/kg}$)程度である。

Mgのほかに、レア・アース金属、Li, Beその他も塩化物を用いる電解が行なわれている⁽⁷⁾。

Ti の 製 造

金属塩化物を、より活性な金属で還元して所望の金属を得る方法、すなわち、塩化物の金属還元法があり、これの代表的なものはTiの製造である。

1979年におけるTiの世界生産高は約7.1万トンであるが、超音速航空機や化学容器等に対する需要は急激に増加し、生産量も近く10万トンになるといわれる⁽⁸⁾。金紅石 Rutile(TiO_2)またはイルメナイト Ilmenite(Fe, TiO_3)から鉄を除いて品位を高めたものを原料とし、これにコークスを混合した粉体を流動層反応炉に入れて塩化し、四塩化チタン、 TiCl_4 を得る。加熱温度は約1170 K

(900°C)である。 TiCl_4 は融点248 K(-25°C)、沸点409.4 K(136.4°C)の、常温では液体であるが、これから金属TiをつくるにはNaで還元するHunter法(1910年発明)とMgで還元する、Kroll法(1940年ドイツ人Krollが発明し、1946年米国のBureau of Minesが工業化)とがあり、現在は後者が広く用いられている。バッチ式操業でスポンジ状Tiが得られるので、その酸化を防止するため、Arガスを導入して不活性ガス雰囲気中で還元反応を行なわせる。このスポンジTiは次に真空下で加熱溶解してインゴットに鑄造する。この方法はDevilleが AlCl_3 をNaで還元したAl製造法にならったものと考えられる。

金属Tiを製造する試みは19世紀の初期から始められ、Berzeliusは1825年、弗化チタン酸カリウム、 K_2TiF_6 を金属Kで還元し、WöhlerとDevilleはNaで還元することを試みたといわれる⁽⁹⁾。その後の変遷を経て、Hunter法が初めて工業生産の成功を得たわけである。なお、近年中には TiCl_4 の電解法が開発成功して、工業化にいたるだろうという発表もある。例えば、Dow ChemicalとHowmetとの合弁会社は LiCl と KCl の混合熔融塩を電解浴とし、773~823 K(500~550°C)で TiCl_4 を2~4%溶解して電解をしようと努力中であるという⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾。

Si の 製 造⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

これは塩化物を水素で還元して金属を得る方法の1例である。

半導体がエレクトロニクス方面に利用され始めて30年以上になり、GeからSiに移って、後者の使用が主流を占めるようになってから20年以上経過した。多結晶高純度Siの年産額は自由世界で約2600トン、共産圏で約1000トンであり、わが国は1979年に450トンを生産し、2000トンを輸入した。

製造技術の詳細は公開されぬ点が多いが、おおよそ次のようであるといわれる。ケイ石をアーク炉中で木炭を用いて還元すると不純なSiを得る。主な不純物はAl(約1.0%), Fe(約0.6%)で、その他B, Ca, Cr, Cu, Mg等が少しずつ含まれる。これの精製法として最も広く利用されているのは三塩化シラン、 $\text{Trichlorosilan}(\text{SiHCl}_3)$ の水素還元

法である。SiHCl₃はSiに乾燥したHClガスを533 K (260°C)程度で反応させて得られる。なお、この場合触媒として約5%の銅粉を加える。

三塩化シランは沸点 304.9 K (31.9°C), 融点 146 K (-127°C)の無色流動性液体で、空気に触れると引火爆発する。これを精留して不純物を除いた後に1270~1370 K (1000~1100°C)で水素還元する。H/SiHCl₃混合モル比は5~15が適当で、この比を大きくするほどSiの収率が増す。なお、SiCl₄を水素還元してSiを得る方法もある。生成したSiは石英反応管の内壁や加熱したSi棒の上に析出させる。

この棒状Si多結晶から半導体用単結晶をつくるには、溶融Siに種結晶 seed をつけて回転しながら引揚げて成長させるCzochralski法が用いられ、また浮遊帯溶融精製法も用いられる。

問題点としては、(1)SiHCl₃からのSiの収率が小さい。すなわち、Si生成量は用いた原料中のSiの約20%に過ぎず、約25%はSi製造に利用できないSiCl₄になる。(2)多結晶Siの析出には1 kg 当り 300 kWh (1.1 × 10⁹ J/kg)以上の大電力を要する。直接加熱しているSi棒以外は反応容器のすべてを水冷しているので、熱の放散を防止できない。

しかし、エネルギー事情の変化等から、水素の製造利用も拡大の方向にあるので、このような塩化物の水素還元法は、他の金属の製造へも応用の途を広げ得るのではなかろうか。

塩化揮発による原料の処理

わが国では光和精鉱(株)が「塩化揮発——ペレット法」と称して⁽¹³⁾、硫化鉄精鉱の塩化揮発によって、その中に含まれるCu, Pb, Zn, Au, Ag等を回収し、Sは硫酸原料に、焼鉱ペレットは製鉄原料に供している。

まず、硫化鉄精鉱を弱酸化雰囲気の流れ焙焼炉中で1173 K (900°C)以上で焙焼し、Sを0.5%以下まで除去する。ついで、焼鉱にCaCl₂溶液を加えて323~333 K (50~60°C)に冷却し、水分を調整して粒径13 mm程度のグリーン・ペレットをつくる。このペレットを523 K (250°C)程度に加熱して水分0.5%以下の乾燥ペレットにする。これ

をロータリーキルンに装入し加熱すると、ペレット中のPb, Zn, Cu, Au, Ag等はCaCl₂からの塩素によって塩化物となり揮発する。さらに焼鉱中に残っていたSはCaSO₄を生成するが、これも1473~1523 K (1200~1250°C)では分解されて脱硫する。この硫黄含有量の低くなった硬化ペレットは製鉄原料になる。ロータリーキルンの燃料としては、製鉄所の転炉ガス、高炉ガス、コークス炉ガス等を利用する。

揮発分離した金属塩化物は冷却後、溶解抽出し以後の処理によってそれぞれの金属を回収する。この回収工程はなかなか手数を要し、系統機器の腐食等の問題もあるというが、相当長期にわたって順調に操業が続けられてきている。

なお、最近住友金属鉱山(株)においては、Niを塩化製錬法によって抽出することに成功し、操業している。

Alの塩素製錬

18世紀半ばにAlCl₃のNa還元によって初めて工業規模で生産が始められたAl製錬は、衆知のようにBayer法、Hall-Héroult法の組合せによってフッ化物利用の現行製錬法に置き換えられ、塩化物を原料とする製錬法は爾来半世紀以上も顧みられなかった。しかし、1950年代になって塩化物が再び見直される機運が出てきたのである。

カナダAlcan社で試験されたSubhalide法、米国で1970年代初めに相次いで発表されたToth法、Alcoa法等は何れもAlCl₃を原料とする方法である⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。これは、現行フッ化物製錬法の電解温度が1223 K (950°C)前後と高く、電力所要量が大きく、また多量の炭素陽極を消耗するといった短所をもつからである。そこで、より経済的な方法が無いかとの模索によって生まれ出た諸方法である。

前2者の方法は種々の理由で目下話題から一応消えかけているが、Alcoa電解法は昨年まで数年にわたって、年生産額1.5万トンの試験工場が動かされてきた。これはLiCl-NaCl混合熔融塩浴にAlCl₃を溶解して、988 K (715°C)程度で電解する方法である。縦型密閉式電解炉を用い、最上端陽極と最下端陰極の間には11個の複極 multiple electrode(上面が陰極、下面が陽極)を用いている

という⁽¹⁶⁾。電極は何れも黒鉛製で、この場合は非消耗型である。1 炉当りの生産量は日産約 20 トンと現行電解炉より格段に大きい。しかし、電解炉の内張り耐火物その他の問題点が発生して、いろいろ解析をし改良を要するために昨春一応中断して研究中といわれる。わが国でも電力単価の急高騰から、この方法は注目されている。ここでも問題点の 1 つは、原料 AlCl_3 を大量安価に、直接鉱石から製造する方法の開発にある。

塩素製錬の問題点

以上で、塩化物を利用する製錬法の幾つかについて簡単に説明したが、問題点としては次のような点が挙げられる。

(1) 先ず、装置材料の問題である

Cl_2 や HCl に耐える装置材料、特に高温で耐食性をもつ材料が得られにくい^{(4) (17)}。合金材料としては Hastelloy A, B, C, D があり、Ti, Zr, Ta やプラスチック等が挙げられているが、未だ万全といえるものは見当らないようである。前記の光和精鉱法でもこの点に苦心しているようである。また Alcoa 社の AlCl_3 電解炉の内張りには Si, B, Al 等のチッ化物(主成分は Si_2ON_2 または Si_3N_4 であるという)を用いており、炉を密閉するための上部カバーは Inconel 製であるが、これらは何れも腐食し、電流の漏れ等をも生じて、これが試験炉の停止に至った理由の 1 つであるといわれる。

(2) 無水塩化物製造の困難性

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ や $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加熱しても無水塩化物は得られず、酸塩化物や酸化物等をつくる。今日の Mg 電解の難点の 1 つは、前述のようにこの点にある。 MgCl_2 に 1 部結晶水をつけたままで電解し、そのため電流効率が低下して所要電力原単位が増し、さらに塩素の再循環使用を困難にするといった不利を取って行なっているわけで、経済的な無水塩化物の製造法を開発することが望まれている。 ZnCl_2 水溶液についても、これから水分を蒸発除去すると塩基性化合物をつくってしまう。1800 年代末にオーストラリア Cockle Creek で Ashcroft 法⁽¹⁸⁾ による ZnCl_2 の熔融塩電解を行なって成功しなかったのも、やはり無水物を得ら

れないのが理由の 1 つであったと考えられる。すなわち、水分を含む ZnCl_2 を熔融塩電解すると、初期には ZnO や酸塩化物を析出して、Mg 電解の場合と同じく電力損失をきたす。

(3) 塩化物の蒸気圧が一般に大きい

塩化物の熔融塩電解では、塩化物の蒸気圧が一般に大きいので、高温になるとフューミング(fuming)を起こす。米国では Bureau of Mines を中心として数年前から、Pb, Zn の熔融塩電解を盛んに研究してきた。特に能率の悪い、また公害の点でも問題の多い横型レトルトによる Zn の乾式蒸留法にとって代る方法として大いに期待されてきたが、未だに工業化されたとは聞いていない⁽¹⁹⁾。これは電解電圧が高く、所要電力原単位を低減できない点があるようだが、 PbCl_2 , ZnCl_2 が高温で蒸気圧の高いことも問題点の 1 つではなかろうか。

また、前記 Alcoa 法でも、電解温度では気体になっている AlCl_3 を LiCl-NaCl 電解浴中に溶かして、その濃度を一定限度以上に保持する必要がある、この点も実操業上の難点となり得る。

(4) 鉱石の塩化による生成塩化物相互分離の困難性

一般に鉱石を塩化すると各種の塩化物を生成し、これを相互分離して単一種の塩化物を得ることは容易ではない。これは前述した利点と矛盾するが、実際に難点でもある。例えば、Bauxite を塩化すると Al のほかに Fe, Si, Ti 等が何れも塩化物となり、これを分離してそれぞれの塩化物に分別することがむずかしい。特に、Al と Fe の塩化物の分離が困難である。オーストラリア CSIRO の Gardner⁽²⁰⁾ は両者の分離に金属 Al 粉末を添加して、生成した FeCl_3 を FeCl_2 に還元し蒸留分別することを提案している。さらに、この場合に生成する Si や Ti の塩化物は分離できても、商品として市場に出すには量的に少な過ぎるのではないかともしられる。Alcoa 社が数年にわたる試験工場の操業を最近中断したのも、原料である純 AlCl_3 を安価大量に製造する方法(現行法では Al 地金 1 トンに対して必要な Al_2O_3 2 トンであるに対し、 AlCl_3 では 5 トンを要する)を見出せないことが原因の 1 つに数えられるのではないかとされる。すなわち、ここでは Bayer 法による Al_2O_3 を塩化

して製造した AlCl_3 を原料に用いてきた。これでは折角の低温操業による電力原単位低減を目指した本法の長所を、エネルギー的に帳消しにする結果にもなる。

上記のほかにもなお、いろいろな問題点は考えられよう。とに角、装置材料をはじめとして、種々解決を要する問題が沢山残されている。

しかし、海水からほとんど無尽蔵の塩素資源が得られるわけで、これを再循環使用すれば塩素資源としては、フッ素等に比して量的な問題を顧慮する必要はない。従って、塩素製錬はその長所を採り入れて、大いに今後活用の余地があるわけで、各種金属への応用が提案されている⁽¹⁹⁾。

文 献

- (1) D.M.Liddell: *Handbook of Non-Ferrous Metallurgy*, 2nd. Ed., Vol. II, McGraw-Hill, (1945), 517.
- (2) 森 元七: 高等化学深論, 2(1940), 119.
- (3) J.D.Edwards, F.C.Frery and Z.Jeffries: *Aluminium Industry*, Vol.1 McGraw-Hill, (1930), 44.
- (4) 舟木好右門他: 高純度金属, 日刊工業新聞社, (1963), 38.
- (5) EMJ, 181 (March, 1980), 177.
- (6) J.M.Skeaff: Trans. IMM, C89 (June, 1980), 71.
- (7) A.Kuhn: *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, (1971), 199.
- (8) EMJ, 181 (March, 1980), 116.
- (9) 飯高一郎, 長谷川正義: 金属チタン, 日刊工業新聞社, (1955), 32.
- (10) 大倉幸雄: 金属, 増刊号(1976年7月), 86.
- (11) 旗 杏洲: 日本金属学会会報, 20(1981), 29.
- (12) 日本金属学会編: 非鉄金属製錬, (1980), 311.
- (13) 重松武雄: 日本鋁業会誌, 84(1968), 876.
- (14) 谷内研太郎: 日本金属学会会報, 12(1973), 789.
- (15) 谷内研太郎, 南條道夫: 東北大学選鋁製錬研究所集報, 34(1978), 160.
- (16) J.M.Bouchard: J.Four Electr. Ind. Electrochim., 10(1979), 16.
- (17) 岡本敬蔵: 日本鋁業会誌, 79(1963), 707.
- (18) D.M.Liddell: *Handbook of Non-Ferrous Metallurgy*, 2nd, Ed., Vol. II, McGraw-Hill, (1945), 522.
- (19) R.A.J.Shelton: International Reviews, (Sept., 1976), 141.
- (20) H.J.Gardner and D.J.Milne: Aluminium via the Chlorination of Australian Bauxite (Survey), Part 1 (July, 1979).

<新刊案内>

鉄鋼材料の設計と理論

原著者 F.B.Pickering

訳者 藤田利夫 柴田浩司 谷野 満

近年における鉄鋼材料の研究は目覚しく、マルエージング鋼を始めとして使用目的に応じて多様の鋼種が開発されてきた。そして、その開発の方法は組織学や強度学のような学問と、未だ学問的に体系化されていない経験則との結合による場合が多い。この方法は従来の経験と試行による「発見」というよりも、既存の知識の結合により「発明」を導く「設計法」ということができる。本書は正に鉄鋼材料設計法とその背景となる理論を解説したものであり、類書のないユニークなテキストである。

内容は次の 11 章よりなる。

1. 鉄鋼材料の金属学的設計とその原理
2. 鉄鋼の強化機構
3. 低炭素鋼
4. 低合金高張力鋼

5. 中・高炭素フェライト・パーライト鋼
6. ベイナイト鋼
7. 超強力鋼
8. 12%Cr ステンレス鋼
9. 変態制御ステンレス鋼
10. フェライト系ステンレス鋼
11. オーステナイト系ステンレス鋼

以上の章の題から明らかなように、内容は構造用鋼に重点がおかれており、工具鋼や耐熱合金についての記述はほとんどない。

記述は平易であり、訳文も良いので全ての金属技術者が独学できるテキストであるが、内容は大学院用として好適な、かなりレベルの高いものとなっている。一読に値する。(H.S.)

[A5判 268頁 1981年 4,000円 丸善]