

## アルミニウム新製錬法(溶鋳炉法)の化学熱力学

横 川 晴 美\*

Chemical Thermodynamics for New Aluminum Smelting  
(Blast Furnace) Processes

Harumi Yokokawa

## 1. はじめに

石油危機以降エネルギー高価格時代に入り、エネルギー資源の有効利用に関する努力が、(1)既存プロセスの省エネルギー化、(2)原料・資源の転換を志向した新技術の開発、という形で行なわれてきた。前者においては、熱力学第二法則による不可逆過程の考察、あるいは、エクセルギー関数<sup>1)</sup>による解析によって、改善の方針が明らかになり、成果も挙げられている。他方、新プロセスの技術開発が切望されている部門(主に素材産業部門)は、もともとエネルギー多消費型でなおかつエネルギーコストの製品コストに占める割合が大きいいため、極めて苦しい状況におかれている。国内に安価なエネルギー資源をもたない日本では、全般的なエネルギーの高価格状態は避けられないが、とりわけ石油及び電力が高価格であるため、より安価な資源への原料転換を行なうことが可能であるかを見極めることは技術的にみて重要である。

本稿では、電力依存度が大きくエネルギー多消費型の典型であるアルミニウム製錬を例にとり、日本において必要な脱電力化を図る上での基本的考え方を化学熱力学的観点に重点を置いて述べることにする。アルミニウム新製錬法特に溶鋳炉法の原理・開発課題の詳細については、文献2)~4)を参照されたい。

本稿前半では、熱力学第一法則に基づいて、脱電力を図るためには、必要な熱エネルギーを如何に供給するかがキー・ポイントであることを示し、外熱法などが使える1600 K程度まで、多段熱化学法によって低温化するの、製錬化学的に極めて難かしいことを示す。後半においては、炭素内熱法と炭素還元を結びつけた溶鋳炉法の特徴を化学熱力学的に考察し、その技術的可能性を検討する上での平衡論的計算の役割、問題点を述べる。

2. 脱電力型アルミニウム新製錬法の  
基本的考え方

## 2.1 現行アルミニウム製錬法の特徴

現在アルミニウムは、ボーキサイトを原料として、次の二つのプロセスを経て製錬されている。

- (1) バイヤー法(ボーキサイトからアルミナを抽出)。
- (2) ホール・エルー法(氷晶石浴中にアルミナを溶解し炭素消費電極を用いて電気分解)。

ともに天才的なプロセスと評価されており、ここ100年の間、原理的には同じ方法で製錬が行なわれてきた。エネルギー消費の面からみると、第2段階の還元過程での消費が大きいたことが知れる。これは、後述するように、アルミナの還元反応の化学熱力学的性質によるものであり、いかなる還元プロセスにも共通すべきものである。したがって、現行法のエネルギー論的な最大の特徴は、電力の使用にある。ここで、次の点は重要であろう。

(1) アルミニウム製錬に限らず、他の活性金属の製錬においても、電力依存度が高い<sup>5)</sup>。これは、電力がエネルギーとしては高質であり、利用する上でも、製錬技術上のメリットが多く特に活性金属に対して有効であることを意味している。

(2) ホール・エルー電解法の省エネルギー化の努力はめざましく、特に日本国内の技術は優れている。電力原単位で諸外国の技術と比較した場合、約1~2割の省電力化に成功しているが、他方、電力価格は、1980年当分で、1 kWh\*<sup>1</sup> 当りカナダで1~2円、米国で4~5円であるのに対し日本では、14円である<sup>6)</sup>。したがって、省エネルギー化の努力のみでは、諸外国との電力価格差を埋めることができなくなっている。

以上のことより、日本における新製錬法技術開発の課題は、電力をなるべく使用せず、更に、全エネルギー使用量が電力への変換効率を考慮に入れた現行法の使用量

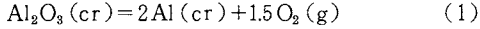
\*<sup>1</sup> 1 kWh = 3.6 MJ

\* 化学技術研究所エネルギー化学部：茨城県筑波郡谷田部町東1-1 〒305

より多くならないで、アルミナを還元する方法を見出すことにある。

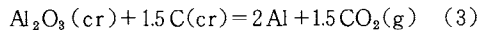
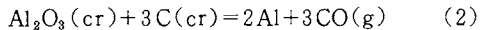
## 2.2 脱電力型製錬法の可能性の検討

アルミニウム製錬を模式的に表わすと次のようになる(ここでは簡単のため分離過程は除外し、還元過程のみを対象とする)。



エネルギー保存則から、アルミナからアルミニウムを抽出するためには、 $\Delta_r H^\circ(298.15\text{K}) = 1676\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ のエネルギーを投入する必要があることがわかる。更に、熱力学第一法則に従えば、エネルギー(化学エネルギー、熱エネルギー、外部仕事)の投入方法について、次の点を指適できる。

(1) 化学エネルギー(炭素、金属などの還元剤)を使うことによって、必要とされる熱エネルギーを減少させることができる。更に、還元剤の使用によって、反応のギブス・エネルギー変化が小さくなり、熱化学反応として進行しやすくなる。非金属元素の中では、最も還元力がある炭素を利用する場合を考えてみると、化学エネルギーの使い方として、次の二つのケースが考えられる。



(3)式のように、炭素が二酸化炭素まで酸化される時の化学エネルギーを利用する場合、必要とされる熱エネルギー量はその分だけ減少するが、対応するギブス・エネルギー変化の温度依存性は弱く、Fig.1で明らかなように、実用温度領域では負にならない。他方、一酸化炭素までの化学エネルギーを用いる場合、必要吸熱エネルギーの減少は、(3)式に比較して少ないが、ギブス・エネルギー変化は、2300K付近で負に転じている。このこと

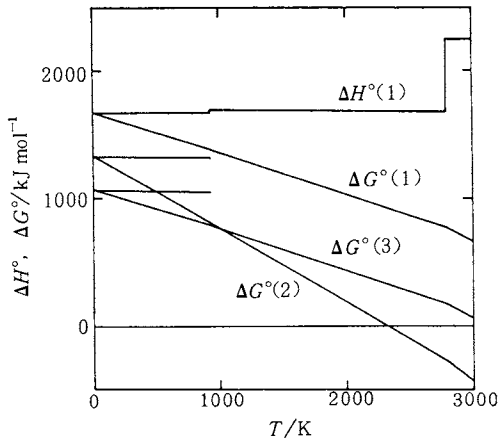


Fig. 1 Thermodynamic properties of reduction of alumina: Gibbs energy change and enthalpy change for reactions (1) to (3) given in text.

が、炭素還元法の基礎となっているが、詳細は後述する。

(2) 反応をアルミニウム金属生成方向に進行させるためには、ギブス・エネルギー変化、 $\Delta_r G$ が負になる条件(熱化学反応)を作るか、 $\Delta_r G$ が正の場合には、必要なエネルギーの内少なくとも $\Delta_r G$ 分は、外部仕事として投入する必要がある。製錬反応では、現実的には、外部仕事=電気エネルギーの投入であるため電気化学反応となる。

現行ホール・エルー電解法は、(3)式を基本反応式としている。操業温度1250Kでは、 $\Delta_r G^\circ$ は正であるから、原理的には、 $\Delta_r G^\circ$ 相当分だけ電気エネルギーとして投入し、残りの必要熱エネルギー、 $T\Delta_r S^\circ$ は、1250Kの熱源から与えることも可能である。しかし、実際には、氷晶石浴の良い保持材がなくセルフ・ライニング方式を採用しているため、炉壁を氷晶石の凝固点以下に常に電解炉内から炉壁へ向う熱流を維持する必要上、必要なエネルギーを全て電気エネルギーとして投入しており、エネルギー効率は約46%程度である<sup>7)</sup>。

以上の熱力学第一法則に基づく考察により、アルミニウム製錬の脱電力化を図るためには、次の三点が必要であることが知れよう。

(1) 仕事として電力を投入しない。したがって、 $\Delta_r G^\circ$ が負となる熱化学反応を用いる。

(2) 必要な熱エネルギーを電力で投入しない。

(3) 化学エネルギーとして、比較的廉価で消費できる炭素(コークスなど)を使う。また、金属を用いる場合はアルミニウムより安価な金属はないので、循環再利用するものとし、再生に当たっては、電力を必要としないものを使う。

第2点の熱エネルギーの投入法は、新製錬法を考える上でのかなめになるので、以下でやや詳しく考察する。熱を加える場合、エネルギー源によって、その使い方が大きく異なる。電力以外では、石炭・石油系資源の燃焼による方法の他、核エネルギー、太陽エネルギーなどが候補になろう。核エネルギーは、現在軽水炉など電気エネルギーとして用いる方式が主流である。熱源として利用することを目指した高温ガス冷却炉が、現在開発段階にあるが、使用可能温度が1300K程度であるため、アルミニウム製錬としては低すぎる。また、太陽エネルギーなどは、エネルギー多消費で連続操業型の製錬反応には適していない。したがって、アルミニウム新製錬法を考える場合、石炭・石油の燃焼エネルギーの利用が、最も重要なキー・ポイントになる。

燃焼法と言っても、燃焼のさせ方、熱エネルギーの伝達方式の違いによって幾つかの方式に分類することができる。Table 1に、主に製錬で良く用いられている方法を列挙し、それぞれの特徴を示した。

Table 1 Some characteristics of combustion heating methods utilized in Pyrometallurgy.

炉形式	燃料	燃焼度	伝熱	雰囲気	温度
外熱炉	炭化水素	完全	伝導	高還元性可	~1600K
反射炉	炭化水素	完全	放射	酸化性強	~1700K
自溶炉	炭	完全	直接	酸化性強	~1600K
溶鋳炉	炭	不完全	顕熱	CO	2000 ~2500K

アルミニウム製錬でどの燃焼法が適当かを判断する場合、次のことを注意すべきである。アルミニウム自身が活性な金属であり、その取扱いには高還元性雰囲気を必要とするばかりでなく、アルミニウム化合物一般が酸素・水との強い反応性を示すため、どのような化合物系を経て金属を生成する場合でも、全工程で非酸化性雰囲気を維持する必要がある。したがって、アルミニウム新製錬法に用いることができそうな加熱法としては、外熱レトルト法か溶鋳炉法ということになる。

この結論と、前述の化学エネルギーの利用の条件とを組み合わせると、脱電力型のアルミニウム新製錬法として、次の二つの可能性が考えられる。

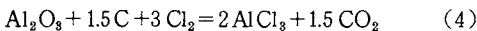
(1) 化学エネルギーとして炭素を用いる炭素還元法を溶鋳炉内で、炭素燃焼内熱法と結びつける。

(2) 化学エネルギーとして炭素の他利用可能な金属を用いて製錬に必要な温度域を多段熱化学反応によって下げ、外熱法によって必要なエネルギーを供給する。

### 3. 多段熱化学型アルミニウム製錬は可能か？

この課題を考察するためには、アルミニウム製錬化学全般にわたって検討する必要があるが<sup>2)</sup>、ここでは今までに提案されてきた新製錬法のいくつかを取上げて、その基本的特徴を述べるにとどめる。

まず最初に、熱化学反応ではないが、塩化物電解法を考えてみる<sup>8)</sup>。この方法を、化学式で表わすと、



となり、基本反応(3)式を2段に分割したことになる。Fig.2 から分るように第1段反応は、低温で熱化学的に進行する反応であるが、第2段反応は、熱化学反応としては不利であるため、塩化物浴中での電解反応として行なわれる。現行ホール・エルー法と比較した場合、使用炭素量、理論電力原単位ともに大差はないが、(i)極間距離の減少、パイポラー電極の使用など更に洗錬された電解技術が適用可能であるため総合エネルギー効率が良い。 (ii)非ボキサイト系鉱石も利用できる、等のメリットがあり、現行法に代わる製錬法として米国などでは最も有力視されている。

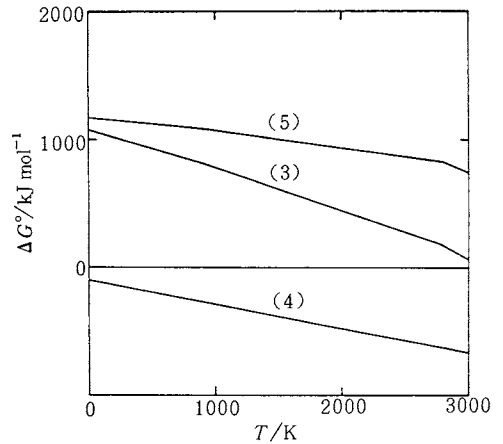


Fig. 2 Thermodynamics of aluminum trichloride process: Gibbs energy change for reactions (4) and (5) ( $\text{AlCl}_3$  (l) and  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (g) are not included).

一般に、基本となる吸熱反応((2), (3)式)を2段以上に分割した場合、上の塩化物法のように、片方の反応が熱化学反応として有利になった分だけ、他方の反応が不利になってしまう。特に、ふたつの吸熱反応に分割した場合は、片方が低温化すれば、必ず他方は高温化してしまう。したがって、多段熱化学反応を全て中低温進行型にするためには、

(1) 低温有利・高温不利の発熱反応と(基本反応よりも)吸熱量の多い反応とを結びつける。

(2) 更に化学エネルギーを投入する。

のいずれかの方法をとらなければならない。この2方法について、以下で、新製錬法として提案されているものの中から具体例を挙げて、その特徴を述べる。

#### 3.1 閉サイクル多段熱化学法

モノクロライド法は、Peaceyら<sup>9)</sup>によって提案されたもので、アルキランのサブクロライド法に似ているが、工業的規模では、まだ検討されていない。反応は、



と表わされ、基本式(2)を2段に分割した方法である。Fig.3 に示すように、第1段のAlCl発生反応は、基本式(2)と比較すると、必要吸熱量が  $330\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  増えている反面、反応温度は約250 K下がって2000 K付近になっている。他方、第2段のAlClの不均化反応は、発熱反応であり、低温側有利・高温側不利の反応になっており、前述の条件を満足している。この原理は、水の閉サイクル多段熱化学分解法で応用されているものと基本的に同じである<sup>10)</sup>。

水分解と金属製錬とは、背景を全く異にしているが、

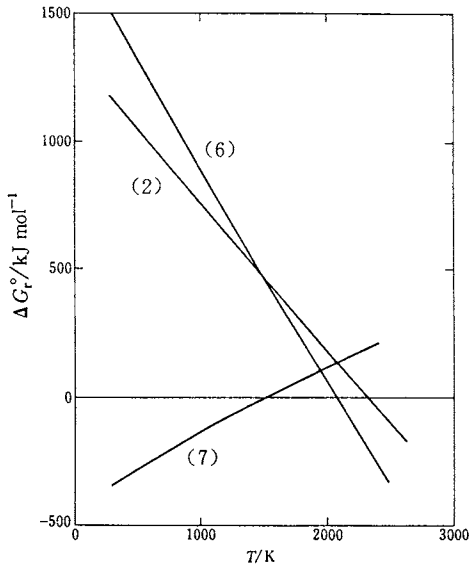


Fig. 3 Thermodynamics of monochloride process: Gibbs energy change for reactions (6) and (7).

熱化学的に低温化を達成するための化学的な前提条件は同じはずである。すなわち、閉サイクル熱化学法によって低温化するためには、

- (1) 分解しようとする化合物及びその構成元素が関与する反応が種々あり、その中から適切なものを選べる、
  - (2) エントロピー変化の大きい反応(更に吸熱量の大きい反応)が利用できる、
- ことが必要である。

アルミニウム製錬化学の中で、上記2条件を検討してみる。第1の条件に関しては、まず最初に、アルミニウムが最も電気陰性度の高い金属のうちの一つであることを指摘しなければならない。したがって、酸化アルミニウムの関与する反応は、炭素の化学エネルギーを活用すれば、ある程度、選択の余地はあるものの、アルミニウム金属生成反応は、極めて限られている。金属還元法を考慮に入れば、ある程度、選択幅は広がるが、閉サイクルにはならないので、次節で考察する。第2の条件については、エントロピー変化を大きくするには、気化反応(気相のモル数変化の大きい反応)を用いれば良い、という経験的事実を、最初に考えてみる。ここで注意すべきことは、熱化学反応の基本式といえる反応(2)が、一酸化炭素発生反応であり、既にエントロピー変化の大きい反応であるということである。したがって、更にエントロピー変化を大きくするためには、モノクロライド法のように、アルミニウム自身も気体化する必要があるが、それでも反応温度は大きく低温化していない。次に、

塩化アルミニウム製造のように3価のアルミニウム気相化合物を生成する反応では、ある程度のエントロピー変化があり、比較的低温で進行する反応となっているが、基本反応と比較して、吸熱量が極めて小さいため、結局は残りの反応段階が不利となってしまう、多段熱化学サイクルを組めない。

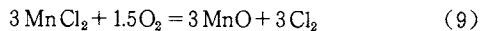
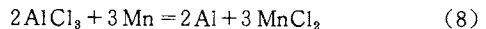
以上のことより、上記2条件を満たすことは、製錬化学的に難しく、モノクロライド法以外には見あたらない。この方法では、現在の外熱法使用温度からみるとまだ高温すぎ、外熱法適用の高温化の技術開発を考えると、ハロゲン化物を使用するため材料問題がネックとなる。したがって、閉サイクル熱化学法と外熱法とを結びつけることは、非常に困難であると結論付けられよう。

### 3.2 化学エネルギー消費型多段熱化学法

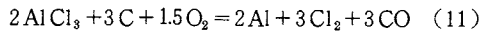
次に、化学エネルギーを投入して低温化を図る例として、金属還元を用いるトス法<sup>11)</sup>を考える。

水分解熱化学法と金属製錬との違いは、後者では、(i)熱源をある程度自由に選べることに他に、(ii)化学エネルギーを消費的に用いて良く閉サイクルにする必要がない、ということである。ただし、脱電力化を目的する場合は、前述のように金属を循環再利用するのに炭素などの化学エネルギーを投入することになる。

トス法においては、(4)式に従って製造した塩化アルミニウムを、マンガンで還元し、副生塩化マンガンからマンガンを再生して循環利用することが特徴となっている。化学式で表わすと、(4)以外は、3段反応となっている。



全反応としては、



となり、(5)式の塩化アルミニウムの分解反応と炭素の燃焼反応とを結びつけた形になっている。Fig.4で示されているように、反応(9)の $\Delta_r G^\circ$ が正で進行しにくい反応となっている。但し、MnO以外に $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ も生成するとされている。高級酸化物が生成する場合は、(10)式での使用炭素量が増えるので、(11)式と比較すると、炭素燃焼反応の比率が増えることになる。

トス法を化学熱力学的に考察すると、次のような基本的特徴が明らかになる。

- (1) 熱化学反応としては非常に不利な塩化アルミニウムの分解反応を、(11)式で示されているように、化学エネルギーとして炭素を消費的に投入して、比較的低温で進行する多段熱化学反応として行なっている。

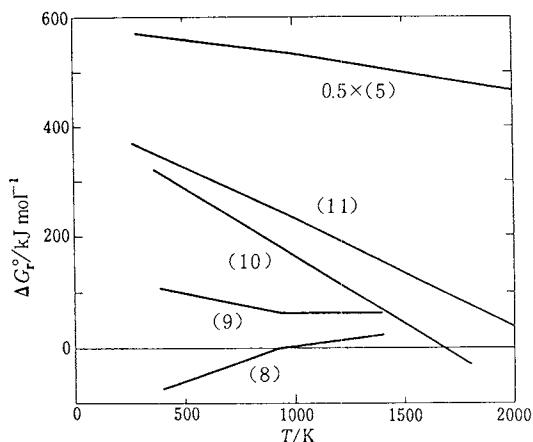


Fig. 4 Thermodynamics of Toth process: Gibbs energy change for reactions (8) to (11); for comparison, reaction (5) is also presented after divided by a factor of 2.

(2) アルミナからアルミニウム金属生成に至る反応(4)式及び、(8)式をみると、どちらも僅かな発熱反応であるので、本来アルミニウム製錬に必要なエネルギーを、炭素及びマンガンの化学エネルギーとして投入していることになる。逆に言えば、どのようにマンガンを循環再利用するかが、エネルギー論的なキー・ポイントになる。トス法の最大の特徴は、酸化マンガンの還元で溶鋳炉法の適用を考えていることである。したがって、脱電力化の難しいアルミニウム製錬の基本的エネルギー消費過程を、酸化マンガンの還元過程に置き換えて脱電力化を図っていると解釈できよう。

(3) トス法の最大の難点として指摘されているのは、使用炭素量が多いことである<sup>9,12)</sup>。上述の考察より、炭素の使用は、基本反応(3)式(あるいは等価的には(4)式)における使用の他は、(11)式で表わされる低温化のための化学エネルギーとしての投入、及び(10)式の酸化マンガンの還元に必要な熱エネルギーを溶鋳炉法で炭素燃焼で与えることによる。使用量としては、後者の方がはるかに多いため、炭素使用量が多いことは、トス法に特有なことと言うよりも、溶鋳炉法に特有なことと判断される。溶鋳炉法の特徴は、次章で詳しく考察する。

### 3.3 熱化学法まとめ

以上述べてきたように、熱化学反応として高温進行型である基本反応(2)あるいは(3)式の低温化を図るためには、(i)全吸熱量の増大、(ii)化学エネルギーの投入、の2方法があるが、どちらも、理論必要エネルギーを増加させることによって、低温化を達成している。これは、化学熱力学的には極めて妥当な結論である。本来、2300 Kの熱エネルギーというある程度高質なエネルギーを必

要とするプロセスを、より低温の質の低いエネルギーで行なうためには、必要エネルギーの絶対量の増加は避けられない。この第一法則に基づく理論エネルギー効率の低下の他に、第二法則の不可逆性に起因する熱効率の低下(熱エネルギーの散逸)、収率の低下(化学エネルギーの浪費)等も考慮する必要がある。

当面の課題であるアルミニウム製錬の脱電力化のための熱化学法を対象にした場合、次の問題点を指摘できよう。

(1) 現在までに蓄積された製錬化学の知見からは、大幅な低温化は無理であり、外熱法は使えない。

(2) したがって、更に低温化を図るためには、化学反応の探索から研究を行なわなければならない。

(3) また、外熱法ではなく、溶鋳炉法を考える場合、炭素の使用法としては部分燃焼法となり、炭素使用量の増加は避けられず、多段にするメリットが失われる恐れがある。

### 4. 溶鋳炉法の化学熱力学的特徴

溶鋳炉法は、現在、鉄、亜鉛などの製錬で用いられている他、フェロマンガ、フェロシリコン製造など安定酸化物の還元に対しても、その適用が試みられている。従来の認識では、安定酸化物を炭素還元する場合、溶鋳炉法は、使用炭素量が多くなるので、電炉法と比較するとメリットがないとされていた<sup>13)</sup>。そのため、電炉法の研究例は極めて多いが、溶鋳炉法に関する研究は数少ない。以下では、主に、安定酸化物の還元を目的とした溶鋳炉法の特徴を、化学熱力学的に考察する。

Fig.5に、金属酸化物とCO、CO<sub>2</sub>の生成ギブス・エネルギー変化を示す。まず最初に生成エンタルピー変化(Δ<sub>f</sub>G°曲線のT=0K切片にはほぼ対応する)に基づいて、鉄溶鋳炉と安定酸化物還元用溶鋳炉との相違を考える。酸化鉄の還元反応は比較的低温で進行し、なおかつ、一酸化炭素が還元剤として機能することはよく知られている。したがって、酸化鉄の還元に必要なエネルギーが、炭素の化学エネルギー及び燃焼エネルギーとして与えられるが、前者の寄与が大きいのと言えよう。鉄溶鋳炉が、シャフト(堅型)炉になり、炉内に特徴的なゾーンがいくつか形成されることとよく符合する。他方、安定酸化物の生成エンタルピーは、大きな負値であり、もはや、一酸化炭素では還元できないため、必要なエネルギーのうち、炭素の化学エネルギーとして投入できる割合は減少し、大部分を炭素の燃焼エネルギーとして投入せざるを得なくなる。したがって、安定酸化物還元用溶鋳炉の基本的特徴が、鉄溶鋳炉の化学エネルギー使用型に対し、燃焼エネルギー使用型になっている。また、酸化物と一

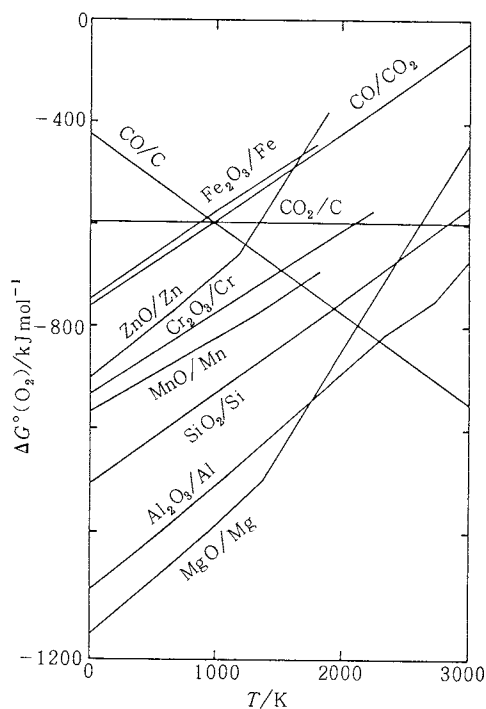


Fig. 5 Gibbs energy change for formation of metal oxides and carbon oxides as a function of temperature; comparison is made in unit of one mole of oxygen associated with the reaction.

酸化炭素の生成ギブス・エネルギーの比較より、酸化物の安定性が増すほど、酸化物を炭素還元するためには、(i)より多量の熱エネルギーを、(ii)より高い反応温度で、(iii)より還元性の強い雰囲気と与える必要がある。

以上のことより、安定酸化物還元用溶鋳炉の一般的技術課題は、如何に炭素燃焼域で高温の熱エネルギーを発生させ、それを高還元性雰囲気と必要とする還元域に伝達するかという問題に集約できよう。

前述のように、溶鋳炉法では、炭素使用量が極めて大きい。アルミナ炭素還元を例にとり概算すると、基本反応(2)の  $\Delta_r H^\circ = 1334 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  を、炭素燃焼 ( $\text{C} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}$ ) エネルギー  $\Delta_r H^\circ = 114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  で供給すると仮定すれば、アルミナ1モル当り12モルの炭素が必要となる。また化学エネルギーとして使用する3モルを加えれば、理論使用炭素量はアルミナ1モル当り15モルにも達する。更に、溶鋳炉の基本特徴が熱エネルギー利用型になると、化学エネルギー型に較べて、エネルギー利用効率は低下することも予想される。

炉内現象を考える場合、この炭素使用量が大きいことは、重要な意味をもつ。通常、炭素(コークス)は、鋳石とともに炉頂より装荷され、炉内を降下した後、レース・

ウェイで燃焼し、一酸化炭素となって、炉内を上昇し、炉上部より炉外へ出る。このため、鋳石の動きは、レース・ウェイへと向うコークス流に支配されやすく、他方、下から吹き上げてくる一酸化炭素流にさらされることになる。この物質移動及び前述の熱移動と、還元反応を如何に結びつけるかが、重要な技術的課題となる。

次に、炭素使用量が多いことを、エネルギー的に考えてみる。前述のように、溶鋳炉法で炭素使用量が多くなるのは、炉内で炭素のもつ化学エネルギーのうち約1/3の一酸化炭素までのエネルギーしか消費できないことによる。逆に言えば、炭素使用量が多いこと即エネルギーの浪費を意味している訳でなく、残りの2/3は、副生する一酸化炭素の化学エネルギーとして保存されていることになる。炭素エネルギーの利用法という観点から、上のことを再整理してみると、次のようになる。

(1) 外熱法のように、炭素の化学エネルギーを一度に完全燃焼させて使う場合、燃焼熱発生法としては簡便であるが、得られる熱エネルギーが酸化性雰囲気として供給されるために、非酸化性雰囲気中で使うためには、炉壁材を通して伝熱する必要性が生じる。主に炉壁材の材料問題による制限のため、中低温域でしか利用できない。

(2) 他方、一酸化炭素までの化学エネルギーを使う場合、炭素が本来もっている高還元性という化学的性質を活用できる反面、化学エネルギーを1サイトで消費しつくせない。熱利用効率が下る等の欠点もある<sup>12)</sup>。

エネルギーの多サイト間での発生・消費を前提とした二次エネルギーシステムは、現在電気エネルギーを中心に行なわれているが、化学エネルギーについては、未だ広範には行なわれていない。したがって、溶鋳炉法におけるCOの副生は、化学エネルギー使用法の質的な変化を内蔵していることになる。

## 5. 溶鋳炉法の技術的可能性の検討

### 5.1 実験的検討

アルミニウム製錬分野で、始めて溶鋳炉法の適用を提案したのは、エチルコーポレーションの1972年の特許である<sup>14)</sup>。特許記載事項以外明らかにされていないので、詳細はわからないが、基本的方針は、次の通りである。(1)アルミニウム・シリコン合金製造を目的とする、(2)炉内現象としては、生成合金の再酸化が最も重要であるとし、その防止策のため、SiCを炉芯に形成して、生成合金を速やかに、炉底へ降下させる方法を提案した。

アルコアは米国エネルギー省との共同出資プロジェクトとして、1977~1982年まで直接還元法の研究を行なった。その結果は、詳細な報告書として提出されている<sup>15)</sup>。彼らの基本方針は、溶鋳炉によって、Al-Si(-Fe)

合金を製造し、晶析分離法、隔膜電解法で精製しようとするものである。溶鋳炉内現象としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})$ 、 $\text{SiO}(\text{g})$ などの揮発が最も重要であるとして、平衡論的検討の他、ベンチ炉、パイロット炉で実験的にその対策の検討を行なった。実験結果は予想に反して否定的であった。鉄の添加量が少ないと、揮発が激しく、粗合金が得られないばかりか、揮発した $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})$ などが炉上部低温域に再凝縮して、強固な棚を形成して、連続運転が不可能になった。この結果と平衡論の再検討とから、アルコアは重大な方針変更を行なった。すなわち、溶鋳炉で粗合金を得るためには、

- (1) 鉄の添加量を多くして、揮発を少なくする、
- (2) 高圧操業を行なって、揮発を少なくする、
- (3) 100%炭素内熱法を放棄して、CO流通量を減少させる、

のいずれかが必要であるが、(1)は精製法との整合性がとれない、(2)は、必然的に反応温度が高くなり、合金中への炭素溶解度の増大、材料問題の悪化のため現実的でないと、結局、溶鋳炉法を放棄し、アーク炉、アーク・溶鋳炉併用方式の検討に方針転換して、残りのプロジェクトを完了した。

日本においては、1977年頃より、三井アルミナ製造、化学技術研究所で独立に、溶鋳炉法の基礎研究が着手され、現在、アルミニウム製錬5社を中心にした新製錬技術研究組合による研究、及びムーンライト計画中の研究へと受け継がれている。日本における開発研究の動機が脱電力であるため、アルコアの提示した3方針のうち、第3の方針はとることができず、第1の方針、鉄添加量を上げて揮発を抑える方法の検討が行なわれている。したがって、鉄を多く含んだ粗合金の精製という課題が、新たに追加されることになる。

## 5.2 平衡論的検討

前章まで熱力学第1法則に基づいて、各プロセスの特徴をみてきたが、ひとつのプロセスの技術的可能性を検討する上では、エネルギー論的考察の他に、平衡論的考察が極めて有用である<sup>16)</sup>。

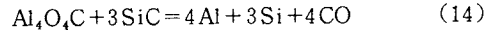
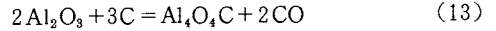
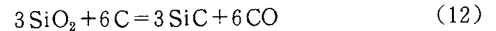
通常、平衡計算を行なって、現実のプロセスについて知見を得るのに、次のような手順で行なわれる。

- (1) プロセスの特徴を熱力学的条件に翻訳する。
- (2) 平衡条件の設定及び計算手法の選択を行なう。
- (3) 計算に必要なデータをそろえる。

アルミニウム溶鋳炉の平衡論的考察はいくつか行なわれているが<sup>2,16,17)</sup>、以下では、溶鋳炉法の研究の流れを考える上で重要であり、ある意味で象徴的である、アルコアの平衡論的検討の方法及び計算結果を概観する。

アルコアはエネルギー省との共同出資プロジェクトに

先立ち、平衡論的に検討して、アルミナ・シリカの炭素還元によるアルミニウム・シリコン合金の製造と炭素燃焼による熱エネルギーの供給とが両立することを確認している。炭素還元反応としては、次のような反応を考えた。



第1段、第2段反応については、各化合物の生成ギブス・エネルギー変化が既知であれば、CO雰囲気下で右に進行する温度が計算できる。第3の合金生成反応の温度を求めるには、更に、Al-Siの活量が必要となる。この段階では、熱力学データがそろえば、還元平衡に関する知見が得られる。次に、溶鋳炉内条件としては、(i)炭素過剰、(ii)一酸化炭素との向流、が考えられるが、アルコアは次の点を考慮して溶鋳炉内現象のモデル化を行なった。

(1) 合金生成段階は、炭素過剰とせずSiC過剰とした。この設定は、アルコアの電炉還元法に関する知見を受け継いだものと推測される。なお、アルコアが生成合金と炭素との反応を軽視した訳でなく、後に反応実験を行なってその反応速度等を検討している。

(2) 合金生成段階では、揮発反応も起こるが、CO向流下での揮発率を求めるために、次のようなモデルをたてた。合金生成域には、 $\text{Al}_4\text{O}_7\text{C}$ 、SiCなど還元反応に関与する物質の他、熱エネルギー供給のためにCOも入るとし、それらの物質の間で平衡が達成された後、気相成分は全て一酸化炭素とともに炉内を上昇し、凝縮相は炉底に向かうとした。このモデルでは、アルミニウム分の揮発率は、CO導入量に依存することになる(CO量が多くなれば揮発は激しくなる)。また、熱バランスを考えれば、CO導入量によって、炭素燃焼エネルギーの量が決まるので、還元に必要な吸熱量の何%を供給できるかが計算できることになる。

以上みてきたように、溶鋳炉の内現象としては、かなり複雑である。還元反応が、炭化物、オキシ炭化物を経る逐次反応である一方、揮発を伴う併発反応でもあり、更に、それが一酸化炭素との向流下で行なわれることになる。しかし、上記のアルコアのモデルは、速度論的データが欠如している段階では、炉内現象のキー・ポイントを押えた妥当なものであろう(細部については議論が残るとしても)。

このような条件で、実際にモデル計算をするためには、多元多相間の化学平衡計算を行なう必要がある。最近の大型計算機を用いた化学平衡の計算手法の発展はめざましく、元素数10、気相混合体などの溶体数10、化合物

数100程度の物質が関与する平衡を取扱うことのできるようになっている<sup>17,18)</sup>。

アルコアは、手持ちの熱力学データを用いて計算を行ない、Al-Si-(Fe)合金が溶鋳炉で製造可能との肯定的結果を得、プロジェクトを提案したものと思われる。プロジェクト中、実験炉による検討の他に、関連する物質の熱力学データの収集作業も行なった。データを一部改訂した後の再計算の結果は、一転して、否定的なもので、1気圧<sup>\*2</sup>下では、Al-Si合金は得られないと出た。それが実験炉との結果とも一致したため、前述の通り、方針転換を余儀なくされた。

使用したデータで、最も大きく変動したものは、 $\text{Al}_2\text{O}$  (g),  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ , 及びAl-Si液体合金のデータである。Al-Si系については、本誌でも一部紹介したことがあるので<sup>19)</sup>、以下では、 $\text{Al}_2\text{O}$  (g)と $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ のデータについて述べることにする。

$\text{Al}_2\text{O}$  (g)については、アルコアは、JANAF熱化学表の値を採用していた。このデータ集の特徴のひとつは、比較的頻繁に改訂することである。 $\text{Al}_2\text{O}$  についての変遷をFig. 6に示す。溶鋳炉では、2000~2500 Kの値が重要であるが、この温度領域での変動がこの10数年激しかったことが図より明らかであろう。 $\text{Al}_2\text{O}$ は、還元平衡下では、気相中の主アルミニウム化合物種であるため、その挙動は、揮発率を考える上で極めて重要である。1974年値を用いた計算が肯定的で、1978年値を用いたものが否定的であったのは、この変動の大きさ及び気相の関与する平衡値(分圧など)が $\Delta G^\circ$ の値に敏感であることを考えれば、うなずけよう。

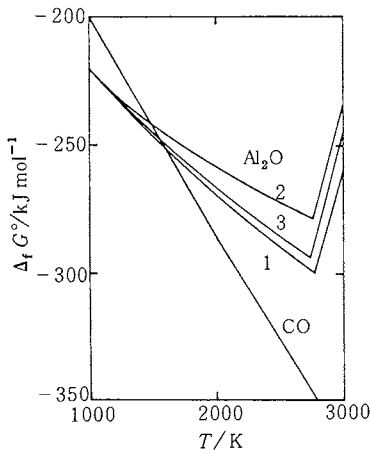


Fig. 6 Revision of Gibbs energy change for formation of  $\text{Al}_2\text{O}$  (g) in JANAF thermochemical tables: 1, 1965.9 compiled (1971 issued); 2, 1972.6 (1974); 3, 1975.6 (1978).

\*2 1 atm = 101.325 Pa

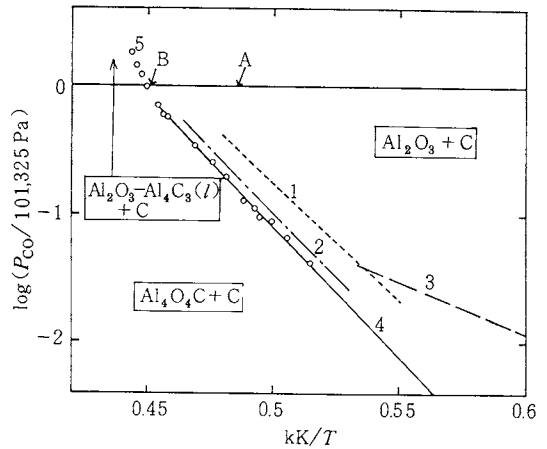


Fig. 7 Carbon monoxide pressure over a mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C- $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$  (oxycarbide melt): 1, Cox and Pidgeon (1963, expt.); 2, Herstad (1966, expt.); 3, Ono and Moriyama (1973, expt.); 4, Cochrun (1975, phase diagram cal.); 5, Motzfeldt and Sandberg (1979, expt.); A, Alcoa (initial estimate); B, Alcoa (revised value).

$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の熱力学データとして、Fig. 7にアルミナから(13)式にしたがって生成する時の平衡一酸化炭素圧力を示す。アルコアの初期計算に用いたものは、推算値であり、CO雰囲気下で2060 Kで生成するとしていることから、図のA点に対応するものと思われる。再計算に用いたものは、Motzfeldtグループの実験値<sup>20)</sup>であり、B点に対応する。この差異は、各反応段階の温度が変動した効果の他に、中間生成物が $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ではなくオキシ炭化物融体となることを意味し、炉内現象を考える上での重要な前提条件が変わったことになる。ここで注意すべきことは、アルコアのプロジェクト開始前に、アルコアのCochrunは既に $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_4\text{C}_3$ 系状態図計算を基礎にした電炉におけるアルミナ炭素還元法の熱力学的検討の中で、より妥当な $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の熱力学データを導出していたことである。

以上のことから様々な教訓を導くことができよう。ここでは詳しく述べなかったAl-Si系のことも含めて判断すれば、化学平衡に熱力学データを用いる場合、関連する相平衡データと熱力学データを総合化して、統一のとれた取扱いをすることが、如何に重要であるかが知れよう。

## 6. おわりに

石油危機以降、日本でのエネルギー問題は、ある一面で、電気エネルギーに対し如何に熱エネルギーを使うか、を軸にして議論されてきた。本稿で述べたことを要約す



ると、熱エネルギーを化学反応系に用いる場合、如何に反応系に熱を伝えるかが、技術的にみて、基本的な要素となることである。熱力学的には、熱エネルギーは高温で使えば、それだけ有効になるので、今後、更に、燃焼法と化学系への熱伝達法に関する様々な試みがなされることを期待したい。

また、化学平衡計算については、条件の設定・熱力学データの取扱いを慎重に行なえば、極めて有効な知見が得られるので、今後とも、応用に際して、なるべく煩雑さが減少する方向に進むことを期待したい。ただ、熱力学的検討で全てが決するのではないことは、常に念頭に置く必要がある。その好例として、Al-O-C系を自ら熱力学的に研究してきたMotzfeldtの指摘を<sup>20)</sup>、最後に紹介しよう。シリカの炭素還元における還元平衡は、最近の研究によって、揮発に対し金属生成が不利であることが明らかになった。もし、このことが一世紀前に知られていたなら、誰もこのプロセスに投資するものがなく、現在の電炉プロセスには至らなかったのではないかと彼は指摘している。このことは、熱力学的考察を、事後説明的ではなく、予測的に適用する場合の難しさをあらためて示唆している。

文 献

- 1) 山内 繁, 熱測定 **6**, 112(1979).
- 2) 横川晴美他, 化技研ニュース・化学工業資料 **17** (3), 75(1982); 横川晴美, 化学工業資料 **18** (6), 18(1984); **18** (6), 37(1984).
- 3) 土器屋正之, 横川晴美, 鉄と鋼 **69**, 16(1983).
- 4) 昭和56年度工業技術院技術評価調査委託報告, 金属の新還元プロセスに関するテクノロジー・アセ

スメントーアルミニウム溶鋳炉法一, 1982, 日本産業技術振興協会.

- 5) 後藤佐吉, 金属の化学, 大日本図書, 1971.
- 6) 通商産業省編, 基礎素材産業の展望と課題, 通商産業調査会, 1982.
- 7) アルミニウムの新製錬技術調査報告書, 電気化学協会アルミニウム新製錬技術委員会, 1976.
- 8) A. S. Russell, *Metall. Trans.* **12B**, 203 (1981).
- 9) J. G. Peacey, W. G. Davenport, *J. Metals* p 25 (July 1974).
- 10) 田川博章, 熱測定 **6**, 117 (1979).
- 11) C. Toth, *Mining Mag.* **129**, pp 203-204; *U.S. Pat.* 3,615,359 (1971).
- 12) K. Grjotheim, B. Welch, *J. Metals* p 26 (Sept. 1981).
- 13) T. Rosenqvist, "Principles of Extractive Metallurgy", p 297, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1974.
- 14) F. W. Frey, D. O. Hutchinson, K. K. Seth, *U.S. Pat.* 3,661,561 (1972).
- 15) M. J. Bruno, "Production of Aluminum-Silicon Alloy and Ferrosilicon and Commercial Purity Aluminum by the Direct Reduction Process", CONS-5089-1~15 (1977~1981), Alcoa.
- 16) 山内 繁, 第4回熱測定講習会テキスト, p.67, 1979.
- 17) 真保良吉, 後藤佐吉, 日本化学会誌 **6**, 997(1982).
- 18) W. R. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **19**, 1 (1980); 及び *CALPHAD* **7** (2), (1983). G. Eriksson 特集号参照のこと.
- 19) 横川晴美, 熱測定 **10**, 33(1983).
- 20) K. Motzfeldt, B. Sanberg, *Light Metals 1979*, p 411.