# アルミニウムの製錬

村　上　智　矢*

## 1. は　じ　め

アルミニウムは，軽量性，熱伝導性，耐食性などで優れた性能を有し，自動車材や建材，日用品など様々な用途で使用されており，現在，我々の生活には欠かすことのできない金属の一つとなっている．中国の発展とともに世界のアルミニウム新地金生産量は年々増加し，現在では60百万トンを超えている(**図1**)．かつては，日本国内においてもアルミニウム新地金は生産され，1970年代に160万トン生産していた(**図2**)[1]．

しかし，1970年代後半から新地金生産量は，減少の一途を辿っている．アルミニウムは，「電気の缶詰」と呼ばれるほど電気を消費し，1トンのアルミニウムを生成するには15,000 kWhの電力を必要とする．このように膨大な電力を必要とすることから，昭和50年前後のオイルショックによる電力コストの高騰は，国内のアルミニウム製錬メーカーにとって，大打撃であった．さらに円高などにより，国際的価格競争が激化し，競争力を失った国内メーカーはアルミニウム製錬から撤退を余儀なくされた．それでも細々とではあったが，日本軽金属ではアルミニウム製錬を継続していたが，2014年に設備老朽化を理由に製錬事業から撤退し，日本国内からアルミニウム製錬工場は無くなった．

資源の点からアルミニウムを考えると，地表から10マイルまでにある元素存在比率を表すクラーク数では酸素，珪素についで3番目に位置し，鉄よりも多い(**図3**)．実際には，アルミニウム単体として存在しておらず，ボーキサイト中に酸化アルミニウム(以下，アルミナ)という形態で存在している．ボーキサイトからアルミナを製造し，それを原料としアルミニウムが作られている．ここでは，アルミニウム製錬について紹介する．

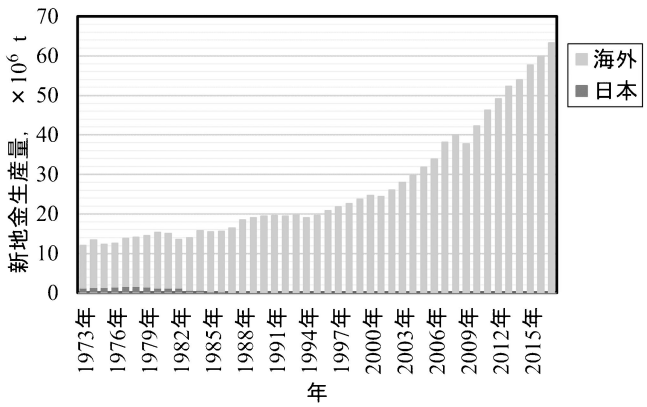



図1　アルミニウム新地金の生産量推移．

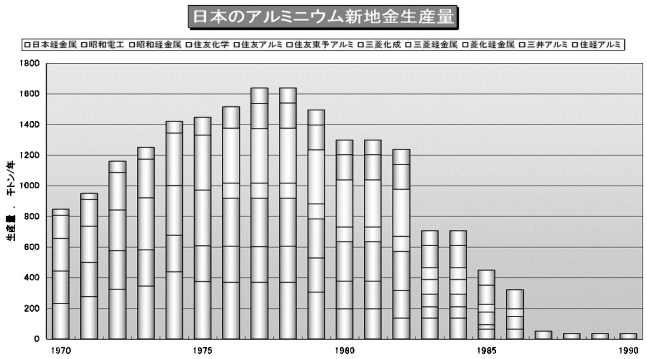



図2　国内アルミニウム新地金の生産量推移．

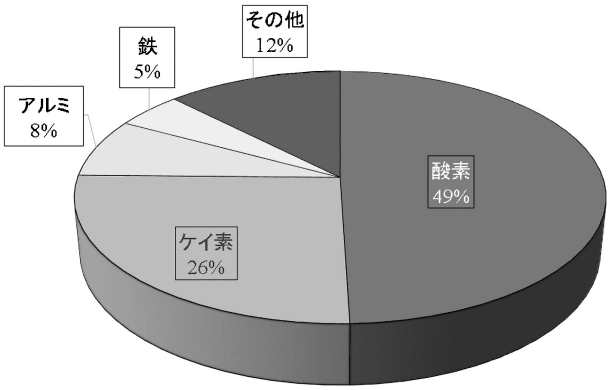



図3　主な元素のクラーク数．

* 日本軽金属株式会社グループ素材センター工程チーム；スラブ担当(〒421–3297 静岡市清水区蒲原161)
Aluminium Reduction; Tomoya Murakami(Group Casting Center, Nippon Light Metal Company, Ltd., Shizuoka)
Keywords: *aluminium, alumina, reduction cell hall–heroult, pre–bake, soderberg*
2019年6月10日受理[doi:10.2320/materia.58.553]

## 2.　アルミニウムの歴史

アルミニウムの起源は，古代エジプトにおいてミョウバン（$K_2SO_4+Al_2(SO_4)_3$）が添加剤・医薬品として使用されていたことに端を発する．ミョウバン（alum）を語源とし，alumen，alumium などを経て，現在の aluminum と呼ばれるようになった．1782年にフランスの科学者 A.L. ラボワジェが「ミョウバン石は金属の酸化物である可能性が大きい」という説を発表し，1807年にイギリスの電気化学者 H. デービーが，ミョウバン石を電気化学的な方法で分離を試み，金属アルミニウムの存在を確認した．その後，1855年にフランスの化学者 H.E.SC. ドビルが化学還元法によりアルミニウム製錬を開始した．そして，1886年にアメリカ人のチャールズ・マーティン・ホールとフランスのポール・エルーが各々溶融塩を使用した電気分解によるアルミニウム製錬法を考案した．発明者の名前を取り，ホール・エルー法と呼ばれ，アルミニウム製錬が工業的な発展を遂げた．また，1887年にオーストリアの K.J. バイヤーが湿式アルカリ法によるアルミナ製造法を発明したことも現在のアルミニウム製錬の基礎を築き，今日に至っている．

## 3.　アルミニウムの製錬

アルミニウムの製錬法では，前述したホール・エルー法以外にトス法やサブハライド法，溶鉱炉法など各種ある[(2)-(4)]．アルミニウムを使用し，副生成物として塩素ガスが発生するため，公害問題や設備大型化などに難点があり，工業的なアルミニウム製錬法としては発展しなかった．また，アルミナの熱による溶解では，融点が2054℃と非常に高温であり，炉耐火物の材質選定が困難であった．アルミナは，絶縁体であるが，ホールとエルーは各々，約1000℃の溶融氷晶石（$Na_3AlF_6$）にアルミナが溶解し，電気分解できることを発見した．この方法は，二人の名前を取り，ホール・エルー法と名付けられ，

陰極：$2Al^{+3}+6e \rightarrow 2Al$

陽極：$3O^{2-}-6e \rightarrow 3/2O_2$

の反応により，アルミニウムが得ることができる．

原料のアルミナは，バイヤー法によりボーキサイトから製造される．なお，ボーキサイトは，アルミナ分を51～57％含有し，製造されるアルミナはボーキサイト量の約1/2となる．ここで，バイヤー法の簡略化した工程を**図4**に示す．ボーキサイトは，抽出工程，分離工程，析出工程を経て，一旦水酸化アルミニウムとして取り出される．その水酸化アルミニウムを焼成し，アルミナが製造される．このときのアルミナの純度は，アルミニウム新地金の純度に大きく影響する．

次にアルミニウム製錬で使用される反応炉を**図5**に示す．電解炉は，陽極によりゼーダーベルグとプリベークに大別できる．ゼーダーベルグ炉は，陽極を電解炉自身の熱で焼成していき，陽極が消耗してくると，炉の上部より陽極の元となるペーストを投入する．一方，プリベークは，予め陽極を焼成し，陽極が消耗してくると交換する．ゼーダーベルグ炉では，導電棒の陽極に対する挿入方向により縦型と横型に分けることができる．現在，世界で主流の電解炉は，プリベーク炉である．電解炉は，炭素で造られた陽極・陰極が配置され，陰極には鉄が埋め込まれている．陽極と陰極の間に溶融氷晶石（以下，電解浴），アルミニウム溶湯がある．このとき，電解浴中にはある濃度範囲でアルミナを溶解させており，電気を通すことでアルミナの電気分解によりアルミニウムが生成される．**図6**にホール・エルー法によるアルミニウム製錬の概略を示す．ボーキサイトから製造できるアルミナは，ボーキサイト量の約1/2，アルミナから生成されるアルミニウムは約1/2である．実際にアルミニウム製錬により生成されるアルミニウムの量は，電流量によって決定する．このアルミニウムの生成量は，ファラデーの法則「析出量は，単位時間当たりの電気量に比例する」より理論的に導くことができる．**図7**にファラデーの第一法則から導いたアルミニ

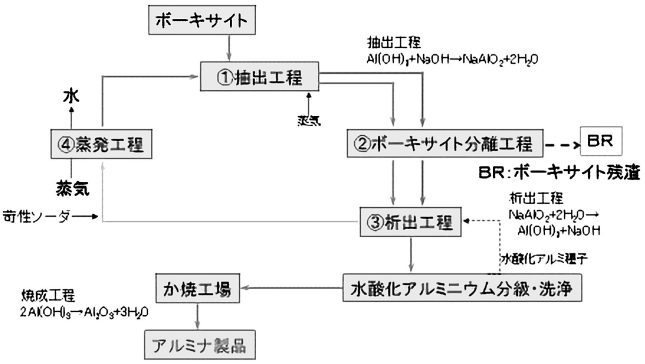
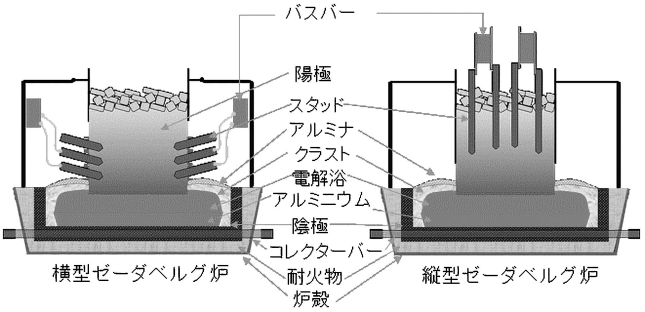



図4　バイヤー工程間略図．



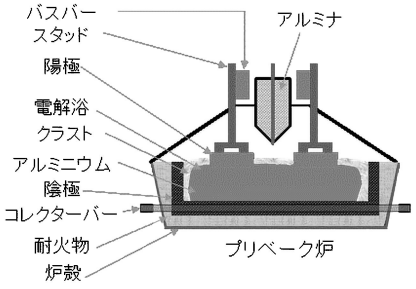




図5　電解炉の種類．

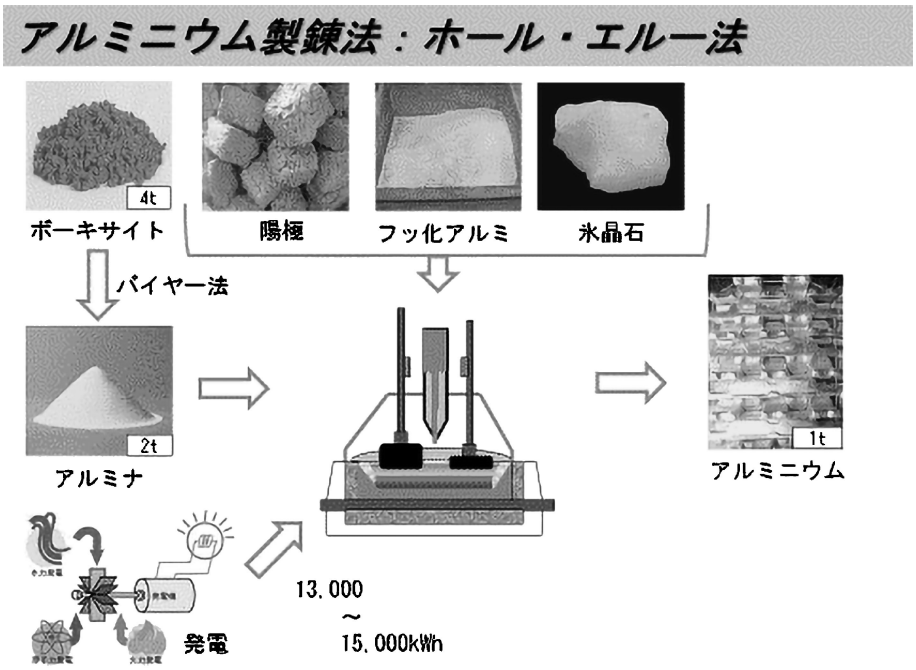



図 6　ホール・エルー法によるアルミニウム製錬概略.

## アルミニウムの理論生成量

Faradayの電気分解の第１法則

「電極に析出する物質の質量は、
通じた電気量（電流×時間）に比例する」

アルミニウムの生成量は、電流量に依存する

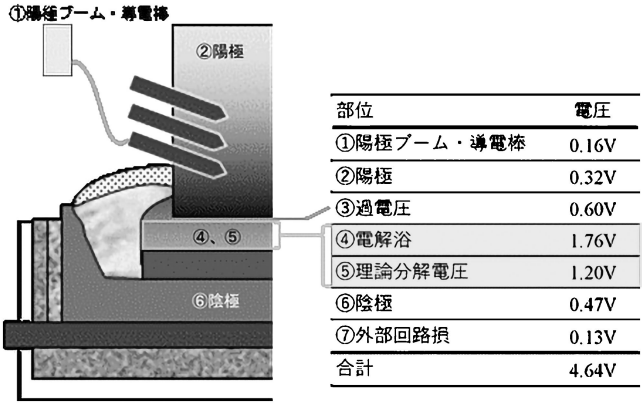
$$n=\frac{m}{M}=\frac{I\cdot t}{z\cdot F}$$

$n$：物質量(mol)　$z$：イオン価数(-)
$m$：質量(g)　$F$：ファラデー定数 $=9.65\times10^4$(C/mol)
$M$：分子量(g/mol)

例）１A・１Hrの電気量の場合、

$$m=M\times\frac{I\cdot t}{z\cdot F}=26.98\times\frac{1(A)\cdot 3600(s)}{3\cdot 9.65\times10^4}=0.335\,g$$

図 7　ファラデーの法則から導くアルミニウム理論生成量.




| 部位 | 電圧 |
|---|---|
| ①陽極ブーム・導電棒 | 0.16V |
| ②陽極 | 0.32V |
| ③過電圧 | 0.60V |
| ④電解浴 | 1.76V |
| ⑤理論分解電圧 | 1.20V |
| ⑥陰極 | 0.47V |
| ⑦外部回路損 | 0.13V |
| 合計 | 4.64V |

図 8　電解炉にかかる電圧.

ウムの理論生成量を記載する.

このように，１A の電気を１hr 流した場合，0.335 g のアルミニウムを生成することができる.

また，電解炉にかかる電圧は，１炉あたり4.5 V 前後となっている(**図 8**)．このなかで，電解浴にかかる電圧，アルミナの電気分解に必要な電圧が操業中に変更できる電圧となる．この時，陽極下面からアルミニウム溶湯表面までの距離を極間距離と言う．陽極がアルミナの電気分解で生じた酸素と反応し二酸化炭素して排出され消耗するため，反応の進行とともに極間距離は広がる．何の制御もしない場合，極間距離が広がるとともに電解炉にかかる電圧は増加し，入熱と出熱のバランスが崩れ，不安定となる．そのため，極間距離を一定にする制御，つまり陽極位置を一定にする制御が行われている(**図 9**).

電解浴は，溶融氷晶石だけでなく，弗化リチウム(LiF)や弗化カルシウム($CaF_2$)などの弗化物を添加し，電解浴の性質改善が行われている．これは，電解浴の融点や電気伝導度などを改善する目的で添加されている．また，電解浴の組成管理をする際，電解浴中の弗化ナトリウムと弗化アルミニウムの比率で表される浴比(Cryorite　Ratio)と呼ぶ数値をある所定の範囲になるように弗化ナトリウムや弗化アルミニウムを添加し管理している.

アルミニウム製錬における操業指標に，電流効率(%)や電力原単位(Kwh/t–Al)がある(**図10**)．電流効率は，理論生成量に対する実生成量比率であり，電力原単位は，１トンのアルミニウムを生成するのに要した電力を表す.

電解炉の配置や陽極品質の改善等により，電流効率・電力原単位は改善されている.

## 操業時の電圧制御

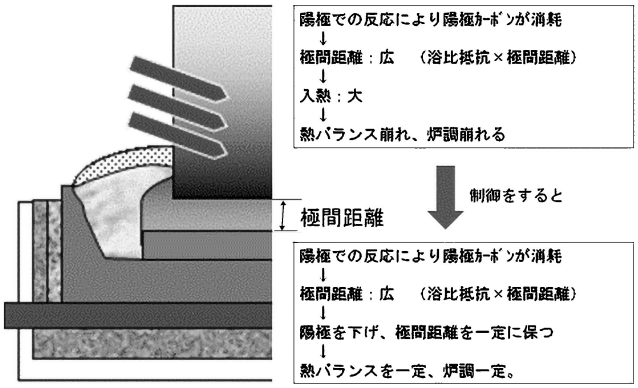



図９　電解炉の制御.

## アルミニウム製錬での操業指標

$$\text{電流効率}\eta(\%) = \frac{\text{実際の生成量}\ (t_{-Al})}{\text{理論生成量}\ (t_{-Al})} \times 100$$

＊93～96%

$$\text{電力原単位}(\mathrm{kWh}/t_{-Al}) = \frac{\text{製錬に使用した電力}(kWh)}{\text{実際の生成量}\ (t_{-Al})}$$

＊13,000～15,000kWh/$t_{-Al}$

図10　アルミニウム製錬における操業指標.

他にもコンピューターシミュレーションなどを利用し，最適な電解炉の設計等がなされ，今に至っている.

## 4. 今後の展望

アルミニウム製錬については，省エネルギー・高効率化が図られる一方で，地球温暖化に対する二酸化排出量の削減が必要である．温室効果ガス削減については，近年革新的な発表がされている．それは，カーボンフリーの新しいアルミニウム製錬技術である．この新しい製錬技術では，排出されるガスが二酸化炭素などの温室効果ガスではなく，酸素であること，そして，従来の寿命を30倍以上も上回る陽極・陰極も含まれている．このように，アルミニウム製錬は，まだ改善される余地があり，さらなる改善を期待したい．しかし，日本では海外と同等のアルミニウム製錬工場を再び建設・稼働することは，電力コストの面などを考えると現実的ではない．そのため，アルミニウム新地金を使用する場合，現状と同じく海外から購入するしかないと考えられる．しかし，新地金ではなく，アルミニウムのリサイクルをより推進することがアルミニウム製錬工場を持たない日本のあるべき姿ではないかと考える.

現在でも各種用途に使用されたアルミニウムがリサイクルされているが，より細かく合金別に選別されれば，よりリサイクルされる用途が広がると考える．現在，リサイクルでは，レーザー誘起ブレークダウン分光法(LIBS：Laser-Induced Breakdown Spectroscopt)のレーザーによりアルミニウム合金の成分分析を行い，アルミニウム合金を識別・選別する技術がある．このようなリサイクル技術の発展により，リサイクルされるアルミニウムの使用用途が広くなることを期待する.

## 文　献

（1）日本アルミニウム協会：現場で生かす金属材料シリーズ，(2007), 171-173.
（2）大澤　直：よくわかるアルミニウムの基本と仕組み，(2010), 39.
（3）土橋倫男：軽金属，**44**(1994), 406-417.
（4）横川晴美：熱測定，**11**(1984), 72-80.

村上智矢

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2006年　名古屋工業大学大学院機能工学専攻　修士課程修了
主な略歴
2006年４月　日本軽金属㈱入社
2010年１月　アルミニウム製錬操業担当
2015年４月－ スラブ鋳造の生産管理-現職
専門分野：アルミニウム製錬操業管理
◎アルミニウム製錬の操業管理を担当．軽金属学会主催の基礎技術講座にてアルミニウム製錬の講師を長年務める.
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★