

熔融塩電解によるアルミニウムスクラップのアップサイクル

盧 鑫¹⁾ 竹田 修²⁾ 朱 鴻民³⁾

1. はじめに

アルミニウム(Al)の単体は1807年、イギリスの電気化学者 H. Davy により単離され、1886年、アメリカの C. M. Hall とフランスの P. Héroult が発明した電解製錬法(ホール・エルー法)の確立によって工業生産が始まった⁽¹⁾⁻⁽³⁾。同じベースメタルでも、紀元前から使われてきた鉄や銅に比べると、アルミニウムは、工業化されてからわずか130年の若い金属である。しかし、アルミニウムは高比強度で、比較的耐食性が高く、易加工性である等、優れた特長を持つため、短期間に社会に急速に普及した。現在は、鉄に次ぐ生産量第二位の金属として、様々な製品に使用されている。

アルミニウム鉱石からアルミニウムを製錬するプロセスを図1に示す⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。アルミニウムは地殻中に存在する金属元素のうち最も存在量が多い元素であり、自然界に豊富に存在している。アルミニウム製錬の原料として使用されるのは、ボーキサイトと呼ばれる鉱石であり、オーストラリア、ブラジル、中国等で多く産出される。天然資源量の視点からは、アルミニウムの持続可能な供給は全く問題ない。

しかし、ボーキサイトからアルミニウムを抽出する製錬プロセスには、膨大なエネルギーが必要であり⁽⁷⁾、大量の温室効果ガスも排出する⁽⁸⁾。図1に示すように、アルミニウム電解原料のアルミナは主にバイヤー法により製造されている⁽²⁾⁽³⁾。この方法は、ボーキサイトを苛性ソーダ(NaOH)水溶液で高温処理し、その中のアルミナ(Al_2O_3)分を抽出して、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ として回収、最後に焙焼し Al_2O_3 を得る⁽²⁾⁽³⁾。アルミニウム電解製錬プロセス(ホール・エルー法)には、原料の Al_2O_3 を NaF-AlF_3 系の熔融塩に溶解させ、それを電気分解することにより、カソードにAlを、炭素アノードに

CO_2 を発生させ、熔融状態のAlを製造する⁽¹⁾。 Al_2O_3 の理論分解電圧は1.2 Vであるが、電解浴の電気抵抗や電極反応の過電圧等によって、実際のアルミニウム電解槽の電圧は大幅に上がる⁽⁴⁾。50年前の工業電解槽では、槽電圧が5 V以上だった。その後、電解槽の設計および電解操作の改善等によって、近年では4.2 Vまで下がった⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。それでも、1 tのアルミニウムを電解製錬する場合、日本の平均的な家庭およそ10世帯分の年間電気消費量に相当する162 MJもの膨大なエネルギーを消費する⁽⁷⁾。そのため、アルミニウムは「電気缶詰」と言われる。過去には、日本国内にもアルミニウム電解製錬プロセスが存在したが、電力消費が大きい等の理由で、2014年には全ての電解工場が閉鎖された⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。現在、日本で使用されるアルミニウム新地金は、完全に海外か

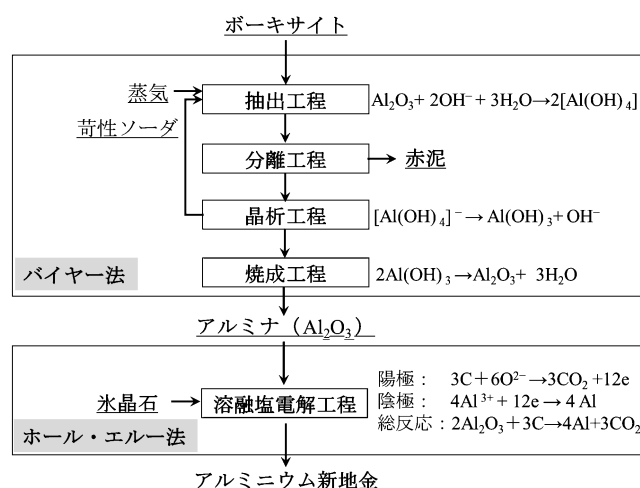


図1 アルミニウム鉱石(ボーキサイト)からアルミニウム新地金までの製錬プロセス⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻; 1)助教 2)准教授 3)教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02-304)
Upcycling of Aluminum Scrap by Molten Salt Electrolysis; Xin Lu*, Osamu Takeda*, Hongmin Zhu* (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: upcycling, aluminum, solid-state electrode, molten salt electrolysis, low-energy consumption, true sustainability
2022年10月20日受理[doi:10.2320/materia.62.221]

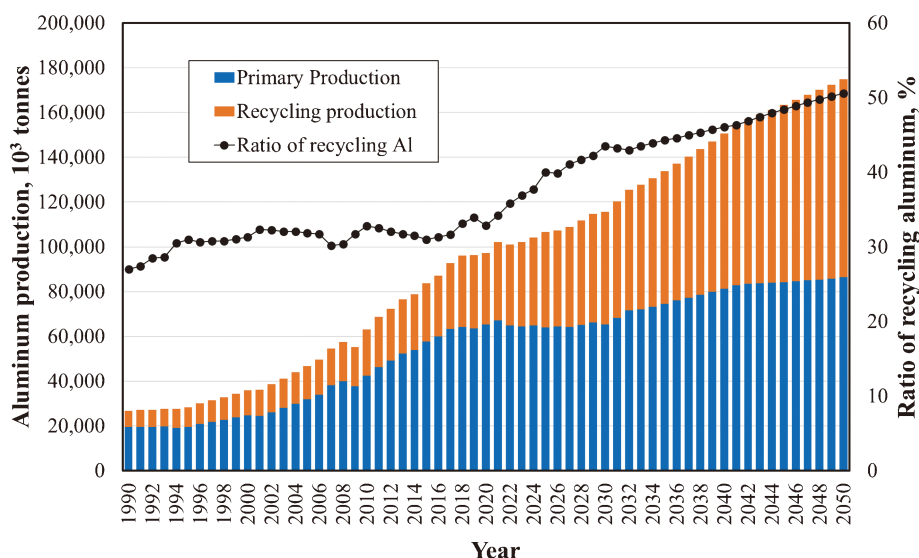


図2 世界アルミニウム新地金およびスクラップからの再生地金生産量の推移および予測⁽¹⁵⁾。(オンラインカラー)

らの輸入に依存している。

高エネルギー消費、高環境負荷で製造されるアルミニウム新地金の代わりに、アルミニウムのリサイクルが重視され、その促進と研究が世界各地で行われている^{(11)–(14)}。図2に国際アルミニウム協会が集計・予測した世界アルミニウム新地金およびスクラップからリサイクルされる再生地金の生産量の推移を示す。今後、新地金の増加に伴って、スクラップからのアルミニウムリサイクル量も急速に増加すると考えられる⁽¹⁵⁾。具体的には、下記を読み取ることができる。

- 自動車の軽量化等によって、アルミニウムの世界需要は更に増加する傾向と見込まれる。2021年の生産量(1.02億t)と比較し、2040年にはその1.5倍(1.51億t)、更に2050年にはその1.7倍(1.75億t)まで増加すると予測されている。
- アルミニウムの全体供給のうち、スクラップからリサイクルされる部分が大幅に増加すると見込まれている。リサイクルされるアルミニウムの割合は、2021年の34.2%から2025年の40.0%、2023年の43.5%まで増加すると計算されている。更に、2048年以後、リサイクルされるアルミニウムの量は新地金を上回ると予測されている。

日本国内の新地金製錬がないため、アルミニウムリサイクルは更に重要視されている。2020年、日本で使用された327.5万tのアルミニウムのうち、55%の179.1万tはリサイクルされた再生地金である⁽¹⁶⁾。スクラップからのアルミニウムリサイクルは、アルミニウムのサステナビリティを実現するための重要手段とし、今後も世界規模での拡大および加速が期待される^{(11)–(14)}。

2. 従来のアルミニウムリサイクル法およびその課題

アルミニウムはリサイクルの優等生と言われている⁽¹⁷⁾。

鉄よりもはるかに融点が低く(純アルミニウムで660℃)、表面に薄く緻密な酸化被膜を形成するため燃焼しにくいことから、回収したアルミニウムスクラップを加熱溶解することだけでアルミニウム再生地金を製造できる⁽¹⁾。再溶解によるアルミニウムリサイクルは、ボーキサイトからアルミニウム新地金を製造する時必要なエネルギーのわずか3%で済むため、各地で積極的に推進されている。世界規模のアルミニウムリサイクル率は既に50%を超えており⁽¹⁸⁾、個別の産業の例では、日本国内のアルミニウム飲料缶のリサイクル率は90%を超えている⁽¹⁶⁾。

しかし、現行の再溶融でのアルミニウムリサイクルはアルミニウム品質の劣化を伴ったダウングレードリサイクルであり、資源効率に大きな問題がある。高強度化などの特性改善のため、社会で使用されるアルミニウム材料は、基本的に純アルミニウムではなく、銅(Cu)、シリコン(Si)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)等、様々な合金元素を添加したアルミニウム合金である。アルミニウム合金は、用途に要求される性質によって、展伸材用合金と鋳物・ダイカスト材用合金に大別される。添加した合金元素の総量は合金種によって異なるが、展伸材の場合、おおよそ5%である。一方、鋳物・ダイカスト材の場合、展伸材より遥かに高い6~27%の範囲にあり、合金濃度の許容度も展伸材より格段に高い⁽¹⁹⁾。添加した様々な合金元素は、最終的にアルミニウムスクラップに混入し、アルミニウムとともにリサイクル工程に戻される。

アルミニウムは化学的に活性であり、そのスクラップを再溶解する際、酸化物系または塩化物系フラックスを使っても合金元素の分離除去は非常に困難である⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。そのため、アルミニウムはリサイクル回数が増えるほど合金元素の蓄積が起こる。従って、展伸材スクラップにせよ、鋳造材スクラップにせよ、リサイクルされる再生地金は成分規格に厳しい展伸材を製造することが難しく、もっぱら合金濃度許容度が

高い鑄造材に利用されている⁽²¹⁾。

今後、自動車の電動化により、自動車エンジン等に使用されている鑄物・ダイカストの需要が大幅に減少すると見込まれている。そのため、現行の再溶解でのリサイクル法のままであれば、将来、スクラップを使用しきれなくなり、使用できない「デッドメタル(dead metal)」が発生する恐れがある⁽¹¹⁾⁽²²⁾。我々の試算では、2040年の世界総量は、日本のアルミニウム年間需要量を超える約360万トンのアルミニウムスクラップが使用できなくなり、デッドメタルになる⁽¹¹⁾。このアルミニウムクライシスを回避するために、合金元素を有効に分離除去できるアルミニウムのアップサイクル技術の開発が急務である。

3. アルミニウムの精製法

アルミニウムアップサイクルを実現するためには、スクラップから合金元素を効率よく分離除去することが必要である。ただし、活性金属であるアルミニウムから他の元素を選択的に除去することは容易ではなく、工業化されている技術は、三層電解法および偏析法の2種類しかない⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽²³⁾。日本国内では偏析法が多く用いられているが、海外では三層電解法の方が主なアルミニウム精製法である。

三層電解法は、1901年に米国 W. Hoopes の試みに始まり、1919年 ALCOA 社によって工業化された⁽²³⁾。本法は、陽極のアルミニウム-銅合金(密度: 約 $3.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、電解浴の熔融塩(密度: 約 $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)および陰極の精製アルミニウム層(密度: 約 $2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)を密度差で積層・維持し、熔融塩電解により不純物元素を分離する精錬法である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。密度を維持するために、最下層の陽極合金層は30~40%の銅を含有するアルミニウム合金を使用し、中間層である電解浴層は密度が大きな BaF_2 等を溶解させた熔融塩を使用する。陽極合金中のアルミニウムは電解によって、中間層の熔融塩を介して陰極側へ移行、析出し、純アルミニウムが得られる。三層電解法は各元素の異なる溶解・析出電位を利用し、不純物を効率よく分離できる。一般的にホール・エルー法で製造された新地金(99.5~99.9%)を原料とし、99.99~99.999%の高純度アルミニウムを製造することを目的とし、世界中で広く使用されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし、不純物が少ない新地金の純度を更に上げるには有効であるが、三層電解法はアルミニウムスクラップのリサイクルには使用できない。主な理由としては、スクラップ中に大量に含まれるシリコンがアルミニウムとほぼ同じ密度を持つため密度差での分離は困難であること、スクラップ中にアルミニウムの他銅等の合金元素が十数パーセント含まれること、三層電解法の原料として利用すると陽極組成の許容範囲をすぐを超えることが挙げられる。

一方、偏析法は合金の凝固の際の合金元素の偏析現象を利用したアルミニウムの純化法である。三層電解法より比較的新しく、工業化されたのは1970年代後半であり、日本国内においては1981年のことである。大別すると、晶出した初晶を分離、集める分別結晶法と、冷却凝固面で成長させる一

方向凝固法になる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。偏析法を用いた合金元素の除去効果は、その元素の平衡している液相と固相における平衡分配率に決定される。Fe, Si, Cu 等のような平衡分配率が1より小さい場合、その元素を含む熔融アルミニウムを冷却すると純化された初晶が晶出する。なお、Ti, Zr, V 等のような平衡分配率が1より大きい場合、その元素を含む熔融アルミニウムを冷却すると逆に固相中に濃縮され、効率的な分離ができない。また、より高純度のアルミニウムを得るためには、熔融と徐冷の操作を繰り返す必要があり、効率が非常に悪い。更に、一部の高純度アルミニウムを凝固させた後、合金元素が濃縮された残湯を排出しなければならないため、アルミニウムの歩留まりが低い。仮に合金元素を十数パーセント含む鑄造材スクラップを偏析法で精製した場合、その合金元素を濃縮した大量なアルミニウムが使えなくなる。そのため、偏析法も三層電解法と同様に、基本的にアルミニウム新地金を更に高純度化する技術であり、アルミニウムスクラップのリサイクルには適用しない。

アルミニウムスクラップをアップサイクルするには、新たなアルミニウム精錬技術が必要である、これまでも様々な研究が行われてきた。特に、アルミニウムの化学的活性を踏まえて、電解法は長年にわたって注目されてきた。1995年に Schwartz と Wendt は特殊な隔壁を使用した熔融アルミニウム合金の電解精錬法を提案した⁽²⁴⁾。原料であるアルミニウム合金と精製したアルミニウムが両方液体であることは、上記の三層電解法と同様であるが、電解浴が通過する多孔質セラミック製(典型例として Al_2O_3)隔壁を利用することで、陽極と陰極を鉛直に立てて隔壁の左右に設置することができた。合金元素を効率よく分離することが実現できたが、電解浴の通過性や抵抗、強度、コスト等様々な面を考慮した工業生産に耐えられる隔壁の開発や、濃縮した合金元素との分離等、様々な課題が残されている。

アルミニウムを液体として取り扱う電解の代わりに、近年、アルミニウムを固体のままで直接電解するプロセスの開発も注目されている。その中で、特にイオン液体⁽²⁵⁾⁻⁽²⁹⁾あるいは AlCl_3 リッチ無機塩⁽³⁰⁾⁻⁽³⁴⁾を電解質として利用した低温電解プロセスが数多く研究されている。約150℃の低温で電解できるため、エネルギー消費の低減につながると期待されている⁽²⁹⁾。しかし、イオン液体を電解浴として利用した場合、その低電気伝導率や高い調達コスト等は工業化の障害となっている⁽¹¹⁾。典型例として、多用されるイオン液体の一つである EMIC (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) に 60 mol% AlCl_3 を添加した電解浴の電気伝導率は $1.7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ であり、アルミニウム工業電解等に使用する熔融塩の電気伝導率より2桁以上低い⁽³⁵⁾。そのため、イオン液体を電解浴とした電解では、浴のジュール加熱によって膨大な量のエネルギー損失が発生する恐れがある。また、ジュール加熱による電解浴の昇温を避けるため、電解電流はあまり上げられない欠点もある。さらに、現時点ではイオン液体の製造コストが非常に高く、大規模のアルミニウムリサイクル工業的応用には適用できない。

コストが安く、電気伝導率も高い等の利点から、 AlCl_3 リッチ無機塩を電解浴とした電解プロセスも注目されている。組成として、主に $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ と $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ の二元系、あるいは $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ の三成分系が検討されている。状態図からわかるように、 150°C 程度の低温で利用するため、 AlCl_3 を 50 mol% 以上に添加する必要がある。しかし、 AlCl_3 は揮発性が非常に高いため、50 mol% 以上混合した NaCl や KCl を電解浴利用する場合、 AlCl_3 の蒸発損失が発生しやすく、電解浴組成の維持が困難である。例えば、Xu らは 56.5 mol% AlCl_3 -43.5 mol% NaCl を電解浴とし、 170°C においてアルミニウムスクラップの電解精製を行った⁽³²⁾。4時間の電解後、高純度アルミニウムが陰極上に析出したが、 AlCl_3 が大量に揮発し、反応容器の蓋の底面に付着した⁽³²⁾。 AlCl_3 の揮発問題に対して、電解時電極の交換等の操作や密閉性を確保する電解槽の設計等のハードルも高い。そのため、 AlCl_3 リッチ無機塩を利用したアルミニウムスクラップの電解精製の工業応用も困難である。

4. 熔融塩電解を利用した固体電極でのアルミニウムアップサイクル法 (Solid-state electrolysis, SSE) の開発

当研究室では、上記の各精製技術の弱点を克服する新たなアルミニウムリサイクルプロセスの開発を行っている。提案したプロセスの概念図を図3に示す。熔融塩を電解浴とするが、電極は固体のまま電解するため、Solid-state electrolysis (SSE) と名付けた⁽¹¹⁾。現在工業的に応用されている銅の電解精製と同様に、電極を鉛直に立てて並列に設置し、直流電源を用いて電解を行う⁽³⁶⁾。活性なアルミニウムを電解精製の対象とするため、電極浴は水溶液ではなく、アルカリ金属やアルカリ土類金属のハロゲン化物を利用する。アルミニウムスクラップから製造した電極を陽極とし、熔融塩電解精錬による合金元素を分離し、純アルミニウムとして陰極の表面に析出する。その際の電極反応を以下に示す。

陽極反応： $\text{Al}(\text{in scrap}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$

陰極反応： $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$

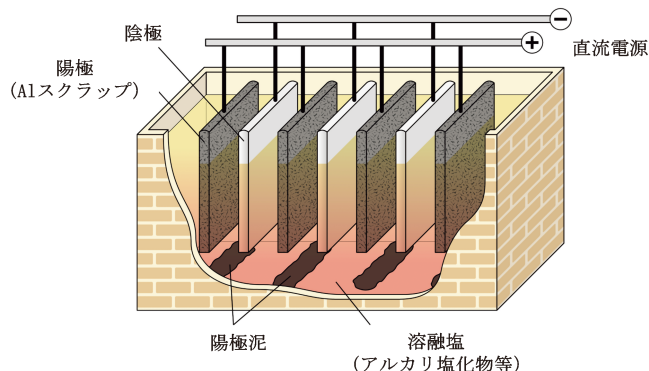


図3 提案した熔融塩電解に基づいたアルミニウムアップサイクルプロセス概念図⁽¹¹⁾。(オンラインカラー)

総反応： $\text{Al}(\text{in scrap}) \rightarrow \text{Al}$

本プロセスでは、アルミニウムと各合金元素の酸化還元電位の差を利用して、合金元素の効率的な分離を行う。上述したように、アルミニウムは化学的に活性であるため、既存の再溶解法でリサイクルする際、合金元素の優先的な酸化或いは蒸発を利用する精製は困難である。一方、三層電解法やイオン液体、 AlCl_3 リッチ無機塩等を利用した電解リサイクル法で実証されているように、アルミニウムと各合金元素の酸化還元電位の差を利用すれば、アルミニウムと合金元素が理論的に分離できる。図4に 500°C において、アルミニウムおよび汎用アルミニウム合金に添加された典型的合金元素の平衡電極電位を示す⁽³⁷⁾。アルミニウムと比較して、マグネシウムの平衡電極電位は、はるかに負に位置にする一方、銅や鉄、シリコン、亜鉛などの合金元素の平衡電極電位はアルミニウムより正に位置している。合金元素を含むアルミニウムスクラップを陽極として電解する際、スクラップの主成分であるアルミニウムは電気化学的に溶解し、アルミニウムイオンの形で熔融塩に入る。同時に、アルミニウムイオンは陰極の表面に析出し、回収される。その際、平衡電極電位の差から、原理上、アルミニウムより平衡電極電位が負のマグネシウムも陽極から溶解するが、電解浴にアルミニウムイオンが十分ある限りに陰極の表面には析出しない。一方、銅等アルミニウムより平衡電極電位が正にある合金元素は電気化学的に溶解しないため、陽極泥として残り、アルミニウムから分離される。

アルミニウムスクラップから合金元素の効率的な分離を実現するため、単に電位差を利用することだけではなく、電極の配置や電解浴の選定も重要である。図3に示すように、本プロセスにおいて、電極を電解浴の上部に設置し、銅、シリコン等陽極泥に入る合金元素は電解浴に底部に沈んで、アルミニウムスクラップから分離される。上述のように、三層

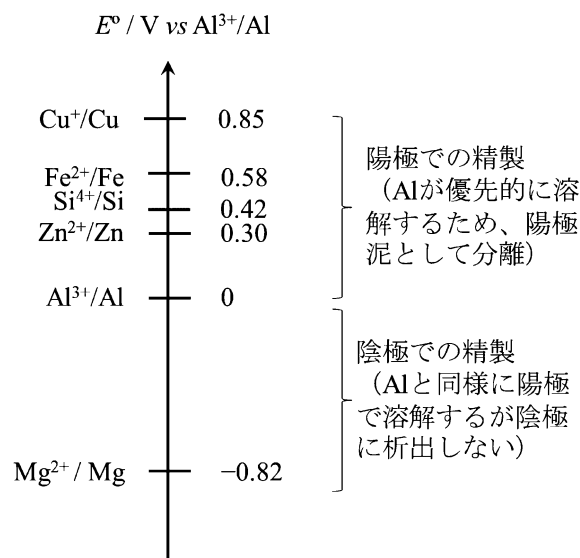


図4 アルミニウムおよびその典型的な合金元素の標準電極電位 (500°C , 塩化物における電位)⁽³⁷⁾。

電解法の場合、密度差を利用し陽極、電解浴と陰極を分離したため、密度がアルミニウムに近いシリコンによる汚染が発生しやすい。本プロセスはアルミニウムより密度が小さい電解浴を利用するため、シリコンも底部に沈んでアルミニウムから分離される。

電解浴の選定は電解精錬プロセスにとって最も重要なものの一つである。本プロセスではアルミニウムスクラップのアップサイクルを実現するため、電解浴は少なくとも以下の条件を満たす必要がある。

- (1) アルミニウムスクラップより融点が低いこと。図3に示す電解方式を維持するため、電極を固体の状態で電解する必要がある。汎用アルミニウム casting・ダイカスト合金は主に Al-Si-Cu 系合金であり、その融点は約 580℃ 程度である。そのため、融点が 580℃ 以下の熔融塩を使用する。
- (2) 電気伝導度が高いこと。電解時ジュール加熱によるエネルギー損失を低減するため、電気伝導度が高い電解浴が必要となる。
- (3) 安定かつ操作しやすいこと。AlCl₃ リッチ無機塩のように蒸発によって連続的に電解しにくいことに対して、蒸気圧が低い、保管や使用しやすい電解浴の選定が重要である。
- (4) アルミニウム析出に使える十分広い電位窓を持つこと。上述したように、アルミニウムは化学的活性であるため水溶液中での電解は不可能である。そのため、電位窓が十分広く、析出電位がアルミニウムより負のカチオンで構成する電解浴の使用が必要となる。

以上のことを踏まえて、著者らは電解温度を 500℃ とし、熔融 LiCl-KCl (LiCl-41.4 mol% KCl : 353℃) と MgCl₂-NaCl-KCl (MgCl₂-30.2 mol% NaCl-22.7 mol% KCl : 385℃) を電解浴として利用した⁽¹¹⁾。また、電解する際の構成成分揮発の問題を回避するため、AlCl₃ (沸点: 180℃) の代わりに蒸発性のはるかに低い AlF₃ (沸点: 1260℃) を初期アルミニウムイオン源として 5 mol% 添加した。AlF₃ を電解浴中に溶解すると、Al³⁺ と F⁻ に解離するが、Al³⁺ のイオン半径は電解浴中他のカチオン半径に比べるとはるかに小さいことから (Al³⁺ (0.50 nm) < Mg²⁺ (0.72 nm) < Li⁺ (0.76 nm) < Na⁺ (1.02 nm) < K⁺ (1.38 nm)), F⁻ は優先的に Al³⁺ に配位すると考えられる。注意すべきこととして、初期アルミニウムイオン源として AlF₃ を添加するが、電解の進行に伴って、アルミニウムイオンは陽極のアルミニウムスクラップから供給され、浴中のアルミニウムイオン濃度は維持される。

スクラップからアルミニウムをアップサイクルする際、陽極からアルミニウムおよび各合金元素の溶解挙動を解明することが重要である。各合金元素の溶解挙動を解明するため、基礎研究として、線形掃引ボルタンメトリー (Linear Sweep Voltammetry, LSV) を用いて、共晶組成の LiCl-KCl 熔融塩におけるアルミニウムおよび典型合金元素の陽極分極曲線を測定した。その結果を図5に示す⁽¹¹⁾。結果から、上述した理論的な電位関係と同様に、シリコン、銅、亜鉛、マンガ

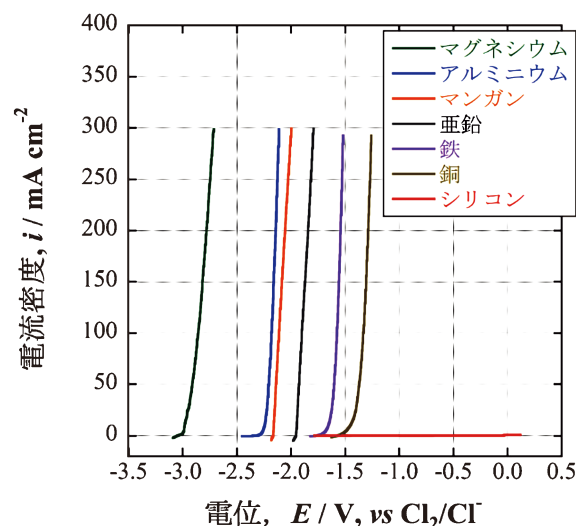


図5 熔融 LiCl-KCl 中のアルミニウムおよび典型的な合金元素(マグネシウム、マンガン、亜鉛、鉄、銅、およびシリコン)の陽極分極曲線⁽¹¹⁾。(オンラインカラー)

ン、鉄の溶解電位はアルミニウムよりも高いため、電解する際スクラップからアルミニウムは優先的に溶解し、これらの元素は陽極泥の形で分離される。溶解するアルミニウムイオンは、陰極の表面に析出し、リサイクルされる。マグネシウムは同様に溶解するが、その電位がアルミニウムよりも低いいため、陰極表面に析出しない。

そこで、典型的なアルミニウム casting 合金である AC2A 合金 (Al : 90.18% ; Si : 5.05% ; Cu : 3.75% ; Fe : 0.57% ; その他 : 0.45% (いずれも mass%)) で製造した電極を陽極とし、熔融した MgCl₂-NaCl-KCl-5 mol% AlF₃ と LiCl-KCl-5 mol% AlF₃ を使用して 500℃ で電解精製実験を行った⁽¹¹⁾。熔融 MgCl₂-NaCl-KCl-5 mol% AlF₃ を用いた電解前後陽極の写真、および電解後陽極断面の SEM (scanning electron microscopy) 画像を図6に示す⁽¹¹⁾。電解前と比べると、電解後、AC2A casting 合金陽極の表面は黒色の陽極泥になったことが分かった。また、電解後陽極の断面の SEM 画像より、陽極の外側が多孔質になったことが分かった。これは、アルミニウム casting 合金中の主成分であるアルミニウムが溶解した後、残った他の成分で形成されていると考えられる。多孔質の部分は非常に脆く、電解後、陽極の表面から簡単に掻き落すことができる。工業的に長時間電解する際、表面に残す陽極泥は機械的な強度が弱いため、電解に伴って電解浴の底部に落ちて、回収できると考えられる。

また、合金元素の溶解挙動を更に分析するために、EPMA (electron probe micro analyzer) を用いて電解前後の陽極の元素分布を測定した結果を図7に示す⁽¹¹⁾。EPMA 分析結果から、電解前の AC2A アルミニウム casting 合金中には主にアルミニウムマトリクス相、シリコン相および銅と鉄等が濃縮した相であることが分かった。主成分であるアルミニウム、銅とシリコンだけを考えると、実験で使用した AC2A casting 合金は Al-5.05% Si-3.75% Cu 合金と近似するこ

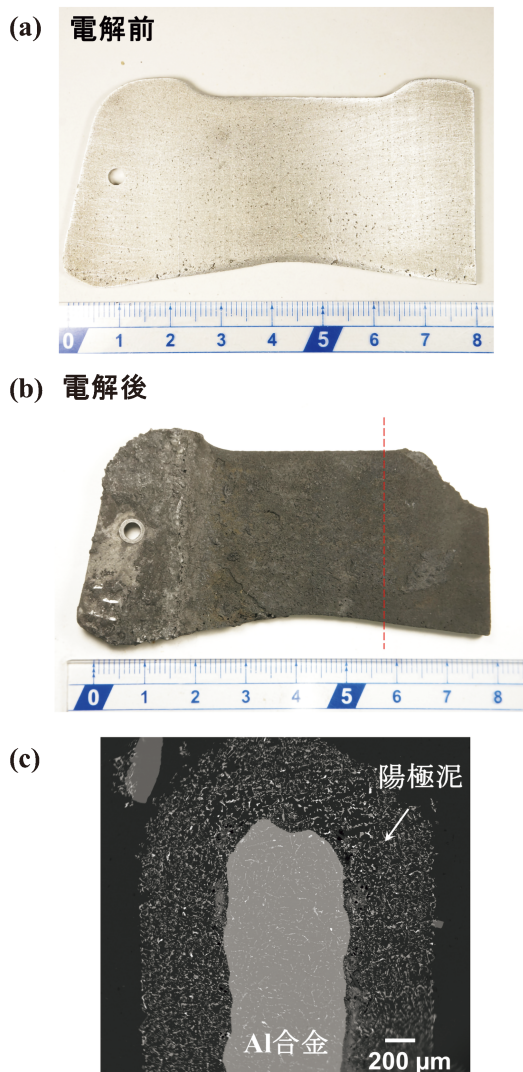


図6 使用した陽極(AC2A 鋳造合金)の (a) 電解前と (b) 電解後の写真; (c) 電解後陽極断面((b)の赤線で示す位置)の SEM 画像⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

とができる. Al-Si-Cu 三元系のアルミニウム隅の状態図によると, この組成は $\alpha(\text{Al})$ 固溶体とシリコンで構成されるが, 偏析により Al_2Cu も晶出する⁽³⁸⁾. $\alpha(\text{Al})$ 固溶体の中に銅, シリコン, マグネシウム等が少量に固溶しているが, シリコン相はほとんど純シリコンである. また, 電解温度の 500°C において, Al_2Cu 相は $\alpha(\text{Al})$ 固溶体相中へ固溶するが, その固溶化には長時間を要す⁽³⁸⁾. そのため, 電解時も陽極中の相分布は図 7(a)に示した結果と近い, $\alpha(\text{Al})$ 固溶体相, シリコン相および Al_2Cu 相と考えらる. 一方, 電解後, アルミニウムマトリクス($\alpha(\text{Al})$ 固溶体相)がなくなる一方, シリコン相および主に Al_2Cu で構成した相が残された. 上記の分極曲線からわかるように, 固体の純シリコンは電場を受けないため電気化学的に溶解しない. 銅, 鉄等の溶解電位が高いため, 電解時も溶解せず, 陽極泥に残される. 電解後陽極泥の EPMA 結果からも, 同じ結論に達した. ただし, 固溶体中に固溶する少量な合金元素の電気化学的な溶

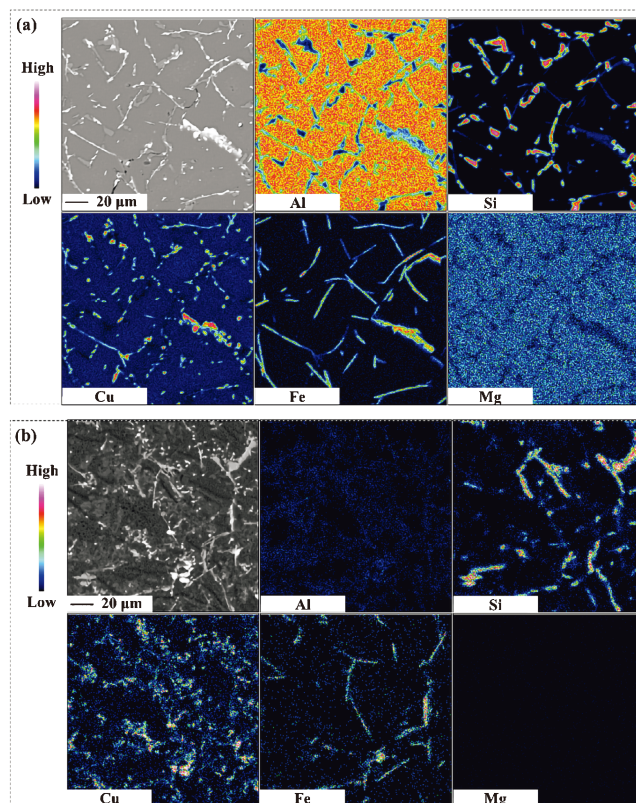


図7 EPMA を用いた (a) 電解前の陽極(AC2A 鋳造合金)と (b) 電解後電極表面に残す陽極泥の元素分布マッピング⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

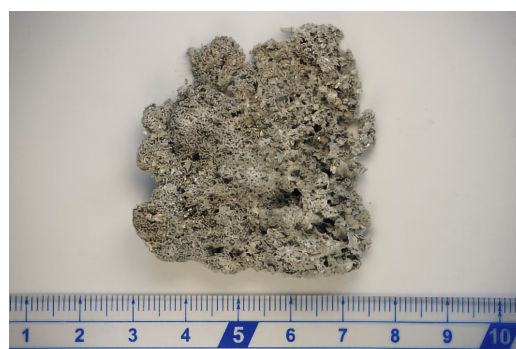


図8 電解後陰極表面から回収したアルミニウムの様子⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

解挙動は, その元素の濃度にも依存するため, 更なる研究が必要である.

陽極から溶解したアルミニウムイオンは陰極の表面で析出し, アルミニウムとして回収される. 図 8 に電解後陰極表面から回収したアルミニウムの様子を示す. 実証実験では, 陰極の表面に析出したアルミニウムを掻き落とし, 再溶解することによってアルミニウムインゴットを製造した. ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)を用いてその組成を分析し, アルミニウム純度が 99.9%以上であることが分かった⁽¹¹⁾. 電解によって, 純度が 90%程度のアルミニウム合金から, 新地金の純度を匹敵

できる純アルミニウムまでのアップサイクルを実現できた。

SSE プロセスの工業化応用のため、陰極表面に析出したアルミニウムの形状の制御も重要な課題である。熔融塩等の電解浴から析出したアルミニウムの形状は、電解条件(電解温度や電流密度、イオン濃度等)、電解方式(定電流やパルス電流等)、陰極材質と形状、電解浴組成(添加剤の有無等)等に大きく依存する。イオン液体等の電解浴におけるアルミニウムイオンの電気化学的な析出挙動に関しては、数多くの研究は行われている⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。それらを参考しながら、SSE プロセスにおける陰極析出物の制御に関する研究も重要である。

5. SSE 法の評価および脱炭素かつ持続可能なアルミニウム産業への貢献

提案した SSE 法は、既存のダウングレードリサイクル法を一部代替し、スクラップから新地金の純度に匹敵する再生地金を製造することによって、「デッドメタル」の発生を避けつつ、真のアルミニウムサステナブルシステムの構築に貢献すると期待される。図 9 では、SSE 法と、現在の工業的な新地金電解製造(ホール・エルー電解法)、精製(三層電解プロセス)、およびリサイクル(再溶解プロセス)との比較を示す⁽¹¹⁾。ホール・エルー電解プロセスは、アルミナを還元して、純度99.5~99.8%のアルミニウム新地金を製造する。この新地金は、高純度アルミニウムを製造するため、三層電解プロセスの原料として使用される。新地金の電解プロセスと三層電解プロセスには不純物元素が少なくなるが、再溶解プロセスによる現在のリサイクルには不純物元素が蓄積する。これらの4つのプロセス中、SSE プロセスはアルミニウム鑄造スクラップをアップグレードできる唯一のリサイクルプロセスである。

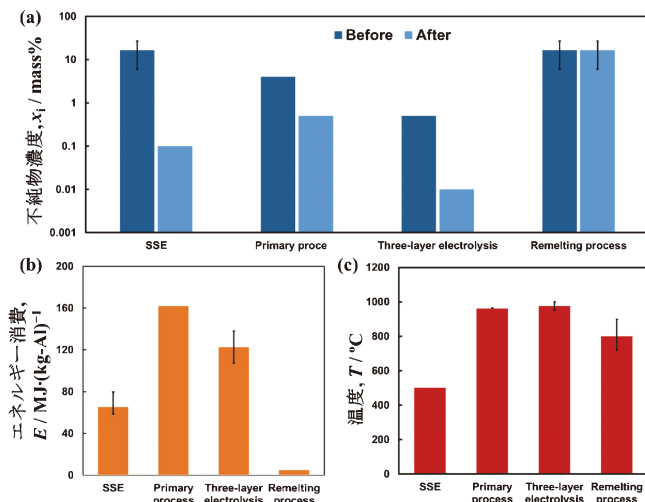


図9 SSE法と、アルミニウム新地金電解製造(ホール・エルー電解プロセス)、三層電解精製法、および既存再溶解リサイクル法との(a)不純物濃度の変化、(b)エネルギー消費、および(c)温度の比較⁽¹¹⁾。(オンラインカラー)

SSE プロセスのもう1つの利点は、エネルギー消費量がアルミニウム新地金の電解製造プロセスの半分以下であることが挙げられる。ホール・エルー電解プロセスの実際の槽電圧を参照すると、SSE 工業プロセスの実際の槽電圧は約2.22 V (1.94~2.80 V)であると推計された⁽¹¹⁾。スクラップの溶解、電極への鑄造、SSE で析出したアルミニウムの再溶解を含む SSE プロセス全体に必要な総エネルギーは、65.4 (58.4~79.9) MJ · (kg-Al)⁻¹ と推計された⁽¹¹⁾。電解槽の設計、低い理論槽電圧(約 0 V)、低い電解温度(500°C)、および電解質の高い導電率等は、エネルギー消費の低減につながる。

熔融塩電解の原理に基づいて提案された SSE プロセスは、工業的応用に大きな可能性がある⁽¹¹⁾。工業用熔融塩電解は現在、チタン電解精製および希土類元素電解の5~10 kA から、マグネシウム電解およびアルミニウム三層電解法の100~200 kA、さらにアルミニウム新地金電解の最大600 kA まで、さまざまな規模で運用されている。これらの工業的熔融塩電解は、SSE プロセスのスケールアップと産業応用の指針になっている。

SSE プロセスは、アルミニウムスクラップのアップサイクルを実現でき、アルミニウムループを量と質の両方を確保して閉じることができると期待される。また、SSE プロセスによってアップグレードされたアルミニウムを使用することにより、同量の新地金の生産に関連する温室効果ガス排出量が大幅に削減される。将来のアルミニウム産業発展が直面する脱炭素や持続可能等の様々な課題を考慮すると、提案された SSE プロセスは、真の持続可能なアルミニウムへの道を開き、工業界でのサステナビリティを実現するモデルとして機能すると期待される。

6. おわりに

2020年、日本アルミニウム協会は、「アルミニウム VISION2050」を発表し、アルミニウムの資源循環の確立を国内アルミニウム産業発展の最も重要な目標の一つとして掲げた⁽¹⁶⁾。その中で、アルミニウム循環利用率(アルミニウム原料のリサイクル材使用率)の増加等によって2050年のアルミニウム産業のCO₂排出量を78%まで削減すると宣言した⁽¹⁶⁾。アルミニウム鑄造材の循環利用率では現在でもほぼ100%であるが、展伸材の循環利用率は僅かに10%しかない。その主な理由は、上述したように、既存の再溶解法でのリサイクルプロセスではアルミニウムの品質の劣化が避けられないためである。

アルミニウム産業の脱炭素、持続可能な目標を実現するためには、アルミニウムスクラップのアップサイクルができる新技術の開発は不可欠である。ここで紹介した熔融塩電解浴を利用したアルミニウムスクラップを固体のままとした電解法(SSE)は、アルミニウムおよび各合金元素の電位差を利用し、アルミニウムのアップサイクルを実現できる⁽¹¹⁾。更に、新地金の品質に匹敵できる再生地金を製造するためのエ

- (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：アルミニウム，丸善出版，(2011)，171-184.
- (2) 村上智矢：まてりあ，**58**(2019)，553-556.
- (3) 松村浩幸：まてりあ，**60**(2021)，399-403.
- (4) 増子 昇，眞尾紘一郎：軽金属，**65**(2015)，66-71.
- (5) 渡邊 亨：軽金属，**39**(1989)，403-414.
- (6) 土橋倫男：軽金属，**44**(1994)，406-417.
- (7) International Aluminium Institute (IAI): Addendum to the life cycle inventory data and environmental metrics for the primary aluminium industry, (2018), <https://international-aluminium.org/resource/life-cycle-inventory-data-and-environmental-metrics/>.
- (8) N. Ding, N. Liu, B. Lu, and J. Yang: J. Ind. Eco., **25**(2021)，1657-1672.
- (9) W. Haupin: Light Met., (1998)，531-537.
- (10) H. Kvande and W. Haupin: JOM, **52**(2000)，31-37.
- (11) X. Lu, Z. Zhang, T. Hiraki, O. Takeda, H. Zhu, K. Matsubae and T. Nagasaka: Nature, **606**(2022)，511-515.
- (12) D. Raabe, et al.: Prog. Mater. Sci., **128**(2022)，100947.
- (13) S. Capuzzi and G. Timelli: Metals, **8**(2018)，249.
- (14) G. Gaustad, E. Olivetti and R. Kirchain: Resour., Conserv. Recycl., **58**(2012)，79-87.
- (15) International Aluminium Institute: Global Aluminium Cycle (2021), <https://alucycle.world-aluminium.org/public-access/#regional>.
- (16) 日本アルミニウム協会： <https://www.aluminum.or.jp/>.
- (17) 平木岳人：まてりあ，**59**(2020)，575-575.
- (18) B. K. Reck and T. E. Graedel: Science, **337**(2012)，690-695.
- (19) K. Nakajima, O. Takeda, T. Miki, K. Matsubae, S. Nakamura and T. Nagasaka: Environ. Sci. Technol., **44**(2010)，5594-5600.
- (20) T. Hiraki, T. Miki, K. Nakajima, K. Matsubae, S. Nakamura and T. Nagasaka: Materials, **7**(2014)，5543-5553.
- (21) G. Liu, C. E. Bangs and D. B. Müller: Nat. Clim. Change., **3**(2013)，338-342.
- (22) H. Hatayama, I. Daigo, Y. Matsuno and Y. Adachi: Resour., Conserv. Recycl., **66**(2012)，8-14.
- (23) M. Kondo, H. Maeda and M. Mizuguchi: JOM, **42**(1990)，36-37.
- (24) V. Schwarz and H. Wendt: J. Appl. Electrochem., **25**(1995)，34-40.
- (25) B. Wu, R. G. Reddy and R. D. Rogers: Recycling of Metals and Engineered Materials, John Wiley & Sons, (2000)，845-856.
- (26) V. Kamavaram, D. Mantha and R. G. Reddy: J. Min. Metall. B,

- (27) V. Kamavaram, D. Mantha and R. G. Reddy: *Electrochim. Acta*, **50**(2005), 3286–3295.
- (28) D. Pradhan, D. Mantha and R. G. Reddy: *Electrochim. Acta*, **54**(2009), 6661–6667.
- (29) 兒島洋一, 津田哲哉, 宇井幸一, 上田幹人, 三宅正男: 軽金属, **69**(2019), 15–21.
- (30) J. P. Pemsler and D. Michael: *National Science Foundation (NSF/CPE-81012, PB81-243693)*, (1981), 1–23.
- (31) J. Xu, J. Zhang and Z. Shi: *High Temp. Mater. Processes*, **32**(2013), 367–373.
- (32) J. Xu, J. Zhang, Z. Shi, B. Gao, Z. Wang and X. Hu: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **24**(2014), 250–256.
- (33) S. Huan, Y. Wang, J. Peng, Y. Di, B. Li and L. Zhang: *Miner. Eng.*, **154**(2020), 106386.
- (34) S. Huan, Y. Wang, K. Liu, J. Peng and Y. Di: *J. Electrochem. Soc.*, **167**(2020), 103503.
- (35) G. Zhu, M. Angell, C. J. Pan, M. C. Lin, H. Chen, C. J. Huang, J. Lin, A. J. Achazi, P. Kaghazchi, B. J. Hwang and H. Dai: *RSC Adv.*, **9**(2019), 11322–11330.
- (36) 佐々木秀顕, 二宮裕磨, 岡部 徹: 銅の電解精製とアノード不動態化: *J. MMIJ*, **136**(2020), 14–24.
- (37) X. Lu, K. Watanabe, O. Takeda and H. Zhu: *Light Met.*, (2022), 1046–1050.
- (38) 北岡山治, 藤倉潮三, 神尾彰彦: 軽金属, **38**(1988), 426–446.
- (39) Y. Zhao and T. J. VanderNoot: *Electrochim. Acta*, **42**(1997), 3–13.
- (40) K. K. Maniam and S. Paul: *Coatings.*, **11**(2021), 80.



★★

2006年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
2006年 東北大学大学院工学研究科助手
2015年 東北大学大学院工学研究科准教授現在に至る
専門分野：非鉄金属製錬学，融体物性学，溶融塩電気化学

E-mail: takeda@material.tohoku.ac.jp

★★



最近の研究