

アルミニウムのサステナブルリサイクルに向けて

(1) アルミニウムの製錬

東北大学 大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 教授 竹田 修, 教授 朱 鴻民

1. はじめに

軽金属の代表格であるアルミニウムは、地殻中の存在量が3番目と資源的にも豊富で、軽量かつ高強度、高加工性といった優れた特性を有しており、現代社会になくてはならない基盤材料である。しかし、製造（製錬）に多量の電気エネルギーを要しCO₂も多量に排出する課題がある。その環境負荷を低減するために、二次資源のリサイクルは非常に有効である。ただし、現行のリサイクル（再溶解）は材料としての質の低下を伴う希釈利用に基づいており、真のサステナブルリサイクルにはなっていない。リサイクル法のサステナビリティを正確に議論するためには、アルミニウムや関連物質の化学的・物理的性質を理解するとともに、現行の製造法（製錬法）の科学的基礎を理解する必要がある。本寄稿では、前編においてアルミニウム製錬の技術と科学を概説し、アルミニウム製造に要求される物質とエネルギーについて議論する。後編において、現行のリサイクル法、これまで研究されてきたリサイクル法、著者らが検討している新規リサイクル法について概説し、アルミニウムリサイクルのサステナビリティについて議論する。

2. 原料鉱石と工業生産の推移

アルミニウムは、地球の地殻中に酸素、ケイ素に次いで3番目に多く存在する元素であり、鉄（4番目）よりも豊富である。代表的な原料鉱石は、ボーキサイトである。ボーキサイトは鉱石（混合物）であって、特定の組成を持つ鉱物ではない。ボーキサイトはアルミナ（Al₂O₃）の水和物である鉱物、ギブサイト（Al₂O₃・3H₂O）、ベーマイト（Al₂O₃・H₂O）、ジアスポア（Al₂O₃・H₂O）を様々な割合で含有する。化学組成（質量%）はAl₂O₃ 45～60%、Fe₂O₃ 2～20%、SiO₂ 1～10%、TiO₂ 1～4%、結水 10～30%、微量成分（Mn、Ga、Ca、V、P、Asなど）である。

アルミニウムは、1807年 Humphry Davy によって命名され、1825年 Hans Christian Oersted によって発見された。1886年、米国の Charles Martin Hall およびフランスの Paul Louis-Toussaint Héroult が熔融水晶石（Na₃AlF₆）中での Al₂O₃ の電気分解法（ホール=エルー法）を

それぞれ独自に発明し、現代製錬法が確立した。ボーキサイトから純アルミナ（ Al_2O_3 ）を製造する技術（バイヤー法）は、1888年にCarl Josef Bayerによって発明された。これらが現代アルミニウム製錬の二大基礎技術となっている。

日本では、第二次世界大戦後、1948年にアルミニウムの生産が再開された。1978年には年産約160万tのアルミニウム新地金を生産する能力までに成長したが¹⁾、オイルショックなどによる要因で、1983年には日本軽金属(株)蒲原製造所の年産2万tの設備を残して全て撤退した。2014年3月には蒲原製造所が生産を停止し、日本国内からアルミニウム製錬所は無くなった。現在は、アルミニウム新地金は全て海外から調達しており、この厳然たる事実から議論を始める必要がある。

3. 中間製品（アルミナ）の製造

現行製造法の全体像を図1に示す。1tのアルミニウムを製造するのにアルミナは約2t必要で、そのアルミナを製造するのに約4tのボーキサイトを使用する¹⁾。バイヤー法によるボーキサイトからの純アルミナ製造は、主に3段階に分かれる。まず、ボーキサイトを粉砕して高压容器（オートクレーブ）に投入し、140～150℃で濃厚NaOH水溶液に接触させる。下式反応に沿って溶解が進行する。

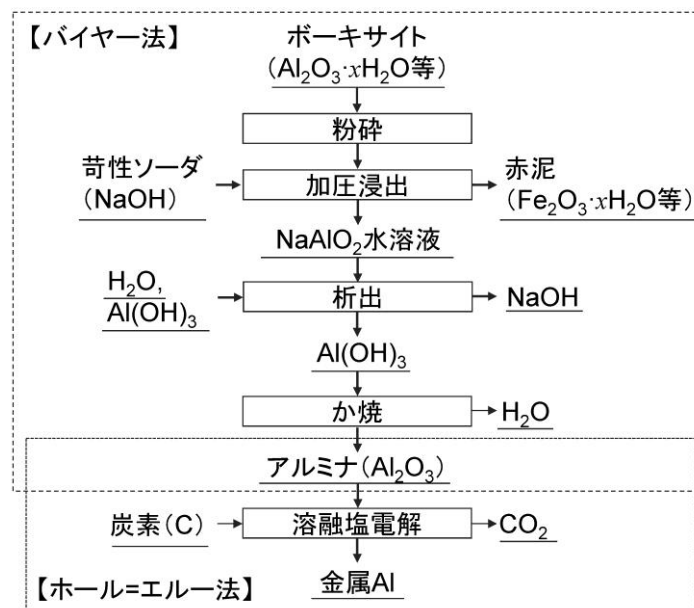
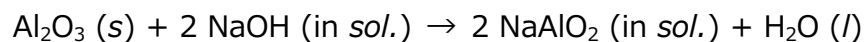
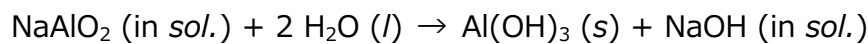


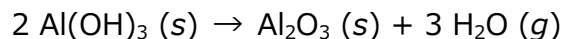
図1 金属アルミニウムの現行製造法

この時、ボーキサイト中の Fe_2O_3 は不溶性の $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ として残渣になる。残渣は赤褐色を呈し、赤泥と呼ばれる。 TiO_2 は不溶性の Na_2TiO_3 として残渣になり、 NaOH の損失につながる。 SiO_2 は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の不溶性残渣になる。つまり SiO_2 は NaOH および Al_2O_3 の損失を引き起こす。鉱石の貧鉱化への対処においても Fe_2O_3 は多少多くとも SiO_2 の少ないものが望まれる。赤泥はこれら残渣の混合物であり、強アルカリ性であるため厳密に管理して廃棄する必要がある。この赤泥の発生は、アルミニウム製錬が与える大きな環境負荷の一つであり、重要な点である。

得られた高純度 NaAlO_2 溶液を析出槽に送る。ここでは $60 \sim 80^\circ\text{C}$ に維持した溶液に結晶の種子（微粉上の $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）を加えて攪拌する。下式反応に沿って加水分解が進行し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿（白泥）が生成する。



ここで生じた NaOH はオートクレーブに戻され、再びボーキサイトの溶解に用いられる。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿を濾過・分離して、水洗する。下式に示すように $\text{Al}(\text{OH})_3$ を $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼して Al_2O_3 とする。



得られた Al_2O_3 中の不純物としての SiO_2 および Fe_2O_3 は $0.010 \sim 0.015$ 質量%程度、 Na_2O は 0.5 質量%程度である。

4. 金属アルミニウムの製造（ホール=エルー法）

ホール=エルー法の電解槽（電解炉）を図 2 に示す。電解槽は幅 $2 \sim 3 \text{ m}$ 、長さ数 m の浅いプール状であり、鉄鋼製の枠の黒鉛レンガを積んだ構造になっている。全体が水冷され、底部には陰極（カソード）導体として鉄鋼製棒が挿し込まれ、炉底の黒鉛レンガが陰極（カソード）になる。陽極（アノード）も黒鉛であり、電解の進行に伴い消耗するため上部から炉中に降下させる。炉内に電解浴となる氷晶石（ Na_3AlF_6 ）を装入し、 Al_2O_3 を上部から投下、溶解させて電解を行う。電解浴中の Al_2O_3 濃度は $2.0 \sim 3.5$ 質量%に制御されている。アノード-カソード間距離は浴抵抗を減少させるために極力小さくする必要があり、現在は $4 \sim 5 \text{ cm}$ 程度に制御されている。

電解槽は、アノード形式を中心に変遷、発展してきた。初期の小型電解槽ではアノードとして既焼成黒鉛電極が使用され、電解槽の大型化に伴って自己焼成型のゼーダーベルグ電極が用いられた。さらに、黒鉛電極の製造技術の発展を受けて再び既焼成電極が使用されるようになった。電極は 1 個当たり数百 kg であり、およそ一カ月で消耗し交換される。一槽あたりの槽電圧は 4 V 程度で、 $100 \sim 300$ 槽程度、直列に接続する。一列の電流は $30 \sim 60$ 万 A （ $300 \sim 600 \text{ kA}$ ）である。

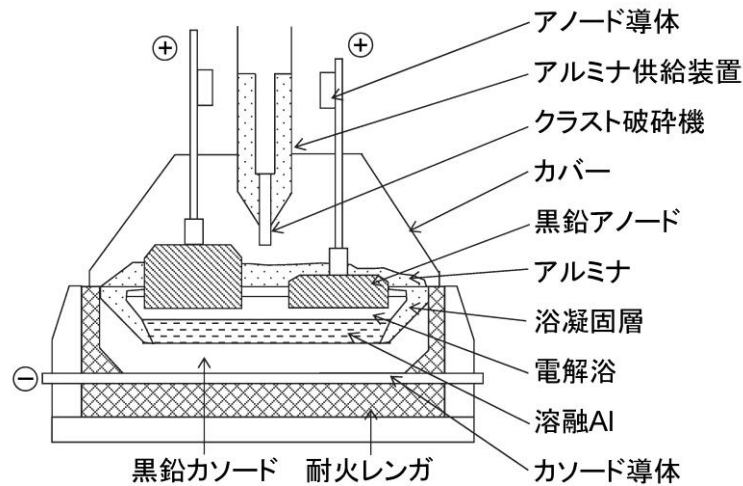
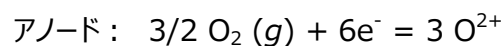
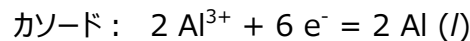


図 2 ホール=エルー法の電解槽

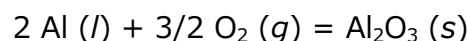
電解浴は Na_3AlF_6 (融点 1012°C) を基本とし、 AlF_3 等を添加して成分を調整、熔融温度を低下させる。電解温度は $960\sim 980^\circ\text{C}$ である。電解浴の側面は炉の水冷により凝固しており、炉体の黒鉛レンガを空気による酸化から保護すると共に、電解浴の純度を保つ働きをする。炉は通電によって電解浴内に発生するジュール熱によって温度を保つ（内熱式）。このため、電流の自由な増減はできない。得られたアルミニウムは電解浴の上部から吸引管を挿し込み、減圧吸引によって汲み出す。アルミニウムは少量のナトリウムを含有するため、鑄造前に保持炉に入れてナトリウムを酸化除去する。

アルミニウムの一次製錬とリサイクル電解の所要エネルギーを比較するには、熱力学計算を行う必要がある。ただし、本稿では計算の詳細には立ち入らず、得られた数値を外観する。計算の詳細については文献²⁾を参照されたい。

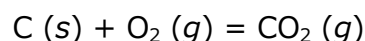
アルミニウムの電解温度（ 960°C ）における Al_2O_3 の分解電圧、 E° は Al_2O_3 の熱力学的安定性の数値（ギブスエネルギー変化、 ΔG° ³⁾）から求めることができる。各極の電極反応を下式に示す。



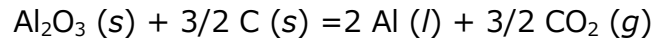
反応に関与する電子数 z は 6 である。両者を統合した総括反応は下式で示される。



ここで、 $\Delta G^\circ = -zFE^\circ$ の関係から（ F はファラデー定数）、 $E^\circ = 2.22 \text{ V}$ と計算される。これが、アルミナを分解するための理論分解電圧である。ただし、ホール=エルー法では黒鉛アノードを用いているので、アノードで発生する O_2 は C と反応して、下式に沿って CO_2 になる。



この反応の ΔG° に相当する電圧 1.03 V 分だけ分解電圧は小さくなる。従って、 $E = 2.22 - 1.03 = 1.19$ Vが黒鉛アノードを用いたときの理論分解電圧である。CO₂ 発生を含めた総括反応は下式で示される。



工業電解槽を駆動するには、さらに、電解浴に電流を流すために必要な電圧、外部回路に電流を流すために必要な電圧、電極反応を進めるため過剰に与える電圧、導体の接触抵抗にかかる電圧など、さらなる電圧が要求され、結果的に約 4 V の槽電圧で操業されている。

工業電解の効率を示す指標として、アルミニウム析出の電流効率（カソード電流効率）は 90%を越え、技術的にかなり高い水準にある⁴⁾。電力原単位は 13,000～14,000 kWh・t⁻¹である。この大電力を供給するために、工業化初期（1900 年代）から大規模水力発電が利用されてきた⁵⁾。歴史的には、アルミニウムの需要の増大に伴って、石炭火力発電や天然ガス火力発電が利用されるようになった。近年は、カーボンニュートラルへの対応のために、従来から水力発電を利用してきた製錬会社も水力発電の利用をより強化し、再生可能エネルギーの積極的利用を進めている。ただし、電力のグリーン化が完全に達成されたとしても、上述の反応式に示すように、黒鉛アノードを使用している限り、電解工程ではアルミニウムを 1 t 製造するのに CO₂ が 1.2 t 発生する。

CO₂ でなく O₂ を発生させるアノードの開発は、ホール＝エルー法の開発当初から切望されていた。長年に渡って膨大な研究開発が行われたが、熔融氷晶石は酸化物の溶解度が大きく、また、酸素が発生する高い電位である（非常に強い酸化雰囲気である）、という過酷な環境のため、長期間に渡って機能するアノードの開発は難航した。金属系、セラミクス系、サーメット系の材料が検討され、近年では金属系のアノード材料が有望であると考えられている。また、O₂ 発生の場合、槽電圧が増大するため、電極間距離を縮小するためにドレイン・カソード技術の同時適用が検討されている⁶⁾。これは、熔融アルミニウムと濡れ性のよいカソード材料（TiB₂）を用いることで、生成したアルミニウムを電極表面から移動させ、電極間距離を維持するものである。技術の詳細は明らかにされていないが、Alcoa と Rio Tinto（旧 Alcan 部門）によるジョイントベンチャー企業 Elysis は O₂ 発生アノードを用いたアルミニウム電解の工業化を目指しており、実機レベルの試験を行っているようである⁷⁾。CO₂ を発生させない、低環境負荷のアルミニウム製錬の確立を目指して、研究開発が続けられている。

以上、本稿では、アルミニウム製錬の技術と科学を概説し、アルミニウム製造に要求される物質とエネルギーについて議論した。一次製錬においては、多量の物質・エネルギーが投入されると共に、赤泥による環境負荷が発生することを述べた。また、電解のための電力として再生可能エネルギーの積極的利用が進められているが、電力のグリーン化が完全に達成されたとしても、黒鉛アノードを使用している限り電解工程ではアルミニウムを 1 t 製造するのに CO₂ が 1.2 t 発生することを指摘した。それらを踏まえ、本寄稿の後編

では、現行のリサイクル法（再溶解）、これまで研究されてきたリサイクル法、著者らが検討している新規リサイクル法について概説し、アルミニウムリサイクルのサステナビリティについて議論する。

参考文献

- 1) 村上智矢: アルミニウムの製錬. まてりあ, 58 (2019), 553-556.
- 2) 竹田修: マグネシウムとアルミニウムの製錬. ふえらむ, 29 (2024), 727-734.
- 3) I. Barin: "Thermochemical data of pure substance", VCH Verlagsgesellschaft (1993).
- 4) 増子昇, 眞尾紘一郎: アルミニウム製錬技術の現状. 軽金属, 65 (2015), 66-71.
- 5) 北川二郎: 世界のアルミニウム工業. 軽金属, 7 (1957), 1-8.
- 6) S.K. Padamata, K. Singh, G.M. Haarberg, G. Saevarsdottir: Review—Primary Production of Aluminium with Oxygen Evolving Anodes. J. Electrochem. Soc., 170 (2023), 073501.
- 7) A. Svendsen: Elysis Moves Toward Commercialization of Inert Anode. Light Metal Age, Feb. (2022), 32-33.