



アルミニウム溶鋳炉法—原理と開発の考え方—

© 1983 ISIJ

土器屋 正之*・横川 晴美*

Aluminum Blast Furnace—Feasibility and R & D Policy—

Masayuki DOKIYA and Harumi YOKOKAWA

1. 緒 言

国産アルミニウムが壊滅的状况にあり、その原因が電力コストの上昇にあることは良く知られている。国産アルミニウムの製錬コストの4割を電力費が占めており、海外と電力単価を比較したとき、電力を用いる限り、国産アルミニウム存続の基盤はぜい弱であると考えざるをえない¹⁾。この意味において、電力を用いる塩化アルミニウム電解法や電炉炭素還元法を新製錬法として選択することには疑問がある。のみならず、熔融塩電解法や電炉法にはそれぞれに内在する工学的限界効率があり²⁾、大幅な省エネルギーは不可能であると思われる。これらの方法の意義は省エネルギーよりもむしろ生産性などに求めるべきであろう。

溶鋳炉法はこのような見地から提案された方法であり電力変換過程を省略して、炭素の燃焼熱を直接的にアルミナの炭素還元利用しようとする方法である。溶鋳炉以外にもこのことを可能にする炉型式は考えられるが、現在の高度な製鉄技術の活用を考慮すれば、まず熱効率の高い内熱式の溶鋳炉炭素還元方式の可能性を検討すべきであろう。また、2300K以上の高温を必要とする直接炭素還元を避けて、反応を多段に分割し、熱化学的に還元する方法、Toth法³⁾、Gross法⁴⁾、なども考えられるが、反応数が増加することによる循環化学物質量の増大などを考慮すると溶鋳炉の方がより実現性があると考えられる⁵⁾⁶⁾。

2. 溶鋳炉法の原理¹⁾⁵⁾

溶鋳炉法ではアルミナをふくむ原鋳を溶鋳炉で還元して、Al-Fe-Si粗合金としてとり出し、粗合金を精製してアルミニウムとする。Fig. 1に溶鋳炉法の概念図とボーキサイトを原料とした場合の理論的な物質収支を示した。

アルミナの溶鋳炉還元には鉄の場合と比較していくつかの特徴および問題点が存在する。

① 溶鋳炉のような炭素大過剰、CO流通下条件では Al_4C_3 、 Al_2O が主生成物となるので、AlをFe、Si

と合金化し、Alの活量を下げる必要がある。合金元素は原理的にはFe、Si以外の金属元素でもよい(Fig. 1)⁷⁾。

② 合金生成に必要な反応温度は2300K程度である。

③ 窒素が存在すると AlN が生成するので純酸素送風を必要とし、かつCOガスによるアルミナの間接還元は進行しないので、塔頂ガスの主成分はCOガスとなる。したがって、エネルギー消費面では炭素の燃焼熱のうち1/3を還元利用し、残余はCOガス中に保持されることになる。

④ 炭素過剰条件であるので Al_4C_3 、SiCなどが副生し、粗合金の流動性を低下させタッピングを困難にする。

したがって、溶鋳炉法開発の課題は、①酸素送風炉によつて粗合金製造は可能であるか、また、②粗合金精製は可能であるか、の2点に集約される。

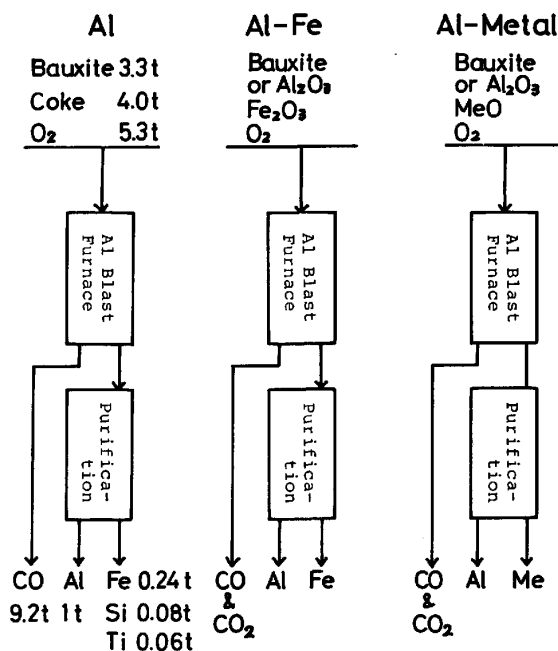


Fig. 1. Principle of Al, Al-Fe, Al-Metal Hybrid Smelting Process.

昭和 58 年 4 月 18 日受付 (Received Apr. 18, 1983) (依頼解説)

* 化学技術研究所 工博 (National Chemical Laboratory for Industry, 1 Higashi Yatabe-cho Tsukuba-gun 305)

3. 溶鋳炉法の開発状況¹⁾⁸⁾

溶鋳炉法の実験的研究例は非常に少なく、1970年頃のエチルコーポレーション社によるものが、特許文献として最初のものようである。同社の方針は溶鋳炉⁹⁾¹⁰⁾で Al-Si 合金を製造し、アルキルアルミ法¹¹⁾で精製するという考え方であった。

最近ではアルコア社が DOE の資金援助をうけて、1977年より82年まで開発研究を行い、今年をもつて研究を中止した。中止の理由は資金難と商用 Al-Si 合金の需要見通しの変更によるものと思われる。同社の研究結果は15分冊におよぶ報告書^{12)~14)}（最終報告書は今夏公表の予定）により明らかにされている。当初の目標は、海外産ボーキサイトを国産粘土（鉄分2%以下）に切りかえること、および溶鋳炉により Al-Si 粗合金を製造し、分別結晶法で商用シルミン合金を製造し、さらに黒鉛隔膜電解によつて、純アルミニウムを製造することにあつた。

同社の研究結果のなかで重要な点は、アルミナ-シリカ系原料を用いた場合、SiO₂、Al₂O₃ ガスの発生がいちじるしく、棚吊りのため連続操業不能となることであろう。このため、スクリュウ状のキリを用いて棚を破壊し、棚物質を再降下させようとしたが不成功に終わった。並行して平衡論的研究を行い、4節に述べるような理由でアルミナ-シリカ系原料では Al-Si 合金が 100% Al₂O₃、SiO₂ として揮発するであろうと結論している。このため、原料予熱と予備還元を上部の溶鋳炉で、最終還元を下部サブマージーク炉で行う混成炉を提案し、研究を進めていた。鉄分を富化すれば溶鋳炉還元は可能であろうとの認識をもつていたが、分別結晶法と黒鉛隔膜電解法を精製法として Al-Fe 合金に適用することが困難であるためか、あるいは本来の主要目標が必ずしも脱電力でないためか、鉄を富化する方向については本格的検討を行っていない。

国内では三井アルミナ製造によつて溶鋳炉法が研究され、昭和58年度より資源エネルギー庁の石油代替技術開発補助金（国庫4億、民間2億）を受けて、三井アルミニウム社を中心に新製錬技術研究組合が結成され、開発が進められている。実験炉については概略が知られており、最大炉径70cm、内容積0.4m³、酸素ランス4本である¹⁾。特許申請内容¹⁵⁾の特徴は鉄をふくむ原料を石炭と団鋳化し、コークス化炉から出た高温状態（1070K）で即炉内に装荷する点と、炉底に鉛を吹き込み、鉛のシャワーによつて粗合金中の Al を抽出し、炉外で冷却し、自動的に分離させる点にある。具体的試験データの公表はまだ行われていない。

化学技術研究所では、工業技術院ムーンライト計画の先導的基盤の研究のひとつとして研究を進めている。結果の一部はすでに公表済みであり、逐次公表する予定で

ある^{16)~18)}。実験炉は内径36cm、炉高1m、ランス3本の超ミニチュア炉であつたが、現在内径60cm、炉高2.4m、ランス6本に拡大し試験中である。精製法については研究人員の制約もあり、システム研究の段階にある。

以下、主に当所の知見をもとに、アルミニウム用溶鋳炉の問題点、開発課題につき考察させていただくことにする。

4. 溶鋳炉の開発課題

実験炉の試験結果から、溶鋳炉の主な問題点は、① Al₂O₃、SiO₂ が発生し、Al 収率がいちじるしく低い、② コークスの酸素燃焼によつても SiO₂ が多量に発生する、③ その帰結として、炉胸部に棚吊りが発生する、④ SiC の副生とアルミナの残留が粗合金の流動性を悪化させている、などであると考えられる。

4.1 Al₂O₃ の発生をいかに抑えるか

Al₂O₃ の発生は、①アルミナの還元過程、②Al 合金と CO の逆反応、③酸素燃焼領域（レースウェイ）での再酸化反応などでおこると考えられる。なかでもレースウェイにおける Al₂O₃ 発生は炉工学上重要な問題であると思われるので、最初に考察する。

実験炉内は Fig. 2(c) の状態であり、実験炉による還元反応は酸素分圧の高いレースウェイ内部でのみ進行していることが確認されている。そのため、Al 成分の大部分は揮発してダストとして排出されている。原料中の Al/Fe モル比率が4~7に対し、粗合金中のそれは0.1~0.3に減少している。レースウェイ内還元でどの程度まで Al₂O₃ 発生を抑制しうるかを調べるために、鉄分の富化、団鋳の炭素被覆による酸化防止、CO₂ ガスの混合による燃焼温度の2700K レベルから2500K レベルへの引き下げ、粗合金のレースウェイからの滴下助長などの試みを行つたが、粗合金中の Al/Fe モル比率は0.6に向上したものの、いぜん Al₂O₃ の発生はいちじるしくおこっている。平衡論的にも酸素分圧の高いレースウェイ内還元では Al₂O₃ の発生は必然的であり、

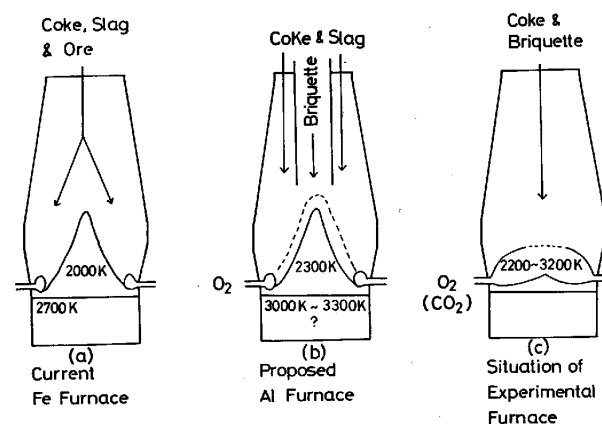


Fig. 2. Schematic Diagram of Al Blast Furnace.

その発生を抑制することには限界がある。したがって、アルミニウム用の溶鋳炉では、レースウェイ以外で還元反応を行わせるために、レースウェイ以外の領域に 2300K 以上の高温領域を形成する必要がある。このことは、現在の製鉄高炉 (Fig. 2(a)) の活性コークス帯、あるいは炉芯上部を 2300K 以上にあげることであり、レースウェイの燃焼温度を 4~500K 上昇させることを意味する (Fig. 2(b))。実験炉による燃焼温度は 2700K レベルであり、炉温不足であつた。この原因として、①小型炉であることによる熱損失比率が大きいこと、②コークス中の灰分の還元、揮発反応による吸熱があること、③アルミナの還元、揮発反応による吸熱があること、などが考えられる。①の炉規模の問題は大型炉ではおのずと解決される問題であり、レースウェイのシミュレーションモデルによつても裏付けられる。②の問題はスラグ化剤の問題であり、4.2 項で考察する。③の対策はレースウェイ内に団鉱が侵入しないようにすることであり、レースウェイが溶鋳炉の物質移動を駆動していることを考慮に入れると、人為的な制御を必要とする可能性がある。この問題を解決するために、たとえば Fig. 2 (b) に示したようなセンターフィーダーによる団鉱の選択的供給方式が考えられる。このような選択的供給法の可能性を探索することが今後の課題であろう。

もし、アルミナがレースウェイ以外に選択的に供給され還元されうるとして、アルミナの還元過程における Al_2O_3 の発生は抑制されうるかどうかについて考察する。アルミナ-シリカ-酸化鉄の反応は Fig. 3 のように要約される⁷⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。るつぼ実験の結果は反応中間体の $Al_2O_3 \cdot Al_4C_3$ (melt) が速やかに還元されることが Al_2O_3 発生抑制に必要であることを示唆し¹⁶⁾、また高温 CO ガス流通下のシミュレーション試験 (Fig. 2 (b) の炉芯部条件に該当する) によつては、鉄分の存在がこのためにきわめて有効であることが示されている¹⁷⁾。鉄共存の有効性の理由は、平衡論的には Al-Fe 合金形成による Al の活量引き下げに求められるが⁷⁾、速度論的にも、酸化鉄の還元²⁵⁾、あるいはフェロシリコン用溶鋳炉¹⁾ の場合と同様に、鉄中に溶解した炭素の $Al_2O_3 \cdot Al_4C_3$ melt

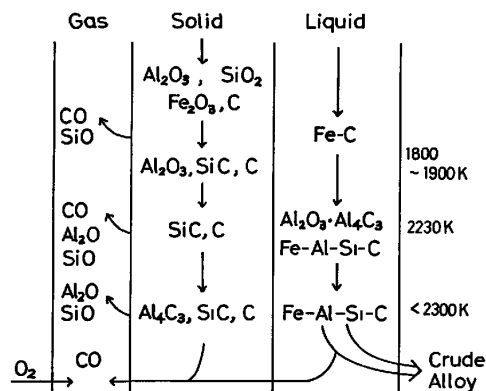


Fig. 3. Reduction Scheme of $Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$

に対する高い反応活性が有効に作用している可能性がある。ポーキサイトを対象としたシミュレーション試験では Al_2O_3 の発生は少なく、Al/Fe モル比率4の粗合金が得られているので、還元過程においては Al に対し少なくとも 20 mol% 以上の鉄分があれば Al_2O_3 の発生を抑制しうるものと期待される。シリカの存在は高温 CO ガス流通下では Al_2O_3 発生を抑制しえず、むしろ SiO が発生し有効ではないことが実験的にも示されている。

つぎに、生成した Al 合金と CO ガスとの反応により、どの程度の速度で Al_2O_3 が生成するかについての実験結果はまだ得られていない。この問題に関する平衡論的検討によれば¹⁷⁾¹⁹⁾アルミナ 1 mol を還元するために必要なコークス燃焼量 (2300K で約 17 mol CO) を考慮に入れて Al_2O_3 分圧を推測すると、2300K では生成した Al の 50% が再酸化され Al_2O_3 として発生する場合の Al の活量は 0.4 であり、Al-Fe 合金の場合 mol 分率 0.5 であると予想される。実過程においてどの程度の Al_2O_3 発生速度になるかは今後の検討課題である。もし、非常に速い場合には、Al の活量をさらに引き下げのために、鉄を副生する溶鋳炉からアルミニウムを副生する鋳鉄高炉へイメージを転換する必要も生じるであろう。

Al の活量を減少させるためには Si もまた有効であるが、平衡論的には Al よりも Si の方がより CO との反応で SiO を発生するために、還元過程におけると同様にシリカの添加は有効ではない。

4.2 灰分中のシリカの処理法

実験結果によれば、コークス灰分中のシリカから多量の SiO が発生し、またフェロシリコンが生成していることが示されている。SiO の発生は燃焼効率を悪化させ、棚吊りの原因となる。実験炉においてカルシアを添加するとカルシアがアルミナと複合酸化物融体を形成しアルミナの還元が阻害されることが示された。これを避けるためには、前項で提案したようにコークス、カルシアとアルミナ団鉱を選択的に供給する (Fig. 2(b)) 必要であろう。問題はこのような供給方式を実施しえたとしても、燃焼温度が 3300K レベルにまで上昇した場合、シリカから SiO が生成しない程度までスラグを安定化できるかどうかである。

4.3 棚吊りにいかに対応するか

棚吊りの原因は SiO, Al_2O_3 の発生である。これらの蒸気種の発生を抑制することがとりもなおさず基本的な対策であるが、実際には蒸気種の発生を完全に抑えることは困難であろう。燃焼試験炉および実験炉の経験では¹⁷⁾¹⁸⁾、多量の蒸気種が発生している状態でも棚吊りをおこさない方策は、充填層高を低くし、その温度を 1000K 前後以上に保持し、かつ炉断面積当たりの CO ガス流量を少なくすることであつた。要するに、発生したダストを炉外に排出することが最も有効である。アルコア

社のように、ダストを再降下させることも考えられるが、実際には微細な粉末であるので CO 気流によつて吹き上げられ炉内で再降下させることはむずかしい。低炉、塔項ガス高温保持操作によつても炉項にダストが蓄積することが認められるので、長期操業における支障が懸念される。

4.4 粗合金の炉外への流出は可能か

粗合金は、コークス、スラグ、金属の大小の粒塊が相互融着した状態で、主にレースウェイの下部に得られている。このものの組成は反応例、採集部位によつて変動するが、4.1 に述べた比較的 Al 分の多い例をあげると、Al12.7(7.9)、Fe39.8(29.4)、Si20.6(11.0)、Ti 2.8% である。塩酸に溶解する部分を金属と仮定した場合の金属成分を括弧内に示した。ただし、金属けい素は、塩酸溶解の際発生した水素量と溶解した Al、Fe 量の差から推定した値である。溶解残渣の X 線分析では、アルミナ、SiC の回折線の外に同定不能の回折線があり、そのなかにはフェロシリコンによると思われるものも存在する。

実験炉試験では、これらの粗合金の湯道からの流出はおこせなかつた。この原因は炉床温度が 1300K と低いために粗合金が固化したためである。粗合金のるつぼによる融解試験では 2100K で融解することが確認された。スラグ化剤としてカルシアを加えると 2000K でも融解する。したがつて、炉床温度の上昇とスラグ化剤の添加が湯出しのために必要であるが、スラグ化剤の添加方法として Fig. 2(b) に示したような選択的装荷法によるか、羽口から粉末搬送して、団鋳中のアルミナと融解しないようにする必要があろう。長期操業において問題となるのは、副生した SiC や未反応アルミナが粗合金としてコークス層を滴下する間にろ過され蓄積することで、長期試験による検討を必要とする。また SiC の生成を抑制することも必要であり、平衡論的には 2200K~2600K において Si の活量が 0.07~0.35 以上では SiC が生成しうる。したがつて、SiC の生成を抑えるためにも原料中のシリカ分の存在は望ましくないと思われる。

4.5 炉材の見通しについて

これまでの試験中に観察されたコークス燃焼温度の最高は 3200K、定常的には 2700K であり、炉壁温度の最高は 2250K、定常的には 2000K である。炉壁（電ちゆうアルミナと黒鉛）の損傷は火炎が直接炉壁をアタックした場合、いかえると、羽口先に粘性の融体が固化し、酸素プラストが逆行した場合におきている。実験炉の場合、羽口を数センチ炉内に突出させると損傷はおきていない。現実的にはこのような方法で火炎と炉壁の間にコークス層を設け防護することになる。溶融粗合金による炉床材の侵食は炉床温度が低いために実験的知見は得られていない。るつぼ試験では Al_4C_3 、SiC の生

成のためか、黒鉛壁の侵食の可能性が示されている。

5. 分離精製法

粗合金を精製して純 Al を得られない限り、溶鋳炉の実用化はあり得ない。粗合金の組成については現在まだ確定的ではないが、一応これまでの考察に従つて悲観的に Al mol 分率 0.5 の粗合金が実用炉で生成するものと想定して、電炉還元による粗合金に対する精製法が¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾、Al-Fe 合金に適用しうるかどうかを中心に考察する。

分別結晶法、遠心分離法、黒鉛隔膜電解法、三層電解法などは、合金の物性からして適用できない。真空蒸留法は蒸気圧が低いため、おそらく 2200K 以上で行う必要があり、そのため電力加熱となり、電極材料、装置材料が問題となる。所要エネルギーは Al の蒸発潜熱のみが必要であるとすると 3000 kWh/t-Al である。実際にはさらに電力量は増加すると思われる。

金属抽出法のうち、Hg、Mg、Zn は沸点の関係で高温抽出が困難で不適當である。大部分の抽出残渣が液相である 1800K を想定すると相当の加圧を必要とする。鉛抽出法は三井グループが採用した方法である。この方法では高温で Al を抽出し、低温で二層分離し、Al 中の鉛を真空脱鉛する。もし、1800K での抽出で 90% の抽出率を実現しようとする、抽出後の Fe-Al 合金の組成は mol 分率 $X_{Al}=0.5$ から 0.05 に減少するから、Fig. 4 の活量曲線により平衡する鉛層中の X_{Al} は 0.0004 となり 2500 mol 倍の鉛を循環することになる。1800K で抽出し 1000K で二層分離すれば所要加熱用電力量は理論値で 5.9×10^6 kWh/t-Al に達する。向流型もしくは多段カスケード式抽出方式によつて、 $X_{Al}=0.5$ の粗合金と平衡な Al/Pb 抽出液が得られたとしても鉛中の X_{Al} は 0.03 であり、33 mol 倍

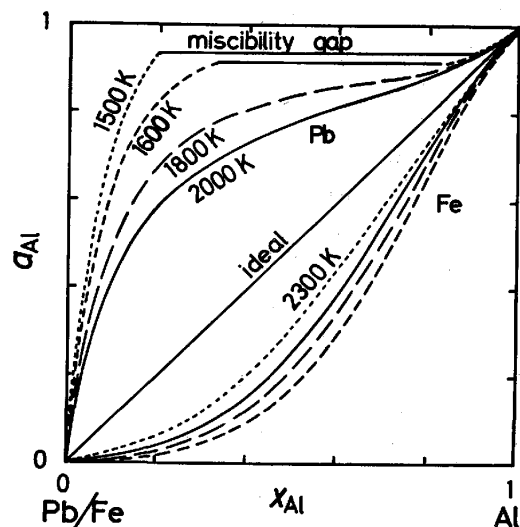


Fig. 4. Activity of Al in Lead(left) & Iron (right).

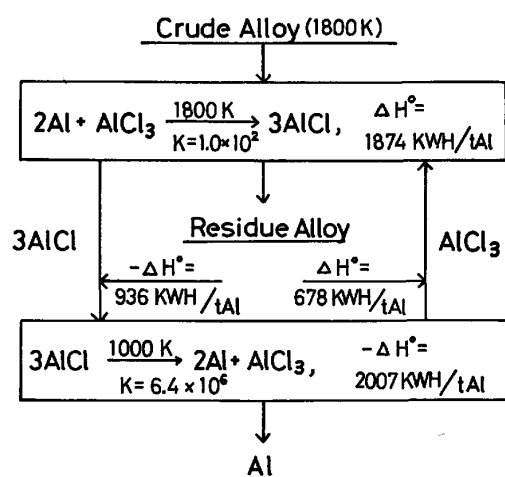
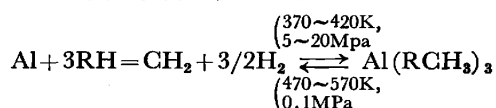


Fig. 5. Scheme of Subchloride Process.

の鉛を循環する必要があり加熱電力は 7800 kWh/t-Al となる。したがって、鉛抽出法では液々抽出過程そのものでは吸熱量が少なくても、鉛を昇温させるために熱エネルギーを多量に必要とし、熱回収によつて解決するためには金属鉛用の巨大な熱交換器を必要とする。このような熱交換器が可能であるとしても、さらに不利な点は、抽出温度を 1800K に上げると、Fe, Si の鉛への溶解量が増加し、分離効率が悪化することである。抽出温度を下げると抽出残渣の晶析により抽出率が悪化するうえに、多量の鉛を必要とする。繰り返し抽出を重ねて分離効率を上げて同様のディレンマに陥ることが欠点である。もし合金中の Al の mol 分率が向上しても、Fig. 4 の活量曲線の特性からさほど状況は好転しないと思われる。

アルカン社によつて開発されたサブクロライド法¹⁾の概念図を Fig. 5 に示す。図ではアルカン社が実験した 1670K より高い 1800K を高温反応として想定した。この方法では過剰循環量を考慮に入れても、図に示したように比較的加熱用電力が少ないという期待がもてる。問題は循環ポンプのクリープであるといわれている。

低温、固相で抽出する方法としてアルキルアルミ法¹¹⁾がある。変型もあるが、次式の反応をスウィングする方法である。アルキルアルミが発火性であるなどの欠点があるが、製品が粉末アルミニウムである特徴、電力を必要としない利点もある。Al-Fe 合金でも、Al-Si 共晶合金と同様にアルキルアルミが生成しうるか、反応速度はどの程度か検討に値しよう。



6. おわりに

溶鋳炉法は溶鋳炉工程、精製工程共に難題をかかえた

方法である。実用溶鋳炉はおそらく製鉄高炉技術の活用なくしては不可能であり、製鉄関係者のご協力ご批判を切望するものである。銅、マンガン等の他金属との複合製錬法による製錬産業の省エネルギーも原理的には考えられるので検討に値しよう。精製法は商用化のキポイントであると同時に、中古アルミのリサイクル、新素材開発とも関係するので、精製法の研究が広汎に行われることを期待している。

文 献

- 1) 金属の新環元プロセスに関するテクノロジーアセスメント-アルミニウム溶鋳炉法 (1982) [工業技術院-日本産業技術振興協会]
- 2) アルミニウムの新製錬技術 (1976) [電気化学協会]
- 3) C. TOTH: U.S. Patent, 3615359 (1971)
- 4) P. GROSS: Swiss Patent, 255758 (1944)
- 5) 土器屋正之: 金属, (1981) 8, p. 21
- 6) 横川晴美, 藤重昌生, 亀山哲也, 氏家誠一, 土器屋正之, 福田健三: 化技研ニュース・化学工業資料, 17 (1982), p. 75
- 7) 菊池武昭, 落合貞行, 黒沢利夫, 柳橋哲夫: 金属学会誌, 34 (1970), p. 643
- 8) 藤重昌生: アルトピア (1982) 3, p. 27
- 9) F.W. FREY, D.O. HUTCHINSON, and K.K. SEITH: U.S. Patent, 3661561 (1972)
- 10) K.K. SEITH and C.W. LANIER: U.S. Patent, 3661542 (1972)
- 11) G.J. BRENDEL, and B. ROUGE: U.S. Patent, 3552946 (1971)
- 12) 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) [Aluminum Company of America]
- 13) C.N. COCHRAN and N.M. FITZGERALD: Light Metals-1980, ed. by C.J. McMINN (1980), p. 191 [TMS-AIME]
- 14) W.E. WAHNSIDLER, D.T. STEVENSON, J. SZEKELY, G.E. ERIKSSON, and T. JOHANSSON: Light Metals-1982, ed. by J. ANDERSEN (1982), p. 405 [TMS-AIME]
- 15) 桑原謙之, 特開昭 56-150141: 特開昭 56-150142: 特開昭 56-150143
- 16) H. YOKOKAWA, M. FUJISHIGE, M. DOKIYA, T. KAMEYAMA, S. UJIE, and K. FUKUDA: Trans. JIM., 23 (1982), p. 134
- 17) 藤重昌生, 土器屋正之, 横川晴美, 亀山哲也, 福田健三, 氏家誠一, 本江秋弘, 天野孝一: 日本金属学会第 89 回秋期大会講演概要集, (1981), p. 350; p. 351; 軽金属学会第 62 回春期大会講演概要集 (1982), p.111; 電気化学協会第 50 回大会講演要旨集 (1983), p. 99; 日本金属学会第 92 回春期大会講演概要集 (1983), p. 210, p.211 鉄と鋼, 69 (1983) 4, S 18
- 18) M. DOKIYA, M. FUJISHIGE, H. YOKOKAWA, T. KAMEYAMA, K. FUKUDA, S. UJIE, and A. MOTOE: Light Metals-1983, ed. by E.M. ADKINS (1983), p. 651 [TMS-AIME]
- 19) 真保良吉, 後藤佐吉: 日本化学会誌 (1982) 6,

- p. 997
- 20) 大日方一司: 軽金属, 14 (1964), p. 120
 - 21) 別府滋樹, 丸川吾平: 日本金属学会会報, 1 (1962), p. 235, p. 323
 - 22) K. ZIEGLER; 特許公告 昭 32-2454
 - 23) E. ICHIKI, K. IIDA, A. MATSUI, and H. KADOKURA: U.S. Patent, 3770789 (1973)
 - 24) 三谷裕康, 永井 宏: 軽金属, 21 (1971), p.223 p. 238; 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 752
 - 25) 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-鉄及びフェロアロイ溶融還元法 (1982), p. 50, 53 [工業技術院-日本産業技術振興協会]
-