

マグネシウム製錬の状況

関西大学 化学生命工学部

竹中 俊英
森重 大樹

特性

- 軽量, 高比強度・高比剛性, 放熱特性, 電磁波シールド性, 切削性,
耐くぼみ性, 振動・衝撃吸収性, 低寸法変化, リサイクル性 *etc*

表: 各材料の物性値比較

材料名		比重 (g/cm ³)	融点(°C)	熱伝導度 (W/Mk)	引張強度 (MPa)	耐力 (MPa)	伸び(%)	比強度	ヤング率 (GPa)
マグネシウム合金 (チクソモールディング)	AZ91	1.82	596	72	280	160	8	154	45
	AM60	1.79	615	62	270	140	15	151	45
アルミニウム合金 (ダイカスト)	380	2.7	595	100	315	160	3	117	71
鉄鋼	炭素鋼	7.86	1520	42	517	400	22	66	200
プラスチック	ABS	1.03	90(Tg)	0.2	35	*	40	34	2.1
	PC	1.23	160(Tg)	0.2	104	*	3	85	6.7

http://www.jsw.co.jp/product/machinery/mg/mg2/mg2_03.html

- × 耐食性, 冷間加工性, 高温強度, 発火性 *etc*

表3.6 マグネシウム合金の特性(概略)

		代表的材料	特徴	代表的用途
鑄造材	Mg-Al系	AM100A	鑄造性、靱性	一般用合金
	Mg-Al-Zn系	AZ63A、AZ91A~D	鑄造性、靱性、耐食性	ダイキャスト用
	Mg-Zn-Zr系	ZK51A, ZK61A	高強度、耐疲労	
	Mg-Zn-RE系	EZ33A, ZE41A	高温(>500K)強度、クリープ特性	
	Mg-Al-RE系	AE42	耐熱性、クリープ特性	ダイキャスト用
	Mg-Al-Si系	AS41A	鑄造性、耐熱性	ダイキャスト用
展伸材	Mg-Mn系	M1A		板材、押出材
	Mg-Al-Zn系	AZ31C, AZ61A, AZ80A	成形性、機械的特性(冷間加工による)	板材、棒材
	Mg-Zn-Zr系	ZK60A	熱間加工性、比強度	
	Mg-Zn-RE系	ZE10A	靱性	板材

日本マグネシウム協会のホームページで情報提供されています

<http://www.kt.rim.or.jp/~ho01-mag/>

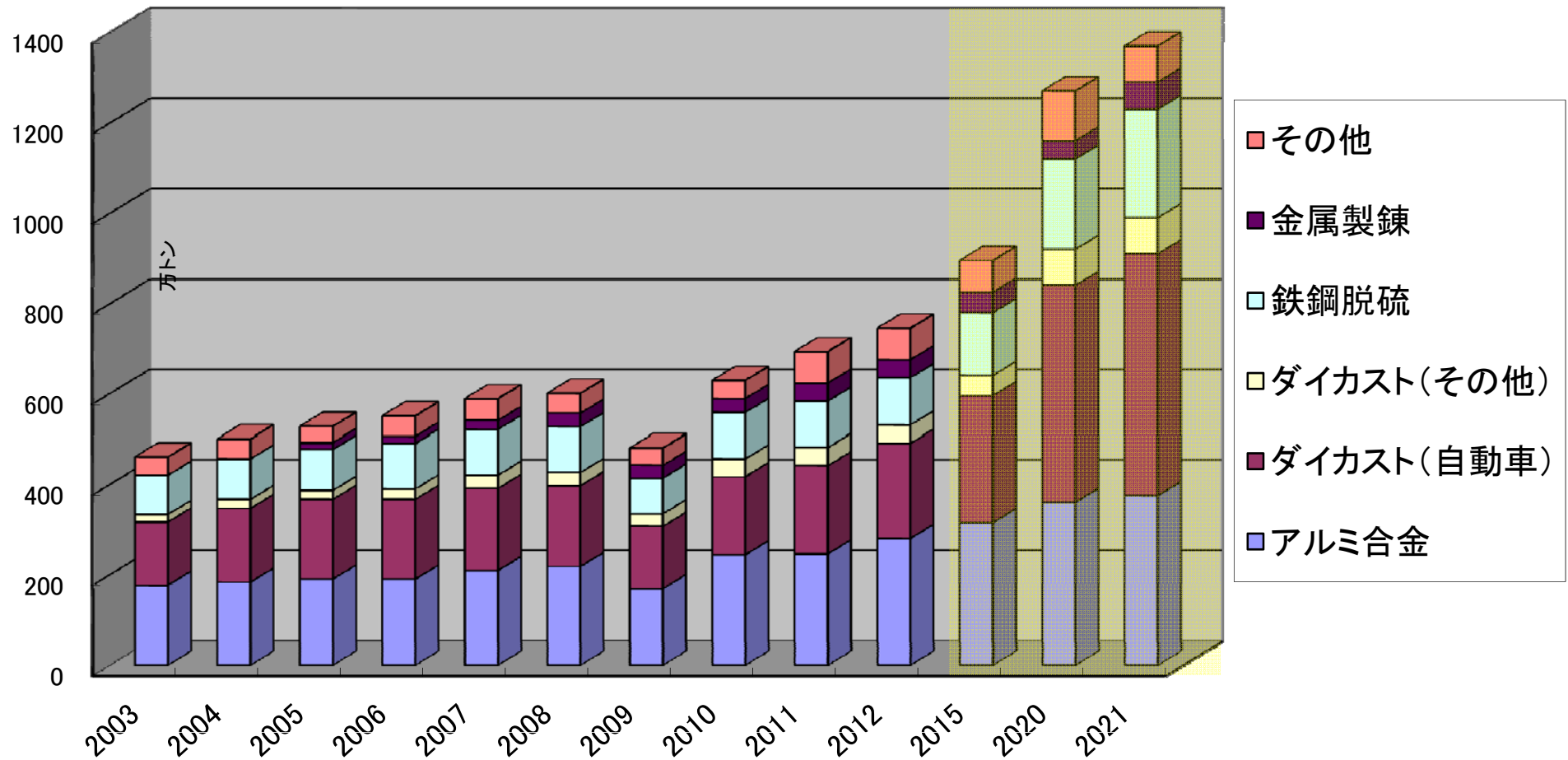
Mg材料設計・開発
飛躍的に進展し「**構造材料として使える材料**」に！



Mg材料製造技術

Mg材料を利用する上での基盤技術
しかし 旧来技術から大きな進展がない

マグネシウム用途別需要(世界)

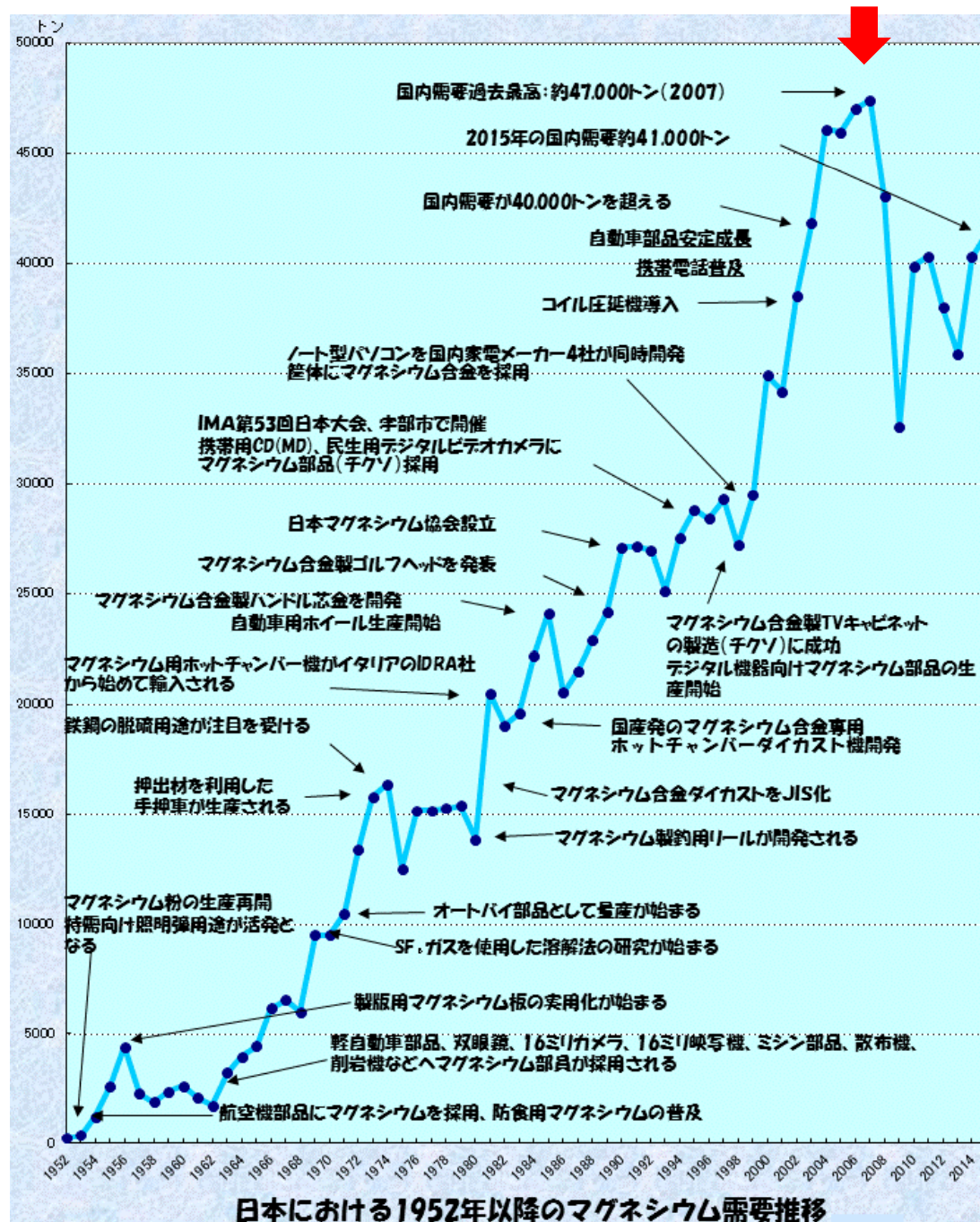


年
アルミや鉄鋼添加用が半分(以上)を占める

日本マグネシウム協会ご提供データ

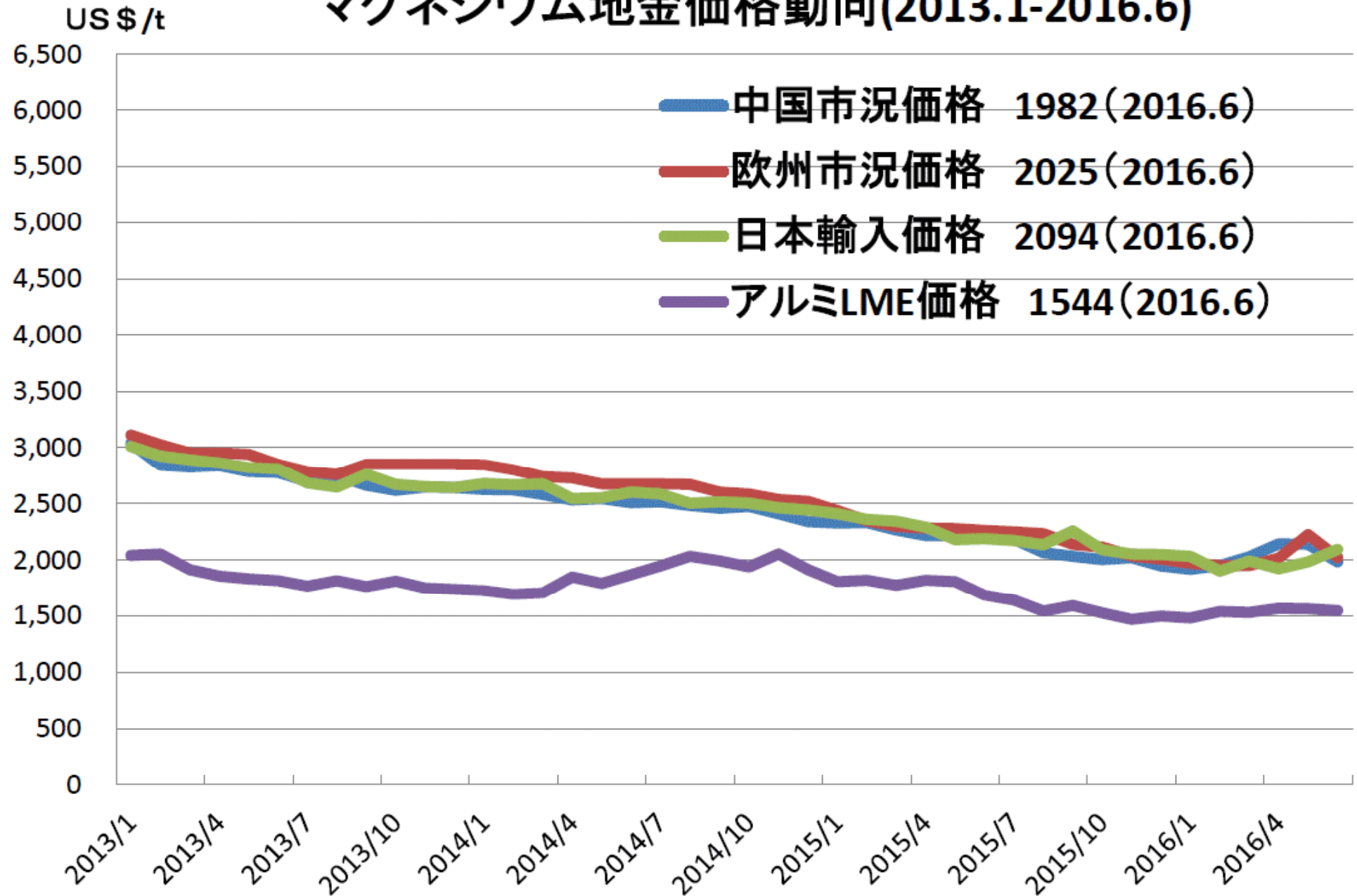
鉄(鋼)	17億ton/年
アルミニウム	5000万ton/年
チタン	20万ton/年
マグネシウム	100万ton/年

Mg材料としては, Al の 1/100 に過ぎない



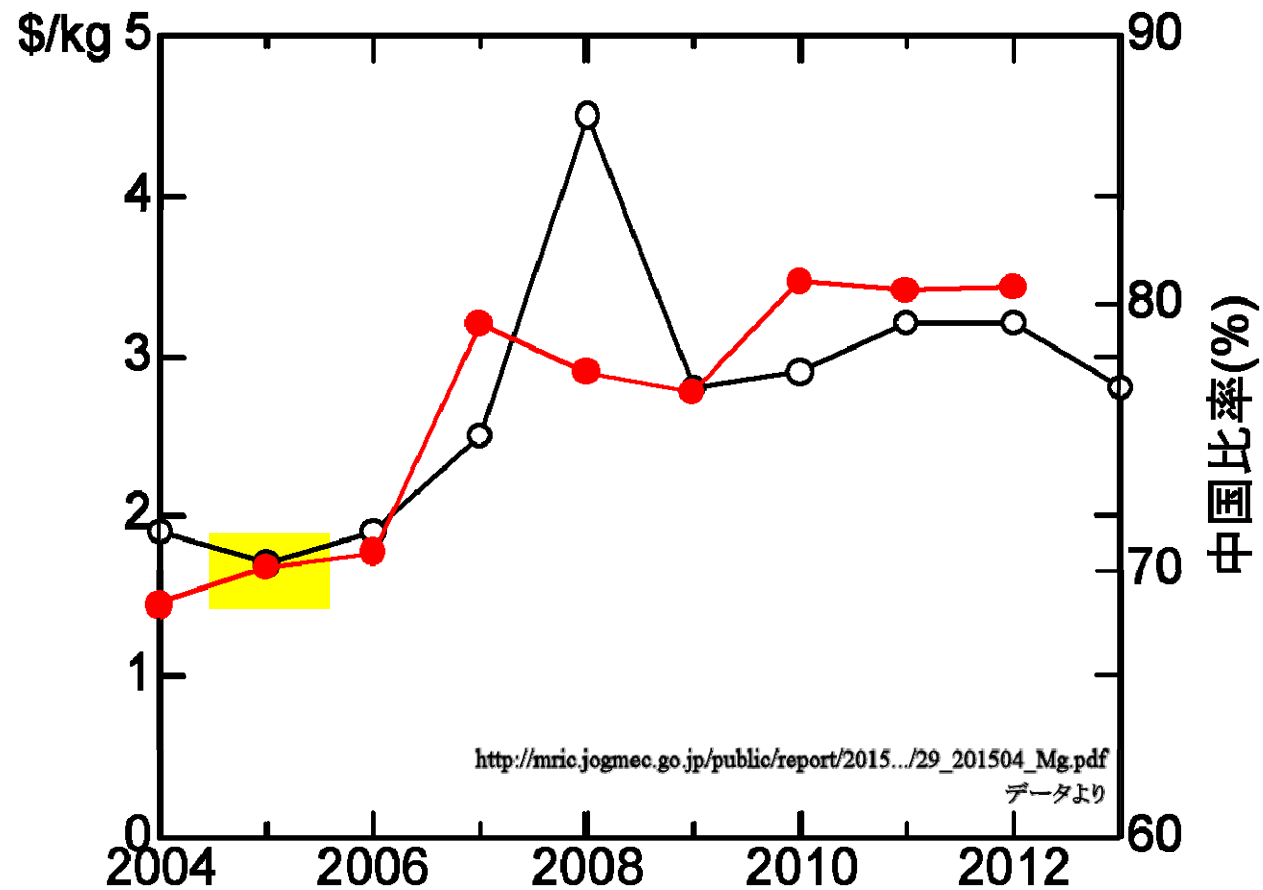
日本マグネシウム協会WEB

マグネシウム地金価格動向(2013.1-2016.6)



日本マグネシウム協会ごWEB

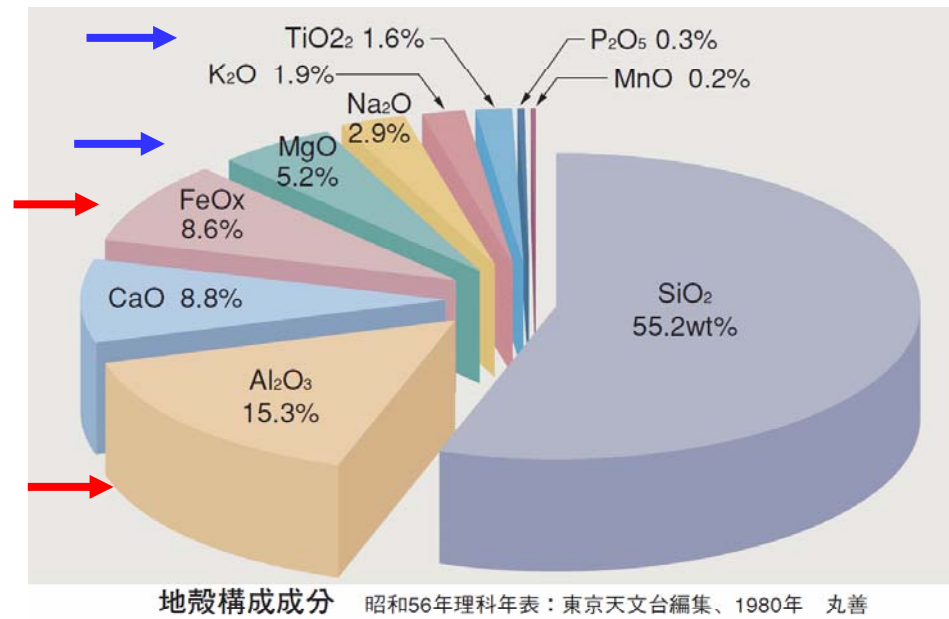
Mg-Day in SENDAI at Tohoku Univ., 2016/11/30, 関大・竹中, 森重



純Mgの輸入価格

生産(国)の寡占による供給不安

Mg資源



マグネシウム資源量

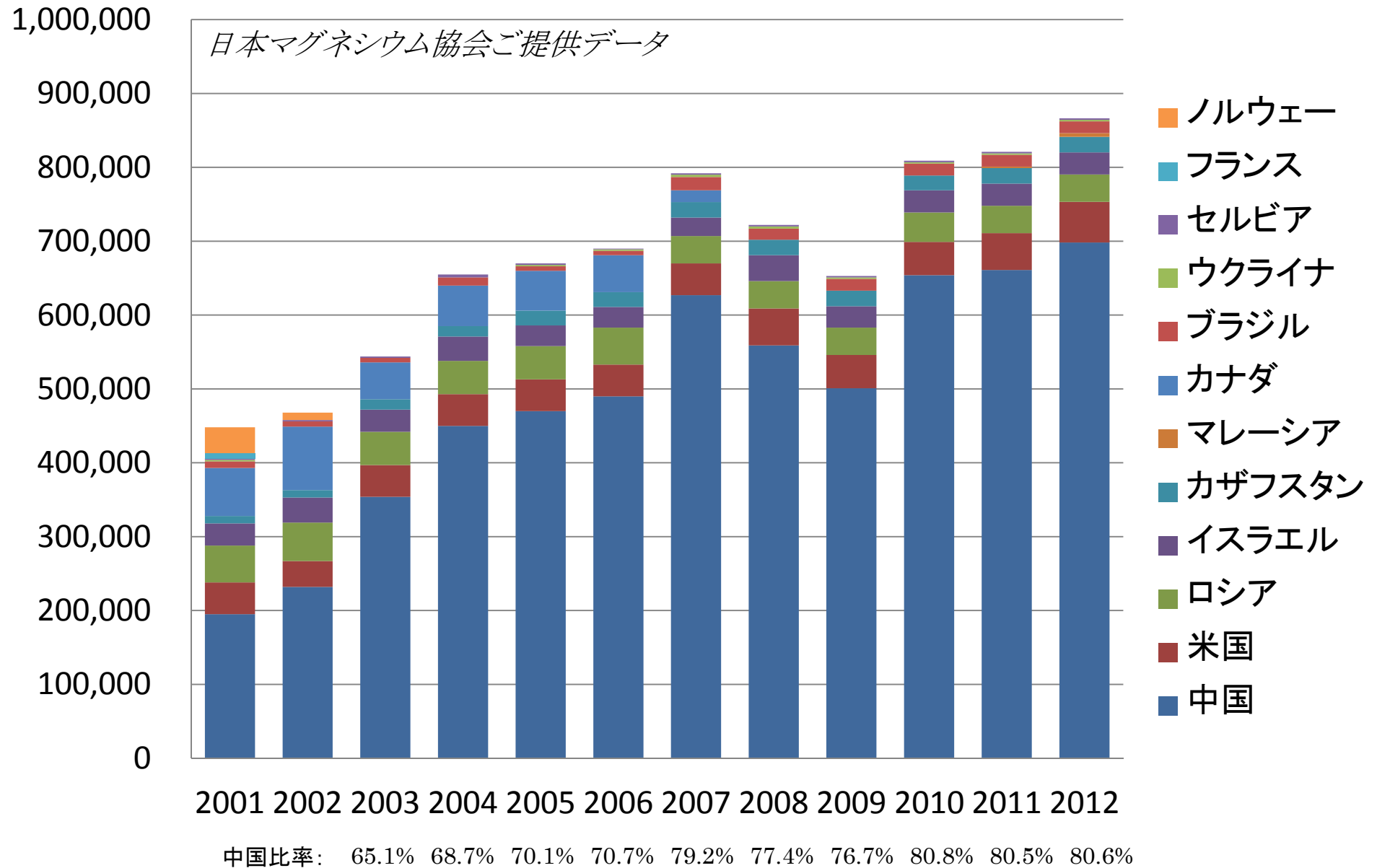
(単位:千トン)

	国名	確認埋蔵量* Reserve base	比率(%)	可採鉱量** Reserves	比率(%)
1	中国	860,000	23.9%	550,000	22.0%
2	北朝鮮・韓国	750,000	20.8%	450,000	18.0%
3	ロシア	730,000	20.3%	650,000	26.0%
4	スロバキア	324,000	9.0%	35,000	1.4%
5	トルコ	160,000	4.4%	49,000	2.0%
6	オーストラリア	120,000	3.3%	95,000	3.8%
7	ブラジル	65,000	1.8%	160,000	6.4%
8	インド	55,000	1.5%	6,000	0.2%
9	ギリシア	30,000	0.8%	30,000	1.2%
10	スペイン	30,000	0.8%	10,000	0.4%
11	オーストリア	20,000	0.6%	15,000	0.6%
12	アメリカ	15,000	0.4%	10,000	0.4%
	小計	3,159,000	87.8%	2,060,000	82.4%
	その他	440,000	12.2%	390,000	15.6%
	合計	3,600,000	100%	2,500,000	100%

日本マグネシウム協会ご提供データ

1,000万ton/年 使っても 250年

純マグネシウム国別生産量推移



マグネシウム生産能力 (2013/10/13 データ)

国	会社名	製錬方法	使用原料	製錬能力
米国	US Magnesium	新電解法	塩水	63,500
ブラジル	Brasmag	熱還元法	ドロマイト	22,000
イスラエル	Dead Sea Magnesium	電解法	塩水	34,000
中国	山西銀光華盛鎂業股份有限公司	熱還元法	ドロマイト	80,000
	太原易威鎂業集团有限公司	熱還元法	ドロマイト	60,000
	寧夏惠冶鎂業集团有限公司	熱還元法	ドロマイト	70,000
	山西聞喜県瑞格鎂業有限公司	熱還元法	ドロマイト	50,000
	山西聞喜県八達鎂業有限公司	熱還元法	ドロマイト	50,000
	府谷県京府石炭化有限責任公司	熱還元法	ドロマイト	30,000
	山西五台雲海鎂業有限公司	熱還元法	ドロマイト	30,000
	その他中国企業	熱還元法	ドロマイト	1,152,500
韓国	POSCO *	熱還元法	ドロマイト	10,000
マレーシア	CVM Minerals Ltd. * *	熱還元法	ドロマイト	15,000
インド	Hyderabad等	電解法	海水	900
ロシア	Solikamsk	電解法	カーナライト	18,500
	Avisma	電解法		35,000
カザフスタン	Ust-Kamenogorsk Titanium-Magnesium Plant	電解法		30,000
ウクライナ	Kalush	電解法		18,000
	Zaporozhye	電解法	カーナライト	23,000
セルビア	Bela Stema	Magnetherm法	ドロマイト	5,000
オーストラリア	Latrobe Magnesium Ltd. * * *	熱還元法	石炭灰	10,000
アルメニア	Mergelyan Institute * * * *			300
	合計			1,807,700

電解法計

223,200

日本マグネシウム協会ご提供データ

Mg-Day in SENDAI at Tohoku Univ., 2016/11/30, 関大・竹中, 森重

熔融塩電解法

製造法	電解浴	温度 ℃	槽電圧 V	電流効 率%	電力元単位 kWh/kg
IG法	$\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl-CaCl}_2$	700	6.5V	～85	17.5
Alcan法	$\text{MgCl}_2\text{-NaCl-CaCl}_2$	670	5.5V	90	13.5
新IG法	$\text{MgCl}_2\text{-NaCl-CaCl}_2$	720	5V	～85	13.5
バイポーラ電解	Ti製鍊用(?)	660	10V	～85	10

理論分解電圧： 約2.5V (@1000K)

Alの電力元単位： ～14 kWh/kg

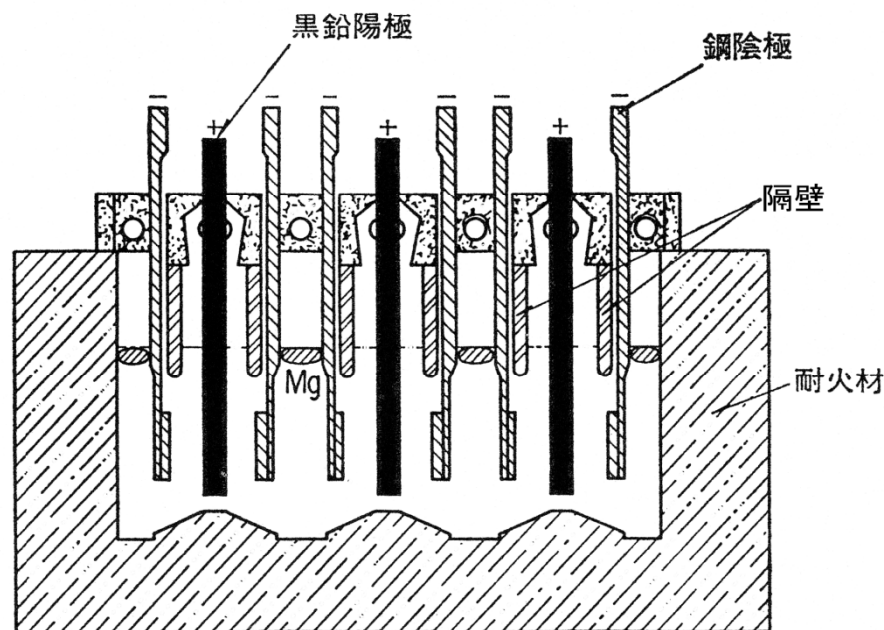


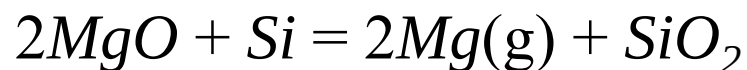
図6・22 IG 電解炉の構造

- 生産効率
低エネルギー消費
熱還元法に較べて
- × 大規模設備，高度な技術
電解浴純度の維持
不純物の制御

熱還元法

Pidgeon法 etc

$MgCO_3$ - $CaCO_3$ の Fe-Si 還元



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln p_{Mg}^2 + (\text{固相の項})$$

T / K	$\Delta H^0 / kJ$	$\Delta G^0 / kJ$	K
1000	5.78×10^2	3.26×10^2	8.85×10^{-18}
1200	5.77×10^2	2.76×10^2	9.50×10^{-13}
1400	5.73×10^2	2.26×10^2	3.58×10^{-9}
1600	5.69×10^2	1.77×10^2	1.65×10^{-6}
1800	5.14×10^2	1.32×10^2	1.49×10^{-4}
2000	5.20×10^2	8.96×10^1	4.58×10^{-3}
2200	5.17×10^2	4.67×10^1	7.79×10^{-2}
2400	5.14×10^2	4.05×10^0	8.16×10^{-1}

- ・ 高温では ΔG^0 が正に近づく
- ・ Mgの沸点は1363K

p_{Mg} は制御可能



高温の真空容器内で還元可能

~1450K, ~1Pa, 8~10hr

○ 設備・操作が簡単
稼働・停止が簡単
蒸溜工程を内包

✕ 高エネルギー消費
不連続処理
製品が不安定

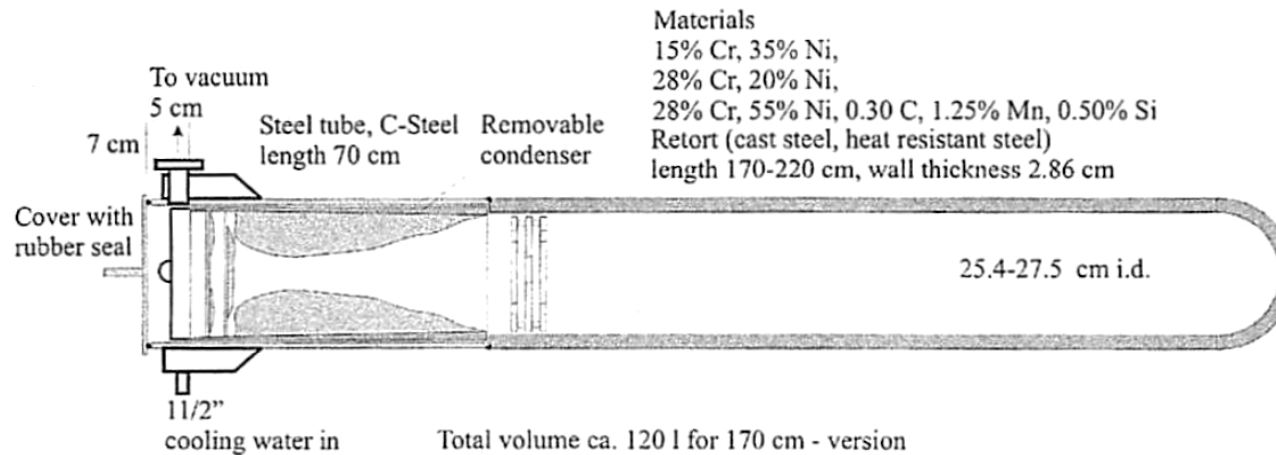
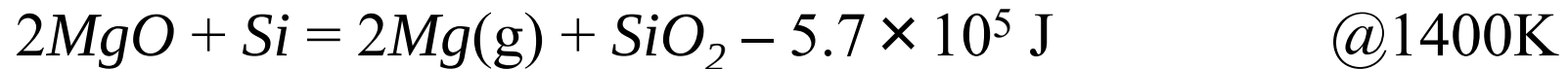


Fig. Pidgeon retort

A.Ditze, et al., *World of Metal. -ERZMETALL*, vol.57, pp.251-257, 2004.



加熱エネルギー	MgO	Si
$\Delta H_{300 \rightarrow 1400\text{K}} \text{ (J/mol)}$	5.4×10^4	3.0×10^4

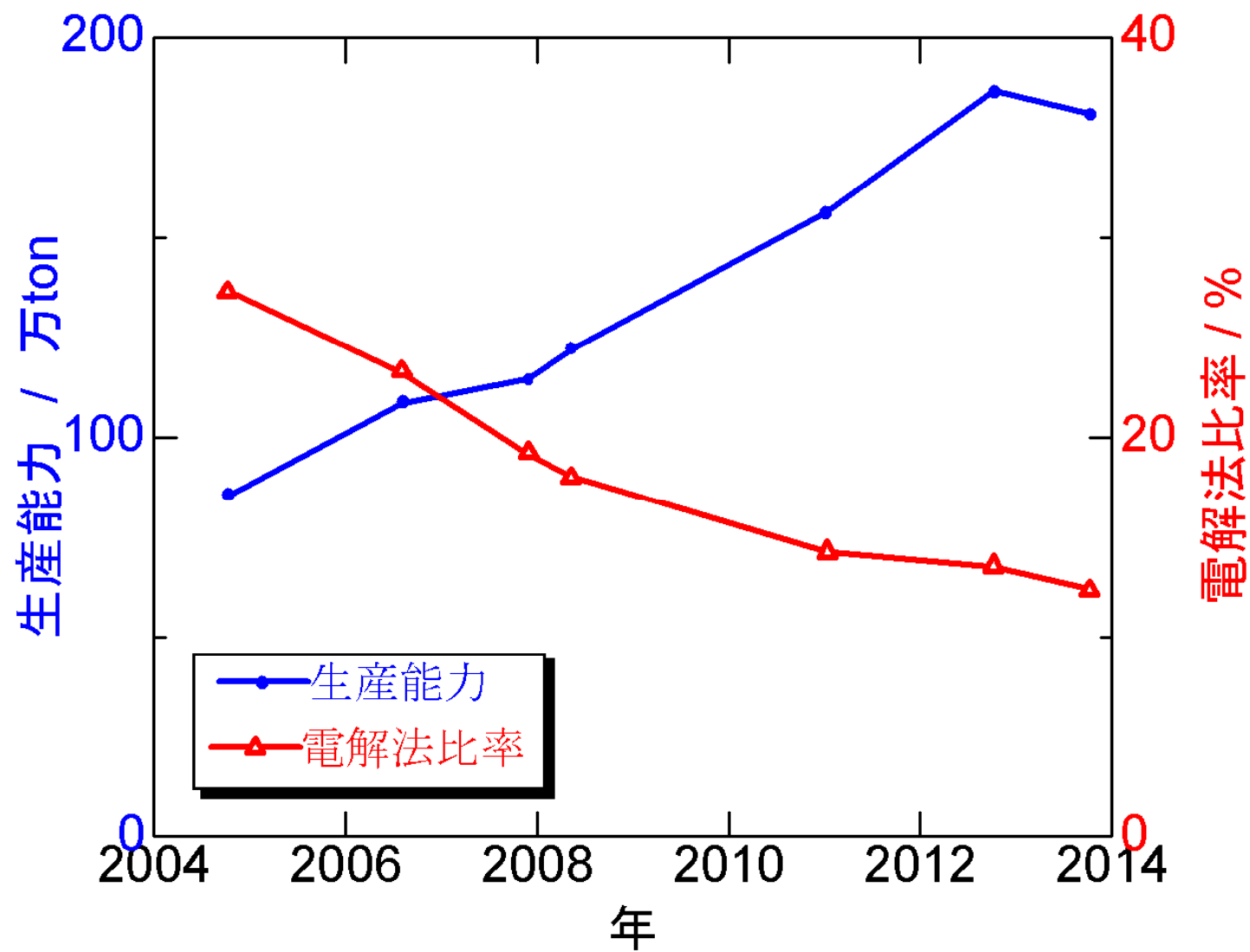
理論必要熱エネルギー: $7 \times 10^5 \text{ J/mol}$ ($\sim 30 \text{ MJ/kg-Mg}$)



石炭の発熱量: 25 MJ/kg

石炭 $1.2\text{kg/kg-Mg} \rightarrow \sim 4\text{kg-CO}_2/\text{kg-Mg}$
 + ドロマイト熱分解 $\rightarrow \sim \text{数kg-CO}_2/\text{kg-Mg}$

+ 容器の加熱, 真空排気 + Si生産 etc



日本マグネシウム協会ご提供データより

Mg地金製造の課題

	生産量	生産法 (原料) (シェア)	CO ₂ 発生量
現状	80万ton	熱還元法 酸化物 >80% 溶融塩電解法 塩化物	> 20t/t-Mg 1300万ton以上 ~10t/t-Mg ~150万ton
2020年	160万ton	(現状比率)	>3000万ton(全)
期待値	500万ton	熱還元法 100% 溶融塩電解法 100%	→ 1億ton(全) → 5000万ton(全)

熱還元法: 資源的には増産可能
CO₂発生量を大幅に削減することが必要
生産の寡占状態の緩和が必要

溶融塩電解法: CO₂排出量の削減可能
MgCl₂原料では原理的にはゼロにできる
生産地の偏在の解消につながる可能性
利用可能資源が偏在

熔融塩電解法によるMg地金製造

現行法：純MgCl₂を原料として，熔融塩化物浴(700℃程度)で電解

	反応	温度 (K)	槽電圧 (V)	電力元単位 (kWh-kg)	理論分解電圧 (V)	原子量/価数 (g)
Mg	$MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2$	950	~ 5	13.5	2.5	12
Al	$Al_2O_3 + \frac{3}{2}C \rightarrow 2Al + \frac{3}{2}CO_2$	1250	~ 4	14	1.2	9

利点： 反応自体では原理的にCO₂は発生しない
大規模化しやすく，連続製造プロセス化が可能
発生するCl₂でMgOを原料化できる

課題： 消費電力削減（MgCl₂の乾燥を含む）
不純物量（Fe, Clなど）の低減

資源は・・・

プロセス上の大きな進展：最近はない

熔融塩電解法の原料

現行法：鹹水を精製して純 MgCl_2 とする

熔融塩電解用のMg資源にできる「鹹水」は限られる

死海の塩： MgCl_2 >30%

Mg金属原料としての海水

～鹹水も元は海水であり、その技術は利用可能～
～海水は普遍的に存在し、膨大～

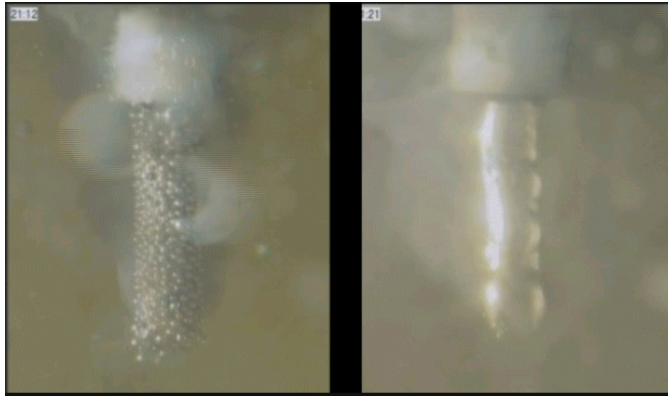
海水1kg: Mg量は1.3g (総塩分: 34g, Na:11g, Li:0.0002g)
塩分の半分は塩素

- ・1ton の海水中には 約1kgのMgが含まれる
- ・塩分だけを考えれば, Mgの品位は約4%

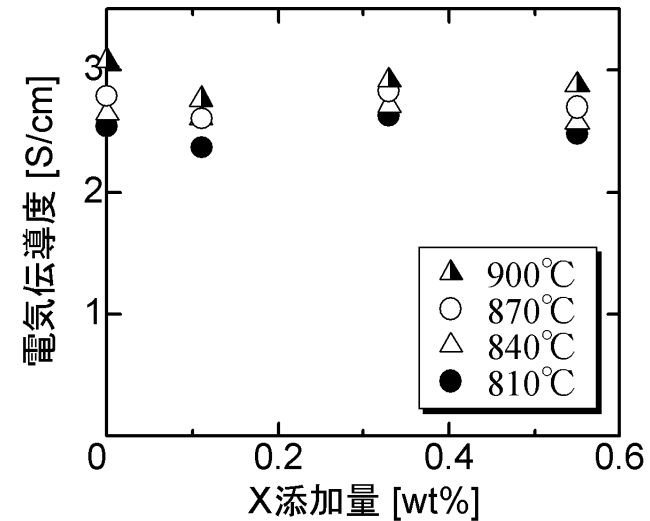
「低品位資源」ではあるが,
品位は安定しており, 資源量は膨大

本研究室でのMg溶融塩電解に対する取り組み

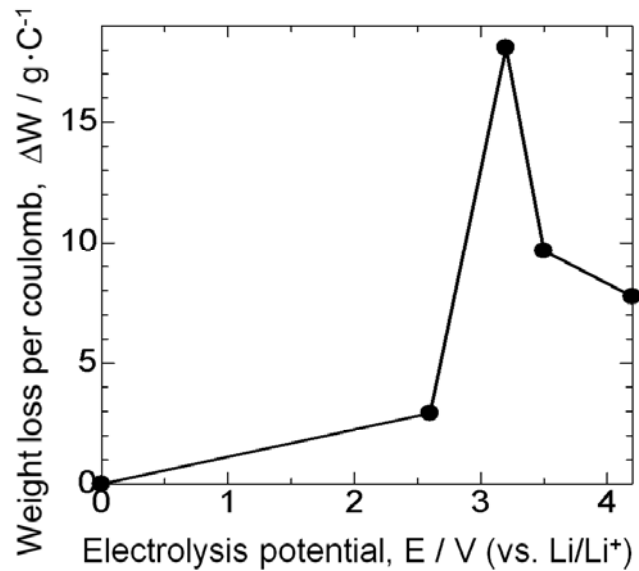
・Mg電析状態の制御



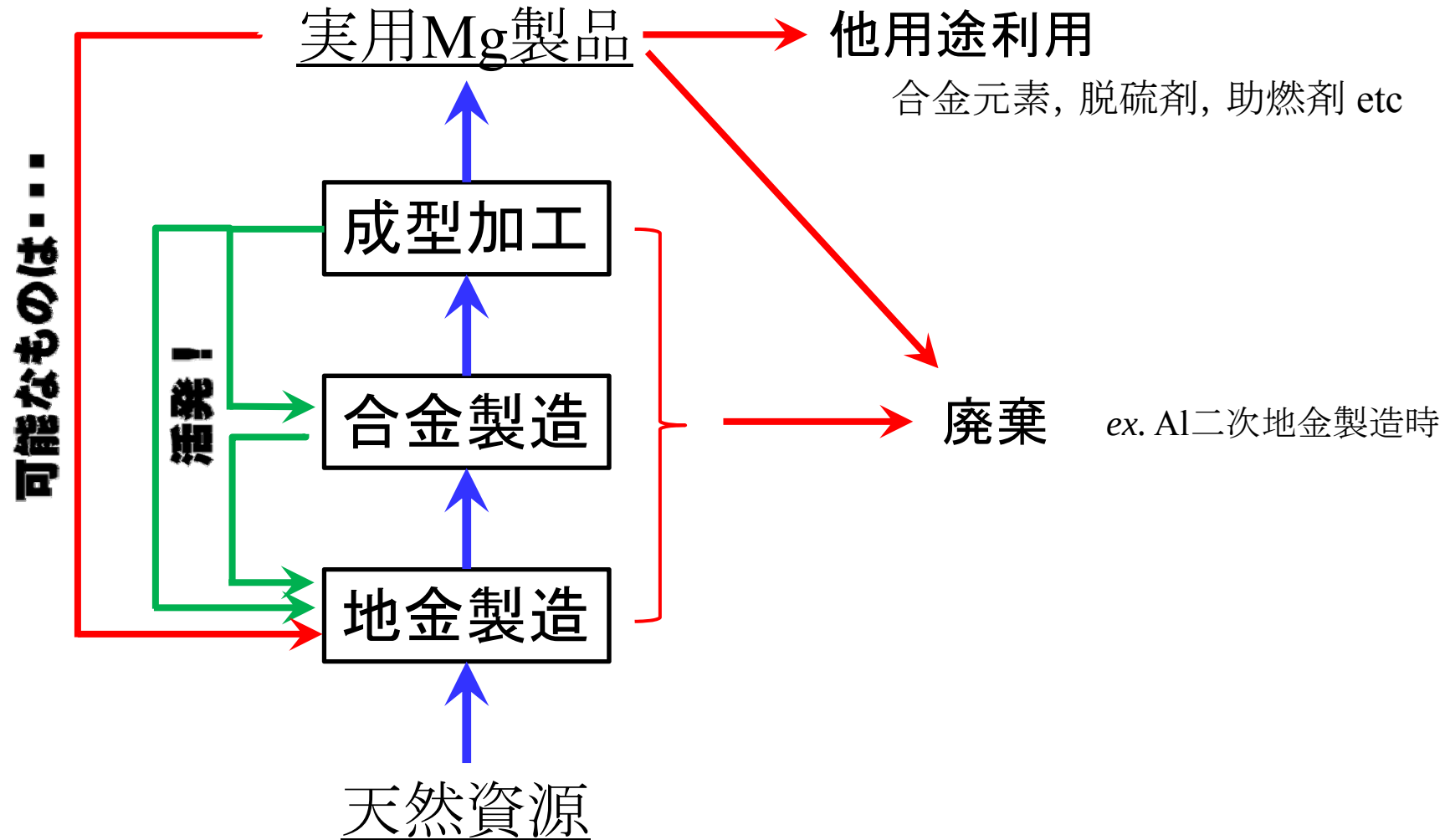
・溶融塩組成の検討



・陽極反応の検討



マグネシウムのリサイクル



Mg材料の用途拡大にはリサイクルプロセスの確立が必須

表2 リサイクルによる製造エネルギーの節約率

		製造エネルギー			出所
		処女資源 から	スクラップ から	節約率	
金 属	カポンジTi	103.3	79.6	23%	東北大学
	Mgインゴット	90.2	3.0	97%	
	Alインゴット	61.5	3.0	95%	
	Pbインゴット	6.8	3.3	51%	
	鉄鋼	8.1	3.3	59%	
	Al	57.6	1.6	97%	アルミ缶リサ イクル協会
紙（パルプ）		2,490	786	68%	古紙再生促進 センター

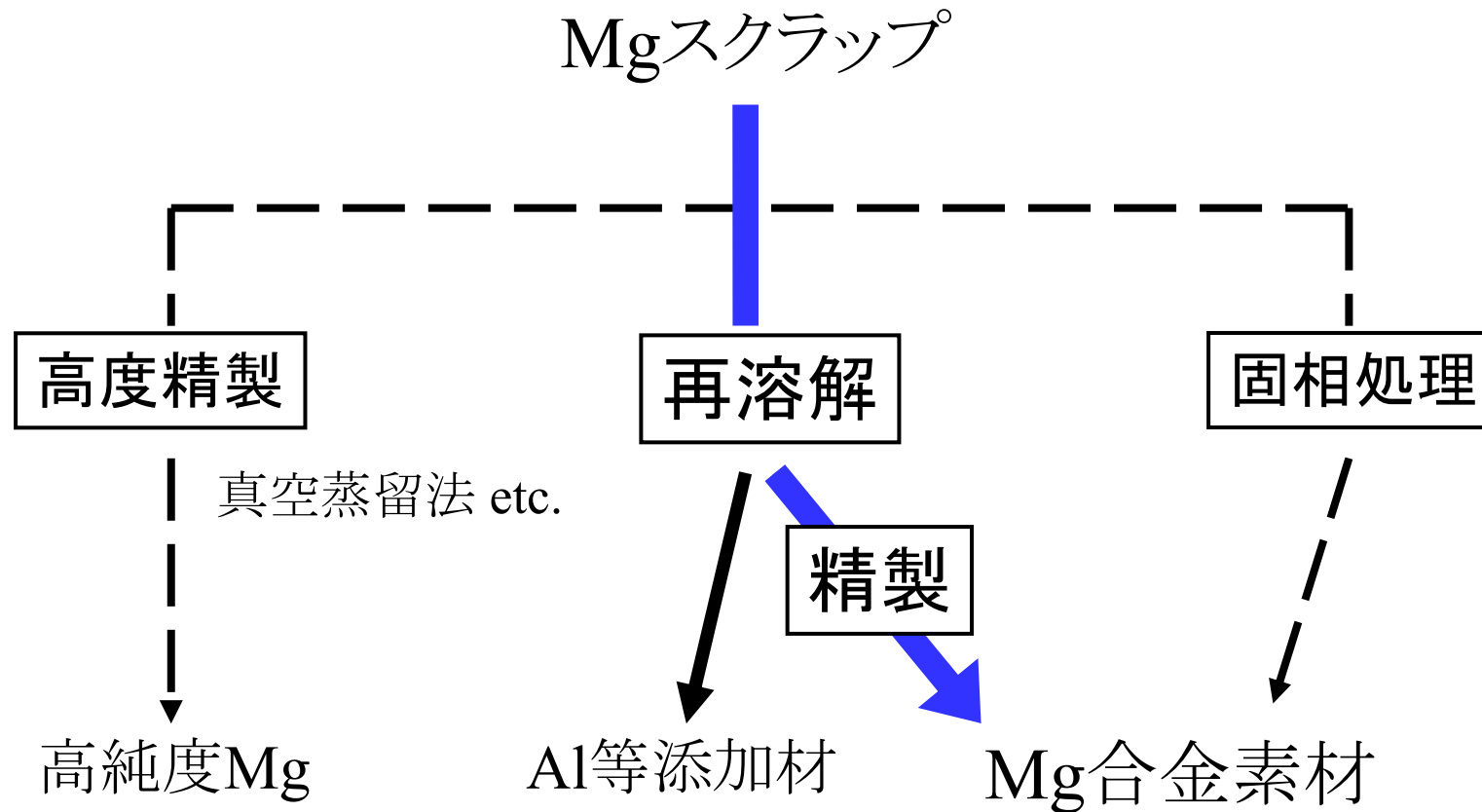
融点	ΔG°_{1000K} (kJ/mol-M)
1941K	760
923K	490
933K	680
600K	120
1811K	300

(注) 製造エネルギー 金属× (10⁶ kcal/t)
 節約率：(処女資源－スクラップ)／処女資源
 (出所) (財) クリーン・ジャパン・センター

工業調査会；「リサイクル技術百科」(「プラスチック」1994年2月号別冊)，
 工業調査会，1994年，24頁。

Mg-Day in SENDAI at Tohoku Univ., 2016/11/30, 関大・竹中，森重

Mgのリサイクル



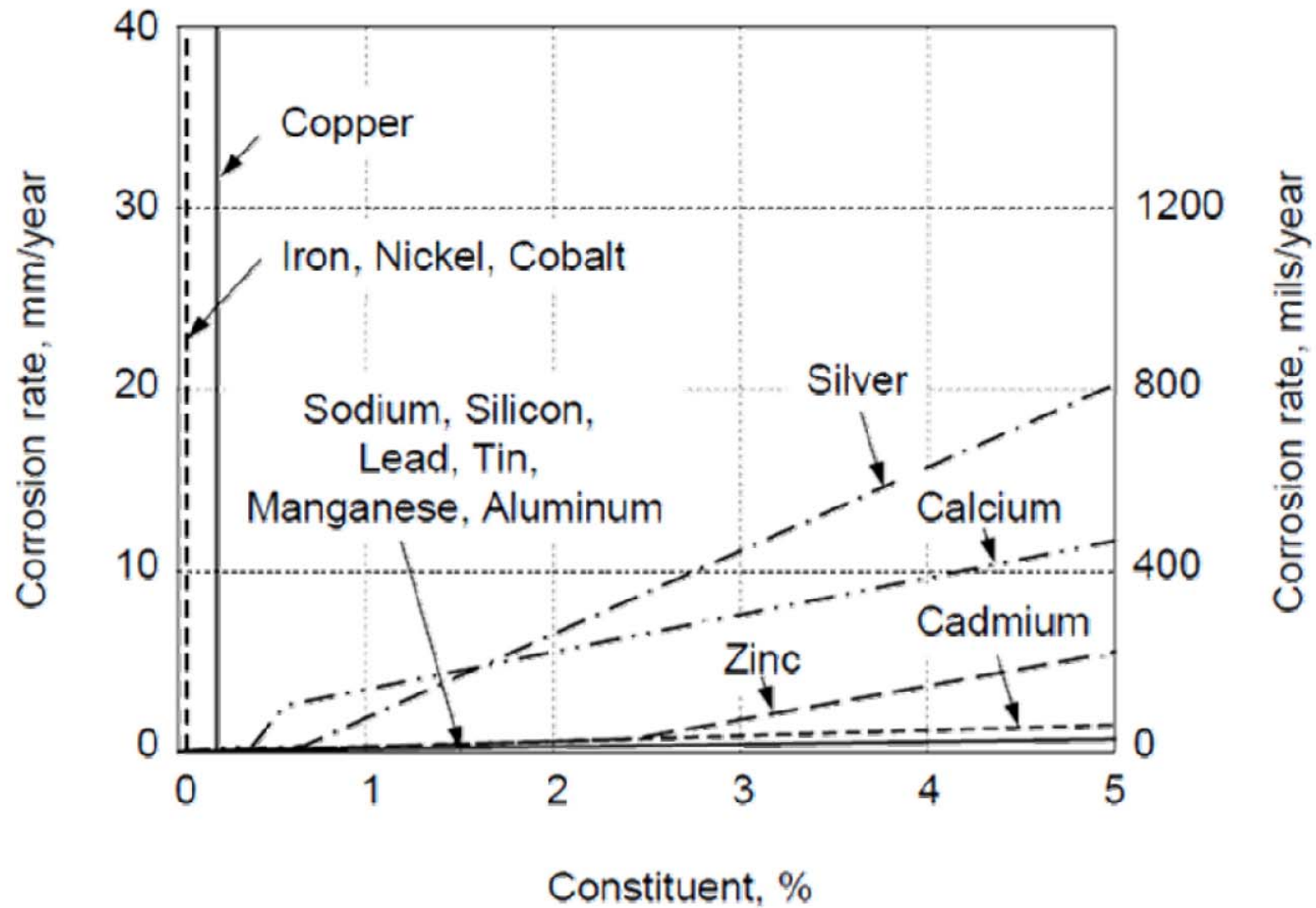
Mgは1次地金製造の3%のエネルギーでリサイクル可能

= 「再溶解」+「精製」パス

Mg材料の特性は不純物量に大きく影響される

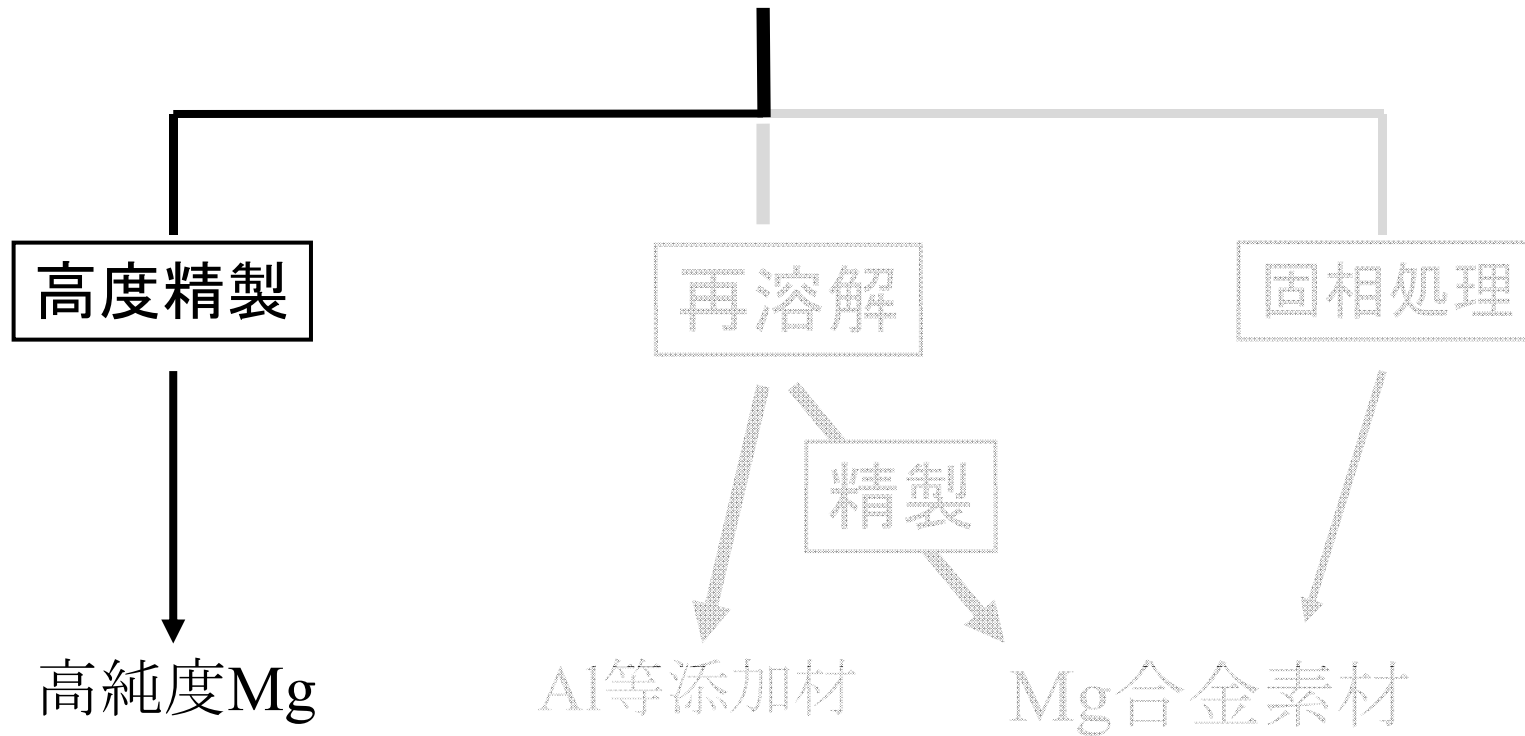
Mgをリサイクルする際に除去が必要な混入金属

- | | | | |
|-----------|---|-----------------|--------------------|
| <i>Al</i> | ○ | 合金元素としては問題は少ない | |
| | × | 用途が競合. 多量の混入は問題 | |
| <i>Fe</i> | ○ | 磁力選別が使える | |
| | × | 耐食性に大きな悪影響 | (< 50ppm ?) |
| <i>Cu</i> | ○ | 比重差は大きい | |
| | × | 耐食性に大きな悪影響 | (< 100~200ppm ?) |
| SUS | ○ | 比重差は大きい | |
| | × | Niが耐食性に大きな悪影響 | (< 10~20ppm ?) |



undesirable elements: *Fe, Cu, Ni* . .
should be eliminated in recycle process.

Mgスクラップ



- ・ 電解精製法
- ・ 蒸留法

Mgの沸点は1363K

真空蒸留法による高純度Mg金属の製造

リサイクルにも応用可能

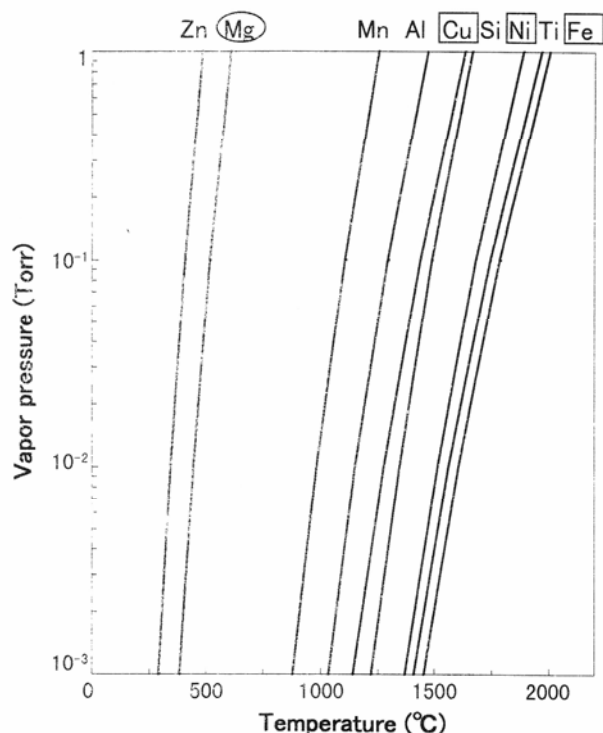


Fig.2.2 Vapor pressure of pure metals.

井上誠, 博士論文, 長岡技術科学大学, 1999年.

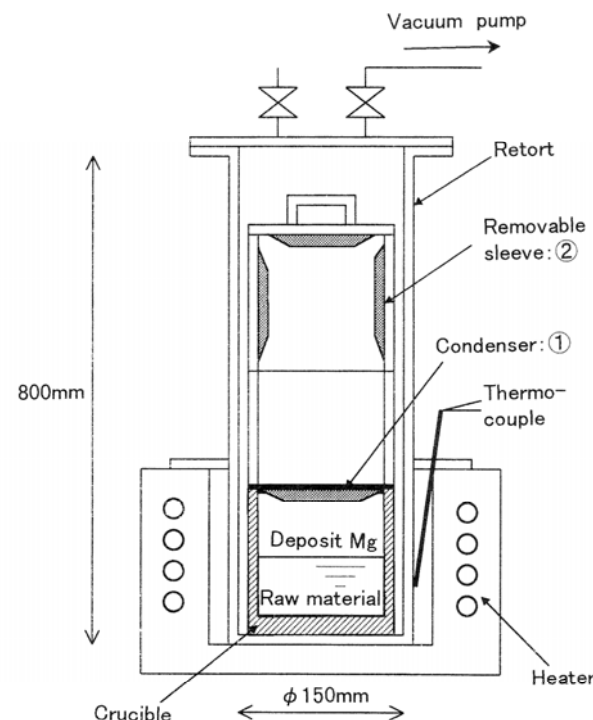
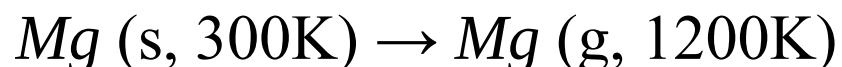


Fig.2.1 Schematic presentation of the apparatus for vacuum distillation.

井上誠, 博士論文, 長岡技術科学大学, 1999年.

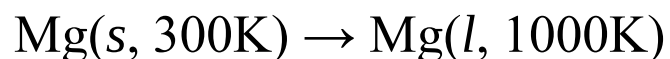


$$\Delta H = 1.66 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\sim 7 \text{ MJ/kg}$$

参考: Si還元(ごく単純な最低限の見積)

$$\sim 30 \text{ MJ/kg}$$



$$\Delta H = \sim 1 \text{ MJ/kg}$$

Table 2.5 Chemical compositions of deposited magnesium at point ① (condenser) and point ② (sleeve) at test temperature of 555, 600 and 625°C for raw material of AM100A ingot (mass%)

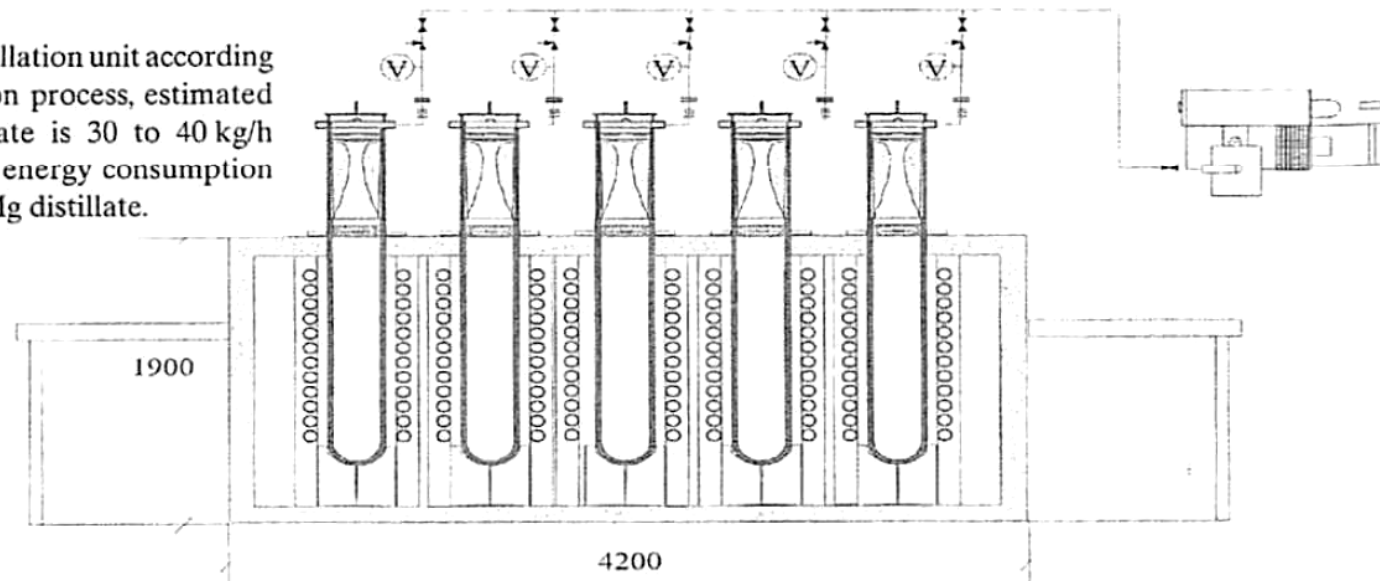
		Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ca	Ti	Mg
Raw materials		10.0	0.06	0.34	0.003	0.03	-	0.01	-	-	Bal.
555°C	①	0.0016	0.0015	0.0001	0.0003	<0.0001	<0.0001	0.0005	<0.0001	<0.0001	>99.9956
	②	0.0003	0.0214	0.0002	0.0009	0.0001	<0.0001	0.0009	0.0006	<0.0001	>99.9754
600°C	①	0.0003	0.0013	0.0003	0.0003	<0.0001	<0.0001	0.0011	0.0001	<0.0001	>99.9959
	②	0.0002	0.0388	0.0003	0.0004	<0.0001	<0.0001	0.0016	0.0003	<0.0001	>99.9581
625°C	①	0.0031	0.0023	0.0002	0.0003	<0.0001	0.0012	0.0006	<0.0001	<0.0001	>99.9920
	②	0.0024	0.0297	0.0004	0.0006	-	-	0.0011	0.0003	-	Bal.

井上誠, 博士論文, 長岡技術科学大学, 1999年.

提案されたMg蒸留装置

Fig.

Compact distillation unit according to the Pidgeon process, estimated production rate is 30 to 40 kg/h Mg distillate, energy consumption 5.1 kWh/kg Mg distillate.



A.Ditze, et al., *World of Metal*. -ERZMETALL, vol.57, pp.251-257, 2004.

Mgスクラップ

remelting

purification

リサイクル材

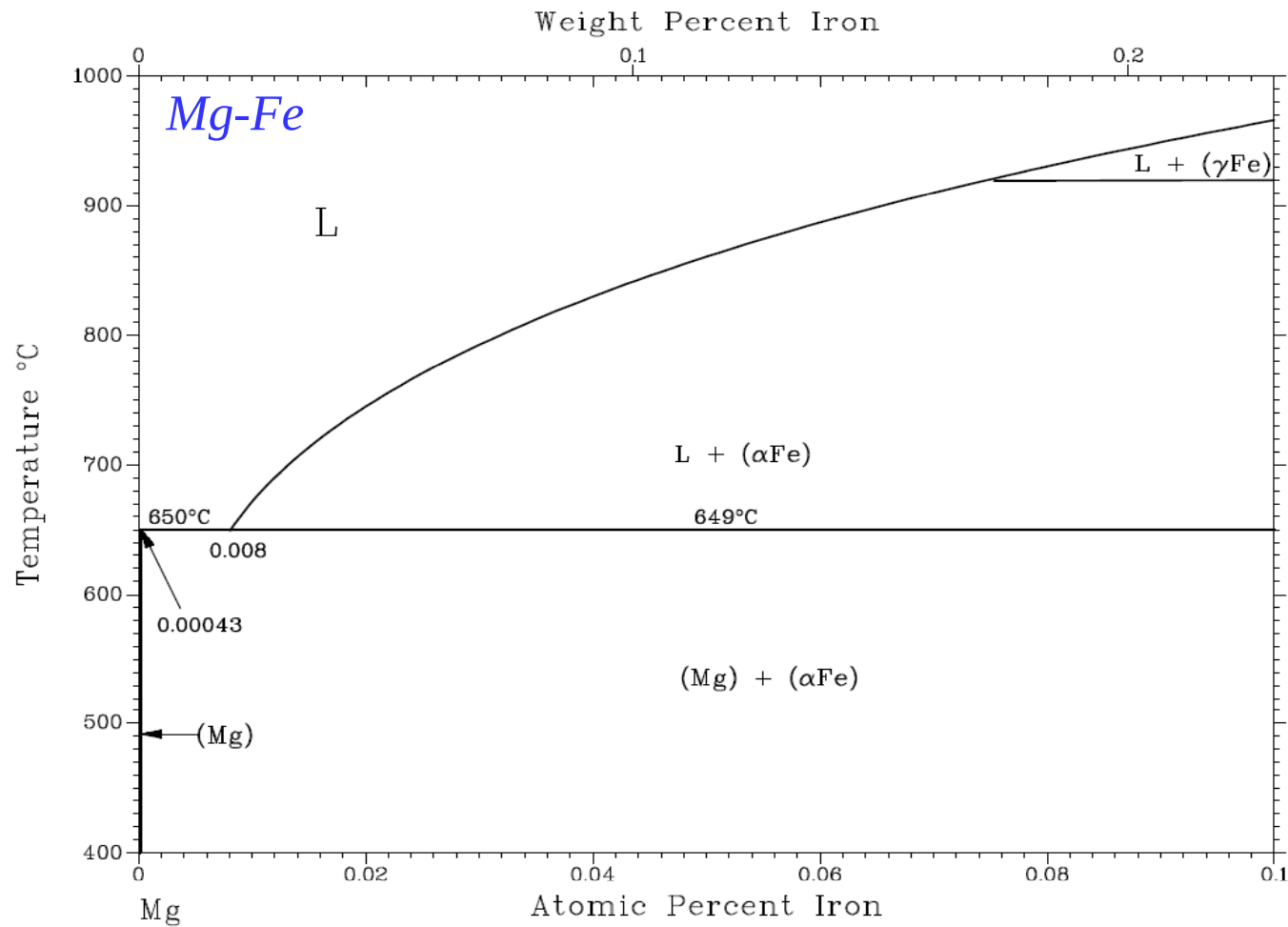
Mg中の不純物の選択酸化除去は難しい！

→ 晶析などの冶金学的精製

不純物除去のための合金元素添加

- ・ Mgにあまり溶けない
- ・ 除去対象元素と結合する(十分条件ではない)

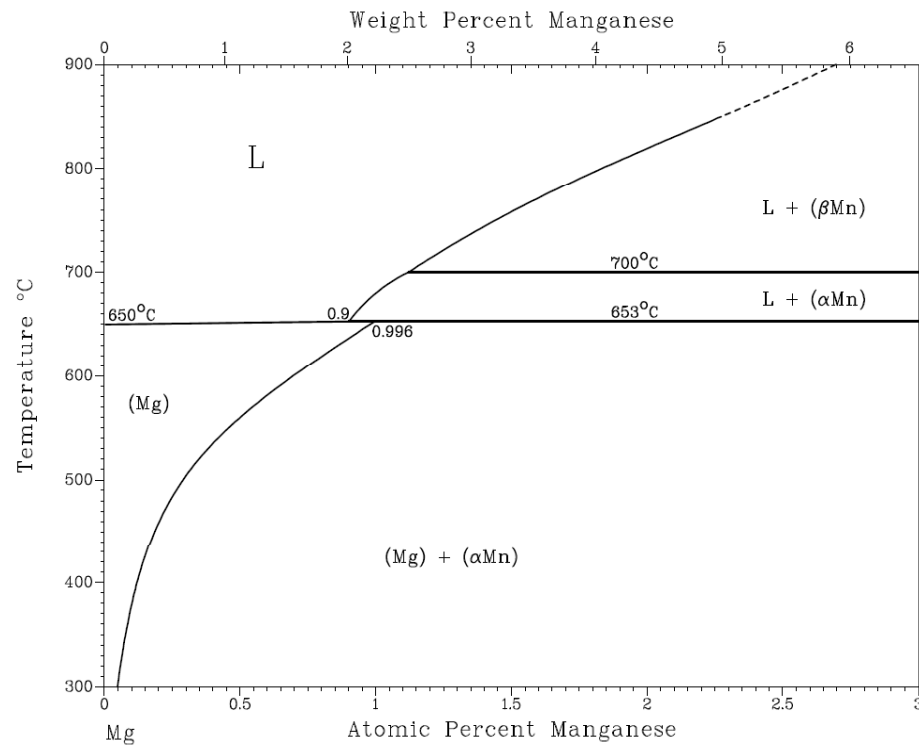
Fe晶析除去



Feは高々100ppmしか溶けない

でも 50ppm以下にしたい！

Mg中のFe除去



Mn添加によるFe除去:

→ Al-Fe-Mn化合物を形成

- Feの一部を沈殿除去
- 化合物の標準電極電位がMgに近い

炭化物形成によるFe除去

Mgは炭素と結合しない!

FeはMgにほとんど溶けない

炭化物形成によるFe除去

Al等の存在が必要

固体炭素処理

Mg-3%Al中のFeを100ppm以下に除去可能

Fe化合物が底部や引け巣周辺に凝縮

<課題> ・Fe化合物の除去  制御凝固法 など
 ・反応速度

CO₂吹込

Mg-3%Al中のFeを50ppm程度まで除去可能

Feは同時に生成する酸化物(スラグ)に吸収される

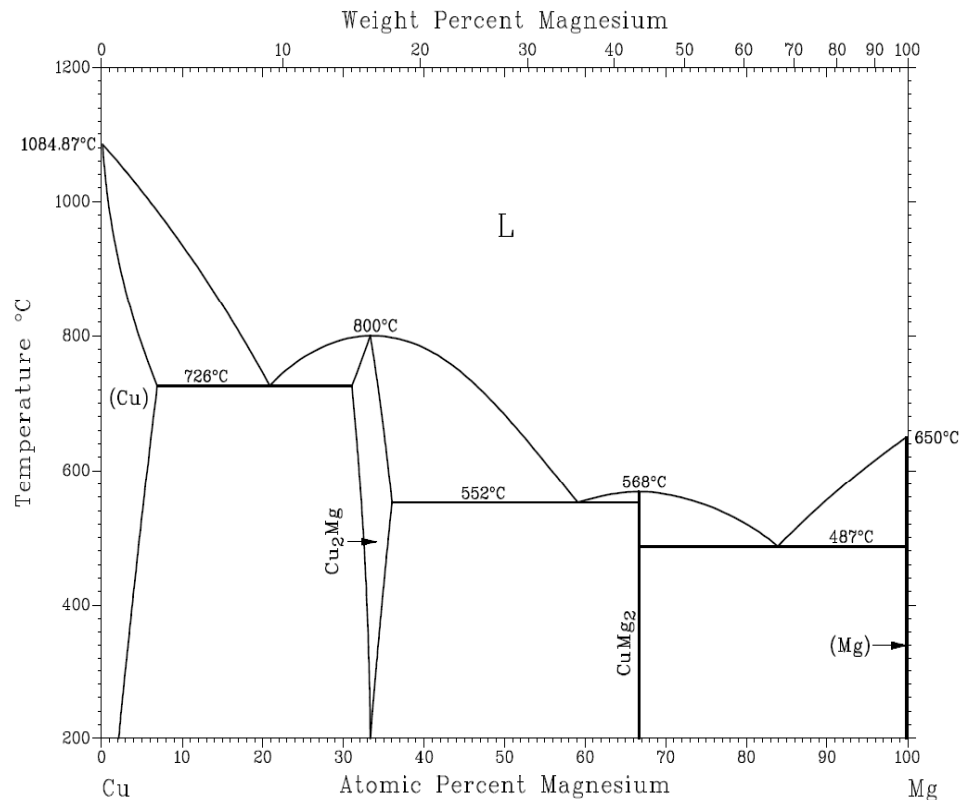
<課題> ・反応速度  吹込時の気泡径制御 など
 ・酸化ロス

Mg中のCu除去・・・これは難しい！

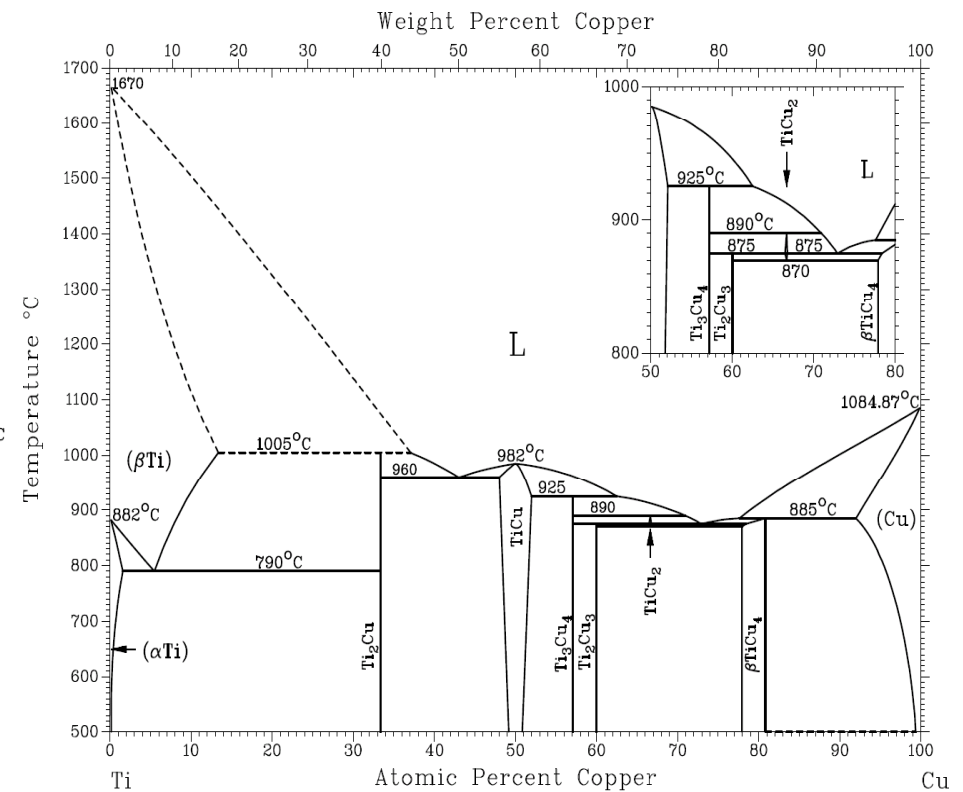
Mgと反応せず，Cuと反応する元素？

~~Mo~~, ~~Mn~~, ~~Fe~~, Ti

Mg-Cu

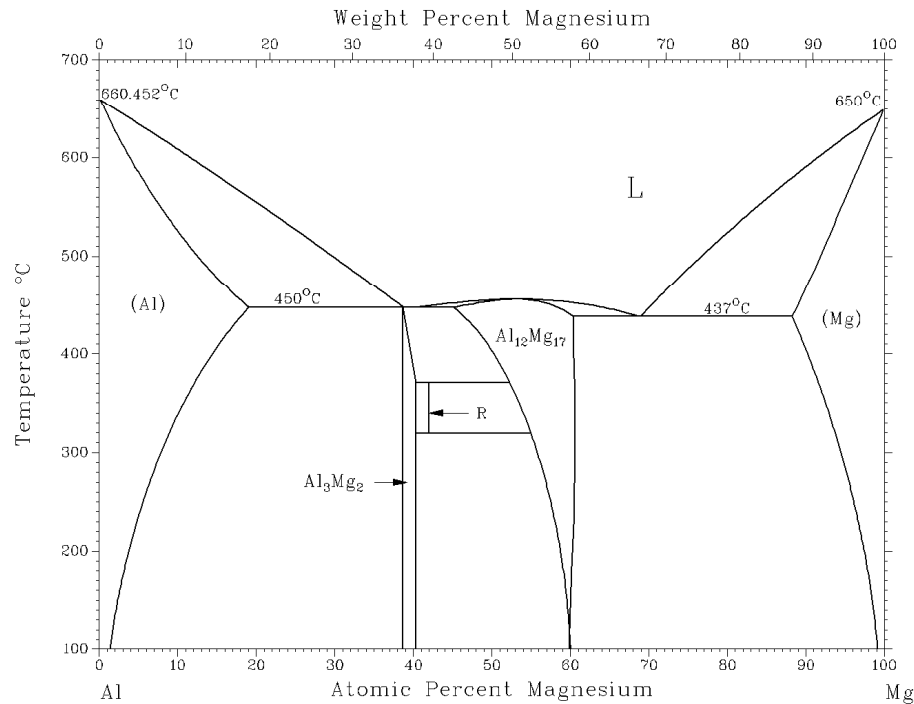


Ti-Cu



現在は，**Mg-Cu-X**金属間化合物形成による除去，無害化を研究中

MgとAlの分離



Mg基合金： Al量は高々 10mass%

Al基合金： Mg量は高々 数mass%

混ざると大きな問題！

化学的特性，融点が類似



再溶解過程や再溶解後の分離は困難

再溶解前の分別： LIBSソーターを用いた分離

乾式比重分離によるMg-Al分離

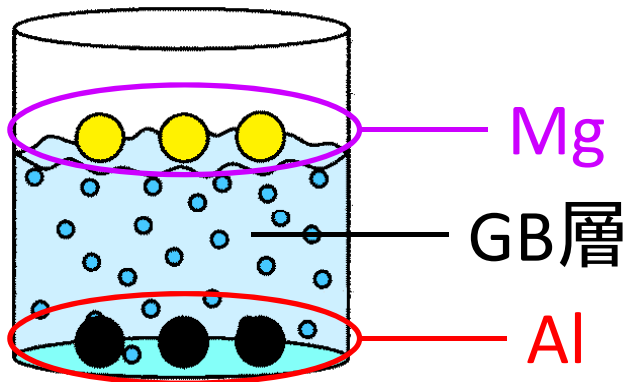
乾式比重分離を用いたMgとAlの分離

$$\text{Mg} \quad 1.74\text{gcm}^{-3} < \boxed{\text{ガラス} \quad 2.4 \sim 2.6\text{gcm}^{-3}} < \text{Al} \quad 2.70\text{gcm}^{-3}$$

位置エネルギーだけを考えると分離できるはず！

粒子層が完全にランダムに動いてくればベスト！

理想は熱運動

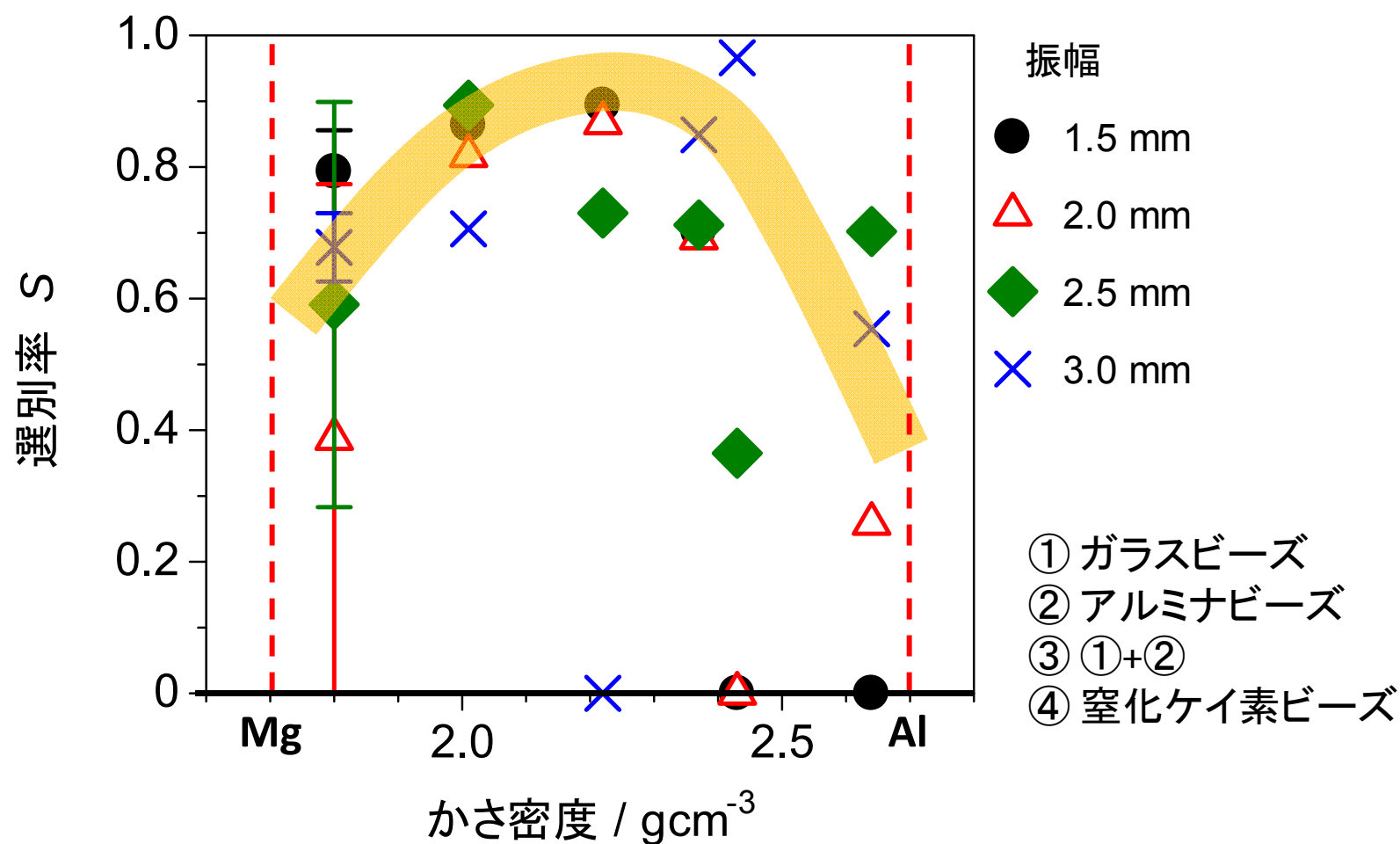


分離対象物と「溶媒」のサイズが違えば

簡単な分粒で、両者を分離可能



粒子層かさ密度と選別率の関係



かさ密度 2.00～ 2.30 gcm^{-3} で良好な分離が可能

本研究室におけるMgリサイクル関連研究

シュレッダー処理されたスクラップを念頭に

非鉄スクラップ

physical separation

- ・乾式比重分離によるMg-Al分離
現在の方針で研究を継続

Mgスクラップ

remelting

purification

- ・炭化物形成によるFe除去
現在の方針で研究を継続
- ・CuのTiへの吸収・除去
新たなアイデアが必要(?)

リサイクル材

雑駁な話になりましたが，Mg製錬，リサイクルの状況，
我々の研究グループの活動をご説明させていただきました

ご清聴有り難うございました