

苦汁を出発原料とするマグネシウム金属製造技術に関する基礎研究

竹中 俊英¹, 森重 大樹¹, 井上 誠², 小原 久³

¹ 関西大学化学生命工学部, ² 富山高等専門学校機械システム工学科, ³ 日本マグネシウム協会

概要

マグネシウム材料は、軽量・高比強度などの優れた特性を有し、輸送機器等への幅広い利用が期待される金属材料である。しかし、母材となる Mg 金属の供給のほとんどが中国に占められ、資源戦略上の大きな課題となっている。また、Mg 金属製造時のエネルギーの削減、あるいは排出 CO₂ の削減も大きな課題である。これらの課題を解決するため、本研究では、国内での食塩製造時などの際に廃棄される廃海水、すなわち苦汁を Mg 金属製造のための出発原料として有効利用することを目的に、そのための基礎研究を行った。具体的には、Mg 金属の代表的製法である、Si 還元法と熔融塩電解法の両者について、苦汁を出発原料として用いる上で予想される諸課題について検討を行った。併せて、Mg 金属製造に利用可能な苦汁、および他の廃海水について、国内外の状況を調査して、廃海水の Mg 金属原料としての資源的価値について検討した。

苦汁から MgO を抽出し、これを Si 還元して Mg 金属を得る際のいくつかの課題、①MgO(原料)と Si 金属(還元剤)および CaO(副原料)の混合・調製法、②CaO の量を低減する方法、③MgO 中に含まれる不純物の影響について検討した。MgO-CaO-Si 試料調製法に関しては、MgO と CaO の湿式混合、すなわち水溶液内で Mg(OH)₂ と Ca(OH)₂ を混合すること、MgO-CaO-Si 混合体を短時間予備焼結することで良好な還元率が得られることを明らかにした。CaO 添加量を削減可能化については、CaO の代わりに Ca₂SiO₄ を用いて検討した。その結果、CaO 添加量は、生成する Mg 金属量の 1/2 に削減できる可能性が示された。また、産廃等にも含まれる Ca₂SiO₄ を副原料として利用可能であることが示された。しかし、CaO 量の削減や Ca₂SiO₄ の利用は MgO 原料のロスにつながるということがわかった。MgO への不純物混入の影響については、苦汁の主成分でもある MgCl₂ と NaCl を対象として検討した。MgCl₂ の含有については、1% 程度では大きな影響はなかったが、それ以上の含有では還元率が悪化した。NaCl については、1% 含有しただけでも還元率は低下した。MgCl₂ 添加、NaCl 添加、いずれでも還元残渣中に CaCl₂ が検出され、CaCl₂ が融解・液化し、還元率に影響した可能性が考えられた。また、MgCl₂ 添加、NaCl 添加いずれでも、これらが揮発し得られる Mg 金属とともに凝集することがわかった。

苦汁から MgCl₂ を抽出し、これを用いて熔融塩電解による Mg 金属製造原料とする場合、許容可能な不純物量を明らかにする必要がある。本研究では酸化物の影響について検討した。700°C の MgCl₂-KCl-CaCl₂ 熔融塩中に、1mol% の MgO を添加したところ、沈殿が生じ、溶解度は 1 mol% 以下であることがわかった。飽和溶解度以上の MgO を添加した熔融塩浴で電解を行ったが、Mg 金属の電析自体には大きな影響を見られなかった。すなわち、電流効率や Mg 金属純度は、MgO の存在にはほとんど影響されないことがわかった。MgO を含む熔融塩化物浴での非消耗性陽極材料として MoSi₂ の陽極材料としての可能性を検討した。その結果、これを MgO を含む熔融塩浴中で陽極として用いると、表面に SiO₂ と MgSiO₃ からなる緻密な酸化膜層が形成され、消耗が抑制されることを明らかにした。ただし、消耗の抑制は完全ではなく、電極の電気抵抗も非常に大きくなり、実用的に使用可能な陽極材料とするためには、さらなる検討が必要なことがわかった。

ここ数年の国内の Mg の需要は、構造材用はほとんど変化せず、Al 等への添加用はむしろ減少していた。一方、世界の Mg 需要は増え続けており、今後も大幅に増え続けることが予想されている。世界では、構造材用の需要も増え続けており、全需要に対する構造材用の需要は 40% 近くに達している。一方、国内での構造材用の需要が全需要に占める割合は 20% 程度と、国内での構造材用の Mg の利用が進んでいないことが浮き彫りになった。国内での構造材用の Mg の利用が進まない大きな理由は、素材の供給を中国 1 国に依存している供給面での不安、Mg 金属製造時のエネルギー消費や CO₂ ガス排出量の多さであり、本研究が目指す国内資源を用いた低 CO₂ 排出プロセスの開発の必要性が高いことが確かめられた。国内の食塩生産工場から排出される苦汁を用いれば、食塩生産への影響なしに約 2 万トン程度の Mg 金属に必要な資源が得られることがわかった。この量は現在の国内の Mg 需要の 1/2 に相当し、資源供給の面からも有意な貢献が可能であることがわかった。

1. 研究目的

本研究は、食塩製造時などの際に廃棄される廃海水、すなわち苦汁を、金属マグネシウム製造のための出発原料として有効利用するための基礎研究を行うことを目的としたものである。なお、以下では物質名に、原則として元素記号や化学式を用いさせていただく。

マグネシウム材料は、軽量・高比強度などの優れた特性を有し、輸送機器や携帯機器等への幅広い利用が期待される金属材料である。しかし、母材となる Mg 金属の供給のほとんどは中国に占められ、資源戦略上の大きな課題となっている¹⁾。また、Mg 金属製造時のエネルギーの削減、あるいは排出 CO₂ の削減も大きな課題である。

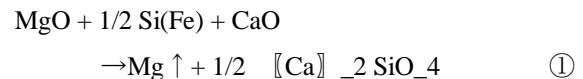
食塩製造プラントから排出される苦汁は、汲み上げられ、濾過され、Mg 分が濃縮された、工業的価値が付加された状態であり、廃棄物処理の視点を含めれば、その有効利用法の開発の意義は大きい。海水には、約 0.1% の、固形分だけを考えれば約 3% の Mg が含まれる。国内で排出される苦汁を利用できれば、年間 1 万トン以上の Mg 金属を製造可能と見積もられ、国内の Mg 金属供給に大きく貢献できる。また、苦汁を出発原料に用いることは、Mg 金属製造に伴って排出される CO₂ 削減にもつながると期待できる。

本研究では、苦汁を出発原料とし、これを用いて Si 還元法、および熔融塩電解法により Mg 金属製造する上での諸課題について検討を行った。併せて、Mg 金属製造に利用可能な苦汁、および他の廃海水について、国内外の状況を調査して、廃海水の Mg 金属原料としての資源的価値について検討した。

2. Si 還元法に関する基礎研究

2-1. 苦汁由来 MgO を Si 還元法による Mg 金属製造原料として用いる上での課題

Si 還元法による Mg 金属の現行の製造法は、原料にドロマイト (CaMg(CO₃)₂) を熱分解して得た MgO-CaO 混合物 (ほぼ等モル) をフェロシリコン (Si(Fe)) で還元する方法である²⁾。還元反応は下式で表され、CaO は副原料として反応に必要である。以下での還元反応は、温度 1,150°C での状態を考えている。



海水中の Mg と Ca のモル比は、5:1 程度であり、上式の反応には不足する。さらに、苦汁から製造した MgO では、その製造過程で Ca 分は除去されて含まれない。このため、苦汁由来 MgO を Si 還元するためには、CaO の添加が必要となる。また、CaO を添加する場合、MgO と CaO の混合状態も課題となる。

研究代表者らは、既に Mg 還元率は、CaO 添加量に伴って増加し、MgO:CaO = 1:1 (モル) としてもドロマイト由来の MgO-CaO 混合物よりやや低くなることを確かめている³⁾。そこで本研究では、MgO-CaO-Si 試料調製法について検討するとともに、CaO 以外の物質を副原料として用いて還元可能化について検討した。

2-2. MgO-CaO-Si 試料調製法に関する検討

本研究では、苦汁から MgO を製造する工程を考慮して、MgO と CaO を湿式混合して作成した試料、乾式混合した試料の還元率を比較した。さらに、これらの混合粉末の予備焼結を行い、その効果を調べた。なお、MgO と CaO のモル比は 1:1 とした。

湿式混合試料は、 $Mg(OH)_2$ 懸濁液中に $Ca(OH)_2$ を添加し、十分乾燥させたものを用いた。乾式混合試料は、 $Mg(OH)_2$ と $Ca(OH)_2$ を乳鉢でよく混合したものとした。これらを、過去の実験結果に基づき、空气中 $800^\circ C$ で 3 時間保持して熱分解し、 $MgO-CaO$ 混合粉末とした。これに金属 Si を $MgO:Si = 1:0.5$ となるように混合した。 MgO と Si の接触状態を変化させるため、 $MgO-CaO-Si$ 混合粉末を圧粉成型し、 $800^\circ C$ で所定時間焼結した後、軽く粉砕して還元実験に用いた。

還元を用いた実験装置の略図を図 1 に示す。還元は、ロータリーポンプによる真空下で行い、 $1,150^\circ C$ で 3 時間保持した。この還元時間では、完全には還元が終了していないものと考えられるが、還元速度を含めた形での還元率の評価は可能である。

還元後、容器内を Ar で満たして還元生成物と還元残渣の回収した。各段階の試料は SEM-EDX、および XRD で観察・分析した。還元率の算出は、還元残渣の質量減少量から求めた。これは、還元生成物が少量であり、かつ取出後の酸化が無視できないためである。

還元前の $CaO-MgO-Si$ 混合試料を観察したところ、湿式混合試料の方が乾式混合試料よりも、 MgO と CaO が細かく分散していることが確かめられた。また、予備焼結により、 MgO と Si の接触状態が良好になる傾向が見られた。予備焼結は空気中で行ったが、顕著に Si が酸化した様子は見られなかった。

還元を行ったところ、反応容器の電気炉から露出した部分の内側に生成物が凝集していた。過去の研究で得られた凝集物は Mg 金属であったが、本研究では微細な MgO しか検出できなかった。しかし、 MgO の物性から考えて、これは還元によって生成し低温部に凝集した Mg 金属が取り出し時に酸化したものと考えられる。

還元実験後の反応残渣の XRD 結果を図 2 に示す。 Ca_2SiO_4 が生成しており、①式の還元反応が進行したこと

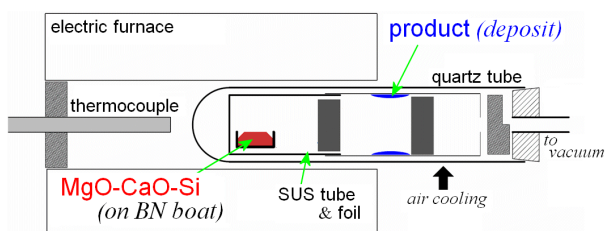


図 1 Si 還元実験装置。

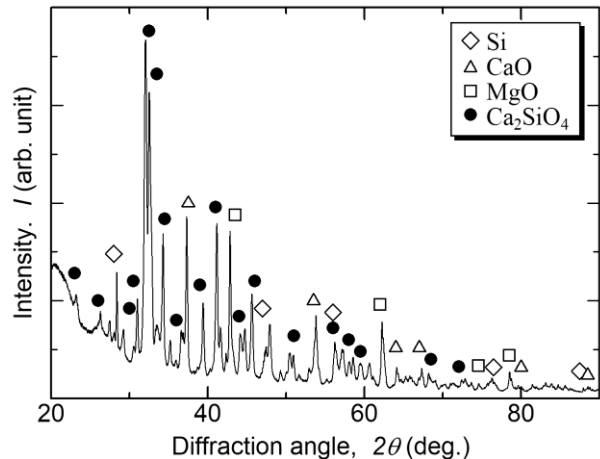


図 2 還元残渣の XRD 分析結果。(湿式混合, 1 時間予備焼結)

が確かめられた。反応によって試料の重量は減少しており、前述の通りこの重量減少量から①式の反応を仮定して還元率を算出した。

図 3 に試料調製法が還元率に及ぼす影響を示す。湿式混合試料の還元率は、乾式混合試料よりも全体的に良好であり、 MgO と CaO の分散状態が影響していると考えられる。予備焼結を行っていない試料に対して、短時間の予備焼結を行った試料の方が還元率は向上した。前述の通り予備焼結により MgO と Si の接触状態が向上する様子が見られており、このことが還元率の向上につながったと考えられる。一方、長時間予備焼結を行った場合には還元率は低下し、これは予備焼結の際に Si 表面に薄い酸化物膜が形成されたことによると考えている。

一連の研究により、苦汁由来の MgO を作成する際には、溶液乾燥前に副原料である CaO を添加する方が効率的であることが示された。予備焼結が還元率を向上させることが示され、還元処理前に廃熱を利用した予備焼結段階を設ける等のプロセス改善の可能性が示された。

2-3. CaO 使用量の削減可能性の検討

前述の通り、 MgO の Si 還元には CaO を副原料として添加する必要がある。しかし、仮に添加する CaO を石灰石から製造すれば、その際に CO_2 が発生することになり、本研究の趣旨に反する。本研究では、添加する CaO の量を削減する、あるいは他の原料での代替の可能性について検討した。

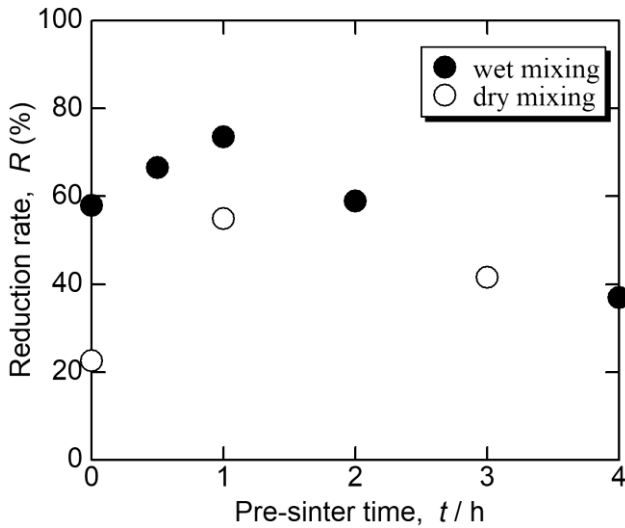
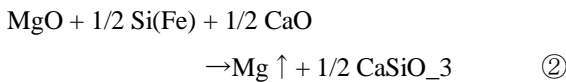
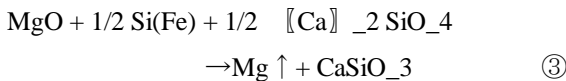


図3 試料調製法による還元率の変化。

あくまでも机上の計算ではあるが、次のような反応式は考えられる。この反応が可能であれば、必要となる CaO の量は 1/2 となる。



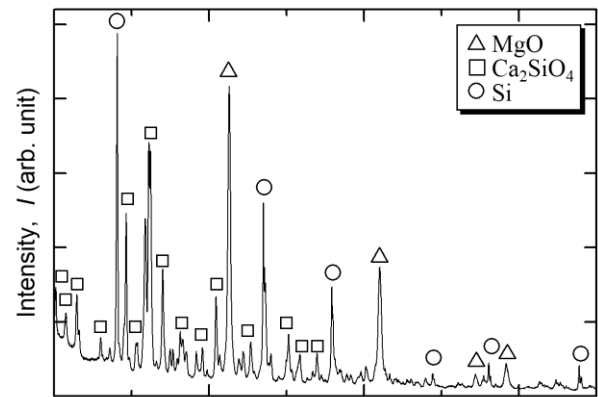
②式の反応は、次式と①式の反応の組み合わせとも考えられる。



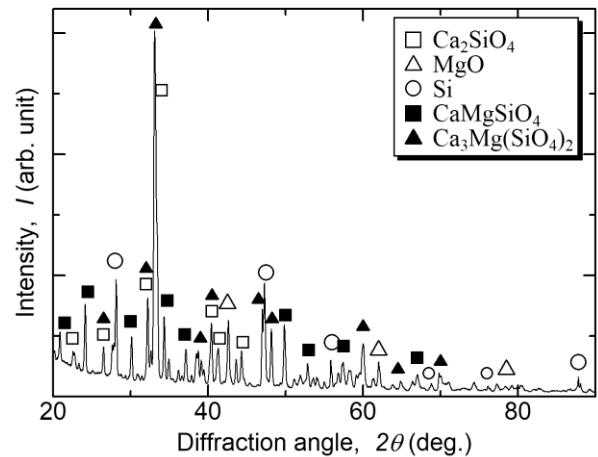
Ca₂SiO₄ は、高炉スラグ等にも含まれており、これを石灰石由来の CaO の代替材料にできる可能性もある。このような観点から本研究では、CaO の代わりに Ca₂SiO₄ を用いた還元実験を行った。

試料には Mg(OH)₂ を煅焼して得た MgO、本研究室で CaO と SiO₂ を高温焼結して得た Ca₂SiO₄、Si を 2:1:1 の割合で乾式混合した試料を用いた。なお、予備焼結は行わなかった。還元操作、還元条件、分析法は、2-2 項で述べた内容と同一である。

試料の還元により、2-2 項で述べたものと同様の凝縮物が得られたが、凝集量は微量であった。図4に還元前後の試料の XRD 結果を示す。還元前の試料は、MgO、Ca₂SiO₄、Si 混合物であることが確かめられた。還元後の試料(反応残渣)には未反応の原料以外に、CaMgSiO₄、Ca₃Mg(SiO₄)₂ が見られた。後者は CaMgSiO₄ と Ca₂SiO₄ からなると考えられるため、反応は次式に集約される。



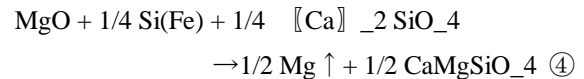
a) before reduction



b) after reduction

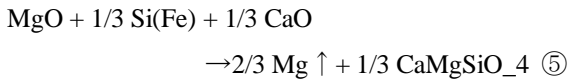
図4 MgO-Ca₂SiO₄-Si 試料の XRD 分析結果. a)還元前, b)還元後

熱力学的に見ても、CaSiO₃ より CaMgSiO₄ の方が生成しやすく、この結果は妥当なものである。



上記の結果は、Ca₂SiO₄ を用いても還元は可能であるが、MgO の 1/2 が還元を利用できなくなることを示している。実際に、試料の重量減少量から算出した還元率は約 30%となり、2-2 項で述べた同じ条件での還元率約 60%のちょうど 1/2 程度となった。この結果は④式に示される反応ともよく符合する。

上記の結果を、CaO 添加量の削減の観点からみると、次のような反応式を考えることができる。すなわち、CaO 添加量は、生成する Mg 金属量の 1/2 にまで削減可能である一方、MgO の 1/3 が還元原料として利用できなくなる。



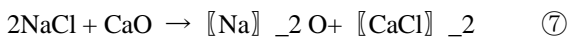
一連の研究により、 Ca_2SiO_4 を CaO の代替材料として利用可能であることがわかった。また、 CaO を用いる場合、その添加量を大幅に削減できる可能性があることが示された。しかし、いずれの場合も相当量の MgO が還元利用できなくなることがわかった。

2-4. MgO 中の不純物が及ぼす影響

苦汁から MgO を抽出・製造する際、苦汁の中の他の成分が不純物として残留する可能性がある。 Mg 金属を製造する上で、多少の残留が許容できるのであれば、 MgO 製造プロセスの負荷が低減可能である。本研究では、苦汁の主成分とも言える NaCl と MgCl_2 に着目し、これらの存在が、 MgO の Si 還元に関与する影響を調べた。

試料は、2-2 項で述べた研究成果に基づき調製した。 Mg(OH)_2 、 Ca(OH)_2 混合 (1:1) 懸濁液に、 Mg(OH)_2 に対して 1 ~ 10% の NaCl 、または MgCl_2 を添加し、乾燥固化した。これを 800°C で煨焼した。煨焼試料に Si を $\text{MgO}:\text{Si} = 1:0.5$ になるように混合し、 800°C で 1 時間予備焼結した。調製した試料の還元装置、還元条件は 2-2 項と同じである。なお、 MgCl_2 は 800°C では液体状態に、また MgCl_2 、 NaCl とともに $1,150^\circ\text{C}$ 、真空下では揮発すると考えられる。

調製した還元前試料を観察したところ、 MgCl_2 添加試料では CaCl_2 が、 NaCl 添加試料では CaCl_2 と Na_2O が検出された。これは煨焼時、あるいは焼結時に以下の反応が起こったものと考えられる。



MgCl_2 添加試料では、煨焼温度や焼結温度はその融点以上であったが、特に融解したと思われる部分はなかった。また、 Si 分布には試料による大きな違いは見られなかった。

MgCl_2 添加試料、 NaCl 添加試料、いずれを還元した場合にも、反応容器内の低温部に反応生成物が凝集していた。凝集量が十分でなく詳しい分析は行えなかったが、SEM-EDX で見るかぎり、 MgCl_2 添加試料では、 Mg とともに Cl が、 NaCl 添加試料では Mg とともに Na と Cl が検出された。この結果は、添加した MgCl_2 や NaCl の一部が還元処理中に揮発したことによると考えられる。従って、これらを含む MgO を還元原料とした場合には、生成し回収さ

れた Mg 金属から MgCl_2 や NaCl を分離除去する必要がある。

図 5 に、試料への MgCl_2 、 NaCl 添加量と還元率の関係を併せて示す。 MgCl_2 添加試料では、添加量 1% ではわずかに還元率が向上したが、5%、10% 添加では還元率は悪化した。 NaCl 添加試料では、添加量にかかわらず還元率は悪化した。なお、還元率は、試料の重量減少から計算しているため、 MgCl_2 や NaCl の揮発は、見かけ上の還元率を向上させる。しかし、 MgCl_2 1% 添加試料の還元率向上は、 MgCl_2 の揮発によっては説明できず、それ以外の添加による還元率悪化は、揮発の影響とは相反する。

図 6、7 に還元後の MgCl_2 添加試料、 NaCl 添加試料残渣の XRD 結果を示す。いずれの試料でも Ca_2SiO_4 が生成しており、還元反応自体は起こったものと考えられる。 MgCl_2 添加試料では CaCl_2 が見られ、 NaCl 添加試料では CaCl_2 と Na_2SiO_3 が見られた。これらは煨焼・焼結時にも見られた CaCl_2 や Na_2O によるものと考えられる。既述の通り $1,150^\circ\text{C}$ 、真空の条件では、 MgCl_2 、 NaCl は揮発しているはずであるが、いずれの試料でもこれらが残留している。この結果は、 MgCl_2 あるいは NaCl と CaCl_2 とが混合熔融塩相を形成した可能性を示唆している。還元時に液相が形成された場合、反応の進行に影響を与える可能性がある。

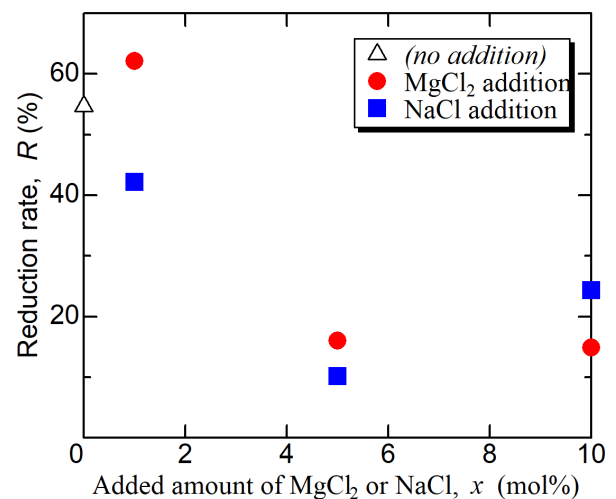


図 5 MgO-CaO 試料への MgCl_2 、 NaCl 添加が Si 還元の還元率に及ぼす影響。

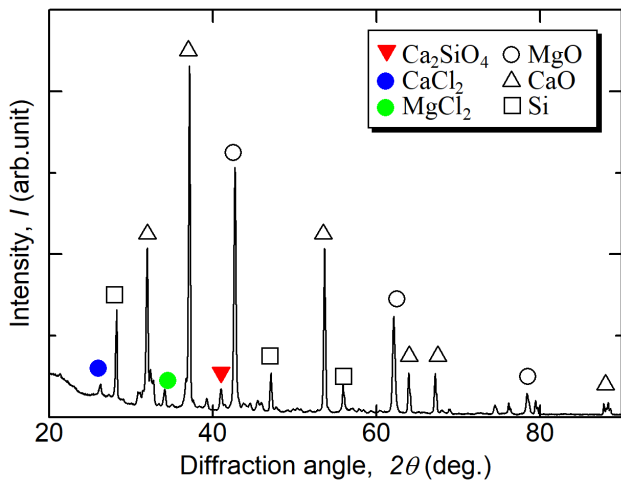


図 6 MgCl₂ (5mol%) を添加した MgO-CaO-Si 試料の還元残渣の XRD 分析結果.

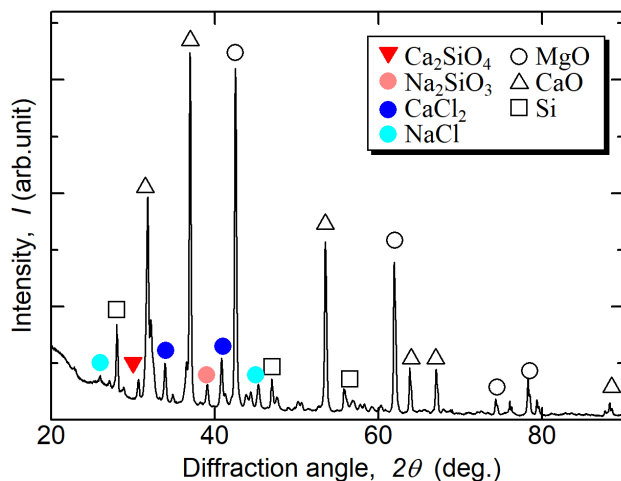


図 7 NaCl (5mol%) を添加した MgO-CaO-Si 試料の還元残渣の XRD 分析結果.

溶融 CaCl₂ は酸化物を溶解することが知られている。溶融 CaCl₂ 中に溶解した MgO と Si が接触することになれば、固液反応となり、固相の MgO と Si の間の固固反応より、反応速度の向上につながる。また、還元反応に伴って Si 表面に生成する Ca₂SiO₄ が溶解することも反応速度の向上につながる。一方、空隙の多い粉体の一部が融解して凝集すれば体積が減少するため、CaCl₂ を含む液相が形成された場合には、MgO、CaO、Si の接触状態が悪化する可能性がある。また、①式等で示されるとおり、還元反

応に必要な CaO が CaCl₂ に変化した部分では還元が起こらなくなる。

MgCl₂ や NaCl は、還元条件下では揮発するため、それ自身が還元率に大きな影響を及ぼす可能性は小さいと考えられる。一方、添加した MgCl₂ や NaCl から CaCl₂ が生成することは、還元率に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

MgO 中に MgCl₂ や NaCl が含まれる場合、還元条件下でこれらが揮発し、還元生成物である Mg 金属とともに凝集するため、その除去工程を考える必要があることがわかった。MgCl₂ や NaCl の含有は還元率自体にも影響を及ぼすことがわかった。含有量が小さい場合には影響は小さいものの、多量の含有は還元率を著しく悪化させることが示された。

3. 溶融塩電解法に関する基礎研究

3-1. 苦汁由来 MgCl₂ を用いた溶融塩電解による Mg 金属製造における課題

溶融塩電解法による Mg 金属の製造法⁴⁾は、エネルギー消費や CO₂ 排出の観点から、Si 還元法より有利であると言われている⁵⁾。現在、塩湖の鹹水を原料として溶融塩電解法による Mg 金属生産が行われており、苦汁からも塩湖鹹水と同様の技術で Mg 金属を生産することが可能である。

溶融塩電解による Mg 金属の製造は、Si 還元法に比べてシェアがかなり小さい。溶融塩電解により Mg 金属を作る場合、高純度の無水 MgCl₂ を製造することが必要になる。このことが、Mg 金属製造において溶融塩電解法が、Si 還元法に対して劣勢である 1 つの原因ともなっている。苦汁から溶融塩電解原料用の無水 MgCl₂ を作成する場合、電解原料としての不純物許容量を明らかにし、原料製造プロセスにフィードバックする必要がある。さらに、より高い不純物含有量を容認する電解法の開発できれば、電解原料製造プロセスの負荷を低減することが可能となる。

溶融塩電解による Mg 金属製造に影響を及ぼす不純物は、2 つに分類することができる。1 つは、苦汁中に含まれる Fe 等の金属イオン、および Br や SO₄²⁻等の陰イオンなどである。もう一つは、MgCl₂ を無水とする際に生じる、H₂O に由来する、酸化物や水酸化物、さらに次亜塩素酸塩である。さらに、溶融塩の構成成分である Na や Ca は電

析する Mg 金属中には通常は含まれないが、上記の不純物の含有状態によっては、Mg 金属中の含有量が増加する可能性がある。

金属の電解製造では、金属を電析させる陰極での現象の検討とともに、対となる陽極での現象の検討も重要である。本研究では、不純物を含む熔融塩中での陰極反応、陽極反応について検討を行った。

3-2. 熔融塩中に含まれる酸化物が Mg 金属電析に及ぼす影響

本研究では、予想される不純物のうち、酸化物の影響を検討した。熔融塩浴には、企業から提供された Mg 電解用熔融塩(新 IG 法用)を用い、これに MgO を少量添加した。実験は 700°C, Ar 雰囲気で行った。なお、この温度での熔融塩中への MgO 溶解度は小さく、1 mol% を添加しても溶け残り、飽和溶解度に達していると考えられる。

図 8 に実験装置図を示す。Mg 金属電析用電極(陰極)には、BN スリーブで面積規制した Mo 線を用い、電析・浮上した Mg 金属を捕集するため、BN 隔壁(底空き)で覆った。対極は、黒鉛棒、参照極は HB 隔膜を用いた Ag/AgCl 電極で、電位は Mg 金属電析電位基準に較正し、過電圧として表現した。

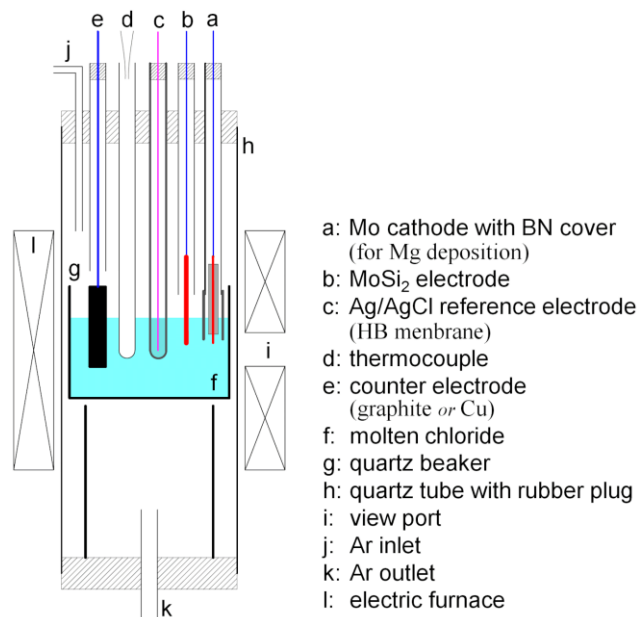


図 8 熔融塩電解実験装置

Mg 金属の電析は定電位電解法によって行った。得られた Mg 金属は、蒸留水で洗浄した後に重量測定して、流れた電気料との比較から電流効率を求めた。その後、断面を SEM-EDX と XRF により観察・分析した。また、電析した Mg 金属中の Na, K, Ca を ICP 分析した。

定電位電解により金属が電析した。電解電流は、電解電位を卑にする、すなわち過電圧を大きくするほど大きくなった。電析金属は、図 9 からわかるように、純粋な金属 Mg であった。過電圧を大きくすると、純度のばらつきが大きくなったが、XRF 分析の精度を考えると有意ではないと考えられる。Mg 純度への MgO 添加による影響も有意には見られなかった。K, Ca の含有量は、多い場合でも数 10 ppm 程度であったが、Na は 1,000 ppm を超える場合もあった。しかし、MgO 添加が Na 含有量に及ぼす影響は見られず、過電圧の影響によるものと考えられる。

図 10 に電流効率を示す。電流効率に及ぼす MgO 添加の影響は見られず、過電圧の影響の方が顕著であった。過電圧を 0.15 V とした場合、電流効率は 98% 以上と良好であった。過電圧を 0.10 V とした場合は、やや低くなったが、これは電解電流が小さく、電析量自体が少なくなったためと考えられる。過電圧を 0.20 V とすると電流効率のばらつきが大きくなったが、電析物が小球状になることが多く、一部が回収できなかったことによると考えられる。

前述の通り、1 mol% の MgO を添加した場合には、熔融塩中の MgO 濃度は飽和値に達していた。このような状態であっても、電析する金属 Mg 純度や電流効率への MgO 添加の影響はほとんど見られなかった。従って、苦汁から MgCl₂ を製造する場合、少量の MgO が混入しても金属 Mg の電析自体には影響を及ぼさないと考えられる。ただし、多量の MgO が含まれた場合には、熔融塩浴中に MgO が沈殿・蓄積することになる。正確な MgO 溶解量の測定が必要であり、沈殿した MgO の回収法について検討する必要があることがわかった。

3-3. 酸化物を含む熔融塩中で使用可能な陽極材料の検討

現行の熔融塩電解による金属 Mg 製造法において、陽極材料には黒鉛が用いられている。しかし、原料となる MgCl₂ に、MgO が含まれた場合、下式の電極反応により、消耗してしまう。Mg(OH)₂ が含まれる場合も同様である。



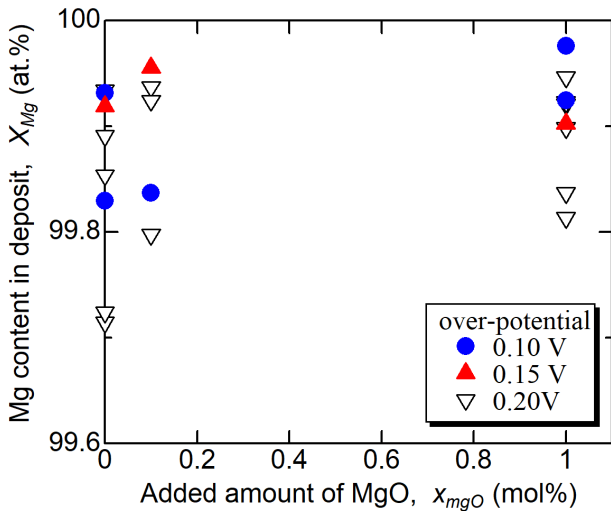


図 9 熔融塩浴への MgO 添加が電析する Mg 金属純度に及ぼす影響

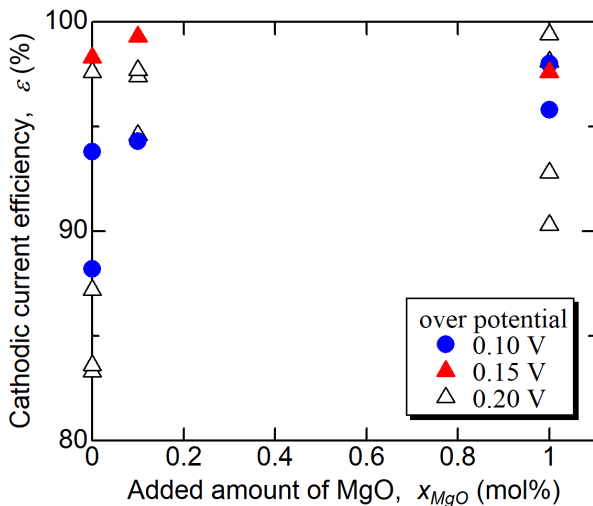


図 10 熔融塩浴への MgO 添加が Mg 金属の電析効率に及ぼす影響.

熔融塩電解による金属 Mg 製造法においては、吸湿性が高い MgCl_2 を完全に脱水して用いており、苦汁から MgCl_2 を製造する場合にも同様の処理が必要となる。この脱水工程の負荷を低減できれば、熔融塩電解法を広く利用する上で大きな後押しとなる。

本研究では、研究代表者らが以前から行ってきた酸化物イオン (O^{2-}) を含む熔融塩化物中での非消耗性陽極材料の研究結果⁹⁾に基づき研究を行った。具体的には、

MoSi_2 を陽極に用いた場合の挙動を調べ、Mg 電解用陽極としての利用可能性を検討した。

3-2 項と同様に、企業から提供された熔融塩を用い、これに MgO を 1 mol% 添加 (飽和) させたものを電解浴とした。実験装置や条件は 3-2 項とほぼ同様であるが、陽極には、市販の発熱体用 MoSi_2 を、対極には Cu 板を用いている。

サイクリックボルタンメトリーと呼ばれる電気化学的手法により MoSi_2 の陽極挙動を調べたところ、Mg 電析電位基準で約 2 V より貴な電位で明瞭な不動態化現象が見られた。ただし、この電位より貴な電位でも陽極電流は流れ続け、目視観察により気泡の発生が起り続けた。サイクリックボルタンメトリーの結果と、この温度での MgCl_2 の理論分解電圧 (約 2.5 V) を考慮して、3.1 V (Mg 電析電位基準) の電位で定電位電解を行ったところ、電解開始直後に陽極電流は急激に減少し、その後はわずかではあるが陽極電流が流れ続けた。

定電位電解後の MoSi_2 表面を XRD 分析した結果を図 11 に、断面を SEM-EDX により観察・分析した結果を図 12 に示す。電解により、 MoSi_2 表面に酸化物被膜が形成されており、これが不動態化した原因と考えられる。不動態化被膜は、 SiO_2 と MgSiO_3 から構成されていると考えられ、厚みは 10 μm 以下であった。

研究代表者らは、熔融 $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$ 中で MoSi_2 を陽分極した場合にも不動態化現象が見られ、 SiO_2 被膜が形成されることを明らかにしている⁷⁾。この SiO_2 被膜は電解時間とともに厚みを増し、100 μm 以上になることもあった。

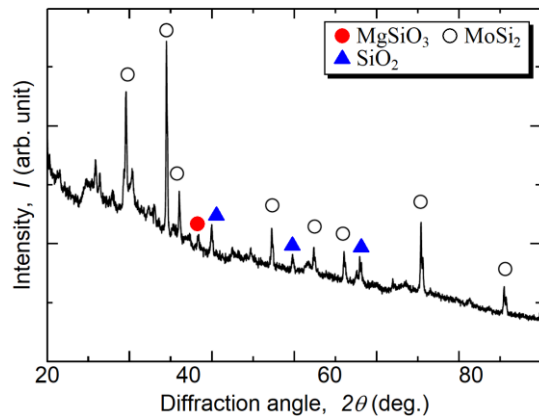


図 11 MgO を含む熔融塩中で陽極として用いた MoSi_2 表面の XRD 分析結果.

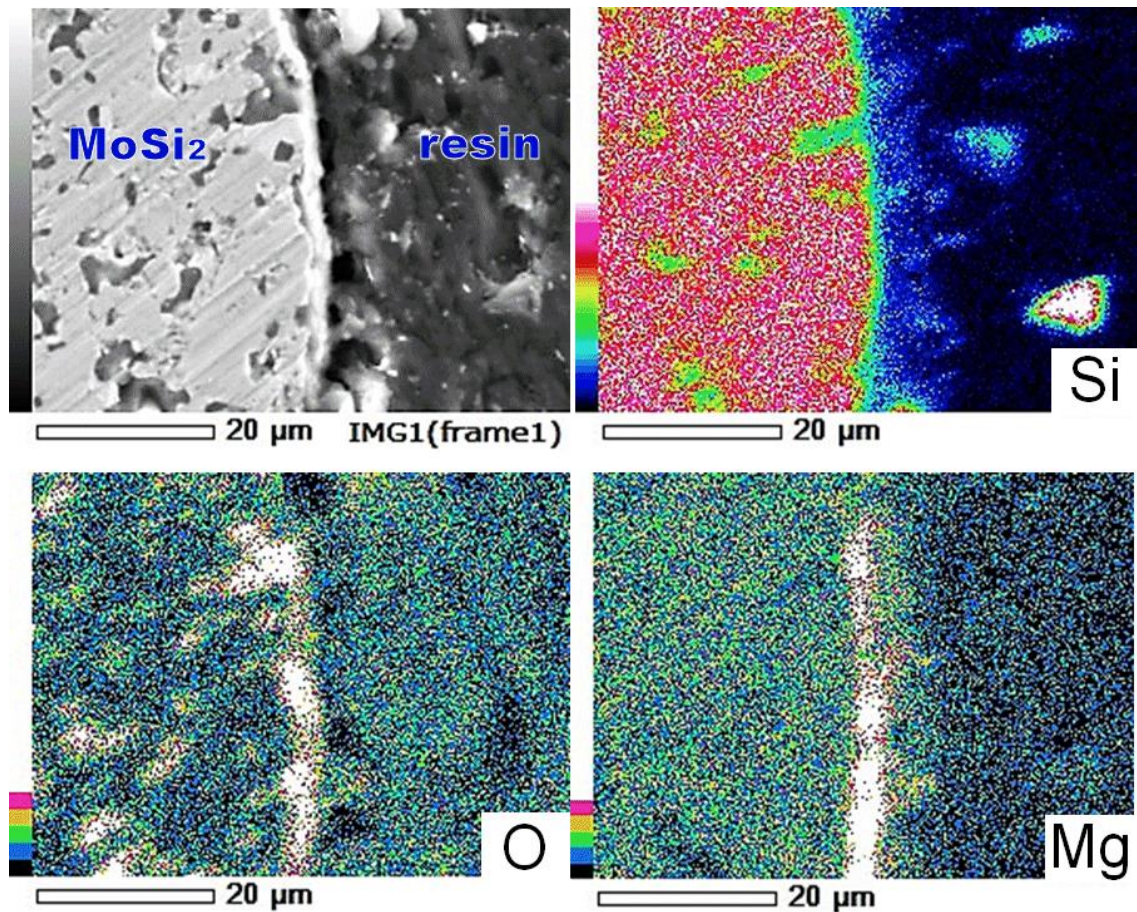


図 12 MgO を含む熔融塩中で陽極として用いた MoSi₂ 断面 SEM 像と元素分布。
 (電解電位: 3.1V (vs.Mg 電析電位))

このような被膜の成長は、被膜が十分に緻密でないことが理由であると考えられた。一方、本研究で得られた不動態化皮膜は、図 12 に示されるとおり、欠陥はあるものかなり緻密で、電解時間によりあまり成長しなかった。

電解の際に流れた電気量、形成された被膜の厚さ、電極の重量変化から、下の反応式を仮定して、被膜形成への寄与、Mo 溶出への寄与割合を推算した結果を図 13 に示す。この結果は、電解電位がやや卑な場合のものであるが、電解時間が長くなるにつれて、被膜形成への寄与割合が小さくなり、被膜があまり成長しない結果を裏付けた。Mo 溶出への寄与割合も電解実験に伴い小さくなり。これら以外の寄与割合が大きくなった。被膜形成、Mo 溶出以外の寄与としては、前述したとおり、気泡発生反応の寄与が考えられ、その寄与が電解時間が長くなるにつれて大きくなることを示している。この結果は、酸化物を含む

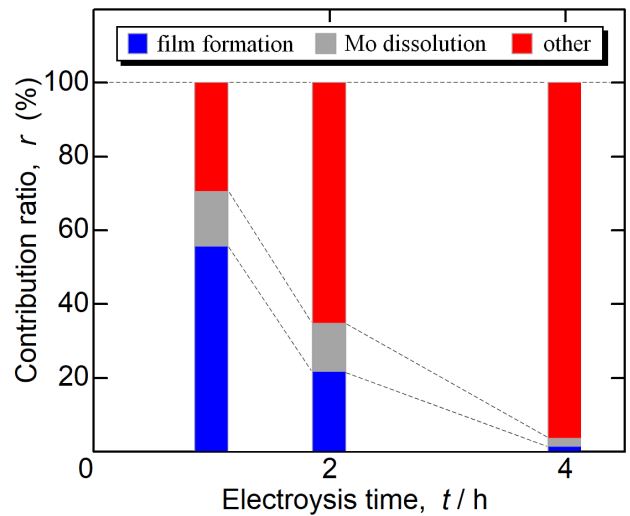
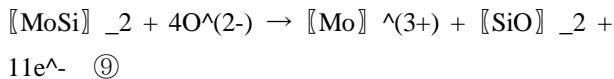


図 13 MgO を含む熔融塩中での MoSi₂ 電極に流れる電流の寄与割合。(電解電位: 1.9 V (vs.Mg 電析電位))

Mg 電解用溶融塩浴中で、 MoSi_2 が非消耗性陽極材料として利用できる可能性があることを示唆している。



溶融電解による金属 Mg 製造法において、 MoSi_2 が多少の酸化物が含まれても消耗しない陽極材料として可能性があることがわかった。ただし、完全には、被膜形成反応や Mo 溶出反応が抑制されておらず、形成される被膜特性の改善が必要である。また、被膜形成後は電解電流が非常に小さくなっており、被膜への電気伝導性の付与も必要と考えている。

4. Mg 金属製造に関する状況の調査

4-1. Mg 金属の需要

昨年度までの Mg 金属の内需の変化を図 14 に示す⁸⁾。概ね 4 万トン/年で推移したが、2018 ~ 2019 年には Al 合金添加用が減少し、3.5 万トン/年となった。構造材料用の Mg 金属の需要は、この期間で 7,000 トン/年とほとんど変化していない。このように、Mg 金属の内需は、現状維持かむしろ減少傾向にある。

2018 年の世界の Mg 金属の需要は 97.5 万トンと報告されている。この需要量は、図 15 に示す世界における Mg の需要と今後の需要予測⁹⁾とも整合している。2013 年の需要と比較すると、Mg 金属の需要は大幅に増加している。このうち、Al 合金添加用の需要増加は、中国における Al

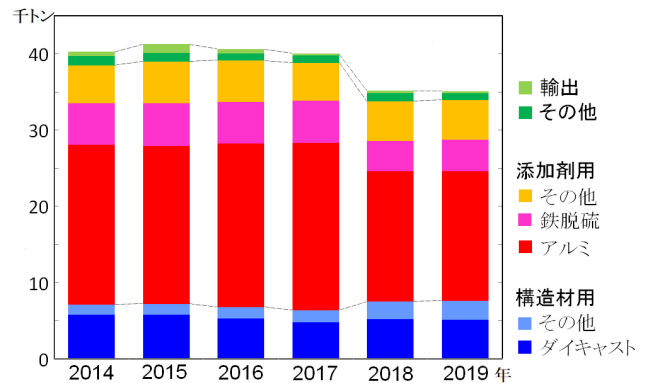


図 14 近年の日本における Mg の需要、⁸⁾

金属の需要の大幅な増加に対応するもので、日本におけるこの用途への需要量の変動とは直接関連しないものと考えられる。一方、世界においては、構造材料用の Mg 金属の需要もかなり増加している。

日本における構造材料用の Mg 金属の需要は全需要の約 20%程度であるが、世界では 40%弱となっている。言い換えれば、日本では、構造材料用の Mg の需要が世界に比べて著しく低い。その理由として、産業構造の違いとともに、Mg 金属素材の供給を中国 1 国に依存することによる供給面での不安、LCAなどを考慮したトータルとしての環境負荷への配慮などが考えられる。

構造材料用の Mg 金属の利用を、一概に良しとするものではないが、欧米で構造材用への Mg 金属の利用が進んでいる状況を考えると、いわゆる「日本のガラパゴス化」

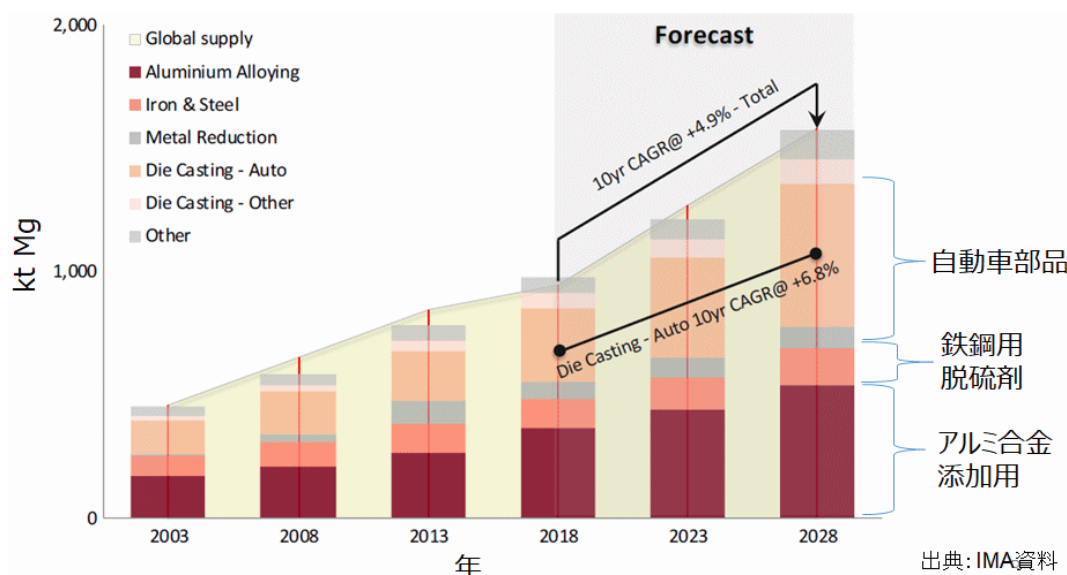


図 15 近年の世界における Mg の需要と今後の予想。⁹⁾

への懸念はあると思われる。その観点からも、Mg 金属素材供給国の多様化、可能であれば一部の国産化、および Mg 金属製造時の環境負荷の低減への期待はますます高まるものと考えられる。

4-2. 日本における苦汁由来の Mg 資源

国内では海水から食塩を生産しており、その量は約 100 万トン/年である。そのほとんどはイオン交換膜法を用いた最新技術を利用したもので、安定した組成・量の廃海水、すなわち苦汁が排出されている。

約 25 万トン/年の食塩を生産する施設での海水取水量は、4,000 万トン/年強とのことである。この量の海水中には、Mg が 5 万トン含まれることになり、そのほとんどが利用されずに希釈して海に放出されていることになる。もちろん取水した海水中の Mg を 100% 抽出するのは不可能であるが、そのうち 5,000 トン/年程度の Mg は食塩生産にほぼ影響を及ぼすことなく回収できるとのことである。これを日本全体の食塩生産施設に適用できれば、2 万トン/年の Mg が回収できることになる。この量は、現在の日本の Mg 金属需要の約半分にあたり、資源供給の面でも有意な寄与が可能と考えられる。

世界でも、海水から膨大な量の食塩生産が行われている。日本のような近代的な施設は限られると考えられるが、排出される苦汁の有効利用への期待は大きい。さらに、海水淡水化プラントからも廃海水が発生し、その処理や有効回収への潜在的なニーズは大きい。本研究の成果は、それらのニーズに応える上で貴重な成果と考えている。

5. 総括

本研究では、苦汁を出発原料とし、これから Mg 金属を製造する上での基礎的研究を行った。Si 還元法においては、副原料である CaO の存在状態や必要量に関して検討を行い、成果を上げることができた。また、苦汁の主成分である NaCl や MgCl₂ が少量残存した場合の影響につい

て検討を行った。熔融塩電解法については、付随が予測される MgO に着目し、Mg 金属電析への影響を調べるとともに、非消耗性の陽極材料について成果を上げることができた。さらに、苦汁を原料として国内で Mg 金属を生産する意義について調査を行い、その可能性を示すことができた。

本研究では、当初予定した研究目的をほぼ達成することができ、今後の研究展開に有益な情報や研究指針を得ることができた。末筆ながら、研究支援をいただいた公益財団法人ソルトサイエンス研究財団に心より謝意を表します。

6. 文献

- 1) OGMEC 公開資料;
http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2019/03/material_flow2018_Mg.pdf
- 2) L.M.Pidgeon, J.R.Wynnyckyj; Metallurgical Transactions, vol.2, pp.979-985, 1971.
- 3) 浦準太;2018 年度関西大学(化学生命工学部)特別研究論文, 2019 年
- 4) 電気化学会編;「電気化学便覧第版」, 456 頁, 丸善, 2013 年
- 5) E.Aghion, et al.; Proc. 65th IMA, pp.97-104, 2008.
- 6) Y.Takahashi, T.Morishige, T.Takenaka; ECS Transactions, vol.75(15), pp.207-214, 2016.
- 7) 中島和哉;2019 年関西大学大学院(理工学専攻)修士論文, 2020 年
- 8) 日本マグネシウム協会による調査
- 9) Martin Tauber; 76th Annual IMA World 2019 Magnesium Conference, 2019.

Basic Research on Magnesium Metal Production Using Substance Driven from Bitter

Toshihide Takenaka¹, Taiki Morishige, Makoto Inoue², Hisashi Ohara³

¹Dept. Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, ²Dept. Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Toyama College, ³The Japan Magnesium Association

Summary

Magnesium alloy is thought a promising material leading to the weight reduction of a transportation equipment because of its superior properties, such as lightness and high specific strength. However, its wider use is restricted by the supply anxiety due to the exclusive possession on primary metal production by China, and by the total amount of exhausted CO₂ during its life cycle. Accordingly, an innovative production process of Mg metal, which uses domestic Mg resource and enables to reduce exhausted CO₂ amount, is desired. The authors focus the Mg metal production using the substance driven from bittern, and have been carrying out the basic research to develop the process. In this study, some subjects on the Si reduction and molten salt electrolysis were studied. The worth of the proposed process was also investigated from the views of the Mg demand in Japan and the world, and of the potential amount of domestic Mg resource.

Three subjects, such as the preparation condition of MgO-CaO-Si mixture, the possibility of reducing CaO amount and the influence of MgCl₂ and NaCl contamination in MgO, were examined. Mixing MgO with CaO at the stage before their dry, that is, in aqueous solution, was effective, and the short-term pre-sinter of MgO-CaO-Si mixture bettered the reduction rate. From the result using Ca₂SiO₄ in place of CaO, it was suggested that the CaO amount could be reduced remarkably, though the reduction of CaO amount and the use of Ca₂SiO₄ instead of CaO caused the MgO loss remarkably. The contamination of 1%-MgCl₂ in MgO did not influence the reduction rate, whereas the MgCl₂ contamination more than 1% worsened the rate. The NaCl contamination deteriorated the reduction rate even when 1% NaCl was added in MgO. Calcium chloride was detected in the reduction residue when MgCl₂ or NaCl was added; it is considered that melting of formed CaCl₂ depended on the deterioration in the reduction rate. It was also shown that the contamination of MgCl₂ and NaCl caused the chlorine contamination in the deposited Mg metal.

The influence of MgO contamination in MgCl₂, which is planned to be produced from bittern, was studied to perform the efficient Mg metal production by molten salt electrolysis. Only a small amount of MgO solved in molten MgCl₂-KCl-CaCl₂ melt. The MgO contamination in the melt scarcely affected the Mg metal deposition; the current efficiency and the purity of Mg metal did not change with MgO contamination clearly. The anodic behavior of MoSi₂ in the melt with the saturated MgO was examined as a candidate of the so-called inert anode. The dense surface film consisting of SiO₂ and MgSiO₃ was synthesized by electrolysis, and the further anodic consumption was prevented. To use MoSi₂ as an inert anode, however, it is necessary to improve the electric conductivity of the surface film as well as the protection property.

The overall demand of Mg in the world is increasing year by year, while the demand in Japan is stagnant. The situation on the demand for Mg alloys is similar; the use of Mg alloys has not been expanded in Japan though the demand of Mg alloys is steadily increasing in the world. To extend the Mg demand in Japan, the production of primary Mg metal with less-environmental load in Japan should be necessary. From the bittern drained from the salt production facility in Japan, a considerable amount of Mg resource can be recovered; 20 thousand ton per year can be extracted without bad influence on salt production, that is, a half of the Mg demand in Japan can be supplied by the domestic resource.