

苦汁を出発原料とした金属マグネシウム製造へのアルミニウムスクラップ利用法の基礎研究

竹中 俊英

関西大学化学生命工学部

概要 Mg 材料はその特性を活かした輸送機器や携帯機器用材料として期待されている。しかし、Mg 材料の利用を拡大するためには、Mg 金属の安定供給体制の整備、Mg 金属製造に伴うエネルギー消費や温室効果ガス発生量の削減が必要不可欠である。本研究では、2019 年度の本財団助成(助成番号 1906)の一部を展開し、苦汁から抽出可能な MgO を原料とし、アルミニウムスクラップを還元剤として用いるプロセスについて検討した。このプロセスにより、国内資源を用いた国内での環境負荷の小さい Mg 金属製造プロセスが構築可能であり、その実現のための基礎研究を行った。具体的には、1150°C、真空中での MgO の Al 還元について、Al スクラップを用いた MgO 還元条件を検討するとともに、MgO への塩化物、フッ化物添加の影響について検討した。

Al スクラップを用いた MgO 還元条件の検討では、副原料である CaO に関する研究を行った。MgO の Si 還元では還元が Ca_2SiO_4 を副生する反応に限られるのに対して、Al 還元ではいくつかの還元反応が起こること、安定な反応副生物が $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ であることを明らかにした。この結果は、Al 還元で必要な CaO 添加量は、Si 還元での必要量の約 60%となることを意味し、Al 還元法は CaO 添加量の点でも Si 還元法より有利であることがわかった。Al 切削くずを用いても Mg 金属が得られたが、還元率は Al 粉を用いた場合より低くなった。Al 切削くずを予め粉砕し、微細化したものを用いれば、還元率を改善できることを示した。

苦汁由来原料を利用する場合、原料となる MgO に塩化物が混入する可能性があり、その影響について検討した。MgCl₂ や NaCl は揮発して反応容器の低温部に凝集する Mg 金属中に混入したが、CaCl₂ 自体は揮発しないことを示した。また、MgCl₂ と NaCl は還元率を悪化させたが、CaCl₂ による影響は比較的小さいことを明らかにした。一方、Al スクラップを用いる場合、表面酸化物層が還元反応を阻害する可能性がある。CaF₂ と CaCl₂ は Al 酸化物を溶解除去する融剤となる可能性があり、これらが融剤として作用するかについて検討した。CaF₂ 添加により還元率は向上し、融剤としての能力を有していたが、反応副生物として $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ が生成することがわかった。CaCl₂ は融剤としての効果は期待できず、条件によっては還元を阻害することが明らかになった。

1. はじめに

本研究は、2019 年度の本助成(助成番号 1906)の成果に基づき、その一部を展開したもので、酸化マグネシウムをアルミニウム還元するプロセスについて焦点を絞ったものである。原料となる酸化マグネシウムは苦汁用から抽出可能な国内原料を、還元剤であるアルミニウム金属には国内で広く利用されているアルミニウムスクラップを用いる

ことで、国内資源を用いて国内での Mg 金属の製造を、現在の生産法よりエネルギー消費、CO₂ 排出量を抑制して実現できると考えた。そのための基礎研究として、①必要 CaO 添加量の検討、①a 還元原料調製法の検討、③不純物の影響、④添加物の利用、について検討した。

本報告書では「2.研究背景」で研究背景と本研究の位置づけを述べる。「3. Al スクラップを用いた MgO 還元条

件」では上記項目①, ②をAIスクラップ利用の観点と関連付けて説明し, 「4. MgO への塩化物, フッ化物添加の影響」では上記項目③, ④を Si 還元の場合との比較も含めて述べる。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。

2. 研究背景

2.1 Mg 金属製造の現状

Mg 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, Mg 材料の利用を拡大するためには, Mg 金属の安定供給にかかる課題, Mg 金属製造に伴う温室効果ガスにかかる課題の解決が必要不可欠である。

現在, 世界の Mg 金属製造量の 80%以上を中国が寡占している。2021 年夏以降の中国における厳しい電力規制により, 中国での Mg 金属の生産が一時完全に停止し, 今も障害が発生している。このため, 世界の Mg 金属の供給は深刻な影響をうけ, Fig. 1 に示すような激しい価格の高騰をもたらした。温室効果ガス発生量の抑制が求められる中, 今後も中国における Mg 金属の製造は制約を受けると考えられ, 供給量や価格面で影響が続くものと予想されている。このような状況のもと, 世界各国で国内での Mg 金属製造を行おうとする動きが出ている。現在, 日本ではほぼすべての Mg 金属の供給を中国に依存しているため, その安定供給は喫緊の課題であり, 国内での Mg 金属生産に対する期待は非常に高い。

Mg 材料は, その特性から輸送機器の燃費向上を通じた温室効果ガス排出量の削減に大きく寄与すると期待されている。その一方で, 現状の Mg 金属製造法では製造に伴う温室効果ガスの排出量が非常に大きく, 輸送機器の燃費向上による温室効果ガスの排出抑制効果を相殺してしまっている。このため, 温室効果ガス排出量の抑制が可能な Mg 金属製造プロセスの開発が強く求められている。

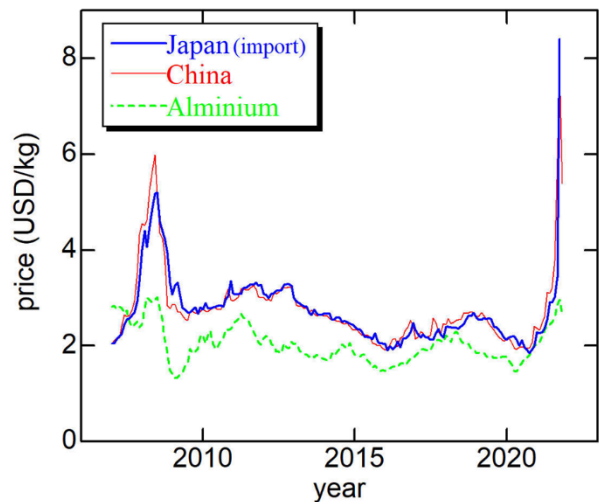


Fig. 1 Price of Mg metal.

(from data given by The Japan Magnesium Association)

2.2 苦汁由来原料の Al 還元

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。さらに, 海水を採取して食塩を抽出した後に排出される苦汁は, 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るといえる。苦汁は廃棄物として処理される場合もあり, 廃棄物処理の視点を含めれば, 苦汁を Mg 金属製造の原料とすることは十分実現可能と考えられる。苦汁から Mg(OH)₂を抽出する方法は確立されており, 国内でも製造されている。また後述のように, 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。

Mg 材料が広く利用されるようになれば, そのマテリアルリサイクルを本格化に行う必要が生じる。Mg のマテリアルリサイクルでは, Mg スクラップを再溶解する工程が中心になるものと考えられ, その際には一部が酸化して Mg 酸化物が生成されると考えられる。このような Mg 酸化物の有効な利用法も検討する必要がある。

Al 材料は我々の生活に欠かせない材料となっており, 日本国内での流通量は 300~400 万 t/年である⁽¹⁾。Al 材料のリサイクルも広く行われており, リサイクル量は約 200 万 t/年と, 全需要量の約半分を賄うまでになっている。この量は国内における Mg 材料の需要 3~4 万 t/年に比べて遙かに大きい。国内で流通している Al スクラップの一部を用いて Mg 金属の製造できれば, カーボンオフセットの

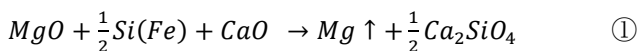
観点から Mg 金属製造時の CO₂ 排出量削減につながる上、製造コストの削減も可能と考えられる。

2.3 2019 年度の本助成による研究の成果⁽²⁾

2019 年度の本助成(助成番号 1906)による研究では、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基礎的な検討を行った。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調査した。

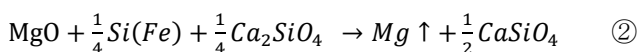
Si 還元法に関する研究成果

現在 Mg 金属の大半は、ドロマイト(CaMg(CO₃)₂)を主発原料としてフェロシリコンで還元する方法によって生産されている。その反応式は①式で表される。



CaO は還元反応を進行させるために必要な副原料である。ドロマイトを出発原料とする場合は必要な CaO が含まれていることになる。一方、海水中の Mg と Ca のモル比は、5:1 程度であり、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、苦汁由来原料から製造した MgO を Si 還元するためには、CaO の添加が必要となる。国内の石灰石を用いれば CaO は安価に供給可能であるが、CO₂ 排出量削減の観点からは CaO 添加量を可能な限り削減することが望まれる。

添加する CaO 量を削減するため、②式の反応の可能性を検討したが、反応がうまく進まないことを明らかにした。



Si 還元法に関する研究では、上記の CaO 添加量の削減に関する検討のほか、MgO と CaO の混合手法についても検討し、効率的還元を行うための条件等を明らかにした⁽³⁾。また、苦汁由来原料を用いる場合、NaCl 等の塩化物の混入の可能性もあり、これらが MgO の Si 還元にも及ぼす影響についても検討した⁽⁴⁾。

本研究は、これら Si 還元法に関する研究の成果を展開したものである。

熔融塩電解法に関する研究成果

研究代表者らは、以前から熔融塩電解法による Mg 金属製造法の研究を行い、成果を上げてきた。2019 年度の研究では、苦汁由来原料を用いることに焦点を当てた研究を行った。具体的には、電解原料である無水 MgCl₂ を製造する際、MgO が加水分解生成物として残存する可能性があることに着目し、MgO が Mg 金属析出に及ぼす影響について検討した。

熔融塩電解法による Mg 金属の製造では、炭素系材料が陽極として用いられるが、電解原料である MgCl₂ に MgO が残存すると、電極反応による損耗が生じる。そこで、MgO が含まれることを逆手にとって、表面に薄い酸化膜を生成させることによって、いわゆる不溶性陽極となるのではないかと考え、研究を行った。具体的には、MoSi₂ を用いて研究を行い、不溶性陽極としての可能性を示した^(5,6)。

熔融塩電解法に関する研究成果は、後述の資源的観点からの調査の成果とともに、2021 年度からの NEDO 先導研究プログラム/マテリアル革新技术先導研究プログラム「濃縮海水を原料とする Mg のグリーン新製錬技術開発」に展開することができた。

資源的価値に関する調査結果

Mg 材料について、国内の需要予想、世界の需要予想を調査し、日本の Mg 材料の利用は世界的に見て立ち後れていることを明らかにした。一方、日本国内の製塩プラントから排出される苦汁をすべて使うことができれば、約 2 万 t/年の Mg 原料を、製塩効率にあまり影響を与えずに抽出可能であることがわかった。現在の日本における Mg 金属の需要が 4 万 t/年弱であることを考えると、この量は資源戦略的に有意であることがわかった。

2.4 Al スクラップを用いた MgO の還元の意義

Si や Al を用いた熱還元法による Mg 金属製造プロセスと、熔融塩電解法によるプロセスの利点・欠点を簡単にまとめて Table 1 に示す。消費エネルギーや CO₂ 排出量、製造効率の面では、熔融塩電解法の方が優位にある。しかし、熔融塩電解法は、長期間ほぼ一定の電力で操業を続けねばならない制約がある。熱還元法は稼働・停止が容易であり、オンデマンドな操業ができる点で有利である。また、工業的に熔融塩電解を行うためには大規模な設備が必要であるのに対して、熱還元法にはそれほど大規模な設備を要しない。

Table 1 Mg 金属製造での溶融塩電解法と熱還元法の比較

		溶融塩電解	熱還元
原料		MgCl ₂	MgO(現在はドロマイト)
環境負荷	エネルギー	○	
	CO ₂ 排出	○	
生産性		連続	バッチ
		効率	○
		稼働・停止	○
		電気への依存	大
品質			○(蒸留を内包)
技術		高度	容易
設備		大規模	小規模

Table 2 熱還元法による Mg 金属製造プロセスの主要工程のエンタルピー変化から計算されるエネルギー消費と CO₂ 発生量

		エネルギー (MJ/kg-Mg)	CO ₂ 発生量 (kg/kg-Mg)	
計算上	現行	フェロシリコン製造	12	3.6
		CaMg(CO ₃) ₂ 熱分解	12	5.5
		MgO, CaO, Si加熱	6	0.9
		MgOの還元	10	1.5
	計	~40	~15	
目標	海水由来原料利用 (ドロマイト熱分解工程の削除)	~30 (-10)	~10 (-5)	
	+ Alスクラップ利用 (フェロシリコン製造工程の省略)	~20 (-10)	~5 (-5)	
実用例(現行)		~220	~40	

Table 1 に示した利点・欠点から、大規模な Mg 金属製造では溶融塩電解法が優位にあるものの、比較的少量の Mg 金属を必要に応じて製造する手法として熱還元法にも十分価値があると考えられる。従って、溶融塩電解法を主に、それを補完するため、例えば少量・多種の原料に対応するために熱還元法を併用することが、国内での Mg 金属の製造を実現する上で必要と考えられる。

ドロマイトを出発原料とした場合、ドロマイトの熱分解に要するエネルギーが必要であり、化学的にも多量の CO₂ を発生する。苦汁由来原料等を用いれば、これらを大幅に削減することが可能になる。現在、熱還元法ではフェロシリコンを還元剤として用いているが、フェロシリコンは高温で SiO₂ を鉄源とともに炭素還元して製造しており、多量のエネルギーを消費し、CO₂ を排出する。Al スクラップを還元剤として用いることができれば、フェロシリコンの製造に伴うエネルギー消費や CO₂ 排出を削減することが可能

である。前述のように、国内での Al スクラップの循環量は、国内の Mg 金属の需要より遙かに多く、MgO 還元を用いる Al スクラップには、切削くず等の比較的品質の劣るスクラップの使用も可能と考えられる。このことから、Al スクラップの一部を Mg 金属の製造に用いることは可能と考えられる。

Table 2 に示したように、ドロマイトの熱分解とフェロシリコンの製造にかかるエネルギー消費、CO₂ 排出が削減できれば、計算上は Mg 金属の製造のためのエネルギー消費と CO₂ 排出量を現行の半分近くにすることも可能である。実際のエネルギー消費や CO₂ 排出量が計算値の数倍であったとしても、苦汁由来原料を用い、Al スクラップを還元剤とする Mg 金属製造プロセスは非常に大きな可能性を有している。

3. Al スクラップを用いた MgO 還元条件

3.1 実験方法

MgO の Al 還元で想定される反応の一例を③式に示す。③式に基づき、本研究では、MgO:Al モル比は 3:2 を基本とし、これに CaO を加えたものを試料とした。

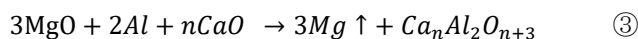


Fig. 2 に実験装置の概略を示す。2019 年度の研究成果に基づき、苦汁由来原料の利用を前提に、スラリー状にした Mg(OH)₂ と Ca(OH)₂ 混合物を乾燥後、大気雰囲気下で 800°C に加熱して MgO-CaO 混合物を作成した。MgO-CaO 混合物と Al 粉末(粒径 50~150 μm)、または Al スクラップを乳鉢で混合して圧粉整形し、これを軽く砕いた後、BN ボートに乗せて、石英ガラス製の気密容器に入れた。試料重量は合計約 3 g である。

容器内を真空にしたままゆっくり昇温(400°C/h)し、1150°C で 3 時間保持した後、ゆっくり冷却(上に同じ)した。ほぼ室温にまで冷却した。容器内を Ar ガス雰囲気とした後、生成物、反応残渣を取り出した。反応生成物、反応残渣は、XRD, SEM-EDX で評価した。

上記の還元時間では、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と考えられる。

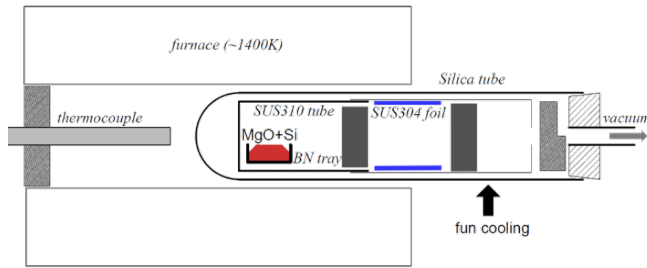
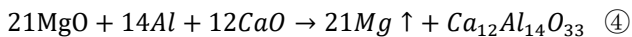


Fig. 2 Illustration of experimental apparatus.

3. 2 CaO 添加量が還元率に及ぼす影響

容器の低温部に凝縮した反応生成物の XRD 分析結果を Fig. 3 に示す。還元により Mg 金属が生成し、低温部に凝縮したことが確かめられ、XRD や SEM-EDX 分析で見ると、生成物中には Al や Ca は含まれていなかった。Fig. 4 に示す SEM 像から、凝縮物は細かい結晶状の Mg 金属であり、Fig. 5 の XRD 分析結果で見られる MgO は、実験終了後の試料を取り出し時に Mg 金属表面が酸化したものと考えられる。なお、低温部への Mg 金属の凝集は CaO を添加しない場合にも見られ、CaO を添加しなくても還元反応が起こることが示唆された。

Fig. 5 に実験終了後に BN ボート状に残った反応残渣の XRD 分析結果の一例を示す。反応が完全に終了していないため、CaO や MgO が残存しているが、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成していた。 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ は④式の反応で生成したと考えられる。



低温部に凝縮した物質が Mg 金属のみであること、反応残渣中に $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が含まれたことから、④式の反応によって MgO が Al によって還元され、Mg 金属が生成したことは明らかである。

還元により生成した Mg 金属すべてを捕集できていない可能性が高いこと、Mg 金属表面が酸化していることから、得られた生成物の質量から還元率を求めることは困難と考えられる。一方、④式を考えれば、還元前の試料と反応残渣の質量変化から、揮発した Mg 量が計算できる。本研究では、還元前後の試料の質量変化 Δm と、元の試料中の Mg 量 m から、⑤式で還元率 r を計算した。なお、還元反応が④式以外であっても⑤式は適用可能である。

$$r = \Delta m / m \quad (5)$$

Si 還元と Al 還元では、CaO 添加量が還元反応に及ぼす影響が異なった。Si 還元では、CaO 添加量にかかわらず反応生成物は Ca_2SiO_4 のみで、①式の反応のみが起こると考えられる。CaO 添加量が少ない場合には還元はほとんど起こらず、CaO 量の増加に伴って、還元率は向上したが、CaO/MgO モル比 (以下では $R_{\text{CaO/MgO}}$ と略す) を 1 以上にしても還元率はあまり変化しなかった。

Al 還元の場合は、CaO を全く添加しなくても還元反応は起こることがわかった。また、 $r_{\text{CaO/MgO}} = 0.5 \sim 0.8$ で還元率は 0.8 となり、Si 還元より容易に Mg 金属が得られることが示された。Al 還元の方が効率的に進行することは、①式と④式の反応の標準ギブスエネルギー変化から説明できる。さらに、還元温度 1150°C では Al 金属が融解して、液体の Al 金属と固体の MgO や CaO が固液反応となることが影響している可能性がある。固液反応となっているかについては、現在のところ確認できておらず今後の検討が必要である。

Si 還元での反応生成物が Ca_2SiO_4 に限られるのに対して、Al 還元での反応生成物は CaO 添加量によって変わった。CaO を全く添加しない場合には MgAl_2O_4 が、 $R_{\text{CaO/MgO}} = 0.16, 0.33$ では、 CaAl_4O_7 や CaAl_2O_4 が生成し、 MgAl_2O_4 は見られなくなった。 $R_{\text{CaO/MgO}} > 0.57$ では $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成し、 MgAl_2O_4 や CaAl_2O_4 等は生成しなかった。Ca/Al 比の高いアルミン酸カルシウム、例えば $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ もまれに見られたが、 $R_{\text{CaO/MgO}}$ との整合性はなく、主な生成物は $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ であった。これらの結果から、CaO を添加した場合の安定な副生成物は $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ であると考えられる。

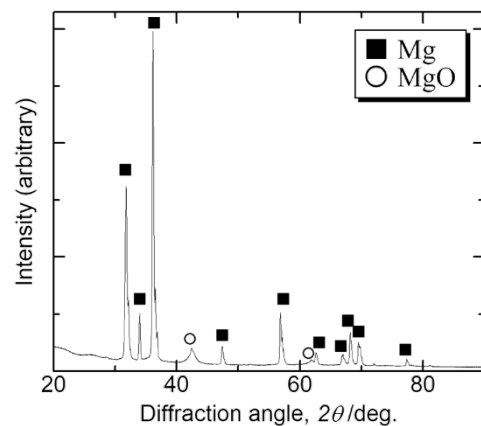


Fig. 3 XRD pattern of condensed product in cooling part. (Al powder, CaO/MgO molar ratio: 2/3)

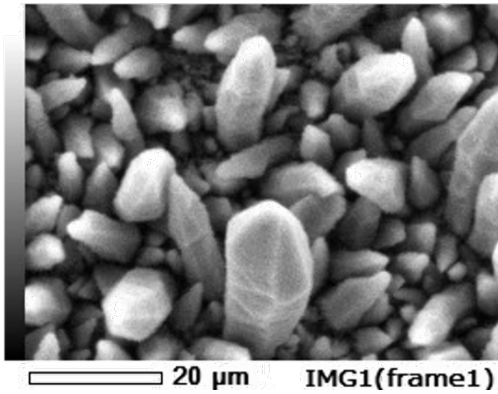


Fig. 4 SEM image of condensed product in cooling part.
(Al powder, CaO/MgO molar ratio: 2/3)

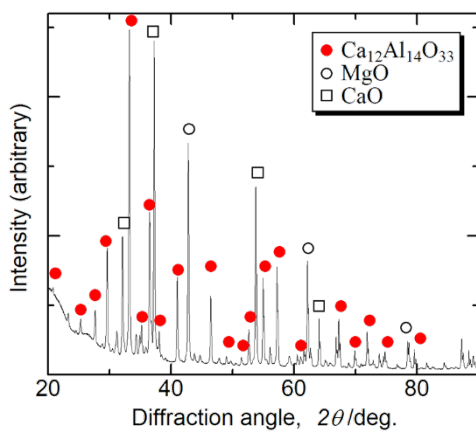
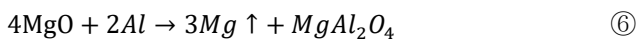


Fig. 5 XRD pattern of reduction residue in BN boat.
(Al powder, CaO/MgO molar ratio: 2/3)

Al還元ではCaOを添加しなくても還元反応が起こりMg金属が得られることが明らかとなった。これは⑥式の反応によるものと考えられる。



しかしながら、⑥式の反応は原料中のMgOの1/4が還元されずに反応残渣となることを意味し、苦汁等から抽出したMgOを有効に利用する観点からは好ましくない。一方、CaOを添加した場合の安定化合物がCa₁₂Al₁₄O₃₃であれば、⑤式から必要なCaO添加量はMgOの12/21、すなわち約60%で良いことを意味する。Si還元の場合のCaOの必要量がMgOの100%であることを考えると、添加するCaO量を大幅に削減可能であることを意味している。

MgOのAl還元によりMg金属が得られることが確かめられ、CaO添加量の抑制の観点からも、Si還元に対して

アドバンテージを有していることが示された。Al還元の場合は、条件によってCaAl₄O₇やCaAl₂O₄が生成する。還元反応速度を保ったまま、これらを生成する条件を明らかにすることができれば、必要となるCaO添加量をさらに削減することも可能となる。

3.3 Alスクラップの利用と反応促進法の検討

Al粉の実験結果を参考に、Al金属切削くずを用いたMgOの還元を試みた。Fig. 6にCaOを添加しない場合の反応残渣のXRD分析結果を示す。MgAl₂O₄が生成しており、Al粉を用いた場合と同様に⑥式の反応が起こったものと考えられる。なお、この場合は⑥式を前提としてMgO/Alモル比を2としている。CaOを添加した場合は、Fig. 7に示すようにCa₁₂Al₁₄O₃₃が生成しており、④式の反応が起こったものと考えられる。

還元剤としてAl切削くずを用いた場合、Al粉を用いた場合より還元率が低下した。このことは、Fig. 7では未反応のMgOによるピーク強度が、Fig. 5のピーク強度より大きいことからわかる。

CaOの添加の有無にかかわらず、低温部にMgOを主成分とした凝縮物が得られ、CaやAlは含まれていなかった。Al切削くずを用いた場合は、還元率が低くなったため、低温部に凝縮するMg金属の量が少なくなり、取り出し時に酸化したものと考えられる。これらの結果から、Al切削くずによってMgOを還元してMg金属を生成させることが可能であることが示された。

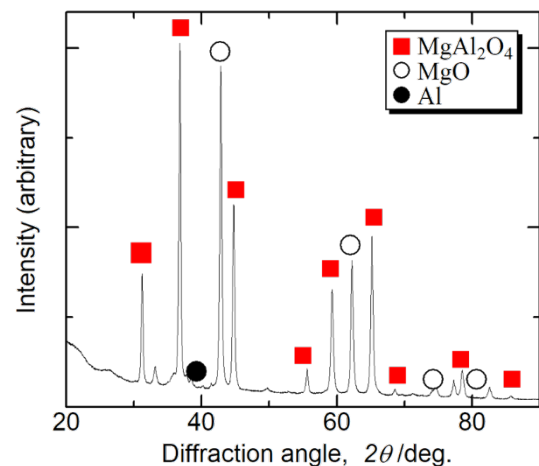


Fig. 6 XRD pattern of reduction residue in BN boat.
(Al sawdust, without CaO, MgO/Al molar ratio: 2)

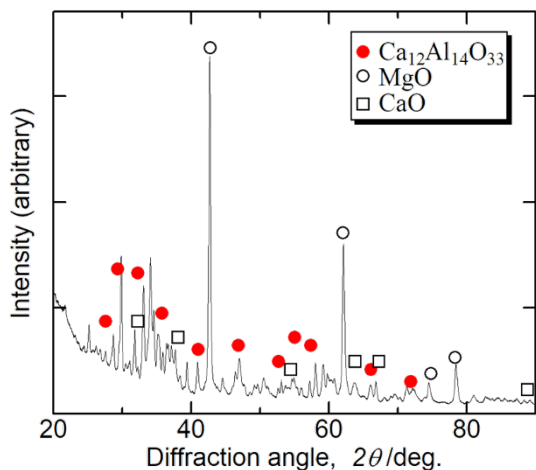


Fig. 7 XRD pattern of reduction residue in BN boat.
(Al sawdust, CaO/MgO molar ratio:0.8)

繰り返りとなるが、Al 切削くずを用いた場合、Al 粉を用いた場合より還元反応の進行が遅いことが示唆された。

Fig. 8 に用いた Al 粉と切削くずの一例を示す。Al 切削くずは形状が不規則でサイズも大きい。還元試料は圧粉成型し、還元温度では Al は融解する。形状の不規則性は融解によって緩和されるものと考えられるが、大きさの違いが還元に影響を及ぼした可能性がある。また、Al 切削くず表面の酸素量は、Al 粉の酸素量より高くなった。これは切削時の表面酸化による影響と考えられ、Al が融解して比表面積が減少すると表面酸化層の影響も大きくなることが予想される。

Al 切削くずの粒サイズ、表面の酸素の影響を緩和するため、Al 切削くずをボールミルで粉砕して還元剤として用いた。CaO を添加しない試料を用いた還元率と粉砕時間の関係を **Fig. 9** に示す。Al 粉を用いた場合、還元率は 60%以上であったが、粉砕しない Al 切削くずでは還元率は 20%以下と大幅に悪化した。ボールミルで粉砕を行うと、粉砕時間の増加に伴い還元率は向上した。さらに、粉砕した Al 切削くずをふるい分けして 150 μm 以下のものを用いた場合には、短時間の粉砕でも還元率が向上した。

Al 切削くずを用いて MgO を還元することは可能であるが、そのまま用いた場合は十分な還元率が得られないことが示された。Al 切削くずを粉砕することにより、還元率は向上し、粉砕により小粒化したものを用いれば、かなり還元率を向上できることがわかった。

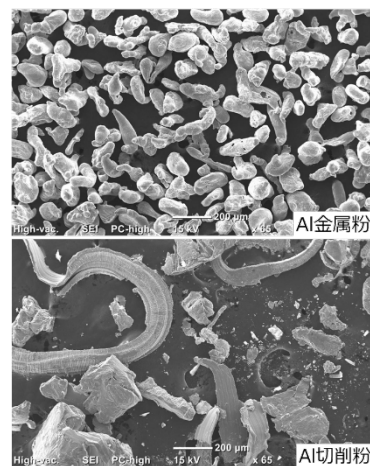


Fig. 8 SEM images of used Al powder and Al sawdust.

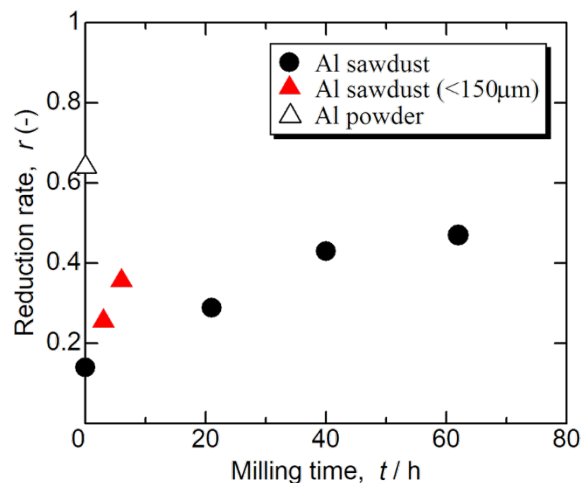


Fig. 9 Influence of milling of sawdust on reduction rate.
(without CaO, MgO/Al molar ratio:2)

4. MgO への塩化物、フッ化物添加の影響

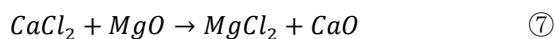
4.1 MgO の Si 還元にあぼす塩化物添加の影響

2019 年度の本助成による研究で、試料中への MgCl₂、NaCl、CaCl₂ の添加が還元に大きな影響を及ぼすこと、低温部に凝集する物質から Cl 等が検出されたことを明らかにしたが、どのような物質として凝縮したかについては明らかにできなかった。そこで、装置を大型化し、塩化物添加量を増やして実験を行った。用いる試料の MgO:CaO:Si モル比は 1:1:0.5 に固定し、これに MgCl₂、NaCl、CaCl₂ のいずれかを MgO に対して 0.01~0.50 となるように調製した試料を用いた。

MgCl₂、NaCl、CaCl₂ いずれを含む試料を用いた場合にも、低温部に凝縮した物質中から Mg 金属が検出され、

BN ボート上の反応残渣には Ca_2SiO_4 が含まれており、還元反応が起こることが確かめられた。

凝縮物中には、 MgCl_2 を含む試料を用いた場合には MgCl_2 が、 NaCl を含む試料を用いた場合には NaCl が含まれていたが、 CaCl_2 を含む試料を用いた場合には CaCl_2 は検出されなかった。この結果は 1150°C の MgCl_2 、 NaCl 、 CaCl_2 の蒸気圧を考えれば説明可能である。一方、 CaCl_2 を含む試料を用いた場合、凝縮物から微量の MgCl_2 が検出された。 CaCl_2 を含む試料で MgCl_2 が生成する反応として⑦式の反応が考えられる。



しかし、⑦式の標準ギブスエネルギー変化は、低温で MgCl_2 凝縮層を考えた場合も、高温で MgCl_2 気相を考えた場合にも大きな正の値である。このため、この反応はほとんど進行しないものと考えられ、 800°C で煅焼して作成した還元反応前の試料からも MgCl_2 は検出されなかった。一方、還元前試料からは CaCl_2 の加水分解生成物と考えられる CaClOH が検出され、これが MgCl_2 の生成に結びついた可能性がある。 CaCl_2 を含む試料を用いた場合に凝縮物中に含まれる MgCl_2 はわずかであることは、加水分解生成物の関与とも矛盾しない。したがって、 CaCl_2 を含む試料を用いた場合の MgCl_2 の揮発が還元には及ぼす影響は小さいものと考えられる。

反応前後で試料の質量は減少した。質量変化から求めた還元率は MgCl_2 、 NaCl 添加量の増加に従って悪化した。ただし、 CaCl_2 添加による影響は小さかった。ただし、 MgCl_2 、 NaCl を含む試料ではこれらの揮発による重量減を考慮する必要がある。また、⑦式の逆反応により必要な CaO が失われる可能性もある。 MgCl_2 、 NaCl を含む試料でのこれらの揮発量を正確に求めることはできなかったが、これらが全量揮発したと仮定して補正しても、還元反応による試料の質量の減量があり、添加によって還元率は減少した。さらに、⑦式の逆反応による CaO 量の不足を考慮して CaO を過剰に添加した試料も用いたが、 CaO 過剰添加の影響はなかった。

一連の研究から、 MgO の Si 還元で MgCl_2 や NaCl の添加が還元を阻害することが確かめられた。この結果は Si 還元の場合のものであるが、 MgCl_2 、 NaCl 、 CaCl_2 添加の影響は、これらの物性によるもの、あるいは MgO や

CaO との反応によるものと考えられる。従って、 Al 還元でも、 MgCl_2 、 NaCl は還元には悪影響を及ぼし、 CaCl_2 はあまり影響を及ぼさないものと考えられる。

4. 2 Al 還元における CaCl_2 、 CaF_2 の融剤としての可能性

3. 3で述べたように、 Al スクラップを用いた MgO 還元では、 Al の表面酸化層が還元反応を阻害する可能性が示唆された。このため、 Al 酸化物を溶解できる液相を形成して Al 金属表面の酸化層を除去することができれば、還元反応を促進できる可能性がある。

CaF_2 は高温では CaO と低融点の液相を形成し、酸化物を溶解する特性を有しているため、融剤として利用されている。また4. 1で述べたとおり、 CaCl_2 はほとんど揮発せず、 1150°C では液体であり、この温度でケイ酸カルシウム、アルミン酸カルシウムを溶解することが示されている^(8,9)。このように CaF_2 、 CaCl_2 は Al 表面の酸化物層を溶解し還元を促進する可能性があることから、本研究では少量の CaF_2 、 CaCl_2 を添加した試料を用い、これらが還元率に及ぼす影響を調べた。

④式を想定して、試料の $\text{MgO}:\text{Al}:\text{CaO}$ のモル比は $1:2/3:2/3$ とし、これに CaF_2 、または CaCl_2 を MgO に対して 0.05 、または 0.1 添加した。**Fig. 10** に Al 粉を用いた場合の還元率と、 CaF_2 、 CaCl_2 添加量の関係を示す。なお、 CaF_2 は揮発しないものと考えられ、 CaCl_2 の揮発量もわずかと考え、揮発の影響は考慮していない。

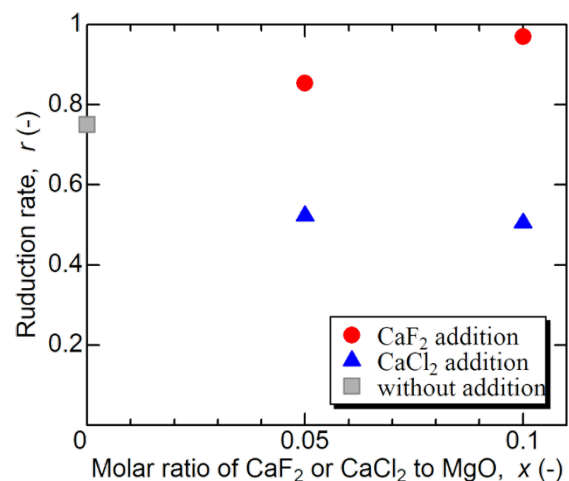


Fig. 10 Effect of CaF_2 and CaCl_2 addition on reduction rate. (Al powder, $\text{MgO}:\text{Al}:\text{CaO}$ molar ratio: $3:2:2$)

CaF₂ は少量の添加でも還元率を向上させ、融剤としての効力が高いことが示された。また、Al 切削くずを用いた場合にも還元率を向上させた。しかし、CaF₂を用いた場合、反応生成物は Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ではなく Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂ となり、反応残渣中に含まれるようになった。

CaCl₂ の添加は還元率をやや低下させる結果となり、Al 切削くずを用いた場合には、還元率を大きく悪化させた。このことから、CaCl₂ は融剤としての効力を有さないことが示された。前述の通り、反応残渣中に含まれる反応生成物は Ca₁₂Al₁₄O₃₃ であり、Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₂ のような酸塩化物は生成しなかった。

CaF₂ の添加は還元反応の促進に有効であったが、CaCl₂ は促進効果を有さなかった。前者では反応生成物として酸フッ化物が生成するのに対して、後者では酸塩化物は生成せず、これが両者の融剤としての効果の違いにつながった可能性がある。

Al スクラップを還元剤とする MgO の還元促進に、CaF₂ 添加は有効であることが示された。ただし、反応生成物として Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂ が生じるため、その廃棄法など、安全な処理法を検討することが必要となる。

5. 最後に

本研究では、苦汁から抽出でき国内で供給可能である MgO を原料とし、国内で循環利用されている Al スクラップを還元剤とすることによって、国内資源を用い国内で Mg 金属の製造を可能とするプロセスの開発するための基礎研究を行った。

まず提案するプロセスの意義や位置づけについて検討した。続いて、苦汁由来原料を想定し、Al スクラップを用いて Mg 金属が得られることを示し、副原料として必要な CaO 添加量の削減につながることを明らかにした。さらに、Al スクラップ用いて効率的な還元を行うための手法についても検討を加えた。今後、本研究で得られた成果を活用して、提案するプロセスの実現に向けた取り組みを行っていく予定である。

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) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構;「鉱物資源マテリアルフロー 2018 26. アルミニウム」, https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2019/03/material_flow2018_Al.pdf, 2019 年.
- (2) 竹中俊英, 森重大樹, 井上誠, 小原久;「ソルトサイエンス研究財団 2019 年度研究報告集 I 理工学編」, ソルトサイエンス研究財団, pp.51~64, 2021 年 3 月.
- (3) Ken Saimura, Toshihide Takenaka, Taiki Morishige; "Effect of Pre-sintering in Silicothermic Reduction of MgO and Reduction Using Ca₂SiO₄ instead of CaO", Proceedings of Magnesium 2021, pp.13-17, 2021.
- (4) Atsushi Hayashida, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; "Effects of MgCl₂ and NaCl on Si-Thermic Reduction of MgO in Recycle of Mg-air battery", Proceedings of Magnesium 2021, pp.267-273, 2021.
- (5) Takamasa Miyoshi, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; "Anodic behavior of MoSi₂ in molten MgCl₂-NaCl-CaCl₂ contain oxide ions", ESC Transactions, vol.98(10), pp.253-240, 2020.
- (6) Takamasa Miyoshi, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; "Comparison of oxide film formed on MoSi₂ anode in molten MgCl₂-NaCl-CaCl₂ and LiCl-KCl", Proceedings of Magnesium 2021, pp.19-25, 2021.
- (7) Outkumpu Research Oy.; "HSC Chemistry for windows ver.5.1", 2002.
- (8) Toshihide Takenaka, Ryoya Shimokawa, Haruka Okada, Taiki Morishige; "Electro-deposition of Si in molten CaCl₂ above 1300K", ECS Transactions, vol.86(14), pp.29-35, 2018.
- (9) Yuta Iwai, Taiki Morishige, Toshihide Takenaka; "Al electrodeposition in molten CaCl₂ with various calcium aluminates", ECS Transactions, vol.98(10), pp.333-340, 2020.

Fundamental Study on Mg Metal Production from Bittern Using Al Scrap

Toshihide Takenaka

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University

Summary

Magnesium alloy is a promising material leading to the reduction of a greenhouse gas generation by the improvement of fuel economy of a transportation equipment. 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. In this study, the fundamental study to realize environment-friendly Mg metal production using domestic resource in Japan has been carried out based on our primary study supported by the Salt Science Research Foundation 2019 Research Grant (#1906). Some subjects on thermochemical reduction of MgO from bittern using Al metal scrap was studied, actually.

It was indicated from the investigation on the influence of CaO as auxiliary material that the stable by-product was Ca₁₂Al₁₄O₃₃, which suggests the necessary amount of CaO is about 60% of MgO in mole. Since the necessary amount was 100% of MgO in Si reduction, Al reduction has an advantage in the necessary CaO amount over Si reduction. It was shown that Mg metal was obtained by the reduction using Al sawdust, but that the reduction rate was lower than by using Al powder. Grinding of Al sawdust was effective to better the reduction rate, and reduction rate was improved by using fine powder obtained by grinding.

Mg metal was obtained even from the specimen containing MgCl₂, NaCl and CaCl₂. MgCl₂ and NaCl was co-deposited with Mg metal when these chlorides were added in MgO, whereas CaCl₂ was not seen in Mg metal deposit when CaCl₂ was added in MgO. The reduction rate became worse by the addition of MgCl₂ or NaCl in the specimen, whereas CaCl₂ addition did not deteriorate the reduction rate seriously. It was also investigated that CaF₂ and CaCl₂ worked as the so-called fusing agent; the reduction rate was improved by CaF₂ addition, but Ca₁₂Al₁₄O₃₂F₂ was formed as by-product instead of Ca₁₂Al₁₄O₃₃. It was shown that CaCl₂ seemed not to be effective as fusing agent.