写真3 古河ダイカルによる砂型の例

とくに昭和37年以降の還元炉の能力増大と、40年の還元残滓排出作業の機械化により、大幅な生産性の向上をめている。

3・4 副産物の利用

マグネシウムの副産物として発生する還元残滓は、従来は副産石灰肥料または、ケイ酸石灰肥料として利用されていたが、最近鋳物砂の硬化剤として活用する途が開かれた。残滓の主成分であるケイ酸2石灰(ダイカルシウムシリケート)は、水ガラスと反応して硬化する性質があり、この現象を鋳物砂の造型に利用すれば、鋳造業の合理化に役立てることができる。

当社では、品質を厳選し粒度調整とロットごとの砂型硬化試験を行なった上、「古河ダイカル」の商品名で鋳型硬化剤として販売している。この年間製造能力は約1万tである。この硬化剤の特色は、炭酸ガス—水ガラス法に全面的に取って代るものとみられ、砂の造型コスト

が安くなるほか、通気性や崩解性が良好で、造型中の発熱や有害ガスの発生がないなど、種々の利点をもっている。また適当な表面活性剤を添加すれば、最近ソ連で開発された流込み造型法(FS法)にも適用することができる。

写真3に、古河ダイカルにて成型した砂型の例をしめす。

4. 結 言

古河マグネシウム株式会社の製錬概況について説明した。創業以来10年余の歴史をふりかえつてみると、工場内において、実収率や生産性の向上など技術的な進歩があつたにしても、外に目を転ずればわが国のマグネシウム需要の伸びが遅々としていることに失望を禁じ得ない。戦後20年余を経た今、ようやく戦時中の最高生産である年産5,000tをこえた程度ではアルミニウム、銅など他の非鉄金属と比べものにならない。

現在わが国マグネシウムの需要構成は、アルミニウム合金、チタン用還元剤および、ダクタイル鋳鉄などの非構造物用途に大部分依存している。軽くて強いというマグネシウム本来の特性を生かした構造物用途は、最近かなり伸びているとはいえ、全体からみれば、ごく少量であることは残念である。今後の飛躍的發展のカギは構造物用途の開発にかかっている。

国産資源に恵まれ、他の金属製錬よりは、立地条件において有利と考えられるわが国マグネシウム製錬業が、将来大いなる躍進を遂げることを祈つて筆をおくものである。

海水からマグネシウムの製造

Magnesium by Sea Water Process

部 坂 恒 夫*

Tsuneo HESAKA

1. 緒 言

宇部興産は1966年より山口県宇部市の宇部セメント工場の一角に、セメント工場の余熱電力を利用してフェロシリコンの製造をはじめ、さらに、それを原料の一部として海水よりのマグネシウムの製造(5,000t/年)を開始した。なお同時に副産するダイ・カルシウム・シリケートをケイカル肥料、あるいは砂型鋳物結合材として加工・販売したマグネシウムとフェロシリコンを主原料とした球状黒鉛鋳鉄添加剤、フェロシリコン・マグネシウ

ムの製造も開始した。以下、宇部マグネシウムの製造を中心に若干述べたいと思う。

2. 沿 革

宇部とマグネシウムのつながりは戦前わが国のマグネシウム工業化の黎明期にさかのぼる。

昭和初期、当時使用されずに放棄されていた苦汁からのマグネシウム抽出につき、理化学研究所大河内研究室が工業化に成功、昭和5年新潟県柏崎に年産20tの電解試験工場を設置して生産に着手したのが、わが国におけるマグネシウム製造の嚆矢である。その頃から宇部興産

* 宇部興産株式会社セメント監理部副部長

の初代社長渡辺祐策は宇部の低廉な石炭を使用する山口県営火力発電所電力の有効利用とマグネシウムの将来に着目し、当時の県知事とともにマグネシウム工場の誘致に非常な努力を払った。

柏崎の後、工場は一時的に直江津に移ったが、最終的には瀬戸内海の採塩後の苦汁利用などのこともあり、宇部の地が選ばれ、昭和8年日満マグネシウム（宇部興産も出資）創立となった。同社はその後理研金属と改称、年産400tの規模（電解法）から800tさらには1,000tと拡大され、終戦まで生産をつづけた。

理研金属宇部工場は苦汁（ MgCl_2 20%含有）を原料としていたが、苦汁の不足を補うため先に述べた海水よりの水酸化マグネシウム〔 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 〕をも利用していた。

それは現在ほど完備された設備ではなかったが、一応工程どおり海水から水酸化マグネシウムを沈殿させそれを乾燥してカーボンを混ぜ、ブリケットをつくり、電解から発生する塩素ガスを反応させて、塩化マグネシウム（ MgCl_2 ）とし

それを熔融電解してマグネシウムをつくる方法であった。

戦後、理研金属は宇部化学と改称、宇部興産の関連会社として引継がれ、海水より水酸化マグネシウムをとる設備をさらに拡充して、それを基としてマグネシア・クリンカーを生産している。同社のマグネシア・クリンカーは高純度で好評であり、現在生産量も年産20万tと日本最大、世界第2位である（1日の海水処理量約30万t）。宇部興産がマグネシウムを生産するに当たっては、中間製品の水酸化マグネシウムを同社より供給をうけている。

3. 製造方法

現在世界各国で行なわれているマグネシウム製造法は、第1図に示すように電解法と熱還元法に大別される。

電解法は海水または鉱石から塩化マグネシウムをつくり、これを熔融電解してマグネシウムを得るものでアメリカのダウ法、ドイツのIG法が代表的である。

熱還元法には過去に炭素

第1図 マグネシウム製造法の分類

還元法、カーバイド還元法などがあつたが、現在行なわれているものはフェロシリコンを還元剤として用いるシリコン還元法だけである。

宇部興産の製造法は、フェロシリコンを還元剤とした熱還元法を採用している。そのフローシートを第2図に示す。

原料として、マグネシウム源は沿革の項で述べた、宇部化学工業よりスラリーの状態で供給される水酸化マグネシウム、還元剤は自家生産されるフェロシリコン（75%Si）、還元時に使用する生石灰（ CaO ）は、関連会社の日本石灰工業所より供給されるものを使用する。

まず、スラリー状で入荷される水酸化マグネシウムは水洗塔でアルカリ分を除き、ロータリーキルンで乾燥して酸化マグネシウム（ MgO ）とする。塊状の生石灰およびフェロシリコンはボールミルで粉碎され、上述の酸化マグネシウムと調合される。調合された粉末原料を団鉱機によりブリケットとして円筒形のレトリートに装入して真空中で1,150～1,200°Cに加熱するとつぎの反応式により、酸化マグネシウムはフェロシリコンにより還元されマグネシウム蒸気となり、蒸留されたマグネシウム結晶がレトリートの冷却端にあるコンデンサに捕集される。

一般に電解法は大量生産に適するが、熱還元法は設備費が安く、工程が簡単で小規模生産に適するといわれている。

第2図 宇部マグネシウムの製造フローシート

レトルト中のコンデンサに捕集されたマグネシウムは結晶の集合体で、これはマグネシウム・クラウンあるいはマグネシウム・デボジットと呼ばれる。このマグネシウムクラウンは溶解鍋に投ぜられ、フラックスとともに加熱熔融され、すなわち精錬され、適当な型に鑄造されてマグネシウムインゴットとなる。マグネシウムインゴットは必要に応じて、酸洗い、防食処理が施され、出荷される。

4. 主要設備

宇部マグネシウムの製造方法の概略は、前項のとおりであるが、次にこれらの主要設備について言及しよう。

4.1 海水からのマグネシウム化合物の分離設備

海水中に含まれるマグネシウムは、塩化マグネシウムあるいは硫酸マグネシウム (MgSO_4) の形で存在し、海水約 800 t にマグネシウムとして約 1 t 含んでいる。実際には、海水をポンプでくみ上げ、ハイドロトリーターで後の工程のじやまになる炭酸分 (炭酸または炭酸イオン) をまず除き、つぎに脱炭酸された海水に石灰乳 [$\text{CaO}(\text{OH})_2$] を加えて、反応槽中で次式による反応を行なわせて水酸化マグネシウムを得る。

反応槽中で生成した水酸化マグネシウムを直径数 10m、深さ数 m の沈降シクナにみちびき、沈降させ (数時間) 底部から抽出し、さらに洗浄用シクナに導入して工業用水で水洗、ふたたび沈降濃縮させて、精製水酸化マグネシウムスラリーとする (第 3 図参照)。

4.2 軽焼マグネシヤの焼成設備

水洗され精製された水酸化マグネシヤスラリーはオリバーフィルタで濾過され、約 50% の水分のケーキとなって軽焼マグネシヤキルンに送入される。このキルンは第 4 図でみるようなロータリキルン (2.1mφ×65m) で、

第 3 図 円形シクナの全景

重油により注意深く焼成する。

4.3 フェロシリコン製造設備

還元剤として使用されるフェロシリコンは、7,500kV A および 12,000kV A のゼーダーベルグ炉床回転式電気炉それぞれ 1 基で生産する。一般に、余熱ボイラ付セメントロータリーキルンはセメント t 当り約 200kWh の電力を、余熱ボイラーに付帯した発電機より発生する。一方、セメントの製造に要する電力は約 120kWh/t であるため、約 80kWh/t の電力が余剰となる。たとえば 100t/h のセメントプラントでは、約 8,000kW の電気が余るわけで、宇部興産のフェロシリコン電気炉は、この余剰電力を有効に利用して運転されている。

4.4 還元炉

還元炉の各炉には 20 本のレトルトが挿入されている。各レトルトは真空系に連結され、約 10^{-2} mm 水銀柱まで吸引され、加熱は炉下部に設けられた重油バーナで均一に行なわれる。還元炉の炉前を第 5 図に示す。

4.5 熔解炉

マグネシウム・クラウンを熔解・精錬する熔解設備はマグネシウム合金の製造設備とともに独立した熔解工場にまとめられている。熔解は、0.1~2.5 t の各サイズの熔解鍋で行なわれ、いずれも攪拌機、ポンプをそなえ、自動鑄造設備に連結されている。

5. 宇部マグネシウム地金および関連製品

5.1 宇部マグネシウム地金

精製した水酸化マグネシウムを原料とし、しかも電解法よりも高純度製品を得られると定評ある熱還元法を採用しているため、製造されるマグネシウムインゴットの品位は高く、スリー・ナインは常に確保できる。その分析例を第 1 表に示す。

5.2 宇部マグネシウム合金地金

マグネシウム合金を使用した鋳物、すなわち、ダイカスト、砂型鋳物、金型鋳物のために、宇部興産では添加元素もあらかじめ加えたマグネシウムを主体とした合金

第 4 図 軽焼マグネシヤキルン

第5図 還元炉

第1表 宇部マグネシウムの分析例 (%)

項 目	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Zn	Cu	Ni
J I S	99.90	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.005	0.001
1 種	以上	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
2 種	99.8	0.05	0.05	0.10	0.05	0.05	0.02	0.001
	以上	以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下
宇部 マグネシウム	99.980	0.0023	0.0044	0.0013	0.0020	0.0078	0.0004	0.0000

を製造・販売している。その種類は、JIS H 2221-1965に規定する、鋳物用マグネシウム合金地金1種、2種および3種である。

5.3 宇部フエロシリコン

宇部興産では、主製品のマグネシウム地金インゴットのほかに、フエロシリコンを製鋼用脱酸剤として、JIS 2号品(75%Si)を主体に販売している。その分析例を第2表に示す。

第2表 宇部フエロシリコンの分析例 (%)

	Si	C	P	S
J I S	75~80	0.2以下	0.05以下	0.02以下
宇部フエロシリコン	76.5	0.057	0.023	0.003

5.4 宇部フエロシリコン・マグネシウム

フエロシリコンとマグネシウムの合金、すなわちフエロシリコン・マグネシウムは球状黒鉛鋳鉄の製造の際に添加する添加剤として普及している。宇部興産でも、自家生産のフエロシリコン、およびマグネシウムを原料として、宇部フエロシリコン・マグネシウムを製造・販売している。マグネシウムの含有量は6%, 10%, 15%, 20%の各品種となっている。

5.5 宇部珪酸苦土石灰

還元用レトルト残渣は、その主成分がダイ・カルシウム・シリケート($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)で、そのほかに未反応の苦土が含有されている。その副生量は、マグネシウムク

ラウン1tに対して約5.7tである。この残渣は粉碎し宇部珪酸苦土石灰肥料として製造・販売している。その保証成分を第3表に示す。

第3表 宇部珪酸苦土石灰の保証成分 (%)

	可溶性珪酸分	アルカリ分	可溶性苦土分
宇部珪酸苦土石灰 1号	20.0以上	50.0以上	1.0以上
〃 6号	20.0	55.0	6.0
〃 8号	20.0	55.0	8.0

なお、一部は自硬性砂型の結合材として販売されている。

6. 結 語

豊富な海水を主原料として、セメント・プラントの余剰電力をフルに活用した、宇部興産のマグネシウム企業は、昨年9月より操業を開始、その間に増設をも完了し現在、5,000t/年の生産体制が確立している。

しかしながら、マグネシウムの需要は、最近の内外諸情勢を反映し、必ずしも大きいとはいえないが、下記により、将来に期待をもっている。

先進諸国では、マグネシウム合金の構造材としての用途が、マグネシウム新地金の用途に大きなウエイトを占めているが、わが国ではほとんど用いられてなく、需要拡大をにぶらせている。

これは、加工技術の研究が充分なされていないのが原因であると考ええる。マグネシウムに強い関心を持つている一部の需要家、加工業者によって熱心に加工技術の研究がなされているが、加工技術の確立、普及について一部の需要家、加工業者だけに頼っているのではだめで、地金供給業者自らが最も積極的に努力すべきものであると考える。その好例をわれわれは、世界一のマグネシウムメーカーである米国のダウ・ケミカル社にみることができる。同社ではあらゆる形状、寸法の展伸素材の提供はもちろん、あらゆる種類の加工技術を確立しており、いつでも需要家に対して技術指導に応ずる用意ができています。わが国においても早急にこのような体制を整え、ユーザーに対して、マグネシウムの特性を充分理解せしめるよう働きかけることが、マグネシウム需要を積極的に伸ばすための急務であると考ええる。このような環境を整えること、および地金製造コストの低減を計り、より安い地金をユーザーに供給することが、必ずや、マグネシウムの需要構成が欧米なみの構造材を主体とするものになり、マグネシウム企業が近き将来、大きく伸びるものと期待される。