

# ジルコニウム鉱

## 1. ジルコニウム鉱の種類

ジルコニウム鉱の主要な鉱石は次のものである。<sup>[1]</sup>

- (a) バデレー石 (baddeleyite,  $ZrO_2$ ) (酸化ジルコニウム)
- (b) ジルコン (zircon,  $ZrSiO_4$ ) 及びジルコン砂 (zircon sands) (けい酸ジルコニウム)

ジルコンは火成岩(特に花崗岩)中に微小な結晶として広く産する。ジルコンは風化変質に強い鉱物であるため、砕屑粒子として砂岩などの堆積岩にも広く見られる。ジルコンはウラン、トリウムを成分として多く含んでいる。ウラン(放射性元素)は崩壊を繰り返し最後には安定な鉛になることから、ウランと鉛の量を正確に測定することにより、地球の歴史を知る事がる。この様にジルコンは年代を決定する貴重な鉱石である。

バデレー石は、ジルコンに比較し、ジルコニウム(Zr)の含有量が多い。

## 2. ジルコニウム (Zr : zirconium) の特性値と概要

- ・陽子数 : 40
- ・価電子数 : -
- ・原子量 : 91.224
- ・融点 : 1852°C
- ・沸点 : 4377°C
- ・密度 : 6.506
- ・存在度(地球) : 100ppm<sup>[2]</sup>

ジルコニウムは耐熱性、耐食性に優れた金属であり、様々な分野で使用されている。天然金属の中では、ジルコニウムは中性子を吸収しにくいいため、原子炉材料に使用されている。また、硬度が高く包丁や鋏などにも利用されている。

## 3. 産地

ジルコンは、火成岩中に僅かに含まれるが、資源としては海浜や河川の岸や砂丘で砂状に濃縮した漂砂鉱床から採れる。ジルコンは珪砂に混じって磁鉄鉱やイルメナイト、ルチル、モナズ石などと共存する。オーストラリアは世界最大の産地で主に東海岸と西海岸に集中しており、イルメナイトやルチルなどのチタン資源に伴って産出する。

バデライトの主な産地は南アフリカであり、銅、燐鉱石、ウラン、酸化希土などが含まれている。銅やリンの副産物としてバデライトが回収されている。

日本においては、福島県石川町や岐阜県中津川市苗木付近の砂礫中にジルコンサンドが検出されるに過ぎない。<sup>[3]</sup>

ジルコニウム鉱石の世界の埋蔵量は  $ZrO_2$  に換算して、約 3,800 万トンと推定されている。国別の埋蔵量は南アフリカ (37%)、オーストラリア (24%)、ウクライナ (11%)、中国 (8.9%)、インド (8.9%)、アメリカ (8.4%)、ブラジル (5.8%) である。ジルコニウム鉱石の 2007 年における世界の生産量は約 124 万トン ( $ZrO_2$ )

として)と推定されている。国別の生産量はオーストラリア (44%)、南アフリカ (33%)、中国 (14%)、ウクライナ (2.8%)、ブラジル (2.1%)、インド (1.7%)、である。<sup>[4]</sup>

#### 4. 輸入先国

日本はジルコニウム原料を全量輸入しており、ジルコンサンド、バデライト、粗製塩類(オキシ塩化ジルコニウム( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )等)、ジルコニウム金属の形態で輸入している。2005年におけるジルコニウム鉱石の輸入量は7万8千トンであり、表-1に国別輸入量を示す。国別ではオーストラリア (61%)、南アフリカ (29%)、ロシア (5%)、ベトナム (2%)、アメリカ (2%)、である。表-2にジルコニウム中間生産物(塊、粉、屑等)の国別輸入量を示す。<sup>[5]</sup>

表-1 ジルコニウム鉱国別輸入量

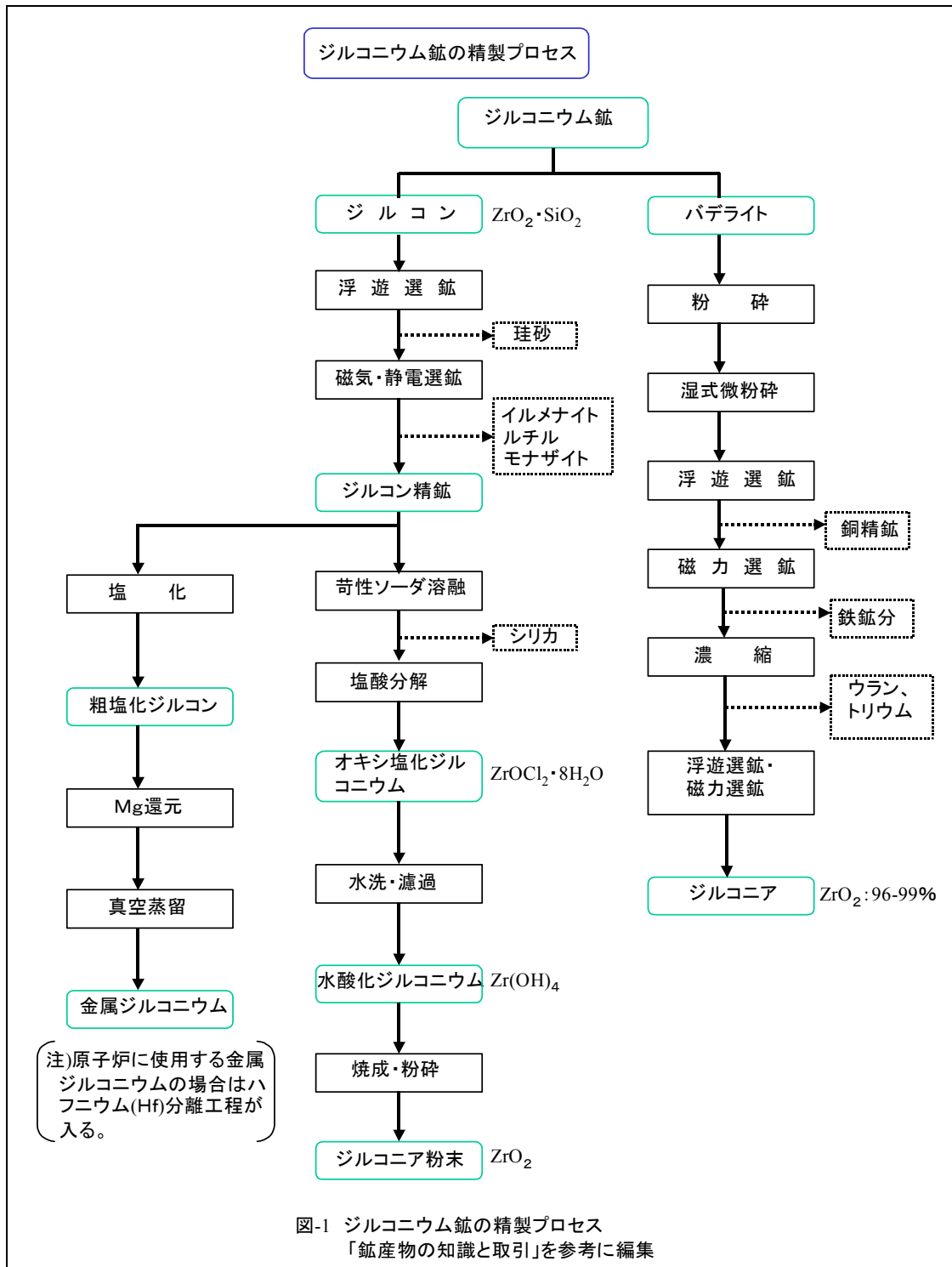
品目名	2005.1~12 輸入実績				比率
	単位	合計	輸入国	輸入量	
ジルコニウム鉱	トン	78,020	オーストラリア	47,318	60.6
			南アフリカ共和国	22,914	29.4
			ロシア	3,666	4.7
			ベトナム	1,860	2.4
			アメリカ合衆国	1,732	2.2
			ウクライナ	220	0.3
			中華人民共和国	200	0.3
			マレーシア	90	0.1
			スリランカ	20	0.0

表-2 ジルコニウム中間生産物国別輸入量

品目名	2005.1~12 輸入実績				比率
	単位	合計	輸入国	輸入量	
ジルコニウム及びその製品 (塊、粉、屑)	トン	712	アメリカ合衆国	280	39.4
			フランス	225	31.7
			オーストラリア	151	21.2
			その他	55	7.7

## 5. ジルコニウム鉱の精製法及び誘導品の製造法

輸入されたジルコニウム鉱のうち、ジルコンが約95%、バデライトが約5%を占める。ジルコンは直接、鉄鋼用耐火煉瓦として利用される他、乾式精製法により製造されたジルコニア( $ZrO_2$ )は、耐火物、窯業顔料、研磨・研削材として使用される。また、湿式精製法により製造されたジルコニアは、電子材料、ガラス添加剤、合金、触媒などに使用される。図-1に乾式精製法および湿式精製法のプロセスを示す。



#### a. 湿式精製法：

- ① 浮遊選鉱工程：ジルコニウム鉱を比重の差を利用した、比重選鉱で珪砂を除き、更に比重の差や磁性、電導性を利用して、イルメナイト、ルチル、モナズ石を選別しジルコン精鉱(ジルコンサンド)とする。
- ② 苛性ソーダ溶融工程：ジルコンサンドを苛性ソーダで溶融してシリカを分離する。
- ③ 塩酸分解工程：塩酸で分解、濃縮してオキシ塩化ジルコニウム( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )をつくる。
- ④ 水洗・濾過工程：オキシ塩化ジルコニウムを水洗・濾過し、水酸化ジルコニウム( $Zr(OH)_4$ )とする。
- ⑤ 焼成・粉砕工程：水酸化ジルコニウムを焼成、粉砕しジルコニアの粉末をつくる。

#### b. 乾式精製法：

- ①粉砕工程：パデライトを粉砕後、さらに細かくするため、ミルで湿式微粉砕する。
- ②選鉱工程：浮遊選鉱にて銅精鉱、磁力選鉱にて鉄鉱分を取り除く。
- ③濃縮工程：選鉱残渣からウラン、トリウムの酸化物を濃縮機で取り出す。  
濃縮物は、比重選鉱と磁力選鉱を繰り返してジルコニア分 96～99%とする。

#### c. 金属ジルコニウムの製法：

- ① 塩化工程：ジルコンサンド( $ZrSiO_4$ ) を塩素ガスにて高温で塩素化して  $ZrCl_4$  とし、ハフニウムを分離する。
- ② 還元工程：四塩化ジルコニウムを金属マグネシウムにて、金属ジルコン Zr に還元する。
- ③ 真空蒸留工程：真空蒸留にて不純物を取り除き、ジルコンスポンジとする。  
このジルコンスポンジを粉砕、整粒する。<sup>[3]</sup>

### 6. ジルコニウム鉱の最終用途

ジルコニウムの用途比率は「鋳鋼と鍛鋼」No. 461 によれば、耐火物用が 54%と圧倒的に多く、セラミック用(19%)、鋳物用(8%)、その他(19%)である。<sup>[3]</sup>

パデライトは  $ZrO_2$  含有率が 95～96%と高品位の上、 $SiO_2$  が少ないため、脱珪設備や公害防止設備が不要であるため、高価であるが、鉄鋼の耐火物用の電融ジルコニアや陶磁器顔料の原料として使用されている。

国内で生産されるジルコニアの 45%が乾式法で生産されており、不定形耐火物、及び耐火煉瓦の原料として使用されている。一方湿式法で製造されるジルコニアは高純度で PZT 圧電素子-セラミックコンデンサー等の電子材料、光学レンズ、酸素センサー等に使用されている。その他、自動車の排ガス浄化触媒向けとして利用され

ている。

金属ジルコニウムは 90%が原子炉向けで、残りが化学工業用の耐食材を中心とする一般工業向けである。原子炉向け金属ジルコニウムは、中性子が吸収されにくく、耐食、耐熱性に優れていることから燃料被覆管、チャンネルボックス、端栓の材料として用いられている。<sup>[6]</sup>

表-2 にジルコニウム鉱石の最終応用市場を示す。

表-2 ジルコニウム鉱石の最終応用市場 <sup>[3][6]</sup>

原料	中間製品	最終製品	応用市場
ジルコン	—	耐火物	鉄鋼用耐火煉瓦、ガラス溶解槽、 金属溶解用坩堝、鋳物砂等
ジルコン パデライト	ジルコニア (乾式製法)	耐火物、 窯業顔料 研磨・研削材	鉄鋼用耐火煉瓦、 衛生陶器、ガラス窯 研削砥石、
ジルコン パデライト	ジルコニア (湿式製法)	電子材料、 ガラス、 酸素センサー、 ファインセラミックス、  ジルコニウム合金  その他(触媒等)	電子管材料、 光学ガラス添加剤、 溶鋳炉酸素濃度測定、自動車排ガス、 包丁、ハサミ、歯科材料、人工骨、 粉碎ボール、 導電剤利用、耐熱金属材料、特殊鋼添 加剤、鋳物添加剤 触媒、脱臭剤、吸着剤、
	ジルコニウム金属	ジルカロイ	原子炉用核燃料被覆材、炉心構造材

## 7. 参考資料

[1] 財務省貿易統計 関税率表解説

[2] Newton 別冊：完全図解 周期表，株式会社ニュートンプレス

[3] 吉田國夫：鋳産物の知識と取引，財団法人通商産業調査会

[4] U.S.Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2008

[5] 財務省：貿易統計，2005

[6] 独立行政法人 石油天然ガス・金属鋳物資源機構：

鋳物資源マテリアル・フロー2005