

クロム資源の現状

平野 英雄¹⁾

1. はじめに

クロムは、ステンレス鋼などの合金材料として、また工業用の窯炉の耐火材として、利用されている。世界では、年間2,000万トンのクロマイト鉱石(Cr純分換算では620万トン)が採掘、生産され、そのほとんどが中間製品であるフェロクロムを経てステンレス鋼となり、建設・住宅用材、車両・電工機材などに利用されている。ここでは、クロムの産出状態、供給、利用などについて概観してみたい。

2. クロム鉱物

クロム元素(Cr)を主成分とする鉱物には、クロマイト(酸化物)、ウバロバイト(ザクロ石)、コスモクロア(輝石)、フクサイト(雲母)、クロコアイト(クロム酸塩)など、かなりの種類が知られているが、自然クロム(金属クロム)としては産出しない。クロマイトはCr成分を高濃度に含んでおり、また特定の岩石中に鉱物粒として比較的大規模に濃集するため、唯一のクロム鉱石として採掘されている。したがって、クロム鉱石/クロム鉱床はそれぞれクロマイト鉱石/クロマイト鉱床と同義である。端成分クロマイトの化学式は $[\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4]$ で表されるが、天然のクロマイトは Fe^{2+} がMgにより、またCrがAl、 Fe^{3+} によって一部分置換されており、 $[(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4]$ の固溶体を形成している。Al、Mg成分にやや富むものは、ピコタイトまたはクロムスピネルと呼ばれる。

日本では、クロムの採掘は明治30年頃(1897年)に鳥取県日野郡多里地域で始まり、やや遅れて北海道日高地方にも及んだ。明治33年(1900年)には鉱業条例(現 鉱業法)による法定鉱物に追加指定された。鉱業法や社会通念では(燃料資源を除く)、原料鉱物

をその利用面から金属鉱物(金、銀、銅、鉛、亜鉛のように精錬=還元反応を経て金属として利用する原料鉱物)と非金属鉱物(金属に変えずに利用する原料鉱物:石灰石、カオリンなどで、工業原料鉱物とも)とに区分している。クロムは金属鉱物(ステンレス鋼の原料)とされているが、化学組成・物理性の違いから工業原料鉱物(耐火材の原料)としても利用される。同様な例は、石英(シリコン基板/ガラス原料)、鉄(鉄鋼/ベンガラ顔料)などにも見られる。

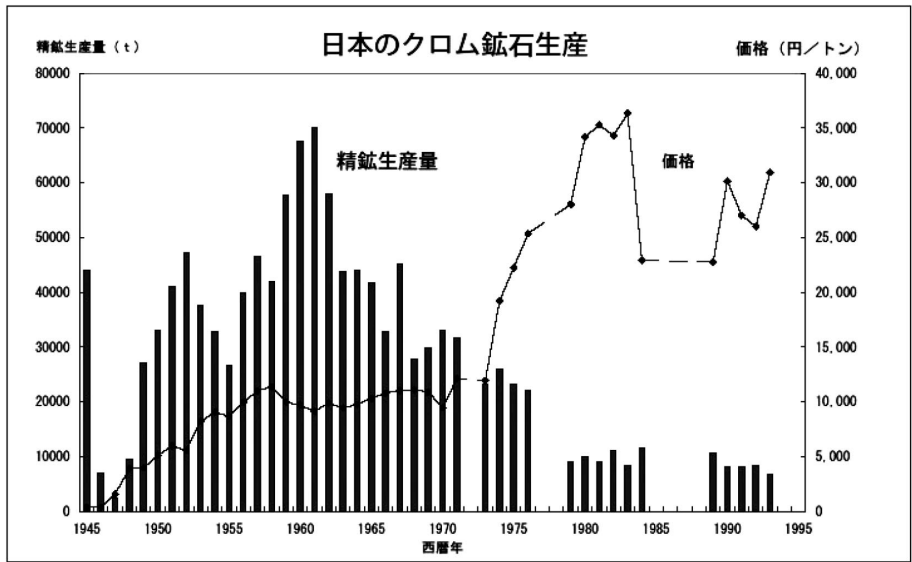
3. 鉱床分布と生産量

3.1 クロム鉱床の分布

クロム鉱床は、アフリカ大陸南部、北アメリカ大陸および旧ソ連のウラル山地南部、アルプス造山帯とされたヨーロッパ・ヒマラヤ・環太平洋の帯状の構造体(Hess, 1955)に分布する。世界のクロム資源量は120億トン(鉱石換算)とされ、その95%は南アフリカとカザフスタンの2カ国に濃集している(USGS, 2008: p.49)。大規模なクロム鉱床は南アフリカ、ジンバブエなど大陸地域に限られる。その形態は薄い鉱層が重なった層状をしており、先カンブリア時代にできた大規模火成岩体の底部を占めている。構造体に点在するクロム鉱床はエンドウのさやのような形態(ポディフォーム)をしている。ウラル山脈南端に分布するドンスコイ鉱床(カザフスタン)はポディフォーム型の大鉱床として知られ、古生代中頃に形成された蛇紋岩体中にある(中山, 1995)。一般に、大規模層状クロム鉱床の鉱石成分は、Al成分が低く、Fe含有量が多い。ポディフォーム型鉱床は、Mg成分が多く、一部にはAlに富むクロム鉱石も産する。代表的なクロム鉱床の産状、規模、鉱石化学成分については平野(1987)を参照されたい。

1) 産総研 地圏資源環境部門

キーワード: クロム, クロマイト, フェロクロム, 耐火物, フロー図, 用途



第1図
日本のクロム鉱石生産。

3.2 クロム鉱石生産量 (世界)

世界のクロム鉱石生産量は、1980年代までは急速に増加し、その後の横ばい傾向を経て、2000年代からは中国を中心としたステンレス鋼の需要の伸びにともない上昇傾向にある(南, 2006)。クロム鉱石の主な生産国は、南アフリカ、カザフスタン、インド、ジンバブエなどで、2007年には世界で2,000万トンの鉱石が生産された(USGS, 2008)。このうち南アフリカは世界生産量の38%を占めており、埋蔵量と同様、南アフリカの存在が圧倒している。近年のインドの生産量の伸びは、露天掘りから坑内掘りに移行して生産能力が増強されたことが要因となっている(南, 2006)。

3.3 クロム鉱石生産量 (日本)

日本でのクロム鉱石の採掘は、統計上1912年(大正元年)の1,619トンから始まり、1939~1944年および1961年の最盛期には年間約7~8万トンの鉱石を出荷した(本邦鉱業の趨勢, MITI, METI)。その後生産量は漸減し、1993年以降は採掘休止となっている。1912~1992年間の国内のクロム鉱石総生産量(歴年合計鉱石生産量)は212万トンとなる。これは、Cr純分換算では58万トンに相当する(鉱石の平均品位を40%Cr₂O₃とし、Cr/Cr_{0.15}=0.684であるので、212万トン×0.40×0.684=58万トン)。なお、著者はかつて国内鉱石生産量を見積もったが、計算の誤りで実際よりも過大量を記述してしまった(平野, 1987: 第24

表)。

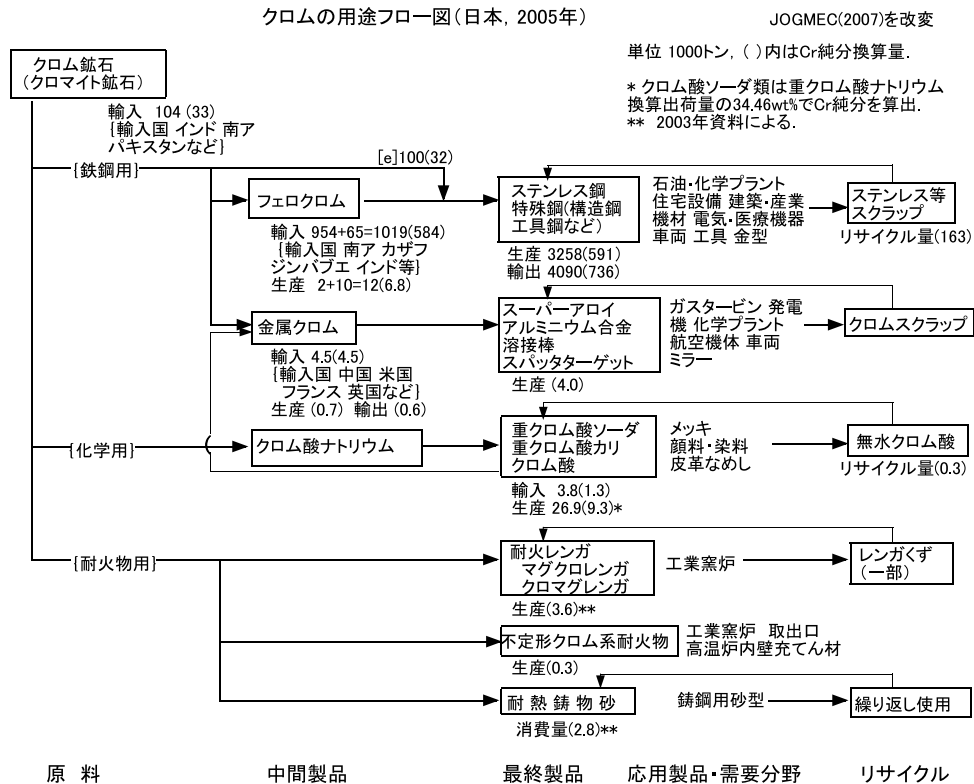
クロム鉱石の国内生産量変化を平均単価(年出荷金額÷年出荷総量)と共に示した(第1図)。主な鉱石産地は鳥取・岡山県境地区と北海道日高地区であったが、北海道では1964年に出鉱が途切れ、その後は散発的生産となった。クロム鉱石の地域別生産比率(歴年)は、鳥取・岡山県境地区69%;北海道30%;その他(京都、愛媛など)1%、と見積もられる。鉱石の化学組成の違いから、鳥取・岡山県境地区のものは耐火物用に、北海道産のものは鉄鋼用原料として利用された(石川, 1954; 番場, 1963など)。

4. クロムの用途とフロー図

クロマイト鉱石はクロム含有量によって、鉄鋼用・化学用・耐火物用に分けられ、それぞれには品質条件がある(吉田, 1992など)。

- ・鉄鋼用: Cr₂O₃ ≥ 48%, Cr/Fe ≥ 1.5, 硫黄・リンの含有量が低いこと。
- ・化学用: Cr₂O₃ ≥ 44%, SiO₂, Al₂O₃, Fe含有量が低いこと。
- ・耐火物用: Cr₂O₃ 31~38%, Cr₂O₃+Al₂O₃ ≥ 58%, SiO₂ ≤ 6%, 塊状で堅硬。

鉱石から製品までのフロー図を第2図に示した。フロー図にしたがって、鉄鋼・化学・耐火物分野に分けて記述する。



第2図 クロムの用途フロー図(日本, 2005年)。

4.1 鉄鋼分野

クロムの95%がこの分野で利用され、そのほとんどは耐食性に優れたステンレス鋼や耐熱鋼などの特殊鋼として使われる。ステンレス鋼の主な応用製品は、台所設備器具、車両、産業・建設機材などで、Fe-Cr-Ni (18Cr-8Ni) 鋼材やFe-Cr (13Cr, 18Cr) 鋼材が使われる。耐熱鋼は、タービン、ボイラー、工業炉、化学プラントなどに使用される。なおステンレス・スチールとは、10.5%Cr以上のクロムを含む合金鉄のことで、しばしばニッケルも含まれるとされている(鉄鋼用語の定義, JIS G 203, Wikipedia(ウィキペディア)から)。

鉄鋼用のクロム鉱石に、コークス(還元剤)と融剤としての石灰石、珪石を混合して、電気炉で溶融すると、還元されてフェロクロム(クロムを含む合金鉄)となる。目的によって、還元剤として炭素、珪素、アルミニウムなどを使ってさらに製錬し、炭素、珪素の含有量を下げる。炭素による還元法は主に高炭素フェロクロム(炭素含有量4~8% C)の生産に、珪素による

還元法は低炭素フェロクロム(0.1% C以下)の生産に用いられる(南, 2006)。フェロクロムは、ステンレス鋼や特殊鋼(構造鋼, 耐熱鋼など)をつくるための原料(中間製品)であるが、国や製錬企業によってクロム含有量に幅があり、日本産のものでは55~70% Crとされる。

フェロクロムの輸入量、国内生産量をクロム鉱石の輸入量とともに表に示した(第1表)。なお、2007年のフェロクロム輸入量は高炭素フェロクロム89.2万トン(国別内訳: 南アフリカ59%, カザフスタン30%, インド7%), 低炭素フェロクロム7.5万トンである(工業レアメタル, 2009)。近年はクロム鉱石と比べて、中間製品であるフェロクロムの輸入割合が高くなっており、日本のクロム供給量全体の90%(クロム純分での換算)を占める。これは、クロマイト産出国の鉱石価格や輸出税の引き上げおよびフェロクロム製造意欲の高まりが背景にある。日本のフェロクロム製造企業が投資による海外進出(主に南アフリカ)を行った結果、2003年からは高炭素フェロクロムの国内生産は激減

第1表 クロム関連物質の生産量・輸入量.

| | 1990 | 1995 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| A クロム鉱石生産(世界) | 12,848 | 14,500 | 14,800 | 12,100 | 14,200 | 15,500 | 14,957 | 19,300 | 19,600 | 20,000 | |
| Cr純分 | 4,111 | 4,640 | 4,736 | 3,872 | 4,584 | 4,960 | 4,786 | 6,176 | 6,272 | 6,400 | |
| B クロム鉱石生産(日本) | 8.1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Cr純分 | 2.6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C クロム鉱石輸入 | 789 | 607 | 502 | 411 | 355 | 185 | 271 | 104 | 136 | 180 | 146 |
| Cr純分 | 252 | 194 | 161 | 132 | 114 | 59 | 87 | 33 | 44 | 58 | 47 |
| D フェロクロム輸入 | 442 | 826 | 776 | 740 | 783 | 914 | 977 | 1,020 | 879 | 965 | 963 |
| Cr純分 | 265 | 496 | 466 | 444 | 470 | 548 | 586 | 612 | 527 | 579 | 578 |
| E フェロクロム国内生産 | 335* | 236 | 132 | 112 | 92 | 20 | 13 | 12 | 13 | 12 | 14 |
| Cr純分 | 201 | 142 | 79 | 67 | 55 | 12 | 8 | 7 | 8 | 7 | 8 |
| F 金属クロム輸入 | 0.6 | 2.1 | 3.1 | 3.3 | 2.6 | 2.9 | 3.7 | 4.5 | 5.6 | 3.8 | |
| G 日本需要量 (Cr純分) =B+C+D+F | 521 | 692 | 629 | 579 | 586 | 611 | 677 | 650 | 577 | 640 | 625 |
| H 世界生産量に対する日本の 需要量割合(%)=100*G/A | 12.7 | 14.9 | 13.3 | 15.0 | 12.8 | 12.3 | 14.1 | 10.5 | 9.2 | 10.0 | |
| I 日本自給率(%)=100*B/G | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

*1990年シリコクロム1万トンを含む
1995以降シリコクロムの国内生産無し
Cr純分換算比率

クロム鉱石(日本) 35%Cr₂O₃=23.9%Cr.
クロム鉱石(世界) 46.8%Cr₂O₃=32%Cr.
クロム鉱石(輸入) 46.8%Cr₂O₃=32%Cr.

フェロクロム 60%Cr.
金属クロム 99%Cr.

レアメタルニュース 2009.2.16
JOGMEC, 2008 ; METI, 2009
USGS. MineralsYearbook.

し2008年にはゼロとなった(JOGMEC, 2008 ; METI, 2009).

金属クロムの電解法による製造法は、鉱石を電気炉で焙焼し、硫酸溶液に溶解してクロム塩とし、これを電気分解して金属クロム(電解クロム)を得る。この方法による金属クロムは高純度である。金属クロムは中間製品として、年間4,000トンが国内使用されている。スーパーアロイ(高温耐熱材:航空機エンジン、発電用ガスタービン、化学プラント反応塔など)、非鉄合金(アルミ合金の添加剤:航空機体、車両、建築構造材)、電子工業部品(磁気記録媒体、電極、抵抗器)、スパッタリング(ハードディスク、ミラー、装飾品用コーティング)などに利用されている。2007年の金属クロム輸入量は3,800トンで、中国からが40%で最も多く、次いでアメリカ(24%)、フランス(16%)、ロシア(10%)、イギリス(8%)となる(工業レアメタル, 2009)。

4.2 化学分野

この分野でのクロムの利用は、メッキ、顔料、着色

剤、表面研磨材で、年間使用量は15,000トンと推定されている(JOGMEC, 2008 : p.70)。メッキに使用される無水クロム酸の廃液が回収され、一部は金属クロムとして使用される。

化学工業製品としての主なクロム塩類は重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、無水クロム酸、酸化クロムなどであり、いずれも中間製品とされるクロム酸ナトリウムを経て製造される。クロム酸ナトリウムは、クロム鉱石をアルカリで酸化焙焼したのち、溶液処理される。まず、粉碎したクロム鉱石に適量のソーダ灰(炭酸ナトリウム)、石灰石、および希釈剤を混合し、酸化雰囲気でのキルン中で1,000~1,200℃で焙焼する。この焙焼物を水で浸出して残滓とクロム酸ナトリウムの溶液に分離し、クロム酸ナトリウムを回収する。石灰石は、クロム鉱石中のアルミナ・シリカ成分がソーダ灰と反応して水溶性の塩類となるのを防ぐための添加剤である。希釈剤は、焙焼中に生じる溶融体の量を調節してキルン内反応を促進する。希釈剤として浸出残滓が使われる。

クロム鉱石中の Al_2O_3 や SiO_2 成分はクロム収率を極端に低下させるので、入荷ロットごとの鉱石分析を行い、添加剤の最適配合比、焙焼温度、反応時間などの検討が必要である(柏瀬, 2004)。

4.3 耐火材分野

耐火物用クロム鉱石は、耐火度および加重軟化点が高い成分(30～35% Cr_2O_3 , 20～28% Al_2O_3 , 17～23% MgO)が好適とされている(山田, 1963)。この組成を持つクロム鉱石は、日本では、若松鉱山(鳥取県日南町多里)・広瀬鉱山(鳥取県日南町多里)・日野上鉱山(鳥取県日南町多里)・高瀬鉱山(岡山県阿哲郡神郷)などで、鳥取・岡山県境地区にまとまって分布している(たとえば、番場, 1963)。

日本におけるクロムレンガの製造は1905年(明治38年)に開始された。日本セラミックス協会は、その実用化を、20世紀におけるセラミックスの偉大な足跡の1つとして挙げている(寄田, 2002)。クロムレンガは、耐火物用クロム鉱石(ピコタイト質クロマイト)やクロムレンガくずに、結合材である石灰やマグネシアを加え、粉碎混練りして成型のち焼成して製造する(焼成レンガ)。結合材を加えて高压成型したのち乾燥して製品化したもの(不焼成レンガ)もある。なお、焼成レンガは製造工場で焼成の過程を経ている製品であり、不焼成レンガは施工の炉内で高温にさらされることで耐火物として完成品となる。

クロム質耐火レンガは、中性耐火物に属し、珪質レンガ(酸性)やマグネシアレンガ(塩基性)とあまり反応を起こさないが、焼成収縮やスポーリング(加熱・冷却により亀裂を生じたり表面からはく離する現象)がある。これらを改善したのが、クロムマグネシア質レンガである。このレンガは、マグネシアとクロム鉱石の微粉混合原料を焼成した塩基性耐火物で、レンガ中のマグネシア(MgO)含有量によって、50%以上をマグクロレンガ、50%以下をクロマグレンガと呼ぶ。焼結による容積変化は少なく、耐熱性にも優れており、セメントロータリーキルン、製鋼用各種の炉、石灰石・ドロマイト焼成用キルン、真空脱ガス炉などの内張レンガとして広く用いられる。クロム質耐火物の国内生産量(吉田, 1992 : p.388)を見ると、1970～90年の20年間では、クロムレンガ、クロムマグネシア質レンガともに生産量の大幅な減少が見られ、それぞれ90%減、60%減となっている。これはマグネシア-カーボン質

耐火物などへの移行が起きているためであろう。

クロマイトサンドは、塊状クロム鉱石を粉碎して砂状としサイズを整えたものである。流し込んで型どりする鑄造品生産のための鑄物砂として使用する。クロマイトはジルコンに次いで融点が高く、珪砂と比較しても熱膨張が小さい。鑄型材として使った場合、充てん性が良く、製品の焼き付けも防ぐ。クロマイトサンドは高価であるが、繰り返し使用することができる。

5. 問題点

あとがきとして、いくつかの問題点をまとめてみた。**偏った鉱床分布と供給リスク:**クロム鉱床は南アフリカ、ジンバブエ、カザフスタン、イラン、インド等、特定の国に集中しており、供給の地域偏在性が非常に高い。日本は世界のクロム生産量の10%(Cr純分で60万トン/年)を毎年必要としているが、その量は日本が80年間かけて採掘した全クロム量に相当する。自給率が0%の日本は、供給国の社会情勢や競合する消費国の動向を注視し、供給・価格面でのリスクに備える必要がある。備えの一例としてクロムは、ニッケル、マンガン、タンゲステンなどのレアメタルや石油、石炭ガスとともに現状使用量の60日分以上が国家備蓄されている(JOGMEC, 2005)。

過去のクロム供給障害事例として、世界的ステンレス鋼需要の伸びに対する価格の上昇(1987年、1995年、2003年の3回)、カザフスタン製錬企業による出荷停止(1998年)、サイクロン被害による流通停滞(インド、1999年;ジンバブエ、2000年)、南アフリカ企業の減産強化(2001年)が挙げられている(JOGMEC, 2007 : p.236)。クロムの重量あたりの価格が比較的低いため取扱料が割高となり、クロム価格には投機要素が入りにくいとされている(南, 2006)。1987年以降3回のフェロクロム価格の上昇(2～2.5倍)は、ステンレス鋼の需要増加が原因となっており、ニッケル価格とも連動していた。

資源の静的耐用年数(埋蔵鉱量÷現状の年間使用量)を見ると、銅(36年)、鉛(26年)、亜鉛(23年)、石油(31年)といった基幹的な資源と比べ、クロムの静的耐用年数は420年で、ニッケルの150年とともにやや大きな値を持つ(JOGMEC, 2005 : p.54)。

環境問題:クロムは3価、6価、および単体金属など、5つの状態を持つ。3価のクロムはクロマイトなどと

て自然界に安定して広く存在する。単体クロムは、安定した極めて錆びにくい金属であり、もともとは自然界に存在しない人工物質である。鉄との合金はステンレス鋼と呼ばれる。6価のクロムは、クロコアイトなどを除けば、ほとんどが3価のクロムを高温で焼いてできる人工物で、クロム金属やクロム塩類の製造過程でできる鉍滓や残滓物に含有される。非常に強い酸化能力を持ち、生体にとっては強い毒性を示す。1974年に東京都で起きた工場跡地の6価クロム問題を契機に、産業界ではクロムの無害化、リサイクル、脱クロム化が一層進められた。耐火材分野でもいくつかの試みが報告されており、セメント製造用のロータリーキルンではマグネシア-スピネル系材料にAlを分散したりするなどによってクロムフリー化を図っている(太田, 2001)。金属精錬炉や廃棄物焼却窯などでも、6価クロム処理技術の向上や、マグネシア-カーボン系耐火材を中心としたクロムフリー化の試行錯誤が続いている。

謝辞：統計データなどについて神谷雅晴氏(産総研客員研究員)にご教示いただいた。

文 献

- 番場猛夫(1963)：本邦クロム鉍床の成因的研究-北海道・中国・四国地方の超塩基性岩類とクロム鉍床を中心として-。地調報告, no.200, 66p.
- Hess, H.H. (1955) : Serpentinities, orogeny and epeirogeny, Geol. Soc. Amer. Spec. Paper 62, p.391-408.
- 平野英雄(1987)：レアメタル資源 1. クロム, 地質ニュース no.398, p.7-16 ; no.399, p.16-37 ; no.400, 57-63.
- 石川俊夫(1954)：V.クロム鉄鉍, 日本鉍産誌, BI-c主として金属原料となる鉍石-鉄・鉄合金および軽金属-, p.150-190, 地質調査所.
- JOGMEC, 石油天然ガス・金属鉍物資源機構 希少金属備蓄グループ(2005)：我が国におけるレアメタル備蓄事業の歴史, 金属資源レポート, vol.35, p.111-118.
- JOGMEC, 石油天然ガス・金属鉍物資源機構編(2007)：メタルマイニング・データブック2006, 697p.
- JOGMEC, 石油天然ガス・金属鉍物資源機構編(2008)：鉍物資源マテリアルフロー2007, 平成19年度情報収集事業報告書, no.9, 283p.
- 柏瀬弘之(2004)：クロム酸ナトリウムの製法に関する研究, CREACTIVE, no.5, p.35-42, 日本化学工業(株).
- 工業レアメタル(2009)：Annual Review 2008, no.124.
- METI, 経済産業省経済産業政策局調査統計部(2009)：鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報平成20年-2008-, 経済産業省.
- MITI, 通産省調査統計部編, 本邦鉍業の趨勢(通年).
- MITI, 通産省調査統計部編(1980)：本邦鉍業の趨勢50年史, 1905-1960, 解説編, 通商産業大臣官房調査統計部, 龍溪書舎.
- 南 博志(2006)：クロムの需要・供給・価格動向等, 金属資源レポート, vol.36, no.1, p.111-118.
- 中山 健(1995)：世界最大のクロム鉍山「カザフスタン共和国Donskoyクロム鉍山」, 資源地質, vol.45, no.9, p.67-72.
- 太田滋俊(2001)：セメントロータリーキルン用耐火物のクロムフリー化, セラミック, vol.36, p.701-702.
- USGS, U.S. Geological Survey, Minerals Yearbooks.
- USGS, U.S. Geological Survey (2008) : Mineral commodity Summaries, Chromium, p.48-49.
- 山田正春(1963)：耐火レンガ用クロム鉄鉍, 地質ニュース, 63年6号, p.4-5.
- 寄田栄一(2002)：「大日本窯業協会雑誌に見る耐火物の歴史」I 大日本窯業協会雑誌について, 耐火物, vol.54, no.1, p.41-43.
- 吉田国夫(1992)：鉍産物の知識と取引, -工業用鉍物編-920p. 通商産業調査会.

HIRANO Hideo (2009) : Review on chromium, its resources and uses.

<受付：2009年10月20日>