

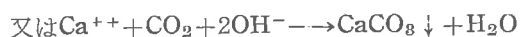
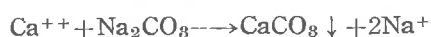
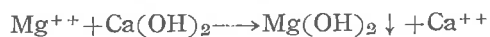
# 塩水中に於ける炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの共沈性に関する研究

中 沢 忠 直  
山 本 俊 雄

## I ま え が き

苛性ソーダなどのアルカリ原料として、原料塩を溶解してつくった粗塩水中には、不純物として Ca, Mg の塩類が溶けている。品質よき製品をつくるためには、これらの不純物を精製除去しなければならない。

しかるに、従来普通に行われている製精法は、まず  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を加え、粗塩水に溶けている Mg を  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  として静定沈降せしめて除去し、次いで  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加えるか、又はアルカリ性において  $\text{CO}_2$  ガスを吹込んで溶けている Ca を  $\text{CaCO}_3$  として静定沈降せしめて除去するのである。この反応を化学式で示せば、次のとおりである。



この方法は、簡便な方法ではあるけれども、精製能

力、製精度が特にすぐれた方法とはいえない。

そこで、われわれは、二種の相異なる沈澱物を共沈せしめ静定除去する場合、しばしば、それぞれを単独に静定除去する場合に比し卓効あることにかんがみ、上記二段精製を行っていた  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の共沈性について追求し、予期せる効果を認めたのでここに報告する。

## II $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈性の確認

不純物として、Ca, Mg の塩類の含有量が異なるいろいろな粗塩水に、必要量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を加え、5分間攪拌し、 $\text{CaCO}_3$  再び  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を生成せしめ、500 c.c. 容量メスシリンダー中で静定し、 $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が共沈することを観察し、その沈降速度を測定した。その結果は第1表に示すとおりである。

〔第1表〕  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の共沈性に関する実験。

実験 No.	粗 塩 水 組 成				静 定 液	
	MgO g/l	CaO g/l	T-CaO g/l	MgO/T-CaO モ ル 比	沈 降 速 度 mm/分	精 製 度 T-CaO mg/l
1	0.33	1.91	2.38	0.20	20~25	32
2	0.17	0.75	0.99	0.24	20~23	28
3	0.94	3.32	4.63	0.28	10~13	24
4	0.95	2.80	4.13	0.32	8~9	17
5	2.03	2.46	5.30	0.54	3	24>
6	1.86	1.38	3.97	0.65	5~6	17
7	3.10	1.63	5.98	0.73	2	16
8	1.56	0.62	2.80	0.78	6~8	21

註1) 粗塩水組成の MgO g/l は粗塩水にとけている Mg 塩類の総量を MgO として表示したものである。以下本報文中に記す MgO についても同様である。

註2) 粗塩水組成の CaO g/l は、粗塩水に溶けて

いる Ca 塩類の総量を CaO として表示したものである。以下本報文中に記す CaO についても同様である。

註3) 粗塩水組成の T-CaO g/l は、粗塩水に溶けている Ca, Mg 塩類の総量を CaO として表示したものである。以下本報文中に記す T-CaO についても

同様である。

註4) MgO/T-CaO モル比とは、上記 T-CaO と MgO のモル比率である。即ち、T-CaO モル濃度で MgO のモル濃度を割った値である。以下本報文中に記す MgO/T-CaO モル比についても同様である。

註5) 静定液精製度 T-CaO mg/l とは、懸濁液をメスシリンダー中で30分間静定せる上澄液に含まれている Ca, Mg 塩類の総量を CaO として表示したものである。以下本報文中に記す精製度 T-CaO についても、特にことわらないかぎり、同様である。

註6) 実験の静定温度は9~16°Cである。

註7) 沈降速度は、懸濁液を沈降せしめる場合その沈降面の沈下速度をもって示し、沈降がはじまってから、沈降面の沈下距離が沈降時間に比例する期間の沈降速度をとった。以下本報文中に記す沈降速度についても同様である。

× ×

これに対し、従来の精製法を比較してみよう。

従来の精製法は、まず第1段で、粗塩水に Ca(OH)<sub>2</sub> を過剰に加え、Mg(OH)<sub>2</sub> を生成せしめ、これを静定除去するのであるが、その沈降速度は、沈澱量、粗塩水温度、原塩の種類その他の種々の条件によつて多少の差はあるけれども、極めて遅く、普通1~2mm/分である。

第2段では、第1段の静定上澄液に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を過剰に加え、あるいはアルカリ性で CO<sub>2</sub> ガスを吹込んで CaCO<sub>3</sub> を生成せしめ、これを静定除去するのであるが、このとき CaCO<sub>3</sub> の大きな粒子は極めて迅速に沈降するが、小さな粒子は短時間では殆ど沈降せず浮遊している。かかる上澄液の精製度は、静定時間にもよるが普通30分程度の静定では T-CaO 50~100mg/l は存在する。塩水温度を高くすれば、CaCO<sub>3</sub> の粒子は成長して大粒子となり沈降性をますが、実際問題として余り好ましい操作ではない。それ故、この方法では、精製度高き塩水を得るためには非常に大容量の静定槽を必要とする。

しかるに、CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> を共沈せしめれば、生成する沈澱量、粗塩水温度、粗塩水の MgO/T-CaO モル比、原塩の種類など、種々の条件によつて勿論差はあるけれども、Ca, Mg をそれぞれ単独に精製する従来法よりも沈降速度は速くなり、精製度もよい。即ち、粗塩水中の Ca, Mg を、それぞれ CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> として静定除去するに際し、CaCO<sub>3</sub> を Mg(OH)<sub>2</sub> 共沈せしめることが、CaCO<sub>3</sub> 及び Mg(OH)<sub>2</sub> の静定性向上に対し、効果あること明らかである。

### III CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈に影響する諸種の要因

#### 1. 粗塩水温度

一般に懸濁液の粒子が沈降する場合、沈降面の沈下速度を沈降速度とし、これを v<sub>s</sub>、その粒子の密度を ρ<sub>p</sub>、懸濁液の密度を ρ<sub>s</sub>、懸濁液の粘度を μ<sub>s</sub>、粒子の径を D とせばその間に

$$v_s = KD^2(\rho_p - \rho_s) / \mu_s$$

(Robinson の式)

なる関係がある。但し K は常数。

粗塩水の温度が高くなった場合、上式の各項の温度による変化は、懸濁液の粘度 μ<sub>s</sub> に於て最も甚だしく、その他の各項はこれに比すれば変化の程度が小さい。即ち、μ<sub>s</sub> が小となれば v<sub>s</sub> は大となり、沈降速度が速くなるのが上式から推測出来る。この推論が正しければ、CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈澱物の沈降速度も、粗塩水温度が高くなる程速くならねばならない。

これを確認するために、同じ粗塩水を用い、異つた温度で CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈を起さしめ、その沈降速度を測定して、第2表の如き結果を得た。

第2表の結果をみれば、塩水温度が高くなると、CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈澱物の沈降速度は、予想通り速くなることが明らかである。但し、他の条件は同じとして比較しなければならぬことは、いうまでもない。

[第2表] CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈澱物沈降速度に及ぼす粗塩水温度の影響

実験 No.	粗 塩 水 組 成				沈降速度 mm/分		精 製 度 T-CaO mg/l	
	MgO g/l	CaO g/l	T-CaO g/l	MgO T-CaO モル比	40°C	15°C	40°C	15°C
9	0.25	4.15	4.50	0.08	30~35	25~30	53	88
10	0.50	4.15	4.85	0.14	20~25	15~20	39	67
11	0.75	4.15	5.20	0.20	18~22	15~18	19	15

(註) 精製剤混合攪拌時間はすべて10分間。

2. 沈 澱 量

沈澱量が増えると、沈降粒子が互いに干渉しあって沈降するために、沈降速度は遅くなる。而して、沈澱量が多ければ多い程、この現象は甚しいと考えられる。

これを確認するには、精製に際し生成すべき沈澱量、即ち CaO と MgO の含量以外はなるべく同じ条件の粗塩水を使用し、CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> を共沈せしめ、その沈降速度を測定、比較すればよい。その結果は第3表に示すとおりである。

この実験結果をみれば、沈澱量が多くなると、CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> 共沈澱物の沈降速度は遅くなることが明らかである。但し、この両者の間の定量的関係については、更に充分な実験を行わなければ明らかにできない。

〔第3表〕

CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈澱物沈降速度に及ぼす沈澱量の影響

実験 No.	比較 グループ	粗 塩 水 組 成		沈降速度 mm/分
		T-CaO g/l	MgO/T-CaO モル比	
7	A	5.98	0.73	2
8		2.80	0.78	6~8
12	B	6.50	0.30	10
20		3.13	0.30	26
13	C	6.53	0.23	19
19		3.08	0.25	49
17	D	6.65	0.44	10
22		3.33	0.46	21

3. 原塩の種類

原塩の種類が相違すると、粗塩水からそのCaO, MgOを精製除去するに際し、NaCl 濃度、CaO, MgO の含有量、反応条件などが同じでも、必ずしも静定に於て、同じ沈降速度を示さない。

その原因は、厳密には明らかではないが、上記以外の粗塩水組成の相違、懸濁性浮遊微粒子の存否とによって、沈澱物の沈降性が影響を受けるのであろう。

4. 粗塩水の MgO/T-CaO モル比

一般に共沈を起す場合、共沈剤の多寡が共沈澱物の沈降性に対して大きな影響を有し、必ずしも共沈剤が多い程よい結果を与えるとは限らない。CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈に於ては、そのいずれを共沈剤とみてもよいから、本報文では、粗塩水の MgO と MgO + CaO = T-CaO のモル比、即ち、MgO/T-CaO モル

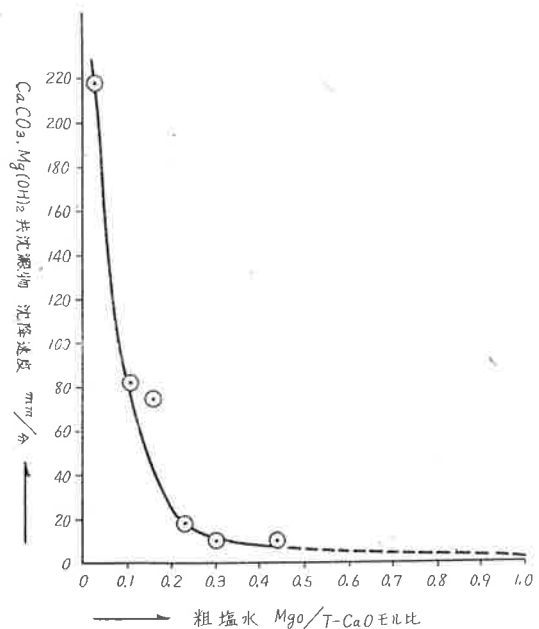
比を共沈澱物中 Mg(OH)<sub>2</sub> がしめる大凡のモル比と考え、共沈剤量を示す変数として用いることとした。

そこでこの点に注目して第1表の結果を見ると、MgO/T-CaO モル比が小なる程、共沈澱物の沈降速度は速くなり、大なる程、遅くなるようである。しかし、各実験で沈澱量は明らかに相当の差があり、粗塩水の MgO/T-CaO モル比と共沈澱物の沈降速度の間に、明確な関係を見出すことは困難である。それ故、粗塩水の MgO/T-CaO モル比のみを変数とし、他の条件はなるべく一定に保って、CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈を起せしめ、その沈降速度を測定し、両者の間の関係を明らかにせんとした。第4表はこの測定結果を示している。第1図及び第2図は、第4表の結果をプロットしたものである。

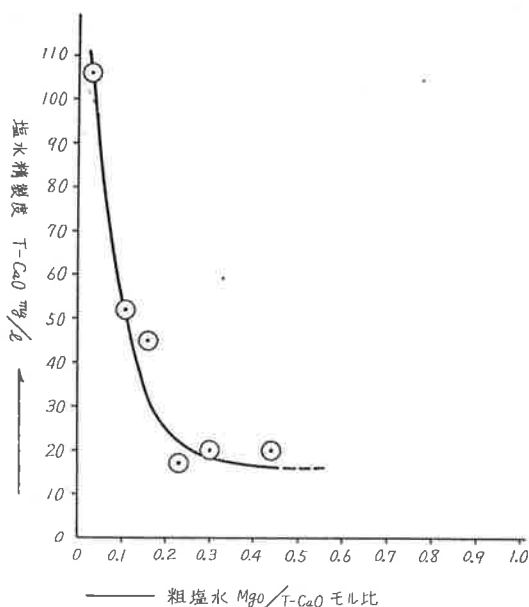
〔第4表〕

CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈澱物沈降速度に及ぼす粗塩水の MgO/T-CaO モル比の影響

実験 No.	粗 塩 水 組 成		速降速度 mm/分	精 製 度 T-CaO mg/l
	T-CaO g/l	MgO/T-CaO モル比		
12	6.65	0.44	10	20
13	6.50	0.30	10	20
14	6.53	0.23	19	17
15	6.41	0.16	75	45
16	6.40	0.11	82	52
17	6.33	0.03	218	106



第1図 CaCO<sub>3</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の共沈澱物の沈降速度に及ぼす粗塩水の MgO/T-CaO モル比の影響



第2図 塩水精製度に及ぼす粗塩水のMgO/T-CaOの影響について

第4表及び第1図、第2図をみれば、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物の沈降速度は、粗塩水のMgO/T-CaOモル比が高くなると遅くなり、低くなると速くなるのが明らかである。更に、粗塩水のMgO/T-CaOモル比が、塩水精製度に及ぼす影響について言及すれば、MgO/T-CaOモル比が高い程、精製度はよくなるが、0.2~0.3以上にMgO/T-CaOモル比を高くすることは、精製度の観点からも、さして意味がない。又、MgO/T-CaOモル比が低くなった場合は急激に塩水の精製度は悪くなる。これは、共沈澱物中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の占める割合が小さくなるため、 $\text{CaCO}_3$ の粒子全部を、連結結合して、完全に共沈せしめ得ないためである。

### 5. 攪拌時間

沈澱粒子の生成反応を行う場合、化学反応の完結度に対して、攪拌時間が大きな影響を有することは極めて明らかであるが、この結果生成する $\text{CaCO}_3$ と

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物の粒子の大きさ、形状などの物理的性質に対しても影響があることが予測される。

この点を明らかにするために、同じ粗塩水を用い、攪拌時間のみを変化して、他の条件はなるべく変えずに、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物を生成せしめ、その沈降速度及び精製度を測定、比較してみた。第5表はその結果を示すものである。

× ×

第5表の結果、並びに実験の観察によれば、適当な攪拌時間を与えた $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物は、フロック状を呈し、静定性は極めて良好であるが、攪拌時間が過度に亘ると、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物の結合は、一部機械的に破られ、沈降面上に微小浮遊粒子を見るようになり、遂には、沈降面が不明となるに至る。この差は、第5表に於て精製度の差として示されている。

### 6. 攪拌強度

前項に於けると同様に、沈澱粒子の生成反応を行わしめる場合、化学反応の完結度に対して、攪拌強度がかなり影響することは当然予想されるところである。更に、この結果、共沈澱物の粒子の大きさ、形状などの物理的性質に対しても、攪拌強度が影響すると推測される。

この点を明らかにするためには、同じ粗塩水を用い、攪拌強度のみを変化せしめ、他の条件はなるべく変えずに $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物を生成し、その沈降速度及び精製度を測定、比較すればよい。これに対し、定量的な実験は行わなかったが、定性的に、実験装置に使用せるプリー回転パドル型攪拌器で与え得る最も激しい攪拌を行ったものと、攪拌強度が適当なものを比較してみた。

この結果、攪拌強度が強過ぎると、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物のフロックを粉碎し、微粒子を浮遊、遂には沈降面を認め得ない状況を呈するに至る。即ち、沈降性よき $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物

[第5表]  $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈性に及ぼす沈澱生成反応時の攪拌時間の影響。

実験 No.	比較 グループ	粗塩水組成		攪拌時間 分	沈降速度 mm/分	精製度 T-CaO g/l
		T-CaO g/l	MgO/T-CaO モル比			
18	E	4.50	0.08	30	25~30	50
19		4.50	0.08	10	25~30	31
20	F	4.85	0.14	30	15~20	20
21		4.85	0.14	10	16~18	15
22	G	5.20	0.20	30	8~9	15
23		5.20	0.20	10	10~11	10

を生成し、精精度よき塩水を得るためには、適当な強度以上の攪拌を与えることは好ましくないことは明らかである。

尚、適当な攪拌強度がどの程度であるかについては、それぞれの場合について実験検討しなければならない問題である。

#### 7. そ の 他

以上、論及せるもののほかに、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈に影響を及ぼす要因としては、粗塩水より沈澱を生成するに際し使用する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の濃度、性質及び使用過剰量、粗塩水の $\text{NaCl}$ 濃度などがある。

これらについては、本報文では論及しないで、後の機会にゆずることとする。

### IV 総 括

以上実験検討の結果を総括すれば、次の通りである。

1. 粗塩水中不純物としての $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えることにより、それぞれ $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として共沈せしめることが出来る。
- そして、この $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ をそれぞれ単独に静定除去する場合よりも、その静定性及び得られる塩水の精製度に於てすぐれている。
- 而して $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈に対して
2. 粗塩水の温度は高い程、共沈澱物の示す沈降速度は速い。
3. 沈澱量、即ち粗塩水の $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 含有量が多い程、共沈澱物の示す沈降速度は遅くなる。
4. 原塩の種類によって、共沈澱物の示す沈降速度が異なることがある。
5. 粗塩水の $\text{MgO/T-CaO}$ モル比が高くなる程、即ち、粗塩水に溶けている $\text{Mg}$ の塩類が多くなればな

る程、共沈澱物の沈降速度は遅くなるが、塩水精製度はよくなり、 $\text{MgO/T-CaO}$ モル比が低くなると、この逆の結果を与える。沈降速度及び塩水精製度の2点から考えれば、粗塩水の $\text{MgO/T-CaO}$ モル比、0.2程度が最適である。

6.  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の共沈澱物は、過度の攪拌、即ち、攪拌時間の長過ぎ、攪拌の強過ぎにより、機械的に破碎されて微粒子を生成し、静定性を悪化、塩水精製度を下げる故、適度以上に攪拌を与えてはならぬ。

### V む す び

これらの結果に基づき、われわれは、まず、第1段で粗塩水中 $\text{Mg}$ の一部を、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として静定除去し、粗塩水の $\text{MgO/T-CaO}$ モル比を約0.2に調整し、次いで第2段で、塩水中残余の $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を加え、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として共沈せしめることにより、この $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ を $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ としてそれぞれ単独に静定除去し精製を行う従来法に比べ、第1段、第2段を通じて、極めてすぐれた静定性を得、且精製度よき塩水を得ることが出来た。

就中、従来、粗塩水中の不純物 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ を、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を加え、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として静定除去する精製法は、連続操作困難とされ、専ら回分操作によっていたのであるが、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を共沈せしめる精製法を用いることにより、容易に連続精製を行って得たのは、大きな成果であると考えている。

最後に、本研究を行うにあたり、御指導を賜った日比野課長、並びに協力して下さった貞本年春、椎木隆一の両君に深く感謝の意を表し、本報告を結びたいと思います。