

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

木 佐 木 尚
 杉 岡 輝 明
 矢 野 忠 文

The Process for the Purification of Concentrated Sea Water and the
 Production of Basic Magnesium Carbonate

Hisashi Kisaki
 Teruaki Sugioka
 Tadafumi Yano

The sea water which was concentrated by the electrophoretic procedure with ion-exchange membranes contains much calcium and magnesium salts. These salts though now considered as impurities in the process of sodium chloride production, will become valuable resources in carrying out the electrophoretic processes on a large scale.

We, therefore, investigated method for purifying the brine and processes for the production of basic magnesium carbonate as a byproduct.

After testing several methods, we found the following process to be most suitable. At first step, CaCO_3 is precipitated by addition of 1.2 eqs. of sodium bicarbonate powder to the amount of Ca^{++} in the brine, and then precipitated basic magnesium carbonate as the second step by further addition of 1.0 eqs. of sodium bicarbonate powder to the amount of Mg^{++} remaining in the first purified brine. The total quantities of sodium bicarbonate powder consumed was about 1.02 eqs. to the amount of $\text{Mg}^{++} + \text{Ca}^{++}$ originally contained in the brine.

The concentrations of Mg^{++} and Ca^{++} in the purified brine widely varied according to the temperature of the brine. When the present process of the purification is combined with the process of sodium chloride production with evaporators, it will be possible to raise the yields of basic magnesium carbonate to over 95%.

The basic magnesium carbonate which had been precipitated by sodium bicarbonate powder at room temperature had the composition of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, while the one precipitated at high temperatures had the form of $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as found by the X-ray refraction.

1. ま え が き

イオン交換膜を利用する電気透析法で濃縮された海水は膜の性質や運転方法によって濃度や組成などに若干の相違があるとはいえ、多量のマグネシウム塩、カルシウム塩を混入している。これらの塩類は現在不純物として考えられているが、同法による製塩が本格化した場合は量的にも質的にも貴重な資源となりうるも

のである。

本実験は大型海水濃縮試験槽より大量に得られるかん水が塩基性炭酸マグネシウムの製造に極めて良好な条件をそなえている点に注目し、食塩、沈降性炭酸カルシウム等を副産しつつ、特に CaO 分混入の少ない塩基性炭酸マグネシウム（以下炭マグと称する）を製造する目的で行った。精製だけならば CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形で除去するのが望ましいが、単独には析

出せしめえないこと、 Mg^{++} が濃厚なため $Mg(OH)_2$ の分離が極めて困難なことも理由の一つである。

各種の方法を試みた結果 $NaHCO_3$ の結晶を用い、第一段反応で $CaCO_3$ を沈降せしめ、第二段で塩基性炭酸マグネシウムを得る方法が最適なのを見出した。この際加温したかん水を用いれば精製度、析出速度の点でいっそう好結果が得られた。

析出物質について各種の試験を行った結果、 $CaCO_3$ は Aragonite 型であり、塩基性炭酸マグネシウムは $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ に相当すると考えられるものが得られた。

2. 試料および装置

(1) 沈殿剤

濃縮海水でいどの濃度を有する $NaCl$ 溶液に Na_2CO_3 または $NaHCO_3$ を加え、各種濃度の混合溶液を用いた。一部 $NaOH$ 溶液を用いたものもある。しかし $NaHCO_3$ を粉末のまま加える方法が適しているのを確認したので大半の実験はこれによった。

(2) 装置

ほとんどの実験を図1に示したとき簡単な装置で行った。やや多量の濃縮海水を処理した場合は約 60ℓ の鉄製バットにカキマゼ機、振動フィーダーを取付けて行った。

(3) 濃縮海水の組成

かん水の濃度や組成はイオン交換膜の輸率や各イオン選択透過性、透水性をはじめとする固有な特性ならびに電流密度や海水 pH などの運転条件によって変化する¹⁾。ただし膜を透過してきた水およびイオンによって構成された溶液であるから極めて清澄なことならびに濃縮にともなう $CaCO_3$ の沈着防止のためわずかに酸性の海水を用いるから一部脱炭酸されていると

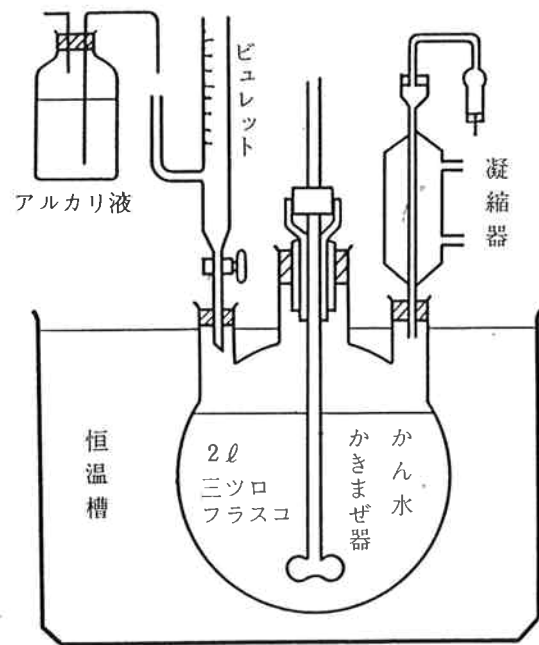


図1 実験装置

いう特徴がある。したがって前処理工程は必要なく、そのまま炭マグ製造の原料となる。電流密度 $1 A/dm^2$ で濃縮した際の一例が表1である。

3. 実験方法ならびに結果

(1) 沈殿剤の種類、濃度、添加方法ならびに析出条件の影響

工業的にも実施容易な濃縮海水の精製法を見出す目的で各種条件下 Ca^{++} 、 Mg^{++} の濃度変化を観察した。両者の混合する溶液では炭マグのみ先に析出しえないから第一段反応で $CaCO_3$ を沈降せしめ、分離したのち第二段以降で炭マグをとることにした。 $CaCO_3$ 分離の良否は炭マグの品質に大きく影響する。

表1 濃縮海水組成 (電流密度 $1 A/dm^2$)

	A			B		
	濃度 mol/l	濃縮率	濃縮比	濃度 mol/l	濃縮率	濃縮比
T-Cl	2.68 ₂	5.12	1.00	3.58 ₁	6.82	1.00
SO ₄	0.018 ₃	0.62	0.12	0.017 ₁	0.62	0.09
Ca	0.052 ₇	5.09	0.99	0.070 ₀	6.86	1.01
Mg	0.225	4.38	0.86	0.287	5.58	0.82
K	0.041	4.06	0.79	0.059	5.83	0.86
Br	0.005	6.16	1.20	0.007	8.46	1.24
Na	2.100	4.69	0.92	2.726	6.31	0.93

濃縮率；原海水に対する濃縮倍率

濃縮比；T-Cl の濃縮率を1.00とした場合の比率

A, Bは主としてイオン交換膜の厚みによる相異

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

濃縮海水組成 右の
ごときものを用いた。

[TCl] = 2.635_N
[Mg⁺⁺] = 0.249_S mol/l
[Ca⁺⁺] = 0.0569 mol/l
pH = 5.53

イ. 1_NNa₂CO₃ 溶液の添加

[NaCl] = 2.680_N, [Na₂CO₃] = 0.984_Nなる組成のアルカリ液を第一段、第二段に分けて滴下した。反応温度16°C (年間平均のかん水温度17°C) 反応後のかん水組成は表2のごとくであった。

表2 1_NNa₂CO₃ 溶液添加による析出状況

	第一段	第二段
添加量	1.20 当量	1.00 当量
T-Cl mol/l	2.640	2.625
Ca ⁺⁺ mol/l	0.0019 ₇	0.0006 ₉
Mg ⁺⁺ mol/l	0.232 ₃	0.025 ₀
pH	7.65	9.12
CaCO ₃ 除去率(%)	96.0 ₄	1.9 ₅
Mg 塩 " (%)	3.8 ₉	79.6 ₈
残存 Ca ⁺⁺ 量	2.0%	
" " Mg ⁺⁺ "	16.4%	
第二段 生成炭マグの石灰苦土比	0.77	

注 1. アルカリ液添加量; 第一段は溶存 Ca⁺⁺ 量基準, 第二段は CaCO₃ 口過後のかん水に溶存する Mg⁺⁺ 量基準である。

注 2. 石灰苦土比; (CaO/MgO×100) の重量比

第二段反応の後もなお 16% ほど Mg⁺⁺ が残存するためさらに Na₂CO₃ を粉末状で追加し, 一次精製かん水中の Mg⁺⁺ 量に対し合計 1.5 当量加えて pH 9.8 にしたが Mg⁺⁺ 濃度は 0.019 mol/l となったに過ぎない。炭マグの沈降速度は図2のごとく相当大きい。

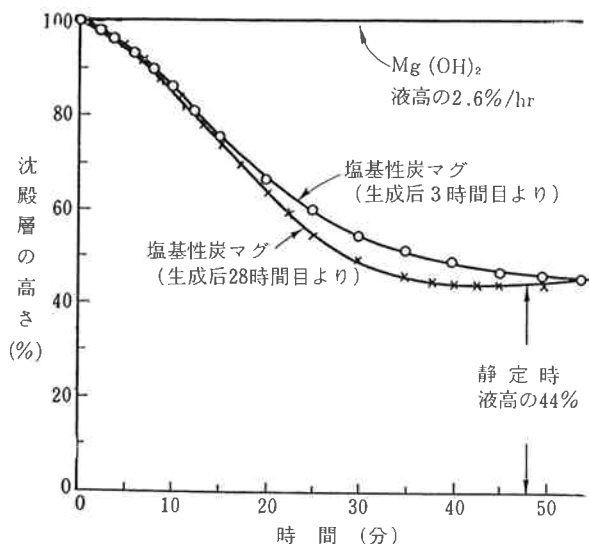


図2 塩基性炭酸マグネシウム (19°C 生成物) のかん水における沈降速度

比較のため 1_N NaOH 溶液 (NaCl 2.68_N 含有液) で Mg(OH)₂ を析出せしめた際の沈降速度は 0.32 cm/hr. (最初の 5 時間平均) であった。Mg(OH)₂ の沈殿は口紙での口過が不可能に近いが炭マグの口過は極めて容易である。

なおソルベー法の工程液では NaCl, Na₂CO₃, MgCO₃, の複塩が生成するといわれているが²⁾ ここに用いた濃度範囲では生成しないと考えてよい。

ロ. 2_N Na₂CO₃ 溶液の添加

前項と同様にして沈殿剤濃度の影響をみた。反応温度 15~17°C, アルカリ液組成 [NaCl] = 2.559_N [Na₂CO₃] = 2.074_N pH = 10.08 なるものを用いて次のごとく添加した。

第一段 濃縮海水中に存在する Ca⁺⁺ 量に対しアルカリ液 1.20 当量

第二段 一次精製海水中に残存する Mg⁺⁺ 量に対し 1.00 当量

第三段 二次精製海水中に残存する Mg⁺⁺ 量に対し 1_N NaOH 溶液 1.00 当量。

表3 2_NNa₂CO₃ 溶液添加による析出状況

	第一段	第二段	第三段
T-Cl mol/l	2.651	2.688	2.560
Ca ⁺⁺ mol/l	0.0058	0.00026	0.00020
Mg ⁺⁺ mol/l	0.215	0.0269	0.0035
pH	8.10	8.85	9.90
CaCO ₃ 除去率 %	89.1 ₈	10.2 ₆	0.1 ₂
Mg 塩 " %	9.1 ₄	77.2 ₉	12.2 ₃
残存 Ca ⁺⁺ 量	0.4 ₁ %		
" " Mg ⁺⁺ 量	1.4 ₁ %		
石灰苦土比	第二段生成炭マグ 4.2 ₂ 第二, 第三段生成炭マグ混合 2.6 ₈		

本実験より第一段反応に用いられるアルカリ液の pH が高いときは強力なかき混ぜにもかかわらず液滴周辺の pH が高くなりすぎて CaCO₃ と同時に Mg(OH)₂ の析出がおこると考えられ, かなりの量の Mg⁺⁺ が損失となっている。かかる状態で析出した CaCO₃ の沈降速度は前項のものよりかなり小さい。また 2_N 程度の Na₂CO₃ 溶液では Mg 塩除去率を上げることができない。第一段反応で Mg 塩生成のためアルカリが消費されるので Ca⁺⁺ の除去が不十分となり, しかがって第二段で炭マグを製造するに際し Ca 塩が混入するといえる。三段目の反応で析出せしめた Mg(OH)₂ は量的には少ないが口過不可能, かつ沈降性不良である。

ハ. 全アルカリ 1.5_N の NaCO₃ と NaHCO₃ 混合溶液の添加

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

アルカリ液は濃度高く、pH 低いことが望ましい。そのためには NaHCO_3 溶液が適当と思われるが、 2.6_N 程度の NaCl 溶液には 0.25_N (室温)で飽和する。本実験では Na_2CO_3 溶液に CO_2 ガスを送入して一部 NaHCO_3 として用いた。

アルカリ液の組成

$[\text{NaCl}] = 2.635_N$	$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 1.266_N$
$[\text{Total Alk}] = 1.530_N$	$[\text{NaHCO}_3] = 0.264_N$
pH = 8.58	

方法 第一段、 Ca^{++} 量に対し 1.20 当量のアルカリ液滴下。反応温度 16°C 。

第二段、一次精製海水の残存 Mg^{++} 量に対し 1.00 当量のアルカリ液滴下。反応温度 15°C 。

第三段 二次精製海水の残存 Mg^{++} 量に対し 0.5 当量の 1_NNaOH 溶液滴下。反応温度 16°C 。

第四段 (I) 三段目の反応では 0.5 当量の NaOH し加添していないのでさらに溶存 Mg^{++} 量に対し 1.0 当量の 1_NNaOH 溶液滴下。反応温度 16°C 。(II) 三次精製海水はまた Mg^{++} が相当残っているが、単に加熱するだけで析出する。したがって沈殿剤を加えずに約 90°C 、1時間の加熱を行った。

結果は表4のごとくになった。

表4 Na_2CO_3 , NaHCO_2 混合溶液 (全アルカリ 1.5_N) 添加による析出状況

	第一段	第二段	第三段	第四段(I)	第四段(II)
T-Cl mol/l	2.642	2.677	2.566	2.421	2.583
Ca^{++} mol/l	0.0025 ₄	0.0005 ₇	0.0002 ₃	0.00016	0.00019
Mg^{++} mol/l	0.217 ₈	0.044 ₀	0.030 ₃	0.004 ₈	0.002 ₀
pH	7.34	7.58	8.39	9.97	8.25
CaCO_3 除去率 %	95.1 ₈	3.4 ₈	0.8 ₀	0.1 ₅	0.1 ₀
Mg 塩 " %	4.8 ₀	70.7 ₅	6.8 ₄	14.5 ₈	16.0 ₃
炭マグの石灰苦土比		1.5 ₆	3.7 ₅	3.0 ₆	1.7 ₄
残存 Ca^{++} 量	(I)の場合	0.4 ₃ %	(II)の場合	0.4 ₈ %	
残存 Mg^{++} 量	" "	2.9 ₄ %	" "	1.4 ₉ %	

第一段の反応にて析出する CaCO_3 は pH の低いアルカリ液ほど大きい結晶となり、沈降速度は極めて大きく数分で清澄な上澄み液となる。第一段より加温すれば、析出速度は大きく、溶解度は小さくなるからさらに好結果が期待できる。第二段以後の反応は測定のため毎回口過して組成を知りつつ実施したが、実際は同一装置で行いうる。特に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は少量でも口過が困難であるけれども炭マグと一緒にすれば容易である。第三段はこのようにして分離した。第三段反応後のかん水はなお 17.5% の Mg^{++} が溶存しているが、加熱するのみで 16% は析出した。これより食塩製造の目的で蒸発缶を用うる際熱交換等で予熱した濃縮海水を用いることにより高価な NaOH を必要としないこと

がわかった。

二. 濃縮海水 50°C 加温の影響

常温よりも加温した濃縮海水の方がはるかに精製効果の大きいことがわかったので 50°C にて次のアルカリ液を用いて行った。

アルカリ液 (I) ハ. において用いたもの。第一段反応の CaCO_3 析出に使用。アルカリ液 (II) ロ. において用いたもの。第二段反応の炭マグ析出に使用。

方法 第一段 濃縮海水中に溶存する Ca^{++} 量に対しアルカリ液 (I) 1.20 当量滴下。温度 50°C 。

第二段 一次精製海水中に残存する Mg^{++} 量に対してアルカリ液 (II) 1.00 当量滴下。温度 50°C 。

第三段 二次精製かん水を $98\sim 100^\circ\text{C}$ に1時間保っ

表5 50°C 加温かん水の精製状況

	第一段	第二段	第三段	飽和かん水
T-Cl mol/l	2.646	2.655	2.757	5.363
Ca^{++} Mol/l	0.00048	0.00032	0.00015	1.4×10^{-5}
Mg^{++} mol/l	0.220 ₁	0.0207	0.0071 ₂	6.8×10^{-4}
pH	7.03	7.18	7.25	7.60
CaCO_3 除去率 %	99.0 ₉	0.1 ₈	0.4 ₀	残存 0.3 ₄
Mg 塩 " %	4.3 ₂	84.7 ₅	7.2 ₄	残存 3.7 ₀
炭マグの石灰苦土比		0.06 ₁	1.25	全炭マグに対し 0.14
アルカリ使用量 eq.	1.20	1.00		第一, 第二段合計 1.000 ₂

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

て沈殿を析出。アルカリ液は使用しない。

第四段 三次精製かん水を煮詰めて飽和溶液となした。

結果は表5のごとくであった。

加温することによって CaCO_3 や炭マグの沈降性はいっそう良好となり、アルカリ使用量も初期含有 Ca^{++} と Mg^{++} の合計量にほとんど当量で目的を達成できた。第三段で加熱により生じた沈殿は少量ではあるが沈降性はあまりよくない。しかし口過は容易であり、乾燥後 300°C に加熱すると CO_2 ガスを発生する点からやはり炭マグと思われる。

三次精製海水をさらに煮詰めて飽和に近づけると Ca 塩 Mg 塩が析出し、非常に精製度の高いかん水となる。EDTA 試薬による同一分析法で実験室水道水を分析した結果、 $[\text{Mg}^{++}] = 0.00061\text{mol/l}$ $[\text{Ca}^{++}] = 0.00022\text{mol/l}$ であった。これより Mg^{++} はほぼ同程度、 Ca^{++} はさらに1桁小さくなることがわかった。なお SO_4^{--} 濃度は 0.036mol/l であったが、十分ア法ソーダ工程、電解工程に使用できるものと思われる。

ホ. アルカリ液分割添加の影響

前項第三次精製かん水の組成中 Mg^{++} に関してはまだ不十分と考え、さらに下げることならびに第一段で分割添加した際 Ca^{++} 除去率を高めうるか否かを知るべく行った。

アルカリ液(I)および(II)は二項と同一である。

方法 第一段 濃縮海水中に溶存する Ca^{++} 量に対しアルカリ液(I)1.15当量添加し、約16時間後さらに0.05当量追加した。したがって合計1.20当量のアルカリ液を使用。反応温度 50°C 。

第二段 一次精製海水に溶存する Mg^{++} 量に対しアルカリ液(II)を1.00当量添加。温度 50°C 。ただし沈殿は分離せずそのまま次の反応を実施した。

第三段 二. の結果を参照し一次精製海水中に溶存する Mg^{++} 量の3.50%に相当する1N NaOH 溶液を添加。反応温度 50°C 。

第四段 三次精製かん水を単に $98\sim 100^\circ\text{C}$ 、2時間加温した。

結果は表6のごとくであった。

表6 アルカリ液分割添加の際における精製状況

T-Cl mol/l	第一段	第三段	第三段	第四段
Ca^{++} mol/l	2.645	口過せず	2.650	2.717
Mg^{++} mol/l	0.00068 ₂	引続いて	0.00017 ₇	0.00008 ₂
pH	0.210 ₂	第三段を	0.0203	0.0051 ₄
CaCO_3 除去率 %	7.72	実施	8.30	8.90
Mg 塩 " %	98.7 ₀	—	0.89	0.22
炭マグの石灰苦土比	8.5 ₅	—	80.8 ₀	8.0 ₂
			0.35	0.84
全マグネシウム塩の石灰苦土比	0.38			
アルカリ使用量 初期溶存 $\text{Mg}^{++} + \text{Ca}^{++}$ に対し			1.018当量	

第一段反応であとから追加した0.05当量のアルカリは Mg 塩の析出に使われたと考えられ前項の実験にくらべて Ca^{++} の除去は良くない。すなわち分割添加は炭マグの収量を低下せしめる。なお前項にくらべてかん水 pH が高いため、最後の Mg^{++} 残存割合は2.6%と低くなった。しかし NaOH の使用は有利とはいいがたい。なお表6の第四段精製海水程度では飽和状態まで煮詰めてもわずかに濁りが現われる程度である。第二段三段の反応を連続して同一装置内で行わせると第二段生成物のみの場合より沈降速度はいくらか小さくなるが口過にはほとんどさしつかえない。

ヘ. アルカリ液急速添加の影響

前項までの実験は濃縮海水をかき回しつつ徐々にアルカリ液を加えたが実装置運転を考慮して一時に規定量を加え、その影響をみた。アルカリ液組成は二項と同一である。

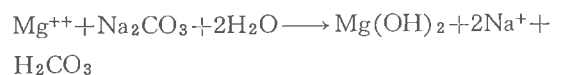
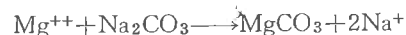
方法 第一段 含有 Ca^{++} 量に対しアルカリ液(I)1.00当量を一時に添加。 14°C 、2時間反応後口過。

第二段 残存 Mg^{++} 量に対し1.018当量のアルカリ液(II)を一時に添加。 14°C 、3時間かくはん後約 85°C に1時間加温後口過した。

結果は表7のごとくであった。

第一段で一時に添加する方法は CaCO_3 の析出に使われるべきアルカリが Mg^{++} の沈殿に消費され、したがって第二段に得られる炭マグの石灰苦土比を高めると考えられる。添加時に Mg 塩と思われる沈殿が一たん多量に生成するのが観察される。

これについては

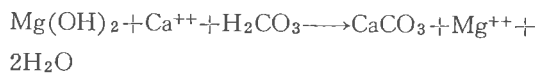
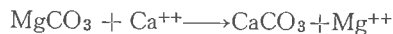


なる反応で生じた MgCO_3 又は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

表7 アルカリ液急速添加時の析出状況

	第一段	第二段
T-Cl mol/l	2.640	2.787
Ca ⁺⁺ mol/l	0.0047 ₇	0.00009 ₅
Mg ⁺⁺ mol/l	0.245 ₅	0.0063
pH	7.93	8.27
CaCO ₃ 除去率 %	90.9 ₉	8.7 ₉
Mg 塩 " %	5.1 ₃	91.9 ₉
残存 Mg ⁺⁺ 量	2.8 ₇ %	
残存 Ca ⁺⁺ 量	0.2 ₂ %	
炭マグ中の石灰苦土比	2.72	
アルカリ使用量 溶存 Mg ⁺⁺ +Ca ⁺⁺ に対し	0.97 ₂	



のごとく変化すると考えられている²⁾。第二段で一時的に加えるのはさしつかえない。口過も容易な沈殿を得た。

ト. NaHCO₃ 結晶(粉末)添加の影響

今までの実験から第一段に添加する沈殿剤は pH 低く濃度は高くするという条件に合致すべく、NaHCO₃ の結晶を粉末のまま添加し、湿式分解で Na₂CO₃ に変化せしめてみた。多量の濃縮海水を処理する場合設備の保持量を小さくするのに著しい効果があると考えられる。

方法 第一段 NaHCO₃ (局方) 結晶を Ca⁺⁺ に対し 1.15 当量添加。所要時間 15 分。温度 50°C。

第二段 二項に用いたアルカリ液(II)を残存 Mg⁺⁺ 量に対し 1.00 当量一時に添加。温度 50°C。

第三段 二次精製かん水を 98°C、1 時間加温。

結果は表 8 のごとくであった。

第一段に NaHCO₃ の粉末を添加した場合は Na₂CO₃

溶液を添加したときにみられる Mg 塩とおぼしき沈殿が現われない。しかし 50°C では分解速度が大きすぎ

表8 NaHCO₃ 粉末添加時の析出状況

	第一段	第二段	第三段
T-Cl mol/l	2.637	2.643	2.735
Ca ⁺⁺ mol/l	0.0010 ₉	0.00006 ₁	0.00005 ₅
Mg ⁺⁺ mol/l	0.236 ₃	0.0091 ₄	0.0039 ₂
pH	7.32	8.53	8.65
CaCO ₃ 除去率 %	98.0 ₈	1.8 ₁	0.01 ₉
Mg 塩 " %	14.9 ₃	80.8 ₆	2.4 ₄
炭マグの石灰苦土比		0.63	0.23
第三次精製かん水 Ca ⁺⁺ 残存量	0.12%,		
Mg ⁺⁺ 残存量	1.7 ₃ %		

るとみえて Mg 塩の損失も大きい。保持量減少のためには第二段にも NaHCO₃ 粉末を添加すべきである。Na₂CO₃ 粉末を添加するときは粒子の周辺におそらく Mg 塩とみられる殻が生成して溶解しない。長時間かきまぜ後は中空の殻が残る。

(2) 炭酸カルシウムの析出に及ぼす重炭酸ソーダ添加量の影響

第一段反応で CaCO₃ を析出せしめる際、NaHCO₃ を粉末のまま添加する方法は Mg 塩の損失を小さくでき、アルカリの利用率高めるのに有効なため、20°C、50°C、90°C の温度で Ca⁺⁺、Mg⁺⁺ 濃度の時間的变化を測定した。沈殿剤として用いた NaHCO₃ は含有 Ca⁺⁺ 量に対し 1.0、1.2、1.4 当量である。この際 Na₂CO₃ 溶液や前回生成した CaCO₃ を結晶の種として加えることも行った。

結果は図 3、4、5 および表 9 のごとくであった。

当然のことながら常温 (20°C) では NaHCO₃ の分解速度が小さいので CaCO₃ 析出速度も小さい。同一

表9 第一段反応の重炭酸ソーダ添加量と擬似平衡濃度 (温度 20°C ± 1°C)

25時間後					
重曹添加量	1.0	1.2	1.4	1.2 ⁽¹⁾	1.2 ⁽²⁾
[Mg ⁺⁺] mol/l	0.234 ₅	0.230 ₄	0.229 ₆	0.225 ₆	0.214 ₂
[Ca ⁺⁺] mol/l	0.031 ₁	0.028 ₂	0.023 ₁	0.021 ₉	0.002 ₂
1週間後					
[Mg ⁺⁺] mol/l	0.232 ₂	0.226 ₈	0.226 ₆	0.225 ₀	0.213 ₉
[Ca ⁺⁺] mol/l	0.022 ₇	0.015 ₃	0.010 ₁	0.015 ₁	0.001 ₈
pH	7.70	7.80	7.52	7.68	9.18

(1) 結晶核として前回に生成した CaCO₃ 添加

(2) 1.5_NNa₂CO₃+2.64_NNaCl 混合溶液添加。

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

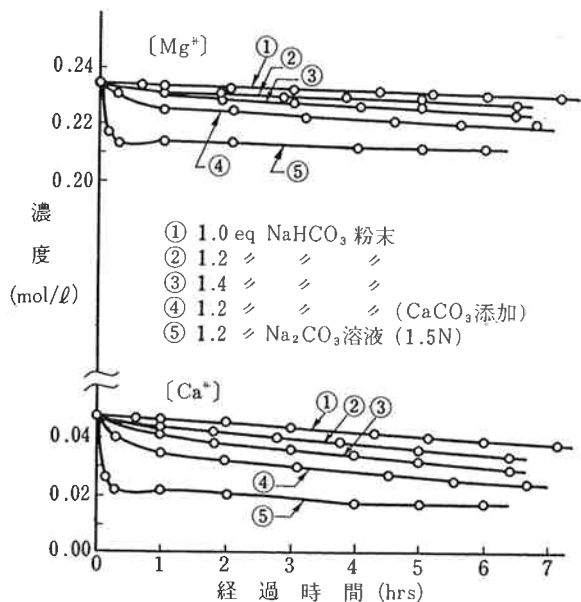


図3 20°CにおけるCa⁺⁺, Mg⁺⁺ の濃度変化

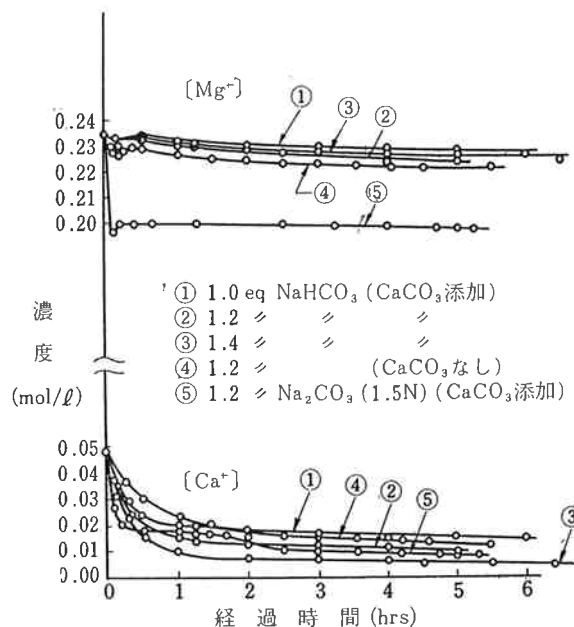


図4 50°CにおけるCa⁺⁺, Mg⁺⁺ の濃度変化

添加量でも CaCO₃ 結晶添加時の方が早く析出し器壁にもつかないが擬平衡時濃度は変わらない。NaHCO₃ 添加量の大きいほど精製度は良くなるが使用量の割にはよくならない。含有 Ca⁺⁺ 量に対し 1.2当量が適当であると考えられる。

第一段反応に NaHCO₃ 粉末を用いるならば、Na₂CO₃ 溶液にくらべ、Mg 塩の損失は小さくなる。しかし高温で添加すると分解速度が大きく Na₂CO₃ 溶液添加時の状況に類似してくるので、比較的低温で添加後加熱する方法が最もよいと考えられる。

(3) 炭マグ析出におよぼす重炭酸ソーダ添加量の影響

第二段反応は目的の塩基性炭酸マグネシウムを析出せしむる工程である。装置内保持量を小さくすること、ならびに結晶形不定(後述)の理由により第二段にも NaHCO₃ 粉末を用うることとした。測定し易い範囲として 50°C をえらび、下記の濃縮海水を一次精製したかん水を各種の実験に用いた。NaHCO₃ 粉末の添加量は溶存 Mg⁺⁺ 量に対し、0.85, 1.00, 1.15, 1.30 当量である。かたまりにならぬよう碎きながら 5 分間で加えた。

	濃縮海水組成	1次精製かん水
T-Cl mol/l	2.667	2.781
Ca ⁺⁺ mol/l	0.0550	0.00162
Mg ⁺⁺ mol/l	0.256 ₂	0.249 ₇
pH	5.47	7.65

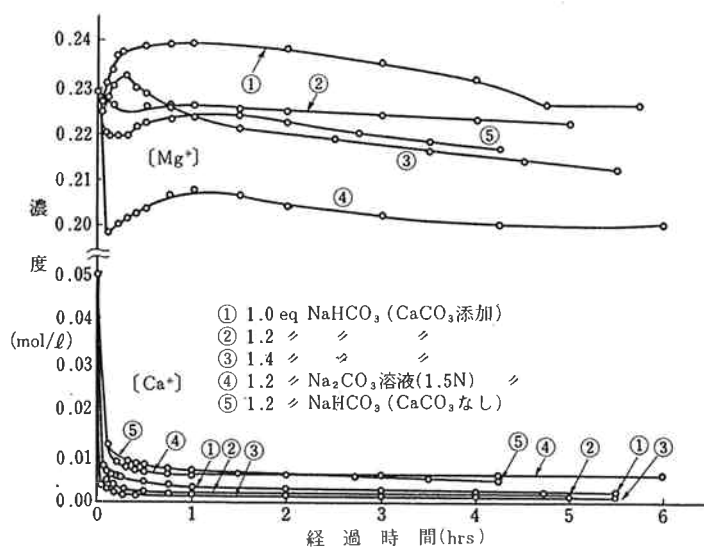


図5 90°CにおけるCa⁺⁺, Mg⁺⁺ の濃度変化

結果は図6, 表10に示した。

NaHCO₃ 添加量の大きなるほど炭マグの収量は大きくなるが、次に述べる温度の影響がはるかに大きい。したがって 1.0 当量以上の使用は経済的でない。初期の炭マグ析出速度は NaHCO₃ の分解速度にも影響されるところであるが当量度の増加につれ急速に大きくなっている。なお表10の最下欄は添加した NaHCO₃ はほとんど Na₂CO₃ に変化していると考えてよいので Mg⁺⁺ 濃度と当量度から CO₃⁻⁻ を推定して求めたものである。

(4) 炭マグ析出反応におよぼす温度の影響ならびに結晶の性質

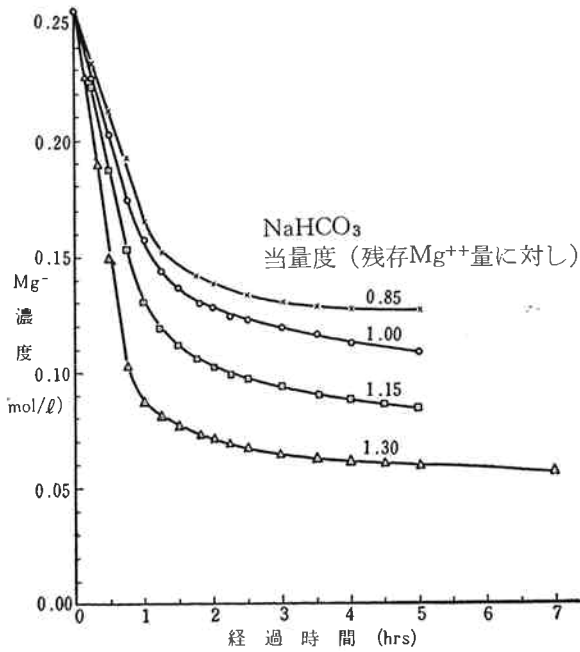


図6 炭マグの析出速度と NaHCO₃ 添加量の関係 (温度50°C ± 2°C)

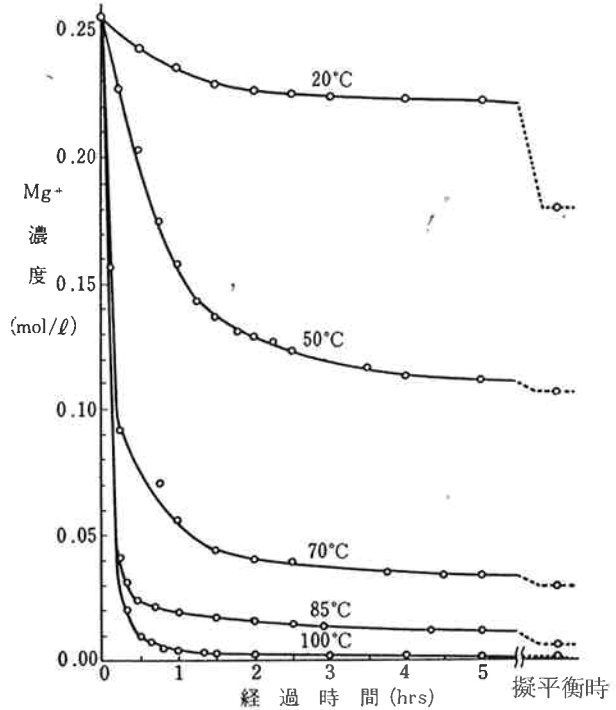


図7 炭マグ析出速度と温度の関係
(固体 NaHCO₃ を Mg⁺⁺ 量に g 対し 1.00 当量添加)

表10 NaHCO₃ 添加量と擬似平衡濃度
(温度 50°C ± 2°C, 反応後 24時間)

当 量 度	0.85	1.00	1.15	1.30
重曹添加量 (gr/かん水 1ℓ)	36.0	42.3	48.6	55.0
[T-Cl] (mol/l)	2.767	2.779	2.757	2.760
[Ca ⁺⁺] (mol/l)	0.0011 ₁	0.0009 ₂	0.0002 ₈	0.0001 ₈
[Mg ⁺⁺] (mol/l)	0.125 ₃	0.106 ₇	0.079 ₂	0.042 ₈
pH	7.50	7.35	7.70	7.58
[Mg ⁺⁺]・[CO ₃ ⁻⁻]×10 ²	1.09	1.16	0.93	0.51

表11 温度と擬似平衡濃度
(固体 NaHCO₃ を Mg⁺⁺ 量に 対し 1.00 当量添加)

温 度 (°C)	20°	50°	70°	85°	100°
[T-Cl] (mol/l)	2.751	2.779	2.786	2.800	2.890
[Ca ⁺⁺] (mol/l)	0.0016	0.00092	0.00027	0.00025	0.00008
[Mg ⁺⁺] (mol/l)	0.188 ₈	0.106 ₇	0.029 ₁	0.0054	0.0008 ₉
pH	7.27	7.35	7.68	8.10	8.47
[Mg ⁺⁺] ² ≡[Mg ⁺⁺]・[CO ₃ ⁻⁻]	3.6×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	8.4×10 ⁻⁴	2.9×10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁷

イ. 各温度における炭マグ析出速度

前項と同一の一次精製かん水を用い、20°, 50°, 70°, 85°, 100°C の温度にて炭マグを析出せしめた。いずれの温度も含有 Mg⁺⁺ 量に対し 1.00 当量の NaHCO₃ 粉末を添加した。

結果は図7 および表11に示したごとくである。

高温 (70°C以上) での初期炭マグ析出は実際のな

操作にはさしつかえない速さで進行する。なお温度は高いほど炭マグの溶解度は小さくなる。20°C にて析出した結晶は針状のサラサラした状態のものであるが、50°C の析出塩は微粉状、かついささかネットリした状態で沈降性不良である。しかし1時間後には上部に清澄な液層をみることができる。しかるに 70°C 生成物は全体がゲル状の粘り状態となり沈降性全く不

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

良である。ただし吸引口過,遠心口過は容易である。逆に85°C生成物は沈降性良好となり100°C生成塩にいたっては極めて良好な沈降性を有するものであった。

ロ. 炭マグの組成

塩基性炭酸マグネシウムは, $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ または $x'\text{MgO} \cdot y'\text{CO}_2 \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ の形で表現され³⁾ 各種の係数を有するものが報告されている。

る。I項の各温度で生成した炭マグを分析し, 特級試薬の組成と比較した結果が表12である。

70°C生成物などはゲル状であるため試料の乾燥過程に難点があると思われるが, 後述のX線回折図などから85°C以上の生成物は $x : y : z = 4 : 1 : 4$ または $x' : y' : z' = 5 : 4 : 5$ に相当し, 20°C生成物は $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が主成分と推定される。

表12 炭マグの析出温度と組成 (Mol%)

析出温度 °C	20°	50°	70°	85°	100°	試薬
MgO	31.9	24.0	15.8	33.9	34.1	33.5
CO ₂	22.5	21.5	23.1	27.1	27.1	27.0
H ₂ O	45.6	54.5	61.1	39.0	38.8	39.5

ハ. 熱分解の状況

熱天秤にて各温度における生成物約300mgを分解し重量減少の割合を測定した。その結果を図8に示した。

図より明らかに50°C以下での生成物と70°C以上の生成物との二グループに分けられる。低温生成物は二段で分解するのに対し, 高温生成物は三段で分解する。第一段の分解は減少重量の割合, ならびにCO₂ガスが発生しないことから結晶水の逸散過程であることを確めた。低温グループの第二段, 高温グループの第三段はCO₂の発生することからMgCO₃の分解過程である。しかし後者の第二段はH₂Oと同時にCO₂も発生することから, Mg(OH)₂に引続いてMgCO₃の分解が始まっていると推定した。各塩単独の分解温度はMg(OH)₂300°C前後, MgCO₃約560°Cである⁴⁾。

ニ. 炭マグのX線回折図

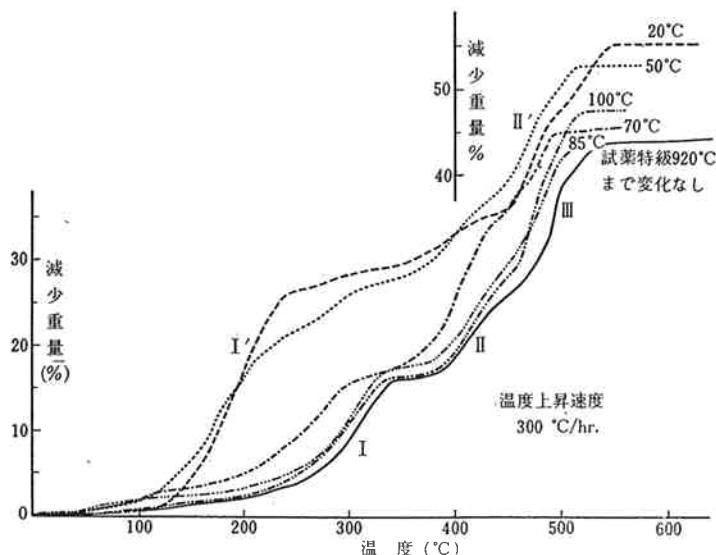


図8 炭マグ熱分解曲線

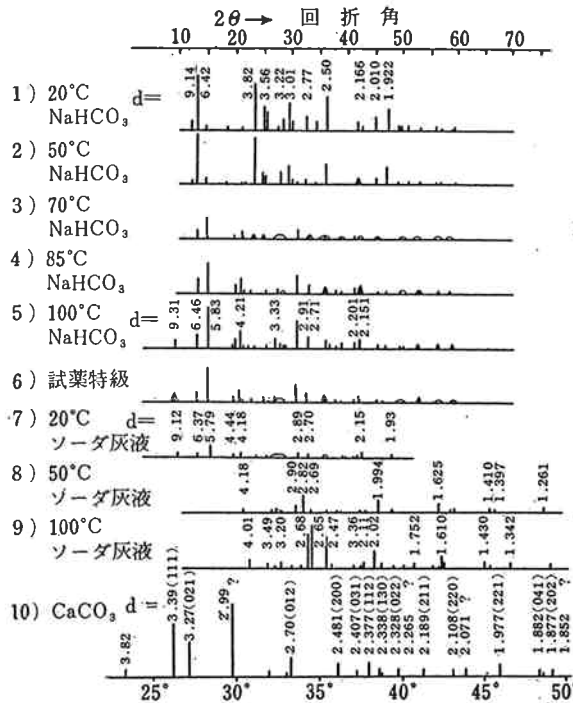


図9 炭マグのX線回折図 (Cu Kα)

各温度で析出した炭マグのX線回折図は図9のごとくである。(1)~(5)はNaHCO₃粉末を添加して製造したものであり(6)は参考試料として用いた特級試薬である。(7)~(9)は1.5%Na₂CO₃溶液を急速に加えて得た炭マグの中の1例であるが, 同温度でも毎回同一の回折図は得られなかった。

この結果からNaHCO₃にて析出させた場合低温ではMgCO₃・3H₂Oが主として生成し高温になるほど4MgCO₃・1Mg(OH)₂・4H₂Oの結晶になっているといえる⁵⁾。

なお炭マグを析出せしめる前に得られた

濃縮海水の精製ならびに塩基性炭酸マグネシウムの製造

CaCO₃ は最下欄に示したごとく、Aragonite であつた⁵⁾。格子常数2.99の線は Calcite の最強線のごとく思われるが他の線が強度的に小さいので確認していない。海水から常温で析出せしめるときはやはり Aragonite となるが²⁾ 高温海水でも急激に析出させると同一物になるといわれている⁶⁾。

(5) 濃縮海水の精製ならびに炭酸カルシウムと塩基性炭酸マグネシウムの製造試験

第一、第二段の反応における沈殿の析出条件についてはほ明らかな知見を得たので、実際に製品を取得すること、ならびに実装置適用の難易を確める目的で行つた。

装置；約60ℓの容積を有するホーロー引鉄製バットにかきまぜ機、パイプヒーター(2kw)をとりつけて用いた。上面は塵埃除けのためビニールシートをかぶせたが加熱による蒸発水分はにげるにまかせた。

方法；表13に示した濃縮海水43.0ℓをはりこみ、局方

重曹458gr.(含有Ca⁺⁺量に対し1.15当量)をよくほぐして電磁式振動フィーダーで加えた。所要時間20分。添加終了とともに加熱を始め、4時間後口過してCaCO₃を分離した。重曹溶解時の温度10°C、反応終了時の温度85°Cであつた。第二段は同バットに一次精製かん水42.0ℓをはりこみ、局方重曹1941gr.(残存Mg⁺⁺+Ca⁺⁺量に対し1.00当量)をかき回しつつ第一段と同様にして加えた。所要時間30分。なおこの際は添加開始と同時に加熱を始め、反応時間4時間30分のうち最終温度90°Cには約3時間保たれた。炭マグの沈殿は遠心分離機(口布F711, 旭化成製)にて口過し、約80°Cの温水洗浄後アルミ製平底バットにひろげて約100°C、5時間乾燥した。乾燥物は団塊状であるからあら砕きしてふるいにかけて製品とした。粉碎にあたり、ボールミルは器壁にぬりつくため用いられない。

結果は表13に示したごとくになった。

表13 濃縮海水の精製ならびに炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム製造試験結果

(かん水組成)	濃縮海水	第一段かん水	第二段かん水
T-Cl mol/l	2.667	2.725	2.750
Ca ⁺⁺ mol/l	0.055 ₁	0.0008 ₀	0.00006 ₉
Mg ⁺⁺ mol/l	0.256 ₂	0.255 ₁	0.0064 ₃
pH	5.45	8.00	8.18
CaCO ₃ 除去率		98.6%	1.3 ₁ %
炭マグ除去率		2.4 ₁ %	95.2%
計 算 値 実 際 量 (乾 燥 物)			
取 得 量	CaCO ₃	2.335mol	233gr
	炭マグ	10.50mol	970gr
含 水 率	CaCO ₃		23.5% (wet)
	炭マグ	熱水洗浄物	75.8% (")
		冷水洗浄物	79.1% (")
炭 マ グ 嵩 比 重		40メッシュ以下	20メッシュ以下
	落して充填した場合	240gr/l	238gr/l
	押し込んだ場合	300gr/l	280gr/l
分 析 結 果 (JIS K1413—1951の方法)			
	水 分	水 溶 分	塩酸不溶分
			強熱減量
			R ₂ O ₃
			CaO
			MgO
粗 製 品 (%)	0.04	10.1	0.03
特号品規格 (%)	2 >	0.7 >	0.1 >
			27.9
			54~58
			trace
			0.1 >
			0.22
			61.7
			0.2 >
			41 <

炭マグロ滓は冷水で洗浄するとねばって非常に洗いにくくなり、洗浄水にもかなり溶解するからできるだけ熱水洗浄が望ましい。製品の分析結果はNaClがかなり残っていること、乾燥の際揮発成分の逸散したことを示している。特号品規格から石灰苦土比を算出すると0.49となるが、ここに得た製品は0.36である。こ

の値が1以下ならば十分マグネシヤクリンカーとして用いうる⁷⁾ので、更に洗浄、乾燥の工程に検討を加えて耐火物原料とすることも考えられる。

4. ま と め

イオン交換膜法で得られた濃縮海水の精製ならびに