

## 水マグより無水塩化マグネシウムの製造

江上 一郎\* ・ 片山忠三\*\*

## 1. は し が き

工業用非鉄金属材料中古くから広く用いられていた Cu, Pb, Zn, Sn 等の金属は、すでに各国ともその資源の不足を来し、現在ではそれ等の低品位の鉱石から低廉な金属を得るための製錬法が焦眉の問題となつている。今世紀の初頭から Al がこれ等の従来の金属材料中に目覚ましい勢で抬頭し、さらにそれに続いて Mg, Ti 等の金属が新分野を開拓しつつあり、これ等のいわゆる軽金属はすでに確固たる工業用基礎的金属としての発展の緒についたものといわなければならない。

このような時に当つて、わが国においては、Al の生産は再開されて年々生産額を増加しつつあり、Ti の製錬も漸次工業化の気運に恵まれつつあるに反し、Mg のみは生産の必要を痛感しつつも未だに具体的再開の域に到つていないのは誠に遺憾なことである。米国においては、戦後縮小された Mg 工場が、軍需用また殊に拡大された平和産業的需用の増大化に応じて続々と再開されて、年々急激な増産を挙げ、すでに前大戦中に比敵する生産量に達している。わが国においては、金属 Mg の利用に関する研究ももちろん重要であるが、これと同時に新しい情勢下において如何なる資源を如何に低廉に製錬するかという問題の解決が急務である。

戦前戦後を問わず、諸外国においても日本においても、種々の Mg 製錬法の中で、塩化物電解法がその主流をなしていた。わが国においては、先ず苦汁を原料としこれを加熱脱水することによつて塩化物電解質を製造していたが、その後の Mg 需要量の増加と苦汁事情の悪化と共に、満洲産マグネサイト鉱を原料とする方法が多く用いられるようになった。この間、海水を処理して得られる Mg(OH)<sub>2</sub> の利用が研究され、鈴木寛氏の方法が注目をひいた。マグネサイト鉱は満洲、朝鮮に龐大な埋蔵量を有するにもかかわらずその入手の困難な現在、最も有望でありかつ唯一の資源は四周の海水である。わが国において Mg の資源を海水に求めるとき、その資源は全く“無限”と称して差支えない。すなわち、海水中には約 0.13% の Mg があり、毎年 100 万 t づつ 100 万年間これを採つてもその含有量は約 0.12% に低下するのみであるといわれている。Mg 工業における海水の利用法は、前記のように、製塩工業の副産物である苦汁の加熱脱水と海水を直接処理して Mg(OH)<sub>2</sub> を製造して

これを利用する方法の二つがある。前者は量的に制限を受けるが後者は独立的で量的に伸縮ができる。また前者はそのまゝでは塩化物電解法に限られるが、後者は他の方法にも利用し得る特徴があり、従つて今後わが国における Mg 工業は、“無尽蔵”の海水を資源とし、これを処理して得られる Mg(OH)<sub>2</sub> を原料として金属 Mg を製造する方法が主流をなすようになると期待される。著者等の研究室では、このような意味において、海水より得られた Mg(OH)<sub>2</sub> を原料として、これを塩素化して無水の MgCl<sub>2</sub> を製造する研究、塩化物電解法における電解溶の研究、電解の基礎的研究および電解法の改善、並びにその中間試験的研究を進めているが、ここには Mg(OH)<sub>2</sub> を原料とする無水 MgCl<sub>2</sub> の製造に関して行つた基礎的研究、中間試験的研究並びに工業化試験の結果について取まとめて述べる。

## 2. 水酸化マグネシウムの製造

海水中に含有されている化学成分およびこれ等の利用方法については、本研究所の岡宗次郎教授が研究されており、また本誌本号に記述されているので、ここには順序として海水から Mg(OH)<sub>2</sub> を製造する方法の概略を述べておく。

この製造方法は大別して二方法に分けられる。一つは石灰乳にて Mg(OH)<sub>2</sub> 沈澱を落す法であり、他は苛性曹達で処理して Mg(OH)<sub>2</sub> 沈澱を得る方法である。いずれも海水中に存在する Mg<sup>++</sup> に OH<sup>-</sup> が結合する反応すなわち Mg<sup>++</sup> + OH<sup>-</sup> = Mg(OH)<sub>2</sub> を基礎とするものである。

第一の方法では、まず石灰を焙焼して生石灰とし、これを粉砕したものに水を加えて石灰乳を作り、海水を入れた槽中に滴下して Mg(OH)<sub>2</sub> を沈澱せしめる。これを洗滌、濾過、乾燥して Mg(OH)<sub>2</sub> 粉末とする。この場合、純度の高い Mg(OH)<sub>2</sub> を得るのに問題となるのは、第一に使用する石灰中の不純物であり、米国では工業的にカキ殻を焼いたものを用いている。第二には加える石灰乳の量であり、当量以上に加えると製品中に石灰分が混入してくる。第三には Ca(OH)<sub>2</sub> にて処理した後の沈澱の洗滌であり、これを充分に行つて塩化物、硫酸塩を除く。このような点に充分注意しても、等に製品中の CaO 分を除去することは工業的に極めて困難である。

第二の方法は、石灰乳の代りに NaOH を使用するもので、この場合には、海水中の石灰分、NaOH 中の Na<sub>2</sub>

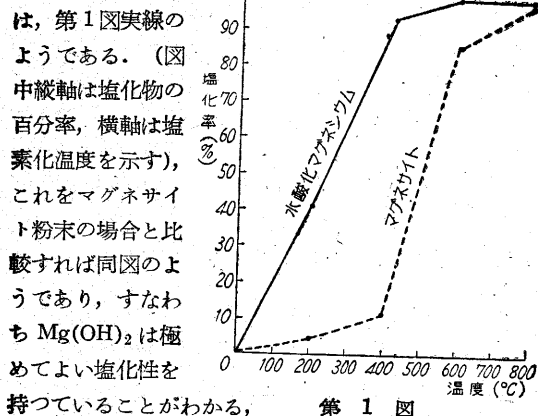
\* 所員・教授 \*\* 所員 助手

CO<sub>2</sub>が海水中の石灰と化合してCaCO<sub>3</sub>となる等の原因によつて製品の純度が落ちるから、海水中の石灰分をあらかじめNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>にて充分に落とすとか、煮詰めた儘のすなわちNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含まないNaOHを使用する等の注意が必要である。

3. Mg(OH)<sub>2</sub>より無水MgCl<sub>2</sub>製造の基礎的研究

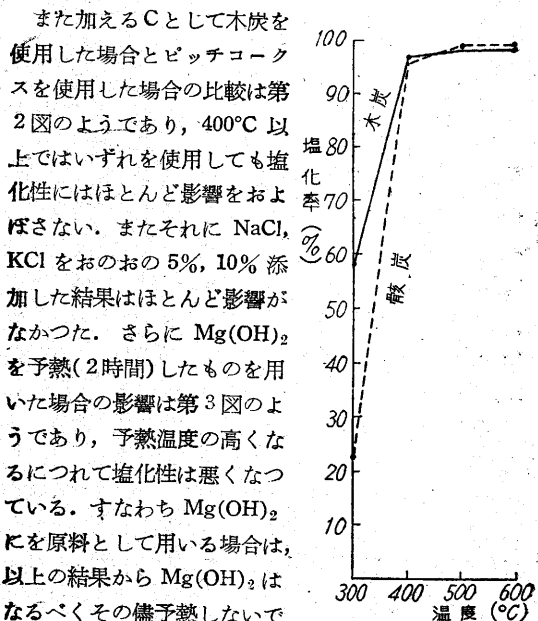
著者は嘗てMgO, MgCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>より無水MgCl<sub>2</sub>を製造する一連の基礎的研究を行つたがMg(OH)<sub>2</sub>より無水MgCl<sub>2</sub>を製造するに必要な塩素化資料のみを簡単に述べると次のようである。

Mg(OH)<sub>2</sub>約2grにC粉末をその20%加え、ポートに入れて管状電気炉中にてCl<sub>2</sub>瓦斯を充分に通じつ加熱塩素化させた結果



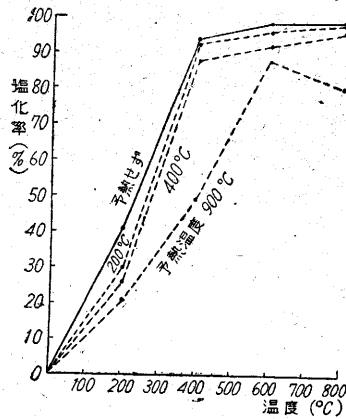
第1図

は、第1図実線のようにである。(図中縦軸は塩化物の百分率、横軸は塩素化温度を示す)、これをマグネサイト粉末の場合と比較すれば同図のようであり、すなわちMg(OH)<sub>2</sub>は極めてよい塩化性を持つていることがわかる、



第2図

また加えるCとして木炭を使用した場合とピッチコークスを使用した場合の比較は第2図のようであり、400°C以上ではいずれを使用しても塩化性にはほとんど影響をおよぼさない。またそれにNaCl, KClをおのおの5%, 10%添加した結果はほとんど影響がなかつた。さらにMg(OH)<sub>2</sub>を予熱(2時間)したものをを用いた場合の影響は第3図のようであり、予熱温度の高くなるにつれて塩化性は悪くなつてゐる。すなわちMg(OH)<sub>2</sub>を原料として用いる場合は、以上の結果からMg(OH)<sub>2</sub>はなるべくその儘予熱しないで使用することが望ましく、加

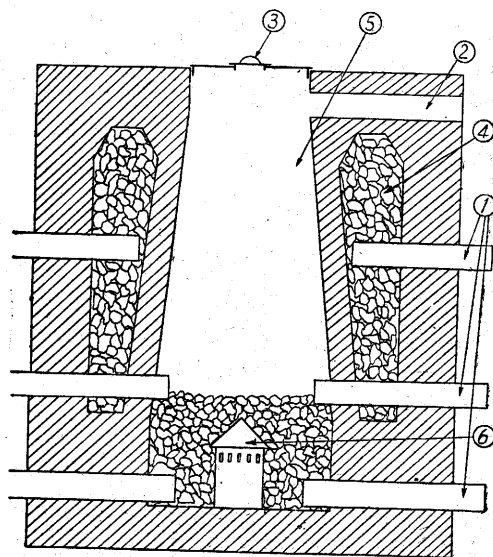


第3図

りやすい。これを塩素化するには、塩素気流中にて600°C以上に加熱すればよいが、工業的に塩化炉等を用いる時は800°C—1,000°Cに加熱して反応を速かに進行させる必要がある。

4. 大型塩化炉および工業化試験

わが国においては、昭和19年から20年にかけて、無水MgCl<sub>2</sub>を直接製造する大型塩化炉の工業化試験が行われ当時の逼迫したMg生産に大きな成果をもたらした。特に三菱式大型塩化炉は諸所の工場に建てられたが旧帝国マグネシウム会社の酒田工場には、当時三菱式の塩化炉と航研式塩化炉(いずれも日産2t)が設置されて工業化試験が行われた。いずれも骸炭層を抵抗発熱体として交流を通じて炉内を加熱し、原料を上部より装入して下部より塩素ガスを送り、生成されたMgCl<sub>2</sub>を熔融状態で取出す型の炉で未だ試験を完了しない中に終戦となり操業を中止した。(第4図参照)しかし原料として満洲産のマグネサイト鉄とピッチコークスを使用し高純度のMgCl<sub>2</sub>が大量に得られたために、電解操業にも種々の好成績をもたらした。この試験で遭遇した最も大きな困難はいわゆる「多珪酸物質」が炉内に蓄積して長



①黒鉛電極, ②排気道, ③原料装入口  
④加熱骸炭層, ⑤反応塔, ⑥塩素塔

第4図

期の連続運転を阻む問題であり、この問題は未解決の儘試験は中心された。従つてこれ等の炉の平均塩素利用率も正確に捉えることは難しいが、航研式塩化炉操業中の最好調期(6日間)のみの成績でも第1表のようであり、平均塩素濃度が悪かつた事情もあるが、その塩素利用率は60%を越えていない。またその期間の製品の平均分

第 1 表

製品重量 (kg/24 hr)	電力量 (kWh/kgMgCl <sub>2</sub> )	平均塩素濃度 (%)	平均塩素利用率 (%)
692	2.55	79	57.8

析値は第2表の通りである。経済的理由から塩素利用率

第 2 表

MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
96.06	2.33	0.14	0.14	0.09

はなるべく高いことが望ましいのはもちろんでまだまだこの値は不満足ではあるが、それでも当時広く採用されていたいわゆる「鉍石法」よりも遙かに高いものであつた。

この塩化炉を用いて、マグネサイト鉍に引続き海水から得られたいわゆる「水マグ」—Mg(OH)<sub>2</sub> を原料として使用した場合の試験結果は、或る程度の予測はしていたが極めて好成绩であつたことは注目を要する。当時同工場には水マグ団塊が約 6t 貯蔵されていた。この団塊は、海水から NaOH 法によつて製造した水マグ (85%) に木炭粉末 (10%)、鋸屑 (C に換算して 5%) を加えて 5 cm 立方の団塊としたものである。試験の結果は、基礎的研究結果から判るように反応が速かて原料の炉内消化が非常に速く、原料運搬能力の限界を超えて4日目には全貯蔵量を尽してしまつた。製品量も3日目には 1,417 kg/day と云う同炉の最高値を示した。また塩素利用率もこれと共にいちじるしい成績を示し、最高値 96% を記録した。その間の成績を纏めると第3表のようである。

第 3 表

製品重量 (kg/24 hr)	電力量 (kWh/kgMgCl <sub>2</sub> )	平均塩素濃度 (%)	平均塩素利用率 (%)
1,021	2,06	62,0	73.0

試験期間が極めて短かつたので、この値をそのまま批判することは避けなければならないが、しかし塩化炉用原料として水マグ団塊を用いることは極めて有望であると考えられる。炉の原料消化がよくなれば日産能力が増し、塩素利用率が高くなれば生産単価が低廉となる。さらにまた原料中に含まれる S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分が鉍石に比較して調整しやすくなるため、いわゆる「多珪酸物質」の蓄積による困難を軽減し得る可能性がある。第4表にその製品

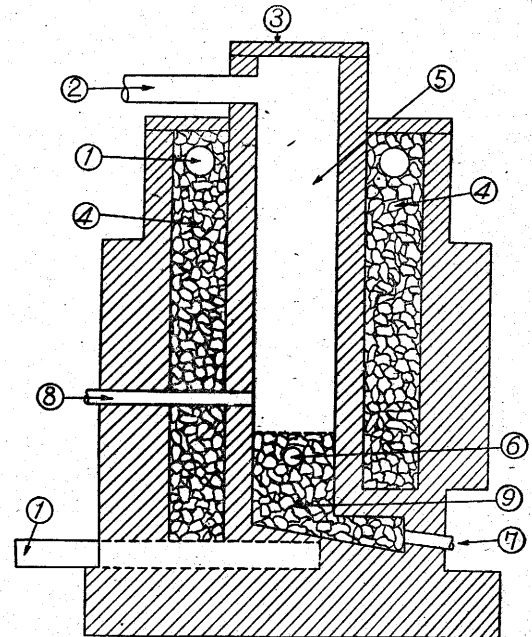
分析値を掲げる。

第 4 表

MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
96.19	1.15	0.27	0.92	0.08

5. 中間試験的規模の塩化炉

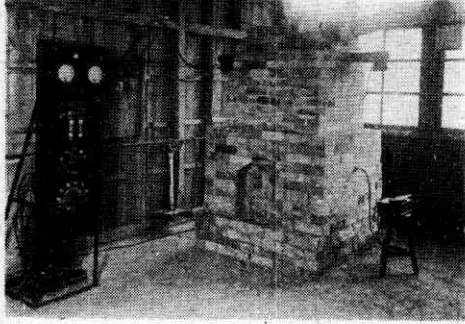
前記のよりに海水から製造した水マグを用いて塩化炉によつて無水 MgCl<sub>2</sub> を製造することの有利な点に着目して、著者等は引続き実験室において中間試験的規模の塩化炉(日産 30~50 kg)の試験を行つた。目的は、塩化物電解法の基礎的並びに中間試験的研究にあつたが、そのためには電解質として用いる相当量の無水 MgCl<sub>2</sub> の製造が必要であつた。最初は前記航研式大型塩化炉を縮小した型の炉を設計して用いた。(第5図参照)すな



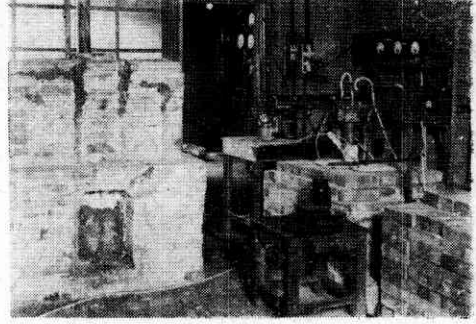
- ①黒鉛電極, ②排気管, ③原料装入口
- ④加熱熱炭層, ⑤反応塔, ⑥塩素送入口
- ⑦湯出口, ⑧温度測定, ⑨炉底熱炭層

第 5 図 第九号小型塩化炉

わち中央反応塔の周囲を取巻く熱炭層に上下各2本の黒鉛電極より導かれる交流によつて発生する熱は、すべて反応塔壁から間接に反応塔内に伝えられ、上部から装入された水マグ団塊と下部から送入された Cl<sub>2</sub> ガスの反応によつて生じた MgCl<sub>2</sub> は、炉底部の湯出口より熔融状態で取出される方式のものである。この方式の小型塩化炉は設計上にもまた操業上にも大型塩化炉には見られなかつた種々の欠点があつたので、数回の改良を加えた。第5図はその第9号炉で、第6図はその写真である。この型の炉の操業によつて最初 10 kg 程度の無水 MgCl<sub>2</sub>



第 6 図



第 8 図

は得られるが、その後は原料は消化されても製品が得られないことがしばしばあった。その原因は数回の実験によつて次のように推定される。反応塔内はすべて周囲の骸炭加熱層から伝導される熱によつて加熱されるのであるから、塔の最下部（この部分に  $MgCl_2$  が熔融状態で溜る）の温度を充分に上げるために、塔内炉底よりも骸炭層部の炉底を低くする必要があつた。そのために、使用中に生じた塔内炉底附近の塔壁に生じた亀裂を通して生成した熔融状態の  $MgCl_2$  が塔外に漏洩しはじめ、 $MgCl_2$  の生成量の比較的少ない小型炉の場合には、この漏洩量に打克つ丈の  $MgCl_2$  が補給されず、大部分が損失となる。また、他の原因としては、この型の炉では上下各 2 本の電極によつて塔内の温度を調節するために、（大型炉には上、中、下各 4 本の電極があり、その中 6 本は反応塔内に入っているため温度調節が比較的容易である）、塔内温度分布の調節は極めて困難で、何等かの原因で炉底部が冷却したり或は塔の中間部の温度が下つたりすると、炉底に溜つた  $MgCl_2$  が凝固したり、中間部の温度の低い部分で凝固し、反応の進行が阻害される。

以上のような経験を基にして得られたのが第 7 図および第 8 図写真の左部に示した構造の炉であり、骸炭層は反応塔の左右から反応塔の炉底部を貫いて U 字型に配置され、その両上端に位置する 2 本の電極から導かれる電

流によつて加熱されるようになっていた。反応塔炉底は、左右の骸炭層炉底よりも更に低くすることができ、しかも反応塔部は骸炭加熱層から直接加熱されるために、熔融  $MgCl_2$  は炉底において凝固することもなく、また反応塔内の温度分布は、鉄鋳釜でいわゆる「頭寒足熱」の理想型となり、炉の中間部に棚吊りを生ずる危険も少く前記理由による欠陥が除かれた。寸法も前型の炉よりはるかに小さく日産 50 kg の能力が得られた。また構造が簡単で、反応塔内の清掃、また必要の場合には骸炭層の清掃も容易である。本年 2 月 13 日運転開始の操業例によれば、炉の温度上昇に約半日を要した後、原料装入  $Cl_2$  ガス導入を行つて操業状態に入り、それ以後は 30 分毎に原料を約 1 kg づつ装入、製品は 1 時間毎に湯出口からタップした。1 回の製品量は 2.0~2.5 kg、27 時間に総量約 55 kg の  $MgCl_2$  が得られた。送入  $Cl_2$  ガス量は余分に 3 kg/hr とし、消費電力量は 8 kWh/hr 程度、塔内反応部分の温度は最高 1,050°C であつた。前記の型の炉の場合に経験された諸困難は、この構造によつて除去されて、引続き連続運転が可能となり、また炉の製造能力も改善されたが、中間試験規模の小型の塩化炉であるために、使用電力量、塩素利用率等は大型のものに比較するとはるかに悪い。これ等の諸点にはなお改善の余地が充分にあるが、一応中間試験規模の炉としては相当量の無水  $MgCl_2$  を得るに極めて適切なるものであることが確められた。

なお、この炉の原料として使用した水マグは、海水から石灰法によつて製造されたマグネシアクリンカー製造

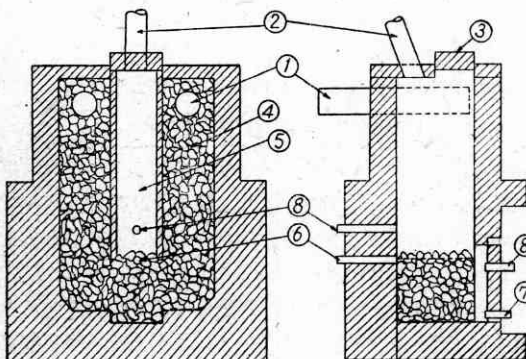
第 5 表

MgO	CaO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$SiO_2$	水分	灼熱減量
44.76	5.44	Tr	0.25	17.75	31.45

第 6 表

$MgCl_2$	$CaCl_2$	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	水不溶解物
90.15	8.80	Tr	0.86

(18 ページへ続く)



- ①黒鉛電極、 ②排気管、 ③原料装入口
- ④加熱骸炭層、 ⑤反応塔、 ⑥塩素装入口
- ⑦湯出口、 ⑧温度測定口

第 7 図 U 型鹽化爐