

## 水酸化マグネシウム

水酸化マグネシウム（水マグ、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）は、主に樹脂の難燃剤、石炭や重油ボイラーの脱硫剤として使われるが、く溶性苦土含有量が高く値段が安いいため、農業分野では苦土の単肥として使うほか、化成肥料およびBB肥料の苦土原料としてもよく使用される。

マグネシウムは葉緑素を構成する元素であり、葉緑素形成や新陳代謝に不可欠な物質である。欠乏の場合は、葉が緑色から黄色くなり、光合成能力が低下する。また、細胞分裂の盛んな生長点等にりん酸の移動が阻害され、生育が悪くなる。水酸化マグネシウムは水に溶けないが、植物の根から出す根酸と土壌中の有機酸などの弱酸に溶解され、吸収利用することができるいわゆるく溶性の肥料である。

水酸化マグネシウムの原料は主にブルーサイト（Brucite）鉱石、鹹水、軽焼マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）の三つに分けられ、原料の種類によりその製造方法が完全に異なる。以下は肥料用水酸化マグネシウムの製造方法を紹介する。工業分野に使われる水酸化マグネシウムは本書の論旨を超えたため、割愛する。

### 一. ブルーサイトを原料とする粉砕法

ブルーサイト（Brucite）は水滑石、ブルース石とも呼ばれる白色板状の柔らかい鉱物である。化学成分は水酸化マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）であるが、 $\text{Mg}$ の一部が $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ などに置換されることがあり、灰色、淡青色等を呈することもある。三方晶系、比重 2.39、モース硬度 2~2.5、非常に粉砕しやすい。タルク、マグネサイト、ドロマイトなどのマグネシウム鉱物と共生することが多く、中国と北朝鮮の国境地帯、ロシアのウラル地域とシベリア、カナダのケベック、南アフリカなどが産地である。

ブルーサイトは天然の水酸化マグネシウムであるため、粉砕すれば水酸化マグネシウム製品となる。生産コストが非常に安い、アスベストが共生するため、製品安全性の確認が大事である。

### 1. 生産工程

ブルーサイトから水酸化マグネシウムを生産する工程は非常に単純なもので、ただ粉砕するだけである。その生産工程の概略は図1に示す。

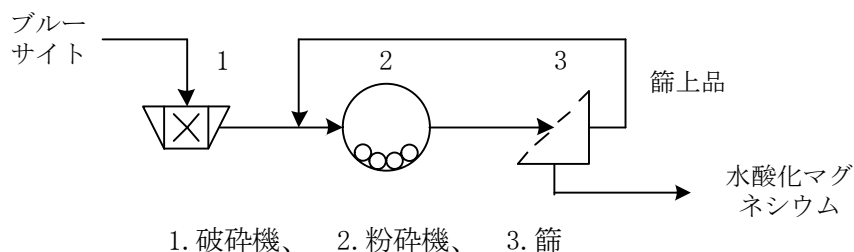


図1. ブルーサイトから水酸化マグネシウムを生産する粉砕法を生産工程概略図

採掘したブルーサイトをまず破砕機（1）で 60～150mm 程度の原石に破砕してから人手でタルク、マグネサイト等の不純鉱物を選別・除去してから粉砕機（2）で所要の粒径に粉砕し、篩（3）で篩分けて製品とする。

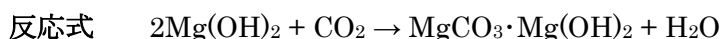
## 2. 生産工程の注意事項

① 原料品質：ブルーサイトはタルク、マグネサイト、ドロマイトなどのマグネシウム鉱物と一緒に産出することが多いため、これら脈石の混入量により製品の純度が変わる。通常、肥料用水酸化マグネシウムは肥料登録基準に規定されるく溶性苦土 (MgO) 含有量 50% を超えれば、肥料登録ができる。従って、原石の水酸化マグネシウム含有量が 73% 以上であれば、粉砕した製品のく溶性苦土含有量が 50% を超えるため、原料鉱石の品質を厳しく要求しない。一方、難燃剤等の工業用途では、原料鉱石の水酸化マグネシウム含有量が 90% 以上に要求されることがある。

② アスベスト (石綿)：ブルーサイトにはアスベストの 1 種クリソタイル (Chrysotile、 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) が共生することが多く、特に中国原産のものによく見られる。アスベストのあるブルーサイトは水酸化マグネシウム原料として使用してはならない。但し、クリソタイルは 450～700℃ に加熱されれば、脱水酸化して、結晶構造が崩壊し、無害化することができる。従って、水酸化マグネシウムの製造に適しないブルーサイトでも 700～900℃ に焼成することにより軽焼マグネシウムを生産することができる。軽焼マグネシウムを原料に水和法を利用して再び水酸化マグネシウムを合成することもできる。水和法の詳細は後で詳しく論述する。



③ 鉱石の保管：採掘されたブルーサイト原石は露天、湿気の多いところに長期間保管する場合は、ゆっくり二酸化炭素を吸収して、塩基性炭酸マグネシウムに転化し、製品の品質に影響する。



従って、ブルーサイトの原石が早めに粉砕加工して製品にすることが望ましいが、長期保管が必要な場合は、湿気を避け、屋根付きの貯槽に保管する必要がある。

## 二. 鹹水を原料とするアルカリ沈殿法

海水、塩湖や地下鹹水には多量の塩化マグネシウムまたは硫酸マグネシウムを含んでいる。特に製塩または塩化加里の生産工程に排出した残留鹹水には塩化マグネシウムが濃縮され、含有量が非常に高い。アルカリを利用して塩化マグネシウムを水酸化マグネシウムに転換させ、沈殿して回収するアルカリ沈殿法がよく使われる。アメリカでは、水酸化マグネシウムと酸化マグネシウムの生産に使う原料の内訳は地下鹹水 49%、塩湖鹹水 23%、

マグネサイト 17%、ブルーサイト 11%であり、水酸化マグネシウムと酸化マグネシウム生産量の 70%以上が鹹水を原料として作られたものである。本邦では、ブルーサイトやマグネサイト鉱山がないため、水酸化マグネシウムの 95%以上は海水の鹹水から作られたものである。

## 1. 生産原理

塩化マグネシウムは水溶性が非常に高く（溶解度  $\text{MgCl}_2$  54.6g/100ml、20℃）、製塩または塩化加里の生産工程に最後まで鹹水に残る。一方、水酸化マグネシウムは水に溶けない（溶解度  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  0.0009628g/100ml、20℃）。この特性を利用して、水酸化アルカリ材を塩化マグネシウムと反応させ、生成した水酸化マグネシウム沈殿を回収する水酸化アルカリ沈殿法がよく利用される。

水酸化アルカリ沈殿法によく使われる水酸化アルカリ材はアンモニアと消石灰または焼成ドロマイトである。アンモニアを使う場合は下記の反応が起き、副産物として塩化アンモニウムを生成する。



消石灰または焼成ドロマイトを使う場合は、下記の反応が起き、副産物として塩化カルシウムを生成する。



生成した塩化アンモニウムまたは塩化カルシウムは水溶性が高く、簡単に水酸化マグネシウムと分離することができる。

## 2. 生産工程

鹹水から水酸化マグネシウムを生産する水酸化アルカリ沈殿法のプロセス概略は図 2 に示す。

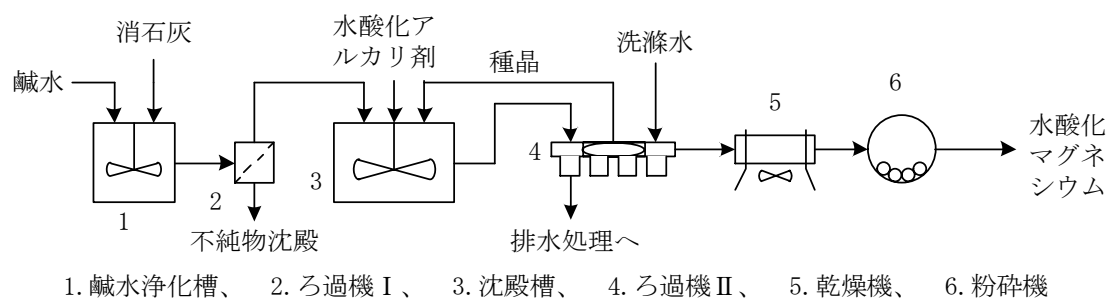


図 2. 鹹水から水酸化マグネシウムを生産する沈殿法のプロセス概略図

鹹水を浄化槽（1）に導入して、少量の消石灰スラリーを添加して、不純物を沈殿除去する。浄化した鹹水を沈殿槽（3）に導入して、攪拌しながら濃安水または消石灰スラリーのような水酸化アルカリ材を投入して、反応させる。生成した水酸化マグネシウムが水に溶

けないため、スラリーを形成する。析出する水酸化マグネシウムの結晶を大きくするために、ろ過機（4）から少量のろ過ケーキを種晶として沈殿槽に戻す。反応がある程度進んでから攪拌を止め、反応スラリーを円盤ろ過機またはフィルタープレス（4）に送り、生成した水酸化マグネシウムをろ過回収する。水でろ過ケーキを洗滌してから乾燥機（5）で乾燥して製品にする。円盤ろ過機またはフィルタープレス（4）から分離したろ液について、アンモニアを使う場合はろ液を蒸発濃縮して、塩化アンモニウムを副産物として回収する。消石灰を使う場合は、そのまま排出することが多い。

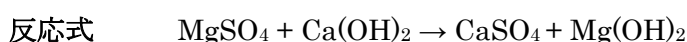
脱硫用途など水酸化マグネシウムのスラリーを使用する場合は、消石灰を使用し、生成した水酸化マグネシウムの沈殿・ろ過・洗滌・乾燥工程を省略して、スラリーのまま供給することが多い。

### 3. 生産工程の注意事項

① **水酸化アルカリの選択：** 鹹水に含まれる塩化マグネシウムを水酸化マグネシウムに転換させ、沈殿する水酸化アルカリ材はコストが安く、生成した副産物が毒性のないことが要求され、それに適合しているのはアンモニアと消石灰である。この 2 種類の水酸化アルカリ材の長所と短所は下記に示す。

アンモニアを使う場合は、生成した副産物が塩化アンモニウムであるため、水酸化マグネシウムとの分離が非常に易く、製品に混入することもほとんどない。また、鹹水に硫酸マグネシウムが多量存在しても、生成した硫酸アンモニウムの水溶性が高く、水酸化マグネシウムとの分離には問題がない。従って、アンモニア沈殿法を使う製品の品質が非常に優れて、難燃剤等品質要求が厳しい工業分野には最適である。欠点としては、アンモニアは毒性と揮発性があり、貯蔵、使用に規制される。生産設備等の初期投資がかかり、作業にも注意が必要である。また、ろ液に存在する塩化アンモニウムは富栄養化の原因になるため、そのままの排出が認められず、蒸発濃縮して塩化アンモニウムを回収しなければならない。

消石灰または焼成ドロマイトを使う場合は、原料が非常に安く、無臭無毒であるため、輸送、貯蔵に特別な規制もなく、設備投資が抑えられる。また、副産物の塩化カルシウムに排水規制がなく、分離したろ液はそのまま排出することができるため、生産コストが安い。欠点としては消石灰に含まれる不純物と反応の副産物が製品の品質に与える影響が大きい。鹹水には硫酸マグネシウムが多量存在する場合は、硫酸カルシウム（石膏）が生成する。



生成した硫酸カルシウムの溶解度が低く、水酸化マグネシウムと一緒に沈殿して、洗滌しても除去することができない。ただし、脱硫剤や苦土肥料の分野では問題がない。

ほかの水酸化アルカリ材、例えば水酸化ナトリウムを使うメーカーもあったが、原料コストが非常に高いため、現在すべて消石灰に切り替えた。

② **水酸化アルカリ材の使用量：** アンモニアを使う場合は、生成した副産物の塩化アンモニウムや硫酸アンモニウムは溶解度が高いため、生成した水酸化マグネシウムに混入することがない。従って、鹹水に含まれるマグネシウムイオン量の 90～93%を沈殿するまでのアンモニア量を投入しても問題がない。

消石灰を使う場合は、消石灰自身および鹹水の硫酸塩から生成した硫酸カルシウムの溶解度が低く、生成した水酸化マグネシウムへの混入を避けるため、鹹水のマグネシウムイオン量の 80%を沈殿した段階で終了すべきである。

③ **鹹水の浄化：** 鹹水には塩化マグネシウムのほか、硫酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、鉄、ナトリウム、カリウム、有機物などの異物が含まれ、生成した水酸化マグネシウムの純度等の品質に影響する。反応する前に、鹹水を浄化する必要がある。鹹水の浄化方法は少量の消石灰スラリーを鹹水に投入して、生成した難溶性の水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウムが異物を吸着して沈降することにより鹹水を浄化する。添加する消石灰スラリーは鹹水に含まれるマグネシウムイオンの 3～5%を水酸化マグネシウムに転換する量で充分である。なお、苦土肥料の用途では、鹹水の浄化が不要である。

④ **種晶の添加：** 水酸化アルカリ沈殿法で生成した水酸化マグネシウムの粒子が非常に小さく ( $3\sim 5\mu\text{m}$ )、そのままでは沈殿しにくい。沈殿槽にろ過工程から分離した水酸化マグネシウム沈殿を種晶としてスラリーにしてから添加すれば、生成した水酸化マグネシウムが種晶に付着して析出し、 $15\mu\text{m}$  以上の大きな板状結晶を形成して、次工程の沈殿ろ過効率が上がる。製品の粒度には特別な要求のない場合は、種晶の添加が生産効率の向上には有効である。

⑤ **凝集剤の添加：** 沈殿槽に無機または有機系凝集剤を投入して、生成した水酸化マグネシウム微細粒子の沈殿を加速させることもできる。ただし、使用する凝集剤は製品品質に一定の影響を及ぼす。主な凝集剤は硫酸アルミニウム (硫酸バンド)、ポリ塩化アルミニウム (PAC)、硫酸第一鉄 (りょくばん)、塩化第二鉄、高分子凝集剤 (ポリマー) などである。

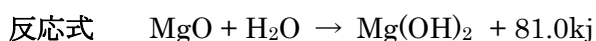
⑥ **反応温度：** 沈殿槽の液温は塩化マグネシウムから水酸化マグネシウムへの転換速度、析出する水酸化マグネシウムの結晶サイズに影響する。概して液温が高いほど転換速度が速く、析出した水酸化マグネシウムの結晶が小さくなる。転換だけではなく、沈殿ろ過の効率を総合的に考えて、アンモニアを使用する場合は液温を  $40^{\circ}\text{C}$ 、消石灰を使う場合は液温を  $45\sim 50^{\circ}\text{C}$  に制御することが望ましい。

### 三. 軽焼マグネシウムを原料とする水和法

中国等のマグネサイト産地では、マグネサイトから焼成した軽焼マグネシウム（軽焼マグ）を原料として、水和法で水酸化マグネシウムを合成することは生産コストの面には有利である。

#### 1. 生産原理

軽焼マグネシウムはマグネサイト（Magnesite、菱苦土石とも呼ばれる）を 600～900℃で焼成した酸化マグネシウム（MgO）である。軽焼マグネシウムを熱水で処理して、水酸化マグネシウムを生成する水和法がある。

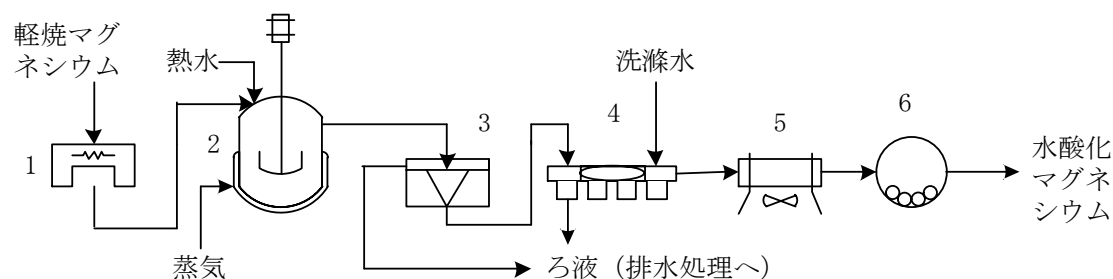


酸化マグネシウムの水和反応は発熱反応で、1モルの水酸化マグネシウムを生成するには 81.0kJ の反応熱が放出する。しかし、水和反応の速度が遅く、反応熱の発生より水和槽から熱が逃げる速度が速いため、外部からの加熱保温が必要である。

この水和法の特徴は、設備簡単、初期投資が少なく済む。操作簡単、生産コストが安い。欠点としては、原料軽焼マグネシウムの品質要求が厳しく、転化率が 90%前後しかなく、水和反応所要時間がやや長く、製品の純度が低い。

#### 2. 生産工程

軽焼マグネシウムを原料とする水和法の生産工程概略は図 3 に示す。



1. 磁選機、 2. 水和槽、 3. 沈殿槽、 4. ろ過機、 5. 乾燥機、 6. 粉砕機

図 3. 軽焼マグネシウムを原料とする水和法の生産工程概略図

焼成した軽焼マグネシウムを 80～100 メッシュに粉砕して、磁選機（1）で鉄分を取り除いてから水和槽（2）に投入する。80～90℃熱水を水和槽に注入して、攪拌しながら軽焼マグネシウムの水和反応を行う。水和槽の保温は蒸気を利用する。水和を終えたスラリーを沈殿槽（3）に送り、沈殿してから上澄を排出して、沈殿した水酸化マグネシウムをフィルタープレスまたは真空ろ過機（4）でろ過し、ろ過ケーキを水で数回洗滌してから脱水し、乾燥機（5）で乾燥する。乾燥したろ過ケーキを粉砕機（6）で粉砕して製品にする。

上記の生産工程では、得られる製品に未反応の軽焼マグネシウムと不純物が多数含まれ、肥料用途では問題にならないが、難燃剤等の工業分野に供する水酸化マグネシウムは原料

の純度、粒度、水和反応条件等をきちんと制御して、反応後のスラリーを精製してから製品にする必要がある。

### 3. 生産工程の注意事項

① **軽焼マグネシウムの品質：** 原料軽焼マグネシウムの品質、特に不純物の含有量が合成した水酸化マグネシウムの品質を大きく影響する。通常、軽焼マグネシウムの MgO 含有量が 90%以上に達する必要がある。

② **軽焼マグネシウムの焼成温度：** 焼成温度が軽焼マグネシウムの反応活性を大きく影響する。マグネサイト ( $\text{MgCO}_3$ ) は  $450^\circ\text{C}$  から分解し脱  $\text{CO}_2$  して、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) を生成する。その焼成温度が低いほど軽焼マグネシウムの反応活性が高くなり、水和反応が速く進行する。しかし、焼成温度が低すぎる場合は、マグネサイトの分解が不完全で、未分解の  $\text{MgCO}_3$  が残り、原料消費量が増える。一方、高温焼成は、反応活性のないいわゆる「死焼マグネシウム」が増え、水和時間がかかり、生産効率が下がり、原料消費量も増大する。適した焼成温度が  $600\sim 900^\circ\text{C}$  である。

③ **水和温度と時間：** 酸化マグネシウムが水酸化マグネシウムへの水和反応速度は温度に依存する。概して、水温が高いほど、水和反応が速くなる。通常、常圧  $80^\circ\text{C}$  熱水を使う場合は、1~2 時間、 $90^\circ\text{C}$  の場合は、0.5~1.0 時間での水和反応が必要である。

④ **軽焼マグネシウムの粒度：** 酸化マグネシウムが水酸化マグネシウムへの水和反応速度も原料軽焼マグネシウムの粒径に依存する。概して、軽焼マグネシウムの平均粒度が小さくなるほど、水和反応が速くなる。ただし、水和反応で生成した水酸化マグネシウムの粒子が小さく、反応後、簡単な網ろ過だけで反応スラリーから未反応の異物を除去することができるため、軽焼マグネシウムの粒度は 80~100 メッシュにした方がよい。