

塩水の連続精製に関する研究 (第1報)

マグネシウム, カルシウムおよび硫酸根の
除去について (その1)

山 崎 晃
矢 守 勝 二
大 野 昭

Studies on Continuous Brine Refining [I]

Removing of Mg, Ca and SO₄ from Brine (1)

Akira Yamazaki
Katsuji Yamori
Akira Ohno

Experiments were conducted on the continuous brine refining in removing Mg, Ca and SO₄ by using a model accelator (slurry recycling type of settler), and the following results were obtained :

1. Removal of Mg and Ca

- 1) Growth of precipitation flock were observed in the accelator as slurry was recycled in it.
- 2) The allowable rising speed of brine within the accelator was found to be 0.8~1.2 m/hr.
- 3) When the accelator was used, the volume of precipitates to be drawn out is necessarily greater because the sludge concentration box is small (about 1/4 of the whole area of the accelator) and consequently the precipitates is weaker.
- 4) It is believed, therefore, that the use of the cyclator which enables to condense the sludge on the whole area of it is more advantageous than the accelator.
- 5) Outside disturbance limts affecting the accelator :
allowable concentration difference of NaCl.....4g/l
allowable brine temperature difference.....4°C

2. Removal of SO₄

- 1) Reaction speed constant in the formation of gypsum was found to be 300 (mol/l · hr)⁻¹
- 2) Utilization efficiency of CaCl₂ higher when the concentration of SO₄ and Ca in the brine is higher.
- 3) Reaction in the formation of gypsum preceeds is in proportion to the reaction hours.
- 4) Size of the crystals in the formation of gypsum in the accelator was found to be 300.~500μ × 30~50μ.
- 5) As the gysum crystal is apt to coagulate, the combination of the continuous reaction tanks and the settler has less trouble than the use of the accelator only.

1. まえがき

塩水の精製は水銀法電解において、非常に重要な工程の一つであり、電解槽の安定操業に対して大きい役割を果たしている。

この問題に関して多くの研究が発表されており、当社においても水銀法電解新設以来、既設設備を活用して塩水の連続精製を行ってきた。

この度水銀法電解増設に伴い、塩水の連続精製設備を新設する考えのもとに、次の各項目について基礎研

究を行った。

- (1) 原塩の精製
 - (2) 原塩の溶解
 - (3) 塩水中の Mg Ca および SO_4 の除去
 - (4) 塩水の仕上げろ過およびマッドのろ過
- 上記各項目の中、すでに現場化を完了した(3)の項目について概要を報告する。

2. Mg および Ca 除去

原塩から入ってくる Mg および Ca を除去する方法として

- (1) 石灰乳+ソーダ灰(二段精製法)
- (2) カセイ+ソーダ灰(一段精製法)

がある。

(1)の方法は SO_4 の除去に別個の設備を必要としない等の利点があるが、2個の精製槽がいり当社の石灰乳は重金属の点より使用できない欠点をもっているため、一段精製法で進むことにした。

塩水の連続精製装置としてドル型静定槽、スラッジブランケット型静定槽およびスラリー循環型静定槽の3種類が考えられる。それぞれ一長一短があるが、不純物が少なく処理量の多い塩水精製に適し、さらに外乱影響の受け難いものとしてスラリー循環型静定槽について実験を行った。

〔1〕基礎実験

精製剤添加により生成した $Mg(OH)_2$ および $CaCO_3$ の沈降速度は一般に次の要因により左右される。

- (1) 精製剤の添加順位
- (2) 粗塩水中の不純物濃度
- (3) 反応温度
- (4) カキマゼ強度
- (5) 沈降促進剤の添加

Jar Tester を使用して基礎的沈降実験を行った結果次の点が明らかになった。

- 1) 沈降速度は精製剤の添加順位にほとんど影響を受けない。
- 2) 粗塩水中の Mg 濃度が $100mg/l$ 以下では沈降速度は塩種の影響を受けず、Mg 濃度 $60mg/l$ 前後で最も大きい沈殿が得られる。
- 3) 反応温度が $20^\circ C \rightarrow 40^\circ C \rightarrow 60^\circ C$ と上昇するにつれて沈降速度が速くなる。
- 4) カキマゼ強度が大きいほど生成した沈殿の大きさが小さくなる。
- 5) 合成高分子物質およびアルカリデンブンの沈降促進剤はともに沈降速度を速めることができるが、特にアルカリデンブンの添加により無添加時の沈降速度を約2倍に速めることができる。

6) この実験により粗塩水中の Mg 濃度が $60mg/l$ 、反応温度が $50^\circ C$ 、沈降促進剤を添加しない場合沈降速度 $30mm/min$ 程度の沈殿が得られることが明らかになった。

〔2〕中間実験

(1) 実験装置

スラリー循環型静定槽として図1に示した構造のモデルアクセレーターを製作し実験を行った。

供給粗塩水はアクセレーター中央部の第1次カキマゼ室に入り、下部より循環してきたスラリーおよび

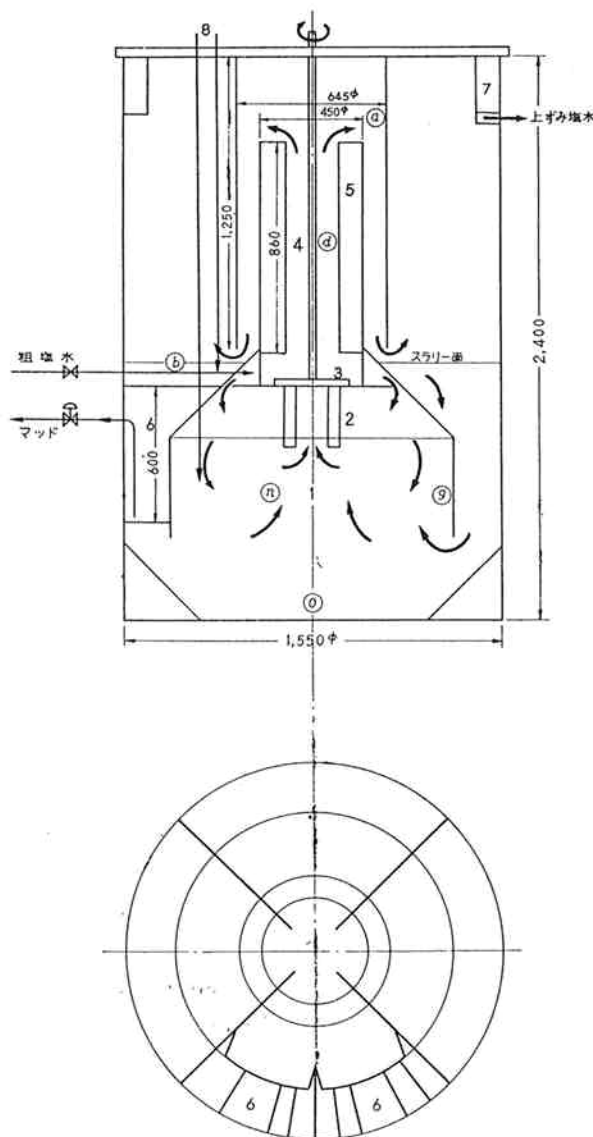


図1 モデルアクセレーターの構造

1. 第1次反応室
2. カキマゼハネ
3. インペラ
4. 第2次反応室
5. シヤマ板
6. スラリー濃縮室
7. 集水樋
8. 精製剤添加

び上部より添加された精製剤と混合カキマゼられ、 $Mg(OH)_2$ と $CaCO_3$ の沈殿をつくりインペラのポンプ作用により第二次カキマゼ室に吸込まれ反応を進行しながら内筒と外筒の間隙を下降し、一部は沈殿を分離し上ズミ塩水として上昇するが大部分はふたたび第一次カキマゼ室にもどり沈殿の凝集を図る構造となっている。

沈殿の濃縮は円周の $\frac{1}{4}$ の面積で行われ間欠的に(5分毎に数秒ないし十数秒)タイマーにより自動的に排泥される。

(2) 実験内容

1) インペラ回転数と循環流量

アクセレーターの特長であるスラリー循環量とインペラ回転数の関係を透明塩ビ製アクセレーター(モデルアクセレーターの $\frac{1}{2}$ の寸法)について調査した。

塩水が循環していない場合アクセレーター内筒の液面はインペラのポンプ作用により常に内、外筒間の液面より高くなる。この液面差とインペラの回転数の関係を図2に示した。

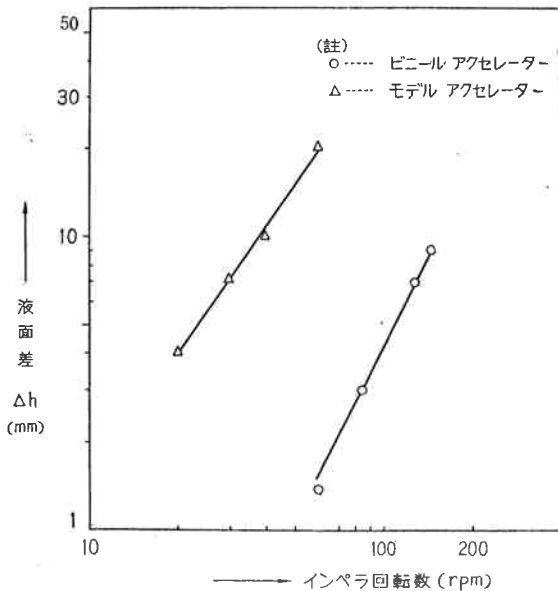


図2 インペラ回転数と液面差の関係

これを下降流に対する式 (Francis の式)

$$V = 1.84 \ell H^{1.5}$$

ℓ : 周長 [m]

H: 高さ [m]

V: 流量 [m³/sec]

を用いて計算した流量と内、外筒の線速を透明塩ビ製アクセレーターについて実測した流量とを比較するとかなりよく一致することがわかった。

したがってインペラ回転数と循環量の関係はこの式を用いて計算し図3に示した。

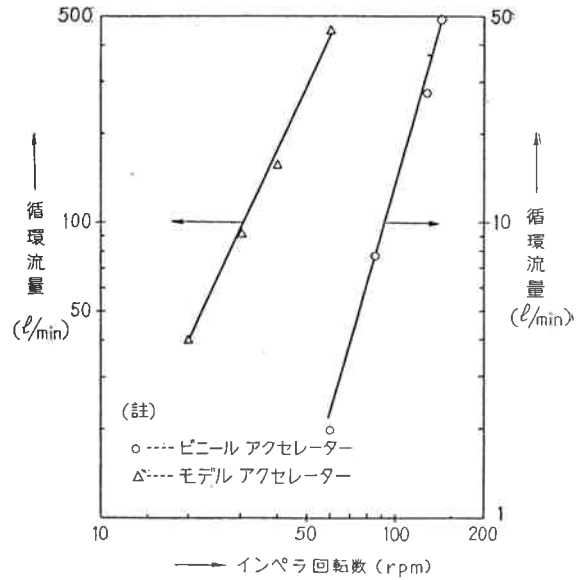


図3 インペラ回転数と循環流量の関係

2) 循環量と反応速度

1. 反応室の容積

第1次反応室.....670ℓ

第2次反応室.....160ℓ

2. インペラ回転数と反応室滞留時間

図3よりインペラ回転数から循環量を知り反応室内平均滞留時間を求めると表1となる。

表1 インペラ回転数と反応室滞留時間

回転数 (rpm)	循環量 (ℓ/min)	1次滞留時間 (min)	2次滞留時間 (min)	全滞留時間 (min)
20	40	17	4.0	21
30	91	7.5	1.8	9.3
40	157	4.3	1.0	5.3
60	443	1.7	0.3	2.0

3. 循環量と反応速度

$Mg(OH)_2$ の反応完結までの時間は1分以内であり $CaCO_3$ の反応完了までの時間は反応温度 $50^\circ C$ 以上の高温では3ないし5分であると報告されている。

したがって $Mg(OH)_2$ および $CaCO_3$ の反応完結に必要な時間を5分と考えてインペラ回転数を 40rpm 以下にすれば one path で反応が終了する。

3) 沈殿の凝集と精製剤添加位置

モデルアクセレーターを同一条件で運転し、精製剤(カセイおよびソーダ液)の添加を第1反応室で行った場合と第2反応室で行った場合の比較

表2 精製剤添加位置比較試験

精製剤 添加位置	Mg 濃度 (mg/l)		Ca 濃度 (mg/l)		粗塩供給 (l/min)	スラリー沈降度 (mm/min)
	粗塩水	スラリー	粗塩水	スラリー		
第1 反応室	51	402	262	2,350	25	16
	34	282	214	1,550	22	20
	33	390	257	1,050	20	14
第2 反応室	51	156	257	1,020	20	28
	45	330	300	1,830	16	21
	42	372	286	1,970	23	21

注, 1. インペラ回転数 30rpm
2. 反応温度 40°C

実験を行った結果表2を得た。

表2をみると第2反応室に精製剤を添加した方が沈降度の早い沈殿すなわち沈殿の凝集化が進んでいることがわかる。この現象は一見アクセレーターの特徴を無視しているように思われるが、スラリーサンプリングの位置を第1反応室に求めたことが原因で第1反応室に精製剤を添加した場合十分に沈殿の凝集が起っていないスラリーについて沈降速度を測ったためによる。

4) アクセレーター各部の沈殿の凝集

第1反応室に粗塩水と精製剤が供給され、第1反応室、第2反応室を経由して循環されてくる間に沈殿の凝集状況を調査するために図1のn, g, d, a, b, およびo点のスラリーについて沈降速度を測定した。これを表3に示す。

測定データより第1反応室のスラリーより第

表3 アクセレーター内部スラリー濃度と沈降速度

測定 位置	測定 1		沈降速度 (mm/min)	測定 2		沈降速度 (mm/min)
	スラリー濃度(g/l)			スラリー濃度(g/l)		
	Mg	Ca	Mg	Ca		
n	0.58	0.44	25	0.44	0.34	23
g	0.57	0.35	21	0.42	0.35	20
d	0.57	0.42	25	0.43	0.33	26
a	0.52	0.39	26	0.44	0.33	23
b	0.91	0.71	11	0.83	0.57	11
o	0.58	0.39	28	0.47	0.33	27

注, 1. インペラ回転数 40rpm
2. 反応温度 53°C

2反応室, 更に循環してもどってきたスラリーの方が沈殿の凝集が進んでいることがわかる。

なお, b点は沈殿濃縮室の上部にあり, スラリ

ーが循環しないで沈殿の濃縮が行われていることを示している。

5) スラリー濃度と沈降速度

アクセレーター循環スラリー中のMgおよびCa濃度が変わればスラリーの沈降速度が異ってくる。またスラリー濃度が同一であっても沈降促進剤の有無により沈降速度が変わってくる。

これらの関係について, 種々条件を変え長期連続精製を行った結果を図4に示し, その運転条件を表4に示す。図4に示した沈降速度は5分間の沈降高さより求めた平均値である。

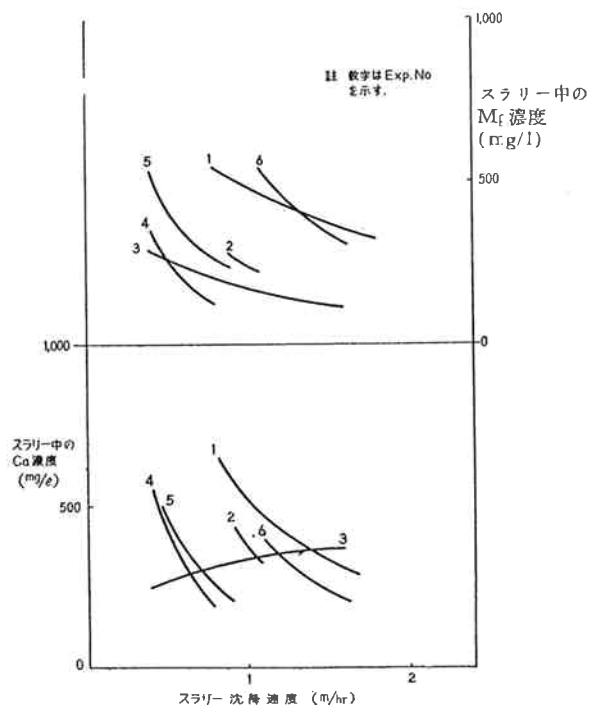


図4 スラリー濃度と沈降度

図4および表4より考えて

1. 原塩溶解に遠海塩を使用した方が近海塩と比較して同一スラリー濃度で沈降速度の大きいスラリーが得られる。

表4 モデルアクセレーター運転条件

Exp. No.	塩種	インペラ回転数 (rpm)	粗塩氷		塩水温度 (°C)	アルカリデンプン添加 (ppm)	運転日数 (日)
			Mg(mg/l)	Ca(mg/l)			
1	エチプト	40	45~105	60~115	50~55	0	5
2	エチプト	22	45~105	60~115	50~55	0	5
3	インド	22	45~105	60~105	55~60	0	8
4	台湾	22	45~105	70~105	52~55	0	34
5	台湾	22	45~65	45~85	52~55	10	4
6	台湾	22	45~65	45~85	52~55	30	4

- インペラ回転数は沈殿をこわさない範囲において早いほどよい。供給粗塩水量の5ないし10倍の循環が最適であると考えられる。
- 沈降促進剤としてアルカリ澱粉を添加すると沈殿の凝集力を高め沈降速度の大きい沈殿が得られる。アルカリデンプン添加量は30PPm前後が最適(経済面も考えて)と考えられる。
- 粗塩水供給量と上ズミ塩水中の不純物
アクセレーターに供給する粗塩水量を増加するにつれて上ズミ塩水上昇速度が大きくなり上ズミ

塩水中に carry over する不純物量が増加する。これらの関係についての測定結果を図5に示す。

残留 Ca 中に溶存 Ca を約 15mg/l 含んでいる。

図5より遠海塩を原塩として使用した場合、上ズミ塩水の上昇限界速度は 1.2m/hr 程度である。近海塩を使用するならば 0.8m/hr であり、これに沈降促進剤を併用すれば 1.6m/hr 程度まで上昇限界速度がとれることがわかる。

7) マッド抽出率と不純物濃縮比

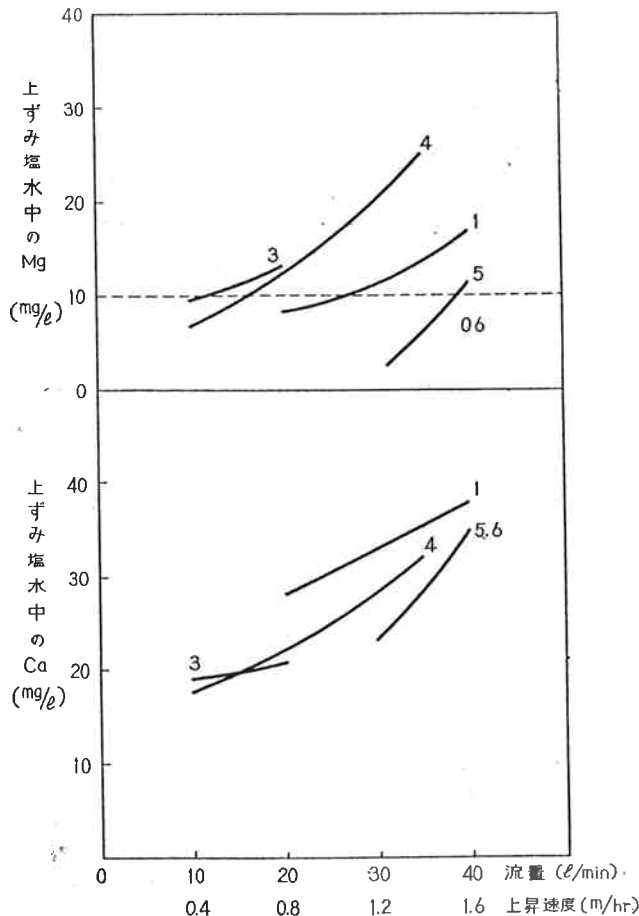


図5 供給流量と Carry over 不純物濃度

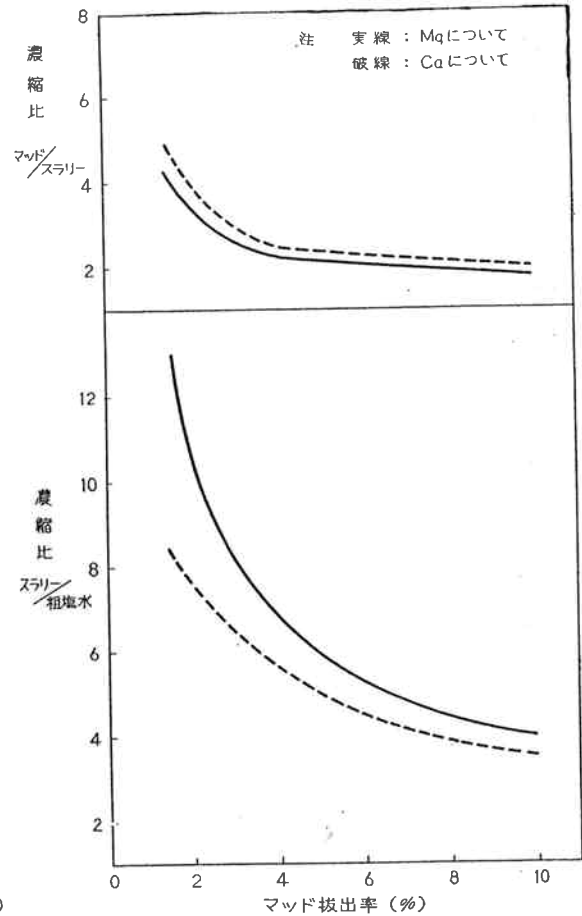


図6 マッド抽出率と不純物濃縮比

粗塩水中の不純物 (Mg および Ca) 濃度はスラリーとして循環されながらある濃度まで濃縮され、更にスラリー濃縮室で濃縮されてマッドとなって排出される。

循環スラリーおよびマッド中の不純物濃度は他の実験条件を同一にすればマッド抽出率のみに左右される。これらの関係の実験結果を整理して図6に示す。

マッド/スラリー濃縮比が抽出率4~6%において大差がない。この原因について考えるとアクセレーターは一般の静定槽と異なり沈殿濃縮面積が断面積の1/2しかないため濃縮に必要な時間だけスラリーが沈殿濃縮室に滞留できないためと考えられる。

8) 沈殿濃縮室の大きさ

モデルアクセレーターの沈殿濃縮室の容積は120ℓである。

今粗塩水の供給量を30ℓ/minとしてマッド抽出率を2, 3および4%のときの沈殿濃縮室の滞留時間を計算する。循環スラリー沈降曲線より初高 H_0 の修正を行った仮想沈降曲線から沈殿滞留時間に該当する沈降高さ H を求めマッド濃縮比 (H/H_0) を計算する。図6より求めた実際のマッド/スラリーの濃縮比と比較してみる。これらの計算結果を表5に示す。

表5 マッド濃縮比

マッド抽出率 (%)	2	3	4
滞留時間 (hr)	3.4	2.3	1.7
マッド濃縮比(計算)	4.7	4.4	4.2
マッド濃縮比(実際)	3.8	2.9	2.4
濃縮効率 (%)	81	66	57

表5よりみてマッド抽出率を大きくすると濃縮効率の低下が著しく所定の濃度まで濃縮されずに排泥されてしまう結果になっている。

この現象は沈殿濃縮室が集泥機がないためマッドアーチングを起し実際の容積が小さくなっていることによるもので、アクセレーターとして処理沈殿量が多すぎることを意味する。

したがってアクセレーターより、全面積沈殿濃縮が可能でしかも集泥機のないサイクリーターの方が同一精製条件ではスラリー/マッドの濃縮比が大きくとれ、マッドの抽出量が小さくてもスラリー沈降速度が大きくとれる利点をもっている。

9) 抽出マッドの沈降度

アクセレーターより抽出されたマッドは希薄なため回分法でさらに濃縮する必要があるため、抽出マッドの沈降速度を測定した。この結果を図7に示す。

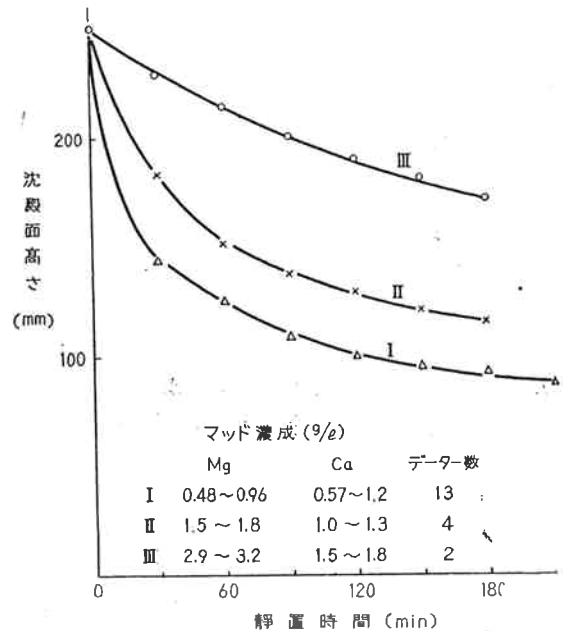


図7 マッド沈降曲線

図7よりみて抽出マッドを回分法で濃縮することにより30ないし50%の上ズミ塩水を回収することができる。

10) 重金属の濃縮

粗塩水中の Mg および Ca について述べてきたが、水銀電槽の運転に影響を及ぼす重金属について2, 3の測定を行った結果を表6および6'に示す。

表6 その1 重金属濃度 (mg/ℓ)

種類	粗塩水	スラリー	上澄塩水	粗塩水供給量	マッド抽出率
Mn	0.285	5.650	0.020	25ℓ/min	2.7%
V	0.040	0.450	0.010		
Cr	0.007	0.108	trace		
Hg	4.2	24.6	2.0		

表6' その2 重金属濃度 (mg/ℓ)

種類	粗塩水	スラリー	上澄塩水	粗塩水供給量	マッド抽出率
Mn	0.660	3.000	0.020	20ℓ/min	3%
V	0.025	0.125	trace		
Cr	0.005	0.150	trace		
Hg	1.6	19.0	trace		

表6よりみて、重金属も Mg および Ca と同様に濃縮除去されて、アクセレーター上ズミ塩水中の重金属濃度は電槽運転上の許容限界以下になっている。

11) 外乱の影響

今まではモデルアクセレーターの正常運転時の話であったが、実装置として電槽電流の変動等による塩水温度の上下および NaCl 濃度の変動が起ってくる。これらは塩水比重の変動として表われ、アクセレーター内部に対流を起し上ズミ塩水中の不純物の carry over を増加する結果を招く。

モデルアクセレータについて塩水濃度および温度を変動させて正常運転維持の許容限界比重差を求めその対策について検討した。その外乱実験結果を図8および8'に示す。

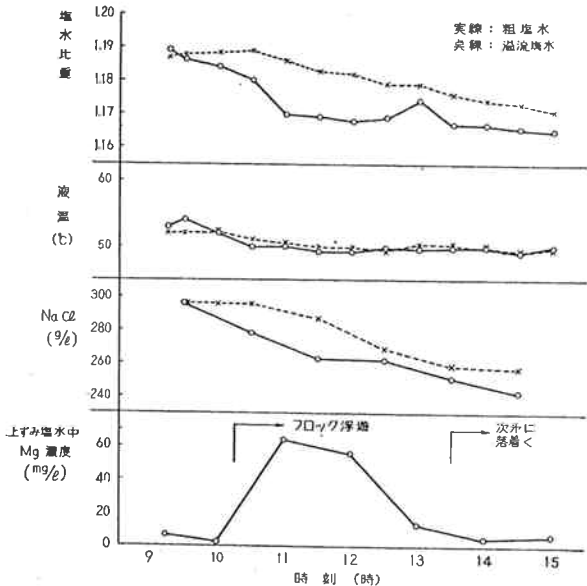


図8 外乱実験結果(その1)

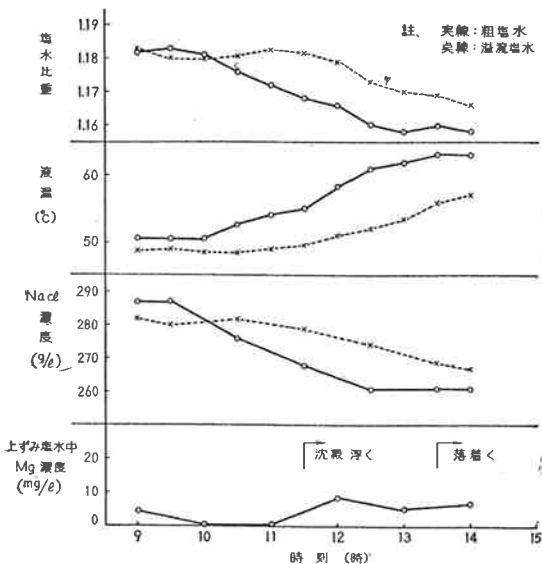


図8 外乱実験結果(その2)

外乱実験より、外乱原因が加えられて約1時間後にアクセレーター内に外乱現象が現われ、外乱を起す最小比重差が0.010であることがわかる。

したがって実装置の外乱限界としては安全率を考慮して許容比重差0.003に押えるべきと考えられる。この比重差を NaCl 濃度差および塩水温度差に換算してみると次のとおりである。

許容 NaCl 濃度差として 4g/l

許容塩水温度差として4°C

塩水連続精製装置をプランニングする場合このような外乱に対して許容限界以下におさまるような対策を考慮する必要がある。

(3) 総括

水銀塩水精製の主要工程の1つである脱 Mg および Ca についてピーカーテストによりこれら沈殿生成の基礎的研究を行い、次いでモデルアクセレーターにより連続精製実験を行った結果次の結論を得た。

1. スラリー循環量は粗塩水供給量の5ないし10倍が最適で、5以上ではブロックの生長が十分でなく、10以上では循環スラリーが外壁と衝突し渦流を生ずる結果となる。
2. アクセレーター内部はスラリー循環によりブロックの生長が起っている。したがって精製剤は2次反応室に添加するよりも1次反応室に添加する方がよい。
3. 粗塩小中の Mg および Ca 濃度が50ないし100mg/l ではアクセレーターの能力として上昇度0.8~1.2m/hr程度が得られた。沈降促進剤を添加することにより上昇速度を1.6m/hrまであげることができた。
4. しかし、沈殿濃縮室が小さいため、十分の沈殿濃縮時間がとれず、拔出されたマッドは希薄なためバッチ静定により30~50%の上ズミ塩水を回収できる。
この点、全面沈殿濃縮可能でしかも集泥機をもったスラリー循環型静定槽(サイクレーター)の方がマッド拔出率も小さくて大きい上昇速度がとれ、塩水連続精製装置としてはアクセレーターより有利である。
5. 重金属(Mn, V, Cr, Hg)の濃縮除去も順調に行われる。
6. アクセレーター外乱限界として比重差0.010であり、実用上安全を考慮して許容 NaCl 濃度差4g/l, 許容塩水温度差4°Cと考えられる。

3. SO₄ の除去

原塩から入ってくる SO_4 は水銀塩水工程の循環塩水中の SO_4 濃度を高めてゆき電解板の消耗を早める結果となる。

通常水銀塩水工程の一部に CaCl_2 溶液を加え SO_4 をセッコウ(2水塩)として除去し経済的 SO_4 濃度(6~12g/l SO_4)を維持する。

脱硫酸根装置のプランニングにあたり次の諸問題を研究した。

1. セッコウ平衡溶解積曲線
2. 反応速度およびその要因
3. スラリー循環方式の採用
4. セッコウのスケール付着

[1] 基礎実験

Jar Tester (500cc ビーカー 50rpm) によってバッチ反応におけるセッコウの反応速度(晶出速度), 平衡溶解積, 生成結晶の大きさ等を液温, CaCl_2 添加量, 種晶添加の有無および CaCl_2 の種類等の条件によって比較実験を行った。実験結果を図9および10に示す。

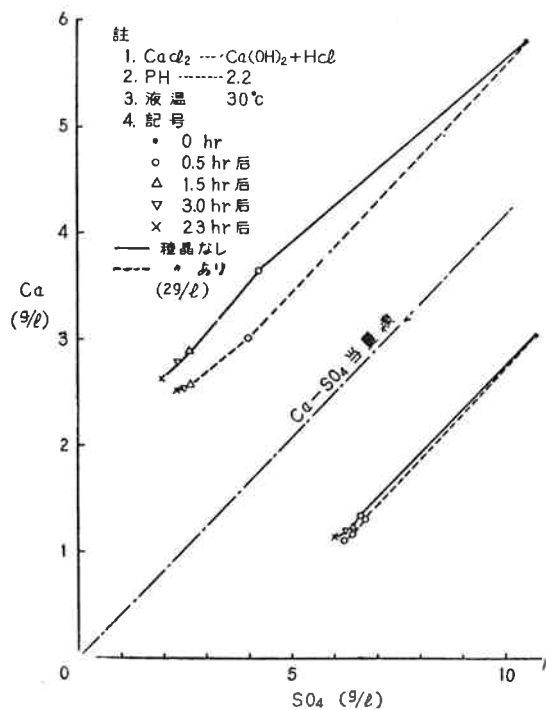


図9 CaCl_2 添加塩水中の溶存 Ca および SO_4 濃度変化

生成セッコウの結晶の大きさを顕微鏡写真により測定した結果を表7に示す。

(1) 晶出平衡溶解積

各実験における CaSO_4 平衡濃度をプロットすると図11が得られる。

平衡溶解度曲線は30-50°Cの範囲ではほとんど同じであり, 塩カル溶液中に炭酸カルシウムの

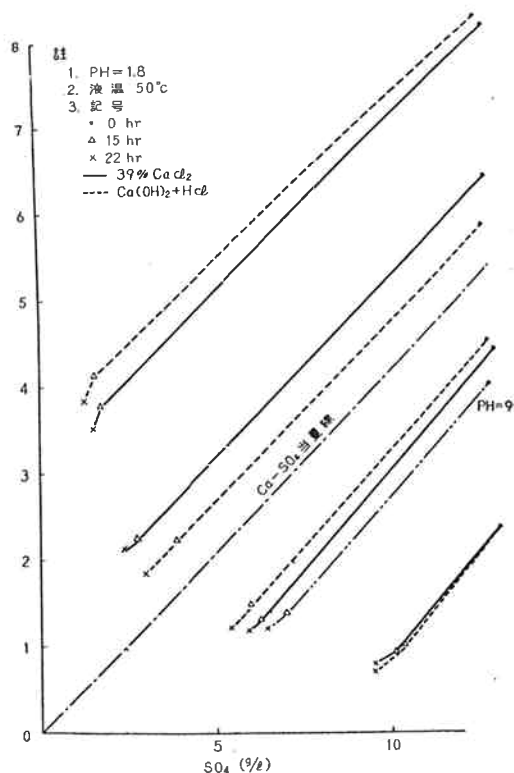


図10 CaCl_2 添加塩水中の溶存 Ca および SO_4 濃度変化

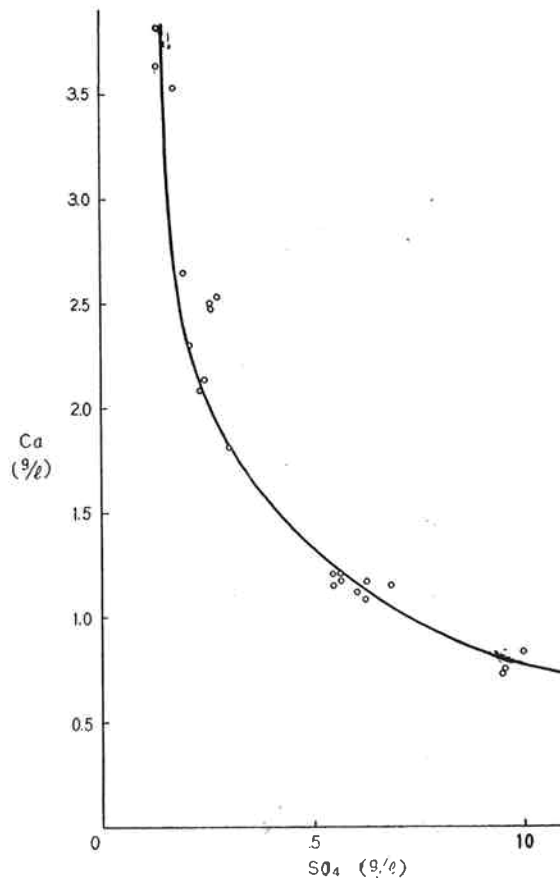


図11 CaSO_4 平衡溶解積曲線

表7 反応条件とセッコウ結晶の大きさ

No.	反 応 条 件						結 晶 の 大 き さ (μ)	
	CaCl ₂ 種類	CaCl ₂ 添加当量	温 度 °C	pH	時 間 (hr)	種晶有無	代表的結晶	特大結晶
1	Ca(OH) ₂ +HCl	0.68	29	2.9	23	○	167×27	234×41
		0.68	29	2.9	23	×	167×27	380×92
		1.31	29	2.9	23	○	183×19	319×33
		1.31	29	2.9	23	×	160×29	260×40
2	39%液体	0.38	50	1.9	23	×	126×41	210×25
		0.77	50	1.9	23	×	130×18	188×26
		1.16	50	1.9	23	×	108×36	145×94
		1.55	50	1.9	23	×	101×20	195×58
3	39%液体	0.39	49	1.9	22	○	347×43	385×104
		0.77	49	1.9	22	○	542×47	980×71
		1.16	49	1.9	22	○	425×50	520×78
		1.55	49	1.9	22	○	200×30	207×52
4	39%液体	0.71	46	1.8	0.5	×	72×48	129×93
		0.71	46	1.8	3	×	97×32	
		0.71	46	9.0	0.5	×	145×70	362×52
		0.71	46	9.0	3	×	145×97	

混入する場合平衡溶解度がやや減少する。

(2) セッコウの晶出反応速度について

今一定の温度における CaSO₄·2H₂O 結晶の成長速度は過飽和度の2乗に比例するとして溶存 Ca イオンのみで晶出反応速度式を表わせば次の

ごとくなる。

$$-\frac{dC}{dt} = k(C-C_s)^2 \dots \dots \dots (1)$$

C, C₀, C_s をそれぞれ時間 t, 0 および平衡時の Ca イオン濃度 (mol/l) とし, (1)式を積分すれば

表8 反応達成率および反応速度定数

実験番号	CaCl ₂ 種類	種晶添加の有無	反応温度 °C	pH 原塩水 (終了時)	添加当量	反応域 (過飽和温度) g-mol/l	反応達成率 (%)			反応速度恒数 k[hr ⁻¹ ·(mol/l) ⁻¹]	備考
							0.5hr	1.5hr	3hr		
1	消石灰+HCl	○	29	2.2(2.35)	0.68	0.04775	87.5	99.7		173	
	//	×	//	// (2.2)	//	0.04705	23.4	68.2	90	51	
	//	○	//	// (2.35)	1.31	0.0826	95.0	98.5		485	
	//	×	//	// (2.05)	//	0.0813	87.7	95		145	
2	ドラム罐入り 39%液体	×	50	1.9(1.6)	0.39	0.0381	75.0	96.0		308	
	//	×	//	// (1.35)	0.77	0.0810	89.1	96.0	96.6	156	
	//	×	//	// (1.45)	1.16	0.1081	92.4	97.6	98.7	227	
	//	×	//	// (1.3)	1.55	0.1234	94.4			278	
3	ドラム罐入り 39%液体	○	49	1.9	0.39	0.0387	98.2	98.2	98.2	1164	
	//	○	//	//	0.77	0.0804	96.5	98.2	99.1	489	
	//	○	//	//	1.16	0.1095	97.0	98.1	98.8	378	
	//	○	//	//	1.55	0.1207	94.9	98.3	99.4	365	
4	ドラム罐入り 39%液体	×	46	1.8	0.71	0.0786	96.6	98.2	98.2	472	
	//	×	45	1.9	//	0.0808	97.6	99.2		949	
	//	×	46	9.0	//	0.0665	81.5	95.8	97.9	198	
	//	×	45	8.4 ⁵	//	0.0673	87.8	96.9		260	

$$k = \frac{1}{t} \times \frac{C_0 - C}{(C - C_s)(C_0 - C_s)} \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{また、反応達成率} \% = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

表7の1~4の数字を用いて(2)および(3)式により反応速度定数kおよび反応達成率を計算した結果は表8のとおりである。

反応条件とkの関係を定性的に述べると

- 1) CaCl₂ の種類
39% CaCl₂ > (消石灰+塩酸)
 - 2) 液 温
50°C > 45°C > 30°C
 - 3) pH
酸性 > 中性 > アルカリ性
 - 4) 種品の有無
添加 > 不添加
 - 5) CaCl₂ 添加当量
添加当量大 > 添加当量小
- (3) 生成セッコウ結晶の大きさについて

- 1) 添加 CaCl₂ 種類による影響
表7より種晶を加えない場合について寸法の比を比較すると

[Ca(OH)₂+HCl 法] : 39%液体 = 3 : 2

であり、この結晶の大きさの順位は晶出反応速度の大きさの順位と丁度逆になっている。

- 2) pH の影響
アルカリ性の場合には中性および酸性側より結晶の成長が大である。
- 3) 種晶添加した場合は一般に種晶無添加の場合より大きい。

- (4) CaCl₂ の利用率
図11の平衡溶解積曲線より原塩水 SO₄ 12, 10, 8 および 6 g/l のときの CaCl₂ 利用率を計算して図12に示す。

また脱 SO₄ 1 kg 当りの所要ソーダ灰量と CaCl₂ 添加量の関係を図13に示す。

両グラフより原塩水の SO₄ 濃度が高いほど経済的脱 SO₄ 濃度の中が大きくとれるから一定量の脱 SO₄ が要請された場合、塩水処理量が少なくてすみ設備も小さくできる。

また原塩水中の Ca 濃度の高いほどの CaCl₂ 利用率がよいことは当然で、この点脱 SO₄ 工程に送る原塩水の Ca 濃度に留意する必要がある。

〔2〕モデルアクセレーターによる連続実験

モデルアクセレーターにより連続脱 SO₄ 実験を行い、動的な実験結果を比較し、実装置における問題点(マッド抽出方法, スケール障害等)を調べた。

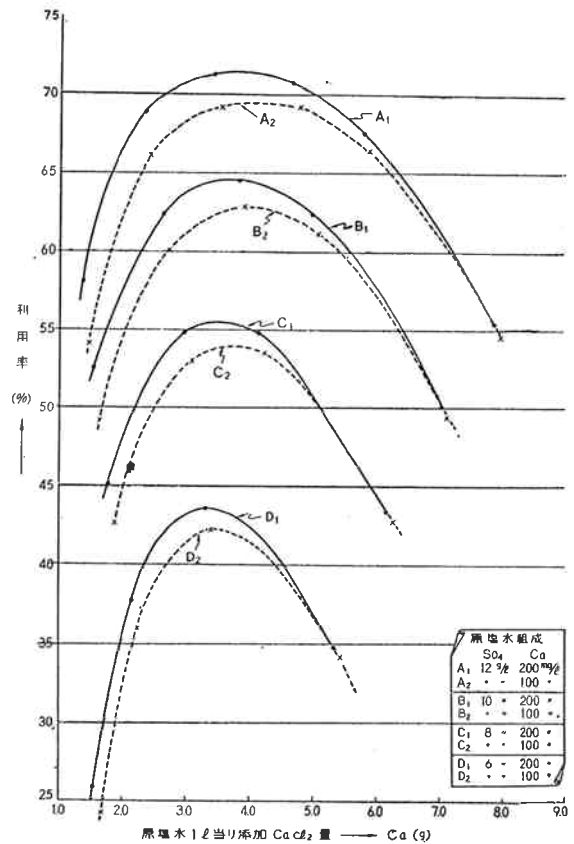


図12 CaCl₂ 添加量と利用率

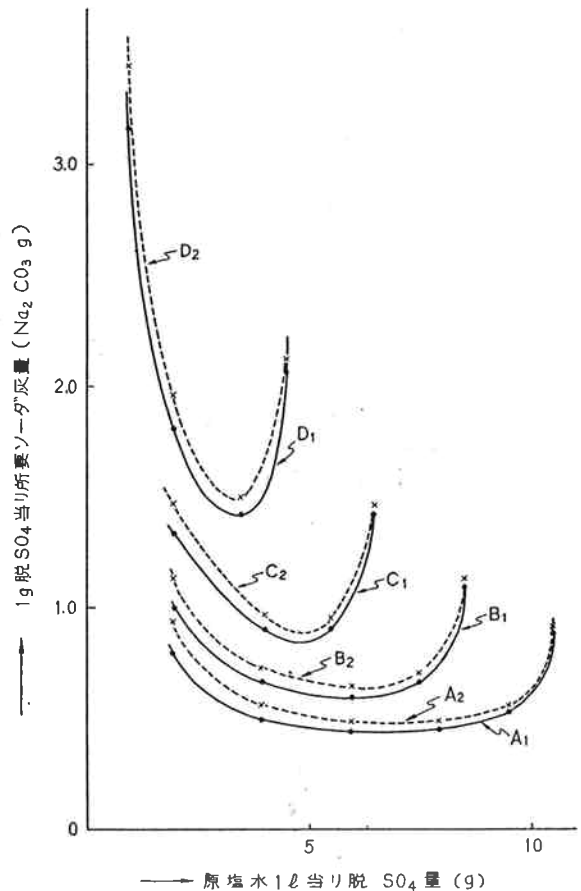


図13 脱 SO₄ 量と精製用ソーダ灰量

(1) 平均滞留時間と反応達成率の関係

モデルアクセレーター溢流塩水中の Ca と SO₄ と濃度を図14に示す。この図において、最初の出発点を仮想して反応達成率を求めると表9のとおりである。

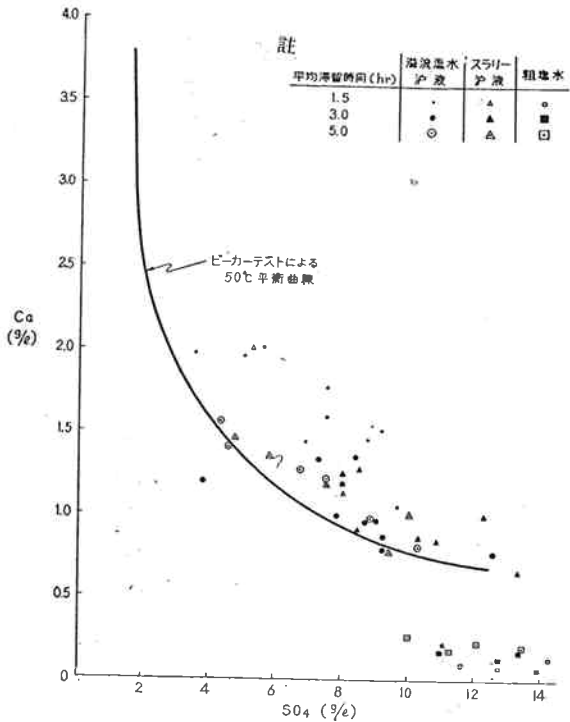


図14 モデルアクセレーター溢流塩水中のCaとSO₄濃度

表9 平均滞留時間と反応達成率(その1 ビニールアクセレーター)

粗塩水流量 (l/min)	平均滞留時間 (hr)	反応達成率 (%)	溢流塩水		CaCl ₂ 種類
			°C	pH	
0.40	5	95~99	45~48	2.2~3.0	Ca(OH) ₂ +HCl
0.60	3½	94~95	44~48	2.6~4.0	//
1.0	2.0	88~94	45~48	1.6~2.0	固形CaCl ₂ 溶解

表9' 平均滞留時間と反応達成率(その2 モデルアクセレーター)

粗塩水流量 (l/min)	平均滞留時間 (hr)	反応達成率 (%)	溢流塩水		CaCl ₂ 種類
			°C	pH	
10	7.5	95~96	48~50	1.6~2.6	39% 液体
25	3.0	92~94	48~52	1.6~2.0	固形溶解
50	1.5	87~89	53~55	1.6~1.9	固形溶解

べて小さいことによる。

(2) スラリー濃度と Ca および SO₄ 濃度の関係

スラリー濃度(10分間静定したときの沈殿容積%)とスラリー中に含まれる Ca および SO₄ 濃度の関係を図16に示す。分析用サンプリングの誤

りである。

平均滞留時間と反応達成率の関係をプロットすると図15のごとくである。

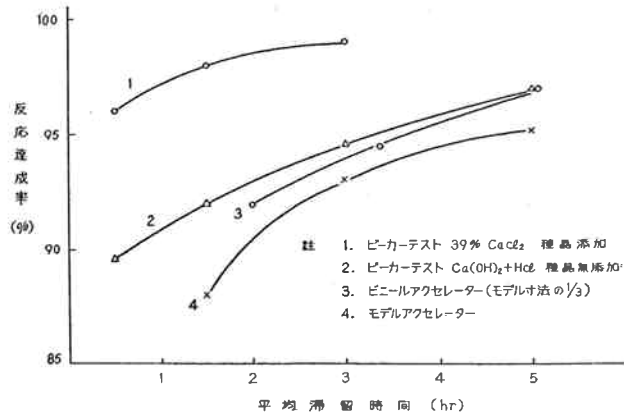


図15 平均滞留時間と反応達成率

図より反応達成率の大きさの順位は、

ビーカーテスト>小型アクセレーター>モデルアクセレーター

となっている。この原因は根本的にはバッチ方式と連続方式との違いで連続法ではスラリー循環部の近道現象および沈殿分離部分の拡散による濃度推進力の低下のため反応速度および反応達成率の低下によるものである。モデルとビニールアクセレーターの差異はスラリー循環化が前者が後者に比

差等により大きいバラツキを示している。

(3) 必要スラリー濃度

さきに Jar Tester の実験結果より反応速度定数を求めたが、これは一種の容量係数に相当するもので、これとは別に嘉藤氏等は NaClO₃-