

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	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 accelerator (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 accelerator as slurry was recycled in it.
 - 2) The allowable rising speed of brine within the accelerator was found to be 0.8~1.2 m/hr.
 - 3) When the accelerator 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 accelerator) 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 accelerator.
 - 5) Outside disturbance limits affecting the accelerator :
- 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 concenration 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 accelerator 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 accelerator 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方のとに、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SO₄の除去
- (4) 塩水の仕上げロ過およびマッドのロ過
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SO₄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、スラッシュプ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CaCO₃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°C→40→60°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プン等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、特にアルカリデンプン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°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次力キマゼ室に入り、下部より循環してきたスラリーおよ

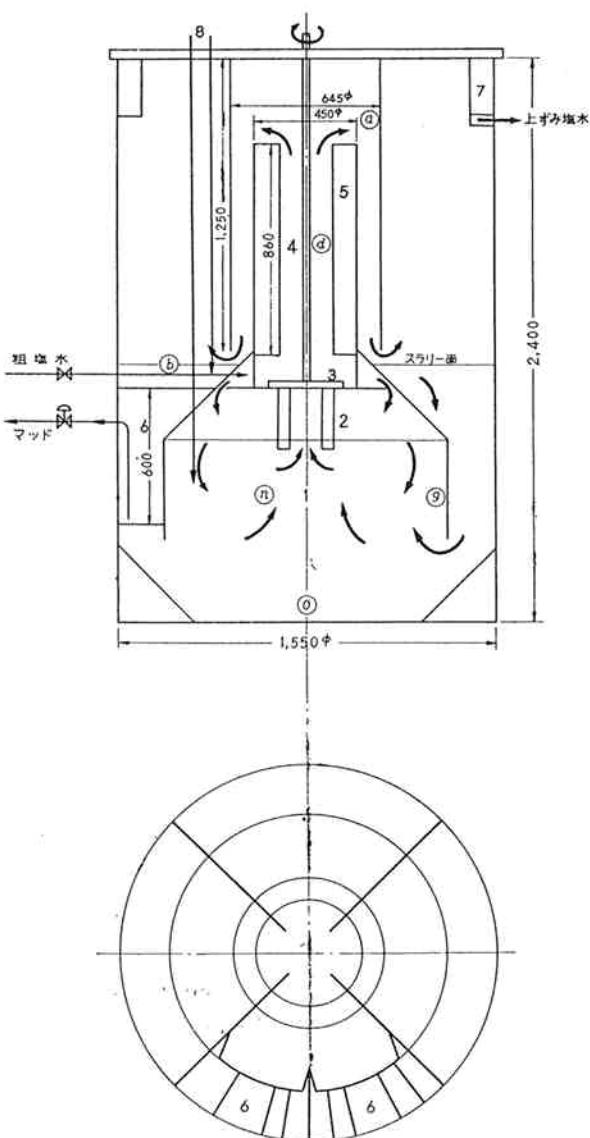


図1 モデルアクセレーターの構造

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. ジヤマ板
6. スラリ濃縮室
7. 集水槽
8. 精製剤添加

び上部より添加された精製剤と混合力キマゼられ、 $Mg(OH)_2$ 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 $\frac{1}{3}$ 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。

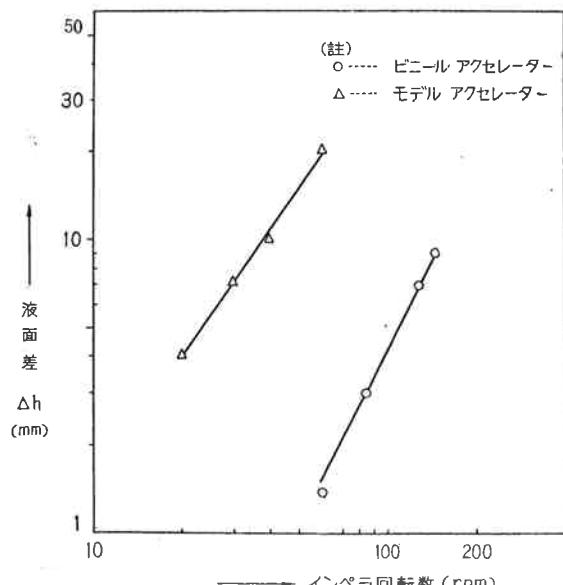


図2 インペラ回転数と液面差の関係

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 [m^3/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をこの式を用いて計算し図3に示した。

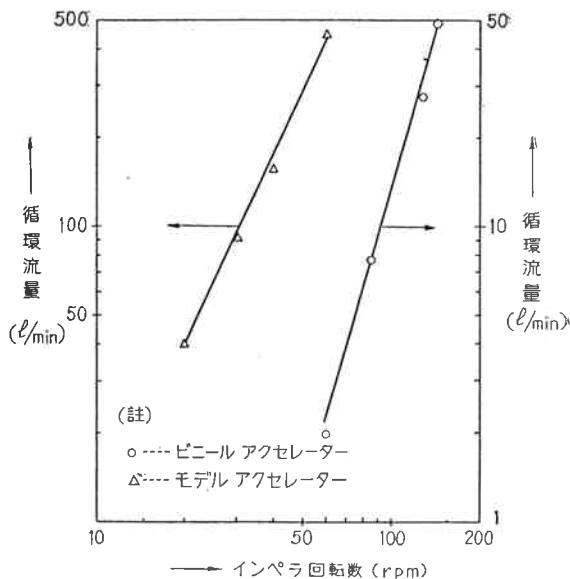


図3 インペラ回転数と循環流量の関係

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 $CaCO_3$ の反応完結に必要時間を5分と考えてインペラ回転数を40 rpm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

塩水の連続精製に関する研究(第1報)

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		測定 2	
	スラリー 濃度(g/l) Mg Ca	沈降速度 (mm/min)	スラリー 濃度(g/l) Mg Ca	沈降速度 (mm/min)
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、更に循環してもどつ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。

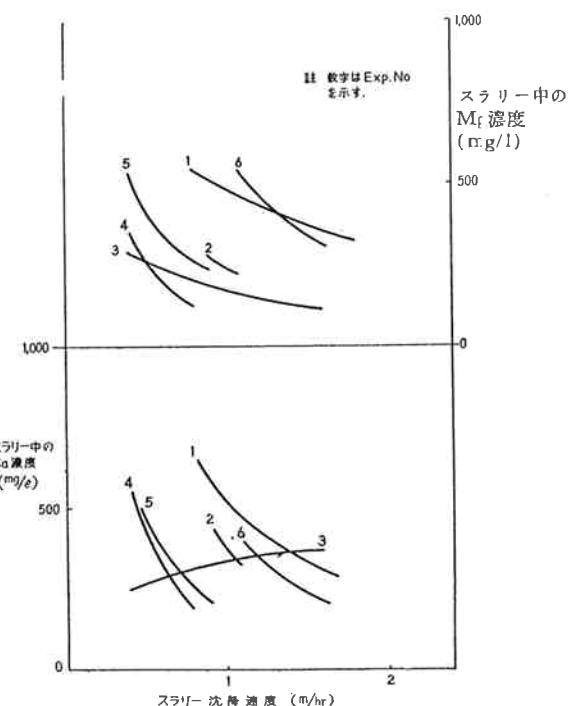


図4 スラリー濃度と沈降度

図4および表4より考えて

- 原塩溶解に遠海塩を使用した方が近海塩に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 類	インペラ 回 転 数 (rpm)	粗 塩 氷		塩水温度 (°C)	アルカリデ ンブン添加 (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	イントド	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

2. 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がよい。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。
3. 沈降促進剤としてアルカリ濃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。アルカリデンブン添加量は30PPm前後が最適(経済面も考えて)と考えられる。
- 6) 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) マッド拔出率と不純物濃縮比

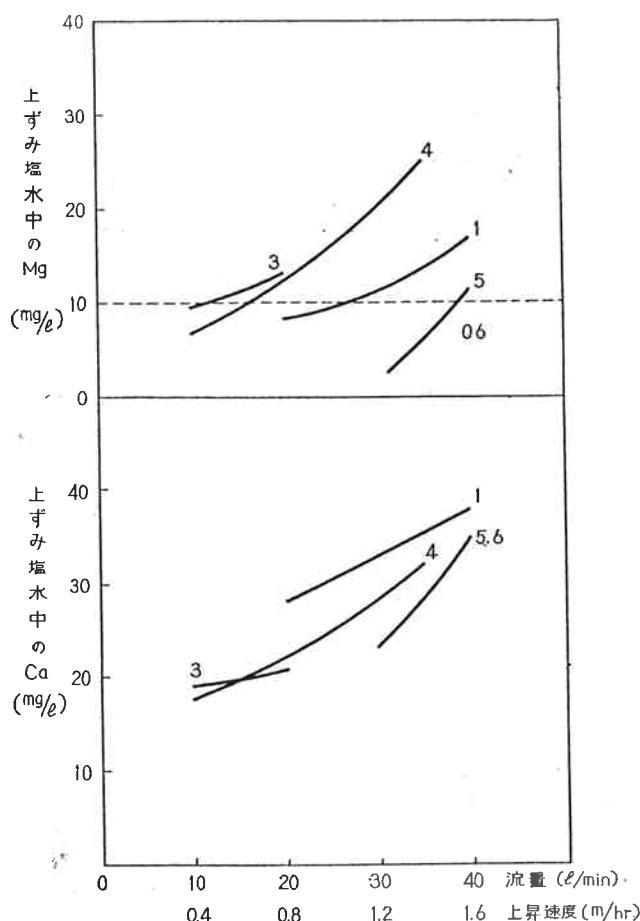


図5 供給流量と Carry over 不純物濃度

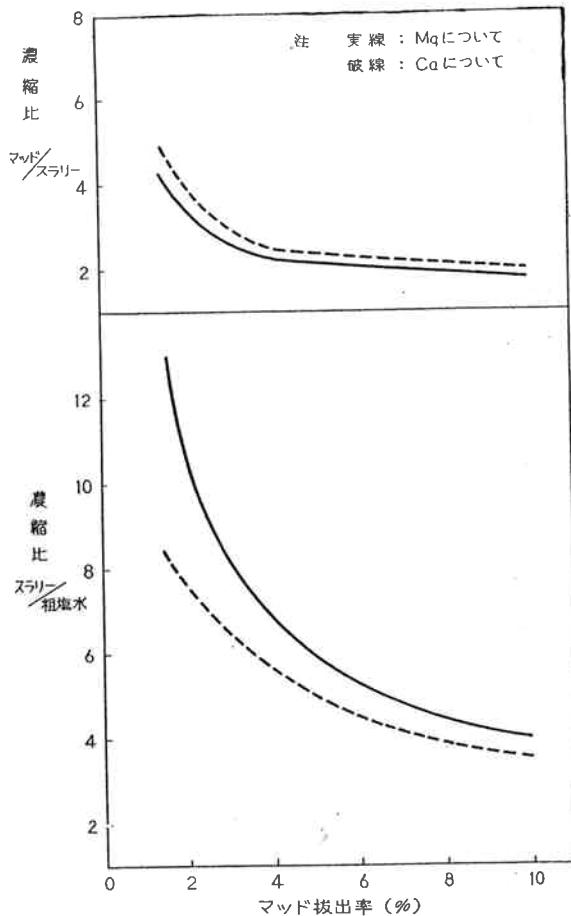


図6 マッド拔出率と不純物濃縮比

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ー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拔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/スラリー濃縮比が拔出率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的の静止槽と異なり沈殿濃縮面積が断面積の4/3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としてマッド拔出率を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H₀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/H₀)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

マッド拔出率 (%)	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よりみてマッド拔出率を大きくと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ついたサイクレ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、マッドの拔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) 拔出マッドの沈降度

アクセレーターより抜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ので、抜出マッドの沈降速度を測定した。この結果を図7に示す。

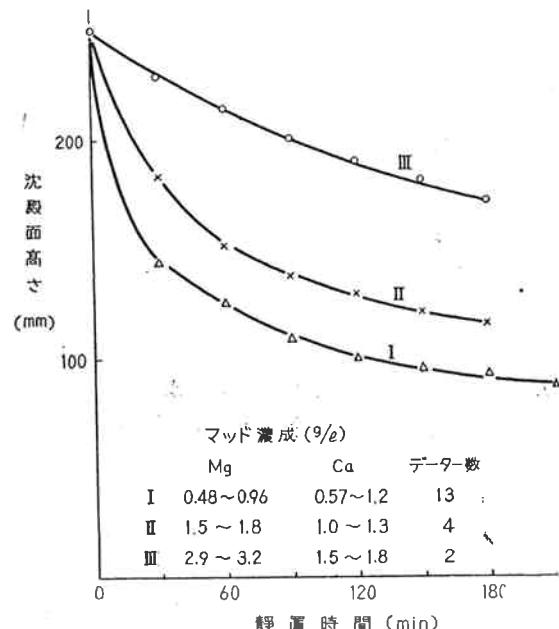


図7 マッド沈降曲線

図7よりみて抜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

粗塩水中的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	マッド拔出率
Mn	0.285	5.650	0.020		
V	0.040	0.450	0.010	25ℓ/min	2.7%
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	マッド拔出率
Mn	0.660	3.000	0.020		
V	0.025	0.125	trace	20ℓ/min	3%
Cr	0.005	0.150	trace		
Hg	1.6	19.0	trace		

塩水の連続精製に関する研究(第1報)

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濃度の変動が起つてくる。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。

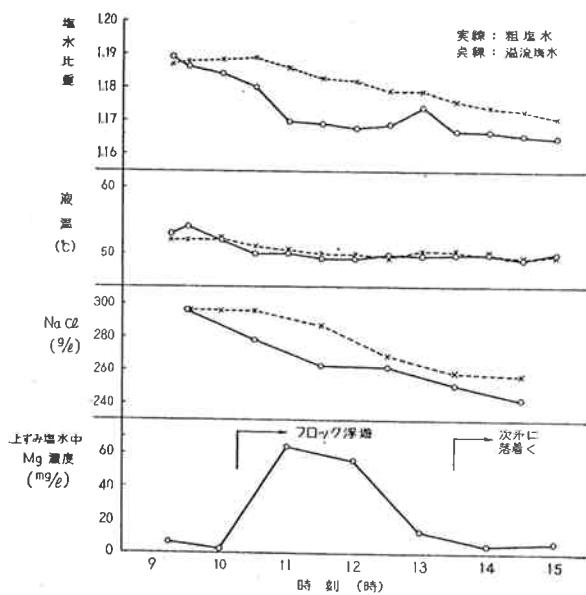


図8 外乱実験結果(その1)

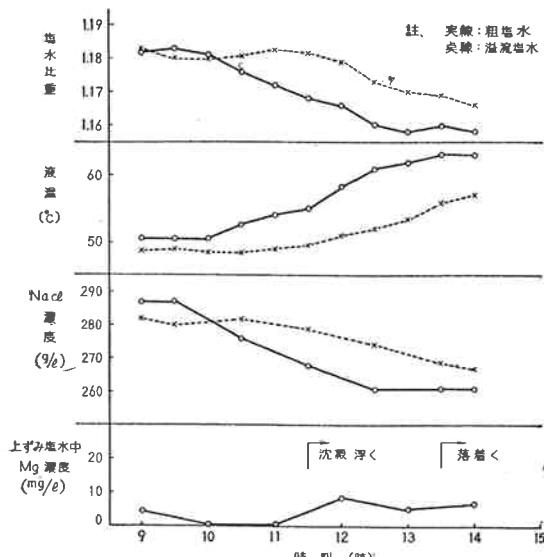


図8 外乱実験結果(その2)

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えて許容比重差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。

- 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以上ではプ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。
- アクセレーター内部はスラリー循環によりプ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。
- 粗塩水中的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。
- 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、拔出されたマードは希薄なためバッヂ静定により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)の方がマー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。
- 重金属(Mn, V, Cr, Hg)の濃縮除去も順調に行われる。
- アクセレーター外乱限界として比重差0.010であり、実用上安全を考えて許容NaCl濃度差4g/l、許容塩水温度差4°Cと考えられる。

3. SO_4^{2-} 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)によつ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つた。実験結果を図9および10に示す。

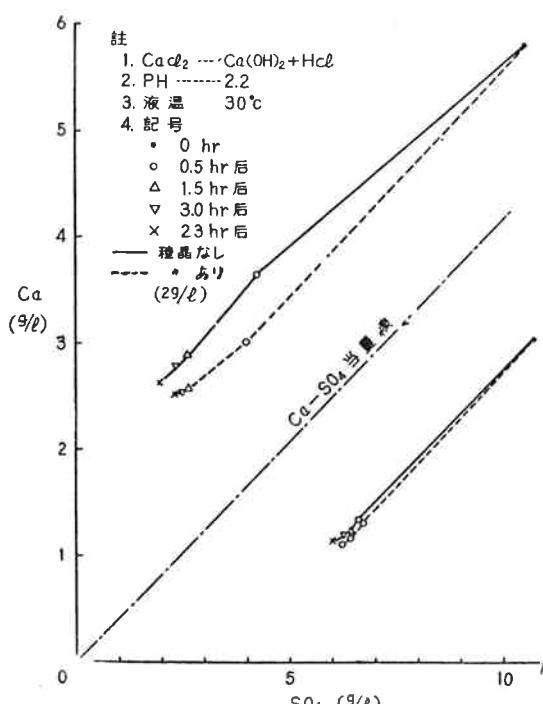


図9 CaCl_2 添加塩水中の溶存 Ca および SO_4 濃度変化

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

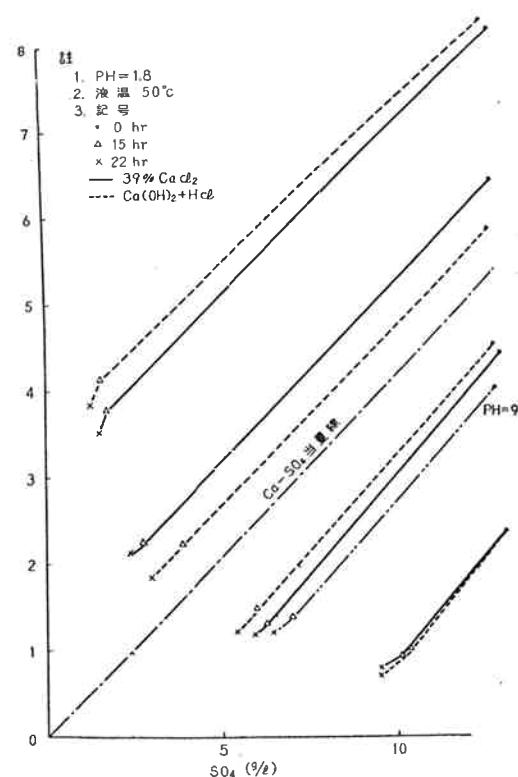


図10 CaCl_2 添加塩水中の溶存 Ca および SO_4 濃度変化

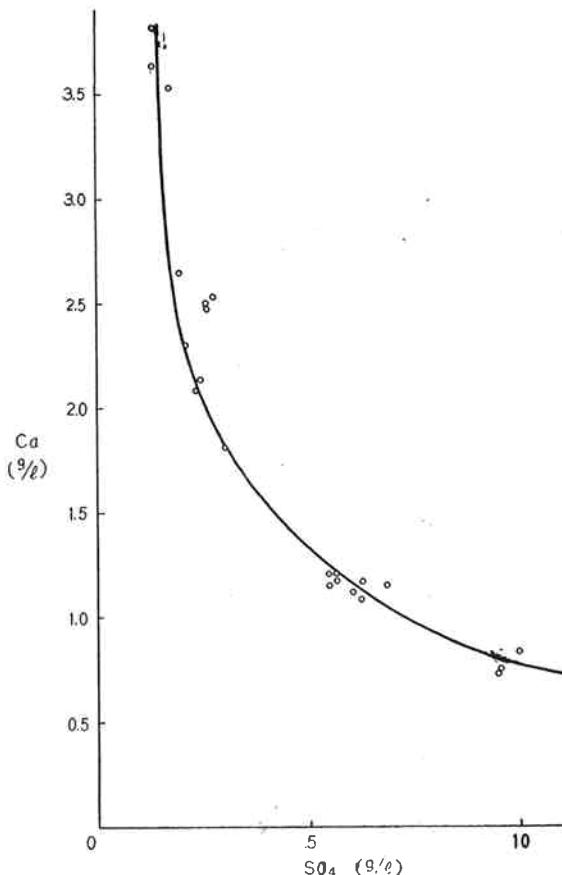


図11 CaSO_4 平衡溶解積曲線

塩水の連続精製に関する研究(第1報)

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

こととなる。

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

C, C₀, C_s をそれぞれ時間 t, o 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	
		×	29	2.2(2.2)	29	0.04705	23.4	68.2	90	51	
		○	29	2.35(2.35)	1.31	0.0826	95.0	98.5		485	
		×	29	2.05(2.05)	29	0.0813	87.7	95		145	
2	ドラム入り 39%液体	×	50	1.9(1.6)	0.39	0.0381	75.0	96.0		308	
		×	50	1.35(1.35)	0.77	0.0810	89.1	96.0	96.6	156	
		×	50	1.45(1.45)	1.16	0.1081	92.4	97.6	98.7	227	
		×	50	1.3(1.3)	1.55	0.1234	94.4			278	
3	ドラム入り 39%液体	○	49	1.9	0.39	0.0387	98.2	98.2	98.2	1164	
		○	49	2.2	0.77	0.0804	96.5	98.2	99.1	489	
		○	49	2.35	1.16	0.1095	97.0	98.1	98.8	378	
		○	49	2.05	1.55	0.1207	94.9	98.3	99.4	365	
4	ドラム入り 39%液体	×	46	1.8	0.71	0.0786	96.6	98.2	98.2	472	
		×	45	1.9	29	0.0808	97.6	99.2		949	
		×	46	9.0	29	0.0665	81.5	95.8	97.9	198	
		×	45	8.45	29	0.0673	87.8	96.9		260	

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

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

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) CaCl_2 の種類

39% CaCl₂ > (消石灰土液酸)

2) 液 温

$50^{\circ}\text{C} > 45^{\circ}\text{C} > 30^{\circ}\text{C}$

3) pH

酸性 > 中性 > 碱性

4) 種品の有無

添加>不添加

5) CaCl_2 添加当量

添加当量大 \rightarrow 添加当量小

4) 生成セッコウ結晶の大きさについて
 1) 添加 CaCl_2 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

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

2) pH の影響
アルカリ性の場合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。

図11の平衡溶解積曲線より原塩水 SO_4^{2-} 12, 10.8 および 6 g/l のときの CaCl_2 利用率を計算して図12に示す。

また脱 SO_4 1 kg 当りの所要ソーダ灰量と CaCl_2 添加量の関係を図12に示す。

両グラフより原塩水の SO_4 濃度が高いほど経済的脱 SO_4 濃度の巾が大きくとれるから一定量の脱 SO_4 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、 CaCl_2 利用率がよいことは当然で、この点脱 SO_4 工程に送る原塩水の Ca 濃度に留意する必要がある。

〔2〕モデルアクセルーターによる連結実験

モデルアクセレーターにより連続脱 SO_4 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（マッド抜出方法、スケール障害等）を調べた。

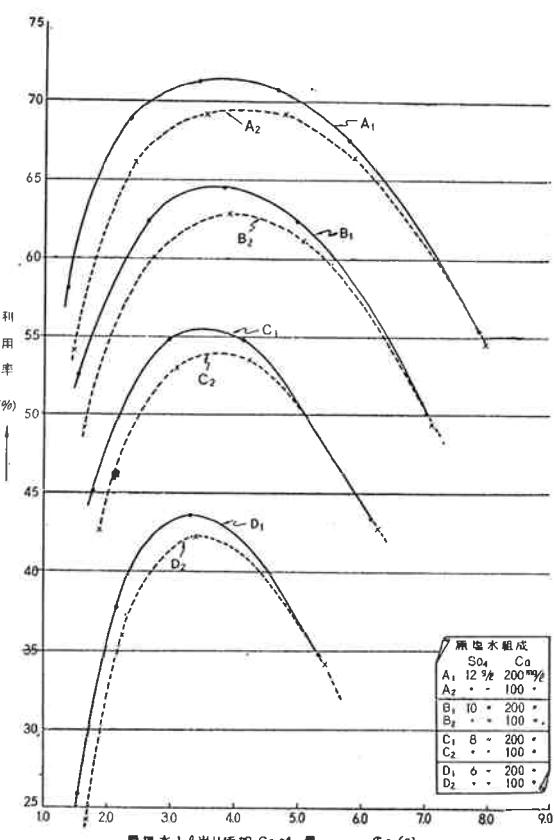


図12 CaCl_2 添加量と利用率

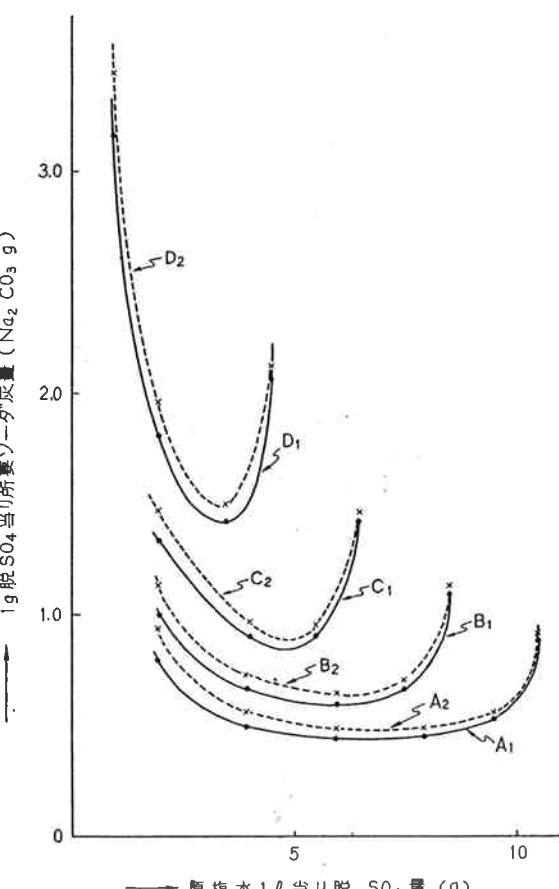


図13 脱 SO_4 量と精製用ソニア灰量

(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 SO_4 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き表9のとおりである。

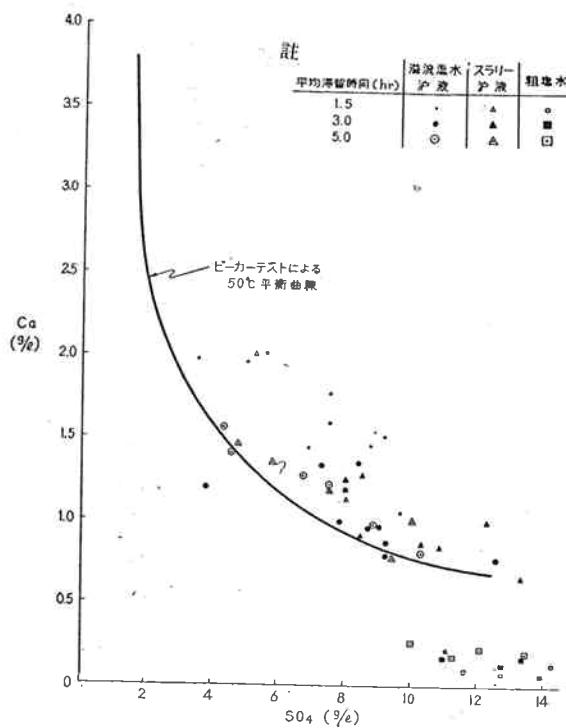


図14 モデルアクセレーター溢流塩水中のCaと SO_4 濃度

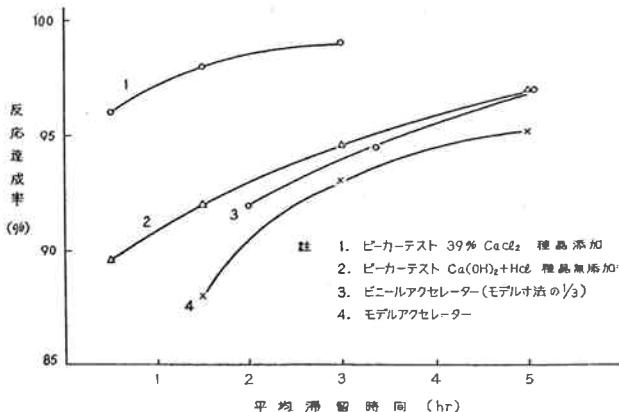


図15 平均滞留時間と反応達成率

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 > 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の差異はスラリー循環化が前者が後者に比

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 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。

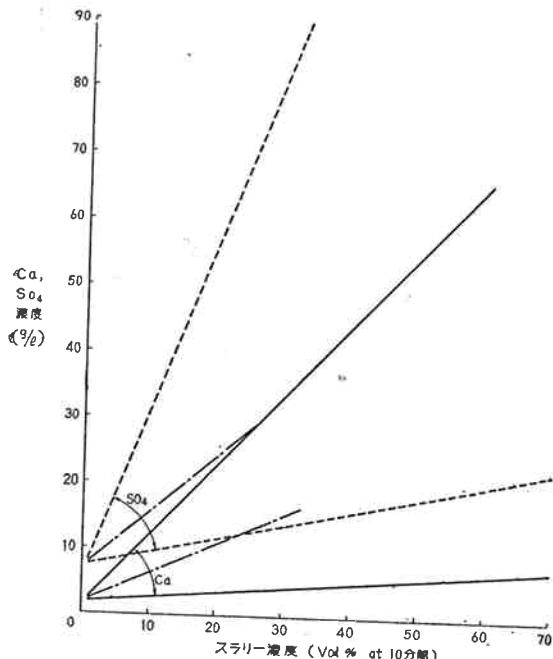
(2) スラリー濃度と Ca および SO_4 濃度の関係

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 SO_4 濃度の関係を図16に示す。分析用サンプリングの誤

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 NaClO_3 -

図16 スラリー濃度と Ca : SO₄ 濃度

NaCl 溶液中のセッコウ(2水塩)の表面積成長速度恒数 K を Jenkins の式にしたがって求めている。

$K = 5.5 \times 10^{-2} g \text{ 2水塩}/cm^2 \cdot \text{min}$ at 50°C
(CaSO₄ 過飽和度 $1g/\text{cc}$ のとき)

今 50°C における CaSO₄ · 2H₂O の準安定過飽和度は約 0.004 mol/l であり、これは CaSO₄ 換算で約 $0.54g/l$ ($0.00054g/\text{cc}$) である。スラリー中の懸垂結晶の平均表面積を $1,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (CaSO₄ · 2H₂O) とすると結晶の成長速度は $0.055g/cm^2 \cdot \text{min} \times 0.00054 \times 1000 \text{ cm}^2/\text{g} \times 60 = 1.8g/\text{g} \cdot \text{hr}$ 。

となる。

もし結晶の成長および循環スラリーの結晶粒径分布が定常状態となり結晶の平均表面積が $1,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ で変わらぬと仮定して、過飽和要素を吸収するのに必要な懸垂結晶量を計算してみると次のようになる。

循環スラリー全容積……約 $50l$ (ビニールアクセレーター)

粗塩水供給量…… $1l/\text{min}$

(平均滞留時間 2 hr.)

脱 SO₄ の巾…… $5g/l$

循環スラリーに供給される過飽和要素は

$$5g/l \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{SO}_4} \times 1l/\text{min} \\ = 9.0g/\text{min}$$

所要結晶懸垂量は

$$9.0g/\text{min} \times 60 \div 1.8g/\text{g} \cdot \text{hr} =$$

$300g \text{ as CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

所要結晶濃度は

$$300g \div 50l \times \frac{\text{SO}_4}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 3g/l \text{ as SO}_4$$

これをスラリーの液込みの濃度になおすと SO₄ $10g/l$ 程度で図16よりこれに相当するスラリー濃度は $5 \sim 10\text{vol}\%$ (10分間) である。

したがってこの程度のスラリー濃度で運転すればはなはだしい核発生やスケーリングの心配なく結晶の成長をはかることができる。

(4) マッド抜出手率とマッド濃縮比

セッコウ沈殿は凝集固化し易いため沈殿濃縮室より排泥がアーチングを起し不定常になり、スラリー循環量が同一インペラ回転数で経日的に減少する等の運転条件の変動によりマッド抜出手率とマッド濃縮比の関係は相当バラツクが脱 SO₄ の巾 $5 \sim 6g/l$ のときの定常状態におけるマッド抜出手率とスラリー濃度およびマッド濃縮比の関係は表10のごとくである。

表10 マッド抜出手率とスラリー濃度およびマッド濃縮比

マッド 抜出手率 (%)	スラリー 濃度 (vol %)	スラリー 中セッコ ー濃度 (g/l SO ₄)	マッド中 セッコウ 濃度 (g/l SO ₄)	マッド 濃縮比
5	30	14	70	5
10	25	12	50	4
15	20	10	40	4
25	15	8	20	3

(5) スラリー沈降速度

スラリー濃度が $25\text{vol}\%$ (10分間) 以下では沈降境界面が明確でないが、 $25 \sim 40\text{vol}\%$ においては沈降面は図17のごとく観察される。これより自由沈降における沈降速度を求める $35\text{cc}/\text{min}$ 程度であるから $6 \text{ cm}/\text{min}$ となる。 $(100\text{c.c.} =$

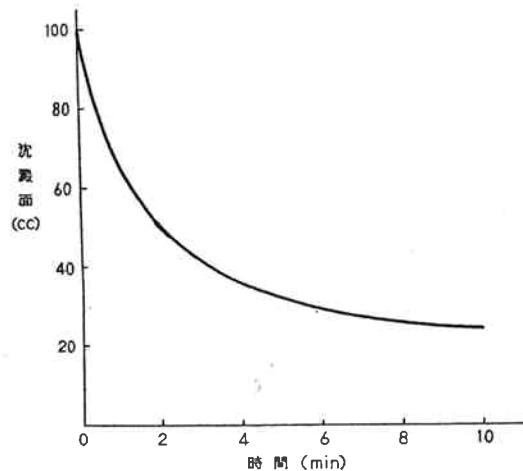


図17 セッコウスラリー沈降曲線

塩水の連続精製に関する研究(第1報)

17cm)

したがって、脱 SO_4 用アクセレーターの設計値として上昇速度 2 m/hr 以上と考えられる。

(6) 生成セッコウの結晶の大きさ

表11および表12に示されるごとくビニールアクセレーターにおいて $300 \times 30\mu$ 程度、モデルアクセレーターにおいて $500 \times 50\mu$ 程度の矢羽根状もしくは柱状の結晶が得られた。

共に、ビーカーテストにより得られた結晶より

大きくスラリー循環により結晶の成長が促進されていることがわかる。

(7) 運転上のトラブル

12日間のモデルアクセレーター運転において

- 1) 排泥弁の閉塞——4回
- 2) スラリー循環不能——9日目、12日目発生
- 3) 溢流管の閉塞——13日目発生

のトラブルが生じた。

これらの原因はセッコウスケール付着、スラリ

表11 ビニールアクセレーター生成結晶の大きさ(単位 μ)

No.	試 料	CaCl_2 種類	結晶の大きさ(長さ×巾)	
			代表晶	特大晶
1	循環スラリー 抜出マッド	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$	295×29	623× 77
			231×29	413× 43
2	循環スラリー 抜出マッド	39% 液体	468×56	815×190
			//	495×69 885× 87
3	循環スラリー	70% 固形溶解	373×19	590× 24

表12 モデルアクセレーター生成結晶の大きさ(単位 μ)

No.	試 料	CaCl_2 種類	結晶の大きさ		備 考
			代表晶	特大品	
1	循環スラリー 〃	39% 液体	686×91	1,075×113	
			728×74	746×78	
2	循環スラリー 抜出マッド	70% 固形溶解	588×104	1,420×382	
			277× 35	434× 69	
3	循環スラリー 〃 抜出マッド	70% 固形溶解	621× 76	1,201×208	第1反応室
			416× 61	1,214×210	第2反応室
			525× 47	1,390× 78	沈澱濃縮室入口
			642× 56	746×139	沈澱濃縮室出口

—循環量不足により第1反応室底部にセッコウの沈積による循環路の閉塞、 CaCl_2 添加パイプ閉塞による第2反応室へ CaCl_2 添加等によるもので、実装置設計の際には CaCl_2 の外部添加方式、マッド集泥機および配管口径等に注意する必要がある。

(8) 連続反応槽とドル型静定槽の組合せによる脱 SO_4 方式

以上の考察の結果、脱 SO_4 方式としてアクセ

レーターを用いた場合は生成セッコウの大きさが大きく沈降度も大であるが、セッコウの凝集固化性のためマッド抜出方法に特殊の考慮がいり装置のスケーリングが避けられず構造が複雑のため掃除困難である等の欠点を有していることが明らかになった。

これに代わるものとして、連続式反応槽列とドル型静定槽を組合せた脱 SO_4 方式が簡単でトラブルも少ないと考えるが、この場合の反応率に

について検討してみる。

今内容積 10m^3 の直列 n 個の反応槽によって反応を行うとして、粗塩水供給量 $5\text{m}^3/\text{hr}$ その反応速度定数 $k = 300\ell/\text{mol}\cdot\text{hr}$ Ca および SO_4 の過飽和濃度をそれぞれ $0.06\text{mol}/\ell$ (SO_4 として $5.8\text{g}/\ell$) で供給するとして槽数 n と反応達成率の関係を求めてみる。

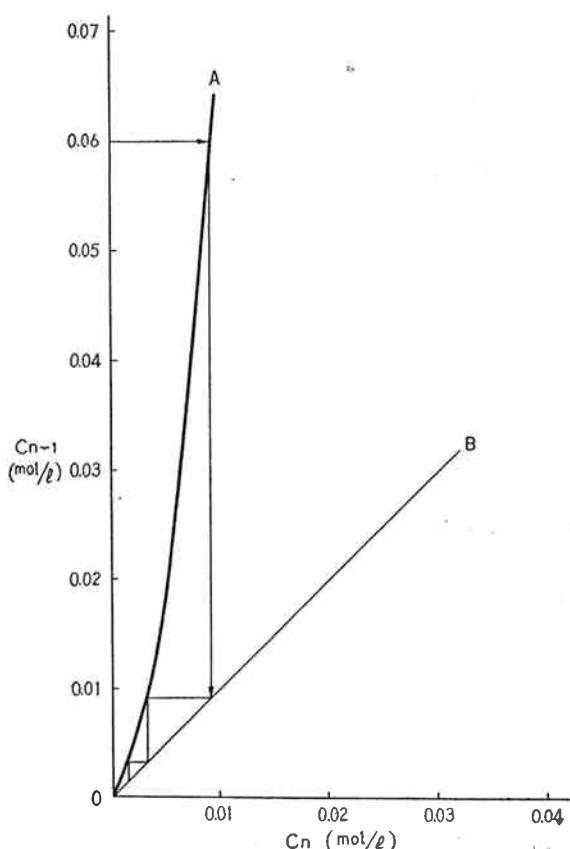


図18 反応槽数と反応達成率の関係

二次可逆当量比反応の場合の基礎方程式

$$C_{n-1} = C_n(1 + k\theta C_n)$$

C : 槽内液濃度 [mol/ℓ]

θ : 1個の槽内の平均滞留時間 [hr]

において $C_0 = 0.06\text{mol}/\ell$, $\theta = 10/5 = 2\text{hr}$

を代入すると

$$C_{n-1} = C_n(1 + 600C_n)$$

となり、これを図示すれば図18の操作線OAが得られ、45°線OBを引き $C_0 = 0.06\text{mol}/\ell$ の点より階段作図を行えば、 $n = 1 \sim 3$ のとき残余過飽和濃度 C_n および反応達成率は次のとくである。

$$n \quad C_n \quad f_n = (1 - C_n/C_0)$$

1	0.0092	0.85
2	0.0032	0.95
3	0.0016	0.97

すなわち、直列2槽では95%、3槽では97%の反応達成率が期待できる。

実際の反応槽における反応達成率は槽内の渦流現象等を考慮すればよくなるものと考えられる。

[3] 総括

塩化石灰法による水銀循環塩水中の脱 SO_4 についてビーカーテストおよびアクセレーターによる連続精製実験を行った結果次の結論を得た。

- (1) セッコウ2水塩の生成反応速度定数 k は $300[\text{mol}/\ell\cdot\text{hr}]^{-1}$ (50°C) であり、酸性、高温および種晶の添加により大きい k が得られる。
- (2) CaCl_2 の利用率は塩水中の SO_4 濃度が小さくなるにつれて急減し、経済的脱 SO_4 法としては原液 SO_4 濃度および Ca 濃度を高くし、脱 SO_4 濃度中を初濃度の半分にとるのがよい。
- (3) 反応滞留時間と反応率については同一滞留時間ではバッチ精製の方が反応達成率が大きくなり、反応達成率を90%にするに必要なアクセレーターの平均滞留時間は2時間である。
- (4) セッコウの過飽和要素を吸収し、アクセレーター内部に著しいスケール付着を防止するに必要な循環スラリー濃度は $5 \sim 10\text{ vol }%$ である。
- (5) アクセレーターにより得られたセッコウの結晶は長さ $300 \sim 500\mu$ 、巾 $30 \sim 50\mu$ の柱状または矢羽根型結晶である。
- (6) 循環スラリーの沈降度は $6\text{ cm}/\text{min}$ 程度で上昇速度 2 m 以上とることができる。
- (7) セッコウの結晶は凝集固化し易く、沈殿の抜出手装置およびスラリー循環量の増加等運転上の問題点があり、実用上は多少の結晶成長の低下等の欠点があるが装置が簡単で運転上のトラブルが少くない反応槽と静定槽を分離した方式がよいと考える。反応槽は同一容量ならば直列多段反応槽の方が有利である。

4. むすび

以上の研究を資料にして水銀塩水 $100 \sim 150\text{m}^3/\text{hr}$ 、精製設備として 15m^3 サイクレータ(脱 Mg および Ca 用)および 10m^3 混和槽 + 4m^3 ドル型静定槽(脱 SO_4 用)を採用し、外乱防止のため塩水比重調節および塩水温度調節装置を設けた。これらの運転状況については次報で述べることにする。

文獻

- 1) 化学機械技術: Vol2, 46(1950)
- 2) 日根, 吉沢, 岡田: 工化, 62, 769, 773, 778 (1959)
- 3) Chem. Eng.: 11, 108 (1947)
- 4) 杉野: ソーダと塩素10, 239 (1959)
- 5) 藤井: 東洋曹達研究報告1, 58 (1957)
- 6) 嘉藤, 秋山: 同上, 2, 7, (1959)