
 報 文

食塩電解—塩水精製に関する 2, 3 の問題

 小 山 芳 雄
 矢 守 勝 二
 井 上 辰 彦

Some Problems of Brine Purification for the Mercury Cell Process

 Yoshio Koyama
 Katsuji Yamori
 Tatsuhiko Inoue

A commercial process for preparation of purified brine from solar salt is described in the present paper.

- 1) Solar salt can be upgraded by a simple washing process. The loss of salt is not excessive.
- 2) Graphite anodes are consumed proportionally to sulphate concentration. Equation, $\Delta w = 1.90 + 0.254 S_0'$, is obtained.
- 3) To optimize the cost is to feed brine which is level at 7gpl SO_4 corresponding to 10.3 gpl Na_2SO_4 , and to precipitate the half of the sulphate entering the reactor.

1 はじめに

工業用アルカリ源としては、大きく分けて、カ性ソーダと、炭酸ソーダとの2つがある。カ性ソーダの製造方法としては隔膜法と水銀法とがあり、炭酸ソーダの製造方法として Solvay のアンモニアソーダ法と塩安ソーダ法とがある。電解法と Solvey 法との間には共通点が存在し、原料である食塩の供給時の形態として飽和食塩水を用いるものに隔膜法とアンモニアソーダ法があり、固形塩を原料とするものに、水銀法と塩安ソーダ法とがある。

使用する食塩の形	NaOH 製造法	Na ₂ CO ₃ 製造法
飽和食塩水	隔膜法	ア法ソーダ
固形塩	水銀法	塩安ソーダ法

当社ではアルカリ製造法として、前者より後者へと転換され、現在では、そのほとんどが後者で生産されるようになってきている。すなわち原料塩として固形塩を使用している。しかしながら日本の国内では、原料となるべき固形塩がほとんど生産されていない状況にあるので大部分の塩は輸入にたよらねばならない。

1964年中に日本へ輸入された原塩は **Table 1** に示す通りであり、1965年中に当社で輸入した原塩は、**Table 2** に示される。

Table 1 (1000 TONS)

Country	Quantity	Country	Quantity
China	822	Aden	63
Mexico	818	Roumania	53
Formosa	332	Thailand	41
India	315	Viet-Num	33
Egypt	250	Yemen	18
Turky	187	Italy	10
Pakistan	112	Indonesia	10
Ethiopia	99	Tunisia	4
Australia	90	Chile	1
United States	63	Total	3,321

Table 1 あるいは **Table 2** に示す通り、輸入される食塩中の不純物含有量は、その生産国により大きく変動し、このような原塩を使用しなければならない日本のソーダ工業では、原塩の精製あるいは塩水の精製が運転技術上重要な問題となり、この問題を解決することによって、サイクレーター、すなわち不純物（主として Mg, Ca, Fe）の沈殿装置の連続で安定な運転を行うことができ、ひいては電解工場の定常運転へと結びつくものである。

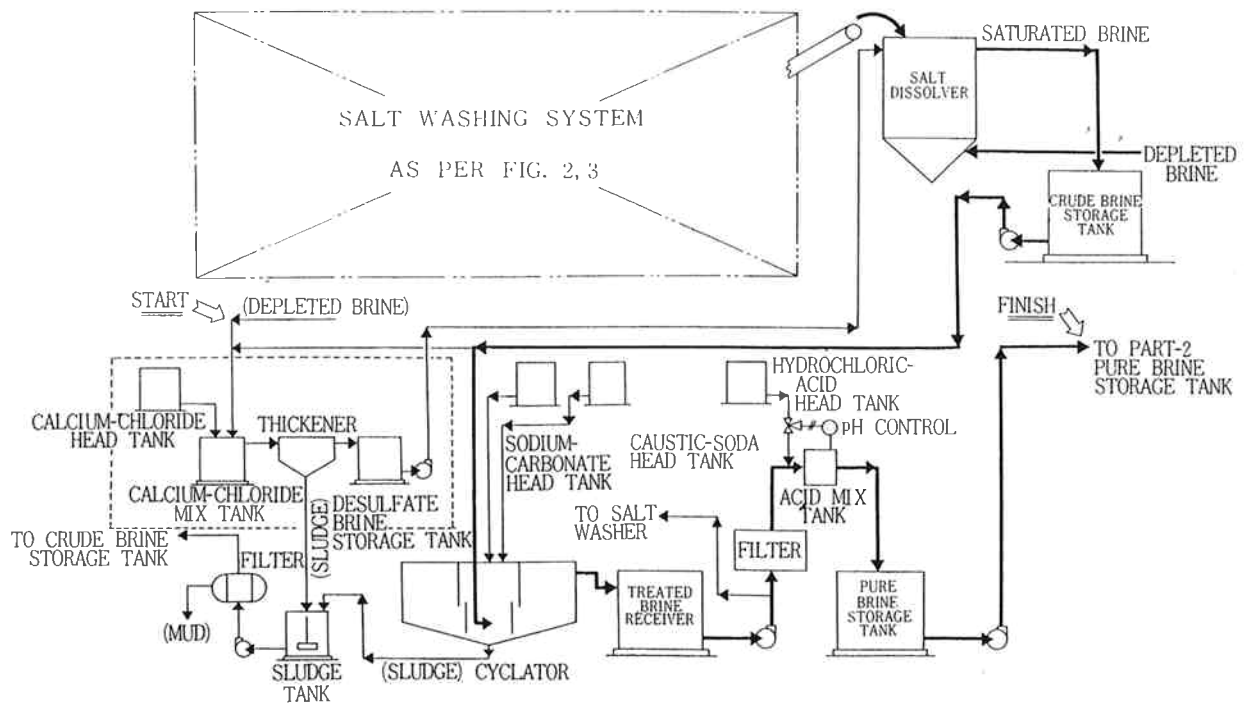


Fig. 1

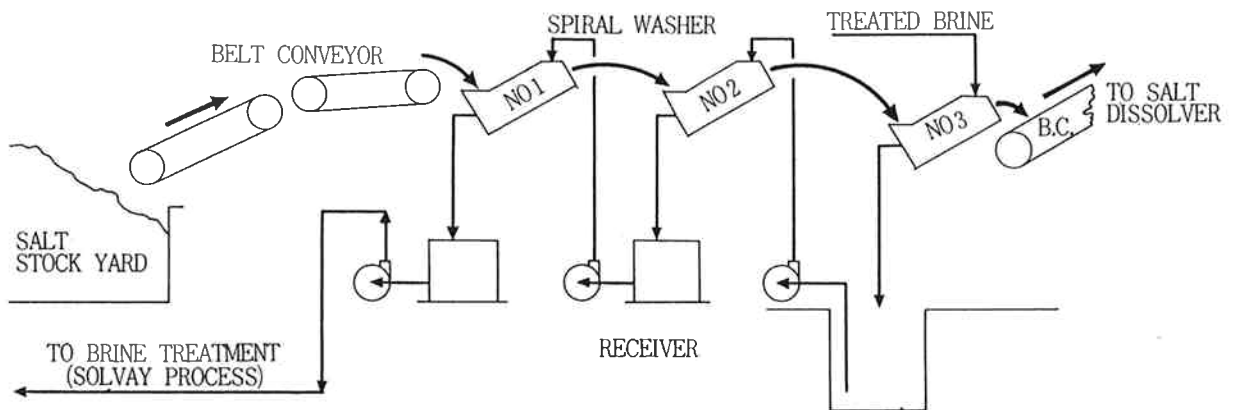


Fig. 2

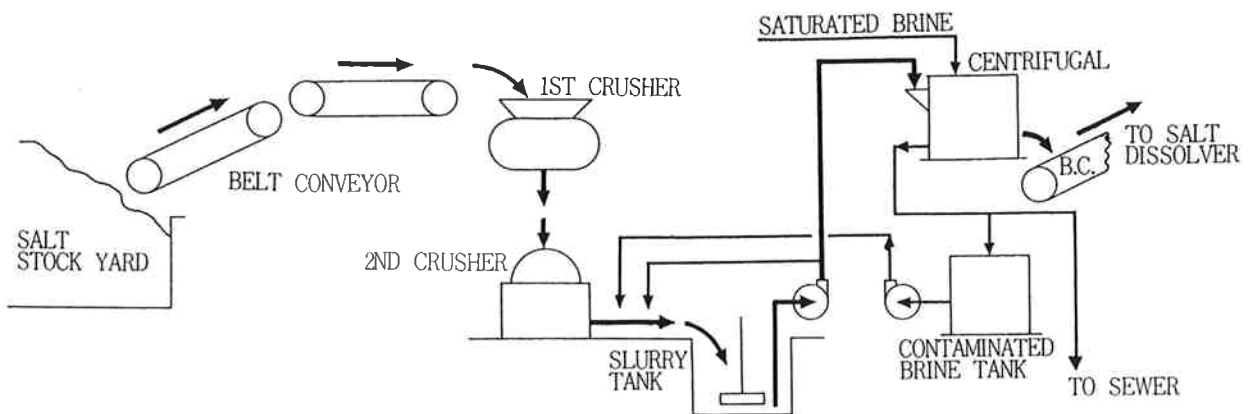


Fig. 3

Table 2 (wt% wet-basis)

Source	Quantity [T]	NaCl	H ₂ O	Insol.	Mg	Ca	SO ₄	K
Pakistan	26,333	92.8	3.72	0.20	0.31	0.31	1.17	0.12
Aden	16,543	94.0	3.61	0.11	0.25	0.24	0.85	0.09
Indonesia	7,069	90.5	6.01	0.39	0.19	0.24	0.92	0.06
Taiwan	28,442	93.5	4.31	0.29	0.16	0.11	0.46	0.06
Egypt	28,576	94.1	5.59	0.18	0.15	0.18	0.68	0.04
China	124,212	94.9	2.60	0.68	0.08	0.16	0.46	0.04
India	41,779	95.2	2.50	0.32	0.08	0.10	0.30	0.02
Mexico	91,309	96.8	2.09	0.02	0.04	0.10	0.29	0.02
average		95.0	3.0	0.28	0.12	0.16	0.50	0.04

2 原塩洗浄による純度の上昇

Table 2 にも示したような不純物の多い塩でもトン当たり約4,000円もするので、原塩の損失をいかに少なくして不純物を取り除くか、また各塩種による不純物含有量の差をいかにちぢめるかが問題となってくる。不純物含有量の変動を少なくすることにより塩水精製工程の運転を正常にし、電解槽供給塩水中の不純物の急上昇を防ぐことができる。

[1] 工程の概略

当社で採用した工程あるいは、現在採用している工程は、**Fig. 2**, **Fig. 3** に示されている。**Fig. 2** の方を完全洗浄工程、**Fig. 3** の方を簡易洗浄工程と名付ける。

完全洗浄法は、1960年に第一水銀電解工場が増設されたとき同時に採用された方法で、1964年第二水銀電解工場が増設されるまで稼動して来た。この工程では、原塩は、クラッシャーにより粉碎され洗浄塩水によりスラリーとされて、エッシャーウィス型脱水機で脱水洗浄される。簡易洗浄法は、入荷した原塩をそのまま三段スパイラル分級機に導入し、ここで向流的に洗浄水を流し、洗浄と脱水を各段で行わせるものである。

[2] 洗浄による不純物の除去

(1) 完全洗浄法

洗浄によって原塩中の不純物をとりのぞくときの難易は、各塩各塩によって異なる。これに最も適した大きさに粉砕することが望ましい。原塩中に含まれる不純物は、食塩の立方格子内に入り難く、結晶界面に付着していると考えられるから、その塩の単結晶の大きさに逆粉砕するのが良い。同一の原塩で、いくつかの粒度分布をもつ粉砕塩を作り、これを洗浄すると、ある粒度範囲で洗浄が極めて良好に行われる。この粒度範囲は、32~60 inch Mesh である。32 Mesh 以上の細粉では、洗浄時間が増すと洗浄除去率が増加するが、14 Mesh 以下の塊では、

洗浄率は時間に無関係である。しかしながら洗浄水中の不純物濃度が増すと、粒子の大きさに関係なく、又、洗浄時間に関係なく、洗浄除去率は、一定となる。

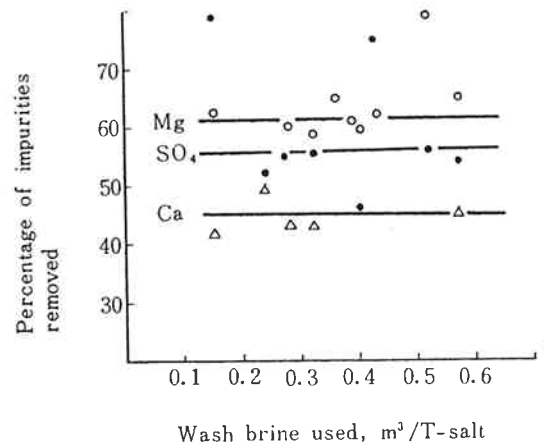
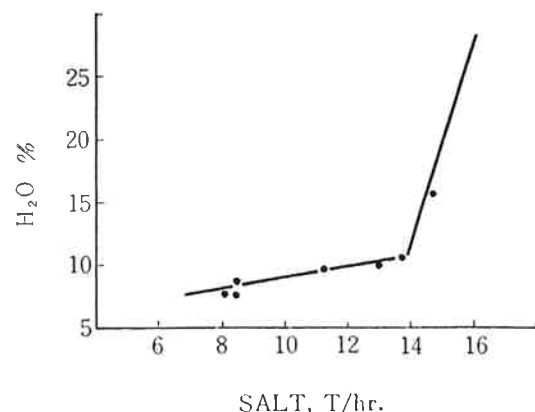
(2) 簡易洗浄法

ここで用いる洗浄水は、アンモニアソーダ法工程で調製される二次精製塩水（別名 PD 塩水）でその組成は、**Table 3** に示す通りである。

Table 3

Agents	Conc. (g/l)
T-NaCl	305
SO ₄	4.5~5.0
Mg	trace
Ca	0.016

一般的に考えて、洗浄水量が増加すれば不純物の除去率が上るように考えられるが、実際の結果では、**Fig. 4** に示すごとく、第三分級機出口における洗浄除去率は、洗浄水量 0.1m³/TON-Salt~0.6m³/TON-Salt の範囲で一定値を取り、Mg について60%、Ca について45%、硫

**Fig. 4** Degree of impurities removed**Fig. 5** Variation of contained H₂O in washed salt (wet-basis)

酸根について55%である。従ってある程度以上塩水を流して洗浄することは意味がない。

Fig. 5 は、原塩処理量と、第三分級機出口の含有水分との関係を示したもので、原塩処理量が増せば、これにつれて水分の含有が増すことが分る。

〔3〕完全洗浄と簡易洗浄との比較

原塩洗浄能力 20T/hr の装置について完全洗浄法と簡易洗浄法との比較を行ってみたのが Table 4 に示されている。

Table 4

	Process A “complete”	Process B “simple”
Investment (¥1000)	28,400	6,900
Electric Power	90KW	40KW
Washed Brine Used	0.08M ³ /T-SALT	0.3M ³ /T-SALT
Percentage of Impurities removed		
Mg	75%	60%
Ca	50	45
SO ₄	60	55
H ₂ O in washed Salt	2%	8~11%

さきにも述べたが、簡易洗浄の場合の洗浄塩水量が、Table 4 で0.3になっているが、これは水分含有量の項を見ればわかるように、8~11%と完全洗浄に比べはるかに多くの水を洗浄塩が含んでいるため、ある程度の洗浄水を供給しないと実際運転ができず、管理のし易さからいっても0.3m³/Tという量は必要となってくる。

簡易洗浄法は、完全洗浄法に比べ特に遜色はなく、むしろ設備費、動力費の面で大いに秀れている。また、ここに示されていない補修費等のことを考え合せると、簡易洗浄法の方がはるかに秀れていると結論できよう。

いろいろな範囲の不純物を含んだ原塩は、このようにして、不純物含有量を最初の約半分にまで減少させ、質を高めることができる。Table 5 に洗浄塩の組成が平均値で示されている。

Table 5 (wt% dry-basis)

	NaCl	Insol.	Mg	Ca	SO ₄	K
raw salt	98.7	0.30	0.11	0.16	0.53	0.04
washed salt complete	99.4	0.25	0.03	0.08	0.22	—
simple	99.3	0.27	0.05	0.09	0.25	—

かくして、1964年第2水銀電解工場増設時に、完全洗浄法に代って簡易洗浄法がとり入れられたのである。すなわち、洗浄率の若干の低下は問題とならずむしろ運転経費、設備費が大きくなる物を用いたこととなった。

3 塩水の精製

水銀法食塩電解では、塩水がリサイクルしているためその中の不純物がある一定のレベル内に保つために、原塩と共に系内に入る不純物と等量だけ系外へ取り出さねばならない。問題となる不純物は、Mg, Ca, SO₄, Fe, Mn, Cr, V などであり、これらの不純物はサイクレーター等で除去される。

〔1〕工程の概略

塩水の精製工程は Fig. 1 に示すごとく、洗浄された原塩は溶解塔に運ばれここで淡塩水により溶解される。飽和粗塩水はその後濃度調節されてサイクレーターに導かれ、ここでカ性ソーダを加えられて、次いでソーダ灰を加えて、Mg, Fe, Ca 等を沈殿させる。Cr, V 等の重金属もここで共沈するものと考えられ、系内の堆積は起らない。サイクレーター上ずみ液はフィルターでろ過されて、不純物の少ない清浄な塩水となり、HClによりPHを調節して、電解槽へと供給される。また、淡塩水の一部は約等部の粗塩水と混ぜられて（現在のフローは配管の都合上淡塩水のみ使用）脱硫混和槽に導かれ、ここで塩化カルシュームが添加される。脱硫剤として日本では塩化カルシュームが用いられるが海外ではバリウム塩が多く用いられる。脱硫剤を加えた後、ある一定時間かきまぜられた塩水は静定槽へ導かれ、セッコウ、CaSO₄・2H₂O の結晶を沈殿させ、上ずみ液は主流へもどされる。この脱硫工程を流れる塩水は、全体の4%に過ぎない。

本章で述べようとするのは、この脱硫すなわち、塩水中の硫酸根を塩化カルシュームにより除去するプロセスに関するものである。Fig. 1 中点線で囲んだ部分がそれである。

〔2〕薬液添加量

薬液として使用しているのは、35%水溶液でありこれを少しでも減少させることにより水銀カ性原単位を上昇させることが出来る。経済的薬剤添加量は以下のようにして求めることが出来る。

いま変数として次のように定義すると、

Co ;	反応前カルシューム濃度	mole/l
So ;	反応前硫酸根濃度	mole/l
C ;	θ時間後のカルシューム濃度	mole/l
S ;	θ時間後の硫酸根濃度	mole/l
K ;	θ時間後のイオン積	(mole/l) ²
I ;	脱硫すべき硫酸根の量	Kg-mole/hr
F ;	供給塩水量	m ³ /hr
U ;	カルシューム添加量	Kg-mole/hr

定義より

$$K = C \cdot S \tag{1}$$

この値は時間とともに漸次溶解積へと近づく。また物質収支より、

$$I = F(S_0 - S) = F(C_0 - C) \tag{2}$$

となり、従って

$$C_0 = \frac{I}{F} + \frac{KF}{(FS_0 - I)} \tag{3}$$

また、工程をまわっている塩水中のカルシウム濃度は 5mg/l 以下と非常に小さいので、これを無視すると(4)式がえられる。

$$U = C_0 F \tag{4}$$

(3)式と(4)式より、(5)式がえられ、Uを最少にする条件が最も経済的なカルシウムの添加量を与える。すなわち $dU/dF = 0$ が経済的条件を満足する式である。イオン積 K は時間の函数であるが、Fが変化しても滞留時間 $\theta (= V/F)$ を一定に保つことができるので、(5)式のFに関する微分は(6)式となる。

$$U = I + \frac{KF^2}{(FS_0 - I)} \tag{5}$$

$$\frac{dU}{dF} = \frac{KF(FS_0 - 2I)}{(FS_0 - I)^2} \tag{6}$$

(6)式を0とおくことにより(7)式あるいは(8)式が得られ、静定槽出口における硫酸根濃度が入口の半分になったときがカルシウム消費量が一番少い。同時にこのときがカルシウム利用率が最高になっている。

$$FS_0 = 2I \tag{7}$$

$$\frac{S}{S_0} = \frac{1}{2} \tag{8}$$

このときの塩水供給量は(9)式で与えられ、カルシウム添加量は(10)式で与えられる。

$$F = \frac{2I}{S_0} \tag{9}$$

$$U = I(1 + 4K/S_0^2) \tag{10}$$

ここで注意しなければならないのは、 S_0 , K は共に独立変数であって、任意に変えることができ、その結果によって(9)式あるいは(10)式が変ることがないことである。 S_0 は陽極カーボンの消耗から、また K は装置の設備費と運転経費のかね合いから、それぞれ経済点を見出すことができる。

[3] 陽極カーボンの消耗と硫酸根濃度

陽極カーボンの消耗は、硫酸根濃度と密接な関係にあり、いろいろなところで研究されている。例えば、マチソン社ではカ性トン当りカーボン消費量は $1.90 + 0.20 S_0'$ であり、三菱化成黒崎工場では、 $1.80 + 0.155 S_0'$ である (S_0' は、硫酸根濃度で gr/l 表示)。

今回、当社で使用しているカーボンの内、某社の電極

板よりテストピースをとり、テーブルスケールのミニチュア実験により関係式を求めた。その結果は、

Table 6 (efficiency : 95%)

sulphate conc. g/l Na ₂ SO ₄	Temp. °C	Graphite consumption	
		mg/AH	kg/T-NaOH
0	71	2.51	1.77
4	69	4.05	2.86
8	70	5.13	3.62
12	74	5.92	4.18
16	72	7.00	4.93
20	66	6.80	4.80
28	69.5	8.10	5.71
0	71.5	2.30	1.62
4	70	2.86	2.01
8	71	5.23	3.69
12	71	5.91	4.17
16	69.5	5.81	4.10
28	70	7.00	4.94
0	70	2.64	1.86
4	71	4.17	2.94
4	71	2.75	1.95
8	70	4.78	3.37
12	70	5.46	3.86
16	71	6.55	4.62

Table 6 に示される。Fig. 6 は硫酸根濃度 (gr/l) に対してカーボン消費量をプロットしたもので、硫酸根濃度の増加に伴いカーボンの消耗も激しくなる。Fig. 6 のデータを最小二乗法により直線で近似すると、(11)式が得られる。

$$\Delta w = 1.90 + 0.254 S_0' \quad \text{Kg/T-NaOH} \tag{11}$$

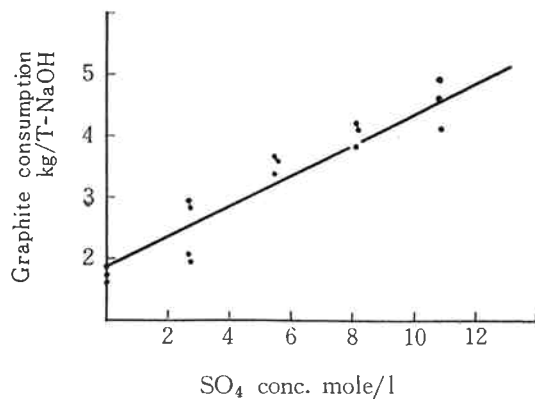


Fig. 6 Relationship between SO₄ concentration and graphite consumption

(11)式並びに、Fig. 7 に示す各薬剤の価格を用いて経済的な塩水中の硫酸根濃度を求めると、Fig. 7 のようになる。ただし、原塩中、及び洗塩中の不純物含有量は Table 5

に示す値を用い (硫酸根除去量は年間平均 $I' = 0.0545 \text{ kg mole/T-NaOH}$) 塩化カルシューム添加量は前節で求めた(10)式を用いるものとする。

Table 7

Materials	Costs, ¥/kg
Carbon	300
Soda ash	8.3
Calcium Chloride	12
Salt	4

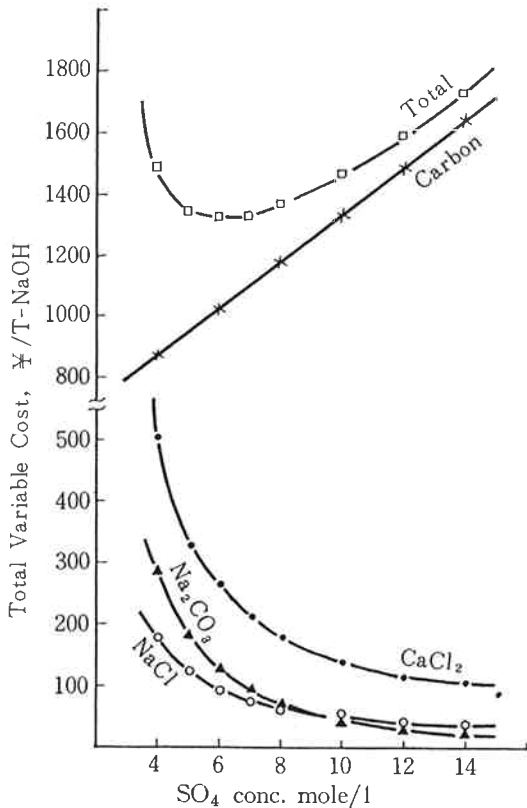


Fig. 7 The variation of total variable cost with SO_4 content

この図から明らかなように、経済的硫酸根濃度は約 7 g/l である。

[4] 滞留時間

(6)式で経済的な U を求めるとき、 K は独立変数として一定としたが、これは新しいプラントを設計する場合に有効である。が、もちろん、既存の設備で、経済的な U を求める場合には V を一定として、 K は F の函数とすべきである。 K の値はいうまでもなく反応時間により変化し、充分な反応時間をとった場合 K は溶解積 K_0 に収束する。この関係を実装置を用いて実測した結果 Fig. 8 が得られた。

混和槽出口と静定槽出口におけるイオン積 K の値は、

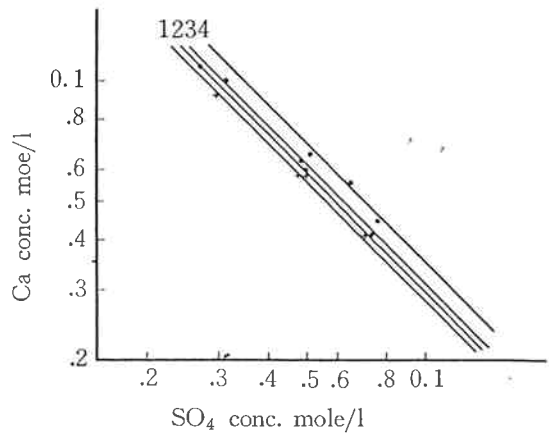


Fig. 8 Impurities concentration in the brine treated with CaCl_2
The numbers, 1, 2, 3, 4 mean $F=7, 10, 15$ and $20 \text{ m}^3/\text{hr}$ respectively.

後者の方が小さく静定槽内でも反応が進んでいる。それ故ここで述べる滞留時間は静定槽内での反応をも含めた全反応時間をもって、滞留時間とした。

Fig. 8 によれば、各流量ごとに添加カルシューム量に変化しても、データは -1 の勾配をもつ直線によくのり、イオン積 K は初濃度 C_0 あるいは S_0 に影響されずただ滞留時間によってのみ変化することがわかる。各流量の直線の切片から K の値を求めてこれを滞留時間の逆数に対してプロットすると Fig. 9 が得られる。また Fig. 10 には、食塩濃度とイオン積の関係が示され、これよりえられた、食塩濃度 285g/l のときのイオン積の推定値が同時に Fig. 9 に示されている。

プラントの設計を行う場合には、明らかに K が小さければそれだけ過剰の薬剤も少なくて済み、また反応時間も短縮できるので経済的に有利である。

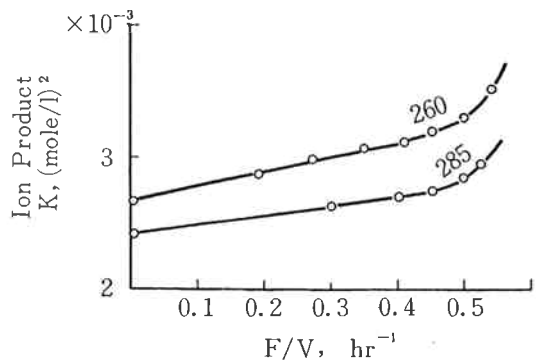


Fig. 9 The decrease of ion product which eventually reaches a constant equilibrium value

$$\text{Eq; } K - K_{260} = 1.09 \times 10^{-3} \frac{F}{V} \quad \text{at } 260. \text{ g/l NaCl}$$

$$K - K_{285} = 6.7 \times 10^{-4} \frac{F}{V} \quad \text{at } 285 \text{ g/l NaCl}$$

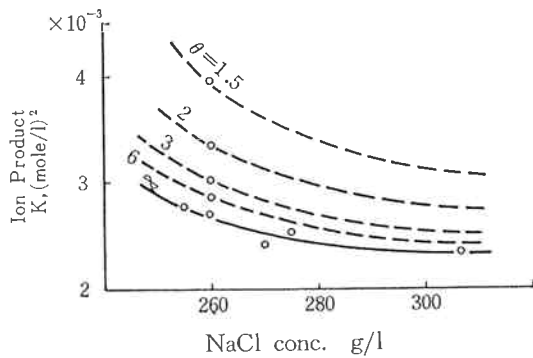


Fig. 10 The influence of NaCl concentration upon the solubility product. θ : residence time (hr.)

今、年間平均 $I=1.1\text{kg-mole/hr}$ の硫酸根を除去し、 $S_0=0.073\text{mole/l}$ 、食塩濃度を 285g/l とし、設備費を 40m^3 のものについて 200万円 としその他のものは、 0.6 乗の法則に従うとすれば、滞留時間 $2, 2.5, 3, 4$ 時間について年間諸経費は、Table 8 のようになる。運転経費の差額(利益)の 50% でもって設備費の増分を回収してゆく(残りの 50% は税金)とすると下段に示す年数が必要となり、この年数を2つのプロセスの経済性比較の基準とする。これにより滞留時間は $3\sim 4\text{hr}$ が最適と考えられる。

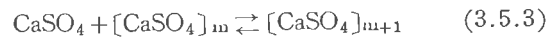
Table 8

Residence time (hr)	2	2.5	3	4
investment				
thickener (m^3)	40×1	45×1	60×1	60×1
mixing tank (m^3)	45×2	60×2	35×3	55×3
A investment cost (¥1000)	6,300	7,250	8,160	9,810
B running cost (¥1000/Year)				
repayment (7Ys)	900	1,036	1,166	1,401
interest (10%)	630	725	816	981
maintenance (5%)	315	363	408	490
CaCl_2	38,400	38,030	37,620	37,200
Na_2CO_3	16,870	16,660	16,350	16,060
Sum of B	57,100	56,800	56,400	56,100
$-2\Delta A/\Delta B$	—	3.2	2.7	3.5
		—	2.0	3.7
			—	5.5
	×	×	○	△

[5] 反応機構

反応時間をさらに短縮させるには、反応速度を上げることが良く、それには反応のメカニズムを知らねばならない。晶析の理論を用いて脱硫の反応のメカニズムを解

明してみよう。反応の進行過程として次の4つの素反応を考える。(結晶水は省略する)



(3.5.1) はイオン反応であり、(3.5.2) は結晶核の生成であり、(3.5.3) は結晶の生長を示す。(3.5.4) は第三成分を結晶核として結晶の生長を示すもので速度論的には、(3.5.3) と同等に見なせる。

このような電解質晶析のメカニズムには、いくつかの提案があるが、¹⁾ 非電解質あるいは単一成分系の晶析反応とを考え合わせると、特に電解質ということにこだわることなく、上記四式のメカニズムが妥当と考える。

反応の律速段階として上げられるのは、

- (1) イオン反応
 - (2) 結晶核の生成速度
 - (3) 溶解セッコウの結晶表面への拡散速度
 - (4) セッコウ分子が結晶表面へ配列する速度
- の4つである。

(1) イオン反応律速

溶液中の硫酸根濃度を S とするとこの減少速度は $-dS/d\theta$ となり、水に対しては見掛けの0次と考えると減少速度は(12)式で与えられる。

$$-dS/d\theta = k_1[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] - k_{-1}[\text{CaSO}_4] \quad (12)$$

$$= k_1(K - [\text{CaSO}_4]/K_p) \quad (13)$$

また系内のセッコウ、カルシウム、硫酸根の濃度は稀いので、 $[\text{CaSO}_4]/K_p$ は近似的に K_∞ に等しいから(13)式は書きなおされて(14)式となる。

$$-dS/d\theta = k_1(K - K_\infty) \quad (14)$$

この式は実験式である(15)あるいは(16)と一致しない。

$$\frac{dK}{d\theta} = -\frac{(K - K_\infty)^2}{2.94 \times 10^{-5}V} \quad (15)$$

$$\frac{dK}{d\theta} = -\frac{(\ln K/K_\infty)^2}{1.03 \times 10^{-2}V} \cdot K \quad (16)$$

S の時間的变化は(17)式で示され、 K に関する微分はほぼ一定となり近似的に S の減少速度は、 K の減少速度比例する。従ってイオン反応は律速とならない。

$$\frac{dS}{d\theta} = \frac{dS}{dK} \cdot \frac{dK}{d\theta} \quad (17)$$

(2) 結晶核生成速度が律速

結晶核の生成速度は統計的に考えて Arrhenius の式が適用できる。すなわち、核生成速度 n は

$$n = A \cdot \exp(-\Delta G/kT) \quad (18)$$

で与えられ、 ΔG は核発生の全仕事に等しく、 $W \cdot \text{Gibbs}$

の液滴形成の基本式(19)と Gibbs-Thomson の式(20)とから 1 モル当りの ΔG は(21)式で与えられる^{1,7,8,9)}。

$$W = 4\pi r^2\sigma - 4\pi r^3 \cdot 2\sigma / (3r) = (4/3)\pi r^2\sigma \quad (19)$$

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r} \quad (20)$$

$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(RT\rho \cdot \ln C_s')^2} \quad (21)$$

$\ln C_s'$ は過飽和度 C'/C_∞' の対数で、当プロセスでは、イオン反応が律速とならないので $\ln K/K_\infty$ と等しくなる。しかしながら(21)式を(18)式に代入して得られる式は、実験式(15)、(16)と一致しないので核生成は律速とならない。

(3) 溶質の拡散が律速

Fick の法則に従う溶液で、対流が存在し、物質が対流と拡散によって運ばれる場合については、A. E. Nielsen²⁾によって解析が行われており、その結果 $\alpha = (C_0' - C') / (C_0' - C_\infty')$ を相対過飽和度とすると、濃度減少速度は、

$$-\frac{dC'}{d\theta} = \frac{N}{v} \cdot \frac{dV_c}{d\theta} = \frac{3v(C_0' - C_\infty')^2 \cdot D}{a_1^2} \cdot \alpha^{\frac{1}{2}} \cdot (1-\alpha) \cdot H(\alpha) \quad (22)$$

ただし、 $H(\alpha) = (1+b\alpha)^{0.285} \quad (24)$

で与えられる。ここで b は対流に関する定数で、結晶の生長が拡散によってのみ決まる場合には、 $b=0$ となる。また α は(25)式によっても表わせるので、(23)式は(26)式となる。

$$\alpha = \frac{K_0 - K}{K_0 - K_\infty} \quad (25)$$

$$-\frac{dK}{d\theta} = \frac{3v(K_0 - K_\infty)^2 D}{a_1^2} \alpha^{\frac{1}{2}} (1-\alpha) H(\alpha) \quad (26)$$

一方実験式は(15)式に示される関係にありこれを整理して(27)式がえられる。

$$-\frac{dK}{d\theta} = \frac{(K_0 - K_\infty)^2}{2.94 \times 10^{-5} V} (1-\alpha)^2 \quad (27)$$

理論式(26)と実験式(27)とは非常によく似ているけれども、理論式の方が α の増加に伴ってイオン積の減少速度が小さく、Nielsen の報告²⁾ にもあるように、 $\alpha > 0.8$ のような低濃度領域では溶質が結晶表面へ配列する反応の影響が出てくるものと考えられる。

(4) 結晶格子への溶質の配列する速度が律速

結晶格子を形成する表面反応はその表面の状態により大きく影響され、表面が完全に平らであれば、ここで結晶が生長するために二次元核生成が必要となる。^{3,9)} しかしながら実際の結晶では、完全に平らなものが存在するとは考えられず、どこかに配列によって生じたステップをもっている。このときの結晶生長速度は(28)式で示される¹⁰⁾。

$$\text{成長速度} \propto \Delta C' / l \quad (28)$$

$\Delta C'$ は過飽和度、 l は各ステップ間の距離で、Burton ら⁴⁾ の螺旋転位のモデルを導入すると $l \propto 1/\Delta C'$ が成立するので、結局成長速度は(29)式で示される。

$$\text{成長速度} \propto (\Delta C')^2 \quad (29)$$

一方、Volmer ら⁵⁾ の熔融物質の凝固速度式(30)に先述の螺旋転位モデルを導入して Hillig ら⁶⁾ は成長速度式を螺旋転位の支配的な系においては(31)式で表わせることを理論的に導き出した。⁹⁾

$$u = \frac{D \cdot \Delta S \cdot \Delta T}{l RT} \quad (30)$$

$$u = \frac{D(\Delta S \cdot \Delta T)^2}{4\pi v RT} \quad (31)$$

(31)式を水溶液の系に適用し、飽和溶解度曲線が直線とみなせる範囲において(29)式と(31)式とは等しくなる。セッコウの溶解度は極めて小さく、また、各イオンの濃度変化も小さいので、飽和溶解度曲線は直線とみなすことができる。(15)式に示すように、溶解しているセッコウの減少速度 $-dK/d\theta$ はセッコウの過飽和度 $(K - K_\infty)$ の二乗に比例するので、実験式と理論式は完全に一致したことになる。従って(15)式の適用出来る範囲では、溶質の結晶格子への配列が律速となる。

(15)式の適用範囲は Fig. 9 で示すように滞留時間になおして 2.3 hr. 以上の部分である。すなわち $\alpha > 0.92$ であり、これより小さい α の値では拡散の影響が出て来るものと考えられる。この関係は Fig. 11 に示されている。従って、さらに反応速度を上昇させるには、過飽和度を上げる以外に、比較的反応時間の短い場合にかぎりカクハンによって目的を達成出来るが、ただ単にカクハン速度を上げるだけでは意味がなく、bulk 液と結晶粒子との相対速度を増すようなカクハンを行わなければならない。このときの物質移動速度は(22)式で与えられ、カクハ

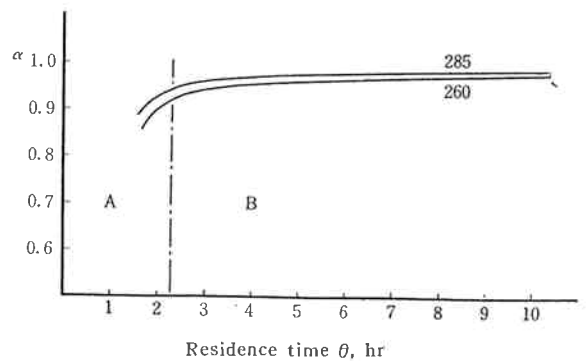


Fig. 11 The degree of reaction as function of time during the precipitation: In division A, the rate is influenced by diffusion, and in B, the rate is influenced only by surface reaction transforming the dissolved matter into the crystalline state.

ンの影響の現われるのは式中の \bar{u} のみである。それゆえカクハンに大きな期待をかけることはできないだろう。

$$J = -D \cdot \frac{dC'}{dx} + C' \bar{u} \quad (6)$$

4 む す び

以上から次のような結論づけられる。

[1] 天日製塩（輸入塩はすべて Solar salt）は、簡易洗浄法によって品質の向上をはかることができる。そのときの塩の損失は、完全洗浄法に比べて少い。

[2] 経済的カルシューム添加量が理論的に求められ、その条件は出口の硫酸根濃度を入口の50%にすることである。バリウム塩についても同様なことが言える。

[3] カーボンの消耗と、硫酸根濃度をある一定のレベルに保つに必要なすべての変動費を考慮して経済的な硫酸根濃度が求められ、その値は $7g/l SO_4$ 、約 $10g/l Na_2SO_4$ である。

[4] 硫酸根除去する場合、反応速度を上昇させる手段として、カクハンによって物質移動速度を上昇させることは難しい。

[5] 新プラントを建設する場合には滞留時間を3～4時間とするのが良い。

[付記] ここで報告したものの一部は本年5月初めに、クリーブランド（米）で開かれた E. C. S. のシンポジウムにおいて発表されたものである。

本報告書作成に当って御協力いただいた、手島克己、吉永忠雄、竹重浩祐、吉国健の諸氏に深く感謝いたします。

使用記号

- a_1 : 成長の終わった結晶粒子の径
 C' : 一般的な濃度
 D : 拡散定数
 ΔG : 結晶が臨界の大きさになるための活性化エネルギー
 J : 総括物質移動速度

- K_0 : 反応初期におけるイオン積
 K_∞ : 溶解積
 K_p : 反応平衡定数
 k : ボルツマン定数
 M : 分子量
 N : 粒子数
 R : 気体定数
 r : 粒子の半径
 ΔS : エントロピー変化
 T : 絶対温度
 ΔT : 過飽和温度差
 \bar{u} : 対流速度
 u : 結晶生長速度
 V : 反応器容積
 V_c : 結晶粒子の体積
 v : モル比容
 W : 準安定な粒子を形成するのに必要な仕事
 Δw : カーボン消耗量
 x : 振散方向の距離
 ρ : 密度
 σ : 表面張力
 その他のものは本文中で説明してある。

文 献

- 1) LaMare ; Ind. Eng. Chem., **44**, 1270 (1952)
- 2) A. E. Nielsen ; J. Phys. Chem., **65**, 46 (1961)
- 3) J. B. Hudson ; J. Phys. Chem., **63**, 1012 (1959)
- 4) W. K. Burton ; Trans. Roy. Soc., (London) **A243**, 299 (1951)
- 5) M. Volmer ; Z. Phys. Chem., **A154**, 97 (1931)
- 6) W. B. Hillig ; J. Chem. Phys., **24**, 914 (1956)
- 7) 桐山良一 ; 化学工学 **26**, 1259 (1962)
- 8) 城塚 正 ; 化学工学 **25**, 487 (1961)
- 9) 城塚 正 ; 化学工学 **26**, 1263 (1962)
- 10) 化学工学協会編 ; 最近の化学工学 1965 P.1 (1965)