4-ii) スケール*

杉田 静雄**

海水を原料とするわが国の製塩においては、濃縮の際のスケールの障害は極めて重要な問題であり、従来から数多くの研究が行われてきたが¹⁷⁾、最近においては諸外国においても海水淡水化の重要テーマとして研究され、特にアメリカでは塩水局を中心に活発に研究を行っている¹⁸⁾。以下、最近の文献をスケール形成、防止の項にわけて紹介する。

1. スケール形成

Badger¹⁷⁾は1959年にスケールに関する文献を集録した。Dodge¹⁹⁾は最近のスケール関係の報告を要約し、海水中の重炭酸イオンの加熱分解に起因するアルカリ性スケールのうち、炭酸カルシウムは主として85°C以下、水酸化マグネシウムはそれ以上において生成し、その生成を支配するものは主として温度、pH、炭酸ガス分圧である。硫酸カルシウムスケールは温度と濃度の関連において溶解度²⁷⁾を越えることにより生成されるが、平衡関係よりも動力学的関係により定まる傾向があり複雑であり、スケール形成の最大許容濃縮率は30°C以下では、4、122°Cでは1.7~2.0、150°Cでは実質的に形成は不可避であると述べている。Standiford²⁸⁾は硫酸カルシウムが安定した無水相で、重炭酸アルカリ度が完全に炭酸イオンと水酸イオンに分解したと仮定した場合の析出スケールを“Potential Scale”として提示し、また、3種類の硫酸カルシウムの析出線、12効用缶における温度と実際の濃縮度、アルカリ性スケールの形成に対するpHの限界値を図1のように示した。塩水局は形成についても多方面から継続して研究を行なっている^{11,18,28)}。国内においては製塩への電気透析法の導入に応じて、この方法で得られたかん水への硫酸カルシウムの溶解度^{24,25)}、スケール形成が研究されている²⁶⁾。

2. スケール防止

Jebens¹¹⁾によると塩水局蒸留法試験工場のスケール対策は、アルカリ性スケールに対してはpH法、抑制剤

添加法および種添加法が、硫酸カルシウムスケールに対しては種添加法、イオン交換法が用いられている。この報告を中心に紹介する。

2.1 pH法

この方法²⁰⁾は12効用LTV落下膜蒸発法^{5,19)}、36段多段フラッシュ蒸発法²⁰⁾および蒸気加圧式強制循環蒸発法^{21,29)}に用いられ、前二者では海水中的のアルカリ度に当量の硫酸添加、真空脱気、アルカリによる中和(pH 7.5)により濃縮率2で115°Cまでスケールの形成なく運転し、後者では35°Cの脱気装置に入る前に蒸発缶のかん水のpHを7.5に保つように、硫酸添加量をコントロールして18か月以上運転している。この方法は効果が確実であるが腐食との関連から脱気が重要である¹⁸⁾。

2.2 抑制剤添加法

この方法は多段フラッシュ蒸発法に広く用いられており、Hagevap(ポリりん酸リグノスルホン酸塩混合物の商品名)の場合、添加量4ppm非沸騰下の伝熱で温度差が小さく流速1.5m/秒以上の場合、濃縮率2以下では95°Cまでのスケール防止に成功し、98~102°Cにおいてはスケールは軟質粉状沈殿である⁷⁾。沸騰条件下の抑制効果は縮合りん酸塩が大きい³²⁾。噴霧蒸発法におけるスケール防止にはHagevapなどよりも低分子量のポリアクリル酸が有効であり³⁾、アクリル酸イソプロピルアクリレートも有効である³⁰⁾。製塩においても縮合りん酸塩などがかん水予熱器³¹⁾に数年前から広く用いられている。

図1 硫酸カルシウム析出線とスケール形成限界pH線

* 昭和42年11月10日 受理

** Shizuo Sugita 日本専売公社 小田原製塩試験場

図2 高温多段フラッシュの推定操作線

2.3 種添加法

種添加法²³⁾にはアルカリ性スケールを対象にした炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムの添加、わが国の製塩において発展した硫酸カルシウムスケールを対象にした石こう種添加とがある。前者はLTV落下膜蒸発法に試験されたが、種晶が成長し過ぎて防止効果が減少し現在用いられていない。後者は地下かん水(全固形分1.54%, Ca^{2+} 0.059%)を用いる蒸気加圧式蒸発法に用いられたが成功に至っていない。なおアルカリ性スケールに対しては炭酸カルシウムと水酸化マグネシウムの種の併用が有効であり¹⁸⁾, pH法と石こう種添加法とを併用すると予熱器は150°Cまで¹⁸⁾, フラッシュ蒸発法の場合炭酸カルシウム2%で濃縮率1.7, 140°Cまで有効であ

る^{3,18)}。製塩においては石こう種添加法を発展させた順給種添加法²²⁾が開発され、塩田かん水の低濃度濃縮が可能になるとともに熱利用率も最高35%向上した。また石こうと硫酸ソーダとの複塩による防止法も発表された¹⁴⁾。

2.4 イオン交換法

地下かん水に対して固定床陽イオン交換によるカルシウムイオンの除去、濃縮排水による再生方式が用いられたが、樹脂のよれや再生に問題があり成功していない¹⁸⁾。Dowex-50¹⁹⁾で50%除去し濃縮率4まで濃縮した場合、スケールの生成割合は生海水の1/4, pH法を併用した場合は1/13である。この目的には弱酸性樹脂も有効である²¹⁾。

2.5 その他の方法

pH法を用い濃縮率1.15, 150°Cで運転してスケールの生成を避ける高温多段フラッシュ¹¹⁾の操作線を図2の実線に示す。点線は種添加法を採用した場合である。フラッシュ蒸発法における硫酸カルシウムスケールの形成防止に、高温の珪砂や酸化アルミによる流動接触法⁹⁾、砂などによる内部接触法^{12,16,33)}、加熱材用のスケールの生成しにくい合金としてNi-Cr, Cr-Al-Fe材とその酸化処理²³⁾、りん酸塩により脱スケールし反応生成物を肥料として利用する精製法^{6,10,15)}が内外で試験されている。電気透析法におけるスケール対策にはpH法、抑制剤添加法、逆電流パルス法などがある²⁴⁾。

文 献

- 1) Badger Associates, Inc.: O. S. W.: Res. & Dev. Prog. Rep., No. 26 (1959)
- 2) C & EN, March 6, 23 (1964)
- 3) Chernozulov, V. B., et al.: 第2回国際製塩会議, フタネ(1966)
- 4) Dudge, B. F.: "Saline Water Conversion II", Advance in Chemistry Series, No. 38, 1 (1963)
- 5) Dykstra, D. I.: Chem. Eng. Progr., 81, (7), 80 (1955)
- 6) Dunseth, M. G. & Salutsky, M. L.: Ind. Eng. Chem., 58, (6), 56 (1964)
- 7) Frankel, A.: Proc. Inst. Mech. Engrs., 174, 321 (1960)
- 8) Herbert, L. S. & Strends, U. J.: "Saline Water Conversion II", Advance in Chemistry Series No. 38, 52 (1963)
- 9) Hatch, L. P., Weth, G. G. & Wachtel, S. J.: Desalination, 1, (2), 156 (1966)
- 10) 井上, 林, 田村: 工化, 68, (11), 276 (1965)
- 11) Jebens, R. H. & Dykstra, D. I.: Chem. Eng. Progr., 81, (8), 68 (1965)
- 12) Khalliev, N. P.: C. A., 63, (9), 11169 (1965)
- 13) McIlhenny, W. F.: "Saline Water Conversion II" Advance in Chemistry Series" No. 38, 40
- 14) 松田, 秋本: ケミカルエンジニアリング, 8, (7), 42 (1963)
- 15) 松下, 福田, 田中: 日本塩学会16年会講演要旨, 22, 23 (1965)
- 16) 松田, 谷口, 秋本, 小泉: 日本海水学会17年会講演要旨, 7 (1966)
- 17) 日本海水学会編: "海塩の化学" 214, 445 (1966)
- 18) O. S. W.: Saline Water Conversion Report for 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965
- 19) O. S. W.: Res. & Dev. Prog. Rep., No. 71 (1963), No. 100 (1963)
- 20) O. S. W.: ibid., No. 102 (1964), No. 114 (1964)
- 21) O. S. W.: ibid., No. 21 (1959)
- 22) 岡本: 海水誌, 20, (2), 97 (1966)
- 23) Pfeiffer, H. & Sommer, G.: Metall, 19, (2), 108 (1965)
- 24) 世古: 電化, 33, 832, 908 (1965)
- 25) 曾我, 長南: 専売小誌報告, 11, 115 (1965)
- 26) 曾我, 長南: 日本海水学会18年会講演要旨, 37 (1967)
- 27) Shaffer, L. H.: Chem. Eng. Data, 12, (2), 183 (1967)
- 28) Standiford, F. C. & Sinek, J. R.: Chem. Eng. Progr., 57, (1), 58 (1961)
- 29) Standiford, F. C. & Bjork, H. F.: Chem. Eng. Progr., 63, (1), 70 (1967)
- 30) Salomon, D. H. & Rolfe, P. F.: Desalination, 1, (3), 260 (1966)
- 31) 杉, 清水, 杉田: 日塩誌, 15, 3 (1961), 17, 69, (1963)
- 32) 杉田: 日本海水学会18年会講演要旨, 30 (1967)
- 33) Woodbury, R. E. & Cadweller, E.: A. C. S., Div. Water Waste Chem., Preprints, 5, (1), 33 (1965)