セッコウスケールの生成と防止

(昭和 42 年 8 月 8 日 受理)

後藤 忠俊・室谷 寛^{*1}

海水を利用する工業操作において、スケール生成は一つの問題である。熱交換器壁面に析出するスケールは熱効率を下げる。スケールには炭酸カルシウム、セッコウ、水酸化マグネシウムのようなものがある。スケールを防止するための多数の方法が提案されており、可溶性添加物を用いる方法もその一つである。著者らは熱交換器壁面上への二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) スケールの核発生速度および晶出速度を測定し、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、EDTA のような添加物の効果を調べた。(1) 55°C でのスケール晶出速度は次の速度式で与えられる。 $v=K(c/c_0-A)$ 、ここで K は定数、 c/c_0 は過飽和比、 A は準安定な過飽和比の限界である。(2) スケール晶出に及ぼす添加物の効果は二つに区別される。一つは塩化ナトリウムや塩化マグネシウムを用いる場合で、セッコウの溶解度に対する効果であり、もう一つは EDTA を用いる場合で、セッコウ結晶および交換器壁面への吸着効果である。これら添加物はスケールの核発生速度および晶出速度を減らすように挙動する。(3) またスケールは交換器壁面に残っている傷痕および発生する気泡の接触点の周りに優先的に析出する。

1 緒 言

海水の蒸留法淡水転換や製塩、またボイラーの操業などにおいて、熱交換器壁面にスケールが付着し、これが熱効率を著しく下げ大きな障害となることがある。このような場合のスケールには炭酸カルシウム、セッコウ、水酸化マグネシウムなどがある。この中でセッコウスケールの防止は困難な方で種々の問題がある。このスケールの防止法は色々工夫されており、製塩では種結晶添加などが行なわれている。その他、可溶性添加物を用いる方法も古くからあり、ポリリン酸塩もその一例である^{1,2,3)}。本研究は二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以下単にセッコウと称する) スケールの付着防止を目的として、スケールの生成機構および共存塩 (NaCl , MgCl_2) その他の可溶性添加物 (EDTA) の影響を調べた。

2 実験方法

実験に用いた装置は図 1 に示した。銅製円筒の内管 (径 3.18 cm, 厚さ 0.9 mm, 長さ 50 cm) と透明ポリエチレン製の外管

図 1 装置略図

A: 石膏溶液恒温槽, B: グリセリン恒温槽, C: 循環ポンプ, D: 銅管,
E: ポリエチレン管, F: 冷却管, G: 温度計

*1 Tadatosh GOTO, Hiroshi MURUTANI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) 室谷, 日特公, 188517 (1951), 191507 (1951), 205133 (1953)。

2) 室谷, 日塩, 11, 20 (1957)。

3) 後藤, 室谷, 日塩, 17, 306 (1964)。

(径 8.9 cm, 厚さ 4 mm, 長さ 30 cm) との二重管からなる熱交換部を主体としたものである。銅管の内側に 110°C の加熱グリセリンを 1.5 l/min で、銅管の外側に 30°C のセッコウ溶液を 1.0 l/min で同方向に流し、銅管壁面にセッコウスケールを生成させた。この場合、壁面の平均温度は $55 \pm 2^\circ\text{C}$ である。銅管壁面を 1000 番の紙ヤスリで磨いてパフ仕上げし、ベンゼンでよく表面の油脂を除いたものを実験に使用した。この温度で付着析出する結晶は X 線回折線図から、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であった。

セッコウ溶液は塩化カルシウム溶液と硫酸ナトリウム溶液とを当量割合に混合し全容を 5 l に調製した。したがって、セッコウの 2 倍のモル濃度の塩化ナトリウムが含まれるため、溶解度は J. D'Ans⁴⁾ の溶解度図表を用いて補正した。

用いた試薬、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン、EDTA は総て特級試薬である。

3 実験と結果

3.1 壁面晶出速度 (添加物を含まない場合)

CaSO_4 として 0.04, 0.035, 0.03 mol/l 濃度のセッコウ溶液 5 l を循環させる場合、時間の経過とともに壁面に晶出するセッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の重量を秤った。高濃度では一定時間後に母液中で晶出が起こり白濁してくる。この場合の測定は白濁前で行なった。

各濃度におけるスケール付着量 (w) と時間 (t) との関係を図 2 に示す。晶出量が多

図 2 時間とスケール晶出量 (無添加の場合)

○: CaSO_4 0.04 mol/l, △: CaSO_4 0.035 mol/l, □: CaSO_4 0.03 mol/l

4) J. D'Ans, "Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze Ozeanischer Salzablagerungen" (1933) p. 219.

図 3 晶出速度と過飽和比（無添加の場合）

多くないときは晶出量 w と時間 t は直線関係にある。この傾きが壁面晶出速度（以下晶出速度と略称） v (g/hr/m²) である。壁面の平均温度が $55 \pm 2^\circ\text{C}$ であるので、この温度で塩化ナトリウムの存在することを考慮に入れたセッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の溶解度 c_0 を用いて、晶出速度 v と過飽和比 c/c_0 (c は使用溶液の初濃度) の関係を示すと図 3 のように直線となる。

3.2 スケール付着状態、核発生速度（無添加の場合）

添加物を含まない場合のセッコウスケールは針状結晶である。低倍率顕微鏡で付着面を観察すると、銅壁面の研磨痕の角、または壁面と発生気泡の接触面にそって優先的に晶出が起きている。このことから壁面の性状および気泡のつき方によって核発生は影響を受けるだろうと考えられる。ここで同一研磨条件を与え、大体一定の値が得られた。

図 2 で晶出量 $w=0$ に外挿して得られる初期時間は核発生の誘導期間または待ち時間 (waiting time 以下 t_w と略称) とみなせるもので、この逆数 $1/t_w$ は核発生速度に比例する。待ち時間 t_w と過飽和比 c/c_0 との関係を図 4 に示す。

図 4 待ち時間と過飽和比（無添加の場合）

3.3 晶出速度の温度依存性（無添加の場合）

壁面温度を変えてスケール晶出速度の温度依存性を調べた。セッコウ溶液の温度、流速、加熱グリセリンの流速はこれまでの条件と同じで、加熱グリセリンの温度を熱交換部入口で $110, 105,$

図 5 晶出速度の温度依存性（無添加の場合）

○：壁面温度 $55 \pm 2^\circ\text{C}$, ×： $47 \pm 2^\circ\text{C}$, △： $40 \pm 2^\circ\text{C}$

100°C にした。この時、壁面の平均温度はそれぞれ $55 \pm 2, 47 \pm 2, 40 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。いずれの場合も入口付近の壁面温度は高く、中ほどは低くなり、出口付近で少し高くなっていた。この時の晶出速度 v と過飽和比 c/c_0 の関係は図 5 のようになった。壁面の温度が一定でないため、これから正確な晶出の活性化エネルギーを求めることはできないが、上の平均の温度を用いてアレニウスプロットをとると直線になる。

3.4 塩化ナトリウム添加の効果

海水の主な溶存塩である塩化ナトリウムのセッコウスケール晶出におよぼす効果を調べた。塩化ナトリウム 10 g/l 添加の場合の晶出速度 v と過飽和比 c/c_0 との関係を図 6 に示す。無添加の場合（○印）と比べると、かなりずれた直線になっている。塩化ナトリウムが存在するとセッコウの溶解度が増加することはよく知られているが、この関係を示した溶解度図表⁴⁾を用いて溶解度 c_0 を補正すると（▲印）塩化ナトリウムを含まない場合とよく一致する。また、塩化ナトリウムの添加量を変えた場合でも溶解度を補正すると（×印上方は 5 g/l , 下方は 20 g/l 添加）いずれも無添加の場合と一致する。塩化ナトリウム添加量 c_1 と晶出速度 v との

図 6 塩化ナトリウム添加の場合の晶出速度

○：無添加, △：塩化ナトリウム 10 g/l 添加, ▲：塩化ナトリウム 10 g/l 添加（溶解度補正したもの）, ×：塩化ナトリウム $5, 20\text{ g/l}$ 添加（溶解度補正したもの）

図 7 塩化ナトリウム添加量と晶出速度
(セッコウ 0.04 mol/l)

関係は図 7 のようになる。 c_1 と v は直線関係になるが、この程度の塩化ナトリウム添加量とセッコウ溶液濃度とがほぼ直線関係にあることに対応している。この場合のセッコウスケールは無添加の場合と同様に針状結晶である。

3.5 塩化マグネシウム添加の効果

塩化マグネシウム ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1 g/l 添加した時の晶出速度 v と過飽和比 c/c_0 との関係を図 8 に示す。塩化マグネシウムを含まない場合 (○印) に比べると、傾きが少し小さく、かなりずれた直線である。添加した塩化マグネシウムがセッコウと完全に交換反応をしていると仮定して、セッコウ濃度 c を補正すると、無添加の場合にほぼ近くなる。しかし、傾きが少し小さくなっている。塩化マグネシウム添加の効果は主にセッコウの溶解度を増加させることであろう。

塩化マグネシウム添加量 c_1 と晶出速度 v との関係は図 9 のようになり、塩化ナトリウムの場合と同じようにほぼ直線になっている。析出セッコウはやはり針状結晶であった。

塩化マンガン ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1 g/l 添加の場合の効果を同様に調べて、この程度の塩化マンガン添加では晶出速度は無添

図 8 塩化マグネシウム添加の場合の晶出速度
○：無添加，△：塩化マグネシウム 1 g/l 添加，▲：塩化マグネシウム 1 g/l 添加 (濃度補正)，×：塩化マグネシウム 0.5, 5 g/l 添加 (濃度補正)

図 9 塩化マグネシウム添加量と晶出速度
(セッコウ 0.04 mol/l)

加の場合とほとんど変わらない。核発生の待ち時間、形晶外形も変化なかった。

3.6 EDTA 添加の効果

EDTA 0.5 g/l 添加の場合の晶出速度 v と過飽和比 c/c_0 の関

図 10 EDTA 添加の場合の晶出速度
○：無添加，△：EDTA 0.5 g/l 添加，▲：EDTA 0.5 g/l 添加 (濃度補正)

図 11 EDTA 添加量と晶出速度
(セッコウ 0.04 mol/l)

係を図 10 に示す。EDTA がカルシウムをキレート溶解させると仮定してセッコウ濃度 c を補正 (▲印) しても、無添加の場合 (○印) とは一致しない。EDTA は単にキレート溶解させる以外の効果の大きいことがわかる。EDTA 添加量 c_1 と晶出速度 v との関係を求めると塩化ナトリウムや塩化マグネシウムの場合とは違って直線関係は得られない。図 11 に示すように v と $\log c_1$ とが直線になる。

4 考 察

以上の実験結果からつぎのことが考えられる。

4.1 セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の壁面晶出速度

図 3, 図 5, 図 6 などから次の晶出速度の実験式が得られる。晶出速度は過飽和比に一次の関数である。

$$v = K(c/c_0 - A)$$

ここで k は速度定数, c/c_0 は過飽和比, A は図 3 などて晶出速度 $v=0$ に外挿したときの過飽和比で, 準安定な過飽和比限界とみなされるものである。無添加の場合, $k=62$, $A=1.38$ であった。セッコウ晶出の過飽和比限界はかなり大きい。

4.2 核発生の待ち時間

壁面上での核発生の待ち時間は図 5 のようになるが, $\log t_w$ と $\log^{-2}(c/c_0)$ の関係を求めると, 点が少ないがほぼ直線関係が得られる。すなわち次式が得られる。

$$\log t_w = A + B \log^{-2}(c/c_0)$$

ここで A, B は定数である。この式は均一相の自発核発生速度の

理論式に相似している。理論式では, B は結晶と液との界面自由エネルギーの関数であるが, 壁面での核発生を扱うこの場合はさらに壁面と結晶, 壁面と液の界面自由エネルギーの関数でもある。したがって核発生の待ち時間は壁面の性状, 気泡のでき方などによっても影響されるであろう。この点は今後さらに検討を加える予定である。

4.3 晶出速度の温度依存性

晶出速度の温度依存性から晶出の見掛けの活性化エネルギーを求めると, 約 8 kcal/mol と計算された。壁面の温度が不均一なため正確な活性化エネルギーとはいえない。正確な値は検討中である。

4.4 添加効果 (1)

塩化ナトリウムや塩化マグネシウム添加の晶出速度におよぼす影響は図 6, 図 8 などからみてセッコウの溶解度におよぼす作用が主なものである。溶解度と関係のある添加物の場合, 添加量と溶解度との直線関係に対応して, 添加量 c_1 と晶出速度 v とが直線関係になる。

4.5 添加効果 (2)

EDTA 添加の晶出速度におよぼす影響は図 10 より, キレートによる溶解作用よりも吸着作用の方が大きいと考えられる。結晶や壁面に吸着し, 核発生や成長の障害になると考えられる。吸着効果のある添加物の場合には添加量 c_1 と晶出速度 v は直線関係になく, v と $\log c_1$ とが直線になる。

(昭和 42 年 4 月, 日本化学会第 20 年会講演発表)