

電気分解プロセスにおける炭酸カルシウム析出速度の解析

Analysis of precipitation rate of calcite in electrolysis process

柳沢 教雄 [1]; 松村 高宏 [2]

Norio Yanagisawa[1]; Takahiro Matsumura[2]

[1] 産総研・地圏資源; [2] (株)レイケン

[1] Geo-Energy Research Group, AIST; [2] REIKEN Inc.

1. はじめに

工場などのクーリングタワーにおいては、長期の水の循環の過程で、配管に炭酸カルシウムスケールが付着する。その対応策として(株)レイケンでは、高周波電気分解方式を採用したダイナクリーンDを開発した。この装置は、高周波電気分解を発生する電極のカバー金属部に炭酸カルシウムなどを強制的に沈殿させることにより、水中のカルシウム濃度などを減少させ、配管の他の部分でのスケール沈積を防止するものである。

本発表では、電気分解による炭酸カルシウム付着プロセスとして、水中のORP(酸化還元電位)やpH、EC、Ca、 HCO_3 の連続測定を行い、さらに炭酸カルシウムの沈積速度やそのpH依存性を検討した。

2. 実験

電気分解装置ダイナクリーン150Tを50Lの水槽に入れ、試料溶液は、蒸留水に乳酸カルシウムおよび炭酸水素ナトリウムを溶解させ、初期のCaおよび炭酸水素イオン濃度が100~300ppmとなるように調整した。

この溶液に約16V、1.4Aの交流電流を1週間通電し、その間のORP、pH、ECおよびCa、 HCO_3 の変化を測定した。また、Caの濃度変化速度を測定点ごとに計算し、pHや HCO_3 濃度との依存性を調べた。

3. 結果

1) 溶液全体の变化

まず、通電開始直後にORPが減少し、2時間で-250となった。電極付近からは気泡が発生し、Ca、 HCO_3 濃度が減少した。その後、ORP値は少しずつ上昇し、30時間前後で0になった。その間にpHが減少したのちほぼ一定となり、 HCO_3 やCa濃度も一定となった。通電終了後、電極カバーに白色のスケールが約13g付着し、X線回折で炭酸カルシウム(カルサイト)であることが示された。

2) CaCO_3 の付着速度のpH依存性

溶液中のCaの濃度変化は、pHの低下にしたがい遅くなると考えられる。そこで、Caの測定点ごとの濃度変化を、炭酸カルシウムの電極カバー1 m^2 あたりの付着速度に換算し、その間のpHとの関係を求めた。

(1) Caと HCO_3 の濃度が等しい場合(200ppmおよび100ppm)

Ca200ppmの条件で通電し、pHが8付近から6.8になるまでは付着速度は急速に増大し、pH6.8で2.4 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{s}$ に達する。それよりpHが低下すると、付着速度は直線的に減少し、pH4.6になるとほとんど付着しなくなる。一方Ca100ppmの場合、pH7.1で1.1 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{s}$ 程度とCa200ppmに比べ1/2程度の速度を示した。pHの低下に従い、直線的に速度は減少するが、おおまかにCa濃度に比例する値となり、Ca200ppmと同様にpH4.6で0に達した。

(2) Ca200ppmで HCO_3 の濃度を変えた場合(100~300ppm)

HCO_3 が100ppmの場合、反応はpH8.5付近からスタートし、初期の速度は1.5 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{s}$ でありpH減少に伴い直線的に速度が減少するが、pH5.5付近で速度は0となった。また、 HCO_3 が300ppmの場合、pH7.7からpH7.2までは速度が増加し、pH7.2で3.0 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{s}$ 以上に達するが、pHの低下に伴い急速に速度が低下し、やはりpH5.5付近で0になった。

このように、通電開始初期に付着速度が急増するが、ピークに達してからはほぼ直線的に速度が減少する。初期のCaと HCO_3 の濃度が等しい場合は、pH4.6付近で付着速度が0になるが、比率が変化すると、付着速度が0になるpHは高くなった。