

# 水銀法食塩電解の研究

## 塩水中のカルシウム塩の影響

原 田 謹 次  
佐 古 勇  
嘉 藤 敦 巳

### 1. ま え が き

水銀法食塩電解に供給する塩水中の不純物は主として Ca, Mg, Fe 及び他の重金属類であり、この内 Mg, Fe 及び重金属類は極微量でも電解槽内で流動水銀面に沈澱又は析出して水素過電圧を低下し、陽極ガス中の水素含有率を増大し、電流効率の低下を来し、更に作業に危険を生ずる憂いがある。

Ca 塩はその憂いなく飽和塩水への溶解度迄許容されると言われている。

然し、一般に水銀法電解工場では Ca 塩も除去した塩水を使用して、Ca 塩を精製していない例は内外を通じて2~3に過ぎない。

供給塩水中に Ca 塩を許容している Mathieson その他に於ては Mg, Fe, 等の精製に NaOH 法を採用しているが、我々は Ca(OH)<sub>2</sub> 法を採用して Ca 塩残留の儘電解槽に供給出来るか否か種々の点より検討した。

### 2. 塩水の精製

#### (1) 粗塩水組成

水銀法食塩電解に使用する塩水を調製する場合、一般に水銀法ではその一工程の食塩分解率が17~20%であり他の食塩分は戻り塩水中に含まれる、依ってこの戻り塩水を原塩で再飽和して循環使用する。

当社のように隔膜法と水銀法の両工場を併設している場合には二通りの塩水調製法が考えられる。

a. 隔膜法, 水銀法共に独立させる場合

b. 隔膜法水銀法で塩水精製部門を共通にする場合  
この各々の場合精製工程に掛ける粗塩水の組成が異って来る。

隔膜法粗塩水; 原塩海水溶解1: 回収塩海水溶解1

水銀法粗塩水; 原塩脱塩素戻り塩水溶解

水銀法隔膜法共通粗塩水; 原塩脱塩素戻り塩水溶解

3: 原塩海水溶解1: 回収塩海水溶解1

(但し、水銀法 750t NaOH/月、隔膜法1110tNaOH/月)

この不純物組成は

	Ca g/l		Mg g/l		SO <sub>4</sub> g/l	
	1	2	1	2	1	2
隔膜法粗塩水	0.567	0.570	1.451	2.071	4.270	5.662
水銀法粗塩水	1.102	1.105	0.115	0.376	7.389	7.622
水銀法隔膜法共通粗塩水	0.889	0.891	0.651	1.055	8.319	8.682

但し、原塩組成1. (台湾塩) NaCl 94.06%

Ca 0.16

Mg 0.18

SO<sub>4</sub> 0.61

2. (中共塩) NaCl 87.58% 戻り塩水組成

Ca 0.15 NaCl 250g/l

Mg 0.55 Ca 1.0g/l

SO<sub>4</sub> 0.91 SO<sub>4</sub> 7.0g/l

以上の様に水銀法単独の場合は粗塩水中の不純物が少く隔膜法単独の場合は非常に多い。

#### (2) 不純物の除去

#### A, Mg 塩の除去

Mg 塩を除去するには一般に NaOH 又は Ca(OH)<sub>2</sub> を添加して Mg 塩を Mg(OH)<sub>2</sub> として沈澱除去する方法が採られる。この場合 NaOH と Ca(OH)<sub>2</sub> の両者を比較すると Ca(OH)<sub>2</sub> を使用する方が Mg(OH)<sub>2</sub> の沈澱が速く材料費も安価であり有利と考えられる。

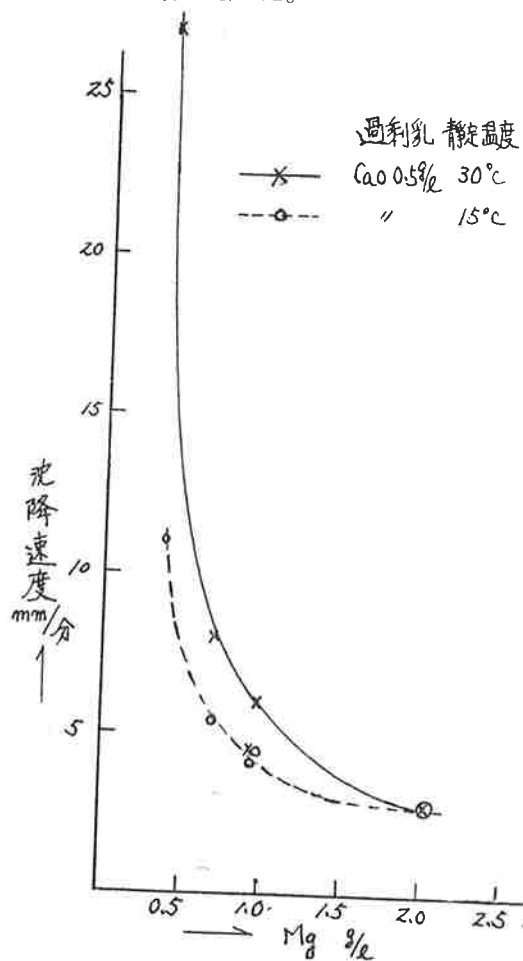
前述の様に精製すべき粗塩水中の不純物の含有量が異なる場合その精製状況が異なるので比較を行ってみた。

原塩として中共塩 (NaCl 87.58% Ca 0.15% Mg 0.55% SO<sub>4</sub> 0.91%) パキスタン塩 (NaCl 93.72%

Ca 0.10% Mg 0.33% SO<sub>4</sub> 0.69%) を使用して前述の様な各粗塩水を作ると次の様な組成となった。

	中共塩		パキスタン塩	
	Ca g/l	Mg g/l	Ca g/l	Mg g/l
隔膜法粗塩水	0.585	2.055	0.647	0.965
共通粗塩水	0.812	0.988	0.662	0.698
水銀法粗塩水	0.810	0.387		

この粗塩水に石灰乳をその過剰が 0.5 CaO g/l になる様添加しパドル型攪拌機で1分間150回転の速さに攪拌しシリンダーに採取して静定し、その最高沈降速度は第1図の様になった。



第1図 粗塩水Mg塩と沈降速度

この結果粗塩水中の Mg 塩が減少すれば沈降速度が速くなるのは当然であるが Mg 塩が 0.6 g/l 以下になると特に著しい。

### B. Ca 塩の精製

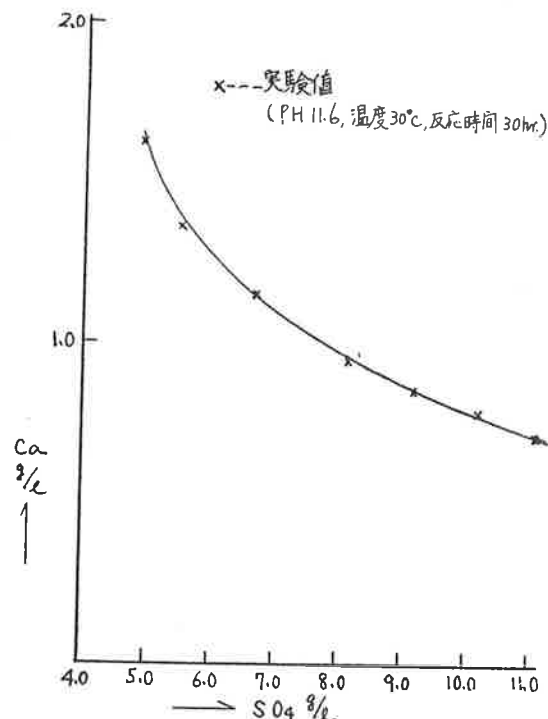
水銀法食塩電解に供給する塩水中の Ca は飽和迄許容されると言われて居るが実際にこれを採用して居る所は少く、この方法を行って居る所の精製法は NaOH を用い Ca が漸増して飽和に近づくとき Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いて Ca を 0.5~1.2g/l 程度に維持して居る。

当社では従来より隔膜法食塩電解に供給する塩水の

精製に於てその炭酸ソーダ原単位を減少する為芒硝を添加して一次精製液中の溶存カルシウムの減少を行って居る、即ち芒硝過剰溶液中の Ca の溶解度が小さい事を利用したものである。従って水銀法えの供給塩水もこれを利用して一次精製液中の溶存 Ca を 1 g/l 程度とし二次精製を行う事なく電解槽に供給し得れば非常に有利であり、この方法を種々の点より検討した。

#### a. 芒硝に依る Ca 塩の精製

粗塩水に芒硝を添加して芒硝過剰液としこれに石灰乳を添加すると Mg 塩は Mg(OH)<sub>2</sub> として沈澱し多量の CaCl<sub>2</sub> が溶存する、この CaCl<sub>2</sub> は過剰の芒硝と反応して石膏として沈澱する。この場合飽和塩水中の石膏の溶解度は約 6.2 g/l (20°C) であるが過剰芒硝に依ってその溶解度を減ずる。この Ca と芒硝の溶解度は温度に依って変化するが、一次精製液が 30°C の場合は実験の結果第2図の様である。



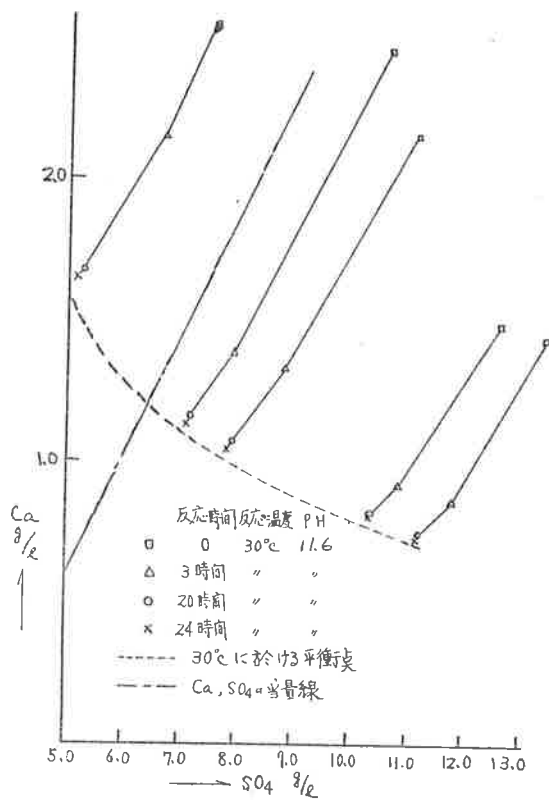
第2図 芒硝過剰飽和塩水中の溶存カルシウム

この場合 CaCl<sub>2</sub> と Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の反応は一次静定槽内で行われ過剰乳の存在の為アルカリ性で pH 11.4~11.6を示し温度は水銀槽より高温の戻り塩水が混合されるので 30°C 前後となる。この様な条件下ではこの反応は緩慢で反応終結迄相当の時間を要する。即ち硫酸根の反応は中性又は酸性では急速に進行するがアルカリ性では非常に緩慢である。

上の様な条件下の反応速度を求めると石灰乳を添加した芒硝過剰飽和粗塩水を 30°C の恒温槽内で静定した結果次の様になった。

第1表 芒硝過剰飽和塩水の Ca と SO<sub>4</sub> の変化 (pH 11.6 温度 30°C)

No.	最初の濃度		3 時間 後		20 時間 後		24 時間 後		平 衡 点	
	Ca (g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca (g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca (g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca (g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca (g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)
1	2.530	7.54	2.145	6.68	1.675	5.24	1.650	5.12	1.580	4.95
2	2.450	10.64	1.385	7.92	1.155	7.16	1.130	7.09	1.100	7.00
3	2.145	11.18	1.340	8.85	1.063	7.93	1.035	7.84	1.010	7.75
4	1.480	12.65	0.920	10.82	0.820	10.36	0.810	10.32	0.795	10.25
5	1.425	13.45	0.860	11.80	0.745	11.20	0.732	11.14	0.715	11.08



第3図 芒硝過剰飽和塩水中のカルシウム及び硫酸根の反応速度 (アルカリ性)

この結果反応速度恒数を求めると Ca と芒硝の反応は溶解積線上で平衡に達するから平衡点を原点として、その反応速度を算出すれば Ca と SO<sub>4</sub> の初濃度を a とし t 時間後析出せる Ca 及び SO<sub>4</sub> を x とすれ

第2表 芒硝過剰飽和塩水の Ca と SO<sub>4</sub> の変化 (pH 11.6 温度 14°C)

No.	最初の濃度		21 時間 後		30 時間 後		反応速度恒数 K
	Ca(g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca(g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca(g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	
1	3.250	15.36	1.080	10.76	—	—	1.9×10 <sup>-3</sup>
2	2.900	13.64	1.173	10.16	1.020	9.32	1.2×10 <sup>-3</sup>
3	2.170	10.30	—	—	1.300	7.50	1.3×10 <sup>-3</sup>

ば反応速度式は次の様になる。

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 \quad \text{但し } k = \text{反応速度恒数}$$

$$t = \text{反応時間(秒)}$$

$$a, x = \text{mol 濃度}$$

これを使用して反応速度恒数 k を求めれば次の如くなる。

No.	0~3時間	3~20時間	0~20時間
1	2.3 × 10 <sup>-3</sup>	3.5 × 10 <sup>-3</sup>	3.3 × 10 <sup>-3</sup>
2	1.0 × 10 <sup>-2</sup>	9.4 × 10 <sup>-3</sup>	1.0 × 10 <sup>-2</sup>
3	7.7 × 10 <sup>-3</sup>	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.0 × 10 <sup>-2</sup>
4	2.3 × 10 <sup>-2</sup>	2.0 × 10 <sup>-2</sup>	2.2 × 10 <sup>-2</sup>
5	2.0 × 10 <sup>-2</sup>	1.7 × 10 <sup>-2</sup>	1.8 × 10 <sup>-2</sup>

この様に芒硝の過剰度が大きい方が反応速度が速い、然しいずれにしてもアルカリ性液中での反応速度恒数は 1×10<sup>-2</sup>~2×10<sup>-2</sup> 程度で反応完結に30時間以上を要するが、溶解積の性質上平衡点に近づくに従って硫酸根の濃度が同時に減少する Ca 濃度の当量を上廻って減少する為、比較的速く平衡点に達し上記の実験では約28時間であった。

次に静定温度が 14°C に於ける反応速度は次の様であった。

芒硝の過剰度が同程度の場合の温度変化の反応速度に及ぼす影響を前の実験値より算出するとアレニウスの式に導入して次の様になった。

温度	K
10°C	$6.82 \times 10^{-4}$
14°C	$1.3 \times 10^{-3}$
30°C	$2.0 \times 10^{-2}$
40°C	$9.3 \times 10^{-2}$

但し反応終了濃度が  
Ca 1.1g/l SO<sub>4</sub>7.0g/l  
の場合

この様に温度変化に依る反応速度の相異は著しく反応液の温度はなるべく高温に保たねばならない。

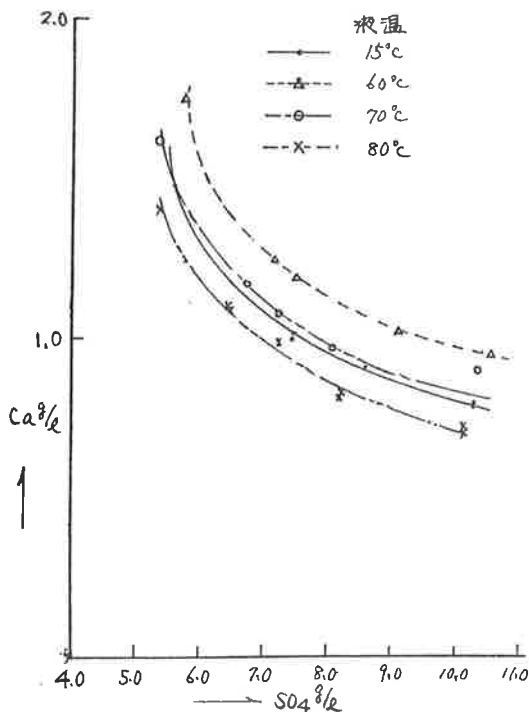
b. 電槽内に於ける Ca 塩, 硫酸根の問題

電解槽内に入った飽和塩水は電解に依って次の様な変化を受ける, 即ち流入するや直ちに解汞塔より戻った高温の水銀及び通電にて温度上昇せる陽極黒鉛に接触し, 塩素ガスを飽和して水素イオン濃度が上昇する, 電槽出口に近づくに従って食塩濃度は減少し水素イオン濃度は更に上昇し液温も上る。

この様な変化を受けても常に供給塩水中の Ca が溶存し析出しない様に Ca 塩の濃度を保たねばならない。

温度の影響

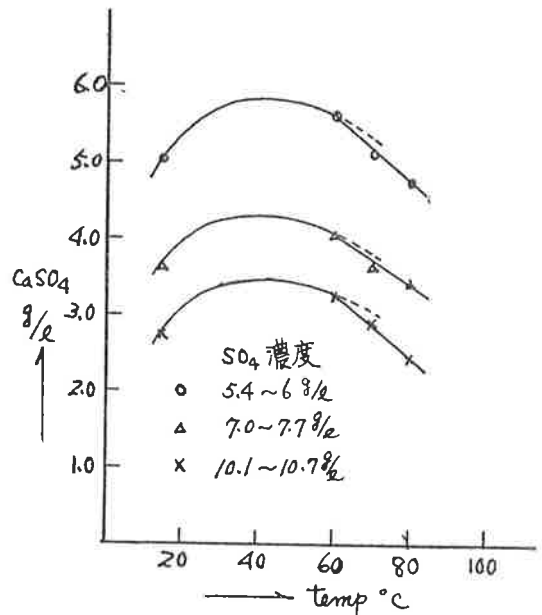
先ず温度上昇の影響を見ると, 電槽内で最も高温な所は入口の水銀温度で大体次の様な値を示す。



第4図 飽和塩水中のカルシウム及び硫酸根の溶解積 (酸性)

電流密度	18.6A/dm <sup>2</sup>	23.2	30.1	33.2	39.6
入口水銀温度	50°C	63	73	73	80

一方飽和塩水中の Ca と硫酸根の溶解積は実験の結果温度変化の影響で第4図の様に变化する。



第5図 飽和塩水中の石膏溶解度

第5図の様に飽和塩水中の石膏の溶解度は38°Cを最高点として63.5°Cに変位点を有する。これは石膏の固相が CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O から CaSO<sub>4</sub> に変り急激に溶解度を減ずる為で芒硝過剰の飽和塩水中でも溶解度曲線は相似形である。

前述の様に芒硝に依る Ca 塩の精製を行えばその反応温度 (30°C程度) に於ける Ca 硫酸根の平衡を保った塩水が一次静定槽より流出し, これをその儘使用すると電槽に入って温度が70°C~80°Cに上昇した場合溶解度が減少して石膏を析出し障害を起す。

pH の影響

飽和塩水の pH を変化した場合の Ca と硫酸根の溶解積は実験の結果第3表の様である。

塩水の pH が酸性に在る時は反応速度も速く直ちにその温度に於ける平衡に達しその溶解積は pH が2.0以下の強酸性であれば僅かに溶解度を増すが, 大きな変化は見られない。この面より見れば電解槽に供給される塩水の pH は酸性であれば良い事になる。

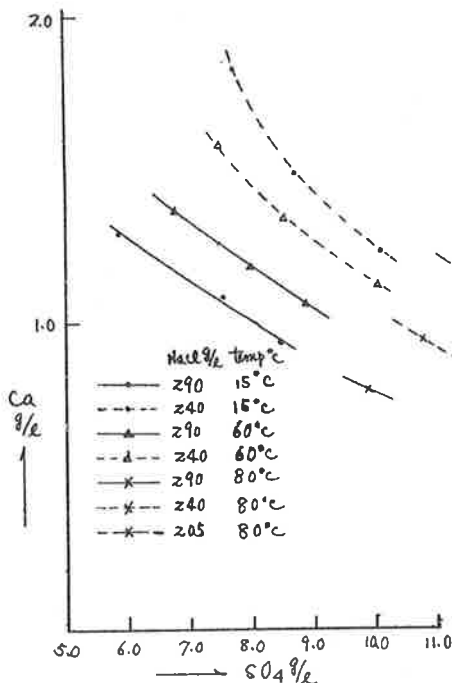
アルカリ性の場合には40°C~50°C迄は酸性の場合と同じであるが, 温度上昇と共に Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解度が減少する為80°Cでは0.8g/l程度のCa濃度になる。

第3表 飽和塩水中の Ca 及び SO<sub>4</sub> の溶解積 (pH の影響)

温度 \ pH	15°C		60°C		70°C		80°C	
	Ca(g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca(g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca(g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca(g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)
2.4	1.029	7.01	1.250	7.18	1.145	6.44	1.100	6.54
2.8	1.029	7.01	1.240	7.18	1.145	6.44	1.100	6.54
4.5	1.029	7.01	1.238	7.15	1.151	6.47	1.117	6.51
5.5	1.029	7.01	1.238	7.07	1.158	6.44	1.117	6.65
2.6	1.083	7.12	1.270	7.48	1.368	6.56	1.133	6.03
6.0	1.075	7.18	1.270	7.48	1.314	7.51	1.119	6.34
1.6	—	—	1.735	5.88	1.680	5.49	1.485	5.36
2.4	—	—	1.655	5.79	1.615	5.38	1.402	5.00
1.8	—	—	1.225	7.48	1.118	7.23	0.980	7.02
2.4	—	—	1.190	7.50	1.080	7.12	0.930	7.02
1.8	—	—	1.140	8.72	1.025	8.19	0.830	8.24
2.5	—	—	1.075	8.64	0.960	8.08	0.840	8.24
1.6	—	—	0.987	10.60	0.930	10.35	0.742	10.12
2.4	—	—	0.960	10.55	0.910	10.35	0.713	10.12

## 食塩濃度の影響

第6図に示す様に塩水の食塩濃度が 200g/l 以上で



第6図 カルシウム・硫酸根の溶解積に対する食塩濃度の影響

は食塩濃度が高い程石膏の溶解度は減少するが、200g/l 以下では食塩濃度が低い程石膏の溶解度が減少する。

水銀槽では飽和塩水が入って食塩濃度 250~260g/l で電槽を流し石膏の溶解度が大きくなる所に相当するので電槽の入口附近以外では石膏析出の危険はない。

以上の結果芒硝過剰の飽和塩水を電解槽に供給して石膏の析出を起さぬ為には電槽入口の温度に於ける Ca と硫酸根の溶解積以下に其の濃度を保てば良い事になる。

電槽入口で最も高温の水銀は電流密度 40A/dm<sup>2</sup> で大体 80°C 前後であり此の温度に於ける溶解積以下に保つ必要がある、此の場合一次精製液の溶解積との間に差が在り此の方が大きい為、此の儘中和して電解槽に供給すると其の差だけ石膏を析出する事になる。これを防ぐ為 Ca 塩の濃度を下げる必要があり、其の方法として一次精製液の一部を二次精製の工程に送って Ca 塩を除去し此の二次精製液を混合して Ca 濃度を低下させる。

実際に精製した際の問題

水銀法電解槽に送る塩水中の Ca と硫酸根の濃度の標準を各々 1g/l, 7g/l に置けば粗塩水組成の節で述

べた様に石灰乳を添加した直後の粗塩水中の Ca 濃度は水銀法、隔膜法共通の場合2.4~3.0 g/l, SO<sub>4</sub> 濃度は8.3~8.7 g/l となり此の儘静定すると一次精製液中の Ca 濃度は1.4~1.6 g/l 迄しか抑えられない為循環使用が不可能になる。此の時予かじめ粗塩水に芒硝を添加して硫酸根濃度を 11.5~12.5 g/l にして置けば Ca 塩は更に減少し 1g/l 程度となる。

此の様に出来た一次精製液に二次精製液を混合して 80°C に温度上昇しても石膏が析出しない様にする為其の差約0.08 g/l (Ca 濃度) を薄める、其の混合率は硫酸根が 5 g/l では 5%, 8 g/l では8.5%,

11 g/l では11%であるが Ca と SO<sub>4</sub> の反応が未了の場合は更に混合率を増し20%程度となる。

### 3. Ca 塩を含む塩水を電槽に供給した場合の影響

#### (1) 電流効率に対する影響

先ず陰極面積 250cm<sup>2</sup> の全面鉄板陰極式小型水銀槽にて水銀を流動せしめ陽極に黒鉛板を使用し60A 通電を行って塩水を電解し比較実験を行った、第4表の数値は約30時間電解した平均値である。

第4表 小型水銀槽に依る塩水電解実験

No.	供給塩水組成				電流密度 Cathode (A/dm <sup>2</sup> )	生成ガス組成			原料塩水別
	Ca(g/l)	Mg(mg/l)	Fe (mg/l)	pH		Cl <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> 及び other gas (%)	
1	Trace	11.3	0.47	5.4	23.2	99.0	0.5	0.5	二次精製液
2	//	4.8	0.24	7.7	24.4	99.5	0.3	0.2	//
3	//	5.3	0.17	3.5	24.8	99.5	0.3	0.2	//
4	1,204	4.0	0.16	3.5	25.1	99.2	0.5	0.3	一次精製液
5	1,212	10.1	0.23	3.5	24.5	98.9	0.4	0.7	//

此の結果 Ca 塩を含んだ塩水即ち一次精製塩水を電解しても水素の発生量は 0.5% 程度にて二次精製塩水と比較しても殆んど変わらず實際上使用に耐え得ると言

う結論を得たので、幅50cm、長さ500cmの全面鉄板陰極式水銀電解槽に一次精製塩水を供給して連続電解を行い水素発生に対する影響を見た。

第5表 水銀法実験槽運転状況

No.	運転 日数	供給塩水組成				通電電流 A	電流密度 A/dm <sup>2</sup>	生成ガス組成			原料塩水別	
		Ca(g/l)	Mg (mg/l)	Fe (mg/l)	pH			Cl <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%) 平均 最高 最少			
1	15日	0.003~0.005	3~10	0.05~0.7	3~5.5	4,900	19.6	98~99	0.3	0.7	0.1	二次精製塩水
2	15日	0.003~0.005	3~10	0.05~0.5	4~6	5,500	22.0	98~99	0.3	0.8	0.0	//
3	15日	0.01~0.03	3~12	0.05~0.4	3~6	5,400	21.6	98~99	0.4	0.8	0.0	//
4	25日	0.03~0.8	3~10	0.05~0.2	3~6	5,400	21.6	98~99	0.3	1.0	0.0	一次精製塩水
5	12日	0.76~1.28	2~15	0.05~0.2	2.5~6	10,000	40.0	98~99	0.3	0.7	0.0	//
6	10日	1.58~2.07	5~13	0.07~0.4	2.0~3.5	12,000	48.0	98~99	0.5	1.1	0.0	//
7	10日	1.08~1.97	4~16	0.05~0.2	2.0~2.5	12,000	48.0	98~99	0.3	0.9	0.0	一次 二次 混合塩水
8	24日	0.98~1.29	5~12	0.05~0.2	2.0~2.5	12,000	48.0	98~99	0.5	1.3	0.0	//
9	13日	1.0~1.20	5~12	0.05~0.2	2.0~2.5	12,500	50.0	98~99	0.5	1.0	0.3	//

No. 1~No. 3 は二次精製塩水を供給した運転No. 4 は Mg 塩精製に NaOH を添加した場合で循環塩水中の Ca 塩の増加が緩慢で最高 0.8g/l 迄に止った、No. 5~No. 6 では消石灰を添加して Ca 塩を増加し最高 2.07 g/l に達したが生成ガス中の水素の増

加は殆んど認められない。

No. 7~No. 9 では Ca 塩の増加を芒硝添加で抑え二次精製塩水を混合して Ca 塩を 1 g/l 程度にして供給した、此の場合も二次精製塩水に比較して僅かに劣る程度で実際運転上差支え無い。

以上の様に Ca 塩を 2.0 g/l 迄含んだ塩水を電槽に供給しても水素発生の増加は殆んど無く電流効率への影響は認められない。

(2) 供給塩水中の Ca 塩の動静

電解槽に入った塩水中の Ca 塩の動きを知る為に試験電解槽で入口及び出口の塩水と水銀中の Ca を定量した結果次の様であった。

第6表 電解槽中の Ca 塩の動静

月 日	入口水銀	出アマルガム	供給塩水	淡塩水
	Ca (%)	Ca (%)	Ca(g/l)	Ca(g/l)
9月26日	0.0010	0.0011	1,352	1,313
27日	0.0006	0.0008	1,289	1,283
82日	0.0008	0.0009	1,340	1,370
29日	0.0004	0.0005	1,336	1,334

10月 4日	0.0004	0.0005	1,674	1,660
5日	0.0003	0.0005	1,689	1,689
6日	0.0003	0.0003	1,834	1,834
8日	0.0004	0.0006	1,803	1,803
18日	0.0005	0.0004	1,169	1,170
19日	0.0005	0.0005	1,079	1,079

此の値から見ると水銀及び塩水中の Ca の増減は殆んど分析誤差程度にて塩水中の Ca が陰極水銀に析出するとは考えられず塩水中の Ca 塩は其の儘戻り塩水に溶存して電解槽から出て行くものと思われる。

次にもし微量の Ca が水銀に析出して Ca-Amalgam を生成したと考えると、この Ca は解汞塔内にて解汞粒に附着するか NaOH 溶液の中に入って行く筈である、此の為解汞粒を分析して次の結果を得た。

第7表 解 汞 粒 の 比 較

解 汞 粒 の 種 類	使 用 前 分 析 値		使 用 後 分 析 値		使 用 期 間	供 給 塩 水 Ca(g/l)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)		
日 本 カ ー ボ ン 塩 化 鉄 処 理 粒	0.59	0.06	0.58	0.003	約1ケ年	8ヶ月 0~0.1 2ヶ月 1.0~2.1
〃	〃	〃	0.60	0.0043	〃	〃
〃	〃	〃	0.56	0.0019	〃	〃
協 和 カ ー ボ ン 塩 化 鉄 処 理 粒	0.41	0.016	0.85	0.014	2ヶ月	0.8 ~ 1.1
〃	〃	〃	0.77	0.015	5ヶ月	0.6 ~ 1.1
〃	1.10	0.024	1.30	0.014	3ヶ月	0.6 ~ 1.2

此の様に Ca 塩を含んだ塩水を供給しても解汞粒の Ca 含有量は増加せず反対に減少の傾向を見せている、解汞粒の表面と内部を分離して分析しても殆んど変わらない、従って解汞粒表面に CaCO<sub>3</sub> が附着すると

は考えられない。

次に解汞塔から流出する製品苛性ソーダ中に含まれる Ca 塩は次の様である。

第8表 苛 性 ソ ー ダ 中 の 不 純 物

No.	供給塩水中 Ca(g/l)	解 汞 塔 流 出 苛 性 ソ ー ダ 分 析 値				
		NaOH (%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)
1	Trace	47.04	0.07	0.000	0.0001	0.0003
2	〃	50.08	0.05	0.002	0.0001	0.0002
3	〃	50.95	0.06	0.001	0.0001	0.0002
4	0.750	50.31	0.08	0.000	0.0000	0.0002
5	1,689	52.28	0.07	0.000	0.0002	0.0001
6	1,834	49.74	0.04	—	0.0000	0.0002
7	2.07	45.84	0.05	—	0.0000	0.0002
8	1,170	49.83	0.05	—	0.0000	0.0002
9	0.830	48.59	0.08	—	0.0000	0.0001
10	1,480	47.63	0.05	—	0.0001	0.0001

No.1~No.3は二次精製塩水を電解した場合でNo.4は苛性ソーダにて一次精製を行う時のもの、No.5~No.7は消石灰を使用して一次精製を行い芒硝添加を行わなかった例でNo.8~No.10は芒硝添加でCa塩を抑えた場合である。

何れの場合も製品中のCa塩は微量でCa塩を含んだ塩水を電解しても製品の品質を低下させない、従って供給塩水中のCa塩が解汞塔内に入る事は考えられない。

(3) 水銀スケールへの影響

Ca塩を含んだ塩水を電解すると電解槽底板部分に出来る水銀スケールが増加すると言われている、特に全面鉄板陰極の水銀槽では水銀の流れが薄いので水銀スケールの増大は運転日数を短縮させる。此の為運転停止時に陰極鉄板上に附着せる水銀スケールを分析して其の使用塩水中のCa塩との関係を調査した結果次の様な事が判明した。

第9表 水銀スケールの分析

No.	運日数	電流密度 A/dm <sup>2</sup>	供給塩水 Ca(g/l)	陰極鉄板上附着スケール					
				分析値			スケール量		
				NaOH(%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)	NaOH(g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	CaO(g)
1	20日	21.6	0.1~0.75	0.016 4.91	0.95 1.03		20.7	950	
2	10日	48.0	1.6~2.1	0.58 3.45	0.73 0.59	0.16 0.09	258	480	71.5
3	10日	48.0	1.0~2.0	2.08	10.10	0.41	63	435	12.5
4	19日	48.0	0.8~1.1	9.22 8.91	0.73 0.98	0.01 0.03	347	38.5	1.2
5	15日	48.0	0.6~1.0	12.9	0.98	0.005	112	33.5	0.03
6	18日	48.0	0.9~1.2	3.45 6.79	2.95 2.81	0.043 0.023	210	148	2.10

供給塩水中のCaが1.5g/l以上になるとスケールとして陰極鉄板上に蓄積するCa塩が急に増加し水銀スケールを増加する傾向にあるが、Caの含有量が1.2g/l以下では陰極鉄板上に残るCaは非常に少く二次精製塩水を使用した場合と大差ない、従って此の面では供給塩水中のCa塩を約1.2g/lに抑えれば差仕え無い。

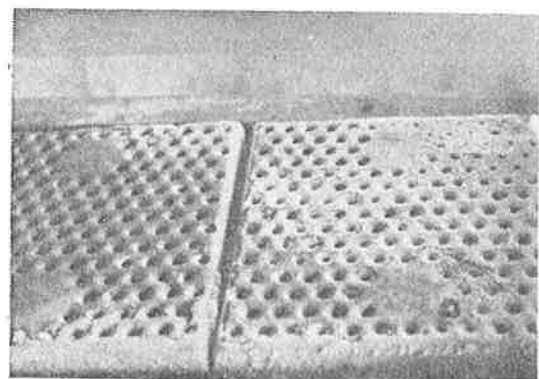
(4) Ca塩が溶解積以上にある場合の悪影響

前述の様に芒硝を過剰に加えてCa塩を或る程度抑えた場合CaとSO<sub>4</sub>の溶解積は温度に依って異なる為操作を誤ると電解槽入口付近にてCaとSO<sub>4</sub>が過飽和になる塩水を流入する、此の場合当然過剰分の石膏が析出する。

試験槽に一次精製塩水のみを其の儘供給した所10日間の運転で入口より1枚目のカーボンに5mm以上の石膏が固く附着し4枚目のカーボン附近迄石膏が附着した。更に電槽の側壁にも附着し石膏の結晶は成長してカーボンに附着した結晶と接がってカーボンと側壁の間を塞ぎ塩水の流通を妨げ、又水銀面に向って成長する結晶もあって水銀の流れを妨害して水素発生を増大する。又カーボンに附着せる石膏の結晶は非常に固いが石膏とカーボンの接触面は脆い所があり剥落することがある、此の時は水銀の流れが堰止められ遂に短絡するに至る。

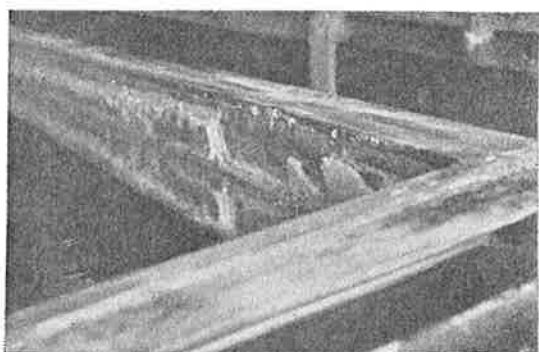
第7, 8図は石膏の附着状況で其の析出物の分析は次の様である。

No.	カーボン及側壁に附着せるカルシウム結晶			
	CaSO <sub>4</sub> %	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	NaCl %	MgSO <sub>4</sub> %
1	62.33	0.44	0.20	0.11
2	71.26	0.43	0.17	0.03
3	67.18	0.12	8.58	—
4	68.98	2.70	3.51	—



第7図 グラファイトに析出せる石膏





第8図 側壁に附着せる石膏

(5) 一次精製液と二次精製液の混合

水銀法電解槽に供給する飽和塩水中のCa塩の許容

第10表 混合塩水に依る電解実験

使用塩水	一次精製液	SO <sub>4</sub> (g/l)	Ca(g/l)	Mg(mg/l)	Fe(mg/l)
一次精製液		6.4	1.33	5	0.07
二次精製液		6.44	0.01	5	0.03

No.	塩水混合比		塩水 pH	各電解時間毎の塩素ガス中水素百分率							
	一次 %	二次 %		10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分
1	100	0	2.0	0.0	0.13	0.13	0.13	0.20	—	—	—
2	0	100	2.0	0.0	0.0	0.06	0.06	0.10	0.06	—	—
3	80	20	2.0	0.0	0.0	0.27	0.33	0.66	0.80	0.80	—
4	80	20	4.0	0.0	0.03	0.03	0.27	0.40	0.66	0.80	0.80
5	20	80	2.0	0.0	0.0	0.0	0.13	0.13	—	0.06	0.13
6	20	80	3.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—

塩水の混合比が一次液8，二次液2の場合は一次液単独の場合より発生水素量が僅かに増加する傾向に有る。

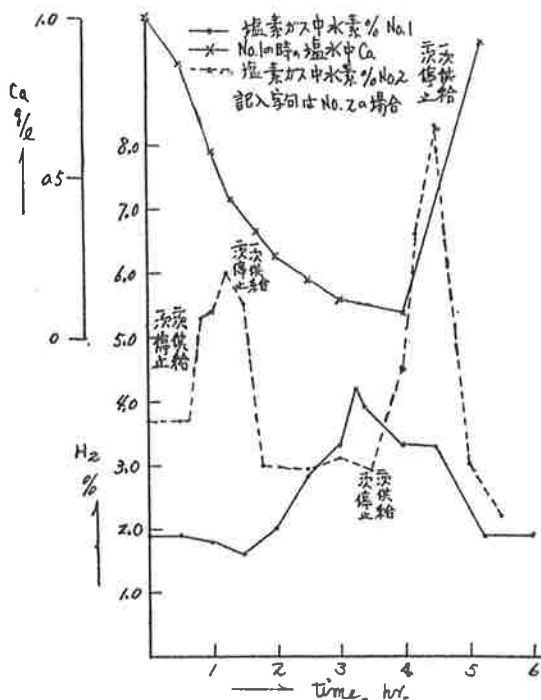
これは一次液と二次液をアルカリ性で混合すると二次液中の過剰 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が一次液中の Ca 塩と反応して CaCO<sub>3</sub> を生成し塩酸を加え pH 3 程度にすれば CaCO<sub>3</sub> の微粒子は溶解するが HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> が残留し、これが電槽内で水銀面附近のアルカリ性雰囲気て再び CaCO<sub>3</sub> を析出して水銀面に附着し水素増加の原因をつくるものと考えらるべきであろう。

次に実際の水銀電解槽で供給していた一次精製塩水を停止して二次液に切替えた所第9図の様に反つて水素発生を増大し再び二次液を停めて一次液に復元すると常態に復するので一次液から二次液に変わる時に特異な現象を起すと考えられるので小型試験槽にて実験を行った。

範囲は80°Cに於ける Ca と SO<sub>4</sub> の溶解積範囲内で一次精製液のみでは此の範囲外となり二次精製液を混合しなければ使用出来ない。

又一次静定槽が連続式の場合は運転を誤ると一次精製液中の残留 Mg が 50mg/l 以上になる時がある。此の儘では電槽の水素ガス発生が増大する、一方二次精製液は残留 Mg が 10mg/l 以上ある事は殆んど無い、此の塩水を混合すれば供給塩水中の Mg 量が減つて急場を救う事が出来る。

此の為、常に一次精製塩水と二次精製塩水の混合が行われるので、これに依る影響を知る為小型試験槽にて電解実験を行つて見た。



第9図 一次精製塩水より二次精製塩水に切替えた時の水素、発生状況

第11表 一次液より二次液への切替電解実験

No.	供給塩水	各電解時間毎の塩素ガス中水素百分率								
		10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分	90分
1	一次精製塩水	0.0	0.13	0.13	0.13	0.13	0.20	—	—	—
2	二次精製塩水	0.0	0.0	0.06	0.06	0.06	0.10	0.06	—	—
3	一次精製塩水30分より二次精製塩水	0.13	0.13	0.13	1.27	1.50	1.73	1.73	0.80	0.33
4	一次精製塩水30分より煮沸脱炭酸せる二次液	0.0	0.06	0.06	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—
5	一次精製塩水30分より airing せる二次液	0.0	0.0	0.0	0.13	0.08	0.06	0.0	0.0	0.06

No. 1 は一次精製塩水のみ、No. 2 は二次液のみ、No. 3 は最初一次精製塩水を電解しておいて30分後二次液に切替えると間もなく水素の発生が増加し、実際の水銀電解槽と同じ現象を呈した。更に其の儘二次塩水を供給し続けると水素の発生は減少し常態に復する。此の水素発生の原因が導入二次液中の重炭酸塩にあると推論されるので、二次液の pH を 2.0 に調整して煮沸し完全に炭酸根を追い出して導入電解した結果水素発生が増加が僅少であった。

以上の様に Ca 塩を含む一次液に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含む二次液を混合して塩酸にて中和すると pH 3 附近では  $\text{HCO}_3^-$  が残留して居り、これが電槽内で悪影響を及ぼす為一次液に二次液を混合する場合予め二次液を塩酸にて pH 3 附近にして置き脱炭酸を行って後一次液に混入すれば良い。

#### 4. む す び

水銀法食塩電解に供給する塩水中の Ca は 1.5 g/l 以上在ると水銀スケールが増加する恐れがあるので、これ以上の増加は抑えねばならない。Ca(OH)<sub>2</sub> 法を用いて Mg, Fe 等の精製を行う場合は芒硝を添加して Ca 塩の増加を抑える。此の場合電解槽の入口温度に於ける Ca 塩と硫酸根の溶解積以下に其の濃度を下げて置けば、電解槽で石膏が析出する恐れはない。塩

水中の Ca 塩に依る陰極での水素発生が増加は殆んど認められないので、電流効率への影響は僅少であり、塩水精製に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を使用して Ca 塩を完全に除去する場合に較べて非常に有利である。又 Ca の濃度を低下するために一次精製塩水に、若干の二次精製法を混合する場合は、炭酸根に依る障害を避ける為、予め二次塩水を脱炭酸しておいた方が良結果が得られる。

次に Ca を含んだ塩水を電解槽に供給した場合一般に考えられる、解汞の低下及 NaOH 中の Ca の増加は認められなかった。

以上の結果、上述の方法を採用すれば Ca(OH)<sub>2</sub> 精製に於ても、塩水中の Ca の存在を許容出来ることがわかった。

最後に本研究に対し、終始電解課及び分析室の御援助を頂き、実験に際しては当室の河畑礼三君の協力を得た。併記して感謝の意を表する。

#### 文 献

W. C. Gardiner ; Chem. Eng., Nov. 1947.

W. C. Gardiner ; Ind. Eng. Chem., Sep. 1953.

杉野, 福田 ; ソーダと塩素第一巻第10号

児島, 市原 ; ソーダと塩素第六巻第10号

藤井 ; 東洋曹達研究報告昭.28

F. F. Report, No. 431.

J. W. Mellor ; A Comprehensive treatise on Inorganic and theoretical chemistry