

水銀法食塩電解の研究

水銀の流れと保有量について

原 田 謹 次
佐 古 勇
嘉 藤 敦 巳

1. ま え が き

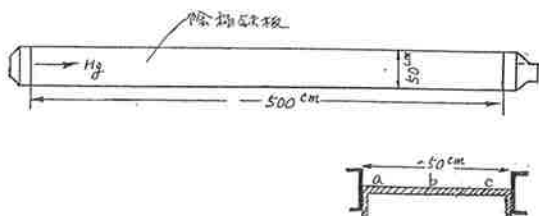
水銀法食塩電解槽の設計・運転を行う場合、水銀流の性質及び電解槽に必要とする保有量は最も重要であるがこれの計算又は基礎数値は殆んど見当らず、僅かに流れの性質に関する Krebs 型電解槽の報告があるのみである。そこで我々は全面鉄板陰極電解槽を用いて、主として電流を通じない場合即ち水銀が鉄板面に濡れないときの流れの性質を近似式及び実験に依り、濡れた場合の性質を実験的に確め、次に電解槽に必要とする水銀量を幅 0.5×長さ 5m 及び 0.65×10m の電解槽について求めてみた。

2. 水銀の濡れに対する考察

電解槽の底面を流れる水銀の性質は、底面の状態により異なってくるが電流を通じない場合の機械加工した鉄板について考える。先ず流れの性質を知るために次の様な実験を行ってみた。

(1) 実験方法

試験電解槽は第一図に示す様な幅 50cm 長さ 500cm の鉄底板を表面 アラサ度 12S 表面平坦度 $\Delta \delta 0.1$ (1,000) になる様、機械加工したものを用い、表面の油等の汚れを除くため塩酸洗いをした。底板の傾斜は据付碍子についている調節ナットにより変化し、水銀の流れは解汞塔水銀パイプを通じ水銀ポンプにて循環を行い、1"φ のオーバル流量計をパイプの途中に取付け



第一図 試験電解槽 (永和室)

て流量を計り、底板面を流れる水銀の上に硬貨を浮かし流れに要する時間を測定した。

(2) 測定結果

傾斜・流量・流速及び厚さの関係を知るために、一定流量に対する傾斜流速厚さを測定した結果を第一表

第一表 傾斜・流量・流速及び厚みの測定値

実験 番号	傾 斜		流 量 l/min	速 度		厚 み cm
	cm/500cm	cm/cm		sec/500cm	cm/sec	
1	3.5	0.007	11	23.0	21.7	0.17
2	2.5	0.005	11	25.0	20.0	0.18
3	2.0	0.004	11	27.5	18.2	0.20
4	3.5	0.007	17	18.0	27.8	0.21
5	3.0	0.006	17	20.5	24.5	0.23
6	2.5	0.005	17	24.2	20.6	0.27
7	1.8	0.003 ^a	17	27.0	18.5	0.30
8	1.5	0.003	17	30.0	16.7	0.34

に示す。流速は底面の三カ所 (第一図の a b c) に就き測定し、測定回数三回の平均値を各々示す。

(3) 摩擦係数の算出

摩擦係数 f は一般に次式で示される。

$$f = h \cdot \frac{m}{l} \cdot \frac{2g}{v^2} \quad (1)$$

ここに h は両端のヘッド差 (傾斜 cm), l は水銀流の長さ (cm), u は平均流速 (cm/sec), m は水力平均深さ (cm) にてこの場合 $m = \frac{dw}{w+2d}$ を用いる, 即ち d は流れの厚み (cm), w は流れの幅 (cm) にて示される。

扱て(1)式を用いて第一表の測定値より f を求めると第二表の様になり、機械仕上げした鉄板面に水銀を流す場合の摩擦係数は 0.004~0.006 程度にてゴム張りした底面の場合 ($f = 0.019$, 杉野, 電化誌 Vol. 20, No. 10) より非常に小さくなり、従って流れは速くなる筈

である。

第二表 摩擦係数 f の算出値

実験番号	f
No. 1	0.0045
No. 2	0.0045
No. 3	0.0046
No. 4	0.0037
No. 5	0.0041
No. 6	0.0063
No. 7	0.0062
No. 8	0.0071

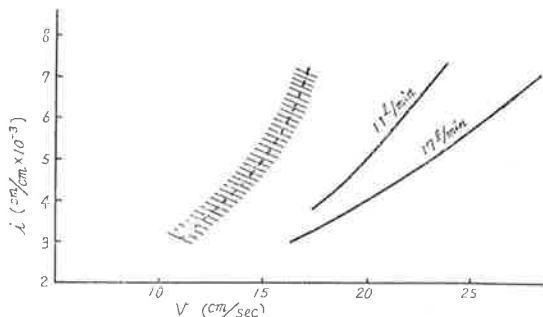
(4) 傾斜と流速との関係

一般に底面の傾斜 i (cm/cm) と流速 (cm/sec) との関係は Chezy の式で示される。

$$v = c\sqrt{mi} = \sqrt{2g/f} \cdot \sqrt{mi} \quad (2)$$

傾斜と流速との関係を実験値より求めた第二図より考察すると、同一底面に水銀を流す場合摩擦係数 f が一定でも、流量により傾斜と流速との値が異なることが知られ(2)式によく適合する。即ち流量を増すと流速は大となる。

次に鉄板以外の底面、例えばコンクリート、エポナイト等に流した場合は、摩擦係数の値が鉄面の場合より大きくなり $i-v$ の関係は第二図の斜線で示した範囲にあることが想像される。



第二図 傾斜と水銀流速との関係

(5) 水銀流の厚さと傾斜及び流量の関係

電解槽の設計及び操作を行う場合に、通電々流其他により水銀の流速を増加する必要がある。この場合傾斜を大きくすることが考えられるが或る一定の値以上にすると水銀の流れが切れて底面を完全に覆って流すことが出来ない、そこで斯る場合は流量を増加することが考えられる。又流量及び傾斜を変えた場合に水銀流の厚さが変化することは、極間の調節及び電槽電圧の測定より定性的には推測出来るが、これを定量的に求めておけば操作に有利である。今此等の関係を(2)式を用いて検討してみる。先ず(2)式より

$$v = c\sqrt{mi} = \sqrt{2g/f \cdot mi} \Rightarrow \sqrt{2g/f \cdot di} \quad (2')$$

$m \equiv d$ (水銀流の厚さ) と見做される、即ち m と d の関係を $m = \frac{dw}{w + (2d)}$ より算出すると

$$d \quad 0.17\text{cm} \quad 0.20 \quad 0.25 \quad 0.30 \quad 0.35$$

$$m \quad 0.169 \quad 0.198 \quad 0.248 \quad 0.298 \quad 0.346$$

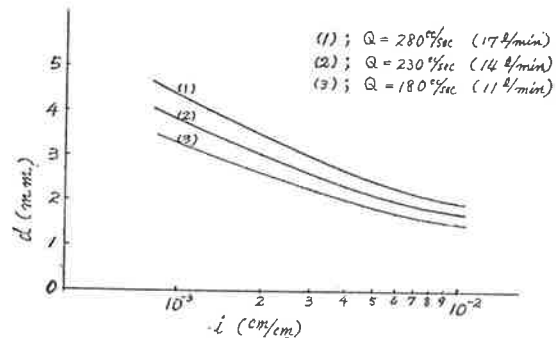
となり $m \approx d$ として差支えない。

又 Q/dw であるから(2)式より

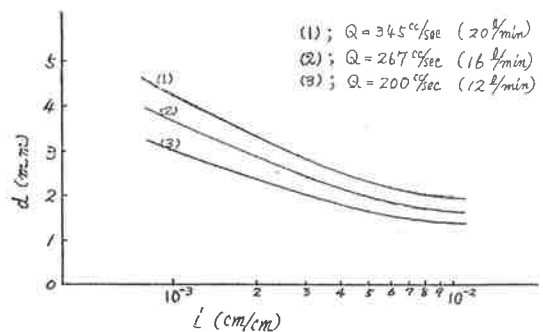
$$\frac{Q}{dw} = \sqrt{2g/f \cdot di} \quad (3)$$

$$d = Q^{2/3} i^{-1/3} \sqrt{f/2gw^2} \quad (4)$$

茲に Q は流量 (cm³/sec), f の値として上述の計算値、第二表の平均値 0.005 として 0.5×5m 槽及び 0.65×10m 槽の w を各々 50 及び 65 として(4)式を計算しその結果を第三図及び第四図に示す。



第三図 傾斜と水銀流の厚さ(底板の幅50cmの場合)



第四図 傾斜と水銀流の厚さ(底板の幅65cmの場合)

次に実験の結果 $w=50\text{cm}$ の槽では水銀の厚さ 1.7 mm, $w=65\text{cm}$ の槽では 2.0mm より小さくすると水銀の流れが切れて全面を覆うことが出来ない。この事から $w=50\text{cm}$ の槽では流量 11l/min の場合は傾斜を 0.007以上にすると流れが切れ、同様に $w=65\text{cm}$ の槽にて傾斜を 0.006 に維持するときは流量 18l/min 以下では水銀が切れることになる。即ち電解槽を設計する場合に、底面の幅と水銀の流し易さ又は水銀流の厚さの関係が求められ、一定の傾斜に於て水銀を切らずに流すことの出来る最少流量が判るので無通電時に於ける電解槽の最少水銀必要量が算出出来る。尚水銀流を切らずに流すことの出来る流れの厚さは底板の据付けに於ける横方向の傾き、及び鉄面の仕上度、洗滌度等に依り若干異なることは当然考えられる。又一方鉄板面

に水銀を流しておくこと次第に「なぢみ」易くなる現象があるが、このことに就いては引続き研究してみる。

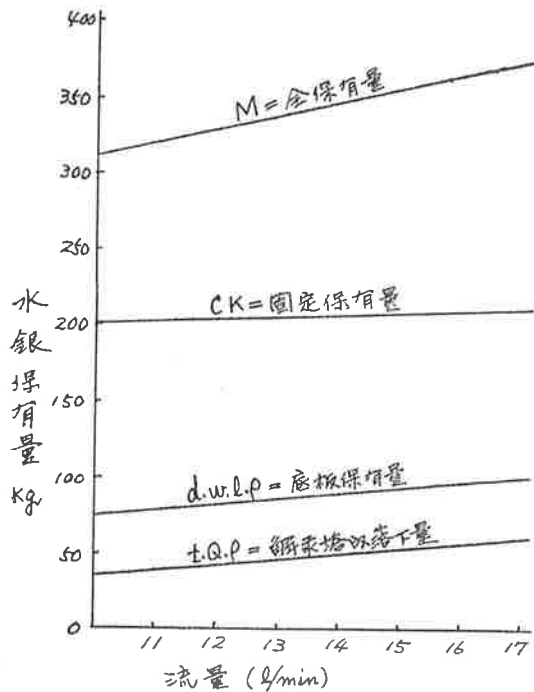
3. 電解槽の水銀保有量

(1) 通電しない場合の保有量

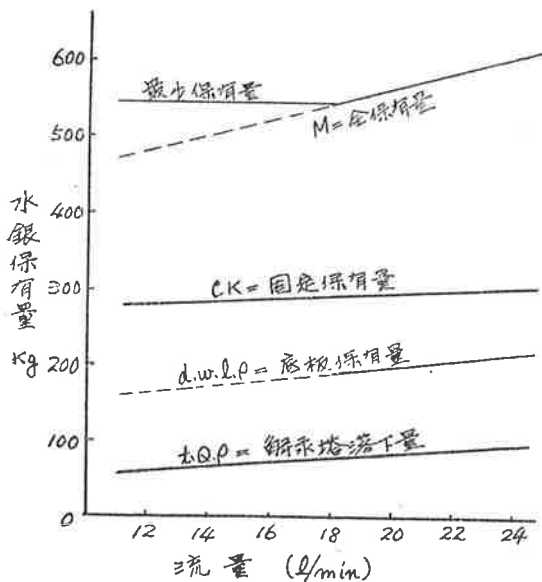
茲で電解槽の水銀保有量とは、汞和槽、解汞塔、水銀ポンプ及び水銀パイプを通じて固定及び循環している必要量の総計を言い、これを $M(\text{kg})$ とすると、 M は簡単に次式で示される。

$$M = d \cdot w \cdot l \cdot \rho + t \cdot Q \cdot \rho + cK \quad (5)$$

($d \cdot w \cdot l \cdot \rho$) は底板上の水銀量を、($t \cdot Q \cdot \rho$) は t を解汞



第五図 通電しないときの水銀流量と保有量 (0.5×5m試験槽 $i=0.005$)



第六図 通電しないときの水銀流量と保有量 (0.65×10m槽 $i=0.006$)

塔内を落下するに要する時間 (sec) とするとき解汞塔内を落下する水銀量を、又 (ck) は固有量を示しエンドボックス、水銀パイプ及びポンプ、解汞塔内の分散板、解汞粒等の溜り又は附着量を示し K は流量に依り変化のない電解槽固有の量を、 c は流量に依り変化する係数とする。扱て (5) 式の d は (4) 式を用いて求められ、 $w \cdot l$ は電解槽の大きさにより決り ρ は水銀の比重 13.56 を用い、 t は解汞塔の型式大きさ及び充填物により異なってくるが 10mm ϕ 及び 15mm ϕ の球形の解汞粒を高さ 85cm 充填した場合の実測値 15sec を用いることが出来、 c 及び k は各々の実測値を採りて (5) 式を算出した。この結果を第五図及び第六図に示す。第六図に於ける $w=65\text{cm}$ の電解槽では $i=0.006$ に於て、流れの厚さ 0.2cm 以下になると流れが切れるので 0.2cm を維持する流量 18l/min の場合を最少保有量とした。

(2) 通電時に於ける保有量の変化

電解槽を実際に通電し運転を続けて行くと水銀の循環量が減少してくることがわかる。これは次のことから説明出来る。即ち

通電と同時に水銀はアマルガム化し鉄面に濡れ、又磁気作用の影響を受けるので流速が減少、即ち流れの厚さが増えてくる。

電解を続けてゆくと、塩水中の不純物及び水銀中の汚れに依り底面はスケールが附着沈積して、底面に於ける固定量が増加する。

解汞塔の内壁、分散板、解汞粒等が水銀で濡れて来て附着する量が増加、及び水銀バターとして固定してゆく。

此等は運転方法、条件及び電解槽に依り異なるが次に 0.5×5m 試験槽について検討してみた。

(A) 通電後水銀の流速の変化

(a) 通電直後の水銀の状態

電解槽に第五図で示される無通電時の必要量 M より余分の水銀 m を投入しておき、水銀を循環すると m に相当する量は解汞塔の下部に溜まっておりこの量は一定である。次にこの状態で通電すると m の量が減少して m' となったとすると、減少量 $\Delta m = m - m'$ は流量が一定であるから他の部分に移動するものと考えられる。これは通電に依り陰極底板に水銀が濡れて流速が遅くなり、結局流れの厚さが増し底板上の滞在量が増加したものと考えらるべきであろう。このため Δm を測定すれば流速の減少及び厚さの増加 Δd が求められるので Δm 測定のために解汞塔の下部に硝子の液面計を取付け液面の変化より m の変化を求めた。この結果を次に示す。

水銀流量	Δm ($i=0.005$ のとき)
10.6l/min	32.9kg
11.0	29.0
11.3	31.0

上記の値より 11l/min の場合の水銀流の厚さの増加 Δd 及び流れ所要時間の増加を第一表の無通電の流れ時間に加算して流速を求めると次の様になる。

$\Delta d=0.088\text{cm}$, 流れ時間の増加 12 sec, 流速 = 13.5cm/sec

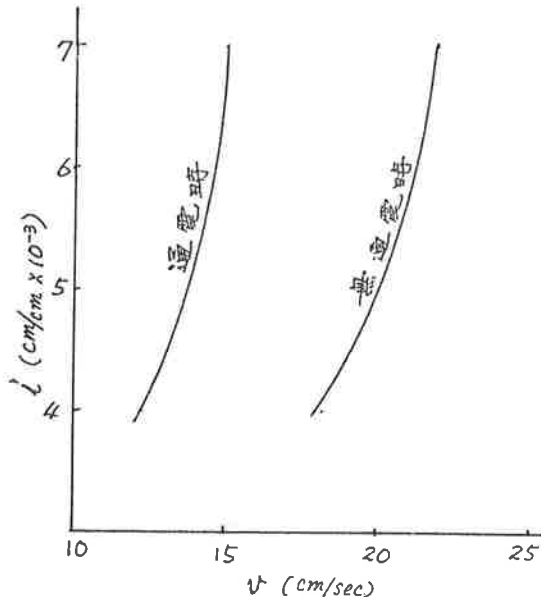
(b) Cu アマルガムによる流速の測定

電解中汞槽内を流れる水銀の流速を測ることは困難であるが、我々は Cu アマルガムの僅かの量は食塩電解に悪影響を及ぼさないことを利用して、運転中 Cu アマルガムをインレットボックスに添加し、アウトレットボックスのアマルガムを2秒毎に採取し Cu イオンを検出して、最初に検出した時間を以って、インレットボックスよりアウトレットボックス迄の流れの所要時間とした。これを次の第三表に示す。

第三表 通電直後 Cuアマルガムに依り測定した流速

流 量 (l/min)	傾 斜 (cm/cm)	所要時間 (sec)	流 速 (cm/sec)
11.0	0.007	34	14.7
11.0	0.005	38	13.2
11.0	0.004	41	12.2

上表の流速の測定値を (a) の Δm の減少より算出した値と比較すると、 $i=0.005$ 流量 11l/min にて 13.5cm/sec 及び 13.2cm/sec となり殆んど一致する。この事から通電直後水銀の保有量の増加 Δm は底板を流れる水銀の流速が減少するため、即ち流れの厚

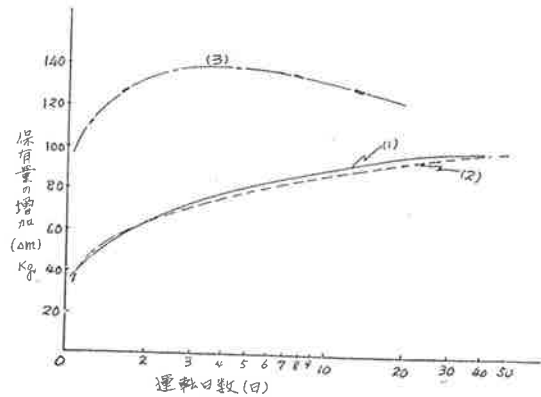


第七図 通電による水銀流速の変化 (0.5 x 5 m 試験槽)

さ Δd に相当することが説明される。この場合の流速を通電しないときの流速と比較すると第七図の様になる。これは又通電しない場合に、底板に Na アマルガムを流して流れの時間を測定することに依り上述の値とよく一致することが確かめられた。

(B) 運転経過と水銀保有量の変化

上述の様に電解槽の水銀保有量は、通電しないときの量より余分に必要となって来る。この為一定の流量を維持して電解槽を運転するためには、無通電時の必要量 M に余分の水銀 m を加えておかねばならず、逆に M を一定として余分の水銀 m を加えないで運転を続けてゆくと循環量が次第に減少して、結果として一定通電々流のもとでアマルガム濃度が上昇してゆく。このことを確かめるために電解槽に予め余分の水銀を投入しておき、流量を一定にして運転を継続し運転日数の経過と共に解汞塔の下部に溜まっている余分の水銀 m の減少 Δm を測定した。即ちこの Δm は、無通電時の保有量より余分に必要となつてくる量を表わす。これを第八図に示した。



第八図 運転経過と水銀保有量の増加 (0.5 x 5 m 試験槽) 水銀流量 10~11 l/min

第八図の(1)及(2)は正常な運転状態を維持した連続運転日数40日及50日の場合に、 Δm の増加は(A)項に説明した様に通電直後急に増加し、以後は緩かに増加し20日以降は増加の傾向が非常に小さくなる。これからみると結局電解槽の水銀必要保有量は、第五図に示す通電しない場合の全保有量 M に運転中の増加 Δm を加えた量となり 10~11 l/min のとき

$$M + \Delta m = 320\text{kg} + 100\text{kg} = 420\text{kg} \text{ となる。}$$

次に第八図の(3)は異常な増加を示すが、これは運転後解汞塔にて海綿状の水銀バターが多量に生成し、これが陰極底板、解汞粒等に附着したためであり、運転経過と共にバターの生成量が若干減少してゆき Δm も減少して来た。

(3) 水銀の必要保有量

通電しない場合の水銀保有量 M と、通電時の保有量

の増加 Δm が判れば電解槽を運転する場合の必要保有量が求められる。今この量を M' とすると

$$M' = M + \Delta m \text{ となる}$$

M は電解槽の型式及大きさに依り異なるが $0.5 \times 5m$ 及び $0.65 \times 10m$ の電解槽の場合は第五図及び第六図より求められるから Δm がわかれば M' を求めることが出来る。

扱て Δm は、(a)、底板面を流れる水銀の流速の減少に依る増加量、(b)、底板面に沈積するスケール、(c)、解汞塔内に附着するもの及び水銀バター等であるが、これ等は運転状態に依り自から異なって来る。このため Δm を求めるために各流量に於ける M' を実測し Δm を逆算してみた。測定は30~40日運転経過後の状態にて水銀の流量を変化せしめ、又 Δm のうち(b)のスケール及び(c)の解汞塔内に附着するもの及び水銀バターは運転停止直後実測して大略の値を知ることが出来たので、 Δm 及び(a)を算出してみた。この値を示すと第四表の様になる。

第四表 M' 及び Δm の値

流量 l/min	M' kg	(b) kg	(c) kg	(a) kg	Δm kg
10	420	15	25	70	110
12	430	15	25	65	105
14	450	15	25	65	105
16	460	15	25	60	100

但し(a) = $M' - \{M + (b) + (c)\}$, $\Delta m = (a) + (b) + (c)$ 依り求めた。

第四表より求めた(a)の値を底板上の保有量の増加とし、これを厚さの増加 Δd に換算して(4)式より求めた d に加算すると、その時の流れの厚さになる。即ち30~40日経過後の流れの平均厚さを D とすると

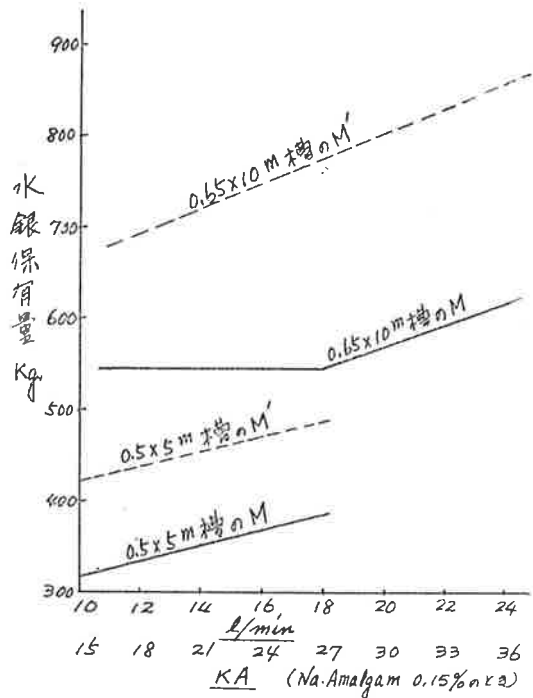
$$D = d + \Delta d \text{ となり}$$

10 l/min のとき、 $D = 3.85mm$, 14 l/min のとき $D = 4.05mm$, 16 l/min のとき $D = 4.25$ となり、運転停止直後測定した値とはほぼ一致する。

次に $0.65 \times 10m$ 電解槽の場合を考えてみると、 M は第六図より求められ、 Δm を第四表の $0.5 \times 5m$ 電解槽の場合の値より簡略法にて求める。即ち(a)及び(b)は第四表の値 $\times \frac{0.65 \times 10}{0.5 \times 5}$ とし、(c)は余り変化のない数値として 35kg とすると、 Δm は約 230kg 程度となる。

以上の方法に依り求めた M' を第九図に示し、横軸の流量の下に Na アマルガムを 0.15% としたときの通電々流を示しておいた。この図より各通電々流に依る水銀の保有量が求められ、例えば $0.65 \times 10m$ 電解槽の

場合、20KA のとき約 700kg, 24KA のとき約 740kg, 30KA のとき 800kg 必要となる。又前述の様に Δm は運転条件により異なって来るので、運転成績の良好な場合は第九図に示す値より少なくてすみ、又不良の場合は若干多くなるであろう。而しながらこの値を基準にすれば運転上殆んど差支えないものと思う。



第九図 電解槽の各状態に於ける水銀保有量

4. む す び

全面鉄板陰極を使用する電解槽の、水銀の流れの性質及水銀保有量を、近似式及実験に依り確めることが出来、電解槽の設計及び運転に際して実用上役立つものと思う。本報には触れなかったものとして、水銀の「なぢみ」の傾向及び電磁作用の影響があるが、これ等は次報に譲ることとする。

文 献

- 杉野；電 化 第20巻10号 (昭和27)
- 松本；水力工学
- 内田；化学工学