

水銀法占水精製工程の改造について

内 野 洋 一
矢 守 勝 二

1. 緒 言

水銀電解槽は本年4月29日より運転を開始した。試運転期間を終えて本格的運転に入るに際して次の点が問題となった。

- 1) 占水精製能力の不足
- 2) 水銀ロスの増加
- 3) 原塩の影響度合 (中共塩使用)

1) の点に関しては、運転員の増強、運転操作の検討及び運転員の熟練等により大体解決された。

2) の点に関しては、運転員の熟練により機械的水銀ロスは可成り減少して来たが、依然として占水精製工程の水銀法と隔膜法とが共通のため、隔膜電槽系統にて水銀のロスが生じている。

3) の点については、最近特に問題となって来た。水銀法占水は石灰乳による1段精製法を採っている為、中共塩について近時問題を起しているが、2段精製占水については殆んど原塩の影響を受けない。

以上の3点を充分満足し、而も水銀電槽の安定した運転を維持する占水精製法を検討した結果、結論として淡占水と回収塩を組合せた精製法が良いと云う事になった。

2. 現在の精製工程と改造精製工程の比較

両工程のフローシートを添付図表第1表及び第2表に示す。

両工程の主な相異を示せば下記の通りである。

- 1) 現状の水銀及び隔膜用精製占水の SO_4 は約7 g/l である。改造後は水銀用占水の SO_4 は約8.0 g/l で、隔膜の SO_4 は約2.0 g/l である。従って黒鉛電極は水銀及び隔膜法を併せて考えれば改造精製法の方が若干有利である。隔膜占水の精製には芒硝を添加しない。
- 2) 淡占水 + 回収塩工程の静定槽のマッド量は約11 m³/D となり、現状よりマッド量は若干減少する。マッドによる洗滌ロス及びマッド中の水銀ロスが減少する。
- 3) 回収塩は SO_4 以外の Mg, Ca, Fe 等の不純物

が少ないので、静定分離操作が簡単となり、水銀法占水精製工程が全体として安定する。電槽にて H_2 発生の一因となる Mg の変動がなく、原塩より来る Cr, V, Mn の影響は隔膜法占水精製工程で除去されるので問題はない。

4) 水銀法占水工程に SO_4 が蓄積する事を防ぐため、約80 m³/D の淡占水をブローする。(若し現在の様に芒硝を隔膜法占水精製工程に添加すれば、ブロー量は300~400 m³/D となる。) 芒硝の使用中止により隔膜法占水精製工程で、ソーダ灰の使用量が2.5 m³/D 増加する。

5) 水銀法占水中の水銀のバランスは
精製占水中の Hg 2~3 mg/l
淡占水中の Hg 7~8 mg/l

となって居り、水銀ロスとして約130kg/月となり、改造後この半分が回収される。

3. 回収塩の組成

淡占水の飽和に使用される回収塩の純度が問題となるが、大体次の組成である。

T-NaCl	90%前後 (90)
T-NaOH	0.5~0.6% (—)
Ca	0.003% (0.18)
Mg	0.002% (0.36)
Fe	0.005%
SO_4	1.25% (0.84)

註) () 内は原塩の組成である。

原塩に比較して Ca, Mg 及び Fe については回収塩が非常に少ない事が判る。従ってこれ等の原因によって起る電槽の異常運転は殆んど解消できる。一番問題になる点は、 SO_4 が高い点である。水銀法占水精製工程で SO_4 を除去する方法として

- 1) ブロー法
- 2) Ca 剤添加法
- 3) 冷凍法
- 4) 洗滌法

等があるが、色々検討した結果、将来は洗滌法が SO_4

除去の有利な方法であるが、今度は一応ブロー法を採用した。

4. 改造精製法の電解実験による裏付

改造精製法で一番問題となるのは次の2点である。

- 1) Mg, Ca, 及び Feの沈澱物の静定分離
- 2) 改造精製占水の電解結果

1) の点に関しては沈澱物の絶対量が非常に少い。占水中の濃度で表わせば、Mg は 5 mg/l 以下 Ca は 20 mg/l 以下、Fe は 3~4 mg/l である、電解工程で問題となる点は Fe のみで Fe を 1 mg/l 以下にすれば良い。ビーカーテスト及び占水精製モデルプラントで実験を行った結果、現有の静定槽及びサンドフィルターを利用すれば充分この目的を達し得る結論を得た。

2) の点に関してはビーカーテスト及び試験電槽による試験により次のデーターを得た。ビーカーテスト用占水はバツチ式に精製した占水を使用し、試験電槽用占水は占水精製モデルプラントを利用し、回収塩として電解蒸発罐室1号罐よりの析出塩を用い、静定槽及びサンドフィルターにより連続精製した占水を使用した。

a) ビーカーテストによるデーター

実験回数	—— 3回
Cl ₂ 濃度	99%
H ₂ 濃度	0~0.3%
供給占水 PH	3
電解温度	50°C
電流密度	10~15 A/dm ²

b) 試験電槽によるデーター

i) 隔膜法2次精製占水使用

試験期間	10日間
電 流	6,000A (24 A/dm ²)
Cl ₂ 濃度	97%
H ₂ 濃度	0~0.3%

NaOH 300~550 g/l

NaCl (出口) 260 g/l

淡 占 水 PH 3~4

ii) 淡占水+回収塩の精製占水使用

試験期間 14日間

電 流 4,000~6,000A

Cl₂ 濃度 98%

H₂ 濃度 0~0.7%

NaOH 320~730 g/l

NaCl (出口) 255 g/l

淡占水 PH 3~4

供給占水組成 SO₄ 6~8 g/l

Ca 30~100 mg/l

Mg 3~5 mg/l

Fe 0.5~2.0 mg/l

サンドフィルター出口占水組成

SO₄ 6~8 g/l

Ca 30~70 mg/l

Mg 0~3 mg/l

Fe 0.3~1.0 mg/l

短期間の試験ではあるが、電槽運転未経験者による試験運転に拘らず一応初期の目的を達した。

5. 結 論

回収塩+淡占水精製法についてビーカーテスト及び中間試験により色々の問題点について検討した結果水銀電槽運転の安定化に充分寄与するものとの確信を得るに至った。

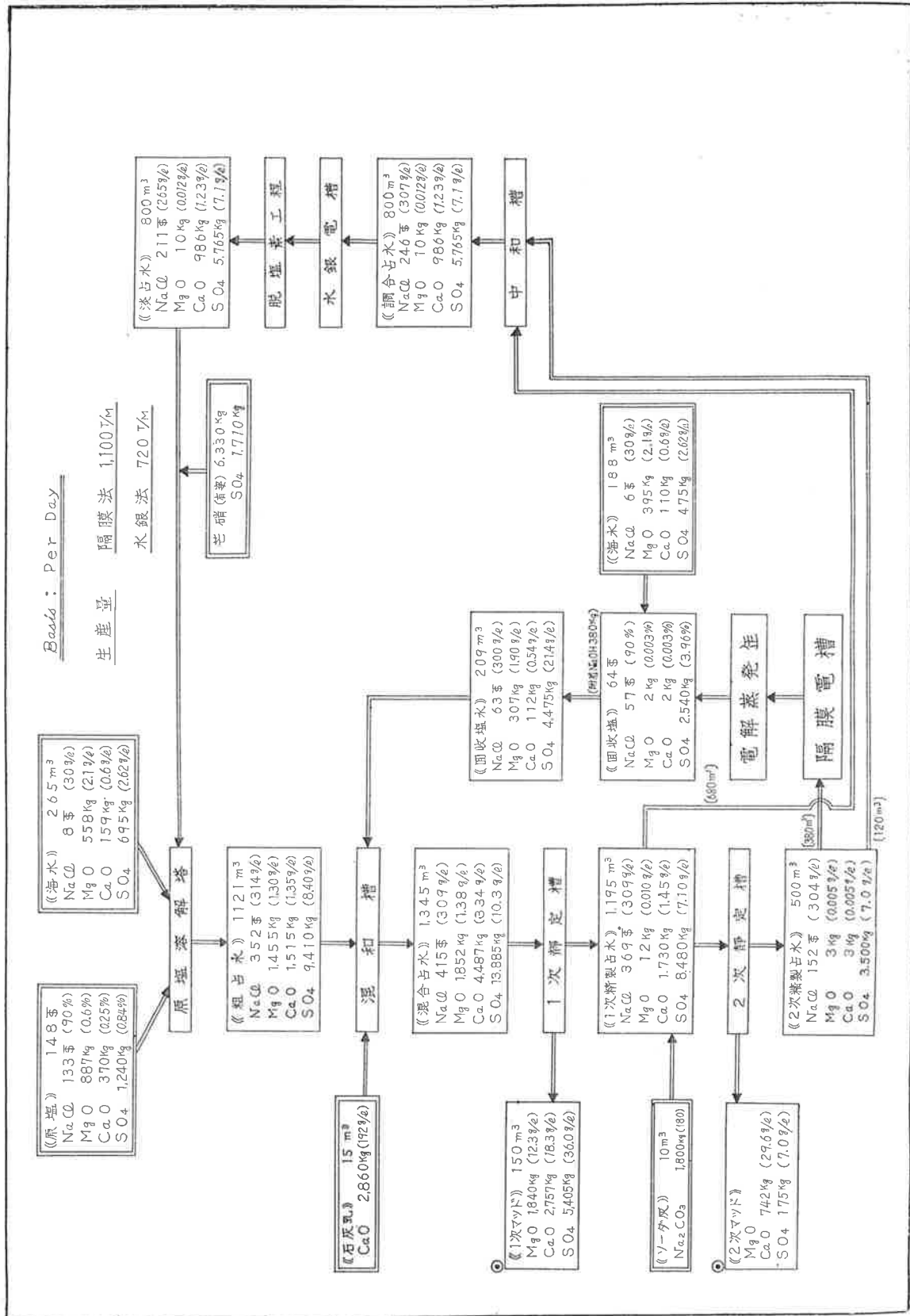
改造精製法についての最終的結論及びその詳細な結果については機会を改めて発表する予定である。

6. あとがき

本研究について内山課長、利光課長を始め製造部第4課の皆様及び助手の方々に充分な御援助を戴き厚く御礼申し上げます。

改造前電解占水精製工程図

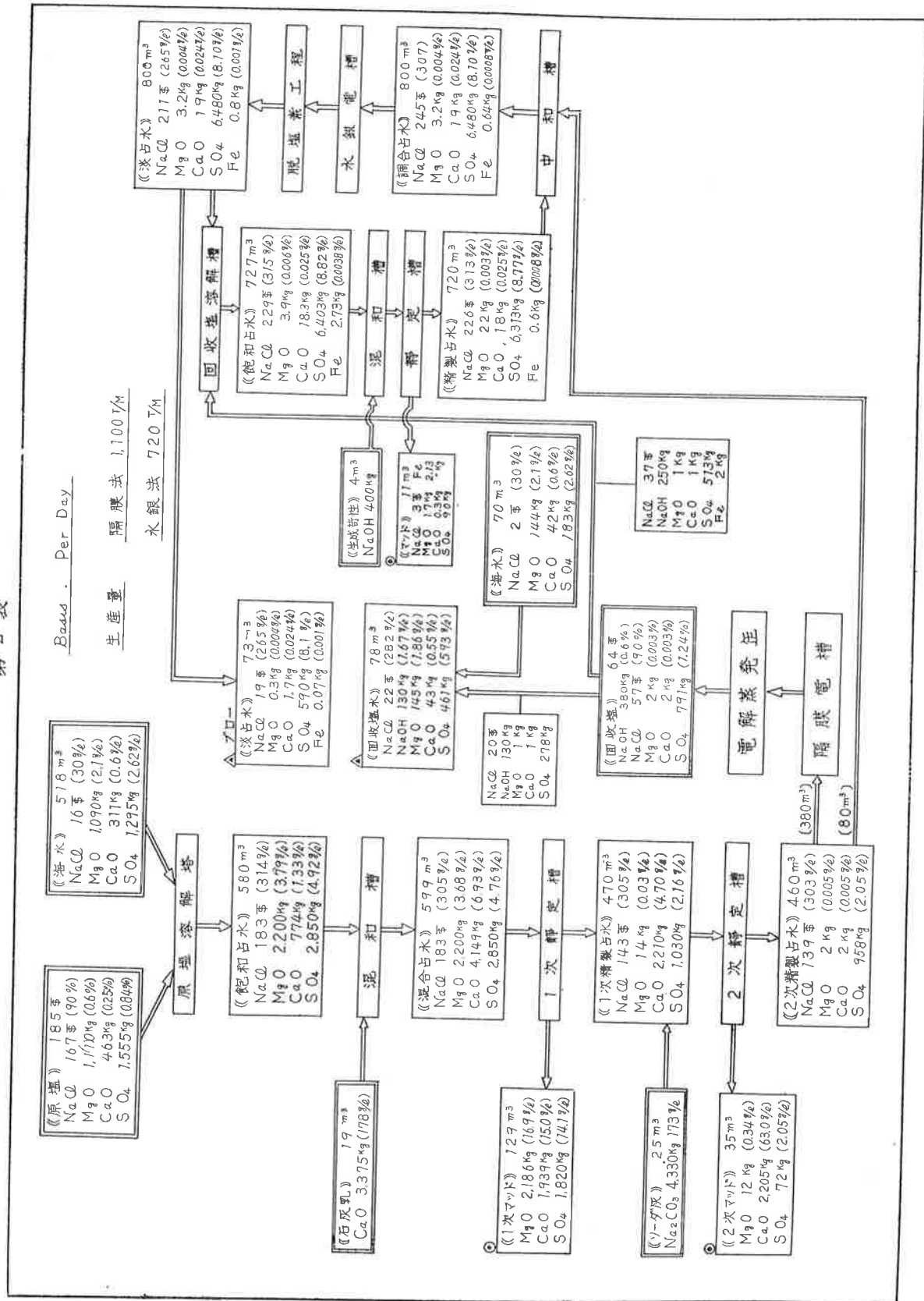
第 1 表



(註) 原塩として中共塩を考える。

改造後電解占水精製工程図

第 2 表



(註) 原塩として中共塩を考える。