

隔膜法電解工場に於ける 海水の利用とその精製法

内 山 詮 明
藤 井 咲 美

§. 1 緒 言

固形塩溶解用として清水の代りに海水を使用し、海水中の食塩分を利用するということは、特に多量の塩を輸入に仰いでいる日本にとってはその意義が深く、貴重な外貨節約の一助ともなる。本篇では先ず隔膜法電解工場で海水を使用した場合の塩の物質収支バランスをとったみた。亦この海水で溶解した不純分の多い占水を精製するのに従来のように苛性ソーダ及びソーダ灰を使用したのでは多額の精製費を要すると共に硫酸根の蓄積を招き、種々支障を来すので、この精製法について研究した。

§. 2 工程の概説

原塩は溶解槽又は溶解塔で、海水で以て飽和占水にされる。これは後述の回収塩を海水で溶解した飽和占水と共に占水精製工程に送られる。ここで精製材を添加し、占水中の不純分であるところのマグネシウム塩及びカルシウム塩を夫々水酸化マグネシウム及び炭酸カルシウムの沈澱にしてシックナーで除去する。次にシックナーを出た上澄液に塩酸を加え、残アルカリ分を中和した後これを電槽に送る。隔膜法では電柵に入った占水中の全食塩分の中、約50%が電気分解を受け苛性ソーダに転化すると共に残りの約50%が、そのまま電解液中に移行する。従ってこの稀薄苛性ソーダ液の組成は普通 NaOH 110~120g/l, NaCl 175~160g/l になっている。次にこれは真空蒸発缶等で45%液体苛性ソーダに濃縮されるが、その際未分解の食塩の大部分が固形塩となって析出する。この析出塩（以下回収塩と呼ぶ）は遠心分離機又はオリバーフィルター等で苛性分を分離した後前述の如くこれを海水で溶解し、再び占水精製工程に戻される。その際、占水中の芒硝もこの回収塩と共に占水循環系統を廻る。占水精製の際、シックナーで分離された沈澱は洗滌柵で海水で以て洗滌され再静定した後廃棄される。この洗滌液が固形塩溶解用として使用される。

§. 3 海水利用の場合の食塩物質収支

前述の工程について T-NaCl の物質収支をとると第1図及び第1表の如くなる。計算の基準は電柵で生成された苛性ソーダ 1000kg をベースにとつてある。計算の結果では原塩原単位は純食塩分 92.5% のもので 1.290 になっているが、これは工程中のロスを皆無と見た場合の数字で、實際はこの数値より幾分上廻る。亦苛性ソーダも蒸発工程中に於けるロス及び回収塩に付着するもの等があるので結局製品液体苛性ソーダをベースにした原塩原単位は大体 1.35~1.40 になる。これは水銀法の 1.65~1.70, ア法の 2.1~2.2 に比べて非常に少く注目に値する。

このように隔膜法に於ける海水の利用率が高いのは稀薄苛性液の蒸発缶が苛性ソーダの濃縮を行うと同時に実は食塩水の濃縮もやっているからである。因みに苛性ソーダ 1 モルに対する固形塩の処理量は、ア法の

第1表 海水利用の場合の食塩物質収支表

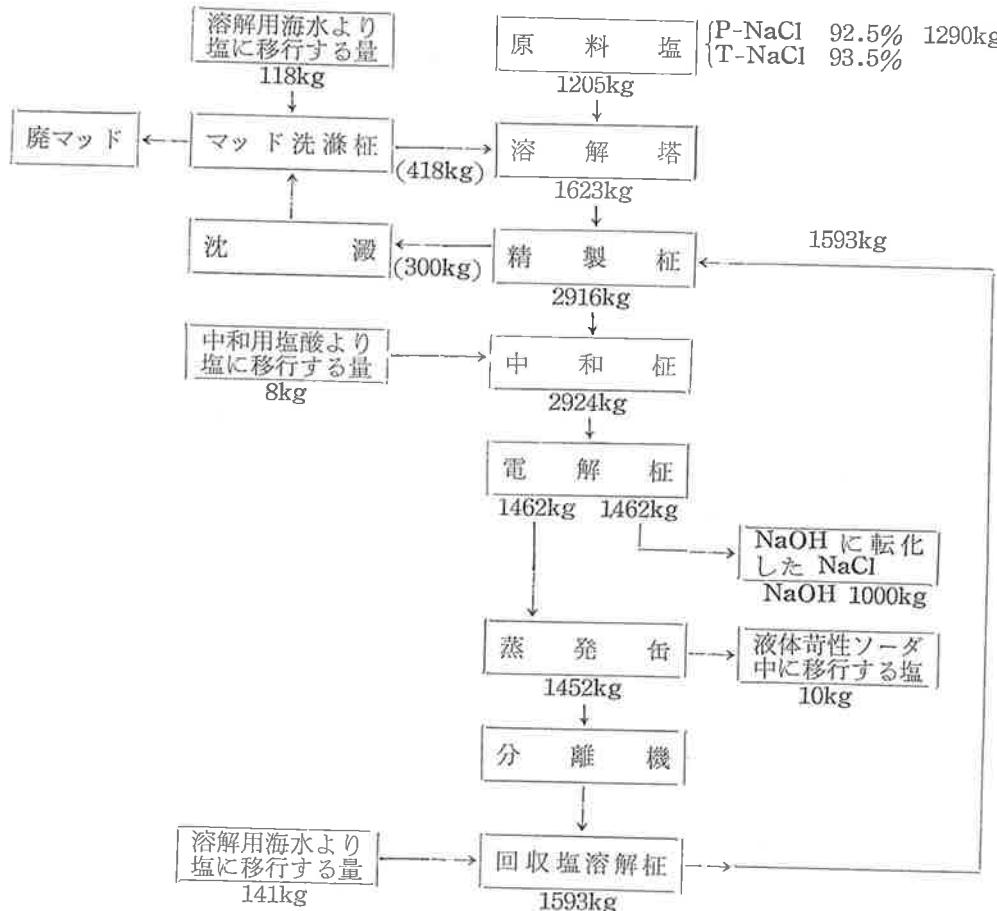
理 論 量	1462
海水より入る NaCl	-118
{ 原塩溶解の際 回収塩溶解の際	-141
塩酸より塩に移行する量	- 8
液体苛性ソーダに移行する量	+ 10
原塩原単位	1205
{ T-NaCl 100% 换算 P-NaCl 92.5% 换算 又は T-NaCl 93.5% 换算	1290

第2表 海水を利用せぬ場合の
食塩物質収支表

理 論 量	1462
塩酸より塩に移行する量	- 8
液体苛性ソーダに移行する量	+ 10
原塩原単位	1464
{ T-NaCl 100% 换算 P-NaCl 92.5% 换算	1566

1モルに対し隔膜法では原塩及び回収塩合わせて2モルになるので海水利用による原塩の節約量はア法の1割に対し隔膜法では2割になる。亦若し2倍に濃縮された海占水等があれば原塩の節約量は4割にというふうに隔膜法の利用率は他法に比べて著しく高く、且つ

塩の完全自給を図る場合も NaCl 150~160g/l の濃縮占水があればよいので隔膜法は今後この有利な立場を生かして自給塩の問題等に更に研究の分野を開拓していくべきであろう。



第1図 海水利用の場合の食塩物質取支系統図

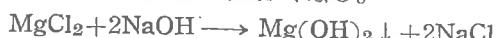
§ 4. 占水の精製法

原塩溶解に海水を使用した場合、占水中の不純分が多くこの精製法が問題になって来る。

1) 喜性法 NaOH-Na₂CO₃

爾來隔膜法ではすべて占水の精製法として苛性法が採用されている。これは回収塩に付着した苛性ソーダを利用する為である。

粗占水中にある Mg 塩及び Ca 塩は夫々 MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄ (外に少量の MgBr あり) の形であると考えられているが、これに NaOH 及び Na₂CO₃ を添加すると次の反応式の如くなる。



ここで生成された Na₂SO₄ は上記の反応では除去

されないので、これは別途に冷凍法、バリウム法又は塩化カルシウム法等で除去しなければならない。さもなくとも SO₄ 根が占水系統中に蓄積し電極カーボンの消耗及び電圧の上昇等を招き良くない。

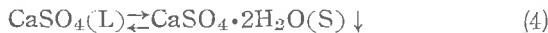
海水を利用している工場は当社の外にもあるようだが、その何れもが上記の方法で精製を行っている。然しこのように不純分の多い占水に NaOH 及び Na₂CO₃ を使用したのでは精製費が高くつき余り得にならない。

2) 石灰法 Ca(OH)₂-Na₂SO₄-Na₂CO₃-CO₂ (新精製法)

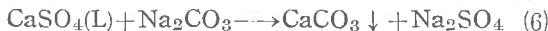
(2)-A 反応式 新精製法は次式の反応式で示される。

一次精製



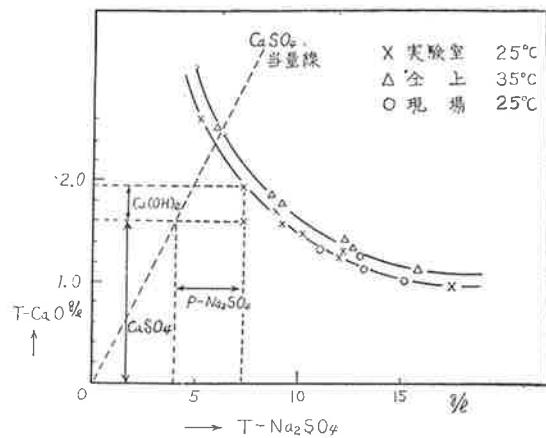


二次精製



(2)-B 反応の機構 一次精製では粗占水に消石灰又は石灰乳が添加される。その際 Mg 塩は Ca 塩に転化するが、その中 MgCl_2 に相当するものは CaCl_2 になり、 MgSO_4 に相当するものは CaSO_4 になる。然し CaCl_2 は占水中の Na_2SO_4 と反応して結局 CaSO_4 になり、亦占水中に既に溶存している CaSO_4 も加えて Ca 塩は全部 CaSO_4 の形になる。ここで CaSO_4 の溶解度以上のものが沈殿となって析出する。(3)式の Na_2SO_4 は(6)式で生成した Na_2SO_4 が回収塩と共に戻って来るものが利用される。

此の際、後述の如く飽和占水中の $T\text{-Na}_2\text{SO}_4$ と $T\text{-CaO}$ との関係(第2図参照)より CaSO_4 の溶解度を下げ Na_2CO_3 の使用量を節約する為には更に外部から Na_2SO_4 を補給しなければならない。



第2図 飽和占水中に於ける $T\text{-CaO}$ と $T\text{-Na}_2\text{SO}_4$ の関係

この補給する Na_2SO_4 は次のものを利用すればよい。即ち45%液体苛性ソーダ中の NaCl 分を $\text{NaCl}-\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ のトリプル塩にして除去する際に Na_2SO_4 が添加されるが、この Na_2SO_4 分が回収塩と共に占水系統に入って来る。これを利用するようすれば隔膜法苛性ソーダの精製も同時に行うことが出来て合理的である。

次に一次精製で沈殿を分離した上澄液中の Ca 塩を除く為に二次精製が行われる。この中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残アルカリ分に相当するものに対しては CO_2 ガスが使用され CaSO_4 の溶解分に対してのみ Na_2CO_3 が使用される。この CO_2 ガスは隔膜法工場ではボイラーや廃ガスを利用して利用すればよい。

(2)-C $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解度

二次精製に於ける Na_2CO_3 の使用量を少くする為に CaSO_4 の溶解度が問題になり、これが本精製法のキーポイントでもある。

実験は原塩を海水で溶解した粗占水に種々量を変えて Na_2SO_4 を予め添加して置きこれを石灰乳で一次精製を行わしめたものである。第3表は2日静置後の上澄液の組成を示す。マットを顕微鏡で観察すると多量の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶が認められた。第2図は $T\text{-CaO}$ と $T\text{-Na}_2\text{SO}_4$ との関係をグラフにしたものでこれを両対数紙上で点綴すれば直線になる。従って溶解積一定の関係がここでも成立つことが分りこの値を求めるに次の如くなつた。

$$[\text{Ca}^{..}][\text{SO}_4^{..}] = L = 14.7 \text{ (at } 25^\circ\text{C)}$$

$$16.0 \text{ (at } 35^\circ\text{C)}$$

但し $\text{Ca}^{..}$ 及び $\text{SO}_4^{..}$ の濃度は $T\text{-CaO g/l}$ 及び $T\text{-Na}_2\text{SO}_4 \text{ g/l}$ で表わした時の数字で、これをモル単位でとれば L の値は夫々 18.5×10^{-4} 及び 20.1×10^{-4} になる。ここで $T\text{-CaO}$ とは CaSO_4 , CaCl_2 及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で表わされる Ca 塩の合計であり、 $T\text{-Na}_2\text{SO}_4$ とは CaSO_4 及び $\text{P-Na}_2\text{SO}_4$ の合計である。図中点線より上部の領域では CaSO_4 の外に CaCl_2 が存在し、下部では Na_2SO_4 が存在する。

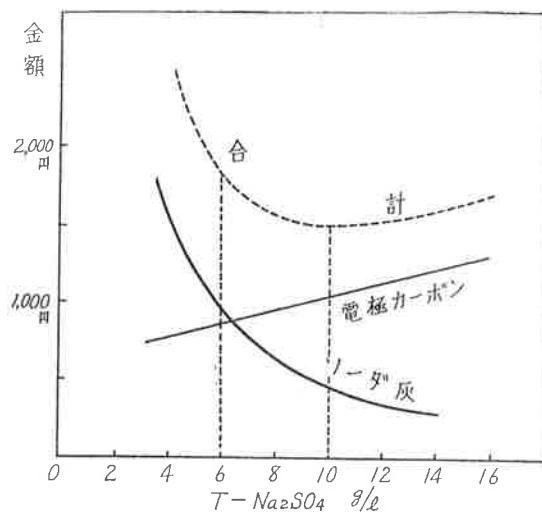
ここで CaSO_4 の溶解度を下げる方法として考えられるることは

(1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残アルカリを上げる

(2) $T\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 濃度を高くする

(1)について $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度は $T\text{-CaO } 0.7 \sim 0.8 \text{ g/l}$ であるが出来る限り残アルカリを高くすることが望ましい。

(2)については $T\text{-Na}_2\text{SO}_4$ を高くすると電極カーボンの消耗、電圧電圧の上昇等を招くので第3図に示す如く、ソーダ灰の使用量との関係から最も経済的な



第3図 $T\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 濃度と製造コストの関係

T-Na₂SO₄ 濃度を計算しこの濃度に保つように Na₂SO₄ を補給しなければならない。

この濃度は大体 T-Na₂SO₄ 10 g/l 前後の所にあると考えられる。又この濃度ならば補給する Na₂SO₄ の量が苛性ソーダ精製の時に添加される Na₂SO₄ の量と略バランスする。

若し芒硝を外部から補給しない場合は占水中の T-Na₂SO₄ 濃度が減少する代りに CaSO₄ の溶解度が増

えると同時に反応式(6)で生成される Na₂SO₄ が多くなり（当然 Na₂CO₃ の使用量は増加する）これと(1)式で生成される CaCl₂ とが当量になるような所で T-Na₂SO₄ 濃度がバランスする。これは後述の計算にある如く普通 5~6 g/l になるが、この濃度は第3図から言えば最経済的な濃度とは言えない。然し各工場によって事情も異なるので芒硝を補給するか否かは総合的な見地から判断さるべきであろう。

第3表 CaSO₄·2H₂O の溶解度 (NaCl 300~310 g/l)

実験番号	T-Na ₂ SO ₄	T-CaO	Ca(OH) ₂ as CaO	CaSO ₄ as CaO	P-Na ₂ SO ₄	備 考
1	5.32	2.60	0.44	2.16	—	実験室データ 25°C
2	7.27	1.96	0.37	1.59	3.2	
3	8.97	1.66	0.60	1.06	6.3	
4	9.20	1.55	0.39	1.16	6.3	
5	10.20	1.47	0.03	1.44	6.5	
6	12.00	1.22	0.44	0.78	10.0	
7	12.18	1.32	0.39	0.93	9.8	
8	17.35	0.94	0.44	0.50	16.1	
9	6.11	2.54	0.41	2.13	0.7	
10	8.75	1.83	0.42	1.41	5.2	
11	9.15	1.77	0.36	1.41	5.6	
12	12.30	1.41	0.55	0.86	10.1	実験室データ 35°C
13	12.43	1.31	0.27	1.04	9.7	
14	16.07	1.10	0.41	0.69	14.4	
15	11.1	1.38	0.61	0.77	9.1	
16	13.3	1.23	0.69	0.54	11.9	
17	13.5	1.08	0.53	0.55	12.1	現場データ 25°C
18	15.6	1.01	0.71	0.30	14.8	

§.5 海水利用の経済的考察

計算例として下記の純分の原塩を

- [A] 清水で溶解し、これを苛性法で精製した場合
- [B] 海水で溶解し、これを苛性法で精製した場合
- [C] 海水で溶解し、これを石灰法で精製した場合

の三つの場合について電征から出る苛性ソーダ 1,000 kg をベースにして所要精製材を計算して見る。実際には工程中のロス等があり、下記計算と幾分異なる筈であるが、三者を比較する場合の大勢には影響ないと考へる。

第4表 原塩分析 (昭和27年度平均) (単位%)

T-NaCl	P-NaCl	T-MgO	MgCl ₂ as MgO	MgSO ₄ as MgO	T-CaO	T-SO ₃	水 分
92.47	91.29	0.56	0.38	0.18	0.25	0.72	5.77

海水 分析

(単位 g/l)

T-NaCl	P-NaCl	T-MgO	MgCl ₂ as MgO	MgSO ₄ as MgO	T-CaO	T-SO ₄
31.8	27.1	2.1	1.5	0.6	0.6	2.1

(1) 苛性ソーダ使用量

〔A〕の場合

原塩中 MgO 除去用

$$1,566 \times 0.925 \times \frac{0.56}{91.29} \times \frac{2\text{NaOH}}{\text{MgO}} = 18\text{kg}$$

(原塩原)(純度)(純分比)
(単位)

残アルカリ用

$$0.2 \text{ g/l} \times 10\text{m}^3 = 2\text{kg}$$

$$\text{合計} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 20\text{kg}$$

〔B〕の場合

原塩中 MgO 除去用

$$1,290 \times 0.925 \times \frac{0.56}{91.29} \times \frac{2\text{NaOH}}{\text{MgO}} = 15\text{kg}$$

海水中 MgO 除去用

$$259 \times \frac{2.1}{31.8} \times \frac{2\text{NaOH}}{\text{MgO}} = 34\text{kg}$$

*海水より入る T-NaCl

$$\begin{array}{l} \text{残アルカリ用} \\ \text{合計} \end{array} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 2\text{kg}$$

〔C〕の場合

回収塩に付着する苛性ソーダがロスになる。

10kg

(2) 消石灰使用量

〔A〕, 〔B〕なし

〔C〕の場合

原塩及び海水中 MgO 除去用

$$(15\text{kg} + 34\text{kg} - 10\text{kg}) \times \frac{\text{Ca}(\text{OH})_2}{2\text{NaOH}} = 36\text{kg}$$

*回収塩付着苛性ソーダ

残アルカリ用

$$\begin{array}{l} 0.6 \text{ g/l} \times 10\text{m}^3 = \\ \text{合計} \end{array} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 6\text{kg}$$

42kg

(3) ソーダ灰使用量

〔A〕の場合

原塩中 CaO 除去用

$$1,566 \times 0.925 \times \frac{0.25}{91.29} \times \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaO}} = 8\text{kg}$$

残アルカリ用

$$\begin{array}{l} 0.3 \text{ g/l} \times 10\text{m}^3 = \\ \text{合計} \end{array} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 3\text{kg}$$

11kg

〔B〕の場合

原塩中 CaO 除去用

$$1,290 \times 0.925 \times \frac{0.25}{91.29} \times \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaO}} = 6\text{kg}$$

海水中 CaO 除去用

$$259 \times \frac{0.6}{31.8} \times \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaO}} = 10\text{kg}$$

$$\begin{array}{l} \text{残アルカリ用} \\ \text{合計} \end{array} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 3\text{kg}$$

〔C〕の場合

T-Na₂SO₄ 10 g/l とすれば CaSO₄ の溶解度曲線より T-CaO 1.5 g/l, この中残アルカリ分を CaO として 0.6 g/l, 亦二次精製で CO₂ ガスを吸収した後の残アルカリを CaO 0.1 g/l とすれば

$$(1.5 - 0.6 + 0.1) \times \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{CaO}} \times 10 = 19\text{kg}$$

$$\begin{array}{l} \text{残アルカリ用} \\ \text{合計} \end{array} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 3\text{kg}$$

$$\underline{\hspace{2cm}} \quad 22\text{kg}$$

(4) 芒硝使用量

〔A〕, 〔B〕なし

〔C〕の場合

原塩中 MgCl₂ 相当分

$$1.290 \times 0.925 \times \frac{0.38}{91.29} \times \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgO}} = 18\text{kg}$$

海水中 MgCl₂ 相当分

$$2.59 \times \frac{1.5}{31.8} \times \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgO}} = 43\text{kg}$$

回収塩付着苛性ソーダより転化するもの

$$10\text{kg} \times \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2\text{NaOH}} = 18\text{kg}$$

二次精製の時に生成される Na₂SO₄

$$(1.5 - 0.6) \times \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{CaO}} \times 10 = 23\text{kg}$$

$$\begin{array}{l} \text{合計} \\ 18 + 43 - 18 - 23 = \end{array} \quad 20\text{kg}$$

人絹芒硝の純分を 40% とすれば

$$20\text{kg} \div \frac{40}{100} = 50\text{kg}$$

若し外部から Na₂SO₄ を補給しない場合は

$$18 + 43 - 18 = 43\text{kg}$$

$$\text{又は } 43\text{kg} \div 10\text{m}^3 = 4.3 \text{ g/l}$$

に相当する Na₂SO₄ を反応式(6)の CaSO₄ から生成しなければならない。これは T-CaO として

$$4.3 \times \frac{\text{CaO}}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1.7 \text{ g/l}$$

である。今 Ca(OH)₂ の残アルカリ分を CaO として 0.6 g/l とすれば第 2 図のグラフから一

次占水の組成は T-CaO 2.3 g/l, T-Na₂SO₄ 6.0 g/l となる。即ち電極送り占水中の Na₂SO₄ 濃度は 6.0 g/l でバランスする。この時のソーダ灰使用量は

$$(1.7+0.1) \times 10 \times \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{CaO}} + 3 = 37 \text{ kg}$$

これを補給しない場合を [C]'として前記三者と比較する。

以上の結果をまとめれば第5表の如くなる。

第5表 製造コストの比較

項目	単価	[A]	[B]	[C]	[C]'
溶解液		清水	海水	海水	海水
精製法		苛性法	苛性法	石灰法	石灰法
原塩 (92.5%)	5,000円/t	1,566	1,290	1,290	1,290
苛性ソーダ		20kg	51kg	10kg	10kg
ソーダ灰	22円/kg	11kg	19kg	22kg	37kg
消石灰	5円/kg	0	0	42kg	42kg
人絹芒硝(40%)	1円/kg	0	0	50kg	0kg
占水中 Na ₂ SO ₄ 濃度				10 g/l	6g/l
Na ₂ SO ₄ 除去用設備及び費用		必要	必要	不要	不要
電極カーボン					

(備考)

- 上表は工程中のロスを考えずに計算した結果である。
- 上表数値は電極から出た生成苛性ソーダ 1,000kg をベースにしてある。製品液体苛性ソーダをベースにする場合は精製用苛性ソーダの分を考慮に入れなければならない。
- Na₂SO₄ 除去費用はその方法によって異り亦その時の Na₂SO₄ 濃度によって電極カーボンの消耗も異なるから金額的に比較することは難かしい。

以上の結果を見ると [B] は [A] に比し節約になった原塩の分だけ精製費がかかるので結局余り有利であるとは言へない。これに対し [C] は [A] に比し精製費が余り変わらないから、節約になった原塩に相当する分だけ製造コストが安くなる。これは夫々の工場によつても異なるが、苛性ソーダ屯当り 1,300~1,500 円位になるであろう。[C]' は [C] に比し 100~200 円高くなつて大差はない。

次に [C] の場合の欠点と考えられるものも付記して置こう。

- 精製工程が二段になるので操作が少し複雑になる。
- 静定柵の必要量が増す。然し一般に石灰法は苛性法に比し Mg(OH)₂ の沈降速度が早いので差程は増えないだろう。
- 一次精製の際石膏のスケールが析出し保守に注意を要する。

§ 6. 本精製法の応用

本精製法は、その反応機構から見ても分る如く占水中の不純分が多い程その効果が大である。即ち不純分の多寡によらず、ソーダ灰の使用量は一定し、ただ消石灰と芒硝の使用量が増減するだけで、しかもこれ等は何れも安価なものである。従つて本精製法を応用すれば面白い問題も多いのではないかと思う。

例えは海水利用の出来ない隔膜法又は水銀法電解工場に於ては、原塩の洗滌を実施し、この不純分の多い洗滌液について本精製法を採用すればよい。一方洗滌塩を清水又は淡占水に溶解し、これを苛性ソーダ及びソーダ灰で精製するようにすれば精製材の節約及び静定柵能力増加を図ることが出来るよう。更に工程をうまく組合せすれば SO₄ 根の蓄積も防ぐことが出来る。これは中共塩のような不純分の多い原塩を処理する場合には最も効果的であると考える。

亦最近自給塩の問題が盛んに論議されているが、不

純分の多い濃縮海占水をソーダ工業に利用する場合も本精製法によれば安価に精製することが出来る。亦これをア法に利用する場合でも炭化塔の転化率を低下させることはない。

§7. 摘要

1. 隔膜法電解工場の固体塩溶解に海水を利用することは極めて有利で、原塩原単価は約2割節約することが出来る。
2. 工程に於けるロスがない場合の生成苛性ソーダ頓当り原塩原単価は純分92.5%のもので1,290である。
3. 工業塩の自給を考える場合は隔膜法が最も有利である。
4. 固体塩を海水で溶解した不純分の多い占水を精製するに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — Na_2SO_4 — Na_2CO_3 — CO_2 法によれば安価に精製出来る。
5. 飽和占水中に於ける $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を実験測定した。
6. 添加する Na_2SO_4 の量を加減することにより工程中 Na_2SO_4 の濃度を変えることが出来、 SO_4^{2-} 根は自働的に排出されるので蓄積することはない。
7. 工程中に於ける Na_2SO_4 濃度が最も経済的な濃度になる様に外部から Na_2SO_4 を補給しなければならない。然し補給しない場合でもその損失は大差ない。
8. 隔膜法は海水利用を行うことにより、その製造コストを苛性ソーダ頓当り約1,300～1,500円安くすることが出来る。
9. 本精製法は不純分の多い占水程効果が大きく、且つ将来自給塩等の問題が起った時に応用出来る。
10. 海水を利用出来ない隔膜法又は水銀法電解工場でも、原塩の洗滌を行い本精製法を適用すればその効果は大きい。