

水銀法塩水精製工程の改造について (第2報)

内 野 洋 一
矢 守 勝 二

Purification of Brine in Case Mercury Cell Process is Combined with Diaphragm Cell Process in Chlorine Production

Yoichi Uchino

Katsuji Yamori

In vol. 1, No. 1 of this Report we reported on the results of the intermediate pilot plant experiments regarding purification of brine by using this method.

In the present volume, the actual operational results of the purification process used in the full-scale plant production. Satisfactory results were obtained in (1) simplification and stabilization of the brine purification for the Mercury process; (2) decreasing mercury losses. There is, however, a certain limit on the production ratio between the Diaphragm and the Mercury processes using this purification process, which may be regarded as a shortcoming of this process.

1. まえがき

水銀電解槽は昭和31年4月より運転を開始した。当初隔膜法および水銀法ともに塩水精製工程が共通であった。そのため、水銀電解槽工程において、水銀のロス増加および原塩種類の影響度合などの問題を起して来た。

水銀法と隔膜法の共有という利点を考慮して、これらの問題を解決するためには、淡塩水と回収塩（隔膜力性の濃縮時の析出塩）を組合せた精製法が良いという結論になった。

ピーカーテストならびに中間試験を行って、一応所期の目的を満足する結論を得たので、昭和32年1月14日より隔膜法および水銀法の塩水精製工程を分離した。

それ以後、今日までの成績を検討してみる。

2. 改造精製工程の概要

改造精製工程のフロシートを図1に示す。原料塩として非常に不純分の少ない回収塩を使用することが特徴である。回収塩を使用することより、原料塩中の不純分 (Mg, Ca, Fe, V, Mn, Cr) の変動が非常に小さくなり水銀法塩水精製工程が安定する。

精製材料としては、従来の不純分の多い石灰乳の代

りに生成力性を使用して、重金属の混入をできる限り少くする。

水銀法塩水工程に、回収塩より来る SO_4 の蓄積を防ぐため、約 $80\text{m}^3/\text{d}$ の塩水をいれかえる。

改造精製法の特徴をあげれば、次の通りである。

- 1) 原料塩に含まれている不純分が少ないため、静定槽よりの抜き出す沈殿量が約 $20\text{m}^3/\text{d}$ となり NaCl の洗浄ロスおよび沈殿の中に含まれて逃げる水銀のロスが減少する。
- 2) 隔膜電解工程における水銀のロスが皆無となる。
- 3) 原料塩に含まれている不純分が少なく、変動も小さいため水銀法塩水精製工程が安定し、水銀槽自体の運転も安定化する。
- 4) 芒硝 $6.3\text{t}/\text{d}$ の使用中止により隔膜法塩水精製工程で、ソーダ灰の使用量が $2.5\text{t}/\text{d}$ 増加する。
- 5) 水銀槽供給塩化水中の Ca 濃度が非常に低くなる。

3. 精製工程改造後の推移

〔1〕電槽供給塩水中の不純物について

(1) Mg について

従来の精製工程では、原塩の種類および塩水温度の変動などにより電槽供給塩水中の Mg 濃度が 10~50

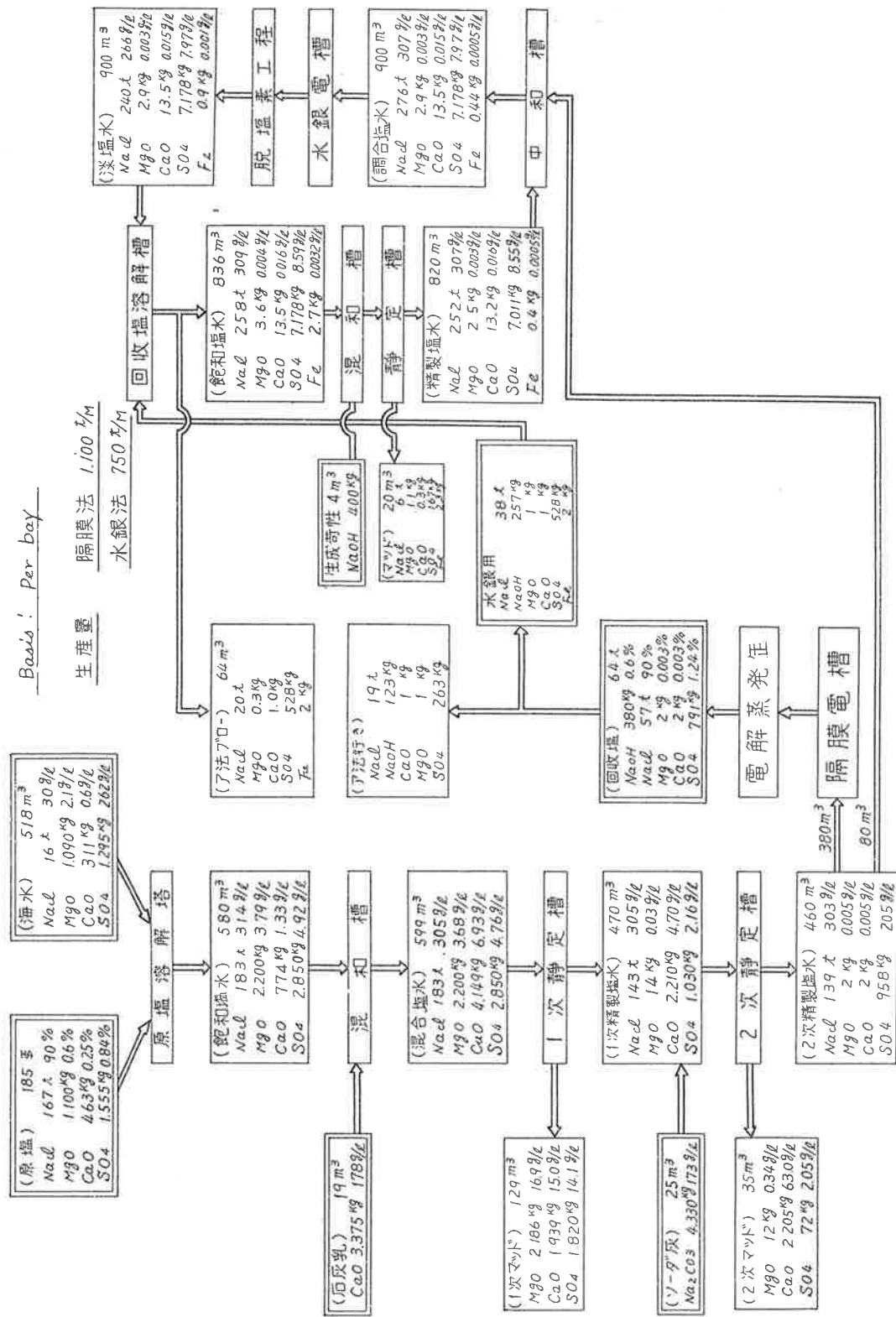


図1 改造電解占水精製工程図

(註) 原塩として中共塩を考える

mg/l 度上下したが、程改造精製工程では回収塩を原料塩として使用するため、常に 0~5 mg/l 程度である。

(2) Ca について

従来電槽供給塩水中のCa濃度は1.0~1.2g/lであったが、であったが、切替後図2のごとく減少してゆき

現在では 10mg/l 前後となっている。図中、点線の曲線は計算上の Ca 濃度減少を示すものである。両曲線の一致しない理由は静定槽およびその他の槽に付着していた石こうスケール(従来の精製工程では石こうが飽和になっている)の再溶解によるものである。この現象は塩水中の Ca 濃度が静定槽の出口では、入口よ

り高いことおよび静定槽付着スケールの消滅などより裏付けされている。

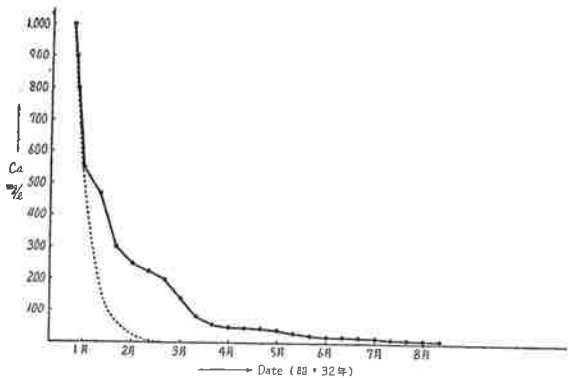


図2 電槽供給水中の Ca 濃度

(3) Fe について

塩水中の沈殿量が少くなり、Fe(OH)₃そのものが沈殿の主成分のため電槽供給塩水の Fe 濃度の従来の 0.2~0.3mg/l より 0.3~0.7mg/l に上昇している。ドル・シックナーでは沈殿量の少ない塩水を完全に静定分離されることは困難である。アクセレーターのごとき沈殿をある程度循環濃縮して静定する方が上澄度および能力の点からも優れていることが実証されている。

(4) Cr, V および Mn について

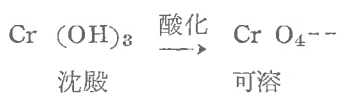
従来電槽供給塩水中の Cr 濃度は精製剤として石灰乳(当社製)を使用している関係上、常に0.03~0.04 mg/l であった。

切替後表1のごとく Cr 濃度は減少して来た。表中2月20日、3月4日および3月23日の Cr 濃度の上昇

表1 電槽供給占水中の Cr 濃度

月 日	Cr (mg/l)	月 日	Cr (mg/l)
1. 20	0.018	4. 1	0.011
2. 8	0.019	4. 3	0.018
2. 17	0.019	4. 5	0.012
2. 20	0.035	4. 10	0.013
3. 4	0.032	4. 18	0.014
3. 14	0.015	4. 25	0.011
3. 17	0.014	5. 15	0.013
3. 23	0.036	9. 25	0.002
3. 30	0.020		

は淡塩水の脱塩素が不完全であったためである。



上の反応が起り、静定槽の中の水酸化クロム沈殿が塩水中の残留塩素のため酸化されクロム酸となり、可溶性になって塩水工程中の Cr 濃度が上昇する。この事実は静定槽内の沈殿に塩素ガスを吹き込むことによって塩水中の Cr 濃度が非常に増加することから確かめられた。

次に、隔膜法および水銀法の塩水精製工程について Cr 濃度を調査して見ると表2および表3のごとくなる。

表2 電解工程中の Cr 濃度 その1

試 料 名	Cr (mg/l)
粗 占 水(隔)	0.026
石 灰 乳	4.675
一 次 精 製 占 水(隔)	0.065
ソ ー ダ 灰 溶 液	0.040
二 次 精 製 占 水(隔)	0.049
電 解 液(隔)	0.043
濃 厚 苛 性(隔)	0.282
粗 占 水(水)	0.010
静 定 槽 入 口 占 水(水)	0.013
精 製 占 水(水)	0.012
電 槽 出 口 占 水(水)	0.009
淡 占 水	0.010

32. 4. 10 調査

表2、表3により次のことがわかった。

- 1) 石灰乳に含まれる Cr 濃度が非常に高い。
- 2) (石灰乳+ソーダ灰) 精製法では仕上り塩水中に 0.04mg/l 位の Cr を含量する。
- 3) 隔膜力性の濃縮工程で含有 Cr はカ性とともに濃縮されて大部分濃縮カ性に移行し、その間析出して来る回収塩にはほとんど Cr を含有しない。
- 4) 水銀法塩水中に含まれる Cr 濃度は電解工程中に減少する。この点については後に述べる。

3)および4)の理由により水銀法塩水工程中の Cr 濃度は時間の経過とともに次第に減少してゆくことは表1と照合して納得がいく。

Vについては非常に資料が少ない。昭和32年6月に調査したところ、隔膜法精製塩水中のVの濃度は0.048mg/lで、水銀法では0.025mg/lとなっており、隔膜法の約半分となっている。

Mnについては従来の精製法では0.005~0.010mg/l程度含まれていたが、切替後は0.005mg/l以下となっている。

表3 電解工程中の Cr 濃度 その2

試料名	Cr (mg/l)
粗占水(隔)	0.019
石灰乳	3.680
一次精製占水	0.042
ソーダ灰溶液	0.054
二次精製占水	0.040
電解液(隔)	0.041
濃厚苛性(隔)	0.218
脱色苛性(隔)	0.246
粗占水(水)	0.011
静定槽入口占水(水)	0.011
精製占水(水)	0.010
電槽出口占水(水)	0.008
淡占水	0.009
海水	0.004

32. 4. 25 調査

(5) SO₄ について

水銀塩水工程にSO₄の蓄積を防ぐために約80m³/dの塩水をブローする。ブロー量を変動させて塩水中のSO₄濃度を測定したところ図3のごとくになった。

ブロー量が少ない場合は塩水中のSO₄濃度が上昇し電極消費量が増加する。逆に、ブロー量が多い場合はそれにつれて水銀ロスの増加を伴う。したがって種々の条件を考慮して塩水中のSO₄濃度を約8g/lとした。ブロー量は1日約80m³である。

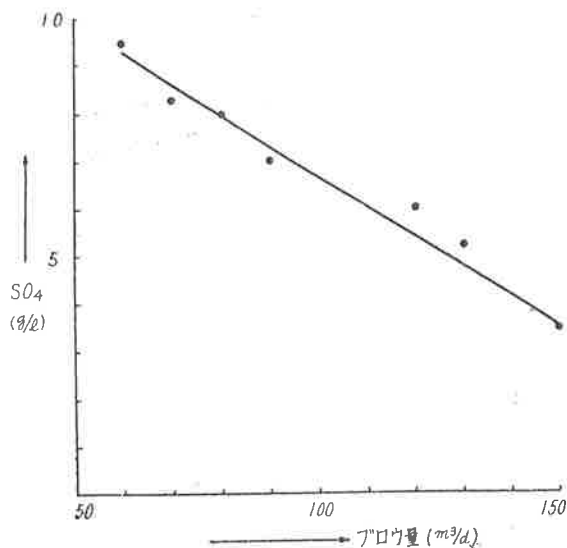


図3 ブロウ量と占水中の SO₄ 濃度

〔2〕電槽供給塩水温度について

従来の精製法では水銀法循環塩水 800m³/d と海水約 450m³/d が原塩および回収塩溶解に使用されて来た。水銀槽供給塩水温度は 50~52°C (夏期) であった。

改造精製法では水銀法循環水 800m³/d に二次精製塩水約 80m³/d (海水温度と同じ) が加わるのみであるため、供給塩水温度は 58~60°Cとなる。この塩水温度上昇により電槽電圧が約 0.1V 低下し電解電力約 50kWh 減少した。

隔膜塩水工程では塩水温度の低下(約 10°C)を余剰素ポイラーを使用し、電槽供給塩水温度を約 50°Cに維持しているため問題でない。

〔3〕水銀のロスについて

従来の精製工程と改造精製工程について、水銀槽入口および出口塩水中の水銀濃度を測定した結果が表4である。(サンプリング方法および分析方法は同一である)

表4 水銀槽入口および出口占水中の Hg濃度

測定年月	データ数	入口占水 (mg/l)	出口占水 (mg/l)
31. 8	21	10.8	25.2
31. 9	28	3.7	8.2
32. 3~4	43	3.5	5.0

上表より水銀のロスを計算すれば次の通りになる。

31年8月: NaOHトン当り塩水使用量30m³

$$(25.2-10.8) \times 30 = 0.43\text{kg/t NaOH}$$

31年9月: NaOHトン当り塩水使用量30m³

$$(8.2-3.7) \times 30 = 0.14\text{kg/t NaOH}$$

32年3~4月: NaOHトン当り塩水使用量35m³

$$(5.0-3.5) \times 35 = 0.053\text{kg/t NaOH}$$

また別に、隔膜塩水に伴う水銀のロス、一次静定槽マツドに伴う水銀のロスおよび二次静定槽マツドに伴う水銀のロスの和を計算すれば表5のごとくなる。

表5 水銀ロス

年月	31. 8	31. 9	32. 3~4
水銀ロス			
隔膜占水に伴うもの	3,150 g/d	1,000 g/d	0
一次マツドに伴うもの	7,000 g/d	1,920 g/d	1,350 g/d
二次マツドに伴うもの	450 g/d	330 g/d	0
合計	10.6 kg/d	3.25 kg/d	1.35 kg/d
NaOH t当り	0.44 kg	0.14 kg	0.056 kg

両者の計算結果は大体一致する。塩水精製工程改造の目的であった塩水系統の水銀ロスを半分以下にすることができた。

水銀のロスと水銀槽運転異常との関係を調べたところ、電槽全停止の場合は水銀のロスが平常の10~20倍に増加する。また通電電流を変動させた場合は変動率に比例して水銀のロスも増加するが大体平常時の4~5倍となる。

〔4〕電槽運転状況について

(1) 従来の精製工程における運転状況

昭和31年8月より10月までのデータについて電槽運転状況と変動要因について調査した。

表6 塩種と H₂ 発生量

塩種	種	平均値 \bar{x}	バラッキ R	データの数
中	共	1.70%	1.07%	60
エ	ヂ	1.30%	1.00%	11
イ	ン	1.15%	0.55%	8
タ	イ	1.40%	0.80%	11

原塩の種類と電槽よりの水素発生量との関係を解析したところ、表6のごとくになり、中共塩は他の3塩種に比較して水素発生量に有意差が認められる。水素発生量の日内変動と日間変動を考えると、Rが大きいため $\bar{x} - \text{Chavt}$ の U.C.L. と L.C.L. の間隔が広くなり管理図の面よりも異常が確認された。

水素発生の日内のバラッキおよび日内の平均値に対する精製工程諸要因の影響について解析した結果を表7および表8に示す。表7および表8より、水素発生原因となる既知要因の占める割合は11~14%程度であって大部分は原因不明となっていた。

したがって従来の精製工程では電槽運転状況が原塩の種類によって左右されさらに原因未知の要因によって不安定な状態にあったわけである。ピーカーテストでこれら不安定要素を含んでいる塩水を FeCl₂処理した後、電解試験を行えば水素発生が非常に低くなり、また FeCl₂処理残渣を分光分析法で調査したところ、相当量の Mn および Cr が検出されたなどよりみて、未知要因は大体これらの重金属だと断定される。

(2) 改造精製工程における運転状況

精製工程改造後約 2.5月は電槽の運転状況が相当変動した。水素発生の日内からも0.8~6.0%に上下したが3月29日従来使用されてきた淡塩水用ステンレスポンプを鋳鉄製ポンプに取替えて以来、水素発生量が減少し運転状況も安定して来た。

4月以降今日までの運転状況は、

表7 水素発生の変動率と精製工程諸要因の関係

要因 (変動)	R 相関係数	寄与率 (%)	判定	\bar{R}
1. 供給占水pH	0.267	7	相関あり	1.32
2. 淡占水pH	0.181	3	相関あり	0.63
3. 供給占水中の Mg 濃度	0.130	2	相関なし	11mg/l
4. 供給占水中の Ca 濃度	0.132	2	相関なし	191mg/l
5. 二次占水の混合比	不明	—	—	—
6. 粗占水中の微量不純物	不明	—	—	—
7. 供給占水中の微量不純物	不明	—	—	—
8. 汞和槽内のスケール	不明	—	—	—
9. 脱塩素	不明	—	—	—

表8 水素発生の日内の平均値と精製工程諸要因の関係

要因 \bar{x}	R 相関係数	寄与率 (%)	判定	\bar{x}
1. 供給占水pH	0.089	0.8	相関なし	3.26
2. 淡占水pH	0.570	33	相関あり	3.94
3. 供給占水中の Mg 濃度	-0.205	4	相関あり	17.5 mg/l
4. 供給占水中の Ca 濃度	0.187	3	相関あり	915mg/l
5. 混合 Na ₂ CO ₃ 量	0.240	6	相関あり	7.6
6. 供給占水中の微量不純物	不明	—	—	—
7. 汞和槽内のスケール	不明	—	—	—

水素発生の日内の平均値 0.6~0.8%
 水素発生の日内のバラッキ 0.2~0.3%
 淡塩水のpH 2.0~2.5%

となっている。

この間、二三の問題について調査した結果を次に述べる。

1) 電槽内水素発生分布

塩水の流れ方向について水素発生を数回の電槽について調査した結果が図4である。理論的には Outlet側の方が水素濃度が高いと考えられるが反対の事実の方が多い結果となっている。

従来の精製法では Outlet 側の方が水素濃度が高い結果を得ている。

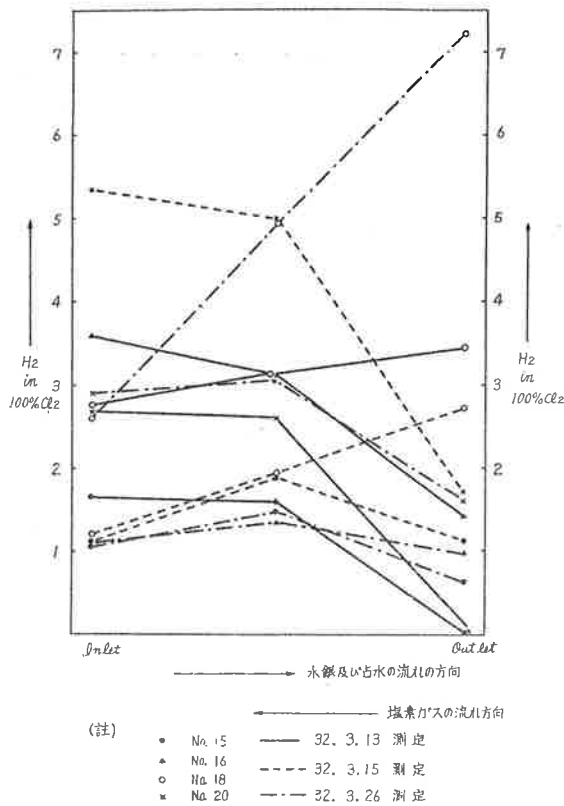


図4 電槽内水素発生分布

この原因については塩水精製工程で沈降促進剤(アルカリデンプン)の使用によるものではないかと考えられる。図4中、3月13日および15日はデンプン18kg/d使用し、3月26日はデンプンを使用していない。デンプンを使用している場合は電槽後半分

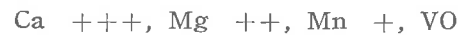
で水素の発生を抑制しているように見受けられる。

2) 水銀のよごれと水素発生

ある時刻の塩素ガス主管中の水素濃度はそれぞれの電槽の水素濃度の平均であるゆえ各電槽の水銀のよごれおよび流れの状況によって同一塩水でも各電槽の水素発生況は異ってくる。これらの関係を調査したものが表9および表10である。

電槽により水素発生之差が生じるのは水銀のよごれ特に Fe および重金属 (Cr, V および Mn) によるものであることがはっきりわかった。水銀の中の不純物は供給塩水よりくるものでその一部は清浄水および液体力性に伴われて系外に取出され、他の一部は水銀バターとしてくみ出され、残りの部分が水銀の中に時間の経過とともに蓄積され水素発生の増加となって現れてくるのである。

水銀バターを分光分析すれば次の成分が含まれている。



電槽整備の時、ベツド上にて水銀を塩酸 (15~20% HCl) で1時間洗浄すれば水銀中の Cr 濃度が $4 \sim 6 \times 10^{-6} \%$ となる。

3) 隔膜法精製塩水の電解

原塩を海水溶解し、石灰乳+ソーダ灰精製を行い pH = 7 に中和した塩水を用いて約一ヶ月水銀槽(1槽)運転を行った。入電後1日目は水素発生が 0.5

表9 水銀槽不純物と H₂ 発生 (32. 3. 4)

Cell No.	運日	転数	H ₂ 発生 (%)	入口水		水銀 ×10 ⁶ %	アマルガム ×10 ⁶ %	洗水入口 mg/l	洗水出口 (Inlet) mg/l	洗水出口 (Outlet) mg/l	液苛性 mg/l
				mg/l	mg/l						
A	7	0.3	Fe	1.02	1.90	102	29	0.13	0.15	0.15	3.3
			Cr	0.032	0.018	43	49	0	0	0	0.020
			Mg	0	0	0	0	0	0	0	0
			Ca	190	190	60	40	13	13	17	21
B	28	1.6	Fe	1.34	1.34	51	59	0.15	0.12	0.25	2.5
			Cr	0.034	0.020	39	54	0	0.007	0	0.090
			Mg	0	0	0	0	0	0	0	0
			Ca	190	190	80	80	13	13	17	21
C	31	7.5	Fe	1.30	1.30	850	940	0.13	0.15	0.05	3.7
			Cr	0.032	0.023	360	375	0	0.014	0	0.102
			Mg	0	0	0	trace	0	0	0	0
			Ca	190	190	80	100	13	13	13	21

表10 水銀槽不純物とH₂発生 (32. 9. 26)

Cell No.	運転日数	H ₂ 発生 (%)		入口水	出口水	水銀	アマルガム	洗水入口	洗水出口 (Inlet)	洗水出口 (Outlet)	解汞水	液苛性
				mg/l		×10 ⁶ %	×10 ⁶ %	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
D	15	0.4	Fe	0.66	0.72	10	7	0.11	0.34	0.80	1.44	3.3
			Cr	0.002	0.002	66	43	0.000	0.002	0.000	0.004	0.036
			Mg	0.00	0.26	total CaO 18	15	0.38	0.26	0.00	0.00	0
			Ca	54.7	21.05			16.84	21.05	27.37	18.95	19
E	32	0.8	Fe		1.00	34	28		0.30	1.80		3.6
			Cr	同上	0.001	90	136	同上	0.005	0.000	同上	0.048
			Mg		0.00	11	8		0.00	0.00		0
			Ca		52.63			21.05	23.16		21	
F	40	1.3	Fe		0.79	15	21		1.40	3.40		3.6
			Cr	同上	0.003	114	62	同上	0.000	0.000	同上	0.043
			Mg		0.00	65	8		0.00	0.38		0
			Ca		58.95			21.05	37.89		24	

~0.8% であったが、それ以後1~3%の水素発生を生じた。水素発生の手動は全く従来の精製工程の場合と同一であり、塩水中の重水中の重金属不純物の影響によるものであると結論された。淡塩水 pH も通常3~4を示していた。

4. むすび

前報の中間試験結果を現場化し、水銀法塩水精製工

程の安定化および水銀のロス削減の2大目的に対して充分満足せしめる成果を挙げている。

ただし、改造精製法では隔膜法生産量と水銀法生産量との間に関係があり水銀法24KA運転の場合隔膜法最低電流は経済上5KAであるという欠点を持っている。

最後に本研究に対し、製造部第四課および分析室の御援助をいただき、厚く感謝の意を表す。