

污染防治技術

廠內改善

日本燒碱工業製法之轉換與汞污染問題之探討

陳玲慧*

前　　言

談及燒碱工業從水銀法（或稱汞極法）至離子交換膜法的製造設備轉換問題，應追溯到1973年的水俣病裁判時代。1973年3月，在日本，以水俣病裁判結審為契機，把汞污染問題大大地宣揚出來。對於製造燒碱的曹達工業，依公害的觀點而言，汞極法製造設備，必然地倍受重視。因此，被迫轉換不用汞的製造方法。1973年6月在汞等污染對策推進會議（由日本政府有關12省廳構成而基於閣議了解，設置於環境廳）做了「曹達工業，應以隔膜法設備取代汞極法設備」的決議。

無論是發生於日本的熊本或是新瀉的水俣病，汞公害的真相是因在乙醛合成工程中所產生的甲基汞，直接排出於工廠廢水中而發生的。事實上，在曹達工廠裏所使用的汞是無機汞，因此與水俣病完全無關。可是當時對於公害問題的世論認為所有汞都具有同一性質。亦因此增添了國民的不信任感。

水俣病之發生，必須有一度經過從無機汞變化為甲基汞的過程。可是當時連這個理論都被漠視。加之，日本政府卻在水俣病結審後僅三個月後，竟開了汞業污染對策推進會議而做了汞法轉換為隔膜法之決定。然而此決定對於當時的漁業騷動或者對於當時國民生活之不安感具有穩定作用。本文將敘述至曹達工業的製法轉換之經過。

一、燒碱業界——製法轉換之始末

當時已施行了汞規則而在排水基準中也規定(1)排水中必須檢不出烷基汞(2)總汞量必須0.02ppm以下等。曹達工廠在此基準下都做到適法的作業。有些技術較好的曹達工廠甚至於採取密閉系(Closed system)生產方式以做為其對付汞流失之對策。將所有與汞有過接觸的用水全部循環使用，故不致有汞流失而造成問題。

想想當時，可能因為國民對於企業界抱著不信任感，繼而醞釀出國民生活受到犧牲，人命被輕視以及環境遭到破壞等抗議氣氛來。在此種情形下，無可否認的，識者認為政府為了澈底解決汞公害問題而採取製法轉換對策亦不失為一個可行之道。

第一次推進會決定1957年9月為全部製法轉換完成為目標。然1973年11月舉行的第二次會議改變第一次決定為，到1975年9月轉換全部之 $\frac{2}{3}$ 而至1977年底全面轉換完成（後來，實際上到1977年底，只轉換了全部之 $\frac{2}{3}$ ）。

* 工業局第七組技正

然而，1977年5月在同一會議上卻再做了「由於以石棉隔膜法製造之燒碱，有些工業無法適用。應於1977年10月底，就離子交換膜法做技術評價，如經判斷此項離子交換膜法技術可以實用，則應迅速決定其轉換計畫」的決定。

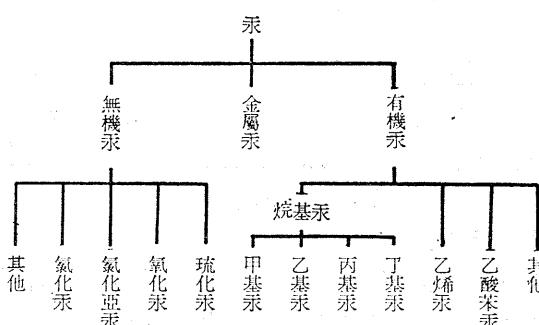
製法轉換當初的技術為石棉隔離法，而以此法製造的燒碱無法適用於賽璐玢（cellophane）、纖維以及無機藥品等工業。因為含有鹽分（雖然是微量）的燒碱對於此等工業極不適合。基於此種原因，一度停止轉換工作，等待據稱可以獲得與汞法同樣程度品質的離子交換膜法的工業化。當時此法只在開發階段。

就這樣，一直到1979年9月在第五次同一會議決定：「轉換要於1984年末為目標來完成。」雖然在此次會議把轉換的期限定於1984年末，然而於1983年12月第九次推進會議作成了「原則上轉換完成規定於1984年末，但是如果因此導致企業的極度不振者，可以延期到1984末開始着手轉換而最遲得於1986年6月完成轉換」的決定。

有些企業，由於意外的第二次石油危機而遭到經營的極度不振，無法在1984年內完成其轉換工作。因此才做了如上的決定。意思是說，雖然情況惡劣，亦得於1984年末着手而最遲也要於1986年6月前完成，可以說已再無例外了。實際上，至1984年末所有的工廠都已經開始做轉換工作，而日本通產省也嚴格地做了轉換推進的檢查。可以說轉換工作做得相當順利。

二、有關於汞的種種問題

接下來，想詳細地談談有關於汞的一些問題。汞可以分為金屬汞，無機汞以及有機汞等。（如圖一）



圖一 汞的種類圖

金屬汞通常用在溫度計，汞軟膏以及汞齊（amalgam）等。

代表性的無機汞，如硫化汞 HgS ，氯化亞汞 $HgCl$ ，氯化汞 $HgCl_2$ ，氧化汞 HgO 等。硫化汞，以礦石形態產生於自然界為金屬汞的原料或為朱色的原料而用於印泥以及漆器用塗料。氯化亞汞，也叫做甘汞，具有甘味，曾經用於瀉劑，利尿劑等藥劑。氯化汞，也叫做昇汞，用於製造氯乙烯（vinyl chloride）也曾利用於消毒藥以及各種工業藥品。氧化汞，主要用於汞電池。

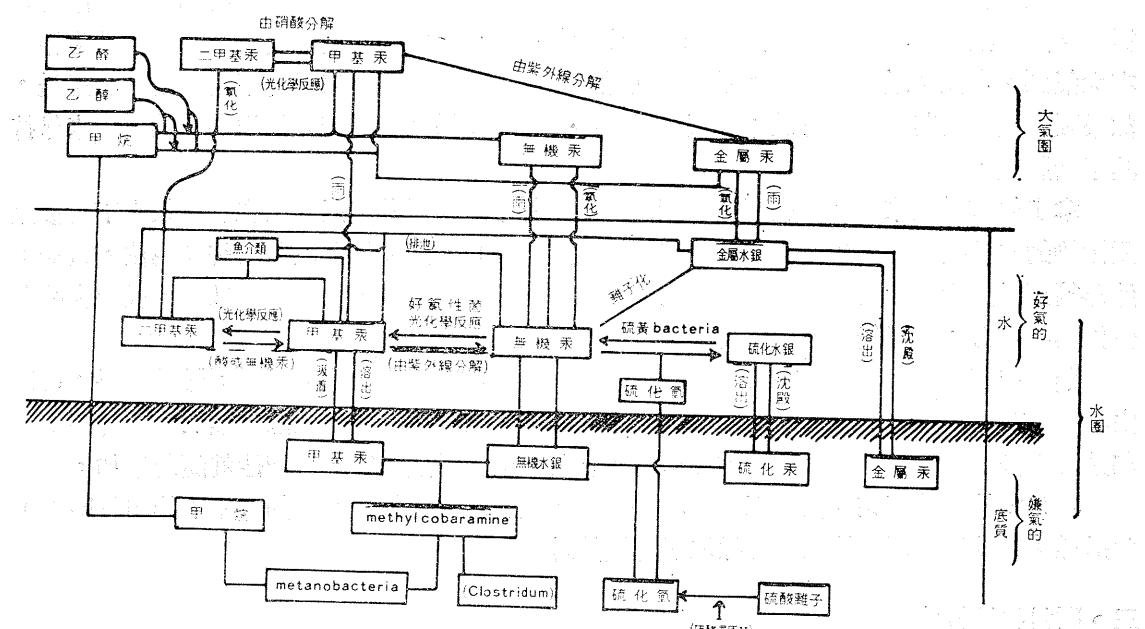
如上述，含有汞物質的醫藥品，為了治療香港腳等在1969年——1970年間大量被應用。

結果，汞中毒事件相繼發生。其後，製造商自動地做了轉換製造。如今，只用於一些必要而不可或缺的殺菌系用途的藥品而已。一般而言，無機汞類化合物，若被吸收入體內，具有在短時間可以被排出於體外的性質。

接着要談的，就是最有問題的有機汞。有機汞可以分為 1. 烷基汞 (Alkyl mercury) 2. 乙基汞 (Vinyl mercury) 3. 苯汞乙酸 (phenyl mercuric acetate PMA)。烷基汞的代表物質是甲基汞 (methyl mercury) 這種物質具有強毒性 (神經毒)，不易分解。如果被吸收於體內則只緩慢地排出，而堆積於體內至某一個程度的量即連續攝取至某一定量，就呈現出不良影響。在本稿前言裏所提的水俣病的原因就是這種甲基汞。在化學工廠，製造乙醛的過程裏所生成的甲基汞，如果流入海洋裏而被魚貝類攝取。然後人們如果大量而連續食用這種魚貝類，那麼就會發生所謂的公害事件了。

水俣病係一件成為社會問題的公害病。如果超過某一定量而且長期連續攝取甲基汞就會中毒 (中毒性中樞神經系病變)。其毒性非常可怕。

在此，讓我們來探討(1)無機汞變化為有機汞之可能性。(2)有機汞變化為無機汞，是否可能等之問題。(如圖二)



圖二 汞的循環

此種問題，至今已有衆多學說。在此將介紹諸說以供參考。

首先，讓我們來想一想，在自然界的汞都以金屬汞或無機汞而存在。為什麼堆積在魚貝類體內的汞幾乎都是甲基汞？

想到在自然界的汞化合物的來源可列舉如後，有的從汞礦山的礦石精鍊過程中流失或蒸發出來的，有的在製造金屬汞過程中蒸發出來的，亦有人說，河川中的汞化合物是經由礦山或下水道流入的等。

據說，存在於大氣中的揮發性無機汞，金屬汞可能與帶有烷基源的甲烷、乙醛、甲醇等以及與紫外線經由光化學反應而合成d-甲基汞，或甲基汞。又說，此種甲基汞也可能又被紫外線分解而經逆方向又回到原來的金屬汞。大氣中的汞，經由下雨而流入大地、河川中。而此種無機汞可能與帶有烷基的 *methyl cobaramine* 起反應而成爲甲基汞。

有些無機汞，經由微生物的作用，會變成爲甲基汞。

堆積在魚貝類體內的甲基汞，有的以原來甲基汞被排出而有的在其體內變化爲無機汞而後被排出。在水中的無機汞與由底泥所產生之硫化氫起作用而成爲硫化汞。這種硫化汞的化學性質相當安定，既不變化爲甲基汞也不與 *methyl cobaramine* 起反應。可是有時候可能與硫黃菌起逆向反應而成爲無機汞，這種無機汞經光化學反應易與好氣性菌起變化而成爲甲基汞。

如上述，在大氣中存在着金屬汞，無機汞以及甲基汞。在水中，甲基汞、無機汞的一部份沈澱於底泥。硫化汞本身難溶於水，故應該也會沈澱。在底泥中，由於硫酸還原菌的作用，硫酸離子被還原而發生硫化氫。故幾乎所有的無機汞是硫化汞，在水俣灣的汞都是硫化汞。這事已被確認。一旦成爲硫化汞則再也不與甲烷起作用，即不再生成甲基汞。

但是，在水中的好氣部份，硫黃菌會把硫化汞變化成易於甲基汞化而成爲具有活性的無機汞。這種無機汞在底泥中，由於 *methyl cobaramine* 的作用而能變成甲基汞。就這樣，在大氣圈、水圈，以及地圖間，汞能隨其環境條件的變化而變化來保持平衡。這個意思是，如果環境變化而其平衡被打破，那麼就經「不是甲基汞增加就是硫化汞增加」的調整來保持其平衡狀態。

拿水俣病爲例來說，已查明，工廠內所產生的甲基汞爲其起因。但在有些根本不會發生汞污染的水域裏，也可以發現堆積甲基汞極高量的鮪魚。關於這種現象有許多說法。例如，鮪魚的運動量大，故其呼吸量也跟着大，因此，經過其魚鰓吸入大量的甲基汞。或者在鮪魚體內具有能力，能把無機汞變化爲甲基汞等。

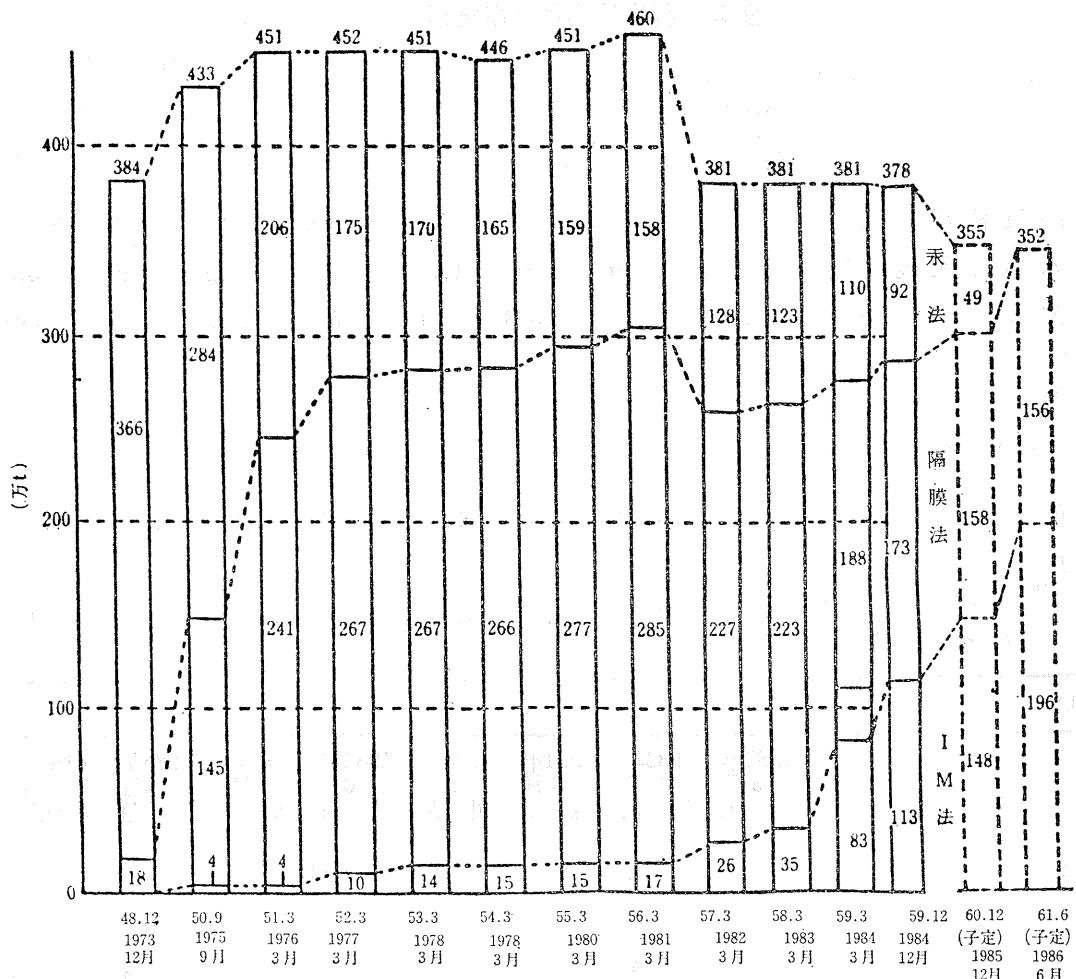
無論如何，自然環境，在其環境移動中，汞量經常維持其收支之平衡，關於這點，可以由數千年前與現在的魚體內的汞濃度幾乎相同的事實來證明。在此的自然環境的結構中、如果排出多量的汞，那麼其地域的環境平衡就被打破，當然禍害的可能性就隨着增加。

在日本的曹達工業、其汞工廠，都採用封閉式管理法而把所使用的汞絕不排出於廠外，像這樣，對於地域環境的保全都採取了謹慎的對策。

三、關於製法轉換

在本稿開頭已說過，現在日本的燒碱工廠已在做從汞法製法轉換爲離子交換膜法而在未轉換的汞法工廠都做到如下的各項防範措施。

- (1)與汞有過接觸的用水都與普通水隔開而只做循環用，不排出於廠外。
- (2)將在製造過程中產生的殘渣物以及不再使用的材料等都先做汞收回處理，然後以水泥做固型化處理。
- (3)把電解槽完全密封，這樣可以避免大氣、電解室內的污染。同時做定期檢查電解室內，室外的汞濃度。
- (4)定期檢查從事人員的尿中汞之含量。



圖三 製法轉換的進展情形

有了如上的措施，因而在其排水裏，檢不出汞含量，加上現在已推行製法轉換。至1986年6月所有的工廠都能完成製法轉換，可以說汞法將在日本消失，故在此，想略述有關製法轉換的問題。

表1，圖三均表示汞法，在1973年的生產量為366萬t/年，當年就開始隔膜法製法轉換，最近轉換為離子交換膜法（IM法）。轉換率（非汞法產能／總產能）1984年10月現在已達75%可以說尚有 $\frac{1}{4}$ 未轉換。今後，至1985年末，預定可達；汞法48.7萬t/年，隔膜法158萬t/年，離子交換膜法148萬t/年共355萬t/年轉換率預定可達86%，至最後期限1986年6月，汞法當然已全部消失，而達到隔膜法156萬t/年，離子交換膜法196萬t/年合計352萬t/年的預定產量，轉換率當然是100%。

到1986年6月末，懸案已久的汞問題，可能已不再為曹達工業添麻煩了。相反的，該企業可能以擁有好效率的離子交換膜法的新姿態而跨出其新的里程。

回想製法轉換當初，為了應付因短期的製法轉換的巨額投資而招致的成本提高所產生的

表1 製法轉換的進展情形

(a)

(單位：千t/年)

	1973年 12月 現 在	1975年 9月 現 在	1976年 3月 現 在	1977年 3月 現 在	1978年 3月 現 在	1979年 3月 現 在	1980年 3月 現 在	1981年 3月 現 在
隔膜法產能 (A)	178	1,494	2,444	2,769	2,809	2,807	2,923	3,024
水銀法產能 (B)	3,660	2,837	2,064	1,747	1,697	1,652	1,591	1,575
總產能 (C=A+B)	3,838	4,331	4,508	4,516	4,506	4,459	4,514	4,599
水銀法產能燒棄量(D) (1973年12月對比)	—	823	1,596	1,912	1,963	2,008	2,069	2,085
轉換率 (E = $\frac{A}{C}$)	—	34.5%	54.2%	61.3%	62.3%	63.0%	64.8%	65.8%
廢棄率 (48年水銀殘存水銀 法產能 - 法產能) 48年水銀法產能	—	22.5%	43.6%	52.3%	53.6%	54.9%	56.5%	57.0%

(b)

	1982年 3月 現 在	1983年 3月 現 在	1984年 3月 現 在	1984年 6月 現 在	1984年 10月 現 在	1984年 12月 現 在	1985年 12月 (予定)	1986年 6月 (予定)
隔膜法產能 (A)	2,536	2,575	2,711	2,710	2,859	2,859	3,062	3,526
水銀法產能 (B)	1,278	1,234	1,098	1,098	948	923	487	0
總產能 (C=A+B)	3,814	3,809	3,809	3,808	3,807	3,782	3,549	3,526
水銀法產能廢棄量(D) (1973年12月對比)	2,382	2,426	2,562		2,712	2,737	3,173	3,660
轉換率 (E = $\frac{A}{C}$)	66.5%	67.6%	71.2%	71.2%	75.1%	75.6%	86.3%	100.0%
廢棄率 (48年水銀殘存水銀 法產能 - 法產能) 48年水銀法產能	65.1%	66.3%	70.0%	70.0%	74.1%	74.8%	86.7%	100.0%

艱苦經營局面，又有些工廠只因搶先做了製法轉換而招致生產低品質燒碱：最後不是由業者間擔負起互通融等種種情形，可以說都值得回顧的。

結語

甲基汞為因的汞公害問題給予我們莫大的教訓。我們有必要更進一步去尋找而解決有關

汞污染科學上諸多問題亦需要開發出利用汞方法之無污染工業。這也是我們的使命。

(本文譯自日本產業公害防止協會所編產業公害第21卷第三號，1985年3月10日發行，P(205)9~(209)13作者為遠田政治)。

注 譯：

1. 上表係根據日本通產省調查資料而製成的。
2. 1982年1月以後係根據1981年12月末調查的實際運作產能。
3. 1982年3月以後的汞法產能廢棄量內含有由於產能調查的基準變更而發生的產能減少部份。
4. 隔膜法產能內包含石棉隔膜法和離子交換膜法。(1984年12月，石棉隔膜法1,733千t/年，總產能比45.8%，離子交換膜法1,126千t/年，總產能比29.8%)