

■ 要旨

ソーダ工業は、原料塩を主原料としてか性ソーダ、塩素およびソーダ灰などを生産する基礎素材産業で歴史は古く、経済の発展とともに成長し、日常不可欠な基幹産業である。

製法的にみると、塩化ナトリウム溶液を電気分解してか性ソーダ、塩素などを生産する「電解法」と炭酸ガス、アンモニアガスを反応させてソーダ灰などを得るルブラン法、アンモニア・ソーダ法などの「非電解法」に大別される。当初は、主として「非電解法」によりソーダ灰、か性ソーダを得ていたが、塩素の需要の増加などにより次第に「電解法」が主流を占めるようになり、現在では、ほとんどが「電解法」により生産されている。

この基礎素材産業であるソーダ工業の主流を占める「電解法」を中心にとりあげてみると以下ようになる。

わが国のソーダ工業は、明治時代に始まる。当時はソーダ灰、か性ソーダなどのアルカリ性物質が主需要物質であったために、アルカリ性物質が単独に生産できる製法が主流をしめており、塩素を併産する電解法での生産は僅かであった。

設備的にシンプルであり、塩素を併産する電解法が注目されたが、当時は国産技術がなく、海外からの技術導入が図られるが成就せず、海外技術を基にわが国において独自に改良が加えられた水銀法の「大曹式」および隔膜法の「中野式」の開発により、最初の電解工場が大正初期に稼動した。

その後、水銀法は「大曹式」の他に独国から「クレブス式」が技術導入され、この2方式がわが国水銀法の技術的基礎となった。

戦後、1958（昭和33）年に始まったわが国の石油化学工業は、化学工業分野における産業構造を大きく変えていった。従来のレーヨン、紙・パルプ等を主体とするか性ソーダ需要中心から、塩化ビニル・塩素系溶剤等を主体とする塩素需要中心へと変わっていった。高度成長期に入ったこの時期、ソーダ工業は急激に拡大し、か性ソーダの高品質化や電解槽の大型化などから水銀法の比率が高まり、水銀法の技術開発も盛んとなった。

熊本県水俣に発生した「水俣病」は、水銀追放運動に発展し、水銀を使っていた水銀法設備に飛火する。行政指導により水銀法は「非水銀法」である「隔膜法」に製法を転換するが、隔膜法技術はほとんど海外から技術導入された。

製法転換は約10年間にわたって行なわれた。第1次製法転換では水銀法設備の約2/3が隔膜法設備に転換され、第2次製法転換は1975年頃から研究を開始したイオン交換膜法の工業化を待って残り水銀法の転換を行い、わが国から水銀法が姿を消したのは1986年であった。

わが国で実用化されたイオン交換膜法電解技術は、水銀法並の製品品質、使用電力量の大幅な減少など、その技術の優位性によって、国内では隔膜法の再転換が行なわれた。海外でも広く採用され、世界の電解技術をリードしている。わが国は1999年にすべてのソーダ電解設備がイオン交換膜法になった。

わが国では、1985年頃から燃料電池の電極である「ガス拡散電極」を改良して食塩電解槽に用いる研究開発が続けられており、実用化直前まできている。これが工業化されると現在のイオン交換膜法のエネルギー使用量を、更に40%低減可能となる。この技術は海外でも行なわれているが、この分野でもわが国が先陣を切っている。

■ Abstract

The soda industry is a basic material industry, which uses salt as the main raw material, and produces caustic soda, chlorine, soda ash, etc. It has a long history and grew with the economic growth, eventually becoming an indispensable key industry in daily life.

Its manufacturing process can be roughly classified into the "Electrolytic method", which electrolyzes a sodium chloride solution and produces caustic soda, chlorine, etc., and the "Non-electrolytic method" such as the Leblanc process, ammonia soda process, etc., which reacts carbon dioxide and ammonia gas with the sodium chloride solution to produce soda ash, etc. Initially, though the soda ash and the caustic soda were mainly obtained by the "Non-electrolytic method", the "Electrolytic method" gradually became the main process because of an increase in the demand for chlorine, etc., and more recently, most of them are produced by the "Electrolytic method".

In the following sections, the "Electrolytic method", which is the mainstream of the soda industry, a basic material industry, will be described.

The soda industry of our country started in the Meiji era. Because alkaline materials such as soda ash and caustic soda were in high demand in those days, the manufacturing process that was able to produce alkaline materials alone was the mainstream process, but the amount of production by the electrolytic process, which produces chlorine as a by-product, was low.

The electrolytic process, which produces chlorine as a by-product, was the focus of attention due to its simplicity in equipment design. However, there was no homegrown technology, and an attempt to import foreign technology could not be accomplished. The first electrolysis plant was operated at the beginning of the Taisho era by developing the "Nakano type" diaphragm process and the "Daiso type" mercury process, which were developed by independently making improvements in our country to overseas processes.

Afterwards, as for the mercury process, the "Krebs type" was licensed from Germany along with the "Daiso type", and these two processes became the technical bases of the mercury process in our country.

In 1958, after World War II, the petrochemical industry of our country started, and it significantly changed the industrial structure in the chemical industry field. The main demand for the soda industry changed from caustic soda, which is mainly used for manufacturing rayon, paper, pulp, etc., to chlorine, which is mainly used for manufacturing vinyl chloride, chlorinated solvents, etc. The soda industry rapidly expanded during this period of rapid industrial growth. The ratio of the mercury process increased due to the enlargement of the electrolytic cell, etc., and making high-quality products, then the technological advances in the mercury process became active.

The "Minamata disease", which occurred in Minamata, Kumamoto Prefecture, developed into mercury purge campaigns, and spilled over into the mercury process plant in which mercury was used. Following the administrative guidance, the mercury process was converted to the "diaphragm process", which is a "mercury-free process". However, almost all of the diaphragm process technologies were licensed from foreign countries.

The conversion of the manufacturing process was carried out for about ten years. During the first conversion of the manufacturing process, 2/3 of the mercury process plants were converted to diaphragm process plants. During the second conversion of the manufacturing process, the remaining mercury process plants were converted to the ion exchange membrane process after industrialization of the new process, which started around 1975. It was in 1986 when the mercury process completely disappeared from our country.

In our country, reconversion of the diaphragm process to the ion exchange membrane process, which came into practical use in our country, was carried out due to its technological advantages, such as high quality products equivalent to the mercury process, a significant reduction in electric energy consumption, etc. It has also been widely adopted abroad, and is the leading electrolytic technology around the world. In our country, all soda electrolysis plants had adopted the ion exchange membrane process by 1999.

In our country, research and development regarding applications of the "gas diffusion electrode", which is an electrode for the fuel cell, to the brine electrolytic cell has been continuing since about 1985. It is just now coming into practical use. When this new technology is industrialized, it will be possible to decrease the energy consumption of the current ion exchange membrane process by 40%. Though these kinds of R&D are also being carried out abroad, our country is at the leading edge of the technology in this field.

■ Profile

相川 洋明 *Hiroaki Aikawa*

国立科学博物館産業技術史資料調査主任調査員

昭和39年3月 東京工業大学化学工学科卒業
昭和39年4月 三井化学工業株式会社入社
食塩電解プラントの設計・建設・運転管理に従事
昭和60年8月 本社生産技術部担当部長
主として電気化学分野を担当
平成7年8月 本社品質保証部長
平成11年6月 日本ソーダ工業会参与理事技術開発室長
兼 新化学発展協会ガス拡散電極開発室長
平成15年3月 工学博士修得（山梨大学）
平成18年4月 国立科学博物館 主任調査員

現在 独立行政法人 国立科学博物館 主任調査員

日本リフォーム(株) 専務取締役

会員 電気化学会会員、電解科学委員会監事

■ Contents

1.はじめに	3
2.概要	4
3.黎明期のソーダ電解	18
4.わが国ソーダ工業の基礎固め（戦後から昭和30年代） ..	26
5.波乱と新しい息吹の時代（昭和40年代）	31
6.公害問題と製法転換	36
7.イオン交換膜食塩電解槽の出現	39
8.新しい息吹ガス拡散電極法食塩電解技術	45
9.考察	47
10.まとめ	48
付録（資料）ソーダ関連技術登録候補一覧表	52

1 | はじめに

ソーダ工業は、産業形態としては典型的な素材工業であり、製品そのものの状態で使用される場合は極めてまれであるが、ソーダ製品は日常生活に欠かせない多数の化学製品、医薬品などの原料として使用され、経済の発展とともに成長してきた。

この極めて重要な基礎素材産業であるソーダ工業技術は、海外技術導入を図りながら、わが国独自の改良・開発を行ない、わが国経済発展に寄与してきた。ソーダ工業にとって、わが国の高電力単価、工業塩の全量輸入など不利な状況の中、国際競争力をつけるために、先人たちは大変な努力をしてきた。

環境問題をはじめ色々な試練をへて、わが国が最初に実用化したイオン交換膜法技術を生み出し、また、途上ではあるが大幅な電力使用量の削減が可能なガス拡散電極法技術が世界の先陣を切って実用化に近づいている。

今回は、わが国化学工業の重要な基礎部分を担うソーダ工業を取り上げ、技術発展の系統を調査した。

内容としては、以下のように取りまとめた。

第2章では、ソーダ工業の概要、ソーダ電解の原理・技術の概要、ソーダ電解技術の全体の推移、ソーダ事業の展開とか性ソーダ、および塩素製品の需要の推移などを取り上げた。

第3章では、黎明期のソーダ電解技術として、その時点での世界の技術、世界の技術の導入計画、わが国

独自の技術開発などを取り上げた。時代的には大正から昭和初期である。

第4章では、戦後から昭和30年代のわが国ソーダ電解技術を、時代の背景とともにその技術の進歩を取り上げた。水銀法設備の研究開発が盛んとなり、大型化・高電流密度化が水銀法設備に行なわれた時代である。

第5章では、ソーダ工業の波乱の時代として、技術的には金属電極の出現、高度成長期におけるソーダ電解技術の対応などを取り上げた。高度成長期であるこの時代は、大量生産に対応する技術開発などが行なわれるが、そのつけとして環境問題がクローズアップされた時代でもある。

第6章では、環境問題により、わが国は水銀法から非水銀法への製法転換問題が勃発、その結果、水銀法設備は隔膜法設備へ転換する。その経緯を説明した。

第7章では、第2次製法転換に登場したイオン交換膜電解設備技術について説明した。わが国では、現在、全てのソーダ電解技術はイオン交換膜法であるが、イオン交換膜およびイオン交換膜電解槽について説明する。

第8章では、現在実用化研究が行なわれている「ガス拡散電極法」について説明した。ソーダ電解技術の究極の技術として「ガス拡散電極法」は、現在実用化研究の途上にある。技術の系統化として最後にこの技術の開発について取り上げてみた。

第9章は最終章として考察を行なった。

2 | 概要

2.1 ソーダ工業の概要

ソーダ工業は、「電解法」と「非電解法」に大別される(図2.1)⁽¹⁾。製品としては、電解法ではか性ソーダ、塩素および水素を生産され、非電解法ではソーダ灰が主に生産され、副製品として塩化アンモニウム、塩化カルシウムが得られる。

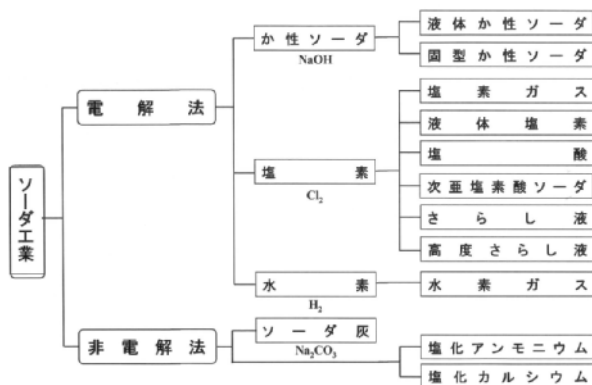


図2.1 ソーダ工業の概要

工業的に確立している電解法の製法としては、「隔膜法」、「水銀法」および「イオン交換膜法」があり、「非電解法」では「ルブラン法」および「アンモニア・ソーダ法」があるが、わが国では「非電解法」は現在存在していない。

塩素は、図2.2⁽²⁾に示すように上下水道の消毒・殺菌用や紙・パルプの漂白のほか、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、フッ素樹脂などの合成樹脂、塩素系溶剤、冷媒、農業・医薬、その他各種化学製品の原料として需要がある。

一方、か性ソーダは、図2.3⁽³⁾に示したように紙・パルプの漂白、化学繊維、洗剤や石鹸、工業薬品の原料、調味料など日常生活に欠くことができない製品を作るための原材料として役立っている。

わが国におけるソーダ工業は1881(明治14)年ルブラン法によるソーダ灰、さらし粉、塩酸が生産されたのが始まりとされている。

1915(大正4)年に電解法が工業化され、食塩からか性ソーダ、塩素が直接生産されるようになったが、当時はか性ソーダ需要主体型の時代で、か性ソーダのほとんどはアンモニア・ソーダ法で生産されていた。

アンモニア・ソーダ法によるか性ソーダの生産は1972年まで続いたが、塩化ビニル、プロピレンオキサ

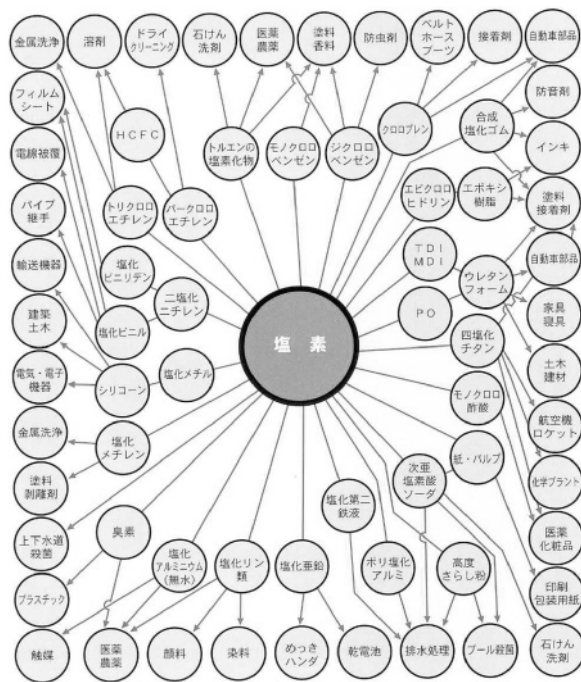


図2.2 塩素の用途

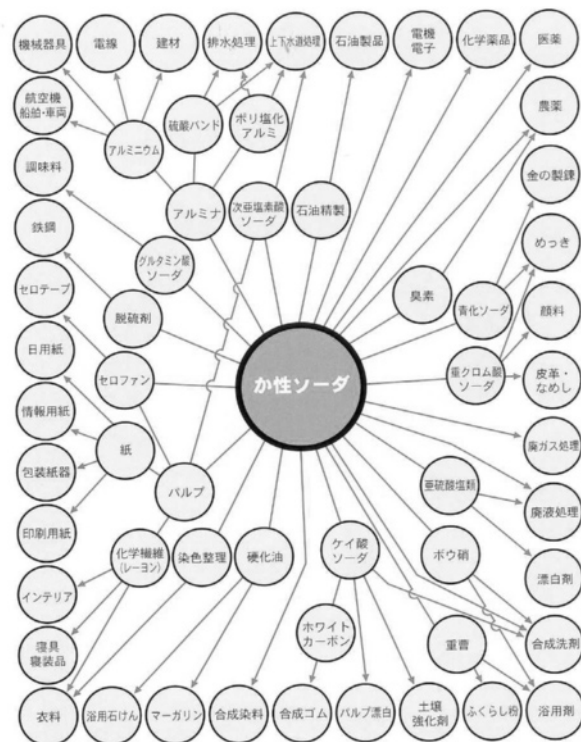


図2.3 か性ソーダの用途

イド、塩素溶剤、TDIなどの有機塩素化物の出現により塩素需要主導型の時代となり、アンモニア・ソーダ法はその役目を終えた。その後は、塩素、か性ソーダは、もっぱら電解法により生産されるようになる。以降、

電解法による生産が続くが、環境問題、エネルギー使用効率、か性ソーダ品質問題などにより、製法転換は幾度か変わる。

水銀法は、製品品質の良さなどで1970年頃にか性ソーダ生産量の約95%を占めていたが、水俣病に端を発した水銀問題の渦中に巻き込まれ、隔膜法とイオン交換膜法の非水銀法に転換した。最終的に水銀法が姿を消すのは1986年であるが、転換当初の1975年頃、イオン交換膜法は研究段階にあり、水銀法電解設備はその約2/3を隔膜法電解設備に転換した（第1次製法転換）。残り約1/3の水銀法設備はイオン交換膜法技術の完成を待ち転換した（第2次製法転換）。

隔膜法は生産されるか性ソーダ濃度が希薄のため、濃縮するために蒸気消費量が多いこと、か性ソーダの品質が悪いことなどにより、イオン交換膜法への再転換が行われ、2000年には姿を消し、わが国では、現在電解法設備はすべてイオン交換膜法電解設備となっている。図2.4にか性ソーダの生産量の電解法製法を織り交ぜてその推移を示した。

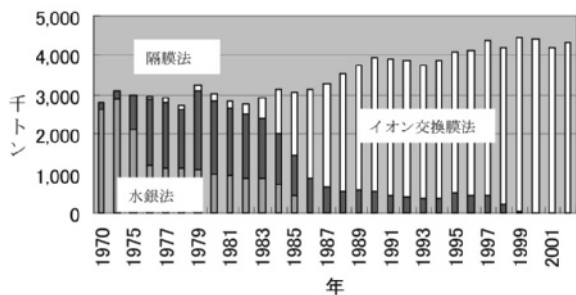


図2.4 か性ソーダの生産量と製法の推移

2.2 ソーダ電解の原理および技術の推移

2-2-1 ソーダ電解の原理

食塩電解法は、現存する工業的製法として「水銀法」、「隔膜法」、および「イオン交換膜法」がある。

全体の反応式としては次に示すもので、至って単純なものである。



(1) 水銀法

図2.5は水銀法電解設備の概略図を示したものである。水銀法電解設備は、電解槽本体（汞和槽）および解汞塔からなる。

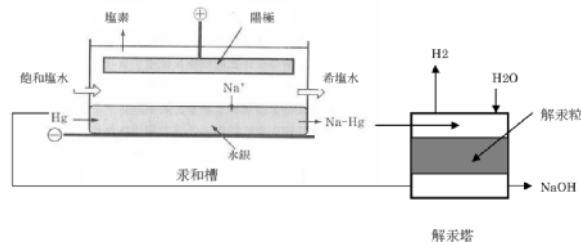


図2.5 水銀法電解設備の概略図

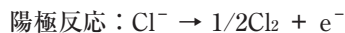
飽和食塩水および水銀は、汞和槽左端から流入し右端に至る。電気分解された希塩水は電解槽外に流出し、塩水精製工程に返送され、再飽和されて、さらに塩水精製されて汞和槽に戻る。

水銀は、汞和槽内の底板上を流れる間にアマルガム化され、ナトリウム濃度約0.2%のナトリウム・アマルガム (Na-Hg) となって解汞塔に送られる。ナトリウム・アマルガムは、解汞塔内で水と反応してか性ソーダと水素および水銀となり、水銀は水銀ポンプで汞和槽に戻される。

塩素ガスは、汞和槽内で生成され、上部から排出される。

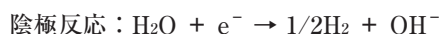
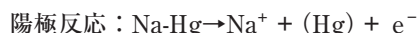
汞和槽および解汞塔内での反応形態を化学反応式で示すと次のようになる。

汞和槽内での反応：



ナトリウム・アマルガム (Na-Hg) は、汞和槽を出て解汞塔に入り、水を加えることにより、一種の電池反応である解汞反応によりか性ソーダ（濃度50～70%）と水素が生成される。

解汞塔内での反応：



金属水銀は、再び汞和槽に水銀ポンプにより戻される。

・陰極に水銀が使用される理由

図2.6⁽⁴⁾に電気分解における電解電位（電圧）と電解電流の関係を示した。電解電位（電圧）は、理論分解電圧、陽極および陰極過電圧、各種オーム損で構成される。陽極および陰極過電圧は、電極材料により異なり、過電圧の低い物質が優先的に発生する。

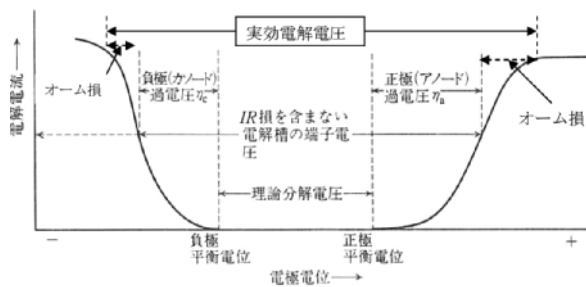


図2.6 電気分解における電極電位と電解電流の関係

電解槽に供給される飽和食塩水の塩化ナトリウム (NaCl) 濃度は、温度にもよるが、約27wt%で残り73%は水である。この場合、塩化ナトリウムが分解するのか、水が分解するかは、それぞれの理論分解電圧と過電圧に依存し、合計値が低い方が優先的に反応する。実際には、溶液濃度（拡散電位）なども関係するがここでは省略する。

水素過電圧を低い方から順に並べると次のようになる。

(低) Pt Pd Ru Rh Au Fe Co Ag Ni Cu Cd
Sn Pb Zn Hg (高)

水銀法の場合、水銀上で水素を発生させるよりは、Na-Hg化の方がエネルギー的に小さいため、このような反応が起こる。

一方、隔膜法とイオン交換膜法は、陰極に鉄 (Fe) 又はニッケル (Ni) を用いるために、水素過電圧が低いため水素の発生が優先的に起こる。

なお、水銀法で陰極に流動性の水銀を用いる理由は、ナトリウム・アマルガムとして汞槽内から系外に出し、解汞塔内で水と反応させてか性ソーダと水素を得ることにより、一つには、塩素と水素を別設備で発生させるため、両気体が混合して爆発することを防ぐことと、塩水が存在しない解汞塔内では塩化ナトリウム (NaCl) などの不純物が混合しないので低い品質のよいか性ソーダがえられるためである。

(2) 隔膜法

図2.7⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ は、隔膜電解槽の概略図である。陽極室と陰極室の2室をアスベスト隔膜で仕切り、陽極は、この

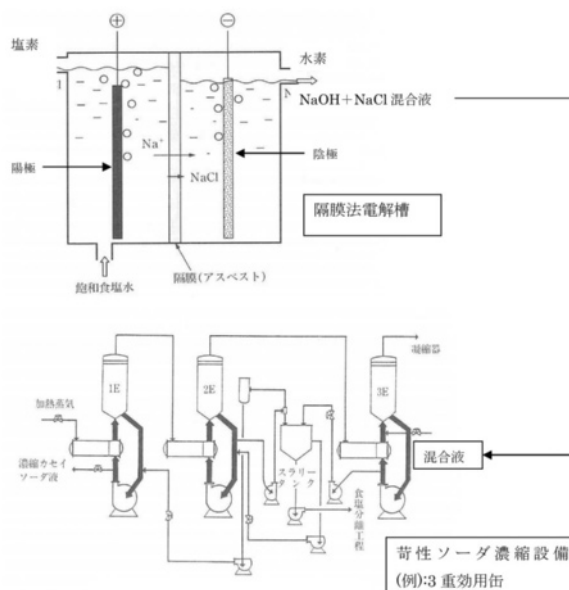


図2.7 隔膜法電解設備の概略図

図では金属電極 (DSE) が使用されている。陰極は、鉄またはニッケルなどが用いられている。精製された飽和塩水は、陽極室に供給され、隔膜を通過して陰極室に流れ込む。陽極から塩素が発生し、陰極から水素が発生する。水素の発生で水酸化イオン (OH⁻) が生成する。

一方、Na⁺イオンは、陽極室から隔膜を通り陰極室側に泳動し、水酸化イオンと結合してか性ソーダを生成する。

生成したか性ソーダ（濃度約10%）は、未反応のNaClとの混合液となって電解槽から排出され、濃縮缶によりか性ソーダを濃縮すると溶解しているNaClが析出し分離される。分離された回収塩は、ふたたび水で溶解して飽和塩水として使用される。

隔膜法の化学反応は以下のとおりである。

全体反応：

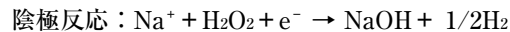
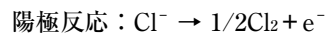
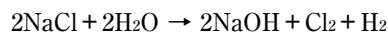


表2.1 3重効用缶（濃縮缶）によるか性ソーダ濃縮条件の一例⁽⁷⁾

	第3缶	第2缶	第1缶
か性ソーダ組成：NaOH (%)	16	26	45
NaCl (%)	14	9	5
温度 蒸気部 ℃	46	71	110
溶液部 ℃	57	88	150
缶内圧力 kg/cm ²	0.102	0.316	1.46

(3) イオン交換膜法

図2.8⁽⁸⁾は、イオン交換膜法電解槽の概念図である。陽極室と陰極室の2室を陽イオン交換膜で仕切り、陽極は、金属電極（DSA）が使用されている。陰極は、

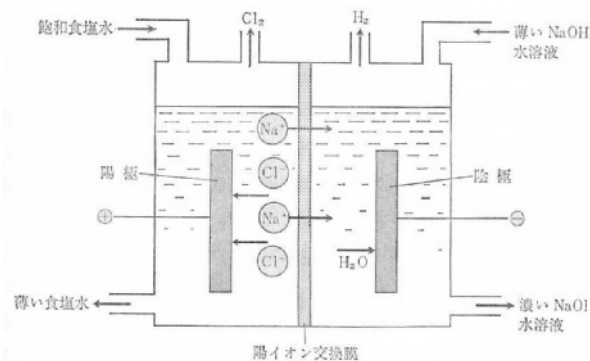


図2.8 イオン交換膜法電解槽の概略図

ニッケルなどが用いられている。精製された塩水は、陽極室に供給され、同じ陽極室から排出される。陽極から塩素が発生し、陰極から水素が発生する。水素の発生で水酸化イオン（OH⁻）が生成する。

Na⁺イオンは、陽極室から陰極室の方に泳動し、水酸化イオンと結合してか性ソーダが生成する。

生成したか性ソーダ（濃度約30%）であるため、濃縮缶によりか性ソーダを濃縮する。イオン交換膜法の化学反応は、隔膜法と同様である。

2-2-2 水銀法、隔膜法およびイオン交換膜法の技術比較

水銀法、隔膜法およびイオン交換膜法の技術比較をエネルギー消費量（表2.2）、か性ソーダ品質（表2.3）について行なった。

表2.2 エネルギー消費量（例）⁽⁹⁾

項目	単位	イオン交換膜法		隔膜法	水銀法
		ケース(1)	ケース(2)		
電流密度	kA/m ²	3.0	4.0	2.1	12.0
か性ソーダ濃度	wt%	32~35	32~35	11	50
電流効率	%	94~95	94~95	96	97
電圧	V	3.1	3.15	3.4	4.5
電解電力消費量	AC-kWh/t	2,260	2,290	2,450	3,200
動力電力消費量	AC-kWh/t	100	100	200	80
蒸気	AC-kWh/t	170	170	470	30
総エネルギー消費量	AC-kWh/t	2,530	2,560	3,120	3,310

ソーダハンドブック、日本ソーダ工業会（1998）

注）ケース(1)、ケース(2)は電流密度を変えた場合の表示である。

表2.3 か性ソーダの品質（例）⁽¹⁰⁾

項目	単位	イオン交換膜法	隔膜法	水銀法
NaOH（か性ソーダ）	%	50	50	50
NaCl（塩化ナトリウム）	ppm	20~30	9,500~10,300	10~100
Na ₂ CO ₃ （炭酸ナトリウム）	ppm	200~1,000	10~20	10~70
Al ₂ O ₃ （酸化アルミニウム）	ppm	1~5	7~10	3~9
CaO（酸化カルシウム）	ppm	1~10	20~23	130以下
Fe ₂ O ₃ （酸化第二鉄）	ppm	1~9	20以下	1~9

ソーダハンドブック、日本ソーダ工業会（1998）

2-2-3 技術の展開⁽¹¹⁾

(1) 電解法の誕生

電解法は、1800年クルイクシャン（Cruikshank）が、食塩溶液に電流を通じる時にアルカリ性溶液が生成することを発見した。その後、1801年シモン（Simon）が、陽極に異臭を発する漂白液が生成する

ことを発見している。

この方法で、初めて塩素、か性ソーダを工業化する計画を立てたのは、チャールズ・ワット（Charles Watt）で、1851年に英国の特許を取っている。しかし、当時は、電源が小さい電池のみであったため、とうてい工業化に成功する見込みはなかった。

その後、1866年にワーナー・シーメンス (Werner Siemens) によって初めて発電機が製作されてから、電気化学工業が漸次世の中の注目を浴びるようになった。

1890年独国のグリースハイム・エレクトロン (Griesheim Electron Co) は、400馬力の電力を使用して堅型隔膜法による電解工場が設立された。

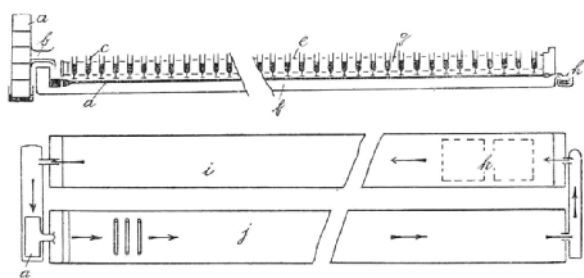
水平隔膜法 (ルセール法: Le-Sueur) は、1891年に米国で、水銀法は1897年に英国で、堅型隔膜法は1891年英国で、また鐘式法 (アウシヒ法: Aussig) は、1899年にオーストリアでそれぞれ実施された。

(2) 水銀法

水銀法電解槽の最初の特許は、1882年発明者のNolfに与えられている。しかし、これを工業化したのは、米国のカストナーとオーストリアのケルナーで、1892年それぞれ独自に特許を出願し、最初は争ったが後に協力するようになり、その特許権は仏国のソルベー (Solvay et Cie) に売り、その電解槽はカストナー・ケルナー (Castner Kellner) 槽と名づけられ、英国のOldburyで1897年頃に操業にはいった。

次いで、米国のマチソン (Mathieson Alkali Work) が特許を取得して、1894年に米国のSaltville Va.でデモンストレーション操業を短時間行なっている。

ソルベーのA.BrighauxとH.Wilsingが1898年に独国のOsternienburgにいわゆるソルベー式電解槽を設計、その後の水平式水銀法電解槽の基礎となるものであった。図2.9⁽¹²⁾はソルベー式水銀法電解槽の概略図を示した。



a 昇揚機, b 水銀入口, c 陽極, d 水銀陰極, e ガラス蓋, f 電槽(鉛板セメント製), g 鹽素室, h 水銀溢流, i 分解室, j 電解室, k 粗面鐵板

図2.9 ソルベー式水銀法電解槽

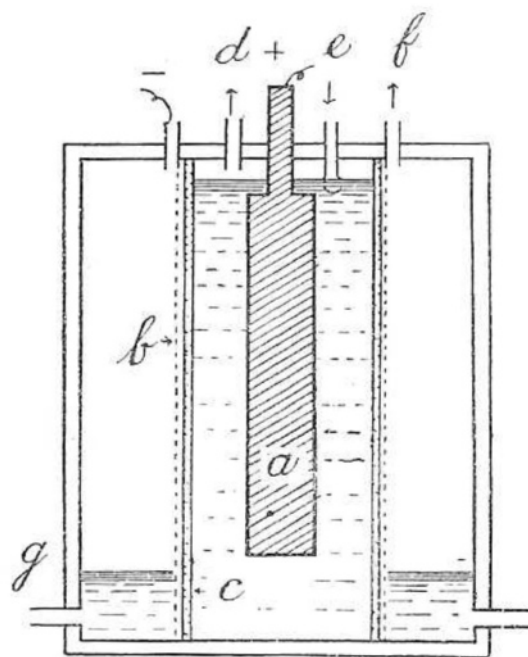
(2) 隔膜法

堅型隔膜電解槽は、ヨーロッパが発祥の地であり、ハーグリーブス・ハード法が英国で商業槽として採用されたが、その後この電解槽が改良されて多種類の電解槽が開発される。例えば、Townsend、Nelson、Allen-moore、Vorce、Gibbs、Wheeler、Tucker-Windecker、Hooker、Diamond、およびDow式電解槽が出現した。

この隔膜法にいたるまでの道のりとして、グリスハ

イム・エレクトロン (Griesheim Electron) で採用した方法は、蜜隔膜式電解と言われるもので、この方式の隔膜は微粒の固体食塩を混ぜた塩酸性食塩水でセメントを練り、2~3cmの板を作り硬化させる。硬化中に溶けていた食塩が微細な結晶となってセメント中に析出する。この板を水中に浸しておくで微細食塩が水中に溶け出して、多孔質の隔膜板が得られ隔膜として使用したものである。この電解槽の操業は連続的な運転でなく間歇的な運転であった。

この方法は食塩電解法の最初に現れ、まもなく姿を消すが、その後に開発されたろ過式電解槽が隔膜法の主流を占めることになる。図2.10⁽¹³⁾にハーグリーブス・バード電解槽の概略図を示した。



a 陽極, b 陰極, c 隔膜, d 鹽素, e 食鹽水, f 水素, g 苛性ソーダ口出

図2.10 ハーグリーブス・バード式電解槽

(2) イオン交換膜法

カチオンイオン交換膜を使用することによる食塩電解技術への可能性が考えられたのは古く1960年代であるが、当時イオン交換膜は製塩用膜のため材質が炭化水素系であって、塩素に対する耐久性がないため、開発が進まなかった。

1966年米国のD.J.Connollyがパークロロカーボンスルホン酸型の特許を出願したときから、にわかには現実味を帯びてきた。

ただし、特許的には、昭和20年代に米国のアイオニックス社 (Ionics) が初めて日本に特許出願している他、昭和30年代の前半に旭硝子・徳山曹達・野口研が

耐アルカリ性イオン交換膜の研究を行なっている。

その後、1972年米国デュボンがパーフロロカーボンスルホン酸の樹脂膜（商品名Nafion）を発表した。もともこのイオン交換膜は、デュボンが宇宙船用に開発したもので、試験的に販売をはじめたものであった。この開発により、これまで耐久性をもたせるための3室法が2室法でよいこととなり、この結果、電解槽構造が簡単となり、また、電解性能も向上したことにより、イオン交換膜法技術は著しい進歩を遂げた。

わが国におけるイオン交換膜法電解技術開発は、1973（昭和48）年4月旭化成がパイロットプラントの運転を延岡で開始している。このとき用いたイオン交換膜は、デュボンのナフィオン膜（Nafion）を改質して用いた。また、旭硝子も1975（昭和50）年10月にパイロットプラントの運転を開始し、徳山ソーダも1975（昭和50）年9月にパイロットプラントの運転を開始している。

2-2-4 電解法の技術の推移⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

(1) わが国の電解法技術の推移

後述するが、わが国の電解法は、海外の技術導入の試みから始まる。1896（明治29）年の米国カストナー式（水銀法）の調査、導入を図るが財界不況のために断念している。その後、1900（明治33）年にHargreaves-bird（隔膜法）の特許の取得による試験を行なったが失敗、1902（明治35）年に小倉製紙がカストナー水銀法20槽を導入するが4年で廃止、1911（明治44）年にTownsend式隔膜法電解槽の追試を行なうが工業化に至っていない。

わが国で電解ソーダ工業が開始されたのは、1915（大正4）年であり、水銀法および隔膜法電解工場が設立されている。また、この技術はわが国が開発した技術でもあった。水銀法は「大曹式」であり、隔膜法は「中野式」である。

わが国の電解ソーダ事業は、この時期から盛んとなり、海外からの技術導入も多くなっていく。幾多の大戦を経て浮き沈みもあったが、大きな技術の流れは次のようなものであり、図表にすると図2.11となる。

わが国の食塩電解設備は、1915（大正4）年に水銀法では大曹式、隔膜法では中野式がほぼ同時に工業化されるが、その後は隔膜法設備の建設が多くなる。そ

れらの技術は国産技術もあるが、多くは海外から技術導入した。昭和初期に入ると水銀法設備の建設も多くなり、水銀法の時代へと移行していく。

1965（昭和40）年、塩素の需要がか性ソーダの需要を上回り、塩素主導型の時代に入る。この状況は、現在でも続いており、インバランス問題としてわが国ソーダ工業の大きな特徴となっている。不足する塩素は塩素中間体として輸入し、余剰のか性ソーダは輸出してバランスを取っている。したがって、か性ソーダ単独生産するアンモニア・ソーダは1968（昭和43）年に生産中止となる。

昭和30年代から40年代は、塩素需要主導型の高度成長時代に突入するが、この時期、ソーダ工業も急激に拡大し、年率10%を超える成長を遂げた。

この時期、製法的にはか性ソーダの高品質化や電解槽の大型化等から水銀法の比率が高まり、1973（昭和48）年には96%に達した。

しかし、環境問題に遭遇し、1973（昭和48）年、政府は水銀法から非水銀法に製法転換することを決定した。この方針に従って、水銀法設備から隔膜法設備へと製法を転換した。この隔膜法技術は、ほとんど米国から技術導入した。製法転換は2期に分けて行なわれ、1976（昭和51）年には全体の60%が転換を完了した。しかし、残りの40%については、隔膜法か性ソーダの品質問題、オイルショックによる経済不況による企業経営の悪化を余技なくされ、結局イオン交換膜法技術の完成を見て、第2次転換が行なわれた。第2次製法転換は1986（昭和61）年に完了した。

1975（昭和50）年に初めて生産が開始されたイオン交換膜法電解槽は、2年後にはその工業的技術確立の評価がなされ、その後急速に採用されていく。第1次製法転換で隔膜法設備に転換した企業も、その後イオン交換膜法設備に再転換し、2000（平成12）年には、わが国電解法はすべてがイオン交換膜法設備となった。

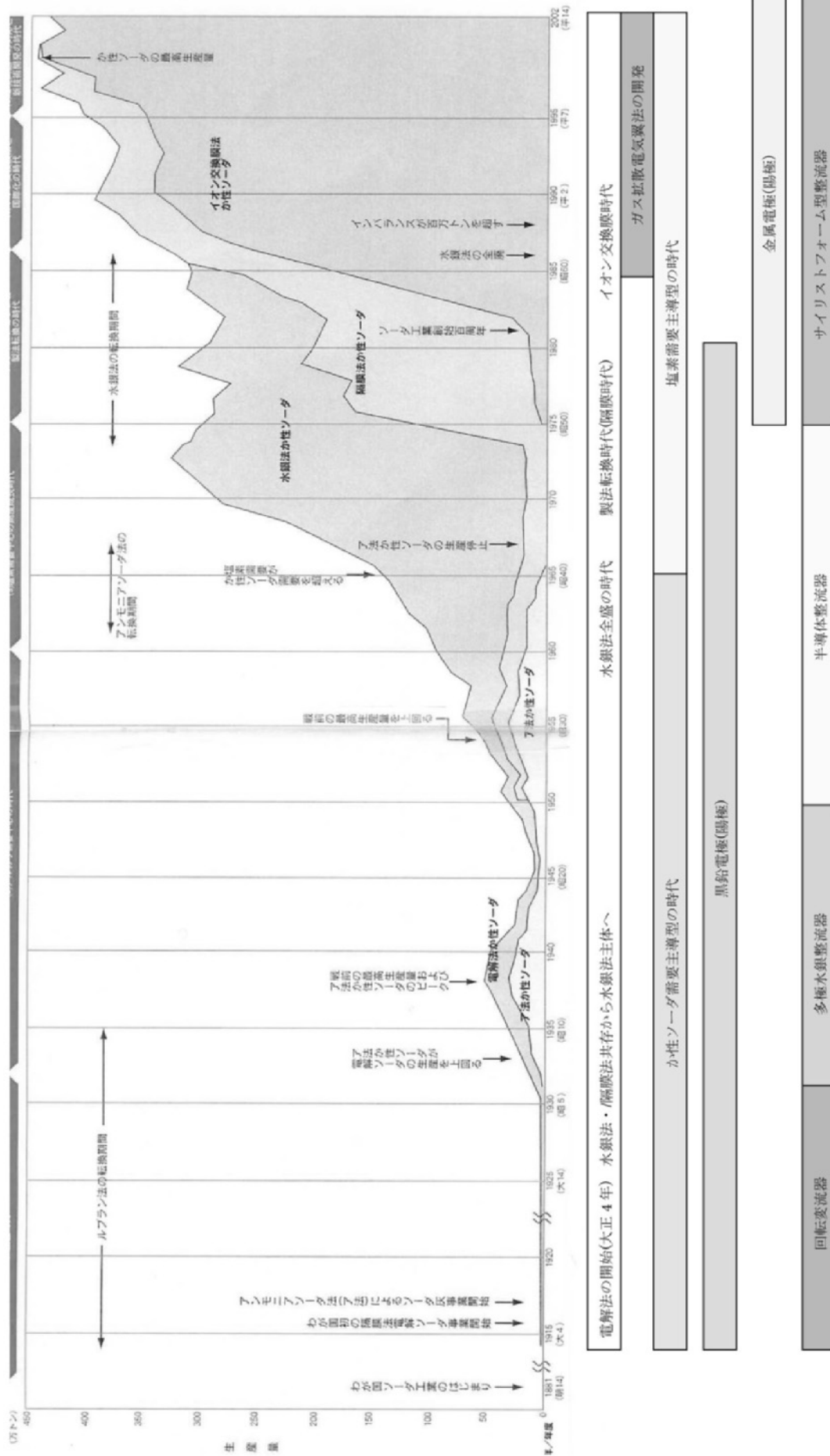
わが国で実用化された省エネルギー型のイオン交換膜法は、水銀法と同程度のか性ソーダ品質であり、電力使用量の大幅な向上などにより、世界の電解法技術を大きくリードすることになる。

また、ソーダ工業は、エネルギー多消費型産業であり、電力の使用量は全産業の約4%、化学工業の約18%を消費している。そのため、省エネルギーは重要な課

表2.4 電解法技術の流れ

年代	大正年代	昭和初期～終戦	終戦～昭和40年後半	昭和50年代	昭和60年代以降
技術	隔膜法主流	隔膜法から水銀法へ	水銀法主流	水銀法から隔膜法へ	イオン交換膜時代

図2.11 わが国ソーダ工業の技術の流れ (16)



題となっている。業界では、大幅な電力削減が可能な「ガス拡散電極を用いた食塩電解技術」の工業化試験がなされた。これが実用化するとイオン交換膜法の電力使用量を更に40%以上削減が可能となる。

ここでは製法別に少し詳しく電解技術の推移を追ってみた。

(ア) 水銀法の発展

1915（大正4）年に大曹式が工業化されるが、その後、独国からクレブス式が導入され、以降、大曹式とクレブス式は昭和10年頃までわが国水銀法の2大主流となる。その後、海外ではオーリン・マチソン、デ・ノラ電解槽、わが国ではクレハ式、旭硝子回転陰極式、徳曹式、東ソー式など多くの水銀法電解設備の開発が行なわれる。表2.5には代表的な水銀法設備の電解特性を示した。電流は大容量化し、電流密度も高電流密度化していくが、電槽電圧はむしろ低下する。電流効率は徐々に改善された。

この大容量化、高電流密度化は電解槽本体、付帯設備技術の向上が必須であり、電解槽本体は揺籃期ではコンクリート製であったが、銅板のゴムライニング、底板の全面鉄製化が行なわれ、解汞塔では水平式から縦型式へと変遷した。付帯設備では、交流から直流に変換する整流器、単独の電解槽を系から切り離す直流短絡器、塩水を精製する塩水精製設備の開発などが大きく寄与する。

また、電解槽の主要部品である陽極は、無定形炭素電極から黒鉛電極、さらに金属電極へと変遷し、陰極に使用された水銀は、より速く、より均一に電解槽底板を流れるように工夫するとともに、当時高価であった使用水銀をより少ない量で使用する電解槽の開発など当時の電解技術者たちは努力している。

塩水精製設備は、電解法にとって極めて重要な設備である。水銀は電解槽内でナトリウム・アマルガムと

なるが、塩水にカルシウム、マグネシウム、クロムなどの重金属が存在するとナトリウム・アマルガムは、電解槽内で分解して水素を発生させてしまう。電解槽内は塩素が充満しており、水素/塩素混合ガスによる爆発が起こり、大きな被害が発生する。したがって、塩水精製設備はこれらの不純物を除去するため極めて重要なものである。

塩水精製設備は、当初、パッチ式であったが連続式となり、さらに大型化していった。また連続式塩水精製設備は、工業塩純度により形式を変えていった。

(イ) 隔膜法の発展

隔膜法設備は1915（大正）4年に工業化され、電解法の主流となったが、経済の発展にともなって水銀法にその座を明け渡すことになる。しかし、環境問題により、水銀法から非水銀法への製法転換により、隔膜法は再び登場するが、その座もわが国で実用化されたイオン交換膜法にとって替わられる。

隔膜法は製品品質、エネルギー消費量、隔膜にアスベストを使用するなどの問題を抱えていた。そのため、製品品質のよい水銀法、製品品質と省エネルギーに優れているイオン交換膜法にその座を奪われていく。

隔膜法は、水銀法と同様、大量生産技術開発のために大電流化、電力消費量・使用蒸気量低減のために技術改良がなされている。隔膜は、ペーパーからデポジット方式に変わり、材質的にはアスベストから非アスベストに替わっている。陽極は、水銀法と同様、非定形炭素電極、黒鉛電極から金属電極に変わっていく。陽極構造も極間が調整できる可変式が開発され省エネルギー化に寄与している。なお、陰極は鉄の使用が主体であった。

精製塩水は陽極室に注入され、隔膜を通過して陰極室に流下する。塩水中の一部が電気分解されてか性ソーダとなるが塩化ナトリウムと共存しているために、

表2.5 水銀法電解槽の技術の発展

名称	電流 (kA)	電圧 (V/槽)	電流効 率(%)	電流密度 (kA/m ²)	年次	備考
大曹式	5～8	4.5～4.6	90～93		1943	
クレブス式	6～7	4.5～4.6	91～93		1943	独国
呉羽式	22	3.9～4.1	94～96	37.6	1953	
徳曹式	120	4.5～4.6	96	40.1	1960	
東ソー式	200	4.45	96.3	81.1	1972	
呉羽式	240～300	4.2～4.4	95～96	79～99	1972	
デノラ式	450	4.3	97～98	124	1972	イタリア 金属陽極

か性ソーダ濃度は、約10重量%である。そのため、濃縮して50%程度にするが、濃縮のための蒸気が大量に必要となる。付帯設備として濃縮缶が必要となる。また、か性ソーダを濃縮していくに従い、食塩が析出してくるため分離機も必要となる。隔膜法設備技術の推移を表2.6に示した。

2.3 付帯設備の推移 (17) (18)

前節で電解設備の付帯設備に少し触れたが、この節で一通りの付帯設備について説明する。

1) 塩水精製設備の変遷

原料塩中には、カルシウム、マグネシウム、硫酸ナトリウムなどの不純物があり、これらを除去しないと電解槽の中で副反応を起して非常に危険となる。そのため、それらの不純物を除去する必要があるがこれを塩水精製という。これらの不純物物質は、塩水中で溶解積で支配されているので、完全になくすことはできないが、水銀法、隔膜法では塩水残量不純物はマグネシウム、およびカルシウムが数ppmであるが、イオン交換膜法ではppbオーダーにする必要がある。

・原理

図2.12⁽¹⁹⁾に示すように塩水中のマグネシウムイオンは、か性ソーダを注入することにより水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) となり沈降分離する。カルシウムイオンは炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を注入することにより炭酸カルシウム ($CaCO_3$) として分離される。また、硫酸根 (SO_4) イオンはバリウムイオンを注入することにより硫酸バリウム ($BaSO_4$) として沈降分離される。

2) 原料塩の洗浄

昭和20年初めから30年代にかけて、原料塩の輸入に関して特徴的なことは、①産出国が中国、台湾からタ

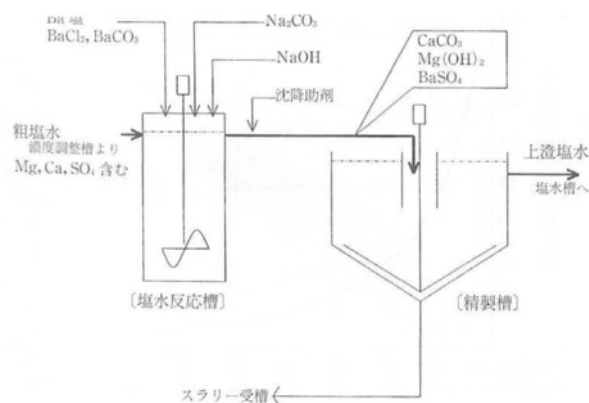


図2.12 塩水精製の原理

イ、インドおよびアデン、ソマリランド、エジプト、イタリア、スペイン、米国、メキシコ、西インドと世界各国20カ国以上に及んだこと、②昭和28年度から、その品質がかなり劣るといわれる中国塩の占める割合が急激に増加の傾向をたどったことである。

この多種多様な原料塩、特に不純物の多い中国塩などを使用するに当たって、最初に洗浄度と精製費の関係を不純物含有率、原料塩単価をバロメーターとして経済的な判定を行なう必要があった。

また、この原料塩の洗浄は、当時の塩水精製法がバッチ式であったために、不純物が多い場合、干渉沈降の域に入り、沈降分離が不可能となるため原料塩の精製は必要不可欠であったと考えられる。

3) 連続式精製法

塩水精製の連続化については、電解法では1950（昭和25）年岡田（京大）が米国Infilco社のアクセレーターを塩水精製用としてわが国に紹介した。その後、鐘淵化学工業では、昭和30年頃から連続精製方式のための基礎実験を開始している。この方式は、バッチ式コンクリート槽改造による塩水連続精製の成功として1956（昭和31）年11月日本ソーダ工業会会長より感謝

表2.6 隔膜法電解槽の技術の発展

名称	電流 (kA)	電圧 (V/槽)	電流効率 (%)	電流密度 (kA/m ²)	年次	備考
中野式	3~4	4.0	95		1943	石綿布
ネルソン式	1	3.8	91		1943	石綿布
ピリタリーシーモンズ	4~5	4.0	95		1943	石綿布
日曹式(複極)	20	3.4	94~95	0.8	1952	石綿
ダイヤモンド	75~150	3.0~3.6	95	13.7~27.4	1975	TAB、DSE
フーカー	150	3.5~3.6	96~97	23	1975	HAPP、DSE
日曹式(複極)	250	3.6	96	20	1975	石綿、DSE
昭和電工式	80	3.3	96	18.5	1975	石綿、DSE

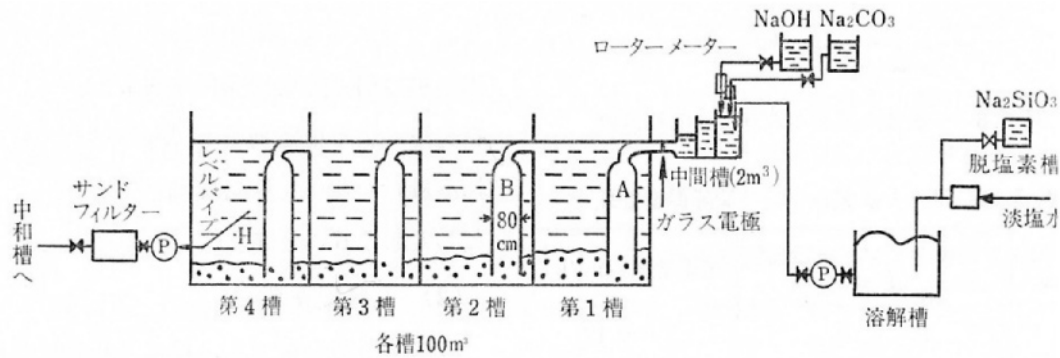


図2.13 鐘化式連続塩水精製設備

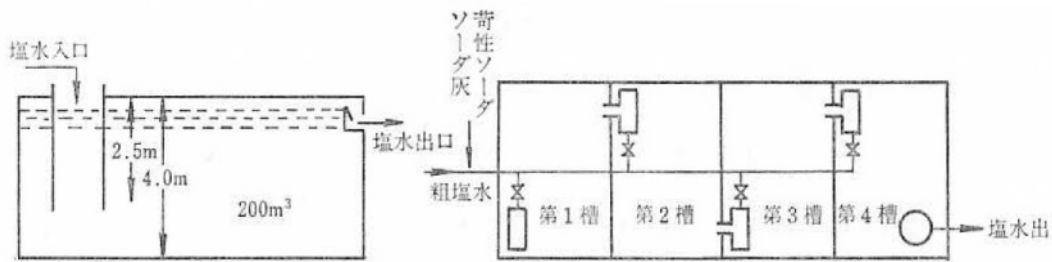


図2.14 大阪曹達式連続塩水精製設備

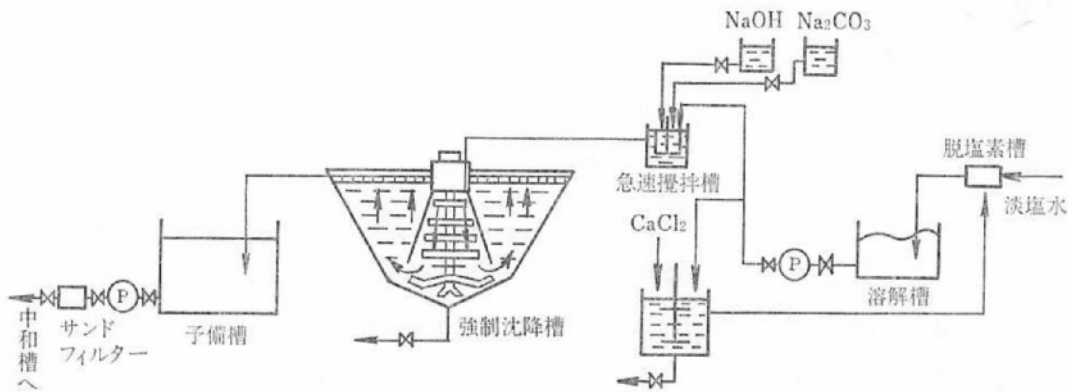


図2.15 浄水式連続塩水精製設備

状を与られている (図2.13)⁽²⁰⁾。

これに次いで、大阪曹達 (株) では京大助手日根氏の協力を得て、鐘淵化学工業とはやや異なる方式の連続精製に成功した (図2.14)⁽²¹⁾。

さらに、その頃になるとシックナーまたはアクセレーター類似の装置を用いた強制凝集沈殿装置による連続精製がまず株式会社鉄興社において実用化された。

当時、鐘淵化学工業 (株) 高砂工業所で設置された浄水式強制凝縮沈殿装置 (図2.15)⁽²²⁾ は、ブランケット方式といわれ、沈降したスラリーの層を塩水が通過するときに精製されるものであった。

その後は、シックナータイプが主流を占めるようになるが、スラリーを大きくするためスラリーの内部循環式および外部循環式が開発された (図2.16)⁽²³⁾。

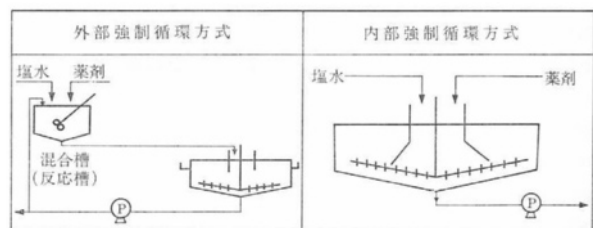


図2.16 スラリー循環方式の原理

塩水精製槽は容積が大きく場所をとるために、浮上式塩水精製方式 (図2.17)⁽²⁴⁾ も旭電化 (株) で実用化された。

4) イオン交換膜法の塩水精製

イオン交換膜法の塩水精製は、カルシウムイオン、マグネシウムイオンなどの要求がppbオーダーのため、従来の塩水精製法にさらにキレート樹脂塔を設置

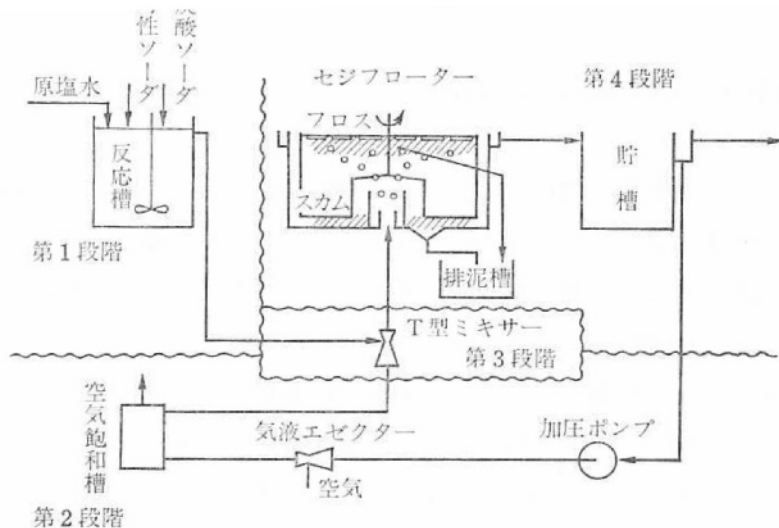


図2.17 浮上法塩水精製法の原理

した(図2.18)⁽²⁵⁾。ppbオーダーにする必要性は、イオン交換膜にカルシウム、マグネシウムなどが沈殿物としてデポジットするためである。

イオン交換膜法の場合は、従来型塩水精製装置を1次塩水精製、キレート樹脂等関連設備を2次温水精製設備という。

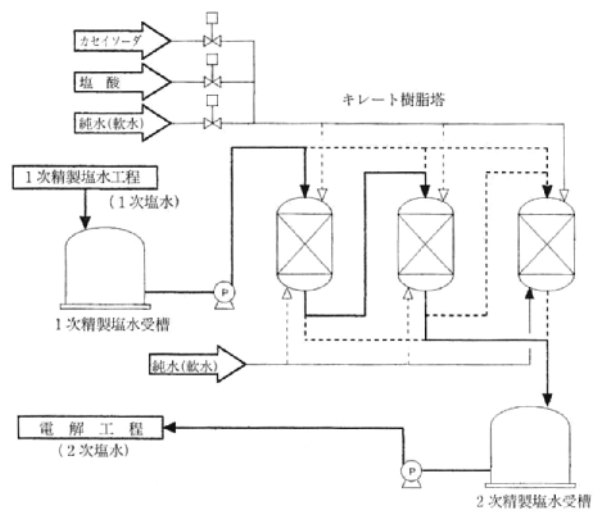


図2.18 イオン交換膜法塩水精製設備

イオン交換膜法の場合は、カルシウム、マグネシウム、および硫酸ナトリウムなどが膜中に入ると、カルシウム、マグネシウムは膜中で水酸化物を形成してデポジットする。硫酸ナトリウムもデポジットするため、イオン交換膜の内部破壊が起こり、電流効率の低下、電槽電圧の上昇をきたす。そのため、ppbオーダーで管理する必要がある。また、キレート樹脂塔に入る前に精密ろ過機を設置しているプラントは多い。

2) 整流器の変遷

電解法にとって整流器は交流を直流に変える重要な付帯設備である。当初は回転変流機(RC)が主流で、一部電動発電機(MG)であった。昭和10年頃から多極水銀整流器(MR)が用いられるようになった。昭和25年頃の各社で使用していた整流設備を示すと表2.7⁽²⁶⁾となる。

表2.7 昭和25年当時の変流設備

形式	基数	総容量(kW)	備考
電動発電機(MG)	21	6,948	接触変流機(KU)を含む
回転変流機(RC)	73	103,260	
多極水銀整流器(MR)	13	49,700	
単極水銀整流器(SMR)	1	900	

戦前の多極水銀整流器に対して、戦後単極水銀整流器が登場した。これは、1極ずつ1タンクに収めたもので、効率の向上などが図られた。

1952（昭和27）年に初めてわが国に登場した接触変流機（KU）は、交流電源の周波数と同期して接点の開閉を行なう機械的整流器である。この変流機の特徴は、①効率が極めてよい、特に低電圧に優れている、②補助資材が少ないなどである。しかし、落雷などによる急激な電圧変動に作動する事故が頻発し、次の半導体整流器の出現によりやがて後退していった。

以前から半導体を利用した小型の金属整流器はあったが、昭和30年代になると新しい半導体整流器（ゲルマニウム:GeR，シリコン:SiR）が出現した。ゲルマニウム整流器は1956（昭和31）年、シリコン整流器は1958（昭和33）年に初めて設置された。いずれも高効率で、稼働部分がないため故障が少なく、全体的に経済性が高いので、以降の新增設では半導体型整流器が独占的に使われるようになり、他の変流機は姿を消していった。表2.8に当時の変流設備の経済性の比較を示した。

表2.8 整流器の経済性比較⁽²⁷⁾

		シリコン整流器	接触変流機	ゲルマニウム整流器	多極水銀整流器	単極水銀整流器
建設費	機器費	100	140	110	125	171
	据付費	100		100	120	120
	床面積	100	240	115	150	187
運転費	変流効率(%)	94～97	95～96	94～96	94～96	94～95.5
	力率(%)	90～92	88	90	92	90～92
保守費	人件費(人)	1	1～2	1	2	1.5
	消耗費	100		100	50	100
	修理費	100		100	150	100

1965（昭和40）年にサイリストフォーマー（シリコン制御整流素子：SCR）が登場する。これは、シリコン整流素子に制御電流（ゲート電流）を流すことにより、電流・電圧が制御できるもので、操作が非常に楽になった。また、変流効率は0.5～0.8%の向上があった。

3) 直流短絡器

電解法設備は水銀法、および隔膜法の場合、一般的には1プラントに電解槽が数十台直列に設置され整流器とつながっている。電解槽1槽のメンテナンスが生じた場合、1槽だけサーキットから切り離す必要があり、その電解槽をスキップさせる直流短絡器が必要となる。

2.4 ソーダ事業の展開とか性ソーダおよび塩素の需要の推移

2-4-1 ソーダ事業の展開とか性ソーダおよび塩素需要の推移

1) 明治時代

大蔵省印刷局が明治初期にパルプの製造を開始し、これに使用するソーダ、さらし粉の需要が増大して、その国産化が図られた（ルブラン法）。このように官営事業として開始されたが、1889（明治22）年によく民間事業として展開を見ることとなる。

しかし、ルブラン法を踏襲したため、それらの製品

は品質的にも価格的にも、欧州で採用されていたアンモニア・ソーダ法（ア法）の製品には太刀打ちできず、輸入品に圧倒され、民間事業は不振が続いた。明治時代を通じて生産できたのは、日本舎蜜製造（株）と関東酸曹（株）の2社にすぎなかった。

2) 大正時代

大正時代から昭和の初期にかけては、特に工業部門が大きく飛躍した時期で、ソーダ工業の基礎産業としての重要性が認識され、その育成が図られるようになった。

政府は、1914（大正3）年農商務省内に化学工業調査委員会を設置し、化学工業政策に対する諮問を行なったが、ここではソーダ工業を第一に調査することが決定されている。

旭硝子（株）が単独でソーダ灰研究所を1916（大正5）年に設立、同社牧山工場にア法製造プラントを建設、政府は全面的に支援した。

ソーダ電解法は、第一次世界大戦による市況の高騰で程谷曹達工場（現保土ヶ谷化学）の水平式隔膜法電解工場、大阪曹達（株）の水銀法工場が設立されたのに続いて十指に余る工場が建設された（表2.9）⁽³²⁾。

表2.9 大正9年までに創立された電解工場

工場	所在地	操業開始年月	方法
程谷曹達	神奈川県保土ヶ谷	大正 4.9	隔膜法(中野式)
大阪曹達	小倉市外日明	5.11	水銀法(大曹式)
日本電気工業	富山県下新川郡道村	6.3	隔膜法(ビリター式)
東海曹達	名古屋市	6.5	隔膜法(ビリターライカム式)
旭電化工業	東京府下屋久	6.9	隔膜法(ビリターライカム式)
大阪アルカリ	松本市	6.11	隔膜法(ビリター式)
関東酸曹	東京府下王子町	6.12	隔膜法(タウンゼント式)
三井鉱山	大牟田市	7.3	隔膜法(アーレンムーア式)
大阪舎蜜製造	大阪市西区川岸町	7.4	隔膜法
横浜化学工業	横浜市子安町	大正 7.5	隔膜法(中野式)
富士水電	静岡県入江町	7.5	隔膜法(中野式)
東洋化学工業	福島県原町	7.7	隔膜法(ビリターライカム式)
南海晒粉	和歌山県海草郡宮前村	7.9	隔膜法(ネルソン式)
日本染料	大阪市西区川岸町	7.11	隔膜法(アーレンムーア式)
関西電気化学	島根県	7.11	隔膜法(アーレンムーア式)
日本曹達電解所	北海道余市郡余市町	7.11	不明
利根軌道	群馬県渋川町	8.2	不明
大阪晒粉	大阪市外碑島村	8.3	隔膜法(吉村式)
大東電工	富山県上新川郡奥田村	8.9	隔膜法(ビリターライカム式)
北海曹達	富山県伏木町	8.11	隔膜法(ネルソン式)
日本曹達	新潟県	9.8	隔膜法(中野式)

1918（大正7）年第一次世界大戦の休戦で、市況は暴落し、操業間もないソーダ工業は危機に陥り、特に電解ソーダ工場は約半数が閉鎖した。

当時の電解工場においては、塩素は明らかに副産物であって、その利用も、ほとんどさらし粉に限られていた。

しかし、それ以外に合成塩酸、液化塩素、および高度さらし粉の製造が開始され、特に塩酸は大正末期より昭和初年にかけて、グルタミン酸ソーダ製造用、グリセリン回収用などとして純良品の需要がようやく増加した。

液化塩素も、次第に染料および中間体、紙・パルプ、金属精錬、および製薬などの分野に用途が拡大していった。また、高度さらし粉は品質の安定性があり、有効塩素の含有量も普通品の2倍で、輸出向けとして好調であった。

3) 昭和時代

第一次世界大戦休戦後の不況、関東大震災による被

害、昭和初期の大恐慌に加えて、1921（大正10）年から1924（大正13）年まで続いた天然ソーダ灰のダンピング競争などの海外品の輸入圧力などにより、わが国のソーダ工業はしばしば窮地に立たされた。しかし、政府の助成策などがあり、これらの波乱を乗り越え、ようやくその基礎が築かれることとなる。

1931（昭和6）年に満州事変が勃発し、金輸出が再禁止されるとともに、わが国の経済情勢は一変し各産業は急速に発展した。

そのため、ソーダ製品の需要分野も多様化し、特に化学繊維、レーヨン工業の飛躍的な発展に伴ってソーダ製品も急速な増大を示した。

しかし、その後第二次世界大戦の被害により、一時壊滅的な状態に追い込まれたが、終戦後は急速に復興して、やがて昭和30年代の高度成長期に移行していく。

第二次世界大戦で破壊的な状態に陥ったわが国ソーダ工業は、政府の適切な行政指導と海外の技術吸収により、急速に回復し、1950（昭和25）年に起こった朝鮮

動乱による好景気は、これに拍車をかける形となった。

昭和30年代に入ると、石油化学工業が急速に進展し、塩化ビニル向け塩素の需要が急激に拡大し、これまでか性ソーダ市場を中心として展開してきたソーダ工業は、塩素需要主導型の市場構造へと変化していった。

製造法もこれと並行して、電解法の電流増大あるいは新增設が活発に行なわれる一方、アンモニア・ソーダ法設備から電解法設備への転換も進み、急増する塩素需要への対応が図られた。

か性ソーダの需要は、これまで主要な位置を占めていた化学繊維が1956（昭和31）年をピークに減退し、需要の主役は、アルミナ、化学工業部門へと移行し始めた（図2.19）。

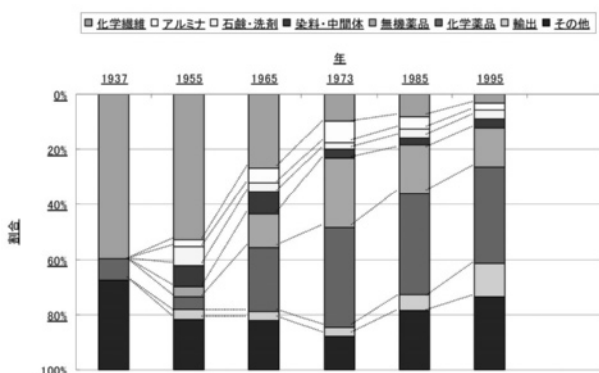


図2.19 か性ソーダの需要の推移

塩素需要は、塩酸、液化塩素などの一次塩素製品のウエイトが著しく減少し、さらし粉はさらし液へ、さらに次亜塩素酸ソーダと切り替えられ、塩化ビニル、塩素系溶剤等塩素ガスのまま自家消費する需要が著しく増大した（図2.20）。

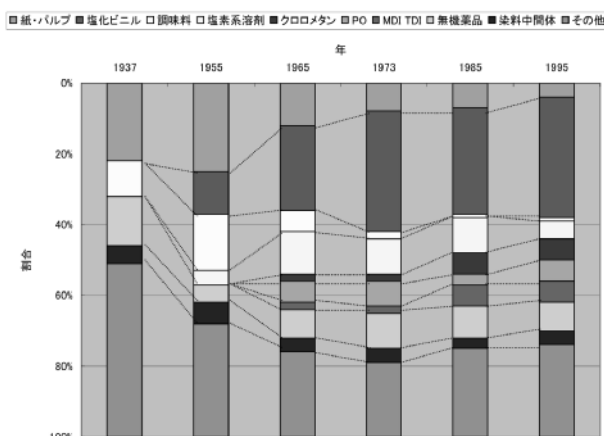


図2.20 塩素需要の推移

この間、塩素需要は、個々の需要のなかでは環境の変化により減少するものもあったが、成長性の高い新

用途が次々に開発され、総需要量は常に増大を続けた。そのため、か性ソーダの内需の伸びを上回ることとなり、塩素とか性ソーダの需給バランスを維持することが重大な課題となった。

・アンモニア・ソーダ法の電解法への転換

1960（昭和35）年度に入ると、塩素の需要はますます増加の傾向を強め、同一比率で生産するか性ソーダが余剰となり、か性ソーダを海外に輸出する程度では両者のバランスが維持できない様相となった。したがって、か性ソーダのみを単独に生産するアンモニア・ソーダ法（ア法）は生産が不可能の状態となり大きな問題となった。そのため、政府はア法業者に対し、電解法への転換計画の要請を行い、同年11月に日本ソーダ工業会会長に「アンモニア法苛性ソーダの電解法への転換方針」通達し、この施策によりア法か性ソーダは1966（昭和41）年をもって停止された。

1970（昭和45）年に、初めて国内の塩素需要がか性ソーダを上回り、両製品の差であるインバランスが発生し、以降、この問題は一度も解消されず現在に至っている（図2.21）。

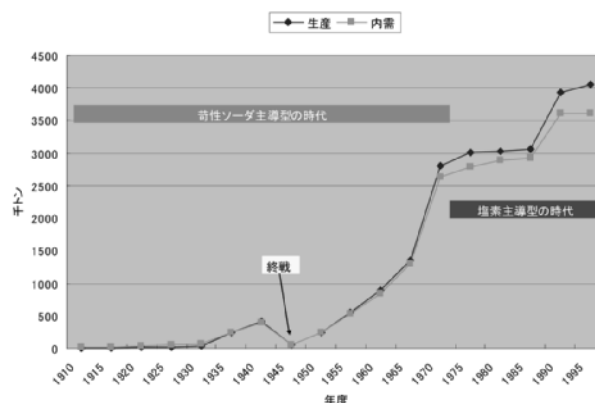


図2.21 か性ソーダ生産・需要の推移

インバランスは、1970（昭和45）年以降現在まで、年度ごとにばらつきがあるものの、概ね拡大基調で推移してきている。特に1982（昭和57）年以降は一段と拡大し、1988年には100万トンの大台に達した。

その後、景気の低迷と環境規制の強化などで、両製品とも需要減少が起こったが、塩素需要の減少がか性ソーダ需要と比較して大きかったため、一時的にインバランスも減少したが、1994（平成6）年では、景気の回復に伴って、塩素需要の伸びがか性ソーダのそれを上回った。そのため、再び100万トンの大台となり、さらに増え続けている。このインバランスは、塩素誘導品の輸入、か性ソーダの輸出によりカバーしている。

3 | 黎明期のソーダ電解 (29) (30)

3.1 世界の技術

わが国の電解ソーダ工業は、1897（明治30）年頃、その計画が芽生えていたが、当時欧米においてもその工業は、漸くその緒に就いたばかりであった。したがって、わが国ではしばらくの間、海外技術の調査・導入計画など模索の時代が続くことになる。

1914（大正3）年第一次世界大戦が勃発し、ソーダ製品の輸入が困難になったばかりでなく、各種化学工業の新興によりソーダ事業が急増し、急激な電解ソーダ工業の発展が行なわれた。大正7～8年の最盛期にはソーダ電解工場は22となったが、大戦後の不況に際してその半分は閉鎖され、その後は約10社が操業を継続

し、国内か性ソーダ需要の30～40%、および国内さらし粉の需要の全量を賅った。

この節では、ソーダ電解工場の大半を占めていた海外技術について記述し、次節でわが国で開発された「大曹式」および「中野式」に海外技術がどのような影響を与えたかを調査した。なお、ソーダ電解の起こりは、第2章に述べたので割愛する。

隔膜法が先に工業化され、その後水銀法が工業化されるが、隔膜法は水平式と垂直型の2種類があった。当時の技術として分類してみると以下のようになる。

3-1-1 食塩電解槽の分類と性能⁽³¹⁾

初期の食塩電解槽の分類をすると次のようになる。

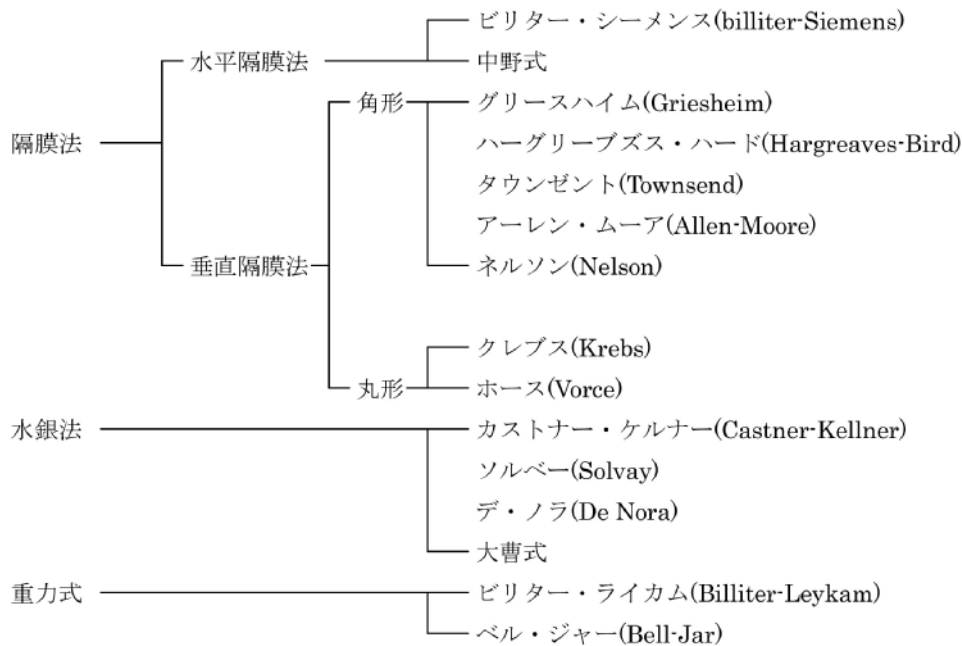


表3.1 各電解槽の電解性能

技術	電流 (kA)	電流密度 (kA/m ²)	電槽電圧 (V)	電流効率 (%)	NaOH濃度 (%)
ビリター・シーメンス	4		3.4~3.8	80	1~1.5N
中野式	1.6			85~90	
グリーンハイム			4~4.4	95	140g/l
ハーグリーブス・バード	2~3		3.5~4.0	94	
タウンゼント	4~4.5		4.2	90	
アーレン・ムーア	1~1.5	6			
ネルソン	1		4.1		
大曹式					
クレプス		6			200~240g/l
カストナー・ケルナー					
ソルバー	10~15	20	5		
ビリター・ライカム	0.5~1				

1) 水平式隔膜法電解槽

・ビリター・シーメンス (Billiter-Siemens) 式電解槽 (図3.1)⁽³²⁾

この電解槽は、1910年に独国人ビリター (Billiter) がbell-jar電解槽の改良として設計したものである。隔膜法電解槽として代表的なもので、独国とわが国で広く採用されている。

電解槽は高さの低い長方形の鉄箱でその側面陰極の上部 (陽極室となる部分) はセメントで裏張りされ、陶器もしくはエボナイト板の蓋で覆われている。

底部から10cm位の所に水平に鉄網陰極を取り付け、その上に、石綿またはその上にさらに硫酸バリウムと石綿ファイバーなどの混合した泥状体を1cm位の厚さにおく。その上面は塩水を介して黒鉛陽極と向かいあっている。

飽和塩水は陽極室に入り、水圧で徐々に隔膜を通過して陰極室に入る。水素ガスは、陰極の下側面から取り出され、洗浄装置を経てファンによって輸送される。洗浄装置の溶液の液面高さにより、その水圧を加減し、電解槽内の塩水の流下速度を調整する。か性ソーダ溶液は水素ガスの出口と反対側底部から流出される。

陰極面1m×5mの電解槽に4kAの電流を通じたときの電槽電圧は3.4~3.8Vであり、電流効率94%である。

床面積の利用率が悪く、独国では1930年代から次第に水銀法にとって代われ、米国では水平式隔膜法はほとんど存在しない。

なお、わが国で開発された中野式は水平式の電解槽であるが、電解槽の底部を開いて隔膜の交換を行ったとされている。

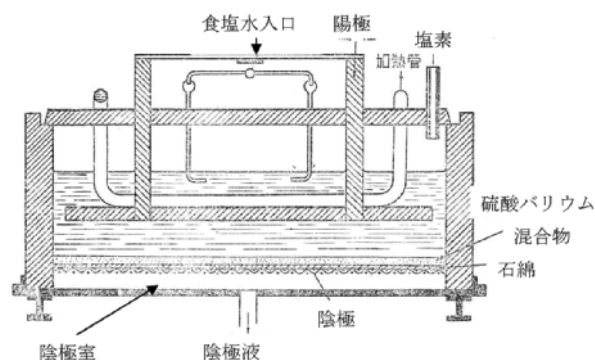


図3.1 ビリター・シーメンス式電解槽

2) 角形直立式隔膜法電解槽

・ハーグリーブス・バード (Hargreaves-Bird) 式電解槽

英国で発明され、1899年に実施された技術である。タウンゼント式、アーレン・ムーア式、その他各種の直立型隔膜法電解槽の母体となった技術である。

幅60cm、高さ150cm、長さ300cmの鉄箱 (セメントにて内張り) を長さ方向に沿って縦に石綿隔膜を用いて3分割する。中央の陽極室にレトルト・カーボンを組み合わせた陽極を吊り下げ、上部から飽和塩水を入れる。左右の2室は陰極室で、隔膜に接触して銅網陰極を配置し、水蒸気と炭酸ガスを注入する。銅を用いたのは鉄であると炭酸ガスに侵されるためである。食塩水は陽極室から隔膜を通過して陰極室に入り、生成するか性ソーダは炭酸ガスにより炭酸ソーダとなり陰極室から排出される。

か性ソーダを炭酸ソーダに代えたのは、OH⁻イオンが隔膜を通過して陽極に拡散するのを十分に防げなかったために、OH⁻より輸率が小さなCO₃²⁻に代えたため

である。また、陰極室に水蒸気を入れるのは、温度を適当に保持するためである。

電流効率は85~90%程度で、電槽電圧は3.5~4.0V (85℃) である。電流容量は2~3kAである。また、他の電解槽より隔膜の高さが比較的高いので、塩水の拡散が高さ全体を通じて均一に行なわれず、これが電流効率低下の原因となる。この電解槽はか性ソーダが生成しないで比較的安い炭酸ソーダしか得られない欠点がある。

・アーレン・ムーア (Allen-Moore) 式電解槽

米人E.A.Allen、H.R.Allen、およびH.K.Mooreは、1892年米国の初期の電解槽であるLe Sueurの発展に協力した経験により1901年この電解槽を考案した。

はじめLe Sueur電解槽と同じく水平陰極であったが上手くいかず、翌年垂直型に設計変更した。この頃の電解性能は、電流効率63~84%、電流328~402Aであり、陽極には無定形カーボンを用いた。

1902年、American Electrolytic Co.がこの電解槽を採用して操業したときにAcheson黒鉛をはじめに大量に用いた。

後に、改良型である「KLM」電解槽は、約1.5kAの電流、電流効率94%、エネルギー効率61%、床面積1m²あたり15kg/日の塩素を生産した。縦断面でW型の隔膜をもち、米国で主に使われた。

・ネルソン (Nelson) 式電解槽

ネルソン式電解槽は、1915年に特許を得ている。アーレン・ムーア式電解槽に似ているが、縦断面がW型ではなく、U型である。一時、米国で広く使われたが、ボース (Vorce) 電解槽、フッカー (Hooker) 電解槽などに取って代わられた。

陰極室は鉄板の幅の狭い箱で、その中に石綿隔膜を着けたU字形の有孔鉄板陰極を吊るし、さらにその中に黒鉛陽極棒を挿入している。

この方式は陰極の底面も働く利点があるが、陰極の取り外しが面倒で、しかも隔膜の取り外しが容易でないこと、黒鉛陽極が1列で、その消費に伴い陽極と陰極の極間距離が大きくなり電槽電圧が高くなることなどの不利がある。電流1kA、電槽電圧4.1V、電流効率90%である。

・クレブス式電解槽

クレブス式電解槽は、ネルソン式電解槽を改良したもので、U字形陰極を2重に並べ (W字形)、その中にそれぞれ1列の黒鉛陽極を吊るして1組とし、その2~3を電解槽内に設置したものである。1組の電極に2kAの電流を通す。

・ギブス (Gibbs) 式電解槽

円筒形垂直型隔膜法電解槽である。1905年ギブスに

より製作された。鉄板製円筒 (径71cm、高さ122cm) でその中に同様な有孔鉄板製円筒を設置して陰極とし、陰極の内側に隔膜を張る。黒鉛陽極は、5cm×5cm×92cmの角棒で、その24本を隔膜の内側に輪状に配列し、当時の電解性能は、電流効率70%、電槽電圧4~4.5V、電流600~700Aであった。1913 (大正元) 年頃には、電流効率93.5%、電槽電圧3.5Vに下がっている。ボース電解槽はこの改良型である。

3) 重力式電解槽

・ベル・ジャアー (Bell-Jar) 型電解槽

ベル・ジャアー (鐘型) 電解槽は、1892年頃ポヘミヤのAussigに始まり、独国で相当用いられた。米国でも1892年に一時Rumfordでこの種の電解槽を用いた。その構造は隔膜を用いず、飽和塩水とか性ソーダの比重差を利用して両液を分離し、拡散を防いでいる。縦断面が丁度鐘を伏せた格好になるのでこの名前がつけられた。

しかし、電流効率は低く、電槽自体も大きくならないため、ビリターは両極間距離を縮めて抵抗を減らし、電流分布を全面積均一にして改良して開発したのが、ビリター・シーメンス水平式隔膜法電解槽およびビリター・ライカム成層法電解槽である。

・ビリター・ライカム (Billiter-Leykam) 式電解槽
構造は、図3.2⁽³³⁾に示したように、電解槽はコンクリート製で、本来の隔膜はなく、陰極は多孔性石綿套で包んだT字形鉄棒をほぼ水平に (やや傾けてある) 黒鉛陽極板の下に並列している。それぞれ多孔性石綿套で包んでいる。この套は液の透過が自由で、陰極に生ずる水素ガスを液中に出さずに、外部に誘導する役目をする。電解液は、陰極の下部室にたまり、槽底から抜きとられる。一例として、80℃の液温で、NaOH濃度125g/l、電流効率94%、電槽電圧3.12Vであった。電流は1.25kA、電流密度0.5~0.7kA/m²である。

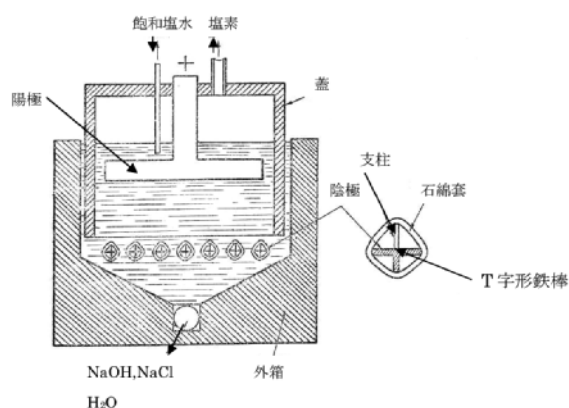


図3.2 ビリター・ライカム式電解槽

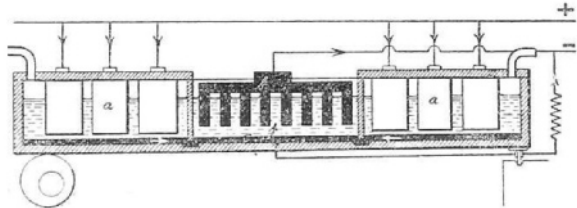
4) 水銀法電解槽

・カストナー・ケルナー (Castner-Kellner) 式電解槽 (図3.3)⁽³⁴⁾

カストナー (Castner) 電解槽は、水銀法電解槽の初期のもので、丈の低い長方形のスレート箱により構成され、幅に沿って3分割する。中央の室はアマルガムの分解室 (解汞室) でか性ソーダで満たされている。左右の室は電解室で塩水により満たされている。これらの室を分離する隔壁の下端は電解槽の底部からわずかに離れており、底部に水銀を満たしてシールしている。電解室では水銀陰極上数cm隔てて黒鉛陽極が水平に配置される。また、分解室では水銀が陽極となり、わずかの距離に櫛型の鉄陰極を設置して、いわゆる解汞電池を形成してナトリウム・アマルガムの分解を促進する。電解槽の一端を支点で支え、他の一端を偏心車輪上に載せ、その回転により電解槽を左右に傾斜させて電解室で生成するナトリウム・アマルガムを分解室に移動させて、水と反応させて、か性ソーダと水素を得る。再生した水銀は、偏心カムで上下に揺さぶって、水銀を電解室に移動させる。

一方、電解槽全体を揺するのには機械的に複雑なので、水銀移動のために圧縮空気を用いることにしたのが Kellner 電解槽である。初め、この両者は独自で特許を出願し、争ったが、後に協力するようになり、その後、特許権を仏国のソルベー (Solvay et Cie.) に売り、その電解槽はカストナー・ケルナー電解槽と名づけられ、1897年頃に英国で操業に入っている。

電槽電圧4.1~4.3V、電流効率90~95%、電流3.5~4kAである。



a 陽極, b 陰極, c 水銀

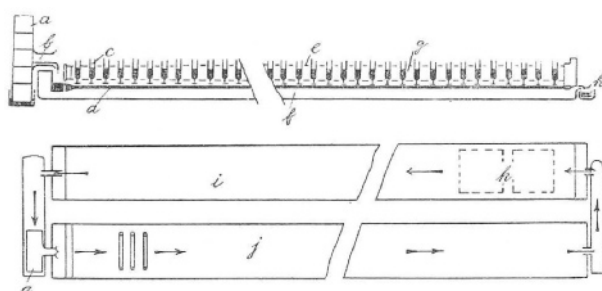
図3.3 カストナー・ケルナー式水銀法電解槽

・ソルベー (Solvay) 式電解槽 (図3.4)⁽³⁵⁾

この電解槽では、電解室と分解室とは個別の室となり、浅くて幅の狭い長いセメント製の箱で、水銀が常に底板を一定方向に流れている。電解槽で生成したナトリウム・アマルガムは分解室に流れ、分解をした後はポンプにより再び電解室に戻るように常に循環している。電流は10~15kAで電流密度2kA/m²、電槽電圧は5Vであり、か性ソーダ濃度は200~240g/lである。

日本で開発された「大曹式」は、水銀をくみ上げる方法であり、電解槽の構造では多少の違いがあるにすぎない。

このソルベー法は、その後の水銀法電解槽の基本形ともいべき技術である。この電解槽は、欧州、わが国などで用いられたが米国では用いられなかった。特に独国で発達したのは、人絹工業が発達したため高純度のか性ソーダが必要であったこと。隔膜法では、か性ソーダを濃縮の際に必要なニッケル材料が乏しかったこと。戦争状態に入った場合、独国が封鎖されると水銀は伊国、およびスペインから入手できるが、石綿はカナダが主産地のため入手が困難などの配慮のためと考えられる。



a 昇揚機, b 水銀入口, c 陽極, d 水銀陰極, e ガラス蓋, f 電槽(鉛板セメント製), g 鹽素室, h 水銀溢流, i 分解室, j 電解室, k 粗面鐵板

図3.4 ソルベー式水銀法電解槽

3-1-2 その他付属品

1) 電極

電解に炭素極を用いることは19世紀の初頭H.Davyによる孤光実験が初めとされている。その後、人造黒鉛に関する研究が続けられてきたが、完全な黒鉛化には成功せず、無定形炭素を種々の方法で加熱するという方法にとどまっていた。米国人アチェソン (Acheson) は、1891年カーボンランダムを発見し、研究中にカーボンランダムにたまたま黒鉛が付着していることを発見した。この原因を追究した結果、無定形炭素を電気炉で高温に加熱することにより、多量の黒鉛が得られる方法を確立した。1896年米国特許を獲得、翌年頃からその製品が市場にでることとなった。

この人造黒鉛は電解用陽極としては極めて優れており、第一次世界大戦まで世界市場を独占していたが、大戦中アチェソン電極の供給途絶に悩んだ独国では、苦心の末、シーメンス社で人造黒鉛の自給自足に成功し、1920年頃から他国にも供給することとなった。しかし、シーメンスの電極も優秀ではあったが、アチェソン電極に比較するとやや劣っていたようである。

1920年頃までは、黒鉛以外に白金、磁性酸化鉄が一部の電解槽で用いられていた。例えば、ケルナー電解

槽には白金を用いたものがあり、Griesheim電解槽には磁性酸化鉄を用いたものがあったが、白金は高価であり、磁性酸化鉄は脆くて加工しにくく、電気伝導度が低いためにいずれも使用を断念している。

また、アチェソン電極が出現するまでは無定形炭素が用いられていたが、人造黒鉛に対して決定的に性能が劣るために、アチェソン電極の出現とともに姿を消した。

2) 隔膜

最古の方法であるGriesheim電解槽では、セメントを固体食塩を含んだ食塩水で練って数週間かけて硬化させたものである。緻密性には優れていたが、逆に透過性が低く非連続的な電解が行なわれた。Hargreaves-Bird電解槽では、前記のものより透過性が高い隔膜となり、電解液は陽極室から陰極室に流動する方式になる。しかし、OH⁻イオンの陽極室への拡散を防ぐことが困難であったためにOH⁻をCO₃²⁻に代えて拡散を防止する方法を採った。

また、一方では、隔膜を用いない成層法も現れた。ビリター・ライカム式では陰極の鉄棒を個々に包んだ石綿套は、水素ガスが成層を乱すのを防ぐ目的でのみ使用された。

その後、研究が進むにつれて隔膜の技術や電解液の流動の調整も進歩して、長石綿繊維で織った石綿布・石綿紙を隔膜に用いる流動式（連続式）の隔膜法が盛んとなっていく。

3) 直流電源

自家用火力発電で直接に直流発電機を駆動する方法と交流電源を使用して誘導電動機または同期電動機を直流発電機に直結して直流を得る方法があった。米国では回転変流機が発達した。効率的には回転変流機の方が優れているため、その後は専らこれが用いられた。回転変流機は1891年に発明され、1906年には整流用の補極が使用された。これは直流発電機と同期電動機とを併せて一体としたような構造をしていた。

次に発達したのが水銀整流器である。無音・無塵で、電圧が高くなるほど変流効率がよかったが、アーク電圧として25V程度の電圧降下を必然的に伴うので、通常600V程度で使用した。

3.2 海外技術導入の模索

わが国におけるソーダ電解法は、海外技術の導入計画から始まる。すでにソーダ工業は、非電解法のルブラン法が稼働しており、電解法の優秀性が認識されていた。

1896（明治29）年1月大阪硫曹（株）の西川虎之助が、欧米の出張の際にカストナー式の調査を行いわが

国に導入しようとしているが、財政難のため導入を断念している。

1900（明治33）年には、日本舎蜜製造会社は、ハーグリーブス・ハード式電解槽の特許権を買収し、同社小野田工場において明治35年以降2年間にわたり工業化試験を行なったが、レトルト・カーボン製陽極の消耗が著しく、期待した結果が得られなかった。

京大の吉川亀次郎教授は、日本舎蜜製造会社の委嘱により、大学あるいは小野田工場で水銀法の試験を行ったが、工業化に至っていない。その他の試験も各所で行なわれたが、十分な結果が得られず、明治年間は模索状態が続いた。

その後、吉川は関東都督府の委嘱を受けて電解ソーダ法の研究を継続し、1911（明治44）年から旅順の工科学堂において試験を開始した。この電解法の研究は1913（大正2）年頃まで継続され、その後同法は大阪曹達（株）に採用されるに至った。この電解法が「大曹式」である。大曹式は、ソルベー式の影響を受け、水銀のくみ上げ方式および電解槽構造に改良を加えたものと考えられる。図3.5⁽³⁶⁾に吉川亀次郎の写真を示した。



図3.5 吉川亀次郎

また、小倉にあった小倉製紙会社では、1902（明治35）年9月からカストナー式水銀電解槽20基を据え付けて作業を開始した。この電解槽は500Aの電流を負荷させるもので、電流効率は約90%前後であった。しかし、この電解槽も1906（明治39）年前半まで運転を継続されたが、その後は全く廃止された。

中野友礼（図3.6）⁽³⁷⁾は、明治の晩年、京都大学で電気化学の研究を行っていた。将来わが国で大工業に発達するのはソーダ工業であるという考えがあり、電気化学を志したとされている。

彼は、吉川亀次郎が欧米から持ち帰ったアスベスト・クロス（石綿の布）を少し分けてもらって、その材料を使って成功したようである。

中野は、その著の中で塩素とか性ソーダを折角分離しても、隔壁がないために、また直ぐに化合してしまう。これにアスベストクロスを使って分離に成功した

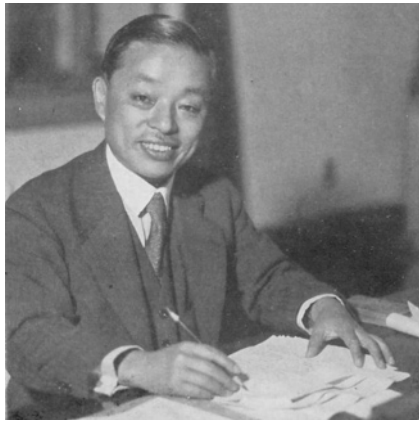


図3.6 中野友禮

と記している。

その後、中野は特許をとり、東京で工業化試験を試みることになるが、放火により工場は全焼し、やむなく工場を保土ヶ谷に移した。これが保土ヶ谷化学の始まりである。1914（大正3）年であった。なお、中野式隔膜法電解槽は、水平式でビリター・シーメンス電解槽を改良したものと考えられる。

東京工業試験所において1914（大正3）年から7年まで山崎甚五郎（図3.7）⁽³⁸⁾によりビリター・ライカム式、鐘式法、および水銀法による電解ソーダ技術が研究されたがいずれも良好な結果が得られた。ビリター・ライカム式は、その後旭電化工業、東海曹達、東洋化学工業の3社によって採用されている。

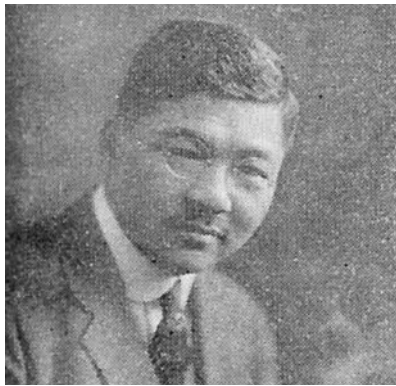


図3.7 山崎甚五郎

3.3 大正年代から昭和初期のわが国電解ソーダ技術

3-3-1 隔膜法

1) 中野式隔膜法電解槽

中野友礼により開発されたものである。水平式隔膜法電解槽であるが、当時の図面などが残されていないため詳細は不明である。この電解槽は保土ヶ谷の程谷曹達で工業化されたと中野の著に書かれているが、日

本ソーダ工業会資料によると程谷曹達（保土ヶ谷化学工業）は、1915（大正4）年3月保土ヶ谷の地に程谷曹達工場として設立され、当初はビリター・シーメンス式水平隔膜電解槽で操業され、これが改良型の中野式水平隔膜電解槽となったとある。また、中野は1920（大正9）年に日本曹達を創立し、ここに中野式隔膜電解槽を導入している。

2) 海外技術の導入

その後、海外技術の導入も多くなり、ビリター・シーメンス、アーレン・ムーア、ネルソン式など隔膜法の海外技術が多くなっていく。

3-3-2 水銀法⁽³⁹⁾

1) 大曹式電解槽（図3.8）

大正初期、当時の関東州都督府長官 白仁武が関東州塩の利用の一環としてソーダ工業の振興を計画し、吉川亀次郎（前述）、門多道別（当時技師長）両氏の考案した水銀電解法を工業化するために大阪曹達が1915（大正4）年に設立され、大正5年に小倉工場が建設された。これは水銀法食塩電解法としてはわが国最初のものであって、以来、大曹式水銀法としてわが国水銀法の基礎となっていく。

水銀電解法として「大曹式」は、1935（昭和10）年頃までわが国の水銀法を独占した形となった。

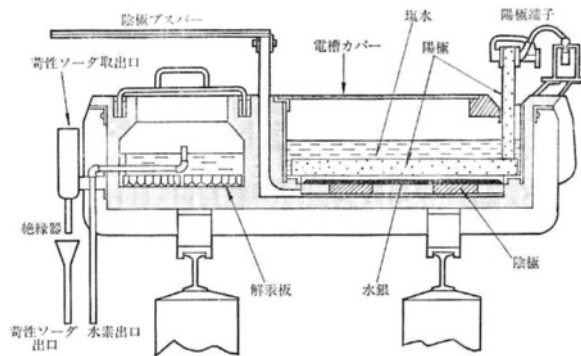


図3.8 大曹式水銀法電解槽

2) クレブス式の改良型

1935（昭和10）年昭和曹達（株）の名古屋工場は、独国のクレブス（Krebs）式水銀法電解槽（6kA、68槽）を導入した。この方法は同社によってさらに改良され、四国曹達（株）坂出工場、味の素本舗（株）鈴木商店川崎工場、大阪晒粉（株）（旭硝子淀川工場の前身）に採用され、大曹式とともに1955（昭和30）年までわが国の主流をなした。この2つの方法は、原理的に変わっておらず、水銀を各々樋型をした汞和槽と解汞塔にわたって、両設備の間に置かれた水銀ポンプ（またはエレベーター）によって流動させるものである。

水銀法は、昭和4～5年頃までは13工場中ただ一つ大阪曹達小倉工場があるのみであったが、その後の人絹工業用の需要が急増し、10年後の1938（昭和13）年頃

には30工場中15工場となっていた。表3.2⁽⁴⁰⁾に大曹式とクレブス式の相違点を示した。

表3.2 大曹式とクレブス式の相違点

	大曹式	クレブス式
電解槽の構造	長方形セメント内張り鉄箱を2室に仕切って構成し、水銀流の最高・最低部の落差が小さい。	鉄筋コンクリート製汞和槽と铸铁製解汞槽を別途組み立てて、両端部を結合する。水銀揚程はやや大きい。
汞和槽	底面のセメント面は念入りに仕上げる。接続面はない。陰極の露出面は長方形でその面は底面よりやや低い。	形打の鉄筋コンクリート製で、仕上げはできないので5トラフの接続時につなぎの段落を平面化する。すん極は小円形で60本ある。
陽極	水銀の流れと直角に、汞和槽の幅に近いものを両側で支えて並べる。	水銀の流れと平行に、比較的小型ものを並べ蓋から吊り下げる。
解汞槽	汞和槽と一体化しているので保温性がよい。底面に鋸状溝面を下面にしたブロック型解汞板を用いる。	鉄製で堅牢であるが、保温性はよくない。長方形断面をもつ棒状黒鉛板を楕形に組立て解汞板にする。
水銀ポンプ	はね揚げ式の翼付水車式水銀エレベーターを用いる。	らせん形のスクリューの入った鉄製円筒を回転する水銀ポンプによる。

3-3-3 整流器

当時わが国の電解工場は買電が殆どで、自家発電設備をもっているのは日本曹達二本木工場（水力）、鉄興社酒田工場（水力）などであったが、電力料金の高騰と経営の多角化によって、1936（昭和11）年頃から火力による自家発電を行なう会社が多くなった。また、交流を直流に変換する設備は、ほとんど回転変流機であったが、旭電化工業（株）は昭和13年わが国初めての水銀整流器（富士電機製、シーメンス型、DC700V、5kA）を採用している。

3-3-4 黒鉛電極

電解槽に採用した黒鉛電極は、1925（大正14）年東海電極製造（株）の製品が、品質的にやや劣るものの一応使用可能性ものとして市場に参入した。1933（昭和8）年には日本カーボン（株）、1937（昭和12）年には日本窒素肥料も国産化に成功、品質・価格も漸次アチェソン社製品に対抗できるようになった。

表3.3 昭和13年頃の電解ソーダ工業⁽⁴¹⁾

会社名	所在地	操業開始	電解方法	備考
程谷曹達	横浜市保土ヶ谷区	大正4年	水平隔膜法	保土ヶ谷化学
大阪曹達	小倉市	大正5年	水銀法	ダイソー
同上	尼崎市	昭和6年	水銀法	同上
旭電化工業	東京都荒川区	大正6年	隔膜法	旭電化
大日本人造肥料	東京市王子区	大正6年	隔膜法	日産化学
三井鉱山	大牟田市	大正7年	隔膜法	三井化学
南海晒粉	和歌山市小雑賀	大正7年	隔膜法	南海化学
同上	高知市	大正15年	隔膜法	同上
ラサ工業	大阪市西淀川区	大正8年	水平隔膜法	
北海曹達	富山県伏木町	大正8年	隔膜法/水銀法	東亜合成
日本曹達	新潟県二本木	大正9年	水平隔膜法	日本曹達
同上	高岡市	昭和9年	水銀法	日本曹達
昭和曹達	名古屋市	昭和4年	隔膜法/水銀法	東亜合成
日本電気工業	福島県広田	昭和7年	水平隔膜法	昭和電工
同上	横浜市子安	昭和10年	水平隔膜法	同上
大阪晒粉	大阪市此花区	昭和8年	水銀法	旭硝子
旭ベンベルグ絹糸	延岡市	昭和8年	水銀法	旭化成
尾崎染料製造所	岡山県琴浦町	昭和8年	水銀法	住友化学
斉藤硫曹製造所	大阪市大正区	昭和9年	水銀法	三菱瓦斯化学
東洋人造肥料	尼崎市	昭和9年	水平隔膜法	
鶴見曹達	横浜市鶴見区	昭和10年	直立隔膜法	
昭和人絹	福島県錦村	昭和11年	水銀法	呉羽化学
日本窒素肥料	朝鮮本宮	昭和11年	水銀法	
レーヨン曹達	富山県伏木町	昭和11年	水銀法	東亜合成
四国曹達	香川県坂出	昭和11年	隔膜法	東亜合成
鐘淵紡績	兵庫県高砂	昭和11年	隔膜法/水銀法	カネカ
大和染料	奉天	昭和12年	隔膜法	
鈴木味の素	川崎市	昭和13年	水銀法	味の素
鉄興社	坂田市	昭和13年	水銀法	トーソー
大和川染工所	堺市	昭和13年	隔膜法	

4 わが国ソーダ工業の基礎固め(戦後から昭和30年代)

4.1 時代背景

この時代は、戦後発展するわが国ソーダ工業の基礎ができた年代と考えてもよい時代である。1955(昭和30)年のか性ソーダの生産量が戦前の最高値を上回り、1960(昭和35)年頃には戦後電解ソーダ事業を開始した15工場の操業がほとんど完了している。また、か性ソーダおよび塩素の需要はうなぎ昇りに上がるとともに、塩素の需要が増え、1961(昭和36)年には、通産省(当時)がソーダ工業確立基本方針として、ア法か性ソーダの生産を電解事業と併産している企業に対し全面転換する方針を決定している。

か性ソーダは、化学繊維、紙パルプが主体であったが、漸次化学工業部門に需要が移っていく。また、化学繊維は、昭和26年にナイロンの生産が開始されると、その影響を受けることになり、徐々に衰退していく。

一方、塩素は、1950(昭和25)年から1951(昭和26)年は塩化ビニル、トリクロロエチレン、BHC、およびDDTなどが生産されるようになり、漸増していった。

4.2 電解ソーダ技術

4-2-1 水銀法電解技術

この時代は、水銀法食塩電解技術は、いままで水銀法の2大主流であった大曹式およびクレブス式を超える新しい動きが起こってくる。

大曹式およびクレブス式は、電解槽はコンクリート製で、コンクリート製底板の一部に鉄陰極がはめ込まれており、その上に水銀が流れる。解汞槽は、汞和槽と反対方向に傾斜したやや幅の狭い樋状でブロックまたは樋状の解汞板の間をナトリウム・アマルガムが流れるものであったが、米国マチソン(Mathieson)式電解槽(図4.1)⁽⁴²⁾は、①水銀の流れる底面全面が鉄板であること、②電流を切らずに極間調整を調節できるように陽極上下装置を設置したこと、③保護した銅製リードで陽極を接続したこと、④黒鉛電極板の底面から塩素ガスが容易に脱出できるように孔あけ・ジクザク面などの改良が施されたものであり、電力消費量の著しい削減ができた電解槽であった。解汞装置も壺型解汞塔が採用されていた。この電解槽は、その後のわが国の水銀法電解設備に大きな影響を与えることになる。

しかし、大曹式・クレブス式水銀法電解槽から直接

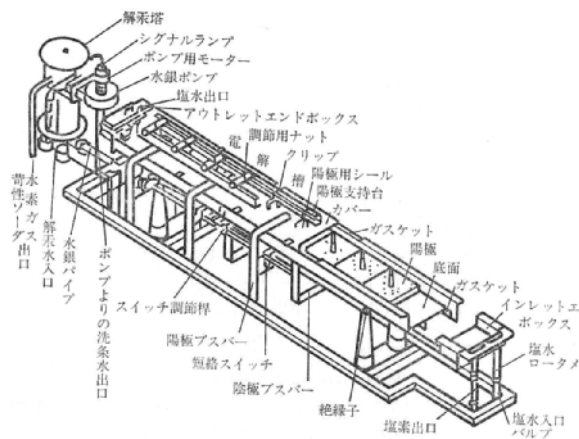


図4.1 マチソン式水銀法電解槽

マチソントypeに移行したわけではなかった。その理由は、①幅の広い型鋼の入手難がむずかしかったこと、②1mあたり0.1mm以下というひずみのない精度で底面鉄板(底板)に仕上げる工作機械がなかったことなどである。

1) クレブス式水銀電解槽の改良(図4.2)⁽⁴³⁾

1952(昭和27)年旭硝子は、クレブス式電解槽の底面に16mm厚みの鉄板を埋め込み、その両側の溝にむかって若干勾配をつけて、水銀流れを均一に流すことなどを特徴として、水銀を増加することなく、2.5倍の増流が可能になったと報告している。底板がコンクリート底板から全面鉄板になる過渡期の設備である。

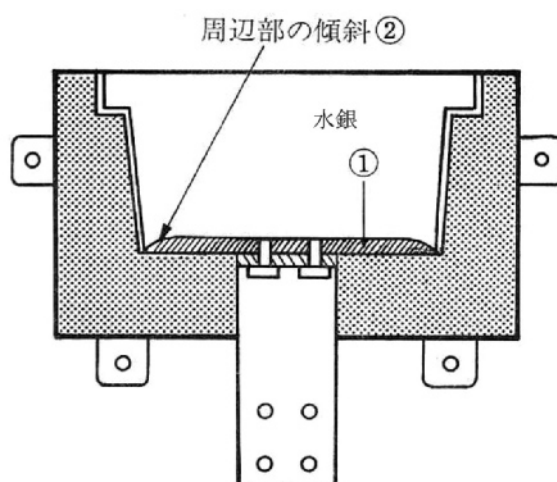


図4.2 クレブス式電解槽の改造

2) クレハ式Double Back電解槽(図4.3)⁽⁴⁴⁾

呉羽化学工業は、1948(昭和23)年初頭から水平式水銀法電解槽の近代化を目的とした研究を行っており、1953(昭和28)年2月末に完成、3月から操業を開

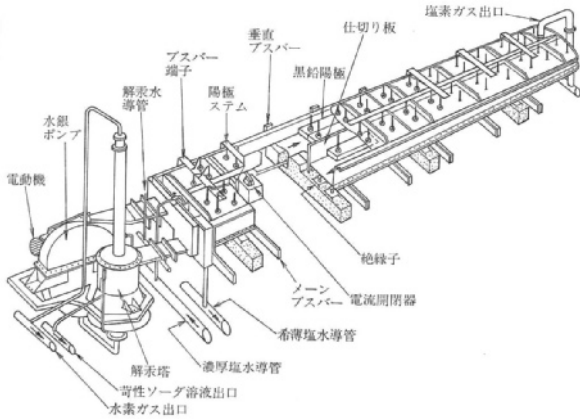


図4.3 クレハ式Double Back水銀法電解槽

表4.1 クレハ式Double Back水銀電解槽の電解性能

電流 (kA)	10	15	18	22
電流密度 (kA/m ²)	1.71	2.56	3.08	3.76
電槽電圧 (V)	3.4~3.5	3.6~3.7	3.7~3.8	3.9~
電流効率 (%)	94~96	94~96	94~96	94~96

この電解槽は、30kAまで電流を負荷させることが可能で油入電流遮断器を用いた。この電解槽の開発は、大曹・クレプス式水銀法電解槽から脱皮し、マチソン型水銀法電解槽の流れを汲む、わが国独自の水銀電解槽の開発でもあった。

クレハ式電解槽は、その後複曲式をやめてUC型(図4.4)⁽⁴⁵⁾に発展するが、昭和30年代後半の頃のことである。

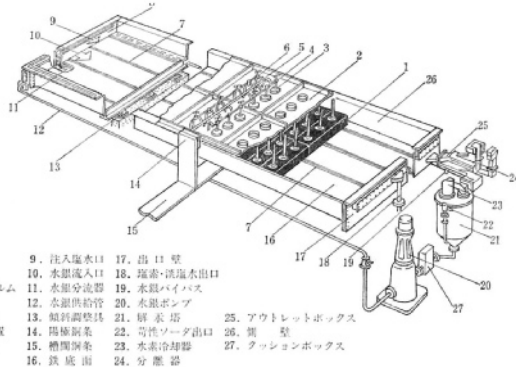


図4.4 クレハ式UC型水銀法電解槽

呉羽化学工業は、戦前隔膜法(ピリター・シーメンス型)と水銀法(大曹式水平コンクリート槽)の2系列を有していた。その後の経過をたどってみると以下のようなになる。

・1946(昭和21)年水銀法の改善に努め、電流6kAから10kAとし、高電流密度電解槽のさきがけとなっている。

始した。これがいわゆるDouble Back電解槽である。

汞和槽は、水平式で中央で曲折しコの字とし、同一方向に両端を置き、その一端に解汞塔、他端に水銀ポンプを設置した。

底板は軟鋼板で表面を切削し、酸化鉄その他異物がない鉄面とし、側板に向かい傾斜を持たせて水銀が薄膜で完全に覆うような構造とした。また、側板はゴムライニングを用いた。これにより、水銀使用量を節減すると同時に、水銀流動面が平滑で極間距離を極度に狭くすることが可能となった。

クレハ式Double Back電解槽の電解性能は、以下のものであった。

・さらに鉄底板を有する試験電解槽の研究を進め、わが国において初めて本質的な全面鉄製底板、側壁ゴムライニングによる呉羽型複曲式電解槽(HD-1型)を完成させた。1953(昭和28)年3月に同槽による新工場を完成し、電流22kAを通電した。

・その後、電槽電圧の低下、通電量の増加につとめて、1961(昭和36)年1月には80kAの通電に成功、電流密度12.2kA/m²、電槽電圧4.5Vの高効率電解槽となった。

3) 大電流容量電解槽の出現

① 徳曹59型電解槽

1959(昭和34)年12月に電流120kAの徳曹59型電解槽の工場を完成した。整流器は、大容量シリコン半導体整流器を用いたが、この設備も実用化に入ったばかりであった。

大電流容量の徳曹59型水銀電解槽の出現するまでの徳山曹達の経過をたどってみると

- ・1952(昭和27)年2月13kAの大曹クレプス式電解槽34槽およびイグナイトロン整流器を導入。
- ・1953(昭和28)年6月大曹クレプス式20槽増設、電流を13kAから14kAとする。
- ・1954(昭和29)年11月既存の大曹クレプス式電解槽54槽を改良して電流21kAとする。イグナイトロン整流器の容量を増加する。
- ・1956(昭和31)年6月大曹クレプス式改良槽14槽(全面鉄面、堅型解汞塔)を増設する。

- ・1957（昭和32）年2月わが国最初の大容量ゲルマニウム整流器採用による徳曹57型（複式）48kA電解槽14槽を設置する。
- ・1959（昭和34）年12月わが国最大の大容量シリコン整流器採用による徳曹59型（水平式）120kA電解槽12槽設置する。この徳曹59型で初めて電流が100kAを超えた。
- ・1960（昭和35）年6月徳曹59型6槽を増設する。
- ・1962（昭和37）年3月当時としてわが国最大容量のシリコン整流器を採用し、徳曹61型（水平式）120kA電解槽17槽を設置した（図4.5）⁽⁴⁶⁾。



図4.5 徳曹61型水銀法電解槽

②TOSO型電解槽

1961（昭和36）年9月、東洋曹達は、TOSO型電解槽と称する独自の極間調整装置をもつ電解槽を開発した。この時点では、電流100kA×16槽であったが、1964（昭和39）年8月に140kAに増流、また電解槽も38槽としている。

なお、東洋曹達は、その後も水銀法の増強を行い、現在ではわが国最大のソーダメーカーとなっている。

東洋曹達は、1943（昭和18）年3月アンモニア法ソーダ部門の自家発電設備による余剰電力の利用および臭素工場への原料塩素の供給のため、隔膜法設備（ビリターシーメンズ型）3kA、64槽×2系列を設置した。その後の経過は以下の通りである。

- ・1951（昭和26）年に隔膜法を6kA、64槽×3系列に増強した。
- ・1956（昭和31）年に東曹式水銀法24kA、32槽を設置した。
- ・1961（昭和36）年9月に上述したTOSO型水銀法電解槽（図4.6）⁽⁴⁷⁾の開発を行なっている。

これら水銀法の大容量化は、わが国の高度成長に相まって行なわれたものであるが、東洋曹達の社史にあるように、戦後海外からの情報が続々と入手され、新技術が明らかになるとともに、一方、低電圧大電流用の短絡器の開発、塩水精製技術の進歩、電極材料、および加工技術の進歩など関連分野の発達があり、低電

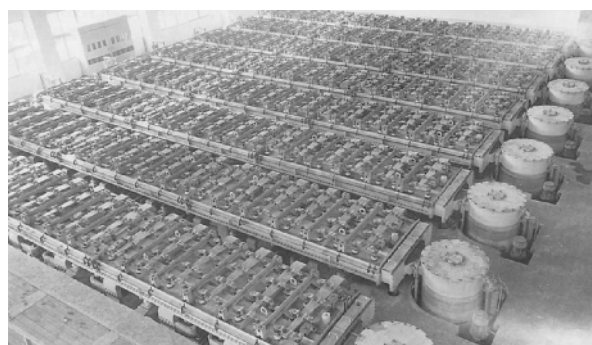


図4.6 TOSO型水銀法電解槽

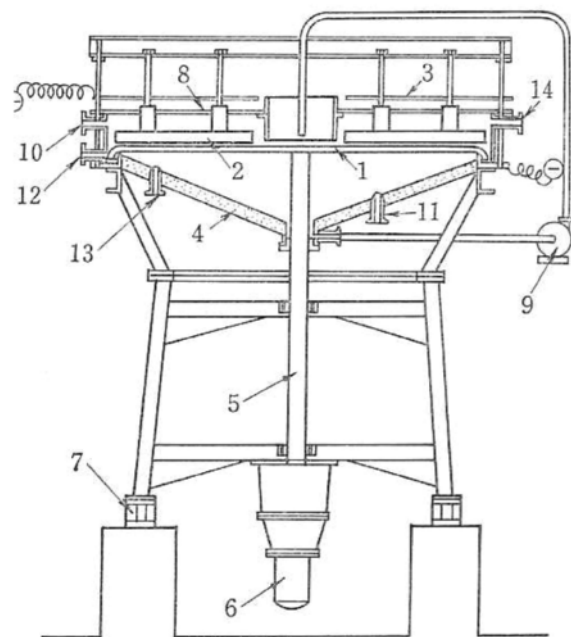
圧大電流、大容量電解槽を可能にしたものである。

4) 回転陰極式水銀法電解槽

回転陰極式水銀法電解槽は、独国で初めて研究が行なわれたものであるが、戦後、京大岡田研究室でこの電解槽に関する基礎的諸問題の究明に着手した。

1949（昭和24）年6月に200A電解槽による基礎研究が開始され、さらに1950（昭和25）年4月から3kAの中規模電解槽による研究を経て、1955（昭和30）年に旭硝子淀川工場で20kAの工業化研究が開始された。

この技術の特徴は、図4.7⁽⁴⁸⁾に示すように水銀の流れが遠心力による強制流動であるため、極めて薄層となり、従来の水平式水銀電解槽のように水銀が底板の低傾斜面を重力により自然に流れるのと大きな違いがある。この急速な水銀の流れに伴って塩水も急激に流れることから、塩水不純物の影響、ナトリウム・アマ



1.陰極板 2.陽極黒鉛 3.銅条
4.解汞材 5.回転軸 6.駆動モーター
7.絶縁端子 8.電解槽蓋 9.水銀ポンプ
10.塩水入口 11.水入口 12.淡塩水出口
13.苛性液および水素ガス出口 14.塩素ガス出口

図4.7 水平回転陰極式電解槽の概略図

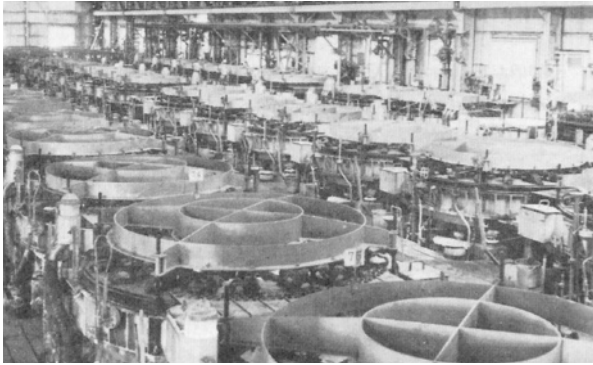


図4.8 旭硝子(株) 淀川工場 水平回転陰極式水銀法電解槽

ルガム濃度の低下、物質移動の増大などにより、電流効率が向上し、電槽電圧が低下し、高電流密度化が可能となるなどの利点があるとされている。図4.8⁽⁴⁹⁾には、旭硝子(株) 淀川工場の水平回転陰極式電解プラントの写真である。

水平回転式電解槽は、旭硝子(牧山工場、淀川工場)および昭和電工(川崎工場)に採用された。1960(昭和35)年頃の電流容量は、次の表のとおりである。

表4.2 水平回転陰極式電解槽の仕様

工場名	電流(kA)	電流密度(kA/m ²)	槽数	か性ソーダ月産能力(t/月)
旭硝子(牧山)	30	9.01	38	1,109
旭硝子(淀川)	30	8.93	38	
	26		2	
	56		1	
昭和電工(川崎)	30	9.01	40	1,155

5) 高電流密度化

この時期は、水銀電解槽の大型化が目立つが、これと相まって高電流密度化がなされていく。世界に先駆けて、10kA/m²を超え、高電流密度-低電槽電圧-低保有水銀量の技術が生み出された。

この高電流密度化は、後の金属電極の出現で一般的になるが、当時は黒鉛電極の時代であり、先人たちの努力が伺われるものである。表4.3に各電解槽の仕様を示した。

表4.3 クレハ式Double Back水銀法電解槽

社名	型式	電流(kA)	電圧(V)	陽極電流密度(kA/m ²)	備考
旭硝子	水平回転陰極式	26	4.3	10.76	昭和35年2月
呉羽化学	クレハHD-V型	70	4.6	10.64	昭和35年5月

4-2-2 隔膜法電解技術

終戦当時、国内に設置されていた隔膜法電解槽は、戦前に海外から導入されたものが多く、その電流容量も大きくなかった。

日本曹達は、戦後か性ソーダの需要が増加するに伴い、生産性の高い電解槽の開発が要請され研究開発の結果、1950(昭和25)年10月日曹複極式電解槽(図4.9)⁽⁵⁰⁾が工業化された。

この電解槽は、コンパクトに設計され床面積が小さい、設備費が安い、電力原単位がよい、保守が容易であるなどの特徴を有し、当時、日本曹達二本木工場の主力を成していた。

電解槽は142槽で、電流は4kA×5室=20kAであり、電流密度は0.78kA/m²、電槽電圧は3.4Vである。

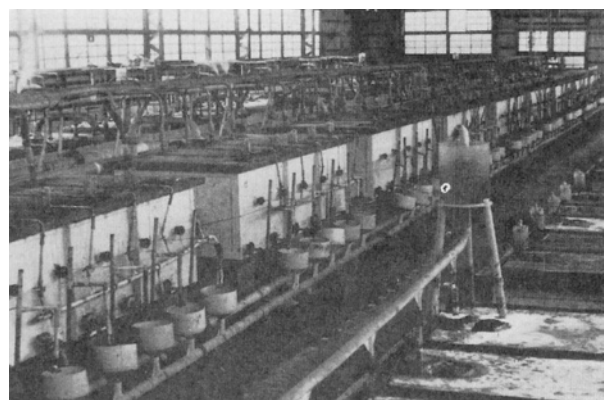


図4.9 日曹型複極式隔膜電解槽

日本曹達(株)は二本木工場は1920(大正9)年2月か性ソーダとさらし粉用塩素を自給する目的として中野有禮の発明による中野式水平隔膜法電解槽を設置し

て操業を始めている。その後、1931（昭和6）年頃より塩素と水素を多岐に利用して、無機薬品、有機薬品、農薬、油脂製品を生産している。しかし、終戦直後では、4kA、35槽×2系列程度の生産にとどまっていた。

三井化学工業では、在来の縦型円筒隔膜法をベースに複極式縦型円筒式電解槽を開発した。電流も在来の850Aから1.3kAに増流している。

三井化学工業株大牟田工業所では、塩素は硫化染料用モノクロルベンゼンおよび人造藍用モノクロル酢酸の製造を目的として、1932（大正7）年5月Allen Moor式隔膜法電解槽20槽を設置した。さらに、1927（昭和2）年3月に堅型円筒隔膜法電解槽を設計し、試運転を行なっている。1931（昭和6）年9月に全面的に本電解槽に切り換えている。1954（昭和29）年頃から電解槽の改良研究を行い、改良堅型円筒隔膜法電解槽Ⅰ型を完成した（図4.10）。1955（昭和30）年4月にⅠ型1系列（1.4kA×83槽）を、続いて1956（昭和31）年10月にⅡ型1系列（2kA×83槽）の運転開始した。

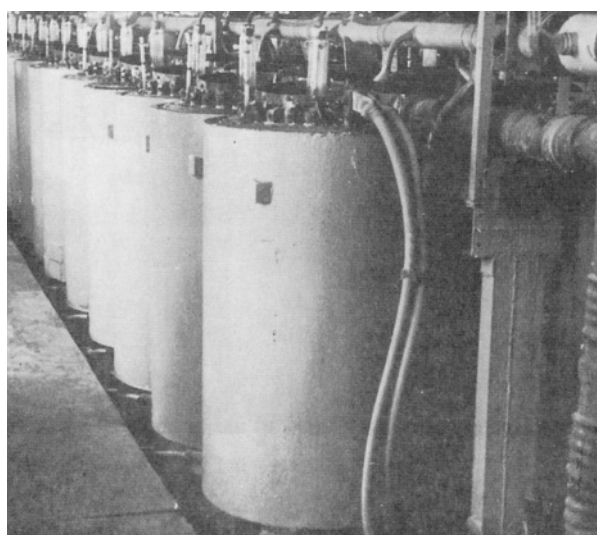


図4.10 三井化学工業(株)改良型堅型円筒隔膜式Ⅰ型電解槽⁽⁵¹⁾

鶴見曹達は、アーレン・ムーアKLM式電解槽（図4.11）⁽⁵²⁾を改良して、定格電流1.5kAから2kAに増流した。同社は、電解槽の能力向上および電槽電圧の低下に努力し、電圧収支の測定、電解槽の改良による電流分布の均一化、組立方式の改良および国産隔膜の使用など操業の改良に努めた。また、鶴見曹達は、わが国で初めて屋外に電解槽を設置している。本来、漏電の問題、水素と塩素の爆発の着火源となる太陽光（紫外線）を避けるなどで屋内設置が常識であったが、同社は検討の結果、安全性、作業性に特に大きな問題がないことが確認できたため、屋外設置となったものである。

鶴見曹達は、1934（昭和9）年、当時の昭和曹達（株）

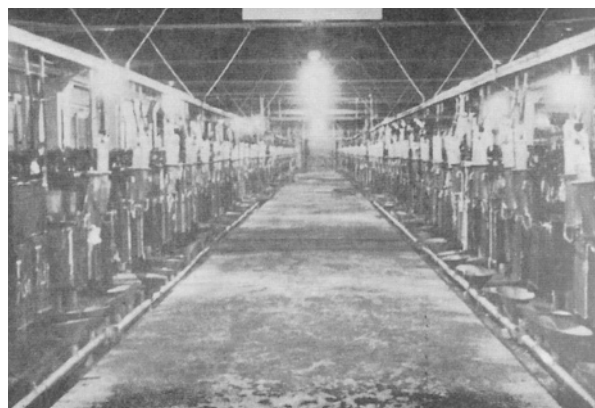


図4.11 鶴見曹達アーレンムーアKML式隔膜法電解槽

（現東亜合成）によって、主として味の素（株）へ塩酸を提供する目的でアーレン・ムーアKML型堅型隔膜法電解槽電流1.5kA、76槽×4系列が設置された。

その他としては、南海化学工業のNelson式電解槽の改良、旭電化工業のビルター・シーメンス式電解槽の改良による増流が図られた。

しかし、隔膜法の改良より水銀法の改良の方が生産能力の増加が大きく、生産性もよかったため、新規に電解プラントを建設または増設する場合は、隔膜法より水銀法を採用する工場が多い傾向であった。

5 | 波乱と新しい息吹の時代（昭和40年代）

5.1 時代の背景

技術的に見るとヘンリー・ベアー（Henri Beer）の金属電極の開発、伊国、デ・ノラ社の金属電極の実用化などにより、技術は大きな変換点を迎える。水銀電極を装備した水銀法電解設備が伊国から技術輸入され、わが国で大規模水銀電解槽としては最初に稼働することになる。

経済面でみるとこの時期は、高度成長の最終期であり、ソーダ工業も著しい伸びを示した。そのため、この生産拡大のため、主として水銀法の新工場の建設が行なわれたが、技術は、その殆どが伊国、デ・ノラ社からの輸入であった。

また需要面からみると、今まで生活密着型であるか性ソーダが需要を支配していたが、塩化ビニルなどの出現により、塩素需要主導型の時代に入る。1970（昭和45）年頃である。塩素需要主導の時代は、現在でも続いており、インバランス問題としてこの業界の宿命となっている。

昭和40年代になって特に高まってきた社会の環境公害に対する認識が、悲惨な水俣病のイメージによって反「水銀」意識となり、1973（昭和48）年5月の第3水俣病の新聞報道を契機としてソーダ工業界に飛火した。その結果、わが国が誇った水銀法電解設備の非水銀法への製法転換が短時間で決められた時代である。水銀法は、わが国が誇る電解ソーダ技術であり、ソーダ業界としては、クロードシステムの開発により水銀法の生き残りを図るが、結局、漁民騒動などの収拾のために非水銀法への「製法転換」という行政指導により、隔膜法への転換を開始することになる。

5.2 金属電極の出現

5-2-1 黒鉛電極

電解ソーダ技術にとって、電極は極めて重要なものである。特に陽極は重要で、当初無定形カーボンの使用から人造黒鉛の開発があり、長い間黒鉛陽極の時代が続いた。しかし、黒鉛陽極は電解槽で発生する次亜塩素酸などにより二酸化炭素となり消耗していくため形状が安定せず、極間調整など頻繁に行なう必要があり、また電解槽の内部の塩水温度の違いから、定期的に電解槽内で黒鉛電極を入れ替える作業が行なわれた。

また、黒鉛電極は板状であるため、発生した塩素ガ

スが大きな泡状となり電極下部に付着し、電槽電圧を上昇させることになる。そのため、塩素ガス気泡が大きくならない内に可及的速やかに電極表面から引き離す色々な工夫が行なわれた。黒鉛板に溝を切り、多孔板的に孔をあけた黒鉛陽極が主流を占めてくる。しかし、黒鉛電極に溝を設け、孔をあけることは、有効電解面を少なくすることで実質の有効電流密度をあげる結果となり、その限界があった。

電解ソーダに携わる技術者にとっては、消耗しない形状が安定した電極の出現が期待され、また数多くの研究開発が行なわれていた。

ここでは、黒鉛電極について少し詳しく説明する。

・大正年代から昭和初期

大正年代の創業期では、黒鉛電極は国産品がまったくなく、すべて米国アチェソン社の独占製品に依存し、大戦中はその途絶に悩まされたが、1924（大正13）年頃から1部独逸シーメンス製品によって代替され、さらに翌年には東海電極製造（株）の製品が品質的にはやや劣るものの一応使用可能性ありとして参入してきて、三者競争の形となった。

さらに、1933（昭和8）年には日本カーボン、1937（昭和12）年には日本窒素肥料も国産化に成功、品質・価格も漸次アチェソン社製品に対して対抗できるようになった。黒鉛電極の使用原単位は、昭和初期には、か性ソーダ1トンあたり10kg程度のものであったが、アチェソン社のXグレード、隔膜法の場合の油処理などにより5kgまで下がった工場も現れた。

・黒鉛陽極の改良

陽極に関する改良点は、(1) 発生した塩素ガスが大きな泡に発達しないうちに可及的速やかに陽極下面から引き離すこと、(2) 各部の導体抵抗・接触抵抗を減少させること、(3) 水銀との極間隔を適正に保つことである。(1) については、予想寿命と電流密度、および黒鉛の品質に見合った直径、個数および配列（例えば千鳥列）で小孔をあけたり、さらに適当な溝を切って対応した（図5.1）⁽⁵³⁾。

(2) については、接触面のメタリコン加工などが見られるが、呉羽化学工業では、

- ・陽極板と陽極棒の接触面をテーパー式よりねじ込み式にした。
- ・陽極棒の中に銅条を挿入した。
- ・陽極棒自体を黒鉛から銅棒に変えた。
- ・リード線を銅条から銅薄板に変えた。

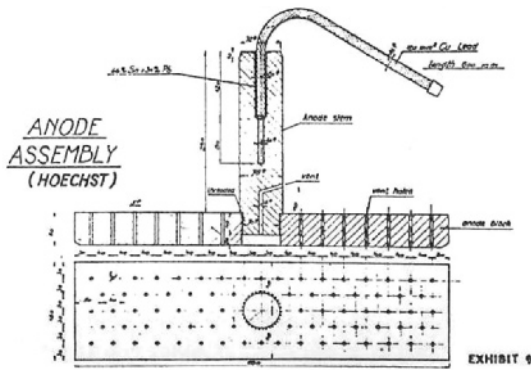


図5.1 黒鉛電極の平面図と断面図

(3) については、図5.2⁽⁵⁴⁾ に示すように電解板の下に鋭角の三角錐などで支え、電解板は消耗に従って、自重で落下し、極間は一定に保たれる。

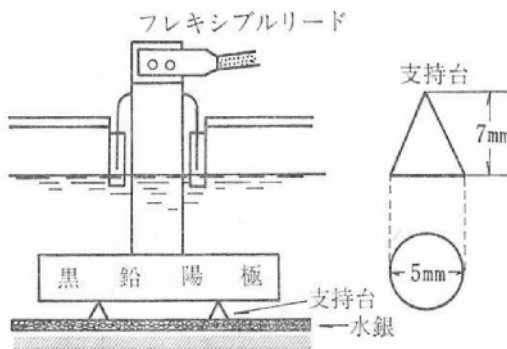


図5.2 水封式極間距離自動装置

・終戦から昭和30年代

黒鉛電極の品質については、この期間はあまり大きな進歩はない。

旭電化工業株では、塩素化油を気孔中に含浸処理した電極を開発使用したが、水平式では寿命は伸び経済性があったが、縦型の場合には発生塩素ガス気泡の電解面からの脱離が悪くなり電気抵抗の増加が発生した。

・昭和30年代以降

黒鉛電極品質の向上は、固有電気抵抗が向上、見かけ比重が大きくなったことが挙げられる。

また、黒鉛電極の電解部分の上部に不浸透処理を施し、そこに孔をあけて半田または易溶合金を鑄込み、これに銅または真鍮棒を接続し、さらに金属部分を耐食性樹脂パイプなどで被覆して導電部分を作成するようになった。これにより陽極部分の電圧降下が減少し、特に縦型電解槽では、電解槽の解体ごとに廃棄していた導電部分の黒鉛が金属となり、継続して使用されるので黒鉛原単位は向上した。その他、黒鉛電極の厚みを増したことで、水平電解槽の発生塩素ガス気泡を電解面から早く除去するための溝孔加工も大きな効果をもたらした。

5-2-2 耐久性陽極 (DSA) の開発

黒鉛電極が消耗するという欠点があることと、塩素過電圧が高いという問題があり、早くから耐久性陽極の研究開発が進められていた。白金および白金族は、塩素に対して耐久性があり、塩素過電圧も小さいことから早くから研究の対象に成っていた。わが国では鶴見曹達が白金系金属を用いた研究を行っている。

1) 金属電極の開発

工業電解用陽極として要求される特性は、

- ① 良好な電導体であること。
- ② 電極触媒能を有し、目的とした反応が選択的に起こり、過電圧が低いこと。
- ③ 耐食性、耐化学侵食性があること。
- ④ 機械的な剛性をもつこと。

これらの条件に適合する陽極として大きく2分類される。

- ・バルク型電極：黒鉛電極、鉛系電極、フェライト系電極
- ・コーティング型電極：白金族金属系電極、白金族金属酸化物系電極、卑金属酸化物系電極

食塩電解用陽極として、1890年代に白金陽極、マグネタイト陽極および黒鉛電極が実用化されたが、白金陽極は単面的には問題があり、黒鉛電極が主流を占めることになる。

その後は、コーティング電極の研究開発が盛んとなる。

- ・1900年初め、鉛の上に白金をコーティングした陽極
- ・タングステン、タンタルを基材にした白金族金属をコーティングする陽極
- ・1950年代となり、チタンがクロール法により工業生産が始まると白金あるいは白金合金を熱分解により被覆する電極の開発が盛んとなる。

2) 酸化物被覆チタン陽極 (DSA) の開発

1965年オランダのヘンリー・ベアーにより酸化物被覆チタン陽極が発明された。この電極は優れた特性を有し、チタンを基材としてその表面にRuO₂、TiO₂などの金属酸化物を熱分解法でコーティングしたものである。

この電極は、翌年の1966年に伊国の電気化学装置メーカーであるデ・ノラ (De Nora) 社によって実用化された。

わが国では、1969年から水銀法食塩電解槽の黒鉛電極に代わり、金属電極として商業規模で使用されることとなり、当時のエチレンプラント新設ラッシュに呼応して、わが国ソーダ電解工場に急速に普及していった。表5.1⁽⁵⁵⁾ は、デ・ノラ型水銀法電解槽による電圧分布例を示したものである。

表5.1 デ・ノラ型水銀法電解槽による電圧分布例

項目	陽極	
	金属電極(2mm) ^{注1)}	黒鉛電極(3mm)
陽極電位(V)	1.37	1.47
陰極電位(V)	1.85	1.85
陽極構造による電圧降下(V)	0.15	0.15
電解液抵抗による電圧降下(V)	0.40	0.60
気泡抵抗(V)	0.13	0.90
電槽電圧(V)	3.90	4.97
電流効率(%)	97	96
直流電力消費量(kWh/t-Cl ₂)	3,040	3,910

出典：日本ソーダ工業百年史（日本ソーダ工業会発行）

注1) 極間距離 注2) 電流密度はともに10kA/m²

気泡抵抗に大きな差があるが、前述したように発生した塩素ガスを大きな気泡に成長させずに可及的速やかに電極から分離させることは、金属電極が構造上優れているためである。

この金属電極は1970年に始めて水銀法設備に装着され、1981年にはわが国の水銀法電解槽は全てが金属電極(DSE)となった。一方では、DSE用の工業用純チタン展伸材の大量需要が挙げられる。1970年頃のわが国チタン業界にとっては、水銀法用DSAとそれに引き続く隔膜法用DSAに必要とされるチタン量は前代未聞の量であり、DSAは単独製品としては最大のチタン需要製品となった。図5.3⁽⁵⁶⁾に1970年にわが国で初めて水銀法電解槽に装着したものと同タイプの水銀法DSAである。



図5.3 水銀法用金属電極（ペルメレック電極提供）

隔膜法電解槽においては、第1次製法転換時点では、隔膜法DSAのデータ、実績が乏しかった。隔膜法用としては電解槽のタイプによりエキスパンド型、ボックス型、グラノール型の3種類がある。図5.4⁽⁵⁷⁾にエキスパンド型隔膜法用DSAを示した。

図5.5⁽⁵⁸⁾は、濃厚食塩水中での黒鉛電極とRuO₂被覆電極の塩素過電圧を示したものである。

・黒鉛電極とDSAの耐久性比較

黒鉛電極の消耗は、水銀法の場合、1.5~2.5kg/t-Cl₂



図5.4 隔膜法用金属電極（ペルメレック電極提供）

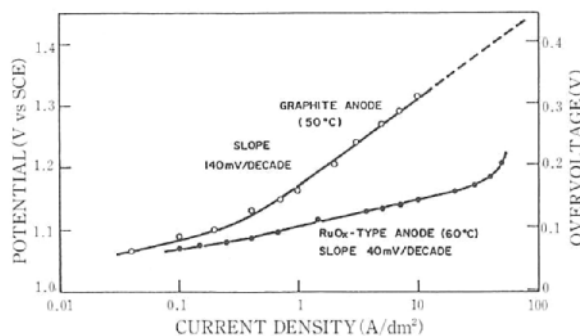


図5.5 黒鉛電極とRuO₂被覆電極の塩素過電圧

程度であり、隔膜法の場合3.0~4.0kg/t-Cl₂程度である。

一方、金属電極であるDSEの場合、コーティング材であるRuO₂などは消耗するが、消耗すれば再コーティングすればよく、その再コーティングは、約10年毎程度とされている。

3) TDK電極

RuO₂の電極は優れた電極であるが、唯一の欠点は塩素ガス中の酸素濃度が高いことである。TDK社はより酸素濃度の低い電極を開発した。その電極は、酸化パラジウムを用いている。

4) 鶴見曹達電極

鶴見曹達では、水銀法電解槽に劣らない隔膜法電解槽を開発するためには、特に陽極材料の特性向上ならびに隔膜材料の開発がなくては不可能であるという認識のもとに、陽極材料ならびに隔膜材料の開発に重点をおいて早くから研究を行なっていた。その結果、チタン基板に白金金属合金または酸化物を被覆した金属電極を開発した。

5.3 金属電極装着大電流高電流密度水銀法電解槽の導入

金属電極が開発されたため、電解槽の基本設計条件が大幅に改善され、水銀法食塩電解槽では $13\text{kA}/\text{m}^2$ と黒鉛電極では不可能とされていた高電流密度化が可能となり、かつ大電流電解槽が出現した。

この電解槽は、伊国のデ・ノラ社が開発しており、実用化規模の電解槽は、わが国が始めに導入をしている。

鹿島電解、三井東圧化学、岡山化成などが金属電極(DSA)を装着したデ・ノラ電解槽を導入している。

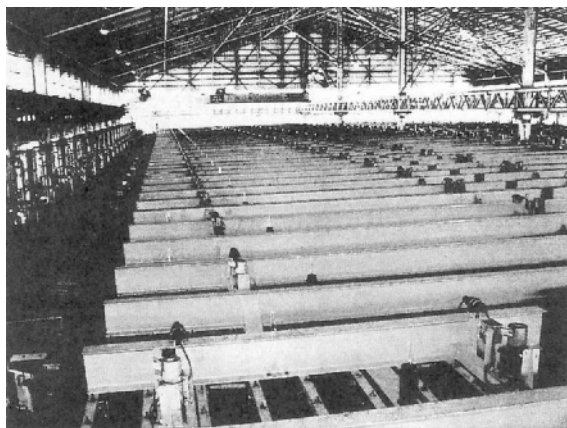


図5.6 鹿島電解 デ・ノラ式水銀電解槽

鹿島電解の採用した電解槽(図5.6)⁽⁵⁹⁾の仕様は、以下のとおりである。

電解槽形式	デ・ノラ 33M2
定格通電電流	450kA
定格電流密度	$13\text{kA}/\text{m}^2$
電解槽の大きさ	有効幅: 2.13m、有効長さ: 17.1m

しかし、開発まもないこれ等の電解槽を導入したために、その電解槽の運転において極めて困難な局面に置かれた。そのため、わが国電解技術者たちは積極的に電解槽の改善等に取り組み、その難局を乗り越えることができた。極論すれば、伊国で開発した電解槽を日本が実用化したといってもいい過ぎでない状況であった。

① 水銀バターの多量発生

いわゆる、水銀バターの多量の発生が起こった。水銀バターとは、水銀自体が粘度の高いバター状または粒状となり、流動性を失い、電解槽のエンドボックス側に溜まってしまうもので作業上大変問題があるものである。

黒鉛電極を装着した水銀法電解槽でも水銀バターは発生するが、デ・ノラ電解槽の場合の水銀バターはそれとは異なるものであった。原因は解汞搭内部の解汞粒を入れる籠がニッケルめっきされており、それが原因でバターが発生したものであった。

② 金属電極の焼損

DSA (Dimensionally Stable Anode) は、その名前が示すように寸法安定性の電極であり、極間調整は必要がないと思われがちであるが、しかし、実際は水銀面は、水銀バターの発生、底板自体の変動などで極間距離は常に変動している。また、水銀バターが水銀上に溜まるため、電流の短絡が起こりDSAが多量に焼損するトラブルが発生したため、作業が危うくなることが起こった。

デ・ノラ電解槽には、陽極保護装置:APD (Anode Protection Device) が設置されていたが、保護装置の性能としてはよいものでなかった。そのため鹿島電解、三井東圧化学、および岡山化成の3社は、共同研究で新たな陽極保護装置を開発している。次節で詳しく説明する。

5.4 水銀法電解槽の陽極保護装置の開発

金属電極を装備している水銀法電解槽は、短絡が起こると電極自体の破損につながるため、陽極保護装置は必要な装置である。

1970(昭和45)年に伊国から技術導入された陽極保護装置は、電解槽の母線、または電極群の電圧あるいは電流を測定しておいて、その検出値が設定値以上に達したら保護装置を作動させるものであった。

この方法であると一要素だけの検出方法であるために平常運転と異常運転を完全に区別することができず、したがって、ある程度の異常を許容するように設定するか、または必要以上に安全側に設定するかのいずれかであった。

そのため、実際の運転は、金属電極の破損することが頻繁に起こり、大問題となった。

三井東圧化学、岡山化成、および鹿島電解の共同研究により、電流値と電圧値を合成して作動させる新しい陽極保護装置を開発した。図5.7⁽⁶⁰⁾にそのアンプ特性を示した。

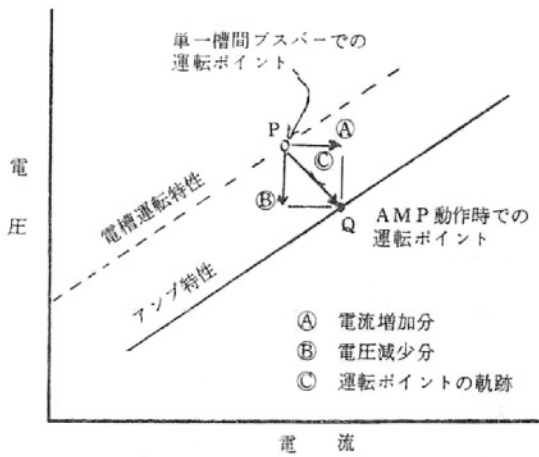


図5.7 アンプ特性

電流要素を第1信号とし、電圧要素を第2信号とし、別に調整した発生させた基準信号を第1信号を正、第2信号を負、基準信号を正とする符号関係において、これらの信号を組み合わせる代数的に計算し、得られた信号を偏差信号とし、その大きさと所定の設定値を比較し、偏差信号の大きさが設定値を超えたときに、操作信号を発し、電極昇降装置を動作させる。この技術は、海外ソーダ工場に多く採用された。

5.5 コンピューターによる電装電圧制御

金属電極を装着した水銀法電解は、電極の寸法安定性のために、プロセスコンピューターを用いて極間距離制御が可能となる。

1977 (昭和52) 年に三井東圧化学がコンピューターを使用した陽極-陰極の極間調整の研究を行い、開発に成功している。また、三菱ガス化学も同様な開発に成功している。

図5.8⁽⁶¹⁾ に電解槽の概念図を示した。電極を保持しているフレームに2つのモーターを設置し、このモーターをコンピューターにより制御するものである。検出端は立ち上がりブスバーの一定距離 (図5.9)⁽⁶²⁾ の電圧降下値を測定して電流に変換し、電流分布がより均一になるように制御する。コンピューター制御により約0.1V/槽低減可能となり、電圧勾配も低減している (図5.10)⁽⁶³⁾。

なお、この技術は水銀法の製法転換により水銀法がなくなったため三井東圧化学だけの採用であった。

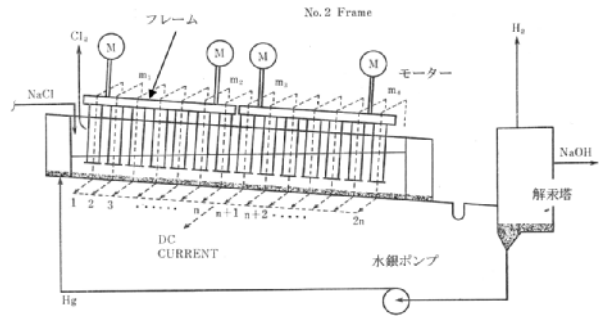


図5.8 コンピューター制御可能な水銀電解槽の概念図

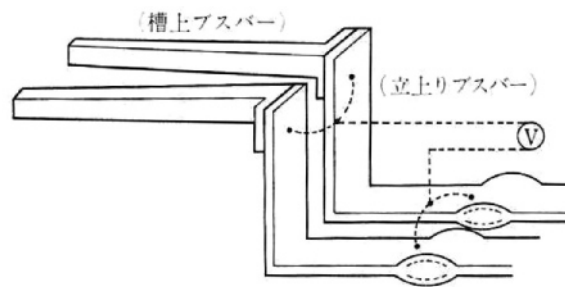


図5.9 電流検出位置

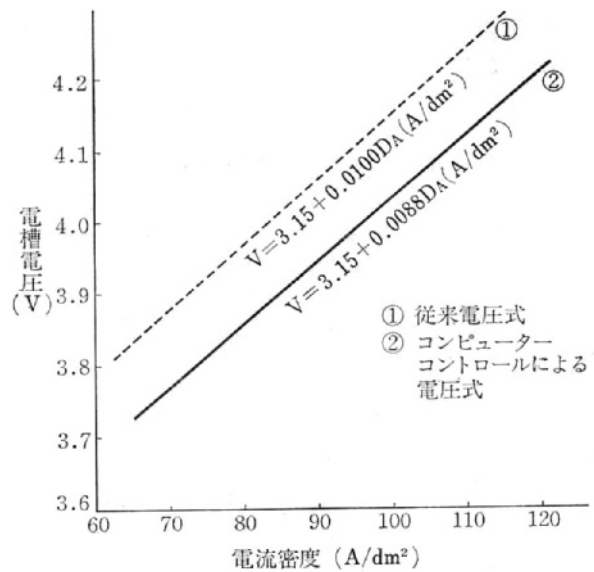


図5.10 従来方式とコンピューター制御による電槽電圧の比較

6 | 公害問題と製法転換

6.1 概要

昭和40年代になって特に高まってきた社会の環境公害に対する認識が、悲惨な水俣病のイメージによって反「水銀」意識となり1973（昭和48）年5月22日第3水俣病の報道を契機として問題化した。

水俣病は、アセトアルデヒド工場廃水に含まれたメチル水銀であるが無機水銀を使用していたソーダ工業に飛火した。それが、漁業関係者などの収入減や生計難、魚介類の摂取制限による国民生活と保健上の不安から、大きな社会的パニックを起こした。

政府は第3水俣病報道からわずか20日あまりで、「水銀等汚染対策推進会議」を開き、わが国の化学工業ではもちろん、世界の産業史上にも例のない「水銀法から非水銀法（隔膜法）への製法転換」を決定した。

6.2 第3水俣病

1973（昭和48）年5月22日の朝日新聞朝刊一面記事に、「有明海に第3水俣病」の見出しで、熊本大研究班の報告を取り扱った。

1973（昭和38）年3月の熊本地裁の全面勝訴からわずか2ヶ月後の5月に熊本大学の水俣病研究班は熊本県知事に対して「有明海沿岸で第3水俣病が発生」との報告書を提出した。

「第3水俣病」については1年後の1974（昭和49）年6月に環境庁の水銀汚染調査検討委員会が「現時点では水俣病とはいえない」と結論づけ1件落着した。

しかし、1973（昭和48）年5月22日の朝日新聞の報道以降、この日を境にしてマスコミによって水銀追放の大キャンペーンが繰り広げられていった。新聞の見出しだけで、魚が売れなくなり、漁民および流通関係者の生計も脅かされるようになった。

このマスコミ報道を機にソーダ工業は、漁民の攻撃の対象となり、大牟田地区から徳山地区、大分、水島、新居浜、富山地区と飛火して、全国的に拡大して行った。

6.3 水銀等汚染対策推進会議

政府は、PCB汚染、メチル水銀による水俣病、電解ソーダの排水水銀問題など一連の環境汚染による社会的騒動と国民の魚食に対する不安を鎮静化するための

緊急措置をとるために1973（昭和48）年6月に関係12省庁からなる「水銀等汚染対策推進会議」を設置した。

・第1回水銀等汚染対策推進会議

第1回水銀等汚染対策推進会議は、1973（昭和48）年6月に開催された。ソーダ工業は、1975（昭和50）年を極力、隔膜法に転換を図るというものであった。

・1973（昭和48）年11月に開催された第3回水銀等汚染対策推進会議は、隔膜法への転換については、1975（昭和50）年9月までに2/3の転換を終わり、1977（昭和52）年まで原則として全面転換を行うとされた。

・基礎産業局長の私的諮問機関としてソーダ工業製法転換推進対策会議を設置し、製法転換を進めるに当たって基本的事項を決定した。

6.4 隔膜法への転換

1) 隔膜法への転換で問題となった点

- ・既存の水銀法能力に匹敵する設備と技術を決められた短い期間内に如何に整備するか。
- ・隔膜法技術は、海外に求めざるを得なかった。
- ・隔膜法は水銀法に比べてエネルギー使用量が多いため、ボイラーの増設が必要となった（公害防止協定）。
- ・か性ソーダの品質低下問題があり、需要業界への対応が必要であった。

したがって、産学官での米国・カナダの実態調査、業界としては事前対策として米国より隔膜法か性ソーダを輸入、関係需要先に配布して、あらかじめ問題点の把握を行った。

2) 隔膜電解槽の導入

第1次製法転換に当たっては、実施までの時間が極めて短時間であったために、ほとんど技術の検討する時間もなく、米国から大容量の隔膜電解槽が導入された。導入された隔膜電解槽の仕様などを表6.1⁽⁶⁴⁾に示した。導入された隔膜法電解槽は、Diamond Shamrock Chemical Co.のDS-45型（図6.1）⁽⁶⁵⁾、DS-85型、Hooker Chemical and Plastic.のH-2型（図6.2）⁽⁶⁶⁾、H-4型、ならびにPPG Industries Incorp.のGlanor1144型（図6.3）⁽⁶⁷⁾などであった。

表6.1 海外から導入された隔膜法電解槽

会社名	Diamond Shamrock			Hooker		PPG
型式	MDC55	MDC29	MDC8	H-2A	H-4A	GLANOR V-1144
電流(kA)	75~150	35~80	10~25	80	150	792(72kA×11)
電流密度(kA/m ²)	1.37~2.74	1.21~2.76	1.30~3.26	2.217	2.325	1.975
電槽電圧(V)	3.00~3.62	2.90~3.62	2.92~3.84	3.67~3.72	3.65~3.70	3.55×11
電流効率(%)	95	95	95	96.5~97.5	96.5~97.5	96~97
直流電力原単位 (kWh/t NaOH)	2,120~2,550	2,050~2,550	2,060~2,710	2,550	2,535	2,452~2,478

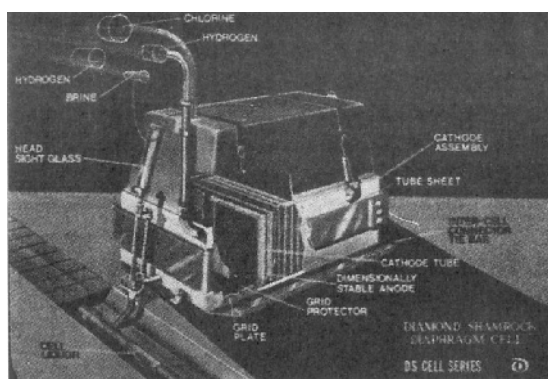


図6.1 Diamond Shamrock製 DS-45型隔膜法電解槽

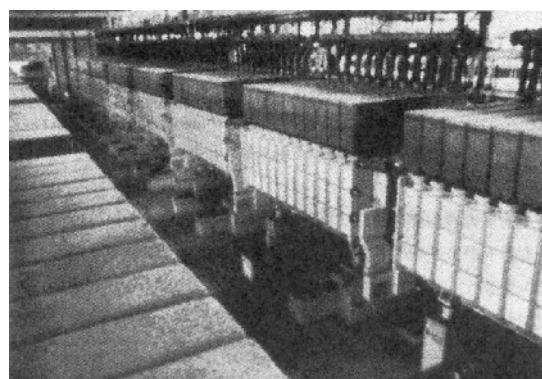


図6.3 PPG Glanor電解槽

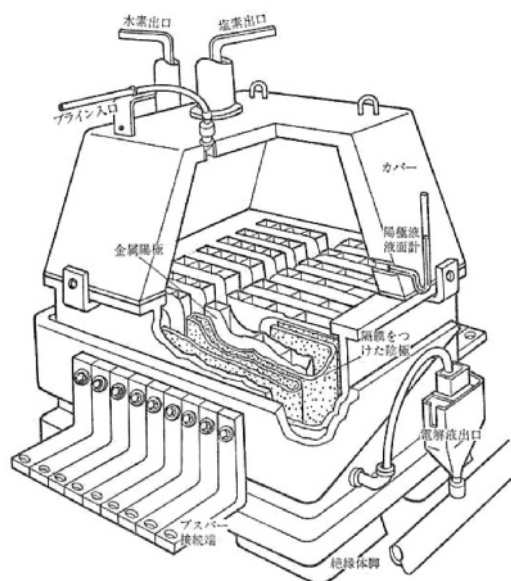


図6.2 Hooker型 H-2型電解槽

・Diamond Shamrock社のDS型隔膜法電解槽は、陽極、陰極缶、セルヘッドの3つの主要部品から構成されている。非常にコンパクトに設計されている。陰極缶の陽極液に触れる部分は、全て陰極金網で作られ、それらが隔膜で覆われて陰極として役立つようになっている。

・Hooker社のH型電解槽

・PPG社/De nora社のGlanor電解槽

複極タイプの隔膜法電解槽である。DS電解槽と同じく、陰極側で陽極液に触れる内面は全て陰極金網でつくられ、そこはアスベスト隔膜で被覆され、陰極として働くように設計されている。陽極側の内面はチタンでライニングされている。

また、プラントの数は少ないが、わが国の電解槽に金属電極を挿入して改良した隔膜法電解槽 (表6.2)⁽⁶⁸⁾ もあった。

表6.2 わが国技術の隔膜法電解槽

会社名	日本曹達(株)	昭和電工(株)	鶴見曹達(株)	呉羽化学工業株
型式	DM-50	SD-8	TSBM-6	SK-330
電流(kA)	250(50kA×5)	80	30	330(5.07kA×65)
電流密度(kA/m ²)	2.0	1.85	2.0	2.34
電槽電圧(V)	18(3.6×5)	3.3	3.42	3.25~3.45
電流効率(%)	96	96	96.5	96.5
直流電力原単位 (kWh/t NaOH)	2,515	2,305	2,375	2,260~2,400

日曹型複極式隔膜電解槽（図6.4）⁽⁶⁹⁾に金属電極を組み込んで大容量化した電解槽を千葉塩素化学（株）では採用している。鶴見曹達（株）は従来から隔膜法電解槽を操業してきたが、大容量化のために自社技術による金属電極を装着したボックス型電解槽（図6.5）⁽⁷⁰⁾を開発した。

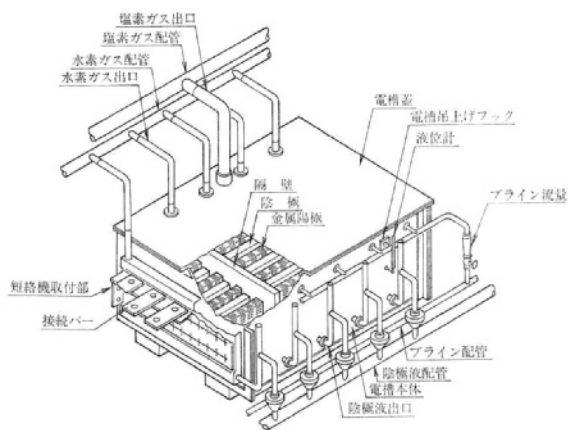


図6.4 日曹式型複極式隔膜電解槽

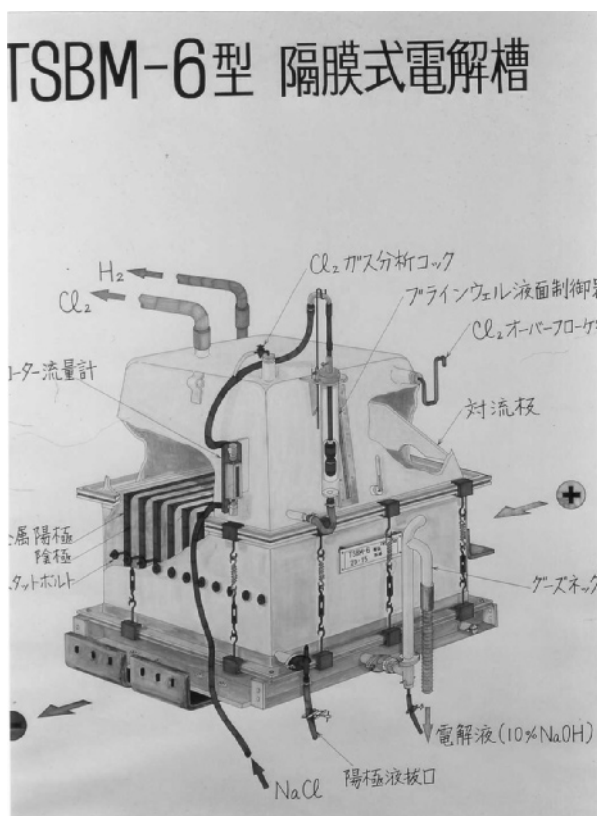


図6.5 鶴見曹達TSBM-6型電解槽

隔膜法電解設備が、米国から技術導入された関係で、か性ソーダ濃縮用の蒸発缶も米国から導入された。スエンソン式、ザレンバー式、およびブローノックス式である。

表6.3に第1次製法転換で採用した隔膜法技術を示す。

表6.3 第1次製法転換時採用技術

技術	工場数	月産能力 (NaOH-t)
Diamond Shamrock	13	63,025 (27%)
Hooker	10	56,991 (25%)
De nora/PPG	4	56,302 (24%)
国産技術	12	54,141 (25%)
	39	230,458 (100%)

6.5 第2次製法転換の延期とイオン交換法の工業化

第1次製法転換は、経営の悪化、か性ソーダ品質の悪化などで第2次製法転換は、開発中のイオン交換膜法技術の完成を待って行うように方向転換した。そのため、「イオン交換膜技術評価委員会」の設置が行なわれ、調査することになった。

イオン交換膜技術評価委員会から「内外10数社の開発状況を調査した結果、既に数社の技術は工業化可能な水準に達しているが、工業プラントでの運転実績が少ないため、工業化可能というためには、商業プラントの開始後、少なくとも2年間程度の実証データが得られるまで観察の必要がある」との報告書が提出された。したがって、第2次製法転換に関する決定が約2年間に持ち越されることとなった。

1) イオン交換膜法の開発

1979（昭和54）年6月、「イオン交換膜法評価専門委員会」は、イオン交換膜法の技術は工業化技術として確立した水準にあると評価した。しかし、日本ソーダ工業会は「第2次製法転換に関する要望書」各界に提出し、ソーダ工業および需要業界の混乱を最小限にするために、少なくとも1984（昭和59）年まで5年間の期間を認められたいというものであった。

1979（昭和54）年9月に開催された第5回水銀等汚染対策推進会議では、未転換工場のイオン交換膜法への転換は、1984（昭和59）年末を目途に完了すると結論を出した。

7 | イオン交換膜法食塩電解槽の出現

7.1 イオン交換膜

イオン交換膜の歴史は古く、電気透析による海水の濃縮が有名である。

しかし、食塩電解への使用は、陽極側が塩素、陰極側が高濃度アルカリに晒されるため、直接使用することができなかった。

1972年DuPontは、フッ素樹脂系のイオン交換膜法を公表した（商品名Nafion）。この膜は、パーフルオロスルホン酸樹脂からなる。この開発により、食塩電解での使用が可能となったが、しかし、パーフルオロスルホン酸膜のみでは、電流効率が低く、実用上問題があった。そのため、イオン交換容量の異なる2層からなる膜が開発された。現在では、ベースポリマーをパーフルオロスルホン酸膜とし、陰極側にパーフルオロカルボン酸膜を配したイオン交換膜が主体である。

現在、食塩電解用イオン交換膜が供給できる会社は、日本では旭化成および旭硝子であり、海外では米国のデボンのみである。

旭化成では、1973（昭和48）年にパイロットプラントを立上げ、1975（昭和50）年に商業プラントの稼働に入っているが、当初使用したイオン交換膜はデボン社製のパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜を使用したため高い電流効率を得ることができなかった。その後、陰極側をパーフルオロカルボン酸系膜とすると高い電流効率を得られることを発見したが、当時はカルボン酸系の膜の製造法が確立していなかったため、スルホン酸基を化学反応で変化させてカルボン酸基にすることを発見している。その後、自社技術によるスルホン酸ポリマーとカルボン酸ポリマーを原料として、2層膜の高性能イオン交換膜の生産に成功している。

旭硝子は、1974（昭和49）年にカルボン酸をイオン交換基とするフッ素系イオン交換膜ポリマーの合成に世界で初めて成功している。1975（昭和50）年にパイロットプラントを自社膜で立上げ、さらに1978（昭和53）年に商業プラントを立ち上げている。旭硝子イオン交換膜の特徴は、イオン交換容量の異なるカルボン酸系膜の2層膜である。カルボン酸系イオン交換膜は、高電流効率を示すが電気抵抗が高いという課題があった。そのため、陽極側にイオン交換容量が大きく電気抵抗の低いポリマーフィルムを、陰極側に

はイオン交換容量が小さく高い電流効率を得られるポリマーフィルムを積層した2層構造イオン交換膜を開発した。

なお、図7.1⁽⁷¹⁾にイオン交換膜の基本的な構造を示した。

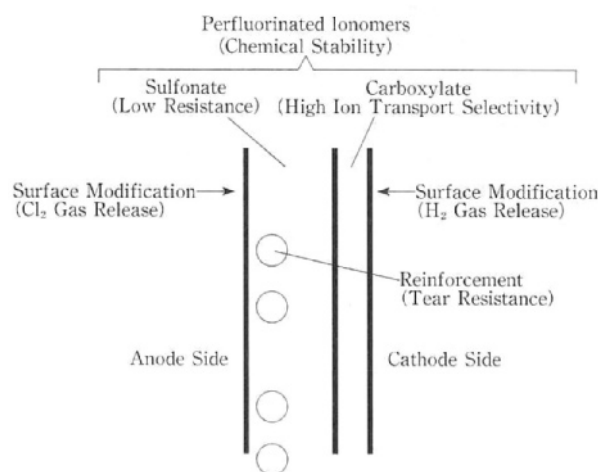


図7.1 イオン交換膜の基本的な構造

7.2 イオン交換膜法電解槽

フッ素樹脂系イオン交換膜の開発により、イオン交換膜法食塩電解槽の稼働が可能となった。わが国が先鞭をきって開発に取り組み、開発に成功している。現在では、イオン交換膜法電解槽技術を有する会社は、日本では、旭化成、旭硝子、およびクロリンエンジニアズであり、海外では、ICI（英国）、ヘキスト・ウーデ（独）などである。

1) 旭化成

旭化成製イオン交換膜法電解槽は、フィルタープレス型複極式電解槽を採用している。電解槽の特徴としては、大型・加圧式・電解液の外部強制循環方式を採用していることである。その後、常圧・自然循環型の電解槽も開発をしている。

図7.2⁽⁷²⁾に、1975（昭和50）年に世界で最初の商業プラントとして稼働したML32FC型イオン交換膜法電解槽を示した。1782（昭和57）年同社は、世界最大の有効電解面積を持つML60FC型（図7.3⁽⁷³⁾）を開発した。その後、1991（平成3）年に自然循環型のイオン交換膜法電解槽（図7.4⁽⁷⁴⁾）を開発している。夫々の電解槽の仕様などは、表7.1⁽⁷⁵⁾に示すが、ML32、ML60は夫々2.69m²、5.1m²の有効電解面積を有する複極式電

解槽で、実用化されている電解槽では最も大型の電解槽である。図7.5⁽⁷⁶⁾に基本構造を示すが、多数のエレメント（単一電解槽）を油圧式加圧機で締め付けている。陽極室（Ti製）、陰極室（Ni製）とは、仕切板を介して接続されている。陽極液・陰極液ともに外部循環を行い、内部ガスの抜き出し、電解液の均一化などを行なっている。

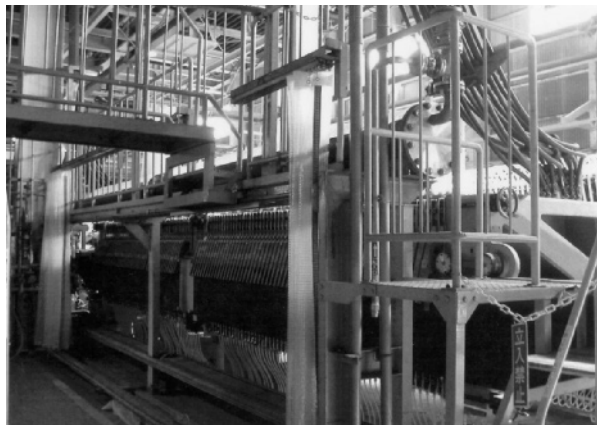


図7.2 旭化成ML32FC型イオン交換膜法電解槽



図7.3 旭化成ML60FC型イオン交換膜電解槽

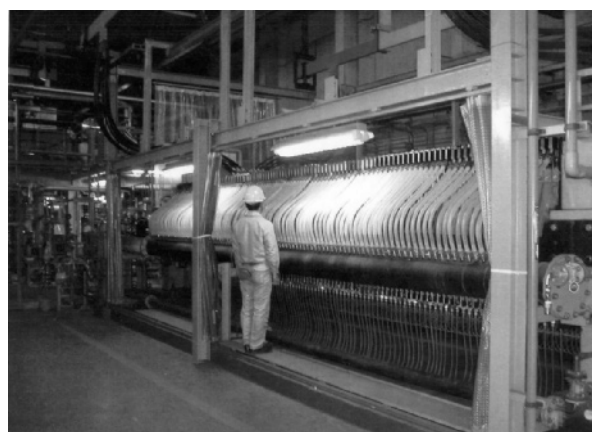


図7.4 旭化成ML32NC型イオン交換膜法電解槽

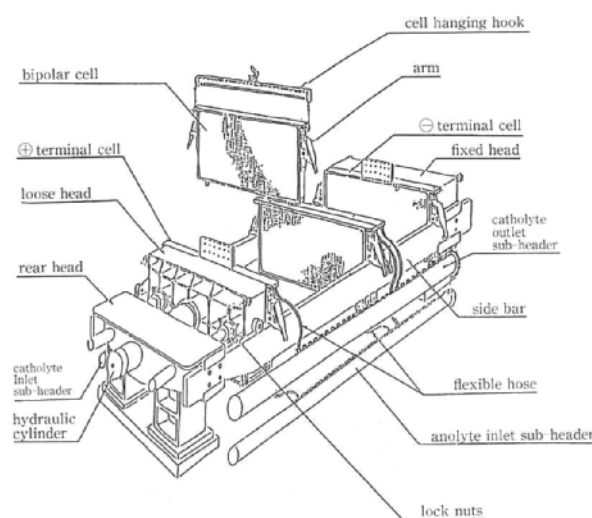


図7.5 旭化成ML32、60型電解槽の構造

表7.1 国内主要イオン交換膜法電解槽の代表的な仕様

(出典 ソーダハンドブック 日本ソーダ工業会発行 1998)

項目/社名	単位	旭化成	旭化成	旭化成	旭化成	旭硝子	旭硝子	旭硝子	クロリンエンジニアズ	東ソー/クロリンエンジニアズ	トクヤマ	東ソー
呼称名		ML32FC	ML60FC	ML32NC	ML60NC	AZEC-M3	AZEC-F2	AZEC-B1	DCM416×2	BiTAC873	TES-DN-270	TMB-B-325
型式		複極式	複極式	複極式	複極式	単極式	単極式	複極式	単極式	複極式	複極式	複極式
定格電流	kA	10.8	20.3	10.8	20.3	331.2	342	14.4	170	16.40	10.56	16.40
最大電流	kA	13.5	25.4	16.2	30.5	441.6	384.75	17.28	194	19.68	13.20	16.40
単位セル数		81	86	81	86	552	50	80	16×2	73	110	25
定格電流密度	kA/m ²	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.0	5.0	3.5	5.0	4.0	5.0
最大電流密度	kA/m ²	5.0	5.0	6.0	6.0	4.0	4.5	6.0	4.0	6.0	5.0	5.0
電槽電圧(定格時)	V	3.00	3.00	3.00	3.00	2.93	3.18	3.08	3.06~3.15	3.08~3.15	2.95	3.22~3.32
電流効率	%	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96~96.5	96~96.5	96.0	94.5~95.5
電解電力原単位	kWh/t ・NaOH	2,095	2,095	2,095	2,095	2,046	2,220	2,150	2,136~ 2,187	2,150~2,187	2,060	2,283~ 2,329

2) 旭硝子

旭硝子は、電槽電圧の大幅な低減と経済性の高い電解槽を目的としてAZEC-M3単極式電解槽を開発した。図7.6⁽⁷⁷⁾にその構造を示す。陽極室枠は特殊ゴムフレームでできている。電解槽外部に設けた連結配管で電解槽の上部と下部をつなぎ、電解液の自然循環を行なわせている。電気の供給排出は電解槽の側面から行い、極間には電流分布用にプスパーが設けられている。有効電解面積は0.2m²と小型である。この電解槽は、ゼロギャップ電解槽として極間距離がゼロとした電解槽である。

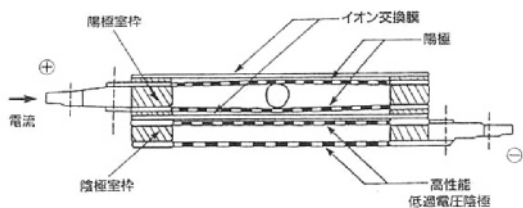


図7.6 旭硝子AZEC-M3イオン交換膜法電解槽

旭硝子は引き続き電解面積の大型化に対応した単極式の金属室枠電解槽AZEC-F2 (図7.7)⁽⁷⁸⁾を開発した。F2電解槽はAZEC-M3と同様、単板陰極を採用することで構造の簡素化がなされている。電解槽上部には電解液ホルダーを設置し、十分な自然循環を確保することにより、大型化に伴う電解面での濃度分布形成を解消している。

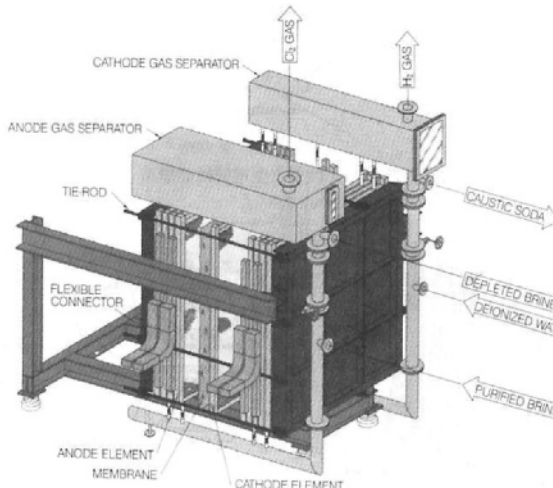


図7.7 旭硝子AZEC F-2イオン交換膜法電解槽

さらに、旭硝子は単極式電解槽に加えて複極式電解槽の開発を行いAZEC B-1 (図7.8)⁽⁷⁹⁾として実用化した。この電解槽は電解液の内部循環方式を採用することにより、電解液の均一化を図っている。

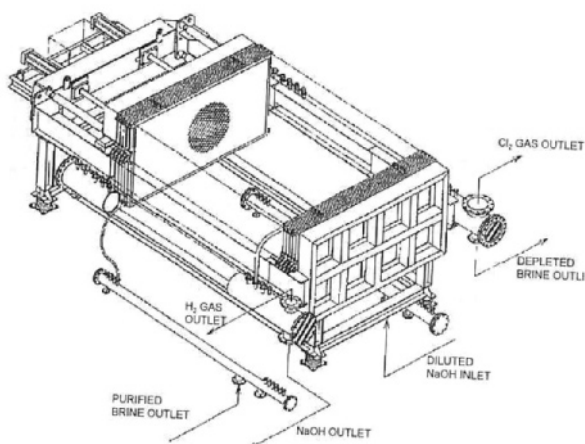


図7.8 AZEC-B1イオン交換膜法電解槽

3) クロリンエンジニアズ

CMC型イオン交換膜法電解槽を開発した。図7.9⁽⁸⁰⁾にその構造を示す。特徴的なのは、電流の供給排出が電解槽の下で行なわれていること、内部のカレントディストリビュータを筒状としてダウンカマーの役目をさせて、その内（電解液）外（電解液とガスの混合）の比重差を利用して電解液を自然循環させている。また槽間プスパーおよび給排液配管の接続を節約するため、2槽の電解槽を1槽に組み立てている電解槽 (DCM416×2) が多い。

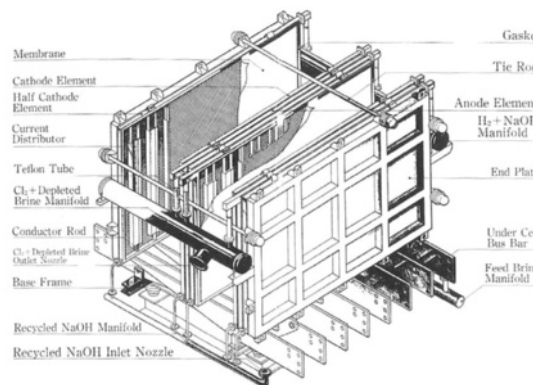


図7.9 クロリンCME電解槽

BiTAC型電解槽は、東ソーと共同開発された電解槽で複極式である。電流密度5~6kA/m²と高電流密度運転指向の電解槽である (図7.10)⁽⁸¹⁾。

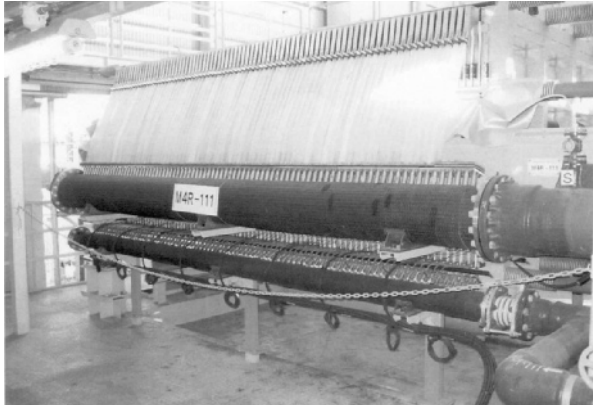


図7.10 Bitacイオン交換膜法電解槽

4) その他

トクヤマは、TBS-DN型電解槽を開発、複極式電解槽である(図7.11)⁽⁸²⁾。また、低水素過電圧陰極(LOCK)を開発している。

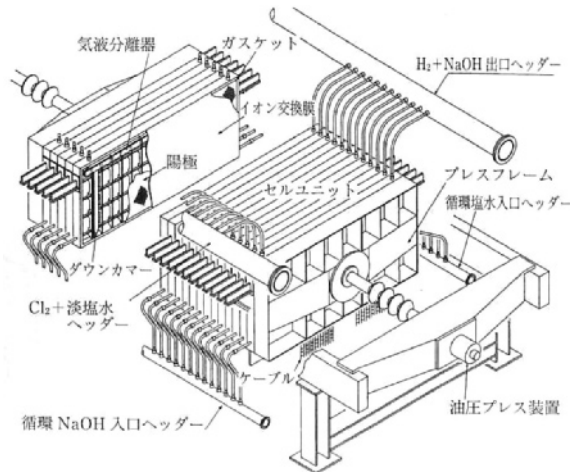


図7.11 トクヤマTSE-DN電解槽の構造



図7.12 東ソー TMB型電解槽

東ソーは、複極式電解槽であるTMB型電解槽を開発している(図7.12)⁽⁸³⁾。

5) 国外のイオン交換膜法電解槽

国外では、食塩電解用イオン交換膜は、米国のデホン社が唯一製造している。当初は、スルホン酸系のイオン交換膜であったが、その後スルホン酸およびカルボン酸系の2層膜となった。

イオン交換膜法電解槽は、伊国、デ・ノラ社のDD型電解槽がある。この電解槽は、要素部品の組み立て方により、複極式、単極式いずれにも可能な電解槽である。また、その後開発された電解槽にDN型がある。この電解槽は、複極式電解槽である。

独国のKrupp Uhdeは、UH型電解槽を開発した。この電解槽も複極式、単極式いずれの組立もできる。

英国のICIは、FM21型単極式電解槽を開発している。この電解槽は有効電解面積が0.27m²と小さく、構造が簡単で、取扱いメンテナンスが容易であるとされている。

OxyTec社は、MGC電解槽を開発した。この電解槽も複極式、単極式いずれの電解槽にできる。なお、これ等の電解槽の仕様などは表7.2⁽⁸⁴⁾に示した。

表7.2 国外主要イオン交換膜法電解槽の代表的な仕様

項目/社名	単位	De nora	De nora	Krupp Uhde	ICI	Oxytec	Oxytec	Oxytec
呼称名		DD350	DN350	HU	FM21	MGC	MGC-BP	MGCdensePak
型式		複極式	複極式	複極式	単極式	単極式	複極式	単極式
定格電流	kA	12.25	17.50	13.60	79.38	225.00	7.50	75.00
最大電流	kA	17.50	28.00	16.32	105.84	270.0	9.00	90.00
単位セル数		30	90	160	98	30	60	30
定格電流密度	kA/m ²	3.5	5.0	5.0	3.0	5.0	5.0	5.0
最大電流密度	kA/m ²	5.0	8.0	6.0	4.0	6.0	6.0	6.0
電槽電圧(定格時)	V	3.10	3.15	3.12	3.00			
電流密度	%	96.0	96.5	96.0	96.0	98.0	98.0	98.0
電解電力原単位	KWh/t · NaOH	2,164	2,188	2,178	2,095			

7.3 水銀法および隔膜法電解槽改造 イオン交換膜法電解槽

1) 水銀法電解槽改造イオン交換膜法電解槽

水銀法電解槽からイオン交換膜法電解槽に製法転換する際に、2つのやり方が存在した。一つは、水銀法電解槽を全て廃棄して新しいイオン交換膜法電解槽にするケースと、水銀法設備を改造してイオン交換膜法設備にするケースである。

鐘淵化学工業では、既存の水銀法電解槽を改造してイオン交換膜法設備（HI型）としている（図7.13）⁽⁸⁵⁾。この電解槽は、既存の電源設備も有効に利用するため、 $5\text{kA}/\text{m}^2$ の高電流密度で運転された。水平式電解槽であり、長手方向に11mもあり、電解液濃度の均一化、塩素および水素ガスの分離など特殊技術を要したが、実用化に漕ぎつけている。

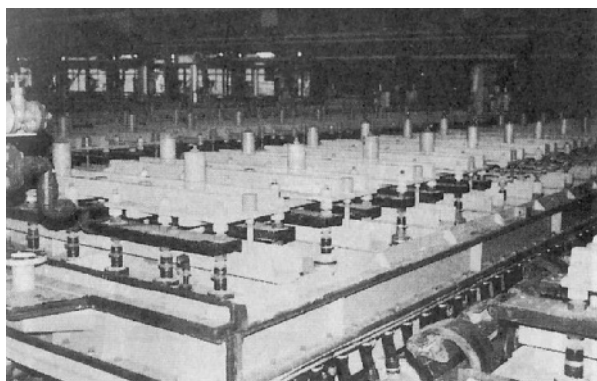


図7.13 カネカHI電解槽

2) 隔膜法電解槽改造イオン交換膜法電解槽

第1次製法転換で水銀法電解槽から隔膜法電解槽に転換したが、高性能のイオン交換膜法へ再転換する企業が出てきた。この場合も、隔膜法電解槽を廃棄して新しいイオン交換膜法にするケースと、隔膜法電解槽を改造してイオン交換膜法電解槽にするケースが存在した。

鐘淵化学は、HookerH4型隔膜法電解槽をイオン交換膜法電解槽（DI型）に改造した（図7.14）⁽⁸⁶⁾。また、

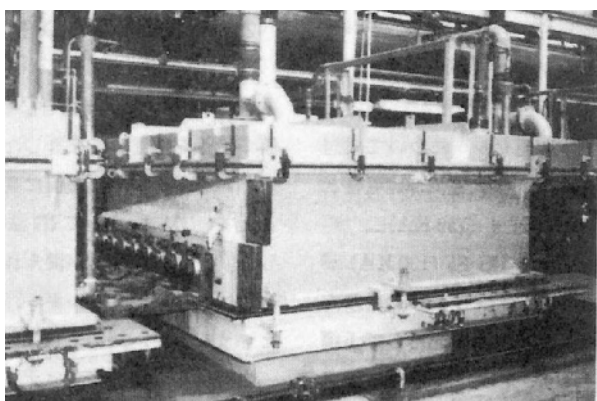


図7.14 カネカID電解槽

その構造を図7.15⁽⁸⁷⁾に記した。イオン交換膜を加工して陰極を覆うようになっている。陽極、陰極ボックス、陽極カバーはそのまま利用されている。

クロリンエンジニアズ、三井化学、徳山曹達などの共同開発で、ダイヤモンド・シャムロック（当時）のMDC-29、MDC-55型隔膜法電解槽をイオン交換膜法に改造した（MBC型、図7.16）⁽⁸⁸⁾。

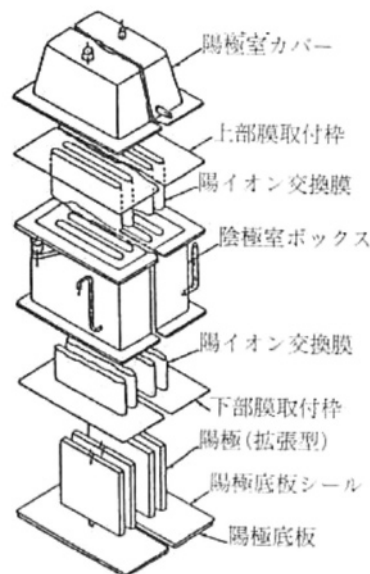
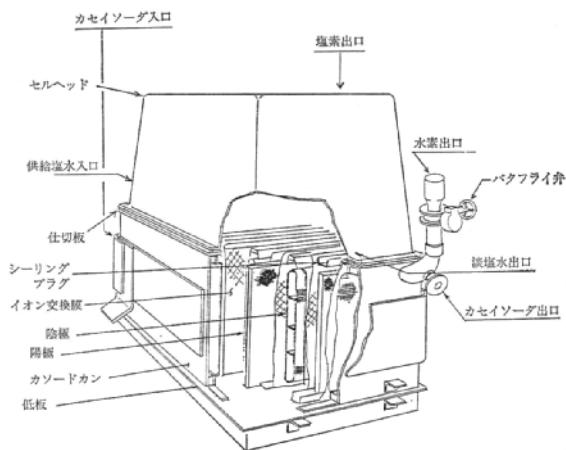
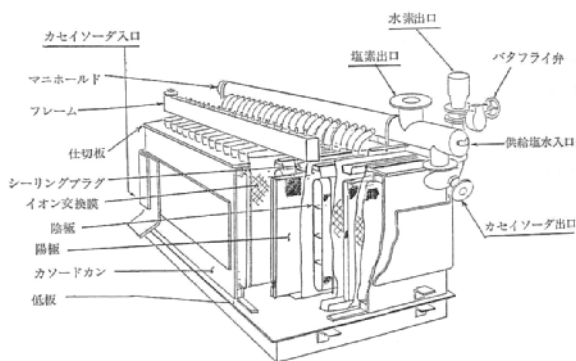


図7.15 ID電解槽の構造



MBC A TYPE CELL



MBC B TYPE CELL

図7.16 MBC型電解

なお、水銀法および隔膜法電解槽改造イオン交換膜法電解槽の様子は、表7.3⁽⁸⁹⁾に示した。

表7.3 隔膜法電解槽、水銀法電解槽をイオン交換膜電解槽に改造した電解槽の様

項目/社名	単位	クロリンエンジニアズ		鐘淵化学工業	
		MBC-29B	MBC-55B	ID	HI
型式		単極式	単極式	単極式	単極式
定格電流	kA	60	120	155	100
最大電流	kA	80	150	155	100
定格電流密度	kA/m ²	2.07	2.18	2.43	5.00
最大電流密度	kA/m ²	2.76	2.73	2.43	5.00
電槽電圧(定格時)	V	3.20	3.22		
電流効率	%	96.0	96.0	95~96	94~96
電解電力原単位	KWh/t NaOH	2,237	2,251	2,230~ 2,330	2,450~ 2,640

(出典 ソーダハンドブック 日本ソーダ工業会発行 1998)

7.4 活性陰極

イオン交換膜法電解槽における水素過電圧は、0.4V程度の大きな電圧である。この過電圧を下げる研究が多くなされた。徳山曹達、東亜合成、旭化成、旭硝子など各社が競って開発を行なった。旭硝子は電気化学

的に再充電可能な水素貯蔵合金をラネーニッケルと共に複合めっき法により基体上に共析させた陰極を開発している(図7.17)⁽⁹⁰⁾。

徳山曹達は長年にわたって活性陰極の開発を推進しており、低い水素過電圧を示す活性陰極であるLHOCシリーズを生み出している。更に活性のあるニッケル-スズ合金の活性陰極を開発している。

東亜合成は、分散めっきを応用したコーティング層からなる優れた分散特性を持つ活性陰極を開発した。その主成分はニッケル-活性炭である。

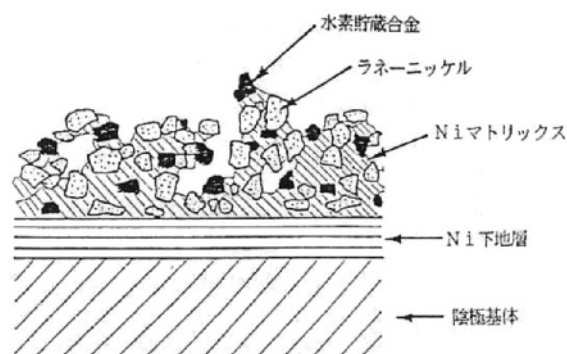


図7.17 旭硝子活性陰極の概念図

8 | 新しい息吹ガス拡散電極法食塩電解技術 (91)

8.1 概要

ソーダ工業は、塩化ナトリウムの電気分解により、か性ソーダ、塩素などを生産する基礎素材産業で日常生活にも欠かせないものとなっているが、電力多消費型産業である。ソーダ工業で使用される電力（平成13年度に約113億kWh）は、わが国の産業用の約3%、化学工業の約18%を占める大きなものとなっている。また、わが国にとって省エネルギーは、わが国のエネルギー消費量削減の観点から極めて重要なものである。

ソーダ工業においても、過去、省エネルギー化に努力し、20年間で電力使用量を約20%削減した。

抜本的な省エネルギー技術として、燃料電池などに用いられているガス拡散電極を改良して食塩電解技術に用いると消費電力が約40%削減されることが予想されていることから、大幅な省エネルギーを実現するため、1985（昭和60）年に、日本ソーダ工業会の技術委員会が開発研究を決議した。

このプロジェクトは、1993（平成5）年から国の助成金を得て開発が更に進み、現在、実用化研究を終了し、実プラントに設置して実証試験が予定されている。

なお、図8.1に製法別の電力原単位（か性ソーダベース）の比較図を示した。工業化技術として、現在イオン交換膜法が最も省エネルギー型であるが、それに対してガス拡散電極法は更に40%の電力消費量の削減が可能である。

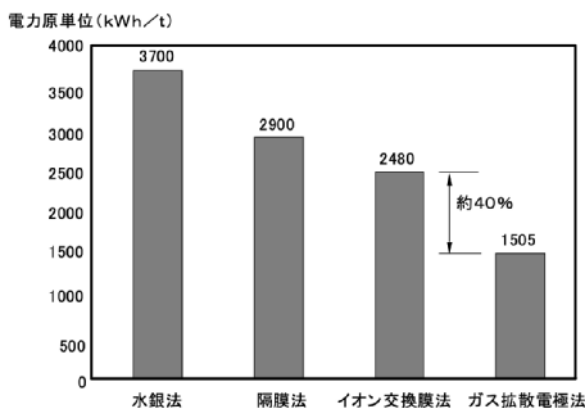


図8.1 製法別電力原単位の比較（か性ソーダベース）

8.2 原理

図8.2に従来型であるイオン交換膜法電解槽とガス拡散電極槽の概念図を示した。陽極が設置されている陽極室は従来型と変わらないが、陰極室は従来法イオン交換膜法電解槽はNi等の金属陰極であるが、ガス拡散電極法の陰極にはガス拡散電極を用いる。

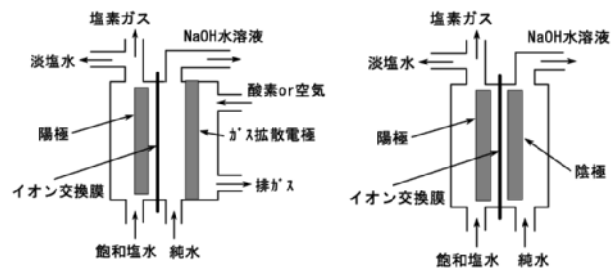


図8.2 従来法イオン交換膜法とガス拡散電極法との電解槽の比較（概念図）

ガス拡散電極（図8.3）は、反応層とガス供給層の2層からなる。ガス供給層には集電体が組み込まれていて、電流の給排電を行なう。反応層は、疎水性、および親水性カーボンブラック、PTFE、触媒（Ag）と構成される。また、ガス供給層は疎水性カーボンブラックとPTFEから構成される。ガス供給層の裏面から酸素ガスが供給され、反応層で水素と反応する。反応層の内部は反応ガス相と電解液相、および触媒の三相帯界面が構成されている。

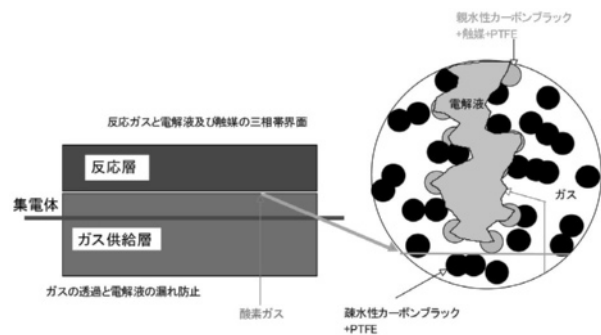


図8.3 ガス拡散電極の構造

従来法イオン交換膜法電解槽は、陽極室において塩素ガス、陰極室においてか性ソーダ、水素ガスができるが、ガス拡散電極法は陽極室では塩素を生成するが、陰極室においてはか性ソーダは生成するが水素ガスが発生しない。これは発生する水素イオンを外部から空気、または酸素ガスを供給し、ガス拡散電極の反応層

において酸素と水素イオンとを反応させるため、水素は生成されない。

なお、反応式は以下の通りである。

- ・陽極反応:
陽極反応は従来法のイオン交換膜法、ガス拡散電極法とも同一である。



- ・陰極反応
陰極反応は、従来法とガス拡散電極法は異なる。
従来法: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad E_{c1} = -0.83\text{V}$
ガス拡散電極法: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- \quad E_{c2} = 0.40\text{V}$
以上より理論分解電圧は以下ようになる。

従来法: $E_a - E_{c1} = 2.19\text{V}$

ガス拡散電極法: $E_a - E_{c2} = 0.96\text{V}$

従来法と比較してガス拡散法電解槽の電槽電圧は、表8.1に示すようになる。

表8.1 従来型とガス拡散電極型電槽電圧の比較 (単位:V/槽)

	従来法	ガス拡散電極法
理論分解電圧	2.19	0.96
膜電位	0.06	0.06
ガス拡散電極過電圧		0.45
陽極過電圧	0.05	0.05
水素過電圧	0.30	
膜抵抗他	0.60	0.48
電槽電圧	3.20	2.00

電解条件: 電流密度 3kA/m²、苛性ソーダ濃度 重量 32%、温度 90℃

8.3 開発の経緯

1985（昭和60）年に開始したガス拡散電極法電解槽の開発は、1993（平成5）年から本格的な研究に着手した。ガス拡散電極の耐久性、電解性能、および大型化などが課題であり、ソーダ会社の共同研究体制で開発が進められた。1999（平成11）年から工業化試験に入り、2002（平成14）年に初期の目的を果たして研究は終了した。その後、商業化試験に入り、現在では実際のプラントで試行運転をする段階に入っている。

図8.4にガス拡散電極法電解槽の研究開発の推移を電解面の表示で示した。

図8.5に実用規模試験電解槽を示した。東亜合成（株）名古屋工場で行なっていた試験電解槽である。



図8.5 ガス拡散電極法実用規模電解槽

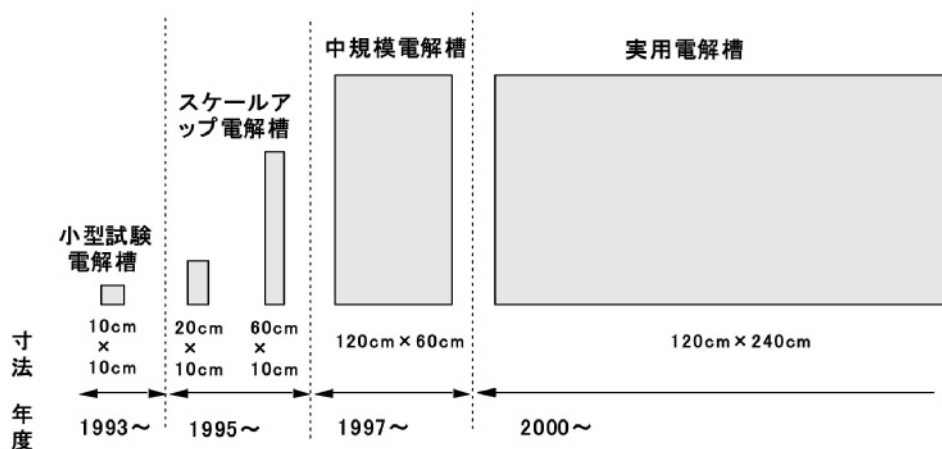


図8.4 ガス拡散電極電解法の開発の推移

9 | 考察

わが国電解ソーダ事業の幕開けは、明治の後半から大正初期にかけて海外技術の導入に始まる。その結果、海外技術の改良型として水銀法では「大曹式」、隔膜法では「中野式」が開発される。その後、電解ソーダ技術は海外技術の導入などもあり、多くの企業が参入し、非電解法である「アンモニア・ソーダ法」とも共存していくが、戦後、高度成長期に入るといままでの「か性ソーダ需要主体型」から「塩素重要主体型」へと移行する。そのため、ソーダ工業の一翼を担っていた「アンモニア・ソーダ法」は衰退することになり、電解法が主力を占めることとなる。高度成長期に入り、需要の増大に対応するために電解槽の大容量化が始まり、電解槽の大電流化、高電流密度化などにより対応した。

高電流密度大電流電解槽は、そのほとんど水銀法電解槽の開発により行なわれ、わが国水銀法は世界に冠たる技術となった。この技術の開発には精度のよい電解槽の製作技術、直流の大電流短絡器、大電流低電圧の整流器、塩水精製設備、金属電極などの開発が不可欠であり、これ等の技術の基礎のもとに成り立ったものである。

また、わが国はソーダ用工業塩および石油などを海外に依存しているため工業塩単価、電力単価、蒸気単価などが海外諸国に対して割高で、国際競争力という観点からは極めて不利な立場にある。そのため、電解ソーダ技術者は省エネルギー技術の研究に取り組み、大きな成果を上げていた。

しかし、技術の流れはオランダ人ヘンリー・ベアーの金属電極の開発により、その指導性は再び海外に移行する。この金属電極はまさにヨーロッパを発信源として世界を凌駕する。伊国デ・ノラ社はこの金属電極のライセンスを得て、金属電極を装着した水銀法電解槽の開発を行った。商業ベースの水銀法電解槽を世界で最初に購入したのがわが国の企業であった。いわゆるデ・ノラ参りという言葉飛び交ったのもそのときである。この技術に目をつけたのが三井物産であった。三井物産は、デ・ノラ社との合弁会社をわが国に設立し、金属電極の販売も始めている。

わが国に導入したデ・ノラ式水銀電解槽は水銀バターの大量の発生、電流の短絡による金属電極の多量の破損などがあり、正常に運転できる状態ではなかった。そのため、電解槽エンドボックスの改良、陽極保護装置の改良などを行い、ようやく正常な運転をすること

ができるようになった。

水銀法電解槽から非水銀法電解槽への製法転換は、ソーダ工業界にとって極めて不幸な出来事であった。隔膜法への転換は多額の資金を要し、製品品質の悪化、オイルショックなどによりソーダ企業の経営は悪化の一途をたどる。

そのような状況のもとで、イオン交換膜法の研究が進められており、第2次製法転換では、省エネルギー型であるイオン交換膜法電解槽が採用された。この技術は、現在ではわが国が初めて実用化した技術であり、再び電解ソーダ技術が世界をリードすることとなる。

さらに、わが国では省エネルギー型であるガス拡散電極法電解技術の開発途上であり、実用化が目の前に迫っている。この技術も、現在世界をリードしている。

わが国のソーダ事業は明治期に始まり、海外の技術を取り入れながら独自の技術を開発してきた。操業ときには水銀法がもっとも難しいが、その技術を見事に乗り越え、世界に冠たる水銀法電解技術を確立した。一人の発想ではなく全員参加型の技術で伸ばしてきたといえる。

金属電極も、わが国でも開発研究を行い、実用化の技術を確立しているが白金族のジルコニウムに目をつけたあたりはさすがといわざるを得ない。ジルコニウムは白金族では比較的安価であり、大量に産出するものであった。これが工業化に結びついた大きな要因であろう。

イオン交換膜は、旭化成、旭硝子などが開発したものであるが、旭化成は炭化水素系のイオン交換膜は以前から工業化しており、かなりの技術を持っていたものである。複極式電解槽技術も既にアジボニトリルの製造で確立していた。

旭硝子にとっても、フッ素化学は既に企業化の一端として始められており、十分な基礎知識があったものである。

わが国のイオン交換膜法電解技術が世界で冠たるものとなった功績は、この2社の他にクロリンエンジニアズ、トクヤマ、東ソーなどの技術力である。また、陽極の開発、活性陰極の開発など多くの企業が凌ぎをけずって素晴らしい技術が開発された。今回は、時間の制約などで付帯設備まで触れることができなかったが、脇役として多くの企業、多くの技術者が携わってきたことはいうまでもない。

10 | まとめ

基礎素材産業であるソーダ関連技術発展の系統化調査を行なった。

わが国ソーダ工業は明治初期に産声をあげた。その後、わが国の産業の発展に寄与するとともに、日常生活に必要な基幹産業として発展してきた。

当初は、か性ソーダ需要主導型であり、塩素は副産物的存在であったが、塩化ビニル、塩素系溶剤などの製品が出現するにつれて、塩素主導型の製品構造に移ってくる。現在では、塩素は不足するために塩素製品の間体としてその不足を補い、副生するか性ソーダは、余剰分を輸出している。

技術的には、当初、アルカリ製品を主体として生産する非電解法であるルブラン法、アンモニア・ソーダ法が主流を占めていたが、昭和30年代に姿を消し、か性ソーダ、塩素を併産する電解法がその地位を繋ぐことになる。

当時の電解法は、水銀法と隔膜法であったが、高製品品質、大量生産対応などで優れていた水銀法が主体となり、水銀法全盛時代となる。

しかし、昭和40年代に起こった水俣病を発端とする水銀問題に遭遇し、非水銀法である隔膜法へと製法転換するが、製品品質問題、エネルギー多消費型である隔膜法は、転換企業の経営を圧迫し、さらにオイルショックがそれに追い討ちを掛けた。

そのため、当時開発中であったイオン交換膜法の実用化を待って未転換の水銀法がイオン交換膜法に転換した。また、先に隔膜法に展開した電解設備もその後、イオン交換膜法に再転換した。このイオン交換膜法電解設備は、省エネルギー型であり、製品品質も優れており、わが国では、現在全面的にイオン交換膜法となっている。

しかし、イオン交換膜法であってもエネルギー多消費型には違いがなく、この業界では省エネルギー対策に向けて、更なる挑戦を続けている。その一つが「ガス拡散電極法」である。イオン交換膜法技術に対して、約40%の省エネルギーが可能である。現在、実用化の一手手前まできている。

このように、わが国経済の基幹部分を担ってきたソーダ工業は、現在に至るまでに幾多の苦難に遭遇し、それを乗り越えて現在にいたっている。また、立地的に観ると原料である原料塩は全量輸入、電力コストの高いわが国において国際競争力に打ち勝つには、絶え間ない技術革新・改良を行なっていく以外に方法がなく、そのためには先人の壮絶な努力に培われてきているといっても過言ではない。改めて頭が下がる思いである。

■ 謝辞

資料の提供、アドバイスなどを頂いた日本ソーダ工業会事務局の皆様、また企業の皆様方に、この紙面をお借りして、改めて御礼申し上げます。

参考文献

- (1) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.3 (1998)
- (2) 「ソーダ工業ガイドブック」日本ソーダ工業会 pp.6 (2003)
- (3) 同上 pp.3
- (4) 田村英雄、松田好晴「現代電気化学」培風館 pp.162 (1980)
- (5) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 (1998)
- (6) 日根文男「無機製造化学」さんえい出版 pp.114 (1984)
- (7) 同上 pp.115
- (8) 米山宏「電気化学」日本化学会編 pp.132 (1994)
- (9) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.35 (1998)
- (10) 同上 pp.36
- (11) 日本曹達工業史 曹達晒粉同業会 (1938)
- (12) 同上 pp.78
- (13) 同上 pp.73
- (14) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 (1982)
- (15) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 (1998)
- (16) 「ソーダ工業ガイドブック」日本ソーダ工業会 (2003)
- (17) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 (1982)
- (18) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 (1998)
- (19) 同上 pp.141
- (20) 「ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.430
- (21) 同上 pp.431
- (22) 同上 pp.431
- (23) 同上 pp.465
- (24) 同上 pp.463
- (25) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.154 (1998)
- (26) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.426 (1982)
- (27) 同上 pp.427
- (28) 同上 pp.18
- (29) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 (1982)
- (30) 「日本曹達工業史」曹達晒粉同業会 (1938)
- (31) 「ソーダと塩素」日本ソーダ工業会 3(5) pp.15 (1952)
- (32) 同上 pp.17
- (33) 同上 pp.19
- (34) 「日本曹達工業史」曹達晒粉同業会 pp.78 (1938)
- (35) 同上 pp.78
- (36) 同上 pp.320
- (37) 中野友禮「これからの事業これからの営業」實業之日本 (1938)
- (38) 「日本曹達工業史」曹達晒粉同業会 pp.321 (1938)
- (39) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.422 (1982)
- (40) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.422 (1982)
- (41) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.555 (1982)

- (42) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.720 (1982)
- (43) 「ソーダと塩素」日本ソーダ工業会 pp.561 (1952)
- (44) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.443 (1982)
- (45) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.444 (1982)
- (46) 「ソーダ工業技術情報 (写真集)」日本曹達工業会 pp.38 (1963)
- (47) 「南陽事業所 電解工場50周年記念」 pp.6 (1993)
- (48) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.446 (1982)
- (49) 「ソーダ工業技術情報 (写真集)」日本曹達工業会 pp.18 (1963)
- (50) 「ソーダ工業技術情報 (写真集)」日本曹達工業会 pp.13 (1963)
- (51) 「ソーダ工業技術情報 (写真集)」日本曹達工業会 pp.16 (1963)
- (52) 「ソーダ工業技術情報 (写真集)」日本曹達工業会 pp.8 (1963)
- (53) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 (1982)
- (54) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.440 (1982)
- (55) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.467 (1982)
- (56) ペルメレック電極(株) 提供
- (57) 同上
- (58) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.256 (1998)
- (59) 増田美視「ソーダ工業技術の変遷」電気化学協会ソーダ工業技術委員会 pp.13 (1992)
- (60) 三井化学他「ソーダと塩素」日本ソーダ工業会 pp.407 (1978)
- (61) 相川洋明「ソーダと塩素」日本ソーダ工業会 pp.177 (1978)
- (62) 相川洋明「ソーダと塩素」日本ソーダ工業会 pp.178 (1978)
- (63) 相川洋明「ソーダと塩素」日本ソーダ工業会 pp.176 (1978)
- (64) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.476 (1982)
- (65) 山口健三「ソーダ工業技術の変遷」電気化学協会ソーダ工業技術委員会 pp.13 (1992)
- (66) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.481 (1982)
- (67) 山口健三「ソーダ工業技術の変遷」電気化学協会ソーダ工業技術委員会 pp.18 (1992)
- (68) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.477 (1982)
- (69) 「日本ソーダ工業百年史」日本ソーダ工業会 pp.479 (1982)
- (70) 鶴見曹達(株) 提供
- (71) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.186 (1998)
- (72) 旭化成(株) 提供
- (73) 同上
- (74) 同上
- (75) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.200 (1998)
- (76) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.203 (1998)
- (77) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.205 (1998)
- (78) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.205 (1998)
- (79) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.206 (1998)
- (80) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.208 (1998)
- (81) 東ソー(株) 提供
- (82) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.211 (1998)
- (83) 東ソー(株) 提供
- (84) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.201 (1998)
- (85) 志賀稔「ソーダ工業技術の変遷」電気化学協会ソーダ工業技術委員会 pp.51 (1992)
- (86) 志賀稔「ソーダ工業技術の変遷」電気化学協会ソーダ工業技術委員会 pp.50 (1992)
- (87) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.207 (1998)

- (88) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 pp.210 (1998)
- (89) 「ソーダハンドブック」日本ソーダ工業会 (1998)
- (90) 森本他「第13回ソーダ工業技術討論会要旨集」電気化学協会ソーダ技術委員会 pp.67 (1989)
- (91) 「エネルギー使用合理化ガス拡散電極食塩電解技術開発」事後報告、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2004)

付録(資料) ソーダ関連技術登録候補一覧表

番号	名称	資料形態	所在地	製作者	製作年	コメント
1	水銀法食塩電解用不溶性電極	実体	ペルメレック電極(株) 藤沢工業所	ペルメレック電極(株)	1971 ～1973	わが国で製作された初期の水銀法食塩電解用金属電極 第1号品
2	隔膜法食塩電解用不溶性電極	実体	ペルメレック電極(株) 藤沢工業所	ペルメレック電極(株)	1974 ～1975	わが国で製作された初期の隔膜法食塩電解用金属電極
3	隔膜式金属陽極電解槽	実体	鶴見曹達(株) 鶴見工場	鶴見曹達(株)	1972 ～1998	鶴見曹達製金属電極を装着した隔膜式電解槽
4	クロルアルカリ電解用金属電極	実体/図面	鶴見曹達(株) 鶴見工場	鶴見曹達(株)	1972 ～1998	わが国で開発した最初の金属電極

本報告は平成18年度科学研究費補助金特定領域研究『日本の技術革新—経験蓄積と知識基盤化—』
計画研究「産業技術史資料に基づいた日本の技術革新に関する研究」(17074009)の研究成果である。

国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第8集

平成19(2007)年3月30日

- 編集 独立行政法人 国立科学博物館
産業技術史資料情報センター
(担当:コーディネイト・エディット 永田 宇征 田里 誠、エディット 久保田稔男)
- 発行 独立行政法人 国立科学博物館
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20
TEL: 03-3822-0111
- デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク