

技術の変遷

—苛性ソーダの製法転換によせて—

浅岡 博

はしがき

「苛性ソーダの諸製法のうちで水銀法食塩水電解での水銀原単位は、各型式により幾分の違いはあるが苛性ソーダ1トンにつき水銀150～200gが消費される。わが国の苛性ソーダ生産量は年当り約200万トンであり、このうち90%が水銀を使用する電解法によるものである。そこで、苛性ソーダの製造のため消費される水銀の量は年に約250トンから300トンであると推定される」といったようなことをわたくしは6年程前に産業廃棄物に関連した論文（商品研究，23巻，3・4号1971年）に記した。そして、またこの論文の中に、これは時代を反映して新技術が出現する一つの例となるのだが、環境汚染を考慮した化学分析法の改良法（脇野喜久男ほか：分析化学，20，395，1971）の出現をも紹介した。鉄鉱石中の全鉄分の定量はその操作過程で、これまでは鉄（Ⅲ）を還元するのに塩化スズ（Ⅱ）を使用し、この過剰分を酸化するのに塩化水銀（Ⅱ）を加えていた。一回の使用量は微量であるが、分析回数が多くなれば廃水による汚染が問題になる。そこでこの改良法は鉄（Ⅲ）の還元金属アルミニウムを利用して、塩化水銀（Ⅱ）の使用に代えた、というものであった。

さて、水銀等汚染対策推進会議が1973（昭和48）年6月14日に環境庁で開かれ、「第三水俣病の患者発見以来、有明海をはじめ各地の海域で魚介類の安全性について不安が生じた。漁民はもちろん一般消費者にも深刻な影響を与えている。各省庁は丸一となって緊密な連絡を保ち、社会不安を解消する責任がある」といった厳しい口調の三

木長官の冒頭の挨拶があった。そして苛性ソーダの製法については、まず1974(昭和49)年9月までに全工場のクロードシステムに生産工程を替えさせる。さらに1975(昭和50)年9月までには水銀電極法を隔膜法に切替えるといった厳しい規制措置が打出された(『朝日新聞』昭和48年6月14日)。同年11月の第3回会議において変更があり、決定された転換計画では既存設備の2/3を1976年3月まで、残りの1/3は1978年3月までに転換する、ということであった。そして51年秋では、工場建設に伴う地元との公害防止協定の更改、それに関連する補償問題、資金問題などの理由で必ずしも計画通りにはいっていないようであった(化学品輸出, No. 19, 昭和51年9月17日)。

ところで、近来政府当局の指導で企業の生産技術が変更されたものに食塩製造法がある。1971(昭和46)年2月、塩業近代化臨時措置法が国会を通過し、食塩の製造法は塩田法からイオン交換式に変わった。これは海水を原料とした天候にも左右されない効率的な工場生産であって、純度100%に近い塩化ナトリウムが得られる。この結果、含有諸成分の変動からくる味覚上、あるいはそれよりもっと重要な意味を持っていると考えられる生理学的な諸問題を提起してくる(谷克彦: 塩化ナトリウムはしおか?, ふんせき, 1975年2月 p. 113) ことになるが、今はこれらに立入らず、技術自体のもつ内的発展としてでなく、外部強制力による技術転換の最近の先例として挙げておく。

さて、社会不安解消のために苛性ソーダの水銀電解製法は、政府指導という外的強制力によって全面転換を余儀なくされ、いずれは旧法という名称を冠せられる状況のもとにある。労働手段の使用と創造は人間の労働過程の独自性を特徴づけるもの、そして労働手段は人間労働力の発達の測度器であり、またそのうちで労働が行なわれる社会的諸関係の表示器でもある(資本論Ⅱ p. 13, 岩波文庫版)と先人は既に記している。産業の遺跡、遺物の保存についての関心の昂まりが起っているが、経済発展の歴史的過程で興亡廃滅を辿らざるを得なかった旧工業施設に対する愛惜の情(小松芳喬: 産業考古学事始め、『朝日新聞』昭和52年2月19日)として対応するだけに終らず、わたくしたちは上

述の先人の視点を基本的認識として対応することにより、技術の発展方向に矯正を与え得る知識を習び取ることもできよう。このような意図で過去の技術を調べ、遺跡保存の意味で旧技術を紙上に復活させながら今日の問題に立ち入ってみたい。

I ソーダ工業の技術全般的概況

ソーダ工業とは海塩、岩塩、鹹水あるいは精製塩を原料として、それらの主体成分である塩化ナトリウムのナトリウムと塩素を利用して、いろいろの化学薬品を製造する工業である（日本ソーダ工業会、日本のソーダ工業の現況）。

海外電解ソーダ工業実態調査団報告書によると、ソーダ工業はヨーロッパ各国では第1表に示されるように水銀法が多く、アメリカ、カナダは第2表のように水銀法と隔膜法の二法が行なわれ、またわが国では水銀法、隔膜法の二つの電解法と塩安ソーダ法とによって工業的

第1表 国別生産状況

国名	カ性ソーダ生産量	水銀法	隔膜法	その他
スウェーデン	300千t/年	100%	0	
イギリス	1,000	90	10	
西ドイツ	2,100~2,300(推定) (*2,400~2,700)	89	11	
イタリア	1,100	99	1	
フランス	1,100(推定) (*1,180)	70	28	2%
ベルギー	300	90	10	金属Na熔融塩電解
オランダ	500	75	25	
合計	6,500	86	13	1
東欧・スペイン・ポルトガルを含めて全ヨーロッパ	約 9,000			

注：西ドイツ、フランスについては、*印設備能力より生産量を推定した。（資料出所：海外電解ソーダ工業実態調査団報告書）

第2表 アメリカ、カナダの能力の増加および
製法別シェア

アメリカ				
	設備能力 (S・T/日)	シェア (%)		
		水銀法	隔膜法	熔融塩法または非電解法
1967	21,216	26.7	69.8	3.5
1968	23,238	28.6	68.1	3.3
1969	25,124	27.9	69.2	2.9
1970	28,276	27.2	69.6	3.2
1971	29,131	27.2	69.8	3.0
1972	28,588	24.2	72.4	3.4
カナダ				
1967	2,001	66.8	33.2	—
1968	2,280	62.7	37.3	—
1969	2,478	56.8	43.2	—
1970	2,638	57.3	42.7	—
1971	2,637	60.1	39.9	—
1972	2,814	60.5	39.5	—

注：1972年は7月現在（Chlorine Inst. 資料による）（資料出所表1と同じ）

に生産が行なわれている。電解ソーダ法は、苛性ソーダが生成するとともに、塩素と水素とを同時に発生するので、これらを利用して、合成塩酸、さらし液、液化塩素や各種の塩素化合物を製造する工業である。しかし、塩素の利用される量が苛性ソーダの使われる量より次第に多くなってきたので、最近では「塩素工業」ともいわれるようになった。

さて、周知のように化学工業製品としての苛性ソーダ出現以前には、人類は草木灰の水による浸出液を利用して、中国の古い技術書天工開物（1637年）にも製紙工程で灰汁の利用が記されている。同様にイギリスの製紙、繊維工業でも初めは灰汁を利用して、灰汁の利用であったので、灰汁に浸した繊維を天日に何度も晒したのち、酸敗ミルクを用いて酸処理を行ない、麻の漂白には6ヶ月、木綿の漂白に

は3ヶ月を要した、といわれている(鈴木治雄: 化学産業論, p. 34). ここで能率的作業を可能にする苛性ソーダの工業的生産が要望されていた。

近代化学工業は18世紀から19世紀にかけてイギリスの酸、アルカリ工業から始まったのであるが、この発展を育てたのが麻、木綿などの繊維工業やガラス工場の苛性ソーダおよび炭酸ソーダの需要増大である。このような社会的需要に応じるため、フランス科学アカデミーが既に1775年に海塩からのソーダ製造法の発明に対して1,200ポンドの賞金をかけていたことは、化学の歴史上よく知られたことである。以下ではこれまでに実用化されたソーダ生産技術の展望をまずしておこう。

ルブラン法 1787年にルブランによって初めて考案された。ルブランの発明はフランス革命時代の政治的争乱の影響を受けて工業的に発展しなかったが、1823年イギリスのランカシャに建設された工場で工業的に成功した。そして、1870年アンモニア・ソーダ法が工業化されるまでは唯一のソーダ製造法として、広く諸国に採用されるに至った。

製法の理論として、ルブランは100の硫酸ナトリウムと100の石灰石、50の石炭を混ぜ銀の融点に熱するといっていたようである(最新化学工業大系, 2, p. 262, 誠文堂新光社)。そして製造行程の秘訣としては焼成を黄焔発生以前に炉から取出すことで、焼成温度が過ぎると焼成物の水による浸出が困難になるということも知られていた。後に記す造幣局の技術諮問書と対照して、明治初期の技術者がこの秘訣を体得するのに苦しんだことが偲ばれ興味深い。つぎに工程の概略を記しておく。海塩に硫酸を加えて加熱し、塩化水素を追い出したあとに硫酸ナトリウムが残る。この硫酸ナトリウムに石灰石および石炭を混合して灼熱溶融して黒灰とする。黒灰の成分は炭酸ナトリウムと硫化石灰の混合物である。この溶融塊を水で浸出して炭酸ナトリウム溶液を造り、これを濃縮して結晶を析出させ、更にこの結晶を反射炉によって煨焼してソーダ灰とする。黒灰の浸出液を石灰で処理すれば、苛性

ソーダの溶液が得られるので、これを蒸発濃縮して固形化する。副生する塩酸は回収され、これを利用して晒粉が作られ、硫化石灰から硫黄が回収される。

アンモニア・ソーダ法 この方法の原理は食塩溶液にアンモニアおよび炭酸ガスの二つを作用させて、生成した塩化アンモニウムを溶液中に残し、重炭酸ソーダを沈殿させる。重炭酸ソーダを濾別してから煏焼して炭酸ソーダに変える。炭酸ガスは使用した半量が回収できるから、これを循環使用する。なお、重炭酸ソーダと同時にできる塩化アンモニウムに生石灰を加えて加熱すると、使用したアンモニアが全量回収できるし、炭酸ガスは石灰石を焼いて生石灰を得る時に同時に

第3表 ソーダ灰コスト表
(トン当り) (55% Na₂O 換算)

区 分	ルブラン法	アンモニア法
原料費	4£—16 ^s —6 ^d	
労 賃	1—12—0	
その他経費	2—19—0	
合 計	9—7—6	7—8—3

L. F. HABER, *The Chemical Industry during the Nineteenth Century*, p. 101, 1958.
(現代日本産業講座 IV, p. 32)

得られる。アンモニア・ソーダ法が工業的に成立しルブラン法よりも第3表に示されるように純良な製品を安く生産することができるようになり、ルブラン法は漸次衰退していった。そして 1910 年

において既に世界のソーダ灰の生産量 2,000 万トンのうち僅かに 15 万トンがルブラン法の生産品に過ぎないまでになった。

本法の原型はベルギー人ソルベーによって 1863 年から研究され、1866 年ベルギーのクイレーに建設した工場ですべてのソーダを製造した。

電解ソーダ法 食塩水溶液に電流を流し、塩素および苛性ソーダを工業的に製造する計画を立てたのは、チャールス・ワットで、1851 年にイギリスの特許を得ている。しかし当時はまだ発電機の発明もなく工業的に成功する見込みはなかった。1890 年ドイツのグリースハイム・エレクトロン会社が 400 馬力の電力を使用し直立隔膜法に属する電解ソーダ工場を設立するようになったのが、本法が工業的に実施

された最初である。その後各種の改良が行なわれ今日のような工業的操業を見るようになった。

本法の原理は、食塩水溶液に直流電流を通じるとナトリウムイオンは陰極に、塩素イオンは陽極に移動し、両極で放電してそれぞれナトリウムおよび塩素となることを利用したものである。電解槽はその形状によって隔膜法と水銀法の二つに分類できる。隔膜法では陽極室と陰極室との間に石綿製の隔膜があるのでこの名称がある。苛性ソーダは陰極室に生成する。水銀法は隔膜を用いないので陽極室と陰極室の二つになることはない。陰極となっている水銀にナトリウムが放電して溶解するので、ナトリウムアマルガムが生成する。このアマルガムを取出して水で分解すると苛性ソーダと水素が得られる。水銀法は隔膜法に比べて電槽電圧が高く、消費電力が多くなる。また高価な水銀を使用するので固定資金が増加する欠点はあるが、分解室に鹹水がないので、製品中に食塩の混じる心配がなく、その純度が極めて高い。また分解室で得られる苛性ソーダ溶液が濃厚なので、その煮詰の費用を大いに減ずることができるなどの諸特徴を持っているが、また水銀の工業的利用に伴う諸欠陥が今日大きく露出され、水俣病に代表される社会的重大問題の中に、本法も係わらざるを得ない状況の中に在る。

塩安・ソーダ灰法 ソルベー法では、使用した原料塩中のナトリウムが重曹に転化する割合は、理論値で約 80%、実際の作業では 73～75% である。更に製品中の食塩を減らすための重曹の洗浄によって、母液中に失われるものを含めると、終局的には食塩の利用率は 70～73% 程度で、約 30% が損失となる。このほかに塩素イオンは塩化アンモニアとなり、石灰乳との反応によりアンモニアは回収されるが、同時に生成する塩化カルシウムは一部濃縮して市販されるほかは大部分廃液として捨てられていた。塩安・ソーダ灰法は以上の欠点を改良し、ナトリウム利用率の向上と塩素有効利用を主な目的に、原料塩を海外に依存するわが国において開発されたものである。本法の製造原理の要点はソルベー法における重曹分離母液に前もって主反応に必要

なアンモニアガスを吸収させることによって、重曹の溶解度を増加させ、ついで冷却と同時に食塩を添加して塩析効果で塩安を析出させるところにある。これによって重曹が塩安中に共沈するのを防ぎ塩安の純度と食塩の利用率が向上する。昭和 24 年旭硝子株式会社牧山工場において1日 1t のパイロットプラントが完成したのであるが、ここに到るまでに蒸発法、シュライブ法、およびツァーン法の3つの方法が試みられ、それによって得られた技術の蓄積が本法の完成を助けているのである(鳥谷郁裕, 塩安併産によるソーダ灰製造技術の確立, 日化協月報 昭和 43 年6月, p. 22~25)。

II わが国のソーダ工業の技術変遷

ソーダ工業の技術がわが国に導入されたのは、欧米におけるこの技術の企業的確立がとげられてから、相当の期間を経た後のことである。したがって、既成工業の技術を如何に円滑に導入し企業化するかが問題であって、そこには新しい技術の展開というべきものはなかった。数多くの技術的改良はあるにはあったが、それらは基本的独創的技術とは言い難いものであった。ただ単に欧米のソーダ工業技術の移植とその企業化が存在した(現代日本産業講座IV, p. 73, 岩波書店)といったような厳しい評価もあるが、ソーダ工業技術に関連して生きた人々の生活、労働手段を介してどのような労働が行なわれたかを想起しながら、以下ではこの方面の調査研究にとって貴重な資料の提供のある曹達晒粉同業会編纂『改訂増補 日本曹達工業史』(昭和 13 年刊)に専ら依拠して、創業以来の技術を中心に遺跡の構築を試みてみる。

ルプラン法 大蔵省内に印刷局が置かれ、紙幣、公債証書類の印刷刊行が行なわれ、これに続いてこれらに必要な用紙の抄造も開始されるようになったのは 1871 (明治 4) 年であった。ところで当時パルプの製造に用いられた原料は主として藁であって、これからパルプを造るには、藁を苛性ソーダで蒸解し、晒粉で漂白しなければならないので、これ等の化学薬品を多量に要した。その他印刷関係では印肉の製造などにも化学薬品を必要とした。このような状況のもとで、局内は

勿論そのほか国内の需要に当たって、輸入品の防遏を企図するとともに、他面民間におけるこの方面の指導者になるという抱負のもとに、明治8年に苛性ソーダ製造方法が考え始められた。そしてヨーロッパの当該工業に見聞のある者が関係したが、1878(明治11)年に到ってもなお成功はしなかった。その主な理由としては、既に大阪造幣局で硫酸製造が実施されていたので、ソーダおよび硫酸製造の2部面を併立させた施設の建設が許されなかった。ルブラン法ではこの2部面の併立で初めて十分の効果をあげることができる。また、これ等の工業が周囲に悪臭、毒ガスを発散するため、人口の稠密な地に施設すべきでない、という他からの苦情があったためである。工場それも官営工場の設立が周辺の人々の声によって阻止されたことは、今日的に見て、甚だ興味のあるところである。

さて、東京府王子村の工場で製造が順調に進み、相当の利潤を見るようになったのは、1886(明治19)年であるが、この間、イギリスで当該工業に従事した日本人および在留外人技師などが関係し、輸入された Lunge の硫酸およびソーダ製造法に関する書物を唯一の参考書として、装置、製造法の研究が行なわれた。この王子工場はその後鉱山事業の進展で、硫酸の需要が旺盛になるにしたがって拡張され、専ら佐渡鉱山に必要な硫酸を製造し、その余力をもってその他一般に供給した。つぎに単に創始期のソーダ工業というだけでなく、化学工業創始期を眺めることのできる興味のある諸表を第4表に記しておこう。

第4表 王子硫酸製造所施設および関連諸表

(1) 資産

(イ) 土地	8,219 坪	円 4,061,316
	内 5,817 坪	明治 17 年創業の為購入
(ロ) 建物		円 63,751.100
(ハ) 装置		
	鉛室 1 組 (鉛室 2, グ塔ゲ塔各 1)	
	芒硝炉	4 基
	曹達黒灰炉	2 "
	苛性曹達炉	2 "

	晒粉室	9 個	
	石灰窯	1 基	
(二)	機械		24,142,901
(三)	機具		14,957,727
			合計 211,527,727

〔2〕 人員表

年月	職名	奏任	判任	雇	筆生	職工	小使	合計
		明治18年 2月	—	1	9	—	26	—
19 3	1	1	8	—	50	2	62	
20 3	—	1	7	—	64	1	73	
21 3	—	1	7	—	63	1	72	
22 3	—	1	7	—	56	3	67	
23 3	1	—	12	2	69	2	86	
24 2	1	1	13	—	109	2	126	

〔3〕 給額表 (省略)

〔4〕 製造高 (単位貫)

製品	年月	自18年 2月	自19年 4月	自20年 4月	自21年 4月	自22年 4月	自23年 4月
		至19年 3月	至20年 3月	至21年 3月	至22年 3月	至23年 3月	至24年 3月
硫 酸		3,801	18,143	21,937	24,083	67,890	77,400
強 硫 酸		—	18,682	50,463	44,279	57,388	123,348
晒 粉		35,900	72,535	120,338	124,485	109,298	136,496
塩 酸		4,422	51,350	6,745	7,946	9,211	8,727
苛 性 曹 達		16,494	74,754	16,542	10,364	63,393	87,333
苛 性 曹 達 液		—	—	—	—	350,613	194,218
曹 達 灰		1,753	20,738	45,538	96,682	106,061	121,590
洗 濯 曹 達		967	24,889	16,360	1,358	437	—
芒 硝		—	10	1,506	8,205	12,510	2,785
鉛 室 硫 酸		—	—	—	5,482	65,300	108,202
次 亜 硫 酸 曹 達		—	—	—	310	310	109

〔5〕 製品及原料

(イ) 製品	品位	原価 (100 貫)	販売価格 (100 貫)
強硫酸	80%	12.400	25.400
塩酸	19度	4.50	15.00
晒粉	33%	33.50	50.00

(甲) 原料	品位	価格
苛性曹達	80%位	23.50
硫黄	3%(灰分)	0.006(1貫目)
食塩	10%(水分)	0.031(")
大石灰石		0.01(")
小石灰石		0.0115(")
粉石灰		2.000(1,000斤)
生石灰		0.026(1貫目)
酸化満俺	73%	0.20(")
硝酸曹達		0.35(")
石灰塊		30.00(10,000斤)

〔6〕 国内需要高 (明治 20 年中)

苛性曹達	生産	94,000 貫	22,728 円	24.00 円(100 貫)
	輸入	381,300	95,325	25.00(")
洗濯曹達	生産	22,900	2,615	11.43(")
	輸入(曹達灰共)	44,800	10,736	23.97(")
曹達灰	生産	33,100	5,289	15.98(")
晒粉	生産	98,300	36,863	37.50(")
	輸入	27,600	12,973	47.00
国内生産合計		249,000 貫	66,795 円	
外国より輸入合計		453,700	119,634	

〔7〕 収支表 (省略)

(日本曹達工業史 p. 266~268.)

この王子工場はその後 1895 (明治 28) 年に事業整理のため硫酸製造部は陸軍省に引渡され、ソーダ、晒粉の製造は廃止されることになった。そこでこの製造部門は民間に払下げられ 1896 (明治 29) 年に関東酸曹株式会社が発立された。

ところで、王子工場でルブラン法によるソーダ製造に先だち、既に 1881 (明治 14) 年大阪造幣局では本法によりソーダ生産が開始されている。そこで、これについて触れておく必要がある。1867 (明治元) 年、大阪造幣局が発立され貨幣鑄造が開始されると、その材料の金銀地金の分析、精製に硫酸が必要であった。当時硫酸はドイツから輸入されていたが、その価格は極めて高価であった。そこで局内で製造するため、硫酸製造所が発立され、明治 5 年にイギリス人ローランド・

フィンチを招き、その指導のもとに製造を開始した。この硫酸の余剰分の消化策としてルブラン・ソーダ工業が計画され、1881(明治14)年に製造が開始された。製品は芒硝、ソーダ灰、苛性曹達、結晶ソーダ、重曹、塩酸などであった。なお、この当時の装置および採用した方法などについて今に残る記録は何も存しないといわれている。ただし、印刷局時代における技術の概況を伝えるものとして、造幣局のつぎの技術諮問書は当時のソーダ製造技術の発展程度および技術者の苦心の様子が窺ひ知れるので興味あるものである。この諮問書は何年に何人により如何なる目的で提出されたかは不明であるといわれている。

諮問書(原文のまゝ)

第1問 硫酸曹達を製するに最初海鹽に硫酸を注ぎ熱するに容易に泥状とならず熔爐に送付するに甚だ困難を極む。加るに流動體なる爲か籠の床瓦を損する事甚だし。此改良法如何なるや。

第2問 硫酸曹達を製する際發生する鹽酸瓦斯を現今陶器管にて收縮塔に導けり、然るに寒熱變換急速なる爲か破壊する箇所多く該管は鹽酸に堪へ可き品位を擇に付非常の價格なり、此改良法如何。

第3問 浸濾液汁暗黄色の事あり、又黒緑(全く綠色の細分子〔硫化物か〕を混ざるものなるべし)の事あり、時を経れば着色の細分子沈降して無色透明となれども灰化する曹達鹽少しく黄色或は微赤色(鐵か)となる事あり、此の着色を除く法如何なるや。

第4問 結晶曹達に含有する硫酸曹達を除去するにセントリフュガル器械に依る法を良とするや、其構造且内國にて製し得べきや。

第5問 重炭酸曹達を乾燥且粉末にするは如何の法を良とするや。

第6問 苛性曹達は從來曹達の貯蓄夥多なるが爲該品より製造し純白のものを得、時としては煮沸中暗綠色に變ずる事あり、此着色は溶液沸騰し水泡を生ずる際には硝石を加入すれば退色すれども已に沸騰止み溶液沈靜製造最終の際に生ずる綠色は遂に變色せず、斯く頃に綠色となる原因且つ退色する法ありや。

第7問 浸濾液より直に苛性曹達を製すれば常に硫化物を多く含有

する爲か其色時としては微綠色或は微鼠色のことあり、これ全く粗製曹達の製造不完全なるより生ずと信ずれども改良法ありや。

第8問 従來製出する苛性曹達は大氣中に置くも吸水力乏しく隨て水に溶解する事舶來品より難し、如何なる原因なるや。

第9問 漂白粉製造の材料生石灰に含水量の量夏冬に差あるや、幾何含水せしめて然るや、又鹽素揚發器の容積は吸水室の容積に比し何程且鹽素を送る鉛管の直径は何程。

漂白粉を樽に詰込むは最も困難の業と覺えたり如何の法を用ひて宜きや、且詰込樽の時と暴烈するを防ぐ方法（且日光並に大氣の豫防は別）如何にして宜きや。

漂白粉試験法の最も簡略なる法は如何の法宜きや。

鹽素揚發器に殘留する渣滓滿俺の復歸法を用ひざる時は如何の處置を施して宜きや。

第10問 鹽素酸加里を製造する鹽素吸收函調製方裝置並に容積且加里の原料は如何なるや。

第11問 鹽酸溜器並に曹達滲溜器の構造は如何なるや。

第12問 苛性曹達製造の際生ずる處の粉狀炭酸石灰則ち生石灰と炭酸曹達の炭酸と化合せしもの日々多量に生じ従來粗製曹達製造の材料或は重炭酸曹達製造の材料に供せし事あれ共漏過器の備へなき爲と粉狀のもの故容易に乾燥せず處置法に苦めり、之に供する良法を得べきや。（日本曹達工業史 p. 285~287）

ものを作るといふ人間活動の中へ、何ものかが資源として新しく現われることによって質的な飛躍が成し遂げられる。未だ技術の蓄積の乏しく、新資材を欠いた明治初期の技術者の苦慮がこの諮問書には溢れている。

さて、民間譲渡された關東酸曹株式会社は1898（明治31）年上半期中にはソーダ、晒粉工場の大半が落成した。これら工場の諸設備概要を記しておこう。

關東酸曹株式會社工場概要

1. 工場敷地 約 3,200 坪（硫酸部共）

2. 工場建設費約 290,000 圓 (同上) 内ソーダ晒粉部約 129,000 圓

3. 芒硝爐 3 基 16,800 圓

各爐共前幅 31 尺, 横幅 21 尺の煉瓦積みで外部には赤煉瓦を, しかして各爐毎に口径 8 尺深さ 2 尺, 厚さ 2 寸 5 分の鑄鐵製分解鍋 (1 箇 300 圓) 2 箇づつを据付けた.

4. 鹽酸冷縮塔 2 組 15,400 圓

高さ 32 尺, 幅 4 尺 7 寸角の塔 2 箇

高さ 32 尺, 幅 3 尺 8 寸角の塔 2 箇

横長さ 5 尺 6 寸, 幅 3 尺 7 寸, 深さ 2 尺 6 寸の桶函 15 箇

横長さ 5 尺 7 寸, 幅 4 尺 2 寸, 深さ 3 尺 2 寸の液溜函 2 箇

以上を 1 組となし花崗石を以て積上げ上家を設けた. 塔の内部には耐酸煉瓦およびコークスを充填しその頂上から冷水を滴注した.

6 ソーダ黒灰爐 2 基 13,800 圓

各爐とも長さ 56 尺, 幅 19 尺の煉瓦積みで外部には赤煉瓦を, 内部には異形耐火煉瓦を用いた. なお予熱利用の目的で各爐の後方に長さ 25 尺, 幅 8 尺, 深さ 3 尺, 厚さ 3 分の鍊鐵製蒸發鍋 (所謂ポートパンで 1 箇 600 圓) 2 箇づつを据付けた.

7 苛性仕上竈 2 基 7,000 圓

各竈とも長さ 30 尺, 幅 12 尺の煉瓦積みで, 各々口径 9 尺, 深さ 5 尺 5 寸, 厚さ平均 2 寸の鑄鐵製鍋 (1 箇 750 圓) 3 箇づつを据付けた.

8. ソーダ灰焙燒爐 1 基 2,400 圓

長さ 22 尺, 幅 20 尺の煉瓦造 (爐 2 箇を連築したもの) であった.

9. 芒硝ソーダ爐 1 棟 10,880 圓

桁行 68 間, 梁間 8 間, 建坪 544 坪の木造平家で, 上記の諸装置をこの中に設置した.

10. 黒灰溶解函 16 箇 4,930 圓

溶解槽は長さ 8 尺, 幅 5 尺, 深さ 4 尺, 厚さ 3 分の鐵板製函であった.

11. 炭酸除去函 6 箇 1,650 圓

炭酸除去函とは苛性化装置のことで、長さ8尺、幅5尺、深さ4尺、厚さ3分の鐵板製函であった。

12. 芒硝その他研碎機 1基 1,450圓

本研碎機はエッチランナーで、盤の徑5尺、歷車の徑3尺であった。

13. 蒸氣罐 2基連築1竈 6,400圓

徑5呎6吋、長さ19呎3吋、厚さ8分の3吋鋼製コルニッシュ型蒸氣罐(1基2,400圓)、2基を1竈に連築した。

14. 蒸氣機械 1基 3,000圓

15. 蒸氣罐その他室 1棟 7,500圓

本室は桁行47間、梁間8間、建坪376坪の木造平家で、その中に蒸氣罐、同機械、黒灰溶解函、炭酸除去函等を据付けた。

16. 鹽素發生装置 10基 4,600圓

各装置とも高さ7尺3寸、幅5尺7寸角の花崗石製槽であった。

17. 同上室 1棟 660圓

本室は桁行11間、梁間5間、建坪55坪の木造丸大柱建であった。

18. 晒粉石室 6箇連築1箇所 4,200圓

各室とも長さ50尺、徑12尺の所謂「カマボコ」型の房州石造室で6箇を連結し、左右に取出口を設置し鹽素ガスは上から送入した。この室から晒粉を取出す時は先づ前後の戸を開き、徑5尺位の大きな圓扇で煽いで、鹽素ガスを外に追出してから職工が中に入って掻出したものである。

19. 石灰竈 2箇連築1基 2,400圓

各竈とも高さ地面から30尺、幅11尺、長さ20尺の煉瓦造で2箇を連築して1基とし雨覆の上家を設けた。

20. 煙突 1基 4,300圓

高さ地面から30尺、幅11尺、長さ20尺の煉瓦造で2箇を連築して1基とし、雨覆の上家を設けた。

・以上はソーダ晒粉工場に於ける主な装置を列記したものである。遺跡、遺物は100年の歴史の流れの中に影を消したが、ここでの技術は蓄積され知識となってつぎの時代の発展につながっていく。だが日給

なにがしかの職工が、団扇で煽いで塩素ガスを追い出してから晒粉室に入っていった労働と、似たような労働が今日の化学工場になくなっていると断言できるだろうか。

アンモニア・ソーダ法 わが国でソーダ工業が開始される時代は、ヨーロッパではアンモニア・ソーダ法が 1870 年に工業的生産に成功してから既に 10 数年を経過し、ルブラン法は最早旧法に属していたのである。それにも拘わらず、わが国に新法が導入されなかった理由として、当初、ソーダ工業は硫酸工業の副業として観念されていた。しかも、ルブラン法を導入したのは官営工場であり、明治初期においては、官は指導的立場にあるから、民間もこれにならったものと、いわれている（現代日本産業講座Ⅳ, p. 78）。

さて、本法については既に古くから調査並に研究は行われていたの
で、例えば鴨居氏は 1895（明治 28）年東京化学会誌（16, 127~158）に「アンモニア曹達法に就て」という研究論文を発表して、本法によるソーダ灰製造の諸条件について詳細に述べている。ところで本工業が必要が論じられながら急速に活動へ移っていかなかった理由として、良質の原料塩を安価に得ることができなかつた上に、その技術が甚だ困難であると考えられた、また製造法の詳細な設計等の入手ができなかつたこと等のほかに、外国に於けるアンモニア法によるソーダ工場はソルベー組合を組織していたので、新規参入に対する圧迫が予想されるなどの事情のため、事業着工の機運が容易には興らなかつたといふことがある。しかし 1914（大正 3）年欧州大戦の勃発とともに化学工業品の輸入が困難になり、国内自給の必要に迫られたので、同年 9 月農商務省は化学工業調査会を設け、同会に対してわが国化学工業振興を諮問した。同会は種々調査の結果、本邦化学工業の振興を図るためには、基礎的の化学工業薬品の製造を奨励することを必要とし、その主要なものの一つとしてソーダ工業を挙げた。そしてソーダ工業を振興してその基礎を確実にするためにはアンモニア・ソーダ法を採用するのが最も適当であるとしたのである。このような経過の中で、1916（大正 5）年旭硝子株式会社が福岡県戸畑町牧場に日産 10 トンの工場

を建設し操業を開始したのである。そして 1921 (大正 10) 年頃には製造工程に於ても、また製品の品質に於てもほぼ欧米における成績と匹敵するようになったのであるが、始めるに当って模範はヨーロッパのものを採ったが、設計、装置および機械などは総て自己の考案になるもので、創業当時は運転に多大の苦心をしたのである。ところで、既に述べたように本法の欠点は改良され、塩安併産法にと発展するが、1966 (昭和 41) 年の春に数十年に渉る歴史を終り本法による生産は電解法に代わるのである。即ち塩化ビニル工業の発展による塩素需要の激増に対応する電解苛性ソーダの増産、これはアンモニア・ソーダ法による苛性ソーダの減産につながり、経済的操業の維持からみても限度にきたのである。このような情況のもとに、本法の電解法への転換計画は 1961 (昭和 36) 年に計画実施されたのである (渡辺徳二編、戦後日本化学工業史, p. 452)。

電解法 わが国の電解ソーダ工業は既に 1897 (明治 30) 年頃はその計画が見えた。初期の状況を概説するとつぎのようである。1896 (明治 29) 年 1 月大阪硫曹株式会社の西川虎之助は諸機械購入の目的で欧米に出張の際カストナー式電解ソーダ法の調査をして、これを導入しようとしたが、財界不況のため実現しなかった。また 1900 (明治 33) 年には梅津製紙所 (京都) 磯野小右衛門はイギリスのエレクトロ・ケミカル会社のハーグリーブス・バード式電解ソーダの特許権を買収し、運転を始めたが、良好な成績が得られず、生産の実現はしなかった。このときの規模はイギリスから購入の発電機を蒸気機関で運転した。したがって電力が甚だ高価についた。電解槽は 1×2 m 位のスレートで構成され 30 台位を連結した。電極はレトルトカーボンを鉛棒で連結したが、消耗が甚だしく長期の使用に耐えなかった。これらが事業失敗の主因である。なお、生成した苛性ソーダ溶液はルブラン法による苛性ソーダ溶液に混ぜて仕上げ、発生する塩素はマンガン式晒粉製造室の中に通じて処分した。1902 (明治 35) 年 9 月には小倉製紙会社 (小倉) で増島文次郎指導のもとに、カストナー式 (水銀法) 電解槽 20 台を据付けて作業を開始した。この電解槽は 500 A を通すもので、

電流効率は 90% 前後であった。発生する塩素ガスは晒粉製造に用いず、石灰乳に通じたうえでパルプの漂白に使用した。この操業も 1906 (明治 39) 年 4, 5 月まで継続されたのみで廃止された。なお増島は当時外国でも余り多くの特許など発表されていないのにも拘わらず、その頃最も知られていたカストナー・ケルナーの電解槽を書物の挿画から想像して作り実験を開始する (本邦水銀電解法の嚆矢) という、創業者の辿る苦心が伝えられているが、この苦心の中には、関連産業の未発達からくる資材の欠乏にどのように対処するかということが大きかったと思われる。何故かなれば、塩素排出ポンプはガスの為にたちまち腐蝕され殊に潤滑油やパッキングには一方ならぬ苦心をしたと自ら語っているからである。

さて、電解法には陰極部および陽極部に生成した両成分の分離の方法によって電解の諸方式の区別を生じ、水銀法、密隔膜法、成層法および濾隔膜法などがあるが、今日でもよく知られているのは水銀法と (濾) 隔膜法の 2 法で、前者は生成した苛性ソーダが原料塩と接触することがなく、したがって製品の純度が良好である。

さて、電解法が発展して行くためには新しい資材 (材料) が現われなくてはならない。直流電流の変流設備として電動発電機、回転変流機、水銀整流器、接触変流器、半導体整流器などが順次開発され、現在では半導体整流器の中でも殆んどがシリコン整流器とサイリスタ整流器である。また電極はおおよそ電解に於て最も大切な資材の一つで創業者の苦心するところであったが、アチュソンが 1896 年に純粋度の高い人造黒鉛の製造に成功して以来、電解用陽極は専ら黒鉛が使用されるようになった。しかし最近はチタン金属の開発によって金属陽極も製造されるようになり、電解槽の大型化を可能にするようになった。オートメーション、コンピューターなどの導入は最近の生産工業一般の傾向であるが、電解法にも導入され、無人運転も報告されるようになった (文田, 谷口, 岡田: ソーダと塩素, 21, 293, 1970)。

さて、技術には技能が伴ない、技能は技術に転化しその技術は完成度を高めるが、技術の完成というものはない。水銀法は古くから存在

し体系づけられまた研究しつくされて進歩発展の余地は殆んど無いと思われ勝ちであるが、実際には塩水精製設備、電解設備などおよびその計装化、大容量化、整備作業の簡素化、操業率の向上など更に高度で困難な研究開発を必要とする分野を多く残しているといわれているが、つぎにその優秀性のため技術輸出の行なわれている水銀法の概略を記してみよう（柴田博：電解ソーダ技術の変遷，日化協月報，昭和42年，10月号 p. 27~34）。

水銀法電解工程は3つのプロセスに大別される。

1) 変流工程 中心設備は変流機である。現在では効率の良い半導体整流器に置き換えられている。効率の良いほか、建設費、保守費、運転費の少ないのが特徴である。

2) 塩水精製工程 工業塩を溶解して飽和食塩水とし、塩水中の不純物を除去する工程である。水銀法食塩電解では塩水中に許容される不純物の量は、電槽の種類および操業条件により異なるが一般に第5表のようなものであるといわれている。

これらの不純物は電槽に入ると水銀面上に析出して水素を発生させ電槽を爆発させることがある。そのほか水銀が固化して流動性を失うなどの現象を起すが、許容量を知るにつけて、創業当初の技術者が困難を起し

第5表 水銀法における重金属その他の許容量

金属名	許容量	金属名	許容量
Mg	12 mg/l	Tl	900 mg/l
Ca	200	SiO ₂	30
Fe	0.3	Cr	0.03
Fe(+Mg)	0.03	V	0.04
Al	900	Mn	60

（柴田博：電解ソーダ技術の変遷，日化協月報，昭和42年10月 p. 28）

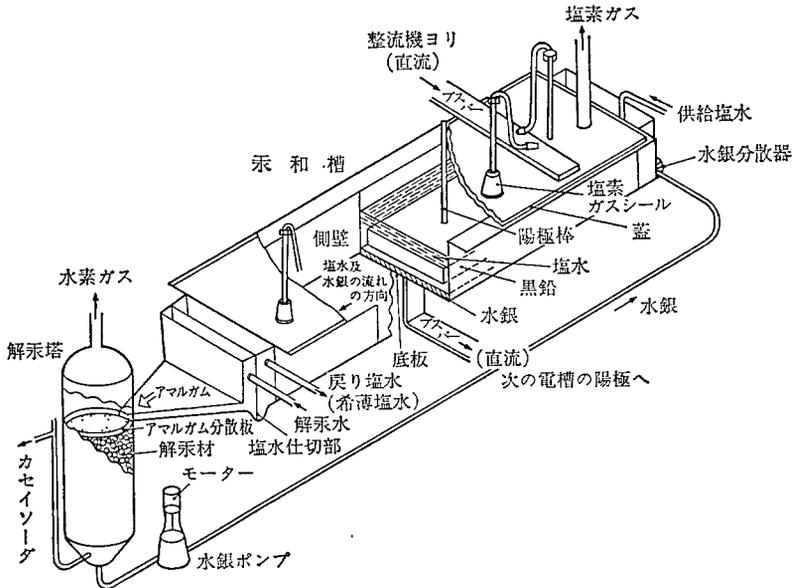
ていた事情がよく理解できる。ところで、工業塩中の不純物の大部分はマグネシウムおよびカルシウムであるので塩水の精製は苛性ソーダおよびソーダ灰により水酸化マグネシウムおよび炭酸カルシウムとして沈殿除去する。また硫酸イオンはバリウムイオンを加えて除去する。

精製工程は過去に於ては回分式であったが、この方法は一回毎の電

解液の性質に大きなバラツキがあって、安定した塩水の品質が得られないばかりでなく、多数の作業員を要したため、1955 (昭和 30) 年代の前半には大部分連続式精製槽になり塩水の品位は一定し、これに要した作業員は殆んど皆無となり、電槽の高効率化操業を可能にする一助となった。

3) 塩水電解工程 この工程の主体は電解槽であり、電解槽は汞和槽、解汞槽および水銀ポンプから成る。第 1 図は電解槽の概略を示す。

第 1 図 電解槽概略



柴田博: 電解ソーダ技術の変遷, 日化協月報, 42 年 10 月号 p. 29

① 汞和槽 黒鉛の陽極と水銀の陰極の間に塩水を循環し、交流を通して電気分解を行い、陽極で塩素ガスを発生し、陰極では水銀面にナトリウムが析出してナトリウムアマルガムを作る。飽和塩水は汞和槽に入り約 12~20% 電解されて稀薄塩水となって汞和槽よりでてくる。そして塩水工程に返送されて再び汞和槽へ再循環使用される。

水銀は傾斜した陰極底板の上面に添って重力で流れ、電解反応にあずかりナトリウムアマルガムとなって解汞槽に入る。汞和槽の底板は従来は電導体として鉄を埋め込んだコンクリート製、花崗岩製、ゴムライニング製であったが、最近では裸鉄板そのままが使用され電槽の大容量化に貢献した。汞和槽の側壁および蓋は一般にゴムライニングした鉄板である。汞和槽は銅またはアルミニウムのブスバーで直列に連結され整流器につながっている。

② 解汞槽は普通鉄製で水平式と塔式の2種類があり、この中に黒鉛が解汞材として充填されている。汞和槽からでた Na-Hg は水の存在のもとに解汞材と接触して苛性ソーダ液と水素ガスを生成し、自身は元の水銀に戻り、再び汞和槽に流入して電解反応にあずかる。

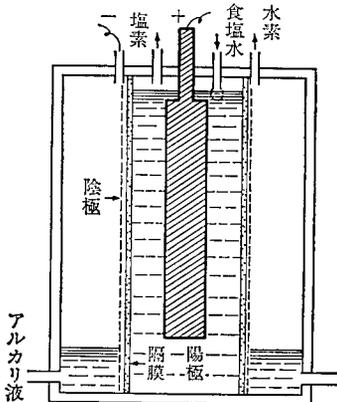
③ 水銀ポンプは解汞槽からでた水銀を汞和槽へ再循環させるのに使われる。水銀ポンプは円錐台形の鑄鉄製羽根車を高速回転させる事により、遠心力を利用するものが一般的である。

さて、電解槽については建設費を低減し高電流で低電圧操業を行なう事により大容量とし、塩素ガス中への水素ガスの混入を防止し、しかも塩素ガスや水銀蒸気の漏洩のない様なデザインにする事が、設計のポイントであり、またこれらを満足させる様な運転条件にして、しかも長期操業を行なうことが高能率操業のポイントである。電解槽の研究開発はこれら高能率操業の追求を目的として終始一貫続けられ現在も開発は続いているといわれているのだが、電解槽の進歩状況をつぎに記しておこう。1953 (昭和 28) 年にクレハ型電解槽が稼動して以来電流密度は 30 A/dm^2 から 100 A/dm^2 まで増加したが、陽極電位は $1.4 \sim 1.5 \text{ V}$ で殆んど一定である。これは電解槽の大容量化によって当然起るべき陽極電位上昇の問題を最適な加工法を施すことによって解決していることになる。

隔膜法電解 (滲) 隔膜は気泡の通過を許さずまた両側の液の混合を防ぐけれども、イオンは勿論、一般の溶質の通過は容易で、液自身もまたある程度の容易さで通過し得る隔膜である。石綿布、石綿紙または石綿繊維を陰極面に減圧下で積層させたデポジット隔膜などが使用

されている。このような隔膜を使って陽極室から陰極室に向けて適当な速度で液を流すと、これは丁度水酸イオンの移動を償去して電流効率が良くなる。これを隔膜法と呼んでいる。隔膜の取付方により堅型と水平型との2種類に分けられる。堅型隔膜法の母型であるハーグリーブス・バード槽の概要はつぎのようである。2000~3000 A の単位が幅 2', 高さ 5', 長さ 10' の鉄箱で、その幅を分けて3室にし、食塩水は中央の陽極室より石綿、白亜およびセメントから成る厚い隔膜を通して左右の気室に入り、その底にアルカリ液が溜り槽外に導き出される。陰極は鉄網あるいは有孔の鉄板を用いる。陽極は黒鉛である(最新化学工業大系, 3 誠文堂新光社, 昭和12年)。第2図は堅型電解槽の概念図である。

第2図 堅型電解槽の概念図



最新化学工業大系第3巻, p. 434 (誠文堂新光社)

極く最近本形式の大型設備が稼動したことが伝えられている(化学経済, 75年8月号 p. 67)。それによると昭和電工株式会社川崎工場に建設された隔膜法設備は電流容量8万A, 年産能力10万トンの大型設備で、同社が開発した金属陽極式堅型隔膜電解槽を採用しているといわれている。

以上でこれまでに実際稼動してきた苛性ソーダ製法について略述したことになるが、つぎに各法の生産分野に於ける採用割合を比較

したものが第6表である。

アンモニア・ソーダ法が電解法に転換していく事情については既に記したので、ここでは第6表の(2)について記しておこう。

第2次大戦前の日華事変勃発当時の1937(昭和12)年に電解法による工場数は、建設中のものも含めて28工場であって、そのうち隔膜法によるもの14, 水銀法によるもの11, 両法兼営するもの3であっ

た。終戦の1945(昭和20)年では工場数36, そのうち隔膜法によるもの19, 水銀法によるもの11, 両法を兼営するもの6であった。

日華事変以前の新設において水銀法を多数採用したが, 大戦中水銀の輸入も止まった後では大体隔膜法を採用した(日本ソーダ工業会編, 続日本ソーダ工業史, p. 356)。第6表(2)は隔膜法の占める割合が電解苛性ソーダ生産量中で約4%にまで低下したことを示している。

その理由は化繊工業の求める高品質のものに応じられないことのほか, 方法のもつ欠点例えば陽極に限っていえば, 陽極が消耗電極の場合, 電極の減耗に追従して極間調節を施しにくい(堅型)あるいは陽極に黒鉛電極を使用する場合, 崩壊した黒鉛粒子が全部隔膜上に堆積して隔膜の電気抵抗が増加する(水平型)などが大型化を主とする時代の流れに追従できなかつたのである。しかし1973年頃からの水銀環境汚染が大きな社会問題となり, 水銀法に代るものとして隔膜法が再び注目されることとなった。一方, 金属電極が開発

されてこれにより隔膜法の欠点は大いに改善され, 高電流密度, 大電流容量化が容易になって, 技術的にも経済的にも隔膜法の採用を可能

第6表 (1) 全苛性ソーダ生産に占めるアンモニア・ソーダ法と電解法の割合

昭和	ア法	電解法	計
32	43	57	100
33	40	60	100
34	34	66	100
35	29	71	100
36	24	76	100
37	17	83	100
38	16	84	100
39	14	86	100
40	9	91	100
41	5	95	100
42	—	100	100

(2) 電解法に占める水銀法と隔膜法の割合

昭和	水銀法	隔膜法	計
25	50	50	100
30	60	40	100
35	75	25	100
40	86	14	100
41	86	14	100
42	89	11	100
43	91	9	100
44	91	9	100
45	95	5	100
46	96	4	100
47	96	4	100
48	96	4	100

(中田一, 瀬谷博道: イオン交換膜法電解技術の展望, 化学経済, 1975年10月号 p. 20)

にする条件も整ってきたといわれている（日本ソーダ工業会編，ソーダハンドブック，p. 215~216, 昭和 50 年）。

さて，水銀法と隔膜法の比較について，水銀法は電気エネルギーの消費が稍大きく，高価な水銀も必要であるが，製品の苛性ソーダの純度が良いし，塩化水素も純粋であって，苛性ソーダ液が濃厚で蒸発用の蒸気が少なくて済む。水平式の隔膜法は床面利用の点がやや他の式に劣るがその他の点では大変良い，といったようなことが既に古くから云われている（最新化学工業大系 3, p. 441）。そして経済的な比較についてのデータを見うけるときもあるが，これは軽々しく論じ難い問題であるという専門家の意見もあるので，ここではその意見を記してみよう。両方式の経済的比較をする場合，建設費を含めて原価については比較的体系化ができるが，両法の製品の品質を考慮した市場価格は需要供給その他の状況によってコスト，品質と関係なく変動するから安易には論じ難い。一方，積上げ方式の可能な原価の算定に関しても，多種多様な外的，内的要素によってかなり変動することは勿論で，厄介なことに両法の本質的原価要因の金額差が割合に小さくて往々にし

第7表 岩塩を原料とする 100,000 t/年生産時の
製造原価 (円/t NaOH) 1972.

項 目	水銀法	隔膜法	項 目	水銀法	隔膜法
原材料費			維持費		
原 料 塩	5,250	5,250	勞 務 費	1,350	1,100
精 製 剤	1,150	450	修 繕 費	1,000	950
その他補助材料	500	400	小 計	2,350	2,050
小 計	6,900	6,100	資本費		
電力とユーティリティ			建 設 費	8,000	8,200
電力(3.3円/kwh)	11,050	9,900	付 帯 設 備 費	800	700
蒸気(830円/t)	—	2,300	水 銀	300	
冷水(3.3円/m ³)	400	600	小 計	9,100	8,900
軟水	300	50	合 計	30,100	29,900
小 計	11,750	12,850			

で外的、内的要因による変動のなかに埋没してしまい、両法のコスト差は僅少となり、有意な差とはいえないことが多い。問題はあくまでケースバイケースで判定されるべきことを銘記しておかねばならない。最近発表された両法の製造原価の比較第7表を材料に説明してみよう。

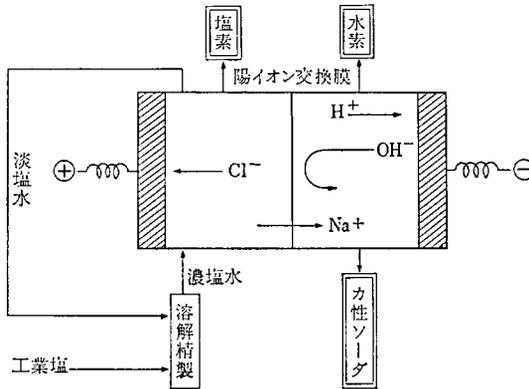
本法は 1972 (昭和 47) 年上期に 97% NaOH として 6 万トン/年を想定した数社の試算の平均による計算例である。この第7表には 1973 年末現在わが国で実施を完了した水銀関係のクロードシステムのための設備および運転費などの費用の大部分を含んでいないし、一方隔膜法ではボイラーの設備費を含んでいないので総原価の差 1,578 円が真に有意であるとは断じ難い。マッドの無害化技術の開発とか高純度塩の使用となると、水銀法のコストアップは免れ難く、水銀法の総原価が隔膜法のそれを上回することは十分考えられる。一方隔膜法苛性ソーダがその品質の向上を図って塩化ナトリウム含有率を減小する工程を採用すれば、6 万トン/年程度の規模では現在の原価の 10% 内外のコスト上昇となるであろう。いずれにしても両法の原価はその立地 (公害対策)、ボイラー等の既存設備の有無、製品純度、原料塩事情等々により極めて流動的であることを忘れてはならない、ということである (ソーダハンドブック, p. 203~205)。そこで方式の優劣は苛性ソーダの品質によって決まるようになるが、ソーダ工業が過去においてレーヨン工業、紙、パルプ工業に依存して発展した関係もあり、依然としてレーヨングレードの苛性ソーダが要求されるため、品質のよい水銀法が有利で、この傾向は今後も続くだろう (柴田博, 前掲書, p. 27) と観測されてくる。

イオン交換膜法 イオン交換現象は地球生成と共に大自然の中で大規模に着々と行われた。人類は無意識の中にその現象の恩恵に浴し、また利用もしてきたわけである。しかしながらイオン交換という事実が科学的にはっきりと人類によって認識されたのは極く最近のことである。イオン交換樹脂についての活発な合成、研究が各国において一斉に行なわれはじめ、イオン交換現象の研究が画期的な飛躍をとげ始

めるのは 1935 年以降であり、陽イオン交換体の重要な改良は第二次大戦開始後の混沌とした世界状況の中で、各国軍事的目的によって秘密が保たれた中で研究された。フェノール性水酸基、あるいはスルホン酸基などを導入した樹脂が出現したのはこの期である（本田雅健ほか、イオン交換樹脂、p. 6 広川書店）。

イオン交換膜食塩電解の原理は第 3 図に示すように陽イオン交換膜によって仕切られた陽極室に、塩水を供給しながら食塩の電解を行うと、ナトリウムイオンは交換膜を通過して陰極室に移動する。一方塩素イオンは陽イオン交換膜を通過できないので陽極室から陰極室へ移動できない。このようにして高純度の苛性ソーダ溶液が陰極室で得ら

第 3 図 イオン交換膜法の工程



中田稔一、瀬谷博道：イオン交換膜法電解技術の展望，化学経済，1975 年 10 月 p. 23

れる。本法の利点の一つは従来の隔膜では生成苛性ソーダ中の食塩含有量が多いという欠点を改良し、食塩含有量の少ない製品を生成できることである。

イオン交換膜を電解隔膜として使用する方式には①陽イオン交換膜をち密な構造としてイオンの移動だけを可能とし、電解液の隔膜を通しての移動を阻止する型、②膜として多孔性あるいは石綿その他のスクリーンの表層部分にイオン交換物質をコーティングした隔膜を使用

して、電解液の移動をも可能にした型、③陽イオン交換膜と陰イオン交換膜をはり合せた膜を用い、加水分解を行なわせることにより、塩をアルカリと酸とに分解する方法でこれは電解隔膜の概念とは異なる型などがある（ソーダハンドブック、p. 235）。

ところで、イオン交換膜は 1960 年頃から食塩精製や海水の淡水化に使われているが、これらに使われた交換膜はそのままでは苛性ソーダ製造には使えない。苛性ソーダの電解槽が 70°C 近い高温で運転されることや、塩素や塩素酸、苛性ソーダの濃い溶液に触れることから化学的に安定なものが必要とされた。1973 年頃になりアメリカの du Pont 社で開発した「Nafion」の商品名で市販されている陽イオン交換膜の優れた特性がアメリカの食塩電解業者に認められ、これを使った電解槽が開発されるようになった。なお、「Nafion」の化学的組成はテトラフルオロエチレンとスルホン酸基のついている他のモノマーの共重合体であるといわれている（ソーダハンドブック、p. 235）。

最近伝えられるところによると、旭化成株式会社は新しい電解膜を開発して商業運転を開始したといわれている。製造された苛性ソーダの濃度は 17.6~21% であった。du Pont 社の Nafion はスルホン酸のイオン交換基を持っているので、水酸イオンが陰極液から陽極液へ逆移動するため高濃度の苛性ソーダ溶液では、高い電流効率が得られない。すなわちパーフロスルホン酸膜によって得られる苛性ソーダ濃度の限界は、電解濃度 5.3 規定 (17.6%)、電流効率 80% であった。旭化成の新しい膜はこの問題を解決して、遙かに高い濃度 (40%) の苛性ソーダを高い電流効率でしかも少ないエネルギー消費量で得ることができるということである（化学経済、昭和 51 年 6 月 p. 40）。

むすび

1974 (昭和 49) 年 12 月 10 日に発足した三木新内閣は政権担当 2 年の後、総選挙に敗亡してロッキード汚職の究明を残したまま 1976 (昭和 51) 年 12 月 25 日福田内閣へと移った。さてそこで、新聞は日本ソーダ工業会の新年賀詞交換会での通産省担当局長の挨拶の言葉

を一部引用して、それは転換期限を延期する方向を示唆するものとしている。すなわち「製法転換期の昭和 53 年 3 月は近づいているので、やり抜く努力はしてほしい」と前置きしながらも「行政指導に不合理なものがあればモノ申すことができる。なんびとといえども無謀な行政には反抗する権利がある」と述べ、さらに「カ性ソーダの製法転換に時間が必要なら 53 年 3 月の期限をシャクシ定規に考える必要はない」と喋り、担当局長としては転換延期論者であることを明らかにした、ということである。そして更に苛性ソーダの製法転換計画は三木前首相が環境庁長官時代に強力に推進した政策で、三木内閣が退陣してから余り時間をおかずに通産省が期限延長のノロシをあげたわけで、石原環境庁長官が今後この問題をどうさばくか、ひとつの試金石になると報じている（『朝日新聞』52 年 1 月 7 日）。

さて、新聞は引続きつぎのようなニュースを伝え、苛性ソーダ生産技術は水銀法転換に関係して、世上の関心を深めている。すなわち、禁止技術イラン進出、行政指導で事実上禁止している水銀法電解がイランに技術輸出される（『同上紙』52 年 2 月 6 日）。いま一つは、イオン交換膜法初輸出、これは技術的評価が確立されたことで、国内の製法転換を促す契機になりそうである、ということである（『同上紙』52 年 2 月 10 日）。そしてあわただしこれら状況のもとで、水銀法の追放は繰り延べられたことが、衆議員予算委員会席上、通産省基礎産業局長によって公式的に述べられた（『同上紙』52 年 3 月 13 日）。これまでの公害の歴史を振り返って見れば容易に明らかのように、災害を被ってきたのは階層的には低く、弱い立場にある一般大衆であった。この大衆の要望から生産技術の転換が必要視された歴史的条件のもとで、再度の延期が決定された。技術が支配者の思想であるという一面を現している。

クローズドシステムにした場合、廃水に含まれる水銀量が、われわれの周囲の天文状態の水銀濃度を基準にとって、それ以下に押えられるなら安全だという論議もある。だが、クローズドシステムとは廃物を生じないということではなく、系内に廃物を閉じ込めて、系外には出

さないという方式である。系内蓄積の廃汚泥の減少化は技術的に企てられるであろうが、全く無くなる訳でもない。いずれは産業廃棄物として処分される道がなお残されている。加えて、生産体系内で閉じ込めが嚴重になれば、このための労働強化、危険負担の増加が、企業内弱い立場の労働者に転嫁されてくることもあり得る。技術が不変資本の一形態であり、資本の介在することを忘れてはならない。そこで、クローズドシステム即安全とは安易につながらないのである。

一億トン近くの硫酸を四日市内港内に放出して、魚の住めない海にしまった企業が、最高三万円の罰金で一件落着する法律体系の社会で、一般大衆に企業の廃棄物処理に信頼を寄せろというのは無理なのである。生産は社会形態に無関係ではないのである。

転換延期に伴って、水銀を全く使わない別法の研究援助、促進が一層強化される必要がある。一時の政治的風潮の波に乗った感じもあるが、安易な後退は許されるべきものでないことを確認して、以後の進展を見守りたい。

(昭和 52 年 3 月 24 日受理)