特集

工業電解における金属チタン 基体・白金族金属酸化物型 電極の30年の歩みと将来展望 2

4 白金族金属酸化物型電極の 工業電解実用例

川寄 信弘, 四宮 吉継, 芦田 英司, 須藤 茂樹, 中松 秀司

1 緒言

実用化とは大型化である。つまり実験室サイズで確立した DSA® のパフォーマンスを工業的サイズで再現することにある。

実用化にあたって、電極の基体が金属チタンである DSA® の特徴を列挙すれば次の如くである。

1.1 寸法安定性

経時的に寸法変化がない、ということは大面積の電極でも極間距離を均一に保てることになる。従って、電流密度の偏在を排除し電気化学反応を全面均一に起こす、経済極間距離を実現する、ということが可能になる。

1.2 形状の多様性

形状（エキスパンドメッシュ、丸棒、パンチド、ルーバー、等）と開口度との組み合わせで、発生した気泡が電極表面あるいはその近傍に滞留することを防止し、よって気泡による電解液のオーム損を低減することができる。

1.3 加工性

電極をできるだけコンパクトな電解槽に収めることは経済的にも重要である。コンパクト化の行き着くところの一つに両極の交互配置があり、それは電極を自在に折り曲げたりして望ましい形に加工することにより実現できる。

DSA® 実用化の歴史は、従来の黒鉛電極に代わるものとして始まった。その結果、既存の電解システムが「より精緻な電解槽構造とその運転法」という面でその完成度を高めた。その例がソーダ電解における水銀法や隔膜法であり、またクロレート電解においてでもある。

1970 年台になり、新しい電解法創出への挑戦が始まった。

その代表例はソーダ電解におけるイオン交換膜法である。これは上記のような DSA® の工業化実績とパーフロイオン交換膜の登場とが契機であったが、同時に「環境にやさしい」、「省エネルギー」という時代の要請に応えたものであった。日本では、ソーダメーカーが各様のプロジェクトで開発を進め、1980 年前後にそれぞれの開発が完了した。21 世紀を迎える前に、日本のソーダ製法はイオン交換膜法のみとなったが、特筆すべきは「省エネルギー」効果である。Table 1 にその効果のほどを示した。水銀法主体の 1973 年の電力消費量を重油に換算するとおよそ 2.6 百万 kl であったのが、イオン交換膜法のための 2002 年で 1.8 百万 kl（カセイソーダ生産量を 1973 年と同量として）にまで低下している。

新しい技術の確立は応用という面で横への拡がりを始める。DSA® の出現は、今まで述べてきたソーダ電解に留まらず、金属表面処理分野（主にメッキ）や金属採取分野、等においても着実な歩みを続けている。

（川寄 信弘）

2 ソーダ電解

食塩の水溶液を電解する時の反応の基本は次の如くである。

全体としての電解反応は

Table 1 電解ソーダで消費された電気量から換算した重油量 (日本).

	Process, %			Production of Caustic Soda, TON/YEAR	Unit Consumption of Electric Power KWH/T-NaOH	Electric Power Consumption × 10 ⁶ KWH	Converted Quantity of Heavy Oil KL
	Mercury	Diaphragm	Ion-exchange Membrane				
1973	96	4	0	3,214,004	3,462	11,163	2,589,356
1984	33	63	4	3,213,200	2,975	8,523	1,977,985
1999	0	0.6	99.4	4,444,764	2,485	11,043	2,561,521
2002	0	0	100	4,349,470	2,460	10,698	2,481,495

Notes 1. Data in left column to middle are from Japan Soda Association.

2. 2,250 Kcal/KWH as conversion ratio of electric power to calorie where heat efficiency is 38.1% and 9,700 Kcal/L as average calorie of heavy oil A, B and C are used.

となる。が、何らかの策を取らない限り、陰極で生じた OH^- は陽極で生じた Cl_2 と次の反応が右へ進行するために、目的とするカセイソーダと塩素とが得られない。

そこで考えられた方法の一つに「水銀法」というものがある。これは陰極に水銀を用い OH^- の発生を抑えるものである。つまり H^+ の放電を抑え Na^+ を電析させ、ナトリウムアマルガムをつくり、これを電解槽外に取り出し水と反応させてカセイソーダと水素とを作り（これを解汞反応という）再生された水銀は電解槽に戻す、というわけである。この場合の陰極反応は

であり、電解槽内に限定した全体の反応は

となる。

また別の方法に「隔膜法」というものがある。これは電解槽を隔膜で仕切り陰極で生じた OH^- が陽極室へ移動するのを防ぐものである。多孔性のアスベスト堆積物を隔膜として用い、その隔膜を通して陽極室から陰極室へ電解液を流することにより Na^+ を強制的に陰極室に送り込む。そして陰極室で生成したカセイソーダは未反応の食塩とともに電解槽外に取り出すというものである。

隔膜として Na^+ だけを選択的に透過するカチオン交換膜を用いたのが「イオン交換膜法」である。この方法では前述の「隔膜法」と違い陰極室は食塩を含まずカセイソーダ水溶液だけである。

Fig. 1 にソーダ電解における水銀法、隔膜法、そしてイオン交換膜法のついてそれぞれの代表的電解槽を紹介しておく。

2. 1 水銀法

ここでは DSA® を用いた電解槽の電流分布と DSA® 保護のための短絡防止法とを紹介する。

Fig. 1 ソーダ電解での代表的電槽概図。(A) デノラ社 33M2 (水銀法), (B) ダイアモンドシャムロック社 DS-DSA®組立図 (隔膜法), (C) 東ソー(株)TMB (イオン交換膜法)。(注) 全図は日本ソーダ工業会編の「ソーダハンドブック」(1975 及び 1998 年版)より転載。

黒鉛電極では運転中において電極表面の消耗が避けられない。しかもそれが不均一に生じる。経済極間距離¹⁾を保つために消耗度に応じて黒鉛板を下げるわけであるが、不均一な消耗度に合わせた下げしろでなければならない。このために黒鉛板を分割しそれぞれに流れる電流を測定するという方法がとられる。

DSA[®]の場合、電極の消耗はない。従って経済極間距離をより均一に実現できるはずである。しかし現実には運転中に水銀陰極にバターと称されるモチ状のアマルガム塊が生じる。これがDSA[®]と接触すれば即ち短絡・破損となる。従って黒鉛電極の場合と同じく常時電流分布を監視し、電流の増加傾向が見られるDSA[®]を引き上げるという方法がとられる。

以上の論理は、均一な電流分布は均一な極間距離を反映する、という考え方に基づいている。これの是非を判断するために次のような検証を試みた。電流分布の測定にはDeNora式21M2型電槽を用いた。その諸元をTable 2に示す。

電槽電圧式 ①理論分解電圧 ②陰極過電圧 ③陽極過電圧 ④食塩水溶液のオーム抵抗による電圧降下 ⑤気泡発生による電圧上昇 ⑥導体のオーム抵抗による電圧上昇、の総和である。①、②、④は杉野¹⁾の式、③と⑤はDeNora社のデータ、⑥は実測値を使用)を求め、水銀の流れに沿った電槽縦方向のアマルガム濃度、食塩水濃度、温度の分布には直線勾配を仮定して14本の槽上ブスバーの電流量を計算したのがFig. 2である。計算値と実測値の一致は良好である。なお実測値は、入電前に極間距離7 mmを全面均一に調整し、入電後15分経過し反応が定常状態に達したものである。Fig. 2は、極間距離が均一であれば電流は不均一になる(インレット側は少なくアウトレット側は多く)ことを示している。そこで逆に電流分布を均一(槽上ブスバーの電流を同じ)にした場合に極間距離の分布を計算で見たのがFig. 3である。同図の示すところは、均一な電流分布は不均一な極間距離を生ずるということである。この場合、経済極間距離3.5 mmを狙ったが縦方向に両端で±0.25 mmほどの傾斜した分布を生じている。現実には0.5 mmという差は問題にならない限度であろう。しかし縦方向が更に長くなる場合には問題となる。このように精緻な議論ができるのはDSA[®]が故に可能であることを付言しておく。

次に短絡防止法を紹介する。短絡の予兆は、極間距離が狭くなった電極を有している槽上ブスバーの電流上昇や電槽電圧そのものの低下で知ることができる²⁾。短絡の防止の為に、これら二つの要素をどう解釈しておくかが大切である。筆者³⁾のモデル計算では以下に解説する如く、電流上昇値の顕著さに較べて電槽電圧値の低下幅が極めて小さいことから、短絡の危険性を予知するには槽上ブスバーの電流変動を常時

Table 2 デノラ社 21M2 の電槽諸元。

Retated Read-Kiloamperes	275
Current Density-Kiloamps/M ²	11.9
Cell Dimensions-M × M	11.32 × 2.29
Cell Slope	19 / 1000
Anode Area-M ²	23.1
Number of Over Head Bus Bar	14
DSE : Arrangement	14 × 3
Dimensions-M × M	0.791 × 0.694
Area-M ²	0.549

Fig. 2 均一な極間距離における槽上ブスバーの実測電流値と計算値との比較。実線が計算値。

Fig. 3 均一な電流密度とした場合における電槽縦方向の極間距離分布。

監視することが基本であると結論した。

極間距離が l 、電流密度が D の電槽電圧一般式は次の如くである。

$$V = a + (b + cl)D \quad (7)$$

ここで、 a 、 b 、 c は塩水の濃度や温度、アマルガム濃度で決まる値である。

極間距離 l を l_0 と固定すれば、式 (7) は次のようになる。

$$V = a + (b + cl_0)D \quad (8)$$

n 本の槽上ブスバーからなる電槽を想定し、すべての槽上ブスバーに同量の電流が流れる場合 (電密 D_0 とする) の電槽電圧 V_0 は、

$$V_0 = a + (b + cl_0)D_0 \quad (9)$$

であるが、ある 1 本に電流上昇が生じた場合 ($(n-1)$ 本の槽上ブスバーでは電流密度が D' になる) には、

$$V = a + (b + cl_0)D' \quad (10)$$

となる。ここで D' は次の式で表わせる。

$$D' = (nD_0 - D) / (n-1) \quad (11)$$

式 (10) に式 (11) を代入すれば、

$$V = \{a + nD_0(b + cl_0) / (n-1)\} - D(b + cl_0) / (n-1) \quad (12)$$

Fig. 4 電密と電槽電圧との関係³⁾。一本のブスバーの電流が増加した時の電槽電圧は図中の矢印のように減少する。

となる。

一本の槽上ブスバーに過剰の電流が流れた場合（極間距離が狭まり短絡の危険性が生じる）に、その槽上ブスバーの電流変化と電槽電圧変化とを図的に示したのが、Fig. 4である（同図中EQ. (2), EQ. (6) はそれぞれ本文中の式 (8), (12) に相当する）。

この様子を数値的に把握する為に次のような計算を行なった。短絡の危険性が生じた場合の電槽電圧の変化量は、式 (9) と (12) の差で表わされる。

$$V_0 - V = (b + c\ell_0) (D - D_0) / (n - 1) \quad (13)$$

DSA[®]使用の電槽で、通常の運転条件として $(b + c\ell_0) = 0.013 \text{ Volt/Amps} \cdot \text{dm}^2$, $D_0 = 120 \text{ A} \cdot \text{dm}^2$ を設定し、そして槽上ブスバー数 $n = 20$ 本を与えてみると、式 (13) は次の如くなる。

$$V_0 - V = 0.00068 (D - D_0) \quad (14)$$

この式の示すところは、例えば一本の槽上ブスバーに10% 過剰の電流が流れた場合に電槽電圧は0.008 Voltしか低下しないということである。電槽電圧の通常のフレ変動幅は0.01 V以上であることから、0.008 Voltは検知不可である。一方10%の過剰電流は十分に検知可能である。

2.2 隔膜法

ソーダ電解でDSA[®]を使用した時の共通した利点は、塩素発生時の過電圧が低い、気泡が小さく離脱も早い、消耗もなく公差が狭いため均一な電流密度を保てる、陽極液に浸る給電機の保護にチタンを使用し電極と一体化すれば電極の組み込み作業が容易になる、等である。隔膜法では更に、隔膜の寿命長期化という利点が加わる。

この隔膜の寿命長期化についてはPushaverの総説⁴⁾があるので次に紹介しておく。

隔膜は鉄製網のスクリーン表面にアスベストのスラリーを真空で引くことによってデポジットされたものである。黒鉛電極の新品を使用した場合、隔膜はおよそ3ヶ月で目詰まりを起し交換する。更に同一黒鉛を使用しても同様3ヶ月間ほどの使用が可能である。次の隔膜交換は当該黒鉛電極が使用に耐え得ると判断する限界までである。隔膜の目詰まりの要因は、黒鉛接合材からの塩化物、電解槽の材質に由来する廃

物、塩水の品質、負荷変動、等であろうと考えられていたが、それぞれの影響の度合いについては長らく立証されないままであった。DSA[®]の使用は、黒鉛電極由来の塩化物という一つの要因を消去することができた。そして更に電解槽の陽極室側ヘッド部にポリエステルを使用する、塩水を高い品質レベルで維持する、という施策が取られたことにより隔膜の寿命は飛躍的に延びた。一方負荷変動という要因は未解決のままである。

この負荷変動について筆者は、電流密度を上げれば電流効率は上昇するという経験している。これは電流密度の上げる際に膜を通過する電解液の流量を増やすことから、膜劣化を生じている部分で陽極側に移動してきている中性点⁵⁾が電解液の流量増によりいくばくかでも押し返される為である、と考えている。

隔膜法におけるDSA[®]の使用法に面白いものがある⁶⁾。極間距離を狭めることは電槽電圧の低減である。Expandable型というものはメッシュに挟まれたスプリング的作用により、極間距離が狭められるように設計されている。

2.3 イオン交換膜法

電解槽は厚み0.2~0.3 mmのやわらかい高分子イオン交換膜を両極で挿んで直立させた構造をとっている。直立させるのは両極それぞれで発生するガス気泡を浮上させ上部より抜き出すためである。食塩水は下部の端より注入し、淡塩水は対角線にある上部の端より抜き出す。問題になるのはガス気泡の動きである。ガスを電解槽より抜き出す前に上部に気液分離用の層を設けておかないと、ガス溜まりができて食塩水濃度に分布が生じる。その結果、電流密度が不均一になり膜の劣化が不均一に進行する。この様子をDSA[®]のコーティング残存量から窺い見たのがFig. 5である。これは幅8フィート (2.44 M) × 高さ4フィート (1.22 M) の電解面積を持つエレメントが複極式で25エレメント重ねられた電解槽のものであり、同図中のコーティング残存量は全25エレメントについて測定したものの平均値である。測定は約6ヶ月間の運転後に行なわれた。右側下の側部より食塩水を注入し、左側の上部より淡塩水と塩素ガスの混合物を抜き出したもので、上部には気液分離層がない。ガス溜まりが生じていたであろうと思われる場所は上部の右端と中央部である。コーティング残存量の少ない場所は膜の劣化が著しかった場所と一致していた。これらは上昇してきたガスを集め如何にスムーズにそれを電槽外に抜き出すかが求められることを示している。

気泡発生による電圧上昇の度合は、一つは電極の幾何形状・寸法、そしてもう一つは電極とイオン交換膜との距離、の二つに依存する。この二つを折り込んで電極~膜間の浴電圧

Fig. 5 6ヶ月運転した電極のコーティング剤残存率等高線図 (%)。

Fig. 6 気泡率の陽極～親水性膜間距離依存性⁷⁾. 実線は $\alpha = 0.65$, $\beta = 0.40$, $\rho_0 = 1.85 \Omega\text{cm}$ で計算したもの.

を設計しようと試みた例を紹介しておく⁷⁾.

電極からの距離を χ として、その間の気泡率分布を次の式のように近似する.

$$f(\chi) = \alpha \exp(-\beta\chi) \quad (15)$$

ここで, α は気泡の電極表面被覆率, β は分布の鋭鈍の度合いを示すパラメーターである.

式 (15) より, 電極表面～距離 χ の間の気泡率 $\varepsilon(\chi)$ は次のように求められる.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\chi) &= \frac{\int_0^\chi f(\chi) d\chi}{\chi} \\ &= \frac{\alpha}{\beta\chi} \{1 - \exp(-\beta\chi)\} \end{aligned} \quad (16)$$

気泡が存在する液の比抵抗 ρ に MacMullin 式 $\rho = \{1 - \varepsilon(\chi)\}^{-3/2} \rho_0$ を用いれば, 電極表面～距離 χ の間の浴電圧 ΔV_s は次のようになる.

$$\Delta V_s = \{1 - \varepsilon(\chi)\}^{-3/2} \chi \rho_0 D \quad (17)$$

ここで, ρ_0 気泡が存在しない時の液の比抵抗, D は電流密度である. 本実験では $D = 30 \text{ A/dm}^2$ であった.

気泡付着がない親水性膜を用いて DSA[®]～膜間の浴電圧 ΔV_s を測定し, 式 (16) を用いて気泡率 $\varepsilon(\chi)$ を求めたのが Fig. 6 である. 同図中の実線は試行錯誤法で best fit させたものである. その際の α , β はそれぞれ 0.65, 0.40 であった.

幾何形状・寸法の異なる DSA[®] についてそれぞれ α , β 値を求めたところ, 特に α 値が種々異なることが分かった. このことは, 発生した気泡が DSA[®] 表面との親和性故に, ある大きさにまで成長した後に, その表面から離脱するという以外に, DSA[®] の幾何形状・寸法にも気泡の離脱が左右されるということを示している. Fig. 7 は $\beta = 0.40$ と固定し,

Fig. 7 電圧の陽極～親水性膜間距離依存性. $X\rho_0D$ は一般化の為に省略.

α 値を変えた場合の DSA[®]～膜間浴電圧の間隔長さ依存性を計算したものである. もちろんこの場合, 膜表面での気泡付着はない. この図から読み取れることは, α 値が大きいほど浴電圧は高い. α 値が 1.00 に近づけば間隔長さが 2～3 mm 以下で浴電圧が上昇する, 等である. 換言すれば, 極間距離をより狭めることも含めて電槽電圧の低減の試みには, α 値が限りなく零に近い幾何形状・寸法の電極である必要がある, ということを示唆している.

(川崎 信弘)

3 クロレート電解

食塩水を中性で電解して塩素酸ソーダを製造するいわゆるクロレート電解はソーダ電解とともにその歴史は古い^{8,9)}.

クロレート電解の生成反応の基本は次の如くである¹⁰⁾.

これら一連の反応が滞りなく進めばクロレート生成の電流効率率は 100% にならねばならない. しかし副反応があり電流効率を低下させる. 副反応の代表例を三つ以下に示しておく.

(陽極放電)

この反応は酸素の発生を伴う分だけ電流効率が低下する. 弱アルカリでは式 (19) と (23) とが支配的であり電流効率は

Table 3 クロレート電解における DSA® と黒鉛電極の性能比較. DSA® はペンウォルト社の技術資料から転載.

	DSA		Carbon
Current-Kiloamperes	15	30	10
Current Density Kiloamps/M ²	1.68	3.37	0.5-1.0
Sodium Chlorate Production-MTPY (8000 hrs)	74	148	
Current Efficiency-%	93-95	93-95	75-85
Cell Voltage incl. Inter cell Bus	3.0	3.75	3.1-3.5
DC-KWH/Metric Ton Sodium Chlorate	4810	6010	6000-7000
Anode Life-years	7- 10		1
Cell Oper. Conditions : pH	6.0-7.0		6.7
Temperature, °C	55-90		35
Brine Feed-Grams/Liter	300-315		

67% になる。中性乃至弱酸性で式 (19), (20), (21), (22) の反応が支配的になり電流効率は 100% に近づく。

この二つはクロム塩添加により陰極過電圧を上昇させ、反応を抑えることができる⁸⁾。

以上のような理由から電気化学の反応経路を抑え、溶液中の反応を助長することが重要になる。この為の理想系は「電解槽と反応槽の分離」である¹⁰⁾。現実には電極を縦に配置し、発生するガスのリフト効果で電解液を循環したり（ダウンカマー）やポンプによる強制循環することにより電極間での液線連を高める方法が取られているようである¹¹⁾。

従来用いられていた黒鉛電極では、上記のように液線連を高めると消耗が高速されるため 40°C 上限で運転されていた¹²⁾。従って電流密度も 15 A/dm² 以下であり、一般に熱交換器が冷却のために設置されていた。

一方 DSA® は、先ず消耗がないが故に極間距離を狭めることにより液線連効果を高めれる、次に陽極電位が低い故に高電流密度が可能とする、という特徴を発揮した。これらは、電解槽のコンパクト化、換言すれば単位容積当りの生産性向上となる。また黒鉛電極での温度上限 40°C より上で運転することができるようになったため、以下に列举するような効果が出てきた¹³⁾。電槽電圧の低下、食塩の高濃度化、副生物である過塩素酸の生成の低下、等そしてクロレートの溶解度の増加である。この溶解度の増加は、電解槽からの流出液を濃縮工程でクロレートの析出分離を行なう時の蒸気使用量の低減に大きく寄与している。

Table 3 は黒鉛電極と DSA® との電解槽パフォーマンスを比較したものである。

〈川 寄 信 弘〉

4 希薄塩水電解/次亜塩素酸ナトリウム生成装置

4.1 はじめに

今日、水道をはじめとするさまざまな分野で消毒剤として液化塩素あるいは次亜塩素酸ナトリウムが使用されている。しかし、液化塩素は漏洩気化した場合、毒性が強いため法令の規制も厳しく取り扱いにも細心の注意が必要となる。一方、次亜塩素酸ナトリウムは安全性が高く取り扱いが容易である

ため広く使用されるが、市販の次亜塩素酸ナトリウムは輸送中の事故等による漏洩災害あるいは、大量に貯蔵中の地震等による漏洩災害が懸念される。そのため、オンサイト型次亜塩素酸ナトリウム生成装置により浄水場等の使用場所で、希薄塩水を原料として製造された次亜塩素酸ナトリウムの使用が進んでいる。

ここでは、希薄塩水を原料としたオンサイト型次亜塩素酸ナトリウム生成装置（以下、次亜生成装置）について紹介する。

4.2 次亜生成の基本原理解

食塩を 3% に溶解した希薄塩水が原料として用いられ、陽・陰極を収納した無隔膜電解槽へ希薄塩水と直流電流を供給し、電気分解により次亜塩素酸ナトリウムを製造する。

無隔膜電解槽による次亜塩素酸ナトリウムの生成反応は次のように行われる。

4.3 次亜生成装置の歴史

1957 年の水道法制定により給水栓出口で保持すべき残留塩素の量が 0.1 mg/L 以上と規定されて以降、消毒効果が強力で大量の水に対して容易に消毒できる塩素あるいは次亜塩素酸ナトリウムが普遍的な消毒剤として用いられてきた。

当社はソーダ工業の食塩電解の応用技術として市販次亜に代わり、オンサイトで必要量に応じた次亜塩素酸ナトリウムを供給するため 1977 年より次亜塩素酸ナトリウム生成装置の製造を開始した。

Fig. 8 に示すセクロ-SI 型電解槽は PVC 等の箱体へ棒状あるいはメッシュ状の横型電極を収納し、希薄塩水をアップフローで流す方法を採用した。得られる次亜塩素酸ナトリウム濃度（有効塩素換算濃度を示す）は 0.7%~0.8% であった。陽極は金属チタン基材に二成分系白金族金属酸化物コーテ

Fig. 8 セクロ-SI 型電解槽.

Fig. 9 セクロ-SII型電解槽。

Fig. 10 セクロ-NS 高濃度型電解槽。

イング、陰極は金属チタンを使用した。

その後、性能向上と原料塩及び水から持ち込まれるカルシウムおよびマグネシウムの硬度成分の電極へのスケール付着の低減等が検討され電極は平板状の縦型電極とし、希薄塩水をアップダウンフローで流す方法を採用し、濃度0.8~0.9%のFig. 9セクロ-SII型電解槽を完成した。

この頃の浄水場では液化塩素の使用が主流であったため、設備転換が比較的容易である小規模浄水場へ小型の次亜生成装置（セクロ-SI, II型）が導入された。

液化塩素に比べオンサイトによる次亜塩素酸ナトリウムが安全であると広く認められた1990年頃より、次亜生成装置は大型化に移行した。次亜生成および注入設備において、次亜塩素酸ナトリウムの濃度を高めることは塩消費の低減や次亜貯槽及び注入設備の小型化等ができ、設備費や設置スペースを縮小できるメリットがある。そのため大型化と共に次亜塩素酸ナトリウムの高濃度化が図られることとなった。

そこで、電解槽をボックス構造とし電極を縦型複極配列とした。塩水は槽内で自己循環多段流にするとともに各段連続冷却とした。それに塩素発生能の高い三成分系白金族金属酸化物コーティング電極を組み合わせ、目標濃度の1.2%の次亜塩素酸ナトリウムを生成できるFig. 10セクロ-NS高濃度型電解槽を完成した。

4. 4 次亜生成装置の将来展望

今日の化学・技術の急速な進歩により水道施設の消毒分野においてもオゾン設備の導入、紫外線による消毒の検討などが進められている。しかしながら、水道法により給水栓水で残留塩素の量が定められている観点から次亜塩素酸ナトリウム注入は必須であり、今後、さまざまな新しい技術と調和しながら次亜生成装置は発展していくものと考ええる。

4. 5 次亜生成装置の特徴

- 1) 必要量に応じた次亜塩素酸ナトリウムの製造が自動運転で行える
- 2) 随時製造可能なことから大量に貯留する必要が無く地震災害等の漏洩事故に対して安全である
- 3) 原料は塩として輸送するため、液化塩素や市販次亜に比べて輸送中の漏洩事故の心配はない。

4. 6 おわりに

希薄塩水电解による次亜塩素酸ナトリウムの製造は主に水道施設に於ける液化塩素の代替として発展してきた。阪神・淡路大震災の経験から防災対策、危機管理と言う言葉を耳にすることが多くなり、水道施設のみならず、都市の安全性に対し各自治体が次亜生成装置に注目している。

今後さらに高性能および高濃度に対するニーズに応えるべく開発に心がけると共に、社会的な面での安全性を高める仕事に関与できたことに感謝する。

〈四宮 吉継, 芦田 英司, 須藤 茂樹〉

5 金属表面処理および電解採取

いわゆるめっき用の陽極はほとんどが溶性電極であるため、DSA[®]の普及は遅々としたものである。しかしながら、従来鉛電極や白金めっきチタン電極などの不溶性電極を使用していためっき分野では着実にDSA[®]が採用されていった。その好例は、銅箔製造である。回転するドラムにめっきした銅を剥がしながら箔を製造する電解銅箔製造は、1980年代から急激なプリント基板需要の伸びと共にその生産が拡大した。鉛電極を使用した場合、製品箔への鉛汚染など製品品質の問題、頻繁な鉛電極の加工に伴う作業環境の問題、鉛スラッジが大量に発生する廃棄物処理の問題などがあつた。DSA[®]の導入はこれらの問題を一気に解決した。電極は鉛電極と同じ四分円状のチタン平板に直接触媒を塗布したタイプ、および触媒を塗布した自在に撓む薄いチタン板をチタン基板にねじで取付けるタイプとがある。後者のあて板型DSA[®]は電極交換に伴う作業性を著しく向上させることにも貢献した。

プリント基板の製造工程にもスルーホールめっきなど銅めっき工程がある。ここでの陽極は含リン銅ボールである。しかしながら含リン銅ボールを均一に溶解させることや高速で溶解させることは必ずしも容易ではない。酸化第二銅を銅原料とし、DSA[®]を陽極に使用するプロセスが提案され¹⁴⁾、一部で実用化されている。DSA[®]をそのまま使用する場合もあるが、添加剤の分解を防ぐため隔膜を使用することもできる。近年欧州で開発された水平搬送型プリント基板めっき装置では陽極にDSA[®]が使用されている。

亜鉛銅板めっきは、溶融亜鉛めっきのほかに電解めっきも行なわれ、従来は鉛陽極が使用されていた。高速亜鉛めっきでは電流密度が10 kA/m²以上とDSA[®]にとっては過酷な条件であるが、触媒および耐食性中間層の改良で実用に耐えるDSA[®]が供給、使用されている。

鋼板の表面処理では、ステンレス鋼板の酸化スケール除去を目的に電解酸洗処理が行なわれており、ここでも従来の高珪素鋼鉄に代えて DSA[®]が陽極として使用されている。

クロムめっきは装飾ならびに工業めっきの中でも最大の規模を誇る。DSA[®]は酸素発生反応の過電圧が小さいことから、陽極に DSA[®]を使用すると浴中のクロム 6 価濃度を維持することができない、6 価クロム濃度を維持することがクロムめっき品質には重要であり、陽極には酸素発生過電圧の高い白金チタン電極や鉛電極が依然として使用されている。しかしながら、近年脱 6 価クロムの傾向から 3 価クロムめっき浴が開発され、3 価クロムめっきには DSA[®]が用いられその環境にやさしい特性を発揮している。

その他、金属表面処理分野では、アルミ箔化成処理プロセスにおいて従来のロール給電に代わる液中給電方式に DSA[®]が採用された¹⁵⁾。アルミ箔に直接接することなく安全かつ確実に給電でき、処理スピードを自在に調整できるだけでなく連続処理も可能になった。電解液は pH 緩衝作用を有する中性塩溶液で DSA[®]の電流密度は 500~750 A/m²である。また、金属表面処理としては異質ではあるが、カチオン型電着塗装においてもステンレス陽極に代わって DSA[®]が使用されている。

金属採取分野では、亜鉛採取、銅採取の規模が大きい。DSA[®]は採用されていない。亜鉛採取では安価な鉛電極が使用されており、今のところ価格面から DSA[®]の参入できる可能性は小さい。海外の銅採取は溶媒抽出と組み合わせた電解採取が行なわれ DSA[®]の採用が検討されているが、国内の銅採取は乾式製錬であり DSA[®]採用の余地はない。乾式で製錬された粗銅を陽極に、銅の精錬が行なわれるがここでも不溶性電極を必要としない。しかしながら銅濃度を調整するための脱銅電解では不溶性電極が使用されている。銅採取ではないが、銅粉の製造には不溶性電極が使用される。

一方、ニッケルの電解採取には早くも 1970 年代半ばから DSA[®]が採用され、現在に至っている。これは、製錬プロセスが塩化物浴であり、食塩電解用 DSA[®]がそのまま使用できたこと、電流密度が小さいため酸性浴であるにもかかわらず長期に耐久性を維持できたことが幸いしている。1989 年に、ニッケルマット塩素抽出電解採取法 (MCLE 法) が確立され、DSA[®]が大量に導入された。電流密度は 230 A/m²である。DSA[®]は隔膜ボックスで覆われ、減圧により発生塩素を完全回収し、塩素は塩素浸出工程および浄液工程へリサイクルしている¹⁶⁾。

〈中松 秀司〉

文 献

- 1) 杉野利之, 学位論文「水銀法食塩電解の研究」(京都大学, 1958).
- 2) 原田佳治, 相川洋明, 高崎輝雄, 増田美視, ソーダと塩素, **29**, 404 (1978).
- 3) N. Kawasaki and Y. Kurokami, *J. Electrochem. Soc.*, **87**, 1058 (1977).
- 4) S. Pushaver, *Chem. & Ind.*, **15**, 266 (1975).
- 5) 向坊 隆, 電気化学, **20**, 482 (1952).

- 6) 中川誠二, ソーダと塩素, **38**, 191 (1987).
- 7) 川崎信弘, 小松正明, ソーダと塩素, **37**, 447 (1986).
- 8) E. Müller, *Z. Elektrochem.*, **5**, 469 (1899); *Z. Elektrochem.*, **7**, 398 (1900); *Z. Elektrochem.*, **8**, 909 (1902); *Z. Elektrochem.*, **32**, 399 (1926).
- 9) F. Foerster, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **46**, 23 (1924).
- 10) T. R. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1038 (1969).
- 11) I. H. Warren and N. Tam, *Modern Chlor-Alkali Technology*, **3**, 414 (1986).
- 12) 電気化学便覧第 2 版, 丸善, 800 (1981).
- 13) J. R. Newberry, W. C. Gardiner, A. J. Holmes, and R. H. Fogle, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 114 (1969).
- 14) 特許第 2510422 号.
- 15) 中島保夫, 島孝孝之, 中松秀司, 山川禎康, 丸山俊郎, 船越 明, 電気化学, **64**, 801 (1996).
- 16) 石川幸男, 牧野 進, 資源と素材, **109**, 1072 (1993).

●著者プロフィール

氏名: 川崎 信弘 Nobuhiro KAWASAKI
 所属: 保土谷化学工業株式会社 (〒212-8588 川崎区幸区堀川町 66-2)
 役職: 常務取締役
 趣味: 登山, 庭いじり, 読書 (歴史), ボタニカルアート

氏名: 四宮 吉継 Yoshitsugu YOSHIMIYA
 所属: クロリンエンジニアズ株式会社エンジニアリング部 (〒706-0134 玉野市東高崎 24-6)
 役職: 部長
 趣味: 各種スポーツ, ガーデニング

氏名: 芦田 英司 Eiji ASHIDA
 所属: クロリンエンジニアズ株式会社エンジニアリング部 2 課 (〒706-0134 玉野市東高崎 24-6)
 役職: 課長
 趣味: ゴルフ, テニス

氏名: 須藤 茂樹 Shigeki SUDO
 所属: クロリンエンジニアズ株式会社エンジニアリング部 2 課 (〒706-0134 玉野市東高崎 24-6)
 役職: グループリーダー
 趣味: 釣り, 音楽鑑賞

氏名: 中松 秀司 Shuji NAKAMATSU
 所属: ペルメレック電極株式会社 (〒252-0816 藤沢市遠藤 2023-15)
 役職: 技師長
 趣味: スキー, テニス, ボディボード, 料理