電解槽の技術的展開

1. ま え が き

電解操作を利用するプロセスは化学工学の歴史とはほぼ同じ頃から発達して来た。しかしながら今日の化学工学の目覚ましい発展と比較すると何か取り残されたという感がなきにしもあらずである。

化学工学が実験事実に基づく単位操作の追求から今日の数学的な解析を中心としたコンピューターの利用につながる抽象化の道を辿っている一方、電解槽の工学は電気化学と機械工学の境界工学とも考えられむしろハードウェア中心に進歩してきた。

電解槽はその用途から各種各様の形式があり、槽内の物理、化学変化も複雑で化学工学の対象としては不適当のようであり、かつては化学工学研究者の興味を呼ばなかったように思える。今日では電解槽を化学工学的に取扱った優れた文献も数多く出ており今後は電気化学とともに電解槽の工学の中心を形成しリアクターとしての電解槽を解析する有力な手段となるかと考えられる。今日各種工業の中で電解操作が広範囲に、大規模に利用されている時、電解槽の技術的発展の概要と大型化の問題点を電解ソーダ工業を中心に述べてみたい。

2. ソーダ工業における電解槽の技術的展開¹⁾

本章では水溶液電解の代表としてソーダ工業における食塩電解槽について歴史的に技術の進歩の跡を振り返ってみたい。

ソーダ工業の歴史は18世紀末にルブラン法ソーダの製造プロセスが発明され、19世紀初頭にイギリスにおいて工業化が成功したことに始まる。

ルブラン法によるソーダ製造プロセスは複雑な手続きを必要とするにもかかわらず当時としては珍らしい完全循環作業のプロセスの例であった。

しかし製品の苛性ソーダの純度が85～95%と低いことが欠点であった。日本においても1896年頃ルブラン法は最も広く実施されたが、製造費が高くやがて電解法にその地位を譲ることになった。

電解ソーダ法は19世紀初頭に工業化された技術であり、1866年のダイナモの発明と相俟って19世紀末より大きな工業に発展した。電解槽の出現状況はつぎの通りである。

- 1890年 グリースハイムの直立隔膜電解槽
- 1891年 水平隔膜式の水銀電解槽
- 1897年 カストナーの水銀電解槽
- 1899年 ハーグリーブスバードの直立隔膜式電槽、アウシッ

* 昭和46年3月5日受理

** Yasuo Ohtaka 日本揮発油株式会社

この鐘式法電槽

上記のように集中的に電解槽が発明され実用化されるに至り1913年以後飛躍的な発展をとげた。

当時の技術としてはまず直流電源としてはモーターゼネレーター・ロータリーコンバーターで1200~1300kW位のものが使用されていた。

プラインの調整は不純物である石灰、苦土、硫酸根を水酸化物や炭酸塩として沈澱分離し 290~300 g/l の NaCl 溶液をつくり約 70°C で電槽に供給した。

電槽については隔膜法は水平、直立式とも約 4V の電圧で操作され、水銀法では 4.5~5V で操作されていた。隔膜法については各種の生成物の混合を防ぎ電圧損失の少ない膜の開発に焦点が絞られ水銀法では機械的強度の強いカーボン陽極の開発が問題であった。

また水銀法のアマルガム濃度は約0.02%で操業されていた。製品純度は当然のことながら水銀法の電槽による方が高く石鹼や人絹用に用いられた。製品苛性ソーダの仕上げは2段濃縮により45~50°Beに濃縮されさらに直火で450~500°Cに昇温熔融し食塩を析出させ上品として95~97%の純度の製品を得た。

わが国においても明治の中期頃から各社が電解ソーダ工業に取り組み幾多の失敗を重ねつつ技術の進歩を計って来た。その概略の状況を示すと下記のようになる。

1896年（明治29年）大阪硫曹西川氏がカストナー法の調査
財界不況と黒鉛電極の發明無不く成功、

1900年（明治33年）梅津製作所磯野氏がエレクトロケミカルのハーグリーブスバード式電槽のpatentを購入し日本含密にてテストしたが不成功，レトルトカーボンを鉛棒で難いだ電極を用いたが消耗はなほだしく2か年で中止。一方京大吉川氏は水銀法電槽のテストを行ない5.1V 280~300A, 153hrで215lの製品を得た。(NaOH 268g/l, NaCl 2.6g/l) 満洲においては関東総督府が旅順工科学校に依頼して大正2年まで研究を行なった。

1902年（明治35年）小倉製紙はカストナー法電槽26台を設置し500A、90%の電流効率で実施した。

以上のように明治30年代は日本における電解ソーダ工業の黎明期と考えられるが良質の電極が得られなかったことなどにより成功を見たものは少なかったといえる。

1914年第1次大戦開始後はソーダの輸入が困難となり市価も戦前の約7倍(35円/100ポンド)となった。こういう状況下で前述の困難にもかかわらず小規模で高純度のソーダが得られる電解ソーダ法が有利な地位を占め再び脚光を浴びるようになった。1915年保土ヶ谷ソーダ大阪ソーダが生産を開始し、1918年には17社の電解ソーダ会社が操業するという盛況をみるに至った。これら諸社で用いられた電槽はビリターライム式(500~1,000A)アーレンスフー式(1,000~1,500A)タウンゼンド式(4,000~4,500A)中野式などであった。1918年第1次大戦終了後はソーダの価格が著しく下落し思惑

図 1 ルブラン法フローダイアグラム

輸入も莫大な量にのぼっていた上 1923 年の大震災の影響も受け再び電解ソーダ工業は打撃を受けることになった。

しかし震災後直ちに復興し用紙の需要の増大と相俟って旭電化、保土ヶ谷ソーダ、日本人造肥料などの各社が生産を再開した。1925 年頃は自由生産の状況下であり良い業績を挙げるに至った。平和な時代にあっては出版業の繁栄とソーダ工業の繁栄とが深い相関関係をもっていることは興味深いことである。

この時期の環境としてはまず原料塩であるが、従来青島塩が主流であったものがスペイン、エジプトなどの遠国塩を輸入せざるを得なくなり製品コストの上昇を来したこと、黒鉛電極として一流品はアメリカのアチソン社のものが入っていたが、その他シーメンス社および国産品としては東海電極が優れた製品を出すに至ったことなどである。

大正の末期までに使用された電槽は前期と同じくビリタータイム式、アーレンムーア式、タウンゼンド式、中野式の他に吉川式、ネルソン式などであった。製品の用途も苛性ソーダはレーヨン用にも用いられ塩素も漂白粉としパルプ、綿布、綿糸の漂白用に、液塩は殺菌用に、水素は油脂の硬化用に、塩酸は調味料などに用いられるようになりまたフォスゲンやクロルベンゼンなど有機塩素化合物の合成用に用いられるようになった。

昭和時代に入ると第2次大戦までは軍需を中心に生産の拡大が計られ電解ソーダ工業は増々大型化してゆく。明治から大正にかけて外国技術の導入に頼っていた電槽がわが国の技術者の手で消化され新型電槽などの優れた技術が開発されたところである。また優れた電気化学者が輩出し理論の解明とともに画期的な電極の発明など応用技術の面でも貢献した時代であった。整流器についても水銀整流器などが実用に供され大型化に貢献しはじめ、また塩水精製技術も沈澱剤の改良とか沈澱物のセパレーターなどの開発が行なわれた。

第2次大戦後は苛性ソーダの利用以上に塩素の利用工

業が急速に増大し電解ソーダ工業が塩素工業と改名する時代の出発点となった。終戦後新しく登場した塩素化合物としてはトリクロロエチレン、パークロロエチレン、BHC、DDT などであるがこれらはゴムライニングその他の耐食性材料の発達にも支援されている。また第2次大戦後の新しい石油化学製品としてはつぎのようなものがある²⁾。

エチレンクロロヒドリン→エチレンオキシド、
エチレングライコール
エチルクロライド、エチレンジクロライド、
アリルクロライド→合成グリセリン
ビニルクロライド

一方無機製品としては四塩化チタン、塩化アルミニウム、5 塩化磷、塩素法による酸化チタンなどが挙げられる。

電槽としては隔膜式と水銀法が依然として用いられているが、その割合は各国の事情によって異なる。1960年頃の隔膜式と水銀法の使用比率を下記に示す³⁾。

	水銀法	隔膜法
ヨーロッパ	約 85%	約 15%
USA	約 20%	約 80%
日本	約 70%	約 30%

アメリカにおいても近年の傾向はますます水銀法に傾いている。その理由は複雑であるが、プラントの大型化に伴って小型隔膜法電槽が経済的に不利となったためと推察される。この時期では電槽の大きさも 30,000~180,000 A³⁾ と飛躍的に増大した。例として挙げればソルバー V-200 型では 170,000 A、デノラの 18SGS 型では 120,000 A、徳曹式では 120,000 A といった具合である。電槽の種類を分類すると以下のようになる。

水銀法	水平型	クレープス、大曹式、徳曹式、マチソン、ソルバー、デノラ、ウーデ、具羽式(往復型)
	回転式	旭ガラス式
隔膜式	水平型	ビリタージメンス
	直立型	フーカーS、ネルソン、アーレンムアー、日曹式

従来から技術導入していた槽の他にわが国独自の開発による優れた電槽が用いられむしろ主導権を握ったようなかたちになった。陰極電流密度も 35~40 A/cm² から 70 A/cm² に達した⁴⁾。周辺技術としてはまず整流設備は水銀整流器が主流を占めていたが、半導体整流器特に 5,000kW 以上に適したシリコン整流器の技術が進歩し実用に供されるに至った。

つぎにブライン精製関係ではプラントの大型化に伴いますますます連続化の傾向となり強制攪拌を行ない Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ などの大きい沈澱粒子を生長させて重力沈降させるようなアクセレーター、サイクレーターなどの沈降分離機が使用されるようになった。また水銀法の場合は民り塩水を真空下で空気を吹込み脱塩素する技術が

用いられ解汞塔も堅型、水平型とも使用されている。以上が約 10 年前の状況であるが、つぎの 10 年間はベトケミプラントの爆発的な拡大が行なわれ塩素の需要も急速に上昇し今日の大型化時代を迎えることになる。

3. 最近の電解槽の問題点

3.1 プロセス工業と電解技術

電解槽を用いるプロセス工業としては小規模には有機機、無機の薬品工業や食品工業などにも取り入れられてきたが、主な利用工業は電解ソーダ工業とアルミ熔融電解工業である。最近の電解槽の技術的發展は電解ソーダ工業すなわち塩素工業の飛躍的な発展に支援されているといつてよい。

現状からさらに将来までを考えると電解槽は今後ますます応用の範囲を拡大してゆくものと期待される。

化学反応プロセスに電解技術が取り入れられるか否かは反応そのものの適性と電気エネルギーを用いるため製品コストにどのような影響があるかが支配的な要素である。更に反応物質の電気化学的特性を明らかにし原理的に可能となれば電槽本体および付帯設備についても特有关心のある考慮を払う必要があろう。

従来のケミカルエンジニアは化学反応は化学工学的な解析が可能な反応塔や反応槽で行なわれしめるものであるという習慣があり、反応器の選定に電解槽を取り入れることはまれであるといえよう。有機物質でも適当な溶媒中でイオン化し電解槽による反応が適したものがあるはずであり、最近のアジポニトリルの電解反応などはこの可能性を示した好例であるといえよう。また無機化学反応でもウランの還元などが実用されている現状である。

電解技術を応用する各プロセスの例を下記に示す⁵⁾。

還 元	U ₆ ⁺ →U ₄ ⁺ ウラン塩よりウラナス ソルビットの製造
その他	α-アミノフェノール、ベンジジン、セミカルバジッド、アミノグアニジン、コハク酸
酸 化	ベンズアルデヒド、グルコン酸カルシウム ペルミチン酸、ヨードフォルム、トリフルオル酢酸、ジメトキシフラン
金属の電解精練	Cu, Fe, Ni, Co など
その他	排水処理、排煙脱硫 ⁶⁾ 実用化は今後の問題であるが、パイロットプラントまたは概念設計として提案されている。

3.2 電解槽の技術的進歩

1) 食塩電解プロセスの概要; 工業塩を水銀電解槽にて電解し、苛性ソーダと塩素を製造するプロセスについて、エンジニアリングの立場から見た概要を記す。この工程は以下のごとくに区分される。すなわち (1) ブライン精製工程、(2) 電解工程、(3) 苛性ソーダ煮詰工程

(4) 塩素液化工程, (5) 共通設備である。ブロックフローダイアグラムを図2に示す。

イ) ブライン精製工程

本工程は電解工程からの戻り弱ブラインによって原料塩を溶解し原料塩中の不純物を除去し電解に最適な温度、濃度、pHに調整するものである。この工程の特徴は各種薬品を用いて不純物を除去するのでブラインの濃度やpHが種々変化することと原料塩の溶解で粉体の取扱いが入ってくることなどである。

まず原料の貯蔵であるが、通常は受け入れた原塩を倉庫からスクルーコンベヤーでホッパーに送り溶解槽へ供給する。アメリカでは岩塩をジョークラッシャーで粉碎してから堆積貯蔵したり、弱ブラインによって地下の岩塩を溶解してから輸送したりしている例もある。また貯槽と溶解槽・ろ過槽を兼用しているものも使われている。つぎに原料塩の溶解は通常円筒型コンクリート製のタンク中で行ない、攪拌機を用いず弱ブラインの入口パイプを槽底まで挿入し、液の対流を計って溶解する。弱ブラインはHCl酸性であり溶解槽はコンクリートに耐酸タイル張りかゴムライニングタンクとする。また弱ブラインはNaCl 270g/l、強ブラインは310g/l位の濃度である。弱ブラインは溶解前に脱塩素する。

溶解工程から出てくる強ブラインはNaOH, Na_2CO_3 , CaCl_2 , BaCl_2 などで不純物を除去される。各反応槽(沈降槽)はコンクリート製で内側をPVCまたは耐酸煉瓦で内張りをする。

強ブラインの貯槽もコンクリート製耐酸煉瓦内張りなどを施工し3~4hrの滞留時間を持たせて不純物を沈降させる。強ブライン貯槽の代わりにトリートニングセトラー、アクセレーター、サイクレーターなどの強制沈降装置を用いて連続的に不純物を沈殿させることもできる。トリートニングセトラーの場合は沈殿剤とブラインを同時に供給するので反応槽などが不要となる⁹⁾。強ブライン中の微量不純物は液ヘッドで砂ろ過機を通し除去される。ろ過機は鉄の混入を防ぐためゴムライニングとし通常2~3基を並列に設け適当な期間ごとに水で逆洗する。ろ過した強ブラインはpH2.5位(4~5の場合もある)HCl酸性としPVCライニングなどを施工したコンクリートタンクに貯える。

つぎにポンプでヘッドタンクへ送り電槽出口ロブライン濃度を見ながら各槽へ定量供給される。電槽から出てきた弱ブライン中の Cl_2 はHCl酸性にしてから常圧または真空中で空気を吹込み脱塩素を行ないブライン中の Cl_2 は0.01g/l位まで下げられる⁹⁾。電槽から80°C近い高温の弱ブラインが出てくるので熱回収の意味で供給強ブラインを熱交換させる場合がある。脱塩素したあとでアルカリを加えpH10位にする。この工程ではHCl酸性のブラインを取扱うためにどの物質が問題であるこ

図2 食塩電解プロセスブロックダイアグラム

とと電解に適した液組成を保つための不純物の完全除去や熱回収などが問題である。

ロ) 電解工程

本工程は精製された強ブラインを水銀電解槽で電解し得られたNa-Hgを水で解汞しNaOH溶液を得るものである。電槽からは Cl_2 を含むセルガスが、解汞槽からは H_2 が発生する。本工程には電槽と解汞槽が含まれる。

電槽についてはまず構造であるが、その機能を十分に果たすために均一な電流分布、水銀の流動、ブラインの流動、グラファイト陽極の調節、点検掃除が容易であることなどが要求される。電圧収支上接触抵抗が少なく陽極の消耗にそなえて極間距離が容易に調節でき電圧電流が集中管理される必要がある。

ブライン中に鉄などの不純物が入らない工夫や安全に操作し得ることが必要である。安全操作のために空気がリークすることを防ぎセルガス中の O_2 や H_2 を分析し警報を発せられるようにし、一方アマルガム中のNa濃度も0.2%以下で停止し掃除する必要がある。電槽には底面がアマルガムで濡らされるタイプ、濡らされないタイプのものがある。電解に及ぼす影響を挙げれば下記のようになる¹⁰⁾。(ただし槽により異なる)

陰極電流密度	100 A/cm ² 位
極間距離	1/8 inch 位
アマルガム濃度	Na-Hg 0.15~0.2%
水銀の流量	36 ft/min 位
電解液	pH 4~5.5 pH 1.2 で H_2 発生大となる
	t 50~70°C
	Cr, Ni, V <1PPM
	Fe CrNi などの <1PPM
組合せて	
Mg	<5PPM
Ca	<50PPM

電槽へ水銀を供給する水銀ポンプは鉄製でサブマージ、遠心型ポンプが用いられている。クローズドインペラーを用いた特殊ポンプで特にフラットな性能曲線を持つことが要求される。

解汞槽はグラファイト粒を充填した鉄製の塔で1段式で、苛性ソーダ濃度50%位2段式で70%位の濃度のものが得られる。解汞の電気エネルギーの回収なども研究

図3 電解槽の設計手順

されているが実用されていない。

ハ) 苛性ソーダ煮詰工程

本工程では解汞塔より出た苛性ソーダ水溶液を沝過脱水して濃縮を行ない熔融状苛性ソーダや必要に応じてフレーク状苛性ソーダを得るものである。水銀法による苛性ソーダ水溶液は50%程度の濃度でそのまま使用できるので蒸発缶などを用いなくてもよいが、隔膜法では濃度が薄くて重効用缶などで濃縮する必要がある。解汞塔から出てくる苛性ソーダは鉄製のフィルターで同伴するカーボンドストなどを沝過する。50%苛性ソーダ液は鉄製タンクなどに貯蔵される。解汞塔の上には発生する H_2 ガスを冷却し苛性ミストや Hg 蒸気をキャッチする。

ニ) 塩素液化工程¹¹⁾

電槽から出るセルガスは Cl_2 約98%、 H_2 1%、air1%位の組成で水分を飽和している。このガスを冷却乾燥し圧縮液化して液塩を得るものである。セルガスは冷却器へ導びかれ第1段目のクーラーで約50°Cから20°Cまで冷却されついで20°Cから15°C位までに冷却され塩素の98%位を回収する。

クーラーはTi製のプレート型や場合によると直接水と接触させるスクラパー型式が用いられている。乾燥塔は濃硫酸を用いて水分を除去するもので3本の塔をシリーズに並べて乾燥する。材質は磁性のインターナルを用い本体は鋼製で耐酸煉瓦で内張りをする。廃硫酸は80wt%位で排出され肥料用などに用いる。硫酸ミストの飛散を防止するミストセパレーターを第1段塩素コンプレッサーのあとに設ける。

塩素コンプレッサーの第1段目は硫酸をシール液にしたナッシュ型で18PSIG位まで昇圧しミスト分離後第2段のカーボンリングコムプレッサーで55PSIG位まで昇圧する。液化はフロンを用い1段または2段で行

なう。2段の場合は1段で-18°C位まで冷却し94%の Cl_2 を液化し第2段で-51°C位まで冷却する。第2段目では Cl_2 中の H_2 濃度が大きくなるので乾燥空気で薄める場合と薄めない場合とがある。不凝縮ガスは空気で薄めてから石灰タンクを通し中和してから大気へ放出する。この工程では乾湿塩素に対する物質の選定や自動化などがポイントである。

ホ) 共通設備

共通設備としては電源(受配電、整流)、給排水、排気、建家、計装電気を含む管制設備などが考えられる。まず電源であるが本プロセスでは受配電、整流設備が大きいパートをしめる。数万kw以上の受配電設備と大容量のシリコン整流機が必要である。また低電圧大電流のプラントであるため電圧損失はきわめて厳密に防がなければならない。給排水については通常の工業用水を冷却水として用い1部をイオン交換して解汞用純水とする。

電槽室の上屋は屋根のみとし周囲は吹抜の構造をとるものが多い。電槽架台は電気絶縁を十分考慮したこぼれた水銀を集めるため床に勾配を多くとりビットを設ける。水銀蒸気やセルガス、 $NaOH$ フュームを除去するためのファンも必要である。電槽の電圧の集中管理、DC系の電流の記録、圧力、液面調節、ガス組成などの集中管理も重要で計器室に一括設置する。

2) 電解槽と化学工学¹²⁾; 電解槽は電気エネルギーを用いて化学反応または物理変化と分離を同時に行なわせるリアクターといえる。本節では電解槽においていかなる問題が化学工学的に取扱われているかを略述する。

まず電解槽の形状であるが通常の化学反応のリアクターが反応工学的な解析によって決定されるのとは異なりその形状と寸法は電気化学的見地にたって決定される。すなわち電解槽の設計は図3に示すごとく電解反応の性質、生産規模、利用できる電源を与えられて槽形式を決め電極の総面積を計算することに始まる。

槽のユニットを決め生産量から槽数を決めることは重要な最適化のテーマであり、コンピューターのプログラムが実用されている¹³⁾。ついでユニットセルについて極の配置、分割が電流分布の見地から検討される。一方液の循環やガス攪拌の問題を検討する必要がある。攪拌の目的としては、a) 反応物質の電極面への供給、生成物の電極面からの除去、b) 電流分布の均一化、c) 生成ガスの除去による濃度分布の減少などである。

これらの問題は電解槽が複雑なため十分解析されているとはいえないが、多くの研究がなされている。電解槽の特徴としては物質移動過程が電流分布と密接な関係を有していることであり電解液の比電導度の大小、分極が活性化支配か物質移動支配かで電流分布は種々に変化する。またガスの発生についても電圧降下をきたし、いわゆる気泡分散効果として知られる。a) 気泡分散による

オーム損失の増大、b) 気泡の電極面占領による過電圧の上昇という現象をひきおこす。

食塩電解では特に電密が大きいので気泡の影響も大きく電極の形状についてガスを分離するための特別な配慮が必要である。総合的な解析のためには電解槽のエネルギーおよび物質収支をとることが必要である。

化学工業における収支と異なるところは電気エネルギーの単位が加わることであり、物質収支については電流と変化する物質が量論的な関係にあることである。以上述べたごとく電解槽の化学工学は常に電流分布、電流効率との関連において検討されねばならない。

電解反応操作の利点欠点を挙げれば、まず電解槽の欠点としては電極表面が反応の中心となる不均一系反応であり、電極材料により制限を受け反応の接触面積を大きくできないゆえ、単位容積当たりの反応量を増やせないことである。

一方大きな長所としては分離も同時に行なえるので高純度の製品も得られること、反応条件、反応速度が電流電圧に換算されるのでコントロールが容易であることなどである。電解操作を反応に応用する時は反応の性質のほかに上記の利点欠点を十分念頭に置く必要がある。

3) 大型化に伴う問題点：前述のごとく最近の石油化学は膨大な塩素を必要とし、需要量は年間12～13%の上昇率を示している¹⁴⁾。最近では塩素プラントは500～600 T/Dの規模となり電槽も200～300 kAが常識的になりつつある。電解槽については通常の化学プラントと異なり容量と建設費の関係が0.6乗則よりかなり高い指数となっているのでこれだけ考えると大型化のメリットは少ないように思える¹⁵⁾。

しかし大電流密度で操作しユニットセルの生産量を増加させた保守、操作の費用を考える時ユニットセルを大型化することが要求されてくる。通常塩素の生産量とユニットセルの陰極面積は大体表1のような関係で選ばれている¹⁴⁾。大型化の方法としては陰極面積の増大と電流密度の上昇がある。

陰極面積の増大に伴う問題点としてはまず大面積の底板を製作、加工上の理由で分割するか否かということがある。1枚板で作るときは面の平滑度を厳密に保つためのプレーナー設備と輸送と据付時のたわみの問題が関係してくる。2枚以上の板を接続するときはその接続部の工夫が必要であり、1枚板のごとく仕上加工を行ない精度を出す必要がある。この底板の勾配も重要な因子であり、水銀のフローパターンや、ホールドアップ量に関係する。底板を流れる水銀の分布は大型化に伴う重要な問題点の1つであり、水銀の槽入口における分散機構を工夫して渦流や波などが生じないようにしなくてはならない。均一な平面流でない部分に波が生じてショートする原因になる。この水銀流にはリサイクル水銀ポンプ

図 4

表 1 設備能力とサイズ

設備能力 (塩素ベース)	電解槽のサイズ
2,000 t/m～4,000 t/m	7.5 m ² ～15 m ²
4,000 t/m～6,000 t/m	15 m ² , 20 m ²
6,000 t/m～8,000 t/m	20 m ² , 30 m ²
8,000 t/m～10,000 t/m	30 m ²
10,000 t/m 以上	30 m ²

の特性曲線が関係し吐出量と吐出圧がフラットな特性をもっていることが要求される。

つぎに通常のカーボン陽極をもつ電槽では電槽の出入口でカーボンの減り方が異なり電圧が不均一となることである。大型で大電流密度であればあるほど電力原単位をきびしくコントロールする必要がある、特に電圧調整に注意し電力損失を低下させなければならない。

電圧の調整はすなわち極間距離の調整であり省力化された遠隔グループ調整機構が実用されている。この調整には強磁場内で作動する特殊メーターや小型のギャードモーターを設置しカーボン陽極をグループにわけてコントロールすることが行なわれている。

大電流密度であるため電槽へのブスバーの設計やアノード導体間の接触損失を少なくするようきまこまい配慮と安全のための短絡防止機構が必要である。さらにアノードから発生するガスも大量となり、これを完全に除去するためのアノード構造と吸引方法も問題である。アノードに多くの溝などを設ける工夫が行なわれているが、カーボンの強度に制約されている。

またアマルガム濃度を十分監視して水銀スラッジの生成を防ぐ必要がある。さらに大型化した電槽の保守のためには十分な容量のクレーン設備や大電流および塩素ガスに対する安全対策が必要である。付帯設備としては最近のシリコン整流機はきわめて高性能となり大容量のものが製造されており、電槽プラントの大型化に最も貢献している。解汞槽についても塔式が採用され大型化に応じられる体制にあるうえ、水銀のホールドアップを減らす工夫もなされている。

ここで最近実用化され始めた金属陽極について一言し

図5 水銀損失分布

たい¹⁶⁾。この電極は1960年頃から研究され開発されたもので、一名DSA (Dimensionally Stable Anode) とも呼ばれる。耐食性のある工業材料としてチタンを母材とし、その表面にRuなどの酸化物を被覆したものである。

この電極の特徴としては、1. 発生機の塩素に強く高電流密度の下でもアマルガメーションの心配がないこと、2. 構造上および表面状態から電解中発生したガス状塩素の放出が良くいわゆる気泡効果による過電圧が低くかつ陽極電解面のガス膜が薄いため電解液に攪乱を生ずることがないため電流効率の低下が小さいこと、3. 黒鉛より酸素過電圧が高くもし硫酸根の分解による酸素の発生があっても黒鉛と異なり電極を消耗したり炭酸ガスの発生がないので塩素純度が高くなりかつ塩水中の硫酸根をきびしく除去する必要がないことなどである。したがって金属電極を用いた電槽の特徴は下記ようになる。

1. 槽電圧の低減および電流効率の向上による電力原単位の低下。
2. アノード連続使用期間が長い、カーボンアノードに比べて極間調整の頻度が少ないため電槽荷動率が向上し人件費が節約しうる。
3. 電流密度が120~130 A/dm²と高くとれるため電槽面積を小さくできる。設備費、敷地の節減。
4. 製品純度高くまた硫酸根の影響が少ないのでブライン精製設備を簡略化しうる。
5. 電極の消耗がなく表面形状寸法が変化しないのでほとんど電圧が増大しない。

この他陽極重量が軽いので保守交換に便利である。

かかる利点のある一方、金属防護戸が痛みやすいなどの欠点もあるかと思う。槽電圧に関しては黒鉛電極より陽極電位で0.1V電解液のオーム損や気泡による電圧降下などで約1V位低く合計槽電圧で約1V低くなるはずであるが、実際のプラントでは未だ実証されていないようである。

電圧についてのパフォーマンスに関してはしばらく時間をかけないと評価が決まらないように思う。この節では主に水銀法の電解槽の大型化について述べたが、水銀法の電槽が今日電流MAXとして450,000A位まで大型化されているのに比べて膜法電槽は電流MAXで約100,000A位までしか大型化されておらずや隔膜法の電槽は出おけているようである。しかし今後はつぎに述べる水銀公害の問題とも関係してさらに研究開発がな

されなければならない問題であると考える。

最後に水銀法電解槽プラントの水銀公害対策について一言したい。水銀は高価であり元来その損失を極力防ぐように努力されていたし、またそれ以上に人体に対する影響を考えると何としても散逸を防がなければならない。水銀の損失の分布は大体図5¹⁷⁾のようであり、それぞれのストリームで完全に除去することが要求される。

H₂ガス中の水銀は活性炭吸着、深冷、塩水洗浄、過マンガン酸カリ硫酸処理、モリキュラーシープなどの方法で除去する。ブライン中の水銀は脱塩素後Cl⁻を適量残して水銀を析出させない方法がとられ、排水中の水銀はHgSとして化学処理したりイオン交換法で除去する。マッド中の水銀の処理や水銀バターの処理、などはなお今後の研究に待たねばならない。

4. 将来の展望

以上電解槽の歴史的な発展経過をごく概括的に辿り今日の大型化に伴う問題点を述べてきたが、おわりに電解槽や電解槽を用いるプロセスが将来どうなっていくかを考えてみたい。電気化学工業はかつて斜陽産業といわれた時代があったが、今日石油化学の大型化に伴い電解ソーダ工業は特に塩素工業という新しい名称の下に華々しく復活しそのニーズに応えている。

また本講にはふれなかったが、熔融塩電解工業においてもアルミニウムの著しい抬頭とともに電解アルミ工業が大型化の方向を辿っている。今後の食塩電解工業は原料塩をほとんど全て輸入にたよっている現状から脱皮し、海水の総合利用工業の一環として考えられるようになるのではないかと思う。すでに国の大型プロジェクトとして海水の淡水化と副産物利用の研究が開始されておりその中で食塩電解工業が新しく位置付けられている。海水の総合利用の一部からさらに飛躍して粗原料から純製品を得るという方向ならば海水の直接電解の道が考えられるし、また電解の一つの応用技術として海水の淡水化や製塩における電気透析の技術の道がある。

一方海水を離れても新しいエネルギー源としての燃料電池や電気エネルギーを直接化学反応に結びつける方向としてはプラズマ化学や放電化学などの応用が開けて来るものと思われる。もちろん工業の発展は競合するプロセスとのきびしい競争から生まれるものであり、電解操作を含むプロセスもつねに検討され改良されなければならないが、将来電力費の製造原価に占る割合が低下することができれば一層電解操作の応用範囲は拡大されるものと思う。

各種の化学反応もその適性によって電解操作がとり入れられる場合も考えられ化学工業に関係するエンジニアは新しい単位操作の知識を要求されることも多くなる

かと考える。将来の電解操作の発展を規制するものは環境に対する汚染防止でありたとえば水銀法電解プロセスのように環境に影響を及ぼす恐れのあるものは将来隔膜法におき換えられるかも知れない。将来の展望や予測についてはプロセスの経済性と環境に対する影響の2つが決め手になるものと考え。

あ と が き

電解槽、電解プロセスについて専門外の私がまとめたため、不十分な箇所や不適当な表現も多いと思います。詳細は各専門書をご覧いただきたくまた諸先輩のご教示を賜りたいと存じます。なお引用させていただきまし文献の著者に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 日本實業工業史, 昭和6年
- 2) The Chemical Engineer, March, 1968, CE 39
- 3) Chemical Engineering Progress, Sept., 1957, p. 409
- 4) 電解法ソーダ工業の進歩, 化学工業, 1960年5月
- 5) 日本の電気化学工業の発展, 昭和34年
- 6) 電気化学便覧, 昭和39年
- 7) Chemical week, Aug. 10, 1968, p. 51
- 8) 4) と同じ
- 9) 日根: 食塩電解工業の最近の課題, MOL, Vol. 19, No. 2, 1971
- 10) Modern Chemical Process, Vol. III.
- 11) 10) と同じ
- 12) 6) と同じ
- 13) The Chemical Engineer, March, 1968, CE 46
- 14) 野島: 電解槽の大型化, 化学工業, No. 7, 1968, p. 19
- 15) Chemical Engineering Progress, March, 1965, p. 99
- 16) 中村: ソーダ工業会技術研究会資料, 昭和43年9月
- 17) 八幡屋: 肥料懇話会要旨, No. 321, Oct. 1970

閑 話 休 題

▶ 光化学反応のエネルギーコスト

光化学反応によれば熱反応では考えられないような珍しい合成を行うことができる場合が多く知られている。その代表的なのがクロロフィルによる含水炭素の合成である。含水炭素の合成すなわち農業はただの太陽のふく射エネルギーを利用しているが、人工光で植物を栽培する場合のエネルギーコストを計算してみると、とてもない数字が出て来て経済的に問題にならない。

光源を蛍光灯とし、光のふく射エネルギーと所要電力量の比を求めると10%前後という値が得られる。含水炭素の合成を

とし、さらに葉の吸収率を入れ、電力料金を4円1kWhとして計算するとグルコース1kgを合成するのに約1000円の電力代が要するという結果が得られた。

蛍光灯の効率も低いが、植物も恐ろしく光を無駄に吸収する奴だ。クロロフィルが白色光の中から青と赤しか吸収しないのも不思議だ。

クロロフィルの吸収波長帯に合わせた光しか出さない植物栽培灯という蛍光灯があって、南極観測隊がそれでもやしをつくったといわれるが、随分高価なもやしができたことと思われる。これを使えば多少所要電力量が減るが、50歩100歩である。

そこで考えねばならないことは、光化学反応で連鎖的に進行する場合は別として、ふく射エネルギーの量を必要とする反応は工業には利用し難いということである。もしどうしてもやりたいならば明日の御天気はと心配しながら農業的にやればよい。

[T. Y.]

▶ 圧 縮 機 の バ ル ブ

近年アンモニアやメタノールの合成プラントが大型化し、取扱うガス量が大量になったので、遠心圧縮機が使用される。それによってトン当りの建設費が安くなりコストが低下した。遠心圧縮機は故障の起りやすいバルブがなく、単位量のガスに対する製作費が安い利点はあるが小容量のものが難しいので、規模の小さい場合はやはり往復動圧縮機を使用しなければならないが、この種の機械は故障が起りやすい。その弱点はバルブであって、しばしば弁板が割れたり弁発条が折れる。小部品であって交換は簡単にできるが、その間運転が止るので、予備機をもつか、2系列を備えていて、その間半減運転をするなどの方法でプラントの全停止を防止する。

往復動圧縮機と作動が似ている内燃機関の排気弁は赤熱状態で使用されるのに、バルブの故障はめったに起らない。圧縮機のバルブはたかだか150°Cなのになぜ故障が起るのであろうか。

いろいろ考えて見るとメーカーが産業機械をあまり重視しないので、研究もロクにしないことが原因のように思われる。たかがバルブくらい高価な材料を使用し、吟味して製作しても機械全体のコストに何程も影響しないだろう。使用者側もバルブくらいを惜んで安物を使うよりプラントの停止しない方がよほど利益が大きいはずである。大学の機械科に内燃機関の講義はあるが、コンプレッサの講義はない。工作の精度もコンプレッサは内燃機関より一段低いらしい。機械メーカーに今少し勉強してもらいたいものである。

[T. Y.]