

化学技術と環境問題 —水俣病と苛性ソーダ製造技術の転換—

産業技術総合研究所 亀山哲也

食塩水を電気分解して、塩素と苛性ソーダを製造する工業はソーダ工業と呼ばれ、化学工業における基幹産業となっている。日本では戦後、水銀法が主流であったが、水俣病に端を発した国民の水銀使用に対する警戒心の高まりを受け、1973年、政府は水銀法廃止の方針を出した。これを受けて1976年以降隔膜法が、1986年以降はイオン交換膜法が主流となった(図1)。世界に先駆けて水銀を使わない、イオン交換膜法による苛性ソーダ製造技術の開発を可能にした主要因は国の規制にあった。化学技術の変遷と環境問題とのダイナミックな関連について紹介する。

1. 水俣病とは

水俣病はチッソ(株)がアセトアルデヒド製造過程で副生したメチル水銀を含む排水を水俣湾に流したことが原因であり、メチル水銀が水俣湾内の魚介類によって濃縮(食物連鎖)され、沿岸住民がその魚介類を食べて有機水銀中毒になったものである。末梢神経や大脳小脳の皮質障害が顕著な症状である。胎児性水俣病も多く見られる。

(1) 水俣病の発見

1956年5月、チッソ水俣工場の細川病院長は4人の不思議な症状の脳神経中枢を侵された患者を保健所に連絡し、これが最初の患者となる(水俣病公式発見の日)。

1959年7月、熊大研究班は河口、湾内から検出した有機水銀が水俣病の原因と確定した。同年11

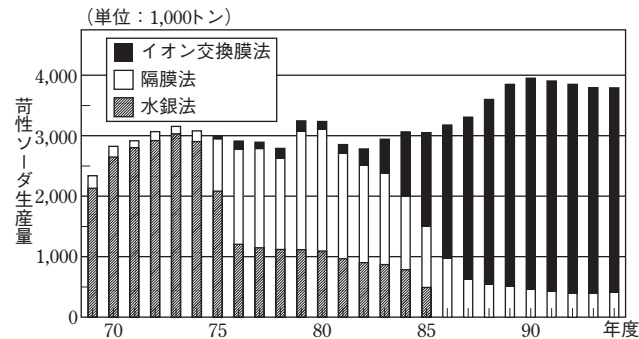


図1 日本における製法別苛性ソーダ生産量の推移

月、厚生省食品衛生調査会が「主因はある種の有機水銀化合物」と答申した。その後、熊大研究班は工場のアセトアルデヒド合成工程の排水中に猛毒のメチル水銀が存在すること、また、細川病院長も排水を猫に飲ませ、水俣病の症状を引き起こすことをそれぞれ見つけていた。メチル水銀が原因物質であることを確認していたが、公式には認められていなかった。

(2) 第2水俣病の発見

1965年6月、新潟県の阿賀野下流で第2水俣病が発見され、昭和電工のアセトアルデヒド合成工程から出る排水が原因とされた(公式確認)。

(3) 水俣病の公式認定

1968年9月、政府はアセトアルデヒド製造過程で生成される有機水銀化合物が水俣病の原因と発表し、公害病と認定した。1973年3月、熊本地方裁判所は水俣病はチッソがアセトアルデヒド合成工程における排水を放流したことが原因であると断定した(原告勝訴確定)。

2. 政府の規制

1965(昭和40)年代、水俣病(チッソ、昭電)、イタイタイ病(三井金属)、四日市大気汚染(四日市コンビナート)等の公害が顕在化し、政府は公害防止法の制定、公害防止技術の開発を推進した。

水俣病は熊本地裁が1973年3月、その原因は有機水銀化合物と断定し、更に有明海で苛性ソーダ製造用水銀の損失が原因とされる、「第3水俣病」が発生したとの報道を受け(後にこれは否定された)、同年6月、1200隻の漁船が瀬戸内の電解ソーダ工場に押しかけ、操業停止に追い込むなど社会問題化していた。

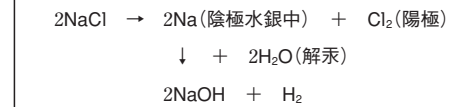
1973(昭和48)年6月、関係12省庁による「第1回水銀等汚染対策推進会議」が開かれ、水銀法苛性ソーダ製造施設における水銀の損失を低減するクローズドシステムの徹底、及び昭和50年9月末までに隔膜法へ極力転換することを決定した。第3回(11月開催)で

は水銀法の1/3を隔膜法に転換し、昭和53年3月末までに全部、隔膜法に転換すると修正した。当時、有機水銀の食物連鎖による濃縮が問題となり、自然界における無機水銀の有機水銀への転換可能性については、十分な検討がなされていなかったが、「全面的に製法転換が行われない限り、水銀問題は解決しない」との産業構造審議会の答申が製法転換の基本的な考えであった。

3. 電解ソーダ製造技術の変遷

(1) 世界の動向

水銀法による食塩電解は1807年、H. Davyが最初に以下のように示した。



その後1833年、M. Faradayが電解質水溶液の電解に関する理論を完成した。半世紀後の1892年、米国人のH. Y. Castnerが工業用水銀法を発明し、1902年英国で工業化された。

一方、隔膜法による苛性ソーダの生産は1891年、米国のエレクトロン社で開始された。隔膜にはアスベスト繊維が用いられた。

(2) 日本の動向

日本における電解ソーダ製造の創始は1915年の保土谷曹達(株)の隔膜法、および1916年の大阪曹達(株)の水銀法である。草創期(1900年前後から1930年頃まで)の電解ソーダ製造技術は、水銀法が隔膜法に比べて高純度の苛性ソーダが得られる点で優れていたが、水銀が非常に高価であり、設備費が高くなること、及び当時はまだ高純度の苛性ソーダの需要が少なかったことから専ら隔膜法が用いられていた。

離陸期(1930年頃から1945年の太平洋戦争敗戦まで)においては、レーヨン工業、染料工業などの勃興を背景に新規の電解ソーダ製造技術の企業化が集中し、1938年には26社30工場を数え、21万トン/年を超えるに至り、水銀法は隔膜法と同規模になった。水銀法はドイツから導入されたクレ

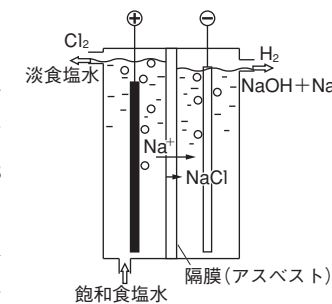


図2 隔膜法電解槽(概念図)

ブス式と並んで日本の大曹式(大阪曹達が開発)が主流であった。

(3) 隔膜法と水銀法

図2に示す隔膜法では、陽極室と陰極室をアスベスト製の隔膜で隔離し、原料飽和食塩水を陽極に注入する。陽極では塩素ガスが発生し、 Na^+ は隔膜を通過して陰極室に侵入し、ここで水素ガスの発生と苛性ソーダが生成する。この苛性ソーダは約10%と希薄であり、また未分解の食塩水を約10%含むので、真空蒸発によって苛性ソーダを製品濃度である約50%に濃縮するとともに、混入食塩を晶析して除去する。

図3に示す水銀法では、槽底部に水銀を薄層として流し、これを陰極とし、数ミリ上部に水銀に平行して陽極を置き、原料飽和食塩水を注入する。 Na^+ は放電して水銀と結合し、ナトリウム・アマルガムとなる。このアマルガムを電解槽から取り出し、解汞塔において水と接触させると苛性ソーダの生成と水素ガスが発生する。苛性ソーダの濃度は約50%である。陽極で発生した塩素ガスは槽上部から取り出す。

4. 水銀法から隔膜法への転換促進

戦後の復興期(敗戦から1953年頃まで)は、水銀法と隔膜法が相半ばしていたが、その後、苛性ソーダの品質に対する要望が高まり、相対的に隔膜法は不利になった。戦後の能力増強のための新設備は水銀法が中心であった。

一方、水銀法による損失水銀量の問題は第3水俣病が発表されて以来、社会不安を激化させるに至り、政府は1973(昭和48)年、水銀法苛性ソーダ製造における水銀の損失を低減させるためのクローズドシステムの徹底と1978年までに水銀法を全て隔膜法に転換することを決めた。

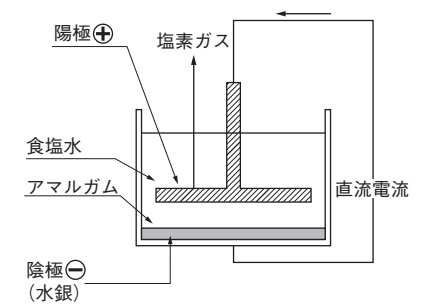


図3 水銀法電解槽(概念図)

ソーダ工業会はクロズドシステムの完了を急いだ、その結果、水銀消費量は昭和48年、苛性ソーダ1トン当たり114gであったが、昭和54年には2.3gまで低減した。

ところが、隔膜法では苛性ソーダ中にNaClが1%程度混入しており、酸化力の強い塩素酸ソーダも多く、化学繊維、セロファン、無機薬品、調味料、有機化学、石油化学等には利用できないことがわかった(苛性ソーダ全消費量の約25%に相当)。また、塩素ガスについても塩化ビニルの原料等、41%の分野で使用不能であった。更に、昭和50年における新設の隔膜法は既存の水銀法に比べ、約4割高くなることが見込まれた。

しかしながら、苛性ソーダの製法転換、即ち、水銀法から隔膜法への転換を徹底させるため、通産省は隔膜法および水銀法両製品の等量交換並びに価格差決裁制度の設立によるコスト差額の上乗せを実施し、97.5万トンの苛性ソーダに対し38.7億円を支出し、転換を促進した。

5. イオン交換膜法技術の開発

政府は電解苛性ソーダの製法を水銀法から隔膜法へ転換することを決定したものの、隔膜法は水銀法に比べて消費エネルギー及び品質の点でも劣っていた。水銀法を隔膜法に全て転換することは、産業の国際競争力維持の観点からも困難であり、イオン交換膜法等の革新技術の開発が望まれていた。

米国のデュボン社は1972(昭和47)年、Nafion膜(パーフルオロスルホン酸膜)を市販しており、旭化成、旭硝子等は食塩電解用のイオン交換膜としての可能性を検討したが、電流効率、苛性ソーダ濃度等電解性能は低く、実用化レベルには程遠いものであった。

旭化成は昭和50年、イオン交換膜のガス付着防止、プラズマ溶射による陰極活性化を実現し、イオン交換膜法苛性ソーダ4万トン/年の世界初の商業ベースを実現した。旭硝子も昭和49年、カルボン酸系イオン交換膜を合成し、昭和58年には高性能膜、低過電圧陰極、ゼロギャップ電解槽からなる省エネルギー型電解システムを開発した。旭化成、旭硝子およびトクヤマの3社の技術が海外でも広く使われるようになってきた。

以下に旭硝子を例に技術開発の特徴とその効果に

ついて紹介する。

(1) イオン交換膜法電解の原理

原理を図4に示す。イオン交換膜で仕切り、陽極室には飽和食塩水を、陰極室には水を供給し、電気分解により塩素と苛性ソーダを製造する。陽極では塩素イオンが酸化されて塩素ガスが生成し、陰極では水の電気分解により水素ガスと水酸イオンが生成する。この水酸イオンが陽極側から膜を選択的に通過してきたナトリウムイオンと結合し、陰極室で苛性ソーダが生成する。製造する苛性ソーダの濃度は陰極室に供給する水の量を調整することで所定の濃度に保たれる。膜を通過する電流がナトリウムイオンの移動のみであれば、1ファラデーの電気量で1当量の苛性ソーダが生成するが、実際の膜では水酸イオンが陽極側へ電気的に移動するため、投入電気量より生成苛性ソーダの量は若干少ない。

経済的に高品質の苛性ソーダと塩素を製造するため、以下のような膜および電解槽の開発を行った。

(2) 高性能イオン交換膜ならびに陰極の開発

1974年、電流効率向上のため、新規パーフルオロカルボン酸モノマーを合成し、テトラフルオロエチレンと共重合することで目標とするポリマーを得た。カルボン酸基を備えたフッ素系イオン交換膜は、電流効率94%(Nafion膜は80%)、苛性ソーダ濃度40%(Nafion膜は18%)とかなり高い電解性能を示した。

1979年以降、膜の改良に取り組んだ。膜表面の親水化のため、耐食性無機物微粒子をコートしてガス気泡の膜面への付着を防止した。これがゼロギャップ電解を可能にした。

更に膜自体の低抵抗化(主としてスルホン酸基による)と高電流効率(主としてカルボン酸基による)を同時に達成するため、ポリマーフィルムを積層した2層構成とした(図5)。フッ素系織布による補強も施されている。

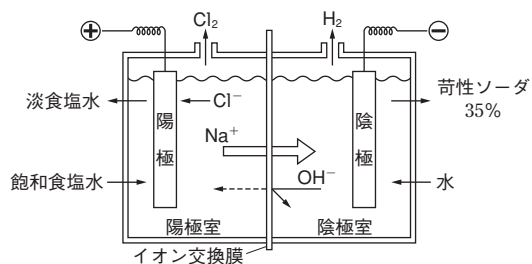


図4 イオン交換膜法電解槽(概念図)

陰極過電圧の低減のため、1981年、ラネーニッケルを含む多元系電極触媒を開発し、30A/dm²の電流密度で約100mVと低い過電圧を達成した。

(3) 特徴と波及効果

各種構成要素の研究開発により、電流効率は96%以上と相当に満足できるレベルに達した。また、全消費エネルギーも隔膜法、水銀法にくらべて、30%の省エネルギーが達成された(図6)。

旭硝子のイオン交換膜法電解槽は世界の35工場、また、イオン交換膜は国内外約100社で使用されている。

世界の苛性ソーダの製法転換をイオン交換膜法を中心に見ると、日本では1987年時点で60%、2005年には100%となっている。ドイツも1987年には0%であったが、2005年には51%とかなり増えている。アメリカでも1987年時点での6%から24%に増加している。イオン交換膜法の生産能力は増加の傾向にあり、各国も今後、新規設備にはイオン交換膜法を採用するものと思われる。

水銀の国内消費量も水俣病に端を発した苛性ソーダの製法転換等により、1991年時点で1966年当時に比べ、1/20まで減少している。

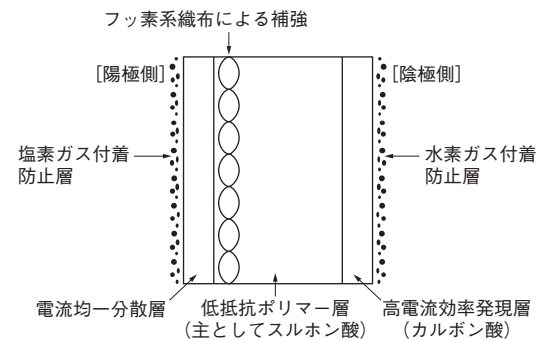


図5 工業用イオン交換膜の構造(膜断面図)

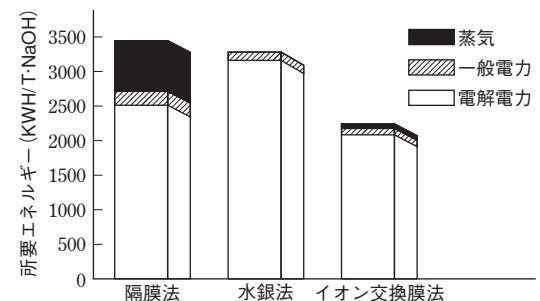


図6 製法別の電力原単位比較

6. まとめ

20世紀の化学技術は技術の内的発展、戦争、資源問題、更には水俣病等の公害にみられる政府の規制等により変遷してきた。水俣病の原因物質であるメチル水銀に端を発した、水銀法苛性ソーダの製造廃止という国による製法転換の決定は、その後、世界に先駆けて新しいイオン交換膜法苛性ソーダ製法技術を生み出す、技術革新の契機となった。政府がすみやかに水銀法廃止を決定した背景には水俣病の深刻さのみならず、水俣病を重大な問題として取り組んだ社会的状況もあった。

参考文献

- 20世紀の日本の化学技術—21世紀が見えてくる—化学史学会編、ティー・アイ・シー(2004)。
- 日本における水銀法電解ソーダ工業技術の歴史(1)、(2) 宮本真樹、化学史研究、32, pp235-45(2005)、33, pp15-27(2006)。
- 電気化学便覧、電気化学会編、丸善(2002)。
- 水俣学講義、原田正純編著、日本評論社(2005)。
- 水俣からの教訓—水の公害史③— NHK人間大学(1994年8月9日、第6回)。

第5回化学史研修会のご案内

日時	2008年8月23日(土) 13:00～16:50
会場	〒102-8133 東京都千代田区富士見1-2-5 暁星中学・高等学校 視聴覚教室
プログラム	「ペニシリンの開発と化学史」 …………… 徳元琴代(中央大学) 「有機色素化学の歴史と最近のトピックスから」 …………… 中辻慎一(兵庫県立大学大学院) 「高校化学の限界」 …………… 山口達明(千葉工業大学)
参加申込	
申込方法	葉書・ファックス・e-mailのいずれかにて、氏名・所属・連絡先を明記の上、下記にお申し込み下さい。
申込先	〒352-8523 埼玉県新座市北野1-2-25 立教新座中学校高等学校 渡部智博宛
TEL	048-471-6631
FAX	048-473-0455
e-mail	twatanab@nhss.rikkyo.ne.jp
締切	2008年7月18日(金)まで
資料代	1,000円
その他	申し込みを受け付け次第、資料代をお支払い頂く振り込み用紙と受講証をお送り致します。また、受講後、修了証を発行します。