

塩の工業用途と製品

高須 芳雄

信州大学名誉教授

1. はじめに

わたし達は料理に添加されている塩を「味」として感知できるが、工業製品にナトリウムあるいは塩素が含まれていることに気付くのは、上水道や水泳用プール水などの殺菌に使われている塩素化合物の「カルキ臭」くらいかも知れない。野菜や調理品を冷蔵庫で保管する際に用いるラップを見て塩素を連想するのは困難である。工業プロセスにおいては、塩から造られる金属ナトリウムや塩素ガスなどの「単体」を利用するのは稀で、ナトリウムや塩素の各化合物として利用する。化合物の中には、製品を造る過程でのみ利用され製品には含まれないものも多い。例えばIC技術の核心材料である超高純度シリコンの製造には塩由来の塩素ガスあるいは塩化水素が不可欠であるし、アルミニウム製の窓枠やポリエチレンができるまでには塩由来の水酸化ナトリウムが深く関わっている。

本講演では塩に関わる工業を紹介し、各種製品の製造方法、機能、関連するエピソードなどを述べる。

1.1 ソーダ灰工業と電解ソーダ工業

塩(NaCl, 塩化ナトリウム)を原料とする工業は、NaClからガラスや洗剤などの製造に用いる炭酸ナトリウム(Na₂CO₃, sodium carbonate, ソーダ灰)を製造する「ソーダ灰工業」にはじまり、つづいて塩水を電気分解して水酸化ナトリウム(NaOH, sodium hydroxide, カセイソーダ, 苛性ソーダ, 苛性ソーダ)、塩素(Cl₂)ならびに水素(H₂)を製造する「電解ソーダ工業」(図1)が興った。現在では生産額においても企業数においても、「電解ソーダ工業」が「ソーダ灰工業」を圧倒している(図2)。

「ソーダ」の謂れは、Na₂CO₃を工業用語でsodaと呼ぶことによる。Na₂CO₃の10水和物(Na₂CO₃・10H₂O)、一

水和物(Na₂CO₃・H₂O) 或いは炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃, 重曹)を300℃程度で焙焼すれば、ソーダ灰といわれる粉末の無水塩(Na₂CO₃)が得られる。

1.2 工業用塩の需給

わが国の塩の供給と需要は、図3に掲げたように、供給量約800万トンのうち、輸入の割合は90%に近い。需要量の約75%はソーダ工業で使用され、しかもその全ては輸入の天日塩である(図4)。塩の輸入量全体のうち、メキシコとオーストラリアからのものが、なんと約87%も占めている。

2. ソーダ灰工業

わが国のソーダ灰工業は明治14年に、ルブラン法ソーダ灰製造から始まった。それは造幣寮(現在の造幣局)が自家生産する硫酸の消費策としても位置付けたものであった。しかしルブラン法では副生する大量の塩化水素(HCl)や硫化カルシウム(CaS)の処理という問題を有していた。わが国でアンモニアソーダ法(ベルギーのE. Solvayが発明した方法でソルベー法ともいわれる)が

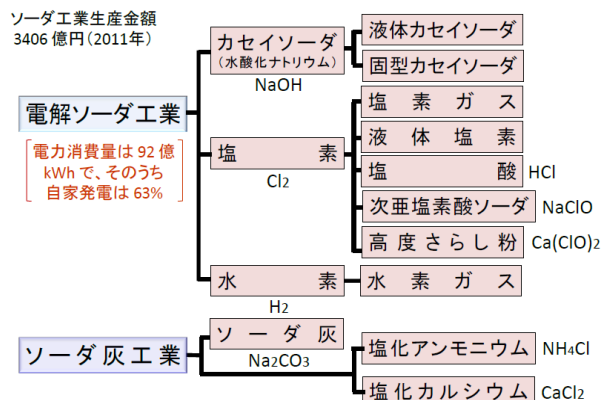


図1 ソーダ工業の概要¹⁾

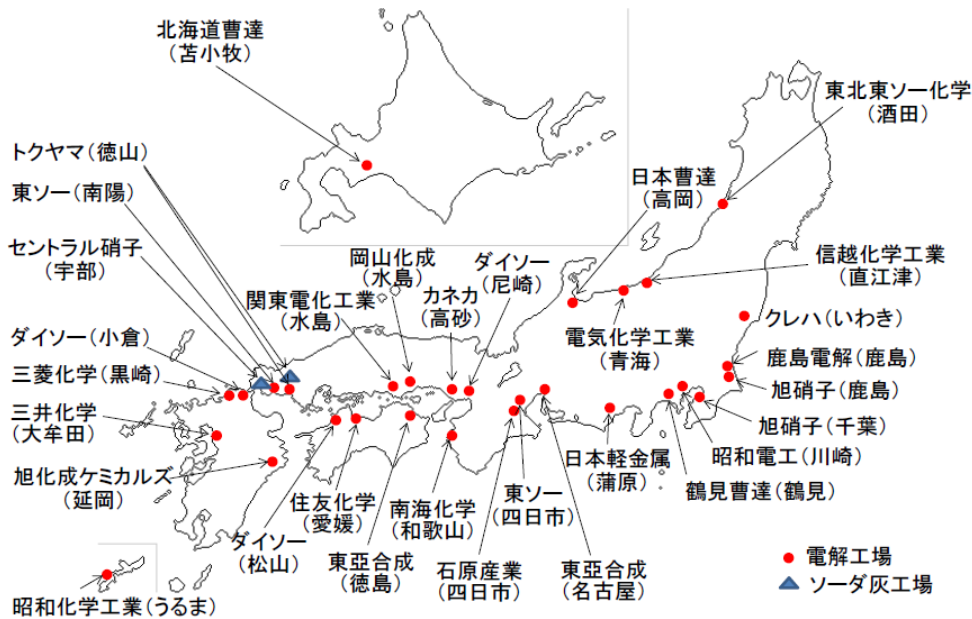


図 2 わが国のソーダ工場の所在地¹⁾

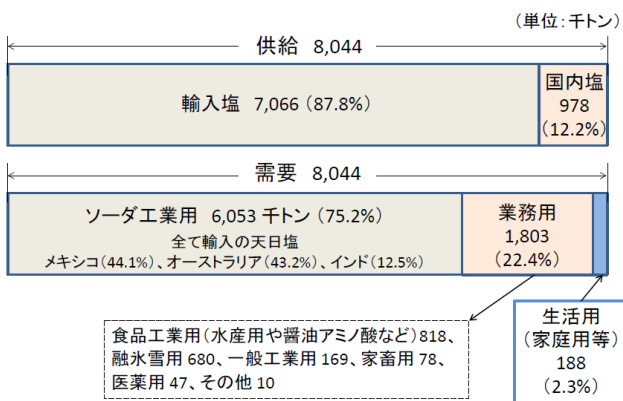


図 3 塩の需要と供給(2011年)¹⁾



図 4 Price(豪)の天日製塩場

<http://www.hakatanoshio.co.jp/thought/index.html>

導入されたのは大正 5 年である。この方法では、石灰石とコークスの混合物を石灰炉の中で焼成して発生させた炭酸ガス(CO₂)を、アンモニア(NH₃)を吸収させた塩水に吹き込んで重曹(NaHCO₃)を沈殿させ、その重曹を熱分解して Na₂CO₃を得る(図 5)。なお、副生する酸化カルシウム(CaO)を水に溶解し、それにもう一つの副生物である塩化アンモニウム(NH₄Cl)を加えると NH₃が生成、その NH₃は上述の NaHCO₃が生成する反応に使用する。要するに、ソルベー法で副生するのは塩化カルシウム(CaCl₂)だけであり、これは用途がある。なお、Solvay は最先端の科学者を集める「ソルベー会議」を発足させるなどの貢献でも有名である。

2. 1 ガラスの製造にはソーダ灰

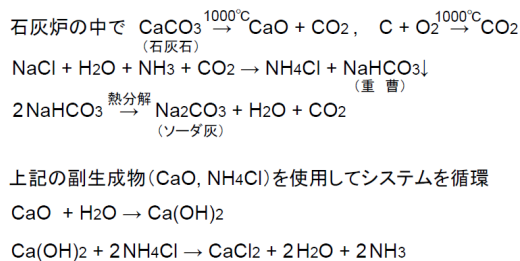
ガラスの構造については二つの説がある。不規則網目構造説では原子配列が結晶のように規則的でなく不規則になっているとし、微結晶説ではガラスは大きさ 2 nm 以下の微結晶からなると考える。図 6 は前者の説の概念を示したものである²⁾。

ケイ素イオン(Si⁴⁺)と酸化物イオン(O²⁻)で構成される網目構造の中に1価のナトリウムイオン(Na⁺)が入ると、電荷中性条件のために Si-O 結合の一部が切断されて非架橋酸素が生じる。ガラスに非架橋酸素が増えるほど、より低温で軟化するようになる。なお、酸化ゲルマニウム(GeO₂)、五酸化リン(P₂O₅)、酸化ホウ素(B₂O₃)などは

SiO₂と同様ガラスの網目を形成(Si と置換)し、酸化リチウム(Li₂O)や酸化カルシウム(CaO)などは酸化ナトリウム(Na₂O)と同じく網目を修飾(網目の中に入る)し、アルミナ(Al₂O₃)や酸化鉛(PbO)などはその中間の挙動を示す²⁾。

ガラスの原料は用途に応じて異なるが、主な原料は珪砂(けいしゃ; SiO₂ が主成分)、ソーダ灰、石灰石(CaCO₃)などである。ガラス製の調理用具など耐熱性と耐衝撃性が要求されるものを製造する場合には B₂O₃、レンズなど高い透明度と高い屈折率が求められる場合には PbO などに加えられる。これらの原料を調合して溶解窯に入れて熱し、冷却してガラスがつくられる。板ガラスのように表面が平滑な製品は、熔融金属(主としてスズ)の表面に熔融したガラスをフロート(薄く浮かべて流す)させて徐冷する連続的製造ラインで造られる(図7)。

炭酸ナトリウム質の資源(トロナ石、トロナ鉱石、或いは重炭酸ソーダ石などと呼ばれる)の原石を産出する国がある。北米、アフリカ、ロシア南部、インド、中国である。成分は Na₂CO₃・NaHCO₃・2H₂O で、ケニアと北米の天然ソーダは工業的に利用され、世界的には、全生産量のうち約 28%が天然由来となっている。その場合には、採掘、焙焼、水溶解、再結晶の各プロセスを経て使用



上記の反応をまとめると

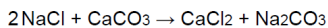


図5 アンモニアソーダ法(ソルベー法)のプロセス

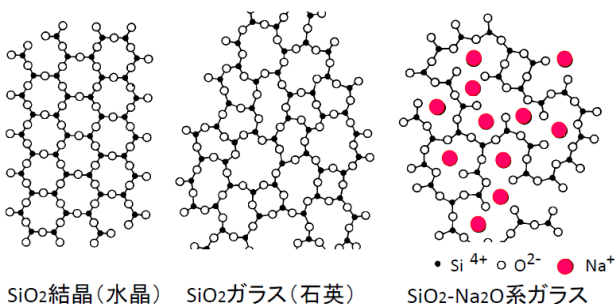
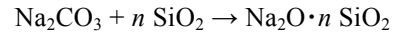


図6 ソーダガラスの構造の概念(不規則網目構造説)

に供される。

2.2 ケイ酸ナトリウムの用途

二酸化ケイ素(SiO₂)をNa₂CO₃またはNaOHと融解させるとケイ酸ナトリウム(ケイ酸ソーダ)が生成する。Na₂SiO₃が一般的組成で、Na と Si の割合が異なるものがあり、反応は次式で示される。



ケイ酸ナトリウムは水に可溶であり、濃厚なものは水ガラスとも呼ばれる。用途は、軟弱地盤の強化や止水、乾燥剤のシリカゲルあるいは合成洗剤のビルダー(界面活性剤の働きを助ける役割)などが挙げられるが、Na₂SiO₃、NaAlO₂、NaOH ならびに水などから合成されるゼオライト(結晶性アルミノケイ酸塩)は下記の機能があるため、吸着剤、触媒担体、吸湿剤、土壌改良剤、製紙用充填剤など幅広い用途がある³⁾。

ゼオライトには数Å(1 Å=0.1 nm)の規則的な細孔があるので、「分子ふるい」(molecular sieve)の性質を示す。また、本来+3価であるアルミニウムイオン(Al³⁺)はシリカネットワーク中に取り込まれるとケイ素イオン(Si⁴⁺)と同じ4価イオン(Al⁴⁺)になり、Al⁴⁺の近くに電子を引きつけて負に帯電している。そのため図8に示されているように、正電荷を有するNa⁺などを引き寄せる性質がある。

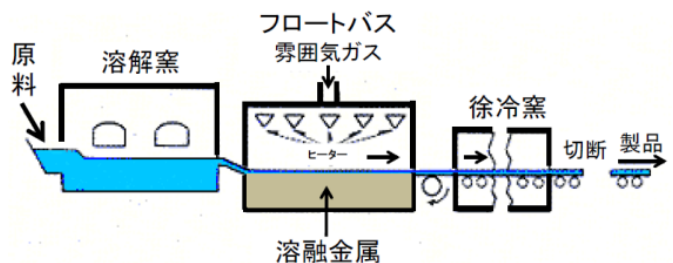


図7 フロート法による板ガラスの製造

http://www.agc.com/kingdom/glass_park/fushigi04.html

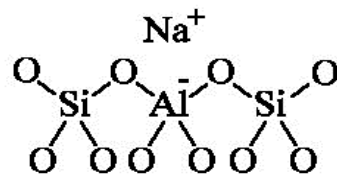
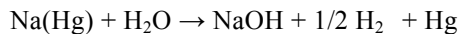


図8 ゼオライトの表面機能発現の概念図

3. 電解ソーダ工業

塩水の電気分解により、NaOH、Cl₂、H₂を製造する電解法は1890年(明治23年)にドイツで工業化され、わが国では大正時代に水銀法による塩水の電解が本格的に工業化された。昭和30年代以降には塩化ビニル樹脂の利用が伸びて塩素の需要が急増した。昭和41年にはNaOHの製造は全て電解ソーダ法で行われるようになったが、わが国では昭和48年に「水銀問題」が起こり、政府は非水銀法への転換を決定した。わが国の企業の相互協力も含む精力的な努力によって昭和61年までに隔膜法やイオン交換膜法(IM法)に転換を済ませたのである。平成11年以降には全てイオン交換膜法にて操業しており、その優れた技術は世界に輸出されている。なお、設備更新費用とも関係して、未だ水銀法や隔膜法による電解をしている国もある。

水銀法ではNa⁺をカソード(陰極)で還元(電子を与える)して水銀電極中に取り込み、それを電解槽から取り出して水と反応させ(解汞)て高純度のNaOHとH₂を得る⁴⁾。



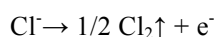
アノード(陽極)では塩化物イオン(Cl⁻)の電子が電極側に奪われて(酸化されて)塩素ガスが発生する。

隔膜法では濃厚な塩水を入れるアノード室とカソード室を多孔質隔膜で仕切って電解するものであり、Na⁺はアノード室から隔膜を通してカソード室に移動するが、Cl⁻もアノード室に幾分移動するのでカソード室ではNaClが混じったNaOHが生成する。そのため隔膜法で製造したNaOHは十分な精製が必要である。

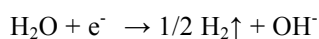
イオン交換膜法ではアノード室からカソード室へのCl⁻の移動を防ぐために、陽イオンを選択的に通すカチオン交換膜が用いられる(図9)。高性能のカチオン交換膜が開発されてはいるが、僅かながらカソード室へのCl⁻の移動は避けられない。塩水の電気分解反応の全反応は次式で表現され、



アノードでは次式の反応が進行し(e⁻は電子を示す)、

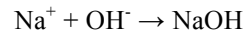


カソードでは次式の反応が進行する。



また、カソード室では水酸化物イオン(OH⁻)と、アノード

室からアニオン交換膜を通ってきたNa⁺とが次式のように反応する(実際にはイオンに解離している)。



電解法では当初アノード(陽極)に黒鉛電極(グラファイト電極)を使用していた。しかし、アノードでは塩素発生反応のほか炭素電極が徐々に酸化消耗して二酸化炭素(CO₂)も発生する。電極が消耗するとカソード(陰極)との距離が増加して電解電圧が増大するため、頻りに電極間距離を調整しなければならなかった。そこで登場したのが外国で発明され日本で工業化された不溶性の寸法安定性アノード(Dimensionally Stable Anode; DSA)である。この電極は格子状のチタン金属基板上に導電性で耐食性の金属酸化物を薄くコーティングしたものであり、例えばIrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti電極やRuO₂-TiO₂/Ti電極などが挙げられる。上述したようにアノードではCl₂だけでなく僅かながら酸素ガス(O₂)も発生し得るので、電極はO₂の発生を抑制しCl₂の発生を促進する選択性触媒電極が使われる。耐食性、低抵抗、高活性、反応選択性、低価格、安全性などの条件を備えた電極の開発・改良には材料化学、電気化学の多くの知恵が集積されている。わが国の電極技術の水準は高い。

3.1 水素の利用

電解ソーダ工業で発生する水素は純度が高いので半導体の製造等のほか、油脂工業、ガラス工業、金属工業、化学工業で使用されているが、水素そのものは、石油、鉄鋼、石油化学工業における副産物として発生するものが多く、電解ソーダ工業で発生する水素の量は全体の5%弱程度にしか過ぎない。また、H₂を利用する

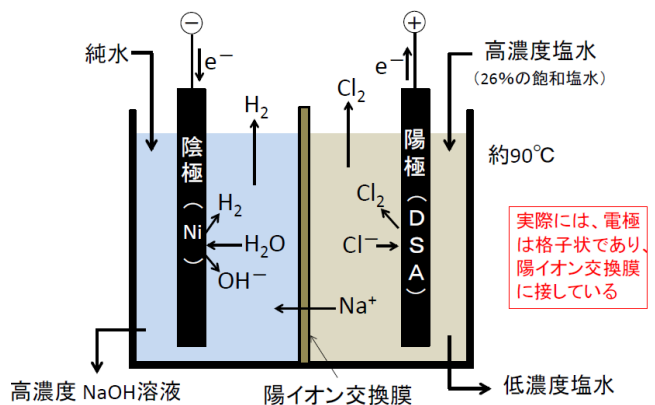
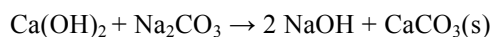


図9 イオン交換膜法食塩電解(IM法)⁴⁾

工場の立地の関係で燃料として消費されるケースも多い。

3.2 水酸化ナトリウム(カセイソーダ)の用途

かつて NaOH は Na₂CO₃ と水酸化カルシウム (Ca(OH)₂, 消石灰)との反応によって製造されていたが(下式)、現在では全て電解法により製造されている。



NaOH の用途は図 10 に掲げたように多岐にわたっている。NaOH は強塩基性であり、酸を中和させる作用、溶解作用、ケン化作用、脱脂作用などの性質が工業では広く利用されている。

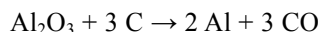
3.3 製紙業と水酸化ナトリウム

一般に用いられているクラフト法と呼ばれるパルプ製造では、「蒸解工程」で NaOH と硫化ナトリウム(Na₂S)を主成分とする薬液をチップに加え、約 170℃で加熱して中間層のリグニン(植物の木化に関する高分子のフェノール性化合物で木質素とも呼ばれる)を選択的に溶出・除去して繊維を取り出している(図 11)。

「漂白工程」では、①Cl₂ 処理、②アルカリ抽出、③次亜塩素酸塩 (NaClO) または二酸化塩素 (ClO₂) 処理、④アルカリ処理、⑤ClO₂ 処理と、5段漂白が多く採用されている。しかし最近では、O₂ や過酸化水素 (H₂O₂)、オゾン (O₃) を使用する方法が採用されてきている。

3.4 アルミナを溶解する水酸化ナトリウム

アルミニウムの原料のボーキサイト(図 12)は 40~60% しかアルミナ (Al₂O₃) を含まない。主な不純物は酸化鉄 (Fe₂O₃) である。バイヤー法では、ボーキサイトを NaOH の熱溶液 (250℃) に溶解して、溶解しない Fe₂O₃ をろ過により除去し、その溶液を冷却して沈殿させて水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) を取り出す。それを 1,050℃に加熱すると Al₂O₃ が得られる。アルミナの融点は 2,050℃であるが、氷晶石 (Na₃AlF₆) とフッ化ナトリウム (NaF) からなる溶融塩 (1,010℃) には溶解する。それを、炭素電極(グラファイト電極、黒鉛電極)を用いて電気分解して金属アルミニウム (Al) を得る。



上記の反応式だけを見れば製鉄と同じように炭素 (C) で Al₂O₃ を還元できるように見えるが、熱力学的にそれは不可能であり、Al₂O₃ から格子酸素 (O²⁻) を奪い取るには電気エネルギーを使って還元することが必要であ

る。両極での反応は次式で示される³⁾。

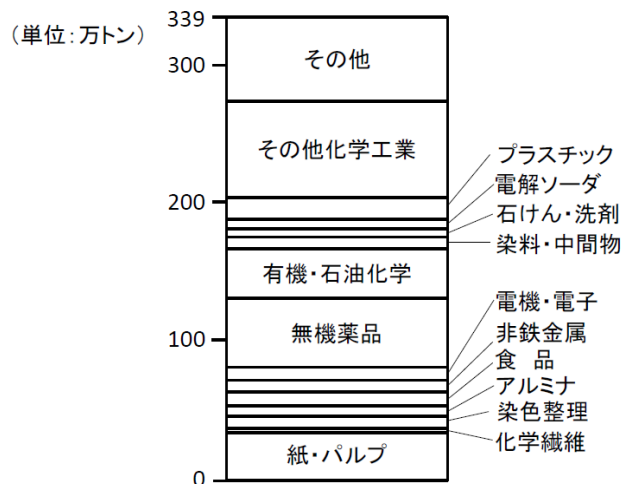
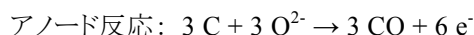


図 10 水酸化ナトリウムの内需 (2011 年度)¹⁾



図 11 製紙における仕上げ工程 (抄紙機)

<http://homepage2.nifty.com/t-nakajima/kami.htm>



図 12 ボーキサイト <http://ja.wikipedia.org/wiki/>

4. 塩素の用途

1774年にK.W. Scheele(スウェーデン)が、塩酸(HCl)と二酸化マンガン(MnO₂)を反応させて塩素ガス(Cl₂)を分離したがCl₂が元素であるとの認識はなかった。



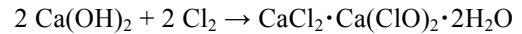
しかし、1810年にH. Davy(英)が元素であると確認し、気体が黄緑色であるため、ギリシャ語で「黄緑色」を意味するχλωρος (Chloros)をとってchlorineと命名したのである。なお、塩酸は800年頃、錬金術師のJ.I. Hayyan、別名 Geber(イスラム帝国)がNaClと硫酸(H₂SO₄)を反応させた際に発見しており、17世紀にJ.R. Glauber(独)は硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)の合成にあたってNaClとH₂SO₄を使い、その際にHClを発生させた。

食塩電解により製造されたCl₂のわが国の用途を2011年度の値でみると、70%以上がガスのままパイプにより移送されて塩化ビニル(35%)などの製造に使われ、残りが液体塩素(Cl₂, 12.8%)、合成塩酸(HCl, 9.1%)、次亜塩素酸ソーダ(NaClO, 3.5%)、高度さらし粉(Ca(ClO)₂, 0.7%)などの製造に使われ、それらが多様な工業プロセスに供されている¹⁾。

4.1 さらし粉の発明が産業革命を加速

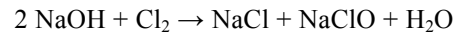
18世紀後半にはいってイギリスは機械工業に大きな発展があり、当時アメリカなどの植民地から入ってくる綿を使った織物工業の発展が期待されていた。1771年にはR. Arkwright(英)が水力紡績機(綿から糸)を発明し、1776年にJ. Watt(英)が業務用に実働する蒸気機関の製作に成功したのを受けて、1785年にはE. Cartwright(英)が蒸気機関で動く機械式織機(糸から布)を完成させた。しかし綿布の漂白工程に時間を要し、全体の生産システムのネックになっていた。漂白工程は、灰汁による煮込み(アルカリ処理)、天日晒、酸処理(酸敗したミルクに布を浸して裸足で踏む)の繰り返しに6週間~3ヶ月も要したのである。1750年代中頃、乳酸を硫酸に代える方法で酸処理時間が大幅に短縮されたが、それ以外の工程は昔のままであった。1785年にCl₂が漂白作用を示すことを発見したC.L. Berthollet(仏)がCl₂を水に溶かした溶液に少量の生石灰(CaO)と灰汁を加える漂白液を発明した。彼は1789年にNa₂CO₃水溶液にCl₂を溶解させた「ジャヴェル水」(Javel: 地名)を製造したが、ジャヴェル水は保存や輸送に難があった。これら

の技術蓄積を背景として1799年にC. Tennant(英)は、消石灰(Ca(OH)₂)と塩素を反応させてさらし粉を発明したのである。この発明により天日晒が不要になり、英国の木綿工業は大いに発達した⁵⁾。

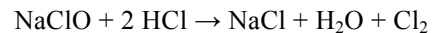


4.2 殺菌・漂白剤としての次亜塩素酸ナトリウム

NaOH水溶液にCl₂を通じると次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)が得られる。これは液体の塩素系漂白剤、消



毒剤、殺菌剤として上下水道やプール水の殺菌、野菜・果実の消毒、業務用風呂水の殺菌、各種細菌、ウイルス・医療器具・リネンの消毒の滅菌などに使用されている。なお、HClなどの強酸性物質(トイレ用洗剤等)と混合すると、次式のように有毒なCl₂が発生するので注意が必要である。



水泳用プール水の殺菌には、NaClO、さらし粉、ClO₂、あるいはトリクロロイソシアヌル酸などの酸化性の薬品が使用されている(図13)。

細菌の細胞質は図14に示したように形質膜と細胞壁で覆われている。イオンは細胞壁を透過できるが、リン

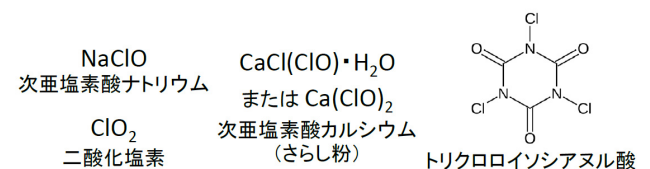


図13 プール水等の殺菌に使用されている薬品

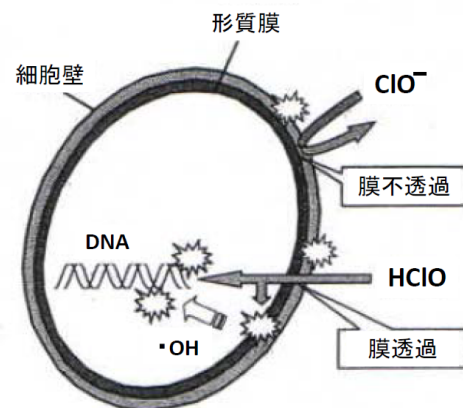
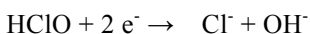
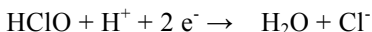
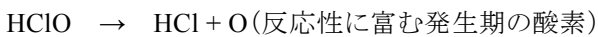


図14 HClOの膜透過性と殺菌機構の概念図⁶⁾

脂質二重層を基本構造としている形質膜を透過できない。何故なら形質膜内部に脂肪酸の疎水性層が形成されているからである。すなわち次亜塩素酸イオン(ClO^-)は形質膜を透過できないが次亜塩素酸(HClO)は細胞壁も形質膜も透過して細胞質に達し、そこでも殺菌機能を発揮できる⁶⁾。NaClOを水に溶解すると Na^+ 、 OH^- 、 ClO^- 、 HClO が生じる。 HClO の pKa は7.5であり、プール水のpHの範囲が定められているpHが5.8~8.6の領域ではpHの値が低いほど HClO の割合が増加し、pHが8.6より高い領域では、解離していない HClO の割合は極めて低い(図15)。 HClO や ClO^- は共に強力な酸化作用を示す。酸化とは酸素を相手に与えるか水素や電子を相手から奪う作用であり、 HClO の場合には次に掲げた式が考えられる。



塩素系消毒剤の特長としては、消毒の効果が大きくて確実、消毒の効果が後々まで残留(残留効果)、大量の水に対しても容易に消毒可能、残留塩素の測定が簡単で維持管理が容易、などが挙げられる。

4.3 「日本発」の酸性電解水(次亜塩素酸水)

電解水は、電解質を含む飲用適の水の電気分解によってつくられ、飲用に供するもの(飲用アルカリ性電解水;通称「アルカリイオン水」と、衛生管理に使われるもの(次亜塩素酸水や電解次亜水など)に大別され、こ

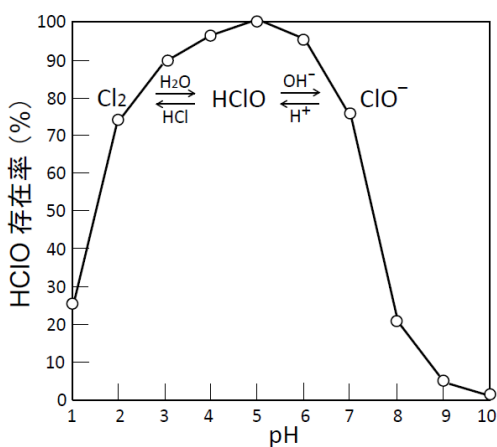
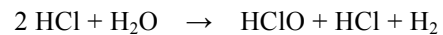


図15 遊離有効塩素の化学平衡とpHの関係⁷⁾

では後者について述べる⁷⁾。電解水の製造装置は目的とする電解水の性質に応じて一室型、二室型、三室型が有り、図16に前二者の概略図を示した。一室型の場合、水道水に微量の塩酸水が添加された水が電気分解されると、陽極では Cl^- が酸化されて生じた Cl_2 が水と反応して HClO と HCl を生じる。陰極では水素イオン(H^+)が還元されて水素が生じ、両極室が分離されていないので全体の反応式は次式で表される。



この場合の電解水は「微酸性電解水(pH=5.0~6.5)」と呼ばれ、塩酸水の代わりに食塩水を添加して電解したものは「電解次亜水(pH>7.5)」と呼ばれる。電解次亜水は微~弱アルカリ性であり、NaClO希釈液と同等性がある。二室型では水道水に微量のNaClが添加されて電気分解される。図16に示されているように、陽極では O_2 、 Cl_2 、 HClO 、 HCl が生成し、生成した Cl_2 は水と反応して HClO と HCl を生じる。陽極液のpHが2.7以下では HClO は解離せずに存在し、強力な殺菌・酸化作用を示す「強酸性電解水(pH=2.2~2.7)」となる。

一方、陰極室では水が還元されて水素と OH^- が生じ、「強アルカリ性電解水(pH=11~11.5)」が生成する。酸性電解水については、上記の3種類のほかに「弱酸性電解水(pH=2.7~5)」がある。強酸性電解水は医療機器(手術時手洗・内視鏡消毒)の洗浄殺菌に使用されるほか、上記の全ての酸性電解水は「食品添加物(殺菌料)」として国から認可されており、各電解水のpH領域

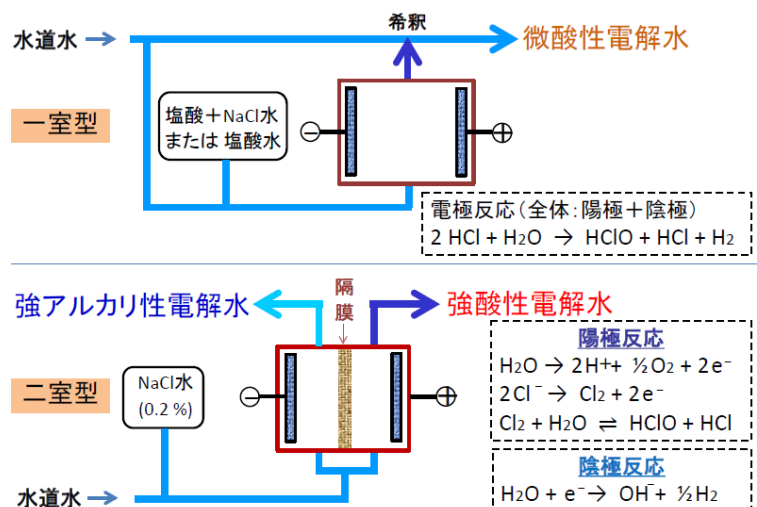
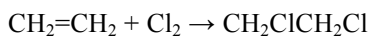


図16 電解水の装置の概略図(一室型と二室型)⁷⁾

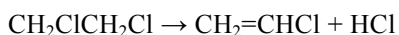
や有効塩素濃度に応じて、家庭、惣菜工場、給食センターなどの厨房で、ほとんどの食材、調理器具、布巾、調理台、床、壁などの洗浄殺菌（食材が傷まず、手も荒れない）に使用されている。前項（4.2）で説明した NaClO 水溶液も殺菌に有効であるが、強酸性電解水（有効塩素 40 ppm）は高濃度（1,000 ppm）の NaClO に匹敵する抗菌・抗ウイルス活性を示す。その理由は、NaClO 水溶液はアルカリ性なので殺菌因子である HClO の存在率が 5%以下に留まり、95%以上が活性の微弱な ClO⁻として存在するのに対し、強酸性電解水では HClO の存在率が約 90%であるためである。酸性電解水は、NaClO 水溶液では殺菌が困難な結核菌、ノロウイルス、黒カビ、青カビなどにも殺菌効果を示す。また、アルカリ性である NaClO 水溶液は粘膜障害性があるので取扱いに注意を要するが、酸性電解水は水道水感覚で利用できる「日本発」の技術の成果である⁶⁾。

4.4 塩ビ（ポリ塩化ビニル）

Cl₂は図13に掲げたように種々の用途があるが、使用量としては塩ビの原料としての利用が群を抜いている。塩ビ（ポリ塩化ビニル、塩化ビニール、ビニール）は、塩化ビニルモノマー（クロロエチレン）を重合させた製品である。まず、塩化鉄（FeCl₃）を触媒としてエチレン（CH₂=CH₂）と塩素を反応させ、1,2-ジクロロエタン（エチレンジクロライド、CH₂ClCH₂Cl）とする。



つづいて 1,2-ジクロロエタンを高温高压で分解すると塩化ビニル（CH₂=CHCl）と塩化水素が生成する。



この塩化ビニルモノマーを付加重合させると、二重結合（C=C）が開いて一重結合の炭素骨格（C-C）が3次元に広がったポリ塩化ビニルになる。柔らかなポリ塩化ビニルにするためには重合時にフタル酸エステルなどの可塑剤が加えられる⁷⁾。

4.5 サランラップと塩素

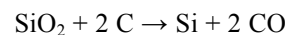
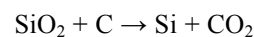
1872年にF. Baumannが塩化ビニリデン（CH₂=CCl₂）を発見した。この重合物の加工は容易ではなかったが、戦時中は火薬などの防湿用フィルムとして利用されていたという。戦後、Dow Chemical社がこのフィルムを民生用に応用する検討をしていたところ、同社の二人の技術者がレタスをポリ塩化ビニリデンフィルムで包んでピクニ

ックに行き重宝した。これがきっかけとなり食品の保湿や保管用としての用途が注目され、ひろく販売されるに至った。食品用に使うことに気付いたこの二人の技術者の妻、サラ（Sarah）とアン（Ann）の名前にちなんでサランラップ（登録商品名）と名付けられたという。わが国ではクレラップという登録商品名でも市販されている。

塩化ビニリデン（CH₂=CCl₂）には二重結合があるので、CH₂=CCl₂だけでも重合できるが、重合物の性質を制御するために、二重結合を持つ他のモノマーと共重合させる場合が多い。例えば CH₂=CCl₂ と塩化ビニル（CH₂=CHCl）との共重合である。CH₂=CCl₂ を 50%以上含む樹脂がポリ塩化ビニリデンと呼ばれる。ポリ塩化ビニリデンは、無色透明、熱安定性、自己粘着性、ガスバリア性、防湿性、適度な弾性、難燃性、耐水性、耐薬品性など、実に多様な特長を有している。

4.6 高純度シリコンの製造には塩素

IT産業の核心材料である超高純度シリコン（純度は eleven nine, 99.99999999%）の単結晶ロッドおよびシリコンウェハーを図17に示す。超高純度シリコンの原料は珪砂（SiO₂が主成分）である。まず、電気炉内で珪砂と木炭を加熱して珪砂を還元し、金属シリコン（Si）を得る。その純度は99%程度である。



このSiをCl₂またはHClと反応させてSiCl₄やSiHCl₃とし、蒸留して高純度化する。高純度化するために蒸留可能なSiCl₄やSiHCl₃に変換するのである²⁾。

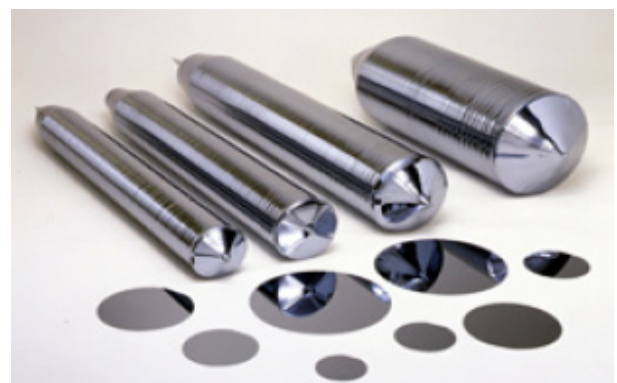
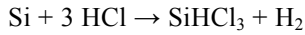
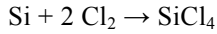
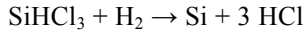
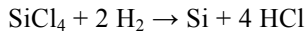


図17 シリコン単結晶とシリコンウェハー

<http://www.sumcosi.com/products/lineup.html>



更にそれらを水素で還元して超高純度シリコンを得る。



なお、この超高純度シリコンを単結晶化しないと IC 用の半導体として利用することができないので、チョクラルスキー法などで単結晶化し、それをスライス・研磨してシリコンウェハーにする。つぎにシリコンウェハー表面の半導体特性の精密加工、回路設計をしたのちに切断し、数ミリ角の集積回路素子(シリコンチップ)に仕上げる。

4.7 塩素化合物の処理、リサイクル

ダイオキシン類の発生が社会的に大きく取りあげられた時代があった。ダイオキシン類(Dioxins and dioxin-like compounds)は、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ダイオキシン様ポリ塩化ビフェニル(DL-PCB)の総称であり、これらは類似した毒性を示す。

ダイオキシン類は主に塩素を含む有機化合物が低温燃焼すると発生することがあり、ダイオキシン類を環境に排出しないことが何よりも大切である。図 18 にみられるように、近年わが国における現在のダイオキシン類の排出量は大幅に減少している。ハロゲン化有機化合物は可燃性溶剤と共にできる限り高温(800℃以上)で焼却し、その際のスクラバーの洗浄液には NaOH 水溶液を使用することが必要である。要するに、ダイオキシン類の排出を抑えるには、分別回収、高温焼却、排ガスのアルカリ処理が重要である。また、塩ビ製品はリサイクルが進み、回収・洗浄・粉碎された塩ビの一部は外国に輸出されている。

環境省はダイオキシン類に関して、大気(一般環境、発生源周辺、沿道)、公共用水域・水質(河川、湖沼、海域、底質)、地下水質、土壌(一般環境把握調査、発生源周辺把握調査)等を調査し、「ダイオキシン類に係る環境調査結果」としてまとめ、同省のホームページに載せている⁸⁾。

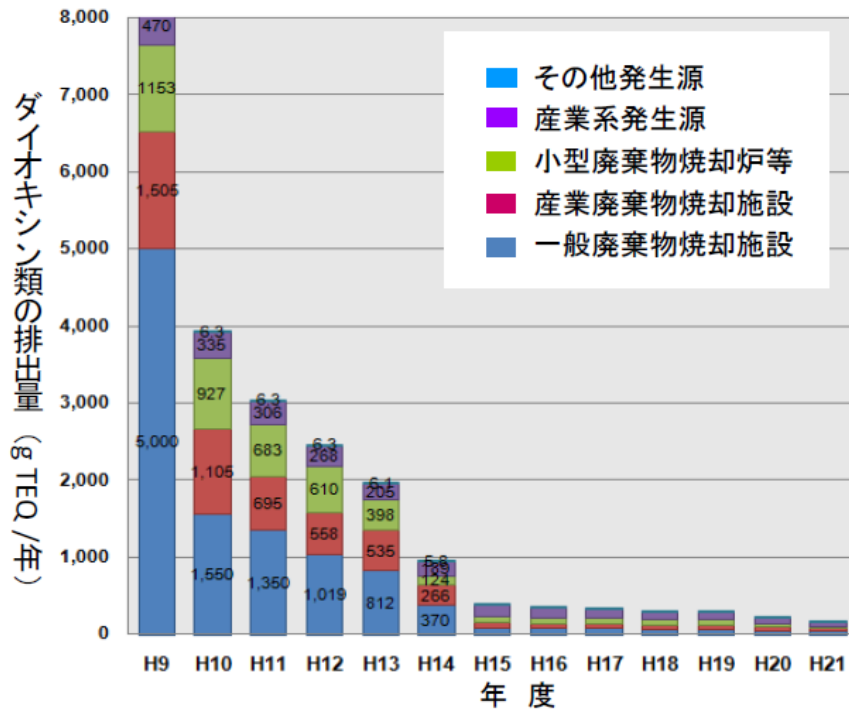


図 18 廃棄物処理施設からのダイオキシン類排出量の推移(環境省「ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリ)」より作成)

<http://blog.goo.ne.jp/wa8823/e/de0c2cbe2231e93cde9caf5aba2d20e7>

TEQ: 毒性等価換算濃度 (Toxicity Equivalency Quantity)

5. まとめ

一大基幹産業であるソーダ工業においては、NaCl を構成する Na⁺と Cl⁻とを切り離し、Na と Cl を含むそれぞれの化合物にして使用する。製品の分子構造に含まれる Cl 或いは Na は、主役として製品の性質に寄与することもあれば、脇役あるいは黒子として働く場合もある。塩は既にわたし達の生活の中に深くとけ込み、豊かで快適な生活を創出している。

Cl 原子を構造中に含む有機高分子を低温焼成した場合に発生し得るダイオキシン類は、分別回収の普及や高温焼成処理によって大幅に減少した。NaCl 由来の製品に限らず、リサイクルや高度な処理技術の普及は持続性社会構築を保証するものであり、定着しつつあるこの流れが一層確実なものになることを期待したい。

なお、塩の工業用途はソーダ工業に限らない。ボイラー用の水は、ボイラー内壁に沈着物をつくる原因となるカルシウムイオン (Ca²⁺) やマグネシウムイオン (Mg²⁺) を除去するため、イオン交換樹脂を使って軟水化されている。そのイオン交換樹脂の再生には塩水が使用される。このようにソーダ工業以外の工業分野での塩の利用も興味深いのが本講演では割愛する。

【資料1】 わが国のソーダ工業の歴史など(概要)

- ・戦国時代末期、宣教師を介してガラス(ビードロ)や石鹼(シャボン)が伝来
- ・江戸時代、ガラスや石鹼が小規模製造される。
- ・1872年(明治5)、大阪造幣寮が、金銀の分離精製や硬貨用円形(えんぎょう)の洗浄に硫酸製造工場を設置
- ・1881年(明治14)、造幣寮(現在の造幣局)は自家生産する硫酸の消費策として、塩と硫酸を用いるルブラン法によるソーダ灰製造に着手
- ・1881年(明治14)、紙幣寮(現在の印刷局)は抄紙に必要なソーダ灰やさらし粉などの製造に着手
- ・1896年(明治29)頃、水銀電解法を調査・検討
- ・大正時代、電解ソーダ法による製造が本格的に開始
- ・1916年(大正5)、ソルベー法によるソーダ事業開始(英国より45年遅れ)
- ・1938年(昭和13)、ソーダ灰生産会社が11社(現在は2社)

- ・戦後(1945年、昭和20)以降、電解ソーダ法の生産再開、塩安を併産するソルベー法の開発
- ・1955年(昭和30)代以降、塩化ビニル樹脂の急激な伸張による塩素需要の急増
- ・1966年(昭和41)、カセイソーダは全て電解ソーダ法により製造
- ・1973年(昭和48)、水銀問題により政府は非水銀法への転換を決定
- ・1987年(昭和62)までに隔膜法やIM法(イオン交換膜法)に転換
- ・1996年(平成8)強酸性電解水による内視鏡洗浄用の医療機器認可(電解水認可の最初)
- ・1999年(平成11)、全てIM法。現在は技術の輸出
- ・目下、省電力のガス拡散陰極電解法を開発し企業展開中

【資料2】 海外における近代産業の発展史(概要)

- ・西暦800年頃、錬金術師のJ.I. Hayyan(イスラム帝国)が塩酸および硫酸を発見
- ・17世紀、R. Glauber(独)は塩と硫酸から硫酸ナトリウムを合成し、同時に塩化水素ガスを発生
- ・1733年、J. Kay(英)が織機の杼(ひ)を改良してシャトル(飛び杼)を発明
- ・1771年、R. Arkwright(英)が水力紡績機を発明し本格的な工場制機械工業が始まる
- ・1774年、K.W. Scheele(スエーデン)が塩素を発見
- ・1776年、J. Watt(英)が蒸気機関のエネルギーをピストン運動から円運動へ転換させることに成功
- ・1785年、E. Cartwright(英)が蒸気機関を利用した力織機を発明し生産速度が向上
- ・1785年、C.L. Berthollet(仏)は塩素の漂白作用を発見し、塩素を水に溶かした溶液に少量の生石灰と灰汁を加える漂白液を発明
- ・1791年、N. Leblanc(仏)がルブラン法による最初のソーダ灰工場を設立
- ・1799年、C. Tennant(英)がさらし粉を発明
- ・1861年、E. Solvay(ベルギー)がソルベー法を考案
- ・1872年(明治5)、英国でソルベー法の工場設置
- ・1890年(明治23)、ドイツで電解ソーダ法の工業化

参考文献

- 1) 日本ソーダ工業会編「ソーダ工業ガイドブック 2012」日本ソーダ工業会(2012).
- 2) 足立吟也, 島田昌彦, 南 努 編著「新無機材料科学」化学同人(1990).
- 3) 小野嘉夫, 八嶋建明「ゼオライトの科学と工学」講談社(2000).
- 4) 松田好晴, 岩倉千秋「電気化学概論」丸善(1994).
- 5) 小松芳喬「英国産業革命史」早稲田大学出版部(1991).
- 6) 福崎智司, 調理食品と技術, **16**, 1 (2010).
- 7) 財機能水研究振興財団「次亜塩素酸水生成装置に関する指針 第2版」(2012).
- 8) 環境省 HP : <http://www.env.go.jp/air/report/h23-04/index.html>

講演者略歴

高須 芳雄(たかす よしお)1943年5月生まれ
1967年大阪大学工学部応用化学科卒業。1973年北海道大学大学院工学研究科博士課程修了(工学博士)。

1973年山口大学工学部工業化学科専任講師、(この間)1976-1977年文部省派遣によりマックス・プランク財団フリッツ・ハーバー研究所客員研究員。1979年山口大学工学部工業化学科助教授。1988年信州大学繊維学部精密素材工学科教授。2009年信州大学を定年退職。2009年信州大学名誉教授。2009-2010年信州大学特任教授。1978年日本化学会進歩賞受賞、2006年触媒学会賞受賞、2007年電気化学会賞・武井賞受賞。

著書

- 1) 高須芳雄、荒又明子、堀 善夫 編著「電極触媒科学の新展開」北海道大学図書刊行会(2001).
- 2) 田村英雄 監修、松田好晴、高須芳雄、森田昌行 編著「大容量電気二重層キャパシタの最前線」エヌ・ティー・エス(2002).
- 3) 田村英雄 監修、内田裕之、池田宏之助、岩倉千秋、高須芳雄 編著「固体高分子形燃料電池のすべて」エヌ・ティー・エス(2003).
- 4) 高須芳雄、吉武 優、石原達己 編著「燃料電池の解析手法」化学同人(2005). ほか