

【247】

氏 名	山 下 正 通 やま した まさ みち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 94 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	芒硝電解による過硫酸、苛性ソーダおよび過酸化水素製造 に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 功 刀 雅 長 教 授 舟 阪 渡

論 文 内 容 の 要 旨

従来芒硝電解は化繊生産に伴なって副産する芒硝を電解し、苛性ソーダ、硫酸、水素、酸素を製造して再び原料に復元することを目的に研究されてきたものであるが、電力消費量が大きくなるのが弱点とされていた。本論文はこの欠点を解決するのに芒硝電解の際の不溶性陽極の酸素過電圧が高く、これが電力消費を大きくする原因となっているのに注目し、逆に高い過電圧を利用して硫酸・酸素の代りに過硫酸を得、さらにこれより過酸化水素を採取し、電力消費が大きいのを、より高い価値の生成物でもって補うことを目的として、芒硝電解を工業的に合理化する基礎資料を求めた研究をまとめたものである。序言、4章、総括よりなっている。

序言には前記のような目的をのべ、さらに研究全体の構成について説明している。

まず、第1章において、旧芒硝電解法と大きく異なる点である陽極反応、すなわち、白金陽極を用いる場合の過硫酸生成反応に重点をおいてその反応条件を詳細に検討している。その結果、酸性硫酸イオンの直接放電による $\text{SO}_4^{\cdot -}$ の生成を中間段階として、これが重合して $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ が生ずる反応経路が妥当なものと考え、この考えを基礎にして熱力学的に理論分解電圧を算出している。ついで陽極液組成について検討し、酸性硫酸イオンの濃度が大きい程、過硫酸の収率がよく、ナトリウムイオンの共存はこの収率をさらに上げる効果があり、水銀の存在は悪い影響をあたえることを認めている。さらに重要な因子として温度を指摘している。20°C以上になれば、収率が著しく低下し、12~15°Cの範囲に冷却することが望ましいとしている。陽極電流密度として、100A/dm²、また過硫酸の槽内での分解を防ぐために電流濃度を出来るだけ高くすることが必要であるとしている。

第2章では前章において把握した陽極反応条件を従来の芒硝電解と同様の陰極反応、すなわち、水銀陰極を用いるナトリウム・アマルガム生成反応の条件とを組合わせ、全体の電解反応を円滑に遂行しうる条件を明らかにしている。この場合、両極液の混合、とくに酸性の陽極液が陰極室内に入り込まないようにしなければならない、しかもナトリウムイオン、硫酸イオンがそれぞれ陰陽極室内へ常に補給されねばなら

ない。この条件を達成するためには両極間を汙隔膜で仕切り、陰極側から芒硝水溶液を注入し隔膜を通して陽極室へ流れ込む方法をとるべきであると考えた。その際の隔膜の特性値を明らかにするため、隔膜内のイオンその他溶質の移動に関する基礎方程式を立て、これを解いて隔膜に要求される有孔率、厚さ、孔の彎曲度等を明らかにした。またこの方程式の解より隔膜透過流量、電流密度および電流効率の相互関係を求めて条件設定の基礎としている。ついで小型の水平型回転式電解槽（25アンペア容量）を設計し、以上の条件が達成できるかどうかを確かめた。隔膜として磁製のものを用い、十分に連続運転が可能で目的を達することができたと述べている。

第3章では第2章の結果を参照して電解容量の増大について検討している。上記の小型槽の場合には陰極の副反応で発生する水素ガスが隔膜下面に附着し電圧降下が大きくなる欠点があったが、これを解決するため縦型回転式電解槽の方式をとること（200～300アンペア容量）にした。さらに前記小型槽では解汞を電解槽内でさせる方法をとったが、そのまま大型にすれば解汞熱が蓄積し温度が上がることが予想できるので、この場合、電解槽と解汞とを切り離し、解汞には塔式解汞を行なうようにしている。なお、陽極室の冷却には液を循環しながら外部で冷却すると同時に陽極面も冷却し、必要な温度が維持できるようにし、その際の冷却装置の冷凍能力を吟味している。これを運転の結果、大体においてこれまでの結果を再現できたが、陽極側でコロイド状あるいは溶存する水銀が若干妨害作用をすることを認めた。水銀溶出あるいはコロイド化の原因として陰極水銀のうち分極の小さな部分があるためと考え、その部分が出来るだけなくなるように改造し、混入を減少せしめその妨害作用を抑えうることを確めている。

第4章では電解により得られる過硫酸より過酸化水素を製造する目的で、その分解蒸留法について化学工学的検討を行なったものである。まず過硫酸の分解反応機構を調べ、とくにそれに及ぼす影響について検討し、ついで稀薄な過酸化水素の精溜に関する基礎的研究を行なっている。その結果、過硫酸の加水分解により生ずる過酸化水素中に飛沫同伴によりもたらされたコロイド状あるいは溶存する水銀が過酸化水素の分解に著しい作用を示すことを認めている。したがってその除去法についても種々検討し、アルミニウム箔を充填した塔に液を通じ、水銀をアマルガム化して箔表面に捕捉することにより、有効に除去できることを示している。かくして水銀を除去した過酸化水素について塔式回分減圧精溜を行ない、精溜特性を求めている。最後に電解から過酸化水素精溜までの全過程を通じて整理し、その原単位を算出し、工業化への資料としており、従来の電解法に比し経済的に有利なことを示している。

総括は以上の研究結果をまとめ結論としたものである。

論文審査の結果の要旨

従来、芒硝電解は化繊生産に伴ない副産する芒硝を電解し、苛性ソーダ、硫酸、水素、酸素を得、再び原料として用いようとして多くの研究がなされ、すでに一部工業化試験が行われたものもあるが、いずれの方法も電力消費が大きく、一般に工業的に生産されている食塩電解による苛性ソーダに比し必ずしも経済的ではない。本論文の著者は電力消費が大きくなるのは、不溶性陽極を用いる関係上、その酸素過電圧が高いのによとし、高い酸素過電圧を利用して硫酸よりもさらに高い酸化状態のものをつくり、電力消費の大きい弱点を補おうとしたものである。すなわち、硫酸、酸素の代りに過硫酸が生成する条件を求

め、さらにこれにより過酸化水素を得、経済性の改善を計ろうとして研究したものである。

まず芒硝電解の陽極反応について基礎的に検討し、陽極を中心とした電解条件を把握した。ついで従来の芒硝電解により明らかにされている陰極反応の条件と組合わせ、かつ相互の反応の干渉を防ぐため汙隔膜にて両極室を分けることを考えた。そこで隔膜に必要な条件を理論的に明らかにした上で、上記両極の条件を考慮して小規模の電解装置を試作し、これの連続運転に好成績で成功し、さらに工業電解槽へも適用できる構造をもった中規模電解槽を設計、試作し、かつ連続運転をへて、工業的な諸元を明らかにすることができたのである。

さらに電解により出来る過硫酸より過酸化水素をうる方法についても化学工学的に検討した。とくに飛沫同伴により来る微量の水銀が過酸化水素を分解する作用が重大なことを見出し、これを完全に除きながら行なう方法を確立している。

以上のように本論文は芒硝を電解して苛性ソーダ、過硫酸、水素を得、さらに過硫酸から過酸化水素を取得する新しい芒硝電解法について基礎研究から出発し、小規模、中規模電解槽の設計、試作、運転を行ない、さらに過硫酸から過酸化水素をうる工程に対しても化学工学的手法によって検討を加え、一貫してそのまま工業化へ適用できる基礎資料を得ている。さらにこの資料から新電解法の方が従来のそれに比し経済的に有利な点が多いことを明らかにしており、学術上、工業上寄与するところが多く、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。