



# 日本初のフッ化水素酸製造と無機フッ素化物製造の歴史

坂本義隆 Yoshitaka SAKAMOTO

森田化学工業株式会社の創業者森田鎌三は、かねて興味を持っていたフッ化水素酸を国産化するため、1917年前身となる森田製薬所を設立した。今回、設立当初の装置図、生産概要、製造記録等を記した大学ノート2冊と1951年頃の工場図面などの資料一式、そして、2005年まで稼働していた無水フッ化水素酸設備の一部を保存したモニュメントが認定化学遺産第064号に認定された。設立当初フッ化水素酸の需要はわずかで事業継続が困難であったが時代の変化とともに新しい用途が生まれ、その用途向けに新しい商品を開発し現在に至っている。

## はじめに

周期表で原子番号9のフッ素(F)はハロゲンに属し、すべての元素の中で最も電気陰性度が高い元素である。ほかの元素と激しく反応し、安定した化合物をつくる。天然資源には蛍石(写真1)に多く含まれ主成分はCaF<sub>2</sub>(フッ化カルシウム)である。強熱すると蛍光を放つことが、蛍石という和名の由来である。



写真1 蛍石

今日、フッ素と聞いて思い当たるのはフッ素入り歯磨きやフッ素樹脂加工のフライパンなどであるが、16世紀初頭には鉍石を融解する際に融点が下がる効果があるので、融剤(フラックス)として利用されていた。鉍石がラテン語のFluo(流れる)に語源を持つFluoriteと呼ばれるのはこのような性質を表したものである。

今回紹介するフッ化水素酸(HF)は、1771年ドイツのシェーレが鉍石に硫酸を反応させ発生する酸を「フッ酸」と名付け、フランスのアンペールが「フッ酸」をフッ化水素酸(HF)と推定し、塩素に対応する架空の類似元素をフッ素(F)と命名した。この後、HFを分解し単体元素「フッ素」の単離が試みられたが、

さかもと・よしとか

森田化学工業株式会社 塚事業所長

〔経歴〕1989年近畿大学大学院化学研究科化学専攻博士前期課程修了。同年、森田化学工業株式会社入社。研究開発部、基礎化学品事業部を経て現在に至る。〔趣味〕山歩き。



写真2 創業者 森田鎌三

1886年まで実現することはなかった。1886年にフランスのモアッサンはフッ化カリウム(KF)とHFの電解反応により陽極に発生するフッ素(F<sub>2</sub>)を初めて単離した。これによりノーベル賞を受賞している<sup>1,2)</sup>。

無水フッ化水素酸(100%HF)は沸点19.6℃、融点-83℃の無色透明な液体で空気中では激しく白煙を生じる、また、水を加えると激しく発熱し飛散したり大量のガスを発生する。濃度50~70%のフッ化水素酸も白煙を生じる刺激臭のある液体でほとんどすべての金属を腐食する。フッ化水素酸は蒸気も水溶液も皮膚、目、粘膜、肺などの組織に対し極めて強い刺激や腐蝕性があるため取り扱う際には保護具を使用し特別な注意が必要である<sup>3,4)</sup>。

## フッ化水素酸を日本で初めて製造

1914年第1次世界大戦勃発により欧米からの工業製品の輸入が困難となった。特にドイツからはMerk社やIdhan社<sup>5)</sup>からフッ化水素酸を輸入していたことから国産化の要求が高まっていったものと思われる。このような時代背景の中、当社の創業者森田鎌三(写真2)は1917年10月に25歳でフッ素の特異な物性とフッ化物工業の将来に着目し森田製薬所を設立した。

ここで、鉄かぶとのような鑄鉄製の小さな鍋(図1)の中にすりこぎで粉碎した鉍石を入れ、次に硫酸を入れて練り合わせ加熱し、発生したガスを鉛管で水に吸収させ、フッ化水素酸を4~5kg/月製造した。そして、

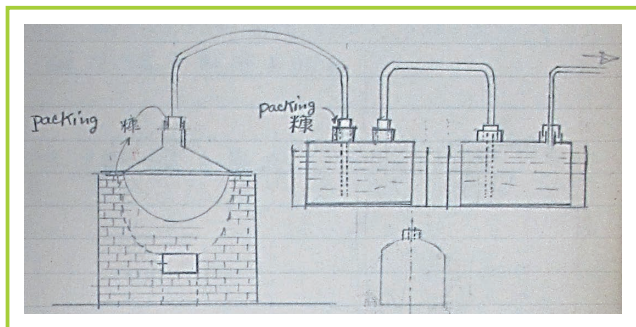


図1 鉄かぶと型反応釜

鉛容器に水を入れHFをバブリングし吸収させた。

大阪、東京で販売した。これにより、フッ化水素酸の製造が国内で初めて開始されたことになる。蓋と釜の隙間から発生するフッ化水素の漏れを防ぐ方法は現在ではグリスやパッキンを使うが当時は釜と蓋の間に米ぬかを練ったものを使用していた。

1920年欧米からの工業製品の多くが輸入できなくなり国産化を促進するため、大阪府より特殊工産品製造奨励金2万円を授与されている。その後、布への染色用の媒染剤として、試作改良を重ねフッ化アンチモン-硫酸アンチモン複塩を販売したところ、ロシアより130tもの引合いがありこれを受注し製造するまでになった<sup>6)</sup>。

### フッ化水素酸需要拡大

1925年東京電気株式会社（現株式会社東芝）で内面半つや消し電球が発明された。この電球の内面のつや消し加工にフッ化水素酸と酸性フッ化アンモニウムが使用され、当社製品の需要は飛躍的に伸びた。この頃、創業者は大阪から東京に列車で自らエボナイト瓶に詰めたフッ化水素酸を東京電気に納め、夜行列車で大阪に戻りフッ化水素酸を製造し再び夜行列車に飛び乗り商品を納入するということを繰り返していた。

### 第二次世界大戦の影響

1933年日本は国際連盟を脱退、国際社会から孤立し、軍事産業にとって不可欠なアルミニウムの輸入は徐々に途絶え、アルミニウム精錬用の融剤としての人造水晶石（フッ化ソーダとフッ化アルミニウムの複塩）とフッ化アルミニウムの国産化が必須となった。そこで、創業者はフッ化アルミニウムをアルミニウム電解液にさらに加えることで、高い純度のアルミニウムの製造が可能になることを日本電工（現レゾナック）に強く進言。試験結果は良好で採用となり1933年にフッ化アルミニウムの国産化に成功し、翌年より製造を開始し日本電工へ納入している。この頃、当社の生産量は1938年には人造水晶石約3000t、1943年にはフッ化アルミニウム約380tを製造し空前の活況を呈する

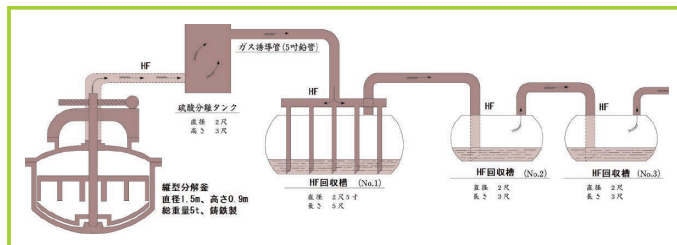


図2 森田式HFジェネレーター

硫酸分離タンクと攪拌機を取付。

ようになった。

フッ化水素酸の製造装置は1937年にアルミニウム需要の増大に伴い大型の縦型分解釜、森田式HFジェネレーター（図2）を導入した。直径1.5m、深さ0.9m、総重量5tの铸铁製で1バッチ当たりの仕込み量は蛍石500kg硫酸625kgとなり、12時間の反応で50%フッ化水素酸400kgが得られた。

しかし、この方式では副生成物の石膏が釜の底に残留するため局部過熱を起こし釜が破損しやすく、攪拌動力が大きという問題点があった。

1942年フッ化水素酸の製造装置を縦型の分解釜から連続的に処理できる回転式（ロータリーキルン）装置に更新したことにより60～70%の濃厚なフッ化水素酸を得ることができるようになった。また、軍の委託により濃度92～93%の高濃度フッ化水素酸を製造していたとの記録も残っている。原料の蛍石は当時、中国、朝鮮より良質なものを選別して輸入し結晶を金槌で割り、目視で白濁した珪石分を除去していた。しかし、この方法では需要急増に対応できないため国内で初めて浮遊選鉱機を導入したが、それでも製造に十分な量の蛍石は確保できなかった。

### 戦後の発展

1945年終戦後10月にはフッ化水素酸の製造を布施工場で細々と再開した。最初のお客様はガラス器具に目盛りを刻むため鉛瓶を背負ってフッ化水素酸を買いに訪れた男性であった。

1950年朝鮮戦争により在日アメリカ軍などからの受注が増大し日本国内では景気が拡大。当社も例外ではなく、1950年代前半までにフッ化水素酸850t/年、フッ化ソーダ300t/年、フッ化アルミニウム200t/年、人造水晶石250t/年、その他各種フッ素化合物60種類余りを150t/年まで生産するようになった。この頃、フッ化水素酸の容器が鉛やエボナイト瓶から現在使用されているようなポリエチレン容器に変わっていった。ポリエチレン容器は重量も軽く、フッ化水素酸の品質も保持でき強度的にも優れていた。

1960年代になると国内鉄鋼メーカーよりステンレスの酸化膜除去用に55%フッ化水素酸が使用され、ス



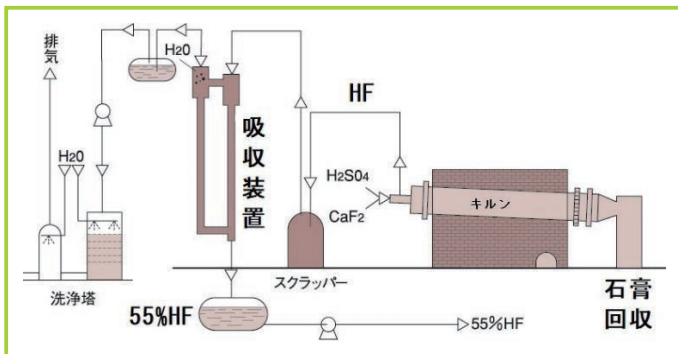


図3 キルン式 HF ジェネレーター

釜からキルン方式へ変更，水を循環し HF を吸収する方式に変更。

ステンレスの増加とともにフッ化水素酸の使用も増大し，ポリエチレン容器から 2.5 t のコンテナで納入するようになった。

1960 年には現在の神崎川事業所の場所に土地を購入し，9 月には布施工場のフッ化水素製造設備を 1 基移転し製造を開始した。この頃はまだ，図 3 のように発生したフッ化水素酸を水に吸収させる方式であった。1968 年までに 5 基のフッ化水素製造設備を設置した。そして，この頃より無水フッ化水素酸製造の検討に入っている。

1970 年堺臨海地区の造成地を取得。第 1 期工事は BUSS 社（スイス）の技術を導入しフッ化アルミニウムのプラントを建設。これは，当時フッ化アルミニウムの需要伸びが顕著であったためである。しかし，この第 1 期工事は造成直後であったため，敷地境界線や府道もない状態であった。建設に際し地盤改良を行い，1 本の柱に 5～6 本の杭を打ち，重量物を支えられるようにした。1972 年フロンガスの原料として無水フッ化水素酸の需要の増加が見込まれたため，第 2 期工事で今回化学遺産に認定されたフッ化水素酸製造設備の建設が開始された。このプラントも BUSS 社の技術導入により建設され，化学遺産の 1 つとして認定されているプレリアクター（写真 3 右側）は BUSS 社製，ロータリーキルン（写真 3 左側）は川崎重工，その他の設備は木村化工機で製作した。

着工から約 1 年後の 1973 年 5 月に当時，世界的に見ても屈指の規模を誇る無水フッ化水素酸（1 万 5000 t/



写真3 ロータリーキルンの一部（左）とプレリアクターの一部（右）



写真4（解体前）ロータリーキルン。直径 3.6 m × 長さ 36 m

年）プラントが完成した。しかし，新プラントは完成してから 3 年間はトラブルの連続で設備保全課ではトラブル対応に追われる日々が続いた。

当時，川崎重工製のロータリーキルン（写真 4）は国内で 4，5 台採用されていたが，他社では長期間使用する間に交換もあったとのことであるが，当社ではメンテナンスを確実にやり約 30 年間この 1 本のキルンを使い続けた<sup>7)</sup>。メンテナンスの際には精留塔の充填物を取り出して洗浄する作業などがあった。建設当時の充填物材質はカーボン製を採用していたが，カーボンは割れやすく作業に支障が生じるためカーボンにテフロンを含浸させた充填物に変更し，さらに取り出しやすいように充填物に穴をあけ樹脂の紐で繋ぐ工夫も施した。この充填物も当時の技術や苦勞を伝える化学遺産として認定いただいた資料の 1 つである。

### おわりに

無水フッ化水素酸の製造プラントが堺事業所に完成した後，神崎川事業所では 1980 年頃より高純度な半導体用フッ化水素酸やリチウムイオン電池用電解質 (LiPF<sub>6</sub>) など，その時代の最先端の商品を製造販売し現在に至っている。堺事業所では無水フッ化水素酸プラントに大小様々な改良や改善を施し 2 万 t/年の製造能力となったが，中国に合弁会社を設立し安定的に無水フッ化水素酸が供給できる見通しが立った 2005 年に製造を中止した。2006 年に主要設備を解体しプレリアクターとキルンの一部でモニュメントを製作し森田化学工業株式会社 堺事業所に保存している。認定化学遺産の『年記』『RECORD No. 1』（大学ノート 2 冊）『図面』（1951 年頃ファイル 2 冊）についても社内展示を計画中である。

- 1) 石川延男，小林義郎，フッ素化合物—その化学と応用—，講談社，1979。
- 2) 根岸 章，フッ素の化学，丸善，1988。
- 3) フッ素化学入門—基礎と実験法—，講談社，1997。
- 4) 日本学術振興会第 155 委員会編，フッ素化学入門—先端テクノロジーに。果たすフッ素化学の役割—，三共出版，2004。
- 5) 本文記載 Idhan は Riedel-de Haën AG と思われる。
- 6) 森田鎌三，化学工業 1951，7，27。
- 7) 森田化学工業 100 年史編集委員会 森田化学工業 100 年史，2017。