

化学工業特論

<社会を支える素材と化学工業>

塩素・アルカリ製品

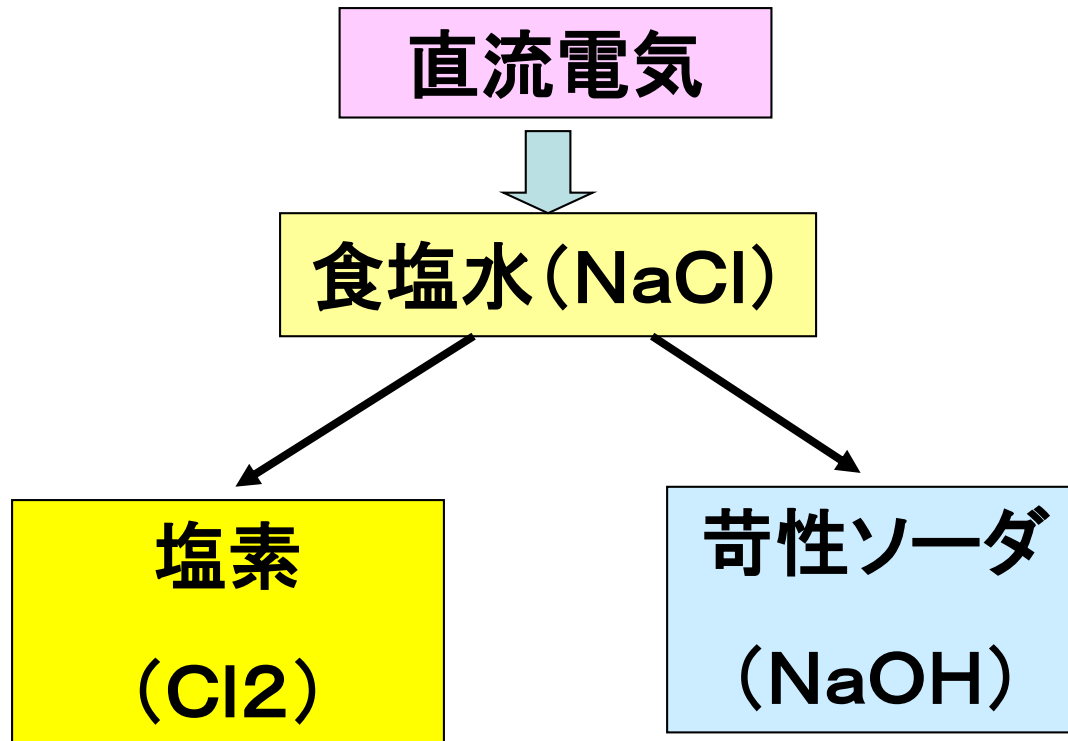
2015.10.31

SCE.Net 中尾 眞

食塩電解とは

食塩水を電気分解することにより陽極室では塩素、陰極室では苛性ソーダと水素が同時に生成する。塩素と苛性ソーダは化学工業の基幹原料である。

業界の名称は、日本では“ソーダ工業会”、アメリカでは“Chlorine Institute”と呼ばれ、総称としてクロル・アルカリを略した“クロアリ工業”とも呼ばれる。



1. 食塩電解の概要
2. 工業電解技術の比較
3. イオン交換膜の進歩
4. 電解槽の進歩
5. プラント運転技術
6. まとめ

1. 電解工業の概要

1. 電解工業と関連分野
2. 苛性ソーダと塩素の用途
3. 製造技術の推移

古代エジプト : ミイラ保存用に塩と天然ソーダ灰が使用？

8Cイタリア : 石鹼の製造用(オリーブ油と海藻から)

18Cヨーロッパ : 石鹼、ガラスの原料に**ソーダ灰**が必要

ソーダ灰の工業的製造方法

1791年 : ルブラン法開発

1861年 : ソルベー法開発

電解法苛性ソーダの製造方法

1891年 : 隔膜法開発(アメリカ)

1897年 : 水銀法開発(イギリス)

出典:ソーダハンドブック

1 塩素の発見

1774年 シェーレ (Sweden) による発見：黄緑色の気体を得た。



1810年 デーヴィ (英) による元素の証明。クロリンと命名。

2 塩素の産業利用(漂白用途)

1785年 ベルトレ (仏) による塩素の漂白作用発見

1799年 テナント (英) による晒粉の発明



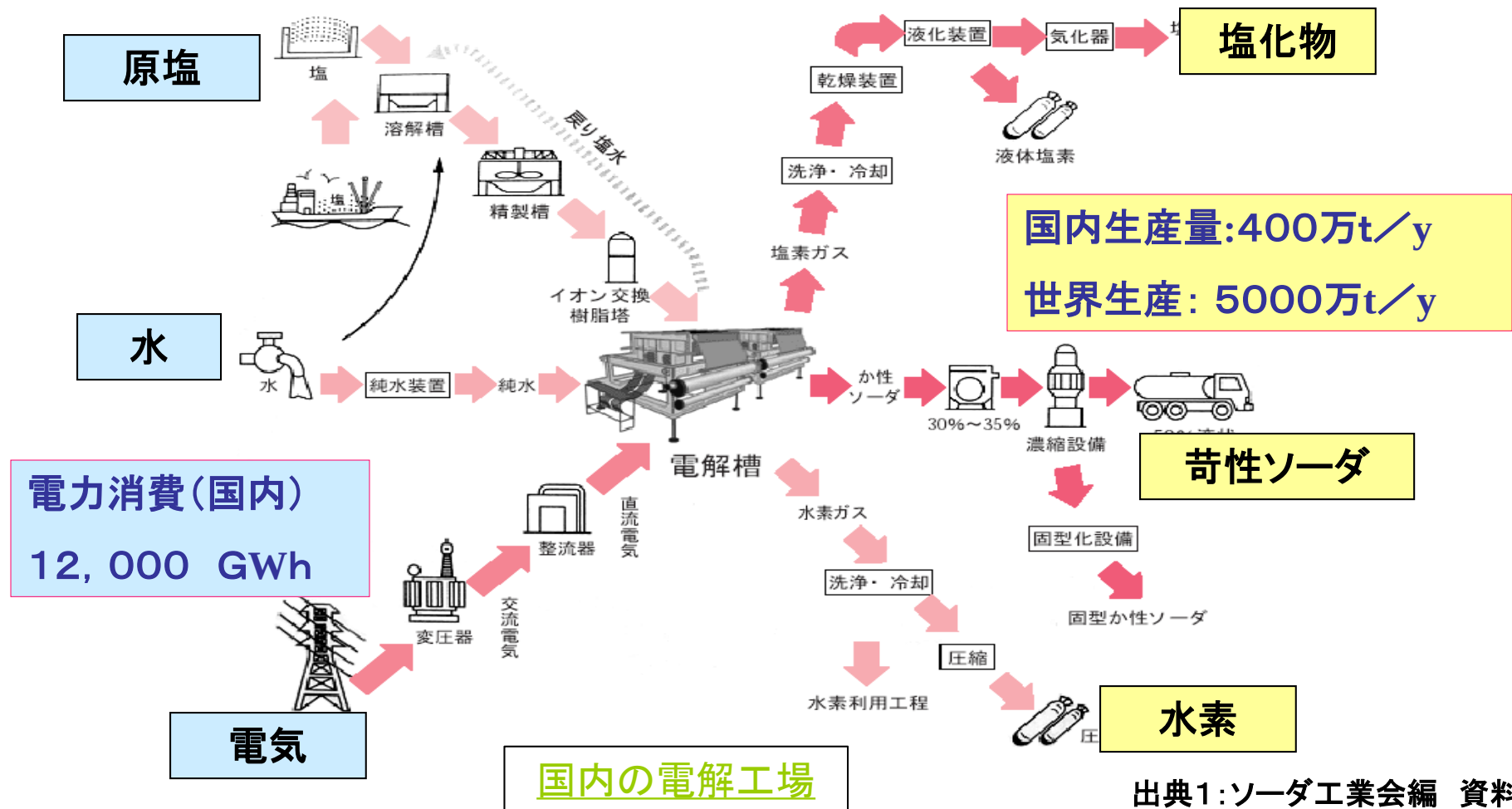
* 19世紀初頭(産業革命期)塩素は繊維の漂白剤に使用。

繊維産業で漂白時間を短縮し、大量生産に大きく寄与。

* 晒粉：塩素ガスの取り扱い性を改善し、布の漂白ダメージを軽減。

1.1 電解工業と関連分野

苛性ソーダの年間生産量は国内では約400万トン、全世界では約5000万トンである。消費電力は12,000 GWhで、国内電力の1.2%に相当する。



出典1:ソーダ工業会編 資料

1. 2. 1 塩素の用途

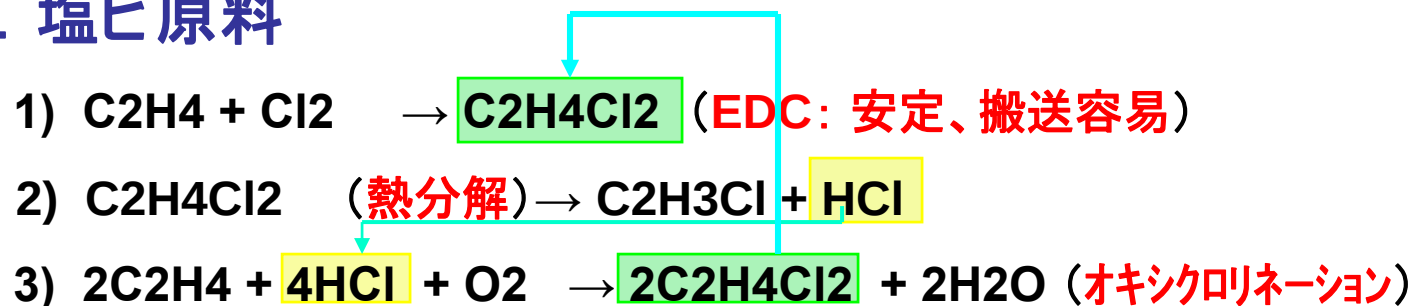
塩素は水道の殺菌、紙・パルプの漂白、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、塩素系溶剤、フッ素系冷媒、フッ素樹脂、四塩化チタンなど に使用される。その他の用途。



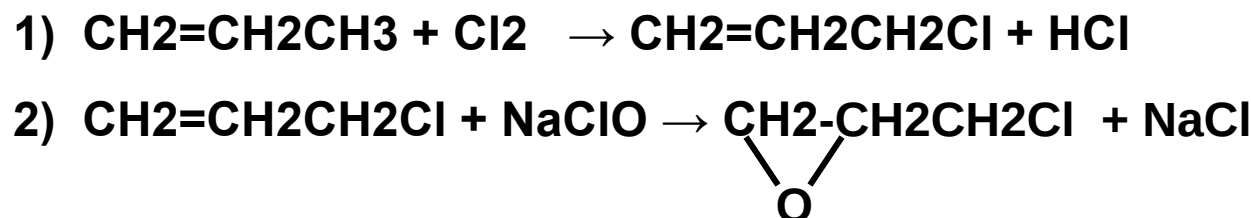
出典2:ソーダハンドブック

1. 3 反応原料としての塩素

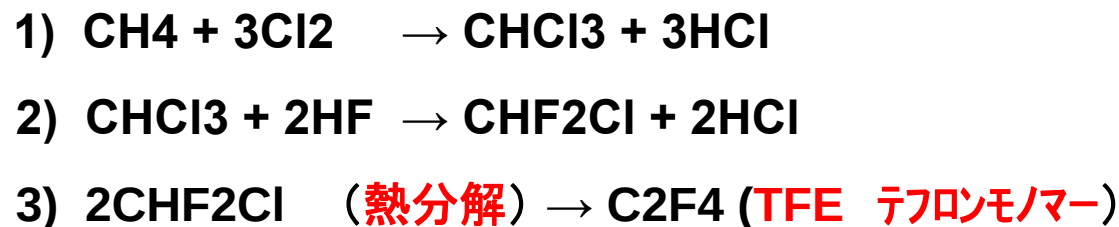
1. 塩ビ原料



2. エポキシ原料(エピクロルヒドリン)

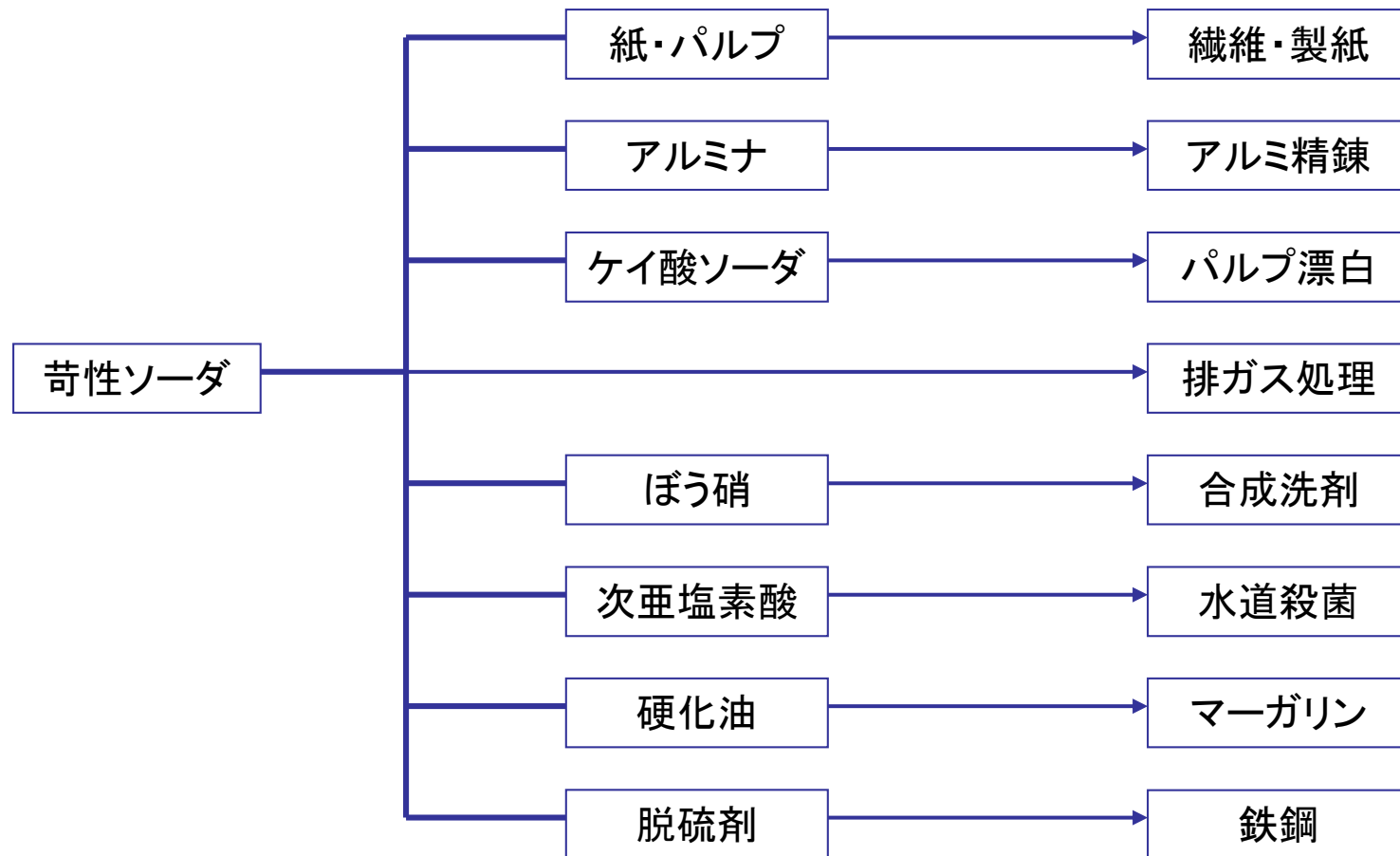


3. フッ素樹脂原料



1. 2. 2 苛性ソーダの用途

苛性ソーダの主な用途は紙・パルプ、化学繊維、アルミニウム精練、洗剤、工業薬品などがあり、48%の液状で出荷される。



出典3:ソーダハンドブック

2. 工業電解プロセスの比較



1. 各電解プロセスの原理比較
2. 各電解プロセスの特長
3. 各電解プロセスの性能比較

電気分解の原理

純水に電気を流すと？

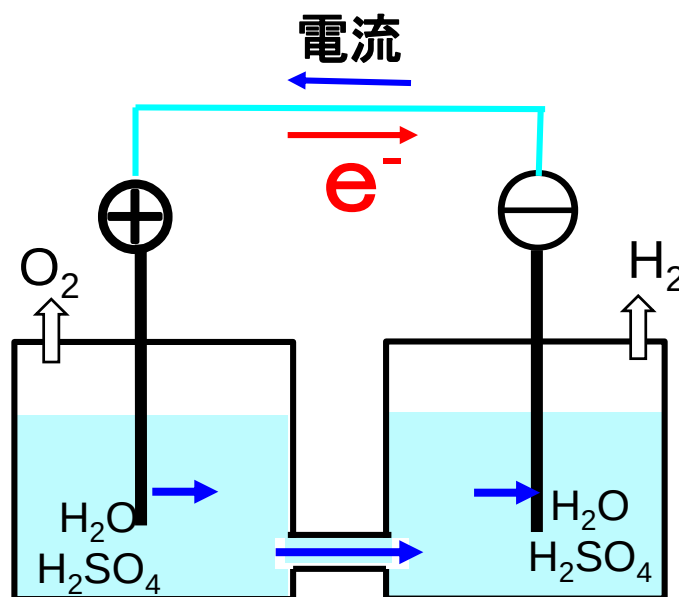
→

電気は流れない

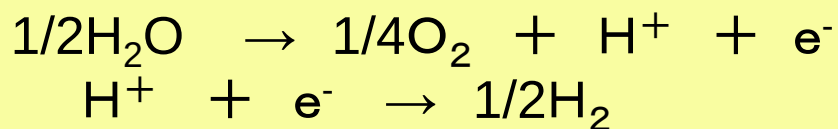
硫酸水溶液に電気を流すと？

→

電気分解ができる

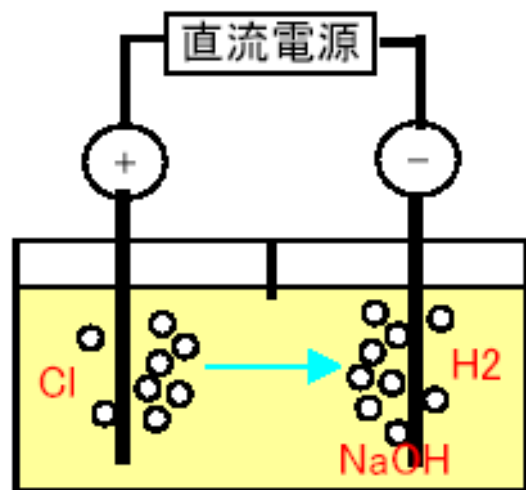


陽極では
陰極では



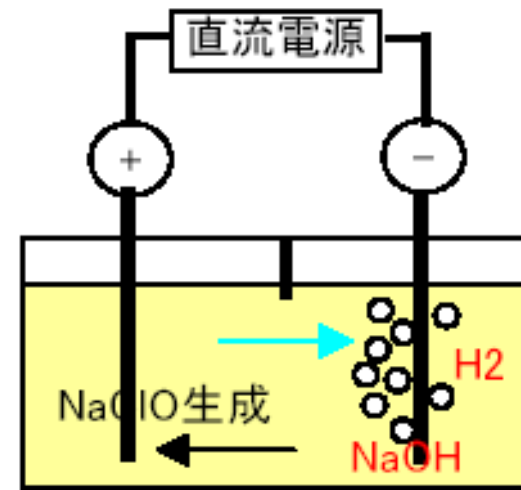
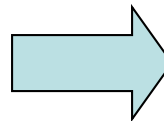
食塩電解の基本原理

食塩水に電気を流すと？ → 電極近傍では NaOH と Cl_2 と H_2 ができる
そのまま電気を流すと？ → NaOH と Cl_2 が混ざり合い、 NaClO が生成
電解を継続するには、 NaOH と Cl_2 を分離することが必要



初期には陽極で塩素、陰極で
苛性ソーダと水素が発生

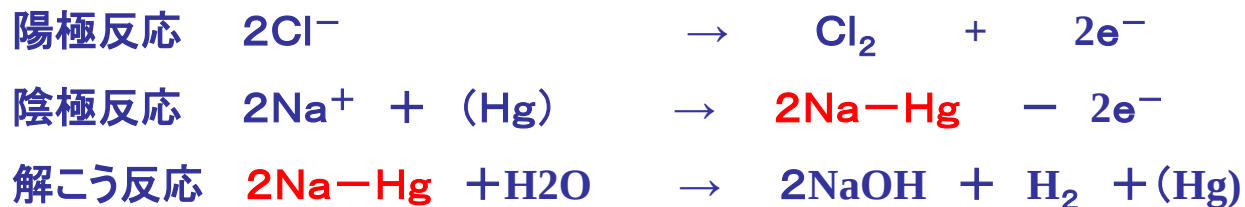
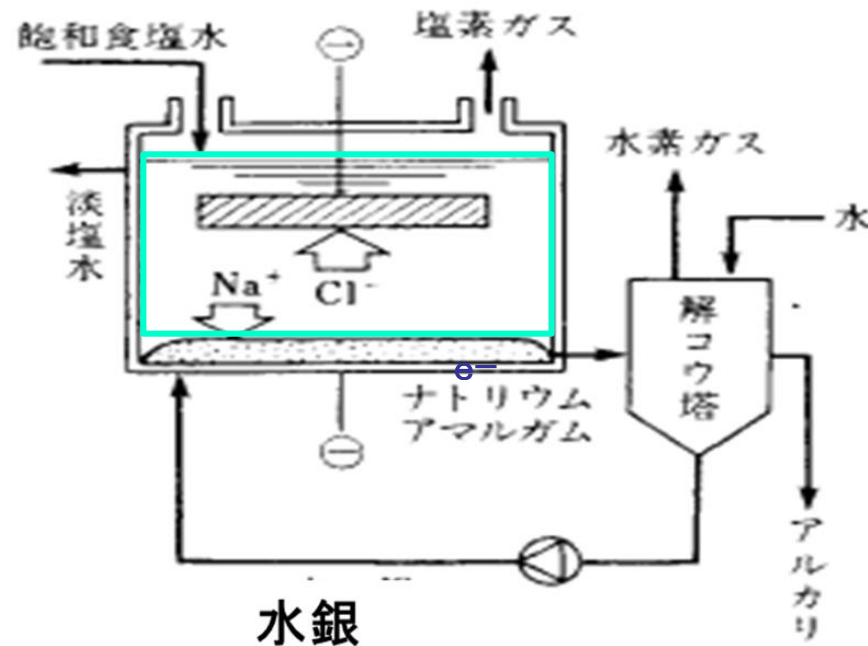
時間経過



苛性ソーダが陽極側に拡散し、
塩素と反応して NaClO を生成

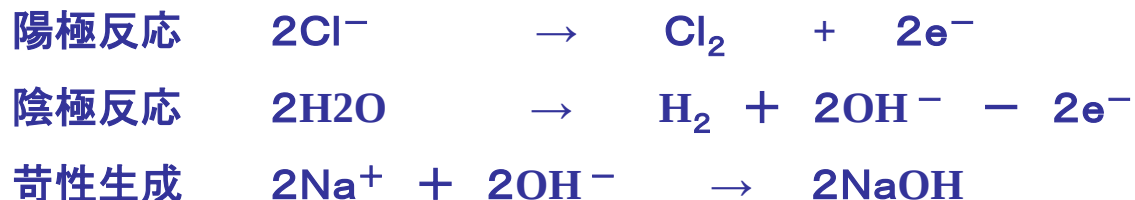
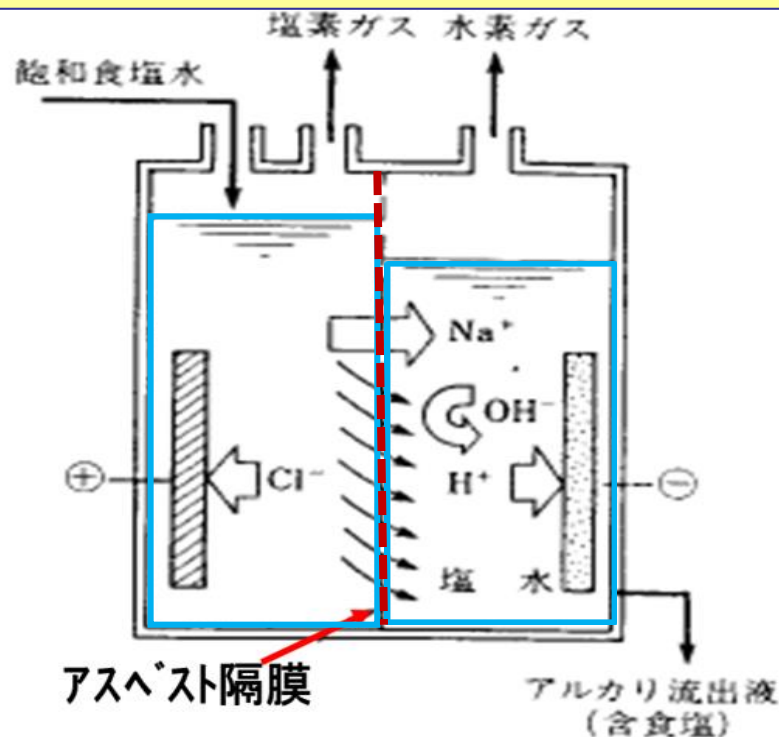
2. 1a 水銀法プロセス

陰極に水銀を使用し、Naをアマルガムとして固定
Naアマルガムを水で解こうしながら循環



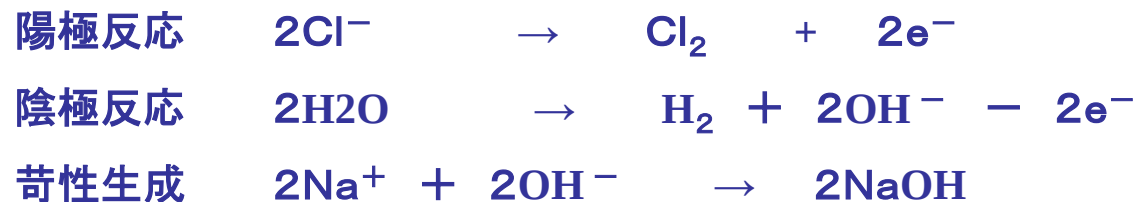
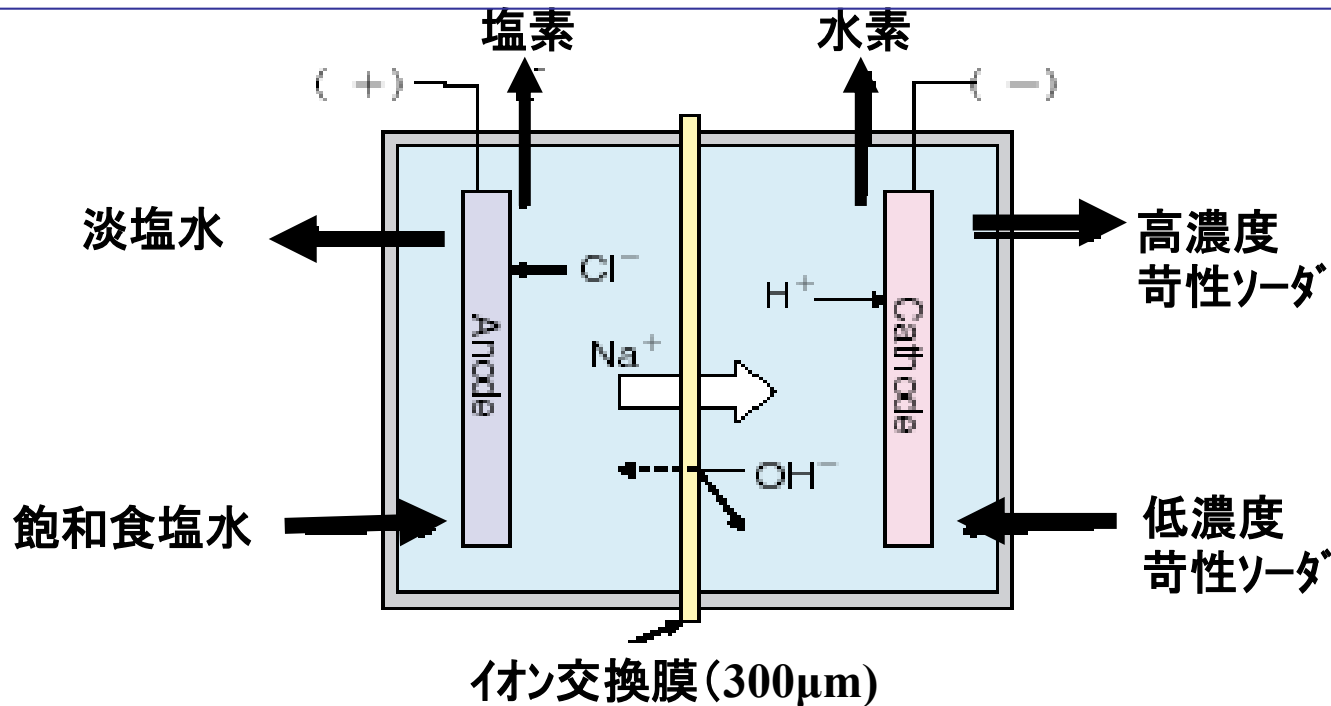
2. 1b アスベスト隔膜法プロセス

極室間にアスベストの多孔質隔膜を配置し、陽極室の液面を高くすることにより塩水を陽極室から陰極室に移動させることで、陰極で発生するNaOHの逆流を阻止できる

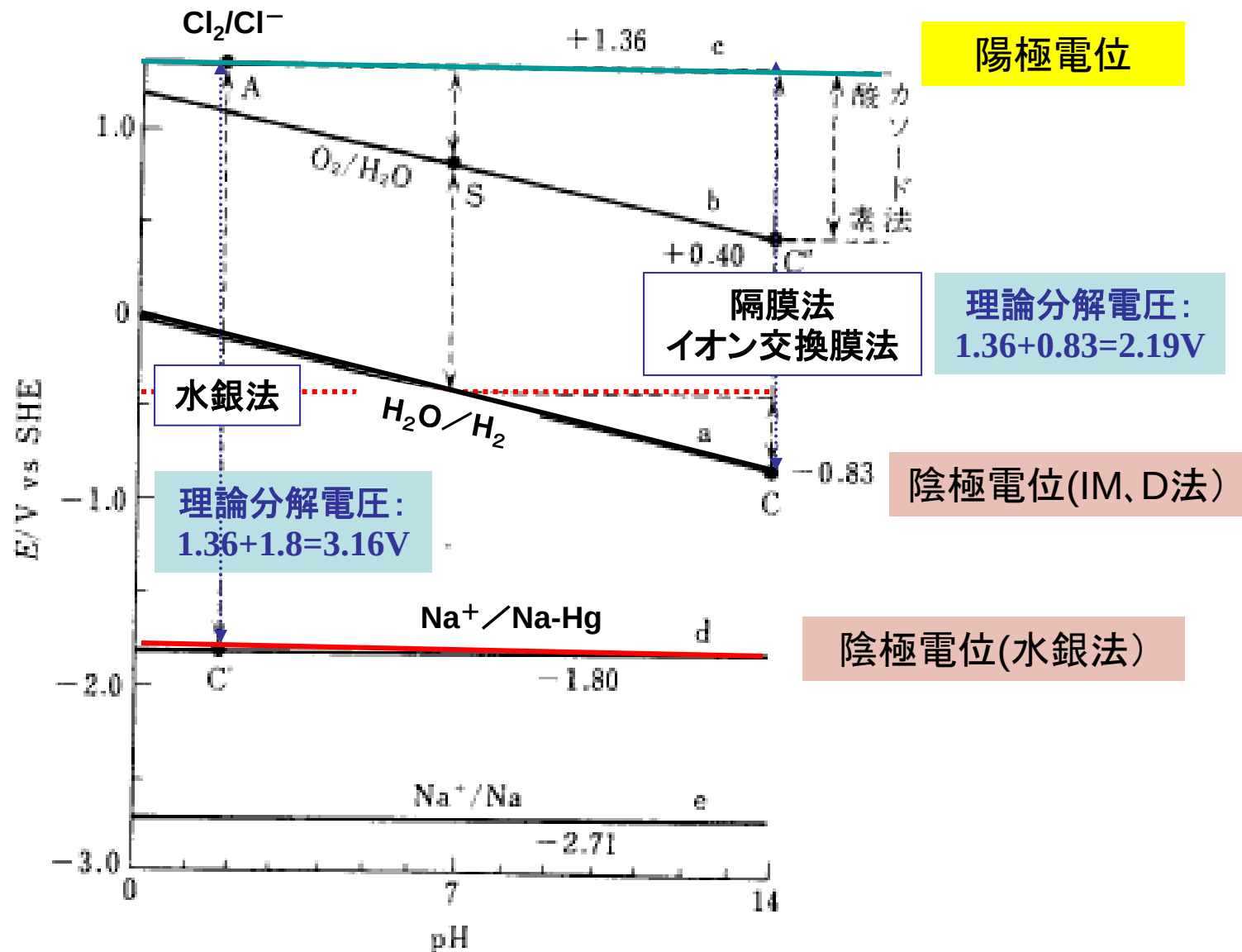


2. 1c イオン交換膜法プロセス

陽極と陰極の間にイオン交換膜を配置して、直流電流を印加すると、ファラデーの法則に従って、陽極と陰極では電気化学反応が起こり、塩素と苛性ソーダが生成する。イオン交換膜はNaイオンだけを選択的に透過させるので、電流効率を高めることができる。



2. 1.2 各プロセスの理論分解電圧



2. 2 電解プロセスの特長

水銀法は電流効率が高く、高濃度で高品質の苛性ソーダが得られる反面、水銀が漏出する可能性があり、環境問題を内包している。隔膜法は苛性ソーダ濃度が12%程度と低いので多大な濃縮エネルギーを要するとともに、食塩等の不純物を多量に含んでいる。IM法は苛性ソーダ濃度が高いだけでなく、苛性ソーダの品質も良く、電解消費電力(電力原単位)も低く抑えられるプロセスである。

	技術的特長	長所	欠点
水銀法	陰極に水銀を使用	高濃度苛性が製造可能	1. 水銀排出の虞がある 2. 電力消費が大きい
隔膜法	アスベスト多孔膜使用	地下かん水の利用が容易	1. 苛性濃縮設備が必要 2. 苛性品質が悪い
IM法	イオン交換膜を使用	1. 環境に優しい 2. 電力消費が小さい	

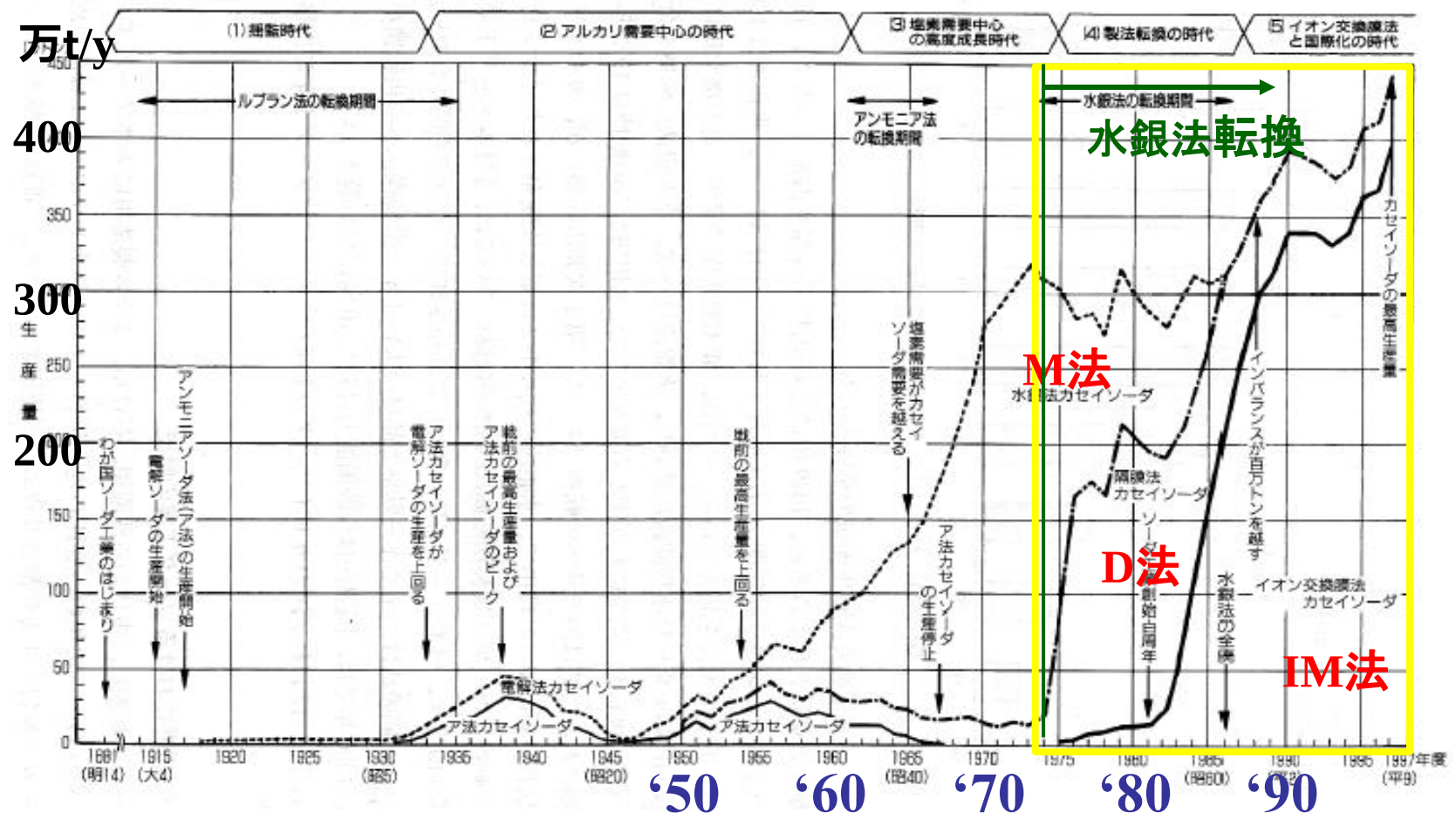
2. 3 電解プロセスの性能比較

濃縮エネルギーも加味した総エネルギー消費量で比較すると、IM法は水銀法(M法)や隔膜法(D法)に比べ、約1000KWHの削減効果を示す。

	単位	IM法	D法	M法
電流密度	KA/m ²	4	2	12
エネルギー消費量				
・電圧	Volt	3.1	3.4	4.6
・電解消費電力	KWH/t-NaOH	2,395	2,680	3,450
・濃縮蒸気(換算値)	ton/t-NaOH	120	660	30
合計エネルギー	KWH/t-NaOH	2,515	3,340	3,480
苛性ソーダ品質				
・濃度	%	32	12	48
・食塩含有量	ppm	20	10,000	5
塩素ガス純度				
・酸素(塩酸添加無)	%	2	2 - 3	0.3

2. 4 国内の食塩電解技術推移

1970年代に顕在化した水銀問題を契機に、それまで主流であった水銀法電解技術がアスベスト隔膜法を経て、イオン交換膜法に転換された。1989年には水銀法プラントはなくなった。（2014年の苛性ソーダ生産量は350万トン）



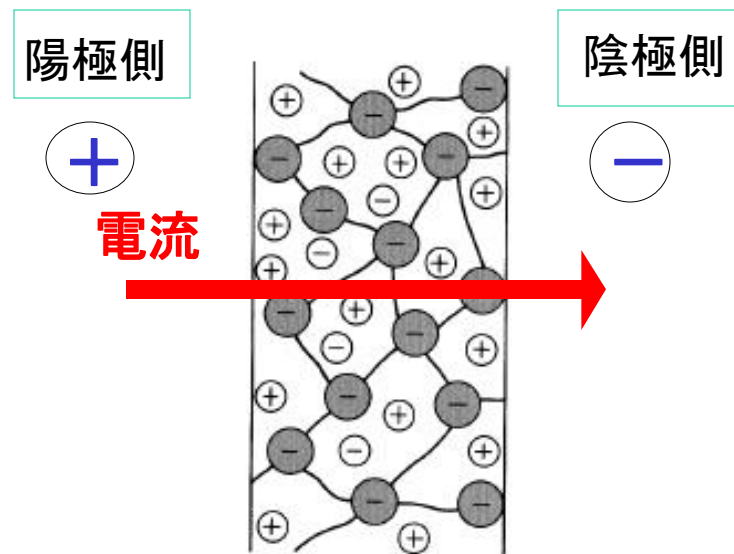
出典4:ソーダハンドブック

3. イオン交換膜の進歩

1. イオン交換膜の働き
2. フッ素系イオン交換膜の分子構造
3. 電解膜の機能と特性
4. 電解用イオン交換膜の進歩
5. 実用膜の製造工程

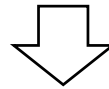
イオン交換膜とは

イオン交換樹脂を膜状にしたもので、食塩電解に用いる陽イオン交換膜は高分子の側鎖にはスルホン酸基やカルボキシル基などのマイナスイオンを有する官能基が存在し、電流を流すとナトリウムなどのプラスイオンのみが移動可能となる

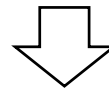


陽イオン交換膜の概念図

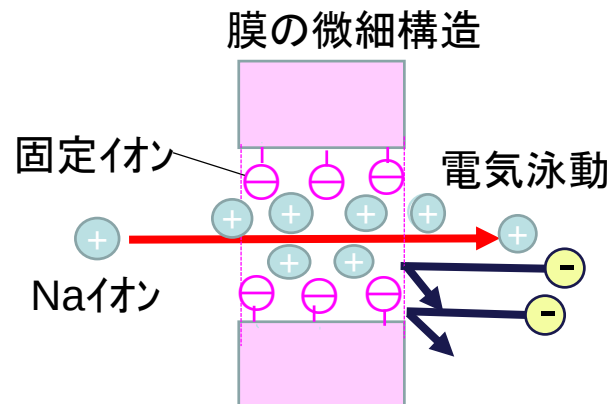
イオン交換膜自体は**電気絶縁性**の高分子



膜中をイオンが流れることで電流が流れる(イオン導電性)



スルホン酸などのマイナスの固定電荷を持つ陽イオン交換膜は、Naなどの陽イオンを引きつけ、電流が流れる



炭化水素系イオン交換膜

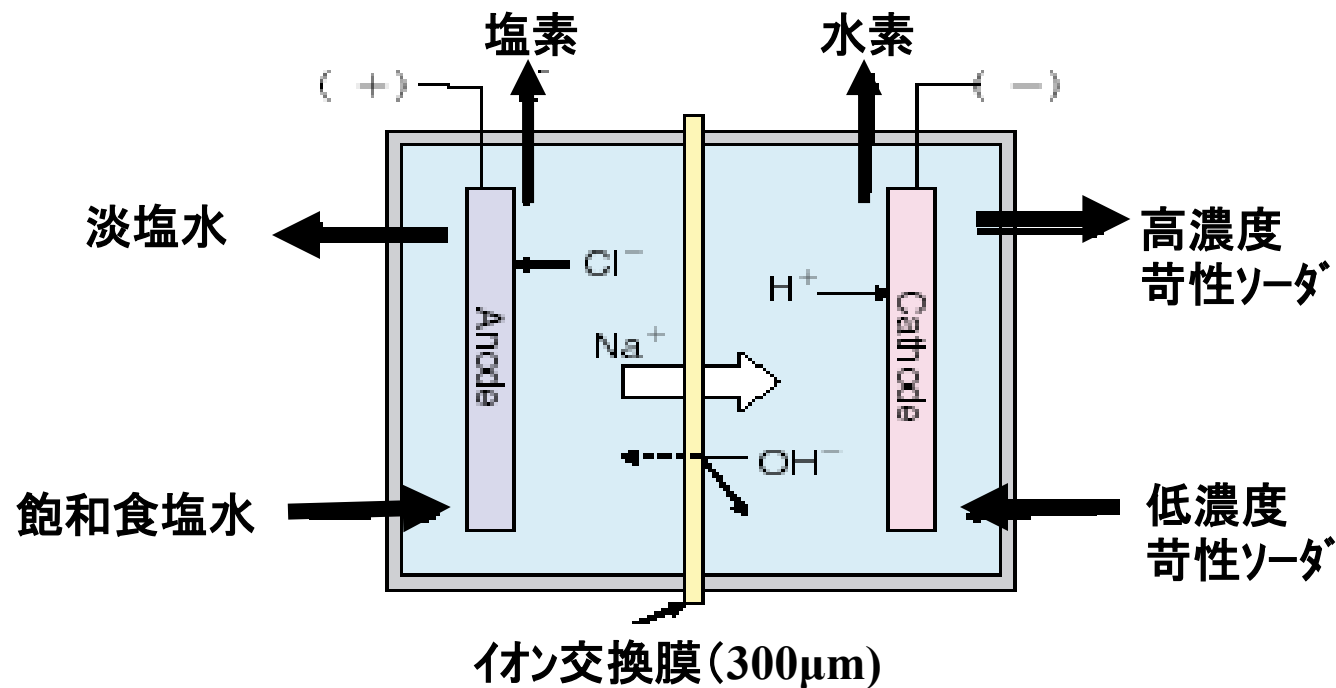
- 1936年 Theorellらがイオン交換膜(研究段階)を開発
- 1950年 Judaらにより実用イオン交換膜を開発
- 1960年代 国内3社が製塩用イオン交換膜を開発

フッ素系イオン交換膜

- 1972年 DuPont社によりNafionが開発
はスルホン酸膜で、当初は燃料電池に使用
- 1975年 Nafion膜を食塩電解に適用したが低性能
- 1975年 旭硝子がカルボン酸膜の合成に成功
- 1980年代 カルボン酸とスルホン酸の2層膜が実用化

3. 1 イオン交換膜の働き

イオン交換膜は陽極と陰極の間に配置されて、陽極室と陰極室を形成する。イオン交換膜の働きは塩素と(苛性ソーダ／水素)を分離するだけでなく、Naイオンだけを選択的に透過させることで、電流効率を高めている。



3. 2 イオン交換膜の構造

イオン交換膜法ではフッ素系イオン交換膜が用いられる。分子構造は4フッ化エチレンと末端に官能基が結合したビニルエーテルのランダム共重合体であり、フッ素化合物を骨格としているので化学的安定性に優れている。



A
4フッ化エチレン

B
ビニルエーテル

Fx : イオン交換基

-SO₃Na

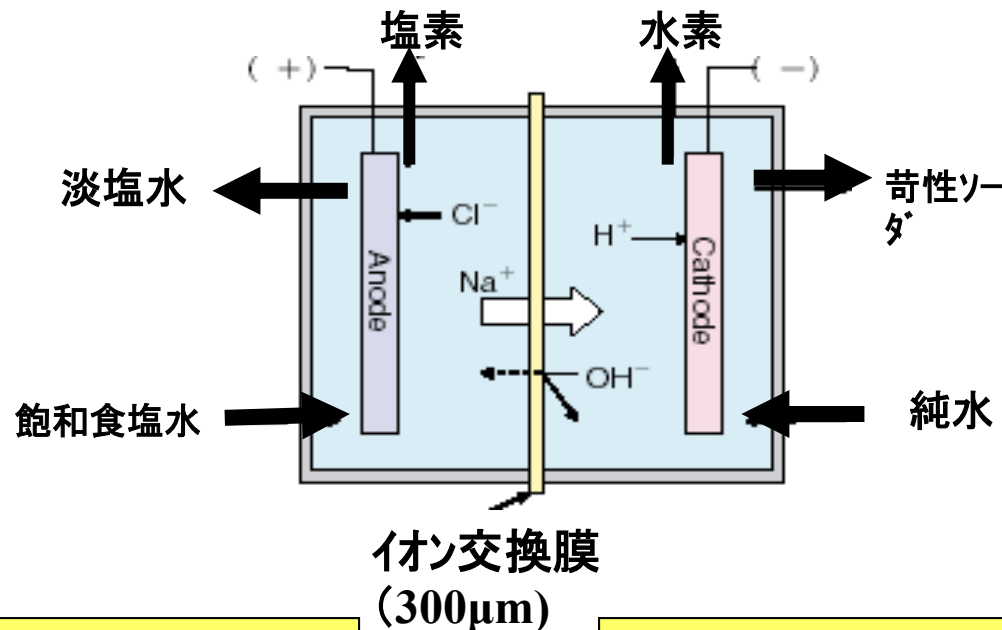
-COONa

A : B = 4.5 ~ 7.5 : 1



3. 3. 1 電解膜の機能と特性

実用膜においては32%のNaOH濃度において、Naイオンの選択透過性（電流効率と同じ）が高いこと、電気伝導性が高い（電圧が低い）ことに加えて、機械的強度が十分にあって耐久性に優れることが要求される。



電解隔膜の機能

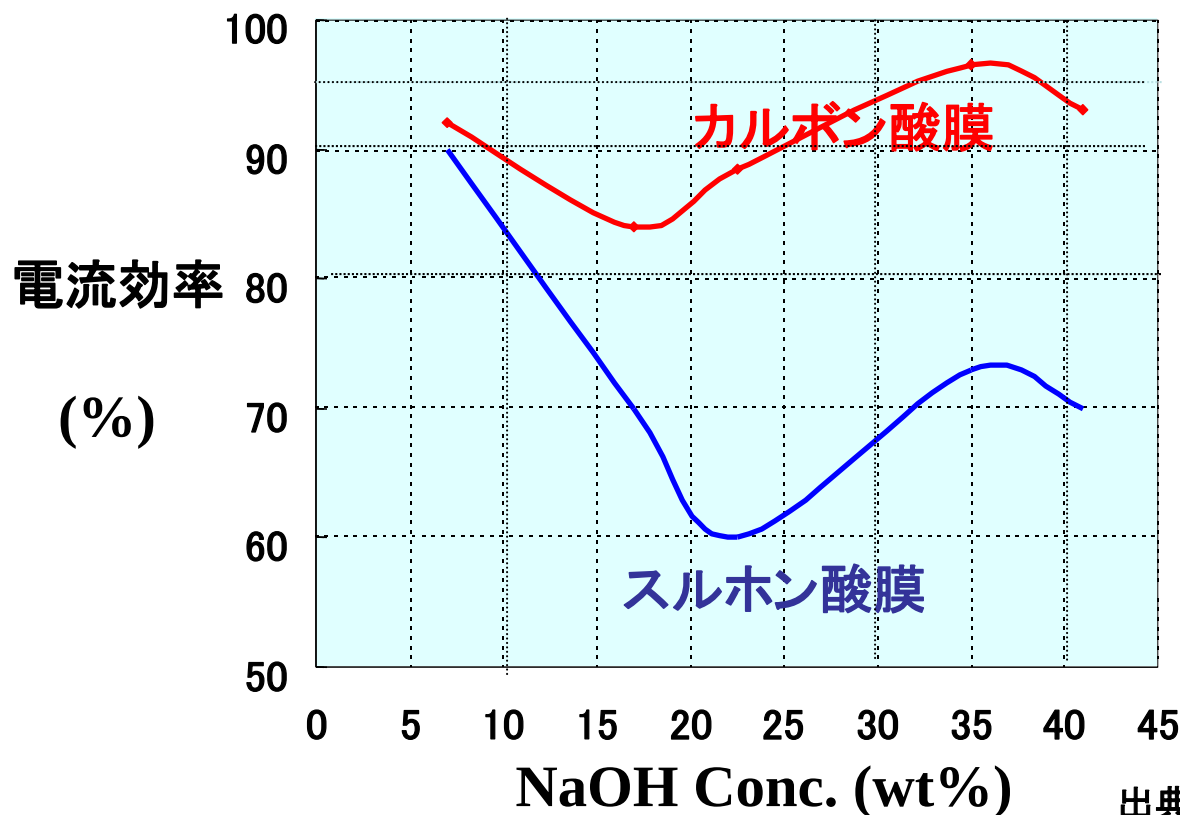
1. 高いOH⁻排除性
2. 電気伝導性
3. 耐久性・信頼性

要求される膜特性

1. 高い電流効率(95%以上)
2. 低い電気抵抗(0.3V以下)
3. 苛性耐久性 (32%NaOH)
4. 化学的安定性(フッ素樹脂)

3.3.2 カルボン酸膜とスルホン酸膜

実際のイオン交換膜はカルボン酸膜とスルホン酸膜から構成される。カルボン酸膜は32%NaOHで95%以上の高電流効率を示す唯一の材料であり、スルホン酸膜は電流効率は低いが、膜の抵抗が低く強度特性にも優れている。



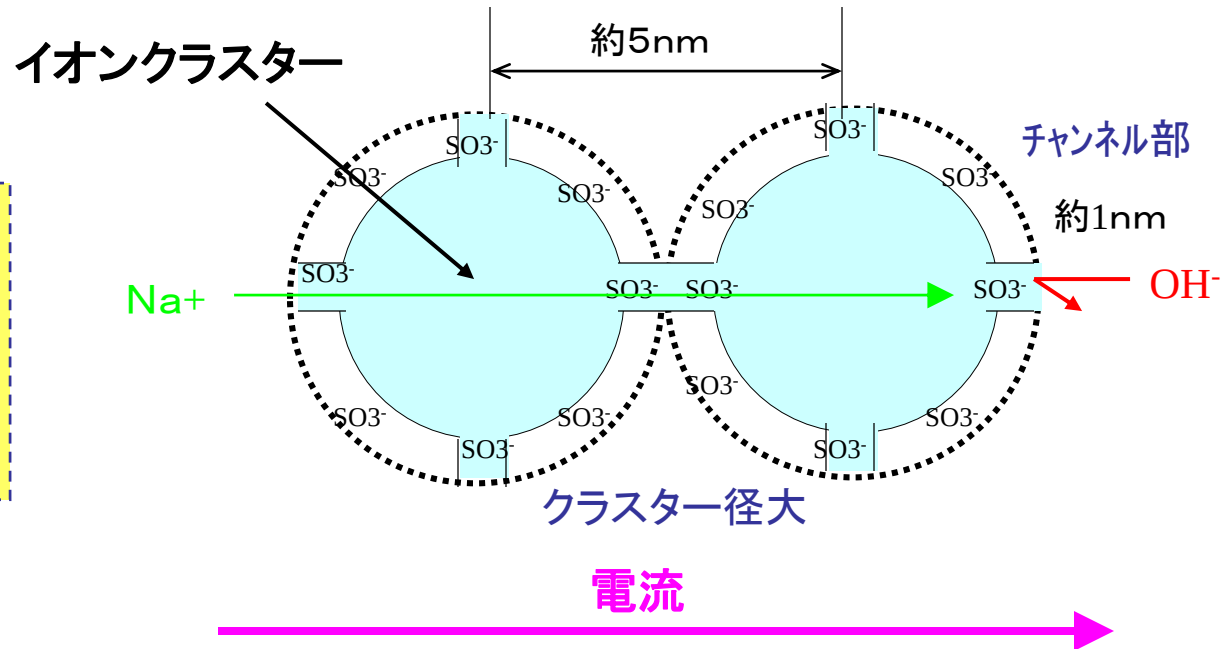
出典5: Prog. Polym. Sci

補足 カルボン酸膜の特徴

カルボン酸膜はスルホン酸膜に比べ、イオンが水和しているクラスターの寸法が小さく、イオンの通路となるチャンネル部の径も小さく、 OH^- の排除機能が相対的に大きい

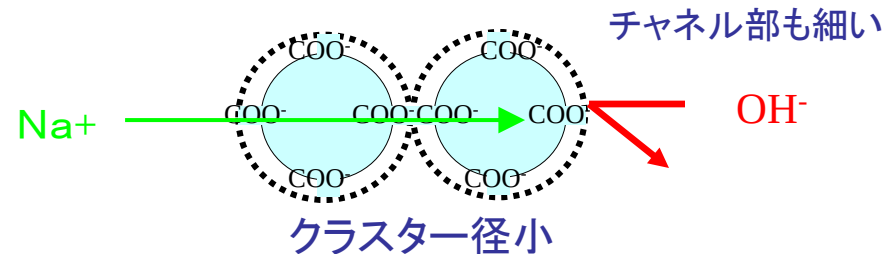
スルホン酸タイプ

- ・ 含水率大
- ・ クラスター径大
- ・ OH^- 排除機能小



カルボン酸タイプ

- ・ 含水率小
- ・ クラスター径小
- ・ OH^- 排除機能大



3. 4 電解用イオン交換膜の進歩



電解用イオン交換膜は開発初期にはカルボン酸の単層膜であったが、2層膜化、表面親水化、布補強などの改良を加えることで、実用上の様々な要求を満たしていった。

初期

カルボン酸の
単層膜

改良1

スルホン酸と
の2層化

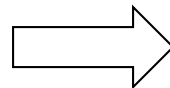
改良2

膜表面に親水
層の形成

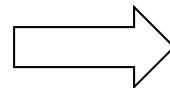
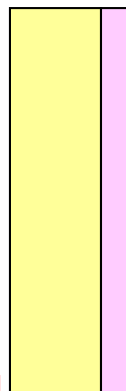
改良3

高強度布で
補強

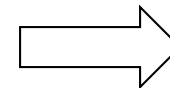
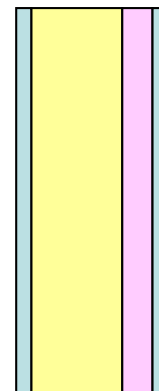
高電流効
率の実現



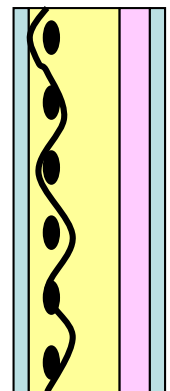
膜抵抗
の低減



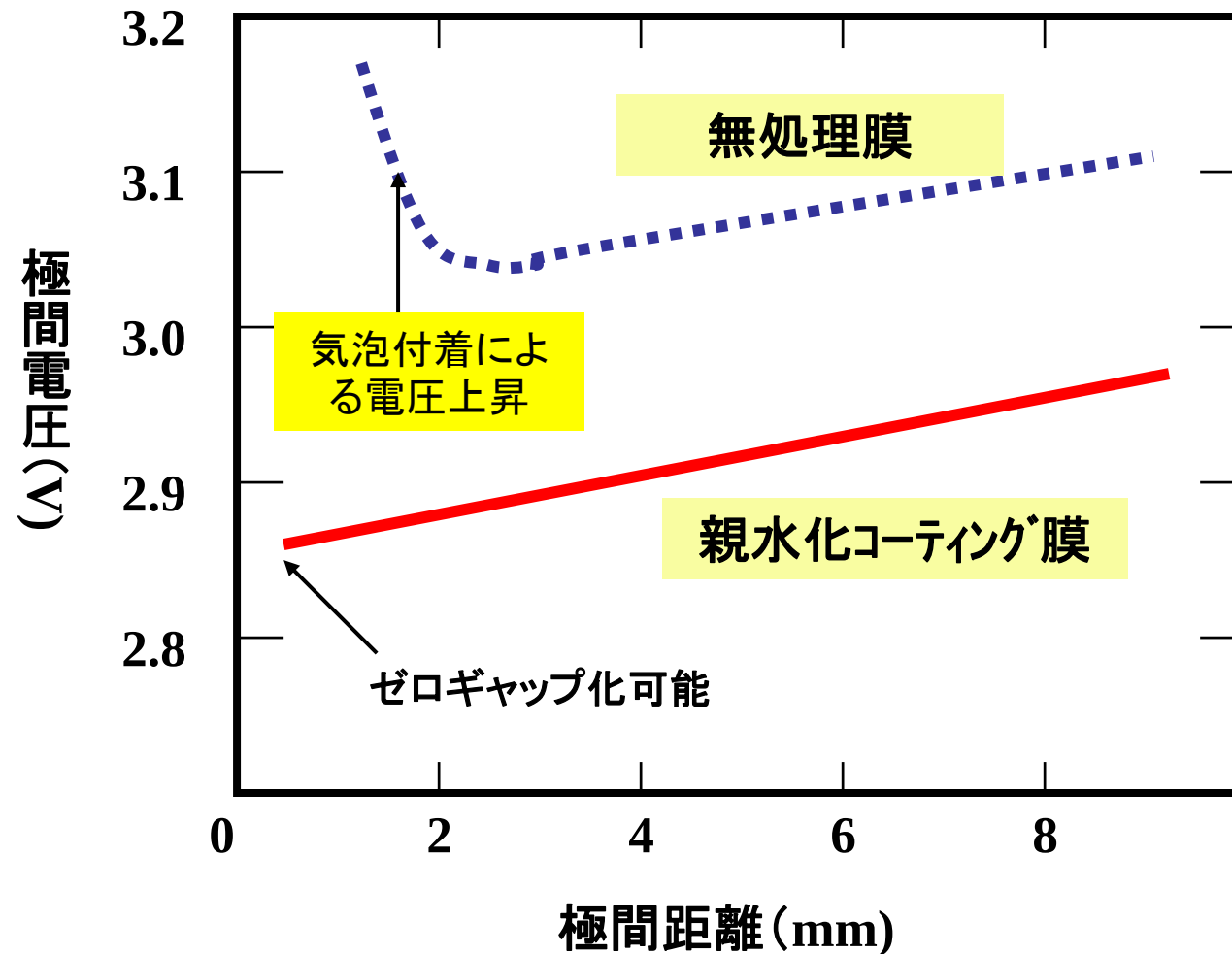
電圧上昇
の抑制



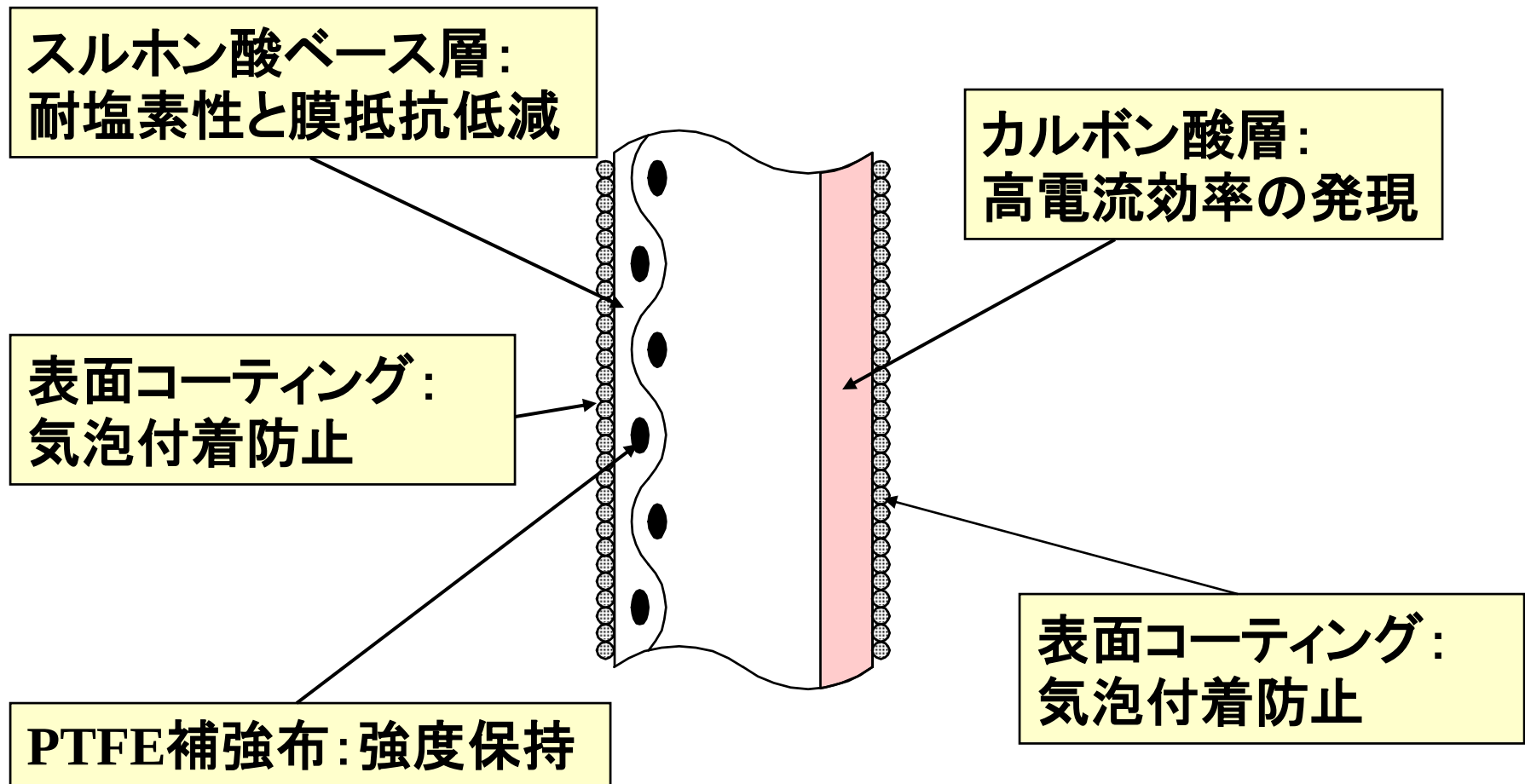
機械的強度
の増大



3.4.2 膜表面親水化の効果

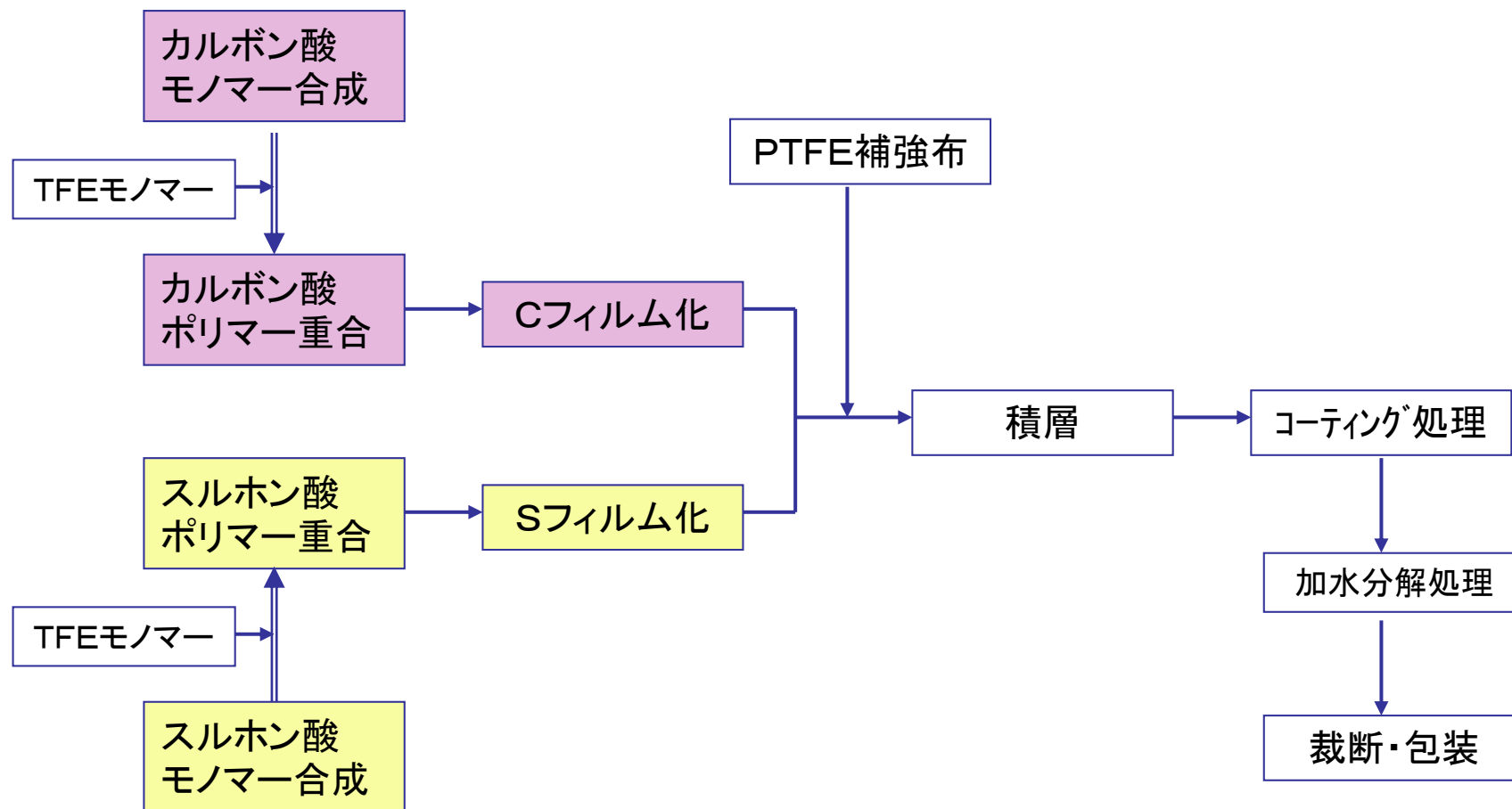


3.4.3 実用イオン交換膜

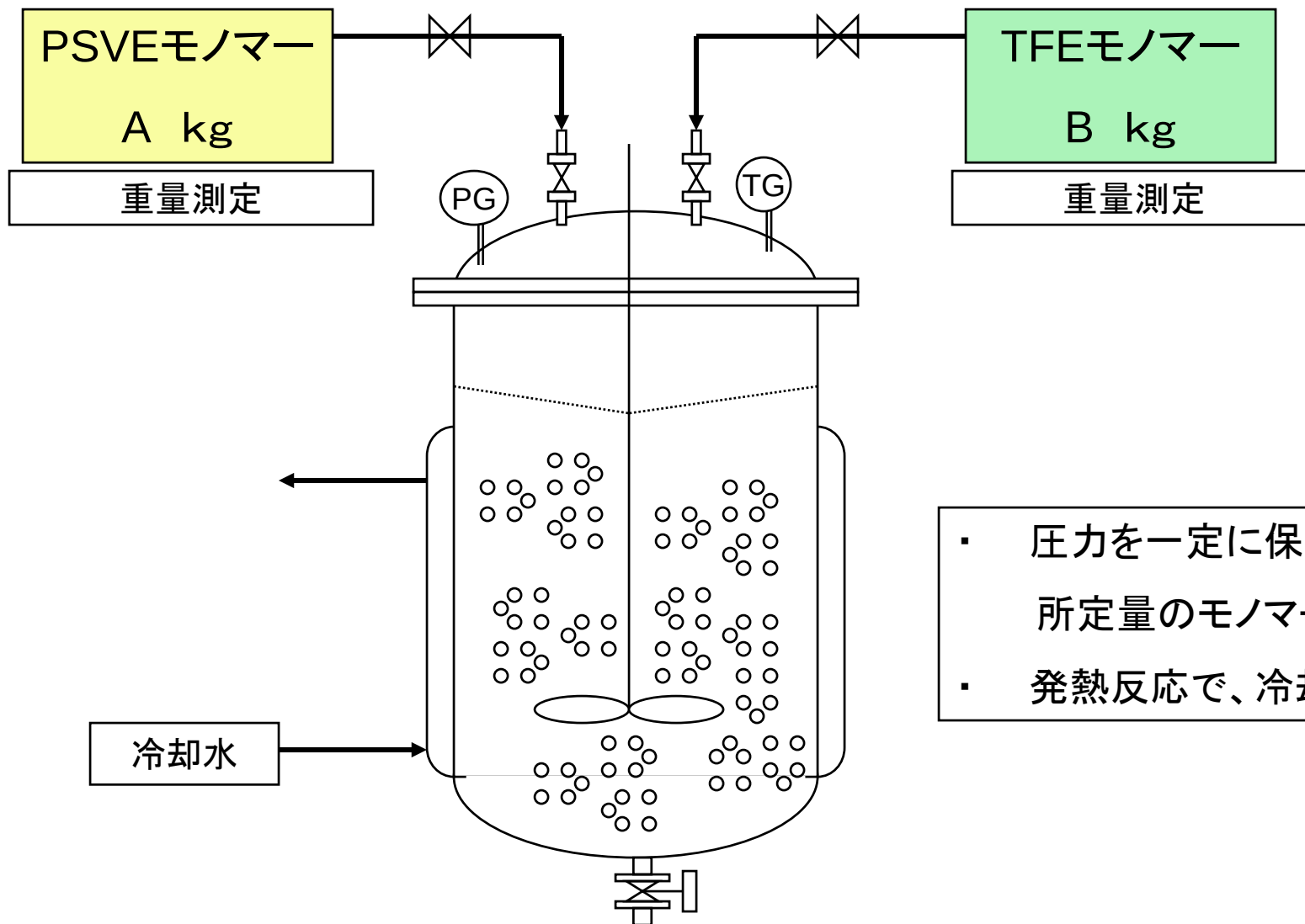


3. 5 イオン膜の製造工程

イオン交換膜はポリマーを重合する工程から始まり、フィルム化工程、積層工程、補強布積層工程、表面処理工程、加水分解工程を経て最終的な膜に仕上がる。

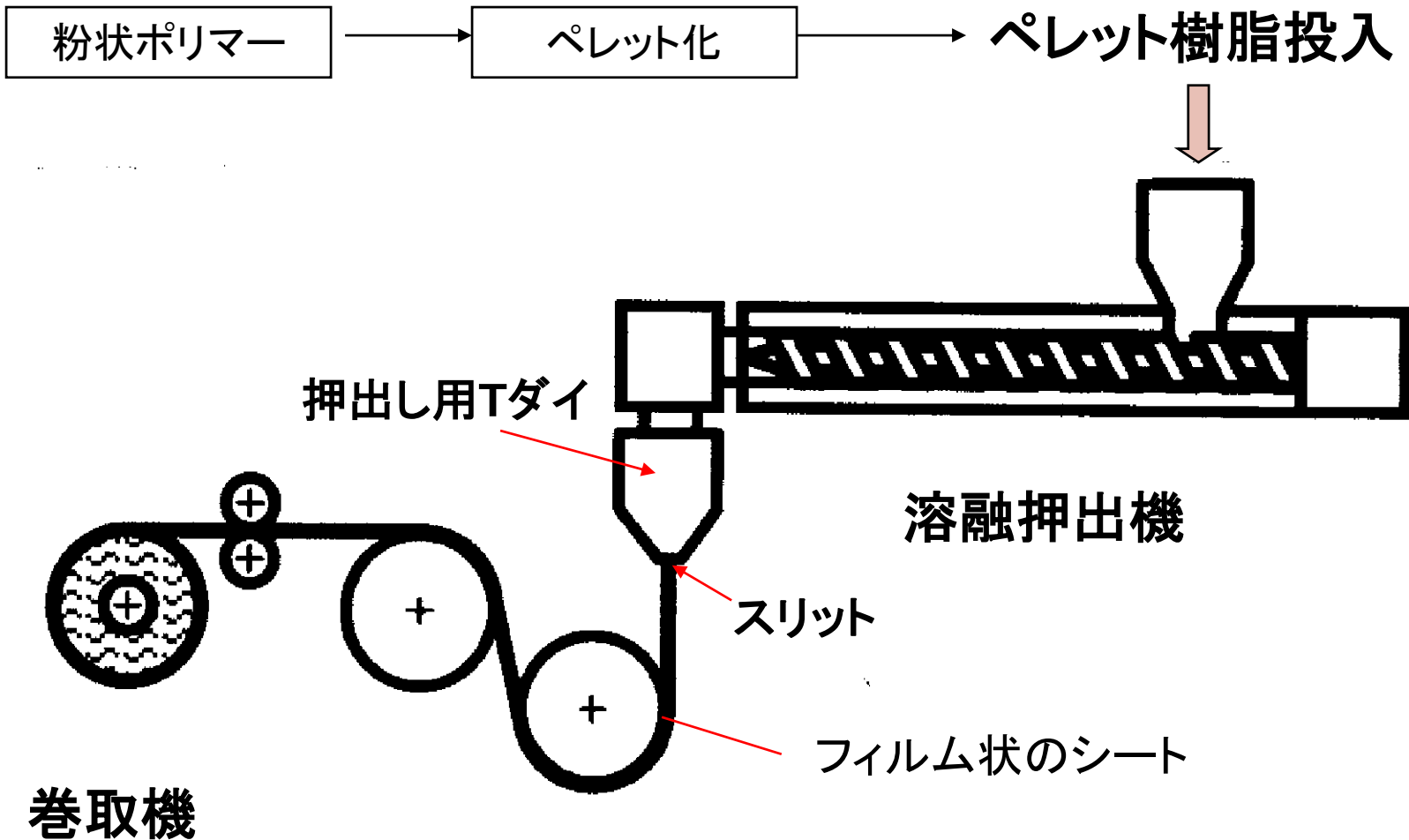


3. 5. 1 重合装置

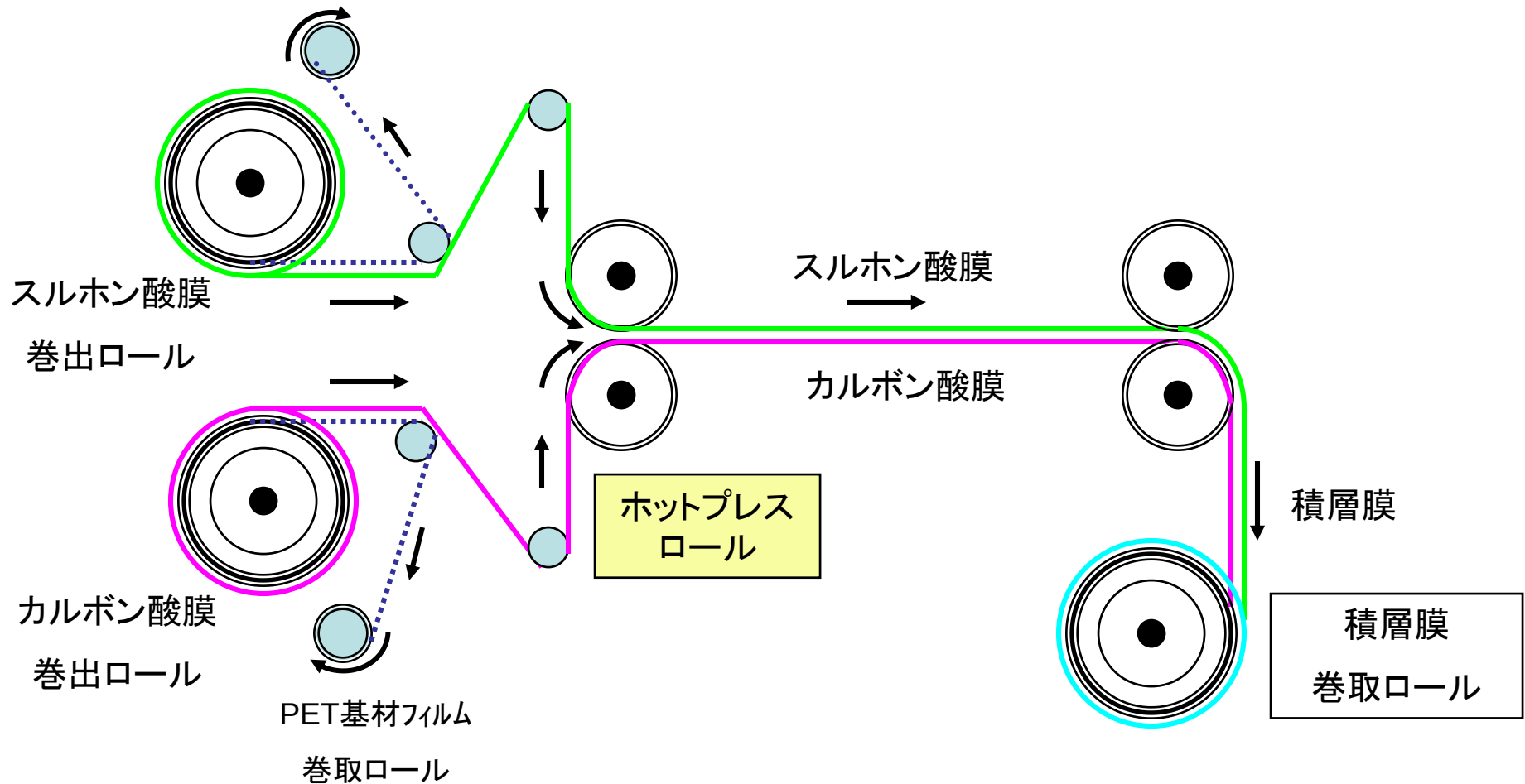


- ・ 圧力を一定に保って
所定量のモノマーを供給
- ・ 発熱反応で、冷却が必要

3. 5. 2 フィルム押出機



3. 5. 3 フィルム積層装置



10－100 μ m厚からなるスルホン酸とカルボン酸の2枚のフィルムをヒートプレスで積層する。積層に際しては、皺の発生を防止すると共に、2枚のフィルムの熔融流動特性を調節することが需要である。

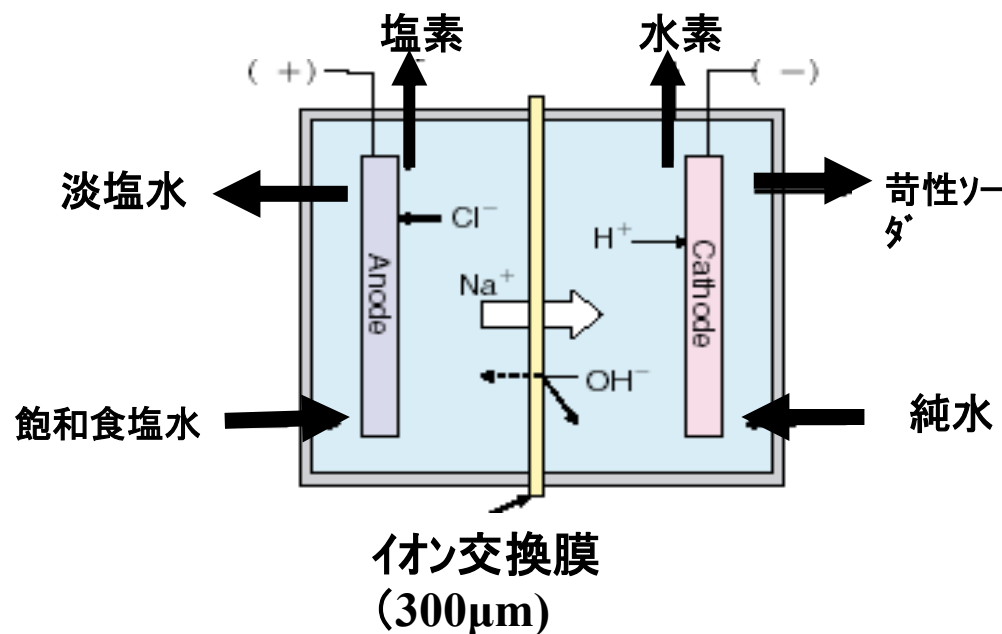
補足：実用膜の外観



4 電解槽の進歩

1. 単極槽と複極槽の比較
2. 電極材料と電槽材料
3. 膜破損防止技術
4. 極間短縮技術
5. 電解槽の大型化
6. 工業電解槽

電解槽は電解反応を行わせるために、イオン交換膜を電極で挟み込んで通電する。電解槽には電流の供給、電解液の供給・排出、生成ガスの排出の他に、イオン交換膜を保護する働きが求められる。



電解槽の働き

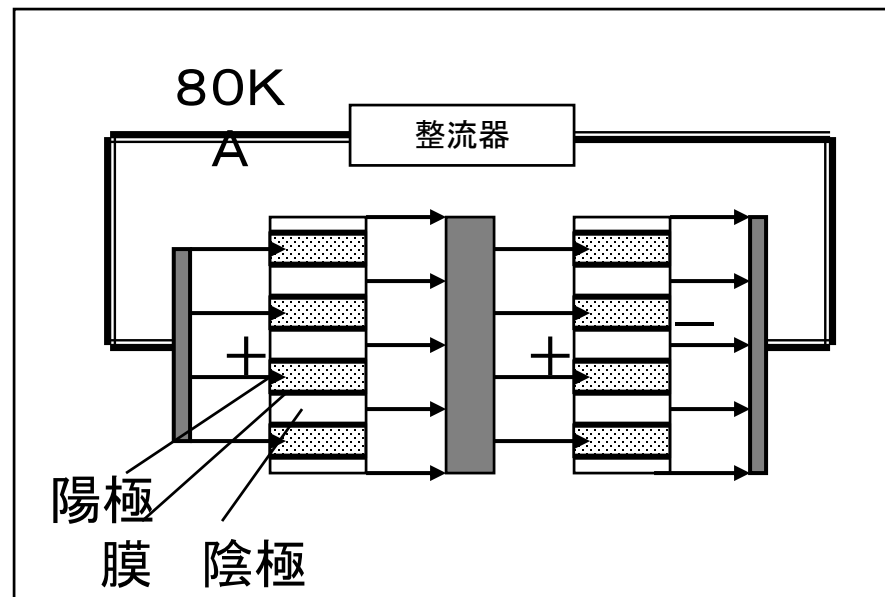
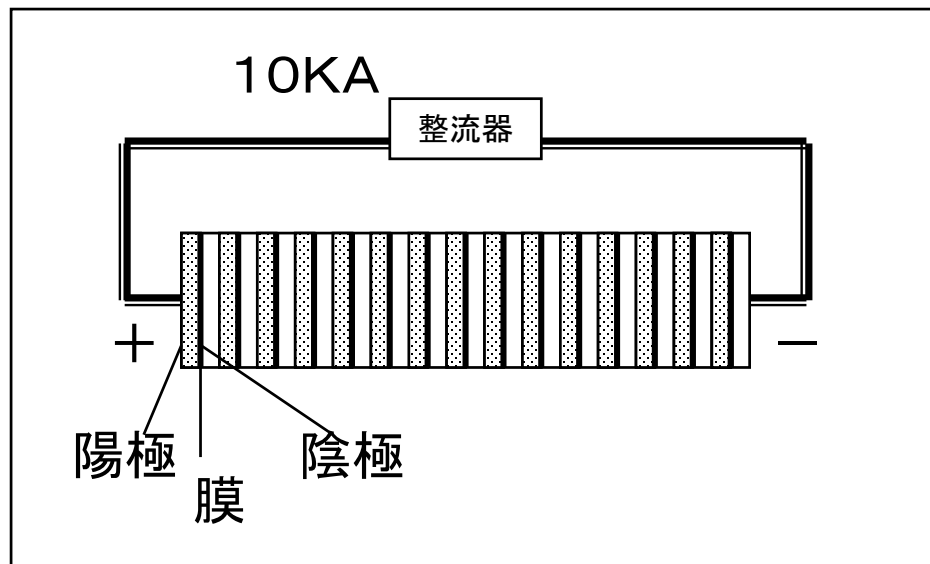
1. 電流の供給
2. 電解液の供給
3. 生成ガスの排出
4. 膜の保護

要求される機能

1. 長期間の膜保護
2. セルの耐久性
3. 電圧の低減
4. 生産性の向上

4. 1 単極槽と複極槽の比較

電解槽は電流の接続方法により、複極槽(直列接続)と単極槽(並列接続)の2種類に分類される。複極槽は大型化が可能であるが、電流漏洩の問題がある。



複極槽： 16枠

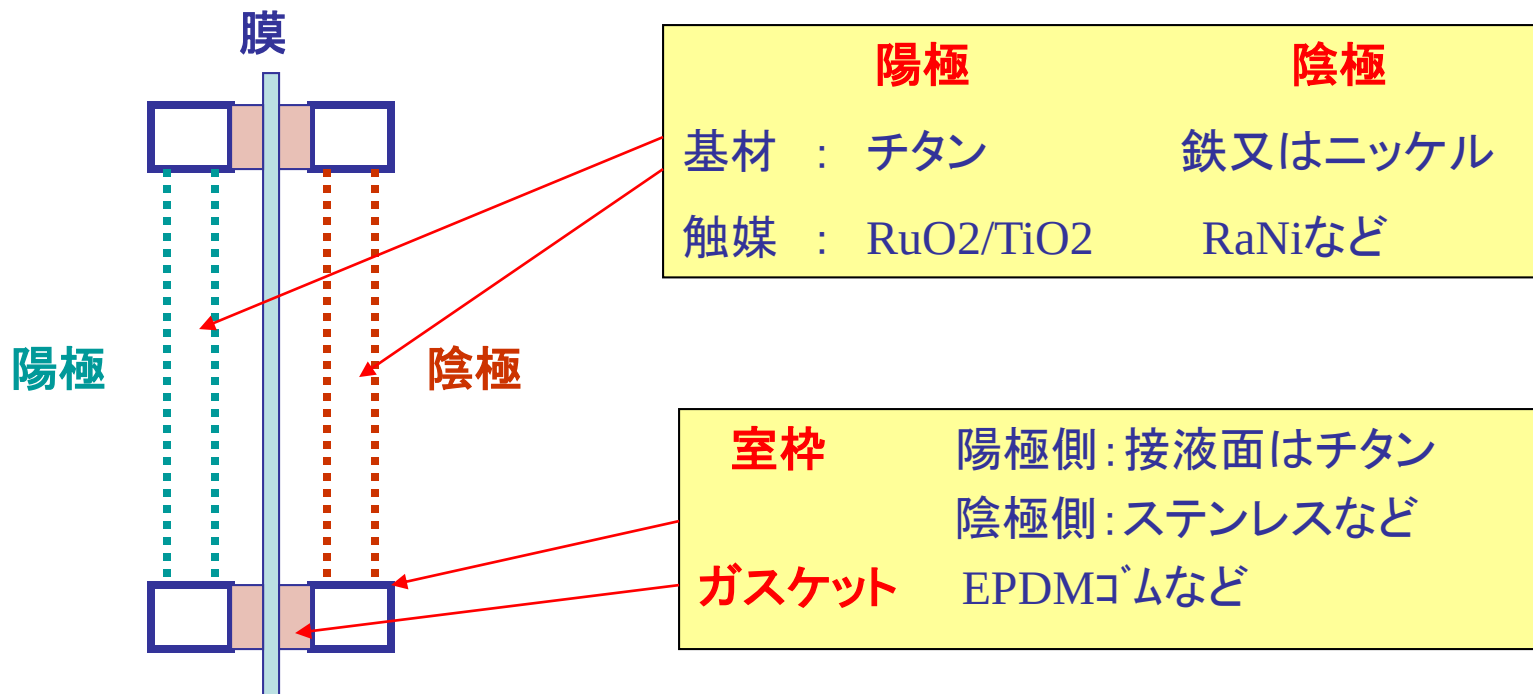
$$10\text{KA} \text{ / 枠 } \times 16 \text{ 枠} \\ = 160\text{KA}$$

単極槽： 4枠 / 槽 $\times$ 2槽

$$20\text{KA} \text{ / 枠 } \times 4 \text{ 枠 / 槽 } \times 2 \text{ 槽} \\ = 160\text{KA}$$

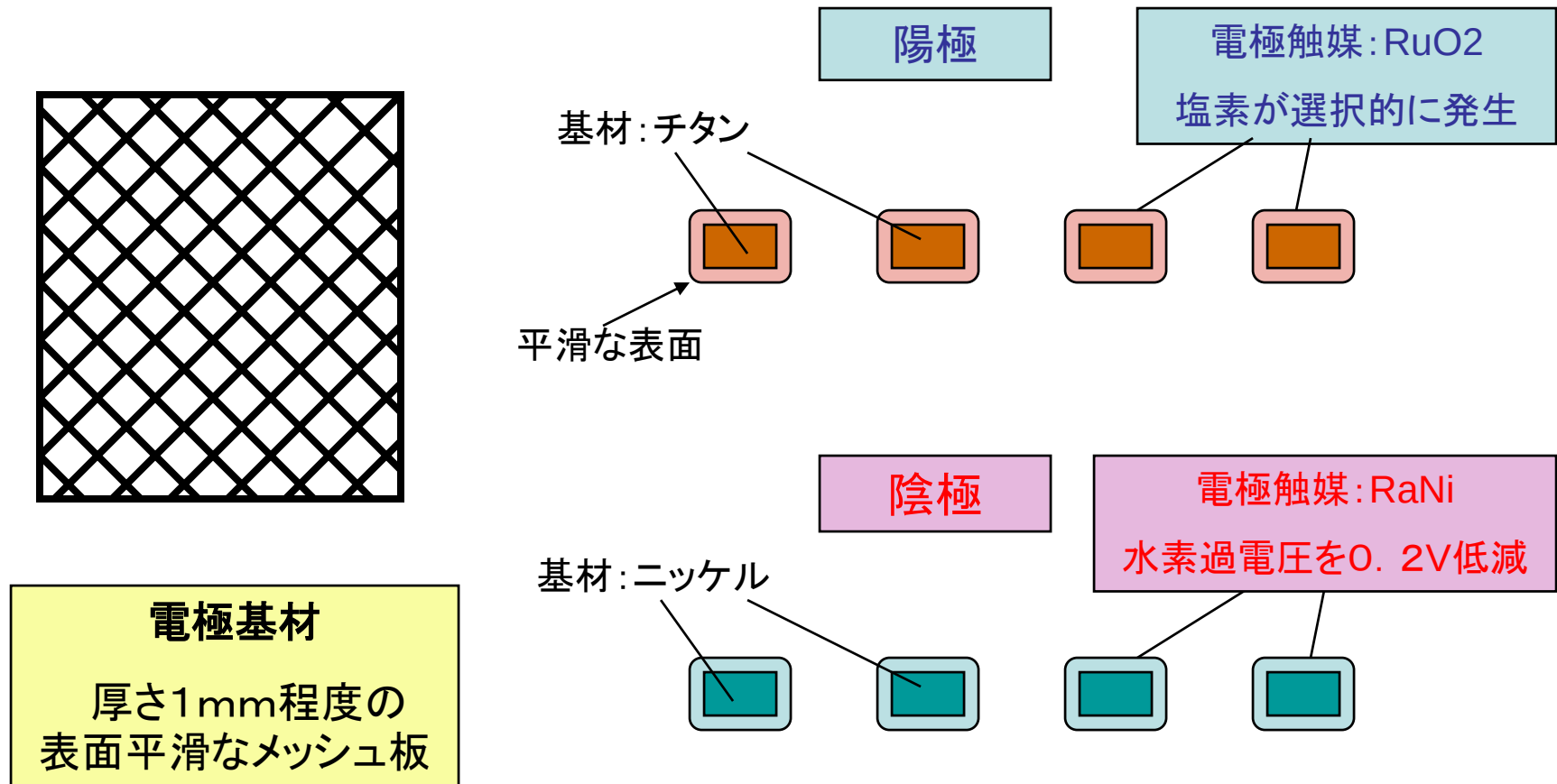
4. 2 電極材料と電槽材料

電解槽に使用される各種部材は長期運転に耐えることが前提となる。電極材料は過電圧の低い材料が使用され、陽極には酸化ルテニウム、陰極にはRaNi等が用いられる。室枠には陽極側ではチタン、陰極側ではステンレスなどの角パイプが用いられ、ガスケットにはEPDMゴムなどが使用される。



4. 2.2 電極材料と構造

陽極は表面が平滑なチタン製メッシュ基材上に、酸化ルテニウム(RuO_2)がコーティングされ、陰極はニッケル基材上に、ラネーニッケル(RaNi)などの活性物質がコーティングされている。

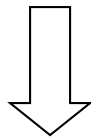


4. 3 極間短縮技術

電極間距離を短縮することは、電圧低減に直結するが膜破損の危険性が増大する。
膜を破損しないで極間を短縮する方法として、弾性リブが採用されている。

極間短縮(3mmから0.5mm)

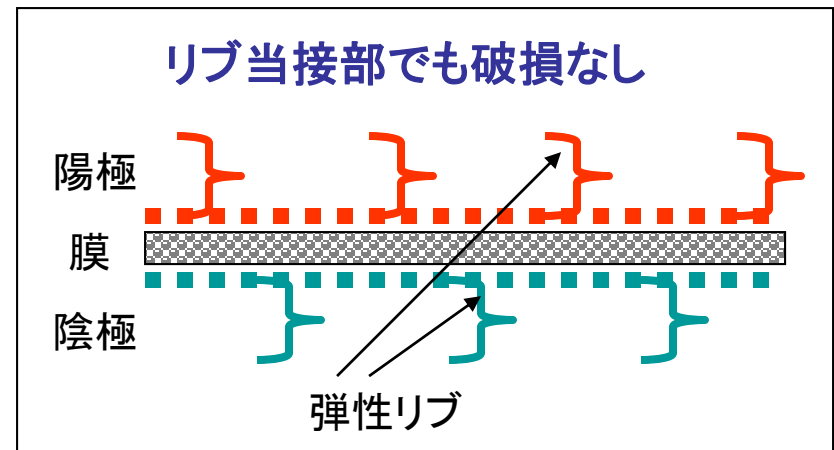
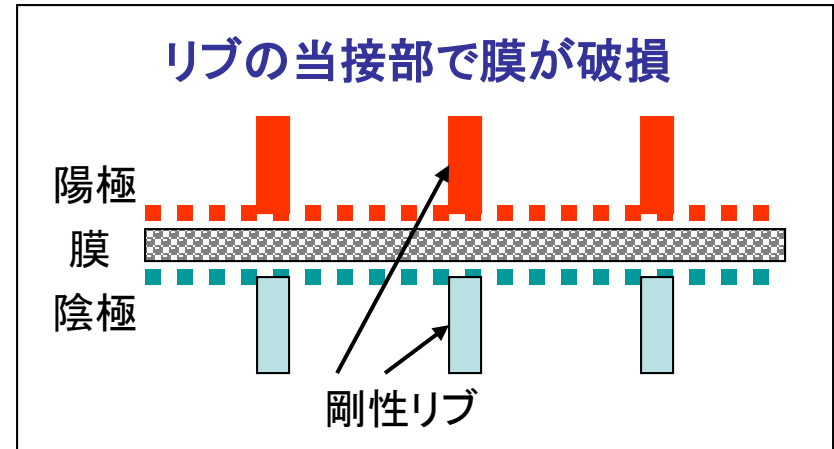
* 電圧低減(0.1V以上)



極間短縮に伴う課題

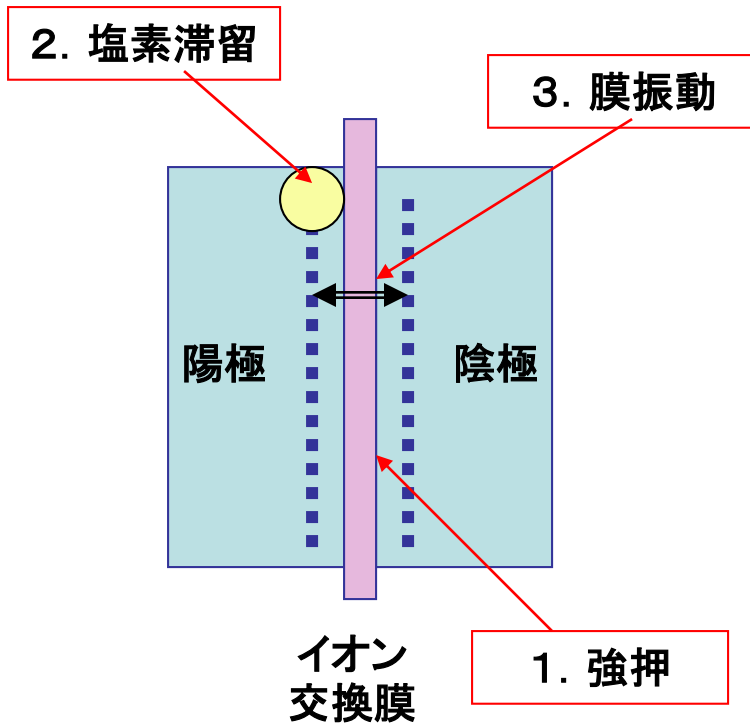
* 膜破損の可能性増大

→ 弾性材を用いた柔構造



4. 4 膜の破損防止技術

電解膜は、電極での強押しや、塩素ガスの滞留による強度低下や、膜の振動に起因する削れなどによって破損することがあるので、適切な対策が講じられている。

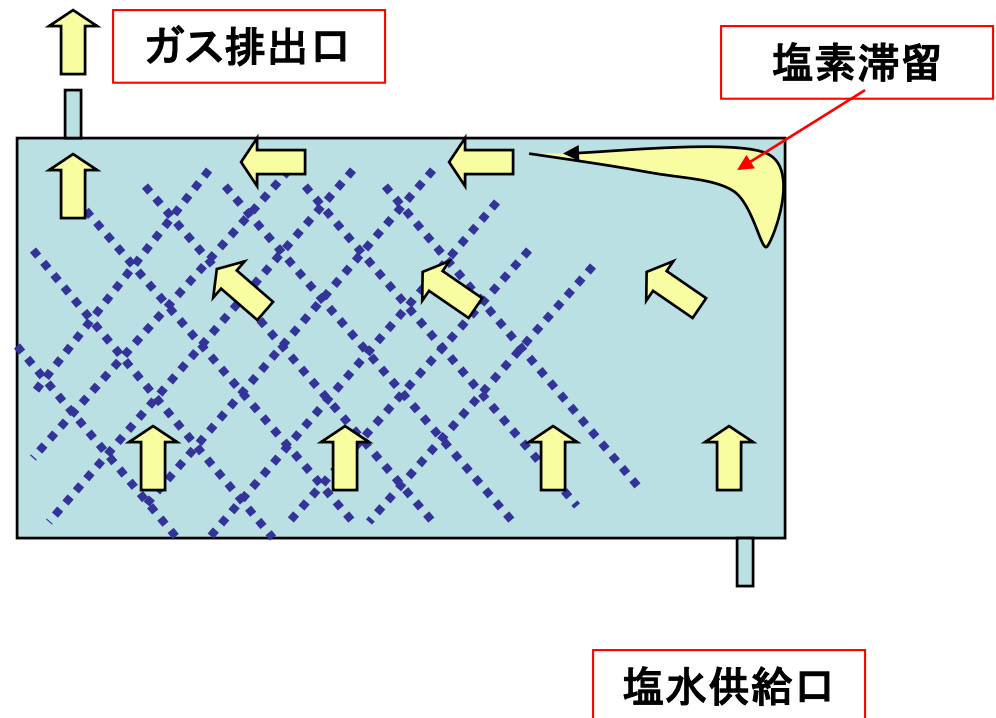
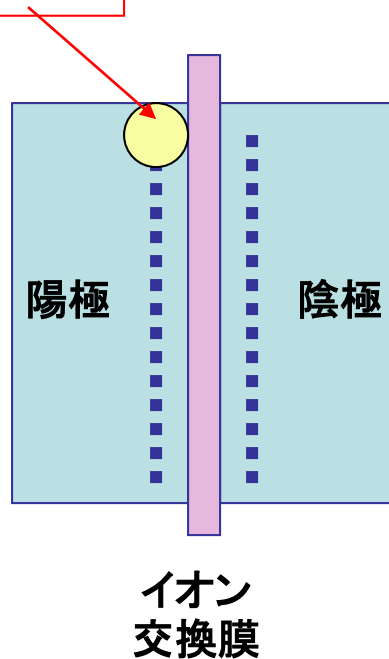


1. 陽極／陰極での強押し破損
→ 柔構造のリブを採用
2. 塩素ガスの滞留に起因する膜強度低下
→ 塩素ガスの滞留しにくい構造
3. 電極間で膜が振動し、電極接触部で削れ
→ 膜が振動しない両極室間の差圧設定

4. 4.2 膜破損防止(塩素滞留)

電解膜は、電極での強押しや、塩素ガスの滞留による強度低下や、膜の振動に起因する削れなどによって破損することがあるので、適切な対策が講じられている。

2. 塩素滞留



4. 5 電解槽の大型化

電解槽のコスト低減を目的に電解槽の大型化・大電流化が図られた。

初期

7mm Gap

2KA/m²

2m²

改良1

0. 5mm Gap

3KA/m²

0. 2m²

改良2

0. 5mm Gap

3KA/m²

2m²

改良3

0. 5mm Gap

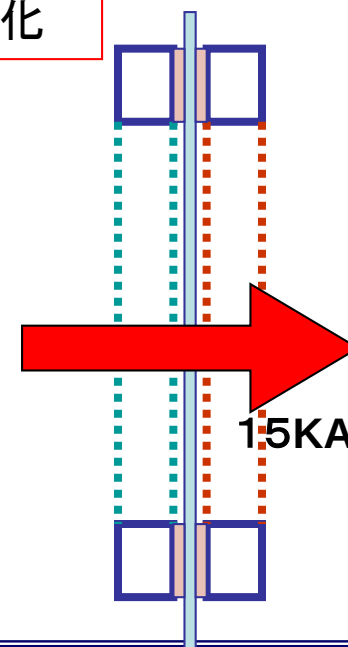
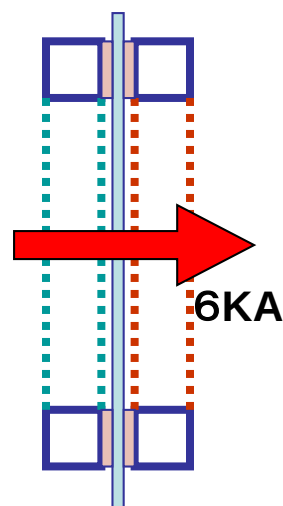
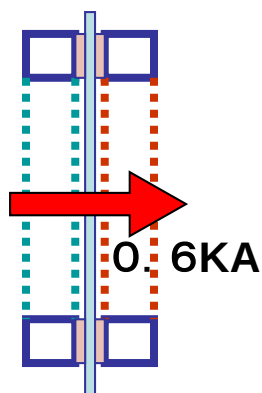
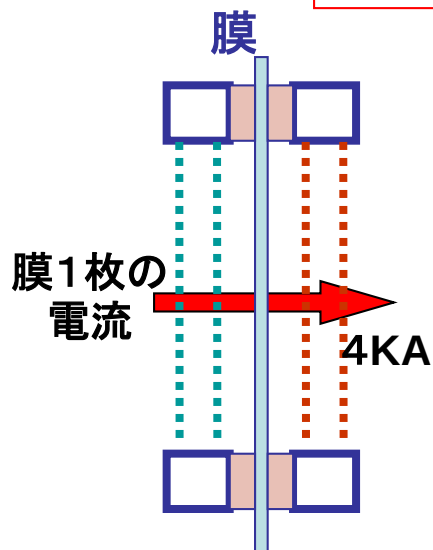
5KA/m²

3m²

ギャップ短縮

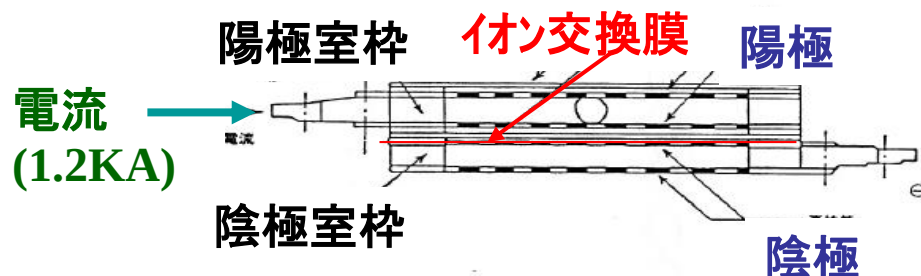
大型化

大電流化



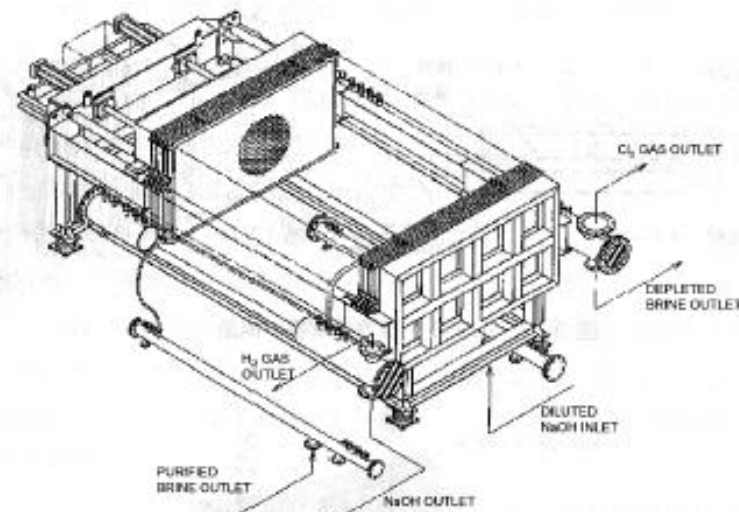
4. 6 工業電解槽

工業電解槽は単セルを積層したもので、電流の接続方法により単極槽と複極槽に分類される。1槽の生産能力は1千～1万トン／年であるが、電解プラントではこの電解槽を10～100基設置している。



電解面積: 0.2 m²

単極槽(AZEC-M3)



電解面積: 2.88 m²

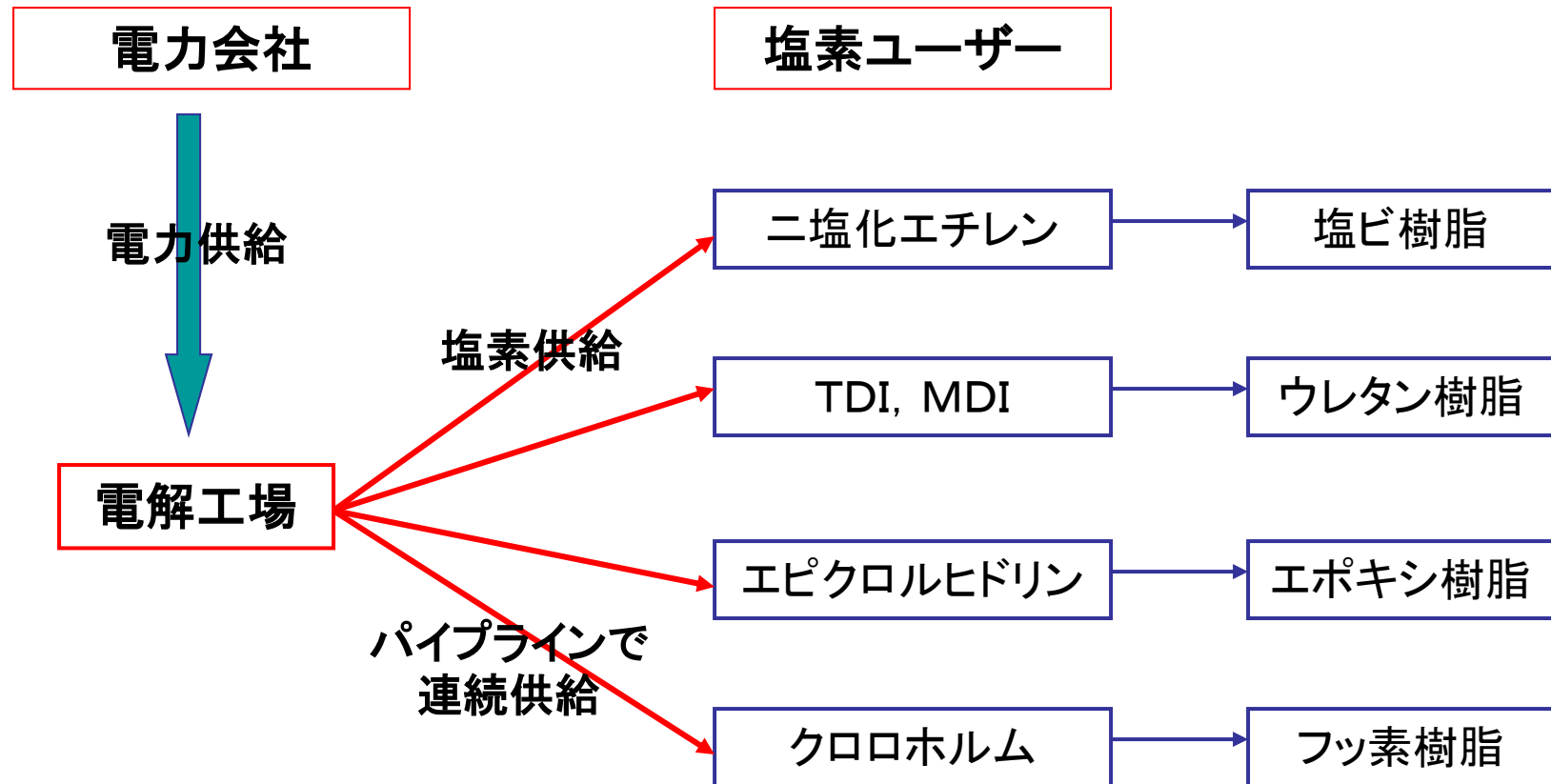
複極槽(AZEC-B1)

出典6:ソーダハンドブック

1. 電解プラントの役割
2. 電解性能の低下と原因
3. 塩水精製
4. 運転事故の例

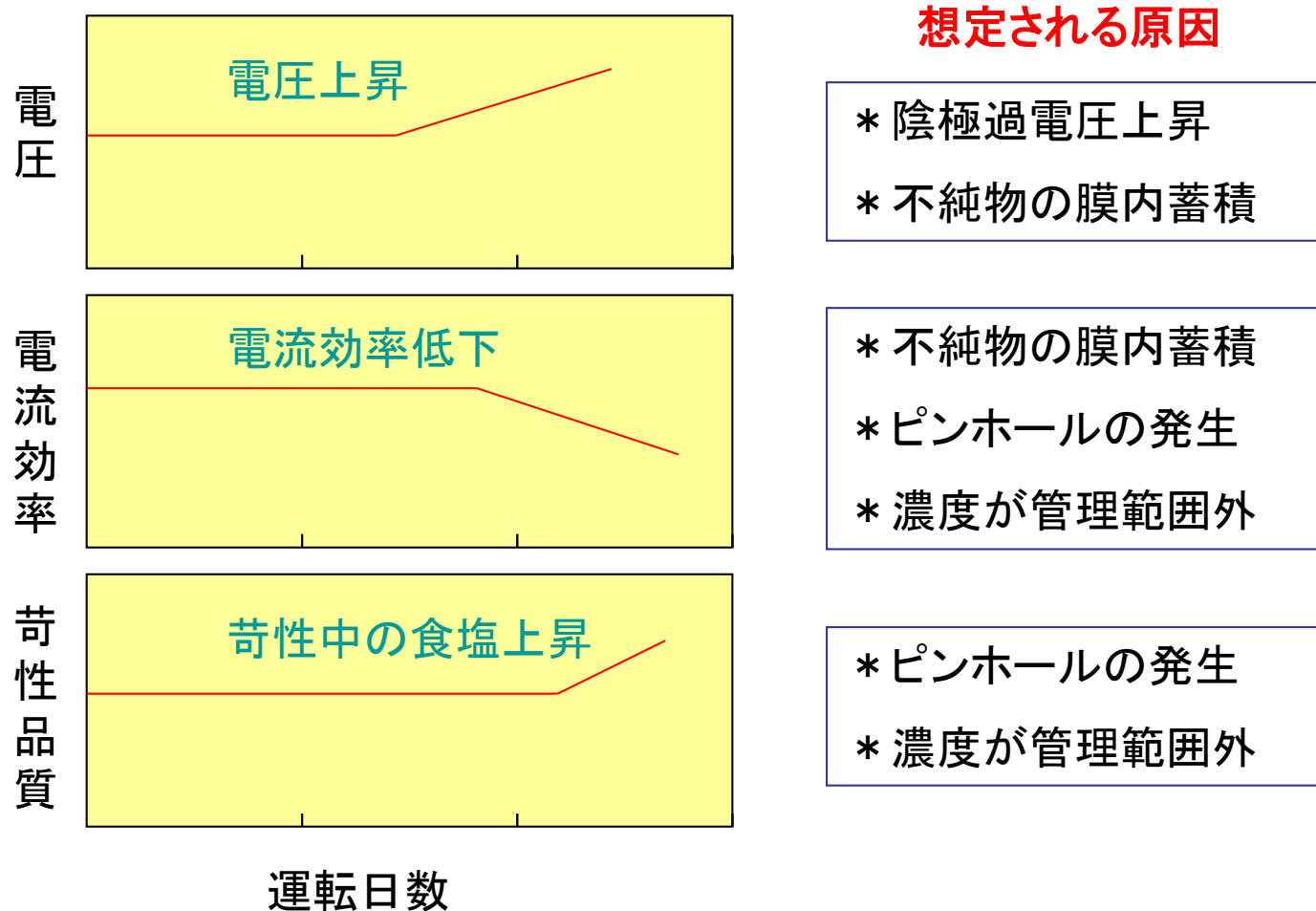
5. 1 電解プラントの役割

食塩電解プラントは化学コンビナートの中核で、塩化ビニル、ウレタン、フッ素樹脂、などの塩素ユーザーとパイプラインで繋がっており、安定した原料供給が求められる。そのためには、日常の運転管理と定期的な部材の更新が不可欠である。



5. 2 電解性能の低下と原因

運転中には電解性能が低下することがある。例えば、**塩水中に不純物が混入**すると、電流効率の低下や、電圧上昇をもたらすので、**厳重な塩水管理が必要**である。

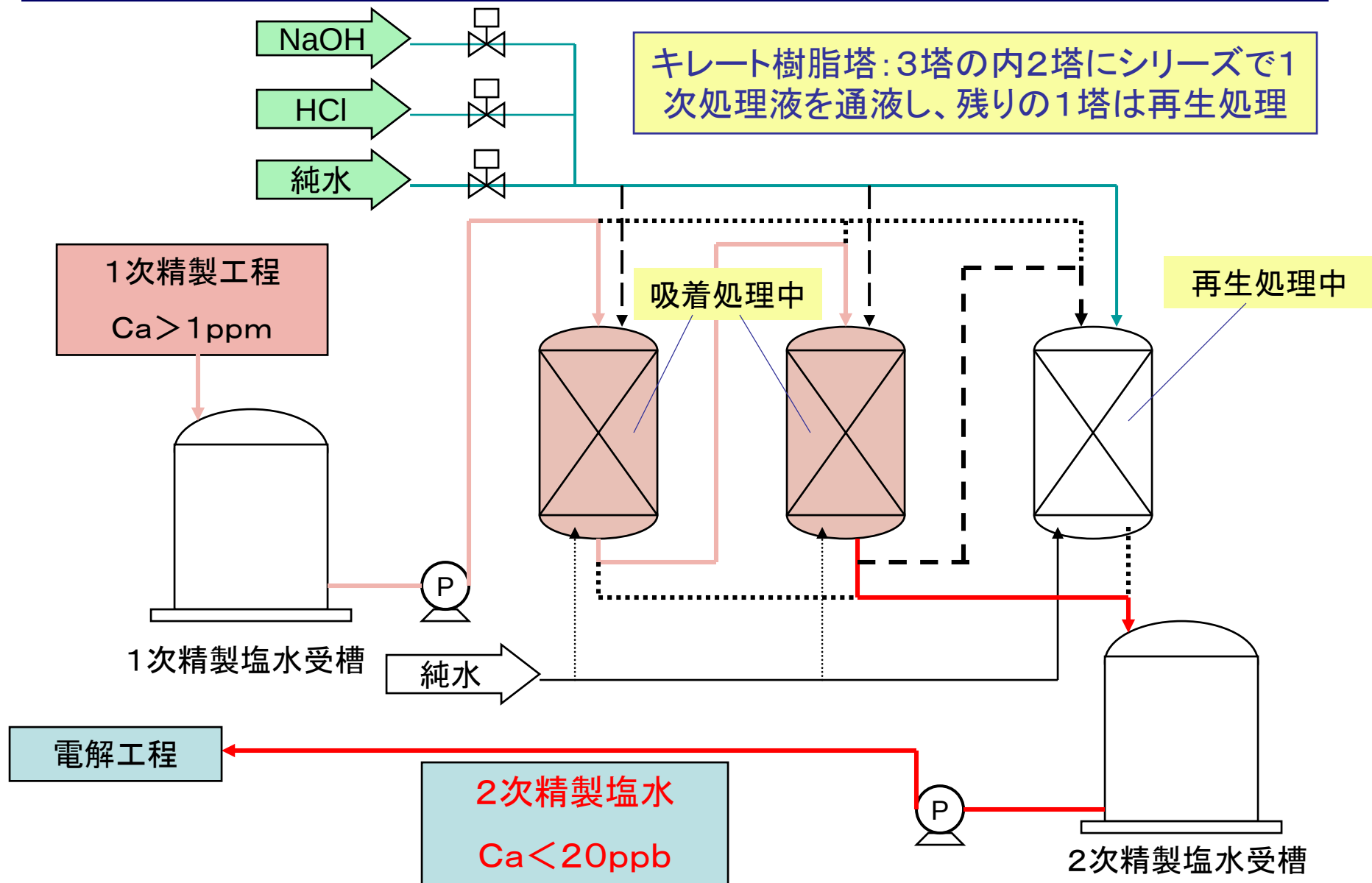


5. 3 塩水精製

電解性能に影響を与える供給塩水の品質管理は重要である。塩水は2段階の工程を経て精製される。1次生成では化学反応によりCa/MgやSO₄の難溶性塩を析出させて、数ppmのオーダーまで低減する。2次精製ではさらに、キレート樹脂による吸着で、Ca/Mgを20ppb以下にまで低減させる。

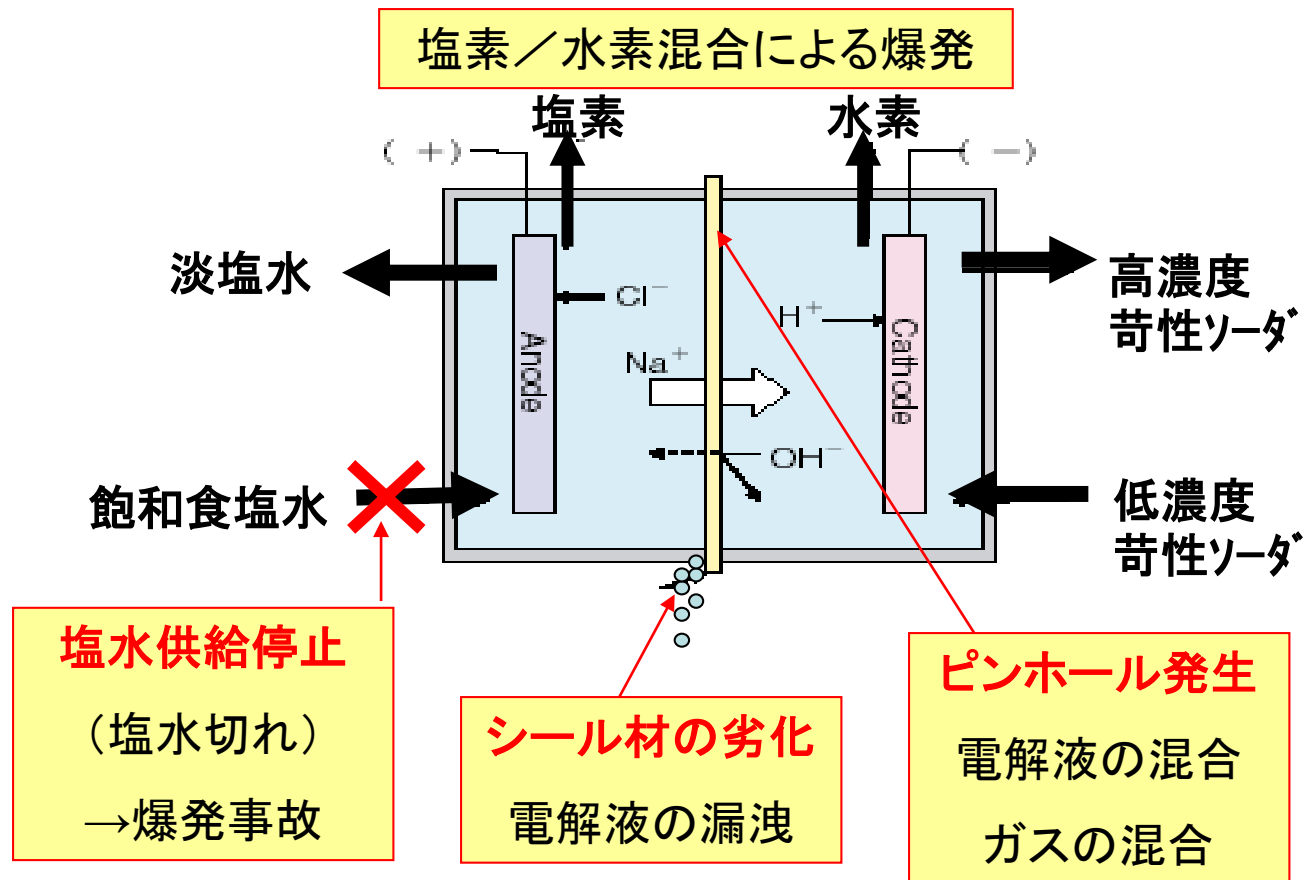
	原料塩(%)	1次精製後(ppm)	2次精製後
NaCl	97.1–97.6		
Ca	0.03–0.05	数 ppm	20 ppb 以下
Mg	0.01–0.03		
SO ₄	0.1–0.17	数 ppm	数 ppm
その他			
Sr	微量	微量	微量
Al			
SiO ₂			
I			

5. 3.2 キレート樹脂塔と運転法



5. 4 運転事故の例

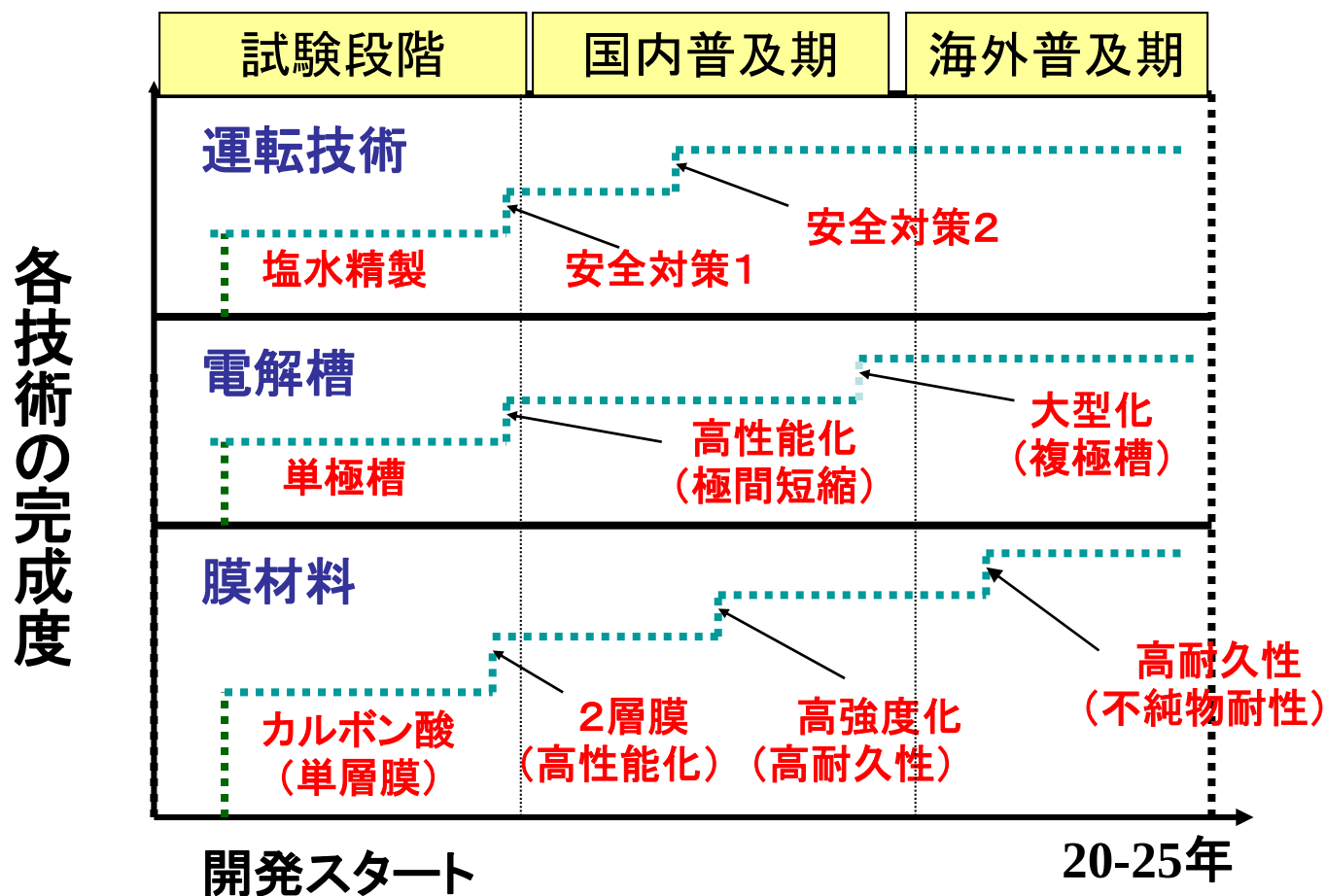
膜のピンホール発生や、塩水供給管の閉塞や、シール材の劣化などは、性能低下だけでなく、漏液や爆発などの重大事故に繋がるので、保守管理は重要である。



- 1． 技術確立までの開発ステップ
- 2． IM法電解技術の進歩
- 3． IM法の進歩とコスト低減
- 4． IM法の普及
- 5． 新電解プロセス（ガス電極）

6. 1 技術確立までのステップ

第1期はカルボン酸膜が開発された1975年から最初の商業プラントが稼動するまでの6年で、第2期は1981年から国内の製法転換が終了までの時期で、性能向上と膜ライフ延長のために、膜及び電解槽の両面でブレークスルーが求められた。第3期は1990年以降で、海外への技術普及が進んだ。

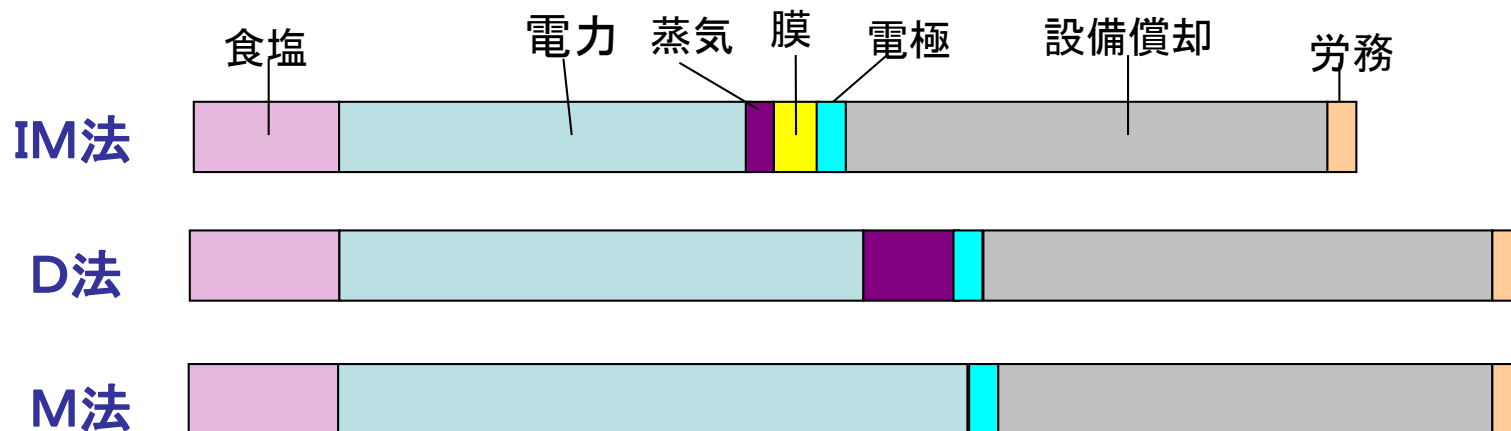


6. 2 電解プロセスのコスト比較

代表性能をベースとして、IM法での製造コストを従来のM法、D法と比較する。計算では設備償却費は3法とも同じとし、電力単価は1990年当時の6円/KWhとした。

	単位	IM法	D法	M法
苛性ソーダ濃度	%	32	12	48
電流密度	KA/m ²	4	2	12
電圧	Volt	3.1	3.4	4.6
電解消費電力	kwh/t-NaOH	2395	2680	3450
濃縮蒸気量	t/t-NaOH	0.521	3.125	0

コスト計算例(電力単価@1990年:6円@/kwh)

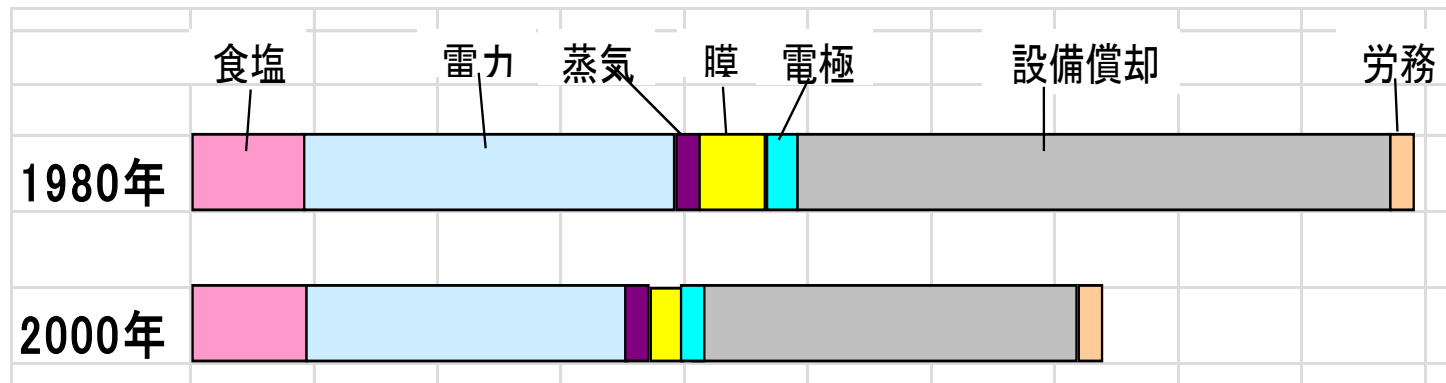


IM法は電解電力が低いことから、D法やM法に比較して、15%のコスト低減が可能である

6. 3 IM法の進歩とコスト低減

IM法は工業化の段階で、電圧低減と同時に電流密度の増大やライフの延長を達成した。その結果をコスト変化として比較する。電力単価は6円/kwh(1990)と仮定した。

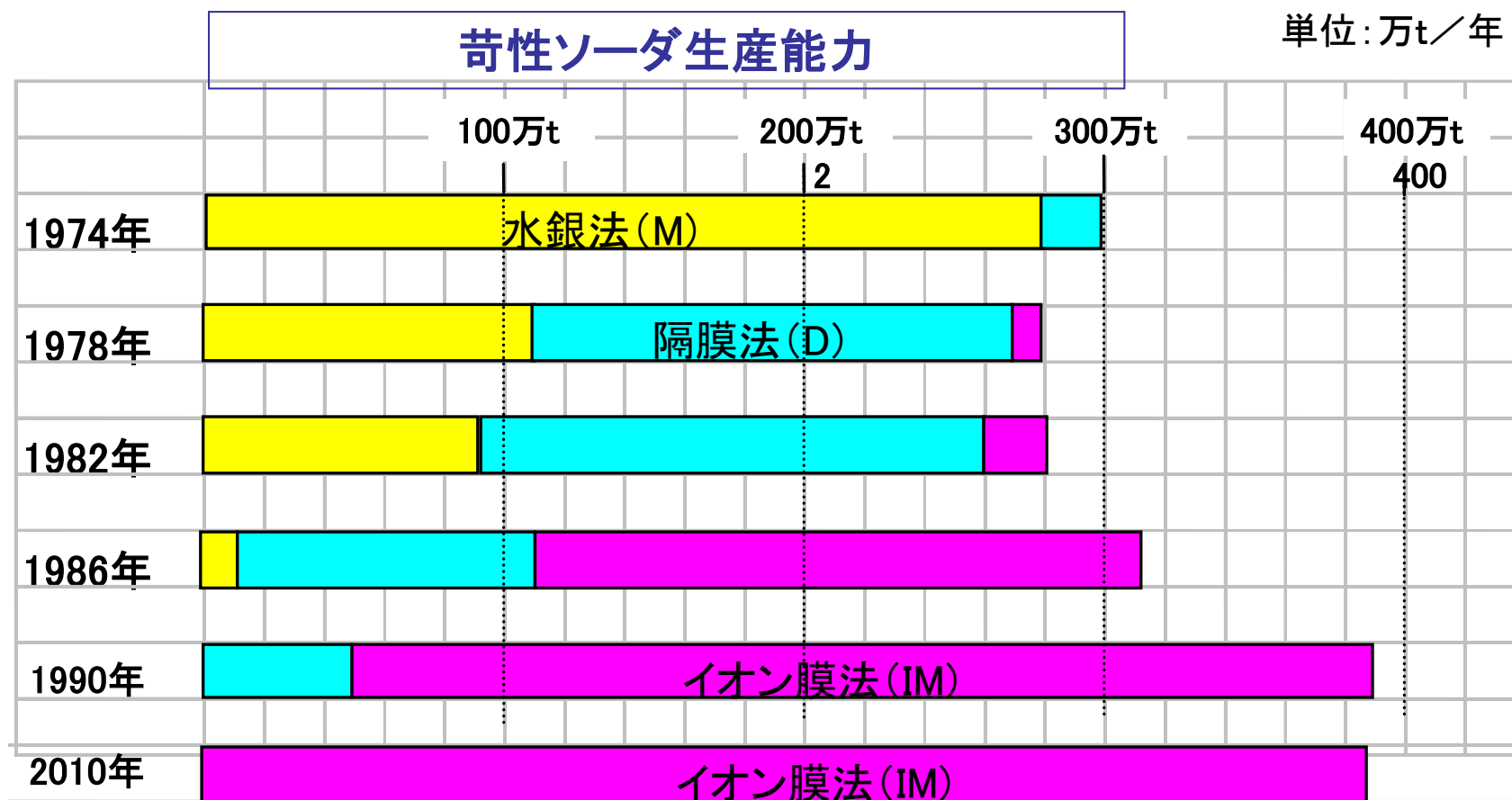
		1980年	2000年
電流密度	KA/m ²	2	4
電流効率	%	94	95
電圧	V	3.4	3.2
電力原単位	kwh/t	2,498	2,327



IM法は工業化の段階で、開発初期に比較して約25%のコストダウンを達成

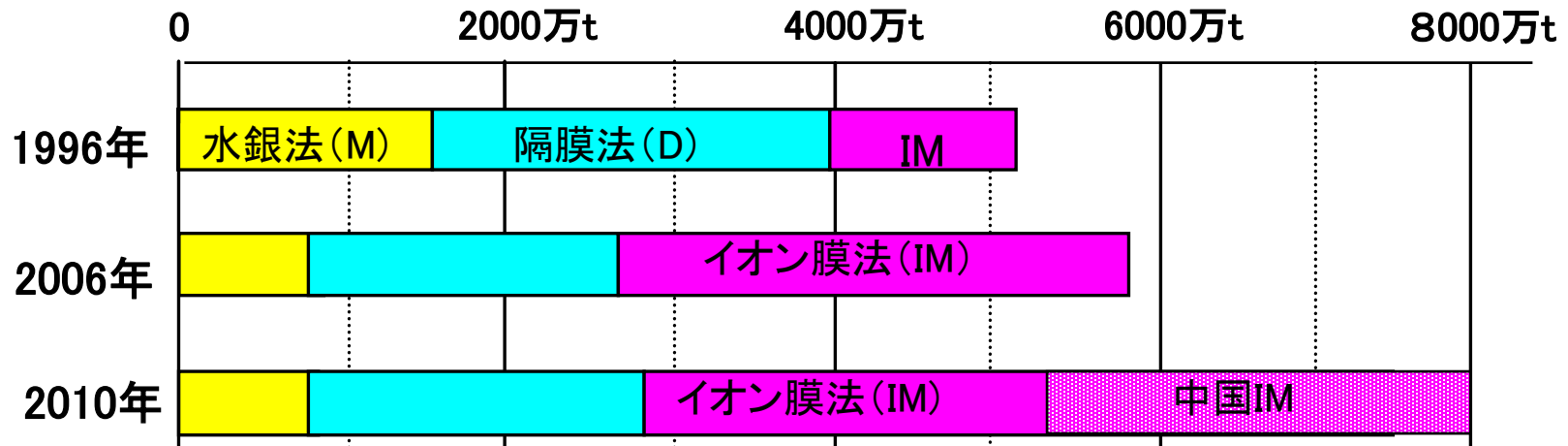
6. 4a IM法の普及（国内）

1974年時点では国内の苛性ソーダ生産量では300万トンで、水銀法が主流であった。第1次転換では半分の設備が隔膜法に転換され、1985年頃からIM法が本格的に普及した。現在全てIM法であり、2014年の生産量は約350万トンである。



6. 4b IM法の普及(世界)

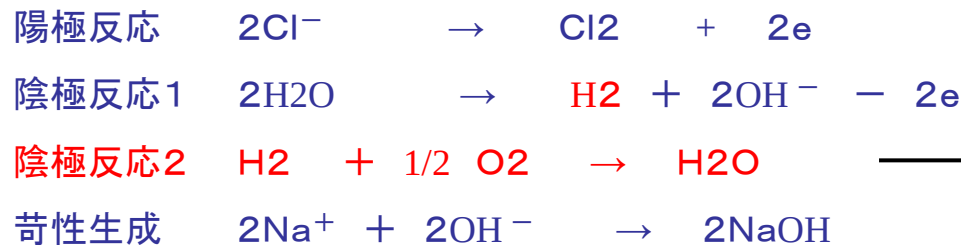
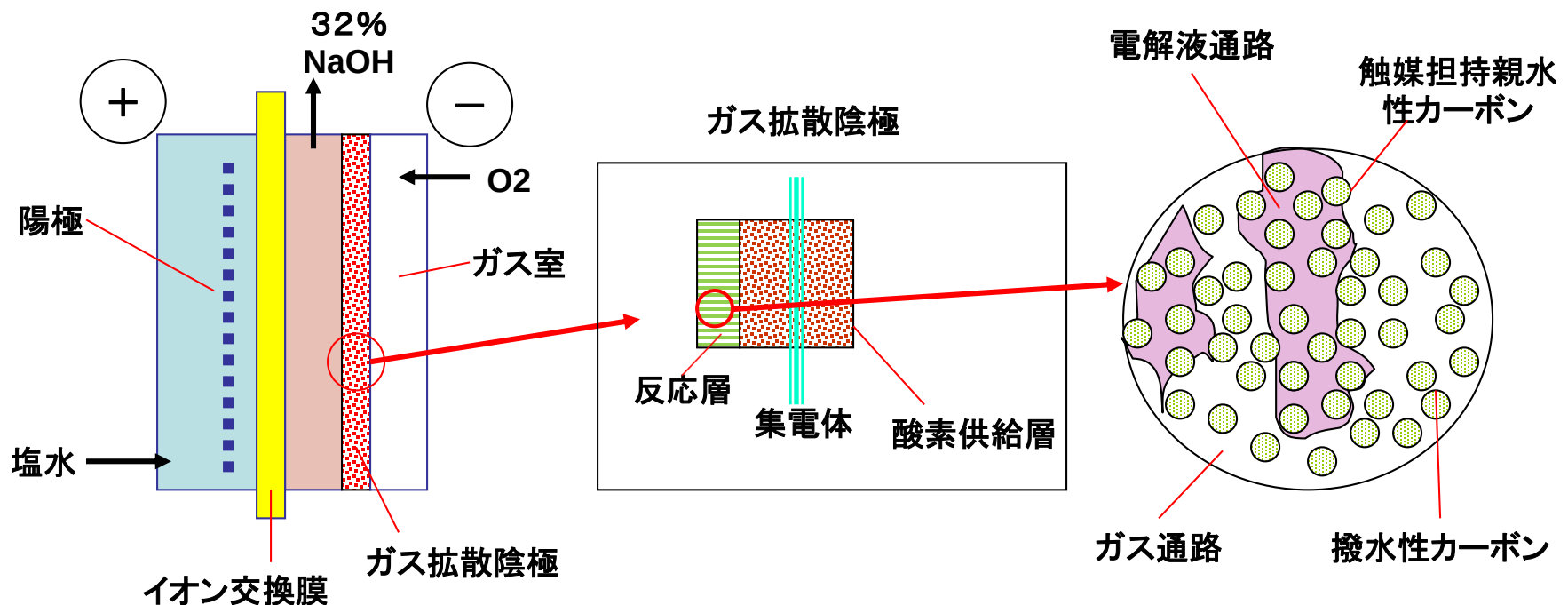
苛性ソーダ生産能力 : 万t／年



地域	IM比率	
北米	約30%	D法が主流
ヨーロッパ	約50%	Hg法が残存
アジア	約80%	IM法が主流
その他	約30%	

6. 5 新プロセス(ガス拡散陰極法)

IM法と燃料電池を組み合わせたプロセスで、陰極にガス拡散電極を用いている。陰極で発生する水素を電極内部で酸素と反応させることにより、約1Vの電圧低減が可能である。



約1Vの電圧低減

現在、日本の電解工業は構造的な原因で、生産量が減少している。東北大震災を契機に、塩素需要が減退し、さらに電力価格が上昇していることが、主な原因である。その結果、国内での電解工業は経済性を失いつつあり、国内での生産を休止し、生産拠点を海外に移す動きが現実になっている。

1. エネルギー状況の変化による電力価格の上昇

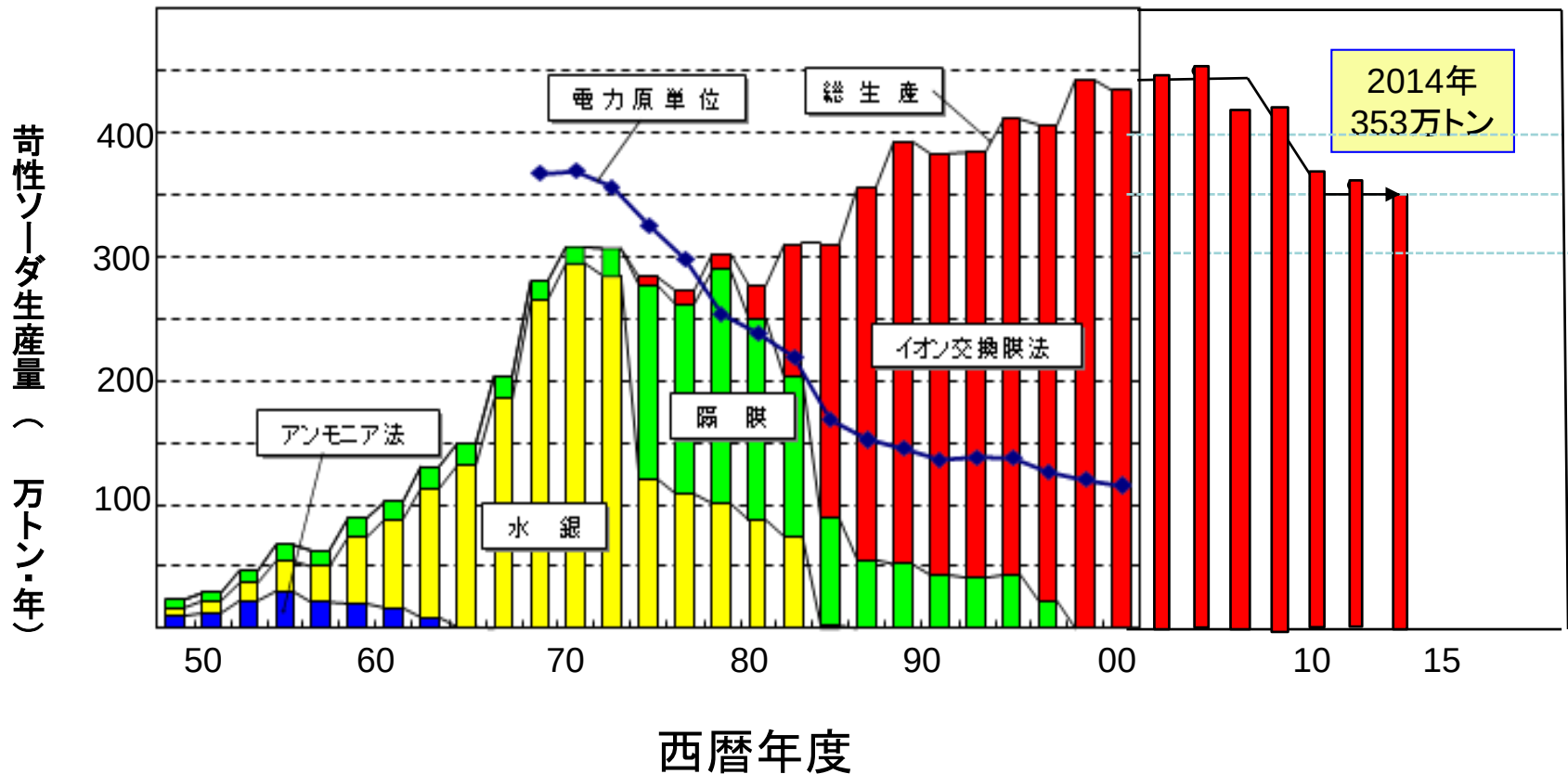
- * 福島原発事故による原子力発電の休止
- * 原子力発電に替わって、天然ガスを燃料源とする火力発電に移行

2. 塩素需要の縮減

- * 人口減少と環境問題により塩ビ使用量が減少
- * 紙パ工業における、塩素漂白からオゾン漂白への転換

補2 国内の苛性ソーダ生産実績の推移

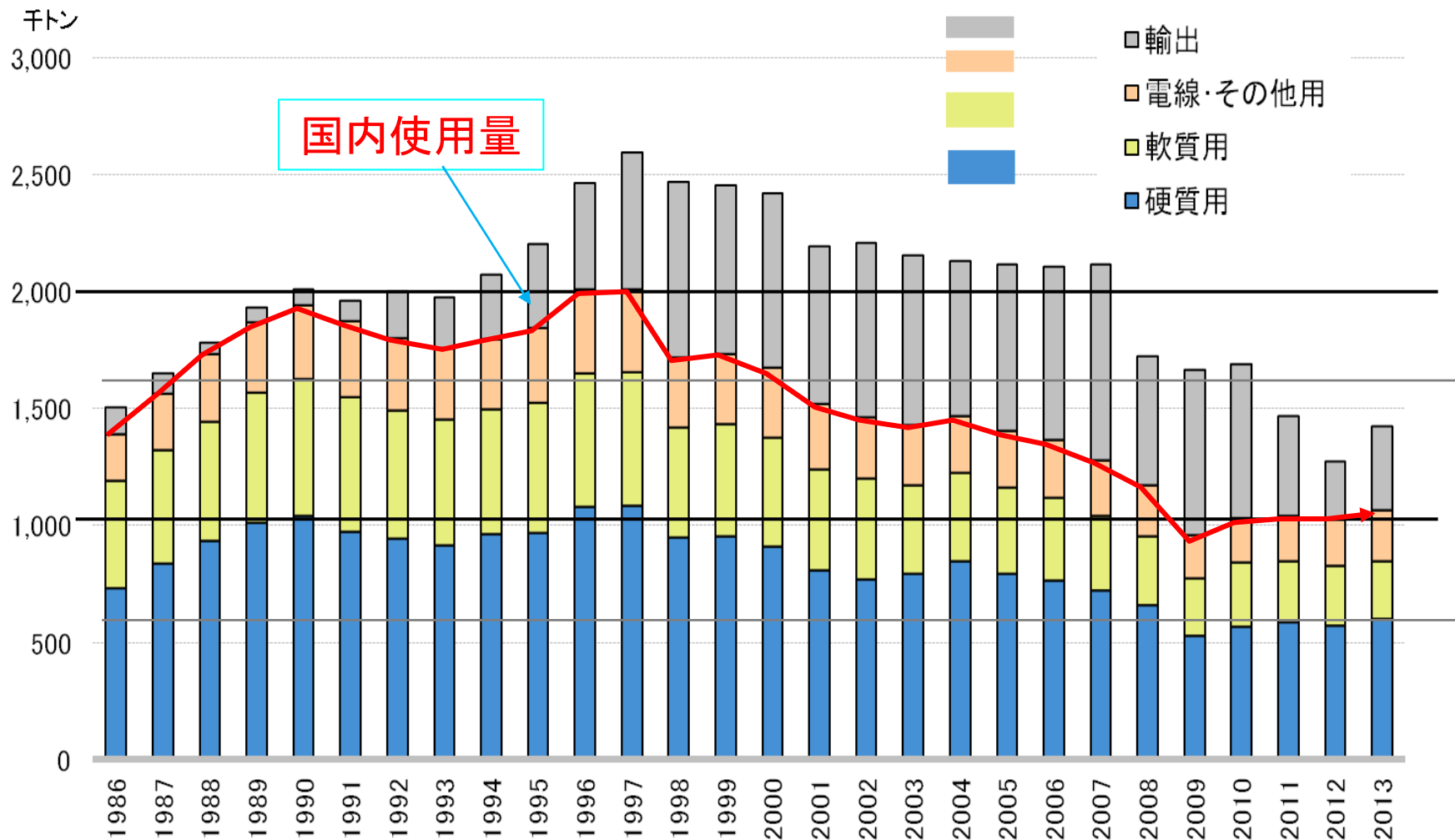
国内の苛性ソーダ生産量は、2010年までは400万トンを超えていたが、東日本大震災を契機として減少した。



出典：日本ソーダ工業会

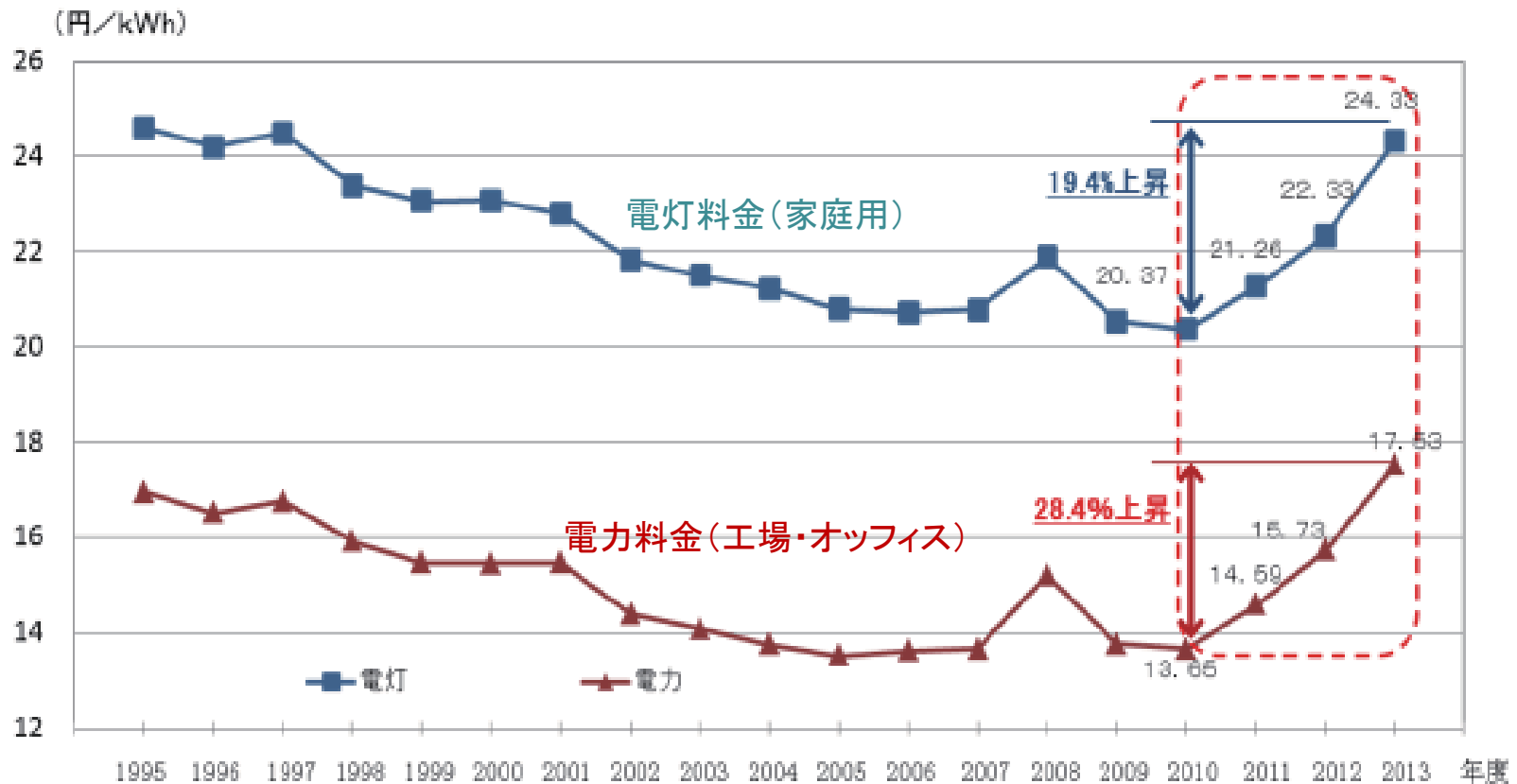
補3 PVCの生産実績の推移

塩化ビニルの生産は1997年をピークに減少している。国内の消費は半減の状態にある。



補4 電力価格の推移

工業用電力料金は比較的安定していたが、2010年以降原子力発電の停止に伴い、上昇している。



(出典) 電気事業連合会「電力需要実績確報」

補5 工業用電力の時間帯別料金

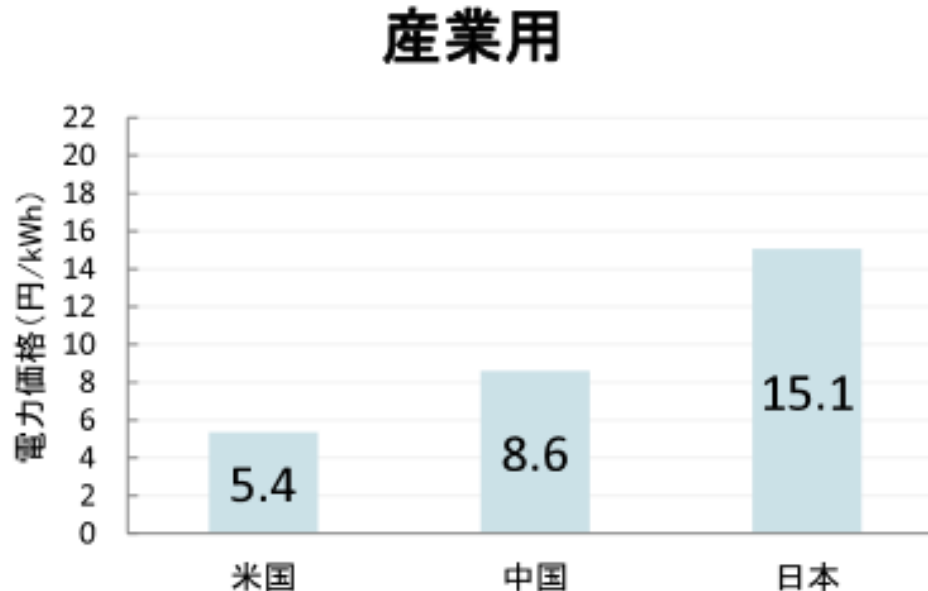
工業用の電力料金は、原子力発電の停止に伴い、低額な夜間料金が利用できない状態にある。

		電力料金 ￥／kwh	
時間帯	時間	1996年	2015年
夏季昼間	13-16	18.86	19.36
その他昼間	8-22	12.57	17.96
夜間	22-8	4.08	12.45
深夜	1-6	3.08	

(出典)東京電力

補6 電力価格の対外比較

日本の現在の電力価格は、電源構成が異なる米国や中国より大幅に高い。



出所

日本・米国・韓国の電力価格: 2011年第四四半期のデータ (Energy Prices & Taxes 1st Quarter 2012 (IEA))。

中国の電力価格: 上海市における2009年11月20日改定料金 (国家発展改革委員会発表資料)。

2011年12月30日時点の為替レート (77.74円/ドル、12.31円/元)、0.0675円/ウォンで円換算

なお、中国は電力料金が政策的に低く抑制されており、供給コストを下回る水準での料金設定もあるとされている。

- 1) 日本ソーダ工業会 編：ソーダ工業の解説 製造工程
- 2) 日本ソーダ工業会 編：ソーダハンドブック, P.5 (1998)を参考
- 3) 日本ソーダ工業会 編：ソーダハンドブック, P.6 (1998)を参考
- 4) 日本ソーダ工業会 編：ソーダハンドブック, P.18 (1998)
- 5) H,Ukihashi et al, Prog. Polym. Sci., 12, 229 (1986)
- 6) 日本ソーダ工業会 編：ソーダハンドブック, P.205, 206 (1998)
- 7) 日本ソーダ工業会 編：ソーダハンドブック, P. 77 (1998)
- 8) 日本ソーダ工業会 編：ソーダハンドブック, P.313 (1998)を参考

他に以下の文献を参考にした。

- * 妹尾 学, 膜の化学, P.48, 大日本図書 (1987) (膜の製造工程に関連)
- * 調査と情報、P17, 11, 2003 (国内の電力消費量の根拠)
- * 中尾 眞 他, 化学工学, 56, 632, 1992
- * 中尾 眞 他, 化学工学, 59, 567, 1995
- * 中尾 眞 他, ソーダと塩素, 42, 260, 1991