

UDC : 661.418.3

## 8. ソーダIM電解におけるアニオンの挙動解析 Analysis of Anion Transport in Chlor-Alkali IM Process

西尾拓久央\*・梅村和郎\*・木村達人\*  
Takuo Nishio, Kazuo Umemura and Tatsuhito Kimura

It's important to understand the behavior of anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in chlor-alkali IM process for enhancing caustic quality. We analyzed the influence of operating conditions and cell structure on anions transport in a membrane and derived an experimental formula for the estimation of chloride content in caustic soda. This formula was shown to be useful for chlor-alkali producers to optimize the operation conditions using the examples of the application under wide conditions.

### 1. 緒 言

近年の環境・省エネルギー問題に呼応して、食塩水を電解し塩素と苛性ソーダを製造する食塩電解プロセスは世界的にイオン交換膜法（IM法）へと着実に切り替わりつつある。

旭硝子では時代の要望に応えるべく常に新しいイオン交換膜を追求してきた。一方、顧客からは電力原単位の低減の為に膜の低抵抗化、あるいは設備投資の軽減の為に $6\text{kA}/\text{m}^2$ 以上の高電流密度でも安定に長期間使用できる膜が求められている。また、昼間の高い電力時には負荷を下げ夜間の安い電力時には負荷を上げるシフト運転技術も発達し、そのシフト幅は益々大きくなってきている。これらの要望に応える為に低抵抗型F-8020をはじめとした種々の新膜を開発・上市してきた。

ここでは、これらの新規な膜の開発のなかで得られた様々な知見の中から、イオン交換膜法食塩電解における製品苛性ソーダ中の不純物となるアニオンの濃度に着目し、運転条件や電解槽構造等がアニオンの挙動に与える影響について報告する。

### 2. IM法とイオン交換膜

Fig. 1にIM法による食塩電解の模式図を示す。イオン交換膜の陽極側に食塩水を、陰極側に水を供給しながら電解すると、陽極反応により陽極室では塩素ガス、陰極反応により陰極室では水素ガスと水酸

化物イオン（ $\text{OH}^-$ ）が発生する。またイオン交換膜は負の荷電を有しているため、膜中をナトリウムイオン（ $\text{Na}^+$ ）が選択的に透過し、陰極室では95%以上の高い電流効率で水酸化ナトリウム（ $\text{NaOH}$ ）が生成する。

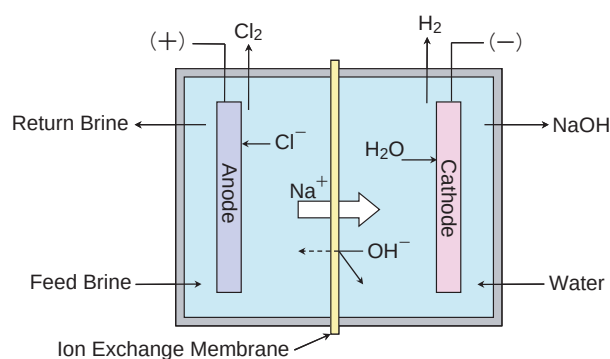


Fig. 1 Principle of IM method for chlor-alkali electrolysis.

Fig. 2にIM法に用いられるイオン交換膜の模式図を示す。塩素ガス・高濃度アルカリという過酷な環境での化学的安定性が求められるため、パーフルオロポリマーが用いられる。一般的には、膜はパーフルオロスルホン酸ポリマーとパーフルオロカルボン酸ポリマーの2層構造からなっている。低抵抗のパーフルオロスルホン酸ポリマーを強度保持層として使用し、高いカチオン選択透過性を持つパーフルオロカルボン酸ポリマーを電流効率発現層として使

\*化学品カンパニー事業統括本部開発部

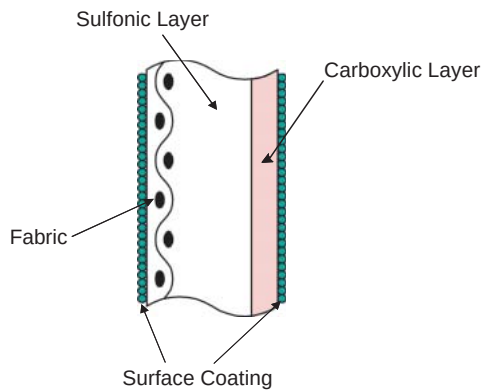


Fig. 2 Design model of ion exchange membrane for chlor-alkali.

用することにより、低抵抗と高電流効率を両立させている。また機械的強度を付与するためPTFE織布で補強されているのが一般的である。

### 3. 原理、実験方法

#### 3.1 アニオン透過の支配因子

電解中のアニオンの膜透過挙動は、様々な理論的解釈がなされている<sup>(1)(4)</sup>。ここではアニオンの透過挙動を理解する上でその助けとなる、代表的な考え方の一つを上げておく。

アニオンの透過速度はFig. 3に示すように以下の3つの流速の和で表すことができると考えられている。

- ①膜を隔てたアニオン濃度差による拡散
- ②電場による電気泳動
- ③水の電気浸透（透水量の影響）

注) 透水量 ( $\text{Na}^+$  イオンに同伴して透過する水分子の1Fあたりの透過量。単位 = mol/F)

しかしながら、アニオンの透過挙動の全てを3つの流速によって明確に分離解析することは非常に難しい。

そこで次節以降では、アニオンとして塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )、塩素酸イオン ( $\text{ClO}_3^-$ )、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の3つを取り上げ、それぞれの透過の挙動

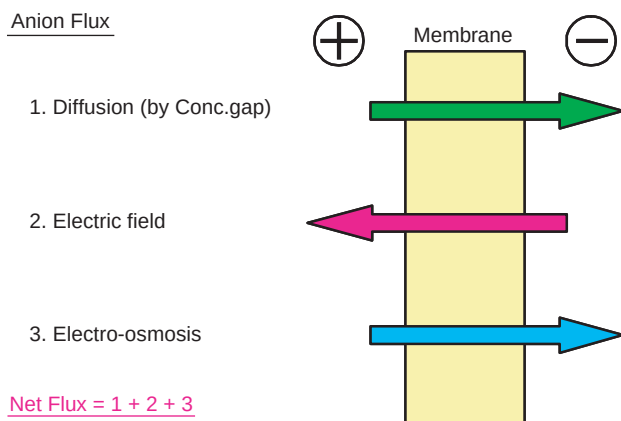


Fig. 3 Anion transport through membrane.

を、主に運転条件の観点からまとめることを主眼とし、上記3つの支配因子については挙動の理解のための、定性的な解析に留めることとした。

#### 3.2 測定膜および測定条件

隔膜には旭硝子(株)製イオン交換膜Flemion® F-8020を使用した。電解評価には、下部に塩水供給口と上部に淡塩水排出口および塩素ガス排出口をもつチタン製の陽極室と、下部にイオン交換水供給口と上部に苛性ソーダ排出口および水素ガス排出口をもつニッケル製の陰極室からなる有効電解面積 $150\text{cm}^2$  (縦 $150\text{mm}$ 、横 $100\text{mm}$ )の小型ラボセルを用いた。また、供給塩水は当社千葉工場の食塩電解プラントに使用している二次精製済みのものを用いた。

苛性ソーダ中の食塩 ( $\text{NaCl}$ ) 濃度は分光光度計 (島津製) で測定<sup>(6)</sup>し、苛性ソーダ中の塩素酸ナトリウム ( $\text{NaClO}_3$ ) 濃度および硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 濃度はイオンクロマトグラフ (Dionex製) で測定した。

### 4. アニオンの挙動解析

#### 4.1 塩化物イオンの挙動解析

##### 4.1.1 運転条件の影響

運転条件によって製品苛性ソーダ中の食塩濃度が影響を受けることは知られている。ここでは塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) に対する、苛性ソーダ濃度、塩水濃度、温度および電流密度の影響について前述の小型ラボセルを用いて試験した結果をまとめた。

Fig. 4に苛性ソーダ濃度による影響を示す。低苛性ソーダ濃度領域および高苛性ソーダ濃度領域において食塩濃度が上昇している。前者は $\text{Cl}^-$ イオンの透過を主に支配しているカルボン酸層が膨潤しているためと考えられ、後者はカルボン酸層の過度の収縮によって官能基と $\text{Na}^+$ イオンの間に強い相互作用が働き、官能基のイオン排除能が低下したためと考えられる。これは、電流効率すなわち $\text{OH}^-$ イオンの透過の傾向と似ている。

また、これらの挙動は支配因子①の拡散係数の変化として理解できる。

Fig. 5に淡塩水濃度の影響を示す。ほとんど依存性は見られない。

この挙動は2つの解釈ができる。一つは、膜を隔てた水溶液中の $\text{Cl}^-$ イオン濃度差の影響 (支配因子①) および、塩水濃度の変化によって大きく変化する透水量の影響 (支配因子③) が共に小さいという解釈。もう一つは支配因子①と支配因子③の影響は大きい相殺されてしまう (例えば、塩水濃度が低いと支配因子①による $\text{Cl}^-$ イオンの透過は減少するが、支配因子③による透過は増加する) という解釈である。後述する電流密度の影響の解析を踏まえると前者の解釈が正しいと考えられるが、立証には至っていない。

更に、従来の膜においては低塩水濃度領域におい

て食塩の濃度が上昇する傾向が見られたが、イオン透過チャンネルの陰イオン排除能が失われにくい新構造のカルボン酸ポリマーを採用した結果、陽極側の環境に影響されにくくなったと考えられる。

**Fig. 6** に温度の影響を示す。高温領域および低温領域において食塩濃度が上昇している。最も大きな因子は温度変化による拡散係数の変化と推定される。苛性ソーダ濃度特性と同様、高温領域ではカルボン酸層の膨潤、低温領域ではカルボン酸層の過度の収縮の影響が見られる。

**Fig. 7** に電流密度の影響を示す。電流密度が低下するに従い食塩濃度が上昇している。

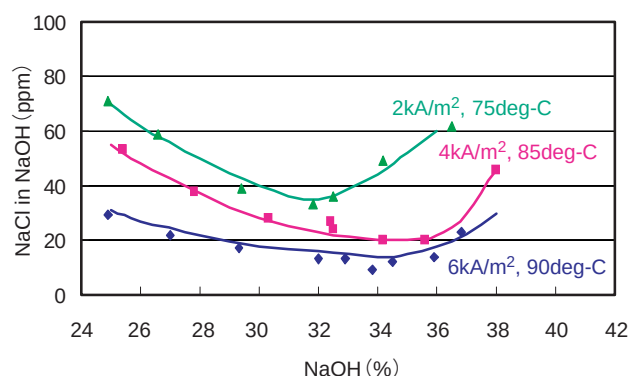
この原因は2つあり、1つは電流密度の低下による電場の影響の減少（支配因子②）。もう一つは電流密度の低下による苛性生産速度の低下に伴う相対的な食塩濃度の上昇である。

上記2つの影響は、NaClの透過速度Nを算出し、苛性生産速度の影響を取り除くことによって区別できる。

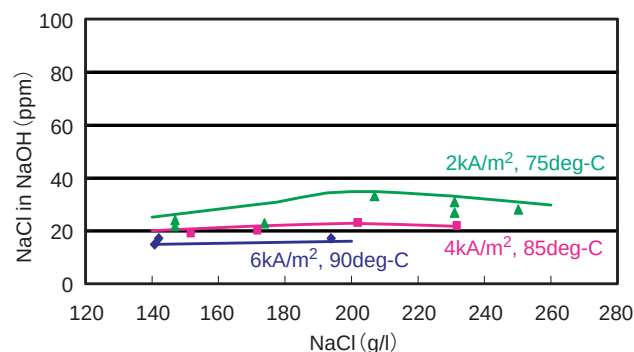
透過速度Nとしてまとめた結果を**Fig. 8**に示す。

実測値をみると電流密度が低下するにつれてNaClの透過速度Nが上昇していることがわかる。

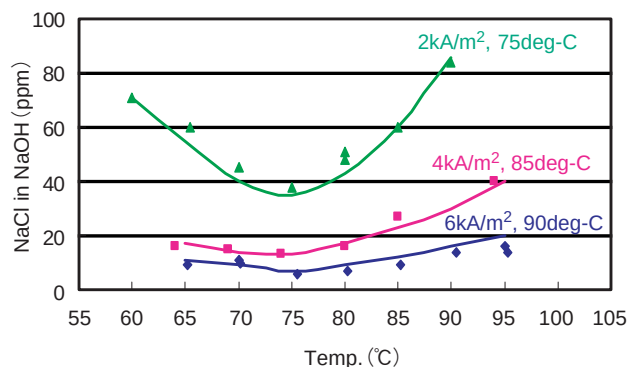
また次節で詳しく説明するが、本試験は小型ラセルを使用しているため、電解槽構造の影響、すなわち電場の小さい電解面周辺部分の影響を大きく受けている。そこで、その影響を取り除いた透過速度



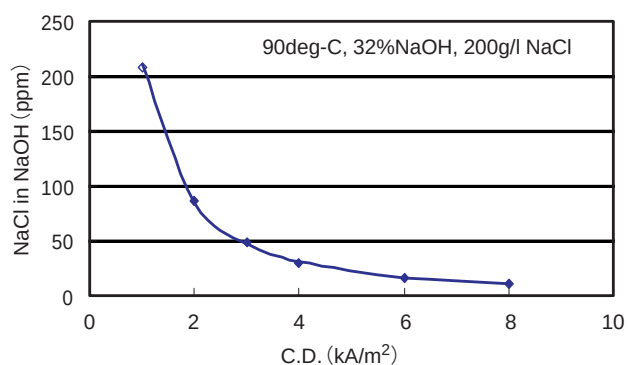
**Fig. 4** Dependence of NaCl content on caustic soda concentration.



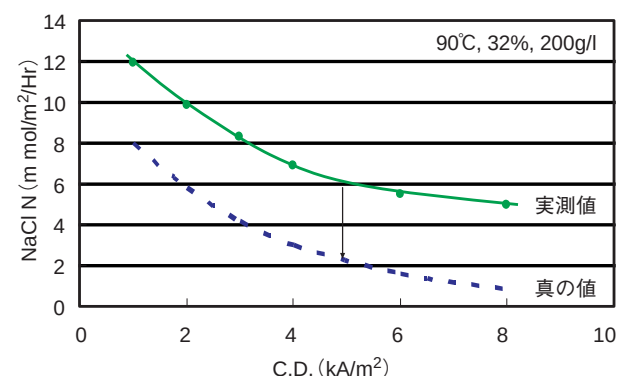
**Fig. 5** Dependence of NaCl content on anolyte salt concentration.



**Fig. 6** Dependence of NaCl content on temp..



**Fig. 7** Dependence of NaCl content on C.D..



**Fig. 8** Dependence of NaCl transport on C.D..

を真の値として算出し併記した。

真の値をみると支配因子②の電場の影響が著しく大きいことが更に明確になる。

（注：厳密にいうと支配因子②における電場（電位差）は電流密度に完全に比例するわけではないが、挙動解析の理解のため電場の影響を電流密度の影響と捉えた）

また、電流密度の上昇に伴い透水量が増加することを考えると、逆に支配因子③の電気浸透の影響は小さいことが示唆される。

#### 4.1.2 電解槽構造の影響

**Fig. 9**に電解槽の周辺長の影響を示す。Cl<sup>-</sup>イオンは電解面だけでなく周辺部分からも透過する。周辺

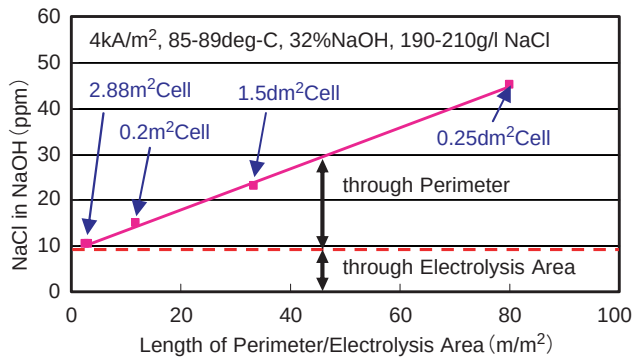


Fig. 9 Effect of perimeter.

部分は電場の影響が小さいため、電解面に比べ透過速度が大きい。その結果、電解面積に対する周辺長の割合が大きいほど、食塩濃度が上昇する。前節でも触れたが、小型ラボセルではこの影響が無視できないほど大きくなる。このことは支配因子②の影響として説明できる。

また、電解面積は同程度でありながら、食塩濃度の値に差が生じる場合がある。これは周辺部のシール構造や電極距離を調整するために挿入されたスペーサーの構造によって生じる。

シール構造の影響の一例として、隔膜をシールするために設置してある陽極側と陰極側のガスケットの相対位置の影響をFig. 10に示す。

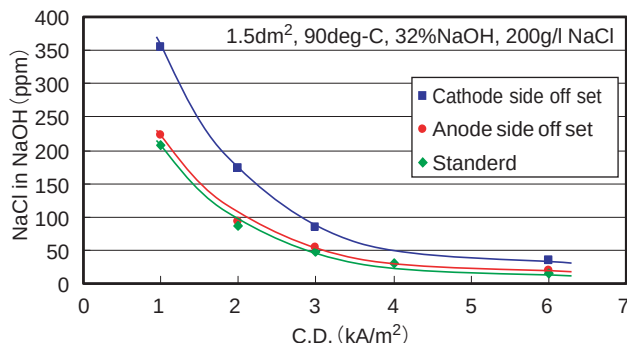


Fig. 10 Effect of sealing system.

ここでは、前述の有効電解面積 150cm² (縦150mm, 横100mm) の小型ラボセルにおいてEPDM製ゴムシート (厚さ1mm) をガスケットとし、側辺のシール構造を変えた以下の3つを比較した。

- 1) 陰極ガスケット5mm内ずれ
- 2) 陽極ガスケット5mm内ずれ
- 3) 両ガスケットを内ずれさせない

注) ここでいう「内ずれ」とは、相対するガスケットに対し、電解面側にずれた状態を示す。

例えば、「1) 陰極ガスケット5mm内ずれ」とは、陽極ガスケットに対し、陰極ガスケットを電解面側に5mmずらした状態に構成することを意味する。

結果から、陰極ガスケット内ずれの構造は食塩濃度を上昇させることが確認された。これは内ずれした陰極ガスケット内の苛性濃度が著しく低下し膜のカルボン酸層が膨潤したためと考えられる。

#### 4.1.3 水酸化ナトリウム中の食塩濃度

以上のデータをもとに苛性中の食塩濃度を求める推算式を導いた。Fig. 11に推算式を示す。

ここで、推算式について簡単に説明する。右辺の第1項は電解面からの塩化物イオンの透過速度を、第2項は周辺部からの透過速度を示す。

第2項の $L/S_1$ は、前述のFig. 9の実験結果から周辺部の塩化物イオンの透過速度が $L$  (周辺長) /  $S_1$  (電解面積) に比例することが確認されたことを根拠としている。

運転条件の4つ (苛性ソーダ濃度、塩水濃度、温度、電流密度) のうち、塩水濃度のパラメーターを推算式から除外しているのは、前述したFig. 5の実験結果から塩水濃度の影響が非常に小さいことが確認されたためである。

残り3つ (苛性ソーダ濃度、温度、電流密度) のパラメーターの影響はいずれも $N = A \exp(-B \times P)$ の式で近似することにした。これは、非通電下において、カルボン酸ポリマーの単膜によるアニオンの拡散挙動が $D = A \exp(-B \times P)$ の式に従う<sup>(4), (6)-(8)</sup>ことから、通電下における多層構造膜によるアニオンの透過挙動の近似にも適用できると考えたからである。

注)  $P$  は苛性ソーダ濃度 ( $N$ )、絶対温度 ( $K$ ) の逆数を表す。

$$N = \alpha \exp(-\beta \cdot CD - \gamma \cdot C_{NaOH} - \delta \cdot 1/T) + L/S_1 \cdot \epsilon \exp(-\gamma \cdot C_{NaOH} - \delta \cdot 1/T)$$

$N$ : Diffusion speed of Cl ion (mmol/m²/Hr)

$CD$ : C.D. (kA/m²)

$C_{NaOH}$ : NaOH conc. (N)

$T$ : Temp. (K)

Operating Conditions

$L$ : Length of Perimeter (m)

$S_1$ : Electrolysis area (m²)

Cell structure

$\alpha, \epsilon$ : Coefficient

Membrane

Fig. 11 Experimental formula for estimation.

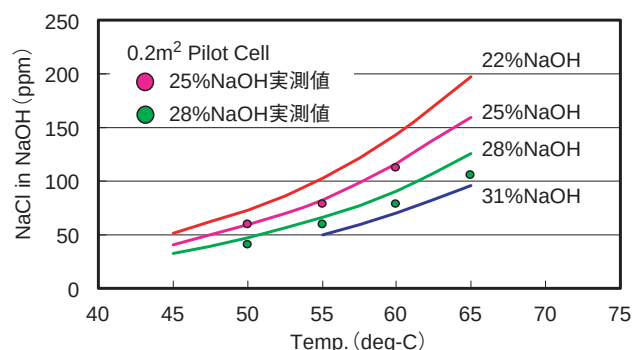


Fig. 12 Estimation for shift operation.



膜に関する係数 $\alpha \sim \varepsilon$ は、前述の小型ラボセルによって得られたデータを上記式で近似することにより求めた。

注) PはCD、 $C_{NaOH}$ 、 $1/T$ を示し、Aは $\alpha$ 、 $\varepsilon$ 、Bは $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ にそれぞれ対応する。

また、第2項に電流密度のパラメーターがないのは、周辺部はほとんど電流が流れていないためである。

この推算式はカルボン酸層が著しく収縮し電流効率が低下するような低温領域や高苛性ソーダ濃度領域には適用できない。

この推算式は様々な運転条件かつ様々な電解槽において広い範囲で適用できることが確認された。

一例としてFig. 12に大幅シフト運転を想定した、 $0.5\text{kA/m}^2$ におけるパイロットセルの実測値と推算値の比較データを示す。

実測値と推算値はかなり一致しており、 $0.5\text{kA/m}^2$ という低い電流密度においても設備能力や電流効率の発現領域を踏まえて、食塩濃度を低減するための最適領域を選定できる。

## 4.2 塩素酸イオンおよび硫酸イオンの挙動解析

### 4.2.1 塩素酸イオンの挙動解析

製品苛性ソーダ中の $\text{NaClO}_3$ 濃度も運転条件によって影響を受けることが知られている。

特に供給塩水中の $\text{ClO}_3^-$ イオン濃度が高いと製品苛性中の $\text{ClO}_3^-$ 濃度が上昇することは、すでによく知られている<sup>7)</sup>ため割愛するが、これは支配因子①の影響として説明できる。

ここでは、前節の $\text{Cl}^-$ イオンの挙動と同様に苛性ソーダ濃度、塩水濃度、温度、電流密度の影響についてラボセルを用いて試験した結果をまとめた。

Fig. 13に苛性ソーダ濃度による影響を示す。低苛性ソーダ濃度領域において $\text{NaClO}_$

Fig. 16に電流密度の影響を示す。 $\text{Cl}^-$ イオンの解析と同様に透過速度NもFig. 17にまとめた。

電流密度が低下するに従い $\text{NaClO}_3$ 濃度が上昇しているのは $\text{Cl}^-$ イオンと同じであるが、透過速度Nは電流密度に依存せず、 $\text{Cl}^-$ イオンと大きく異なることがわかる。これは $\text{ClO}_3^-$ イオンは $\text{Cl}^-$ イオンに比べ、支配因子②の影響が小さいことを示唆している。さらに電場の影響を受けにくい点から、電解槽構造による影響が比較的小さいことも理解できる。

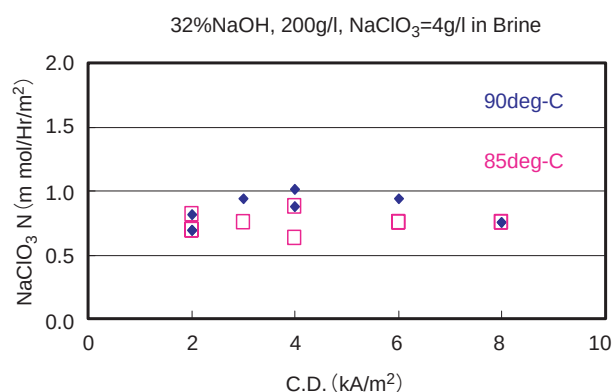


Fig. 17 Dependence of  $\text{NaClO}_3$  transport on C.D..

#### 4.2.2 硫酸イオンの挙動解析

製品苛性ソーダ中の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 濃度も運転条件によって影響を受けることが知られている。

以下、 $\text{Cl}^-$ イオン、 $\text{ClO}_3^-$ イオンと同様に苛性ソーダ濃度、塩水濃度、温度、電流密度の影響についてラボセルを用いて試験した結果をまとめた。

Fig. 18に苛性ソーダ濃度による影響を示す。低苛性ソーダ濃度領域および、高苛性ソーダ濃度領域における $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 濃度の上昇は $\text{Cl$

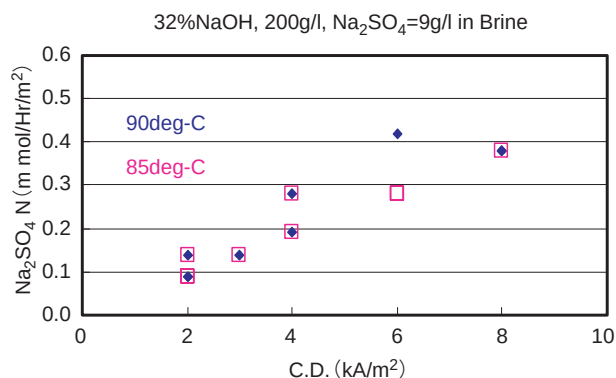


Fig. 22 Dependence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> transport on C.D..

ことと、透水量から推算される水移動速度が電流密度にほぼ正比例であることから、支配因子③の影響が大きいことが考えられるが、一方で淡塩水濃度における依存性が明確にみられないことなど、透過挙動に不明な部分が残る。

## 5. 結 言

イオン交換膜法食塩電解における製品苛性ソーダ中のアニオン濃度に着目し、Cl<sup>-</sup>イオン、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオ

ンおよびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの挙動について主に運転条件の影響の観点から解析した。特に電場の影響を受けやすいCl<sup>-</sup>イオンについては電解槽構造による影響についても解析し、製品苛性中の食塩濃度を予測できる半経験的な推算式を導くことができた。この推算式は苛性品質を重要視するクロアリメーカーにおいては運転条件を最適化する上で有用と思われる。

今後も基礎的な解析を含めた技術開発を進め電解技術の発展に貢献したいと考えている。

### —参考文献—

- (1) 数原