オンサイト型・アルカリ性過酸化水素製造装置

月島機械株式会社 野 崎 峰 男

On-Site Alkaline Peroxide Generation System

Mineo Nozaki

Research & Development Center, Tsukishima Kikai Co., Ltd.

Introduced herewith is an On-site Alkaline Peroxide Generation System developed by The Dow Chemical Company. The system produces a mixed solution of 4% H_2O_2 and 7% NaOH ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ weight ratio is 1.7), which is directly usable for many applications in the pulp and paper production processes mainly for bleaching purpose. Alkaline peroxide is produced electrochemically by the cathodic reduction of oxygen in the electrolyzer called "Diaphragm Flow Control Trickle Bed Cell". The basic raw materials are de-mineralized water, sodium hydroxide, oxygen and EDTA. In the case that the ratio of caustic to peroxide has to be reduced according to user's requirement, this may be done by addition of purchased hydrogen peroxide solution.

1. はじめに

本装置は紙パルプ工場内に設置して、必要量の過酸化水素を製造する装置で、ダウ・ケミカル社が開発した。製品は過酸化水素純品ではなく、4% H_2O_2 + 7% NaOH の混合溶液 ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 比率=1.7) である。紙パルプ工業では、漂白薬液として過酸化水素を使う場合に、購入品過酸化水素を希釈して苛性ソーダを加えるので、本装置は紙パルプ工業に適するものとする。

過酸化水素は、電気化学的手法により酸素を陰極還元して製造する。この電気化学反応は1882年にTranbeが発見、長い年月を経て実用化された。

特徴は、表面処理したグラファイト粒の充填したガス電極を陰極とした電解槽 (Trickle bed electrolytic cell) である。電力及び酸素・苛性ソーダ・プロセス水が主な原料で、紙パルプ工場内で既を使用しているものである。

製品の液組成は一定なので、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 比率の

異なった条件で利用する場合は、市販の過酸化水素又は苛性ソーダを添加して調整する。

2. 過酸化水素生成原理

装置内の化学反応は、全て電解槽内で起こる。陽極室には4% NaOH 溶液と過酸化水素の分解を防ぐ目的で添加する0.002%程度のEDTAの混合溶液を供給し、陰極室には酸素ガスを供給する。陽極室と陰極室は多孔質隔膜で仕切られ、陽極室から陰極室へ陽極液が一定量流れる。この条件で通電すると主反応は以下の様になる。

〈電気化学的反応〉

・陽極反応：

・陰極反応：

・全反応：

〈平衡反応〉

アルカリ溶液中の酸素還元反応には、直接4電子反応により OH^- が生成する経路(5)と、過酸化物を形成する経路(2)がある。

〈直接4電子反応〉

〈過酸化物生成経路〉

続いて

又は

ほとんどの金属電極で酸素の電気化学的還元反応は容易に起こるが、電極自身が分解触媒として働く。しかし、カーボンもしくはグラファイト表面では、最初の2電子反応(2)は早く、後に続く2電子反応(6)の過電圧が大きいためにメタルフリーのカーボン電極で過酸化水素イオンを生成することができる。

電解槽から流出する陰極液が製品になる。電極反応で、1モルの H_2O_2 が生成するとき2モルの OH^- ができる。従って、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 重量比は2.35 ($80/34 = 2.35$) になるが、 OH^- が隔膜を通して陽極室から陽極室にバックマイグレーションするために1.7程度で平衡状態になる。 HO_2^- も移動して電流効率を下げるが、 OH^- に比べれば移動量は小さい。

3. 電槽構造

電解槽はモノポーラー型を採用している。概念を図1に示す。

陽極室では、(1)式の陽極反応で酸素発生し、同時に供給された4%NaOH溶液の苛性ソーダ濃度が減少する。また、陽極液供給量の約5%が隔膜を通して陰極室に流れ込む。陽極液は4項で述べる陽極液システムとの間で循環供給する。

陰極は、40～60メッシュのグラファイト粒の表面にカーボンブラックとテフロンをコーティングした触媒(図2)充填電極である。酸化還元反応(2)式の反応速度が遅いことと、電解液中の酸素の溶解度が小さく、電極反応面への物質移動に限界があることを解決するために電極面積を大きくしてある。コーティング材にテフロンを用いて触媒表面に撥水性部を作り、固体(電極面)、液相(電解液)、ガス相(酸素ガス)の3相界面で電極反応を促進させる。また、充填層内の酸素ガス・陰極液の流れを最適化する粒径を選定した。陰極室では、隔膜を通して陽極室から流れ込

- ・電解液が流れる充填層空隙率の確保
- ・大きい陰極面積の確保
- ・撥水性

図2 陰極触媒

苛性ソーダ + 酸素 + 電力 → アルカリ性過酸化水素

図1 ダウ・アルカリ性過酸化水素電解槽概念図

んだ電解液中で、電解槽上部から供給される酸素ガスが(2)式の電極反応を起こし HO_2^- と OH^- を生成する。陰極液は未反応の酸素ガスと共に電解槽下部から流出する。この液が製品である。

隔膜は、陽極室から陰極室への流れ量を制御し、製品液組成を一定にする。流れ分布も均一になるように考慮してある。過酸化水素の電流効率を下げる要因は、電気化学的酸化・還元反応と微量金属イオンによる触媒分解である。一番大きな要因は(8)式による酸化と考えられる。この反応は HO_2^- のバックマイグレーションが原因で起こるので、隔膜を通る液量が重要である。

〈電気化学的酸化・還元反応〉

〈触媒分解〉

図3に電解槽の構造を示す。この電解槽6槽を1つのパッケージにしてモジュールと呼んでいる。電流量は7,000 Aで、各電解槽を銅のブスバーで直列につなぐ。1モジュールで0.55トン/日(100% H_2O_2 とし

て)の H_2O_2 を生産する。

4. システム概要

電解槽を含むセルシステムを中心として、4つのシステムから成る。ブロックダイアグラム(図4)とフロー図(図5)を示す。

・陽極液システム

図3 電解槽構造模式図

図4 ダウ・アルカリ性過酸化水素製造プロセス ブロック・ダイアグラム

図5 ダウ・アルカリ性過酸化水素製造プロセスフロー図 (10 T/D 生産能力)

- ・酸素システム
- ・セルシステム
- ・製品システム

4.1 陽極液システム

陽極室に供給する4%NaOH溶液を調整するシステムで、陰極室への透過及び陽極反応により消費するNaOHと H_2O_2 の補給・濃度調節、電解槽温度を35℃に維持するための電解液冷却の役割を担う。金属イオンマスキングの為にEDTAを0.002%程度添加する。陽極液貯槽、陽極液供給ポンプ、EDTA注入ポンプ、フィルター、クーラーの機器構成である。

4.2 酸素システム

陽極室に酸素ガスを供給するシステムで、酸素循環コンプレッサー、クーラー、圧力調整タンクから成る。陽極室へ供給する酸素量は、陰極反応で水素発生するのを防ぐ目的で、理論量の3倍以上にする。陰極室から製品と共に過剰分の酸素が流出するので、気液分離してコンプレッサーに戻し循環使用する。陰極反応(2)式で消費する酸素は、陽極反応(1)式で発生する酸素と外部から補充する酸素を供給する。量的には、(2)式で消費する1/2当量分を(1)式の発生酸素で賄う。外部から供給する酸素は、PSA酸素もしくは液化酸素を用いる。循環ガスはイナートもしくは水素が蓄積するので、一定量バージして酸素濃度の維持・安全性を確保する。PSA酸素を用いたときはイナートの放出、液化酸素の場合は水素濃度低下が目的になる。

4.3 セルシステム

0.55トン/日(100% H_2O_2 として)の H_2O_2 を生産するモジュールを製造規模に合わせて設置する。10トン/日の場合は18モジュールである。電解槽モジュールと整流器の機器構成で、整流器とモジュールはブ

スパーで電氣的に直列に接続する。陽極液供給・戻り及び酸素供給・戻り、製品、プロセス水などの配管から成る。電解槽の運転管理は6つのモノポーラー電解槽を組み込んだモジュール単位で行う。

4.4 製品システム

モジュールから流出する陰極液は、4% H_2O_2 +7%NaOH溶液の製品と過剰力の酸素ガスで、ガス分離後、製品は受け槽よりポンプで製品貯槽に移送する。フィルターで漏れ出た陰極触媒粒子を除去する。

4.5 配管

配管はPVC材料を用い、過酸化水素の分解触媒となる金属イオン汚染がないよう考慮する。セルシステムから各セクションへ戻る配管は全て傾斜配管にして、ドレンの滞留を防ぎ、ポンプの使用を避ける。

4.6 貯槽

アルカリ性の過酸化水素は反応性が高く、長時間の貯槽には適さない。通常、貯留時間は24時間以内の設計にする。さらに長い時間の貯留を必要とするときは MgSO_4 を0.003M程度添加すると分解が抑制される(図6)。

4.7 運転状態

5.2項で示すデモンストレーションプラントで求めた電力原単位の運転状態を図7に、NaOH/ H_2O_2 比率を図8に示す。約1.5年間の運転で稼働率は97%であった。

4.8 運転管理

2年程度の運転期間ごとに陰極触媒及び隔膜を交換する。リニューアルはモジュール単位で行う。通常予備モジュールを1つ用意して、稼働ラインのリニューアルモジュールと交換することで生産量を維持する。苛性ソーダ・塩素製造の電解設備の場合は、このリニ

図6 ON-SITE ALKALINE PEROXIDE STABILITY

図 7 デモプラント運転実績
電力原単位

図 8 デモプラント運転実績
苛性ソーダと過酸化水素の濃度比率

ユーアル作業はジャンパースイッチを用いて対象電解槽を通電ラインから切り放し、生産を停止しない。塩素ガス及び水素ガスの扱いに非常に注意を要する。しかし、本装置の場合、取り扱う物質が4%NaOH溶液と圧力の低い酸素ガスで、運転温度も35℃と安全性が高く、更に、陽極液循環、酸素ガス循環の条件が整った状態から通電を開始すると約30分で最大生産量の稼働が可能である。リニューアル時のモジュール交換は、陽極液循環及び酸素ガス循環を続けた状態で通電を停止して行う。

生産量調整の場合も同様で、日々の生産量変更は設計生産量の50～100%の範囲で可能で、紙パルプ生産の調整から短時間の製造中止が必要な場合は、数時間整流器を停止できる。この場合も陽極液循環及び酸素ガス循環は維持する。

設備は自動化されており、且つ回転機器が少ないので、運転管理は1シフト1～2時間の監視・製品分析業務になる。

本装置の製品液組成はNaOH/H₂O₂比率が1.7と一定なので、異なった比率で利用する場合は、市販の過酸化水素又は苛性ソーダを添加して調整する。図9に陽極液供給苛性ソーダ濃度を变化させたときの製品

図 9 Impact of Caustic Feed Concentration On Product H₂O₂ Concentration And NaOH/H₂O₂ Weight Ratio

過酸化水素濃度と製品NaOH/H₂O₂比率の関係を示す。操業は効率を考慮してNaOH/H₂O₂比率1.7で行う。

4.9 原 単 位

電力及び酸素、軟水が主な原料である(表1)。苛性ソーダは、本装置中で消費されることなく製品中に含まれ、また、過酸化水素を漂白薬液にするにはアル

表 1 オンサイト型アルカリ性過酸化水素製造装置
原単位

電 力	4.0	kWH/kg H_2O_2
酸 素	0.7	kg/kg H_2O_2
EDTA	0.002	kg/kg H_2O_2
軟 水	21.1	kg/kg H_2O_2

カリ性にする必要があるの、原料費にはならない。

5. 実 施 例

5.1 実用プラント

FORT HOWARD CORPORATION (米国, オクラホマ州) の古紙再生工場で, 1991 年より 3.5 トン/日規模の装置が稼働している。過酸化水素使用量の約半量を本装置で生産し, 約半量は市販品を購入している。両液を混合して NaOH/ H_2O_2 比率調整をしている。

図 10 に装置の写真を示す。電流は 4,600 A, 電解槽は 48 槽個別に接続運転されている。

5.2 デモプラント

図 11 に DOW CHEMICAL CANADA (カナダ, アルバータ州) で運転していたデモプラントを示す。実用装置を改良してモジュール化した。電流は 7,000 A であるこの装置は約 1.5 年運転し, 稼働率 97% で図 7, 8 の実績を得た。現在, 更に改良したモジュールが完成しており, 運転予定である。

6. TCF への適用例

本装置で製造する NaOH/ H_2O_2 比率 1.7 の薬液を, TCF プロセスに適用した実験例を示す。図 12 は L

図 10 ALKALINE PEROXIDE CELL LINE.
FORT HOWARD CORPORATION, MU-
SKOGEE, OKALHOME

図 11 DOW ALKALINE PEROXIDE SIX CE-
LL MODULE

図 12 Impact of pH on Brightness Development

図 13 Impact of Alkalinity in Peroxide on Fi-
nal Brightness for QOp(ZP) Bleaching

図 14 The Effect of End pH in the P-Stage of a QOp(ZP) Sequence on Brightness When Charged with 3.0% H_2O_2 in P-Stage

材パルプを QOp(ZP) シーケンスで処理した場合、苛性ソーダの濃度と白色度の関係を示す。市販の過酸化水素に苛性ソーダを添加してシーケンス最終段の pH が 10.5 の場合と、本装置で製造する $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 比率 1.7 の苛性ソーダの濃い液を用い最終段の pH が 13.0 の場合を比較している。両者では、アルカリ濃度が濃い方が漂白時間が短くなる。図 13 に $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 比率と白色度の関係、図 14 に P 段の最終 pH と白色度の関係を示す。

7. おわりに

本装置導入で経済的なメリットが得られるかは、電力価格と酸素価格、購入過酸化水素価格によるので、各工場毎に状況が異なる。一般的には紙パルプ工場内に自家発電設備を持ち電力に余裕があり、地理的条件で購入品の輸送コストが高く、過酸化水素消費量が比較的大きな工場が対象になる。

なお、本資料の内容は、ダウ・ケミカル社の資料を元に編集した。