3 食塩電解用パーフルオロイオン交換膜について

Louis L. BURTON

Walther G. GROT

デュポン社総合研究所 (ESL) においてパーフルオロイオン交換膜ナフィオン®が発明されてから、昨年でちょうど 25 年が経ちました。化学的にきわめて安定で、かつ電解性能に特長ある性質をもつこのようなイオン交換膜の開発は、プロセス化学工業における電気化学技術の応用分野に新しい道を開くこととなりました。

1960 年代の初めまでは、膜の工業的用途としては主として粒子の濾過に使われる程度で、分離に用いられる応用例はきわめて限られ、低い選択能、低い透過能が許容される範囲でのみ使用されていました。1950 年代から始まった米国における分離膜の研究では、逆浸透法による脱塩がまず目標とされ、これがきっかけとなりミクロン域より小さい分子や物質の分離に用いられる高分子膜の開発へと進むこととなります。

初期の膜はいわゆる非対照膜で、表面に薄いバリアー層をもつものであり、その後複合膜が考案され、支持層の上に薄い、高い選択能をもつ層を形成することにより、特に淡水化に有効な分離膜が開発されました。デュポンによって商業化されたこの種の膜は、パーマセップ®として知られています。しかしながらこの当時に電気化学の分野に応用された膜は、たとえば蓄電池用分離膜などいずれも化学的安定性に欠けるものでありました。

ナフィオン膜の開発は 1960 年代の初めに入ってからであります。さきにテフロン®と呼ばれるカーボンフッ化物樹脂を発見し、さらにこの用途の開発を模索していたデュポン社プラスチック開発グループが、4フッ化エチレンと共重合させる相手としての新しいモノマーを研究したことがきっかけであります。このグループはパーフルオロビニルエーテルを合成する一般的な方法を確認し、これがナフィオン®をはじめとする他の有用なポリマーを次々に作り出してゆくこととなりました。ナフィオン®の開発の経過を Fig. 1 にまとめて示します。この表からも想像できるように、クロルアルカリの分野で使用するために要求される種々の条件を満たした構造を

1962	Discovery of NAFION
1964	First demonstration as a separator in a chloralkali cell
1966	Use of NAFION in H₂/O₂ fuel cells
1970	Development of fabric reinforced NAFION
1971	Introduction of barrier layer to improve OH ion rejection
1972-76	Selection of optimum barrier layer chemistry
1977-79	Construction to start-up of plant at Fayetteville, NC

Fig. 1 Chronology of NAFION®

もつイオン交換膜を開発するためには、実に何年にもわたる強力な研究活動の継続が必要でありました。米国、北カロライナ州、ファイアットビルにナフィオン®の製造工場を建設するまでには、ナフィオン®の発明以来 15 年近くが経過したことになります。

ナフィオン®の構造を Fig. 2 に示します。ビニール

Fig. 2 Synthesis of NAFION® copolymers

エーテルのコモノマーは TFE とともに共重合され、溶融成型可能なプリカーサー・ポリマーとなります。成型後フッ化スルホニル基は水和され、イオン基としてのスルホン酸塩を形成します。ここで n で示されたコモノマー比は目的とする性能が得られるよう、ポリマーの性質を変えるべく選択されます。同様なポリマーでカルボン酸基を有するものは、苛性ソーダ製造用として特に OH^- イオンの逆流を阻止する強い働きを有しており、バリアー層として用いられます。

電解反応に分離膜として用いられるいくつかのナフィオン®製品を Fig. 3 に示します。ナフィオン® 117 はスルホン酸基をもつポリマーで、補強系が入っていない膜であります。多くの工業的用途に適するよう、これにテフロン®で出来た補強系を入れたものがナフィオン® 417 となります。同じスルホン酸基のポリマーで EW (イオン当量) の高いバリアー層を加え、アニオンの阻止能力を高めたものがナフィオン® 324 であります。これらは pH の全域にわたって使用することが出来ます。ナフィオン® 901 ではカルボン酸基のバリアー層を設けることで、アニオンの阻止能力が著しく改善されています。ナフィオン®は多くの応用分野が期待されており、特に電気化学の分野では今後さらに多くの応用例が開発されてゆくものと考えられます。もちろんのことながら、ナフィオン®の最も多く使われている応用分野は苛性ソーダ電解用であります。

苛性ソーダ製造に用いる理想的なセパレーターに要求される電気化学的性能を Fig. 4 に示します。この要求を完全に満たすものはアスベストでもなく、また水銀でもなく、もしこのようなセパレーターを用いる場合には、それぞれ特別な電解槽の設計・開発が非常に重要となりました。機械的強度が十分でないために水銀法では電極を水平に配置せざるを得ず、これは設置床面積を増大させるという犠牲の上にたって行われましたし、アスベスト法では陰極を支柱として用いることになりました。この他アスベスト隔膜には、幾多の操業上の欠点がありました。これに対してパーフルオロイオン交換膜では、従来の濾過膜では得られなかった性能の追求が可能となりました。しかし研究開発の過程をみますと、特に高苛性ソーダ濃度における OH^- イオンの拡散の阻止は、最

NAFION	Construction	Application
117	Unreinforced Film -SO ₃ H	Batteries, Fuel Cells
324	Reinforced Bimembrane -SO ₃ H	Improved Selectivity in Acid Medium
417	Reinforced Membrane -SO ₃ H	General Purpose
901	Reinforced Bimembrane -SO ₃ K/-CO ₂ K	Chloralkali

Fig. 3 NAFION® for electrolytic cells

- Permit easy transport of sodium ions
- Act as a perfect barrier to chloride ions
- Limit hydroxide ion transport to no more than 2% of the sodium ion transport
- Transport about 3.5 molecules of water per sodium ion
- Have good mechanical properties and long-term stability

Fig. 4 Requirements for a separator

も難しい研究課題でありました。1970年代における多くの研究開発は、この一点の解決にのみ絞られていたといっても過言ではありません。ひとたびこの課題が解決された後は、分離膜の設計は非常にやさしいものとなり、操業のパラメーターに合わせた膜の設計が出来るようになります。殊に日本ではアスベスト隔膜法の電槽をイオン交換膜法に転用させる、いわゆる DI 法についても柔軟な対応が可能となりました。

工業的に、かつ大規模にイオン交換膜が使用されるためには、膜自体が非常に強固で機械的に十分信頼のおけるものでなくてはなりません。この目的のために交換膜の中に、テフロン®で作られた補強布を挿入することが考案されました。ごく薄いカルボン酸基をもつポリマーを OH^- イオンの拡散を阻止するバリアー層とし、これに厚いきわめて導性に富むサポート層をしっかりと合わせ、かつ補強布で十分の強度を保たせるように構成されたイオン交換膜の誕生をむかえます。この概念は非常に有効で、かつ変化に富む組合せが得られるものとなりました。すなわち種々の目的に応じて適宜、最適な膜が得られるよう、厚み、イオン交換グループ、その交換能を変えさらにはポリマー構成の組合せを変えることが出来ることとなります。

イオン交換膜法が世界の苛性ソーダ製造に占める割合は、1978 年ではわずかに 1 % 以下でありました。1988

年までにこの比率は、10 %以上となり、年産5百万トン以上の塩素生産能力はイオン交換膜法によるものとなります。イオン交換膜技術の進歩は主として既存設備の更新に伴うものが多かったのではないかと考えられますが、今後はイオン交換膜法の急激な進歩・発展を十分に見据えた上で、水銀法、および隔膜法によるソーダ製造からイオン交換膜法への転換が、より進むのではないかと考えられます。

イオン交換膜法による初期の苛性ソーダ製造は、製品苛性濃度10~20 %程度の低濃度苛性を極間距離を有する、いわゆるFINITE GAP槽にて、主としてナフィオン® 324のようなスルホン酸基のみからなる交換膜で生産することから始まりました。ナフィオン® 901に至り、32~35 %の苛性ソーダを95~96 %の電流効率で生産することが出来るようになりました。電力原単位は電解槽の電圧および電流効率によって決定されますが、たとえばN-90209のように、低電圧でかつ高い電流効率が得られるような、より高性能なイオン交換膜の開発が継続して行われております。

膜の耐用寿命についてはユーザーにとって最も関心のあるところであり、しかしながら寿命に対する簡単な回答はきわめて難しいものとなります。ナフィオン®膜自体は苛性電解のふん囲気中では化学的には安定なものであり、ナフィオン® 901を用いたデュボン社研究所の実験電槽では5年間にわたりほとんど性能劣化のないことが確認されております。また実際の工業的電槽運転の行われる苛酷な条件下にあっても、膜の機械的強度はほとんど影響を受けません。実際の工業プラントで20カ月使用されたN-90209の引張り強度、ならびに引裂

き強度の測定によると新膜との間にほとんど差を認めません。膜の寿命に関して特定の期間を限定することは難しいことですが、実際の工業プラントでの実績をみても膜寿命はプラントごとによって大きな違いが出ております。しかしながら最近の経験的知見として、苛性ソーダ製造に使用されるナフィオン®膜の寿命はほぼ2年以上が一般的となってきております。もちろんイオン交換膜は、IEM電解法のシステムを構成するものの中で最も敏感なものと考えられますので、システム全体の最適設計、プラントの管理・監視の徹底、等々がより長い膜寿命を得るために重要であることは言をまためところでありましょう。

デュボン社では今後も引き続き、ナフィオン®膜の改良や開発に、一層の努力の傾注がなされるところでありますがこの改良・開発の方向はイオン交換膜を利用する工業のニーズによって大きく左右されると言えます。最適の電力原単位を得られる膜の開発にあたってはある特定の操業条件下において、最少の電力消費を達成できるというだけにとどまらず、さらにより広い範囲での操業条件下においても同様の高い性能をもつ膜であることが要求されましようし、同時にあらゆる操業条件の変動に対しても影響を受けにくい、安定した、耐性の強い膜の開発が求められましよう。苛性ソーダ製造用にとどまらず今後はより多くの、また従来では考えられなかった分野にも、イオン交換膜の用途がひろがってゆくことが期待されており、それぞれの用途・目的にかなった最適のイオン交換膜を製造することが求められることとなります。ナフィオン®膜はこうしたニーズに応えるべく今後とも高機能膜の開発に挑戦を続けます。

4 各社の電解槽の特徴

4.1 イオン交換膜法食塩電解槽の概要

太 田 健一郎

食塩電解とは食塩水を電解してアノードより塩素を($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$)、カソードより水素とアルカリを($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$)得るプロセスであり、塩素、アルカリ(苛性ソーダ)ともに基礎素材として重要なものである。この製法は従来はアスベスト隔膜を用いる隔

膜法(D法)、水銀カソードを用いる水銀法(M法)であったが、ここ数年間でイオン交換膜法(I法、またはIM法、IEM法とも呼ばれる。)の技術が確立し、プロセスの主流となったのでここに簡単に紹介する。

イオン交換膜法食塩電解の技術は、政府の水銀法廃止の方針により、なかば強制的に開発が進められてきた。その経緯については1において吉沢先生が紹介されてい

横浜国立大学工学部エネルギー工学教室(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156)