業界情勢

隔膜法食塩電解

羽 仁 浩*

Hiroshi HANI*

I. はし が き

わが国においては水銀法電解ソーダ工業から隔膜法電解ソーダ工業への転換が急速に進められている。すでに新転換計画実施第1号として旭硝子北九州工場に Diamond Shamrock 社の技術による新隔膜電解槽が4月から稼動し、これから各社の新電解槽が続々稼動を始める状況にある。その転換計画を表1に示した。これによると昭和50年9月末までに64.5%、52年度末(53年3月末)までには100%の転換が終了する予定である。このような日本の情勢に刺激されてヨーロッパのソーダメーカーも隔膜法への転換に熱意を示し始めたといわれている。また従来隔膜法が75%を占めている米国においても新增設は隔膜法に集中する傾向にあるといわれている。一方エネルギー問題の急展開、金属陽極の技術確

表1 わが国の隔膜法転換計画

単位 1,000 t/yr			
	48年2月	50年9月	53年3月
水銀法	3,100	1,674	0
%	95.4	35.5	0
隔膜法	178	3,046	5,754
%	4.6	64.5	100
合計	3,838	4,720	5,754
%	100	100	100

立、水銀公害対策費の増大などを背景として隔膜電解法の見直しと技術改良研究が世界的に進められるようになった。本年5月に開催された米国電気化学協会主催の Chlorine Bicentennial Symposium においても隔膜法食塩電解技術に関する研究報告が多数発表された。本稿においては隔膜を中心に概説を試みるが各社極秘に研究を進めているので特許面から見た推測の域を出ないことを

* 旭硝子(株)研究所()

* Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd.()

ご諒承願いたい。

II. 隔膜法の問題点

水銀法がわが国やヨーロッパで、電解ソーダ法の中心となってきたのは、製品の純度が良いことと、固型塩を原料とする限り隔膜法より、コストの安いことに起因した。また米国では地下の食塩層に水を注入するだけで濃厚食塩水が得られることから隔膜法が有利であった。

1. 製品の純度 表2にカセイソーダと塩素の純度について代表的な例を示した。特に問題なのはカセイ

表2 カセイソーダと塩素の純度

製品種類	成分	水銀法	隔膜法
カセイソーダ wt%	NaOH	50	50
	NaCl	0.005	1.0~1.5
	NaClO ₃	0.0001	0.2~0.5
塩素 Vol%	Cl ₂	98.8	96.5~98.0
	H ₂	0.2~0.5	0.1~0.5
	O ₂	0.02	1.0~3.0
水素 Vol%	H ₂	99.9	99.9

ソーダ中の食塩であり、レーヨンなどの用途には精製して食塩を減らす必要がある。これには液体アンモニアを使うDH法などが知られているがカセイソーダのコストアップをもたらすことは避けられない。また塩素ガス中の酸素含量が多いことも欠点であり、たとえば有機塩素化合物を製造する際に酸素と炭化水素中の水素が反応して水を副生し装置を腐蝕する恐れも考えられる。

2. 製造コスト さきに述べたように固型塩を使う限り水銀法がコスト的には有利であった。たとえば表3は昨年始めにおける両者の比較である。隔膜法のコストが高い原因は

- 製品カセイソーダの濃度が低いために濃縮のための蒸気を多量に必要とする。
- 水銀法に比して電流密度が小さい。
- 製品中の食塩含量が高い。

表3 カセイソーダの原価比較
(黒鉛陽極使用の場合)

原 価 要 素	水 銀 法	隔 膜 法
比 例 費	20,700	22,200
固 定 費	9,300	8,900
中 味 原 価	30,000	31,100
管理費, 金利	6,500	7,400
総 計	36,500	38,550

注1. 97% カセイソーダ 6万 t/yr の場合。

注2. NaOH 1t と見合う Cl₂ の合計量の原価。

d) アスベスト隔膜の寿命が短い。

れどである。ただし最近では水銀法の公害対策費の増加、隔膜法用金属陽極の確立などで両方法のコストの差は縮小したといわれる。

III. 隔膜の改良

現在の隔膜はアスベスト繊維のスラリーを陰極金網に減圧吸引し、金網の上にアスベスト層を密着させるもので、Deposited Diaphragm と呼ばれる。この膜ではアスベストの薄層が多孔質の口隔膜として働き、水圧により水溶液が透過する。一方陽イオン交換膜は緻密な密隔膜であるため、水の透過は困難で陽イオンのみが透過し易い。この口隔膜方式と密隔膜方式について技術の進歩を述べることにする。

1. 口隔膜の改良 口隔膜による隔膜電解の原理図を図1に示した。すなわち陰極で生成した OH⁻ が陽

図4 口隔膜式隔膜電解法

M: 口隔膜 (アスベストなど)

極室へ逃げるのを防ぐために、飽和食塩水を多孔質のアスベスト膜を通して陽極側から陰極側に流す。このようにして OH⁻ は陰極室から排出されるが、食塩の混入は

不可避である。一般には 20 A/dm² 程度の電流密度で電解し、それぞれ 10% 程度のカセイソーダと食塩の混合液が得られる。これをカセイソーダ 50% まで濃縮すると食塩が析出し 1% 強の食塩を含むカセイソーダ溶液が得られる。

i. アスベスト膜の改良 アスベスト膜の大きな問題点は寿命の短いことである。寿命が短く、大電流を流しにくい理由は、アスベストの膨潤崩壊と化学的崩壊にある。そこでアスベスト繊維をフッ素樹脂系バインダーで固める方法が提案された。この目的に米国では、Al-lyed Chemical 社の Haler (ethylene と monochlorotri-fluoroethylene の共重合体) が用いられている。アスベストと Haler から出来た膜はアスベストの膨潤が押えられているために陰極と陽極の距離を縮めることに成功し電力費が減少したということである。

ii. 合成樹脂多孔質膜 アスベストの代りに合成樹脂製多孔質膜の研究も進められている。膜の材質としては各種のポリマーが提案されているが、発生期の塩素と濃アルカリに高温で接触するので優れた耐薬品性が要求される。このためにフッ素樹脂系のポリマーが多く使用される。フッ素系ポリマーは疎水性が強いので、塩素ガスや水素ガスが膜の微孔にたまり、水の透過を困難にする。そこでフッ素系樹脂の親水性処理が必要となり種々の方法が提案されている。たとえばフッ素系樹脂の多孔質膜を金属ナトリウムなどでエッチングする方法、親水性モノマーをグラフトさせる方法、Polytrifluorostyrene-sulfonic acid を膜面に沈着させる、フッ素系ポリマーに無機親水性化合物を混入する、あるいは、ケイ素、チタン、ゲルマニウムなどのハロゲン化合物のように易揮発性物質の蒸気を膜と接触させ、その加水分解物を膜面に沈着させる方法などである。用いられるフッ素系ポリマーとしては次のようなものがあげられる。

しかしながら親水処理をすると塩素と濃アルカリに対する抵抗力が減少する恐れがあり、この方法にも問題が多い。

2. 密隔膜の開発 密隔膜を用いれば、水が膜を透過しにくいので高濃度高品質のカセイソーダが得られるはずである。この目的に合致するのは陽イオン選択透過性イオン交換膜である。陽イオン交換膜を用いる隔膜電解

図 2 陽イオン交換膜式隔膜電解法

C: 陽イオン交換膜 M: ロ隔膜

法は、イオン交換膜が出現し始めた頃から研究されてきた。当時の陽イオン交換膜は陽イオン選択透過性も充分でなく OH^- をある程度透過するので、図 2 a) に示すような 4 室法が提案されたが、経済的に成立するまでに到らなかった。一方陽イオン交換膜は塩素ガスに弱いので、図 2 b) に示すような 3 室法も発表された。この場合は塩素ガスに接触する陽極室側にアスベストあるいはフッ素樹脂多孔質膜をおき、中間室に食塩水を供給して陽極室側に流し、塩素ガスあるいは塩素水が C なる陽イオン交換膜に接触するのを防いでいる。この方法の実例は詳細に発表されていないが、陽イオン交換膜の Na^+ 選択率によって電流効率が定まるので陽イオン交換膜の性能が問題である。また陰極室への水量は自由に調節できるので濃度の高い陰極液も得られ、しかも食塩の混入量も少ないはずである。製塩あるいは脱塩水用の膜では高濃度カセイソーダ中での電流効率が悪いのでこの目的には不十分である。一方耐塩素性にすぐれた陽イオン交換膜が得られれば、図 2 c) のような 2 室法が成立する。これはイオン交換膜法としては、理想的なプロセスである。たまたま Du Pont 社は燃料電池用隔膜として Nafion なる陽イオン交換膜を開発した。この膜はフッ素樹脂を母体とする陽イオン交換膜で次のような構造を持つものと推定される。すなわち、tetrafluoroethylene と perfluoroalkylvinylether の copolymer で、その側鎖の

末端にスルホン酸基が結合したものである。この膜はテフロン網で補強されたものと無補強の 2 種が市販されていて、Du Pont 社はその使用結果を 1972 年に発表した。表 4 はそ

の場合のカセイソーダの濃度とカ性ソーダ生成の電流効率を示したものである。一般にイオン交換膜は濃度の高い液中では選択透過性が低下する。このままでは隔膜電解用としてコスト高を招き不利である。その後 Ionics 社

表 4 カセイソーダ濃度と電流効率

陰極液濃度 (NaOH)N	電流効率 (%)
0.5	96
1.0	92
1.5	87
2.0	78
2.5	69

陽極室の食塩濃度: 25%

は Nafion を用いた食塩電解の実例を発表し、濃度 10 wt % のカセイソーダを作る時に塩素 1 t とこれに付随するカセイソーダにつきそれぞれ 1,500 kW の直流が必要であるといっている。さらに、高濃度においても電力原単位がこの程度の値を示すならばこの膜はきわめて有望である。しかしこの発表値では塩素ガス中に酸素が 5% 含まれているのが問題である。

一方、Hooker 社はこの膜を使って 40 t/d の pilot plant の運転に入った由であり、その他 Diamond Shamrock, PPG 社なども検討中といわれる。

IV. ま と め

新隔膜電解技術については内外において研究開発が進められているので急速に発展する可能性が強く、今後の進展に注目することが必要であろう。

(昭和49年8月3日受理)