

UDC : 661.417/.418

技術資料

# 13. 食塩電解用不純物耐性膜F-8020の特性 Properties of Flemion F-8020

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

The quality of salt has been becoming diversified with the expansion of IM method in chlor-alkali plants. It is very important to improve the durability of ion exchange membrane against brine impurities for keeping the stable operation. Asahi Glass Co. developed a new membrane, Flemion F-8020 for chlor-alkali membrane process. F-8020 which has high durability against brine impurities contribute to the stable operation.

## 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。現在、全世界で食塩電解用として使用されているイオン交換膜の総面積は60万m<sup>2</sup>を超えており、当社はそのうち3割強の膜面積に相当するイオン交換膜を200近いユーザーに提供している。Fig. 1に旭硝子が市場に提供してきた食塩電解用イオン交換膜「フレミオン」の最近約10年の開発経緯を示す。塩素・苛性ソーダ製造に対す

る電解電力原単位の低減のために、膜の低抵抗化あるいは電流効率向上に継続的に取り組み続け、新しい膜を上市してきた。

最近では、設備投資の軽減のために5kA/m<sup>2</sup>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きている。さらに世界各地でのIM法の伸張に伴い、用いられる原料塩水の品質も多様化し、また塩水精製の運転技術が未熟な地域も増加してきている。こういう状況の中で、長期間安定運転を継続するためには、高電流密度下で塩水中の不純物に対して強い耐性を有したイオン交換膜が必須となってきた。当社は、種々の塩水不純物に対して高い耐性をもつ低抵抗型イオン交換膜フレミオンF-8020を開発し上市した。ここでは、塩水不純物耐性を中心にF-

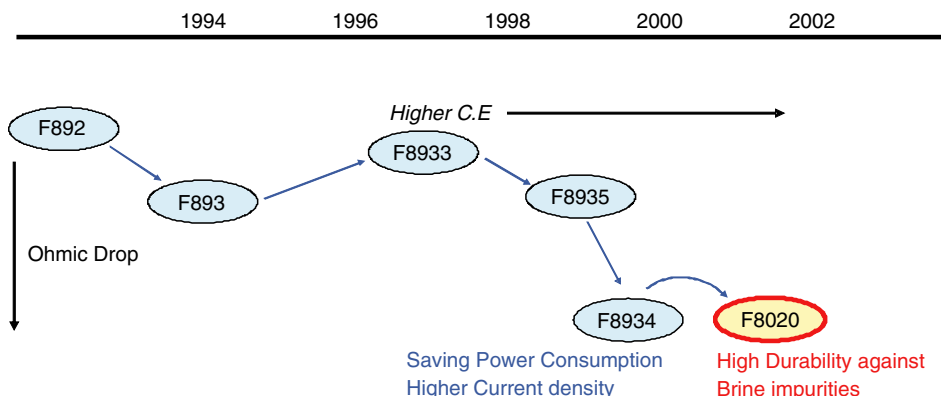


Fig. 1 Development of Flemion membranes.

\*化学品カンパニー技術本部開発部

8020の特性について述べる。

## 2. IM法とイオン交換膜

Fig. 2にIM法による食塩電解の原理図を示す。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(OH<sup>-</sup>)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(Na<sup>+</sup>)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(NaOH)が生成する。

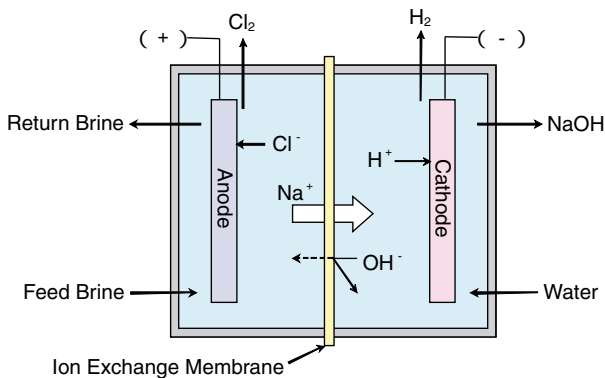


Fig. 2 Principle of IM method.

Fig. 3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

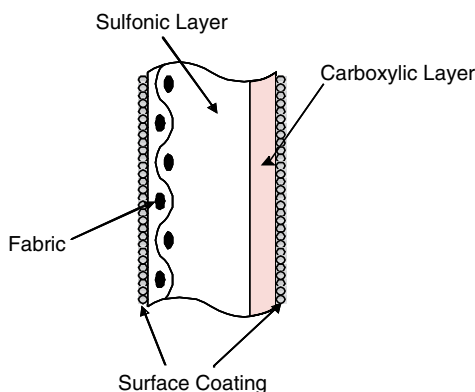


Fig. 3 Design model of ion exchange membrane for chlor-alkali.

で補強されているのが一般的である。

電解に使用する塩水は、天日塩や岩塩を水に溶解するか地下から汲み上げた灌水を用い、精製工程により多くの不純物を除去して電解槽に供給されている。しかし、精製工程でも除去できない少量の不純物は電解中に膜に沈着し、電流効率低下や電圧上昇、苛性品質の劣化など膜性能の低下を引き起こすことが知られている。Fig. 4に示した様に、イオン交換膜は陽極側にpH=4のNaCl水溶液、陰極側に32wt% NaOH水溶液(pH=15)に接触しており、膜中で大きなpH分布を有する。不純物イオンの膜中での沈着位置は、沈着生成物のアルカリ中での溶解度に大きく依存する<sup>(1)</sup>。

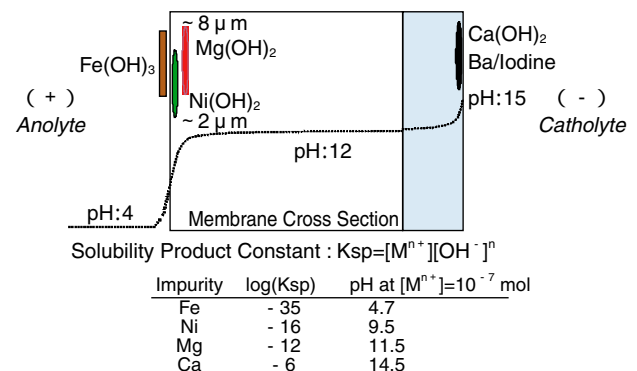


Fig. 4 pH distribution and position of precipitates.

性能低下の種類と不純物の沈着位置には、密接な関係がある。Table 1に塩水中の不純物イオンが膜に与える影響を示す。例えば、沈着物の溶解度が比較的高いCaが不純物として存在した場合は、陰極表面近くまで膜を透過し電流効発現層であるカルボン酸層に沈着し、電流効率の低下を引き起こす。同様に陰極層に沈着し電流効率を低下させる不純物として、Sr、SO<sub>4</sub>、I/Ba複合物、Al/SiO<sub>2</sub>複合物等が知られている。一方、MgやNi等沈着物の溶解度が低い場合は陽極側に近いスルホン酸層に沈着し、主に膜抵抗を上昇させる。

Table 1 Effect of Brine Impurities to Membrane Performance.

Accumulated Position	Effect to Membrane		Typical Impurities
Sulfonic Layer (Anode Side Surface)	CV Increase	Decline of Water Transport	Mg, Ni
	CE Decline CV Increase	Fouling	Organic Compound
Carboxylic Layer (Cathode Side Surface)	CE Decline	Polymer Destruction (Void Formation)	SO <sub>4</sub>
		Ion Channel Destruction	Ca Al/SiO <sub>2</sub>
		Mobility Decline	Sr I/Ba

F-8020では、当社が開発した不純物が沈着してもイオン選択性が失われにくい新しいカルボン酸ポリマーを採用することにより、不純物による電流効率の低下を、従来の膜に比べて低減させることができた。

### 3. 電解評価条件

イオン交換膜の電解評価は、以下の電解槽および条件で実施した。

- ・電解槽：PTFE製 有効電解面積25cm<sup>2</sup>
- ・陰極：Ni系活性陰極
- ・陽極：Ti
- ・供給塩水濃度：300g/l NaCl
- ・陽極室濃度：190g/l NaCl
- ・陰極室濃度：32wt% NaOH
- ・電解温度：90
- ・電解電流密度：6kA/m<sup>2</sup>

供給塩水には、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、不純物添加試験には原子吸光用試薬を添加して不純物濃度をコントロールした。電流効率は、生成するNaOH量を測定し、電流量を積算して求めた。

### 4. F-8020の塩水不純物耐性

#### 4.1 Ca、Srの影響

電解用の食塩水は、二次精製工程においてキレート樹脂を用いて除去しているが、実プラントにおいてはキレート樹脂の破過により、CaやSrがしばしば塩水中に混入し膜性能の低下を引き起こしている。

塩水中にCaを0.1~0.2ppm添加し電解を行った結果をFig. 5に、Srを1ppm添加し電解を行った結果をFig. 6に示す。

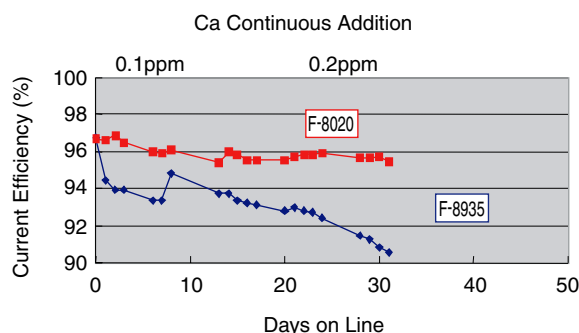


Fig. 5 Calcium addition test.

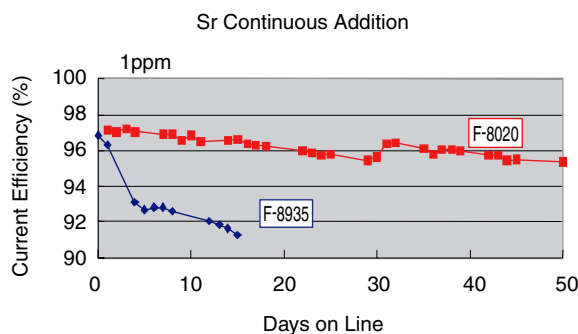


Fig. 6 Strontium addition test.

いずれも、F-8020の方が従来膜F-8935よりも性能低下が小さく抑えられていることがわかる。

Fig. 7にCa、Sr添加試験中の供給塩水、淡塩水、生成NaOHおよび膜中沈着物量を測定し、添加試験におけるマテリアルバランスを測定した結果を示す。Ca、Srとも添加量の約20~30%が膜中に入るが、溶解度の高いSrはそのほとんどがNaOH中に溶出し、膜中にはわずか0.2%しか沈着しない。一方、Srに比べ溶解度の低いCaは1.3%が膜中に沈着する。Fig. 5とFig. 6で、Srの方が性能低下には高濃度の不純物の存在が必要である理由はこれで説明が出来る。

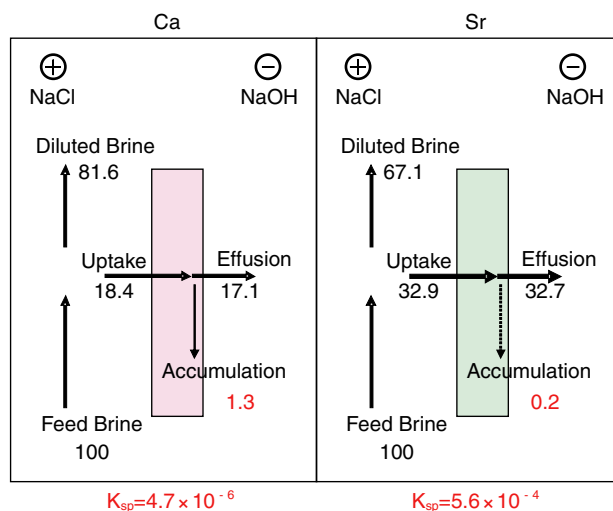


Fig. 7 Material balance of addition tests of calcium and strontium.

#### 4.2 I<sup>-</sup>の影響

ヨウ素は地下水や地下灌漑に多く含まれる場合が多く、アニオンであるため一般的なキレート樹脂では除去することが難しく近年問題視されてきている。塩水中のヨウ素 I<sup>-</sup>は、塩素ガスで酸化されIO<sub>3</sub><sup>-</sup>となり膜に入り、NaやBaとの複合体として沈着していると考えられている<sup>(2)</sup>。

また、イオン交換膜のヨウ素耐性は、塩水中のヨウ素濃度だけではなく、Ba濃度やSO<sub>4</sub>濃度にも大きく影響されることが知られている。Fig. 8にイオン交換膜として、F-8935を用いた場合のヨウ素耐性の

SO<sub>4</sub>濃度依存性を示す。10ppmのヨウ素および1ppmのBaを添加し、電解温度は性能低下を加速させるため通常より低い80で行った。同濃度のヨウ素を添加しているにもかかわらず、SO<sub>4</sub>濃度が低い場合に電流効率の低下が激しいことがわかる。

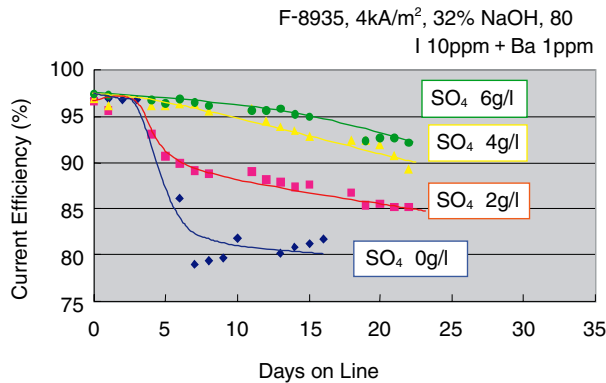


Fig. 8 Iodine addition test with various concentration of sulfate.

膜中に沈着したヨウ素とBaを酸で抽出し、高周波プラズマ発光分析装置 (ICP) で沈着量を測定し、添加日数から沈着速度を計算した結果をFig. 9に示す。

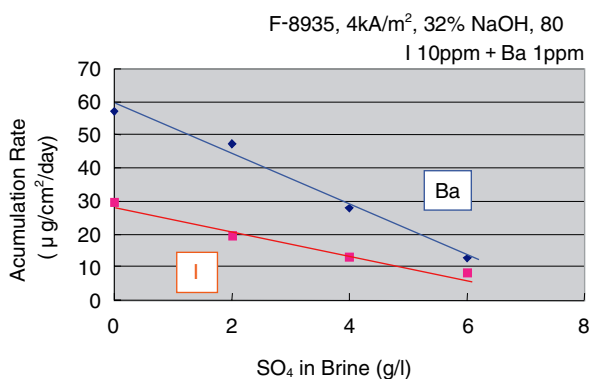


Fig. 9 Accumulation rate of iodine and barium.

SO<sub>4</sub>濃度の低下にしたがって、膜中のヨウ素およびBaの沈着速度が増加しており、沈着量の増加が大きな性能低下を引き起こしているものと考えられる。これは、BaとSO<sub>4</sub>の溶解度積が非常に小さいため、塩水中のSO<sub>4</sub>濃度が大きくなるに伴ってBa濃度が低下し、Baとの複合物で沈着するヨウ素の沈着量も低下しているものと考えられる。

Fig. 10にF-8020のヨウ素添加試験の結果を示す。ヨウ素濃度は0.8ppm、Ba濃度は0.05ppm、SO<sub>4</sub>濃度は2g/lにコントロールし添加試験を行った。F-8020はヨウ素耐性においても、F-8935より優れ、低下速度は約1/10程度となっていることがわかる。また、F-8935もF-8020も電流密度が高い場合、性能低下が急激に早くなっており、低下速度にして1kA/m<sup>2</sup>あ

たり2~3倍に増加した。このことより高電流密度下での運転では、塩水中の不純物濃度は厳しく管理する必要があることが明らかである。

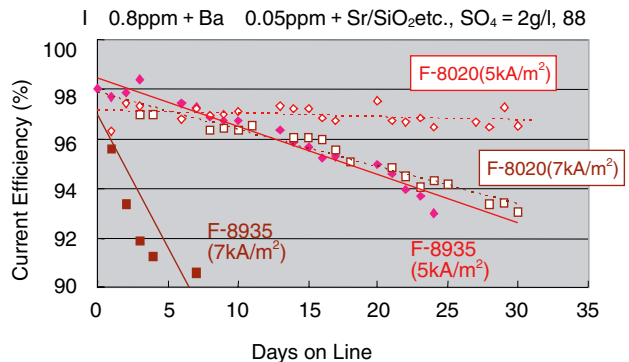


Fig. 10 Iodine addition test.

### 4.3 その他の不純物耐性

数々の不純物について添加試験を行った結果、F-8020は、Ca、Sr、I/Baの他にも、SiO<sub>2</sub>、Al/SiO<sub>2</sub>複合系、Ca/SiO<sub>2</sub>複合系、Hgなど、電流効率を低下させる多くの不純物に対しても、従来膜よりも高い耐性を有していることが確認されている。

## 5. 総括

当社が新たに開発したF-8020は、塩水中に含まれ電流効率を低下させる多くの不純物に対して、耐性が大きく向上していることが示された。これにより、これまで塩水の品質が悪く安定な運転が難しかった多くのプラントでもより長期間の運転が可能になり、また塩水品質のよいプラントにおいては、より高い電流密度での安定稼動が可能になるものと期待される。

### - 参考文献 -

- (1) H.Takei, H.Hohda Y.Noaki and M.Hamada, Proceeding of the 18th Symposium on Caustic Soda Technology, Kyoto Japan, The Electrochemical Society of Japan, Tokyo, Japan, p90, Nov.1994.
- (2) J.T.Keating and K.Behling, *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol.4, Ed. N.M. Prout and J.S.Moorhouse, Elsevier Science Publishers Ltd., Essex, p125 (1998).