

新型電解槽 (BiTAC[®]) の開発

坂 本 健 二
吉 次 隆
廣 長 啓
小 森 行 男
藤 田 友 彦

Development of an Advanced Ion Exchange Membrane Electrolyzer (BiTAC[®])

Kenji SAKAMOTO
Takashi YOSHITSUGU
Akira HIRONAGA
Yukio KOMORI
Tomohiko FUJITA

BiTAC[®] (Bipole of TOSOH and CEC), a new type of ion exchange membrane electrolyzer, has been jointly developed by TOSOH Corporation, Ltd. and Chlorine Engineers Corporation, Ltd. (CEC). This system is featured by a unique, simplified structure with special wavelike partitions, which can effect low structural ohmic drop and uniform distribution of electrolytes during electrolysis.

Gas and electrolyte were separated in a top chamber of BiTAC[®] and both leave the cell compartment in an overflow mode. Since the electrolyte level is kept high in the top chamber of BiTAC[®], the ion exchange membranes never suffer exposure to the gas zone. As a result, BiTAC[®] can achieve low power consumption and high current density operation.

1. はじめに

東ソー株式会社／南陽事業所では、イオン交換膜法による食塩電解を自社開発の電解槽を用いて1985年より開始した。自社開発の電解槽（フィルタープレス型複極式電解槽）はTMB（TOSOH Membrane Bipole）と呼ばれる。当初の苛性生産能力は約89,000T/Yであったが、その後の増設により、1995年6月には生産能力は約357,000T/Yとなり、隔膜法電解設備を合わせると国内の単一工場では最大の苛性生産能力（約547,000T/Y）となった。

TMBは、自社開発の低水素過電圧陰極¹⁾を採用したこと、電解槽上部に気液分離室を設置したこと等から、イオン交換膜の性能を最大限に引き出し、高い電解性能を長期間にわたり維持できる。このTMBの利点を生かすべく、東ソー株式会社は1989年以降、電流密度を4 KA/m²から5 KA/m²に順次増加した。その結果、TMBを使用すると高い電流密度でも安定運転ができることを実証し、1995年6月以降、東ソー株式会社／南陽事業所のすべてのイオン交換膜法食塩電解プラントが5 KA/m²で順調に稼働している。

一方で、初期仕様のTMB（苛性生産能力約80,000

T/Y分)には陰極材質に難点があり、応力腐食割れが進展している。このため、初期仕様のTMBを更新する必要が生じてきた。この更新をTMBで実施することも可能(現仕様のTMBは陰極材質に問題はない)だが、当社のイオン交換膜法食塩電解技術をより高度化するため新型電解槽の開発に着手した。

新型電解槽の開発は、クロリンエンジニアズ株式会社(以下“CEC”と略記する)との共同開発で進めてきた。CECは、TMBの製造元であると共に、DI法食塩電解槽(MBC[®])及び単極式イオン交換膜法食塩電解槽(CME)を自社開発しており、世界の40工場以上に供給している(1994年時点)。

CECと東ソー株式会社との連携により開発した電解槽は、BiTAC[®](Bipole of TOSOH and CEC)と呼ばれる。BiTAC[®]はCMEとTMBの長所を合わせ持つ高性能電解槽であり、極めて高いコストパフォーマンスを有する。

東ソー株式会社とCECはBiTAC[®]の基本設計を1991年より開始した。1992年よりパイロットテストに着手し改良を重ねた後、東ソー株式会社において1995年7月より商業規模(生産能力約20,000T/Y)の運転を開始した。

以下、BiTAC[®]の特徴について報告する。

2. BiTAC[®]の開発思想

[1] BiTAC[®]の開発目的

BiTAC[®]の開発目的はイオン交換膜法食塩電解のコストを削減することである。

電解反応では反応速度は電流密度に比例する。そのため、ある生産能力のイオン交換膜法食塩電解プラントを建設する場合、電流密度を高く設定するほど投資額は削減できる。これは、電流密度が高いほど必要な電解槽数、電解槽付帯設備が減少し、その敷地面積も削減できるためである。反面、電流密度と共に電解電圧が上昇し電力原単位が悪化し、ランニングコストが上昇する。そのため、コスト的に最適な運転電流密度が存在する。

投資額が同じ場合は、最適電流密度は電力単価と電解槽の性能(電力原単位)に依存する。電力単価が低いほど、また、電力原単位がよいほど、コスト的に最適な電流密度は高くなる。著者らは、高い電流密度においても低い電力原単位を実現できる電解槽の開発を目指した。

電力原単位は電解電圧に比例し、電流効率に反比例

する。このうち電流効率は既に95%以上のレベルに達しており、これを向上することは極めて困難である。一方、電解電圧は理論分解電圧(約2.2V)²⁾に対して通常1V程度高く、また、電流密度の上昇と共に電解電圧は増大する。そのため、電解槽の構造を最適化し電解電圧を削減することで、電力原単位が削減可能と判断した。

[2] 電流密度と電解電圧

電流密度を上げると電解電圧が上昇するが、電解電圧の上昇要因は主に以下の2つである。

1) IR損失の増加

函体抵抗、液抵抗、膜抵抗等の各種抵抗成分によるIR損失は、オームの法則で示されるとおり、電流密度に伴い直線的に増加する。換言すると、電流密度による電解電圧の上昇要因がIR損失の増加のみなら、電流密度に伴い電解電圧は直線的に上昇する。

2) ガス抵抗の増加

電流密度の上昇に比例して電解反応によるガス発生速度が上昇する。ガス発生速度が上昇すると極室内部に滞留するガス量が増え電気抵抗(ガス抵抗)が増加する可能性がある。この場合は、電流密度による電解電圧の上昇は直線を外れ、上昇率はより大きくなる。さらに、ガス発生速度が電解槽からのガス排出速度を超えると、電解面はガス層でおおわれ電解電圧が急激に上昇し安定運転は実施出来ない。

正確には、前記2つ以外にも、電極過電圧の上昇による電解電圧の上昇、及び、物質移動律速による電解電圧の上昇²⁾がある。しかし、電極過電圧の上昇は他の成分に比べて小さく、また、物質移動律速となる電流密度(限界電流密度)は極めて高く、これらは無視可能である。

[3] BiTAC[®]の開発思想

BiTAC[®]開発の基本思想は下記の2つである。

1) 各種抵抗を最小とする

(1) 函体抵抗の削減

電解槽自体の電気抵抗(函体抵抗)を削減する。

(2) 液抵抗の削減

電解液の電気抵抗(液抵抗)を削減する。

2) 電流密度によらずガス抵抗を一定とする

電流密度を増加してもガス抵抗を増大させない。

前記開発思想を念頭に電解槽構造を検討し、高性能電解槽BiTAC[®]の開発に成功した。BiTAC[®]では、広い電流密度の範囲で電解電圧は直線的に変化し、かつ、

電流密度による電解電圧の変化率が極めて小さい。BiTAC[®]とTMBの電流密度と電解電圧の関係をFig. 1に示した。

BiTAC[®]では電流密度が少なくとも3~6 KA/m²の範囲で、一方、TMBでは電流密度が少なくとも3~5 KA/m²の範囲で、電解電圧が直線的に変化することがFig. 1からわかる。さらに、BiTAC[®]の電流密度による電解電圧上昇の傾きはTMBの75%程度で、電流密度が高いほど電解電圧の削減量が大きい。例えば、5 KA/m²ではBiTAC[®]の電解電圧はTMBに比べ0.1V以上も低い。

3: BiTAC[®]の特徴

[1] イオン交換膜法食塩電解槽の基本構造

イオン交換膜法食塩電解槽は、陽極が設置される陽極室、陰極が設置される陰極室、及び、陽極室と陰極室を分離するイオン交換膜から単位反応槽 (Fig. 2) が構成される。陽極と陰極には直流電源 (整流器) が接続され、電流が陽極、陽極室内電解液 (塩水)、イオン交換膜、陽極室内電解液 (苛性ソーダ)、陰極の順で流れ、直流電源に戻る。電解槽に流す電気エネルギーによって食塩水が電気分解を受け、苛性ソーダ、塩素ガス、及び、水素ガスが生成する。

陽極室には塩水 (NaCl+H₂O) が供給され、塩素イオン (Cl⁻) が陽極で酸化され塩素ガス (Cl₂) が生成すると共に、ナトリウムイオン (Na⁺) がイオン交換膜を通過して陰極室に泳動する。その結果、陽極室から塩素ガスと濃度が低下した塩水が排出される。一方の陰極室には水が供給され、水が陰極で還元され水

酸イオン (OH⁻) と水素ガス (H₂) が生成する。水酸イオンは陽極から泳動してきたナトリウムイオンと反応し苛性ソーダ (NaOH) となるため、陰極室からは水素ガスと苛性ソーダが排出される。

工業的に使用される電解槽は、単位電解槽を複数組み合わせ合わせて構成される。単位電解槽の組み合わせの方法として、電氣的に並列で組み合わせる場合と、直列に組み合わせる場合の2通り²⁾がある。前者を単極式電解槽、後者を複極式電解槽と呼ぶ。

[2] BiTAC[®]の基本構造

BiTAC[®]は複極式電解槽であり、陽極室と陰極室が背中合わせに隔壁で接合してなる構成単位 (エレメント) をイオン交換膜を介して複数組み合わせ合わせて構成される。BiTAC[®]のエレメント構造をFig. 3に示す。電解液は下部のノズルより供給し、生成物は上部のノズルより排出する。

イオン交換膜法食塩電解では、通常、運転温度は80~90℃であり、陽極室には塩素ガスが、陰極室には苛性ソーダが存在する。そのため、電解槽は常に過酷な腐食状況下におかれている。

BiTAC[®]は、陽極室材質にチタンを、陰極室材質にニッケルを選択し、腐食を完全に抑制した。

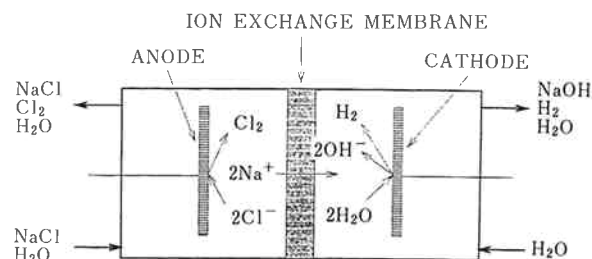


Fig. 2 Electrolyzer unit

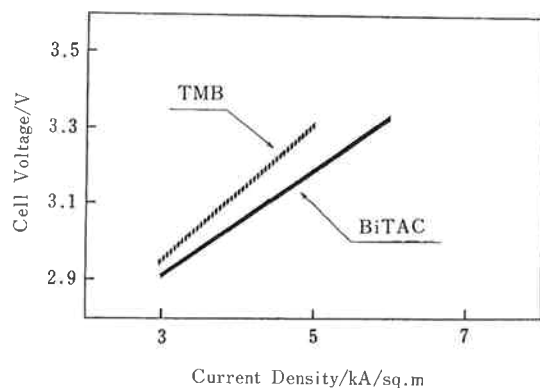


Fig. 1 Relationship between current density and cell voltage of BiTAC[®] and TMB with Nafion[®] membrane (NE962).

Cell voltage is corrected to 32wt%-NaOH, 90℃.

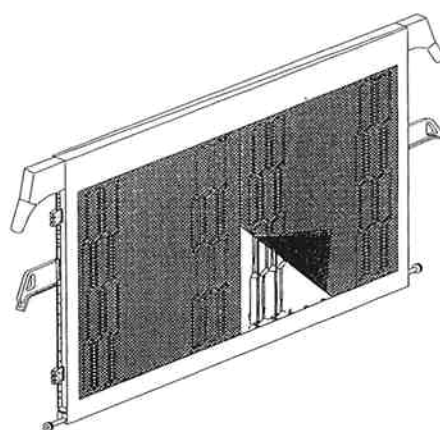


Fig. 3 BiTAC[®] element assembly (anode side)

1) BiTAC[®]の隔壁構造

BiTAC[®]の隔壁は波型構造とした。波型構造隔壁は、以下の2つの効果を有する。

(1) 函体抵抗が小さい

エレメント内部では、陰極から隔壁を介して陽極に向け電流が流れ、エレメントの電気抵抗によるIR損失が発生する。このエレメントの電気抵抗は函体抵抗と呼ばれ、電力損失の一因である。

陽極室材質のチタンは、陰極室材質のニッケルに比較し、約6倍もの比抵抗を有する。このため、函体抵抗を減らすには、チタンを流れる電流経路を短くすることが重要である。しかし、陽極と隔壁の間には塩素ガスを排出するために十分な容積が必要であり^{3),4)}、電流経路を短くするため陽極と隔壁の間隔を狭めすぎると塩素ガスが陽極室内部に滞留し、ガス抵抗が増え電解電圧が上昇する。

BiTAC[®]では、隔壁を波型形状にすることでチタンを流れる電流経路を短くし、なおかつ、塩素ガスを排出するための十分な容積を確保した。

Fig. 4はエレメント内部の電流経路の模式図である。陰極メッシュから流入した電流は、陰極側隔壁(ニッケル)を流れ、陰極側隔壁の谷の部分(陽極側隔壁の山の部分)で陽極側隔壁(チタン)に流れ込み陽極に至る。この様に、エレメント内部の電流経路はほとんどが比抵抗の小さいニッケルであり、比抵抗の高いチタンを流れる電流経路は極く僅かである。一方、陽極側隔壁の谷の部分に塩素ガス排出のための十分な容積を確保した。

この結果、陽極液のガス抵抗を増加することなく函体抵抗が削減できた。

(2) 電解液の均一分散性

イオン交換膜法食塩電解において高い電解性能を長期間にわたり維持するためには、イオン交換膜にダメージを与えないことが必須である。食塩電解で使用されるイオン交換膜は、フッ素系のイオン交換樹脂をフィルム状に成形した物⁵⁾で、厚みは通常0.5mm以下である。

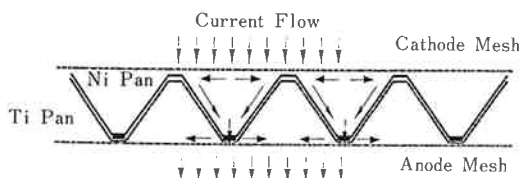


Fig. 4 Current flow of BiTAC[®]

このイオン交換膜は非常にデリケートである。例えば、電解液の中に微量の不純物が存在したり、また、電解液の濃度や温度が高すぎても、低すぎても、イオン交換膜はダメージを受け電解性能が悪化する⁵⁾。これらの電解条件は、電解槽に供給する電解液の温度、濃度、及び、供給量を制御することで管理する。しかし、極室内部に電解液が均一に分散しない場合、極室内部の全ての部分の電解条件を管理することは極めて困難である。そのため、極室内部に電解液を均一に分散させることが、イオン交換膜にダメージを与えないために重要である。

BiTAC[®]は波型隔壁構造をもつため、電解液が均一に分散する。Fig. 5は、電解液の分散状態を模式的に示したものである。下部に供給された電解液は電極で発生したガスと共に上昇する。この時、電解液は主に谷の部分を通り上昇するが、谷が山に変わる部分で分離・混合され電解液が均一に分散する。

従って、BiTAC[®]の極室内部は電解液の温度や濃度が均一であり、電解条件を容易に管理できる。

2) 液抵抗の削減

前述の通り、陽極から流出する電流は、陽極室内の電解液(塩水)、イオン交換膜、陰極室内の電解液(苛性)を経て、陰極に流入する。そのため、陽極室内の電解液、及び、陰極室内の電解液の電気抵抗(液抵抗)によるIR損失が発生する。BiTAC[®]では、陽極と陰極の距離をほぼ膜の厚さまで近づけ、液抵抗を削減した。

3) 気液分離室

BiTAC[®]はエレメント上部に気液分離室を設置した。この気液分離室の中で生成ガスと電解液は分離され、オーバーフローモードで電解槽外部に排出される。気液分離室の効果はTMBやCMEで実証済

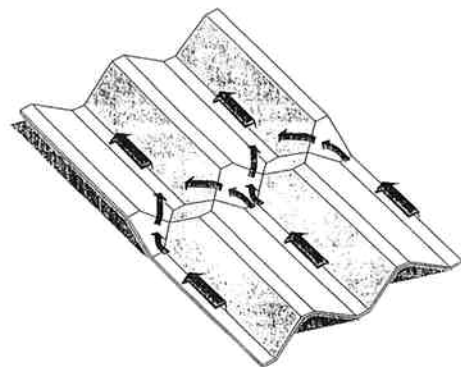


Fig. 5 Electrolyte distribution of BiTAC[®]

ある。

電極で発生するガスを1ヵ所のノズルから速やかに排出することは容易ではなく、極室上部にガス層が形成されやすい。イオン交換膜がこのガス層にさらされると構造が破壊され性能が劣化し、著しい場合には運転停止を余儀なくされる。また、ガス層は電気抵抗が極めて高く電解電圧の上昇を促す。

エレメント上部に気液分離室を設置すると、ガス層は極室内部（電解面）から気液分離室（非電解面）に移行し、イオン交換膜がガス層に接することはない。従って、ガス層によるイオン交換膜への悪影響も、電解電圧への悪影響もない。

4. ま と め

東ソー株式会社は、クロリンエンジニアズ株式会社と共同で、以下の特徴を有する高性能新型電解槽BiTAC®の開発に成功した。

新型電解槽BiTAC®は、

- 1) 各種抵抗（函体抵抗、液抵抗）が最小であり、
- 2) 電流密度によらずガス抵抗が一定であり、
- 3) 電流密度による電解電圧の上昇が極めて小さく、
- 4) 長期間の安定運転が可能である。

新型電解槽BiTAC®を使用すれば、イオン交換膜法食塩電解を高い電流密度で実施可能となり、イオン交換膜法食塩電解プロセスのコストを低減できる。

参 考 文 献

- 1) 特公平2-60759、1982年2月24日出願
- 2) エンジニアのためのイオン交換膜、八幡屋正著、1972年11月25日初版1刷発行、発行所共立出版株式会社
- 3) 特公昭52-32866、1974年10月9日出願
- 4) 特公昭58-58433、1978年10月20日出願
- 5) 膜処理技術体系（上巻）、中垣正幸監修、1991年3月15日初版1刷発行、発行所フジ・テクノシテム株式会社



著 者

氏名 坂 本 健 二
Kenji SAKAMOTO
入社 昭和62年4月1日
所属 ソーダ・電解製造部
部長付
副主任技師



著 者

氏名 吉 次 隆
Takashi YOSHITSUGU
入社 昭和45年3月6日
所属 ソーダ・電解製造部
部長付
副主任技師



著 者

氏名 廣 長 啓
Akira HIRONAGA
入社 昭和58年4月4日
所属 ソーダ・電解製造部
部長付
主任技師



著 者

氏名 小 森 行 男
Yukio KOMORI
入社 昭和47年4月1日
所属 ソーダ電解製造部
課長



著 者

氏名 藤 田 友 彦
Tomohiko FUJITA
入社 昭和35年4月1日
所属 南陽技術センター設計室
主任技師