

平成19年度日本ソーダ工業会技術賞受賞
株式会社トクヤマ

ゼロギャップ法食塩電解技術の確立*

青木 健二**, 宮本 幸浩**, 岡田 尚哉**

1. はじめに

イオン交換膜法食塩電解において陽イオン交換膜（以下、膜と記す）と陽極・陰極を可及的に密着させるゼロギャップ技術は、溶液抵抗等を低減することにより大幅な電解電力の削減に寄与する技術である。当社は、ゼロギャップ技術を独自に開発し、工業規模電解槽で実施・改良を進めながらゼロギャップ法食塩電解技術を確立し、2006年12月DI法電解槽のS&B完了に伴い、20槽を超えるすべての工業規模電解槽がゼロギャップ技術で稼働するに至った。

ゼロギャップ技術の開発は1980年頃から開始し、1985年の水銀法食塩電解からの製法転換時には「TSE-270」型バイポーラ方式ゼロギャップ電解槽4槽を稼働させた。その後もゼロギャップ技術の改良を進めながら、16槽に至るゼロギャップ電解槽を稼働させ、さらに2001年には次世代型の大型ゼロギャップ電解槽「TNE-330」型を開発、稼働させた。この「TNE-330」型電解槽は、ほぼ6年にわたる平均電解電力原単位として2,030kwh/T-NaOH（5 kA/m²）を誇り、高性能かつ高安定性を達成している。

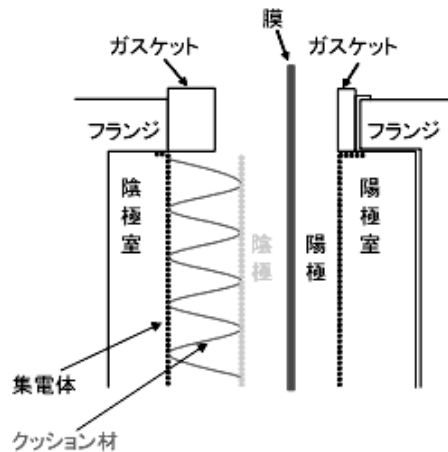


図1

2. ゼロギャップ技術について

1) ゼロギャップ方式の構成

図1にゼロギャップ電解槽の断面図を示す。電解槽は、膜を挟んで対峙する陽極室と陰極室からなり、陽極室には隔壁に溶接された電導リブ上に陽極を取り付けている。陰極室は、隔壁に溶接した電導リブ上に集電体があり、この集電体に弾力性のあるクッション材と柔軟性のある陰極を取り付けた構成である。この構成の電解槽で膜を装着して組み立てることにより、クッション材が圧縮し、その反発力によって陰極が一定の力で膜ならびに陽極に押し付けられ、これにより膜と陽陰極を可及的に密着させるゼロギャップ方式を発現さ

*技術賞受賞技術の紹介

当初「ソーダと塩素」に掲載予定のもの

** (株)トクヤマ

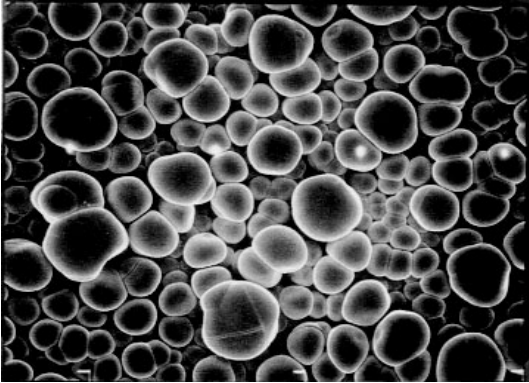


図2

せた。

2) クッション材

ゼロギャップ方式を発現させるクッション材の特性として、①低反発力で膜を押し付けること、②クッション材部での電気抵抗が低いこと、③低反発力での圧縮変化が大きく復元性が高いこと、④電解槽の通電面積 (2.7m²) のすべての位置に対して均等の圧力で押し付けることなどが必要である。これらの条件を満足しないクッション材、特に反発力が大きい場合には、膜が陽極に強く押し付けられ、膜界面への塩水供給不足などから膜の劣化が生じて性能低下につながる。逆に低反発力ではあるが復元性が低い場合は、電解槽内の脈動などの圧力変動によりクッション性が失われ、電解電圧が上昇する。

開発初期段階の電解槽は、電解槽内の脈動が大きく、低反発力でありながら復元性のあるクッション材を開発する必要があった。このため、線材の線径や複線の有無、網目形状の検討に取り組み、上記①～④のすべての要件を満たす最適なクッション材を開発した。このクッション材を用いて長期耐久試験を行った結果、クッション材部での電気抵抗の上昇がなく、十分な反発力と復元力を維持していることがわかった。また、膜に対しても損傷などは認められなかった。

3) 陰極触媒

ゼロギャップ方式に用いる陰極は、膜と接する部分が滑らかで膜を傷つけないことが必要である。陰極の種類によっては、電極表面が粗く鋭利な突起があり、このような陰極を用いると、陰極と密着する膜表面に削れが発生する。

そこで、ゼロギャップ方式に適する陰極を選定するため、陰極の表面粗さ (Ra 値) を測定し、表面粗さが1～10μmの範囲であればゼロギャップ方式に使用可能であることを見出した。特に当社が別途開発したNi-Sn合金電極 (図2) は、膜に接触する表面が滑らかな球体で覆われており、触媒活性とその寿命が長いことも含めてゼロギャップ方式に最適な陰極である。

4) 電極基材

ゼロギャップ方式では、電極で発生した気泡の電極-膜間からの速やかな除去と高電流密度運転時に電流集中を避けるための電流分布の均一化が重要である。そこで、電流分布均一化と気泡遮蔽に基因する電圧低減を図るために、さまざまな多孔電極 (エキスパンドメタル、パンチンドメタル、網、発泡金属など) と親水化処理膜を用いて、膜界面での気泡挙動を詳細に検討し、微細な孔が多数存在した電極形状ほど電圧が低減することを見出した。これらの実験結果から、機械的強度、コスト、イオン交換膜の損傷防止などの諸因子を考慮して、ゼロギャップに最適な電極基材を選定した。

特に、陰極の形状には電極の平坦度のバラツキや陽極のたわみに追従する柔軟性のある基材が求められる。陰極の剛性は、陰極活性物質のコーティングにより、また基材の基本断面積を太くすることにより増大する。また、基本断面積を細くして単位長さ当たりの孔数を多くすれば、表面積の増加により水素過電圧は低下し得るものの、膜-

陰極接触面での気泡の遮蔽により電圧上昇を起こす。このため、モデル電槽を使って気泡遮蔽と電圧への効果を検討して最適なゼロギャップ陰極形状を選定した。

5) 電解槽の内部構造

電解槽の内部圧力は、運転条件や両電極室の気泡含有率差、液密度差などにより陰極室圧力が陽極室圧力より高い。陽極面はこの圧力で押されており、陽極形状としては最適であっても、電導リブ間にたわみが発生し、電導リブ近傍のみがゼロギャップ方式となってしまう。この陽極のたわみを解決するために、最適なりブピッチを検討し、膜と陽陰極が全面で完全に密着するゼロギャップ方式電解槽を完成させた。さらに、高電流密度運転における膜の長寿命化を図るため、電解槽の内部循環方式も検討し、電解槽内部の濃度分布を均一化させた。

3. 電解性能

2001年に開発した次世代型の「TNE-330」型バイポーラ方式大型ゼロギャップ電解槽は、電流

密度 6 kA/m^2 以上の運転に対応でき、両電極室や電極形状の更なる改良も加えたもので、ほぼ6年にわたり96%以上の電流効率を維持している。

また、ゼロギャップ技術の応用展開として、バイポーラ方式のみでなくモノポーラ方式電解槽への適用も検討した。モノポーラ方式電解槽は、その構造上、電解槽内の構造抵抗が大きく、電流密度差が上下間で発生するが、電解性能への影響もなく、約6年間の安定運転を実証することができた。

4. おわりに

当社は、1985年の製法転換当初からゼロギャップ技術を工業規模電解槽へ実施し、更なる改良に取り組み、電解電力を大幅に削減するゼロギャップ技術を確立した。本ゼロギャップ技術は、すでに電解槽製作メーカーに技術供与されており、海外数工場で運転されている。この技術は既存のバイポーラ電解槽やモノポーラ電解槽への適用も可能であり、食塩電解プロセスの省エネルギーに大きく寄与できるものと確信している。