

クロールアルカリプロセスにおける 正確で信頼性の高い pH 測定

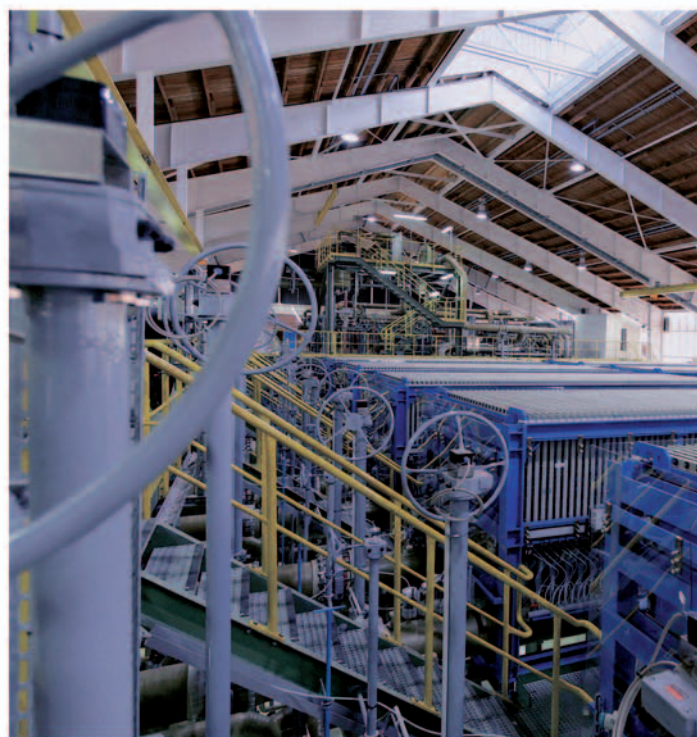
クロールアルカリ分野で生産性の向上と機器の完全性の両立を図るには、イオン交換膜プロセス全体にわたり正確な pH コントロールを実施することが最重要課題です。高温かつ強力な酸化剤が存在する条件下では、比較(参照)電極が劣化し pH センサの性能に悪影響を及ぼすため、pH の測定が困難となります。新製品 InPro4850i プロセス用 pH センサは、比較電極に pNa ガラス膜を使用しています。この pNa ガラスは、クロールアルカリプロセスのような過酷な条件下でも影響を受けないため、測定の信頼性が大幅に向上します。

背景

塩素は化学物質において最も大切な基本的要素の一つで、数多くのプロセスで利用されています。クロールアルカリプロセスによる塩素の製造は、塩水(塩化ナトリウム飽和溶液)の電気分解によって行われます。塩素の製造法には「水銀法」「隔膜法」「イオン交換膜法」の3つがありますが、最近では環境への影響と省エネルギーという観点からイオン交換膜法が好まれており、最終的には他の2つの技術も置き換わっていくだろうと考えられています。

プロセス

イオン交換膜法では、飽和塩水が電解槽に送られ、アノード(陽極)で塩化物イオンが酸化されて塩素ガスとなり、電解槽の上部で集められます。塩水中のナトリウムイオンは、イオン交換膜を通して拡散し、セルのカソード(陰極)側へ移動します。カソード側では、水が加水分解されて水素と水酸化物イオンが発生します。そして、ナトリウムと水酸化物イオンが結合して苛性ソーダとなります。水素と苛性ソーダは、ともに副産物として販売されています。アノード槽の塩分が消費される



と、塩により塩水の再飽和を行い電解セルに循環され戻ります。

イオン交換膜は一般的に過フッ素化ポリマーで作られており高価です。膜の両面は化学的に過酷な環境に曝されますが、正しく取り扱うことで最大数年間は使用できます。

pH 値は、クロールアルカリプロセスの中でも特に、電解槽において非常に重要です。アノード側の反応は、塩酸を加えると酸性条件下で起こります。pH が低いほど (<3) 生産量は高くなりますが、セル膜の寿命に悪影響を及ぼすため高価な膜を定期的に交換しなければなりません。また、プロセス中の塩素酸塩 (ClO_3^-) の生成は望ましいものではありませんが、避けることができません。この化合物は、塩の溶解度を低くし、塩素の生産量に悪影響を与えます。pH4 を超えると、この塩素酸塩の生成量が著しく増加します。塩素の生産量と膜寿命の間のバランスを維持するために、アノード液の pH は通常 3~4 の間に制御されます。

塩水中に不純物が存在すると、電気分解と膜の性能にマイナスの影響を及ぼします。そのため、塩水を電解槽に注入する前に、精製プロセスを通して沈殿物濾過装置で不要な成分を除去します。沈澱剤として様々な塩を添加し、ゆっくりと徐々に pH 値を pH10~12 に上げていくと、カルシウム、バリウム、マグネシウム、およびその他の金属の硫酸塩、炭酸塩、水酸化物等の不純物が沈殿となって析出します。濾過装置に続き、塩水はイオン交換器を通して不純物が除去されます。

膜セルから出る塩分を消費された塩水は、溶存塩素と塩素酸塩を含んでいるため、それらを除去する必要があります。脱塩素処理として pH 値を 2 以下にすると、残留塩素はガスとなり、取り出すことができます。塩水中の塩素酸塩は、酸性条件下で塩素に変換でき、高い pH 環境では減少します。

従来型の pH 電極にとって、クロールアルカリプロセスは極めて過酷なものです。このプロセスでは、電極は高温環境に曝され、さまざまな化合物による目詰まりや汚染が引き起こされます。これは特に電解槽のアノード側で顕著です。アノード槽では、塩素が液絡部を通して拡散し、pH 電極内の比較電極を攻撃します。その結果、pH 測定が不正確になり、センサ寿命も短くなります。これまで、クロールアルカリ分野で使用でき、最も信頼の置ける pH 電極は電解液加圧型の電極でした。圧力をかけることで、塩素が電解液側へ侵入し比較電極を汚染するのを防ぎます。このような電極の場合、加圧式のハウジングなど設置のための特別なアクセサリや、測定精度を維持するために定期的な洗浄・校正が必要となります。

pNa 参照システムによる信頼性の高い pH 測定

メトラートレドの InPro 4850i は、クロールアルカリプロセスで長期にわたって正確な測定が実施できるよう設計されているデュアルメンブレン pH 電極です。InPro 4850i と従来型の pH 電極との測定技術における大きな違いは、ナトリウム参照 (pNa) システムの存在です。この電極は、塩水内のナトリウムイオンによって帯電するナトリウムに敏感なガラス膜を備えており、塩水中のナトリウム濃度を基準として測定に用います。pNa 参照システムは、密封されておりダイアフラム(液絡部)はありません。したがって、電極に酸化剤となる物質が侵入して比較電極がダメージを受けることはありません。さらに、この電極には強アルカリ耐性を持つ pH 測定用ガラス膜が使用されています。pH 測定と pNa 参照システムを融合させることで、クロールアルカリプロセスに最適な pH/pNa 技術を持ったセンサを製造することが可能になりました。

他にも pH/pNa 電極はありますが、すべてに共通して、この電極特有の問題を抱えています。センサの pH、参照システムにはどちらもガラス膜が使用されているため、2 倍の高インピーダンス信号が出力されます。この信号は、電氣的



新製品 InPro 4850i デュアルメンブレン pH 電極:
1 pH ガラス膜
2 ナトリウムガラス膜

ノイズに極めて敏感で、pH 測定値が非常に不安定になります。そのため、センサやケーブルに近付いたり、触れるだけで測定信号が変化します。さらに、高インピーダンスであることで、センサと変換器間のケーブル長に制限が生まれます。

InPro 4850i はこのような問題に対して、デジタル信号の出力というユニークなソリューションを提供します。センサヘッドに内蔵されているマイクロプロセッサによって測定データをデジタル信号化し、変換器へ送信します。デジタル信号は、アナログ信号よりも正確であるだけでなく、インピーダンスの問題を完全に解消します。さらに、水分やケーブル長、隣接する機器からの電氣的ノイズの影響を受けないことではありません。

InPro 4850i デュアルメンブレン pH 電極は、液絡部のないナトリウム参照システムによって測定精度を向上させ、さらにデジタル信号を組み合わせることで、校正の間隔を延長させながら、卓越した精度と信頼性を実現することに成功しました。

インテリジェント センサ マネジメント

InPro 4850i はメトラー・トレドのインテリジェントセンサマネジメントテクノロジー (ISM) を採用しています。ISM はセンサの操作性と信頼性を向上させ、センサのライフサイクルコストを低減します。ISM 機能のいくつかを以下にご紹介します。



予測診断機能

ISM センサのヘッド部分に内蔵されているマイクロプロセッサは、プロセス条件とセンサの状態をモニタリングします。リアルタイムデータと保存された履歴データを使用して、センサは数多くの有用な診断情報を計算し、変換器に表示させます。

- **ダイナミックライフタイムインジケータ (DLI)**

DLI はリアルタイムでセンサの残存寿命を予測します。センサが故障する時期を予測することで、プロセスの安全性を損なう前に交換を実施できます。



- **適応校正タイマー (ACT)**

プロセス条件とセンサの状態を基に、次の校正が必要とされるまでの時間を予測します。



この機能により、不必要なメンテナンス予定に煩わされることなく、本当に必要なタイミングでセンサのメンテナンスや交換を実施することが出来ます。

プラグアンドメジャー

InPro 4850i は、ナトリウム濃度が決められている 2 つのメトラー・トレド pH 標準液を用いて事前校正できます。事前校正は、ISM 対応の変換器または、PC/ラップトップ PC 上で動作する iSense センサ管理ソフトウェアを利用して実施します。プロセスを離れ都合の良い場所で事前校正を実施することができ、必要になるまで校正済みセンサを保管することが可能です。

事前校正済みのセンサを ISM 変換器に接続すると、すぐに認識され、適切な変換器の設定が自動的に行われます。このプラグアンドメジャー機能により、1 分以内にセンサのインストールと測定準備が完了します。長時間の中断を回避することで、生産性が大幅に向上し、オペレータはより大切な業務へ専念することができます。

iSense – ISM センサ向けの強力なソフトウェア

iSense センサ管理ソフトウェアは、試験室や管理室などの環境で ISM pH および酸素センサの検証と校正を可能にする、とても使いやすいソフトウェアツールです。



まとめ

InPro 4850i デュアルメンブレン pH 電極は、正確で再現性のある pH 測定とセンサ寿命の延長を阻んでいた障壁を取り払うことに成功しました。InPro 4850i は、密封型の比較電極システム、インテリジェントセンサマネジメントを機能させるためのデジタル信号、さらには ISM 独自の優位性を兼ね備えることで、比類のない測定性能、低メンテナンス性および卓越した耐久性能を実現しています。

* 申請中

詳細はこちらをご覧ください：

▶ www.mt.com/InPro4850i

メトラー・トレド株式会社

プロセス機器事業部

■ 東京本社
〒110-0008
東京都台東区池之端2-9-7
池之端日殖ビル 1F
電話：03-5815-5512
ファックス：03-5815-5522

■ 大阪支社
〒541-053
大阪市中央区本町2-1-6
堺筋本町センタービル 15F
電話：06-6266-1154
ファックス：06-6266-1369

www.mt.com/pro

詳細情報はこちらをご覧ください