(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129217 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 1/24 (2006.01) *C25B 15/02* (2006.01)
C25B 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058530

(22) 国際出願日: 2011 年 4 月 4 日(04.04.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-095216 2010 年 4 月 16 日(16.04.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八尾　章史(YAO, Akifumi). 中原　啓太(NAKAHARA, Keita).

(74) 代理人: 後藤　政喜(GOTO, Masaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目３番１号尚友会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

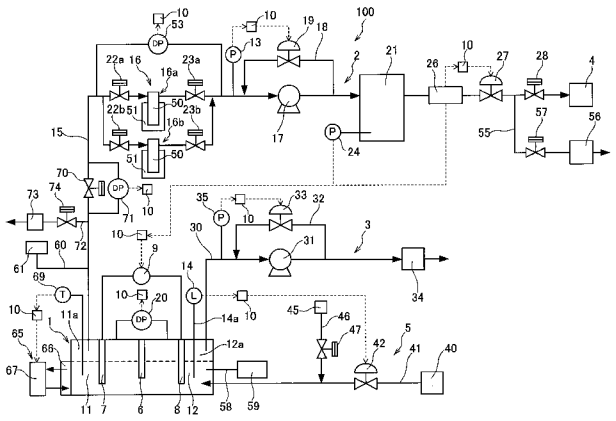
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: FLUORINE GAS GENERATION DEVICE

(54) 発明の名称 : フッ素ガス生成装置

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a fluorine gas generation device provided with: an electrolytic cell in which a first air chamber, into which fluorine gas generated at an anode is led, and a second air chamber, into which a hydrogen gas generated at a cathode is led, are separated and partitioned above the surface of a molten salt; a first main passage for supplying the fluorine gas generated at the anode to an external device; a first conveyor which draws and conveys fluorine gas from the first air chamber; a first pressure detector which detects pressure on the upstream side of the first conveyor; a first pressure adjustment valve for returning the fluorine gas discharged from the first conveyor to the intake side of the first conveyor; and a control device which controls the opening degree of the first pressure adjustment valve so that the detection pressure of the first pressure detector reaches a first set value. The control device modifies the first set value so that the differential pressure between the first air chamber and the second air chamber is within a set range.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/129217 A1

陽極にて生成されたフッ素ガスが導かれる第１気室と陰極にて生成された水素ガスが導かれる第２気室とが溶融塩液面上に分離して区画された電解槽と、陽極にて生成されたフッ素ガスを外部装置へと供給するための第１メイン通路と、第１気室からフッ素ガスを導出して搬送する第１搬送機器と、第１搬送機器の上流側の圧力を検出する第１圧力検出器と、第１搬送機器から吐出されたフッ素ガスを第１搬送機器の吸込側へと戻すための第１圧力調整弁と、第１圧力検出器の検出圧力が第１設定値となるように第１圧力調整弁の開度を制御する制御装置とを備え、制御装置は、第１気室と第２気室との圧力差が設定範囲内となるように第１設定値を変更する。

明　細　書

発明の名称 ： フッ素ガス生成装置

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素ガス生成装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来のフッ素ガス生成装置として、電解槽を使用し、電気分解によってフッ素ガスを生成する装置が知られている。

[0003] ＪＰ２００４－４３８８５Ａには、陽極側の第１気相部分にフッ素ガスを主成分とするプロダクトガスを発生させると共に、陰極側の第２気相部分に水素ガスを主成分とする副生ガスを発生させる電解槽と、第１及び第２気相部分の圧力を測定するための第１及び第２圧力計と、プロダクトガス及び副生ガスを導出するための第１及び第２配管と、第１及び第２配管に配設された第１及び第２流量制御弁と、第１及び第２流量制御弁よりも下流で、第１及び第２配管を吸引する第１及び第２吸引手段とを備えるフッ素ガス生成装置が開示されている。

[0004] フッ素ガスは、反応性が高いため、電解槽の液面レベルが大きく変動すると、フッ素ガスと水素ガスとが混触して反応するおそれがある。

[0005] ＪＰ２００４－４３８８５Ａに記載のフッ素ガス生成装置では、第１及び第２気相部分の圧力が実質的に等しい第１及び第２設定値に維持されるように、第１及び第２圧力計の測定結果に基づいて第１及び第２流量制御弁の開度を調整することによって電解槽の液面レベルを制御し、フッ素ガスと水素ガスとが混触しないようにしている。

発明の概要

[0006] しかし、ＪＰ２００４－４３８８５Ａに記載のフッ素ガス生成装置では、計器誤差等の影響によって、第１及び第２圧力計にて測定された圧力が実際の第１及び第２気相部分の圧力と相違する場合が起こりうる。

[0007] その場合には、第１気相部分と第２気相部分の圧力に差が生じ、電解槽の

陽極側と陰極側の液面レベルに差が発生する。液面レベルの差が大きくなるとフッ素ガスと水素ガスとが混触するおそれもある。

[0008] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、電解槽の液面レベル制御を安定して行うことができるフッ素ガス生成装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、溶融塩中のフッ化水素を電気分解することによって、フッ素ガスを生成するフッ素ガス生成装置であって、溶融塩が貯留され、溶融塩に浸漬された陽極にて生成されたフッ素ガスを主成分とする主生ガスが導かれる第１気室と、溶融塩に浸漬された陰極にて生成された水素ガスを主成分とする副生ガスが導かれる第２気室とが溶融塩液面上に分離して区画された電解槽と、前記第１気室に接続され、前記電解槽の前記陽極にて生成された主生ガスを外部装置へと供給するための第１メイン通路と、前記第１メイン通路に設けられ、前記第１気室から主生ガスを導出して搬送する第１搬送機器と、前記第１メイン通路における前記第１搬送機器の上流側の圧力又は前記第１気室の圧力を検出する第１圧力検出器と、前記第１搬送機器の吐出側と吸込側を接続する第１還流通路と、前記第１還流通路に設けられ、前記第１搬送機器から吐出された主生ガスを当該第１搬送機器の吸込側へと戻すための第１圧力調整弁と、前記第１圧力検出器によって検出された圧力が予め定められた第１設定値となるように、前記第１圧力調整弁の開度を制御する制御装置と、前記第１気室と前記第２気室との圧力差を検出する差圧検出器と、を備え、前記制御装置は、前記差圧検出器によって検出された圧力差が予め定められた設定範囲内となるように前記第１設定値を変更する。

[0010] 本発明によれば、制御装置は、第１圧力検出器によって検出された圧力が予め定められた第１設定値となるように第１圧力調整弁の開度を制御すると共に、差圧検出器によって検出された第１気室と第２気室との圧力差が予め定められた設定範囲内となるように第１設定値を変更するため、第１気室と第２気室との圧力差が大きくなることが防止される。したがって、電解槽の

液面レベル制御を安定して行うことができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本発明の実施の形態に係るフッ素ガス生成装置を示す系統図である。

[図2]図２は、電解槽の起動手順を示すフローチャートである。

[図3]図３は、フッ素ガスの供給準備手順を示すフローチャートである。

[図4]図４は、フッ素ガスの供給手順を示すフローチャートである。

[図5]図５は、フッ素ガスの供給停止手順を示すフローチャートである。

[図6]図６は、電解槽の停止手順を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

[0013] 図１を参照して、本発明の実施の形態に係るフッ素ガス生成装置１００について説明する。

[0014] フッ素ガス生成装置１００は、電気分解によってフッ素ガスを生成し、生成されたフッ素ガスを外部装置４へと供給するものである。外部装置４は、例えば半導体製造装置である。その場合、フッ素ガスは、例えば半導体の製造工程においてクリーニングガスとして使用される。

[0015] フッ素ガス生成装置１００は、電気分解によってフッ素ガスを生成する電解槽１と、電解槽１から生成したフッ素ガスを外部装置４へと供給するフッ素ガス供給系統２と、フッ素ガスの生成に伴って生成された副生ガスを処理する副生ガス処理系統３とを備える。また、フッ素ガス生成装置１００は、各計器から出力される検出結果に基づいて各機器及び各弁の動作を制御する制御装置としてのコントローラ１０も備える。コントローラ１０は、ＣＰＵ、ＲＯＭ、及びＲＡＭを備えるマイコンにて構成される。

[0016] まず、電解槽１について説明する。

[0017] 電解槽１には、フッ化水素（ＨＦ）を含む溶融塩が貯留される。本実施の形態では、溶融塩として、フッ化水素とフッ化カリウム（ＫＦ）の混合物（ＫＦ・２ＨＦ）が用いられる。

[0018] 電解槽１の内部は、溶融塩中に浸漬された区画壁６によって陽極室１１と陰極室１２とに区画される。陽極室１１及び陰極室１２の溶融塩中には、それぞれ陽極７及び陰極８が浸漬される。陽極７と陰極８の間に電源９から電流が供給されることによって、陽極７ではフッ素ガス（F_2）を主成分とする主生ガスが生成され、陰極８では水素ガス（H_2）を主成分とする副生ガスが生成される。陽極７には炭素電極が用いられ、陰極８には軟鉄、モネル、又はニッケルが用いられる。

[0019] 電解槽１内の溶融塩液面上には、陽極７にて生成されたフッ素ガスが導かれる第１気室１１ａと、陰極８にて生成された水素ガスが導かれる第２気室１２ａとが互いのガスが行き来不能に区画壁６によって区画される。このように、第１気室１１ａと第２気室１２ａは、フッ素ガスと水素ガスとの混触による反応を防ぐため、区画壁６によって完全に分離される。これに対して、陽極室１１と陰極室１２の溶融塩は、区画壁６によって分離されず区画壁６の下方を通じて連通している。

[0020] 電解槽１内の溶融塩の温度は、温度調節装置６５によってＫＦ・２ＨＦの融点である７１．７℃以上、具体的には８５～９５℃に調節される。電解槽１には、溶融塩の温度を検出する温度検出器としての温度計６９が設けられる。温度計６９の検出結果はコントローラ１０に出力される。

[0021] 温度調節装置６５は、電解槽１の外壁に設けられたジャケット６６と、電解槽１の内部に設けられたチューブ（図示せず）と、ジャケット６６及びチューブに蒸気又は冷却水を循環させる加熱冷却装置６７とを備える。溶融塩の温度を上げる場合には、加熱冷却装置６７からジャケット６６及びチューブに蒸気を流通させ、溶融塩の温度を下げる場合には、加熱冷却装置６７からジャケット６６及びチューブに冷却水を流通させて温度調節を行う。なお、ジャケット６６及びチューブのいずれか一方を設けるようにしてもよい。また、ジャケット６６及びチューブに蒸気又は冷却水を循環させる代わりに、シリコンオイル等の温冷媒を循環させるようにしてもよい。さらに、電解槽１の外壁にヒータやコンデンサ等の熱交換機を設けて溶融塩の温度を調節

するようにしてもよい。

[0022] 電解槽１の陽極７及び陰極８から生成したフッ素ガス及び水素ガスのそれぞれには、溶融塩からフッ化水素が蒸気圧分だけ気化して混入する。このように、陽極７にて生成され第１気室１１ａに導かれるフッ素ガス及び陰極８にて生成され第２気室１２ａに導かれる水素ガスのそれぞれには、フッ化水素ガスが含まれている。

[0023] 電解槽１には、貯留された溶融塩の液面レベルを検出する液面レベル検出器としての液面計１４が設けられる。液面計１４は、電解槽１内に挿入された挿入管１４ａを通じて一定流量の窒素ガスを溶融塩中にパージした際の背圧を検知し、その背圧と溶融塩の液比重とから液面レベルを検出する背圧式液面計である。液面計１４の検出結果はコントローラ１０に出力される。

[0024] また、電解槽１には、第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差を検出する差圧検出器としての第１差圧計２０が設けられる。第１差圧計２０の検出結果はコントローラ１０に出力される。

[0025] 次に、フッ素ガス供給系統２について説明する。

[0026] 第１気室１１ａには、フッ素ガスを外部装置４へと供給するための第１メイン通路１５が接続される。

[0027] 第１メイン通路１５には、第１気室１１ａからフッ素ガスを導出して搬送する搬送機器としての第１ポンプ１７が設けられる。第１ポンプ１７には、ベローズポンプやダイアフラムポンプ等の容積型ポンプが用いられる。第１メイン通路１５には、第１ポンプ１７の吐出側と吸込側を接続する第１還流通路１８が接続される。第１還流通路１８には、第１ポンプ１７から吐出されたフッ素ガスを第１ポンプ１７の吸込側へと戻すための第１圧力調整弁１９が設けられる。

[0028] 第１メイン通路１５における第１ポンプ１７の上流には、第１メイン通路１５の圧力を検出する圧力検出器としての第１圧力計１３が設けられる。第１圧力計１３の検出結果はコントローラ１０に出力される。

[0029] 第１圧力調整弁１９は、コントローラ１０から出力される信号に基づいて

開度が制御される。具体的には、コントローラ１０は、第１圧力計１３によって検出された圧力がＲＯＭに記憶され予め定められた第１設定値となるように、第１圧力調整弁１９の開度を制御する。

[0030] 第１メイン通路１５における第１圧力計１３の上流には、フッ素ガス生成装置１００の起動時に開弁して陽極７にて生成されたフッ素ガスの流通を許容する起動弁７０が設けられる。起動弁７０は、フッ素ガス生成装置１００の通常運転時には常時開状態となる。第１メイン通路１５には、閉弁状態での起動弁７０の前後の圧力差を検出する差圧検出器としての第２差圧計７１が設けられる。第２差圧計７１の検出結果はコントローラ１０に出力される。コントローラ１０は、フッ素ガス生成装置１００の起動時に、第２差圧計７１によって検出された差圧がＲＯＭに記憶され予め定められた設定範囲内である場合には、起動弁７０を開弁するように制御する。詳しい制御については後述する。

[0031] 第１メイン通路１５における起動弁７０の上流には分岐通路７２が接続され、分岐通路７２の下流端には除害部７３が設けられる。分岐通路７２には、フッ素ガスの流通と遮断を切り換える第１遮断弁７４が設けられる。起動弁７０が閉弁状態でかつ第１遮断弁７４が開弁状態では、陽極７にて生成されたフッ素ガスは分岐通路７２を通じて排出され除害部７３にて無害化されて放出される。

[0032] 第１メイン通路１５における第１ポンプ１７の上流には、フッ素ガスに混入したフッ化水素ガスを捕集してフッ素ガスを精製する精製装置１６が設けられる。精製装置１６は、並列に設けられた第１精製装置１６ａと第２精製装置１６ｂの２つの系統からなる。第１精製装置１６ａ及び第２精製装置１６ｂは、フッ素ガスが通過するガス通過部５０と、フッ素ガスに混入したフッ化水素ガスが凝固する一方、フッ素ガスはガス通過部５０を通過するように、フッ素の沸点以上かつフッ化水素の融点以下の温度でガス通過部５０を冷却する冷却装置５１とを備える。第１精製装置１６ａ及び第２精製装置１６ｂの上流にはそれぞれ入口弁２２ａ，２２ｂが設けられ、下流にはそれぞ

れ出口弁２３ａ，２３ｂが設けられる。入口弁２２ａ，２２ｂ及び出口弁２３ａ，２３ｂは、陽極７から生成されたフッ素ガスが第１精製装置１６ａ及び第２精製装置１６ｂのいずれか一方のみを通過するように開閉が切り換えられる。つまり、第１精製装置１６ａ及び第２精製装置１６ｂのうち一方が運転状態である場合には、他方は停止又は待機状態となる。

[0033] 第１メイン通路１５には、精製装置１６の前後の圧力差を検出する差圧検出器としての第３差圧計５３が設けられる。第３差圧計５３の検出結果はコントローラ１０に出力される。コントローラ１０は、第３差圧計５３によって検出された差圧がＲＯＭに記憶され予め定められた設定値に達した場合には、ガス通過部５０内で凝固したフッ化水素の蓄積量が所定量に達したと判断して、入口弁２２ａ，２２ｂ及び出口弁２３ａ，２３ｂの開閉を制御して、精製装置１６の運転を切り換える。

[0034] 第１メイン通路１５における第１ポンプ１７の下流には、第１ポンプ１７によって搬送されたフッ素ガスを貯留するためのバッファタンク２１が設けられる。バッファタンク２１に貯留されたフッ素ガスは外部装置４へと供給される。バッファタンク２１には、内部圧力を検出する圧力検出器としての第２圧力計２４が設けられる。第２圧力計２４の検出結果はコントローラ１０に出力される。

[0035] 第１メイン通路１５におけるバッファタンク２１の下流には、バッファタンク２１から外部装置４へと供給されるフッ素ガスの流量を検出する流量検出器としての流量計２６が設けられる。流量計２６の検出結果はコントローラ１０に出力される。

[0036] 第１メイン通路１５における流量計２６の下流には、外部装置４へと供給されるフッ素ガスの流量を調整する流量制御弁２７が設けられる。流量制御弁２７はコントローラ１０から出力される信号に基づいて開度が制御される。具体的には、コントローラ１０は、流量計２６によって検出されたフッ素ガスの流量がＲＯＭに記憶され予め定められた目標流量となるように、流量制御弁２７の開度を制御する。コントローラ１０のＲＯＭには複数の目標流

量が記憶されている。目標流量は、外部装置４が必要とするフッ素ガスの流量であり、フッ素ガス生成装置１００を操作するオペレータによって変更される。

[0037] コントローラ１０は、フッ素ガスの目標流量に基づいて、電源９から陽極７と陰極８の間に供給される電流を制御する。具体的には、目標流量に相当する電流値を演算し、その電流値が陽極７と陰極８の間に通電されるように電源９を制御する。このように、陽極７におけるフッ素ガスの生成量は、バッファタンク２１から外部装置４へと供給されたフッ素ガスを補充するように制御される。

[0038] さらに、コントローラ１０は、フッ素ガスの目標流量に基づいて演算された電流値を第２圧力計２４の検出結果に基づいて補正する。具体的には、第２圧力計２４によって検出されたバッファタンク２１の圧力が、ＲＯＭに記憶され予め定められた設定範囲よりも大きい場合には演算された電流値が小さくなるように補正し、また、設定範囲よりも小さい場合には演算された電流値が大きくなるように補正する。つまり、フッ素ガスの目標流量に基づいて演算された電流値は、バッファタンク２１の圧力が設定範囲内（基準圧力）に保たれるように補正される。バッファタンク２１の圧力の設定範囲は大気圧よりも高い圧力に設定される。

[0039] このように、外部装置４へと供給されたフッ素ガスは補充されるように制御され、バッファタンク２１の内部圧力は大気圧よりも高い圧力に制御される。これに対して、フッ素ガスが使用される外部装置４側は大気圧であるため、外部装置４に設けられるバルブを開弁すれば、バッファタンク２１と外部装置４との間の圧力差によって、バッファタンク２１から外部装置４へとフッ素ガスが供給されることになる。

[0040] 第１メイン通路１５における流量制御弁２７の下流には、外部装置４へのフッ素ガスの供給と遮断を切り換える第２遮断弁２８が設けられる。また、第１メイン通路１５には第２遮断弁２８の上流に分岐通路５５が接続され、分岐通路５５の下流端には除害部５６が設けられる。分岐通路５５には、フ

ッ素ガスの流通と遮断を切り換える第３遮断弁５７が設けられる。第２遮断弁２８が閉弁状態でかつ第３遮断弁５７が開弁状態では、第１メイン通路１５のフッ素ガスは分岐通路５５を通じて排出され除害部５６にて無害化されて放出される。

[0041] 次に、副生ガス処理系統３について説明する。

[0042] 第２気室１２ａには、水素ガスを外部へと排出するための第２メイン通路３０が接続される。

[0043] 第２メイン通路３０には、第２気室１２ａから水素ガスを導出して搬送する搬送機器としての第２ポンプ３１が設けられる。また、第２メイン通路３０には、第２ポンプ３１の吐出側と吸込側を接続する第２還流通路３２が接続される。第２還流通路３２には、第２ポンプ３１から吐出された水素ガスを第２ポンプ３１の吸込側へと戻すための第２圧力調整弁３３が設けられる。

[0044] 第２メイン通路３０における第２ポンプ３１の上流には、第２メイン通路３０の圧力を検出する圧力検出器としての第３圧力計３５が設けられる。第３圧力計３５の検出結果はコントローラ１０に出力される。

[0045] 第２圧力調整弁３３は、コントローラ１０から出力される信号に基づいて開度が制御される。具体的には、コントローラ１０は、第３圧力計３５によって検出された圧力がＲＯＭに記憶され予め定められた第２設定値となるように、第２圧力調整弁３３の開度を制御する。

[0046] 第２メイン通路３０における第２ポンプ３１の下流には除害部３４が設けられ、第２ポンプ３１にて搬送された水素ガスは除害部３４にて無害化されて放出される。

[0047] フッ素ガス生成装置１００は、電解槽１の溶融塩中にフッ素ガスの原料であるフッ化水素を供給する原料供給系統５も備える。以下では、原料供給系統５について説明する。

[0048] 原料供給系統５は、電解槽１に補充するためのフッ化水素が貯留されたフッ化水素供給源４０を備える。フッ化水素供給源４０と電解槽１は原料供給

通路４１を介して接続される。フッ化水素供給源４０に貯留されたフッ化水素は、原料供給通路４１を通じて電解槽１の溶融塩中に供給される。

[0049] 原料供給通路４１には、フッ化水素の供給流量を制御する流量制御弁４２が設けられる。流量制御弁４２は、コントローラ１０から出力される信号に基づいて開度が制御される。具体的には、コントローラ１０は、液面計１４によって検出された溶融塩の液面レベルがＲＯＭに記憶され予め定められた所定レベルとなるように、フッ化水素の供給流量を制御する。つまり、流量制御弁４２は、溶融塩中で電気分解されたフッ化水素を補給するように、フッ化水素の供給流量を制御する。

[0050] 原料供給通路４１には、キャリアガス供給源４５から供給されるキャリアガスを原料供給通路４１内に導くキャリアガス供給通路４６が接続される。キャリアガス供給通路４６には、キャリアガスの供給と遮断を切り換える遮断弁４７が設けられる。キャリアガスは、フッ化水素を電解槽１の溶融塩中に導くためのガスであり、不活性ガスである窒素ガスが用いられる。フッ素ガス生成装置１００の運転時には遮断弁４７は原則開状態であり、窒素ガスは陰極室１２の溶融塩中に供給される。窒素ガスは、溶融塩中にほとんど溶けず、第２気室１２ａから副生ガス処理系統３を通じて排出される。なお、キャリアガスとして、他の不活性ガス、例えばアルゴンガスやヘリウムガスを用いるようにしてもよい。

[0051] 電解槽１の溶融塩中には微量の水分が含まれている。この水分は、原料供給通路４１を通じて供給されるフッ化水素と共に電解槽１内に持ち込まれたり、キャリアガス供給通路４６を通じて原料供給通路４１に供給される窒素ガスと共に電解槽１内に持ち込まれたり、液面計１４を通じてパージされる窒素ガスと共に電解槽１内に持ち込まれたりするものである。また、溶融塩中に含まれる水分には、電解中に持ち込まれる水分の他、当初から溶融塩中に混入している水分もある。電解槽１の溶融塩中の水分濃度が高い状態で電解を実施すると、溶融塩中の水分と炭素電極とが反応することによって陽極７の表面が酸化され、陽極効果が発生するおそれある。陽極効果とは、電気

分解の継続が不可能になるまで電解電圧が上昇する現象のことをいう。そこで、電解槽１には、サンプリング通路５８を通じて溶融塩をサンプリングし、溶融塩中の水分濃度を測定する水分濃度測定装置５９が設けられる。水分濃度測定装置５９による水分濃度の測定は、カールフィッシャー法が用いられる。

[0052] また、第１メイン通路１５には、サンプリング通路６０を通じてフッ素ガスをサンプリングし、フッ素と溶融塩中の水分とが反応して生成されるOF_2等の反応生成物の濃度を測定するガス濃度測定装置６１が設けられる。ガス濃度測定装置６１には赤外分光光度計が用いられる。

[0053] 水分濃度測定装置５９及びガス濃度測定装置６１のいずれか一方のみを設けるようにしてもよい。

[0054] 次に、図２～図６を参照して、コントローラ１０によって実行されるフッ素ガス生成装置１００の自動運転制御について説明する。

[0055] フッ素ガス生成装置１００の停止状態においては、第１遮断弁７４が開弁状態であり、それ以外の起動弁７０、入口弁２２ａ，２２ｂ、出口弁２３ａ，２３ｂ、第２遮断弁２８、及び第３遮断弁５７は閉弁状態である。

[0056] まず、図１及び図２を参照して、電解槽１の起動手順について説明する。

[0057] 図２に示す電解槽１の起動フローは、オペレータが電解槽１の電源９のスイッチをＯＮとすることによってスタートする。

[0058] ステップ１では、温度調節装置６５が起動し、加熱冷却装置６７から電解槽１のジャケット６６及びチューブに蒸気が供給される。これにより、溶融塩の温度が上昇する。

[0059] ステップ２では、溶融塩の温度が所定温度に到達したか否かが判定される。所定温度に到達したと判定された場合にはステップ３に進む。所定温度は、例えば溶融塩が溶解状態となる８０℃に設定される。溶融塩の温度が所定温度に到達した後は、溶融塩の温度は、温度計６９の検出結果に基づいて、加熱冷却装置６７によって８５～９５℃に制御される。

[0060] ステップ３では、流量制御弁４２による溶融塩の液面レベル制御が開始さ

れる。具体的には、コントローラ１０は、液面計１４の検出結果に基づいて、溶融塩の液面レベルが所定レベルとなるように、流量制御弁４２の開度を制御してフッ化水素供給源４０から電解槽１に供給されるフッ化水素の流量を調整する。所定レベルは、区画壁６の下端部よりも高く、電極７，８を支持する支持体（図示せず）よりも低いレベルに設定される。

[0061] ステップ４では、水分濃度測定装置５９による溶融塩中の水分濃度の測定が行われる。

[0062] ステップ５では、水分濃度測定装置５９によって測定された溶融塩中の水分濃度がＲＯＭに記憶され予め定められた基準濃度以下か否かが判定される。基準濃度以下と判定された場合には、電解槽１の起動が完了する。一方、基準濃度を超えると判定された場合にはステップ６に進む。基準濃度は、陽極効果発生の防止、つまり陽極７の保護の観点から決定され、例えば５００ｗｔ．ｐｐｍに設定される。

[0063] ステップ６では、陽極７と陰極８の間に電源９から０．５～５Ａ／ｄｍ^{2}の電流が供給される。これにより、陽極７ではフッ素ガスが生成され、そのフッ素ガスは第１メイン通路１５から分岐通路７２を通じて排出され除害部７３にて無害化されて放出される。

[0064] ステップ７では、ステップ６と同様に、水分濃度測定装置５９によって測定された溶融塩中の水分濃度が基準濃度以下か否かが判定される。基準濃度以下と判定された場合にはステップ８に進む。陽極７と陰極８の間への通電は、溶融塩中の水分濃度が基準濃度以下となるまで行われる。

[0065] ステップ８では、陽極７と陰極８の間への通電が停止される。

[0066] 以上にて、電解槽１の起動が完了し、電解槽１は陽極７と陰極８の間への通電が可能なスタンバイ状態となる。

[0067] 水分濃度測定装置５９による溶融塩中の水分濃度の測定に代わり、ガス濃度測定装置６１によってフッ素ガス中のOF_2等の反応生成物の濃度を測定するようにしてもよい。その場合には、上記ステップ３の後、陽極７と陰極８の間に電源９から０．５～５Ａ／ｄｍ^{2}の電流を供給し、陽極７から生成する

フッ素ガス中の反応生成物の濃度を測定する。そして、反応生成物の濃度が基準濃度以下である場合には、陽極７と陰極８の間への通電が停止され、電解槽１はスタンバイ状態となる。一方、反応生成物の濃度が基準濃度を超える場合には、陽極７にて生成されるフッ素ガスを分岐通路７２を通じて排出し、反応生成物の濃度が基準濃度以下になった場合に陽極７と陰極８の間への通電が停止される。

[0068] 次に、図１及び図３を参照して、フッ素ガスの供給準備手順について説明する。

[0069] 図３に示すフッ素ガスの供給準備フローは、オペレータがガス供給準備スイッチをＯＮとすることによってスタートする。

[0070] ステップ１１では、陽極７と陰極８の間への予備通電が開始される。電流は０Ａ／ｄｍ^{2}から５Ａ／ｄｍ^{2}までステップ状に上げられる。これにより、陽極７ではフッ素ガスが生成され、そのフッ素ガスは第１メイン通路１５から分岐通路７２を通じて排出され除害部７３にて無害化されて放出される。

[0071] ステップ１２では、第１ポンプ１７が起動すると共に、第１圧力調整弁１９による第１メイン通路１５の圧力制御が開始される。具体的には、コントローラ１０は、第１圧力計１３の検出結果に基づいて、第１メイン通路１５における第１ポンプ１７の上流側の圧力が第１設定値となるように、第１圧力調整弁１９の開度を制御して第１圧力調整弁１９を通じて還流するフッ素ガス流量を調整する。第１設定値は、例えば１００．５～１０２．０ｋＰａに設定される。第１圧力計１３の検出圧力が第１設定値よりも小さい場合には、第１ポンプ１７の吸込側に還流するフッ素ガス流量が多くなるように、第１圧力調整弁１９の開度は大きく設定される。また、第１圧力計１３の検出圧力が第１設定値よりも大きい場合には、第１ポンプ１７の吸込側に還流するフッ素ガス流量が少なくなるように、第１圧力調整弁１９の開度は小さく設定される。ここで、第１圧力計１３の検出圧力が第１設定値よりも小さい場合において、バッファタンク２１にフッ素ガスが蓄圧された状態では、バッファタンク２１内のフッ素ガスは第１ポンプ１７側へと逆流して第１圧

力調整弁１９を通じて還流することになる。

[0072] ステップ１３では、精製装置１６の片系統の入口弁と出口弁が開弁する。ここでは、第１精製装置１６ａの入口弁２２ａと出口弁２３ａが開弁し、第１精製装置１６ａと第１ポンプ１７が接続される。

[0073] ステップ１４では、第２差圧計７１によって検出された起動弁７０の前後の圧力差が設定範囲内か否かが判定される。設定範囲内と判定された場合にはステップ１６に進む。一方、設定範囲を超えると判定された場合にはステップ１５に進む。

[0074] ステップ１６では、起動弁７０が開弁すると共に第１遮断弁７４が閉弁し、電解槽１の第１気室１１ａと第１ポンプ１７の接続が行われる。これにより、陽極７にて生成されたフッ素ガスは、第１ポンプ１７によって搬送されてバッファタンク２１へと導かれる。

[0075] ステップ１５では、第２差圧計７１によって検出された起動弁７０の前後の圧力差が設定範囲内となるように第１設定値の変更が行われる。具体的には、起動弁７０上流の圧力が下流の圧力よりも大きいことによって起動弁７０の前後差圧が設定範囲を超えている場合には、起動弁７０下流の圧力を大きくすべく第１設定値は大きい値に変更される。これにより、第１圧力調整弁１９の開度は大きくなり、起動弁７０の前後差圧は小さくなる。一方、起動弁７０上流の圧力が下流の圧力よりも小さいことによって起動弁７０の前後差圧が設定範囲を超えている場合には、起動弁７０下流の圧力を小さくすべく第１設定値は小さい値に変更される。これにより、第１圧力調整弁１９の開度は小さくなり、起動弁７０の前後差圧は小さくなる。第１設定値の変更は、起動弁７０の前後差圧が設定範囲内と判定されるまで繰り返し行われる。そして、設定範囲内と判定された場合には、ステップ１６に進み、上述したように、第１気室１１ａと第１ポンプ１７の接続が行われる。設定範囲は、電解槽１のサイズによるが、例えば５００Ｐａに設定される。

[0076] このように、起動弁７０の開弁、つまり第１気室１１ａと第１ポンプ１７との接続は、起動弁７０の前後差圧が設定範囲内である場合に行われる。し

たがって、起動弁７０が開弁した際に、第１気室１１ａのフッ素ガスが急激に起動弁７０の下流に流れ込むことが防止されるため、陽極室１１の液面レベルの変動が抑制される。よって、第１気室１１ａと第１ポンプ１７との接続を安定に行うことができる。

[0077] ステップ１７では、第３遮断弁５７が開弁し、バッファタンク２１のフッ素ガスは、第１メイン通路１５から分岐通路５５を通じて排出され除害部５６にて無害化されて放出される。

[0078] ステップ１８では、流量制御弁２７によるバッファタンク２１の圧力制御が開始される。具体的には、コントローラ１０は、第２圧力計２４の検出結果に基づいて、バッファタンク２１の圧力が設定範囲内（基準圧力）となるように、流量制御弁２７の開度を制御する。設定範囲は、例えば１１０～４００ｋＰａの範囲に設定される。このように、フッ素ガスの供給準備手順においては、流量制御弁２７はフッ素ガスの流量制御ではなく、バッファタンク２１の圧力制御を行うことになる。

[0079] 以上にて、フッ素ガスの供給準備が完了する。これにより、フッ素ガス生成装置１００では、陽極７と陰極８の間に必要最小限の電流が通電され、外部装置４へのフッ素ガスの供給が可能な状態となる。

[0080] 副生ガス処理系統３についても、第２気室１２ａと第２ポンプ３１との接続を安定に行うために、フッ素ガス供給系統２と同様に、第２気室１２ａと第２ポンプ３１との間に起動弁及び分岐通路を設け、上記ステップ１２，１４，１５，及び１６と同様の手順を行うようにしてもよい。また、副生ガス処理系統３に第２ポンプ３１を設けず、陰極８にて生成された水素ガスが第２メイン通路３０を通じて直接排出されるようにしてもよい。

[0081] 次に、図１及び図４を参照して、フッ素ガスの供給手順、及びフッ素ガス生成装置１００の通常運転時の制御について説明する。

[0082] 図４に示すフッ素ガスの供給フロー及び通常運転制御は、オペレータがガス供給スイッチをＯＮとすることによってスタートする。

[0083] ステップ２１では、流量制御弁２７がバッファタンク２１の圧力制御から

フッ素ガスの流量制御に移行する。具体的には、コントローラ１０は、流量計２６によって検出されたフッ素ガスの流量が目標流量となるように、流量制御弁２７の開度を制御する。これにより、流量計２６によって検出されるフッ素ガス流量と目標流量とは、ほぼ一致することになる。

[0084] ステップ２２では、陽極７と陰極８の間の電流制御が５Ａ／ｄｍ^{2}一定制御から外部装置４へのフッ素ガスの供給流量に応じた制御に変更される。この制御について具体的に説明する。陽極７と陰極８の間に通電する電流値と、陽極７にて発生するフッ素ガスの流量とには、以下に示す式の関係がある。

[0085] [数1]

$$流量\ (L/\min) = \frac{電流値(A) \times 60(s/\min) \times 22.4(L/mol) \times 電流効率(\%)}{ファラデー定数(96500c/mol) \times 2} \quad \cdots \quad (1)$$

[0086] ここで、電流効率を９５％とすると、フッ素ガスの流量は、以下に示す式にて求められる。

[0087] [数2]

$$流量\ (L/\min) = 電流値(A) \times 6.6155 \times 10^{-3} \quad \cdots \quad (2)$$

[0088] 上記（２）式はコントローラ１０のＲＯＭに記憶されている。コントローラ１０は、上記（２）式を用いて、フッ素ガスの目標流量に相当する電流値を演算し、この演算した電流値が陽極７と陰極８の間に供給されるように電源９を制御する。これにより、陽極７では、外部装置４へと供給されるフッ素ガス流量に相当するフッ素ガスが生成されることになる。

[0089] ステップ２３では、第２遮断弁２８が開弁すると共に第３遮断弁５７が閉弁する。これにより、バッファタンク２１のフッ素ガスは外部装置４へと供給され、通常運転に移行する。以下では、通常運転の制御について説明する。

[0090] ステップ２４では、オペレータによるフッ素ガスの目標流量の変更があるか否かが判定される。目標流量の変更があると判定された場合にはステップ

２５に進み、上記（２）式を用いて、変更された目標流量に相当する電流値が再演算される。再演算された電流値は電源９に出力され、電源９は陽極７と陰極８の間にその再演算された電流値を供給する。ここで、再演算された電流値が電源９の現状の電流値よりも高い場合には、陽極７と陰極８の間に供給する電流値を所定の上昇速度で再演算された電流値まで上昇させる。一方、再演算された電流値が電源９の現状の電流値よりも低い場合には、陽極７と陰極８の間に供給する電流値を再演算された電流値まで一気に低下させる。

[0091] 陽極７と陰極８の間に供給される電流値には最低電流値が設定される。最低電流値は、例えば０．５Ａ／ｄｍ^{2}程度に設定される。したがって、目標流量が０Ｌ／ｍｉｎであっても、陽極７と陰極８の間に供給される電流値は最低電流値より低下しないように制御される。ただし、流量計２６によって検出されるフッ素ガス流量が一定時間０Ｌ／ｍｉｎの状態が継続した場合には、後述するフッ素ガスの供給停止（図５参照）が実行される。

[0092] ステップ２２及び２５では、陽極７と陰極８の間に供給する電流値として、上記（２）式を用いて、フッ素ガスの目標流量に相当する電流値を演算すると説明した。しかし、陽極７と陰極８の間に供給する電流値として、上記（２）式を用いて、流量計２６によって検出されたフッ素ガス流量に相当する電流値を演算するようにしてもよい。つまり、上記（２）式の流量（Ｌ／ｍｉｎ）を、フッ素ガスの目標流量ではなく、流量計２６によって検出されたフッ素ガス流量として演算するようにしてもよい。このようにして電流値を演算すれば、外部装置４へと供給されるフッ素ガス流量が連続的に変化するような場合には、それに対応して電極７にて生成されるフッ素ガスの流量を制御することが可能となる。

[0093] ステップ２５にて電流値が再演算された後、ステップ２６に進む。また、ステップ２４にて目標流量の変更がないと判定された場合には、電流値の再演算を行わずにステップ２６に進む。ステップ２２及び２５にて説明したように、陽極７と陰極８の間に供給される電流値はフッ素ガスの目標流量に基

づいて演算されるため、陽極７では、外部装置４へと供給されるフッ素ガス流量に相当するフッ素ガスが生成されることになる。つまり、バッファタンク２１から外部装置４へと供給されるフッ素ガスは陽極７にて生成されるフッ素ガスによって補充されるため、理論的には、バッファタンク２１の圧力は常に一定に保たれることになる。しかし、上記（１）式中の電流効率は８５～９９%程度の範囲で変動するため、バッファタンク２１から外部装置４へと供給されるフッ素ガス流量と陽極７にて生成されるフッ素ガス流量とに差が生じる可能性がある。その場合には、バッファタンク２１の圧力は一定に保たれず変動する。

[0094] そこで、ステップ２６では、第２圧力計２４によって検出されたバッファタンク２１の圧力が設定範囲外か否かが判定される。設定範囲外と判定された場合にはステップ２７に進み、陽極７と陰極８の間に供給する電流値の補正が行われる。具体的には、バッファタンク２１の圧力が、設定範囲よりも大きい場合にはステップ２２又はステップ２５にて演算された電流値が小さくなるように補正される。例えば、演算された電流値の９０%程度に補正される。一方、バッファタンク２１の圧力が、設定範囲よりも小さい場合にはステップ２２又はステップ２５にて演算された電流値が大きくなるように補正される。例えば、演算された電流値の１１０%程度に補正される。このように、ステップ２７では、演算された電流値が第２圧力計２４の検出結果に基づいて補正される。つまり、演算された電流値は、バッファタンク２１の圧力が設定範囲内（基準圧力）に保たれるように、第２圧力計２４の検出結果と設定範囲（基準圧力）との比較に基づいて補正される。設定範囲は、例えば１１０～４００ｋＰａの範囲に設定される。

[0095] ステップ２７にて電流値が補正された後、ステップ２８に進む。また、ステップ２６にてバッファタンク２１の圧力が設定範囲外でないと判定された場合には、電流値の補正を行わずにステップ２８に進む。第１圧力調整弁１９の開度は第１圧力計１３によって検出された圧力が第１設定値となるように制御され、第２圧力調整弁３３の開度は第３圧力計３５によって検出され

た圧力が第２設定値となるように制御される。第１設定値と第２設定値は、第１気室１１ａと第２気室１２ａの圧力が同等となるように、つまり、両室に圧力差が生じないような値に設定される。したがって、基本的には、第１気室１１ａと第２気室１２ａの圧力差は大きくならないように制御される。しかし、計器誤差等によって第１圧力計１３及び第３圧力計３５が示す圧力と実際の圧力とに差が生じた場合や、第１圧力計１３，第３圧力計３５から電解槽１までの圧力損失が経年変化した場合等には、第１気室１１ａと第２気室１２ａの圧力差が大きくなる可能性がある。第１気室１１ａと第２気室１２ａの圧力差は陽極室１１と陰極室１２の液面レベルの差に大きな影響を及ぼし、両室の液面レベルの差が大きくなると、第１気室１１ａのフッ素ガスと第２気室１２ａの水素ガスとが混触して反応するおそれがある。

[0096] そこで、ステップ２８では、第１差圧計２０によって検出された第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差が設定範囲外か否かが判定される。設定範囲外と判定された場合にはステップ２９に進み、第１差圧計２０によって検出された第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差がＲＯＭに記憶され予め定められた設定範囲となるように第１設定値又は第２設定値の変更が行われる。具体的には、第１気室１１ａの圧力が第２気室１２ａの圧力よりも大きいことによって両室の差圧が設定範囲を超えている場合には、第１気室１１ａの圧力を小さくすべく第１設定値が小さい値に変更されるか、又は第２気室１２ａの圧力を大きくすべく第２設定値が大きい値に変更される。これにより、第１圧力調整弁１９の開度が小さくなるか、又は第２圧力調整弁３３の開度が大きくなり、第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差は小さくなる。一方、第１気室１１ａの圧力が第２気室１２ａの圧力よりも小さいことによって両室の差圧が設定範囲を超えている場合には、第１気室１１ａの圧力を大きくすべく第１設定値が大きい値に変更されるか、又は第２気室１２ａの圧力を小さくすべく第２設定値が小さい値に変更される。これにより、第１圧力調整弁１９の開度が大きくなるか、又は第２圧力調整弁３３の開度が小さくなり、第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差は小さく

なる。これに代えて、第１設定値及び第２設定値の双方を同時に変更するようにしてもよい。つまり、ステップ２９では、第１設定値及び第２設定値の少なくとも一方の変更が行われる。第１設定値及び第２設定値の変更は、両室の差圧が設定範囲内と判定されるまで繰り返し行われる。そして、設定範囲内と判定された場合にはステップ３０に進む。設定範囲は、電解槽１のサイズによるが、例えば５００Ｐａに設定される。

[0097] このように、第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差は第１設定値及び第２設定値を変更することによって設定範囲内となるように制御されるため、計器誤差等によって第１圧力計１３及び第３圧力計３５が示す圧力と実際の圧力とに差が生じた場合や、第１圧力計１３，第３圧力計３５から電解槽１までの圧力損失が経年変化した場合でも、陽極室１１と陰極室１２との液面レベルに差が生じることが抑制され、電解槽１の液面レベル制御を安定して行うことができる。

[0098] 以上のステップ２８では、第１設定値及び第２設定値の少なくとも一方を変更する場合について説明したが、第１設定値のみを変更することによって、第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差が設定範囲内となるように制御するようにしてもよい。

[0099] また、第１圧力計１３は、第１メイン通路１５における第１ポンプ１７の上流側の圧力を検出するものであり、第１気室１１ａの圧力を直接検出するものではない。また、同様に、第３圧力計３５は、第２メイン通路３０における第２ポンプ３１の上流側の圧力を検出するものであり、第２気室１２ａの圧力を直接検出するものではない。そこで、第１圧力計１３，第３圧力計３５から電解槽１までの圧力損失の経年変化が及ぼす影響を無くすため、電解槽１の陽極室１１及び陰極室１２のそれぞれに第１気室１１ａ及び第２気室１２ａの圧力を直接検出する圧力計を設け、この圧力計の検出結果が第１設定値及び第２設定値となるように第１圧力調整弁１９及び第２圧力調整弁３３の開度を制御するようにしてもよい。ただし、この場合も、計器誤差等によって圧力計が示す圧力と実際の気室の圧力とに差が生じる場合が起こり

得るため、ステップ２８及び２９のように、第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差が設定範囲内となるように第１設定値及び第２設定値の変更を行うことは有効である。

[0100] ステップ３０では、第３差圧計５３によって検出された精製装置１６の前後差圧が設定値に達したか否かが判定される。設定値に達していないと判定された場合にはステップ２４に戻る。一方、設定値に達したと判定された場合にはステップ３１に進む。

[0101] ステップ３１では、第１精製装置１６ａのガス通過部５０内で凝固したフッ化水素の蓄積量が所定量に達したと判断して、第１精製装置１６ａから第２精製装置１６ｂへの運転切り替えが行われる。具体的には、停止中の第２精製装置１６ｂの入口弁２２ｂと出口弁２３ｂを開弁した後、運転中の第１精製装置１６ａの入口弁２２ａと出口弁２３ａを閉弁して運転切り替えが行われる。精製装置１６の運転切り替え完了後、ステップ２４に戻る。

[0102] 通常運転の間、ステップ２４～ステップ３１が繰り返される。

[0103] 次に、図１及び図５を参照して、フッ素ガスの供給停止手順について説明する。

[0104] 図５に示すフッ素ガスの供給停止フローは、オペレータがガス供給スイッチをＯＦＦとすることによってスタートする。また、上記ステップ２４にて説明したように、流量計２６によって検出されるフッ素ガス流量が一定時間０Ｌ／ｍｉｎの状態が継続した場合、つまり外部装置４へのフッ素ガス供給流量が一定時間０Ｌ／ｍｉｎの状態が継続した場合にも、図５に示すフッ素ガスの供給停止フローがスタートする。

[0105] ステップ４１では、第３遮断弁５７が開弁すると共に第２遮断弁２８が閉弁する。これにより、外部装置へのフッ素ガスの供給が停止され、バッファタンク２１のフッ素ガスは分岐通路５５を通じて排出され除害部５６にて無害化されて放出される。

[0106] ステップ４２では、流量制御弁２７がフッ素ガスの流量制御からバッファタンク２１の圧力制御に移行する。具体的には、コントローラ１０は、第２

圧力計２４の検出結果に基づいて、バッファタンク２１の圧力が設定範囲内となるように、流量制御弁２７の開度を制御する。

[0107] ステップ４３では、陽極７と陰極８の間に供給する電流値を５Ａ／ｄｍ^{2}まで低下する。なお、流量計２６によって検出されるフッ素ガス流量が一定時間０Ｌ／ｍｉｎの状態が継続した結果、フッ素ガス供給停止フローが進行した場合には、このステップ４３はスキップされる。

[0108] ステップ４４では、第１遮断弁７４が開弁すると共に起動弁７０が閉弁する。これにより、陽極７にて生成されたフッ素ガスは分岐通路７２を通じて排出され除害部７３にて無害化されて放出される。

[0109] ステップ４５では、陽極７と陰極８の間の通電が停止される。

[0110] ステップ４６では、運転中の第２精製装置１６ｂの入口弁２２ｂと出口弁２３ｂが閉弁され、精製装置１６が停止する。

[0111] ステップ４７では、第１ポンプ１７が停止し、第１圧力調整弁１９による第１メイン通路１５の圧力制御が停止する。

[0112] ステップ４８では、第３遮断弁５７が閉弁し、流量制御弁２７によるバッファタンク２１の圧力制御が停止する。

[0113] 以上にて、フッ素ガスの供給停止が完了し、電解槽１はスタンバイ状態となる。

[0114] 次に、図１及び図６を参照して、電解槽１の停止手順について説明する。電解槽１の停止は、フッ素ガス生成装置１００を長期間停止させる場合に行われる。

[0115] 図６に示す電解槽１の停止フローは、オペレータが電解槽１の電源９のスイッチをＯＦＦとすることによってスタートする。

[0116] ステップ５１では、温度調節装置６５が停止し、溶融塩の温度制御が停止する。

[0117] ステップ５２では、流量制御弁４２が閉弁し、フッ化水素供給源４０から電解槽１へのフッ化水素の供給が停止される。これにより、溶融塩の液面レベル制御が停止する。

[0118] ステップ５３では、水分濃度測定装置５９による溶融塩中の水分濃度測定が停止する。水分濃度測定装置５９に代わりガス濃度測定装置６１を用いる場合には、ガス濃度測定装置６１によるフッ素ガス中の反応生成物の濃度測定が停止する。

[0119] 以上にて、電解槽１の停止が完了する。これにより、フッ素ガス生成装置１００の停止が完了する。

[0120] 以上の実施の形態によれば、以下に示す作用効果を奏する。

[0121] 電源９から陽極７と陰極８の間に供給される電流値はバッファタンク２１から外部装置４へと供給されるフッ素ガス流量に基づいて演算され、その演算された電流値はバッファタンク２１の圧力に基づいて補正されるため、フッ素ガスを外部装置４へと安定して自動供給することができる。

[0122] また、フッ素ガス生成装置１００の起動時には、コントローラ１０は、第２差圧計７１によって検出された圧力差が予め定められた設定範囲内となるように第１設定値を変更し、圧力差が設定範囲内となった場合に起動弁７０を開弁する。このように、上流と下流の圧力差が小さい状態で起動弁７０の開弁が行われ、第１気室１１ａと第１ポンプ１７との接続が行われる。したがって、フッ素ガス生成装置１００の起動時において、電解槽１の液面レベルの変動を抑制することができる。

[0123] また、フッ素ガス生成装置１００の通常運転時には、コントローラ１０は、第１圧力計１３によって検出された圧力が予め定められた第１設定値となるように第１圧力調整弁１９の開度を制御すると共に、第１差圧計２０によって検出された第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差が予め定められた設定範囲内となるように第１設定値又は第２設定値を変更する。したがって、第１気室１１ａと第２気室１２ａとの圧力差が大きくなることが防止され、電解槽１の液面レベル制御を安定して行うことができる。

[0124] このように、フッ素ガス生成装置１００では、起動時及び通常運転時における電解槽１の液面レベル変動を最小限に抑えるために、第１メイン通路１５、第１気室１１ａ、及び第２気室１２ａの圧力が高精度に制御される。

[0125] 本発明は上記の実施の形態に限定されずに、その技術的な思想の範囲内において種々の変更がなしうることは明白である。

[0126] 例えば、図１では、機器や弁毎にコントローラ１０を図示したが、各計器の検出結果を１つのコントローラに出力し、その１つのコントローラにて各機器及び各弁の動作を制御するようにしてもよい。

[0127] また、上記実施の形態では、精製装置１６がフッ素とフッ化水素との沸点の違いを利用して、フッ素ガスからフッ化水素ガスを分離して取り除く深冷精製装置である場合について説明した。精製装置１６として、深冷精製装置に代わり、フッ素ガス中のフッ化水素ガスをフッ化ナトリウム（ＮａＦ）等の吸着剤に吸着させてフッ素ガスからフッ化水素ガスを分離して取り除く装置を用いるようにしてもよい。

[0128] 本願は２０１０年４月１６日に日本国特許庁に出願された特願２０１０－９５２１６に基づく優先権を主張し、この出願の全ての内容は参照により本明細書に組み込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 溶融塩中のフッ化水素を電気分解することによって、フッ素ガスを生成するフッ素ガス生成装置であって、

溶融塩に浸漬された陽極にて生成されたフッ素ガスを主成分とする主生ガスが導かれる第１気室と、溶融塩に浸漬された陰極にて生成された水素ガスを主成分とする副生ガスが導かれる第２気室とが溶融塩液面上に分離して区画された電解槽と、

前記第１気室に接続され、前記電解槽の前記陽極にて生成された主生ガスを外部装置へと供給するための第１メイン通路と、

前記第１メイン通路に設けられ、前記第１気室から主生ガスを導出して搬送する第１搬送機器と、

前記第１メイン通路における前記第１搬送機器の上流側の圧力又は前記第１気室の圧力を検出する第１圧力検出器と、

前記第１搬送機器の吐出側と吸込側を接続する第１還流通路と、

前記第１還流通路に設けられ、前記第１搬送機器から吐出された主生ガスを当該第１搬送機器の吸込側へと戻すための第１圧力調整弁と、

前記第１圧力検出器によって検出された圧力が予め定められた第１設定値となるように、前記第１圧力調整弁の開度を制御する制御装置と、

前記第１気室と前記第２気室との圧力差を検出する差圧検出器と、を備え、

前記制御装置は、前記差圧検出器によって検出された圧力差が予め定められた設定範囲内となるように前記第１設定値を変更するフッ素ガス生成装置。

[請求項2] 請求項１に記載のフッ素ガス生成装置であって、

前記第２気室に接続され、前記陰極にて生成された副生ガスを外部へと排出するための第２メイン通路と、

前記第２メイン通路に設けられ、前記第２気室から副生ガスを導出して搬送する第２搬送機器と、

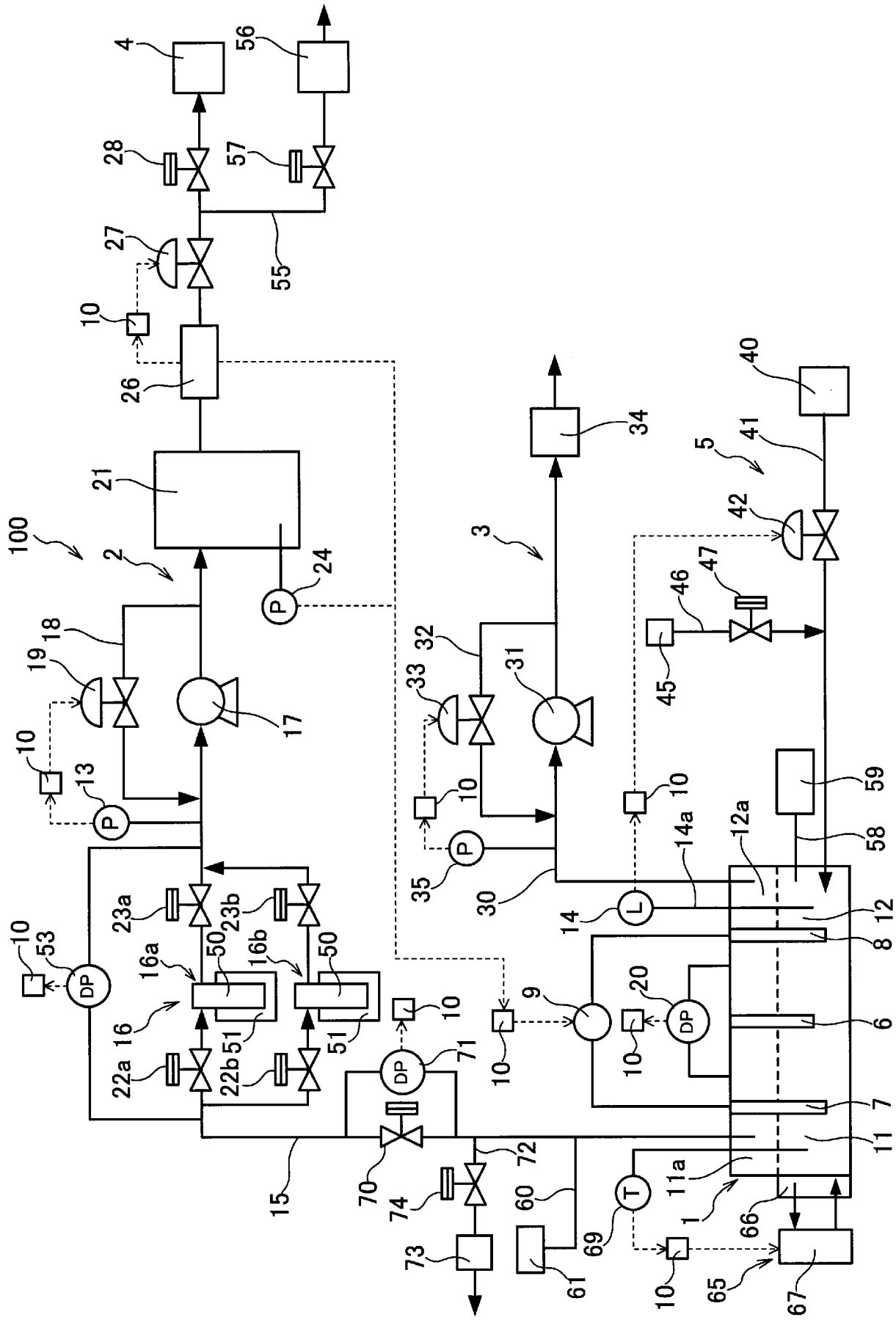
前記第２搬送機器の上流側の前記第２メイン通路の圧力又は前記第２気室の圧力を検出する第２圧力検出器と、

前記第２搬送機器の吐出側と吸込側を接続する第２還流通路と、

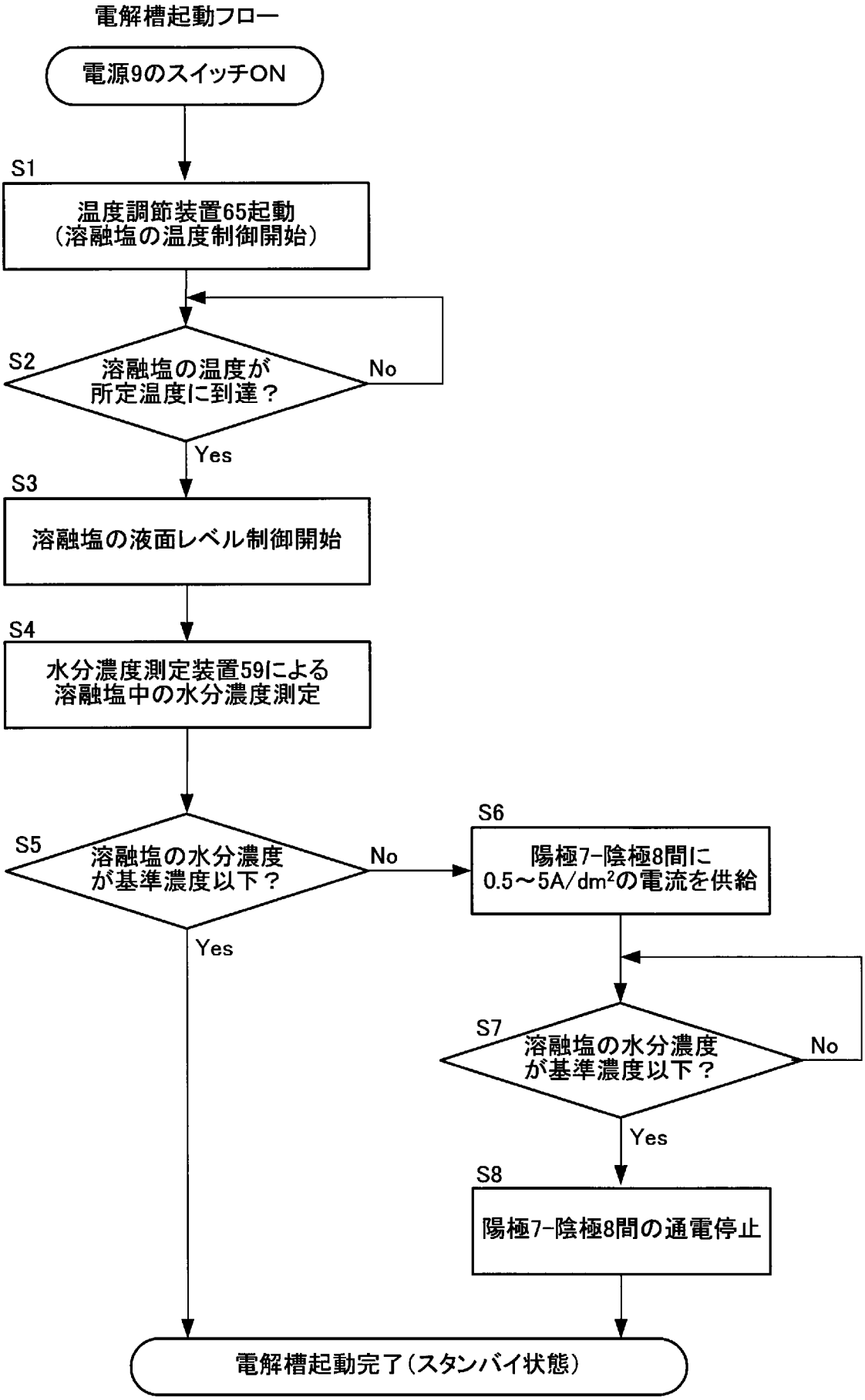
前記第２還流通路に設けられ、前記第２搬送機器から吐出された副生ガスを当該第２搬送機器の吸込側へと戻すための第２圧力調整弁と、をさらに備え、

前記制御装置は、前記第２圧力検出器によって検出された圧力が予め定められた第２設定値となるように前記第２圧力調整弁の開度を制御し、かつ前記差圧検出器によって検出された圧力差が前記設定範囲内となるように前記第１設定値及び前記第２設定値の少なくとも一方を変更するフッ素ガス生成装置。

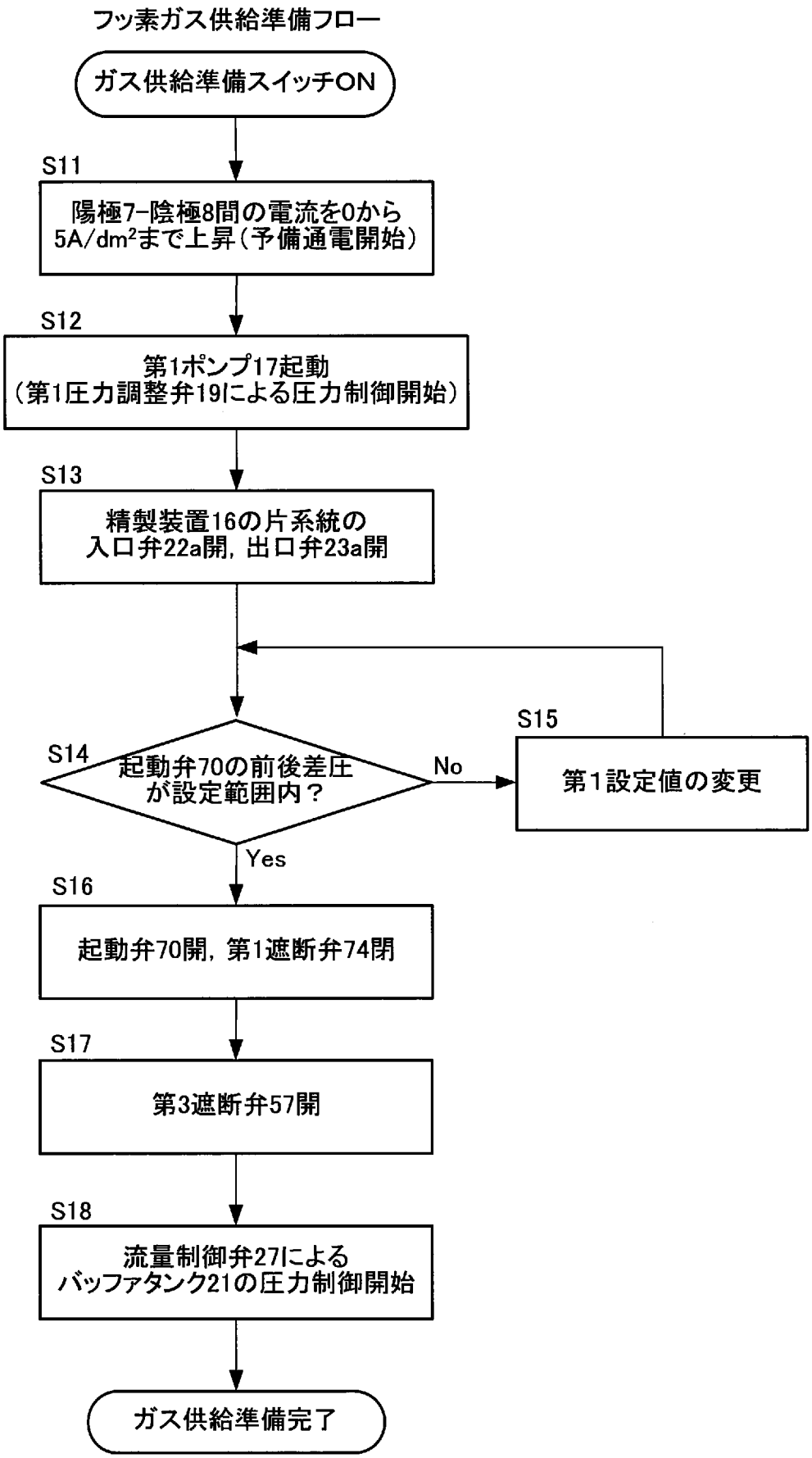
[図1]


100
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
11a
12
12a
13
14
14a
15
16
16a
16b
17
18
19
20
21
22a
22b
23a
23b
24
26
27
28
30
31
32
33
34
35
40
41
42
45
46
47
50
51
53
55
56
57
58
59
60
61
65
66
67
69
70
71
72
73
74
DP
P
L
T

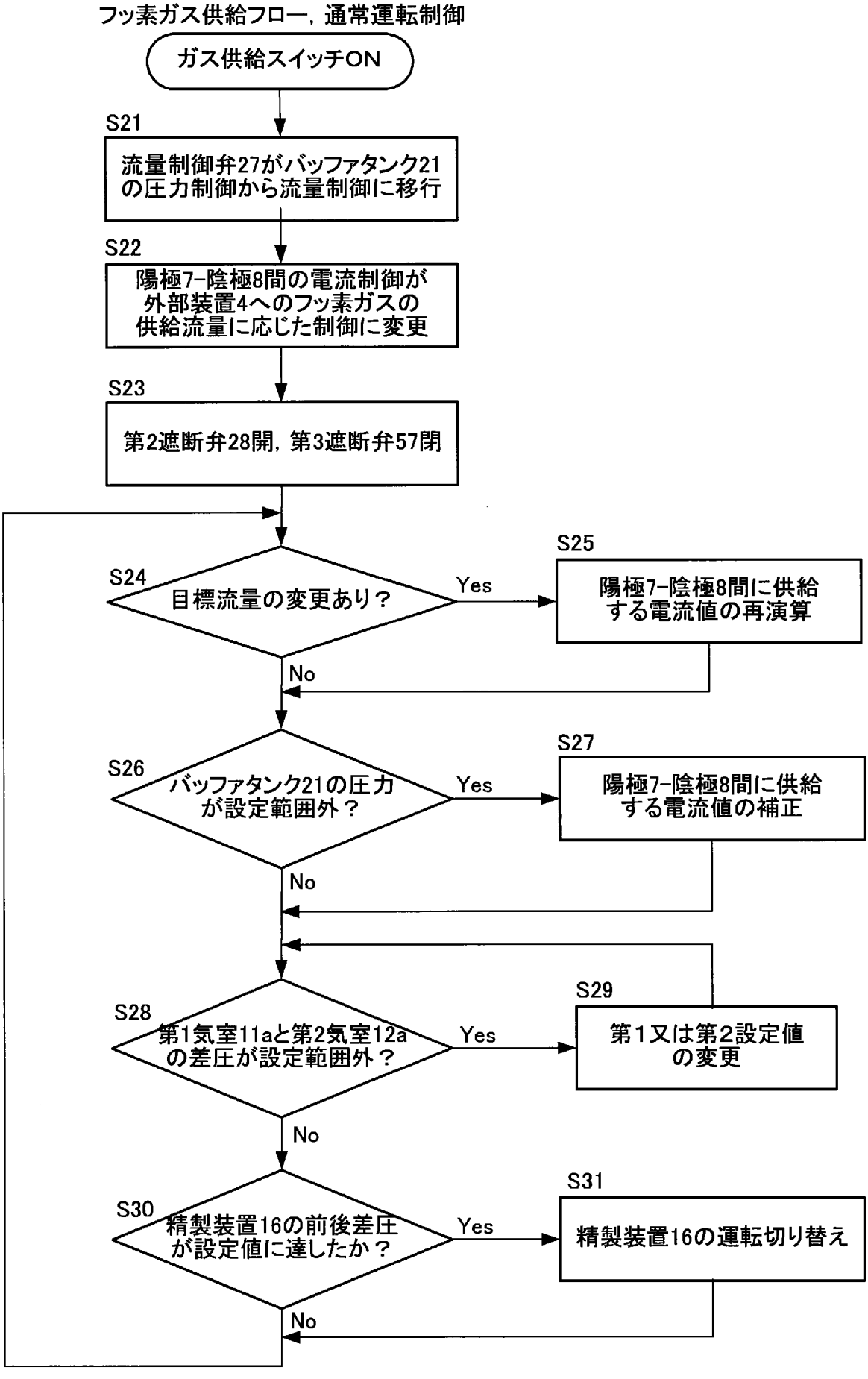
[図2]


電解槽起動フロー
電源9のスイッチON
S1
温度調節装置65起動
（溶融塩の温度制御開始）
S2
溶融塩の温度が
所定温度に到達？
No
Yes
S3
溶融塩の液面レベル制御開始
S4
水分濃度測定装置59による
溶融塩中の水分濃度測定
S5
溶融塩の水分濃度
が基準濃度以下？
No
Yes
S6
陽極7−陰極8間に
0.5～5A/dm2の電流を供給
S7
溶融塩の水分濃度
が基準濃度以下？
No
Yes
S8
陽極7−陰極8間の通電停止
電解槽起動完了（スタンバイ状態）

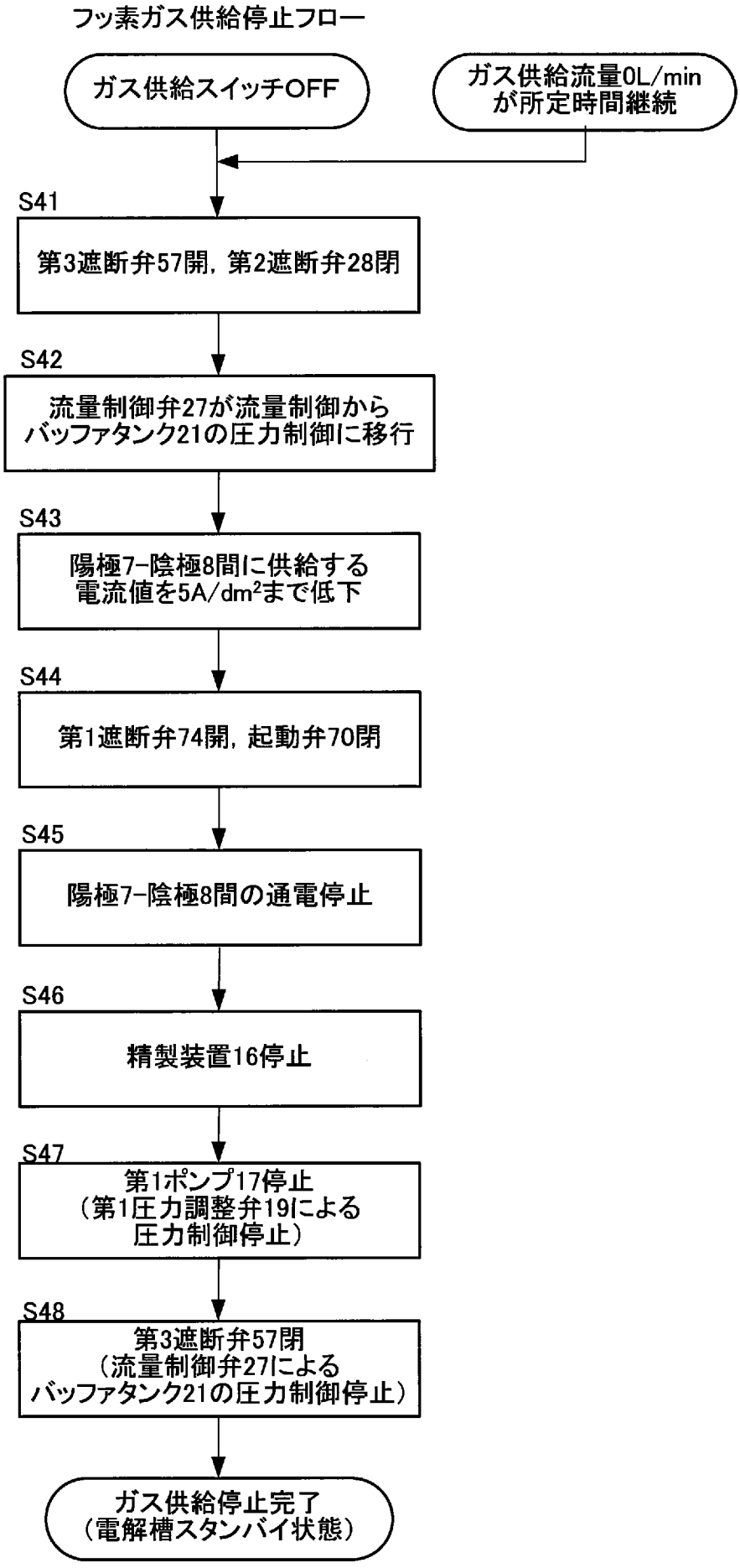
[図3]


フッ素ガス供給準備フロー
ガス供給準備スイッチON
S11
陽極7−陰極8間の電流を0から
5A/dm²まで上昇（予備通電開始）
S12
第1ポンプ17起動
（第1圧力調整弁19による圧力制御開始）
S13
精製装置16の片系統の
入口弁22a開，出口弁23a開
S14
起動弁70の前後差圧
が設定範囲内？
No
S15
第1設定値の変更
Yes
S16
起動弁70開，第1遮断弁74閉
S17
第3遮断弁57開
S18
流量制御弁27による
バッファタンク21の圧力制御開始
ガス供給準備完了

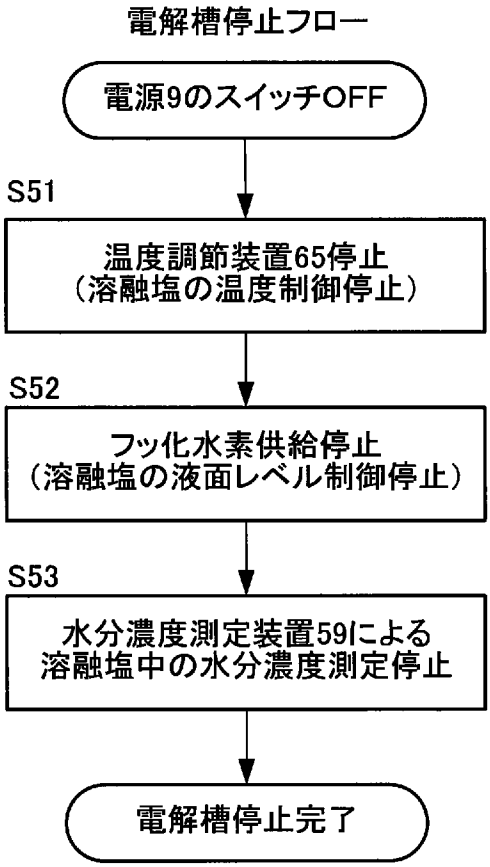
[図4]


フッ素ガス供給フロー，通常運転制御
ガス供給スイッチON
S21
流量制御弁27がバッファタンク21の圧力制御から流量制御に移行
S22
陽極7−陰極8間の電流制御が外部装置4へのフッ素ガスの供給流量に応じた制御に変更
S23
第2遮断弁28開，第3遮断弁57閉
S24
目標流量の変更あり？
Yes
S25
陽極7−陰極8間に供給する電流値の再演算
No
S26
バッファタンク21の圧力が設定範囲外？
Yes
S27
陽極7−陰極8間に供給する電流値の補正
No
S28
第1気室11aと第2気室12aの差圧が設定範囲外？
Yes
S29
第1又は第2設定値の変更
No
S30
精製装置16の前後差圧が設定値に達したか？
Yes
S31
精製装置16の運転切り替え
No

[図5]


フッ素ガス供給停止フロー
ガス供給スイッチOFF
ガス供給流量0L/min
が所定時間継続
S41
第3遮断弁57開，第2遮断弁28閉
S42
流量制御弁27が流量制御から
バッファタンク21の圧力制御に移行
S43
陽極7−陰極8間に供給する
電流値を5A/dm²まで低下
S44
第1遮断弁74開，起動弁70閉
S45
陽極7−陰極8間の通電停止
S46
精製装置16停止
S47
第1ポンプ17停止
（第1圧力調整弁19による
圧力制御停止）
S48
第3遮断弁57閉
（流量制御弁27による
バッファタンク21の圧力制御停止）
ガス供給停止完了
（電解槽スタンバイ状態）

[図6]


電解槽停止フロー
電源9のスイッチOFF
S51
温度調節装置65停止
（溶融塩の温度制御停止）
S52
フッ化水素供給停止
（溶融塩の液面レベル制御停止）
S53
水分濃度測定装置59による
溶融塩中の水分濃度測定停止
電解槽停止完了

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058530

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25B1/24(2006.01)i, *C25B9/00*(2006.01)i, *C25B15/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25B1/24, C25B9/00, C25B15/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-43885 A (L'Air Liguide, Societe Anonyme a Directoire et Conceil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procedes Georges Claude), 12 February 2004 (12.02.2004), paragraphs [0023] to [0042]; fig. 1 & WO 2004/007802 A2 & CN 1668779 A	1,2
Y	JP 2-232386 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 14 September 1990 (14.09.1990), Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 June, 2011 (27.06.11)	05 July, 2011 (05.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058530

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-124148 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), paragraphs [0011] to [0013]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1,2
A	JP 2007-31739 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0018] to [0023]; fig. 1 (Family: none)	1,2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５８５３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25B1/24(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B15/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25B1/24, C25B9/00, C25B15/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2004-43885 A（レール・リキード－ソシエテ・アノニム・ア・ディレクトワール・エ・コンセイユ・ドゥ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード）2004.02.12,【0023】-【0042】,図１ & WO 2004/007802 A2 & CN 1668779 A	1,2
Y	JP 2-232386 A（三井東圧化学株式会社）1990.09.14, 発明の詳細な説明（ファミリーなし）	1,2

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０６．２０１１	０５．０７．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　４６６１
祢屋　健太郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2004-124148 A（三菱重工業株式会社）2004.04.22, 【0011】-【0013】,図1-3（ファミリーなし）	1,2
A	JP 2007-31739 A（三菱重工業株式会社）2007.02.08, 【0018】-【0023】,図1（ファミリーなし）	1,2