

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5148780号  
(P5148780)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.		F 1		
<b>C 2 5 B</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	9/00 E
<b>C 2 5 B</b>	<b>13/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	13/02 3 0 2
<b>C 2 5 B</b>	<b>1/46</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	1/46

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-524397 (P2012-524397)	(73) 特許権者	000105040 クロリンエンジニアズ株式会社 東京都中央区日本橋茅場町一丁目13番1 2号 さくら日本橋ビル7階
(86) (22) 出願日	平成22年10月1日(2010.10.1)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/067240	(73) 特許権者	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(87) 国際公開番号	W02012/008060	(74) 代理人	100060759 弁理士 竹沢 莊一
(87) 国際公開日	平成24年1月19日(2012.1.19)	(74) 代理人	100087893 弁理士 中馬 典嗣
審査請求日	平成24年9月18日(2012.9.18)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-158637 (P2010-158637)		
(32) 優先日	平成22年7月13日(2010.7.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩素・水酸化ナトリウム製造用電解槽及び塩素・水酸化ナトリウム製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画され、該陽極室に陽極を設置し、該陰極室に液保持層とガス拡散電極を設置して、陽極室に食塩水を陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給して電解する電解槽において、イオン交換膜とガス拡散電極間に、液保持層単位体積当たりの液保持量が  $0.10 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  以上  $0.80 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  以下の液保持層を挟んで設置したことを特徴とする電解槽。

【請求項2】

液保持量が  $0.15 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  以上  $0.61 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  以下である請求項1に記載の電解槽。

【請求項3】

液保持層は、イオン交換膜と一体化又はガス拡散電極と一体化することを特徴とする請求項1又は2に記載の電解槽。

【請求項4】

液保持層は、水酸化ナトリウムに対する化学的及び物理的耐性を有する材料から成る請求項1から3のいずれか1項に記載の電解槽。

【請求項5】

陰極室から排出される水酸化ナトリウム水溶液の濃度を、 $25.0$  重量%以上  $33.0$  重量%以下にした請求項1から4のいずれか1項に記載の電解槽。

【請求項6】

10

20

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の電解槽を使用する水酸化ナトリウムの製造方法

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の電解槽を使用する塩素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩素・水酸化ナトリウム製造用電解槽及び塩素・水酸化ナトリウム製造方法に関し、特にガス拡散電極を使用して塩素・水酸化ナトリウムを製造する際に、カルシウムの析出を効率良く防止できる電解槽及び製造方法に関する。

10

【背景技術】

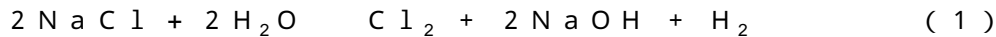
【0002】

食塩電解は、素材産業として重要な役割を果たしている。しかし、電解に要する消費エネルギーは大きく、エネルギーコストが高い我国においては、電解における省エネルギー化が重要な課題となっている。

【0003】

現在、主流となっているイオン交換膜法は、食塩水を電気分解することによって水酸化ナトリウム水溶液、塩素、水素を得ている（下記式（1）参照）が、この方法では、理論分解電圧は 2.19 V 程度であり、その他の抵抗であるオーム損や電極過電圧等により、実際に必要となる電圧（以下、実電圧）は 3 V 程度で運転されている。

20



【0004】

これに対して、大幅な省エネルギーを図るために、ガス拡散電極を陰極として使用し酸素を還元する反応（下記式（2）参照）と組み合わせる方法（以下、酸素陰極法）が検討されている。



【0005】

この方法によれば、理論分解電圧は 0.96 V まで低下し、その他の抵抗成分を含めても、実電圧は 2 V 程度で運転できる。すなわち、水素は得られないが、30%以上の省エネルギー化が期待できる。

30

また、酸素陰極法の改善された方法として、ガス拡散電極をイオン交換膜と接触させ設置する方法、詳しくは陰極室を陰極ガス室として構成する方法が特許文献 1～3 に開示されている。この方法は、陽極室と陰極室の 2 つの室から構成されるため、陽極室、陰極室、ガス室で構成する 3 室法に対して 2 室法と呼ばれることがある。この方法は、ガス拡散電極をイオン交換膜に接触させ、陰極室に弾性を有する材料（クッション材）を充填し、その反力を利用してガス拡散電極をイオン交換膜を介して陽極へ全面均一に押し付ける。また、水酸化ナトリウム水溶液をより確実に保持及び排出させるために、イオン交換膜とガス拡散電極の間には親水性の液透過材を挟持することがある。この 2 室法は従来の 3 室法に較べ、極間距離が極小化されているため電圧または消費電力も低下する点で改善された技術である。

40

【0006】

しかし、この 2 室法では、イオン交換膜とガス拡散電極間に親水性の液透過材を挟持することで、液透過材（特許文献 3 の段落 0025 の液保持層）に水酸化ナトリウム水溶液を保持し、電解を安定させながら進行させることができるが、該方法の液透過材の材質、構造によっては、イオン交換膜中を透過する水（以下、浸透水）によって陰極側に運ばれる微量のカルシウムイオンがイオン交換膜の陰極側表面に析出しやすいという問題があった。カルシウムイオンは食塩水中に残存する不純物に由来する。イオン交換膜の陰極側表面でのこの現象は 3 室法では見られないものである。

【0007】

イオン交換膜法における陽極室供給食塩水中のカルシウムイオン濃度は、厳密な食塩水

50

精製管理で低濃度に維持することが必要とされており、このような精製方法の一つとして、凝集反応槽、沈降槽、砂ろ過器、精密ろ過器から成る食塩水精製工程に更にキレート樹脂による精製を付加し、カルシウムイオンなどを除去する方法が知られている。しかし、キレート樹脂による精製を行っても、食塩水中のカルシウムイオンを完全に除去することは難しく、食塩水中に10ppb程度が残存する。この残存カルシウムイオンの一部は浸透水に伴われてイオン交換膜中を陰極側へ移動し、イオン交換膜の表面近傍に達した段階で高濃度水酸化ナトリウム水溶液と反応して水酸化カルシウムを生成してイオン交換膜表面近傍に析出する。また、イオン交換膜とガス拡散電極間に親水性の液透過材を挟持する電解槽においては、親水性の液透過材が接触している点では水酸化ナトリウム水溶液の流動が少なくなり、イオン交換膜中を移動してきたカルシウムイオンが拡散し難く、水酸イオンと結合しイオン交換膜表面に析出し易くなる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平11-124698号公報

【特許文献2】特許第3553775号公報

【特許文献3】特開2006-322018号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

この問題は、1ヶ月程度の短期間の運転においては影響を及ぼさない。しかし、イオン交換膜が高価であることから商業電解槽ではイオン交換膜の更新までに5年程度運転を継続するため、イオン交換膜内へのカルシウムの析出が累積され、膜の劣化を引き起こすことになり、その影響度は大きくなる。この膜の劣化により、イオン交換膜の更新周期を短くする必要が生じ、全生産コストに占めるイオン交換膜の購入コストの割合が増加して、不経済である。また電解電圧及び電流効率が悪化したまま運転をする場合も電力コストが上昇して不経済であることとともに、更に最悪のケースではイオン交換膜でのプリスターの発生、または強度低下に伴う破れによって、陽極等が損傷を受ける可能性もある。

【0010】

本発明は、前述の従来技術の問題点、つまりイオン交換膜内にカルシウムが析出することによる膜の劣化を解消し、安定的且つ経済的な運転が可能な塩素・水酸化ナトリウム製造用電解槽及び塩素・水酸化ナトリウムの製造方法を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画され、該陽極室に陽極を設置し、該陰極室に液保持層とガス拡散電極を設置して、陽極室に食塩水を、陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給して電解する電解槽において、イオン交換膜とガス拡散電極間に、液保持層単位体積当たりの液保持量が $0.10\text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.80\text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下の液保持層を挟んで使用したことを特徴とする電解槽、及び塩素、水酸化ナトリウムの製造方法である。

40

【0012】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の電解槽は、食塩水を電気分解して水酸化ナトリウムと塩素を生成する目的で使用される。ガス拡散電極をイオン交換膜と接触させて設置する2室法では、陰極反応： $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ が陰極表面で起こり、生成した水酸化ナトリウムは溶液として親水性の液保持層を流下して、陰極室の下部から抜き出される。従来の食塩電解槽の様に陰極室への水溶液の供給がないことから、水分追加等による濃度調整が困難なため、陰極室から抜き出される水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、陽極室からの浸透水の量によって決定される。

【0013】

50

現在、一般的に使用されているイオン交換膜を使用する場合、陽極室出口食塩水の適正な濃度範囲は、 $190 \sim 230 \text{ g} \cdot \text{NaCl} / \text{リットル}$ 程度、浸透水量は $4.1 \sim 4.5 \text{ mol} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{F}$ 程度が一般的であり、この条件で2室法を運転した場合、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は $36.5 \sim 40.0$ 重量%となる。これは、一般的に使用されているイオン交換膜の陰極室出口水酸化ナトリウム水溶液の適正な濃度範囲が $30.0 \sim 34.0$ 重量%であることからして、極めて厳しい運転状態（水酸化ナトリウム濃度）と言える。したがって、できるだけ浸透水の多いイオン交換膜を使用し、さらに陽極室出口食塩水濃度は $150 \sim 190 \text{ g} \cdot \text{NaCl} / \text{リットル}$ に希釈することによって浸透水を多くし、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を $33.0 \sim 35.0$ 重量%に調整することが望ましいが、それでもかなり濃い領域となる。

10

## 【0014】

本発明は、イオン交換膜とガス拡散電極間に、液保持層単位体積当たりの液保持量が $0.10 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.80 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下の液保持層を設けることで、イオン交換膜中を移動してきたカルシウムイオンを拡散し易くし、イオン交換膜中でのカルシウムの析出を防止することが可能な電解槽及び塩素、水酸化ナトリウムの製造方法を提供することを目的とし、これにより、現状の3室法食塩電解槽と同等のイオン交換膜更新周期とする2室法食塩電解槽及び電解方法を実現することが可能となる。

## 【0015】

本発明に使用する液保持層は、液、特に生成する水酸化ナトリウム水溶液を保持できる形態を有すれば特に限定されないが、通常は繊維を織り込んだ織物状であることが好ましく、液保持層の液保持量は、液保持層の材質、繊維の織り方や密度などで調節できる。本発明に使用する液保持層の液保持量は、液保持層を水酸化ナトリウム濃度 $34.5$ 重量%の水溶液に1日浸漬させた後、水洗し完全に水酸化ナトリウム水溶液を取り除き、完全に乾燥させた時の重量をAとし、前述の完全に乾燥させた液保持層を純水中に1時間浸漬後取り出した時の重量をBとすると、 $B - A$ で定義される。また単位体積当たりの液保持量は、該液保持量を液保持量測定に使用した液保持層の体積で割った値で定義される。

20

## 【0016】

本発明に使用する液保持層の単位体積当たりの液保持量は、 $0.10 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.80 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下とする。液保持量が $0.10 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.80 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下であれば、水酸化ナトリウム水溶液の拡散が促進され、イオン交換膜内へのカルシウムの蓄積が防止でき、30日間の運転でのイオン交換膜内へのカルシウム蓄積量を $550 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下とすることが可能となる。このカルシウム蓄積量のイオン交換膜を継続運転した場合、400日間経過後の電流効率の低下を $0.7\%$ 以下にすることができ、効率的な運転が可能となる。

30

好ましくは、液保持量を、 $0.15 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.61 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下とする。液保持量が $0.15 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.61 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下であれば、水酸化ナトリウム水溶液の拡散が促進され、イオン交換膜内へのカルシウムの蓄積が防止でき、30日間の運転でのイオン交換膜内へのカルシウム蓄積量を $200 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下とすることが可能となる。このカルシウム蓄積量のイオン交換膜を継続運転した場合、400日間経過後の電流効率の低下を $0.4\%$ 以下にすることができ、より効率的な運転が可能となる。

40

更には好ましくは、液保持量を、 $0.20 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.55 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下とする。液保持量が $0.20 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.55 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下であれば、水酸化ナトリウム水溶液の拡散がさらに促進され、カルシウムイオンの蓄積が防止でき、30日間の運転でのイオン交換膜内へのカルシウム蓄積量を $150 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下とすることが可能となる。このカルシウム蓄積量のイオン交換膜を継続運転した場合、400日間経過後の電流効率の低下を $0.3\%$ 以下にすることができ、更に効率的な運転が可能となる。

最も好ましくは、液保持量を、 $0.25 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.40 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以下とする。液保持量が $0.25 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以上 $0.40 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ 以

50

下であれば、水酸化ナトリウム水溶液の拡散が最も促進され、イオン交換膜内へのカルシウムイオンの蓄積が防止でき、30日間の運転でのイオン交換膜内へのカルシウム蓄積量を $50\text{ mg/m}^2$ 以下とすることが可能となる。このカルシウム蓄積量のイオン交換膜を継続運転した場合、400日間経過後の電流効率の低下を0.3%以下にすることができ、更に効率的な運転が可能となる。

#### 【0017】

液保持量が $0.10\text{ g-H}_2\text{O/cm}^3$ より小さくなれば、水酸化ナトリウムの拡散が少なくなり、カルシウムイオンが蓄積しやすくなる。一方、液保持量が $0.80\text{ g-H}_2\text{O/cm}^3$ より大きくなっても、水酸化ナトリウム水溶液の排出速度が遅くなり、カルシウムイオンが蓄積しやすくなる。結果、電流効率の低下が大きく、非常に非効率な運転となる。

10

液保持層の厚みに関しては、特に制限されないが、液保持層が厚くなると液保持層内に含まれる水酸化ナトリウム水溶液の溶液抵抗が大きくなる。液保持層が1mm厚くなると、溶液抵抗は15mV上昇することから、前述の液保持量を満足させ、且つ薄い液保持層を使用することは、電解電圧の上昇による使用電力の増加を防止するために好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明は、イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画され、該陽極室に陽極を設置し、該陰極室に液保持層とガス拡散電極を設置して、陽極室に食塩水を、陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給して電解する電解槽において、イオン交換膜とガス拡散電極間に、液保持層単位体積当たりの液保持量が $0.10\text{ g-H}_2\text{O/cm}^3$ 以上 $0.80\text{ g-H}_2\text{O/cm}^3$ 以下の液保持層を挟んで使用したことを特徴とする電解槽、及び塩素、水酸化ナトリウムの製造方法である。

20

#### 【0019】

従来のイオン交換膜とガス拡散電極間に親水性の液透過材を挟持する電解槽では、浸透水によって運ばれるカルシウムイオンがイオン交換膜に析出しやすいという問題が発生している。

これに対して本発明は、液保持層の液保持量を特定することにより、イオン交換膜中を移動してきたカルシウムイオンを拡散しやすくし、イオン交換膜にカルシウムが析出することによる膜の劣化の発生を解消し、安定的且つ経済的な運転が可能となる電解が可能となる。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0020】

【図1】本発明で使用可能な液保持層の第1の例を示す正面図。

【図2】図1の液保持層の縦断面図。

【図3】本発明で使用可能な液保持層の第2の例を示す正面図。

【図4】本発明で使用可能な液保持層の第3の例を示す縦断面図。

【図5】本発明で使用可能な液保持層の第4の例を示す縦断面図。

【図6】本発明に係わる液保持層を使用する食塩電解用電解槽の例を示す縦断面図。

【図7】各実施例及び各比較例における液保持層の単位体積当たりの液保持量とイオン交換膜中のカルシウム量の関係を示すグラフ。

40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0021】

本発明において、イオン交換膜とガス拡散電極間に挟持される液保持層は、水酸化ナトリウムに対する化学的及び物理的耐性を有することが好ましい。化学的耐性とは高アルカリに対して耐性を有する材料と定義でき、物理的耐性とは電解槽にかかる加重に対して適度な強度を有する材料と定義できる。液保持層材料の例としては、カーボン、酸化ジルコニウム、炭化珪素等のセラミックス、親水化処理したPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体）等の樹脂、アラミド樹脂、ニッケル、ステンレス、銀等の金属や合金などがある。また、前記材料は、イオン

50

交換膜とガス拡散電極の間に挟持されるため、弾力があり、圧力の不均一が生じる場合に变形して圧力を吸収する材料が好ましい。

【0022】

液保持層の構造は、網（メッシュ）、織物、不織物、発泡体、薄板状などがあり、その構造の例を、図1から図5に示した。

図1及び図2は、液保持層の第1の例を示し、複数の縦材1と複数の横材2を互いに交差及び貼着して液保持層3が構成されている。この例では、図2のように液保持層の深さ方向の距離を厚みAと定義できる。

【0023】

図1及び図2の液保持層でも前述したように、厚みAは、特に制限されないが、液保持層が厚くなると液保持層内に含まれる水酸化ナトリウム水溶液の溶液抵抗が大きくなり、電解電圧の上昇が発生することから、前述の液保持量を満足させ、且つ薄い液保持層を使用することが好ましい。

【0024】

このような構造の液保持層は、通常のメッシュや単純な平織りとしても得られ、メッシュ等ではメッシュ間隔を拡げることで、また編み物等では平織りではない編み方、たとえば表メリヤス編み、裏メリヤス編み、パール編み、ゴム編み、鎖編み、デンビー編み、アトラス編み、コード編みを採用することによって得ることも可能である。

【0025】

本発明の液保持層は、図1及び図2に示した第1の例に限定されることはなく、図3に示す第2の例では、複数の縦材4と複数の横材5を互いに織り込んでメッシュ状の液保持層6を構成している。

【0026】

図4に示す第3の例では、薄板の片面に複数の凹部7を形成して液保持層8を形成している。

図5に示す第4の例では、薄板に複数の貫通孔9を形成して液保持層10としている。

【0027】

この液保持層をイオン交換膜とガス拡散電極間に設置するには、該液保持層をイオン交換膜とガス拡散電極間に挟み、陰極室に弾性を有する材料（クッション材）を充填し、陽極液の液深による圧（1～15kPa）以上のクッション材の圧力で液保持層をガス拡散電極とともにイオン交換膜を介して陽極へ全面均一に押し付ける。また前記液保持層を予めガス拡散電極製作時に一体化してガス拡散電極の表面に形成、又はイオン交換膜製作時に一体化してイオン交換膜の陰極側表面に形成し、該ガス拡散電極及びイオン交換膜と接触させて所定位置に配置しても良い。一体化とは、液保持層をイオン交換膜陰極側表面またはガス拡散電極表面に接合などの方法により、イオン交換膜及びガス拡散電極に液保持層の機能を付加すると定義できる。

【0028】

一体化する方法として、特に制限されないが、液保持層、イオン交換膜及びガス拡散電極の互いの接合面を溶剤等で溶解させ接合する方法やプレスなどで圧着して接合する方法や液保持層と同様に水酸化ナトリウムに対する化学的及び物理的耐性を有する系などで接合する方法がある。

接合系材料の例としては、カーボン、酸化ジルコニウム、炭化珪素等のセラミックス、親水化処理したPTFE、FEP等の樹脂、アラミド樹脂、ニッケル、ステンレス、銀等の金属や合金などがある。ガス拡散電極と一体化する場合、接合場所は特に限定されず、ガス拡散電極の周囲等に接合する。イオン交換膜と一体化する接合、実際に電気分解に使用される電解面積より外側の部分、詳しくはイオン交換膜をガスケットに挟み込む部分に接合するのが好ましい。電解面積部分に接合するとイオン交換膜の性能を劣化させる恐れがある。

【0029】

本発明のイオン交換膜としては、フッ素樹脂系の膜が耐食性の面から好ましい。

10

20

30

40

50

陽極室出口食塩水及び陰極室出口水酸化ナトリウム水溶液濃度は、2室法においても適正な濃度範囲となるイオン交換膜を選択するのが好ましい。具体的には、前述した通り、陽極室出口食塩水濃度190～230g-NaCl/リットルで運転した時、濃度30.0～34.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液が得られるイオン交換膜を選択することが好ましいが、一般的なイオン交換膜を使用する場合、陰極室から排出される水酸化ナトリウム水溶液の濃度は陽極室からの浸透水の量によって決まり、前記陽極室出口食塩水濃度で運転した場合、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は36.5～40.0重量%となる。したがって、現状では前記溶液濃度特性を満足させるイオン交換膜は開発されていないため、陽極室出口食塩水濃度120～190g-NaCl/リットルで運転した場合、濃度30.0～35.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液、更には150～190g-NaCl/リットルで運転した場合、濃度33.0～35.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液が得られるイオン交換膜を選択するのが好ましい。

10

#### 【0030】

カルシウムの蓄積を防止する観点からは、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を低下させることで、蓄積量に大きな違いがあることはわかっており、より低濃度の25.0重量%以上33.0重量%以下の水酸化ナトリウム水溶液が得られるような陽極室出口食塩水濃度で運転するのが好ましい。この範囲で運転することで、カルシウムの蓄積を防止でき、且つ電流効率95.0%以上の効率的な運転が可能となる。25重量%未満の水酸化ナトリウム水溶液濃度では、カルシウムの蓄積の防止は可能であるが、電流効率が95.0%未満となり、更に陽極室の食塩水が陰極室に移行する量が増加し、水酸化ナトリウム水溶液中の食塩濃度が上昇するとともに、陽極室への水酸化ナトリウム水溶液の逆拡散が発生し、陽極室材料や陽極材料であるチタンを腐食させる可能性があり、非常に非効率な運転となる。

20

#### 【0031】

陽極は通常のDSAと呼ばれるチタン製の不溶性電極の使用が好ましいが、これに限定されない。

ガス拡散電極としては、カーボクロスの電極支持体にAg粒子とPTFE粒子から成る反応層を設けた液透過型ガス拡散電極、又はニッケル多孔性基材に疎水性カーボンとPTFEから成るガス拡散層とAg粒子、疎水性カーボン、親水性カーボン及びPTFEからなる反応層を設けた液不透過型ガス拡散電極などが使用できるが、これらに限定されない。

30

#### 【0032】

図6は、図1及び図2の液保持層を使用する食塩電解用電解槽の一例を示す断面図である。

電解槽本体11は、イオン交換膜12により陽極室13と陰極室14に区画され、前記イオン交換膜12の陽極室13側にはメッシュ状の陽極15が接触し、イオン交換膜12の陰極室14側には液保持層3が接触し、更に液保持層3の陰極室14側にはガス拡散電極16が接触し、ガス拡散電極16の裏面にクッション材17が設置される。直流電流は最終的にクッション材17により排電される。

40

#### 【0033】

18は、陽極室底部近傍に形成した陽極液(食塩水)導入口、19は陽極室の上壁に形成した陽極液(未反応食塩水)及び塩素ガス排出口、20は陰極室上部近傍の側壁に取付けた(加湿)酸素含有ガス導入口、21は陰極室底部近傍の側壁に形成した水酸化ナトリウム水溶液及び過剰酸素排出口である。

#### 【0034】

この電解槽本体11の陽極室13に食塩水を供給し、陰極室14には加湿した酸素含有ガス例えば純酸素や空気を供給しながら両電極間に通電する。

食塩水は厳密に精製される必要がある。カルシウム、マグネシウムイオン等はキレート樹脂を使用して10ppbレベルまで除去されるべきである。キレート樹脂との接触を繰り返して更にカルシウムイオン濃度を減少させて0.5ppb程度にすることがより好ま

50

しい。本2室酸素陰極法においては、陰極液の流動がほとんどなく、したがってイオン交換膜の表面に水酸化物として析出し易くなるため特に注意を払う必要があり、カルシウムイオン濃度を0.5ppb程度にしておく、カルシウムの析出を実質的に防止できる。

#### 【0035】

供給酸素含有ガスは必要に応じて加湿するのが好ましい。加湿方法としては、電解槽に供給する酸素含有ガスに散水し加湿する方法、酸素含有ガスを水中に吹き込み加湿させる方法などがある。

水酸化ナトリウムは、イオン交換膜と陰極の間で、陽極室からイオン交換膜を透過してくる浸透水に溶解して水酸化ナトリウム水溶液となる。前記浸透水中のカルシウムイオンは、イオン交換膜12表面の液保持層3で拡散してイオン交換膜表面に析出しにくくなっている。

10

#### 【0036】

生成した水酸化ナトリウム水溶液は液保持層3内を拡散し、特に重力により落下して該液保持層3の下端に達して液滴として陰極室底部まで流下し、過剰酸素を含むガスとともに水酸化ナトリウム水溶液及び過剰酸素排出口21から槽外に排出される。

#### 【0037】

電解槽の電解条件としては、電流密度1~10kA/m<sup>2</sup>とすることが好ましく、電解時の陽極室、陰極室の温度は、特に限定されるものではなく、通常用いられる温度であればよいが、イオン交換膜の性能を最大限発揮するために電流密度に応じた温度範囲に設定することが好ましい。該温度範囲は、イオン交換膜の種類によって若干異なるが、例えば

20

#### 【0038】

##### [実施例]

次に本発明に係わる電解槽を使用する電解の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

なお下記実施例では、電解電圧は、陰極棒と陽極棒間の電圧を電圧計(横河電機株式会社製DIGITAL MULTIMETER 753704)で測定した値で定義され、電流効率は、電解するために使用した電気量に相当する理論の水酸化ナトリウム生成量に対する実際の水酸化ナトリウムの生産量の割合で定義される。

30

イオン交換膜内のカルシウム蓄積量は、次のように算出した。

電解槽に装着されたイオン交換膜を取外し、反応面を幅10mm、高さ10mmに裁断した。その裁断したイオン交換膜全てを温度60℃、1.0mol/Lの塩酸に16時間浸漬させ、その塩酸の組成を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(セイコー電子工業株式会社製SPS1500、以下ICP)で分析し、得られた塩酸中のカルシウム元素の濃度と塩酸の液量からカルシウム元素の重量を算出、更にその重量をイオン交換膜の反応面サイズで割ることにより、単位面積当たりの蓄積量とした。

#### 【0039】

##### [実施例1]

40

陽極はペルメレック電極株式会社製の寸法安定性電極を使用し、陰極はペルメレック電極株式会社製の液透過型ガス拡散電極を使用した。陽極及びガス拡散電極の反応面サイズは、それぞれ幅100mm、高さ100mmとした。

#### 【0040】

イオン交換膜は旭化成ケミカルズ株式会社製のAciplex F-4403Dを使用した。イオン交換膜の反応面サイズ幅100mm、高さ100mmとした。イオン交換膜とガス拡散電極の間に設けた液保持層は、材質がPFA、厚みAが0.2mmで、単位体積当たりの液保持量が0.26g-H<sub>2</sub>O/cm<sup>3</sup>である成形品を使用した。前記の液保持層をイオン交換膜とガス拡散電極間に挟持し、イオン交換膜に陽極を接触させて電解槽を構成した。

50

## 【0041】

陽極液として濃度300g-NaCl/リットルの食塩水を供給し、次いで陰極室に理論量の1.5倍の湿潤酸素ガスを毎分160mlで供給し、陰極室から排出される水酸化ナトリウム水溶液の濃度が34.5重量%となるように陽極液の流量制御を行いながら、温度88、電流値30.0Aで電解を行った。電解電圧は2.00V、電流効率97.0%で陰極室出口から34.5重量%の水酸化ナトリウムが得られた。30日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度をICP分析で測定したところ、14mg/m<sup>2</sup>蓄積していた。同じ仕様で実験を継続すると実験日数400日で電解電圧が2.01Vで10mV上昇し、電流効率96.8%で0.2%低下した。

10

## 【0042】

## [実施例2]

実施例1における陰極室から排出される水酸化ナトリウム水溶液の濃度である34.5重量%が33.0重量%になるように陽極室への食塩水供給量を調節したこと以外は、実施例1と同一条件で電解を行った。

初期の電解電圧は1.99V、電流効率は96.8%であった。30日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度をICP分析で測定したところ、3mg/m<sup>2</sup>蓄積していた。(参考:実施例1では14mg/m<sup>2</sup>)。

20

## 【0043】

## [実施例3]

実施例1における陰極室から排出される水酸化ナトリウム水溶液の濃度である34.5重量%が25.0重量%になるように陽極室への食塩水供給量を調節したこと以外は、実施例1と同一条件で電解を行った。

初期の電解電圧は1.99V、電流効率は95.2%であった。30日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度をICP分析で測定したところ、3mg/m<sup>2</sup>蓄積していた。(参考:実施例1では14mg/m<sup>2</sup>)。

## 【0044】

## [実施例4]

イオン交換膜とガス拡散電極の間に設ける液保持層として、材質がPFA、厚みAが0.2mmで、単位体積当たりの液保持量が0.26g-H<sub>2</sub>O/cm<sup>3</sup>である成形品を使用し、イオン交換膜の周囲にPTFE製、直径0.3mmの糸で前述の液保持層を縫いつけ一体化したこと以外は、実施例1と同条件で実験を行った。電解電圧は2.00V、電流効率97.0%で陰極室出口から34.5重量%の水酸化ナトリウムが得られた。30日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度をICP分析で測定したところ、14mg/m<sup>2</sup>蓄積していた。実施例1と同じ仕様で実験を継続すると実験日数400日で電解電圧が2.01Vで10mV上昇し、電流効率96.8%で0.2%低下した。

30

## 【0045】

## [実施例5]

イオン交換膜とガス拡散電極の間に設ける液保持層として、材質がアラミド樹脂、厚みAが0.46mmで、単位体積当たりの液保持量が0.37g-H<sub>2</sub>O/cm<sup>3</sup>である綾織りの織物を使用したこと以外は、実施例1と同条件で実験を行った。電解電圧は2.00V、電流効率97.0%で陰極室出口から34.5重量%の水酸化ナトリウムが得られた。30日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度をICP分析で測定したところ、23mg/m<sup>2</sup>蓄積していた。実施例3と同じ仕様で実験を継続すると実験日数400日で電解電圧が2.02Vで20mV上昇し、電流効率96.7%で0.3%低下した。

40

## 【0046】

50

## [実施例 6]

イオン交換膜とガス拡散電極の間に設ける液保持層として、材質がアラミド樹脂、厚み A が 0.46 mm で、単位体積当たりの液保持量が  $0.37 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  である綾織りの織物を使用し、ガス拡散電極の周囲にアラミド樹脂製で直径 0.3 mm の糸で前述の液保持層を縫いつけ一体化したこと以外は、実施例 1 と同条件で実験を行った。電解電圧は 2.00 V、電流効率 97.0% で陰極室出口から 34.5 重量% の水酸化ナトリウムが得られた。30 日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30 日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度を ICP 分析で測定したところ、 $23 \text{ mg} / \text{m}^2$  蓄積していた。実施例 3 と同じ仕様で実験を継続すると実験日数 400 日で電解電圧が 2.02 V で 20 mV 上昇し、電流効率 96.7% で 0.3% 低下した。

10

## 【0047】

## [実施例 7]

液保持層として、材質が黒鉛化カーボン、厚み A が 0.45 mm で、単位体積当たりの液保持量が  $0.24 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  である平織りの織物を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で実験を行った。電解電圧は 2.00 V、電流効率 97.0% で陰極室出口から 34.5 重量% の水酸化ナトリウムが得られた。30 日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30 日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度を ICP 分析で測定したところ、 $95 \text{ mg} / \text{m}^2$  蓄積していた。実施例 1 と同じ仕様で実験を継続すると実験日数 400 日で電解電圧が 2.03 V で 30 mV 上昇し、電流効率は 96.7% で 0.3% 低下した。

20

## 【0048】

## [実施例 8 ~ 15]

液保持層として、材質、厚み及び単位体積当たりの液保持量が表 1 に示す通りであり、表 1 に示した織り方で作製した 8 種類の織物を使用して、実施例 1 と同条件で実験を行った（実施例 8 ~ 15）。各実施例における単位体積当たりの液保持量は、順に、0.34、0.43、0.54、0.61、0.16、0.19、0.54 及び 0.53  $\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  であり、0.15 から 0.61  $\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  の範囲内であった。

各実施例について、30 日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度を ICP 分析で測定したところ、順に、23、53、90、170、198、182、145 及び 102  $\text{mg} / \text{m}^2$  であり、200  $\text{mg} / \text{m}^2$  以下であった。

30

## 【0049】

## [実施例 16 ~ 20]

液保持層として、材質、厚み及び単位体積当たりの液保持量が表 1 に示す通りであり、表 1 に示した織り方で作製した 5 種類の織物を使用して、実施例 1 と同条件で実験を行った（実施例 16 ~ 20）。各実施例における単位体積当たりの液保持量は、順に、0.14、0.10、0.68、0.12 及び 0.80  $\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  であり、0.10 から 0.80  $\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  の範囲内であった。

各実施例について、30 日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度を ICP 分析で測定したところ、順に、453、531、312、506 及び 512  $\text{mg} / \text{m}^2$  蓄積して、550  $\text{mg} / \text{m}^2$  以下であった。

40

## 【0050】

## [比較例 1]

イオン交換膜とガス拡散電極の間に設ける液保持層として、材質が黒鉛化カーボン、厚み A が 4.92 mm で、単位体積当たりの液保持量が  $0.95 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  である平織りの織物を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で実験を行った。電解電圧は 2.06 V、電流効率 97.0% で陰極室出口から 34.5 重量% の水酸化ナトリウムが得られた。30 日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30 日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度を ICP 分析で測定したところ、 $862 \text{ mg} / \text{m}^2$  蓄積していた。実施例 1 と同じ仕様で実験を継続すると実験日数 400 日で電解電圧が 2.15 V で 90 mV 上昇し、電流効率 96.0% で 1.0% 低下した。

50

## 【 0 0 5 1 】

## [ 比較例 2 ]

イオン交換膜側に凹凸のない薄板状の液保持層（液保持量は  $0.06 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ ）を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で実験を行った。電解電圧は  $2.00 \text{ V}$ 、電流効率  $97.0\%$  で陰極室出口から  $34.5$  重量%の水酸化ナトリウムが得られた。30日間運転した後の電解電圧及び電流効率は、変化がなかった。30日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度を ICP 分析で測定したところ、 $848 \text{ mg} / \text{m}^2$  蓄積していた。実施例 1 と同じ仕様で実験を継続すると実験日数  $400$  日で電解電圧が  $2.09 \text{ V}$  で  $90 \text{ mV}$  上昇し、電流効率  $96.0\%$  で  $1.0\%$  低下した。

## 【 0 0 5 2 】

## [ 比較例 3 ]

イオン交換膜とガス拡散電極の間に液保持層を設けなかったこと以外は、実施例 1 と同条件で実験を行った。電解電圧は  $2.04 \text{ V}$ 、電流効率  $96.5\%$  で陰極室出口から  $34.5$  重量%の水酸化ナトリウムが得られた。30日間運転した後の電解電圧及び電流効率には変化がなかった。30日間運転したイオン交換膜中のカルシウム濃度を ICP 分析で測定したところ、 $848 \text{ mg} / \text{m}^2$  蓄積していた。同じ仕様で実験を継続すると実験日数  $400$  日で電解電圧が  $2.13 \text{ V}$  で  $90 \text{ mV}$  上昇し、電流効率  $95.5\%$  で  $1.0\%$  低下した。

## 【 0 0 5 3 】

実施例 1 ~ 2 0 及び比較例 1 ~ 3 の結果を表 1 に纏め、かつ各実施例及び各比較例における液保持層の単位体積当たりの液保持量（ $\text{g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$ ）とイオン交換膜中のカルシウム量の関係を図 7 のグラフに纏めた。

図 7 のグラフから、液保持量を  $0.10 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  から  $0.80 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  の範囲に保持することにより、イオン交換膜中に蓄積するカルシウム量を  $550 \text{ mg} / \text{m}^2$  以下に抑制することができ、電流効率の低下を液保持量  $0.06 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  や  $0.95 \text{ g} - \text{H}_2\text{O} / \text{cm}^3$  の場合に比べて  $1.4$  倍以上抑制した効率的な運転が可能になる。

## 【 0 0 5 4 】

10

20

【表 1】

実施例及び比較例	材質	織り方	膜又は電極との一体化	水酸化ナトリウム濃度 (wt%)	厚み (mm)	単位体積当たりの液保持量 (g-H <sub>2</sub> O/cm <sup>3</sup> )	イオン交換膜単位面積当たりのカルシウム蓄積量 (μg/m <sup>2</sup> )	初期電解電圧 (V)	400日後の電圧上昇 (mV)	初期電流効率 (%)	400日後の電流効率低下 (%)
実施例 1	PFA	成型品	無し	34.5	0.20	0.26	14	2.00	10	97.0	0.2
実施例 2	PFA	成型品	無し	33.0	0.20	0.26	3	1.99	0	96.8	0
実施例 3	PFA	成型品	無し	25.0	0.20	0.26	3	1.99	0	95.2	0
実施例 4	PFA	成型品	有り	34.5	0.20	0.26	14	2.00	10	97	0.2
実施例 5	アラミド樹脂	綾織り	無し	"	0.46	0.37	23	2.00	20	97.0	0.3
実施例 6	アラミド樹脂	綾織り	有り	"	0.46	0.37	23	2.00	20	97.0	0.3
実施例 7	黒鉛化カーボン	平織り	無し	"	0.45	0.24	95	2.00	30	97.0	0.3
実施例 8	黒鉛化カーボン	平織り	無し	"	0.60	0.34	23	2.00	10	97.0	0.2
実施例 9	黒鉛化カーボン	綾織り	無し	"	1.00	0.43	53	2.01	10	97.0	0.2
実施例 10	黒鉛化カーボン	朱子織り	無し	"	1.20	0.54	90	2.01	30	97.0	0.3
実施例 11	黒鉛化カーボン	朱子織り	無し	"	1.50	0.61	170	2.02	40	97.0	0.4
実施例 12	黒鉛化カーボン	平織り	無し	"	0.82	0.16	198	2.01	40	97.0	0.4
実施例 13	PFA	平織り	無し	"	1.00	0.19	182	2.01	40	97.0	0.4
実施例 14	PFA	成型品	無し	"	0.20	0.54	145	1.99	30	97.0	0.3
実施例 15	アラミド樹脂	綾織り	無し	"	0.46	0.53	102	2.00	30	97.0	0.3
実施例 16	黒鉛化カーボン	綾織り	無し	"	0.30	0.14	453	2.00	50	97.0	0.5
実施例 17	黒鉛化カーボン	平織り	無し	"	0.30	0.10	531	2.00	70	97.0	0.7
実施例 18	黒鉛化カーボン	平織り	無し	"	0.11	0.68	312	1.99	50	97.0	0.5
実施例 19	アラミド樹脂	綾織り	無し	"	0.80	0.12	506	2.01	70	97.0	0.6
実施例 20	黒鉛化カーボン	平織り	無し	"	4.10	0.80	512	2.05	70	97.0	0.6
比較例 1	黒鉛化カーボン	平織り	無し	"	4.92	0.95	862	2.06	90	97.0	1
比較例 2	PFA	成型品(薄板シート)	無し	"	0.60	0.06	848	2.00	90	97.0	1
比較例 3	なし	なし	無し	"	0.00	0.00	848	2.04	90	96.5	1

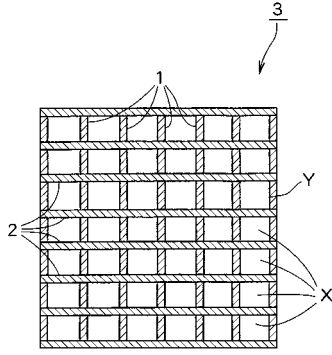
10

20

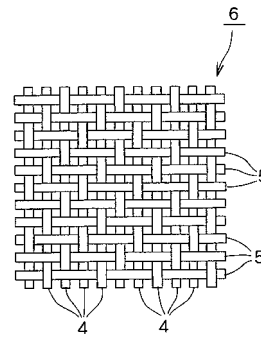
30

40

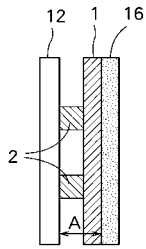
【 図 1 】



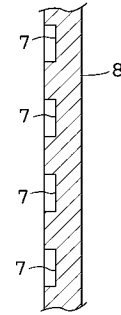
【 図 3 】



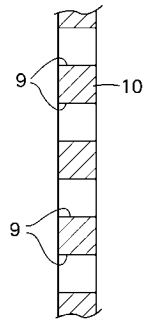
【 図 2 】



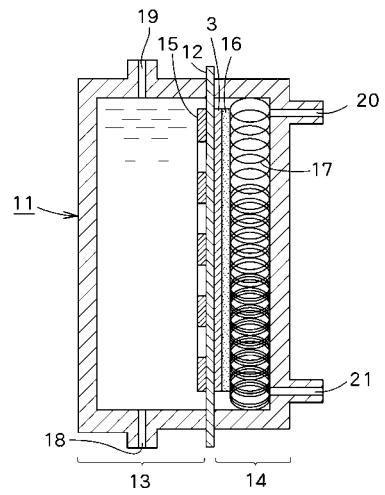
【 図 4 】



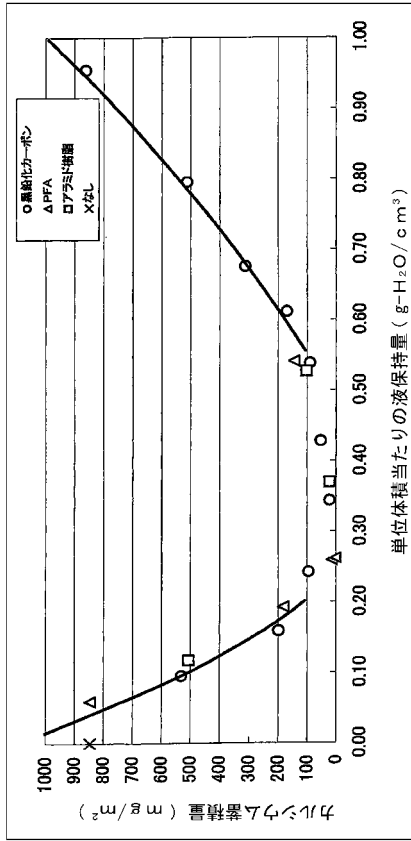
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 井筒 智典  
兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 株式会社カネカ高砂工場内
- (72)発明者 斎木 幸治  
兵庫県高砂市高砂町宮前町 1 - 8 株式会社カネカ高砂工場内
- (72)発明者 井口 幸徳  
岡山県玉野市東高崎 2 4 - 6 クロリンエンジニアズ株式会社岡山事業所内
- (72)発明者 浅海 清人  
岡山県玉野市東高崎 2 4 - 6 クロリンエンジニアズ株式会社岡山事業所内

審査官 川崎 良平

- (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 1 3 8 4 9 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 3 2 2 0 1 8 ( J P , A )  
特開昭 5 5 - 0 6 9 2 7 7 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C25B 1/16,1/26,9/00