(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
2017年12月28日(28.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/221505 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 9/00 (2006.01) *C25B 15/02* (2006.01)
C25B 1/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/013702

(22) 国際出願日： 2017年3月31日(31.03.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

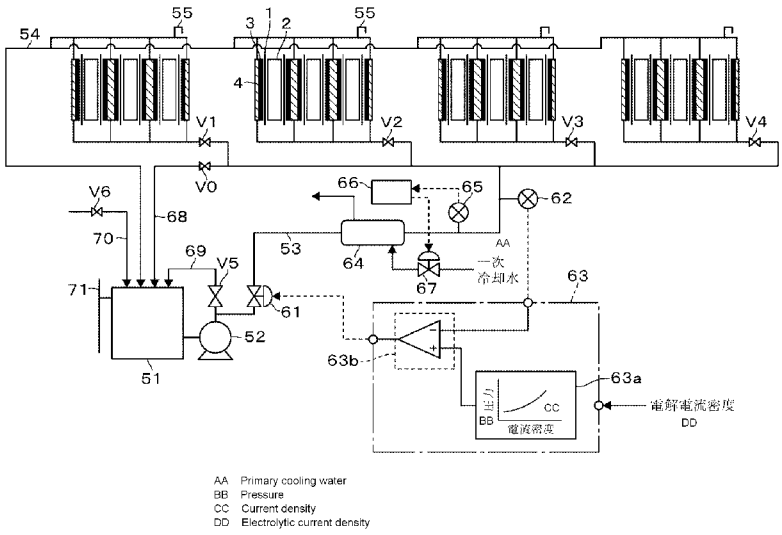
(30) 優先権データ：
特願 2016-125482 2016年6月24日(24.06.2016) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社 (**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP). 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2－3－18 Osaka (JP).

(72) 発明者: 大西 努 (**OHNISHI, Tsutomu**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亞合成株式会社 名古屋工場内 Aichi (JP). 刑部 次功 (**OSAKABE, Tsugiyoshi**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亞合成株式会社 名古屋工場内 Aichi (JP). 山下達朗 (**YAMASHITA, Tatsurou**); 〒7710143 徳島県徳島市川内町中島575番地の1 東亞合成株式会社 徳島工場内 Tokushima (JP). 志村拓哉 (**SHIMURA, Takuya**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町17番地23 東亞合成株式会社 名古屋工場内 Aichi (JP). 杉山幹人 (**SUGIYAMA, Mikihito**); 〒6768688 兵庫県高

(54) **Title:** ALKALI HYDROXIDE-PRODUCING APPARATUS AND METHOD FOR OPERATING ALKALI HYDROXIDE-PRODUCING APPARATUS

(54) 発明の名称： 水酸化アルカリ製造装置及び水酸化アルカリ製造装置の運転方法



(57) **Abstract:** [Problem] In ion exchange membrane electrolysis tanks with a two-chamber gas diffusion cathode that are on current circuits controlled to have a constant current by a shared direct current source device, to provide technology for controlling the temperature to a highly uniform selected temperature that corresponds to the current density regardless of differences that occur between unit cells in amounts of generated heat, etc. due to voltage performance. [Solution] A partitioning wall 40 is provided in a cathode chamber 3 on the opposite side from an ion exchange membrane 1 to

WO 2017/221505 A1

[続葉有]

砂市高砂町宮前町１－８ 株式会社カネカ 高砂工業所内 Hyogo (JP). 井口 幸徳(**IGUCHI, Yukinori**); 〒7060134 岡山県玉野市東高崎２４番地６ ティッセンクルップ・ウーデ・クロリンエンジニアズ株式会社内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 井上 俊夫, 外 (**INOUE, Toshio** et al.); 〒2310058 神奈川県横浜市中区弥生町２丁目１５番１号ストークタワー大通り公園３ ６０１号 Kanagawa (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

configure a cooling chamber 4 through which a cooling medium can be passed, and a flow-adjusting part, for example, a manual valve V1-V4 that can adjust the flow of supplied cooling medium is provided for each unit cell. Without having to individually adjust the salt water flow and salt water concentration supplied for each unit cell, the electrolysis temperature of each unit cell is controlled to the optimal operating temperature, which corresponds to the current density, by adjustment of the flow of the cooling medium.

(57) 要約：【課題】 共通の直流電源装置により定電流制御された電流回路上の２室法ガス拡散陰極を有するイオン交換膜電解槽において、ユニットセル間に生じる電圧性能に起因する発熱量等の差に関わらず、電流密度に応じた任意の均一性のたかい温度に制御する技術を提供すること。 【解決手段】 陰極室３内にイオン交換膜１とは反対側に区画壁４０を設けて冷却媒体を流通できる冷却室４を構成し、ユニットセル毎に冷却媒体の供給流量を調整できる流量調整部例えば手動弁Ｖ１～Ｖ４を設ける。そしてユニットセルに供給する塩水流量や塩水濃度をユニットセル毎に調整することなく、それぞれのユニットセル毎の電解温度を、冷却媒体の流量の調整を介して電流密度に応じた最適な運転温度に制御する。

明　細　書

発明の名称 ：

水酸化アルカリ製造装置及び水酸化アルカリ製造装置の運転方法

技術分野

[0001] 本発明は、陽極を設置した陽極室とガス拡散電極を設置した陰極室とをイオン交換膜により区画し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を、陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給しながら電気分解を行って水酸化アルカリを製造する装置及びその方法に関する。

背景技術

[0002] ガス拡散電極を陰極として用いた塩化アルカリ水溶液（塩水）の電解槽では、陽極室と陰極液室とがイオン交換膜によって区画され、前記陰極液室とガス室とがガス拡散電極によって液体遮蔽性をもって区画された「３室法」（特許文献１）が知られている。またこの種の電解槽では、陽極室と陰極液室とがイオン交換膜によって区画されるが、陰極液と酸素ガスを区画することなく、電解槽で生成した水酸化アルカリ水溶液の排出と酸素ガスの電極反応面への供給および過剰ガスの槽外への排出を円滑に行うことを可能とする「２室法」（特許文献２）等が提案されている。

[0003] 前者の３室法では、従来の水素発生型電解槽と同様に陰極液の外部循環に適当な量の濃度調整水を添加することによって電解槽から排出する水酸化アルカリの濃度を調整しつつ、電解槽に供給する陰極液の温度、流量を制御することにより、電解槽温度を制御することが可能である。更には、陰極室内での陰極液の流動速度を規定範囲にすることで電解槽内部での陰極液温度、濃度の均一性を上げることで電解槽全体の電流効率を上げることが特許文献１に記載されている。しかしながらこの３室法では、陰極液室とガス室を区画するガス拡散電極の液体遮蔽性能を長期間にわたって保持する電極の耐久性の問題と、ガス拡散電極とイオン交換膜との間に陰極液層が存在することによって、陰極液の導電抵抗による電解電圧の増大が、実用上の課題となっ

ている。

[0004] 後者の２室法は、ガス拡散電極に陰極液と酸素ガスとを構造的にシールする液体遮蔽機能を要求する必要がなく、電解槽構造も単純であることから、ガス拡散電極を用いて塩化アルカリ水溶液から水酸化アルカリと塩素ガスとを製造する電解槽として主流となっている。しかし、２室法においては、陰極室に対して外部から陰極液の供給を行わないか、あるいは少量の水もしくは希薄水酸化アルカリ水溶液の供給を行うことから、陰極液の供給温度の調整によって電解槽温度を制御することが困難である。仮に少量の陰極液の温度調整により電解槽温度を制御しようとすると、電解槽を好適な電解温度に調整するためには陰極液の温度を当該好適な電解温度よりも大幅に低くしなければならない。そのような運転方法では電解槽内部での温度分布を生じ、電解反応面を均一な状態とすることができないので電圧が上がったり、製品の品質が悪くなったりするという問題がある。

陰極液を外部から供給しない２室法電解槽では、陰極で生成する水酸化アルカリ水溶液の排出濃度は、アルカリ金属イオンとともに陽極室からイオン交換膜を介して陰極側に透過する膜透過水量によって支配的に決定される。このため、任意の水酸化アルカリ排出濃度の調整は、イオン交換膜の透水率特性に応じて陽極液濃度を制御することで膜透過水量を調整することによって行われている。

[0005] このため２室法ガス拡散電極電解槽では、電解槽に供給する塩水の濃度と塩水の流量とは、陰極液の濃度を調整するために制御され、電解槽に供給する塩水の温度と塩水の流量とは、陰極液の温度を調整するために制御される。

ところでガス拡散電極を陰極に用いた食塩電解では、理論分解電圧が約０．９６Ｖ に対して、運転電圧は約２．０Ｖである。水素発生型陰極を用いた食塩水の電気分解による水酸化ナトリウムの製造では、電気分解反応の理論分解電圧が約２．１９Ｖに対して、電極過電圧やイオン交換膜等の電解槽を構成する材料の導電抵抗が加算される運転電圧は約3.0V程度である。従って

省エネルギーという観点からはガス拡散電極を用いる方が有利であるが、運転電圧と理論分解電圧との電圧差は約1.04Vとなり、理論分解電圧差異とその運転電流との関係で熱損失となり電解槽加熱作用となる。

[0006] そして例えば共通の直流電源から給電される電流回路上で運転される電解セルの部分的メンテナンスで電極やイオン交換膜の一部を交換する等を行った場合にその部分だけの電圧が変わるケースや、経時劣化の状態変化により電圧が上がりやすい場所と上がりにくい場所との差異が発生する。このため複数の電解セル（電解セルは、陽極室と陰極室との１組を指している）の間であるいは電解セルの群の間で発熱量に差異が生じ、運転温度が異なってくる。

[0007] ここで水素発生型陰極を用いた食塩水の電気分解による水酸化ナトリウムの製造では、塩水と水酸化ナトリウムとが電解槽に対して供給されるため、これらの供給温度と流量を適度にコントロールすることにより電解槽温度をコントロールすることができる。一方、ガス拡散電極を陰極に用いた食塩電解の２室法では、既述のように陽極液である塩水の温度と流量とを制御することにより、陰極液の温度を調整し、運転温度を調整している。

電解槽に供給する塩水の濃度と塩水の流量は、陰極液の濃度を調整するために制御されるため、複数の電解槽の運転電圧がほぼ同一であれば、塩水の温度と流量とを制御することで各電解セルあるいは各電解セルの群を適切な温度に制御できる。しかしこれらの間で運転温度に差異があると、温度調整を優先すると濃度調整が不適切になり、濃度調整を優先に行うと温度調整が不適切になり、合理的な運転ができなくなる。

[0008] このため多数の電解槽を有する実プラントでは、濃度調整及び温度調整の適切化を図ろうとすると、各電解セルの個別条件毎に塩水条件を合わせる必要が生じるが、そうすると設備が煩雑化し、制御の困難性も増すため、現実的ではない。従って、各電解セルあるいは電解セル群に対して供給する塩水の条件は共通化せざるを得ない。そして電解槽には装置上の上限温度があることから、最も運転温度の高い電解セル（あるいは電解セル群）を基準に管

理上限温度を設定することになるが、その他の電解セルについては上限温度よりも低い電解温度での運転を強いられるため、電解温度が低い分、運転電圧が高くなり、効率的な運転、即ち電流効率の高い運転ができなくなる。

なお、陽極、イオン交換膜及びガス拡散陰極を装着した電解槽内に電解槽外に通じる通路を形成し、該通路に冷却用媒体を流通させることにより電解槽を構成する導電部材を冷却し、ジュール熱による過度の温度上昇を抑制するガス拡散陰極装着電解槽の冷却構造が提示され、自由対流または強制対流により冷却用媒体を通路内に流通させる冷却方法が提案されている（特許文献３）。しかしこの冷却方法は本発明の課題を解決できる技術ではない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００１－０２００８８号公報

特許文献2：特開２００６－３２２０１８号公報

特許文献3：特開２００４－３００５４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 既述のように２室法ガス拡散電極を用いた電解槽において、従来では電解セルあるいは各電解セルの群の間で運転温度に差異がある場合に、既述のように個別条件毎に塩水条件を合わせようとすると設備が煩雑化し、制御の困難性も増し、また塩水の条件を共通化すると電流効率の高い運転ができなくなる。

本発明はこのような事情の下になされたものであり、電解セルあるいは各電解セルの群の間で運転温度の均一化を図り、高い電流効率で運転を行うことができる水酸化アルカリ製造装置及び水酸化アルカリの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の水酸化アルカリ製造装置は、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、該陰極室にガス拡散電極を設置して電解セルを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を、陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給しながら電気分解を行い、水酸化アルカリを製造する装置において、

複数の電解セルと、

該複数の電解セルの各々に設けられ、電解セルを冷却するための冷却媒体が流通するための流通路と、

前記複数の電解セルの各々、または電解セルの群毎に設けられ、前記流通路に流通する冷却媒体の流量を個別に調節できる流量調整部と、

を備えたことを特徴とする。

[0012] 本発明の水酸化アルカリ製造装置の運転方法は、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、該陰極室にガス拡散電極を設置して電解セルを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を、陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給しながら電気分解を行い、水酸化アルカリを製造する装置を運転する方法において、

複数の電解セルの各々に設けられた流通路に冷却媒体を流通させて電解セルを冷却しながら、前記電気分解を行う工程と、

前記複数の電解セルの各々、または電解セルの群毎に前記流通路に流通する冷却媒体の流量を個別に調節する工程と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明は、複数の電解セルの各々に設けた流通路に冷却媒体を流通して、電解セルを冷却するようにしているため、電解槽に供給する塩化アルカリ水溶液（塩水）の流量や塩水の濃度を電解セル毎あるいは電解セルの群毎に調整することなく、電解セルの電解温度を電流密度に応じた適切な運転温度に制御することができる。これにより、電解セルの温度を好適な温度範囲に制御し、イオン交換膜の電流効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施形態である水酸化アルカリ製造装置を単極式電解槽に適用

する場合の１単位であるユニットセルを示す略解構成図である。

[図2]図１に示すユニットセルの構造の詳細を示す断面図である。

[図3]図１に示すユニットセルを用いた単極式電解槽を含む水酸化アルカリ製造装置を示す略解構成図である。

[図4]図１に示す単極式電解槽の電路を示す説明図である。

[図5]本発明の実施形態である水酸化アルカリ製造装置を複極式電解槽、もしくはシングルエレメント式電解槽に適用する場合の１単位であるユニットセルを示す略解構成図である。

[図6]図５に示すユニットセルを積層した複極式電解槽もしくはシングルエレメント式電解槽の略図である。

[図7]図６に示す電解槽を複数（一例として２セット）接続して構成した水酸化アルカリ製造装置を示す略解構成図である。

[図8]図３または図７に示す冷却方式を用いて電解セルを冷却する試験装置において、電解電流密度と冷却水圧力との関係を示すグラフである。

[図9]図３または図７に示す冷却方式の複数の電解セルの各々にて独立して冷却水流量を調整できる試験装置において、電解電流密度と冷却水流量との関係を示すグラフである。

[図10]電解槽の陰極の電流効率と運転日数との関係を、冷却水を用いた場合と用いない場合とで比較試験をした結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に述べる本発明の実施形態である水酸化アルカリ製造装置及びその装置の運転方法は、電気分解により水酸化アルカリと塩素を生成する目的で使用され、主として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。

図１は２室法電解槽である単極式電解槽の単体をなす（１単位である）ユニットセルを示す略解図であり、図２は図１のユニットセルの一部の詳細構造を示す断面図である。ユニットセルは、イオン交換膜１により陽極室（白抜き領域）２と陰極室（黒塗り潰し領域）３とを区画してなる６個の電解セ

ルが積層され、互に隣接する電解セルの陽極室２が共通化されている。

[0016] 図２に示すようにイオン交換膜１の陽極室２側には陽極１１が設けられ、イオン交換膜１の陰極室３側には、液保持層１２及び陰極をなすガス拡散電極１３がこの順に積層されている。陽極室２の下面には陽極液である塩水（塩化ナトリウム溶液）の導入口２１が形成され、陽極室２の上面には、陽極液である食塩水と電解反応により生成された塩素ガスとを排出する排出口２２が形成されている。２１ａは食塩水の供給路、２２ａは食塩水及び塩素ガスの排出路であり、配管により構成されている。

また陰極室３の上部側には、酸素含有ガスの導入口３１が形成され、この導入口３１には図示しない酸素含有ガスの供給路が接続されている。陰極室３の下部側には、電解反応により生成された水酸化アルカリ水溶液である水酸化ナトリウム水溶液及び過剰酸素を排出する排出口３２が形成され、この排出口３２には、図示しない水酸化ナトリウム水溶液及び過剰酸素の排出路が接続されている。

[0017] イオン交換膜１に対して陰極室３を介して対向する壁部の背面側には、冷却媒体である冷却水が流通する流通路をなす冷却室４（図１の斜線領域）が設けられている。別の言い方をすれば、ガス拡散電極１３、集電体、弾性体などが配置される導電性の陰極室３を構成するフレーム内に、陰極室３内から見てイオン交換膜１と反対側に区画壁４０(図２参照)を設け、区画壁４０により陰極室３内と区画された領域を冷却室４として構成している。区画壁４０の材質については、耐蝕性、導電性やコスト面から高ニッケル合金材が好ましく、またSUS310S、純ニッケル等を好ましい材質として挙げることができる。また、水素発生型陰極が装着された電解槽をガス拡散型２室法電槽槽に改造する場合、水素発生型電解槽の陰極構成材として電解面に対して平行に取り付けられている剛性メッシュ材を、区画壁４０の撓み補強のために利用することができる。この場合、構造体としての強度を高める他、区画壁４０の背面の冷却媒体がこの剛性メッシュ材と直接接触するため、有効伝熱面積を拡大する効果を生じ、熱伝導効率を向上させることができる。

各冷却室４の底部及び上面部には、夫々冷却水入口４１及び冷却水出口４２が形成されている。

[0018] 図３は、図１に示すユニットセルを複数個例えば４個配置して構成した単極式電解槽に本発明を適用した構成を示している。各ユニットセルを構成する６個の電解セルは、図４に示すように直流電源に対して互いに並列に接続され、４個のユニットセルは、互いに直列に接続されている。図４中の符号Ｕは、図１に示すユニットセルを示し、「＋」、「－」の表示は夫々直流電源の正極、負極を示している。

冷却水を電解セルに供給するための構成部分を冷却システムと呼ぶとすると、冷却システムは、図３に示すように冷却水タンク５１、循環ポンプ５２、各々配管により構成される冷却水供給路５３及び冷却水回収路５４を備えている。冷却水供給路５３は、冷却水タンク５１から送られる冷却水を各ユニットセルに分配するために４本に分岐されている。４本に分岐された各分岐路には、４個のユニットセルの各々に供給される冷却水の流量を独立して（個別に）調整するための流量調整弁である手動弁Ｖ１～Ｖ４が設けられている。また各ユニットセルを構成する６個の電解セルの冷却水出口４２に接続された冷却水回収路５４は、ユニットセル毎に合流し更にユニットセル毎の４本の合流路が合流して冷却水タンク５１に接続されている。

[0019] 冷却水供給路５３において各ユニットセル対応して分岐される分岐位置よりも上流側には、冷却水圧力調整弁(以下単に圧力調整弁という)６１及び冷却水圧力計（以下単に圧力計という）６２が上流側からこの順に設けられており、第１のコントローラ６３により圧力調整弁６１の開度が調整されて冷却水の圧力が制御されるようになっている。

第１のコントローラ６３は、図３に示すように冷却水の圧力設定値と電解電流密度との関係を規定した例えば関数発生部６３ａと、関数発生部６３ａから出力された圧力設定値と圧力計６２にて測定された圧力測定値との偏差に基づいて例えばＰＩＤ演算により制御量を出力する調節部６３ｂと、を備えている。関数発生部６３ａは、電解電流密度に基づいて圧力設定値を出力

する出力部であるということもできる。関数発生部６３ａに入力される電解電流密度は、既述の４つのユニットセル（図４の符号Ｕで示すユニットセル）の全体に流れる電流、即ち直流電源から４つのユニットセルに供給される電流の検出値（電流検出部は図示していない）を一つのユニットセルの電極面積全体（陽極１１の面積全体）で割った値である。なお第１のコントローラ６３の関数発生部６３ａ及び調節部６３ｂはハード構成であってもソフトウェアであってもよい。関数発生部６３をソフトウェアで構成する場合には、例えば冷却水の圧力設定値と電解電流密度との組を複数組メモリに入力し、入力されたデータをプログラムにより補間してグラフが作成される。冷却水の圧力設定値と電解電流密度との関係については作用説明の箇所において詳述する。

冷却水供給路５３における圧力調整弁６１と圧力計６２との間には、熱交換器６４が設けられ、熱交換器６４の下流側には冷却水温度計６５が設けられている。６６は第２のコントローラであり、冷却水温度計６５の温度検出値と温度設定値（設定温度）とに基づいて、熱交換器６４の一次冷却水の供給量を、一次冷却水の流路に設けられた流量調整弁６７により調整することにより、各ユニットセルに供給される冷却水の温度が設定温度に調整されるようになっている。

[0020] 冷却水供給路５３における圧力計６２よりも下流側には、４個のユニットセルを迂回してタンク５１に戻る配管からなるバイパス路６８が接続されている。バイパス路６８は、ユニットセル内の冷却水を抜くための流路を兼用している。６９は冷却水タンク５１の循環路、７０は冷却水タンク５１に冷却水を補充するための補充冷却水の供給路、７１は、オーバーフロー、Ｖ０、Ｖ５、Ｖ６は開閉弁である。

なお、冷却水の流量によっては冷却水の流下によってサイフォンがかかり陰極室３内の区画壁４０等への圧が変わったり、冷却水が抜けたりする場合があるため、冷却水回収路５４におけるユニットセルよりも高い位置に、サイフォンブレーカー５５を付けることが望ましい。

[0021] 次に本発明を複極式電解槽あるいはシングルエレメント式電解槽に適用した装置の構成について記載する。図５は複極式電解槽あるいはシングルエレメント式電解槽の単体をなす（１単位である）ユニットセルを示す略解図であり、図６は図５のユニットセルを６個積層した構成を示している。既述のように単極式電解槽においては、電流回路は各電解セルが並列に接続されるためユニットセルに対する冷却水の流量を個別に調整する手動弁は一つ（Ｖ１～Ｖ４のいずれか）である。これに対して、複極式電解槽やシングルエレメント式電解槽の場合、電流回路は各電解セルが直列に接続されるため、例えば図６に示した単位では６ユニットセルとなるため、冷却水の流量を個別に調整する手動弁は６つ記載してある。なお６個のユニットセル毎に設けられた流量調整弁である手動弁は、記載の煩雑さを避けるためにいずれも符号Ｖを付している。

[0022] ユニットセル内における冷却水の流通構造は図２に示した構造と同様であり、イオン交換膜１から見て陰極室３を介して対向する壁部である区画壁４０の背面側に冷却室４が配置されている。図７は、図６に示す、６個のユニットセルの積層構造体を２個用い、図３に示したと同様の冷却システムが組み合わせられている。図７中、図３に対応する部分は同じ符号を付してある。なお各々６個のユニットセルからなる２つの積層体は、電気的には互いに直列に接続されている。

サイフォンブレーカー５５については、ユニットセル毎に取り付けた場合（例として図５）と、積層構造体毎に取り付けた場合（例として図６）のどちらでも同様の効果を望むことができる。サイフォンブレーカー５５は必要箇所に付ければよいが、管理面から積層構造体毎に設けることが好ましい。

[0023] 冷却媒体としては、電気伝導度が10マイクロジーメンス以下のイオン交換水を用いることが好ましく、このような冷却媒体を用いれば、ユニットセルからの迷走電流の外部漏洩の防止を図ることができる。また複数の電解セルの各々の流通路を循環する冷却媒体のｐＨ及び電気伝導度の少なくとも一方を連続的に計測するために計測部を設けることが好ましい。このようにすれ

ば、冷却媒体の清浄度低下や電解セル内部の区画壁の破孔等による電解液の冷却媒体への混入の有無を監視することができる。

[0024] 次に図３及び図７に示す水酸化アルカリ製造装置の運転方法について述べる。先ず電解反応について簡単に記述しておくと、電解セルを通電し、食塩水を陽極室２に供給すると共に陰極室３に酸素を含むガスを供給する。水酸化ナトリウム水溶液を保持している液保持層１２からナトリウムイオンを含む水分がガス拡散電極１３に浸み出し、陰極室３内の酸素と反応して水酸化ナトリウム水溶液が生成される。また陽極室２では、食塩水中の塩素イオンが塩素ガスとなって、食塩水と共に排出される。

[0025] そして冷却システムにより電解セル（ユニットセル）に冷却水を供給して電解セルを冷却する。ユニットセルに対しては十分な流量で冷却水を供給して、冷却水入口４１と冷却水出口４２との温度差を小さくし、電解面からの均一な除熱を行うことが好ましく、電解セルの下部からの上部に向けて満液通水とすることが、大きな冷却水流量で冷却水を電解セルに供給できる点で好ましい。

電解セルの内部温度（陽極室２の温度や陰極の表面温度）と冷却水温度とが近接しすぎると伝熱効率が低下し、電解槽内部温度の均一性は向上するので、電解槽内部温度と冷却水供給温度との
温度差は５℃～６０℃が好ましく、１０℃～４０℃がより好ましく、１０℃～２５℃が更に好ましい。また、陽極室２の温度と冷却水出口４２の温度との温度差異は１℃以上が好ましく、３℃以上がより好ましい。

[0026] 冷却水の温度は電解セルの内部温度との温度差を小さくして、電解セルの電流分布を良くする目的で、前記温度範囲になるように設定する。例えば電解セルの陽極室２の温度としては７０～９０℃が好ましい例として挙げられ、例えば８５℃の場合、冷却水の供給温度との最も好ましい温度差の範囲は２５～１０℃なので、冷却水の供給温度は６０～７５℃の範囲に設定することとなる。冷却水出口４２の温度は陽極室２の温度付近になると冷却効率としては悪くなるので、熱負荷の高い高電流密度運転時に適当な出口温度が得

られる流量として定めればよい。熱負荷の高い高電流密度運転とは、定めた運転範囲の最大値であり、運転範囲の最大値としては３ｋＡ／ｍ^{2}や７ｋＡ／ｍ^{2}等の値を例示することができる。

[0027] 冷却水の供給温度については、第２のコントローラ６６の温度設定値を例えば既述の温度範囲から選択された値に設定し、温度計６５の温度検出値が温度設定値になるように流量調整弁６７を介して一次冷却水の流量を調整することで、適切な温度に調整される。

[0028] 各ユニットセルに対する冷却水流量は、ユニットセル毎の運転電圧に応じてオペレータにより個別の流量調整弁である手動弁により調整される。手動弁は、図３に示す装置では「Ｖ１～Ｖ４」に相当し、図７に示す装置では「Ｖ」に相当する。手動弁の調整のタイミングとしては、例えば初めての運転開始後、または電解槽内部の電極やイオン交換膜のメンテナンスあるいは交換を行った後の運転開始後などが挙げられる。

従って運転電圧が高くなって電解セルの温度が上昇しようとするユニットセルに対しては相対的に大きな流量で冷却水が供給され、運転電圧が低くなって電解セルの温度が下がろうとするユニットセルに対しては相対的に小さな流量で冷却水が供給される。このため、ユニットセル間の温度差が小さく抑えられる。

[0029] 次に第１のコントローラ６３による冷却水の圧力制御に関して説明する。図８は、一つの電解セルと図３に示した制御系とを備えた試験装置を用いて冷却制御を行った場合において、電解電流密度と冷却水圧力との関係を示すグラフである。第１のコントローラ６３における関数発生部６３ａには、事前に図８に一例を示した、電解電流密度と冷却水圧力との関係を入力しておく。入力については電解電流密度の運転範囲の最小領域は無視して、最大電解電流密度の１／３もしくは１／２～最大電解電流密度までの間で、電解電流密度と冷却水流量の比率が同一か、電解電流密度と冷却水流量の比率が少しずつ高くなるになるようにしておく。この電解電流密度と冷却水圧力との関係は実験的に求めておくのが好ましく、また、冷却水圧力の最大値は該電

解セル冷却水部にかけられる最大圧以下にする。図８の例を用いたとすれば、冷却水部にかけられる最大圧が６０ｋｐａ／Ｇで、電解電流密度の運転範囲の最大値が４．０ｋＡ／ｍ^{2}であれば、４．０ｋＡ／ｍ^{2}時の冷却水圧力の設定値は約５６ｋｐａ／Ｇであり、ほぼ最大圧になっている例であり、最大電解電流密度の１／３である１．３ｋＡ／ｍ^{2}もしくは１／２である２ｋＡ／ｍ^{2}から４ｋＡ／ｍ^{2}の範囲で冷却水量が増えている例（図９）である。

また図９は、６個の電解セルを用い、各電解セル毎に独立して冷却水流量を調整できる試験装置において、電解電流密度と冷却水流量との関係を示すグラフであり、冷却水流量が最大の電解セルと最小の電解セルとについて示している。図８及び図９から、電解電流密度が大きくなるにつれて電解セルの温度が上昇しようとするので、温度上昇を抑えるために冷却作用が働いていることが分かる。

[0030] 各ユニットセル単位への冷却水の供給流量の調整は、例えば最も水量を少なくしたい冷却対象（電解運転温度がもっとも低い電解セルなど）を基準に決める方法がある。このケースでは冷却負荷が最低になる運転条件において、最も冷却水流量の少ない冷却対象向けの流量調整部（上述の例ではＶ１～Ｖ４、Ｖとして標記した手動弁）による絞り開度を最小の目標流量となる開度に調整しておく。その他、順次流量を多くしたい冷却対象であるユニットセルに対して、それぞれの運転温度に対応する流量になるよう開度を調整する。この場合絞り開度が全開になる点がその電解運転条件における冷却の限度に当たる。

[0031] また、逆に最も冷却したい冷却対象であるユニットセルを基準に各冷却対象（ユニットセル）への冷却水の流量を個別に調整する例としては、冷却負荷が最大となる運転条件において、最も多くの冷却水を通水したいユニットセルに対応する流量調整部の絞り開度を全開としておき、要求される冷却負荷の小さい冷却対象であるユニットセルへの流量は順次絞り開度で調整する。絞り開度を全閉にすると冷却に寄与しないので、管理上の最小流量に到達する絞り開度が調整下限になる。管理上の最小流量は、電解電流密度変更に

伴うユニットセルの温度変動の応答速度を得るためのもので、電解電流密度変更速度が早ければ流量を多くする必要があるが、速度が遅ければほぼゼロにすることができる。概ね１０分～２時間で冷却水が入替る流量を選択することが望ましい。

以上のように電解電圧の差異に伴う発熱量の差異を打ち消すように各冷却対象であるユニットセル毎の冷却水入口４１の抵抗を調整し、全体の冷却水流量が電解電流密度に対して比例で変化するように冷却水供給圧力を制御する。

[0032] ここで通電前の電解槽（電解セル、ユニットセルの区分けではなく、電解を行う槽を総称した用語として使用している）の昇温操作において、冷却室４に供給する冷却媒体の温度を例えば６０℃以上とすることにより、電解槽の温度を速やかに通電に適した温度に昇温することができるので通電準備時間を短縮することができる。

電流停止により、電解槽の運転を停止した際に、冷却媒体の供給を継続すると共に、電解槽に対する冷却媒体の供給温度を６０℃以下とすることで電解槽の温度を速やかに引き下げ、電解槽停止後の両極間電位差からなる起電力による電解槽構成材料の劣化を抑制することができる。

[0033] 上述の実施形態によれば、各ユニットセルに冷却水を供給し、各ユニットセル毎に運転電圧に応じて冷却水の流量を調整するようにしている。従って、同一電流回路上で運転される２室法ガス拡散電極を用いた電解槽における個々のイオン交換膜が構成する複数のユニットセルの電圧性能差等に起因して電解温度の分布が生じるが、上述実施形態では、供給する塩水の濃度、温度の条件は供給対象となる電解槽のすべての陽極に対して同一の条件にて制御を行い、一方で選択的な冷却制御を行うことにより、電解温度の均一化を行う効率的な運転を行うことができる。

そしてユニットセルの温度を好適な温度範囲に制御することにより、イオン交換膜の電流効率、耐久性を高めるとともに、陰極で生成する水酸化ナトリウム溶液中の塩化物イオン濃度を低下させることができる。

[0034] ユニットセル毎に行われる冷却水の流量調整は、上述の例では手動弁を用いて行っているが、手動弁に代えて自動流量制御弁を用い、例えば運転電圧あるいはユニットセルの温度を検出してその検出値に基づいて自動流量制御弁を介して自動制御を行ってもよい。しかし装置に投じる費用を抑えるという観点からは、手動で流量を調整することが有利である。このため冷却水を供給する方法としては、運転電解電流に応じて、図３及び図７に示すように、冷却水の供給圧力を変化させる方式で、かつ、各流量制御単位毎の冷却室４への冷却水流量のコントロールを手動弁等の絞り開度の調整による分配調整を行うことにより、安価でかつ高精度の電解槽温度調整を行うことができる。

なお、冷却水の流量を個別に制御する単位としては、既述のユニットセルの単位に限られるものではなく、設備や劣化の状態などに応じて任意の電解セルあるいは電解セルの群の単位であってもよい。

また本発明は、全てのユニットセルが同一電流回路上で運転される装置、即ち共通の直流電源から給電される電流回路上で運転される装置に限らず、ユニットセルごとにあるいは複数のユニットセルからなるグループごとに直流電源が設けられた装置であっても適用できる。

[0035] 冷却室に入れる冷却媒体を水や空気とした例として、

ａ）上下に穴をあけて空気が下から入り上に抜ける自然吸排気で空冷する方法

ｂ）ブロワー等で強制的に送り込み空冷する方法

ｃ）強制的に空気を送り込む方法に水のミストを含ませる方法

ｄ）水をスプレーする方法

ｅ）冷却水を通水する方法

が挙げられる。

記載の順番で除熱量が多くなりａ）ｂ）は効果が少なく、ｃ）ｄ）ｅ）は好ましい例である。ｃ）ｄ）は水の排出を容易にする目的で、電解槽上部から供給し、下部方向に抜く方式が好ましいが、ｃ）は供給水量を多くするこ

とが難しく除熱効果も限定される。またｄ）は冷却室に水圧がほとんどかからないのでシール構造を簡素にしても水が漏れにくい利点を有する。しかし冷却水が少ないと除熱量が少ないか上部と下部の除熱量に差を生じやすくなり、電解面からの均一な除熱には冷却水を大量に取り扱うため冷却室のシール構造を堅固にする必要がある。方法ｅ）では十分な冷却水流量により、冷却水入口と出口の温度差を小さくすることができ、電解面からの均一な除熱を行う上では好ましく、電解槽下部からの上部に向けて満液通水とするのが、冷却水流量の増大にも好ましい。

実施例

[0036]（実施例１）

試験に用いた電解セルはクロリンエンジニアズ株式会社製造DCM型電解槽のガス拡散電極法改造型にて実施した。この電解槽は水素発生電極としてステンレスメッシュに活性炭を担持させた電極を用いていたが、ガス拡散電極法改造型への改造時、この電極上にガス室と冷却水室の区画壁を溶接により設置し、陰極室内に冷却構造を形成した。イオン交換膜は旭化成ケミカルズ株式会社製造AciplexF-4403D、陰極のガス拡散電極はペルメレック電極株式会社製ＧＤＥ-2008、陽極にはペルメレック電極株式会社製ＤＳＥを用いた。各電解セル（ユニット）に供給した塩水や冷却水等の運転条件を示すが、電解有効面積当たりとして記載した。この中で電極やイオン交換膜の劣化度の異なる電解セルを６個用意し、各電解セルの電極を直列に接続すると共に各電解セル毎に独立して冷却水を供給できるように構成し、各電解セル（ユニットセル）間で電解電圧に差異が発生する条件を設定した。

[0037] そして電流密度の条件を２通りに設定して、各ケース（電流密度）毎に冷却制御を行い、ユニットセル（電解槽）のコントロール性を調べた。６個のユニットセルには同一温度の塩水、同一温度の酸素ガスを同一の流量で供給している。ユニットセルの温度は陽極室の温度で代表した。

他の条件として各ユニットセルへの塩水等の供給条件を表１に示した。なお、冷却無しのユニットセル間最大温度差異の推測は、電解電圧の差異（最も

電圧の高いユニットセルと最も低いユニットセルとの差異）から算出される熱収支差異を温度差として算出し、温度上昇に伴う電圧低下分は無視して算出した結果を表１に示した。

[0038]

[表1]

	電流密度	ユニットセルへ供給した塩水			ユニットセルへ供給した冷却水		ユニットセルの状態		ユニットセル間の温度差異	冷却無し	
		流量	温度	濃度	流量	温度	電圧	陽極室温度		電槽最大温度	ユニットセル間最大温度差異
	[kA/m2]	[L/(h・m2)]	[℃]	[g/L]	[L/(h・m2)]	[℃]	[V]	[℃]	[℃]	[℃]	[℃]
実施例1	1.92	42.2	56.0	244	8.3	65.0	1.94	82.6	0.5	86.9	4.1
					19.3	65.0	2.02	83.0			
					8.3	65.0	1.93	82.8			
					8.3	65.0	1.93	82.9			
					19.3	65.0	2.01	83.1			
					13.8	65.0	1.97	82.9			
	2.58	50.4	47.3	244	12.4	65.0	2.07	85.2	0.6	91.5	6.2
					27.5	65.0	2.18	85.8			
					12.4	65.0	2.06	85.3			
					12.4	65.0	2.06	85.3			
					27.5	65.0	2.17	85.8			
					19.3	65.0	2.11	85.5			

[0039] （実施例２）

実施例１と同じ装置を用いて、供給塩水の流量や濃度等の条件を変更し、電流密度の条件を２通りに設定して実施例１と同様の試験を行った。結果を表２に示した。

[0040]

[表2]

	電流密度	ユニットセルへ供給した塩水			ユニットセルへ供給した冷却水		ユニットセルの状態		ユニットセル間の温度差異	冷却無し	
		流量	温度	濃度	流量	温度	電圧	陽極室温度		電槽最大温度	ユニットセル間最大温度差異
	[kA/m2]	[L/(h·m2)]	[℃]	[g/L]	[L/(h·m2)]	[℃]	[V]	[℃]	[℃]	[℃]	[℃]
実施例2	1.71	23.8	59.0	261	6.9	64.8	1.89	82.0	0.3	89.6	7.6
					15.1	64.8	1.97	81.9			
					6.9	64.8	1.88	82.0			
					6.9	64.8	1.88	82.0			
					15.1	64.8	1.96	81.8			
					8.3	64.8	1.92	82.0			
	2.75	39.7	45.4	261	12.4	65.0	2.09	85.7	0.6	95.8	10.1
					35.8	65.0	2.22	86.3			
					12.4	65.0	2.09	85.8			
					12.4	65.0	2.09	85.7			
					35.8	65.0	2.20	86.3			
					22.0	65.0	2.15	86.0			

[0041] 表１から分かるように、電圧の差異に従い発生する熱量の差異を、冷却水による冷却制御作用が打ち消しており、ユニットセル間の温度差異の欄に示したように温度差異が少ない状況にコントロールできている。このコントロールは、表２から分かるように供給塩水の流量や濃度が変わっても適用でき、ユニットセル間の温度差を例えば１℃以内に抑えることができる。冷却制御を行わない場合には、冷却を行わないときのユニットセル間の最大温度差異の欄に記載した温度差異が発生することになる。

[0042] 背景技術の欄にて説明したように、電解温度と電圧とは関係があり、その関係については10ｍＶ/℃程度の影響（１℃の温度上昇で10ｍＶ程度電圧が下がる）を例示することができ、温度が高い方が低電圧（省エネルギー）運転を達成できる。そして従来は既述のように最も運転温度の高い電解槽を基準に管理上限温度を設定しているため、その他の電解槽はより低い電解温度での運転を強いられる分、電圧が高くなり運転効率が低くなる。本発明ではユニットセルの温度差異がほぼないためすべての電解槽を、低い電解電圧を実現する好適な運転条件に保つことができる。

[0043] なお、比較例（冷却を行わない例）は、冷却水を止めた場合に温度差異が３℃以上発生するため、温度差異が大き過ぎて実験自体が不適当であることから計算による算出とした。実際は温度上昇による電圧低下効果がありもう少し温度差異は小さくなるはずである。

[0044]（実施例３）

冷却システムとしてどのような冷却構造がより好ましいかを確認するため、実施例１と同様の装置であるが、１つのユニットセルを用いて冷却方法の違いによる冷却効果を確認した。下記に示す条件ｃ）、ｄ）、ｅ）は冷却時の電解槽温度が８０℃となる条件で実施した。比較例である条件ａ）、ｂ）は８５℃で実施し、その他実施条件と結果を表３に記載した。

実施方法の記号ａ）～ｅ）は以下の通りである。

ａ）上下に穴をあけて空気が下から入り上に抜ける自然吸排気で空冷する方法

b）ブロワー等で強制的に空気を送り込み空冷する方法

c）強制的に空気を送り込む方法に水のミストを含ませる方法。上から空気と水ミストを入れた

d）水をスプレーする方法。上から水をスプレーし全面接触させた。

e）冷却水を下から入れ上に抜いた。

なお、表３において、空気、水、冷却水の流量及び除熱量は、電解有効面積当たりの値として記載してある。

[0045] [表3]

No.	方法	除熱量 [kcal/(h·m2)]	総括伝熱係数 [kcal/(h·m2·℃)]	実験条件
実施例３－１	c	1020	23	空気 1.09m3(N)/ (h·m2) 水 2L/ (h·m2)
実施例３－２	d	3000	58	冷却水量 78L/(h·m2) 冷却入口温度 28℃
実施例３－３	d	1600	40	冷却水量 40L/(h·m2) 冷却入口温度 28℃
実施例３－４	e	2610	115	冷却水量 64L/(h·m2) 冷却入口温度 28℃
実施例３－５	e	2360	126	冷却水量 100L/(h·m2) 冷却入口温度 51℃
比較例１	a	微小	微小	
比較例２	b	微小	微小	空気 1m3(N)/ (h·m2)

[0046] 以上のように、方法c）、d）、e）が冷却方法として適当であり、d）、e）がより好ましい。冷却方法d）は冷却室の厳密な気密性を必要としない（冷却水室内に水圧が作用しない）ため、簡易構造としても大きな除熱量を得ることができた。冷却方法e）は冷却水流量の増大が容易な方法である

ため、冷却水流量を増大させることで、冷却水入口の温度を高くし、電解槽内部温度との温度差を小さくしても、総括伝熱係数を高く維持でき、電解面の上下方向での除熱量差を小さくできることからより好ましい結果となった。比較例１、２では、空気の顕熱が小さく、除熱量としては微小であった。

（実施例４と比較例３）

[0047] 実施例１と同じ装置を用い、冷却水の流量の有無を変更実施した。実施例４は陽極室温度７８～８９℃、冷却水入口の温度設定を６０℃とし、比較例３は陽極室温度７７～８９℃、冷却水無しで運転を実施した。運転日数と電流効率の変化の様子を図１０に示した。

冷却している実施例４の方が電流効率低下の影響が少なく、かつ約運転日数４００日以降で電流効率低下がほぼ見られなくなり高性能を維持できた。

符号の説明

[0048]

１	イオン交換膜
２	陽極室
３	陰極室
４	冷却室
１１	陽極
１２	液保持層
１３	陰極（ガス拡散電極）
２１	塩水（塩化ナトリウム溶液）の導入口
２１ａ	食塩水の供給路
２２	食塩水と塩素ガスの排出口
２２ａ	食塩水及び塩素ガスの排出路
３１	酸素含有ガスの導入口
３２	水酸化ナトリウム水溶液及び過剰酸素の排出口
４０	区画壁
４１	冷却水入口
４２	冷却水出口

５１　冷却水タンク

５２　循環ポンプ

５３　冷却水供給路

５４　冷却水回収路

５５　サイフォンブレーカー

６１　圧力調整弁

６２　圧力計

６３　コントローラ

６３ａ　関数発生部

６３ｂ　調整部

６４　熱交換器

６５　温度計

６６　第２コントローラ

６７　一次冷却水流量調整弁

６８　バイパス路

６９　冷却水タンク循環路

７０　冷却水タンクへの補充冷却水の供給路

７１　オーバーフロー

Ｖ０～Ｖ６、Ｖ　開閉弁（手動弁）

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、該陰極室にガス拡散電極を設置して電解セルを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を、陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給しながら電気分解を行い、水酸化アルカリを製造する装置において、

複数の電解セルと、

該複数の電解セルの各々に設けられ、電解セルを冷却するための冷却媒体が流通するための流通路と、

前記複数の電解セルの各々、または電解セルの群毎に設けられ、前記流通路に流通する冷却媒体の流量を個別に調節できる流量調整部と、を備えたことを特徴とする水酸化アルカリ製造装置。

[請求項2] 前記冷却媒体が流通するための流通路は、ガス拡散電極から見て陰極室内を介して対向する壁部側に設けられていることを特徴とする請求項１に記載の水酸化アルカリ製造装置。

[請求項3] 電流路上で互に並列に接続された電解セルの群であるユニットセルが複数直列に接続されるか、あるいは互に直列に複数の電解セルである複数のユニットセルが接続され、

前記流量調整部は、前記ユニットセル毎に設けられていることを特徴とする請求項１に記載の水酸化アルカリ製造装置。

[請求項4] 複数の電解セルの各々の流通路から排出される冷却媒体を回収する回収タンクと、

該回収タンクに回収された冷却媒体を設定温度に再冷却する冷却部と、

該冷却部にて再冷却された冷却媒体を供給する供給機構と、を備えたことを特徴とする請求項１に記載の水酸化アルカリ製造装置。

[請求項5] 冷却媒体として電気伝導度が10マイクロジーメンス以下のイオン交換水を用いることを特徴とする請求項１に記載の水酸化アルカリ製造装置。

[請求項6] 複数の電解セルの各々の流通路を循環する冷却媒体のｐＨ及び電気伝導度の少なくとも一方を計測する計測部を備えたことを特徴とする請求項１に記載の水酸化アルカリ製造装置。

[請求項7] 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、該陰極室にガス拡散電極を設置して電解セルを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を、陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給しながら電気分解を行い、水酸化アルカリを製造する装置を運転する方法において、

複数の電解セルの各々に設けられた流通路に冷却媒体を流通させて電解セルを冷却しながら、前記電気分解を行う工程と、

前記複数の電解セルの各々、または電解セルの群毎に前記流通路に流通する冷却媒体の流量を個別に調節する工程と、を含むことを特徴とする水酸化アルカリ製造装置の運転方法。

[請求項8] 電流路上で互に並列に接続された電解セルの群であるユニットセルが複数直列に接続されるか、あるいは互に直列に複数の電解セルである複数のユニットセルが接続され、

前記ユニットセル毎に、前記流通路に流通する冷却媒体の流量を個別に調節する工程を含むことを特徴とする請求項７記載の水酸化アルカリ製造装置の運転方法。

[請求項9] 複数の電解セルの運転電流密度条件に応じて、当該複数の電解セルに供給する冷却媒体の全体流量を冷却媒体供給圧力の制御によって間接的に調節し、各電解セル毎の前記流通路または電解セルの群ごとの前記流通路に供給する冷却媒体の流量配分を流量調整部によって調節することを特徴とする請求項７に記載の水酸化アルカリ製造装置の運転方法。

[請求項10] 複数の電解セルの各々の流通路から排出される冷却媒体を回収する回収タンクに回収する工程と、

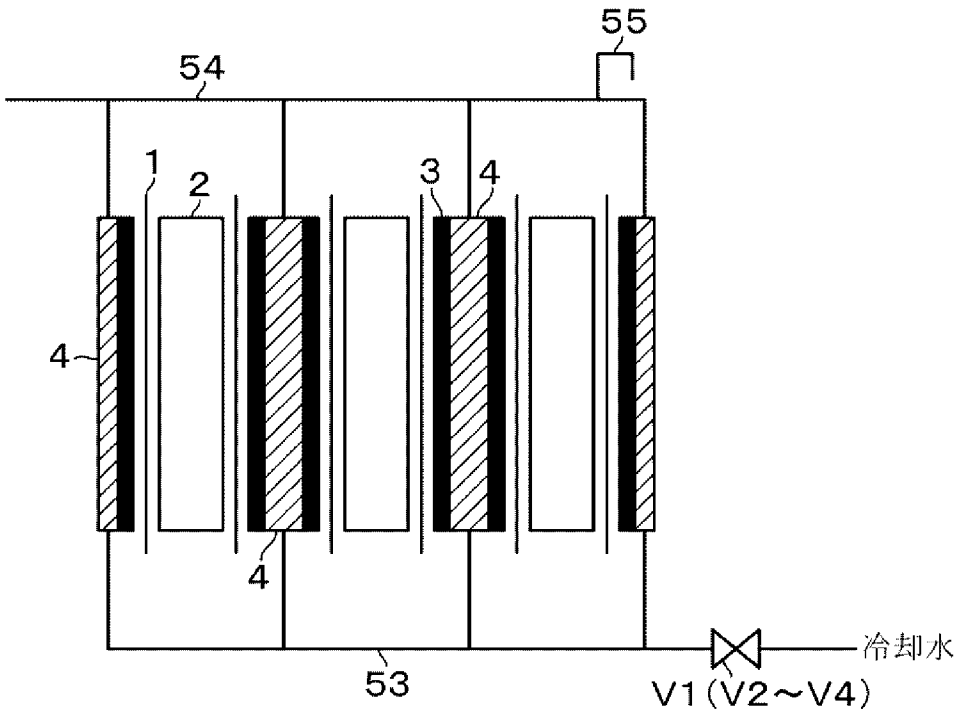
該回収タンクに回収された冷却媒体を設定温度に再冷却する工程と、

該冷却部にて再冷却された冷却媒体を供給する工程と、を備えたことを特徴とする請求項７に記載の水酸化アルカリ製造装置の運転方法。

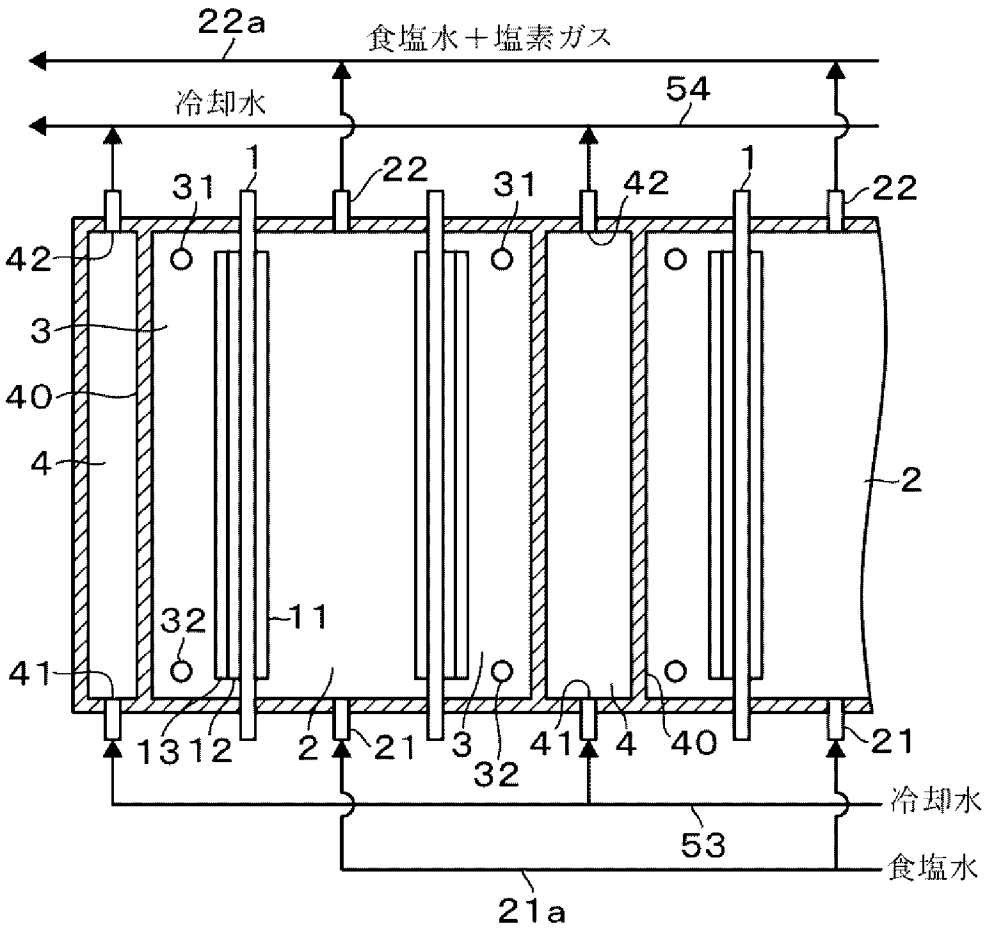
[請求項11] 通電前の電解セルの昇温操作において、前記流通路に供給する冷却媒体の温度を６０℃以上とすることを特徴とする請求項７に記載の水酸化アルカリ製造装置の運転方法。

[請求項12] 電流停止により、電解セルの運転を停止した際に、冷却媒体の供給を継続するとともに、冷却媒体の供給温度を６０℃以下とすることを特徴とする請求項７に記載の水酸化アルカリ製造装置の運転方法。

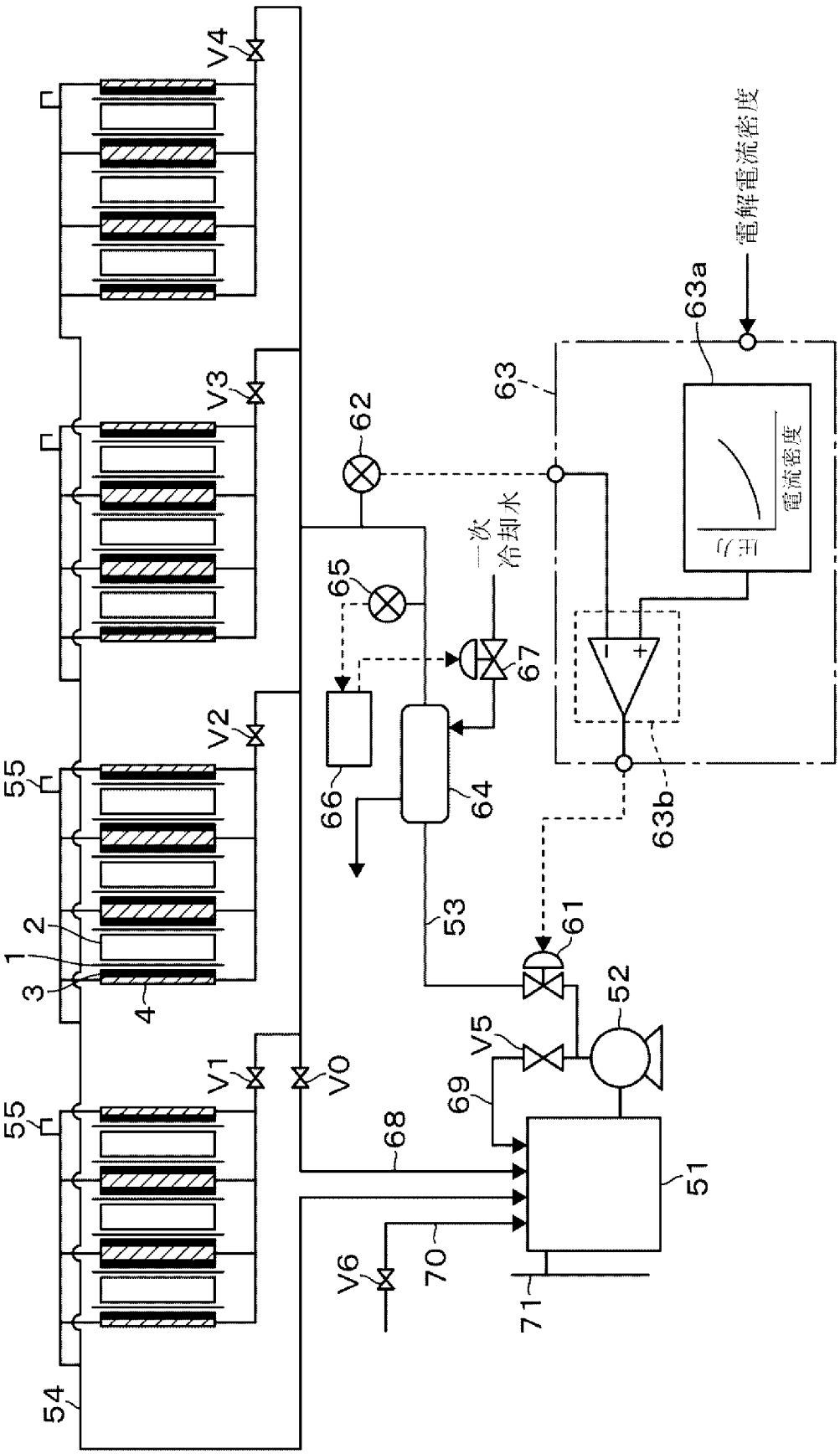
[図1]



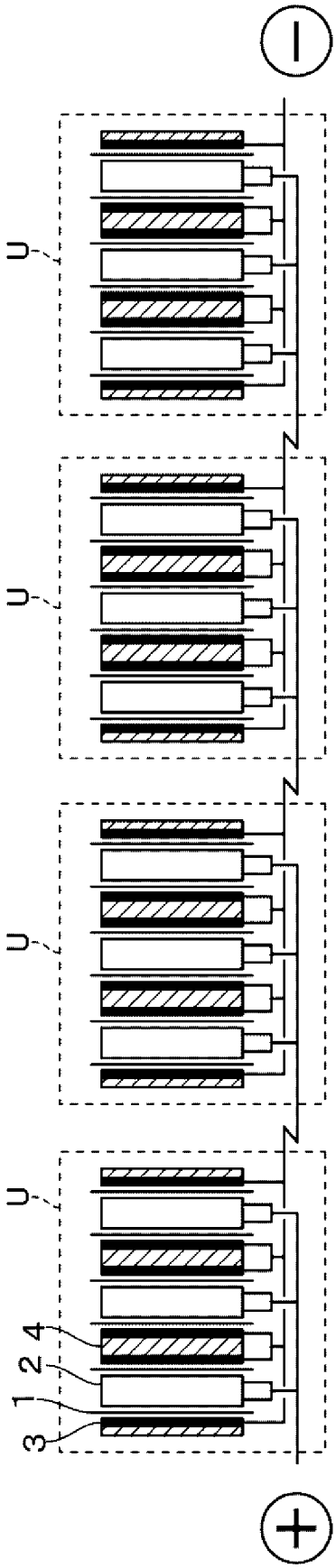
[図2]


22a
食塩水＋塩素ガス
冷却水
54
1
31
22
31
42
1
22
42
3
40
4
2
32
11
41
13
12
2
21
3
32
41
4
40
21
冷却水
53
食塩水
21a

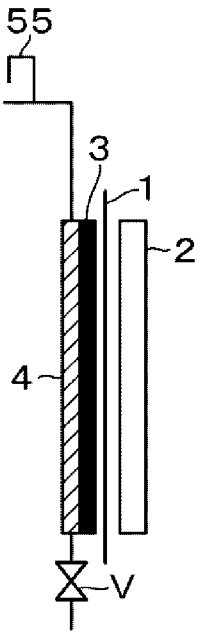
[図3]


V4
V3
V2
V1
V0
V5
V6
62
63
63a
63b
65
67
66
64
53
61
52
51
68
69
70
71
54
55
1
2
3
4
一次冷却水
電解電流密度
圧力
電流密度

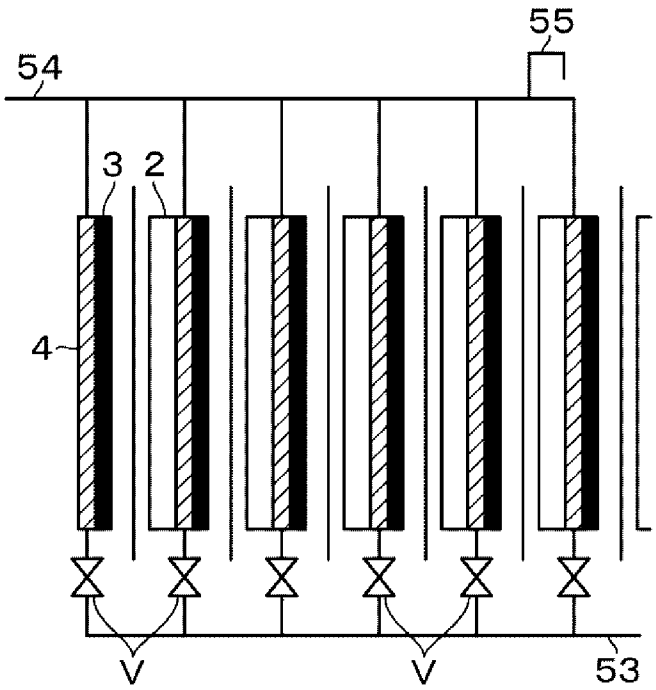
[図4]



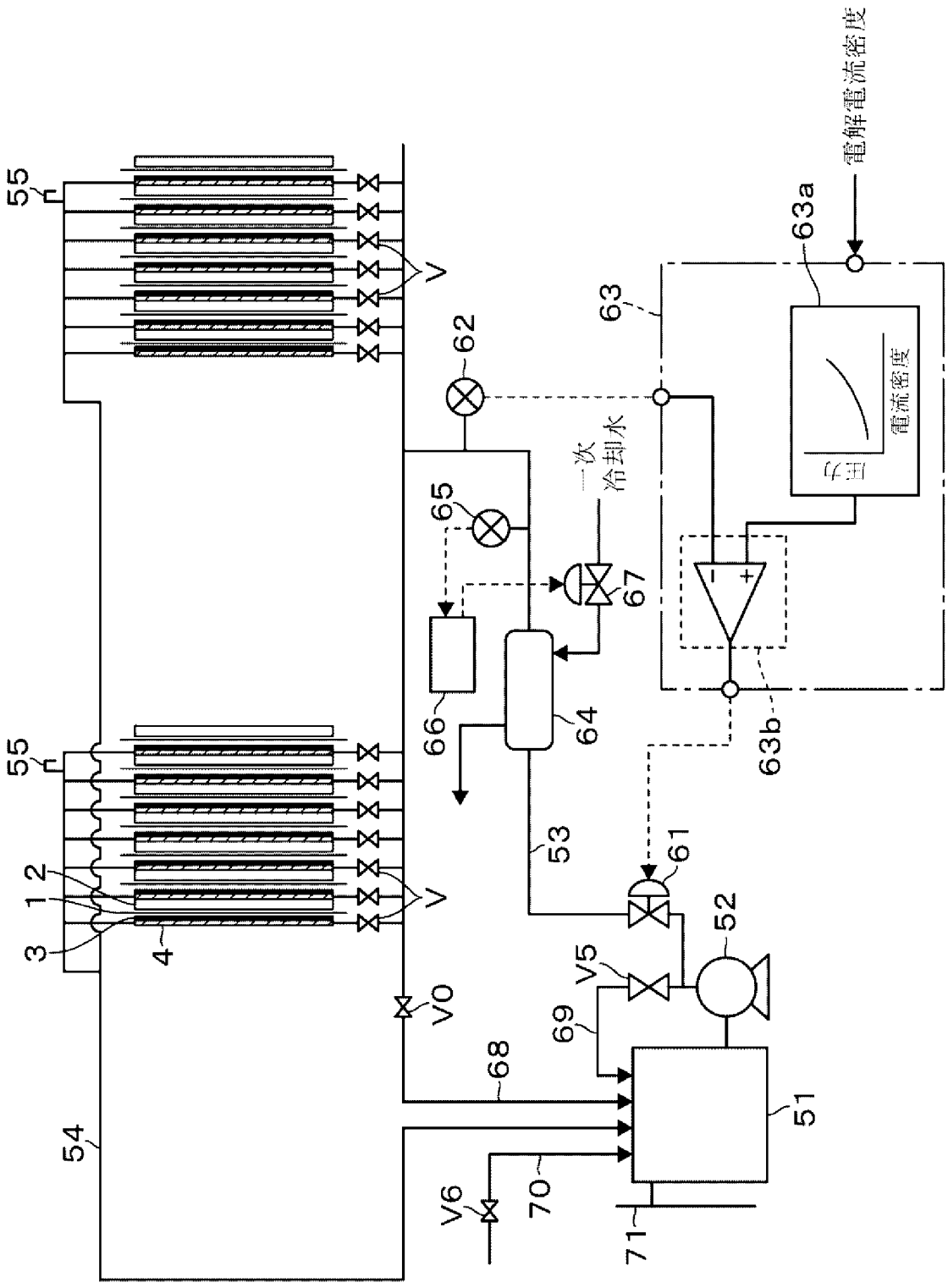
[図5]



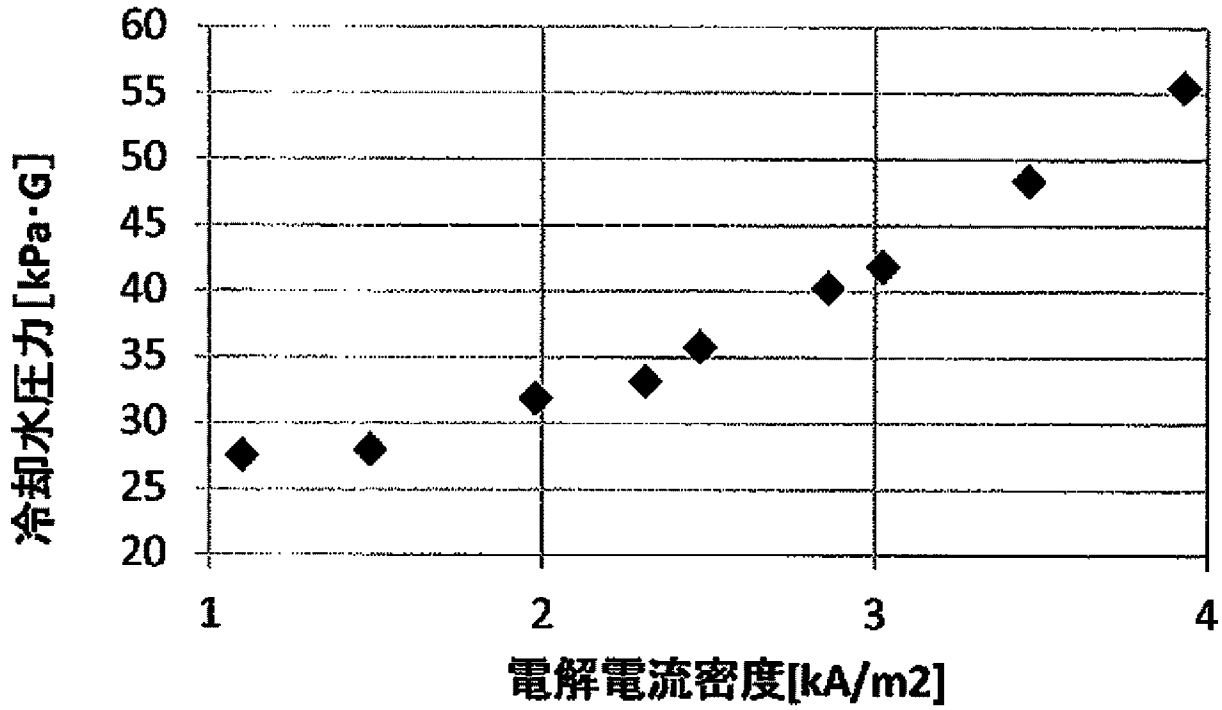
[図6]



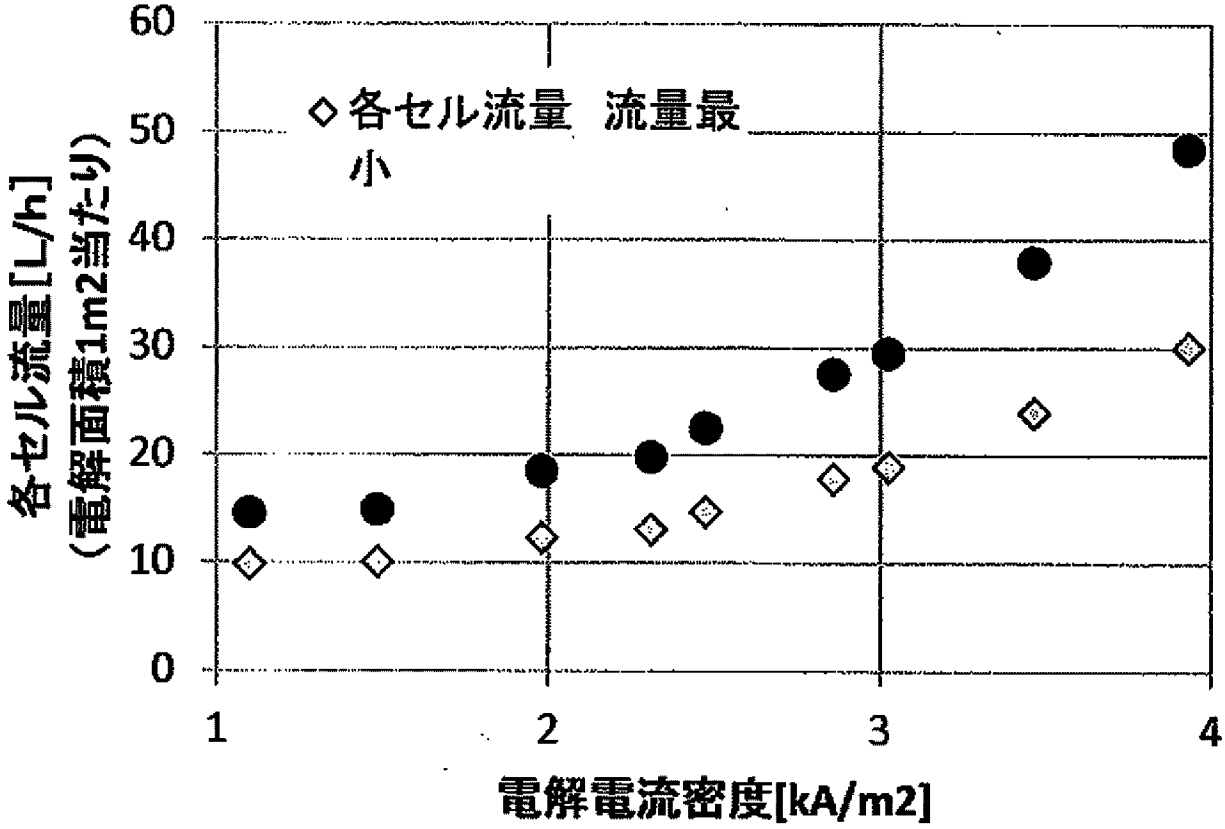
[図7]


電解電流密度
63a
63
電流密度
出力
62
一次
冷却水
65
67
66
64
63b
55
55
V
V
1
2
3
4
53
61
52
V5
V0
69
68
51
54
V6
70
71

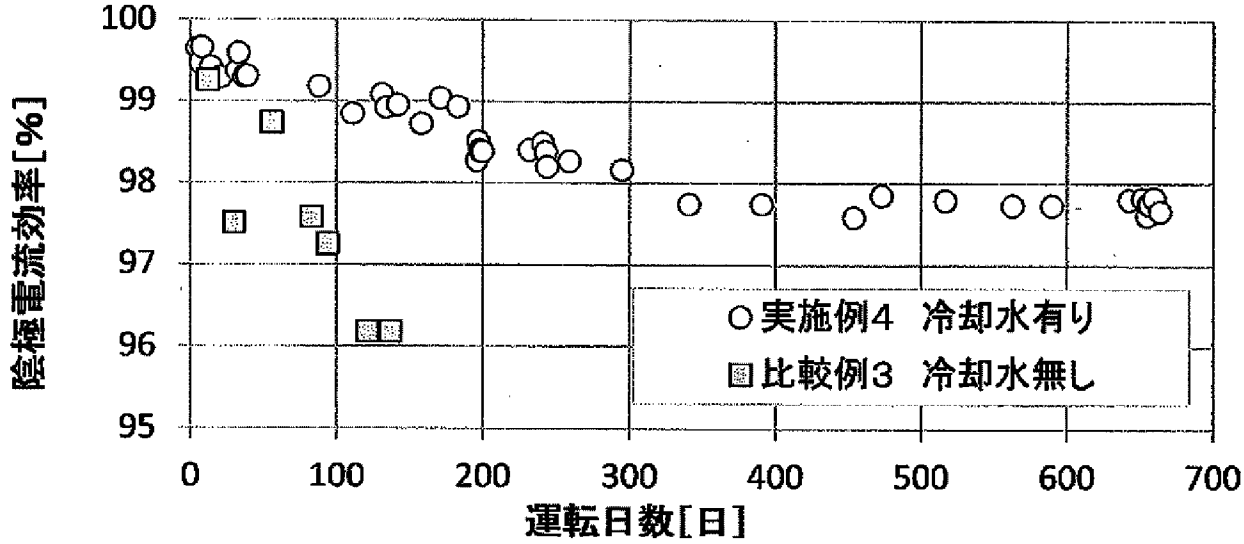
[図8]


冷却水圧力[kPa·G]
60
55
50
45
40
35
30
25
20
1
2
3
4
電解電流密度[kA/m2]

[図9]


各セル流量[L/h]
(電解面積1m2当たり)
60
50
40
30
20
10
0
◇各セル流量 流量最小
1
2
3
4
電解電流密度[kA/m2]

[図10]


陰極電流効率[%]
100
99
98
97
96
95
0
100
200
300
400
500
600
700
運転日数[日]
○実施例4　冷却水有り
□比較例3　冷却水無し

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25B9/00(2006.01)i, *C25B1/16*(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)
C25B9/00, C25B1/16, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2004-300542 A (Chlorine Engineers Corp., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims (Family: none)	1-12
A	WO 01/004383 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 18 January 2001 (18.01.2001), claims & JP 3421021 B2 & US 6488833 B1 claims & EP 1120481 A1 & CN 1316022 A	1-12

☐ 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
11 May 2017 (11.05.17)	23 May 2017 (23.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１３７０２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25B9/00(2006.01)i, C25B1/16(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.　C25B9/00, C25B1/16, 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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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
A	JP 2004-300542 A (クロリンエンジニアズ株式会社) 2004.10.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-12
A	WO 01/004383 A1 (東亞合成株式会社) 2001.01.18, 特許請求の範囲 & JP 3421021 B2 & US 6488833 B1, Claims & EP 1120481 A1 & CN 1316022 A	1-12

☐　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
１１．０５．２０１７	２３．０５．２０１７

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　４８６４
内藤　康彰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５