

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6567534号
(P6567534)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 B 13/02 (2006.01)

C 2 5 B 13/02 3 0 1

C 2 5 B 1/46 (2006.01)

C 2 5 B 1/46

C 2 5 B 1/26 (2006.01)

C 2 5 B 1/26 A

C 2 5 B 9/00 (2006.01)

C 2 5 B 9/00 E

C 2 5 B 15/08 (2006.01)

C 2 5 B 15/08 3 0 4

請求項の数 8 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-543371 (P2016-543371)
 (86) (22) 出願日 平成26年9月15日(2014.9.15)
 (65) 公表番号 特表2016-534235 (P2016-534235A)
 (43) 公表日 平成28年11月4日(2016.11.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/069610
 (87) 国際公開番号 W02015/036591
 (87) 国際公開日 平成27年3月19日(2015.3.19)
 審査請求日 平成29年8月29日(2017.8.29)
 (31) 優先権主張番号 M12013A001521
 (32) 優先日 平成25年9月16日(2013.9.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 イタリア(IT)

(73) 特許権者 507128654
 インドゥストリエ・デ・ノラ・ソチエタ・
 ペル・アツィオーニ
 イタリア国 2 0 1 3 4 ミラノ、ヴィア
 ・ピストルフィ 3 5
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100101373
 弁理士 竹内 茂雄
 (74) 代理人 100118902
 弁理士 山本 修
 (74) 代理人 100112634
 弁理士 松山 美奈子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化性溶液を製造するための電解セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードを含むアノード区画及びカソードを含むカソード区画を含み、アノードセパレーターとカソードセパレーターによって区切られている中間区画がその間に配置されており、カソードセパレーターはカソード区画と中間区画との間に配置されており、カチオン交換膜を含んでおり、アノードセパレーターはアノード区画と中間区画との間に配置されており、セラミック材料粒子に機械的に結合している有機ポリマー繊維のネットワークによって形成されている隔膜を含んでおり、隔膜は1以上の層でアニオン交換膜と密に接触して配置されており、アノードセパレーターは、隔膜から構成される主要面がアノードに面するように配向されている、酸化性溶液を製造するための電解セル。

【請求項 2】

アノードセパレーターの隔膜が、ペルフルオロ化ポリマー及び酸化ジルコニウムの厚さ0.1～1mmの複合体テープで形成されている、請求項1に記載のセル。

【請求項 3】

アノード区画に、水を供給する手段及び酸化性溶液を引き抜く手段が与えられており、カソード区画に、水を供給する手段及びアルカリ性カソード液を引き抜く手段が与えられており、中間区画に、アルカリ塩化物ブラインを再循環する手段が与えられている、請求項1又は2に記載のセル。

【請求項 4】

次の同時又は連続的工程：

- ・アノード区画に、及び任意にカソード区画に、水を供給し；
- ・中間区画を通してアルカリ塩化物ブラインを再循環し；
- ・アノードとカソードの間に直流電流を供給し；
- ・アノード区画から生成物の酸化性溶液を引き抜く；

工程を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のセル中において活性塩素を含む酸化性溶液を製造する方法。

【請求項 5】

アノード及びカソード区画に供給する水が 7°f 以下の硬度を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

アルカリ塩化物ブラインの再循環を、再循環されるアルカリ塩化物ブライン中の遊離塩素のレベルを減少させることができる分解触媒（たとえば RuO_2 又は Co_3O_4 ベースの分解触媒）を含む外部容器を通して行う、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

アノード区画から引き抜かれる酸化性溶液が 4 ～ 6 . 9 の pH を有する、請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

アルカリ塩化物ブラインが飽和塩化ナトリウムブラインである、請求項 4 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性塩素を含む殺菌力を有する酸化性溶液を製造するための三区画電解セルに関する。

【背景技術】

【0002】

ヘルスケア及び衛生用途などの幾つかの産業分野に関連する種々の殺菌プロセスにおいては、通常は次亜塩素酸の形態の活性塩素を含む弱酸性の溶液を使用することが公知である。例えば食品産業において、様々な種類の食品の製造サイクルからサルモネラ菌又は大腸菌のような病原性バクテリアを排除するためにこの種の溶液が用いられている。適当な濃度（例えば $50 \sim 100 \text{ ppm}$ ）の遊離活性塩素を含む溶液の連続製造は、分離されていないセル、又は二区画セル、即ち半透性隔膜又はカチオン交換膜によって分割されているセル内において、アルカリ塩化物ブラインを供給して電解的に行うことができる。後者の場合においては、所望の溶液はアノード区画において生成され、一方、対応するカソード区画においては、良好な洗浄特性を有するアルカリ性溶液が得られる。しかしながら、かかるシステムにおいては、得られるアノード生成物の塩分濃度は高すぎて、代表的な適用分野（食品産業、病院、農業）の多くにおいて用いるのに好適ではない。優れた品質のアノード生成物は、3つの区画を備えた電解セルを用い、カチオン交換膜によってカソード区画から分離され、アニオン交換膜によってアノード区画から分離されている中間区画内において濃縮されたブラインを循環させることによって得ることができる。上記のように複数のセパレーターを選択することによって、カソード区画（ここで希アルカリ溶液（例えば、ブラインが塩化ナトリウムから構成される場合には $50 \sim 100 \text{ ppm}$ の苛性ソーダ）が生成する）へのナトリウムイオン、並びにアノード区画（ここで塩素が生成する）への塩化物イオンの選択的移動が可能になる。しかしながら、商業的に入手できるアニオン膜はいずれも、それらの主張されている酸化体への抵抗性にもかかわらず、数十時間より長くは塩素含有酸性溶液の攻撃に耐えることができず；したがって、三区画セルにおいてアニオン膜を交換するためのメンテナンスコストは、産業のニーズにあまりよく適していないことが判明している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

而して、特に成分の耐久性に関する従来技術の欠点を克服する活性塩素を含む酸性溶液を製造するための電解セルを提供する必要性が認識された。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 4 】

本発明の種々の態様は添付の特許請求の範囲に示す。一形態においては、本発明は、アノード区画及びカソード区画を含み、アノードセパレーターとカソードセパレーターによって区切られている中間区画がその間に挿入されており、カソード区画を中間区画から分離するカソードセパレーターはカチオン交換膜から構成され、一方、アノード区画を中間区画から分離するアノードセパレーターは、セラミック材料の粒子に機械的に結合している有機ポリマーの繊維のネットワークから構成される隔膜を含む、殺菌特性を有する酸化性溶液を製造するための電解セルに関する。一態様においては、アノードセパレーターとして用いる隔膜は、アニオン交換膜と密に接触して施されているか、又は他の形態で配置されている。一態様においては、隔膜は、例えばIndustrie De NoraによってPolyramix（登録商標）テープとして商品化されている製品と同様に、0.1～1mmの範囲の厚さを有するペルフルオロ化ポリマー及び酸化ジルコニウムの複合体テープから構成されている。このタイプの材料は、所望の厚さが得られるまで複数の重ね合わせた層で配置するのに好適であるという有利性を有しており；更にこれは、セパレーターとして直接作用させることができ、或いはアニオン交換膜の両方の側、又はその単一の側のいずれかに、一態様においては一方をアノード区画に面して直接施することができる。この種の隔膜は、セラミック粒子を機械的手段によって予め衝突させて直ぐに、懸濁させたポリマー繊維の薄いシートの中に堆積させ、その後焼結及び水和することによって得ることができる。堆積は、紙産業に特有の手順にしたがって（例えば、好適な多孔質マトリクス上で濾過することによって）行うことができる。これらの隔膜は、驚くべきことに、それらの選択性を増大させながら、最も通常のアニオン交換膜に高い耐化学薬品性を与えるのに好適であることが分かった。一態様においては、アノード区画に、軟水、例えば7°F以下の硬度の水を供給する手段、及び遊離活性塩素を含む、弱酸性、例えば4～6.9の間のpHの酸化性溶液を引き抜く手段を与え；カソード区画に、アノード区画と同様に軟水を供給する手段、及びアルカリ性カソード液、例えば9～11の間のpHの苛性ソーダ溶液を引き抜く手段を与え；中間区画に、アルカリ塩化物ブライン、例えば飽和塩化ナトリウムブラインを再循環させる手段を与える。

【 0 0 0 5 】

他の形態においては、本発明は、水を、任意に7°F以下の硬度の軟水を、アノード区画に、及び任意にカソード区画に、供給し；アルカリ塩化物ブラインを、任意に塩化ナトリウム飽和水溶液を、中間区画を通して再循環し；アノード区画（電源ユニットの正極に接続されている）とカソード区画（負極に接続されている）との間に直流電流を供給して、アノード区画から生成物の酸化性溶液を引き抜くことを含む、上記に記載したセル内において、殺菌力を有する活性塩素含有酸化性溶液を製造する方法に関する。一態様においては、中間区画を通るアルカリ塩化物ブラインの再循環は、例えばRuO₂又はCo₃O₄ベースの分解触媒を含む外部容器を通して行う。これによって、中間区画内の遊離塩素の含量を減少させて、特にポリマー隔膜をアノード区画に面する膜の側のみに施す場合においてアニオン膜を保護するという有利性を与えることができる。RuO₂又はCo₃O₄触媒は、その適当な部品、例えばタンク中に挿入されているチタン又は他の好適な材料で形成されるプレートに施された触媒被覆の形態でタンク中に導入することができるので、この目的に特に適している。本発明の範囲から逸脱することなく、再循環されるブライン中の遊離塩素のレベルを減少させることができる他の分解触媒を用いることができる。

【 0 0 0 6 】

ここで、本発明の特定の実施態様に関連する異なる部材の相互配列を示す唯一の目的を有する添付の図面を参照して、本発明を具現化する幾つかの実施態様を記載する。特に、図面は必ずしも等縮尺ではない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

【図 1】図 1 は、本発明の一態様による電解セルの略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

図 1 は、それぞれアノード区画 2 0 0 及びカソード区画 4 0 0 並びにその間に配置されている中間区画 3 0 0 から構成される 3 つの区画に更に分割されている、本発明の一態様による電解セル 1 0 0 の側面図を示す。アノード区画 2 0 0 はアノード 2 5 0 を含み、アニオン交換膜 3 2 0 のアノード区画 2 0 0 に面する面の上に施されているポリマー隔膜 3 2 1 によって中間区画 3 0 0 から分離されている。カソード区画 4 0 0 はカソード 4 5 0 を含み、カチオン交換膜 3 4 0 によって中間区画 3 0 0 から分離されている。種々の区画の間の密閉は、ガスケットシステム 6 0 0 によって確保されている。中間区画 3 0 0 内において、塩化ナトリウム又は他のタイプのアルカリ塩化物ブラインの飽和溶液 5 1 0 を、タンク 5 0 0 を用いて再循環する。タンク 5 0 0 の内部には、任意に、分解触媒、例えば金属部品（図示せず）の被覆として施されている二酸化ルテニウムが含まれている。

【 0 0 0 9 】

アノード区画 2 0 0 に、適当な供給手段（図示せず）を通して軟水 2 1 0 を供給し；この区画から、弱酸性の pH の遊離活性塩素を含む生成物の酸化性溶液 2 2 0 を引き抜く。カソード区画 4 0 0 にも軟水 4 1 0 を供給し；一態様においては、それぞれアノード区画 2 0 0（下記においてはアノード液）及びカソード区画 4 0 0（下記においてはカソード液）への軟水供給流 2 1 0 及び 4 1 0 は一体化する。他の態様においては、アノード区画 2 0 0 のみに軟水 2 1 0 を供給する。多くの産業用途において洗浄剤として用いるのに好適な、無視しうる塩分濃度を有する希アルカリ溶液 4 2 0 がカソード区画 4 0 0 から引き抜かれる。

【実施例】

【 0 0 1 0 】

以下の実施例は本発明の特定の態様を示すために含めるものであり、その実施可能性は特許請求されている値の範囲内で概ね立証された。以下の実施例において開示する組成及び技術は本発明の実施において良好に機能することが本発明者らによって発見された組成及び技術を表していることが当業者によって認識されるが、当業者は、本開示を考慮すれば、発明の範囲から逸脱することなく、開示されている具体的な態様において多くの変更を行って、なお同様又は類似の結果を得ることができることを認識する。

【 0 0 1 1 】

1 1 3 mm × 5 3 mm の面積を有する厚さ 0 . 5 mm のチタンメッシュから構成され、Ru、Ir、及びTiの酸化物ベースの触媒被覆で活性化したアノード 2 5 0；1 1 3 mm × 5 3 mm の面積を有する厚さ 0 . 5 mm のチタンメッシュから構成され、Ptベースの触媒被覆で活性化したカソード 4 5 0；DuPontによって製造されたNafion（登録商標）N115タイプのカチオン交換膜 3 4 0；Fumatecによって製造されたFAP-0タイプのアニオン交換膜 3 2 0 を含み、アノード区画 2 0 0 に面する面の上に重ね合わされた、繊維の水性懸濁液から薄いシートを堆積させ、1 0 0 において乾燥し、3 4 5 において 9 0 分間焼結し、0 . 1 % のZonyl（登録商標）界面活性剤を含む pH 1 1 の希苛性ソーダ中で 9 0 の温度において 6 0 分間コンデショニングすることによって得られた Zr 粒子で変性された PTFE 繊維のネットワークから構成される、Industrie De NoraによるPolyamic（登録商標）テープタイプの厚さ 0 . 5 mm のポリマー隔膜テープ 3 2 1 の 2 つ層を有するアノードセパレーターを用いて、図面に示すスキームにしたがう電解セルを組み立てた。アノード区画 2 0 0 及びカソード区画 4 0 0 に、それぞれ軟水から構成されるアノード液及びカソード液を 4 ° f で供給した。中間区画 3 0 0 には、RuO₂ ベースの塗料で被覆した数枚のチタンプレートを含む容器 5 0 0 から純度 9 9 % 超の NaCl で得られた飽和ブライン 5 1 0 を供給し；出口におけるブライン 5 1 0 は、図に示すようにタンク 5 0 0 に再循環した。カソード液 4 1 0 は 1 L / 分の一定の流速で供給し、一方、アノード液

210及びブライン510の流速は、種々の試験の経過中に変化させ、これらは全て、整流器の正極をアノード250、負極をカソード450に接続した後に、6Aの直流電流（ 1 kA/m^2 の電流密度に相当する）を供給することによって行った。活性塩素の生成効率の点で最も良好な結果は、0.6L/分のアノード液210の流速、及び0.7L/分のブライン510の流速によって得られた。かかる条件においては、6の直上のpHの65~70ppmの遊離活性塩素を含む酸化性溶液220を連続的に生成させることができた。試験を650時間継続し、安定した性能が与えられた。再循環したブライン510中における活性塩素の蓄積を連続的に監視して、安定して1ppm/時より低い値を得た。試験の終了時においてセルを開放したところ、部品の視認できる腐食は示されなかった。

【0012】

比較例：

アノードセパレーターを、この場合にはFAP-0タイプのアニオン交換膜320のみから構成し、ポリマー隔膜321を配置しなかった他は、上記の実施例と同様に電解セルを組み立てた。同じ電流密度において、0.6L/分のアノード液210、1L/分のカソード液、及び0.7L/分のブライン510の流速を用いて試験を行った。かかる条件において、約6のpHの80ppmの遊離活性塩素を含む酸化性溶液220を連続的に生成させることができた。この試験中においては、再循環しているブライン510中において約2ppm/時の活性塩素の蓄積が観察された。試験は、約50時間後に、生成物溶液220のナトリウムイオンによる汚染によって検出されたアニオン膜の突然の腐食のために強制的に停止した。異なるアニオン膜（Selemion（登録商標）、Asahi Glassによって製造）を用いて試験を繰り返し、実質的に同様の結果が得られた。

【0013】

上記の記載は本発明を限定するものとみなすべきではなく、これはその範囲から逸脱することなく異なる態様にしたがって用いることができ、その範囲は専ら添付の特許請求の範囲によって規定される。

【0014】

本出願の明細書及び特許請求の全体にわたって、「含む」という用語、並びに「含み」及び「包含する」のようなその変形体は、他の構成要素、成分、又は更なるプロセス工程の存在を排除することは意図しない。文献、行為、材料、装置、物品などの議論は、単に本発明の状況を与える目的で本明細書中に含めるものである。これらの事項のいずれか又は全部が従来技術の基礎の一部を形成していたか、或いは本出願のそれぞれの請求項の優先日の前に本発明に関係する分野における通常の一般的知識であったことは示唆も明示もされない。

10

20

30

【図 1】

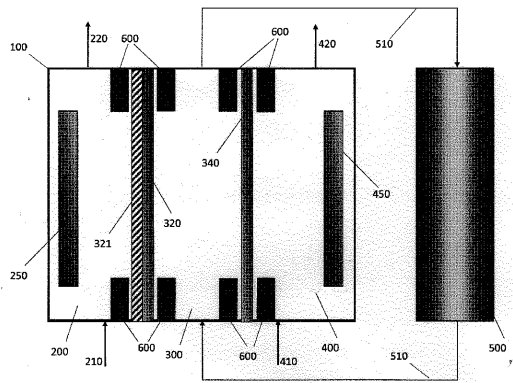


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 5 B 13/08 (2006.01) C 2 5 B 13/08 3 0 1

(74)代理人 100196597

弁理士 横田 晃一

(72)発明者 ベネデット, マリアキアーラ

イタリア国 2 0 1 5 3 ミラノ, ヴィア・ブドリオ 3 8 ア

(72)発明者 錦 善則

神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 - 1 5 ペルメレック電極株式会社内

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開昭 5 6 - 0 6 5 9 9 1 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 3 2 2 0 5 3 (J P , A)

米国特許第 0 5 7 5 5 9 5 1 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 8