



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 102 17 096 B4 2006.03.09**

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 17 096.7**  
 (22) Anmeldetag: **17.04.2002**  
 (43) Offenlegungstag: **14.11.2002**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **09.03.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C23G 1/36 (2006.01)**  
**C23F 1/46 (2006.01)**  
**C25B 1/16 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**P2001-119994 18.04.2001 JP**

(73) Patentinhaber:  
**Tsurumi Soda Co., Ltd., Yokohama, Kanagawa, JP**

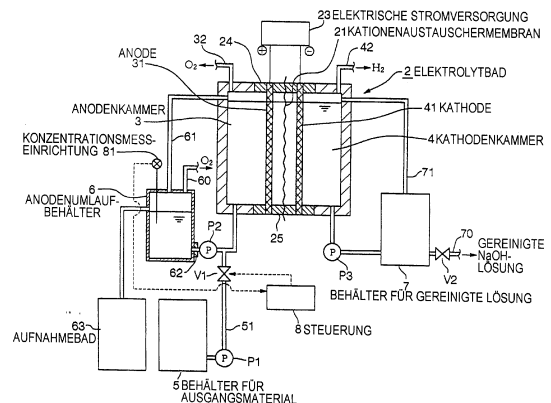
(74) Vertreter:  
**TBK-Patent, 80336 München**

(72) Erfinder:  
**Yamashita, Tatsuro, Yokohama, Kanagawa, JP;**  
**Manabe, Takumi, Yokohama, Kanagawa, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**JP 09-0 78 276 A**

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung und Verfahren zur Reinigung alkalischer Lösung**

(57) Hauptanspruch: Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösung, um die alkalische Lösung unter Verwendung eines Elektrolytbads zu reinigen, wobei die Vorrichtung umfaßt: ein Elektrolytbad, welches durch eine Kationenaustauscher-Membran in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer geteilt wird, eine elektrische Stromversorgung zum Anlegen von Spannung zwischen einer in einer Anodenkammer angeordneten Anode und einer in einer Kathodenkammer angeordneten Kathode, eine Zufuhrleitung für die Zufuhr einer alkalischen Ausgangslösung mit hoher Verunreinigungskonzentration in die Anodenkammer, eine in der Zufuhrleitung vorgesehene Volumenflußregelung, eine Umlaufleitung für die Zufuhr der aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration zurück in die Anodenkammer, eine Meßeinrichtung zur Messung der Konzentration der aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration, so daß sie durch die Umlaufleitung zirkuliert, eine Steuereinrichtung zur Steuerung der Einrichtung der Volumenflußregelung, um eine Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erhöhen, wenn der von der Meßeinrichtung gemessene Konzentrationswert niedriger als ein vorbestimmter...



## Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Reinigung alkalischer Lösung wie zum Beispiel Natriumhydroxidlösung, Kaliumhydroxidlösung.

**[0002]** Alkalische Chemikalien werden in den Schritten des Polierens und Reinigens eines Wafers während eines Herstellungsverfahrens eines Siliciumwafers verwendet, welcher eine Halbleiterbasis ist, und wie sie heute von der Industrie hochwertig und fein entwickelt wurden. Dazu ist NaOH-Lösung mit extrem hoher Reinheit und hoher Konzentration erforderlich, deren Konzentration zum Beispiel etwa 10-50 Masseprozent ist und deren Konzentration an Verunreinigung zum Beispiel gleich oder weniger als 10 ppb ist, wenn Natriumhydroxidlösung (NaOH-Lösung) als alkalische Chemikalie verwendet wird.

## Stand der Technik

**[0003]** Als ein herkömmliches Herstellungsverfahren für NaOH-Lösung, ist im Stand der Technik aus der japanischen Patentanmeldung JP 09078276 A ein Verfahren bekannt, in dem Salzlösung in eine Anodenkammer eines Elektrolysebades gespeist wird, welches in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer durch eine Kationenaustauschermembran geteilt ist, und in dem Natriumionen durch die Kationenaustauschermembran von der Anodenkammerseite in die Kathodenkammer durchgehen, um eine Reaktion zur Erzeugung von NaOH-Lösung in der Kathodenkammer fortzuführen. Die Konzentration der wie vorher erhaltenen NaOH-Lösung wurde, ist höchstens 30-35 Masseprozent, und wenn versucht wird, daraus eine hochkonzentrierte Lösung zu erzeugen, wurde zum Beispiel eine Anreicherung zur Konzentration der Lösung verwendet, wobei solch ein Verfahren eine aufwendige Ausstattung und eine lange Verfahrensdauer benötigt.

**[0004]** Daher haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung Techniken untersucht, in denen ein Elektrolytbad **1** in eine Anodenkammer **12** und eine Kathodenkammer **13** durch eine Kationenaustauschermembran **11** getrennt wird, wie zum Beispiel in **Fig. 3** gezeigt, und wobei eine NaOH-Ausgangslösung mit einer hohen Konzentration an Verunreinigung in die Anodenkammer **12** zur Durchführung der Elektrolyse zugeführt wird, wobei eine gereinigte NaOH-Lösung mit geringerer Verunreinigungskonzentration und höherer Konzentration als die NaOH-Ausgangslösung in der Kathodenkammer **13** erhalten wird. In diesem Verfahren dringt ein in der Anodenkammer **12** erzeugtes Natriumion ( $\text{Na}^+$ ) durch die Kationenaustauschermembran **11** in die Kathodenkammer **13**, wobei Natriumhydroxid, welches ein Hydroxid des Natriums ist, in der Kathodenkammer **13** erzeugt wird, um eine Natriumhydroxidlösung durch Lösung dieses Natriumhydroxids in Wasser zu erzeugen.

**[0005]** Zu diesem Zeitpunkt sind in der Anodenkammer **12** Metallverunreinigungen vorhanden, aber da dieses Metall als ein Anion vorhanden ist oder als ein Hydroxid in der alkalischen Umgebung präzipitiert, kann das Metall nicht durch die Kationenaustauschermembran **11** treten. Da die Verunreinigungen nicht in die Kathodenkammer **13** gelangen, wird die erhaltene Natriumhydroxidlösung eine extrem geringe Verunreinigungskonzentration haben und da  $\text{Na}^+$  in die Kathodenkammer **13** wandert, um so schrittweise die Konzentration der NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **13** zu erhöhen, wird die gereinigte NaOH-Lösung eine höhere Konzentration als die NaOH-Ausgangslösung haben.

**[0006]** Wenn die Elektrolyse bei einer bestimmten elektrischen Stromdichte in dem vorher beschriebenen Verfahren durchgeführt wird, wandert nur ein bestimmter Anteil der Ionen von der Anodenkammer **12** in die Kathodenkammer **13** durch die Kationenaustauschermembran **11**. Jedoch ist bereits bekannt, dass die Anzahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit denen NaOH hydriert ist, in Abhängigkeit von der Konzentration schwankt, wobei die Anzahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle mit denen  $\text{Na}^+$  aus der Anodenkammer **12** wandert, in Abhängigkeit von der Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **12** schwankt. Folglich ändert sich die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **13** ebenfalls, wenn sich die Konzentration der in die Anodenkammer **12** zugeführten NaOH-Ausgangslösung ändert.

**[0007]** Obwohl hier eine bestimmte Menge der NaOH-Ausgangslösung in die Anodenkammer **12** unter Verwendung einer Dosierpumpe zugeführt wird, ist die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **12** nicht immer konstant, so dass ein Problem auftritt, dass die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung nicht gleichbleibend ist.

## Aufgabenstellung

**[0008]** Die vorliegende Erfindung wurde durch Erkennen dieser Probleme erzielt, und es ist eine Aufgabe der Erfindung eine Vorrichtung zur Reinigung einer alkalischen Lösung zur Verfügung zu stellen, mit der eine

gleichbleibende gereinigte Konzentration erhalten werden kann.

**[0009]** Es ist ebenfalls eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Reinigung einer alkalischen Lösung zur Verfügung zu stellen, mit der eine gleichbleibende gereinigte Konzentration erhalten werden kann.

**[0010]** Erfindungsgemäß beinhaltet eine Vorrichtung zur Reinigung einer alkalischen Lösung, welche die alkalische Lösung unter Verwendung eines Elektrolytbades reinigt:

Ein Elektrolytbad, welches durch eine Kationenaustauschermembran in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer geteilt wird,  
 eine elektrische Stromversorgung zum Anlegen von Spannung zwischen einer Anode bzw. einer Kathode, welche in der Anodenkammer bzw. Kathodenkammer vorgesehen sind,  
 eine Zufuhrleitung für die Zufuhr einer alkalischen Ausgangslösung mit hoher Verschmutzungskonzentration in die Anodenkammer,  
 eine in der Zufuhrleitung vorgesehene Volumenflussregelung,  
 eine Umlaufleitung für die Zufuhr der aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration zurück in die Anodenkammer,  
 eine Messeinrichtung zur Messung der Konzentration der aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration, so dass sie durch die Umlaufleitung zirkuliert,  
 eine Steuereinrichtung zur Steuerung der Volumenflussregelung, um die Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erhöhen, wenn der von der Messeinrichtung gemessene Konzentrationswert niedriger als ein vorbestimmter festgesetzter Wert ist, und um die Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erniedrigen, wenn der gemessene Konzentrationswert höher als der vorbestimmte festgesetzte Wert wird, und  
 eine Einrichtung zum Ausleiten einer gereinigten Lösung, welche in der Kathodenkammer erhalten wird, aus der Kathodenkammer, wobei ein Metallkation, welches durch die Kationenaustauschermembran aus der Anodenkammer tritt, mit Wasser in der Kathodenkammer reagiert, so dass die gereinigte alkalische Lösung mit niedrigerer Verunreinigungskonzentration und höherer Konzentration als die alkalische Ausgangslösung erhalten wird.

**[0011]** Ein Verfahren zur Reinigung der alkalischen Lösung wird in dieser Vorrichtung durchgeführt, welches das Folgende einschließt:

Einen Schritt der Zufuhr einer alkalischen Ausgangslösung mit einer hohen Verunreinigungskonzentration in eine Anodenkammer in einem Elektrolytbad, welches durch eine Kationenaustauschermembran in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer geteilt wird,  
 einen Schritt der Zufuhr und Umwälzung einer aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration zurück in die Anodenkammer,  
 einen Schritt der Messung der Konzentration der umlaufenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration,  
 einen Schritt der Steuerung einer Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung, welche in die Anodenkammer zugeführt wird, um die Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erhöhen, wenn der gemessene Konzentrationswert aus dem Messschritt niedriger wird als der vorher bestimmte festgesetzte Wert, und um die Zufuhrmenge in der alkalischen Ausgangslösung zu erniedrigen, wenn der gemessene Konzentrationswert höher als im vorbestimmten festgesetzten Wert, wird und  
 einen Schritt der Durchführung von Elektrolyse in dem Elektrolytbad, wobei ein Metallkation durch die Kationenaustauschermembran aus der Anodenkammer in die Kathodenkammer tritt, und das Metallkation mit Wasser in der Kathodenkammer reagiert, um so eine gereinigte alkalische Lösung mit geringerer Verunreinigungskonzentration (Konzentration jeder Verunreinigung) und höherer Konzentration als die alkalische Ausgangslösung zu erhalten.

**[0012]** Wenn z.B. NaOH-Lösung als die alkalische Lösung gereinigt wird, wird NaOH-Lösung mit einer hohen Verunreinigungskonzentration in eine Anodenkammer eingespeist, wird Wasser oder NaOH-Lösungen mit extrem niedriger Verunreinigungskonzentration, z.B. 20-35 Masseprozent Konzentration, in die Kathodenkammer eingespeist, um die Elektrolyse durchzuführen. Dabei sind Metallkationen, Natriumionen ( $\text{Na}^+$ ), Oxidionen ( $\text{OH}^-$ ) und Metalle als Verunreinigungen in der Anodenkammer vorhanden. Jedoch ist das Metall als ein Anion oder als Hydroxidpräzipitat in der alkalischen Umgebung vorhanden. Daher sind die Kationen in der Anodenkammer nur  $\text{Na}^+$ -Ionen, welche durch die Kationenaustauschermembran in die Kathodenkammer wandern. In der Kathodenkammer wird Natriumhydroxid, welches ein Hydroxid des Natriums ist, durch Elektrolyse erzeugt, um so eine Natriumhydroxidlösung durch Lösung dieses Natriumhydroxids in Wasser zu erzeugen. Da die Verunreinigungen nicht in die Kathodenkammer gelangen, wird die erhaltene Natriumhydroxidlösung eine extrem geringe Verunreinigungskonzentration haben.

**[0013]** Zu diesem Zeitpunkt wird, basierend auf der Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, die aus der Anodenkammer überfließt, die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung gesteuert, die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer wird gleichbleibend und eine gereinigte NaOH-Lösung mit gleichbleibender Konzentration kann in der Kathodenkammer erhalten werden.

**[0014]** Wenn z.B. Kaliumhydroxid als alkalische Lösung gereinigt wird, ist es bevorzugt, die Reinigung mit einem System durchzuführen, welches beinhaltet,  
eine erste Reinigungsvorrichtung, z.B. aufgebaut wie die Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösung gemäß Anspruch 1, und  
eine zweite Reinigungsvorrichtung, z.B. aufgebaut wie die Vorrichtung zur Reinigung von alkalischer Lösung gemäß Anspruch 1,  
wobei eine alkalische Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration nach der Elektrolyse, welche aus der Anodenkammer der ersten Reinigungsvorrichtung ausgeführt wird, in eine Anodenkammer der zweiten Reinigungsvorrichtung eingespeist wird, und gemäß dieses Aufbaus ergibt sich die Wirkung, dass das Volumen des Abwassers reduziert werden kann, da die alkalische Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration nach der Elektrolyse der ersten Reinigungsvorrichtung für die zweite Reinigungsvorrichtung verwendet wird.

**[0015]** Zusätzlich ist es bevorzugt eine Membran hoher Dichte für die Kationenaustauschermembran zu verwenden, und in diesem Falle ist es möglich, eine Natriumhydroxidlösung mit hoher Konzentration von z.B. gleich oder mehr als 45 Masseprozent oder eine Kaliumhydroxidlösung mit einer hohen Konzentration von z.B. gleich oder mehr als 45 Masseprozent zu erhalten. Ferner ist es bevorzugt, dass das Elektrolytbad aus Polytetrafluorethylen hergestellt wird, um die im Elektrolytbad erzeugte Menge der Verunreinigungen zu reduzieren.

**[0016]** Die vorliegende Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass wenn die Elektrolyse durch Zufuhr einer alkalischen Ausgangslösung mit hoher Verunreinigungskonzentration in eine Anodenkammer eines Elektrolyt-bads mit einer Kationenaustauschermembran durchgeführt wird, um eine gereinigte alkalische Lösung mit hoher Konzentration und extrem geringer Verunreinigungskonzentration als die alkalische Ausgangslösung in der Kathodenkammer zu erhalten, eine Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer überfließt, gemessen wird, und basierend auf diesem gemessenen Wert die Zufuhrmenge der ausgangsalkalischen Lösungen zu der Anodenkammer gesteuert wird, um so die gereinigte alkalische Lösung in einer gleichbleibenden Konzentration zu erhalten.

**[0017]** Die [Fig. 1](#) ist ein Blockschaltbild, welches ein Beispiel eines Systems zur Reinigung einer alkalischen Lösung gemäß einer Ausführungsform der Erfindung darstellt;

**[0018]** die [Fig. 2](#) ist ein Blockschaltbild, welches ein System zur Reinigung einer alkalischen Lösung gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung darstellt; und

**[0019]** die [Fig. 3](#) ist eine Schnittansicht, welche ein Elektrolytbad darstellt, dass in der herkömmlichen alkalischen Lösungsreinigung verwendet wird.

**[0020]** Hiernach wird ein Beispiel, in dem Natriumhydroxidlösung (NaOH-Lösung) als alkalische Lösung gereinigt wird, gemäß der vorliegenden Erfindung erläutert. In den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) ist ein Elektrolytbad **2** aus einem Material hergestellt, welches nicht durch alkalische Lösung korrodiert wird, etwa ein Harz wie z.B. Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylenperfluoralkylvinylethercopolymer (PFA), und das Elektrolytbad **2** in eine Anodenkammer **3** und eine Kathodenkammer **4** durch eine Kationenaustauschermembran **21** getrennt wird.

**[0021]** Für die Kationenaustauschermembran **21** wird z.B. eine hochdichte Membran welche eine fluorhaltige Kationenaustauschermembran ist, verwendet, und diese hochdichte Membran kann NaOH-Lösung z.B. von 32 Masseprozent bis etwa 45 bis 60 Masseprozent konzentrieren.

**[0022]** In der Anodenkammer **3** wird eine Anode **31** vorgesehen, um die Anodenkammer **3** zu unterteilen, und in der Kathodenkammer **4** wird eine Kathode **41** vorgesehen, um die Kathodenkammer **4** zu unterteilen. Diese Anode **31** und Kathode **41** werden durch ein Netz eines leitfähigen Materials, wie etwa ein Metallgitter, eine dünne Platte aus einem leitfähigen Material mit vielen durch Stanzen erzeugten Löchern, oder Ähnliches gebildet, um die Anodenflüssigkeit und die Kathodenflüssigkeit durchtreten zu lassen, z.B. sind sie aus leitfähigen Material wie z.B. Nickel (Ni), welches korrosionsbeständig gegen alkalische Lösung mit hoher Konzentration ist, und beide sind mit einer Gleichstromversorgung (elektrische Stromversorgung) **23** verbunden.

**[0023]** Die oberen und die unteren Seiten der Kationenaustauschermembran **21**, der Anode **31** und der Kathode **41** sind luftdicht an das Elektrolytbad **2** mit den Dichtungen **24** bzw. **25** fixiert. Diese Dichtungen **24** und **25** sind z.B. aus einem Material hergestellt, welches nicht durch alkalische Lösungen korrodiert, wie etwa Naturgummi, Ethylenpropylengummi (EPDM), PTFE, PFA, PP oder Gore-Tex (eine registrierte Marke von Japan Gore-Tex, Inc.) oder Ähnliches.

**[0024]** In einem derartigen aufgebauten Elektrolytbad **2**, wird der Sauerstoff (O<sub>2</sub>), welcher durch die später beschriebene Reaktion an der Anode **31** in der Anodenkammer **3** erzeugt wird, durch das Gasauslassrohr **32** ausgelassen, und Wasserstoff (H<sub>2</sub>), welcher durch die später beschriebene Reaktion an der Kathode **41** in der Kathodenkammer **4** erzeugt wird, wird durch ein Gasauslassrohr **42** ausgelassen.

**[0025]** Zusätzlich wird in der Anodenkammer **3** NaOH-Lösung, (welche hiernach als "NaOH-Ausgangslösung" bezeichnet wird), welche ein Ausgangsmaterial zur Reinigung ist, von einem Vorratsbehälter für ein Ausgangsmaterial **5**, welcher z.B. aus Hochdruckpolyethylen (LDPE) besteht, durch eine Zufuhrleitung **51**, welche ein Öffnungs- und Verschlussventil V1 als einen Volumenflussregler und eine Dosierpumpe P1 enthält, zugeführt. Ferner wird die in der Anodenkammer **3** überfließende Anodenflüssigkeit (NaOH-Lösung) in die Anodenkammer **3** (welche hiernach als "umlaufende Anodenflüssigkeit" bezeichnet wird) in die Anodenkammer **3** aus dem Anodenumlaufbehälter **6**, der z.B. aus PFA hergestellt ist, durch eine Umlaufleitung **61** mit einer Dosierpumpe P2 und einem Temperaturregler zur Regulierung der Anodenflüssigkeit auf eine bestimmte Temperatur, wie z.B. einer Heizeinrichtung **62** bestehend aus einem Heizwiderstand, welche in der Nähe zu einer Rohrverbindung der Auslassseite des Anodenumlaufbehälters **6** vorgesehen ist, zugeführt und umgewälzt. Das im Anodenumlaufbehälter **6** erzeugte O<sub>2</sub> wird durch einen Gasauslassleitung **60** in die Umgebung abgegeben, und die umlaufende Anodenflüssigkeit, welche in den Anodenumlaufbehälter **6** überfließt, wird ferner in einem Aufnahmebad **63** gespeichert. In einem Beispiel der [Fig. 1](#), ist die Abschnittsseite stromabwärts der Zufuhrleitung **51** mit der Umlaufleitung **61** verbunden, wobei ein Teil davon als die Zufuhrleitung **51** verwendet wird.

**[0026]** Auf der anderen Seite fließt die Kathodenflüssigkeit in der Kathodenkammer **4** aus der Kathodenkammer **4** über, um in die Kathodenkammer **4** von einem Behälter einer gereinigten Lösung **7**, z.B. hergestellt aus PFA, durch eine Umlaufleitung **71**, ausgestattet mit einer Dosierpumpe P3 zugeführt und umgewälzt zu werden, und die gereinigte NaOH-Lösung in dem Vorwärtsbehälter für die gereinigte Lösung **7** kann durch eine Auslassleitung **70** durch Öffnen des Ventils V2 ausgeleitet werden. Eine Vorrichtung zum Ausleiten der gereinigten Lösung besteht aus der Umlaufleitung **71**, dem Vorratsbehälter für die gereinigte Lösung **7** und der Auslassleitung **70**.

**[0027]** Das Bezugszeichen **81** in [Fig. 1](#) ist eine Konzentrationsmessenrichtung zur Messung der Konzentration der Anodenflüssigkeit in dem Anodenumlaufbehälter **6**, z.B. bestehend aus einem Dichtemesser, und basierend auf den gemessenen Werten dieser Messeinrichtung **81** wird der Öffnungsgrad des Ventils V1 durch eine Steuerung **8** geregelt, um die Menge der NaOH-Ausgangslösung welche vom Vorratsbehälter für das Ausgangsmaterial **5** in die Anodenkammer **3** zugeführt wird, zu steuern. In diesem Beispiel bestehen alle Rohrmaterialien aus PFA, und die Ventile sind aus PTFE hergestellt, bzw. es werden Pumpen aus PTFE genutzt. Es ist zu bemerken, dass in dem Aufbau von [Fig. 1](#) nur das Ventil V1, dessen Öffnungsgrad gesteuert wird, und das Ventil V2 zum Erhalt der gereinigten NaOH-Lösung dargestellt sind, und andere Ventile und Ähnliches weggelassen sind.

**[0028]** Nachfolgend wird ein Beispiel eines erfindungsgemäßen Verfahrens, durchgeführt in der vorher erwähnten Vorrichtung zur Reinigung einer alkalischen Lösung beschrieben. Zunächst wird eine kurze Zusammenfassung der Elektrolyse der NaOH-Lösung in dieser Vorrichtung gegeben, wobei eine NaOH-Ausgangslösung mit einer Verunreinigungskonzentration von etwa 1 ppm und z.B. einer Konzentration von 20-35 Masseprozent vom Behälter für das Ausgangsmaterial **5** in die Anodenkammer **3** zugeführt. In diesem Beispiel wird eine NaOH-Ausgangslösung mit einer Konzentration von 32 Masseprozent genutzt. Die umlaufende Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** überfließt, wird durch den Anodenumlaufbehälter **6** durch die Dosierpumpe P2 mit einem festgesetzten Flussvolumen von z.B. 1000 g/h zugeführt. Zu diesem Zeitpunkt wird in dem Anodenumlaufbehälter **6** die Temperatur der umlaufenden Anodenflüssigkeit; welche aus dem Behälter **6** überfließt, durch die Heizeinrichtung **62** auf eine vorgegebene Temperatur reguliert, z.B. eine Temperatur von etwa 70°C.

**[0029]** Auf der anderen Seite wird eine NaOH-Lösung mit 48 Masseprozent mit einer extrem geringen Verunreinigungskonzentration von z.B. gleich oder weniger als 10 ppb zunächst in die Kathodenkammer **4** zugeführt, und diese Kathodenflüssigkeit wird durch den Behälter für die gereinigte Lösung **7** durch eine Dosierpumpe P3 bei einem gegebenen Flussvolumen von z.B. 1000 g/h zugeführt und umgewälzt. Folglich wird die Elektrolyse

bei gegebenen Bedingungen durchgeführt, z.B. durch Durchfluss eines elektrischen Stroms durch die Anode **31** und die Kathode **41**, bei einer elektrischen Stromdichte von  $30 \text{ A/dm}^2$ .

**[0030]** Durch die Elektrolyse ist die NaOH-Lösung in der Form von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , NaOH und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ )-Molekülen in der Anodenkammer **3** vorhanden, aus der  $\text{Na}^+$  durch die Kationenaustauschermembran **21** durchgeht, um in die Kathodenkammer **4** zu gelangen. Auf der anderen Seite, da  $\text{OH}^-$  nicht durch die Kationenaustauschermembran **21** dringen kann, ist  $\text{OH}^-$  in der Anodenkammer **3** vorhanden und wird für den Fortgang der elektrolytischen Reaktion in der Anodenkammer **3**, wie in der folgenden Gleichung (1) gezeigt, verwendet. Das in dieser Reaktion erzeugte  $\text{O}_2$ -Gas wird dann durch das Gasauslassrohr **32** ausgelassen. Das Wassermolekül tritt zusammen mit  $\text{Na}^+$  durch die Kationenaustauschermembran **21**, um von der Oberfläche dieser Austauschermembran **21** auf der Seite der Kathodenkammer **4** herunterzufließen.



**[0031]** Auf der anderen Seite schreitet eine elektrolytische Reaktion, wie in der folgenden Gleichung (2) gezeigt, in der Kathodenkammer **4** fort, um so NaOH durch diese Reaktion zu erzeugen. Das auf diese Weise erzeugte NaOH wird dann im Wasser der NaOH-Lösung mit 48 Masseprozent mit extrem geringer Verunreinigungskonzentration gelöst, welches in die Kathodenkammer **4** zugeführt wird. Da die Elektrolyse derartig fortschreitet, wird die Konzentration der NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** schrittweise höher, und eine NaOH-Lösung mit höherer Konzentration als die NaOH-Ausgangslösung, z.B. gleich oder mehr als eine NaOH-Lösung mit 45 Masseprozent, wird in der Kathodenkammer **4** erzeugt. Das in der elektrolytischen Reaktion erzeugte Wasserstoffgas ( $\text{H}_2$ ), wird dann durch das Gasauslassrohr **42** ausgelassen.



**[0032]** Hier wird eine NaOH-Lösung mit 32 Masseprozent, welche z.B. durch die in der Beschreibung zum verwandten Stand der Technik erläuterte Elektrolyse von Salzwasser erhalten wird, als die NaOH-Ausgangslösung verwendet, und obwohl Verunreinigungen von etwa 1 ppm, wie etwa Fe, Ni, Mg oder Ca in dieser NaOH-Lösung enthalten sind, sind Metallverunreinigung wie etwa Fe, Ni, Mg oder Ca in der Form eines Anions oder eines Hydroxids in der Anodenkammer **3** vorhanden, da die Anodenkammer **3** mit NaOH-Lösung gefüllt ist und alkalisch ist. Zum Beispiel im Falle von Fe, ist das Fe in der NaOH-Lösung in der Form von  $\text{HFeO}_2^-$  oder  $\text{FeO}_4^{2-}$  vorhanden, oder präzipitiert als  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in der alkalischen Umgebung. Daher können diese Verunreinigungen nicht durch die Kationenaustauschermembran **21** treten, werden in der Anodenkammer **3** zurückgehalten und können demgemäß nicht in die Kathodenkammer **4** gelangen, so dass eine NaOH-Lösung mit gleich oder mehr als 45 Masseprozent Konzentration und von gleich oder weniger als 10 ppb Verunreinigungskonzentration in der Kathodenkammer **4** erzeugt wird.

**[0033]** Zu diesem Zeitpunkt, wenn  $\text{Na}^+$  in die Kathodenkammer **4** durch die elektrolytische Reaktion in der Anodenkammer **3** wandert, ist die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** in die Umlaufleitung **61** überfließt und von der zurückgeführten Anodenflüssigkeit, welche von dem Anodenumlaufbehälter **6** überfließt, geringer als die der NaOH-Ausgangslösung, und ist z.B. etwa zwischen 15 Masseprozent und 18 Masseprozent.

**[0034]** Als Nächstes wird ein Verfahren der vorliegenden Erfindung beschrieben. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Konzentration der in der Kathodenkammer **4** erhaltenen, gereinigten NaOH-Lösung, durch die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** geregelt.

**[0035]** Wenn, wie vorher beschrieben, die elektrische Stromdichte gleichbleibend ist, ist die Menge der Kationen, welche aus der Anodenkammer **3** in die Kathodenkammer **4** wandert gleichbleibend, so dass die Wanderungsmenge der Kationen durch die elektrische Stromdichte und die Elektrolysezeit bestimmt wird. Zusätzlich wird die in der Kathodenkammer **4** erzeugte Menge an NaOH ebenfalls durch die elektrische Stromdichte und die Elektrolysezeit bestimmt. Daher wird beim Erhalt einer NaOH-Lösung mit einer angegebenen Konzentration durch die vorher erwähnte Elektrolyse, die Elektrolysebedingungen durch die Konzentration der in die Anodenkammer **3** zugeführten NaOH-Lösung, der Konzentration der vor der Elektrolyse in die Kathodenkammer **4** zugeführten NaOH-Lösung, der elektrischen Stromdichte, der Elektrolysezeit bestimmt, und wenn hochreines Wasser in die Kathodenkammer fließt, werden die Elektrolysebedingungen durch das Flussvolumen des hochreinen Wassers bestimmt. In diesem Fall bedeutet die Elektrolysezeit die Aufenthaltszeit der Anodenflüssigkeit in der Anodenkammer **3** und die Aufenthaltszeit der Kathodenflüssigkeit in der Kathodenkammer **4**, welche durch den zugeführten Volumenstrom der NaOH-Lösung in die Anodenkammer **3**, den umlaufenden Volumenstrom der Kathodenflüssigkeit in die Kathodenkammer **4** und die zeitliche Steuerung des Öffnens und

Schließens des Ventils V2 gesteuert wird.

**[0036]** In einem derartigen Verfahren ist es wichtig, die Wanderungsmenge der Kationen gleichbleibend zu halten, um eine NaOH-Lösung mit gleichbleibender Konzentration zu erhalten, daher ist es ebenfalls wichtig, die Konzentration der in die Anodenkammer **3** zugeführten NaOH-Lösung zu steuern. Mit anderen Worten wird, da die Anzahl der H<sub>2</sub>O-Moleküle, mit denen Na<sup>+</sup> wandert, in Abhängigkeit von der Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3**, wie vorher beschrieben, schwankt, selbst obwohl die elektrische Stromdichte konstant gehalten wird, wenn die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** hoch ist, die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung im Ergebnis ebenfalls hoch sein. Andererseits wird, wenn die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** niedrig ist, die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung im Ergebnis ebenfalls niedrig sein. Auf diese Weise, wenn die Menge der wandernden Kationen nicht gleichbleibend ist, wird die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung trotz der gleichen Elektrolysebedingungen schwanken. Ein Element, welches entscheidend für die Konzentration der in die Anodenkammer **3** zugeführten NaOH-Lösung ist, ist die Aufenthaltszeit und die Aufenthaltszeit wird durch den Volumenfluss der NaOH-Lösung in die Anodenkammer **3** gesteuert.

**[0037]** Übrigens wird, wenn die Elektrolyse bei einer gegebenen elektrischen Stromdichte in der Anodenkammer **3** durchgeführt wird, nur eine gegebene Menge von Na<sup>+</sup>-Ionen aus der Anodenkammer **3** in die Kathodenkammer **4** wandern, wodurch in dem Fall, dass die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung gleichbleibend ist, die Konzentration der in die Anodenkammer **3** zugeführten NaOH-Lösung höher wird, die Konzentration der umgewälzten Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** überläuft, höher wird, während in dem Fall, dass die Konzentration der NaOH-Ausgangslösung gleichbleibend ist, wird die Zufuhrmenge der in die Anodenkammer **3** zugeführten NaOH-Lösung höher und die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, übergeflossen aus der Anodenkammer **3**, wird ebenfalls höher.

**[0038]** Falls die Zufuhrmenge der umlaufenden Anodenflüssigkeit und der NaOH-Ausgangslösung in die Anodenkammer **3** gleichbleibend sind, wird die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** höher, da die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit höher wird. Da die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** derartig schwankt, schwankt, wie vorher beschrieben, ebenfalls die Konzentration der in der Kathodenkammer **4** erhaltenen NaOH-Lösung so dass es wichtig ist die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** gleichbleibend zu halten, um die gleichbleibende NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** zu erhalten, wobei die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung, welche in der Kathodenkammer **4** erhalten wird, durch die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** gesteuert wird.

**[0039]** Spezifisch wird die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** in die Umlaufleitung **61** überfließt, gemessen, und basierend auf diesen gemessenen Wert wird die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung in die Anodenkammer **3** gesteuert, d.h. in diesem Beispiel die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit in den Anodenumlaufbehälter **6** wird regelmäßig durch eine Konzentrationsmessenrichtung **81** gemessen, und basierend auf diesen gemessenen Wert wird der Öffnungsgrad des öffnenden und schließenden Ventils V1 durch die Steuerung **8** gesteuert, um die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung, welche aus dem Behälter für das Ausgangsmaterial **5** in die Anodenkammer **3** zugeführt wird, zu regulieren. Zu diesem Zeitpunkt wird die umlaufende Anodenflüssigkeit aus dem Anodenumlaufbehälter **6** in die Anodenkammer **3** durch die Dosierpumpe P2 mit einem gegebenen Fluss von z.B. 1000 g/h zugeführt und umgewälzt, und die Kathodenflüssigkeit in dem Behälter für die gereinigte Lösung **7** wird ebenfalls in die Kathodenkammer **4** durch die Dosierpumpe P3 bei einem gegebenen Fluss von z.B. 1000 g/h zugeführt und umgewälzt. Zusätzlich ist der Volumenfluss der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus dem Anodenumlaufbehälter **6** in das erste Aufnahmebad **63** überfließt (welche hiernach als "zurückgeführte Anodenflüssigkeit" bezeichnet wird) z.B. etwa 65 g/h.

**[0040]** Zur Kontrolle der Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung wird, wenn z.B. die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit niedriger als der vorbestimmte festgesetzte Wert ist, d.h. die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** niedriger als die gegebene Konzentration ist, die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** durch Öffnen des öffnenden und schließenden Ventils V1 gesteuert, um die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung mit höherer Konzentration als die umlaufende Anodenflüssigkeit zu erhöhen, um bis zur gegebenen Konzentration erhöht zu werden. Auf der anderen Seite, wenn die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit höher als der vorbestimmte, festgesetzte Wert ist, d.h., dass die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** höher als die gegebene Konzentration ist, wird die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** durch Schließen des öffnenden und schließenden Ventils V1 gesteuert, um die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung mit höherer Konzentration als die umlaufende Anodenflüssigkeit zu erniedrigen (oder die Zufuhrmenge in einigen Fällen auf 0 zu senken), um auf

die gegebene Konzentration zu sinken. Bei der Steuerung der Konzentration ist es möglich, da die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit bereits bekannt ist und die umlaufende Anodenflüssigkeit in einer bestimmten Menge zugegeben wird, z.B. mit einem Volumenfluss von 1000 g/h durch die Dosierpumpe P2, die Konzentration der Anodenflüssigkeit in der Anodenkammer **3** durch Regelung der Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung mit 32 Masseprozent zu steuern.

**[0041]** Die NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** bzw. die NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** werden derartig zugeführt und umgewälzt, und während die Steuerung der Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung auf der Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit basiert, wird die Elektrolyse für eine bestimmte Zeit durch Anlegen von elektrischen Strom mit einer elektrischen Stromdichte von 30 A/dm<sup>2</sup> an die Anode **31** und die Kathode **41** durchgeführt. Folglich wird die NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** auf eine gegebene Konzentration von z.B. gleich oder mehr als 45 Masseprozent konzentriert, z.B. auf eine Konzentration von 48-50 Masseprozent, und durch das Öffnen des Ventils V2 wird danach die gereinigte NaOH-Lösung mit hoher Konzentration erhalten, welche eine extrem niedrige Verunreinigungskonzentration und eine Konzentration von gleich oder mehr als 45 Masseprozent hat. Auf der anderen Seite wird die zurückgeflossene Anodenflüssigkeit, welche aus dem Anodenumlaufbehälter **6** in das Aufnahmebad **63** überfließt, verworfen oder gesammelt, um recycelt zu werden.

**[0042]** In dem vorher beschriebenen Verfahren kann eine Natriumhydroxidlösung mit einer erwünschten Konzentration durch Steuerung der erzeugten Menge von Na<sup>+</sup> durch Regelung der Konzentration und der Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung, welche in die Anodenkammer **3** zugeführt wird und der Anodenlösung, der elektrischen Stromdichte und der Elektrolysezeit, als auch durch Steuerung der Konzentration der NaOH-Lösung mit extrem niedriger Verunreinigungskonzentration, welche in die Kathodenkammer **4** zugeführt wird, die Menge des aus der Anodenkammer **3** in die Kathodenkammer wandernden Wassers, die Aufenthaltsdauer der Kathodenflüssigkeit in der Kathodenkammer **4** und den Volumenfluss, wenn hochreines Wasser in die Kathodenkammer **4** fließt, gesteuert werden. Hierbei kann, unter Verwendung z.B. einer hochdichten Membran als die Kationenaustauschermembran **21**, eine NaOH-Lösung mit 32 Masseprozent bis auf etwa 45 Masseprozent bis 60 Masseprozent in der Kathodenkammer **4** konzentriert werden, da diese Membran Elektrolyse mit einer hohen Stromausbeute aufgrund ihrer Mehrschichtstruktur aus einer Ionenaustauschschicht und einer porösen Schicht und Elektrolyse ohne Abbau bei niedriger Spannung ermöglicht.

**[0043]** Zusätzlich ist es für einen gleichbleibenden Betrieb bevorzugt, dass die elektrische Stromdichte auf etwa 30 A/dm<sup>2</sup> festgesetzt ist, und dass die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit in einem Bereich von 15 bis 18 Masseprozent für die Elektrolysebedingungen eingestellt ist, weil im Falle einer höheren elektrischen Stromdichte, bei dem die Menge der in die Kathodenkammer **4** wandernden Na<sup>+</sup> Ionen sicherlich erhöht wird, die Lebenszeit der Kationenaustauschermembran **21** durch die erhöhte Belastung davon verkürzt wird, die Temperatur und die Spannung in dem Elektrolytbad **2** dazu neigt anzusteigen und ferner ist die Steuerung schwierig, da sich die Änderung in der Konzentration und im Volumenfluss der NaOH-Ausgangslösung sofort in der Konzentration der NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** widerspiegeln wird.

**[0044]** Da ferner in dem vorherigen Beispiel die umlaufende Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** überfließt, wieder in die Anodenkammer **3** durch den Anodenumlaufbehälter **6** zugeführt und umgewälzt wird, ist es möglich, die verwendete Menge der NaOH-Ausgangslösung zu verringern und die Wirkung davon zu erhöhen. Mit anderen Worten hat die umlaufende Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** überfließt, eine geringere Konzentration als die NaOH-Ausgangslösung enthält aber immer noch Na<sup>+</sup>. Obwohl diese umlaufende Anodenflüssigkeit in dem vorher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren Verunreinigungen enthält, wandern die Verunreinigungen aus der Anodenkammer **3** nicht in die Kathodenkammer **4**.

**[0045]** Dadurch kann die vorher erwähnte umlaufende Anodenflüssigkeit wiederverwertet werden und ferner kann sie auf gleich oder mehr als 45 Masseprozent durch das vorher erwähnte Verfahren konzentriert werden, um so eine NaOH-Lösung mit hoher Konzentration zu erhalten, wie sie aus den später beschriebenen Versuchsbeispielen ersichtlich ist, obwohl die Anodenflüssigkeit z.B. mit einer NaOH-Ausgangslösung mit **32** Masseprozent in der Anodenkammer **3** gemischt wird, und trotzdem die Konzentration der Anodenflüssigkeit niedriger als die der NaOH-Ausgangslösung ist.

**[0046]** Auf diese Weise, durch Zufuhr und Umwälzen der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** überfließt, in die Anodenkammer **3**, wird die Menge der NaOH-Lösung welche aus dem System entnommen wird etwa 1/10 sein, und die Menge der NaOH-Ausgangslösung wird 1/3 der sein, welche in den später beschriebenen Versuchsbeispielen gezeigt wird, wodurch die erhaltene Ausbeute der gereinigten NaOH-Lösung aus der NaOH-Ausgangslösung von **27** Masseprozent auf 80 Masseprozent, im Vergleich mit ei-

nem Fall ohne Zufuhr und Umwälzen, verbessert wird.

**[0047]** Überdies wird in den vorhergehenden Beispiel, da die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung in die Anodenkammer **3** basierend auf der Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit welche aus der Anodenkammer **3** überfließt, gesteuert wird, die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** stabil gehalten, wodurch eine NaOH-Lösung mit gleichbleibender hoher Konzentration erhalten werden kann. Hierbei kann die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit nicht nur in dem Anodenumlaufbehälter **6**, sondern ebenfalls jederzeit in der Umlaufleitung **61** gemessen werden.

**[0048]** Wenn auf der anderen Seite die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung in die Anodenkammer **3** nicht kontrolliert wird, ist es immer noch möglich, eine NaOH-Lösung mit gleich oder mehr als 45 Masseprozent Konzentration, durch Zufuhr der NaOH-Ausgangslösung und der umlaufenden Anodenflüssigkeit mit einem gegebenen Volumenfluss durch eine Dosierpumpe durch Beschränken der Elektrolysebedingung zu erhalten, obwohl es schwierig ist eine gereinigte NaOH-Lösung mit gleichbleibender Konzentration zu erhalten.

**[0049]** Zusätzlich wird eine Temperaturregelung in dem Anodenumlaufbehälter **6** zur Steuerung der Temperatur der umlaufenden Anodenflüssigkeit vorgesehen, und diese umlaufende Anodenflüssigkeit wird in die Anodenkammer **3** zugeführt, wodurch die Temperatur der NaOH-Lösung in der Anodenkammer **3** und die Temperatur der NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4**, welche neben dieser NaOH-Lösung liegt, geregelt werden kann. Daher kann die Temperatur der Lösung in dem Elektrolytbad **2** gesteuert und die elektrolytische Reaktion bei gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt werden, so dass eine gereinigte NaOH-Lösung mit gleichbleibender Konzentration erhalten werden kann. Während es wirkungsvoll ist, die Temperatur der umlaufenden Anodenflüssigkeit auf diese Weise zu steuern, kann die Vorrichtung ohne eine Temperatursteuereinrichtung aufgebaut sein, da die gereinigte NaOH-Lösung mit gleichbleibender Konzentration ohne derartige Steuerung der Temperatur erhalten werden kann, wobei die Vorrichtung auch einen Aufbau haben kann mit einer Temperatursteuereinrichtung in einem anderen Abschnitt, solange die Temperatur der Lösung in dem Elektrolytbad gesteuert werden kann.

**[0050]** Obwohl zusätzlich aus dem Elektrolytbad gelöste Verunreinigungen usw. zusätzlich zu den Verunreinigungen, welche ursprünglich in der NaOH-Ausgangslösung dieser Erfindung enthalten sind, in Betracht gezogen werden sollten, wird die Korrosion durch die alkalische Lösung niedrig gehalten und die Lösung von Verunreinigungen aus dem Elektrolytbad **2** usw. sind extrem verringert, da das Elektrolytbad aus PP, PTFE oder PFA besteht, und die Dichtung aus Naturkautschuk, EPDM, PP, PTFE, PFA, Gore-Tex (registrierte Marke von Japan Gore-Tex Inc.), oder ähnlichen in dem vorher erwähnten Beispiel hergestellt ist. Da die in der Anodenkammer **3** gelösten Verunreinigungen in der Form eines Anions oder eines Hydroxids in der Anodenkammer **3** vorher beschrieben verbleiben, sind die in der NaOH-Lösung nach der Reinigung enthaltenen Verunreinigungen nur die, welche in der Kathodenkammer **4** gelöst sind. Daher wird die gelöste Menge in der Kathodenkammer **4** wesentlich gesenkt. Ferner wird, da die nicht zum Elektrolytbad **2** gehörenden Behälter, Rohrmaterialien, Ventile, Pumpen aus einem Material hergestellt sind, welches korrosionsbeständig gegen alkalische Lösung ist, wird die Menge von gelösten Verunreinigungen aus ihnen in dem vorherigen Beispiel stark reduziert sein.

**[0051]** Wenn die Anode **31** und die Kathode **41** zum Beispiel aus Ni hergestellt sind, korrodiert Ni nicht in der NaOH-Lösung, und bei Annahme der Möglichkeit, dass der Oxidfilm auf der Metalloberfläche abgeht, kann das an der Anode **31** gebildete Ni-Oxid nicht durch die Kationenaustauschermembran **21** treten und die Oxidation wird niedrig gehalten, weil durch Elektrizität an der Kathode **41** kathodische Polarisation auftritt, wodurch keine Gefahr besteht, dass das Oxid auf der Oberfläche abgeht, und es besteht kein Problem der Verursachung von Verunreinigungen. Es ist zu beachten, dass dies nicht auf die als alkalische Lösung verwendete NaOH-Lösung, auf welche die vorliegende Erfindung angewandt wird, begrenzt ist, sondern dass auch KOH-Lösung verwendet werden kann.

**[0052]** Gemäß der wie vorher beschriebenen vorliegenden Erfindung, kann die vorher beschriebene Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösung in mehreren Schritten, wie in [Fig. 2](#) gezeigt, gekoppelt werden. In diesem Fall sind eine erste Reinigungsvorrichtung **100** bzw. eine zweite Reinigungsvorrichtung **200** zum Beispiel ähnlich aufgebaut wie die vorher beschriebene Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösung, und eine in dem Aufnahmebad **63** der ersten Reinigungsvorrichtung **100** gelagerte, zurückgeführte alkalische Lösung wird in einen Behälter für Ausgangsmaterial **5** der zweiten Reinigungsvorrichtung **200** durch eine Zufuhrleitung **91** mit einer Dosierpumpe P4 zugeführt.

**[0053]** Ein derartiges System zur Reinigung alkalischer Lösung ist wirkungsvoll, wenn die zurückgeführte alkalische Lösung, welche aus dem Aufnahmebad **63** ausgeführt wird, nicht gesammelt werden kann und ver-

worfen wird, und das System zum Beispiel zur Reinigung von Kaliumhydroxid (KOH-Lösung) ausgelegt ist. In diesem Fall wird die KOH-Lösung durch dasselbe Verfahren, wie in der Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösung wie in [Fig. 1](#) dargestellt, gereinigt, außer dass die zurückgeführte KOH-Lösung in dem Aufnahmebad **63** der ersten Reinigungsvorrichtung **100** der zweiten Reinigungsvorrichtung **200** zugeführt wird, wodurch zum Beispiel eine gereinigte KOH-Lösung mit gleich oder mehr als 45 Masseprozent Konzentration und einer Verunreinigungskonzentration von gleich oder weniger als 10 ppb erhalten werden kann.

**[0054]** Da zusätzlich die zurückgeführte KOH-Lösung, welche in der ersten Reinigungsvorrichtung **100** erzeugt wird, in den Behälter für das Ausgangsmaterial **5** in der zweiten Reinigungsvorrichtung **200** zugeführt wird, wird die KOH-Lösung in dem gleichen Verfahren wie in der vorher erwähnten Ausführungsform gereinigt, außer dass das Volumen der zurückgeführten KOH-Lösung der ersten Reinigungsvorrichtung **100**, welches in die Anodenkammer **3** aus dem Behälter für das Ausgangsmaterial **5** zugeführt wird, basierend auf der Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** überfließt, gesteuert wird. Da insbesondere in der zurückgeführten KOH-Lösung, welche aus dem Anodenumlaufbehälter **6** der zweiten Reinigungsvorrichtung **200** überfließt, die Konzentration ziemlich gering und die Menge relativ niedrig ist, ist es einfach, die zurückgeführte KOH-Lösung zu verwerfen.

**[0055]** Da in dieser zweiten Reinigungsvorrichtung **200** die Konzentration der KOH-Lösung in der Anodenkammer niedriger wird, als die in der ersten Reinigungsvorrichtung, wird die Konzentration der gereinigten KOH-Lösung, welche in der Kathodenkammer **4** erhalten wird zum Beispiel 25 Masseprozent sein, was niedriger als die der in der ersten Reinigungsvorrichtung erhaltenen KOH-Lösung ist. Daher kann die in der zweiten Reinigungsvorrichtung erhaltene gereinigte KOH-Lösung als ein Produkt verwendet werden, aber die gereinigte alkalische Lösung in einem Behälter für die gereinigte Lösung **7** der zweiten Reinigungsvorrichtung **200** kann in den Behälter für das Ausgangsmaterial **5** der ersten Reinigungsvorrichtung **100** durch eine Zufuhrleitung **92** mit einer Dosierpumpe P5 zugeführt werden.

**[0056]** Folglich wird die zurückgeführte alkalische Lösung wirkungsvoll durch die Kopplung der Reinigungsvorrichtungen genutzt, so dass die Abfallmenge an alkalischer Lösung reduziert werden kann, die Ausbeute davon kann verbessert werden und zusätzlich können gereinigte alkalische Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen erhalten werden. Da das Volumen des Abwassers der zurückgeführten KOH-Lösung in einem derartigen Aufbau von miteinander gekoppelten Reinigungsvorrichtungen stärker reduziert werden kann, ist die Vorrichtung zur Reinigung von KOH-Lösung ausgelegt.

**[0057]** Wie vorher beschrieben kann die vorliegende Erfindung zur Reinigung von alkalischen Hydroxiden von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, wie etwa Natriumhydroxidlösung, Kaliumhydroxidlösung, Bariumhydroxidlösung, Lithiumhydroxidlösung oder Cäsiumhydroxidlösung angewandt werden.

**[0058]** Zusätzlich ist es nicht notwendig, die hochdichte Membran als eine Kationenaustauschermembran in der vorher erwähnten Reinigungsvorrichtung zu verwenden, und in diesem Fall, obwohl die Konzentration der erhaltenen alkalischen Lösung gleich oder weniger als 45 Masseprozent ist, kann eine gereinigte alkalische Lösung von höherer Konzentration als die alkalische Ausgangslösung und mit extrem niedriger Verunreinigungskonzentration von zum Beispiel gleich oder weniger als 10 ppb erhalten werden.

**[0059]** Ferner kann in der vorliegenden Erfindung eine Massenflusssteuereinrichtung als eine Volumenflussregelung verwendet werden, und die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer überfließt, kann gemessen werden, um die Zufuhrmenge der umlaufenden Anodenflüssigkeit zusätzlich zu jener der NaOH-Ausgangslösung zu messen. Die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer überfließt, kann in der Umlaufleitung gemessen werden.

**[0060]** Ferner kann in der vorliegenden Erfindung die Vorrichtung einen Aufbau haben, dass die Kathodenflüssigkeit nicht in die Kathodenkammer umgewälzt, sondern wenn die Kathodenflüssigkeit umgewälzt wird, ist es wirkungsvoll, dass die Spannung gesenkt wird, um die Anheftung von Gas an die Oberfläche der Kationenaustauschermembran zu verhindern. Da überdies das durch die elektrolytische Reaktion erzeugte NaOH in Wasser in der Kathodenkammer gelöst werden soll, kann Wasser mit extrem geringer Verunreinigungskonzentration, wie zum Beispiel hochreines Wasser, vor der Elektrolyse zugeführt werden oder Wasser, welches aus der Anodenkammer wandert, kann verwendet werden, um die NaOH-Lösung zu erhalten, während vorher nichts in die Kathodenkammer zugeführt wird.

## Ausführungsbeispiel

(Beispiel 1)

**[0061]** Während die NaOH-Ausgangslösung mit 32 Masseprozent Konzentration und mit 1 ppm Verunreinigungskonzentration in die Anodenkammer **3** des Elektrolytbad **2** aus dem Behälter für das Ausgangsmaterial **5**, wie in der vorher erwähnten [Fig. 1](#) gezeigt, eingespeist wird, wird die umlaufende Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer **3** überfließt, von dem Anodenumlaufbehälter **6** bei 1000 g/h Fluss zugeführt und umgewälzt, und die NaOH-Lösung mit 48 Masseprozent Konzentration und gleich oder weniger als 10 ppb Verunreinigungskonzentration wird in die Kathodenkammer **4** aus dem Behälter für die gereinigte Lösung **7** bei 1000 g/h Fluss zugeführt und umgewälzt, während die zurückgeführte Anodenflüssigkeit, welche aus dem Anodenumlaufbehälter **6** überfließt, bei 65 g/h Fluss gehalten wird, ein Strom von 30 A/dm<sup>2</sup> elektrische Stromdichte wird durch die Anode **31** und die Kathode **41** geleitet und dann die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit gemessen wird und basierend auf diesem gemessenen Wert wird die Elektrolyse durch Steuerung der Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung vom Behälter für das Ausgangsmaterial **5** durchgeführt, wobei die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **3** regelmäßig durch Titration mit Chlorwasserstoffsäure in bestimmten Abständen gemessen wird, und die Verunreinigungskonzentration der gereinigten NaOH-Lösung wird ferner durch ICP AES (induktionsgekoppeltes-Plasmaemissionsspektrophotometer) analysiert.

**[0062]** Hierbei sind das Elektrolytbad und die Dichtung aus PTFE hergestellt und die Anode **31** und die Kathode **41** bestehen aus einem Lattengitter hergestellt aus Ni. Eine Membran mit dem Markennamen "FX-151", von Asahi Glass Co., Ltd., wird als Kationenaustauschermembran mit einer wirkungsvollen Elektrolyseabmessung von 1 dm<sup>2</sup> mit 10 cm × 10 cm verwendet. Zusätzlich wird die Temperatur der umlaufenden Anodenflüssigkeit auf etwa 70°C durch die Temperaturregeleinrichtung geregelt.

**[0063]** Die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung, welche durch diese Elektrolyse erhalten wird, ist gleich oder mehr als 48 Masseprozent und ist gleichbleibend, die Spannweite des einstellbaren Flussbereichs der NaOH-Ausgangslösung ist (150 ± 15)g/h und (± 10 Masseprozent), und die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit ist etwa 16,5 Masseprozent. Ferner wird durch Untersuchung der Verunreinigungskonzentration, deren Ergebnisse in Tabelle 1 gezeigt werden, die Verunreinigungskonzentration als gleich oder weniger als 10 ppb festgestellt.

Tabelle 1

Verunreinigung	Verunreinigungskonzentration (ppb)	
	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
Ca	1,5	4,0
Fe	10	2,7
Na	gleich oder weniger als 4,0	gleich oder weniger als 4,0
Al	2,6	3,3
Zn	6,7	4,5

(Vergleichsbeispiel 1)

**[0064]** Während die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung bei 150 g/h gehalten wird, wird die Elektrolyse bei den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer dass der Volumenfluss der NaOH-Ausgangslösung nicht gesteuert wird, und in gegebenen Abständen regelmäßig die Konzentration und die Verunreinigungskonzentration der gereinigten NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** gemessen wird.

**[0065]** Die durch diese Elektrolyse erhaltene gereinigte NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** hat eine Konzentration von 45,2 Masseprozent, 3 Stunden nach Anlegen des elektrischen Stroms, von 52,8 Massepro-

zent, 1 Tag nach Anlegen des elektrischen Stroms, und von 48,5 Masseprozent, 3 Tage nach Anlegen des elektrischen Stroms. Obwohl eine gereinigte NaOH-Lösung von gleich oder mehr als 45 Masseprozent Konzentration und gleich oder mehr als 10 ppb Verunreinigungskonzentration wie vorher beschrieben erhalten werden kann, ist die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung nicht gleichbleibend im Bereich von 40 Masseprozent bis 60 Masseprozent.

(Vergleichsbeispiel 2)

**[0066]** Während die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung bei 150 g/h erhalten wird und die Zufuhrmenge der NaOH-Lösung mit extrem niedriger Verunreinigungskonzentration in die Kathodenkammer bei 1000 g/h gehalten wird, wird die Elektrolyse bei den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer dass die Anodenflüssigkeit und die Kathodenflüssigkeit nicht zugeführt und umgewälzt werden, und dass der Volumenfluss der NaOH-Ausgangslösung nicht gesteuert wird und nach gegebenen Abständen die Konzentration und die Verunreinigungskonzentration für die gereinigte NaOH-Lösung in der Kathodenkammer **4** regelmäßig gemessen wird, wobei die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung, welche durch diese Elektrolyse erhalten wird, gleich oder mehr als 45 Masseprozent ist und die Verunreinigungskonzentration davon gleich oder weniger als 10 ppb ist.

**[0067]** Bei Vergleich des Beispiels 1 und der Vergleichsbeispiels 2 ist zu erkennen, dass die gereinigte NaOH-Lösung von gleich oder weniger als 10 ppb Verunreinigungskonzentration bei Zufuhr und Umwälzen der umlaufenden Anodenflüssigkeit nahezu gleich wie im Fall ohne Zufuhr und Umwälzen der umlaufenden Anodenflüssigkeit erhalten werden kann, und dass Verunreinigungen in der NaOH-Ausgangslösung selbst bei Zufuhr und Umwälzen der umlaufenden Anodenflüssigkeit eliminiert werden können. Wenn zusätzlich in diesen Experimenten die umlaufende Anodenflüssigkeit zugeführt und umgewälzt wird, wird die verwendete Menge der NaOH-Ausgangslösung nahezu ein Drittel und die verwendete Menge der zurückgeführten NaOH-Lösung nahezu ein Zehntel wird im Vergleich mit einem Fall in dem die umlaufende Anodenflüssigkeit nicht zugeführt und umgewälzt wird, wodurch erkannt wird, dass die NaOH-Ausgangslösung wirkungsvoll genutzt wird und die Ausbeute davon von etwa 27 Masseprozent auf etwa 80 Masseprozent verbessert wird. Zusätzlich wird bei Vergleich des Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels 1 erkannt, dass die Konzentration der gereinigten NaOH-Lösung, welche in der Kathodenkammer erhalten wird, durch Steuerung der Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung, basierend auf der Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit, gleichbleibend ist. Folglich ist es gemäß der vorliegenden Erfindung möglich, ein System zu konstruieren, in dem NaOH-Lösung von gleich oder mehr als 45 Masseprozent Konzentration und von gleich oder weniger als 10 ppb Verunreinigungskonzentration wirtschaftlich hergestellt wird.

**[0068]** In einem Elektrolytbad, welches durch eine Kationenaustauschermembran in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer geteilt wird ist es möglich, wenn die alkalische Ausgangslösung mit hoher Verunreinigungskonzentration in die Anodenkammer zugeführt und die Elektrolyse durchgeführt wird, um so die gereinigte alkalische Lösung mit höherer Konzentration als die alkalische Ausgangslösung und mit extrem niedriger Verunreinigungskonzentration in der Kathodenkammer zu erhalten, die gereinigten alkalische Lösung mit gleichbleibender Konzentration in der Kathodenkammer durch Messung der Konzentration der alkalischer Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration, welche aus der Anodenkammer überfließt, und durch Steuerung der Zufuhrmenge der alkalische Ausgangslösung basierend auf diesem gemessenen Wert, zu erhalten.

**[0069]** Ein Elektrolytbad wird durch eine Kationenaustauschermembran in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer geteilt. Eine alkalische Ausgangslösung mit hoher Verunreinigungskonzentration wird in die Anodenkammer aus einem Behälter für das Ausgangsmaterial zugeführt, als auch eine umlaufenden Anodenflüssigkeit, welche aus der Anodenkammer überfließt, wird aus einem Anodenumlaufbehälter zugeführt und umgewälzt, und NaOH-Lösung mit niedriger Verunreinigungskonzentration wird in die Kathodenkammer aus einem Behälter für gereinigte Lösung zugeführt und umgewälzt. Die Konzentration der umlaufenden Anodenflüssigkeit wird gemessen, und basierend auf diesem gemessenen Wert wird die Zufuhrmenge der NaOH-Ausgangslösung gesteuert und die Elektrolyse durchgeführt. Folglich wird die Konzentration der NaOH-Lösung in der Anodenkammer gleichbleibend gehalten, und die gereinigte NaOH-Lösung mit geringer Verunreinigungskonzentration kann in der Kathodenkammer erhalten werden.

### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösung, um die alkalische Lösung unter Verwendung eines Elektrolytbads zu reinigen, wobei die Vorrichtung umfaßt:  
ein Elektrolytbad, welches durch eine Kationenaustauscher-Membran in eine Anodenkammer und eine Katho-

denkammer geteilt wird,  
 eine elektrische Stromversorgung zum Anlegen von Spannung zwischen einer in einer Anodenkammer angeordneten Anode und einer in einer Kathodenkammer angeordneten Kathode,  
 eine Zufuhrleitung für die Zufuhr einer alkalischen Ausgangslösung mit hoher Verunreinigungskonzentration in die Anodenkammer,  
 eine in der Zufuhrleitung vorgesehene Volumenflußregelung,  
 eine Umlaufleitung für die Zufuhr der aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration zurück in die Anodenkammer,  
 eine Meßeinrichtung zur Messung der Konzentration der aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration, so daß sie durch die Umlaufleitung zirkuliert,  
 eine Steuereinrichtung zur Steuerung der Einrichtung der Volumenflußregelung, um eine Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erhöhen, wenn der von der Meßeinrichtung gemessene Konzentrationswert niedriger als ein vorbestimmter festgesetzter Wert ist, und um die Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erniedrigen, wenn der gemessene Konzentrationswert höher als der vorbestimmte festgesetzte Wert ist, und  
 eine Einrichtung zum Ausleiten einer gereinigten Lösung, welche in der Kathodenkammer erhalten wird, aus der Kathodenkammer.

2. Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 1, wobei ein Umlauftank in der Umlaufleitung vorgesehen wird.

3. Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 1, wobei die Einrichtungen zum Ausleiten der gereinigten Lösung aus der Kathodenkammer umfassen:  
 eine Umlaufleitung zum Umlauf einer Kathodenlösung in die Kathodenkammer;  
 einen in der Umlaufleitung vorgesehenen Behälter für die gereinigte Lösung; und  
 eine Einrichtung zum Ausleiten der gereinigten Lösung aus dem Behälter für die gereinigte Lösung.

4. Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 1, wobei eine Auslaßleitung zum Auslaß von Sauerstoffgas, welches in der Anodenkammer erzeugt wird, in der Anodenkammer vorgesehen ist, und eine Auslaßleitung zum Ausleiten von Wasserstoffgas, welches in der Kathodenkammer erzeugt wird, in der Kathodenkammer vorgesehen ist.

5. Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösungen, welche umfaßt:  
 eine erste Reinigungsvorrichtung, die aus einer Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 1 aufgebaut ist,  
 eine zweite Reinigungsvorrichtung, die aus einer Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 1 aufgebaut ist, und  
 eine Einrichtung zur Zufuhr der alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration, welche aus der Anodenkammer der ersten Reinigungsvorrichtung nach der Elektrolyse ausgeleitet wird, in eine Anodenkammer der zweiten Reinigungsvorrichtung.

6. Vorrichtung zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 5, welche ferner umfaßt:  
 eine Einrichtung zur Zufuhr einer gereinigten Lösung, welche aus der Kathodenkammer der zweiten Reinigungsvorrichtung ausgeleitet wird, in die Anodenkammer der ersten Reinigungsvorrichtung durch eine Zufuhrleitung als eine alkalische Ausgangslösung.

7. Verfahren zur Reinigung alkalischer Lösungen, um die alkalische Lösung unter Verwendung eines Elektrolytbads zu reinigen, wobei das Verfahren umfaßt:  
 einen Schritt der Zufuhr einer alkalischen Ausgangslösung mit hoher Verunreinigungskonzentration in eine Anodenkammer in dem Elektrolytbad, welches durch eine Kationenaustauscher-Membran in eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer geteilt wird,  
 einen Schritt der Zufuhr und Umwälzung einer aus der Anodenkammer überfließenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration zurück in die Anodenkammer,  
 einen Schritt der Messung der Konzentration der umlaufenden alkalischen Lösung mit hoher Verunreinigungskonzentration,  
 einen Schritt der Steuerung der Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung, welche in die Anodenkammer zugeführt wird, um die Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erhöhen, wenn ein gemessener Konzentrationswert aus dem Schritt zur Messung der Konzentration niedriger als der vorbestimmte festgesetzte Wert wird, und um die Zufuhrmenge der alkalischen Ausgangslösung zu erniedrigen, wenn der gemessene Konzentrationswert höher als der vorbestimmte festgesetzte Wert wird, und

einen Schritt der Durchführung der Elektrolyse in dem Elektrolytbad, wobei ein Metallkation durch die Kationenaustauscher-Membran aus der Anodenkammer in die Kathodenkammer tritt, und das Metallkation mit Wasser in der Kathodenkammer reagiert, so daß eine gereinigte alkalische Lösung mit niedrigerer Verunreinigungskonzentration und höherer Konzentration als die alkalische Ausgangslösung erzeugt wird.

8. Verfahren zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 7, wobei die alkalische Lösung eine Natriumhydroxidlösung oder Kaliumhydroxidlösung ist.

9. Verfahren zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 7, wobei die alkalische Ausgangslösung mit hoher Verunreinigungskonzentration eine Natriumhydroxidlösung mit 20 bis 35 Masseprozent und die gereinigte alkalische Lösung eine Natriumhydroxidlösung mit 45 Masseprozent oder mehr ist.

10. Verfahren zur Reinigung alkalischer Lösungen nach Anspruch 7, wobei die gereinigte alkalische Lösung eine alkalische Lösung ist, welche 10 ppb oder weniger Metalle außer Alkalimetalle und Erdalkalimetalle enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen



FIG. 2

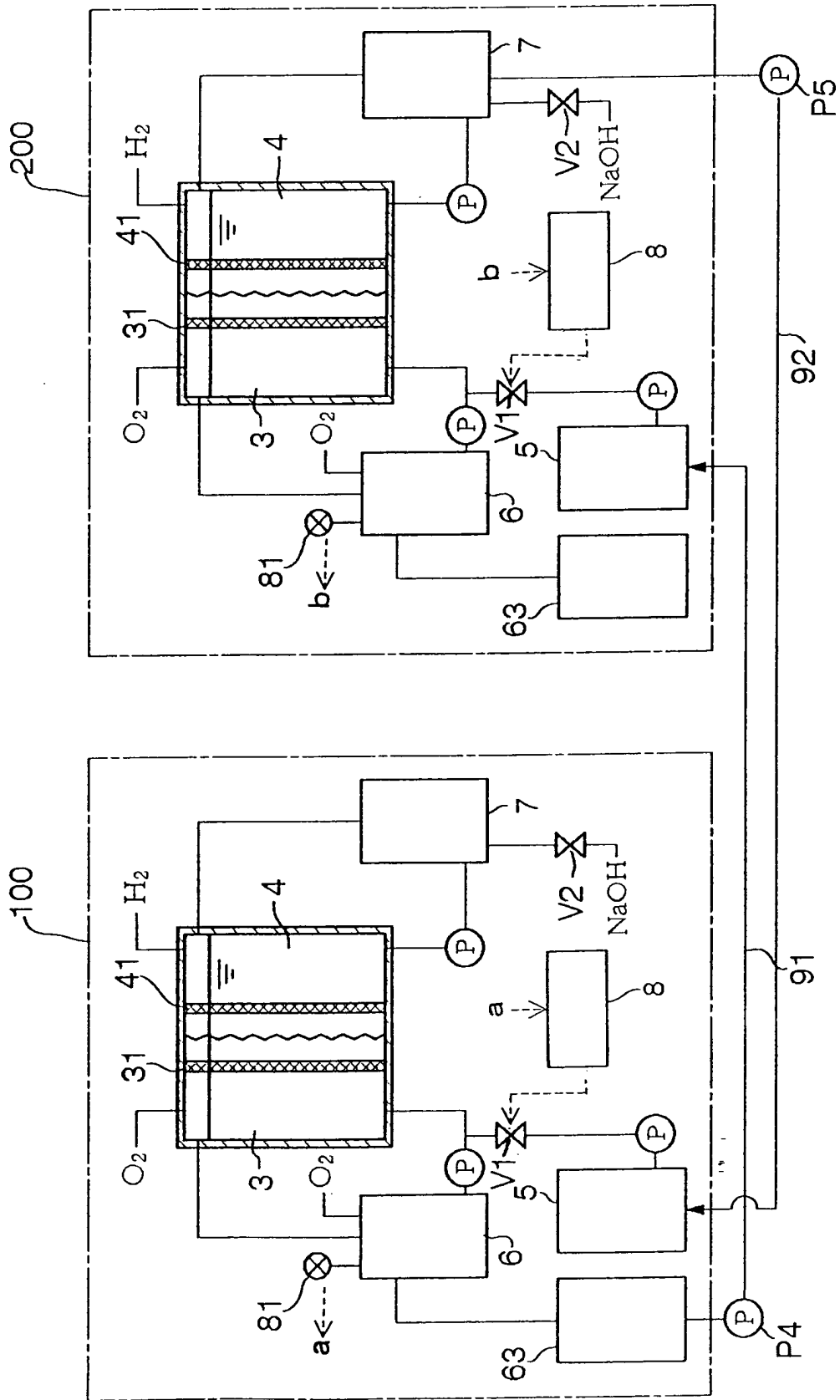


FIG. 3

