



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107923054 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201680047176.X

(22)申请日 2016.08.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107923054 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(30)优先权数据

2015-163039 2015.08.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/074043 2016.08.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/030153 JA 2017.02.23

(73)专利权人 迪诺拉永久电极股份有限公司

地址 日本神奈川县

(72)发明人 土门宏纪 真锅明義 大原正浩

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 张会华

(51)Int.Cl.

C25B 15/00(2006.01)

C25B 1/10(2006.01)

C25B 9/00(2006.01)

C25B 15/08(2006.01)

(56)对比文件

JP 2015029921 A, 2015.02.16,

CN 203807564 U, 2014.09.03,

JP 2009228044 A, 2009.10.08,

CN 1129261 A, 1996.08.21,

CN 102912371 A, 2013.02.06,

CN 103796958 A, 2014.05.14,

CA 2562842 A1, 2007.04.06,

审查员 雷学军

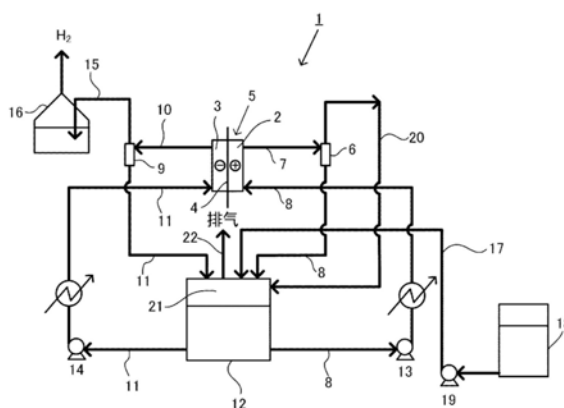
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

电解装置和电解方法

(57)摘要

本发明提供能够可靠地消除在产生氢的电解工艺中微量的气体在电解液的循环管线中逐渐蓄积而达到氢的爆炸极限的危险性的电解装置和电解方法。电解装置(1)的特征在于设有用于向氢气能够以气相形态存在的气相区域(21)输送阳极气体而稀释氢气浓度的阳极气体输送管线(20),该阳极气体输送管线(20)将气相区域(21)和阳极侧气液分离部件连接起来,阳极气体输送管线(20)将阳极气体的至少一部分输送至气相区域(21),从而利用阳极气体来稀释气相区域(21)中的氢气浓度而使其可靠地低于爆炸极限下限值。



1. 一种电解装置,该电解装置包括:阳极室,其容纳阳极并产生阳极气体;阴极室,其容纳阴极并产生氢气;隔膜,其划分出所述阳极室和所述阴极室;以及阳极侧循环管线,其自所述阳极室排出电解液并使该电解液返回所述阳极室,该电解装置的特征在于,

所述阳极侧循环管线包括:

阳极侧排出管线,其自所述阳极室排出所述电解液和所述阳极气体;

阳极侧气液分离部件,其自从所述阳极侧排出管线排出的所述电解液中分离出所述阳极气体;以及

阳极侧供给管线,其将被所述阳极侧气液分离部件分离出的所述电解液自所述阳极侧气液分离部件排出并使其返回所述阳极室,并且

在所述阳极侧供给管线的中途路径具有容纳所述电解液的循环箱和使所述循环箱内的电解液循环的循环泵,

该电解装置具有阳极气体输送管线,该阳极气体输送管线将气相区域和所述阳极侧气液分离部件连接起来,该气相区域形成于所述循环箱以及/或者所述循环泵的上部空间,溶解后的所述氢气以气相形态存在于该气相区域中,且在该气相区域中所述氢气和所述阳极气体相混合,利用所述阳极气体输送管线将被所述阳极侧气液分离部件分离出的所述阳极气体的至少一部分输送至所述气相区域,

所述气相区域中的所述氢气的浓度低于爆炸极限下限值。

2. 根据权利要求1所述的电解装置,其特征在于,

所述阳极气体是氧气。

3. 根据权利要求1或2所述的电解装置,其特征在于,

所述电解液是碱性水溶液。

4. 根据权利要求1或2所述的电解装置,其特征在于,

所述电解液是纯水或非纯化水。

5. 根据权利要求1所述的电解装置,其特征在于,

阳极侧的所述电解液是氯化物水溶液,阴极侧的所述电解液是碱性水溶液。

6. 根据权利要求1或2所述的电解装置,其特征在于,

该电解装置还包括阴极侧循环管线,

该阴极侧循环管线包括:

阴极侧排出管线,其自所述阴极室排出所述电解液和所述氢气;

阴极侧气液分离部件,其自从所述阴极侧排出管线排出的所述电解液中分离出所述氢气;以及

阴极侧供给管线,其将被所述阴极侧气液分离部件分离出的所述电解液自所述阴极侧气液分离部件排出并使其返回至所述阴极室;

在所述阴极侧供给管线的中途路径连接有与所述阳极侧供给管线相连接的所述循环箱,在所述循环箱内,使自所述阳极侧供给管线输送过来的所述电解液和自所述阴极侧供给管线输送过来的所述电解液混合。

7. 根据权利要求6所述的电解装置,其特征在于,

所述阳极气体输送管线与在所述循环箱内的上部形成的所述气相区域相连接。

8. 根据权利要求1或2所述的电解装置,其特征在于,

所述气相区域中的所述氢气的浓度低于4体积%。

9. 一种电解方法,其使用电解装置来将电解液电解,该电解装置包括:阳极室,其容纳阳极并产生阳极气体;阴极室,其容纳阴极并产生氢气;隔膜,其划分出所述阳极室和所述阴极室;以及阳极侧循环管线,其自所述阳极室排出电解液并使该电解液返回所述阳极室,该电解方法的特征在于,

包括以下工序:

将所述电解液连同所述阳极气体一起自所述阳极室排出,并自所述电解液分离出所述阳极气体,使分离出所述阳极气体后的所述电解液返回所述阳极室;以及

将分离出的所述阳极气体的至少一部分输送至气相区域,溶解后的所述氢气以气相形态存在于该气相区域中,且在该气相区域中所述氢气和所述阳极气体相混合,利用输送过来的阳极气体将所述气相区域中的所述氢气的浓度稀释至低于爆炸极限下限值。

10. 根据权利要求9所述的电解方法,其特征在于,
所述阳极气体是氧气。

11. 根据权利要求9或10所述的电解方法,其特征在于,
所述电解液是碱性水溶液。

12. 根据权利要求9或10所述的电解方法,其特征在于,
所述电解液是纯水或非纯化水。

13. 根据权利要求9所述的电解方法,其特征在于,
阳极侧的所述电解液是氯化物水溶液,阴极侧的所述电解液是碱性水溶液。

14. 根据权利要求9或10所述的电解方法,其特征在于,
所述电解装置还包括将电解液自所述阴极室排出且使所述电解液返回所述阴极室的阴极侧循环管线、设置于所述阳极侧循环管线和所述阴极侧循环管线的中途路径的循环箱以及使所述循环箱内的电解液循环的循环泵,

该电解方法还具有以下工序:

将所述电解液连同所述氢气一起自所述阴极室排出,并自所述电解液分离出所述氢气,使含有分离出所述氢气后的溶解氢气的所述电解液返回所述阴极室;以及

在所述循环箱中将分离出所述阳极气体后的所述电解液和分离出所述氢气后的所述电解液混合,

在所述循环箱以及/或者所述循环泵的上部空间形成有所述气相区域。

15. 根据权利要求14所述的电解方法,其特征在于,
向形成在所述循环箱内的气相区域直接输送所述分离后的阳极气体。

16. 根据权利要求9或10所述的电解方法,其特征在于,
利用进行所述稀释的工序将所述气相区域中的所述氢气稀释至浓度低于4体积%。

电解装置和电解方法

技术领域

[0001] 本发明涉及因电解而产生氢气的电解装置和电解方法,尤其涉及碱水电解装置和使用该装置的电解方法。

背景技术

[0002] 在碱水电解、纯水电解、非纯化水的电解、食盐电解、氯化物水溶液、溴化物水溶液、盐酸水溶液、硫酸水溶液电解等中,因电解而产生氢气。

[0003] 作为产生氢气的电解装置和电解方法的一个例子,存在专利文献1所记载的碱水电解装置和碱水电解方法。在专利文献1的电解装置和电解方法中,将由在阳极室和阴极室中生成的气液混合流体构成的阳极液和阴极液回收至共用的循环箱,在该循环箱内进行混合,之后循环供给至阳极室和阴极室这两个电解室。通过利用循环箱来混合阳极液和阴极液,从而使供给至两个电解室内的电解液的浓度为相同浓度,且在始终维持恒定浓度的情况下进行连续电解。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2015-029921号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 在产生氢气的电解装置和电解方法中,氢气有时与氧气、氯气、溴气等混合。

[0009] 例如,在上述碱水电解装置和工艺中,在阳极室和阴极室中生成的阳极液和阴极液在气液分离后被输送至循环箱。在该气液分离后的阳极液和阴极液中溶解有氧气和氢气。电解液中的气体的溶解量根据气相的氢分压、温度而变化。当电解液中的溶解气体超过饱和溶解量时,在循环箱的上部等、电解液的循环管线中,会存在气体。气体化的氢气原本为微量,但在循环箱的上部、倒U字状的配管等密闭空间中,氢气逐渐蓄积,不能断言完全没有会达到氢的爆炸极限的可能性。

[0010] 在如此形成有蓄积氢气的气相区域的情况下,能够想到,通过向该气相区域连续地供给氮气等非活性气体、空气等,从而使气相区域中的氢浓度稀释并降低,从而可靠地防止氢爆炸的危险性。

[0011] 然而,在使用非活性气体的情况下,由于产生非活性气体的费用,因此运转成本增加。在利用空气的情况下,在空气中存在的CO₂成为问题。在碱水电解的情况下,空气中的CO₂和电解液中的阳离子(Na⁺、K⁺等)发生反应而生成碳酸盐。由于长期运转,碳酸盐会在配管等中析出。因此,有可能配管发生闭塞,无法再进行电解工艺。

[0012] 本发明的目的在于,提供在上述那样产生氢的电解工艺中能够消除微量的气体在电解液的循环管线中逐渐蓄积而达到氢的爆炸极限的可能性的电解装置和电解方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 为了实现上述目的,本发明的第1技术方案提供一种电解装置,该电解装置包括:阳极室,其容纳阳极并产生阳极气体;阴极室,其容纳阴极并产生氢气;隔膜,其划分出所述阳极室和所述阴极室;以及阳极侧循环管线,其自所述阳极室排出电解液并使该电解液返回所述阳极室,该电解装置的特征在于,所述阳极侧循环管线包括:阳极侧气液分离部件,其自所述电解液分离出所述阳极气体;阳极侧排出管线,其将所述阳极室和所述阳极侧气液分离部件连接起来,该阳极侧排出管线将所述电解液和所述阳极气体自所述阳极室排出并输送至所述阳极侧气液分离部件;以及阳极侧供给管线,其将所述阳极室和所述阳极侧气液分离部件连接起来,该阳极侧供给管线将所述电解液自所述阳极侧气液分离部件排出并输送至所述阳极室,该电解装置具有阳极气体输送管线,该阳极气体输送管线将气相区域和所述阳极侧气液分离部件连接起来,溶解后的所述氢气以气相形态存在于该气相区域中,且在该气相区域中所述氢气和所述阳极气体相混合,所述阳极气体输送管线将所述阳极气体的至少一部分输送至所述气相区域,所述气相区域中的所述氢气的浓度低于爆炸极限下限值。

[0015] 更具体而言,特征在于,在以往的电解装置中设有将气相区域和阳极侧气液分离部件连接起来的阳极气体输送管线,该阳极气体输送管线向源自溶解后的氢气的氢气能够以气相形态存在的气相区域输送所述阳极气体的至少一部分并利用阳极气体来稀释氢气,使得气相区域中的氢气浓度降低。

[0016] 在第1技术方案中,所述气相区域中的所述氢气的浓度低于4体积%。

[0017] 在第1技术方案中,在水电解的情况下,所述阳极气体是氧气。

[0018] 在第1技术方案中,也可以是,该电解装置还包括阴极侧循环管线和循环箱,该阴极侧循环管线包括:阴极侧气液分离部件,其自所述电解液分离出所述氢气;阴极侧排出管线,其将所述阴极室和所述阴极侧气液分离部件连接起来,该阴极侧排出管线将所述电解液和所述氢气自所述阴极室排出并输送至所述阴极侧气液分离部件;以及阴极侧供给管线,其将所述阴极室和所述阴极侧气液分离部件连接起来,该阴极侧供给管线将含有溶解氢气的所述电解液自所述阴极侧气液分离部件排出并输送至所述阴极室,该循环箱在所述阳极侧供给管线和所述阴极侧供给管线的中途路径处使自所述阳极侧供给管线输送过来的所述电解液和自所述阴极侧供给管线输送过来的所述电解液混合,在产生所述混合的循环箱内形成有所述气相区域,所述阳极气体输送管线连接于所述循环箱的所述气相区域。

[0019] 在该情况下,优选的是,所述阳极气体输送管线与在所述循环箱内的上部形成的所述气相区域相连接。

[0020] 在第1技术方案中,所述电解液也可以是碱性水溶液。

[0021] 在第1技术方案中,所述电解液也可以是纯水或非纯化水。

[0022] 在第1技术方案中,也可以是,阳极侧的所述电解液是氯化物水溶液,阴极侧的所述电解液是碱性水溶液。

[0023] 本发明的第2技术方案提供一种电解方法,其使用电解装置来将所述电解液电解,该电解装置包括:阳极室,其容纳阳极并产生阳极气体;阴极室,其容纳阴极并产生氢气;隔膜,其划分出所述阳极室和所述阴极室;以及阳极侧循环管线,其自所述阳极室排出电解液并使该电解液返回所述阳极室,该电解方法的特征在于,包括以下工序:将所述电解液连同所述阳极气体一起自所述阳极室排出,并自所述电解液分离出所述阳极气体,使分离出所

述阳极气体后的所述电解液返回所述阳极室;以及将分离出的所述阳极气体的至少一部分输送至气相区域,溶解后的所述氢气以气相形态存在于该气相区域中,且在该气相区域中所述氢气和所述阳极气体相混合,利用输送过来的阳极气体将所述气相区域中的所述氢气的浓度稀释至低于爆炸极限下限值。

[0024] 在第2技术方案中,将所述气相区域中的所述氢气的浓度稀释至低于4体积%。

[0025] 在第2技术方案中,所述电解液也可以是碱性水溶液。

[0026] 在第2技术方案中,也可以是,所述电解装置还包括将电解液自所述阴极室排出且使所述电解液返回所述阴极室的阴极侧循环管线以及设置于所述阳极侧循环管线和所述阴极侧循环管线的中途路径的循环箱,该电解方法还具有以下工序:将所述电解液连同所述氢气一起自所述阴极室排出,并自所述电解液分离出所述氢气,使含有分离出所述氢气后的溶解氢气的所述电解液返回所述阴极室;以及在所述循环箱中将分离出所述阳极气体后的所述电解液和分离出所述氢气后的所述电解液混合,在所述循环箱内形成有所述气相区域。

[0027] 在该情况下,优选的是,向形成在所述循环箱内的气相区域直接输送所述阳极气体。

[0028] 在第2技术方案中,在水电解的情况下,所述阳极气体是氧气。

[0029] 在第2技术方案中,所述电解液也可以是纯水或非纯化水。

[0030] 在第2技术方案中,也可以是,阳极侧的所述电解液是氯化物水溶液,阴极侧的所述电解液是碱性水溶液。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明,通过将在电解工艺中产生的氧气等阳极气体用作稀释用气体这样的简便的方法,能够预先可靠地防止氢爆炸的危险性。即,在本发明中,向在密闭工艺的系统内的、有气相氢气存在的部分导入在阳极产生的全部或一部分阳极气体,将气相中的氢浓度稀释,使该浓度始终可靠地处于安全的范围内,由此,不会对电解工艺造成影响,实现了在进一步提高了工艺的安全性的状态下进行运转。根据本发明,不必额外将空气、非活性气体等使用于稀释气相区域中的氢气,因此能够削减运转成本。另外,不需要用于供给空气、非活性气体的附属装置,能够将设备费用抑制得非常低。

[0033] 本发明尤其在碱水电解的工艺中有效果。在碱水电解中,由于氢气以气相形态存在于阳极液和阴极液相混合的循环箱的上部等,因此,通过将全部或一部分阳极气体(氧气)供给至该循环箱这样的简便的方法,能够利用阳极气体来稀释气相区域中的氢气。其结果,能够在不设置用于稀释氢气浓度的特别的设备的前提下使碱水电解工艺安全地运转。

附图说明

[0034] 图1是表示本发明的第1实施方式的电解装置的流程图。

[0035] 图2是表示本发明的第1实施方式的电解装置的另一例子的流程图。

[0036] 图3是表示本发明的第2实施方式的电解装置的流程图。

[0037] 图4是表示本发明的第2实施方式的电解装置的另一例子的流程图。

[0038] 图5是表示本发明的第3实施方式的电解装置的流程图。

具体实施方式

[0039] 第1实施方式

[0040] 图1是表示本发明的第1实施方式的电解装置的一个例子的流程图。

[0041] 在图1的电解装置(碱水电解装置)1中,附图标记2是容纳阳极并产生阳极气体的阳极室,附图标记3是容纳阴极并产生氢气的阴极室,附图标记4是划分出阳极室2和阴极室3的隔膜,附图标记5是包含阳极室2、阴极室3、隔膜4的电解槽(碱水电解槽)。阳极室2和阴极室3容纳电解液。在碱水电解装置的情况下,电解液是碱性水溶液(例如是碱金属氢氧化物的水溶液,具体而言是KOH水溶液或NaOH水溶液)。阳极气体是氧气。在碱水电解装置的情况下,隔膜是阳离子交换膜、阴离子交换膜、包含高分子多孔层和无纺织的复合膜等。

[0042] 电解装置1包括自阳极室2排出电解液并使该电解液返回阳极室2的阳极侧循环管线和自阴极室3排出电解液并使该电解液返回阴极室3的阴极侧循环管线。

[0043] 阳极侧循环管线包括阳极侧气液分离部件6、阳极侧排出管线7、以及阳极侧供给管线8。阳极侧排出管线7是将电解槽5的阳极室2和阳极侧气液分离部件6连结起来的流路。阳极侧排出管线7将电解液连同在阳极室2中产生的阳极气体一起自阳极室2供给至阳极侧气液分离部件6。具体而言,阳极侧气液分离部件6是气液分离装置、T字管等。阳极侧供给管线8是将阳极侧气液分离部件6和阳极室2连结起来的流路。在阳极侧供给管线8上设置有循环泵13。

[0044] 阴极侧循环管线包括阴极侧气液分离部件9、阴极侧排出管线10、以及阴极侧供给管线11。阴极侧排出管线10是将电解槽5的阴极室3和阴极侧气液分离部件9连结起来的流路。具体而言,阴极侧气液分离部件9是气液分离装置、T字管等。阴极侧供给管线11是将阴极侧气液分离部件9和阴极室3连结起来的流路。在阴极侧供给管线11上设置有循环泵14。

[0045] 阴极侧气液分离部件9借助配管15连接于水密封装置16。水密封装置16在内部容纳水。配管15的顶端浸渍在水密封装置16内的水中。

[0046] 在电解装置1中,在阳极侧供给管线8和阴极侧供给管线11的中途路径上设有作为密闭容器的循环箱12。阳极侧供给管线8和阴极侧供给管线11共用循环箱12。在循环箱12内储存有电解液,电解液的上方(循环箱12的上部)是气相区域21。在循环箱12的顶部设置有气体排出配管22。此外,气相区域还能够形成于倒U字管等呈凸形状在上部成为密闭空间的部位。

[0047] 在图1中,示出了自循环箱12朝向阳极室2和阴极室3去的管线分别是不同的系统且在各系统中设置有循环泵13、14的例子,但本实施方式并不限于此。例如,能够使循环泵为1台。在该情况下,构成为,与循环泵相连接的阳极侧供给管线和阴极侧供给管线为共用的1个管线,在循环泵的下游侧分支为朝向阳极室去的管线和朝向阴极室去的管线。

[0048] 水供给箱18借助配管17连接于循环箱12。水供给箱18在内部容纳水。在配管17上设置有泵19。

[0049] 在电解装置1中,在阳极侧气液分离部件6与循环箱12之间设置有阳极气体输送管线20。在图1中,阳极气体输送管线20的连接部位连接于循环箱12的比容纳在循环箱12内的电解液的液面靠上方的位置。但是,本实施方式并不限于此,阳极气体输送管线20的连接位置也可以位于循环箱12的比循环箱12内的电解液的液面靠下方的位置。

[0050] 图2是第1实施方式的电解装置的另一例的流程图。在图2中,气体排出配管22连接

于水密封装置23。水密封装置23在内部容纳水。气体排出配管22的顶端浸渍在水密封装置23内的水中。

[0051] 以下,使用第1实施方式的电解装置1、1'来说明进行碱水电解的方法。

[0052] 在阳极室2内,因电解而生成阳极气体(氧气)。阳极室2内的电解液伴随着所产生的氧气自阳极室2经由阳极侧排出管线7排出,并被输送至阳极侧气液分离部件6。

[0053] 阳极侧气液分离部件6将自阳极室2输送过来的电解液和阳极气体分离。分离出的阳极气体自阳极侧气液分离部件6经由阳极气体输送管线20排出。另一方面,分离后的电解液自阳极侧气液分离部件6经由阳极侧供给管线8排出。电解液经由阳极侧供给管线8输送至循环箱12。

[0054] 在阴极室3内,因电解而生成氢气。阴极室3内的电解液伴随着所产生的氢气自阴极室3经由阴极侧排出管线10排出,并被输送至阴极侧气液分离部件9。

[0055] 阴极侧气液分离部件9将自阴极室3输送过来的电解液和氢气分离。分离出的氢气自阴极侧气液分离部件9经由配管15输送至水密封装置16,通过水密封装置16后自电解装置1排出。排出后的氢气被排放或被作为有价值物回收。

[0056] 另一方面,分离后的电解液自阴极侧气液分离部件9经由阴极侧供给管线11排出。电解液经由阴极侧供给管线11输送至循环箱12。

[0057] 被输送至循环箱12中的阳极侧的电解液和阴极侧的电解液在循环箱12内混合并储存下来。通过循环泵13的启动,循环箱12内的电解液经由阳极侧供给管线8循环至阳极室2。通过循环泵14的启动,循环箱12内的电解液经由阴极侧供给管线11循环至阴极室3。通过在循环箱12内混合电解液,从而使向阳极室2和阴极室3循环供给的电解液的浓度为大致均匀,并进行连续电解。

[0058] 另外,循环箱12内的电解液的浓度(电解质的浓度)始终被保持为恒定。具体而言,在循环箱12内的电解液浓度变低的情况下,泵19启动,水供给箱18内的水经由配管17供给至循环箱12。

[0059] 在此,在被阳极侧气液分离部件6分离氧气后的电解液中溶解有氧气。另外,在被阴极侧气液分离部件9分离氢气后的电解液中溶解有氢气。因而,向循环箱12输送的电解液含有溶解氧气和溶解氢气。当因工艺的运转条件而超过饱和溶解量时,溶解氧气和溶解氢气在阳极侧供给管线8和阴极侧供给管线11内成为气体。该气体(氧气和氢气)蓄积在循环箱12的上部的气相区域21中。

[0060] 阳极气体输送管线20将经阳极侧气液分离部件6分离出的全部氧气输送至循环箱12。输送过来的氧气被输送至气相区域21,并与自电解液生成的氧气和氢气混合并蓄积在气相区域21中。

[0061] 蓄积在气相区域21中的氧气和氢气自循环箱12经由气体排出配管22排出。在图1的电解装置1的情况下,排出后的氧气和氢气被放出到系统外。在图2的电解装置1'的情况下,排出后的氧气和氢气被输送至水密封装置23。水密封装置23在自氧气和氢气中去除水分之后将氧气和氢气排出到电解装置1'的系统外。

[0062] 自电解液放出到气相区域21中的氧气和氢气为微量,能够想到,气相区域内的氢气浓度原本不会成为超过爆炸极限下限值那样的高浓度。本发明是忧虑在进行连续电解等情况下虽少但可能产生的危险性,而为了进一步提升安全性所进行的设计。如上述那样,

放出到气相区域21中的氢气为微量,而自阳极气体输送管线20输送至气相区域21的氧气量很多。因此,在气相区域21内,氢气被稀释从而使氢气浓度可靠地低于爆炸极限下限值,由此能够预先防止氢爆炸的危险性。在氧气和氢气的混合体系中,爆炸极限下限值是4体积%。因而,在本实施方式的电解装置1(1')中,气相区域21内的氢气浓度低于4体积%。

[0063] 在上述第1实施方式的电解装置(碱水电解装置)1、1'和电解方法中,气相区域内的氢气浓度被大幅稀释为低于爆炸极限下限值(具体而言为4体积%),因此能够预先可靠地防止氢爆炸的危险性,能够更安全地连续实施电解处理。

[0064] 在本实施方式的电解装置中,向蓄积有氢气的气相区域输送在装置内产生的阳极气体(氧气)而稀释氢气,因此不需要用于向循环箱供给空气、非活性气体的设备。因此,能够削减设备费用、运转成本。

[0065] 第2实施方式

[0066] 图3是表示本发明的第2实施方式的电解装置的一个例子的流程图。

[0067] 在图3的电解装置(碱水电解装置)101中,对与图1相同的结构标注相同的附图标记。

[0068] 在电解装置101中,在阳极气体输送管线20的中途位置连接有阳极气体放出管线102。在阳极气体输送管线20和阳极气体放出管线102之间的分支位置设置有流量调整部件。作为流量调整部件,例如,在阳极气体放出管线102上设置有流量调整阀(未图示)。

[0069] 图4是第2实施方式的电解装置的另一例的流程图。在图4的电解装置101'中,气体排出配管22连接于水密封装置23。水密封装置23在内部容纳水。气体排出配管22的顶端浸渍在水密封装置23内的水中。

[0070] 阳极气体放出管线102连接于水密封装置23。阳极气体放出管线102的顶端浸渍在水密封装置23内的水中。

[0071] 以下,使用第2实施方式的电解装置101、101'来说明进行碱水电解的方法。第2实施方式的向循环箱12输送阳极气体的过程与第1实施方式不同。

[0072] 自阳极侧气液分离部件6排出并在阳极气体输送管线20中流通的阳极气体(氧气)在上述分支点被分配至阳极气体输送管线20和阳极气体放出管线102。一部分氧气经由阳极气体输送管线20供给至循环箱12。然后,该氧气在循环箱12内与自电解液生成的氧气和氢气混合。由此,气相区域21内的氢气浓度被更可靠地维持在低于爆炸极限下限值(具体而言低于4体积%)。根据气相区域21内的氢气浓度而适当地控制自阳极气体输送管线20向循环箱12输送的阳极气体输送量。

[0073] 在图3的电解装置101的情况下,余下的氧气经由阳极气体放出管线102放出到系统外。在图4的电解装置101'的情况下,余下的氧气经由阳极气体放出管线102输送至水密封装置23,被去除水分。之后,来自阳极气体放出管线102的氧气连同自循环箱12排出的氧气和氢气一起被排出到系统外。

[0074] 在第2实施方式的电解装置(碱水电解装置)101、101'和电解方法中,气相区域内的氢气浓度也被大幅稀释为低于爆炸极限下限值(具体而言为4体积%),因此能够预先可靠地防止氢爆炸的危险性,能够更安全地连续实施电解处理。另外,由于将在装置内产生的阳极气体(氧气)用于稀释气相区域中的氢气,因此能够削减设备费用、运转成本。

[0075] 在第1实施方式和第2实施方式中,说明了利用循环箱使阳极侧的电解液和阴极侧

的电解液在混合之后循环至阳极室和阴极室的电解装置和电解方法,但本发明并不限于此。例如,本发明还能够适用于在未设置循环箱的情况下利用阳极侧供给管线和阴极侧供给管线使电解液混合的电解装置和电解方法、氢能够经由隔膜向阳极侧移动且阳极侧供给管线和阴极侧供给管线分别单独地使电解液循环的电解装置和电解方法。

[0076] 第3实施方式

[0077] 作为第3实施方式,说明对氯化物水溶液进行电解的电解装置和使用该电解装置的电解方法。图5是表示第3实施方式的电解装置的一个例子的流程图。

[0078] 在图5的电解装置201中,附图标记202是容纳阳极并产生阳极气体的阳极室,附图标记203是容纳阴极并产生氢气的阴极室,附图标记204是将阳极室202和阴极室203划分开的隔膜,附图标记205是包含阳极室202、阴极室203、隔膜204的电解槽。阳极室202和阴极室203容纳电解液。阳极侧的电解液是NaCl水溶液、KCl水溶液等氯化物水溶液、阴极侧的电解液是NaOH水溶液、KOH水溶液等碱性水溶液。例如,在食盐电解装置的情况下,阳极侧的电解液是NaCl水溶液,阴极侧的电解液是NaOH水溶液。

[0079] 阳极气体是氯气。在食盐电解装置的情况下,隔膜204是离子交换膜(阳离子交换膜)。

[0080] 电解装置201包括自阳极室202排出电解液并使该电解液返回阳极室202的阳极侧循环管线和自阴极室203排出电解液并使该电解液返回阴极室203的阴极侧循环管线。

[0081] 阳极侧循环管线包括阳极侧气液分离部件206、阳极侧排出管线207、以及阳极侧供给管线208。阳极侧排出管线207是将电解槽205的阳极室202和阳极侧气液分离部件206连结起来的流路。阳极侧排出管线207将电解液连同在阳极室202中产生的阳极气体一起自阳极室202供给至阳极侧气液分离部件206。具体而言,阳极侧气液分离部件206是气液分离装置、T字管等。阳极侧供给管线208是将阳极侧气液分离部件206和阳极室202连结起来的流路。在阳极侧供给管线208上设置有循环箱212a和循环泵213。

[0082] 在电解装置201中,在阳极侧气液分离部件206的上部连接有阳极气体输送管线220。阳极气体输送管线220连接于循环泵213。在阳极气体输送管线220的中途位置连接有第1阳极气体放出管线215。在阳极气体输送管线220和第1阳极气体放出管线215之间的分支位置设置有流量调整部件。作为流量调整部件,例如,在第1阳极气体放出管线215上设置有流量调整阀(未图示)。

[0083] 设置有将循环泵213和第1阳极气体放出管线215连结起来的第2阳极气体放出管线216。

[0084] 在循环箱212a的上部连接有第3阳极气体放出管线217。在图5中,第3阳极气体放出管线217连接于阳极气体输送管线220。但是,第3阳极气体放出管线217也可以连接于第1阳极气体放出管线215。

[0085] 阴极侧循环管线包括阴极侧气液分离部件209、阴极侧排出管线210、以及阴极侧供给管线211。阴极侧排出管线210是将电解槽205的阴极室203和阴极侧气液分离部件209连结起来的流路。具体而言,阴极侧气液分离部件209是气液分离装置、T字管等。阴极侧供给管线211是将阴极侧气液分离部件209和阴极室203连结起来的流路。在阴极侧供给管线211上设置有循环箱212b和循环泵214。

[0086] 在阴极侧气液分离部件209的上部连接有阴极气体放出管线218。

[0087] 以下,以食盐电解为例来说明使用第3实施方式的电解装置201进行电解的方法。

[0088] 在阳极室202内,电解液(NaCl 水溶液)被电解而生成阳极气体(氯气)和 Na^+ 。 Na^+ 通过隔膜(离子交换膜)204移动到阴极室203内。

[0089] 在阴极室203内,电解液(NaOH 水溶液)被电解而生成氢气和 OH^- 。 OH^- 和自阳极室202移动过来的 Na^+ 发生反应,在阴极室203内生成氢氧化钠(NaOH)。

[0090] 因阴极室203内的电解而产生的氢气的一部分通过隔膜(离子交换膜)204移动到阳极室202内。该氢气量为微量,因此溶解于阳极侧的电解液中。

[0091] 阴极室203内的电解液伴随着氢气自阴极室203经由阴极侧排出管线210排出,并被输送至阴极侧气液分离部件209。

[0092] 阴极侧气液分离部件209将自阴极室203输送过来的电解液和氢气分离。分离出的氢气经由阴极气体放出管线218被排出到电解装置201的系统外。

[0093] 分离后的电解液自阴极侧气液分离部件209经由阴极侧供给管线211排出,并被输送至循环箱212b。

[0094] 循环箱212b将自阴极侧气液分离部件209输送过来的电解液储存。通过循环泵214的启动,电解液自循环箱212b排出,并经由阴极侧供给管线211供给至阴极室203。一部分电解液经由自阴极侧供给管线211分支的配管被排出到电解装置201的系统外。自该排出后的电解液回收氢氧化钠。

[0095] 阳极室202内的电解液伴随着氯气自阳极室202经由阳极侧排出管线207排出,并被输送至阳极侧气液分离部件206。

[0096] 阳极侧气液分离部件206将自阳极室202输送过来的电解液和氯气分离。分离出的阳极气体自阳极侧气液分离部件206经由阳极气体输送管线220排出。

[0097] 分离后的电解液自阳极侧气液分离部件206经由阳极侧供给管线208排出,并被输送至循环箱212a。

[0098] 循环箱212a将自阳极侧气液分离部件206输送过来的电解液储存。在循环箱212a内的电解液中含有溶解氯气。通过调整循环箱212a内的电解液的pH,从而自电解液放出氯气。放出后的氯气自循环箱212a的上部排出。在图5中,氯气经由第3阳极气体放出管线217输送至阳极气体输送管线220。

[0099] 通过循环泵213的启动,电解液自循环箱212a排出,并经由阳极侧供给管线208供给到阳极室202。

[0100] 利用以上的工序来进行连续电解。通过连续电解,溶解氢气在阳极侧残留于电解液中且浓度增大。当超过饱和溶解量时,溶解氢气在阳极侧循环管线内成为气体,从而放出氢气。例如,在阳极侧气液分离部件206与循环泵213之间生成氢气的情况下,氢气蓄积在循环泵213内。即,在循环泵213内形成有气相区域。

[0101] 在第3实施方式中,阳极气体输送管线220将经阳极侧气液分离部件206分离出的全部或一部分氯气输送至循环泵213。若关闭第1阳极气体放出管线215的流量调整阀,则全部的氯气被输送至循环泵213。若打开流量调整阀,则一部分氯气被输送至循环泵213。此外,通过第1阳极气体放出管线215的氯气被排出到电解装置201的系统外,并被作为有价物回收。

[0102] 经由阳极气体输送管线220输送至循环泵213的氯气在循环泵213内的气相区域与

氢气混合。之后,氯气伴随着微量的氢气自循环泵213排出,并经由第2阳极气体放出管线216和第1阳极气体放出管线215被放出到电解装置201的系统外。

[0103] 自电解液放出的氢气为微量。另一方面,自阳极气体输送管线220输送过来的氯气量多于放出的氢气量。因此,在气相区域内,氢气被稀释,成为氢气浓度大幅低于爆炸极限下限值的状态。由此,能够更可靠地防止氢爆炸的危险性。在氯气和氢气的混合体系中,爆炸极限下限值为5.5体积%。因而,理论上,在本实施方式的情况下,只要使气相区域内的氢气浓度低于5.5体积%即可。但是,出于更可靠地防止氢爆炸的危险性的目的,在该情况下,与其他实施方式同样地,也期望进行应对而使气相区域内的氢气浓度低于4体积%。

[0104] 此外,在上述循环箱212a内,电解液和气体也被分离,因此,循环箱212a还发挥气液分离部件(阳极侧气液分离部件)的作用。由此,作为图5的代替结构,也可以设置将第3阳极气体放出管线217的中途位置和循环泵213连结起来的阳极气体输送管线。或者,也可以是,不设置第3阳极气体放出管线,而设置将循环箱212a的上部和循环泵213连结起来的阳极气体输送管线。在为所述代替结构的情况下,在循环箱212a内自电解液分离出的全部或一部分氯气被输送至形成于循环泵213的气相区域中。

[0105] 如以上那样,利用第3实施方式的电解装置和电解方法,也能够可靠地防止氢爆炸的危险性,能够更安全地连续实施电解处理。

[0106] 另外,在本实施方式的电解装置中,向蓄积有氢气的气相区域输送在装置内产生的氯气而稀释氢气。因此,不必向系统内导入空气、非活性气体等杂质,能够使回收的氯气为高纯度。

[0107] 除了碱水电解和氯化物水溶液的电解之外,本发明的技术思想还能够适用于纯水电解、非纯化水的电解、溴化物水溶液电解、盐酸水溶液电解、硫酸水溶液电解等产生氢气的其他电解中。作为阳极气体,使用在各电解中在阳极产生的气体,除了氧气、氯气以外、还存在溴气等卤素气体等。

[0108] 实施例

[0109] 接下来,说明本发明的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0110] 使用图1所示的装置来实施碱水电解。

[0111] 水分解反应是 $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + H_2$,在碱水电解工艺中,氧的产生量是氢的1/2。

[0112] 电解条件

[0113] 以氢气产生量为 $100Nm^3/h$ 、电解温度 $60^\circ C$ 、 $CD=5kA/m^2$ 来进行了电解。

[0114] 作为电解液,使用了25质量%的KOH。

[0115] 在常规情况下,以该电流密度来运行,但在运转停止或在进行到达 $6kA/m^2$ 的高电流密度运转时,运行状况会适当变化。运转中的计示气压和气体产生量如下,

[0116] H_2 气体: $+560mmH_2O$ 、 $100Nm^3/h$

[0117] O_2 气体: $+260mmH_2O$ 、 $50Nm^3/h$ 。

[0118] 以 $12.5m^3/h$ 的阴极侧循环液量进行操作。

[0119] 使循环箱12内的气相部压力为大气压的 $0mmH_2O$,在全部的溶解氢向气相部放出时,循环箱的气相部中的氢气浓度达到最大。但是,当然该数值是假设氢产生量为 $100Nm^3/h$ 时的数值,该数值因装置的规模、运转条件等而变动。

[0120] 但是,氢、其他气体的爆炸极限值不发生变化。因而,考虑到安全,优选对积存在密

闭空间内的氢适当地进行清除或置换。

[0121] KOH中的溶解氢气浓度

[0122] 根据日本化学会编的“改订3版化学便览基础篇II”，30℃、浓度5mol/dm³的KOH溶液的Bunsen吸收系数 α 为 0.37×10^{-2} 。在由此计算出饱和溶解氢浓度时，

[0123] 饱和溶解氢浓度(30℃) = 气体密度(g/cm³) $\times \alpha = 0.33\text{mg/L}$ 。

[0124] 60℃、560mmH₂O条件下的溶解氢浓度

[0125] KOH溶液的浓度5mol/dm³大约为23wt%，是比25wt%的饱和溶解氢浓度(0.33mg/L)略小的值。另外，根据上述化学便览II，60℃的水中的饱和氢浓度成为以30℃为基准的情况下的97.6%。与水中的饱和溶解氢浓度同样地，当与温度相应地KOH溶液的饱和溶解氢浓度减少时，25wt%、60℃的KOH溶液中的饱和溶解氢浓度可认为是0.33mg/L。

[0126] 另外，对于溶解氢浓度，根据亨利定律，运转压力下的饱和溶解氢浓度为 $0.33\text{mg/L} \times 97.6/100 \times (10332+560)/10332 = 0.34\text{mg/L}$ 。

[0127] 在循环箱中扩散的最大氢气量

[0128] 在以12.5m³/h向循环箱供给氢饱和KOH的情况下，能够向气相中放出的氢气流量最大为 $12.5\text{m}^3/\text{h} \times 0.34\text{mg/L} = 4.25\text{g/h} = 47.6\text{NL/h} = 0.0476\text{Nm}^3/\text{h}$ 。(设为氢分子为2g，标准状态为22.4L。)

[0129] 将4%作为氢的爆炸极限下限值(LEL)的稀释气体量

[0130] 成为氢的爆炸极限下限值的稀释气体量为 $47.6/0.04 = 1190\text{NL/h}$ 。为了将氢浓度维持在氢的爆炸极限下限值以下，需要使稀释气体量大于1.14Nm³/h。当利用在阳极产生的流量为50Nm³/h的氧气来稀释氢气时，氢浓度成为0.1%。

[0131] 以下，说明氢产生量为100Nm³/h的工艺。条件如下所述。

[0132] 电解槽：反应面积1.13m²、44元素(日文：エレメント)、1元素的概略内容积40L～50L(阳极室+阴极室)

[0133] 整个电解槽的容积：1.8m³～2.2m³

[0134] 循环箱容积：大约1.1m³。

[0135] 在工艺中的循环箱中，上部成为气相区域。若假设液相：气相=50：50，则大约500L成为循环箱的气相区域，为了确保安全而向上部气相区域供给置换用气体从而挤出系统内的氢气。

[0136] 虽然不现实，但若假设有可能在循环箱(气相500L)内产生47.6NL/h的氢气，则在系统内充满 $500\text{L} \times 0.04 = 20\text{L}$ 以上的氢气时，达到爆炸极限4%。即，在经过 $20 \times 60/47.6 = 25$ 分钟时达到爆炸极限。

[0137] 因而，虽然在电解反应中产生50Nm³/h的氧，但若供给氧而使47.9NL/h的氢气的浓度低于4体积%，则不会发生爆炸。

[0138] 包含达到4体积%的氢的全部的体积为 $47.6\text{NL/h}/0.04 = 1190\text{NL/h}$ ，在该量中还含有氢的量，因此，需要的氧量为 $1190\text{NL/h} - 47.6\text{NL/h} = 1142.4\text{NL/h} = 1.14\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

[0139] 即，通过供给比1.14Nm³/h多的氧，能够在工艺的系统中将氢气浓度维持在低于4体积%，从而很安全。

[0140] 在作为这里的一个例子的产生氢1000Nm³/h、氧50Nm³/h的工艺中，判断出，通过向循环箱的气相部供给在阳极产生的全部氧中的相当于其全部量的2.2%的量(1.1Nm³/h)的

氧,从而能够安全地进行运转。

[0141] 与电解工艺的大小无关,基本上,来自应当稀释的溶解氢的氢气的量是能够被本身产生的氧充分稀释的量,不管对哪种容量的电解装置而言,都是同样的。

[0142] 附图标记说明

[0143] 1、1'、101、101'、201、电解装置;2、202、阳极室;3、203、阴极室;4、204、隔膜;5、205、电解槽;6、206、阳极侧气液分离部件;7、207、阳极侧排出管线;8、208、阳极侧供给管线;9、209、阴极侧气液分离部件;10、210、阴极侧排出管线;11、211、阴极侧供给管线;12、212a、212b、循环箱;13、14、213、214、循环泵;15、17、配管;16、23、水密封装置;18、水供给箱;19、泵;20、220、阳极气体输送管线;21、气相区域;22、气体排出配管;102、阳极气体放出管线;215、第1阳极气体放出管线;216、第2阳极气体放出管线;217、第3阳极气体放出管线;218、阴极气体放出管线。

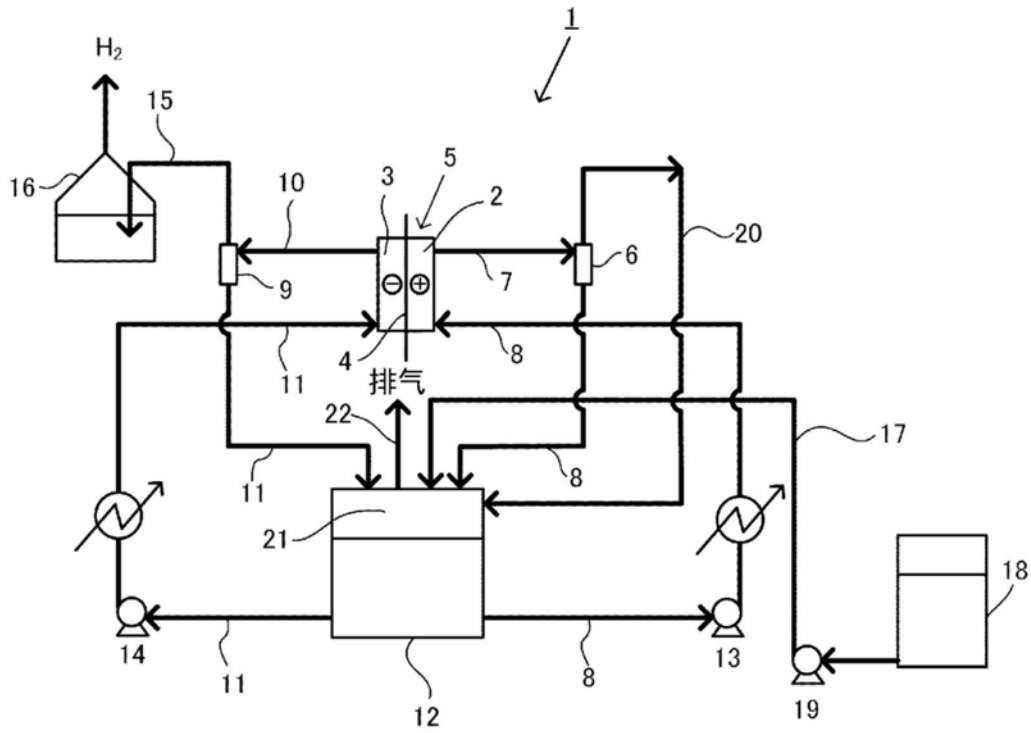


图1

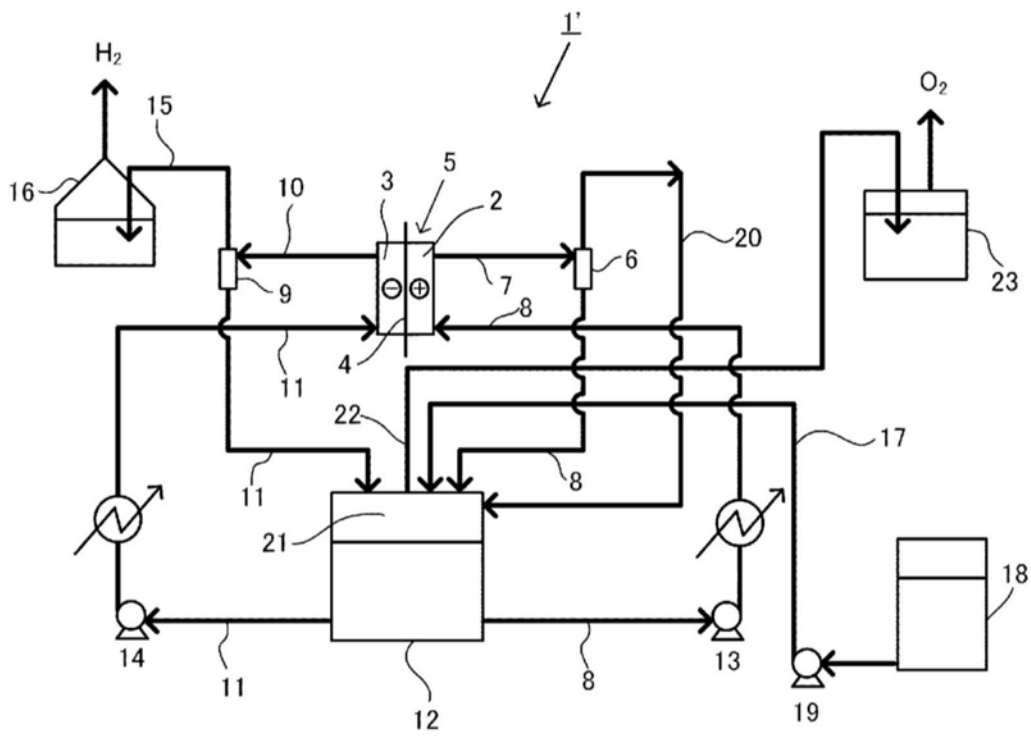


图2

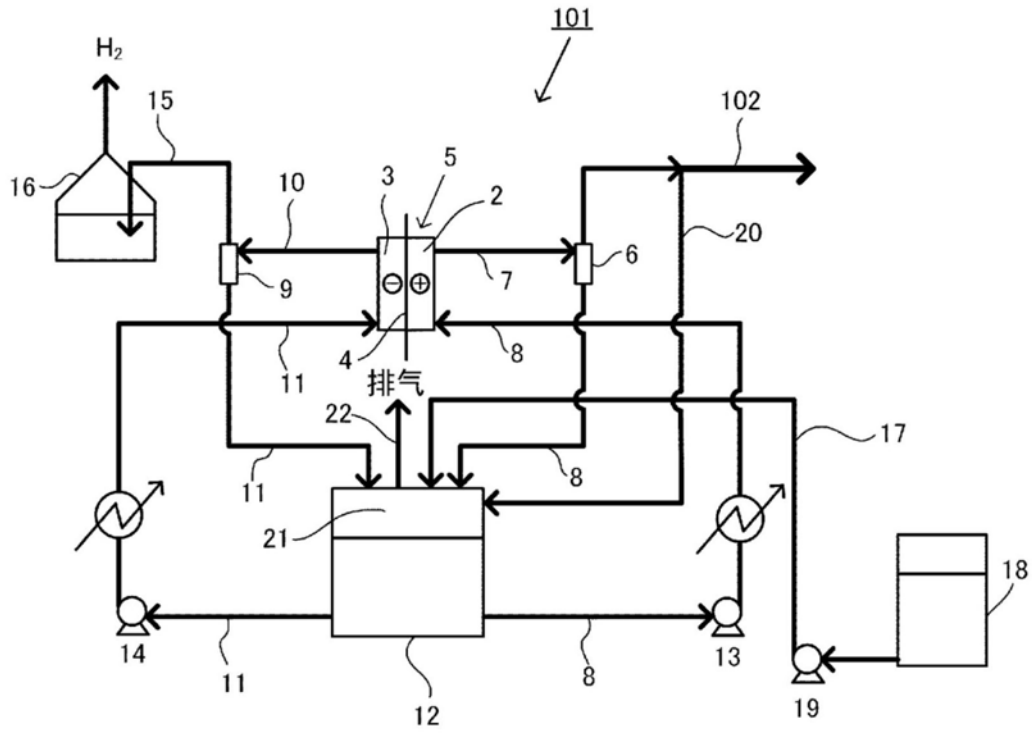


图3

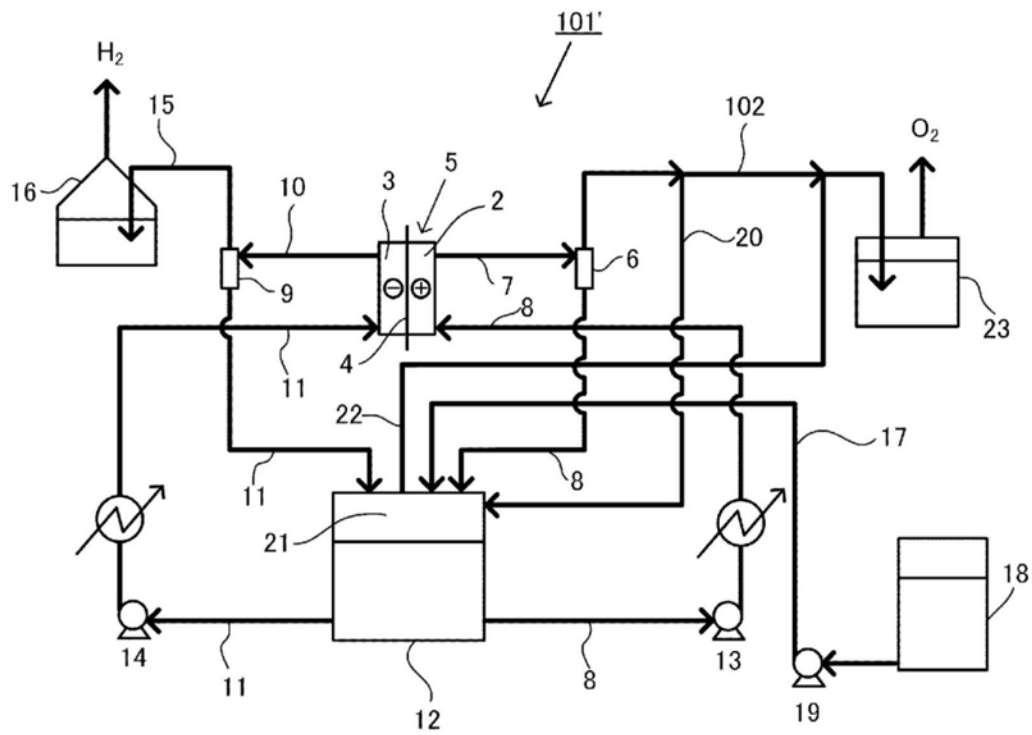


图4

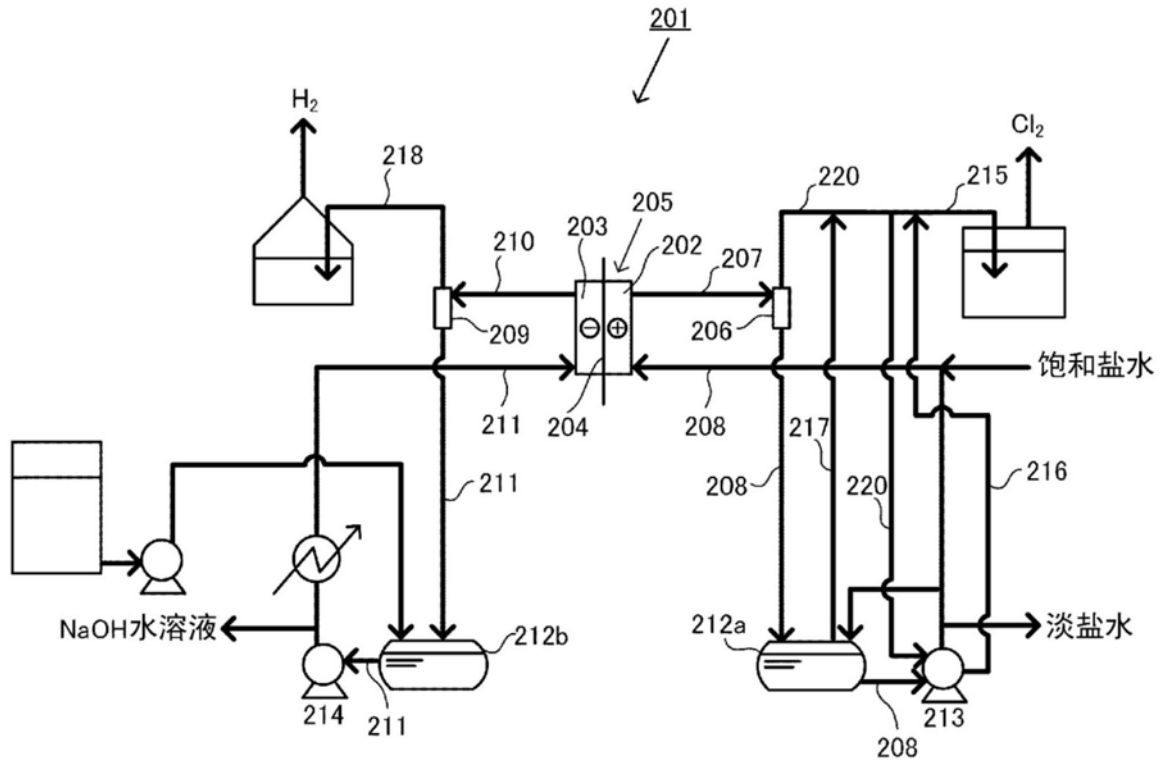


图5