

(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, IT, JM, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

to a reaction tank 20, and producing a sodium hypochlorite solution inside the reaction tank by a reaction of the positive electrode solution, chlorine gas, and the generated sodium hydroxide aqueous solution, which is the negative electrode solution, the process comprises a primary brine generating step for generating a primary brine by dissolving raw salt G, in which sodium chloride is the main component, in purified water B, and a chelation step for performing chelation treatment on the primary brine to generate a secondary brine A, and the salt decomposition rate is made to be in the range of 80-95%.

(57) 要約 : 有効塩素濃度が高い次亜塩素酸ナトリウム溶液を、オンサイト設備により低コストで製造できる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法および製造装置を提供する。イオン交換膜1により陽極室2と陰極室3とに区画された電解槽10の、陽極室に塩化ナトリウム水溶液である二次塩水を供給し、電気分解後の陽極室内の陽極液および生成塩素ガス、並びに、陰極室内の生成水酸化ナトリウム水溶液を反応槽20に導入して、反応槽内での陽極液、塩素ガスおよび陰極液である生成水酸化ナトリウム水溶液の反応により次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造するにあたり、精製水Bに対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩Gを溶解して一次塩水を生成する一次塩水生成工程と、一次塩水に対しキレート処理を行って二次塩水Aを生成するキレート処理工程と、を含み、塩の分解率を80~95%の範囲とする。

明 細 書

発明の名称：

次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法および次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置（以下、単に「製造方法」および「製造装置」とも称する）に関する。本発明は、詳しくは、電解槽の隔膜にイオン交換膜を使用し、電解槽で生成した水素を除く電解生成物を反応槽にて混合してオンサイトで次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する方法および装置において、より高濃度の次亜塩素酸ナトリウムを得るための技術に関する。

背景技術

[0002] 次亜塩素酸ナトリウムは、代表的な漂白剤や殺菌剤として、上下水の処理や排水の処理等、各方面で利用されている。次亜塩素酸ナトリウムの製造方法としては、食塩水の電気分解で得られた塩素と水酸化ナトリウム水溶液とを反応槽内で反応させて製造する方法や、塩化ナトリウム水溶液を無隔膜電解槽において電気分解して、無隔膜電解槽中で次亜塩素酸ナトリウムを直接製造する方法が一般的である。

[0003] 後者の方法においては、電解槽が無隔膜であるために、生成した次亜塩素酸ナトリウムが陰極上で食塩に還元されること、および、生成した次亜塩素酸ナトリウムが陽極酸化されて有効な酸化力のない塩素酸ナトリウムに変換されてしまうことから、高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を得ることが困難である。そのため、この製造方法を用いた次亜塩素酸ナトリウムの用途としては、発電プラントの熱交換水や回転機器の軸冷却水、バラスト水処理における海水中の生物の成長・付着防止、上下水道処理および廃水処理などの、高濃度が要求されないものが一般的である。

[0004] 一方、前者の製造方法が適用される用途としては、食塩電解プラントにおける一般的な高濃度次亜塩素酸ナトリウムの製造方法が代表的である。食塩

電解プラントにおいては、安定かつ高効率なプラント操業を保つために、原料塩や原料水に含まれる金属不純物や不要な陰イオンを高度に除去する塩水精製システムや、電解後に濃度が低下した食塩水を再利用するために電解後の塩水に含まれる次亜塩素酸および塩素酸を分解除去し再精製するシステムが必須であり、設備が大掛かりなものになる。

[0005] 食塩電解プラントの主目的は、次亜塩素酸ナトリウムの製造ではなく、工業的に用途が多い水酸化ナトリウムおよび塩素ガスの製造であり、石油化学コンビナートに含まれるプラントである場合が多く、水酸化ナトリウム換算で年間数万トン～数十万トンを製造する大規模なプラントが多い。食塩電解プラントの数は、高濃度次亜塩素酸ナトリウムを必要とする上水場などの数と比較して圧倒的に少ないことから、上水の滅菌に必要な塩素ガスまたは次亜塩素酸ナトリウムを、上水場まで輸送して貯蔵する必要性が生じる。このため、貯蔵設備からの液漏れなどによる人的災害や環境破壊の危険性を、常にはらむものとなっている。特に、塩素ガスについては、輸送に使用するタンクローリーの交通事故により環境へ飛散する大事故が各国で発生しており、塩素ガスの輸送に関する法律を厳格化する動きが活発化している。

[0006] このような状況の下、上水場などの次亜塩素酸ナトリウム利用施設に小型の次亜塩素酸ナトリウム製造用の電解装置を設置して、必要な時に必要な量の次亜塩素酸ナトリウムを製造するオンサイト型高濃度次亜塩素酸ナトリウムの製造方法が提案されている。

[0007] 例えば、特許文献1には、陽陰極間に陽イオン交換膜を設けた電解槽を使用し、陽極室に塩化アルカリ溶液、陰極室に水を添加しながら電解を行い、電解槽より排出される陽極液と、苛性アルカリ溶液である陰極液と、塩素ガスとを混合して所定の有効塩素濃度を有する次亜塩素酸アルカリ溶液を製造する技術が記載されている。

[0008] また、特許文献2には、イオン交換膜により陽極室と陰極室とに区画された電解槽の、陽極室にアルカリ金属塩化物水溶液、陰極室に純水を供給して電気分解を行い、電気分解後の陽極室内の陽極液および生成塩素ガス、並び

に、陰極室内の生成アルカリ金属水酸化物水溶液を反応槽に導入して次亜塩素酸ナトリウムを製造するにあたり、イオン交換膜として、食塩または塩化カリウム電解用の高濃度苛性アルカリ生成用イオン交換膜を用いるとともに、反応槽に導入する前の陽極液若しくはアルカリ金属水酸化物水溶液、または、反応槽に導入された陽極液、塩素ガスおよびアルカリ金属水酸化物水溶液の混合物に対し、水を添加する技術が記載されている。

先行技術文献

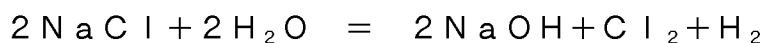
特許文献

- [0009] 特許文献1：特開昭61-18495号公報
特許文献2：特開2013-96001号公報

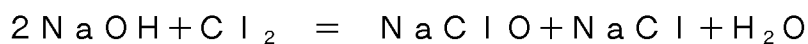
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 一般的な食塩電解プラントでは、食塩水を電気分解することにより得られた塩素ガスと水酸化ナトリウムとを反応させて、次亜塩素酸ナトリウムを製造する。電解槽の陽極室と陽極液貯留槽との間で陽極液である塩水が循環すると同時に、陽極室、陽極液循環配管、あるいは陽極液貯留槽に、塩水精製器で精製した二次塩水が供給される。また、電解槽の陰極室と陰極液貯留槽との間で陰極液である水酸化ナトリウム水溶液が循環すると同時に、陰極室、陰極液循環配管、あるいは陰極液貯留槽に精製水が供給される。電解槽における反応は、下記式により表される。



一方、電解槽で生成した水酸化ナトリウムと塩素ガスとの反応により、反応槽で次亜塩素酸ナトリウム溶液が生成される。この反応槽における反応は、下記式により表される。



- [0011] このように水酸化ナトリウムと塩素ガスとを接触させて次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成する方法では、特許文献1や特許文献2に記載された技術と

比較して、有効塩素濃度が高く、食塩濃度が低い次亜塩素酸ナトリウム溶液を容易に生成できる。塩の分解率は40%程度である。陽極室から排出される、電解で食塩を消費した塩水は、脱塩素処理工程を経て再利用される。脱塩素処理工程は、塩酸や水酸化ナトリウム水溶液、亜硫酸ソーダなどの薬液を多量に使用し、これらに応じたタンク、ポンプなどの機器類も多い。そのため、この設備をオンサイト型の次亜塩素酸ナトリウム製造設備に適用する場合、フットプリント、初期コストおよびランニングコストが高くなってしまいう問題点があった。

[0012] 特許文献1に記載された技術によれば、陽イオン交換膜を用いた電解槽から排出される塩化アルカリ溶液である陽極液と、苛性アルカリ溶液である陰極液と、塩素ガスとを混合して、有効塩素濃度2～6質量%の次亜塩素酸アルカリ液を製造することが可能である。陽極液は、陰極液と塩素ガスと共に次亜塩素酸アルカリ溶液に混合されるため、脱塩素処理工程が不要となる。しかしながら、この方法では、陽極液により次亜塩素酸ナトリウム溶液が希釈されることと共に、陰極で生成する水酸化ナトリウム水溶液の濃度が低いことから、次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度を高めることができない。

[0013] また、特許文献2に記載された技術によれば、イオン交換膜により区画された陽極室と陰極室から排出される塩素ガス、陽極液および陰極液を反応槽で反応させて、次亜塩素酸ナトリウムを製造することが可能である。この方法においても、特許文献1と同様に脱塩素処理工程が不要となる。この方法では、陰極で生成する水酸化ナトリウム水溶液の濃度が高く、特許文献1と比較して有効塩素濃度の高い次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成できるが、陽極室から排出される、電解で食塩を消費した塩水が反応槽に流入することから、食塩濃度が低い次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造することができない。さらに、陽極液に含まれる塩素酸も次亜塩素酸ナトリウム溶液と混合されるため、塩素ガスと水酸化ナトリウム水溶液とを接触させる方法と比較して、塩素酸濃度の高い次亜塩素酸ナトリウム溶液しか生成できないという難点も

有している。

[0014] 日本水道協会規格（JWWA K120：2008）における水道用次亜塩素酸ナトリウムの項では、次亜塩素酸ナトリウム溶液の等級は、有効塩素濃度、遊離アルカリ、臭素酸、塩素酸および食塩の濃度によって定義されている。有効塩素濃度12%以上である次亜塩素酸ナトリウムの3級相当は、食塩濃度が12.5%以下と規定されている。よって、ユーザーが3級相当の次亜塩素酸ナトリウムを要求する場合、特許文献2に示された方法では対応ができないことが課題である。

[0015] 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度を高めると、食塩の溶解度が低下する。高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成する場合や、生成した次亜塩素酸ナトリウム溶液が低温になる場合には、食塩が析出して配管の閉塞などのトラブルを誘発する危険性もある。次亜塩素酸ナトリウム溶液を冷却しながら遠心分離することで食塩濃度を低減することは可能であるが、設備が過大になりフットプリントやコストも増大することから、オンサイト設備に組み込むことは好ましくない。

[0016] そこで、本発明の目的は、上記の問題を解消して、有効塩素濃度が高い次亜塩素酸ナトリウム溶液を、オンサイト設備により低コストで製造できる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法および製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 上記の問題に対し、塩分解率を可能な限り上げることで次亜塩素酸ナトリウム溶液中の塩濃度を低減することも考えられるが、塩の分解率を単に上げても、陽極液内の食塩濃度が低下することにより、槽電圧の上昇やイオン交換膜におけるブリスター形成を引き起こし、継続した安定稼働が困難となるという別の問題を生ずる。また、塩の分解率はイオン交換膜を介した水の移動量にも影響を与えることから、系内の水バランスも従来のプロセスと著しく変化するため、従来の知見をそのまま適用することは困難である。

[0018] さらに、陽極液に供給される塩水中には、原塩に起因する不純物も含まれる。このうち代表的な不純物であるカルシウムやマグネシウムは、塩水精製

器で除去することができる。しかし、例えば、原塩に含まれる臭素は塩水精製器で除去することができずに、陽極液、さらには次亜塩素酸ナトリウム溶液中に、発がん性のある臭素酸として混入することから、日本水道協会規格（JWWA K120：2008）における水道用次亜塩素酸ナトリウムの項でも、基準値が設けられている。したがって、塩の分解率を高めるには、適切な原塩の選択も課題となる。

[0019] このような点から、本発明者らは、鋭意検討した結果、原塩から塩化ナトリウム水溶液を生成する工程を改良するとともに、電気分解によって得られた陽極液、塩素ガスおよび水酸化ナトリウム水溶液の反応により反応槽で次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する際の塩の分解率を高めることにより、高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造することが可能となることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0020] すなわち、本発明の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法は、イオン交換膜により陽極室と陰極室とに区画された電解槽の、該陽極室に塩化ナトリウム水溶液である二次塩水を供給し、電気分解後の該陽極室内の陽極液および生成塩素ガス、並びに、該陰極室内の生成水酸化ナトリウム水溶液を反応槽に導入して、該反応槽内での陽極液、塩素ガスおよび陰極液である生成水酸化ナトリウム水溶液の反応により次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造するにあたり、

精製水に対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩を溶解して一次塩水を生成する一次塩水生成工程と、

前記一次塩水に対しキレート処理を行って前記二次塩水を生成するキレート処理工程と、を含み、

塩の分解率を80～95%の範囲とすることを特徴とするものである。

[0021] 本発明の製造方法においては、前記イオン交換膜として、スルホン酸層とカルボン酸層とで構成された二層膜を用いることが好ましい。

[0022] また、本発明の製造方法においては、前記陽極室と前記反応槽との間に、前記陽極液を該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第一の切

替手段を設け、該陽極液の一部あるいは全量を該反応槽へ導入せずに次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行うことが好ましく、前記陽極室と前記反応槽との間に、前記塩素ガスを該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第二の切替手段を設け、該塩素ガスの一部あるいは全量を塩素ガス使用施設に供給しつつ次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行うことも好ましい。

[0023] さらに、本発明の製造方法においては、2個以上の前記電解槽を用いて、1個以上の該電解槽から得られる前記塩素ガスを塩素ガス使用施設に供給するとともに、1個以上の該電解槽から得られる前記塩素ガスを用いて次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造することができる。

[0024] さらにまた、本発明の製造方法においては、前記反応槽に精製水を導入して、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を調整することが好ましい。本発明の製造方法においては、前記反応槽で生成する次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素濃度を8%以上とすることができる。

[0025] さらにまた、本発明の製造方法においては、原料水を、陽イオン交換樹脂で処理して前記精製水を生成する陽イオン交換工程を含むことが好ましい。この場合、前記陽イオン交換工程において軟水器を用いることも好ましい。

[0026] さらにまた、本発明の製造方法においては、製造施設の外部と通信可能な自動制御装置からの指示に基づき、スイッチ操作または外部信号により前記第一の切替手段および／または前記第二の切替手段を作動させるものとすることができる。

[0027] さらにまた、本発明の製造方法においては、次亜塩素酸ナトリウム溶液の使用施設の近傍で、オンサイトで次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造することができる。

[0028] さらにまた、本発明の製造方法においては、前記電解槽の近傍に、前記陽極液を貯留する陽極液貯留槽および前記陰極液を貯留する陰極液貯留槽を設け、該陽極液貯留槽および該陰極液貯留槽の底部を、該電解槽の1/2高さの位置よりも上方に配置して、該陽極液および該陰極液をそれぞれ、該陽極液貯留槽と前記陽極室との間、および、該陰極液貯留槽と前記陰極室との間

で、重力差によって循環させることも好ましい。

[0029] 本発明の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置は、イオン交換膜により陽極室と陰極室とに区画され、塩化ナトリウム水溶液である二次塩水が供給される電解槽と、電気分解後における該陽極室および該陰極室内の生成物が導入される反応槽と、を備え、該反応槽内での反応により次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する装置であって、

精製水に対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩を溶解して一次塩水を生成する一次塩水生成部と、

前記一次塩水に対しキレート処理を行って前記二次塩水を生成するキレート処理部と、を含み、

塩の分解率が80～95%の範囲で運転されることを特徴とするものである。

[0030] 本発明の製造装置においては、前記イオン交換膜が、スルホン酸層とカルボン酸層とで構成された二層膜であることが好ましい。

[0031] また、本発明の製造装置においては、前記陽極室と前記反応槽との間に、該陽極室内の陽極液を該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第一の切替手段を備えることが好ましく、前記陽極室と前記反応槽との間に、該陽極室内で生成する塩素ガスを該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第二の切替手段を備えることも好ましい。

[0032] さらに、本発明の製造装置においては、2個以上の前記電解槽を備えるとともに、1個以上の該電解槽から得られる塩素ガスを塩素ガス使用施設に供給するための塩素ガス供給路を有するものとすることができる。

[0033] さらにまた、本発明の製造装置においては、前記反応槽に精製水を導入するための精製水導入路を有することが好ましい。本発明の製造装置は、有効塩素濃度が8%以上である次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造に好適に用いられる。

[0034] さらにまた、本発明の製造装置においては、原料水を、陽イオン交換樹脂で処理して前記精製水を生成する陽イオン交換処理部を含むことが好ましい

。この場合、前記陽イオン交換処理部が軟水器からなることも好ましい。

[0035] さらにまた、本発明の製造装置においては、製造施設の外部と通信可能な自動制御装置を介して、スイッチ操作または外部信号により前記第一の切替手段および／または前記第二の切替手段が作動可能に形成されているものとすることができる。

[0036] さらにまた、本発明の製造装置は、好適には、次亜塩素酸ナトリウム溶液の使用施設の近傍に設置されて、オンサイトでの次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造に用いられるものである。

[0037] さらにまた、本発明の製造装置においては、前記電解槽の近傍に、陽極液を貯留する陽極液貯留槽および陰極液を貯留する陰極液貯留槽を有し、該陽極液貯留槽および該陰極液貯留槽の底部が、該電解槽の1/2高さの位置よりも上方に配置されていることが好ましい。

発明の効果

[0038] 本発明によれば、有効塩素濃度が高い次亜塩素酸ナトリウム溶液を、オンサイト設備により低コストで製造できる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法および製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本発明に用いる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置の一例を示す装置構成図である。

[図2]本発明に用いる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置の別形態を概略的に示す装置構成図である。

[図3]脱塩素処理工程を有する次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置を基準とした、本発明における塩の原単位比と塩の分解率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0041] 図1は、本発明に用いる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置の一例を示

す装置構成図である。図2は、本発明に用いる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置の別形態を概略的に示す装置構成図である。

- [0042] 本発明は、次亜塩素酸ナトリウム溶液の使用施設の近傍で、オンサイトで次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造することができる方法および装置の改良に係るものである。本発明においては、イオン交換膜により陽極室と陰極室とに区画された電解槽の、陽極室に塩化ナトリウム水溶液である二次塩水を供給し、電気分解後の陽極室内の陽極液および生成塩素ガス、並びに、陰極室内の生成水酸化ナトリウム水溶液を反応槽に導入して、反応槽内での陽極液、塩素ガスおよび陰極液である生成水酸化ナトリウム水溶液の反応により、高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する。
- [0043] 本発明においては、塩の分解率を80～95%の範囲とするとともに、陽極室に供給する二次塩水を原塩から生成するにあたり、精製水に対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩を溶解して一次塩水を生成した後（一次塩水生成工程）、この一次塩水に対しキレート処理を行って二次塩水を生成する（キレート処理工程）。これにより、有効塩素濃度が高い次亜塩素酸ナトリウム溶液を、オンサイト設備により低コストで製造することが可能となった。
- [0044] 本発明において次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する際の塩の分解率は、80～95%の範囲とすることが必要であり、82～93%とすることが好ましい。塩の分解率を80%未満とすると、陽極液を排水せずに反応槽に導入して次亜塩素酸ナトリウムを製造する場合に、高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成することが困難となる。また、以下に詳述するように、陽極液を排水しつつ次亜塩素酸ナトリウムを製造する場合に塩の分解率を80%未満とすると、経済性が確保できない。一方、塩の分解率を95%超とすると、陽極液を、反応槽に導入する場合であっても排水する場合であっても、装置の電圧上昇が顕著となり、実質上、運転を継続できなくなる。
- [0045] ここで、陽極液を反応槽に導入せずに排水する場合、排水される陽極液の温度は50℃から80℃で、pHは4～5であり、塩素ガスが溶存している

。陽極液をそのまま廃水処理設備に送ることは、設備の耐熱性や塩素臭気が発生する点から好ましくない。そのため、陽極液を排水する際は、曝気して塩素を追い出し、冷却やpH調整などの工程を経て廃水処理設備に送る必要がある。よって、経済性を考慮すると、塩の分解率を高めて、排水量を減らすことが好ましい。

[0046] 脱塩素処理工程がある場合、脱塩素処理を経た陽極液は塩の溶解に再利用されるため、塩の原単位を低く抑えることができる。一方、前述したように、脱塩素処理工程では塩酸や水酸化ナトリウム水溶液、亜硫酸ソーダなどの薬液を多量に使用するので、脱塩素処理工程のための設備を設ける場合、これらに応じたタンクやポンプなどの機器類も多くなる。そのため、この設備をオンサイト型の次亜塩素酸ナトリウム製造設備に適用する場合、フットプリントが大きくなり、初期コストおよびランニングコストが高くなる。本発明では、脱塩素処理工程を用いないので、これに伴う機器類および薬液の使用がないことから、フットプリント、初期コストおよびランニングコストは抑えることができるが、陽極液に含まれる塩は、製品である次亜塩素酸ナトリウム溶液に混入するか、または、排水されることで系外に排出されるため、塩の原単位が高くなってしまふ。

[0047] 脱塩素処理工程を排して薬液の使用量を低減することによるコストダウンの効果と、塩の原単位の上昇および陽極液を排水する際の処理に関わるコストアップのデメリットとを詳細に比較した結果、脱塩素処理工程がある場合と比較して塩の原単位を25%増以下にすることが、コスト面での効果の点から、好ましいことがわかった。図3は、脱塩素処理工程を有する次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置を基準とした、本発明における塩の原単位比と塩の分解率との関係を示すグラフである。図3によれば、脱塩素処理工程を有する設備と比較して塩の原単位の増加量を25%以下にするには、塩の分解率を80%以上にする必要がある。

[0048] また、本発明における上記二次塩水の生成は、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置の主要部に併設して、原塩から二次塩水を製造するための塩水製

造ユニットを設けることで実施することができ、オンサイトで使用可能なコンパクトな製造プラントとすることができる。具体的には、本発明に係る塩水製造ユニットは、精製水に対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩を溶解して一次塩水を生成する一次塩水生成部と、この一次塩水に対しキレート処理を行って二次塩水を生成するキレート処理部と、を基本構成として含むものである。

[0049] [一次塩水生成工程]

上述したように、本発明においては、二次塩水 A を生成するに際し、まず、精製水 B に対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩 G を溶解して、室温における飽和塩水である一次塩水 H を生成する。精製水 B に対する原塩 G の溶解は、塩溶解槽 30 において行うことができる。

[0050] 原塩 G としては、天日塩および岩塩のいずれを用いてもよい。これら原塩 G を原料として用いてさらに精製を行い、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの金属不純物がある程度除いた精製塩を用いることが、より好ましい。塩水中の代表的な不純物であるカルシウムやマグネシウムはイオン交換膜の性能を低下させるため、陽極室に供給する塩水を精製して、イオン交換膜の使用基準に応じたレベルまで、不純物濃度を低減することが好ましい。なお、陽イオンであるカルシウムやマグネシウムの除去には、キレート樹脂を使用することがある。また、原塩に含まれる臭素は、製造される次亜塩素酸ナトリウム溶液中に臭素酸として混入することから、JWWA K120:2008 に示される一級相当の臭素酸濃度を有する次亜塩素酸ナトリウム溶液を得る観点からは、原塩中の臭素イオン濃度を 100 mg/kg 未満、特には、 69 mg/kg 以下程度とすることが好ましい。

[0051] また、精製水 B としては、通常使用される工業用精製水を使用してもよく、一次塩水生成部に先立って、原料水を陽イオン交換樹脂で処理して精製水を生成する陽イオン交換処理部 40 を設けることで、オンサイト設備において原料水 I から生成した精製水 B を使用してもよい。すなわち、本発明は、上記一次塩水生成工程に先立って、原料水 I を、陽イオン交換樹脂で処理し

て精製水を生成する陽イオン交換工程を含むものであってもよい。この陽イオン交換工程により、原料水中に含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオンおよびその他の重金属イオンを吸着除去して、ナトリウムイオンや水素イオンと交換することで、原料水 I よりも硬度の低下した、軟水である精製水 B を得ることができる。

[0052] 上記陽イオン交換工程において使用する原料水 I としては、次亜塩素酸ナトリウム溶液の使用施設の近傍の、オンサイトでの製造場所で入手可能な水道水や井水（地下水）、工業用水等を用いることができる。

[0053] また、上記陽イオン交換工程において使用する陽イオン交換樹脂としては、特に制限はなく、Na型でもH型でもよい。

[0054] 本発明においては、上記陽イオン交換工程を行うための陽イオン交換処理部 40 として、陽イオン交換樹脂単独ではなく、陽イオン交換樹脂を用いた軟水器を使用することもできる。陽イオン交換樹脂の劣化時の再生については、劣化した陽イオン交換樹脂を新規な陽イオン交換樹脂に交換する方法であってもよいが、軟水器を用いる場合は、軟水器に付属している再生機構および塩を使って再生する方法を用いてもよい。

[0055] [キレート処理工程]

本発明においては、上記工程で得られた一次塩水 H に対しキレート処理を行って、二次塩水 A を生成する。一次塩水 H に対しキレート処理を行うことで、原塩 G から持ち込まれたカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンを一次塩水中より除去して、清浄な二次塩水 A を生成することができる。一次塩水 H のキレート処理は、塩水精製器 50 において行うことができる。

[0056] 次に、本発明における次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造工程について説明する。まず、図 1 に示す製造装置において、イオン交換膜 1 により陽極室 2 と陰極室 3 とに区画された電解槽 10 の、陽極室 2 に上記で生成した二次塩水 A を供給するとともに、陰極室 3 に精製水 B を供給して、電気分解を行う。その後、電気分解後の陽極室 2 内の陽極液 C および生成塩素 (Cl_2) ガス D、並びに、陰極室 3 内の生成水酸化ナトリウム水溶液 E を反応槽 20 に導

入して、反応槽 20 内での陽極液 C、塩素ガス D および水酸化ナトリウム水溶液 E の反応により、次亜塩素酸ナトリウム溶液 F を製造する。ここで、陽極液 C とは、電解後の、例えば、濃度 100 g / リットル未満に濃度が低下した塩水である。

[0057] 本発明によれば、上記構成により、有効塩素濃度が高い次亜塩素酸ナトリウム溶液を、オンサイトのコンパクトな製造設備において、安定的かつ効率的に、低コストで製造することができるものであり、次亜塩素酸ナトリウムの消費場所において、次亜塩素酸ナトリウムを容易に製造することが可能となる。

[0058] ここで、陽極液 C を反応槽 20 に導入する場合、生成する次亜塩素酸ナトリウム溶液が希釈されるため、有効塩素濃度を高めることができない。そのため、陰極液である水酸化ナトリウム水溶液 E の濃度を高めることで反応槽 20 中の水の量を少なくし、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を高める必要がある。陽極液 C を反応槽 20 に導入して塩の分解率を 80 ~ 95 % としたとき、有効塩素濃度 12 % を得るためには、少なくとも水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 22 質量%以上とする必要があった。オンサイト設備は寒冷地に設置されることもあるため、運転停止時の水酸化ナトリウム水溶液の凝固も考慮する必要がある。水酸化ナトリウム水溶液は、濃度が 30 質量%超となると 0 °C 以上で凝固する。運転停止前に精製水を供給して水酸化ナトリウム水溶液を希釈することもできるが、精製水の使用量が増える難点があり、また、適切な精製水添加量の管理が必要となる。このことから、陽極液 C を反応槽 20 に導入する場合の水酸化ナトリウム水溶液の濃度範囲は、22 ~ 30 質量%とすることが好ましい。

[0059] 一方、陽極液 C を反応槽 20 に導入せずに塩の分解率を 80 ~ 95 % としたとき、有効塩素濃度 12 % を得るためには、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を少なくとも 16 質量%以上とする必要があった。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を高めると、次亜塩素酸ナトリウム溶液を高濃度化できる。しかし、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 23 質量%超とすると、次亜塩素酸ナト

リウム溶液中に塩が析出する場合があった。このことから、陽極液Cを反応槽20に導入する場合の水酸化ナトリウム水溶液の濃度範囲は、16～23質量%とすることが好ましい。

[0060] また、本発明においては、図示するように、陽極室2と反応槽20との間に、陽極液Cを陽極室2から反応槽20へ導入するか否かを切り替える第一の切替手段4を設けることが好ましく、これにより、陽極液Cの一部あるいは全量を反応槽20へ導入せずに、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行うことができる。このように陽極液Cの導入を制御できる第一の切替手段4を設けることで、要求に応じて食塩濃度および塩素酸濃度の異なる次亜塩素酸ナトリウム溶液を選択して製造することが可能となる。

[0061] さらに、本発明においては、陽極室2と反応槽20との間に、塩素ガスDを陽極室2から反応槽20へ導入するか否かを切り替える第二の切替手段5を設けることができ、これにより、塩素ガスDの一部あるいは全量を塩素ガス使用施設に供給しつつ、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行うことができる。このように塩素ガスDの導入を制御できる第二の切替手段5を設けることで、要求に応じて塩素ガスDを使用施設に供給しつつ、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行うことが可能となる。

[0062] 上記第一および第二の切替手段4, 5は、手動バルブ、電動バルブまたはエア駆動バルブ等により構成される。例えば、第一および第二の切替手段4, 5が電動バルブやエア駆動バルブにより構成される場合には、これら第一および第二の切替手段4, 5は、製造施設の外部と通信可能な自動制御装置からの指示に基づき、スイッチ操作または外部信号により作動可能に構成することができる。このような自動制御装置としては、例えば、三菱電機(株)製のMELSEC-Qシリーズや、SIEMENS社製のSIMATIC S7などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。例えば、浄水場などの水処理プラントの一設備として次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行う場合には、自動制御装置は、水処理プラントの中央制御システムからの外部信号に基づき作動させることができる。また、第一の切替手

段4は次亜塩素酸ナトリウム溶液や食塩濃度などの測定結果に応じて、第二の切替手段5は処理水への塩素ガスの注入の要否に応じて、現場の運転員が現場スイッチなどにより作動させるものとしてもよい。

[0063] また、本発明においては、反応槽20に精製水Bを導入するための精製水導入路を設けることが好ましく、これにより、反応槽20で次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成する際に、反応槽20に精製水Bを供給して、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を調整することができる。例えば、有効塩素濃度15%の次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造するには、陽極液Cおよび陰極液である水酸化ナトリウム水溶液Eの濃度を合わせこみ、精製水Bを供給して、有効塩素濃度8%とすることができる。有効塩素濃度が高いと、その分解に伴う塩素酸生成量が多くなる。次亜塩素酸ナトリウムの分解が早い高温地域や夏季において、次亜塩素酸ナトリウム溶液を希釈することは、塩素酸濃度の上昇を抑制する点で有効である。有効塩素濃度1~8%の次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する際には、塩水中の不純物に対する耐性の高いスルホン酸層から構成される単層のイオン交換膜を用いることが可能であり、不純物の少ない精製塩を使用すれば、塩水の精製工程を簡素化することができる。

[0064] 本発明によれば、反応槽20において、有効塩素濃度が8%以上、特に12~15%である次亜塩素酸ナトリウム溶液を、容易に製造することができる。

[0065] 本発明においては、図示するように、電解槽10の近傍に、陽極液Cを貯留する陽極液貯留槽6および陰極液である水酸化ナトリウム水溶液Eを貯留する陰極液貯留槽7を設け、陽極液貯留槽6および陰極液貯留槽7の底部6b, 7bを、電解槽10の1/2高さの位置よりも上方に配置することが好ましい。このような配置として、陽極液貯留槽6と陽極室2との間、および、陰極液貯留槽7と陰極室3との間を配管で連通させることで、ポンプなどの流動手段を設けなくても、陽極液Cおよび水酸化ナトリウム水溶液Eをそれぞれ、陽極液貯留槽6と陽極室2との間、および、陰極液貯留槽7と陰極室3との間で重力差によって循環させることができる。陽極液貯留槽6と陽

極室 2 との間、および、陰極液貯留槽 7 と陰極室 3 との間には、さらにポンプなどの流動手段を設けてもよく、限定されるものではない。

[0066] 本発明において、電解槽 10 におけるイオン交換膜 1 としては、いかなるものを用いてもよいが、スルホン酸層（陽極側）とカルボン酸層（陰極側）とで構成された二層膜を用いることが好ましい。このような二層膜を用いることで、カルボン酸層が陰極側から拡散してくる水酸化物イオンの拡散を抑えるので、高効率な製造が可能となる。このような二層膜としては、例えば、ケマーズ社製のナフィオン（登録商標）N2050、AGC社製のフレミオン（登録商標）F-9010、旭化成社製のアシプレックス（登録商標）F7001 などがある。

[0067] また、本発明で用いる製造装置において、イオン交換膜 1 によって区画された電解槽 10 の陽極室 2 には、例えば、チタン等の金属基体上に白金族金属の酸化物を含む電極触媒物質の被覆が形成されてなる陽極を設けることができる。一方、陰極室 3 には、ニッケルやステンレス、チタンからなるか、または、これらの金属に、水素過電圧を低下させるとともに長期的な耐久性に優れた陰極活性物質の被覆が形成されてなる陰極を設けることができる。

[0068] 本発明において、水酸化ナトリウム水溶液 E は、次亜塩素酸ナトリウム溶液の目的生成量に応じて、濃度および流量を制御しつつ、電解槽 10 に供給することができる。また、電解槽 10 に精製水 B を導入する場合には、精製水 B についても同様に、次亜塩素酸ナトリウム溶液の目的生成量および濃度に応じて、流量を制御することができる。

[0069] 陰極室 3 の上部からは、生成した水酸化ナトリウム水溶液 E および水素ガス K が取り出され、このうち陰極液である水酸化ナトリウム水溶液 E は反応槽 20 に供給され、水素ガス K は外部に排出される。また、陽極室 2 の上部からは、電気分解により濃度が低下した塩化ナトリウム水溶液からなる陽極液 C と、塩素ガス D とが取り出され、それぞれ第一および第二の切替手段 4, 5 を介して、反応槽 20 に供給される。

[0070] 反応槽 20 では、塩素と水酸化ナトリウムとが反応して、次亜塩素酸ナト

リウム溶液Fが生成する。ここで、反応槽20から取り出した次亜塩素酸ナトリウム溶液Fは、製品として取り出すとともに、ポンプにより、冷却水Lを用いた冷却装置8に供給して冷却したのち、反応槽20に循環させることで、電解槽10の温度上昇を防止するとともに、生成した次亜塩素酸ナトリウムの分解を防止することができる。

[0071] 図2は、本発明に用いる次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置の別形態を概略的に示す装置構成図である。図示するように、本発明においては、2個以上の電解槽、図示する例では2個の電解槽10A、10Bを配置して、このうち1個以上、図示する例では1個の電解槽10Aから得られる塩素ガスDを塩素ガス使用施設に供給するとともに、残る1個以上、図示する例では1個の電解槽10Bから得られる塩素ガスDを用いて、次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造することもできる。すなわち、複数設けた電解槽のうち、一部の電解槽から得られる塩素ガスを塩素ガス使用施設に供給するための塩素ガス供給路を設けることで、塩素ガス使用施設への塩素ガスの供給と、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造とを、並行して行うことができる。

[0072] 例えば、図2に示すような設備において、電解槽10Aおよび電解槽10Bで得られる生成物から次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造するにあたり、陽極室2Aおよび陽極室2Bで生成した塩素ガスと、陰極室3Aおよび陰極室3Bで生成した水酸化ナトリウム水溶液Eとを反応槽20内で混合して、次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する。有効塩素濃度12%以上の次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造している間に、自動バルブで構成される第二の切替手段5を作動させて、電解槽10Aで生成した塩素ガスDを、系外に取り出すことができる。このとき、陰極室3Aと反応槽20との間に、陰極液を導入するか否かの切替手段（図示せず）を設置して作動させ、陰極室3Aで生成する水酸化ナトリウム水溶液Eを系外に取り出して貯留することも可能である。このように系外に取り出した塩素ガスDは、浄水場などで処理水に直接注入して用いることができる。

実施例

- [0073] 以下、本発明を、実施例を用いてより具体的に説明する。
- [0074] 図1に示す構成の装置において、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。電解槽の電解面積は 8000 cm^2 とし、電解電流は 2400 A とした。電解槽のイオン交換膜としては、スルホン酸層とカルボン酸層とで構成された二層膜であるAGC社製のF-9010を用いた。
- [0075] 精製水に対し、臭素イオン濃度が 50 mg/kg である原塩を溶解して一次塩水を生成した後、得られた一次塩水に対しキレート処理を行って、二次塩水を生成した。なお、原塩中の臭素イオン濃度が 50 mg/kg のとき、後述する実施例1における次亜塩素酸ナトリウム溶液中の臭素酸濃度は 15 mg/kg 、同実施例2における次亜塩素酸ナトリウム溶液中の臭素酸濃度は 18 mg/kg であり、日本水道協会規格（JWWA K120:2008）における水道用次亜塩素酸ナトリウムの1級の基準値である 50 mg/kg を下回る値となった。臭素イオンはアニオンであるため、塩水精製で使用するキレート樹脂では除去することができない。
- [0076] また、精製水を用いて原塩を溶解した塩水の精製前のpHは7.8であった。塩水の精製には、イミノジ酢酸型のキレート樹脂である三菱ケミカル株式会社製のダイヤイオン（登録商標）CR11を使用した。精製前の塩水中のカルシウムおよびマグネシウムの濃度は 16 mg/L 、精製後の塩水中のカルシウムおよびマグネシウムの濃度は $10\text{ }\mu\text{g/L}$ であった。
- [0077] 精製した二次塩水を陽極室に、25質量%の水酸化ナトリウム水溶液を陰極室に、それぞれ張り込んだ後、運転を開始した。運転中の電解液の温度は $75\text{ }^\circ\text{C}$ であり、陰極室に精製水を供給して、陰極室の水酸化ナトリウム水溶液濃度を調整した。次亜塩素酸ナトリウム溶液中の水酸化ナトリウム水溶液濃度が1%となるよう、反応槽への水酸化ナトリウム水溶液の供給量を調整した。反応槽の温度は $30\text{ }^\circ\text{C}$ となるよう冷却を行った。陽極室と反応槽との間に、陽極液を陽極室から反応槽へ導入するか否かを切り替える第一の切替手段を設けて、自動バルブで陽極液の反応槽への導入と排出とを切替えると同時に、陰極室への精製水の供給量を調整することで、各実施例および比較

例の試験を実施した。

[0078] 各実施例では、原塩の溶解用および陰極室への添加用として、精製水を使用した。精製水に代えてイオン交換水を用いることも可能であるが、コストの面からは精製水を利用することが好ましい。精製水中および二次塩水中のシリカ濃度は12 mg/Lであった。なお、意図的に二次塩水中のシリカ濃度が40 mg/Lとなるよう調整して2か月間電解を継続したが、塩素の生成量および電圧は安定していた。ここでは陰極室に精製水を供給して水酸化ナトリウム水溶液の濃度を調整しているが、精製水を反応槽に供給して、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度調整を行ってもよい。

[0079] また、陽極液貯留槽と陽極室との間、および、陰極液貯留槽と陰極室との間は配管で連通させ、ポンプなどの流動手段は設けなかった。陽極液貯留槽および陰極液貯留槽の底部を電解槽の1/2高さの位置よりも上方に配置したところ、陽極液および陰極液はそれぞれ貯留槽と電解槽との間で良好に循環し、運転電圧、運転温度および運転圧力のいずれも安定していた。一方、各貯留槽の底部を電解槽の1/2高さの位置以下に配置したところ、良好な循環が得られず、運転圧力が安定しなかった。

[0080] [実施例1]

反応槽へ陽極液を導入しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を80.4%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を28.0質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ12.2質量%、13.5質量%および0.18質量%であった。反応槽へ陽極液を導入して運転しているため、陽極液の排水量はゼロであった。

[0081] [実施例2]

反応槽へ陽極液を導入しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を89.4%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を26.2質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ12.8質量%、13.0質量%

%および0.17質量%であった。反応槽へ陽極液を導入して運転しているため、陽極液の排水量はゼロであった。

[0082] [実施例3]

陽極液を排水しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を81.1%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を16.3質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ12.3質量%、10.4質量%および0.06質量%であった。陽極液の排水量は9.5L/時であった。

[0083] [実施例4]

陽極液を排水しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を89.1%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を16.0質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ12.0質量%、10.1質量%および0.06質量%であった。陽極液の排水量は6.5L/時であった。

[0084] [実施例5]

陽極液の一部を反応槽に導入すると同時に、陽極液の一部を排水しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。陽極液の反応槽への導入量と排水量との比率を1:1とした。塩の分解率を86.7%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を17.4質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ12.1質量%、11.0質量%および0.08質量%であった。陽極液の排水量は3.7L/時であった。

[0085] [比較例1]

反応槽へ陽極液を導入しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を45.1%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を32.3質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ5.5質量%、18.4質量%および0.12質量%であった。反応槽へ陽極液を導入して運転しているた

め、陽極液の排水量はゼロであった。

[0086] 比較例 1 では、実施例 1 および実施例 2 と比較すると塩の分解率が低いため、次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度が低く、食塩濃度が高かった。

[0087] [比較例 2]

陽極液を排水しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を 47.0%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 16.3 質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ 12.3 質量%、10.1 質量%および 0.04 質量%であった。陽極液の排水量は 27.8 L/時であった。

[0088] 比較例 2 では、実施例 3 および実施例 4 と比較すると、排水量が多い結果となった。

[0089] [比較例 3]

陽極液を排水しながら次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を 96.2%としたとき、電圧上昇が起こり、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度が安定するまでの運転を継続できなかった。運転停止時の陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度は 18.1 質量%であった。塩の分解率が 96%に到達してから停止するまでの 30 分間の間の排水量は 3.5 L/時であった。

[0090] 比較例 3 では、排水量は少ないものの、安定な運転ができなかった。

[0091] [比較例 4]

反応槽へ陽極液を導入しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を 77.9%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 29.3 質量%としたとき、得られた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ 11.3 質量%、14.9 質量%および 0.14 質量%であった。反応槽へ陽極液を導入して運転しているため、陽極液の排水量はゼロであった。

[0092] 比較例 4 では、塩の分解率が低いため、次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有

効塩素濃度 12%を得ることができなかった。

[0093] [比較例 5]

陽極液を排水しながら、次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行った。塩の分解率を 75.6%、陰極液の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 16.5 質量%としたとき、次亜塩素酸ナトリウム溶液中の有効塩素濃度、食塩濃度および塩素酸濃度はそれぞれ 12.1 質量%、10.3 質量%および 0.06 質量%であった。陽極液の排水量は 11.7 L/時であった。

[0094] 比較例 5 では、塩の分解率が低いため、実施例 3 や実施例 4 より排水量が多い結果となった。

[0095] [表1]

	陽極液	塩の分解率 (%)	陰極苛性ソーダ濃度 (質量%)	次亜塩素酸ナトリウム溶液中の各成分の濃度(質量%)			陽極液の排水量 (L/時)	安定性
				有効塩素濃度	食塩濃度	塩素酸濃度		
実施例 1	反応槽へ導入	80.4	28.0	12.2	13.5	0.18	0	電圧上昇無し
実施例 2	反応槽へ導入	89.4	26.2	12.8	13.0	0.17	0	電圧上昇無し
実施例 3	排水	81.1	16.3	12.3	10.4	0.06	9.5	電圧上昇無し
実施例 4	排水	89.1	16.0	12.0	10.1	0.06	6.5	電圧上昇無し
実施例 5	反応槽への導入:排水=1:1	86.7	17.4	12.1	11.0	0.08	3.7	電圧上昇無し
比較例 1	反応槽へ導入	45.1	32.3	5.5	18.4	0.12	0	電圧上昇無し
比較例 2	排水	47.0	16.3	12.3	10.1	0.04	27.8	電圧上昇無し
比較例 3	排水	96.2	18.1	—	—	—	3.5	電圧上昇が見られ、運転を維持できなかった
比較例 4	反応槽へ導入	77.9	29.3	11.3	14.9	0.14	0	電圧上昇無し
比較例 5	排水	75.6	16.5	12.1	10.3	0.06	11.7	電圧上昇無し

[0096] 以上より、陽極液を、反応槽に導入する場合であっても排水する場合であっても、高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造するには、塩の分解率を

80%以上とすることが必要であることがわかった。一方、塩の分解率が95%を超えると電圧上昇が顕著となり、運転を継続できなくなるため、運転の安定性の点から、塩の分解率の上限値は95%とする必要があることが確かめられた。

符号の説明

- [0097] 1 イオン交換膜
- 2, 2 A, 2 B 陽極室
- 3, 3 A, 3 B 陰極室
- 4 第一の切替手段
- 5 第二の切替手段
- 6 陽極液貯留槽
- 6 b 陽極液貯留槽の底部
- 7 陰極液貯留槽
- 7 b 陰極液貯留槽の底部
- 8 冷却装置
- 10, 10 A, 10 B 電解槽
- 20 反応槽
- 30 塩溶解槽
- 40 陽イオン交換処理部
- 50 塩水精製器
- A 二次塩水
- B 精製水
- C 陽極液
- D 塩素ガス
- E 水酸化ナトリウム水溶液
- F 次亜塩素酸ナトリウム溶液
- G 原塩
- H 一次塩水

- I 原料水
- K 水素ガス
- L 冷却水

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とに区画された電解槽の、該陽極室に塩化ナトリウム水溶液である二次塩水を供給し、電気分解後の該陽極室内の陽極液および生成塩素ガス、並びに、該陰極室内の生成水酸化ナトリウム水溶液を反応槽に導入して、該反応槽内での陽極液、塩素ガスおよび陰極液である生成水酸化ナトリウム水溶液の反応により次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造するにあたり、
- 精製水に対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩を溶解して一次塩水を生成する一次塩水生成工程と、
- 前記一次塩水に対しキレート処理を行って前記二次塩水を生成するキレート処理工程と、を含み、
- 塩の分解率を80～95%の範囲とすることを特徴とする次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。
- [請求項2] 前記イオン交換膜として、スルホン酸層とカルボン酸層とで構成された二層膜を用いる請求項1記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。
- [請求項3] 前記陽極室と前記反応槽との間に、前記陽極液を該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第一の切替手段を設け、該陽極液の一部あるいは全量を該反応槽へ導入せずに次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行う請求項1または2記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。
- [請求項4] 前記陽極室と前記反応槽との間に、前記塩素ガスを該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第二の切替手段を設け、該塩素ガスの一部あるいは全量を塩素ガス使用施設に供給しつつ次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造を行う請求項1～3のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。
- [請求項5] 2個以上の前記電解槽を用いて、1個以上の該電解槽から得られる前記塩素ガスを塩素ガス使用施設に供給するとともに、1個以上の該

電解槽から得られる前記塩素ガスを用いて次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する請求項 1～4 のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項6] 前記反応槽に精製水を導入して、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を調整する請求項 1～5 のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項7] 前記反応槽で生成する次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素濃度を 8%以上とする請求項 1～6 のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項8] 原料水を、陽イオン交換樹脂で処理して前記精製水を生成する陽イオン交換工程を含む請求項 1～7 のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項9] 前記陽イオン交換工程において軟水器を用いる請求項 8 記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項10] 製造施設の外部と通信可能な自動制御装置からの指示に基づき、スイッチ操作または外部信号により前記第一の切替手段を作動させる請求項 3 記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項11] 製造施設の外部と通信可能な自動制御装置からの指示に基づき、スイッチ操作または外部信号により前記第二の切替手段を作動させる請求項 4 記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項12] 次亜塩素酸ナトリウム溶液の使用施設の近傍で、オンサイトで次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する請求項 1～11 のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項13] 前記電解槽の近傍に、前記陽極液を貯留する陽極液貯留槽および前記陰極液を貯留する陰極液貯留槽を設け、該陽極液貯留槽および該陰極液貯留槽の底部を、該電解槽の 1/2 高さの位置よりも上方に配置して、該陽極液および該陰極液をそれぞれ、該陽極液貯留槽と前記陽極室との間、および、該陰極液貯留槽と前記陰極室との間で重力差に

よって循環させる請求項1～12のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造方法。

[請求項14] イオン交換膜により陽極室と陰極室とに区画され、塩化ナトリウム水溶液である二次塩水が供給される電解槽と、電気分解後における該陽極室および該陰極室内の生成物が導入される反応槽と、を備え、該反応槽内での反応により次亜塩素酸ナトリウム溶液を製造する装置であって、

精製水に対し、塩化ナトリウムが主成分である原塩を溶解して一次塩水を生成する一次塩水生成部と、

前記一次塩水に対しキレート処理を行って前記二次塩水を生成するキレート処理部と、を含み、

塩の分解率が80～95%の範囲で運転されることを特徴とする次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項15] 前記イオン交換膜が、スルホン酸層とカルボン酸層とで構成された二層膜である請求項14記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項16] 前記陽極室と前記反応槽との間に、該陽極室内の陽極液を該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第一の切替手段を備える請求項14または15記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項17] 前記陽極室と前記反応槽との間に、該陽極室内で生成する塩素ガスを該陽極室から該反応槽へ導入するか否かを切り替える第二の切替手段を備える請求項14～16のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項18] 2個以上の前記電解槽を備えるとともに、1個以上の該電解槽から得られる塩素ガスを塩素ガス使用施設に供給するための塩素ガス供給路を有する請求項14～17のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項19] 前記反応槽に精製水を導入するための精製水導入路を有する請求項

14～18のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項20] 有効塩素濃度が8%以上である次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造に用いられる請求項14～19のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項21] 原料水を、陽イオン交換樹脂で処理して前記精製水を生成する陽イオン交換処理部を含む請求項14～20のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項22] 前記陽イオン交換処理部が軟水器からなる請求項21記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

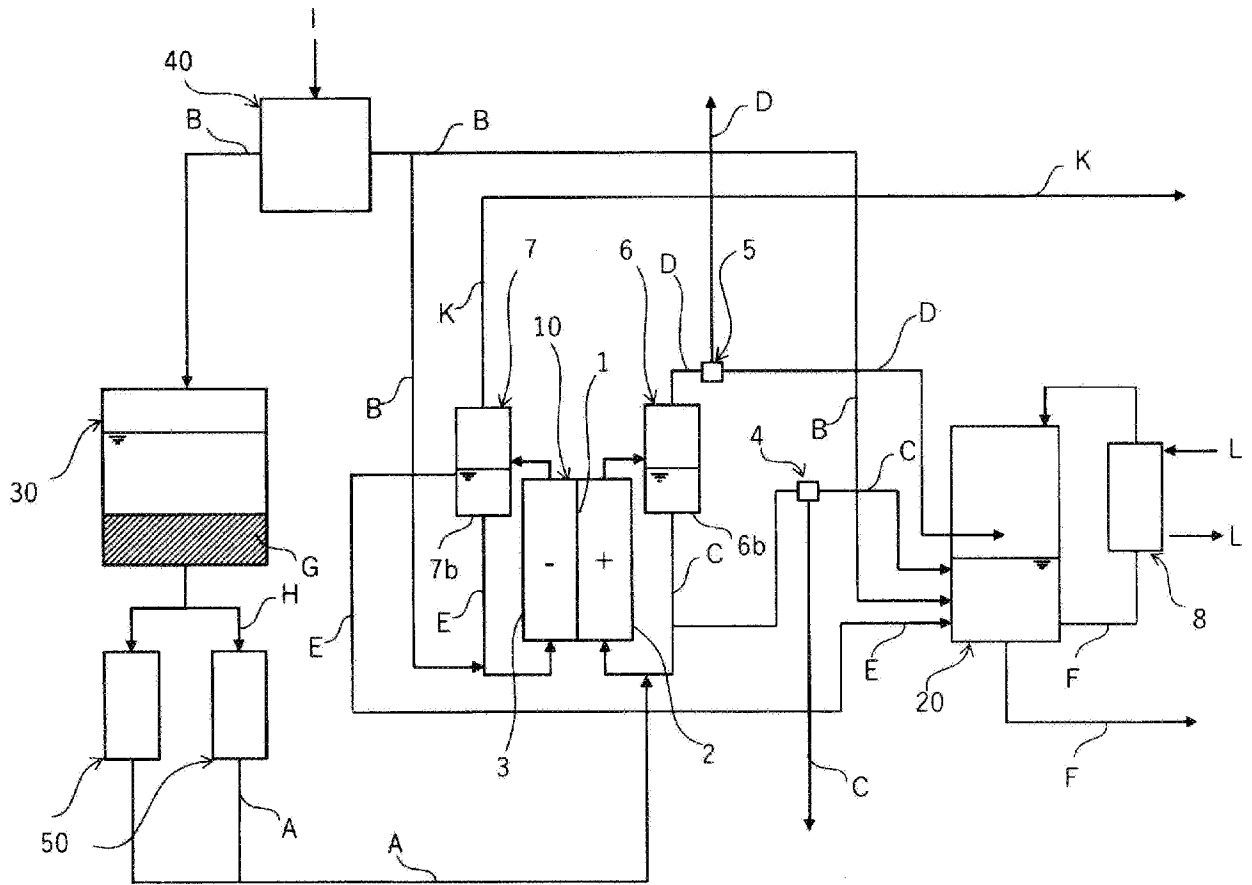
[請求項23] 製造施設の外部と通信可能な自動制御装置を介して、スイッチ操作または外部信号により前記第一の切替手段が作動可能に形成されている請求項16記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項24] 製造施設の外部と通信可能な自動制御装置を介して、スイッチ操作または外部信号により前記第二の切替手段が作動可能に形成されている請求項17記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

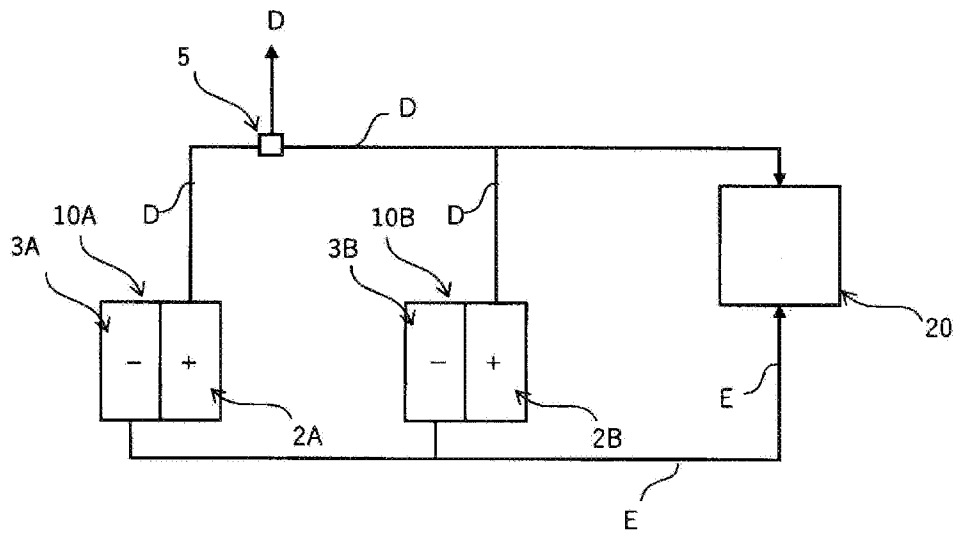
[請求項25] 次亜塩素酸ナトリウム溶液の使用施設の近傍に設置されて、オンサイトでの次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造に用いられる請求項14～24のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

[請求項26] 前記電解槽の近傍に、陽極液を貯留する陽極液貯留槽および陰極液を貯留する陰極液貯留槽を有し、該陽極液貯留槽および該陰極液貯留槽の底部が、該電解槽の1/2高さの位置よりも上方に配置されている請求項14～25のうちいずれか一項記載の次亜塩素酸ナトリウム溶液の製造装置。

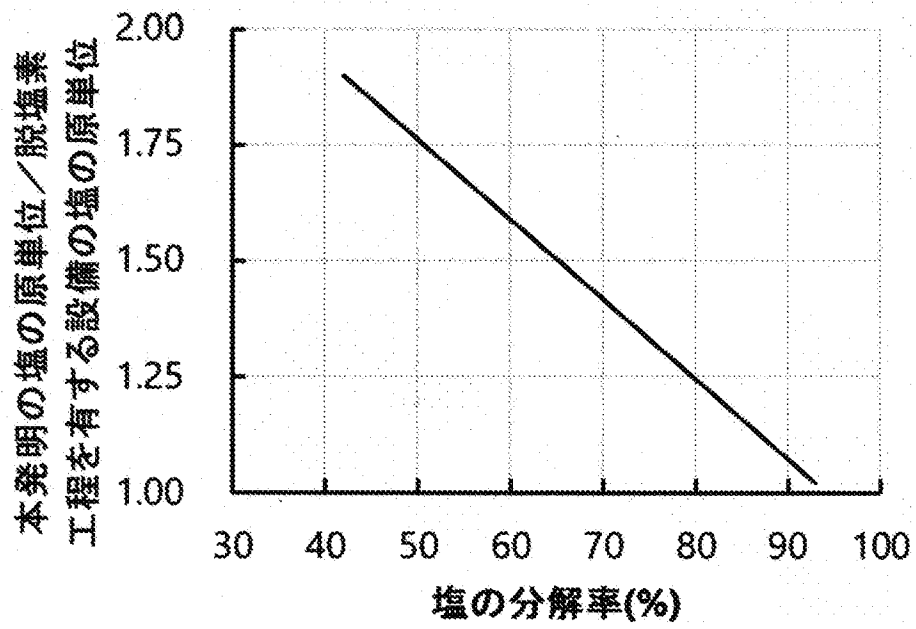
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/012034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C02F 1/42</i>(2006.01)i; <i>C02F 1/461</i>(2006.01)i; <i>C25B 13/08</i>(2006.01)i; <i>C25B 9/00</i>(2021.01)i; <i>C25B 9/13</i>(2021.01)i; <i>C25B 15/02</i>(2021.01)i; <i>C25B 15/08</i>(2006.01)i; <i>C25B 1/26</i>(2006.01)i FI: C25B1/26 C; C02F1/42 A; C02F1/42 H; C02F1/461 Z; C25B9/00 E; C25B9/13; C25B13/08 301; C25B15/02; C25B15/08 302</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B1/00-15/08,C02F1/42,C02F1/461		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
Y A	JP 52-35442 A (GOTO, Nobutaka) 18 March 1977 (1977-03-18) p. 4, lower right column, line 2, p. 5, upper left column	1-6, 8-26 7
Y	JP 61-18495 A (OSAKA SODA CO., LTD.) 27 January 1986 (1986-01-27) p. 3, upper right column, line 15 to lower left column, line 1	1-6, 8-26
Y	US 2007/0251831 A1 (ELECTROLYTIC TECHNOLOGIES CORP.) 01 November 2007 (2007-11-01) paragraphs [0029], [0031]	1-6, 8-26
Y	JP 2013-96001 A (CHLORINE ENGINEERS CORP., LTD.) 20 May 2013 (2013-05-20) paragraphs [0019]-[0022], [0024]	2-4, 6, 10-11, 13, 15-17, 19, 23-24, 26
Y	US 2014/0367247 A1 (SIMPLE SCIENCE LTD.) 18 December 2014 (2014-12-18) paragraph [0035], fig. 1	3-4, 10-11, 13, 16-17, 23-24, 26
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 May 2022		Date of mailing of the international search report 07 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/012034

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 207331079 U (CHINA INSTITUTE OF WATER RESOURCES AND HYDROPOWER RESEARCH) 08 May 2018 (2018-05-08) claim 1, fig. 1	13, 26
A	畔上達紀,ほか. オンサイト型次亜塩素酸水生成装置に関する研究. 長野県工業技術総合センター研究報告. 2012, no. 7, pp. 1-4, Internet: <URL: https://www.gitc.pref.nagano.lg.jp/reports/pdf/H24/01Zairyo/H24M01_01-04.pdf >, (AZEGAMI, Tatsunori et al. A Study of On-Site Type Generator of Hypochlorous Acid. Nagano Prefecture General Industrial Technology Center, Research Report.) in particular, "3.3. Operating Conditions, Efficiency of Utilization"	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/012034

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 52-35442 A	18 March 1977	(Family: none)	
JP 61-18495 A	27 January 1986	(Family: none)	
US 2007/0251831 A1	01 November 2007	US 2010/0059387 A1 WO 2007/130851 A2 BR PI0710338 A	
JP 2013-96001 A	20 May 2013	WO 2013/065797 A1	
US 2014/0367247 A1	18 December 2014	(Family: none)	
CN 207331079 U	08 May 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C02F 1/42(2006.01)i; C02F 1/461(2006.01)i; C25B 13/08(2006.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/13(2021.01)i; C25B 15/02(2021.01)i; C25B 15/08(2006.01)i; C25B 1/26(2006.01)i FI: C25B1/26 C; C02F1/42 A; C02F1/42 H; C02F1/461 Z; C25B9/00 E; C25B9/13; C25B13/08 301; C25B15/02; C25B15/08 302</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C25B1/00-15/08, C02F1/42, C02F1/461</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
Y A	JP 52-35442 A (五嶋 伸隆) 18.03.1977 (1977 - 03 - 18) 第4頁右下欄第2行, 第5頁左上欄	1-6, 8-26 7								
Y	JP 61-18495 A (大阪曹達株式会社) 27.01.1986 (1986 - 01 - 27) 第3頁右上欄第15行-左下欄第1行	1-6, 8-26								
Y	US 2007/0251831 A1 (ELECTROLYTIC TECHNOLOGIES CORPORATION) 01.11.2007 (2007 - 11 - 01) [0029], [0031]	1-6, 8-26								
Y	JP 2013-96001 A (クロリンエンジニアズ株式会社) 20.05.2013 (2013 - 05 - 20) [0019]-[0022], [0024]	2-4, 6, 10-11, 13, 15-17, 19, 23-24, 26								
Y	US 2014/0367247 A1 (SIMPLE SCIENCE LIMITED) 18.12.2014 (2014 - 12 - 18) [0035], 図1	3-4, 10-11, 13, 16-17, 23-24, 26								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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）	<p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
27.05.2022	07.06.2022									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	池ノ谷 秀行 4E 1965									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425									

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
Y	CN 207331079 U (CHINA INSTITUTE OF WATER RESOURCES AND HYDROPOWER RESEARCH) 08.05.2018 (2018 - 05 - 08) 請求項1, 図1	13, 26
A	畔上達紀、ほか、オンサイト型次亜塩素酸水生成装置に関する研究, 長野県工業技術総合センター研究報告, 2012, 第7号, p.1-4, gitc.pref.nagano.lg.jp/reports/pdf/H24/01Zairyo/H24M01_01-04.pdf 特に、「3.3 稼働条件と利用効率」	1-26

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/012034

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 52-35442 A	18.03.1977	(ファミリーなし)	
JP 61-18495 A	27.01.1986	(ファミリーなし)	
US 2007/0251831 A1	01.11.2007	US 2010/0059387 A1 WO 2007/130851 A2 BR PI0710338 A	
JP 2013-96001 A	20.05.2013	WO 2013/065797 A1	
US 2014/0367247 A1	18.12.2014	(ファミリーなし)	
CN 207331079 U	08.05.2018	(ファミリーなし)	