(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109415823 B
(45)授权公告日 2021.02.26

(21)申请号 201780036729.6
(22)申请日 2017.03.31
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109415823 A
(43)申请公布日 2019.03.01
(30)优先权数据
2016-125482 2016.06.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/013702 2017.03.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/221505 JA 2017.12.28
(73)专利权人 东亚合成株式会社
地址 日本东京都
专利权人 株式会社钟化
(72)发明人 大西努 刑部次功 山下达朗 志村拓哉 杉山干人 井口幸德
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 程采
(51)Int.Cl.
C25B 9/00(2006.01) (续)
(56)对比文件
JP 2004300542 A,2004.10.28
CN 205205251 U,2016.05.04
TW I534300 B,2016.05.21
CN 1316022 A,2001.10.03
JP 2008231537 A,2008.10.02
JP 2001286868 A,2001.10.16
CN 1665961 A,2005.09.07
CN 101175871 A,2008.05.07
CN 1280211 A,2001.01.17
CN 203320135 U,2013.12.04
CN 204752871 U,2015.11.11
CN 1275175 A,2000.11.29
CN 2658166 Y,2004.11.24
CN 103025920 A,2013.04.03
CN 1297493 A,2001.05.30
CN 102395711 A,2012.03.28
CN 103614738 A,2014.03.05
审查员 张海平

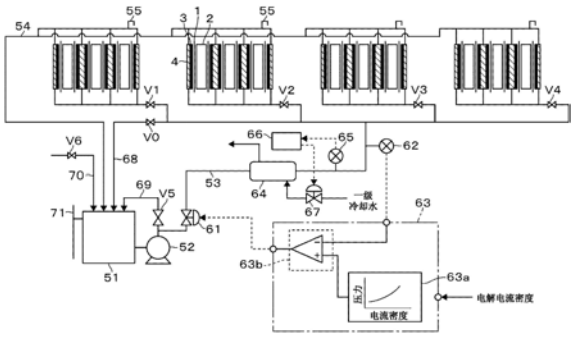
权利要求书2页 说明书13页 附图8页

(54)发明名称

碱金属氢氧化物制造装置和碱金属氢氧化物制造装置的运转方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种在由共用的直流电源装置进行恒电流控制的电流回路上具有2室法气体扩散阴极的离子交换膜电解槽中,与在单元电解池间产生的因电压性能而引起的发热量等的差异无关,能够控制在与电流密度相应的均匀性高的温度的技术。本发明的解决课题的手段在于,在阴极室(3)内的与离子交换膜(1)相反的一侧设置有分隔壁(40),构成冷却介质能够流通的冷却室(4),设置能够对每个单元电解池调节冷却介质的供给流量的流量调节部例如手动阀(V1)～(V4)。于是,能够通过冷却介质流量的调节将每个单元电解池各自的电解温度控制在与电流密度相应的最佳的运转温度,而无需对每个单元电解池进行向单元电解池供给的盐水流量或盐水浓度的调节。



CN 109415823 B

[转续页]

[接上页]

(51)Int.Cl.

C25B 1/16(2006.01)

C25B 15/02(2006.01)

1.一种碱金属氢氧化物制造装置,其特征在于:

其为制造碱金属氢氧化物的装置,在该装置中,利用离子交换膜分隔成阳极室和阴极室,在该阳极室设置有阳极,在该阴极室设置有气体扩散电极,从而构成电解池,一边向阳极室供给碱金属氯化物水溶液、并且向阴极室供给含氧气体,一边进行电解,

该碱金属氢氧化物制造装置包括:

在电流路上彼此串联连接的多个电解池的组,所述电解池的组由彼此并联或串联地电连接的多个电解池构成;

从所述多个电解池各自的离子交换膜看在隔着阴极室相对的壁部的背面侧,为了用于将电解池冷却的冷却介质流通而设置的流通路;

在所述多个电解池各自中或者每组电解池中设置的、能够单独地调节在所述流通路中流通的冷却介质的流量的流量调节部;

用于向所述流通路供给冷却介质的冷却介质供给路;

在所述冷却介质供给路中在比各电解池的组所对应地分支的分支位置更靠上游的一侧设置的压力调节阀和压力计;

在比所述冷却介质供给路的所述分支位置更靠上游的一侧设置的、用于将所述冷却介质的温度调节为设定温度的热交换器;和

输入基于向所述多个电解池的组供给的电流的检出值求出的电解电流密度,根据该电解电流密度和电解电流密度与冷却介质的压力设定值的相关关系,求出冷却介质的压力设定值,基于所述压力设定值与由所述压力计检测出的压力测定值的偏差,控制所述压力调节阀的开度的第一控制器。

2.如权利要求1所述的碱金属氢氧化物制造装置,其特征在于:

多个作为在电流路上彼此并联连接的电解池的组的单元电解池串联连接,或者作为彼此串联的多个电解池的多个单元电解池连接,

在每个所述单元电解池中设置有所述流量调节部。

3.如权利要求1所述的碱金属氢氧化物制造装置,其特征在于,包括:

回收从多个电解池各自的流通路排出的冷却介质的回收罐;

将被回收至该回收罐的冷却介质再冷却至设定温度的冷却部;和

供给在该冷却部中被再冷却的冷却介质的供给机构。

4.如权利要求1所述的碱金属氢氧化物制造装置,其特征在于:

使用电导率在10微西门子以下的离子交换水作为冷却介质。

5.如权利要求1所述的碱金属氢氧化物制造装置,其特征在于,包括:

测量在多个电解池各自的流通路中循环的冷却介质的pH和电导率中的至少一者的测量部。

6.一种碱金属氢氧化物制造装置的运转方法,其特征在于:

使制造碱金属氢氧化物的装置运转,在该装置中,利用离子交换膜分隔成阳极室和阴极室,在该阳极室设置有阳极,在该阴极室设置有气体扩散电极,从而构成电解池,一边向阳极室供给碱金属氯化物水溶液、并且向阴极室供给含氧气体,一边进行电解,

所述运转方法包括:

利用在电流路上彼此串联连接的多个电解池的组、从所述多个电解池各自的离子交换

膜看在隔着阴极室相对的壁部的背面侧为了冷却介质流通而设置的流通路、在冷却介质供给路中在比各电解池的组所对应地分支的分支位置更靠上游的一侧设置的压力调节阀和压力计、以及在比所述冷却介质供给路的所述分支位置更靠上游的一侧设置的用于将所述冷却介质的温度调节为设定温度的热交换器，使利用所述热交换器调节为设定温度的冷却介质在所述流通路中流通将电解池冷却的工序，其中，所述电解池的组由多个电解池构成，所述多个电解池各自彼此并联或串联地电连接；

对所述多个电解池各自、或者每组电解池单独地调节在所述流通路中流通的冷却介质的流量的工序；和

根据基于向多个电解池的组供给的电流的检出值求出的电解电流密度、和电解电流密度与冷却介质的压力设定值的相关关系，求出冷却介质的压力设定值，基于所述压力设定值与由所述压力计检测出的压力测定值的偏差，控制所述压力调节阀的开度的工序。

7.如权利要求6所述的碱金属氢氧化物制造装置的运转方法，其特征在于：

多个作为在电流路上彼此并联连接的电解池的组的单元电解池串联连接，或者作为彼此串联的多个电解池的多个单元电解池连接，

所述运转方法包括对每个所述单元电解池单独地调节在所述流通路中流通的冷却介质的流量的工序。

8.如权利要求6所述的碱金属氢氧化物制造装置的运转方法，其特征在于，包括：

将从多个电解池各自的流通路排出的冷却介质回收至回收罐的工序；

将被回收至该回收罐的冷却介质再冷却至设定温度的工序；和

向所述流通路供给被再冷却的冷却介质的工序。

9.如权利要求6所述的碱金属氢氧化物制造装置的运转方法，其特征在于：

在通电前的电解池的升温操作中，将供给至所述流通路的冷却介质的温度设为60℃以上。

10.如权利要求6所述的碱金属氢氧化物制造装置的运转方法，其特征在于：

通过停止电流来停止电解池的运转时，继续供给冷却介质，并且将冷却介质的供给温度设为60℃以下。

碱金属氢氧化物制造装置和碱金属氢氧化物制造装置的运转方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用离子交换膜来分隔设置有阳极的阳极室和设置有气体扩散电极的阴极室，一边向阳极室供给碱金属氯化物水溶液、并且向阴极室供给含氧气体，一边进行电解来制造碱金属氢氧化物的装置及其方法。

背景技术

[0002] 在将气体扩散电极用作阴极的碱金属氯化物水溶液(盐水)的电解槽中，已知利用离子交换膜来分隔阳极室和阴极液室，上述阴极液室与气体室被气体扩散电极以具有液体隔离性的方式分隔的“3室法”(专利文献1)。另外，在这种电解槽中，阳极室和阴极液室被离子交换膜分隔，但也提出了不将阴极液和氧气分隔，而能够使在电解槽中生成的碱金属氢氧化物水溶液的排出和氧气向电极反应面的供给以及过剩气体向槽外的排出顺利进行的“2室法”(专利文献2)等。

[0003] 在前者的3室法中，与现有的氢发生型电解槽同样地向阴极液的外部循环中添加适当量的浓度调节水，由此来调节从电解槽排出的碱金属氢氧化物的浓度，并且通过控制供给至电解槽的阴极液的温度、流量，能够控制电解槽温度。进一步，在专利文献1中记载了通过使阴极室内的阴极液的流动速度在规定范围内，能够提高电解槽内部的阴极液的温度、浓度的均匀性，从而提高电解槽整体的电流效率。然而在该3室法中，长期保持分隔阴极液室与气体室的气体扩散电极的液体隔离性能的电极耐久性存在问题，并且由于在气体扩散电极与离子交换膜之间存在阴极液层，因阴极液的电阻导致电解电压增大，在实用方面也有问题。

[0004] 在后者的2室法中，对于气体扩散电极来说，不需要具备从构造上密封阴极液和氧气的液体隔离功能，电解槽构造也简单，因此，成为使用气体扩散电极由碱金属氯化物水溶液制造碱金属氢氧化物和氯气的主流的电解槽。然而，在2室法中，不从外部向阴极室供给阴极液、或者供给少量的水或稀碱金属氢氧化物水溶液，因此难以通过调节阴极液的供给温度来控制电解槽温度。假如在希望通过少量的阴极液的温度调节来控制电解槽温度时，为了将电解槽调节至合适的电解温度，必须使阴极液的温度大幅低于该合适的电解温度。在这样的运转方法中，在电解槽内部产生温度分布，不能使电解反应面形成均匀的状态，因此存在电压上升、或者产品的质量变差的问题。

[0005] 在不从外部供给阴极液的2室法电解槽中，在阴极生成的碱金属氢氧化物水溶液的排出浓度支配性地由与碱金属离子一起从阳极室经由离子交换膜透过到阴极侧的膜透过水量决定。因此，通过根据离子交换膜的透水率特性来控制阳极液浓度，从而调节膜透过水量，由此来进行任意的碱金属氢氧化物排出浓度的调节。

[0006] 因此，在2室法气体扩散电极电解槽中，为了调节阴极液的浓度，控制供给至电解槽的盐水的浓度和盐水的流量，为了调节阴极液的温度，控制供给至电解槽的盐水的温度和盐水的流量。

[0007] 此外，在阴极使用气体扩散电极的食盐电解中，理论分解电压大约为0.96V，而运转电压大约为2.0V。使用氢发生型阴极利用食盐水的电解来制造氢氧化钠时，电解反应的理论分解电压大约为2.19V，而加上了电极过电压和离子交换膜等构成电解槽的材料的电阻后运转电压大约为3.0V左右。因此，虽然从节能的观点出发使用气体扩散电极是有利的，但运转电压与理论分解电压的电压差达到约1.04V，由于理论分解电压差异与该运转电流的关系，成为热损失，形成电解槽加热作用。

[0008] 于是，例如在由共用的直流电源供电的电流回路上运转的电解池的部分维护时，在进行电极或离子交换膜的部分更换等的情况下，出现仅有该部分的电压变化的情况，或者由于经时劣化的状态变化，出现电压容易上升处与不易上升处的差异。因此，在多个电解池(电解池指1组的阳极室和阴极室)之间或者电解池的组之间，散热量产生差异，运转温度不同。

[0009] 在此，在使用氢发生型阴极利用食盐水的电解来制造氢氧化钠时，由于将盐水和氢氧化钠供给至电解槽，因此能够通过适度地控制它们的供给温度和流量来控制电解槽温度。另一方面，在阴极使用气体扩散电极的食盐电解的2室法中，通过如上所述控制作为阳极液的盐水的温度和流量，调节阴极液的温度，进而调节运转温度。

[0010] 为了调节阴极液的浓度，控制供给至电解槽的盐水的浓度和盐水的流量，因此，如果多个电解槽的运转电压基本相同，就能够通过控制盐水的温度和流量而将各电解池或各组电解池控制在适当的温度。然而，若它们之间运转温度存在差异，在优先温度调节时浓度调节就会变得不合适，在优先进行浓度调节时温度调节就会变得不合适，难以合理地运转。

[0011] 因此，在具有多个电解槽的实际设备中，在希望实现浓度调节和温度调节的适当化时，必须使盐水条件符合各电解池的每个电解池各自的条件，但这样的话设备就会变得复杂化，控制的难度也增大，因而并不现实。因此，不得不将向各电解池或者电解池组供给的盐水的条件通用化。并且，由于电解槽存在装置上的上限温度，以运转温度最高的电解池(或者电解池组)为基准设定管理上限温度，但对于其他的电解池来说，就会强制在低于上限温度的电解温度下运转，因此由于电解温度低，运转电压就会相应增高，无法实现高效的运转、即电流效率高的运转。

[0012] 另外，提出了在安装有阳极、离子交换膜和气体扩散阴极的电解槽内形成通向电解槽外的通路，通过在该通路中流通冷却用介质将构成电解槽的导电部件冷却，抑制由于焦耳热而导致的过度的温度上升的安装有气体扩散阴极的电解槽的冷却构造，提出了通过自由对流或强制对流使冷却用介质在通路内流通的冷却方法(专利文献3)。但该冷却方法不是能够解决本发明课题的技术。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2001－020088号公报

[0016] 专利文献2:日本特开2006－322018号公报

[0017] 专利文献3:日本特开2004－300542号公报

发明内容

[0018] 发明所要解决的课题

[0019] 如上所述，在使用了2室法气体扩散电极的电解槽中，现有技术中在电解池或者各电解池的组之间运转温度存在差异的情况下，如上所述，在希望使盐水条件符合各个的单独的条件时，设备就会复杂化，控制的难度也增大，而在使盐水的条件通用化时，则无法实现电流效率高的运转。

[0020] 本发明是鉴于如上情况而完成的，提供一种实现电解池或者各电解池的组之间的运转温度的均匀化、并且能够以高电流效率运转的碱金属氢氧化物的制造装置和碱金属氢氧化物的制造方法。

[0021] 用于解决课题的方法

[0022] 本发明的碱金属氢氧化物制造装置是制造碱金属氢氧化物的装置，在该装置中，利用离子交换膜分隔成阳极室和阴极室，在该阳极室设置有阳极，在该阴极室设置有气体扩散电极，从而构成电解池，一边向阳极室供给碱金属氯化物水溶液、并且向阴极室供给含氧气体，一边进行电解，

[0023] 该碱金属氢氧化物制造装置的特征在于，包括：

[0024] 多个电解池；

[0025] 在该多个电解池各自中设置的、用于冷却电解池的冷却介质流通的流通路；和

[0026] 在上述多个电解池各自中或者每组电解池中设置的、能够单独地调节在上述流通路中流通的冷却介质的流量的流量调节部。

[0027] 本发明的碱金属氢氧化物制造装置的运转方法是使制造碱金属氢氧化物的装置运转的方法，在该装置中，利用离子交换膜分隔成阳极室和阴极室，在该阳极室设置有阳极，在该阴极室设置有气体扩散电极，从而构成电解池，一边向阳极室供给碱金属氯化物水溶液、并且向阴极室供给含氧气体，一边进行电解，

[0028] 上述运转方法包括：

[0029] 一边在多个电解池各自中设置的流通路中流通冷却介质将电解池冷却，一边进行上述电解的工序；和

[0030] 对上述多个电解池各自或者每组电解池单独地调节在上述流通路中流通的冷却介质的流量的工序。

[0031] 发明效果

[0032] 本发明中，由于在多个电解池各自所设置的流通路中流通冷却介质而将电解池冷却，因此无需对每个电解池或者每组电解池调节向电解槽供给的碱金属氯化物水溶液(盐水)的流量或盐水的浓度，能够将电解池的电解温度控制在与电流密度相应的适当的运转温度。由此，能够将电解池的温度控制在合适的温度范围，能够提高离子交换膜的电流效率。

附图说明

[0033] 图1是表示将本发明实施方式的碱金属氢氧化物制造装置应用于单极式电解槽时作为1个单位的单元电解池(unit cell)的结构示意图。

[0034] 图2是表示图1所示的单元电解池的详细构造的截面图。

[0035] 图3是表示包括使用了图1所示的单元电解池的单极式电解槽的碱金属氢氧化物制造装置的结构示意图。

[0036] 图4是表示图1所示的单极式电解槽的电路的说明图。

[0037] 图5是表示将本发明实施方式的碱金属氢氧化物制造装置应用于复极式电解槽、或一体式(single element)电解槽时作为1个单位的单元电解池的结构示意图。

[0038] 图6是将图5所示的单元电解池叠层而得到的复极式电解槽或一体式电解槽的示意图。

[0039] 图7是表示将多个(作为一例表示2组)图6所示的电解槽连接而构成的碱金属氢氧化物制造装置的结构示意图。

[0040] 图8是表示在使用图3或图7所示的冷却方式将电解池冷却的试验装置中电解电流密度与冷却水压力的关系的曲线图。

[0041] 图9是表示在图3或图7所示的冷却方式的多个电解池各自中能够独立地调节冷却水流量的试验装置中,电解电流密度与冷却水流量的关系的曲线图。

[0042] 图10是表示对于电解槽的阴极的电流效率与运转天数的关系在使用冷却水的情况和不使用冷却水的情况下进行比较试验的结果的曲线图。

具体实施方式

[0043] 以下所述的作为本发明实施方式的碱金属氢氧化物制造装置以及该装置的运转方法的使用目的在于通过电解来生成碱金属氢氧化物和氯,主要的使用目的在于通过电解食盐水来生成氢氧化钠和氯。

[0044] 图1表示构成作为2室法电解槽的单极式电解槽的单体(1个单位)的单元电解池的示意图,图2是表示图1的单元电解池的部分详细构造的截面图。单元电解池中,利用离子交换膜1分隔阳极室(留白区域)2和阴极室(涂黑区域)3而形成的6个电解池被叠层,彼此邻接的电解池的阳极室2被共用。

[0045] 如图2所述,在离子交换膜1的阳极室2一侧设置有阳极11,在离子交换膜1的阴极室3一侧依次叠层有液保持层12和成为阴极的气体扩散电极13。在阳极室2的下表面形成有作为阳极液的盐水(氯化钠溶液)的导入口21,在阳极室2的上表面形成有将作为阳极液的食盐水和由于电解反应生成的氯气排出的排出口22。21a是食盐水的供给路,22a是食盐水和氯气的排出路,它们由配管构成。

[0046] 另外,在阴极室3的上部侧形成有含氧气体的导入口31,该导入口31与未图示的含氧气体的供给路连接。在阴极室3的下部侧形成有将作为由于电解反应生成的碱金属氢氧化物水溶液的氢氧化钠水溶液和过剩氧排出的排出口32,该排出口32与未图示的氢氧化钠水溶液和过剩氧的排出路连接。

[0047] 在隔着阴极室3与离子交换膜1相对的壁部的背面侧设置有成为流通作为冷却介质的冷却水的流通路的冷却室4(图1的斜线区域)。换言之,在构成配置有气体扩散电极13、集电体、弹性体等的导电性的阴极室3的框内,从阴极室3内看,在与离子交换膜1相反的一侧设置有分隔壁40(参照图2),构成利用分隔壁40与阴极室3内隔开的区域作为冷却室4。关于分隔壁40的材质,从耐蚀性、导电性和成本方面考虑,优选高镍合金材料,还可以列举SUS310S、纯镍等作为优选的材质。另外,将安装有氢发生型阴极的电解槽改造成气体扩散型2室法电解槽的情况下,作为氢发生型电解槽的阴极构成材料,可以将相对于电解面平行地安装的刚性网状材料用于加强分隔壁40的抗挠性。此时,除了提高作为构造体的强度之

外，由于分隔壁40背面的冷却介质与该刚性网状材料直接接触，因此产生扩大有效导热面积的效果，能够提高热传导效率。

[0048] 在各冷却室4的底部和上表面部分别形成有冷却水入口41和冷却水出口42。

[0049] 图3表示将本发明应用于配置多个例如4个图1所示的单元电解池而构成的单极式电解槽的构成。构成各单元电解池的6个电解池以图4所示的方式彼此并联地与直流电源连接，4个单元电解池彼此串联地连接。图4中的符号U表示图1所示的单元电解池，“+”、“—”的表述分别表示直流电源的正极、负极。

[0050] 将用于向电解池供给冷却水的构成部分称为冷却系统时，冷却系统如图3所示包括冷却水箱51、循环泵52、分别由配管构成的冷却水供给路53和冷却水回收路54。为了将来自冷却水箱51的冷却水分配到各单元电解池，冷却水供给路53被分支成4根。被分支成4根的各支路中设有手动阀V1～V4，该手动阀V1～V4是用于独立(单独地)调节分别向4个单元电解池供给的冷却水的流量的流量调节阀。另外，与构成各单元电解池的6个电解池的冷却水出口42连接的冷却水回收路54在每个单元电解池中汇合，进而每个单元电解池的4根的汇合路再汇合，与冷却水箱51连接。

[0051] 在冷却水供给路53中，在比各单元电解池所对应地分支的分支位置更靠上游的一侧，从上游侧起依次设置有冷却水压力调节阀(以下简称为压力调节阀)61和冷却水压力计(以下简称为压力计)62，利用第一控制器63来调节压力调节阀61的开度，控制冷却水的压力。

[0052] 第一控制器63包括：如图3所示的规定冷却水的压力设定值与电解电流密度的关系的例如函数发生部63a、和基于从函数发生部63a输出的压力设定值与由压力计62测得的压力测定值的偏差通过例如PID运算输出控制量的调节部63b。函数发生部63a也可以是基于电解电流密度输出压力设定值的输出部。输入到函数发生部63a的电解电流密度是上述的4个单元电解池(图4中以符号U表示的单元电解池)整体中流通的电流、即从直流电源供给至4个单元电解池的电流的检出值(电流检出部未图示)除以一个单元电解池的整体电极面积(阳极11的整体面积)得到的值。其中，第一控制器63的函数发生部63a和调节部63b可以是硬件构成也可以是软件。在由软件构成函数发生部63的情况下，例如向存储器中输入多组冷却水的压力设定值与电解电流密度的组，利用程序插补所输入的数据，制作曲线图。关于冷却水的压力设定值与电解电流密度的关系，在作用说明中进行详细描述。

[0053] 在冷却水供给路53中的压力调节阀61与压力计62之间，设置有热交换器64，在热交换器64的下游侧设置有冷却水温度计65。66是第二控制器，基于冷却水温度计65的温度检出值与温度设定值(设定温度)，通过利用一级冷却水的流路所设置的流量调节阀67调节热交换器64的一级冷却水的供给量，由此将供给至各单元电解池的冷却水的温度调节至设定温度。

[0054] 在冷却水供给路53中比压力计62更靠下游的一侧，连接有由绕开4个单元电解池并返回水箱51的配管构成的旁路68。旁路68兼用作用于取出单元电解池内的冷却水的流路。69是冷却水箱51的循环路，70是用于向冷却水箱51补充冷却水的补充冷却水的供给路，71是溢流路，V0、V5、V6为开关阀。

[0055] 其中，根据冷却水的流量，存在由于冷却水的流下而引起虹吸使得对于阴极室3内的分隔壁40等的压力发生变化、或者冷却水被抽走的情况，因此优选在冷却水回收路54中

高于单元电解池的位置安装虹吸破坏器55。

[0056] 下面，对于将本发明应用于复极式电解槽或者一体式电解槽的装置的构成进行说明。图5是表示构成复极式电解槽或者一体式电解槽的单体(作为1个单位)的单元电解池的示意图，图6表示将6个图5的单元电解池叠层的构成。如上所述，在单极式电解槽中，由于在电流回路中各电解池并联连接，因此单独地调节对于单元电解池的冷却水的流量的手动阀是一个(V1～V4中的任一个)。而在复极式电解槽或一体式电解槽的情况下，电流回路中各电解池串联连接，因而例如在图6所示的单位中有6个单元电解池，因此独立地调节冷却水的流量的手动阀记载了6个。其中，为了避免记载繁杂，设置在每个单元电解池的作为流量调节阀的6个手动阀都标记符号V。

[0057] 单元电解池内的冷却水的流通构造与图2所示的构造相同，从离子交换膜1看，在隔着阴极室3相对的作为壁部的分隔壁40的背面侧配置有冷却室4。图7使用2个图6所示的6个单元电解池的叠层构造体，组合有与图3所示相同的冷却系统。在图7中，与图3相应的部分标注相同的符号。其中，各自由6个单元电解池构成的2个叠层体彼此串联地电连接。

[0058] 关于虹吸破坏器55，在每个单元电解池中安装的情况(以图5为例)和在每个叠层构造体中安装的情况(以图6为例)均能够获得同样的效果。虹吸破坏器55只要安装在必要处即可，但从管理方面考虑，优选在每个叠层构造体中设置。

[0059] 作为冷却介质，优选使用电导率在10微西门子以下的离子交换水，使用这样的冷却介质时，能够防止来自单元电解池的杂散电流的外部泄漏。另外，为了连续地测量在多个电解池的各自的流通路中循环的冷却介质的pH和电导率中的至少一者，优选设置测量部。这样一来，能够检测是否存在冷却介质的清洁度降低、或者因电解池内部的分隔壁破孔等导致电解液混入冷却介质的情况。

[0060] 下面，对图3和图7所示的碱金属氢氧化物制造装置的运转方法进行说明。首先，简要地对电解反应进行说明，将电解池通电，向阳极室2供给食盐水，并且向阴极室3供给含有氧的气体。含有钠离子的水分从保持有氢氧化钠水溶液的液保持层12渗出至气体扩散电极13，与阴极室3内的氧反应，生成氢氧化钠水溶液。另外，在阳极室2中，食盐水中的氯离子变成氯气，与食盐水一同被排出。

[0061] 之后，利用冷却系统向电解池(单元电解池)供给冷却水，将电解池冷却。优选以足够的流量向单元电解池供给冷却水，减小冷却水入口41与冷却水出口42的温度差，对电解面进行均匀的除热，从能够以大的冷却水流量向电解池供给冷却水的观点出发，优选从电解池的下部向上部进行满液通水。

[0062] 若电解池的内部温度(阳极室2的温度或阴极的表面温度)与冷却水温度过于接近，导热效率就会降低、电解槽内部温度的均匀性提高，因此电解槽内部温度与冷却水供给温度的温度差优选在5℃～60℃，更优选在10℃～40℃，进一步优选在10℃～25℃。另外，阳极室2的温度与冷却水出口42的温度的温度差优选在1℃以上，更优选在3℃以上。

[0063] 为了减小与电解池的内部温度的温度差、改善电解池的电流分布，将冷却水的温度设定在上述温度范围内。例如作为电解池的阳极室2的温度，可以列举70～90℃作为优选例，例如为85℃时，由于与冷却水的供给温度的最优选的温度差的范围为25～10℃，因此冷却水的供给温度设定在60～75℃的范围内。冷却水出口42的温度在阳极室2的温度附近时，冷却效率变差，因此可以设定为在热负荷高的高电流密度运转时能够得到适当的出口温度

的流量。热负荷高的高电流密度运转是指规定的运转范围的最大值，作为运转范围的最大值，可以例示3kA/m^2或7kA/m^2等的值。

[0064] 关于冷却水的供给温度，通过将第二控制器66的温度设定值设定为例如从上述的温度范围选择的值，利用流量调节阀67调节一级冷却水的流量使得温度计65的温度检出值达到温度设定值，由此，能够调节至适当的温度。

[0065] 对于各单元电解池的冷却水流量能够与每个单元电解池的运转电压相应地由操作员利用作为单独的流量调节阀的手动阀来调节。手动阀在图3所示的装置中相当于“V1～V4”，在图7所示的装置中相当于“V”。作为调节手动阀的时机，例如可以列举在首次运转开始后、或者进行了电解槽内部的电极或离子交换膜的维护或更换后的运转开始后等。

[0066] 因此，对于运转电压增高电解池的温度要上升的单元电解池以相对较大的流量供给冷却水，对于运转电压降低电解池的温度要下降的单元电解池以相对较小的流量供给冷却水。因此，能够将单元电解池间的温度差抑制在较小的值。

[0067] 下面，对于利用第一控制器63进行的冷却水的压力控制进行说明。图8是表示在使用具有一个电解池和图3所示的控制系统的试验装置进行冷却控制的情况下电解电流密度与冷却水压力的关系的曲线图。预先在第一控制器63中的函数发生部63a中输入在图8中作为一例例示的电解电流密度与冷却水压力的关系。对于输入而言，忽略电解电流密度的运转范围的最小区域，使最大电解电流密度的1/3或1/2～最大电解电流密度之间电解电流密度与冷却水流量的比例相同或者电解电流密度与冷却水流量的比例一点点地增高。该电解电流密度与冷却水压力的关系优选由实验求得，另外，冷却水压力的最大值设定在该电解池冷却水部所受到的最大压力以下。在使用图8的示例时，如果冷却水部所受到的最大压力为60kpa/G、电解电流密度的运转范围的最大值为4.0kA/m^2，则4.0kA/m^2时的冷却水压力的设定值为约56kpa/G，为几乎达到最大压力的例子，并且是从作为最大电解电流密度的1/3的1.3kA/m^2或作为1/2的2kA/m^2起到4kA/m^2的范围内冷却水量增加的例子(图9)。

[0068] 另外，图9表示在使用6个电解池能够对各电解池的每个独立地调节冷却水流量的试验装置中电解电流密度与冷却水流量的关系的曲线图，表示冷却水流量最大的电解池和最小的电解池。由图8和图9可知，随着电解电流密度增大电解池的温度要升高，因此为了抑制温度上升，冷却作用发挥功能。

[0069] 向各单元电解池单位供给冷却水的流量调节例如有以最想减少水量的冷却对象(电解运转温度最低的电解池等)为基准决定的方法。在该情况下，在冷却负荷达到最低的运转条件下，将对于冷却水流量最少的冷却对象的流量调节部(在上述的例子中为标记为V1～V4、V的手动阀)的拧开度调节为能够达到最小目标流量的开度。此外，对于作为希望流量依次增加的冷却对象的单元电解池调节开度以达到与各自的运转温度相应的流量。此时，拧开度达到全开的点相当于该电解运转条件下的冷却极限。

[0070] 另外，相反以作为最希望冷却的冷却对象的单元电解池为基准独立地调节冷却水对于各冷却对象(单元电解池)的流量的例子，在冷却负荷达到最大的运转条件下，使与要通最多冷却水的单元电解池对应的流量调节部的拧开度达到全开，对于作为所要求的冷却负荷小的冷却对象的单元电解池的流量依次通过拧开度进行调节。由于拧开度为全关闭时对于冷却没有贡献，因此，达到管理上的最小流量的拧开度为调节下限。管理上的最小流量用于获得伴随电解电流密度变更而产生的单元电解池的温度变动的应答速度，因而若电解

电流密度变更速度快则必须使流量增多，但若速度慢则能够基本达到零。优选选择大约10分钟～2小时内冷却水被更换的流量。

[0071] 如上所述，调节作为各冷却对象的每个单元电解池的冷却水入口41的阻力以消除伴随电解电压的差异产生的发热量的差异，控制冷却水供给压力以使得整体的冷却水流量相对于电解电流密度成比例地变化。

[0072] 在此，在通电前的电解槽(不与电解池、单元电解池区别，作为进行电解的槽的总称的术语使用)的升温运转中，通过使供给至冷却室4的冷却介质的温度达到例如60℃以上，能够将电解槽的温度迅速升温至适于通电的温度，因此能够缩短通电准备时间。

[0073] 在通过停止电流来停止电解槽的运转时，继续进行冷却介质的供给，并且使对于电解槽的冷却介质的供给温度达到60℃以下，由此能够迅速降低电解槽的温度，能够抑制电解槽停止后由于两极间电位差引起的电动势造成电解槽构成材料的劣化。

[0074] 根据上述实施方式，向各单元电解池供给冷却水，对各单元电解池的每个与运转电压相应地调节冷却水的流量。因此，在同一电流回路上运转的使用了2室法气体扩散电极的电解槽中，由于各个离子交换膜所构成的多个单元电解池的电压性能的差异等而产生电解温度的分布，但在上述实施方式中，将所供给的盐水的浓度、温度的条件对于作为供给对象的电解槽的全部阳极都以相同条件进行控制，另一方面选择性地进行冷却控制，由此，能够进行电解温度均匀化的高效的运转。

[0075] 并且，通过将单元电解池的温度控制在合适的温度范围内，能够提高离子交换膜的电流效率、耐久性，并且降低在阴极生成的氢氧化钠溶液中的氯化物离子的浓度。

[0076] 在上述示例中对于每个单元电解池进行的冷却水的流量调节利用手动阀进行，但也可以使用自动流量控制阀来代替手动阀，例如可以检测运转电压或者单元电解池的温度，基于该检测值，通过自动流量控制阀进行自动控制。然而从控制装置所投入的经费的观点出发，手动调节流量是有利的。因此，作为供给冷却水的方法，依照运转电解电流，如图3和图7所示，以改变冷却水的供给压力的方式，并且通过调节手动阀等的拧开度，对于冷却水向各流量控制单位的每个单位的冷却室4的流量进行分配调节，由此能够廉价地进行高精度的电解槽温度调节。

[0077] 其中，作为独立地控制冷却水的流量的单位，不限于上述的单元电解池的单位，也可以是设备或与劣化状态等相应的任意的电解池或者电解池的组的单位。

[0078] 另外，本发明不限定于全部的单元电解池在同一电流回路上运转的装置，即，不限定于在由共用的直流电源供电的电流回路上运转的装置，也适用于在每个单元电解池或者每组由多个单元电解池构成的组中都设置有直流电源的装置。

[0079] 以进入冷却室的冷却介质为水或空气为例，可以列举如下方法：

[0080] a)在上下开孔，使空气从下进入向上排出利用自然吸排气来进行空冷的方法；

[0081] b)使用鼓风机等强制地送入进行空冷的方法；

[0082] c)在强制地送入空气的方法中含有水雾的方法；

[0083] d)喷水的方法；

[0084] e)通入冷却水的方法。

[0085] 除热量按照记载的顺序增多，a) b)的效果较小，c) d) e)为优选例。c) d)中，为了使水的排出变得容易，优选从电解槽上部供给、向下部方向排出的方式，但c)难以增大供给水

量，因此除热效果也受限。另外，d)中冷却室几乎不会受到水压，因此具有即使将密封构造简化也不容易漏水的优点。但是在冷却水少时，除热量少、或者上部与下部的除热量容易产生差异，为了从电解面均匀地进行除热需要使用大量的冷却水，因此需要使冷却室的密封构造牢固。方法e)中，利用充分的冷却水流量能够减小冷却水入口与出口的温度差，从能够由电解面进行均匀的除热的方面出发是优选的，从电解槽下部向上部进行满液通水，从增大冷却水流量的方面也是优选的。

[0086] 实施例

[0087] (实施例1)

[0088] 试验所使用的电解池利用CHLORINE ENGINEERS株式会社制造的DCM型电解槽的气体扩散电极法改造型实施。该电解槽中，作为氢发生电极使用在不锈钢网上载持有活性碳的电极，但在向气体扩散电极法改造型改造时，通过焊接在该电极上设置气体室与冷却水室的分隔壁，在阴极室内形成冷却构造。离子交换膜使用旭化成化学株式会社生产的AciplexF－4403D，阴极的气体扩散电极使用迪诺拉永久电极股份有限公司生产的GDE－2008，阳极使用迪诺拉永久电极股份有限公司生产的DSE。示出供给至各电解池(单元)的盐水或冷却水等的运转条件，以单位电解有效面积记载。其中，准备6个电极和离子交换膜的劣化度不同的电解池，以将各电解池的电极串联连接、并且能够独立地向各电解池的每个供给冷却水的方式构成，设定在各电解池(单元电解池)间电解电压产生差异的条件。

[0089] 然后，设定2种电流密度的条件，对于各情况(电流密度)的每种进行冷却控制，调查单元电解池(电解槽)的控制性。向6个单元电解池以相同的流量供给相同温度的盐水、相同温度的氧气。单元电解池的温度以阳极室的温度代表。

[0090] 作为其他的条件，在表1中示出向各单元电解池供给盐水等的条件。其中，关于无冷却的单元电解池间最大温度差异的推测，算出由电解电压的差异(电压最高的单元电解池与最低的单元电解池的差异)算出的热收支差异作为温度差，忽略伴随温度上升的电压降低的量，将算出的结果示于表1。

[0091] [表1]

[0092]

	电流密度	向单元电解池供给的盐水			向单元电解池供给的冷却水		单元电解池的状态			单元电解池间的温度差异	无冷却	
		流量	温度	浓度	流量	温度	电压	阳极室温度			电解槽最大温度	单元电解池间最大温度差异
	[kA/m2]	[L/(h·m2)]	[℃]	[g/L]	[L/(h·m2)]	[℃]	[V]	[℃]		[℃]	[℃]	[℃]
实施例1	1.92	42.2	56.0	244	8.3	65.0	1.94	82.6		0.5	86.9	4.1
					19.3	65.0	2.02	83.0				
					8.3	65.0	1.93	82.8				
					8.3	65.0	1.93	82.9				
					19.3	65.0	2.01	83.1				
					13.8	65.0	1.97	82.9				
	2.58	50.4	47.3	244	12.4	65.0	2.07	85.2		0.6	91.5	6.2
					27.5	65.0	2.18	85.8				
					12.4	65.0	2.06	85.3				
					12.4	65.0	2.06	85.3				
					27.5	65.0	2.17	85.8				
					19.3	65.0	2.11	85.5				

[0093] (实施例2)

[0094] 使用与实施例1相同的装置,变更供给盐水的流量和浓度等条件,设定2种电流密度的条件,进行与实施例1同样的试验。将结果示于表2。

[0095] [表2]

[0096]

	电流密度	向单元电解池供给的盐水			向单元电解池供给的冷却水		单元电解池的状态		单元电解池间的温度差异	无冷却	
		流量	温度	浓度	流量	温度	电压	阳极室温度		电解槽最大温度	单元元件间最大温度差异
	[kA/m2]	[L/(h·m2)]	[℃]	[g/L]	[L/(h·m2)]	[℃]	[V]	[℃]	[℃]	[℃]	[℃]
实施例2	1.71	23.8	59.0	261	6.9	64.8	1.89	82.0	0.3	89.6	7.6
					15.1	64.8	1.97	81.9			
					6.9	64.8	1.88	82.0			
					6.9	64.8	1.88	82.0			
					15.1	64.8	1.96	81.8			
					8.3	64.8	1.92	82.0			
	2.75	39.7	45.4	261	12.4	65.0	2.09	85.7	0.6	95.8	10.1
					35.8	65.0	2.22	86.3			
					12.4	65.0	2.09	85.8			
					12.4	65.0	2.09	85.7			
					35.8	65.0	2.20	86.3			
					22.0	65.0	2.15	86.0			

[0097] 由表1可知,利用冷却水的冷却控制作用消除了因电压的差异而产生的热量的差异,能够如单元电解池间的温度差异一栏中所示控制为温度差异小的状况。由表2可知,该控制即使在供给盐水的流量或浓度发生变化时也能够适用,能够将单元电解池间的温度差控制在例如1℃以内。在不进行冷却控制的情况下,产生如不进行冷却时的单元电解池间的最大温度差异一栏中记载的温度差异。

[0098] 如背景技术中说明的那样,电解温度与电压具有关系,其关系能够例示10mV/℃左

右的影响(温度上升1℃时电压降低10mV左右),温度高时能够实现低电压(节能)运转。于是,在现有技术中,如上所述,以运转温度最高的电解槽为基准设定管理上限温度,因此其他的电解槽强制在更低的电解温度下运转,电压相应升高,运转效率降低。在本发明中,由于几乎不存在单元电解池的温度差异,因此能够将所有的电解槽保持在能够实现低的电解电压的合适的运转条件。

[0099] 另外,在比较例(不进行冷却的例子)中,在中止冷却水时会产生3℃以上的温度差异,因而温度差异过大,实验本身不合适,因此利用计算算出。实际上,由于温度上升具有电压降低效果,温度差异应该会再小一些。

[0100] (实施例3)

[0101] 为了确认哪种冷却构造更适合作为冷却系统,虽然是与实施例1相同的装置,但使用1个单元电解池确认不同冷却方法时的冷却效果。下述的条件c)、d)、e)以冷却时的电解槽温度达到80℃的条件实施。作为比较例的条件a)、b)以85℃实施,其他的实施条件和结果记于表3。

[0102] 实施方法的符号a)～e)如下。

[0103] a)在上下开孔,使空气从下进入向上排出利用自然吸排气来进行空冷的方法;

[0104] b)使用鼓风机等强制地送入空气进行空冷的方法;

[0105] c)在强制地送入空气的方法中含有水雾的方法,从上通入空气和水雾;

[0106] d)喷水的方法,从上进行喷水,使其全面接触;

[0107] e)使冷却水从下进入向上排出。

[0108] 其中,在表3中,空气、水、冷却水的流量和除热量以单位电解有效面积的值记载。

[0109] [表3]

[0110]

No.	方法	除热量 [kcal/(h·m2)]	综合导热系数 [kcal/(h·m2·℃)]	实验条件
实施例 3－1	c	1020	23	空气 1.09m3(N)/ (h·m2) 水 2L/ (h·m2)
实施例 3－2	d	3000	58	冷却水量 78L/(h·m2) 冷却入口温度 28℃
实施例 3－3	d	1600	40	冷却水量 40L/(h·m2) 冷却入口温度 28℃
实施例 3－4	e	2610	115	冷却水量 64L/(h·m2) 冷却入口温度 28℃
实施例 3－5	e	2360	126	冷却水量 100L/(h·m2) 冷却入口温度 51℃
比较例1	a	微小	微小	
比较例2	b	微小	微小	空气 1m3(N)/ (h·m2)

[0111] 如上所示，方法c)、d)、e)适合作为冷却方法，d)、e)更优选。冷却方法d)中，冷却室不需要严密的气密性(没有水压作用于冷却水室内)，因此即使是简易构造也能够得到大的除热量。冷却方法e)是冷却水流量的增大容易的方法，因此，通过增大冷却水流量，能够提高冷却水入口的温度，即使缩小与电解槽内部温度的温度差，也能够维持高的综合导热系数，能够缩小电解面的上下方向上的除热量差，因此能够得到更令人满意的结果。在比较例1、2中，空气的显热小，除热量微小。

[0112] (实施例4和比较例3)

[0113] 使用与实施例1相同的装置，变更实施有无冷却水流量。实施例4中阳极室温度设定为78～89℃，冷却水入口的温度设定为60℃，比较例3中阳极室温度设定为77～89℃，以无冷却水的方式实施运转。将运转天数和电流效率的变化的状态示于图10。

[0114] 实施冷却的实施例4中电流效率降低的影响小，并且在大约400天的运转天数以后几乎看不到电流效率的降低，能够维持高性能。

[0115] 符号说明

[0116] 1：离子交换膜；2：阳极室；3：阴极室；4：冷却室；11：阳极；12：液保持层；13：阴极(气体扩散电极)；21：盐水(氯化钠溶液)的导入口；21a：食盐水的供给路；22：食盐水和氯气的排出口；22a：食盐水和氯气的排出路；31：含氧气体的导入口；32：氢氧化钠水溶液和过剩氧的排出口；40：分隔壁；41：冷却水入口；42：冷却水出口；51：冷却水箱；52：循环泵；53：冷却水供给路；54：冷却水回收路；55：虹吸破坏器；61：压力调节阀；62：压力计；63：控制器；63a：函数发生部；63b：调节部；64：热交换器；65：温度计；66：第二控制器；67：一级冷却水流量调节阀；68：旁路；69：冷却水箱循环路；70：向冷却水箱补充冷却水的供给路；71：溢流路；V0～V6、V：开关阀(手动阀)。

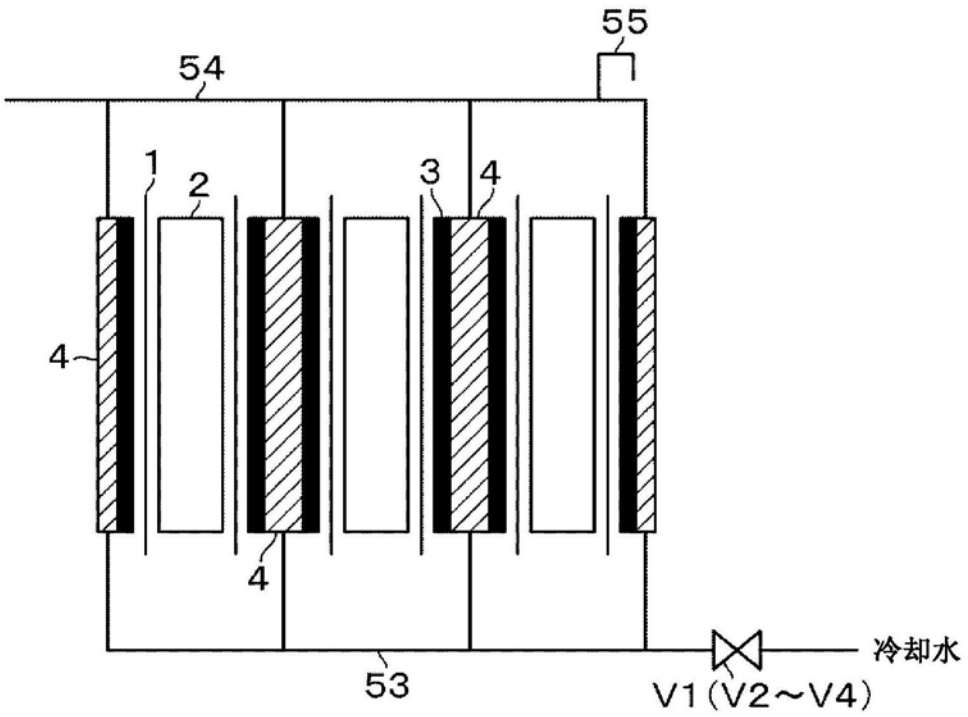


图1

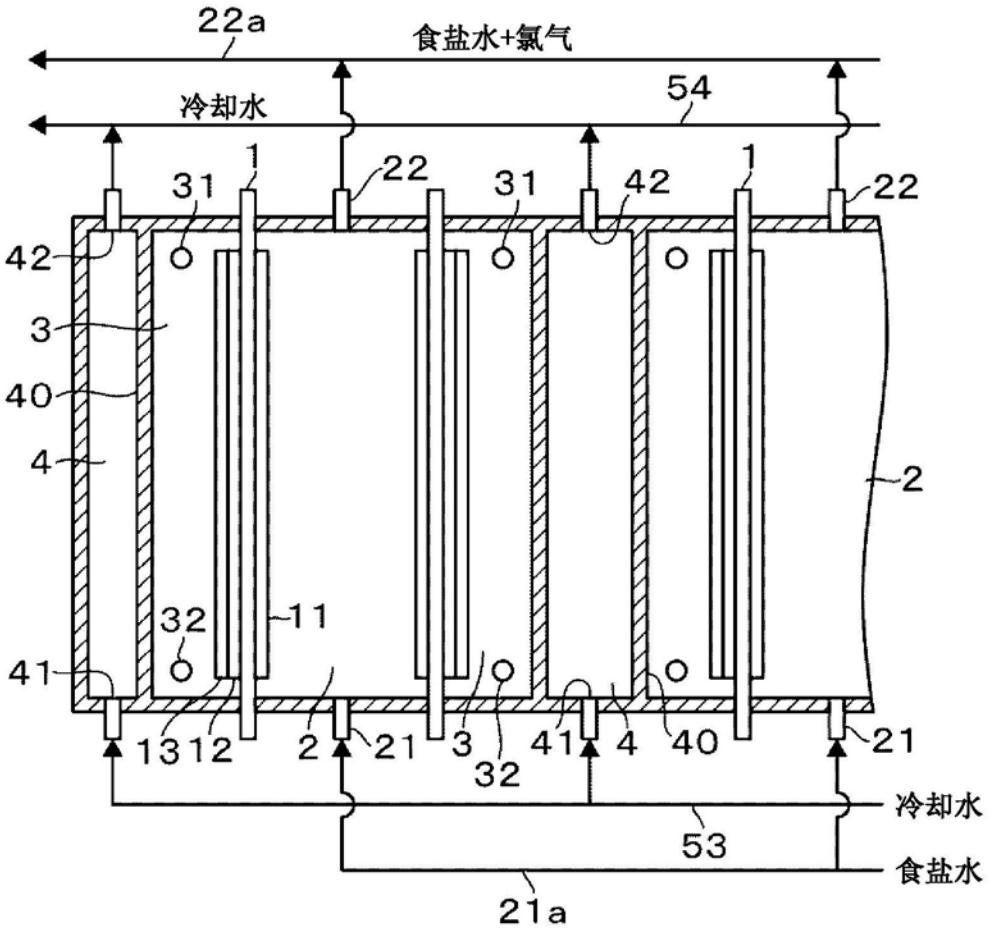

22a
食盐水+氯气
冷却水
54
31
1
22
31
42
1
22
42
3
40
4
2
32
11
41
13
12
2
21
3
32
41
4
40
21
冷却水
53
食盐水
21a

图2

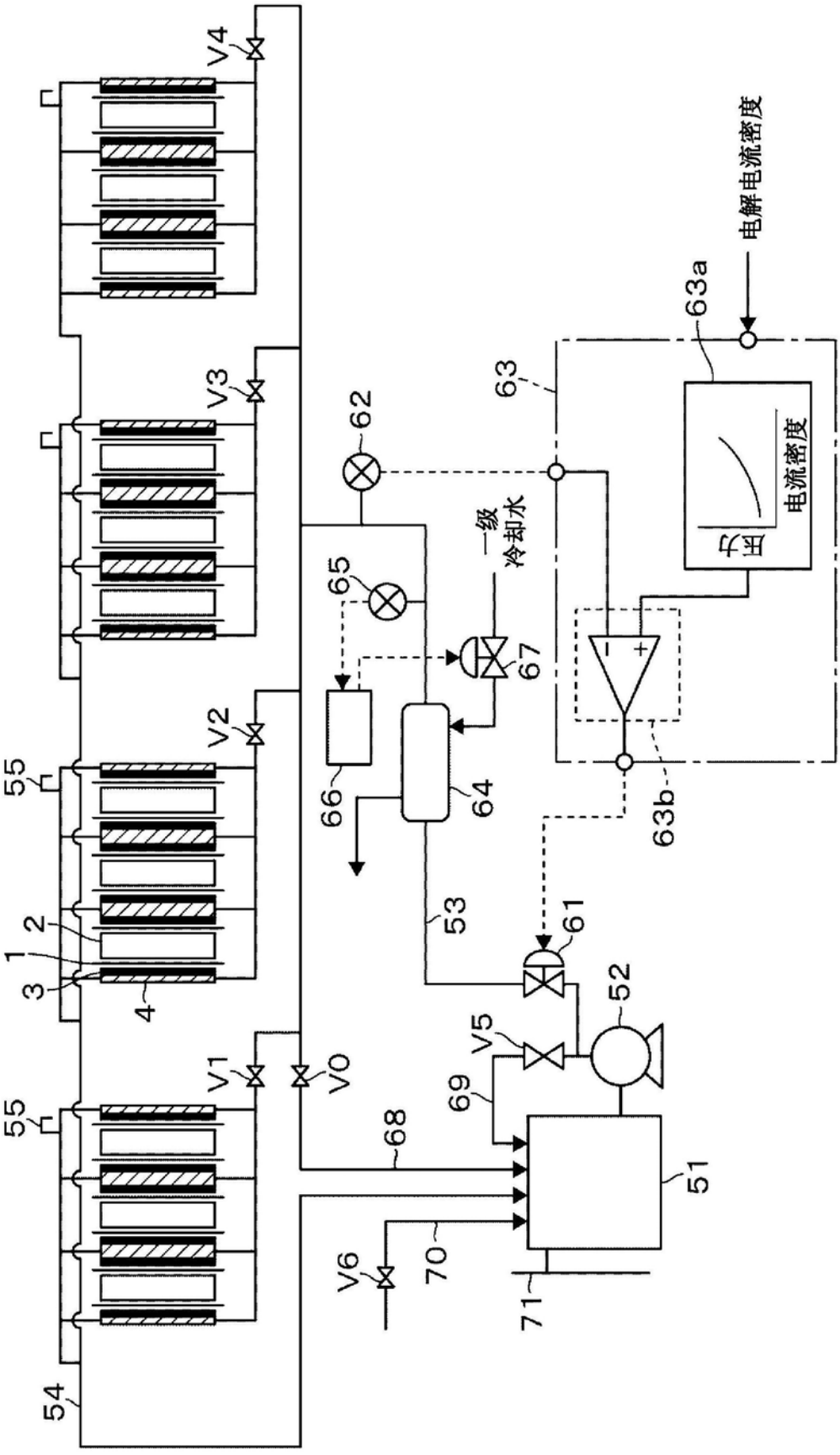

V4
V3
V2
V1
V0
55
55
54
1
2
3
4
62
65
66
64
67
一级冷却水
53
61
52
V5
69
68
51
70
V6
71
63
63a
63b
电解电流密度
电流密度
压力

图3

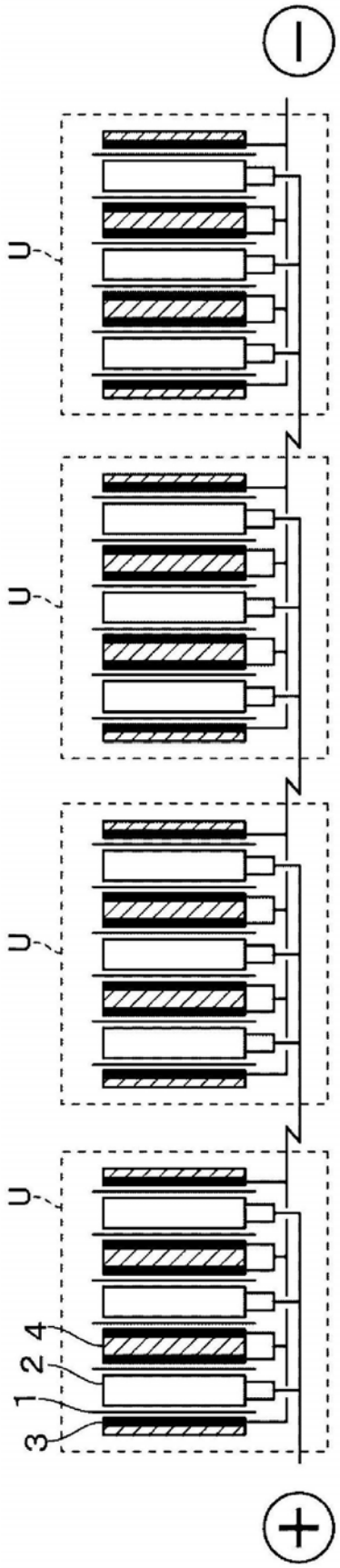


图4

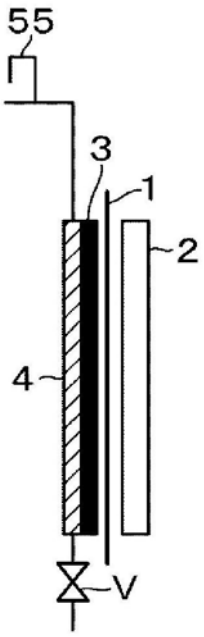


图5

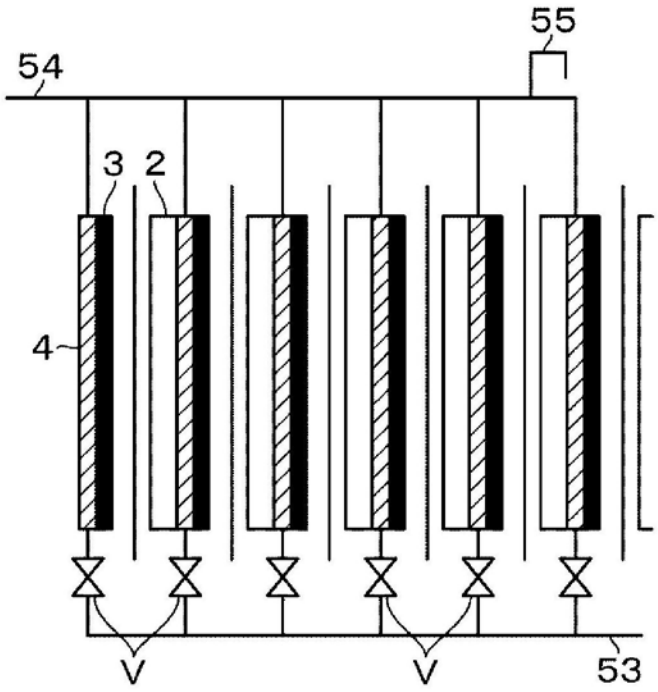


图6

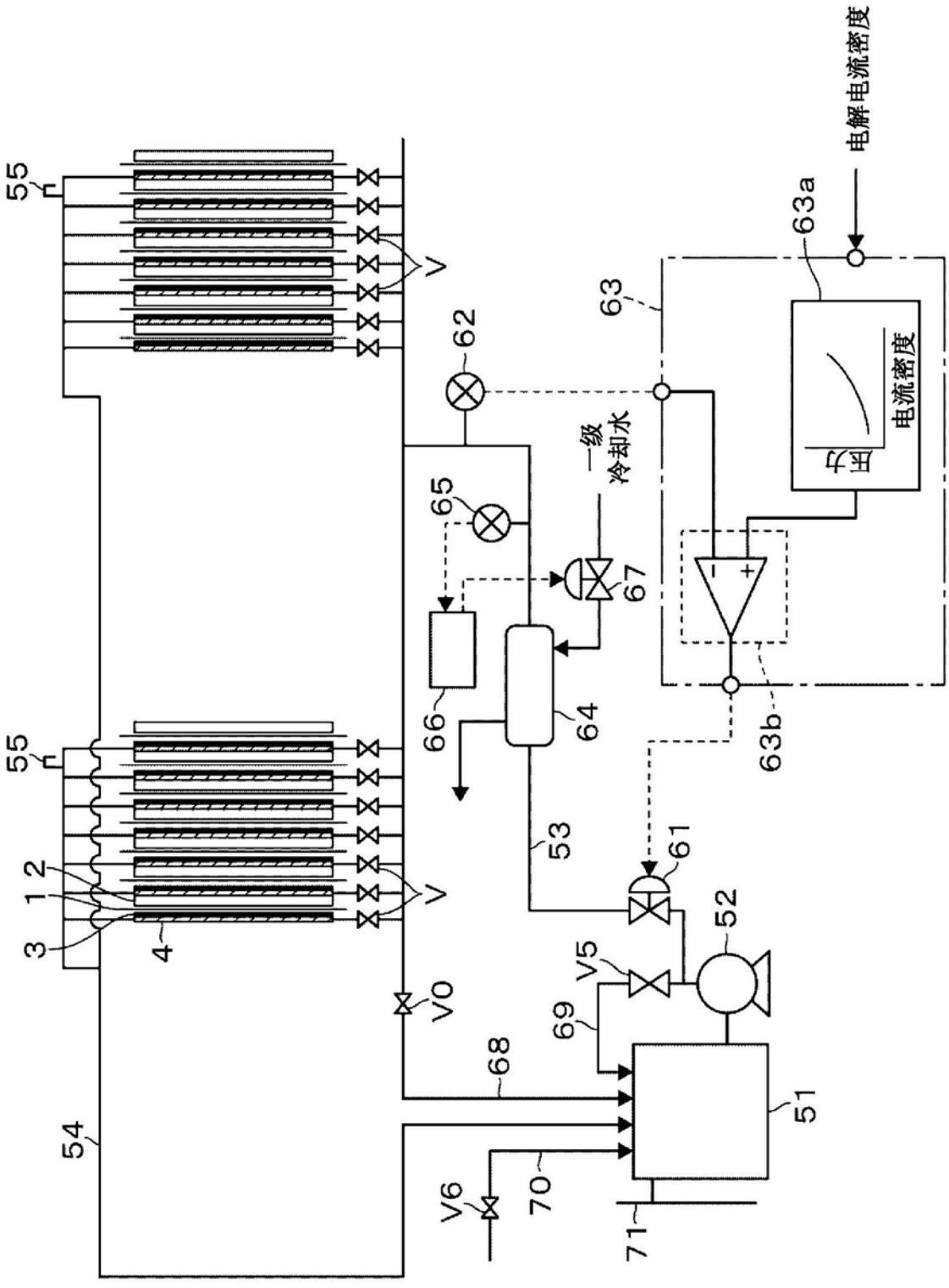

电解电流密度
63a
63
电流密度
压力
62
一级
冷却水
65
67
66
64
63b
55
55
V
V
1
2
3
4
53
61
52
V5
V0
69
68
51
54
V6
70
71

图7

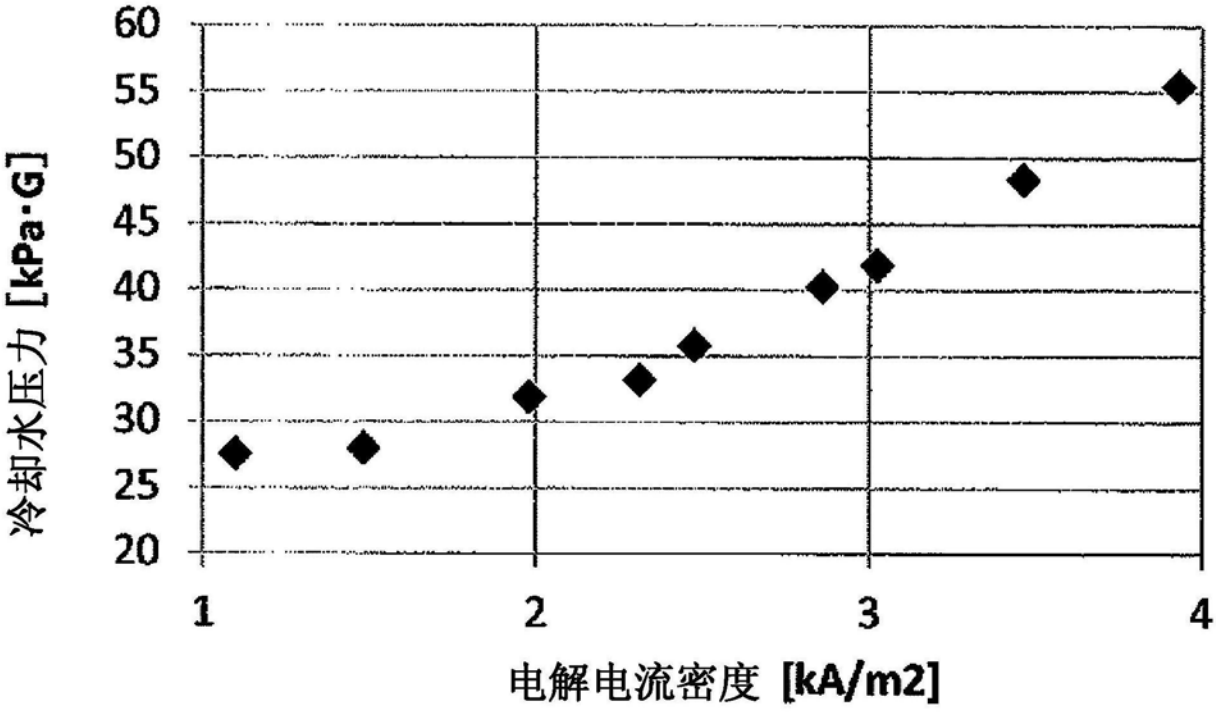

60
55
50
45
40
35
30
25
20
冷却水压力 [kPa·G]
1
2
3
4
电解电流密度 [kA/m2]

图8

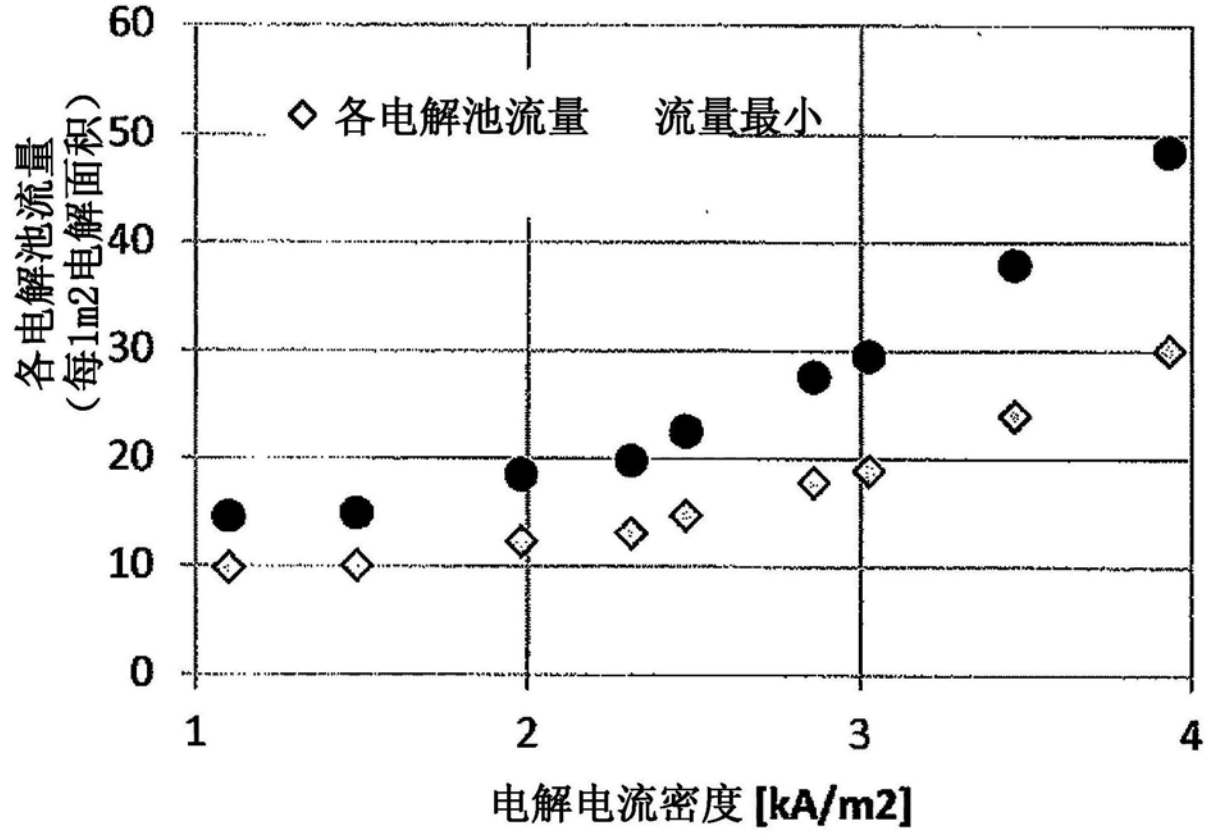

60
50
40
30
20
10
0
各电解池流量
（每1m2电解面积）
◇ 各电解池流量 流量最小
1
2
3
4
电解电流密度 [kA/m2]

图9

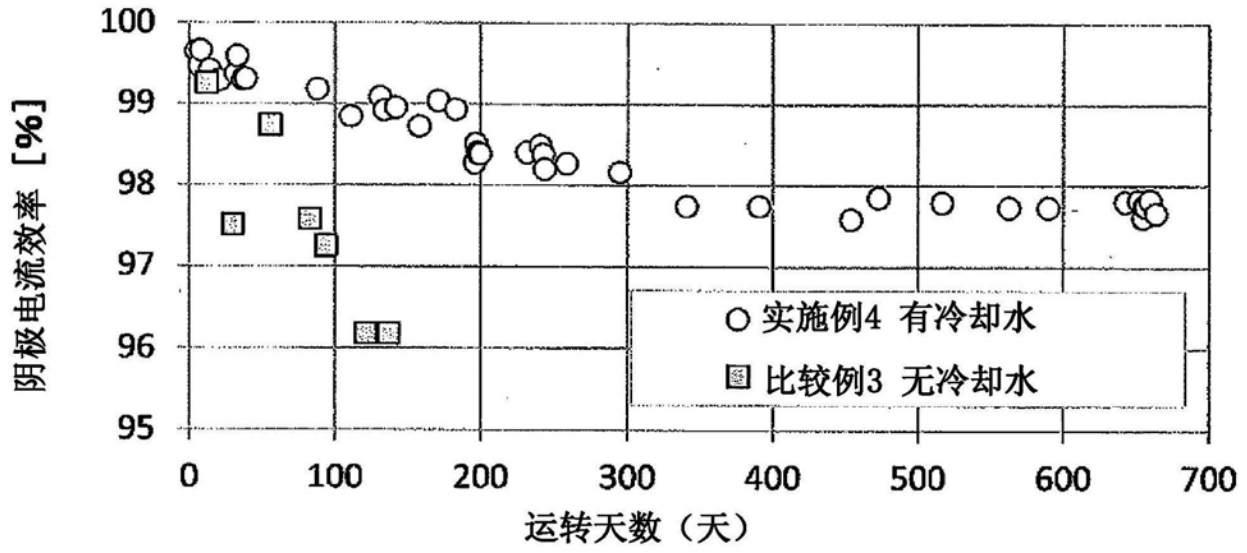

100
99
98
97
96
95
阴极电流效率［%］
0
100
200
300
400
500
600
700
运转天数（天）
实施例4 有冷却水
比较例3 无冷却水

图10