

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C25B 9/00
C25B 1/26

(45) 공고일자 1983년 10월 17일
(11) 공고번호 특1983-0002163

(21) 출원번호	특1979-0002339	(65) 공개번호	특1983-0000745
(22) 출원일자	1979년 07월 13일	(43) 공개일자	1983년 04월 18일
(30) 우선권주장	924268 1978년 07월 13일 미국(US)		
(71) 출원인	더도우 케미칼 캠페니 리차드 고든 워터만 미합중국, 미쉬간주, 미들랜드군, 미들랜드, 애블로드 2030		
(72) 발명자	보비 레이 에젤 미합중국, 텍사스주, 브라조리아군, 레이크잭슨, 디어코트 5 모리우스 월터소렌슨		
(74) 대리인	미합중국, 텍사스주, 브라조리아군, 레이크잭슨, 바 팔로 트레일 109 이병호		

심사관 : 이택순 (책자공보 제866호)

(54) 염소-알칼리 전해조

요약

내용 없음.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

염소-알칼리 전해조

[도면의 간단한 명칭]

제1도는 본 발명의 방법에 따른 5개의 전해조를 직렬 배열한 공정도 이고,
제2도, 제3도 및 제4도는 본 발명의 효과를 비교시험한 결과를 나타낸 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 염소-알칼리 전해조에 관한 것이다.

염수를 전해하여 염소 및 가성(caustic)물질을 제조하는 전해적 제조방법은 오래전부터 알려져 있다.

역사적으로는 유공성강음극상(有孔性鋼陰極上)에 진공 침지된 수압적으로 투과성인 석면 격막을 사용하는 격막전해조가 널리 상업화되어 왔다.

이러한 격막조는 투과성 격막을 사용하여 NaCl을 함유하는 음극액(Catholyte)이 생성되나 이것은 NaCl이 격막을 통하여 양극액(Anolyte)으로부터 음극액으로 통과하기 때문이다.

이같은 NaCl 함유 가성물질은 일반적으로 공업목적에 위한 저염 가성물질을 얻기 위하여 탈염공정을 거치지 않으면 안된다.

최근 염소-알칼리 공업은 품질을 향상시키고 고가의 탈염공정을 피하여 저염 또는 무염의 가성물질을 제조할 수 있는 막전해조(Membrane Cell)를 개발하는데 큰 관심을 쏟고 있다.

실질상 수압적으로 불투과성이지만 Cl^- 이온의 이동을 실질적으로 방지하면서 수화된 Na^+ 이온을 양극액 부로부터 음극액 부로 이동시키는 것을 목적으로 하는 막을 개발하여 왔다.

이같은 전해조는 브라인 용액을 양극액 부로 유동시키고, 염을 함유하지 않은 물을 가성물질의 매체 기능을 발휘할 수 있도록 음극액 부에 공급하는 것이다.

막전해조 또는 격막전해조 사용여하에 관계없이 수소는 음극에서 발생하며 염소는 양극에서 발생한다. 이미 1918년에 하나의 조(槽)에서 다른 조로 전해액이 유동하는 방법이 몇개의 특허로 제안되어 있다. 예를들면 미국특허 제1,284,618호는 음극액이 한 전해조에서 다른 전해조로 연속 유동하면서 각조에서

가성강도를 높일 수 있는 장치를 교시하고 특허청구하고 있다. 이렇게 하므로서 모든 전해조의 평균 가 성능도는 최종조의 값보다 낮으며 따라서 전해조 전체를 통하여 가 성능도의 효율을 높이게 한다. 동 특허는 또한 음극액이 각 전해조를 유동함에 있어서 음극의 직류전도 방향과 같은 방향 또는 다른 방향으로 유동할 수 있다는 것을 시사하고 있다. 또한 동 특허는 격막을 통하여 전해조액이 얼마간 여과되지만 만일 격막이 양극 및 음극액간의 수압적 유동에 대하여 불침투성이라면 음극액의 질렬유동이 더욱 유리 할 것이라고 가정하고 있다. 동 특허에 따르면 양극액이 음극액과 따로, 병렬 또는 직렬로 주입되는 여 부는 별로 관계가 없다. 또는 특허는 진렬의 최종 전해조로부터의 '폐(廢 : spent)' 양극액이 음극액부 로 유동하여, 가 성능도가 직렬유동을 통하여 증분적으로 증대하는 음극액으로 작용할 수 있음을 시사하 고 있다. 그러나, 그 '폐' 양극액은 상당한 양의 소금을 함유하고 있음이 알려지고 있다.

가성효율은 막전해조 및 격막전해조에서의 음극액의 가 성능도에 의존하며 또한 일반적으로 역관계가 있 다는 것은 잘 알려진 사실이다.

가성효율은 양극액의 염농도(염이용도)에는 실질적으로 의존하고 있지 않다고 보고되어 있다[참조 : Water Pollution Control Federation 제44년회, 캘리포니아주 샌프랜시스코, 1971년 10월 3-8일, Ionics · Inc의 S.A. Michalek 등에 의한 논문 12페이지]. 또 사용한 막은 'XR-양이온-전달막'이며 양극은 일렉 트로드 코포레이션 제품인 'DSA' 양극이었다고 보고 되어 있다. 'XR-양이온-전달막'은 나피온[Nafion:E.I. dupont de Nemours에서 전해막으로 개발한 것]을 말하며, 'DSA'는 산화루데늄층으로 피복된 티타늄기질로 된 치수 안정된 양극(Dimensionally-stable anode)를 말한다. 동 논문은 9페이지에 서 '가장 경제적이고 실용적인 설계는 음극에 독립적으로 물을 공급하도록 한 간단한 2개의 구획실 막전 해조(Compartment membrane cell)'라고 기술하고 있다.

전해조는 H₂ 및 NaOH를 음극에서, 그리고 Cl₂를 양극에서 생성하도록 NaCl 수용액을 전해하는데 사용되 는데 생성된 NaOH와 Cl₂는 하수처리에 이용되는 차아염소산 나트륨을 제조하기 위하여 반응시킨다.

본 발명의 목적의 하나는 알칼리 금속할로겐화물을 전해하여 고도로 순수한 가성수용액을 제조하는 것 이다.

본 발명의 다른 목적은 염소-알칼리 막전해조 또는 전해조 배열의 총괄적 효율이 개선된 방법을 제공하 는데 있다.

본 발명의 다른 목적의 하나는 염소-알칼리 전해조의 양극액중의 알칼리금속 염화물이 가성효율의 유의 한 손실없이 보다 효율적으로 사용되는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 전류효율의 실질적인 손실이나 급속한 소모율을 겪게되는 곤란함이 없이 장시 간의 운전이 가능한 전해조를 제공하는데 있다.

알칼리금속염화물 수용액이 가성(caustic), 수소 및 염소를 생성하도록 전해되는 염소-알칼리 막전해조 또는 전해조의 배열(Bank)이 제공되며, 그 전해조 또는 그 배열은 전자쌍(양극 및 음극)을 함유하는 복 수의 전해액 구획실로 구성되고, 그 전해액 구획실은 양극액부와 음극액부를 공여하도록 전극쌍 사이에 위치하는 수압적으로 불침투성인 막으로 분리되어 있으며 각각의 조(槽)에 전류를 공급하는 전기회로가 설치되어 있으며, 양극액부로부터 음극액부에 차례로 주어진 방향으로 양극액을 연속적류시키는

바람직하게는 그 음극은 저-과 전압음극(Low-overvoltage cathod)을 제공하기 위하여 다공성 니켈층으로 피복된 철금속으로 되어 있으며, 그 양극은 귀금속, 백금속 금속의 불용성 산화물 또는 코발트의 불용성 스피넬(spinel)의 도전성 보호피막으로 피복된 도전성 기질로 된 치수 안정금속양극(Dimensionally Stable metal anodes)이다.

제1도는 본 발명의 기재에서 그라프로나 시각적으로 원조를 주기 위하여 그 태양의 주요한 국면을, 척도 로 나타내지는 않았으나 설명하거나 묘사한다.

제2, 3 및 4도는 본 발명의 기재를 돕기 위한 실험적 비교대이라 곡선을 묘사하는 그래프이다.

제1도에서 전해조가 직렬로 배치되어 있다. 여기에서 5개임이 본질적인 것은 아니고 5보다 많거나 적은 수있어도 무방하나 복수의 전극쌍이 직렬로 배열되어야 한다.

복수의 전극쌍이 단일의 복전해조(Multe-cell)몸체안에 함유되어도 좋으며, 복수의 음극액부는 차례로 적당한 유동수단으로 유통되고 또 복수의 양극액부동 차례로 유동수단에 의하여 유통된다. 간명하도록 단일 복전해조 몸체중의 이같은 복수의 전극쌍은 도시되어 있지는 않으나 경우에 따라서는 바람직한 실 시태양이다. 또 도시되어 있지는 않으나 주어진 양극액부 중의 복수양극과 주어진 음극액중의 복수음극 이 사용되어도 좋는데 경우에 따라서는 바람직한 실시태양이 될 수 있다.

제1조에는 전해조 1, 2, 3, 4 및 5가 도시되어 있는데 각각의 전해조는 양극액부 20내지 24 및 음극액부 10내지 14까지 수압적으로 불침투성인 막 50으로 나누어진 몸체 51로 되어 있다. 각각의 양극액부 중에는 하나의 양극이 있으며 각각의 음극액부에는 하나의 음극이 있다. 전해조에는 복극(Bipolar) 또는 단 극(Monopolar) 조작의 어느 것에 대하여서나 전류를 공급하기 위하여 전기회로가 부설되어 있다.

조작중 각 전해조의 양극액은 농후한 알칼리금속 클로라이드 수용액 40을 양극액부 20의 저부로 유입시 키며, 유동수단 41을 통하여 20의 상부로부터 양극액부 21의 저부로 유출시킨다.

같은 양식으로 양극액은 각각의 양극액부 21, 22, 23 및 24를 통하여, 그리고 유동수단 42, 43 및 44를 통하여, 최종 양극액부 24로부터 유동수단 24에 의하여 부분적소모(Partially-depleted) 또는 '폐' 알칼 리금속 염화물용액으로 제거될 때까지 차례로 유동한다.

각 전해조의 음극액은 향류로 물 30을 음극액부 10의 저부로 유동시켜 유동수단 31을 통하여 음극액부 11의 저부로 유출시킨다.

음극액은 일련의 음극액부 10, 11, 12, 13 및 14를 통하여, 유동수단 31, 32, 33 및 34를 통하여 차례로 유동하는 사이에 가성강도가 나타나고 비교적 농후한 가성용액으로서 35로부터 14를 떠난다. 주어진 전해액부중으로 유동하는 것과 이로부터 유출하는 전해조액의 유동은 가동성에 대하여 상방유동 양식이어야 할 필요는 없으나 최적조작을 위하여는 상방유동이 바람직하며 특히 발생한 가스의 가스-리프트효과(Gas-lift effect)를 위하여서 요망된다.

염소가스는 양극액부중에서 상방으로 발생하며 수소가스는 음극액부중에서 상방을 향하여 발생한다.

양극액부의 상방부를 떠나는 염소가스는 유동수단 52를 통하여 운반되고 해더(Header) 53중으로 회수 집결된다. 하향유동을 하는 전해조액의 유동은 조내에 이미 존재하는 전해액부와 공급물의 격정 혼합을 어느정도까지 방해하는 경향이 있다.

양극액부중에 사용되는 알칼리금속 염화물은 NaCl 또는 KCl을 사용할 수 있다. 사용하는 막은 '수압적으로 불침투성(Hydraulically-impermeable)'이라 표현되는 것인데, 기술상 일반적으로 물에 대하여 근소한 투과성을 갖는 막이 어떤 경우 즉 수송되는 나트륨 이온이 수화되어 있는 경우에는 사용될 수 있는 것으로 인정되고 있다. 이같은 막은 통상 얇으며 어떤 경우에는 입상물질을 소결 또는 융합시켜 제조할 수 있다.

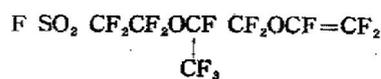
어떤 경우에는 그 막은 작은 핀 홀(pin hole)이나 미소한 통로 또는 불완전성이 존재되어 이를 통해 얼마간의 물이 횡단할 수 있게 된다.

그 막은 양이온 교환능력을 주는 물질의 것이거나 또는 이를 함유할 수 있으며 비이온 교환물질의 것일 수도 있다.

수송의 원칙수단이 전기삼투(Electroosmotic)인 극미세공성(microporus)쉬트를 사용할 수도 있다.

특히 비닐리덴 플루오라이드, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 핵사플루오로프로필렌, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)등의 중합체 또는 공중합체와 같은 플루오르폴리머로부터 제조한 막은 본 발명의 범위에 포함될 것이다.

특히 듀퐁(E. I. du Pont)사에서 개발하여 기술면에서 내피온(Nafion[®])으로 알려진 막물질이 매우 적합하다. 이물질은 테트라플루오로에틸렌 및 설펜화 퍼플루오로비닐에테르의 가수분해된 공중합체이며 다음



식으로 나타낼 수 있다.

이에 대하여는 미합중국특허 제3,282,875호에 기술되어 있다.

본 명세서에서 사용하는 '막'이라는 용어는 물의 수압적유동(Hydraulic flow)에 대하여 불삼투성 또는 실질적으로 불삼투성이며, 양극액으로부터 음극액으로 이⁻이 통과하는 것을 실질적으로 방지하면서 양극액으로부터 음극액으로 수화 Na⁺를 통과시키는 얇은 쉬트 모양의 물질을 의미한다.

관련기술의 숙련자에게는 '막'에 대비하여 '격막'이라는 용어는 통상 음극액부로 양극액의 수압적 통과를 허용하는 물질, 예를들면 석면격막으로서 참조된다.

양극은 도전도의 실질적인 손실이 없이 전해조중의 부식적 환경에 유의기간(有意期間) 견디어 낼 수 있는 임의의 도전성 물질(예 : 흑연, 백금등)이면 좋다.

그러나 흑연양극은 부식과 치수손실(Loss of dimension)이 일어나는 한편 백금 금속의 양극은 매우 값이 비싸다. 바람직한 양극은 도전성의 안정한 금속산화물 또는 금속산화물의 혼합물로 보호피복된 비교적 값이 싼 도전성 기질로 구성된 것이다. 특히 바람직한 것은 백금 금속산화물의 보호피복(미합중국 특허 제3,711,385호 및 동 제5,776,834호 참조) 또는 코발트 스피넬의 보호피복(미합중국 특허 제4,061,549호 및 동 제3,977,958호 참조)을 갖는 티타늄 같은 발브금속(Vave metal)-필름형성금속이라고도 함-의 기질로 된 치수안정 양극이다.

음극은 도전도 또는 치수의 실질적인 손실없이 전해조중의 환경에 유의한 기간 견딜 수 있는 임의의 도전성 물질이다.

역사적으로는 동 또는 철의 음극이 광범위하게 사용되고 있으나 최근에는 미합중국특허 제4,024,044호 및 독일특허 제2,527,386호에서와 같이 다공질 Ni로 피복된 철기질로 이루어진 개량음극이 개발되어 있다. 이같은 다공질 Ni피복은 음극의 과전압을 감소시키는데 효용성이 있다.

이와같이 하여 본 발명은 수압적으로 불삼투성 또는 약삼투성인 막을 분리체로 사용하는 염소전해조 또는 전해조 배열(Bank of cell)의 효율을 향상시키는 수단을 제공한다.

이온교환막(예 : du pont사의 Nafion[®])이 염소 전해조에 사용되는 경우, 그 효율은 그 특정막의 특성, 양극액중의 가성강도 및 양극액의 염화나트륨 농도에 의존한다. 음극액으로부터 양극액으로 수소이온의 역이동(Bank migration)하는 것을 방지하는데 특히 좋은 기능을 보유한 막은 양호한 가성도와 염소효율을 나타내는 것으로, 일반적으로 낮은 이온 선택성 막보다 높은 전해조 전압하에 운전된다[예를들면 아민처리 Nafion 대(vs) 미처리 ; 1100eq 중량 Nafion 대(vs) 보다 높은 eq 중량].

통상의 막공정에 있어서는 물이 연속적으로 전해조의 음극액 구획실로 첨가된다. 이 물리 첨가속도는 양극액 구획실로부터 막을 통하여 통과하는 수화된 나트륨이온으로부터의 물 속도와 함께 음극액구획실의 가성강도를 결정한다. 브라운은 연속적으로 양극액구획실로 첨가된다. 이 첨가속도는 양극액농도를 결정한다. 주어진 양극액 및 음극액 농도에 있어서 그 효율은 주로 사용한 특정막의 함수로 된다. 수소이온

의 역이동을 보다 효율적으로 방지하기 위하여는 비교적 작은 정도는 물에 팽윤된 막이 사용된다. 이러한 일은 막을 제조하는데 사용되는 폴리머 물질을 화학적으로 가교시켜 관능폴리머의 당량중량(Equivalent weight)을 증대시키거나 또는 폴리머중에 산이한 이온교환기(Ion exchange group)를 사용함으로써 달성할 수 있다.

일반적으로 폴리머물질의 물의 함유량의 감소는 전기저항을 증대시켜 보다 높은 조전압(槽電壓)을 유발한다.

전압은 주어진 막의 두께를 감소시키므로써 감압시킬 수 있으나 이는 또한 막의 투과선택성을 감소시킨다.

주어진 음극액 및 양극액 농도에 있어서 막에 기준을 둔 총괄적 효율은 전압과 염소 및 가성효율 사이에 상충관계(相衝關係 : Trade off)를 나타낸다.

양극액 구획실중으로 수소이온이 이동하면 pH가 증대하여 그 결과로 양극에서의 산소생성을 증대시킨다. 염소산염(Chlorate)의 생성은 양극액의 pH를 증대시킨다.

이들 현상은 함께 염소효율을 떨어뜨리게 되고 이렇게하여 염소효율과 가성효율 사이의 관계가 형성된다.

염소전해조의 조작에 있어서, 산, 바람직하게는 염산을 전해조의 양극액구획실로 첨가하여 양극액의 pH를 떨어뜨리므로써 염소효율의 손실을 가성효율의 손실로 상쇄할 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다.

이러한 것은 전해조에 직접 첨가하여 주거나, 양극구획실의 브라인 공급원료에 첨가하여 주므로써 달성할 수 있다. 물론 산의 첨가에 따른 경비가 필요하게 된다.

통상의 막공정에 있어서, 산이 양극액구획실로 첨가되는 경우, 총괄적 전해조 효율상의 상충관계는 전압과 가성효율간의 하나로 나타난다.

막 및 격막 염소전해조의 양방에 대하여, 가성효율은 음극액의 가성농도에 의존하는 사실이 잘 알려져 있다. 가성효율은 실질적으로 양극액의 염산농도에 의존하지 않는 것으로 보고 되어 있다[참조 : Water Pollution Control Federation 제44년회, 1971년 10월 3-8일, 미국 캘리포니아주 샌프란시스코, 이오닉스 인코포레이티드의 S.A. Michalek 등의 보고논문 12페이지].

따라서 공급물중의 염의 높은 변환율(80%)이 바람직하다고 보고되어 있다.

나피온(Nafion[®])막이 사용된 경우, 그 결과는 낮은 가성농도(2내지 2.85N)에 있어서 상기 보고가 정당함을 보이고 있다. 그러나 본 발명자들의 결과는 그에 더하여 높은 가성(OH)농도에 있어서는 양극액 농도(NaCl)가 실질적으로 가성효율에 영향을 미침을 시사하고 있다. 약 10내지 12%의 가성농도 이상에서는 보다 높은 양극액농도가 보다 높은 가성효율을 나타낸다. 통상의 막공정에 있어서, 브라인(통상 포함되어 있음)은 전해조의 양극액구획실로 연속적으로 첨가되며 양극액은 양극액구획실로부터 브라인 첨가 속도에 따르는 속도로 제거된다. 농도가 높으면 높을수록 많은 양극액을 제거할 필요가 있게 된다. 제거된 양극액은 통상 탈가스되며 염화나트륨으로 제포화되어 불필요한 물질이 축적되지 않도록 처리되며 전해조로 다시 보낸다.

이와같이하여 보다 높은 양극액농도는 상술한 바와 같이 보다 많은 양극액이 처리되는 것을 요구한다.

일반적으로 약 10내지 12%가성농도 이상에서 조작하는 경우 증대된 양극액 농도에 의하여 수득된 효율과 처리되어야 할 폐양극액의 양과의 사이는 상충관계에 놓이게 된다.

통상의 공정에 있어서 각각의 전해조는 각기 일정한 브라인 속도와 일정한 물의 속도로 공급된다.

이같이하여 각각의 전해조는 같은 양극액농도와 같은 음극액 농도에 운전된다. 가성효율과 전압 및 가성효율과 양극액농도 사이에 이루어지는 모든 상충관계(Trade-off)는 전해조에 대하여 바르게 유지된다.

이같은 방법에 있어서는 임의 번호의 전해조로부터의 양극액은 합성물 처리를 위하여 모아진다.

본 발명은 음극액에 대한 물과 양극액에 대한 브라인의 양방에 대하여 전해조 공급이 다른 방법을 포함한다.

공급공정의 변화가 보통공정에 포함되는 상충관계에 놀라움과 극적인 변화를 허용하는 것이 발견되었다.

새로운 공급방법은 전해조군을 2조 또는 그 이상의 전해조로 이루어진 블럭(Block) 또는 씨리즈(Series)로 나누는 것을 포함하고 있다.

다음에 각각의 전해조에 대하여가 아니라 각각의 그 블럭에 대하여 물의 흐름과 브라인의 흐름이 공급된다. 이기법은 '씨리즈 전해조공급'이라고 불리운다. 전해조 공급의 이 신규방법은 두 원리의 조합에 기초를 두고 있다. 하나는 전해조의 효율이 음극액의 가성농도에 의존하는 것이다. 음극액의 씨리즈 공급의 원리는 미합중국특허 제1,284,618호에 최초로 시사되어 있다. 이 특허는 한 전해조로부터 다른 전해조로 음극액을 오버플로우(overflow)시키는 씨리즈공급에 의하여, 전해조의 평균 가성농도가 군(群)으로서 계게로 조작되는 전해조보다도 낮게되는 것을 시사하고 있다. 따라서 총괄적 효율이 높다. 동특허는 그 발명이 전해조의 양극 구획실로부터의 음극액 유도에 결코 의존하고 있지 않음을 기술하고 있다. 동특허는 또 공급기법상의 최대의 효율은 격막여과가 완전히 제거될 수 있을 때에 달성할 수 있을 것이라고 기술하고 있다.

이들 조건은 염소 전해조에 있어서의 여과격막이 막으로 치환되었을 경우와 합치한다.

본 발명의 두번째 원리는 그 결과에서 나타나는 바와 같이 기성효율이 양극액농도에 의존하는 것, 특히

음극액의 농도가 약 10내지 12%가성도를 넘을 경우에 그 현상이 뚜렷한 사실이다. 동특허는 또 전해조의 양극액실이 어떻게 유지되는 가는 중요하지 않다고 하고 있다.

이들은 따로따로 병렬로 또는 직렬공 로급하여도 좋고 또 만일 질렬로 공급하는 경우에 그 유동방향은 음극액의 유동에 병행하거나 역행하거나 상관없음을 시사하고 있다.

본원 발명의 결과는 높은 기성도에 있어서 높은 양극액농도가 효율을 상승시키고 있음을 나타내고 있다.

본원 발명은 또 직렬공급에 있어서 유동방향은 중요하지 않음을 보이고 있다. 음극액의 직렬공급(또는 '카스케이드'라고도 함)이 사용되는 경우, 음극액의 유동에 반대방향인 양극액의 연속공급이 놀랄만한 이점을 제공한다. 이러한 공급방향을 적용하여 음극액의 보다 높은 가성 농도하에 조작되는 전해조는 보다 높은 양극액농도를 갖는 전해조이다. 음극액 카스케이드가 사용되지 않고 각 전해조가 개별적으로 공급되는 경우에도 음극액의 카스케이드가 역시 놀라운만큼 유리함이 발견되었다.

바람직한 실시태양은 전극액 및 음극액의 양방을 향류적으로 카스케이드시키는 것이다.

이하에 운전공정을 상세히 기술한다.

블럭 또는 씨리즈에 있어서, 최초 전해조의 음극액 구획실로 물이, 이 전해조중에서 매우 낮은 가성도가 많이 형성되도록 빠른 속도로 첨가된다.

다음에 이 첫번째 전해조로부터의 희박 가성유출액(The dilute caustic effluent)은 적절한 배관(유동수단)에 의하여 두번째 전해조의 양극 구획실로 공급되며, 여기서 그 농도는 약간 증대된다.

다음에 두 번째 전해조로부터의 가성유출액은 세번째 전해조로 공급되며, 여기에서 또 가성농도는 약간 증대하게 된다.

이 씨리즈 유동이 전 전해조 블럭을 통하여 그 최종 전해조로부터 블럭을 떠날 때까지 계속된다. 최종 가성용액 및 각 전해조의 농도는 첫번째 전해조로 공급되는 물의 속도에 의존한다.

이 공급방법을 적용하여 각 전해조는 가성농도가 다른 음극액으로 조작된다.

이 블럭중의 전해조의 수는 블럭중의 전해조수 증대에 따른 유속의 증대에 적용시키는데 필요한 배관(유동수단)의 치수에 대하여서만 한정된다.

유동수단의 치수는 전해조 치수에 의하여 허용되는 공간중에 적당히 설치할 수 있는 치수로 한정된다. 이 블럭양식의 운전에서는 블럭중의 한 전해조만이(최종 전해조) 제품의 유동으로서 높은 가성농도하에 조작된다. 그밖의 전해조는 전진적으로 낮아지는 가성농도하에 운전된다.

상술한 바와 같이 가성 및 염소 효율은 가성농도를 내림으로써 증대되며, 이 공급방법에 따라 운전되는 같은 수의 전해조로 부터의 제품(염소 및 가성)의 전 이론량은 같으나, 이는 조운전의 전류에만 의존하기 때문이다. 운전의 전전압은 두 방법에 있어서 동일한 막이 사용된 경우 통상의 방법과 본질적으로는 같다.

이와같이하여, 동일한 막이 사용된 경우 씨리즈 공급방법에 의한 효율의 이익은 가성 및 염소효율의 증대로 실현된다. 씨리즈 공급방법을 적용함으로써 비교하는 보통 방법에서 사용되는 것과 다른 막을 사용하여 전압을 절감시키는 효율상 이점을 실현할 수 있다. 보다 높은 수분함유량을 갖는 막(예를들면 1500eq중량 Nafion을 1200eq중량 Nafion으로 바꾸어 줌으로써)이 사용된 경우 이 형태의 막에 수반하는 낮은 가성 및 염소효율을, 이 형태의 막에 수반하는 보다 낮은 전압을 유지하면서 본원 발명의 방법에 따라 증대시킬 수 있다.

블럭중의 전해조의 음극액 구획실로의 씨리즈 공급과 함께 양극액의 씨리즈 공급이 또한 요망된다.

이러한 것은 음극액 유동에 대하여 향류방향으로 실시할 때에 보다 유리하다.

씨리즈 공급의 개념에 있어서 포화브라인은 블럭의 최후 전해조로 그 전해조중의 염화나트륨이 소량소모될 수 있도록 하는 속도로 첨가된다. 최후 전해조로부터의 소량 소모된 양극액은 적정 유동수단에 의하여 최후 전해조 다음 조의 양극 구획실로 공급된다. 이곳에서 다시 소량 소모된다. 이러한 씨리즈 유동은 소량의 소모가 도달될 때까지 전해조로부터 다음 조로 계속된다. 이점에 있어서 폐 양극액은 제거되고 통상의 공정에서 사용되는 것과 동일한 방법으로 처리된다. 양극액의 씨리즈 공급에 의하여 접속되는 전해조의 수는 음극액 씨리즈 공급을 위하여 블럭중에 사용되는 수와 같아도 좋으나 반드시 그러할 필요는 없다. 폐양극액을 블럭중의 하나이상의 전해조로부터 공급 또는 배출할 수 있다. 많은 경우에 양극액의 유동은 음극액의 유동보다 많기 때문에 포화 브라인을 블럭중의 하나이상의 전해조로 공급하는 것이 바람직하다. 또양극액 씨리즈공급에 포함되는 전해조의 수는 조의 치수에 따라 한정되는 필요 유동수단의 치수에 의하여서만 제한된다.

양극액 씨리즈공급의 적용은, 증대된 양극액강도가 증대된 가성 및 염소효율을 나타내는 범위의 최종 양극액 가성농도에서 운전되는 경우에 보다 높은 가성 및 염소효율을 발생한다.

씨리즈공급을 향류로 운전시킴으로써 음극액중에 보다 높은 가성강도를 갖는 전해조는 보다 높은 양극액강도를 갖는 바로 그 전해조가 된다. 나피온(Nafion[®])을 전해조 블럭중의 막 물질로 사용되는 경우 가성 및 염소효율이 실질적으로 양극액농도에 영향을 받지 않는 약 10%의 가성도에 도달하면 더 한층의 브라인소모는 효율이 작은 손실로 또는 손실없이 가능하게 된다.

이렇게하여 손실이 작거나 손실이 없이 총괄적 브라인소모의 증가가 씨리즈 양극액공급으로 가능하게 된다. 막을 통한 플럭스(Flux)가 주로 전기 투석력에 의하는 이온교환막 또는 임의 형태의 막을 사용하고 있는 염소 전해조는 이와 같이 음극액과 양극액의 향류 씨리즈 유동을 실시함으로써 보다 높은 총괄 효율로 운전할 수 있다.

보다 높은 브라인 변환율이 부수하는 효율의 손실이 없이 이 방법으로 달성할 수 있다.

유입하는 브라인에 산을 첨가함으로써 양극액의 pH를 내리고 이로서 염소효율을 증대시키는 것이 요망되는 경우에는, 향류씨리즈 공급은 보다 낮은 염소효율의 전해조가 우선적으로 이 산을 수용할 수 있게 한다. 음극액 씨리즈 공급이 양극액 씨리즈 공급없이 단일한 브라인 전해조 공급으로 사용되는 경우에는 유입하는 산에 대한 개별적인 계량시스템(Seperate metering system)이 각각의 전해조에 대하여 사용되어야 하던가, 또는 소량의 산을 요구하거나 산을 요구하지 않는 전해조는 보다 많은 양의 산을 필

산이 과다할 경우에는 양극 구획실로부터 음극 구획실로 막을 통하여 양자가 이동하게 되어 가성효율의 감소를 유발한다.

양극액 및 음극액 씨리즈공급의 조합과 함께, 양극액만의 씨리즈공급, 즉 음극액의 단일 전해조 공급과의 조합이 주어진 브라인 변환율(Brine conversion)에 있어서 가성 및 염소효율을 증대시킬 것이다.

이러한 것은 씨리즈중의 최후전해조를 제외한 모든 전해조가 동일한 변환율하의 단일조 조작보다 높은 양극액 농도로 조작될 수 있게 한다. 시험결과를 나타내는 제2도는 양극액중의 NaCl 농도하의 가성효율에 대한 가성농도의 영향을 비교하여 단일 전해조 유동조작, 음극액 카스케이드 유동조작 및 향류 카스케이드 유동조작(양극액 및 음극액)을 설명하는 것이다.

제2도는 향류 카스케이드 유동(곡선 A)이 음극액 카스케이드 유동(곡선 B) 또는 단일조 유동(곡선 C)보다도 주어진 가성농도에 있어서 보다 높은 가성효율을 올리고 있음을 나타내는 데이터를 나타내고 있다.

위 세가지 모든 경우, 브라인 공급물은 25중량%의 NaCl이며, 음극액농도는 물의 공급액 속도가 변화함에 따라 변화하고, 브라인 변환율은 약 45중량%이며 또 양극액 오버플로우는 약 18중량% NaCl이다.

단일조 유동조작(곡선 C)에 있어서 25중량% NaCl 브라인 짜여진 와이아-메쉬 강음극(Woven Wiremesh Steel cathode), 치수안정금속 양극(Dimensionally stable metal anode) 및 나피온 막을 비치한 단일조 염소-알칼리 전해조의 양극액부로 공급되며 또 18중량% NaCl을 함유하는 양극액이 그로부터 유출된다.

'단일조유동조작'이라는 용어는, 양극액이 유일한 양극액부를 통하여 유동하며 또 음극액이 유일한 음극액부를 통하여 유동하는 것을 의미한다. 그 대표적인 것은 공통원(共通源)으로부터 양극액이 수개의 양극액부로 각각 동시에 공급되며 또 물이 수개의 음극액부로 각각 동시에 공급되는 막 전해조이다.

음극액 카스케이드 유동조작(곡선 B)에 있어서는, 25중량% NaCl 브라인이 5개의 음극액부로 각각 동시에 공급되며 또 18중량% NaCl을 함유하는 양극액이 그로부터 유출되고 또 물이 5개의 상당하는 음극액부의 최초 전해조로 공급되며, 그로부터 순차로 나머지 4개의 음극액부를 통하여 유동하며 그것이 조로부터 조로 유동하는 사이에 가성강도가 발현한다.

향류 유동조작(곡선 A)에 있어서는 25중량% NaCl 브라인이 5조 씨리즈(5-cell series)의 최종조의 양극액부로 공급되며 그로부터 순차로 4개의 다른 조를 통하여 그것이 18중량% NaCl을 함유하는 '폐' 양극액으로서 최초의 조를 떠날때까지 유동한다. 동시에 물이 최초의 음극액부로 공급되며 그로부터 양극액에 대하여 향류 유동하여 다른 4개의 조를 통하여 그것이 가성도가 증대되어 최종조를 떠날때까지 유동한다.

이상 3개의 모든 조작(A, B 및 C)에 있어서, 상호-전극간격(inter-electrode gap)은 약 0.3cm이며 또 막은 양극과 음극 사이에 배치되고 그 두께는 약 0.02cm이다. 기본적 전해조 구성성분은 모든 경우에 같다. 전해조는 약 150mA/cm²의 전류 밀도하에 운전되며 그 온도는 약 80°C이고 전해조의 전압평균은 약 3.1볼트이다. 브라인은 양극액 오버플로우중에 약 18중량% NaCl을 수득할 수 있도록 조정되며 또 음극액의 유동은 음극액 유출액중에 여러가지 가성농도를 달성할 수 있도록 조절된다.

가성효율은 실제로 생성된 가성량을 평량하고 이를 가능한 이론량과 비교함으로써 측정된다. 제2도에 있어서의 곡선 A 및 B와 비슷한 방법으로 제3도의 곡선 A' 및 B'는 음극액 카스케이드 유동(곡선 B') 및 향류카스케이드 유동(곡선 A')사이의 비교를 설명하고 있으나, 이 경우에 13중량%의 양극액 오버플로우 즉 약 75중량%의 브라인 변환율이 사용된다. 음극액의 유속은 음극액 유출물중에 여러가지 가성농도를 수득할 수 있도록 조절된다.

제2도의 곡선 A 및 B를 제3도의 곡선 A' 및 B'와 비교하면, 주어진 가성농도하의 가성효율이 음극액 카스케이드 유동만의 공정에서는 보다 높은 NaCl 양극액농도에서 실질적으로 크게 되나, 향류 카스케이드 유동공정에서는 NaCl 양극액 농도에 의하여 조금밖에 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 가성효율은 또 향류 카스케이드 유동공정의 경우가 음극액-카스케이드 유동만의 공정의 경우에 비하여 크다. 이같이 하여 향류카스케이드 유동을 적용함으로써, 일련의 전해조중의 브라인이 높은 변환율을 갖게 할 수

제4도는 양극액 오버플로우중의 2개 수준의 NaCl 농도하의 단일 유동조작(카스케이드 아님)을 나타내고 있다. 곡선 D는 24중량% NaCl의 양극액 오버플로우 농도를 적용하여 얻은 결과를 나타내고, 곡선 E는 14중량% NaCl의 양극액 오버플로우 농도를 설명하고 있다. 약 10내지 12중량%의 가성농도에 있어서, 이들 곡선은 본질적으로 동일하나 보다 높은 가성농도에 있어서는 보다 높은 NaCl 농도의 영향이 보다 높은 가성효율을 발현하게 됨을 알 수 있다.

상술한 실시예는 본원 발명의 방법을 구체적으로 설명하기 위한 것이며 본 발명의 기술된 특정 향류 카스케이드 유동의 대양에 한정되는 것은 아니다. 양극액 농도는 8내지 26중량% NaCl로 할 수 있으며 NaCl 슬러리가 사용되는 경우에는 더 높일 수 있다.

통상은 10내지 23중량% NaCl의 바람직한 범위가 적용되고 25내지 26중량% NaCl의 브라인 공급물이 사용된다. 전해조로부터의 음극액 농도는 5내지 50중량% NaOH도 좋으며 바람직하게는 10내지 30중량% NaOH이다. 염소-알칼리 기술분야의 숙련자에게는 음극액이 조에서 조로 유동하는 사이에 가장가치가 생길 뿐 아니라, 그 막이 수압적인 물의 이동에 대하여 실질적으로 비투과성일 경우에도 막을 통한 물의 전기 삼

투적 플럭스(이동)가 일어나 물이 추가로 생성됨을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

양극액으로부터 음극액으로의 이같은 물의 플럭스는 음극액을 가성 생성과 함께 희석하는 경향이 있으며 또 양극액을 NaCl의 소모에 따라 농축하는 경향이 있다. 그럼에도 불구하고 그 효율은 충분하며 가성 강도의 본질적인 증대와 양극액 강도의 본질적인 소모는 막을 통한 물의 전기 삼투적 플럭스에 의하여 증대하게 상쇄되지는 않는다.

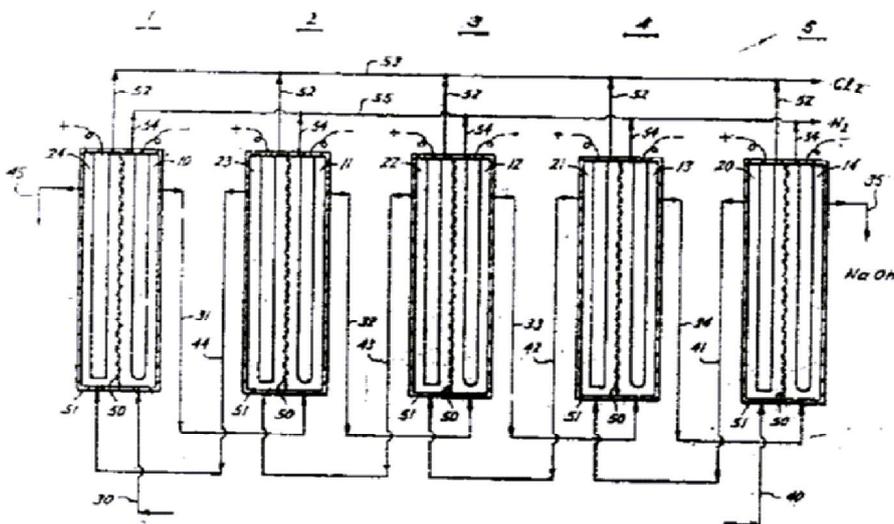
(57) 청구의 범위

청구항 1

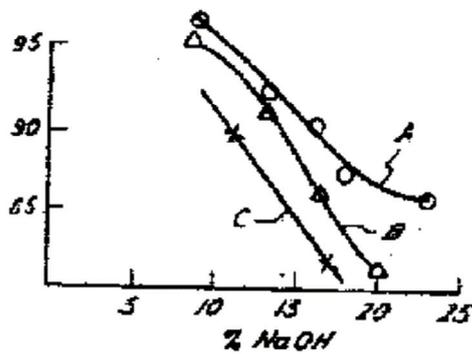
복수개의 전해액실을 갖고 각각의 전해액실이 양극 및 음극으로 된 적어도 1쌍의 전극을 함유하며, 그전극쌍의 각각은 양극과 음극 사이에 배치된 수압적으로 불삼투성인 양이온 전도성막을 가지며, 이로서 각각의 전해액실이 양극액부 및 음극액부로 나뉘어지고, 양극액부를 통하여 양극액을 유동시키기 위한 수단 및 그 음극액부를 통하여 음극액을 유동시키기 위한 수단을 갖는 염소-알칼리 전해조 또는 전해조의 열(列)에 있어서, 양극액을 양극액부로부터 양극액부로 차례로 유동시키기 위한 수

도면

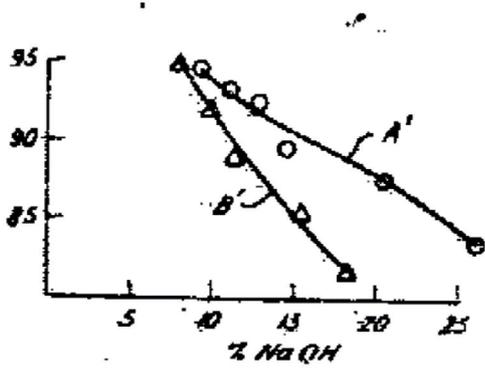
도면1



도면2



도면3



도면4

