(Received 14 January, 2000; Accepted 2 March, 2000)

アルカリ性過酸化水素製造用電解槽における 陽イオン交換膜の汚染防止方法

王子製紙 製紙技術研究所 山田 信夫・矢口時也

静岡大学 工学部 須藤 雅夫

Prevention of Fouling to Cation Exchange Membrane in Electrolyzer for On-site Production of Alkaline Hydrogen Peroxide

Nobuo Yamada^{*1}, Tokiya Yaguchi^{*1} and Masao Sudoh^{*2}

^{*1}OJI PAPER CO.,LTD., Pulp and Paper Research Laboratory,
4-3-1 Jyokoji, Amagasaki, Hyogo, 660-8577, Japan

^{*2}Dept. of Materials Science and Chemical Engineering, Shizuoka University,
3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka, 432-8561, Japan

Abstract: Hydrogen peroxide is one of the most important chemicals used in deinking of waste paper and bleaching of mechanical pulp. Environmental restrictions on the use of chlorine-based bleaching techniques are forcing the use of hydrogen peroxide in chemical-pulp bleaching. Therefore a demand for the on-site production of hydrogen peroxide is increasing in the pulp and paper industry. The trickle-bed electrolyzer was developed with a cation-exchange membrane, which could prevent the loss of current efficiency (back-migration of the perhydroxy ion through separator), for the electrochemical production of the hydrogen peroxide. And in order to verify the long-term performance of the electrolyzer, the operational condition of the electrolyzer was investigated. Although the cation-exchange membrane was fouled during continuous operation, we found that an addition of an ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) salt into the anolyte improved the current efficiency and prevent fouling of the ion-exchange membrane. Anolyte recycling was carried out for a practical usage of the anolyte. The cation-exchange membrane was fouled with metallic compounds from make-up NaOH solution when anolyte was recycled 47 times. These metallic compounds were effectively eliminated from the make-up solution by filtration treatment after mixing with magnesium sulfate. It was also clarified that 10 % anolyte purge was effective to keep the lower metal concentration from the critical level. The possibility of the trickle-bed electrolyzer is discussed for the on-site electrochemical production of the hydrogen peroxide.

1. 緒 言

我が国における繊維産業向け過酸化水素の需要(天然繊維の漂白用)は全体の 8.5%にあたり、繊維産業において重要な薬品の 1 つである。さらに、紙パルプ業界では、北欧、北米のパルプ製造工程からダイオキシン、有機塩素化合物が検出されたのを契機に、1980 年代に従来の塩素(Cl_2)及び二酸化塩素(ClO_2)を主体とした漂白法から、塩素を使用しない ECF 法(Elementary Chlorine Free)へ、さらに二酸化塩素をも使用しない TCF 法(Total Chlorine Free)への移行が実施されている。現在北欧において、塩素は全く使用されておらず、オゾン、酸素、過酸化水素を主体とした TCF 漂白法を採用する工場が増え、生産量の 20%に達している[1-8]。過酸化水素は環境汚染が懸念される有機塩素化合物が漂白反応後に全く生成しないため、パルプ製造に不可欠な薬品である。そのため、「必要な場所で、必要なだけ、必要なときに製造できる」オンサイト製造方法の導入が期待されている。

過酸化水素の製造方法にはアンスラキノンの水添、酸化によるアンスラキノン法が主に採用されている。しかし、この方法は大量生産向けであるため、オンサイト型の簡便な過酸化水素の製造法を検討した結果、陰極において酸素を電解還元して過酸化水素を製造する方法が有望であると考え、研究を開始した[9-15]。既にいくつかの電解装置が公表されているが[9-33]、その中でも McIntyre らに報告される電解槽は、米国の紙パルプ工場へ導入され、良好な操業実績を有している[16-21]。この過酸化水素製造プラントは、採用した隔膜にイオン選択性がないことから、陰極で生成し

た過酸化水素の陽極酸化分解を防止するために、陽極電解液の差圧によって陰極液が陽極室へ流れ込むのを防止している[17-21]。そのため、電流密度の変更や酸素含有ガスの変更が困難である欠点を有している。

そこで、電解液流量の制御が軸方向および水平方向においても容易なイオン交換膜を隔膜に採用し、大型化の容易な実用的電流密度で運転できる電解槽の開発を検討した。イオン交換膜は大別すると炭化水素系イオン交換膜とフッ素系イオン交換膜があり、過酸化水素に対して、耐薬品性の優れたフッ素系イオン交換膜が望ましく、また生成した過酸化水素イオンの陽極酸化分解を防止するために、フッ素系スルホン酸型カチオン交換膜を採用した[13]。Foller らもカチオン交換膜を採用した電解槽を用いて、 2000A/m^2 以上の高電流密度条件下であっても電流効率を 95%以上に高く保つことができることを報告している[22-24]。この他にも中性の過酸化水素溶液を得るために、酸性陽極室、電解液室、アルカリ性陰極室をイオン交換膜で分離し陽極反応を酸性下で行わせる 3 室電解槽の開発も可能としている[22-26]。この方法では、槽電圧が 2 室型電解槽の 2 倍になってしまうため[24]、ランニングコストを削減する趣旨から採用されていない。

イオン交換膜を採用した過酸化水素製造電解槽に関して、工業用苛性ソーダを電解原料に用いた実用上の研究報告がないことから、本研究では開発した電解槽の連続運転を試みた。その結果、電解液中のカルシウムや鉄化合物によるイオン交換膜の汚染が観察されたので、原因を解明し防止方法を検討した。イオン交換膜の耐久性向上と電解槽の実用性について、隔膜法と比較し考察した。

2. 電解装置及び実験方法

本研究で用いた電解槽を図 1 に示す。イオン交換膜として、代表的なフッ素系スルホン酸型カチオン交換膜(Du Pont 社, Nafion 117)を採用した。電解槽はイオン交換膜で陽極室と陰極室を分離した。幅 5 cm 高さ 10 cm で電極投影面積が 50cm^2 に調整した陽極及び陰極を電極集電体により挟み合わせ、イオン交換膜に密着した状態で配置した。陽極側のニッケル集電体については、電解液の給排液のために電極投影部分の開口率が 40%になるように穴開け加工した[9~15]。

本研究で用いた装置のフローを図 2 に示す。陽極室には $40\text{--}160\text{g/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を $2\text{--}10\text{mL/min}$ で供給した。陰極室内での過酸化ナトリウムの結晶化を防止する目的で、生成する過酸化水素濃度が 5%以下となるように[14]、陰極室にはイオン交換水

Fig. 1 Schematic diagram of electrolyzer for on-site production of hydrogen peroxide.

(純水)を 1.5mL/min で, PSA 酸素(pressure swing absorption oxygen gas)を 4.5L/min でそれぞれ室温にて供給した。陽極液の循環試験に際し, 電解反応後に排液された陽極電解液を回収し, これに補充苛性ソーダ(240g/L)を添加後, 陽極室へ再供給し電解した。補充苛性ソーダの精製は, 精密ろ過膜(日本メムテック(株))を用いて 180mL/min でろ過した。連続電解試験は 24 時間タイマー制御し[15], 整流器((株)高砂製作所製, GPO35-10)を用いて通電し, 所定時刻に電流効率と槽電圧を測定した。

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus. P: pump,
→ Liquid flow, ---→ Gas flow.

過酸化水素生成電流効率 C_e [%] 及び電力原単位 W [kWh/kg] は(1)式及び(2)式より算出した。過酸化水素濃度は過マンガン酸カリウム滴定により測定した。アルカリ比は(3)式より算出した。陰極生成液のアルカリ度は硫酸滴定により測定した。

$$C_e = 2FQC_p / I \times 100 \quad (1)$$

$$W = 2FE / (34 \times 3600 C_e) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{The alkali ratio} = Ca / Cp' \quad (3)$$

ここで, F はファラデー定数 [C/mol], Q は陰極液の流量 [m³/s], C_p は過酸化水素濃度 [mol/m³], I は電流値 [A] を示す。 E は槽電圧 [V] を示す。 Ca は水酸化ナトリウム換算のアルカリ度 [g/L], Cp' は過酸化水素濃度 [g/L] をそれぞれ示す。

3. 結果及び考察

3.1 電解槽の耐久性試験

連続運転による耐久性試験は工業的に入手可能な液体苛性ソーダ(JISK1203, 48 %, 旭電化工業(株)製)をイオン交換水で希釈して使用した。自動化したサイクル連続運転の 300 時間目において, 槽電圧が 2.05V から 2.43V へ急激に上昇し, 電流効率も 90 % から 82 % へ低下した。その結果, 図 3 のように電力原単位が上昇(悪化)した。

Fig. 3 Power consumption during continuous operation at current density of 400A/m² under room temperature 20 °C.

そこで, 通電を停止し, 原因解明のために電解槽を分解したところ, イオン交換膜の電極投影部分の全面が白濁していた。イオン交換膜の劣化により電解性能が低下したことがわかった。イオン交換膜の劣化原因を解明するために, 膜の断面を電顕撮影した(図 4-6)。左側が陽極面で右側が陰極面である。図 4 は白濁部分に近い透明部分(正常部分), 図 5 は白濁部分, 図 6 は白濁部分の拡大写真である。図 5, 6 の断面写真からイオン交換膜内部における何らかの結晶が白濁の原因であると考えられた。耐久性試験後のイオン交換膜の厚みは 175 μ m であったが, 結晶層は陰極側表層から深さ 10 μ m の位置に 10 μ m の厚さで発生している。さらに, 蛍光 X 線, SEM-XMA 分析から結晶部分はカルシウム化合物であることが判明した。図 7 に白濁部分と正常部分の FT-IR チャートを示すが, 両者に違いはなく, イオン交換膜の組成変化は生じていない。そのため, カルシウム化合物がイオン交換膜外部から内部へ浸透し堆積したものと考えられた。使用した陽極液(工業用苛性ソーダの希釈液), 陰極液(イオン交換水)および陰極生成液中の金属量を原子吸光度法によ

り分析した。測定結果を表1に示す。陰極電解液に含まれる金属量について、供給前の陰極液と生成液(アルカリ性過酸化水素水溶液)を比べるとカルシウム、鉄、ニッケルともに増加している。

Fig. 4 SEM image of non-fouled cross-section of cation-exchange membrane (Nafion 117).

Fig. 5 SEM image of fouled area in cross-section of cation-exchange membrane after continuous operation of 300 hrs.

Fig. 6 SEM image of calcium deposition in fouled area in cross-section of cation-exchange membrane.

これらの金属が陽極から陰極へ移動していることが確認された。これらの重金属がイオン交換膜中を移動

する経路としてイオン交換基が集合したイオンクラスターと呼ばれる直径 50Å程度の空隙[34]が考えられ、陽極から陰極への電荷移動(ナトリウムイオン)にともなった水の移動によるものと推定している。カルシウム化合物の堆積は、陽極電解液中に溶解したカルシウムイオンがイオン交換膜を透過する際に、気液が混在した陰極が、陽極液が満たされた陽極側と比較して、乾燥部分と湿潤部分が混在した状態にあるために、水に難溶(溶解度 0.126 g/100 g, 20°C)な水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)が、膜内に堆積したものと考えられる。

槽電圧が上昇したのは水酸化カルシウムがイオン交換膜内で堆積したことにより膜抵抗が増加したためである。また、鉄の移動量が他の金属に比べて多いことは、電解中に陽極の素材であるステンレス繊維から溶出していることを示唆している。気液混合型の電極を採用した本電解槽では、カルシウムイオンによるイオン交換膜の汚染防止が重要な課題であることがわかった。工業用原料をコストアップせずに使用する方を次に検討した。

Fig. 7 FT-IR chart of cation-exchange membrane (Nafion 117, Anode side) after continuous operation of 300 hrs.

— Fouled area (anode side)
 ..... Non-fouled area (anode side).

Table 1 Metal contents of electrolyte [ppb]

Anolyte	Ca	Fe	Ni
Inlet (Fresh)	46	161	13
Catholyte			
Inlet (Fresh)	26	37	11
Product	41	56	14

3.2 イオン交換膜の保護

過酸化水素を漂白剤として使用する際、過酸化水素は重金属の存在により容易に分解してしまうため、漂白効率の低下原因となることが知られている[35-38]。

そこで、重金属を不活性化し漂白効率を向上させるために、漂白工程へのキレート剤の併用が多数研究されている[36-38]。陽極電解液中のカルシウムおよび電解中に溶出する陽極由来の金属からイオン交換膜を保護するためにキレート剤処理を検討した。この際、pH14でのカルシウムのキレート安定度が最も大きく[35]、工業的に入手可能なキレート剤としてEDTA(エチレンジアミン四酢酸)を選択した。

Fig. 8 Effect of EDTA dosage in anolyte on power consumption at 400 A/m².

Fig. 9 Effect of EDTA dosage in anolyte on power consumption during continuous operation at 400 A/m². (○ non-EDTA, △ 250ppm EDTA-addition).

陽極電解液に EDTA(2 ナトリウム塩)を 50-200ppm 添

加し、十分溶解させた後、電解槽へ供給し電解した。キレート剤の添加試験結果を図 8 に示した。陽極電解液への EDTA 添加率に関わらず、槽電圧に大きな変化はなかったが、100ppm 添加で電流効率は 8%向上した。さらに、200ppm 添加した場合には、10%向上したために、電力原単位が大きく改善されている。これは陽極で溶出した金属がキレート剤の添加により封鎖され、先に述べた重金属の触媒による過酸化水素分解反応が防止されたものと考えられる。この添加量は、陽極液中の金属量に対しては過剰な条件であるもの、過酸化水素製造の電力原単位を低下させることにより過酸化水素を安価に製造できるので、妥当な値と考えられる。

さらに、水酸化カルシウムの堆積による膜汚染の防止効果を調査するために、陽極電解液中に 250ppm EDTA を添加し、電流密度 400 A/m² で連続運転した。図 9 に示すように 600 時間に及ぶ連続運転を行なったが、キレート剤添加により、電流効率の低下や槽電圧の上昇は確認されず、イオン交換膜の汚染も認められなかった。これらの結果から、陽極電解液中へキレート剤(EDTA)を添加することにより、イオン交換膜の汚染が防止でき、電力原単位の向上(電流効率の向上)からキレート剤添加費も回収することができたので、工業用苛性ソーダを陽極液原料として使用することが可能となった。今後はキレート剤の選定や耐酸化性を検討したい。

3.3 高電流密度下での連続運転

電流密度を 560 A/m² から 1200 A/m² まで変化させた連続運転における電流効率と陰極生成液中のアルカリ比(NaOH/H₂O₂)を図 10 に示す。電流密度 560 A/m² から連続運転をスタートし、150 時間目に 640 A/m² に、860 時間目に 720 A/m² に、1600 時間目に 1000 A/m² に、1800 時間目に 1200 A/m² にそれぞれ電流密度を変化にさせ、5000 時間の連続運転をした。各電流密度において、電流効率は 95%以上を維持し、アルカリ比も 2.3 前後で安定している。これまでに、陰極へ供給する電解液と酸素ガスを気液混合後に噴霧供給することで、高電流密度下での電流効率を 95%以上に維持する方法を提案しているが[14]、高電流密度下での連続運転によっても EDTA を添加(250ppm)することで、イオン交換膜は汚染されることなく使用することができた。

また、理論上のアルカリ比はアルカリ性下における陰極酸素還元反応の式(4)から生成する過酸化水素イオンが強塩基性あるため、水酸化ナトリウム換算で 2.35(2 モル NaOH/1 モル H₂O₂ = 80g/34g)になる。式(5)

は過酸化水素イオンが陰極内でさらに還元される場合、式(6)は過酸化水素イオンが自然分解する場合である。これらの分解反応によって電流効率が低下するばかりでなく、過酸化水素イオンが減少しアルカリ比も変化する。アルカリ比が 2.35 以上になる場合は、この分解反応と陽極と陰極間の電解液濃度差による拡散が原因となる。イオン交換膜を採用した本電解槽の特徴として、隔膜式で見られるバックマイグレーション(陰極から陽極への水酸化水素イオンの移動)がほとんど起こらないことと高電流密度下においても電流効率が安定していることからアルカリ比も安定していることがわかった。

紙パルプ産業において過酸化水素漂白は通常アルカリ性下で行われ、アルカリ比は重要な漂白条件の1つとなっている[38-41]。化学パルプの非塩素漂白法(ECF,TCF)に本電解槽から製造されるアルカリ性過酸化水素が、アルカリ比が2以上の条件において利用可能であることがわかった。

Fig. 10 Current efficiency and alkali ratio during continuous operation at 1200 A/m². (○ Current efficiency, — Alkali ratio).

3.4 補充苛性ソーダの精製

陽極での電解反応(7)式に伴い、電流値に比例して陽極電解液中の苛性ソーダ濃度は低下するため、苛性ソーダを反応量以上に供給する必要がある。反応終了後に陽極出口から排出されるこの余剰苛性ソーダの有

効利用として、陽極電解液の循環使用を試みた。この際の電力原単位を図 11 に示した。循環 47 回目において槽電圧が 1.99 から 2.08 へ上昇し、不安定になったため電解を停止し、電解槽を分解した。イオン交換膜の電極投影部分の全面で茶褐色に変色した(カルシウムの堆積とは異なる)膜変質を確認した。イオン交換膜の汚染による電解性能の低下であることがわかった。蛍光 X 線, SEM-XMA 分析により膜の汚染部分は鉄を含む化合物の付着であることが判明した。イオン交換膜断面の電顕写真を図 12 に示す。図左部が陽極面、右側が陰極面である。イオン交換膜の両面に鉄が付着している。陽極液の循環使用によって膜汚染が生じたものと推定し、循環試験中の陽極電解液中に含まれる鉄濃度を測定した(図 13)。陽極電解液の循環使用における鉄濃度の上昇が膜汚染の原因であるとわかった。陽極から陰極への電荷移動に水分子が同伴するために、陽極液の回収量は供給量より減少する。この結果、補充された苛性ソーダ中に含まれる重金属が陽極循環液中で濃縮されるものと考え、鉄濃度 Fe[ppb]の上昇を式(8)で示した。

$$\text{Fe} = \text{Df}(a-1)/R + b \quad (8)$$

ここで、D は電解槽からの排液量[L/day], f は補充液中の鉄濃度 [ppb], a は濃縮率, R は全循環液量[L], b は供給前鉄濃度[ppb]を示す。電流密度 1500A/m²(7.5 Amp)における陽極循環液及び補充液の給排液条件を表 2 に示した。1 日当たりの供給量がおよそ 8L であったことから、補充液による鉄濃度の濃縮率を 1.08 倍とした場合に実測値にほぼ一致した(図 13)。

Fig.11 Power consumption during anolyte recycle operation at 1500A/m² for 47 days.

次に、イオン交換膜の汚染原因となる鉄濃度の経験的限界値を 500ppb と定め、補充苛性ソーダ中の鉄の除去について検討した。キレート樹脂処理では除去効果が認められなかったが、硫酸マグネシウム添加後にろ過処理(孔径 $0.2\mu\text{m}$)することで重金属を補充液から 60%除去できた。そこで、精製後の補充苛性ソーダを用いた場合の循環液の鉄濃度推移について、シミュレーションしたところ、膜劣化の経験的限界値に循環回数 100 回では達しなかった。しかしながら、循環回数の増加に伴い鉄濃度が上昇してしまうことが判明した。そこで鉄濃縮防止のために、陽極循環液からの連続パージについてシミュレーションした。循環液を 10%パージすることによっても膜劣化の経験的限界値以下で陽極電解液を循環させることが計算上は可能であった。さらにシミュレーションによれば、補充液の生成及び循環液のパージを組み合わせることにより、鉄濃縮は完全に防止されることが分かった(図 13)。高電流密度下($1500\text{A}/\text{m}^2$)において工業用原料を用いた陽極電解液の循環使用が、イオン交換膜を汚染させることなく、補充液の精製と循環液のパージにより可能となった。

Table 2 Anolyte recycling condition.

Recovery volume (D)	7.4 - 8.0 [L/day]
Fe in fill-up solution (f)	250 - 300 [ppb]
Recycling volume (R)	16 [L]
Fe in fresh anolyte (b)	140 [ppb]

Table 3 Filtration effect of fill-up solution.

MgSO ₄ addition(ppm)	Concentration (ppb)			
	Fe	Ni	Ca	Mg
No-treatment	304	44	20	13
Only filtration	282	10	2	23
1	270	6	1	20
10	101	5	1	25

4. 結 言

紙パルプ産業において需要の高まる過酸化水素のオンサイト製造方法を検討し、高電流密度での電解が可能ないオン交換膜を採用した電解槽を開発した。本研究では工業用苛性ソーダを電解原料に用いた連続運転を試みた。その結果、陽極電解液からカルシウムの移動によりイオン交換膜の汚染が観察された。この問題を解決するために、陽極電解液へキレート剤(EDTA)を 250ppm 添加することにより、電流効率は 85.3%から 94.4%へ向上し、電力原単位を向上させることができた。さらに 5000 時間に及ぶ連続運転においてもイオン交換膜は正常に使用可能であった。次に、

陽極電解液の循環再使用について検討したところ、重金属の析出によるイオン交換膜の汚染が生じた。補充液に 10ppm の硫酸マグネシウムを添加し、ろ過処理(孔径 $0.2\mu\text{m}$)することで、補充液から 60%の重金属を除去できた。また、循環液を 10%パージした場合、シミュレーションによれば膜劣化の限界値(500ppb)以下で陽極電解液を循環再使用することが可能であった。以上の検討により、工業用苛性ソーダを電解原料に用いても、高電流密度下で高電流効率であるイオン交換膜を採用した電解槽の特徴を確認することができた。

Fig.12 SEM image of fouled area in cross-section of cation-exchange membrane after anolyte recycle operation at $1500\text{A}/\text{m}^2$.

Fig.13 Fe concentration in anolyte during recycling operation. ○ Measurement, — Calculation, - - - Filtering ($0.2\mu\text{m}$), — 10% Purge, - · - Filtering and 10% Purge.

文 献

1. 松本雄二, 繊維学会誌, **53**(12), 402-406 (1997).
2. Douglas C. P. and Douglas W. R., *Tappi J.*, **80**(5), 153-161 (1997).
3. 泥谷直大, 紙パルプ技術タイムス, **40**(1), 33-44 (1997).
4. 泥谷直大, 紙パルプ技術タイムス, **40**(11), 33-41 (1997).
5. 紙パルプ技術タイムス, **37**(13), 14-16 (1994).
6. 中俣恵一, 紙パルプ技術タイムス, **42**(6), 38-43 (1999).
7. 英和男, 紙パ技協誌, **52**(5), 53-60 (1998).
8. 大石忠務, 児玉 学, 紙パ技協誌, **54**(2), 26-35 (2000).
9. M. Sudoh, H. Kitaguchi and K. Koide, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **18**(4), 364-371 (1985).
10. M. Sudoh, H. Kitaguchi and K. Koide, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **18**(5), 409-414 (1985).
11. M. Sudoh, T. Kodera and T. Ichino, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**(2), 165-170 (1991).
12. M. Sudoh, K. Minamoto, T. Makino and H. Hakamada, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**(4), 465-471 (1991).
13. N. Yamada, M. Kageyama, Y. Watanabe, S. Wakita and M. Sudoh, *Proc. of The 63rd annual meeting of Soc. Chem. Engrs. Japan*, 212 (1998).
14. N. Yamada, T. Yaguchi, H. Otsuka, and M. Sudoh, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(7), 2587-2591 (1998).
15. 山田信夫, 矢口時也, 佐藤晴雄, 須藤雅夫, 紙パ技協誌, **53**(8), 111-118 (1999).
16. G. Brown, D. F. Dong, J. A. McIntyre, R. F. Phillips, *Pulping Conference*, 341-344 (1983).
17. A. Clifford, D. Dong, E. Gizlewica and D. Rogers, in *Electrochemical Engineering and Small Scale Electrolytic Processing*, C. W. Walton, John W. Van Zee and R. D. Varjian, Editors, PV 90-10, 259-274, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1990).
18. I. Mathur and J. Puckering, *Intl. Bleaching Conf.*, 191 (1994).
19. J. A. McIntyre, *Interface*, Spring, 29-33 (1995).
20. I. Mathur and R. Dawe, *Tappi J.*, **82**(3), 157-163 (1996).
21. 野崎峰男, 紙パ技協誌, **52**(5), 30-36 (1998).
22. K. Lohrberg, H. U. Suess, *DECHEMA Monogr*, **125**, 221-232 (1992).
23. P. C. Foller, R. J. Allen, R. J. Vora, R. T. Bombard and M. DeMarinis, *Fifth international forum on 'Electrolysis in the Chemical Industry'*, Sponsored by Electrosynthesis Co., Ft. Lauderdale, FA, 153-162 (1991).
24. P. C. Foller and R. T. Bombard, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 613-627 (1995).
25. 竹中啓恭, 川見洋二, 上原斎, 若林昇, 元根正晴, 電気化学会, **57**, 1073-1080 (1989).
26. 若林昇, 竹中啓恭, 電気化学会, **61**, 1192-1199 (1993).
27. 水野滋, 電気化学, **172**, 62-265 (1949).
28. C. Oloman and A. P. Watkinson, *Can. J. Chem. Eng.*, **53**, 268-273 (1975).
29. C. Oloman and A. P. Watkinson, *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 312-318 (1976).
30. C. Oloman and A. P. Watkinson, *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 117-123 (1979).
31. C. Oloman, *J. Electrochem. Soc.*, **11**, 1885-1892 (1979).
32. E. E. Kalu and C. Oloman, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 932-940 (1990).
33. C. Oloman, *Electrochemical Processing for the Pulp and Paper Industry* 1st., The Electrochemical Consultancy, Hants (1996).
34. 膜処理技術体系, 上巻, フジテクノシステム, 616 (1990).
35. 上野景平, キレート滴定法, 南江堂, 224-227 (1961).
36. K. Philip, *Svensk Pepperstidning*, **88**, 12(9), R106-112 (1985).
37. G. Gellerstedt, *Svensk Pepperstidning*, **86**, 18(12), R204-211 (1983).
38. J. Hasan, H. Zhan and H. Chang, *TAPPI Proceeding Pulping Conference*, **2**, 887-895 (1995).
39. J. Gierer, *Holzforchung*, **44**, 395-400 (1990).
40. S. A. Heimburger and T. Y. Meng, *Pulp and Paper*, **65**, 116-119 (1991).
41. A. Eversdijk and R. Korhonen, *Alpha*, **8**, 17-27 (1992).