

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-180102

(P2010-180102A)

(43) 公開日 平成22年8月19日 (2010.8.19)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 1 D 3/16 (2006.01)	C 0 1 D 3/16 Z	4 D 0 6 6
C 2 5 B 15/08 (2006.01)	C 2 5 B 15/08 3 0 2	4 K 0 2 1
B 0 1 D 36/04 (2006.01)	B 0 1 D 36/04	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2009-25536 (P2009-25536)
 (22) 出願日 平成21年2月6日 (2009.2.6)

(71) 出願人 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (72) 発明者 末本 裕貴
 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内
 (72) 発明者 三原 日出雄
 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社四日市事業所内
 Fターム (参考) 4D066 AA05 AA07 AB07 BB01 EA11
 4K021 AA03 AB01 BA03 BC02 DB31

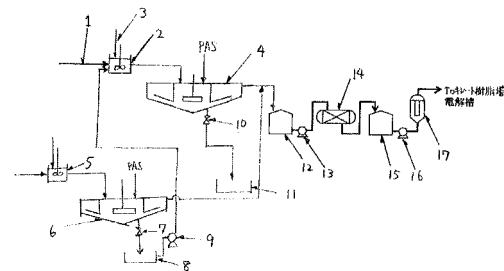
(54) 【発明の名称】 食塩水の精製方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 食塩水中に含まれる炭化物濃度が上昇した際のシックナーでの運転方法により、炭化物が二次フィルターに詰まるのを防いで、二次フィルターの再生周期が短縮するのを防ぐ食塩水の精製方法を提供する。

【解決手段】 食塩水に炭酸ナトリウム、苛性ソーダ、凝集剤を添加し、カルシウムイオン、マグネシウムイオンや他の重金属イオンを反応槽2で反応させて沈殿を形成させ、シックナー4で沈殿の沈降を行い、その上澄みをサンドフィルター14及び二次フィルター17に供給する食塩水の精製方法において、食塩水中の炭化物濃度が高い場合に、他の食塩水中の炭化物濃度が低い食塩水からの当該沈殿を反応槽2に供給することを特徴とする食塩水の精製方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程 1) ～ 3) からなる、食塩水の精製方法。

1) 炭化物濃度が 0.1 ppm 未満の食塩水に、炭酸ナトリウム、苛性ソーダおよび凝集剤を添加し、金属イオンを反応槽で反応させて沈殿を形成させ、シックナーにより沈殿の沈降を行う工程 1、

2) 工程 1 により得られた沈殿を、炭化物濃度を 2.0 ppm 以上含有する食塩水を処理する工程 1 とは別の反応槽に供給し、炭酸ナトリウム、苛性ソーダおよび凝集剤を添加し、金属イオンを反応槽で反応させて沈殿を形成させる工程 2、

3) 工程 2 により得られた上澄みをサンドフィルター及び二次フィルターに供給する工程 3。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン交換膜を用いた、食塩の電気分解法における原料となる、食塩水の精製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

工業的に確立された、食塩や塩化カリウムに代表されるアルカリ塩の電気分解法の内、イオン交換膜法は、塩素とアルカリを効率的に生産し、アスベストや水銀を用いないので環境負荷も低い優れた方法である。このような、イオン交換膜法食塩電解に用いられる食塩水は、イオン交換膜の性能を長期間安定化させるために高度に精製されており、重金属などの不純物は食塩水の精製工程でほぼ完全に除去されている。

20

【0003】

イオン交換膜法に用いる食塩水は一般的に次の様に精製される。まず電解槽から排出された希薄塩水を脱塩素した後、水を加え、それに原料塩をほぼ飽和濃度に近くなるまで溶解する。次に炭酸ナトリウム、苛性ソーダ、凝集剤を添加し、原料食塩水に含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオンや他の重金属イオンと反応させて沈殿を形成させ（例えば特許文献 1 参照）、更に、シックナーで沈降を行い、その上澄みを得る。その後濾過装置（サンドフィルター）でシックナー上澄みに含まれる沈殿を除去し、さらに二次フィルターにより、より細かい沈殿物を除去してから、キレート樹脂により塩水に微量溶解している重金属を吸着除去する。その後、そのまま電解に供給しても良いし、脱炭酸などの目的で pH を調整してから、電解に供給してもよい。電解によって、希薄となった食塩水は、再び脱塩素工程に送られ、リサイクルされる。

30

【0004】

このシックナーでの沈殿を沈降する際に、シックナーから排出したマッドの一部はマッド受けタンクに廃棄し、残りのマッドをシックナーへ循環させると、シックナー内のフロク形成が助長される。

【0005】

しかしながら、食塩水の原料工業塩は世界各国、例えばオーストラリア、メキシコ、インド、中国から輸入しており、その中に含まれる不純物の種類や量は種々雑多であり、時には、原料塩中の炭化物が増加し、シックナーの上澄み液に混入して、二次フィルターでの目詰まりが激しくなり、二次フィルターの連続操業時間が短縮する問題が生じる可能性があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開昭 61-101416 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0007】

本発明の目的は、かかる従来の実状に鑑みて提案されたものであり、食塩水中に含まれる炭化物が二次フィルターに詰まるのを防いで、二次フィルターの再生周期が短縮するのを防ぐ食塩水の精製方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は上記課題を解決する手段として、食塩水中に含まれる炭化物濃度が上昇した際のシックナーでの運転方法により、すなわち、食塩水に炭酸ナトリウム、苛性ソーダ、凝集剤を添加し、カルシウムイオン、マグネシウムイオンや他の重金属イオンと反応させて沈殿を形成させ、シックナーで沈殿の沈降を行い、その上澄みを二次フィルターに供給した際に、二次フィルターの差圧が上昇することを抑制するため、そのシックナーの沈殿をそのシックナーに供給せず廃棄すると共に、他のシックナーからの沈殿を供給することで、二次フィルターの再生周期が短縮するのを防ぐことができることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明は、次の工程1)～3)からなる、食塩水の精製方法。

1) 炭化物濃度が0.1ppm未満の食塩水に、炭酸ナトリウム、苛性ソーダおよび凝集剤を添加し、金属イオンを反応槽で反応させて沈殿を形成させ、シックナーにより沈殿の沈降を行う工程1、

2) 工程1により得られた沈殿を、炭化物濃度2.0ppm以上含有する食塩水を処理する工程1とは別の反応槽に供給し、炭酸ナトリウム、苛性ソーダおよび凝集剤を添加し、金属イオンを反応槽で反応させて沈殿を形成させる工程2、

3) 工程2により得られた上澄みをサンドフィルター及び二次フィルターに供給する工程3、

である。以下、本発明について具体的に説明する。

【0010】

イオン交換膜法に用いる食塩水は、電解槽から排出された希薄塩水を脱塩素した後、水を加え、それに原料塩をほぼ飽和濃度に近くなるまで溶解する。

【0011】

この食塩水中には、通常、不純物としてカルシウムイオンが80～150mg/L、マグネシウムイオンが30～65mg/L、硫酸イオンが3.0～3.7g/Lを含有しており、その他の不純物としては、ストロンチウムや鉄などの重金属が含まれており、食塩濃度は307～313g/Lとなっている。

【0012】

これらの不純物の内、カルシウムイオンやマグネシウムイオン及びその他の重金属イオンなどの金属イオンを除去する為に、炭酸ナトリウム、苛性ソーダ、及び、塩化鉄を初めとする凝集剤を添加して、これらの不純物の沈殿を CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、及び、重金属の水酸化物の凝集体を形成させてから、シックナーへ供給して、マッドとして沈降分離させる。そのマッドは通常はマッド受けタンクを経て廃棄処理をするのであるが、凝集体を大きくする為に、例えば、直径120 μm 程度に大きくする為に、マッドの一部をシックナーへ循環させる方法を採用してきた。

【0013】

しかしながら、原料塩の種類により、炭化物が多量に混入した食塩を使用すると、上記のマッドの循環方法により炭化物が濃縮され、シックナーの上澄み液に炭化物が混入し、その上澄み液を濾過装置(サンドフィルター)へ供給して、シックナー上澄みに含まれる沈殿を除去する際に、その炭化物中には粒径が例えば0.2 μm と小さい微粒子が含まれており、この微粒子が濾過装置(サンドフィルター)を通過して、次の目の細かい二次フィルターへ供給され、この二次フィルターで、微粒子炭化物による目詰まりが生じて、二次フィルター内の差圧が大きくなり、二次フィルターの連続操業時間が短縮するという課題があった。

10

20

30

40

50

【0014】

その解決策として、炭化物が多量に混入したマッドは全てマッド受けタンクを経て廃棄処理をし、炭化物を多量に混入していない別のシックナーからのマッドをシックナーに循環させることにより、従来法と同様に、 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、及び、重金属の水酸化物の凝集体を大きくすると共に、シックナーの上澄み液への炭化物の混入を極力無くして、その上澄み液を二次フィルターへ供給しても、微粒子炭化物による目詰まりが起こらず、二次フィルターの連続操業時間を短縮することなく食塩水を精製することが可能となる。

【0015】

本発明において用いられる食塩水としては、イオン交換膜法に用いられる食塩水であればよく、通常は、電解槽から排出される希薄塩水を脱塩素した後、水を加え、これに原料塩をほぼ飽和濃度に近くなるまで溶解したものであれば良い。このような食塩水として、例えば、食塩濃度 $307 \sim 313 \text{ g/L}$ 、カルシウムイオン濃度 $80 \sim 150 \text{ mg/L}$ 、マグネシウムイオン濃度 $30 \sim 65 \text{ mg/L}$ 、硫酸イオン $3.0 \sim 3.7 \text{ g/L}$ 、炭化物濃度 $0 \sim 3.0 \text{ ppm}$ 、の組成が挙げられる。

【0016】

<工程1>

本発明における工程1では、炭化物濃度が 3.0 ppm 未満の食塩水に、炭酸ナトリウム、苛性ソーダおよび凝集剤を添加し、金属イオンを反応槽で反応させて沈殿を形成させ、シックナーにより沈殿の沈降を行う。

【0017】

工程1に用いられる食塩水は上記組成の内、炭化物濃度が 0.1 ppm 未満のものであることが好ましい。この粗食塩水を反応槽へ供給し、さらに炭酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液や、塩化鉄水溶液などの凝集剤を加えて、粗食塩水中のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンや他の重金属イオンなどの金属イオンの沈殿を形成させる。また粗食塩水中に炭化物を含有する場合にも沈殿が形成される。これらの成分の供給速度は適宜決めることができる。

【0018】

反応槽に攪拌羽根が装着されている場合には攪拌し、またその他同等の方法により反応槽中の各種成分を混合する。攪拌速度等については反応槽の大きさ、組成などを考慮して適宜、公知の方法を用いればよい。

【0019】

攪拌終了後には、反応槽中の成分をシックナーへ供給するが、反応槽からシックナーへの供給ライン中にPAS（ポリアクリル酸ナトリウム）溶液を供給する。供給速度は適宜決めることができる。

【0020】

シックナーに攪拌羽根が装着されている場合には攪拌し、またその他同等の方法により反応槽中の各種成分を混合する。攪拌速度等については反応槽の大きさ、組成などを考慮して適宜、公知の方法を用いればよい。

【0021】

このシックナー中において、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、重金属水酸化物などの成分は凝集体を形成するが、これを沈降させればよく、沈降方法は適宜、公知の方法を用いればよい。

【0022】

<工程2>

本発明における工程2では、工程1により得られた沈殿を、炭化物濃度を 0.1 ppm 以上含有する食塩水を処理する工程1とは別の反応槽に供給し、炭酸ナトリウム、苛性ソーダおよび凝集剤を添加し、金属イオンを反応槽で反応させて沈殿を形成させる。

【0023】

工程2に用いられる食塩水は上記組成の内、炭化物の影響が懸念される炭化物濃度が2

10

20

30

40

50

． 0 p p m以上のものである。

【0024】

この食塩水を反応槽に供給するが、この反応槽は工程1とは別の反応槽である。反応槽へ炭酸ナトリウム、苛性ソーダおよび凝集剤を添加し、金属イオンを反応槽で反応させて沈殿を形成させる工程は、上記の工程1と同様でよい。

【0025】

<工程3>

本発明における工程3では、工程2により得られた上澄みをサンドフィルター及び二次フィルターに供給する。

【0026】

すなわち工程2により沈殿を沈降させた後、その上澄みを適当な貯槽を供給し、貯槽から供給ポンプによりサンドフィルターを経て二次フィルターへ供給して濾過される。例えばサンドフィルターへ供給した後で、貯槽を経て供給ポンプにより二次フィルターに供給すればよい。

【0027】

その二次フィルターを通過後の食塩水中の組成は、例えば、食塩濃度307～313 g/L、カルシウムイオン濃度1.4～1.8 mg/L、マグネシウムイオン濃度0.02～0.06 mg/L、硫酸イオン3.0～3.7 g/L、炭化物濃度は検出下限以下の組成として例示できる。

【0028】

以上の通り、本発明においては、上記の反応槽での反応工程およびシックナーでの沈殿形成工程を2以上備える。すなわち、炭化物濃度を2.0 p p m以上含有する食塩水を処理する反応槽およびシックナーと、炭化物濃度が0.1 p p m未満の食塩水を処理する反応槽およびシックナーとである。これは、炭化物濃度を2.0 p p m以上含有する食塩水を上記した通常の処方に従って処理すると、二次フィルターに炭化物由来と推定される粒子がフィルターに詰まり、フィルターを再生する頻度が増し、あるいは再生を要する期間が短くなってしまうからである。

【0029】

このため本発明では、炭化物濃度が0.1 p p m未満の食塩水を処理する反応槽およびシックナーを別途用意し、炭化物濃度が0.1 p p m未満の食塩水を処理したシックナーより沈殿を、炭化物濃度を2.0 p p m以上含有する食塩水を処理する反応槽へ供給するという、新規な処方を採用する。

【0030】

この処方により、二次フィルターの差圧が例えば200時間を経過しても10 k P aを越えないようにすることができ、二次フィルターの再生頻度を減ずることができる。

【発明の効果】

【0031】

本発明の食塩水精製方法により、食塩水中の微粒子炭化物による二次フィルターの目詰まりが起らず、二次フィルターの連続操業時間を短縮することなく食塩水を精製することが可能となる。この精製された食塩水は、更に、キレート樹脂による溶解不純物を除去すれば、イオン交換膜食塩電解槽用の食塩水として使用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の実施例1で使用した食塩水精製フローを示す図である。

【図2】本発明の比較例1で使用した食塩水精製フローを示す図である。

【実施例】

【0033】

以下、実施例及び比較例によって本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

【0034】

実施例 1

図 1 に示されるフロー図によって説明する。

【0035】

以下の表 1 に示される組成を有する粗食塩水を使用した。

【0036】

【表 1】

食塩濃度(g/L)	310
カルシウムイオン濃度(mg/L)	100
マグネシウムイオン濃度(mg/L)	50
硫酸イオン(g/L)	3.0
炭化物の粒径(μm)	0.2~70
炭化物濃度(ppm)	3

10

20

この粗食塩水を供給ライン (1) から、容積 39 m^3 、直径 3.2 m 、高さ 5.5 m の反応槽 (2) に $228.3\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度で供給した。ライン (3) から、その反応槽 (2) へ濃度 350 g/L の炭酸ナトリウム水溶液を $0.33\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度で、 $20\text{ wt}\%$ の水酸化ナトリウム水溶液を $0.36\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度、 $38\text{ wt}\%$ の塩化鉄水溶液を $7.1\text{ L}/\text{時間}$ の速度で供給した。

【0037】

この反応槽 (2) には、長さ 1.6 m の攪拌羽根が装着され、 25 回転/分の速度で攪拌した。

【0038】

その反応槽 (2) を経由してから、容積 $1,100\text{ m}^3$ 、直径 20 m 、高さ 3.5 m のシックナー (4) へ供給され、そのシックナー (4) には、濃度 $0.08\text{ wt}\%$ の P A S (ポリアクリル酸ナトリウム) 溶液を $86.2\text{ L}/\text{時間}$ の速度で供給した。

30

【0039】

このシックナーには、長さ 2.5 m の攪拌羽根が装着され、 5.5 回転/分の速度で攪拌した。このシックナー中の CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、及び、重金属の水酸化物は $120\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな凝集体が形成した。

【0040】

別の炭化物濃度が 0.1 ppm 以下の粗食塩水が上記と同様に反応槽 (5) を経由してから、容積 $1,850\text{ m}^3$ 、直径 25 m 、高さ 4.4 m のシックナー (6) へ供給され、そのシックナー (6) には、濃度 $0.08\text{ wt}\%$ の P A S (ポリアクリル酸ナトリウム) 溶液を $86.2\text{ L}/\text{時間}$ の速度で供給した。そのシックナー (6) から下部マッド取り出しバルブ (7) を経由してマッドをマッド受けタンク (8) に貯めてから、マッド循環ポンプ (9) により反応槽 (2) にマッドを $2\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度で供給した。

40

【0041】

その後、シックナー (4) の下部マッド取り出しバルブ (10) を開放して $3\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度でマッドを取り出してマッド受けタンク (11) へ送り、シックナー上澄みは、上部排出口から貯槽 (12) に $228\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度で供給された。供給ポンプ (13) によりサンドフィルター (14) へ供給した後で、貯槽 (15) を経て供給ポンプ (16) により二次フィルター (17) (カーボンフィルターの表面にセルロースをコーティングしたプレコートフィルターを使用) に供給したが、その二次フィルター (17) の差

50

圧が 200 時間を経過しても 10 kPa を越えず、200 時間以上二次フィルター（17）を再生せずに使用できた。

【0042】

その二次フィルターを通過後の食塩水中の組成を以下の表 2 に示す。

【0043】

【表 2】

食塩濃度(g/L)	310
カルシウムイオン濃度(mg/L)	1.6
マグネシウムイオン濃度(mg/L)	0.04
硫酸イオン(g/L)	3.0
炭化物の粒径(μm)	認められない
炭化物濃度(ppm)	認められない

10

20

比較例 1

図 2 に示されるフロー図によって説明する。

【0044】

表 1 と同じ組成を有する粗食塩水を供給ライン（1）から 39 m^3 、直径 3.2 m、高さ 5.5 m の反応槽（2）に $228.3\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度で供給した。ライン（3）から、その反応槽（2）へ濃度 350 g/L の炭酸ナトリウム水溶液を $0.33\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度で、20 wt % の水酸化ナトリウム水溶液を $0.36\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度、38 wt % の塩化鉄水溶液を $7.1\text{ L}/\text{時間}$ の速度で供給した。

【0045】

その反応槽（2）を経由してから、容積 $1,100\text{ m}^3$ 、直径 20 m、高さ 3.5 m のシックナー（4）へ供給され、そのシックナー（4）には、濃度 0.08 wt % の P A S（ポリアクリル酸ナトリウム）溶液を $86.2\text{ L}/\text{時間}$ の速度で供給した。

30

【0046】

このシックナーには、長さ 2.5 m の攪拌羽根が装着され、5.5 回転/分の速度で攪拌した。

【0047】

その後、シックナー（4）の下部マッド取り出しバルブ（10）を開放して $1\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度でマッドを取り出してマッド受けタンク（11）へ送り、別の下部マッド取り出しバルブ（18）及び循環ポンプ（19）により、マッドを $2\text{ m}^3/\text{時間}$ の速度で、反応槽（2）へ戻した。

40

【0048】

この結果、このシックナー中の CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、及び、重金属の水酸化物は $120\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな凝集体が形成した。

【0049】

その他のシックナー上澄みは、上部排出口から貯槽（12）に供給され、供給ポンプ（13）によりサンドフィルター（14）へ供給した後で、貯槽（15）を経て供給ポンプ（16）により二次フィルター（17）（カーボンフィルターの表面にセルロースをコーティングしたプレコートフィルターを使用）に供給したが、40 時間を越えた時点で、二次フィルター（17）にサンドフィルター（14）を通過した微細な炭化物が詰まって、二次フィルター（17）の差圧が上昇し始め、75 時間を経過した時点で、二次フィルタ

50

一の差圧が上限値 50 kPa を越えて、二次フィルター (17) を 75 時間の時点で再生することになった。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明の食塩水精製方法により、精製された食塩水は、更に、キレート樹脂による溶解不純物を除去すれば、イオン交換膜食塩電解槽用の食塩水として使用が可能となる。

【符号の説明】

【0051】

1：粗塩水の供給ライン

2：反応槽

3：炭酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液及び塩化鉄水溶液の供給ライン

4：シックナー

5：反応槽

6：シックナー

7：下部マッド取り出しバルブ

8：マッド受けタンク

9：マッド循環ポンプ

10：下部マッド取り出しバルブ

11：マッド受けタンク

12：貯槽

13：供給ポンプ

14：サンドフィルター

15：貯槽

16：供給ポンプ

17：二次フィルター

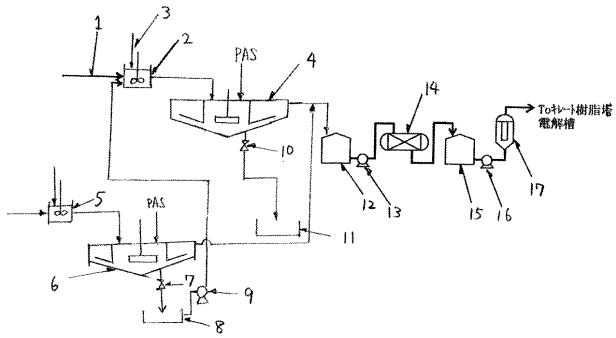
18：下部マッド取り出しバルブ

19：マッド循環ポンプ

10

20

【図 1】



【図 2】

