

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104247 A1

- (51) 国際特許分類:
C01D 7/00 (2006.01) *E21B 43/00* (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084991
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-287988 2012 年 12 月 28 日(28.12.2012) JP
- (71) 出願人: オルガノ株式会社(ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 Tokyo (JP). 千代田化工建設株式会社(CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 清水 和彦(SHIMIZU Kazuhiko); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 鳥羽 裕一郎(TOBA Yuichiro); 〒1368631 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 今村 英二(IMAMURA Eiji); 〒1368631 東京都江

東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 志村 光則(SHIMURA Mitsunori); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 篠原 雅世(SHINOHARA Masayo); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 今濱 敏信(IMAHAMA Toshinobu); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 金 賢児(KIM Hyunah); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所(YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目 3 4 番 1 2 号 Tokyo (JP).

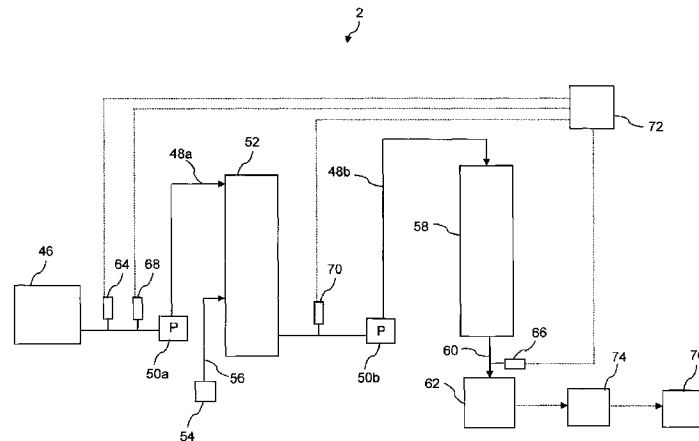
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SODIUM BICARBONATE AND DEVICE FOR PRODUCING SODIUM BICARBONATE

(54) 発明の名称: 炭酸水素ナトリウムの製造方法及び炭酸水素ナトリウムの製造装置

[図4]



(57) Abstract: Provided is a method for producing sodium bicarbonate comprising a recovery step in which NaCl-containing water that comprises NaCl and a carbonate material is passed through an anion exchange resin-filled tower (58) and NaHCO_3 is recovered. When passing the NaCl-containing water through the anion exchange resin-filled tower (58), the pH of the NaCl-containing water is adjusted in accordance with the ratio of the amount of Cl^- ions to the amount of all carbonate material excluding free carbon dioxide contained in the NaCl-containing water, thus making it possible to recover highly pure NaHCO_3 from the NaCl-containing water.

(57) 要約: NaCl 及び炭酸物質を含有する NaCl 含有水を陰イオン交換樹脂充填塔 58 に通水し、 NaHCO_3 を回収する回収工程を備え、前記 NaCl 含有水を陰イオン交換樹脂充填塔 58 に通水する際に、前記 NaCl 含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比に応じて、前記 NaCl 含有水の pH を調整する炭酸水ナトリウムの製造方法により、前記 NaCl 含有水から高純度の NaHCO_3 を回収することが可能となる。



WO 2014/104247 A1



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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

炭酸水素ナトリウムの製造方法及び炭酸水素ナトリウムの製造装置

技術分野

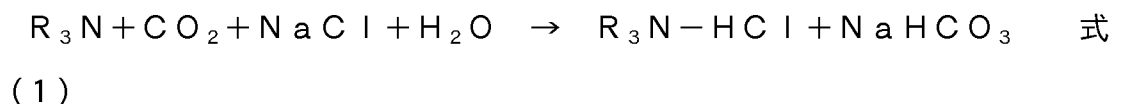
[0001] 本発明は、 NaCl 含有水から炭酸水素ナトリウムを製造する方法及び製造する装置に関する。

背景技術

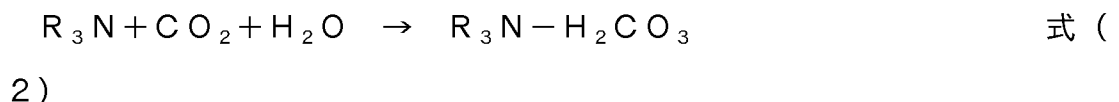
[0002] CSG (Coal Seam Gas) のような天然ガスや原油などの資源採掘で発生する随伴水には、高濃度で NaCl や NaHCO_3 が含まれているため、脱塩処理をして水系環境に放流する必要がある。従来、除去された多量の塩は蒸発乾燥され、廃棄物処分されていた。一方で、これら塩類を有価物として回収する試みもなされている。

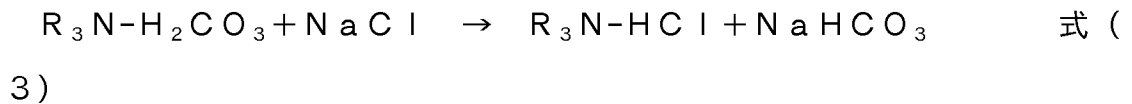
[0003] 例えば、特許文献 1 には、資源採掘随伴水を対象に水中の塩を有価塩である Na_2CO_3 として回収する技術が開示されている。これは、油相中に溶解した C_{12} アミンと CO_2 を NaCl に反応させ NaHCO_3 に変換し、熱をかけて Na_2CO_3 に転化する方法である。

[0004] 非特許文献 1 及び特許文献 2 には、式 (1) で表されるように、 NaCl を含む水から弱塩基性イオン交換樹脂を用いて NaHCO_3 を製造する方法が開示されている。

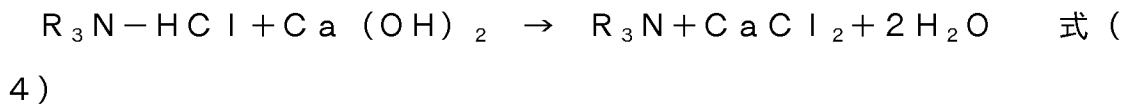


[0005] 上記方法では反応効率を高めるため、式 (2) で表されるように、イオン交換樹脂に CO_2 溶解水を吹き込んで、樹脂上に重炭酸または炭酸が捕捉された型である $\text{R}_3\text{N}-\text{H}_2\text{CO}_3$ (炭酸型) に変換してから、式 (3) で表されるように、 NaCl を含む被処理水を通水して、 NaHCO_3 を製造する。





[0006] 特許文献3には、 CO_2 の供給源として石灰石(CaCO_3)を用いる方法が開示されている。また、この方法では、 CaCO_3 を燃やして CO_2 を得ると共に、式(4)で表されるように、副生物である Ca(OH)_2 をイオン交換樹脂の再生アルカリとして用いている。



[0007] 特許文献3の方法は、 Ca(OH)_2 製造時に発生する CO_2 ガスを反応原料として用い、炭酸塩として固定化するものであり、 CO_2 ガスをほとんど大気へ排出しないシステムとして、地球温暖化防止の観点から有効な技術である。また、油分を使用しないため、COD源となる油分を含んだ排水が発生することもない。さらに、通水条件が適切であれば、式(3)の反応がほぼ完全に進行するため、炭酸塩の回収ロスがなく、非常に高い回収率が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：オーストラリア特許第1053号

特許文献2：南アフリカ特許第785962号

特許文献3：特許第3373512号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：R. Kunin, Ion Exchange In Chemical Synthesis, Industrial & Engineering Chemistry, 1964, 56(1), p35-39

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ところで、工業的に一定かつ純粋な NaCl 溶解水を用いて NaHCO_3 を

生成させる場合とは異なり、被処理水である資源採掘随伴水は、水質の変動等もあり、必ずしもイオン交換樹脂法に適当なものではなく、従来のイオン交換樹脂法で処理を行っても高純度の NaHCO_3 を安定的に回収できない場合がある。

[0011] 例えば、資源採掘随伴水は、 $\text{pH} 9$ またはそれ以上といったアルカリ性の強い状態、すなわち OH^- イオンが多い状態となっている場合があるが、そのような強アルカリ性の資源採掘随伴水が、イオン交換樹脂に流入すると、上記式(3)の反応と共に、イオン交換樹脂の再生反応も進行し、上記式(3)の塩酸吸着反応が生じにくくなる。すると、処理水に Cl^- イオンが流出し、処理水から得られる NaHCO_3 の純度が低いものとなる。

[0012] また、資源採掘随伴水には、 NaCl の他に、重炭酸イオン(HCO_3^-)または炭酸イオン(CO_3^{2-})等の炭酸物質が含まれているが、資源採掘随伴水中の HCO_3^- イオン、 CO_3^{2-} イオンと Cl^- イオンの比率は必ずしも一定でない。そして、資源採掘随伴水中の HCO_3^- イオン濃度が高く、相対的に NaCl 濃度が低い場合等は特に、平衡により上記式(3)の反応が進行しにくく、処理水に Cl^- イオンが流出し、処理水から得られる NaHCO_3 の純度が低いものとなる。

[0013] そこで、本発明の目的は、 NaCl 含有水から高純度の NaHCO_3 を回収することを可能とする炭酸水素ナトリウムの製造方法及び製造装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] (1) 本発明の炭酸水素ナトリウムの製造方法は、 NaCl 及び炭酸物質を含有する NaCl 含有水を陰イオン交換樹脂に通水し、 NaHCO_3 を回収する回収工程を備える炭酸水素ナトリウムの製造方法であって、前記 NaCl 含有水を陰イオン交換樹脂に通水する際に、前記 NaCl 含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比に応じて、前記 NaCl 含有水の pH を調整する。

[0015] (2) 上記(1)記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法において、前記 N

a C l 含有水の pH を調整する前に前記比に関する基準値を設定し、前記 N a C l 含有水の pH を調整するときは、前記比が前記基準値より小さい場合に、前記比が前記基準値より大きい場合と比べて、前記 N a C l 含有水の pH が低くなるようにすることが好ましい。

[0016] (3) 上記 (1) 記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法において、前記 N a C l 含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する C l⁻イオンの物質質量の比が 2 以上の場合は、前記 N a C l 含有水の pH を 6.5 以上～8.5 以下に調整し、前記 N a C l 含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する C l⁻イオン物質質量の比が 2 未満の場合は、前記 N a C l 含有水の pH を 5.6 以上～6.5 未満に調整することが好ましい。

[0017] (4) 上記 (1) または (2) 記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法において、前記 N a C l 含有水の pH 調整は、前記 N a C l 含有水に C O₂ ガス、塩酸、又は空気を添加することにより行うことが好ましい。

[0018] (5) 上記 (1) ～ (4) のいずれか 1 つに記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法において、N a C l 及び炭酸物質を含有する N a C l 含有水は、資源採掘随伴水であることが好ましい。

[0019] (6) 上記 (1) ～ (5) のいずれか 1 つに記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法において、前記陰イオン交換樹脂は、H₂C O₃ 型の弱塩基性イオン交換樹脂であることが好ましい。

[0020] (7) 本発明の炭酸水素ナトリウムの製造装置は、陰イオン交換樹脂を充填した充填塔と、N a C l 及び炭酸物質を含有する N a C l 含有水を前記充填塔に通水し、N a H C O₃ を回収する回収手段と、前記 N a C l 含有水を陰イオン交換樹脂に通水する際に、前記 N a C l 含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する C l⁻イオンの物質質量の比に応じて、前記 N a C l 含有水に pH 調整剤を添加して、前記 N a C l 含有水の pH を調整する pH 調整手段と、を備える。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、 NaCl 含有水から高純度の NaHCO_3 を回収することを可能とする炭酸水素ナトリウムの製造方法及び製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]参考例に係る溶解塩類製造装置の構成の一例を示す概略構成図である。

[図2]参考例に係る溶解塩類製造装置の構成の一例を示す概略構成図である。

[図3] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の供給量に対する再生処理液の pH 及び Cl^- イオン脱離量との関係を示す図である。

[図4]本実施形態に係る炭酸水素ナトリウム製造装置の構成の一例を示す概略構成図である。

[図5]本実施形態に係る炭酸水素ナトリウム製造装置の構成の他の一例を示す概略構成図である。

[図6]再生処理を行う際の炭酸水素ナトリウム製造装置の構成の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0024] 図1及び図2は、参考例に係る溶解塩類製造装置の構成の一例を示す概略構成図である。図1に示すように、溶解塩類製造装置1は、排水貯留槽10、排水流入ライン12、排水ポンプ14、陰イオン交換樹脂が充填された充填塔16、処理水排出ライン18、処理水槽20、積算流量計19、を備え、図2に示すように、溶解塩類製造装置1は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 貯留槽22、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 流入ライン24、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ポンプ26、ブロワ32、空気流入ライン34、再生処理液排出ライン36a、36b、再生処理液貯留槽38a、38bとをさらに備えるものである。図1に示すように、排水流入ライン12には Cl^- イオンセンサ31が設置されている。処理水排出ライン18には Cl^- イオンセンサ21が設置されている。 Cl^- イオンセンサ21は処理水槽20内に設置されていてもよい。図1及び2に示すように、充填

塔 16 には、pH センサ 28、Cl⁻ イオンセンサ 30 が設置されている。Cl⁻ イオンセンサ 21, 30, 31 としては、Cl⁻ イオン電極を用いたセンサを使用することが望ましい。また、図 1 及び図 2 に示すように、溶解塩類製造装置 1 は、制御部 40 を備え、各センサ及び積算流量計 19 と電氣的に接続され、各センサ及び積算流量計 19 の測定値が送信されるようになっている。また、溶解塩類製造装置 1 は濃縮装置 42 及び乾燥装置 44 を備えている。なお、Ca(OH)₂ 貯留槽 22 内には攪拌装置（不図示）が設置されていることが望ましい。参考例の溶解塩類製造装置 1 では、後述する NaHCO₃ を回収する際には、充填塔 16 に図 1 に示す構成部品を設置し、後述する CaCl₂ を回収する際には、充填塔 16 から図 1 に示す構成部品を取り外し、充填塔 16 に図 2 に示す構成部品を設置してもよいし、NaHCO₃ の回収及び CaCl₂ の回収を通して、充填塔 16 に図 1 及び 2 に示す構成部品を設置していてもよい。

[0025] 図 1 に示すように、排水流入ライン 12 の一端は排水貯留槽 10 に接続され、他端は充填塔 16 の上部に接続されている。排水流入ライン 12 には、排水ポンプ 14、積算流量計 19 が設置されている。処理水排出ライン 18 の一端は、充填塔 16 の底部に接続され、他端は処理水槽 20 に接続されている。また、図 2 に示すように、Ca(OH)₂ 流入ライン 24 の一端は Ca(OH)₂ 貯留槽 22 に接続され、他端は充填塔 16 の上部に接続されている。Ca(OH)₂ 流入ライン 24 には Ca(OH)₂ ポンプ 26 が設置されている。空気流入ライン 34 の一端は、ブロワ 32 に接続され、他端は充填塔 16 の下部側面に接続されている。再生処理液排出ライン 36a の一端は充填塔 16 の下部側面に接続され、他端は再生処理液貯留槽 38a に接続され、再生処理液排出ライン 36b の一端は再生処理液排出ライン 36a に接続され、他端は再生処理液貯留槽 38b に接続されている。

[0026] 排水貯留槽 10、排水流入ライン 12、排水ポンプ 14、処理水排出ライン 18 及び処理水槽 20 は、NaCl を含有する資源採掘随伴水を充填塔 16 に通水し、NaHCO₃ を回収する第 1 回収装置として機能するものである。

。但し、第1回収装置は、 NaCl を含有する資源採掘随伴水から NaHCO_3 を回収する構成を備えていれば、上記の構成に制限されるものではない。

[0027] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 貯留槽22、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 流入ライン24及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ポンプ26は、充填塔16内の陰イオン交換樹脂を再生処理する再生装置として機能するものである。但し、再生装置は、陰イオン交換樹脂を再生処理する構成を備えていれば、上記の構成に制限されるものではない。

[0028] 再生処理液排出ライン36a、再生処理液貯留槽38aは、後述するように、再生処理液のpH、又は再生処理液の Cl^- イオン濃度に基づいて求められる陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン脱離量が予め定めた規定値に達するまでの再生処理液を回収する第2回収装置として機能するものである。但し、第2回収装置は、再生処理液のpH、又は陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン脱離量が予め定めた規定値に達するまでの再生処理液を回収する構成を備えていれば、上記の構成に制限されるものではない。

[0029] 濃縮装置42は、再生処理液を濃縮する機能を有するものであり、例えば、エバポレータ、液膜降下式濃縮装置等が挙げられる。また、乾燥装置44は、濃縮した再生処理液を乾燥させるものであり、例えば、ドライヤー、電熱加熱型ドライヤーや真空式ドラムドライヤー等が挙げられる。

[0030] 以下、参考例の溶解塩類製造装置1の動作について説明する。

[0031] 参考例の処理対象となる排水として、 NaCl を含む資源採掘随伴水を例に説明するが、 NaCl を含む NaCl 含有水であれば特に制限されるものではなく、 NaCl を含む産業排水に適用してもよい。資源採掘随伴水とは、例えば、CSG(Coal Seam Gas)のような天然ガスや原油などの資源採掘で発生する随伴水であり、 NaCl 等を含むものである。

[0032] まず、 NaCl を含む資源採掘随伴水は、排水貯留槽10に供給される前に、前処理工程、濃縮工程を行うことが望ましい。前処理工程は、凝集沈殿、凝集浮上分離やMF膜・UF膜などを用いた膜ろ過等により、資源採掘随伴水に含まれる懸濁物質や油分等を除去する工程である。濃縮工程は、RO膜等により資源採掘随伴水を濃縮し、水中の NaCl 濃度を高める工程であ

る。濃縮された資源採掘随伴水中の NaCl 濃度は、その後の処理時間を短くし効率的な運転を行う観点等から、 0.1 mol/L 以上であることが望ましい。

[0033] < NaHCO_3 を回収する第1回収工程>

本参考例では、 NaCl を含む資源採掘随伴水を陰イオン交換樹脂に通水し、上記式(3)の反応で NaCl を NaHCO_3 に交換し、 NaHCO_3 を回収する第1回収工程を実施する。陰イオン交換樹脂は、 H_2CO_3 型の弱塩基性イオン交換樹脂であることが好ましく、 H_2CO_3 型の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂であることがより好ましい。以下、 H_2CO_3 型の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂を例として説明する。 H_2CO_3 型の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂は、第1回収工程前に、弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂を充填した充填塔16に、純水等に炭酸を溶解した炭酸溶解水を通水し、 H_2CO_3 型に変換しておく必要がある。炭酸の溶解については、ガス吸収塔などを用いて、純水等に CO_2 ガスを溶解させる方法等が挙げられる。 CO_2 ガスは、メタンガスの燃焼や、 CaCO_3 から Ca(OH)_2 を製造する際に副生した CO_2 ガスを使用することが望ましい。

[0034] 図1を用いて第1回収工程を具体的に説明すると、排水貯留槽10内の NaCl を含む資源採掘随伴水が、排水ポンプ14により排水流入ライン12を通り、 H_2CO_3 型の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂を充填した充填塔16に供給される。充填塔16内では、 H_2CO_3 型の弱塩基性イオン交換樹脂により、 Cl^- が吸着され、処理水排出ライン18から NaHCO_3 を含む処理水が排出され、処理水槽20に貯留される。処理水槽20に貯留された NaHCO_3 を含む処理水は、その後、エバポレータ等による濃縮装置42により濃縮され、ドライヤー等の乾燥装置44により乾燥処理される。本参考例における第1回収工程では、処理水排出ライン18に設置した Cl^- イオンセンサ21により、処理水中の Cl^- イオン濃度をモニタリングし、 Cl^- イオン濃度が上昇したら直ちに終了することが望ましい。例えば、 Cl^- イオンセンサ21の測定データが制御部40に送られ、 Cl^- イオン濃度が上昇した

段階で、制御部40により、排水ポンプ14等の稼働を停止するように電子制御されていてもよいし、作業者がC⁻イオンセンサ21の測定データをチェックして、C⁻イオン濃度が上昇した段階で、手動で排水ポンプ14等の稼働を停止してもよい。

[0035] また、参考例では、第1回収工程の開始から終了までに、H₂CO₃型の弱塩基性イオン交換樹脂が吸着したC⁻イオン吸着量を算出しておくことが望ましい。具体的には、排水流入ライン12に設置したC⁻イオンセンサ31により検出される資源採掘随伴水のC⁻イオン濃度と、処理水排出ライン18に設置されたC⁻センサ21により検出される処理水のC⁻イオン濃度との差に積算流量計により検出した資源採掘随伴水の流量（通水量）を乗じることにより求められる。H₂CO₃型の弱塩基性イオン交換樹脂が吸着したC⁻イオン吸着量は、例えば、各C⁻センサ及び積算流量計19の測定データが、制御部40に送信され、制御部40により求められる。

[0036] 参考例において使用するイオン交換樹脂は第三アミン形の官能基を持った弱塩基性イオン交換樹脂であり、例えば、アンバーライトIRA-67を使用するのが好適である。第1回収工程における資源採掘随伴水の通水SVは、0.5～10（1/h）程度とすることが好適である。

[0037] <再生工程>

参考例では、第1回収工程においてHClが吸着した陰イオン交換樹脂にCa(OH)₂溶液（以下、Ca(OH)₂スラリーと呼ぶ場合がある）を通水して、上記式（4）の反応で、陰イオン交換樹脂からHClを脱離させ、陰イオン交換樹脂を再生する再生工程を実施する。なお、再生工程前には、充填塔16に純水を通水し、陰イオン交換樹脂間の間隙に滞留している資源採掘随伴水を洗い流すことが望ましい。

[0038] 図2を用いて再生工程を具体的に説明すると、Ca(OH)₂ポンプ26を稼働させ、Ca(OH)₂貯留槽22内のCa(OH)₂スラリーがCa(OH)₂流入ライン24から充填塔16に供給されると共に、ブロワ32を稼働させ、空気が空気流入ライン34を通り、充填塔16に供給される。充填塔

16内では、空気により、陰イオン交換樹脂が攪拌されながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーと接触することにより、陰イオン交換樹脂から HCl が脱離され、有価物である CaCl_2 が生成される。このような再生工程は、充填塔16内の樹脂を攪拌しながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを所定条件まで徐々に添加し、一定時間反応後、再生処理液を充填塔16から排出させる回分式で行っても良い。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを充填塔16に通水し再生処理液を連続的に排出させる連続式で行っても良い。スラリーに覆われた陰イオン交換樹脂上で式(4)の反応をより効率的に進める観点等から、陰イオン交換樹脂を攪拌しながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを所定量まで徐々に添加する回分式のほうが望ましい。

[0039] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーの濃度は、回分式で使用する場合は5～10%が好適であり、連続式で使用する場合は、0.05～0.5%が好適である。

[0040] 充填塔16に空気を供給して、充填塔16内の陰イオン交換樹脂を攪拌するための流体は、空気に限定されるものではなく、式(4)の反応を阻害しない流体であればよく、例えばメタンガス等が挙げられる。

[0041] 再生工程では、未溶解の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が Ca^{2+} と OH^- に溶解してから、 OH^- が陰イオン交換樹脂上の HCl と再生反応を起こすので、添加した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が再生に十分に使われるのに数分～10分程度の時間を要する場合があるため、回分式での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーの添加はその時間を見込んで間欠的に行うことが好ましい。

[0042] <第2回収工程>

参考例では、充填塔16から排出される再生処理液を回収する第2回収工程を実施する。この際、再生処理液のpHをモニタリングし、モニタリングしたpH値が予め定めた既定値に達するまでに回収した再生処理液を濃縮及び乾燥する。又は再生処理液の Cl^- イオン濃度をモニタリングし、モニタリングした Cl^- イオン濃度に基づいて求められる陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン脱離量が予め定めた既定値に達するまでに回収した再生処理液を濃縮及び乾燥する。

[0043] 図3は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の供給量に対する再生処理液のpH及び Cl^- イオン脱離量との関係を示す図である。図3に示すように、再生処理液のpHをモニタリングする場合、完全再生前であれば、充填塔16に通水した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、陰イオン交換樹脂により消費され、その一方で陰イオン交換樹脂から HCl が脱離していく段階であるので、再生処理液のpHは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーのpH12.2（水温20℃の場合）よりも低いpHであり、再生処理液中の CaCl_2 の純度は高い状態である。一方、完全再生後であれば、 HCl の脱離が終了し、充填塔16に通水した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーが充填塔16から再生処理液として排出される段階であるので、再生処理液のpHは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーのpH12.2（水温20℃の場合）に達し、再生処理液中の CaCl_2 の純度が低下していく状態である。

[0044] そこで、参考例では、充填塔16の再生処理液のpHが、pHセンサによりモニタリングされ、モニタリングされたpH値が制御部40に送信される。そして、制御部40により、例えば、再生処理液のpH値と予め設定した規定のpH値とが比較され、pH値が予め設定した規定値に達していない間は、再生処理液中の CaCl_2 の純度が高いため、再生処理液排出ライン36aに設けられたバルブAを開放し、再生処理液排出ライン36bに設けられたバルブBを閉じる。すなわち、pH値が予め設定した規定値未満の間は、再生処理液は、再生処理液排出ライン36aから再生処理液貯留槽38aに供給される。再生処理液貯留槽38aに貯留された処理液は、エバポレータ等の濃縮装置42に送られて濃縮された後、ドライヤー等の乾燥装置44に送られて乾燥され、高純度 CaCl_2 が回収される。また、制御部40により、pH値が予め設定した規定値に達した場合には、再生処理液中の CaCl_2 の純度が低下していく段階に入るため、バルブAを閉じ、バルブBを開放する。すなわち、pH値が予め設定した規定値に達した後は、再生処理液は、再生処理排出ライン36bから再生処理貯留槽38bに供給される。なお、参考例では、pH値と規定値の比較及びバルブの開閉等を制御部40による電子制御により実施しても良いし、作業者による手動により実施してもよい。

。なお、充填塔 16 を回分式とした場合には、充填塔 16 内に設置した pH センサ 28 により再生処理液の pH 値を測定することができるが、連続式とした場合には、再生処理液排出ライン 36 a 又は再生処理液貯留槽 38 a に pH センサを設置し、再生処理液の pH を測定する必要がある。

[0045] 予め設定する規定値としては、高純度の CaCl_2 を回収することができる値であれば特に制限されるものではないが、pH モニタリングの場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーの pH 値に設定することが好ましく、pH 10.0 ~ 12.0 の間で設定することがより好ましい。規定値を pH 12.0 以下とすることにより、確実に高純度の CaCl_2 を含有する再生処理液を濃縮・乾燥工程に移行することが可能となる。また、規定値を pH 10.0 以上とすることにより、貯留する再生処理液が多くなることを抑制することができ、容量の小さな貯留設備を使用することが可能となる。

[0046] また、図 2 に示すように、再生処理液の Cl^- イオン濃度をモニタリングする場合、完全再生前であれば、陰イオン交換樹脂に吸着していた HCl が脱離していく段階であるので、再生処理液中の Cl^- イオン濃度に基づいて求められる陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン脱離量は、陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン吸着量より低く、再生処理液中の CaCl_2 の純度は高い状態である。一方、完全再生後であれば、 HCl の脱離が終了し、充填塔 16 に通水した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーが充填塔 16 から再生処理液として排出される段階であるので、陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン脱離量は、陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン吸着量に達し、再生処理液中の CaCl_2 の純度が低下していく状態である。

[0047] そこで、他の参考例では、充填塔 16 から排出される再生処理液の Cl^- イオン濃度が、 Cl^- イオンセンサによりモニタリングされ、モニタリングされた Cl^- イオン濃度値が制御部 40 に送信される。ここで、陰イオン交換樹脂に吸着していた Cl^- イオンの脱離量は、再生処理液の Cl^- イオン濃度と再生処理液量との積により求められる。再生処理液量が一定であれば、制御部 40 で、モニタリングされた Cl^- イオン濃度値に定数を乗じることにより求

められ、再生処理液の流量が一定でなければ、再生処理液排出ライン 36 a に積算流量計を設置し、積算流量計により測定された再生処理液の流量値を制御部 40 に送信し、制御部 40 で、モニタリングされた Cl⁻ イオン濃度値に測定された再生処理液の流量値を乗じることにより求められる。そして、制御部 40 により、例えば、弱塩基性イオン交換樹脂に吸着していた Cl⁻ イオン脱離量と予め設定した規定値とが比較され、Cl⁻ イオン脱離量が予め設定した規定値に達していない間は、再生処理液中の CaCl₂ の純度が高いため、バルブ A を開放し、電磁バルブ B を閉じる。すなわち、Cl⁻ イオン脱離量が予め設定した規定値未満の間は、再生処理液は、再生処理液排出ライン 36 a から再生処理液貯留槽 38 a に供給される。再生処理液貯留槽 38 a に貯留された処理液は、エバポレータ等の濃縮装置 42 に送られて濃縮された後、ドライヤー等の乾燥装置 44 に送られて乾燥され、高純度 CaCl₂ が回収される。また、制御部 40 により、Cl⁻ イオン脱離量が予め設定した規定値に達した場合には、再生処理液中の CaCl₂ の純度が低下していく段階に入るため、バルブ A を閉じ、バルブ B を開放する。すなわち、Cl⁻ イオン脱離量が予め設定した規定値に達した後は、再生処理液は、再生処理液排出ライン 36 b から再生処理液貯留槽 38 b に供給される。なお、参考例では、Cl⁻ イオン脱離量と規定値の比較及びバルブの開閉等を制御部 40 による電子制御により実施しても良いし、作業者による手動により実施してもよい。なお、充填塔 16 を回分式とした場合には、充填塔 16 内に設置した Cl⁻ イオンセンサ 30 により再生処理液の Cl⁻ イオン濃度を測定することができるが、連続式とした場合には、再生処理液排出ライン 36 a 又は再生処理液貯留槽 38 a に Cl⁻ イオンセンサを設置し、再生処理液の Cl⁻ イオン濃度を測定する必要がある。

[0048] 予め設定する規定値としては、高純度の CaCl₂ を回収することができる値であれば特に制限されるものではないが、Cl⁻ イオン濃度モニタリングの場合、陰イオン交換樹脂の Cl⁻ イオン吸着量の値に設定することが好ましく、陰イオン交換樹脂の Cl⁻ イオン吸着量の値の 85 ~ 96 % の間に設定する

ことがより好ましい。規定値を陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン吸着量の値の96%以下とすることにより、確実に高純度の CaCl_2 を含有する再生処理液を濃縮・乾燥工程に移行することが可能となる。規定値を陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン吸着量の値の85%以上とすることにより、貯留する再生処理液が多くなることを抑制することができ、容量の小さな貯留設備を使用することが可能となる。陰イオン交換樹脂の Cl^- イオン吸着量の算出については、前述の通りである。

[0049] 参考例では、再生処理液のpH又は Cl^- イオン脱離量が既定値に達した後、充填塔16に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーをさらに導入し、陰イオン交換樹脂の完全再生を行うことが好ましい。完全再生後の再生処理液、すなわち、前述したように再生処理液排出ライン36bを通り再生処理液貯留槽38bに貯留した再生処理液は、 Cl^- イオンを多少含むが、 Cl^- イオンに比べて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が多いので、次のサイクルにおける陰イオン交換樹脂を再生するための再生剤として使用するために貯留しておくことが望ましい。また、陰イオン交換樹脂を充填した充填塔16が複数ある場合は、他の系列の再生に使用しても良い。そうすることにより、貯留設備の数を減らすことが可能となる。

[0050] 第2回収工程終了後には、充填塔16に純水を通水して、陰イオン交換樹脂を洗浄することが望ましい。この洗浄排水は、希薄な消石灰溶液であるので、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを調製するための、溶解水として使用してもよい。

[0051] 図4は、本実施形態に係る炭酸水素ナトリウム製造装置の構成の一例を示す概略構成図である。図4に示すように、炭酸水素ナトリウム製造装置2は、排水貯留槽46、排水流入ライン48a、48b、排水ポンプ50a、50b、pH調整塔52、ブロワ54、ガス流入ライン56、陰イオン交換樹脂が充填された充填塔58、処理水排出ライン60、処理水槽62を備えるものである。図4に示すように、排水流入ライン48aには Cl^- イオンセンサ64及びアルカリ度計68が設置され、排水流入ライン48bにはpHセ

ンサ 70 が設置され、処理水排出ライン 60 には Cl⁻ イオンセンサ 66 が設置されている。Cl⁻ イオンセンサ 66 は、処理水槽 62 内に設置されているもよい。Cl⁻ イオンセンサ 64, 66 としては、Cl⁻ イオン電極を用いたセンサを使用することが望ましい。アルカリ度計としては M アルカリ度と P アルカリ度の両方が測定できるものを用いることが好ましい。また、図 4 に示すように、炭酸水素ナトリウム製造装置 2 は、制御部 72 を備え、各センサ、アルカリ度計 68 と電氣的に接続され、各センサ及びアルカリ度計 68 の測定値が送信されるようになっている。また、炭酸水素ナトリウム製造装置 2 は濃縮装置 74 及び乾燥装置 76 を備えている。

[0052] 図 4 に示すように、排水流入ライン 48 a の一端は排水貯留槽 46 に接続され、他端は pH 調整塔 52 の上部に接続されている。排水流入ライン 48 a には、排水ポンプ 50 a が設置されている。ガス流入ライン 56 の一端はブロワ 54 に接続され、他端は pH 調整塔 52 の側面に接続されている。排水流入ライン 48 b の一端は pH 調整塔 52 の下部側面に接続され、他端は充填塔 58 の上部に接続されている。排水流入ライン 48 b には、排水ポンプ 50 b が設置されている。処理水排出ライン 60 の一端は、充填塔 58 の底部に接続され、他端は処理水槽 62 に接続されている。

[0053] 排水流入ライン 48 b、排水ポンプ 50 b、処理水排出ライン 60 及び処理水槽 62 は、NaCl を含有する資源採掘随伴水を充填塔 58 に通水し、NaHCO₃ を回収する回収装置として機能するものである。但し、回収装置は、NaCl を含有する資源採掘随伴水から NaHCO₃ を回収する構成を備えていれば、上記の構成に制限されるものではない。

[0054] 排水流入ライン 48 a、排水ポンプ 50 a、pH 調整塔 52、ブロワ 54、ガス流入ライン 56 は、資源採掘随伴水の pH を調整する pH 調整装置として機能するものである。pH 調整装置は、資源採掘随伴水の pH を調整する構成を備えていれば、上記の構成に制限されるものではない。pH 調整塔 52 内には、資源採掘随伴水の pH 調整時間を短縮する、pH 調製用ガスの使用量を抑制する等の観点から、ラシヒリング等の充填剤を充填することが

好ましい。

[0055] 濃縮装置 74 は、再生処理液を濃縮する機能を有するものであり、例えば、エバポレータ、液膜降下式蒸発濃縮装置等が挙げられる。また、乾燥装置 76 は、濃縮した再生処理液を乾燥させるものであり、例えば、電熱加熱式ドライヤーや真空ドラムドライヤー等が挙げられる。

[0056] 以下、本実施形態の炭酸水素ナトリウム製造装置 2 の動作について説明する。

[0057] 本実施形態の処理対象となる排水は、 NaCl 及び炭酸物質を含む資源採掘随伴水を例に説明するが、 NaCl 及び炭酸物質を含む NaCl 含有水であれば特に制限されるものではなく、 NaCl 及び炭酸物質を含む産業排水に適用してもよい。資源採掘随伴水とは、例えば、CSG (Coal Seam Gas) のような天然ガスや原油などの資源採掘で発生する随伴水であり、 NaCl 等を含むものである。ここで、炭酸物質とは、重炭酸イオン (HCO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-})、遊離炭酸 (溶解性 CO_2) 等である。

[0058] まず、 NaCl 及び炭酸物質を含む資源採掘随伴水は、排水貯留槽 46 に供給される前に、前処理工程、濃縮工程を行うことが望ましい。前処理工程は、凝集沈殿、凝集浮上分離や MF 膜・UF 膜などを用いた膜ろ過等により、資源採掘随伴水に含まれる懸濁物質や油分等を除去する工程である。濃縮工程は、RO 膜等により資源採掘随伴水を濃縮し、水中の NaCl 濃度を高める工程である。濃縮された資源採掘随伴水中の NaCl 濃度は、その後の処理時間を短くし効率的な運転を行う観点等から、 0.1 mol/L 以上であることが望ましい。

[0059] < pH 調整工程 >

本実施形態では、(前処理・濃縮工程後) の資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質 (HCO_3^- 、 CO_3^{2-}) の物質質量 (モル) に対する Cl^- イオンの物質質量 (モル) の比 (モル比) に応じて、資源採掘随伴水の pH を調整する pH 調整工程を実施する。高純度の NaHCO_3 を回収するためには、

資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比が小さいほど、資源採掘随伴水のpHを低くする必要がある。

[0060] 通常、モル比に関わらず、pH 8.5以上の資源採掘随伴水を後段の充填塔58に通水して処理を行うと、充填塔58から排出される処理水には、 NaHCO_3 の他に Na_2CO_3 が含まれる状態となるため、溶解塩類の純度としては問題ないが、 NaHCO_3 単体の純度としては低下する。更にpH 9.5以上の資源採掘随伴水を後段の充填塔58に通水して処理を行うと、上記式(3)の反応と同時に、 OH^- イオンによるイオン交換樹脂の再生反応が生じ、充填塔58から排出される処理水には Cl^- イオンが混入するため、充填塔58から排出される処理水中の NaHCO_3 純度は更に低下する。しかし、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量(モル)に対する Cl^- イオンの物質質量(モル)の比が2以上の場合、資源採掘随伴水のpHを6.5以上~8.5以下にすると、上記式(3)の反応が十分進行するとともに、資源採掘随伴水中に含まれる全炭酸物質の多くが HCO_3^- となっているため、後段の充填塔58から排出される処理水から高純度の NaHCO_3 を回収することができる。遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量(モル)に対する Cl^- イオンの物質質量(モル)の比が2以上の場合、特に、資源採掘随伴水のpHを7.0以上~8.0以下に調整することにより、資源採掘随伴水中に含まれる全炭酸物質の大部分が HCO_3^- となっているため、後段の充填塔58から排出される処理水から、高純度でより多くの NaHCO_3 を回収することができる。一方、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量(モル)に対する Cl^- イオンの物質質量(モル)の比が2より小さくなるにつれ、資源採掘随伴水のpHを6.5以上~8.5以下の範囲に調整しても上記式(3)の反応が進みにくくなるため、充填塔58から排出される処理水に Cl^- イオンの混入が多くなってしまう。しかし、資源採掘随伴水のpHを上記範囲より下げ、資源採掘随伴水中の炭酸を遊離炭酸にすることで、 Cl^- イオンに対する HCO_3^- の量を低減させることができるため、充填塔58内では上記式(3)の反応が進み易くなる。また、資源採掘随伴水のpHを上記範囲より下げるにより、低pH下で

イオン交換する陰イオン交換樹脂の性質により上記式（３）の反応を促進することができる。このため、処理水への Cl^- イオンの混入が少なくなり、処理水から高純度の NaHCO_3 を回収することができる。

[0061] 本実施形態では、高純度の NaHCO_3 を回収するためには、資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比が小さいほど、資源採掘随伴水の pH を低くすればよいが、以下のように、資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比に関する基準値を設定し、その基準値に基づいて pH 調整することが好ましい。資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比が２以上であれば、 pH 調整塔５２にて資源採掘随伴水の pH を６．５以上～８．５以下に調整することが好ましく、７．０以上～８．０以下に調整することがより好ましく、資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比が２未満であれば、 pH 調整塔５２にて資源採掘随伴水の pH を５．６以上～６．５未満の範囲に調整することが好ましい。さらに、資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比が２未満～１以上であれば、 pH 調整塔５２にて資源採掘随伴水の pH を６．０以上～６．５未満の範囲に調整することが好ましく、資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比が１未満であれば、 pH 調整塔５２にて資源採掘随伴水の pH を５．６以上～６．０未満の範囲に調整することが好ましい。

[0062] 図４を用いて pH 調整工程を具体的に説明すると、排水貯留槽４６内の NaCl 及び炭酸物質を含む資源採掘随伴水が、排水ポンプ５０ａにより排水流入ライン４８ａに送液される。排水流入ライン４８ａを通る資源採掘随伴水中の Cl^- イオンの物質量（モル）が Cl^- イオンセンサ６４により測定され、資源採掘随伴水中のアルカリ度がアルカリ度計６８により測定される。測定された Cl^- イオンの物質量及びアルカリ度が制御部７２に送信される。制御部７２では、アルカリ度と pH に基づいて、遊離炭酸を除く全炭酸物質

の物質質量 (mol/L) が算出される ($=M \text{アルカリ度} / 100,000 - 10^{(\text{pH}-14)}$)。そして、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比 ($\text{Cl}^- \text{イオン} / \text{遊離炭酸を除く全炭酸物質}$) が求められる。そして、 pH 調整塔52に供給された資源採掘随伴水に、ブロワ54からガス流入ライン56を通して pH 調整塔52に供給された CO_2 ガス又は空気を接触させ、資源採掘随伴水の pH が調整される。本実施形態では、 pH 調整塔52から排出される資源採掘随伴水の pH が、排水流入ライン48bに設置された pH センサ70により測定され、その測定値が制御部72に送信される。そして、 pH 調整塔52から排出された資源採掘随伴水の pH が、資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質 (HCO_3^- 、 CO_3^{2-}) の物質質量 (モル) に対する Cl^- イオンの物質質量 (モル) の比に応じて調整される pH を満たしていない場合は、その pH 範囲を満たすように、制御部72によりブロワ54等の出力等が制御され、 CO_2 ガス又は空気の供給量が調節される。本実施形態では、資源採掘随伴水の pH を下げる場合には、 CO_2 ガスを供給し (又は後述する HCl 等を添加)、資源採掘随伴水の pH を上げる場合には、空気を供給 (又は後述する NaOH 等を添加) する。なお、 CO_2 ガスを用いる場合には、後述するイオン交換樹脂の再生に利用する消石灰 Ca(OH)_2 や石灰石 CaCO_3 を燃焼して製造する際に副生される CO_2 を利用しても良いし、現地で得られるメタンガスなどを燃焼して得られる CO_2 ガスを利用してもよい。

[0063] < NaHCO_3 を回収する回収工程>

本実施形態では、前述したように pH 調整された NaCl 及び炭酸物質を含む資源採掘随伴水を陰イオン交換樹脂に通水し、上記式(3)の反応で NaCl を NaHCO_3 に交換し、 NaHCO_3 を回収する回収工程を実施する。陰イオン交換樹脂は、 H_2CO_3 型の弱塩基性イオン交換樹脂であることが好ましく、 H_2CO_3 型の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂であることがより好ましい。以下、 H_2CO_3 型の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂を例として説明する。 H_2CO_3 型の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂は、回収工

程前に、弱塩基性イオン交換樹脂を充填した充填塔 58 に、純水等に炭酸を溶解した炭酸溶解水を通水し、 H_2CO_3 型に変換することで得られる。炭酸の溶解については、ガス吸収塔などを用いて、純水等に CO_2 ガスを溶解させる方法等が挙げられる。 CO_2 ガスは、メタンガスの燃焼や、 CaCO_3 から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を製造する際に副生した CO_2 ガスを使用することが望ましい。

[0064] 図 4 を用いて回収工程を具体的に説明すると、排水流入ライン 48b を流れる NaCl 及び炭酸物質を含み pH 調整された資源採掘随伴水が、排水ポンプ 50b により、 H_2CO_3 型の弱塩基性イオン交換樹脂を充填した充填塔 58 に供給される。充填塔 58 内では、 H_2CO_3 型の弱塩基性イオン交換樹脂により、 Cl^- が吸着され、処理水排出ライン 60 から NaHCO_3 を含む処理水が排出され、処理水槽 62 に貯留される。処理水槽 62 に貯留された NaHCO_3 を含む処理水は、その後、エバポレータ等による濃縮装置 74 により濃縮され、ドライヤー等の乾燥装置 76 により乾燥処理される。本実施形態における回収工程では、処理水排出ライン 60 または処理水槽 62 に設置した Cl^- イオンセンサ 66 により、処理水中の Cl^- イオン濃度をモニタリングし、 Cl^- イオン濃度が上昇したら直ちに終了することが望ましい。例えば、 Cl^- イオンセンサ 66 の測定データが制御部 72 に送られ、 Cl^- イオン濃度が上昇した段階で、制御部 72 により、排水ポンプ 50b 等の稼働停止するように電子制御されていてもよいし、作業者が Cl^- イオンセンサ 66 の測定データをチェックして、 Cl^- イオン濃度が上昇する直前、或いは上昇した段階で、手動で排水ポンプ 50b 等の稼働を停止してもよい。

[0065] 本実施形態において使用する弱塩基性イオン交換樹脂はアクリル系の第三アミン形の官能基を持った弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂であることが好ましく、例えば、アンバーライト IRA-67 を使用するのが好適である。回収工程における資源採掘随伴水の通水 SV は、0.5～10 (1/h) 程度とすることが好適である。

[0066] 本実施形態では、充填塔 58 に供給される資源採掘随伴水の pH を資源採

掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比に応じて調整しているため、充填塔58内では、弱塩基性イオン交換樹脂により効率よく Cl^- が吸着され、高い純度の NaHCO_3 を回収することが可能となる。

[0067] 図5は、本実施形態に係る炭酸水素ナトリウム製造装置の構成の他の一例を示す概略構成図である。図5に示す炭酸水素ナトリウム製造装置3において、図4に示す炭酸水素ナトリウム製造装置2と同様の構成については同一の符号を付し、その説明を省略する。図5に示すように、炭酸水素ナトリウム製造装置3は、 HCl 貯留槽78、 HCl 添加ライン80、 HCl ポンプ82、 pH 調整槽84、を備える。図5に示すように、 pH 調整槽84内には pH センサ70が設置されている。また、 pH 調整槽84内には、攪拌装置（不図示）が設置されることが望ましい。

[0068] 図5に示すように、排水流入ライン48aの一端は排水貯留槽46に接続され、他端は pH 調整槽84に接続されている。また、 HCl 添加ライン80の一端は HCl 貯留槽78に接続され、他端は pH 調整槽84に接続されている。また、排水流入ライン48bの一端は pH 調整槽84に接続され、他端は充填塔58の上部に接続されている。排水流入ライン48bには、排水ポンプ50bが設置されている。処理水排出ライン60の一端は、充填塔58の底部に接続され、他端は処理水槽62に接続されている。

[0069] 排水流入ライン48a、 pH 調整槽84、 HCl 貯留槽78、 HCl 添加ライン80、 HCl ポンプ82は、資源採掘随伴水の pH を調整する pH 調整装置として機能するものである。 pH 調整装置は、資源採掘随伴水の pH を調整する構成を備えていれば、上記の構成に制限されるものではない。

[0070] 以下、本実施形態の炭酸水素ナトリウム製造装置3の動作について説明する。

[0071] NaCl 及び炭酸物質を含む資源採掘随伴水は、前述したように、排水貯留槽46に供給される前に前処理工程、濃縮工程を行うことが望ましい。そして、排水貯留槽46内の NaCl 及び炭酸物質を含む資源採掘随伴水が、

排水流入ライン48aを通る際に、資源採掘随伴水中の Cl^- イオンの物質量（モル）が Cl^- イオンセンサ64により測定され、資源採掘随伴水中のアルカリ度がアルカリ度計68により測定される。測定された Cl^- イオンの物質量及びアルカリ度が制御部72に送信される。制御部72では、アルカリ度とpHに基づいて、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量（ mol/L ）が算出される（ $=M\text{アルカリ度}/100, 000 - 10^{(\text{pH}-14)}$ ）。そして、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比（ Cl^- イオン／遊離炭酸を除く全炭酸物質）が求められる。そして、資源採掘随伴水がpH調整槽84に供給されると共に、 HCl ポンプ82により HCl 貯留槽78内の HCl 溶液が HCl 添加ライン80からpH調整槽84に供給され、資源採掘随伴水のpHが調整される。本実施形態では、pH調整槽84内に設置されたpHセンサ70により、資源採掘随伴水のpHが測定され、その測定値が制御部72に送信される。pH調整槽84内の資源採掘随伴水のpHが、資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質（ HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ）の物質量（モル）に対する Cl^- イオンの物質量（モル）の比に応じて調整されるpHを満たしていない場合は、そのpH範囲を満たすように、制御部72により HCl ポンプ82等の出力等が制御され、 HCl の供給量が調節される。資源採掘随伴水中の遊離炭酸を除く全炭酸物質（ HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ）の物質量（モル）に対する Cl^- イオンの物質量（モル）の比に応じて調整される資源採掘随伴水のpHについては前述した通りである。

[0072] 本実施形態では、pH調整に HCl を用いているが、資源採掘随伴水のpHを調整するものであればこれに制限されるものではなく、例えば、炭酸水等の酸剤を用いることも可能である。また、 HCl 等の酸剤は、資源採掘随伴水のpHを下げるために用いるものであって、資源採掘随伴水のpHを上げる場合には、 NaOH 等のアルカリ剤を用いることが必要である。

[0073] pH調整槽84内でpH調整された資源採掘随伴水は、排水ポンプ50bにより、 H_2CO_3 型の弱塩基性イオン交換樹脂を充填した充填塔58に供給される。充填塔58内では、 H_2CO_3 型の弱塩基性イオン交換樹脂により、

C⁻が吸着され、処理水排出ライン60からNaHCO₃を含む処理水が排出され、処理水槽62に貯留される。処理水槽62に貯留されたNaHCO₃を含む処理水は、その後、エバポレータ等による濃縮装置74により濃縮され、ドライヤー等の乾燥装置76により乾燥処理される。本実施形態における回収工程では、処理水排出ライン60あるいは処理水槽62に設置したC⁻イオンセンサ66により、処理水中のC⁻イオン濃度をモニタリングし、C⁻イオン濃度が上昇したら直ちに終了することが望ましい。例えば、C⁻イオンセンサ66の測定データが制御部72に送られ、C⁻イオン濃度が上昇した段階で、制御部72により、排水ポンプ50b等の稼働を停止するように電子制御されていてもよいし、作業者がC⁻イオンセンサ66の測定データをチェックして、C⁻イオン濃度が上昇した段階で、手動で排水ポンプ50b等の稼働を停止してもよい。

[0074] 次に、NaHCO₃を回収した後における、陰イオン交換樹脂の再生処理について説明する。

[0075] 図6は、再生処理を行う際の炭酸水素ナトリウム製造装置の構成の一例を示す概略構成図である。図6に示すように、炭酸水素ナトリウム製造装置(2, 3)は、Ca(OH)₂貯留槽86、Ca(OH)₂流入ライン88、Ca(OH)₂ポンプ90、ブロワ92、空気流入ライン94、再生処理液排出ライン98、再生処理液貯留槽38a、を備えるものである。なお、Ca(OH)₂貯留槽86内には攪拌装置(不図示)が設置されていることが望ましい。本実施形態では、後述する再生処理を実施する際には、充填塔58から図4又は5に示す構成部品を取り外し、充填塔58に図6に示す構成部品を設置してもよいし、NaHCO₃の回収及び再生処理を通して、充填塔58に図4又は5、及び図6に示す構成部品を充填塔58に設置していてもよい。

[0076] また、図6に示すように、Ca(OH)₂流入ライン88の一端はCa(OH)₂貯留槽86に接続され、他端は充填塔58の上部に接続されている。Ca(OH)₂流入ライン88にはCa(OH)₂ポンプ90が設置されている。空気流入ライン94の一端は、ブロワ92に接続され、他端は充填塔58

の下部側面に接続されている。再生処理液排出ライン 98 の一端は充填塔 58 の下部側面に接続され、他端は再生処理液貯留槽 38 a に接続されている。

[0077] 図 6 に示す再生処理を行う際の炭酸水素ナトリウム製造装置 (2, 3) の動作について説明する。

[0078] <再生工程>

本実施形態では、上記回収工程において HCl が吸着した陰イオン交換樹脂に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 (以下、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーと呼ぶ場合がある) を通水して、上記式 (4) の反応で、弱塩基性イオン交換樹脂から HCl を脱離させ、弱塩基性イオン交換樹脂を再生する再生工程を実施する。なお、再生工程前には、充填塔 58 に純水を通水し、弱塩基性イオン交換樹脂間の間隙に滞留している資源採掘随伴水を洗い流すことが望ましい。

[0079] 図 6 を用いて再生工程を具体的に説明すると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ポンプ 90 を稼働させ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 貯留槽 86 内の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 流入ライン 88 から充填塔 58 に供給されると共に、ブロワ 92 を稼働させ、空気が空気流入ライン 94 を通り、充填塔 58 に供給される。充填塔 58 内では、空気により、陰イオン交換樹脂が攪拌されながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーと接触することにより、陰イオン交換樹脂から HCl が脱離され、 CaCl_2 が生成される。そして、再生処理液が再生処理液排出ライン 98 から再生処理液貯留槽 38 a に供給される。再生処理液中には、 CaCl_2 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等が含まれており、必要に応じて、濃縮装置 74 及び乾燥装置 76 に送られる。

[0080] このような再生工程は、充填塔 58 内の樹脂を攪拌しながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを所定条件まで徐々に添加し、一定時間反応後、再生処理液を充填塔 58 から排出させる回分式で行っても良い。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを充填塔 58 に通水し再生処理液を連続的に排出させる連続式で行っても良い。スラリーに覆われた陰イオン交換樹脂上で式 (4) の反応をより効率的に進める観点等から、陰イオン交換樹脂を攪拌しながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリ

ーを所定量まで徐々に添加する回分式のほうが望ましい。

[0081] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーの濃度は、回分式で使用する場合は5～10%が好適であり、連続式で使用する場合は、0.05～0.5%が好適である。

[0082] 充填塔58内の陰イオン交換樹脂を攪拌するための流体は、空気に限定されるものではなく、式(4)の反応を阻害しない流体であればよく、例えばメタンガス等が挙げられる。

[0083] 再生工程では、未溶解の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が Ca^{2+} と OH^- に溶解してから、 OH^- が陰イオン交換樹脂上の HCl と再生反応を起こすので、添加した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が再生に十分に使われるのに数分～10分程度の時間を要する場合があるため、回分式での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーの添加はその時間を見込んで間欠的に行うことが好ましい。

実施例

[0084] 以下、実施例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0085] (参考例1及び比較例)

CSG資源採掘随伴水模擬水に、前処理工程としてSS除去を目的とした凝集加圧浮上分離とUF膜を用いた膜ろ過を行い、さらに、濃縮工程として逆浸透膜による濃縮(10倍濃縮)を行った。前処理工程及び濃縮工程後のCSG資源採掘随伴水模擬水(以下、被処理水と呼ぶ)の水質を表1にまとめた。

[0086] [表1]

項目	値	項目	値
pH	7.3	Cl^-	35,100mg/L (0.99 mol/L)
Na^+	26,300mg/L (1.14 mol/L)	HCO_3^-	9,200 mg/L (0.15 mol/L)
Ca^{2+}	< 1mg/L	SS	< 1mg/L

[0087] 弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂(オルガノ社製、アンバーライトIR A-67)を0.2L充填した充填塔に、 CO_2 ガス曝気塔で調製した CO_2 溶解水を通水し、弱塩基性イオン交換樹脂を H_2CO_3 型に変換した(上記式(2)の反応を参照)。ここで、充填塔に流入する前の CO_2 溶解水の無機炭

素濃度、充填塔から流出した流出水の無機炭素濃度を測定し、流出水の無機炭素濃度が流入前の CO_2 溶解水の無機炭素濃度と同等になるまで、 CO_2 溶解水の通水を継続し、0.2 LのIRA-67が有する交換容量0.32 mol全量を H_2CO_3 型($\text{R}_3\text{N}-\text{H}_2\text{CO}_3$)に変換させた。この H_2CO_3 型に変換した弱塩基性イオン交換樹脂を充填した充填塔を6つ（以下、6系列）準備した。

[0088] 各系列の充填塔への被処理水（21℃）の通水を開始し、通水中の被処理水と、充填塔から排出された処理水の Cl^- イオン濃度を計測した。通水初期から処理水の Cl^- イオン濃度は180 mg/L（0.005 mol/L）以下であったが、通水量360 mLの時に処理水の Cl^- イオン濃度が200 mg/L（0.006 mol/L）に上昇し、その時点で通水を停止した。このとき Cl^- イオン吸着量は0.140 molと推定された。この処理水をエバポレータによる減圧濃縮及びホットプレート（70℃）による蒸発乾固を行って NaHCO_3 を含む溶解塩類を析出させた。ここで、析出物を再度純水に微量溶解し、 Cl^- イオン濃度を測定して、析出物中の Cl^- イオン含有量を確認したところ、重量で0.1%未満であり、高純度の NaHCO_3 が回収できていることを確認した。

[0089] 各系列の充填塔内の弱塩基性イオン交換樹脂量の5倍量の純水を充填塔に通水し、充填塔内を洗浄した。洗浄後、樹脂塔内に空気を曝気して、弱塩基性イオン交換樹脂を流動させた状態で、5 w/v%の消石灰スラリーを間欠的に添加しながら、充填塔内に設置したpHセンサ及び Cl^- イオンセンサで再生処理液のpH及び Cl^- イオン濃度を測定した。

[0090] 6系列の充填塔を用い、充填塔内の再生処理液のpHが9.5（参考例1-1：第1系列）、10.0（参考例1-2：第2系列）、10.5（参考例1-3：第3系列）、11.7（参考例1-4：第4系列）、12.0（参考例1-5：第5系列）に達した時点、及び12.2に達してから更に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を0.018 mol添加（比較例：第6系列）して、再生廃液を取り出し（以下、「第一段階再生処理液」と称する）、エバポレータによ

る減圧濃縮及びホットプレート（70℃）による蒸発乾固を行って、 CaCl_2 を含む溶解塩類を析出させた。析出物を再度純水に微量溶解し、 Ca^{2+} と Cl^- 濃度を測定して、析出物中の両元素のモル比を確認した。その結果を表2にまとめた。なお、比較例はこの時点で既に完全に再生されている状態である。

[0091] その後、参考例1-1～1-5には、充填塔内の弱塩基性イオン交換樹脂が十分浸る量（130mL）の純水を導入し、空気曝気で樹脂を流動させながら $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを添加した。再生開始からの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー添加量が比較例と同じ量になるまで添加した。また、このときのpHが12.2になっていることを確認した。

[0092] 参考例1-1～1-5では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーを追加添加した後の再生処理液（以下、「第二段階再生処理液」と称する）を取り出し、エバポレータによる減圧蒸留による濃縮及びホットプレートによる蒸発乾固を行って、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含む溶解塩類を析出させた。析出物を再度純水に微量溶解し、 Ca^{2+} と Cl^- 濃度を測定して、析出物中の両元素のモル比を確認した。その結果を表2にまとめた。

[0093]

[表2]

	参考例No	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	比較例
第一段階再生処理液	Ca(OH) ₂ 添加 (mol)	0.049	0.058	0.064	0.070	0.075	0.100
	pH (-)	9.5	10.0	10.5	11.7	12.0	12.2
	Cl脱離量 (mol)	0.098	0.118	0.124	0.130	0.134	0.140
	Cl脱離率 (%)	70	85	89	95	96	100
	析出物Cl/Ca mol比	2.00	2.01	1.99	1.95	1.86	1.46
	廃液量 (mL)	260	266	270	276	280	300
第二段階再生処理液	Ca(OH) ₂ 添加 (mol)	0.052	0.042	0.037	0.031	0.024	—
	pH (-)	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	—
	Cl脱離量 (mol)	0.043	0.032	0.027	0.020	0.015	—
	Cl脱離率 (%)	31	15	12	6	3	—
	析出物Cl/Ca mol比	0.83	0.52	0.46	0.32	0.21	—
	廃液量 (mL)	262	253	250	245	240	—
	総Ca(OH) ₂ (mol)	0.101	0.100	0.101	0.101	0.099	0.100
	総Cl脱離率 (%)	101	100	101	102	99	100

Cl脱離率：Cl吸着量 (0.14mol) に対するCl脱離量 (mol) の割合

総Cl脱離率：第一段階再生と第二段階再生におけるCl脱離率の合計

[0094] CaCl₂のCa²⁺とCl⁻のモル比は1：2であるので、参考例1-1～1-5及び比較例の析出物のCl/Ca mol比が2に近いほど再生処理液中のCaCl₂の純度が高く、値が小さいほどCaCl₂の純度が低いことになる。そこで、表2の結果を見ると、比較例では、析出物のCl/Ca mol比が1.46と低かったのに対し、完全再生前で一旦消石灰添加を停止し、第一段階再生処理液として再生処理液を取り出した参考例1-1～1-5では、Cl/Ca mol比が1.86以上であった。このCl/Ca mol比1.86は、重量換算すると、CaCl₂純度95.2%であり、不純物としてCa(OH)₂を4.2%しか含まないことになる。また、pH11.7以下 (Cl脱離率95%) の参考例1-1～1-4では、Cl/Ca mol比が1.95以上となっている。このCl/Ca mol比は、重量換算すると、CaCl₂純度98.3%であり、不純物としてCa(OH)₂を1.7%しか含まないことになる。すなわち、第一段階再生処理液のpHが低いほど、あるいはCl脱離率が低いほど、再生処理液から回収されるCaCl₂の純度は高くなる傾向にある。但し、第一段階再生処理液のpHが低いほど、

あるいはC l 脱離率が低いほど、第二段階再生処理液を回収する場合には、第二段階再生処理液の量が多くなる傾向にあるため、貯留設備が大きくなることが予測される。

[0095] 以上の結果から、N a C l を含有する資源採掘随伴水から、C a C l₂を高純度で得ることができることが確認された。C a C l₂を高純度で回収するためには、再生処理液のp Hを計測、またはC l⁻イオン濃度を計測してC l 脱離量を求め、それらが予め定めた設定値に達するまでに回収した再生処理液を濃縮・乾燥させる、すなわち、C a C l₂純度が比較的高い再生処理液からC a C l₂が得られるようにする必要があることがわかった。その設定値の範囲としては、p H計測の場合、p H 10.0～12.0の間に設定すること、C l⁻イオン濃度計測の場合、C l⁻イオン吸着量の85～96%の間に設定することが好ましい。

[0096] (参考例2)

参考例2では、C S G資源採掘随伴水を樹脂塔に通水しN a H C O₃を回収し、純水で洗浄するまで参考例1と同様の操作を行った。その後、充填塔に、再生処理液のp H及びC l⁻イオン濃度を測定しながら、参考例1～4で得られた第二段階再生処理液(C a C l₂の純度は低い)を間欠的に添加した。第二段階再生処理液を全て使用した後、5w/v%のC a (O H)₂スラリーを間欠的に添加した。そして、再生処理液のp Hが11.7に達した時点で、充填塔内の再生処理液を取り出した。取り出した再生処理液(第一段階再生処理液)は、エバポレータによる減圧蒸留による濃縮及びホットプレートによる蒸発乾固を行って、C a C l₂を含む溶解塩類を析出させた。析出物を再度純水に微量溶解しC a²⁺とC l⁻濃度を測定して、析出物中の両元素のモル比を確認した。

[0097] 次に、充填塔内に純水を導入し、消石灰スラリーを間欠的に添加し、再生処理液のp Hを測定し、消石灰スラリーを加えてもp Hが12.2以上に上がらない状態とした。この段階の再生処理液(第二段階再生処理液)を充填塔から取り出し、第二段階再生処理液中のC l⁻イオンを計測した。そして、

第一段階再生処理液の Cl^- イオン脱離量と合わせた総 Cl^- 脱離率を算出し、完全に再生できたことを確認した。

[0098] 参考例2の結果としては、 $\text{pH} 11.7$ に達した時点で取り出した第一段階再生処理液を濃縮・蒸発乾固させて得られた析出物の $\text{Cl}^-/\text{Ca mol}$ 比は 1.96 であり、 CaCl_2 を高純度で回収できることが確認できた。完全再生まで（再生処理液の pH が 12.2 になるまで）に添加した新規の消石灰量は 0.071 mol （ 0.142 eq ）であり、被処理水の通水で吸着した Cl^- イオン量（ $0.140 \text{ mol} = 0.140 \text{ eq}$ ）と等量であった。このことから、完全再生には本来 Cl^- イオン吸着量と等量以上の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が必要だが、前のサイクルの再生における第二段階再生処理液を再生剤として使用することにより、1回の再生あたりに使用する新規の消石灰量は Cl^- イオン吸着量とほぼ等量で済むことが確認できた（表2）。

[0099] また、消石灰とともに、第二段階再生処理液を再生剤として使用しても、 CaCl_2 を高純度で回収することができることが確認できた。その結果、必要最小限の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加で、弱塩基性イオン交換樹脂の再生が可能であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のロス・廃棄がほとんどなく、再生に関わるランニングコストを低減できることが示された。

[0100] （実施例1～5の模擬排水）

実施例1～5では、表3に示す組成の模擬排水を調整した。模擬排水中の Cl^- 濃度、各炭酸濃度は、実際の資源採掘随伴水に前処理・濃縮工程を実施したあとの濃度として想定される範囲内の値とした。

[0101] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
$\text{Cl}^-/[\text{HCO}_3^-+\text{CO}_3^{2-}]$ (-)	6.0	6.0	2.0	1.5	0.9
Cl^- (mol/L)	0.90	0.30	0.10	0.03	0.018
$(\text{HCO}_3^-+\text{CO}_3^{2-})$ (mol/L)	0.15	0.05	0.05	0.02	0.02
Na^+ (mol/L)	1.05	1.05	0.15	0.05	0.04
pH (-)	9.5	6.0	9.5	9.5	9.5

[0102] （実施例1）

$\text{pH} 9.5$ の模擬排水に CO_2 ガスを吹き込んで、 $\text{pH} 6.7 \sim 9$ に調整し

た模擬排水、及び比較のため CO_2 ガスを吹き込まず、 pH 9.5の模擬排水を、弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂（オルガノ社製、アンバーライト I RA-67、交換容量 1.6 eq/L-R）を 200 mL 充填した充填塔に通水した。なお、充填塔の弱塩基性アクリル系イオン交換樹脂は、あらかじめ CO_2 溶解水を通水して、弱塩基性イオン交換樹脂の全量を H_2CO_3 型に変換した状態にしてから、上記模擬排水を SV 1.0 (1/h) で通水した。充填塔から排出された処理水の HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- の濃度を測定し、これら合計アニオンの総量が延べ 0.2 当量になった時点で、模擬排水の通水を停止した。 Na^+ イオン濃度、処理水 pH を確認し、得られた処理水の NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 NaOH 濃度をもとに、濃縮・乾燥で固形物として析出させた場合の NaHCO_3 の純度及び回収量を求めた。その結果を表 4 にまとめた。ここで、処理水中に含有される NaHCO_3 濃度は HCO_3^- 濃度 (mol/L) から求めた。 HCO_3^- 濃度は、Mアルカリ度とPアルカリ度を測定して求めた。

$$[\text{NaHCO}_3] \text{ (g/L)} = [\text{HCO}_3^-] \text{ (mol/L)} \times (84/61)$$

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ (mol/L)} = \text{Mアルカリ度} - \text{Pアルカリ度 (mol/L)}$$

また、 Na_2CO_3 濃度は、 CO_3^{2-} 濃度から求め、 CO_3^{2-} 濃度はMアルカリ度と pH から求めた。

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] \text{ (g/L)} = [\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mol/L)} \times (106/60)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2 \times (\text{Mアルカリ度} - 10^{(\text{pH}-14)}) \text{ (mol/L)}$$

模擬排水 1 L あたりの NaHCO_3 回収量 (g/L) は、濃縮乾燥後の析出物量×純度 (%) で算出した。

[0103] [表4]

CO_2 ガスによる調整 pH	9.5	9.0	8.5	8.0	7.0	6.7
NaHCO_3 純度 (%)	39.6	62.1	79.6	97.9	99.2	99.5
Na_2CO_3 含有量 (%)	46.3	32.6	20.2	2.01	0.74	0.49
NaCl 含有量 (%)	14.1	5.3	0.200	0.069	0.007	0.007
NaHCO_3 回収量 (g/L)	36.2	58.4	75.0	88.8	88.0	86.1

[0104] 表 3 及び表 4 から分かるように、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比が 6.0 の模擬排水では、 CO_2 ガスで pH を

6. 7～8. 5の範囲で調整することにより、純度の高い NaHCO_3 を高収量で回収できた。特に、 pH 6. 7～8. 0ではより純度が高く、より高収量で NaHCO_3 を回収することができた。

[0105] (実施例2)

pH 6. 0の模擬排水に空気を吹き込んで、 pH 6. 5～8. 4に調整した模擬排水、及び比較のため空気を吹き込まず、 pH 6. 0の模擬排水を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。実施例2の結果を表5にまとめた。

[0106] [表5]

空気による調整 pH	6. 0	6. 5	7. 0	8. 0	8. 4
NaHCO_3 純度 (%)	99. 9	99. 4	98. 9	97. 3	84. 5
Na_2CO_3 含有量 (%)	0. 03	0. 55	1. 01	2. 51	15. 1
NaCl 含有量 (%)	0. 007	0. 042	0. 070	0. 208	0. 473
NaHCO_3 回収量 (g/L)	29. 4	33. 4	35. 4	36. 7	32. 9

[0107] 表3及び表5から分かるように、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対する Cl^- イオンの物質量の比が6. 0の模擬排水では、空気で pH を6. 5～8. 4の範囲で調整することにより、純度の高い NaHCO_3 を高収量で回収できた。特に、 pH 6. 5～8. 0ではより純度が高く、より高収量で NaHCO_3 を回収することができた。

[0108] (実施例3)

pH 9. 5の模擬排水に CO_2 ガスを吹き込んで、 pH 6. 4～8. 0に調整した模擬排水、及び比較のため CO_2 ガスを吹き込まず、 pH 9. 5の模擬排水を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。実施例3の結果を表6にまとめた。

[0109] [表6]

CO_2 ガスによる調整 pH	9. 5	8. 0	6. 7	6. 4
NaHCO_3 純度 (%)	33. 6	94. 7	98. 6	99. 3
Na_2CO_3 含有量 (%)	47. 8	3. 29	0. 631	0. 131
NaCl 含有量 (%)	18. 6	2. 02	0. 770	0. 562
NaHCO_3 回収量 (g/L)	4. 3	12. 6	11. 8	11. 4

[0110] 表3及び表6から分かるように、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対

するCl⁻イオンの物質量の比が2.0の模擬排水では、CO₂ガスでpHを6.4～8.0の範囲で調整することにより、純度の高いNaHCO₃を高収量で回収できた。特に、pH6.7～8.0ではより純度が高く、より高収量でNaHCO₃を回収することができた。

[0111] (実施例4)

pH9.5の模擬排水にCO₂ガスを吹き込んで、pH6.1～8.0に調整した模擬排水、及び比較のためCO₂ガスを吹き込まず、pH9.5の模擬排水を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。実施例4の結果を表7にまとめた。

[0112] [表7]

CO ₂ ガスによる調整pH	9.5	8.0	6.7	6.4	6.1
NaHCO ₃ 純度 (%)	32.8	90.1	95.5	98.1	99.0
Na ₂ CO ₃ 含有量 (%)	33.1	4.53	2.01	1.07	0.396
NaCl含有量 (%)	36.6	6.04	2.81	0.850	0.702
NaHCO ₃ 回収量 (g/L)	1.3	4.0	3.8	3.6	3.4

[0113] 表3及び表7から分かるように、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質量に対するCl⁻イオンの物質量の比が1.5の模擬排水では、CO₂ガスでpHを6.1～6.4の範囲で調整することにより、純度の高いNaHCO₃を高収量で回収できた。特に、pH6.1で、より純度の高いNaHCO₃を回収できた。

[0114] (実施例5)

pH9.5の模擬排水にCO₂ガスを吹き込んで、pH5.8～6.5に調整した模擬排水、及び比較のためCO₂ガスを吹き込まず、pH9.5の模擬排水を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。実施例5の結果を表8にまとめた。

[0115] [表8]

CO ₂ ガスによる調整pH	9.5	6.5	6.2	5.8
NaHCO ₃ 純度 (%)	32.4	93.9	97.8	99.2
Na ₂ CO ₃ 含有量 (%)	30.4	0.201	0.204	0.197
NaCl含有量 (%)		8.25	1.83	0.796
NaHCO ₃ 回収量 (g/L)	1.0	2.6	2.4	2.2

[0116] 表3及び表8から分かるように、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比が0.9の模擬排水では、 CO_2 ガスでpHを5.8～6.2の範囲で調整することにより、純度の高い NaHCO_3 を高収量で回収できた。特に、pH5.8で、より純度の高い NaHCO_3 を回収できた。

[0117] 以上、実施例1～5の結果から、資源採掘随伴水に NaCl と炭酸イオン・重炭酸イオンが共存し、その含有量・存在比率が様々に変化しても、遊離炭酸を除く全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオン物質質量の比に応じて、資源採掘随伴水のpHを調整することにより、純度の高い NaHCO_3 を安定的に取り出せることが確認できた。

符号の説明

[0118] 1 溶解塩類製造装置、2, 3 炭酸水素ナトリウム製造装置、10, 46 排水貯留槽、12, 48a, 48b 排水流入ライン、14, 50a, 50b 排水ポンプ、16, 58 充填塔、18, 60 処理水排出ライン、19 積算流量計、20, 62 処理水槽、21, 30, 31, 64, 66 Cl^- イオンセンサ、22, 86 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 貯留槽、24, 88 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 流入ライン、26, 90 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ポンプ、28, 70 pHセンサ、32, 54, 92 ブロワ、34, 94 空気流入ライン、36a, 36b, 98 再生処理液排出ライン、38a, 38b 再生処理液貯留槽、40, 72 制御部、42, 74 濃縮装置、44, 76 乾燥装置、52 pH調整塔、56 ガス流入ライン、68 アルカリ度計、78 HCl 貯留槽、80 HCl 添加ライン、82 HCl ポンプ、84 pH調整槽。

請求の範囲

- [請求項1] NaCl及び炭酸物質を含有するNaCl含有水を陰イオン交換樹脂に通水し、 NaHCO_3 を回収する回収工程を備える炭酸水素ナトリウムの製造方法であって、
- 前記NaCl含有水を陰イオン交換樹脂に通水する際に、前記NaCl含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比に応じて、前記NaCl含有水のpHを調整することを特徴とする炭酸水素ナトリウムの製造方法。
- [請求項2] 前記NaCl含有水のpHを調整する前に前記比に関する基準値を設定し、
- 前記NaCl含有水のpHを調整するときは、前記比が前記基準値より小さい場合に、前記比が前記基準値より大きい場合と比べて、前記NaCl含有水のpHが低くなるようにすることを特徴とする請求項1記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。
- [請求項3] 前記NaCl含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比が2以上の場合は、前記NaCl含有水のpHを6.5以上～8.5以下に調整し、前記NaCl含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する Cl^- イオンの物質質量の比が2未満の場合は、前記NaCl含有水のpHを5.6以上～6.5未満に調整することを特徴とする請求項1記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。
- [請求項4] 前記NaCl含有水のpH調整は、前記NaCl含有水に CO_2 ガス、塩酸、又は空気を添加することにより行うことを特徴とする請求項1記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。
- [請求項5] NaCl及び炭酸物質を含有するNaCl含有水は、資源採掘随伴水であることを特徴とする請求項1に記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。
- [請求項6] 前記陰イオン交換樹脂は、炭酸型の陰イオン交換樹脂であることを

特徴とする請求項 1 に記載の炭酸水素ナトリウムの製造方法。

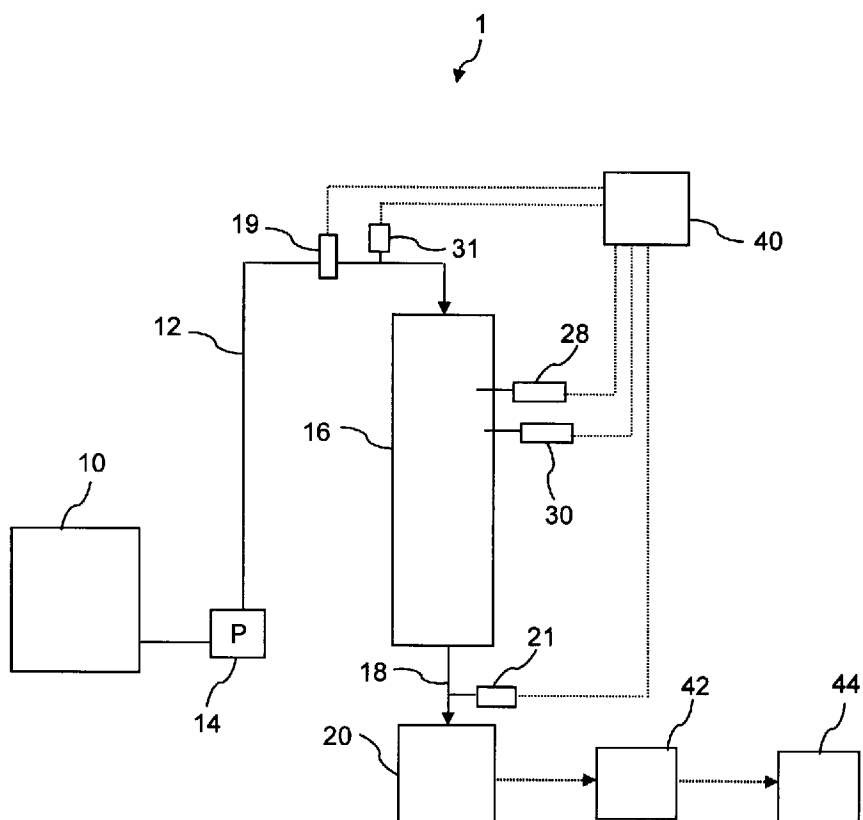
[請求項 7]

陰イオン交換樹脂を充填した充填塔と、

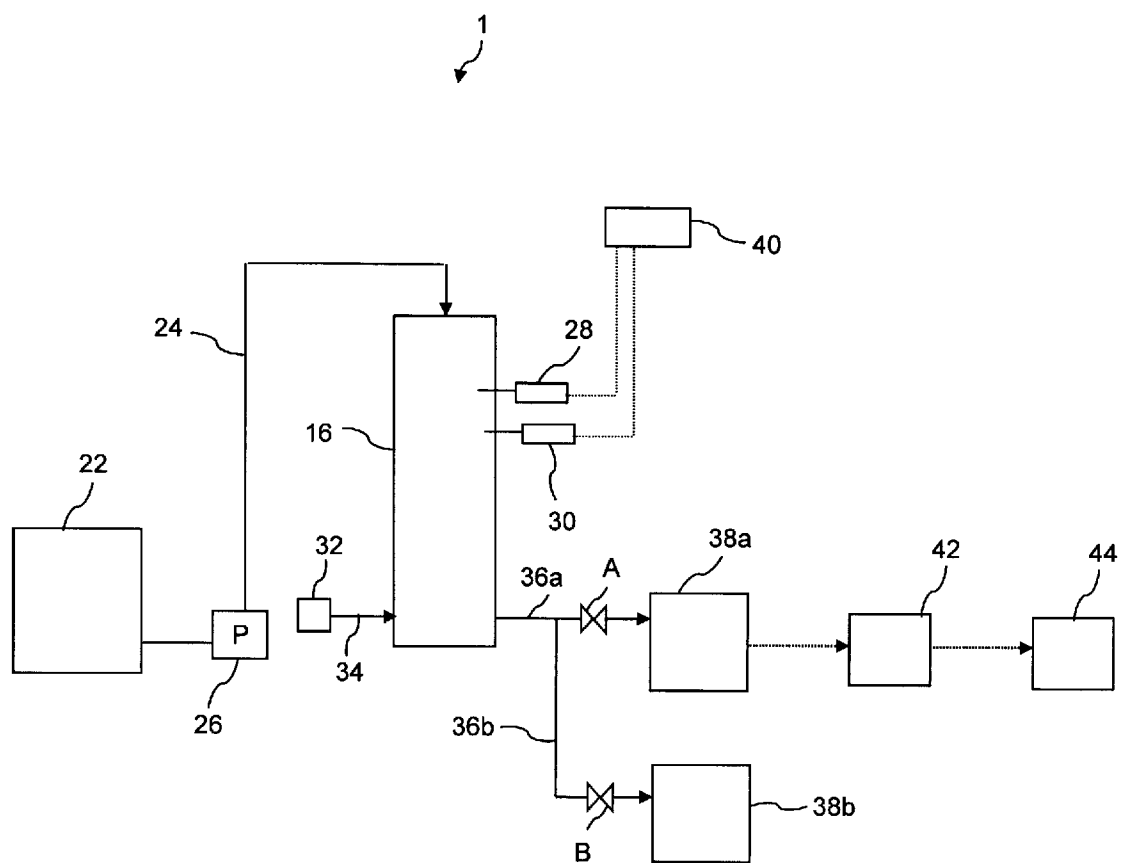
NaCl 及び炭酸物質を含有する NaCl 含有水を前記充填塔に通水し、NaHCO₃を回収する回収手段と、

前記 NaCl 含有水を陰イオン交換樹脂に通水する際に、前記 NaCl 含有水に含まれる遊離炭酸を除いた全炭酸物質の物質質量に対する Cl⁻イオンの物質質量の比に応じて、前記 NaCl 含有水に pH 調整剤を添加して、前記 NaCl 含有水の pH を調整する pH 調整手段と、を備えることを特徴とする炭酸水素ナトリウムの製造装置。

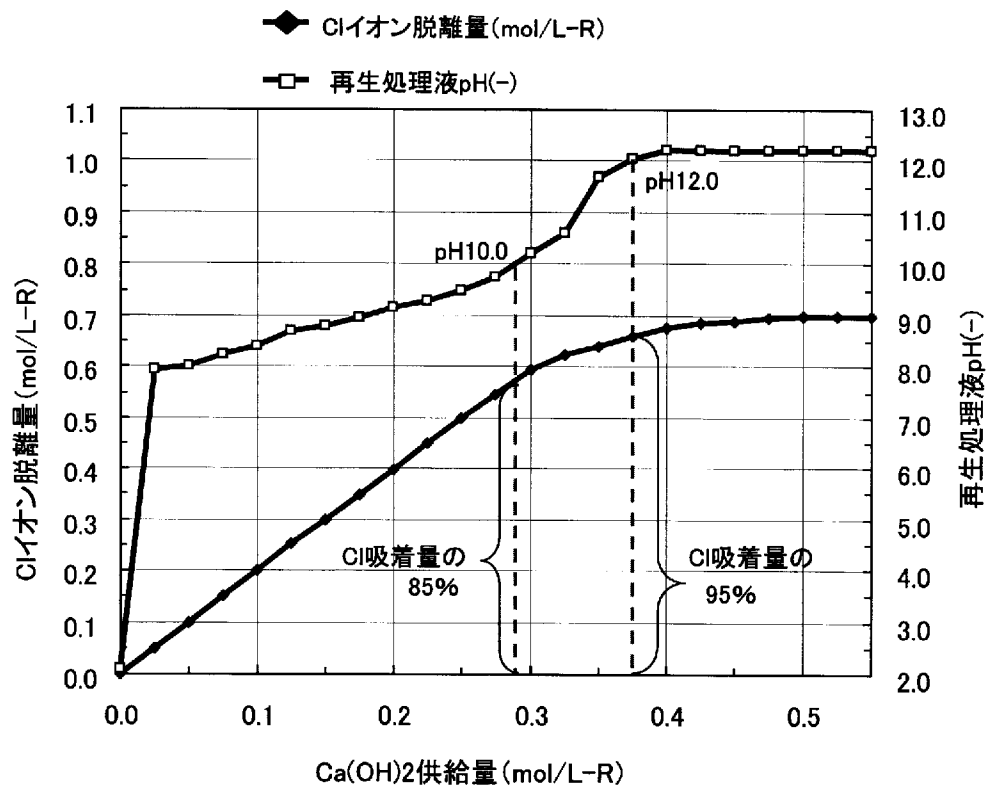
[図1]



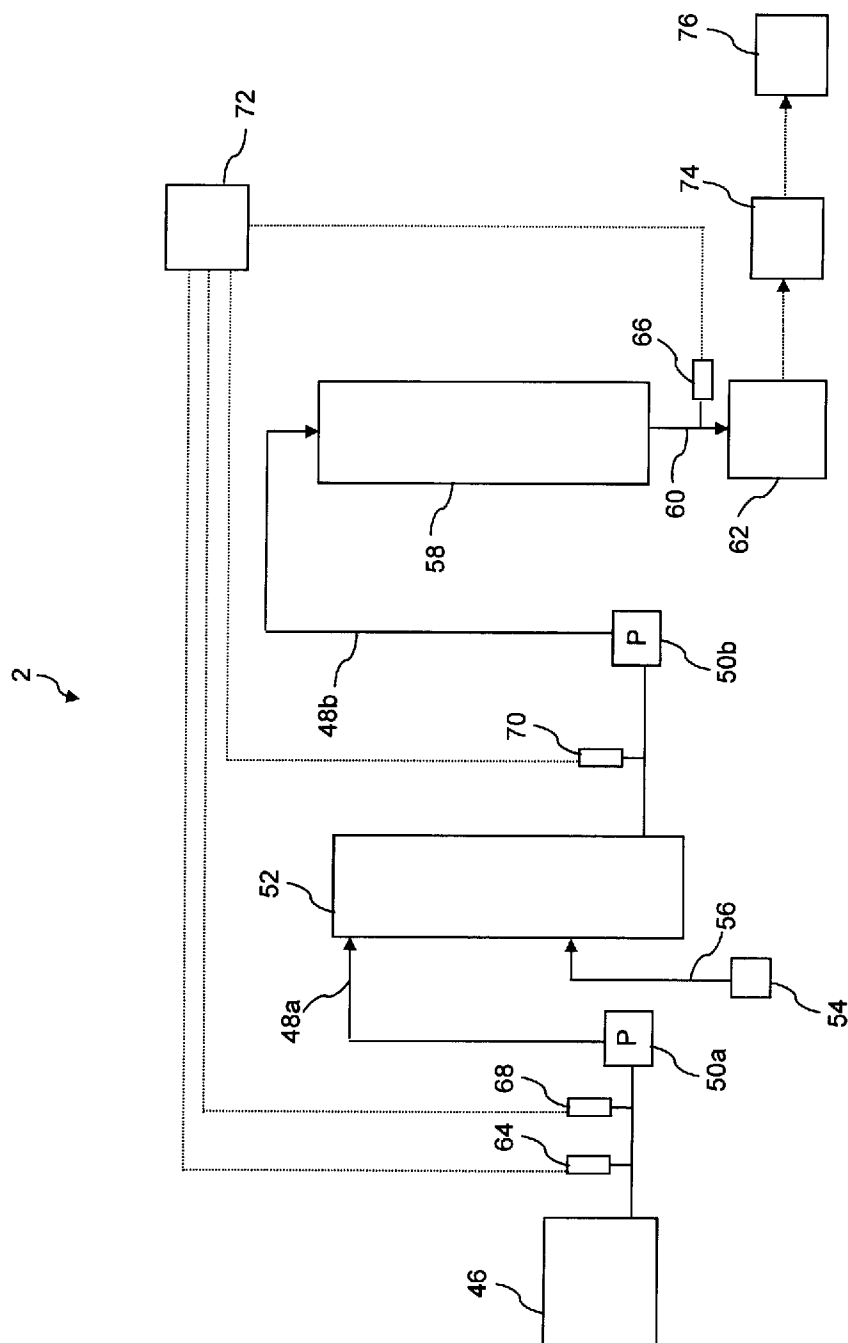
[図2]



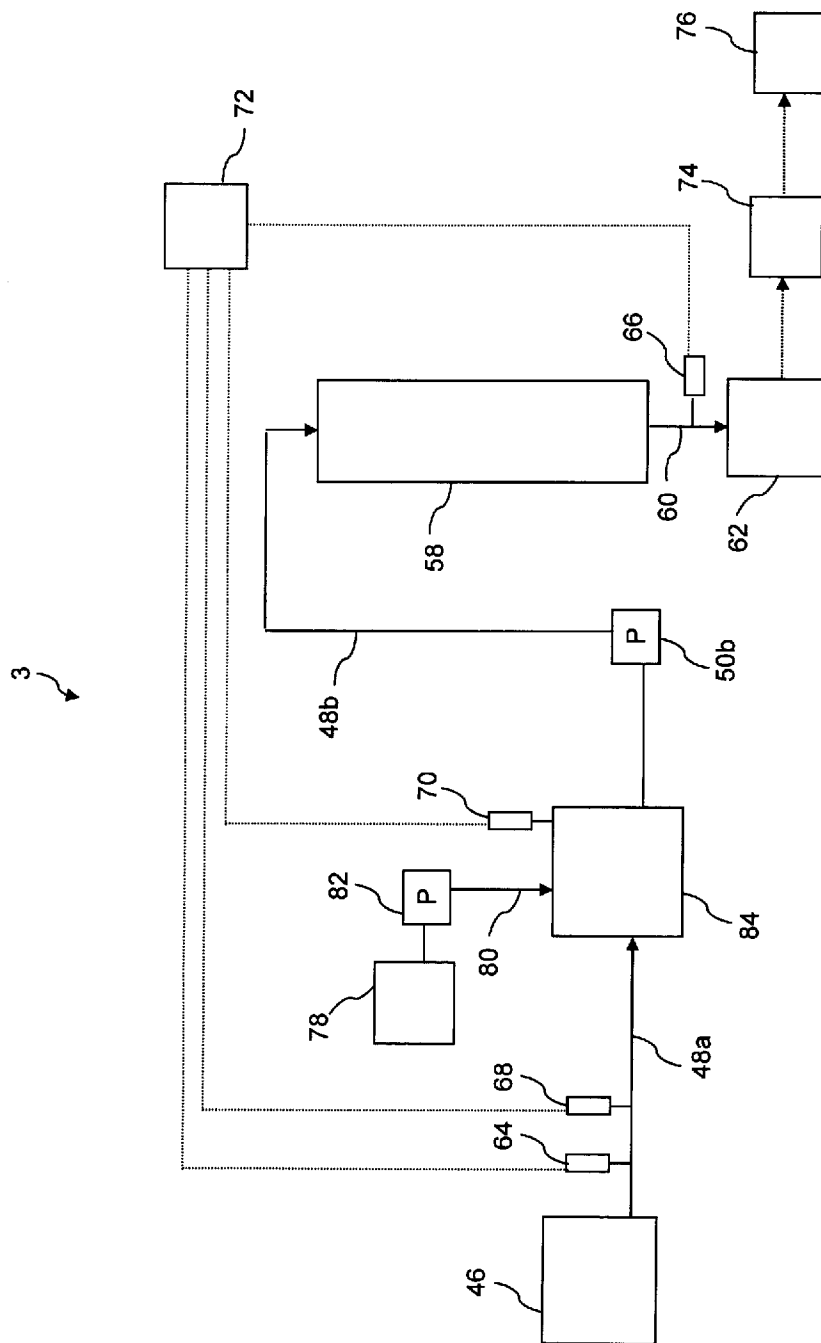
[図3]



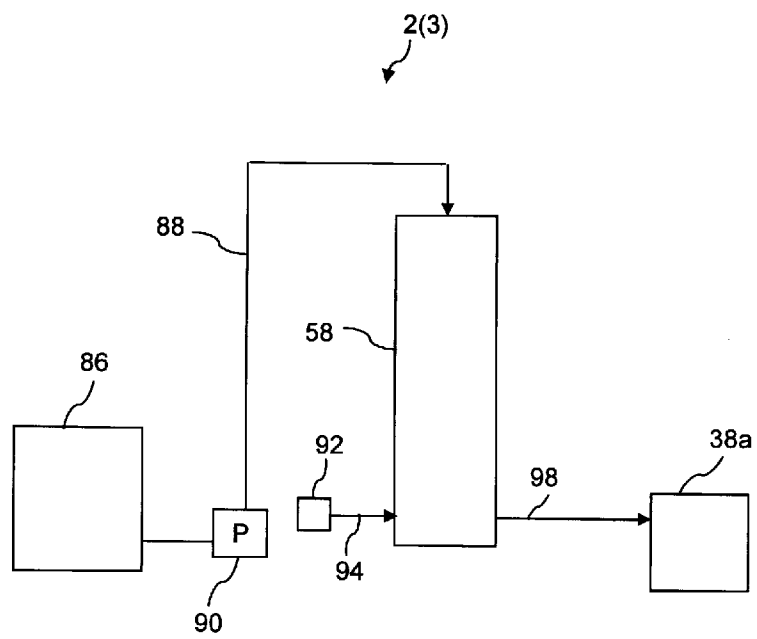
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D7/00(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, E21B43/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01D7/00, C02F1/42, E21B43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-507032 A (Brunner Mond & Co., Ltd.), 03 August 1995 (03.08.1995), entire text & US 5562890 A & EP 614446 A & WO 1993/011071 A1	1-7
A	Robert KUNIN, Ion exchange in chemical synthesis, Industrial and Engineering Chemistry, 1964.01, Vol.56, No.1, p.35-39	1-7
A	JP 54-125185 A (ICI Australia Ltd.), 28 September 1979 (28.09.1979), entire text (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 February, 2014 (19.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01D7/00(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, E21B43/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01D7/00, C02F1/42, E21B43/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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）

JSTPlus(JDreamIII)

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
A	JP 07-507032 A（ブルナー・モンド・アンド・カンパニー・リミテッド）1995.08.03, 全文 & US 5562890 A & EP 614446 A & WO 1993/011071 A1	1-7
A	Robert KUNIN, Ion exchange in chemical synthesis, Industrial and Engineering Chemistry, 1964.01, Vol.56, No.1, p.35-39	1-7
A	JP 54-125185 A（アイシーアイ・オーストラリア・リミテイド）1979.09.28, 全文（ファミリーなし）	1-7

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 G

3 6 3 7

磯部 香

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6