

(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1月9日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/006741 A1

- (51) 国際特許分類:  
C02F 1/58 (2006.01) C01D 7/07 (2006.01)  
B01D 53/50 (2006.01) C02F 1/04 (2006.01)  
B01D 53/56 (2006.01) C02F 1/461 (2006.01)  
B01D 53/62 (2006.01) C02F 9/00 (2006.01)  
B01D 53/77 (2006.01) C25B 1/14 (2006.01)  
B01D 61/44 (2006.01) C25B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067318
- (22) 国際出願日: 2012年7月6日(06.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐々木 洋 (SASAKI Hiroshi) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 Ibaraki (JP). 幡野 亜由美(HATANO

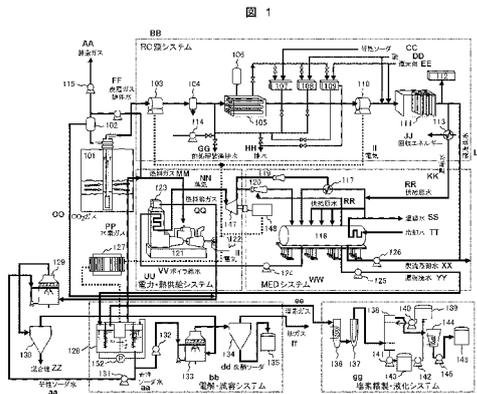
Ayumi) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 沖代 賢次(OKISHIRO Kenji) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 山本 浩貴(YAMAMOTO Hiroki) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 松尾 俊明(MATSUO Toshiaki) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 幡宮 重雄(HATAMIYA Shigeo) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: ポレール特許業務法人 (POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目7番1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, 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, IS,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR TREATING SALINE WASTEWATER

(54) 発明の名称: 塩排水の処理方法及び装置



- AA Produced gas
- BB RO membrane system
- CC Caustic soda
- DD Axle
- EE Reducing agent
- FF Accompanying water from coalbed gas
- GG Wastewater from pretreatment device
- HH Wastewater
- II Electricity
- JJ Recovered energy
- KK Concentrated water
- LL Produced fresh water
- MM Fuel gas
- NN Steam
- OO CO<sub>2</sub> gas
- PP Hydrogen gas
- QQ Discharge gas from fuel
- RR Feed water
- SS Warm wastewater
- TT Cooling water
- UU Electric power/heat supply system
- VV Boiler feedwater
- WW MED system
- XX Produced distilled water
- YY Concentrated wastewater
- ZZ Mixed salt
- aa Aqueous caustic soda solution
- bb Electrolysis/volume reduction system
- dd Sodium carbonate
- ee Chlorine gas
- ff Discharge gas
- gg Chlorine purification/liquefaction system

(57) Abstract: The present invention provides a method and device for treating saline wastewater, e.g., accompanying water from gas field drilling, the method and device making it possible to highly efficiently convert the saline wastewater into an effectively utilizable substance in high yield at low cost with reduced environmental burdens. Saline wastewater which contains sodium chloride is concentrated by separating water from the saline wastewater to thereby produce high-concentration saline wastewater. The high-concentration saline wastewater is introduced into the positive-electrode-side chamber of an electrolytic tank which includes a positive electrode and a negative electrode that have been separated by a semipermeable membrane that is permeable to sodium ions, and electrolysis is then conducted to yield sodium hydroxide in the high-concentration saline. This sodium hydroxide is brought into contact with a gas discharged from a gas-turbine power generator or engine power generator which has been disposed in order to obtain electric energy for operating either the plant from which the saline wastewater is discharged or the device for treating the saline wastewater, thereby obtaining an aqueous solution containing sodium carbonate and/or sodium hydrogen carbonate. The sodium carbonate and/or sodium hydrogen carbonate is separated and recovered from this aqueous solution.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/006741 A1



JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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), ユーラ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、ガス田採掘における随伴水などの塩排水を、低コスト及び低環境負荷で、有効利用可能な物質に高収率、高効率で転換することが可能な塩排水の処理方法及び装置を提供する。塩化ナトリウムを含む塩排水から水分を分離することで塩排水を濃縮して高濃度塩排水を製造し、高濃度塩排水を、正極と負極がナトリウムイオンを透過する半透膜で仕切られた電解槽の正極側に投入して、電気分解により高濃度塩水中に水酸化ナトリウムを生成させ、この水酸化ナトリウムに、塩排水を排出するプラント又は塩排水の処理装置を作動する電気エネルギーを得るために設置されているガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスを接触させることにより炭酸ナトリウム及び/または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を得て、この水溶液から炭酸ナトリウム及び/または炭酸水素ナトリウムを分離回収する。

## 明 細 書

**発明の名称**：塩排水の処理方法及び装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、塩排水の処理方法及び装置に係り、特に、油田やガス田の採掘の際に発生する随伴水の減容処理に好適な塩排水の処理装置及びその処理方法に関する。

### 背景技術

[0002] 油田やガス田の採掘では、石油や天然ガスと共に塩分を含む随伴水が発生する。随伴水は、地盤沈下抑制等のため、通常、油田やガス田の井戸に返送される場合が多い。しかし、採掘に用いる蒸気注入等の増大に伴い、井戸への返送量と比べて過剰量の随伴水が発生する傾向にある。過剰な随伴水については、環境保護の観点から、処理により最終的な発生量を限りなくゼロに近づけることが望ましい。また、海水淡水化においても、海水淡水化の際に発生する濃縮された塩水の扱いが課題となる。濃縮された塩水を海に返送することで環境への変動を招く場合もあり、塩を含む排水を出来るだけ低減することが望ましい。

[0003] 従来、これらの塩化ナトリウム等の塩を含んだ排水の処理について、逆浸透膜（RO膜）や加熱を用いた濃縮処理により排水（塩排水）量を低減することが提案されている（例えば特許文献1）。特許文献1では、排水を蒸発濃縮しており、蒸発濃縮に用い熱源としてガスタービンの排熱を利用した排熱回収ボイラからの発生蒸気を用いている。

[0004] 一方、特許文献2に、脱塩プラント由来の塩水廃液に二酸化炭素およびアンモニアを反応させてソーダ灰を生成することが記載されている。また、特許文献2では、二酸化炭素として、燃焼発生源に直接または間接に由来する廃ガス流から得ている。

[0005] また、特許文献3及び4に、炭酸ナトリウムの結晶を得る方法として、塩化ナトリウム水溶液を膜タイプの電気分解セルを用いて電気分解して水酸化

ナトリウム水溶液を収集し、水酸化ナトリウム水溶液と二酸化炭素との直接接触により炭酸ナトリウムの結晶のスラリーを得ることが記載されている。また、特許文献3及び4では、二酸化炭素として、電気分解で生じた塩素と水素を反応させて得られた塩酸水溶液に石灰石を作用させて得た二酸化炭素、又は、熱電併給設備から放出される煙道ガスを用いることが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開2012/008013  
特許文献2：特表2012-509237号公報（国際公開2010/057261）  
特許文献3：特表2008-532904号公報（国際公開2006/094982）  
特許文献4：特表2010-503600号公報（国際公開2008/031834）

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1では、塩排水を濃縮して最終的に排出する塩排水量を低減している。しかしながら、廃棄物をできるだけ低減するためには減容だけでなく、廃棄物を有価物に転換して、社会で引き取りやすい状態にする、あるいはできれば有効利用してもらうことで消化する工夫が追加されることが望ましい。
- [0008] この観点から特許文献2では、塩水廃液を、他の価値が付加された材料（ソーダ灰）の形成に用いており、経済的および／または環境的なコストを低減できる。しかしながら、特許文献2では、所謂、ソルベー法を用いており、反応にはアンモニアが必要となる。例えば、濃縮処理に蒸発濃縮処理を用いている特許文献1に適用した場合、濃縮廃液の温度は比較的高く、アンモニアが蒸発して反応させるのが難しい。濃縮廃液の温度を低下させてから反応に供するのでは、濃縮廃液が持つ熱エネルギーを無駄にすることになり、また、温度低下させるための設備が必要となり、好ましくないと考えられる

。

[0009] 特許文献3および4では、岩塩を加えて濃縮塩水とし、濃縮塩水を電気分解して、水酸化ナトリウム水溶液を得て、この水酸化ナトリウム水溶液に二酸化炭素を気液接触させて炭酸ナトリウムの結晶のスラリーを得ている。この電気分解を用いた方法では、特許文献2のように炭酸ナトリウムを得るのにアンモニアを用いる必要がない。しかしながら、特許文献3では、油田やガス田の採掘の際に発生する随伴水のような排水を対象としたものではない。即ち、塩排水の処理については考慮されていない。また、塩排水に岩塩を加えて濃縮塩水とすることは現実的ではない。また、随伴水などの塩排水には、マグネシウムやカルシウムなどのナトリウムイオン以外の金属イオンや、有機物が含まれており、随伴水等の塩排水を電解槽に入れる前に、これらを効果的に除去することが望ましい。

[0010] 本発明は、上述の点に鑑みてなされたものであり、随伴水などの塩排水を、低コスト及び低環境負荷で、有効利用可能な物質に高収率、高効率で転換することが可能な塩排水の処理方法及び装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明では、塩化ナトリウムを含む塩排水から水分を分離することで塩排水を濃縮して高濃度塩排水を製造し、高濃度塩排水を、正極と負極がナトリウムイオンを透過する半透膜で仕切られた電解槽の正極側に投入して、電気分解により高濃度塩水中に水酸化ナトリウムを生成させ、この水酸化ナトリウムに、塩排水を排出するプラント又は塩排水の処理装置を作動する電気エネルギーを得るために設置されているガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスを接触させることにより炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を得て、この水溶液から炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを分離回収するようにしたことを特徴とする。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、随伴水などの塩排水を、低コスト及び低環境負荷で、有

効利用可能な物質に高収率、高効率で転換することが可能となる。

[0013] 上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施例の塩排水の処理装置を石炭ガス田の随伴水処理に適用した場合のシステム構成図である。

[図2]本発明の塩排水の処理装置に用いられる電解槽の一例を示す概念図である。

[図3]本発明の塩排水の処理装置に用いられるCO<sub>2</sub>吸収装置の一例を示す概念図である。

[図4]本発明の一実施例における塩排水の処理装置のシステム構成図である。

[図5]本発明の他の実施例における塩排水の処理装置のシステム構成図である。

。

[図6]本発明の他の実施例における塩排水の処理装置のシステム構成図である。

。

[図7]本発明の他の実施例における塩排水の処理装置のシステム構成図である。

。

[図8]本発明の他の実施例における塩排水の処理装置のシステム構成図である。

。

[図9]本発明の塩排水の処理装置で用いられる電解槽の一例を示す斜視図である。

[図10]図9に示す電解槽の上面図である。

[図11]本発明の塩排水の処理装置で用いられる電解槽の他の例を示す斜視図である。

[図12]本発明の塩排水の処理装置で用いられる電解槽の他の例を示す斜視図である。

[図13]本発明の塩排水の処理装置で用いられる電解槽の他の例を示す斜視図である。

## 発明を実施するための形態

- [0015] 以下、図面を用いて本発明の実施例を説明する。
- [0016] 先ず、本発明に至った経緯について説明する。
- [0017] 上述したように、廃棄物をできるだけ低減するためには減容だけでなく、廃棄物を有価物に転換することが望ましい。有価物とするためには、例えば、塩排水を固体塩まで減容の後、精製し食塩に転換することが考えられる。しかし、通常の食塩との製造コストと比較すると、様々な不純物除去工程を必要とする点で、塩排水から食塩を製造するのは経済的に著しく不利である。また、廃棄物から回収した製品を口にするものの生理的な拒絶感もある。このような観点からは、できるだけ通常の製造プロセスに近い方式で人間の健康を含めた環境への負荷が低い形で利用される製品に、廃棄物である塩排水を高収率、かつ高効率で転換することが望ましい。
- [0018] そこで、本発明者等は、塩排水を電気分解して水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）を得て、これに二酸化炭素を曝気などで反応させることにより、炭酸水素ナトリウム（重曹、 $\text{NaHCO}_3$ ）あるいは炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）を生成させることを考えた。
- [0019] 油田やガス田の採掘の際に発生する随伴水などには、マグネシウムやカルシウムなどのナトリウムイオン以外の金属イオンや、有機物が含まれており、随伴水等の塩排水を電解槽に入れる前に、これらを効果的に除去することが望ましい。
- [0020] アルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウムなどの塩の溶解度は、ナトリウム塩に比べて低い。そこで、塩排水を濃縮することにより、アルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウムなどの塩を析出させて、電解槽に入れる前に、塩排水から分離可能とすることを考えた。また、有機物についても、塩析を利用して分離可能とすることを考えた。このように、塩排水を濃縮処理することによって、電解処理で塩排水から苛性ソーダを得るのに適したナトリウム塩がリッチな処理液とすることができる。
- [0021] また、塩排水を排出するプラント（例えば、油田やガス田の採掘プラント

)では、電気エネルギーが必要であり、ガスタービン発電装置が設置される場合が多い。そこで、炭酸水素ナトリウム（重曹、 $\text{NaHCO}_3$ ）あるいは炭酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）を生成させる際に用いる二酸化炭素としてガスタービン発電装置のガスタービン排ガスを用いれば、排ガスに含まれる二酸化炭素の固定化にも活用でき、また、塩排水処理装置の設備コスト低減につながると考えた。なお、塩排水の処理装置にも多大な直流電流を必要とするため、塩排水の処理装置の電気エネルギーを得るためにガスタービン発電装置やエンジン発電装置を設置し、苛性ソーダの炭酸化の反応に用いる二酸化炭素としてその排ガスを用いるようにしても良い。

[0022] これらにより、塩排水処理においてより有価性の高い塩を優先的に製造することが可能となり、かつ最終的に排出する塩排水中の塩濃度を最低限にすることが可能となる。さらに、塩排水の処理装置に使用する電力を賄うため化石由来燃料の発電装置から排出される二酸化炭素量を低減できるなど、環境に対する影響を少なくすることができる。また、発電装置の排ガス由来の熱を利用して塩排水の濃縮処理などを行うことにより、システム全体としての効率を向上することができる。

[0023] 次に、本発明の塩排水の処理方法及び装置の好適な適用例である油田やガス田の採掘の際に発生する随伴水の処理システムを用いて、様々な工夫点を含めて本発明の実施例の概要を説明し、その後、塩排水の処理装置のシステム構成例を詳細に説明する。

[0024] 図1は、本発明の一実施例の塩排水の処理装置を石炭ガス田の随伴水処理に適用した場合のシステム構成図である。

[0025] 本処理システムは、ガス田の採掘の際の随伴水である塩排水を処理するRO膜システム、多重効用型蒸発法(Multi-Effect Distillation: MED)システムによって上水を得るシステムと、これらのシステムを駆動するための電気エネルギーや蒸気などを発生する電力・熱供給システムと、MEDシステムで生じる高濃度塩排水を処理して炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの有価塩を得る電解・減容システムと、電解によって生じる塩素ガスを処

理する塩素精製・液化システムから構成される。電力・熱供給システムは、ガス田の採掘プラントに必要な電気エネルギーも発生する。

[0026] 図1において、101はガス田、102はガス処理装置、103は給水ポンプ、104はストレーナ、105は精密ろ過膜（MF膜）、限外ろ過膜（UF膜）等の前処理装置、106は加圧空気タンク、107はアルカリ供給タンク、108は酸供給タンク、109は中和タンク、110は高圧水ポンプ、111はRO膜淡水化装置、112は薬品洗浄/排水処理装置、113は圧力エネルギー回収装置、114は表面逆洗装置（ブロー）、115は製品ガス供給ブロー、116はMED装置、117は熱交換器、118は放熱部、119、120はエジェクター、121はガスタービン、122は発電機、123は排熱回収ボイラ、124、125、126は送液ポンプ、127は変圧器/コンバータ、128は電解槽、129はスクラバ、130は粉体分離機、131、132は送液ポンプ、133はCO<sub>2</sub>吸収装置、134は粉体分離機、135は炭酸ソーダ槽、136は熱交換式冷却器、137は気液分離器、138は乾燥機、139は濃硫酸槽、140、141、142は送液ポンプ、143は硫酸濃縮槽、144は塩素ガス液化装置、145は送液ポンプ、146は液化塩素槽、147は蒸気タービン、148は発電機、152は送液ポンプである。

[0027] ガス田101から採掘される天然ガスは、ガス処理装置102により精製された後、製品ガス供給ブロー115により送気される。また、採掘される天然ガスと共にガス田101から湧き出てくる随伴水については、給水ポンプ103により汲み出されRO膜システムに導入される。

[0028] RO膜システムでは、RO膜への負荷を低減するため、先ず、ストレーナ104で、随伴水から固形分の不純物が除去される。その後、前処理装置105において随伴水から細かい固形分の不純物が除去される。前処理装置105としては、MF膜やUF膜、あるいはその両方の組み合わせが用いられる。前処理装置105では、膜前後における差圧の上昇をモニターし（圧力計は図示省略）、差圧が設定値よりも上昇した場合には、給水ポンプ103

を停止し、バルブを適宜開閉して膜洗浄を行う。例えば、表面逆洗装置（ブローア）114から高圧空気を吹き込み、膜を洗浄する。また、必要に応じて、加圧空気タンク106からの高圧空気吹き込みによる膜の逆洗、アルカリ供給タンク107からのアルカリ溶液（苛性ソーダ）、酸供給タンク108からの酸を用いた膜面の薬洗を行う。薬洗に用いた酸やアルカリを中和し、必要に応じて還元剤を加えて処理した後、廃液を中和タンク109に回収する。回収した廃液はその後排水される。

[0029] 前処理装置105を通過した随伴水は高圧水ポンプ110により、RO膜淡水化装置111に送られ、淡水が製造されると共に残された液では塩分が濃縮される。RO膜淡水化装置111においても、必要に応じて、酸や還元剤を用いた膜面洗浄を行い、その排水は薬品洗浄/排水処理装置112に送られ処理される。また、RO膜淡水化装置111から排出された淡水はシステムの外部に送水され、濃縮水は圧力エネルギー回収装置113を通してエネルギー回収がなされ、MEDシステムに供給原水として送水される。

[0030] 本実施例のMEDシステムでは、RO膜淡水化装置111からの供給原水を加熱するのに用いる蒸気として、排熱回収ボイラ123で発生させた蒸気に由来する蒸気、即ち、蒸気タービン147で仕事をした後の蒸気（排気蒸気）を用いている。

[0031] そして、本実施例のMEDシステムでは、RO膜淡水化装置111から排出された濃縮水（供給原水）は、一部が直接MED装置116に送水され、他の一部が蒸気タービン147からの排気蒸気の一部を用いて加熱されてMED装置116に送水される。この加熱は、エジェクター119を介して熱交換器117に排気蒸気の一部を供給し、供給原水が熱交換器117を經由するようにして行っている。

[0032] MED装置116内の供給原水の一部が、蒸気タービンからの排気蒸気の一部が流れるエジェクター120に誘引され、蒸気との混合により加熱された後、MED装置116に還流する。その際、蒸気の流れによる誘引でMED装置116内は大気圧よりも減圧され、MED装置内の供給原水は蒸発し

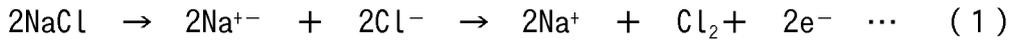
やすくなる。MED装置116内で発生した蒸気は放熱部118で冷却され、蒸留水（淡水）となり、一部が送液ポンプ126により系外への供給水として、他の一部が送液ポンプ124により排熱回収ボイラ123へのボイラ給水として送液される。また、蒸発により濃縮された随伴水（濃縮廃水）は送液ポンプ125により、電解槽128に送液される。なお、蒸発による随伴水の濃縮については、多重効用型蒸発法を適用した装置が最も望ましいが、それ以外の蒸留濃縮装置についても適用可能である。

[0033] 本実施例では、RO膜システムとMEDシステムとによって随伴水の濃縮を行っている。これらの濃縮によって、随伴水に含まれる溶解度が低いアルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウムなどの塩が析出する。また、随伴水に含まれる有機物も塩析する。これらによって、塩排水（随伴水）を電解槽に入れる前に、苛性ソーダを得るのに不純物となるものを塩排水から分離可能となる。なお、図示していないが、MED装置と電解槽との間に、析出した不純物を補足するフィルターを設けるのが望ましい。このように、塩排水を濃縮処理することによって、電解処理で塩排水から適したナトリウム塩がリッチな処理液とすることができる。

[0034] MED装置116からの濃縮廃水は、電解・減容システムの電解槽128に供給され電解される。図2を用いて本実施例で用いる電解槽128の概要を説明する。電解槽128は、正極側セルと負極側セルが半透膜150で仕切られた構造で、両電極間の電位差は例えば3-5V程度に制御される。MED装置116からの濃縮廃水は、電解槽128の正極側セルに供給される。

[0035] 塩化ナトリウムを含む水を電気分解した場合、下記(1)式と(2)式に示す電解化学反応のように、苛性ソーダ、塩素、水素が生成する。即ち、この反応では、塩素イオンが正極151で酸化され塩素分子（ガス）となり正極側セル上部から排出され、残るナトリウムイオンは半透膜150を通過し電解槽128の負極側セルに移行する。一方、負極153側では水素イオンが還元され生成した水素分子（ガス）となり負極側セル上部から排出され、残された水酸化ナトリウムイオンがナトリウムイオンと共に水酸化ナトリウム（苛性

ソーダ)を生成する。



この反応では、苛性ソーダ生成量と等モル量の電荷が必要となるので、大規模に継続的に実施する場合、膨大な直流電流が必要となる。

[0036] 電解槽 1 2 8 で生成したナトリウムイオンと水酸化物イオンは苛性ソーダ水として電解槽から排出され、送液ポンプ 1 3 2 によりCO2吸収装置 1 3 3 に供給される。

[0037] なお、ガス田によっては、随伴水に、炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウム、即ち、炭酸イオンや重炭酸イオンが含まれている場合もある。随伴水の濃縮廃水に炭酸イオンや重炭酸イオンが含まれている場合、電位差を上記値よりも極めて大きな値としない限り、これらのイオンは影響を受けず、塩素イオンが酸化される。随伴水の濃縮廃水に塩素イオンが少なく炭酸イオンや重炭酸イオンが多く含まれている場合などには、電解により正極側セルでは、塩素イオンが除去され、炭酸イオンや重炭酸イオン（炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウム）が残ることになる。本実施例では、塩素イオンが除去された排水（電解水）を、必要に応じて所定の処理を行った後（例えば塩素イオンの有無を確認し、塩素イオンが未検出の場合に加温処理など行った後）、送液ポンプ 1 5 2 により電解槽 1 2 8 の負極側セルに送液している。これにより、高純度で炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウムを得ることができる。また、負極側は水の電気分解により水位が低下する傾向にあるが負極側に、外部から電解水を補給することなく、負極側の水位を維持することができる。

[0038] 電解槽 1 2 8 の正極側セル上部から排出された塩素ガスは、塩素精製・液化システムに送られる。塩素ガスは湿分を含んでおり腐食性が高いため、送気配管はガラスライニング材等の耐食材料で作られるのが望ましい。

[0039] 電解槽 1 2 8 から排出された湿分を含む塩素ガスは、熱交換式冷却器 1 3 6 で0~15°C程度に冷却されることで、湿分の大部分が凝縮する。この状態で

気液分離器 137 を通過することで、凝縮液が除去される。気液分離器 137 を通過した塩素ガスは乾燥機 138 に送られる。乾燥機 138 は例えば濃硫酸への曝気槽であり、これにより塩素ガスに残存する微量の水分が除去される。乾燥機 138 へは濃硫酸槽 139 から送液ポンプ 140 により濃硫酸が供給される。塩素ガスの湿分を吸収した硫酸は送液ポンプ 141 により硫酸濃縮槽 143 に送られる。硫酸濃縮槽 143 は例えば加熱装置であり、水分を加熱蒸発することで濃硫酸を再生する。再生された濃硫酸は送液ポンプ 142 により、濃硫酸槽 139 に回収される。乾燥機 138 から排出された乾燥塩素ガスは、塩素ガス液化装置 144 に送られ液化する。塩素ガス液化装置 144 は例えば、冷却装置や圧縮機、あるいはその両方の併用で構成される。冷却装置の場合、塩素の液化温度（ $-35^{\circ}\text{C}$ ）以下に冷却することで、単独で塩素ガスを液化することが可能となる。塩素ガス液化装置 144 から排出された液化塩素は送液ポンプ 145 により液化塩素槽 146 に送られ蓄えられる。液化塩素は、塩酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、塩化ビニルモノマー等、有用な製品の原料として利用される。

[0040] 電解槽の負極側セルで発生した水素ガスについては、可燃ガスのため、電解槽内にとどまらないよう十分な排気、安全確保が必要である。本実施例では、ガスタービン 121 の燃焼器に送られ、燃料の一部として用いられている。これにより、ガスタービンに供給される燃料の低減が図られる利点がある。

[0041] 各システムを駆動するための電気エネルギーやMEDシステムに供給する蒸気は、電力・供給システムから得ている。電力・供給システムは、本実施例では、ガスタービン 121、ガスタービンにより駆動される発電機 122、ガスタービンの排ガスを利用して蒸気を発生する排熱回収ボイラ 123、排熱回収ボイラからの蒸気を用いて駆動する蒸気タービン 147、蒸気タービンにより駆動される発電機 148 から構成されている。

[0042] ガスタービン 121 の燃焼器には、ガス処理装置 102 において精製され製造ガスの一部が燃料として供給されている。また、電解槽 128 で発生し

た水素ガスも燃焼器に燃料として供給され、有効利用されている。図1の例では、製造ガスの一部や電解槽で発生した水素ガスをガスタービン燃料として用いているが、系外から供給される各種液体燃料、気体燃料を用いても構わない。また、発電機122をガスタービン121に代えてガスエンジンやディーゼルエンジン等、他の内燃機関を用いても良い。

- [0043] ガスタービン121の燃焼器で生成した燃焼排ガスは1000~1600°Cの高温である。排熱回収ボイラ123は、この燃焼排ガスを導入して、送液ポンプ124から送られてくるボイラ給水を加熱して蒸気を発生させる。この蒸気は、蒸気タービン147に作動媒体として供給され、蒸気タービンを回転駆動する。蒸気タービン147による発電は、システムにおける蒸気の需要が少なく、過剰量の蒸気が排熱回収ボイラ123で製造される場合、廃熱を有効利用することにつながるもので有効である。また、上述したMED装置116は比較的圧力の低い蒸気でも稼動に支障が無いので、蒸気タービン147の設置有無による影響を受けない。
- [0044] 発電機122及び148で発生した電気エネルギーは、給水ポンプ103、高圧水ポンプ110等の各種ポンプ、及び電解槽128等へ供給される。電解槽128には、電気エネルギーが、変圧器/コンバータ127により電解に適切な直流電圧に変換された後、供給される。
- [0045] 大量の蒸留水精製が必要な場合、蒸気タービンを駆動するための給水の確保が困難な場合でもある。このような場合など、必要に応じて、蒸気タービン147及び発電機148は設置しないようにしても良い。この場合、MED装置116には、排熱回収ボイラからの蒸気を直接エジェクター119及び120を介して供給することになる。
- [0046] 排熱回収ボイラ123から排出される排ガスは、後述するCO<sub>2</sub>吸収装置133において電解槽128からの苛性ソーダ水の炭酸化に用いられる。排熱回収ボイラ123から排出される排ガスの温度は150~200°C程度に低減している。本実施例では、先ず、排熱回収ボイラ123からの排ガスをスクラバ129に送っている。スクラバ129は、排ガス中に含まれるSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>成分を

除去し、SO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>成分をした排ガスをCO<sub>2</sub>吸収装置133に送るようにすることにより、CO<sub>2</sub>吸収装置133で生成される重曹や炭酸ソーダへの不純物混入を低減するものである。

[0047] スクラバ129には、電解槽128の負極側セルで生成した電解水（苛性ソーダ水）の一部が送液ポンプ131により送られる。排熱回収ボイラ123からの排ガスが導入されたスクラバ129内に苛性ソーダ水が噴霧され、苛性ソーダ水と排ガスとの気液接触（苛性ソーダ水への排ガスの曝気）が行われる。電解水中の苛性ソーダ等のアルカリ分が排ガス中に含まれるSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>成分と反応することで、これらが排ガスから除去される。即ち、電解水中のアルカリ分が燃焼排ガス中の強酸成分であるSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>成分と、弱酸成分であるCO<sub>2</sub>よりも優先的に反応し、塩が生成する。生成した塩分は排ガスとの接触による加熱で蒸発乾燥されて固体状となり、排ガスの流れに乗って粉体分離機130に送られる。ここでは排ガスから塩分が分離除去された後、排ガスがCO<sub>2</sub>吸収装置133に送られる。分離除去された塩分は必要に応じて、粉体分離機130から混合塩として排出される。粉体分離機130はバグフィルターやサイクロン等である。

[0048] このように、排ガスをCO<sub>2</sub>吸収装置133に供給前に処理することにより、最終的な製品である重曹や炭酸ソーダへの硫酸ソーダ、硝酸ソーダ等の不純物としての混入を低減し、ガラス等の原料として利用されやすい形となる。なお、スクラバ129、粉体分離機130については、排ガス中にSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>の強酸成分が少ない場合は、最終製品への不純物が少なくなるので、設置を省略しても良い。また、スクラバ129内に噴霧するのは電解槽128からのアルカリ性の電解水ではなく、系の外部から供給されるアミン等の液体や、水を用いるようにしても良い。

[0049] 次に、電解・減容システムのCO<sub>2</sub>吸収装置133について説明する。CO<sub>2</sub>吸収装置133では、ガスタービンの燃焼排ガスに由来する排ガスに、電解槽128からの苛性ソーダ水を曝気させ、排ガスに含まれる二酸化炭素を苛性ソーダ水に吸収させ、苛性ソーダと反応させることで、炭酸水素ナトリウム

(重曹、 $\text{NaHCO}_3$ )あるいは炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )を生成させ、また、これにより排ガスに含まれる二酸化炭素を固定化している。

[0050] 図3を用いて本実施例で用いる $\text{CO}_2$ 吸収装置133の概要を説明する。 $\text{CO}_2$ 吸収装置133は、粉体分離機130から送られてきた排ガスが供給口154から内部に供給される。排ガスが導入された $\text{CO}_2$ 吸収装置133には、電解槽128から送液ポンプ132を介して送られてきた苛性ソーダ水(アルカリ性の電解水)が噴霧ノズル155から噴霧さされる。電解水のアルカリ分が排ガス中に含まれる $\text{CO}_2$ と反応することで、塩が生成されこれが排ガスから除去される。

[0051] 噴霧により苛性ソーダ水に排ガスを曝気させる場合、重曹と炭酸ナトリウムの生成比率はガス中の炭酸ガス濃度に依存する。即ち、苛性ソーダの場合、 $\text{CO}_2$ との反応で生成する塩は排ガス中の $\text{CO}_2$ 濃度により異なり、 $\text{CO}_2$ 濃度が5%を大きく超えると重曹の生成が支配的となり、5%よりも極めて少ないと炭酸ソーダの生成が支配的となる。5%付近では両者の混合物となる。従って、排ガス中の $\text{CO}_2$ 濃度を変えることにより目的とする最終製品(重曹または炭酸ソーダなど)を得ることができる。ガスタービン121の燃焼排ガスに含まれる二酸化炭素の濃度は小さい(2%程度)ので、 $\text{CO}_2$ 吸収装置133に供給する排ガスの二酸化炭素濃度を増大する場合には、例えば、燃焼排ガスに $\text{CO}_2$ ガスを追加する方法が考えられる。本実施例では、ガス田101から採掘された天然ガスをガス処理装置102で精製する際に製造ガスから分離除去された、 $\text{CO}_2$ ガスを含む随伴ガスを、排熱回収ボイラ123からの排ガスに合流させて、排ガスをスクラバ129に供給している。ガス処理装置102により随伴ガスから適切な量の $\text{CO}_2$ ガス分を分離回収し、排ガスに混合することで、二酸化炭素濃度の調整が可能である。なお、随伴ガスを排ガスに混合することは、排ガスの温度を調整(例えば低減)する観点でも役立つ。また、排ガスに含まれる二酸化炭素の濃度を増大する他の方法として、例えば、ガスタービン121に代えてガスエンジンやディーゼルエンジン等のエンジン発電装置を用い、その排ガス( $\text{CO}_2$ 濃度が10%程度)を利用することが

考えられる。また、目的とする最終製品（重曹または炭酸ソーダなど）を得ることのためにガス中のCO<sub>2</sub>濃度を変えるという特徴は、ガスタービン排ガスが必須という訳ではなく、上述のようにガス田からの随伴ガスなどを用いて、ガス中のCO<sub>2</sub>濃度を変えるようにしても良い。

[0052] CO<sub>2</sub>吸収装置 133 で生成した塩分は排ガスとの接触による加熱で蒸発乾燥され固体状となる。固体状の塩分は排ガスの流れに乗ってミストセパレータ 160 を通過することで微量の残存水分が除去された後、粉体分離機 134 に送られる。また、排ガスは、噴霧ノズル 155 から噴霧されたアルカリ液（苛性ソーダ水）との熱交換で温度が低下し、二酸化炭酸の濃度も低減する。粉体分離機 134 では、固体状の塩分が排ガスから分離除去された後、最終製品として炭酸ソーダ槽 135 に送られる。粉体分離機 134 は粉体分離機 130 と同様、バグフィルター、セラミックフィルター、サイクロン等が用いられる。噴霧ノズル 155 から噴霧されたアルカリ液のうちで、蒸発乾燥せず液相として残ったもの、あるいはミストセパレータ 160 で除去された液体はプール 156 に流下し溜まる。これはポンプ 157 によりバルブ 158 を経由して噴霧ノズル 155 にもどり再度噴霧される。プラントの運転停止時等でプール 156 を抜き出す場合は、バルブ 159 を開いて排出する。粉体分離機 134 からは、温度が低下し、二酸化炭素濃度が低減した状態の排ガスが系外に排出される。

[0053] CO<sub>2</sub>吸収装置 133 での処理により、随伴水由来の濃縮廃液の水分が排ガスの熱エネルギーを有効利用することで蒸発除去され、廃水の著しい減容が可能となる。また、随伴水由来の濃縮廃液に含まれる塩化ナトリウムから生成したソーダ分が、排ガスの二酸化炭素と結びつき固定化されることで、廃棄物を工業利用が可能な引き取りやすい有価物に転換することができ、また、温暖化防止にも資することができる。後者については、塩排水を、苛性ソーダの水溶液に変換することで、塩化ナトリウムの水溶液と比べて、二酸化炭素の溶解吸収量が増大し、二酸化炭素の排出量低減に役立つ。

[0054] なお、後述の実施例で詳述するが、排ガスへの苛性ソーダ水の曝気の方法

については、電解槽において直接曝気を実施する方法、電解槽から排出された苛性ソーダ水を曝気する方法、排ガスに電解槽から排出された苛性ソーダ水を噴霧する方法等がある。

[0055] 電解槽での直接曝気実施や電解槽から排出された苛性ソーダ水に曝気する場合、電解や排ガスの熱により反応液の温度が高くなるため、 $\text{NaHCO}_3$ や $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の溶解度が増大し、重曹や炭酸ソーダを溶液として回収できるメリットがある。電解槽での直接曝気実施の場合、温度としては、塩素ガスに含まれる湿分低減の観点から反応液からの水分の蒸発を低減するため、 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 程度が望ましい。電解槽から排出されたアルカリ溶液に曝気する方法については、例えばエジェクターを用いて溶液の流速及び流路狭化に伴う負圧により排ガスを引き込み溶解する方式等がある。

[0056] また、アルカリ溶液に曝気する場合、通常 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 程度はある排ガスの温度をあらかじめアルカリ溶液が沸騰しない温度まで下げておく必要がある。排ガスを直接導入すると急激乾燥し、固体が系内堆積するおそれがあるからである。また、最終的な製品状態とするプロセス（乾燥・固化）までは、搬送しやすいように液体であることが望ましい。この観点からは、例えば、 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 程度まで排ガスの温度を下げる。排ガスの熱エネルギーを有効利用する観点からは、例えば、炭酸化した溶液の水分を排ガス排熱で蒸発除去し、 $\text{NaHCO}_3$ や $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を乾燥させる。これにより、排ガスの熱を利用して固体として最終製品を回収可能と出来る。その際、蒸発するのは自由水だけでなく $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の結晶水も脱揮可能となる。排ガスの熱エネルギーの回収の具体的な方法としては、例えば、炭酸ガスを吸収させた後の溶液を排ガス中に噴霧して蒸発乾燥させる方法、熱交換器を介して行う方法等がある。なお、最終製品としてガラス原料である $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を想定する場合、ガラス製造時の高温工程での安全性の観点からは結晶水が除去されていることが望ましい。

[0057] 次に、図4～図8を用いて、本発明の塩排水の処理装置の構成例を幾つか説明する。

<システム構成例1>

図4は塩排水の処理装置のシステム構成1を示す。本構成例では、塩排水の濃縮装置として、MED（蒸発濃縮装置）2のみを設置しているが、上述したように、RO膜システムを組み合わせても良いし、MED（蒸発濃縮装置）2に代えてRO膜システムを用いるようにしても良い。また、電力・熱供給システムとしてガスタービン12のみ設置しているが、上述したように排熱回収ボイラや蒸気タービンも併せて設置しても良い。

[0058] 図4に示すように、本システム構成例では、塩排水41は、MED（蒸発濃縮装置）2に供給され、ここで濃縮及び浄化されて上水30と高濃度塩排水28とに分離される。図示していないが、MED（蒸発濃縮装置）2と電解槽14との間には、MED（蒸発濃縮装置）2における濃縮化によって析出したカルシウム塩などを除去するためのフィルターを設置するのが望ましい。なお、分離された上水30は、電解槽の負極側の水位を維持する補給水として供給することも可能である。

[0059] 高濃度塩排水28は、ポンプ7を介して電解槽14に供給される。この時、MED（蒸発濃縮装置）2を運転する電力は、ガスタービン12で駆動される発電機24から供給される電気エネルギー23である。ガスタービン12及び発電機24は、動力が不足する場合等は必要に応じて、その台数を2台以上に増やしてよい。また、このように複数台のガスタービンを備えることにより、不良時のバックアップとして利用することができる。

[0060] 上述したように、MED（蒸発濃縮装置）2からの高濃度塩排水28は、電解槽14の正極室に供給される。正極室及び負極室には、水位を計測する水位計（+）3及び水位計（-）4と、塩濃度を計測する塩濃度計（+）5及び塩濃度計（-）6がそれぞれ設置されており、これらの水位計（+）3及び水位計（-）4と塩濃度計（+）5及び塩濃度計（-）6で計測された計測値は、演算装置1に入力されている。また、正極室及び負極室の正極及び負極の電流を計測する電流計51、電圧を計測する電圧計52が設置され、この電流計51及び電圧計52で計測された電流及び電圧は、演算装置1に入力され、これらの計測値に基づき電気分解に必要な電力の印加量が制御さ

れる。

[0061] 電解槽 14 においては、正極室の高濃度塩排水 28 が、正極室及び負極室に挿入されている電極から流れる電流により電気分解され、高濃度塩水 29 と水酸化ナトリウム水溶液 26 に変換される。

[0062] 電解槽 14 での電気分解時に正極室で発生した塩素ガス 18 は、冷却器 8 に供給され、冷却器 8 で冷却された後に、ミストセパレータ 9 にて水蒸気と塩類とに分離・洗浄される。その後、濃硫酸 19 が供給される乾燥塔 10 で乾燥された後、冷却器 11 にて冷却・加圧され、タンクに液体塩素 21 として貯蔵される。乾燥塔 10 で用いた濃硫酸は廃硫酸 20 として排出され、必要な処理を行って再利用に供される。電解槽 14 での電気分解時に負極室で発生した水素は、ガスタービン 12 に燃料として供給される。電解槽 14 の正極室から排出された高濃度塩水 29 は、ポンプ 7 を介して、再度、MED（蒸発濃縮装置）2 に供給され、塩排水 41 と共に濃縮される。

[0063] 一方、電解槽 14 の負極室から排出された水酸化ナトリウム水溶液 26 は、ポンプ 7 により反応槽である炭酸化槽 32（CO<sub>2</sub>吸収装置）に供給され、この炭酸化槽 32 内でスプレーされて細かな液滴に変換され、表面積が増大される。このような状態の炭酸化槽 32 に、ガスタービン 12 からブローア 33 により熱交換器 13 を介して二酸化炭素を含む排ガス 25 を供給し、水酸化ナトリウム水溶液 26 と二酸化炭素を含む排ガス 25 を接触させる。これにより、水酸化ナトリウム水溶液 26 と排ガス 25 中の二酸化炭素が反応し、炭酸水素ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウムを含む水溶液となる。

[0064] 炭酸化槽 32 において得られた炭酸水素ナトリウムを含む水溶液は、回収装置である遠心分離機構 17 に供給され、遠心分離機構 17 において炭酸水素ナトリウムが回収され、タンクに炭酸水素ナトリウム 27 として貯蔵される。ここでは、炭酸水素ナトリウムの低い飽和溶解度を利用して水溶液中の炭酸水素ナトリウムを析出させ、遠心分離機構 17 で析出した炭酸水素ナトリウムを水溶液から分離している。

[0065] なお、炭酸化槽 3 2 において生成した炭酸水素ナトリウム水溶液を、排ガスの排熱などにより 150~200℃で加熱することにより、脱水と脱炭酸反応を起こし、炭酸ナトリウムの固体に変換するようにしても良い。特に、本システム構成では、図 1 における排熱回収ボイラを設置していないので、ガスタービン排ガスの温度が高い。排ガスを苛性ソーダの炭酸化に用いる場合には、ガスタービン排ガスを冷却してから炭酸化槽 3 2 に供給することが望ましいので、排ガスを炭酸水素ナトリウム水溶液の蒸発乾燥に用いて排ガスの温度を低下させてから炭酸化槽 3 2 に供給するのが望ましい。

[0066] また、本実施例では、炭酸化槽 3 2 において、炭酸塩は水溶液のままとしているが、図 1 に示すシステムのように、炭酸化槽 3 2 において排ガスの熱で炭酸塩を蒸発乾燥化させるようにしても良い。

[0067] なお、遠心分離機構 1 7 で回収されなかった炭酸ナトリウム水溶液および／または炭酸水素ナトリウム溶液 3 4 は、熱交換器 1 3 によって加熱され、ポンプ 7 を介して電解槽 1 4 の負極室に供給される。電解槽 1 4 における水溶液の温度が例えば 60℃程度に制御している場合、熱交換器 1 3 によって水溶液を 60℃程度まで加熱する。負極室は水の電気分解により水位が低下する傾向にあるが、電解水（炭酸ナトリウム水溶液および／または炭酸水素ナトリウム溶液 3 4）を供給することにより、水位が維持される。また、供給水が純水ではなく電解水であるので、電解槽での電気分解が効率良く行われる。

[0068] このような構成とすることにより、塩排水を電気分解により水酸化ナトリウムに転換し、この水酸化ナトリウムと二酸化炭素を反応させることで、炭酸水素ナトリウム（重曹）及び／又は炭酸ナトリウムを生成する効率を高めることができる。

[0069] 従って、本実施例により、低コストであることは勿論、塩化ナトリウムを、低環境負荷で有効利用可能な物質に高収率、かつ、高効率で転換できる効果が得られる。また、塩排水処理において、より有価性の高い塩を優先的に製造することが可能となり、かつ、塩排水中の塩濃度を最低限にすることが

可能となる。更に、本設備に使用する電力を賄うために設置される化石由来燃料のガスタービンから排出される二酸化炭素量を低減できるほか、排水の温度も低温化でき、環境に対する影響を少なくすることができる。

[0070] また、本実施例では、炭酸化槽 3 2 において水酸化ナトリウムの水溶液をスプレーし、細かな液滴に変換し、表面積を高め排ガスに接触させるようにしているので、高効率で炭酸水素ナトリウム、或いは炭酸ナトリウムに変換が可能である。

#### <システム構成例 2>

図 5 は塩排水の処理装置のシステム構成 2 を示す。本構成例は、図 4 に示すシステム構成例 1 における炭酸化槽 3 2 をなくし、代わりに、排ガス 2 5 の  $\text{CO}_2$  吹き込み部 1 6 を電解槽 1 4 の負極側につなぎ、電解槽 1 4 の負極室中に排ガス 2 5 を直接導入し、電気分解で生成した水酸化ナトリウムを炭酸水素ナトリウム、或いは炭酸ナトリウムに変換するようにしたものである。即ち、電解と炭酸化を同じ電解槽で行うようにしたものである。これにより電解後の排水に、排ガスを接触させる機構が不要となる。

[0071] さらに、本システムでは、電解槽 1 4 からの炭酸水素ナトリウム、或いは炭酸ナトリウムを含む水溶液が冷却析出槽 1 5 に供給されている。炭酸水素ナトリウムなどを含む水溶液は、冷却析出槽 1 5 で冷却されることにより（例えば  $5^\circ\text{C}$  程度）、飽和溶解度の低い炭酸水素ナトリウムが析出される。炭酸水素ナトリウムの結晶は、回収装置である遠心分離機構 1 7 において回収され、タンクに炭酸水素ナトリウム 2 7 として貯蔵される。その他は、図 4 に示すシステム構成と同じであり、説明を省略する。尚、図 5 において、実際には、遠心分離機構 1 7 は冷却析出槽 1 5 の直下に設置するのが望ましい。

#### <システム構成例 3>

図 6 は塩排水の処理装置のシステム構成 3 を示す。本構成例は、図 5 に示すシステム構成例 2 において、排ガス 2 5 の  $\text{CO}_2$  吹き込み部 1 6 を、電解槽 1 4 の負極側に代えて、冷却析出槽 1 5 につなぎ、冷却析出槽 1 5 に排ガス

を供給している。冷却析出槽 15 には、電解槽 14 の負極室から排出された水酸化ナトリウム水溶液 26 が供給され、CO<sub>2</sub>吹込み部 16 から排ガスが供給されている。電解槽 14 から供給された水酸化ナトリウム水溶液 26 と、CO<sub>2</sub>吹込み部 16 から導入された排ガス 25 中の二酸化炭素とが反応し、炭酸水素ナトリウム水溶液となり、これが冷却析出槽 15 で冷却されることにより炭酸水素ナトリウムの結晶として析出される。炭酸水素ナトリウムの結晶は、回収装置である遠心分離機構 17 において炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液から分離され、タンクに炭酸水素ナトリウム 27 として貯蔵される。

[0072] また、本システムでは、電気分解後の正極側の排水を負極側にも投入するようにしたものである。この方式は、塩排水中の炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの濃度が塩化ナトリウム濃度より大きい場合に有効である。

[0073] 即ち、上述したように、電気分解では炭酸イオンは影響を受けずに、塩素イオンが正極で酸化され、その結果、塩化ナトリウムのほとんどが水酸化ナトリウムに変換される。正極と負極の間にナトリウムイオンの濃度差がある場合には、低濃度の電極側にナトリウムイオンが移動する。そのため、正極側の炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの濃度が塩化ナトリウム濃度より大きい場合は、塩化ナトリウムが全量電気分解されても、正極側のナトリウムイオン濃度が負極側のナトリウムイオン濃度を上回ることができる。

[0074] 従って、正極側の塩化ナトリウムをほぼ完全に電気分解することにより、正極側を炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムとすることができ、電気分解後の正極側の排水を負極側に投入することが可能となる。これにより、負極室は水の電気分解により水位が低下する傾向にあるが、正極側排水（電解水）を供給することにより、水位が維持される。また、供給水が純水ではなく電解水であるので、電解槽での電気分解が効率良く行われる。

[0075] なお、本実施例では、電解槽 14 の正極室の塩素イオン濃度を測定する塩素イオン濃度計 (+) 31 を備え、測定した正極室の塩素イオン濃度のデータを、演算装置 1 に入力するようになっている。また、正極側に塩素イオン

が残っている場合、これを負極側に投入すると次亜塩素酸が生成するので、例えば、塩素イオンが検出限界値となるように、電気分解を行う。

[0076] その他は、図4、図5に示すシステム構成と同じであり、説明を省略する。

#### <システム構成例4>

図7は塩排水の処理装置のシステム構成4を示す。本構成例は、図5に示すシステム構成例2に、図6に示すシステム構成例3のように、電気分解後の正極側の排水を負極側にも投入するシステムを追加したものである。その他は、図4、図5に示すシステム構成と同じであり、説明を省略する。

#### <システム構成例5>

図8は塩排水の処理装置のシステム構成5を示す。本構成例は、図6に示すシステム構成例3における、電気分解後の正極側の排水を負極側にも投入するシステムを省略したものである。その他は、図4、図6に示すシステム構成と同じであり、説明を省略する。

#### <電解槽の構成例>

図9及び図10に、本発明の実施例に採用される電解槽の一例を示す。図10は、図9に示す電解槽の上面図である。これらの図において、200は電解槽を構成する電解セル、201は正極室、202は負極室、203は正極室201に充填される高濃度塩水、204は負極室202に充填される負極電解水、205は正極、206は負極、207は正極室201の温度センサ、207'は負極室202の温度センサ、208は正極室201の塩濃度センサ、208'は負極室202の塩濃度センサ、209は塩素ガス、210は塩素ガスの回収口、211は水素ガスの排出口、212は負極電解水の導入口、213は高濃度塩水の導入口、214は水素ガス、215は負極電解水の排出口、216は正極高濃度塩水の排出口、217は正極室の水位計、218は負極室の水位計、219は正極端子、220は負極端子、221はイオン交換膜である。

[0077] そして、正極室201と負極室202は、イオン交換膜221のみを介し

て隣接して設置され、正極 205 と負極 206 は、それぞれ正極室 201、負極室 202 内のイオン交換膜 221 に隣接し、かつ、イオン交換膜 221 と並行に敷設される。正極 205 と負極 206 には、それぞれの正極端子 219、負極端子 220 が設けられている。正極 205 及び負極 206 には、銅、白金、金、イリジウム酸化物等の板が好ましく、これらは集電体上に設置される網目状でもよい。また、正極 205 と負極 206 は、電気分解時の抵抗による損失を極力小さくするために、イオン交換膜 221 の極力近くに配置されることが好ましい。

[0078] イオン交換膜 221 は、ナトリウム等の陽イオンを選択的に透過させる半透過膜が用いられる。この膜によって、ナトリウムイオンは正極から負極側に移動するが、塩化物イオンや水酸化物イオンは、この膜を透過できないため、正極室には塩素が、負極室には水酸化ナトリウムが蓄積される。仮にこのイオン交換膜 221 がない場合には、正極で生成した塩化物イオンと水酸化物イオン、ナトリウムイオンが反応し、次亜塩素酸ナトリウム等が生成するため、好ましくない。

[0079] 正極室 201 には、高濃度塩水 203 を導入するための導入口 213 と排出口 216 が設けられ、高濃度塩水 203 の入排水が行われる。また、負極室 202 には、負極電解水 204 を導入するための導入口 212 と排出口 215 が設けられ、負極電解水 204 の入排水が行われる。ここで負極電解水 204 は、電気分解を低抵抗で行うために導入されるものであり、ナトリウムイオン等を多く含む塩水である。

[0080] 更に、正極室 201 には、電気分解で生じる塩素ガス 209 を回収する回収口 210 が設けられ、また、負極室 202 には、電気分解で生じる水素ガス 214 を回収する回収口 211 が設けられている。

[0081] また、正極室 201 及び負極室 202 には、それぞれ温度センサ 207、207'、塩濃度センサ 208、208'、水位計 217、218 が設けられている。これらで計測される温度、塩濃度、水位は、システム構成例 1 乃至 5 に示す演算装置 1 にデータとして転送される。

- [0082] このように構成される電解槽 14 は、正極 205 と負極 206 の間に電界を生じさせると、イオン交換膜 221 を挟んで電流が生じ、ナトリウムイオンが正極 205 側から負極 206 側に流れ、それぞれの電極で上述した (1) 式、(2) 式の電気化学反応が生じて、正極 205 側に塩素が発生し、負極 206 側に水素が発生すると同時に、水酸化ナトリウムが形成され負極室 202 内の負極電解水 204 中に蓄積されるものである。
- [0083] この電解セル 200 は、通液した高濃度塩水 203 を効率よく電解するため電極に対する体積を小さく設けることが好ましく、処理液の量を稼ぐためには、この電解セル 200 を、複数個並列に設置して電界を行うことが好ましい。
- [0084] 図 11 に、電解槽の他の例を示す。該図に示す例は、負極室 202 内に、ガスタービン 12 からの二酸化炭素を含む排ガス 25 を曝気し、負極室 202 内の負極電解水 204 に生成した水酸化ナトリウムと二酸化炭素を負極室 202 内で反応させ、炭酸水素ナトリウム若しくは炭酸ナトリウムを得るための電解槽である。なお、図 11 において、222 は二酸化炭素の導入口、223 は二酸化炭素の吹き出し口である。
- [0085] 図 11 に示す電解セル 200 を用いることにより、負極側に生成した水酸化ナトリウムに直接二酸化炭素を反応させて、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを生成することが可能となる。
- [0086] 図 12 に、電解槽の更に他の例を示す。該図に示す例は、図 9 及び図 10 に示した電解セル 200 を、複数個並列に並べて形成した電解槽を示すものである。
- [0087] 図 12 において、200 は電解セル、224 は各電解セルの負極室で発生する水素を回収する回収管、225 は各電解セル 200 の正極室で発生する塩素を回収する回収管、226 は負極電解水 204 の導入管、227 は正極室に導入する高濃度塩排水の導入管、228 は負極電解水 204 の排出管、229 は正極室の高濃度塩排水の排出管である。
- [0088] 図 12 では、図 9 に示した電解セル 200 を 8 セル並列に接続した場合の

例について示すが、並列のセル数は特にこれに限定されず、80セル～100セルといった大容量の電解槽を形成することも可能である。

[0089] 図12に示す例では、水素の回収管224は、各電解セル200の負極室に設けられる回収口211を並列に接続する管であり、再度ガスタービン12の燃料として供給され、必要に応じて図示しないブロー等の動力により排気される。

[0090] 塩素の回収管225は、各電解セル200の正極室に設けられる塩素ガスの回収口210を並列に接続する管であり、図4乃至図8の冷却器8、11、ミストセパレータ9、乾燥塔10で構成される塩素処理部に導入され、液体塩素21となり、最終的には有価物として搬出される。必要により図示しないブロー等の動力により排気する。

[0091] また、負極に導入する負極電解水204の導入管226、及び正極に導入する高濃度塩排水の導入管227を通して、これらの液が別途設けられる送液ポンプ等の動力により電解セル200に供給される。また、負極電解水204の排出管228を通して別途設けられる送液ポンプ等の動力により負極電解水204は、炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウム回収部に送液され、高濃度塩水203は、正極の高濃度塩排水の排出管229を通して、MED（蒸発濃縮装置）2又は負極室202に導入される。

[0092] 図13に、電解槽の更に他の例を示す。該図に示す例は、図11に示した二酸化炭素を曝気する機構を有する電解セル200を、複数個並列に並べて形成した電解槽を示すものである。

[0093] 図13において、230は二酸化炭素を含む排ガス25の導入管である。この導入管230は、各電解セル200の二酸化炭素の導入口222同士を並列に接続するための管であり、必要に応じて図示しないブロー等の動力を用いて導入される。

[0094] 図11及び図13に示す二酸化炭素の曝気を負極室内で行う場合には、排ガス25中に含まれる窒素、酸素、水分、未反応の二酸化炭素が負極内に導入され、水素の回収管224からガスタービン12に燃料である水素と一緒に

に送気されるが、これらのガスが混合していてもガスタービンの燃焼には問題は生じない。

<適用例>

以下、ガス田から排出される随伴水の処理へ本発明の実施例の塩排水の処理装置を適用した場合について、物質収支計算、電力収支計算、熱収支計算などを実施し、本発明の実施例の効果を確認した。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

<適用例 1 >

図 1、図 4 に示すシステムで、あるガス田Aから排出される随伴水を処理する場合について説明する。

[0095] 随伴水をRO膜システム、MEDシステムを通すことにより、濃縮された高濃度塩排水を得る。この高濃度塩排水の陽イオン種、陰イオン種の濃度は、下記の通りとなる。

陽イオン種

Na 59,000 mg/L

その他の陽イオン 700mg/L以下

陰イオン種

Cl 77,200 mg/L

CO<sub>3</sub> 181 mg/L

HCO<sub>3</sub> 23,000 mg/L

その他の陰イオン 700mg/L以下

またCODは300mg/L以下である。

[0096] 以上より、高濃度塩排水中には水以外は塩化ナトリウム（128,000 mg/L : 1L中に12.8 g（0.22モル））、炭酸ナトリウム（247 mg/L : 1L中に0.247 g（0.0032モル））、炭酸水素ナトリウム（32,000 mg/L : 1L中に32 g（0.38モル））からなる物質が主である。即ち、この随伴水は塩化ナトリウムが少なく、炭酸塩が多い塩排水である。

[0097] この塩排水を図 9 に示す電解セルの正極室に投入し、また負極室には60,00

0mg/Lの炭酸ナトリウム水溶液を投入して電解を行う。60,000mg/Lの炭酸ナトリウム水溶液は、図4に示す遠心分離機構を通過したあとの電解水濃度である。電解セルの正極側、負極側の内寸法はどちらも1m×1m×0.01mであり、容積は10Lである。両者の投入時の水温は70℃とした。

[0098] ここで、電圧3V、電流60アンペア通電で電解を行う。正極から塩素ガスの気泡が発生し、電気分解が進行する。電気分解の進行に伴い、正極室のナトリウムイオンが負極室に移動して正極室のナトリウムイオン濃度が低下するが、ナトリウムイオン濃度調整機構により正極室と負極室のナトリウム濃度差が3%以上であるので、この状態を定常状態として高濃度塩排水を流入させ、安定運転状態となるようにする。このとき、正極室からは90,000mg/Lの塩化ナトリウムの高濃度塩水が排出口から排出され、蒸発濃縮装置に再度投入される。これに従って、38,000mg/Lの塩化ナトリウムに相当する量のナトリウムが負極室に移動することを示す。

[0099] これに伴って負極室のナトリウムイオン濃度は72,000mg/Lとなる。これは初期の60,000mg/Lに比べて12,000mg/Lナトリウムイオンが増加している。これにより負極室には21,000mg/Lの水酸化ナトリウムが生成することを示す。この液を、図4に示す炭酸化層32にポンプ7を用いて送液し、スプレー状にして噴霧する。ここに、ガスタービン12の排ガス25を吹き込み、水酸化ナトリウムの炭酸ナトリウム化を実施するとともに、結晶化して粉末として炭酸水素ナトリウム27として回収する。

[0100] 本適用例で用いたた排ガス組成を、下記に示す。

排ガス組成

N<sub>2</sub> : 70.0%

O<sub>2</sub> : 13.0%

CO<sub>2</sub> : 3.4%

H<sub>2</sub>O : 11.0%

Ar : 0.9%

その他 : 11.7%

ガスタービン 1 2 から排出された直後のガス温度は330℃である。このガスは熱交換器 1 3 を介して炭酸化層 3 2 に送気されるが、熱交換器通過後の温度は180℃である。二酸化炭素濃度は0.01%以上であるので、正常な運転状況となる。このとき回収できる炭酸ナトリウムは、この電解槽に通液する高濃度排塩水の通液量が100Lのとき、5.5 k g となる。

[0101] この電解セルを図 1 2 に示すように86セル並列化し、8,600Lの処理を行った場合、473kgの炭酸ナトリウムを回収できる見通しを得た。

<適用例 2>

図 1、図 4 に示すシステムで、あるガス田から排出される随伴水を処理する場合について説明する。

[0102] 随伴水をRO膜システム、MEDシステムを通すことにより、濃縮された高濃度塩排水を得る。この高濃度塩排水の陽イオン種、陰イオン種の濃度は、下記の通りとなる。

陽イオン種

Na 23000 m g /L

その他の陽イオン 100mg/L以下

陰イオン種

Cl 7100 m g /L

CO<sub>3</sub> 1500 m g /L

HCO<sub>3</sub> 46000 m g /L

その他の陰イオン 100mg/L以下

またCODは100mg/L以下であった。

[0103] 以上より、高濃度塩排水中には水以外は塩化ナトリウム (11700 m g /L : 1L中に11.7 g (0.2モル))、炭酸ナトリウム (5300 m g /L : 1L中に5.3 g (0.05モル))、炭酸水素ナトリウム (59000 m g /L : 1L中に59 g (0.7モル)) からなる物質が主である。即ち、この随伴水も塩化ナトリウムが少なく、炭酸塩が多い塩排水である。

[0104] この塩排水を図 9 に示す電解槽の正極に投入し、また負極側には0.5重量%

の炭酸ナトリウム水溶液を投入して電解を行う。電解槽の正極側、負極側の寸法はどちらも1m×1m×0.01mであり、容積は10Lである。両者の投入時の水温は70℃とした。

[0105] ここで、電圧3V、電流5.9アンペア通電で電解を行う。正極から塩素ガスの気泡が発生し、電気分解が進行する。電気分解の進行に伴い、正極側のナトリウムイオンが負極側に移動して正極側のナトリウムイオン濃度が低下するが、10時間後は気泡が発生しなくなり、正極側のCl濃度は検出限界以下となる。Na濃度も4600mg/L低下し、正極側における塩化ナトリウムの電気分解がほぼ完了したと判断できる。

[0106] 一方負極側は強塩基性となる。また負極からは水素ガスの気泡が発生し、10時間後は発生が確認できなくなる。負極側の水溶液を排出し、炭酸化槽で、燃焼排ガスを接触させる。その後、水溶液を150～200℃で加熱乾燥し、白色の固体（156g）を得る。この固体は、炭酸ナトリウムである。このうち予め水溶液に0.5重量%の炭酸ナトリウムを溶解させているので、この分の50gを差し引くと、電気分解、及び燃焼排ガス接触により、106gの炭酸ナトリウムが得られる。

[0107] ところで、電気分解により正極側の水溶液は塩化ナトリウムがほぼ消失し、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが主成分となる。そこで、これも150～200℃で加熱乾燥することにより、炭酸水素ナトリウムは脱炭酸、及び脱水反応も進み、加熱後は炭酸ナトリウムに変化する。結局炭酸ナトリウム（425g）が得られる。

[0108] 以上より、10Lの塩排水を処理することにより、正極、負極合計で531gの炭酸ナトリウムを得ることが可能となる。

[0109] 図9の電解槽を図12に示すように並列に並べたシステムに適用することにより、電解後、それぞれの電解槽水溶液を乾燥して得られた炭酸ナトリウムの量はおよそ420g前後となる見通しを得た。よって電解槽を複数並列に並べた場合でも炭酸ナトリウムを得ることが可能である。

<適用例3>

図 1 1 に示す電解槽で適用例 2 と同様、正極に塩排水、負極に 0.5 重量%の炭酸ナトリウム水溶液を 10L 投入し、電解する。その際、負極には燃焼排ガスを導入する。10 時間後、正極側の Cl 濃度は検出限界以下となる。Na 濃度も 460 mg/L 低下し、塩化ナトリウムの電気分解がほぼ完了したと判断できる。

[0110] 負極側の水溶液を排出後、水溶液を 150~200℃ で加熱乾燥し、白色の固体 (156 g) を得る。この固体は、炭酸ナトリウムである。このうち予め水溶液に 0.5 重量%の炭酸ナトリウムを溶解させているので、この分の 50 g を差し引くと、電気分解、及び燃焼排ガス接触により、106 g の炭酸ナトリウムを得ることができる。

[0111] 適用例 2 と同様正極側の水溶液も加熱乾燥することにより炭酸ナトリウム (425 g) が得られる。

[0112] 以上より、電解時に燃焼排ガスを吹き込んでも 10L の塩排水を処理することにより、正極、負極合計で 531 g の炭酸ナトリウムが得られる見通しを得た。

[0113] 本発明の塩排水の処理方法を纏めると次のようになる。

(1) 塩化ナトリウムを含む塩排水から水分を分離することで塩排水を濃縮し高濃度塩排水を製造する第一の工程と、この濃縮を実施するために必要な電気と蒸気を、化石燃料を燃焼することによるエネルギーで製造、または発生させる第二の工程と、高濃度塩排水を、正極と負極がナトリウムイオンを透過する半透膜で仕切られた電解槽の正極側に投入し、電気分解により高濃度塩水中に水酸化ナトリウムを生成させる第三の工程と、この水酸化ナトリウムに上記第二の工程で化石燃料を燃焼することにより生じる排ガスを接触させることにより炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を得る第四の工程と、生成した炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを、炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液から分離回収する第五の工程と、電解槽の正極から発生する塩素を含むガス並びに負極から発生する水素を含むガスを回収する第六の工程と、を含む塩排水の処理方法。

(2) 前記塩排水を濃縮する工程が最初に逆浸透膜装置、引き続き蒸発塔方式

で行われる (1) に記載の塩排水の処理方法。

(3) 前記塩排水を濃縮する工程が蒸発塔方式のみで行われる (1) に記載の塩排水の処理方法。

(4) 前記塩排水を濃縮する工程の前に塩排水中の懸濁物質を除去する工程が行われる (1) ~ (3) の何れかに記載の塩排水の処理方法。

(5) 前記塩排水を前記電気分解後、排ガスに接触させる工程が、電解槽の負極側に排ガスを導入する方法で行う (1) ~ (4) の何れかに記載の塩排水の処理方法。

(6) 前記塩排水を前記電気分解後、排ガスに接触させる工程が、電解槽から排ガスを接触させる機構に移動させた後、接触させる (1) ~ (4) の何れかに記載の塩排水の処理方法。

(7) 前記塩排水を前記電気分解後、排ガスに接触させる工程が、電解槽から排ガスを接触させる機構に移動させた後、液滴化し、排ガスと接触させる (1) ~ (4) 、 (6) の何れかに記載の塩排水の処理方法。

(8) 前記炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを回収する工程において、炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を加熱乾燥することで回収する (1) ~ (7) の何れかに記載の塩排水の処理方法。

(9) 前記炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを回収する工程において、炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を冷却して炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを析出させ、これを回収する (1) ~ (7) の何れかに記載の塩排水の処理方法。

(10) 前記炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを回収する工程において、炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を冷却して炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを析出させ、これを回収後、残渣の液を電解槽の負極側に戻す (1) ~ (7) の何れかに記載の塩排水の処理方法。

(11) 前記電解槽の正極から発生する水素ガス、或いは、水素ガスと、化石

燃料を燃焼後電極に導入した排ガスとの混合気体を、エネルギー発生用の燃料として利用する塩排水の処理方法。

(12) 塩化ナトリウムを含む塩排水を濃縮する濃縮装置と、この濃縮を実施するために必要な電気と蒸気を化石燃料を燃焼させることにより製造、又は発生させる発電装置と、塩排水を電解する電解槽とから成り、電解槽は正極室と、負極室とそれを隔てる半透膜とから成り、該半透膜はナトリウムイオンを通し、正極室に塩排水を投入する機構を有し、負極には水酸化ナトリウム、或いは炭酸ナトリウムの水溶液を投入する機構を有し、正極側には電気分解で生じる塩素ガスを回収する機構を有し、負極側には電気分解で生じる水素ガスを回収する機構を有し、負極に化石燃料の燃焼により生じる排ガスを導入する機構を有し、導入後に正極、及び負極側から水溶液を排出する機構を有し、負極から排出された水溶液を加熱乾燥する機構を有し、乾燥後に生成する固体を回収する機構を有する塩排水処理装置。

(13) 前記塩排水の濃縮装置が逆浸透膜装置、引き続き蒸発塔で行うシステムである(12)記載の塩排水処理装置。

(14) 記塩排水の濃縮装置が蒸発塔で行うシステムである(12)記載の塩排水処理装置。

(15) 前記塩排水の濃縮装置の前段階で塩排水中の懸濁物質を除去する工程を含む(12)～(14)の何れかに記載の塩排水処理装置。

(16) 前記電解槽で電気分解後に負極側から水溶液を排出後、炭酸に接触させる塩排水処理装置。

(17) 前記電解槽で電気分解後に負極から水溶液を排出後、炭酸に接触させる際、該水溶液を噴霧し液滴化とした状態で炭酸に接触させる塩排水処理装置。

(18) 前記負極から排出された水溶液を冷却し、生じる固体を回収するための遠心分離機構を有する(12)～(15)の何れか記載の塩排水処理装置。

(19) 前記正極から排出された水溶液を負極に投入する機構を有する(12)～(18)の何れかに記載の塩排水処理装置。

(20) 負極側で生じる水素ガス、及び導入した排ガスの混合気体を発電装置の燃料として送る制御機構を有する(12)～(15)、(18)、(19)の何れかに記載の塩排水処理装置。

[0114] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記した実施例は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加、削除、置換をすることが可能である。

[0115] また、水や蒸気の流れ、熱交換などは説明上必要と考えられるものを示しており、プラント上必ずしも全ての水や蒸気の流れ、熱交換などを示しているとは限らない。実際にはプラントの熱効率などを向上させるために、水や蒸気の流れ、熱交換などの工夫が種々行われる。

### 符号の説明

[0116] 1…演算装置、2…MED（蒸発濃縮装置）、3…水位計（+）、4…水位計（-）、5…塩濃度計（+）、6…塩濃度計（-）、7…ポンプ、8、11…冷却器、9…ミストセパレータ、10…乾燥塔、12、121…ガスタービン、13、117…熱交換器、14、128…電解槽、15…冷却析出槽、16…CO<sub>2</sub>吹き込み部、17…遠心分離機構、18、209…塩素ガス、19…濃硫酸、20…廃硫酸、21…液体塩素、22…水素ガス、23…電気エネルギー、24、122、148…発電機、25…排ガス、26…水酸化ナトリウム水溶液、27…炭酸水素ナトリウム、28…高濃度塩排水、29…高濃度塩水、30…上水、31…塩素イオン濃度計（+）、32…炭酸化槽、33…ブローア、34…炭酸ナトリウム水溶液、41…塩排水、51…電流計、52…電圧計、101…ガス田、102…ガス処理装置、103…吸水ポンプ、104…ストレーナ、105…前処理装置、106…加圧空気タンク、107…アルカリ供給タンク、108…酸供給タンク、109…中

和タンク、110…高圧水ポンプ、111…RO膜淡水化装置、112…薬品洗浄/排水処理装置、113…圧力エネルギー回収装置、114…逆洗装置、115…製品ガス供給ブローア、116…MED装置、118…放熱部、119、120…エジェクタ、123…排熱回収ボイラ、124、125、126、131、132、140、141、142、145…送液ポンプ、127…変圧器、129…スクラバ、130、134…粉体分離機、133…CO<sub>2</sub>吸収装置、135…炭酸ソーダ槽、136…熱交換式冷却器、137…気液分離器、138…乾燥機、139…濃硫酸槽、143…硫酸濃縮槽、144…塩素ガス液化装置、146…液化塩素槽、147…蒸気タービン、200…電解セル、201…正極室、202…負極室、203…正極室に充填される高濃度塩水、204…負極電解水、205…正極、206…負極、207…正極室の温度センサ、207'…負極室の温度センサ、208…正極室の塩濃度センサ、208'…負極室の塩濃度センサ、210…塩素ガスの回収口、211…水素ガスの回収口、212…負極電解水の導入口、213…高濃度塩水の導入口、214…水素ガス、215…負極電解水の排出口、216…正極高濃度塩水の排出口、217…正極室の水位計、218…負極室の水位計、219…正極端子、220…負極端子、221…イオン交換膜、222…二酸化炭素の導入口、223…二酸化炭素の吹き出し口、224…負極室で発生する水素を回収する回収管、225…正極室で発生する塩素を回収する回収管、226…負極電解水の導入管、227…正極室に導入する高濃度塩排水の導入管、228…負極室の電解水の排出管、229…正極室の高濃度塩排水の排出管、230…排ガスの導入管。

## 請求の範囲

- [請求項1] 塩化ナトリウムを含む塩排水から水分を分離することで塩排水を濃縮して高濃度塩排水を製造し、高濃度塩排水を、正極と負極がナトリウムイオンを透過する半透膜で仕切られた電解槽の正極側に投入して、電気分解により高濃度塩水中に水酸化ナトリウムを生成させ、この水酸化ナトリウムに、塩排水を排出するプラント又は塩排水の処理装置を作動する電気エネルギーを得るために設置されているガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスを接触させることにより炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを含む水溶液を得て、この水溶液から炭酸ナトリウム及び／または炭酸水素ナトリウムを分離回収することを特徴とする塩排水の処理方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記高濃度塩排水を前記電解槽に投入する前に、前記塩排水の濃縮する際に生じた固体を除去することを特徴とする塩排水の処理方法。
- [請求項3] 塩化ナトリウムを含む塩排水を処理する塩排水処理装置であって、前記塩排水から水分を分離することで塩排水を濃縮する濃縮装置と、  
、  
正極と負極がナトリウムイオンを透過する半透膜で仕切られ、前記塩排水中の塩化ナトリウムを電気分解する電解槽と、  
前記濃縮装置で製造された高濃度塩排水の排出口と前記電解槽の正極側との間に設けられた高濃度塩排水の供給配管と、  
塩排水を排出するプラント又は塩排水処理装置を動作させる電気エネルギーを得るために設置されているガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスを導入して、水溶液中の塩を炭酸化する炭酸化槽と、  
前記電解槽の負極側の水溶液の排出口と前記炭酸化槽との間に設けられた水溶液の供給配管と、  
前記炭酸化槽で生成した炭酸化塩の回収装置とを有することを特徴

とする塩排水処理装置。

- [請求項4] 塩化ナトリウムを含む塩排水を処理する塩排水処理装置であって、前記塩排水から水分を分離することで塩排水を濃縮する濃縮装置と、
- 、
- 正極と負極がナトリウムイオンを透過する半透膜で仕切られ、前記塩排水中の塩化ナトリウムを電気分解する電解槽と、
- 前記濃縮装置で製造された高濃度塩排水の排出口と前記電解槽の正極側との間に設けられた高濃度塩排水の供給配管と、
- 前記電解槽の負極側に、塩排水を排出するプラント又は塩排水処理装置を動作させる電気エネルギーを得るために設置されているガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスを導入する供給配管と、
- 、
- 前記電解槽の負極側で生成した炭酸化塩の回収装置とを有することを特徴とする塩排水処理装置。

- [請求項5] 請求項3または4において、前記濃縮装置は蒸発方式による濃縮装置であり、前記ガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスまたは排ガスに由来する熱を熱源とすることを特徴とする塩排水処理装置。

- [請求項6] 請求項3または4において、前記炭酸化塩を含む水溶液の冷却装置を有することを特徴とする塩排水処理装置。

- [請求項7] 請求項6において、前記冷却装置で析出した炭酸化塩を含む水溶液を、炭酸化塩の結晶と水溶液とに分離する遠心分離機を有することを特徴とする塩排水処理装置。

- [請求項8] 請求項6において、前記冷却装置で析出した炭酸化塩を分離した水溶液を前記電解槽の負極側に供給する配管を有することを特徴とする塩排水処理装置。

- [請求項9] 請求項8において、前記炭酸化塩を分離した水溶液を前記電解槽の負極側に供給する配管の途中に水溶液の加熱装置を設けたことを特徴

とする塩排水処理装置。

[請求項10] 請求項3または4において、前記ガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスの供給配管の途中に、前記排ガスに含まれるNO<sub>x</sub>またはSO<sub>x</sub>を除去する装置を設けたことを特徴とする塩排水処理装置。

[請求項11] 請求項3または4において、前記ガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスの供給配管の途中に、前記排ガスの冷却装置を設けたことを特徴とする塩排水処理装置。

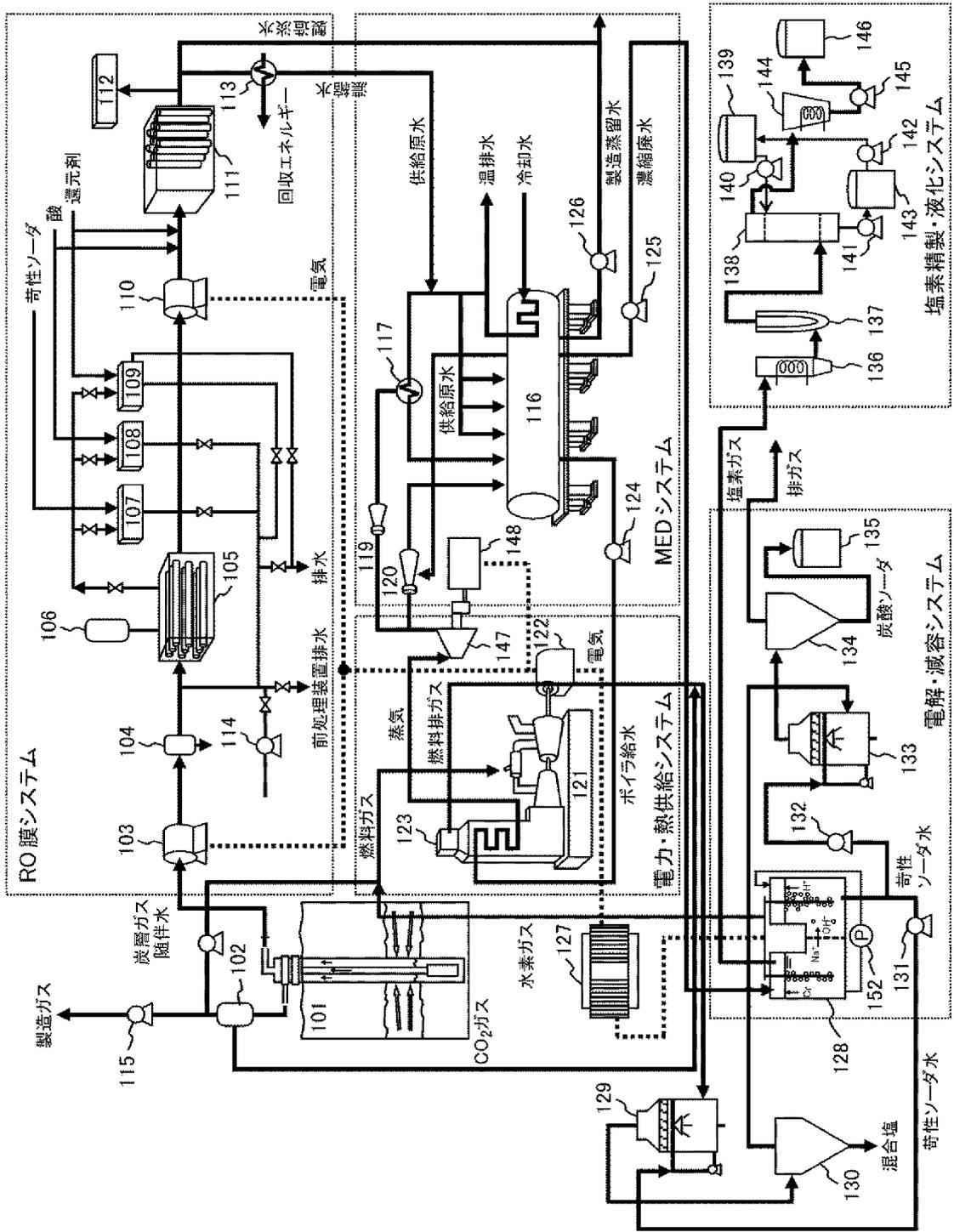
[請求項12] 請求項11において、前記冷却装置は、前記炭酸化塩を含む水溶液の加熱乾燥させることによる冷却を行うことを特徴とする塩排水処理装置。

[請求項13] 請求項3または4において、前記ガスタービン発電装置又はエンジン発電装置の排ガスの供給配管の途中に、前記排ガス中の炭酸ガス濃度を調整する機構を設けたことを特徴とする塩排水処理装置。

[請求項14] 請求項3において、前記炭酸化槽内に前記水溶液を噴霧する噴霧装置を有することを特徴とする塩排水処理装置。

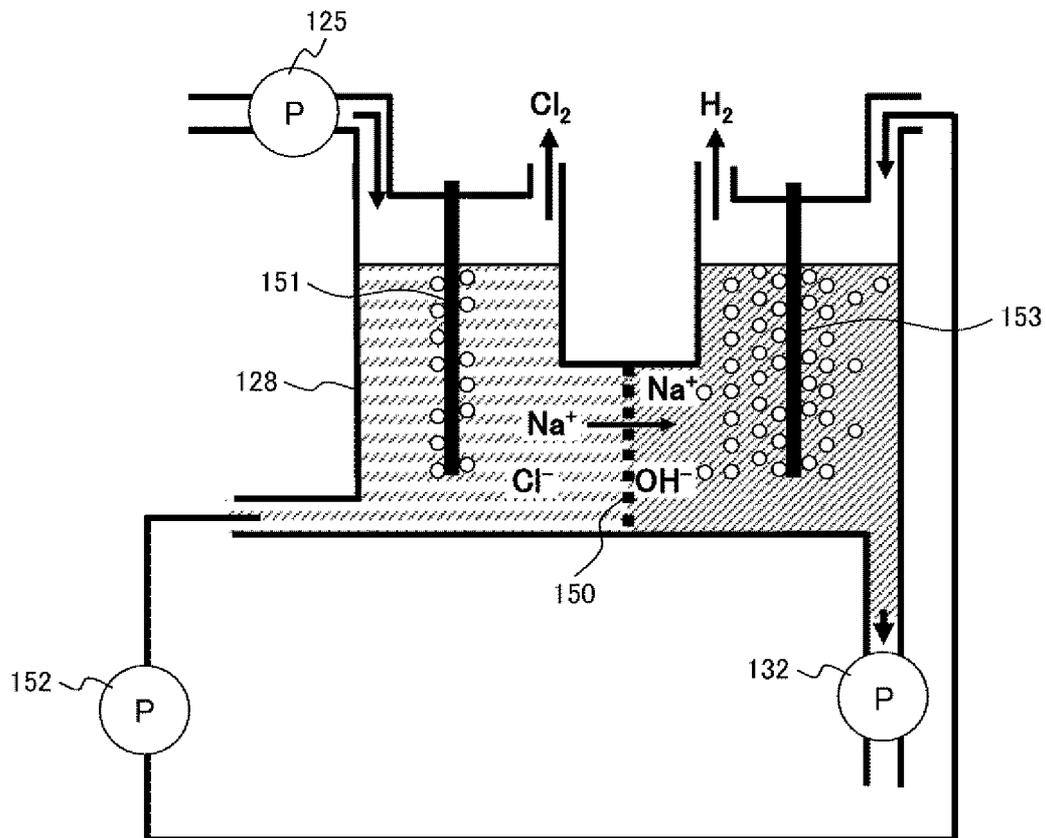
[請求項15] 請求項3または4において、前記電解槽の負極側で発生した水素ガスを前記ガスタービン発電装置又はエンジン発電装置に供給する配管を有することを特徴とする塩排水処理装置。

図1



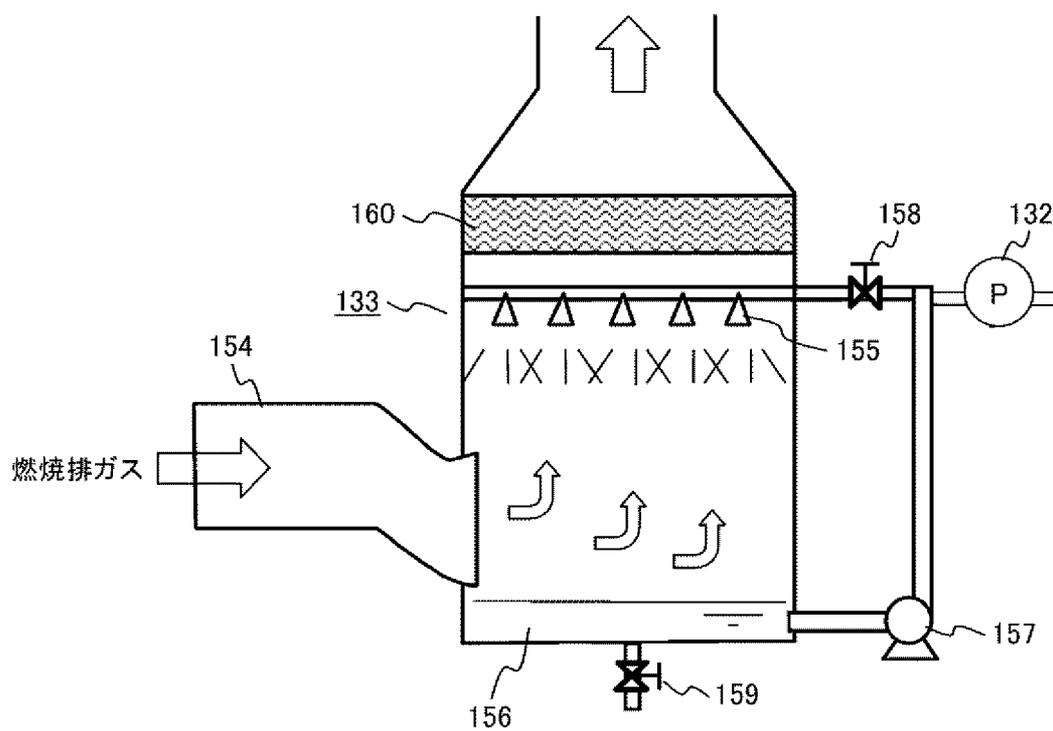
[図2]

図 2



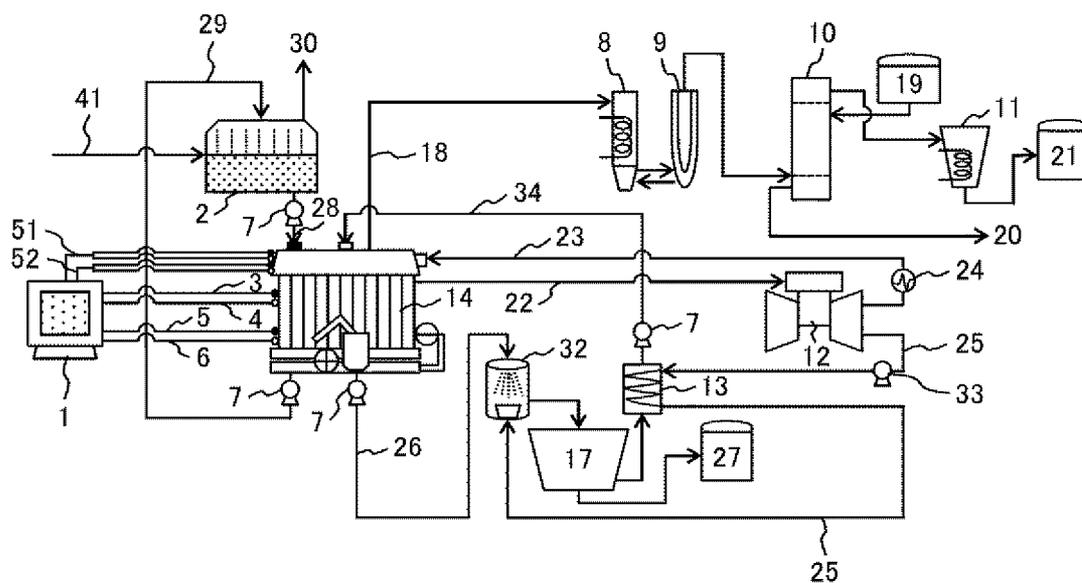
[図3]

図 3



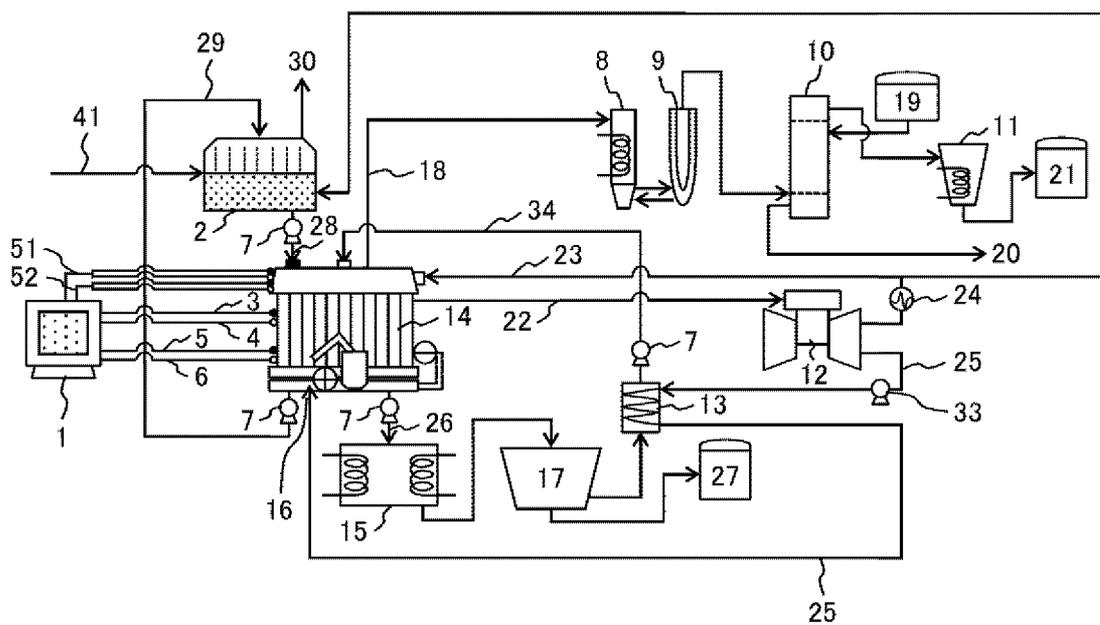
[図4]

図 4



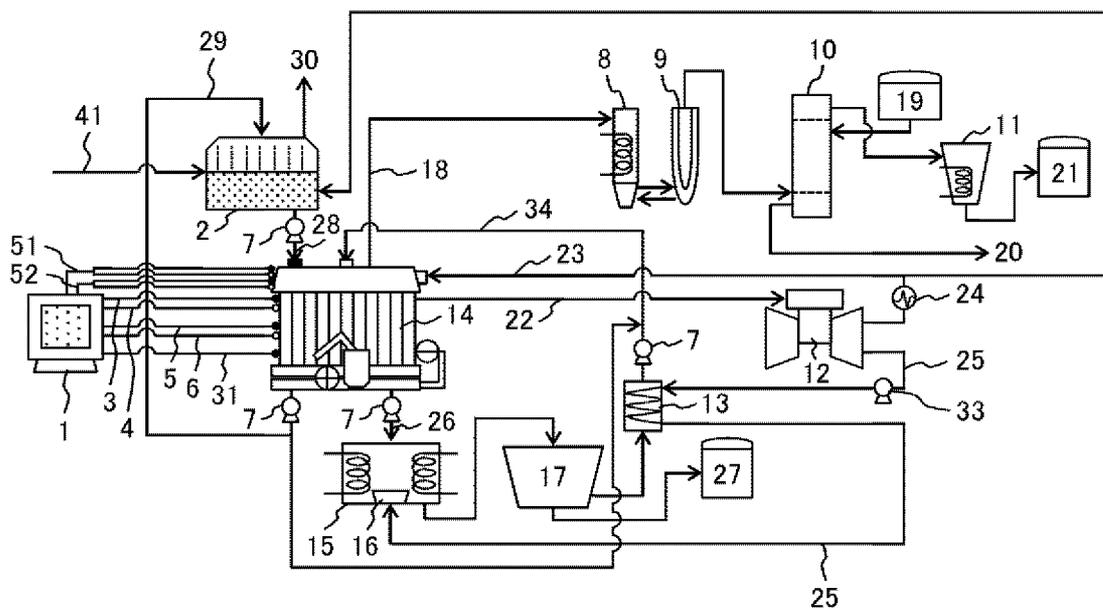
[図5]

図 5



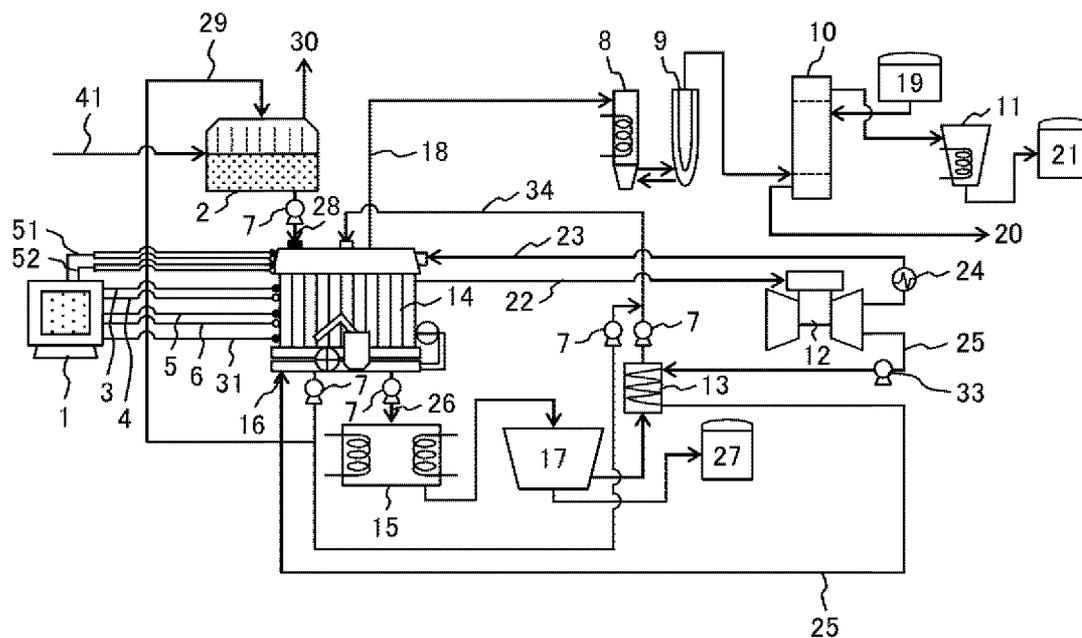
[図6]

図 6



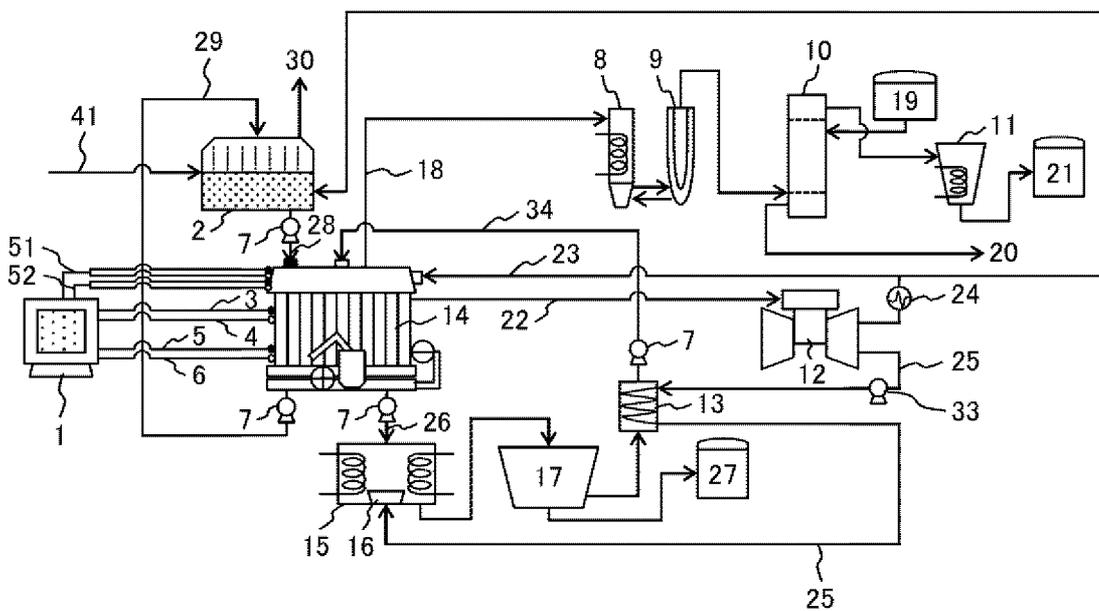
[図7]

図 7



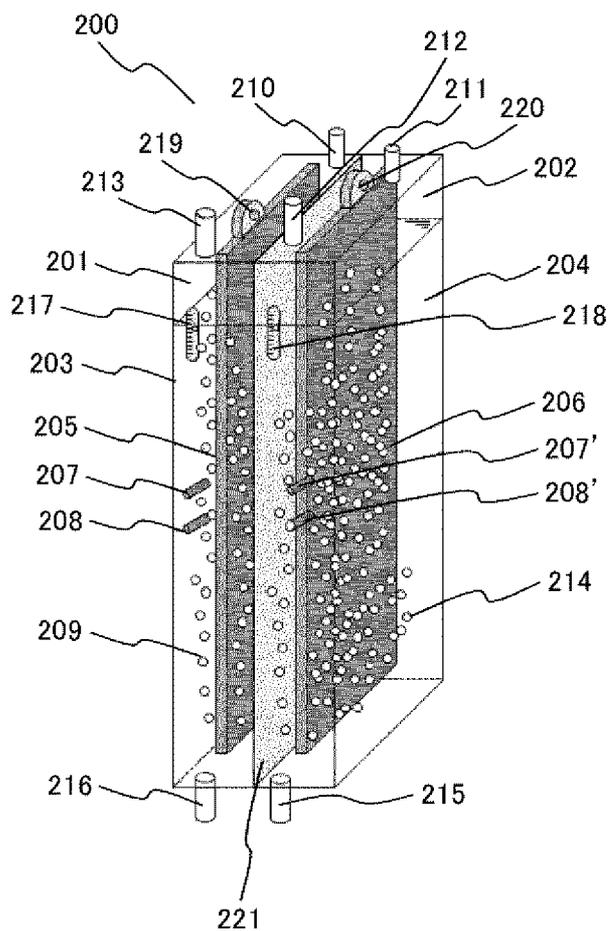
[図8]

図 8



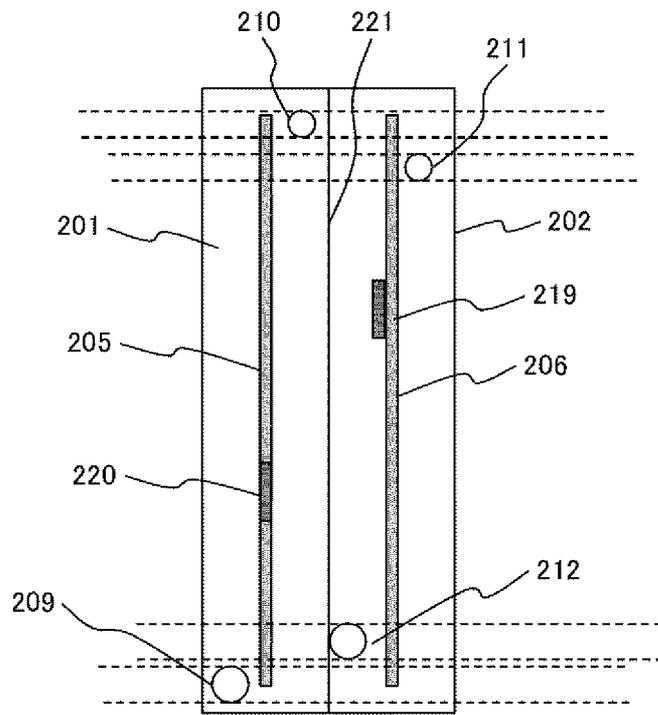
[図9]

図 9



[図10]

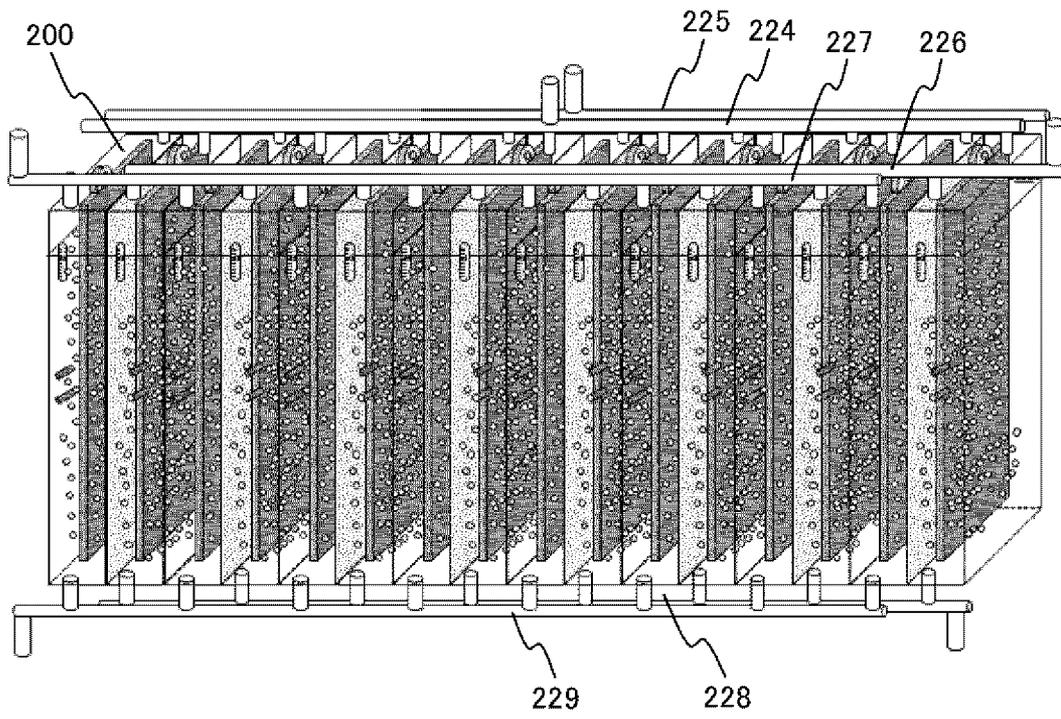
図 10





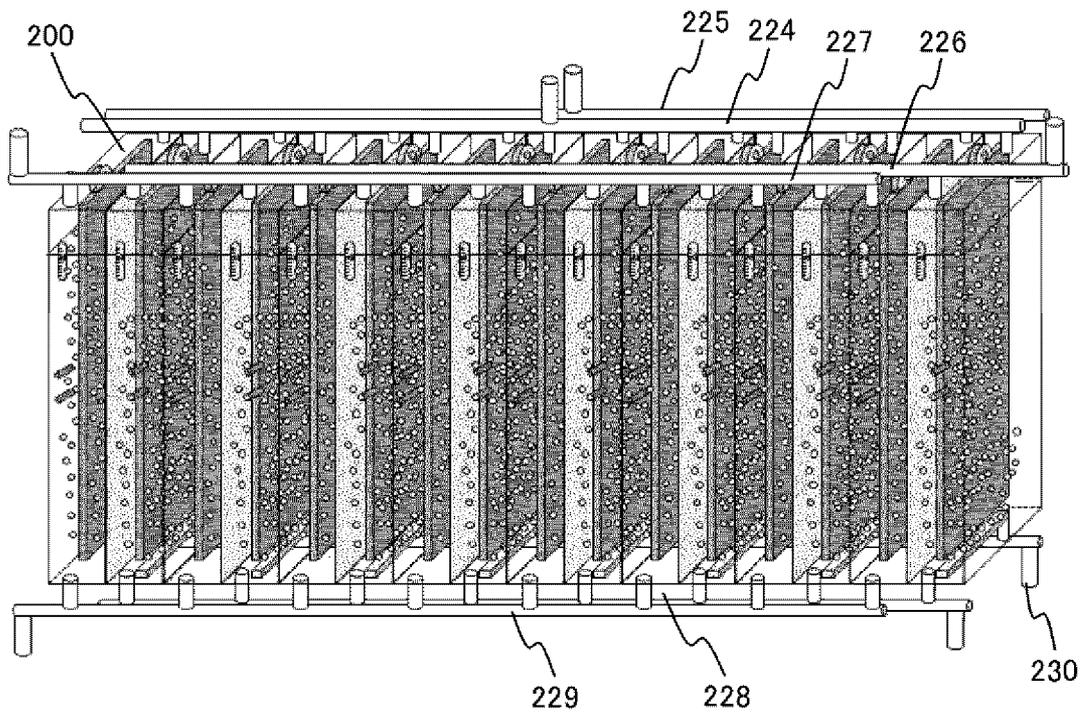
[図12]

図 12



[図13]

図 13



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067318

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/58(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/56(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/77(2006.01)i, B01D61/44(2006.01)i, C01D7/07(2006.01)i, C02F1/04(2006.01)i, C02F1/461(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i,  
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)

C02F1/00-1/78, B01D53/34-53/96, B01D61/00-71/82, C01D7/00-7/42,  
C02F9/00-9/14, C25B1/00-15/08

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-538738 A (Solvay (S.A.)), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0001], [0006], [0015], [0018] & US 2009/0041651 A1 & US 7704370 B2 & EP 1866460 A & WO 2006/094968 A1 & DE 602006002377 D & FR 2883008 A & CA 2599508 A & KR 10-2007-0108901 A & CN 101137771 A	1-15
Y	JP 2008-223115 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), claims; paragraphs [0001], [0011] (Family: none)	1-15

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 August, 2012 (03.08.12)Date of mailing of the international search report  
11 September, 2012 (11.09.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067318

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-532904 A (Solvay (S.A.)), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraph [0019] & US 2008/0193365 A1      & US 7708972 B2 & US 2010/0147698 A1      & EP 1858807 A & WO 2006/094982 A1      & FR 2882998 A & CA 2599510 A              & KR 10-2007-0108897 A & CN 101137580 A            & EA 200701909 A	2
Y	JP 54-21997 A (Diamond Shamrock Corp.), 19 February 1979 (19.02.1979), claims; page 8, lines 10 to 16; drawings & US 4147599 A              & GB 1580010 A & DE 2831331 A              & FR 2398120 A & BE 869064 A                & MX 149917 A & AT 515778 A                & NL 7807684 A & AU 3809578 A              & SE 7807916 A & ES 471711 A                & FI 782273 A & BR 7804634 A              & CA 1123780 A & IL 55151 A                 & IN 150311 A & ZA 7804070 A	4
Y	JP 2008-514406 A (Jones Joe David), 08 May 2008 (08.05.2008), claims & US 2006/0185985 A1      & US 2010/0260653 A1 & EP 1830945 A              & WO 2006/034339 A1 & CA 2581157 A              & KR 10-2007-0083770 A & CN 101068610 A          & BRA PI0515909 & ZA 200703068 A          & AU 2005286729 A & AU 2010212413 A         & AU 2010212414 A & CA 2716016 A              & KR 10-2010-0115801 A	5, 11, 12, 15
Y	JP 51-23499 A (Rhone-Poulenc Industry), 25 February 1976 (25.02.1976), claims; page 2, upper left column, lines 5 to 17; examples & US 4032616 A              & GB 1504393 A & DE 2522501 A              & FR 2272036 A & FR 2302277 A              & BE 829323 A & CH 601108 A                & SU 793372 A & AT 391775 A                & NL 7505951 A & NO 751788 A                & SE 407053 B & AU 8132275 A              & ES 437832 A & BR 7503129 A              & CA 1080429 A & DD 118049 C	6-9
Y	JP 6-263433 A (Toda Kogyo Corp.), 20 September 1994 (20.09.1994), claims (Family: none)	10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/067318

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-97507 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 07 May 2009 (07.05.2009), claims (Family: none)	13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/067318

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*C25B1/14(2006.01) i, C25B9/00(2006.01) i*

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C02F1/58(2006.01)i, B01D53/50(2006.01)i, B01D53/56(2006.01)i, B01D53/62(2006.01)i, B01D53/77(2006.01)i, B01D61/44(2006.01)i, C01D7/07(2006.01)i, C02F1/04(2006.01)i, C02F1/461(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i, C25B1/14(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i

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 (IPC))

Int.Cl. C02F1/00-1/78, B01D53/34-53/96, B01D61/00-71/82, C01D7/00-7/42, C02F9/00-9/14, C25B1/00-15/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

WPI

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
Y	JP 2008-538738 A (ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)) 2008.11.06, 特許請求の範囲、【0001】、【0006】、【0015】、【0018】、& US 2009/0041651 A1 & US 7704370 B2 & EP 1866460 A & WO 2006/094968 A1 & DE 602006002377 D & FR 2883008 A & CA 2599508 A & KR 10-2007-0108901 A & CN 101137771 A	1-15
Y	JP 2008-223115 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.09.25, 特許請求の範囲、【0001】、【0011】 (ファミリーなし)	1-15

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

03.08.2012

国際調査報告の発送日

11.09.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 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)

小久保 勝伊

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

9831

C (続き) . 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
Y	JP 2008-532904 A (ソルヴェイ (ソシエテ アノニム) ) 2008. 08. 21, 特許請求の範囲、【0019】 & US 2008/0193365 A1 & US 7708972 B2 & US 2010/0147698 A1 & EP 1858807 A & WO 2006/094982 A1 & FR 2882998 A & CA 2599510 A & KR 10-2007-0108897 A & CN 101137580 A & EA 200701909 A	2
Y	JP 54-21997 A (ダイヤモンド・シヤムロツク・コーポレーション) 1979. 02. 19, 特許請求の範囲、第8頁10-16行、図面 & US 4147599 A & GB 1580010 A & DE 2831331 A & FR 2398120 A & BE 869064 A & MX 149917 A & AT 515778 A & NL 7807684 A & AU 3809578 A & SE 7807916 A & ES 471711 A & FI 782273 A & BR 7804634 A & CA 1123780 A & IL 55151 A & IN 150311 A & ZA 7804070 A	4
Y	JP 2008-514406 A (ジョーンズ ジョー デイヴィッド) 2008. 05. 08, 特許請求の範囲 & US 2006/0185985 A1 & US 2010/0260653 A1 & EP 1830945 A & WO 2006/034339 A1 & CA 2581157 A & KR 10-2007-0083770 A & CN 101068610 A & BRA PI0515909 & ZA 200703068 A & AU 2005286729 A & AU 2010212413 A & AU 2010212414 A & CA 2716016 A & KR 10-2010-0115801 A	5, 11, 12, 15
Y	JP 51-23499 A (ローヌ プーラン アンデユストリイ) 1976. 02. 25, 特許請求の範囲、第2頁左上欄5-17行、実施例 & US 4032616 A & GB 1504393 A & DE 2522501 A & FR 2272036 A & FR 2302277 A & BE 829323 A & CH 601108 A & SU 793372 A & AT 391775 A & NL 7505951 A & NO 751788 A & SE 407053 B & AU 8132275 A & ES 437832 A & BR 7503129 A & CA 1080429 A & DD 118049 C	6-9
Y	JP 6-263433 A (戸田工業株式会社) 1994. 09. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10
Y	JP 2009-97507 A (財団法人電力中央研究所) 2009. 05. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13