



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월03일
(11) 등록번호 10-2663704
(24) 등록일자 2024년04월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/42 (2006.01) C02F 1/00 (2023.01)
C02F 1/52 (2006.01) C25B 1/26 (2021.01)
C25B 1/46 (2006.01) C25B 15/025 (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01) C25B 9/21 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
C02F 1/42 (2013.01)
C02F 1/008 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7039656
- (22) 출원일자(국제) 2022년03월16일
심사청구일자 2023년11월20일
- (85) 번역문제출일자 2023년11월17일
- (65) 공개번호 10-2023-0167128
- (43) 공개일자 2023년12월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/012033
- (87) 국제공개번호 WO 2022/230422
국제공개일자 2022년11월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-077761 2021년04월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP05186215 A
JP06010177 A
US20070251831 A1

- (73) 특허권자
드 노라 페르멜렉 가부시카가이사
일본 가나가와켄 후지사와의시 엔도 2023반 15
- (72) 발명자
도몬 히로키
일본 가나가와켄 후지사와의시 엔도 2023반 15 드
노라 페르멜렉 가부시카가이사내
오하라 마사히로
일본 가나가와켄 후지사와의시 엔도 2023반 15 드
노라 페르멜렉 가부시카가이사내
가토 마사아키
일본 가나가와켄 후지사와의시 엔도 2023반 15 드
노라 페르멜렉 가부시카가이사내
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이동재

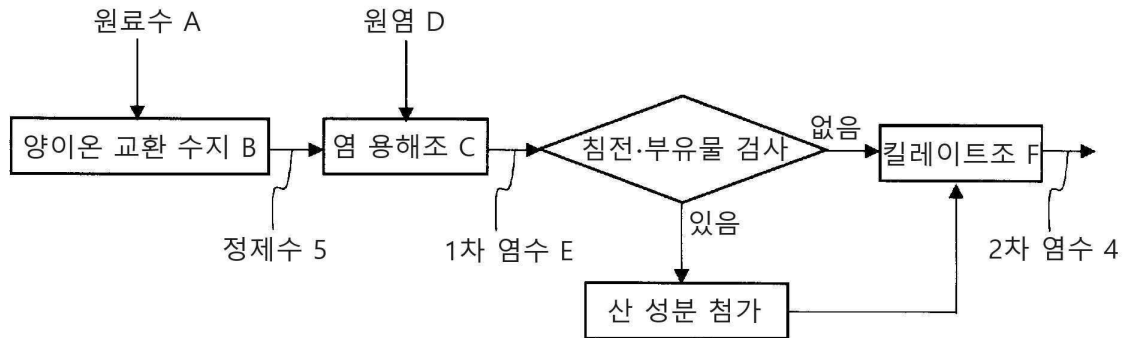
(54) 발명의 명칭 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법 및 제조 장치

(57) 요약

본 발명은, 원료수나 원염 유래의 불순물의 문제없이, 차아염소산나트륨 용액을 고효율로, 초기 비용 및 운전 비용을 억제하고, 온 사이트에서 제조하기 위한 방법 및 장치의 제공한다. 차아염소산나트륨 용액의 사용 시설 근방에서 온 사이트에서 차아염소산나트륨 용액을 제조하는 방법이다. 이온 교환막에 의해 양극실과 음극실에 구획

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



된 전해조의 양극실에 2차 염수를 공급하고, 전기분해 후의 양극실 및 음극실 내의 성분을 반응조 내에서 반응시켜 차아염소산나트륨 용액을 제조함에 있어서, 원료수(A)를 양이온 교환 수지(B)로 처리하여 정제수(5)를 생성하고, 정제수에 대하여 원염(D)을 용해하여 1차 염수(E)를 생성하고, 1차 염수 중에서의 침전이나 부유물의 유무를 확인하기 위한 검사를 행하고, 1차 염수 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있지 않으면 그대로, 포함되어 있으면 산 성분을 첨가하여 침전 내지 부유물을 용해시킨 후에 킬레이트 처리를 행하여, 2차 염수(4)를 생성하는 각 공정을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C02F 1/5236 (2013.01)

C25B 1/26 (2022.01)

C25B 1/46 (2021.01)

C25B 15/025 (2021.01)

C25B 15/08 (2022.01)

C25B 9/21 (2021.01)

C02F 2001/425 (2013.01)

C02F 2209/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

차아염소산나트륨 용액의 사용 시설의 근방에서, 온 사이트(on-site)에서 차아염소산나트륨 용액을 제조하는 방법으로서,

이온 교환막에 의해 양극실과 음극실로 구획된 전해조의, 상기 양극실에 염화나트륨 수용액인 2차 염수를 공급하고, 전기분해 후의 상기 양극실 내의 양극액 및 생성 염소 가스, 및 상기 음극실 내의 생성 수산화나트륨 수용액을 반응조에 도입하여, 상기 반응조 내에서의 양극액, 염소 가스 및 음극액인 생성 수산화나트륨 수용액의 반응에 의해 차아염소산나트륨 용액을 제조함에 있어서,

원료수를, 양이온 교환 수지로 처리하여 정제수를 생성하는 양이온 교환 공정;

상기 정제수에 대하여, 염화나트륨이 주성분인 원염(原鹽)을 용해하여 1차 염수를 생성하는 1차 염수 생성 공정;

상기 1차 염수 중에서의 침전 내지 부유물의 유무를 확인하기 위한 검사를 행하는 검사 공정; 및

상기 1차 염수 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있지 않으면 킬레이트 처리를 행하고, 상기 1차 염수 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있으면 산 성분을 첨가하여 침전 내지 부유물을 용해시킨 후에 킬레이트 처리를 행하여, 상기 2차 염수를 생성하는 킬레이트 처리 공정;

을 포함하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환 공정에 있어서 연수기를 이용하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 이온 교환막으로서, 술폰산층과 카르본산층으로 구성된 이층막을 이용하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 킬레이트 처리 공정에 있어서, 상기 산 성분으로서 염산을 사용하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 킬레이트 처리 공정에 있어서, 상기 산 성분으로서 이산화탄소를 포함하는 공기를 사용하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 원료수로서, 경도(硬度) 10~500mg/l인 것을 사용하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 검사 공정에서의 검사 수단으로서, 육안에 의한 관찰, 레이저 광산란법 및 SS 농도 측정 중 어느 하나를 이용하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법.

청구항 8

이온 교환막에 의해 양극실과 음극실로 구획되고, 염화나트륨 수용액인 2차 염수가 공급되는 전해조와, 전기분해 후에서의 상기 양극실 및 상기 음극실 내의 생성물이 도입되는 반응조를 구비하고, 차아염소산나트륨 용액의 사용 시설의 근방에 배치되어, 상기 반응조 내에서의 반응에 의해, 온 사이트에서 차아염소산나트륨 용액을 제조하는 장치로서,

원료수를 양이온 교환 수지로 처리하여 정제수로 하는 양이온 교환 처리부;

상기 정제수에 대하여, 염화나트륨이 주성분인 원염을 용해하여 1차 염수를 생성하는 1차 염수 생성부; 및

상기 1차 염수에 대하여 킬레이트 처리를 행하는 킬레이트 처리부;

를 포함하는 염수 제조 유닛을 구비하고,

상기 1차 염수 생성부와, 상기 킬레이트 처리부 사이에, 상기 1차 염수 중에서의 침전 내지 부유물의 유무를 확인하기 위한 검사를 행하는 검사부를 구비하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 검사부가, 레이저 광산란 측정 장치 또는 SS 농도 측정 장치를 구비하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 1차 염수 생성부와, 상기 킬레이트 처리부 사이에, 상기 1차 염수에 대하여 산 성분을 첨가하는 첨가부를 구비하는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 양이온 교환 처리부가 연속기로 이루어지는, 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 이온 교환막이, 술폰산층과 카르본산층으로 구성된 이층막인, 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치.

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법 및 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치(이하, 단지 「제조 방법」 및 「제조 장치」라고도 함)에 관한 것이다. 본 발명은, 상세하게는, 전해조의 격막에 이온 교환막을 사용하고, 전해조에서 생성한 수소를 제외하는 전해 생성물을 반응조에서 혼합하여 온 사이트(on-site)에서 고농도 차아염소산나트륨 용액을 제조하는 방법 및 장치에 있어서, 이온 교환막의 금속 오염에 의한 열화를 억제하기 위한 기술에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 차아염소산나트륨은 대표적인 표백제나 살균제로서, 상하수의 처리나 배수의 처리 등, 각 방면에서 이용되고 있다. 차아염소산나트륨의 제조 방법으로서, 식염수의 전기분해에 의해 얻어진 염소와 수산화나트륨 수용액을 반응조 내에서 반응시켜 제조하는 방법이나, 염화나트륨 수용액을 무격막 전해조에 있어서 전기분해하여, 무격막 전해조 중에서 차아염소산나트륨을 직접 제조하는 방법이 일반적이다.
- [0003] 후자의 방법에 있어서는, 전해조가 무격막이므로, 생성한 차아염소산나트륨이 음극상에서 식염으로 환원되는 것, 및 생성한 차아염소산나트륨이 양극 산화되어 유효한 산화력이 없는 염소산나트륨으로 변환되어 버리므로, 고농도의 차아염소산나트륨 용액을 얻는 것이 곤란하다. 그러므로, 이 제조 방법을 이용한 차아염소산나트륨의 용도로서는, 발전 플랜트의 열교환물이나 회전 기기(機器)의 축 냉각수, 선박평형수(ballast water) 처리에서의 해수 중의 생물의 성장·부착 방지, 상하수도 처리 및 폐수 처리 등의 고농도가 요구되지 않는 것이 일반적이다.
- [0004] 한편, 전자(前者)의 제조 방법이 적용되는 용도로서는, 식염 전해 플랜트에서의 일반적인 고농도 차아염소산나트륨의 제조 방법이 대표적이다. 식염 전해 플랜트에 있어서는, 안정적이고 또한 고효율의 플랜트 조업을 유지하기 위하여, 원료염이나 원료수에 포함되는 금속 불순물이나 불필요한 음이온을 고도로 제거하는 염수 정제 시스템이나, 전해 후에 농도가 저하된 식염수를 재이용하기 위해 전해 후의 염수에 포함되는 차아염소산 및 염소산을 분해 제거하고 재정제하는 시스템이 필수적이며, 설비가 대규모인 것으로 된다.
- [0005] 식염 전해 플랜트의 주목적은, 차아염소산나트륨의 제조가 아니라, 공업적으로 용도가 많은 수산화나트륨 및 염소 가스의 제조이며, 석유 화학 단지에 포함되는 플랜트인 경우가 많고, 수산화나트륨 환산으로 연간 수만톤~수십만톤을 제조하는 대규모 플랜트가 많다. 식염 전해 플랜트의 수는, 고농도 차아염소산염을 필요로 하는 정수장 등의 수와 비교하여 압도적으로 적으므로, 상수의 멸균에 필요한 염소 가스 또는 차아염소산염을, 정수장까지 수송하여 저장할 필요가 생긴다. 그러므로, 저장 설비로부터의 액 누출 등에 의한 인적 재해나 환경 파괴의 위험성을 항상 내포하는 것으로 되어 있다. 특히, 염소 가스에 대해서는, 수송에 사용하는 탱크로리의 교통 사고에 의해 환경에 비산하는 큰 사고가 각국에서 발생하고 있어, 염소 가스의 수송에 관한 법률을 엄격화하는 움직임이 활발해지고 있다.
- [0006] 이와 같은 상황 아래에서, 정수장 등의 차아염소산나트륨 이용 시설에 소형의 차아염소산나트륨 제조용의 전해장치를 설치하여, 필요할 때 필요한 양의 차아염소산나트륨을 제조하는 온 사이트형 고농도 차아염소산염의 제조 방법이 제안되고 있다.
- [0007] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 이온 교환막에 의해 양극실과 음극실로 구획한 이온 교환막 전해조에 있어서, 양극실에서 알칼리 금속 염화물 수용액을 전기분해하여, 전기분해에 의해 농도가 저하된 알칼리 금속 염화물 수용액을 음극실에 도입하여 음극실 중의 알칼리 금속 수산화물의 농도를 일정하게 유지하고, 또한 이 음극액을 전해조의 외측에 설치한 반응조에, 양극실에서 발생된 염소와 함께 도입하여 고농도 차아염소산염을 제조하는 것이 제안되고 있다.
- [0008] 또한, 특허문헌 2에는, 이온 교환막에 의해 양극실과 음극실로 구획된 전해조의, 양극실에 알칼리 금속 염화물 수용액, 음극실에 순수를 공급하여 전기분해를 행하고, 전기분해 후의 양극실 내의 양극액 및 생성 염소 가스, 및 음극실 내의 생성 알칼리 금속 수산화물 수용액을 반응조에 도입하여 차아염소산염을 제조함에 있어서, 이온 교환막으로서, 식염 또는 염화칼륨 전해용의 고농도 가성(苛性) 알칼리 생성용 이온 교환막을 사용하고, 또한 반응조에 도입하기 전의 양극액 또는 알칼리 금속 수산화물 수용액, 또는, 반응조에 도입된 양극액, 염소 가스 및 알칼리 금속 수산화물 수용액의 혼합물에 대하여, 물을 첨가하는 기술이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본공개특허 평5-179475호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 제2013-96001호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 상기 특허문헌 1, 2에 기재된 방법은, 모두 식염 전해 플랜트에서 차아염소산염을 제조할 때 필수적인, 전해 후에 농도가 저하된 식염수에 포함되는 용존 염소 및 차아염소산의 제거 공정을 배제하는 것을 달성한 것이며, 온 사이트 제조 설비에 필요한 시스템의 간이화를 가능하게 하고 있다. 특히, 특허문헌 2에 기재된 방법에 있어서는, 반응조 내에서의 알칼리염 석출 방지를 위해, 물 첨가, 및 전해조에서의 카르본산층을 포함하는 이층막의 사용에 의해, 고농도 차아염소산나트륨 제조를 위한 개선이 달성되어 있다.
- [0011] 이와 같이, 상기 특허문헌 1, 2에 기재된 기술에 의하면, 고농도 차아염소산염을 간단한 설비에 의해 사용자의 차아염소산염 이용 장소에 있어서 온 사이트 제조하는 것이 가능하지만, 아직 해결해야 할 문제는 남겨져 있다.
- [0012] 즉, 특허문헌 2에 있어서는, 고농도 차아염소산염을 생성하기 위하여, 전해조에 있어서 고전류 효율을 실현할 수 있는 이층막을 이용하고 있다. 이 이층막은, 식염 전해 플랜트에 있어서 염소 및 수산화나트륨을 고효율로 제조하는 것을 목적으로 개발된 이온 교환막이며, 이온 교환기로서 숄폰산기를 구비한 숄폰산층과, 카르본산기를 구비한 카르본산층을 맞붙인 구조를 가지고 있다. 음극실측을 향하여 배치된 카르본산층은, 저전류 효율의 주원인인 고농도 수산화나트륨의 음극실로부터 양극실로의 확산 현상을 억제하는 기능을 가지고, 고전류 효율을 실현하기 위해서는 반드시 필요한 부재이다.
- [0013] 그러나, 이층막은, 염수 중에 포함되는 금속 불순물, 특히, 칼슘 이온이나 마그네슘 이온의 농도가 높은 경우에는, 막의 내부나 음극측의 표면에서 난용성 물질의 석출이나 이온 교환기의 폐색이 발생하기 쉽고, 현저한 경우에는 이층막의 박리가 생겨, 결과로서 전류 효율의 저하나 막저항의 증가를 초래하고, 차아염소산나트륨 제조 장치의 중요한 구성 요소인 전해조의 성능을 저하시킨다.
- [0014] 전술한 바와 같이, 식염 전해 플랜트에 있어서는, 금속 불순물을 제거하는 고도의 염수 정제 시스템, 및 전해 후에 농도가 저하된 식염수를 재이용하기 위한 전해 후의 염수에 함유되는 차아염소산 및 염소산을 분해 제거하고 염수 농도를 복귀시키는 시스템을 반드시 구비하고 있고, 설비가 대규모로 되고, 또한 장치 운영에 있어서 소비되는 화학 물질이나 관리 공정수가 많아지지만, 이 염수 정제 시스템은, 이 이층막의 열화를 억제하고, 식염 전해 플랜트를 안정적으로 장기간, 고효율로 가동시키기 위해 필수적인 설비이다.
- [0015] 그러나, 특허문헌 2는, 간이한 구성으로 이루어지는 온 사이트형의 차아염소산염의 제조 방법에 관련된 것이므로, 특허문헌 2에는, 이와 같은 이층막 보호를 위한 금속 불순물 제거의 방법에 대해서는, 특별히 기재되어 있지 않다. 한편, 온 사이트형의 차아염소산염 제조 장치에 있어서도, 이온 교환막, 특히, 이층막을 격막에 이용하는 경우에는, 적어도 원료수나 원염(原鹽)에 포함되는 칼슘 이온 및 마그네슘 이온의 제거를 행하지 않으면, 전해조의 고효율 운전은 행해지지 않고, 식염 전해 플랜트의 경우와 마찬가지로 빈번한 정지와 유지보수를 초래하는 원인으로 된다. 다만, 온 사이트에서 가동되는 고농도 차아염소산염 제조 장치에 있어서는, 설비가 간이한 것이 큰 이점으로 되므로, 식염 전해 시스템의 염수 정제 기구(機構)와 같은 대규모의 시스템의 설치는 피하고 싶은 사항이다.
- [0016] 또한, 온 사이트형 차아염소산나트륨 제조 장치의 경우, 설치되는 장소나 환경도 다양하므로, 염수의 원료인 원료수나 원염에 대해서도 품질 관리가 충분하지 않고, 불순물을 다량으로 포함하는 것이 장치에 공급되는 것은 정상적인 상태다.
- [0017] 따라서, 이들 원료수나 원염으로부터 가져오게 되는 불순물의 문제가 해결되고, 차아염소산나트륨 용액을 고효율로, 또한, 초기 비용 및 운전 비용을 억제하여, 온 사이트에서 제조하기 위한 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법 및 제조 장치를 제공하는 것이 본 특허의 과제이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 전해조에 공급하는 염수를 제조하는 프로세스를 개량함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0019] 즉, 본 발명의 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법은, 차아염소산나트륨 용액의 사용 시설의 근방에서, 온 사이트에서 차아염소산나트륨 용액을 제조하는 방법으로서,
- [0020] 이온 교환막에 의해 양극실과 음극실로 구획된 전해조의, 해당 양극실에 염화나트륨 수용액인 2차 염수를 공급

하고, 전기분해 후의 해당 양극실 내의 양극액 및 생성 염소 가스, 및 해당 음극실 내의 생성 수산화나트륨 수용액을 반응조에 도입하여, 해당 반응조 내에서의 양극액, 염소 가스 및 음극액인 생성 수산화나트륨 수용액의 반응에 의해 차아염소산나트륨 용액을 제조함에 있어서,

- [0021] 원료수를, 양이온 교환 수지로 처리하여 정제수를 생성하는 양이온 교환 공정과,
- [0022] 상기 정제수에 대하여, 염화나트륨이 주성분인 원염을 용해하여 1차 염수를 생성하는 1차 염수 생성 공정과,
- [0023] 상기 1차 염수 중에서의 침전 내지 부유물의 유무를 확인하기 위한 검사를 행하는 검사 공정과,
- [0024] 상기 1차 염수 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있지 않으면 킬레이트 처리를 행하고, 상기 1차 염수 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있으면 산 성분을 첨가하여 침전 내지 부유물을 용해시킨 후에 킬레이트 처리를 행하여, 상기 2차 염수를 생성하는 킬레이트 처리 공정
- [0025] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0026] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상기 양이온 교환 공정에 있어서 연수기를 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상기 이온 교환막으로서, 술폰산층과 카르본산층으로 구성된 이층막을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상기 킬레이트 처리 공정에 있어서, 상기 산 성분으로서 염산을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 산 성분으로서 이산화탄소를 포함하는 공기를 사용하는 것도 바람직하다.
- [0028] 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상기 원료수로서, 경도(硬度) 10~500mg/l인 것을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상기 검사 공정에서의 검사 수단으로서, 육안에 의한 관찰, 레이저 광산란법 및 SS 농도 측정 중 어느 하나를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치는, 이온 교환막에 의해 양극실과 음극실로 구획되고, 염화나트륨 수용액인 2차 염수가 공급되는 전해조와, 전기분해 후에서의 해당 양극실 및 해당 음극실 내의 생성물이 도입되는 반응조를 구비하고, 차아염소산나트륨 용액의 사용 시설의 근방에 배치되어, 해당 반응조 내에서의 반응에 의해, 온 사이트에서 차아염소산나트륨 용액을 제조하는 장치로서,
- [0030] 원료수를 양이온 교환 수지로 처리하여 정제수로 하는 양이온 교환 처리부와,
- [0031] 상기 정제수에 대하여, 염화나트륨이 주성분인 원염을 용해하여 1차 염수를 생성하는 1차 염수 생성부와,
- [0032] 상기 1차 염수에 대하여 킬레이트 처리를 행하는 킬레이트 처리부
- [0033] 를 포함하는 염수 제조 유닛을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0034] 본 발명의 제조 장치에 있어서는, 상기 1차 염수 생성부와, 상기 킬레이트 처리부 사이에, 상기 1차 염수 중에서의 침전 내지 부유물의 유무를 확인하기 위한 검사를 행하는 검사부를 구비하는 것으로 할 수 있다. 이 경우, 상기 검사부로서는, 레이저 광산란 측정 장치 또는 SS 농도 측정 장치를 구비한 것으로 할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명의 제조 장치에 있어서는, 상기 1차 염수 생성부와, 상기 킬레이트 처리부 사이에, 상기 1차 염수에 대하여 산 성분을 첨가하는 첨가부를 구비하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 본 발명의 제조 장치에 있어서는, 상기 양이온 교환 처리부가 연수기로 이루어지는 것으로 할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 장치에 있어서는, 상기 이온 교환막이 술폰산층과 카르본산층으로 구성된 이층막인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 의하면, 원료수나 원염으로부터 가져오는 불순물의 문제를 해결하여, 차아염소산나트륨 용액을 고효율로, 또한, 초기 비용 및 운전 비용을 억제하여, 온 사이트에서 제조하기 위한 차아염소산나트륨 용액의 제조 방법 및 제조 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] [도 1] 본 발명의 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치의 일례의 주요부를 나타내는 장치 구성도이다.
- [도 2] 본 발명에 관련된 2차 염수의 제조 공정의 흐름을 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 본 발명의 실시형태를, 도면을 참조하면서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명은, 차아염소산나트륨 용액의 사용 시설의 근방에서, 온 사이트에서 차아염소산나트륨 용액을 제조하는 방법 및 장치의 개량에 관한 것이다. 본 발명에 있어서는, 이온 교환막에 의해 양극실과 음극실로 구획된 전해조의, 양극실에 염화나트륨 수용액인 2차 염수를 공급하고, 전기분해 후의 양극실 내의 양극액 및 생성 염소 가스, 및 음극실 내의 생성 수산화나트륨 수용액을 반응조에 도입하여, 반응조 내에서의 양극액, 염소 가스 및 음극액인 생성 수산화나트륨 수용액의 반응에 의해 고농도의 차아염소산나트륨 용액을 제조한다.
- [0041] 도 1에, 본 발명의 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치의 일례의 주요부의 장치 구성도를 나타낸다. 도시하는 제조 장치는, 이온 교환막(1)에 의해 양극실(2)과 음극실(3)로 구획되고, 염화나트륨 수용액인 2차 염수(4)가 공급되는 전해조(10)와, 전기분해 후에서의 양극실(2) 및 음극실(3) 내의 생성물이 도입되는 반응조(18)를 구비하고, 차아염소산나트륨 용액의 사용 시설 근방에 배치되어, 반응조(18) 내에서의 반응에 의해 온 사이트에서 고농도의 차아염소산나트륨 용액(12)을 제조하는 것이다.
- [0042] 본 발명은, 양극실에 공급하는 염화나트륨 수용액으로서의 2차 염수를 원료수로부터 제조함에 있어서, 이하의 일련의 공정을 경과하는 점에 특징을 가진다. 이와 같은 일련의 공정을 이용함으로써, 칼슘 및 마그네슘이 제거된 2차 염수가 생성되므로, 순수 제조 장치나 여과조 등의 대규모인 설비를 요하지 않아 이온 교환막의 열화를 억제할 수 있고, 차아염소산나트륨 용액을 고효율로, 또한, 초기 비용 및 운전 비용을 억제하여, 온 사이트에서 장기간 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0043] 도 2에, 본 발명에 관련된 2차 염수의 제조 공정의 흐름의 설명도를 나타낸다. 본 발명에 있어서는, 예를 들면 도 1에 나타낸 바와 같은 차아염소산나트륨 용액의 제조 장치의 주요부에 병설하여, 원료수로부터 2차 염수를 제조하는 염수 제조 유닛을 설치함으로써, 온 사이트에서 사용 가능한 컴팩트한 제조 플랜트로 할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명에 관련된 염수 제조 유닛은, 원료수(A)를 양이온 교환 수지(B)로 처리하여 정제수(5)로 하는 양이온 교환 처리부와, 얻어진 정제수(5)에 대하여, 염화나트륨이 주성분인 원염(D)을 용해하여 1차 염수(E)를 생성하는 1차 염수 생성부와, 1차 염수(E)에 대하여 킬레이트 처리를 행하는 킬레이트 처리부를 기본 구성으로서 포함하는 것이다.
- [0044] 보다 상세하게는, 본 발명에 있어서는, 원료수(A)로부터 2차 염수(4)를 제조함에 있어서, 원료수(A)를 양이온 교환 수지(B)로 처리하여 정제수(5)를 생성하고(양이온 교환 공정), 이 정제수(5)에 대하여, 염화나트륨이 주성분인 원염(D)을 용해하여 1차 염수(E)를 생성하고(1차 염수 생성 공정), 1차 염수(E) 중에서의 침전 내지 부유물의 유무를 확인하기 위한 검사를 행한 후(검사 공정), 1차 염수(E) 중 에 침전 내지 부유물이 포함되어 있지 않으면 그대로 킬레이트 처리를 행하고, 1차 염수(E) 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있으면 산 성분을 첨가하여 침전 내지 부유물을 용해시킨 후에 킬레이트 처리를 행하여, 2차 염수(4)를 생성한다(킬레이트 처리 공정). 그 후, 생성한 2차 염수(4)를 전해조(10)의 양극실(2)에 공급하여, 차아염소산나트륨의 제조에 제공한다.
- [0045] 이하, 상기 각 공정에 대하여, 상세하게 설명한다.
- [0046] [양이온 교환 공정]
- [0047] 전술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 먼저, 원료수(A)를 양이온 교환 수지(B)로 처리하여, 정제수(5)를 생성한다. 이 공정에 의해, 원료수(A) 중에 포함되는 칼슘 이온, 마그네슘 이온 및 기타의 중금속 이온을 흡착 제거하여, 나트륨 이온이나 수소 이온과 교환함으로써, 원료수(A)보다 경도가 저하된, 연수인 정제수(5)를 얻을 수 있다. 그리고, 원료수(A) 중의 금속 이온의 반대 이온(counter ion)은 주로 탄산수소 이온이나 염화물 이온이지만, 이 때, 이들은 제거되지 않고 정제수(5) 중에 잔류한다.
- [0048] 본 발명에 있어서 사용하는 원료수(A)로서는, 차아염소산나트륨 용액의 사용 시설 근방의, 온 사이트에서의 제조 장소에서 입수 가능한 수돗물이나 우물물(지하수), 공업용수 등을 사용할 수 있다. 이들은 많은 경우, 칼슘 이온이나 마그네슘 이온을 탄산수소염으로서 포함하고 있고, 그 대략의 농도는 경도로 알 수 있지만, 일반적으로 일본에서는 연수라고 불리고 있는 수돗물이라도, 많은 경우, 칼슘이나 마그네슘이 수십mg/l 정도 포함되어 있고, 경수라면 100mg/l를 초과하는 경우도 있다. 본 발명에 있어서, 원료수(A)로서는, 구체적으로는, 예를 들면 경도가 10~500mg/l인 것을 사용할 수 있고, 10~300mg/l인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 한편, 전해조에 사용하는 이온 교환막을 안정된 성능으로 장기간 사용하기 위해서는, 전해조에 공급하는 2차 염

수 중의 금속 이온은, 일반적으로 1.3mg/l 이하일 필요가 있고, 이층막을 사용하는 경우에는 0.1mg/l 이하일 필요가 있다. 이 점에서, 본 발명에 있어서, 상기 양이온 교환 공정 후의 정제수(5)의 정도로서는, 0~3.3mg/l인 것이 바람직하고, 0~0.3mg/l인 것이 보다 바람직하다.

[0050] 상기 양이온 교환 공정에 있어서 사용하는 양이온 교환 수지(B)로서는, 특별히 제한은 없고, Na형이라도 되고 H형이라도 되지만, 본 발명에 있어서는, 후술하는 킬레이트 처리 공정에 있어서, 1차 염수(E)의 pH를 약산성에서 중성으로 할 필요가 있으므로, pH 조정을 위한 알칼리 첨가량을 저감할 수 있는 Na형이 바람직하다.

[0051] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 양이온 교환 공정을 행하기 위한 양이온 교환 처리부로서, 양이온 교환 수지 단독이 아니라, 양이온 교환 수지를 이용한 연수기를 사용할 수도 있다. 양이온 교환 수지의 열화 시의 재생에 대해서는, 열화된 양이온 교환 수지를 신규한 양이온 교환 수지로 교환하는 방법이라도 되지만, 연수기를 사용하는 경우에는, 연수기에 부착되어 있는 재생 기구 및 염을 사용하여 재생하는 방법을 이용해도 된다. 그리고, 일반적으로, 연수기를 사용하여 칼슘 이온이나 마그네슘 이온을 나트륨 이온으로 교환하면, pH는 상승한다.

[0052] [1차 염수 생성 공정]

[0053] 본 발명에 있어서는, 다음으로, 얻어진 정제수(5)에 대하여, 염화나트륨이 주성분인 원염(D)을 용해하여, 실온에서의 포화 염수인 1차 염수(E)를 생성한다. 정제수(5)에 대한 원염(D)의 용해는 염 용해조(C)에 있어서 행할 수 있다.

[0054] 원염(D)으로서, 천일염 및 암염 중 어느 것을 사용해도 된다. 이들 원염을 원료로서 사용하여 정제를 더 행하고, 칼슘 이온이나 마그네슘 이온 등의 금속 불순물을 어느 정도 제거한 정제염을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 다만, 정제염이라도 보관 상태에 따라서는 강우 등에 의해 환경으로부터 불순물을 새롭게 받아들이는 경우도 있으므로, 본 발명에 관련된 불순물의 제거 처리는 필수적이다.

[0055] 여기에서, 양이온 교환 수지 처리 후의 정제수(5)에는, 양이온으로서 나트륨 이온 및 수소 이온이 포함되어 있지만, 음이온으로서 원료수에 원래 포함되어 있었던 탄산수소 이온이나 염화물 이온 등도 포함되어 있다. 또한, 원염(D)에는, 염화나트륨 외에도, 주로 칼슘이나 마그네슘의 염화물이 포함되어 있고, 칼슘 이온이나 마그네슘 이온으로서 용해한다. 이층막의 성능 보호의 관점에서, 이들을 제거할 필요가 있고, 온 사이트형이므로 간이한 방법일 필요가 있다.

[0056] 1차 염수(E) 중의 칼슘 이온 및 마그네슘 이온의 반대 이온으로서, 염화물 이온뿐만 아니라, 원료수(A)로부터 가져오게 된 탄산수소 이온도 공존하고 있다. 탄산수소 이온은 칼슘 이온이나 마그네슘 이온을 다량으로 용해하는 특성을 가지므로, 탄산수소 칼슘이나 탄산수소 마그네슘으로서 1차 염수(E)에 용해한 형태로 후술하는 킬레이트 처리 공정에 공급할 수 있으면, 킬레이트제에 의해 이들 양이온은 제거된다.

[0057] 그러나, 원료수(A)의 pH나 원염(D)의 용해 직후의 1차 염수(E)의 pH가 약알칼리~알칼리였을 경우, 액중(液中)에 용해되어 있었던 탄산수소 칼슘이나 탄산수소 마그네슘은, 화학 평형에 의해 난용성의 탄산칼슘이나 탄산마그네슘으로 되고, 침전으로서 석출될 가능성이 높다. 침전으로 된 탄산칼슘이나 탄산마그네슘은 킬레이트제로 제거되지 않고 침전인 채로 전해조에 공급된다. 일반적으로 양극실 전해액은 약산성이므로, 이들 침전은 재용해되어 이온으로서 이층막에 도달하고, 저전류 효율이나 높은 셀 전압을 발생시켜, 차아염소산 제조 장치의 성능 저하나 정지 트러블의 원인으로 된다.

[0058] 정제수(5)에 원염(D)을 용해시켰을 때 얻어지는 1차 염수(E)의 액성은, 원염(D)의 조성이나 원료수(A) 중의 다양한 불순물에 영향을 받으므로, 제각각이다. 원료수(A)에 포함되는 칼슘 및 마그네슘의 농도나, 그에 대응하는 탄산수소 이온의 농도, 원염(D) 중의 칼슘 및 마그네슘의 농도, 기타의 성분과의 관계나 온도 등에 의해, 탄산염 침전이 생성되는 pH 등의 액성 조건은 변화한다. 따라서, 1차 염수(E)의 생성 시에 탄산염 침전의 생성을 방지하기 위해서는, 원료수(A)나 원염(D)마다 1차 염수(E)를 관찰·검사하고, 그 후의 처리를 판단할 필요가 있다.

[0059] 그래서, 본 발명에 있어서는, 1차 염수 생성 공정 후에, 얻어진 1차 염수(E) 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있는지의 여부를 확인하기 위한 검사를 행한다.

[0060] [검사 공정]

[0061] 상기 검사 공정에서의 검사 수단으로서, 1차 염수(E) 중의 침전 내지 부유물의 유무를 일정한 정밀도로 확인할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 검사 수단으로서, 구체적으로는, 예를 들면 육안에 의한 관찰, 레이저 광산란법, SS(부유 물질(suspended solids) 또는 현탁 물질(suspended substance)) 농도 측정, 탁도 측

정, 색도 측정 등의 방법을 이용할 수 있다.

[0062] 실제의 검사 공정은, 예를 들면 제조 장치에 있어서, 1차 염수 생성부와, 킬레이트 처리부 사이에, 1차 염수 중에서의 침전 내지 부유물의 유무를 확인하기 위한 검사를 행하는 검사부를 설치하여, 실시할 수 있다. 이 검사부로서는, 예를 들면 레이저 산란광 측정 장치 또는 SS 농도 측정 장치 등의 기계적 검사 수단을 포함하는 것으로 할 수 있다. 또는, 염 용해조(C)에 감시창을 설치하는 등, 1차 염수(E)를 육안으로 관찰함으로써, 간이하게 검사를 행할 수도 있다.

[0063] [킬레이트 처리 공정]

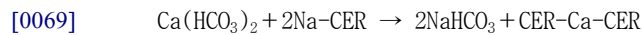
[0064] 본 발명에 있어서는, 상기 검사 공정에 있어서, 1차 염수(E) 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있는 것이 확인된 경우에는, 1차 염수(E) 중에 산 성분을 첨가하여 침전 내지 부유물을 용해시킨 후에, 또는, 1차 염수(E) 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있지 않은 것이 확인된 경우에는 그대로, 1차 염수(E)에 대하여 킬레이트 처리를 행하여, 2차 염수(4)를 생성한다. 1차 염수(E)에 대하여 킬레이트 처리를 행함으로써, 원염(D)으로부터 가져온 칼슘 이온 및 마그네슘 이온을 1차 염수(E) 중으로부터 제거하여, 청정한 2차 염수(4)를 생성할 수 있다. 1차 염수(E)의 킬레이트 처리는 킬레이트조(chelate tank)(F)에 있어서 행할 수 있다.

[0065] 원염(D)은, 그 포함되는 불순물에 의해, 1차 염수(E)를 알카리성으로 경우도 있고, 그 정도는 원염(D)에 따라 상이하다. 원료수(A)에 탄산수소 이온이 많이 포함되는 경우에는, 원염(D)의 용해 시에 탄산염 침전이 발생하기 쉽다. 따라서, 이와 같은 경우에는, 킬레이트 처리 공정에 앞서, 1차 염수(E)를 약산성~중성으로 조정하여, 탄산염 침전을 용해하는 것이 바람직하고, 특히 전술한 바와 같이, 1차 염수(E) 중에 부유물이나 침전이 존재하는 것을 확인한 후에, 산 성분을 첨가하여 1차 염수(E)의 액성을 약산성~중성으로 함으로써, 부유물이나 침전을 용해한다. 따라서, 본 발명에 있어서는, 1차 염수(E)의 pH를 pH계로 측정하여, pH가 약산성~중성의 경우에는 그대로 킬레이트 처리를 행하고, pH가 알카리성인 경우에는, 1차 염수(E)의 pH를 산 성분의 첨가에 의해 약산성~중성으로 조정한 후에, 킬레이트 처리를 행하는 것이라도 된다.

[0066] 본 발명에 있어서, 1차 염수(E) 중에 침전 내지 부유물이 포함되어 있는 것이 확인된 경우에, 이 침전 내지 부유물을 용해시키기 위해 1차 염수(E) 중에 첨가하는 산 성분으로서, 침전 내지 부유물을 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 불순물을 발생시키지 않는 것이 바람직하다. 이와 같은 산 성분으로서, 구체적으로는, 예를 들면 염산, 특히 농도가 낮은 염산 등을 사용할 수 있다. 또한, 산 성분으로서, 이산화탄소를 포함하는 공기를 사용해도 된다. 1차 염수(E)에 대하여 공기 폭기(曝氣)나 공기 접촉을 실시함으로써, 공기 중의 이산화탄소를 1차 염수(E)에 용해시켜 pH를 저하시키고, 1차 염수(E)를 약산성으로 하는 것도, 부유물이나 침전을 용해하는 것에 효과가 있다. 실제의 산 성분의 첨가는, 예를 들면 1차 염수 생성부와 킬레이트 처리부 사이에 검사부를 설치하는 경우에는 검사부와 킬레이트 처리부 사이에, 1차 염수(E)에 대하여 산 성분을 첨가하기 위한 첨가부를 설치함으로써, 실시할 수 있다.

[0067] 본 발명에 있어서는, 필요에 따라 산 성분의 첨가에 의한 저pH화에 의해 부유물이나 침전을 용해 제거한 후에 1차 염수(E)를 킬레이트 처리하고, 포함되는 칼슘 이온 및 마그네슘 이온을 흡착 제거하여 나트륨 이온과 교환하는 것에 의해 생성된 2차 염수(4)를 전해조에 공급한다. 이로써, 이온 교환막의 열화를 억제하여, 온 사이트에서 장기에 걸쳐 안정적으로 차아염소산나트륨의 제조를 행하는 것이 가능해진다.

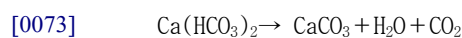
[0068] 여기에서, 양이온 교환 수지에 의한 칼슘 이온과 나트륨 이온의 교환 반응은, 하기 식과 같다.



[0070] 원염(D)의 용해 시에서의 칼슘 이온의 탄산수소염화 반응은, 하기 식과 같다.



[0072] 탄산칼슘 침전의 생성 반응은, 하기 식과 같다.



[0075] 다음으로, 본 발명에서의 고농도 차아염소산나트륨 용액의 제조 공정에 대하여 설명한다. 먼저, 도 1에 나타낸 제조 장치에 있어서, 이온 교환막(1)에 의해 양극실(2)과 음극실(3)로 구획된 전해조(10)의, 양극실(2)에 상기에서 생성한 2차 염수(4)를 공급하고, 또한 음극실(3)에 정제수(5)를 공급하여, 전기분해를 행한다. 그 후, 전

기분해 후의 양극실(2) 내의 양극액(6) 및 생성 염소(Cl₂) 가스(7), 및 음극실(3) 내의 생성 수산화나트륨 수용액(8)을 반응조(18)에 도입하여, 반응조(18) 내에서의 양극액(6), 염소 가스(7) 및 수산화나트륨 수용액(8)의 반응에 의해, 차아염소산나트륨 용액(12)을 제조한다. 여기에서, 양극액(6)이란, 전해 후의, 예를 들면 농도 100g/리터 미만으로 농도가 저하된 염수이다.

[0076] 본 발명에 의하면, 상기 구성에 의해, 고농도의 차아염소산나트륨을, 온 사이트의 컴팩트한 제조 설비에 있어서, 안정적이면서 또한 효율적으로, 저비용으로 제조할 수 있는 것이며, 차아염소산나트륨의 소비 장소에 있어서, 차아염소산나트륨을 용이하게 제조하는 것이 가능해진다. 따라서, 본 발명의 제조 방법 및 제조 장치는, 종래는 온 사이트에서는 얻을 수 없었던 고농도의 차아염소산나트륨을 장기에 걸쳐 안정적으로 얻어지는 점에 특징을 가지는 것이다.

[0077] 본 발명에 있어서, 전해조(10)에서의 이온 교환막(1)으로서는, 어떠한 것을 사용해도 되지만, 술포산층과 카르본산층으로 구성된 이층막을 사용하는 것이 바람직하다. 이온 교환막(1)으로서, 전술한 바와 같이 금속 불순물에 의한 열화가 생기기 쉬운 이층막을 사용하는 경우에, 본 발명은 특히 유용하다.

[0078] 또한, 본 발명에서 사용하는 제조 장치에 있어서, 이온 교환막(1)에 의해 구획된 전해조(10)의 양극실(2)에는, 예를 들면 티탄 등의 금속 기체 상에 백금족 금속의 산화물을 포함하는 전극 촉매 물질의 피복이 형성되어 이루어지는 양극(14)을 설치할 수 있다. 한편, 음극실(3)에는, 니켈이나 스테인레스, 티탄으로 이루어지거나, 또는, 이들 금속에, 수소 과전압을 저하시키고 또한 장기적인 내구성이 우수한 음극 활성 물질의 피복이 형성되어 이루어지는 음극(15)을 설치할 수 있다.

[0079] 또한, 본 발명에 있어서, 염화나트륨 수용액인 2차 염수(4) 및 정제수(5)는 차아염소산나트륨의 목적 생성량에 따라, 농도 및 유량을 제어하면서, 전해조(10)에 공급할 수 있다. 음극실(3)의 상부로부터는, 생성된 수산화나트륨 수용액(8) 및 수소 가스(9)가 인출되고, 이 중 수산화나트륨 수용액(8)은 반응조(18)에 공급되고, 수소 가스(9)는 외부로 배출된다. 또한, 양극실(2)의 상부로부터는, 전기분해에 의해 농도가 저하된 염수로 이루어지는 양극액(6)과, 염소 가스(7)가 인출되고, 각각 반응조(18)에 공급된다.

[0080] 반응조(18)에서는, 염소와 수산화나트륨이 반응하여, 차아염소산나트륨 용액(12)이 생성된다. 여기에서, 반응조(18)로부터 인출한 차아염소산나트륨 용액(12)은, 제품으로서 인출하고, 또한 펌프(16)에 의해 냉각 장치(17)에 공급하여 냉각한 이후, 반응조(18)에 순환시킴으로써, 전해조의 온도 상승을 방지하고, 또한 생성한 차아염소산나트륨의 분해를 방지할 수 있다.

[0081] 본 발명에 있어서는, 유효 염소 농도 5%~13%의 차아염소산나트륨 용액을 100kg/일~3000kg/일의 제조량으로 제조하는 것이 가능하다.

[0082] <실시예>

[0083] 이하, 본 발명을, 실시예를 이용하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0084] 이하에 나타내는 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 2차 염수를 이용하여, 도 1에 나타난 제조 장치에서, 차아염소산나트륨의 제조를 행하였다. 차아염소산나트륨 제조 장치에 탑재한 전해조(10)의 전해 면적은 100cm²로 하고, 흐르게 하는 전류는 40A로 하였다. 또한, 양극실(2)과 음극실(3)을 칸막이하는 이온 교환막(1)으로서는, 식염 전해 용도로 널리 사용되고 있는 듀폰(주) 제조의 나피온(등록상표) N2030(술포산층과 카르본산층으로 구성된 이층막)을 사용하였다.

[0085] (실시예 1)

[0086] 원료수로서, 경도 60mg/l(Ca 환산으로 24mg/l)의 오키야마현 다마노시 수돗물을 사용하였다. 원료수의 pH는 7.0이었다. 이것을 양이온 교환 수지(오르가노(주) 제조, 엠버라이트 IR120B)에 투과시켜, 정제수를 얻었다. 이 정제수의 pH는 7.4였다. 이것에, 원염으로서의 나쿠루 N(나이카이 염업(주) 제조)을 280g/l로 되도록 용해시켜, 염수(1차 염수)를 생성하였다. 이 1차 염수의 pH는 7.9였다.

[0087] 1차 염수를 정지(靜置)한 후, 그 상청액을 유리 비이커에 취하여, 육안으로 관찰을 행하고, 또한 암실 중에서, 레이저 조사 장치(Limate Corporation 제조)를 이용하여 레이저광(파장 630~680nm)을 조사하여 산란광을 관찰한 바, 액중에 약간 광로를 볼 수 있고, 액중에 고형물의 생성이 거의 없는 1차 염수가 얻어졌다고 판단되었다. 흡광도계(도아 DKK(주) 제조, HACH DR5000)를 이용한 측정에서는, 탁도는 0mg/l, Ca 농도는 78mg/l였다. 이 1차 염수를 킬레이트 처리하고(미쓰비시 케미컬(주) 제조, CR-11 Na형 SV 4.2h-1), 액중에 고형물이 없는 2차 염수

를 얻었다. 이 2차 염수의 탁도는 0mg/l, Ca 농도는 11 μg/l이고, 전해조에 공급하기 위해 적절한 2차 염수였다.

[0088] 이 2차 염수를 전해 셀에 공급하여 전해를 행하고, 2주일 후에 전해 셀을 해체하여 음극 표면 및 이온 교환막의 음극측 표면을 관찰했지만, 부착물은 인지되지 않았다.

[0089] (비교예 1)

[0090] 원료수로서, Ca 농도가 200mg/l인 모의 경수를 사용하였다. 모의 경수는 2℃로 냉각한 순수에 탄산칼슘을 첨가한 후, 탄산가스를 일주야 버블링하여 탄산칼슘을 용해시킨 액을 여과하여 조제하였다. 모의 경수의 pH는 6.6이었다. 이것을 실온 하에서 양이온 교환 수지(오르가노(주) 제조, 앰버라이트 IR120B)에 투과시켜, 정제수를 얻었다. 정제수의 pH는 8.6이었다. 이것에, 원염으로서의 나쿠루 N(나이카이 염업(주) 제조)을 280g/l로 되도록 용해시켜, 염수(1차 염수)를 생성하였다. 이 1차 염수의 pH는 8.4였다.

[0091] 1차 염수를 정지한 후, 그 상청액을 유리 비이커에 취하여, 육안으로 관찰을 행하고, 또한 암실 중에서, 레이저 조사 장치(Limate Corporation 제조)를 이용하여 레이저광(파장 630-680nm)을 조사하여 산란광을 관찰한 바, 액중의 부유물에 의해 발생한 산란광에 의해, 액중에 확실한 광로를 볼 수 있고, 육안으로 관찰하더라도, 다소 탁함이 있는 1차 염수가 얻어졌다. 이 1차 염수의 탁도는 11mg/l, Ca 농도는 180mg/l였다. 이 1차 염수를 그대로 킬레이트 처리한 바(미쓰비시 케미컬(주) 제조, CR-11 Na형 SV 4.2h-1), 1차 염수와 마찬가지로 다소 탁함이 있는 2차 염수를 얻었다. 이 2차 염수의 탁도는 7mg/l, Ca 농도는 200 μg/l였다. 이 2차 염수에 염산을 첨가하여 진탕한 후, Ca 농도를 측정하면, Ca 농도는 18mg/l이고, 2차 염수에는 많은 Ca가 포함되어 있었다.

[0092] 이 2차 염수를 전해 셀에 공급하여 전해를 행하고, 2시간 후에 전해 셀을 해체하여 음극 표면 및 이온 교환막의 음극측 표면을 관찰한 바, 칼슘의 수산화물로 추정되는 백색 부착물을 확인하였다. 또한, 2시간의 전해 동안에, 셀 전압은 0.4V 상승하였다.

[0093] (실시예 2)

[0094] 원료수로서, Ca 농도가 200mg/l인 모의 경수를 사용하였다. 모의 경수는 2℃로 냉각한 순수에 탄산칼슘을 첨가한 후, 탄산가스를 일주야 버블링하여 탄산칼슘을 용해시킨 액을 여과하여 조제하였다. 모의 경수의 pH는 6.6이었다. 이것을 실온 하에서 양이온 교환 수지(오르가노(주) 제조, 앰버라이트 IR120B)에 투과시켜, 정제수를 얻었다. 정제수의 pH는 8.6이었다. 이것에, 원염으로서의 나쿠루 N(나이카이 염업(주) 제조)을 280g/l로 되도록 용해시켜, 염수(1차 염수)를 생성하였다. 1차 염수의 pH는 8.4였다.

[0095] 1차 염수를 정지한 후, 그 상청액을 유리 비이커에 취하여, 육안으로 관찰을 행하고, 또한 암실 중에서, 레이저 조사 장치(Limate Corporation 제조)를 이용하여 레이저광(파장 630-680nm)을 조사하여 산란광을 관찰한 바, 액중에 확실한 광로를 볼 수 있고, 육안으로 관찰하더라도, 다소 탁함이 있는 1차 염수가 얻어졌다. 이 1차 염수의 탁도는 11mg/l, Ca 농도는 180mg/l였다. 이 1차 염수에 염산을 첨가하여, pH 6.0으로 하였다. 염산 첨가 후의 1차 염수는 탁함이 없어지고(탁도4mg/l), 액중에서의 레이저광의 궤적도 대폭으로 미세해졌기 때문에, 이것을 킬레이트 처리하고, 탁함이 없는 2차 염수를 얻었다. 이 2차 염수의 탁도는 0mg/l, Ca 농도는 11 μg/l이고, 전해조에 공급하기 위해 적절한 2차 염수가 얻어졌다.

[0096] 이 2차 염수를 전해 셀에 공급하여 전해를 행하고, 2주일 후에 전해 셀을 해체하여 음극 표면 및 이온 교환막의 음극측 표면을 관찰하였으나, 부착물은 인지되지 않았다.

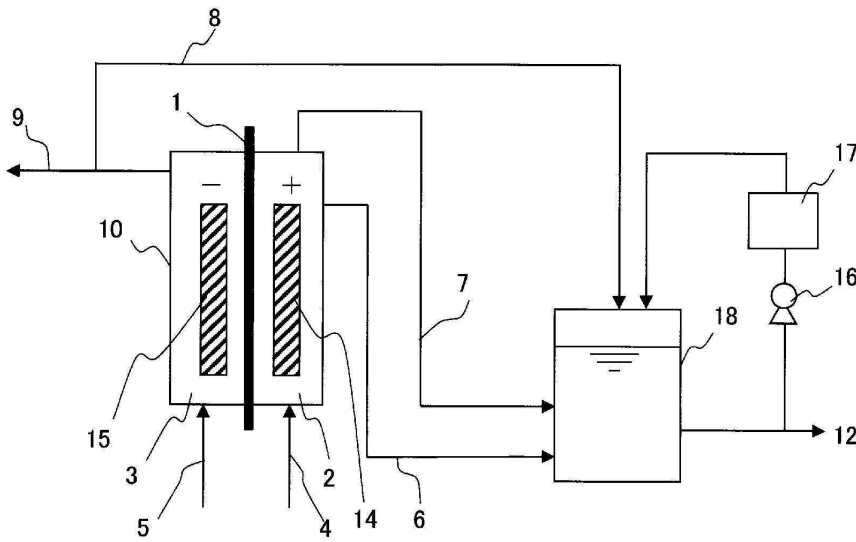
부호의 설명

- [0097] 1: 이온 교환막
- 2: 양극실
- 3: 음극실
- 4: 2차 염수
- 5: 정제수
- 6: 양극액
- 7: 염소 가스

- 8: 수산화나트륨 수용액
- 9: 수소 가스
- 10: 전해조
- 12: 차아염소산나트륨 용액
- 14: 양극
- 15: 음극
- 16: 펌프
- 17: 냉각 장치
- 18: 반응조
- A: 원료수
- B: 양이온 교환 수지
- C: 염 용해조
- D: 원염
- E: 1차 염수
- F: 킬레이트조

도면

도면1



도면2

