(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-331993
(P2007-331993A)
(43)公開日　平成19年12月27日(2007.12.27)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C01D	7/26	(2006.01)	C01D	7/26		4D025
C02F	1/42	(2006.01)	C02F	1/42	E	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 15 頁）

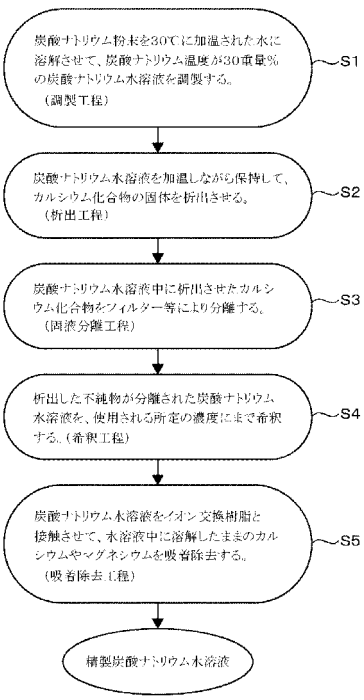
(21)出願番号　特願2006-167323 (P2006-167323)
(22)出願日　平成18年6月16日 (2006.6.16)

(71)出願人　000215615
鶴見曹達株式会社
神奈川県横浜市鶴見区末広町１丁目７番地
(74)代理人　100091513
弁理士　井上　俊夫
(72)発明者　松木　詩路士
神奈川県横浜市鶴見区末広町１－７　鶴見曹達株式会社内

Ｆターム(参考)　4D025 AA10　AB19　BA08　BA22　BB02
BB07　DA10

(54)【発明の名称】アルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法、精製装置及びアルカリ金属炭酸塩溶液

(57)【要約】
【課題】アルカリ金属炭酸塩をロスすることなく、且つ低コストでアルカリ金属炭酸塩に含有されるカルシウム化合物を除去することが可能なアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法、精製装置及びこれらにより精製されたアルカリ金属炭酸塩溶液を提供する。
【解決手段】カルシウム化合物等の不純物を含む炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩を例えば３０℃加温された水に溶解してアルカリ金属炭酸塩の濃度が１５重量%以上（例えば３０重量%）のアルカリ金属炭酸塩溶液を調製する（ステップＳ１）。この水溶液を保持して不純物を析出させ（ステップＳ２）、この不純物をフィルター等で分離することによりアルカリ金属炭酸塩溶液を精製する（ステップＳ３）。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
カルシウム化合物からなる不純物を含むアルカリ金属炭酸塩に関して、アルカリ金属炭酸塩の濃度が１５重量％以上のアルカリ金属炭酸塩溶液を調製する調製工程と、
アルカリ金属炭酸塩が析出しないように当該アルカリ金属炭酸塩溶液を一定時間保持して、アルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解していた不純物を析出させる析出工程と、
析出した不純物とアルカリ金属炭酸塩溶液とを固液分離する固液分離工程と、を含むことを特徴とするアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法。
【請求項２】
析出した不純物を分離したアルカリ金属炭酸塩溶液を水で希釈して、予め決められた濃度のアルカリ金属炭酸塩溶液を製造する希釈工程を更に含むことを特徴とする請求項１に記載のアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法。
【請求項３】
カルシウム化合物からなる不純物を含むアルカリ金属炭酸塩に関して、アルカリ金属炭酸塩の濃度が１５重量％以上のアルカリ金属炭酸塩溶液を調製する調製工程と、
アルカリ金属炭酸塩が析出しないように当該アルカリ金属炭酸塩溶液を一定時間保持して、アルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解していた不純物を析出させる析出工程と、
不純物の析出したアルカリ金属炭酸塩溶液を水で希釈して、予め決められた濃度のアルカリ金属炭酸塩溶液を製造する希釈工程と、
析出した不純物とアルカリ金属炭酸塩溶液とを固液分離する固液分離工程と、を含むことを特徴とするアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法。
【請求項４】
析出した不純物を分離したアルカリ金属炭酸塩溶液をイオン交換樹脂と接触させて、このアルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解している不純物を吸着除去する吸着工程を更に含むことを特徴とする請求項１ないし３のいずれか一つに記載のアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法。
【請求項５】
前記調製工程におけるアルカリ金属炭酸塩溶液の濃度は、アルカリ金属炭酸塩の飽和溶解度に対して６０％以上、飽和溶解度未満の量のアルカリ金属炭酸塩が溶解している濃度であることを特徴とする請求項１ないし４のいずれか一つに記載のアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法。
【請求項６】
前記アルカリ金属炭酸塩は、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムであることを特徴とする請求項１ないし５のいずれか一つに記載のアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法。
【請求項７】
請求項１ないし６のいずれか一つに記載のアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法により精製されたアルカリ金属炭酸塩溶液。
【請求項８】
カルシウム化合物からなる不純物を含んだアルカリ金属炭酸塩粉末を供給するための供給手段と、
この供給手段から供給されたアルカリ金属炭酸塩粉末を水に溶解させて、アルカリ金属炭酸塩の濃度が１５重量％以上のアルカリ金属炭酸塩溶液を調製するための溶解槽と、
アルカリ金属炭酸塩が析出しないように当該アルカリ金属炭酸塩溶液を保持して、アルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解していた不純物を析出させるための析出槽と、
析出した不純物とアルカリ金属炭酸塩溶液とを固液分離するための固液分離手段と、を備えたことを特徴とするアルカリ金属炭酸塩溶液の精製装置。
【請求項９】
析出した不純物を分離したアルカリ金属炭酸塩溶液を水で希釈して予め決められた濃度のアルカリ金属炭酸塩溶液を製造するための希釈槽を更に備えたことを特徴とする請求項８に記載のアルカリ金属炭酸塩溶液の精製装置。

【請求項１０】
カルシウム化合物からなる不純物を含んだアルカリ金属炭酸塩粉末を供給するための供給手段と、
この供給手段から供給されたアルカリ金属炭酸塩粉末を水に溶解させて、アルカリ金属炭酸塩の濃度が１５重量％以上のアルカリ金属炭酸塩溶液を調製するための溶解槽と、
アルカリ金属炭酸塩が析出しないように当該アルカリ金属炭酸塩溶液を保持して、アルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解していた不純物を析出させるための析出槽と、
不純物の析出したアルカリ金属炭酸塩溶液を水で希釈して予め決められた濃度のアルカリ金属炭酸塩溶液を製造するための希釈槽と、
析出した不純物とアルカリ金属炭酸塩溶液とを固液分離するための固液分離手段と、を備えたことを特徴とするアルカリ金属炭酸塩溶液の精製装置。
【請求項１１】
析出した不純物を分離したアルカリ金属炭酸塩溶液をイオン交換樹脂と接触させて、このアルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解している不純物を吸着除去するための吸着塔を更に備えたことを特徴とする請求項８ないし１０のいずれか一つに記載のアルカリ金属炭酸塩溶液の精製装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、銅メッキ材や木材保存剤等の原料となる塩基性炭酸銅の製造等に用いられる炭酸ナトリウムをはじめとするアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法、精製装置及びこの方法により精製されたアルカリ金属炭酸塩溶液に関する。
【背景技術】
【０００２】
一般に、塩基性炭酸銅（以下、炭酸銅という）は、銅メッキ材料の補給源である酸化銅や木材保存剤等の原料として工業的に広く利用されている。炭酸銅は、例えば塩化第二銅等の無機銅塩の水溶液と炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩の水溶液とを反応させることによって製造される。
【０００３】
アルカリ金属炭酸塩を使って炭酸銅を製造する際に、例えばカルシウムやマグネシウムの化合物が不純物としてアルカリ金属炭酸塩に含有されていると、そのほぼ全量が炭酸銅に混入してしまうことが分かっている。これらの不純物が混入した炭酸銅を銅メッキ材料として使用すると、メッキ浴中で不純物が濃縮され、被メッキ材料上に析出してメッキの仕上がりに悪影響を及ぼしてしまう。また、木材保存剤の原料として使用すると、木材保存剤の製造プロセス中でこれらの不純物が不溶解残渣として析出し、製品の濾過工程等の負荷を大きくしてしまう。
【０００４】
例えば、工業用の炭酸ナトリウム粉末中には、数十～１００重量ｐｐｍ以上のカルシウムやマグネシウムの化合物が含まれており、これらの含有量は製造方法や製造ロット等の違いによっても変動するため、炭酸銅の原料となるアルカリ金属炭酸塩から、これらの不純物を安定的に除去する技術が求められていた。
【０００５】
このような要請に対して、特許文献１には炭酸ナトリウム水溶液に二酸化炭素を吹き込んで炭酸水素ナトリウムやセスキ炭酸ナトリウムを固体として析出させ、この固体表面に水溶液中のカルシウムイオンを吸着させて不純物を分離する技術が記載されている。しかしながら、この手法では不純物を分離するために炭酸銅等の製造に必要な原料の一部が消費されてしまうため経済的に効率が悪い。
【特許文献１】特公平６－２１０３３号公報：第２頁右第２５行目～第４７行目
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【０００６】
本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、本発明の目的はアルカリ金属炭酸塩をロスすることなく、低コスト且つ簡便にアルカリ金属炭酸塩に含有されるカルシウム化合物を除去することが可能なアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法、精製装置及びこの方法により精製されたアルカリ金属炭酸塩溶液を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明に係るアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法は、カルシウム化合物からなる不純物を含むアルカリ金属炭酸塩に関して、アルカリ金属炭酸塩の濃度が１５重量％以上のアルカリ金属炭酸塩溶液を調製する調製工程と、
アルカリ金属炭酸塩が析出しないように当該アルカリ金属炭酸塩溶液を一定時間保持して、アルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解していた不純物を析出させる析出工程と、
析出した不純物とアルカリ金属炭酸塩溶液とを固液分離する固液分離工程と、を含むことを特徴とする。
この精製方法には、析出した不純物を分離したアルカリ金属炭酸塩溶液を水で希釈して、予め決められた濃度のアルカリ金属炭酸塩溶液を製造する希釈工程を更に含むとよい。あるいは、析出工程において不純物を析出させてからアルカリ金属炭酸塩溶液を水で希釈し（希釈工程）、その後、析出した不純物とアルカリ金属炭酸塩溶液とを固液分離する（固液分離工程）ように構成してもよい。
【０００８】
前記調製工程におけるアルカリ金属炭酸塩溶液の濃度は、アルカリ金属炭酸塩の飽和溶解度に対して６０％以上、飽和溶解度未満の量のアルカリ金属炭酸塩が溶解している濃度であることが好適である。また本精製方法は、前記アルカリ金属炭酸塩が、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムである場合に適している。
【発明の効果】
【０００９】
本発明に係るアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法によれば、アルカリ金属炭酸塩溶液中に溶解している不純物であるカルシウムの化合物を析出させてこれを分離除去することができる。このため、水溶液中のアルカリ金属炭酸塩を固体として析出させ、この析出した固体にカルシウムイオン等の不純物を吸着させる従来の手法と異なり、製品となるべきアルカリ金属炭酸塩の損失が無いので、経済的に効率よくアルカリ金属炭酸塩溶液の精製をすることができる。また、本精製方法においては、アルカリ金属炭酸塩溶液の温度管理をしながら一定時間保持するだけで不純物を析出させることができるので、例えばこの水溶液を他の物質と反応させたりする等の特別な工程が必要ない。このため、当該方法を実施するため装置構成やその操作方法がシンプルになり、低コスト且つ簡便にアルカリ金属炭酸塩溶液の精製をすることが可能となる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
本発明に係るアルカリ金属炭酸塩溶液の精製方法の実施の形態の一例として、不純物としてカルシウムが含有される炭酸ナトリウムの精製方法について図１を参照しながら説明する。図１は、炭酸ナトリウムを精製する処理に関するフローチャートである。本実施の形態では、例えば工業用に一般に販売されている炭酸ナトリウム粉末（ソーダ灰）を原料として、これに精製処理を施し、例えば銅メッキ材料となる炭酸銅の製造に用いられる所定濃度の炭酸ナトリウム水溶液を精製する場合について説明する。工業用の炭酸ナトリウム粉末には、製造の過程等において炭酸カルシウム等の不純物が例えば数十～１００重量ｐｐｍ程度含まれている。「精製」とは、このような炭酸ナトリウムから不純物を除去して、不純物を含まない、または不純物の含有量が少ない高純度の炭酸ナトリウムを得るための処理をいう。
【００１１】
まず、図１に示すように、不純物であるカルシウムを例えば２１０重量ｐｐｍ含む工業

用の炭酸ナトリウム粉末を、例えば３０℃に加温された水に溶解させて、例えば炭酸ナトリウム濃度が３０重量％の炭酸ナトリウム水溶液を調製する（ステップＳ１（調製工程））。このとき、カルシウムの濃度は原料とした炭酸ナトリウム粉末と、この水溶液の濃度とによって決まり、本実施の形態では６３重量ｐｐｍとなっている。通常、炭酸銅の製造に用いられる炭酸ナトリウム水溶液は、炭酸銅を生成する際の炭酸ナトリウムと塩化第二銅等との反応を安定的に進行させて均一な粒径分布の炭酸銅を得るために、濃度が例えば１０重量％程度の水溶液として出荷される。これに対して本ステップでは、製品として出荷される濃度の３倍程度となるように、高濃度の水溶液に調製されている。なお、１００ｇ、３０℃の水に対する飽和溶解度は、炭酸ナトリウムで約３１．２重量％、カルシウム（例えば炭酸カルシウム）で約０．７重量％であるので、調製した炭酸ナトリウム水溶液に含まれるいずれの物質も飽和状態とはなっていない。

【００１２】

次いで、調製工程で得られた炭酸ナトリウム水溶液を例えば調製時と同じ温度に加温したまま例えば１日保持すると、この水溶液からカルシウム化合物の固体が析出する（ステップＳ２（析出工程））。この工程では、調製した炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウムは飽和状態となっていないにも係らず固体として析出させることができる。これは、炭酸ナトリウム由来の炭酸イオンやその他の不純物の濃度を高濃度とすることにより、炭酸カルシウムを初めとするカルシウム化合物が生成される方向に水溶液の平衡状態を保つことができているためであると考えられる。

【００１３】

これに対して従来は、製品として出荷される１０重量％程度の炭酸ナトリウム水溶液を調製してこれを保持しても、カルシウム化合物を析出させる反応の反応速度が遅いために十分な量を処理することができず工業的なプロセスへの適用が困難であった。このような問題に対する鋭意研究の結果、発明者は原料の炭酸ナトリウム粉末を水に高濃度で溶解させることによりカルシウム化合物を比較的短時間で析出させることができることを見出した。一般に、溶液中に溶解している物質の反応速度は反応する物質の濃度に比例して速くなる。そこで、炭酸ナトリウム水溶液が高濃度となるように調製することにより、例えば水溶液に溶解している炭酸イオンやカルシウムの濃度も高くなり、この結果炭酸カルシウム等のカルシウム化合物を析出させる反応の反応速度を上昇させることが可能になると考えられる。

【００１４】

また、炭酸ナトリウム水溶液中に溶解しているカルシウムが析出するか否かの平衡関係は、その水溶液中の炭酸イオンやカルシウム等の濃度によって決定されるので、これらの濃度が高い程、カルシウム化合物を析出させる量を増やすことができると考えられる。言い替えると、炭酸ナトリウム水溶液を高濃度に調製する程、より多くのカルシウムがカルシウム化合物として析出するため、カルシウムが除去される割合も高くなるものと考えられる。

【００１５】

ここで、工業用の炭酸ナトリウム粉末に含まれるカルシウムの量は、その製造元やその製造ロット毎等に変化するため、炭酸ナトリウムを精製する各工程では制御することができない。このため、カルシウムが高濃度で存在する炭酸ナトリウム水溶液を調製するためには、できるだけ多量の炭酸ナトリウム粉末を水に溶解させて、一緒に溶解されるカルシウムの濃度も高濃度とする調製が必要となる。しかしながら、既述したように３０℃の水に対する炭酸ナトリウム粉末の溶解度は約３１．２重量％であるため、飽和溶解度以上の炭酸ナトリウム粉末を溶解させると製品である炭酸ナトリウムが不純物と一緒に析出してしまい経済的なロスにつながってしまう。

【００１６】

そこで、本実施の形態では炭酸ナトリウムが析出せず、かつ、できるだけカルシウム濃度を高くできるように、炭酸ナトリウムの溶解量が飽和溶解度に達しない程度でできる限り高濃度の炭酸ナトリウム水溶液となるように調製している。このような理由により、調

製工程においては炭酸ナトリウムの飽和溶液の濃度約３１．２重量％未満であって、飽和溶解度の６０％以上の溶解度（約１８．７重量％以上）となるように、炭酸ナトリウム水溶液の濃度を例えば３０重量％とする調製をおこなっている。このように調製された炭酸ナトリウム水溶液を例えば１日保持すると、カルシウム濃度を数十重量ｐｐｍから１０重量ｐｐｍ前後にまで低下させることができる。

【００１７】

析出工程にてカルシウムを固体として析出させた炭酸ナトリウム水溶液は、例えばフィルター等によりカルシウム化合物が除去される（ステップＳ３（固液分離工程））。この固液分離工程において、炭酸ナトリウム水溶液中に混在していたカルシウム化合物が分離されることとなる。

【００１８】

析出した不純物が分離された炭酸ナトリウム水溶液は、使用される例えば１０重量％の濃度にまで、カルシウム分を含んでいないイオン交換水等で希釈される（ステップＳ４（希釈工程））。希釈された炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウムの濃度は２～３重量ｐｐｍ程度にまで低下する。

【００１９】

次いで希釈された炭酸ナトリウム水溶液は、イオン交換樹脂を充填した吸着塔等に導入されてイオン交換樹脂と接触し、析出工程では析出せずに水溶液中に溶解したままのカルシウムイオンが吸着除去される（ステップＳ５（吸着工程））。吸着工程で使用するイオン交換樹脂は、例えばアンバーライト（登録商標）ＩＲＣ７４８等のようにナトリウムイオンに比べてカルシウムイオンやマグネシウムイオンを選択的に吸着するタイプのものを使用するとよい。イオン交換樹脂と接触させることにより、炭酸ナトリウム水溶液中に溶解しているカルシウムイオンの濃度を例えば０．１重量ｐｐｍ以下まで低下させることができる。

【００２０】

次に、上述のフローに基づいて炭酸ナトリウムを精製する精製装置について説明する。図２は、この精製装置の構成例を示している。当該装置は、水に粉末の炭酸ナトリウムを溶解させて高濃度の炭酸ナトリウム水溶液を調製するための溶解槽１０と、炭酸ナトリウム水溶液からカルシウム化合物を固体として析出させるための滞留槽２０と、析出したカルシウム化合物を分離して除去するためのフィルター３０と、カルシウム化合物が分離された炭酸ナトリウム水溶液を希釈するための希釈槽４０と、希釈後の炭酸ナトリウム水溶液に溶解しているカルシウムを吸着除去するための樹脂塔５０とから構成されている。

【００２１】

詳細には、溶解槽１０は、原水供給弁１１の介設された原水供給管１１ａを介して図示しない原水供給タンクと接続されている。原水供給弁１１は、所定量の原料水を溶解槽１０に連続的に供給する役割を果たす。また、溶解槽１０の上方には、炭酸ナトリウム粉末を貯蔵したホッパー９が設置されている。溶解槽１０は、図示しない計量器を備えており、所定量の炭酸ナトリウム粉末を連続的、または間歇的に溶解槽１０へ供給する供給手段としての役割を果たす。

【００２２】

更に、溶解槽１０には、溶解槽１０内の炭酸ナトリウム水溶液を撹拌するミキサー１２と、炭酸ナトリウム水溶液を加温する蒸気を供給するための蒸気供給管１３ａとが設置されている。また、溶解槽１０の底部には、ボトム配管１４ａが取り付けられており、ボトムポンプ１４によって炭酸ナトリウム水溶液を溶解槽１０から抜き出すことができるようになっている。ボトム配管１４ａには、図示しない温度計が設置されており、この温度計は温度コントローラ１５に接続されている。温度コントローラ１５は、蒸気供給管１３ａに介設された蒸気供給弁１３に接続されている。温度コントローラ１５は、ボトム配管１４ａを流れる炭酸ナトリウム水溶液の温度に応じて蒸気供給弁１３を開閉し、蒸気の供給量を増減することによって溶解槽１０内の溶液の温度が一定となるように制御する役割を有している。

【００２３】
ボトム配管１４ａは、戻し配管１６と抜き出し配管１７とに分岐しており、戻し配管１６はボトム配管１４ａを通流する炭酸ナトリウム水溶液の一部を溶解槽１０に戻す役割を果たす。また、抜き出し配管１７は、滞留槽２０と接続されており、溶解槽１０へ戻されなかった炭酸ナトリウム水溶液を滞留槽２０へ抜き出す役割を果たす。
【００２４】
次に、滞留槽２０の詳細について説明する。滞留槽２０は、溶解槽１０から受け入れた炭酸ナトリウム水溶液の滞留時間が例えば６時間となるような容量を有するベッセルであって、この溶液中に溶解している炭酸ナトリウムを固体として析出させる析出槽としての役割を果たす。滞留槽２０は、ミキサー２１とヒーター２２とを備えており、滞留槽２０内の炭酸ナトリウム水溶液を均一に加温することができるようになっている。ヒーター２２は図示しない温度コントローラを介して、滞留槽２０に設置された図示しない温度計と接続されており、ヒーター２２の出力を調整することにより滞留槽２０内の炭酸ナトリウム水溶液の温度を一定に保つことができるようになっている。
【００２５】
滞留槽２０の底部には、ボトム配管２３ａが取り付けられており、カルシウム化合物を析出させた炭酸ナトリウム水溶液をボトムポンプ２３によって滞留槽２０から抜き出すことができるようになっている。ボトムポンプ２３の吐出側のボトム配管２３ａには、例えばフィルターカートリッジ等に収められたフィルター３０が介設されている。フィルター３０は、滞留槽２０から抜き出された炭酸ナトリウム水溶液からカルシウム化合物を濾過して分離する固液分離手段としての役割を果たす。固液分離手段は、例示したフィルター３０を利用する場合に限定されず、例えば沈殿槽や液体サイクロン等を利用してもよい。ボトム配管２３ａは、フィルター３０の出口側で戻し配管２４と抜き出し配管２５とに分岐しており、戻し配管２４はフィルター３０で濾過された炭酸ナトリウム水溶液の一部を滞留槽２０に戻す役割を果たし、抜き出し配管２５は残りの水溶液を希釈槽４０へ抜き出す役割を果たす。
【００２６】
次いで希釈槽４０の詳細について説明する。希釈槽４０は、フィルター３０でカルシウム化合物が濾過された炭酸ナトリウム水溶液を滞留槽２０から受け入れて、これを水で所定の濃度、例えば製品として出荷する濃度にまで希釈するためのベッセルである。希釈槽４０は、希釈水供給弁４１の介設された希釈水供給管４１ａを介して図示しない希釈水供給タンクと接続されている。希釈水供給弁４１は、カルシウム分等の不純物を含まないイオン交換水等の希釈水を希釈槽４０に連続的に供給する役割を果たす。希釈水供給弁４１は、例えば図示しない流量コントローラを介して図示しないオンライン分析計と接続されており、希釈された炭酸ナトリウム水溶液の濃度をオンライン分析計により測定した結果に応じて希釈水の供給量を増減することができるようになっている。希釈槽４０には、更にミキサー４２が設置されており、炭酸ナトリウム水溶液と希釈水とを撹拌混合する役割を果たす。
【００２７】
希釈槽４０の底部には、ボトム配管４３ａが取り付けられており、所定の濃度に希釈された炭酸ナトリウム水溶液をボトムポンプ４３によって希釈槽４０から抜き出すことができるようになっている。ボトム配管４３ａは、戻し配管４４と抜き出し配管４５とに分岐しており、戻し配管４４は希釈された炭酸ナトリウム水溶液の一部を希釈槽４０に戻す役割を果たし、抜き出し配管４５は残りの水溶液を樹脂塔５０へ抜き出す役割を果たす。
【００２８】
樹脂塔５０は、滞留槽２０で析出せずに炭酸ナトリウム水溶液中に溶解しているカルシウムを吸着除去する吸着塔としての機能を有している。樹脂塔５０は、例えば球状のイオン交換樹脂が充填された充填塔である。樹脂塔５０は、炭酸ナトリウム水溶液に溶解しているカルシウムを製品仕様の濃度にまで低下させるのに十分な接触時間を確保できるような容量を有している。樹脂塔５０の底部には抜き出し配管５１が接続されており、図示し

ない製品タンクへ精製された炭酸ナトリウム水溶液を抜き出す役割を果たす。

【００２９】

次に、本実施の形態に係る作用について説明する。ホッパー９より所定の供給速度で供給された炭酸ナトリウム粉末は、原水供給管１１ａから供給された所定量の原水と混合されて、溶解槽１０内でミキサー１２によって撹拌混合され、例えば製品の３倍程度の濃度（３０重量％）の炭酸ナトリウム水溶液に調製される（図１のステップＳ１に相当する）。このとき、炭酸ナトリウム水溶液中に溶解しているカルシウムの濃度は例えば数十重量ｐｐｍ程度となっている。また、炭酸ナトリウム水溶液は、蒸気供給管１３ａから供給される蒸気と接触して例えば３０℃に加温されている。調製された炭酸ナトリウム水溶液は滞留槽２０へ送液される。

【００３０】

滞留槽２０へ送液された炭酸ナトリウム水溶液は、ミキサー２１による撹拌とヒーター２２による加温とを受けながら平均滞留時間である約６時間保持される。この保持されている期間中に、炭酸ナトリウム水溶液からは不純物であるカルシウム化合物が析出し、溶解しているカルシウムの濃度が１０重量ｐｐｍ前後にまで低下する（図１のステップＳ２に相当する）。カルシウム化合物が析出した炭酸ナトリウム水溶液は、フィルター３０で濾過され、カルシウム化合物が分離されて希釈槽４０へ送液される（同、ステップＳ３に相当する）。

【００３１】

希釈槽４０へ送液された炭酸ナトリウム水溶液は、ミキサー４２により撹拌されながら希釈水供給管４１ａより供給される希釈水と混合され、製品として出荷される濃度（例えば１０重量％）の炭酸ナトリウム水溶液となるまで希釈される（図１のステップＳ４に相当する）。このとき、水溶液中には、例えば２～３重量ｐｐｍ程度のカルシウムが溶解しており、この状態で樹脂塔５０へ送液される。

【００３２】

樹脂塔５０へ送液された炭酸ナトリウム水溶液は、塔内でイオン交換樹脂と接触して、水溶液中に溶解しているカルシウムイオンが選択的に吸着除去される（図１のステップＳ５に相当する）。以上の各処理を経て、炭酸ナトリウム水溶液は、溶解しているカルシウムの濃度が例えば０．１重量ｐｐｍ以下の状態にまで精製され、製品タンクに送液される。

【００３３】

以上に説明した本実施の形態によれば、炭酸ナトリウム水溶液を高濃度に調製して保持するだけで、この水溶液からカルシウムを固体として析出させることができる。他の物質等との特別な反応操作を行うことなく不純物を固体として析出させることができるので、簡単な装置構成で炭酸ナトリウム水溶液を精製することが可能となる。この結果、炭酸ナトリウムの精製装置の装置構成が簡素になり、運転操作の内容も簡便になって設備コストや運転コストを低減することができる。

【００３４】

また、炭酸ナトリウム水溶液の濃度を１５重量％以上の高濃度にすることによって不純物が析出する速度が速くなり、水溶液の濃度が低い場合に比べて単位時間に精製可能な炭酸ナトリウム水溶液の処理量を増やすことができる。更に、炭酸ナトリウム水溶液の濃度を高濃度にすることによって不純物を除去可能な割合も向上させることができる。このとき、炭酸ナトリウム水溶液の濃度を、炭酸ナトリウムの飽和溶解度に対して６０％以上、飽和溶解度未満の量の炭酸ナトリウムが溶解している濃度とすることにより、不純物を析出させる速度が最も速くなると共に、製品である炭酸ナトリウムが不純物と共に析出して固液分離工程にて除去されてしまわないような最も効率の良い条件とすることができる。

【００３５】

更に、析出した不純物が分離された後で、炭酸ナトリウム水溶液中に溶解しているカルシウムをイオン交換樹脂と接触させて吸着除去することにより、この水溶液中の不純物の濃度を更に低減することができる。この結果、例えば不純物の濃度が０．１重量ｐｐｍ以

下となるような高純度にまで炭酸ナトリウム水溶液を精製することができる。

【００３６】

なお、本発明により精製することが可能なアルカリ金属炭酸塩は、実施の形態に例示した炭酸ナトリウムに限定されない。例えばカリウム塩類等の原料となる炭酸カリウムの精製についても本発明は適用することができる。また、原料となるソーダ灰にマグネシウムからなる不純物が含まれる場合であってもイオン交換樹脂と接触させることにより炭酸ナトリウム水溶液からこの不純物を除去することができる。

【００３７】

また、調製工程にて高濃度の炭酸ナトリウム水溶液を調製する手法も、実施の形態にて例示したものに限定されない。例えば不純物を含む低濃度の炭酸ナトリウム水溶液を購入し、水分を蒸発させて水溶液を濃縮することによって高濃度に調製してもよい。

【００３８】

また、実施の形態においては、析出したカルシウム化合物が分離された炭酸ナトリウム水溶液を希釈工程にて希釈してから、この水溶液中に溶解しているカルシウムを吸着工程にて吸着除去しているが、希釈工程や吸着工程の有無や、これらの工程の順番は例示したものに限定されない。例えば、析出した不純物を固液分離工程にて分離した後、その炭酸ナトリウム水溶液をそのまま出荷してもよいし、希釈工程にて希釈だけして出荷してもよい。また、固液分離工程の直後に吸着工程にて溶解している不純物を吸着除去し、そのままその炭酸ナトリウム水溶液を出荷してもよいし、吸着工程の後に希釈工程を持ってきてもよい。

【００３９】

この他に、固液分離工程と希釈工程との順番を入れ替えて、不純物の析出したアルカリ金属炭酸塩溶液を水で希釈してから、析出した不純物を固液分離工程にて分離するように構成してもよく、この後、更に吸着工程にて溶解している不純物を吸着除去してもよい。一旦析出した不純物は再溶解しないことが分かっているからである。

【実施例】

【００４０】

（実験１）

カルシウム化合物を析出する反応に対する炭酸ナトリウム水溶液の濃度の影響について評価を行った。

（実施例１－１）

炭酸ナトリウム粉末（工業用のソーダ灰：カルシウム化合物の含有量２１０重量ｐｐｍ）をイオン交換水に溶解させて、濃度が３０重量％の炭酸ナトリウム水溶液を調製する。これらの炭酸ナトリウム水溶液を撹拌しながら室温で１時間保持し、その全量を吸引濾過して得られた母液中のカルシウム濃度を測定した。次いで、吸引濾過を行った後の炭酸ナトリウム水溶液を撹拌せずに室温で保持し、計１日経過後に再び全量を吸引濾過して得られた母液中のカルシウム濃度を測定した。次いで、この吸引濾過後の炭酸ナトリウム水溶液を撹拌せずに室温で保持し、計４日経過後に全量を吸引濾過して得られた母液中のカルシウム濃度を測定した。また、所定のタイミングにおいて炭酸ナトリウム水溶液の様子を目視にて観察した。濾過に際しては、保持粒子径０．５μｍのガラスフィルターを使用した。実験の結果を（表１）に示す。また、実験の結果得られた炭酸ナトリウム水溶液を、例えば製品として出荷する１０重量％の水溶液に希釈した場合のカルシウム濃度の換算値を（表２）に示す。なお、（表１）、（表２）には、実施例１－２～１－３、比較例１－１の結果も併せて示してある。

【００４１】

（表１）

炭酸ナトリウム水溶液の濃度の違いによるカルシウム濃度（重量ｐｐｍ）の経時変化

	実施例 １－１	実施例 １－２	実施例 １－３	比較例 １－１
炭酸ナトリウム濃度	３０重量％	２０重量％	１５重量％	１０重量％
初期濃度	６３	４２	３２	２１
１時間経過後	２７	２４	２０	１４
１日経過後	８	１２	１２	１２
４日経過後	９	１３	１４	１３

【００４２】

（表２）

（表１）に示した結果を１０重量％の炭酸ナトリウム水溶液に換算した値（カルシウム濃度：重量ｐｐｍ）

	実施例 １－１	実施例 １－２	実施例 １－３	比較例 １－１
炭酸ナトリウム濃度	３０重量％	２０重量％	１５重量％	１０重量％
初期濃度	２１	２１	２１	２１
１時間経過後	９	１２	１３	１４
１日経過後	３	６	８	１２
４日経過後	３	６	９	１３

【００４３】

（実施例１－２、１－３）

炭酸ナトリウム水溶液の濃度を夫々２０、１５重量％とした他は、実施例１－１と同様の条件にて実験を行った。

（比較例１－１）

炭酸ナトリウム水溶液の濃度を１０重量％とした他は、実施例１－１と同様の条件にて実験を行った。

【００４４】

（実験１の考察）

実験中の目視観察の結果によれば、炭酸ナトリウム水溶液を調製して１時間経過後、実施例１－１～実施例１－３、比較例１－１の各水溶液はうっすらと白い濁りが見られた。また、炭酸ナトリウム水溶液の濃度が高い程、濁りの程度が大きかった。１時間経過した時点で各炭酸ナトリウム水溶液の吸引濾過を行うと、濁りの無い清澄な水溶液が得られた。次いで、保持を開始してから１日が経過した時点で観察を行うと、炭酸ナトリウム水溶液濃度が１５重量％（実施例１－３）、２０重量％（実施例１－２）、３０重量％（実施例１－１）の水溶液はうっすらと白く濁り、白い沈殿物が観察された。一方、１０重量％（比較例１－１）の水溶液にはこのような濁りは見られなかった。これらの炭酸ナトリウム水溶液に対して再び吸引濾過を行うと、濁りの無い清澄な水溶液が得られた。保持を開始してから４日経過した時点で観察を行ったときには、いずれの濃度の炭酸ナトリウム水溶液についても白い濁りや沈殿物は観察されなかった。

【００４５】

（表１）、（表２）に示したカルシウム濃度の経時変化をグラフにプロットした結果を図３（ａ）、図３（ｂ）に夫々示す。図３（ａ）、図３（ｂ）の横軸は経過時間を示しており、縦軸は炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウム濃度を示している。炭酸ナトリウム水溶液の濃度が３０重量％の結果をバツ印（×）でプロットし、その傾向線を実線で示してある。同じく２０重量％の結果を三角（△）のプロットと一点鎖線の傾向線とで示し、１５重量％の結果を四角（■）のプロットと二点鎖線の傾向線とで示し、更に１０重量％の結果をひし形（◇）のプロットと破線の傾向線とで示している。

【００４６】
図３（ａ）に示した実験の結果によれば、実施例１－１～実施例１－３、比較例１－１のいずれについても炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウム濃度は単調に減少している。カルシウム濃度が減少するのは、カルシウム化合物が析出することにより、炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウムが消費された結果であると考えられる。また、いずれの結果についても保持を開始してからの経過時間が１時間から１日までの期間中におけるカルシウム濃度の減少速度が速く、経過時間が長くなるにつれて減少速度は遅くなり、経過時間が１日から４日の期間中ではカルシウム濃度は殆ど変化していない。これは、カルシウム化合物の析出によって、炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウム濃度が変化して平衡状態となったためであると考えられる。

【００４７】
炭酸ナトリウム水溶液を保持し、１時間経過してから１日経過するまでの水溶液内のカルシウムの減少速度を実施例１－１～実施例１－３、比較例１－１の各実験結果について比較すると、炭酸ナトリウム水溶液の濃度が高い程、カルシウムの減少速度も速い。これは、高濃度に調製された炭酸ナトリウム水溶液ほどカルシウムや炭酸イオンの濃度が高いため、カルシウム化合物が析出する速度が速くなった結果、カルシウムの減少速度が速くなったものと考えられる。

【００４８】
図３（ｂ）に示したグラフについて考察する。図３（ｂ）は、各実施例、比較例で得られた実験結果を１０重量％の炭酸ナトリウム水溶液に希釈した場合のカルシウム濃度（換算値）を示している。１０重量％濃度換算値においては、各実施例、比較例におけるカルシウムの初期濃度は２１重量ｐｐｍで一致しているが、保持時間の経過につれて夫々の炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウム濃度に差異が生じている。即ち、炭酸ナトリウム水溶液の濃度を３０重量％とした場合（実施例１－１）には、水溶液を１日保持することにより１０重量％に換算後のカルシウム濃度が３重量ｐｐｍまで減少し、初期濃度に対して約８７％のカルシウムを除去することができている。これに対して、濃度が２０重量％の炭酸ナトリウム水溶液では約７１％（実施例１－２）、１５重量％の水溶液では約５７％（実施例１－３）と調製した水溶液の濃度が低くなるにつれてカルシウムが除去される割合が低下していく。そして、１０重量％の炭酸ナトリウム水溶液では４３％のカルシウムしか除去することができていない（比較例１－１）。また、カルシウム濃度に着目すると、炭酸ナトリウム濃度が３０、２０、１５重量％（実施例１－１～実施例１－３）の場合には１日以内の保持時間で希釈後の水溶液中のカルシウム濃度を１０重量ｐｐｍ以下とすることができているのに対して、水溶液の濃度が１０重量％の場合には、１日経過してもカルシウム濃度を１０重量ｐｐｍ以下とすることができなかった。希釈後の水溶液の濃度を１日以内に１０重量ｐｐｍ以下とすることができれば、本発明に係る精製方法を工業的プロセスに適用することが十分に可能であると考えられる。

【００４９】
（実験２）
保持時間の比較的短い時間帯における炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウム濃度の変化について評価を行った。
（実施例２－１）
実施例１－１と同じ条件の炭酸ナトリウム水溶液（炭酸ナトリウム濃度３０重量％）を調製して保持し、１時間、２時間、４時間、６時間経過後にサンプリングした水溶液を吸引濾過して得られた母液中のカルシウム濃度を測定した。本実施例においては、図２に示した滞留槽２０内の状態により近づけるため、炭酸ナトリウム水溶液を調製したビーカーを恒温槽内に置いて水溶液を３０℃に加温した点と、水溶液を保持している期間中継続的にスターラーチップで撹拌した点とが、室温で保持し、最初の１時間だけ撹拌を行った実施例１－１の条件と異なっている。また、ビーカー内の炭酸ナトリウム水溶液の一部をサンプリングして吸引濾過を行い、その結果を分析した点が、分析を行う度に水溶液の全量を吸引濾過して、その後分析を行った実施例１－１の条件と異なっている。言い替えると

、水溶液内には析出したカルシウム化合物が濾過によって除去されずに蓄積されていく点が実施例１－１と異なる。これら以外の実験条件については実施例１－１と同じなので説明を省略する。実験の結果を（表３）に示す。なお、（表３）には、比較例２－１の結果及び、参考のための実施例１－１の結果も併せて示してある。

【００５０】

（表３）

カルシウム濃度の変化

	実施例２－１	実施例１－１	比較例２－１
初期濃度	６３	６３	１０
１時間経過後	２９	２７	５
２時間経過後	１５	－	５
４時間経過後	８	－	５
６時間経過後	６	－	６
１日経過後	－	８	－
４日経過後	－	９	－

【００５１】

（比較例２－１）

粉末中のカルシウム化合物の含有量が少ない炭酸ナトリウム（カルシウム化合物の含有量３３重量ｐｐｍ）を使用した他は、実施例２－１と同様の条件にて実験を行った。

【００５２】

（実験２の考察）

（表３）に示したカルシウム濃度の経時変化をグラフにプロットした結果を図４に示す。横軸は経時時間を示し、縦軸は炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウム濃度を示している。実施例２－１の結果を四角（□）でプロットし、（比較例２－１）の結果を三角（▲）でプロットしている。また、参考として示した実施例１－１の結果はバツ印（×）でプロットした。また、実線は夫々の濃度変化の傾向線を示している。

【００５３】

図４のグラフによれば、実施例２－１、比較例２－１のいずれの場合においても炭酸ナトリウム水溶液を保持することによって、水溶液中のカルシウム濃度は単調に減少している。また、カルシウムの減少速度の変化は、保持時間の短い領域で速く、保持時間が長くなるにつれて減少速度が遅くなっていく実験１と同じ傾向が見られる。また、実施例２－１と比較例２－１とを比較すると、炭酸ナトリウム水溶液の濃度が同じであっても、水溶液を調製した時点でのカルシウムの初期濃度が異なる場合には、初期濃度が高い程、カルシウムの減少速度及びその除去割合が高くなることが分かる。なお、実施例２－１と実施例１－１とにおいて炭酸ナトリウム水溶液中のカルシウムの濃度変化には顕著な差異は見られなかった。

【００５４】

（実験３）

炭酸ナトリウム水溶液をイオン交換樹脂と接触させて、この水溶液に含まれるカルシウムやマグネシウムの吸着除去実験を行った。

（実験方法）

カラムにイオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）ＩＲＣ７４８）を５０ｍＬ充填し、このカラムに濃度１０重量％の炭酸ナトリウム水溶液（カルシウム含有量１．３重量ｐｐｍ、マグネシウム含有量０．５重量ｐｐｍ）を通液した。トータルで９００ｍｌ（樹脂量の１８倍の量に相当する）の炭酸ナトリウム水溶液を通液し、通液量１５０ｍｌ毎（樹脂量の３倍の量に相当する）にカラムを通過した水溶液をサンプリングしてカルシウム濃度とマグネシウム濃度とを測定した。流れの方向は下降流とし、空間速度を３ｈｒ$^{-1}$

とした。また、カラムはジャケットを備えており、このジャケットには６０℃の温水を循環させた。実験の結果を（表４）に示す。

【００５５】

（表４）

イオン交換樹脂と接触させた炭酸ナトリウム水溶液中の不純物の濃度

処理倍量	カルシウム濃度［重量ｐｐｍ］	マグネシウム濃度［重量ｐｐｍ］
元液	１．３	０．５
０～　３	０．１以下	０．１以下
３～　６	０．１以下	０．１以下
６～　９	０．１以下	０．１以下
９～１２	０．１以下	０．１以下
１２～１５	０．１以下	０．１以下
１５～１８	０．１以下	０．１以下

【００５６】

（実験３の考察）

（表１）に示した結果によれば、カルシウムとマグネシウムとのいずれについても、樹脂量の１８倍に相当する量の炭酸ナトリウム水溶液を通液した期間中において安定してこれらの不純物の濃度を０．１重量ｐｐｍ以下まで低減できている。この結果より、炭酸ナトリウム水溶液を保持して析出した不純物を分離して得た水溶液を更に精製したい場合には、イオン交換樹脂と接触させることにより、不純物を殆ど含まない高純度の水溶液が得られることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【００５７】

【図１】実施の形態に係る炭酸ナトリウム水溶液の精製方法を説明するフローチャートである。

【図２】実施の形態に係る炭酸ナトリウム水溶液の精製装置の一例を示す構成図である。

【図３】本発明の効果を確認するために行った実験の結果を示す特性図である。

【図４】本発明の効果を確認するために行った実験の結果を示す特性図である。

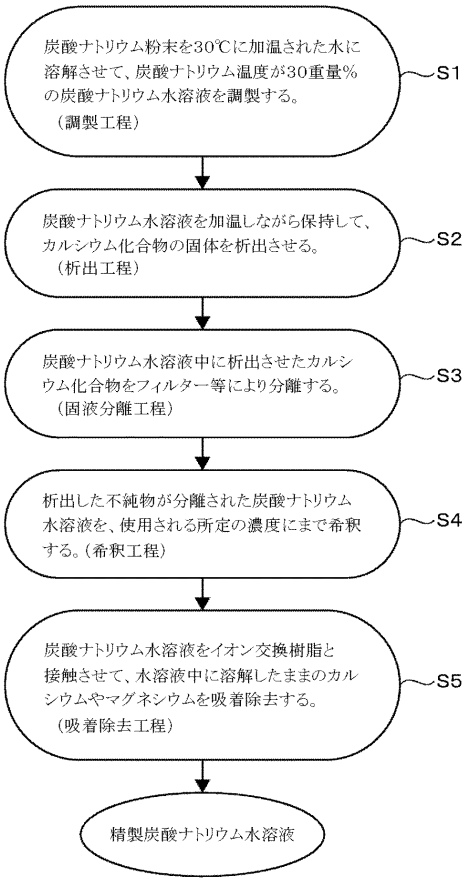
【符号の説明】

【００５８】

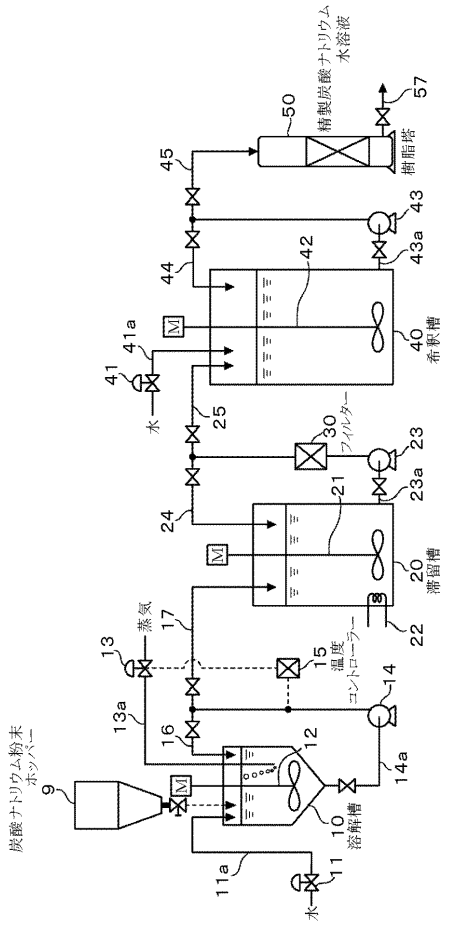
９　ホッパー
１０　溶解槽
１１　原水供給弁
１１ａ　原水供給管
１２　ミキサー
１３　蒸気供給弁
１３ａ　蒸気供給管
１４　ボトムポンプ
１４ａ　ボトム配管
１５　温度コントローラ
１６　戻し配管
１７　抜き出し配管
２０　滞留槽
２１　ミキサー
２２　ヒーター
２３　ボトムポンプ
２３ａ　ボトム配管

２４　戻し配管
２５　抜き出し配管
３０　フィルター
４０　希釈槽
４１　希釈水供給弁
４１ａ　希釈水供給管
４２　ミキサー
４３　ボトムポンプ
４３ａ　ボトム配管
４４　戻し配管
４５　抜き出し配管
５０　樹脂塔
５１　抜き出し配管

【図１】

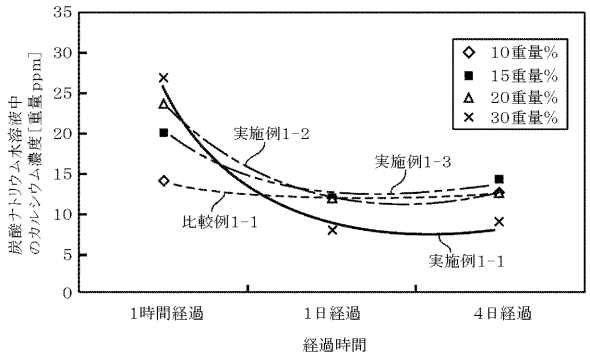


【図２】

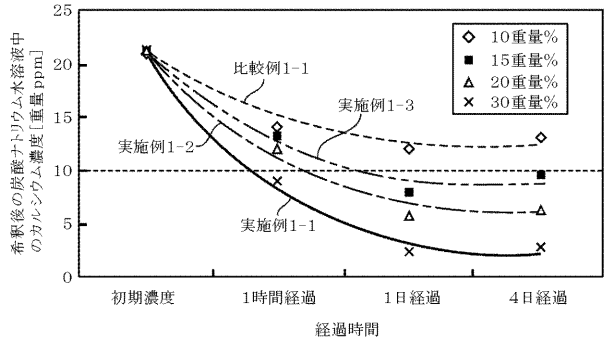


【図３】

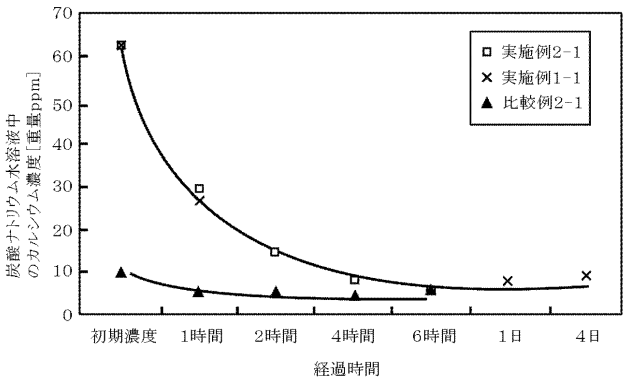
（ａ）


炭酸ナトリウム水溶液中
のカルシウム濃度［重量ppm］
35
30
25
20
15
10
5
0
10重量%
15重量%
20重量%
30重量%
実施例1-2
実施例1-3
比較例1-1
実施例1-1
1時間経過
1日経過
4日経過
経過時間

（ｂ）


希釈後の炭酸ナトリウム水溶液中
のカルシウム濃度［重量ppm］
25
20
15
10
5
0
10重量%
15重量%
20重量%
30重量%
比較例1-1
実施例1-3
実施例1-2
実施例1-1
初期濃度
1時間経過
1日経過
4日経過
経過時間

【図４】


炭酸ナトリウム水溶液中
のカルシウム濃度［重量ppm］
70
60
50
40
30
20
10
0
実施例2-1
実施例1-1
比較例2-1
初期濃度
1時間
2時間
4時間
6時間
1日
4日
経過時間