

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4273203号
(P4273203)

(45) 発行日 平成21年6月3日(2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int. Cl.

F 1

CO1D	3/06	(2006.01)	CO1D	3/06	R
BO1D	9/02	(2006.01)	BO1D	9/02	6O2E
BO1D	61/24	(2006.01)	BO1D	9/02	619Z
CO1D	3/14	(2006.01)	BO1D	61/24	
			CO1D	3/14	A

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-37176 (P2003-37176)
 (22) 出願日 平成15年2月14日(2003.2.14)
 (65) 公開番号 特開2004-244277 (P2004-244277A)
 (43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)
 審査請求日 平成17年3月16日(2005.3.16)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成13年度四国経済産業局即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業(超高純度塩化ナトリウムの製造技術及びその新規利用技術の開発)委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100071825
 弁理士 阿形 明
 (72) 発明者 垣田 浩孝
 香川県高松市林町2217番14 独立行政法人産業技術総合研究所四国センター内
 (72) 発明者 苑田 晃成
 香川県高松市林町2217番14 独立行政法人産業技術総合研究所四国センター内
 (72) 発明者 吉原 一年
 香川県高松市林町2217番14 独立行政法人産業技術総合研究所四国センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度塩化ナトリウムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多価イオンを夾雑物イオンとして含む高濃度塩化ナトリウム水溶液を拡散透析膜の一方の側に、脱イオン水を他方の側にフローさせ、一価イオンと多価イオンとの拡散速度の差を利用して、ナトリウムイオン及び塩素イオンを優先的に脱イオン水に移行させ、多価イオンから分離するに当り、拡散透析膜としてモザイク荷電膜を用い、高濃度塩化ナトリウム水溶液を脱イオン水の流速の5倍以上の流速で、向流的にフローさせるとともに、透析開始時から脱イオン水を経時的に分画し、初期の画分を捕集し、その画分から塩化ナトリウムを晶出、回収することを特徴とする高純度塩化ナトリウムの製造方法。

【請求項2】

初期の画分が、原液中に含まれるナトリウムイオンに対する多価イオンの含有割合よりも、画分中のナトリウムに対する多価イオンの含有割合が低い範囲の画分である請求項1記載の高純度塩化ナトリウムの製造方法。

【請求項3】

初期の画分が透析開始から50～90分の範囲に捕集された画分である請求項1記載の高純度塩化ナトリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、拡散透析を利用して塩化ナトリウムを選択的に回収し、高純度塩化ナトリウム

を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

塩化ナトリウムを工業的に製造する場合の原料としては、主として海水、かん水、原塩、岩塩などが用いられている。

そして、その天然海水には、例えばその1キログラム当り陽イオンとしてナトリウムイオン10.5561gのほか、マグネシウムイオン1.2720g、カルシウムイオン0.4001g、カリウムイオン0.3800g、ストロンチウムイオン0.0133gが、また陰イオンとして塩酸イオン18.9799g、硫酸イオン2.6486g、炭酸水素イオン0.1397gが含まれている。

10

【0003】

また、一般に、天然海水から塩化ナトリウムを製造する場合、最初にイオン交換膜を用いた電気透析処理による塩化ナトリウムの濃縮が行われ、この際得られる塩化ナトリウム濃縮液を膜かん水又は単にかん水と稱しているが、このかん水には、例えばその1リットル当りナトリウムイオン72.357g、カルシウムイオン1.734g、マグネシウムイオン2.522g、カリウムイオン3.787g、塩酸イオン125.113g、硫酸イオン0.445gが含まれている。

【0004】

他方、原塩のイオン組成は、質量に基づき、例えば、ナトリウムイオン38.4%、カルシウムイオン0.05%、マグネシウムイオン0.03%、カリウムイオン0.02%、塩酸イオン59.3%、硫酸イオン0.17%であり、岩塩のイオン組成は、質量に基づき、例えば、ナトリウムイオン38.9%、カルシウムイオン0.02%、マグネシウムイオン0.01%、カリウムイオン0.02%、塩酸イオン60.0%、硫酸イオン0.12%である。

20

【0005】

そして、塩化ナトリウムの製造に際して、不純物として存在するカルシウムイオンの除去が不十分であると、これが炭酸イオンや硫酸イオンと結合して不溶性の炭酸カルシウムや硫酸カルシウムを生成し、塩化ナトリウムの品質低下の原因となる。また、マグネシウムイオンが乾燥工程前の塩化ナトリウム結晶中に残存すると、後続の乾燥工程において塩化マグネシウムが分解し、塩基性塩化マグネシウムを生成するとともに、空気中の二酸化炭素を塩化ナトリウム結晶中に吸収し、不溶性の炭酸カルシウムを生じる原因となる。

30

【0006】

ところで、これまで、海水や、かん水のような塩化ナトリウム希溶液から塩化ナトリウム結晶を得るには、この溶液に石灰石、大理石、方解石などの粒子を接触反応させる方法(特許文献1参照)が、また粗製塩化ナトリウムの精製方法としては、飽和食塩水中で天日塩の粒子を流動させながらふるい分けし、粒径の小さい不純物の多い部分を除去する方法(特許文献2参照)、塩化カリウム及び硫酸イオンで汚染された塩化ナトリウムブラインにカルシウム化合物を添加して、硫酸イオンを硫酸カルシウムとして沈殿させて除去し、その残液から塩化ナトリウム結晶を析出させる方法(特許文献3参照)などが提案されている。

40

【0007】

さらに、かん水や原塩又は岩塩由来の塩化ナトリウム中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンを除去する方法としては、カルシウムイオンをソーダ灰、か性ソーダにより、炭酸カルシウムとして沈殿させて除去し、マグネシウムイオンを水酸化マグネシウムとして沈殿させて除去する方法(非特許文献1参照)、水溶液中に非溶媒を加えて塩化ナトリウム結晶を晶出させ、ろ別後、再び水に溶解し、同じ操作を繰り返して、カルシウムイオンとマグネシウムイオンを除去する方法などが知られている。

【0008】

しかしながら、このような薬品を用いて処理する方法は、大量の塩化ナトリウムを処理するためには、大規模の装置を必要とする上に、長時間を要するという欠点を有するし、ま

50

た晶析を繰り返す方法は、晶析ごとにエネルギー消費を伴い、コスト高になるのを免れない。

【0009】

一方において、不純物陰イオンとして存在する硫酸イオンは、晶析工程において塩化ナトリウムよりも硫酸カルシウムが早く析出して、蒸発管の加熱部分に付着し、熱伝導率を著しく低下させ、生産性を阻害するとともに、いったん付着した硫酸カルシウムが剥離して塩化ナトリウム結晶中に混入し、純度を低下させる原因となっている。

【0010】

また、かん水や原塩又は岩塩由来の塩化ナトリウム中の硫酸イオンを除く方法として、塩化バリウムを添加し、これを硫酸バリウムとして沈殿させ、除去する方法も提案されているが、バリウムは劇物であり、大量に使用することは健康管理上好ましくないので、工業的に実施するには不適當である。

10

【0011】

硫酸イオンに起因する硫酸カルシウムは、通常、微細結晶を形成し、それ以上生長しないため、水溶液中に懸濁物として存在する。そして、これまでは晶析後の分離脱水工程で塩化ナトリウム結晶からセッコウ微粒結晶を取り除くことにより、製品である塩化ナトリウム結晶を製造していたが、この方法ではセッコウが晶析装置内に入るため、前記した生産性の低下、異物混入による純度の低下の解決にはなっていない。

【0012】

【特許文献1】

特開昭53-91151号公報(特許請求の範囲その他)

20

【特許文献2】

特開平8-119627号公報(特許請求の範囲その他)

【特許文献3】

特表2002-523330号公報(特許請求の範囲その他)

【非特許文献1】

「日本海水学会誌」、第47巻、1993、p375-378

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、海水、かん水、原塩又は岩塩中に主成分の塩化ナトリウムとともに、夾雑物として存在し、塩化ナトリウムの製造に際して障害となるマグネシウムイオンやカルシウムイオン、あるいはセッコウのような不溶物を生じる硫酸イオンを効率よく除去して、高純度塩化ナトリウムを製造する方法を提供することを目的となされたものである。

30

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、海水、かん水、原塩又は岩塩中に、不純物イオンとして存在するマグネシウムイオンやカルシウムイオン及びセッコウを形成する硫酸イオンを効率よく除去する方法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、これらの不純物イオンを含む塩化ナトリウムの水溶液を拡散透析させると、一価イオンが多価イオンよりも速く透析膜を通過するので、この通過速度の差を利用すれば、一価イオンのナトリウムイオン及び塩酸イオンを多価イオンから分離しうることを、及びこの際、透析膜としてモザイク荷電膜を用い、不純物イオンを含む塩化ナトリウムの水溶液と脱イオン水とを前者の流速を後者の流速の5倍以上として向流的にフローさせると、初期の部分に塩化ナトリウムが選択的に流出してくることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

40

【0015】

すなわち、本発明は、多価イオンを夾雑物イオンとして含む高濃度塩化ナトリウム水溶液を拡散透析膜の一方の側に、脱イオン水を他方の側にフローさせ、一価イオンと多価イオンとの拡散速度の差を利用して、ナトリウムイオン及び塩素イオンを優先的に脱イオン水に移行させ、多価イオンから分離するに当り、拡散透析膜としてモザイク荷電膜を用い

50

、高濃度塩化ナトリウム水溶液を脱イオン水の流速の5倍以上の流速で、向流的にフローさせるとともに、透析開始時から脱イオン水を経時的に分画し、初期の画分を捕集し、その画分から塩化ナトリウムを晶出、回収することを特徴とする高純度塩化ナトリウムの製造方法を提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明方法は、拡散透析膜としてモザイク荷電膜を用いたときの拡散透析膜に対する特異的なイオン間の挙動を利用して、塩化ナトリウムから不純物の多価イオンを除去するものである。

この拡散透析膜は、膜の両側に溶質の濃度の異なる溶液を接触させるだけで、膜の両側に大きな圧力差を加えることなく、溶媒中に均一に溶解している溶質を分離したり、2種以上の溶質を分離することができ、この拡散透析膜では、膜の両界面に生じる溶質の濃度勾配を駆動力として、膜内を移動する溶質の拡散速度の差を利用して分離を行うことができる。

【0017】

本発明方法においては、この拡散透析膜として、イオンに対して優れた分離性を有するモザイク荷電膜を用いる。

また、高濃度塩化ナトリウム水溶液としては、通常10%濃度以上、飽和濃度までの塩化ナトリウム水溶液を用いるのが好ましい。

【0018】

次に、添付図面に従って本発明方法をさらに詳細に説明する。

図1は、本発明方法を行うのに好適な装置の系統図であって、透析槽1は拡散透析膜2によって、原料液収容部3と脱イオン水収容部4に隔離されている。この原料液収容部3には、塩化ナトリウム水溶液、例えばかん水タンク5から送液ポンプ6により流路切り換え弁7を経て不純物を含む塩化ナトリウム水溶液が供給され、拡散透析膜2と接触したのち、かん水溜8へ排出される。

他方、脱イオン水収容部4には、脱イオン水タンク9より送水ポンプ10により脱イオン水が供給され、拡散透析膜2と接触したのち、フラクションコレクター11に捕集される。

【0019】

この図の場合は、本発明方法においては、向流透析法が用いられる。すなわち、常圧下平衡透析法、加圧下平衡透析法などの平衡透析法では、得られる塩化ナトリウム濃度が原料液の50%以下になるが、向流透析法を用いると、脱イオン水側へ拡散するイオンの濃縮が行われるため、得られる塩化ナトリウム濃度を原料液の50%よりも大きくすることができる。この際、原料液すなわち塩化ナトリウム水溶液側の流速が脱イオン水側の流速に比べ、速ければ速いほど透析処理後の塩化ナトリウム濃度を高くすることができる。したがって、塩化ナトリウム水溶液側の流速としては、脱イオン水側の流速の5倍以上、好ましくは8倍以上の範囲とする。

【0020】

本発明方法においては、原料液収容部3に対する原料液の供給を連続的に行うと、マグネシウムイオンやカルシウムイオンや硫酸イオンを除去した濃縮塩化ナトリウム画分は、イオンの膜透過初期の限られた部分のみになる。しかしながら、断続的に行えば、その初期分を添加回数ごとに得ることができるので有利である。断続的に行うには、流路切り換え弁7を切り換えて、一時的に脱イオン水タンク12から原料液収容部3へ脱イオン水を供給する。

【0021】

本発明方法においては、拡散透析膜2として、スパーサーを介して多数組、好ましくは20~100組を積層したモザイク荷電膜を用いる。このような拡散透析膜2の原料液収容部3側に、濃厚塩化ナトリウム水溶液を、脱イオン水収容部4側に脱イオン水を向流的に供給すると、拡散透析膜2で仕切られた濃厚塩化ナトリウム水溶液3側と脱イオン水4

10

20

30

40

50

側のイオンの濃度差により、濃厚塩化ナトリウム水溶液 3 側から脱イオン水 4 側へイオンが拡散移動する。この際、一価のイオンは二価もしくはそれ以上の価数をもつイオンよりも速く移動する。したがって、塩化ナトリウム中の一価イオンであるナトリウムイオンと塩酸イオンは、多価イオンであるカルシウムイオンやマグネシウムイオンや硫酸イオンなどよりも速く拡散透析膜 2 を通過し、脱イオン水 4 側へ移動する。このイオンの膜透過速度の差を利用して、夾雑イオンとしてのカルシウムイオンやマグネシウムイオンや硫酸イオンなど多価イオンを含む濃厚塩化ナトリウム水溶液中の塩化ナトリウムを濃縮することができる。

【 0 0 2 2 】

このように、本発明方法は、拡散透析法で、イオンの濃度差を利用しているため、電気透析のようにイオンを移動させるための直流電力の必要がなく、ランニングコストが安く、電気透析のようなイオン交換膜の交換でコスト高になるなどの欠点もない。さらに装置がシンプルでメンテナンスが楽であるなど利点を有している。

10

【 0 0 2 3 】

本発明方法においては、拡散透析により夾雑イオンを除去された塩化ナトリウム水溶液から、晶析により高純度塩化ナトリウム結晶を回収する。この晶析には、蒸発晶析法又は反応晶析法のうち、どちらを用いてもよい。反応晶析法の場合に用いる非溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどのアルコール類が好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明方法により得られる高純度塩化ナトリウムは、液体、固体のいずれの形態も取ることができる。

20

【 0 0 2 5 】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

実施例 1

拡散透析膜槽として T S D - 1 0 型拡散透析槽（株式会社トクヤマ製）、拡散透析膜としてモザイク荷電膜（大日精化株式会社製、有効膜面積 10 dm^2 / 枚、50 枚）、かん水送液用ポンプ、蒸留水送液用ポンプ、かん水用タンク、蒸留水用タンク 2 台、塩液（拡散透析膜通過後の蒸留水中に塩が拡散透析して移動してきた画分をいう）用タンク、フラクションコレクター、塩化ナトリウム溶液（たとえばかん水）側への試料添加流路切り替え装置を含む装置を用いて、約 20.6% 塩化ナトリウム水溶液（膜かん水）中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンや硫酸イオンの除去を行った。添加試料とした膜かん水のイオン成分組成は、ナトリウムイオン約 72.357 g / リットル（全塩量の 35.1% に相当する）、カルシウムイオン約 1.734 g / リットル（0.842% に相当）、マグネシウムイオン約 2.522 g / リットル（1.22% に相当）、カリウムイオン約 3.787 g / リットル（1.84% に相当）、塩酸イオン約 125.113 g / リットル（60.7% に相当）、硫酸イオン 0.445 g / リットル（0.216% に相当）であった。

30

40

【 0 0 2 7 】

向流透析法により、塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側の流速を 2.55 リットル / 分、蒸留水側の流速を 0.3 リットル / 分に設定し、塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側の流速を蒸留水側の流速の 8.5 倍で実験を行った。最初に塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側の流路切り替え装置を蒸留水タンクから蒸留水が拡散透析装置へ流れる流路を連結させて、塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側送液ポンプで蒸留水を送液した。実験の間、蒸留水タンクから蒸留水を蒸留水送液ポンプで拡散透析装置の蒸留水側へ流し続けた。ついで、塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側の流路切り替え装置を切り替えて、蒸留水タンクから蒸留水が拡散透析装置の塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側へ流れる流路を遮断し、塩

50

化ナトリウム溶液（膜かん水）タンクから塩化ナトリウム溶液（膜かん水）が拡散透析装置の塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側へ流れる流路を連結させて、塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側送液ポンプで塩化ナトリウム溶液（膜かん水）を送液した。

【0028】

拡散透析装置の蒸留水側から流出する液（塩液と呼ぶ）をフラクションコレクターで1画分の分取時間を10分として採取した。流路切り替え装置を切り替えて、拡散透析装置の塩化ナトリウム溶液（膜かん水）側へ塩化ナトリウム溶液（膜かん水）を送液し始めた時点から塩液フラクションの分取を開始した。採取した塩液フラクション中のナトリウムイオン濃度、カルシウムイオン濃度やマグネシウムイオン濃度を原子吸光分析法で定量した。採取した塩液画分中の硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフィ法により定量した。このときの拡散透析膜からの塩液フラクションと各成分濃度（mg/リットル）との関係を求めた。このようにして得た濃度分布曲線を図2に示した。この図から、拡散透析初期において、塩化ナトリウム水溶液（膜かん水）中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンや硫酸イオンが除去されていることが分る。

10

【0029】

なお、拡散透析初期の塩液フラクションNo. 6では、ナトリウムイオン濃度47041 mg/リットル、カルシウムイオン濃度352 mg/リットル、マグネシウムイオン濃度486 mg/リットル、硫酸イオン濃度51.1 mg/リットルであった。このようにして得た塩液フラクションNo. 6をエバポレーターで濃縮した後、エチルアルコールを添加し、塩化ナトリウム結晶を析出させた。この結晶をろ別し、乾燥し、高純度塩化ナトリウムを得た。

20

このようにして得た塩化ナトリウム結晶を水に溶解して10質量%水溶液として原子吸光分析法で分析したところ、カルシウムイオン濃度23 mg/リットルやマグネシウムイオン濃度9 mg/リットルであった。以上から、本発明により、製造効率低下の問題や異物混入の問題の原因となるセッコウの原因となる硫酸イオン濃度を、かん水中の硫酸イオン濃度（455 mg/リットル）の17.5%以下に低減できることが分る。また、本発明によりカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減した高純度塩化ナトリウムが得られることが分る。

【0030】

比較例

30

実施例1で用いた膜かん水を拡散透析処理をせずに、実施例1と同様にエチルアルコールを添加して塩化ナトリウム結晶を得た。このようにして得た塩化ナトリウム結晶を水に溶解して10質量%水溶液として原子吸光分析法で分析したところ、カルシウムイオン濃度248 mg/リットルやマグネシウムイオン濃度41 mg/リットルであった。この値は実施例の値よりもそれぞれ高いことが分った。

【0031】

【発明の効果】

本発明方法によれば、塩化ナトリウムの製造に際し、拡散透析を行うことにより、多価イオンであるマグネシウムイオンやカルシウムイオンや硫酸イオンを塩化ナトリウムから除去したのち、水溶液から晶析させて、マグネシウムイオンやカルシウムイオンを除去した高純度塩化ナトリウムを得ることができる。また、拡散透析工程処理後に硫酸イオンを約20%以下に低減された塩化ナトリウム水溶液を得ることができるので、製造効率低下や異物混入の原因となるセッコウの発生を抑えることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法を実施するのに好適な装置の系統図。

【図2】 実施例における塩液フラクションの濃度分布曲線を示すグラフ。

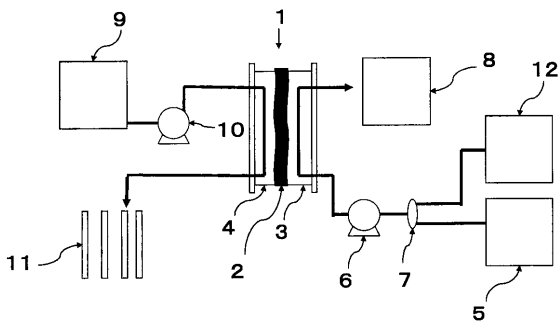
【符号の説明】

- 1 透析槽
- 2 拡散透析膜
- 3 原料液収容部

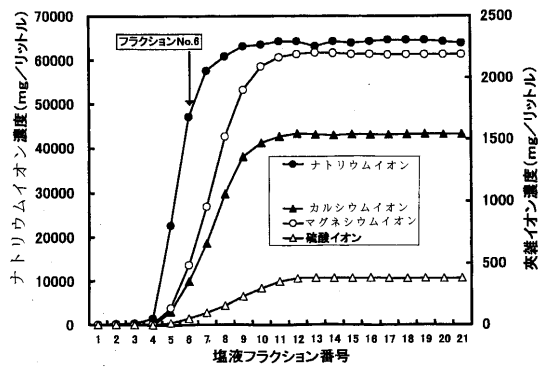
50

- 4 脱イオン水収容部
- 5 かん水タンク
- 6 送液ポンプ
- 7 流路切り換え弁
- 8 かん水溜
- 9 脱イオン水タンク
- 10 送水ポンプ
- 11 フラクションコレクター
- 12 脱イオン水タンク

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 上嶋 洋
香川県高松市林町2 2 1 7 番 1 4 独立行政法人産業技術総合研究所四国センター内
- (72)発明者 廣津 孝弘
香川県高松市林町2 2 1 7 番 1 4 独立行政法人産業技術総合研究所四国センター内
- (72)発明者 大井 健太
香川県高松市林町2 2 1 7 番 1 4 独立行政法人産業技術総合研究所四国センター内
- (72)発明者 高島 和行
香川県坂出市大屋富町1 7 9 3 番地の3 讃岐塩業株式会社内
- (72)発明者 岩崎 哲夫
香川県坂出市大屋富町1 7 9 3 番地の3 讃岐塩業株式会社内
- (72)発明者 山時 英次
香川県坂出市大屋富町1 7 9 3 番地の3 讃岐塩業株式会社内
- (72)発明者 福富 兀
高知県南国市緑が丘3 - 2 7 1 5

審査官 岡本 恵介

- (56)参考文献 特開2 0 0 2 - 3 0 6 1 1 8 (J P , A)
特開平0 6 - 2 2 9 6 2 2 (J P , A)
特開平0 3 - 2 2 9 6 2 2 (J P , A)
特開昭5 2 - 0 3 2 8 8 0 (J P , A)
特開2 0 0 2 - 2 9 2 3 7 1 (J P , A)
特開平0 8 - 1 5 5 2 8 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01D 1/00-17/00
B01D 9/02
B01D 53/22
B01D 61/00-71/82
C02F 1/44
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)