

(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2018-35024  
(P2018-35024A)

(43) 公開日 平成30年3月8日(2018.3.8)

|                                       |                |             |
|---------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                          | F 1            | テーマコード (参考) |
| <b>CO1B</b> 11/06 (2006.01)           | CO1B 11/06 A   | 4D006       |
| <b>CO2F</b> 1/469 (2006.01)           | CO2F 1/46 103  | 4D015       |
| <b>BO1D</b> 61/44 (2006.01)           | BO1D 61/44 500 | 4D025       |
| <b>CO2F</b> 1/44 (2006.01)            | BO1D 61/44 520 | 4D038       |
| <b>BO1D</b> 61/02 (2006.01)           | CO2F 1/44 E    | 4D040       |
| 審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く |                |             |

(21) 出願番号 特願2016-168030 (P2016-168030)  
(22) 出願日 平成28年8月30日 (2016.8.30)

(71) 出願人 595011238  
クボタ環境サービス株式会社  
東京都台東区松が谷1丁目3番5号  
(71) 出願人 598015084  
学校法人福岡大学  
福岡県福岡市城南区七隈8丁目19番1号  
(74) 代理人 100107478  
弁理士 橋本 薫  
(72) 発明者 滝本 太郎  
兵庫県尼崎市浜1丁目1番1号 クボタ環境サービス株式会社内  
(72) 発明者 堀井 安雄  
東京都台東区松が谷1丁目3番5号 クボタ環境サービス株式会社内

最終頁に続く

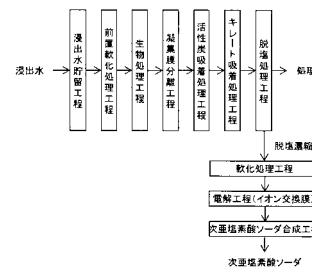
(54) 【発明の名称】 次亜塩素酸ソーダの製造方法及び次亜塩素酸ソーダの製造装置

(57) 【要約】

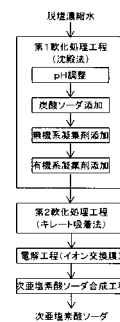
【課題】 製造コストを抑制しつつ、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水からスケール原因物質を効果的に除去して、効率的に高濃度の次亜塩素酸ソーダを得ることができる次亜塩素酸ソーダの製造方法を提供する。

【解決手段】 高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水を所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態で軟化処理してカルシウム濃度を低下させる軟化処理工程と、前記軟化処理工程で軟化処理された脱塩濃縮水から、イオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する電解工程と、前記電解工程で生成された苛性ソーダと塩素ガスとから次亜塩素酸ソーダを合成する次亜塩素酸ソーダ合成工程とを備え、前記軟化処理工程は、脱塩濃縮水に対して沈殿法でカルシウム濃度を低下させる第1軟化処理工程と、前記第1軟化処理工程の後にキレート吸着法でカルシウム濃度をさらに低下させる第2軟化処理工程を含む。

【選択図】 図1



(a)



(b)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水を所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態で軟化処理してカルシウム濃度を低下させる軟化処理工程と、

前記軟化処理工程で軟化処理された脱塩濃縮水から、イオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する電解工程と、

前記電解工程で生成された苛性ソーダと塩素ガスとから次亜塩素酸ソーダを合成する次亜塩素酸ソーダ合成工程とを備え、

前記軟化処理工程は、脱塩濃縮水に対して沈殿法でカルシウム濃度を低下させる第 1 軟化処理工程と、前記第 1 軟化処理工程の後にキレート吸着法でカルシウム濃度をさらに低下させる第 2 軟化処理工程を含む、

ことを特徴とする次亜塩素酸ソーダの製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記脱塩濃縮水を塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度未満のときに、原料塩を添加して塩素イオン濃度を前記所定の塩素イオン濃度以上に調整する塩素イオン濃度調整工程を備えている請求項 1 記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

## 【請求項 3】

高塩類含有廃水から前記所定の塩素イオン濃度の脱塩濃縮水にまで濃縮処理する脱塩濃縮処理工程をさらに備えている請求項 1 記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

## 【請求項 4】

前記脱塩濃縮水が最終処分場の浸出水を脱塩処理して得られる脱塩濃縮水であり、前記所定の塩素イオン濃度が 8 0 0 0 0 m g / L 以上の脱塩濃縮水である請求項 1 から 3 の何れかに記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

20

## 【請求項 5】

前記脱塩濃縮水は塩素イオン濃度が 5 0 0 0 m g / L 以上の最終処分場の浸出水を脱塩処理して得られる脱塩濃縮水である請求項 4 記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

## 【請求項 6】

前記脱塩濃縮水は塩素イオン濃度が 5 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 m g / L の最終処分場の浸出水を電気透析法で脱塩処理して得られる脱塩濃縮水であり、前記所定の塩素イオン濃度が 8 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 m g / L の脱塩濃縮水である請求項 1 から 5 の何れかに記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

30

## 【請求項 7】

前記第 1 軟化処理工程は、脱塩濃縮水を p H 1 0 以上に調整して、脱塩濃縮水に含有するカルシウム濃度に対して理論値より多い 2 ~ 1 0 モルの炭酸ソーダを注入する工程を含む請求項 1 から 6 の何れかに記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

## 【請求項 8】

第 2 軟化処理工程は、キレート吸着法でカルシウム濃度を 1 m g / L 以下に低下させる工程である請求項 1 から 7 の何れかに記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

## 【請求項 9】

前記軟化処理工程の前に高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水のカルシウム濃度を 1 0 0 m g / L 以下に低下させる前置軟化処理工程と脱塩処理工程をさらに備えている請求項 1 から 8 の何れかに記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

40

## 【請求項 1 0】

前記軟化処理工程の前に、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水のカルシウム濃度を低下させる前置軟化処理工程と、生物処理工程と、凝集膜分離工程と、活性炭吸着処理工程と、キレート吸着処理工程とからなる群から選ばれる 1 以上の処理工程または 2 以上の処理工程の組合せからなる前処理工程を備えている請求項 1 から 9 の何れかに記載の次亜塩素酸ソーダの製造方法。

## 【請求項 1 1】

高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水を所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態で軟化処理

50

してカルシウム濃度を低下させる軟化処理装置と、

前記軟化処理装置で軟化処理された脱塩濃縮水から、イオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する電解装置と、

前記電解装置で生成された苛性ソーダと塩素ガスとから次亜塩素酸ソーダを合成する次亜塩素酸ソーダ合成装置とを備え、

前記軟化処理装置は、脱塩濃縮水に対して沈殿法でカルシウム濃度を低下させる第1軟化処理装置と、前記第1軟化処理装置の後にキレート吸着法でカルシウム濃度を低下させる第2軟化処理装置を含む、

ことを特徴とする次亜塩素酸ソーダの製造装置。

【請求項12】

10

脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度未満のときに、前記軟化処理装置に供給する脱塩濃縮水に原料塩を添加して塩素イオン濃度を前記所定の塩素イオン濃度以上に調整して塩素イオン濃度調整装置を備えている請求項11記載の次亜塩素酸ソーダの製造装置。

【請求項13】

脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度未満のときに、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度以上になるまで脱塩濃縮水の前記軟化処理装置への供給を停止する供給停止機構を備えている請求項11または12記載の次亜塩素酸ソーダの製造装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水のリサイクルのための次亜塩素酸ソーダの製造方法及び次亜塩素酸ソーダの製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、焼却残渣を埋め立てた最終処分場では、浸出水の高塩類化が進んでいる。浸出水を脱塩処理している施設ではその処理プロセスから排出される脱塩処理時の濃縮水および乾燥塩の処理が問題になっている。このような濃縮水および乾燥塩をリサイクルするために滅菌剤の生成処理が実用化されつつある。

30

【0003】

最終処分場の浸出水を脱塩処理する際に発生する脱塩濃縮水以外に、都市ごみ焼却炉や熔融炉に備えた湿式排ガス処理装置で生じる洗煙排水や、乾式二段バグフィルタの後段側のナトリウム系脱塩剤噴霧残渣等の高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水も同様に滅菌剤としてリサイクルすることができる。

【0004】

特許文献1には、脱塩濃縮処理水を電解処理して次亜塩素酸溶液を生成する際に、カルシウム及びマグネシウム由来のスケールの析出を抑制して安定した電解処理を行うことができる有機性廃水の処理方法が提案されている。

【0005】

40

当該有機性廃水の処理方法は、塩類及び有機物を含有する有機性廃水に対して、軟化処理を行ってカルシウム濃度を低減させる第1軟化処理工程と、生物処理、凝集沈殿処理、活性炭吸着処理、砂ろ過処理、精密ろ過膜処理からなる群から選ばれる1以上の処理または2以上の組み合わせからなるSS除去処理工程とを備えると共に、前記第1軟化処理工程及びSS除去処理工程を実施した後に、電気透析処理により電気透析濃縮水と電気透析処理水とに分離する電気透析処理工程と、逆浸透膜処理により逆浸透濃縮水と逆浸透膜処理水とに分離する逆浸透膜処理工程と、NF膜処理によりNF膜濃縮水とNF膜処理水とに分離するNF膜処理工程のうちの何れかの工程或いは2種類以上の工程を含む塩類除去処理工程を備え、前記塩類除去工程で得られた塩類濃縮水、すなわち電気透析濃縮水、逆浸透濃縮水又はNF膜濃縮水に対して、軟化処理を行ってカルシウム濃度を低減させる第

50

2 軟化処理工程を実施し、次いで、第2軟化処理工程で得られた第2軟化処理水を電気分解して次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成する電解処理工程を実施するように構成されている。

【0006】

上述の有機性廃水の処理方法によれば、電解処理工程で被処理水のpHを10以上に調整して電気分解することにより、有効塩素濃度を2500mg/Lと安定させることができるようになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2014-14738号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、特許文献1に開示された有機性廃水の処理方法によれば、電解処理工程で用いられる電解処理装置が、軟化処理工程で得られた軟化処理水を電気分解して次亜塩素酸ナトリウム溶液を生成する電解処理装置、つまり電解槽で電解により生成された塩素ガス及び苛性ソーダを槽内で反応させて次亜塩素酸ソーダを生成する無隔膜法を採用した電解処理装置を用いるため、生成される次亜塩素酸ソーダの濃度が0.5%以下に制限されるという問題があった。

【0009】

無隔膜法を採用する場合には電解水を精製するための前処理の精度がそれほど要求されない。しかし、電解効率もそれほど高くないため高濃度の次亜塩素酸ソーダを製造することができないのであった。

【0010】

脱塩濃縮水からイオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する電解法を採用すると、電解効率及び純度が高く数%以上の高濃度の次亜塩素酸ソーダを製造することが期待できるのであるが、電解水を精製するための高い精度の前処理、例えばカルシウム濃度やマグネシウム濃度を $\mu\text{g/L}$ オーダーに調整する必要があった。

【0011】

カルシウム濃度やマグネシウム濃度が高いと電解槽に配置されたイオン交換膜にそれらに起因するスケールが付着し、電流を確保するために必要な電解電圧が上昇して数十時間で電解槽の運転を停止せざるを得ない状況になっていたためである。

【0012】

そこで、本願発明者らは、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水からカルシウムやマグネシウム等のスケール原因物質を効果的に除去して、長時間連続して電解処理を可能にすることで、高濃度の次亜塩素酸ソーダを得ることができる次亜塩素酸ソーダの製造方法及び次亜塩素酸ソーダの製造装置を提案している(特願2015-249495号)。

【0013】

ところで、先の特許出願(特願2015-249495号)では、脱塩濃縮水に乾燥塩を添加して最も電解条件の良い飽和塩水とした後に電解処理するように構成されていたため、乾燥塩添加機構及び攪拌機構を備えた原料塩溶解槽を設置して、十分な量の乾燥塩を準備する必要があり、設備コストやランニングコストの上昇を抑制するという観点でさらなる改良の余地があった。

【0014】

本発明の目的は、上述した問題点に鑑み、製造コストを抑制しつつ、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水からスケール原因物質を効果的に除去して、効率的に高濃度の次亜塩素酸ソーダを得ることができる次亜塩素酸ソーダの製造方法及び次亜塩素酸ソーダの製造装置を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【0015】

上述の目的を達成するため、本発明による次亜塩素酸ソーダの製造方法の第一の特徴構成は、特許請求の範囲の請求項1に記載した通り、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水を所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態で軟化処理してカルシウム濃度を低下させる軟化処理工程と、前記軟化処理工程で軟化処理された脱塩濃縮水から、イオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する電解工程と、前記電解工程で生成された苛性ソーダと塩素ガスとから次亜塩素酸ソーダを合成する次亜塩素酸ソーダ合成工程とを備え、前記軟化処理工程は、脱塩濃縮水に対して沈殿法でカルシウム濃度を低下させる第1軟化処理工程と、前記第1軟化処理工程の後にキレート吸着法でカルシウム濃度をさらに低下させる第2軟化処理工程を含む点にある。

10

## 【0016】

所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態の高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水に対して、先ず沈殿法でカルシウム濃度を低下させた後に、キレート吸着法でさらにカルシウム濃度を低下させることにより、高価なキレートを長期に渡り機能させることが可能になり、その結果イオン交換膜へのスケールの付着が効果的に抑制され、長時間にわたって電解工程を継続させることができ、高濃度の次亜塩素酸ソーダを得ることができる。しかも、所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態の脱塩濃縮水を用いることにより、飽和濃縮水を得るための乾燥塩の添加工程が不要になり、そのための設備コストや薬剤コストを低減できるようになった。

20

## 【0017】

同第二の特徴構成は、同請求項2に記載した通り、上述の第一の特徴構成に加えて、前記脱塩濃縮水を塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度未満のときに、原料塩を添加して塩素イオン濃度を前記所定の塩素イオン濃度以上に調整する塩素イオン濃度調整工程を備えている点にある。

## 【0018】

塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度未満の脱塩濃縮水であれば、イオン交換膜法を用いた電解工程の実行中に、脱塩濃縮水中の塩素イオンのほとんどが塩素ガスとなって電気伝導度が低下し、イオン交換膜の損傷を来す虞がある。そこで、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度に満たない場合にのみ原料塩を添加すれば、また乾燥塩の必要量も大きく低減でき、製造コストを効果的に低減できるようになった。

30

## 【0019】

同第三の特徴構成は、同請求項3に記載した通り、上述の第一の特徴構成に加えて、高塩類含有廃水から前記所定の塩素イオン濃度の脱塩濃縮水にまで濃縮処理する脱塩濃縮処理工程をさらに備えている点にある。

## 【0020】

高塩類含有廃水を脱塩処理して排水する際に塩素イオンの濃縮処理が行なわれる。その際に所定の塩素イオン濃度の脱塩濃縮水に濃縮処理すれば、別途の原料塩を添加するような追加処理が不要になる。

## 【0021】

同第四の特徴構成は、同請求項4に記載した通り、上述の第一から第三の何れかの特徴構成に加えて、前記脱塩濃縮水が最終処分場の浸出水を脱塩処理して得られる脱塩濃縮水であり、前記所定の塩素イオン濃度が80000mg/L以上の脱塩濃縮水である点にある。

40

## 【0022】

塩素イオン濃度が80000mg/L以上の脱塩濃縮水であれば、イオン交換膜法を用いた電解工程を安定的に継続して実行できるようになり、好ましい。塩素イオン濃度が80000mg/L未満の脱塩濃縮水であれば、上述したようにイオン交換膜法を用いた電解工程の実行中に、脱塩濃縮水中の塩素イオンのほとんどが塩素ガスとなって電気伝導度が低下し、イオン交換膜の損傷を来す虞がある。尚、このようなイオン交換膜の損傷を回避するために、脱塩濃縮水の流量を増加させると塩素ガスの生成効率が低下することにな

50

る。

【0023】

同第五の特徴構成は、同請求項5に記載した通り、上述の第四の特徴構成に加えて、前記脱塩濃縮水は塩素イオン濃度が5000mg/L以上の最終処分場の浸出水を脱塩処理して得られる脱塩濃縮水である点にある。

【0024】

最終処分場の浸出水の塩素イオン濃度が5000mg/L以上であれば、適切に脱塩しながら、塩素イオン濃度が80000mg/L以上の脱塩濃縮水に濃縮処理できるようになる。

【0025】

同第六の特徴構成は、同請求項6に記載した通り、上述の第一から第五の何れかの特徴構成に加えて、前記脱塩濃縮水は塩素イオン濃度が5000～15000mg/Lの最終処分場の浸出水を電気透析法で脱塩処理して得られる脱塩濃縮水であり、前記所定の塩素イオン濃度が80000～100000mg/Lの脱塩濃縮水である点にある。

【0026】

電気透析法で脱塩処理する場合、最終処分場の浸出水の塩素イオン濃度が5000～15000mg/Lの範囲であれば、効率的に塩素イオン濃度が80000～100000mg/Lの脱塩濃縮水を得ることができる。

【0027】

同第七の特徴構成は、同請求項7に記載した通り、上述の第一から第六の何れかの特徴構成に加えて、前記第1軟化処理工程は、脱塩濃縮水をpH10以上に調整して、脱塩濃縮水に含有するカルシウム濃度に対して理論値より多い2～10モルの炭酸ソーダを注入する工程を含む点にある。

【0028】

本願発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、脱塩濃縮水のpHを高アルカリ状態に調整して炭酸ソーダを過剰気味に注入することによって、効果的に脱塩濃縮水中のカルシウム濃度を低下させることができるという新知見を得た。pH10以上に調整し、炭酸ソーダを脱塩濃縮水のカルシウム濃度に対して2～10モル、理論値(1モル)より過剰気味に注入することにより、脱塩濃縮水にイオンとして含有されるカルシウムと炭酸ソーダとの反応を促進させることができるようになるのである。

【0029】

同第八の特徴構成は、同請求項8に記載した通り、上述の第一から第五の何れかの特徴構成に加えて、第2軟化処理工程は、キレート吸着法でカルシウム濃度を1mg/L以下に低下させる工程である点にある。

【0030】

第2軟化処理工程でカルシウム濃度を1mg/L以下に低下させると、イオン交換膜へのスケールの付着がより効果的に抑制され、より一層長時間にわたって電解工程を継続させることができる。

【0031】

同第九の特徴構成は、同請求項9に記載した通り、上述の第一から第八の何れかの特徴構成に加えて、前記軟化処理工程の前に高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水のカルシウム濃度を100mg/L以下に低下させる前置軟化処理工程と脱塩処理工程をさらに備えている点にある。

【0032】

前置軟化処理工程と脱塩処理工程で脱塩濃縮水のカルシウム濃度を100mg/L以下に低下させておけば、第1軟化処理工程および第2軟化処理工程で効果的にカルシウム濃度を低下させることができ、イオン交換膜へのスケールの付着を効果的に抑制することができるようになる。

【0033】

同第十の特徴構成は、同請求項10に記載した通り、上述の第一から第九の何れかの特

10

20

30

40

50

徴構成に加えて、前記軟化処理工程の前に、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水のカルシウム濃度を低下させる前置軟化処理工程と、生物処理工程と、凝集膜分離工程と、活性炭吸着処理工程と、キレート吸着処理工程とからなる群から選ばれる1以上の処理工程または2以上の処理工程の組合せからなる前処理工程を備えている点にある。

【0034】

本発明による次亜塩素酸ソーダの製造装置の第一の特徴構成は、同請求項11に記載した通り、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水を所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態で軟化処理してカルシウム濃度を低下させる軟化処理装置と、前記軟化処理装置で軟化処理された脱塩濃縮水から、イオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する電解装置と、前記電解装置で生成された苛性ソーダと塩素ガスとから次亜塩素酸ソーダを合成する次亜塩素酸ソーダ合成装置とを備え、前記軟化処理装置は、脱塩濃縮水に対して沈殿法でカルシウム濃度を低下させる第1軟化処理装置と、前記第1軟化処理装置の後にキレート吸着法でカルシウム濃度を低下させる第2軟化処理装置を含む点にある。

10

【0035】

同第二の特徴構成は、同請求項12に記載した通り、上述の第一の特徴構成に加えて、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度未満のときに、前記軟化処理装置に供給する脱塩濃縮水に原料塩を添加して塩素イオン濃度を前記所定の塩素イオン濃度以上に調整して塩素イオン濃度調整装置を備えている点にある。

【0036】

同第三の特徴構成は、同請求項13に記載した通り、上述の第一または第二の特徴構成に加えて、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度未満のときに、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が前記所定の塩素イオン濃度以上になるまで脱塩濃縮水の前記軟化処理装置への供給を停止する供給停止機構を備えている点にある。

20

【発明の効果】

【0037】

以上説明した通り、本発明によれば、製造コストを抑制しつつ、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水からスケール原因物質を効果的に除去して、効率的に高濃度の次亜塩素酸ソーダを得ることができる次亜塩素酸ソーダの製造方法及び次亜塩素酸ソーダの製造装置を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

30

【0038】

【図1】(a)は高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水の処理プロセス及び本発明による次亜塩素酸ソーダの製造方法の説明図、(b)は軟化処理工程の説明図

【図2】脱塩処理装置の説明図

【図3】本発明による次亜塩素酸ソーダの製造方法を実施するための製造装置の説明図

【図4】(a)は脱塩濃縮水と飽和濃縮水の性状の比較説明図、(b)は有効塩素濃度の比較説明図、(c)は電流効率の比較説明図

【図5】脱塩濃縮水と飽和濃縮水の電解電圧の特性図

【図6】脱塩濃縮水と飽和濃縮水の製造コストの比較説明図

【発明を実施するための形態】

40

【0039】

以下、本発明の次亜塩素酸ソーダの製造方法及び次亜塩素酸ソーダの製造装置を説明する。

【0040】

図1(a)には、焼却残渣等を埋め立てた一般廃棄物最終処分場で生じる高塩類含有浸出水から次亜塩素酸ソーダ(以下、「滅菌剤」とも記す。)を生成するプロセスが示されている。

【0041】

本発明のように、脱塩濃縮水等、廃棄物由来の副生塩から生成される滅菌剤は、次亜塩素酸ソーダ(NaClO)の他、次亜塩素酸カリウム(KClO)が含まれるため、J I

50

S規格を満たすソーダ工業の製品とはならない。そのため廃棄物由来の副生塩から生成される滅菌剤のことを「エコ次亜塩素酸ソーダ(エコ次亜)」と称する。

【0042】

埋立地で生じる浸出水は、浸出水貯留工程で浸出水調整池に貯留され、次に、例えばライムソーダ法等の沈殿法を用いた前置軟化処理工程で浸出水に含まれるマンガン、マグネシウム、カルシウム等の多価イオンが除去される。

【0043】

前置軟化処理工程では全カルシウム濃度が20mg/L以下に調整される。全カルシウム濃度とは、浸出水に含まれるカルシウムイオン、溶解して未解離のカルシウム塩等を含む全てのカルシウムの濃度である。

【0044】

ライムソーダ法とは、アルカリ領域となるようにpHを調整した浸出水に炭酸ソーダを注入し、浸出水に含まれるカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして沈殿除去する方法である。

【0045】

前置軟化処理工程の後に接触酸化法による生物処理工程が実行され、生物処理された浸出水は凝集膜分離工程で凝集剤が添加された後に膜ろ過されて固形分が除去される。生物処理工程は好気処理や嫌気処理を組み合わせた硝化脱窒プロセス等公知の生物処理が採用される。

【0046】

さらに活性炭吸着処理工程でCOD成分や着色成分等が除去され、キレート吸着処理工程で被処理水中の水銀や鉛等の重金属類が除去された後に、例えば電気透析装置を用いた脱塩処理工程が実行される。

【0047】

脱塩処理工程で脱塩された被処理水は河川等に放流され、脱塩処理工程で濃縮された脱塩濃縮水に本発明の次亜塩素酸ソーダの製造方法が適用されて次亜塩素酸ソーダが製造される。当該次亜塩素酸ソーダは、脱塩処理工程で脱塩された被処理水を河川等に放流する前に滅菌処理するために用いることも可能になる。

【0048】

つまり、脱塩処理工程で濃縮された脱塩濃縮水が高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水となる。前置軟化処理工程では、脱塩処理工程を経た脱塩濃縮水の全カルシウム濃度が100mg/Lになるように軟化処理が実行される。

【0049】

本発明が適用される高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水は、上述の処理と全く同じ処理を経たものである必要はなく、脱塩処理工程で電気透析法以外の例えば逆浸透膜法等の他の方法が用いられて得られた脱塩濃縮水でもよい。

【0050】

また、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水として、高塩類含有浸出水の脱塩濃縮水以外に、都市ごみ焼却炉や溶融炉に備えた湿式排ガス処理装置で生じる洗煙排水や、乾式二段バグフィルタの後段側のナトリウム系脱塩剤噴霧残渣等の高塩類含有廃水を濃縮処理した脱塩濃縮水であっても本発明を適用することができる。

【0051】

本発明による次亜塩素酸ソーダの製造方法は、脱塩処理工程で得られた高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水を所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態で軟化処理してカルシウム濃度を低下させる軟化処理工程と、軟化処理工程で軟化処理された脱塩濃縮水から、イオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する電解工程と、電解工程で生成された苛性ソーダと塩素ガスとから次亜塩素酸ソーダを合成する次亜塩素酸ソーダ合成工程とを備えている。

【0052】

飽和濃縮水ではなく所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態の脱塩濃縮水を用いること

10

20

30

40

50



により、飽和濃縮水を得るための乾燥塩の添加工程を不要とし、そのための溶解槽等の設備コストや薬剤コストの低減を図ることができる。

【0053】

脱塩濃縮水が最終処分場の浸出水を脱塩処理して得られる脱塩濃縮水であり、所定の塩素イオン濃度が80000mg/L以上の脱塩濃縮水であることが、イオン交換膜法を用いた電解工程を安定的に継続して実行できるという観点で好ましい。

【0054】

脱塩濃縮水は塩素イオン濃度が5000mg/L以上の最終処分場の浸出水を脱塩処理して得られる脱塩濃縮水であることが好ましく、適切に脱塩しながら、塩素イオン濃度が80000mg/L以上の脱塩濃縮水に濃縮処理できるようになる。

10

【0055】

脱塩濃縮水は塩素イオン濃度が5000～15000mg/Lの最終処分場の浸出水を電気透析法で脱塩処理して得られる脱塩濃縮水であり、この範囲であれば効率的に塩素イオン濃度が80000～100000mg/Lの脱塩濃縮水を得ることができる。

【0056】

脱塩濃縮水を塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度未満のときに、原料塩を添加して塩素イオン濃度を所定の塩素イオン濃度以上に調整する塩素イオン濃度調整工程を備えていることが好ましい。

【0057】

塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度未満の脱塩濃縮水であれば、イオン交換膜法を用いた電解工程の実行中に、脱塩濃縮水中の塩素イオンのほとんどが塩素ガスとなって電気伝導度が低下し、イオン交換膜の損傷を来す虞がある。そこで、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度に満たない場合にのみ原料塩を添加すれば、また乾燥塩の必要量も大きく低減でき、製造コストを効果的に低減できるようになる。

20

【0058】

電解工程では、イオン交換膜が隔壁として配置された電解槽の一方に陽極が配置され他方に陰極が配置された隔膜電解装置が用いられる。陽極側に軟化処理された脱塩濃縮水が供給され陰極側に純水または軟化処理された水道水が供給されることにより、陽極側で塩素が生成され陰極側で苛性ソーダが生成される。

【0059】

電解工程で生成された塩素と苛性ソーダとを原料にして次亜塩素酸ソーダ合成工程で合成反応が促進されて次亜塩素酸ソーダが得られる。

30

【0060】

図1(b)に示すように、軟化処理工程は、脱塩濃縮水に対して沈殿法でカルシウム濃度を低下させる第1軟化処理工程と、第1軟化処理工程の後にキレート吸着法でカルシウム濃度をさらに低下させる第2軟化処理工程を含む。

【0061】

図1(b)には、沈殿法としてライムソーダ法が採用された例が示されている。当該第1軟化処理工程では、脱塩濃縮水をpH10以上に調整するpH調整工程と、脱塩濃縮水に含有するカルシウム濃度に対して理論値より多い2～10モルの炭酸ソーダを注入する炭酸ソーダ注入工程と、塩化第二鉄のような無機系の凝集剤を添加する無機系凝集剤添加工程と、さらに有機系凝集剤を助剤として添加する有機系凝集剤添加工程とが実行される。

40

【0062】

このような構成を採用すると、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水に対して、先ず沈殿法でカルシウム濃度を低下させた後に、キレート吸着法でさらにカルシウム濃度を低下させることができるので、高価なキレートを長期に渡り機能させることができ、長時間にわたって電解工程を継続させることが可能になる。従って、安価で高濃度の次亜塩素酸ソーダを得ることができるようになる。

【0063】

50

図1(b)の例では、脱塩濃縮水のpHを高アルカリ状態に調整して炭酸ソーダを過剰気味に注入することによって、効果的に脱塩濃縮水中のカルシウム濃度を低下させることができるようになるという本願発明者らの新知見に基づき、第1軟化処理工程では、脱塩濃縮水をpH10以上に調整し、炭酸ソーダを脱塩濃縮水のカルシウム濃度に対して2~10モル、理論値(1モル)より過剰気味に注入することにより、前置軟化処理工程の後の脱塩濃縮水に主にイオンとして含有されるカルシウムと炭酸ソーダとの反応を促進させることができるようになる。

【0064】

図2には、脱塩処理工程に用いられる電気透析装置が組み込まれた脱塩処理装置が示されている。脱塩処理装置は、前後2段設けられた第1電気透析装置及び第2電気透析装置を備えている。電気透析装置は、塩水を供給しながら電極間に直流電圧を印加したときに、電位差により陽イオンが陰極側に移動し、陰イオンが陽極側に移動する現象を利用して脱塩する装置である。薬液タンクに充填された硝酸によりpH調整された硝酸ナトリウムである電解液が電解液槽から電気透析装置の各電極に循環供給される。

10

【0065】

原水槽に貯留された脱塩原水は、フィルタを介して異物が除去された後に脱塩液槽、混合液槽、濃縮液槽にそれぞれバルブを介して導かれ、各液槽の塩素濃度差が適正な値に調整される。

【0066】

脱塩液槽から第1電気透析装置に循環供給される脱塩原水に含まれる塩素イオンが、混合液槽から第1電気透析装置に循環供給される混合液側に移動することにより脱塩され、所定の塩素イオン濃度に低下すると脱塩処理水として排水される。薬液槽から塩酸が混合液槽に供給されて混合液のpHが適正な値に調整される。

20

【0067】

混合液槽から第2電気透析装置に循環供給される脱塩原水に含まれる塩素イオンが、濃縮液槽から第2電気透析装置に循環供給される濃縮液側に移動することにより脱塩され、所定の塩素イオン濃度に低下すると原水槽に戻されて、再度第1電気透析装置で脱塩される。このようにして第2電気透析装置で濃縮された脱塩濃縮水が軟化処理工程に供給される。

【0068】

図2には、塩素イオン濃度15000mg/Lの脱塩原水が電気透析装置で脱塩処理されて200mg/Lの脱塩処理水となり、塩素イオン濃度80000mg/Lの脱塩濃縮水が得られることを示している。

30

【0069】

図3に示すように、次亜塩素酸ソーダの製造装置は、電気透析装置で脱塩処理された脱塩濃縮水を、飽和処理することなく所定の塩素イオン濃度を示す不飽和状態で軟化処理してカルシウム濃度を低下させる軟化処理装置と、軟化処理装置で軟化処理された脱塩濃縮水から、イオン交換膜法を用いて苛性ソーダと塩素ガスを生成する隔膜電解装置と、隔膜電解装置で生成された苛性ソーダ(NaOH)と塩素ガス(Cl<sub>2</sub>)とから次亜塩素酸ソーダ(NaClO)を合成する反応槽を備えた次亜塩素酸ソーダ合成装置とから構成されている。

40

【0070】

そして、軟化処理装置は、脱塩濃縮水に対して沈殿法でカルシウム濃度を低下させる第1軟化処理装置と、第1軟化処理装置の後にキレート吸着法でカルシウム濃度を1mg/L以下に低下させる第2軟化処理装置とで構成されている。

【0071】

脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度未満であると、隔膜電解装置に投入された脱塩濃縮水中の塩素イオンのほとんどが塩素ガスとなって電気伝導度が低下し、イオン交換膜の損傷を来す虞がある。

【0072】

50

そのため、電気透析装置と軟化処理装置との間に原水槽を備え、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度未満のときに、軟化処理装置に供給する脱塩濃縮水に原料塩を添加して塩素イオン濃度を所定の塩素イオン濃度以上に調整するように構成されていることが好ましい。

【0073】

脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度に満たない場合にのみ原料塩を添加して攪拌すれば、常時飽和濃縮水とする場合に比べて、乾燥塩の必要量も大きく低減でき、製造コストを効果的に低減できるようになる。

【0074】

そのため、原水槽には塩素イオン濃度調整装置として、電気伝導度計EC、モータMで駆動される攪拌羽根、原料塩投入機構が設けられている。電気伝導度に基づいて塩素イオン濃度が推定される。

10

【0075】

電気伝導度計ECによって計測された塩素イオン濃度に基づいて、原水槽から軟化処理装置に脱塩濃縮水を供給するポンプを制御する制御部が設けられ、塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度に満たない場合には制御部によってポンプ停止され、原料塩投入機構によって塩素イオン濃度が調整されるように構成されている。

【0076】

つまり、当該ポンプと制御部によって、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度未満のときに、脱塩濃縮水の塩素イオン濃度が所定の塩素イオン濃度以上になるまで脱塩濃縮水の軟化処理装置への供給を停止する供給停止機構となる。

20

【0077】

軟化処理装置で軟化処理された脱塩濃縮水は隔膜電解装置の電解槽の陽極側に定量供給され、純水槽に貯留された純水は隔膜電解装置の電解槽の陰極側に投入される。隔膜電解装置の陽極及び陰極に整流器から電解用の電圧が印加されて電解処理が促進される。

【0078】

本発明による次亜塩素酸ソーダの製造方法は、高塩類含有廃水由来の脱塩濃縮水のカルシウム濃度を低下させる前置軟化処理工程と、生物処理工程と、凝集沈殿処理工程と、砂ろ過処理工程と、活性炭吸着処理工程と、キレート吸着処理工程とからなる群から選ばれる1以上の処理工程または2以上の処理工程の組合せからなる前処理工程を備え、その後

30

【実施例】

【0079】

以下に本発明の実施例を説明する。

ある市の一般廃棄物最終処分場の浸出水に対して、図1(a)に示す工程に基づいて得た脱塩濃縮水の実液と、同じ工程で得た脱塩濃縮水に乾燥塩を添加して最も電解条件の良い飽和濃縮水の双方で電解性能の比較を行なった。どちらの原水も図1(b)に示す第1軟化処理でカルシウム濃度を10mg/L以下に、第2軟化処理でカルシウム濃度を隔膜電解法に必要な200μg/L以下にまで下げた。

【0080】

図4(a)には、脱塩濃縮水と飽和濃縮水の性状が示されている。脱塩濃縮水のNaCl濃度は128g/L、電気伝導度(以下、「EC」と記す。)は18.3S/mであり、乾燥塩を溶解させた飽和濃縮水のNaCl濃度は310g/L、ECは27.8S/mであった。

40

【0081】

図3に示す隔膜電解装置を用いて滅菌剤を生成した。既に説明したように、隔膜電解装置は電解槽と整流器から構成される。電解槽内はイオン交換膜で陰極室と陽極室の2室に仕切られている。陰極側には純水を、陽極側には前処理した濃縮水を送水する。純水は、水道水を純水器(ミリポア製Milli-Q IntegralMT)で処理したものをを用いた。

【0082】

50

陰極では、純水と陽極側からイオン交換膜を通過したナトリウムイオンが反応し苛性ソーダと水素ガスが生成される。水素ガスは脱気槽で大気開放し苛性ソーダが収集される。陽極では濃縮水が電気分解され塩素ガスと淡塩水が生成される。エコ次亜は、収集した苛性ソーダと塩素ガスを反応槽で混合して生成する。実験条件は、純水の送液量 180 mL / hr、濃縮水の送液量 120 mL / hr、電極間の電流密度 1.5 kA / m<sup>2</sup> である。電解電圧、有効塩素濃度および電流効率を確認した。

【0083】

図5には、脱塩濃縮水と飽和濃縮水の電解電圧が示されている。電解電圧は、イオン交換膜のスケリングの状況を示す指標である。脱塩濃縮水の電解電圧は5.5V程度、一方、飽和濃縮水は4.9V程度となり、脱塩濃縮水の方が0.6V程電解電圧は高くなった。しかし、共に電圧上昇はほとんどなく、約2週間安定して運転できた。

10

【0084】

図4(b)には、脱塩濃縮水と飽和濃縮水それぞれから得られたエコ次亜の有効塩素濃度が示されている。淡塩水混合時の脱塩濃縮水の有効塩素濃度は3.2%、飽和濃縮水は4.5%となった。脱塩濃縮水の方が飽和濃縮水よりも有効塩素濃度は低くなったが、原水の塩素濃度差程の差は生じなかった。

【0085】

図4(c)には、脱塩濃縮水と飽和濃縮水の電流効率が示されている。電流効率は、電気分解により理論的に生成される有効塩素量と実際に生成された有効塩素量の割合である。脱塩濃縮水は1時間当たり9.6gの有効塩素が生成され、電流効率は48.4%となった。一方、飽和濃縮水の電流効率は61.0%となり、脱塩濃縮水の方が12.6ポイント電流効率は低くなったが、約50%の電流効率を確保できた。尚、理論有効塩素量は  $19.84 \text{ g/hr} (= 15 (\text{A}) \times 3600 (\text{s}) / 96500 (\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 35.45 (\text{g/mol})$  である。

20

【0086】

図6には、脱塩濃縮水と飽和濃縮水それぞれから得られたエコ次亜の製造コスト試算値が示されている。原料塩費は脱塩濃縮水を飽和するのに必要な乾燥塩の費用、薬品費は炭酸ソーダなど第1軟化処理で使用する薬品の費用、キレート樹脂費は第2軟化処理で使用するキレート樹脂交換費用、電力費は隔膜電解に必要な電力の費用のことである。

【0087】

試算の結果、エコ次亜 1 m<sup>3</sup> 当たりの生成費は、脱塩濃縮水は5,150円 / m<sup>3</sup>、飽和濃縮水は10,050円 / m<sup>3</sup> となり、脱塩濃縮水をそのまま隔膜電解する方が安価になることが判明した。また有効塩素 1 kg 当たりのエコ次亜生成費も同じ結果になった。飽和濃縮水は、電力費が安価になるもののそれ以上に原料塩費が嵩み、結果割高になることが判明した。

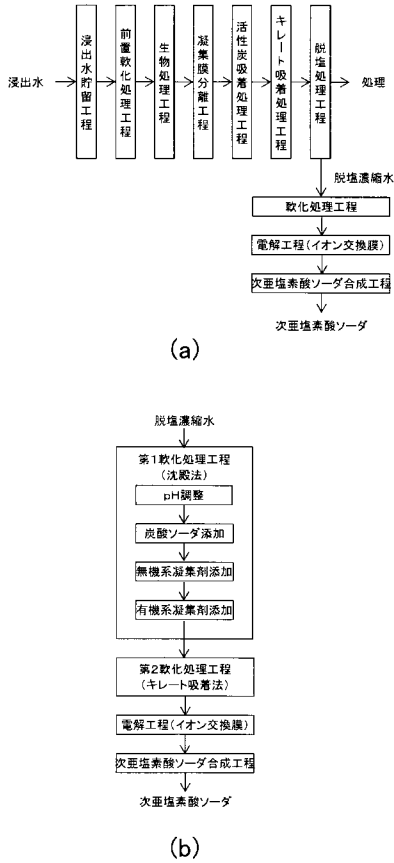
30

【0088】

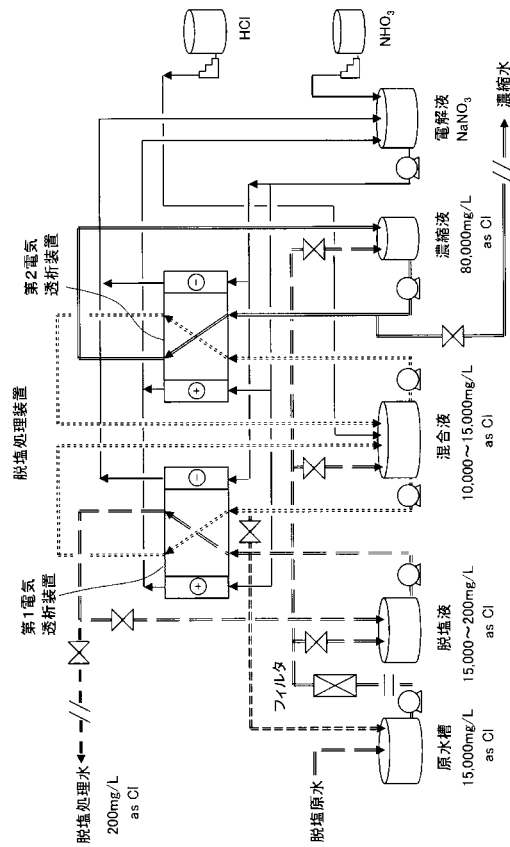
上述した実施形態は本発明の一態様の説明に過ぎず、該記載により本発明の技術的範囲が限定されるものではなく、各プロセスに用いられる装置の構造や添加される試薬の種類や量は本発明の作用効果が奏される範囲で適宜変更設計可能であることはいうまでもない。

40

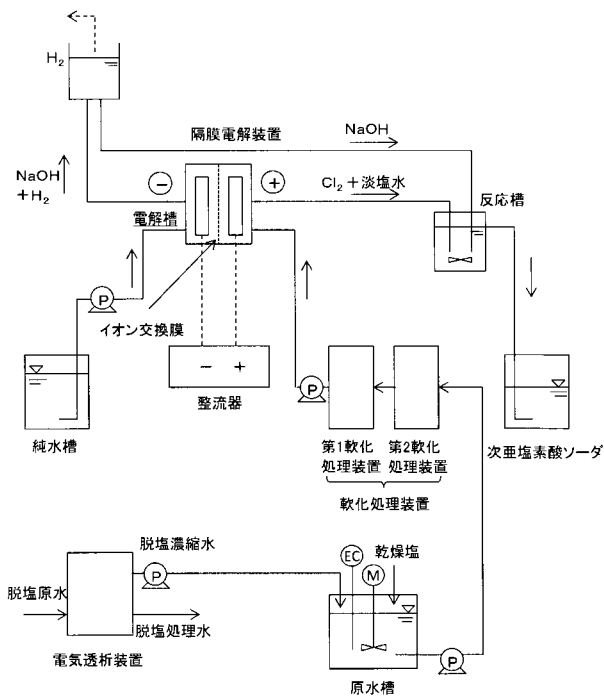
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

脱塩濃縮水と飽和塩水の性状比較

|       | NaCl   | Cl          | TDS         | EC       |
|-------|--------|-------------|-------------|----------|
| 脱塩濃縮水 | 128g/L | 82,400mg/L  | 150,000mg/L | 18.35S/m |
| 飽和濃縮水 | 310g/L | 200,000mg/L | 360,000mg/L | 27.8S/m  |

(a)

有効塩素濃度比較

|      | 脱塩濃縮水 | 飽和濃縮水 |
|------|-------|-------|
| 淡水混合 | 3.20% | 4.50% |

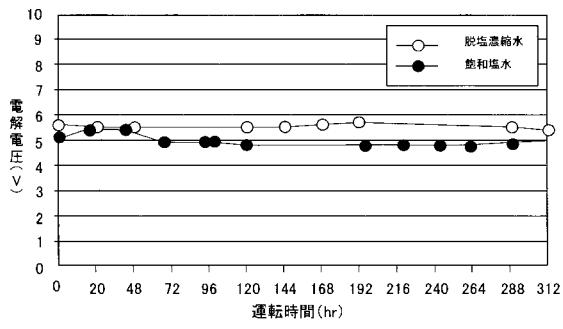
(b)

電流効率比較

|       | 脱塩濃縮水   | 飽和濃縮水    |
|-------|---------|----------|
| 有効塩素量 | 9.6g/hr | 12.1g/hr |
| 電流効率  | 48.40%  | 61.00%   |

(c)

【 図 5 】



【 図 6 】

工二次亜製造コスト比較

|       | 原料消費   | 薬品費  | キレート剤消費 | 電力費    | 工二次亜製造費 (1m <sup>3</sup> 当たり) | 工二次亜製造費 (有効塩素1kg 当たり)     |
|-------|--------|------|---------|--------|-------------------------------|---------------------------|
| 脱塩濃縮水 | ---    | 300円 | 150円    | 4,700円 | 5,150円                        | 161円/kg                   |
| 飽和塩水  | 5,400円 | 300円 | 150円    | 4,200円 | 10,050円                       | 223円/kg                   |
|       |        |      |         |        |                               | 1m <sup>3</sup> 当たりの有効塩素量 |
|       |        |      |         |        |                               | 32kg                      |
|       |        |      |         |        |                               | 45kg                      |

## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.                  | F I     |              | テーマコード(参考) |
|-------------------------------|---------|--------------|------------|
| <i>C 0 2 F 1/52 (2006.01)</i> | B 0 1 D | 61/02        | 4 D 0 6 1  |
| <i>C 0 2 F 1/58 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 1/52 K       | 4 D 6 2 4  |
| <i>C 0 2 F 1/28 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 1/58 J       | 4 K 0 2 1  |
| <i>C 0 2 F 5/00 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 1/28 A       |            |
| <i>C 0 2 F 5/02 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 5/00 6 2 0 B |            |
| <i>C 0 2 F 9/02 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 5/02 B       |            |
| <i>C 0 2 F 9/04 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 5/00 6 1 0 Z |            |
| <i>C 0 2 F 9/06 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 9/02         |            |
| <i>C 0 2 F 9/08 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 9/04         |            |
| <i>C 0 2 F 9/14 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 9/06         |            |
| <i>C 0 2 F 1/64 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 9/08         |            |
| <i>C 0 2 F 1/42 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 9/14         |            |
| <i>C 0 2 F 3/34 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 1/64 Z       |            |
| <i>C 2 5 B 1/46 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 1/42 H       |            |
| <i>C 2 5 B 9/00 (2006.01)</i> | C 0 2 F | 3/34 1 0 1 A |            |
|                               | C 2 5 B | 1/46         |            |
|                               | C 2 5 B | 9/00 E       |            |

(72)発明者 樋口 壯太郎

福岡県福岡市城南区七隈 8 丁目 1 9 番 1 号 学校法人福岡大学内

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA17 KA01 KA52 KA54 KA63 KB01 KB12 KB13 KB15  
KB22 KB23 KB25 KE19P PA02 PB08  
4D015 BA19 BA23 BB09 BB12 CA01 CA17 DA13 EA32 EA37 FA01  
FA02 FA11 FA16 FA22 FA26  
4D025 AA09 AB19 BA17 DA03 DA05 DA06 DA10  
4D038 AA08 AB59 AB81 AB87 BB06 BB09 BB10 BB13 BB17 BB18  
BB19  
4D040 BB02 BB52  
4D061 DA08 DB10 DB13 EA02 EB01 EB04 EB13 EB19 EB37 EB39  
ED12 FA06 FA09 FA11 FA13 FA14 FA15 FA20 GA06 GC05  
4D624 AA04 AB02 AB15 BA02 BA18 DB03 DB09 DB12 DB15 DB16  
DB21 DB30  
4K021 AA03 AB01 BA03 BB01 BB03 BC01 BC07 CA08 CA09 DB05  
DB31 DC07 DC11