

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4481069号
(P4481069)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int. Cl. F 1
CO2F 11/12 (2006.01) CO2F 11/12 Z
 CO2F 11/12 ZABC

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-118891 (P2004-118891)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成16年4月14日(2004.4.14)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2005-296865 (P2005-296865A)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(43) 公開日	平成17年10月27日(2005.10.27)	(72) 発明者	吉岡 哲勲
審査請求日	平成19年2月26日(2007.2.26)		兵庫県明石市大久保町森田29-9
		(72) 発明者	有木 勇作
			兵庫県小野市育ヶ丘町1478-166
		審査官	富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 減量化された塩水マッドの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

食塩電解において、下記、第1工程から第4工程を含む事の特徴とする減量化された塩水マッドの調製方法。

第1工程 原塩から塩水と沈降分離して得られる塩水マッドスラリーを生成する工程、

第2工程 塩水マッドスラリーを濃縮して、塩水と塩水マッド濃縮スラリーを分離する工程であって、塩水マッド濃縮スラリーの払い出しラインに、塩水マッド濃縮スラリーと塩水の境界点を判別する判別器を設置して塩水回収する、塩水と塩水マッド濃縮スラリーを分離する工程、

第3工程 塩水マッド濃縮スラリーを酸溶解する工程、

第4工程 第3工程で生成した残渣を含む水溶液を濾別分離する工程。

【請求項2】

第3工程において酸溶解時のpHが1.5以上4以下であることを特徴とする請求項1記載の減量化された塩水マッドの調製方法。

【請求項3】

第2工程において濃縮槽底部のコニカル角度が40度以上75度以下であり、かつ塩水マッド濃縮スラリーを0.005m/秒以上0.15m/秒以下の線速度で払い出すことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の減量化された塩水マッドの調製方法。

【請求項4】

食塩電解において、下記、第1工程から第4工程を含む事の特徴とする減量化された

塩水マッドの調製方法。

第 1 工程 原塩から塩水と沈降分離して得られる塩水マッドスラリーを生成する工程、

第 2 工程 濃縮槽底部のコニカル角度が 40 度以上 75 度以下であり、塩水マッドスラリーを濃縮して、塩水マッド濃縮スラリーを 0.005 m / 秒以上 0.15 m / 秒以下の線速度で払い出す、塩水と塩水マッド濃縮スラリーを分離する工程、

第 3 工程 塩水マッド濃縮スラリーを酸溶解する工程、

第 4 工程 第 3 工程で生成した残渣を含む水溶液を濾別分離する工程。

【請求項 5】

第 3 工程において酸溶解時の pH が 1.5 以上 4 以下であることを特徴とする請求項 4 記載の減量化された塩水マッドの調製方法。

10

【請求項 6】

食塩電解における、沈降分離した塩水マッドスラリーを再度、沈降濃縮し、塩水マッド濃縮スラリーと塩水を得る工程において、塩水マッド濃縮スラリーの払い出しラインに、塩水マッド濃縮スラリーと塩水の境界点を判別する判別器を設置し、塩水回収することを特徴とする塩水マッド濃縮スラリーの調製方法。

【請求項 7】

食塩電解における、沈降分離した塩水マッドスラリーを再度、沈降濃縮し、塩水マッド濃縮スラリーと塩水を得る工程において、濃縮槽底部のコニカル角度が 40 度以上 75 度以下であり、かつ塩水マッド濃縮スラリーを 0.005 m / 秒以上 0.15 m / 秒以下の線速度で払い出すことを特徴とする塩水マッド濃縮スラリーの調製方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

塩素及びソーダを単離する目的で食塩を電気分解する工程において、塩水精製の際に生じる塩水マッドに関する。

【背景技術】

【0002】

化学工業においては、塩素及びソーダを単離する目的で、食塩を電気分解する方法（以下、食塩電解と略す。）が用いられている。この食塩電解において、食塩中の不純物が除去されるが、食塩中の不純物の多くは廃棄物として処理されている。

30

【0003】

近年、環境への関心が高まる中で、廃棄物の削減という課題の位置付けが高まってきており、この食塩電解において生じる廃棄物についても、その減量、削減の取り組みが重要になってきている。

【0004】

塩水マッドとは、食塩電解において塩水精製の際に生成する不純物であり、固形塩水マッド、塩水マッドスラリーを含む上位概念の呼称である。

【0005】

固形塩水マッドとは、塩水精製の際に生成する塩水マッドスラリーを圧濾過で水分 40 から 70 重量％に脱水したものをいう。塩水マッドスラリーとは、原塩中に含まれていた不純物が析出して塩水中に懸濁した状態をいい、沈降槽で沈降分離されたスラリーをいう。塩水マッドの主成分は炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ストロンチウム、硫酸バリウム、シリカなどであることが知られている。

40

【0006】

塩水マッドを酸溶解して減量する場合、一般的には、まず固形塩水マッドを水で再スラリー化する方法が知られている。この再スラリー化した塩水マッドスラリーを酸溶解する技術として、例えば、塩水マッド中に含有されるカルシウム、マグネシウム分よりカルシウム分のみを塩化カルシウムとして回収し原料塩中に含有される硫酸根の除去に再利用する方法（特許文献 1）や、塩酸溶解法による塩水マッド削減方法（非特許文献 1）が開示されているが、いずれの場合も、固形塩水マッドの再スラリー化について、塊を均一に再

50

スラリー化する事は技術的に難しく、時間を掛けて激しく攪拌しても微細スラリーが得られにくいために酸溶解効率が悪くなり、最終的に残存する塩水マッドの残渣量が多いという課題があった。

【特許文献1】特開昭55-75919

【非特許文献1】杉野ら, ソーダと塩素, (8), p296, 1972

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前述のような、食塩電解において、残存する塩水マッドの残渣量が多いという従来の課題を解決し、塩水マッドを減量化する事を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、食塩電解において、下記、第1工程から第4工程を含む事を特徴とする塩水マッドの減量化に関するものであり、塩水マッドをスラリー状態のまま酸溶解することによって塩水マッドを減量化する。

【0009】

即ち、本発明は、食塩電解において、下記、第1工程から第4工程を含む事を特徴とする減量化された塩水マッドの調製方法、

第1工程 原塩から塩水と沈降分離して得られる塩水マッドスラリーを生成する工程、

20

第2工程 塩水マッドスラリーを濃縮して、塩水と塩水マッド濃縮スラリーを分離する工程、

第3工程 塩水マッド濃縮スラリーを酸溶解する工程

第4工程 第3工程で生成した残渣を含む水溶液を濾別分離する工程、である(請求項1)

本発明は、第3工程において酸溶解時のpHが1.5以上4以下であることを特徴とする請求項1に記載の減量化された塩水マッドの調製方法である(請求項2)、

本発明は、第2工程において塩水マッド濃縮スラリーの払い出しラインに、塩水マッド濃縮スラリーと塩水の境界点を判別する判別器を設置し、塩水回収することを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載の減量化された塩水マッドの調製方法である(請求項3)、

30

本発明は、第2工程において濃縮槽底部のコニカル角度が40度以上75度以下であり、かつ塩水マッド濃縮スラリーを0.005m/秒以上0.15m/秒以下の線速度で払い出すことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の減量化された塩水マッドの調製方法である(請求項4)。

本発明は、食塩電解における、沈降分離した塩水マッドスラリーを再度、沈降濃縮し、塩水マッド濃縮スラリーと塩水を得る工程において、塩水マッド濃縮スラリーの払い出しラインに、塩水マッド濃縮スラリーと塩水の境界点を判別する判別器を設置し、塩水回収することを特徴とする塩水マッド濃縮スラリーの調製方法である(請求項5)。

本発明は、食塩電解における、沈降分離した塩水マッドスラリーを再度、沈降濃縮し、塩水マッド濃縮スラリーと塩水を得る工程において、濃縮槽底部のコニカル角度が40度以上75度以下であり、かつ塩水マッド濃縮スラリーを0.005m/秒以上0.15m/秒以下の線速度で払い出すことを特徴とする塩水マッド濃縮スラリーの調製方法である(請求項6)。

40

本発明は、食塩電解における、塩水マッド濃縮スラリーを酸溶解する工程において、酸溶解時のpHが1.5以上4以下であることを特徴とする酸溶解スラリーの調製方法である(請求項7)。

【発明の効果】

【0010】

本発明により、食塩電解において、塩水マッドをスラリー状のまま濃縮、塩水と分離後

50

、塩水マッド濃縮スラリーを酸溶解することによって、塩水マッドを減量化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、食塩電解において発生する塩水マッドを減量化させることを目的とするものである。

【0012】

本発明の工程を第1工程から順に説明する。第1工程は原塩から塩水と塩水マッドスラリーを生成する工程である。この工程においては原塩溶解槽(図1 - 第1工程中の(1))、凝集反応槽(図1 - 第1工程中の(2))、沈降槽(図1 - 第1工程中の(3))の順に進行する。

10

【0013】

原塩溶解槽では、原塩を50から75の温水で溶解する。原塩中には不純物としてカルシウム、マグネシウムなどが含まれている。原塩溶解槽で溶解された塩水は、凝集反応槽に送られる。ここで、「原塩」とは、食塩電解に使用する、カルシウムやマグネシウム、ストロンチウム、シリカなどの不純物を含んだ塩化ナトリウムをいう。塩化ナトリウムの純度としては、90重量%以上であることが好ましい。また、「塩水」とは、水に対して塩化ナトリウムが高濃度で溶解した水溶液をいうが、塩化ナトリウム水溶液の濃度としては300g/L以上である。

【0014】

20

凝集反応槽は、塩水中の不純物を析出させ、この析出物を凝集させる事を目的とする。析出工程と凝集工程は、同一の反応槽で行っても、別個の反応槽で行ってもよい。これらの反応槽に用いられる材質としては、目的を達する事ができるものであれば特に制約はない。凝集反応槽では、塩水中の不純物を除去する為、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムを添加、攪拌し、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムなどを析出させ、次に高分子凝集剤を添加して析出物を凝集させる。凝集反応槽で効率よく不純物を析出させるための好ましい具体例としては、pHを11まで上げることができる。該凝集物を含む塩水は、次工程である沈降槽に送られる。

【0015】

沈降槽では、塩水中の該凝集物を沈降分離して塩水マッドスラリーと塩水を得る。沈降分離段階での塩水マッドスラリーの濃度は本発明の減量化の効果を発現するものであれば特に限定されるものではないが20g/Lから80g/Lのスラリー濃度であることが好ましい。尚、沈降槽で析出物を除去した塩水は、さらに不純物を取り除く工程を経て電解槽に供給される。塩水中の不純物を除去しないで電解槽に移送された場合には電解槽で電圧上昇がおこるなど、食塩電解において著しい悪影響が出る。

30

【0016】

第1工程においては、原塩溶解槽、凝集反応槽、沈降槽に順に工程は進むが、これらの各槽はそれぞれ1基単独に設置したり、各槽を数基並列または数基直列に設置することも可能である。

【0017】

40

第2工程は、沈降分離した塩水マッドスラリーを再度、沈降濃縮し、塩水マッド濃縮スラリーと塩水を得る工程に関するものである。濃縮槽(図1 - 第2工程の(4))における操作はバッチ操作でも連続操作でも塩水マッドスラリーを濃縮することができる。ここで、「濃縮」とは、塩水マッドスラリーを再度濃縮槽で沈降濃縮することを意味し、「塩水マッド濃縮スラリー」とは、塩水マッドスラリーを濃縮槽にて沈降濃縮し、塩水と分離したスラリーを意味する。

【0018】

本発明においては、塩水マッドスラリーを固形化することなく酸溶解する方法であり、酸溶解する液量は最終的には廃棄するため、可能な限り少なくする必要があり、塩水マッドスラリーを濃縮する。塩水マッド濃縮スラリーは、図1 - 第2工程の(4)濃縮槽に示

50

す通り、濃縮槽底部より排出する。塩水については濃縮槽本体の側部より回収する。

【0019】

塩水マッドスラリーを濃縮する方法としては特に制限されないが、例えば、短時間で沈降させるために、高分子凝集剤を添加、攪拌し沈降速度を高める方法を利用することができる。しかし濃縮槽では攪拌しなくても、塩水マッドスラリーを沈降槽に排出すると同時に、または予め、高分子凝集剤を濃縮槽に添加することによって、効率的に濃縮することが可能である。高分子凝集剤の添加量は特に制限しないが0.1mg/L以上、好ましくは1mg/L以上、さらに好ましくは5mg/L以上である。高分子凝集剤の添加量が多いほど濃縮時間を短縮することができ、また、濃縮率も高めることができる。濃縮率としては、2倍以上（塩水回収50容積%以上）が好ましく、3倍以上（塩水回収67容積%以上）が更に好ましく、4倍以上（塩水回収75容積%以上）である事が特に好ましい。ここで、「濃縮率」とは濃縮後のスラリー濃度と濃縮前のスラリー濃度の倍率をいう。

10

【0020】

塩水マッド濃縮スラリーのスラリー濃度は特に限定されるものではないが、40g/Lから320g/Lであることが好ましく、160g/Lから320g/Lであることが更に好ましい。塩水マッド濃縮スラリーの濃度が40g/Lから320g/Lの範囲であれば、本来回収すべき塩水のロスの抑制と、酸溶解時における攪拌機への負荷軽減等の不具合抑制を両立させる事ができる。

【0021】

塩水マッド濃縮スラリーと塩水を分離する方法としては特に制約されないが、効率よく分離する方法としては、濃縮槽底部の構造、濃縮槽のコニカル角度、塩水マッド濃縮スラリーの払い出し線速度などを選択することができる。例えば、濃縮槽の底部をコニカル構造にする場合、コニカル部の角度としては、濃縮槽内でのスラリー堆積防止の観点から、75度以下である事が好ましく、更に好ましくは70度以下、特に好ましくは60度以下である。コニカル角度とは図2に示す通り、底部の円錐の角度 α を意味する。また、コニカル部の角度の下限は特に制約はないが、濃縮槽の容積確保の経済的、及び設備装置的な観点から40度以上が好ましく、45度以上である事が更に好ましい。濃縮槽で回収すべき塩水を効率よく回収し、かつ残存した塩水マッド濃縮スラリーが塩水回収ラインに混入しないためには、濃縮槽での塩水マッドの残存割合（重量%）を濃縮槽に投入した塩水マッドスラリーの乾燥重量に対して15重量%以下にする事が好ましい。

20

30

【0022】

このような条件であれば、濃縮槽における塩水マッド濃縮スラリー中に分離すべき塩水の混入を回避する事ができる（酸溶解する液量が増える事によって生じる、最終処理液の廃棄量抑制による経済性）と共に、塩水回収ラインへの塩水マッド混入防止（塩水マッド処理の効率化）を図る事ができる。

【0023】

また、塩水マッド濃縮スラリーの払い出し線速度を制御する方法を利用する場合、払い出し線速度は本発明の効果を発現する範囲であれば特に制約はないが、塩水マッド濃縮スラリーへの塩水の巻き込みを抑制するという観点から、好ましい払い出し線速度としては、0.005m/秒以上0.15m/秒以下であり、0.01m/秒以上0.10m/秒以下とすることが更に好ましく、0.04m/秒以上0.08m/秒以下の範囲が特に好ましい。このような払い出し線速度とするための方法としては特に制約はないが、例えば、払い出し流量と払い出し配管径を調整することができる。

40

【0024】

塩水マッド濃縮スラリーと塩水の境界点を判別する方法としては、光の透過率を指標にして判別する方法、濃縮槽底部の液を経時的にサンプリングし目視する方法、濃縮槽の境界液面レベルを超音波の反射によって判別する方法などがあるが、サンプリングする方法は作業負荷が過大であり、境界液面の超音波による判別は境界液面が安定せず正確な判別は困難である。従って、本発明においては光の透過率を指標に境界点を判別する方法を採用した。特にレーザー透過率計を用いることが好ましい。判別器の設置場所は、塩水マッ

50

ド濃縮スラリーの払い出しライン（配管）であって、これ以外の場所、例えば濃縮槽内に設置しても透過率は安定せず、正確な境界点の判別が困難である。判別器にレーザー透過率計を用い、塩水マッド濃縮スラリーの払い出しラインに判別器を設置した場合、塩水マッド濃縮スラリーの払い出し中には、透過率はゼロ％であるが、境界点から塩水に切り替わる途中でレーザーが透過し始めるため、塩水との境界点の判別を容易に行う事ができる。

【 0 0 2 5 】

濃縮槽での塩水マッドの残存割合（重量％）を少なくする為に、レーザー透過率を 0 . 1 % から 0 . 2 % に設定する。この範囲では残存割合（重量％）は 1 5 重量％以下にすることが可能である。濃縮槽で分離した塩水の回収先は凝集反応槽にすることが好ましい。濃縮槽の構成は単独もしくは数基直列、または数基並列に設置し、当該操作を実施することも可能である。

10

【 0 0 2 6 】

第 3 工程は、塩水マッド濃縮スラリーを酸溶解する工程に関するものである。この工程においては、塩水マッド濃縮スラリーを溶解槽（図 1 第 3 工程の（ 5 ））に受け入れ、酸によって溶解し、減量化することを目的としている。

【 0 0 2 7 】

塩水マッド濃縮スラリーが酸溶解できるものであれば、溶解槽の形状は特に制限されない。溶解槽で処理する液の pH 領域は 1 . 5 から 1 1 であるため、その pH でも腐食されない材質を使用する必要がある。溶解槽では短時間に均一に混合するため攪拌機を設置することができる。攪拌翼の形状、枚数は特に制限されないが均一に混合できればよい。効率よく混合するため、邪魔板を設置しても良い。

20

【 0 0 2 8 】

塩水マッド減量化の程度を判断する為、酸溶解の進行状況を確認しながら行うことが好ましい。その方法としては pH を確認しながら行う方法や、経時的に溶解槽の液をサンプリングしてスラリー濃度を測定する方法等があるが、pH を確認しながら酸溶解する方法が好ましい。溶解槽の pH はガラス電極方式の pH 計で指示値を得ることができる。pH 計は溶解槽内に浸漬して指示値を得る方法や溶解槽内の液を pH 計に循環させる方法がある。

【 0 0 2 9 】

濃縮スラリーの酸溶解に使用する酸としては、本目的を達成する事ができる酸（具体的には難溶性の塩を生成せず、且つ塩水マッド濃縮スラリーを効果的に溶解することが出来る酸）であれば特に制約無く使用することができるが、好ましくは、塩酸、硝酸など pH を容易に 4 以下にすることが可能な強酸を使用することができる。用いる酸の濃度は酸蒸気の系外への排出抑制、効率的な酸溶解、泡立ち抑制の観点から設定することができる。例えば塩酸や硝酸の場合には 1 0 重量％～ 3 0 重量％の範囲である事が好ましい。更に好ましくは 1 5 重量％～ 2 5 重量％、特に好ましくは 2 0 重量％～ 2 5 重量％の範囲である。

30

【 0 0 3 0 】

酸溶解時の pH が 1 . 5 以上であれば、塩水マッド濃縮スラリー中のクロレート（NaClO₃）分解反応は起こらないので好ましい。酸を溶解槽に添加する速度としては、本発明の目的が達成する範囲であれば特に制約はないが、塩素発生抑制、及び泡立ち抑制の観点から、出来るだけゆっくりと添加する事が望ましい。好ましい添加速度としては、4 時間程度で pH 1 1 から pH 4 まで低下する速度である。更に好ましい添加速度は 6 時間程度で pH 1 1 から pH 4 まで低下する速度である。

40

【 0 0 3 1 】

泡立ちを抑制する方法としては、本発明の目的を達成する範囲であれば特に制約はないが、例えば酸溶解中にシャワー散水を実施する方法を利用することが出来る。

【 0 0 3 2 】

酸溶解時のスラリーの pH については、溶解成分をほぼ完全に溶解させるために pH 4

50

以下である事が好ましく、更に好ましくはpH3以下、特に好ましくはpH1.5以上2以下である。

【0033】

溶解槽のpH値は、酸を添加する事で徐々に低下していく。このpHの変化に影響を与える因子はスラリー量、スラリー濃度、スラリーの粒子径、酸濃度などがある。

【0034】

溶解槽内のスラリー濃度については、酸溶解のpHと共に減少していく。

【0035】

塩水マッド濃縮スラリーの粒子径については、堀場製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置LA-300を用いて測定した。塩水マッド濃縮スラリー粒子のメジアン径(個数頻度が累積50%となる粒子径)は10~50 μ mと比較的小さい。これに対して、固形物をスラリー化した場合はメジアン径が0.1mm~数mm(数百 μ m~数千 μ m)と比較的大きく、酸溶解効率に差が出る主要因となり、好ましくない。

10

【0036】

酸溶解操作まで完了した後、次工程に送液する事もできる。または酸溶解操作後に溶解槽にて中和の操作を行った上で次工程に送液する事も可能である。中和に必要なアルカリは特に限定されるものではないが、通常水酸化ナトリウム水溶液が使用できる。

中和時のpH変化は酸溶解時のpH変化よりも比較的速い為、少量の添加量であり、中和に必要な時間も比較的短い。アルカリの添加速度は特に制約はないが水酸化カルシウム生成を抑制する為に、緩やかに添加する事が好ましい。好ましい添加速度は30分程度でpH1.5からpH6迄、更に好ましい添加速度は60分程度でpH1.5からpH6迄とするのが良い。

20

【0037】

溶解槽から第4工程に送液を完了すれば、溶解槽のスケーリングを防止するため溶解槽に酸を添加しpH4以下まで下げる事も出来る。この操作によって溶解槽及び関連する配管内のスケーリングは大幅に抑制できる。

【0038】

第4工程は、第3工程で生成した、残渣を含む水溶液を濾別分離する工程に関するものである。ここで、「濾別分離する」とは濾過によって、水分と未溶解固形分に分ける操作をいう。濾過に使用する濾過器(図1-第4工程の(6))は特に限定されないが、濾布を用いて濾過を行うフィルタープレス濾過や遠心分離方式の濾過、スクリーン方式の濾過などが使用できる。特にフィルタープレス型の濾過器で濾別すると処理効率は高い。濾布の材質は特に制約されないが、使用する際のpHによって影響を受けないという観点から、ポリプロピレン製濾布が好ましい。

30

【0039】

濾過器に供給するスラリーの粒子径は比較的小さくメジアン径10~50 μ mの範囲であって、濾過器の濾布の目詰まりを進行させる場合がある。濾過器の目詰まりの進行を抑制するため、溶解槽に高分子凝集剤を添加し粒子径を大きくする事が好ましい。高分子凝集剤の添加量は濾過器供給液の粒子径が大きくなる添加量であれば特に制約はないが、濾過器供給液量に対して1~100mg/Lである。

40

【0040】

本発明において濾過器に供給される液は酸溶解工程にて減量化されたスラリー、すなわち酸溶解スラリーであって、酸によっても溶解しない不純物が残渣として存在している。加えて塩化ナトリウム濃度が比較的高い為、濾過後に生成する「減量化された塩水マッド」には、酸によって溶解しない物質を含む未溶解分及び含水中に存在する塩化ナトリウム分が含まれる。「減量化された塩水マッド」に含まれる塩化ナトリウム分を減少させるためには、例えば、水洗設備を有するフィルタープレス濾過器を用いる事ができる。尚、酸によっても溶解しない物質の一例としては砂、シリカを挙げることができる。本発明で調製した「減量化された塩水マッド」はコンクリート原料またはセメント原料などに利用することも可能である。

50

【実施例】

【0041】

(塩水マッドスラリー濃度及び塩水マッド濃縮スラリー濃度の測定方法)

均一に混合したスラリー50mLを採取し吸引濾過する。ろ紙はガラス繊維ろ紙(孔径0.6 μ m)を使用した。ろ紙上の固形分を120 $^{\circ}$ Cで4時間乾燥する。次にデシケータ中で30分放冷した後、乾燥重量を測定した。スラリー濃度は1L中の乾燥重量に換算し、g/Lで算出した。

【0042】

(濃縮槽における上澄み塩水の回収割合の測定方法)

塩水マッドスラリーを第2工程の濃縮槽に送液し、1時間静置後の塩水マッド濃縮スラリーの容積%を100%から差し引いた容積割合(容積%)とする。

10

【0043】

(塩水マッド濃縮スラリーと塩水の判別方法)

濃縮槽において塩水マッド濃縮スラリーと塩水を分離するために使用するレーザー透過率計は株式会社キーエンス製のレーザー透過率計LX-2型を使用した。塩水マッド濃縮スラリーと塩水の判別点は、透過率0.2%とした。濃縮槽での塩水マッド濃縮スラリーの残存率とは、濃縮前の塩水マッドスラリー全容積に対する、判別点で残存する塩水マッド濃縮スラリー容積の割合(容積%)である。

【0044】

塩水マッド濃縮スラリー濃度と残存率(容積%)から濃縮槽に残る割合(重量%)を換算して表2に記載した。

20

【0045】

(pH値測定)

ガラス電極を用いたpH計(横河電機株式会社製pH81型)で測定した。測定温度は25 $^{\circ}$ Cで行った。

【0046】

(溶解槽での攪拌方法)

溶解槽での塩酸添加および水酸化ナトリウム水溶液添加中は一段プロペラ翼の攪拌機を用いて200回転/分で攪拌した。

【0047】

(酸溶解時の塩素ガス濃度)

酸溶解時の塩素ガス濃度(容積ppm)は、北川式塩素ガス検知管(SB型)で測定した。この塩素ガス検知管の検出限界は0.5容積ppmであった。

30

【0048】

(実施例1)「塩水マッド濃縮スラリーをpH1.5で酸溶解、pH6まで中和した場合の残渣量」

第1工程の原塩溶解槽(図1-第1工程の(1))において、原塩3000gを計りとり60 $^{\circ}$ Cの温水を加えて溶解させ、約300g/Lの塩水を得た。引き続いて第1工程の凝集反応槽(図1-第1工程の(2))において、塩水10Lに100g/L炭酸ナトリウム水溶液50mL及び30重量%水酸化ナトリウム水溶液6mLを添加し、不純物を析出させた。析出物を含む水溶液のpHは最終的に11に調整した。この不純物を析出させる為に一段プロペラ翼の攪拌機を用いて60回転/分で20分間、攪拌した。次に効果的に不純物を分離させるために0.1重量%高分子凝集剤10mLを添加した塩水を沈降槽(図1-第1工程の(3))に送液し1時間静置して、沈降分離した塩水マッドスラリーを得た。塩水マッドスラリーの濃度は約50g/Lとなるように、沈降したスラリーを採取した。上澄み塩水はさらに精製した後に最終的には電解槽へ供給した。

40

【0049】

第2工程の濃縮槽(図1-第2工程の(4))に予め0.1重量%高分子凝集剤10mLを添加し第1工程で得られた50g/L塩水マッドスラリー10Lをコニカル角度60度の濃縮槽に送液し、1時間静置することによって沈降濃縮した。この段階での濃縮率は

50

4倍(25容積%まで濃縮,塩水マッド濃縮スラリー濃度200g/L)である。従って、この段階で回収する塩水は75容積%であった。次に払い出しの線速度を0.04m/秒で塩水マッド濃縮スラリーを払い出した。

【0050】

第3工程においては、塩水マッド濃縮スラリー1Lを溶解槽(図1-第3工程の(5))に送液した。その後、塩水マッド濃縮スラリー1Lに20重量%塩酸をpH計の指示値を読みとりながら4時間掛けて添加した。次に30重量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHを6まで中和した。

【0051】

第4工程において、第3工程で生成した残渣を含む水溶液を濾過器(図1 第4工程の(6))に送液、濾過し、残渣(固形分)と水溶液に分離した。残渣重量の測定は、第3工程で生成した残渣を含む水溶液全量を濾過により濾別し、120、4時間乾燥、放冷後、乾燥残渣重量を測定した。塩水マッド濃縮スラリー中の乾燥マッド100g当たりの残渣量に換算し重量(g)で評価した。残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は5.1gであった。酸溶解pH1.5の時に発生した塩素ガス濃度は0.5容積ppm以下であった。結果を表1に示す。

10

【0052】

(実施例2)「塩水マッド濃縮スラリーをpH2で酸溶解、pH6まで中和した場合の残渣量」

第3工程に於いて、20重量%塩酸を4時間掛けて、酸溶解pHを2に変更する以外の操作は実施例1と同様である。

20

【0053】

残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は5.1gであった。酸溶解pH2の時に発生した塩素ガス濃度は0.5容積ppm以下であった。結果を表1に示す。

【0054】

(実施例3)「塩水マッド濃縮スラリーをpH3で酸溶解、pH6まで中和した場合の残渣量」

第3工程に於いて、20重量%塩酸を4時間掛けて、酸溶解pHを3に変更する以外の操作は実施例1と同様である。

30

残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は8.1gであった。酸溶解pH3の時に発生した塩素ガス濃度は0.5容積ppm以下であった。結果を表1に示す。

【0055】

(実施例4)「塩水マッド濃縮スラリーをpH4で酸溶解、pH6まで中和した場合の残渣量」

第3工程に於いて、20重量%塩酸を4時間掛けて、酸溶解pHを4に変更する以外の操作は実施例1と同様である。

残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は9.8gであった。酸溶解pH4の時に発生した塩素ガス濃度は0.5容積ppm以下であった。結果を表1に示す。

40

【0056】

(比較例1)「塩水マッド濃縮スラリーをpH1で酸溶解、pH6まで中和した場合の残渣量」

第3工程に於いて、20重量%塩酸を4時間掛けて、酸溶解pHを1に変更する以外の操作は実施例1と同様である。

残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は9.8gであった。酸溶解pH1の時に発生した塩素ガス濃度は3容積ppmであった。結果を表1に示す。

【0057】

(比較例2)「塩水マッド濃縮スラリーをpH5で酸溶解、pH6まで中和した場合の

50

残渣量」

第3工程に於いて、20重量%塩酸を4時間掛けて、酸溶解pHを5に変更する以外の操作は実施例1と同様である。

残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は20gであった。酸溶解pH5の時に発生した塩素ガス濃度は0.5容積ppm以下であった。結果を表1に示す。

【0058】

(比較例3)「固形塩水マッドを再スラリー化、pH2で酸溶解、pH6まで中和した場合の残渣量」

固形塩水マッド200gと水1Lを第3工程の溶解槽(図1-第3工程の(5))に入れ、1時間掛けて、1段プロペラ翼の攪拌機を用い、200回転/分で再スラリー化した。この固形塩水マッド再スラリーに20重量%塩酸をpH計の指示値を読みとりながら4時間掛けてpH2まで添加した。次に30重量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHを6まで中和した。

【0059】

第4工程において、第3工程で生成した残渣を含む水溶液を濾過器(図1-第4工程の(6))に送液、濾過し、残渣(固形分)と水溶液に分離した。残渣重量の測定は、処理液全量を濾過により濾別し、120、4時間乾燥、放冷後、乾燥残渣重量を測定した。塩水マッド濃縮スラリー中の乾燥マッド100g当たりの残渣量に換算し重量(g)で評価した。残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は11gであった。酸溶解pH2の時に発生した塩素ガス濃度は0.5容積ppm以下であった。結果を表1に示す。

【0060】

(比較例4)「固形塩水マッドを再スラリー化、pH3で酸溶解、pH6まで中和した場合の残渣量」

第3工程に於いて、20重量%塩酸を4時間掛けて、酸溶解pHを3に変更する以外の操作は比較例2と同様である。残渣量を定量した結果、乾燥マッド100g当たりの残渣量は18gであった。酸溶解pH3の時に発生した塩素ガス濃度は0.5容積ppm以下であった。結果を表1に示す。

【0061】

(実施例5)「コニカル角度60度の濃縮槽で濃縮、塩水マッド濃縮スラリー払い出し線速度0.04m/秒で払い出した場合の濃縮槽での残存率」

第2工程の濃縮槽において、塩水マッド濃縮スラリーと塩水の判別点での塩水マッド濃縮スラリーの残存率を測定した。コニカル角度60度の濃縮槽に50g/Lの塩水マッドスラリー10L(乾燥マッド重量500g)を送液した。1時間静置後に塩水マッド濃縮スラリーを線速度0.04m/秒で排出した。判別器のレーザー透過率が0.2%に変化したとき排出を停止し、濃縮槽に残る塩水マッド濃縮スラリーの容積を測定した。

【0062】

濃縮槽に送液した塩水マッドスラリー容積10Lに対して、濃縮槽に残存する容積の割合で評価した。さらに残存する塩水マッド濃縮スラリー濃度と残存容積から、送液した塩水マッドスラリー(重量)に対する濃縮槽に残存する割合(重量%)を算出した。

【0063】

結果、1.7容積%(6.8重量%)の塩水マッド濃縮スラリーが残存した。結果を表2に示す。

【0064】

(実施例6)「コニカル角度60度の濃縮槽で濃縮、塩水マッド濃縮スラリー払い出し線速度0.08m/秒で払い出した場合の濃縮槽での残存率」

塩水マッド濃縮スラリーを線速度0.08m/秒で排出する以外の操作は実施例5と同様である。

【0065】

結果、3.3容積%(13重量%)の塩水マッド濃縮スラリーが残存した。結果を表2

10

20

30

40

50

に示す。

【 0 0 6 6 】

(比較例 5) 「コニカル角度 60 度の濃縮槽で濃縮，塩水マッド濃縮スラリー払い出し線速度 0.16 m / 秒で払い出した場合の濃縮槽での残存率」

塩水マッド濃縮スラリーを線速度 0.16 m / 秒で排出する以外の操作は実施例 5 と同様である。

【 0 0 6 7 】

結果、7.8 容積% (31 重量%) の塩水マッド濃縮スラリーが残存した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

(比較例 6) 「コニカル角度 80 度の濃縮槽で濃縮，塩水マッド濃縮スラリー払い出し線速度 0.04 m / 秒で払い出した場合の濃縮槽での残存率」

濃縮槽のコニカル角度が 80 度である以外の操作は実施例 5 と同様である。

結果、5.0 容積% (20 重量%) の塩水マッド濃縮スラリーが残存した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 9 】

(比較例 7) 「コニカル角度 80 度の濃縮槽で濃縮，塩水マッド濃縮スラリー払い出し線速度 0.08 m / 秒で払い出した場合の濃縮槽での残存率」

濃縮槽のコニカル角度が 80 度であり、線速度が 0.08 m / 秒以外の操作は実施例 5 と同様である。

結果、10 容積% (40 重量%) の塩水マッド濃縮スラリーが残存した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

(比較例 8) 「コニカル角度 80 度の濃縮槽で濃縮，塩水マッド濃縮スラリー払い出し線速度 0.16 m / 秒で払い出した場合の濃縮槽での残存率」

濃縮槽のコニカル角度が 80 度であり、線速度が 0.16 m / 秒以外の操作は実施例 5 と同様である。

結果、14 容積% (56 重量%) の塩水マッド濃縮スラリーが残存した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
第 2 工程で濃縮した 濃縮スラリーの割合 (容積%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-
第 2 工程で回収した 塩水の割合 (容積%)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	-	-
酸溶解 pH	1.5	2	3	4	1	5	2	3
中和 pH	6	6	6	6	6	6	6	6
生成残渣量 (g / 乾燥マッド 100g)	5.1	5.1	8.1	9.8	5.1	2.0	1.1	1.8
塩素濃度 (容積 ppm)	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	3	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下

【表 2】

	コニカル 角度	線速度 (m/秒)	濃縮槽に残る 塩水マッド濃縮スラリー の割合 (容積%)	濃縮槽に残る 塩水マッドの割合 (重量%)
実施例 5	60度	0.04	1.7	6.8
実施例 6		0.08	3.3	13
比較例 5		0.16	7.8	31
比較例 6	80度	0.04	5.0	20
比較例 7		0.08	10	40
比較例 8		0.16	14	56

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】本発明の概略フロー図

【図 2】濃縮槽のコニカル角度の概略図

【符号の説明】

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭48-030670(JP,A)
特開昭55-075919(JP,A)
特開昭49-097775(JP,A)
特開昭49-003876(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C02F 11/00 - 11/20