(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6473679号
(P6473679)

(45)発行日　平成31年2月20日(2019.2.20)　(24)登録日　平成31年2月1日(2019.2.1)

(51)Int.Cl.		F I		
C01F 7/56	(2006.01)	C01F	7/56	A
B01D 21/01	(2006.01)	B01D	21/01	101A
C01F 7/74	(2006.01)	B01D	21/01	101Z
		B01D	21/01	102
		C01F	7/74	

請求項の数 6　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2015-179640(P2015-179640)
(22)出願日　平成27年9月11日(2015.9.11)
(65)公開番号　特開2017-52675(P2017-52675A)
(43)公開日　平成29年3月16日(2017.3.16)
審査請求日　平成30年4月10日(2018.4.10)

(73)特許権者　000193601
水澤化学工業株式会社
東京都中央区日本橋本町一丁目５番９号
(74)代理人　100075177
弁理士　小野　尚純
(74)代理人　100113217
弁理士　奥貫　佐知子
(74)代理人　100186897
弁理士　平川　さやか
(72)発明者　高橋　範行
東京都中央区日本橋本町１丁目５番９号
水澤化学工業株式会社内
(72)発明者　宮村　辰雄
東京都中央区日本橋本町１丁目５番９号
水澤化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
硫酸根変性塩基性塩化アルミニウムの水溶液であって、硫酸根を０．５～３．５質量％の量で含み、且つ^{27}Ａｌ－ＮＭＲ測定において、－４～－２ｐｐｍ、－１～０．３ｐｐｍ、０．３～１ｐｐｍ、３～６ｐｐｍ、８～１３ｐｐｍ及び６０～６５ｐｐｍでの化学シフトの積分値を、それぞれ、ＡＳ、Ａ０、Ａ１、Ａ４、Ａ１０、Ａ１３とし、且つ検出されなかった高重合度ポリマーの積分値をＡｐとしたとき、ＡＳ＋Ａ０+Ａ１＋Ａ４＋Ａ１０＋Ａ１３＋Ａｐ＝Σと表記して下記条件；

１３．７≦（Ａ４／Σ）×１００≦２０．０

を満足し、さらに塩基度が４５～８０％の範囲にあることを特徴とする硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液。
【請求項２】
さらに、下記条件；

０≦（ＡＳ／Σ）×１００＜０．１
１００＞（Ａ１／Σ）×１００≧１９
０≦（Ａ１０／Σ）×１００≦７
０≦（Ａ１３／Σ）×１００≦０．１

を満足している請求項１に記載の硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液。
【請求項３】
Ａｌ濃度がAl_2O_3換算で８～１２質量％の範囲にある請求項１または２に記載の

硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液。
【請求項４】
凝集剤として使用される請求項１～３のいずれかに記載の硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液。
【請求項５】
塩基度が３５～６３％の塩基性塩化アルミニウムの水溶液を用意し、
前記塩基性塩化アルミニウム水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液とを合流管の長さが１０ｃｍ以下である二流体ノズルを用いて５０℃以下の温度で、且つレイノルズ数２０００以上になるように噴流混合し、
得られた混合物を、５０℃以下の温度で６～４８時間熟成し、
次いで、得られた熟成液に硫酸アルミニウム水溶液を添加すること、
を特徴とする硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液の製造方法。
【請求項６】
塩基度が３５～６３％の塩基性塩化アルミニウムの水溶液と硫酸アルミニウム水溶液との混合液を用意し、
前記混合液とアルミン酸ソーダ水溶液とを合流管の長さが１０ｃｍ以下である二流体ノズルを用いて５０℃以下の温度で、且つレイノルズ数２０００以上になるように噴流混合し、
得られた混合物を、５０℃以下の温度で６～４８時間熟成することを特徴とする硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、凝集剤として使用される硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液及びその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
塩基性塩化アルミニウムは、水の浄化等に使用する凝集剤として、硫酸バンドと呼ばれることもある硫酸アルミニウムなどと共に広く使用されている。
このような塩基性塩化アルミニウムは、［$Al_2(OH)_nCl_{6-n}$］で表される単位が連なった、Ａｌ重合体を含む形態を有しており、ＯＨのＡｌに対する結合割合を表す塩基度が４５％以上のものが高い凝集力を示すことが知られており、さらに、硫酸根を含むものは、より高い凝集能力を示すことが知られている（例えば、特許文献１～４参照）。また、特許文献４には、塩基性塩化アルミニウム水溶液に溶けているＡｌの状態をＮＭＲで定性的に規定する方法が提案されている。
【０００３】
ところで、このような塩基性塩化アルミニウムは、高い凝集力を有していたとしても、保存安定性に問題があり、例えば、水溶液の形態で保存しておくと、白濁、結晶析出や沈降分離を生じてしまうという問題があり、特に硫酸根が多く導入されているものほど、この傾向が強い。
従って、粉末の形態での保存が考えられるのであるが、この場合、輸送コスト等の点でメリットはあるとしても、実際の使用に際して、処理すべき液中に投入する作業が行い難いという問題があるばかりか、元々、水溶液の形態で製造される塩基性塩化アルミニウムから水分を除去するという作業を行うことは、生産コストの増大をもたらしてしまう。従って、水溶液の形態のまま保存や輸送に供され、そのまま処理液中に投入するという手法が多く採用されている。
また、塩基性塩化アルミニウム水溶液に溶け易いアルミナヒドロゲルを得るために炭酸根を含む原料を用いて調製する方法では、副生する過剰の塩、或いは不要な炭酸根を除去する必要がある。塩の除去は、ろ過と洗浄（特許文献１）或いは希釈とデカンテーション（特許文献２）により、炭酸根の除去は脱ガス（特許文献３）によるといった操作がある

。
【０００４】
本出願人は、先に、特願２０１４－１４０６７９において、硫酸根が共存する硫酸根変性塩基性塩化アルミニウムの水溶液であって、優れた凝集性を発揮することができ、しかも水溶液の状態で沈降分離することなどがなく、安定に保存される硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液及びその製造方法を提案した。
【０００５】
本出願人が提案したこの特許出願は、硫酸根変性塩基性塩化アルミニウムのＡｌ重合度分布を調整し、一定の塩基度を保持しながら重合度の高いＡｌの割合を少なくすることにより、凝集力を損なうことなく、保存安定性を向上させ得る、という知見に基づいてなされたものである。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開昭５７－７１８１８号公報
【特許文献２】特開平７－１７２８２４号公報
【特許文献３】特開２０００－２６４６２７号公報
【特許文献４】特開２００９－２０３１２５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、本出願人が提案した上記硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液には、生産性の点で課題が残されていた。即ち、この硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液は、塩基性塩化アルミニウム水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液との反応過程を経て得られるものであるが、最終工程に至るまでに生成する水不溶解分の量が多く、このため、収率が低くなってしまっていた。
【０００８】
従って、本発明の目的は、高収率で製造することができ、しかも、優れた凝集性と保存安定性を有する、硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液及びその製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは、塩基性塩化アルミニウムとアルミン酸ソーダとの反応から硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液を製造する工程について鋭意検討を行い、収率の低下の要因となる水不溶解分の生成は、塩基性塩化アルミニウムとアルミン酸ソーダとの混合条件に大きく依存しており、二流体ノズルを用いて両者を噴流混合することにより水不溶解分の生成量が抑制され、しかもこのような噴流混合で得られたものは^{27}Ａｌ－ＮＭＲ測定において特徴的な化学シフトを示すという新たな知見を見いだし、本発明を完成するに至った。
【００１０】
本発明によれば、硫酸根変性塩基性塩化アルミニウムの水溶液であって、硫酸根を０．５～３．５質量％の量で含み、且つ^{27}Ａｌ－ＮＭＲ測定において、－４～－２ｐｐｍ、－１～０．３ｐｐｍ、０．３～１ｐｐｍ、３～６ｐｐｍ、８～１３ｐｐｍ及び６０～６５ｐｐｍでの化学シフトの積分値を、それぞれ、ＡＳ、Ａ０、Ａ１、Ａ４、Ａ１０、Ａ１３とし、且つ検出されなかった高重合度ポリマーの積分値をＡｐとしたとき、ＡＳ＋Ａ０+Ａ１＋Ａ４＋Ａ１０＋Ａ１３＋Ａｐ＝Σと表記して下記条件；

１３．７％≦（Ａ４／Σ）×１００≦２０．０％

を満足し、さらに塩基度が４５～８０％の範囲にあることを特徴とする硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液が提供される。
【００１１】

本発明の硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液においては、
（１）さらに、下記条件を満足していること、
０％≦（ＡＳ／Σ）×１００＜０．１％
１００％＞（Ａ１／Σ）×１００≧１９％
０％≦（Ａ１０／Σ）×１００≦７％
０％≦（Ａ１３／Σ）×１００≦０．１％
（２）Ａｌ濃度がAl_2O_3換算で８～１２質量％の範囲にあること、
（３）凝集剤として使用されること、
が好ましい。

【００１２】

本発明によれば、また、塩基度が３５～６３％の塩基性塩化アルミニウムの水溶液を用意し、前記塩基性塩化アルミニウム水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液とを二流体ノズルを用いて５０℃以下の温度で噴流混合し、得られた混合物を、５０℃以下の温度で６～４８時間熟成し、次いで、得られた熟成液に硫酸アルミニウム水溶液を添加すること、を特徴とする硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液の製造方法（第一の製造方法）が提供される。

【００１３】

本発明によれば、さらにまた、塩基度が３５～６３％の塩基性塩化アルミニウムの水溶液と硫酸アルミニウム水溶液との混合液を用意し、前記混合液とアルミン酸ソーダ水溶液とを二流体ノズルを用いて５０℃以下の温度で噴流混合し、得られた混合物を、５０℃以下の温度で６～４８時間熟成することを特徴とする硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液の製造方法（第二の製造方法）が提供される。

【発明の効果】

【００１４】

本発明の硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液は、３～６ｐｐｍの化学シフトの積分値Ａ４（Ａｌの３～９量体）が先に本出願人が提案したものに比して多いという特徴を有しており、後述する実施例に示されているように、優れた凝集力を示すと同時に、その保存安定性が極めて高く、例えば、４５℃の温度に約２週間以上保持した場合においても白濁、結晶析出などを生じない。従って、この硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液は、そのままの状態で凝集剤として販売され、そのまま、濁水等に投入され、水の浄化等に使用される。

【００１５】

加えて、本発明の硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液は、硫酸根の導入に用いる硫酸アルミニウム添加のタイミングによって第一の製造方法または第二の製造方法により製造されるが、何れの方法により製造する場合においても、塩基性塩化アルミニウム水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液とが噴流混合される。このような混合手段を採用することにより、反応過程で生成する水不溶解分の量が少なく、高収率で製造することができ、しかも水不溶解分除去のためのろ過工程での負担が少なく、場合によってはこのようなろ過工程を省略することもできる。従って、本発明の硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液は、極めて高い生産効率で製造することができ、工業的に極めて有利である。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明で採用する二流体ノズルを用いた噴流混合の原理を説明するための説明図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

＜硫酸根変性塩基性塩化アルミニウム水溶液（以下ＰＡＣＳと略記する）＞

本発明のＰＡＣＳにおいては、塩基性塩化アルミニウム（以下ＰＡＣＳ前駆体と略記し、詳細は後述する）と共に硫酸根が共存しており、これにより、高い凝集性を示すが、硫酸根（硫酸イオン）濃度は、０．５～３．５質量％、特に１～３質量％の範囲にある。即

ち、硫酸根濃度が低すぎると、凝集性が不満足となり、また、硫酸根濃度が高すぎると、保存安定性が損なわれたり、或いは凝集剤として使用したとき、浄化される水中に硫酸根が移行してしまい、浄化が不満足なものとなってしまったりするおそれもある。

【００１８】

また、このＰＡＣＳの最も重要な特徴は、^{27}Ａｌ－ＮＭＲ測定において、－４～－２ｐｐｍ、－１～０．３ｐｐｍ、０．３～１ｐｐｍ、３～６ｐｐｍ、８～１３ｐｐｍ及び６０～６５ｐｐｍでの化学シフトの積分値を、それぞれ、ＡＳ、Ａ０、Ａ１、Ａ４、Ａ１０、Ａ１３とし、且つ検出されなかった高重合度ポリマーの積分値をＡｐとしたとき、ＡＳ＋Ａ0+Ａ１＋Ａ４＋Ａ１０＋Ａ１３＋Ａｐ＝Σと表記して下記条件；

１３．７％≦（Ａ４／Σ）×１００≦２０．０％

を満足している点にある。

具体的に説明すると、上記の条件式において、－４～－２ｐｐｍの化学シフトＡＳは、硫酸根と結合したＡｌ、即ち、Ａｌ－ＯＳＯ$_3^{2-}$を示すものであり、－１～０．３ｐｐｍの化学シフトＡ０は、Ａｌの単量体を示し、０．３～１ｐｐｍの化学シフトＡ１はＡｌの二量体、３～６ｐｐｍの化学シフトＡ４はＡｌの３～９量体、８～１３ｐｐｍの化学シフトＡ１０は１０量体以上のＡｌ、６０～６５ｐｐｍの化学シフトＡ１３は１３量体の中心Ａｌを示すものである。

尚、上記の条件式において、^{27}Ａｌ－ＮＭＲ（以下、単にＮＭＲと略す）測定により検出されない高重合度ポリマーの積分値（Ａｐ）は、後述する実施例に示されている方法で算出することができる。

【００１９】

上記の条件は、Ａｌの３～９量体の量が多い（１３．７～２０．０％）ことを示し、これにより優れた凝集性と保存安定性が確保される。

Ａｌの３～９量体の量が上記範囲に調整されていることにより凝集性や保存安定性が得られるという現象は、多くの実験の結果見出されたものであり、その理由は明確に解明されていないが、本発明者らは、次のように推定している。

即ち、上記の量のＡｌの３～９量体が存在するということは、凝集性に寄与すると思われる程度の重合体（Ａｌの２～１０量体）の量が多く、その一方で、保存安定性低下の要因と思われる、高重合度のＡｌ（例えば１３量体）の量と硫酸根に結合したＡｌが両方とも著しく抑制されていることを意味しており、この結果として、優れた凝集性と保存安定性とが得られるものと考えられる。

Ａｌの重合度は塩基度（ＯＨ含有割合に相当）にも関連しているが、Ａｌに直接結合した硫酸根は遊離の硫酸根に比べて重合触媒活性が高いため、保存期間中にＡｌを容易に高重合度化し、凝集剤として使用する時点では凝集力にさほど寄与しないＡｌの存在割合が多くなるし、高重合度化したＡｌの特に１３量体は凝集力に寄与せずしかも水溶液中で時間が経過するにしたがって結晶として析出し易くなる。このため、上記のような条件を満足するように、高重合度のＡｌの量及び硫酸根に結合したＡｌの量を制限することにより、凝集力を損なわずに、その保存安定性が向上するものと信じられる。

【００２０】

例えば、Ａｌの３～９量体が上述した範囲に設定されている本発明のＰＡＣＳでは、一般に、

０％≦（ＡＳ／Σ）×１００＜０．１％

１００％＞（Ａ１／Σ）×１００≧１９％

０％≦（Ａ１０／Σ）×１００≦７％

０％≦（Ａ１３／Σ）×１００≦０．１％

を満足している。このようなＰＡＣＳは、ポリ塩化アルミニウムとも呼ばれ、様々な長さのＡｌ－Ｏ－Ａｌ連鎖から成るために分布を持っているが、このようなＡｌの連なりの分布において、上記の条件は、Ａｌの１０量体以上の量が抑制されており、特にＡｌの１３量体の量が著しく制限されている（好ましくはゼロ）し、硫酸根と結合したＡｌの量も著しく制限されている（好ましくはゼロ）。

【００２１】
また、本発明において、ＰＡＣＳの塩基度は、通常、４５～８０％の範囲にある。即ち、本発明のＰＡＣＳは、後述する方法で製造されるが、かかる方法では、Ａｌの重合が制限されるため、この範囲よりも高い塩基度は得られず、一方、この塩基度が上記範囲よりも小さいと、凝集力が不満足となってしまい、例えば懸濁粒子のフロック化が不十分となる傾向がある。
【００２２】
さらに、本発明のＰＡＣＳでは、Ａｌ濃度がAl_2O_3換算で、８～１２質量％、特に１０～１１質量％の範囲にあることが好適である。即ち、水溶液中でのＡｌ濃度が低すぎると、凝集能が低くなり、また、水溶液中でのＡｌ濃度が高すぎると、この水溶液の保存安定性が低下するおそれがある。
【００２３】
本発明のＰＡＣＳは、凝集剤として水道水、工業用水や排水の処理に好適に使用され、これを添加してのフロック化により、各種の懸濁不純物を捕捉し、水を浄化することができる。
【００２４】
＜ＰＡＣＳの製造＞
上述した本発明のＰＡＣＳの製造工程は、塩基度が３５～６３％の塩基性塩化アルミニウム水溶液（以下ＢＡＣと略記する）を原料とし、このＢＡＣとアルミン酸ソーダとの反応により、Ａｌの重合度が一定のレベルに調整され、これに伴い塩基度が調整されたＰＡＣＳ前駆体を製造する工程と、硫酸アルミニウム（以下ＬＡＳと略記する）を用いて硫酸根を導入する工程とを含むが、このＬＡＳの添加のタイミングによって、第一の製造方法または第二の製造方法により大きく分類される。
上記何れの方法においても、ＢＡＣとアルミン酸ソーダとの反応は、噴流混合を利用して行われる。
【００２５】
上記のような塩基度を有しており且つ原料として使用されるＢＡＣは、それ自体公知であり、例えば特開平６－１６４１６号公報や特開２０００－２７１５７４号公報に記載されているように、水酸化アルミニウムと塩酸とを加圧下で反応させることにより得られる。
反応温度は１００～１５０℃程度の範囲であり、圧力は０．１～０．５ＭＰａ程度であり、反応時間は、温度や圧力に応じて、塩基度が上記範囲内となる程度の時間、例えば２～２４時間程度であり、このような反応はオートクレーブを用いて行われる。
【００２６】
例えば、塩基度が上記範囲を超えるＢＡＣを使用すると、後に行われる混合工程で重合が過度に進行してしまい、重合度が一定の条件を満足するように調整された本発明のＰＡＣＳを得ることが困難となってしまうばかりか、水不溶解分の生成量が増大し、収率の大きな低下が生じてしまう。
【００２７】
＜第一の製造方法＞
第一の製造方法においては、前述した硫酸根濃度調製のためのＬＡＳを、最終工程で加える。即ち、初めに、上述したＰＡＣＳ前駆体を製造し、この後、ＬＡＳの添加により硫酸根の導入が行われる。
【００２８】
ＰＡＣＳ前駆体の製造に際しては、まず、上記のＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液とを５０℃以下、特に０～４５℃の温度で混合し、この混合物を熟成するが、この混合手段として噴流混合が行われる。この混合を、上記温度よりも高温で行うと、Ａｌの重合が一気に進行してしまい、Ａｌの一部が高重合体となるだけでなく水不溶解分が生成してしまう。これをろ過すると、水不溶解分が取り除かれて収率の大きな低下が生じてしまい、結局、目的とする組成のＰＡＣＳを得ることができなくなってしまう。

【００２９】
さらに、上記のアルミン酸ソーダ水溶液は、Al_2O_3換算で、ＢＡＣ１００質量部当り１０～５０の質量部で使用することが、Ａｌの高重合度化を抑制し、重合度が調整されたＰＡＣＳ前駆体を得る上で好適である。
【００３０】
本発明において、上記の噴流混合は、二流体ノズルを用いて行われる。その例を図１に示すが、本発明に用いる二流対ノズルの形体は、図１に何ら限定されない。
図１において、全体として１で示す二流体ノズルは、二つに分岐している導入管３ａ、３ｂとストレートな合流管５とを有している。
前述したＢＡＣは一方の導入管３ａに供給され、アルミン酸ソーダ水溶液は他方の導入管３ｂに供給される。二液が合一して形成する界面は時間と共にめまぐるしく更新されるが、その位置が実質的に移動しないで動的平衡を保てる限り、導入管３ａと３ｂの位置関係に制約は無く、同一線上で合一しても、ある角度を持って合一してもよい。また、一方の管の軸に対して他方が半径方向から合一してもよく、例えば、内筒部と外筒部とを備え、内筒部の先に合流部及び合流部の先に吐出口があるノズルが使用され、さらには、内筒部と外筒部との間の環状部に他方の流体の通路があるものが使用できる。内筒部に一方の流体を軸方向に供給し、環状部に他方の流体を供給する際には、内筒部の接線方向から流体を導入して、旋回流を生じさせることもできる。合流管５内でＢＡＣとアルミン酸ソーダが混合されて、合流管５の先端から出口延長方向に続く空中の出口流れ領域７において混合物は噴流状態で吐出され、この混合物は、図示されていないが、熟成槽に供給される。
【００３１】
このような噴流混合では、ＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液の混合は、合流管の内部での混合と、合流管出口での混合（噴流混合）とにより行われ、著しい短時間内で、高剪断力による混合が行われるため、水不溶解分、例えば水酸化アルミニウムや難水溶性硫酸アルミニウムの生成が有効に抑制され、さらには局部的なＡｌの高重合度化も抑制され、一定の組成のＰＡＣＳ前駆体、ひいては前述した組成のＰＡＣＳを得ることが可能となる。
【００３２】
本発明において、噴流混合により、水不溶解分の生成が有効に抑制されることは多くの実験により現象として確認されたことであり、その理由は明確に解明されていないが、本発明者等は、次のように推定している。
例えば、撹拌槽にＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液とを供給して行う撹拌混合の場合には、撹拌槽に導入されている液量や、混合すべき液の添加のタイミング等（例えば添加液と撹拌羽等の位置）や、混合物の組成等が経時と共に変化しており、高剪断力で撹拌を行ったとしても、その混合条件は常に異なったものとなっている。即ち、ＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液との合一条件が常に変化していることとなる。このため、得られる混合物では、その組成やＡｌの重合度などが不安定となり、Ａｌの局部的な高重合度化も生じ易くなり、水酸化アルミニウム等の副反応物や過度に重合したＡｌの重合体の生成を定常的に抑えることが困難となる。しかるに、上述した噴流混合では、合流管の内部での混合及び合流管出口での混合が著しい短時間に高い剪断力で行なわれるため、ＢＡＣの供給流量及びアルミン酸ソーダ水溶液の供給流量さえ一定に調整しておけば、常に、一定した条件で両液が合一して混合が行われることとなる。即ち、温度や量比等を一定の範囲に調節しておくことにより、常に一定の組成の混合物を得ることができ、しかもＡｌの重合度を比較的狭い範囲にそろえることが出来るため、例えば、前述したＡｌの３～９量体の生成量を安定的に多くし、Ａｌの高重合体や水不溶解分の生成を有効に抑制することができると考えられるのである。
【００３３】
上記のような噴流混合においては、管内での混合及び管出口での混合をより密に行うために、ＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液との量比が前述した範囲内となる条件を維持しつつ、特に合流管内での液流のレイノルズ数Ｒｅが２０００以上となるように、ＢＡＣ及び

アルミン酸ソーダ水溶液の導入管３ａ，３ｂへの供給量や合流管５の管内径や長さを調整することが好ましい。

【００３４】

即ち、Ｒｅは、下記式：

$$Re=(Qa+Qb)\times D/(\nu A)$$

式中、Ｑａは、導入管３ａを流れる流体の体積流量（m^3/s）、

Ｑｂは、導入管３ｂを流れる流体の体積流量（m^3/s）、

Ｄは、合流管５の出口内径（ｍ）、

νは、ＢＡＣの動粘性係数（m^2/s）、

Ａは、合流管５の断面積（m^2）である、

で表される無次元数であり、Ｒｅが２０００以上であることは、合流管内での流れが層流ではなく、所謂、遷移流から乱流域にあることを示し、これにより、合流管内での混合を密に行うことができると同時に、合流管を出た混合物が渦輪を伴って拡散し、例えば、図１に示されているように、下方に行くほど拡径した円錐形状の流れとなり、この出口流れ領域での混合もさらに密に行うことができる。例えば、Ｒｅが２０００未満の場合には、合流管内での流れが層流となって、ＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液との混合が不十分となるおそれがあると同時に、合流管から吐出される液もストレートな筒状となってしまい、この出口流れ領域での混合も不十分となり、この結果、難水溶性硫酸アルミニウムや水酸化アルミニウムの生成を効果的に抑制することが困難となり、水不溶解分の生成量が多くなってしまう。

【００３５】

尚、Ｒｅを上記範囲に設定するためには、アルミン酸ソーダ水溶液と混合するときの温度下でのＢＡＣの動粘性係数を測定しておき、この値と、用いる流体ノズルの合流管の管内径等に応じて、目的とするＲｅとなるように両流体の供給流量を設定すればよい。

【００３６】

上記のように噴流混合においては、合流管の長さに応じて、合流管の内壁と混合物の間に管抵抗が生じ、混合物の流速が減少する。合流管の長さが不適切に長かったりすると、合流管の内部でＡｌのヒドロゲルが形成され、噴流混合といえども混合が密に行われなくなる場合もある。そのため、Ａｌのヒドロゲルが形成される前に混合物が出口流れ領域に到達するように、合流管の長さ等も適宜選定することが好ましい。例えば合流管の長さを１０ｃｍ以下とすることがより好適である。

【００３７】

このようにしてＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液の混合物は、配置されている熟成槽（図示せず）に収容され、例えば、前記と同様、５０℃以下、特に０～４５℃の温度で熟成が行われる。

一旦はＡｌのヒドロゲルが形成されるが、熟成後にほとんど全てが解膠して重合度が一定の範囲に収まり、透明なコロイド液となる。このような熟成は、特に制限されないが、緩やかな撹拌下で行ってもよく、熟成時間は、用いるアルミン酸ソーダ水溶液の量や温度によっても若干異なるが、通常、６～４８時間程度である。

【００３８】

尚、上記の熟成時間は、例えば、Ａｌのヒドロゲルなどの濁りが目視できなくなった時点を終点とすればよく、これによりＢＡＣより塩基度が増大したＰＡＣＳ前駆体が得られる。

【００３９】

第一の製造方法においては、上記の熟成により得られたＰＡＣＳ前駆体にＬＡＳを添加することにより、目的とするＰＡＣＳを得ることができる。

熟成後の液に沈降した難水溶性硫酸アルミニウムや水酸化アルミニウムなどの水不溶解分が存在する場合には、適宜、ろ過を行って水不溶解分を除去した後にＬＡＳが添加されるべきであるが、既に述べたように、噴流混合により水不溶解分の生成が抑えられているため、このようなろ過を省略することができ、また、ろ過を行ったとしても、取り除かれ

る水不溶解分の量が微量であり、ろ過に要する負担も極めて小さい。

【００４０】

ＬＡＳの添加量は、前述したように硫酸根濃度が０．５～３．５質量％、特に１～３質量％の範囲となり、さらに好ましくは、ＬＡＳが添加された液中でのＡｌ$_2$Ｏ$_3$換算のＡｌ濃度が８～１２質量％となるような量とすればよい。

この混合は、適宜撹拌下に行われ、特に加熱を要せず室温でよく、さらに、特に熟成も必要ない。

【００４１】

前述した噴流混合により、ＰＡＣＳ前駆体の塩基度は増大するが、ＬＡＳの添加により、塩基度は、低下し、最終的には、４５～８０％の範囲となる。また、ＬＡＳを添加することにより、硫酸根が所定濃度で共存しており、且つＮＭＲ測定による化学シフトの積分値に関する条件を満足している本発明のＰＡＣＳが得られる。

【００４２】

＜第二の製造方法＞

本発明のＰＡＣＳを製造するための第二の製造方法では、ＬＡＳを、最終工程での熟成液に添加するのではなく、二流体ノズルを用いての噴流混合に供するＢＡＣに添加する。即ち、本発明では、ＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液との混合を、二流体ノズルを用いての噴流混合により行っているため、水不溶解分の生成が効果的に抑制されるのであるが、ＬＡＳをＢＡＣに添加しておき、この混合液とアルミン酸ソーダ水溶液を噴流混合する場合にも、水不溶解分の生成を効果的に抑制することができる。

【００４３】

ＬＡＳの添加量は、基本的には、第一の製造方法と同じであるが、この場合には、二流体ノズルを用いてのＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液との混合比を基準に設定される。

即ち、ＢＡＣとアルミン酸ソーダ水溶液とは、第一の製造方法と同様、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$換算で、ＢＡＣ１００質量部当りアルミン酸ソーダ水溶液が１０～５０の質量部となる量で混合される。

このような混合液中での硫酸根濃度が０．５～３．５質量％となるように、ＬＡＳは、ＢＡＣに混合される。

ＬＡＳとＢＡＣとの混合は、特に制限されず、通常の撹拌混合で十分である。

【００４４】

噴流混合では、ＬＡＳとＢＡＣとの混合液が二流体ノズル１の導入管３ａに供給され、アルミン酸ソーダ水溶液が他方の導入管３ｂに供給され、合流管内及び出口流れ領域で両液の混合がなされる。

この温度等の混合条件は、ＢＡＣの代わりにＬＡＳとＢＡＣとの混合液が使用されていることを除けば第一の製造方法と同様であり、例えばＲｅも、アルミン酸ソーダ水溶液と混合するときの温度下でのＢＡＣの動粘性係数を基に、第一の製造方法と同様に２０００以上の範囲に設定されて、二流体ノズルを用いての噴流混合が行われる。

【００４５】

このようにして噴流混合が行われ、混合物は、熟成槽に導入され、第一の製造方法と同様にして、例えば、前記と同様、緩やかな撹拌下、５０℃以下、特に０～４５℃の温度で熟成が行われる。

即ち、一旦はＡｌのヒドロゲルが形成されるが、熟成と共に、ほとんど全てが解膠して重合度が一定の範囲に収まり、目的とするＰＡＣＳが透明なコロイド液として得られる。この熟成時間も、第一の製造方法と同様、用いるアルミン酸ソーダ水溶液の量や温度によっても若干異なるが、通常、６～４８時間程度である。

【００４６】

熟成の完了は、Ａｌのヒドロゲルなどの濁りが目視できなくなった時点を終点とすればよく、これにより、目的とするＰＡＣＳが得られる。

勿論、かかる方法においても、熟成に際して水不溶解分の生成は極力抑えられているため、水不溶解分除去のためのろ過は必要ではなく、仮に必要であったとしても、ろ過によ

り取り除かれる水不溶解分は微量であり、収率の低下はほとんど生じない。

【００４７】

このように、第一及び第二の製造方法の何れにおいても、水不溶解分の生成が有効に抑えられているため、高収率で目的とする組成のＰＡＣＳを安定的に得ることができ、また、ろ過工程を省略し或いはろ過の負担を軽減することができるので、その生産効率も極めて高い。

【００４８】

得られた本発明のＰＡＣＳは、優れた凝集性と保存安定性を有しており、そのまま、凝集剤として適宜、保存、輸送され、水処理等に使用される。

尚、このＰＡＣＳには、それ自体公知の各種添加剤を添加し、この際、場合によってはろ過を行うこともあるが、Ａｌを含む水不溶解分の生成が有効に抑制されているため、かかるろ過による収率の低下は有効に回避される。

【実施例】

【００４９】

本発明を次の実験例で説明する。

尚、以下の実験で行った各種の測定は、次の方法により行った。

【００５０】

（１）凝集試験；

カオリンＮＵＳＵＲＦ（Ｅｎｇｅｌｈａｒｄ製）０．２ｇを水道水１０Ｌに添加し（２０ｐｐｍ）、２％ＮａＯＨ水溶液を２．００ｍｌ加えてｐＨ８．５に調整した供試水を用い、ＪＷＷＡ　Ｋ　１５４：２００５－２水道水用ポリ塩化アルミニウムに準拠して行った。マイクロフロック形成時間とフロックの大きさから、凝集性能が優れた物を◎、良い物を○、可とする物を△、不可とする物を×で評価した。

【００５１】

（２）保存安定性；

５０ｍＬ透明ガラス瓶に、試料液約３０ｍＬを入れ、蓋をした。温度４５℃の恒温槽の中に入れ、白濁または結晶析出するまでの日数を調べた。

【００５２】

（３）化学分析：

アルミニウムの量（Al_2O_3換算）〔質量％〕：ＪＷＷＡ　Ｋ　１５４：２００５－２水道水用ポリ塩化アルミニウムに準拠して行った。

ナトリウムの量（Na_2O換算）〔ｍｇ／Ｌ〕：炎光光度法により測定した。

硫酸根の量（SO_4換算）〔質量％〕：硫酸バリウム生成による重量法で行なった。

【００５３】

（４）塩基度〔％〕：ＪＷＷＡ　Ｋ　１５４：２００５－２水道水用ポリ塩化アルミニウムに準拠して行った。

【００５４】

（５）^{27}Ａｌ－ＮＭＲ測定；Ｂｒｕｋｅｒ製Ａｖａｎｃｅ　ＩＩＩ　６００ＭＨｚ型のＮＭＲ装置を用い下記の表１に示す条件で測定を行った。

【００５５】

【表１】

試料希釈倍率　；　試料：D_2O＝７：１	温度　；　室温
プローブ　；　５ｍｍφ	共鳴周波数　；　１５６ＭＨｚ
パルス幅　；　２μ秒	パルス繰返し　；　１０秒
フリップ角　；　１０°	積算回数　；　５６回
化学シフト基準；$AlNO_3$水溶液（0.00ppm）	試料回転数　；　２０Ｈｚ

【００５６】
（６）ＮＭＲスペクトルの解析
　Al_2O_3濃度（Ｍｒ）の硝酸アルミニウム水溶液を標準液、水を空試験液として用いＮＭＲ測定を行い、－２０～１２０ｐｐｍの範囲における標準液の積分値（Ａｒ）と空試験液の積分値（Ａｂ）をそれぞれ求めた。
　各試料についても同様の測定条件で－２０～１２０ｐｐｍの範囲における試料液積分値（Ａｔ）を求めると共に、Al_2O_3濃度（Ｍｓ）を測定した。
　下記式：
　　Ａｐ＝（Ａｒ－Ａｂ）×Ｍｓ／Ｍｒ－（Ａｔ－Ａｂ）
で算出されるＡｐを求め、これを、ＮＭＲで検出できなかったポリマーの積分値とした。
　また、日本電子製ＤＥＬＴＡを用い波形分離して得られた化学シフトが－４～－２ｐｐｍ、－１～０．３ｐｐｍ、０．３～１ｐｐｍ、３～６ｐｐｍ、８～１３ｐｐｍ、６０～６５ｐｐｍの各ピークＩｎｔｅｇｒａｌ値を、それぞれ、ＡＳ、Ａ０、Ａ１、Ａ４、Ａ１０、Ａ１３とした。
【００５７】
（４）水不溶解分
　試料液５００ｇを、予め秤量したガラスフィルターＧＳ２５でろ過し、フィルターを４０℃で一晩乾燥して求めた増加質量を試料質量で割って算出した。
【００５８】
（比較例１－１）
　出入り３か所の管内径がいずれも４ｍｍ、合流管長２２ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂにそれぞれ水を導入し、流量を１．５４Ｌ／ｍｉｎと１．０１Ｌ／ｍｉｎに設定した。ＢＡＣ（Al_2O_3：１３．０％、Ｃｌ：１６．５％）とアルミン酸ソーダ水溶液（Al_2O_3：５．７８％）を同時に切り替え、混合物を得た。レイノルズ数Ｒｅは１４００であった。この混合物を室温下一晩静置した後、ろ過して得たろ液（ＰＡＣＳ前駆体）に、ＬＡＳを注加し、ＰＡＣＳを得た。生成物の特性及び性能は表１の通りである。
【００５９】
（実施例１－１）
　合流管長５５ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂの流量を２．５０Ｌ／ｍｉｎと１．６３Ｌ／ｍｉｎに設定した以外は比較例１－１と同様にして、本発明のＰＡＣＳを得た。レイノルズ数Ｒｅは２２００であった。
【００６０】
（比較例１－２）
　出入り３か所の管内径がいずれも３ｍｍ、合流管長２０ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂの流量を１．１６Ｌ／ｍｉｎと０．７５９Ｌ／ｍｉｎに設定した以外は比較例１－１と同様にして、ＰＡＣＳを得た。レイノルズ数Ｒｅは１４００であった。
【００６１】
（実施例１－２）
　導入管３ａと３ｂの流量を２．５０Ｌ／ｍｉｎと１．６３Ｌ／ｍｉｎに設定した以外は比較例１－２と同様にして、本発明のＰＡＣＳを得た。レイノルズ数Ｒｅは３０００であった。
【００６２】
（比較例１－３）
　ＢＡＣ（Al_2O_3：１２．８％、塩基度：３８．２％）１５０ｇとアルミン酸ソーダ水溶液（Al_2O_3：６．７６％）９５ｇを、株式会社エスエムテー製ハイフレックッスディスパーサーＨＧ９２（以後ディスパーサーと略記する）を用いて３０００ｒｐｍで撹拌しているところへ同時注加しさらに５０００ｒｐｍで３分撹拌して混合物を得た。この混合物を４０℃にして、２時間攪拌した。室温下一晩静置した後、ろ過して得たろ液（ＰＡＣＳ前駆体）に、ＬＡＳを注加しＰＡＣＳを得た。生成物の特性及び性能は表２の通りである。

【００６３】
【表２】

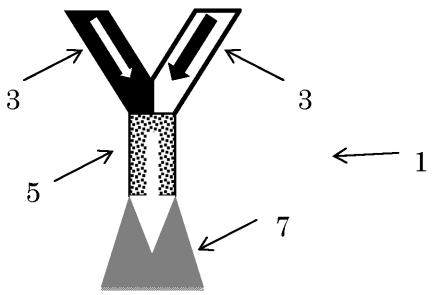
実験例	管内径 (mm)	管長 (mm)	Re	Al_2O_3 (%)	SO_4 (%)	塩基度 (%)	AS/Σ (%)	A1/Σ (%)	A4/Σ (%)	A10/Σ (%)	A13/Σ (%)	水不溶解分(%)	凝集性	安定性
H1-1	4	22	1400	10.1	1.8	62	0.00	23.7	13.6	2.9	0.0	0.7	△	16
H1-2	3	20	1400	10.1	1.8	62	0.00	24.9	13.1	2.7	0.0	0.5	△	16
H1-3 (撹拌)	-	-	-	10.2	2.8	60	0.00	21.0	10.3	1.8	0.0	8.6	△	14
H2-1	4	200	2200	10.1	1.8	63	0.00	24.0	13.3	3.3	0.0	0.1	△	16
H3-1	2	7	1100	10.0	1.8	62	0.00	24.6	13.4	2.1	0.0	0.7	△	16
J1-1	4	55	2200	10.2	1.8	63	0.00	25.0	15.9	3.4	0.0	0.1	○	16
J1-2	3	20	3000	10.3	1.8	63	0.00	24.2	14.2	3.5	0.0	0.0	◎	16
J2-1	4	22	2200	10.1	1.8	64	0.00	24.1	14.5	2.7	0.0	0.1	○	16
J3-1	2	20	2400	10.0	1.8	60	0.00	26.2	14.0	1.2	0.0	0.1	○	24
J3-2 (旋回)	4	27	2300	10.6	1.9	62	0.09	26.0	15.8	2.2	0.0	0.1	○	16
J4-1	2	22	2700	10.0	1.0	62	0.00	22.5	16.8	1.9	0.0	0.0	◎	30

実験例のHは比較例、Jは実施例を示す。

【００６４】
Ｈ１－１、Ｈ１－２、Ｊ１－１、Ｊ１－２とを比較することによって、Ｒｅに好適範囲のあることが示された。
【００６５】
（比較例２－１）
合流管長２００ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂを用いた以外は実施例１－１と同様にして、ＰＡＣＳを得た。レイノルズ数Ｒｅは２２００であった。
【００６６】
（実施例２－１）
合流管長２２ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂを用いた以外は実施例１－１と同様にして、本発明のＰＡＣＳを得た。レイノルズ数Ｒｅは２２００であった。
【００６７】
Ｈ２－１、Ｊ１－１、Ｊ２－１とを比較することによって、合流管の長さは短い方が好ましいことが示された。
【００６８】
（比較例３－１）
出入り３か所の管内径がいずれも２ｍｍ、合流管長７ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂにそれぞれ水を導入し、流量を０．５６８Ｌ／ｍｉｎと０．３４９Ｌ／ｍｉｎに設定した。ＢＡＣ（Al_2O_3：１２．６％、Ｃｌ：１６．４％）とアルミン酸ソーダ水溶液（Al_2O_3：６．１３％）を同時に切り替え、混合物を得た。レイノルズ数Ｒｅは１１００であった。この混合物を室温下一晩静置した後、ろ過して得たろ液（ＰＡＣＳ前駆体）に、ＬＡＳを注加し、ＰＡＣＳを得た。生成物の特性及び性能は表２の通りである。
【００６９】
（実施例３－１）
合流管長２０ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂの流量を１．３０Ｌ／ｍｉｎと０．８００Ｌ／ｍｉｎに設定した以外は比較例３－１と同様にして、本発明のＰＡＣＳを得た。レイノルズ数Ｒｅは２４００であった。
【００７０】
（実施例３－２）
出入り３か所の管内径がいずれも４ｍｍ、管長２７ｍｍの旋回型の軸方向導入管と半径方向導入管にそれぞれ水を導入し、流量を２．５０Ｌ／ｍｉｎと１．６３Ｌ／ｍｉｎに設定した。ＢＡＣ（Al_2O_3：１２．９％、Ｃｌ：１６．５％）とアルミン酸ソーダ水溶液（Al_2O_3：６．５６％）を同時に切り替え、混合物を得た。レイノルズ数Ｒｅは２３００であった。この混合物を室温下一晩静置した後、ろ過して得たろ液（ＰＡＣ）に、ＬＡＳを注加し、本発明のＰＡＣＳを得た。生成物の特性及び性能は表１の通りである。
【００７１】
Ｊ１－１、Ｊ２－１、Ｊ３－１、Ｈ１－１、Ｈ１－２、Ｈ３－１とを比較することによって、二流体ノズルの管内径に制限の無いことが示された。また、Ｊ３－１と異なる合一方法で混合したＪ３－２においても、本発明のＰＡＣＳが得られることが示された。
【００７２】
（実施例４－１）
出入り３か所の管内径がいずれも２ｍｍ、合流管長２２ｍｍのＹ字型の導入管３ａと３ｂにそれぞれ水を導入し、流量を１．３０Ｌ／ｍｉｎと０．６３９Ｌ／ｍｉｎに設定した。あらかじめＬＡＳを加えたＢＡＣ（Al_2O_3：１２．３％、Ｃｌ：１６．５％、SO_3：１．６２％）とアルミン酸ソーダ水溶液（Al_2O_3：７．６４％）を同時に切り替え、混合物を得た。レイノルズ数Ｒｅは２７００であった。この混合物を室温下一晩静置した後、ろ過して得たろ液（ＰＡＣ）に、ＬＡＳを注加し、本発明のＰＡＣＳを得た。生成物の特性及び性能は表２の通りである。
【符号の説明】
【００７３】

１：二流体ノズル
３ａ、３ｂ：導入管
５：合流管
７：出口流れ領域

【図１】



フロントページの続き

審査官　村岡　一磨

(56)参考文献　特開２００９－２０３１２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２４１０２０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０２４６９４（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－００１７６３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０１７０１２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０３７４１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｆ　　１／００－１７／００
Ｂ０１Ｄ　２１／０１