明　細　書

発明の名称 ： アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法に関する。

本願は、２０２４年３月１４日に、日本に出願された特願２０２４－０４０３４１号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩は、水溶液からの晶析により製造される。例えば、ナトリウムイオンを含む水溶液にアンモニアと二酸化炭素をこの順に吹き込んで、炭酸水素ナトリウム結晶を得る、いわゆるアンモニアーソーダ法が古くから知られている。

また、アルカリ金属の炭酸塩及び／又は炭酸水素塩を得る方法として、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属炭酸塩の水溶液に二酸化炭素を含むガスを供給して炭酸化及び炭酸水素化を行う方法が知られている。例えば、炭酸水素ナトリウムを懸濁した槽内に炭酸ナトリウム水溶液と二酸化炭素を含むガスを連続的に供給して反応させ炭酸水素ナトリウムを析出させる方法がある。

特許文献１には、水酸化ナトリウム水溶液又は炭酸ナトリウム水溶液と二酸化炭素を反応させて炭酸水素ナトリウム溶液を得、この溶液を冷却して炭酸水素ナトリウム結晶を析出させる炭酸水素ナトリウムの製造方法が開示されている。

[0003] 特許文献２には、水酸化ナトリウム水溶液と二酸化炭素を含むガスをあらかじめ合流させた後に、アルカリ水溶液を収容した貯留槽内に供給し炭酸水素ナトリウムを析出させる方法が開示されている。

[0004] 一方、特許文献３には、アルカリ金属水酸化物水溶液が貯留された反応槽内に有孔板を介して二酸化炭素を供給することにより、無電力で二酸化炭素を供給する、二酸化炭素を効率よく回収する装置が開示されている。

[0005] 特許文献４には、カプロラクタム生産工程で発生する炭酸ナトリウム水溶液に、高圧ノズル型の分散機であるマイクロバブラーを用いて二酸化炭素を含む燃焼排ガスを供給することによって、炭酸水素ナトリウムスラリーを製造する方法が開示されている。

[0006] 特許文献５には、炭酸ナトリウム水溶液と二酸化炭素を反応させて炭酸水素ナトリウムを製造する方法において、二酸化炭素を旋回衝突型混合ミキサーによって、平均直径が０．１ｍｍ以下の微細バブルで供給する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平３－２７５５０９号公報

特許文献2：特開２０１２－２０６８７２号公報

特許文献3：特開２０２３－６５９０３号公報

特許文献4：韓国特許１０－２２０５２８２号公報

特許文献5：韓国特許１０－２３１３５５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らは、炭酸塩及び炭酸水素塩の製造は、液体であるアルカリ金属水酸化物の水溶液又はアルカリ金属の炭酸塩水溶液と気体である二酸化炭素を含むガスを接触させ、これらの水溶液中に二酸化炭素が溶解することによって行われるので、二酸化炭素を微細化して溶解速度を速くすることが二酸化炭素の利用率を高くし、炭酸塩や炭酸水素塩の生成速度を速くすることに繋がると考えた。

[0009] しかしながら、特許文献１や特許文献２では、この点が考慮されず、二酸化炭素を含むガスをチューブを通して供給しているに過ぎなかったので、供給された二酸化炭素の一部しかアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属の炭酸塩と反応せず、すなわち二酸化炭素の利用率が低く、場合によっては、未

反応の二酸化炭素の回収設備が必要になる場合があった。

[0010] 特許文献３では、有孔板を通して二酸化炭素を供給しているので、二酸化炭素の吸収率の点は改良されるものの充分とは言えなかった。また、炭酸水素塩が析出すると有孔板が閉塞する恐れもあった。

[0011] 特許文献４では、マイクロバブラーと称する装置を用いて二酸化炭素を供給しているものの、二酸化炭素の変換率は約６０％にとどまっている。二酸化炭素が炭酸ナトリウム水溶液中で充分に微細化されていないことが原因であると考えられる。

[0012] 特許文献５では、４バールの加圧条件に維持された気泡反応器と吸着塔からなる反応器を用いて、加圧された二酸化炭素を微細バブルで供給しているものの、二酸化炭素の利用率は約９０％にとどまっている。この原因は、やはり二酸化炭素バブルの微細化が不十分であったためであると考えられる。

[0013] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩を製造するにあたり、アルカリ金属水酸化物の炭酸化やアルカリ金属炭酸塩の炭酸水素化などの反応を高速で行い、かつ、二酸化炭素濃度の低いガスの有効利用を可能にし、二酸化炭素の利用率を高めることができる製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは鋭意検討した結果、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ金属化合物の水溶液（ａ）に、充分に微細化された二酸化炭素含有気泡を供給することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明は、以下に記載される態様を包含する。

［１］ アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ金属化合物の水溶液（ａ）に、二酸化炭素を含むガスの気泡である二酸化炭素含有気泡を供給することを含み、ただし、水溶液（ａ）がアルカリ金属塩化物の水溶液である

場合には、水溶液（ａ）にアンモニアを供給した後に二酸化炭素含有気泡を供給し、

前記二酸化炭素含有気泡の大きさは、ｄ５０が１００μｍ以下であり、かつ、ｄ９０が１５０μｍ以下である、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

［２］　前記アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩が炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムである、［１］に記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

［３］　前記二酸化炭素を含むガス中の二酸化炭素の濃度が１０体積％以上である、［１］又は［２］に記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

［４］前記二酸化炭素を含む気泡の大きさが、ｄ５０が５０～９０μｍであり、前記ｄ９０が１００～１５０μｍである、［１］～［３］のいずれかに記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

［５］　［１］～［４］のいずれかに記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法により得られるアルカリ金属炭酸水素塩が析出したスラリーを濾過し、

得られた濾液にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ金属化合物の第一の水溶液（ａ）を添加して第二の水溶液（ａ）を得、

前記第二の水溶液（ａ）に、二酸化炭素含有気泡を供給して、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の第三の水溶液（ａ）を得、

得られた第三の水溶液（ａ）から水分を除去することで濃縮し、第四の水溶液（ａ）を得、

得られた第四の水溶液（ａ）に二酸化炭素含有気泡を供給することにより、アルカリ金属の炭酸水素塩を析出させる、アルカリ金属炭酸水素塩の製造方法。

［６］［１］～［５］のいずれかに記載の方法によりアルカリ金属炭酸水素塩を含む水溶液又はスラリーを得、

得られた水溶液又はスラリーを脱水処理及び乾燥処理に付してアルカリ金属炭酸水素塩の粉末を得る、アルカリ金属炭酸水素塩の粉末の製造方法。

［７］前記アルカリ金属炭酸水素塩の粉末の平均粒子径（ｄ５０）が、１００μｍ以下であるアルカリ金属炭酸水素塩の粉末の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩を製造するにあたり、アルカリ金属水酸化物の炭酸化やアルカリ金属炭酸塩の炭酸水素化などの反応を高速で行い、かつ、二酸化炭素濃度の低いガスの有効利用を可能にし、二酸化炭素の利用率を高めることができる製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2]本発明の製造方法の他の一例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本明細書における用語の意味は以下の通りである。

「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値とする数値範囲を意味する。

「ｄ１０」、「ｄ５０」、及び「ｄ９０」は、それぞれ、気泡（又は粒子）の大きさに対する気泡（又は粒子）の体積の累積分布曲線における１０％径、５０％径（メジアン径）、及び９０％径を指す。

「二酸化炭素の利用率」とは、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造のために供給した二酸化炭素のガス量（Ａ）に対して、用いた水溶液（ａ）中のアルカリ金属化合物をすべてアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩にするのに必要な二酸化炭素のガス量の計算値（Ｂ）の比率を百分率で示したものを意味する。

[0018] 以下、本発明について説明するが、以下の説明における例示によって本発

明は限定されない。

本実施形態のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ金属化合物の水溶液（ａ）に、二酸化炭素を含むガスの気泡である二酸化炭素含有気泡を供給することを含む。ただし、水溶液（ａ）がアルカリ金属塩化物の水溶液である場合には、水溶液（ａ）にアンモニアを供給した後に二酸化炭素含有気泡を供給する。

[0019] ≪水溶液（ａ）≫

水溶液（ａ）は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ金属化合物の水溶液である。

水溶液（ａ）におけるアルカリ金属化合物の濃度の上限は、アルカリ金属化合物の飽和濃度である。

水溶液（ａ）におけるアルカリ金属化合物の濃度は、３％以上が好ましく、５％以上がより好ましい。

水溶液（ａ）におけるアルカリ金属化合物の濃度の下限は、そのアルカリ金属化合物が二酸化炭素と反応して炭酸水素ナトリウムが生成したときに、炭酸水素ナトリウムの０℃における溶解度を超える濃度であることが好ましい。

特に、水溶液（ａ）における炭酸ナトリウムの濃度は、６～２５％が好ましく、１０～２０％がより好ましい。上記下限以上であると、二酸化炭素と反応して炭酸水素ナトリウムが生成したときに、その量が炭酸水素ナトリウムの溶解度を超えやすく、炭酸水素ナトリウムが析出しやすい。また、上記上限以下であると、生成した炭酸水素ナトリウムを含むスラリー中の炭酸水素ナトリウムの量が適度で、スラリーの粘度が高くなりすぎず取扱いがしやすい。

[0020] ＜アルカリ金属＞

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム及びカリウムが挙げられる

。これらのアルカリ金属が用いられた場合、本実施形態の方法の目的生成物として、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩又は炭酸水素塩が得られる。

[0021] ≪二酸化炭素含有気泡≫

二酸化炭素含有気泡は、二酸化炭素を含むガスの気泡である。

二酸化炭素を含むガスとは、二酸化炭素の濃度が１０体積％以上であれば特に限定されず、燃焼炉の排ガス、ガラス溶融炉の排ガス、炭酸塩の中和によって発生するガス等の二酸化炭素と空気や窒素ガスとの混合ガスに限らず、高純度の二酸化炭素ガス等も使用可能である。二酸化炭素濃度の好ましい範囲は３０体積％以上、より好ましくは５０体積％以上である。二酸化炭素濃度の上限については特に制限はなく、１００体積％であってもよい。

[0022] 本実施形態の製造方法では、二酸化炭素を含むガスの微小な気泡である二酸化炭素含有気泡を形成し、これを前記アルカリ金属化合物の水溶液（ａ）に供給する。

前記二酸化炭素含有気泡の大きさは、ｄ５０が１００μｍ以下であり、かつ、ｄ９０が１５０μｍ以下である。このような大きさの二酸化炭素含有気泡は、公知のファインバブル調整法の条件を適宜調整することにより得ることができる。

[0023] ファインバブルとは、直径１～１００μｍのマイクロバブルと直径１μｍ未満のナノバブルの総称である。水中にマイクロバブルが多数生じると白濁現象となって現れる。一方、ナノバブルは非常に小さいために水は透明を保ったままである。二酸化炭素を含むガスをファインバブル化することによって、二酸化炭素の溶解速度を速くすることができ、供給された二酸化炭素のほぼ全量がアルカリ金属化合物と反応できることにより、二酸化炭素をロス無く反応させることができる。これにより、従来の未反応の二酸化炭素の回収設備が不要となるだけでなく、二酸化炭素濃度が低いガスであっても充分な反応速度で反応できる。さらには、反応装置としては、前記アルカリ金属

化合物の水溶液（ａ）の入った槽を加圧下にする必要がなく、常圧の簡便な装置を用いることができるという利点も有する。

[0024] このようなファインバブルを作る装置としては特に限定されず、次のようなものが挙げられる。

（例１）加圧ポンプの吸入側にガスを供給し、加圧ポンプ内で高速回転するミキシングブレードによって吸入したガスをファインバブル化する装置。具体例として、（株）ニクニ製の「渦流ターボミキサーポンプ」（商品名）が挙げられる。

（例２）液体の流れにベンチュリー効果（加圧した液体の流路を狭めて流速を増加させて圧力の低い部分を作ること）によって圧力の低い部分を作り、その部分にガスを供給してファインバブル化する装置。具体例として、エンバイロビジョン（株）製の「ＹＪノズル」（商品名）や、ウオーターナビ（株）製の「アクアトランスファノズル」（商品名）が挙げられる。

（例３）高速回転するディスクから水を放射状に噴出させることによって中心部に負圧部を作り、ガスを吸引してファインバブル化する装置。具体例として、ウオーターナビ（株）製の「スピノール」（商品名）が挙げられる。

[0025] 二酸化炭素含有気泡の大きさは、例えば、収束ビーム反射測定法で測定できる。収束ビーム反射測定法で用いる装置としては、メトラー・トレド（株）製のＦＢＲＭ（収束ビーム反射測定法）による粒度分析装置（商品名：Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｔｒａｃｋ）を用いて測定することができる。本明細書において、二酸化炭素含有気泡の大きさの分布は、気泡の大きさに対する気泡の体積の累積分布曲線における１０％径（ｄ１０）、５０％径（メジアン径、ｄ５０）、９０％径（ｄ９０）で表す。

本実施形態では、ｄ５０が１００μｍ以下であり、かつ、ｄ９０が１５０μｍ以下である二酸化炭素含有気泡を用いることにより、アルカリ金属水酸化物の炭酸化、並びにアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属塩化物の炭酸水素化の反応において、二酸化炭素の利用率を十分に高めることができる。

なお、本発明の効果をより確実にする観点からは、ｄ５０は５０～９０μ

ｍが好ましく、６０～８０μｍがより好ましく、ｄ９０は１００～１５０μｍが好ましく、１００～１３０μｍがより好ましい。

尚、本発明においては、気泡径１μｍ以下のいわゆるファインバブルは存在しなくともよい。二酸化炭素含有気泡の気泡径の最小値は特に制限されないが、二酸化炭素含有気泡の調整容易性の観点から、１μm超又は１０μm以上であることが好ましい。本発明の方法によれば、気泡径１μｍ以下のファインバブルが存在しなくとも二酸化炭素の利用率を十分に高めることができる。

[0026] ≪水溶液（ａ）に対する二酸化炭素含有気泡の供給≫

前記アルカリ金属化合物がアルカリ金属水酸化物である場合、二酸化炭素含有気泡を供給する際の水溶液（ａ）の温度としては特に限定されず、０℃～８０℃が好ましい。温度が低いほどアルカリ金属水酸化物の水溶液（ａ）に対する二酸化炭素の溶解度が大きくなるが、０℃以上であると凍結の恐れがないので好ましい。一方、温度が高いほどアルカリ金属水酸化物の水溶液（ａ）に対する二酸化炭素の溶解度が小さくなるので、８０℃以下であるとアルカリ金属の炭酸塩の生成速度が遅くなりにくいので好ましい。水溶液（ａ）の温度は、より好ましくは２０～６０℃、さらに好ましくは３０～５０℃である。

[0027] 前記アルカリ金属化合物が、アルカリ金属炭酸塩である場合、二酸化炭素含有気泡を供給する際の水溶液（ａ）の温度としては特に限定されず、０℃～８０℃が好ましい。温度が低いほどアルカリ金属炭酸塩の水溶液に対する二酸化炭素の溶解度が大きくなるが、０℃以上であると凍結の恐れがないので好ましい。一方、温度が高いほどアルカリ金属炭酸塩の水溶液（ａ）に対する二酸化炭素の溶解度が小さくなるので、８０℃以下であるとアルカリ金属の炭酸塩の生成速度が遅くなりにくいので好ましい。また、温度が高いほど生成するアルカリ金属の炭酸水素塩の溶解度が高くなるが、８０℃以下であると生成するアルカリ金属の炭酸水素塩の析出量が多くなるため好ましい。水溶液（ａ）の温度は、より好ましくは２０～７０℃、さらに好ましくは

２５～５０℃である。

水溶液（ａ）に二酸化炭素含有気泡を供給する時間に関しては、所望の反応を充分に進めることができれば特に制限はないが、一般的に０．２～１６時間であり、０．５～８時間が好ましい。

[0028] アルカリ金属化合物が、塩化ナトリウム等のアルカリ金属塩化物である場合には、水溶液（ａ）にアンモニアを供給した後に二酸化炭素含有気泡を供給する。この場合、二酸化炭素含有気泡の使用以外の手順や条件については、公知のアンモニア－ソーダ法に従って実施できる。

[0029] 以下、本発明の方法の１つの具体的態様について説明する。

アルカリ金属炭酸塩の水溶液（ａ）（第一の水溶液（ａ））に二酸化炭素含有気泡を供給してアルカリ金属の炭酸水素塩が析出したスラリーを得るが、その後、このスラリーを濾過して得られた濾液（ｂ）にアルカリ金属水酸化物の水溶液（第一の水溶液（ａ））を添加して第二の水溶液（ａ）を得る。この第二の水溶液（ａ）に二酸化炭素含有気泡を供給してアルカリ金属炭酸塩の水溶液とした後、水分を除去して濃縮して第三の水溶液（ａ）を得る。そして、この濃縮したアルカリ金属炭酸塩の水溶液（第三の水溶液（ａ））に再び二酸化炭素含有気泡を供給してアルカリ金属の炭酸水素塩を析出させる。

アルカリ金属の炭酸水素塩が析出したスラリーを濾過して得られた濾液（ｂ）とは、すなわちアルカリ金属の炭酸水素塩の飽和水溶液である。したがって、このようなプロセスとすることによって、本発明では、このアルカリ金属の炭酸水素塩の飽和水溶液を再びアルカリ金属の炭酸水素塩の原料として使用できるので、原料として用いたアルカリ金属及び二酸化炭素を損失することが無く、すべてをアルカリ金属の炭酸水素塩として回収できる。

前記においてアルカリ金属の炭酸塩の水溶液から水分を除去して濃縮する理由は、これらの一連の操作を繰り返していくにつれて、アルカリ金属の炭酸水素塩が析出したスラリーの体積が徐々に増えてしまい、このスラリーを収容する槽として巨大なものが必要になってしまうためである。例えばアル

カリ金属がナトリウムやカリウムの場合には、最大でも４８％の濃度の水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液しか入手できず、水分を除去しないと炭酸水素ナトリウムや炭酸水素カリウムが析出したスラリーの体積が徐々に増えてしまう。アルカリ金属水酸化物の水溶液の濃度を６６％にできれば水分を除去する必要は無い。

[0030] 前記のアルカリ金属の炭酸塩の水溶液から水分を除去して濃縮する方法としては、特に限定されないが、該水溶液に水蒸気分圧の低いガスのファインバブルを供給する方法が少ない設備で水分を除去できるので最も好ましい。ファインバブルを作る装置としては、前記と同様の装置が挙げられる。水溶液を循環するポンプと配管及びガスの配管があれば良い。

その他の方法としては、いわゆる充填塔を用いる方法が挙げられる。これはポールリング等の充填物が設置された充填塔を用いて、上方より該水溶液を噴霧・流下させつつ、下方より水蒸気分圧の低いガスを上方へ供給し、気液接触させる方法である。ただし、この方法では水溶液を循環するポンプと配管及びガスの配管の他に充填塔が必要である。

さらには、水溶液を加熱して水分を蒸発させる方法が挙げられる。加熱の方法としては水溶液の入った容器を外側にジャケット付きのものとしたり、水溶液の中に蛇管を浸漬したりして、そのジャケットや蛇管内に大気圧以上の水蒸気や高温の温水を通水する方法が挙げられる。ただし、この方法では水溶液を循環するポンプと配管及びガスの配管の他に水蒸気や高温の温水を作り、それらを水溶液の入った容器へ供給する設備が必要である。

[0031] 以下、図１に参照して、本願発明の方法の第一の実施態様を説明するが、これは本発明の実施態様の一例に過ぎず、この例示によって本発明は限定されない。

図１は、本発明の製造方法の一例を示すフロー図であり、本発明の方法を実施するための炭酸水素ナトリウム製造装置の全体構成の一例を示すものである。

[0032] 図１において、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１は、撹拌装置２を有

する常圧の槽である。また濃度調整槽１内部には炭酸ナトリウム水溶液３が収容されている。炭酸ナトリウム水溶液３は、後述する方法により所定の濃度に調整される。この所定の濃度に調整された炭酸ナトリウム水溶液３は、渦流ターボミキサーポンプ４を用いて送り配管５を通って、炭酸水素ナトリウム析出槽６へ送られる。炭酸水素ナトリウム析出槽６は撹拌装置７を有する常圧の槽である。炭酸水素ナトリウム析出槽内の液８は、最初は濃度調整された炭酸ナトリウム水溶液であるが、これを渦流ターボミキサーポンプ９を用いて循環配管１０を介して、炭酸水素ナトリウム析出槽６で循環させつつ、渦流ターボミキサーポンプ９の吸入側に二酸化炭素を含むガス供給配管１１を通じて二酸化炭素を含むガスをｄ５０及びｄ９０が上記範囲内となるよう微細気泡化して導入する。二酸化炭素を含むガスが導入されるにつれて、炭酸水素ナトリウム析出槽内の液８はｐＨが低下し、炭酸水素ナトリウムが析出して白濁するようになる。最終的に炭酸水素ナトリウム析出槽内の液８のｐＨが８．５以下となったところで、二酸化炭素を含むガスの供給を止め、炭酸水素ナトリウムスラリーが得られる。

[0033] この炭酸水素ナトリウムスラリーを渦流ターボミキサーポンプ９を用いて炭酸水素ナトリウムスラリーの抜出しが送り配管１２を通じて行われる。続いて、抜出された炭酸水素ナトリウムスラリーは遠心脱水機１３により濾過される。遠心脱水で得られた炭酸水素ナトリウムのケーキは送り配管１４を通じて乾燥設備１５に送られ、乾燥設備１５によって乾燥され、炭酸水素ナトリウム粉末１６が得られる。この遠心脱水の際には、濾液１７も発生する。この濾液１７は飽和炭酸水素ナトリウム水であり、濾液回収槽１８に回収された後、濾液送りポンプ１９によって、濾液送り配管２０を介して、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１へ戻される。

[0034] 炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１では、濾液１７に水酸化ナトリウム添加配管２１を通じて水酸化ナトリウムが添加される。水酸化ナトリウムの添加によって水溶液のｐＨは約１４となる。その後、渦流ターボミキサーポンプ４を用いて循環配管２２を通って、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽

１で循環させつつ、渦流ターボミキサーポンプ４の吸入側に二酸化炭素を含むガス供給配管２３を通じて二酸化炭素をｄ５０及びｄ９０が上記範囲内となるよう微細気泡化して導入する。二酸化炭素を含むガスが導入されるにつれて、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１内の液８はｐＨが低下し、最終的に炭酸ナトリウム水容液のｐＨ（＝約１２）になったところで、二酸化炭素を含むガスの供給を止め、炭酸ナトリウム水溶液が得られる。続いて、この炭酸ナトリウム水溶液を渦流ターボミキサーポンプ４を用いて循環配管２２を介して、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１で循環させつつ、渦流ターボミキサーポンプ４の吸入側に空気供給配管２４を通じて空気をファインバブル化して導入する。空気が導入されるにつれて、炭酸ナトリウム水溶液は水分が蒸発して濃縮され、所定の炭酸ナトリウム濃度に調整される。

[0035] 次に、図２に参照して、本願発明の方法の第二の実施態様を説明するが、これは本発明の実施態様の一例に過ぎず、この例示によって本発明は限定されない。

図２は、本発明の製造方法の他の一例を示すフロー図であり、本発明の方法を実施するための炭酸水素ナトリウム製造装置の全体構成の一例を示すものである。

[0036] 第二の実施態様は、第一の実施態様との変更点として、二酸化炭素を含むガスのファインバブルを作る装置として、渦流ターボミキサーポンプの代わりに、ＹＪノズルを用いたものである。

図２において、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１内の液をマグネットポンプ２５でＹＪノズル２７に供給する。二酸化炭素を含むガスは供給配管２３によってＹＪノズル２７の中央部へ供給され、ＹＪノズル内でｄ５０及びｄ９０が上記範囲内となるよう微細気泡化される。これによって、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１内に炭酸ナトリウム水溶液３が得られる。

[0037] 同様に、炭酸水素ナトリウム析出槽６内の液をマグネットポンプ２６でＹＪノズル２８に供給する。二酸化炭素を含むガスは供給配管１１によってＹＪノズル２８の中央部へ供給され、ＹＪノズル内でｄ５０及びｄ９０が上記

範囲内となるよう微細気泡化される。これによって、炭酸水素ナトリウム析出槽６内で炭酸水素ナトリウムが析出し、炭酸水素ナトリウムスラリーが得られる。

[0038] 本発明のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法によれば、二酸化炭素の利用率を高めることができる。ここで、二酸化炭素の利用率は、９５％以上であることが好ましく、９８％以上がより好ましく、１００％が最も好ましい。

以上、本発明のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法について説明したが、本発明は上記実施形態に記載した構成に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において適宜その構成を変更できる。

[0039] さらには本製造方法によれば、アルカリ金属炭酸塩の炭酸水素化の反応を高速で行い、平均粒子径が１００μｍ以下の小さなアルカリ金属炭酸水素塩（例えば、炭酸水素ナトリウム）を得ることができるので、本製造方法は、平均粒子径が８～１５μｍ（約１０μｍ）のアルカリ金属炭酸水素塩の微粉品を製造するための粉砕が容易であるという効果も有する。微粉品は、比表面積が大きいという特徴を有するので、火力発電施設や廃棄物燃焼処理施設、バイオマス発電施設等で発生する排ガスを処理する、すなわち、排ガス中に含まれる酸性ガスを除去するためのアルカリ金属炭酸水素塩（例えば、炭酸水素ナトリウム）として好適である。

なお、ここで「平均粒子径」は、体積基準の累積５０％径（＝メジアン径、ｄ５０）であり、小さなアルカリ金属炭酸水素塩は１００μｍ以下であることが好ましく、５０μｍ以下がより好ましく、３５μｍ以下がより好ましく、２５μｍ以下がさらに好ましく、２０μｍ以下が特に好ましく、１０μｍ以下が最も好ましい

すなわち、本発明の１つの態様においては、上述した製造方法によりアルカリ金属炭酸水素塩を含む水溶液又はスラリーを得、

得られた水溶液又はスラリーを脱水処理及び乾燥処理に付してアルカリ金属炭酸水素塩の粉末を得る、アルカリ金属炭酸水素塩の粉末の製造方法が提

供される。

ここで脱水処理及び乾燥処理については公知の方法で行うことができ、例えば、得られる粉末の含水率が１．０質量％以下、又は０．１質量％以下となるような条件で実施すればよい。前記含水率は公知の方法で測定でき、例えば、特開２００３－８３９４７号公報に記載の方法などによって測定できる。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に説明のない限り、「部」、「％」はそれぞれ、「質量部」、「質量％」を表す。

[0041] 例１～５及び９は実施例であり、例６～８及び１０は比較例である。

[0042] ≪測定方法・評価方法≫

（二酸化炭素含有気泡の大きさ）

二酸化炭素含有気泡の大きさをメトラー・トレド（株）製のＦＢＲＭ（収束ビーム反射測定法）による粒度分析装置（商品名：Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｔｒａｃｋ　Ｇ４００）を用いて測定した。具体的には、図１又は図２において、炭酸ナトリウム水溶液３、又は炭酸水素ナトリウム析出槽内の液８に測定プローブを浸漬して気泡の大きさを測定した。気泡の大きさの分布は、気泡の大きさに対する気泡の体積の累積分布曲線における、１０％径（ｄ１０）、５０％径（メジアン径、ｄ５０）、９０％径（ｄ９０）で表した。

[0043] （二酸化炭素の利用率）

実際に炭酸水素ナトリウム析出のために供給した二酸化炭素のガス量（Ａ）に対して、用いた炭酸ナトリウム水溶液中の炭酸ナトリウムをすべて炭酸水素ナトリウムにするのに必要な二酸化炭素のガス量の計算値（Ｂ）の比率を百分率で示したものを炭酸水素ナトリウム析出時の二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）（％）とした。即ち、二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）は下式（１）により求めることができる。

炭酸水素ナトリウム析出時の二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）（％）＝炭酸ナ

トリウムをすべて炭酸水素ナトリウムにするのに必要な二酸化炭素のガス量の計算値（Ｂ、単位：Ｌ）／実際に供給した二酸化炭素のガス量（Ａ、単位：Ｌ）×１００　　式（１）

また、遠心脱水によって得られた濾液と水酸化ナトリウム混合液を炭酸ナトリウム水溶液にするのに供給した二酸化炭素のガス量（Ｃ）に対して、必要とされる二酸化炭素のガス量の計算値（Ｄ）比率を百分率で示したものを炭酸ナトリウム水溶液調整時の二酸化炭素の利用率（ＵＲ２）（％）とした。即ち、二酸化炭素の利用率（ＵＲ２）は下式（２）により求めることができる。

炭酸ナトリウム水溶液調整時の二酸化炭素の利用率（ＵＲ２）（％）＝濾液と水酸化ナトリウム混合液を炭酸ナトリウム水溶液にするのに必要な二酸化炭素のガス量の計算値（Ｄ、単位：Ｌ）／実際に供給した二酸化炭素のガス量（Ｃ、単位：Ｌ）×１００　　式（２）

[0044]（炭酸水素ナトリウムの平均粒子径ｄ５０）

日機装（株）製の粒度分布測定装置、マイクロトラックＦＲＡ型を用い、混合溶媒（メタノール＝１１％、エタノール＝８８％、イソプロパノール＝１％）中に分散させた炭酸水素ナトリウム粒子の粒度分布を測定し、体積基準の累積５０％径（メジアン径、ｄ５０）を求めた。

[0045]（例１）

図１に示す第１の実施態様の装置を用いた。まず、内容積８Ｌの炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１へ炭酸ナトリウム粉末８００ｇとイオン交換水４０００ｇを仕込んで撹拌し、濃度１６．７％の炭酸ナトリウム水溶液４８００ｇを得た。次に、この水溶液を内容積８Ｌの炭酸水素ナトリウム析出槽６へ移した後、渦流ターボミキサーポンプ９を起動し、循環配管１０を用いて循環した。渦流ターボミキサーポンプ９としては、（株）ニクニ製のＫＴＭ１５ＮＤ０２Ｓ型を用いた。循環流量は２０Ｌ／分であった。循環を開始した直後から、渦流ターボミキサーポンプ９の吸入配管側に二酸化炭素のガス（二酸化炭素濃度１００体積％）を１．０Ｌ／分の速度で供給して、二酸

化炭素を微細気泡化して導入した。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝６３μｍ、ｄ９０＝１０７μｍであった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。二酸化炭素含有気泡を供給し始めてから１６９分後、炭酸水素ナトリウム析出槽６内はｐＨ＝８．０で白濁した炭酸水素ナトリウムスラリーとなった。二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）＝１００％であった。

[0046] この炭酸水素ナトリウムスラリーを遠心脱水機１３を用いて濾過し、１１１７ｇの遠心脱水ケーキと４０１５ｇの濾液を得た。遠心脱水機１３としては、（株）コクサン製のＨ－１１０Ｆ型を用いた。遠心脱水ケーキは、８０℃の二酸化炭素雰囲気下で乾燥し、８９３ｇの炭酸水素ナトリウム粉末が得られた。得られた炭酸水素ナトリウム粉末の平均粒子径ｄ５０は、３１μｍであった。得られた炭酸水素ナトリウム粉末２００gを、粉砕機（合同会社エヌワイラボ製、ＳＰ－３型）を用いて、ブレードの回転数が４，０００ｒｐｍの条件下、３０分間粉砕したところ、平均粒子径ｄ５０が１１μｍの微粉品が得られた。

一方、濾液は飽和炭酸水素ナトリウム水（濃度９．３％）であり、これを炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１へ戻し、４８％の濃度の水酸化ナトリウム水溶液８８６ｇを添加した後、渦流ターボミキサーポンプ４を起動し、循環配管２２を用いて循環した。循環流量は２０Ｌ／分であった。渦流ターボミキサーポンプとしては、（株）ニクニ製のＫＴＭ１５ＮＤ０２Ｓ型を用いた。循環を開始した直後から、渦流ターボミキサーポンプ４の吸入配管側に二酸化炭素のガスを１．０Ｌ／分の速度で供給して、二酸化炭素を微細気泡化して導入した。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝６３μｍ、ｄ９０＝１０６μｍであった。６９分後、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１の液はｐＨ＝１２．０で、重量＝５０３７ｇ、炭酸ナトリウム含有量＝８００ｇの炭酸ナトリウム水溶液となった。二酸化炭素の利用率（ＵＲ２）＝１００％であった。

[0047] 続いて、渦流ターボミキサーポンプ４を起動し、循環配管２２を用いて循

環流量を２０Ｌ／分で循環しつつ、渦流ターボミキサーポンプ４の吸入配管側に空気を１．０Ｌ／分の速度で供給して、空気を微細気泡化して導入した。炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１内の炭酸ナトリウム水溶液は、水分の蒸発によって徐々に濃縮され、９時間後、炭酸ナトリウム水溶液の重量が４８００ｇとなった。炭酸ナトリウム含有量＝８００ｇであり、これは、当初調整した炭酸ナトリウム水溶液と同じ含有量になった。

種々の条件と結果を表１及び表２に示す。

[0048]（例２）

炭酸水素ナトリウム析出槽６において、渦流ターボミキサーポンプ９の吸入配管側に添加するガスを、二酸化炭素０．３Ｌ／分と空気０．７Ｌ／分の混合ガスに変更して微細気泡化して供給した以外は例１と同様にして行った。二酸化炭素を含む混合ガスの気泡の大きさは、ｄ５０＝７５μｍ、ｄ９０＝１４３μｍであった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。二酸化炭素含有気泡を供給し始めてから５６３分後、炭酸水素ナトリウム析出槽内はｐＨ＝８．０で白濁した炭酸水素ナトリウムスラリーとなった。二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）＝１００％であった。二酸化炭素を含むガス中の二酸化炭素の濃度が３０体積％であるために反応時間は長くなったが、二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）は１００％であった。

種々の条件と結果を表１及び表２に示す。

[0049]（例３）

図２に示す第２の実施態様の装置を用いた。二酸化炭素含有気泡を作る装置として、渦流ターボミキサーポンプの代わりに、ＹＪノズルを用いた以外は例１と同様にして行った。ＹＪノズルは、ＹＪ－６　ｉｎｌｉｎｅ型（商品名）を用いた。

まず、内容積８Ｌの炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１へ炭酸ナトリウム粉末８００ｇとイオン交換水４０００ｇを仕込んで撹拌し、濃度１６．７％の炭酸ナトリウム水溶液４８００ｇを得た。次にこの水溶液を内容積８Ｌの炭酸水素ナトリウム析出槽６へ移した後、マグネットポンプ２６を起動し

、循環配管１０を用いて循環した。マグネットポンプとしては、（株）丸八ポンプ製作所製のステンレスモーターポンプ　ＭＭ－２５４型（商品名）を用いた。循環流量は２０Ｌ／分であった。循環を開始した直後から、ＹＪノズル２８に二酸化炭素のガスを１．０Ｌ／分の速度で供給して、二酸化炭素を微細気泡化して導入した。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝６３μｍ、ｄ９０＝１０２μｍであった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。二酸化炭素含有気泡を供給し始めてから１６９分後、炭酸水素ナトリウム析出槽内はｐＨ＝８．０で白濁した炭酸水素ナトリウムスラリーとなった。二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）＝１００％であった。

[0050] この炭酸水素ナトリウムスラリーを遠心脱水機１３を用いて濾過し、１１１７ｇの遠心脱水ケーキと４０１５ｇの濾液を得た。遠心脱水機は、（株）コクサン製のＨ－１１０Ｆ型を用いた。遠心脱水ケーキは、８０℃の二酸化炭素雰囲気下で乾燥し、８９３ｇの炭酸水素ナトリウム粉末が得られた。

[0051] 一方、濾液は飽和炭酸水素ナトリウム水（濃度９．３％）であり、これを炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１へ戻し、４８％の濃度の水酸化ナトリウム水溶液８８６ｇを添加した後、マグネットポンプ２５を起動し、循環配管２２を用いて循環した。マグネットポンプとしては、（株）丸八ポンプ製作所製のステンレスモーターポンプ　ＭＭ－２５４型（商品名）を用いた。循環流量は２０Ｌ／分であった。循環を開始した直後から、ＹＪノズル２７に二酸化炭素のガスを１．０Ｌ／分の速度で供給して、二酸化炭素を微細気泡化して導入した。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝６３μｍ、ｄ９０＝１０３μｍであった。６９分後、炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１の液はｐＨ＝１２．０で、重量＝５０３７ｇ、炭酸ナトリウム含有量＝８００ｇの炭酸ナトリウム水溶液となった。二酸化炭素の利用率（ＵＲ２）＝１００％であった。

[0052] 続いて、マグネットポンプ２５を起動し、循環配管２２を用いて循環流量を２０Ｌ／分で循環しつつ、ＹＪノズル２７に空気を１．０Ｌ／分の速度で

供給して、空気を微細気泡化して導入した。炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽１内の炭酸ナトリウム水溶液は、水分の蒸発によって徐々に濃縮され、９時間後、炭酸ナトリウム水溶液の重量が４８００ｇとなった。炭酸ナトリウム含有量＝８００ｇであり、これは、当初調整した炭酸ナトリウム水溶液と同じ含有量になった。

種々の条件と結果を表１及び表２に示す。

[0053]（例４）

炭酸水素ナトリウム析出槽６において、ＹＪノズル２８に添加する二酸化炭素の供給速度を３．０Ｌ／分に変更して供給した以外は例３と同様にして行った。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝６５μｍ、ｄ９０＝１０８μｍであった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。二酸化炭素含有気泡を供給し始めてから５６分後、炭酸水素ナトリウム析出槽内はｐＨ＝８．０で白濁した炭酸水素ナトリウムスラリーとなった。二酸化炭素の供給流量を増やしても二酸化炭素の利用率（ＵＲ２）＝１００％で、高速に反応することができた。

種々の条件と結果を表１及び表２に示す。

[0054]（例５）

炭酸水素ナトリウム析出槽６において、ＹＪノズル２８に添加する二酸化炭素の供給速度を５．０Ｌ／分に変更して供給した以外は例３と同様にして行った。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝７２μｍ、ｄ９０＝１２４μｍであった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。二酸化炭素含有気泡を供給し始めてから３４分後、炭酸水素ナトリウム析出槽内はｐＨ＝８．０で白濁した炭酸水素ナトリウムスラリーとなった。二酸化炭素の供給流量を増やしても二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）＝１００％で、高速に反応することができた。

[0055]（例６）

内容積８Ｌの炭酸水素ナトリウム析出槽６へ炭酸ナトリウム粉末８００ｇとイオン交換水４０００ｇを仕込んで撹拌し、濃度１６．７％の炭酸ナトリ

ウム水溶液４８００ｇを得た。次いで、炭酸水素ナトリウム析出槽６において、二酸化炭素の添加を渦流ターボミキサーポンプ９やＹＪノズル２８を用いて微細気泡化して行う代わりに、光信理化学製作所製の円筒ガス噴射管（商品名：ケラミフィルター、孔径：５０μｍ）を用いて、１．０Ｌ／分の速度で吹き出して添加した。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝１６８μｍ、ｄ９０＝３０６μｍと大きかった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。炭酸水素ナトリウム析出槽内の液がｐＨ＝８．０で白濁した炭酸水素ナトリウムスラリーになるのに２７７分と長時間かかり、二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）＝６１％であった。

種々の条件と結果を表１及び表２に示す。

[0056]（例７）

内容積８Ｌの炭酸水素ナトリウム析出槽６へ炭酸ナトリウム粉末８００ｇとイオン交換水４０００ｇを仕込んで撹拌し、濃度１６．７％の炭酸ナトリウム水溶液４８００ｇを得た。次いで、炭酸水素ナトリウム析出槽６において、二酸化炭素の添加を渦流ターボミキサーポンプ９やＹＪノズル２８を用いて微細気泡化して行う代わりに、直径４ｍｍφのステンレス製チューブを炭酸水素ナトリウム析出槽内に設置して、１．０Ｌ／分の速度で吹き出して添加した。炭酸ナトリウム水溶液中の二酸化炭素の気泡の大きさは、目視で数ｍｍ～数１０ｍｍであった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。例１と同様に二酸化炭素を１６９分添加したが、炭酸水素ナトリウム析出槽内の液はｐＨ＝１０．０と高く、白濁せず、炭酸水素ナトリウムは析出していなかった。　種々の条件と結果を表１及び表２に示す。

[0057]（例８）

例７の二酸化炭素の添加を１６９分以降も続行した。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。炭酸水素ナトリウム析出槽内の液がｐＨ＝８．０で白濁した重曹スラリーになるのに１０２０分と非常に長時間かかった。二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）＝１７％であった。

種々の条件と結果を表１及び表２に示す。

[0058] [表1]

例	炭酸水素ナトリウム析出槽											遠心脱水工程		乾燥工程
	炭酸水素ナトリウム化に必要な二酸化炭素量 (B) (L)	二酸化炭素を含むガスの供給方法 (-)	実際の二酸化炭素添加流量 (L/分)	実際の二酸化炭素添加時間 (分)	実際の二酸化炭素添加量 (A) (L)	実際の二酸化炭素添加量 (A) (g)	二酸化炭素含有気泡の大きさ d10 (μm)	二酸化炭素含有気泡の大きさ d50 (μm)	二酸化炭素含有気泡の大きさ d90 (μm)	二酸化炭素利用率 (UR1) (%)	スラリーpH (-)	ケーキ重量 (g)	濾液重量 (g)	炭酸水素ナトリウム粉末 (g)
1	169	渦流ターボミキサーポンプで微細気泡化	1.0	169	169	332	31	63	107	100	8.0	1117	4015	893
2	169	渦流ターボミキサーポンプで微細気泡化	0.3	563	169	332	33	75	143	100	8.0	1117	4015	893
3	169	Yノズルで微細気泡化	1.0	169	169	332	29	63	102	100	8.0	1117	4015	893
4	169	Yノズルで微細気泡化	3.0	56	169	332	30	65	108	100	8.0	1117	4015	893
5	169	Yノズルで微細気泡化	5.0	34	169	332	33	72	124	100	8.0	1117	4015	893
6	169	ケラミフィルターから噴射	1.0	277	277	544	74	168	306	61	8.0	-	-	-
7	169	4Φチューブから吹き出し	1.0	169	169	332	数mm～数10mm (目視)			-	10.0	-	-	-
8	169	4Φチューブから吹き出し	1.0	1020	1020	2004	数mm～数10mm (目視)			17	8.0	-	-	-

[0059]

[表2]

| 例 | 炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽 | | |

ウム塩を用いた。まず、内容積８Ｌの濃度調整槽１へ炭酸カリウム８３５ｇとイオン交換水１６００ｇを仕込んで撹拌し、濃度３４．３％の炭酸カリウム水溶液２４３５gを得た。次にこの水溶液を内容積８Ｌの析出槽６へ移した後、渦流ターボミキサーポンプ９を起動し、循環配管１０を用いて循環した。渦流ターボミキサーポンプとしては、（株）ニクニ製のＫＴＭ１５ＮＤ０２Ｓ型を用いた。循環流量は２０Ｌ／分であった。循環を開始した直後から、渦流ターボミキサーポンプ９の吸入配管側に二酸化炭素のガスを１．０Ｌ／分の速度で供給して、二酸化炭素を微細気泡化して導入した。二酸化炭素の気泡の大きさは、ｄ５０＝６３μｍ、ｄ９０＝１０７μｍであった。二酸化炭素を導入している時の水溶液の温度は、２５～３５℃であった。１３６分後、炭酸水素ナトリウム析出槽内はｐＨ＝８．３で白濁した炭酸水素カリウムスラリーとなった。二酸化炭素の利用率（ＵＲ１）＝１００％であった。

この炭酸水素カリウムスラリーを遠心脱水機１３を用いて濾過し、６６８ｇの遠心脱水ケーキと２０３３ｇの濾液を得た。遠心脱水機は、（株）コクサン製のＨ－１１０Ｆ型を用いた。遠心脱水ケーキは、８０℃の二酸化炭素雰囲気下で乾燥し、６０５ｇの炭酸水素カリウム粉末が得られた。

[0061] 一方、濾液は飽和炭酸水素カリウム水（濃度２９．８％）であり、これを濃度調整槽１へ戻し、４８％の濃度の水酸化カリウム水溶液７０６ｇを添加した後、渦流ターボミキサーポンプ４を起動し、循環配管２２を用いて循環流量を２０Ｌ／分で循環しつつ、渦流ターボミキサーポンプ４の吸入配管側に空気を１．０Ｌ／分の速度で供給して、空気を微細気泡化してして導入した。濃度調整槽１内の炭酸カリウム水溶液は、水分の蒸発によって徐々に濃縮され、１２時間後、炭酸カリウム水溶液の重量が２４３５ｇとなった。炭酸カリウム含有量＝８３５ｇであり、これは、当初調整した炭酸カリウム水溶液における含有量と同じであった。

種々の条件と結果を表３及び表４に示す。

[0062]

[表3]

例	炭酸水素カリウム析出槽										遠心脱水工程			乾燥工程
	炭酸水素カリウム化に必要な二酸化炭素量 (B)	二酸化炭素を含むガスの供給方法	実際の二酸化炭素添加流量	実際の二酸化炭素添加時間	実際の二酸化炭素添加量 (A)		二酸化炭素含有気泡の大きさ			二酸化炭素利用率 (UR1)	スラリーpH	ケーキ重量	濾液重量	炭酸水素カリウム粉末
							d10	d50	d90					
	(L)	(-)	(L/分)	(分)	(L)	(g)	(μm)	(μm)	(μm)	(%)	(-)	(g)	(g)	(g)
9	136	渦流タービンミキサーボンブで微細気泡化	1.0	136	136	267	31	63	107	100	8.3	668	2033	605

[0063]

[表4]

| 例 | 炭酸カリウム水溶液の濃度調整槽 | | |

粒子径ｄ５０は１５０μｍであった。この粉末の２００gを例１と同じ粉砕機を用いて、ブレードの回転数が４，０００ｒｐｍの条件下で、３０分間粉砕したところ、平均粒子径ｄ５０が３３μｍまでしか小さくできなかった。そこで同様の条件にて２回目の粉砕を行ったところ２３μｍとなり、同様の条件にて３回目の粉砕を行ったところでようやく、平均粒子径ｄ５０が１３μｍの微粉品が得られた。例１の炭酸水素ナトリウム粉末に比べて粉砕し難かった。例１と例１０の粉砕条件と平均粒子径の関係を表５に示す。

[0065] [表5]

例	粉砕条件 （粉砕の回数）	炭酸水素ナトリウム粉末の 平均粒子径d50
1	粉砕無し	31
	1回	11
10	粉砕無し	150
	1回	33
	2回	23
	3回	13

符号の説明

[0066] １　炭酸ナトリウム水溶液の濃度調整槽

２、７　撹拌装置

３　炭酸ナトリウム水溶液

４、９　渦流ターボミキサーポンプ

５　送り配管

６　炭酸水素ナトリウム析出槽

８　炭酸水素ナトリウム析出槽内の液

１０、２２　循環配管

１１　二酸化炭素を含むガスの供給配管

１２　炭酸水素ナトリウムスラリーの抜出し

１３　遠心脱水機

１４　遠心脱水で得られた炭酸水素ナトリウムのケーキ

１５　乾燥設備

１６　炭酸水素ナトリウム粉末

１７　濾液

１８　濾液回収槽

１９　濾液送りポンプ

２０　濾液送り配管

２１　水酸化ナトリウム添加配管

２３　二酸化炭素を含むガスの供給配管

２４　空気の供給配管

２５、２６　マグネットポンプ

２７、２８　ＹＪノズル

請求の範囲

[請求項1] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ金属化合物の水溶液（ａ）に、二酸化炭素を含むガスの気泡である二酸化炭素含有気泡を供給することを含み、ただし、水溶液（ａ）がアルカリ金属塩化物の水溶液である場合には、水溶液（ａ）にアンモニアを供給した後に二酸化炭素含有気泡を供給し、

前記二酸化炭素含有気泡の大きさは、ｄ５０が１００μｍ以下であり、かつ、ｄ９０が１５０μｍ以下である、アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

[請求項2] 前記アルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩が炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムである、請求項１に記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

[請求項3] 前記二酸化炭素を含むガス中の二酸化炭素の濃度が１０体積％以上である、請求項１又は２に記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

[請求項4] 二酸化炭素を含む気泡の大きさが、ｄ５０が５０～９０μｍであり、ｄ９０が１００～１５０μｍである、請求項１又は２に記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法。

[請求項5] 請求項１又は２に記載のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の製造方法により得られるアルカリ金属炭酸水素塩が析出したスラリーを濾過し、

得られた濾液にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及びアルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも１種のアルカリ金属化合物の第一の水溶液（ａ）を添加して第二の水溶液（ａ）を得、

前記第二の水溶液（ａ）に、二酸化炭素含有気泡を供給して、アル

カリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩の第三の水溶液（ａ）を得、

得られた第三の水溶液（ａ）から水分を除去することで濃縮し、第四の水溶液（ａ）を得、

得られた第四の水溶液（ａ）に二酸化炭素含有気泡を供給することにより、アルカリ金属の炭酸水素塩を析出させる、アルカリ金属炭酸水素塩の製造方法。