

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7048333号  
(P7048333)

(45)発行日 令和4年4月5日(2022.4.5)

(24)登録日 令和4年3月28日(2022.3.28)

(51)Int. Cl.	F I
C 0 1 D 3/06 (2006.01)	C 0 1 D 3/06 R
	C 0 1 D 3/06 G

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2018-10919(P2018-10919)	(73)特許権者	396021483
(22)出願日	平成30年1月25日(2018.1.25)		公益財団法人 塩事業センター
(65)公開番号	特開2019-127420(P2019-127420A)		東京都品川区大井1-47-1 NTビル
(43)公開日	令和1年8月1日(2019.8.1)		5階
審査請求日	令和2年7月20日(2020.7.20)	(74)代理人	110002000
			特許業務法人栄光特許事務所
		(72)発明者	正岡 功士
			神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号
			公益財団法人塩事業センター海水総合研
			究所内
		(72)発明者	中島 聖珠
			神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号
			公益財団法人塩事業センター海水総合研
			究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】製塩用母液の管理方法および塩の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料海水から得られる製塩用の母液の粘度と、温度を測定し、前記母液中のマグネシウム濃度  $C_{Mg}$  を以下の式(1)に基づき推定し、

【数1】

$$C_{Mg} = a_1\eta + b_1T + c_1 \dots (1)$$

$a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ は任意の定数、 $\eta$ は母液の粘度、 $T$ は母液の温度である、製塩用母液中のマグネシウム濃度の推定方法。

【請求項2】

原料海水から得られる製塩用の母液の粘度と、密度と、温度を測定し、以下の式(3)に基づき、前記母液中のカリウム濃度  $C_K$  を推定し、以下の式(1)に基づき、前記母液中のマグネシウム濃度  $C_{Mg}$  を推定し、前記マグネシウム濃度  $C_{Mg}$  および前記カリウム濃度  $C_K$  を、以下の式(2)に代入して、前記母液からKClの析出が開始するマグネシウム濃度であるKCl析出点  $C_{Mg}(D - KCl)$  を取得する、

製塩用母液の管理方法であって、

【数 2】

$$C_{Mg} = a_1\eta + b_1T + c_1 \dots (1)$$

【数 3】

$$C_K = a_3\eta^2 + b_3\eta + c_3\rho + d_3T + e_3 \dots (3)$$

【数 4】

$$C_{Mg(D-KCl)} = \frac{A}{\frac{C_K}{C_{Mg}} - B} \dots (2)$$

$a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ 、 $a_3$ 、 $b_3$ 、 $c_3$ 、 $d_3$ 、 $e_3$ は任意の定数、 $\eta$ は母液の粘度、 $T$ は母液の温度、 $A = (4.2985 * 10^{-1})T + 52.574$ 、 $B = -1.0686$ である、製塩用母液の管理方法。

【請求項 3】

20

前記母液のマグネシウム濃度  $C_{Mg}$  が、請求項 2 に記載の管理方法により得られた KCl 析出点に到達する前に析出した NaCl を回収する、塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン交換膜法を用いた製塩用母液の管理方法および塩の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

イオン交換膜法製塩では、原料海水をイオン交換膜電気透析装置により濃縮してかん水を得る。かん水を蒸発缶に供給し、煮詰めることにより母液から塩化ナトリウム (NaCl) を析出させて製品とする。さらに母液を煮詰めると塩化カリウム (KCl) が析出するため、製品への KCl 混入抑制の観点から、KCl 析出点前で煮詰めを終了させ苦汁として系外へ排出する。したがって、KCl 析出点の推定および濃縮度の測定精度が NaCl 回収率や製品純度に大きく影響する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】海水と製塩 - データブック -、公益財団法人塩事業センター、平成 18 年 3 月 27 日発行

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

現状の製塩工場においては KCl 析出点を経験的に推定しており、濃縮度はボーム比重の測定を用いている。しかし、かん水、母液の成分組成比 (たとえば Mg と K の比率) が変化すると、KCl 析出点、ボーム比重と濃縮度との関係は変化することが知られている。したがって、現状の管理方法は、季節変動によるかん水組成の変化や母液の過剰な煮詰めによる KCl 析出点の変動に対応できていない。

【0005】

50

本発明は、簡易な方法で高い塩の回収率を達成し得る製塩用母液の管理方法および塩の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の製塩用母液の管理方法は、原料海水から得られる製塩用の母液の粘度と、密度と、温度を測定し、前記母液中のカリウム濃度を推定して当該母液を管理する。

【0007】

本発明の製塩用母液の管理方法は、例えば以下の式(3)に基づき前記カリウム濃度  $C_K$  を推定する。

【0008】

【数1】

$$C_K = a_3\eta^2 + b_3\eta + c_3\rho + d_3T + e_3 \cdots (3)$$

【0009】

$a_3$ 、 $b_3$ 、 $c_3$ 、 $d_3$ 、 $e_3$ は任意の定数、 $\eta$ は母液の粘度、 $\rho$ は母液の密度、 $T$ は母液の温度である。

【0010】

本発明の製塩用母液の管理方法は、原料海水から得られる製塩用の母液の粘度と、温度を測定し、前記母液中のマグネシウム濃度  $C_{Mg}$  を以下の式(1)に基づき推定して当該母液を管理する製塩用母液の管理方法である。

【0011】

【数2】

$$C_{Mg} = a_1\eta + b_1T + c_1 \cdots (1)$$

【0012】

$a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ は任意の定数、 $\eta$ は母液の粘度、 $T$ は母液の温度である。

【0013】

本発明の製塩用母液の管理方法は、原料海水から得られる製塩用の母液の粘度と、密度と、温度を測定し、前記粘度と、前記密度と、前記温度に基づき、前記母液中のカリウム濃度を推定し、前記粘度および前記温度に基づき、前記母液中のマグネシウム濃度を推定し、推定した前記カリウム濃度および前記マグネシウム濃度に基づき、前記母液からKClの析出が開始するマグネシウム濃度であるKCl析出点を取得する。

【0014】

本発明の製塩用母液の管理方法は、例えば以下の式(1)に基づき前記マグネシウム濃度  $C_{Mg}$  を推定し、以下の式(3)に基づき前記カリウム濃度  $C_K$  を推定し、前記マグネシウム濃度  $C_{Mg}$  および前記カリウム濃度  $C_K$  を、以下の式(2)に代入して前記KCl析出点  $C_{Mg(D-KCl)}$  を取得する製塩用母液の管理方法である。

【0015】

【数3】

$$C_{Mg} = a_1\eta + b_1T + c_1 \cdots (1)$$

【0016】

【数4】

$$C_K = a_3\eta^2 + b_3\eta + c_3\rho + d_3T + e_3 \cdots (3)$$

【0017】

10

20

30

40

【数 5】

$$C_{\text{Mg(D-KCl)}} = \frac{A}{\frac{C_{\text{K}}}{C_{\text{Mg}}} \cdot B} \dots (2)$$

【0018】

$a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$ 、 $a_3$ 、 $b_3$ 、 $c_3$ 、 $d_3$ 、 $e_3$ は任意の定数、 $\eta$ は母液の粘度、 $T$ は母液の温度、 $A = (4.2985 \cdot 10^{-1})T + 52.574$ 、 $B = -1.0686$ である。

10

【0019】

本発明による塩の製造方法によれば、前記母液のマグネシウム濃度が、上記の管理方法により得られたKCl析出点に到達する前に析出したNaClを回収する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、簡易かつ精度よく製塩用の母液を管理するとともに、効率よく塩を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】母液中のマグネシウム濃度と粘度との関係を示すグラフである。

20

【図2】(1)式を用いたマグネシウム濃度の推定値と実測値との関係を示すグラフである。

【図3】(3)式を用いたカリウム濃度の推定値と実測値との関係を示すグラフである。

【図4】(2)式に(1)、(3)式を代入し、KCl析出点を推定した場合の推定値と実測値との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明に係る製塩用母液の管理方法および塩の製造方法の実施形態を説明する。

【0023】

原料海水からイオン交換膜法を用いて塩を得る場合、原料海水を予備濃縮して得られる予備濃縮海水（「かん水」とも呼ばれる）をさらに煮詰めることにより母液（飽和状態になった濃縮海水）から塩化ナトリウム（NaCl）を析出させて製品とする。さらに母液を煮詰めると、不要な塩化カリウム（KCl）が析出するため、製品へのKCl混入抑制の観点から、一般的にはKCl析出前で煮詰めに終了させ、苦汁として系外へ排出する。

30

【0024】

したがって、従来のイオン交換膜法を用いた塩の製造においては、KCl析出点の推定および濃縮度の測定精度がNaCl回収率や製品純度に大きく影響する。現状はKCl析出点を経験的に推定しており、推定の基礎となる濃縮度は、いわゆるボーム比重の測定（浮秤を用いた比重測定）により得ている。

40

【0025】

しかしながら、予備濃縮海水、母液の成分組成比（MgとKの比率等）が変化すると、各種成分の濃縮度とボーム比重の関係は変化することが知られている。例えば、成分組成比の異なる予備濃縮海水、母液を同じボーム比重となるように調整しても、その成分の濃縮度（例えばMg濃度、Na濃度、K濃度等）は異なることになり、ひいては、KCl析出点も異なることとなる。

【0026】

予備濃縮海水、母液の成分組成比は、使用するイオン交換膜の性能や、原料海水の温度等の要因に依存しており、これらの要因は容易に変動し得るものである。現状の管理方法は、設備の変更や、季節変動等の要因による予備濃縮海水、母液の組成変化及びそれに伴

う K C l 析出点の変動に対応できておらず、適切な管理ができていないと言いがたい。

【 0 0 2 7 】

発明者は上述した様な現状課題を鑑み、予備濃縮海水、製塩用の母液の成分組成比の変化にも対応可能な K C l 析出点の推定方法および濃縮度の管理方法について検討した。鋭意検討した結果、発明者は、母液の粘度と特定成分の濃度が所定の関係にあることを見出した。

【 0 0 2 8 】

図 1 は、予備濃縮海水中のマグネシウム濃度と粘度との関係を示す。図 1 は、異なる組成に予備濃縮された原料海水（予備濃縮海水）について、濃縮を進めた際のマグネシウム濃度  $C_{Mg}$  と粘度との関係を示している。従来から、予備濃縮海水ひいてはこれをさらに濃縮して得られる母液（農水海水）中のマグネシウムは濃縮過程において析出せず、濃縮度の好ましい指標として用いることができることが知られている。ここで、組成の異なる三種類の予備濃縮海水は、溶存しているイオンに対する塩化ナトリウムの存在比率である N a C l 純度  $P_{NaCl}$  がそれぞれ異なるものである。予備濃縮海水 1、予備濃縮海水 2、予備濃縮海水 3 それぞれの調製時の N a C l 純度  $P_{NaCl}$  は、87%、90%、93% である。

10

【 0 0 2 9 】

図 1 では、三種類の予備濃縮海水のグラフがほぼ重なっており、このことから粘度の値は、予備濃縮海水の組成比（N a C l 純度等）に依存しないことが導き出せる。尚、図 1 は予備濃縮海水の温度が 90 の場合を示しているが、温度が 50、70 の場合においても、粘度の値は、予備濃縮海水ひいては母液の組成比に依存しないことが発見された。このことから発明者は、予備濃縮海水、ひいては母液中のマグネシウム濃度の推定には粘度の測定が有効と考え、組成の異なる複数の予備濃縮海水及び母液について検証した結果、母液の粘度 および煮詰め温度（母液の温度） $T$  [ ] を用いて、マグネシウム濃度  $C_{Mg}$  を推定する推定式である（1）式を考案した。

20

【 0 0 3 0 】

【 数 6 】

$$C_{Mg} = a_1\eta + b_1T + c_1 \dots (1)$$

【 0 0 3 1 】

ここで、 $a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$  は任意の定数であり、採用する温度計、粘度計、イオン交換膜等の装置の原理、種類、その他の要因をも含む環境要因に応じて設定することが可能である。一例として、 $a_1 = 4.628 * 10^{-4}$ 、 $b_1 = 6.320 * 10^{-4}$ 、 $c_1 = -7.789 * 10^{-4}$  の値を用いることができる。もちろん、これらの値は一例にすぎない。例えば当業者は、時系列的に粘度、煮詰め温度  $T$ 、マグネシウム濃度  $C_{Mg}$  の組み合わせを複数取得し、それらの値を（1）式に代入することにより連立方程式を得ることができる。これから、最小二乗法等の方法を用いて、当該環境要因に応じた  $a_1$ 、 $b_1$ 、 $c_1$  を演算することができる。

【 0 0 3 2 】

図 2 は、本式を用いたマグネシウム濃度の推定値と実測値との関係を示す。相関係数は 0.970 であり、推定精度は良好であった。したがって、（1）式および粘度測定により、マグネシウムの濃縮度のモニタリングが可能となる。

40

【 0 0 3 3 】

一方、母液から K C l の析出が開始するマグネシウム濃度である K C l 析出点  $C_{Mg}(D-KCl)$  [ g / k g ] は、カリウム濃度  $C_K$  およびマグネシウム濃度  $C_{Mg}$  と煮詰め温度  $T$  [ ] を用いて（2）式の通りに推定できることが知られている（非特許文献 1 参照）。

【 0 0 3 4 】

【数 7】

$$C_{\text{Mg(D-KCl)}} = \frac{A}{\frac{C_{\text{K}}}{C_{\text{Mg}}} - B} \cdots (2)$$

【0035】

ここで、 $A = (4.2985 * 10^{-1}) T + 52.574$ 、 $B = -1.0686$ である（非特許文献1参照）。

【0036】

上記を総合すると、(2)式に(1)式を代入することにより、母液中のカリウム濃度  $C_{\text{K}}$  を推定することさえ可能であれば、予備濃縮海水や母液の成分組成比に依存しない  $\text{KCl}$  析出点が推定できることになる。そこで、発明者はさらに鋭意検討を重ね、組成の異なる複数の母液について検証した結果、母液の粘度に加え、ボーム比重にて代用可能な母液の密度（比重）および煮詰め温度（母液の温度） $T$  [ ] を用いてカリウム濃度  $C_{\text{K}}$  を推定する(3)式を考案した。

【0037】

【数 8】

$$C_{\text{K}} = a_3 \eta^2 + b_3 \eta + c_3 \rho + d_3 T + e_3 \cdots (3)$$

【0038】

ここで、 $a_3$ 、 $b_3$ 、 $c_3$ 、 $d_3$ 、 $e_3$  は任意の定数であり、採用する温度計、粘度計、密度計、イオン交換膜等の装置の原理、種類、その他の要因をも含む環境要因に応じて設定することが可能である。一例として、 $a_3 = 3.092 * 10^{-1}$ 、 $b_3 = -1.696 * 10^{-2}$ 、 $c_3 = 1.048 * 10^{-3}$ 、 $d_3 = -8.633 * 10^{-1}$ 、 $e_3 = -1.048 * 10^{-3}$  の値を用いることができる。もちろん、これらの値は一例にすぎない。例えば当業者は、時系列的に粘度、密度（比重）、煮詰め温度  $T$ 、カリウム濃度  $C_{\text{K}}$  の組み合わせを複数取得し、それらの値を(3)式に代入することにより連立方程式を得ることができる。これから、最小二乗法等の方法を用いて、当該環境要因に応じた  $a_3$ 、 $b_3$ 、 $c_3$ 、 $d_3$ 、 $e_3$  を演算することができる。尚、各値は、例えば粘度 [  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  ]、密度 [  $\text{g} / \text{cm}^3$  ]、煮詰め温度  $T$  [ ]、カリウム濃度  $C_{\text{K}}$  [  $\text{g} / \text{kg}$  ] のような単位に基づく数値を採用できる。しかしながら、これらの単位はあくまで例示であり、任意の単位に基づく数値を代入して、 $a_3$ 、 $b_3$ 、 $c_3$ 、 $d_3$ 、 $e_3$  を演算することができる。

【0039】

図3は、本式を用いたカリウム濃度の推定値と実測値との関係を示す。相関係数は0.883であり、推定精度は良好であった。したがって、(3)式および粘度、密度測定によりカリウム濃度のモニタリングが可能であるとなる。

【0040】

図4は、(2)式に(1)、(3)式を代入し、 $\text{KCl}$  析出点を推定した場合の推定値と実測値との関係を示す。両者は良好に相関した。このことから、(1)、(2)、(3)式および粘度、密度、温度の測定により、精度のよい  $\text{KCl}$  析出点を取得することができる。

【0041】

本発明による製塩用母液の管理方法および塩の製造方法の手順について説明する。まず、原料海水から通常の濃縮方法で得られる製塩用母液について、その粘度、密度、温度  $T$  を測定する。いわゆるイオン交換膜法による製塩を行う製塩装置が有するイオン交換膜、粘度計、温度計、ボーム比重の浮秤等の各種の装置は特に限定されず、通常用いられる装置が採用され得る。

10

30

40

## 【 0 0 4 2 】

そして、得られた粘度、密度、温度 T に基づき、式 ( 3 ) を用いて母液中のカリウム濃度を推定するとともに、粘度および温度 T に基づき、式 ( 1 ) を用いて母液中のマグネシウム濃度を推定する。

## 【 0 0 4 3 】

さらに推定したカリウム濃度およびマグネシウム濃度に基づき、式 ( 2 ) を用いて母液から K C l の析出が開始するマグネシウム濃度である K C l 析出点を取得する。このような一連の手順による製塩用母液の管理方法により、信頼性の高い K C l 析出点を取得することができる。

## 【 0 0 4 4 】

尚、製塩装置に付随する任意のコンピュータ装置が、時間経過とともに所定の時間間隔 (例えば 1 分等) をもって母液の粘度、密度、温度 T を記録し、記録した値を用いて式 ( 1 ) ~ ( 3 ) の演算を行い、随時 K C l 析出点を算出することが望ましい。また、コンピュータ装置は、算出した K C l 析出点と現在のマグネシウム濃度 (式 ( 1 ) の値) を比較してその結果を、操作者に知らせるようにしてもよい。例えばコンピュータ装置は、現在のマグネシウム濃度が算出した K C l 析出点に到達する直前に、操作者に対して所定の通知 (通知音、モニタにおける表示等) を出してもよい。通知のタイミングは任意であるが、できるだけ K C l 析出点に到達する前のぎりぎりのタイミングで行うことが望ましい。

## 【 0 0 4 5 】

また、母液のマグネシウム濃度が、上記の管理方法により得られた K C l 析出点に到達する前、特に直前に析出した N a C l を回収することにより、できるだけ多くの N a C l を析出させることができるとともに、不要な K C l の混入を抑制することができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明によれば、母液の組成比 (予備濃縮海水の N a C l 純度等も含む) を測定することなく、精度のよい K C l 析出点を取得することができる。このため、K C l が析出する直前まで母液を濃縮することができ、結果的に N a C l、すなわち塩を高い回収率にて回収することができる。また、主要な測定作業は母液の粘度と、密度と、温度に限定されるため、簡易に製塩用母液を管理することができる。よって、本発明によれば、簡易かつ製造効率の高い塩の製造方法も得られることになる。

## 【 0 0 4 7 】

このような一連の手順による製塩用母液の管理方法においては、( 3 ) 式を用いてカリウム濃度を適切に推定してモニタリングすることができ、また、( 1 ) 式を用いてマグネシウム濃度を適切に推定してモニタリングすることもできる。よって、( 2 ) 式により K C l 析出点を取得しなくても、カリウム濃度またはマグネシウム濃度のみを取得して、母液を管理することも可能である。例えばある程度熟練したものであれば、このような濃度のみを参照して、母液の状態を推測し、適切な処理を施すことが可能である。

## 【 0 0 4 8 】

以下、実例を示す。かん水 (予備濃縮海水) を濃縮する場合、濃縮が進むにつれて、かん水中に含まれるマグネシウム濃度は高くなる。表 1 はかん水と、本発明の一実施形態を利用して K C l 析出直前まで製塩したときに排出される苦汁の組成を示す。

## 【 0 0 4 9 】

## 【表 1】

	組成 (g/kg)						
	Ca	Mg	K	Na	SO <sub>4</sub>	Br	Cl
かん水	1.08	1.55	4.32	91.24	0.66	0.83	150.31
苦汁	13.48	25.62	64.32	36.27	0.68	13.03	206.57

## 【 0 0 5 0 】

90 において製塩した場合の理想的なナトリウム回収率は ( 4 ) 式で算出できる。(

4)式を用いて演算した結果、かん水をKCl析出直前(マグネシウム濃度25.62g/kg)まで製塩したときのナトリウム回収率は97.3%であった。

【0051】

【数9】

$$R_R = \frac{100(R_C C_0 - C_E)}{R_C C_0} \dots (4)$$

【0052】

ここで、 $R_R$ は回収率[%]、 $R_C$ は苦汁として排出されるまでのかん水の濃縮倍率、 $C_0$ は原料かん水中のNa濃度[g/kg]、 $C_E$ は排出苦汁中のNa濃度[g/kg]である。

10

【0053】

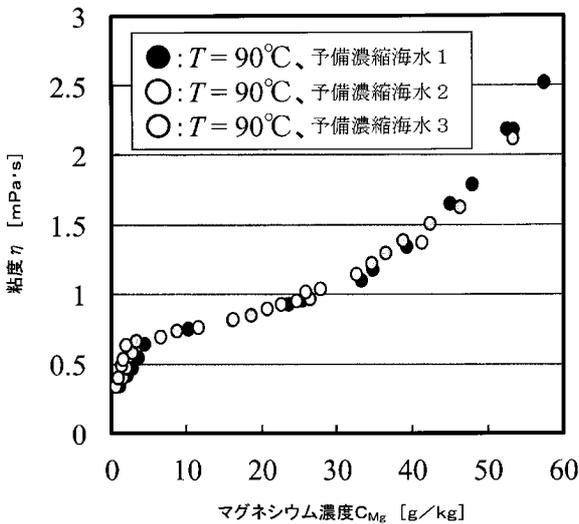
一方、KCl析出前(マグネシウム濃度10.8g/kg)において製塩を中断した場合、ナトリウム回収率は87.6%となり、本発明の実施形態を利用した場合よりも1割減となった。また、KCl析出前(マグネシウム濃度23.06g/kg、KCl析出直前のマグネシウム濃度よりも1割低い時点)で製塩をやめた場合のナトリウム回収率は96.6%であった。

【0054】

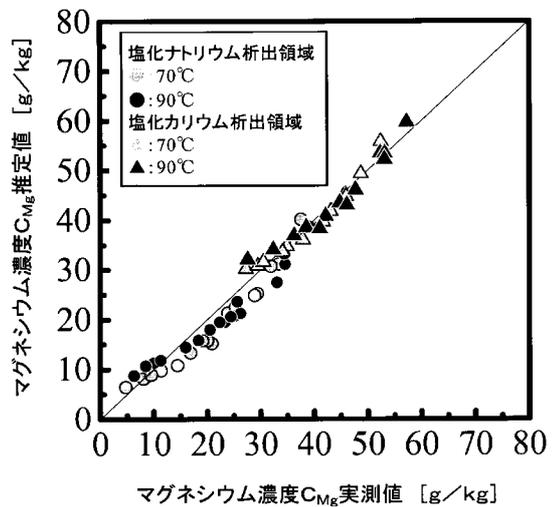
尚、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、適宜、変形、改良、等が可能である。その他、上述した実施形態における各構成要素の材質、形状、寸法、数値、形態、数、配置箇所、等は本発明を達成できるものであれば任意であり、限定されない。

20

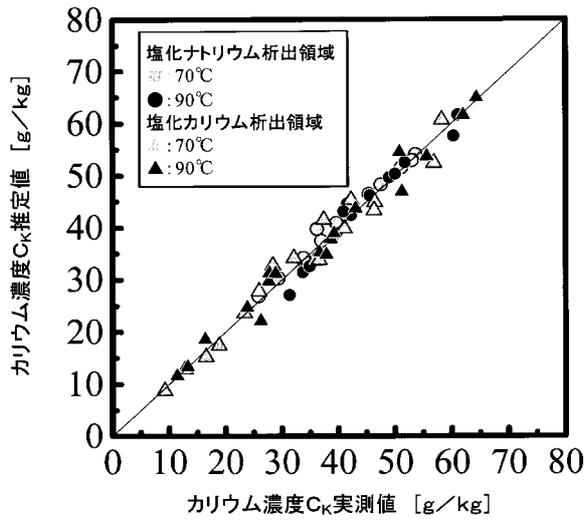
【図1】



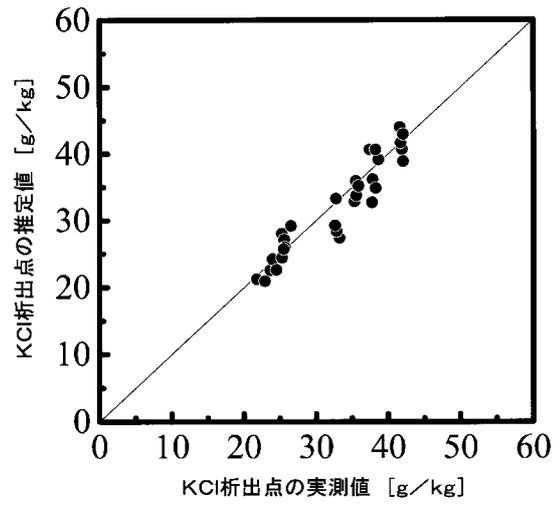
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 中村 彰夫

神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号 公益財団法人塩事業センター海水総合研究所内

(72)発明者 峯尾 隼人

神奈川県小田原市酒匂4丁目13番20号 公益財団法人塩事業センター海水総合研究所内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平07-128284(JP,A)

特開平08-240526(JP,A)

イオン交換膜法かん水の濃縮過程における溶液物性推定モデルの検討, 日本海水学会誌, 2010年, 第64巻第6号, P343-352

イオン交換膜法かん水の濃縮特性に関するシミュレーションの検討, 日本海水学会誌, 第62巻第2号, 2008年, P104-111

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01D1/00-17/00

G01N

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)