

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7051658号
(P7051658)

(45)発行日 令和4年4月11日(2022.4.11)

(24)登録日 令和4年4月1日(2022.4.1)

(51)Int. Cl.	F I
<i>B 0 1 D 61/46 (2006.01)</i>	B 0 1 D 61/46 5 0 0
<i>B 0 1 D 9/02 (2006.01)</i>	B 0 1 D 9/02 6 0 1 B
<i>B 0 1 D 61/44 (2006.01)</i>	B 0 1 D 9/02 6 0 2 A
<i>C 0 2 F 1/469 (2006.01)</i>	B 0 1 D 9/02 6 0 2 B
<i>C 0 1 D 3/06 (2006.01)</i>	B 0 1 D 9/02 6 1 8 A

請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-184019(P2018-184019)	(73)特許権者	396021483
(22)出願日	平成30年9月28日(2018.9.28)		公益財団法人 塩事業センター
(65)公開番号	特開2020-49471(P2020-49471A)		東京都品川区大井1-47-1 NTビル
(43)公開日	令和2年4月2日(2020.4.2)		5階
審査請求日	令和2年7月20日(2020.7.20)	(74)代理人	110002000
前置審査			特許業務法人栄光特許事務所
		(72)発明者	邑上 泰平
			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	加留部 智彦
			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】カリウムイオン濃縮溶液及びマグネシウムイオン濃縮溶液の分離方法、塩化カリウム含有結晶の製造方法及び塩化マグネシウム濃縮溶液の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

海水を、イオン交換膜電気透析装置にて処理し、かん水を得る工程と、
前記かん水を50～150で加熱し、塩化ナトリウムを析出させ、析出した塩化ナトリウムを回収し、カリウムイオン1.0モルあたりマグネシウムイオン1.7モル以上の比率でカリウムイオン及びマグネシウムイオンを含有する製塩苦汁を得る工程と、
前記製塩苦汁から結晶を析出させる工程と、
前記結晶を、前記結晶の質量の1～10倍の質量の水を用いて水に溶解させて水溶液を得て、2価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて、カリウムイオン濃縮溶液中のカリウムイオンの質量が、前記水溶液中の全カリウムイオンの質量のうち60%以上になるまで処理する工程を有する、カリウムイオン濃縮溶液及びマグネシウムイオン濃縮溶液の分離方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法により分離されたカリウムイオン濃縮溶液から塩化カリウム含有結晶を析出させる工程を有する、塩化カリウム含有結晶の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載の方法により分離されたマグネシウムイオン濃縮溶液から、マグネシウムイオン以外の陽イオンを回収する工程を有する、塩化マグネシウム濃縮溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】**【0001】**

本発明は、カリウムイオン濃縮溶液及びマグネシウムイオン濃縮溶液の分離方法、塩化カリウム含有結晶の製造方法及び塩化マグネシウム濃縮溶液の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

イオン交換膜法製塩においては、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が得られる。得られるかん水から、加熱蒸発晶析により塩化ナトリウムを析出させて回収する。塩化ナトリウムを回収した後の残液は、製塩苦汁として排出される。さらに、製塩苦汁から塩化カリウム含有結晶を析出させることができ、塩化カリウムは、清涼飲料水、加工食品、食塩代替物（減塩食品）、園芸品、飼料等に利用されている。

10

【0003】

製塩苦汁から塩化カリウムを得る方法としては、例えば、特許文献1では、高温度のイオン交換膜にがり冷却し、生成する塩化カリウムと塩化ナトリウムより主としてなる混合沈殿物を分離し、該沈殿物に含まれる塩化ナトリウムを溶解するのに必要な水と溶解分離し塩化カリウムを回収することを特徴とする塩化カリウムの製造方法が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開昭55—56014号公報

20

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、特許文献1に記載の技術で得られる塩化カリウム含有結晶中の塩化カリウム純度は70%前後と高くなく、改善の余地がある。

また、特許文献1に記載の技術では、製塩苦汁から、除湿剤、融雪剤、豆腐用凝固剤、食品添加物等の様々な製品に利用されている塩化マグネシウムを効率よく回収することができない。

【0006】

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、高純度の塩化カリウム含有結晶が得られるカリウムイオン濃縮溶液及び高純度の塩化マグネシウム濃縮溶液が得られるマグネシウムイオン濃縮溶液の分離方法を提供することを解決すべき課題としている。

30

【0007】

また、本発明は、高純度の塩化カリウム含有結晶の製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

さらに、本発明は、高純度の塩化マグネシウム濃縮溶液の製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、製塩苦汁中のカリウムイオン及びマグネシウムイオンの比率を特定の比率にすることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0009】

すなわち、本発明は下記<1>～<3>に関するものである。

<1>カリウムイオン1.0モルあたりマグネシウムイオン1.0モル以上の比率でカリウムイオン及びマグネシウムイオンを含有する製塩苦汁から結晶を析出させる工程と、前記結晶を水に溶解させ、2価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて処理する工程を有する、カリウムイオン濃縮溶液及びマグネシウムイオン濃縮溶液の分離方法。

50

< 2 > < 1 >に記載の方法により分離されたカリウムイオン濃縮溶液から塩化カリウム含有結晶を析出させる工程を有する、塩化カリウム含有結晶の製造方法。

< 3 > < 1 >に記載の方法により分離されたマグネシウムイオン濃縮溶液から、マグネシウムイオン以外の陽イオンを回収する工程を有する、塩化マグネシウム濃縮溶液の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高純度の塩化カリウム含有結晶が得られるカリウムイオン濃縮溶液及び高純度の塩化マグネシウム濃縮溶液が得られるマグネシウムイオン濃縮溶液の分離方法を提供することができる。

10

【0011】

また、本発明によれば、高純度の塩化カリウム含有結晶の製造方法を提供することができる。

さらに、本発明によれば、高純度の塩化マグネシウム濃縮溶液の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳述するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

【0013】

20

[カリウムイオン濃縮溶液及びマグネシウムイオン濃縮溶液の分離方法]

本発明のカリウムイオン (K^+) 濃縮溶液及びマグネシウムイオン (Mg^{2+}) 濃縮溶液の分離方法は、 K^+ 1.0 モルあたり Mg^{2+} 1.0 モル以上の比率で K^+ 及び Mg^{2+} を含有する製塩苦汁から結晶を析出させる工程と、前記結晶を水に溶解させ、2価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて処理する工程を有する。

【0014】

< 製塩苦汁から結晶を析出させる工程 >

本発明で用いる製塩苦汁は、 K^+ 1.0 モルあたり Mg^{2+} 1.0 モル以上の比率で K^+ 及び Mg^{2+} を含有する。

【0015】

30

製塩苦汁中の Mg^{2+} 含有量が少ないと、製塩苦汁から結晶を析出させる際、結晶は塩化ナトリウムと塩化カリウムを主とする混合沈殿物として析出する。一方、 K^+ 1.0 モルあたりの Mg^{2+} 含有量が 1.0 モル以上であると、製塩苦汁から結晶を析出させる際、塩化マグネシウムも飽和濃度以上となり、結晶は塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カリウムと塩化マグネシウムとの複塩を主とする混合沈殿物として析出する。そのため、本発明で用いる製塩苦汁から析出する結晶中には、カーナライト ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) が含まれていると考えられる。

【0016】

なお、林真敬、外3名、「イオン交換膜かん水の濃縮によるにがりの処理に関する試験 (第1報)」、防府製塩試験場報告、日本専売公社防府製塩試験場、1969年3月、第21巻、p. 19 - 25には、製塩苦汁を加熱して濃縮させた際にカーナライトが析出したことについて記載されている。

40

【0017】

上記結晶中にカーナライトが含まれると、カーナライトは塩化カリウム (KCl) を含有するので、当該結晶を基にして後述の高純度の KCl 含有結晶を得ることができる。

また、当該結晶中にカーナライトが含まれると、カーナライトは塩化マグネシウム ($MgCl_2$) を含有するので、当該結晶を基にして後述の高純度の $MgCl_2$ 濃縮溶液を得ることができる。

【0018】

K^+ 1.0 モルあたりの Mg^{2+} 含有量は、より効率的に高純度の KCl 含有結晶及び

50

高純度の $MgCl_2$ 濃縮溶液を得る観点から、1.1モル以上が好ましく、1.2モル以上がより好ましい。

【0019】

K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} 含有量は、一定量を超えると本発明の効果が頭打ちになると考えられるため、5.0モル以下が好ましく、4.6モル以下がより好ましい。

【0020】

また、本発明で用いる製塩苦汁は、高純度の KCl 含有結晶及び高純度の $MgCl_2$ 濃縮溶液を効率的に得る観点から、全塩分濃度が $250 \sim 500 \text{ g/kg}$ であることが好ましく、 $300 \sim 450 \text{ g/kg}$ であることがより好ましい。

【0021】

本発明で用いる製塩苦汁中の Na^+ (ナトリウムイオン) 濃度は、 $0 \sim 100 \text{ g/kg}$ であることが好ましく、 $0 \sim 30 \text{ g/kg}$ であることがより好ましい。

本発明で用いる製塩苦汁中の K^+ 濃度は、 $0 \sim 100 \text{ g/kg}$ であることが好ましく、 $30 \sim 100 \text{ g/kg}$ であることがより好ましい。

本発明で用いる製塩苦汁中の Ca^{2+} (カルシウムイオン) 濃度は、 $0 \sim 100 \text{ g/kg}$ であることが好ましく、 $0 \sim 50 \text{ g/kg}$ であることがより好ましい。

本発明で用いる製塩苦汁中の Mg^{2+} 濃度は、 $0 \sim 100 \text{ g/kg}$ であることが好ましく、 $30 \sim 80 \text{ g/kg}$ であることがより好ましい。

【0022】

本発明で用いる製塩苦汁の製造には、海水を処理して得られるかん水を用いる。海水の処理方法としては、例えば、2価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置による処理が挙げられる。

【0023】

イオン交換膜電気透析装置にて処理される海水の温度は、電気透析効率化の観点から、通常 $10 \sim 50$ であり、好ましくは $15 \sim 35$ である。

【0024】

電気透析効率化の観点から、イオン交換膜電気透析装置において、海水の線速度は、通常 $1 \sim 10 \text{ cm/s}$ であり、好ましくは $4 \sim 6 \text{ cm/s}$ であり、電流密度は、通常 $1 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ であり、好ましくは $2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ である。

かくして、海水からかん水が得られる。

【0025】

次に、得られるかん水を通常 $50 \sim 150$ で加熱し、水を徐々に蒸発させ、塩化ナトリウム ($NaCl$) を析出させる。析出した $NaCl$ を固液分離によって回収することで、製塩苦汁が得られる。得られた直後の製塩苦汁の温度は、通常 $50 \sim 150$ であり、 $70 \sim 120$ であることが好ましい。なお、上記加熱は、より効率的に高純度の KCl 含有結晶を得る観点から、かん水中の KCl 濃度が飽和濃度に達するまで行うことが好ましい。

【0026】

製塩苦汁の K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} 含有量を 1.0モル以上にする方法としては、例えば、下記式で求められるかん水の純塩率を調整する方法が挙げられる。かん水の純塩率を好ましくは $73.0 \sim 87.0\%$ 、より好ましくは $73.0 \sim 86.5\%$ 、さらに好ましくは $73.0 \sim 86.0\%$ とすると、 K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} 含有量を 1.0モル以上にすることができる。

【0027】

【数1】

$$\text{純塩率 (\%)} = \frac{\text{かん水中のNaCl濃度 (g/kg)}}{\text{かん水中の全塩分濃度 (g/kg)}} \times 100$$

【0028】

10

20

30

40

50

かん水の純塩率を上記範囲とする方法としては、例えば、イオン交換膜電気透析装置に装着される全陽イオン交換膜の枚数における2価陽イオン難透過性膜の枚数の比率を調整する方法が挙げられる。当該比率は、好ましくは0～60%、より好ましくは0～58%、さらに好ましくは0～55%である。

【0029】

また、かん水の純塩率を上記範囲とする方法としては、例えば、イオン交換膜電気透析装置に装着される2価陽イオン難透過性膜の、2価イオン難透過処理の強さを制御する方法も挙げられる。

【0030】

また、製塩苦汁の K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} 含有量を1.0モル以上にする方法としては、製塩苦汁へ $MgCl_2$ を添加する方法が挙げられる。

10

【0031】

製塩苦汁へ $MgCl_2$ を添加する方法としては、特に限定されず、例えば、製塩苦汁を攪拌しながら $MgCl_2$ を添加する方法が挙げられる。製塩苦汁へ $MgCl_2$ を添加する場合、製塩苦汁の K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} 含有量が所望の範囲内になるような量の $MgCl_2$ を添加すればよい。

【0032】

次に、製塩苦汁から結晶を析出させる。製塩苦汁から結晶を析出させる方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、製造直後の製塩苦汁から結晶を析出させる場合は、製塩苦汁を通常0～50℃、好ましくは0～35℃、より好ましくは0～25℃まで冷却することにより、結晶を析出させることができる。また、製塩苦汁を製造してから一定時間静置することによって結晶を析出させることもできる。

20

【0033】

上述のとおり、本発明で得られる当該結晶にはカーナライトが含まれると考えられる。カーナライトが存在するために、後述の工程によって効率的に高純度の KCl 含有結晶及び高純度の $MgCl_2$ 濃縮溶液が得られると考えられる。

【0034】

<結晶を水に溶解させ、2価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて処理する工程>

次に、 K^+ 濃縮溶液及び Mg^{2+} 濃縮溶液を分離するために、上記で得られる結晶を水に溶解させ、2価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて処理する。

30

【0035】

イオン交換膜電気透析装置にて処理する際には、 K^+ 濃縮溶液及び Mg^{2+} 濃縮溶液の浸透圧の差を適切なものに調整する必要がある。浸透圧の差を適切なものに調整する方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0036】

例えば、上記で得られる結晶を水に溶解させる際に浸透圧の差を適切なものに調整する場合は、結晶質量の1～10倍の質量の水を用いることが好ましく、結晶質量の1～8倍の質量の水を用いることがより好ましく、結晶質量の1～5倍の質量の水を用いることがさらに好ましい。また、 K^+ 濃縮溶液に水を添加することで、浸透圧の差を適切なものに調整することも可能である。

40

なお、当該結晶を水に溶解して得られる水溶液を、以下より「水溶液1」と称する。

【0037】

2価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて処理される水溶液1の温度は、電気透析効率化の観点から、通常10～50℃であり、好ましくは15～35℃である。

【0038】

電気透析効率化の観点から、イオン交換膜電気透析装置において、水溶液1の線速度は、通常1～10cm/sであり、好ましくは4～6cm/sであり、電流密度は、通常1

50

～ 5 A / d m² であり、好ましくは 2 ～ 4 A / d m² である。

【 0 0 3 9 】

イオン交換膜電気透析装置での処理は、より効率的に高純度の K C l 含有結晶を得る観点から、K⁺濃縮溶液中の K⁺の質量が、水溶液 1 中の全 K⁺の質量うち 6 0 % 以上になるまで行うことが好ましく、7 0 % 以上になるまで行うことがより好ましく、8 0 % 以上になるまで行うことがさらに好ましい。

【 0 0 4 0 】

上述の操作により、K⁺濃縮溶液及び M g²⁺濃縮溶液を分離することができる。

【 0 0 4 1 】

[塩化カリウム含有結晶の製造方法]

本発明の K C l 含有結晶の製造方法は、上述の K⁺濃縮溶液から K C l 含有結晶を析出させる工程を有する。

【 0 0 4 2 】

K⁺濃縮溶液から K C l 含有結晶を析出させる方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

例えば、K⁺濃縮溶液を通常 5 0 ～ 1 5 0 ℃、好ましくは 7 0 ～ 1 2 0 ℃ で加熱し、水を徐々に蒸発させ、その後通常 0 ～ 5 0 ℃、好ましくは 0 ～ 3 5 ℃、より好ましくは 0 ～ 2 5 ℃ まで冷却することにより、K C l 含有結晶を析出させることができる。

【 0 0 4 3 】

なお、本発明では、K⁺濃縮溶液から水を徐々に蒸発させると、最初に K C l が析出し、次に N a C l が析出する。本発明では、より効率的に高純度の K C l 含有結晶を得る観点から、N a C l が析出する直前に加熱を止めることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、本発明では、より効率的に高純度の K C l 含有結晶を得る観点から、K C l 含有結晶を析出させる前に、K⁺濃縮溶液に含有される臭素を塩素により置換する工程が行われることが好ましい。当該工程は、例えば、脱臭素装置に K⁺濃縮溶液を供給し、塩素を注入して処理することによって行われる。

【 0 0 4 5 】

上記操作により析出した K C l 含有結晶を、固液分離により K⁺濃縮溶液から回収し、K C l 含有結晶を得ることができる。

【 0 0 4 6 】

下記式で求められる K C l 含有結晶中の K C l 純度は、9 0 . 0 % 以上が好ましく、9 5 . 0 % 以上がより好ましい。

【 0 0 4 7 】

【 数 2 】

$$\text{K C l 含有結晶中の K C l 純度 (\%)} = \frac{\text{K C l 含有結晶中の K C l 濃度 (g / k g)}}{\text{K C l 含有結晶中の全塩分濃度 (g / k g)}} \times 1 0 0$$

【 0 0 4 8 】

[塩化マグネシウム濃縮溶液の製造方法]

本発明の M g C l₂濃縮溶液の製造方法は、上述の M g²⁺濃縮溶液から、M g²⁺以外の陽イオンを回収する工程を有する。

【 0 0 4 9 】

M g²⁺濃縮溶液から、M g²⁺以外の陽イオンを回収する方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

例えば、M g²⁺濃縮溶液を、2 価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて処理することにより、M g²⁺以外の陽イオンを回収することができる。

【 0 0 5 0 】

2 価陽イオン難透過性膜を装着したイオン交換膜電気透析装置にて処理される M g²⁺

10

20

30

40

50

濃縮溶液の温度は、電気透析効率化の観点から、通常10～50であり、好ましくは15～35である。

【0051】

電気透析効率化の観点から、イオン交換膜電気透析装置において、 Mg^{2+} 濃縮溶液の線速度は、通常1～10cm/sであり、好ましくは4～6cm/sであり、電流密度は、通常1～5A/dm²であり、好ましくは2～4A/dm²である。

【0052】

イオン交換膜電気透析装置での処理は、 $MgCl_2$ 濃縮溶液中の $MgCl_2$ 純度をより高くする観点から、 $MgCl_2$ 濃縮溶液中の K^+ の質量が、水溶液1中の全 K^+ の質量のうち20.0%未満になるまで行うことが好ましく、10.0%未満になるまで行うことがより好ましく、1.0%未満になるまで行うことがさらに好ましい。

10

【0053】

上述の操作により、 $MgCl_2$ 濃縮溶液が得られる。

【0054】

下記式で求められる $MgCl_2$ 濃縮溶液中の $MgCl_2$ 純度は、90.0%以上が好ましく、95.0%以上がより好ましく、97.5%以上がさらに好ましい。

【0055】

【数3】

$$MgCl_2 \text{ 純度 } (\%) = \frac{MgCl_2 \text{ 濃縮溶液中の } MgCl_2 \text{ 濃度 } (g/kg)}{MgCl_2 \text{ 濃縮溶液中の全塩分濃度 } (g/kg)} \times 100$$

【実施例】

【0056】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0057】

[製造例1]

<かん水1の製造>

イオン交換膜電気透析装置（AGCエンジニアリング株式会社製「DW-Lab」）の脱塩室に海水を供給し電気透析を行い、当該装置が定常状態になった後、当該装置の濃縮室から濃縮された海水を溢流させ、かん水1を製造した。

30

【0058】

なお、電気透析の条件及び使用したイオン交換膜は、下記のとおりである。

海水の温度：25

海水の線速度：5cm/s

電流密度：3A/dm²

イオン交換膜の対数：15対

陽イオン交換膜：2価陽イオン難透過処理実施膜（AGCエンジニアリング株式会社製「CSO」）15枚、2価陽イオン難透過処理未実施膜（AGCエンジニアリング社製「CMA」）0枚

40

陰イオン交換膜：2価陰イオン難透過処理実施膜（AGCエンジニアリング株式会社製「ASA」）15枚

【0059】

かん水1中の各イオン濃度（g/kg）、各塩分濃度（g/kg）及び全塩分濃度（g/kg）を『塩試験方法 第4版（日本語版）』（公益財団法人塩事業センター、2013年9月発行）に記載の方法により分析した。また、かん水1において、下記式で求められる純塩率及び K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} のモル数を求めた。各イオン濃度（g/kg）、全塩分濃度（g/kg）、純塩率及び K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} のモル数

50

を表 1 に示す。

なお、以下において、各イオン濃度 (g / k g)、各塩分濃度 (g / k g) 及び全塩分濃度 (g / k g) は、上記の方法により分析した値である。

【 0 0 6 0 】

【 数 4 】

$$\text{純塩率 (\%)} = \frac{\text{かん水中のNaCl濃度 (g/kg)}}{\text{かん水中の全塩分濃度 (g/kg)}} \times 100$$

【 0 0 6 1 】

[製造例 2 ~ 5]

< かん水 2 ~ 5 の製造 >

2 価陽イオン難透過処理実施膜及び 2 価陽イオン難透過処理未実施膜の使用枚数を表 1 に示すものとした以外は、製造例 1 と同様にしてかん水 2 ~ 5 を製造した。

【 0 0 6 2 】

得られた各かん水において、製造例 1 と同様にして各イオン濃度 (g / k g)、各塩分濃度 (g / k g) 及び全塩分濃度 (g / k g) を分析し、純塩率及び $K^+ 1.0$ モルあたりの Mg^{2+} のモル数を求めた。各イオン濃度 (g / k g)、全塩分濃度 (g / k g)、純塩率及び $K^+ 1.0$ モルあたりの Mg^{2+} のモル数を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

	2価陽イオン 難透過処理 実施膜の枚数	2価陽イオン 難透過処理 未実施膜の枚数	各イオン濃度 (g / k g)							全塩分 濃度 (g / k g)	純塩率 (%)	Mg ²⁺ / K ⁺ (モル比)
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻			
製造例 1 (かん水 1)	15	0	72.23	3.91	0.12	0.15	115.00	0.31	0.83	192.55	95.4	0.1
製造例 2 (かん水 2)	11	4	68.93	3.91	1.17	1.95	117.00	0.34	0.86	194.16	90.3	0.8
製造例 3 (かん水 3)	6	9	64.29	4.13	2.64	4.78	121.00	0.22	0.81	197.87	82.6	1.9
製造例 4 (かん水 4)	3	12	58.26	3.90	3.25	6.29	117.00	0.20	0.79	189.69	78.1	2.6
製造例 5 (かん水 5)	0	15	54.85	3.99	4.36	8.09	119.00	0.24	0.82	191.35	72.9	3.3

表 1

【 0 0 6 4 】

[製造例 6 ~ 1 0]

< 製塩苦汁 1 ~ 5 の製造 >

製塩苦汁を得るには、多量のかん水が必要となるため、かん水 1 ~ 5 と同一の組成を有する水溶液（モデルかん水 1 ~ 5）を調製した。モデルかん水 1 ~ 5 を加熱蒸発晶析装置に供給し、110 で加熱し、水を徐々に蒸発させ、モデルかん水 1 ~ 5 中の各イオン濃度 (g / k g)、各塩分濃度 (g / k g)、全塩分濃度 (g / k g) を継時的に分析し、モデルかん水 1 ~ 5 中の K C l 濃度が飽和濃度に達した時点での、各イオン濃度 (g / k g)、各塩分濃度 (g / k g)、全塩分濃度 (g / k g) を得た。なお、水を蒸発させる

過程において、NaClが析出した。

【0065】

次に、KCl濃度が飽和濃度に達した時点でのモデルかん水1～5と同一の組成を有する、110の水溶液（製塩苦汁1～5）を調製した。また、製塩苦汁1～5中の、 K^+ 1.0モルあたりの Mg^{2+} のモル数を求めた。結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

表2

	各イオン濃度 (g/kg)							全塩分濃度 (g/kg)	Mg^{2+}/K^+ (モル比)
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Br^-		
製造例6 (製塩苦汁1)	67.00	107.62	0.99	4.14	206.00	0.28	19.30	405.33	0.1
製造例7 (製塩苦汁2)	28.41	69.84	16.18	33.01	226.10	0.21	13.17	386.92	0.8
製造例8 (製塩苦汁3)	9.77	52.00	27.20	55.70	269.00	0.22	8.33	422.22	1.7
製造例9 (製塩苦汁4)	9.23	35.91	28.50	60.20	270.00	0.06	6.32	410.22	2.7
製造例10 (製塩苦汁5)	6.20	33.29	33.60	66.30	290.00	0.05	5.83	435.27	3.2

【0067】

[実施例1]

<冷却結晶の析出>

1kgの製塩苦汁3を25まで冷却し、結晶を析出させ、固液分離により析出した結晶約260gを回収した。

なお、当該結晶中にはカーナライトが含まれていると推測される。

【0068】

< K^+ 濃縮溶液及び Mg^{2+} 濃縮溶液の分離>

K^+ 濃縮溶液及び Mg^{2+} 濃縮溶液を得るには、多量の溶液が必要となるため、上記で得られた結晶を結晶質量の4倍の質量の水で溶解した水溶液と同一の組成を有する、水溶液1を調製した。

イオン交換膜電気透析装置（AGCエンジニアリング株式会社製「DW-Lab」）の脱塩室に水溶液1を供給し電気透析を行い、当該装置が定常状態になった後、 K^+ 濃縮溶液を徐々に溢流させ、 K^+ 濃縮溶液及び Mg^{2+} 濃縮溶液を分離させた。

【0069】

なお、電気透析の条件は、以下のとおりとした。

水溶液1の温度：25

水溶液1の線速度：5cm/s

電流密度：2A/dm²

イオン交換膜の対数：15対

陽イオン交換膜：2価陽イオン難透過処理実施膜（AGCエンジニアリング株式会社製「CSO」）15枚、2価陽イオン難透過処理未実施膜（AGCエンジニアリング株式会社製「CMA」）0枚

陰イオン交換膜：2価陰イオン難透過処理実施膜（AGCエンジニアリング株式会社製「ASA」）15枚

【0070】

水溶液1中の全 K^+ のうち82質量%が、 K^+ 濃縮溶液中に移行した時点までに得られた K^+ 濃縮溶液（K分画1）を回収した。K分画1中の各イオン濃度（g/kg）、全塩

分濃度 (g / k g) を分析した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 3】

表 3

各イオン濃度 (g / k g)							全塩分濃度 (g / k g)
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	
15.26	99.32	0.53	4.28	126.00	0.01	2.90	248.30

【 0 0 7 2 】

また、K分画 1 中の各塩分濃度 (g / k g) を分析した。結果を表 4 に示す。

なお、下記式で求められる K分画 1 中の K C l 純度は、76.4 %であった。

【 0 0 7 3 】

【数 5】

$$\text{K分画 1 中の K C l 純度 (\%)} = \frac{\text{K分画 1 中の K C l 濃度 (g / k g)}}{\text{K分画 1 中の全塩分濃度 (g / k g)}} \times 100$$

【 0 0 7 4 】

【表 4】

表 4

各塩分濃度 (g / k g)						K C l 純度 (%)
Na C l	K C l	Ca C l ₂	Ca S O ₄	Mg C l ₂	Mg B r ₂	
38.80	189.39	1.46	0.01	15.04	3.34	76.4

【 0 0 7 5 】

< K C l 含有結晶の製造 >

Na C l 濃度が飽和濃度に達するまで濃縮するには、多量の K分画 1 が必要となるため、K分画 1 と同一の組成を有する水溶液 (モデル K分画 1) を調製した。モデル K分画 1 を加熱蒸発晶析装置に供給し、90 で加熱し、水を徐々に蒸発させ、モデル K分画 1 中の各イオン濃度 (g / k g)、各塩分濃度 (g / k g)、全塩分濃度 (g / k g) を継時的に分析し、モデル K分画 1 中の Na C l 濃度が飽和濃度に達した時点での、各イオン濃度 (g / k g)、各塩分濃度 (g / k g)、全塩分濃度 (g / k g) を得た。モデル K分画 1 中の Na C l 濃度が飽和濃度に達した時点での、各イオン濃度 (g / k g)、全塩分濃度 (g / k g) を表 5 に示す。なお、水を蒸発させる過程において、K C l が析出した。

【 0 0 7 6 】

【表 5】

表 5

各イオン濃度 (g / k g)							全塩分濃度 (g / k g)
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	
52.04	97.88	1.71	13.95	209.20	0.04	7.88	382.70

【0077】

次に、NaCl濃度が飽和濃度に達した時点でのモデルK分画1と同一の組成を有する、90の水溶液1kgを調製した。当該水溶液1kgを25まで冷却し、KCl含有結晶を析出させ、固液分離によりKCl含有結晶約100gを回収した。また、KCl含有結晶の各塩分濃度(g/kg)を分析した。結果を表6に示す。なお、下記式で求められる得られたKCl含有結晶中のKCl純度は96.6%であった。

【0078】

【数6】

$$\text{KCl含有結晶中のKCl純度 (\%)} = \frac{\text{KCl含有結晶中のKCl濃度 (g/kg)}}{\text{KCl含有結晶中の全塩分濃度 (g/kg)}} \times 100$$

【0079】

【表6】

表6

各塩分濃度 (g/kg)						KCl 純度 (%)
NaCl	KCl	CaCl ₂	CaSO ₄	MgCl ₂	MgBr ₂	
22.65	965.75	0.72	0.00	3.85	7.02	96.6

【0080】

よって、本発明のKCl含有結晶の製造方法によれば、高純度のKCl含有結晶が得られることが分かった。

【0081】

< MgCl₂濃縮溶液の製造 >

上記< K⁺濃縮溶液及びMg²⁺濃縮溶液の分離 >にてK分画1を回収した後も、水溶液1中の全K⁺のうち99質量%が、K⁺濃縮溶液側に移行するまで電気透析を継続し、Mg²⁺濃縮溶液からMg²⁺以外の陽イオンを回収した。Mg²⁺以外の陽イオン回収後の水溶液(MgCl₂濃縮溶液)中の各イオン濃度(g/kg)、全塩分濃度(g/kg)を分析した。結果を表7に示す。

30

【0082】

【表7】

表7

各イオン濃度 (g/kg)							全塩分 濃度 (g/kg)
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	
0.03	0.01	0.72	25.20	75.00	0.22	0.33	101.51

【0083】

また、MgCl₂濃縮溶液中の各塩分濃度(g/kg)を分析した。結果を表8に示す。

なお、下記式で求められるMgCl₂濃縮溶液中のMgCl₂純度は、97.5%であった。

【0084】

【数7】

$$\text{MgCl}_2 \text{ 純度 (\%)} = \frac{\text{MgCl}_2 \text{ 濃縮溶液中のMgCl}_2 \text{ 濃度 (g/kg)}}{\text{MgCl}_2 \text{ 濃縮溶液中の全塩分濃度 (g/kg)}} \times 100$$

【0085】

【表8】

表8

各塩分濃度 (g/kg)						MgCl ₂ 純度 (%)
NaCl	KCl	CaCl ₂	CaSO ₄	MgCl ₂	MgBr ₂	
0.08	0.02	1.74	0.31	98.52	0.38	97.5

【0086】

よって、本発明のMgCl₂濃縮溶液の製造方法によれば、高純度のMgCl₂濃縮溶液が得られることが分かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 1 F	5/30 (2006.01)	B 0 1 D	61/44 5 0 0
		B 0 1 D	61/44 5 2 0
		C 0 2 F	1/469
		C 0 1 D	3/06 M
		C 0 1 D	3/06 G
		C 0 1 F	5/30

審査官 高橋 成典

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 1 3 7 6 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 2 2 2 2 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 2 9 9 3 1 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 8 0 0 6 6 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 D	6 1 / 0 0	-	7 1 / 8 2
	9 / 0 0	-	9 / 0 4
C 0 2 F	1 / 4 6	-	1 / 4 8
C 0 1 D	1 / 0 0	-	1 7 / 0 0
C 0 1 F	1 / 0 0	-	1 7 / 3 8