(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4509568号
(P4509568)
(45)発行日　平成22年7月21日(2010.7.21)　(24)登録日　平成22年5月14日(2010.5.14)

(51)Int.Cl.　F I
C01D 3/06 (2006.01)　C01D 3/06 B
C01D 3/06 G

請求項の数 13　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2003-563955(P2003-563955)
(86)(22)出願日　平成14年1月31日(2002.1.31)
(65)公表番号　特表2005-515952(P2005-515952A)
(43)公表日　平成17年6月2日(2005.6.2)
(86)国際出願番号　PCT/IN2002/000018
(87)国際公開番号　WO2003/064323
(87)国際公開日　平成15年8月7日(2003.8.7)
審査請求日　平成17年1月28日(2005.1.28)

(73)特許権者　596020691
カウンスィル　オブ　サイエンティフィック　アンド　インダストリアル　リサーチ
COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH
インド国　１１０００１　ニューデリー、ラフィ・マルグ、アヌサンドハン・ブハワン　２
(74)代理人　100081422
弁理士　田中　光雄
(74)代理人　100068526
弁理士　田村　恭生
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣

最終頁に続く

(54)【発明の名称】苦汁からの低ナトリウム塩の回収方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
苦汁からの易流動性低ナトリウム塩の回収方法であって、下記の工程（ａ）～（ｋ）を含む該回収方法：
（ａ）苦汁を塩化カルシウム溶液を用いて処理することによって不溶性硫酸カルシウムを生成させ、
（ｂ）工程（ａ）の硫酸カルシウムを分離させて脱硫酸塩化苦汁を入手し、
（ｃ）工程（ｂ）の脱硫酸塩化苦汁を天日パン内において３０～３３°Ｂｅ’の密度が得られるまでの蒸発処理に付すことによって過剰の塩を該パン内で析出させ、
（ｄ）工程（ｃ）の過剰塩の析出物を除去することによって濃縮脱硫酸塩化苦汁を入手し、
（ｅ）工程（ｄ）の濃縮脱硫酸塩化苦汁をカーナライト製パン内へ移し、天日蒸発処理を続行することによって３４．５～３５．５°Ｂｅ’の密度が得られるまで濃縮させ、
（ｆ）塩化ナトリウムとカーナライト（$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$）との混合物から成る工程（ｅ）の固体析出物を最後の苦汁から分離させ、
（ｇ）工程（ｆ）の固体析出物を撹拌下で水を用いて２０～６０分間処理することによって所望の低ナトリウム塩組成物並びにこの固体と平衡状態にある液体であって、主として塩化マグネシウムと共に溶解した塩化ナトリウムおよび塩化カリウムを含有する該液体を生成させ、
（ｈ）工程（ｇ）の固体生成物を固体－液体混合物から遠心分離によって分離させると

共に、工程（ｆ）の粗製カーナライトを分解させた後に残留する上澄液を入手し、
（ｉ）工程（ｈ）の固体を９０～１３０℃の温度範囲で乾燥させることによって、Ｃａ栄養素とＭｇ栄養素を含む低ナトリウム塩を入手し、
（ｊ）工程（ｉ）の低ナトリウム塩を０．０１～０．０５％ｗ／ｗの軽質炭酸マグネシウム添加剤と機械的に混合することによって易流動性低ナトリウム塩を入手し、
（ｋ）工程（ｈ）の上澄液をカーナライト製パン内へ再循環させた後、上記の工程（ｅ）～（ｊ）の条件下での処理を繰り返すことによって、低ナトリウム塩の収率を増加させるためにナトリウム塩とカリウム塩を回収する。

【請求項２】
工程（ｉ）の低ナトリウム塩をアルカリヨウ素塩で処理することによってヨウ素化低ナトリウム塩を得る請求項１記載の方法。

【請求項３】
低ナトリウム塩を、塩化ナトリウム、塩化カリウムおよびMg^{2+}とCa^{2+}を含有する工程（ａ）の苦汁（２９～３０°Ｂｅ’）から製造する請求項１記載の方法。

【請求項４】
工程（ａ）で使用する苦汁源が海水源、下層土源、または硫酸塩含有量の低い苦汁から入手できる請求項１記載の方法。

【請求項５】
工程（ａ）において使用する塩化カルシウムの濃度が８０～４５０ｇ／Ｌである請求項１記載の方法。

【請求項６】
工程（ａ）における塩化カルシウム源が、ソーダ灰工業における廃棄副生成物の蒸留器から得られる請求項１記載の方法。

【請求項７】
工程（ｂ）における脱硫酸塩化苦汁中の塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの濃度がそれぞれ９０～１３５ｇ／Ｌおよび２０～２５ｇ／Ｌである請求項１記載の方法。

【請求項８】
工程（ｃ）において、天日パン内での脱硫酸塩化苦汁の蒸発処理をおこなうことによって、密度が３０～３３°Ｂｅ’の濃縮脱硫酸塩化苦汁を得る請求項１記載の方法。

【請求項９】
工程（ｃ）において、塩化カリウムと塩化ナトリウムの量を、脱硫酸塩化苦汁の密度を３０．５～３３°Ｂｅ’に変化させることによって２０％ＫＣｌ～７０％ＫＣｌの範囲内において調整する請求項１記載の方法。

【請求項１０】
工程（ｅ）において、濃縮脱硫酸塩化苦汁の蒸発処理を、３５．５°Ｂｅ’の密度が得られるまでおこなう請求項１記載の方法。

【請求項１１】
工程（ｇ）において、固体析出物１部を０．３～０．５部の水を用いて撹拌下で処理する請求項１記載の方法。

【請求項１２】
工程（ａ）～（ｈ）を周囲温度においておこない、工程（ｉ）を９０～１３０℃でおこなう請求項１記載の方法。

【請求項１３】
アルカリヨウ素塩としてヨウ化カリウムを低ナトリウム塩に対して１０～５０ｐｐｍの濃度で使用する請求項２記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、苦汁（bittern）から低ナトリウム塩（low sodium salt）を費用効率の高い方法で回収する方法に関する。低ナトリウム塩は主として塩化ナトリウムと塩化カリウム

との混合物であって、該低ナトリウム塩は、高血圧症のような医学的症状を理由として食塩量の少ない食物を摂取するように忠告されている患者に対して有用である。

【背景技術】

【０００２】

多くの果物、野菜およびマメ類（例えば、乾燥したエンドウマメおよびマメ等）に含まれているミネラルであるカリウム塩が高血圧に対して保護作用をすることが知られている。低ナトリウム塩中に存在するカリウムは、ナトリウムによって誘発される高血圧症を阻止する。この点に関しては、次の文献を参照されたい：ベンジャミンＴ．バートン、「栄養素についてのハインツのハンドブック」、マクグロウ・ヒル・ブック社発行（第２版）、第１３２頁～第１３３頁。この文献には、カリウム分に必要な食物はナトリウム分に必要な食物にほぼ等しいということが記載されており、また、筋肉衰弱、亢進神経質、亢進過敏症、精神的見当識障害および心臓不整脈はカリウム欠乏を明らかに示すことも記載されている。特に貧困国における多くの人々は十分な量の新鮮な果物や野菜を入手することができず、その結果、このような人々に必要なカリウム分を含む食事は別の手段によって満たされなければならない。

【０００３】

人間にとって塩はほとんど毎日摂取されしかもその消費量は非常に制限されるので、微量栄養素の優れたキャリヤーである。この重要な例はヨード塩である。同様に、塩を塩化カリウムによって強化することによって必須食事の要求を満たしている。その結果、低ナトリウム塩は一般的に普及するようになっているが、大抵の場合には、塩中のカリウム含有量は低下の傾向にある。このことの理由の一部としては、食物レベルの塩化カリウムがコスト高のために製品の全体のコストが高くなり（以下の表１参照）、その結果として多くの人々にとって製品の値段が手ごろなものにならないことが挙げられる。

【０００４】

この点に関連して、先行技術としてアルヴェス・デーリマらによるブラジル国特許ＢＲ９８０６３８０Ａ（出願日：２０００年９月１２日；発明の名称：混合によるダイエット塩の製造）に言及することができる。この特許明細書には、低ナトリウムダイエット塩は、海水塩を塩化カリウム、ヨウ化カリウムおよびケイ酸ナトリウムアルミニウムと混合させる（塩化ナトリウム４部と塩化カリウム６部と混合させる）ことによって製造されることが記載されている。この方法の欠点は、塩化ナトリウムと塩化カリウムを別々に入手した後、これらを混合して固体混合物を調製しなければならないために、実際上均一な固体混合物を調製することが困難なことである。

【０００５】

また、先行技術として、シュキン・ワンによる中国特許ＣＮ１２７１５４１Ａ（出願日：２０００年１１月１日；発明の名称：多元素低ナトリウム栄養塩）にも言及することができる。この特許明細書においては、真空下において飽和塩水から塩を晶出させることによって低ナトリウム栄養塩を調製することが開示されている。この塩はＫＣｌや$MgSO_4 \cdot 7H_2O$のような塩類と均一に混合され、次いでKIO_3とNa_2SeO_3溶液と混合され、得られた混合物を乾燥処理に付し、最後に乳酸の活性なＣａ塩およびＺｎ塩と混合させる。この方法の欠点は、種々の成分を均一な固体混合物になるように混合することが困難なだけでなく、塩を熱い飽和塩水から晶出させなければならないために多大なエネルギー消費量が伴い、その結果として製品のコストが増大することである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明の主要な目的は、上記の欠点を解消する苦汁からの低ナトリウム塩の回収方法を提供することである。

【０００７】

本発明の別の目的は、ＮａＣｌおよびＫＣｌと$MgCl_2$との複塩［$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$］との混合物である粗製カーナライト（carnallite）を中間的に形成させる

ことによって該回収をおこなうことである。粗製カーナライトは低硫酸塩含有苦汁（該苦汁は硫酸塩含有量の少ない天然の塩水から製造してもよい）または高硫酸塩含有苦汁（例えば、海の塩水または下層土の塩水等）から、係属中のＰＣＴ特許出願ＰＣＴ／ＩＮ０１／００１８５（出願日：２００１年１０月２２日）の明細書に記載されている脱硫酸塩（desulphatation）法によって入手することができる。

【０００８】

本発明の他の目的は、最終組成物中のＮａＣｌとＫＣｌの割合を要求に応じて変化させることができるように、粗製カーナライトの組成を天日パン（solar pan）内で変化させることである。

【０００９】

本発明の他の目的は、カルシウムやマグネシウムのような有用な栄養素を、外部から添加することなく、苦汁から直接的に塩中へ導入することである。

【００１０】

本発明の他の目的は、オーブン内での製品の最終的乾燥処理以外の加工処理を周囲条件下でおこなうことによって低ナトリウム塩を調製することである。

【００１１】

本発明の他の目的は、低ナトリウム塩を適当な添加剤で処理することによって、該塩に易流動性を付与することおよび既知の方法による該塩のヨウ素化をおこなうことである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明は、製塩工業の副生成物である苦汁からの低ナトリウム塩の回収法に関するものであって、該方法には次の処理工程が含まれる：（１）苦汁を塩化カルシウムで処理することによって硫酸カルシウムを沈殿させ、（２）脱硫酸塩化苦汁を晶析器内での天日蒸発処理に付すことによって塩化ナトリウムとカーナライトとの固体混合物を形成させ、（３）該混合物を水で処理することによって低ナトリウム塩を形成させる。この低ナトリウム塩を乾燥処理に付した後、添加剤で処理することによって該塩に易流動性を付与する。この方法の変形法においては、係属中のＰＣＴ特許出願ＰＣＴ／ＩＮ０１／００１８５（出願日：２００１年１０月２２日）の明細書に記載されているようにして、食塩の晶出前に塩水を脱硫酸塩化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

本発明によれば、下記の工程（１）～（１１）を含む低ナトリウム塩の製造法が提供される：

（１）硫酸塩を２０～６５ｇ／Ｌ含有する苦汁［密度：２９°Ｂｅ’～３０°Ｂｅ’（ボイメ）］を塩化カルシウム［塩化カルシウムは、係属中のＰＣＴ特許出願ＰＣＴ／ＩＮ０１／００１８５（出願日：２００１年１０月２２日）の明細書に記載されているいずれかの入手源／方法によって入手される］を用いて処理することによって硫酸カルシウムを形成させる。この場合の塩化カルシウムの濃度は８０～４５０ｇ／Ｌであって、苦汁中の硫酸塩１モルに対して０．９～１．１モルとする。

（２）脱硫酸塩化苦汁から硫酸カルシウムを分離させる。

（３）塩化ナトリウム９０～１３５ｇ／Ｌおよび塩化カリウム２０～２５ｇ／Ｌ含有する脱硫酸塩化苦汁を天日パン内において、密度が３０°Ｂｅ’～３３．０°Ｂｅ’に達するまで蒸発処理に付す。過剰塩は天日パン内で析出させる。

（４）デカンテーションによって過剰塩を濃縮苦汁から分離させる。

（５）該濃縮苦汁を第２の一組の天日パン内において密度が３５．５°Ｂｅ’になるまで蒸発処理に付し、塩化ナトリウムとカーナライト（$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$）の所望の混合物を天日パン内で析出させる。

【００１４】

（６）固体混合物を集めて堆積させ、母液を排出させる。

（７）固体混合物を攪拌容器内において水で処理することよって低ナトリウム塩である

固体および該固体と平衡にある液体を生成させる。この場合、水の使用量は固体混合物１部に対して０．３～０．５部とし、また、攪拌処理は２０～６０分間おこなう。

（８）固体生成物を液体から遠心分離機によって分離させる。

（９）溶解した塩化マグネシウム並びに３０～５５ｇ／Ｌの塩化ナトリウムと塩化カリウムを含有する液体をカーナライト製パン内へ再循環させることによってナトリウム塩とカリウム塩の回収率を高める。

（１０）低ナトリウム塩を既知の方法によって９０～１３０℃で乾燥させる。

（１１）乾燥物を２５～５０ｐｐｍのヨウ化カリウムおよび０．０１～０．０５％ｗ／ｗの軽質炭酸マグネシウムで処理するか、あるいは、その場で炭酸ナトリウムと塩中に残存する$MgCl_2$との反応によって炭酸マグネシウムを生成させることによって、乾燥物に易流動性を付与する。

【００１５】

本発明の１つの態様においては、苦汁を必要量の塩化カルシウムで処理し、処理後の苦汁（２９～３０°Ｂｅ’）中の硫酸塩の濃度を１～１５ｇ／Ｌに低減させることによってカーナライトの形成を促進させる。

【００１６】

本発明の別の態様においては、脱硫酸塩化苦汁は、濃縮苦汁から過剰の塩を分離したときに密度が３０～３３°Ｂｅ’に達するのに十分な時間にわたって、天日パン内での蒸発処理に付してもよい。

【００１７】

本発明の他の態様においては、脱硫酸塩化苦汁は、密度が３４．５～３６°Ｂｅ’に達するのに十分な時間にわたって、天日パン内での蒸発処理にさらに付すことによって、塩化ナトリウムおよびカーナライトを含有する混合物を析出させてもよい。

【００１８】

本発明の他の態様においては、粗製固体混合物１ｋｇあたり０．３～０．５ｋｇの水を用いて固体混合物を処理することによってカーナライトを分解させ、得られた液体不含乾燥固体を遠心分離によって入手した後、オーブン乾燥処理に付す。

【００１９】

本発明の他の態様においては、ＮａＣｌ／ＫＣｌの固体状組成物を既知の方法に従い、適当な微量栄養素添加剤および必要に応じた流動助剤を用いて処理することによって、製品に最終的な所望の特性を付与する。

【００２０】

製塩工業の副生成物である苦汁（密度：２９～３０°Ｂｅ’）は、係属中のＰＣＴ特許出願ＰＣＴ／ＩＮ０１／００１８５（出願日：２００１年１０月２２日）の明細書に記載されている方法に従って塩化カルシウムを用いて処理する。

【００２１】

脱硫酸塩化苦汁を天日パン内へ移して蒸発処理に付すことによって食塩を析出させ、苦汁の密度を高める。高めることが必要な苦汁の密度は、天日蒸発によって除去することが必要な過剰塩の量によって左右され、また、最終的製品中の塩化カリウムと塩化ナトリウムの所望の組成によって左右される。この組成は２０％ＫＣｌ～７０％ＫＣｌの範囲であってもよく、この組成はこの晶析器内の苦汁の密度が３０．５～３３°Ｂｅ’の範囲にあることに相当する。過剰塩の除去後、苦汁をカーナライト製パン（晶析器）内へ移し、該パン内においてカーナライト（$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$）と塩化ナトリウムとの混合物を３３～３６°Ｂｅ’の密度の範囲内で晶出させる。

【００２２】

カーナライト複塩と塩化ナトリウムの混合物は攪拌容器内において、既知の手順に従って固体混合物１ｋｇあたり０．３～０．５ｋｇの水を用いて処理することによって該複塩を分解させ、塩化ナトリウムと塩化カリウムとの固体混合物を生成させる。固体－液体混合物を遠心分離処理に付し、主として$MgCl_2$と一部の溶解した塩化カリウムおよび塩化ナトリウム（３０～５５ｇ／Ｌ）を含有する上澄液をカーナライト製パン内へ再循環さ

せることによって残留量の塩化カリウムと塩化ナトリウムを回収する。

【００２３】

遠心分離後に得られる固体状残渣をトレイ（tray）乾燥器内において９０～１３０℃の温度で乾燥させ、次いで０．０１～０．０５％の軽質炭酸マグネシウム（密度：１００～１５０ｇ／Ｌ）を用いて処理した後、同じ易流動性が得られるまで乾燥させる。所望により、低ナトリウム塩はKIO_3水溶液（Ｉ：１０～５０ｐｐｍ）を用いてヨウ素処理に付すことによって、易流動性のヨウ素化低ナトリウム塩として販売に適した形態にしてもよい。

【００２４】

化学工業の分野においては、製塩工業の副生成物である苦汁からの低ナトリウム塩の回収は該塩の栄養的価値の観点から重要であるとみなされていた。この回収法には、ソーダ灰工業における蒸留器からの$CaCl_2$含有副生成物の廃棄物または純粋な塩化カルシウムを用いて苦汁を化学的に処理することによって硫酸塩を分離させ、次いで苦汁を天日パン内において濃縮させて塩とカーナライトとの混合物を生成させた後、該混合物を最終的な処理に付すことによって低ナトリウム塩を生成させることが含まれる。この塩は所望により適当な添加剤を用いて易流動性にし、またヨウ素化してもよい。

【００２５】

本発明は、ＮａＣｌとＫＣｌを異なる割合で含有する低ナトリウム塩を天日パン内の塩水／苦汁から直接的に調製する方法を開示する。この調製法においては、食品等級のＫＣｌやその他の栄養素を外部から塩に添加する必要がない。本発明において採用する発明的工程は次の通りである：

（１）塩化ナトリウムとカーナライトとの混合物をもたらす脱硫酸塩化苦汁（密度：２９～３０°Ｂｅ’）を調製した後、低ナトリウム塩の直接的回収源を得るためにおこなう蒸発。

（２）脱硫酸塩化苦汁の密度調整および粗製カーナライト混合物中のＮａＣｌ含有量を調節するようにしておこなう該苦汁のカーナライト製パン内への導入。

（３）所望の量比のＮａＣｌ／ＫＣｌ混合物が可能な限り高い収率で得られるようにしておこなう固体混合物中の複塩の分解。

（４）固体の洗浄を必要とすることなく所望の純度の低ナトリウム塩組成物を得るための簡単な方法による工業的遠心分離。

（５）所定量の苦汁から得られる低ナトリウム塩の収率を最大にするためのカーナライト製パン内への上澄液の再循環。

【実施例】

【００２６】

以下の実施例は本発明を例示的に説明するためのものであって、本発明の範囲を制限するものではない。

（実施例１）

この実施例においては、下層土を入手源とする苦汁（密度：２９°Ｂｅ’）３５Ｌを用いて低ナトリウム塩を製造した。この苦汁の化学分析値は次の通りである：Mg^{2+}＝４８．０ｇ／Ｌ；Ca^{2+}＝０．５ｇ／Ｌ；Na^{+}＝３７ｇ／Ｌ（ＮａＣｌ：９５ｇ／Ｌ）；K^{+}＝１１．２ｇ／Ｌ（ＫＣｌ：２１．５ｇ／Ｌ）；Cl^{-}＝１９１．１ｇ／Ｌ；SO_4^{2-}＝２６．７ｇ／Ｌ（０．２７８Ｍ）。９．７３モルのSO_4^{2-}を含有する苦汁を９．７５モルのCa^{2+}で脱硫酸塩化した。この場合、Ca^{2+}源としては、石灰石を塩酸で溶解させて得られた塩化カルシウム溶液（$CaCl_2$：４４０ｇ／Ｌ）２．４６Ｌを使用した。石膏を除去した後、脱硫酸塩化苦汁を、密度が３５．５°Ｂｅ’になるまで蒸発処理に付した。塩化ナトリウムとカーナライトとの混合物を含有する粗製カーナライト７ｋｇを分離させた。粗製カーナライトの化学組成は次の通りである：Mg^{2+}＝５．４６％；Ca^{2+}＝０．３５％；Na^{+}＝１６．６９％（ＮａＣｌ：４２．０９％）；K^{+}＝５．２６％（ＫＣｌ：１０．０５％）；Cl^{-}＝４７．４９％；SO_4^{2-}＝０．３８％；H_2O＝２４．４％。

【００２７】
得られた試料全体を攪拌容器内において２．８Ｌの水を用いて処理した（攪拌時間：３０分間）。上澄溶液をデカンテーションに付し、固体状残渣を濾取した（２．６１ｋｇ）。該固体状残渣の化学的分析値は次の通りである：Mg^{2+}＝０．５２％；Ca^{2+}＝０．５５％；SO_4^{2-}＝０．４％；ＮａＣｌ＝７６．１％；ＫＣｌ＝２１．５％。
【００２８】
上澄溶液の量は４．０２Ｌであり、該溶液は主として$MgCl_2$を含有し、その他に少量のＮａＣｌとＫＣｌを含有した。この溶液を密度が３５．５°Ｂｅ’になるまで蒸発処理に付し、得られたカーナライトを上記の方法と同様にして処理することによって、低ナトリウム塩をさらに０．４ｋｇ得た。処理したＫＣｌに基づく全回収率は約８７％であった。
【００２９】
（実施例２）
この実施例においては、下層土を入手源とする苦汁を使用すると共に、浸透損失を防止するために薄いゲージプラスチックで内張りした浅いパン内における蒸発処理を太陽エネルギーを利用する条件下でおこなった。この目的のために、硫酸塩の全含有量が４１７モルの実施例１記載の苦汁１５００Ｌを使用した。実施例１の場合と同じ硫酸塩と当量の塩化ナトリウム溶液を用いて該苦汁の脱硫酸塩化処理をおこなった。石膏を除去した後、脱硫酸塩化苦汁を天日パン内へ移した後、密度が３２．５°Ｂｅ’になるまで蒸発処理に付した。この苦汁を第２のパン内においてさらに蒸発処理に付すことによってカーナライトと塩化ナトリウムの混合物（２０５ｋｇ）を、密度が３５．５°Ｂｅ’の液体中で析出させた。この混合物の主要な成分の化学分析値は次の通りである：Mg^{2+}＝７．８１％；Na^{+}＝６．３４％；K^{+}＝７．３７％；Cl^{-}＝３９．３８％。
【００３０】
最後の苦汁から分離した上記固体を攪拌容器内において８２Ｌの水を用いて処理した後、遠心分離処理に付すことによって、実際上全てのマグネシウムを一部の塩化ナトリウムと塩化カリウムと共に上澄液（１８０Ｌ）中へ移行させ、次の組成を有する低ナトリウム塩を５５ｋｇ得た：Mg^{2+}＝０．５７％；Ca^{2+}＝０．３５％；SO_4^{2-}＝０．２５％；ＮａＣｌ＝５３．５８％；ＫＣｌ＝４４．５２％。
上澄液を実施例１に記載のようにして天日パン内における蒸発処理に付し、析出した固体を前述のようにして水で処理することによって、さらに６．０ｋｇの低ナトリウム塩を得た（全収量：６１ｋｇ）。
【００３１】
（実施例３）
この実施例においては、海水を入手源とする高硫酸塩含有苦汁を使用して低ナトリウム塩を調製した。この苦汁の化学分析値は次の通りである：Mg^{2+}＝５０．４５ｇ／Ｌ；Ca^{2+}＝０．４１ｇ／Ｌ；Na^{+}＝３７．３９ｇ／Ｌ（ＮａＣｌ：９５ｇ／Ｌ）；K^{+}＝１３．９０ｇ／Ｌ（ＫＣｌ：２６．５ｇ／Ｌ）；Cl^{-}＝１６７．３３ｇ／Ｌ；SO_4^{2-}＝６６．８０ｇ／Ｌ。
【００３２】
ソーダ灰工業における蒸留器からの液状副生成物として得られた塩化ナトリウムを用いて苦汁を脱硫酸塩化処理に付した。液状副生成物の分析値は次の通りである：水＝８３４ｇ／Ｌ；Na^{+}＝２６．０３ｇ／Ｌ；Ca^{2+}＝５５．４７ｇ／Ｌ；Cl^{-}＝１３２．４ｇ／Ｌ；OH^{-}＝２．８ｇ／Ｌ；$CaCO_3$＝９．９６ｇ／Ｌ；$CaSO_4$＝２．４９ｇ／Ｌ；ＭｇＯ＝３．７４ｇ／Ｌ。この蒸留器からの副生成物を澄ませることによって懸濁不純物を除去し、ＮａＣｌおよび$CaCl_2$をそれぞれ６６ｇ／Ｌおよび１２８．７ｇ／Ｌ含有する透明な上澄液を得た。
【００３３】
密度が２９°Ｂｅ’の苦汁（含有SO_4^{2-}の全量：１０４４モル）１５００Ｌをプラスチックで内張りした天日パン内において、澄ませた蒸留器からの副生成物（含有ＣａＣ

l_2の全量：１０４４モル）９００Ｌを用いて処理した。混合液を該パン内において蒸発処理に付すことによって、密度が再び２９°Ｂｅ’になるまで硫酸カルシウムを完全に析出させた。パン内の混合物からの透明液をプラスチックで内張りした第２のパン内へ移し、液体の密度が３５．５°Ｂｅ’になるまで蒸発処理に付した。塩化ナトリウムとカーナライトとの混合物である固体３００ｋｇを苦汁から分離させた。該固体混合物の化学分析値は次の通りである：Mg^{2+}＝６．０％；Ca^{2+}＝０．３５％；SO_4^{2-}＝０．４％；Na^{+}＝１６．３１％（ＮａＣｌ：４１．４５％）；K^{+}＝５．７９％（ＫＣｌ：１１．０５％）。この固体混合物を攪拌容器内において水１３５Ｌで処理した後、遠心分離処理に付した。２４０Ｌの上澄液および次の組成を有する低ナトリウム塩１２０ｋｇを得た：Mg^{2+}＝０．３％；Ca^{2+}＝０．４％；ＮａＣｌ＝７４．３％；ＫＣｌ＝２２．２％。

【００３４】

（実施例４）

この実施例においては、前述のようにして製造した低ナトリウム塩をヨウ化カリウムと軽質炭酸マグネシウムで処理することによって、該塩に易流動性を付与した。即ち、低ナトリウム塩６０ｋｇを最初に１１０℃で乾燥させ、次いで微粉砕処理に付した後、ヨウ化カリウム（１０％水溶液）３ｇを用いて処理し、さらに軽質炭酸マグネシウム１２ｇを用いて処理した後、直ちに密閉状に袋詰めした。

【００３５】

本発明の主要な利点を以下に示す。

（１）低ナトリウム塩を構成する塩化ナトリウムと塩化カリウムの均一混合物を密度が２９～３０°Ｂｅ’の苦汁から直接的に製造することができ、現在実施されているように、これらの２種の固体を人工的に混合させることによって該塩を製造する必要はない。

（２）塩化カリウムと塩化ナトリウムの割合は、カーナライト製晶析パン内の被処理液のボイメ（baume）密度を変化させることによって顧客の要求に応じて２０％ＫＣｌ～７０％ＫＣｌの範囲内において調整することができる。

（３）本発明方法には、オーブン内での生成物の最終的乾燥以外は、加熱処理や冷却処理は含まれない。粗製カーナライトの製造は太陽エネルギーを用いて周囲条件下でおこなうことができ、また、低ナトリウム塩を回収するためのカーナライトの処理も周囲条件下でおこなわれる。

（４）少量の有益なカルシウムやマグネシウム等の他の栄養素は苦汁自体から取り込むことができるので、外部から添加する必要がない。

【００３６】

（５）低ナトリウム塩の生成後に残留する上澄液はカーナライト製パン内へ再循環させることによって製法の収率を高めることができる。

（６）苦汁が高濃度の硫酸塩を含有するときにカーナライトを製造するために必要な苦汁の脱硫酸塩化には、種々のカルシウムイオン含有原料を使用することができる。

（７）以下の表１に示すように、常套法による低ナトリウム塩の高い製造コストに比べて、本発明方法によれば低ナトリウム塩をかなりの低コストで製造することができる。特に、以下の表２に示すように、下層土の苦汁から製造するときおよび／またはソーダ灰工業における蒸留器の副生成物を清澄後に塩化カルシウム源として使用するとき（これによって、表２に示すように、塩化カルシウム原料のコストは大幅に低減する）および／またはほとんどが廃棄物として廃棄されている苦汁を無コストで入手し得る製塩業者によって低ナトリウム塩が製造されるときには、本発明方法による低ナトリウム塩の低コスト化は顕著になる。

【００３７】

【表１】

表 1

NaCl と KCl (55% NaCl; 45 % KCl)を混合する常套法によって
低ナトリウム塩を 3000トン／年製造するための概算コスト

原料	必要量 (トン)	価格 (インドルピー／トン)	年間コスト (ルピー／M)
塩化ナトリウム	1650	1,000	1.65
塩化カリウム(食品用)	1350	20,000	27.00
他のコスト (混合コストおよび機械類の減価償却等)		1,000	3.00
3000トンあたりの全コスト			31.65
1トンあたりの製造コスト			10,550 ルピー

【００３８】

【表２】

表２

下層土と海水を入手源とする苦汁から低ナトリウム塩(55 % NaCl; 45 % KCl)を
3000トン／年製造するためのインドの事情のもとでの概算コスト

原料	必要量	価格	コスト (ルピー／M)
苦汁	80,000 M^3	－	2.4
塩化カルシウム ($CaCl_2.2H_2O$ 換算)	2400 トン（下層土からの苦汁）	3500/トン	8.40
	6000 トン（海水からの苦汁）	〃	21.00
効用			
電力	3,55,200 KWH	単価で4ルピー/－KWH	1.42
LDO（乾燥用）	12,223 L	単価で 18 ルピー/L	0.22
水	8,000 m^3	単価で 20 ルピー/m^3	0.16
野外労働者	5,500 人日	単価で 75 ルピー/人日	0.42
監督者			0.30
他のコスト			
プラントと機械類（内張りなし）の減価償却			0.35
カーナライト製パンの内張りの修理／交換コスト（内張りの寿命は2年間と推定した）			0.75
設備投資の金利		単価で 12%/年	0.66
全コスト（ルピー／M）			
（下層土からの苦汁）			15.08
（海水からの苦汁）			27.68
低ナトリウム塩の1トンあたりのコスト			(ルピー)
下層土からの苦汁を原料とした場合			5027
海水からの苦汁を原料とした場合			9227

フロントページの続き

(72)発明者 ラジンデル・ナト・ヴォーラ
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 プシュピト・クマール・ゴシュ
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 マヘシュクマール・ラムニクラル・ガンディ
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 ヒマンシュ・ラブシャンケル・ジョシ
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 ハシナ・ハジバイ・デリヤ
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 ロヒト・ハルシャドライ・ダヴェ
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 コウシク・ハルデル
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 キショルクマール・マンモハンダス・マジェティア
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート
(72)発明者 ソハン・ラル・ダガ
インド３６４ ００２グジャラート、バウナガール、ギジュバイ・バデテア・マルグ、セントラル・ソルト・アンド・マリーン・ケミカルズ・リサーチ・インスティテュート

審査官 岡本 恵介

(56)参考文献 特公昭４５－０３７１２６（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭５５－００７５０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２９１４１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－１０１６９４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３０９９５２８（ＵＳ，Ａ）
日本化学会，実験化学講座２ 基礎技術ＩＩ，日本，丸善株式会社，１９５６年 4月２０日，３８５、３８６頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01D 1/00-17/00
C01F 1/00-17/00