

塩化アンモニウム

塩化アンモニウム（塩安、 NH_4Cl ）は塩素とアンモニウムの化合物で、窒素含有量が 25～26%に達し、窒素肥料の一つである。通常、単肥ではなく、化成肥料の原料として広く使われている。但し、塩素を 66.2%有するため、塩素を嫌う作物（タバコ、ジャガイモ、サツマイモ、スイカ、メロンなど）には適しない。

塩化アンモニウムは中和法、塩安－ソーダ併産法により製造される。

一、中和法

塩化水素（塩酸）とアンモニアが中和反応して、塩化アンモニウムを生成する。

反応式： $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

塩化水素とアンモニアは共に揮発性が高く、そのまま反応させる場合は、生成された塩化アンモニウム母液が反応熱により霧状となり、回収しにくい。実際の生産では、液相法が使われている。

製造工程： 塩化アンモニウム飽和液を吸収液として、吸収塔の頂部からスプレーして、吸収塔の底部から導入した塩化水素ガスを接触、吸着させる。塩化水素を吸着した塩化アンモニウム液が反応缶に送り、アンモニアガスをその吸着液に吹き込み、塩化水素と中和反応させる。反応して生成した過飽和状態の塩化アンモニウムが反応缶の底部に結晶として析出し、遠心機で分離して湿状塩化アンモニウムが得られる。また、加熱乾燥すれば、乾燥塩化アンモニウムとして得られる。反応缶に残されている塩化アンモニウム飽和液を母液として再び吸収塔に送り、循環使用する。その工程概略は図 1 に示す。

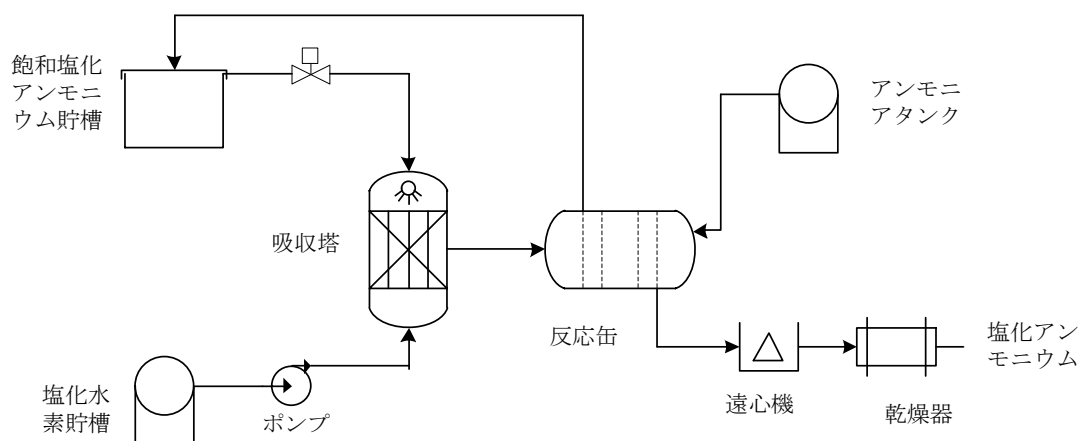


図 1. 液相中和法での塩化アンモニウム生産工程概略図

この製造法は得た塩化アンモニウムの純度が非常に高く、品質が良いが、設備と製造コ

ストの面では非常に不利であるため、食品添加物や乾電池等の工業用に限定され、肥料に供することが全くない。現在、肥料用塩化アンモニウムを原料として、溶解、ろ過、再結晶、脱水、乾燥工程を通して、精製することにより、上記工業用途に供する製品が増える。中和法を使うところがほとんど無くなった。

二、塩安－ソーダ併産法

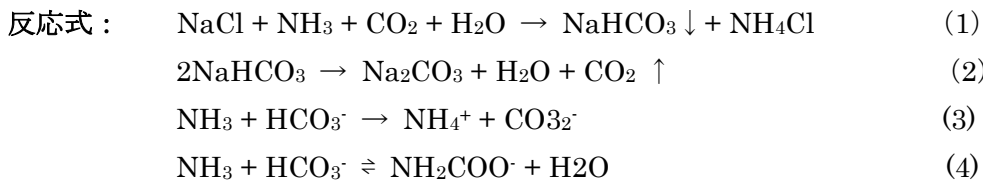
ベルギー人 Ernest Solvay (1832-1922) がソルベー法 (アンモニア - ソーダ法) を発明し、塩化ナトリウム (食塩) と炭酸カルシウム (石灰石) およびアンモニアを原料にして、炭酸ナトリウムを製造し、同時に副生成物として塩化カルシウムが得られる。しかし、ソルベー法は原料塩の利用率が悪く、副産物の塩化カルシウムは用途がほとんどなく、捨てられたことが多い。昭和初期、野口遵が塩化カルシウムではなく、塩化アンモニウムを副産物とする塩安 - ソーダ併産法を考案し、有田秀男と広橋憲亮が 1937 年 (昭和 12 年) に北朝鮮の興南で工場を建設し、1938 年からテスト生産を開始した。第二次世界大戦後、わが国はさらに塩安 - ソーダ併産法を改良し、遂に工業化することができた。副産物としての塩化アンモニウム (塩安) を供給することで戦後の食糧増産に大きく貢献することになった。

これは食塩 (塩化ナトリウム) から炭酸ナトリウム (炭酸ソーダ) を生産する際に副産物として塩化アンモニウムを得る方法である。副産物であるため、コストが安く、肥料用として大量生産される。現在、肥料用塩化アンモニウムはすべて塩安 - ソーダ法の副産物である。なお、この方法は中国では「聯合制鹼法」と呼ばれ、中国化学者侯德榜の発明とされるが、塩安 - ソーダ法の発案と実生産はわが国が最初に行ったものである。

反応原理： まず、飽和食塩水を作り、アンモニアを吹込み、それを吸収してアンモニア性食塩水 (アンモニア母液Ⅱ) となる。その母液Ⅱにさらに二酸化炭素を吹き込むと、食塩とアンモニア、二酸化炭素とを反応して、炭酸水素ナトリウムと塩化アンモニウムを生成する。炭酸水素ナトリウムは溶解度が低いため、結晶として析出し、分離され、製品となる (反応式 1)。

炭酸水素ナトリウムを分離した母液は母液Ⅰと呼ばれ、塩化アンモニウムと少量の炭酸水素ナトリウムを含む。母液Ⅰにアンモニアを添加し、炭酸水素イオンの濃度を減らし、塩化アンモニウムを飽和状態にする (反応式 3、4)。その結果、溶液中の炭酸水素イオン (HCO_3^-) の濃度が下がり、炭酸水素ナトリウムが析出する可能性が無くなる。その後、母液Ⅰを $5\sim 10^\circ\text{C}$ まで冷却し、塩化アンモニウムは液温低下によりその溶解度が急激に低下し、結晶として析出する。その後、食塩を添加して、食塩飽和状態になった母液Ⅰは塩化アンモニウムがさらに結晶として析出される。塩化アンモニウムを分離した母液は少量の塩化アンモニウムと炭酸水素ナトリウムを含む飽和食塩水が主体となる母液Ⅱなので、再び吸収液として循環利用される。

分離した炭酸水素ナトリウムを加熱して、炭酸ナトリウムと二酸化炭素に分解し、二酸化炭素を回収して再び炭酸水素ナトリウムの生成工程に利用する（反応式 2）。



従って、順次に食塩とアンモニアを投入し、逸失した二酸化炭素を補充すれば、炭酸ナトリウムと塩化アンモニウムが継続的に産出することができる。その生産工程概略は図 2 に示す。

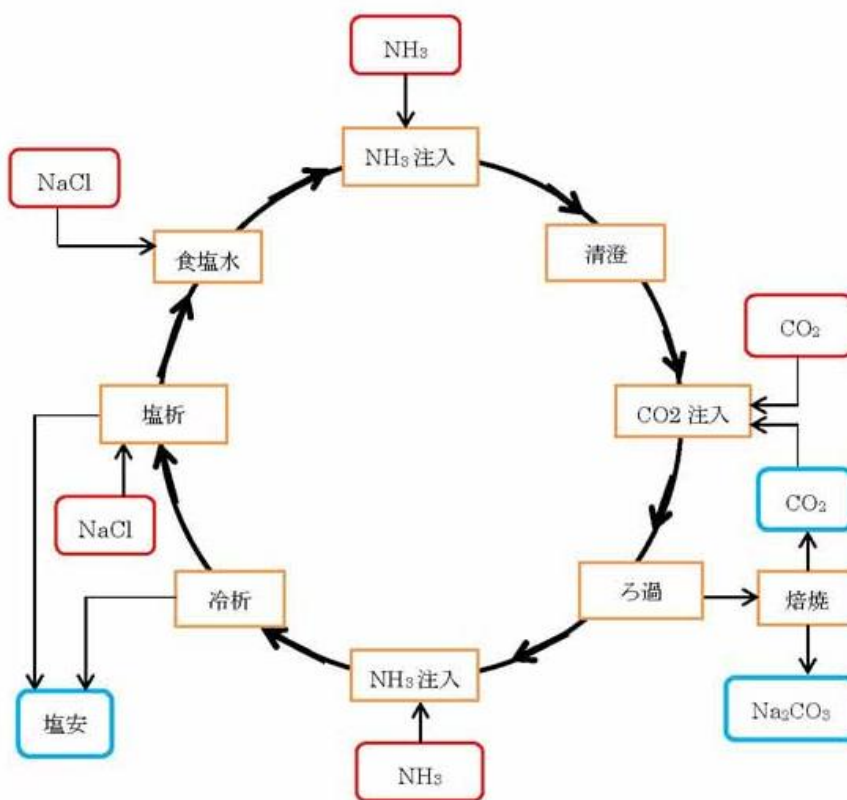


図 2. 塩安 - ソーダ併産法の生産工程概略図

生産工程

1. 食塩の精製： 原塩には海水や岩塩から由来のカルシウムとマグネシウム化合物を多数含んでいるため、生産工程においてアンモニアと二酸化炭素と反応して、不溶性の CaCO_2 、 $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2$ 、 MgCO_2 及びそれらの複塩が生成し、炭酸水素ナトリウムの品質に悪影響を与える一方、配管や機械に沈殿付着して機械設備の故障を誘発する。従って、原料食塩を精

製して、不要な異物を除去する必要がある。

食塩の精製方法は、洗浄法と再結晶法があるが、コストパフォーマンスの面から主に洗浄法を利用する。

洗浄工程は食塩の粉碎と数回飽和食塩水の洗浄、脱水により構成される。その詳細は次の通りである。

まず、原塩は磁選機と篩(2)を通して、異物と鉄分を分離した後、直結の2台洗塩機(3)に流し、三次洗浄液と呼ばれる飽和食塩水で逆流洗浄する。洗浄後の原塩粒をボールミル(4)で0.5mm以下に粉碎して、二次洗浄液と呼ばれる飽和食塩水と一緒にスラリー貯槽(5)に送る。食塩スラリーをポンプで分級機(6)に送り、分級を行う。0.5mm以上の大きな粒子はボールミルに戻して、再粉碎する。細粒子は一次洗浄液と呼ばれる飽和食塩水と一緒に洗浄槽(7)に流して、再度洗浄する。洗浄した食塩は遠心脱水機(8)で脱水して、コンベアー(9)で洗浄食塩貯槽(10)に送り、原料塩とする。洗浄・脱水した原料塩はまだ水分4~5%を有するが、使用上に問題がない。

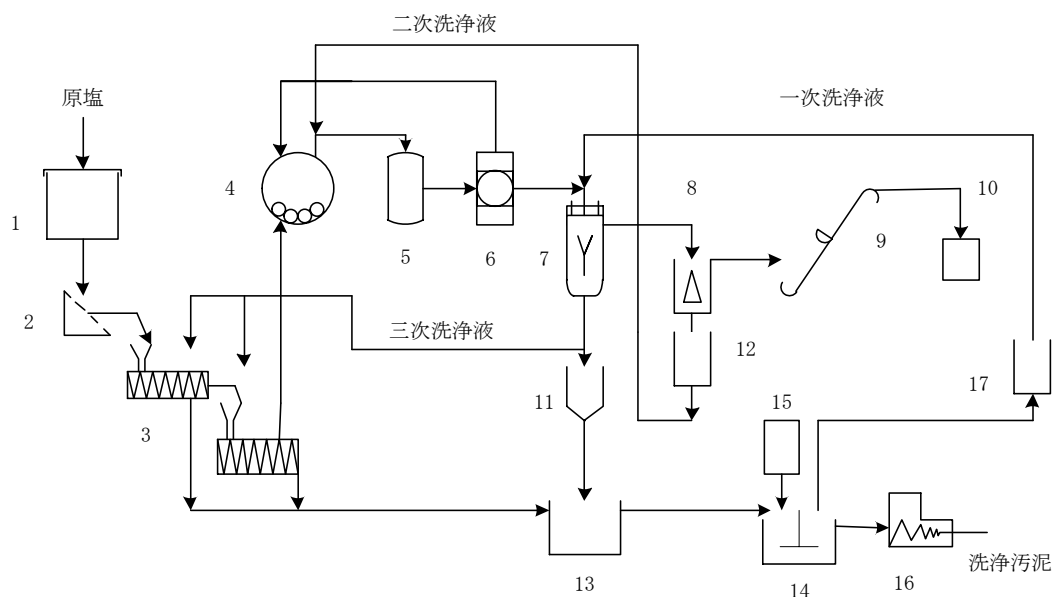
洗浄槽(7)からの越流液は三次洗浄液貯槽(11)に流し込み、そこでろ過して、上澄を三次洗浄液として洗塩機(3)に送り、循環利用する。遠心脱水機(8)からの脱水液は二次洗浄液貯槽に送り、二次洗浄液としてボールミル(4)で粉碎した食塩のスラリーに循環利用する。洗塩機からの三次洗浄液と洗浄槽からの二次洗浄液の下部液は不溶異物及び溶解されたカルシウムやマグネシウムイオンを含んでいるため、洗浄廃液槽(13)に一時保管する。洗浄廃液は沈殿清澄槽(14)に送り、石灰乳+炭酸ナトリウムを添加してカルシウムとマグネシウムを沈殿処理する(反応式5、6)。



処理した上澄は新の飽和食塩水と合流して、一次洗浄液貯槽(17)に送り、洗浄槽(7)での食塩洗浄に利用する。余剰汚泥は圧搾機(16)で脱水してから廃棄する。

洗浄に使う飽和食塩水洗浄液の使用順番は、一次洗浄液 → 二次洗浄液 → 三次洗浄液 → 沈殿清澄処理 → 一次洗浄液の順で繰り返すとなる。

食塩精製工程概略は図3に示す。



1. 原塩貯槽、 2. 篩、 3. 洗塩機、 4. ボールミル、 5. 食塩スラリータンク、 6. 分級器、 7. 縦型洗浄槽、 8. 遠心脱水機、 9. コンベア、 10. 洗浄食塩貯槽 11. 三次洗浄液貯槽、 12. 二次洗浄液貯槽、 13. 洗浄廃液貯槽、 14. 洗浄液清澄槽、 15. 石灰乳、炭酸ナトリウム貯槽、 16. 余剰汚泥圧搾機、 17. 一次洗浄液貯槽、

図 3. 原料塩の精製工程概略図

2. アンモニア注入： 飽和食塩水となる母液Ⅱは高速ジェットでアンモニア吸収器（1）に噴射し、アンモニアを吸収させる。純アンモニアを使うため、吸収後に気液分離器を使ってガスを分離する必要がない。アンモニアを吸収した母液Ⅱは予熱器（2）を通して、アンモニア母液Ⅱ貯槽（3）に送る。

3. 二酸化炭素吸収： アンモニア母液Ⅱはポンプで二酸化炭素吸収塔（4）とソーダ生成塔（5）の頂部からノズルで噴射し、底部から供給される二酸化炭素を吸収反応して、炭酸水素ナトリウムと塩化アンモニウムを生成する。二酸化炭素吸収塔（4）とソーダ生成塔（5）から出た排ガスは気液分離器（7）で混ざっているミスト状の母液Ⅱを分離してから排ガス洗浄塔（10）に送り、そこで薄い食塩水を用いて微量のアンモニアガスを吸収してから排出する。気液分離器（7）から分離した液を母液Ⅱに合流する。アンモニアを吸収した稀塩水は焙焼工程の洗浄水として再利用する。

4. 炭酸水素ナトリウム沈殿分離： ソーダ生成塔（5）から出た母液Ⅱは析出した炭酸水素ナトリウム結晶が懸濁しているスラリーの状態となっている。その母液Ⅱを母液Ⅱ槽（6）に送り、真空ろ過機（8）で炭酸水素ナトリウムを分離する。分離した炭酸水素ナトリウムは焙焼工程に送る。分離後の母液は塩化アンモニウムと少量の炭酸水素ナトリウムを含み、母液Ⅰと呼ばれ、母液Ⅰ貯槽（12）に送る。真空ろ過機から排出した気体は微量のアンモ

ニアガスを含んでいるため、ガス洗浄塔（10）で稀塩水を用いてアンモニアを吸収してから排出する。アンモニアを吸収した稀塩水は焙焼工程の洗浄水として再利用する。

5. 焙焼：ろ過分離した炭酸水素ナトリウムは微量の食塩と塩化アンモニウムを含んでいて、最終製品の炭酸ナトリウムの純度と品質に影響を及ぼす。従って、焙焼する前に洗浄しなければならない。洗浄には上記 3 と 4 の排ガス処理によりアンモニアを吸収した稀塩水を使う。使用した洗浄液は洗浄液貯槽（28）に送り、飽和食塩水の製造に再利用する。

洗浄した炭酸水素ナトリウムは焙焼炉（13）に送り、加熱焙焼（160～200℃）を通して、炭酸ナトリウムと二酸化炭素に分解する。洗浄後残存した微量のアンモニアも焙焼によりガスとなって揮発する。二酸化炭素は回収して二酸化炭素吸収塔（4）とソーダ生成塔（5）に送り、アンモニア母液Ⅱの吸収に供する。炭酸ナトリウムは製品として出荷する。

6. アンモニア注入：炭酸水素ナトリウムを分離した母液Ⅰは高速ジェットでアンモニア吸収器（14）に噴射し、二度目のアンモニアを吸収させる。アンモニアの吸収反応により、母液Ⅰの液温が 30～35℃から 40～45℃に上昇し、熱母液Ⅰと呼ばれ、熱母液Ⅰ貯槽（15）に送る。

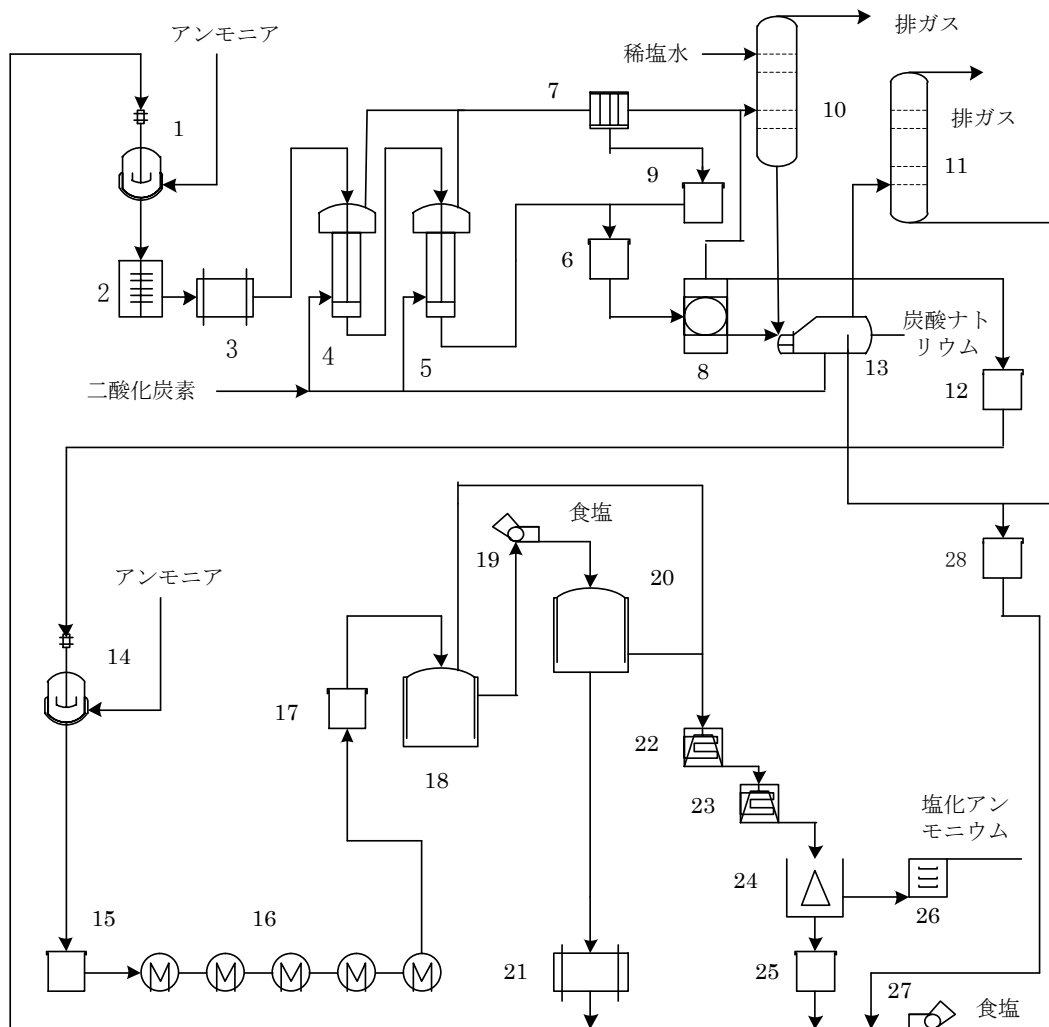
7. 冷析／塩析：熱母液Ⅰは母液熱交換器（16）を通して、5～10℃まで冷却する。母液熱交換器は通常 4～5 台直列で構成する。塩化アンモニウムの結晶析出臨界点（ソーダ生成塔（5）の液温より 20～25℃低い温度）に冷却された母液Ⅰは冷母液Ⅰ貯槽（17）に送る。

冷母液Ⅰは冷析結晶器（18）に送り、塩化アンモニウムを結晶として析出させる。冷析結晶器内部には冷却液を流して、母液Ⅰの液温を降下させる。結晶の析出により過飽和状態を解消した母液Ⅰは塩析結晶器（20）に送り、食塩を投入して、塩化ナトリウムの濃度を上げることにより、塩化アンモニウムをさらに結晶として析出させる。通常、析出した塩化アンモニウムを冷析結晶器内部の冷却配管に付着させないため、冷析工程では塩化アンモニウム析出量の 1/3 にして、塩析工程では残りの 2/3 を析出する方法を採用する。

析出した塩化アンモニウム結晶は濃縮器（22、23）を通して、2 段濃縮してから遠心分離機（24）に送り、母液と分離して、乾燥機（26）に加熱乾燥して製品になる。

8. 食塩の投入：塩化アンモニウムを塩析・分離した母液は飽和食塩水と残存した塩化アンモニウムを主体とするもので、母液Ⅱと呼ばれる。その母液Ⅱは母液Ⅱ貯槽（21）に送る。また、遠心分離機（24）から分離した母液Ⅱはろ液槽（25）に貯める。母液Ⅱは飽和食塩水を補充してから 2 のアンモニア注入工程に送り、循環利用する。

実際の工程概略は図 4 に示す。



- 1.アンモニア吸収器、 2.予熱器、 3.アンモニア母液Ⅱ貯槽、 4.二酸化炭素吸収塔、 5.ソーダ生成塔、 6.母液Ⅱ槽、 7.気液分離器、 8.真空ろ過機、 9.洗浄液貯槽、 10.ガス洗浄塔、 11.排ガス洗浄塔、12.母液Ⅰ貯槽、 13.炭酸水素ナトリウム焙焼器、 14.アンモニア吸収器、 15.熱アンモニア母液Ⅰ貯槽、 16.母液熱交換器、 17.冷アンモニア母液Ⅰ貯槽、 18.冷析結晶器、 19.食塩添加器、 20.塩析結晶器、 21.母液Ⅱ貯槽、 22.第2濃縮器、 23.第1濃縮器、 24.遠心分離機、 25.ろ液槽、 26.乾燥機、 27.食塩添加器、 28. 洗浄液貯槽

図 4. 塩安 - ソーダ併産法工程概略図

本邦では、工程には食塩とアンモニアをそれぞれ 2 回添加するが、中国等は生産工程を簡略するために、塩析結晶に食塩を多めに添加することにより、食塩添加を 1 回だけとする場合が多い。したがって、中国産の副産塩化アンモニウムには食塩含有量が高く、0.5～3% を含有することもある。