

## 硫酸加里

硫酸加里 ( $K_2SO_4$ ) は塩化加里に次ぎ、生産量第 2 位の加里肥料で、世界年間生産量が 600 万トン以上、加里肥料の約 10% を占める。純粋な硫酸加里は  $K_2O$  54% を含むほか、硫黄 (S) も 18% 有するが、塩素 (Cl) を含まないため、お茶、たばこ、柑橘、ブドウ、てん菜等の塩素を忌避する作物にとって欠かせない加里肥料である。また、吸湿性が低く、固結しにくい特徴があり、輸送や保管にも容易である。

硫酸加里の理化学性質は表 1 に示す。

表 1. 硫酸カリウムの理化学性質

名称 (英名)	硫酸カリウム (potassium sulfate)
化学式	$K_2SO_4$
モル質量	174.26 g/mol
結晶構造	斜方晶系、空間群 $Fm\bar{3}m$
硬度	2.0
密度	2.66 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
融点	1069°C
沸点	1689°C
溶解度	7.35 g/100ml (0°C)、12.0 g/100ml (25°C) 24.1 g/100ml (100°C)
pH	5.0~8.0 (5%水溶液、25°C)

硫酸加里はその原料から塩化加里を原料とするもの、塩湖鹹水 (かんすい) を原料とするもの、可溶性硫酸塩鉱物を原料とするものに 3 つに大別される。また、生産技術から硫酸分解法と複分解法に大別される。以下は、これらの生産技術を紹介する。

### 一、硫酸分解法 (マンハイム法、Mannheim process)

19 世紀末にドイツ化学者 Mannheim Verein 氏が発明した技術で、通常マンハイム法と呼ばれる。製品の品質が非常に良いため、現在硫酸加里の約 70% がこの方法で生産している。

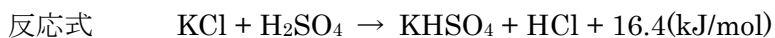
#### 1. 原理

塩化加里を原料として、硫酸により分解させ、硫酸加里を生成する。



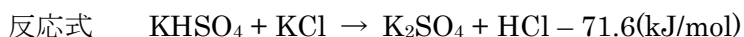
この反応は可逆性反応であるが、生成した塩化水素 (HCl) は熱によりガス化し、反応が  $K_2SO_4$  生成側に一方進行の形となる。生成した塩化水素は水で吸収して、副産物の塩酸として回収する。

実際の反応は 2 ステップに分けて行う。まず、塩化加里と硫酸が反応して、硫酸水素カリウム (KHSO<sub>4</sub>) を生成する。



この反応は放熱反応で、室温でも起きるが、生成した KHSO<sub>4</sub> は塩化加里の表面を覆う緻密な結晶を形成するため、反応の進行が非常に遅い。ただし、KHSO<sub>4</sub> 融点が 218.6℃であるため、それ以上の温度環境を設定すれば、反応で生成した KHSO<sub>4</sub> が結晶を形成することがなく、反応が迅速に進行する。

次いで、硫酸水素カリウムが塩化加里と反応して、硫酸加里を生成する。この反応は吸熱反応で、300℃以上の高温環境が必要である。



塩化加里から硫酸加里を生成する反応は温度の上昇により加速されるが、800℃近くになると、今度は硫酸が H<sub>2</sub>O と SO<sub>3</sub> に分解されるので、全反応が 500~600℃の環境に行うことが最適である。

## 2. 生産工程の概要

硫酸分解法に使う加熱炉 (マンハイム炉) の構造が図 1 に示す。生産工程の概略を図 2 に示す。

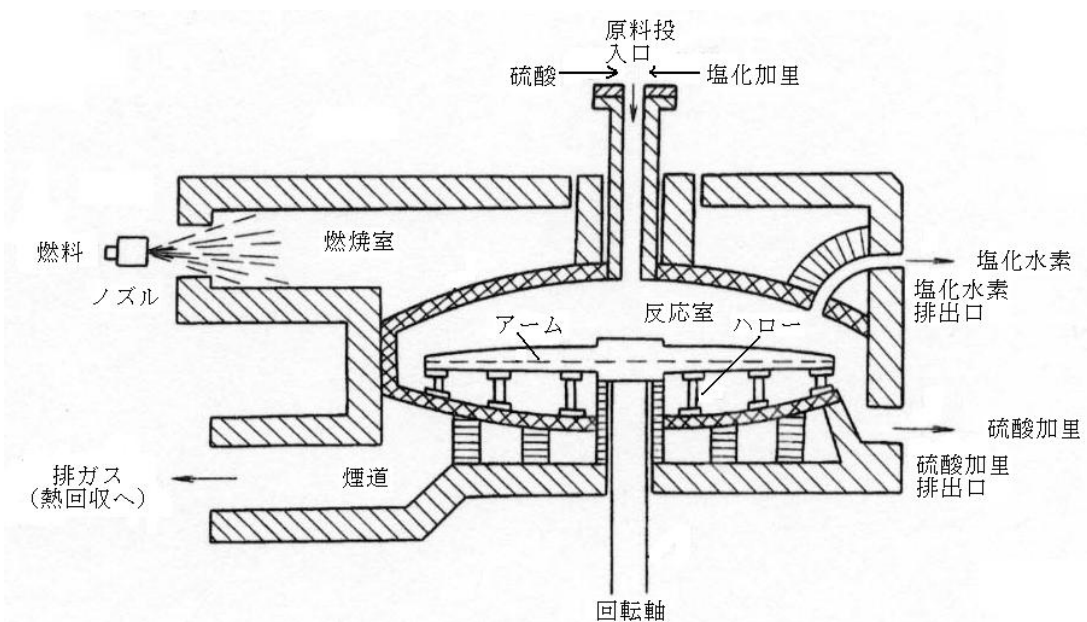


図 1. マンハイム炉の基本構造

マンハイム炉は耐火煉瓦で築くもので、直径は約 4~6m、外周にある燃焼室と内周にある楕円形の反応室から構成される。燃焼室と繋ぐ煙道は反応室の上下を囲む形となる。反応室の内壁は耐酸耐熱性セラミックでコーティングされている。重油または天然ガスを燃焼室に噴射して燃焼させ、燃焼熱風は燃焼室につなぐ煙道を通して反応室を一周し、最後

に反応室下の煙道から排出される。反応室はこの熱風による放射熱伝達の形で加熱される。

反応室の頂部中央に原料投入口を設け、そこから塩化加里と硫酸を投入する。反応室の床にハロー（熊手）を持つ攪拌機を設置し、回転することによりハローが反応室中央にある反応物を周辺へ掻き散らし、最後に硫酸加里排出口に集めて排出する。

生産工程は図 2 に示す。

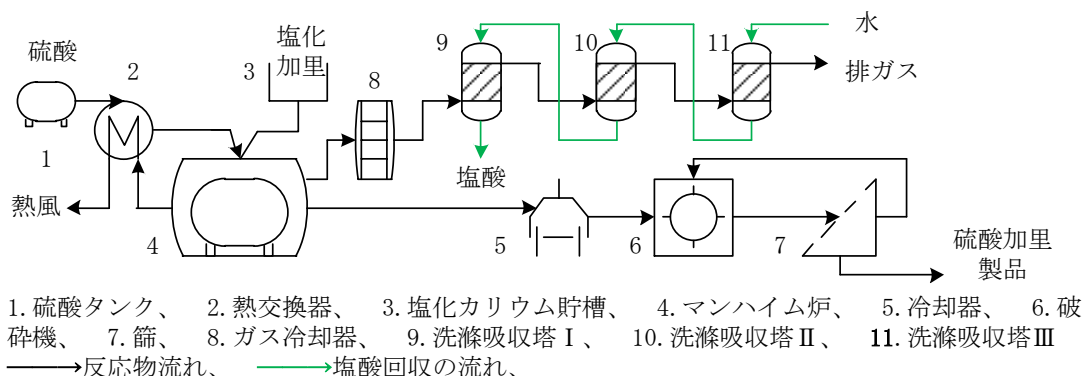


図 2. 硫酸分解法（マンハイム法）工程の概略図

まず、2mm 以下の塩化加里粒子はスクリーフィーダーでマンハイム炉 (4) に投入し、反応室中央の床に落下して堆積する。硫酸はポンプで熱交換器 (2) を通して 300℃以上に加熱されてからマンハイム炉に導入し、同じく反応室床の中央に流下する。原料の投入比率は塩化加里：98%濃硫酸を 1.48～1.51：1 にする。燃焼室の温度を 800℃、反応室の温度を 530～560℃、攪拌機の回転数を 1 r/min に制御する。塩化加里と硫酸が反応室の床中央部で反応しながら、ハローにより攪拌して、周辺へゆっくり移動される。反応で生成した硫酸加里は硫酸加里排出口から炉外に排出される。反応で生成した塩化水素 (HCl) は反応室の頂部側面から導出され、ガス冷却器 (8) で冷却してから直列している 3 台のガス洗滌吸収塔 (9、10、11) で洗滌・吸収され、31～35%塩酸として回収される。

マンハイム炉から排出された硫酸加里は冷却器 (5) で冷却し、破碎機 (6) で粉碎してから篩 (7) を通して製品とする。なお、製品に微量の未反応  $\text{KHSO}_4$  と硫酸が残存することがあり、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) または生石灰 ( $\text{CaO}$ ) の粉末を添加して中和する必要がある。

硫酸加里 1 トンを生産するには、塩化加里 0.85 トン、98%硫酸 0.57 トン、生石灰（中和剤）20kg、重油（燃料）75kg、水（冷却と塩化水素吸収）45 トン、電気 60kWh とされている。

### 3. 長所と短所

硫酸分解法の長所は、技術が成熟して、製品の品質が非常に良い。生産量が安定する。

短所は、反応温度が高く、塩化水素が発生するため、設備の腐食が激しく、大体 10～18

ヶ月おきにマンハイム炉を解体して、内部の耐熱耐酸煉瓦を交換する必要があり、メンテナンス費用が掛かる。熱エネルギー消費量が多く、塩化水素の漏れによる環境汚染の危険性が高い。副産品塩酸の処理がネック等である。

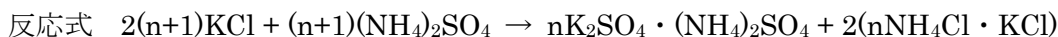
## 二、複分解法

複分解法は硫酸、硫酸ナトリウムや硫酸カルシウムのような硫酸塩類を利用して、塩化加里と反応させ、硫酸加里と塩化物を生成する方法である。原料硫酸塩類は、主に硫酸、芒硝、石膏を利用する。但し、生産コストや製品品質に制限があり、この方法で生産した硫酸加里は10%未満である。

### 1. 硫酸と塩化加里の複分解法

#### 1-1. 原理

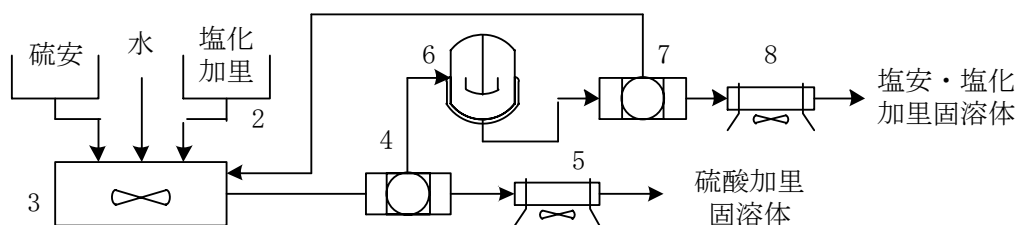
$\text{NH}_4^+$ と $\text{K}^+$ イオンの半径が非常に近似しているため、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の水溶液から $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ および $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{KCl}$ の連続固溶体を形成することができる。溶液中の各イオン濃度と結晶条件を上手く制御すれば、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  90%以上の $n\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固溶体結晶を析出することができる。



析出した $n\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固溶体が回収すれば、硫酸加里になる。

#### 1-2. 生産工程

生産工程の概略は図3に示す。



1. 硫酸貯槽、 2. 塩化加里貯槽、 3. 転化槽、 4. 遠心分離機Ⅰ、 5. 乾燥機Ⅰ、  
6. 蒸発結晶缶、 7. 遠心分離機Ⅱ、 8. 乾燥機Ⅱ

図3. 硫酸と塩化加里の複分解法の実産工程概略図

硫酸または硫酸液、塩化加里をそれぞれ計量してから転化槽(3)に投入し、遠心分離機Ⅱ(7)から戻した母液と水を添加して溶解させる。反応条件を制御して、硫酸加里と硫酸の固溶体を析出させる。反応スラリーを遠心分離機Ⅰ(4)で遠心分離し、硫酸加里と硫酸の固溶体を得て、乾燥機Ⅰ(5)で乾燥して製品にする。

遠心分離機Ⅰ(4)から分離した母液は蒸発結晶缶(6)に移し、加熱蒸発して、塩安と塩化加里の固溶体を析出させる。スラリーを遠心分離機Ⅱ(7)で遠心分離して、乾燥機Ⅱ

(8) で乾燥して、塩安と塩化加里固溶体を得る。遠心分離した母液は転化槽 (3) に戻して、循環利用する。

硫酸と塩化加里の比率および反応液の温度、濃度を上手く制御すれば、最大  $7\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の固溶体結晶を得ることができる。製品の  $\text{K}_2\text{O} > 45.0\%$ 、 $\text{N} 2\sim 3\%$ 、 $\text{Cl} < 2.5\%$  となり、農業級硫酸加里に必要な品質を満たすことができる。また、副産物の塩安と塩化加里固溶体は  $\text{N} 17.0\%$ 、 $\text{K}_2\text{O} 17.0\%$  を含んでいて、化成肥料として利用できる。

硫酸加里 1 トンを生産するには、塩化加里 0.94 トン、硫酸 0.85 トン、蒸気 2.5 トン、電力 100kWh を消耗し、塩安と塩化加里の固溶体 0.79 トンを副産する。

### 1-3. 長所と短所

硫酸と塩化加里の複分解法の長所は、設備が簡単、腐食が少なく、初期投資が節約することができる。原料硫酸は鉄鋼、カプロラクタム、発電所脱硫で副生した硫酸液をそのまま使用できる。排水・排ガスもなく、環境汚染の恐れが少ない。

短所は、硫酸がもともと肥料であるため、わざわざ塩化加里と反応させるのはもったいない。複塩分解が不完全で、カリウムの転化率が低い。技術が未熟で、製品品質の安定が難しい。得た硫酸加里の純度が低く、肥料しか使えない。

## 2. 硫酸ナトリウム (芒硝) と塩化加里の複分解法

### 2-1. 原理

硫酸ナトリウム (芒硝) と塩化加里を常温 (25℃) で溶解させ、溶液中の  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  イオンの 4 元体系が下記の転化反応を起さる。



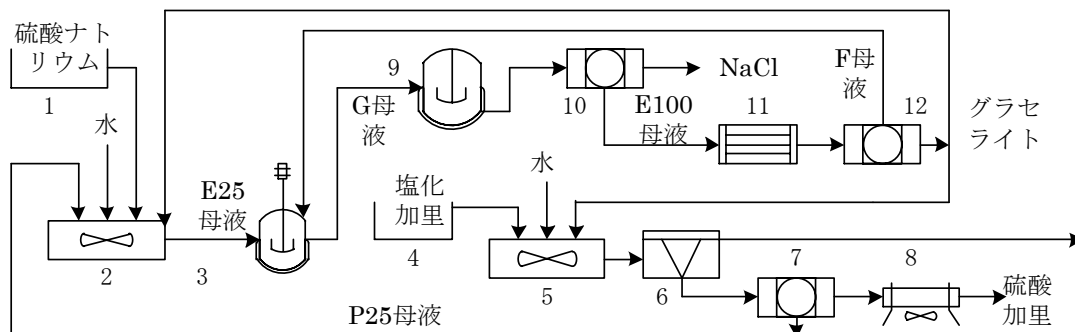
この反応は可逆性反応であるが、反応液を蒸発濃縮により、生成した  $\text{K}_2\text{SO}_4$  と未反応の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl}$  は 100℃における溶解度が高いため、反応液に溶けたままであるが、 $\text{NaCl}$  だけが結晶として析出する。 $\text{NaCl}$  の析出により、反応が  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  の生成側に傾ける。反応液から析出した  $\text{NaCl}$  結晶を除去して、20~25℃に冷却すれば、今度は  $\text{K}_2\text{SO}_4$  が過飽和となり、結晶として析出する。

### 2-2. 生産工程

生産効率と硫酸加里の回収率を高めるため、複分解は 2 ステップに分けて行う。まず、第 1 ステップは硫酸ナトリウムからグラセライト ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  の複塩) と塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ ) を生成させて、 $\text{NaCl}$  を除去する。第 2 ステップはグラセライトと塩化加里を反応させ、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  を析出させる。その工程概略は図 4 に示す。

第 1 ステップは、下記の工程から構成される。まず、硫酸ナトリウムを計量してから転化反応槽 I (2) に投入し、濃縮沈降装置 (6) と遠心分離機 I (7) から戻した P25 母液および水を添加して溶解させる。転化反応槽 I の反応条件を調節するために、遠心分離機 III

(12) から一部のグラセライトを戻して、追加することもある。転化反応槽 I の温度を 25°C に設定して、 $K_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaCl$  を含む E25 母液を生成する。



1. 硫酸ナトリウム貯槽、2. 転化反応槽 I、3. 混合槽、4. 塩化加里貯槽、5. 転化反応槽 II、6. 濃縮沈降装置、7. 遠心分離機 I、8. 乾燥機、9. 真空蒸発缶、10. 遠心分離機 II、11. 冷却器、12. 遠心分離機 III

図 4. 硫酸ナトリウムと塩化加里の複分解法の工程概略図

生成した E25 母液を混合槽に送り、遠心分離機 III (12) から戻した F 母液と混合してから G 母液として真空蒸発缶 (9) に送る。なお、F 母液はグラセライトを析出させた後の  $K_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaCl$  の混合溶液である。

G 母液は真空蒸発缶 (9) に於いて 100°C で真空蒸発され、濃縮していく。温度が  $K_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaCl$  の溶解度に及ぼす影響が異なるため、 $NaCl$  だけが結晶として析出する。析出した  $NaCl$  を遠心分離機 II (10) で分離・除去する。

遠心分離機 II (10) から分離した E100 母液は冷却器 (11) で 25°C に冷却され、グラセライト ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ) を析出させる。遠心分離機 III (12) でグラセライトと F 母液を分離する。グラセライトは転化反応槽 II (5) に送り、硫酸加里の合成に供するが、一部を硫酸ナトリウムの転化反応条件を調節するために転化反応槽 I (2) 戻す。F 母液は混合槽 (3) に戻して、循環利用する。

第 2 ステップは、下記の工程から構成される。転化反応槽 II (5) に塩化加里と遠心分離機 III (12) から送ってきたグラセライト中の  $Na_2SO_4$  と反応して、 $K_2SO_4$  を生成し、結晶として析出する。反応スラリーを濃縮沈降装置 (6) に  $K_2SO_4$  を沈降させ、遠心分離機 I (7) で分離して、乾燥機 (8) で乾燥して製品にする。濃縮沈降装置 (6) と遠心分離装置 I (7) から出た P25 母液は未反応塩化加里を多量含み、転化槽 I (2) に戻して、循環利用する。

上述の硫酸と塩化加里の複分解法と異なり、硫酸ナトリウムと塩化加里の複分解法は反応に 2 ステップを採用して、 $NaCl$  を事前に除去したため、得た硫酸加里は  $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$  の固溶体ではなく、 $K_2SO_4$  の結晶である。製品の  $K_2O > 50.0\%$ 、 $Na$  1~2%、 $Cl < 1.0\%$  である。副生物の  $NaCl$  は工業原料として利用できる。

硫酸加里 1 トンを生産するには、塩化加里 0.86 トン、硫酸ナトリウム 0.82 トン、水 80 トン、蒸気 2 トン、電力 80kWh を消費し、塩化ナトリウム 0.68 トンを副産する。

### 2-3. 長所と短所

硫酸ナトリウムと塩化加里の複分解法の長所は、設備が簡単、腐食が少なく、初期投資が節約することができる。原料硫酸ナトリウムは廉価で、排水・排ガスがなく、環境汚染の恐れが少ない。

短所は、循環する母液の量が多く、原料に含まれる Mg、Ca 等が転化率に影響し、異物の多い原料では、カリウムの転化率が 70%しかない。技術が未熟で、製品品質の安定が難しい。

### 3. 石膏（硫酸カルシウム）と塩化加里の複分解法

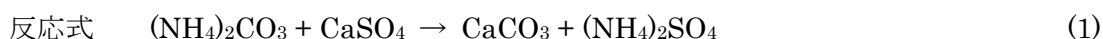
石膏（硫酸カルシウム、CaSO<sub>4</sub>）は湿式りん酸の生産やボイラー脱硫の副産物として大量に廃棄され、その処理が非常に困っている。一方、石膏に含んでいる硫酸イオンを利用して、塩化加里と反応させ、硫酸加里を生成する研究がある。

石膏は水溶性が非常に低いため、上記の硫酸や芒硝のようにそのまま水に溶かして反応させることは無理である。石膏を可溶性処理にしてから塩化加里と反応する複分解法は間接法と直接法がある。

#### 3-1. 間接法

##### 3-1-1. 原理

まず、炭酸アンモニア ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を使って、石膏と反応させ、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) と硫酸 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) に転換する。炭酸カルシウムは溶解性が非常に低いため、沈殿として除去する。残った硫酸液に塩化加里を添加して、複分解を行い、硫酸加里を生成する。



析出した nK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 固溶体が回収すれば、硫酸加里になる。

##### 3-1-2. 生産工程

ドイツ Chemieanlagenbau Stassfurt 社が開発した石膏と塩化加里の間接副分解法の実験工程概要は図 5 に示す。

原料は湿式りん酸の生産に排出した副産りん石膏を使用する。石膏転換槽に炭酸アンモニア溶液とりん石膏を室温で反応させる。生成した炭酸カルシウムが沈殿して、硫酸だけが反応液に存在する。ろ過機で炭酸カルシウムを分離して、少量の水で洗滌してから廃棄する。洗滌液は硫酸液と合わせて、塩化加里転化槽に送り、複分解に供する。

塩化加里転化槽に塩化加里を添加して、室温で硫酸と反応させる。その後の流れは上記に記載する「硫酸と塩化加里の複分解法」を参照ください。

副産した硫酸と塩化加里の固溶体を肥料として利用することができるが、アンモニアを回収して循環利用する場合は、次のような工程を追加する。

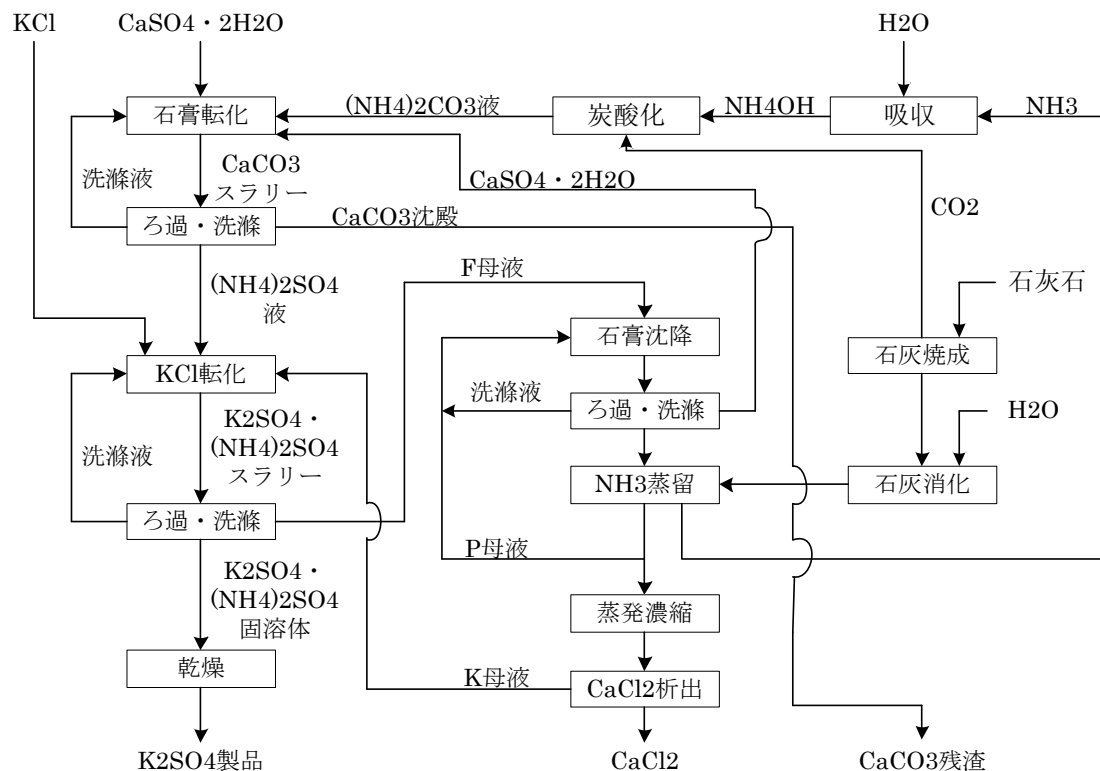


図 5. 石膏と塩化加里の複分解法（間接法）工程概略図

$K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$  固溶体を分離した F 母液は  $NH_4Cl$ 、 $(NH_4)_2SO_4$  と未反応の  $KCl$  を含む。 $NH_3$  蒸留回収後の P 母液 ( $CaCl_2$ 、 $KCl$ 、 $CaSO_4$  を含む) 一部を加えて、 $(NH_4)_2SO_4$  を  $NH_4Cl$  に転換させる。生成した  $CaSO_4$  を沈殿させ、ろ過分離して再利用する。ろ過洗滌後の母液に消石灰を添加して、 $Ca(OH)_2$  が  $NH_4Cl$  と反応して、 $CaCl$  と  $NH_3$  を生成する。



生成した  $NH_3$  が熱によりガス化して揮発し、水で冷却凝集して安水として回収する。回収した安水は石灰焼成工程に発生した二酸化炭素と反応して、 $(NH_4)_2CO_3$  (炭酸アンモニウム) 溶液を生成し、石膏転換工程に供する。残った P 母液は蒸発濃縮して、 $CaCl_2$  を析出させ、除去する。残った K 母液は  $KCl$  転換工程に戻して、未反応の  $KCl$  を再利用する。

石膏転換工程に生成した  $CaCO_3$  残渣を高温で焼き、生石灰にして、再利用することもできる。

### 3-2. 直接法

#### 3-2-1. 原理

石膏は純水にはほとんど溶けないが、多量の塩化加里を存在する溶液には、一部が塩化加里と反応して、 $K_2SO_4$  を生成する。





この反応は高濃度の NH<sub>3</sub> 溶液に行うと、生成した K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の溶解度が急激に低下し、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・CaSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O 複塩（加里石膏）の固溶体として沈殿し、反応が K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生成する側へ傾ける。

沈殿した K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・CaSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O 複塩をろ過分離して、再び少量の水で K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> だけを溶解し、ろ過分離してから蒸発濃縮して、結晶として析出させ、乾燥して製品にする。残った CaSO<sub>4</sub> 沈殿は石膏として再利用する。

### 3-2-2. 生産工程

Fernandez Lozano 氏等が実験室の試験結果により、図 6 の生産工程を提示した。

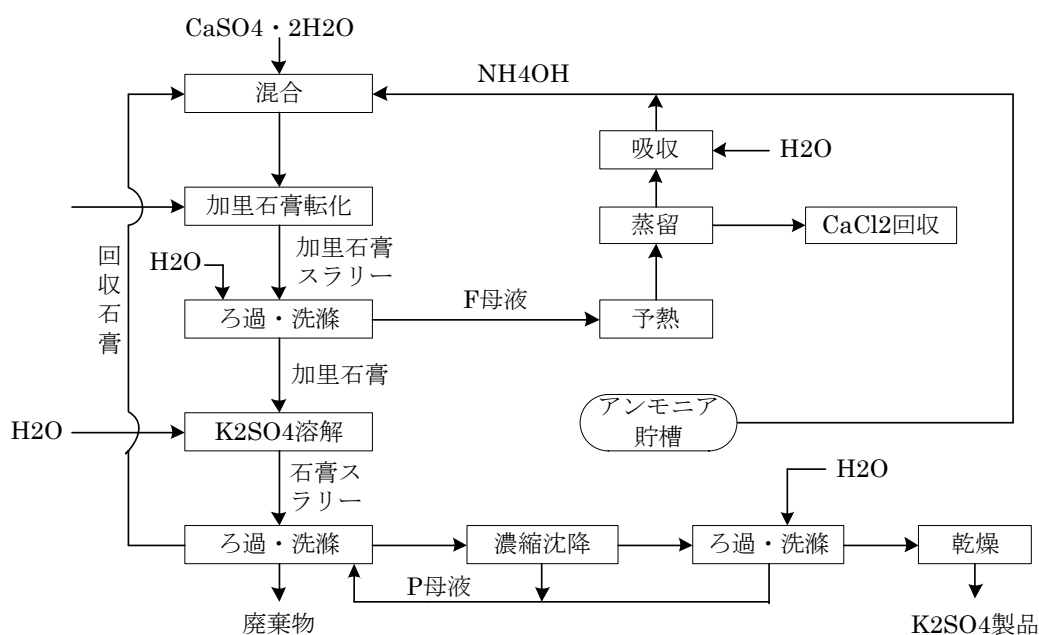


図 6. 石膏と塩化加里的複分解法（直接法）工程概略図

石膏と塩化加里を混合してから濃いアンモニア溶液（NH<sub>3</sub>>40%）に投入し、攪拌して反応させる。生成したスラリーをろ過して、得た沈殿物は加里石膏複塩(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・CaSO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O)である。分離した F 母液を加熱蒸留して NH<sub>3</sub> を回収し、再利用する。

加里石膏複塩に少量の水を添加して、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を溶かす。CaSO<sub>4</sub> は溶解度が非常に低いため、溶解しない。反応スラリーをろ過分離して、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液を得る。残った CaSO<sub>4</sub> を原料として再利用する。

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液を蒸発濃縮して、結晶として析出させ、遠心分離して、乾燥を経て製品にする。

実験データによれば、反応液中の NH<sub>3</sub> 濃度が 36%以上に設定すれば、加里石膏複塩が生成し、沈殿してくる。NH<sub>3</sub> 濃度が 40%の条件に於いては、1 時間攪拌反応した後、KCl から K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> への転換率が 96%に達することが確認された。

### 3-3. 長所と短所

石膏と塩化加里の複分解法は、まだ研究開発中で、生産実績がない。ただし、りん石膏などの副産石膏に異物が多く、投入した原料塩化加里の硫酸加里への転化と回収率に大きな影響を与えて、製品の品質も良くないと言われる。

### 三、 塩湖鹹水（かんすい）を原料とする生産法

一部の塩湖はその鹹水に硫酸塩鉱物、特に硫酸マグネシウムが多量含んでいる。例えば、アメリカ Great salt lake は鹹水に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) が  $25\text{g/kg}$  があり、ほとんど硫酸マグネシウムとして存在する。また、中国ロブノール (Lop Nor、中国名羅布泊) 鹹水中の硫酸イオン含有量がさらに高く、 $33\text{g/kg}$  も達し、塩素イオンの含有量  $49\text{g/kg}$  から見ても非常に高い数値である。

塩湖鹹水を蒸発濃縮して、塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ ) を析出させ、回収した後の鹹水に多量の硫酸塩類と塩化物が残っている。それをさらに蒸発濃縮し続けると、エプソム塩 (Epsomite、 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、ラングバイナイト (Langbeinite、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ )、カイニット (Kainite、 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) の順で析出し、廃鹹水に  $\text{MgCl}$  が残る。これらの硫酸塩物を回収して、原料として硫酸加里を生産することができる。

塩湖鹹水を濃縮池（塩田）に導入して、太陽熱と熱風による蒸発濃縮過程に於いて、各種塩化物や硫酸塩物の析出順序、析出した硫酸塩物を原料として加里肥料の生産方法と製品種類を図 7 に示す。

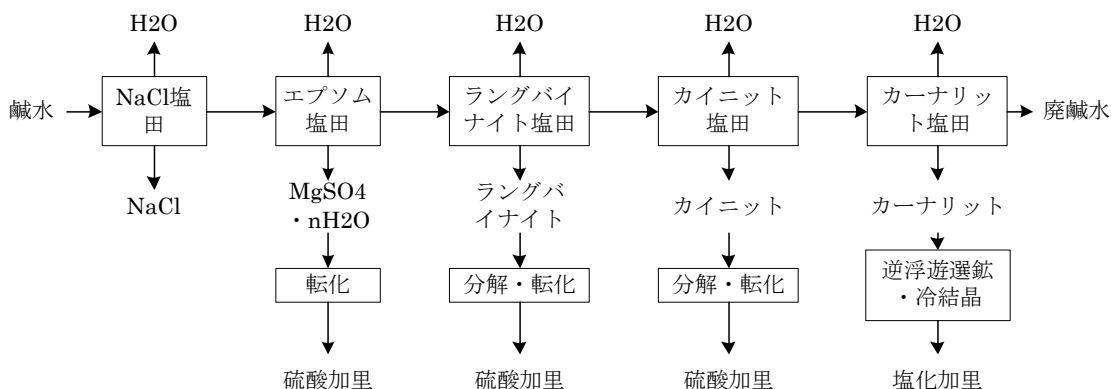


図 7. 塩湖鹹水の蒸発濃縮過程に析出した鉱物の順序と加里肥料の生産

鹹水が蒸発濃縮過程に析出したラングバイナイトやカイニットはそのままでも加里苦土肥料として使用することができるが、輸送費用の節約及び適用範囲を考慮して、原料として硫酸加里を生産することが多い。

塩湖鹹水から塩化加里を生産する過程に出た副産物を原料として、生産工程には強酸や強アルカリ、高温加熱を必要しないで、廃液を塩湖に廃棄することができるため、生産コストが抑えられる特徴がある。現在硫酸加里の 20% 以上は塩湖鹹水を原料として作られた

ものである。

以下はエプソム塩、ラングバイナイトとカイニットを原料とする硫酸加里の生産方法をそれぞれ紹介する。

## 1. エプソム塩から硫酸加里を生産する方法

エプソム塩は鹹水から析出した硫酸マグネシウム水和物の総称である。通常、7水塩が一番多く見られるが、析出温度が48.3～68℃の場合は、6水塩として析出し、68℃を超えた場合は1水塩（キーゼル石とも呼ばれる）として析出する。7水塩、6水塩、1水塩とも硫酸加里の原料として利用できる。

エプソム塩から硫酸加里を生産する方法は、硫酸マグネシウムを塩化加里に転化させるいわゆる複分解法を利用する。

### 1-1. 原理

エプソム塩（硫酸マグネシウム）と塩化加里を常温（25℃）で溶解させ、溶液中の  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$  イオンの4元体系が下記の反応を起さる。



この反応は可逆性反応であるが、生成した  $K_2SO_4$  を沈殿させ、分離することにより、反応が  $K_2SO_4 + MgCl_2$  側に傾ける。

### 1-2. 生産工程

カリウムの転化率を上げるため、通常、エプソム塩から硫酸加里を生成する複分解工程は2ステップに分けて行う。その工程概略は図8に示す。

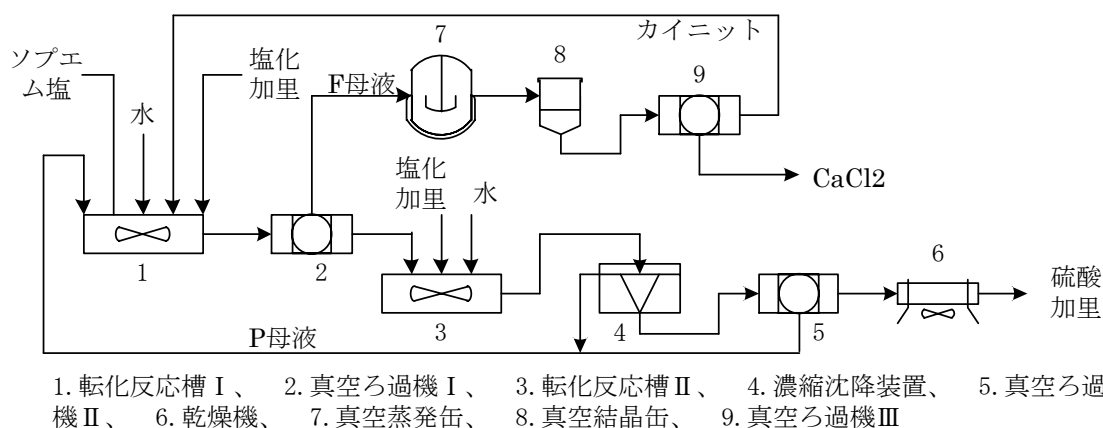


図 8. エプソム塩と塩化加里の複分解工程概略図

第1ステップは、 $MgSO_4 \cdot nH_2O$  と  $KCl$  を転化反応槽 I (1) に投入して、濃縮沈降装置 (5) と真空ろ過機 II (5) から戻ってきた P 母液と混合して、20～30℃の常温に強く攪拌

し反応させ、シェーニット ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) が析出する。なお、 $35^\circ\text{C}$ 以上の環境で反応した場合は、シェーニットではなく、カイニット ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) が析出する。

反応スラリーを真空ろ過機 I (2) でろ過分離して、得たシェーニットまたはカイニットを転化反応槽 II (3) に送り、計量した  $\text{KCl}$  と水を添加して、溶解させ、 $20\sim 30^\circ\text{C}$ の常温に強く攪拌し反応させる。 $\text{MgSO}_4$ が  $\text{KCl}$  と転化反応が起き、生成した  $\text{K}_2\text{SO}_4$  が結晶として析出する。反応スラリーを濃縮沈降装置 (4) に移し、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ を沈殿させ、ろ過分離して、得た  $\text{K}_2\text{SO}_4$ を乾燥して製品にする。

濃縮沈降装置 (4) の上澄みと真空ろ過機 II (5) から分離した P 母液は未反応の  $\text{KCl}$  と  $\text{MgSO}_4$  および少量の  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を含んであり、転化反応槽 I (1) に戻して、再利用する。

一方、真空ろ過機 I (2) から分離した F 母液は真空蒸発缶 (7) に送り、蒸発濃縮を行う。濃縮した F 母液を真空結晶缶 (8) に移して、冷却すれば、カイニット ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) が結晶として析出する。カイニットをろ過分離して、転化反応槽 I (1) に戻し、再利用する。分離した母液は  $\text{MgCl}_2$  が主成分なので、 $\text{MgCl}$  に精製するか塩湖に廃棄する。

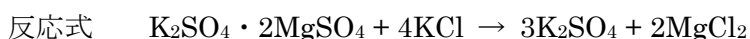
## 2. ラングバイナイトから硫酸加里を生産する方法

ラングバイナイト (Langbeinite、 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ ) から硫酸加里を生産する方法は分解転化法と焙焼法の二つがある。

### 2-1. 分解転化法

#### 2-1-1. 原理

ラングバイナイト ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ ) は硫酸加里と硫酸マグネシウムの複塩である。溶解して  $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $2\text{MgSO}_4$  に分離してから  $\text{MgSO}_4$  を塩化加里と反応させ、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $\text{MgCl}_2$  に転化する。



この反応は可逆性反応であるが、生成した  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を沈殿させ、分離することにより、反応が  $3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgCl}_2$  側に傾ける。

#### 2-1-2. 生産工程

ラングバイナイトから硫酸加里を生産する分解転化法の工程概略は図 8 に示す。

まず、塩田から回収したラングバイナイトを少量の水で洗滌し、混入している  $\text{NaCl}$  を溶かして除去する。精製したラングバイナイトを転化反応槽 I (1) に投入し、少量の塩化加里と水を添加し、真空結晶缶 (6) から生成したカイニットも追加して、 $20\sim 30^\circ\text{C}$ の常温に強く攪拌し反応させる。ラングバイナイト中の  $\text{MgSO}_4$  が  $\text{KCl}$  と転化反応が起き、反応液中の  $\text{K}_2\text{SO}_4$  濃度が上昇し、結晶として析出する。反応スラリーを濃縮沈降装置 (2) に移し、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  を沈殿させ、ろ過分離して、得た  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を乾燥して製品にする。

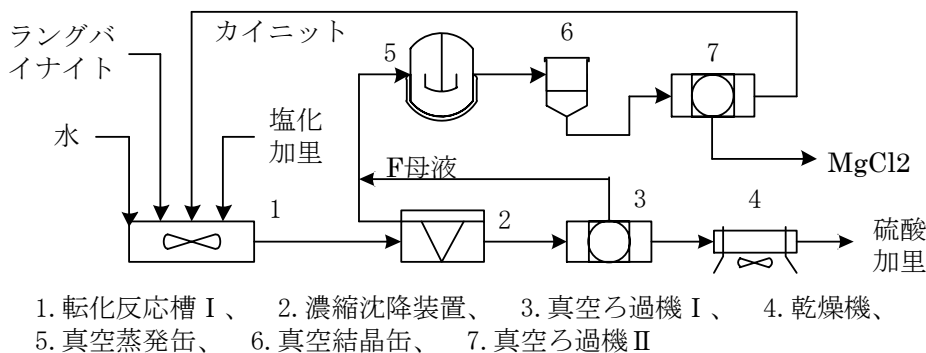


図 8. ラングバイナイトから硫酸加里を生産する分解転化法工程概略図

濃縮沈降装置 (2) の上澄みと真空ろ過機 (3) から分離した F 母液は  $MgCl_2$  と未反応の  $MgSO_4$ 、 $KCl$  から構成した溶液で、真空蒸発缶 (5) で蒸発濃縮してから真空結晶缶 (6) に移し、冷却して、未反応の  $KCl$  と  $MgSO_4$  をカイニット ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ) として析出させ、ろ過分離して転化反応槽 I (1) に戻して再利用する。分離した母液はほとんど  $MgCl_2$  であるため、 $MgCl$  に精製するか塩湖に廃棄する。

### 2-1-3. 長所と短所

分解転化法の長所は、常温で行うため、生産コストが安く、得た硫酸加里の純度が高く、品質が良い。

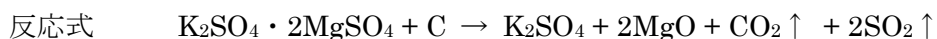
短所は、ラングバイナイトからカリウムの回収率が低く、一部の  $K_2SO_4$  が母液に残り、廃棄される。

現在、この方法は主流である。

## 2-2. 焙焼法

### 2-2-1. 原理

ラングバイナイトは遊離炭素 (C) が存在する場合に  $800^\circ C$  以上に加熱すると、分解して  $MgSO_4$  が  $MgO$  に還元される。



生成した  $MgO$  が水に溶けないため、反応後の固形物を水で溶解処理して、スラリーをろ過し、不溶の  $MgO$  を除去できる。ろ液を蒸発濃縮し、冷却して  $K_2SO_4$  が結晶として析出する。

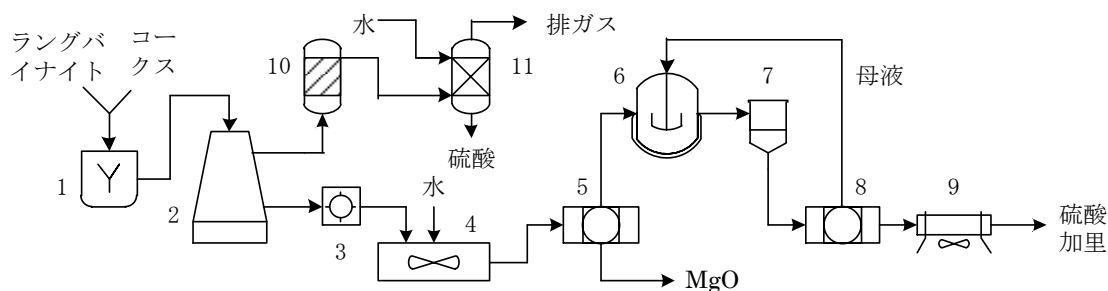
### 2-2-2. 生産工程

焙焼法の実験工程概略は図 9 に示す。

ラングバイナイトを少量の水で洗滌し、混入している  $NaCl$  を溶かして除去する。精製したラングバイナイトはコークスと 92 : 8 の比率で混合してからシャフトキルン (2) に投入

し、800～900℃の還元環境で約4時間焙焼する。発生したガスは酸化塔（10）を通して触媒の作用により中のSO<sub>2</sub>が酸化され、三酸化硫黄（SO<sub>3</sub>）となる。洗滌吸収塔を通して、水でSO<sub>3</sub>を吸収して硫酸として回収する。

焼結した生成物を粉砕機（3）で粉砕して溶解槽（4）に移し、熱水を添加して、90～100℃でK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を溶解する。溶解後のスラリーを真空ろ過機Ⅰ（5）でろ過分離して、不溶のMgOを除去する。ろ液を真空蒸発缶（6）で加熱濃縮してから真空結晶缶（7）に送り、冷却して、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を析出させる。真空ろ過して、得たK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>結晶を乾燥して製品にする。真空ろ過機Ⅱ（8）から分離して母液は真空蒸発缶（6）に戻して、再度蒸発濃縮に供する。



1. 混合機、2. シャフトキルン、3. 粉砕機、4. 溶解槽、5. 真空ろ過機Ⅰ、6. 真空蒸発缶、7. 真空結晶缶、7. 真空ろ過機Ⅱ、9. 乾燥機、10. 酸化塔、11. 吸収塔

図9. ラングバイナイトから硫酸加里を生産する焙焼法工程概略図

### 2-2-3. 長所と短所

焙焼法の長所は、工程が単純であり、副産したMgOが利用できる。

短所は、設備等の初期投資が嵩む。エネルギー消費量が多く、生産コストが高い。SO<sub>2</sub>ガスが発生し、環境汚染の恐れがある。

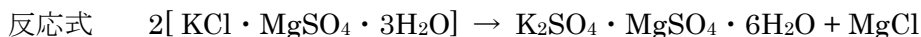
焙焼法は、試験用のパイロット工場があるが、普及には至っていない。

## 3. カイニットから硫酸加里を生産する方法

カイニット（Kainite、KCl・MgSO<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>O）は塩化加里と硫酸マグネシウムの複塩である。硫酸加里を生産するには転化法が常用される。

### 3-1. 原理

水で溶解したカイニットがKClとMgSO<sub>4</sub>に分解し、溶液中のK<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>イオンが一定温度（25℃）において、ラングバイナイトに転化することができる。



生成したラングバイナイトが上記2に記載している「ラングバイナイトから硫酸加里を生産する方法」によりさらに分解転化して硫酸加里を生成する。

### 3-2. 生産工程

カイニットだけを原料とする場合は、カイニットを溶解槽に投入し、計量した水を添加

して、溶解させる。25℃に於いて生成したラングバイナイトが結晶として析出する。ろ過分離して硫酸加里の原料とする。母液は  $\text{MgCl}$  が主体なので、そのまま廃棄することが多い。

一方、上記 2-1 に記載する分解転化法でラングバイナイトから硫酸加里を生産する工程に於いて、カイニットはラングバイナイトと一緒に転化反応槽に投入し、塩化加里を添加して、溶解してから硫酸加里を直接生産することもできる。