

## 硝酸加里

硝酸加里 ( $\text{KNO}_3$ ) は硝酸のカリウム塩であり、古くから黒色火薬の原料として軍事や花火に供してきた。また、硝酸加里は肥料としても硝酸性窒素 13%、水溶性加里 44%を有し、完全水溶性で、施用後残留分がない良質なもので、溶液栽培や葉面散布用に次第に普及してきた。

自然界には窒素有機化合物はアルカリ性環境に於いて細菌の分解作用と複雑な化学反応により分解され、天然の硝酸加里を形成することがある。特に気候温暖なインド、中国南部、メキシコ等の地域では、雨季直後の暑い乾季に土で作った古い家屋の壁に粉状の硝酸加里が析出して付着することがよく見られる。一方、チリや中国新疆など乾燥地域には硝酸加里を含むいわゆるチリ硝石の加里鉱脈があり、古くから採掘、利用されてきた。

現在、工業上には主に塩化カリウム（塩加）または硫酸カリウム（硫加）を原料として硝酸ナトリウム、硝酸カルシウムなどの硝酸塩と反応して硝酸加里を合成するいわゆる転化法を使用する。転化法は原料の種類により、硝酸ナトリウム—塩化カリウム転化法、硝酸アンモニウム—塩化カリウム転化法、硝酸カルシウム—塩化カリウム転化法、硫酸カリウム—硝酸カルシウム転化法に分けられる。

また、20 世紀 60 年代から硝酸を使って、塩化カリウムを分解する分解法と塩化カリウム—硝酸イオン交換法も開発され、普及してきた。古くから利用してきた細菌法も最後に簡単に紹介する。

硝酸加里はその溶解度が温度に強く依存する性質がある（図 1）。合成の過程に於いて、この性質を利用して、冷却により硝酸加里の結晶を析出させ、遠心分離する手法がよく使われる。

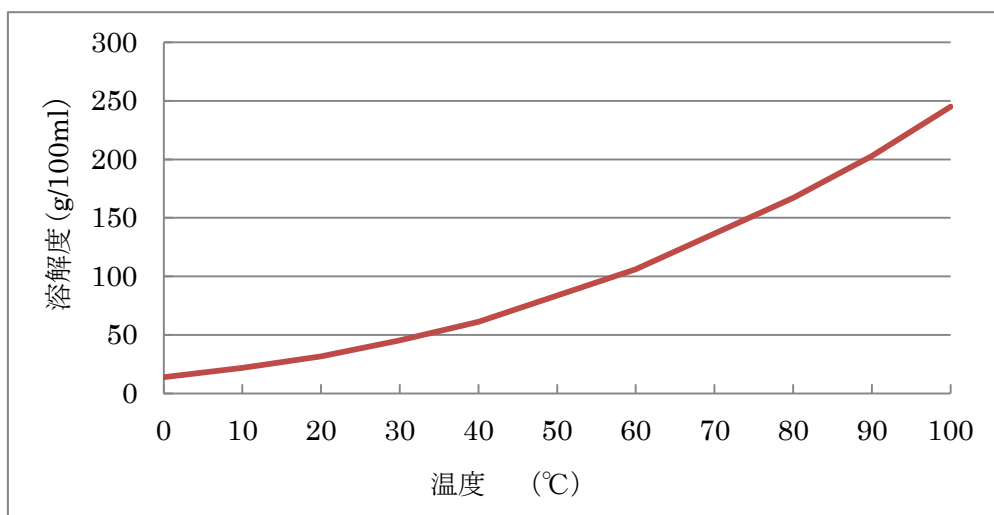


図 1. 温度が硝酸加里の溶解度に及ぼす影響

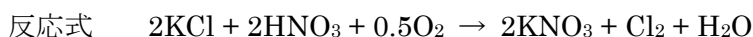
以下は硝酸加里の合成方法について紹介する。

## 一、硝酸—塩化カリウム分解法

硝酸を使って塩化カリウムを分解して硝酸加里を合成するいわゆる分解法は19世紀末にすでに実験室で成功したが、設備とコストの関係で20世紀60年代になってようやく実用されてきた。分解法は分解工程の加熱有無により高温蒸留法と低温抽出法に大別される。

### 1. 高温蒸留法

これはアメリカ Southwest Potash 社が開発した技術で、1963年11月にミシガン州 Vicksburg に5万トン/年の硝酸加里工場を建設し、工業生産を開始した。



その生産工程の概略は図2に示す。

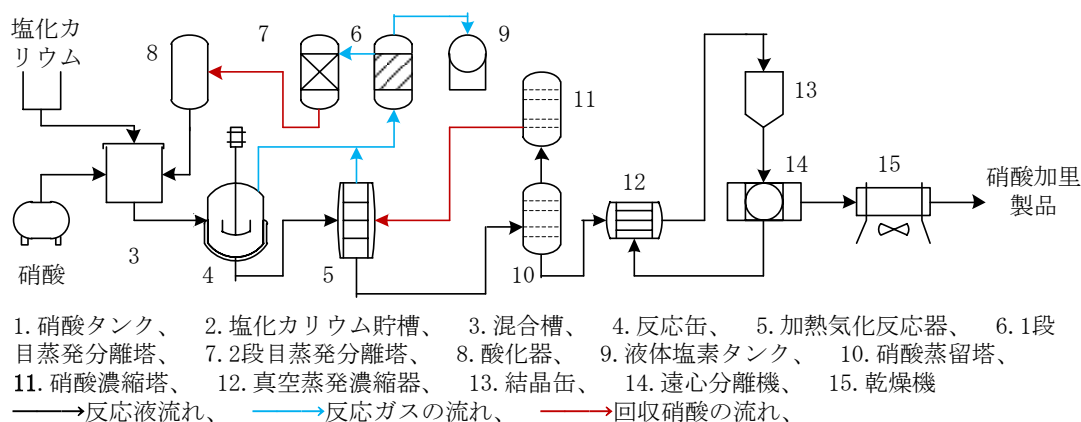


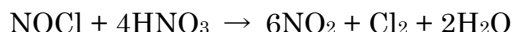
図2. 高温蒸留法による硝酸加里生産工程概略図

原料塩化カリウムと硝酸 ( $\text{HNO}_3$  65%) を混合槽 (3) に投入して混合しスラリーにする。混合槽で反応を起こすことを防ぐために、硝酸は予め  $10^\circ\text{C}$  以下に予冷する。混合した原料スラリーを反応缶 (4) に送り、蒸気で  $75^\circ\text{C}$  に加熱し、 $0.17\text{MPa}$  に加圧して、下記の反応を起こす。



反応で生成した  $\text{Cl}_2$  はガス態として排出され、一段目蒸留分離塔 (6) に送る。

生成した反応液は加熱気化反応器 (5) に送り、硝酸濃縮塔 (11) から来た熱硝酸を添加して、高温蒸気で  $150^\circ\text{C}$  までに加熱し、 $\text{NOCl}$  を完全に  $\text{Cl}_2$  と  $\text{NO}_2$  に分解し、残存の  $\text{Cl}_2$  も揮発してガスとして1段目蒸留分離塔 (6) に送る。



蒸発分離塔は2台で連結する。反応で生成した  $\text{Cl}_2$  と  $\text{NO}_2$  ガスはここで分離して、 $\text{Cl}_2$  ガスは1段目分離塔 (6) 頂部から排出し、冷却凝集して液体塩素タンク (9) に送る。一方、 $\text{NO}_2$  ガスは2段目蒸発分離塔 (7) の底部から排出して、酸化器 (8) に送り、空気で酸化して  $\text{HNO}_3$  濃度65%の硝酸を生成し、混合槽 (3) に戻し、再利用する。

加熱気化反応器 (5) から出た反応液は硝酸加里と少量の硝酸の混合物である。硝酸蒸留

塔 (10) に送り、そこで硝酸が蒸発され、硝酸濃縮塔 (11) に送り、さらに HNO<sub>3</sub> 濃度 81% 以上に濃縮され、加熱気化反応器 (5) に戻され、再利用する。

硝酸蒸留塔 (10) の底部から排出した反応液は硝酸加里液である。真空蒸発濃縮器 (12) にさらに濃縮して、冷却結晶缶 (13) で冷却し、硝酸加里を結晶として析出させる。遠心分離機 (14) で硝酸加里の結晶を分離して、乾燥して製品となる。

高温蒸留法は設備投資が多く、エネルギー消費量も多く、反応で生成した Cl<sub>2</sub> が強い腐食性と反応性を有し、設備の防食が必要で、生産コストが嵩むため、ほとんど普及されていない。

## 2. 溶媒抽出法

これはイスラエル鉱業研究所が開発した技術で、イスラエル Haifa Group が 1969 年に 10 万トン/年の工場を完成したのを皮切りに実用してきた。



有機溶媒を使って反応で生成した HCl (塩酸) を抽出し、残りの硝酸加里は濃縮を経て結晶として析出し、乾燥して製品となる。

抽出に使用する有機溶媒は水に不溶の炭素 5 個を有するペンチルアルコール (pentyl alcohol、ペンタノール) 類である。その生産工程の概略は図 3 に示す。

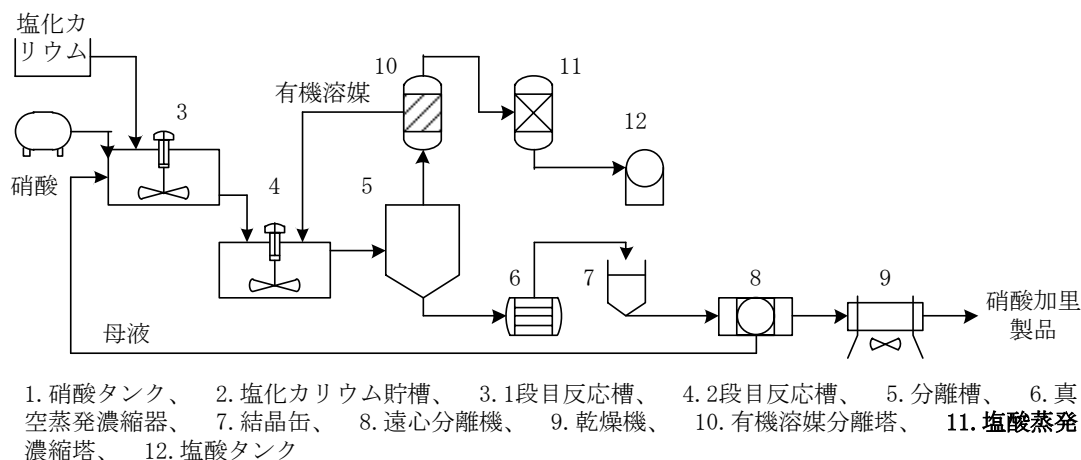


図 3. 溶媒抽出法生産工程概略図

冷却した硝酸 (HNO<sub>3</sub> 60~70%) と塩化カリウムを化学当量計算値でそれぞれ 1 段目反応槽 (3) に投入し混合させ、同時に遠心分離機 (8) から戻す母液も加えて 10~15℃ の低温で反応させる。反応で生成した反応液は 2 段目反応槽 (4) に移し、有機溶媒を添加して、温度を上げ、反応を加速させる。反応で生成した硝酸加里は水相に集積して、HCl と未反応の微量硝酸は有機相に移動する。塩化カリウムと硝酸との反応は可逆反応であるが、有機相の存在により硝酸加里の生成方向に傾く。

反応を終了した反応液を分離槽 (5) に送り、静置して水相と有機相を分離するのを待つてそれぞれ取出す。水相は真空蒸発濃縮器 (6) に送り、濃縮してから結晶缶 (7) に入れ、冷却して、硝酸加里の結晶を析出させる。遠心分離して、得た結晶を乾燥機 (9) で加熱乾燥して製品とする。遠心分離機 (8) から分離した母液は未析出の硝酸加里と未反応の塩化加里であり、1 段目反応槽 (3) に戻す。

有機相には HCl と微量の硝酸を含んでいるが、HCl と硝酸の溶媒に於ける分配係数が大きく異なり、その違いを利用して、有機溶媒分離塔 (10) に於いて逆流式液-液抽出法を使い、HCl だけを抽出して、蒸発濃縮して HCl 濃度約 22% の塩酸を得る。有機溶媒と未反応の硝酸は再び 2 段目反応槽 (4) に戻して、反応生成物の分離抽出に供する。

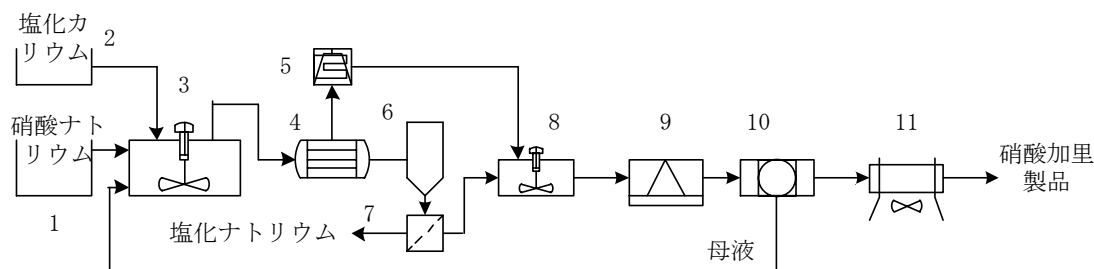
高温蒸留法に比べ、溶媒抽出法は設備投資とエネルギー消費量が少なく、反応で生成した HCl を化学工業原料として利用でき、生産コストが抑えられる。現在、イスラエル Haifa Group はこの方法およびその改良法で年間 70 万トン以上の硝酸加里を生産している。副産物の塩酸はりん鉱石の分解に供し、工業用りん酸とりん酸塩類を生産する。

## 二、 硝酸ナトリウム—塩化カリウム転化法

これは硝酸ナトリウム (チリ硝石) と塩化カリウムを原料とする硝酸加里を合成する方法で、1950 年代までに主にこの方法を使って硝酸加里を生産した。



生産工程の流れは図 4 に示す通り、硝酸ナトリウムと塩化カリウム、遠心分離機から戻ってきた母液を複分解槽 (3) に入れ、80~90°C に加熱して、反応させる。反応液を蒸発濃縮器 (4) に送り、少量の炭酸ナトリウムを添加して、100°C で蒸発濃縮する。濃縮に伴い、塩化ナトリウムが結晶として析出する。ある程度に濃縮してから熱いまま塩化ナトリウム沈殿槽に送り、100°C 前後で保温して、析出した塩化ナトリウムを沈殿させる。ろ過器 (7) でろ過して、析出した塩化ナトリウムと異物を分離する。



1. 硝酸ナトリウム貯槽、 2. 塩化カリウム貯槽、 3. 複分解槽、 4. 蒸発濃縮器、 5. 汽水凝集器、 6. 塩化ナトリウム沈殿槽、 7. ろ過器、 8. 希釈槽、 9. 冷却結晶槽、 10. 遠心分離機、 11. 乾燥機、

図 4. 硝酸ナトリウム—塩化カリウム転化法生産工程概略図

ろ液は硝酸加里と未析出の飽和塩化ナトリウムである。後続の硝酸加里冷却析出工程に塩化ナトリウムの析出を防ぐため、希釈槽 (8) に於いてろ液に蒸発濃縮器から凝集した水

を少量加え、塩化ナトリウムの飽和度を下げる。

ろ液を冷却結晶槽 (9) に送り、5℃までに冷却して、硝酸加里が結晶として析出する。硝酸加里を遠心分離して、乾燥を経て製品にする。遠心分離機 (10) から分離した母液を複分離槽 (3) に戻し、再利用する。

当該方法は原料を除き、設備が簡単で、生産コストが安く、排気ガスもほとんどないため、1950年代までにもっとも使用された生産方法である。但し、原料硝酸ナトリウムの値段が硝酸アンモニウムより高く、副産物の塩化ナトリウムの用途も限られて、得た硝酸加里にはチリ硝石からの不純物と塩化ナトリウムが多く混ざって、純度が低い。火薬や肥料には問題がないが、工業グレートの商品にするには再結晶等の精製が必要である。現在、チリの SQM 社だけが自国産出のチリ硝石を原料に年間約 50 万トン硝酸加里を生産している。ほかの国では原料コストの安い硝酸アンモニア—塩化カリウム転換法に代替された。

### 三、硝酸アンモニウム—塩化カリウム転換法

これはフランス Auby 社が開発した技術である。上述の硝酸ナトリウム—塩化カリウム転換法の生産工程がほぼ同じで、異なるところは原料を硝酸アンモニウムに変更して、蒸発濃縮工程が 2 段階にして、まず硝酸加里を析出させ、次いで塩化アンモニウムを析出させることである。



生産工程の概略は図 4 に示す。

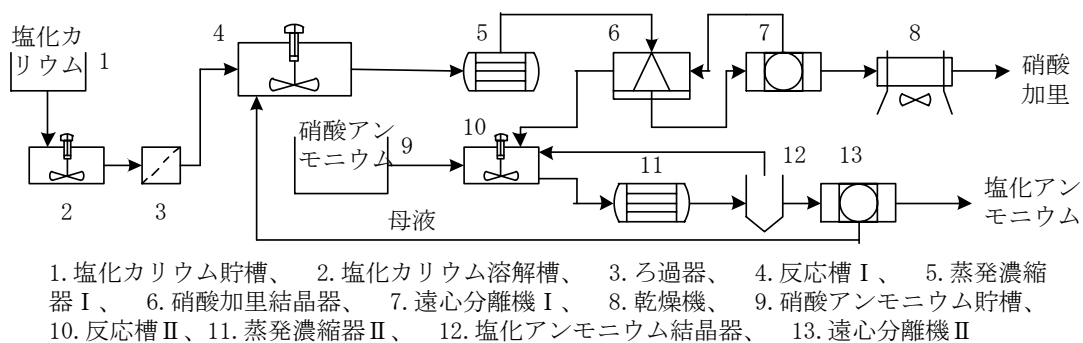


図 4. 硝酸アンモニウム—塩化カリウム転換法生産工程概略図

まず、塩化カリウムを溶解槽 (2) に投入し水に溶かして、ろ過器 (3) を通して不溶物を取り除く。塩化カリウム液を反応槽 I (4) に送り、遠心分離機 II (13) から戻ってきたカリウムと硝酸アンモニアを含む循環母液を加え、反応させる。

反応液を蒸発濃縮器 I (5) に送り、真空状態で水分を蒸発させる。濃縮された反応液は硝酸加里結晶器 (6) に送り、冷却により硝酸加里を析出させる。硝酸加里結晶器 (6) 下部から硝酸加里結晶を取り出し、遠心分離機 I (7) で分離して、乾燥して製品にする。

遠心分離機 I (7) から分離した母液は硝酸加里と塩化カリウム、塩化アンモニウムを

んで、再び硝酸加里結晶器（6）に戻す。一方、硝酸加里結晶器の上部から取出した母液は反応槽Ⅱ（10）に送り、硝酸アンモニウムを投入し混合して反応させる。

反応槽Ⅱ（10）から出た反応液は蒸発濃縮器Ⅱ（11）に送り、真空状態で水分を蒸発させる。濃縮された反応液は塩化アンモニウム結晶器（12）に送り、塩化アンモニウムを析出させる。塩化アンモニウム結晶器（12）下部からスラリーを取り出し、遠心分離機Ⅱ（13）で分離して、塩化アンモニウムを得る。

遠心分離機Ⅱ（13）から分離した母液は硝酸アンモニウムと少量の硝酸加里と塩化カリウムを含んで、反応槽Ⅰ（4）に戻し、反応に供する。一方、塩化アンモニウム結晶器（12）の上部から取出した母液は反応槽Ⅱ（10）に戻す。

当該方法は原料コストの面では非常に有利で、特に硝酸アンモニウムが合成品で、不純物が非常に少なく、塩化カリウムの主な異物塩化ナトリウムは塩化アンモニウムの析出工程と一緒に析出するので、純度 95%前後の硝酸加里を得ることができる。さらに純度を高めるには再結晶処理が必要である。現在、中国、アメリカ、ロシア等は主にこの方法で硝酸加里を生産する。

#### 四、 硫酸カリウム—硝酸カルシウム転換法

これはドイツ Gewerkschaft Victor 社が 1950 年代に実用された技術であり、Victor 法とも呼ばれる。



生成物の  $\text{CaSO}_4$ （石膏）の溶解度が非常に低いため、簡単なる過だけで除去できる。また、ニトリリン酸の生産（硝酸カルシウムの章を参照）工程に於いて多量の硝酸カルシウムが副産され、その有効利用にもなる。但し、生成した  $\text{CaSO}_4$  は原料硫酸カリウムと  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  複塩を形成し、一緒に沈殿して、カリウムの回収率を下げる。この問題は過量の硝酸カルシウムを投入することにより軽減できる。硝酸カルシウムの過量を如何に精確に制御することは生産コストの低減を握るカギである。

硫酸カリウム—硝酸カルシウム転換法生産工程は図 5 に示す。

硫酸カリウムとニトリリン酸の製造工程から来た副産物の硝酸カルシウム液と一緒に反応槽（3）に入れる。硝酸加リの遠心分離機から出た母液も清澄してから反応槽に入れ、攪拌混合させる。なお、反応槽に投入したカルシウムのモル量をカリウムより 2% 多くするように制御することは重要である。

反応槽に於いて硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）とカルシウムイオン（ $\text{Ca}^{2+}$ ）が結合して、不溶性の石膏（硫酸カルシウム）沈殿を生成する。生成した反応スラリーはポンプでろ過洗滌装置（4）に送り、真空ろ過で石膏の結晶沈殿をろ過分離する。なお、ろ過をスムーズに行うため、スラリーの液温を 70~85°C まで下げて、石膏をサイズの大きい二水石膏結晶として析出させることは重要である。

ろ過洗滌装置（4）に分離した石膏は 3 回の洗滌を経て、石膏に付着している硝酸加里等

を洗い落としてから石膏置場に送る。カリウムの回収率を上げるため、石膏の洗滌は逆流洗滌方式を利用する。1次洗滌は2次洗滌液を使い、2次洗滌は3次洗滌液を使い、3次洗滌は水を使う。1次洗滌液は蒸発濃縮器Ⅱ（10）に送り、濃縮、清澄してから反応槽に戻し循環利用する。

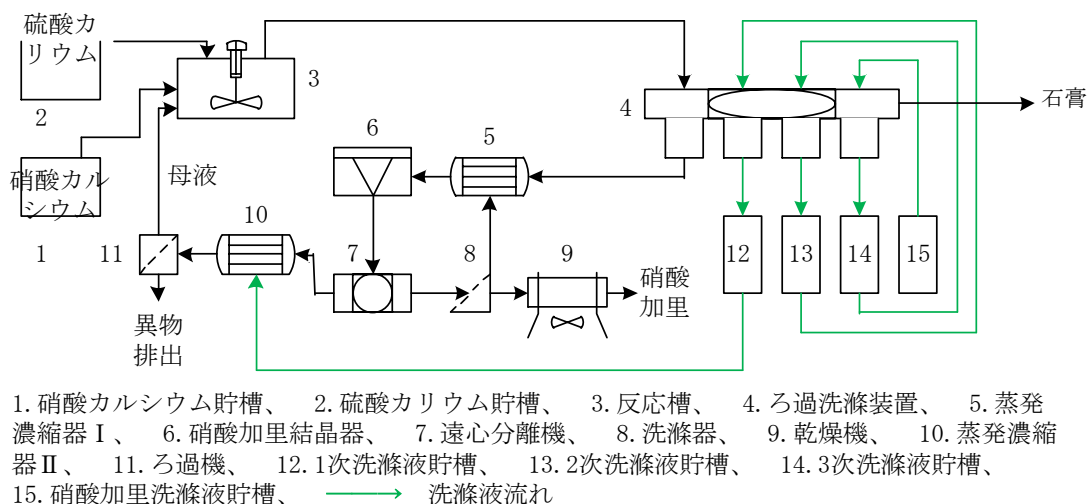


図 5. 硫酸カリウム—硝酸カルシウム転換法生産工程概略図

ろ過洗滌装置（4）から出たろ液は硝酸加里、未反応の硝酸カルシウムと硫酸カリウムを含んだもので、蒸発濃縮器Ⅰ（5）で濃縮してから冷却結晶器（6）に送り、20℃に冷却して、硝酸加里を結晶として析出させる。遠心分離機（7）で硝酸加里を分離して、少量の冷水で洗滌し、異物を除去してから乾燥機（9）に乾燥させ、製品にする。硝酸加里結晶を洗滌した洗滌液は再び蒸発濃縮器Ⅰに戻す。

遠心分離機（7）から分離した母液は蒸発濃縮器Ⅱ（10）に送り、石膏ろ過洗滌を行った1次洗滌液と混合して濃縮を行い、マグネシウム塩類、硫酸塩類、塩化ナトリウム等の異物を析出させ、ろ過分離してから反応槽（3）に戻し、循環使用する。

当該方法は原料硫酸カリウムの値段が高いが、ニトロりん酸の副産物を利用することで、総合コストが抑えられる。また、製造した硝酸加里は純度 99%以上の高品質である。ただし、一部のカリウムが石膏と一緒に廃棄され、回収率がやや低い。この技術を使用する工場は西ヨーロッパ地域の数ヶ所だけで、普及していない。

## 五、 硝酸カルシウム—塩化カリウム転換法

これはスイスの Lonza 社が 1960 年代に開発した技術で、高価の硫酸カリウムに代わり、廉価の塩化カリウムを原料として使うが、生成した産物がすべて水溶性を有し、結晶・沈殿・分離が困難であるうえ、カリウムの回収率が 76%しかないため、実生産には至っていない。

この方法の生産工程は図 6 に纏める。要点は、生成した反応液が 3 回の冷却析出工程を設け、硝酸加里を冷却析出させた後、 $\text{KNO}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  複塩を沈殿させ、反応槽に戻すことである。

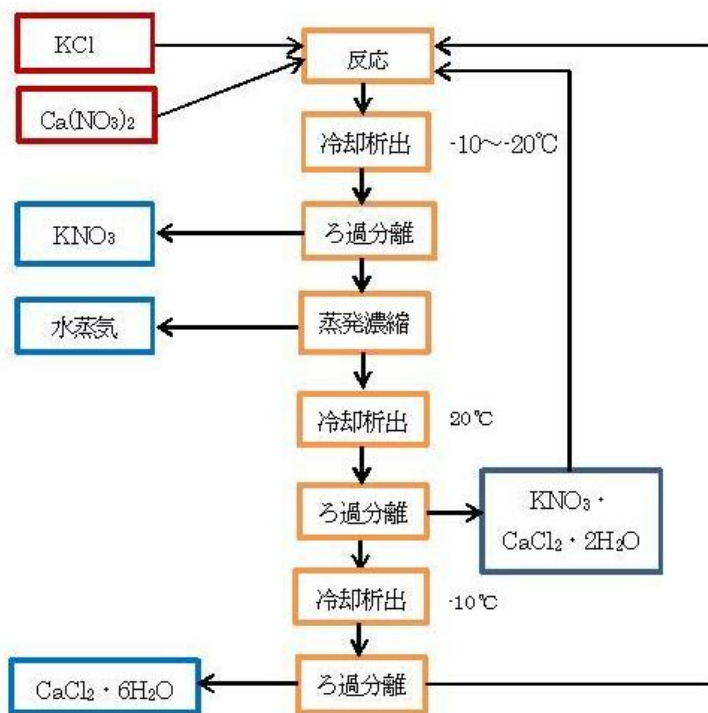


図 6. 硝酸カルシウム—塩化カリウム転換法工程概略図

まず、塩化カリウム液と硝酸カルシウム液を反応槽に投入して、反応させる。反応液を結晶缶Ⅰに送り、 $-10\sim-20^\circ\text{C}$ に冷却し、硝酸加里を析出させる。ろ過分離して、硝酸加里を乾燥機で乾燥し、製品にする。

ろ過した 1 次母液は加熱蒸発濃縮して、結晶缶Ⅱに送り、 $20^\circ\text{C}$ に冷却して、 $\text{KNO}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  複塩を沈殿させる。ろ過分離した  $\text{KNO}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  複塩を反応槽に戻し、塩化カリウム液と硝酸カルシウム液に混ぜて、溶解させ、再び反応に供する。

ろ過した 2 次母液は結晶缶Ⅲに送り、 $-10^\circ\text{C}$ に冷却し、塩化カルシウムを析出沈殿させる。ろ過分離して、塩化カルシウムを除去した 3 次母液は反応槽に戻され、再利用する。

## 六、 塩化カリウム—硝酸イオン交換法

これはアメリカ AST 社が開発した技術で、1990 年に南米のコロンビアに当該工法を使う 5,000 トン/年のパイロット工場を建設し、生産を始めた。

イオン交換法はイオン交換樹脂を使って、樹脂に特定のイオンの選択的な吸着と溶離を繰り返すことにより、所要の物質を分離することである。AST 社が開発した塩化カリウム—硝酸イオン交換法は強酸性スチレン系陽イオン交換樹脂 Dowex Monosphere 650 系列のも



のを使う。その工程概略は図 7 に示す。

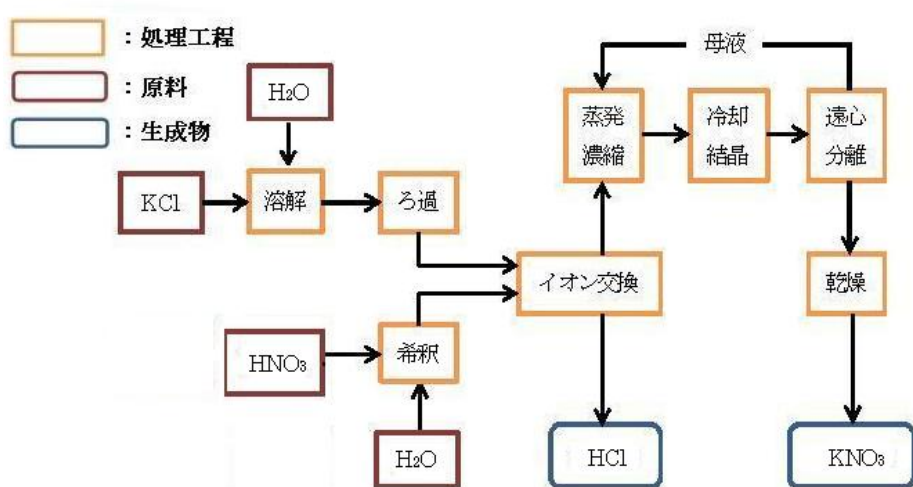
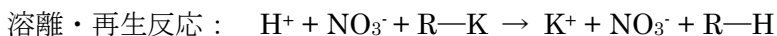
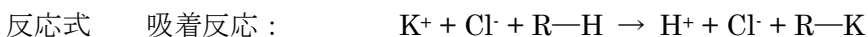


図 7. 塩化カリウム—硝酸イオン交換法生産工程概略図

まず、塩化カリウム (KCl) を水に溶かし、12%KCl 溶液にする。ろ過後、イオン交換樹脂に流して、カリウムイオン (K<sup>+</sup>) を樹脂に選択的に吸着させる。その後、水で希釈した HNO<sub>3</sub> 濃度 51~61% の硝酸溶液をイオン交換樹脂に流して、水素イオン (H<sup>+</sup>) がカリウムイオンと交換して樹脂に付着し、溶離したカリウムイオンが硝酸イオンと一緒に流出して、蒸発濃縮を経て、硝酸加里的結晶が析出する。



R-：陽イオン交換樹脂

当該技術は、イオン樹脂の再生には硝酸を使い、溶離と再生を同時に行うことができる。40℃の操作温度に於いて、吸着—溶離・再生サイクルに所要時間が約 1 時間、イオン交換樹脂から溶離した硝酸加里溶液の濃度が 35%に達し、吸着交換時に流し出す塩酸濃度が 12%であるという。硝酸加里 1 トンを生産するには塩化カリウム 0.82 トン、硝酸 0.67 トンを使い、得た硝酸加里が純度 98%以上で、そのまま化学工業に供することができるという報告された。現在、当該方法はグリーン生産システムとしていくつかのメーカーに採用された。

### 七、細菌分解法による硝酸加里的生産

これは 17~19 世紀にヨーロッパ諸国は火器に使う黒色火薬原料を調達するために開発した方法である。現在は全く使われていない。

細菌分解法は名前の通り、微生物を利用して、窒素有機物を分解し、複雑な酵素分解作用を経て硝酸加里を生成方法である。

原料は窒素を多く含む有機物、特に動物と人間の糞尿が最適である。有機物を石灰、カ

リウムを含んだ土、草木灰と一緒に混合して、一定の通気性を有するように積み重ねる。好気性細菌はアルカリ性環境に於いて窒素有機物を分解し、無機硝酸塩を生成する。分解した原料に水を加え、生成した硝酸塩を溶かして抽出する。粗抽出液に草木灰の浸出液を加え、攪拌して、硝酸カルシウムや硝酸マグネシウムの硝酸塩類を硝酸加里と溶解度の低い炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムに転換させる。ろ過分離して、ろ液を蒸発して硝酸加里を得る。

この方法で得た硝酸加里は異物が多く、色も黒褐色を呈するが、硫黄、炭素と混合してできた黒色火薬が品質的に問題なく使える。