

塩化加里

塩化加里（塩化カリウム、KCl）は最も汎用される加里肥料である。生産された塩化加里の90%以上が肥料として使用され、残りの10%未満が他の加里肥料例えば、硫酸加里、硝酸加里、りん酸一加里およびその他カリウム化学品の原料として使われる。

塩化加里の理化学性質は表1に示す。

表1. 塩化加里の理化学性質

名称（英名）	塩化カリウム（potassium chloride）
化学式	KCl
モル質量	74.55 g/mol
結晶構造	等軸晶系、空間群 Fm3m
硬度	2.0
密度	1.987 g/cm ³ （20℃）
融点	776℃
沸点	1500℃
溶解度	27.6 g/100ml（0℃）、34.0 g/100ml（20℃） 56.7 g/100ml（100℃）
pH	5.0～8.0（5%水溶液、25℃）

塩化加里は主に固体の可溶性塩化カリウム鉱物（シルビン、カーナリット等）と液体の塩湖鹹水（かんすい）から作られたものである。

シルビン（KCl + NaCl）は塩化カリウム結晶と塩化ナトリウム結晶の混合鉱物で、加里岩塩とも呼ばれる。一方、カーナリット（KCl・MgCl₂・6H₂O）は塩化カリウムと塩化マグネシウムと一緒に結晶体を構成して析出した複塩鉱物である。塩湖鹹水を原料とする場合もまず蒸発濃縮して塩化カリウムをカーナリットの結晶として析出させてから生産に供することがほとんどである。従って、塩化加里の生産はすべてこの2種類の固体可溶性塩化カリウム鉱物を原料とすることに収束する。

塩化加里の生産は主に可溶性塩化カリウム鉱物から結合している塩化ナトリウムと塩化マグネシウムおよび付着の粘土鉱物を取り除き、塩化カリウムを精製することである。なお、シルビンは塩化カリウムと塩化ナトリウムの結晶が単に物理的に結合しているのに対して、カーナリットは塩化カリウムと塩化マグネシウムが化学的に複塩を構成して、結晶水も含まれているため、塩化カリウムを精製する工程が複雑さを増し、コストがよりかかり、製品の純度等品質も若干劣る。

塩化加里の生産方法は塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムの溶解度に及ぼす温度の影響を利用し、溶解/結晶を通して、それぞれ分離する手法が多用される。

塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムの溶解度は図1に示す。

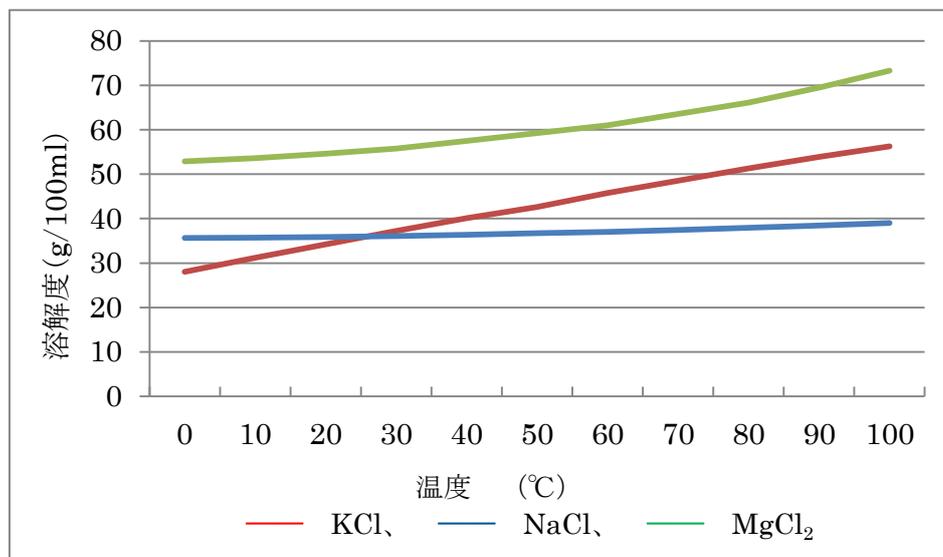


図 1. KCl、NaCl、MgCl₂ の溶解度に及ぼす温度の影響

シルビンを原料とする生産方法は主に溶解結晶法、浮遊選鉱法、カーナリットを原料とする生産方法は完全溶解法、冷分解－洗滌法、冷分解－浮遊選鉱法、逆浮遊選鉱－冷結晶法、冷結晶－浮遊選鉱法などがある。

以下は塩化カリウム鉱物の種類に従い、塩化加里の生産方法を紹介する。

一、シルビンから塩化加里を生産する方法

シルビン (sylvine、加里岩塩) は古代の浅い海が乾涸して、海水に含まれるカリウムとナトリウムが析出して形成した塩化カリウムと塩化ナトリウムの混合鉱物である。カナダ、ロシアとベラルーシ、ドイツには大きなシルビン鉱脈があり、塩化加里を生産・輸出大国となった。

シルビンは豊富な埋蔵量、単純な化学組成 (KCl + NaCl)、精製が簡単であるため、塩化加里の最も重要な原料である。シルビンを原料とする塩化加里の生産には溶解結晶法と浮遊選鉱法が広く利用される。また、重媒質選鉱法、静電気分離法も研究・開発中である。

1. 溶解結晶法

溶解結晶法は温度が塩化カリウムと塩化ナトリウムの溶解度に及ぼす影響が異なる性質を利用して、溶液から加熱と冷却のサイクルで塩化カリウムと塩化ナトリウムをそれぞれ結晶として析出させて分離する。

1-1. 原理

図 2 は KCl + NaCl + H₂O 溶液体系の平衡状態図である。図中の E₂₅、E₁₀₀ は 20°C、100°C に於ける KCl - NaCl 両化合物の共晶飽和点、A₂₅E₂₅ ラインと A₁₀₀E₁₀₀ ラインはそれぞれ 25°C、100°C に於ける塩化カリウムの溶解度、E₂₅B₂₅ ラインと E₁₀₀B₁₀₀ ラインはそれぞれ

25℃、100℃に於ける塩化ナトリウムの溶解度を示す。

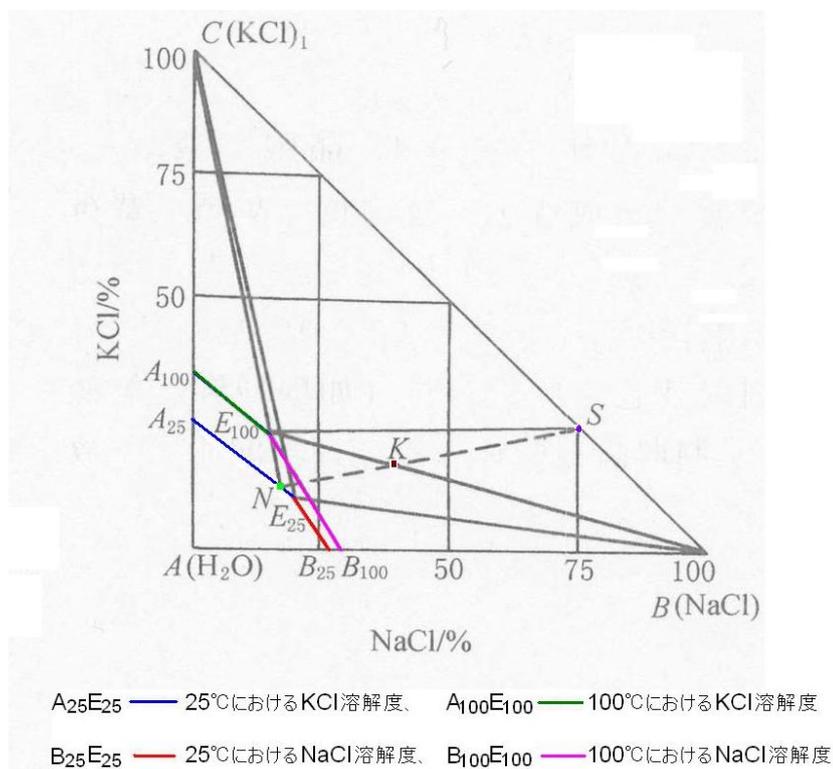


図 2. KCl + NaCl + H₂O 溶液体系の平衡状態図

シルビンに含まれる KCl と NaCl の組成量を S にして、他の微量異物 (CaSO₄、MgCl₂ 等) を無視すれば、図 2 から 100℃にある共晶飽和溶液 E₁₀₀ を 25℃に冷却すれば、KCl の結晶区域に入り、KCl が過飽和の状態となり、一部が結晶として析出する。KCl が析出した後の共晶溶液の飽和点は CE₁₀₀延長ラインと A₂₅E₂₅ ラインとの交差点 N に位置する。KCl をろ過分離してから溶液を再び 100℃に加熱すれば、共晶溶液の飽和点が K 点に達する。K 点が NaCl の結晶区域にあるため、NaCl が飽和状態となるが、KCl が不飽和状態にある。加熱した溶液にシルビンを投入して攪拌溶解させる場合は、シルビンに含まれる KCl が溶解するが、NaCl が溶解しない。共晶溶液の飽和点が E₁₀₀ に戻る。共晶飽和溶液 E₁₀₀ から不溶の NaCl をろ過分離して取り除くことができる。この過程を繰り返せば、シルビンから KCl と NaCl を分離することができる。

1-2. 工程のステップ

- ① 100℃に加熱した母液にシルビンを添加して攪拌し、溶解させる。
- ② 高温のままで溶液をろ過分離して、溶解されず残った NaCl とその他の異物を取除き、清澄する。
- ③ 溶液を 25℃以下 (常温) に冷却して、KCl を結晶として析出させる。

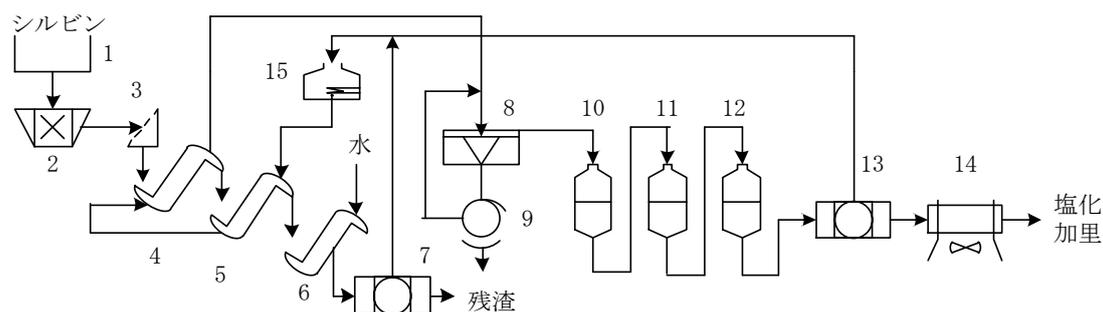
④ 常温で溶液をろ過分離して、KCl 結晶を取り出し、乾燥して製品にする。

⑤ ろ過後の母液は 100°C に加熱して、①のステップに戻す。

以上のサイクルを繰り返して、シルビンから KCl と NaCl を分離し、塩化加里を得ることができる。

1-3. 生産工程概要

溶解結晶法の実験工程概略は図 3 に示す。



1. シルビン貯槽、 2. 粉砕機、 3. 篩、 4. 1段目溶解槽、 5. 2段目溶解槽、 6. 3段目溶解槽、
7. 遠心分離機 I、 8. 清澄槽、 9. ドラムろ過機、10. 1段目真空結晶缶、11. 2段目真空結晶缶、
12. 3段目真空結晶缶、 13. 遠心分離機 II、 14. 乾燥機、 15. 加熱器

図 3. 溶解結晶法の実験工程概略図

まず、採掘されたシルビン鉱石は破砕機 (2) に破砕して、篩を通して 2mm 以下の粒子にしてから 3 台直列で連結する溶解槽 (4、5、6) に送り、逆流溶解を行う。シルビンは 1→2→3 の順で溶解槽に通し、溶解される。100°C に加熱された母液は逆に 2→1 の順で溶解槽を流れる。

1 番目溶解槽 (4) に入ったシルビンは 2 番目溶解槽 (5) からの母液で溶解処理を受け、未溶解分は 2 番目溶解槽 (5) に送り、溶液は清澄槽 (8) に送り、清澄してから結晶缶 (10～12) に送り、KCl の結晶・分離を行う。

2 番目溶解槽 (5) に加熱器 (15) から加熱された母液と洗滌液が流入して、シルビンの溶解処理を行う。未溶解分は 3 番目溶解槽 (6) に送り、溶液は 1 番目溶解槽 (4) に送る。

3 番目溶解槽 (6) に入った未溶解物はほとんど NaCl で、少量の水で洗滌してから遠心分離機 I (7) で脱水分離して廃棄処分する。洗滌水は加熱器 (15) に送り、結晶工程から戻ってきた母液と混合して、シルビンの溶解処理に供する。

清澄槽 (8) から出た清澄した溶液は KCl と NaCl の熱共飽和液であり、真空結晶缶に送り、冷却をして KCl が結晶として析出する。清澄槽 (8) 下部に沈殿した固形物は NaCl の微細結晶と粘土鉱物であり、ドラムろ過機で脱水してから廃棄する。脱水液は清澄槽に戻す。

真空結晶工程の冷却効率と製品品質、生産コストを考慮して、真空結晶缶は数個～数 10

個を直列の形で連結して、濃縮と冷却を同時に行う。最後の結晶缶には液温が常温に達し、過飽和の KCl もすべて析出したので、遠心分離機Ⅱ（13）で分離して、固体の KCl 結晶を乾燥機で加熱乾燥させ、製品にする。分離した母液を加熱器（15）に送り、100℃に加熱してから 2 番目溶解槽に戻す。

1-4. 注意事項

- ① シルビンの溶解温度と KCl の冷却結晶温度の温度差が大きいほど、サイクルごとの KCl 析出量が多くなる。しかし、シルビンの溶解が常圧で行うため、溶液沸点は 100～105℃以上に上げられない。従って、冷却温度が低い方が有効である。
- ② シルビンに含まれる少量の異物塩類はサイクル回数の増加により次第に母液に蓄積して、KCl + NaCl + H₂O 溶液体系の平衡状態を変動させ、KCl の溶解と結晶析出に影響を与え、析出量の減少や結晶純度の低下を引き起こす。母液に異物塩類が一定程度に達したら、母液を廃棄処分する。
- ③ 真空結晶缶を数～数 10 台で直列に連結にして、液温を段階的に下げる構造となっている。各段の温度差を小さくすれば、各結晶缶に過大の過飽和度を生じることなく、大きな均一の KCl 結晶が得られ、分離、洗滌、乾燥等の後継工程が作業しやすい。

1-5. 長所と短所

溶解結晶法の長所は、不溶の NaCl に入った KCl が少なく、鉍石から KCl 回収率が高い（90%以上）。土砂等異物の多い原料にも対応できる。製品塩化加里は結晶粒子が揃って大きく、純度が 90～98%と高く、不純物が少ない。

短所は、加熱に使うエネルギーが多く、加熱した母液の腐食性が高く、設備腐食が激しく、生産コストが高い。

現在、天然ガス等燃料コストの安いロシアとベラルーシでは大部分の精製工場はこの方法を使用している。

2. 浮遊選鉍法

浮遊選鉍法はシルビンを固体のまま塩化カリウムと塩化ナトリウムを分離する技術である。生産コストが抑えられるため、現在はもっとも利用される方法である。

2-1. 原理

KCl + NaCl の飽和溶液を媒質にして、シルビンを構成する KCl、NaCl、脈石その他の異物は媒質に対する濡れ状態により KCl 粒子だけを選択的に気泡に付着して浮上させ、NaCl やその他の鉍物から分離する。

選鉍剤は、媒質のほか、捕収剤、起泡剤、抑制剤、pH 調節剤等から構成される。KCl と NaCl は物性が非常に似ていて、共に媒質に濡れやすいため、捕集剤の添加により KCl の表面だけに疎水性層を形成し、気泡に付着して浮上させる。起泡剤は表面活性剤を使うこと

が多く、気泡を形成して、疎水性鉱物を付着して浮上させる役割を有する。抑制剤は親水性表面を有する鉱物の親水性を強化して、その沈降を加速させる。pH 調節剤は pH を調節して、気泡の構造を調整すると共に捕収剤、起泡剤、抑制剤の効果を最大発揮させる。

シルビンの浮遊選鉱剤は下記のような薬剤から構成される。

- ① 媒質： KCl と NaCl の共飽和溶液
- ② 捕収剤： KCl 粒子の表面に付着することにより、媒質に濡れにくく、KCl 粒子を気泡と一緒に浮上させる薬剤である。アルキル硫酸塩類、例えばドデシル硫酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)、オクタデシルアミン塩酸 ($C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$)、オクタデシルアミン酢酸 ($C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_3COOH$) などのイオン系界面活性剤が多用される。これら捕収剤のイオンサイズが KCl の結晶格子に近く、NaCl の結晶格子に異なるため、KCl 結晶の表面に付着して、媒質からの濡れを遮断する。
- ③ 起泡剤： 形成した気泡を丈夫にして、長期間維持するための薬剤である。 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $=CO$ 等の極性基を有する表面活性物質、例えば松根油、ユーカリ油、コールターール、クレゾール等が多用された。現在はほとんどグリコール類混合物に代替される。グリコール類混合物の使用は捕収剤使用量を減らし、KCl 回収率を上げ、浮遊選鉱効率を向上させる。
- ④ 抑制剤： NaCl や脈石の親水性を促進し、沈降を加速させる薬剤である。でん粉、カルボキシメチルセルロース、硫酸アルミニウム、塩化アンモニウム等が使われる。最近、カルボキシメチルセルロースに代わって、エシレートセルロースとりん酸ナトリウムの混合物を粘土残渣の抑制剤として使用する場合は、粘土鉱物の凝集沈殿を加速させ、抑制剤の使用量が抑えられる。
- ⑤ 調節剤： KCl 結晶表面への捕収剤の付着を促進し、KCl への抑制剤の影響を抑えるために pH を調整する薬剤である。炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、シュウ酸等が多用される。

2-2. 生産工程のステップ

- ① シルビンを KCl と NaCl 結晶が互いに分離して、混ざっている粘土鉱物も分散する状態になるように粉砕する。鉱石産地により KCl と NaCl 結晶の大きさが異なるが、大体粒子が 4~120 メッシュ篩 (粒径 4.75mm~125 μm) を通過できるように粉砕する。
- ② 鉱物粒子を媒質 (KCl と NaCl の共飽和液) に投入して懸濁させる。粘土鉱物の比重が媒質より軽いため、媒質の表面に浮上して、取り除かれる。粘土鉱物の浮上を促進するためにベトロール (white spirit) の酸化物を添加することもある。これにより約 85% の粘土鉱物を除去できる。媒質に抑制剤として少量のでん粉を添加し、残存の粘土を団粒に固める。
- ③ 粘土鉱物を除去したスラリーに捕収剤、起泡剤、抑制剤、調節剤を添加して、粗選を行う。ブロワから空気を導入して気泡を発生させる。KCl 結晶は気泡に巻き込まれ、媒質の

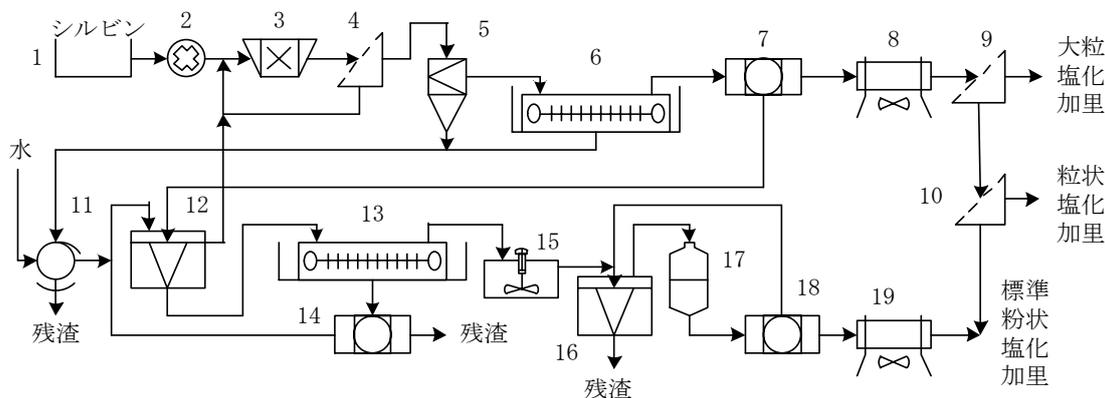
表面に浮上し、掻き集めて真空ろ過機または遠心機でろ過して、湿 KCl 結晶を得る。

④ 粗選した後の溶液に再度捕収剤、起泡剤、抑制剤、調節剤を添加して、精選を行う。工程手順は粗選と同様である。

⑤ 沈殿した NaCl が排出され、遠心分離して廃棄される。分離した溶液は媒質として①のステップに戻す。

2-3. 生産工程概要

浮遊選鉱法の生産工程概略は図 4 に示す。



1. シルビン貯槽、 2. 破砕機、 3. ロールミル、 4. 篩、 5. 水力旋流器、 6. 粗選槽、 7. 遠心分離機 I、 8. 乾燥機 I、 9. 製品篩 I、 10. 製品篩 II、 11. ドラムろ過機、 12. 沈降濃縮装置 I、 13. 精選槽、 14. 遠心分離機 II、 15. 加熱溶解器、 16. 沈降濃縮装置 II、 17. 真空結晶缶、 18. 遠心分離機 III、 19. 乾燥機 II

図 4. 浮遊選鉱法の生産工程概略図

採掘されたシルビン鉱石は破砕機 (2) に 5cm 以下に破砕して、ロールミル (3) 等に送り、媒質を加えて湿式粉碎を行う。篩 (4) を通したシルビンスラリーはまず水力旋流器 (ハイドロリックサイクロン) (5) を通して、比重の軽い粘土鉱物を取除く。粘土等の泥を除去したスラリーは粗選槽 (6) に送り、捕集剤等を加えて、粗選を行う。

粗選槽の底部に沈んだ沈殿物は NaCl 粒子で、掻き出して、水力旋流器から排出した粘土鉱物と合わせてドラムろ過機 (11) で少量の水で洗滌してから脱水して工業用塩にするか廃棄する。沈殿物を除去したスラリーを遠心分離機 I (7) で分離を行い、KCl 粒子を回収して、乾燥機 I (8) に送る。乾燥した KCl 粒子は篩 (9、10) で篩分けし、2mm 以上の粒子を大粒品、0.5~2mm の粒子を粒状品、0.5mm 未満の粒子を結晶品として仕分けする。

粗選工程の遠心分離機 I (7) から分離した母液に多量の微細な KCl と NaCl 結晶を含んでいるため、洗滌水と合わせて沈降濃縮装置 I (シックナー、thickener) (12) に送り、沈降させる。上澄をロールミル等 (3) に戻して再び媒質として使う。下部のドロドロ状スラリーは精選槽 (13) に送り、再度捕集剤等を追加して、精選を行う。

精選槽 (13) の底部に沈んだ泥状沈殿物は NaCl で、掻き出して遠心脱水してから廃棄

する。溶液だけを加熱溶解器（15）に送り、蒸気で 100℃に加熱して、KCl を溶解させてから沈降濃縮装置Ⅱ（16）に送り、保温しながらスラリーを沈降させる。

沈降濃縮装置Ⅱ（16）の上澄を真空結晶缶（17）に送り、濃縮冷却して KCl を結晶として析出させ、遠心分離して乾燥を経て塩化加里の結晶品にする。遠心分離した母液は加熱溶解器（15）に戻す。沈降濃縮装置Ⅱ（16）の下部に沈んだ泥は残渣として廃棄する。

2-4. 注意事項

- ① シルビン鉱石に付着している粘土は捕収剤を強力に吸着する特性があり、捕収剤の消費量を増加するだけでなく、浮遊選鉱の際にも KCl 粒子の表面に付着して一緒に回収される。粉碎後、必ず粘土鉱物を取除く。
- ② 粗選槽から排出された NaCl 粒子には少量（約 3%）の KCl と捕収剤が入って、工業用塩として使う場合は、後処理が必要である。
- ③ シルビン鉱石の粉碎程度は鉱石の KCl と NaCl 結晶体のサイズにより決める。粉碎が細かすぎると、粗選工程からの収量が減り、精選工程に負担がかかり、生産コストが上昇する。

2-5. 長所と短所

浮遊選鉱法の長所は、鉱石からの KCl 回収率が 90%以上、回収した KCl 純度も 90%以上であり、大粒品も多い。加熱溶解に使う燃料が少なく、生産コストが安い。

短所は、土砂等異物の多い原料に対応できない。製品塩化加里のサイズが不ぞろい、大粒製品の不純物が多い。

現在、カナダ、ドイツの大部分精製工場およびロシアの一部精製工場がこの方法を採用している。

3. 重媒質選鉱法

3-1. 原理

KCl（比重 1.98）と NaCl（比重 2.14）の比重差を利用して、比重 2.0 の磁鉄鉱懸濁液を媒質として、選鉱を行う。KCl が媒質より軽いため、浮上して回収し、重い NaCl だけが沈降して廃棄する方法である。

3-2. 生産工程概要

まず、シルビンを粉碎機で 1~5mm の粒子に粉碎して、粘土鉱物を取り除く。浄化したシルビンは水力旋流器（ハイドロリックサイクロン）に投入して、媒質に浮遊させる。媒質は 0.1mm の磁鉄鉱粉末で配合した懸濁液であり、比重が 1.98~2.0 に設定する。鉱石粒子は水力旋流器を高速回転しながら通過する際に比重の重い NaCl 粒子は遠心力により外周に飛ばされ、壁面に衝突して自身の重さにより落下して、下部から排出される。比重の

軽い KCl 粒子は中心管を通して上部から排出される。

分離した NaCl と KCl 粒子はろ過機を通して媒質と分離する。回収した媒質は磁選機を通して、磁鉄鉱粒子を吸着回収して、残りの媒質を遠心機で遠心分離して、粘土鉱物等の固形不純物を廃棄し、上澄を回収する。上澄に磁選機で回収した磁鉄鉱粒子を懸濁させ、媒質として再利用する。

3-3. 長所と短所

重媒質選鉱法はシルビン鉱石から KCl 回収率が約 90% で、一応満足の成績であるが、回収した KCl は純度が低く、含有量が 65% しかなかった。理由は選鉱に供する粒子が粗く、回収した KCl に NaCl が多数混ぜている。また、水力旋流器の遠心力は小さな NaCl 粒子に対する影響が弱く、分離することができず、KCl と一緒に中心管から回収されたためである。

現在、フランスにパイロット工場があるだけで、全く普及していない。

4. 静電気分離法

4-1. 原理

粉碎したシルビン鉱石粒子を 450°C 前後に加熱してからゆっくり 100~120°C に戻した場合は、KCl がマイナス電荷、NaCl がプラス電荷を帯びる。この性質を利用して、粒子を高压電場に通せば、KCl 粒子がプラス側に、NaCl 粒子がマイナス側に移動し、それぞれ分離する。

分離効率は鉱石粒子の電荷強度と高压電場分離器の種類により決められる。鉱石粒子の電荷強度は鉱物の組成、粒度、加熱温度に、高压電場分離器の種類はその構造、電圧に依存する。

鉱石に混ざった粘土鉱物は KCl と同様にマイナス電荷を帯びるため、分離が困難になり、得た製品の純度が下がる。事前に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、消石灰等の粉を添加して KCl 粒子表面を覆うことにより、粘土の付着を減らし、分離効率を上げることに有効である。また、脂肪酸アミン類を添加して粒子表面を処理すれば、同様に粘土の付着を減らす効果があるといわれる。

4-2. 生産工程概要

シルビン鉱石は破砕機で破砕してから粉碎機で 14~100 メッシュ（粒度 1.2mm~150 μ m）に粉碎する。粉碎した粒子は転炉で 425~480°C に加熱する。燃料は天然ガスを使う。

加熱した粒子は空気中にゆっくり 120°C までに冷却してから高压電場分離器に送り、分離を行う。分離器の電極間距離が 15~45cm、負荷電圧が 90kV に設定して、距離 1cm ほどの電位差を 2~6kV にする。粒子が電場を通過する際に、電荷による吸引力と反発力を受け、KCl 粒子がプラス極に、NaCl 粒子がマイナス極に移動し、それぞれ分離する。

実験結果により、シルビンの KCl 含有量が 15~30% の場合は、プラス側に移動した粒子の KCl 含有量が 78~85% に達する。高い純度が必要な場合は、分離した粒子を再度加熱、冷却、2 次分離を行えば、KCl 含有量を 95% 以上に上げることができる。

4-3. 長所と短所

静電気分離法の長所は、所要設備が簡単、腐食が少なく、鉱石の細かく粉砕が不要、分離に使う電力が少なく、製品の乾燥が不要、エネルギー消費量が少ない。

短所は、高圧が必要で、作業に危険性を伴い、分離能力が小さく、生産量が低い。

現在、静電気分離法は開発中で、まだ実生産に供していない。

二、 カーナリット（光鹵石）を原料とする塩化加里の生産方法

カーナリット (carnallite) は塩化カリウムと塩化マグネシウムの複塩で、化学式は $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で、26.8% の KCl、34.3% の MgCl_2 、38.9% の H_2O を含む。-24°C から 167.5°C までの温度範囲に非常に安定して、167.5°C を超えると結晶水が逸脱して KCl と MgCl_2 に分解する。また、少量の塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等が混ざって、鉄分を含んでいるため、赤、黄、ダイダイ色を呈することも多い。

天然のカーナリットは古代海が乾涸して、海水に含まれるナトリウムとカリウムが析出してシルビンまたは岩塩を形成した後、残った母液がさらに蒸発濃縮して析出した鉱物である。従って、カーナリット層はほとんどシルビン層または岩塩層の上に形成する。採鉱する際に一緒に掘り出されることが多い。また、塩湖鹹水が蒸発濃縮を行うと、NaCl が塩として析出した後、カーナリットが析出する。従って、塩湖鹹水を原料とする塩化加里の生産はまずカーナリットを析出させてから行うことが多い。

カーナリットから塩化加里を生産する方法はほとんど KCl と MgCl_2 の溶解度の違いを利用して、 MgCl_2 を選択的に溶解し、液相に移入することにより KCl から分離する。また、カーナリットに NaCl が必ず入っているが、NaCl は温度により溶解度の変動が少ないため、その影響が限定される。

1. 完全溶解法

完全溶解法はまず、カーナリットを溶解してから、KCl と MgCl_2 の温度に対する溶解度の変化により、KCl を選択的に析出させて、分離する方法である。

1-1. 原理

図 5 に NaCl 飽和溶液における KCl - MgCl_2 - H_2O 溶液体系の平衡状態図を示す。図に表示している C_{ar} はカーナリットの成分組成、 A_{25} と A_{100} は KCl と NaCl が 25°C と 100°C の共飽和度ライン、 B_{25} と B_{100} は $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と NaCl が 25°C と 100°C の共飽和度ライン、 P_{25} と P_{100} は KCl、 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl の 3 塩類溶液が 25°C と 100°C に於ける共飽和度、 E_{25} と E_{100} は $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl の 3 塩類溶液が 25°C と 100°C

に於ける共飽和度である。

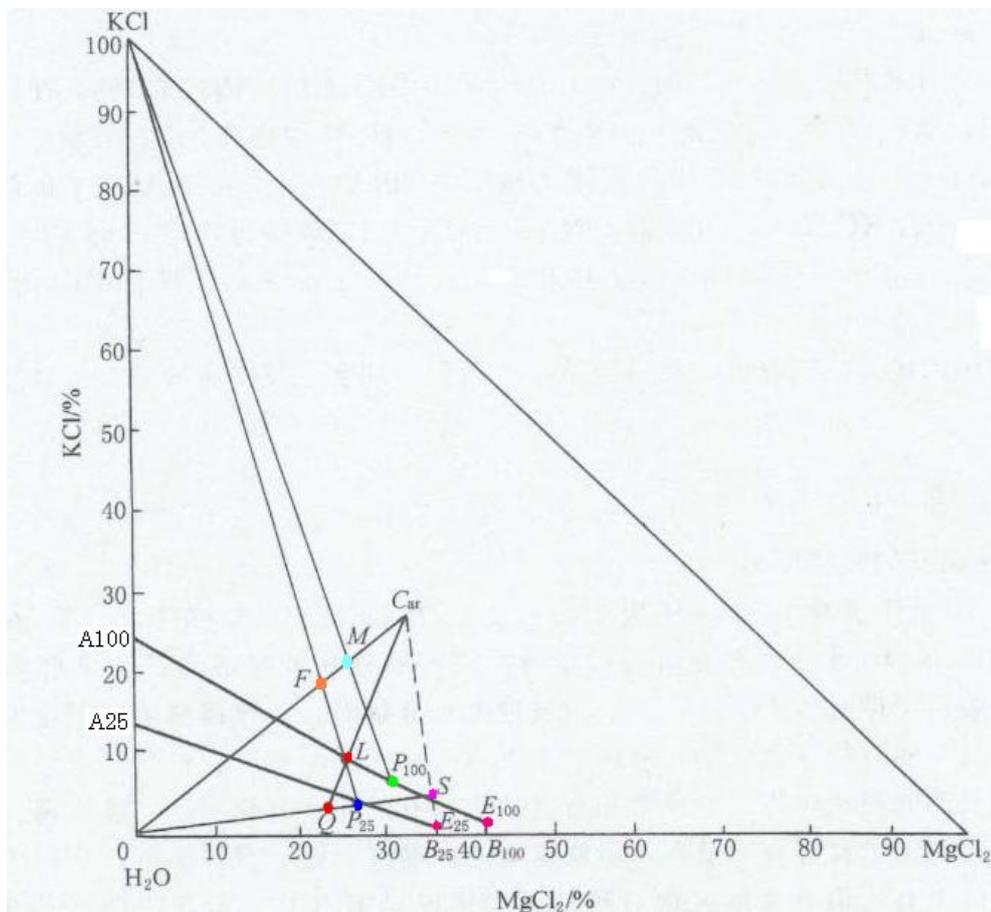


図 5. NaCl 飽和溶液における KCl - MgCl₂ - H₂O 溶液体系の平衡状態図

まず、25°Cに於ける KCl、NaCl、MgCl₂ の共晶飽和液 (KCl 4%、NaCl 4%、MgCl₂ 28%) Q を作り、100°Cに加熱してからカーナリットの溶解に使う。カーナリットが溶けるが、NaCl はすでに飽和状態になったため、溶かずに残る。

カーナリットを溶かした溶液 Q の飽和度が L 点にある。ろ過により NaCl と粘土鉱物等の不溶物を取除いてから溶液を 25°Cに冷却すれば、溶液の共飽和度が P₂₅ にあり、KCl が過飽和となって、結晶として析出する。

KCl を分離した母液の大部分を再度循環に戻し、カーナリットの溶解に使うが、一部を 25°Cで S 点 (S はカーナリットの成分組成 Car と E₂₅ のラインにある) までに等温蒸発して、残存の KCl が MgCl₂ と一緒にカーナリットとして析出し、母液が E₂₅ に於ける共晶飽和度通りに MgCl₂ 35.34%、KCl 0.33%、NaCl 0.11%となる。母液を加熱蒸発して塩化マグネシウムを回収して、マグネシウムの原料にするか、そのまま廃棄する。

1-2. 生産工程のステップ

① カーナリット粉末を溶解槽に投入して、100°Cに加熱した⑥のステップから戻ってきた

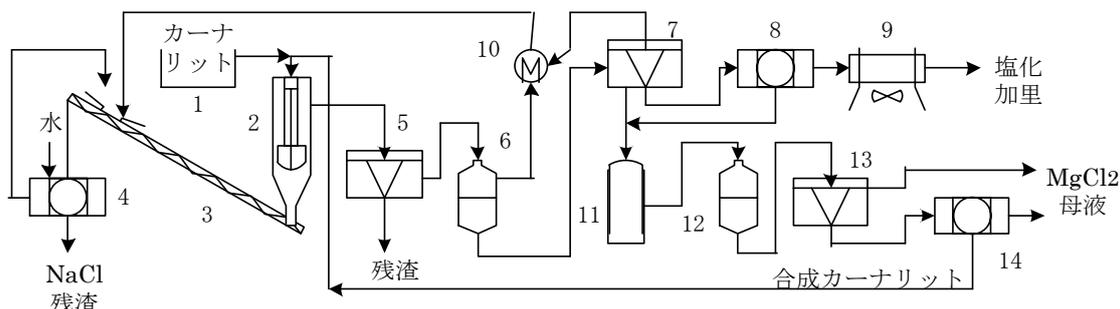
母液を添加して攪拌し、溶解させる。

- ② 高温のままで溶解されず残った NaCl とその他の異物粒子を取除く。
- ③ カーナリットを溶解した溶液を沈降濃縮装置に移し、100°Cに保温して、微細な塩結晶と粘土残渣を沈降させ、取り除く。
- ④ 溶液を真空結晶器に送り、25°C以下（常温）に冷却して、KCl を結晶として析出させる。
- ⑤ 常温で溶液をろ過分離して、KCl 結晶を取り出し、乾燥して製品にする。
- ⑥ ろ過後の母液の一部を取り出しステップ⑦に送るが、他はステップ①に戻し、カーナリットの溶解に供する。
- ⑦ 母液を真空結晶缶に送り、蒸発濃縮して、カーナリットを析出させる。
- ⑧ カーナリットをろ過分離して、ステップ①に戻し、溶解に供する。母液は加熱で蒸発濃縮して、MgCl₂ を回収するか廃棄処分する。

以上のサイクルを繰り返して、カーナリットから KCl と MgCl₂、NaCl を分離し、塩化加里を得る。

1-3. 生産工程概要

完全溶解法の生産工程概略は図 6 に示す。



1. カーナリット貯槽、 2. 立式スクリー溶解槽、 3. スクリューコンベア、 4. 遠心分離機 I、
5. 沈降濃縮装置 I、 6. 真空結晶缶 I、 7. 沈降濃縮装置 II、 8. 遠心分離機 II、 9. 乾燥機、
10. 加熱器、 11. 真空蒸発缶、 12. 真空結晶缶 II、 13. 沈降濃縮装置 III、 14. 遠心分離機 III

図 6. 完全溶解法の生産工程概略図

まず、採掘されたカーナリット鉱石は破碎機に破碎して、篩を通して 2mm 以下の粒子にする。カーナリット粒子を立式スクリー溶解槽 (2) に投入して、スクリーコンベア (3) から逆流洗滌を行った熱母液を添加して、カーナリットを溶解する。

未溶解の NaCl と不溶の脈石、粘土鉱物は残渣として立式スクリー溶解槽 (2) 底部から排出し、スクリーコンベア (3) で運びながら 100°C に加熱した母液を使って逆流洗滌を行い、残された KCl を溶解する。洗滌した残渣は遠心分離機 I (4) でさらに少量の水で洗滌し、脱水分離して、廃棄処分する。洗滌水はスクリーコンベアに送り、残渣の逆流洗滌に供する。

立式スクリー溶解槽 (2) 上部から越流した溶液は沈降濃縮装置 I (5) に送り、保温

しながら微細な不溶物を沈降させる。上澄液を真空結晶缶Ⅰ（6）に移して、25℃以下に冷却して KCl 結晶を析出させる。KCl スラリーを沈降濃縮装置Ⅱ（7）に送り、さらに濃縮してから遠心分離機Ⅱ（8）で結晶と母液を分離する。分離した KCl 結晶は少量の水で洗滌してから乾燥機（9）により乾燥して製品にする。沈降濃縮装置から分離した母液は大部分を立式スクリー溶解槽（2）に戻し、カーナリットの溶解に循環使用するが、一部を遠心分離器Ⅱ（8）から分離した母液と合わせて真空蒸発缶（11）に送り、真空加熱蒸発を行う。

蒸発濃縮した母液は真空結晶缶Ⅱ（12）に送り、冷却して、含まれる KCl と MgCl₂ をカーナリット結晶として析出させる。スラリーは沈降濃縮装置Ⅲ（13）で沈降濃縮してから、遠心分離機Ⅲ（14）で分離を行い、カーナリットを立式スクリー溶解槽（2）に戻す。分離した母液はほとんど MgCl₂ であるので、加熱蒸発して、MgCl₂ を回収するか廃棄処分する。

1-4. 長所と短所

完全溶解法の長所は、脈石や粘土の不溶物が沈殿分離により取り除き、塩化加里製品の品質が高い。KCl 含有量の低いカーナリット鉱石も原料として使える。

短所は、加熱に使うエネルギーが多く、生産コストが高い。設備の腐食が激しい。

2. 冷分解法－洗滌法

1930年代に開発された方法である。原料に対する要求が厳しく、KCl 回収率が悪く、製品の品質が良くないため、現在ほとんど淘汰された。

2-1. 原理

まずカーナリットを分解して、溶液にして、混入した NaCl を取り除く。その後、KCl と MgCl₂ の温度に対する溶解度の違いにより、KCl を結晶として析出させ、MgCl₂ と分離する手法である。

カーナリットに適量の清水を加えて、溶けて、KCl と MgCl₂ に分解する。溶液の共飽和濃度は図 5 の Car から F 点に下がる。F 点は KCl の結晶範囲にあるため、溶けたカーナリットの KCl が再び結晶として析出するが、MgCl₂ が溶けたままで、NaCl はほとんど溶けない。析出した KCl 結晶と不溶の NaCl 粒子は溶液に懸濁してスラリー状になる。スラリーを短時間に置けば、NaCl の大きな粒子は最初に沈殿して、分離される。NaCl 粒子を分離したスラリーをろ過器で分離して、得た固形物は KCl 約 60%、NaCl 約 40%の混合物である。MgCl₂ は母液に残る。

分離した固形物に少量の水を添加して、攪拌して NaCl の微細結晶を溶かし、沈殿、遠心で除去することにより、KCl 85～90%の製品が得られる。

2-2. 生産工程のステップ

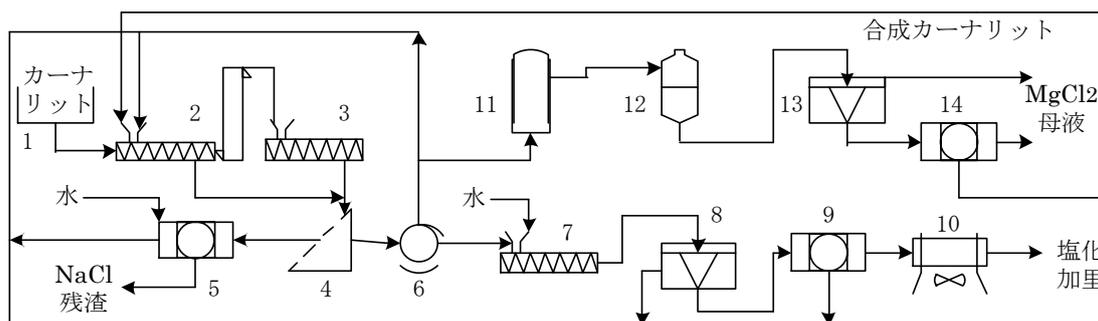
① カーナリット粒子を溶解槽に投入し、水と⑥のステップから戻った母液を添加して、冷

分解を行う。

- ② 分解したスラリーは篩で篩分け、未溶解の NaCl 粒子を分離する。
- ③ NaCl 粒子を分離したスラリーは遠心分離して、KCl と NaCl の固形混合物を得る。分離した母液の一部を①のステップに戻して、カーナリットの溶解に供するが、残りの母液を⑥のステップに送る。
- ④ KCl と NaCl の固形混合物に水を添加して、NaCl の微細結晶を溶解する。
- ⑤ NaCl を溶解したスラリーを遠心分離して、得た KCl を乾燥して製品にする。分離した母液を①のステップに戻す。
- ⑥ ③のステップから分離した母液を蒸発濃縮して、カーナリット結晶を析出させ、分離して①のステップに戻し、再び溶解させる。分離した母液を加熱蒸発して MgCl₂ を得るか、廃棄処理する。

2-3. 生産工程の概要

冷分解法－洗滌法はすべて常温下で行い、その生産工程概略は図 7 に示す。



1. カーナリット貯槽、 2. スクリュー溶解槽 I、 3. スクリュー溶解槽 II、 4. 篩、 5. 遠心分離機 I、 6. ドラムろ過機、 7. スクリュー溶解槽 III、 8. 沈降濃縮装置 I、 9. 遠心分離機 II、 10. 乾燥機、 11. 真空蒸発缶、 12. 真空結晶缶、 13. 沈降濃縮装置 II、 14. 遠心分離機 III

図 7. 冷分解法－洗滌法のプロセス工程概略図

カーナリットを破砕機で 10mm 以下に破砕してから 2 台直列で連結するスクリー溶解槽 I、II (2、3) に投入し、ドラムろ過機 (6)、沈降濃縮装置 I (8) と遠心分離機 II (9) から戻された母液および遠心分離機 I (5) からの洗滌水を添加して、スクリーが回転攪拌しながら、カーナリットを溶かし、KCl と MgCl₂ に分解する。鉍石に混ざった NaCl は溶解しないし、溶液に溶けてある NaCl が KCl と MgCl₂ の溶解により過飽和となり、結晶として析出する。一方、過飽和の KCl も結晶として析出する。

分解後のスラリーを篩 (4) で分級し、分離した大きな粒子は未溶解の NaCl である。NaCl 粒子を遠心分離機 I (5) に於いて水で洗滌してから脱水して廃棄する。洗滌水はスクリー溶解槽 (2) に送り、カーナリットの分解に供する。

篩 (4) を通したスラリーはドラムろ過機 (6) でろ過して、固形物と母液に分離する。

固形物は KCl と NaCl 微細結晶の混合物で、スクリー溶解槽Ⅲ (7) に送り、一定量の冷水を添加して NaCl 結晶を溶かしてから沈降濃縮装置 I (8) に送る。沈降濃縮装置 I の下部に沈殿したスラリーを遠心分離機Ⅱ (9) で分離して、得た KCl を乾燥機 (10) で乾燥して製品にする。沈降濃縮装置 I (8) の上澄および遠心分離器Ⅱ (9) から出た母液は再びスクリー溶解槽 I (2) に戻し、カーナリットの分解に供する。

トラムろ過機 (6) から分離した母液は一部を分解後のスラリーの固/液比を調整するためにスクリー溶解槽 I (2) に戻すが、大部分を真空蒸発缶 (11) に送り、蒸発濃縮してから真空結晶缶 (12) に移して、カーナリットを結晶として析出させる。

生成したカーナリットを沈降濃縮装置Ⅱ (13)、遠心分離機 (14) で分離して、スクリー溶解槽 I (2) に戻し、カーナリット鉱石に合わせて再度溶解させる。分離した母液をそのまま廃棄処理するか、蒸発濃縮した後冷却して $MgCl_2$ を結晶させ、回収する。

2-4. 長所と短所

冷分解-洗滌法の長所は、工程が簡単で、設備の腐食が少ない。常温操作で、加熱に使うエネルギー消費量が少ない。生産コストが低い。

短所は、カーナリットの品質要求が厳しく、NaCl の多い原料は適しない。カーナリットからの KCl 回収率が 50% 以下、製品 KCl が粉末状を呈し、吸着母液が多く、異物も多く、純度が低く、固結しやすい。

現在、冷分解-洗滌法は完全に淘汰された。

3. 冷分解-浮遊選鉱法

上記の冷分解-洗滌法は KCl の回収率と品質は原料カーナリットに混ぜた NaCl の量に左右され、NaCl の多い原料には適しない。その短所を克服するために 1950 年代にイスラエルが冷分解-浮遊選鉱法を考案した。

3-1. 原理

常温に於いて、カーナリットに適量の清水を加えて、分解させ、その濃度を図 5 の Car から F 点に下げる。F 点は KCl の結晶範囲にあるため、溶けたカーナリットの KCl が再び結晶として析出するが、 $MgCl_2$ がそのまま溶解の状態を保つ。NaCl はこの濃度にはほとんど溶けない。析出した KCl 結晶と不溶の NaCl 粒子は溶液に懸濁してスラリー状になる。スラリーをしばらく置くと、NaCl の大きな粒子は最初に沈殿してきて、分離される。NaCl 粒子を分離したスラリーをろ過分離して、KCl 50~60%、NaCl 40~50%、少量の微細粘土鉱物から組成した混合固形物を得る。 $MgCl_2$ は母液に残る。

分離した固形混合物に KCl + NaCl 共飽和液を媒質にして、KCl と NaCl その他の異物は媒質に対する濡れ状態により KCl 粒子だけを選択的に気泡に付着して浮上させ、NaCl やその他の鉱物から分離する。分離した KCl を乾燥して、製品にする。

3-2. 生産工程のステップ

- ① カーナリット粒子を溶解槽に投入し、水と遠心分離器から戻った母液を添加して、冷分解を行う。過飽和の KCl と NaCl は結晶として析出するが、 MgCl_2 は過飽和ではないため、溶解したままである。溶液はスラリー状になる。
- ② 分解したスラリーは篩で分け、未溶解の NaCl 大きな粒子を分離する。
- ③ NaCl 粒子を分離したスラリーは遠心分離して、 KCl と NaCl の固形混合物を得る。分離した母液の一部を①に戻し、カーナリットの分解に供する。残りの母液は⑧のステップに送る。
- ④ 固形混合物を媒質（ KCl と NaCl の共飽和液）に投入して懸濁させ、捕収剤（オクタデシルアミン塩酸）、起泡剤、抑制剤、調節剤を添加して、ブロワから空気を導入して気泡を発生させる。 KCl 結晶は気泡に巻き込まれ、媒質の表面に浮上する。
- ⑤ 浮上した KCl を掻き集めて真空ろ過機または遠心機でろ過して、湿 KCl 結晶を得る。
- ⑥ KCl を乾燥して製品にする。
- ⑦ 沈降した NaCl 等の異物を取り除き、分離した媒質を④に戻して再び浮遊選鉱に供する。
- ⑧ ③のステップから分離した母液を蒸発濃縮して、カーナリット結晶を析出させ、分離して①のステップに戻し、再び溶解させる。分離した母液を加熱蒸発して MgCl_2 を得るか、廃棄処理する。

3-3. 生産工程の概要

上記の冷分解－洗滌法に比べ、冷分解－浮遊選鉱法は生産工程前段の冷分解部分と同じであるが、後段の浮遊選鉱部分が改良したものである。その生産工程概略は図8に示す。

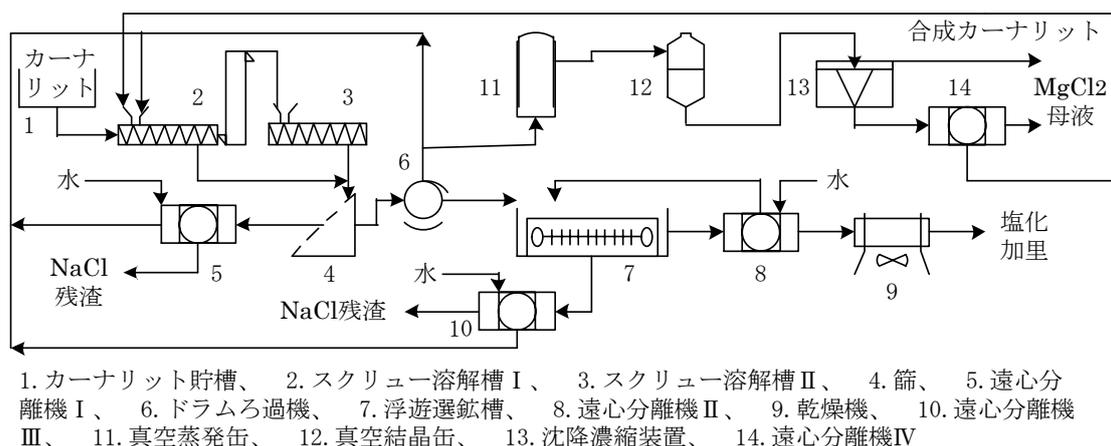


図 8. 冷分解－浮遊選鉱法の工程概略図

カーナリットを破砕機で 10mm 以下に破砕してから 2 台直列で連結するスクリー溶解槽 (2、3) に投入し、ドラムろ過機 (6) から戻された母液と遠心分離機 I (5)、遠心分離機 III (10) から来た洗滌水を添加して、常温で溶かして、 KCl と MgCl_2 に分解する。鉍石

に混ざった NaCl は溶解しないし、溶液に溶けてある NaCl が KCl と MgCl₂ の溶解により過飽和となり、結晶として析出する。一方、KCl も過飽和となって、結晶として析出する。

分解後のスラリーを篩 (4) で分級し、分離した大きな粒子は未溶解の NaCl である。NaCl 粒子を遠心分離機 I (5) に於いて水で洗滌してから脱水して廃棄する。洗滌水はスクリー溶解槽 I (2) に送り、カーナリットの分解に供する。

篩 (4) を通したスラリーはドラムろ過機 (6) でろ過して、固形物と母液に分離する。固形物は KCl と NaCl 微細結晶の混合物で、浮遊選鉱槽 (7) に送り、捕収剤等を加えて、選鉱を行う。

浮遊選鉱槽 (7) に投入した KCl と NaCl 微細結晶の固形混合物は捕収剤等の作用により、KCl 結晶が表面に浮上し、NaCl 結晶が浮遊選鉱槽に底部に沈んでいく。浮遊選鉱槽 (7) の底部に沈んだ沈殿物を掻き出して、遠心機 III (10) で少量の水で洗滌してから脱水して工業用塩にするかまたは廃棄する。洗滌液はスクリー溶解槽 I (2) に戻す。

沈殿物を除去したスラリーを遠心分離機 II (8) で分離を行い、KCl 粒子を回収して、少量の水で洗滌してから乾燥機 (9) で乾燥して製品にする。洗滌液は母液と一緒に浮遊選鉱槽 (7) に戻して、再び媒質として浮遊選鉱に供する。

ドラムろ過機 (6) から分離した母液は一部を分解後のスラリーの固/液比を調整するためにスクリー溶解槽 I (2) に戻すが、大部分を真空蒸発缶 (11) に送り、蒸発濃縮してから真空結晶缶 (12) に移して、カーナリットを結晶として析出させる。

生成したカーナリットを沈降濃縮装置 II (13)、遠心分離機 (14) で分離して、スクリー溶解槽 I (2) に戻し、カーナリット鉱石に合わせて再度溶解させる。分離した母液をそのまま廃棄処理するか、蒸発濃縮した後冷却して MgCl₂ を結晶させ、回収する。

3-4. 長所と短所

冷分解-浮遊選鉱法の長所は、NaCl の多い原料に対応できる。設備が少なく、初期投資が抑えられる。工程が簡単で、生産が安定であるうえ、エネルギー消費量が少なく、生産コストが安い。また、製品 KCl の純度が 95% に達することができる。

短所は、カーナリットからの KCl 回収率が 50~60% しかなく、原料利用率が低い。製品 KCl が細かい結晶が中心で、>0.15mm の粒子が 20% 未満であるため、物性が良くなく、市場価値が低い。

冷分解-浮遊選鉱法は 1960~80 年代にカーナリットから塩化加里を生産する主要な方法であるが、原料利用率および製品品質の問題で、下記の逆浮遊選鉱-冷結晶法の普及に伴い、次第に淘汰される。

4. 逆浮遊選鉱-冷結晶法

逆浮遊選鉱-冷結晶法はイスラエルが死海鹹水のカーナリットから効率よく塩化加里を生産するために 1979 年に開発された技術である。その特徴は、乾燥工程を除き、すべて常

温の環境下に行い、生産コストが安い。また、製品塩化加里の粒度も大きく、品質がよい
ため、現時点ではカーナリットを原料とする KCl を生産する最良の方法といわれる。

4-1. 原理

浮遊選鉱と逆に、捕収剤等を利用して、カーナリットに混ざっている NaCl を浮上させ、
除去する。NaCl を除去したカーナリットを水で溶かして、KCl と MgCl₂ に分解する。そ
の後、KCl と MgCl₂ の温度に対する溶解度の違いにより、KCl を結晶として析出させ、
MgCl₂ と分離する手法である。

この方法のポイントは、逆浮遊選鉱に使う捕収剤である。NaCl 粒子の表面に疎水性を強
化し、カーナリット粒子に親水性を持たせる捕収剤として、脂肪酸アミド類またはドデシ
ルモルホリンがよく使われる。カーナリットに捕収剤で処理すると、NaCl 粒子の疎水性が
強化され、気泡に付着して、媒質 (KCl + NaCl の飽和溶液) の表層に浮上する。カーナリ
ット粒子は親水性を保つままで、媒質に懸濁する。表層の粒子を除去すれば、残ったスラ
リーはほとんどカーナリットである。

4-2. 工程のステップ

- ① カーナリットを浮遊選鉱槽に投入して、媒質 (KCl + NaCl の飽和溶液) と捕収剤を添
加する。
- ② 浮遊選鉱槽の底から空気を導入して、気泡を発生させる。NaCl 粒子を気泡に付着させ、
表面に浮上させる。
- ③ 浮遊選鉱槽表面に浮上した粒子を掻き集め、遠心分離して、廃棄する。
- ④ 残ったスラリーをろ過分離して、カーナリット粒子を回収する。分離した母液は①のス
テップに戻して、媒質として再利用する。
- ⑤ 回収したカーナリットを水および⑦のステップから戻してきた母液で溶かし、KCl と
MgCl₂ に分解する。溶液に KCl は過飽和により、結晶として析出する。
- ⑥ 沈降濃縮装置で KCl を沈降させてから、遠心分離して KCl を分離し、乾燥して製品に
する。
- ⑦ 母液の一部を⑤に戻し、カーナリット分解後のスラリーの固/液比を調整する。ほかの
母液を蒸発濃縮して、カーナリット結晶を析出させる。
- ⑧ カーナリット結晶を遠心分離して①のステップに戻し、再び溶解させる。分離した母液
はほとんど MgCl₂ である。加熱蒸発して MgCl₂ を得るか、廃棄処理する。

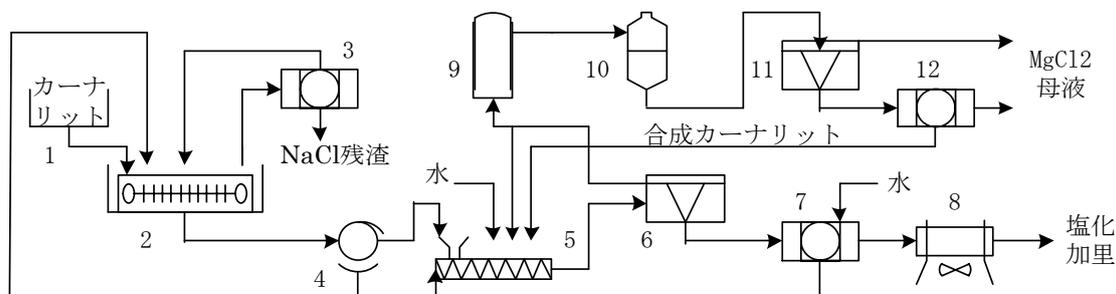
4-3. 生産工程の概要

逆浮遊選鉱—冷結晶法の工程概略は図 9 に示す。

カーナリットを破砕機で 0.8~3mm の粒子に粉碎してから浮遊選鉱槽 (2) に投入し、下
部から空気を導入して、気泡を発生させる。捕収剤等の作用により、NaCl 粒子が表面に浮
上し、カーナリット粒子が媒質 (KCl + NaCl の飽和溶液) に懸濁してスラリー状となる。

浮遊選鉱槽の表面にある粒子を掻き集め、遠心機Ⅰ（3）で少量の水で洗滌してから脱水して工業用塩にするかまたは廃棄する。洗滌液は浮遊選鉱槽（2）に戻す。

浮上物を除去したスラリーをドラムろ過機（4）で分離を行い、カーナリット粒子を回収する。分離した母液は浮遊選鉱槽（2）に戻して、再び媒質として逆浮遊選鉱に供する。



1. カーナリット貯槽、 2. 浮遊選鉱槽、 3. 遠心分離機Ⅰ、 4. ドラムろ過機、 5. スクリュー溶解槽、 6. 沈降濃縮装置Ⅰ、 7. 遠心分離機Ⅱ、 8. 乾燥機、 9. 真空蒸発缶、 10. 真空結晶缶、 11. 沈降濃縮装置Ⅱ、 12. 遠心分離機Ⅲ

図9. 逆浮遊選鉱－冷結晶法の工程概略図

カーナリット粒子をスクリー溶解槽（5）に投入して、水と沈降濃縮装置（6）から戻された部分母液と遠心分離機Ⅱ（7）から来た洗滌水を添加して、常温で溶かして、 KCl と $MgCl_2$ に分解する。

分解液を沈降濃縮装置Ⅰ（6）に移し、 KCl が過飽和となって、結晶として析出し、沈降する。 KCl スラリーを遠心分離機Ⅱ（7）で分離して、少量の水で洗滌してから乾燥機（8）で乾燥して製品にする。

沈降濃縮装置（6）から分離した上澄の一部はスクリー溶解槽（5）に戻すが、大部分は真空蒸発缶（9）に送り、蒸発濃縮してから真空結晶缶（10）に移して、残留の KCl をカーナリット結晶として析出させる。

生成したカーナリットを沈降濃縮装置Ⅱ（11）、遠心分離機Ⅲ（12）で分離して、スクリー溶解槽（5）に戻し、再度溶解分離させる。分離した母液はほとんど $MgCl_2$ であり、そのまま廃棄処理するか、蒸発濃縮した後冷却して $MgCl_2$ を結晶させ、回収する。

4-4. 長所と短所

逆浮遊選鉱－冷結晶法の長所は、 $NaCl$ 量の多いカーナリット原料を利用できる。乾燥を除き、すべて常温で行うため、エネルギー消費量が少ない。塩化加里の回収率が高い。製品塩化加里の純度が90%以上で、95%以上も可能である。結晶速度をコントロールすれば、塩化加里の粒度も0.2mmになり、品質がよい。

短所は、工程が複雑で、逆浮遊選鉱に使う捕収剤の選択と逆浮遊選鉱の操作が難しく、製品の品質に大きく影響を及ぼす。

現在、イスラエル、ヨルダン、中国チャルカン塩湖がほとんどこの方法を使用している。

5. 冷結晶－浮遊選鉱法

冷結晶－浮遊選鉱法は 1990 年代から発展してきた新技術である。塩湖鹹水から蒸発濃縮して得たカーナリット原料には最適であると言われる。

5-1. 原理

カーナリットの分解速度と共晶溶液の飽和度を制御して、分解して遊離した KCl を結晶として析出させ、成長させる。大きく成長した KCl を浮遊選鉱により NaCl 粒子から分離して、製品にする。

浮遊選鉱に使う浮遊選鉱剤は下記のような薬剤から構成される。

- ① 媒質： KCl と NaCl の共飽和溶液
- ② 捕収剤： KCl 粒子の表面に付着することにより、媒質に濡れにくく、KCl 粒子を気泡と一緒に浮上させる薬剤である。アルキル硫酸塩類、例えばドデシル硫酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)、オクタデシルアミン塩酸 ($C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$)、オクタデシルアミン酢酸 ($C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_3COOH$) などのイオン系界面活性剤が多用される。
- ③ 起泡剤： 形成した気泡を丈夫にして、長期間維持するための薬剤である。 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $=CO$ 等の極性基を有する表面活性物質、グリコール類混合物が多用される。
- ④ 抑制剤： NaCl や異物の親水性を促進し、沈降を加速させる薬剤である。でん粉、カルボキシメチルセルロース、硫酸アルミニウム、塩化アンモニウム等が使われる。
- ⑤ 調節剤： KCl 結晶表面への捕収剤の付着を促進し、KCl への抑制剤の影響を抑えるために pH を調整する薬剤である。炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、シュウ酸等が多用される。

5-2. 工程のステップ

- ① カーナリットを冷結晶缶に投入して、水でゆっくり溶解させ、KCl と $MgCl_2$ に分解する。
- ② カーナリットの溶解により、分解して遊離した KCl は過飽和となり、結晶として析出し、種晶となって、次第に大きく成長する。
- ③ スラリーを遠心分離して、KCl と NaCl の固形混合物を得る。母液は一部を冷結晶缶に戻して、溶液のスラリーの固／液比率および溶解・結晶速度の調整に供するが、ほかは廃棄する。
- ④ 固形混合物を浮遊選鉱槽に投入して、媒質と捕収剤等を添加し、浮遊選鉱を行う。
- ⑤ KCl 結晶は浮遊選鉱槽の表層に浮上して、掻き集めて遠心分離し、水で洗滌してから製品にする。
- ⑥ 浮遊選鉱槽に残ったスラリーを遠心分離して、NaCl 残渣として処理する。分離した母液は④のステップに戻して、媒質として再利用する。

5-3. 工程の概略

冷結晶－浮遊選鉱法の工程概略は図 10 に示す。

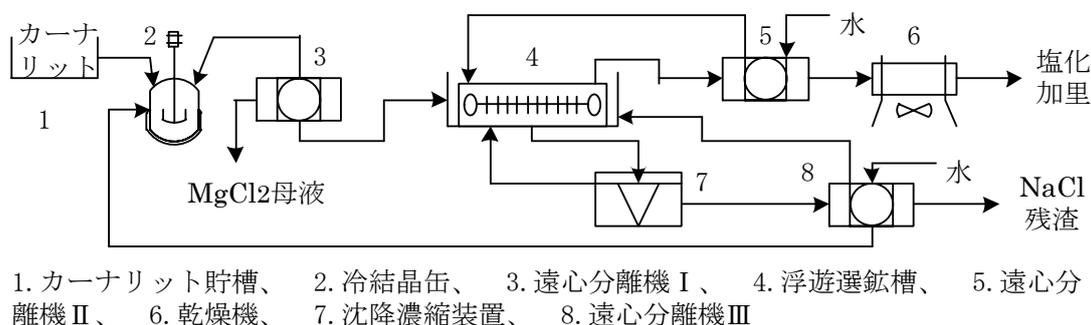


図 10. 冷結晶－浮遊選鉱法の工程概略図

まず、カーナリットを 0.8～2mm に粉碎してから冷結晶缶 (2) に投入して、水と遠心分離機 I (3) から戻してきた少量の母液、遠心分離機 III (8) から戻してきた洗滌水を添加して、ゆっくり溶かす。

溶解によりカーナリットが KCl と $MgCl_2$ に分解する。溶液中 KCl と $MgCl_2$ 濃度の上昇を受け、分解により生成した KCl は次第に過飽和となり、結晶として析出する。カーナリットに混ざった $NaCl$ は溶解度が低いので、溶けないか溶けてあるものも結晶として析出する。

カーナリットの溶解は制御されるので、過飽和の KCl が一斉に微細結晶として析出することがなく、すでに存在してある種晶の表面に付着して析出する形となり、 KCl 結晶が次第に大きく成長する。

カーナリットの分解を終えた後、冷結晶缶 (2) にあるスラリーを遠心分離機 I (3) で分離して、 KCl と $NaCl$ の固形混合物を得る。母液はほとんど $MgCl_2$ なので、一部を冷結晶缶 (2) に戻すが、ほかは廃棄する。

KCl と $NaCl$ の固形混合物を浮遊選鉱槽 (4) に投入して、媒質と捕収剤を添加して、底部から空気を吹き込み、気泡を発生させる。 KCl 結晶は気泡に巻き込まれて表面に浮上するが、 $NaCl$ 粒子は親水性のまま、浮遊選鉱槽の底部に沈降する。

浮遊選鉱槽の表面に浮上した KCl を掻き集めて、少量の水で洗滌したから遠心分離機 II (5) で分離し、乾燥機 (6) で乾燥して製品にする。洗滌水は冷結晶缶 (2) に戻して、カーナリットの分解に供する。

浮遊選鉱槽に残るスラリーを沈降濃縮装置 (7) に送り、上澄を浮遊選鉱槽 (4) に戻し、媒質として再利用する。沈殿を遠心分離機 III (8) で分離して、分離した $NaCl$ 結晶を少量の水で洗滌してから工業用塩に供する。洗滌水は冷結晶缶 (2) に戻す。

5-4. 長所と短所

冷結晶—浮遊選鉱法の長所は、すべて常温で行うため、熱エネルギー消費がない。設備が少なく、初期投資と運転コストが少なくて済む。製品塩化加里の純度が 95%で高く、粒子も大きく、平均で 0.25mm になる。

短所は、粘土鉱物のような異物含有量の多い原料には不適、熱エネルギーを節約して分離した母液をカーナリットの析出に使わないため、塩化カリウム回収率が 65%とやや低い。

三、 塩湖鹹水から塩化加里を生産方法

塩湖は地殻変動により海洋と隔離された海水または内陸湖が長期間の自然蒸発を経て濃縮された塩分の高い湖である。塩湖の鹹水には塩化カリウム含有量が 1%を超える場合はカリウム塩湖鹹水として、加里資源として開発利用できる。

中東の死海 (Dead sea)、アメリカのグレートソルト湖 (Great salt lake)、南米ポリビアのウユニ塩湖 (Salar De Uyuni)、中国のチャルカン塩湖 (Qarhan salt lake、中国名察爾漢塩湖) は有名な塩湖である同時に塩化加里の産地でもある。特に死海に面するイスラエルとヨルダンには死海の鹹水から年間 400 万トン塩化加里を生産している。

塩湖は通常炎熱乾燥地域にあるため、鹹水から塩化加里を生産する方法は、太陽熱を利用する蒸発濃縮法を常用する。その方法は鹹水を濃縮してから塩化加里を直接生産する天日蒸発法と太陽熱の蒸発により、まずカーナリットを析出させてから回収し、精製工場で塩化加里を生産する方法に大別される。

1. 天日蒸発法

天日蒸発法は昔から塩湖鹹水を原料として塩化加里を生産する方法である。現在もアメリカのグレートソルト湖にこの方法で塩化加里を生産するところが残っている。

1-1. 原理

塩湖鹹水に含まれている NaCl、KCl および MgCl₂ 濃度と飽和度の差により、太陽の熱で鹹水を蒸発濃縮する過程に於いて、まず、NaCl が析出し、食塩になる。次いで、KCl と MgCl₂ がカーナリットとして析出する。析出したカーナリットに淡水を加えて、溶解し、KCl と MgCl₂ に分解させる。

カーナリット溶液をさらに太陽の熱で蒸発濃縮し、KCl を結晶として析出させる。その KCl 結晶を回収して、製品にする。

1-2. 工程の概略

天日蒸発法は通常数個～10 数個の塩田から構成される。塩湖鹹水をまず、地勢の一番高い NaCl 析出塩田に導入して、太陽熱で水分を蒸発する。鹹水の濃縮に伴い、NaCl が結晶として析出する。

鹹水はカーナリット結晶析出ポイントに濃縮されると、下流にあるカーナリット析出塩田に流下する。カーナリット析出塩田に於いてさらに水分を蒸発する。濃縮に伴い、カーナリットが析出する。カーナリットが析出した後、残りののがりはほとんど MgCl₂ なので、

塩湖に戻して廃棄する。

淡水をカーナリット析出塩田に導入して、析出したカーナリットを溶解させる。溶解した溶液を下流にある塩化加里析出塩田に流下する。太陽熱により水分を蒸発する。この溶液に NaCl 濃度が低いので、濃縮に伴い、今度は KCl が先に析出する。溶液の濃度が NaCl の飽和点に濃縮されると、溶液を NaCl 析出塩田に戻して、新鮮鹹水を加え、再び蒸発濃縮のサイクルに入る。

塩化加里析出塩田に析出した塩化加里を掻き集めて、製品にする。

1-3. 長所と短所

天日蒸発法の長所は、蒸発濃縮はすべて太陽熱を利用するため、エネルギー消費量が非常に少ない。また、地勢に沿って塩田を設置するため、鹹水は上から下へと自然に流れるので、機械設備もほとんどなく、初期投資が少なく済む。得た塩化加里は自然結晶で粒が大きく、純度が高い。NaCl も同時に産出する。

短所は、天日蒸発に必要な塩田面積が広く、太陽熱による蒸発濃縮にかかる時間が長い(数ヶ月～1年)。降雨に弱く、生産効率が非常に悪い。

2. カーナリット析出回収法

塩湖鹹水を太陽熱で蒸発し、NaCl を結晶として析出した後、さらに蒸発濃縮をして、カーナリットを析出させ、回収して、精製工場に送り、塩化加里の原料とする。

2-1. 原理

塩湖鹹水に含まれている NaCl、KCl および MgCl₂ 濃度と飽和度の差により、太陽の熱で鹹水を蒸発濃縮する過程に於いて、まず、NaCl が析出し、食塩になる。次いで、KCl と MgCl₂ がカーナリットとして析出する。残りののがりを塩湖に戻し、廃棄する。

2-2. 工程の概略

塩湖鹹水の蒸発は通常数個の濃縮池から構成される。塩湖鹹水をまず、地勢の一番高い濃縮池に導入して、太陽熱で水分を蒸発する。鹹水の濃縮に伴い、順次に下の濃縮池に流下し、NaCl を結晶として析出させる。

鹹水はカーナリット結晶析出ポイントに濃縮されると、下流にある採塩池(カーナリット析出塩田)に流下する。採塩池に於いてさらに水分を蒸発する。濃縮に伴い、カーナリットが析出する。カーナリットが析出した後、採塩船で吸い上げ、或いはブルドーザーやハーベスターで結晶を掻き集め、トラック等に載せ、精製工場に送る。残りののがりはほとんど MgCl₂ なので、塩湖に戻して廃棄する。

イスラエルの死海鹹水によるカーナリット析出法の生産工程は下記に示す。

死海南側の浅い地域に広い面積の濃縮池(ヨルダン側と合わせて 200km²以上)を造成し、太陽熱と乾燥風による水分の蒸発を利用して、鹹水を濃縮する。

死海鹹水の塩類濃度が約 30% (230~270g/l)、比重が 1.22 である。濃縮池に鹹水原体積の 94%までに濃縮していくと、比重が 1.23 に上昇し、NaCl が析出し始まる。蒸発により原体積の 51%までに濃縮していくと、比重が 1.30 となり、カーナリットの析出ポイントに達する。この時点で、鹹水を採塩池に移し、濃縮池に析出された NaCl を回収して、工業用塩にする。

採塩池に移した鹹水を引き続き太陽熱による蒸発を行う。原体積の 35%までに濃縮していくと、比重が 1.34 に上昇し、MgCl₂の析出ポイントに達する。この時点で、ブルドーザーやハーベスターで採塩池に析出したカーナリット結晶を回収する。残りのにがり死海に戻すか、さらに蒸発を続けて、MgCl₂を析出させて、回収する。

採塩池から回収したカーナリットは純度が 80%以上で、その成分組成は KCl 19~20%、NaCl 11~15%、MgCl₂ 28~30%、CaCl₂ 0.5~1%、CaSO₄ 0.26%、残りは結晶水と微量の不溶物。

2-3. 長所と短所

カーナリット析出回収法の長所は、蒸発濃縮はすべて太陽熱を利用するため、エネルギー消費量が非常に少ない。また、地勢に沿って濃縮池を設置するため、鹹水は上から下へと自然に流れるので、機械設備もほとんどなく、初期投資が少なくて済む。回収したカーナリットは純度が高く、粘土鉱物等の異物が少なく、その後の塩化加里生産が容易である。NaCl も同時に産出する。

短所は、天日蒸発に必要な濃縮池面積が広く、太陽熱による蒸発にかかる時間が長い(数ヶ月~1年)。生産効率は濃縮池面積と気候に支配される。

現在、ほとんどの塩湖鹹水はこの方法により、カーナリットを析出させ、塩化加里の生産に供する。