

欧米における

燐 硝 安 系 肥 料 の プ ロ セ ス

中央大学理工学部教授
工 学 博 士

安 藤 淳 平

1. 欧米の硝酸系化成肥料の使用状況

硝酸系化成肥料は、我国では以前から旭化成が造ってきたが、最近需要の伸びが著しく、他社でも生産が開始された。

欧州諸国では、従来から硝酸系化成肥料が化成肥料の主流となっているが、これはイオウ資源が比較的乏しく、硫酸が高かったことと、気温の低い北欧諸国では、速効性の硝酸態窒素の肥効が特に優れていることによる。

米国ではリン鉱石の硝酸分解法による化成肥料工場は6工場、化成肥料全体から見れば、硝酸分解法化成肥料の比率は小さい。これは硫酸が安く、湿式リン酸系の肥料が多く造られているためである。昨年夏ごろまでは、イオウが不足して価格が高くなり、硝酸分解系肥料時代が到来したのではないかと観測されたが、実際は硝酸分解工場は一工場が新設されるにとどまった。

その理由の1つは、米国では重過リン酸石灰やリン安の生産設備が過剰となり、製品も余って、新らしく工場設備をする意欲が乏しかったことである。

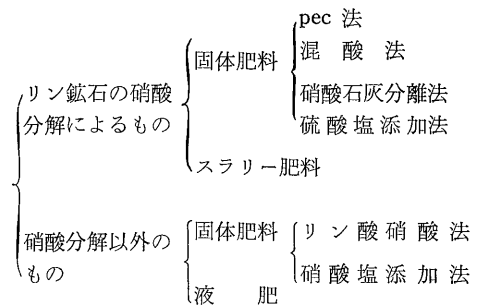
他の理由としては、リン鉱石やリン酸肥料の主産地であるフロリダから、農業の中心である米国中北部まで、3000kmもの距離を肥料の内陸輸送する必要上、高品位化が特に重要で、リン硝安系の20-20-0程度のものより、18-46-0の二リン安の方が、輸送コストの点で得をする点があげられる。

また、フロリダのリン酸肥料メーカーとしては、アンモニア源の天然ガスはテキサスから買うため、比較的高いので比較的Nが多く、 P_2O_5 の少ない硝酸系化成を造るよりは、Nが少なく P_2O_5 の多い二リン安、一リン安或は重過石などを造って売った方が有利である。

これらの点から米国内のリン鉱石硝酸分解工場が増加する見込みは多くないが、米国の化成肥料の場合はリン酸や過石、重過石をアンモニア化する際に、液安に硝安を溶かしたいわゆる窒素液を使用することが多いし、またリン安に硝安を加えて化成肥料としたり、液肥やバルクブレンドにも硝安を用いるので、硝酸態の窒素はかなり多く使用されている。

2. 硝酸系複合肥料の分類

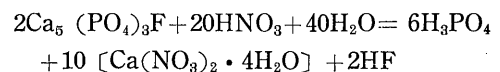
硝酸系複合肥料は多種多様であるが、これらは以下のように分類できる。



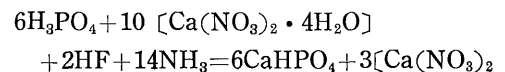
以下、主としてリン鉱石の硝酸分解による固体肥料製造のプロセスを中心に述べよう。

3. リン鉱石硝酸分解法の基礎反応

リン鉱石に硝酸を加えると、リン鉱石の主成分であるフッ素アパタイト $Ca_5(PO_4)_3F$ はつぎのように分解する。

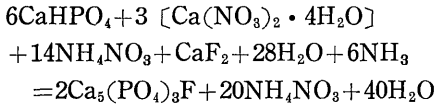


この際、生成した硝酸石灰はリン酸に溶けていて、そのままでは分離できない。この分解物にアンモニアを加えると、pH1付近で、リン酸の大部分はリン酸二石灰となる。





この程度ではまだ酸性が強いのので、さらにアンモニアを加えて中和していくと、pH2以上でリン酸分はフッ素アパタイトに戻る。



ここで生成するフッ素アパタイトは、元のリン鉱石中のものより結晶が微細で、しかも鉱石の場合のように、凝集せずに分散しているため、2%クエン酸には良く溶けてかなりの肥効を示す。

米国ではこの pH4 程度のスラリーを、スラリー肥料として使用している所もある。しかしこのアパタイトは、ペーテルマンクエン酸アンモンにはあまりよく溶けない。

4. 粒状肥料製造の各種のプロセス

(1) PEC 法

アンモニア化の際の、上述のアパタイトの生成を抑制して、ペーテルマン可溶性の粒状肥料を造る方法として、フランスや北欧の一部で行われている方法にPec法がある。(図1)

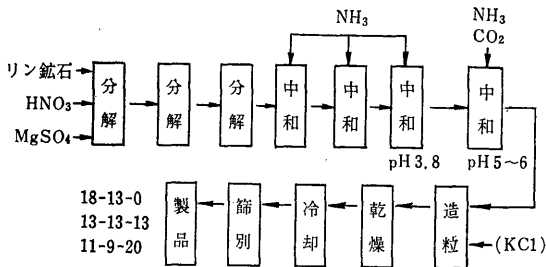


図1 pec 法 (炭酸法)

硝酸分解物に少量の苦土塩を加え、アンモニアとともに炭酸ガスを吹込むと、アパタイトの生成はほぼ抑制され、リン酸は大部分がリン酸二石灰として製品に含まれる。銘柄は18-13-0、13-13-13、11-9-20などである。この方法では、水溶性リン酸はほとんど含まれない。

製品中に水溶性リン酸を含ませるためには、CaOとP₂O₅のモル比を、2以下にする必要がある。リン鉱石のCaO/P₂O₅モル比は約3.5である。モル比を2以下にすることにより、アパタイトの生成もかなり抑制される。

(2) 混酸法

リン鉱石の硝酸分解物に湿式リン酸を加えるか、またはリン鉱石をリン酸と硝酸の混酸で分解し、CaO/P₂O₅モル比を1.5程度とし、アンモニア化し、カリを加えて造粒して20-20-0、15-15-15程度の製品を造る。リン酸水溶率は30~40%である。

湿式リン酸の代わりに硫酸を加えると、セッコウを生成する。セッコウはアンモニア化に際して分解し、カルシウムがリン酸と結合してリン酸分の水溶率や可溶率が低下し易い。

米国のT.V.Aで開発された方式を図2に示す。

(1) のスラリー法は以前に研究されたもので、中和槽を多段式とし、冷却しながら徐々にアンモニア化することによって、アパタイトの生成を抑える。この方法によるリン酸の可溶率(AOAC法)は93~98%である。

Pec法も最近では硝酸とリン酸を使用し、多段式のアンモニア化を行うが、中和槽にU字型のものを使用する点や、造粒機と乾燥機を兼ねたSperodiserを使用する点がT.V.A式と異なる。(図3)

T.V.Aでは新方式として、図2の(2)に示すように、中和槽でpH1.5程度にしたスラリーをT.V.A式アンモニエーターグラニューレーター(AG)でアンモニア化し、造粒する方法を採用している。

この方法では、リン酸分のAOAC可溶率は常に99.5%以上に達する。

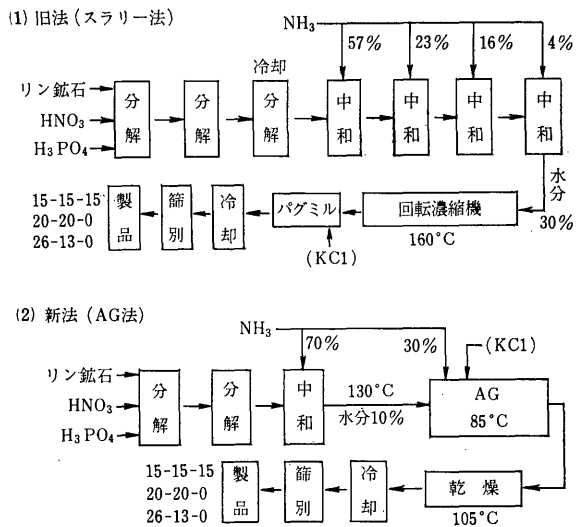


図2 T.V.A 混酸法 (リン酸添加法)

これは、アパタイトが生成しないためと考えられていたが、筆者のT. V. A滞在中の研究によりアパタイトはかなり多量に生成するが、水分の少ない状態で、急激なアンモニア化により生成するために、結晶が成長せず、微細でコロイド状であるために、中性クエン酸アンモンに溶解することが明らかになった。2%クエン酸にも完全に溶解するが、ペーテルマン可溶率は80~90%にとどまる。

これに対し旧法の多段式の場合は、アンモニア添加をコントロールして徐々に行うので、アパタイトの生成量は少ないが、生成したアパタイトは結晶がよく成長するので、ペーテルマン液にはもちろん中性クエン酸アンモンにも溶け難い。

一方、アパタイトが生成すると、リン酸二石灰が生成する場合にくらべて水溶性リン酸の量が増す。中性クエン酸アンモンや2%クエン酸に溶けるコロイド状のアパタイトが生成し、これによって水溶性リン酸が増す場合と、アパタイトは生成せず、リン酸二石灰が主体となってリン酸水溶率がやや下がる場合と、いずれが肥効が高いかは興味がある。

Pec法や混酸法の工場は欧州に30以上あり、年間500万トン以上を生産している。米国の硝酸分解工場は、大部分が混酸法である。

③ 硝酸石灰分離法

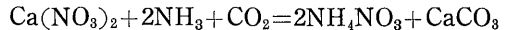
硝酸石灰の溶解度は低温では低いので、リン鉱石の硝酸分解物を常温以下に冷却すると、硝酸石灰の大半が結晶として析出する。この結晶を分離し、母液にアンモニアを加え、濃縮して造粒する方法がOdda法である。(図4)

この方法の特許は、ノルウェーで1920年に取得され、1935年に工場が造られ、以後欧州各国に普及した。分離した硝酸石灰は硝酸で洗い、アンモニ

アで中和し、加熱融解させて、塔上から降らせてプリルとする。主成分は $5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$ の形態の複塩で、我国にも少量輸入されている。

Odda法は当初冷却温度20°C、石灰除去率60%、リン酸水溶率30%程度であったが、最近ドイツでは5°Cまで冷却して石灰75%程度を分離、リン酸水溶率50%程度の製品をプランジャー造粒で造っている。銘柄は20-20-0、塩化カリを用いて15-15-15、13-13-21、硫酸カリを用いて12-12-20などである。

なお、ドイツでは硝酸石灰の需要は減っており、最近では、硝酸石灰の大部分はアンモニアと炭酸ガスで分解して、硝安と炭酸石灰の混合物としてプリル化している。



ノルウェーのNorsk Hydro社では、リン鉱石の硝酸分解物を-5°Cまで冷却して、石灰の85%程度を除去し、プリル法によりリン酸の水溶率80%程度の製品を得ている。石灰を多く除くので製品の品位は高くなり、20-30-0、16-16-16、13-20

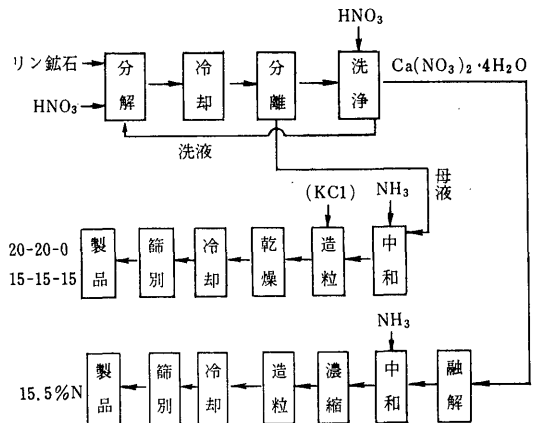


図4 Odda法

-20程度に達する。アメリカにも、この法のNorsk Hydro法の工場が一工場建設中である。

Kampka Nitro法は、Odda法の部分的変法であり、硝酸石灰を分離した母液中に少量のリン鉱石を加え、遊離の硝酸と反応させることを特徴としている。これらのOdda法の工場はヨーロッパに11以上あり

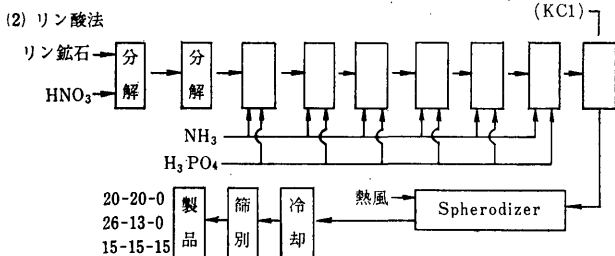


図3 Pec法 (リン酸法)

年間約400万tの化成肥料を製造している。

(4) 硫酸塩添加法

リン鉱石の硝酸分解物に硫酸、硫酸カリなどを加えて、生成するセッコウを分離する方法である。硝酸カリを使う方法は旭化成で開発された。

硫酸を使う方法はオランダのDSMで開発され、硫酸としてはカプロラクタムの副生硫酸が用いられる。

硫酸を添加し、生成するセッコウを、炭酸ガスとアンモニアで分解して硫酸と炭酸石灰とし、炭酸石灰を分離して硫酸を循環させて使用する方法(硫酸循環法)は、米国のT. V. Aで中間試験が行なわれている。

Auby法では、硫酸を添加し生成するセッコウは分離しない。このため装置は簡単であるが、成分は低くなり、またアンモニア化の過程でセッコウがかなり分解して、リン酸分の水溶率は低くなるようである。

5. 各種のプロセスの比較

以上のプロセスのうち、混酸法(リン酸添加法)では、製品のリン酸の大半は湿式リン酸に由来するので、かなりの硫酸を消費する。一方、この方法の装置は、一般のリン安系スラリー造粒の装置と大差なく、リン安系と組合わせて多種多様の銘柄の製品が造られる。

Qdda法では硫酸は全く不要であるから、硫酸が高価なヨーロッパ諸国などには適している。装

置はやや複雑であり、経済的に生産するためには、大規模であることを要する。

Norsk Hydroでは2系列で1日2,500t、BASFでは3系列で1日3,000tという大規模な生産を行って、経済性を高めている。また多量の硝酸石灰を副産するので、その処理が問題である。

硫酸塩添加法ではセッコウを副生するので、その処理が問題である。硫酸循環法ではセッコウは副生しないが、多量の炭酸石灰を副産する。また硫酸循環法や硫酸添加法では、製品のリン酸水溶率を高めるために、硫酸を多く用いて石灰を十分除くと、N:P₂O₅の比が2:1に限定される点が大不利である。この点、硫酸カリ添加法ではNが多くなり過ぎることを防ぐことができる利点がある。また塩化カリを使用する硝酸化成は、組成によっては燃焼性があるが、硫酸カリを用いれば燃焼性がない点も利点である。

イギリスではリン鉱石の硝酸分解は行なわれず、硝酸とリン酸にアンモニアとカリを加え16-16-16程度の製品を造っている。

これはイギリスでは、水溶性リン酸については農民が使用する場合に補助金が与えられるため、農民が水溶性の製品を望むという特殊事情に依っている。リン鉱石硝酸分解法の合理性は、イギリスでも認められている。我国でも硝酸系化成肥料は着実に伸びて行くものと思われる。

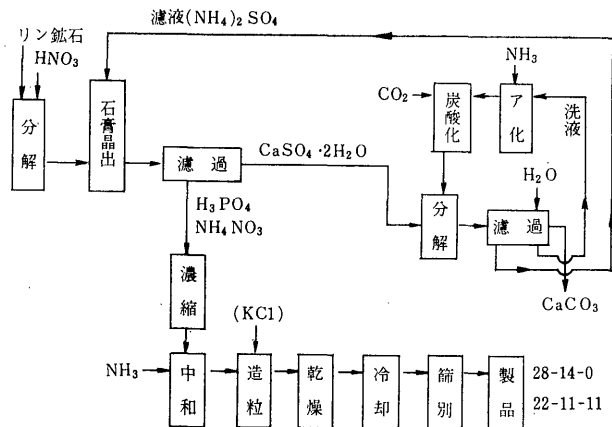


図5 硫酸循環法