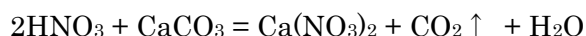


硝酸アンモニウム

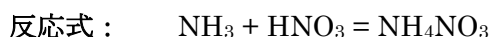
硝酸アンモニウム（硝安、 NH_4NO_3 ）は硝酸とアンモニアから合成されたもので、硝酸態窒素とアンモニア態窒素の両方を有し、肥料として両形態の窒素とも植物に直接吸収利用できる。硝酸アンモニウムは爆発性があり、危険物に指定され、厳しく管理されているため、現在主に爆薬原料として鉱山開発等に使われている。窒素肥料として使う数量が逐年減っている。

硝酸アンモニウムが強酸化性物質で、有機物等と混合して、摩擦や衝撃により爆発する危険性が高い。その危険性を下げるため、通常、化学肥料用途に供する硝酸アンモニウムは、その生産工程に添加剤を加えることが多い。添加剤の種類は無機塩類が多く、よく使われるのは硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム又はこの2種類物質の混合物である。なお、これらの添加剤の生産方法は大体同じ工場内にドロマイト又は石灰石に低濃度の硝酸で処理して、硝酸マグネシウムと硝酸カルシウム混合物（ドロマイト原料）又は硝酸カルシウム（石灰石原料）を得て、硝酸アンモニウムに添加する。



硝酸アンモニウムの生産方法は中和法と転化法の2種類がある。設備とコストの点では、中和法が主流である。転化法はほとんど淘汰された。

中和法は硝酸とアンモニアを中和させ、硝酸アンモニウムを合成する方法である。



この反応は放熱反応で、反応熱は回収され、硝酸アンモニウム液の蒸発濃縮に利用される。

本篇は主に中和法を紹介する。転化法はその概略だけを述べる。なお、製品用途により、中和法も使用原料、蒸発工程の段数と方式、添加剤の有無により下記の3つに分けられる。

1. 高濃度硝酸を原料として、一段蒸発、添加剤無しの粒状工業用硝酸アンモニウム生産方法。
2. 高濃度硝酸を原料として、二段蒸発、添加剤無しの粉状工業用硝酸アンモニウム生産方法。
3. 低濃度硝酸を原料として、三段蒸発、添加剤ありの粒状農業用硝酸アンモニウム生産方法。

以下は、それぞれの生産方法と設備について述べる。

一. 一段蒸発法

蒸発工程が一段だけで、添加剤なしの粒状工業用硝酸アンモニウムの生産工程は図 1 に示す。

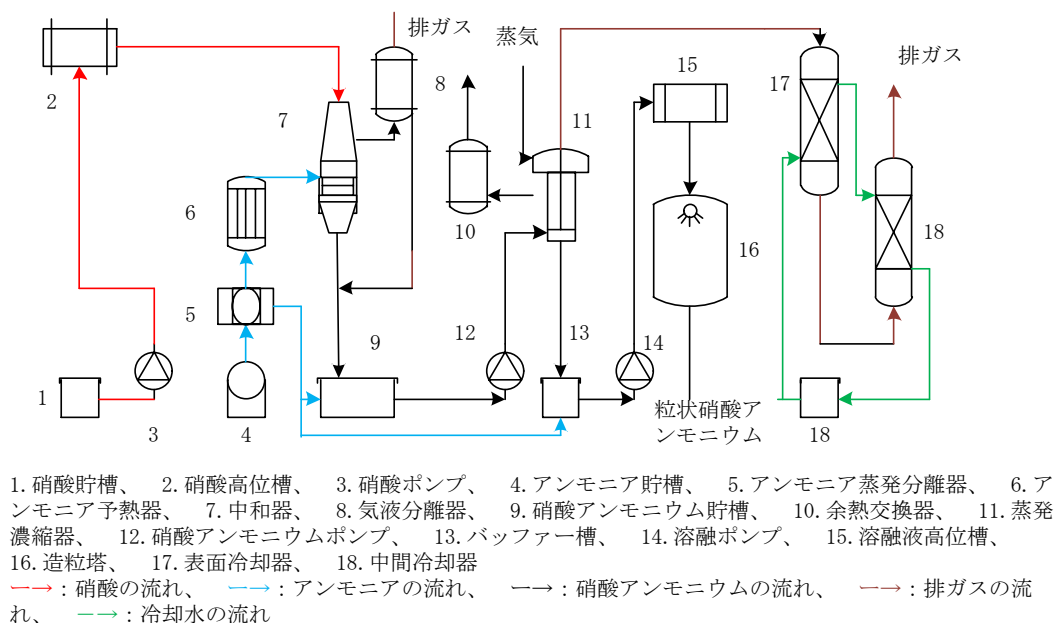


図1. 一段蒸発で添加剤なし硝酸アンモニウムの生産工程概略図

原料アンモニアは蒸発分離器（5）に送り、蒸発されることによりアンモニアに混ざっていた油や水が分離された。アンモニアガスが予熱器（6）を經由して80℃まで加熱し、中和器（7）に送る。一方、硝酸は53%濃度になるように濃度を調節して硝酸貯槽（1）に蓄え、ポンプ（3）で硝酸高位槽（2）に送る。硝酸は硝酸高位槽（2）から中和器（7）に流下し、入ってきたアンモニアガスと中和反応を起こし、濃度約78%の硝酸アンモニウム液を生成する。生成された硝酸アンモニウム液を硝酸アンモニウム貯槽（9）に送り、再度アンモニアガスを注入して、二次中和を起こし、弱アルカリ性の硝酸アンモニウム液にする。

中和器（7）からの排気ガスは気液分離器（8）を經由してミスト状の硝酸アンモニウムを回収し、硝酸アンモニウム貯槽（9）に送る。処理した排ガスを放出する。

弱アルカリ性の硝酸アンモニウム液はポンプ（12）で蒸発濃縮器（11）に送り、高温高圧蒸気（11kg/cm）の加熱で硝酸アンモニウム液の水分を蒸発させる。加熱温度は170～185℃に制御して、水分は蒸気に、硝酸アンモニウムは溶融状態にする。使用した蒸気は余熱交換器（10）を通して、アンモニア予熱器（6）の加熱に使う。

蒸発濃縮器（11）で加熱された硝酸アンモニウム液は気体 - 液体状の混合懸濁液となり、蒸発濃縮器上部にある汽水分離器で水蒸気と濃硝酸アンモニウム液に分け、水蒸気は表面冷却器（17）で冷却し、水となって外部へ排出される。分離された硝酸アンモニウム溶融液の濃度が98.5%以上になり、バッファー槽（13）に送り、再度アンモニアガスを使って弱アルカリ性になるように中和する。その後硝酸アンモニウム溶融液は溶融ポンプ（14）で造粒塔上部にある溶融液高位槽（15）に送り、ノズルで造粒塔（16）内に噴出され、落下する過程で造粒塔下部から送入した冷風で冷却凝集固化し、球状の粒子となる。この時

点で硝酸アンモニウム粒子はまだ 80~90℃があり、ベルトコンベアで流動冷却器に送り、ブロワで送ってきた冷風で最終冷却され、製品となる。

この生産工程は、工程簡単、蒸発に使う設備の初期投資が少なくて済み、冷却水が循環使用でき、造粒塔が自然通風を利用する等の長所がある。中和と蒸発濃縮に発生した余熱の有効利用がなく、別途に高温蒸気を発生する装置が必要である。小中規模工場がこの方法をよく利用する。

二. 二段蒸発法

蒸発工程が二段で、粉状硝酸アンモニウム（添加剤無し）の生産工程は図 2 に示す。

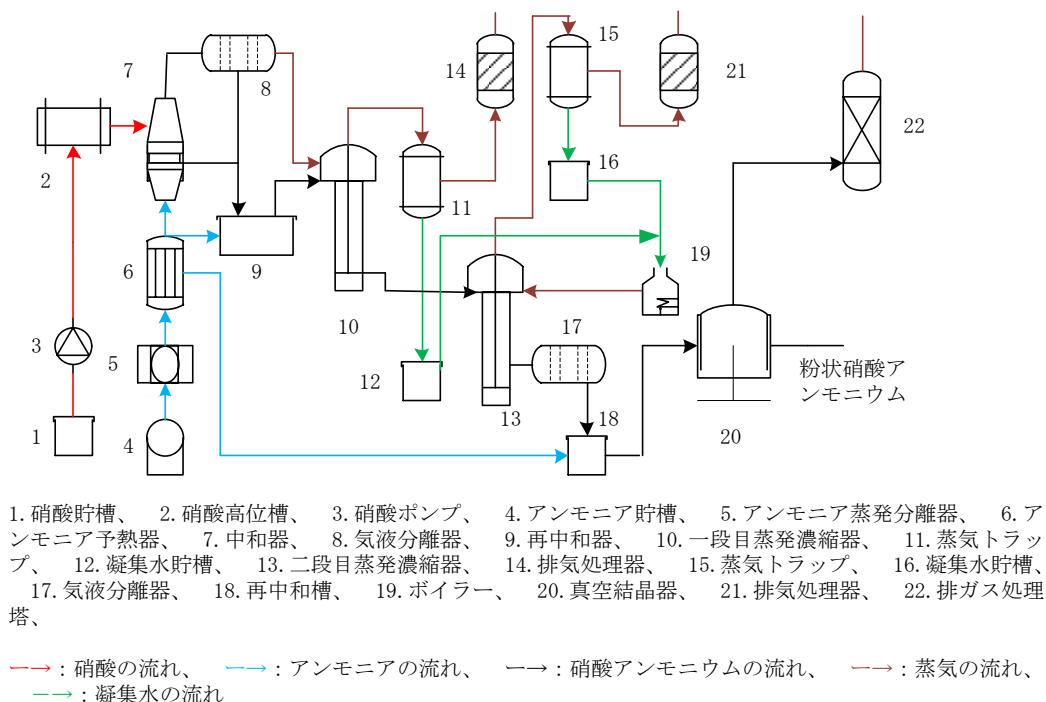


図 2. 二段蒸発法による粉状硝酸アンモニウム生産工程概略図

原料アンモニアは蒸発分離器（5）に送り、蒸発されることによりアンモニアに混ざっていた油や水が分離された。アンモニアガスが予熱器（6）を経由して 80℃まで加熱し、中和器（7）に送る。一方、硝酸は 43~45%濃度になるように濃度を調節して硝酸貯槽（1）に蓄え、ポンプ（3）で硝酸高位槽（2）に送る。硝酸は硝酸高位槽（2）から中和器（7）に流下し、入ってきたアンモニアガスと中和反応を起こし、濃度約 62%の硝酸アンモニウム液を合成する。中和器（7）で発生した反応熱が気液分離器（8）で蒸気と硝酸アンモニウムを分離させ、蒸気は一段目の蒸発濃縮に供する。

合成された硝酸アンモニウム液は再中和器（9）に送り、アンモニアガスを使って、弱アルカリ性の硝酸アンモニウム液にする。その硝酸アンモニウム液は一段目蒸発濃縮器（10）に送り、余熱発生器（8）からの蒸気で蒸発濃縮される。

一段目蒸発濃縮器（10）から出た硝酸アンモニウム液は濃度 82%に達し、二段目蒸発器（13）に送り、ボイラー（19）から来た高温高压蒸気（7kg/cm）で硝酸アンモニウム液を蒸発させる。加熱蒸発された硝酸アンモニウム液は気体-液体状の混合懸濁液となり、気液分離器（17）で蒸気と硝酸アンモニウム液を分離させ、その蒸気はアンモニア予熱器の加熱に供する。

二段目蒸発濃縮された硝酸アンモニウム液は濃度が 92%以上に達する。それが再中和槽（18）に送り、再びアンモニアガスの中和処理を受ける。弱アルカリ性となった硝酸アンモニウム液は真空結晶器（20）に送り、真空加熱で残留水分を蒸発させ、硝酸アンモニウムが粉末状の結晶として析出し、製品となる。

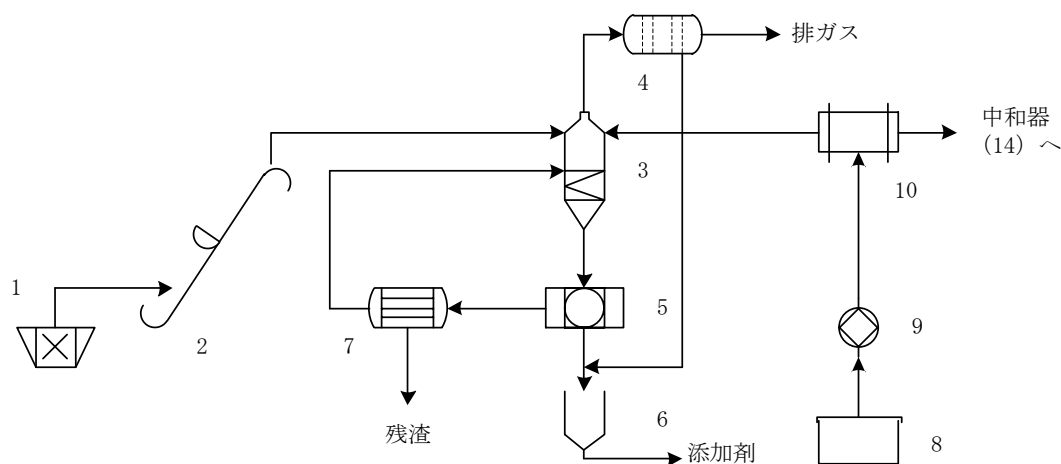
一段目蒸発器（10）から出た排蒸気は蒸気トラップ（11）に送り、冷却され、凝集水として再利用される。二段目蒸発器（13）から出た廃蒸気は原料アンモニアの加熱気化に利用されてから冷却され、凝集水として再利用される。

この生産工程は、中和工程の反応熱及び蒸発工程の余熱が有効に再利用され、蒸気の使用量が少なく済み、エネルギー効率が高い。また、大規模の造粒タワーが不要で、初期投資が抑えられる。但し、真空結晶器の操作がバッチ式で、生産能力が低く、製品が粉末状なので、固結しやすい。現在、新規建設された工場はほとんど採用しない。

三. 三段蒸発法：

三段蒸発法は添加剤を含む農業用粒状硝酸アンモニウムの生産技術である。欧米大手硝酸アンモニウム肥料メーカーは主にこの技術を使用する。

まず、添加剤の生産工程概略は図 3 に示す。



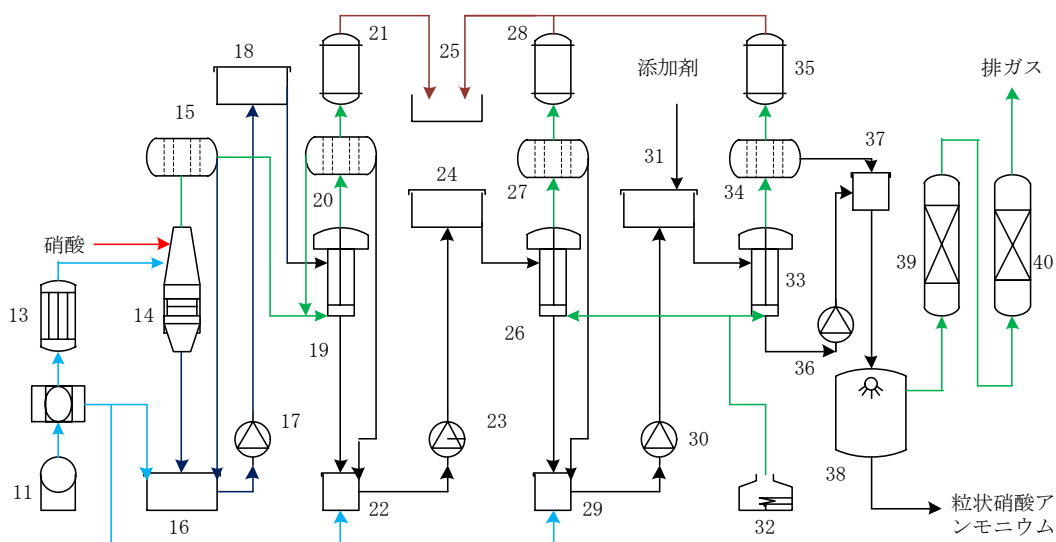
1. 粉砕機、 2. バケットエレベーター、 3. 反応器、 4. 気液分離器、 5. ろ過機、 6. 清澄槽、
7. 残渣処理槽、 8. 硝酸貯槽、 9. ポンプ、 10. 硝酸高位槽

図 3. 添加剤生産工程概略図

硝酸は硝酸ポンプ（9）で硝酸高位槽（10）に送り、添加剤の製造に供する。なお、硝酸

貯槽 (7)、硝酸ポンプ (9)、硝酸高位槽 (10) は硝酸アンモニウムの合成工程と共用する。粉砕機 (1) で粉砕されたドロマイトまたは石灰石はバケットエレベーター (2) で反応器 (3) に送り、そこで硝酸と反応して硝酸マグネシウムと硝酸カルシウムの混合液または硝酸カルシウム液を生成する。反応物はろ過機 (5) に送り、未反応の残渣を取除いてから清澄槽 (6) に送る。残渣は残渣処理槽 (7) に移し、洗浄して無害化して廃棄する。洗浄液は硝酸アンモニウムを含み、再び反応器 (3) に送る。反応器 (3) から排出されたガスは気液分離器 (4) でミストを分離してから外部に排出する。分離した液は清澄槽 (6) に送り、生成した添加剤と一緒に清澄する。清澄した添加剤は硝酸アンモニウム合成工程の 3 段目蒸発濃縮器に送り、そこで硝酸アンモニウムと混合する。

硝酸アンモニウムの蒸発工程が三段で、添加剤ありの硝酸アンモニウム生産工程は図 4 に示す。



11. アンモニア貯槽、12. アンモニア蒸発分離器、13. アンモニア予熱器、14. 中和器、15. 気液分離器、16. 再中和器、17. ポンプ、18. 一段目蒸発濃縮高位槽、19. 一段目蒸発濃縮器、20. 気液分離器、21. 蒸気トラップ、22. 一段目バッファー槽、23. ポンプ、24. 二段目蒸発濃縮高位槽、25. 冷却凝集水槽、26. 二段目蒸発濃縮器、27. 気液分離器、28. 蒸気トラップ、29. 二段目バッファー槽、30. ポンプ、31. 三段目高位槽、32. ボイラー、33. 三段目蒸発濃縮器、34. 気液分離器、35. 蒸気トラップ、36. 熔融ポンプ、37. 熔融液高位槽、38. 造粒塔、39. 排ガス処理塔、40. 排ガス処理塔
 → : 硝酸の流れ、 → : アンモニアの流れ、 → : 硝酸アンモニウムの流れ、 → : 蒸気の流れ、
 → : 凝集水の流れ

図 4. 三段蒸発法による粒状硝酸アンモニウム生産工程概略図

原料アンモニアはまず、アンモニア蒸発分離器 (12) でガス化され、混ざっている油や水を取除く。アンモニアガスはガス予熱器 (13) で 50℃ に加熱された後、中和器 (14) に吹き込む。硝酸は硝酸高位槽 (10) から一定の速度で中和器 (14) に流れ込み、アンモニアガスと反応して、55% の硝酸溶液を生成する。中和器 (14) での反応熱により発生した高温蒸気は気液分離器 (15) で分離され、液体分は再中和器 (17) に送り、蒸気は一段目蒸発器 (19) の熱源として利用される。

合成された硝酸アンモニウム液は中和器（14）から再中和器（16）に送る。そこで再びアンモニアガスと反応して、中性又は弱アルカリ性になってから一段目ポンプ（17）で一段目高位槽（18）に送り、そこから一定速度で一段目蒸発濃縮器（19）に流れ込み、濃度約 82%に濃縮される。一段目蒸発器の熱源は中和器から出た高温蒸気を利用する。濃縮された硝酸アンモニウム液は一段目バッファー槽（22）に送る。一段目蒸発器から出た廃蒸気は蒸気トラップ（21）で水に復水されてから冷却凝集水槽（25）に送り、最終的に下水として排出される。

一段目バッファー槽にある硝酸アンモニウム液は二段目ポンプ（23）により二段目高位槽（24）に送り、そこから一定の速度で二段目蒸発器（26）に流れ込み、濃度約 90%までに蒸発濃縮され、二段目バッファー槽（29）に送る。二段目蒸発濃縮器の熱源はボイラー（32）からの蒸気である。廃蒸気はまだ温度が高いため、一段目蒸発濃縮器（19）の補充熱源又はアンモニア予熱器（13）の熱源として再利用される。

濃縮された硝酸アンモニウム液は三段目ポンプ（30）で三段目高位槽（31）に送り、ここで添加剤としての硝酸マグネシウム／硝酸カルシウムと攪拌混合してから三段目蒸発濃縮器（33）に流れ込み、最終蒸発濃縮を行う。三段目蒸発器の熱源はボイラー（32）から 1MPa の高温高圧蒸気を使用する。

三段目蒸発濃縮器から出た硝酸アンモニウム溶融液は濃度 98%に達し、溶融ポンプ（36）で溶融高位槽（37）に送り、アンモニアガスと反応して、中性又は弱アルカリ性の状態から造粒塔（38）に送り、ノズルから噴出され、落下過程で空気に冷却され、球状硝酸アンモニウムとなり、包装され、製品として出荷される。造粒塔の排ガスは処理塔（39、40）で硝酸アンモニウム粉じんを除いてから放出される。

三段蒸発法の長所は中和工程の反応熱とその他の工程から出た余熱が有効に再利用され、エネルギー効率が低い。また、加熱蒸発が 3 段に分けて、逐次に濃縮していくため、安全性が高くなる。添加剤も一緒に生産されるため、生産効率が低い。欠点としては所要設備が多く、初期投資が高くなる。大規模の硝酸アンモニウム工場に適している。

中和法は各工程において、硝酸アンモニウム液にアンモニアガスを添加して再中和する理由は、蒸発濃縮する際に、未反応の硝酸が加熱により気化・分解することを抑制するためである。また、硝酸と硝酸アンモニウムの設備に対する腐食性を抑えるために弱アルカリ性にするのが有効である。特に、最終の造粒・乾燥工程では、残存の遊離硝酸が製品に腐食性をもたらす、吸湿固結性を強める恐れがある。

一段蒸発法と三段蒸発法から得た粒状硝酸アンモニウムは粒子に幾つかの微細な孔があり、嵩密度が軽い特徴がある。これは溶融造粒の過程で、冷却固化する際に内部気体が外殻の収縮圧力を受け、外部に逸出したことにより形成されたものである。

四. 転化法

転化法はほかの硝酸化合物、主に硝酸カルシウムを原料として硝酸アンモニウムを製造する方法である。コスト面では劣るため、一部の肥料を除き、現在ほとんど利用されていない。

工業上、硝酸カルシウムを硝酸アンモニウムに転化させる方法がガス法と液法の 2 種類ある。その概略は下記の通りである。

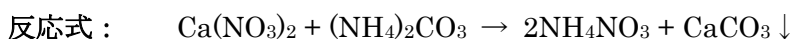
1. ガス法 (気体転化法)

硝酸カルシウム液にアンモニアガスと二酸化炭素を吹き込み、反応させ、硝酸アンモニウムと炭酸カルシウムを生成する。炭酸カルシウムが水に不溶であるため、沈殿として分離される。上澄の硝酸アンモニウムは蒸発濃縮を経て、製品となる。



2. 液法 (液体転化法)

硝酸カルシウム液に炭酸アンモニウム液を添加して、反応させ、硝酸アンモニウムと炭酸カルシウムを生成する。炭酸カルシウムが水に不溶であるため、沈殿として分離される。上澄の硝酸アンモニウムは蒸発濃縮を経て、製品となる。



一方、ヨーロッパ地域では、一部の NP 化成肥料の製造に転化法を利用するメーカーがある。その製造工程の概略は下記の通りである。

まず、希硝酸を用いてりん鉱石を分解し、りん酸と硝酸カルシウムの混合液を得る。りん鉱石に含まれている鉄、アルミニウム、マグネシウム等の異物は硝酸と反応して硝酸塩化合物になる。りん酸と硝酸カルシウムの混合液を冷却して、50~80%の硝酸カルシウムを結晶として析出させ、残りの混合液にアンモニアガスを吹き込み、りん酸と反応させることにより、りん安と少量の硝酸カルシウムを含む NP 化成肥料になる。

