

ポリリン酸アンモニウム

ポリリン酸アンモニウム (Ammonium polyphosphate、APP) はアンモニウムを含む鎖状無機りん酸化合物で、分子式は $\text{NH}_4\text{O}(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n\text{NH}_4$ (n は重合度) である。無臭無味の白い粉末で、重合度の高いものは結晶状を呈する。水に溶かしても加水分解せず、分子状態で存在し、安定性が非常に高い。主な用途はプラスチックやゴムの難燃剤である。分子構造は図 1 に示す。

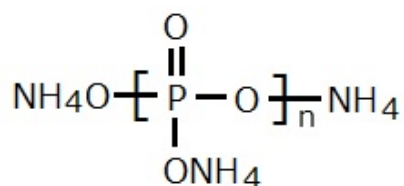


図 1. ポリリン酸アンモニウム分子構造図

1965 年アメリカ Monsanto 社がポリリン酸アンモニウムの工業化生産に初めて成功した。1970 年代から難燃剤用途として日本、西ドイツ、旧ソビエトなども工業化生産を開始し、2000 年以降、ポーランド、イタリアや中国も参入してきた。2014 年世界全体のポリリン酸アンモニウム生産量約 20 万トン、そのうち中国の生産量約 4 万トンであった。

P_2O_5 含有量 71~73%、アンモニア性窒素含有量 >14%、化学肥料の中にもりん酸含有量が一番高い。水溶液 pH6.5~7.5 の中性である。溶液中に鎖状構造を維持しているため、鉄などの金属イオンまたはカルシウムやマグネシウムのようなアルカリ土類金属イオンとほとんど反応せず、不溶物を生成して沈殿する可能性が低いなどの特徴がある。また、ポリリン酸アンモニウム溶液は金属イオンに対してキレート作用があり、不溶物の形成を防ぐ効果がある。従って、1980 年代からアメリカと西ヨーロッパは溶液栽培用肥料として使用し始め、現在オランダやアメリカに園芸用肥料として普及されているようである。肥料種類は MAP や DAP と同じ化成肥料に属するが、本邦にはポリリン酸アンモニウムを肥料登録して販売・使用することは聞いたことがない。

肥料とするポリリン酸アンモニウムの最大な特徴は水溶液中に安定な分子状態で存在し、ほかの陽イオンと結合して沈殿してしまうという現象が起きない。すなわち、ポリリン酸アンモニウムが土壤に施しても土壤に固定され、植物に吸収利用されない形態になってしまうことがない。また、分子状態では植物根に吸収されず、根から出た根酸により加水分解され、りん酸イオンとアンモニアイオンに分解されてから根に吸収利用される。従って、土壤固定や流亡が少なく、吸収利用率が高い。

通常、難燃剤として使用される場合は、重合度が高いほど難燃効果が高いので、市販されている商品は重合度 100~500 のものが多く、重合度 1000 を超えたものもある。一方、重合度が高いほど溶解度が低くなり、重合度が 20 を超えた場合は、溶解度がぐっと下がる。

化学肥料として使用する場合は、溶解性を考えて重合度 5~20 程度のものが望む。

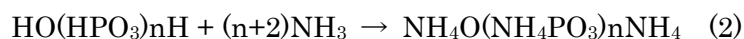
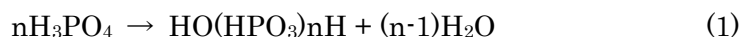
ポリリン酸アンモニウムはその原料と重合技術によりポリリン酸アンモニア重合法、りん酸尿素重合法、りん安尿素重合法、りん安五酸化二りん重合法などの生産方法がある。本書は化学肥料製造技術の専門書であるため、主に生産コストが安く、重合度の低いポリリン酸アンモニア重合法とりん酸尿素重合法に重点を置き、ほかの重合法は簡単に紹介することに留まる。

一、ポリリン酸アンモニア重合法

1. 反応原理

ポリリン酸アンモニア重合法はポリリン酸とアンモニアと直接反応させて、ポリリン酸アンモニウムを合成する。

まず、りん酸からポリリン酸を重合させ、それにアンモニアを加え、ポリリン酸アンモニウムを合成する。反応式は、

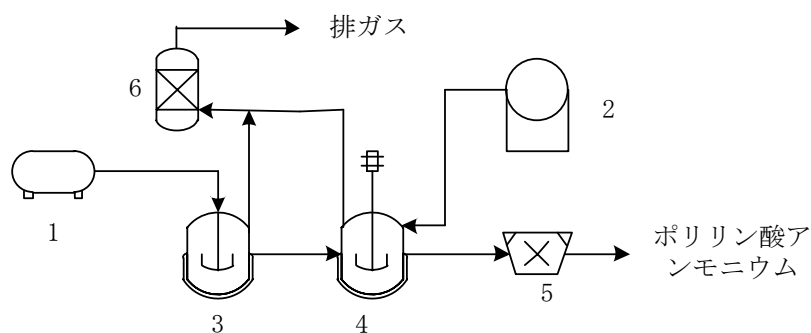


第 1 段階の重合反応は可逆反応であるため、100~200℃の環境で行い、生成した水蒸気を随時に除去する必要がある。

第 2 段階の合成反応は 160~210℃、130~140kPa の環境で行う。

2. 生産工程

生産工程は図 2 に示す。



1. りん酸貯槽、 2. アンモニアタンク、 3. 重合釜、 4. 反応釜、
5. 粉砕機、 6. 排ガス処理塔

図 2. ポリリン酸アンモニア重合法の生産工程図

85%濃度のりん酸を重合釜 (3) に入れて 100~200℃に加熱し、ポリリン酸に重合させる。重合時間が 30~60 分間で、その間に生成した水蒸気を絶えずに排出する。重合したポリリン酸を反応釜 (4) に移し、160~210℃の条件で攪拌しながらアンモニアガスを導入してポリリン酸アンモニアを合成する。反応物が完全に固体となった時点でさらに 10~30 分間反応させる。反応時間が 120~180 分間で、アンモニアガスが過剰に添加する必要がある。

反応後、未反応のアンモニアガスを排ガス処理塔（6）で吸収除去する。反応釜内に生成した白くもろい塊状の生成物を取り出し、粉碎機（5）で粉碎して製品とする。なお、生産はバッチ式で行い、連続生産には適しない。

3. 特徴と注意事項

反応が非常に単純であるため、操作しやすい。但し、りん酸の重合反応で生成した水が完全に排除できないため、生成したポリリン酸の重合度が低い。従って、得られるポリリン酸アンモニウム製品は重合度 10 未満のものが多く、その中に単体のりん酸一安とりん酸二安も混ぜている。

製品重合度を影響する要因はりん酸の純度と濃度である。硫酸、鉄、マグネシウムなどの不純物が重合反応を阻害し、水分の存在もポリリン酸からりん酸に分解する逆反応を引き起こす。従って、りん酸純度と濃度が高いほど重合したポリリン酸の重合度が高く、最終製品のポリリン酸アンモニウムの重合度も高くなる。

この方法で合成したポリリン酸アンモニウムは重合度が 20 を超えることがなく、難燃剤用途として不適であるが、化学肥料用としては廉価の湿法りん酸を精製してから使用することは設備コストと生産コストの削減に有利である。品質は別にして、コストの面では次に紹介するりん酸尿素重合法といい勝負である。

二、りん酸尿素重合法

1. 反応原理

りん酸尿素重合法は、りん酸と尿素を原料として、縮合反応を通して、ポリリン酸アンモニウムを合成する。

尿素は高温環境で加水分解し、二酸化炭素とアンモニアを生成する。尿素はアンモニアを提供するほか、重合促進剤の役割も果たす。その原理は尿素の加水分解に必要な水分がりん酸から奪ったもので、りん酸の重合を促進する。りん酸が脱水して重合し、尿素分解で生成したアンモニアと反応してポリリン酸アンモニウムを生成する。尿素分解で生成した二酸化炭素と一部のアンモニアは反応に参加せず、排ガスとして排出される。反応式は、



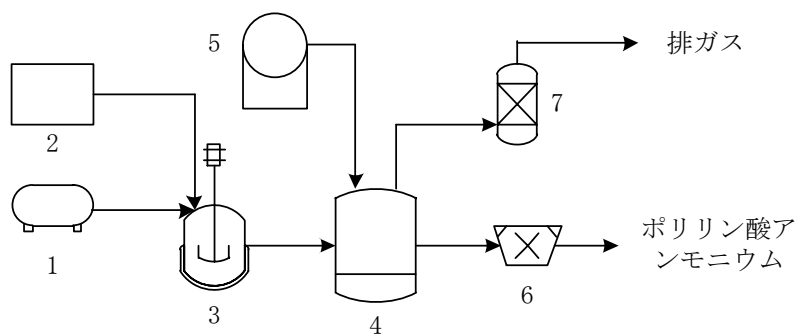
反応は 220～250℃、アンモニアガス分圧 10～50kPa の環境で行う。

2. 生産工程

生産工程は図 3 に示す。

85%りん酸と尿素を反応釜（3）に入れて、攪拌して溶解させる。溶解したりん酸尿素液を沸騰床（boiling-bed）反応器（4）に移し、ゆっくり 220～250℃まで加熱して、沸騰させる。尿素は 135℃を超えると加水分解し、二酸化炭素とアンモニアを生成する。二酸化炭素とアンモニアガスを随時に排出し、反応器内のアンモニア分圧を 10～50kPa に維持する。

所要の重合時間は 60～90 分間である。沸騰床反応器 (4) から発生した二酸化炭素とアンモニアガスは排ガス処理塔 (7) で処理してから排出する。重合反応が終わってから冷却し、反応器内に生成した白くもろい塊状の生成物を取り出し、粉砕機 (6) で粉砕して製品とする。なお、生産はバッチ式で行い、連続生産には適しない。



1. リン酸貯槽、 2. 尿素貯槽、 3. 反応釜、 4. 沸騰床反応器、
5. アンモニアタンク、 6. 粉砕機、 7. 排ガス処理塔

図 3. リン酸尿素重合法の生産工程図

3. 特徴と注意事項

リン酸尿素重合法は尿素を原料とするため、リン酸アンモニア重合法に比べ、原料の安全性が高い。また、高温と高圧を必要せず、操作しやすい。この方法では製品の重合度が大体 10～20 で、最大でも 30 位で、それ以上の重合度を求めるのは無理である。但し、未重合の単体りん安が生成せず、化学肥料としてはこの程度の重合度と品質が一番よい。

製品重合度を影響する要因は次のようなものがある。

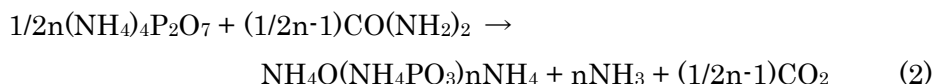
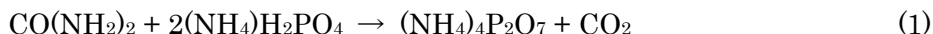
- ① リン酸濃度と純度： 水蒸気の存在がポリリン酸アンモニウムの鎖の伸長を阻害する。リン酸濃度が低いほど、重合度が低くなる。また、硫酸、鉄、マグネシウムなど不純物の存在も重合反応を阻害する。従って、湿法りん酸は精製したもの、熱法りん酸も不純物の少ないものを使う。また、尿素用量を減らすため、できるだけ濃度の高いりん酸を使う。但し、りん酸濃度と純度が重合度に及ぼす影響はポリリン酸アンモニア重合法のほどではない。
- ② 原料配合比率： 尿素的加水分解に必要な水分がりん酸の水分とりん酸重合時に放出した水分であるため、尿素／りん酸の比率が高いほど重合度が高くなる。但し、比率が高いほど、分解して反応に参加しないアンモニアも増加し、無駄が生じる。通常、尿素とりん酸の配合比率がモル数で 1.5～1.8 : 1 にする場合が多い。
- ③ 沸騰床反応器における尿素的分解速度が非常に速く、短時間に大量のアンモニアガスと二酸化炭素ガスが発生し、その泡で原料と生成物が反応器から湧き出す恐れがある。従って、その排出と処理に大きな排ガス処理設備が必要で、突沸を防ぐため、反応器に投入されるりん酸尿素液の量も基準線を超えないように注意が必要である。バッチあたりの生産量が少ない。

所要生産設備が少なく、生産コストが安く、品質も良いため、中小メーカーがこの方法を採用することが多い。

三、りん安脱水重合法

1. 反応原理

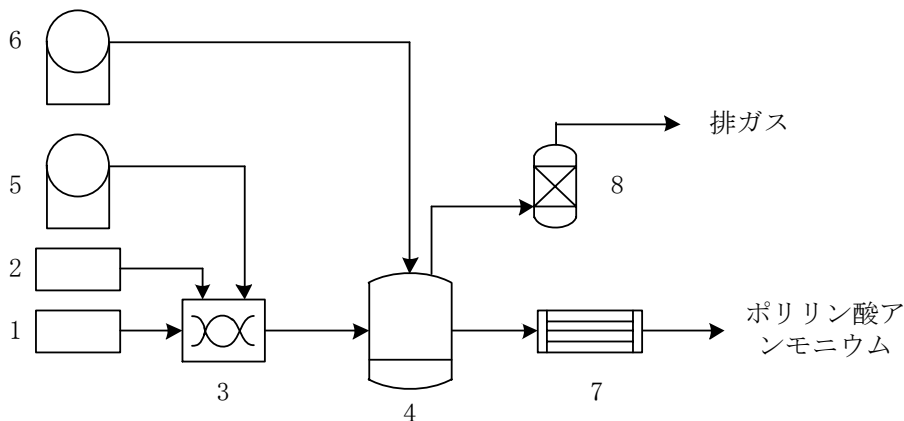
りん安脱水重合法はりん安を尿素と一緒に加熱して、尿素が脱水重合促進剤として働く。当該方法はりん酸尿素重合法とほぼ同じである。推定反応式は、



この方法では、りん安原料は主に MAP であるが、DAP または MAP と DAP の混合物も利用できる。りん安はりん酸に比べ、不純物が少なく、水分もないため、重合を阻害する要因が少なく、合成されたポリリン酸アンモニウムの重合度が 100~300 で、反応条件が揃えば、500 を超えることもあり、難燃剤用途をクリアできる。なお、製品の重合度が高く、水に不溶または難溶であるため、肥料には不適である。

2. 生産工程

生産工程は図 4 に示す。



1. りん安貯槽、 2. 尿素貯槽、 3. 混合機、 4. 沸騰床反応器、 5. 液体ワックスタンク、 6. アンモニアタンク、 7. 分離機、 8. 排ガス処理塔

図 4. りん安脱水重合法の生産工程図

りん安と尿素を混合機 (3) でよく混合してから沸騰床反応器 (4) に投入し、220~300°C に加熱して尿素を分解させる。反応器内のアンモニア分圧を 10~50kPa に維持して、重合時間が 180 分間以上必要である。重合を加速し、重合度を上げるため、反応器に事前に一定量のアンモニアガスを添加することが有効である。また、混合工程に液体ワックスを添加して、りん安と尿素をうまく分散させてから沸騰床反応器に投入し反応させることも非

常に有効である。沸騰床反応器（4）から発生した二酸化炭素とアンモニアガスは排ガス処理塔（7）で処理してから排出する。重合反応が終わってから冷却し、反応器内に生成した白く粉状の生成物を取り出し、液体ワックスを分離除去して製品とする。なお、生産はバッチ式で行い、連続生産には適しない。

3. 特徴と注意事項

りん安脱水重合法はりん安を使うため、高純度のりん酸より原料コストが安く、得られたポリリン酸アンモニウムの重合度が高いという特徴を有する。最大重合度が 500 に達することもあり、難燃剤の生産にこの方法が普及されている。

注意事項は、

- ① りん安の純度： りん安の純度が高いほど得られたポリリン酸アンモニウムの重合度も高いが、湿法りん酸を原料で作った純度 98.5%前後のりん安にしても重合度 100 以上の製品が得られ、原料コストの削減に有利である。
- ② りん安と尿素の配合比率： 尿素はりん安の脱水重合促進剤の役割があり、りん安 (MAP) と尿素の配合モル数比を 1 : 1 以上にして、尿素を若干過剰にした方がよい。尿素が不足の場合は、反応が不完全で、生成物にポリリン酸が残って液状のまま固化しない。
- ③ 液体ワックスの使用： りん安と尿素が固体のまま反応させるため、重合反応効率と重合度を上げるには液体ワックスを使用することが非常に有効である。液体ワックスは溶媒ではなく、りん安と尿素をスラリー状に混合させるだけで、反応には参加しない。液体ワックスを使用する場合は反応温度を低めに制御すべきである。但し、反応後に液体ワックスを取り除く作業もあり、生産コストが上昇する。
- ④ アンモニア濃度： 反応器内のアンモニアガスの濃度が生成物の品質に影響する。アンモニアガス濃度が低い場合は一部のポリリン酸アンモニウムがアンモニア化不十分で pH4.5 以下を呈することがある。アンモニアガス濃度が高すぎる場合はアンモニアがポリリン酸アンモニウムに過剰に吸着され、pH7 以上のアルカリ性を呈する。生成物の pH5.5 ~6.5 にするように反応器内のアンモニアガス分圧を制御すべきである。
- ⑤ 種結晶の使用： 高重合度の製品を作る際に反応器に種結晶を添加して、重合時間の短縮と重合度の向上、製品の結晶促進に有効である。

四、りん安五酸化二りん重合法

1. 反応原理

この方法は五酸化二りんを重合促進剤として、りん安 (MAP、DAP) と一緒にアンモニアガスの雰囲気中で加熱し、ポリリン酸アンモニウムを重合する方法である。反応活性の高い五酸化二りんを重合促進剤として使用するため、重合度 500 以上の均一性の高いポリリン酸アンモニウムを生産することができる。

反応は 2 段階に分けて行う。まずりん安と五酸化二りんと反応させ、脱水してポリリン

酸アンモニウムとポリリン酸の混合物を生成する。次にこの混合物に遊離アンモニアガスと反応させ、ポリリン酸アンモニウムを合成する。反応式は、



第 1 段階にりん安と五酸化二りんが反応して重合したものはポリりん酸アンモニウムとポリリン酸などの混合物で、反応性が高く、アンモニアと反応して、さらに重合を進み、長鎖のポリりん酸アンモニウムを生成する。

アンモニアの代わりに尿素を使うこともできる。この場合は二酸化炭素とアンモニアガスが生成され、突沸で生成物が反応釜から湧き出す恐れがある。

2. 生産工程

生産工程は図 5 に示す。

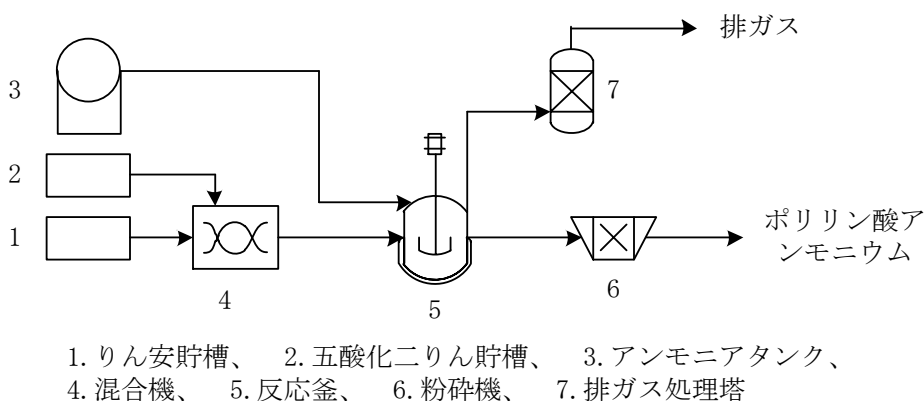


図 5. りん安五酸化二りん重合法の生産工程図

反応缶 (5) にアンモニアガスを充満して 280~310℃に加熱する。加熱した反応缶にりん安と五酸化二りんの混合物を投入し、加熱攪拌する。5~10 分後にりん安の脱水と五酸化二りんのりん酸化により混合物が熔融して粘稠な状態を呈する。アンモニアガスを継続に通気させ、重合を行う。60~90 分後液体がすべて粉末状結晶になってから加熱を止め、反応物を取り出して、粉砕して製品とする。

尿素を使う場合は、加熱により投入したりん安と五酸化二りんの混合物が完全に熔融してから 20 分後に 75~80%の尿素液を 5~10 分噴霧添加する。反応物が尿素液と接触してすぐ発熱して固体に変化する。尿素の添加を止めてから引き続きアンモニアガスの雰囲気中で 250~270℃、90~120 分間攪拌しながら反応させる必要がある。

3. 特徴と注意事項

りん安五酸化二りん重合法は五酸化二りんの強力な脱水重合作用で、長鎖のポリリン酸アンモニウムを合成できる。また、二酸化炭素の発生がほとんどなく、泡で反応物が突沸

する恐れも少なく、専用の沸騰床反応器ではなく、通常の反応缶を使うことができる。但し、五酸化二りんが吸湿性と反応性が高く、作業安全を注意しなければならない。また、反応を完全にしてポリリン酸を残さないために、反応物が固体になっても絶えず攪拌して、アンモニアガスと接触する必要がある。従って、設備投資が嵩む。

また、熱エネルギーの消費量が多く、生産コストが高い。現在、重合度 1000 以上の良質なポリリン酸アンモニウムの生産に限って使用される。

ほかに五酸化二りんとアンモニア水の気相重合法、五酸化二りん、エチルエーテルとアンモニアガス重合法もあるが、安全性やコストに問題があり、実用されていない。