

硫酸アンモニウム（硫安）

硫酸アンモニウム（硫安とも呼ばれる、 $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ ）は窒素分 20~21%を有し、作物が必要な中量元素の硫黄（S）も多く含んでいて、ほとんどが工業の副産物であるため、値段が安く、我が国にはもっとも代表的な窒素肥料である。

硫酸アンモニウムは下記の 5 つ製造方法がある。1 を除き、すべて副産物としての硫酸アンモニウムである。

1. 硫酸とアンモニアを原料とする合成法
2. コークスの製造に発生するコークス炉ガス中のアンモニアを硫酸液で吸収し、副産硫酸アンモニウムとして回収する
3. ナイロンの原料カプロラクタムの合成工程から副生硫酸アンモニウムを回収する
4. アクリルアミドの合成工程から副生硫酸アンモニウムを回収する。
5. 石炭ボイラーから出た排気ガス中の亜硫酸ガスをアンモニア液で中和し、副産硫酸アンモニウムを回収する。

以下は、1 の中和合成法、2 のコークス炉ガスからの回収法および 5 の石炭ボイラー排ガスからの回収法について詳しく論述する。

一、硫酸とアンモニアの中和合成法

原理： 硫酸とアンモニアを反応して、硫酸アンモニウムを生成する。

反応式： $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Q}$ （Q は反応熱）

中和合成法は原料コストが高いが、設備が簡単、操作が容易、製品の品質が原料硫酸とアンモニアの品質に依存する。高価のため、用途が医薬品や試薬に限定される。

製造工程： 連続式とバッチ式に大分される。その違いは合成れた硫酸アンモニウムの結晶乾燥工程にある。バッチ式は設備が簡単、結晶粒子が大きいため、採用されることが多い。

1. バッチ式合成法： 濃度約 75%の希硫酸をジャケット付反応缶に入れ、アンモニアガスがパイプを通過して反応缶の底部に導入され、傘状ノズルから噴出する。アンモニアガスが硫酸液中に泡となって上昇しながら中和反応を起こし、硫酸アンモニウムを生成する。生成された硫酸アンモニウム液が中和反応で発生した反応熱により一部の水分が蒸発し、濃縮される。反応終了後、反応缶のジャケット部に加熱用の蒸気を流し、内缶が減圧の状態ですら水分をさらに蒸発させ、硫酸アンモニウム結晶を析出させる。その後、硫安結晶を取り出し、製品となる。その工程概略は図 1 に示す。

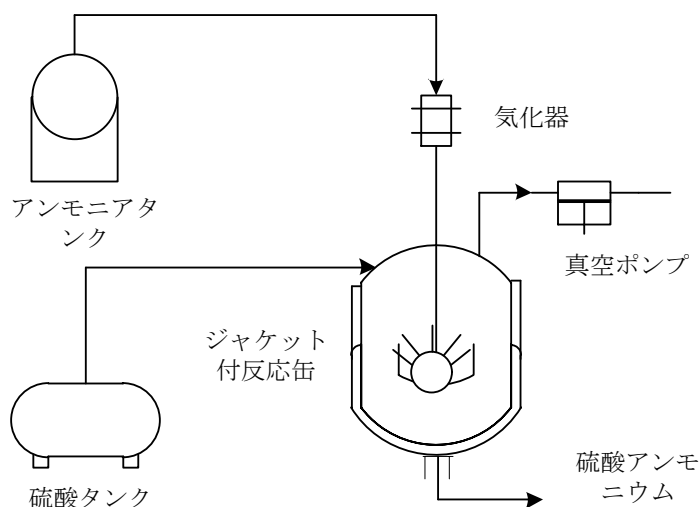


図 1. バッチ式硫酸アンモニウム合成工程概略図

2. 連続式合成法： 中和反応工程はバッチ式合成法と同じであるが、生成された硫酸アンモニウム液が濃縮されると一部が結晶として析出し、反応缶の底部に堆積する。時間ごとにその結晶と一部の母液を取り出し、遠心分離して、母液を再び反応缶に戻して、硫酸アンモニウム結晶を乾燥器で加熱乾燥して製品となる。 その合成工程概略は図 2 に示す。

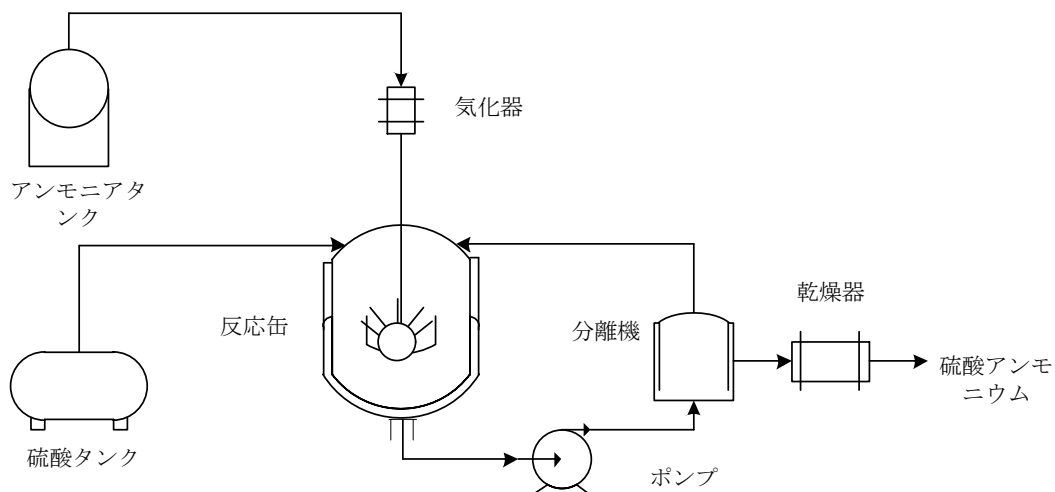
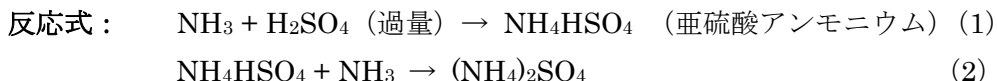


図 2. 連続式硫酸アンモニウム合成工程概略図

二、コークス炉ガスから副産硫酸アンモニウムを回収する方法

原理： 石炭は太古時代の植物遺体から形成されたもので、産地により約 1~2%窒素の化

合物を含んでいる。石炭から乾留してコークスを製造する過程では、窒素化合物が分解してアンモニアとなり（1 トン石炭から約 2~3kg アンモニアが発生する）、コークス炉ガスと一緒に排出する。そのコークス炉ガスに硫酸液と接触させて、含まれているアンモニアと反応して硫酸アンモニウムを生成し、回収する。これは、排ガス対策の一環として、有効活用されるものである。



製造工程： 硫酸を使ってアンモニアガスを吸収・中和する設備により、製造工程が若干異なる。よく使用する設備が 2 種類ある。

1. バブル式吸収設備と製造工程： 吸収器に硫酸液を入れ、コークス炉からの排ガスが予熱器で約 70°Cに加熱してから圧力（約 5.0~6.0kPa）をかけてセンターパイプを通して吸収器の底部に導入し、ガスが傘状ノズルから噴出して、吸収液層を通して泡となり湧き出す。ガスに含まれているアンモニアが吸収液中の硫酸と反応して硫酸アンモニウムとなる。アンモニアを除去したガスが吸収器の上部から取り出し、スクラバーを通して、混ぜ込んでいる酸性ミストを分離してから次の利用に供する。硫酸アンモニウムを含む吸収液が結晶タンクに送り、減圧加熱工程を経て、水分を蒸発し、硫酸アンモニウムが結晶として析出する。母液は再び吸収器に戻され、再度アンモニアの吸収に供する。その工程概略は図 3 に示す。

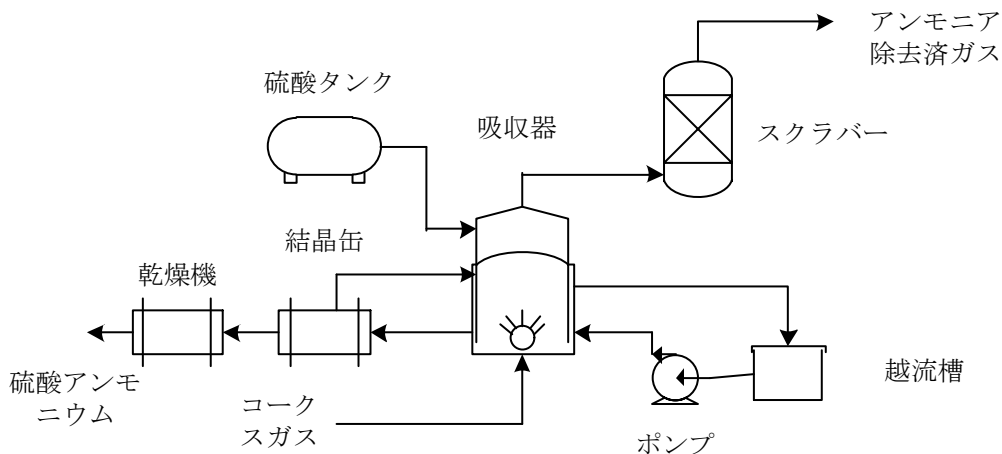


図 3. バブル式硫酸アンモニウム回収工程概略図

当該方式は設備が簡単で、操作も簡単である。ガスが吸収液との接触時間が長く、含まれているほかの物質が吸収液に混入することが多く、得た硫酸アンモニウムは黄色か灰色など色が帯び、純度がやや低い。

2. シャワー式吸収設備と製造工程： 反応吸収器が外缶と内缶の2重構造となり、外缶がアンモニア吸収部、内缶が除酸部となっている。コークス炉からの排ガスが予熱器で約60℃に加熱してから反応吸収器の外缶と内缶から形成した環状空間に導入し、渦巻きをしながら、ノズルから噴出されたシャワー状の硫酸吸収液と接触し、含有しているアンモニアが硫酸と反応して硫酸アンモニウムとなる。アンモニアを除去したガスが反応吸収器の底部から内缶に入り、混ぜ込んでいる酸性ミストを分離してから反応吸収器から取り出し、次の利用に供する。硫酸アンモニウムを含む吸収液が結晶タンクに送り、減圧加熱工程を経て、水分を蒸発し、硫酸アンモニウムが結晶として析出する。母液は再び吸収器に戻され、再度アンモニアの吸収に供する。その工程の概略は図4に示す。

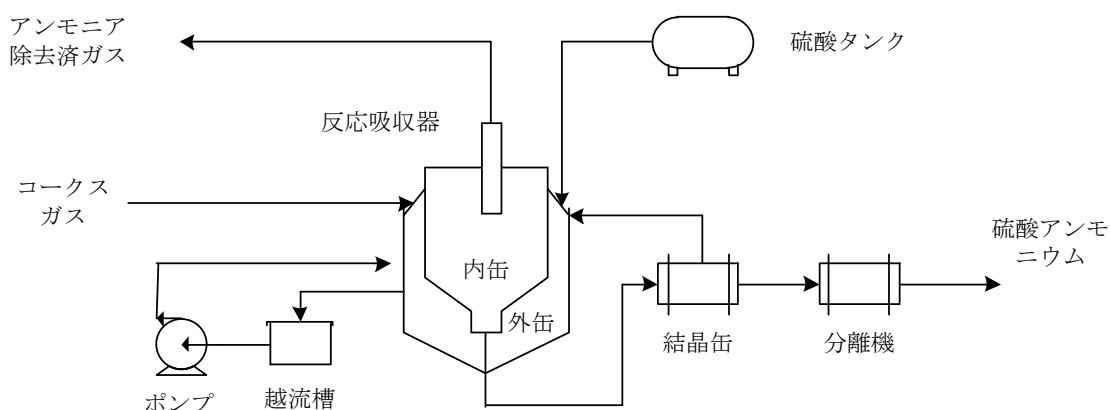


図4. シャワー式硫酸アンモニウム回収工程概略図

当該方式は設備がやや複雑であるが、コークスガスを反応吸収器に送り込む圧力（約1.5～2.0kPa）が低くて済むため、送風機の電気消費量が少ない。また、構造上アンモニア吸収部分と酸性ミスト除去部分が一体化して、ガスと吸収液との接触時間が少ないため、不純物の混入が少なく、生成した硫酸アンモニウムの色が白く、品質がよい。現在、当該方式が主流となっている。日本では、新日鉄、JFE等の鉄鋼メーカーがこの方式で副産硫酸アンモニウムを生産している。

三、カプロラクタムの合成工程から副産硫酸アンモニウムを回収する方法

原理： カプロラクタム (Caprolactam, $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$) はナイロンの原料である。イタリアのエニケム社が開発した合成方法は、シクロヘキサンの酸化により得られたシクロヘキサノン、ヒドロキシルアミン (NH_2OH) 硫酸塩を用いてシクロヘキサノンオキシムに変換し、その後、発煙硫酸によってベックマン転位させて合成する (図5)。オキシム化およびベックマン転移いずれの段階でも大量の硫酸アンモニウムを副生する。その副生量はカプロラクタムの量よりも多い(1.6～4.1倍)。

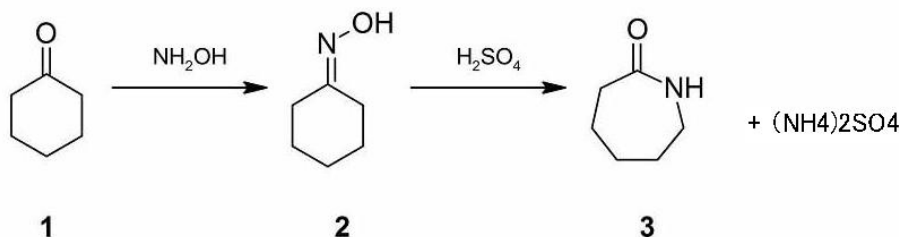


図 5. カプロラクタム合成反応と副生硫酸アンモニウム生成概略図

この反応から回収した副生硫酸アンモニウムは純度が高く、色が白く、大きな粒の結晶が得られやすいため、人気が高い。日本では宇部興産等が供給している。

一方、住友化学が開発したカプロラクタムの気相ベックマン転位法では個体触媒を使用するため、硫酸アンモニウムを全く副生しない。

四、アクリルアミドの合成工程から副産硫酸アンモニウムを回収する方法

アクリルアミドの合成方法は大きく 3 つあるが、すべてアクリロニトリルの加水分解でアクリルアミドを生成する。

酸触媒法では、濃硫酸を使うため、中和にアンモニアを使って、副生硫酸アンモニウムを回収する。

酸触媒法の反応式：



一方、銅触媒法では硫酸を使わないため、副生硫酸アンモニウムが発生しない。

銅触媒法の反応式：



現在は、アクリロニトリルを微生物が出す酵素で水和するいわゆるバイオ法は製造効率の点で優れたため、主流となった。当該合成方法は副生硫酸アンモニウムが発生しない。従って、アクリルアミドの副生硫酸アンモニウムの生産量が急減した。

五. 石炭ボイラー排気ガスから副産硫酸アンモニウムを回収する方法

石炭は産地により 0.2～1.0%硫黄を含んでいる。その硫黄はもともと根源植物および石炭生成の堆積環境に由来するものである。石炭中の硫黄は燃焼により二酸化硫黄ガス (SO₂) に変化し、排ガスと一緒に排出される。二酸化硫黄は大気中の水蒸気を反応して、硫酸となり、酸性雨などとして環境に悪影響を与える。

通常、石炭ボイラーの排ガス脱硫には石灰や水酸化マグネシウムを使う方法が主流であ

るが、アンモニアを使って二酸化硫黄ガスを吸収反応し、副産硫酸アンモニウムを生成する手法も実用化された。1 トンのアンモニアは 2 トンの二酸化硫黄を吸収反応して、約 3.8 トンの硫酸アンモニウムを生成することができる。

そのアンモニア脱硫と副産硫酸アンモニウムの生成は工程と設備により次の 2 種類に大別される。

1. 直接法

ボイラーからの排ガスが熱交換器を通して、90～100℃まで冷やす。スクラバーで塩化水素（HCl）とフッ化水素（HF）を除去し、吸収塔に送り、吸収塔の頂部ノズルからアンモニア水を吸収液として噴霧し、底部からの排ガスと接触することにより、排ガスに含まれている二酸化硫黄と反応して亜硫酸アンモニウムとなる（反応式(1), (2)）。処理後の排ガスがスクラバーを通して、霧状の液滴を除去してから排出する。生成物を含む吸収液が循環酸化装置に送り、空気中の酸素により、亜硫酸アンモニウムが硫酸アンモニウムに酸化される（反応式(3)）。未反応のアンモニアが揮発して回収し、再び吸収液として利用する。最終に得た反応液に硫酸アンモニウムが約 30～40% 含まれ、濃縮、乾燥工程を経て、硫酸アンモニウム結晶として析出する。なお、濃縮、乾燥工程は排ガスの余熱を利用することができる。その概略は図 6 に示す。

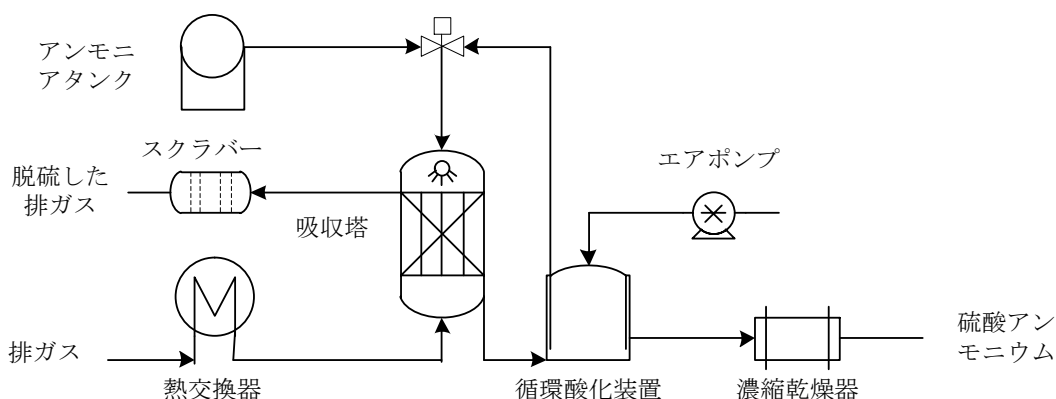
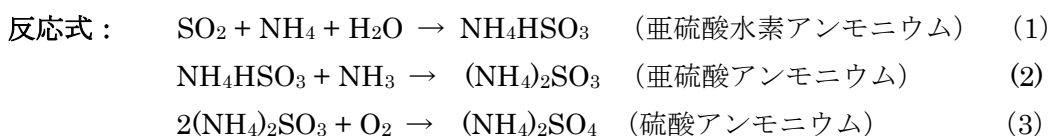
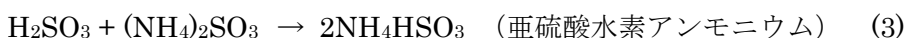
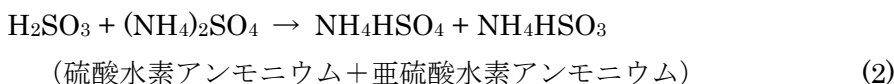
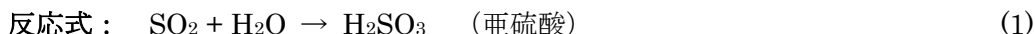


図 6. アンモニア直接脱硫法工程概略図

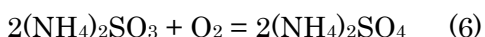
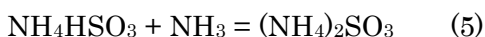
この方法では、複雑な設備が必要ないが、反応後の排ガスには小さな亜硫酸アンモニウム液滴が多数含んで、その霧状の液滴を除去しなければならない。また、生成した硫酸アンモニウムの濃度が低く、濃縮、乾燥に時間と熱エネルギーがかかる。従って、直接法は使われているところが少ない。

2. 間接法：

ボイラーからの排ガスが熱交換器を通して、90～100℃まで冷やし、スクラバーで塩化水素（HCl）とフッ化水素（HF）を除去し、吸収塔に送り、吸収塔の頂部から吸収液として pH5.0～5.9 の飽和硫酸アンモニウム／亜硫酸アンモニウム液が噴霧し、底部からの排ガスと接触する。排ガスに含まれている二酸化硫黄がまず水と反応して亜硫酸となり（反応式 1）、引き続き硫酸アンモニウム／亜硫酸アンモニウムと反応して硫酸水素アンモニウム／亜硫酸水素アンモニウムを生成する（反応式 2、3）。



生成された硫酸水素アンモニウム／亜硫酸水素アンモニウム液が別の飽和反応槽に送り、アンモニアガスと空気を飽和反応槽に供給し、反応させ、硫酸アンモニウムを生成する。（反応式 4、5、6）



生成された硫酸アンモニウムが飽和溶液の中から結晶として析出し、遠心分離、乾燥工程を経て、製品となる。残りの母液は硫酸アンモニウムと硫酸水素アンモニウムを含む飽和液なので、再び吸収液として吸収塔に送り、脱硫の吸収液として循環利用する。その工程概略は図 7 に示す。

現在、この方式が主流となっている。

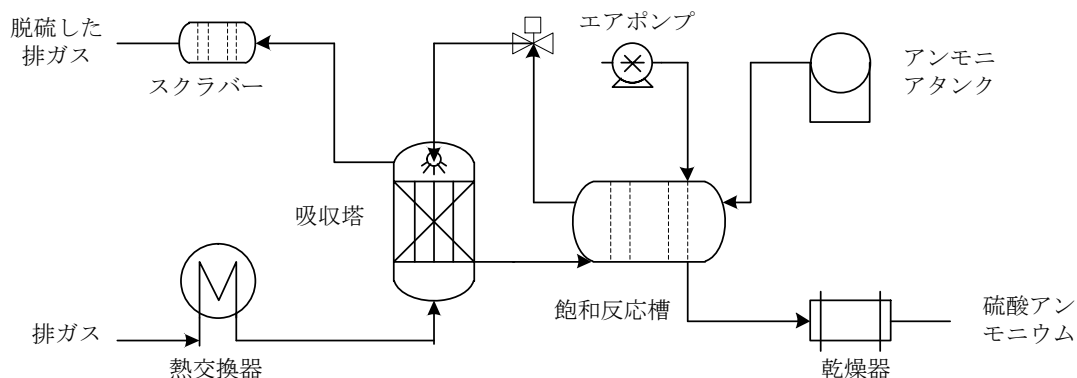


図 7. アンモニア間接脱硫法工程概略図

常用の石灰脱硫法に比べ、アンモニア脱硫法の長所は、

1. アンモニアが水に完全に溶けることができ、生成された硫酸アンモニウムも水溶性で、脱硫吸収液と生成物の循環回収が容易で、運転に必要なエネルギー消費量が 30~40%低減することができる。
2. アンモニアがアルカリ性、亜硫酸ガスが酸性であるため、反応速度が速く、生成された硫酸アンモニウムが再分解することがなく、脱硫効率が 97~99%に達する。
3. 脱硝と同時に行うことができる。
4. 副産物の硫酸アンモニウムが肥料として利用できる。

欠点としては、多額の設備投資が必要で、有毒のアンモニアガスが漏れる危険性がある。また、設備の腐食性が激しいなどである。

現在、アンモニア脱硫法は主に中国に使われている。図 8 は中国の石炭発電所に使われているアンモニア間接脱硫法装置の写真である。



図 8. 中国に使用されている石炭ボイラー排気ガスのアンモニア脱硫装置