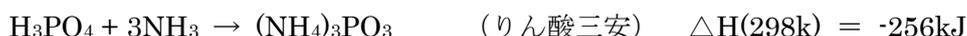
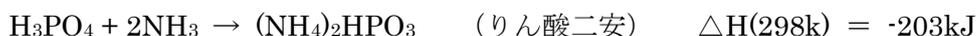
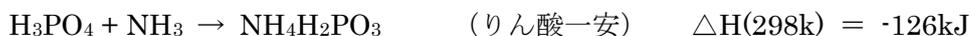


りん酸二安 (DAP)

りん酸二安(Diammonium phosphate, DAP)はりん酸一安(Monoammonium phosphate, MAP)と同じくりん酸とアンモニアを原料にして中和合成した肥料である。通常のリん酸二安肥料は可溶性りん酸 (P_2O_5) 46%、アンモニア性窒素 (N) 18%を有し、単肥のほか、BB肥料の原料として幅広く使われ、化学肥料の中に非常に重要な位置を占める。

一、合成原理

りん酸二安はりん酸とアンモニアの中和反応でできたりん酸塩の1種である。りん酸は3つの水素イオン (H^+) があり、アンモニアと反応して、下記3種類のリん酸アンモニア化合物を生成する。(△H(298k)は反応熱である。)



この3種類のリん酸アンモニア化合物の理化学性質が表1に示す。

表1. 3種類りん安の理化学性質

項目	りん酸一安	りん酸二安	りん酸三安
分子式	$NH_4H_2PO_3$	$(NH_4)_2HPO_3$	$(NH_4)_3PO_3$
結晶状態	正方晶	単斜晶	斜方晶
窒素含有量 (N %)	12.2	21.2	28.6
りん酸含有量 (P_2O_5 %)	61.8	53.8	48.3
N/ P_2O_5 重量比	1 : 5.1	1 : 2.5	1 : 1.7
密度 (g/cm^3 , 20°C)	1.803	1.619	—
融点 (°C)	190.5	分解	分解
生成熱 (KJ/mol)	-1451	-1574	-1673
溶解熱 (KJ/mol)	16	14	—
熔融熱 (KJ/mol)	35.6	—	—
臨界相対湿度 (%、30°C)	91.6	82.5	—
pH (0.1mol/L 溶液)	4.4	8.0	9.0
溶解度 ($g/100ml$, 20°C)	39.5	68.9	20.3

表1に示すように、りん酸一安の融点が高く、熱安定性が優れ、融点に近い190°Cに加熱しても、分解することがほとんどない。また、臨界相対湿度が高く、溶解度も高いため、吸湿性が低い、水中の溶解性が良く、溶解度が温度の上昇に伴って上がる。

一方、りん酸二安は熱安定性が悪く、80~90°C以上の高温に曝すと、ゆっくり分解し

て、アンモニアガスを放出して、りん酸一安に変化する。臨界相対湿度がやや低く、吸湿性がりん酸一安より高い。

りん酸三安は非常に不安定で、室温に於いてもゆっくり分解して NH_3 を放出し、りん酸二安になるので、肥料としての利用価値がない。

純粋のりん酸とアンモニアを反応させ、上記の 3 種類りん酸アンモニア化合物を生成する際の中和終点 pH は、りん酸一安が pH4.4、りん酸二安が pH8.0、りん酸三安が pH9.0 である。

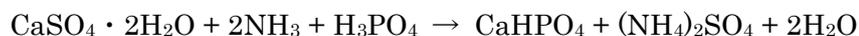
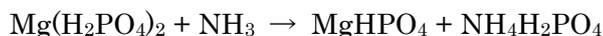
また、生産工程に中和反応に於いてりん酸の 1 番目水素イオン (H^+) がアンモニアイオン (NH_4^+) にすべて代替され、りん酸一安を生成した時の中和度を 1.0、りん酸の 2 番目水素イオンがアンモニアイオンにすべて代替され、りん酸二安を生成した時の中和度を 2.0 と呼ばれる。言い換えれば、中和合成時に $\text{NH}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$ のモル比が 1.0 になる場合は中和度 1.0、 $\text{NH}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$ のモル比が 2.0 の場合は中和度 2.0 である。

りん酸とアンモニアとの中和反応は放熱反応で、放出熱量が 1 モル (132.1g) のりん酸二安を合成した際に 203kJ の反応熱が発生し、生成物の水分蒸発に利用することができる。但し、りん酸二安の熱安定性が悪いため、中和合成する際にスラリー液温の上昇に注意が必要である。

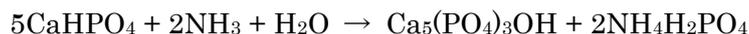
また、りん酸とアンモニアの中和反応で、アンモニアの添加により、スラリーの pH が上昇し、りん酸に含まれる鉄とアルミニウム等の異物がアンモニアと反応を起こし、水不溶物として析出する。その析出した水不溶物の種類と溶解性は表 2 に示す。

不溶物は主に鉄とアルミニウムのりん酸塩複合物である。スラリー pH が 6.0 未満の場合は、これらの複合物がクエン酸には溶けないものもあるが、アルカリ性クエン酸アンモニウム溶液には溶けることができ、可溶性りん酸に属する。pH が 6.0 を超えたとき、析出した鉄とアルミニウムのりん酸塩複合物はクエン酸アンモニウム溶液とクエン酸ともに溶けないいわゆる不溶性りん酸塩になった。

pH が 5.6 を超えたときに、第二りん酸マグネシウムと第二りん酸カルシウム結晶も析出する。これらはクエン酸に溶けるが、アルカリ性クエン酸アンモニウム溶液には溶けない。



pH がアルカリ性に偏った場合は、完全不溶性りん酸カルシウム (りん灰石) が沈殿してくる。



従って、りん酸二安は中和合成工程に於いて、中和度のコントロールが非常に重要である。りん酸一安はスラリー pH4.5~5.0 の段階 (中和度 1.0~1.1) で中和合成反応を停止するため、析出した物がほとんどアルカリ性クエン酸アンモニウム溶液に溶けるいわゆる可溶性りん酸塩である。りん酸二安は中和度 2.0 の段階で中和反応を止めると、スラリーの pH が 8.0 になり、析出した物の大半がクエン酸やアルカリ性クエン酸アンモニウム溶液に

溶けない完全不溶性りん酸塩であり、製品の可溶性りん酸と水溶性りん酸含有量が下がる。従って、中和合成の際に中和度を 1.4~1.5 にして、反応スラリーはりん酸一安とりん酸二安の混合物にしてから一旦反応を止め、その後の造粒乾燥工程にアンモニアを追加し、アンモニア化成反応を起こせ、不溶性りん酸塩の生成と析出を最小限にして、りん酸二安を完成する手法を採用する。

表 2. 湿法りん酸のアンモニア中和反応過程に析出した化合物種類と溶解性

スラリー種類	pH	析出化合物	溶解性	
			クエン酸 アンモニ ウム溶液	2%クエ ン酸溶液
湿法りん酸		$(\text{Fe,Al})(\text{H}_3\text{O})\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	○	×
		$(\text{CaSO}_4 \cdot \text{AlF}_6\text{SiOH}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	○	×
		$(\text{Ca,Mg})\text{NaAlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	○	○
		$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$,	○	○
		$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	○	○
反応スラリー	1.0~1.6	$(\text{Fe,Al})_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	○	×
	1.6~2.2	$(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	○	×
	2.3	$(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	○	×
	>2.3	$(\text{Fe,Al})\text{NH}_4\text{HPO}_4\text{F}_2$	○	○
	3.5	$(\text{Fe,Al})_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	○	×
		$(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	○	×
		$(\text{Fe,Al})\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$	○	○
	4.3	$(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	○	×
$(\text{Fe,Al})\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$		○	○	
5.6	$(\text{Fe,Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	○	×	
	$(\text{Fe,Al})\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$	○	○	
>6	$(\text{Fe,Al})_2\text{NH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	×	×	
	$(\text{Fe,Al})(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	×	○	

肥料用りん酸二安の生産工程は、湿法りん酸とアンモニアの中和合成工程、生成したスラリーのアンモニア化成反応工程、造粒乾燥工程に分けられる。以下は合成工程とアンモニア化成反応及び造粒乾燥工程についてそれぞれ論述する。なお、工業に供するりん酸二安（第二りん酸アンモニウムと呼ばれる）は用途が限られ、ロシア等ほんの一部の国しか作らないため、本章には述べない。

二、合成工程

合成工程はりん酸とアンモニアと中和反応をさせて、りん安スラリーを合成する工程である。合成装置に圧力をかけることの有無により、常圧法と加圧法に分けられる。

1. 常圧合成法

常圧合成法は、設備に圧力をかけることなく、常圧の状態で行う。反応効率を上げるおよび反応熱による突沸とアンモニアの再分解を防ぐために、アンモニアをガスにしてからりん酸と反応させる。設備の種類と原料りん酸の濃度により、タンク式中和法とクイック中和蒸発法に分けられる。

1-1. タンク式中和法

タンク式中和法はりん酸とアンモニアの中和反応はステンレス製の中和缶に行う方法である。設備投資が少なく、メンテナンスも簡単であるため、中小りん安メーカーによく採用される。

所要設備の詳細は「りん酸一安」の章を参照ください。

生産工程の概略は図1に示す通り、 P_2O_5 25~30%の湿法りん酸は乾燥機排ガス洗滌塔(3) (造粒乾燥工程を参照)を通して、排ガスを洗滌して、中に混ぜたアンモニアガスを吸収してから中和缶(5)に導入する。攪拌しながらアンモニアガス化装置(4)から送ってきたアンモニアガスと反応させる。

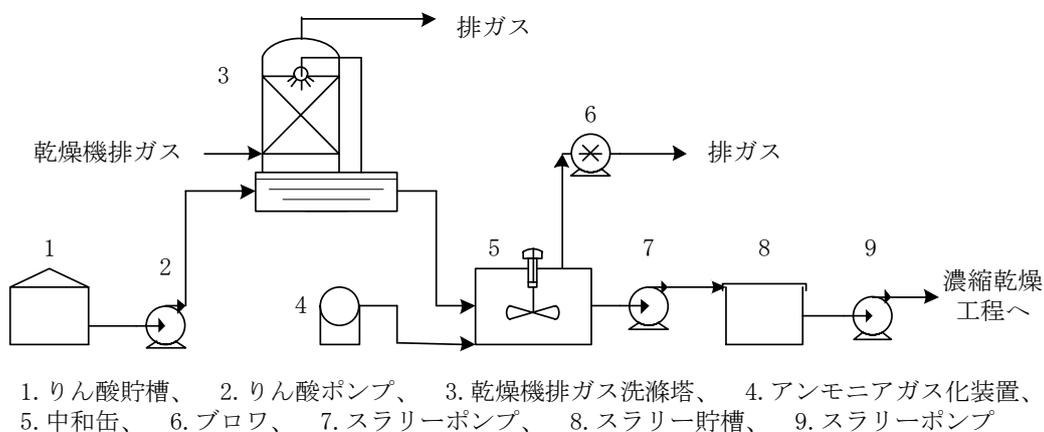


図1. タンク式中和法によるりん酸二安合成工程概略図

スラリーの pH が 5.6~6.0 に達したら、アンモニアガスの注入を止め、継続に攪拌して反応スラリーを均一させる。この時点での中和度が 1.4~1.5 で、生成したのはりん酸一安とりん酸二安の混合物である。通常、攪拌機の回転速度は 85 r/min で、缶内にスラリーの滞留時間が 30~45 分に設定する。反応温度を 100℃以下に制御すれば、中和缶から逸出したガスはほとんど水蒸気で、微量のアンモニアとフッ化物ガスが混ざることがあるが、処理することがなく、そのまま排出するところが多い。反応終了後、スラリーをスラリー槽(8)に送る。

中和度を 1.4~1.5 に設定するのは、前述の通り不溶性りん酸塩の生成と析出を防ぐほか、この中和度で生成したりん酸一安とりん酸二安混合物の溶解度が最大で、スラリーの流動性が非常によく、攪拌とポンプ輸送が容易である。また、熱安定性もよく、アンモニアの再分解による逸脱量も少ない。りん酸二安にするために不足のアンモニアはアンモニア化成反応工程に於いて追加する。

タンク式中和法はバッチ式で、連続生産には不向きであるが、操作が簡単で、中和反応の制御が易く、合成した製品の品質が安定である等の長所がある。短所として、高濃度のりん酸が使えないため、スラリーの濃度が低く、濃縮が必要である。また、中和缶に於ける反応スラリーの滞留時間が長く、りん酸に含まれる不純物がりんと結合してく溶性または可溶性のりん酸塩になり、製品の水溶性りん酸含有量を低下させることもある。

1-2. クイック中和蒸発法

クイック中和蒸発法は旧ソ連が開発した外循環式蒸発中和缶を採用する工法である。外循環式蒸発中和缶の構造は図 2、工程概略は図 3 に示す。

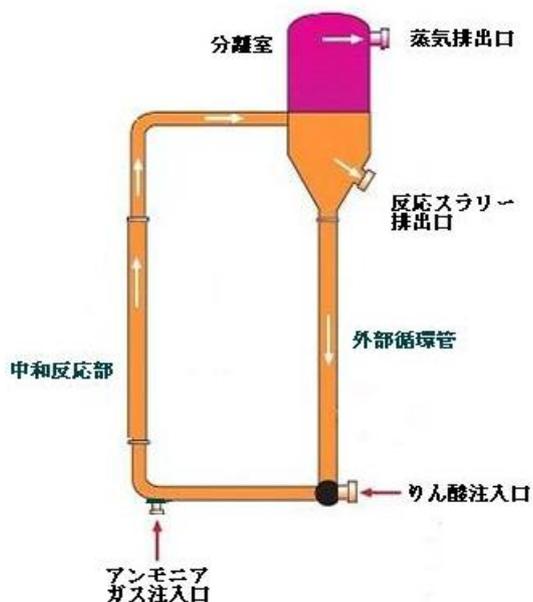


図 2. 外循環式蒸発中和缶構造概略図

ステンレス製の蒸発中和缶は外部循環管 $\phi 0.6\sim 0.8\text{m} \times \text{H}2.5\sim 3.0\text{m}$ 、分離室 $\phi 2.0\sim 2.6\text{m} \times \text{H}5\sim 6\text{m}$ 。外部循環管にはりん酸注入口、アンモニアガス注入口、分離室には越流口と排出口、蒸気排出口を設ける。攪拌機が不要である。

熱交換器 (5) から $60\sim 80^\circ\text{C}$ に加熱されたりん酸は外循環管に導入して、アンモニアガス注入口から $0.1\sim 0.3\text{MPa}$ の圧力でアンモニアガスを吹込み、中和反応を起こさせる。アンモニアガスの吹き込む推力と中和熱が生成した水蒸気により、スラリーが気液混合物になり、外部循環管から上昇し、分離室に回流する。分離室に流入したスラリーの気液混合

物が分離室に於いて流体とガスが分離し、ガスがミストを含む水蒸気なので、ガス排出口から直接に熱交換器 (5) に送り、そこでりん酸を加熱して冷却凝集した水を排除し、排ガスをりん酸貯槽 (1) を経由して、りん酸に洗滌してから外部に排出する。スラリーは排出口から排出して、スラリー貯槽 (7) に送る。

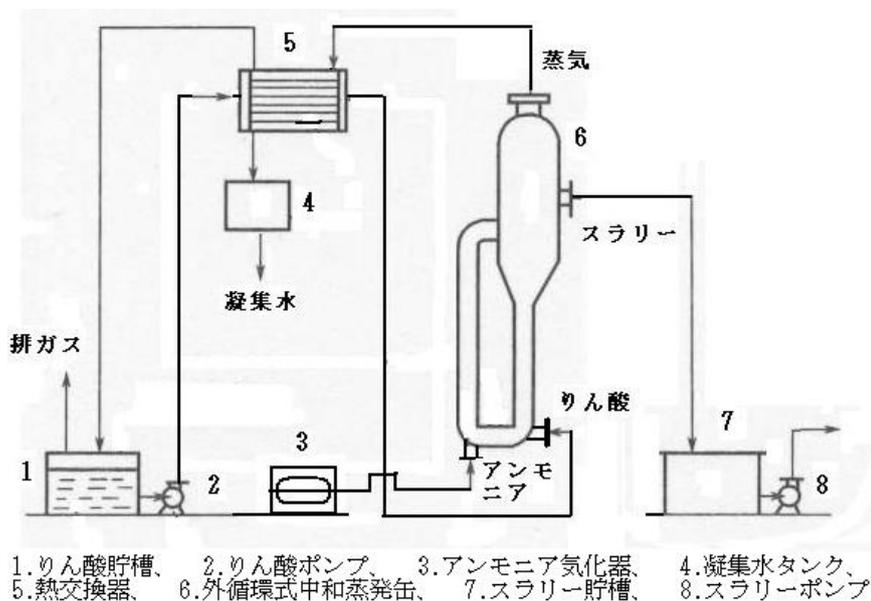


図3. クイック中和蒸発法の工程概略図

この方法は中和缶に於けるスラリーの滞留時間は 2~5 分間だけで、生産効率が高く、アンモニア逸失量も少なく、機械攪拌も必要なく、発生した蒸気を再利用できるため、生産コストの削減に有利である。また、反応したスラリーの水分が一部蒸発され、水分率が 50~60%に下がり、次工程の造粒乾燥にも有利である。ただ、アンモニア逸脱量がやや多く、回収する必要がある。当該工法は現在にもロシア等の旧ソ連諸国が多用される。

1-3. クイック中和蒸発法の注意事項

- ① りん酸の予熱： クイック中和蒸発法は反応熱だけを使って、りん酸中の水分を沸騰させ、混合中和を行うため、十分な水蒸気を発生させるにはりん酸の予熱が必要である。冷りん酸を使って、中和熱が水を沸騰させることに不十分な場合は、ウォーターハンマー現象が発生し、轟音と振動が設備に被害を与える恐れがある。
- ② りん酸の濃度： りん酸が濃い場合は、生成したスラリーの粘度が高く、流動性が悪いまたは流動できないこともある。従って、りん酸濃度は P_2O_5 35%以下に制限される。
- ③ 中和後の調整： 中和後のスラリーpHは 5.5~6.0 で制御すべきである。不足のアンモニアはアンモニア化成反応工程に於いて追加する。

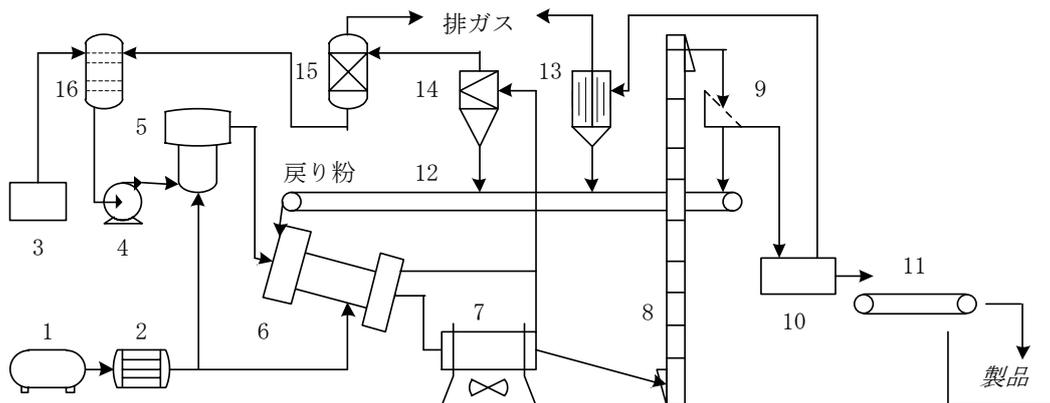
2. 加圧合成法

常圧合成法はりん酸の粘度、生成したスラリーの流動性を考えて、 P_2O_5 40%以下のりん酸しか使えない。後工程の造粒乾燥工程に使うエネルギー量を減らし、生産効率を上げるために高濃度のりん酸 ($P_2O_5 > 50\%$) を使い、スラリーの水分量を減らすのは有効である。しかし、りん酸濃度が高くなれば、粘度が上がり、生成したスラリーの粘度も上がり、沈殿物が出て、流動性に支障が出る。解決方策としては、高温・高圧の環境で中和反応させることである。但し、高温環境では、生成したりん酸二安が分解して、アンモニアを放出する確率も高くなる。

加圧合成法は設備の違いにより、ドラフトチューブ式中和反応缶法と管式反応装置による中和合成法に大別される。

2-1. Norsk Hydro 加圧合成—アンモニア化成造粒法

これはイギリス Norsk Hydro 社が開発した粒状りん酸二安の合成工法である。その特徴は、スラリーの合成はドラフトチューブ式中和缶（「りん酸一安」の章を参照）を使い、中和度を 1.4 にして、反応したスラリーを戻り粉と一緒にドラム造粒機に送り、造粒しながらアンモニアを追加して、アンモニア化成反応を行い、最終製品の中和度が 1.80~1.85 に達する。その工程概略は図 4 に示す。



1. アンモニアタンク、 2. アンモニアガス化装置、 3. りん酸貯槽、 4. りん酸ポンプ、 5. ドラフトチューブ式中和反応缶、 6. ドラム式造粒機、 7. 乾燥機、 8. パケットエレベーター、 9. 篩分け機、 10. 冷却器、 11. 製品コンベア、 12. 戻り粉コンベア、 13. バグフィルター、 14. サイクロン集塵機、 15. 排ガス洗滌塔、 16. アンモニア吸収塔

図 4. Norsk Hydro 加圧合成—アンモニア化成造粒法工程概略図

$P_2O_5 > 50\%$ の湿法りん酸とアンモニアガスをドラフトチューブ式中和缶 (5) に導入して、中和反応させる。中和缶内の操作圧力を 0.2MPa、中和度 (NH_3/H_3PO_4 比) を 1.4 に設定し、反応温度を 142~145°Cに制御する。中和缶から出たスラリーは水分 15~20%で、戻り粉と一緒にドラム造粒機 (6) に送り、造粒しながらドラムの下部に設置されているアンモニア噴出管からアンモニアガスを粒子に吹き付け、アンモニア化成反応を起こす。熱風を使わず、スラリーの余熱とアンモニア化成反応の反応熱を利用して、造粒機内の造粒温度を 80~85°Cに抑える。粒子は中和度が 1.8~1.9 に達し、りん酸二安が約 90%を占め

る。

造粒機から出た粒子は乾燥機 (7) に送り、80~85°Cで乾燥する。水分を2.0~2.5%に乾燥した粒子は篩分け機 (9) で篩分けして、微小粒子は戻り粉として造粒機 (6) に戻す。大きな粒子は冷却器 (10) を通して、温度をさげてから合格品は製品貯槽に送り、粒度オーバー品は破碎機で破碎して戻り粉として造粒機に戻す。

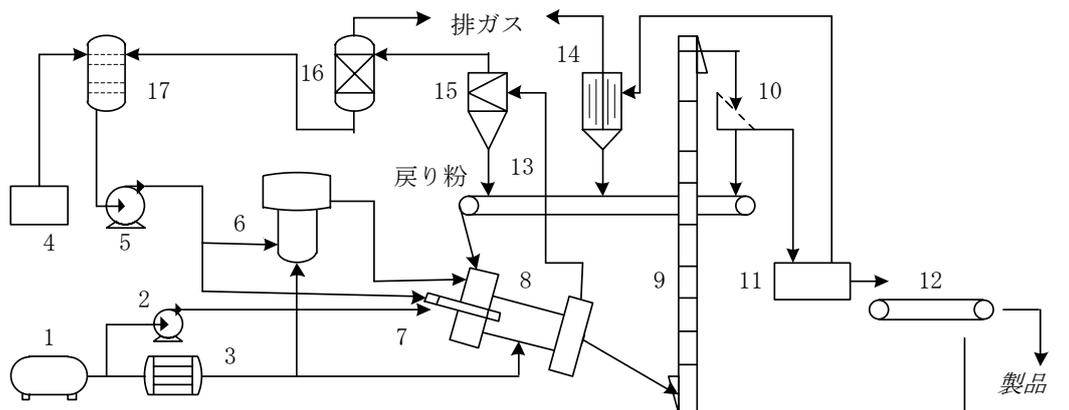
中和缶、造粒機および乾燥機から排出したガスはアンモニアが多量含んでいるため、まずサイクロン集塵機 (15) で粉じんを回収してから排ガス洗滌塔 (16) を通して、アンモニアと排ガスと分離する。アンモニアはアンモニア吸収塔 (17) でりん酸に吸収回収され、中和反応に供する。排ガスはバグフィルター (14) からの排ガスと一緒に大気に排出する。

「りん酸一安」の章に書いているアメリカ TVA が開発した管式反応装置による加圧中和合成法はりん酸一安の合成には適するが、りん酸二安の合成にはアンモニアの逸脱量が15~20%に達し、不適である。アンモニアの逸脱を最小限にするには、如何に中和反応工程で発生した反応熱を排除して、スラリー温度を速やかに100°C以下に下げることである。

以下は、管式反応装置 (Pipe reactor) を使用する加圧合成法の改良法を紹介する。

2-2. SA Cross ハイブリット合成法

これはスペイン SA Cross 社が開発した合成法である。常圧合成法と加圧合成法をセットにして、常圧合成法から出た水分が多く液温が低いスラリーと加圧合成法から出た水分が少なく液温が高いスラリーを混合して、温度の低い戻り粉を使って、造粒機内の温度を90°Cに下げ、アンモニアの逸脱を抑える手法である。常圧中和反応のスラリー中和度を1.3~1.4にして、造粒しながらアンモニア化成反応を行い、最終的に中和度1.8~1.9の製品を得る。その生産工程の概略は図5に示す。

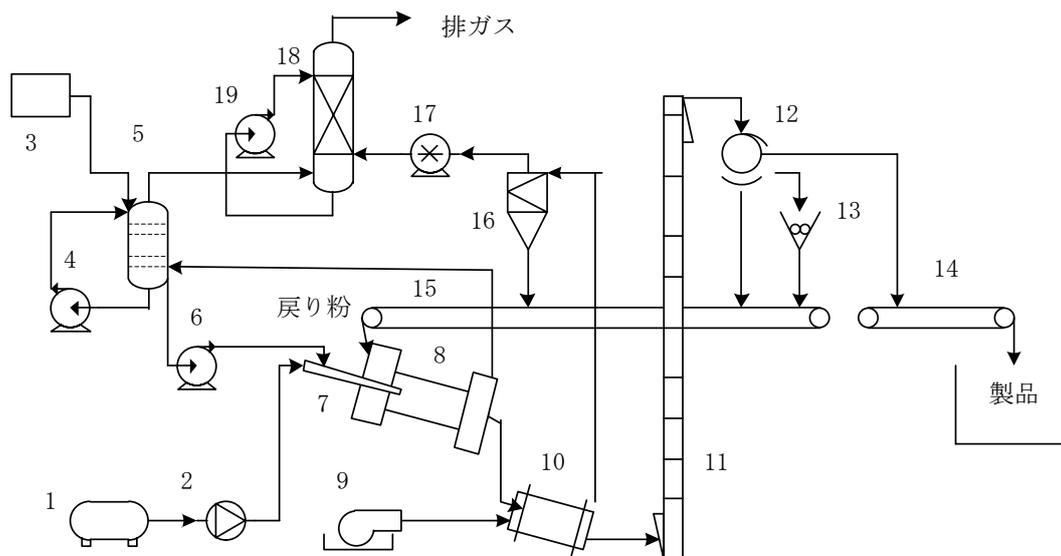


1. アンモニアタンク、 2. アンモニアポンプ、 3. アンモニアガス化器、 4. りん酸貯槽、 5. りん酸ポンプ、 6. ドラフトチューブ式中和反応缶、 7. 管式反応装置、 8. ドラム式造粒機、 9. バケットエレベーター、 10. 篩分け機、 11. 冷却器、 12. 製品コンベア、 13. 戻り粉コンベア、 14. バグフィルター、 15. サイクロン集塵機、 16. 排ガス洗滌塔、 17. アンモニア吸収塔

図5. SA Cross ハイブリット合成工程概略図

2-3. ERT-ESPINDESA 管式反応装置による合成法

これもスペイン ERT 社が開発したりん酸二安合成法である。りん酸二安の場合は、中和合成を管式反応装置 (Pipe reactor) 内に完成させ、スラリー中和度を 1.9~2.05 にして、造粒工程に於ける追加のアンモニア化成反応が不要である。管式反応装置の出口で高温により分解・逸脱したアンモニアが 10~15% に抑えることが特徴である。その工程の概略は図 6 に示す。



1. アンモニアタンク、 2. アンモニアポンプ、 3. りん酸貯槽、 4. りん酸循環ポンプ、
5. アンモニア吸収塔、 6. りん酸ポンプ、 7. 管式反応装置、 8. ドラム式造粒機、9. 熱風炉、
10. 乾燥機、 11. バケットエレベーター、 12. 篩分け機、 13. 粉砕機、 14. 製品コンベア、
15. 戻り粉コンベア、 16. サイクロン集塵機、 17. ブロワ、 18. 排ガス洗滌塔、
19. 洗滌液循環ポンプ

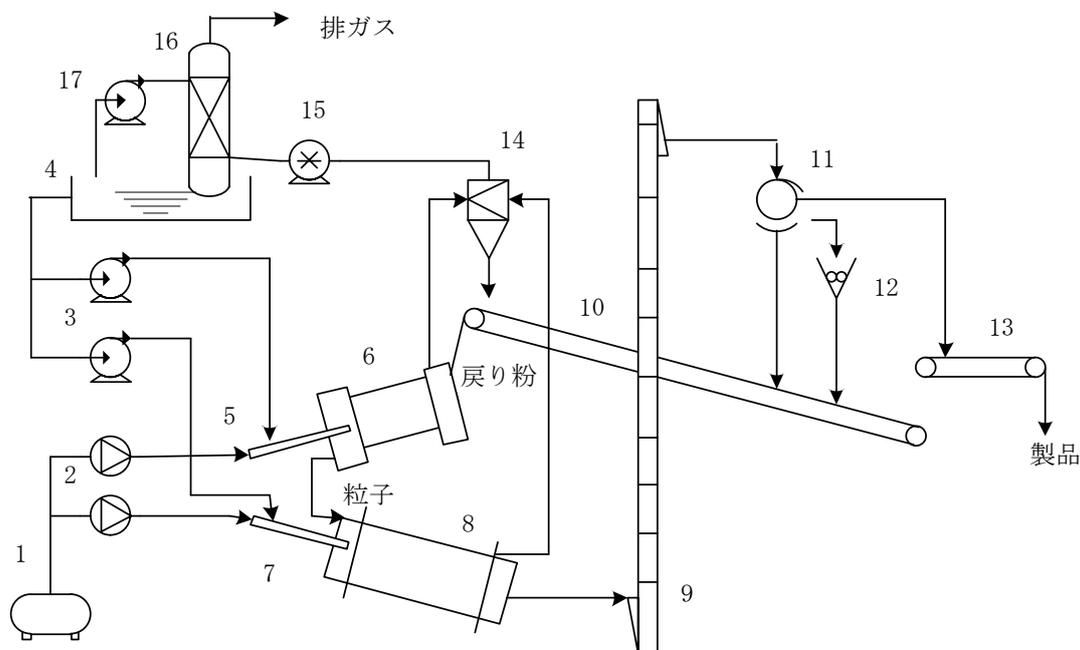
図 6. ERT-ESPINDESA 管式反応装置の合成工程概略図

中和反応に使う管式反応装置(7)はφ10.2cm、長さ6.1m、造粒機に入った長さが1.52m。アンモニア吸収塔(5)から出たりん酸はすでに一部がアンモニアに中和され、その中和度(NH₃/H₃PO₄比)が約0.25になり、濃度も希釈され、P₂O₅が約40%となった。ポンプで管式反応装置(7)に送り、そこで液体アンモニアを吹込み、中和度(NH₃/H₃PO₄比)が1.9~2.05になるまで中和反応させる。生成したスラリーは直接に粒子に噴霧して、塗布造粒を行う。造粒機(8)から排出した粒状DAPの水分率が約3%、ドラム乾燥機(10)でさらに乾燥してから篩分け(12)して、規格外のものを戻り粉として造粒機に戻す。戻り粉と製品の比率が3~4:1である。

造粒機から出た排ガスは多量のアンモニアを含んで、まずサイクロン集塵装置(16)で粉じんを回収して戻り粉として造粒機に戻す。集塵装置から出た排ガスは2段階のアンモニア洗滌塔を通してりん酸で洗滌回収してから排出する。

2-4. AZF2 台管式反応装置を使う合成法

これはフランス AZF 社が開発した 2 台の管式反応装置を組み合わせたりん酸二安および NPK 化成肥料の合成手法である。但し、最終製品は中和度が 1.85~1.87 で、少量のりん酸一安を含む形となっている。その生産工程概略は図 7 に示す。



1. アンモニアタンク、 2. アンモニアポンプ、 3. りん酸ポンプ、 4. りん酸貯槽、 5. 管式反応装置、 6. ドラム造粒機、 7. 管式反応装置、 8. 乾燥機、 9. バケツエレベーター、 10. 戻り粉コンベア、 11. 篩分け機、 12. 粉砕機、 13. 製品コンベア、 14. サイクロン集塵機、 15. ブロワ、 16. 排ガス洗滌塔、 17. 洗滌液循環ポンプ

図 7. AZF2 台管式反応装置によるりん酸二安合成工程概略図

造粒機 (6) に 1 台の管式反応装置 (5) を設置して、中和反応で生成した中和度 1.4~1.6 のりん酸一安とりん酸二安の混合スラリーが造粒機に直接導入してアンモニアを追加し、アンモニア化成反応を行いながら造粒する。造粒機から出た粒子の中和度が 1.8~1.9 になる。造粒したものは乾燥機 (8) に送る。

もう 1 台の管式反応装置 (7) を乾燥機 (8) に設置して、中和度を 1.80 にして、中和合成を行う。生成したスラリーを乾燥機に噴霧して、造粒機からきた粒子に塗布乾燥する。中和反応で生成した過熱蒸気 (約 140°C) が乾燥機の熱源となり、粒子を乾燥する。乾燥機出口の熱風温度を 100°C 未満に制御する。乾燥機に噴霧したスラリーの約 70% が粒子に付着して製品となるが、残りの約 30% が MAP 結晶粉末となり、篩分け (11) して、戻り粉として造粒機に戻す。

りん酸二安を生産する場合は、原料りん酸の約 50% が造粒機に設置している管式反応装置に使い、残りの 50% が乾燥機に設置している管式反応装置に使う。尿素、加里を添加して直接 NPK 化成肥料を作る場合は、原料りん酸の大半が造粒機に設置している管式反応装

置に使う。

当該合成工程の特徴は、アンモニアの逸脱量が少ないことである。造粒機から逸脱したアンモニアは約 10%、乾燥機から逸脱したアンモニアは約 2% である。

三、 アンモニア化成反応工程

りん酸二安の熱安定性が低いので、合成工程で中和度を 2.0 に設定して、りん酸とアンモニアを中和反応する場合は、反応熱により、生成したりん酸二安が分解して、アンモニアを放出してりん酸一安に変化する。この問題を解決するため、合成工程に於いてスラリーの中和度を 1.4~1.6 に設定し、不足のアンモニアを造粒乾燥工程で追加して、最終的に製品の中和度を 1.8~1.9 にする。この工程はアンモニア化成反応工程と呼ばれる。

アンモニア化成反応工程の要はアンモニア分子がいかに早く粒子の表面に付着して、毛細作用により粒子の内部まで浸透し、りん酸一安と反応してりん酸二安を生成することである。

気体拡散理論により気体分子が固体表面に拡散する速度が非常に速いが、固体表面から内部への浸透速度が隙間の数量と空間率、液体膜の有無、反応産物による遮蔽作用の有無等に支配される。アンモニア化成反応は主に粒子の隙間空間率および液膜の有無に影響される。

1. アンモニア化成反応の設備

アンモニア追加の方式はアンモニアガスを使うガス方式と液体アンモニアを直接噴射する液体方式に大別される。両方式ともは、造粒機に設置している噴射管から回転している粒子の中にアンモニアを噴出して、付着させ、内部へ浸透させる手法を採用する。異なるところは液体アンモニア方式を利用する場合は、アンモニアの気化作用で吸熱して、造粒機内の温度が下がり、アンモニアの付着、浸透反応に有利であるが、アンモニアの均一付着、反応熱で水分を蒸発させる等の点にはアンモニアガス方式より劣る。

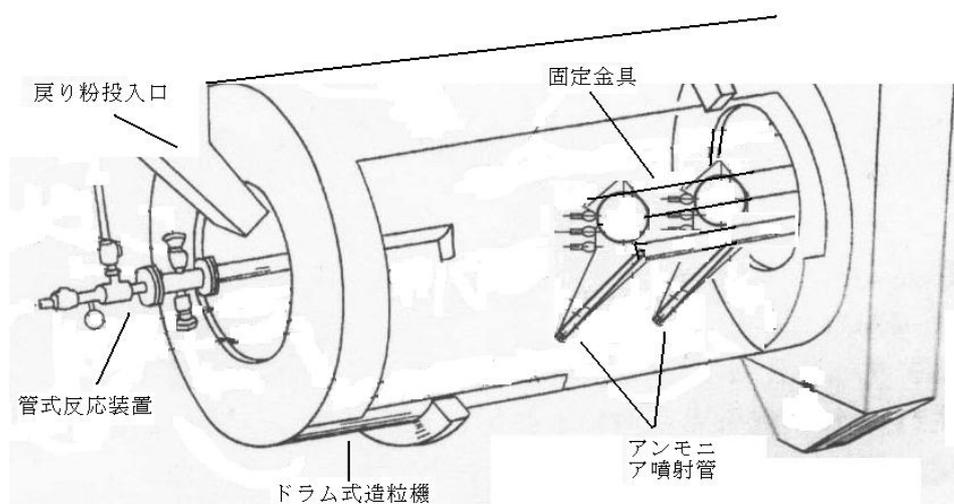


図 8. アンモニア化成反応装置 (液体方式) 構造概略図

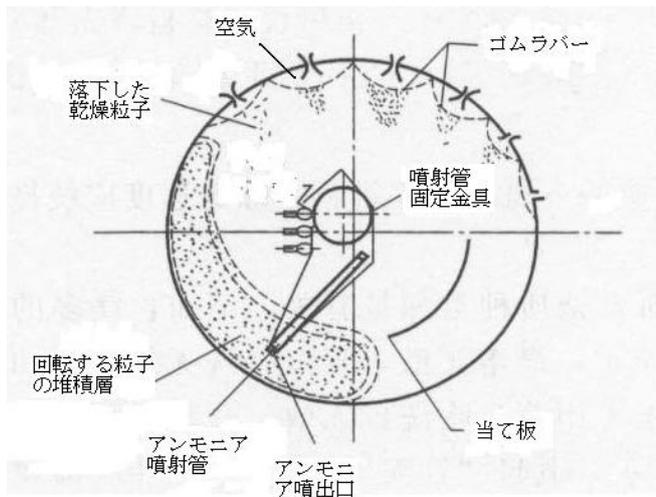


図 9. アンモニア化成反応工程に使う液体アンモニア噴射管の概略図

図 8 と図 9 に示すように液体方式を使うアンモニア噴射管は造粒機のドラム部 3/4 後端に設置して、噴射管先端のアンモニア噴出口を時計針の 7 : 30 ~ 8 : 30 位置に向けさせる。アンモニア化成反応区域にドラムの壁に粒子を付着できないようにゴム製ラバーを設置する。ドラムの逆時計方向回転に伴い、ゴムラバーが上下振動し、りん安粒子が回転落下してドラム下部に流動床を絶えずに形成する。液体アンモニアは噴出口から粒子に均一に噴射して、まず粒子表面に付着してガスとなって拡散し、反応しながら内部に侵入していく。それに伴う発生した反応熱が粒子の水分を蒸発して乾燥させる。

一方、ガス方式に使われるアンモニアガス噴射装置は図 10 に示す。ガス噴射管はドラム造粒機内の粒子回転に影響しないようにドラムの下部に設置され、数~10 数個のガス噴射口を設けている。ドラムの回転に伴い、りん安粒子が回転落下して噴射管を埋めるように流動床を絶えずに形成する。アンモニアガスは噴射口から噴射して拡散し、粒子表面に付着して反応する。粒子の成長に伴ってアンモニア化成反応が絶えずに行う。それに伴う発生した反応熱が粒子の水分を蒸発して乾燥させる。

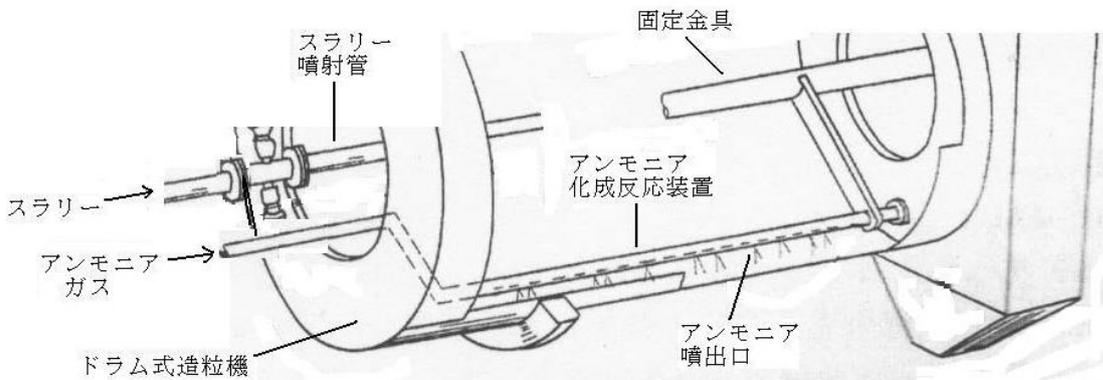


図 10. アンモニア化成反応工程に使うアンモニアガス噴射装置概略図

2. アンモニア化成工程の注意事項

アンモニア化成反応は造粒、乾燥工程と同時に行うため、下記の事項に注意する必要がある。

- ① アンモニア流量： アンモニア流量が高すぎると、アンモニア化成反応が急速に進行し、反応熱による過熱現象が起き、アンモニア逸脱量が増える。アンモニア流量が少なすぎると、アンモニア化成反応が不十分で、製品に成分不足の恐れがある。アンモニア流量は噴射管と噴出口の数量、噴出口の開口サイズと圧力により制御する。
- ② アンモニア噴射管数量と噴出口位置： これはアンモニアの拡散と化成反応速度に影響する要因である。その数量、噴出口サイズと形状、設置位置等はドラム式造粒機のパラメーターに沿って精密に計算する必要がある。
- ③ 粒子の水分率： 粒子の水分率が低いと、アンモニア化成反応速度が落ちる。粒子の水分率が高すぎると、逆に粘着現象が起きて、粒子間の粘着、ドラム胴体壁への付着が発生する。最適な水分率は、水分が反応熱により蒸発され、出口で粒子の水分が 3~5%になるように戻り粉とスラリーの比率で調整する。その後、乾燥機で規格値の 2.0~2.5%以下に乾燥する。
- ④ 造粒機出口の温度： アンモニア化成反応で生成したりん酸二安は高温により再分解し、アンモニアを放出することを絶対に避けなければならない。造粒機出口温度を 90℃以下に制御して、出てきた製品を速やかに冷却して温度を下げることは非常に重要である。
- ⑤ 逸脱したアンモニアの回収： アンモニア化成反応工程に於いて設備設計と作業条件を最善にしても、粒子に付着浸透してアンモニア化成反応に作用したのは追加したアンモニアの 75~80%しかない。20%以上のアンモニアが未反応のまま排ガスと一緒に排出される。そのアンモニアを原料りん酸で洗滌回収して、再び中和合成工程に利用する。

四、造粒乾燥工程

りん酸二安はその用途が単肥または BB 肥料の原料に制限され、化成肥料の原料として使う場合が非常に稀である。従って、中和合成工程で生成したスラリーは造粒機で造粒し、乾燥して製品とすることが多い。噴霧乾燥して粉末製品にすることがほとんどない。以下は造粒乾燥について述べるだけにして、噴霧乾燥については「りん酸一安」の章を参照ください。

1. ドラム式スラリー塗布乾燥造粒法

粒状製品を作る場合は、ドラム式スラリー塗布乾燥造粒法が多用される。

1-1. 造粒原理

スラリー塗布乾燥造粒法とは、圧縮空気を利用して、水分率 25~40%のスラリーをノズルから噴出し、ミスト状で粒子の表面に吹き付け、回転しながら熱風で乾燥することにより粒子が次第に大きくなる。

造粒機内に於ける粒子の形成と成長について次のメカニズムで説明する。まず、ノズル

からスプレーされたスラリーのミストは途中でほかの粒子と遭遇しない場合は、造粒機の熱風により乾燥され、小さな粒子を形成する。これは粒核となる。また、製品の篩分けで、規格外の粒子を戻り粉として戻し、粒核とする。

粒子に遭遇したミストは接着剤となり、いくつかの小粒子を粘着結合させ、大きな粒子となる。

また、ミストは大きな粒子の表面に付着して、熱風で乾燥してからさらに別のミストがその上に付着し、乾燥することを繰り返し、粒子が次第に大きくなる。

塗布、回転乾燥により、形成した粒子の表面が丸く、耐圧強度が高く、特にスラリーに含まれるりん酸鉄やりん酸アルミニウム等の異物が粒子の形成と強度に良い影響を与える。

加圧合成法、特に管式反応装置による中和反応法で合成したスラリーの水分率が低いため、そのまま造粒に供することができる。常圧合成法で生成したスラリーは水分率が高いため、水分率を40%前後に落して、戻り粉を多量にする等の措置が必要である。

1-2. ドラム式塗布造粒乾燥機の構造

SA Cross ハイブリット合成法に使うアンモニア化成反応装置付ドラム式スラリー塗布造粒乾燥機の概略構造は図 11 に示す。

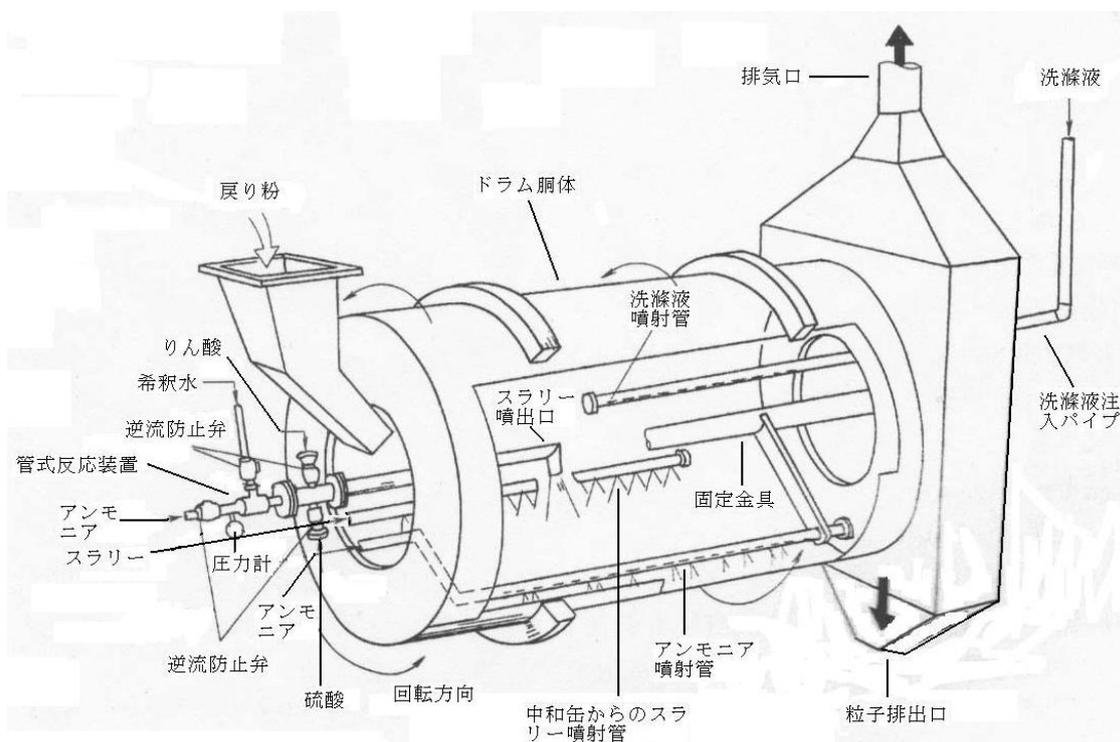


図 11. アンモニア化成反応装置付ドラム式スラリー塗布造粒乾燥機の構造図

ドラムの水平傾斜度が $1\sim 3^\circ$ 、回転数 $3\sim 5r/min$ 、前端には管式反応装置とスラリー噴射用ノズル、戻り粉投入口等を設ける。ドラム胴体前部には戻り粉を分散するためのスリ

ット板、中部には粒子を持ち上げるための L 字型の当て板を装着して、下部にはアンモニア噴射管を装着して、アンモニア化成反応を行う。ドラム後部末端にはドラムと 90° 垂直の製品ホッパーがあり、造粒した粒子を排出する。ホッパーの上部には排気口を設ける。

1-3. ドラム式塗布造粒乾燥工程

造粒乾燥工程は中和反応に使われる工法により異なる。その概略は合成法の節に記述する各工法の概略図を参照ください。

造粒乾燥工程の概要は次の通りである。造粒機ドラムの回転で粒子が胴体内側にある当て板により持ち上げられて落下することを繰り返しながら、後部へ移動する。粒子の落下によりドラムの横断面に粒子スクリーンを形成する。スラリーはポンプの圧力でノズルから粒子スクリーンを向けて水平に噴出し、圧縮空気の膨張作用を受けてミストになる。管式反応装置を使用する場合は反応スラリーが強い圧力によりミストとして噴出される。スラリーのミストは粒子に当て、付着し、熱風炉から来た熱風またはアンモニア化成反応の反応熱により乾燥される。粒子がドラム内に回転しながらスラリーの付着、乾燥のサイクルを受けて成長し、後端に到着した時点で製品ホッパーの下部にある排出口から排出される。粒子はパケットエレベーターまたはベルトコンベアで篩分け機に送り、篩分けする。規格サイズに達したものは製品となるが、小さな粒子はそのままで、大きすぎる粒子は一度粉碎してから戻り粉としてドラムの前端に送り返され、粒核とする。

排ガスはアンモニアガスを多量含んで、サイクロン集塵装置で粉じん等を除去してから排ガス洗滌塔に送り、りん酸で洗滌して、アンモニアやフッ素化合物ガスを吸着してから大気に排出する。洗滌に使ったりん酸は原料として合成工程に供する（合成工程を参照）。

1-4. ドラム式造粒乾燥工程の注意事項

① ノズル： ノズルから噴出したスラリーミストの状態は粒子への付着、乾燥に大きな影響を及ぼす。通常、二流体外部混合型ノズル（内管はスラリー、外管は圧縮空気、スプレーされた途端に混合する）が多用される。粒子のスプレー広角 30~50°、スラリーと圧縮空気の圧力が共に >0.3MPa、ノズル先端の噴出速度 200m/s に設定すれば、問題ないとされる。

ノズルの位置も重要である。粒子に近づき、ノズルが持ち上げられた粒子スクリーンに照準してスプレーすれば、塗布率（ミストの粒子に付着する比率）が高くなり、製品率が上がり、生産効率が高くなる。

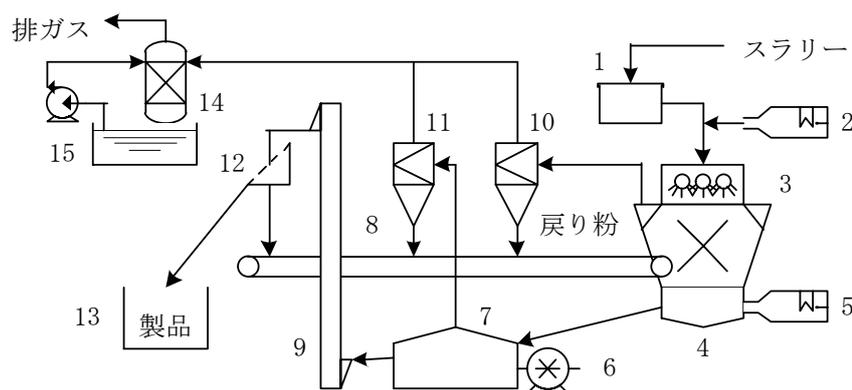
② 粒子スクリーンの密度： 粒子スクリーンの密度とスラリーミストの付着率との間に高い相関関係がある。粒子スクリーン密度が疎い場合は粒核に当たったミストが少なく、余ったミストがドラム胴体に付着し、スケールを形成することがある。粒子スクリーン密度が高い場合は、ミストが裏にある粒子に当たらず、粒子の成長速度が落ちる。粒子スクリーンの密度は戻り粉の量およびドラムの回転数で調整する。

- ③ スラリーの水分率： スラリーの水分率はスラリーのミスト化、乾燥効率、生産効率に影響を及ぼす。概して、水分率が低い場合は、スプレーに必要な圧力が高くなり、スプレーしにくく、ノズルを塞ぐ恐れさえある。また、スプレーされたミストが途中で乾燥してしまい、製品に微粉が多く、生産効率が下がる。水分率が高い場合は、スプレーしやすく、ミスト化がよく、粒子への付着状態と粘着状態がよく、成長した粒子の強度と表面光沢度が上がるが、必要な戻り粉の量が多く、乾燥にかかる熱風量も多く要る。乾燥不十分の場合は製品が固結する危険性がある。通常、スラリーの水分率を 25~40% に制御し、その変動を最小限にすべきである。
- ④ 戻り粉の量： 戻り粉は造粒時の粒核となり、造粒機内の温度と水分にも影響を及ぼす。戻り粉が少ない場合は、粒子スクリーンの密度が下がり、追加したアンモニアの付着と化成効率が低下し、スラリーの水分蒸発乾燥が遅くなる。戻り粉が多すぎると、粒核の数量が多く、各粒核への付着量が減り、粒子の成長速度が落ち、造粒機内の温度が下がる。戻り粉が少なすぎまたは多すぎても規格に合致する合格品の量が減り、動力と熱エネルギー消費量が増え、生産効率を下がる。適宜な戻り粉量はノズルの噴出位置の前方に均一な粒子のスクリーンを形成して、スプレーされたほとんどのミストが粒核に当り、粒子がスムーズに成長していく。通常、戻り粉とスラリーの比率が 4~5 : 1 が適切で、スラリー水分が多い場合は戻り粉量も多くする必要がある。また、戻り粉量の安定化も非常に重要である。
- ⑤ 製品の出口温度： りん酸二安の熱分解温度が < 100℃ であるため、造粒機の出口における製品の温度は 80~90℃ に制御すべきである。これに伴い、ドラム出口から排出した熱風の温度を 100~110℃ に超えないようにすべきである。
- ⑥ 熱風温度と流量： 熱風の流はスプレーされたミストの流れ、塗布した粒子の流れと同一方向、いわゆる順流式なので、入口の温度が高いほど乾燥効率が上がり、熱風消費量が減少する。但し、熱風温度が高すぎると、ミストが粒子に当る前に乾燥され、塗布率が下がり、微粉が増える弊害がある。また、高温でアンモニア化成反応が生成したりん酸二安を再分解させる恐れもある。通常、スラリーの水分率が 25~40% の場合は、熱風炉から送ってきた熱風の入口温度を 500~600℃ に設定し、造粒機の中段以降は 110℃ に下がるように熱風量を調節する。また、管式反応装置およびアンモニア化成反応装置を使用する場合は、熱風炉が不要であることが多い。
- ⑦ ドラム内の負圧： ドラム内に一定の負圧をすることは、熱風とアンモニアガスの漏洩と粉じんの逸脱を防ぎ、作業環境の改善には有効である。但し、負圧が高すぎると、外部冷風の侵入量が増大し、熱風乾燥効率が下がり、ドラム内の造粒乾燥環境が悪化し、熱エネルギー消費量が増える。負圧は後部にある熱風排出口に繋げるブロワの吸気強度に依存する。通常、0~100Pa (0~75mmHg) の負圧を維持する。

2. 流動床造粒乾燥法

流動床造粒乾燥法は、スラリーを熱風により流動床に浮かんでいる粒子に噴霧して、粒子に付着したミストの液滴が接着剤の役割を果たし、小さな粒子を互いに粘着して大きな粒子になる。液相が乾燥して内容物が結晶として析出したことにより、粒子間の粘着力を一層牢固にする。また、粒子間の衝突による衝撃、加熱・冷却の循環過程での温度差により大きな粒子が破裂して、新に多くの小粒子を生成する。それを繰り返して粒子が成長して、製品になる。

流動床造粒乾燥法の工程概略は図 12 に示す。



1. スラリー貯槽、 2. 熱風発生器、 3. ミスト発生器、 4. 流動床造粒機、 5. 熱風発生器、 6. ブロワ、 7. 流動床冷却器、 8. 戻り粉コンベア、 9. パッケージエレベーター、 10, 11. サイクロン集塵機、 12. 篩分け機、 13. 製品貯槽、 14. アンモニア吸収塔、 15. 洗滌液循環ポンプ

図 12. 流動床造粒乾燥法工程概略図

熱風発生器 (5) 来た熱風は造粒器 (4) の下部から導入し、粒子を浮遊させ、流動床を作る。スラリーは高圧ポンプの圧力でミスト発生器 (3) 内に設置しているノズルから噴出し、圧縮空気の膨張作用を受けてミストになって造粒機 (4) に入る。スラリーのミストは浮遊している粒子に当て、付着し、数～数 10 個の微細粒子を一つに接着させる。

接着した粒子は流動床の熱風でミストの水分が蒸発して、乾燥し、固くなる。造粒器から出た粒子は冷却器 (7) を通して、冷風による冷却した後篩分けして、製品は製品貯槽 (13) に送り、微細な粒子が戻り粉として造粒器に戻す。造粒器と冷却器から出た排ガスはサイクロン集塵装置 (10, 11) で粉じんを回収して、戻り粉として造粒器に戻し、排ガスはアンモニア回収塔 (14) でアンモニア回収処理してから放出する。

流動床造粒乾燥法の長所は粒子と熱風の接触面積が大きく、熱伝導性がよいため、熱風温度が低く、アンモニア逸脱量が少なく、品質の優れた製品が作りやすい。また、造粒機の回転部分がなく、メンテナンスが簡単である。欠点としてはエネルギー消費量が多く、スラリーの水分要求が厳しく、ミスト生成量の制御も難しく、安定生産には手間がかかる。現在、この方法を採用するメーカーがまだ少ない。

五、製品出荷前の処理

乾燥、篩分けした製品はそのまま出荷することができるが、通常、品質向上のために、着色処理、固結防止処理を行ってから出荷する。

1. 着色処理

リン酸二安は湿法リン酸を原料として合成したもので、リン鉱石種類、リン酸に入っている異物の種類と数量、リン酸清澄の有無と工法により湿法リン酸が色を帯びている。これにより合成したりん酸二安も色を帯びる。また、同じりん酸でも、中和度、造粒方法の違いにより、製品の色も異なることが多い。着色しないりん酸二安は薄黄色、オレンジ色、土色、ネズミ色等を呈し、製品に悪い印象を与える。

リン酸二安の着色目的は製品色を統一して、目視に良い印象を与えるために行うものであり、内在品質を改善するものではない。現在、アメリカ品が使用しているコーヒー色（黒褐色）、一部中国品が使用しているダークグリーン色は着色の主流色である。着色用の顔料は酸化鉄系の無機顔料またはアゾ系の有機窒素顔料が多用される。

着色方法は内添着色と外添着色に大別する。内添着色は原料りん酸に着色剤を添加して、りん酸自体の色を変える方法である。外添着色は製品りん酸二安粒子に着色剤を添加して、色を付ける方法である。通常、内添着色と外添着色両方を行うメーカーが多いが、外添着色処理だけを行うメーカーもある。

1-1. 内添着色

常用の着色剤処方は、顔料 10～35%、分散剤 2～5%、乳化剤 5～6%、消泡剤 1～8%、安定剤 4～8%、水 40～60%で構成する。顔料の比率はりん酸の清澄度、水の量もりん酸濃度により加減する。原料りん酸に着色剤を添加して、攪拌混合だけで済む。1 トンりん酸二安製品当りに 1～3kg 着色剤を使う。

1-2. 外添着色

外添着色は固結防止処理と一緒にを行う。常用の着色剤処方は、顔料 10～20%、鉱油 70～80%、分散剤 0.8～1.2%で構成する。1 トンりん酸二安製品に 2～3kg 着色剤を使う。

外添着色処理はドラム式被覆処理器を用いて行う。りん酸二安製品はドラムに投入して、着色剤はノズルから製品粒子に吹き付け、ドラムの回転により分散して、均一に粒子の表面に付着する。

2. 固結防止処理

りん酸二安は生産工程に乾燥温度の制限があり、製品の水分率が相対的に高い。また、りん酸二安の吸湿性もやや高く、湿気の多い場所に長期保管すれば、固結現象が発生し、ひどい場合は固結した塊がハンマーで叩いても崩れない。従って、出荷する前に固結防止処理をすべきである。

固結防止処理は、通常、外添着色処理と一緒にドラム式被覆処理器に行う。着色剤によ

る着色処理をした後、鉍油が粒子表面を浸潤している間にタルク、ベントナイト、珪藻土等の無機鉍物の微粉を添加して、ドラムの回転により均一に粒子の表面に付着させる。粒子表面に付着している微粉は粒子間の密着を妨げ、転動や滑りをよくして塊の形成を防ぐ。1 トンリン酸二安製品に 15~20kg 固結防止剤を使う。