

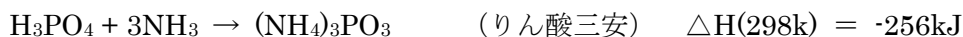
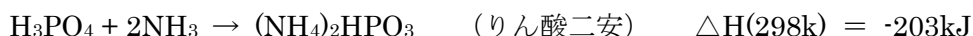
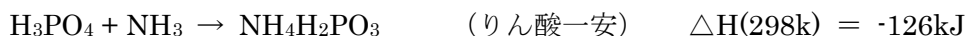
りん酸一安 (MAP)

りん酸一安 (Monoammonium phosphate, MAP) は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。同じタイプのりん酸二安 (Diammonium phosphate, DAP) と一緒にりん酸肥料と呼ばれ、化学肥料の中に非常に重要な位置を占める。

りん酸二安 (DAP) に比べ、りん酸一安は熱安定性が非常によく、180℃に加熱しても分解してアンモニアを放出することがなく、吸湿性も低く、アルカリ性ものを除けば、他の肥料原料と混ぜても化学反応が起きる可能性が低いため、主に化成肥料の原料として使われる。

一、合成原理

りん酸一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種類のりん酸アンモニア化合物を生成する。(ΔH(298k)は反応熱である。)



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。

りん酸一安は熱安定性が非常によく、加熱して融点の 190.5℃まで分解することがなく、200℃以上になってからゆっくり分解して NH₃ と H₂O を放出する。

りん酸二安は熱安定性がやや劣り、室温には安定するが、90℃以上に加熱されると、ゆっくり分解され、NH₃ を放出して、りん酸一安に変化する。

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 NH₃ 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の中和は瞬間的に完了する反応で、その反応速度はアンモニアとりん酸との接触面積に依存する。アンモニアとりん酸液との接触を加速すれば、生産効率が上がる。従って、後述の管式反応装置を使う場合には中和反応の所要時間がただ1秒で完了する。

また、りん酸とアンモニアとの中和反応は放熱反応で、1モル (115g) のりん酸一安を中和合成した際に 126kJ 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。通常、1kg のアンモニアがりん酸と中和反応すれば、その反応熱で 1~2kg の水分を蒸発させることができる。

肥料用りん酸一安の生産工程は、湿法りん酸とアンモニアの合成工程と生成したりん酸一安の濃縮乾燥工程に分けられる。以下は合成工程と濃縮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一安（第一りん酸アンモニウムまたはりん酸二水素アンモニウムと呼ばれる）は黄燐から作った熱法りん酸を原料として合成したもので、肥料用りん酸一安と異なる方法で生産するため、本章の末尾に簡単に紹介する。

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、りん酸一安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。

年間生産能力 3～5 万トンのりん安メーカーがよく採用する典型的な中和缶の構造は図 1 に示す。底が平らの円筒形容器で、外径サイズが $\phi 2.2\text{m} \times \text{H}2.75\text{m}$ 、攪拌機はタービン翼型を用いる。缶体には越流口と排出口、アンモニアガス注入口を設け、缶内には渦回流を抑制するために当て板を設置する。蓋には排気口、りん酸導入口、pH 電極設置口等を開口する。

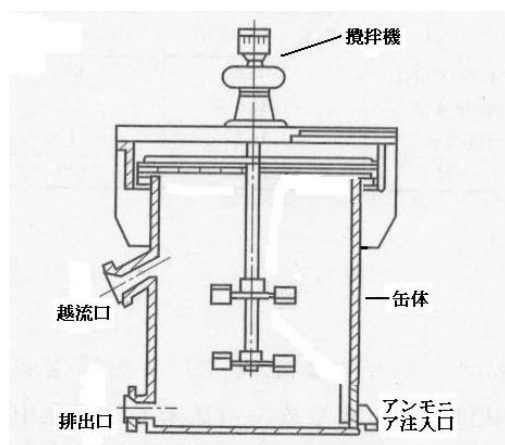


図 1. 中和缶の構造概略図

生産工程の概略は図 2 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)（濃縮乾燥工程を参照）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。

スラリーの pH が 4.5~5.0 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。通常、攪拌機の回転速度は 85r/min で、缶内にスラリーの滞留時間が 30~45 分に設定する。中和缶から逸出したガスはほとんど水蒸気で、微量のアンモニアや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) に送り、そこで反応熱でスラリーから一部の水分を蒸発させる。スラリーをポンプで濃縮乾燥工程に送る。

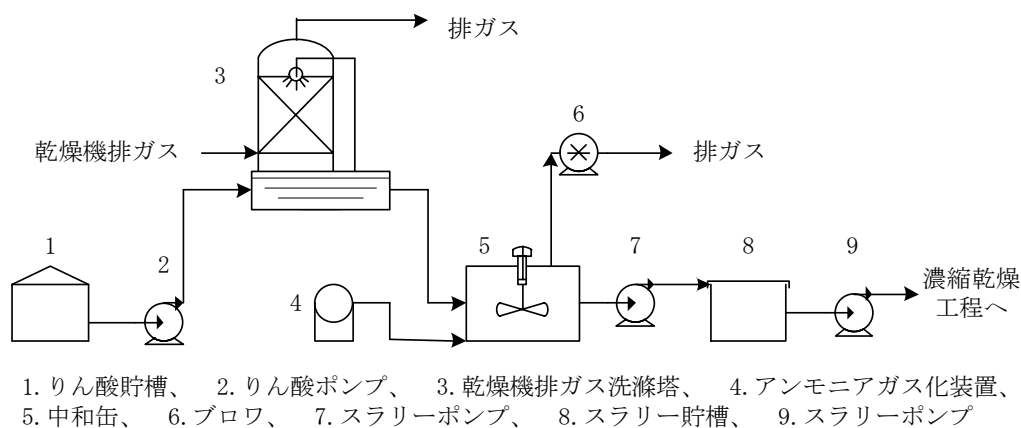


図 2. タンク式中和法によるりん酸一安合成工程概略図

また、生産能力が 5~10 万トン/年のメーカーが図 3 に示すタイプの中和缶を使うところも多い。中和缶は下部サイズφ2.8m X H2.0m、上部サイズφ3.6m X H2.5m で、中間の傾斜胴部の高さ 0.7m である。中和缶の下部には 4ヶ所にアンモニアガス導入口とスラリー排出口、上部には越流口、蓋にはりん酸注入口、液面計、pH 計、消泡剤投入口等を設ける。中和缶の容積が約 60m³ で、攪拌機が不要である。

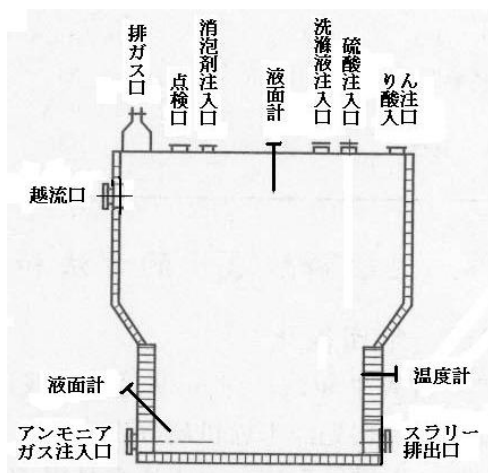


図 3. 無攪拌機中和缶の構造概略図

P_2O_5 約 40% のりん酸を中和缶に導入して、消泡剤を添加し、下部のアンモニアガス注入口からアンモニアガスを圧力 0.5~0.6MPa、100m/s の速度でりん酸に吹込み、反応させる。アンモニアガスの猛烈な衝撃と反応熱による沸騰気化効果で、反応スラリーに自己攪拌作用が起き、急速に混合する。中和缶の下部断面が小さいことは自己攪拌混合効果を加速する役割を有し、上部の大きな断面は沸騰により泡の発生を抑え、気液分離に必要な空間を提供する。

反応スラリーの中和缶に於ける滞留時間が約 40 分で、アンモニアガス注入停止時のスラリー pH が 4.5~5.0 である。排ガス口から出たガスはミストを含む水蒸気なので、気液分離器 (スチームトラップ) を使って、ミストを回収し、水蒸気をそのまま排出する。

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水不溶のりん酸塩複合物になり、製品の溶解性りん酸含有量を低下させる。

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 4、工程概略は図 5 に示す。

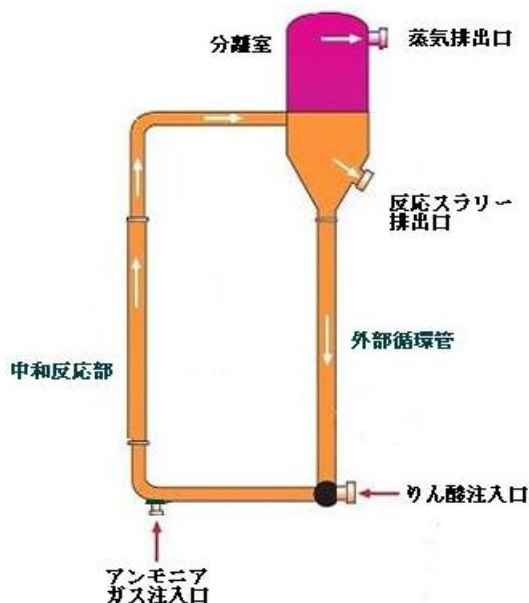


図 4. 外循環式蒸発中和缶構造概略図

ステンレス製の蒸発中和缶は外部循環管 $\phi 0.6 \sim 0.8m \times H2.5 \sim 3.0m$ 、分離室 $\phi 2.0 \sim 2.6m \times H5 \sim 6m$ 。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。

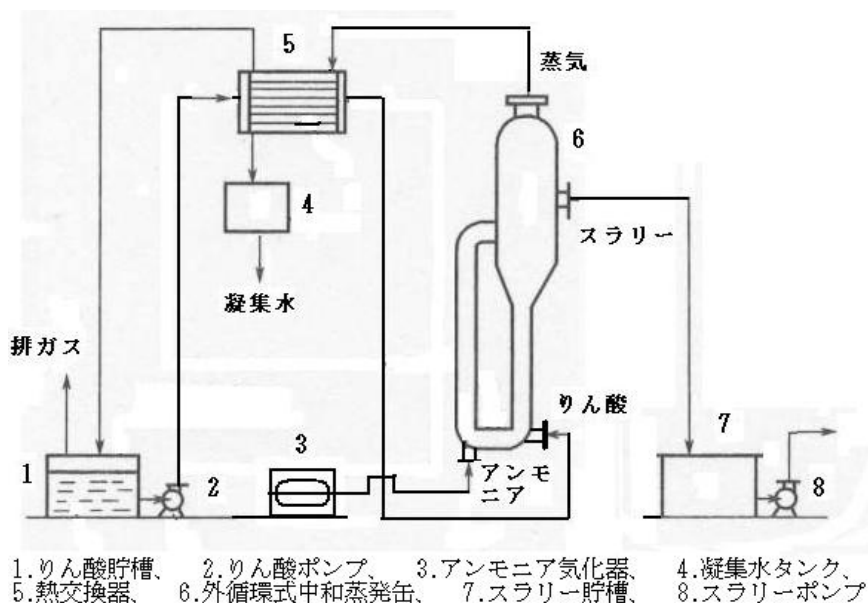


図 5. クイック中和蒸発法の工程概略図

熱交換器 (5) から 60~80℃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 0.1~0.3MPa 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。

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、次工程の濃縮乾燥にも有利である。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： りん酸一安を生成するには中和後のスラリーpHは4.5～5.0で制御すべきである。スラリーの滞留時間が短く、攪拌機も使用しないので、中和不十分又は過中和によりpHが低く又は高くなった場合は、濃縮乾燥工程に於いてアンモニアまたはりん酸を追加して調節することができる。

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%未満のりん酸しか使えない。後工程の濃縮乾燥、造粒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が有効である。

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ジェット噴射中和反応法に大別される。

2-1. ドラフトチューブ式中和反応缶による加圧合成法

ドラフトチューブ式中和反応缶の構造は図6に示す。

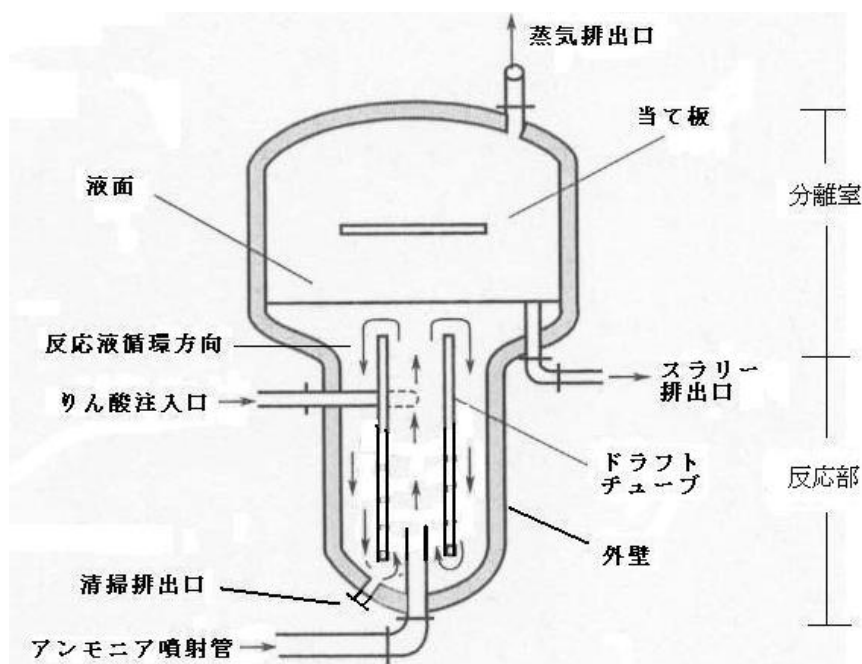
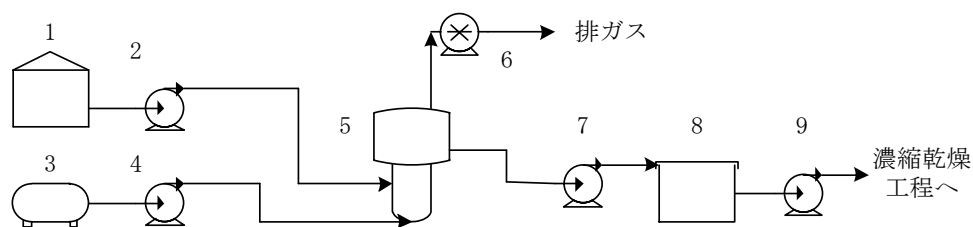


図6. ドラフトチューブ式中和反応缶の構造概略図

ドラフトチューブ式中和反応缶は反応部と分離室から構成される。反応部は内部に一本のドラフトチューブを設け、缶体と同心円の形を呈する。スラリーの流れ抵抗が最小にするため、ドラフトチューブ断面、ドラフトチューブと外側缶体との隙間断面、下部循環通路の断面は上下とも同じである。上部の分離室は生成したスラリーの気液分離をするため

の空間で、中央にはスラリーの上昇液流を抑える当て板、スラリーを排出する排出口を設ける。また、頂部には水蒸気を排出する減圧弁がある。

生産工程の概略は図 7 に示す。加熱されたりん酸を切線方向から反応部のドラフトチューブ内に導入して、アンモニアガスを底部からドラフトチューブ内に吹き込み、中和反応させる。反応熱でりん酸の水分が蒸気となり、気液混合状態のスラリーを生成する。気液スラリーの密度差とアンモニアの吹込み推力により、スラリーが迅速に上へ流動する。ドラフトチューブから出たスラリーは当て板に当り、ガスと液体を分離して、一部のスラリーがスラリー排出口から排出して、後工程の濃縮乾燥に送る。残りのスラリーはドラフトチューブと缶体の隙間から下へ流動し、ドラフトチューブ内に戻り、再び新たに生成したスラリーと混合して循環する。分離したガスは主に水蒸気で、頂部の減圧弁から排出する。



1. りん酸貯槽、 2. りん酸ポンプ、 3. アンモニアタンク、 4. アンモニアポンプ、5. ドラフトチューブ式中和缶、 6. ブロワ、 7. スラリーポンプ、 8. スラリー貯槽、 9. スラリーポンプ

図 7. ドラフトチューブ式中和缶による加圧合成工程概略図

当該生産方法は P_2O_5 48~50% のりん酸を原料として、缶内の圧力が 0.3MPa、反応温度 $>150^{\circ}C$ である。中和反応時間が 1 分未満である。

2-2. 管式反応装置による加圧合成法

りん酸とアンモニアとの中和反応が瞬間に完了するため、混合状況が反応速度に大きな影響を及ぼす。アメリカ TVA 社が開発した管式反応装置 (Pipe reactor) は、液体アンモニアを噴射管から反応管に噴射し、りん酸と少量の硫酸も 90 度交差のパイプから反応管に注入し、混合した混酸がアンモニアと接触して中和反応を起こす。アンモニア噴射管とりん酸、硫酸の注入パイプが十字交差の形をしているため、十字型管式反応装置とも呼ばれる (図 8)。生産効率が高いため、大型メーカーはこの方法を使うところが多い。

反応管が長さ約 6m であるが、高速に噴射したアンモニアはりん酸・硫酸の混酸と迅速に混合し、中和反応が起きる。反応物は反応熱でその温度が約 $150^{\circ}C$ に上昇し、アンモニアのガス化と水蒸気の発生により 0.2~0.25MPa の圧力を生じ、約 1 秒で長さ 6m の反応管を通過して、中和反応を終える。

反応を終えた高温の反応物が反応で生じた圧力により、反応管の先端にある 90° 直角のアンクルまたはスリット状の出口から乾燥塔または造粒機に噴出し、水蒸気が逸脱して、残りのりん酸一安が非常に濃いスラリー状となり、直接乾燥または造粒する。

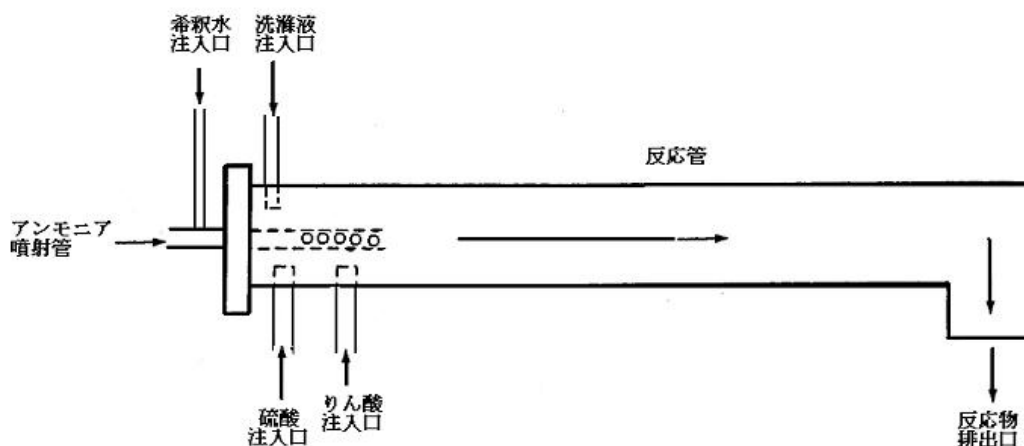


図 8. TVA 社が開発した管式反応装置 (Pipe reactor) の構造概略図

管式反応装置による加圧合成法の特徴は

- ① $P_2O_5 > 50\%$ の濃りん酸を使って、反応熱で余剰水分を蒸発させ、除去したので、濃縮が要らない。製品乾燥に使うエネルギーが大幅削減する。
- ② 生成したスラリーを乾燥塔または造粒機に直接噴出したので、スラリーポンプが不要。また、アンモニアを液体のまま使うので、アンモニアガス化装置も不要である。
- ③ 反応時間が非常に短いため、不溶性りん酸塩複合物の生成量が少なく、水溶性りん酸含有量が高い。
- ④ りん酸とアンモニアの比率をきちんと制御すれば、反応後のアンモニア逸脱量が 1~3% しかなく、りん酸又は水で排ガスを洗滌するだけで回収することができる。
- ⑤ 操作简单、起動から安定生産までの時間が 1 分間だけで、生産効率が高い。

2-3. 管式反応装置による加圧合成法の注意事項

- ① アンモニアと酸を均一に混合させる及び反応温度を抑えるため、液体アンモニアを水で希釈する。りん酸一安の場合は、1kg アンモニアには約 0.2kg 水を添加する。希釈混合はアンモニア噴射管の中で行う。
- ② 反応管にスケール付着を防ぐために、必ず硫酸を添加する。硫酸とアンモニアが中和で生成した硫酸液はりん酸塩スケールの付着を防ぐ効果がある。添加量はりん酸一安 1 トン当たり 20~25kg 濃硫酸を添加する。
- ③ りん酸と硫酸は均一に混合してからアンモニアと中和反応する。従って、反応管におけるアンモニア噴射管はりん酸、硫酸注入パイプより前方に開口する。
- ④ 反応物の温度が 180℃ を超えた場合は、合成したりん酸一安が分解して、アンモニアを再放出するおそれがある。反応管内の温度を常時に計測して、150℃ を超えた場合は、アンモニアへの水希釈量を調節して、反応物の温度を安定させる。
- ⑤ 反応が瞬間で完了するため、アンモニアとりん酸、硫酸の計量を正確にし、流量が安定

に保つべきである。アンモニア又は酸が中断すれば、生成物がすぐ反応管を塞ぎ、再開の際に強い振動と内容物の突然噴出現象が発生し、設備を損傷する。

- ⑥ 反応管からの逆流を防ぐため、りん酸と硫酸の注入圧力は $>0.5\text{MPa}$ 。
- ⑦ スケールの付着を落とすため、一日1回以上で、生産を止め、高温蒸気、希硫酸で反応管を清掃する。

二、濃縮乾燥工程

中和合成工程の違いにより、生成したりん酸一安スラリーの水分率が異なる。また、製品の種類により、濃縮乾燥の方法も異なる。通常、粉状りん酸一安は噴霧乾燥法（スプレードライ法）、粒状りん酸一安はトラム式スラリー塗布乾燥造粒法を利用する。

1. 濃縮

常圧合成法は P_2O_5 25~35%の希りん酸を使うため、生成したりん酸一安スラリーの水分率が50%を超える。そのまま粉末乾燥または塗布造粒に使用することもできるが、生産効率と乾燥に使う熱エネルギー消費量を考え、蒸発濃縮して、水分率を30%前後に落とす方がよい。一方、加圧合成法では、 P_2O_5 50%前後の濃りん酸を使い、合成する際に発生した反応熱で一部の水分が蒸発されたので、生成したりん酸一安スラリーの水分は30%以下の場合が多く、蒸発濃縮工程を省くことができる。

りん酸一安スラリーの蒸発濃縮は主に強制循環真空蒸発濃縮法を利用する。

1-1. 強制循環真空蒸発濃縮法の原理

真空蒸発濃縮とは、物質の溶けた溶液をその溶質と溶媒の蒸気圧の差（沸点の違い）を利用し、真空減圧の環境を作り出して、溶媒の沸点を下げ、蒸発しやすい状態で溶媒を蒸発させ、溶質を濃縮する方法である。

真空蒸発濃縮の長所は、① 低温、短時間で濃縮ができる。② 蒸発過程に水の沸騰による発泡が無い。③ 高粘度の液も濃縮できる。④ 沈着したスケールの付着力が弱く、伝熱面の洗浄性が良い。

真空蒸発濃縮でも一回の蒸発だけで所要のりん酸一安濃度に達することが不可能で、ポンプでりん酸一安スラリーを循環させながら、所要の濃度までに濃縮する。これは強制循環真空蒸発濃縮といわれる。

1-2. 強制循環真空蒸発濃縮工程の操作データ

フラッシュ蒸発器の真空度を $14.66\sim 5.33\text{kPa}$ ($110\sim 40\text{mmHg}$)、加熱温度を 115°C 以下に設定し、合成する際にスラリーの pH を $4.5\sim 5.0$ に調節することにより、蒸発過程におけるアンモニアの発生を抑える。また、循環りん酸一安スラリー量が新たに注入した希りん酸一安スラリー量の約20~50倍、蒸発器内のスラリー流速が $2\sim 3\text{m/s}$ の条件で蒸発濃縮を行う。

加熱に使う熱源は噴霧乾燥塔から排出した廃熱を使うことができる。なお、強制循環真

空蒸発濃縮法の詳細は「湿法りん酸」の章を参照ください。

湿法りん酸の蒸発濃縮に比べ、りん酸一安スラリーは蒸発濃縮工程に於いてスケールの生成が少なく、生成したスケールの清掃もしやすい。理由としては、湿法りん酸が生成したスケールは主にりん酸鉄、りん酸アルミニウム、ケイフッ化水素酸塩、フッ化水素酸塩 (Na_2SiF_6 、 K_2SiF_6 、 FeF_3 、 AlF_3) などの緻密な複合物で、付着力が強く、酸に溶けにくいため、一旦付着したら、清掃が非常に手間かかる。一方、りん酸一安スラリーは中和合成する際にりん酸鉄、りん酸アルミニウム、ケイフッ化水素酸塩、フッ化水素酸塩などの異物がすでに固形物として析出し、濃縮する過程でさらに析出した不溶物はこれらの固形物の表面に付着し、配管等に付着する量が少ない。また、析出したスケールは大体 NH_4^+ イオンを有する化合物で、分子間結合力が弱く、酸に溶けやすいため、希酸で剥離し、きれいに清掃することが容易い。

2. 噴霧乾燥法 (スプレードライ法)

噴霧乾燥は、スプレーを使って液体または液体・固体の混合物 (スラリー) を熱気流に噴霧して急速に乾燥させ、乾燥粉体を製造する手法である。りん酸一安は熱安定性が高いため、粉状品の生産はほとんどこの方法を採用する。

2-1. 噴霧乾燥法の種類

噴霧乾燥法はその噴霧に使うスプレーにより異なる。スプレーは下記の 3 種類が常用され、それぞれの特徴を付記する。

① 遠心式スプレー (ロータリーアトマイザー) : 円盤ディスクがあり、軸を中心に 3,000 ~ 20,000r/min、周端速度 100~160m/s で高速回転する。スラリーがディスクの中心部から注入し、円盤回転の遠心力で加速され、周縁から霧状となって熱気流に噴出し、瞬間的に乾燥する。粒径 20~200 μm の粉末製造に適する。

特徴 : 構造簡単、操作しやすい。円盤の回転数を変えることにより粒度を制御する。噴霧乾燥塔のサイズが大きい。

② 圧力式スプレー : 高圧ポンプでスラリーを 2~4MPa まで加圧し、ノズルから熱気流中に噴出し、ミストが瞬間的に乾燥する。粒径 50~200 μm の粉末製造に適する。

特徴 : 使うエネルギーが少なく、運転コストが安い。ノズルを交換することにより粒度を制御する。高圧ポンプが高値、メンテナンス費用が高い。

③ エアスプレー : 圧縮空気または加熱蒸気 (0.2~0.5MPa) を使って、負圧によりスラリーを吸上げ、圧縮気体と一緒にノズルから噴出し、減圧による噴射剤の急激な膨張によって細かいミストとなり、瞬間的に乾燥する。粒径 10~50 μm の粉末製造に適する。

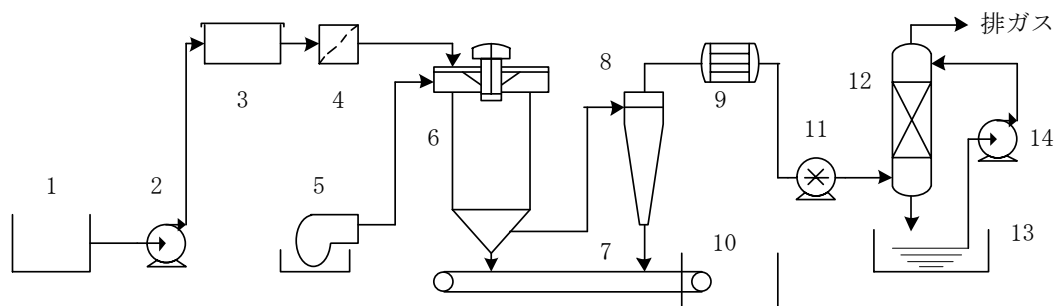
特徴 : 構造簡単、スラリー粘度の適用範囲が広い。粒度の制御がやや難しい。エネルギー消費量が多く、運転コストが高い。

現在、りん酸一安の噴霧乾燥は主に遠心式スプレー法と圧力式スプレー法が使用される。

また、乾燥塔に於ける熱気流の流れにより、スプレーされたミストの流れに沿った順流方式と逆にする逆流式と大別される。逆流式では、熱風が乾燥塔の底部から導入され、頂部から排出するため、スプレーされたミストの流れとは逆で、製品の乾燥度が高いが、りん酸一安の分解を防ぐため、入口の熱風温度が 160℃までに制限される。また、乾燥した粉末の落下を妨げてはいけなないので、熱風の気流速度も制限される。一方、熱風が乾燥塔の頂部から導入され、下部から排出して、スプレーされたミストの流れと同じ方向の順流方式では、導入した熱風がまずミストと接触して、水分を蒸発させるため、熱風温度が 160℃を越えても問題がない。また、熱風と乾燥した粉末と一緒に乾燥塔の底部から排出するので、気流速度が速くても問題がないため、乾燥効率が高い。

2-2. 噴霧乾燥法の生産工程

図 9 は遠心式スプレー法を利用するりん酸一安粉末の乾燥工程概略である。



1. スラリー貯槽、 2. スラリーポンプ、 3. スラリー高位槽、 4. ろ過器、 5. 熱風炉、
6. 遠心噴霧乾燥塔、 7. スクリューコンベア、 8. サイクロン集塵装置、 9. 熱交換器、
10. 製品貯槽、 11. ブロウ、 12. 排ガス洗滌塔、 13. 洗滌液槽、 14. 洗滌液循環ポンプ

図 9. 遠心式スプレー乾燥工程概略図

水分率が 30%前後に濃縮されたりん酸一安のスラリーはポンプ (2) で高位槽 (3) に送り、そこからスラリーろ過器 (4) を経由して、大きな異物をろ過分離する。ろ過したスラリーは乾燥塔 (6) に設置している円盤ディスクの中央に流入して、高速回転する円盤ディスクにより加速され、糸状または膜状となって、ディスクの周縁から勢いよく飛ばされる。熱風炉 (5) から来た 150~350℃の熱風が乾燥塔の頂部から炉内に進入し、下へ向けて流れる。飛ばされたスラリーは熱風と衝突して、ミスト状に分散され、熱風と一緒に下へ流れながら、水分が蒸発し、乾燥される。乾燥後のりん酸一安は大きな粒子が乾燥塔底部に集まれ、スクリューコンベア (7) で製品貯槽 (10) へ送る。細かい粉じんは熱風気流と一緒に乾燥塔の底部から導出され、サイクロン集塵装置 (8) に送り、そこで分離され、同じく製品貯槽に送る。排ガスは熱交換器を通し、廃熱を回収してから排ガス洗滌塔 (11) に送り、混ぜた微量の粉じん、アンモニアガス、フッ化物ガス等を希りん酸で洗滌し、吸着する。処理した排ガスを排出する。

2-3. 噴霧乾燥法の注意事項

① スラリーの水分率： 噴霧乾燥法は水分率の高いスラリーも問題なく乾燥できるが、熱エネルギー消費量が増え、乾燥効率が落ちる。例えば、水分率 30%のスラリーに比べ、水分率 55%のスラリーを乾燥する場合は、乾燥に使う熱エネルギーは 3 倍、乾燥設備の単位時間乾燥効率が 1/3 しかなかった。但し、スラリーの水分が少なすぎる場合は、スラリーろ過器や配管が塞がれ、円盤ディスクから飛ばされた粒子のサイズが大きすぎ、乾燥不充充分の問題もある。スラリーの最適な水分率が 30%前後である。

② りん酸一安の乾燥程度： 乾燥後のりん酸一安の水分率は 2~3%が最適である。それより水分が高い場合は保管期間に固結する可能性が高い。水分が 2%以下の場合には製品包装、貯蔵、使用に粉じんが立ちやすく、作業環境を悪化する。

③ 排ガスの温度とアンモニア損失： 製品の水分率を 2~3%に保つため、熱風が頂部から底部へ流れる順流式では乾燥塔から排出された熱風の温度を 120~130℃、熱風が底部から頂部へ流れる逆流式では熱風の入り口温度を 150~160℃に制御する。排ガスの廃熱が回収して、蒸発濃縮工程に利用することは熱エネルギーの有効利用には重要である。

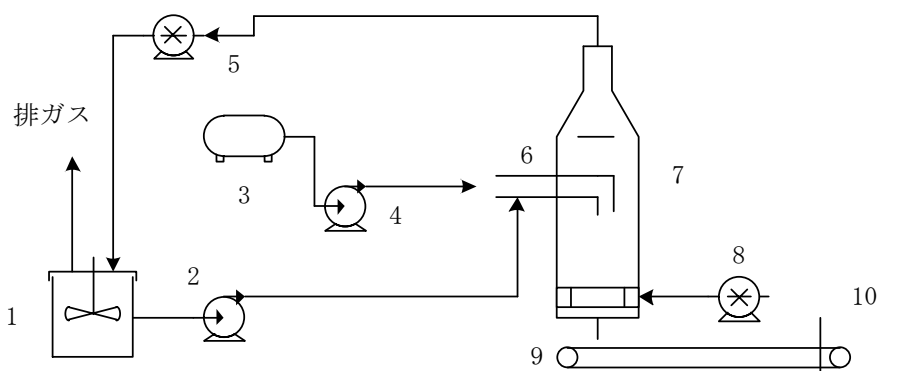
また、中和合成工程で生成したりん酸一安スラリーには、過中和により微量のりん酸二安を生成することが多い。乾燥過程で、りん酸二安が熱により分解してアンモニアを放出することがある。通常、前工程の中和合成でスラリーが pH4.5~5.0 に制御すれば、アンモニアの 0.1~1%がガスとなって、排ガスと一緒に逸脱する。スラリーの pH が高すぎ場合は、乾燥する前に少量のりん酸や硫酸を追加して、pH を調整する必要がある。

3. 自然落下冷却乾燥法

加圧合成法、特に管式反応装置を利用して合成したりん酸一安スラリーの水分率が低く、温度が高いため、反応管から噴出した高温スラリーを乾燥塔に自由落下させ、余剰水分を蒸発させ、固体物が下部から導入した冷風により冷却固化して、製品とすることができる。

乾燥塔の底部に到達したりん酸一安が粉末状となり、そのまま製品貯槽に運ぶ。乾燥塔からの排ガスはりん酸貯槽を通して、アンモニアやフッ化物ガスがりん酸に吸収されてから大気に排出する。

その生産工程の概略は図 10 に示す。



1. リン酸貯槽、 2. リン酸ポンプ、 3. アンモニアタンク、 4. アンモニアポンプ、
5. ブロワ、 6. 管式反応装置、 7. 乾燥塔、 8. ブロワ、 9. ベルトコンベア、
10. 製品貯槽

図 10. 管式反応装置による加圧合成法の自然落下乾燥工程概略図

4. 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。

4-1. 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 25～35% のりん酸一安スラリーをノズルから噴出し、ミスト状になって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。

造粒機内に於けるりん酸一安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。なお、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。

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。

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、特に管式反応装置を利用して合成したりん酸一安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りん酸一安スラリーは水分率が高いため、濃縮して水分率を 30% 前後に落とす必要がある。

4-2. ドラム式塗布造粒乾燥工程

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。

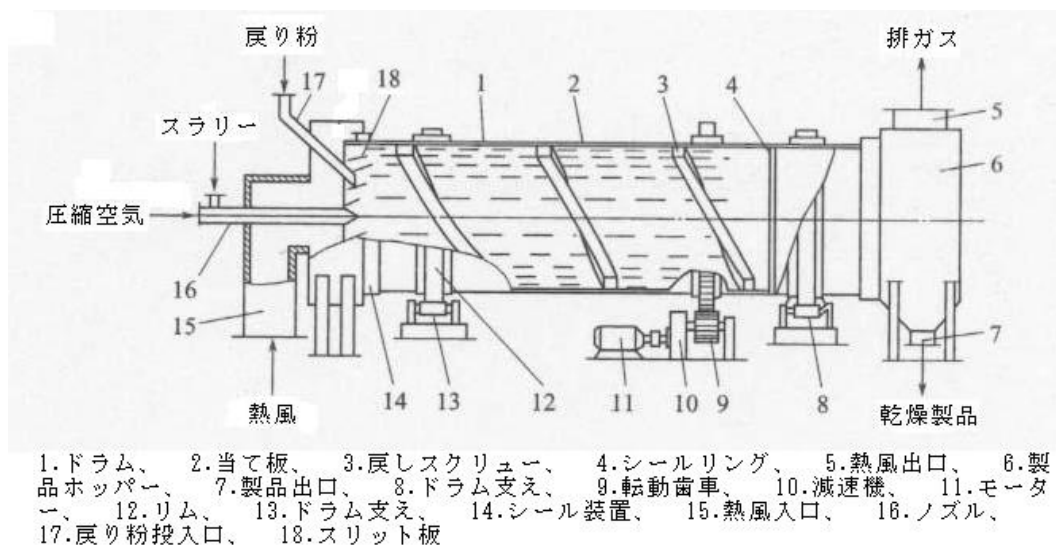


図 11. ドラム式スラリー塗布造粒乾燥機の構造図

ドラムの水平傾斜度が $1\sim 3^\circ$ 、回転数 $3\sim 5r/min$ 、前端にはノズルとそれに付属している圧縮空気入口とスラリー入口、戻り粉投入口、熱風導入口等を設ける。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、後部の内側は円滑である。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熱風の排出口を設ける。

造粒乾燥工程の概略は図 12 に示す。

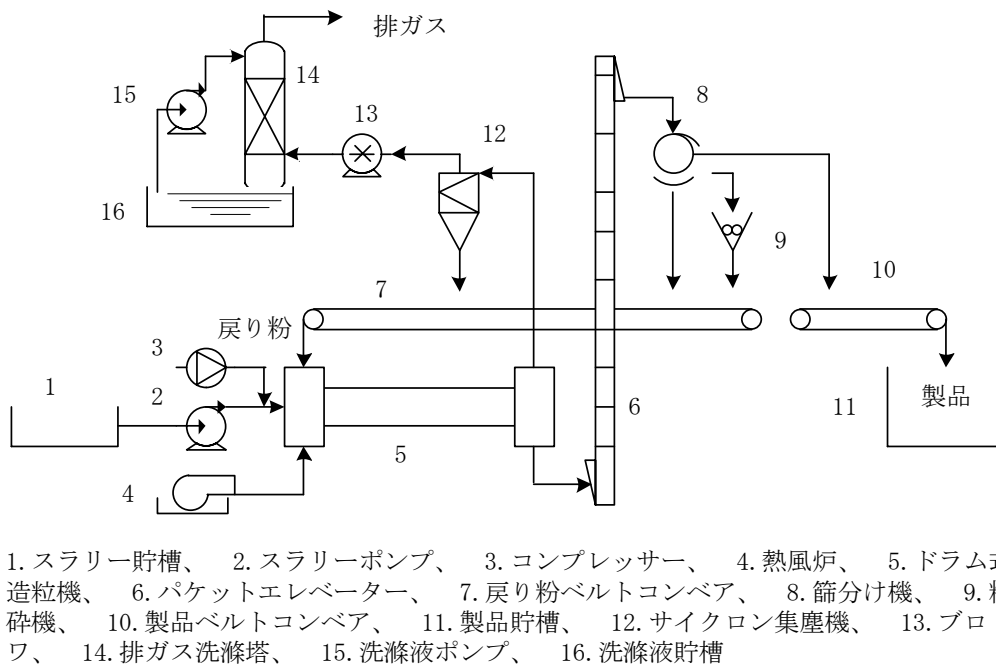


図 12. ドラム式スラリー塗布造粒乾燥工程概略図

造粒機ドラム (5) の回転で粒子が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。スラリーはポンプの圧力でノズルからドラムに水平に噴出し、圧縮空気の膨張作用を受けてミスト化する。ミストは粒子に当て、付着し、熱風炉から来た熱風により乾燥される。粒子がドラム内に回転しながらミストの付着、乾燥サイクルを繰り返して成長し、後端に到着した時点で製品ホッパーに流入して下部にある排出口から排出される。乾燥した製品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戻され、粒核とする。

排ガスは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そのまま原料として合成工程に供する (合成工程を参照)。

4-3. 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のミスト化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 $30\sim 50^\circ$ 、スラリーと圧縮空気の圧力が共に $>0.3\text{MPa}$ 、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 (ミストが粒子に付着する比率) が高くなり、製品率が上がり、生産効率が上がる。

② 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、ノズルを塞ぐ恐れがある。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、均一なミストになりやすく、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、乾燥に必要な熱風量が多くなり、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 $25\sim 35\%$ に制御し、その変動を最小限にすべきである。

③ 戻り粉の量： 戻り粉は造粒時の粒核となるので、戻り粉が少ない場合は、多くのミストが粒核に当たらず、微粉またはドラム胴体に付着するスケールを形成する。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る。戻り粉が少なすぎまたは多すぎても合格製品量が減り、動力と熱エネルギー消費量が増え、生産効率が下がる。適宜な戻り粉量はノズルの噴出位置の前に均一な粒子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たり、粒子がスムーズに成長していく。通常、戻り粉と製品の比率が $4\sim 5:1$ が適切であると言われる。また、戻り粉量の安定化

も非常に重要である。

④ 製品の出口温度： りん酸一安の熱分解温度が $>180^{\circ}\text{C}$ であるが、融点の 190.5°C を超えると、熔融して粒子が融合する恐れがある。また、過中和により生成した微量のりん酸二安はその分解温度が $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ であるため、造粒機の出口における製品の温度は $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 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 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ に超えないようにすべきである。

⑤ 熱風温度： 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、出口の温度も高くなり、許容範囲の 110°C を超える。通常、スラリーの水分率が $27\sim 35\%$ の場合は、熱風炉から送ってきた熱風の入口温度を $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ に設定する。

⑥ 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、 $0\sim 100\text{Pa}$ ($0\sim 75\text{mmHg}$) の負圧を維持する。

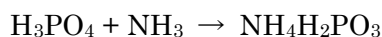
三、工業用第一りん酸アンモニウムの生産

りん酸一安は肥料以外に、繊維加工、消火剤、ほうろう用うわ薬、医薬品、食品添加物、難燃剤、排水処理剤、金属表面処理剤など工業分野にも重要な化学薬品である。なお、工業上は第一りん酸アンモニウムまたはりん酸二水素アンモニウムと呼ばれる。

上述の肥料用りん酸一安の生産は湿法りん酸を原料とするため、製品に異物が多く、工業用には不適である。工業用第一りん酸アンモニウムは黄燐から作った熱法りん酸を原料として、アンモニアと中和して生成したもので、無色、無臭、正方晶系の結晶を呈する。

1. 合成原理

りん酸とアンモニアの中和反応で第一りん酸アンモニウムを生成する。



生成した第一りん酸アンモニウムはその溶解度が温度に依存するため(図13)、冷却すれば、結晶として析出する。

2. 生産工程

常圧中和法を利用して、熱法りん酸とアンモニアガスを反応させ、生成した第一りん酸アンモニウム液を冷却して、結晶を析出させ、遠心分離する。得た結晶を加熱乾燥して製品にする。

通常、図1に示す中和缶を使用する。 P_2O_5 55~60%の熱法りん酸を中和缶に導入して、

母液と混合してから攪拌しながらアンモニアガス化装置から送ってきたアンモニアガスと反応させる。反応の終点は pH4.5~4.8 である。反応熱で生成した第一りん酸アンモニウム溶液は液温 90~100°Cになるが、結晶缶に移し、室温まで冷却して、第一りん酸アンモニウムの結晶が析出する。第一りん酸アンモニウムの溶解度は 100°Cでは 173.2g/100ml であるが、30°Cまで冷却すると、溶解度が 46.4g/100ml に減少し、余分の第一りん酸アンモニウムが結晶として析出する。

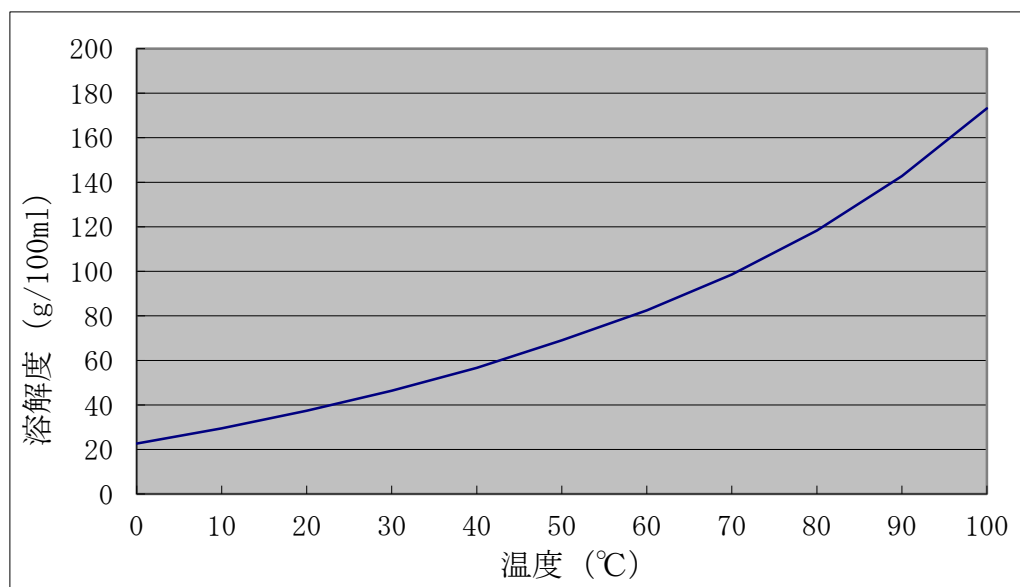


図 13. 第一りん酸アンモニウムの溶解度と温度との関係

遠心分離機を使って、結晶と母液を分離する。母液は再び中和缶に戻し、循環使用する。結晶は 150~180°Cに加熱して、水分を蒸発乾燥してから製品となる。