

石灰窒素

1895年、ドイツの Adolph Frank 氏と Nikodem Caro 氏がカーバイドと大気中の窒素と反応させ、窒素化合物を合成することに成功した。その後、両氏が会社を設立して、1901年1月14日に石灰窒素の生産を始めた。その合成法は Frank-Caro Process と呼ばれ、現在も石灰窒素の生産に使われる。一方、我が国では野口遵氏と藤山常一氏が 1908年に Frank-Caro Process を取得して、1909年から石灰窒素の製造を始めた。

石灰窒素 (CaCN_2) はカルシウムとシアノアミンの化合物で、水と接触しては加水分解し、最終的に石灰とアンモニア性窒素に分解する。最初の分解では、遊離シアナミド (H_2CN_2) と石灰が生成され、シアナミドは強い殺菌力と除草力があり、土壤中の微生物と雑草を駆除する農薬効果を発揮する。シアナミドがさらに加水分解して、尿素→アンモニア→硝酸に変化して、窒素肥料効果を発揮する (図 1)。従って、石灰窒素は唯一肥料と農薬効果を有する多機能化学肥料である。

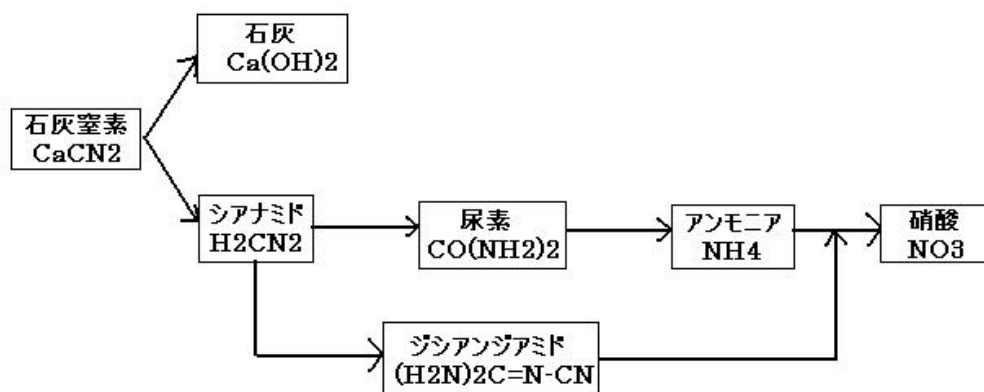
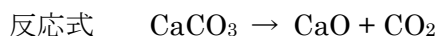


図 1. 土壤中に於ける石灰窒素の分解過程

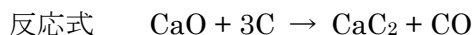
石灰窒素はほかの窒素系化学肥料と異なり、アンモニアを全く使わないで、石灰石、コークスおよび空気から分離した窒素ガスを原料として合成したものである。

一、合成原理

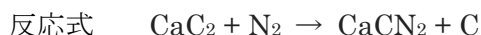
まず、石灰石 (CaCO_3) が $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で生石灰 (CaO) を焼成する。



次いで、生石灰とコークス (C) が 2000°C 以上の高温、酸素なしの環境でカーバイド (CaC_2) を合成する。



最後にカーバイドと窒素ガス (N_2) が高温 ($900\sim 1100^\circ\text{C}$) 環境で石灰窒素を合成する。



純粋な石灰窒素は白色であるが、市販される石灰窒素の製品が黒く呈するのは合成する

際に生成した遊離炭素が石灰窒素に混ざっているからである。

二、生産工程

石灰窒素の生産工程は生石灰の焼成、カーバイドの合成、カーバイドの窒化の 3 工程から構成される。以下はその生産工程の概略を述べる。

1. 生石灰の焼成

採掘した石灰石を 60~150mm 程度に破碎して焼成窯に投入して 900~1000℃で焼成する。生石灰の焼成にシャフトキルン（竪窯）またはロータリーキルンを使用するが、日本では熱エネルギー効率の良いシャフトキルンが多用される。シャフトキルンの構造は図 2 に示す。

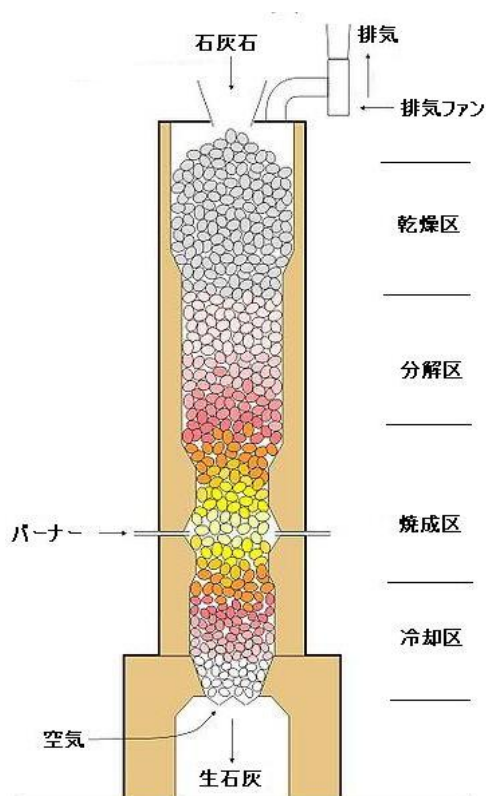


図 2. シャフトキルン（竪窯）の構造概略図

シャフトキルンの中間よりやや下に重油または天然ガスのバーナーが設置され、燃料を噴射して燃焼させ、高温の焼成区を形成する。キルンの頂部には原料投入口があり、そこから石灰石を投入すると、まず熱で水分を蒸発させ、乾燥させる。石灰石が下へ移動することにつれ、温度の上昇に伴い石灰石が分解して、二酸化炭素を除去する反応が始まる。燃焼バーナーのある焼成区に達すると、温度が 1000℃になり、石灰石が完全に分解し、生石灰になる。焼成区を通過すると、下から入ってきた外気が焼成した熱い生石灰を冷やし、

空気に熱を移すいわゆる熱交換を行い、燃焼効率をよくする。キルンの底部分に機械式火格子があり、生石灰をそこから回収する。炉頂に排気ファンがあり、燃焼した廃ガスと生成した CO_2 を排出する。キルンの中に石灰石は上にあるエアロックから供給し、常に一定の量がキルン内にあるように調整する。焼き具合は底から生石灰を回収する速さで調整可能である。生産能力は 100～500 トン/日・キルンである。

ロータリーキルンを使う場合は原料である石灰石の塊の大きさが従来よりも自由で、微細な粒子でもよく、硫黄などの不純物を取り除くこともできるという利点がある。しかし、シャフトキルンに比べると、熱が排気によって逃げる割合が大きいため、エネルギー効率はやや悪い。生産能力 1000 トン/日・キルンが一般的である。

2. カーバイドの合成

生石灰を 5～40mm に破碎する。コークスを 25mm 以下に破碎して、篩で 3～25mm と 3mm 以下の 2 サイズに分別する。破碎した生石灰の粒子と 3mm 以上のコークスを一定の比率で配合し、カーバイド電炉に投入する。一方、3mm 以下のコークス粉末は単独でカーバイド電炉に投入する。カーバイド電炉の構造図と実際の写真は図 3、4 に示す。

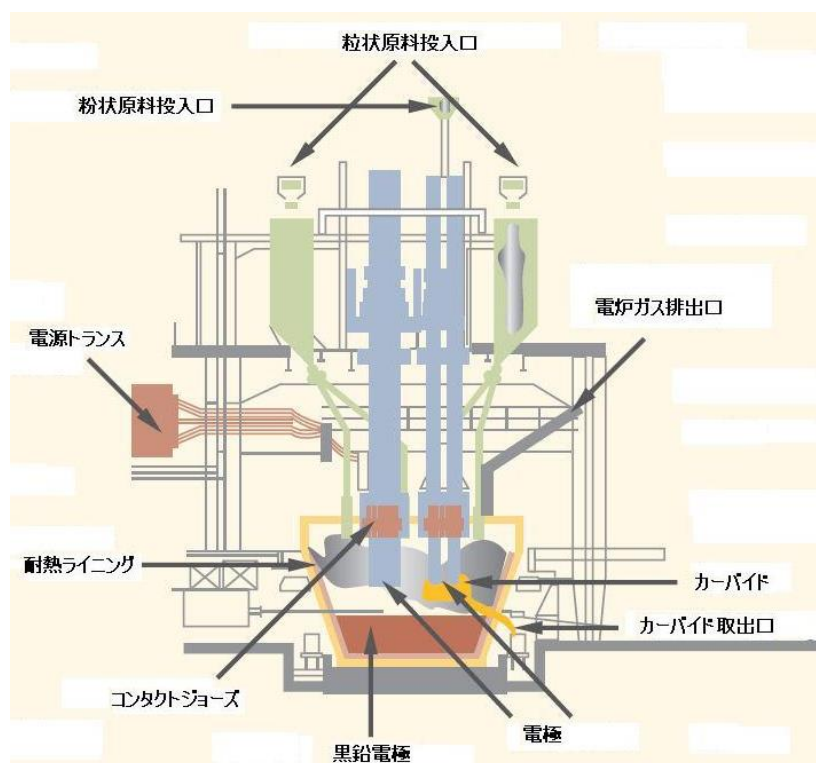


図 3. カーバイド電炉構造図

電炉内に電極と黒鉛に高電圧をかけ、アーク放電を誘起する。放電により炉内に 2000～2200℃の高温が発生し、生石灰とコークスの混合物を熔融して、反応させ、カーバイドを

合成する。反応で発生した一酸化炭素（CO）は電炉の頂部から排出される。熔融状態のカーバイドは大体 1 時間ごとに電炉の底部から排出され、固体に冷却してから破碎する。



図 4. 実際のカーバイド電炉写真

3. カーバイドの窒化

カーバイドが窒素と反応して石灰窒素を生成する工程は窒化と呼ぶ。カーバイドと窒素の反応は放熱反応で、1mol (80g) の石灰窒素を生成するには 300.96kJ の反応熱が発生する。従って、最初の短い時間に外部から加熱して、後は自身の反応熱だけでカーバイドと窒素から石灰窒素を合成することができ、外部からエネルギーを供給する必要がない。

カーバイドの窒化炉は固定炉（F.C 式窒化炉）、シャフトキルン、ロータリーキルンの 3 種類がある。固定炉はパッチ式で、1000℃の高温が加えられて反応が起き、製品ができると、炉を冷却して製品を取り出すという方式なので、そのたびに反応は一時停止させざるをえなく、1 サイクルの所要時間が 34～36 時間、非効率で熱エネルギー効率もきわめて悪いため、すでに淘汰された。

シャフトキルンは耐熱煉瓦で建てた 2 段式の円筒状釜である。上段の下部に窒素ガスの導入装置があり、下段には冷却水を流す冷却装置を設けている。炉内に導入した窒素ガスは反応熱を受け、高温となる。炉頂から回転式のカーバイド散布装置があり、回転しながら微粉状のカーバイドを撒く。炉内にカーバイド微粉が自然落下して高温の窒素と接触し、反応を起こし、石灰窒素を合成する。反応熱により合成した石灰窒素が熔融して、自重で下段に落ちて、冷却装置により冷却され凝固し、製品となる。

シャフトキルンを使う窒化工程では、カーバイドがほぼ 100%窒化され、石灰窒素製品の窒素含有量が 23～26%に達し、品質が良いが、微粉状（80 メッシュ全通）の原料しか使えない。また、カーバイドの投入は連続的に行うが、合成した石灰窒素が高温により熔融し

た後、炉内に円柱状に凝固され、約 2～12 時間おきにコールバンチャーで破壊して取り出す必要がある。従って、シャフトキルンはその生産方式が半連続式で、労働条件がきつ、粉じん汚染が酷く、作業環境が劣るため、中国等の一部メーカーしか使っていない。シャフトキルンの構造概略は図 5 に示す。

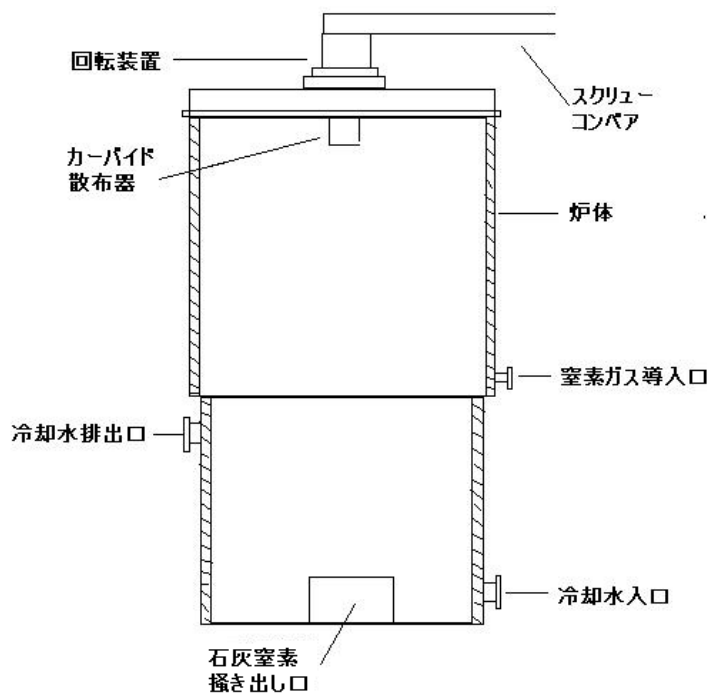


図 5. シャフトキルン式窒化炉の構造概略図

ロータリーキルンは粒状と粉状原料ともに使うことができ、合成した石灰窒素が熔融することがほとんどなく、粒状または粉状の形で排出される。作業しやすく、粉じんがほとんど立たないため、連続生産には最適である。現在ではロータリーキルンを使うのは主流である。ロータリーキルンの構造概略は図 6、中国メーカーの実際写真は図 7 に示す。

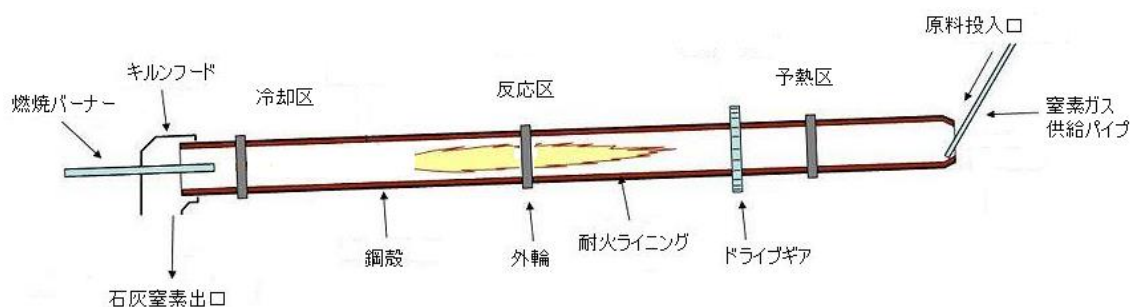


図 6. ロータリーキルン窒化炉の構造概略図

ロータリーキルンを使って、カーバイドと窒素から石灰窒素を合成する工程は下記の通りである。

まず、カーバイドを破砕機で 4mm 以下に粉砕して、触媒として蛍石粉 1.0~1.5%を添加し、混合してから窒素ガスと一緒にロータリーキルンの前方から投入する。投入したカーバイドは予熱区を経て、予熱されてから反応区に入り、同様に予熱された高温の過量窒素と反応が起き、石灰窒素を生成する。反応熱により、反応区の温度は 900~1100℃になり、その高温がロータリーキルンの前方に昇り、予熱区を形成する。生成した石灰窒素はロータリーキルンを沿って降下し、冷却区を経て後部の排出口から排出され、さらに冷却してから篩分級をして、粒状品と粉品に分級する。ロータリーキルンに装着しているバーナーは生産が始まる前に炉内を加熱に使うもので、生産開始以降はバーナーで継続的に加熱する必要がない。

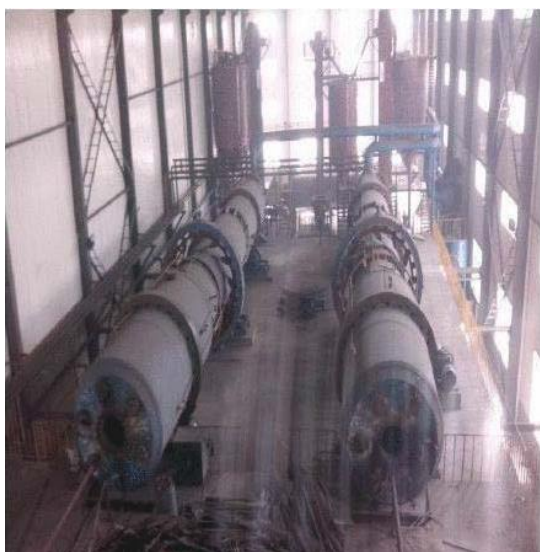


図 7. ロータリーキルン窒化炉写真
(中国寧夏の石灰窒素メーカー工場)

2 台のロータリーキルン、前方はカーバイド投入装置と窒素ガスパイプ、手前は石灰窒素排出部である。排出部に差し込んだ棒はロータリーキルン壁に付着している石灰窒素を掻き落とすスクレーパーである。

ロータリーキルンを使用する石灰窒素の生産全工程の概略は図 8 に示す。

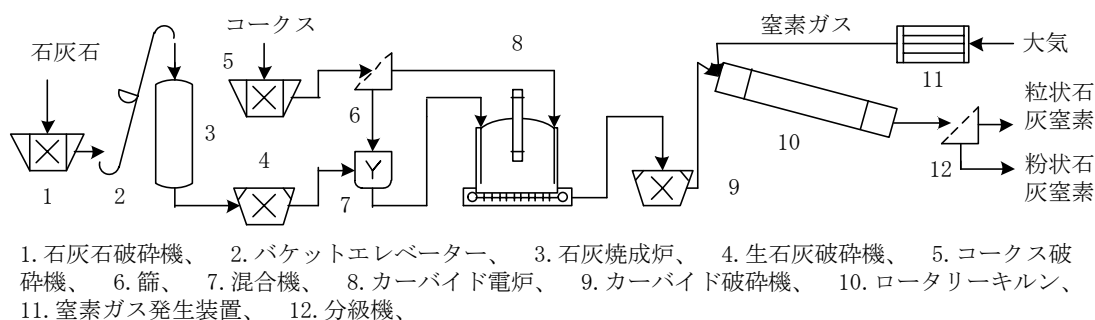


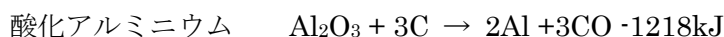
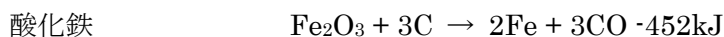
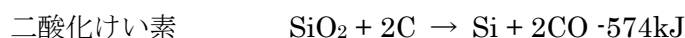
図 8. 石灰窒素生産工程概略図

三、生産工程の注意事項

1. 石灰石の品質

石灰石に含まれている異物が主に炭酸マグネシウム、けい酸塩類、鉄とアルミニウムの粘土鉱物である。これらの異物が生石灰の焼成工程に酸化され、酸化マグネシウム、二酸

化けい素、酸化鉄と酸化アルミニウムに変化し、次工程のカーバイド合成工程に炭素と下記の反応を起こし、還元される。



これらの異物は、生石灰の焼成工程にほとんど影響を及ぼさないが、カーバイドの合成工程に電力消費量を増加させ、電極の消耗も加速し、生産効率を下げる一方、電炉の寿命を縮める。特にマグネシウムの存在が厄介である。還元された金属マグネシウムは還元力が非常に強く、蒸気として熔融区を逸脱して CO と反応し MgO を再び生成する際に高温を出し、耐熱ライニングを損傷する。また、一部のマグネシウムが窒素と反応して Mg₃N₂ を生成し、カーバイド熔融液の粘度を上げ、排出不能になる恐れもある。

また、けい素は電炉内に炭化けい素 (SiC) を生成し、炉底に沈着して、熔融区を上昇させ、操業条件を悪化させ、カーバイドの品質に影響を与える。また、一部のけい素が鉄と反応して、けい鉄 (FeSi) を生成して、電炉の炉壁を損傷する。

酸化アルミニウムは一部がアルミニウムに還元するが、大部分がスラグになり、炉底に沈着して、熔融区を上昇させ、操業条件を悪化させる。

従って、石灰石は CaO > 55%、MgO < 0.5%、SiO₂ 1~1.5% の良質ものを使うことが望ましい。

2. 生石灰の焼成温度

石灰石から生石灰を焼成する最適な温度は 900~1000℃ である。1100℃ を超えた高温焼成は、不活性な生石灰が生成され、次工程のカーバイドの合成に炭素と反応せず、できたカーバイドのアセチレンガス発生量が減り、最終製品石灰窒素の窒素含有量を下げる。絶対に避けるべきである。

3. コークスの品質

カーバイドの合成に使うコークスについて、灰分、水分、揮発成分の含有量が生産効率とエネルギー消費量に影響する。

灰分の高いコークスは炭素含有量が低く、配合量が多くなり、電炉の熱効率を悪くする。実験データによれば、コークス灰分が 1% 増えると、カーバイド合成に使う電力量が 50~60kWh/t 多くなる。

コークスの水分量も電炉の熱効率を悪くする。実験データによれば、水分 1% 増えると、電力消費量が 11.8kWh/t 多くなる。

コークスの揮発成分は炉内に分解、炭化され、電炉の熱効率を悪くする一方、電炉に投入する際に高温により粘着性のある物質を形成し、生石灰とコークスの混合原料の落下を

妨害する。実験データによれば、コークス揮発成分が1%増えると、電力消費量が3~5kWh/t多くなる。

従って、品質の良いコークスを使用すれば、電力消費量を抑え、生産コストを削減するには非常に有効である。

4. 窒化炉の温度

カーバイドと窒素から石灰窒素を生成する反応は可逆反応で、その反応方向を制御するカギは反応温度である。反応温度が1130℃を超えた場合は、生成した石灰窒素が再びカーバイドと窒素に分解する現象が起き、1400℃になると、反応は不可逆となり、生成した石灰窒素がカルシウム、炭素と窒素に完全に分解する。



従って、反応促進剤を添加しない場合は、最適の合成反応温度が1000~1100℃で、1200℃を超えないようにすべきである。反応促進剤を添加した場合の合成反応温度が850~900℃までに低下することがある。

ロータリーキルン窒化炉の温度は原料粒度、投入量とキルン回転速度により制御される。概して、原料粒度が細かく、投入量が多く、キルン回転速度が遅いほど窒化炉内反応区の温度が高くなる。一方、シャフトキルンは、原料カーバイドの投入量および合成した石灰窒素の取出し間隔で調節する。

5. カーバイドの品質と粒度

カーバイドの純度は合成した石灰窒素の理論窒素含有量を支配する。ただし、カーバイドの純度が高すぎると、窒化反応の速度が速く、急速に発生した反応熱により粒子表面のカーバイドが熔融し、粘性の高い層を形成して窒素の侵入を妨げる。経験により、カーバイドの品質は、アセチレンガス発生量 $>305\text{l/kg}$ 、 $\text{C}<2\%$ 、酸化物（CaOを除く） $<6\%$ 、金属性異物がないことが要求される。一定量のCaOの存在は窒化反応を調整して、局部の過熱を防ぐ効果があり、アセチレンガス発生量が達成すれば、CaO含有量を特別に要求しない。

一方、カーバイドと窒素との反応は固体-気体反応で、カーバイドの粒子が細かいほど、窒素ガスとの接触面積が大きくなり、反応が速くなる。特にロータリーキルンの場合は、生産量を確保するためにキルン回転速度を上げ過ぎたら、粗い粒子は炉内滞在時間が短すぎて、芯までに窒化されず、カーバイドのままであることもあり、製品の窒素含有量が劣る。従って、粒状品を作る場合はカーバイドを4mm以下に粉砕する。なお、シャフトキルンの場合は、カーバイドが重力による自然落下で反応区を通過するため、大きな粒子が窒化不完全のまま通過した可能性があるため、原料を80メッシュ以下に粉砕しなければならない。

6. 反応促進剤の添加

反応促進剤は、カーバイドと窒素の反応を促進して、反応が起きる温度範囲を広げ、製品石灰窒素の窒素含有量を上げる効果がある。

反応促進剤は塩化カルシウム (CaCl_2) と蛍石 (CaF_2) が適する。但し、塩化カルシウムは吸湿性が強く、保管しにくいというえ、ロータリーキルン内に塩素ガスが発生し、腐食性が強く、煙で視界を遮蔽する等の欠点があり、現在主に蛍石を使用する。

蛍石を添加する場合は、石灰窒素の合成可能な温度が 900°C 以下に低下し、最適の合成温度が $900\sim 1100^\circ\text{C}$ と広がり、炉内温度の制御が楽になる。また、蛍石は合成した石灰窒素の窒素含有量を上げる効果もあり、特に粒状品を製造する際に優れた効果を発揮する。反応促進剤としての蛍石は、 $\text{CaF}_2 > 90\%$ 、 $\text{SiO}_2 < 8.5\%$ の品質が要求され、80 メッシュに粉碎してからカーバイドに混合する。なお、添加量は $1.0\sim 1.5\%$ が最適であると言われる。

7. 炉壁への石灰窒素の付着防止

反応により合成した石灰窒素が窒化炉の炉壁に硬い沈着物として付着する現象がよく見られる。特にシャフトキルンが頻繁に発生し、生産効率、製品品質に悪影響を及ぼす。

炉壁に付着する沈着物の発生原因と対策は下記の記載通りである。

- ① **熔融性沈着：** 熔融したカーバイドが炉壁に沈着しもので、反応温度が高すぎるときに発生する。反応区の温度が 1200°C 以上になると、合成した石灰窒素はカーバイドと窒素に逆分解し、カーバイドが熔融して炉壁に付着する。あるいは導入した窒素量が不十分で、窒化反応に至らないカーバイドが熔融して炉壁に付着する。熔融性沈着物が緻密で冷却区の炉壁に強く付着しているため、除去には手間と時間がかかり、炉壁に損傷を与える。対策は、カーバイドと窒素ガスの投入量を制御し、反応温度が 1100°C を超えないようにする。シャフトキルンでは生成した石灰窒素の取り出す間隔を短縮し、炉内に石灰窒素の存在量を減らす。
- ② **付着性沈着：** 生成した石灰窒素が炉壁に付着するもので、ロータリーキルンによく見られる。付着性沈着物がすでに窒化反応を終えた石灰窒素の微細粉じんであるため、隙間が多く、粘着力がほとんどなく、崩れ易く、生産と製品品質にほとんど影響しない。対策はスクレーパーで定期的に掻き落とす。
- ③ **固結性沈着：** カーバイドと石灰窒素が塊となって、反応区の炉壁に付着し、下へ降下しない現象である。原因は、カーバイドの投入量が少な過ぎるまたは長期間未投入により、反応熱が不足で、未反応のカーバイドと生成した石灰窒素と一緒に固まった。炉内温度が 900°C 以下に下がった際に発生する。固結性沈着物は自身が固く凝固するが、炉壁への粘着力が弱いため、外部から突きあがると、全体が一斉に落下する。対策はカーバイドの投入量を過不足のように制御する。
- ④ **操作不良による沈着：** シャフトキルン窒化炉の操作不良により発生する沈着物である。例えば、生成した石灰窒素をコールバンチャーで破壊して取り出す際に反応区の上部に熔

融した反応物が急に冷却区に落下して炉壁に付着する。炉が長期間使用后、耐熱煉瓦または冷却水パイプスリーブが脱落して、石灰窒素の凝固物がそこに付着する。このような沈着物の取り外しが困難である。対策は生成した石灰窒素の取り出す間隔を短縮し、炉内に石灰窒素の存在量を減らす。点検を頻繁にして、耐熱煉瓦の脱落が発見したら、生産を停止して修理する。