

尿素硝安液肥 (UAN)

尿素硝安液肥 (Urea Ammonium Nitrate solution) は、尿素と硝安 (硝酸アンモニウム) から成る液体の窒素肥料である。1970 年代にアメリカに開発されてから、その廉価性、安全性、速効性、機械施肥適応性等の長所があり、アメリカやヨーロッパ先進国を中心に広く普及してきた。統計データによれば、2012 年の尿素硝安生産量が 2000 万トンを超え、その内訳、アメリカ 1360 万トン、フランス 200 万トン、カナダ、ドイツ、イギリス、オーストラリア、ベラルーシ、ロシア、アルゼンチン等も 100 万トン以上を生産していた。

尿素硝安液肥の特徴は、硝酸性窒素、アンモニア性窒素、尿素性窒素を有し、速効性と緩効性を揃え、作物の窒素要求に広く対応できる。安定性が高く、爆発の危険性がなく、腐食性もほとんどなく、輸送・保管・施用に非常に安全である。製造工程が簡単で、生産コストが抑えられる。また、化学反応性が乏しく、完全水溶性であるため、他の化学肥料や農薬に混合しやすく、機械施肥に適し、畑だけでなく、施設栽培にも施用できる。

現在、国際市場に主に全窒素含有量 28%、30%、32%の異なる 3 種類尿素硝安液肥を生産販売している。その理由としては、低温塩析現象で尿素硝安液肥から結晶が析出する温度は窒素含有量により異なる。寒冷地域では、全窒素含有量 28%、温暖地域では全窒素含有量 32%、その他の地域では全窒素含有量 30%の尿素硝安液肥を使用する。この 3 種類尿素硝安液肥の構成成分と比重、低温による結晶析出温度を表 1 に示す。

表 1. 尿素硝安液肥の構成成分と理化学性質

項目	単位	N 28%品	N 30%品	N 32%品
硝酸性窒素	%	6.2~7.3	6.6~7.8	7.1~8.4
アンモニア性窒素	%	6.2~7.3	6.6~7.8	7.1~8.4
尿素性窒素	%	13.1~15.2	14.0~16.3	14.9~17.4
水	%	29.5~31.1	24.5~26.2	19.4~21.2
全窒素成分保証値	%	>28	>30	>32
pH		6.8~7.5		
粘度 (15.6℃)	cP	2.9		4.7
比重	g/cm ³	1.281	1.304	1.330
結晶析出温度	℃	-18	-9	0

尿素硝安液肥の生産方法は 3 つに大別され、以下はそれぞれの生産方法と工程を紹介する。

一、硝安液に尿素添加混合法

1. 生産原理

これは、硝酸とアンモニアを原料として硝安を合成する際に、合成した硝安液に固形尿

素を添加して、混合溶解により尿素硝安液肥を生産する技術を利用するものである。

2. 生産工程

原料アンモニアはまず、アンモニア気化器 (2) でガス化され、混ざっている油や水を取除く。アンモニアガスはガス予熱器 (3) で 50℃に加熱された後、中和反応器 (5) に送る。

濃度 47~55%の硝酸は高位タンク (4) から一定の速度で中和反応器 (5) に噴き込み、アンモニアガスと反応して、約 55~65%の硝安溶液を生成する。アンモニアと硝酸の比率を 1:1 にして、反応後生成した硝安液の pH6.5~7.5 にする。

中和反応器 (5) での反応熱により発生した高温蒸気はスチームトラップ (6) に導出され、微細な硝安の液滴を凝集・回収し、混合調節缶 (9) に戻す。分離した蒸気はガス予熱器 (3) の熱源として利用されるほか、余裕分はほかの用途に供する。ガス予熱器 (3) から出た廃蒸気はコンデンサー (12) で水に復水されてから貯水槽 (13) に送り、尿素硝安液の濃度調整に供する。

合成された硝安液は中和反応器 (5) から混合缶 (7) に送る。そこで尿素を所定の比率で投入する。高温の硝安液により尿素が素早く溶け、硝安液と混合する。その溶解吸熱により混合した尿素硝安溶液の温度が下がる。生成した尿素硝安液を混合調節缶 (9) に送り、水で最終の濃度を調整し、硝酸性窒素の硝化を抑える硝化抑制剤、尿素からアンモニアに分解する速度を抑えるウレアーゼ阻害剤、尿素硝安液肥の腐食性を抑える腐食防止剤を添加して製品貯槽に送る。

硝安合成の詳細は、本書「硝酸アンモニウム」の章をご参考ください。

尿素添加混合法の生産工程概略は図 1 に示す。

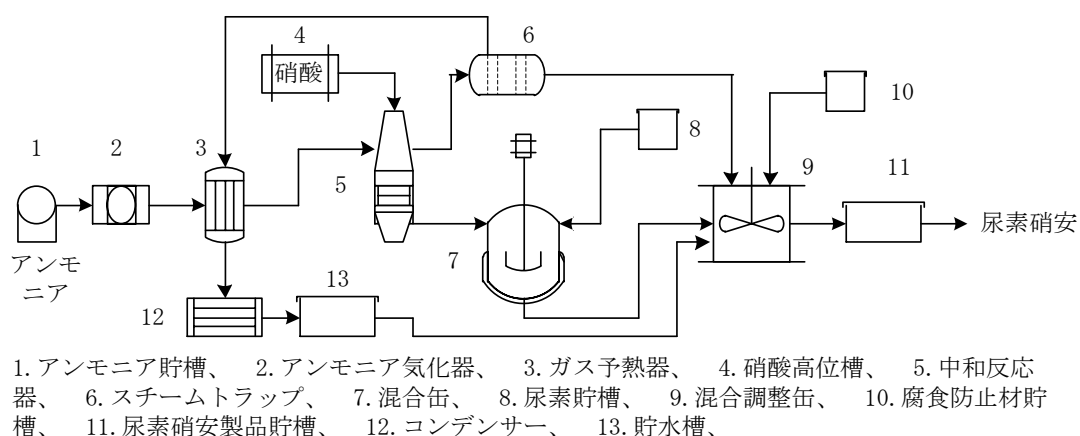


図 1. 尿素添加混合法生産工程概略

3. 特徴

当該生産方法の特徴は、市販の尿素を使用し、尿素生産設備が不要であること、硝酸にアンモニアを導入して硝安を合成する時、中和反応で生成した高温の硝安液に尿素を添加

して、その熱により尿素が素早く溶解し、混合すること、尿素硝安の最終製品濃度が簡単に調整できることである。硝安に比べ、製品の乾燥工程が不要で、生産コストが抑えられ、安全性も高く、既存の硝安生産設備に混合缶、混合調節缶を追加して、配管に少々の手入れだけで改造できるので、アメリカやヨーロッパの硝安メーカーはこの生産方法を採用する所が多い。

二、尿素・硝安混合法

1. 生産原理

これは、アンモニアと二酸化炭素から尿素を合成する際に、別途で硝酸とアンモニアを原料として硝安液を合成する。合成した尿素液と硝安液を一定の割合で混合して、尿素硝安液肥を得る技術を利用するものである。

2. 生産工程

尿素的合成には水溶液完全循環法およびエアリフト (Air Stripping) 完全循環法とも応用できる。以下は水溶液完全循環法を利用する尿素的合成を例に述べる。

まず、尿素的合成を行う。原料の二酸化炭素とアンモニアはそれぞれポンプで加圧され、それぞれ二酸化炭素予熱器 (3) とアンモニア予熱器 (4) に送り、40~60℃に加熱されるが、圧力が高いため、液体のままである。

液体の二酸化炭素、アンモニアおよび高圧吸収塔 (25) からのカルバミン酸アンモニウム液は尿素的合成塔 (5) の底部からそれぞれ導入される。尿素的合成塔 (5) の中で二酸化炭素とアンモニアが反応してカルバミン酸アンモニウムを合成する。

アンモニアと二酸化炭素からカルバミン酸アンモニウムに合成する反応が放熱反応であるため、速度が非常に速いが、カルバミン酸アンモニウムから脱水して尿素的を生成する反応が吸熱反応であるため、反応速度が遅い。従って、尿素的合成塔 (5) から出た合成産物は未転化のカルバミン酸アンモニウムが大半である。

尿素的反応塔から出た尿素的、カルバミン酸アンモニウム、未反応のアンモニア、二酸化炭素と水の混合液は減圧バルブを通して、1.7~1.8MPa まで減圧され、高圧分離塔 (7) に送り、高圧分離塔加熱器 (6) で 165℃に加熱されることにより、90%以上の未反応アンモニアと二酸化炭素が気化し、分離される。なお、高圧分離塔に於いて約 88%のカルバミン酸アンモニウムが尿素的と水に分解される。

高圧分離塔 (7) から出た反応液は 0.3~0.4MPa までに減圧され、低圧分離塔 (9) に送り、130℃に保ちながら、残ったカルバミン酸アンモニウムがさらに脱水して尿素的に転換する。低圧分離塔 (9) から出た反応液はフラッシュ蒸発塔 (10) に送り、92℃、310mmHg の真空環境で蒸発され、残存のアンモニアと二酸化炭素及び一部の水が気化されることにより、尿素的溶液から完全に分離される。

フラッシュ蒸発塔 (10) から出た尿素的溶液は尿素的濃度 65~78%、液温 85~90℃のもの

である。尿素硝安液肥を生産する場合はその尿素液を混合缶 (20) に送り、硝安液との混合に供する。尿素を生産する場合はその尿素液を結晶器に送り、さらに蒸発乾燥して尿素製品を得る。

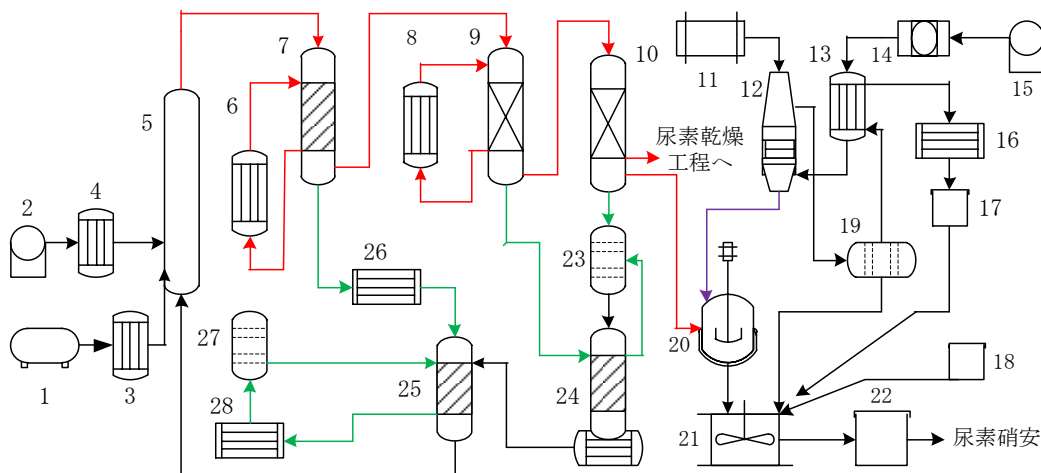
一方、硝安の合成は次のように行う。アンモニアをアンモニア気化器 (14) でガス化され、混ざっている油や水を取除いてからガス予熱器 (13) で 80°C に加熱され、中和反応器 (12) に送る。濃度 53~55% の硝酸は高位タンク (11) から一定の速度で中和反応器 (12) に噴き込み、アンモニアガスと反応して、約 78% の硝安溶液を生成する。アンモニアと硝酸のモル比を 1 : 1.1 にして、反応後生成した硝安液の pH7.0~7.5 となる。

中和反応器 (12) での反応熱により発生した高温蒸気はスチームトラップ (19) に導出され、微細な硝安の液滴が分離され、混合調節缶 (21) に戻す。分離した蒸気はガス予熱器 (13) の熱源として利用されるほか、余裕分はほかの用途に供する。ガス予熱器 (13) から出た廃蒸気はコンデンサー (16) で水に復水されてから貯水槽 (17) に送り、尿素硝安液の濃度調整に供する。

生成した硝安液を混合缶 (20) に送り、尿素と混合する。混合後の尿素硝安液を混合調節缶 (21) に送り、pH を 6.8~7.5 にして、濃度も調節してから硝酸性窒素の硝化を抑える硝化抑制剤、尿素からアンモニアに分解する速度を抑えるウレアーゼ阻害剤、尿素硝安液肥の腐食性を抑える腐食防止剤を添加して製品貯槽 (22) に送る。

尿素合成の詳細は、本書「尿素」の章をご参照ください。

尿素・硝安混合法の生産工程概略は図 2 に示す。



1. 液体二酸化炭素貯槽、 2. アンモニア貯槽、 3. 二酸化炭素予熱器、 4. アンモニア予熱器、 5. 尿素合成塔、 6. 高压分離塔加熱器、 7. 高压分離塔、 8. 低压分離塔加熱器、 9. 低压分離塔、 10. フラッシュ蒸発塔、 11. 硝酸貯槽、 12. 中和反応器、 13. ガス予熱器、 14. アンモニア気化器、 15. アンモニア貯槽、 16. コンデンサー、 17. 貯水槽、 18. 腐食防止剤貯槽、 19. スチームトラップ、 20. 混合缶、 21. 混合調整缶、 22. 尿素硝安製品貯槽、 23. 排ガス吸収塔、 24. 低压吸収塔、 25. 高压吸収塔、 26. 高压分離塔冷却器、 27. アンモニア回収塔、 28. アンモニア冷却凝結器

→ : 合成尿素溶液の流れ、 → : カルバミン酸アンモニウムの流れ、 → : 回収アンモニア・二酸化炭素の流れ、 → : 硝安の流れ

図 2. 尿素・硝安混合法の生産工程概略

3. 特徴

当該生産方法の特徴は、尿素合成の途中で、合成した尿素液を抜き出し、別途で合成した硝安液と混合すること、尿素硝安の最終製品濃度が簡単に調整できることである。既存の尿素生産設備に硝安生産に必要な中和反応器、尿素液と硝安液を混合するために必要な混合缶と混合調節缶を追加して、配管を改造することで生産できるので、生産コストが抑えられ、安全性も高く、ロシアやウクライナ、ベラルーシ、中国等の大手尿素メーカーはこの生産方法を採用する所が多い。

三、直接中和法

1. 生産原理

これは、二酸化炭素エアリフト完全循環法 (Stamicarbon 法) で尿素を合成する際に、二酸化炭素をエアリフトした後の尿素液に硝酸を添加して、未反応のアンモニアと中和反応を起こさせ、硝安を直接に合成する。合成した硝安が尿素液に溶け込む形で尿素硝安液肥を生産するものである。

2. 生産工程

まず、原料二酸化炭素に空気約 4% を添加し、コンプレッサー (3) で圧力 14MPa まで圧縮され、液体状を呈する。もう一つの原料となるアンモニアはポンプで加圧され、予熱器 (4) に送り、90℃ に加熱されるが、こちらも同じく圧力が高いため、液体のままである。

アンモニア、二酸化炭素、高圧コンデンサー (高圧カルバミン酸アンモニウム冷却凝結器) (6) から来たカルバミン酸アンモニウム液を尿素合成塔 (5) に送り、反応を行う。

尿素合成塔 (5) から出た反応液は二酸化炭素リフト塔 (8) に送る。リフト塔は構造上に管式熱交換器である。反応で生成した溶液はリフト塔で減圧され、未反応の二酸化炭素がガス化され、一部のアンモニアを巻き込んで頂部から抽出される。

二酸化炭素リフト塔 (8) から抽出された高温ガスは高圧コンデンサー (6) に送り、ここで、高圧洗滌塔 (7) から来たカルバミン酸アンモニウム液と少量の液体アンモニアを加え、アンモニアと二酸化炭素ガスを吸収する。高圧コンデンサー (6) から出たカルバミン酸アンモニウム液は尿素合成塔 (5) に送り、循環使用される。

二酸化炭素リフト塔 (8) から出た反応液は温度約 160~170℃、尿素、未分解のカルバミン酸アンモニウム、未反応のアンモニアと少量の未反応二酸化炭素を混ぜている。溶液を減圧して、中和反応塔 (9) に送り、硝酸を添加して、アンモニアと中和反応させ、硝安を合成する。未分解のカルバミン酸アンモニウムも反応熱を吸収して、脱水分解を行い、尿素に変化する。

中和反応塔から出た反応液は低圧コンデンサー (11) に送り、残存のカルバミン酸アンモニウムと二酸化炭素を減圧により蒸発し、回収される。残った尿素硝安液は混合調節缶 (12) に送り、pH を 6.8~7.5 にして、濃度も調節してから硝酸性窒素の硝化を抑える硝

化抑制剤、尿素からアンモニアに分解する速度を抑えるウレアーゼ阻害剤、尿素硝安液肥の腐食性を抑える腐食防止剤を添加して製品貯槽 (14) に送る。

二酸化炭素エアリフト完全循環法 (Stamicarbon 法) の詳細は、本書「尿素」の章をご参照ください。

直接中和法の生産工程概略は図 3 に示す。

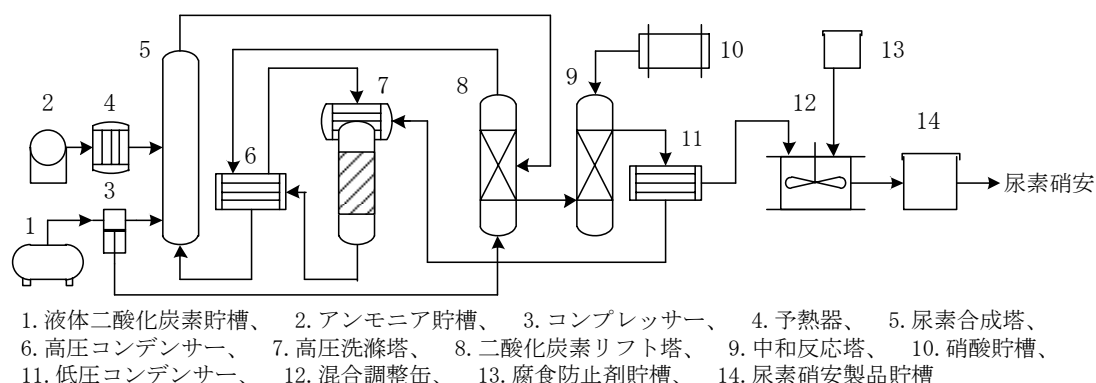


図 3. 直接中和法の生産工程概略

3. 特徴

当該技術はオランダの Stamicarbon 社が開発したものである。生産工程からみれば、前述の尿素・硝安混合法より生産工程、設備、エネルギー消費量が優れたと認められる。但し、尿素硝安生産に適するように既存の尿素合成設備を改造するには費用が掛かる。Stamicarbon 社も尿素生産ラインを新設する際に尿素硝安生産設備を併設することを提案することに留まっている。

四、尿素硝安液肥の添加剤

尿素硝安液肥は液体のうえ、硝酸性窒素、アンモニア性窒素、尿素性窒素の 3 種類の窒素養分を含んでいる。また、主に畑作物や園芸作物に施用するため、その肥料効果を最大限に発揮するには下記の添加剤を添加することが多い。

1. 硝化抑制剤

アンモニア性窒素は施用後、土壤中に存在する亜硝酸菌、硝酸菌の働きにより亜硝酸イオンを経由して硝酸イオンに酸化される。これを硝化作用 (Nitrification) という。畑土壌では硝化作用が全層に発生し、硝化作用が速く進行した場合は、生成した硝酸イオンが作物に吸収しきれず、溶脱・流亡して地下水を汚染する恐れがある。また、硝化の過程から温室効果のある亜窒素ガス (N_2O) が発生するため、脱窒素により肥料効果を低下するほか環境にも悪影響を及ぼす。

一方、水田土壌では硝化作用は酸化的な土壌表層でのみ生じ、嫌氣的な下層では硝酸が脱窒菌の働きで窒素ガスとなって脱窒揮散する。このため水田には硝酸態窒素肥料は施用

しないし、アンモニア肥料もなるべく硝化しないよう土壌全層に施与する。

土壌中の亜硝酸菌、硝酸菌の働きを抑制して、尿素硝安液肥に含まれるアンモニア性窒素の肥料効果を長く持続させるために硝化抑制剤の添加が有効である。

ジシアンジアミド (Dicyandiamide)、ニトラピリン (Nitrapyrin)、DMPP (3,4-dimethyl pyrazole phosphate) 等が土壌中の亜硝酸菌、硝酸菌の硝化作用を抑制する効果がある。特にジシアンジアミドが硝化微生物に対する抑制効果が強く、自身も緩やかに尿素に変化して土壌に残留しない特徴があるため、よく使用される。

2. ウレアーゼ阻害剤

ウレアーゼ (urease) は尿素を加水分解して二酸化炭素とアンモニアに分解する酵素である。土壌中の細菌、カビなど微生物に広く存在する。尿素自体は植物に直接吸収利用することが少ない。施用後、まず、土壌微生物の働きによりアンモニアに分解し、さらに亜硝酸菌、硝酸菌の働きにより亜硝酸イオンを経由して硝酸イオンに酸化されてから植物に吸収利用される。

土壌微生物のウレアーゼ活性を抑制して、尿素からアンモニアへの分解を抑制し、尿素の肥料効果を伸ばすにはウレアーゼ阻害剤の添加が有効である。

よく使われるウレアーゼ阻害剤は、N-アルキルーチオリン酸トリアミド等りん酸トリアミド系、ジアミドリン酸フェニレ (PPDA) 等である。但し、尿素硝安液肥は畑土壌にしか施用しない場合は、添加しないことが多い。

3. 腐食抑制剤

尿素硝安液肥は合成した後、pH を 6.8~7.5 にきちんと調整すれば、腐食性がほとんどない。一部の製品は遊離硝酸が存在して弱酸性を呈するため、鋼鉄製の貯槽を腐食するおそれがある。また、長期保存の観点から、腐食抑制剤を添加することが多い。

よく使う腐食抑制剤はりん酸一アンモニウム (りん酸二水素アンモニウム、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) である。りん酸一アンモニウムの腐食防止メカニズムは、りん酸イオンが鉄と反応して、貯槽の壁にりん酸鉄の薄い膜を形成し、貯槽の腐食を食い止める。添加量は 0.4~0.5kg/トンである。