

ケミカル造粒 ― アンモニア硫酸反応造粒法

アンモニア硫酸反応造粒法（Acid & Ammonia Granulation）とは、アンモニアと濃硫酸と反応させ、生成した硫安溶液にその他の肥料原料を加えて、さらに反応を起こしてその反応物を原料にして造粒する造粒法である。

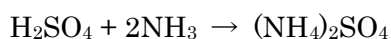
造粒過程には、アンモニアと硫酸の中和反応が主な反応で、生成した硫安液を造粒促進材として、ほかの肥料原料を粘着して粒子にするので、アンモニア硫酸反応造粒法といわれる故である。なお、造粒過程に於いて、硫安液、アンモニア、硫酸がほかの肥料原料とさまざまな副反応を起こし、最終的に生成した複塩で固まり、肥料粒子となる。

アンモニア硫酸反応造粒法はアンモニア化成造粒法から発展してきた造粒法で、本邦では馴染みの薄い造粒法であるが、原料コストが安く、造粒効率がよく、粒子の品質が良いから中国の一部肥料メーカーが化成肥料の製造に使用されている。

一、アンモニア硫酸反応造粒法のメカニズム

1. アンモニア硫酸反応造粒法の化学反応

主反応はアンモニアと硫酸の中和反応である。



反応で生成した高温の硫安液がバインダーとなって、造粒機の中に塩化加里や MAP、尿素などの粉末状原料を結合させて粒状にする。

また、造粒過程にアンモニアと硫酸の中和反応で発生した反応熱により硫酸、アンモニア、塩化加里、MAP などの間に複分解反応が起き、一部の原料が硫酸アンモニウムカリウム複塩（ $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$ ）、りん酸アンモニウムカリウム複塩（ $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ ）、塩化アンモニウムカリウム複塩（ $(\text{NH}_4, \text{K})\text{Cl}$ ）などを生成する。

これらの複塩が最終的に固溶体（混晶）となり、造粒した粒子を強固にする役割を果たす。

2. アンモニア硫酸反応造粒法の特徴

- ①. 造粒工程には塩化水素ガスが排出しない。
- ②. 反応で生成した高温高濃度の硫安液をバインダーにするため、反応性と粘着性が高く、その他の肥料原料を粘着して粒子化されやすい。通常のドラム造粒やパン造粒より造粒効率が約 20～40% 高くなる。造粒過程に複塩の生成と固溶体化により造粒した粒子の強度が高く、品質が良い。
- ③. 中和反応で発生した反応熱が水分蒸発に利するため、乾燥に消費するエネルギーが少ない。
- ④. 原料の配合範囲が広く、各種の化成肥料を生産することができる。
- ⑤. アンモニア化成造粒法に比べ、生産ラインの構成が単純で、初期設備コストと稼働コス

トが低い。

アンモニア硫酸反応造粒法は造粒工程に於けるアンモニアと硫酸との中和反応の位置により中和反応してから造粒と造粒しながら中和反応の 2 つの工法がある。それぞれの生産工程と使用する生産装置が異なる。なお、造粒しながら中和反応する造粒法は中和してから造粒する工法から発展したものである。

二、中和してから造粒するアンモニア硫酸反応造粒法

この工法はまず、アンモニアと硫酸を中和反応させて、反応で生成した硫酸液をバインダーとして造粒するものである。中和反応は管式反応装置、造粒はドラム造粒機が使用される。また、場合により塗布造粒も使用することができる。生産ラインは、主に管式中和反応装置、ドラム造粒機、乾燥機、篩分け機、集塵装置から構成される。

1. 中和反応装置

反応速度を重視するおよび反応後の高温硫酸液を有効に利用するため、管式中和反応装置 (Pipe reactor) が使用される。ほかにタンク式中和槽やドラフトチューブ式中和反応缶もあるが、中和後の硫酸液の取り扱いが煩雑で、生産効率が低く、反応熱が有効利用できないため、ほとんど使用されない。

管式中和反応装置はアンモニアと硫酸の中和反応を管状の空間で行い、一方通行の形で瞬間に完了させる反応装置である。よく使われるのは直交管式中和反応装置である (図 1)。反応管の長さは約 2.5~3.5m である。液体アンモニアを噴射管から反応管内に噴射し、硫酸もアンモニア噴射管と交差するパイプから反応管に注入し、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硫酸の注入パイプが 90° 直角交差の形をしているため、直交管式中和反応装置とも呼ばれる。

反応管内に高速に噴射されたアンモニアは硫酸と迅速に混合し、中和反応が起きる。反応物は反応熱でその温度が約 150~200°C に上昇し、アンモニアのガス化と水蒸気の発生により 0.2~0.5MPa の圧力を生じ、約 1 秒で反応管を通過して、中和反応を終える。

管式反応装置の出口がドラム造粒機の前端に固定される。アンモニアと硫酸の中和反応で発生した圧力により反応生成した高温高濃度の硫酸液がドラム造粒機に噴出してほかの原料に付着して造粒を行う。

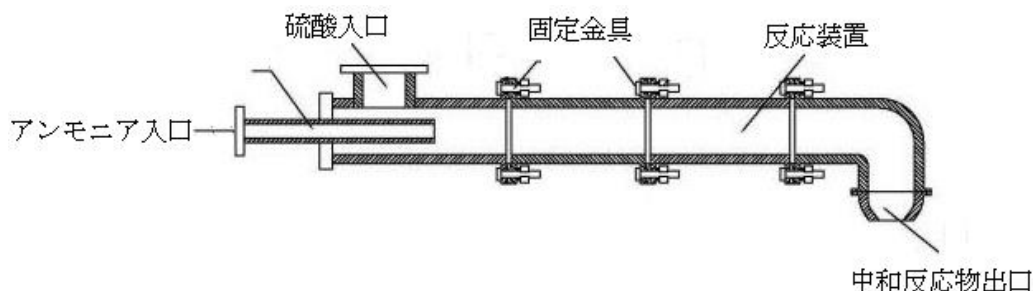


図 1. 直交管式中和反応装置の構造図

2. ドラム造粒機

ドラム造粒機 (Drum Granulator) は、傾斜配置された円筒形の回転ドラムとモーター、減速機などから構成される (図 2、図 3)。ドラムを回転させながら、ドラムの上端から原料粉粒体と戻り粉を投入し、管式中和反応装置から噴出した高温の硫酸液と混合して、造粒を行う。ドラム内では原料粉粒体が粒子核の形成、粒子の成長と整形の段階を経てドラムの下端から排出される。パン造粒と大きく異なる点では、ドラム造粒は造粒した粒子の大きさに対して分級作用がなく、投入した原料から造粒した粒子がすべて排出され、造粒した粒子がほぼ正規分布に近い粒度構成になりやすい。

造粒過程に高温の硫酸液の存在により原料の間に化学反応が起き、複塩を生成する。

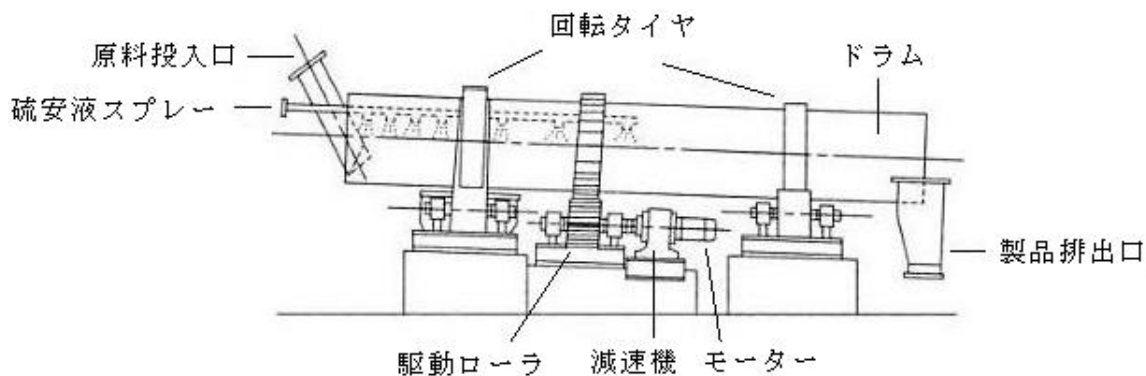


図 2. ドラム造粒機の構造図



図 3. ドラム造粒機写真

3. 乾燥機

乾燥機はロータリーキルン乾燥機が使用される。乾燥用熱風がロータリーキルンの後端から前端へ流れるいわゆる向流式乾燥を採用する。すなわち、ドラムの前端では含水率の最も高い粒子が温度の低い熱風、後端排出口付近では含水率の低い粒子が温度の高い熱風

に接触して、水分の蒸発効率が高い。

造粒過程に生成した粒子の内部に発生した硫酸や複塩の液架橋が熱風乾燥を経て水分が蒸発して、固溶体を主成分とする固架橋に変化し、強度の高い粒子となる。

4. 篩分け機

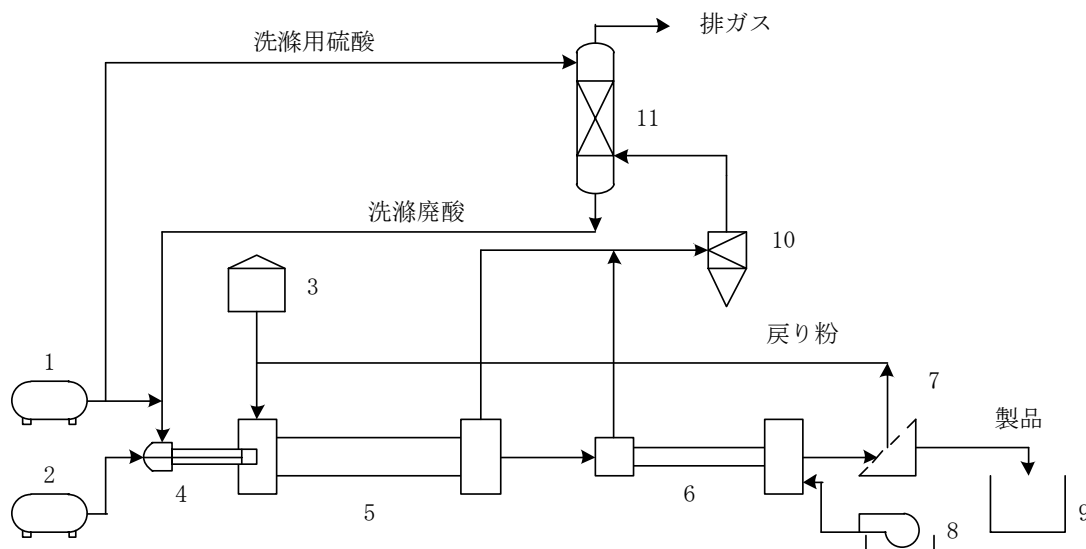
ロータリーキルン乾燥機から排出された製品はパケットエレベーターまたはベルトコンベアで篩分け機に送り、篩別する。規格サイズに満たしたものは製品となるが、小さな粒子はそのまま、大きすぎる粒子は一度粉碎してから戻り粉としてドラムの前端に送り返される。篩分け機は通常のものを使う。

4. 集塵装置

ドラム造粒機とロータリーキルン乾燥機からの排ガスは粉塵のほか、未反応のアンモニアガスを含んでいる。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、希硫酸で洗滌して、アンモニアやその他のガスを吸着してから大気に排出する。洗滌に使った硫酸は中和反応装置に戻され、アンモニアとの中和反応に供する。

5. 生産工程

アンモニアと硫酸を中和してから造粒する生産工程は図4に示す。



1. 硫酸タンク、 2. アンモニアタンク、 3. その他の肥料原料貯槽、 4. 管式中和反応装置、
5. ドラム造粒機、 6. 乾燥機、 7. 篩分け機、 8. 熱風炉、 9. 製品貯槽、 10. 集塵機、
11. 排ガス洗滌塔

図4. 中和してから造粒するアンモニア硫酸反応造粒法の工程図

まず、98%濃硫酸を水で55~60%に希釈してから管式中和反応装置(4)に送り、液体

アンモニアと反応させて高濃度の硫酸液を生成する。反応は当量で行い、反応物の pH を 6.5～7.0 に設定する。

反応で生成した硫酸液が反応時に発生した熱と圧力によりドラム造粒機 (5) に吹き込み、その他の原料に付着して、ドラム回転により原料粉を絡めて粒子を形成する。ドラム後端に到着した粒子は排出口により排出される。

ドラム造粒機から排出された湿った肥料粒子はパケットエレベーターまたはベルトコンベアでロータリーキルン乾燥機 (6) に送り、250～300℃の熱風で乾燥させる。乾燥した粒子は篩分け機 (7) に送り、篩別する。規格サイズに達したものは冷風で 50℃以下に冷却してから包装し、製品として出荷する。規格外の小さな粒子はそのまま、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造粒機の前端に送り返される。

ロータリーキルン乾燥機の排ガスはサイクロン集塵装置 (10) で粉じん等を除去してから排ガス洗滌塔 (11) に送り、55～60%の硫酸で洗滌して、アンモニアやその他のガスを吸着してから大気に排出する。洗滌に使った硫酸はそのまま原料として管式中和反応装置 (4) に戻され、再利用する。

三、造粒しながら中和反応するアンモニア硫酸反応造粒法

この工法はまず、硫酸をドラム造粒機に噴射して、ほかの原料と混合して造粒しながらアンモニアガスと反応させ、生成した硫酸液とその他の反応物をバインダーとして造粒するものである。造粒はドラム造粒機が使用される。生産ラインは、主にドラム造粒機、乾燥機、篩分け機、集塵装置から構成される。

1. ドラム造粒機

ドラム造粒機の構造は中和してから造粒するアンモニア硫酸反応造粒法のものに似ているが、造粒機の前端に硫酸噴射管が設置され、噴射管の孔から硫酸を噴射し、ほかの原料に付着する。胴体の回転により原料が転動しながら互いに粘着して粒子となる。造粒機の中にアンモニア噴射装置を装着して、造粒しながらアンモニアを放出して中和反応を起こす。アンモニア噴射装置は 1 本のアンモニア噴射管に 10 数～数 10 の噴出口が開口され、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る (図 5)。ドラムの回転に伴い、肥料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。液体アンモニアは噴射管から粒子に均一に噴射してガス化し、粒子表面に付着して反応する。それに伴う発生した反応熱が造粒中の粒子の水分を蒸発させる役割もある。

2. 乾燥機、篩分け機、集塵装置

これらの装置は上述した中和してから造粒するアンモニア硫酸反応造粒法に使用する設備と同じものである。

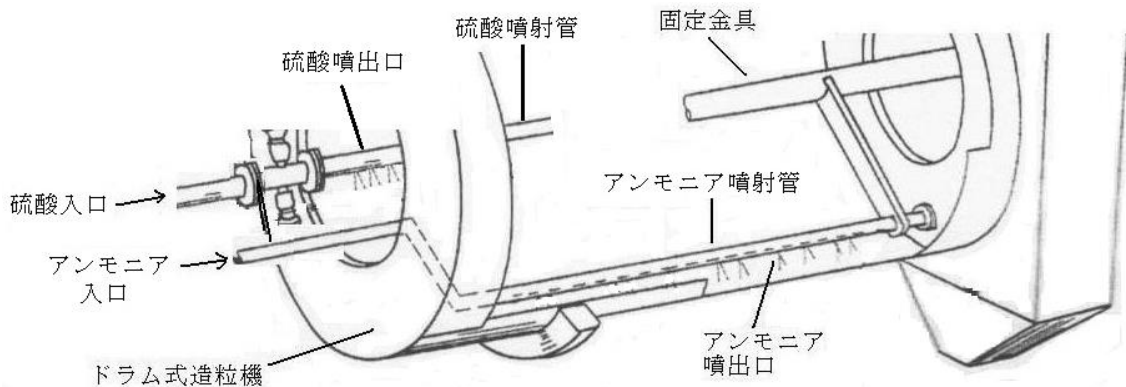
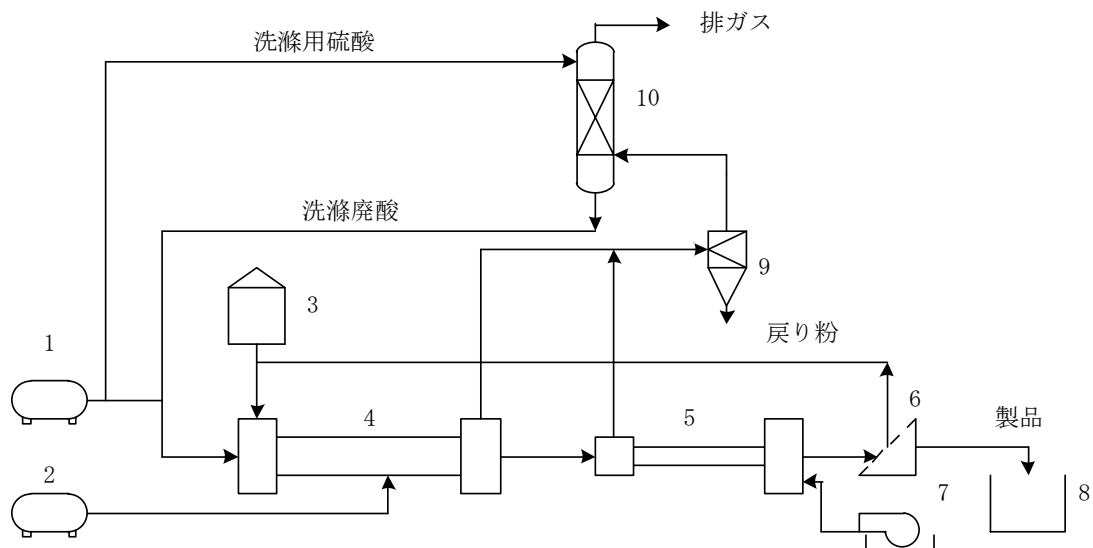


図 5. アンモニアガス噴射装置付きのドラム造粒機の構造図

3. 生産工程

造粒しながら中和反応するアンモニア硫酸反応造粒法の生産工程は図 6 に示す。



1. 硫酸タンク、 2. アンモニアタンク、 3. その他の肥料原料貯槽、 4. ラム造粒機、 5. 乾燥機、 6. 篩い分け機、 7. 熱風炉、 8. 製品貯槽、 9. 集塵機、 10. 排ガス洗滌塔

図 6. 造粒しながら中和反応するアンモニア硫酸反応造粒法の生産工程図

まず、ドラム造粒機 (4) の前端原料投入口から尿素、塩化加里、MAP などの原料と戻り粉を投入して、その上に 55~60%の硫酸を噴射して、回転しながら混合、造粒を行う。形成した粒子がドラム造粒機の間中部に差し掛かったところにアンモニアの噴射を受け、硫酸と塩化加里との反応で生成した硫酸水素カリウムと塩化水素、未反応の硫酸がアンモニアと反応して、硫安、硫酸加里、塩安等を生成する。ドラム後端の製品ホッパーに到着した粒子は排出口により排出される。

ドラム造粒機から排出された湿った肥料粒子はポケットエレベーターまたはベルトコン

ベアでロータリーキルン乾燥機（5）に送り、250～300℃の熱風で乾燥させる。乾燥した粒子は篩分け機（6）に送り、篩別する。規格サイズに達したものは冷風で50℃以下に冷却してから包装し、製品として出荷する。規格外の小さな粒子はそのまま、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造粒機の前段に送り返される。

ドラム造粒機とロータリーキルン乾燥機の排ガスはサイクロン集塵装置（9）で粉じん等を除去してから排ガス洗滌塔（10）に送り、希硫酸で洗滌して、アンモニアやその他のガスを吸着してから大気に排出する。洗滌に使った希硫酸はそのまま原料としてドラム造粒機に戻され、再利用する。



図 7. アンモニア硫酸反応造粒生産ラインの写真

四、2つのアンモニア硫酸反応造粒法の比較

1. 初期設備コスト

中和してから造粒するアンモニア硫酸反応造粒法に比べ、造粒しながら中和反応するアンモニア硫酸反応造粒法は管式中和反応装置が不要であるため、設備が少ないように見えるが、ドラム造粒機にアンモニアガス噴射装置の設置が必要で、設備の総コストはほとんど変わらず、必要な据付面積もほぼ同じである。

2. 生産効率

両者ともほぼ同じである。但し、造粒しながら中和反応するアンモニア硫酸反応造粒法は原料の配合範囲が広くで、中和反応に発生した反応熱が水分の蒸発に利用されやすく、熱効率が良い。また、稼働コストがやや低い。

3. 生産工程の管理

中和してから造粒するアンモニア硫酸反応造粒法は中和反応の圧力、反応物の中和度などの制御がやや難しく、経験が必要である。

4. 製品の品質

造粒しながら中和反応するアンモニア硫酸反応造粒法は原料の配合範囲が広くで、特に塩化加里と硫酸の反応で硫酸加里が生成され、反応で発生した塩化水素もアンモニアと反応して塩安となる。また、硫酸がまずほかの原料と反応してからアンモニアと中和反応を起こすため、硫酸アンモニウムカリウム複塩とりん酸アンモニウムカリウム複塩、塩化アンモニウムカリウム複塩などの複塩生成量が多く、粒子の強度が高い。

したがって、中国では新規建設されたアンモニア硫酸反応造粒法は造粒しながら中和反応する工法を採用することは大多数である。

五、 アンモニア硫酸反応造粒法の注意事項

1. アンモニアと硫酸の比率

生産した化成肥料の品質を保証するため、肥料製品の pH を 6.0~7.0 にすべきである。造粒時にアンモニアのガス化による逸散があるため、計算上では中和反応に使うアンモニアと硫酸の当量比は 1.05~1.1 : 1 に設定するが、原料種類、製品の品質要求などにより計算通りに行かない場合もある。通常、造粒機から出て、乾燥機に入る前の肥料粒子の pH を測り、6.0~7.0 に保つようにアンモニアと硫酸の投入量を微調整する

2. 乾燥温度

原料に尿素を使用する場合は乾燥用熱風温度に注意が必要である。尿素は高温に晒すとビューレット性窒素を生成する特性があり、尿素を多量添加する場合は乾燥用熱風温度、乾燥時間などに注意が必要である。通常、熱風温度は入り口では 250~300℃、出口は 70~85℃に制御する。

3. ドラム造粒機内の負圧

ドラム造粒機内に一定の負圧をすることは、有害なアンモニアガス、塩化水素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、中和反応熱の水分蒸発効率が下がり、造粒乾燥にかかる熱エネルギー消費量が増える。通常、排ガス用ブロワの吸引力により 0~100Pa (0~75mmHg) の負圧を維持する。

4. アンモニア噴射管の位置と噴射速度

造粒しながら中和反応するアンモニア硫酸反応造粒法では、ドラム造粒機に設置しているアンモニア噴射装置から噴射したアンモニアが硫酸との中和反応で造粒したものである。従って、アンモニアの噴射管の位置とアンモニア噴射速度が非常に重要である。良い設計と制御では、噴射したアンモニアの反応率が 90%以上に達することが可能である。未反応のアンモニア量が 10%を超えた場合は、アンモニア噴射管の位置とアンモニア噴射速度を調整する必要がある。