

ケミカル造粒 — アンモニア化成造粒法

アンモニア化成造粒法 (Ammoniation and Granulation) とは、塩化加里と濃硫酸と反応させ、生成した硫酸水素カリウム溶液にりん酸を加えてからアンモニアと中和反応させ、硫酸加里、硫安、りん安を含むスラリーを生成して、そのスラリーを原料として化成肥料に造粒する造粒法である。

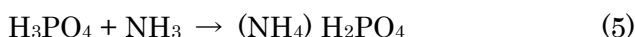
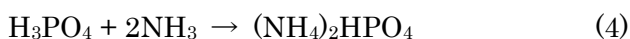
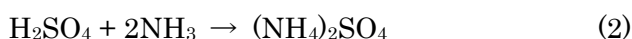
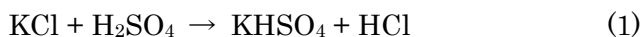
造粒過程には、アンモニアと硫酸、アンモニアと硫酸水素カリウム、アンモニアとりん酸などの化学反応が起こり、硫安、硫酸加里、りん酸一安とりん酸二安の混合物を生成させるので、アンモニア化成造粒法といわれる故である。

アンモニア化成造粒法は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、生産効率の良さからヨーロッパと中国の一部肥料メーカーが無塩素の硫酸加里系化成肥料の製造に使用されている。

一、アンモニア化成造粒法のメカニズム

1. アンモニア化成造粒法の化学反応

アンモニア化成造粒過程に原料間に下記の化学反応が起きる。



反応で生成した高濃度のスラリーがノズルで粒核に吹き付け、熱風で乾燥して大きな粒子にするいわゆる塗布乾燥造粒を利用する。

2. アンモニア化成造粒法の特徴

- ①. 廉価の塩化加里と粗りん酸を原料にして、造粒過程にアンモニア化成反応により硫安、硫酸加里とりん安が同時に生成されるため、原料コストが安い。
- ②. アンモニア化成反応は放熱反応であるため、造粒時に反応熱でスラリーの水分が蒸発され、粒子乾燥に使用するエネルギーが少ない。
- ③. 反応生成物が高濃度のスラリーなので、ドラム式スラリー塗布乾燥造粒機を利用して、造粒効率が良く、品質の良い粒子を得ることができる。
- ④. 生産工程に塩化水素ガスが発生して、その回収にコストがかかる。また、アンモニアが漏れやすいので、環境と安全の面に不安が多い。

二、アンモニア化成造粒法の生産装置

アンモニア化成造粒法は反応後のスラリーを使用して造粒するため、塗布造粒法がよく

使われる。塗布造粒法のほか、常用の転動造粒法（パン造粒、ドラム回転造粒）や攪拌造粒法も利用できるが、生産効率とコストを考えれば、塗布造粒のほうは格段にコストパフォーマンスが良い。

アンモニア化成の反応とスラリーの塗布造粒に使う生産ラインは、主に反応器、混合槽、アンモニア化成反応装置、ドラム式塗布乾燥造粒機、篩分け機、集塵装置等から構成される。

1. 反応器

反応器はステンレス製のジャケット付き反応釜である（図 1）。ジャケット部を通った蒸気の加熱により塩化加里と硫酸が反応し、硫酸水素カリウム溶液を生成する。反応で発生した塩化水素ガスが外部へ取り出し、水で吸収して塩酸として回収する。



図 1. 反応釜の写真



図 2. 原料スラリー混合槽の写真

2. 混合槽

混合槽は硫酸水素カリウムと粗りん酸を混合して原料スラリーにする装置である。攪拌機を付いて、必要に応じ、尿素、MAP などの原料を添加混合することもできる。（図 2）

3. アンモニア化成中和反応装置

混合槽から出た原料スラリーは濃度が高く、流動性がよくないため、アンモニアとの中和反応が高温・高圧の環境が必要である。アンモニア化成反応装置はドラフトチューブ式中和反応缶（DT 式反応缶）と管式中和反応装置（Pipe reactor）の 2 種類がよく使用される。

3-1. ドラフトチューブ式中和反応缶

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。ドラフトチューブ式中和反応缶の構造は図3に示す。

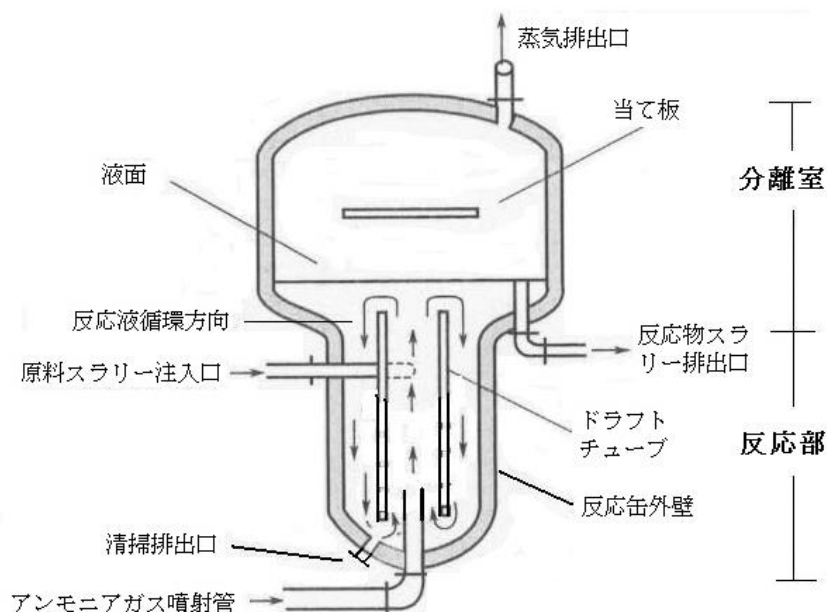


図3. ドラフトチューブ式中和反応缶の構造図

その中和反応過程は次の通りである。加熱された原料スラリー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。反応熱でスラリー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き込み推力により、スラリーが上部へ流動する。ドラフトチューブから出たスラリーは当て板に当たり、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、後工程の塗布造粒に送る。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。

反応缶内の圧力が 0.3MPa、反応温度 > 150°C である。中和反応時間が 1 分未満である。

この方式では中和反応が制御しやすく、設備トラブルが少ないため、中小メーカーの生産ラインはドラフトチューブ式中和反応缶を使用することが多い。

3-2. 管式中和反応装置

管式中和反応装置は原料スラリーがアンモニアとの中和反応がパイプの中に一方通行で瞬間に完了するための装置である。その構造が原料、製品、メーカーによりいろいろなタイプがある。よく使われるのは十字管式アンモニア化成管式反応装置である(図4、図5)。反応管の長さは約 3~6m である。液体アンモニアを噴射管から反応管に噴射し、原料スラリーも 90 度交差のパイプから反応管に注入し、原料スラリー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原料スラリーの注入パイプが十字交差の形をしているため、十字管式中和反応装置とも呼ばれる。

反応管内に高速に噴射したアンモニアは原料スラリーと迅速に混合し、中和反応が起きる。反応物は反応熱でその温度が約 150℃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 秒で反応管を通過して、中和反応を終える。

アンモニア化成管式反応装置は先端がノズルと連結して、ドラム式塗布乾燥造粒機の前端に固定される。アンモニア化成反応で発生した圧力により反応生成物のスラリーが勢いドラム式塗布乾燥造粒機に噴出して塗布造粒を行う。

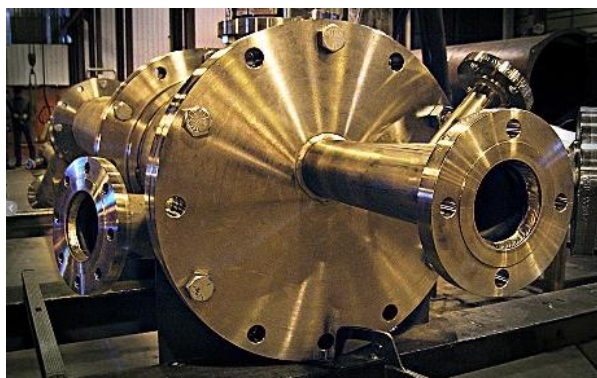


図 4. アンモニア化成管式反応装置の写真

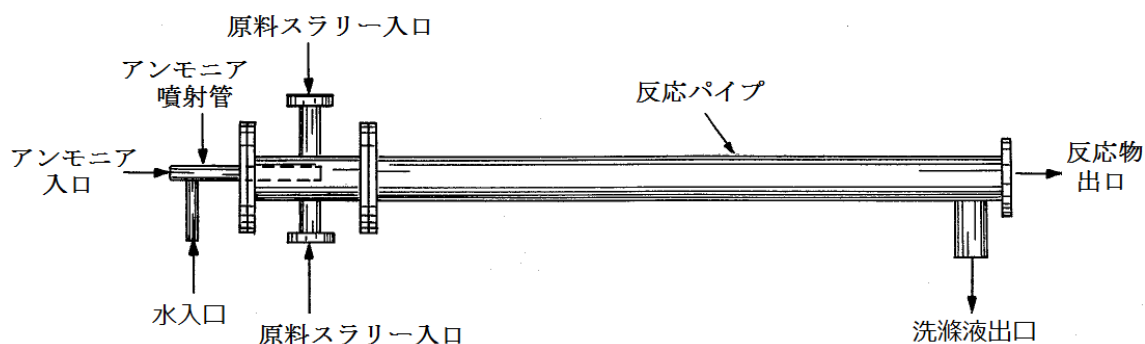


図 5. 十字管式アンモニア化成管式反応装置の構造図

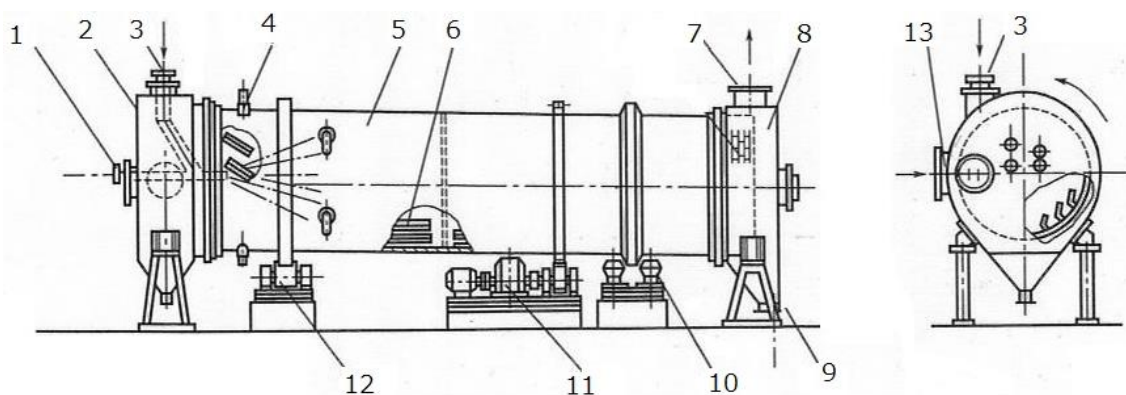
管式中和反応装置は生産効率がよく、大量生産に適するため、大手メーカーが使用することが多い。

4. ドラム式塗布乾燥造粒機

ドラム式塗布造粒乾燥機の概略構造は図 6 に示す。ドラムの水平傾斜度が 1~3°、回転数 3~5r/min、前端にはノズルと戻り粉投入口、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する。ドラムの下部または後部にはアンモニア噴射管を装着するタイプもあり、必

要に応じてアンモニアガスを放出して、造粒しながらさらにアンモニア化成反応を行うこともできる。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 (図 7)。ノズルの構造は図 8 に示す。スラリーは高圧ポンプと圧縮空気の圧力で霧状となってドラム式塗布造粒乾燥機に噴射する。

アンモニア化成反応の生成物スラリーはノズルからドラムに向けて水平に噴出し、膨張して霧化する。霧化したスラリーは粒子に当て、付着し、熱風により乾燥される。粒子がドラムの回転で下部に落ちた粒子が持ち上げ板により再びドラムの上部に持ち上げられ、落下して繰り返しスラリーの付着、乾燥を受けて成長する。粒子がドラム後端にある製品ホッパー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。



1. ノズル、 2. ドラム前方投入部、 3. 戻り粉投入口、 4. スリット板、 5. ドラム胴体、
6. 持ち上げ板、 7. 排ガス出口、 8. ドラム製品ホッパー、 9. 粒子排出口、 10. リム、
11. 回転装置、 12. ドラム支え、 13. 乾燥用熱風入口

図 6. ドラム式塗布造粒乾燥機の構造図



図 7. ドラム式塗布造粒乾燥機の写真

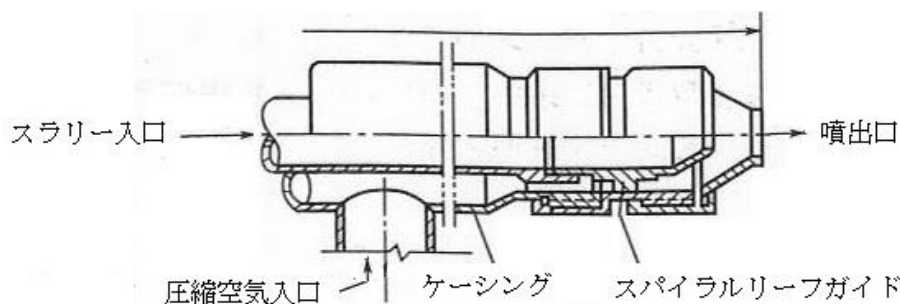


図 8. スラリー噴射ノズルの構造図

塗布造粒乾燥機に於ける肥料粒子の形成と成長について下記の通りである。まず、製品の篩分けで、規格外の粒子を戻り粉としてドラムに戻され、粒核となる。ノズルからスプレーされたスラリーはこれらの粒核と遭遇してその表面に付着し、熱風で乾燥してからさらに別のスラリーが付着、乾燥を繰り返し、粒子が次第に大きくなる。

粒核に当てていないスラリーは、造粒機の熱風により乾燥され、小さな粒子を形成し、粒核となることもある。また、霧化したスラリーは接着剤となり、いくつかの小さな粒子を粘着結合させ、大きな粒子にすることもある。

5. 篩分け機

ドラム式塗布造粒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。篩分け機は通常のものを使う。

6. 集塵装置

ドラム式塗布造粒乾燥機からの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、希りん酸で洗滌して、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。洗滌に使った希りん酸は混合槽に戻され、原料としてアンモニア化成反応に供する。

三、 アンモニア化成造粒法の生産工程

アンモニア化成造粒の生産工程は図 9 に示す。

まず、塩化加里を反応缶 (3) に投入して、98%の濃硫酸を添加し、攪拌混合してから蒸気で 100~130℃まで間接加熱して、45~60 分間反応させ、硫酸水素カリウムを生成する。塩化加里を完全に反応させるため、濃硫酸が過量にする必要がある。通常、塩化加里と濃硫酸の配合比率が 100 : 135~150 に設定する。反応で発生した塩化水素ガスは塩酸吸収塔 (4) に送り、水で吸収して塩酸として回収する。

生成した硫酸水素カリウムと未反応硫酸の混合液はスラリー混合槽（7）に送り、粗りん酸を添加して、原料液とする。硫酸水素カリウム液と粗りん酸の配合比率は製品の N、P、K 成分量により異なる。硫酸水素カリウム液と P_2O_5 濃度 29% の粗りん酸の配合比率 100 : 100~150 がよく使われる。また、粗りん酸の代わりにりん酸一安（MAP）を使用することもできる。MAP を使用する場合は、硫酸水素カリウム液と 60~70% 濃度の MAP 水溶液の配合比例 100 : 90~130 がよく使われる。製品の窒素成分を上げるために、尿素を最大 10~15% まで添加することもできる。

混合した原料スラリーはポンプで中和反応装置（9）に送り、アンモニアと反応して中和させる。硫酸水素カリウムは硫酸加里と硫安、硫酸は硫安、りん酸は MAP と DAP を生成する。尿素は反応しないままスラリーに残る。反応後のスラリー pH を 5.0~6.0 に設定する。反応後のスラリー pH が 6.5 を超えた場合は、次の造粒乾燥工程に分解してアンモニアを再放出することもあり、注意が必要である。

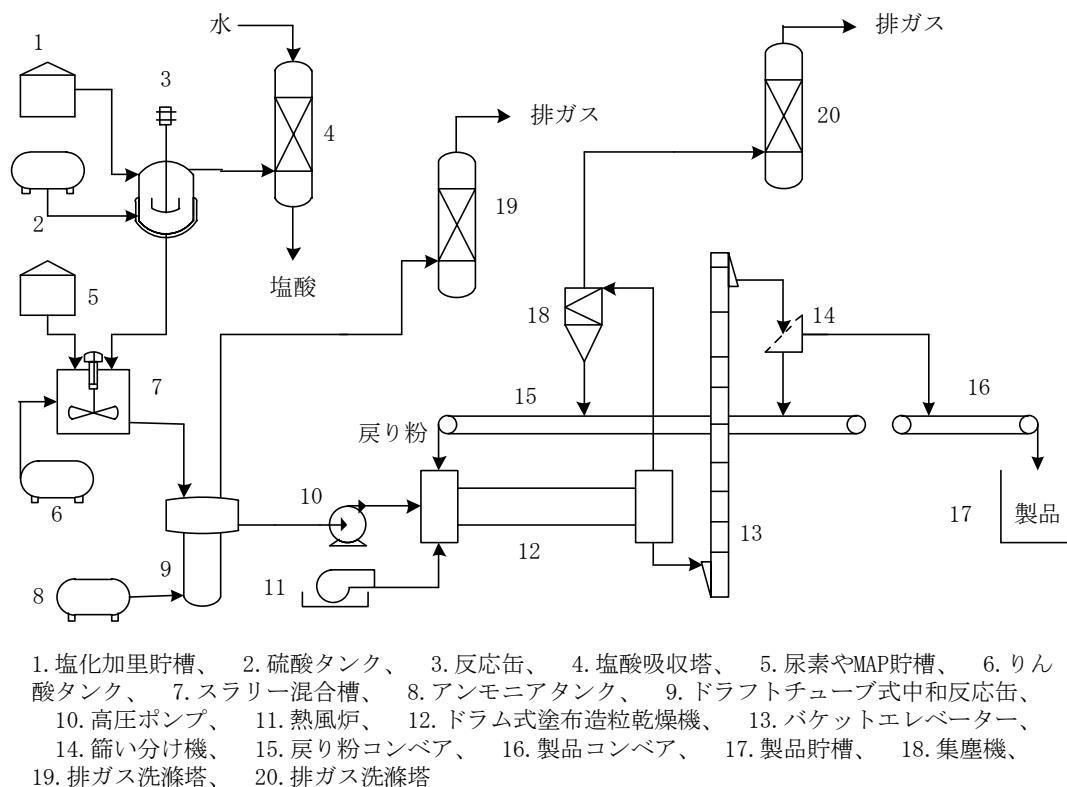


図 9. アンモニア化成造粒の生産工程図

反応で生成したスラリーを高圧ポンプ（10）で加圧してからノズルでドラム式塗布造粒乾燥機（12）に吹き込み、霧状で肥料粒子の表面に付着させ、熱風で乾燥する。ドラムの回転により粒子が持ち上げられ、落下する際にスラリーの付着と乾燥を繰り返して次第に大きくなりながら後端へ移動する。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。管式中和反応装置を使用する場合は、アンモニア化成反応時に発生した圧力に

より高圧ポンプがなくてもスラリーをスプレーすることができる。

塗布造粒乾燥機から排出された製品はパケットエレベーター（13）またはベルトコンベアで篩分け機（14）に送り、篩別する。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、大きすぎる粒子は一度粉碎してから戻り粉として塗布造粒乾燥機の前端に送り返され、粒核とする。

スラリー塗布と回転乾燥により、形成した粒子の表面が丸く、耐圧強度が高く、特にスラリー中の硫酸やりん酸が粒子の形成と強度に良い影響を与える。

塗布造粒乾燥機の排ガスはサイクロン集塵装置（18）で粉じん等を除去してから排ガス洗滌塔（20）に送り、希りん酸で洗滌して、未反応の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。洗滌に使った希りん酸はそのまま原料としてスラリー混合槽（7）に戻される。

篩別した製品は必要に応じ再度乾燥する必要がある。乾燥した製品は冷風で40～50℃以下に冷却してから包装し、出荷する。

四、ドラム式造粒乾燥工程の注意事項

1. 塩化加里と硫酸の配合比率

塩化加里を完全に硫酸水素カリウムに変えるには、やや過剰量の濃硫酸が必要である。また、反応に余った硫酸が次のアンモニア化成工程に硫酸を生成するので、無駄にすることがない。なお、塗布造粒時に硫酸の入ったスラリーが造粒後の粒子強度を良くする役割もある。したがって、塩化加里と硫酸のモル比は1：1.03～1.05に設定した方がよい。

2. 尿素の添加

塩化加里と硫酸、粗りん酸、アンモニアだけを原料にする場合は、造粒した化成肥料はりん酸と加里の含有量が高いが、窒素含有量が低い。窒素含有量を増やすには、アンモニア化成反応の前段階の混合工程に尿素を添加する手法がよく使われる。ただし、尿素は造粒工程の高温を受けてビューレット性窒素を生成し、尿素を多量添加する場合はできた製品のビューレット性窒素が規制値を超える恐れがある。従って、尿素添加量を10～15%以内に抑え、造粒時の乾燥用熱風温度、乾燥時間などにも注意が必要である。

3. ノズル

ノズルから噴出したスラリーの霧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30～50°、スラリーと圧縮空気の圧力が共に0.3～0.4MPa、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の密集部に照準してスプレーすれば、塗布率（スラリー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。

4. スラリーの水分率

スラリーの水分率はスラリーの霧化、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、スプレーされたスラリー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、霧化がよく、粒子への付着状態がよく、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 25～35% に制御し、その変動を最小限にすべきである。

5. 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、スラリーが粒核に当らなく、ドラム胴体に付着し、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。戻り粉が少なすぎ又は多すぎても製品粒子の比率が下げ、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核のスクリーンを形成して、スプレーされたスラリーが粒核に当り、粒子がスムーズに成長していく。通常、戻り粉と製品の比率が 4～6 : 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。

6. 乾燥用熱風温度

乾燥用熱風の流れはスプレーされたスラリーの流れ、塗布した粒子の移動と同一方向、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、スラリー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、製品中のりん安が分解する恐れがある。通常、熱風炉から送ってきた熱風の入口温度を 380～450℃に設定する。

7. 製品の出口温度

りん安の熱分解温度が >180℃であるが、200℃を超えると、分解してアンモニアを放出する可能性がある。また、尿素を添加する場合は、尿素の分解温度は 135℃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、乾燥用熱風の出口温度を 100～110℃に設定する。

8. 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、0~100Pa (0~75mmHg)の負圧を維持する。

9. 再乾燥

篩別した製品の水分が 2%を超えた場合は、流通過程で固結する恐れがある。乾燥機で 100~200℃の熱風でさらに乾燥を行い、水分を 1.5%以下に抑える必要がある。