

硝酸カルシウム

硝酸カルシウム 4 水塩 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) は硝酸態窒素と水溶性カルシウムを有する肥料である。硝酸カルシウムは完全水溶性であり、植物が吸収しやすく、肥効が素早く発揮できる速効性肥料である。

硝酸カルシウムに含まれる窒素は硝酸態窒素であり、植物が直接に吸収することができる。植物は吸収した硝酸態窒素を自らの体内で亜硝酸→アミノ酸→蛋白質と順次還元していき、アンモニア態窒素や尿素態窒素を主体とする化成肥料と比べてその効果は著しく早く発揮する。また、含まれるカルシウムについては、通常の消石灰や苦土石灰と異なり、完全に水溶性であるため、施用して速効的に作物に吸収され、作物の細胞を丈夫にし、カルシウム欠乏によるトマトの尻腐病等の生理障害を防ぎ、茎や葉を強固にし、病虫害に対しての抵抗力を高める効果があるため、トマト等のハウス栽培には欠かせない肥料である。

硝酸カルシウムの生産方法は大別して 2 つある。一つはニトリリン安（硝酸りん酸肥料の 1 種）の副産物として分離したもの、もう一つは中和法で、硝酸と消石灰を中和反応させて、硝酸カルシウムを合成するものである。

一、 ニトリリン安の副産物とする生産方法

ニトリリン安はヨーロッパ地域に愛用される肥料である。硫酸ではなく、硝酸を用いてりん鉱石を分解するため、副産物として石膏（硫酸カルシウム）の代わりに硝酸カルシウムが得られる。

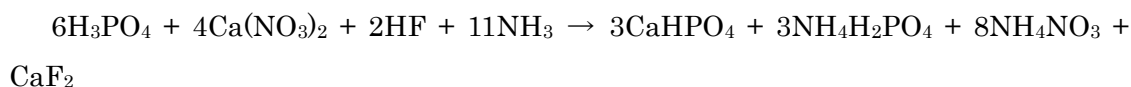
1. 反応原理：

硝酸を用いてりん鉱石を分解し、りん酸を生産する際に硝酸カルシウムが副産物として形成される。生成したスラリーを冷却すれば、硝酸カルシウムが結晶として析出する。



スラリーを $-5 \sim 10^\circ\text{C}$ に冷却すれば、硝酸カルシウムが $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 結晶として析出する。ろ過分離して、硝酸カルシウム製品となる。硝酸カルシウムの析出量は冷却温度により異なる。 -5°C まで冷却すれば、約 85% の硝酸カルシウムが析出するが、冷却温度が 10°C の場合は析出量が減り、約 60% である。

硝酸カルシウムを分離したスラリーはりん酸と未結晶の硝酸カルシウムであり、アンモニアでりん酸を中和し、蒸発濃縮、造粒、乾燥を経て、アンモニア態窒素と硝酸態窒素を有するニトリリン安肥料となる。



2. 生産工程

生産工程の概略は図 1 に示す。

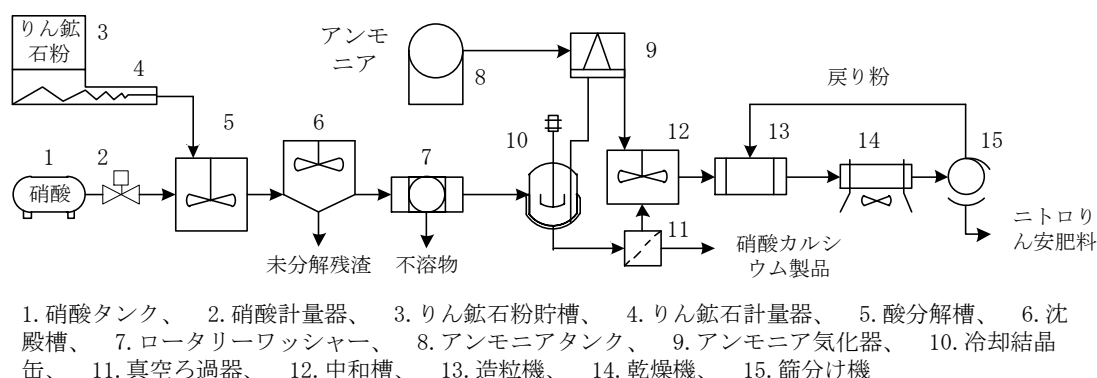


図 1. ニトロりん安の副産物とする生産工程概略図

りん鉱石スラリー（粒度 100 メッシュ全通、60%が 200 メッシュ通過、水分 25～30%）を酸分解槽（5）に入れ、攪拌しながら 58～60%硝酸をゆっくり添加して、りん鉱石を分解する。分解したスラリーを沈殿槽（6）で未分解の脈石を沈殿させてから、ロータリーワッシャー（7）でろ過分離して、不溶物を取除く。ろ過した分解液は冷却結晶器（10）に送り、アンモニアの気化吸熱または冷塩水を冷媒として、分解液を $-5\sim 10^{\circ}\text{C}$ まで冷却させる。冷却により、大量の硝酸カルシウム 4 水塩結晶が析出し、真空ろ過機（11）でろ過分離して、硝酸カルシウム製品となる。

ろ液はりん酸と未結晶の硝酸カルシウムが主成分で、中和槽（12）に送り、アンモニアで中和して、りん安と硝安を含むスラリーとなる。真空蒸発濃縮、戻り粉造粒、乾燥を経て、26-13-0 または 20-20-0 のニトロりん安肥料となる。また、りん安と硝安のスラリーに塩化加里又は硫酸加里、硝酸加里等の加里系原料を添加して、蒸発濃縮工程を省略し、直接造粒、乾燥すれば、15-15-15 または 13-13-20 等ニトロりん安系化成肥料となる。

この方法で得た硝酸カルシウムは薄い黄色を帯び、品質は次に述べる中和法の製品より劣るが、副産物であるため、価格的には安い。

二、中和法

中国等のアジア諸国では、ほとんど中和法で硝酸カルシウムを生産する。製品は純度が非常に高いため、肥料以外に、鉄鋼業、電子工業、花火等の原料としても使われる。

1. 反応原理

硝酸と消石灰（水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）と中和反応して、硝酸カルシウムを生成する。



反応液を冷却すれば、硝酸カルシウム 4 水塩結晶が析出する。遠心分離して、製品となる。

2. 生産工程

生産工程は非常に単純である。その概略は図 2 に示す。

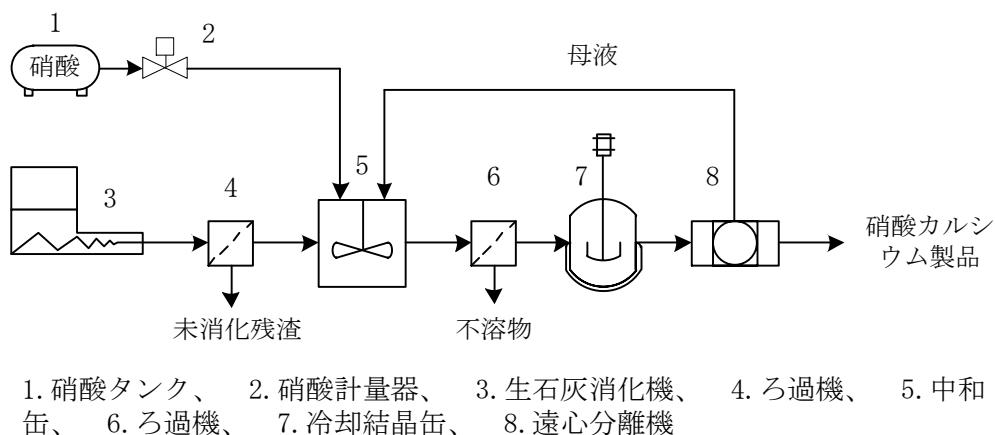


図 2. 中和法の生産工程概略図

生石灰を消化機 (3) で水を使って消化し、消石灰 (Ca(OH)₂) スラリーを作る。消石灰スラリーをろ網ろ過機 (4) でろ過して、未消化の残渣を取除いてから中和缶 (5) に入れ、攪拌しながら遠心分離機から戻ってきた母液と混合する。中和缶 (5) に 47~49%またはそれ以上濃度の硝酸をゆっくり添加して、消石灰を中和していく。反応液の pH が 5 になったら、硝酸の添加を止め、中和完了とする。反応液をろ網ろ過機 (6) でろ過して、不溶物を取除く。

硝酸と消石灰の中和反応が放熱反応で、反応熱により液温が 90℃以上に上昇することもある。ろ過した熱い反応液を結晶缶 (7) に移し、10~30℃までにゆっくり自然冷却させる。冷却に伴い、硝酸カルシウムは 4 水塩結晶として析出する。遠心分離機 (8) で分離して、母液を再び中和缶に戻し、硝酸カルシウム結晶を製品として出荷する。

3. 生産工程の注意事項

3-1. 原料

硝酸カルシウム製品の純度、色等の品質はすべて原料に関わる。特に石灰の品質が重要である。

① 石灰： 硝酸カルシウムの原料とする生石灰は、下記の品質規格を満たす必要がある。

表 1. 生石灰の品質規格値

項目	CaO	CO ₂	MgO	硫酸塩	塩化物	その他不純物
(%)	>93	<2.0	<0.5	<0.1	<0.1	<3.0

また、生石灰の白色度は高いほど、製品硝酸カルシウム結晶の透明度が上がり、色と透明度に厳しい品質要求にも対応できる。

② **硝酸**： 通常の 47～49%硝酸では問題がない。55%以上の硝酸を使う場合は、消石灰スラリーの水分値を調整する必要がある。

3-2. 石灰スラリー

生石灰を消化して、消石灰スラリーを作る際に、水から由来する異物を防ぐため、使う水はろ過清澄すべきである。47～49%硝酸を使用する場合は、消石灰スラリーは水分を 25～30%に制御すれば、反応液を濃縮しなくてもよい。それ以上の濃度の硝酸を使う場合は、スラリーの水分を適宜に増やす必要がある。

消化した消石灰はろ網でろ過して、未消化の残渣を取除く。消化した消石灰スラリーは大気中の二酸化炭素を吸収して炭酸カルシウムとなり、中和する際に CO₂ ガスが発生し、ミストとなって排出する恐れがあるため、その日の内に使用し切って、翌日に残さない。

3-3. 中和終点の pH

硝酸は強酸で、消石灰は弱アルカリであるため、中和して生成した硝酸カルシウムは強酸弱塩基の塩であり、その水溶液は弱酸性を表す。完全中和した際の反応液 pH は 5～5.5 である。

中和する際に、pH を計測しながら行う。反応液の pH が 5 になったら、硝酸の添加を止める。完全中和した反応液は、消石灰の淀んだ乳白色が消え、清澄な状態を呈する。過中和の状態、少量の遊離硝酸が存在しても問題がない。

3-3. 反応液の冷却温度

硝酸カルシウムの溶解度は液温に大きく依存する。例えば、80℃には 358g/100ml、40℃には 191g/100ml、30℃には 152g/100ml、20℃には 129g/100ml、0℃には 102g/100ml である。80℃に比べ、30℃にその溶解度が 42%下がり、0℃には 28%しかなかった。中和反応の反応熱で、反応液は 100℃に上昇することもあり、中和したばかりの反応液温度が大体 80～90℃である。通常、生産コストを削減するため、数個～10 数個の結晶缶を使って、並列でそれぞれ 12～24 時間の自然冷却で 10～30℃までに冷却する。

硝酸カルシウム 4 水塩の融点は 42～45℃であるため、液温が 42℃を超えた場合は、結晶として析出することができない。従って、冷却温度が 40℃以下にすべきである。

3-4. 母液

結晶を遠心分離した後に残った上澄みは母液と呼ばれ、硝酸カルシウムの飽和液である。母液は再び中和缶に戻し、消石灰スラリーと混合する。

母液の量の調整は、消石灰スラリーの水分で行う。母液量が少ない場合は、消石灰スラリーの水分を増やして、逆に母液量が多すぎる場合は、生石灰を消化する際に水の代わり

に一部の母液を使う。うまく制御すれば、消石灰スラリーと硝酸から由来した水はすべて結晶水として製品に持って行かれ、反応液を濃縮する必要がない。

3-5. 遠心分離

自然冷却により硝酸カルシウム 4 水塩がゆっくり析出して成長するため、結晶サイズが 1 ~2mm と大きく、母液との分離が非常に行いやすい。遠心分離はバッチ式のろ網張りの遠心分離機がよく利用される。遠心力は数 10G あれば、問題なく分離できる。

硝酸カルシウム四水塩は生産コストが安いと、肥料として広く使われている。但し、潮解性があり、保管期間が長くなると、空気中の水分を吸着して湿っぽくなることもある。長期保管には注意が必要である。

一方、硝酸カルシウム四水塩が加熱して 100°C あたりから結晶水を失い、130°C で無水物になる。無水物の硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) は強力な酸化剤で、そのため可燃物に接触させると可燃物が急激に酸化する危険がある。また、水に易溶で潮解性が強く、空気中の水分を吸収して硝酸カルシウム四水塩に戻る。そのため、肥料には全く使われていない。