

りん酸一加里 (MKP)

りん酸一加里はりん酸二水素カリウム (monopotassium phosphate、MKP) の略称で、カリウムのりん酸塩であり、食品工業等には pH 調整剤、食品添加物、排水処理剤などとして使用される。また、肥料分野では、りん酸一加里は塩素イオンを有しない完全水溶性のりん酸と加里の両成分を有する速効性化成肥料で、たばこ、ジャガイモ、果物等塩素イオンを嫌う作物に適し、主に溶液栽培及び葉面散布肥料として使われる。表 1 はりん酸一加里の理化学性質を示す。

表 1. りん酸一加里の理化学性質

分子式	分子量	密度	融点	沸点	溶解度	その他
KH_2PO_4	136.086	2.338	252.6°C	400°Cで分解	22g/100ml (25°C)	アルコールに不溶

りん酸一加里は溶解度が高く、温度に強く依存するため (図 1)、合成の過程に於いて、冷却により結晶を析出する手法がよく使われる。

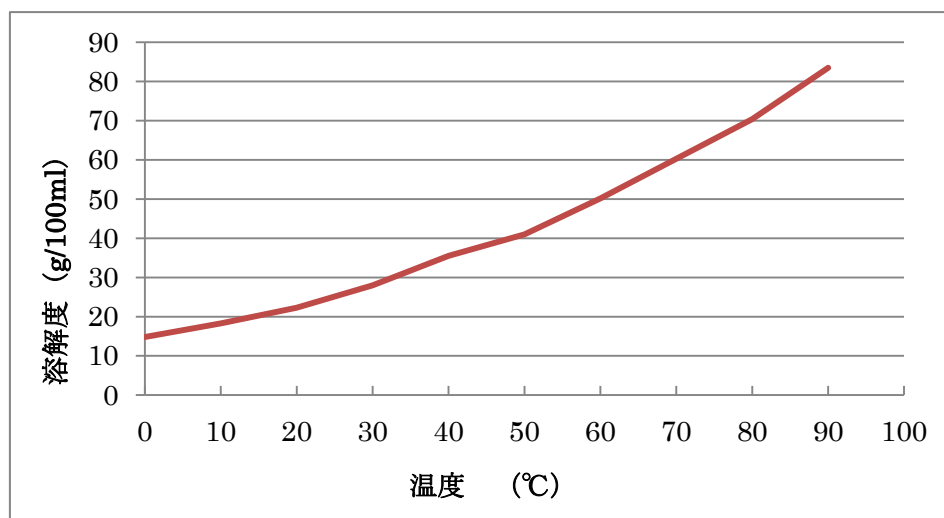


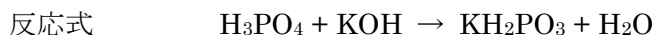
図 1. 温度がりん酸一加里の溶解度に及ぼす影響

りん酸一加里の生産方法は、中和法、直接合成法、有機溶媒抽出法、イオン交換法、複分解法があるが、製品品質がよく、技術的に成熟している中和法を使用するところが多い。また、品質がやや劣るが、生産コストの面では有利な有機溶媒抽出法を使用するメーカーが増えている。直接合成法、イオン交換法、複分解法は研究開発中のもので、一部がパイロットプラントで先行生産するところもあるが、その普及はまだ先である。

一、中和法

1. 合成原理

りん酸 (H_3PO_4) と水酸化カリウム (KOH) または炭酸カリウム (K_2CO_3) との中和反応により、りん酸一加里を合成する。



生成したりん酸一加里はその溶解度が温度に強く依存するため、濃縮を経て冷却すれば、結晶として析出する。

2. 原料

1-1. りん酸： 工業用製品および品質が要求される溶液栽培、葉面散布用肥料は熱法りん酸を使うが、一部廉価な肥料では、精製を経て清澄した湿法りん酸を原料として使う場合もある。見分ける方法はりん酸一加里製品の結晶形状及び溶液の透明度から弁別する。熱法りん酸を原料とする製品はその結晶が正方晶で、四角い形を呈し、溶けた溶液が無色透明である。湿法りん酸を原料とする製品はその結晶が小さく、やや細長い針状を呈し、溶けた溶液が下部に薄く白い乳濁様異物を有することがある。これは、湿法りん酸に残存しているマグネシウムや鉄、アルミニウムの影響である。例えば、りん酸に鉄が 20ppm を超えると、合成したりん酸一加里の結晶が阻害され、析出してきた結晶が針状を呈する。また、りん酸からりん酸一加里に移行したりん酸マグネシウムとアルミニウムの溶解度が非常に低く、水溶液にゾルとなって白い乳濁の状態を呈する。

1-2. カリウム： カリウム原料は水酸化カリウム (KOH) と炭酸カリウム (K_2CO_3) を使う。原料の輸送と保管、作業の安全性を考慮して、中小メーカーは炭酸カリウムを使用することが多いようである。一方、大手メーカーはコストの点から 48%の液体水酸化カリウムを使うところが多い。

3. 生産工程

生産工程は図 2 に示す。また、中和工程には図 3 のステンレス製中和缶を使用するところが多い。

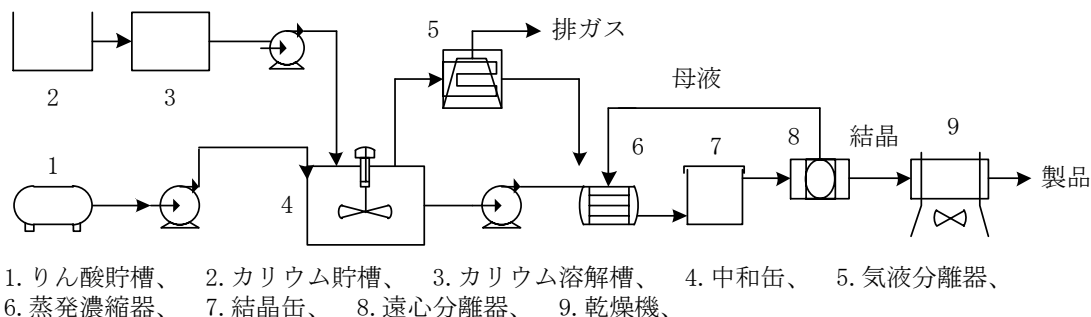


図 2. 中和法生産工程概略図

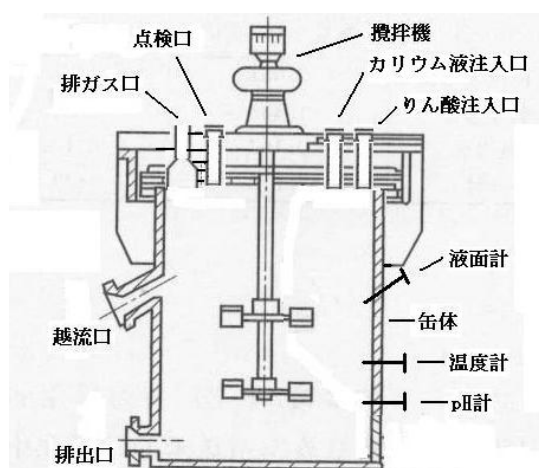


図 3. 中和缶構造図

炭酸カリウムを原料とする場合は、まず、炭酸カリウムを水に溶け、濃度 30%の水溶液にする。水酸化カリウムを原料とする場合は、濃度 50%の水溶液にする。48%液体水酸化カリウムはそのまま使用する。

カリウム溶液を中和缶 (4) に投入して、攪拌しながら P_2O_5 50~58% (H_3PO_4 75~85%) の濃りん酸をゆっくり注入して、中和反応させる。反応熱による突沸を防ぐため、中和時の液温を $100^{\circ}C$ 以下に制御する。中和終点は $pH4\sim5$ である。中和缶から排出したガスはミストを含む水蒸気で、気液分離器 (スチームトラップ) (5) を通して、ミストを回収してから排出する。

中和した反応液はろ過をして、蒸発濃縮器 (6) に送る。りん酸一加里の融点 $252.6^{\circ}C$ 、分解温度 $>400^{\circ}C$ であるため、直接加熱でも分解することがないが、コスト等の面から $75\sim90^{\circ}C$ に於ける真空蒸発濃縮を使用するところが多い。濃縮した反応液は熱いまま結晶缶 (7) に送り、自然冷却してりん酸一加里の結晶を析出させる。遠心分離機 (8) で結晶と母液を分離する。結晶は加熱乾燥して製品になる。母液は蒸発濃縮器 (6) に戻し、反応液と一緒に蒸発濃縮にかける。また、母液を炭酸カリウムや水酸化カリウムの溶解に使用することもある。

4. 中和法の特徴

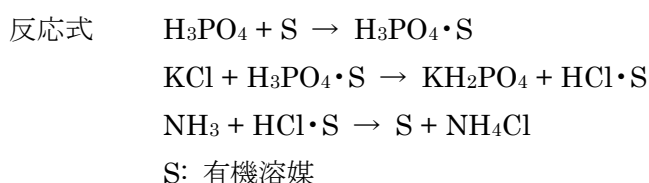
中和法は設備が少なく、初期投資が抑えられる。また、生産工程と操作が簡単、技術が成熟して、製品品質も非常に良いため、中小メーカーが多用する。ただし、高価な熱法りん酸または精製した湿法りん酸と水酸化カリウムや炭酸カリウムしか使えないので、原料コストが高い。主に食品、医薬等の工業用途に供して、肥料用途には価格の面では厳しい。

二、有機溶媒抽出法

1. 合成原理

有機溶媒に於ける化学物質の溶解度の差により、塩酸が溶けるが、りん酸一加里が溶けない特定の有機溶媒を使って、りん酸 (H_3PO_4) と塩化カリウム (KCl) を反応させ、りん酸一加里を合成する。反応で生成した副産物の塩酸 (HCl) は有機溶媒に溶け、有機相に抽出されるが、りん酸一加里は有機溶媒に溶けないため、水相に残る。水相と有機相を分離して、水相を蒸発濃縮して、りん酸一加里の結晶を析出させ、洗滌、乾燥を経て製品になる。母液は再び合成工程に戻して循環使用する。

分離した有機相にアンモニアガスまたはアンモニア水溶液を注入して、塩酸と反応させ、塩化アンモニウムを生成する。塩化アンモニウムは有機溶媒に溶けないため、結晶として析出する。塩化アンモニウムを遠心分離した有機溶媒は再び合成工程に戻して、循環使用する。



また、アンモニアの代わりに石灰乳 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水酸化カルシウムの懸濁液) を使うこともできる。この場合は、水酸化カルシウムが塩酸と反応し、塩化カルシウム (CaCl_2) を生成して、沈殿、分離を経て、有機溶媒を再生する。

2. 原料

1-1. りん酸： 湿法りん酸を使うことができる。湿法りん酸を清澄して、不溶物を除去すれば、問題なく使用できる。りん酸に残留した少量の可溶性異物は有機溶媒抽出の際に大体有機相に抽出され、最終的に塩化アンモニウムと一緒に沈殿分離される。

1-2. カリウム： 通常の肥料用塩化カリウム (塩加) を使う。

1-3. 有機溶媒： アミン系、アルコール系有機溶媒、例えば、トリエチルアミン、ブチルアミン、トリオクチルアミン、*n*-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール等は水溶性が非常に低く、毒性がなく、塩酸の抽出性もよいものがよく使われる。現時点では、トリオクチルアミン - シクロヘキサン - イソペンチルアルコールの混合溶媒 (混合比率 2:4:1) は抽出効果が良いと言われる。

3. 生産工程

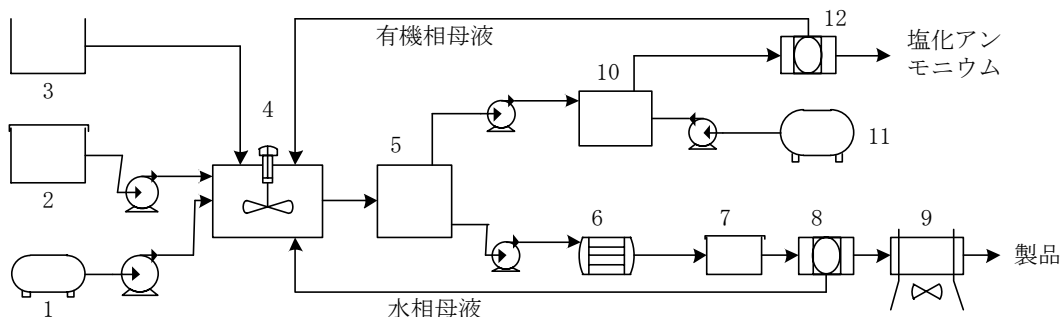
有機溶媒抽出法の生産工程概略は図 4 に示す。

不溶物を沈殿分離した湿法りん酸 (1) を反応缶 (4) に入れ、有機溶媒 (2) を 2:1 の比率で添加する。有機溶媒はりん酸に溶けないため、りん酸層の上に有機溶媒層を形成する。りん酸層を水相、有機溶媒層を有機相と呼ぶ。反応缶 (4) に塩化カリウム溶液または塩化加里粉末 (3) を投入して、攪拌しながら反応させる。反応で生成したりん酸一加里は水相に、塩酸は有機溶媒相にそれぞれ分かれる。

反応を終えた後の反応液は抽出槽 (5) に送り、静置して水相と有機相を分離するのを待ってそれぞれ取出す。水相は蒸発濃縮器 (6) に送り、濃縮してから結晶缶 (7) に入れ、室温まで冷却して、りん酸一加里の結晶を析出させる。遠心分離 (8) して、結晶を加熱乾燥 (9) して製品とする。母液は未反応のりん酸と未析出のりん酸一加里の水溶液であり、反応缶 (4) に戻す。

有機相は沈殿槽 (10) に送り、アンモニアガスまたはアンモニア水 (11) をゆっくり添加して塩酸と反応させる。生成した塩化アンモニウムが結晶として析出し、遠心分離 (12) して塩化アンモニウム製品となる。母液の有機溶媒は反応缶 (4) に戻し、循環利用する。

また、アンモニアの代わりに石灰乳を使う場合は、同様に塩酸と反応して生成した塩化カルシウムが沈殿して析出する。



1. りん酸貯槽、 2. 有機溶媒貯槽、 3. 塩化カリウム貯槽、 4. 中和缶、 5. 抽出槽、 6. 蒸発濃縮器、 7. 結晶缶、 8. 遠心分離器、 9. 乾燥機、 10. 沈殿槽、 11. アンモニアタンク、 12. 遠心分離器

図 4. 有機溶媒抽出法生産工程概略図

4. 有機溶媒抽出法の特徴

中和法と比べ、有機溶媒抽出法が廉価な湿法りん酸と塩化カリウムを使い、原料コストが断然安い。また、りん酸中のイオン型異物が合成の際に有機相または水相に転移し、りん酸一加里の生成と結晶にほとんど影響しないため、生成したりん酸一加里の純度が 98% 以上になる。欠点は、りん酸反応率が低く、りん酸一加里に少量の (0.5~2%) 塩化物が含まれることがあり、有機溶媒の価格が高く、漏洩の際に環境汚染の原因になる。また、水相の蒸発濃縮に熱エネルギー消費量が多い。

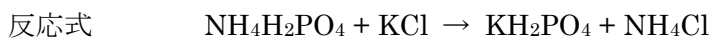
総合生産コストでは、伝統の中和法より 20~25% 低く抑えられるので、アメリカ、イスラエル、西欧諸国が普及し始まる。

三、複分解法

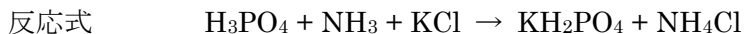
1. 合成原理

複分解法は、りん酸一安 (MAP) またはりん酸ナトリウムと塩化カリウムを原料として、複分解を行い、生成した産物の温度と pH における溶解状態図 (Water solubility phase

diagrams) に従い、温度と pH を制御することを通して、りん酸一加里を析出して分離する。



また、りん酸一安ではなく、湿法りん酸とアンモニア、塩化カリウム溶液を反応させ、りん酸一加里と塩化アンモニウムを直接に合成させ、析出・分離する工法もある。



反応生成物の塩化アンモニウムの溶解度が高く、温度の影響が少ないが、りん酸一加里の溶解度が温度と pH により大きく変化する特性を利用して、反応液の濃度、温度、pH を制御することにより、りん酸一加里を結晶させ、析出して分離する。

2. 原料

1-1. りん酸系原料： 肥料用りん酸一安 (MAP) または湿法りん酸、りん酸一ナトリウムを使用することができる。ただし、りん酸ナトリウムは、副産物の塩化カルシウムの用途に限られるため、ほとんど使わない。

1-2. カリウム原料： 通常の肥料用塩化カリウム (塩加) を使う。

3. 合成工程

りん酸一安と塩化カリウムを原料とする合成工程は図 5 に示すような循環で行う。

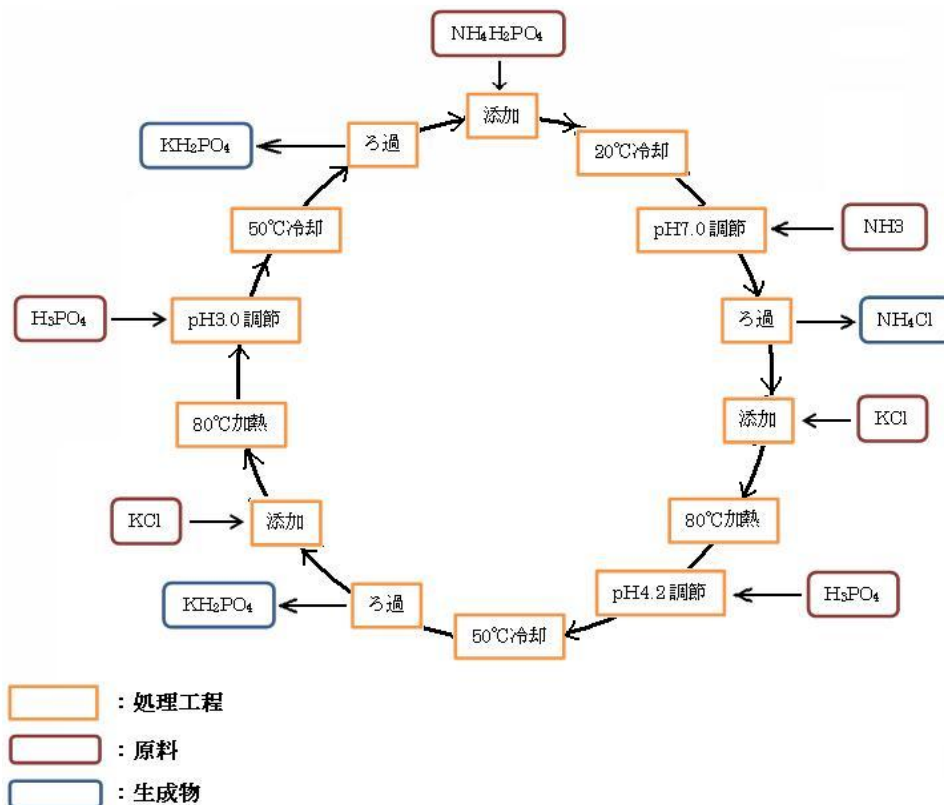


図 5. 複分解法によるりん酸一加里合成工程概略図

- 1-1. 室温 (20~30℃) のりん酸一安 30~35%溶液に塩化カリウム約 10% (重量比) を添加し、攪拌して溶解させる。アンモニアを用いて、溶液の pH を 7.0 に調整し、沈殿して不溶物を分離する。これは原始母液と呼ぶ。
- 1-2. 母液に塩化カリウム約 15% (重量比) を添加し、攪拌しながら 80~85℃に加熱する。溶液が 80℃に達した時点で、りん酸を用いて溶液の pH を 4.2 に調節する。さらに 30 分間攪拌して反応を促進する。
- 1-3. 反応液を 50℃に温度を下げ、りん酸一加里が結晶として析出する。りん酸一加里の結晶を分離して、加熱乾燥を経て製品にする。
- 1-4. 分離した母液は 1 次母液と呼び、再度塩化カリウム約 20% (重量比) を添加し、攪拌しながら 80~85℃に加熱する。溶液が 80℃になった時点で、りん酸を用いて溶液の pH を 3.0 に調節する。さらに 30 分間攪拌して反応を促進する。
- 1-5. 反応液を 50℃に温度を下げ、りん酸一加里が結晶として析出する。りん酸一加里結晶を分離して、加熱乾燥を経て製品にする。
- 1-6. 分離した母液は 2 次母液と呼び、りん酸一安約 30%を添加して、攪拌しながら溶液を室温まで冷却する。アンモニア水を用いて、2 次母液の pH を 7.0 に調節して、塩化アンモニウムが結晶として析出する。塩化アンモニウム結晶を分離して、加熱乾燥を経て肥料にする。
- 1-7. 分離した母液は 3 次母液と呼び、原始母液を追加して、工程 1-2 に戻し、循環利用する。

湿法りん酸を原料とする合成工程は、上記の 1-6 工程にりん酸一安の代わりにりん酸を入れてからアンモニアガスを注入して、反応液の pH を 7.0 に調節することだけが異なり、他の工程は全く同じである。

4. 複分解法の特徴

廉価な肥料用りん酸一安と塩化カリウムを使い、原料コストが安い。有機溶媒等を使わず、加熱も 80~85℃までなので、熱エネルギー消費量が抑えられ、環境にやさしい。副産物の塩化アンモニウムが肥料として利用できる。りん酸一安に含まれる不溶物はほとんど塩化アンモニウムと一緒に沈殿分離される。

欠点としては、製品りん酸一加里の純度が低く、90~95%しかなく、操作条件により 4~7%の塩化アンモニウムを混ぜることがある。また、各工程の操作要求基準が厳しく、安定な運転の維持が難しい。

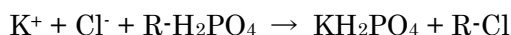
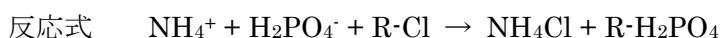
現在、一部の企業では複分解法のパイロットプラントを稼働しているが、まだ普及には至っていない。

四、 イオン交換法

1. 合成原理

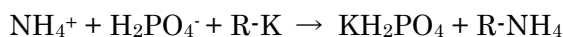
イオン交換法はイオン交換樹脂を使って、樹脂に特定のイオンの選択的な吸着と溶離を繰り返すことにより、所要の物質を分離することである。りん酸一加里の生産には陰イオン交換樹脂または陽イオン交換樹脂を使うことができる。

陰イオン交換樹脂を使う場合は、りん酸塩溶液を陰イオン交換樹脂に流して、そのりん酸イオン (H_2PO_4^-) を樹脂に選択的に吸着させる。その後、塩化カリウム (KCl) 溶液を樹脂に流して、塩素イオン (Cl^-) がりん酸イオンと交換して樹脂に付着し、溶離したりん酸イオンがカリウムイオンと一緒に流出して、蒸発濃縮を経て、りん酸一加里の結晶を析出させる。



R : イオン交換樹脂

一方、陽イオン交換樹脂を使う場合は、まず、塩化カリウム (KCl) 溶液を樹脂に流して、カリウムイオン (K^+) を樹脂に選択的に吸着させる。その後、りん酸一安 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 溶液を樹脂に流して、アンモニアイオン (NH_4^+) がカリウムイオンと交換して樹脂に付着し、溶離したカリウムイオンがりん酸イオンと一緒に流出して、蒸発濃縮を経て、りん酸一加里の結晶を析出させる。



イオン交換樹脂の再生の容易さを考慮して、陽イオン交換樹脂を利用することが多い。

2. 原料

1-1. りん酸系原料： 湿法りん酸または肥料用りん酸一安を使用する。りん酸ナトリウムは、樹脂への吸着性がカリウムイオンより弱いので、使えない。

1-2. カリウム原料： 通常の肥料用塩化カリウム (塩加) を使う。

1-3. イオン交換樹脂： 陽イオン交換樹脂は強酸性スチレン系陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂は強塩基性アミン系陰イオン交換樹脂を使用する。樹脂の再生には、陽イオン交換樹脂は塩酸または硫酸、陰イオン交換樹脂は水酸化ナトリウム溶液を使う。

3. 合成工程

湿法りん酸と塩化カリウムを原料とする合成工程は図 6 に示す。

塩化カリウムを水に入れ、攪拌して溶解させる。溶液をろ過して、不溶物を取除く。りん酸を中和缶に入れ、アンモニアを注入して、中和反応を起こす。生成したりん酸一安を沈殿・ろ過分離して、不溶物を取除く。

塩化カリウム溶液を陽イオン交換樹脂の柱に流して、カリウムイオンを選択的に吸着さ

せる。カリウムイオンを吸着後、純水をイオン交換樹脂に流し、塩素イオンを洗い出す。その後、りん酸一安溶液をイオン交換樹脂の柱に流して、アンモニアイオンをカリウムイオンと交換して樹脂に吸着させる。溶離したカリウムイオンがりん酸イオンと一緒になつてりん酸一加里として流出する。

流出したりん酸一加里溶液は蒸発濃縮を経て、冷却してりん酸一加里の結晶を析出させる。遠心分離して、結晶を乾燥して製品にする。母液は蒸発濃縮工程に戻し、再び濃縮をかける。

アンモニアイオンを吸着したイオン交換樹脂の再生は希塩酸を使い、アンモニアイオンが水素イオンに交換され、溶離して流出する。

りん酸一安を原料とする場合は、溶解槽に投入して、水に溶けてからろ過し、不溶物を取除いてからイオン交換樹脂に流す。他の工程は全く同じである。

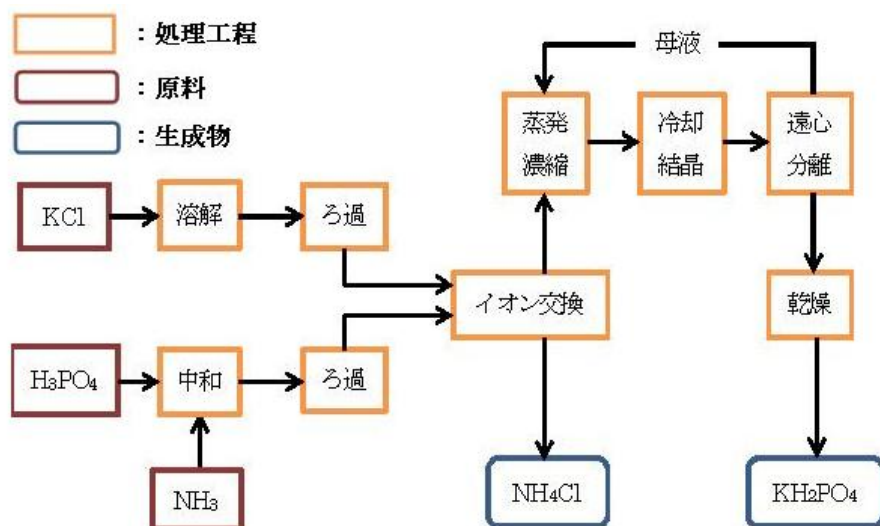


図 6. イオン交換法生産工程概略図

4. イオン交換法の特徴

アンモニアとの中和により湿法りん酸の不純物を取り除き、純度の高いりん酸一安溶液を合成してイオン交換の原料となる。また、廉価の塩化カリウムをカリウム原料とするため、原料コストが安い。イオン交換のため、製品りん酸一安の純度が高く、中和法に遜色ない。総合生産コストは中和法より 25~30%安い。

欠点としては、溶離したりん酸一加里の濃度が低く(約 6~7%)、蒸発濃縮には熱エネルギー消費量が多い。イオン交換樹脂の価格が高く、初期投資が嵩む。イオン交換樹脂が劣化しやすく、操作次第、寿命が極端に短くなる恐れがある。また、樹脂再生に多量の希塩化アンモニウム液が出て(1 トンりん酸一加里を生産するには約 4~5 トン 6%の塩化アンモニウム液が出る)、処理に困る。

現在、一部の企業ではイオン交換法のパイロットプラントを稼働しているが、まだ普及

には至っていない。

五、直接合成法

1. 合成原理

直接合成法はりん鉱石、硫酸、塩化カリウムを原料として、りん酸一加里とりん酸を直接合成する方法である。まず、硫酸 (H_2SO_4) を用いて塩化カリウム (KCl) を分解し、硫酸水素カリウム (KHSO_4) と塩化水素 (HCl) を生成する。塩化水素を塩酸として回収する。硫酸水素カリウムが硫酸と一緒にりん鉱石を分解して、りん酸 (H_3PO_4)、りん酸一加里 (KH_2PO_4)、フッ酸 (HF)、石膏 (CaSO_4) 等を生成する。

りん酸一加里が水-メタノール混合溶液に於ける溶解度の変化は図 7 に示すように、メタノール濃度 (比率) の上昇により溶解度が急速に減少し、メタノール濃度が 80% を超えた場合は、りん酸一加里がほとんど不溶となる。

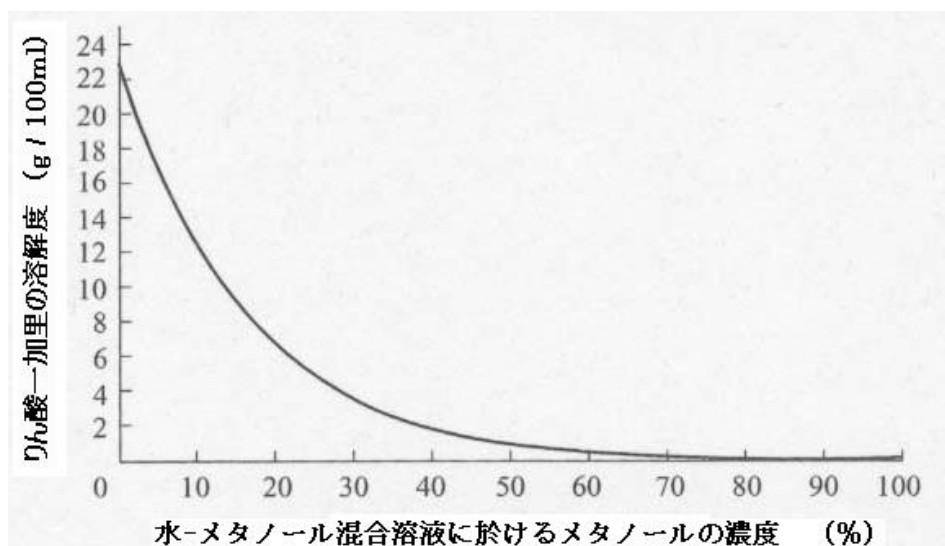
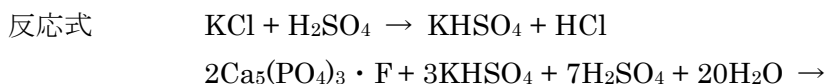
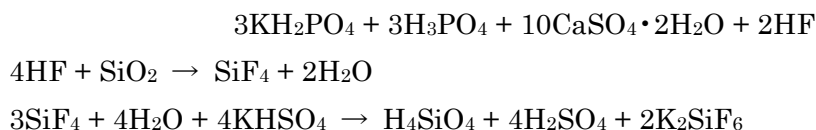


図 7. りん酸一加里が水-メタノール混合溶液に於ける溶解度の変化

石膏をろ過分離しろ液はりん酸一加里とりん酸であり、蒸発濃縮を経て、メタノール (CH_3OH) を使って、りん酸一加里だけを沈殿させ、遠心ろ過して、洗滌、乾燥を経て製品とする。りん酸一加里を分離した母液は加熱蒸留をして、メタノールを回収し、循環利用する。残りはりん酸である。

生成した有害なフッ酸 (HF) はりん鉱石に含まれている酸化けい素 (SiO_2) と反応して、四フッ化けい素 (SiF_4) となり、さらにカリウムまたはその他アルカリ金属と反応して、不溶性のフッ化けい酸塩類となり、石膏と一緒にろ過分離される。排ガスにフッ素の逸脱がほとんどない。





2. 原料

1-1. **りん酸原料**： りん鉱石粉を使う。ただし、反応による不純物の生成を減らし、操作を円滑に行い、りんの回収率を上げるために、 P_2O_5 30%以上の良質なりん鉱石を使うのは生産コストの低減に有利である。

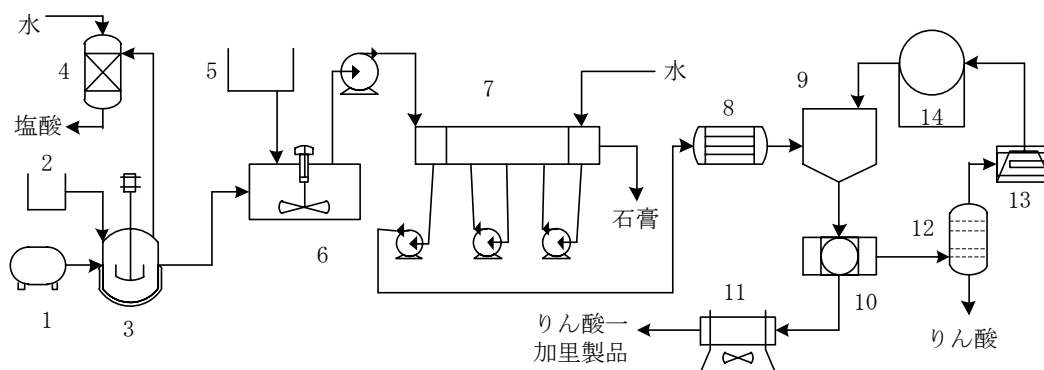
1-2. **カリウム原料**： 肥料用塩化カリウムを使う。

1-3. **硫酸**： 湿法りん酸の生産と同様な品質が要求される。通常の工業用硫酸を使う。

1-4. **メタノール**： 通常の工業用メタノールを使う。

3. 合成工程

直接合成法の合成工程は図 8 に示す。



1. 硫酸タンク、 2. 塩化カリウム貯槽、 3. 分解缶、 4. 塩化水素吸収塔、 5. りん鉱石貯槽、 6. りん酸分解槽、 7. 円盤式ろ過機、 8. 蒸発濃縮器、 9. 塩析缶、 10. 遠心分離器、 11. 乾燥機、 12. 蒸留塔、 13. 冷凝器、 14. メタノールタンク

図 8. 直接合成法の生産工程概略図

まず、塩化カリウムを分解缶 (3) に入れ、過量の硫酸を注入して、攪拌しながら塩化カリウムを分解させ、塩化水素と硫酸水素カリウムを生成する。生成した塩化水素は水で吸収して塩酸となる。反応液は硫酸水素カリウムと未反応の硫酸であり、りん酸分解槽 (6) に移し、りん鉱石粉を投入して、酸分解を行う。酸分解で生成したスラリーはポンプで円盤式ろ過機 (Traveling pan) (7) に送り、石膏の結晶沈殿をろ過分離する (石膏の沈殿分離について、その詳細は「湿法りん酸」の章を参照ください)。

石膏を分離したる液は蒸発濃縮装置 (8) に送り、濃縮してから塩析缶 (9) に送る。りん酸一加里が低分子のアルコールに溶解度が低い性質を利用して、メタノールを塩析缶に添加して、りん酸一加里を沈殿析出させる。遠心分離 (10)、洗滌、乾燥 (11) を経て、製

品とする。

りん酸一加里を遠心分離した母液は蒸留塔 (12) に送り、加熱してメタノールを蒸留し、凝集して回収し、循環利用する。メタノールを蒸留除去した母液はりん酸である。ほかのりん酸塩の原料とすることができる。

また、その改良法として、りん鉱石粉ではなく、過りん酸石灰または重過りん酸石灰を使って、硫酸水素カリウムの代わりに硫酸カリウムを使う方法が開発された。その改良法の概要は次の通りである。

過りん酸石灰または重過りん酸石灰を水に溶けて、消石灰で pH5.4~5.8 に調整してからろ過し、不溶物を取除く。ろ液を攪拌しながら、硫酸カリウムを添加し、反応を起こす。生成した反応液はろ過し、不溶物を分離してから蒸発濃縮する。濃縮した反応液にメタノールを添加して塩析し、りん酸一加里を沈殿分離する。

4. 直接合成法の特徴

りん鉱石と硫酸を使う湿法りん酸の生産に類似して、廉価の塩化カリウムをカリウム原料とするため、原料コストが非常に安い。また、りん酸一加里を塩析除去、メタノールを蒸留回収したりん酸の品質が高く、精製清澄の必要がなく、工業原料にも供することができる。総合生産コストは中和法より 30%以上安い。

欠点としては、塩析分離したりん酸一加里の純度が 90~95%で、少量の硫酸塩を含んで、工業用には不適である。りん鉱石の分解工程で一部のカリウムがけい素とフッ素と結合して、不溶性のフッ化けい酸カリウムになり、石膏と一緒に沈殿分離されるため、カリウムの回収率が悪い。塩析工程には、濃縮したろ液の粘度が高い場合は、一部のりん酸一加里が回収できないままりん酸に残り、回収率が下がる。また、原料りん鉱石の品質要求が厳しく、品質の悪いりん鉱石を使う場合は、合格製品が得られない恐れがある。

現在、イスラエルの企業はパイロットプラントを稼働しているが、まだ普及には至っていない。ただし、コストが一番安い合成法として、アメリカ、中国等が研究開発に力を入れている。