肥料工業における晶析操作*

小久保 良**

1. ま え が き

化学肥料は輸送、扱いやすさおよび耐吸湿性の立場から製品形状がほとんど結晶または粒状品となっている。

製品が結晶の形で生産される肥料の代表的なものは硫安で、どのような製造プロセスを採る場合にも晶析工程を経ることが必須である。また塩安や尿素、硝安、りん安の一部も結晶として出荷されている^{1,36)}。

一方副生物として結晶を生成するものに湿式りん酸製造におけるセッコウの晶析、分離がある^{1,16)}。

なお、尿素においては結晶を生成させた後これを溶融して噴射造粒を行うプロセスもあり、湿式によるりん安製造においてはえられたりん安結晶を粉碎して他の肥料と混合してから粒状化するプロセスもある²⁰⁾。

以下、肥料工業における代表的晶析操作の現況と問題点を概説する。

2. 結晶状肥料の性質と生産量

結晶状肥料の代表的なもの、有効成分、形状及び我国における生産量を表1に示す。

一般に肥料はその用途からみて水に対して易溶性で硝安、硝酸カルシウム、尿素は極めて高い溶解度を有し、塩安、塩安がこれに次ぎ、セッコウのそれは常温において約0.2%である¹⁾。

表1 結晶状肥料の性質と国内生産量

肥 料	保証成分%	結 晶 系	比 重	1968年の生産量 10 ⁴ t
硫 安	21.0	斜 方 晶 系	1.73	2,593
硝 安	34.4	32.1°C 斜方(r)→斜方(β)	β: 1.66 α: 1.725	18
磷 安	11-48-0~ 20-53-0	NH ₄ H ₂ PO ₄ 正方晶系 (NH ₄) ₂ HPO ₄ 単斜晶系	1.803 1.619	393
塩 安	25.0	等 軸 晶 系	1.53	622
尿 素	46.0	正 方 晶 系	1.33	2,084
セッコウ	—	単 斜 晶 系	2.32	2,600

3. 肥料製造プロセスにおける晶析

3.1 硫安の晶析

最近進んだ窒素肥料として尿素・硝安などが急増し硫安は王座の地位を譲りつつあるが、結晶としての扱いやすさおよび吸湿性が少ないために存在の意義は依然として大きい^{13,36)}。

硫安は温度の上昇に伴う溶解度の増加が僅かであり沸点108.5°Cにおける溶解度は51.53%である。したがって晶析に際しては反応熱または加熱による溶媒の除去(蒸発)が必要となる。

過飽和溶解度はVan Hookによって整理されつぎの関係式で示される¹⁴⁾。

$$Q(T_s - T) = 56880 \text{ cal} \cdot ^\circ\text{C} / \text{g} \cdot \text{mole} \quad (1)$$

ここに過飽和溶解度($T_s - T$)は24°Cであり、晶析熱 Q は2370 cal/g-moleである。これに対して工業的規模の晶析装置における動的見掛過飽和度は約3.2~3.5 g/lである⁶⁾。

工業的にえられる結晶は条件によって図1に示す両形の間の種々の形をとる。貯蔵性及び散布性からみて米粒状やプリズム状の形が好まれ、粒径は0.7~1.3mmくらいのもものが望まれる。

硫安製造には種々の方式があるがその最終工程では反応と同時に晶析を行うか、反応によって生成した硫安溶液を濃縮して結晶をえるかの何れかである。

- 合成硫安：合成アンモニアを直接硫酸と中和させて製造する。(中和法)
- セッコウ法硫安：セッコウと炭酸アンモニウム溶液を反応させ、生成する炭酸カルシウムを浮遊分離した後硫安

厚みの少ない角柱状 米粒状

図1 硫安の結晶

* 昭和44年5月26日 受理

** Ryō Kokubo 日産化学工業株式会社 富山工場

図2 硫酸飽和槽

をえる。

- c) 亜硫酸法硫酸：水中で SO_2 と NH_3 を反応させて NH_4HSO_3 溶液をえ、これを酸化させて硫酸とする方法。
- d) 副生硫酸：石炭の乾留によってできるガス中の NH_3 を回収して硫酸と反応させて硫酸をえる。又はカプロラクタム、ベンベルグ製造の際の副生液を濃縮して硫酸をえる。

以上の4方式のうち、我国においては合成硫酸が総生産量の80~90%を占めており反応熱による蒸発濃縮と混合晶析を同時に行なう飽和槽が広く使用されている^{11, 85)}。

以下各種晶析装置の特色と操作条件などを略述する。

① 飽和槽

硫酸生成の反応熱は次式で表わされる。

(2)

飽和槽は極めて簡単な構造をもち、その中へ原料硫酸と NH_3 ガスが供給される。原料硫酸は63~78%程度の塔式硫酸や硝酸濃縮の回収硫酸(約70%)である。

飽和槽は混合型であるため、後述の分級成長型晶析器などに比してえられる結晶の粒径分布は比較的広いものとなる。

構造は図2に示すように円筒および円錐部からなる本体の中に、原料アンモニアガスを吹込むためのフィードパイプと製品をスラリー状で抜出すためのエアースト

図3 成長型硫酸反応晶析装置

が備えられる。

攪拌は吹込ガスによってある程度行なえるが、別にスチームまたは空気吹込を行う場合が多い。

操作温度は108~110°Cであり NH_3 の損失を防ぐために硫酸酸性(遊離硫酸0.7~6%位)で操作されるの

でステンレス鋼 SUS-32, 33 製か内面に鉛のライニングを必要とする。

飽和槽における晶析操作の制御は、a) 吹込アンモニアのガス濃度を下げて反応による過飽和度の上昇を均一化すること、b) 混合結晶床の流動状態を良くすること、c) 見かけの結晶平均滞留時間を 4~6hr にすることおよび d) 結晶濃度を 50~60 wt % にすることなどによって行なわれる⁷⁾。

1 基当りの硫酸生産量は 20~400t/D であり、最近のものは 200~400t/D 位である。装置容積は平均滞留時間、結晶濃度によって決定され断面積は蒸発量 ($6\sim 10\text{ t/D}\cdot\text{m}^2$) を基準に決められる⁸⁾。

② 成長型反応晶析装置

大粒で揃った結晶を目的とする場合には合成硫酸プロセスにおいても Krystal-Oslo 型晶析器が使用されることがある。

この場合には図 3 に示すごとく NH_3 と H_2SO_4 は母液の循環系に別々に送入され、この反応熱によって水の蒸発が起り過飽和となった液が結晶缶に送られるものである。

蒸発は真空で行なわれるのが普通であるが常圧操作では建設費が少ない利点がある²³⁾。

③ 成長型蒸発晶析装置

セッコウ法、亜硫酸法硫酸プロセスにおいては約 40 wt % の硫酸溶液を生成し、これを蒸発濃縮して結晶をえる。

成長型反応晶析装置の場合と同様に蒸発式でもほとんど Krystal-Oslo 型が採用されており、Power-Gas や、Struther-Wells などのプラントメーカーによって広く建設されている^{4,6,38)}。

濃縮方式には単缶、多重効用缶など色々の組合せがあるが、1 缶当りの製造能力は大凡硫酸 25~150t/D 程度である。

硫酸 140t/D に対応する結晶缶は $4.4\text{ m}\phi\times 4.0\text{ m h}$ で循環流量 $2,100\text{ m}^3/\text{hr}$ である。結晶流動床全量を 18t とすれば、見かけの結晶平均滞留時間は約 3.1hr であり、えられた結晶の粒径は 0.1 m/m 以上 89% である。

動的過飽和度、上昇液速度、見かけの平均滞留時間などを適切に制御すれば粒径 $1\sim 2\text{ m/m}$ の揃った結晶をえることは容易である^{4,6,21)}。

なお接液部の材質は SUS-32 または 33 が適当でスクレーリングを防ぐため表面の仕上げに注意する必要がある。

④ 不純物および過飽和度による晶癖の変化

硫酸の結晶は米粒状または角状のものが商品として好まれるが、晶析条件および不純物の存在によってその晶癖は著しい変化を示す⁹⁾。

母液の pH が低くなると薄くて長い平板状の結晶が生成し破片になり易い。また原料硫酸のもち込む Fe, Al, AS などの 3 価イオンが多くなると、結晶の成長が妨げられるので微小結晶となりまた色相も悪くなる。

種々の不純物の悪影響を防ぐために各種のインヒビターが見いだされており、 Fe^{3+} に対しては蔞酸などが有効である。

また Cr^{3+} が母液中に数 10~250 p.p.m. 程度存在すると生成する結晶は微細な針状となるが、遊離硫酸 0.3~0.9% が存在し、 Cr^{3+} 20~40 p.p.m. の範囲ではプリズム状で強固な結晶がえられる²²⁾。

以上のごとく晶析操作を行っている母液中に不純物が蓄積すると晶癖の変化や成長障害を引起すので、母液の一部を晶析系から抜出して NH_3 で中和し、水酸化物をろ過除去してから系内に戻す母液精製法が採られている¹⁷⁾。

また一般に種々の結晶面における成長速度は、同一過飽和度においても異るといわれ、過飽和度の上昇に伴って晶癖の変化は著しい³³⁾。

3.2 硝安の晶析

硝安はヨーロッパや米国において多量に生産消費されている一般的な肥料であり、水に対する溶解度が極めて大きく、融点が 170°C と低いために結晶製品とするよりは溶融状態から噴射造粒して粒状製品とする方法²⁹⁾や、冷却ベルトによるフレーク状とする方法および回転円筒造粒法などが採られている。

結晶製品をえる場合の代表的晶析装置は真空蒸発式 Krystal-Oslo 型晶析器であり、Saeman によってこの装置に関する工学的解析が試みられた。これらの研究は晶析に関し定量的取扱いが急速に発展した事の契機として意義深いものである^{24,27,28)}。Saeman らはパイロットプラントを用い、分級流動床の形成を意図したが、生産量および結晶品質が目標に対して不充分であった。そこで種々の改良を加えた結果、分級流動床をむしろ混合流動床に近づける方がよい結果を示すことを見いだした。

この装置において結晶缶には 36t の結晶を含む 87 m^3 の流動床があり、循環流量は $2270\text{ m}^3/\text{hr}$ で結晶生産量は 3.8 t/hr である。従って見かけの平均結晶滞留時間は 9.5hr である。

また Saeman らは工業装置においては核発生の管理が難しいので、その除去装置を考案しそれらの設計基準などを説明している。

3.3 燐安の晶析

燐酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$ は高度化成肥料の基礎原料として生産量が急増している。

製造方法としては噴霧乾燥器型反応器による乾式法と燐酸にアンモニアを吸収させて結晶をえる湿式法がある。

後者においても燐安単独で市販されることが少なく粉碎して他の肥料と混合して回転円筒造粒器によって粒状化されることが多いため、従来晶析についてあまり注目されなかったらしい。

燐安（特に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）の晶析に関する報告の代表的なものは T・V・A の Getsinger ら^{7,10)}が成長型反応晶析装置について発表したものである。

図4にそのフローシートを示す。

能力は約 60t/D で結晶缶は直径 5.0m、高さ 6.1m で容積 91m^3 である。装置の液 pH は 6.5 に制御されていて、液循環量は $1600\text{m}^3/\text{hr}$ 、見かけの結晶平均滞留時間は約 10hr でえられる結晶は 0.83m/m 以上 51.6%， $0.83 \sim 0.50\text{m/m}$ 33.2%， 0.5m/m 以下 15.2% であった。

3・4 塩安の晶析

我国においてはソーダ生産の原料を海外からの高価な輸入塩に全部依存しているために、塩の利用効率向上について種々検討され最近 Schreib 法の原理に基づく重曹と塩安の併産法が実施されている。

現在塩安の生産量は約 62 万 t/Y であり、結晶法によって直径 $1 \sim 2\text{m/m}$ の粒状塩安が製造されている^{15,34)}。

塩安併産法では重曹分離母液の中にある NH_4Cl を結晶として取出すのであるが、その方法として①濃縮冷却法、②塩析冷却法の2つがある。前者には操業管理及び装置用材質に問題があるため、後者が採用されている。

本法においては母液に適当量のアンモニアを

吸収させて冷却し NH_4Cl を析出させ、さらに固形の NaCl を添加して NH_4Cl を析出させる。この NH_4Cl を分離した液は従来の炭酸化塔に送り CO_2 を吹込んで重曹を析出させるのである。

塩安の結晶成長速度は燐安などに比べて小さいので晶析器の設計と操作にはかなり工夫を要するといわれる。

東洋曹達においては、この技術を開発するために、まず実験室的規模の研究によって塩類の溶解度を調べ、限界過飽和度と $5 \sim 20^\circ\text{C}$ における結晶成長速度恒数を求めた。さらに直径 1m、全高 6.5m の結晶槽 2 基を中心とする能力 1t/D のパイロット・プラントを設置、その運転データ及び半工業化試験装置の運転実績を基礎にして昭和 34 年に $3,600\text{t/hr}$ の工業装置の建設を行い同年 12 月より運転に入り工業化に成功した。同社の装置はさらに拡張を重ね現在 18 万 t/Y の能力を有している。

図4 成長型燐安反応晶析装置

図5 塩安晶析装置

結晶装置は冷却結晶槽と塩析結晶槽が直列に並んで一列となり粒径 $1 \sim 3\text{m/m}$ の結晶製造能力 40t/D といわれる。

両結晶槽の概要を図5に示す。

3・5 尿素の晶析

尿素は現代の窒素肥料として極めて代表的なものであり、その生産量は著しく増大している。しかし肥料としての製品形状は硝石の場合と同様な理由でほとんど噴射造粒法により粒状化されている。

特殊な例として東洋高压法尿素プロセス第4法において真空蒸発式成長型晶析装置を用いて中間製品として結晶尿素を生成し、これを溶融して噴射造粒にかけている。

その他結晶製品を必要とする場合に真空冷却式成長型晶析装置や空気吹込冷却式晶析装置が用いられることもある^{7,23)}。

図6 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶外観

図7 日産式磷酸製造プロセス

3.6 リン酸におけるセッコウの晶析

肥料に用いられるりん酸は大部分湿式法によって製造される。すなわちりん鉱石を硫酸または硫酸とりん酸との混酸で分解し、生成するセッコウをりん酸から分離する。

主な反応式を示すとつぎのようである。

りん酸の収率を上げ汚過操作を効率良く行うためにはセッコウの結晶を揃った大粒に晶析させることが必要であり 1927 年頃から今日にかけて各種プロセスが工業化されている^{12, 15, 16, 25)}。

① Dihydrate 法: 硫酸カルシウムが $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で当初から析出してくるよう、酸濃度や反応温度を規正する方法 (Dorco 法, Prayon 法など)。

② Hemihydrate 法: 硫酸カルシウムが $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の形で当初から析出し、これを汙別する方法 (Nordengren 法など)。

③ Hemihydrate-Dihydrate 法: りん鉱石をまず Ca-

$\text{SO}_4 \cdot 2/1\text{H}_2\text{O}$ の生成する反応条件で分解し、ついでこれを 2 水塩に水和再結晶する方法 (日産法, NKK 法, 三菱法など)。

④ Anhydrite 法: 高い温度と高い酸濃度で CaSO_4 を形成させるよう分解反応を行う方法 (いまだ実用性あるプロセスは開発されていない)。

原料りん鉱石は産地によって性質が異り、混在する不純物によって生成するセッコウの晶癖と成長速度は複雑な影響を受ける。

図 6 に $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の晶癖を示す。

上述の各種プロセスにおいては温度・酸濃度及び生成スラリー循環条件などが異なるために生成するセッコウ結晶の形、大きさに違いを生ずるが代表径 20~200 μ くらいであり、えられるりん酸濃度は P_2O_5 として約 30% である。

Hemihydrate-Dihydrate 法の一例を図 7 に示す。

りん酸はその用途によって P_2O_5 濃度 40~55% に濃縮されるが、最近高濃度りん酸を直接生成するプロセスの開発やプロセスを単純化する試みがなされている^{8, 26, 30, 37)}。またプラント規模は従来 P_2O_5 50~100t/D であったものが 200~500t/D に大型化さ

れつつある。

3.7 リン鉱石の硝酸分解法

アンモニア製造プラントの大型化に伴って硝酸プラントの大型化、合理化が進みそのコストが低下したことで、硝酸態窒素を含む高度化成肥料の需要が伸びて来たことを背景にして、りん鉱石の硝酸による分解、およびこれに基づくりん硝安系高度化成肥料製造プロセスの開発が最近極めて活発となっている。

りん酸生成反応はつぎのように示される。

ここで問題となるのは硝酸カルシウムを晶析除去すること、およびび化成肥料中に残すとしても、吸湿性を改善するために他の形態に変化させる必要があることである^{2, 3, 15)}。

① 硝酸カルシウムの晶析分離方式

ノルウェーの Odda 法, オランダの FAS 法がこれで、りん鉱石分解スラリーを $-15 \sim -20^\circ\text{C}$ に冷却して $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を晶析分離する方法である。

これは1930年代より欧州で工業化され、結晶を分離したあとの母液はアンモニアで中和されりん酸系高度化成肥料となる。

② 硝酸カルシウムの炭酸化方式

硝酸カルシウムを NH_3 と CO_2 を用いて CaCO_3 と NH_4NO_3 に変え析出した CaCO_3 を系外へ除去する方法で、ノルウェーの Norsk E. A. 社によって工業化されている³²⁾。

③ 硝酸カルシウムの石膏化方式

りん鉱石を分解中のカルシウムを除去するために、硫酸を加えて石膏に変えるかまたはさらに NH_3 と CO_2 を加えて炭酸カルシウムとする方法がオランダの DSM 社、アメリカの TVA・Chemico 社などによって開発されている。最近注目されている TVA の硫酸循環法を図8に示す^{3,9,32)}。いずれにしても晶析装置および操作法について詳細は明らかでない。

むすび

近來巨大量の肥料が晶析操作によって生産されており、商品価値及び取扱いの面から大きく揃った結晶をえることがますます厳しく要求されている。しかしながら

図8 リン鉱石の硝酸分解法（硫酸循環法）

原料などから混入する各種不純物による成長速度、晶癖の変化は複雑であり、その対策は充分であるとはいえない。

また装置内における結晶流動状態、過飽和溶解度の変化などの解析に基づく大型化への手法も確立されているとはいえない。

今後の積極的な研究と解析によって、どの肥料についても、所望の粒径分布と晶癖、純度の結晶がえられ稼働率の高い装置設計法と操作法が完成されることを望みたい。

文 献

- 1) 安藤淳平：化学肥料の研究，日新出版（1965）
- 2) 安藤淳平：硫酸技術，21，6，12（1968）
- 3) 安藤淳平：硫酸技術，22，1，21（1969）
- 4) Bamforth, A.W.: *Ind. Chemist*, Feb., 81（1948）
- 5) Bamforth, A.W.: 硫酸技術，13，3，12（1960）
- 6) Bamforth, A.W.: *Chemical & Process Eng.*, 81（1965）
- 7) Bamforth, A.W.: *Industrial Crystallization* Leonard Hill（1965）
- 8) Buckley, H.E.: "Crystal Growth", John Wiley & Sons（1951）
- 9) Ellwood, P.: *Chem. Eng.*, 75, Feb. 26（1968）
- 10) Getsinger, J.G.: *Agricultural & Food Chem.*, 5, 433（1957）
- 11) Hans, W.: Die BASF, 3, 12（1962）
- 12) 原田義文，細田実：化学工場，11，3，42（1967）
- 13) 肥料協会：肥料年鑑（1968）
- 14) Hook, V.A.: "Crystallization Theory and Practice", Rhein Hold（1961）
- 15) 堀省一郎，岡部恭二郎：無機工業化学，金原出版（1966）
- 16) 堀省一郎，村上恵一：りん酸，誠文堂（1965）
- 17) 星野胤夫：化学経済，12，9，896（1965）
- 18) 今村正義，迫村寿男，若狭秀一：ケミカルエンジニアリング，3⁷（1963）
- 19) Imamura, M.: *Ind. Eng. Chem.*, 54, 2, 35（1962）
- 20) 金井一造：化学工業，16，1，48（1965）
- 21) 小久保良：化学工学，28，138（1964）
- 22) 小久保良：化学工学，28，386（1964）
- 23) 村岡博文：化学工場，7，12，15（1963）
- 24) Miller, P.: *Chem. Eng. Progr.*, 43, 667（1947）
- 25) 宮本光也：別冊化学工業，12，8，80（1968）
- 26) Robinson, N.: *Chem. Eng. Progr.*, 63, 10, 47（1967）
- 27) Saeman, W.C.: *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1912（1952）
- 28) Saeman, W.C.: *A. I. Ch. E. J.*, 2, 107（1956）
- 29) Shearon, W.H.: *Ind. Eng. Chem.*, 45, 3, 496（1953）
- 30) Sheldrick, M.G.: *Chem. Eng.*, 73, Dec. 19, 82（1966）
- 31) 忍田貞夫：ケミカルエンジニアリング，3，32（1964）
- 32) Strelzoff, S.: *Chem. Eng.*, 75, July, 15（1968）
- 33) Svanoe, H.: *Chem. Eng. Progr.*, 55, 47（1959）
- 34) 植村四郎，吉沢四郎：アルカリ，59，日刊工業（1959）
- 35) 宇野昌平：化学肥料，49，共立（1961）
- 36) Vincent, S.: *Chemistry & Technology of Fertilizers*（1960）
- 37) Wilde, W.D.: *Chem. Eng. Progr.*, 58, 4, 92（1962）
- 38) 八幡屋正：化学機械技術，第10集，47（1958）