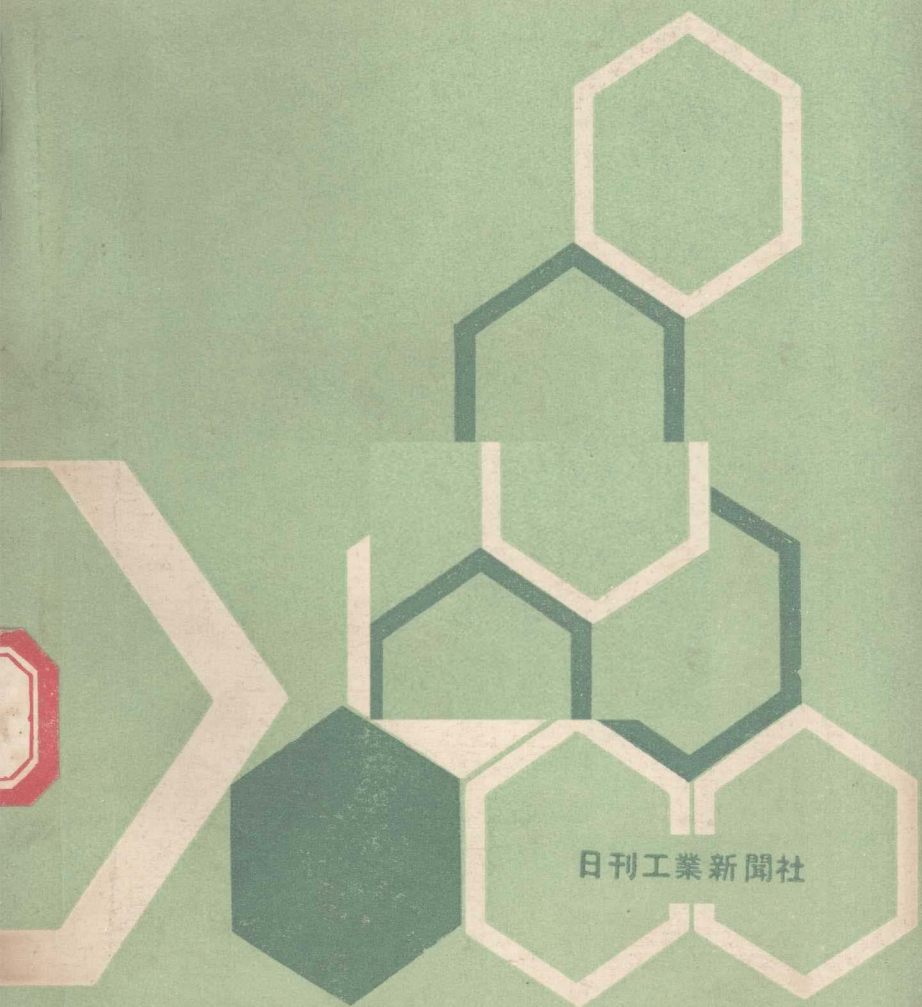


工業化學全書 49

化學肥料



日刊工業新聞社

化 学 肥 料

早稻田大学 宇 野 昌 平 著
日本大学 永 井 彰 一 郎

日刊工業新聞社

序

この狭隘な島国に 9350 万人の稠密な人口を支える、主食米麦をせまい耕地から多量収穫するため、世界にほとんど類例のない多施肥多収穫の集約農業を営なむためには莫大な化学肥料の製造が必要不可欠な問題点である。したがって終敗戦後何を措いても逸早く化学肥料、わけても水稻米作に最も大切な硫安、過リン酸石灰などの主要化学肥料の製造が真先に急速に復興し、そのため最近 5~6 年前まででは本邦化学工業の過半は無機化学工業の生産金額であり、その中のまた過半が硫安、過リン酸石灰、石灰窒素などの化学肥料工業とそれに要する硫酸製造などの重化学工業が最も目ざましく第一に復興、拡大発展を見た。したがって硫酸の製造高が今日アメリカに次ぐ世界第二位、合成硫安の製造もこれに類して、硫安換算の空中窒素固定額が年約 580~600 万トン（窒素で年約 110~115 万トンで全世界の窒素固定量の約 11%¹⁾）を占めるに到り、硫安の約 40~45% は輸出により莫大な外貨を獲得するまでに顕著な発達を遂げた。

肥料 3 要素の中の窒素質化学肥料は高圧ガス技術、液化技術などの発達により普通の天空窒素資源により顕著な発展による大化学工業となったのに対し、リン酸質肥料とカリ質肥料とはリン鉱とカリ塩とを全部輸入に仰ぎ多大の外貨を投じ、過リン酸石灰、

熔成リン肥などのリン酸質肥料の製造と、塩化カリ、硫酸カリなどのカリ塩をアメリカ、ヨーロッパのドイツ、フランス、スペイン、ベルギーなどより最近急速に増加した大量を輸入して、その大部分をカリ質肥料として使用し、米麦、蔬菜、果実などの増産に不可欠とされている。

最近、硫酸、塩化カリ、石灰窒素、尿素などの窒素肥料、過リン酸石灰、熔成リン肥、焼成リン肥などのリン酸質肥料、塩化カリ、硫酸カリなどのカリ質肥料をそれぞれ単独に別々に施肥する方法、すなわち単味肥料施用することの繁雑、肥料輸送の問題、各作物に応じた窒素、リン酸、カリの2または3種を適当な割合に含む複合肥料の重要性が著しく増大し、その結果配合または混合方法による単味肥料の複合肥料がまず増加してきたが、 $N_2-P_2O_5-K_2O$ （または N-P-K）の含量はおおむね 20~25% くらい（尿素、焼成リン肥を用いると約 30% くらい）のものができ、その配合に際し、アンモニア、尿素などの一部の化学反応により所謂化成化による化成肥料が次第に増大し N-P-K が 25~30% 位までの低度複合肥料がまず発達してきて、ほぼ年約 60~80 万トンから 100 万トンに達しようとしてきた。

しかし最近更に進んでリン鉱石と硫酸（または硝酸と硫酸の混酸、リン酸と硫酸の混酸など）との作用でリン酸液（硝酸または硫酸を混じたもの）を主体としこれにアンモニアなどを化合させて硫リン安、リン硝安を主体とし、これにカリ塩を配合し、あ

るいは塩安、尿素などや焼成リン肥を用いなどして N-P-K 3 要素が30%以上、40%以上、50%に到る高濃度に含有する硫加リン安、塩加リン安、その他種々の高度複合肥料の製出が急速に発展して、その製産額は年約 50~60 万トンから 80~90 万トンとなり、低度および高度の全複合肥料（配合、化成の全体をまとめて複合肥料と総称されてきた）の年産は約 130~150 万トンを越え、まさに 180~200 万トンにはやがて到達しよう。

この N-P-K の第一種肥料要素について CaO 、 MgO 、 SiO_2 の3種もまた近年 MgO 欠乏、 SiO_2 欠乏土壤などから第二種肥料要素すなわち副要素ではあるが重要視されてきて N-P-K に MgO を含む高度複合肥料も産出されるようになってきた。

更に第三種肥料要素として Fe_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 MnO 、 B_2O_3 、 MoO_3 の6種が特に B_2O_3 、 MoO_3 はその量が少ないので微量元素として考えられ、これら6種を合計約 24~25% 適量に含んだ熔融ガラス質を微粉碎して FTE (Fritted Trace Elements) がアメリカなどで注目され、日本でも B_2O_3 や MoO_3 、 MnO などを少量含む高度複合肥料の製出も出現しかけてきた。

本書はこれら化学肥料全体について、その概念の収得上何らかの御役に立てば幸甚の至りである。

昭和 36 年 6 月

永井 彰一郎

目 次

はしがき

I. 窒素質肥料

[宇野昌平]

1. アンモニア合成	1
1.1 原料ガスの製造	2
1.1.1 水電解法	3
1.1.2 水性ガスの製造	6
1.1.3 石炭の完全ガス化	9
1.1.4 天然ガスの分解	15
1.1.5 重油あるいは原油のガス化	20
1.1.6 他工業の副生ガスの利用	22
1.2 原料ガスの精製	23
1.2.1 硫黄化合物の除去	24
1.2.2 一酸化炭素の転化	28
1.2.3 炭酸ガスの除去	30
1.2.4 一酸化炭素の除去	31
1.2.5 メタンの除去	33
1.3 窒素の製造	34
1.4 アンモニア合成法	36

1.4.1	アンモニア合成反応	36
1.4.2	アンモニア合成の諸方式	40
2.	アンモニウム 塩肥料	48
2.1	硫酸アンモニウム (硫安)	48
2.1.1	副生硫安	48
2.1.2	合成硫安	49
2.1.3	石膏法硫安	52
2.1.4	亜硫酸法硫安	53
2.1.5	他工業との連繫による硫安の製造	53
2.2	塩化アンモニウム (塩安)	55
2.3	リン酸アンモニウム (リン安)	58
2.3.1	湿式リン酸製造法	59
2.3.2	乾式リン酸製造法	60
2.3.3	リン酸アンモニウムの製造	61
2.4	アンモニアの直接施肥	63
3.	尿素肥料	65
3.1	尿素の合成反応	66
3.2	合成法	67
3.3	尿素系肥料	75
4.	硝酸塩肥料	80
4.1	硝酸アンモニウム (硝安)	80

4.2	硝酸カルシウム (硝酸石灰).....	83
4.3	硝酸ナトリウム (チリ硝石).....	84
4.4	リン硝安	86
4.5	その他.....	87
4.5.1	硫硝酸アンモニウム.....	87
4.5.2	硝安石灰.....	87
4.5.3	カリアンモン硝石.....	88
4.5.4	Nitrophorka	88
4.5.5	Nitrogen Solution.....	89
5.	石灰窒素	90
6.	泥炭のアンモニア添加.....	93

II. リン酸質およびカリ肥料 [永井彰一郎]

1.	リン酸質肥料の概要	95
2.	原 料.....	98
2.1	骨 類	101
2.2	トーマススラグ	103
2.3	リン鉱石	106
2.3.1	グアノ.....	108
2.3.2	魚 粉.....	109
2.3.3	糞化石.....	110

2-3-4 リン鉱石	110
3. 乾式製造方法	115
3-1 熔成リン肥	123
3-2 焼成リン肥	128
4. 湿式製造方法	132
4-1 過リン酸石灰	139
4-1-1 リン鉱石の不純物と硫酸量	138
4-1-2 過リン酸石灰の製造操作	140
4-1-3 連続式方法	143
4-2 リン酸と重過リン酸石灰	146
4-3 各種リン酸塩類	154
4-4 重過リン酸石灰	157
4-5 リン酸質複合肥料	160
4-5-1 混合肥料または配合肥料	160
4-5-2 複合肥料または化成肥料	166
5. カリ質肥料の概要	184
6. 副要素および微量要素肥料	196

I. 窒素質肥料

1. アンモニアの合成

1913 年ドイツで Haber-Bosh アンモニア合成法が工業的規模で操業されてから、それまでアンモニアは石炭乾溜工業で副生されるものが唯一の給源であり、南米チリー国から輸入されたいわゆるチリー硝石が窒素肥料界を支配し、また唯一の硝酸原料ともなっていた事情を急速に変革し、窒素肥料界は硫酸の時代に移行し、硝酸はアンモニアの酸化によって製造されるようになった。時あたかも第一次大戦の刺激もあって各国とも競ってアンモニア合成法の研究に努力が払われ、今日まで約 50 年間に Haber-Bosh 法を基本として多くの改変法が出現した。すなわち Casale 法(イタリア)、Fauser 法(イタリア)、Claude 法(フランス)、Uhde 法(ドイツ、Mott Cenis 法とも呼ばれる)、N.E.C. 法(アメリカ、Nitrogen Engineering Corp.)、I. C. I. 法(イギリス、Imperial Chemical Industry)、東京工業試験所法(日本)、A.N.C. 法(アメリカ、Atomospheric Nitrogen Corp.)、T.V.A. 法(アメリカ、Tennessee Valley Authority)などがこれである。

わが国では大正 13 年(1924 年)に日本窒素肥料(株)が Casale 法を輸入したのを始めとして、その後多くの工場が建設され上記の諸法をそれぞれ採用したため、わが国には方式の種類がきわめて多く、ほとんどすべてのものがある。そのうち昭和 6 年(1931 年)から昭和電工(株)川崎工場で実施している東京工業試験所法は、旧臨時窒素研究所の研究に基づいて、全部国産装置技術によって完成したものである。

これらの工場で採用されている方式も、後述のように Claude 法と Casale 法は圧力が特に高く、Uhde 法は特殊な触媒を用い圧力も低いので他の方式と明らかに区別できるが、その他の方式では使用触媒、圧力、温度など皆類似している上に、特許の期限も切れ、また第二次大戦中にわが国で各会社の技術交流を行ったこともあったので、現在では内容的にますます似たものとなっている。

わが国のアンモニア生産量は戦前は世界第2位であったが、戦後激減し昭和 25 年に至って漸やく戦前の最高 38 万tをしのぐまでに復旧し、その後ますます増産され近年は年産約 110 万tに達して世界第3位にある。

表 1.1 アンモニア生産の推移 (単位 1,000t, N)

年度 \ 国名	日 本	アメリカ	西 独	フランス	イギリス	イタリー	ベルギー
1956/57	78)	2,059	895	429	334	366	232
1957/58	88	2,150	1,060	489	350	425	260
1958/59	1,016	2,365	1,180	563	370	540	325

アンモニアの用途はその大半が窒素肥料の製造で、わが国では昭和 33 年アンモニア生産量の約 85% を肥料に消費し、残りが誘導品や液安として工業用、食品加工、冷凍用に用いられている。

1.1 原料ガスの製造

NH_3 合成工業では原料ガスすなわち水素-窒素 3:1 容積比混合ガスの生産費が製品原価の 50~70% にも達するといわれる。窒素は水素製造のために空気を石炭あるいはコークスの燃焼に使うときに自然に導入される場合と、空気の液化分溜によって窒素を製造する場合とがあるが、後の場合でも動力費程度で僅少に過ぎず、原料ガスの製造費の大部分は水素にか

かり、これをいかに安く造るかが重要なことになる。その方法は工場の立地条件、技術上の特質およびその時代の経済的因子によって決定される。

たとえばわが国では水素ガスの製造は水性ガス法、水電解法を主とし、これに僅かのコークス炉ガス法を採用していた時代(第二次世界大戦前後)があったが、電力事情の変化、天然ガス分解の技術的進歩、石炭-石油の価格比の変化、石油化学工業の発達、石油ガス化技術の進歩など数々の素因が重って今日のように天然ガス、重油、製鉄所あるいは石油化学工場の余剰ガスなど流体原料からの水素製造が主になるような情勢へと変遷した。これは前述のように NH_3 合成工業にとって原料ガスの問題が最も重要であるところから、 NH_3 合成工業の合理化はすなわち水素製造の合理化といえるので各社とも水素製造原価の引下げに主力を注いでいる結果である。

NH_3 合成工業の原料ガス特に水素の製造方法は次の数種に分類される。

(1) 水 電 解 法

(2) コークスあるいは石炭をガス化して得られる水性ガスまたはこれと類似の $\text{CO} + \text{H}_2$ 混合ガスから得る方法

(3) 天然ガスまたは重油などの炭化水素を分解して得られる $\text{CO} + \text{H}_2$ 混合ガスから得る方法

(4) 製鉄所におけるコークス炉ガスを中心とする余剰ガスから得る方法

このほか食塩電解その他に水素を副生する工場もあるが、これら工場の規模が NH_3 合成工場の規模に比べて遙かに小さく NH_3 合成原料の対象としてはほとんど考慮されない。

1-1-1 水 電 解 法

アルカリの稀薄溶液を電解して陽極から酸素、陰極から水素を発生させ

表 1-2 わが国のガス調別アセチレン製造能力推移 (単位 硫安換算 $10^3 t/年$)

昭 和 年 次	24	25	26	27	28	29
水 電 解 法 (1)	531.9 (32)	616.1 (33)	736.4 (32)	758.3 (29)	763.0 (26)	767.2 (25)
固 体 原 料 法						
コークス法 (2)	573.7	620.7	803.8	999.2	1,109.9	1,189.4
ウイソクラ (3)	284.2	329.6	404.7	499.1	571.3	608.2
その他石炭 (4)	170.0	193.7	235.0	260.0	300.0	300.0
小計 (2)~(4)	1,027.9 (63)	1,144.0 (62)	1,443.5 (63)	1,758.3 (66)	1,981.2 (68)	2,097.6 (69)
流 体 原 料 法						
重油法 (5)	—	—	—	—	—	—
天然ガス法 (6)	—	—	—	—	—	—
石油化学廃ガス法 (7)	—	—	—	—	—	—
コークス炉ガス法 (8)	85.0	103.5	110.5	135.5	147.3	156.6
その他 (9)						6.7
小計 (5)~(9)	85.0 (5)	103.5 (5)	110.5 (5)	135.5 (5)	147.3 (5)	163.3 (6)
ガス法合計 (2)~(9)	1,112.9 (68)	1,247.5 (67)	1,554.0 (68)	1,893.8 (71)	2,128.5 (74)	2,260.9 (75)
総 計 (1)~(9)	1,644.8(100)	1,863.6(100)	2,290.4(100)	2,652.1(100)	2,891.5(100)	3,028.1(100)
28 年に対する比率	57	65	80	92	100	105

表 1-2 の 続 き

昭和年次		30	31	32	33	34	35 (見込)
水電解法 (1)		770.2 (25)	818.2 (23)	828.4 (19)	727.7 (16)	830.4 (13)	606.9 (11)
ガ ス 法	固 体 原 料 法						
	コークス法 (2)	1,258.3	1,385.4	1,468.1	1,552.0	1,394.5	929.3
	ウイソアラ (3)	618.2	565.9	540.8	575.8	572.0	555.4
	その他石炭 (4)	300.0	460.4	545.0	499.0	502.2	294.2
	小計 (2)~(4)	2,176.5 (70)	2,411.7 (67)	2,553.9 (60)	2,626.8 (57)	2,468.0 (46)	1,778.9 (32)
ガ ス 法	流 体 原 料 法						
	重油法 (5)	—	116.2	325.3	342.0	644.6	1,366.6
	天然ガス法 (6)	—	—	173.8	254.1	724.8	857.8
	石油化学法 (7)	—	—	—	113.2	254.6	283.5
	コークス炉 (8)	156.6	254.0	380.1	500.8	555.5	555.5
	その他 (9)	6.7	9.3	21.4	10.4	59.0	77.8
	小計 (5)~(9)	163.3 (5)	375.9 (10)	900.6 (21)	1,220.5 (27)	2,238.5 (41)	3,141.2 (57)
ガス法合計 (2)~(9)		2,339.8 (75)	2,787.6 (77)	3,454.5 (81)	3,847.3 (84)	4,707.2 (88)	4,920.1 (89)
総 計 (1)~(9)		3,110.0 (100)	3,605.8 (100)	4,282.9 (100)	4,575.0 (100)	5,387.6 (100)	5,527.0 (100)
28 年に対する比率		108	125	148	158	186	191

る。



普通 15~20% の苛性ソーダ溶液を鉄製の角槽に満たし、陰極に鉄板、陽極にニッケル鍍金した鉄板を用い、石綿布隔膜で陰陽両極室に分ち、温度を 60~70°C に保ち、槽電圧 2.0~2.3 volt を与えて電解する。電流効率 はほとんど 100% に近いが、電力効率は 50~60% である。結局、1,000 m³ の水素を得るために 4,800~5,500 kWh の電力を要し、これを NH₃ に換 算すると NH₃ 1t 当り約 10,000 kWh になる。

電解中の補給水の中に不純物があると、これが電解槽中に蓄積して種々 な障害になるので、イオン交換樹脂によって精製した純水を補給する。

得られる酸素は 99.0~99.5%，水素は 99.5~99.8% の純度のもので、 水素中に微量混入している酸素は Cu, Ni その他を用いて接触的に水に 変えて除く程度の精製だけで、そのまま後述の空氣の液化分溜によって得 た窒素と 3:1 に混合して NH₃ 合成用ガスとする。

わが国の NH₃ 合成工場では水電解の設備をかなり持っていたが、前述 のように他の水素製造法との比率の上では著しく減じ、自家発電設備を持 つとか、深夜の余剰電力を利用できる特殊な工場で漸やく操業する程度で、 しかも後述の各種ガス法を主とし電解法の方が補助的な立場になっ ている。

1.1.2 水性ガスの製造

赤熱したコークスに水蒸気を通した場合に得られる CO と H₂ の混合ガスを水性ガス (Water gas) という。この場合、次の二つの反応が起っ ている。



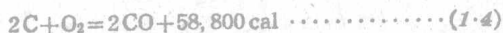
両者とも吸熱反応であり、反応が進むにつれて反応系の温度が下ることになる。比較的高温の場合 (1,000°C 以上) には反応 (1・1) が主として進み、比較的低温 (800°C 程度) では反応 (1・2) が主となる。このことは表 1・3 に示した炭素—水蒸気反応の測定例で明らかである。

表 1・3. 各温度における炭素と水蒸気の反応

温 度 (°C)	水蒸気分解率 (%)	ガ ス 組 成 (%)		
		CO ₂	CO	H ₂
838	41.0	22.9	15.1	61.9
954	70.2	6.8	39.3	53.5
1010	94.0	1.5	49.7	48.8
1125	99.4	0.5	48.5	50.9

すなわち反応温度が高いほど水性ガスの品質がよく (CO₂ が少い)、またガスの収量も多い。実際には 1,000~1,100°C で操業される。

この反応が吸熱反応であるから温度が低下してくるので水蒸気を吹き込んで水性ガスをつくるこの操作 (run または make) をある程度で打切り次に空気を吹き込んで反応 (1・3) または (1・4) の発熱反応によってコークス層の温度を上げ (この操作を blow という)、そこで再び run の操作に移る



そして水性ガス製造法において反応 (1・3) によって blow を行うのを炭酸ガス法、また反応 (1・4) によるのを一酸化炭素法といわれている。

NH₃ 合成原料の水性ガスとしては H₂+CO の多いものが望ましいので (CO も後述の転化反応で同量の H₂ とする) 前述の水性ガス発生操作 (run) では、なるべく高温で操作して反応 (1・4) が行われるようにし、blow

の操作では発熱量の多い反応(1.3)が採られる。水性ガスは blow と run を一つのサイクルとし、これを繰返えて製造するわけであるが一つのサイクルにおける所要時間は blow 0.5~1 分, run 5~6 分である。両ガスの組成例を表 1.4 に示した。NH₃ 合成原料ガスとしては H₂:N₂ が 3:1 のものが要で、転化反応で CO 1 モルから H₂ 1 モルができるので、転化反応前で (H₂+CO) が N₂ の 3 倍強になるように両ガスを混合する。表 1.4 の中の混合ガスはほぼ blow ガス 1 に対して run ガス 5 の割合に混合したことになる。ガスの発生量はコークスの品位にもよるが普通にはコークス 1t から原料ガス 1,500~1,800m³ できる。

表 1.4 水性ガスの組成例

	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
ブローガス	16.5%	0.4%	5.9%	1.8%	0.2%	75.2%
ランガス	6.2	0.2	36.9	48.3	0.2	8.2
混合ガス	10.1	0.2	27.7	40.9	0.2	20.9

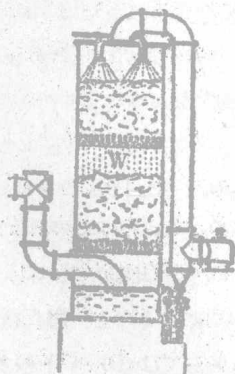


図 1.1. 水性ガス発生炉

以上のように水性ガスの製造は間歇的に行われるので、バルブの開閉が