焼成苦土リン肥の研究

(昭和33年10月15日受理)

安藤 淳平・松野 清一*

最近ソ連、ポーランドなどでリン鉱石に硫酸苦土を加えて900~1000°Cに焼成して苦土含有リン肥が製造されているという情報があり、注目されている。著者らはこの方法ではリン酸分を高度に可溶性にすることは困難であって、リン鉱石にその中の過剰石灰分および酸化鉄、アルミナと等モル程度（普通、過リン酸石灰をつくる場合の1/3程度）の硫酸を加えることにより、硫酸苦土の使用量を1/2~1/3に減らしても好結果が得られ、TP 23~28%、可溶性率95%以上、フッ素0.1~0.2%、MgO 7~12%のリン肥が得られることを明らかにした。

また著者の一人安藤が既に報告したリン酸三石灰-リン酸三苦土系の基礎研究にもとづいてこれらの場合の焼成反応の機構、生成物の鉱物組成を明らかにし、リン酸三苦土、β-リン酸三石灰とともに、既に安藤が発見して性質と生成条件を明らかにした新化合物リン酸三苦土三石灰 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ が生成することを確認した。

前 　　　　　き

焼成リン肥として世界で工業化に成功しているものにはドイツのレナミアリン肥と最近わが国で成功した焼成リン肥があり、米国の焼成脱フッリン酸三石灰は、当初予期したほどの成果は収め得ず、その他の数多くの試みはいずれも失敗に終わっている。

一方、最近の情報によるとソ連、ポーランドなどでリン鉱石に硫酸苦土を加え、900~1000°Cに焼成する苦土リン肥が製造の段階にあり、国際的に注目されている。その際の反応方程式は次のとおりであると報告されている。

しかしながらリン鉱石の主成分は一般に考えられていたようなリン酸三石灰 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ではなくて、アパタイト $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ であり、その上一般のリン鉱石はすべて多少の炭酸石灰を含有している。したがってリン鉱石に硫酸苦土を加えて焼成する場合に、これらの P_2O_5 1 mol に対して3 mol 以上に含まれている石灰分（過剰石灰分）も硫酸苦土と作用するので、硫酸苦土は上記反応式に示されるリン酸分に対する理論量よりもかなり過剰に加える必要があると思う。また炭酸石灰との反応の結果は当然遊離の MgO を生成すると考える。

著者らは既報の焼成リン肥に関する研究の結果²⁻⁵⁾ から、これらの過剰石灰分と等モル程度の硫酸を加えればアパタイトの分解を促進して結果が甚だよくなるものと推定した。わが国の現在の焼成リン肥は既報のように脱フッ分解を促進するためリン酸を使用しているが、焼成温度が1000°C程度であれば硫酸の使用が有利であると考え。また硫酸苦土添加によって生成する $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ は可溶性であるが、著者の一人安藤が発見し、その性質と生成条件を明らかにした化合物リン酸三苦土三石灰 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ ^{6,7)} も $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ に劣らぬ高い可溶性を示すから、上記のように硫酸を用いる場合には硫酸苦土の使用量は $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ をつくる理

論量の半分程度でも可溶性の高いリン肥が得られるであろうと予測した。

わが国は硫酸苦土資源に乏しいので硫酸苦土を使用するのは諸外国の場合ほど有利ではないが、著者の明らかにした $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 系の状態図^{6,7)} に基づいてこれらの場合の反応機構および生成物の鉱物組成と可溶性を解明することを主眼として研究を行った。

供試試料および可溶性率測定法

使用したマカテアリン鉱石、フロリダリン鉱石および越生蛇紋岩の化学成分を表1に示す。この他に試薬の硫酸苦土、硫酸、硫酸カリ、硫酸ソーダを用いた。

表1 供試試料の化学成分

試 料	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	F
マカテアリン鉱石	9.19	0.99	2.82	—	51.30	—	35.48	2.80
フロリダリン鉱石	4.26	4.10	1.25	—	51.54	—	35.78	3.70
越 生 蛇 紋 岩	13.52	38.39	1.80	7.98	1.29	38.15	—	—

可溶性率の測定法はおもにわが国現公定法（試料1g、2% クエン酸150cc、60分振動）により、焼成物の粒度は100 mesh 篩全通、200 mesh 篩60% 通過程度として測定した。一部（図7の場合その他）は国際法（100cc、30分振動法）により、粒度は100 mesh 全通および180 mesh 全通の場合について比較検討した。断り書のない限りはいずれもわが国公定法によるものである。

実 　　　　　験

I. 硫酸苦土を加えて焼成した場合

マカテアリン鉱石および硫酸苦土配合物を電気炉、またはガス炉（水蒸気16%程度を含む気流中）で焼成した。まずリン鉱石100部に硫酸苦土75~130部

図1 電気炉1000°C焼成の場合（空气中）
C/Tは可溶性率、Fはフッ素をあらわす

* 中央大学工学部：東京都文京区元町。

- 1) 化学工業（中華人民共和国、化学工業部編）2号、1~15（1957）、（磷酸肥料協会編、磷酸肥料海外文献総覧、1957年度第1号による）。
- 2) 永井、安藤、酒巻、安井、工化 56、741（1953）。
- 3) 永井、安藤、酒巻、工化 56、922（1953）。
- 4) 永井、安藤、工化 57、707（1954）。
- 5) 安藤、工化 60、542（1957）。
- 6) 安藤、工化 61、310（1958）。
- 7) J. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan 31, 45（1958）。

を加え、60 mesh または 180 mesh 全通に粉碎したものをニッケルルツボにて電気炉で空気中で 1000°C に 40 分間焼成し、ク溶率およびフッ素を測定した結果を図 1 に示した。

硫酸苦土 90 部は $Mg_3(PO_4)_2$ をつくる理論量に相当し、 $MgSO_4$ 110 部がリン鉱石中の全 Ca と $CaSO_4$ をつくる理論量に相当する。しかしこのように多量の硫酸苦土を加えて焼成してもフッ素はほとんど揮発しておらず、ク溶率は 65% 内外に止まっている。110 部加えて焼成した試料の X 線図を図 2 の A-1 に示す。主要鉱物は $CaSO_4$ (Gy) と $Mg_3(PO_4)_2$ (M_3P) で、若干の MgO が生成しており、アパタイト (未分解のリン鉱石) は案外に少ないが、これ以外に未知の化合物 (An) がかなり出来ている。この未知の化合物 An は不溶性である。A-1 試料を 2% クエン酸に溶

解するとまず M_3P が溶解し、ついで $CaSO_4$ もかなり溶解し MgO も溶解する (MgO は 1100°C 程度に焼成すると結晶性が向上し難溶性となる)。クエン酸量を多くして長時間溶解した残留物を図 2 (A-1 残留物) に示す。この残留物は未知の化合物 (An) にアパタイトが少量混入したもので、分析の結果によればフッ素を 7.8% 含み、またかなりのリン酸を含んでいる。A-1 試料のフッ素がほとんど減少していないのにアパタイトが少なく、またアパタイトが少ないにもかかわらずク溶率が 65% 程度に止まっているのはこの An の生成による。An の正体については今後研究を行う予定である。

A-1 には新化合物 $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ はほとんど認められないが、65 分間焼成した場合 (図 2 B-2) にははっきり現われている。

硫酸苦土添加量を減らすと未分解のアパタイトが多く残り、ク溶率はいっそう低くなる。硫酸苦土を過剰に加えてもク溶率は増加しない。硫酸苦土 120 部を用いた場合 (図 2 E-1) は $CaSO_4$, M_3P 以外に新しい化合物 (GM) の回折ピークが現われる。この GM は $CaSO_4$ と $MgSO_4$ の複塩で、組成は $CaSO_4$, $MgSO_4$ 1 mol 対 1 mol よりもやや $MgSO_4$ が多い組成であることを認めた (図 2)。

すなわち、硫酸苦土を過剰に加えてもリン鉱石とあまりよく反応せず、セッコウと複塩をつくって残り易いことが認められた。この複塩はセッコウよりも速かにクエン酸に溶ける。また一般の焼成反応の中間段階 (800°C 程度) でも若干生成しており、徐々にリン鉱石と反応する。

硫酸苦土を過剰に加えた場合は前述の未知の化合物 (An) はあまり生成せず、不溶残留物はおもにアパタイトであった (図 2)。これらの場合に残留するアパタイトは原料リン鉱石の場合にくらべて面間隔 (d) が小さくなっており、少量の Mg が Ca と置換固溶していることが認められた。このアパタイト中へ Mg がかなり置換固溶して格子の縮小を起すことは、苦土含有アパタイトの合成によって確認したものであり、その性質などは溶成苦土リン肥の場合にも関係があるのでさらに検討中である。

上記のように、空気中での焼成では脱フツはほとんど起らない。焼成温度を 1100°C とすると、すでにかなり $MgSO_4$ の分解が起って MgO が多く生成する。いずれにしてもク溶率を 80% 以上にするのはかなり困難と思われる。

次に脱フツを促進するために水蒸気を含む気流中で焼成することとし、図 3 のような装置で焼成した。試料配合物は水を加えて造粒し、6~10 mesh/inch (2~3 mm) とし、磁製ボートで 5 g ずつを焼成した。燃焼は都市ガス 1 l/min, 空気 3.5 l/min でかなり過剰空気の多い気流中で焼成した。焼成の際に空気が不足して還元炎になると硫酸苦土の分解、 SO_2 の揮発が著しく起り、結果が甚だ不良となることが認められた。炎は試料には当たらないようにし、試料の温度は環状電気炉で白金熱電対で調節した。燃焼ガス中の水蒸気濃度は約 16% (wt) である。炉温 500°C の時に試料を入れ、30 分間で所定の温度 (900, 1000, または 1100°C など) に昇温し、その温度で 20 分間保ってから炉外に引出した。

図 2 各種試料の X 線図
Cu $K\alpha$, Ni filter

図 3 焼成装置

図4 都市ガス燃焼気流中の場合

て焼成温度を変えて実験した結果を図4に示す。前述の空気中での焼成の場合にくらべて水蒸気が作用するために幾分(20~40%程度)脱フツが起っているが、ク溶率は、あまり高くない。1100°Cではかなりク溶率が向上したが、この温度ですでに硫酸苦土の分解による硫酸分の揮発が起るので、これ以上温度を上げると結果はかえって不良となる。

II. 硫酸を添加して焼成した場合

リン鉱石に少量の硫酸を加えて焼成し、アパタイトを分解してβ-リン酸三石灰を生成させることを目標として実験した。β-リン酸三石灰が従来難溶と言われていたのは誤りであって、クエン酸によく溶けることは既に報告した⁸⁾。本報の場合はリン鉱石中の Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の影響があるので、溶解性は幾分低下する^{9,10)}はずであるが、1000°C程度の焼成ではあまり焼結が進まず結晶粒子が微細であるから、かなりよく2%クエン酸に溶けると考えられる。

リン鉱石 100 g 中の、 CaO/P_2O_5 モル比 3 より過剰に入っている石灰分と Al_2O_3 、 Fe_2O_3 との合計と等モルに相当する硫酸量はマカテアリン鉱石の場合 12 N- H_2SO_4 で約 40 cc であり、フロリダリン鉱石の場合もほぼ近い。また過リン酸石灰をつくる量はほぼ 12 N- H_2SO_4 125 cc である。マカテアリン鉱石 100 g に対し、12 N- H_2SO_4 を 45, 60, 75 cc の割合で加え、前項と同様に造粒し、

図5 硫酸添加焼成の場合

(以下の実験ではすべてリン鉱石は 120 mesh 全通とした)。

以下の実験では断り書のない限りこの方法を用いた。

マカテアリン鉱石 100 部、硫酸苦土 110 部を配合し 120 mesh 全通とした試料につい

硫酸添加によりリン鉱石の一部が分解してセッコウとリン酸一石灰を生成し、加熱によりリン酸一石灰はメタリン酸石灰に変わり、セッコウおよびリン鉱石に作用してピロリン酸塩となり、さらにβ-リン酸三石灰に変わって行く。脱フツは 600°C 程度までに多く起るが、硫酸分もこの温度までに揮発し易い。結局少量の硫酸では加熱しても十分なリン鉱石の分解は困難である。また硫酸を多量に用いる場合、700°C 程度でかなりのβ-ピロリン酸石灰を生成し、ク溶率は甚だ低く、1000°C 程度に焼成すればセッコウおよびアパタイトと作用してβ-リン酸三石灰に変わってク溶率が向上するが、若干のピロリン酸石灰が残る易く、高ク溶率のものは得難い。

III. 硫酸と硫酸苦土併用の場合

上述の理由により、マカテアリン鉱石 100 g に対し、12 N- H_2SO_4 45 cc、 $MgSO_4$ は P_2O_5 に対する理論量の 90 g を配合し、前項と同様に 800~1100°C に焼成した(図 6, S 記号の場合)。図 6 中の R 記号は、所定温度(800~1100°C)の炉内に直ちに投入して急激に加熱し、その温度で 30 分間保ったものである。

ク溶率は 1000°C で最高を示し、96~99% に達する。標準の加熱方式(S)による 1000°C 加熱物のX線図を図 2 N-4 に示す。セッコウ(Gy)および M_3P がほとんどであって、アパタイトは認められず、少量のβ-リン酸三石灰($\beta-C_3P$)および $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ の複塩(GM)を認める。この 1100°C 焼成物は図 2 N-5 であって、1100°C では硫酸苦土の分解が起るために MgO が多くなって M_3P が減少し、Gy も減少し、 $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ ($C_3M_3P_2$) およびβ-リン酸三石灰($\beta-C_3P$)が多くなる。ク溶率が 1000°C の場合より幾分低下するのは、β- C_3P (Mg が置換固溶して格子が縮小している)の焼結が進むためである。これらの現象はすべて既報のリン酸三石灰-リン酸三苦土系の研究結果^{6,7)}から明瞭に理解出来る。

図6 焼成温度とフッ素量、ク溶率の関係

急激に加熱したR系統の場合には、フッ素がかなり多く残り、ク溶率が幾分低い傾向が認められる。これらの場合、フッ素が 0.4% 程度残っていてもほとんどアパタイト以外の形であって、ク溶率に悪影響が少ないのは注目すべきである。前述の未知の化合物(An)もこの場合は認められず、 CaF_2 、 MgF_2 なども認められない。

上記の実験で硫酸および硫酸苦土を併用すれば結果がはなはだよく、焼成温度は硫酸苦土の熱分解の起らない最高温度として、1000°C が最適であることがわかったので、次に焼成温度は 1000

8) 安藤, 工化 60, 535 (1957).

9) 安藤, 工化 60, 539 (1957).

10) J. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan 31, 34 (1958).

図7 硫酸12N 45ccを使用した場合の硫酸苦土添加量とフッ素量、ク溶率の関係

℃とし、硫酸苦土量および硫酸量を減らして実験を行った。

マカテアリン鉱石 100g に 12N-H₂SO₄ 45cc の割合で加え、硫酸苦土を減らした場合を図7に示す。図7中の -100 mesh 150 cc 記号は 100 mesh 全通の焼成試料をわが国の公定法 (150 cc 60 分法) で測ったク溶率であり、-180 mesh 100 cc, および、-100 mesh 100 cc はそれぞれの粒度に粉碎した焼成試料を国際法 (100 cc 30 分法) で測ったク溶率である。わが国の公定法によれば硫酸苦土使用量はリン鉱石 100 対 30 (Mg₃PO₄ をつくる量の 1/3) にまで減らしてもなお 95% 以上の高率を示す。

硫酸苦土 30 部を使用した場合の焼成物のX線図を図2 J-1 に示す。Gy と β-C₃P が主であって、少量の M₃P と C₃M₃P₂ が含まれている。また僅かのピロリン酸石灰 (C₂P) の残留が認められる。アパタイトはほとんど残っていない。この場合の β-C₃P は Mg の置換固溶のため溶解速度が遅くなっているが、結晶が発達していないためわが国公定法ではほとんど完全に溶解し、国際法ではかなりク溶率が下る。この国際法によるク溶率の低下は硫酸苦土使用量が 55 部以下になって β-C₃P が多くなるにつれて顕著になる。ただし微粉碎すればク溶率はかなり向上する。硫酸苦土 55 部使用の場合は十分長時間焼成すればリン酸塩はほとんど C₃M₃P₂ になるはずであるが、1000℃、20 分程度では M₃P と β-C₃P の両者が多く残っている。

硫酸および硫酸苦土量を変えて 1000℃ に焼成した結果の一部を表2に示す。硫酸苦土の代わりに蛇紋岩を使用した場合の例も示す。

表2 硫酸および硫酸苦土 (蛇紋岩) 量を変えた場合の実験結果 (1000℃ 20 分焼成)

配 合 割 合			焼成物の成分とク溶率(%)				
リン鉱石 (g)	12N-H ₂ SO ₄ (cc)	硫酸苦土 (g)	TP	CP	ク溶率	F	MgO
マカテア 100	45	55	24.6	24.2	98.4	0.16	12.5
〃	〃	30	27.8	26.7	96.0	0.18	7.7
〃	30	55	25.6	20.7	80.8	0.35	13.0
〃	〃	30	28.6	23.0	80.4	0.44	7.9
フロリダ 100	45	55	23.0	22.4	97.4	0.08	11.7
〃	〃	40	26.5	25.5	96.1	0.12	9.4
〃	〃	30	27.6	25.6	92.6	0.17	7.6
〃	30	55	24.5	19.1	78.0	0.21	12.8
〃	〃	30	27.4	20.2	73.4	0.59	7.7
マカテア 100	125	純紋岩 55	21.5	19.0	88.4	0.19	12.7
〃	90	〃 30	24.2	20.3	83.9	0.33	7.8

硫酸使用量を 30 cc に減らした場合はアパタイトの分解が悪くなってク溶率が低下する。しかしこの場合も焼成中に幾分硫酸分

の揮発が認められるので、混合および加熱方法の改良によってさらに好結果が得られると思う。フロリダリン鉱石の場合はマカテアリン鉱石の場合より幾分ク溶率が低い、その理由は明らかでない。シリカが多いため焼成中に Mg₂SiO₄ または MgSiO₃ を生成して苦土が消費される可能性があるが、X 線的には認められない。

蛇紋岩を用いた場合は硫酸を多く用いてまず蛇紋岩に硫酸を加え十分に分解して硫酸苦土を生成させ、これにリン鉱石をよく混合して焼成した。しかし硫酸苦土を用いた時よりも幾分アパタイトの分解が悪く、ク溶率が低い。また 1000℃ に焼成した時も 900℃ に焼成した時に比べてク溶率があまり増加しない。焼成中に SiO₂ の一部が MgO と再結合してホルステライトを形成することが認められ、これによって苦土が消費されることも一因であろう。この程度の結果では蛇紋過リン酸石灰をつくった方がよい。

なお、上述の実験結果は、苦土は 1100℃ の焼成の場合、および蛇紋岩を用いた場合を除いて、他はほとんどク溶性である。

考察と検討

硫酸苦土を用いる焼成方法の化学的意味を考えると、硫酸苦土は弱塩基と強酸の化合物であって、これと中位の塩基と中位の酸を主成分とするリン鉱石との間に複分解を起させることにある。これはちょうど強塩基 (Na₂O) と弱酸 (SiO₂) とを用いて反応させるレナニアリン肥 (この点わが国の焼成リン肥も類似点を持つ) の場合と逆の形である。したがって焼成苦土リン肥の場合に生成する Mg₃(PO₄)₂, Ca₃Mg₃(PO₄)₄ などはレナニアリン肥の主要鉱物である CaNaPO₄ およびわが国焼成リン肥の主要鉱物である α-レナニット固溶体⁹⁾ などより溶解速度が遅く、2% クエン酸にはよく溶けるが、中性クエン酸アンモンなどには溶解性が低い¹¹⁾。この点溶成苦土リン肥の溶解性と類似性を持つ。しかし焼成苦土リン肥は溶成苦土リン肥同様苦土が可溶性であって、このようなリン肥の肥効については十分試験を行う必要がある。

上述の反応原理から考えると、硫酸苦土の代わりに強塩基、強酸の化合物である硫酸カリ、硫酸ソーダまたは弱酸、弱塩基の化合物である蛇紋岩などをリン鉱石に加えて焼成しても、それだけではあまり反応が起らないことが推測されるが、実験の結果もそのとおりであった。溶成苦土リン肥の場合は高温に熔融、水冷してガラス化するもので、別の意味を持っている。

リン鉱石の脱フッ分解を促進するために、硫酸苦土とともに少量の硫酸を添加することは合理的であると考えられる。わが国で現在製造されている焼成リン肥は既報^{2~5)} と同様に過剰石灰分に対してリン酸を添加している。この場合硫酸を使用しても、焼成温度が 1300~1350℃ の高温であるため生成する CaSO₄ が分解し易く、あまり効果がないと思う。この際は非揮発性のリン酸を用いることが合理的である。本報の焼成苦土リン肥の場合にもリン酸の使用は効果があると思う。しかし焼成温度 1000℃ 程度で硫酸分があまり揮発しない条件下では硫酸の方が反応性が強く、また入手し易いと言う意味からも合理的であると考えられる。

本報の結果を要約すると、硫酸苦土だけ加えて焼成しても脱フッし難くク溶化が十分でなく、硫酸だけを加えて焼成しても揮発性のためによほど過剰に加えなければリン鉱石の分解が十分でな

く、また分解してもピロリン酸石灰が残る易くク溶率が十分高くなり難い。過剰石灰分と作用する程度の硫酸を加えておき、あとは非揮発性の硫酸苦土を使用して 800~1000°C でアパタイトと作用させて分解することが最も合理的であり、好結果が得られるゆえんであると考える。

本報のような硫酸苦土を使用する方法は硫酸苦土資源の乏しいわが国ではあまり有利でないかも知れないが、硫酸苦土の豊富な諸外国では十分工業化可能であると考えられる。また一般に脱フッ必要とする焼成リン肥は、実験室の小規模の試験にくらべて

工業的な規模で行う場合には多くの困難を伴うが²⁾、本法の場合は硫酸を使用しており、またフッ素が若干残ってもあまり悪影響がない点から考えて、この意味の困難は少ないであろう。燃焼気流中の水蒸気濃度の問題についてはさらに検討を要するが、石炭または重油の燃焼による 5~10% の燃焼ガス中の水蒸気だけで別に水蒸気を導入しなくてもかなりよい結果が得られるのではないかと思う。ただし、硫酸の混合不均一、または焼成不十分の場合にピロリン酸石灰が残ってク溶率が下り易く、この点が一つの問題になると思う。

合成した溶成苦土リン肥融液の徐冷析出結晶

(昭和 33 年 7 月 16 日 受理)

佐多 敏之・清浦 雷作*

リン鉱石の代表としてマカテアリン鉱石をとり、これに MgO/SiO_2 比を変えるためにデュナイトとケイ石とを配合した 9 試料について、急冷法により溶融点と析出初晶の種類、析出順位をしらべた。

P_2O_5 含量が 14, 18, 22% で、軟化点 1240~1270°C の組成範囲の配合物では、初晶はホルステライト、透輝石、クリストバライト、リン酸三石灰、アパタイトの 5 種で、また 2 次析出晶はリン酸三石灰と透輝石であり、この析出順序はこの系の最低融点部分に向うものと考えられる。これら試料の初晶温度と前に得た軟化点および溶融落下温度との関係から、溶成苦土リン肥の組成範囲は P_2O_5 含量が 20% 程度以上であることと融液の粘性との両者から決定され、初晶範囲でいえばホルステライトとリン酸三石灰との境界付近にあることが予想される。

ま え が き

溶成リン肥は工業的にはリン鉱石に蛇紋岩とケイ石とを配合して溶融し、その溶融物を水流で急冷してつくるが、それはリン鉱石中のフッ素アパタイトをガラス状態に固化させて肥効を発生させることを意味する。戦後おこった新しい工業であり初期にはリン鉱石と蛇紋岩、ケイ石の最適配合率をしらべるためにク溶率の測定が行われた。著者らはこれと別の観点から最適配合を決定しようとして、リン鉱石とデュナイト(橄欖岩)、ケイ石の配合系の軟化点、溶融落下温度の分布を測定し、それらの最低温度がほぼ MgO/SiO_2 モル比が 1 の近傍に連っていることを発表し、この線上で P_2O_5 含有率が約 20% に近いところのものが実際の溶成苦土リン肥の組成と一致することがわかった¹⁾。結局これは P_2O_5 含量が 20% における最低軟化温度および溶融温度を示す組成のものが、その温度以上での操業温度で十分溶融させて結晶核をなくし、後に急冷されてガラス質を生成させることによって肥料が製造されることを意味する。したがって操業温度を低めるためには配合物の溶融温度が低くなければならないのは当然で、溶成リン肥の最適組成は少なくとも溶融温度の最低点を連らねた線上の付近にあることは確かである。

本報告ではこのような最適配合の溶成リン肥の化学組成についてさらに考察するため、種々の組成の溶成リン肥融液が徐冷される場合の結晶析出経路を検討した結果を報告する。

実験方法と結果

マカテアリン鉱石にデュナイト、ケイ石を配合した物を、予め 1200°C に焼成し、これをじゅうぶん微粉砕してさらに白板上

表 1 配合原料の化学組成

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	P_2O_5	Ig. loss
マカテアリン鉱石	2.04	0.73	52.73	—	38.59	2.61	
デュナイト	12.25	1.48	33.37	3.27	48.76	—	3.27
ケイ石	1.84	1.58	93.41	0.86	0.36	—	—

表 2 急冷実験結果

試料番号	リン鉱石	デュナイト (wt%)	ケイ石	温度 (°C)	保持時間 (min)	急冷物中の存在鉱物
3	35	51	14	1414	20	ガラス
				1407	20	少量のホルステライト+ガラス
				1282	20	ホルステライト+ガラス
4	35	44	21	1290	20	ガラス
				1282	20	少量の透輝石とクリノエンスタタイト+ガラス
				1247	20	結晶のみ
5	35	37	28	1432	50	ガラス
				1407	20	クリストバライト+ガラス
				1282	40	クリストバライト+ガラス
13	46	42	12	1368	20	少量のホルステライト+ガラス
				1282	30	ホルステライト+ガラス
				1265	30	ホルステライト+透輝石+ガラス
14	46	36	18	1265	20	極少量の透輝石+ガラス
				1222	40	透輝石+少量のアパタイト+少量のガラス
15	46	30	24	1356	50	ガラス
				1347	60	クリストバライト+ガラス
				1282	30	クリストバライト+ガラス
23	56	34	10	1322	15	ガラス
				1307	15	少量のホルステライト+ガラス
				1282	20	ホルステライト+β-リン酸三石灰+ガラス
24	56	29	15	1292	30	ガラス
				1265	30	少量のβ-リン酸三石灰+ガラス
				1232	20	リン酸三石灰+透輝石+ガラス
25	56	24	20	1207	15	結晶のみ
				1315	25	ガラス
				1307	30	アパタイト+ガラス
33	80	12	8	1282	20	β-リン酸三石灰+アパタイト+ガラス
				1362	30	リン酸三石灰+ガラス
				1222	30	リン酸三石灰+透輝石+ガラス
				1198	30	リン酸三石灰+透輝石+少量のガラス

* 東京工業大学：東京都目黒区大岡山。

1) 清浦、佐多、工化 54, 756(1951) ; 56, 666, 668(1953),