ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の乾式ソーダ法およびソーダ石灰法による抽出†

(昭和 40 年 6 月 17 日 受理)

有 森 毅・片 岡 三 郎*

ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の完全化学分析を行ない、次いで単にカ焼してク溶性リン酸の生成率を検した。その結果は 5~10% 程度の含有量であるので、商品価値のある肥料とは考えられないことを知った。次に乾式ソーダ法による本試料の処理について、ソーダ灰の配合割合、パイ焼温度などを变化して好適処理条件を探索した。その結果この方法によれば、 Al_2O_3 、 P_2O_5 ともによく抽出され有望な方法の一つと考えられた。

さらにソーダ石灰法による処理について好適処理条件の探索を行なった。その結果この方法によると、 P_2O_5 分が抽出残分中のク溶性リン酸分と水溶性リン酸分とに分配される割合が、ソーダ灰と石灰の配合割合により、種々に変化するので、工業的操作がやや複雑になる欠点があると思われた。

1 緒 言

ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の鉱物組成と熱的性質については、本誌に既に報告した。本報ではこの試料の有効な利用を計る目的で、まず試料の化学分析と、乾式ソーダ法およびソーダ石灰法に関する抽出研究を行なった。

本鉱石のうち良質なものは Al_2O_3 、 P_2O_5 ともに約 30% であり、その鉱物成分は wardite および crandallite を含んでおり、世界にもあまり類例の少ないものである。ただ crandallite を主成分とするものが、南アフリカの Senegal に産することが報ぜられており、フランスの Compagnie Pechiney では、その鉱石を単にカ焼して、Phosphal という商品名(ク溶性リン酸 26%)で市販している由である。

著者らはまず単にカ焼するのみで、どの程度のク溶性リン酸が得られるかを確かめ、次いで鉱石中の Al_2O_3 と P_2O_5 とを同時に抽出する目的で乾式ソーダ法の実験、および Al_2O_3 のみを抽出し残分をク溶性リン酸とする目的でソーダ石灰法の実験を行なって見たものである。本報ではこれらの結果の概要について報告する。

2 試料の化学分析

2.1 試料の分析法

前報で述べたように試料の鉱物組成ははなはだ複雑で、リン灰石に適用されている分析法をそのまま採用できない。著者らは種々考究の結果、まず主な化学成分(Al_2O_3 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO)については、試料を白金ルツボ中で K_2CO_3 と Na_2CO_3 との同当量の融解剤で融解し、これを温水で溶かした後、残分を 1% Na_2CO_3 液で洗浄して行く系統的重量分析法を案出した²⁾。

分析法の詳細については省略するが、上記の操作で Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO および大部分の SiO_2 、少量の Al_2O_3 は沈殿中に分離され、 P_2O_5 および大部分の Al_2O_3 は口液の方に移行される。以後の操作は普通の重量分析法に従って行なった。次に上記の分析法で CaO 、 SrO の含量が定量されるので、これより SrO を分離定量するには、硝酸カルシウムと硝酸ストロンチウムのア

ルコール-エーテル混合物に対する溶解度の差を利用する分析法を応用して行なった。なおアルカリ分の定量には普通の炎光分析法によって Na_2O と K_2O の量を決定した。

次に、フッ素の定量は普通ガラスの分析などに用いられる方法によった。即ち試料を Na_2CO_3 、 K_2CO_3 の融解剤で融解した後、 H_2SO_4 (1:1) と混じり所定の蒸留装置に入れ、テトラクロルエタンを熱溶媒として 145°C に保持し、水蒸気を導入して H_2SiF_6 を蒸留する。この蒸留液を 0.01 N $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の標準液で、アリザリンレッドを指示薬として滴定してフッ素分を定量した。また Cr_2O_3 および V_2O_5 の定量は JIS M-8224 および M-8225 の分析法によって行なった。S の定量は試料を上記の融解剤で十分融解した後塩酸性として、10% BaCl_2 の温液を加えて BaSO_4 の沈殿を作って行なった。

2.2 試料の分析結果

上述した分析法に従って全試料の完全分析を行なった結果は、表 1 に示した。この試料の種別の内容は前報の通りである。

なおこの分析結果を確かめる目的とさらに微量元素の含有を知るために、島津製の中型石英分光分析装置によって分光分析を行なった。その結果は表 2 に示した。表 2 の成分の外に微量の元素として、Mn, Ga, Cd, Cu, Sn, B, Zn の存在が認められた。

表 1 試料の化学分析結果

試料の種別	J-1	J-2	J-3	J-4
水分	2.29	1.13	2.49	2.64
Ig. Loss	23.31	21.28	16.66	19.73
Al_2O_3	28.92	31.96	18.69	33.00
TiO_2	2.55	1.32	2.35	3.81
Fe_2O_3	7.59	4.75	33.97	13.49
P_2O_5	27.55	30.12	22.27	23.92
SrO	5.13	3.84	0.87	1.75
CaO	0.42	1.57	1.52	1.12
MgO	0.80	0.51	0.46	0.58
Cr_2O_3	0.06	0.00	0.08	0.07
V_2O_5	0.01	0.00	0.03	0.06
SiO_2	1.30	0.70	1.48	0.94
Na_2O	3.24	4.25	2.45	0.60
K_2O	0.04	0.06	0.02	0.02
F	0.16	0.27	0.07	0.08
SO_3	0.55	0.56	0.35	1.10
Total	101.63	101.19	101.27	100.27

注 水分は試料を 110°C で 1 hr 乾燥して測定した数字である。

表 2 試料の分光分析結果

試料	Si	Ti	Al	Fe	Ca	Mg	P	V	Na	K	As	Sr	Cr
J-1	+	+	卅	+	卅	+	卅	+	+	+	tr.	+	+
J-2	+	+	卅	+	+	+	卅	+	+	+	+	+	+
J-3	+	+	卅	卅	+	+	卅	+	+	+	+	+	+
J-4	+	+	卅	+	+	+	卅	+	+	+	tr.	+	+

注 卅: 多量, 卅: 中量, +: 少量

† 本報を「ブラジル産リン酸アルミニウム鉱の利用に関する研究(第2報)」とする。前報は有森, 吉田, 片岡, 工化 68, 1642 (1965)。

* Tsuyoshi ARIMORI, Saburo KATAOKA 京都工芸繊維大学工学部窯業教室: 京都市左京区松ヶ崎。

1) Jean Vincent, *Chimie et Industrie* 77, 614 (1957)。

2) 日本分析化学会第 11 年会(昭和 37 年 7 月)に発表。

2.3 試料の分析結果の考察

表1に明らかなように J-1, J-2 は Al_2O_3 , P_2O_5 とともに 30% 近くの含有量を有し、また特に SrO と Na_2O の含量が他の 2 種のものよりも多い。この点は前報に記したように、この試料は、wardite および crandallite (特に Ca^{2+} が Sr^{2+} と置換されたもの) が主成分であることと一致する。試料 J-3, J-4 は特に、 Fe_2O_3 含量が前二者に比して高く、従って Al_2O_3 , P_2O_5 はともに前二者よりも少ない値を示している。この点は前報に述べた鉱物組成の差異を裏書きするものである。一般に、試料 4 種ともに SiO_2 含量が極めて小さいことは、このブラジル産リン酸アルミニウム鉱の一つの特長と言える。

3 乾式ソーダ法の抽出実験および実験結果

3.1 試料の力焼によるク溶性リン酸の生成

試料の一定量を白金ボートにとり、エレマ式管状電気炉中で、 500°C , 700°C および $1,000^\circ\text{C}$ に 1 時間焼成し、後放冷して次の方法で、ク溶性リン酸の定量を行なった。

3.1.1 日本公定法 1g の試料を 2% クエン酸液 150 ml と共に、250 ml 容の Wagner 式振とうフラスコに入れ、36rpm の回転式カキマゼ器で常温で 60 分間処理し、後直ちに 250 ml の標線まで水を加えよくかきまぜて乾燥口紙でろ過した。

3.1.2 米国公定法 (中性クエン酸法)³⁾ 1g の試料を中性クエン酸アンモニウム液 100 ml と共に上記と同様 Wagner 式フラスコに入れ、回転式カキマゼ器にカバーをかけ内部の温度を 65°C に保ちながら 60 分間処理し、上記と同様 250 ml に正確に薄めて後乾燥口紙でろ過した。ここに用いた中性クエン酸アンモニウム液は次のようにして作った。

結晶性クエン酸 370 g を 1500 ml の水に溶解し、これに 28% NH_4OH 345 ml を加えて中和し、pH メーターでアンモニア水を用いて、 $\text{pH}=7.0$ に調整した。

3.1.3 クエン酸可溶性リン酸の比色定量⁴⁾ 上述の抽出液の一定量 (多くの場合 5 ml) を 250 ml メスフラスコにとり、これに発色試薬メタバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム混液 25 ml を加え、さらに 250 ml の標線まで水を加えてよくふりまぜ、後 30 分間放置し、光电比色計によって、測定波長 $420\text{ m}\mu$ で吸光度を測定し常法によりリン酸の定量を行なった。

なお発色試薬の調製は次のようにした。 NH_4VO_3 1.12 g を適当の水に溶かし、硝酸 150 ml を加える。この液に $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50 g を水に溶かして注加し、全液量を 1 l として 3~4 日放置し着色ビンに貯えた。

3.1.4 実験結果 実験結果は表 3 に一括して示した。表中の数字はク溶性リン酸の試料の全リン酸分に対する % で示したもので、() 内の数字は試料中のク溶性リン酸分の % を表示したものである。なお試料は実験に際しては生試料の実際秤量しておいたものである。

表 3 に明らかなように、一般に温度が上昇する程ク溶性リン酸は増大の傾向が見られる。しかし大体 700°C バイ焼のものが極大値を示している (J-1 のみ例外)。また米国公定法の方が日本公

表 3 試料の力焼によるク溶性リン酸の生成

試料	カ 焼 温 度			
	未力焼 (%)	500°C (%)	700°C (%)	1000°C (%)
(a) 日本公定法によるク溶性リン酸の生成率				
J-1	{ 1.64 (0.45)	{ 7.49 (2.19)	{ 17.49 (4.82)	{ 20.47 (5.64)
J-2	{ 0.83 (0.25)	{ 5.93 (1.79)	{ 15.40 (4.63)	{ 15.34 (4.62)
J-3	{ 1.50 (0.33)	{ 6.28 (1.40)	{ 11.16 (2.49)	{ 9.07 (2.02)
J-4	{ 1.71 (0.41)	{ 3.11 (0.74)	{ 4.67 (1.12)	{ 12.89 (3.08)
(b) 米国公定法によるク溶性リン酸の生成率				
J-1	{ 2.80 (0.76)	{ 26.25 (7.23)	{ 38.44 (10.59)	{ 39.92 (11.00)
J-2	{ 2.06 (0.62)	{ 20.83 (6.27)	{ 53.88 (16.22)	{ 18.28 (5.51)
J-3	{ 4.60 (1.03)	{ 40.94 (9.13)	{ 42.97 (9.58)	{ 18.28 (4.03)
J-4	{ 6.91 (1.65)	{ 45.72 (10.94)	{ 75.38 (18.03)	{ 12.10 (2.89)

定法の結果より大きい値を示している。

3.2 乾式ソーダ法による抽出実験

試料を炭酸ナトリウムと混合バイ焼し、鉱石中のアルミナおよびリン酸分を可溶性アルカリ塩として水で抽出してその抽出率を求め、さらにその残分についてはク溶性リン酸分を定量する一連の実験を行なった。

3.2.1 実験方法 まず試料約 5 g を正確に秤量し、それに下表に示すような種々の割合に炭酸ナトリウムを加えて、よくメノウ乳パチ中で混和し、白金ボートに移しエレマ式管状電気炉内で所定温度に 1 時間バイ焼した。バイ焼物は湯煎上で温水で抽出し、抽出液より Al_2O_3 は重量法で、 P_2O_5 は比色法で定量してそれらの抽出率を求めた。なお抽出残分のク溶性リン酸は日本公定法によって求めた。

試料と炭酸ナトリウムとの混合割合は次表に示したように 3 種類にした。

炭酸ナトリウムの混合割合

モル比の種別	I	II	III
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.2	1.2	1.2
$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	2	3	4

上表のモル比は試料の Al_2O_3 含量および P_2O_5 含量に対するものである。このように $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) は 1.2 に一定と

表 4 炭酸ナトリウム混合割合とバイ焼温度との抽出率および影響

バイ焼温度 (°C)	Al_2O_3 の抽出率 (%)	P_2O_5 の抽出率*1 (%)	抽出残分中**2 のク溶性 P_2O_5 (%)	全有効利用**3 の P_2O_5 (%)
(1) 混合割合 (I) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)=1.2, $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比)=2 の場合				
700	66.3	83.3	11.2	94.5
900	72.7	86.6	11.3	97.9
1000	71.0	88.3	11.3	99.6
1100	66.2	88.3	11.3	99.6
1200	87.9	83.7	11.5	95.2
(2) 混合割合 (II) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)=1.2, $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比)=3 の場合				
900	93.0	87.4	10.4	97.8
1000	98.3	86.4	11.8	98.2
1100	93.1	89.5	10.0	99.5
1200	96.5	88.5	11.0	99.5
(3) 混合割合 (III) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)=1.2, $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (モル比)=4 の場合				
900	96.6	89.0	10.1	99.1
1000	97.0	88.4	10.4	98.8
1100	98.7	89.0	9.6	98.6
1200	98.0	89.0	9.7	98.7

注 *3 の全有効利用の P_2O_5 (%) は *1 の値と *2 の値とを合計したものである。

3) Wm. H. Waggaman, "Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers" (1952), p. 608~612.

4) 燐酸肥料協会技術専門委員会, "肥料中のりん 酸の比色定量法", 昭和 34 年.

して、 P_2O_5 に対するモル比を変化して行なった。なおパイ焼温度としては 700, 900, 1000, 1100, 1200°C を選んだ。またこの実験にはまず試料として、工業的に有望と思われる J-2 を選んだ。

3・2・2 実験結果 上記の炭酸ナトリウム混合割合とパイ焼温度との抽出率に及ぼす影響については、表 4 に示した通りである。

表 4 の結果からパイ焼条件は 1000°C, 1 時間で十分と考えられたので、全試料について上記の 3 種の炭酸ナトリウム混合割合でパイ焼と抽出の実験を行なった。その結果は表 5 に示した通りである。

表 5 各試料について炭酸ナトリウム混合割合と抽出率との関係
(パイ焼温度 1000°C, 1 hr)

試料 の種 別	炭酸ナトリウム混合割合			Al_2O_3 の抽出 率 (%)	P_2O_5 の抽出 率 (%)	抽出残 分中の P_2O_5 の溶 性 (%)	全有効 利用の P_2O_5 (%)
	$Na_2O/$ Al_2O_3 (モル比)	$Na_2O/$ P_2O_5 (モル比)	添加 Na_2CO_3 (試料に対 する wt%)				
J-1	1.2	2.0	69.1	32.9	87.7	8.7	96.4
	"	3.0	97.2	97.0	90.0	5.8	95.8
	"	4.0	117.2	98.2	90.7	5.8	96.5
J-2	"	2.0	85.4	71.0	88.3	11.3	99.6
	"	3.0	106.1	98.3	86.4	11.8	98.2
	"	4.0	132.7	97.0	88.4	10.4	98.8
J-3	"	2.0	55.0	65.9	92.7	6.3	99.0
	"	3.0	72.2	97.6	91.7	3.1	94.8
	"	4.0	92.4	98.5	93.6	2.2	95.8
J-4	"	2.0	78.1	62.7	92.4	6.3	98.7
	"	3.0	95.3	93.5	92.0	3.4	95.4
	"	4.0	113.9	99.6	95.0	2.9	97.9

4 ソーダ石灰法による抽出実験および実験結果

原料に相当量の Na_2CO_3 および $CaCO_3$ を混合してパイ焼しアルミナ分は $NaAlO_2$ に、 P_2O_5 分は $CaNaPO_4(2CaO \cdot Na_2O \cdot P_2O_5)$ 、レナリット) とする目的でパイ焼実験ならびに抽出実験を行なった。すなわち抽出液には $NaAlO_2$ を溶解させ、 $CaNaPO_4$ は抽出残分に残し可溶性リン酸として利用することを企てたものである。

4・1 Na_2CO_3 と $CaCO_3$ の混合割合、パイ焼温度と抽出率その他の関係

4・1・1 実験方法 まず、前項の実験と同様に J-2 を用い、 Na_2CO_3 と $CaCO_3$ の配合比を次表の 3 種として、600~1200°C におおの 1 時間パイ焼しそのパイ焼物を湯煎上で温水で 1 時間抽出し、抽出液の分析および抽出残分の可溶性リン酸の定量は前項の実験と同様に行なった。

Na_2CO_3 と $CaCO_3$ の混合割合			
混合割合の種別	I	II	III
Na_2O/Al_2O_3 (モル比)	1.5	1.5	1.5
Na_2O/P_2O_5 (")	1.0	1.5	1.5
CaO/P_2O_5 (")	2.0	1.0	2.0
CaO/SiO_2 (")	2.0	2.0	2.0

上表のモル比は試料の Al_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 含量に対するものである。

4・1・2 実験結果 以上の実験結果は表 6 に示した通りである。この表に明らかなように、アルミナの抽出率はどの配合割合にかかわらず、温度が上昇する程増大している。ただし大体 1000°C 位の所で極大を示している。 P_2O_5 の抽出率はソーダ配合割合の少ない I の場合が、他の配合割合に比し少ない値を示している。反対に残分の可溶性 P_2O_5 は温度の上昇に伴って増大を示している。特に 1200°C の場合が最高の値 71.5% を示している。

表 6 Na_2CO_3 と $CaCO_3$ の混合割合、パイ焼温度と抽出率その他の関係

パイ焼 温 度 (°C)	Al_2O_3 の抽出 率 (%)	P_2O_5 の抽出 率 (%)	抽出残分 中の 可溶性 P_2O_5 (%)	全有効 利用の P_2O_5 (%)
(1) 混合割合 (I) Na_2CO_3 72.3%, $CaCO_3$ 44.7% (試料に対する wt%)				
600	28.8	21.2	13.3	34.5
700	40.0	13.9	22.8	36.7
800	65.0	17.3	33.9	51.2
900	83.7	22.3	43.8	66.1
1000	94.0	27.5	58.8	86.3
1100	92.2	25.3	62.9	88.2
1200	93.8	23.4	71.5	94.9
(2) 混合割合 (II) Na_2CO_3 83.5%, $CaCO_3$ 23.5% (試料に対する wt%)				
600	28.0	27.7	18.3	46.0
700	62.4	37.8	21.2	59.0
800	77.9	47.4	34.8	82.2
900	92.4	42.7	55.4	98.1
1000	93.1	55.7	43.4	99.1
1100	91.2	56.9	42.4	99.3
1200	91.8	50.1	49.3	99.4
(3) 混合割合 (III) Na_2CO_3 83.5%, $CaCO_3$ 44.7% (試料に対する wt%)				
600	21.1	19.7	12.2	31.9
700	61.2	19.5	30.4	49.9
800	94.7	36.1	37.9	74.0
900	93.5	40.0	34.3	74.3
1,000	94.2	43.2	40.5	83.7
1,100	92.1	39.7	50.4	90.1
1,200	94.5	33.1	59.9	93.0

4・2 各試料について Na_2CO_3 と $CaCO_3$ の混合割合と抽出率その他の関係

4・2・1 実験方法 前項の実験で試料 J-2 については 1000°C でアルミナ抽出率が極大の値を示したので、パイ焼条件を 1000°C, 1 時間として、各試料について混合割合の抽出率その他の関係について、前項と同様な実験を行なった。

4・2・2 実験結果 上記の実験結果は表 7 に示した通りである。

表 7 各試料の Na_2CO_3 と $CaCO_3$ の混合割合と抽出率その他の関係

試料 番号	混合 割合 の種 別	Na_2CO_3 混合 量 (試料に 対する wt%)	$CaCO_3$ 混合 量 (試料に 対する wt%)	Al_2O_3 の抽出 率 (%)	P_2O_5 の抽出 率 (%)	抽出残 分中の 可溶性 P_2O_5 (%)	全有効 利用の P_2O_5 (%)
J-1	I	65.6	43.1	94.2	6.9	81.3	88.2
	II	75.9	23.7	93.3	50.4	49.1	99.5
	III	75.9	43.1	97.4	15.5	74.8	90.3
J-2	I	72.3	44.7	94.0	27.5	58.8	86.3
	II	83.5	23.5	93.1	55.7	43.4	99.1
	III	83.5	44.7	94.2	43.2	40.5	83.7
J-3	I	45.7	36.3	98.3	14.2	73.2	87.4
	II	54.0	20.6	98.2	50.3	45.4	95.7
	III	54.0	36.3	99.7	29.6	57.9	87.5
J-4	I	69.3	36.8	97.3	23.4	66.7	90.1
	II	78.2	20.0	98.6	51.8	41.3	93.1
	III	78.2	36.8	97.1	37.5	53.2	90.7

4・3 水蒸気存在におけるパイ焼と抽出率との関係

4・3・1 実験方法 水蒸気存在におけるパイ焼の抽出率に及ぼす影響を検するため次の実験を行なった。 Na_2CO_3 と $CaCO_3$ との混合割合は II の種別として、パイ焼温度は 1000°C を選び、管状電気炉の入口から水蒸気を定速度で送入して 1 時間加熱した。処理後パイ焼物の抽出および抽出液、抽出残分の分析その他は前項の実験と同様に行なった。

4・3・2 実験結果 実験結果は表 8 に示した通りである。この表に明らかなように、水蒸気存在におけるパイ焼の場合の方が普通の空気中のパイ焼よりも、 Al_2O_3 , P_2O_5 の抽出率が上昇している。

5 実験結果の考察

5.1 試料の焼によるク溶性リン酸の生成についての実験結果について考察して見ると、日本公定法および米国公定法によりその数値は多少異なっているが、一般に700℃以上でク溶性リン酸分の増大が認められる。しかしその含有量は5~10%程度で、単に焼するのみでは商品価値のある肥料を得ることは不可能であることを知った。

5.2 乾式ソーダ法に関する一連の実験結果について考察して見ると次のようである。アルミナの抽出率はパイ焼温度の上昇するほど、また炭酸ナトリウム混合割合の増大するほど上昇することが認められたが、 P_2O_5 の抽出率はさほどの変化が認められなかった。恐らく鉱石中の P_2O_5 とソーダ灰との化合物は比較的低温度から行なわれるものと考えられる。しかし抽出率の数値は一般にアルミナの方が P_2O_5 よりも大で、多くの場合93~98%であるが、 P_2O_5 の方は89%位である。これは恐らく P_2O_5 の方は鉱石中のCaO分とソーダ灰との反応で、 $CaNaPO_4$ のような不溶性化合物を形成するためと想像される。

次に Al_2O_3 および P_2O_5 の抽出率のよいパイ焼条件は、大体1000℃付近で、ソーダ灰の配合量は Na_2O/Al_2O_3 (モル比)=1.2, Na_2O/P_2O_5 (モル比)=3~4と考えられる。以上のパイ焼条件で全試料について行なった表5の実験結果も、ソーダ灰配合量は上記のものが、 Al_2O_3 および P_2O_5 の抽出率が最大であることを示している。次に抽出残分中のク溶性リン酸は相当多く、この値と抽出された P_2O_5 の値とを合計すると、いずれの場合も95~99%に達している。従って抽出残分もク溶性リン酸肥料として利用できるならば、極めて有望な方法と考えられる。

5.3 ソーダ石灰法による実験結果について考察して見ると次のようである。試料J-2を用いソーダと石灰の混合割合を種々変えて行なった表6の結果から、アルミナの抽出率はどの混合割合

合でもパイ焼温度が上昇するほど増大を示している。しかし P_2O_5 の抽出率はソーダと石灰の混合割合に著しく影響されている。特に石灰の混合量の多い混合割合(I)では、 P_2O_5 は抽出残分中のク溶性リン酸となる量の方が、水溶性になる量よりも多い結果を示している。これは当初考えた $CaNaPO_4$ の生成が行なわれているものと考えられる。この傾向は全試料について行なった表7の結果からも明らかに認められている。

次に水蒸気存在におけるパイ焼の抽出率に及ぼす影響を検した表8の結果を見ると、 Al_2O_3 および P_2O_5 の抽出率はともに空気中のパイ焼の場合よりも上昇している。これは恐らく Na_2CO_3 の加熱分解で生ずる Na_2O が水蒸気存在でいくぶん $NaOH$ の形となり、反応性をよくしたものと想像される。

表 8 水蒸気存在におけるパイ焼の抽出率におよぼす影響

試料 番号	パイ焼 の雰囲気	混合 割合の種 別	Na_2CO_3 混合量 (試料に 対する wt%)	$CaCO_3$ 混合量 (試料に 対する wt%)	Al_2O_3 の抽出 率 (%)	P_2O_5 の抽出 率 (%)	抽出残 分中の ク溶性 P_2O_5 (%)	全有効 利用の P_2O_5 (%)
J-1	水蒸気	II	75.9	23.7	96.9	53.8	45.3	99.1
	空 気	"	75.9	23.7	93.3	50.4	49.1	99.5
J-2	水蒸気	"	83.5	23.5	98.7	59.4	39.9	99.3
	空 気	"	83.5	23.5	93.1	55.7	43.4	99.1
J-3	水蒸気	"	54.0	20.6	98.1	51.4	40.7	92.1
	空 気	"	54.0	20.6	98.2	50.3	45.4	95.7
J-4	水蒸気	"	78.2	20.0	98.9	60.9	29.4	90.3
	空 気	"	78.2	20.0	98.6	51.8	41.3	93.1

以上の実験結果から、ソーダ石灰法ではソーダと石灰の混合割合により、 P_2O_5 が抽出残分中のク溶性リン酸と水溶性リン酸分とに分配される結果、工業的操作がやや複雑になる欠点が考えられる。

終りに本研究の遂行について元本学学長中沢良夫博士の御鞭撻を頂いたことと、本鉱石の分析法について細かい注意を受けた元旭硝子株式会社研究所分析課長小西幸雄氏、本実験に協力された大塚憲治君に対し満腔の感謝の意を表する。

クロム、マンガン、銅イオンを添加した合成雲母結晶塊の顕微鏡観察

(昭和40年3月18日受理)

松下 徹・鈴木 国幹*

合成雲母結晶の成長を最も阻害する元素はCrで、次がMn, Cuの順であることはすでに報告した。ここでは、これらの元素を添加した合成雲母結晶塊を顕微鏡下で観察した結果につき報告する。顕微鏡下で観察すると、雲母以外の物質としてスピネルが最も析出しやすい。このスピネルはCrにより桃色に、Mn, Cuにより緑色に着色される。これらの元素の中で雲母結晶の成長を激しく阻害するCrは原料中にごく少量添加してもスピネルが非常に析出しやすく、雲母の成長をそれほど阻害しないMn, Cuなどを添加した場合にはスピネルがかなり析出しにくい。以上のことから、雲母の成長を阻害する物質は主としてスピネルではないかと考えられる。

1 緒 言

合成雲母原料中にクロム、マンガン、銅などの着色性元素を添加すると、これらの元素は一部雲母中に置換されて析出する雲母はかっ色に着色される。これらの元素を酸化物の形で添加した場合、雲母結晶の析出性に及ぼす添加元素の影響¹⁾、添加元素の雲

母結晶中への置換しやすさ²⁾、添加元素と結晶析出温度との関係³⁾などについてはすでに報告した。また、固化した合成雲母結晶塊をX線分析した結果、雲母以外に MgF_2 , $KMgF_3$ などのフッ化物が析出し、そのほかに、添加元素の化合物として $MgCr_2O_4$, Mn_3O_4 , Cu_2O , CuO などが検出されることも報告した¹⁾。顕微鏡

1) 松下, 深尾, 工化 63, 1713(1960); 松下, 鈴木, 工化 65, 501 (1962).

2) 松下, 工化 63, 1917 (1960).

3) 松下, 工化 63, 1921 (1960).

* Tōru MATSUSHITA, Kunimoto SUZUKI 東京芝浦電気株式会社中央研究所: 川崎市小向東芝町。