肥料用リン酸塩製造への浮選の利用*

杉 本 伊二郎**・吉 永 安 伸***
下 田 幹 夫****

Application of Flotation to Phosphate Fertilizer Product

Ijiro SUGIMOTO, Yasunobu YOSHINAGA
and Mikio SHIMODA

The separation of $(K, NH_4)Cl$ from $(K, NH_4)H_2PO_4$ which were obtained from $NH_4H_2PO_4$ - KCl double decomposition, was studied in the saturated solution by flotation.

The results indicated that lauryl amine acetate was suitable as a collector, then $(K, NH_4)Cl$ was collected with the froth and $(K, NH_4)H_2PO_4$ into the tailing. The presence of impurities causing from phosphate rock resulted a decrease of flotation efficiency. The combination of collectors was also studied to improve the above problem.

The flotation was superior in separating of $(K, NH_4)Cl$ from $(K, NH_4)H_2PO_4$ without discarding a mother liquid to a usual method using different solubility between them.

1. 緒 言

浮選技術は最近多くの産業分野に応用されつつあるが、可溶性塩類の分離に関しては KCl - $NaCl$ 分離を除いてまだその例が少ない。

筆者らはかねてから化学工業分野、特に可溶性塩類の製造工程に浮選技術のもつ特長をあてはめ、全体として効果的なプロセスを生み出せないものかと考えてきた。たまたま第一リン酸カリウムの製造法を究明する場面があったのを機会に、これに浮選技術を組み合わせることを検討したのでそのあらましを報告したい。

2. 第一リン酸カリウムの用途と製法

第一リン酸カリウムは醸造における酵母培養剤、医薬培養剤、合成清酒の味覚調整用等として用いられ、炭酸カリウムまたはカ性カリウム液とリン酸液とを反応濃縮したのち放冷結晶させ、脱液分離してつくられる。

最近この第一リン酸カリウムが肥料用としても検討されるようになった。リン酸およびカリは窒素と共に肥料の三要素であるがカリはほとんど塩化カリで供給されている。第一リン酸カリウムは塩素を含まないから液体肥

料、葉面散布肥料、固体肥料として、塩素をきらう作物や土壌および施肥法にあてはめようというものである。しかし従来のような第一リン酸カリウムの製法では、コストが高く肥料用としては使えないため、その改善を目的としたいろいろな製法が提案され出した¹⁻³⁾。それらはいずれも原料としてリン鉱石または不純物の多い湿式リン酸液と、塩化カリとを用いて反応を行ない、塩素は揮発させて塩酸として回収するものであるが、高温反応、装置腐食、残留塩素、工程の複雑さなど実用上の問題が多い。

筆者らは肥料用の第一リン酸アンモニウム（以下これを肥料用 MAP と記す）と工業用塩化カリとから、複分解反応によって安いコストで肥料用第一リン酸カリウムを得ようとした。

3. $NH_4H_2PO_4$ と KCl の複分解反応

反応槽に第一リン酸アンモニウムと塩化カリおよび水を加え、加熱反応させたのち冷却し、第一リン酸カリウムを晶析させ脱液分離して製品を得る。この反応式は簡単には(1)式で表わされる。

生成する KH_2PO_4 と NH_4Cl の水に対する溶解度は、第1図に示すように常温では NH_4Cl のほうが大きい。しかしこの程度の溶解度差では KH_2PO_4 の収率は低く、発生する排液が多くてその処理に多くのコストがかか

* 昭和52年11月8日本会第59回例会において発表

** ラサ工業株式会社 本社総合企画室

*** ラサ工業株式会社 技術研究部宮古研究所

**** ラサ工業株式会社化成品事業部

昭和52年3月14日受理

第1図 KH₂PO₄およびNH₄Clの水への溶解度

り、この方法の最大の欠点とされた。そこでこの複分解反応で KH₂PO₄ と NH₄Cl の両者を同時に晶析させ、KH₂PO₄ と NH₄Cl を浮選によって固体-固体分離し、多量の排水発生から逃れようとしたものである。

KH₂PO₄-NH₄Cl 飽和液中で NH₄H₂PO₄ と KCl の複分解を行えば、KH₂PO₄ と NH₄Cl が同時晶析してくることになるが、この反応の進行について考察しておく必要がある。

NH₄H₂PO₄-KCl 複分解反応は簡単に (1) 式のように表わしたが、実際には NH₄⁺ と K⁺ のイオン半径がそれぞれ 1.43 Å, 1.33 Å と近いために NH₄H₂PO₄ と KH₂PO₄ の間では両イオンは互に入れかわり、あらゆる組成にわたって固溶体を形成する。しかし NH₄Cl と KCl の間では両者共に等軸晶系であっても結晶構造が異なるため、限られた範囲内で固溶体を形成し、常温付近では KCl/NH₄Cl=70/30 (重量比) の割合で固溶体を形成するとされている⁴⁾。これらのことからこの複分解反応は(2)式のようなものと考えられる。

NH₄H₂PO₄/KCl モル比を変えた複分解反応試験を行ない、その生成晶析物を化学分析およびX線回折で調べた結果も(2)式で説明できるものであった。

この場合単純な形の第一リン酸カリウムは得られないことになるが、上記生成物の成分は AN*=7.7%, P₂O₅=

* AN はアンモニア態窒素を示す

58.8%, K₂O=14.3% となり、塩素を含まない NPK 肥料として考えられるので、(K, NH₄)H₂PO₄ と (K, NH₄)Cl の浮選分離を検討することにした。なおリン酸塩の K₂O 含有率を増加せしめるには、さらに KCl 水溶液を加え再結晶させることによってなし得ることも検討したが、このことは本題からはずれるのでその報告は省略したい。

4. 塩化物とリン酸塩の分離浮選

4-1. 浮選剤の検討

可溶性塩類の浮選は捕収剤としてアルキルアミン、アルキルスルホン酸および脂肪酸が挙げられている⁵⁻⁷⁾。

これらからラウリルアミンアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダおよびオレイン酸ソーダを取りあげ目的に合うものを探した。起泡剤としては MIBC を検討したが、MIBC を加えなくてもこれら捕収剤のみで十分起泡することが認められたので、以後は起泡剤を使用しなかった。

試薬一級の NH₄Cl と KH₂PO₄ を水に溶解して飽和液を作製、この飽和液 1 l に試薬の NH₄H₂PO₄ と KCl をモル比 1:1, 1:2, 1:3 でそれぞれ加え、80°C に加熱攪拌溶解し、複分解反応を行なった後溶液を常温まで冷却し、(K, NH₄)H₂PO₄ と (K, NH₄)Cl を晶析させた。第2図は晶析物の顕微鏡写真である。(K, NH₄)H₂PO₄ は六方晶系柱状結晶であり、(K, NH₄)Cl は等軸晶系正六面体結晶となるので顕微鏡下で容易に判別できる。

これら結晶混合物 60 g とその飽和液 250 ml でスラリーをつくり、容量 300 ml の MS 型浮選試験機を用いて、捕収剤の種類と浮選速度の関係を調べた。捕収剤はいずれも 5% 水溶液にして 1 ml を加え温度は常温とした。

第3図、第4図はその結果であるが、ラウリルアミンアセテートは (K, NH₄)Cl をフロスとしてよく分離回収できることがわかる。また捕収剤にラウリルアミンアセテートを用いて、浮選速度に及ぼす NH₄H₂PO₄:KCl

第2図 浮選フィードの顕微鏡写真

第3図 捕収剤と浮選速度

- 1 : ラウリルアミンアセテート
 2 : ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ
 3 : オレイン酸ソーダ

第4図 NH₄H₂PO₄/KCl モル比と浮選速度

- a : モル比 1.0
 b : 2.0
 c : 3.0

モル比の影響を調べてみたが顕著な変化は認められない。

アミン系捕収剤は KCl-NaCl 分離浮選にも用いられ KCl はフロスとして回収されるが、その捕収機構は K^+ と NH_4^+ のイオン半径の近似による置換とされている⁸⁾。しかし (K, NH_4)Cl-(K, NH_4) H_2PO_4 分離におけるラウリルアミンアセテートの選択捕収性はそれだけでは説明できないものである。

4-2. 塩化物浮選

第1表に示すような肥料用 MAP と工業用塩化カリを用い、モル比を 1 : 1 として水溶液中で複分解反応をくり返し (K, NH_4)Cl-(K, NH_4) H_2PO_4 飽和液をつくり、

この飽和液中でさらに複分解を行ない (K, NH_4)Cl および (K, NH_4) H_2PO_4 結晶混合物を得た。

この結晶混合物について 4-1 と同じ MS 型浮選試験機を用い、塩化物をフロスにリン酸塩をテールにとる浮選試験を行なった。

飽和液に対する結晶混合物の重量割合を変え、捕収剤としてラウリルアミンアセテートの 5% 水溶液を 1 ml 加え常温で 10 分間浮選した。浮選産物は真空戸過で固液分離し化学分析に供した。

第2表はその結果でスラリー濃度は 20% 前後が適当と思われるが、このテール産物を塩素の少ない肥料としてみるには脱塩素が不十分である。

第1表 肥料用 MAP と工業用 KCl の分析値 (%)

	H ₂ O	AN*	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cl	Fe	Al	SO ₄	F
肥料用 MAP	5.75	11.64	48.63	—	0.027	0.69	0.37	8.29	1.27
工業用 KCl	0.33	—	—	61.02	47.51	0.002	0.0003	—	—

* AN: アンモニア態窒素

第2表 脱塩化物浮選 (1)

スラリー濃度 (%)	産物	重量 (%)	分析値 (%)		分布率 (%)		分離効率* (%)
			Cl	P ₂ O ₅	Cl	P ₂ O ₅	
15	フロス	33.7	30.26	13.14	64.8	12.5	52.3
	テール	66.3	8.37	46.69	35.2	87.5	
	計	100.0	15.75	35.39	100.0	100.0	
20	フロス	46.4	26.03	18.59	76.8	24.9	51.9
	テール	53.6	6.80	48.45	23.2	75.1	
	計	100.0	15.72	34.60	100.0	100.0	
30	フロス	52.7	27.83	21.25	78.4	32.8	45.6
	テール	47.3	8.54	48.55	21.6	67.2	
	計	100.0	18.71	34.16	100.0	100.0	

* 分離効率 = フロスへの Cl 回収率 - フロスへの P₂O₅ 混入率 (%)

第3表 脱塩化物浮選 (2) スライムの影響

スライムの有無	産物	重量 (%)	分析値 (%)		分布率 (%)		分離効率 (%)
			Cl	P ₂ O ₅	Cl	P ₂ O ₅	
有	フロス	44.3	33.25	14.74	88.0	19.5	68.5
	テール	55.7	3.60	48.29	12.0	80.5	
	計	100.0	16.74	33.43	100.0	100.0	
無	フロス	46.4	26.03	18.59	76.8	24.9	51.9
	テール	53.6	6.80	48.45	23.2	75.1	
	計	100.0	15.72	34.60	100.0	100.0

第5図 浮選手順ダイアグラム

肥料用 MAP は第1表で示したように Fe, Al 等の不純物さらに有機物も含み, これらは水溶液中では黒褐色のスライム状物質となる。これが浮選成績を支配している重要な要素ではないかと考え, 脱塩浮選の前にスライム状物質を除去した場合の結果を調べた。

飽和液中で肥料用 MAP と工業用塩化カリの等モル複分解反応を80℃で行ない, その温度を保ったまま滷過を行ない, 滷液を放冷晶析させ晶析物の脱塩化物浮選を行った。浮選条件はスラリー濃度を20%としたほかは第2表の場合と同様である。

第3表にその結果を示したが, スライム状物質の除去が浮選成績に顕著な好影響を与えていることがわかる。

4-3. 連続浮選成績の推定

一般に浮選の実用場面では浮選セルを多数並べて, テ

ールのスカベンジングとフロスのクリーニングを行ない分離産物相互の迷い込みを防ぐ方法がとられる。1台の浮選試験機を用いてこうした連続浮選成績を推定する実験手段として, C.C.DELL の「分離解析」法⁹⁾を応用した。第5図はその手順を示すダイアグラムである。

肥料用 MAP と工業用塩化カリとから飽和液中で等モ

第6図 (K, NH_4)Cl-(K, NH_4) H_2PO_4 浮選分離曲線

第4表 浮選成績一分離解析結果

産 物	重 量 (%)	分 析 値 (%)	
		Cl	P_2O_5
F 1	29.0	44.88	5.16
F 2	7.7	34.11	18.43
F 3	5.9	17.92	37.03
F 4	1.1	14.31	38.91
F 5	1.7	2.17	53.82
T 1	4.2	2.82	52.01
T 2	8.3	2.60	52.98
T 3	42.1	2.38	52.61
計	100.0	18.25	35.17

ル複分解反応を行なった後、その温度でスライム状物質を浮選し、浮液を常温まで放冷晶析しこれを浮選対象とした。捕収剤はラウリルアミンアセテートの1%水溶液

を用い、第5図に示したように分割添加した。浮選機は京大式 FG 型浮選試験機を用い、第1段は容量 5 l の浮選セルを、第2段、第3段はそれぞれ容量 2 l のセルを用いた。浮選産物は遠心浮過機で固液分離し分析に供した。

第4表および第6図はその結果を示すもので、 P_2O_5 収率90%付近が最大の分離効率を示した。リン酸塩中の Cl は2%を切ることができなかった。しかしこの原因として、テール産物に付着している母液はほぼ10%あり、この母液の Cl 濃度は 200 g/l であるためテール中の Cl の大部分は付着母液によるものと考えられる。第7図に示した浮選産物の顕微鏡写真からもリン酸塩と塩化物結晶の分離がよく行なわれていることがわかる。

5. デスライミング工程の省略

肥料用 MAP に含有する Fe, Al, 有機物に起因するスライム状物質は、複分解反応後結晶を晶析させる前に 80°C の温度で浮選すると、前述のように浮選成績の向上が認められる。しかしこの温度を保ちながらの浮過操作は、温度降下による浮布の目づまりなどがあり実用上なかなか厄介なことである。できればスライム状物質の存在したままで浮選を行ない、目標成績を維持できるならコスト的にも改善が見込まれる。

天然のカリ鉱石の選鉱で、sylvinit から sylvite と halite を浮選分離する際、粘土のある状態では予めデス

第7図 浮選産物の顕微鏡写真

第8図 捕収剤 MX-202 の 効果

ライミングするのがよいとされている。

これに対し一般式

(R は炭素数が10~22のアルキル基またはアルケニエ基, R' は炭素数1~3のアルキル基, X はハロゲン原子または酢酸塩, $p+q=20\sim30$)

で表わされる化合物(これを仮に捕収剤Aとする)を一般式

(R は上記と同じ, X は酢酸残基またはハロゲン原子)

で表わされる脂肪族アミン塩(これを仮に捕収剤Bとする)にその重量の1/10ないし1/3添加した捕収剤を使用すると, このデスライミング工程が省略できるとの主張がある¹⁰⁾。

これはK社の特許であるが, 特別にお願いしてこの捕収剤Aの見本を若干提供してもらい, スライム状物質が存在したままで $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl}-(\text{K}, \text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 分離浮選がうまく行かないか検討した。

この捕収剤AはMX-202と記名されたものであり, 捕収剤Bとしてはラウリルアミンアセテートを取りあげた。肥料用MAPと工業用塩化カリを用い, 飽和液中でモル比1:2とし, 80℃の温度で複分解反応した後スライム状物質をろ過しないで常温まで放冷し, 晶析物をスラリー濃度20%に調整, 捕収剤はスラリー1l当り100mgの添加量, 浮選時間9分の条件で浮選を行なった。

結果は第8図に示すように, ラウリルアミンアセテート/MX-202の混合比が8/2~6/4のところでは分離成績の向上が認められる。この場合スライム状物質はテールとなり, 遠心分離機で脱液したあとでもテール産物中の付着母液は20%に達する。前述のようにこの母液は200g/lのClをもっているため, テール中のClはそれだけで約4%となる計算である。従ってこの浮選の場合にはスライム状物質もフロスとするような浮選条件や選鉱剤がみつかると好都合である。

6. 結 言

安いコストで肥料用リン酸カリウムを得ることを目的に, 肥料用MAPと工業用塩化カリから複分解法で $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl}-(\text{K}, \text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ を同時晶析させ, 両者を浮選分離することにより排水を出さない製造法を検討した。第9図に要約してこれを示す。 NH_4Cl と KH_2PO_4 の水に対する溶解度差を利用する方法では, 製品に対して3~5倍の排水が出るのに対し本法のメリットはかなり大きいとみられる。

(70)

第9図 浮選を利用したNPK肥料製造法

最近ソ連からも関連した発表がみられ¹¹⁾, このような分野における浮選の利用は盛んになるものと思われるし, それらに適した浮選法, 浮選機, 浮選剤の開発を期待したい。

なお初めに触れた塩素を含まないリン酸カリ肥料が実際の流通市場に出されるまでにはまだ時間があるため, 本法の実用化はすこし先のこととなる見通しである。

参 考 文 献

- 1) Goulding Fert. Ltd: ISMA, PTF/70/16-Sandefjord (1970)
- 2) S. A. C.Ros. Ltd: ISMA, Tech. Conf. LTE/72/17 (1972)
- 3) 仏特許, 2,056,042
- 4) 安藤: 化学肥料の研究, 日新出版(1965)
- 5) 若松: 浮選, 51 (1973)
- 6) 下飯坂・中塚: 浮選, 36 (1968)
- 7) 富田: 非金属鉱物の選鉱法, 技報堂(1967)
- 8) 今泉・本多・久保: 東大総合試験所年報, 23-2 (1965)
- 9) C.C.DELL-高橋訳: 浮選, 35 (1968)
- 10) 特許公報, 昭49-27,721
- 11) Polyak A.P.他: Khim. Tekhnol. (Minsk) (1974)

浮 選