

製品紹介

熔成燐肥について

矢ヶ部 望
松田 竹三郎

On the Fused Magnesium Phosphate Fertilizer

Nozomu YAKABE
Takesaburo MATSUDA

1. はじめに

りん鉱石に種々の物質を混合してつくられるく溶性または可溶性のりん酸肥料に熔成燐肥がある。

《命名》熔成燐肥, 熔融りん肥, 熔成苦土(石灰)りん肥, [英] fused phosphate fertilizer, fused (calcium) magnesium phosphate fertilizer

《定義》広義にはよう融方式で製造されるりん酸肥料の総称。りん鉱石を適当な添加材とともによう融してりん酸を可溶化する試みは多く行なわれたが, 実験的に可能でも工業的には添加材の原料費, およびよう融炉材の侵食など難点のために企業化されてないものが多い。そのなかで工業化がなされた製品の例を **Table 1** に示す。狭義にはりん鉱石に, 原則としてけい酸マグネシウム鉱を加え, よう融急冷してつくられるりん酸肥料をいう。

りん鉱石のりん酸を可溶性の形態にするにはりん鉱石(ふっ素アパタイト)を分解する必要があるが, その方法は **Fig. 1** のとおりいろいろある。ふっ素アパタイトを

分解する方法を解説することはりん酸肥料工業史をひもとくことになる。このなかで, 1939年ドイツにおいて, りん鉱石に消石灰またはじゃ紋岩, およびけい砂を配合よう融して, 水中に急冷してウニワポリりん肥 (Uniwapo-Phosphate) を生産した。これは熔成燐肥の先駆的考案であったが, 発展しなかった。1943年アメリカ TVA* ではりん鉱石の脱ふつよう融を研究中, りん鉱石にけい酸マグネシウム分が加わると, く溶性のよう融生成物ができることを見いだした。1946年頃アメリカのカルフォルニア州 Permanent Metals Corporation で, 同法による製品をサーモホス(Thermophos)と名づけて市販した。その後アメリカ Seattle Manganese Products, Incorporated はかんらん岩を用いて工業化した但现在は中止されている。このように製造方式も肥料としての効果も確立したが, 酸性土壌の少ないアメリカでは伸展しなかった。また西欧においては, 含りん鉄鉱石を原料とするトーマス製鋼法の副生鉱さいであるトーマスりん肥が生産されている。これに対して, 酸性土壌や老朽化水田の

Table 1 よう融方式で製造されるリン酸肥料

種類	りん鉱石への添加剤	製造特徴	よう融物の冷却法	製品の状態
熔成燐肥(狭義)	けい酸苦土鉱	省略	水砕急冷	ガラス質
メタりん酸石灰	りん酸ガス	黄りんの燃焼熱利用して生成する P ₂ O ₅ とりん鉱石粉と反応させる。	空気急冷	〃
レヒリングりん肥	ソーダスラグ(Na ₂ O-SiO ₂)	省略	徐冷	結晶質
よう成りん酸三石灰	けい砂, 水蒸気	脱ふっ処理	水砕急冷	〃
トーマスりん肥	—	トーマス製鋼副生鉱さい	徐冷	〃

* TVA = Tennessee Valley Authority

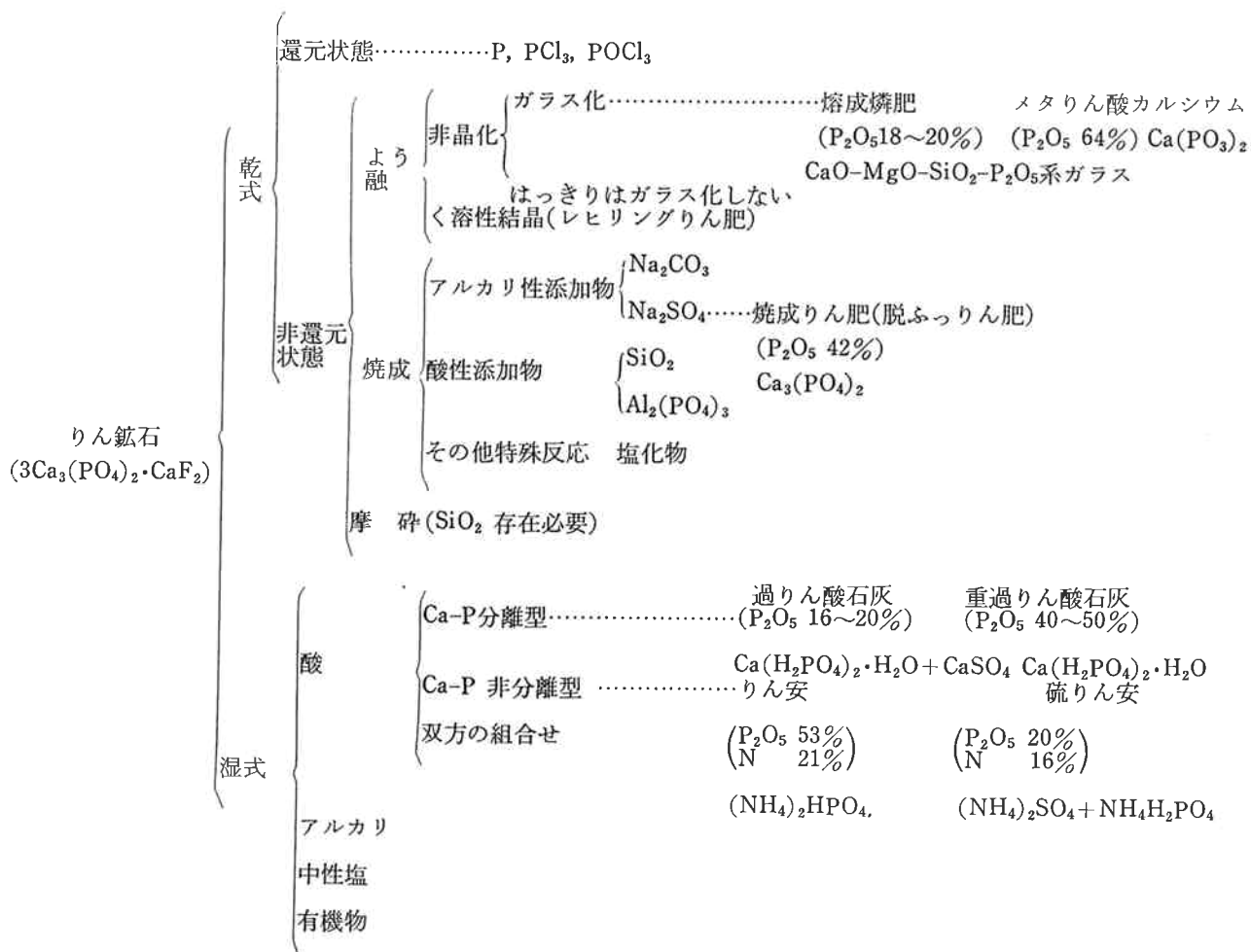


Fig. 1 ふっ素アパタイト (りん鉱石) を分解する方法

多い我が国では塩基性無硫酸根肥料の必要性が叫ばれ、1947年頃より乾式法りん肥の調査、研究が重ねられた。1950年生産が開始され、以来生産量、需要は急速に増加している。現在わが国の製造会社は8社11工場（製造能力について Table 2 に記す。）である。その他に熔成燐肥を製造している国としては、中国、韓国、ブラジル、および南ア連邦の4カ国であるが、これらの諸国での熔成燐肥の生産はわが国の製造技術の援助に負うところが多い。

2. 製造方法

熔成燐肥は英名 fused magnesium phosphate で熔成苦土りん肥ということになる。

りん鉱石 (3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂)、じゃ紋岩 (3MgO·2SiO₂·H₂O)、かんらん岩 (Mg₂SiO₄)、フェロクロムおよびフェロニッケルのスラグ等の原料を混合し Fig. 2 のように電炉又は平炉で 1400°C 前後に加熱し反応融解させる。出湯の際、多量の噴射水流中で急冷水砕する。この

水砕品を乾燥し粒度を 2,000 ミクロン以下に調整し製品とする。作物の微量元素であるほう素・マンガンを含む熔成ほう素マンガン燐肥を製造する場合は上記の原料のほかに、ほう酸塩、マンガン鉱石又はマンガンを含むスラグを原料として使用する。

熔成燐肥の製造装置としては電炉、平炉、たて炉、回転炉などが試験されたが、耐火材の浸食、その他の原因で現在実用化されているのは電炉と平炉だけである。

この製造条件の基礎となっている実験の一部を次に示す。

[1] CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅ 系の軟化点と融点

りん肥原料のフロリダりん鉱石 A、越生じゃ紋岩およびけい砂を60メッシュ全通に粉砕してさまざまな割合に配合し、ゼーゲル錐法、滴下法、その他各種の方法で軟化点、融点を測定した。これらの方法の一つとして、原料配合物を高さ 10 mm、直径 5 mm の円筒形に成形したものを白金皿上にて、電気炉内で 5°C/min の加熱速度で熱し、試料の変化の状態を側方からカセットメーター

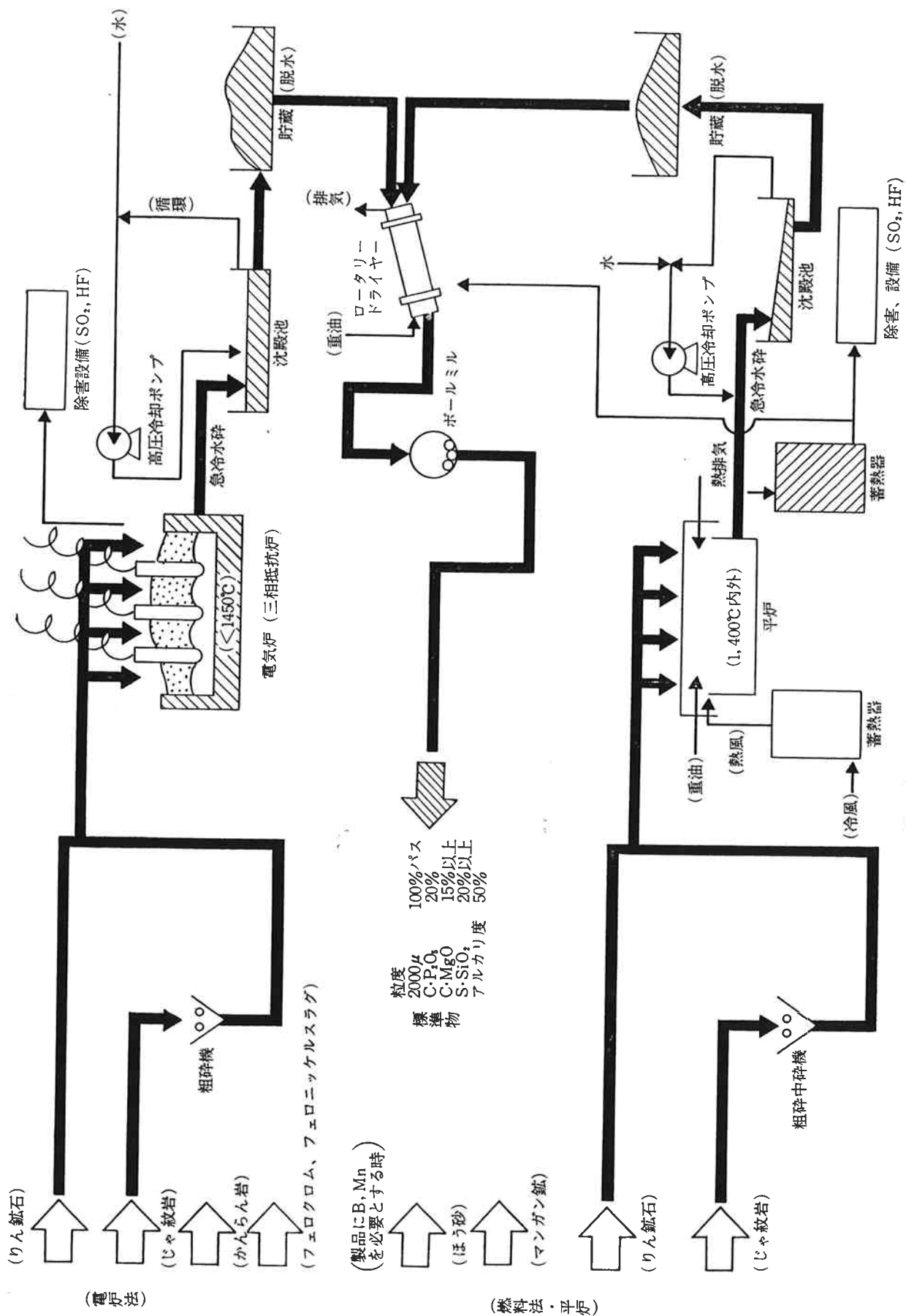


Fig. 2 溶成磷肥の製造工程

で測定した。試料は 1100°C 付近から焼結して徐々に収縮するが、よう融が始まる際（すなわち軟化の際）にいったん収縮し、ついで膨張し、それから熔け崩れて流れて行く。この際の温度と試料の高さの関係を記録した。測定結果のうち典型的な5種の場合を Table 3 および Fig. 3 は示す。⑤はりん鉱石、じゃ紋岩、けい砂のあらゆる割合の配合物中の最低融点組成であって、1250°C 付近からよう融が始まると速やかに全体がとけ

て流れる。

③はやや融点が高いがよう融は速やかである。①はりん鉱石が多く、またけい砂を加えないので M/S 比 (MgO/SiO₂ モル比)が強く、高融点であるがよう融が始まるとかなり速やかに溶けて流れる状態になる。これに対し、④や②はそれぞれ③や①にくらべて M/S 比が小さく、低い温度でよう融が始まるが、よう融物は粘度が高く、よう流温度も高い。多数の配合物について測定した結果、ゼーゲル錐法による軟化よう融点(T_S)は膨張点(T_M)と大差なく、滴下点(T_D)はこれらより 5~15°C 高い程度である。しかし 5°C/min の加熱速度で滴下点になっても原料のよう融はまだ完全ではなく、20~30% 程度の未溶融部分が残っていることが認められた。この温度でも試料を長時間保てばほぼ完全により融すると思われる。なお、よう流点に達した試料は融解はほぼ完全であった。

滴下温度 T_D とりん肥の組成との関係を三角図表、Fig. 3 に示す。りん肥の主成分は P₂O₅, CaO, MgO, SiO₂ であって、これら以外の Al₂O₃, FeO などの成分の合計は 5% 以下であり、CaO と P₂O₅ との比率はりん肥原料として普通に使用されるフロリダ、マカテアなどのりん鉱石ではほぼ等しい。そこで、りん肥の組成は CaO+P₂O₅, MgO, SiO₂ の3成分系として示すことができる。Fig. 3 の滴下温度には、MgO/SiO₂ モル比が 0.8 付近に低融線があるが、シリカの多い融液は粘度が高いため、よう流温度では低温組成は MgO/SiO₂ モル比がほぼ 1.0 の所にある。実際のりん肥製造の場合も MgO/SiO₂ モル比はほぼ 1.0 付近の組成が好適である。また、実際の操業ではりん肥の流動性を十分良くし、融解を完全にし、炉からの融液の流れを良くして速やかに水冷する必要があるため、よう融温度は T_F よりもさ

Table 2 熔成磷肥工場能力 (昭和50肥年度)

(単位: トン/年)

			製造能力	生産実績
電 炉 法	東洋曹達	酒田	88,000	51,575
	日本化学	郡山	76,400	30,614
	"	村上	65,500	34,716
	関東電工	倉賀野	54,400	15,257
	西武化学	埼玉	96,000	20,396
	信越化学	直江津	64,500	38,879
	揖斐川電工	大垣	107,900	25,595
	日之出化学	舞鶴	55,200	33,492
	南九州化学	高鍋	146,800	56,365
	計			754,700
燃 料 法	東洋曹達	石巻	50,000	41,515
	サン化学	石山	中止	0
	日之出化学	苫小牧	70,000	63,221
	"	舞鶴	90,000	54,607
	計			210,000

注) 燃料法(平炉法)

Table 3 軟化融解およびよう流温度測定例

	配 合 割 合			成分計算値		T _S (°C)	T _D (°C)	T _M (°C)	T _F (°C)
	リン鉱	じゃ紋岩	けい砂	P ₂ O ₅	M/S ^{a)}	ゼーゲル	滴 下	膨 張	ヨウ流
①	62	38	0	24.0	1.32	1340	1345	1330	1355
②	62	28	8.6	24.0	0.76	1290	1295	1290	1370
③	51	44	4.3	20.0	1.10	1275	1280	1275	1305
④	51	34	13.0	20.0	0.70	1250	1265	1260	1320
⑤	40	44	13.8	16.0	0.79	1245	1260	1255	1265

a) MgO/SiO₂ モル比

T_M は試料が膨張して高さが最高になった時の温度

T_F は、よう融が進んで、よう融物の層の厚さが減少し、2 mm になった時の温度(よう流温度)

T_S および T_D はゼーゲル錐法および滴下法で軟化よう融点

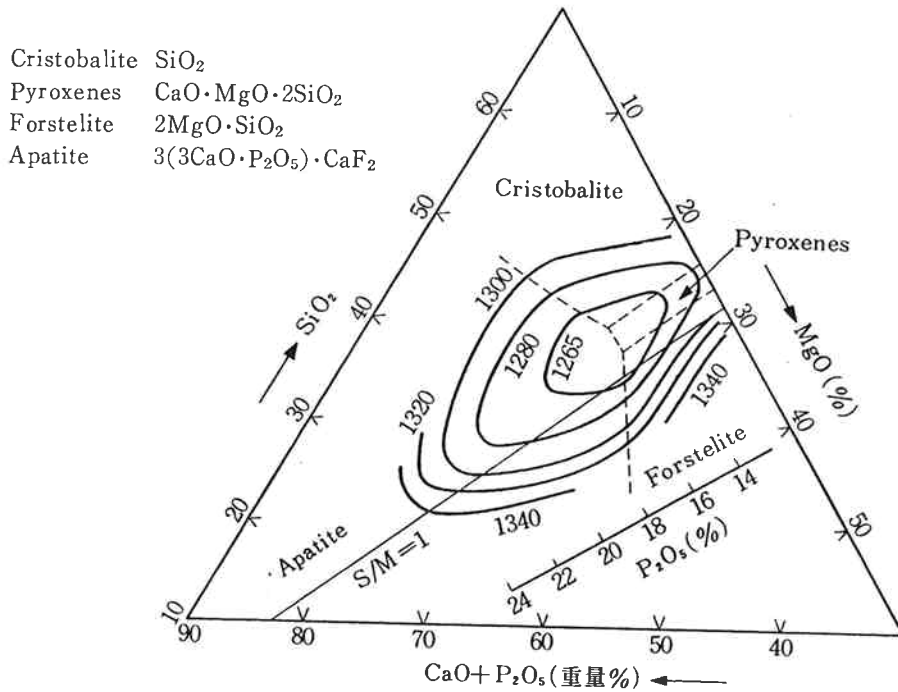


Fig. 3 CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅ の融解流下温度(T_D)°C

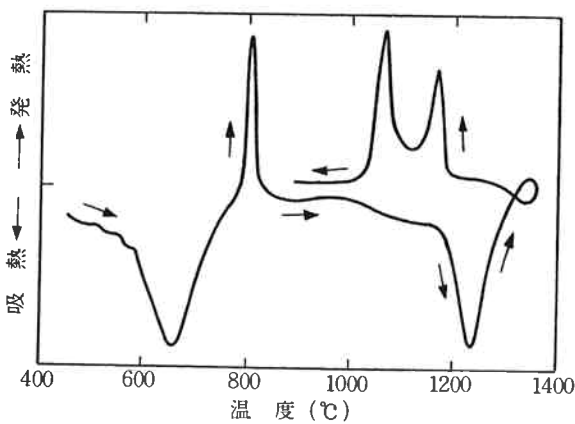


Fig. 4 熔成磷肥製造の反応の示差熱分析曲線

らに 30~40°C 高くする必要がある。塊状の原料を使用して速やかによう融するためには、温度はこれよりも更に高くする。

〔2〕原料混合物の加熱融解と冷却の際の変化 (1)

りん肥原料粉末配合物(フロリダりん鉱石 A 100, 越生じゃ紋岩 80, けい砂 13 の割合)を白金ルツボ中で加熱, よう融, 冷却する過程について熱分析を行なった。その結果を Fig. 4 に示す。原料は 1000°C まではお互いの間には反応がなく, 個々の原料の熱変化がそのまま現われる。すなわち, じゃ紋岩の熱分解は 600°C 程度から急激となって大きな吸熱を伴い, 脱水し, ついで 810°C 程度でホルステライト(Mg_2SiO_4)の結晶化による

発熱が起こる。りん鉱石も加熱により有機物の燃焼や炭酸石灰の分解などを起こすが, 主体のアパタイトは結晶が徐々に成長する程度であって, 全体としての変化は小さい。原料配合物は, 1100°C 程度から焼結(部分的よう融)に伴って吸熱を起し, 吸熱は 1200°C 付近から著しくなるとよう融が始まり, 1245°C で最大の加熱を示した。これは, この配合のりん肥の軟化よう融点にあたる。この吸熱は 1250°C を過ぎると減少し, 1360°C ではほとんど零となって完全によく融したことを示した。この測定の際の加熱速度は 1000°C 以下では 5°C/min, 1000°C 以上は 2~3°C/min であった。塊状の原料を加熱する際は, 融解に時間を要し, 融液中に塊が徐々にとけ込んでよう融が進むが, 本質的には反応は粉の場合も同様である。

よう融物を 10°C/min の速度で冷却すると, このりん肥の軟化熔融点にあたる 1245°C 付近では結晶化は起こらず, 過冷却状態となり, 1200°C 付近から発熱が始まり, 1150°C および 1070°C をピークとする 2 段の発熱変化によって結晶化し, アパタイト, ホルステライト, ジオブサイド($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)などを生成した。原料の配合割合を変えると軟化よう融温度や冷却の際の結晶化の温度が変わる。りん肥製造に際しては, このような熱変化によってりん肥を十分によう融し, 冷却の際は 1200°C 以下の結晶化温度領域を急冷によって速やかに通過させて結晶化を防ぎガラス化させることが眼目である。

〔3〕原料混合物の加熱融解と冷却の際の変化(2)

フロリダりん鉱石(Sand), 越生じゃ紋岩B, けい砂を用いた TP 16%, 20%, 23% の配合物をよう融し, 水冷物(-10 mesh の部分), 空冷物, 徐冷物についてガイガーフレックスおよび X線写真で鉱物組成を調べ, く溶率との関係を明らかにした。空冷はよう融物を炉外に取り出して, 高温より 700°C(もはや結晶の生成しない温度)まで 2~3 分間で冷却した場合, 徐冷は炉内で 10°C/min 程度の割合で徐々に冷却した場合である。これらの結果を Table 4 および Fig. 5に示す。

TP 16% の場合, 低品位であってアパタイトの結晶生成が遅く, 空冷でもガラス質を保って 100% 溶解する。しかし徐冷すれば結晶化して, ホルステライト(2MgO·SiO₂), アパタイト(3(3CaO·P₂O₅)·CaF₂), パイロキシンすなわちジオプサイド(CaO·MgO·2SiO₂)およびエンスタタイト(MgO·SiO₂)を生成し, なお若干の可溶性のガラス部分が, 残るがく溶率ははなはだ低くなる。

TP 20% の④~⑤の場合も水冷すればほとんど完全にガラス化し, く溶率もほとんど 100% である。これは顕微鏡写真に見るように, ガラス質であって結晶鉱物を含んでいないが, 局部的に少量のアパタイト結晶を認めることができる。ガイガーフレックスによる X線図は, 2θ, 30° 付近(Cu 対陰極) すなわち, アパタイトの最強回折線付近を中心とするハローが認められるだけである。空冷物は多量のアパタイト結晶を含みく溶率が低い。

徐冷物にはアパタイト以外に, ホルステライト, ジオプサイド, エンスタタイトを認める。

⑦~⑨の場合は④~⑥にくらべシリカが多くマグネシ

アが少ないのでよう融物は粘ちゅうであって, 水砕粒度がやや粗く, -10 mesh の部分のく溶率も幾分低い。水砕物の不溶解残分はほとんどアパタイトの結晶で, ガラス部分は大部分とけている。しかし溶解速度は④~⑥の場合よりもかなり遅いことが観察される。したがってわが国現公定法のような緩い規格でなくて 2% くえん酸 100 cc 法(外国法)ではかなり溶解率は低くなる。

この空冷物も結晶鉱物としてアパタイトが多く含まれる。徐冷物は④~⑥と異なって, ホルステライトの存在は認められず, アパタイト以外はジオプサイド, エンスタタイトであり, この他に僅かの α-クリストバライト(SiO₂)を認める。

④~⑥と⑦~⑨の中間の TP 20%, M/S=0.9 の配合物は, 徐冷によって少量のホルステライトが現われる。TP 16% の場合および 21~24% の場合もほぼ同様で, M/S=0.9 の線がホルステライトの生成境界であることが認められる。

TP 23% の場合は高品位でアパタイトの生成がすみやかであり, 水冷物も幾分く溶率が低く, アパタイトの結晶が認められる。空冷物は TP 20% の場合より一層く溶率が低い。

M/S が 0.6 程度以下になると, α-クリストバライトが多量に生成する。けい砂が過剰で融解不十分で残留する場合には, おもに石英として残る。よう融状態から品出する場合は, よう融温度が 1400°C 程度であっても α-クリストバライトとなるのは, 少量のりん酸その他の固溶のためであると思われる。

Table 4 冷却条件とく溶率, 鉱物組成の関係

配合番号	配合割合				熔融冷却条件			りん肥の成分		
	りん鉱石	じゃ紋岩	けい砂	M/S	温度	時間	冷却	TP	く溶率	鉱物組成
①	40	51	7.8	1.0	1330	10	水冷	15.9	100.0	G
②	"	"	"	"	"	"	空冷	15.9	100.0	G
③	"	"	"	"	"	"	徐冷	15.9	36.5	F. A. D. E. G
④	51	42	6.0	"	1380	15	水冷	19.6	99.6	G
⑤	"	"	"	"	"	"	空冷	19.6	43.5	A. G
⑥	"	"	"	"	"	"	徐冷	19.6	25.3	A. F. D. E. G
⑦	"	36	11.4	0.77	"	"	水冷	19.7	97.4	G
⑧	"	"	"	"	"	"	空冷	19.7	38.4	A. G
⑨	"	"	"	"	"	"	徐冷	19.7	26.6	A. D. E. G. C
⑩	59	37	4.5	1.1	1400	"	水冷	22.3	94.1	G. A
⑪	"	"	"	"	"	"	空冷	22.3	22.1	A. G.
⑫	"	"	"	"	"	"	徐冷	22.3	—	A. F. D. E. G

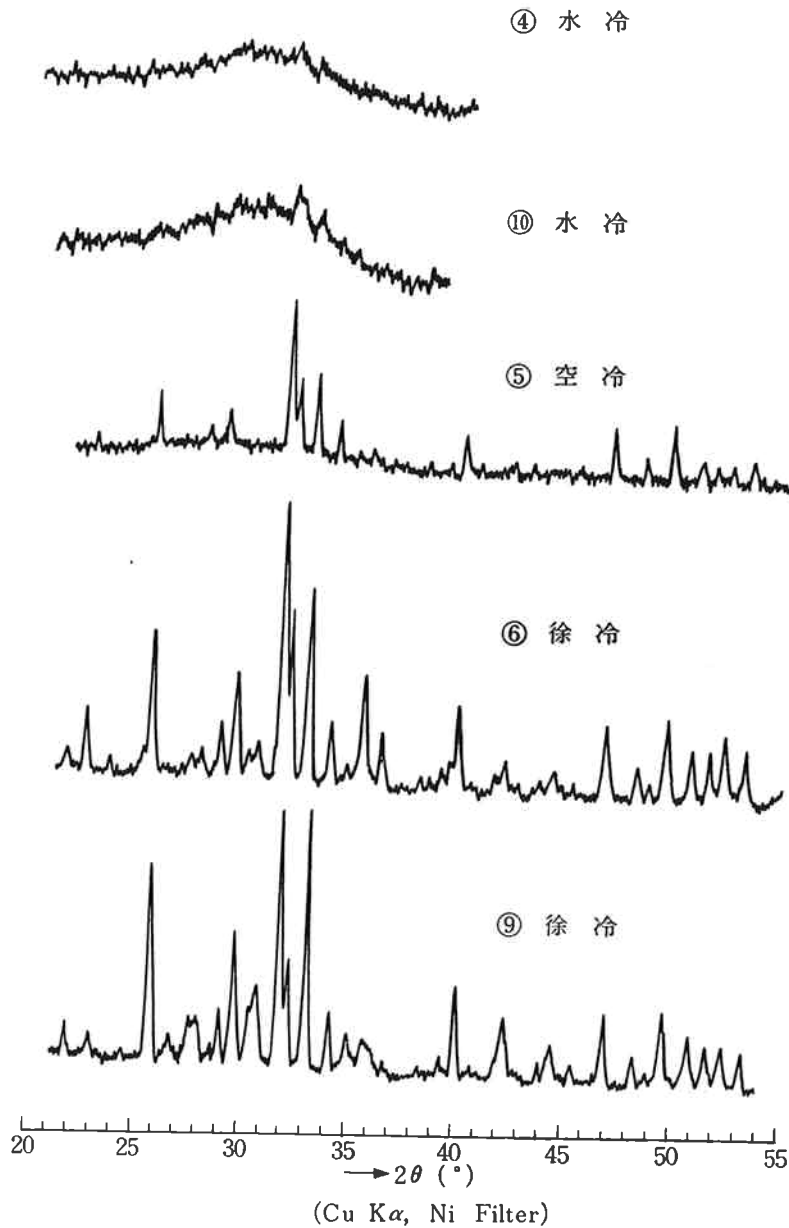


Fig. 5 熔成磷肥, 水冷, 空冷, 徐冷物 (Table 4) のX線図

[4] 他成分添加の影響

熔成磷肥に肥料要素としてあるいはりん肥の融点を下げる目的で酸化鉄, マンガン, ソーダ, ほう酸などを加えた場合について, これらを加えない通常の熔成磷肥とを比較して Table 5 に示す。

③と④とは通常のりん肥(①, ②)の MgO の一部に代えて MnO を入れたもので, 軟化よう融点はほとんど変わらないが融液の流動性がやや低下し, ④の場合には水砕物中にわずかのアパタイト結晶を生成してく溶率のわずかな低下が認められた。

⑤と⑥とはりん肥中の FeO を増し MgO を減らした

もので, この際は軟化よう融点が若干低下したが, ⑥の FeO 7.6% (MgO 12.3%) の場合にはかなりのアパタイト生成があり, く溶率の低下を見た。

⑦と⑧とは Na₂O を入れ MgO を減らしたものであるが, 軟化よう融点はほとんど下がらず, く溶率は低下傾向を示した。

以上の結果によれば, MgO の一部を MnO, FeO, Na₂O などで置き換えてもあまり融点を下げる効果はなく, MgO が減ることによってアパタイトが生成しやすくなり, く溶率は低下する傾向にある。MgO が15%程度(④, ⑤など)はいいれば, よう融と水砕をよくす

Table 5 各種成分を含む熔成磷肥のく溶率と軟化点

記号	原料配合割合				よう融物の組成 (%)				く溶率 (%)		軟化よ う融点 (°C)
	りん 鉱石	じ 紋岩	けい 砂	他	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	他	-10	6~10	
①	52	44	4	—	26.5	18.2	19.5	—	99.7	99.3	1260
②	52	47	1	—	24.8	19.5	19.5	—	99.6	98.6	1265
③	52	39	4	マンガン鉱石 5	24.8	16.1	19.3	MnO 2.9	99.1	98.7	1255
④	52	38	2	8	23.0	15.8	19.6	4.1	98.2	97.0	1265
⑤	52	36	4	Fe ₂ SiO ₄ 10	26.1	14.8	19.3	FeO 6.3	98.8	98.3	1230
⑥	52	30	4	13	25.1	12.3	19.9	7.6	96.0	87.2	1235
⑦	52	39	6	Na ₂ CO ₃ 4	26.1	15.2	19.5	Na ₂ O 2.5	98.8	98.0	1255
⑧	52	41	4	4	25.0	16.9	19.5	2.9	98.6	97.5	1265
⑨	52	44	2	H ₂ BO ₃ 3.6	24.4	18.1	19.5	B ₂ O ₃ 2.0	99.8	99.5	1240
⑩	52	42	4	3.6	25.6	17.5	19.6	2.0	99.6	99.1	1240

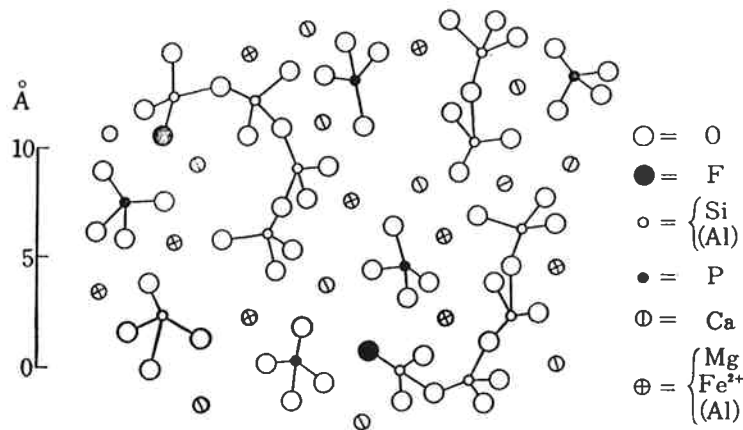


Fig. 6 熔成磷肥のガラス質の構造

るときは 99% 以上のく溶率のりん肥を得ることができるであろうが、MgO がそれ以下になると、P₂O₅ 20% 程度で高く溶率のりん肥を造ることはかなり困難になるであろう。

一方、⑨、⑩のほう酸を少量添加した場合はりん肥の融点が低下するとともにりん肥のガラス化は容易になり、高く溶率のものが得られた。この際標準よう融温度 (1370°C) より 20~40°C 低い 1330~1350°C のよう融温度でも十分良好なりん肥が得られた。ほう酸は微量肥料要素として有用である。B₂O₃ 2%, MnO 4%, MgO 16% 程度を含み、P₂O₅ 20%, く溶率 99% 以上のりん肥を造ることは十分可能と思われる。

3. 性 質

[1] 構造と組成

熔成磷肥の主体はガラス質であるが、そのガラス構造は Fig. 6 のようなものと思われる。

図は P₂O₅ 20%, SiO₂ 29%, CaO 30%, MgO 19%, F 2% 程度を含む熔成磷肥のガラス構造の模型である。図中の各丸印は各イオン中心位置を示すもので、イオンはこの位置を中心として半径が O²⁻=1.40, F⁻=1.33, Si⁴⁺=0.44, Al³⁺=0.55, P⁵⁺=0.35, Ca²⁺=0.98, Mg²⁺=0.71, Fe²⁺=0.83 (いずれもオングストローム Å 単位) の球状で、陽イオンと陰イオンは接触し合って結合している。これらの結合の間では Ca-O 間の結合が最も弱くて切れやすく、Fe-O や Mg-O はこれよりやや強い。Al-O は更に強く、Si-O と P-O は最も強く結合している。りん酸分は殆どが PO₄³⁻

Table 6 熔成磷肥製品の化学分析値例

	C-P ₂ O ₅ (%)	C-MgO (%)	S-SiO ₂ (%)	アルカリ分 (%)	C-B ₂ O ₃ (%)	C-MnO (%)
熔成ほう素磷肥	20.34	15.78	21.61	52.88	0.78	—
熔成磷肥	20.34	15.34	22.35	53.35	—	—
〃	21.23	16.29	21.90	55.07	—	—
熔成ほう素マンガン磷肥	20.29	15.63	21.50	53.90	0.66	1.32

注1) C-P₂O₅, C-MgO, C-B₂O₃, C-MnO は 2% ぐえん酸可溶(ぐ溶性)それぞれのぐ溶率は 99% 以上
 注2) アルカリ分(MgO+CaO)
 注3) S-SiO₂ は 1/2 規定塩酸可溶(可溶性)

イオンとなっており、ごく一部が P₂O₇⁴⁻ イオンを形成しているが、けい酸分は大部分が Si₂O₇⁶⁻, Si₃O₁₀⁸⁻ または Si₄O₁₃¹⁰⁻ などのような鎖状の大きなイオンを形成している。フッ素は酸素の一部を置換して入っている。

また組成については T-P₂O₅ : 18~22%, CaO : 25~30%, MgO : 15~20%, SiO₂ : 25~30%, Al₂O₃ + Fe₂O₃ : 5%, F : 0.4~1.8%, ぐ溶率(2% ぐえん酸) : 97~100% である。参考例として、最近の製品分析の一例を Table 6 に示す。

[2] 物性

- 1) 固 体 ガラス質外観砂状
- 2) 粒 度 粒径 2 mm 以下
- 3) 比 重 3.01 (常温)
見掛け比重 1.5
- 4) 融 点 1,320~1,400°C
- 5) 溶解度 水に不溶
うすい酸にとける。
- 6) pH 8~8.5 (粉状, 水浸)
- 7) 電気抵抗 2 オーム (1,400°C 融解)
- 8) 生成熱 (除溶解熱) 95~100 cal/g
- 9) 粘 度 100 ポイズ (1,300°C 融解)
5 ポイズ (1,400°C 〃)

[3] ぐえん酸に対する溶解性

熔成磷肥中の有効なりん酸は肥料取締法により 2% ぐえん酸に溶解するりん酸 (P₂O₅) ということになっている。

ぐえん酸に対する溶解性についてのデータを次に示す。

- (1) 熔成磷肥のぐえん酸に対する溶解性
ぐえん酸などに溶かすと、Ca-O, Mg-O などの間の

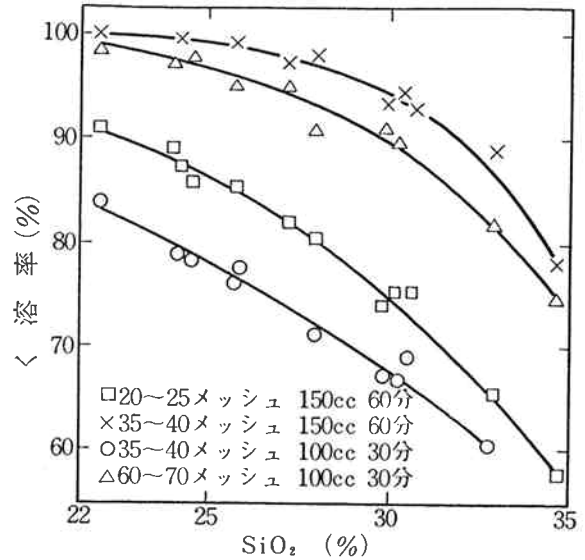


Fig. 7 各種熔成磷肥中のシリカ%と粒度とぐ溶率%の関係

結合が切れ、Ca²⁺ や Mg²⁺ イオンや PO₄³⁻ イオンなどが溶け出す。この際けい酸分もぐえん酸中の水素イオンと結合して、H₆Si₂O₇, H₈Si₃O₁₀, H₁₀Si₄O₁₃ などの分子となって液中にはいるが、この分子は他イオンなどにくらべると大きいので動きが遅く、したがって、けい酸分の多いりん肥は溶け方が遅い。

けい酸分の量がりん肥の溶解速度を支配することを確かめるために、つぎのような実験を行なった。熔成苦土りん肥の工場でよう融水砕したもの7種および実験室でよう融水砕したもの6種 (P₂O₅ 13.5~21.8%, SiO₂ 20.2~34.7%, FeO 1.1~4.8%, Al₂O₃ 0.6~2.9%, CaO 25.3~32.9%, MgO 15.3~23.0%, F₂ 1.0~2.0% の範囲で、いずれも十分ガラス化したもの) につき篩分けをして、20~25メッシュの部分と35~40メッシュの部分は、これを粉碎せずそのまま、わが国公定法でぐ溶率を測定し、また、35~40メッシュの部分と60~70メッシュの部分については、同様に外国公定法(試料 1g, 2% ぐえん酸 100 ml 30分振とう法)で測定した。このぐ溶率測定値とりん肥のSiO₂ 含有量との関係は、Fig. 7 のとおりで、いずれの測定法による場合もぐ溶率はほぼ SiO₂ の量によって一義的に定まっていることが示される。これらのりん肥はいずれもガラス質であって、溶解時間を長くするか、または、粒度を細かくすれば 99% 以上溶解するので、ぐ溶率は溶解速度を示す数字と考えてよい。りん肥中のアルミナ分はりん酸分と結合して Al-O-P の連結をつくり、りん肥の溶解を遅くする。一般の場合りん肥中の Al₂O₃ は 2% 以下であるからあまり問題にならないが、りん肥の原料としてりん酸ばん土

鋳(AlPO₄) その他アルミナ分の多いものを使用するとその影響が顕著に現われる。アルミナが多いと、マグネシアと結合してスピネル MgAl₂O₄ の結晶を生成することがある。

りん肥を中性くえん酸アンモニウムで溶解する場合は、けい酸分がゲルとなったりりん肥の表面を覆うため溶解不十分となりやすい。通常のアメ리카公定法による手振とうや往復振とうなどではこのゲルがはがれにくいため、りん酸分の可溶率は、100メッシュ全通試料を用いても40%程度にとどまる。この際マグネチックスターで強くかくはんするとゲルがはがれ、りん肥はよく溶解するようになる。この際もシリカの多いものは可溶率が低く、SiO₂ 35%程度のりん肥では60~80%、SiO₂ 30%程度のもでは80~95%、SiO₂ 25%程度のもでは90~100%の可溶率を示す。

(2) ガラス含有量とく溶率との関係

鋳石配合の熔成苦土燐肥の各段階のガラス性のものをつくり、それらについてガラス量含有率、りん酸のく溶率を測定した。各種のガラス性をもつりん肥をつくる方法としては、(a)水冷物を再熱すること、(b)よう融物を徐冷すること、(c)水冷時に結晶化しやすい組成を採用すること、の3つがある。このうち(a)、(b)ではく溶性と直接関係のないけい酸苦土質結晶もできる可能性があり、さらに(b)においてはガラス粒中に微細な結晶が分散して発生し、ガラス量判定がむずかしくなりやすい。一方、(c)では急冷操作のためアパタイト以外の結晶の余剰は少ないし、またフッ素を故意に多くいれておけばほとんどアパタイトだけが生成することを、予備の実験によ

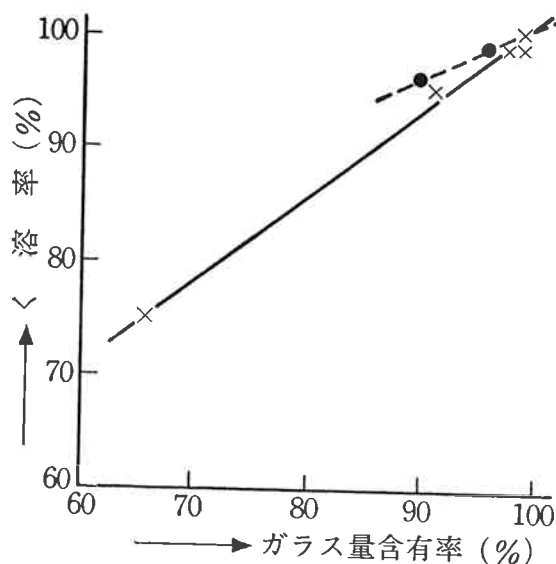


Fig. 8 ガラス含有量とく溶率との関係

てたしかめることができた。ここではりん肥ガラス中に結晶としてアパタイトだけを生成させた試料について検討したいので、上記(a)、(b)、(c)を比較したうえで、(c)を用いることにした。(c)としては融解温度のたかい、高濃度のりん肥を使用した。その原料りん鋳には高品位りん鋳に属するベトナムのラオカイ(老開)りん鋳の、P₂O₅ 40.35% および P₂O₅ 38.35% の成分のもの2種類を採用した。MgO/P₂O₅=1.5~2.0 モル比のどの高融解点の鋳石配合物、およびこれに MgF₂, NaF 等を添加したもの、あるいはフロリダりん鋳による標準品位の配合に CaF₂ を多く添加したもの等を、いずれもガス炉で1400°C 前後により融、水冷して試料をえた。フッ化物は水冷前により融体中に投入する方法で加えた。水冷物粉末はあらかじめ検鏡によりアパタイトが生成しているかどうかをたしかめてから、測定に供した。

前述試料によるガラス量含有率とく溶率との関係を示す実例を Fig. 8 にかかげた。だいたいのところ両者は直線関係をもつといえる。ただしガラス量の0%、100%のところでは、く溶率がそれぞれ0%、100%にはならない。ガラス量100%のものは理論上はく溶率も100%のはずであるが、実測例では95~100%の範囲である。またほとんどぜんぶが結晶化したものも若干のく溶率をもつ。これはアパタイト、β-りん酸三石灰の結晶じたいもいくらかくえん酸溶解性を存するからである。とくにβ-りん酸三石灰のく溶性はかなりたかいので、無ふっ素りん肥を、たとえば再熱により失透させてりん酸三石灰をつくらせたものは、含ふっ素りん肥から同様にアパタイトをつくらせたものより、ガラス量はおなじでも、試料のく溶率ははるかに高い。

く溶率(C) とガラス量含有率(G) との関係は、以上の点から

$$C = \alpha G + C_0$$

のような直線的な形で表わされる。ここで α は係数、 C_0 はガラス量=0%のときのく溶率である。Huang も薄片試料の測定で、同様な関係をみちびいているが、粉末試料による測定でも同一の結果になることがわかる。

[4] 肥料的効果

熔成燐肥の肥料的特性は次のとおりである。

1) 塩基性の無硫酸根肥料である。

我が国は気候温暖で雨が多いため土壌中の塩基の流亡が多いうゑに狭い農地で集約栽培を行ない化学肥料を多投するため酸性土壌や硫酸根による老朽化水田が多い。これらの不良土壌を改良するには最適の肥料である。

2) りん酸質肥料であるが、りん酸のほかにマグネシ