

熔成りん肥

熔成りん肥は熔りんとも呼ばれ。りん酸根 (PO_4^{3-}) を有するケイ酸塩アモルファス質の肥料である。結晶ではないため、明確な化学構造がないが、主成分は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と Ca_2SiO_4 である。熔成りん肥（以下は熔りんという）はそのりん酸成分がく溶性で、土壤中に固定されにくく、苦土、加里、鉄、マンガン、亜鉛等の有用元素も豊富に含んでいるため、酸性土壤、砂質土壤、苦土欠乏土壤に適する。現在、りん安等のりん酸系肥料が主流となってきたが、熔りんはまだ一部の農家に愛用されている。

熔りんは第2次世界大戦後に発展してきた肥料である。1939年ドイツは熔りん生産に関する特許権を取得して、試験的生産を開始したが、戦争の関係で工業化に至らなかった。1946年、アメリカは初めて熔りん工場を建設し、電炉法で150トン／日の生産を開始した。日本も1948年から電炉と平炉で熔りん生産を始めた。現在、コストの関係で、熔りんは主に高炉で生産することになって、最大の生産国は中国である。本邦では、平炉法で生産するところが多い。

一、原料

熔りんの原料はりん鉱石と熔融助剤（蛇紋岩、ドロマイト、カンラン岩などマグネシウムとケイ素を有する鉱物）、燃料（コークス、石炭、重油など）である。

1. りん鉱石

P_2O_5 含有量がやや低い中品位のりん鉱石を利用できる。また、熱で熔融するため、湿式りん酸、過りん酸石灰等の酸分解に適しない難分解性りん鉱石も利用できる。ただし、肥料取締法ではく溶性りん酸の保証値が17%以上と規定されるため、 P_2O_5 含有量20%以上のりん鉱石が必要である。りん鉱石に入っている脈石については、 MgO と SiO_2 は熔りんの品質に寄与しているため、高くなつても問題ないが、 Fe_2O_3 と Al_2O_3 は製品のアモルファス構造を強化し、 $(\text{PO}_4)^{3-}$ の溶出を阻害するため、少ない方がよい。

りん鉱石の粒度については、高炉法では、りん鉱石の粒径が大きすぎると、熔融に時間がかかり、エネルギー消費量が増える。粒径が小さすぎると、逆に原料の隙間が多く、通気性が悪く、熔融にも時間がかかる。通常、りん鉱石の塊サイズは10～120mmにする。

一方、平炉法では、粉または小さな粒子状のりん鉱石を原料として使う。

2. 熔融助剤

熔融助剤の役割は、熔融温度の低下、熔融体の流動性改善、苦土やケイ素養分の増強などである。よく使われる熔融助剤は下記の3種類である。

① 蛇紋岩： 主成分は蛇紋石($\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ である。蛇紋石は超塩基性岩類のカンラン岩が高温高圧の環境で水と反応してできた鉱物である。 MgO 含有量約35%、 SiO_2 含有量約40%、 Fe_2O_3 含有量約10%、熔りんの MgO と SiO_2 成分を強化するには最適である。

② ドロマイト（苦灰石）： 主成分は炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの複塩（ $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ）である。主に古代の海に石灰岩が Mg を含む溶液と反応してできた鉱物である。 MgO 含有量約 17%、 CaO 含有量約 35%、熔りんの MgO 成分を強化する役割があるが、 SiO_2 がほとんどないため、別途に硅石を配合する必要がある。但し、高炉法でコークスや石炭を燃料とする場合は、燃えた灰に多量のケイ素（ SiO_2 が約 50%）を含んでいため、硅石が不要である場合もある。

③ カンラン岩： 火成岩の 1 種で、超塩基性岩に分類され、苦土カンラン石 (Mg_2SiO_4) と鉄カンラン石 (Fe_2SiO_4) の連続固溶体である。助剤としては苦土かんらん石が多い方が良い。苦土かんらん石は MgO 含有量約 35%、 SiO_2 含有量約 40%、 Fe_2O_3 含有量約 10%、熔りんの MgO と SiO_2 成分を強化するには最適である。なお、カンラン岩が高温高圧の環境下に水と反応して蛇紋岩を生成する。

3. 燃料

りん鉱石と熔融助剤を高温で熔融し、反応させるには加熱用の燃料が必要である。高炉法ではコークスまたは無煙炭を使うが、平炉法は重油またはガスを利用する。発電等に使う動力炭は発熱量が足りないため、ほとんど使わない。

① コークス： 要求される品質は固定炭素 > 80%、灰分 < 15%、粒度 10~60mm である。

熔りん 1 トンを生産するにはコークスが 0.2~0.3 トンが必要である。

② 無煙炭： 要求される品質は固定炭素 80% 前後、揮発分 < 10%、灰分 10~16%、粒度 20~120mm である。無煙炭の粉を造粒してから使う場合もある。

③ 重油： C 重油を使う場合が多い。重油は粘度が高いため、加熱して粘度を下げてから吹き込んで燃焼させる。

二、熔りんの生産工程

熔りんの生産は下記の三つ工程から構成される。原料と助剤を熱で融かす工程、熔融した熔りんの熔融体を水で碎く工程、水碎した熔りんを乾燥、粉碎する工程。

1. 熔融工程

熔融は高炉で（平炉、電炉を使うところもある）行う。高炉の構造は図 1 に示す。

高炉の頂部からりん鉱石、熔融助剤等とコークスまたは無煙炭を配合した原料を投入し、下部側面から熱風炉から加熱された空気を吹き込んで、コークスまたは無煙炭を燃焼させる。頂部から投入される原料は固塊状にしているため、炉内での高炉ガスの上昇通路と原料等の流動性が確保されている。高炉内部ではコークスまたは無煙炭の炭素が空気中の酸素により燃焼され、熱源となり、りん鉱石と熔融助剤を融かす。りん鉱石と熔融助剤、燃料が炉の上部から下部に沈降してゆく過程で燃焼と反応が連続的に行なわれ、下部に到達する頃には温度は最高となり、炉の底部で高温液体状の熔融体が得られる。熔融体は底部

の側面にある排出口から流れ出す。

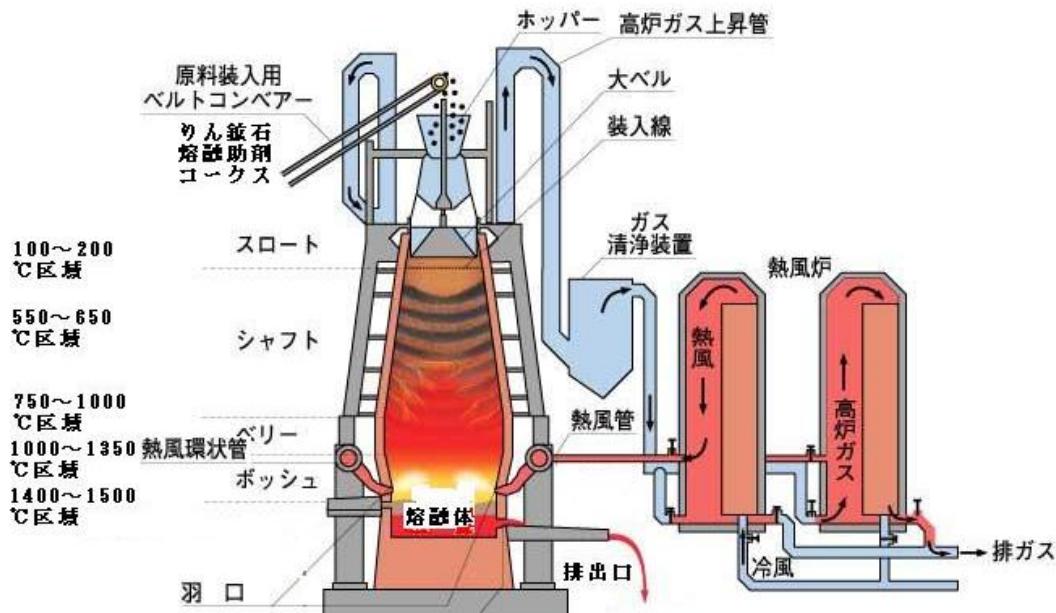
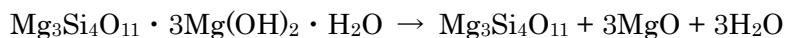
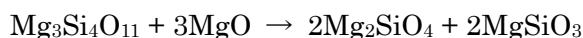


図 1. 高炉の構造

高炉内部にりん鉱石と熔融助剤は炉の上部から下部に沈降してゆく過程に色々な反応が起きる。まず、頂部から投入された区域では 100~200°C に加熱され、原料に付着している遊離水が蒸発する。頂部から 1/3 ほど降りて 550~650°C の区域に入ってから蛇紋岩等に含まれている結晶水が離脱する。

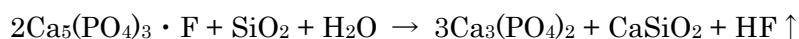


高炉の中部 750~1000°C の区域に入ってから原料中の炭酸塩が分解し、蛇紋岩等と反応してケイ酸マグネシウムを生成する。

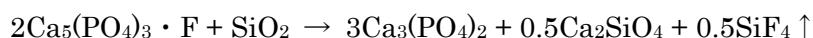


さらに下の 1000~1350°C 区域に入って、原料が軟化し、熔融が始まる。りん鉱石中のフッ素が離脱して、揮発する。炉底の 1450~1500°C 区域に到着する際に、原料が完全に熔融して、流動性の良い熔融体となる。

りん鉱石が熔融し始まる時、炉内に水蒸気が充分存在する場合は、りん鉱石がケイ酸と下記の反応を起こし、第三りん酸カルシウムと正ケイ酸カルシウムになる。



炉内に水蒸気が不足の場合は、りん鉱石が第三りん酸カルシウムとオルトケイ酸カルシウムになる。



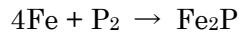
いずれの場合、生成された第三りん酸カルシウムは熔りんの主成分である。

また、熔融工程において、りん鉱石が第三りん酸カルシウムに生成する以外にいくつかの副反応が起きる。

高温で原料中の鉄分はコークスにより金属鉄に還元され、一部が P_2O_5 と反応して、 P_2O_5 を単体のりんに還元される。



また、還元された鉄はりんと結合してりん鉄 (Fe_2P) となり、炉底に沈む。



りん鉱石が燃料中の炭素と反応して、りんに還元されることもある。



但し、揮発した P_2 蒸気は大体上昇していく途中に高炉の頂部から投入した原料に吸着され、再び第三りん酸カルシウムの生成反応に参加する。ごく少量のりんは排ガスと一緒に排出され、損失となる。

熔融助剤が蛇紋岩とカンラン石の場合は、その中に含まれるニッケルが炭素に還元される。還元されたニッケルはりんと反応してりんニッケルとなり、さらにりん鉄と結合してニッケルりん鉄合金を形成し、炉底に沈み、定期的に炉底から排出される。蛇紋岩を助剤とする場合に、1トン熔りんを生産するには約 80kg ニッケルりん鉄 ($Fe_2P \cdot Ni_2P$ の合金で、Ni が 15~16% 含有) が得られる。

2. 水碎工程

原料が熔融後、反応で生成した第三りん酸カルシウムは α と β の 2 種類の構造がある。1200°C以上の高温で反応生成したのは α -第三りん酸カルシウムで、く溶性を有し、植物に吸收利用することができる。しかし、 α -第三りん酸カルシウムがゆっくり 1180°C以下に冷却されると、結晶として析出し、 β -第三りん酸カルシウムに相移転する。 β -第三りん酸カルシウムはクエン酸溶液にほとんど溶けないため、く溶性りん酸が急激に減少する。また、熔融工程で脱フッ素不完全な場合は、熔融体がゆっくり冷却する際に一部が再びフッ素りん灰石 ($Ca_5(PO_4)_3 \cdot F$) として析出することもある。従って、熔りんのく溶性りん酸を維持するには熔融体を急激に冷却して、 α -第三りん酸カルシウムをアモルファス状構造にガラス移転させることは非常に重要である。

熔融した熔りんを急冷する手法は高圧水流を噴射する方法が使われる。熔融体が水に接触して、温度が急激に低下し、粉々に砕き、結晶が析出する時間もなく、アモルファス状構造を保つ状態となる。これは水碎と呼ばれる。

水碎工程は熔りんの品質を決定させる最も重要な工程である。水量が不十分で、熔融体の冷却速度が少しでも落ちると、内部の一部が結晶として析出する可能性があり、いわゆる「反ガラス体化」現象が起きる。従って、水碎工程で熔融体が砕いた粒子が細かければ細かいほど、冷却の速度が速く、製品のく溶性りん酸率が高くなる。

3. 乾燥・粉碎工程

水碎したばかりの熔りんは水分率が 12~20%もあるが、アモルファス質であるため、水分はすべて表面に付着している遊離水であり、重力により自然落下する。水碎池から引き揚げて 0.5~2 時間置けば、水分率が 5~7%に減少する。その後、乾燥機で水分率を 0.5%まで乾燥する。熱源は高炉や平炉の余熱を利用する。熔りんの再結晶を防ぐため、乾燥温度を 500°C以下に抑える必要がある。

乾燥した熔りんは篩い分けして 2 mm 全通したものを砂状熔りん、またはボールミルで 80 メッシュ以下に粉碎して粉状熔りんとして出荷する。

三、高炉法による熔りんの生産

1. 原料配合設計

製品の規格、りん鉱石の品質から熔融助剤の種類、配合比率を決定する。まず、製品の規格設計から原料中の 4 大成分 CaO、MgO、SiO₂、P₂O₅ のモル比を決定する。経験則からこの 4 大成分のモル比は下記の範囲に制御されれば、熔融温度が低く、熔融体の流動性がよく、製品のく溶性 P₂O₅ が高いことが判明した。

$$\text{CaO : MgO : SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = (3 \sim 5) : (1.5 \sim 3) : (2 \sim 3) : 1$$

諸原料の成分が分かった場合は、マグネシウムとケイ素の比率およびアルカリ度を元に計算すれば、配合比率が決定できる。その計算式は、

$$\text{マグネシウム/ケイ素} = (\text{MgO}/40) / (\text{SiO}_2/60)$$

$$\text{アルカリ度} = ((\text{CaO}/56 - 3 \times \text{P}_2\text{O}_5/142) + \text{MgO}/40) \div (\text{SiO}_2/60)$$

アルカリ度は P₂O₅ と反応して Ca₃(PO₄)₂ を生成した CaO 以外に残存の CaO と MgO の合計値と SiO₂ のモル比である。これは、原料の熔融温度、製品のアルカリ分およびく溶性りん酸率を影響する。 (CaO + MgO)/SiO₂ のモル比が 0.8~1.3 の範囲内に制御して、特に MgO/SiO₂ のモル比が 1.0 に近づいた方がよい。

経験則では、普通のりん鉱石(MgO < 2%、SiO₂ 10~25%、P₂O₅ 24~30%)の場合は、蛇紋岩を熔融助剤として 20~30%配合すれば、く溶性 P₂O₅ が 17~20%の熔りんを生産できる。

マグネシウムが多く、ケイ素が中程度で、りん酸や過りん酸石灰の生産に適しないりん鉱石 (MgO 6~10%、SiO₂ 12~20%) を原料とする場合は、MgO が充分あり、SiO₂ も燃料の灰分にあり、MgO/SiO₂ 比率がほぼ 1.0 であるため、熔融助剤を添加しなくてもよい。りん鉱石の P₂O₅ が 20~25%あれば、そのまま高炉に投入してく溶性 P₂O₅ 17~20%の熔りんになる。

一方、マグネシウムが中程度、ケイ素が多い (MgO 3~6%、SiO₂ > 30%) りん鉱石を原料とする場合は、MgO が足りないので、ドロマイトを熔融助剤として 10~20%を配合す

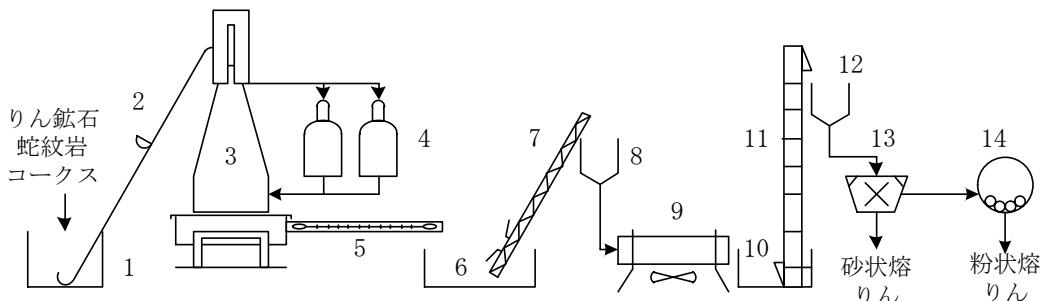
る必要がある。この場合、りん鉱石の P_2O_5 が 22~25%に達する必要がある。

カルシウムとマグネシウムが少なく、ケイ素が多い ($MgO < 2\%$ 、 $SiO_2 > 30\%$) りん鉱石を原料とする場合は、 CaO と MgO を補充するためにドロマイトを多量 (20~30%) に配合しなければならない。りん鉱石の $P_2O_5 > 25\%$ が必要である。

$P_2O_5 > 30\%$ の良質なりん鉱石を原料とする場合は、多量 (30~50%) の蛇紋岩を配合する必要がある。蛇紋岩の配合量が少ない場合は、熔融温度が高く、還元された P_2 の逸失量も多く、できた製品の総 P_2O_5 量が高くても、く溶性 P_2O_5 が低く、品質が劣る。

2. 生産工程

高炉法で熔りんを生産する工程の概略は図 2 に示す。



1. 原料置場、 2. トロッコ、 3. 高炉、 4. 热風炉、 5. 水碎ベルト、 6. 水碎池、 7. パーコレーションコンベア、 8. 水碎物ホッパー、 9. 乾燥機、 10. 乾燥物置場、 11. バケットエレベーター、 12. 乾燥物ホッパー、 13. 篩分け機、 14. ボールミル

図 2. 高炉法による熔りん生産工程概略図

りん鉱石、蛇紋岩またはドロマイト、コークスまたは無煙炭を一定の比率で配合して、トロッコ (2) に積み、巻き上げ機で高炉 (3) の頂部に上げ、高炉に投入する。一方、熱風炉 (4) から来た加熱された空気が高炉の下部側面に設置される熱風管から高炉に吹き込み、コークスまたは無煙炭を燃焼させる。燃料の燃焼により温度が上昇し、熔融区の温度が 1500°C 以上に達する。原料が炉内に充分熔融して、流動性の良い熔融体となる。排出口から流出した熔融体は、水碎ベルトに於いて高圧 (水压 > 0.2MPa) 多量 (水量約 20m³/トン熔融体) の水の噴射を受け、急速に冷却され、粉々にして水碎池 (6) に流入してくる。このように急速に冷却されることにより、ガラス体構造が固定され、再結晶を防ぐことができる。水碎した熔りんはパーコレーションコンベア (7) で水碎物ホッパー (8) に引き上げ、そこで付着している水分を落としてから、ロータリーキルン等の乾燥機 (9) で 200 ~ 300°C の熱風で乾燥させる。乾燥に使う熱風は高炉からの排熱である。乾燥した熔りんは篩分け機 (13) で 2mm 以下のサイズのものを砂状熔りん、またはボールミル (14) で 80 メッシュ以下に粉碎して粉状熔りんとして出荷する。

四、平炉法による熔りんの生産

平炉 (Open Hearth furnace) は、蓄熱室を有する反射炉の一種の平型炉である。平炉は左右に長く浅い炉床、両端にガスあるいは重油バーナー、前面に数個の装入口、背面にりん鉄排出樋、熔融体排出樋、炉の左右下部に蓄熱室および耐火物製の天井より構成されている。装入物は燃料の火炎および天井よりの放射熱、さらに酸素の吹き込みによる酸化熱により加熱される。燃料が燃焼後の高温廃ガスによって十分に加熱された蓄熱室を通すことにより燃焼用空気およびガスが予熱される。左右の蓄熱室を交互に用い、熱効率および燃焼効率を高め、高温を維持する。平炉の構造は図 3 に示す。

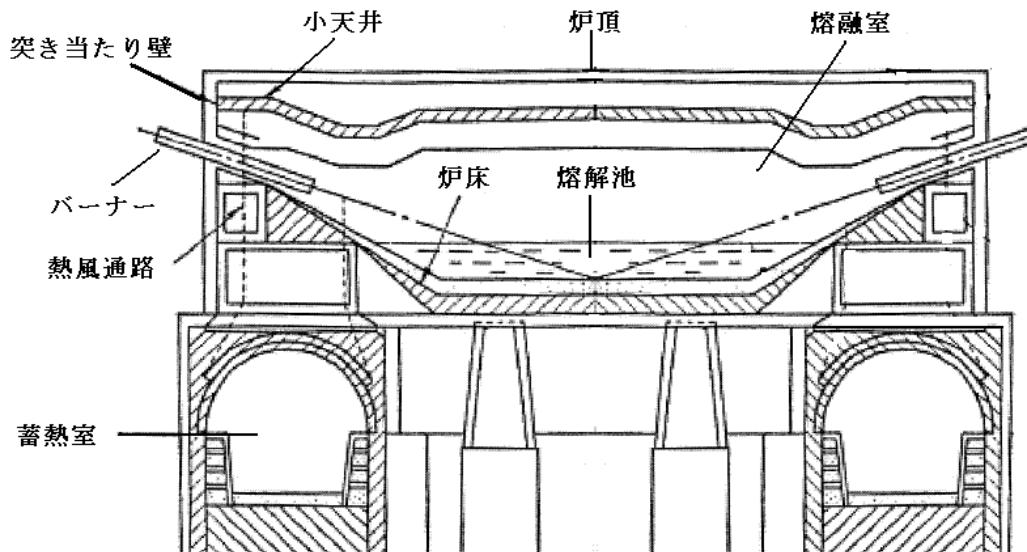
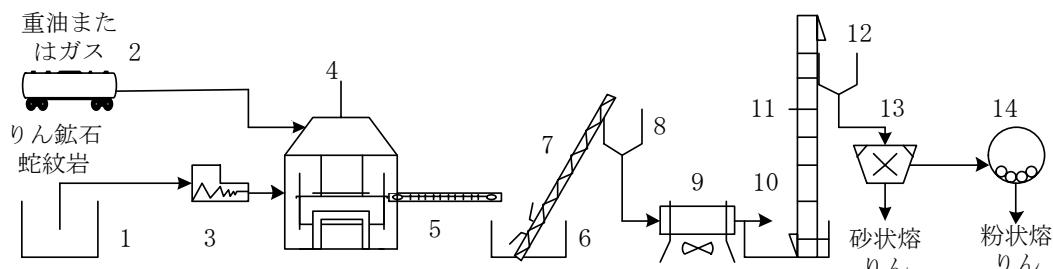


図 3. 平炉の構造

平炉法による熔りん生産工程の概略は図 4 に示す。



1. 原料置場、 2. 燃料貯槽、 3. 計量混合機、 4. 平炉、 5. 水碎ベルト、 6. 水碎池、 7. パーコレーションコンベア、 8. 水碎物ホッパー、 9. 乾燥機、 10. 乾燥物置場、 11. バケットエレベーター、 12. 乾燥物ホッパー、 13. 篭分け機、 14. ボールミル

図 4. 平炉法による熔りん生産工程概略図

原料の配合設計は高炉法と同様であるが、コークスや無煙炭からの SiO_2 がないため、ド

ロマイトを助剤とする場合には珪石を追加する必要がある。

粉末状または粒状のりん鉱石と熔融助剤（1）を計量機（3）で計量し、配合した後、装入口から平炉（4）の熔融室に装入する。重油または天然ガス（2）を燃料として、バーナーから炉内に吹き込み燃焼させる。燃焼熱の高温により原料が熔融し、熔融体となって熔解池に溜まる。熔融体は排出樋から排出され、高圧多量の水により水砕し、水砕池（6）に流し込む。水砕池から引き揚げた熔りんは付着している水分を落としてから、ロータリーキルン等の乾燥機（9）で 200～300℃の熱風で乾燥させる。乾燥に使う熱風は平炉からの排熱である。乾燥した熔りんは篩分け機（13）で 2mm 以下のサイズのものを砂状熔りん、またはボールミル（14）で 80 メッシュ以下に粉碎して粉状熔りんとして出荷する。

高炉法に比べて、平炉法はパッチ生産しかできないため、生産効率が劣る。また、燃料は重油または天然ガスを使うため、生産コストが高くなる。現在、アジア地域では日本と韓国だけ平炉法を使うところが残っている。

高炉法と平炉法のほかに、電炉や発電兼用のサイクロン炉が熔りんの生産に使うこともできる。