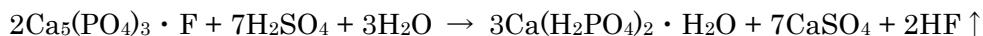


過りん酸石灰

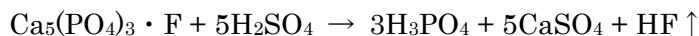
過りん酸石灰は汎用のりん酸系肥料である。原料はりん鉱石と硫酸だけで、廃棄物がほとんどなく、生産設備も割と簡単で、生産コストが安い上、りん以外にカルシウムやマグネシウム、硫黄など作物の生育に必要な養分も多量含んでいるため、廉価のりん酸肥料として広く愛用される。

過りん酸石灰の製造原理はりん鉱石粉に硫酸を添加して、りん鉱石を分解して水溶性のりん酸二水素カルシウムを生成することである。典型的な反応式は下記の通りである。

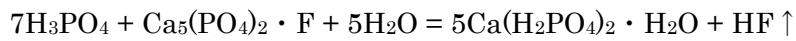


実際に、りん鉱石と硫酸の反応は 2 段階に分けて行う。

- (1). 硫酸とりん鉱石と反応して、りん酸と硫酸カルシウムを生成する（第 1 の反応、酸分解工程）。



- (2). 生成されたりん酸とりん鉱石と反応して、りん酸 2 水素カルシウムを生成する（第 2 の反応、熟成工程）。



第 1 反応の酸分解工程は硫酸の酸性が強く、分解能力が高いため、反応速度が速く、大体数分間で完了してしまう。通常、混合機にりん鉱石粉を投入しながら、30~70%の硫酸液を加え、攪拌して混ぜて、硫酸とりん鉱石を反応させる。この反応過程には 110°C 以上の反応熱を発生する。反応したスラリーを混合機から排出して、熟成室に送る。

第 2 反応の熟成工程はりん酸の酸性が弱く、分解能力も低いため、反応速度が非常に遅い。酸分解工程に生成されたりん酸と残存のりん鉱石と反応して、りん酸カルシウムが生成するまでに通常 7~15 日にかかる。従って、初期熟成工程は熟成室で行い、スラリーが固まってから倉庫または熟成ヤードに運び、そこで最終熟成工程を行う。

一、原料

1. りん鉱石

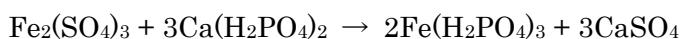
原料りん鉱石の物性とりん鉱石以外の脈石の成分と量はその生産工程、生産条件、製品の品質および硫酸の消費量に密接に関係している。

肥料取締法には過りん酸石灰の含有すべき主成分の最小量は可溶性りん酸 15%、そのうち水溶性りん酸 13% と規定される。計算上、りん鉱石原料は P₂O₅ 含有量が 26% 未満のものはその規定値をクリアすることができない。また、P₂O₅ 含有量の低いりん鉱石は混ざっている脈石も多く、硫酸の消耗量が増えるうえ、できた製品には異物が多く、品質が劣る。

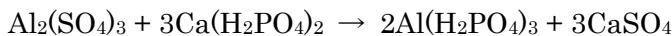
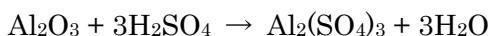
りん鉱石に含まれているカオリン、磁鉄鉱、褐鉄鉱（リモナイト）、黄銅鉱（キャルコバライライト）、ゼオライト等の酸化鉄または酸化アルミニウムは酸分解工程に於いて硫酸と反応し、硫酸鉄や硫酸アルミニウムを生成する。熟成工程に於いても、りん酸や水溶性のりん酸二水素カルシウムと置換反応を起こし、難溶性のりん酸鉄やりん酸アルミニウムに転化する。過りん酸石灰の品質に悪影響を与える。

鉄やアルミニウムは硫酸、りん酸との反応が次のように行う。

酸化鉄の場合：



酸化アルミニウムの場合：



従って、鉄やアルミニウム鉱物が多いりん鉱石原料は硫酸の消費量が増え、過りん酸石灰製品の可溶性りん酸含有量を押し下げる。

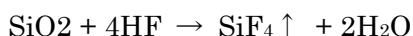
また、石灰石やドロマイト等の炭酸塩鉱物は硫酸の消費量と密接な関係があり、炭酸塩鉱物が多いほど硫酸の消費量も多くなる。ただし、適量の炭酸塩鉱物の存在は製品の製造に有利な働きをする。即ち、酸分解工程に於いて炭酸塩は硫酸と反応して、生成した CO_2 が揮散することにより、また、多量の反応熱を生成することにより、熟成工程の進行を促進し、生成した遊離水を迅速に蒸発させ、できた製品がボクボクの多孔状態となり、物性がよくなる。

その反応式は、



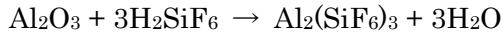
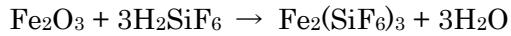
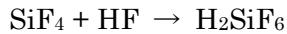
但し、マグネシウムの存在は過りん酸石灰の品質に悪影響を与える。マグネシウムが硫酸と反応して、生成した硫酸マグネシウムは熟成工程に於いてりん酸と反応し、りん酸マグネシウムを生成する。りん酸マグネシウムの溶解度が大きく、吸湿性も強いため、熟成工程の期間を延ばす上、できた製品は吸湿性が高く、固結しやすく、品質が劣る。

二酸化ケイ素の存在はりん鉱石の硬度を増し、粉碎効率に影響するが、硫酸消費量や製品の品質には影響がない。ただし、一定量の二酸化ケイ素の存在は熟成工程に於いてフッ化水素と反応して四フッ化ケイ素となり、有害なフッ素を揮発させる効果がある。その反応は次に示す。



一部の四フッ化ケイ素がさらに猛毒のフッ化水素と反応して六フッ化ケイ酸となり、続いて酸化鉄や酸化アルミニウムと反応して、毒性の非常に低いフッ化ケイ酸鉄やフッ化ケ

イ酸アルミニウムとなる。その反応は次に示す。



経験則ではフッ素と二酸化ケイ素の含有量比率は 1 : 3 が適切である。即ち、フッ素含有量が 3% の場合は、二酸化ケイ素の含有量が 9~10% が望ましい。

2. 硫酸

硫酸については一般工業用硫酸が問題なく使用できる。また、廃硫酸も有害物質が含まれない限り、濃度が 30% 以上であれば、使用することができる。

二、生産設備

過りん酸石灰に必要な生産設備は下記の通りである。

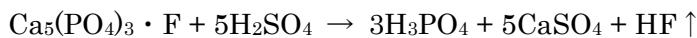
1. りん鉱石粉タンク。乾粉の場合は普通の倉庫で代替できるが、浮遊選鉱後の湿粉を原料とする場合は攪拌機付のタンクが必要である。
2. りん鉱石粉の計量設備。
3. 硫酸タンク
4. 硫酸計量設備
5. 混合機。円盤混合機、縦式スクリュー混合機、単軸横型混合機等りん鉱石粉と硫酸液とを混合反応させる攪拌装置である。
6. 初期熟成室。反応したスラリーの水分を蒸発させ、半製品の固体にする設備である。固まった半製品を細かく切断する装置を付いている。
7. 熟成ヤード。半製品を熟成させ、製品にする場所である。
8. フッ素ガス回収設備。過りん酸石灰の製造工程の排気ガスからフッ素ガスを回収する設備である。

他に、粒状化する場合には造粒、乾燥設備も必要である。

三、生産工程

1. 酸分解工程

酸分解工程はりん鉱石粉と硫酸を反応して、りん酸を生成し、フッ素を揮発させる反応（第 1 の反応）である。



この工程は混合機にりん鉱石粉を投入し、硫酸液を注ぎながら、攪拌して反応させる。硫酸液の濃度は大体 30~70% の範囲であるが、りん鉱石の粒度、脈石の含有量により事前にテストして最適濃度を決める必要がある。大型工場の連続生産方式によく使われている混合機は縦式多軸スクリュー混合機の構造は図 1、小型工場のバッチ生産方式によく使われ

る円盤式混合機の構造は図 2 に示す。

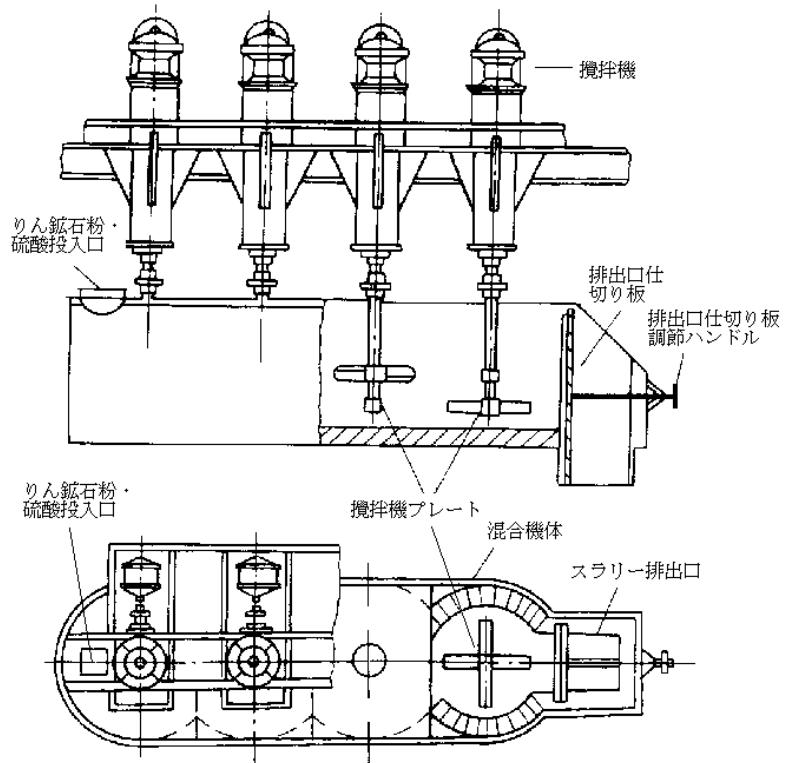


図 1. 縦式多軸スクリュー混合機

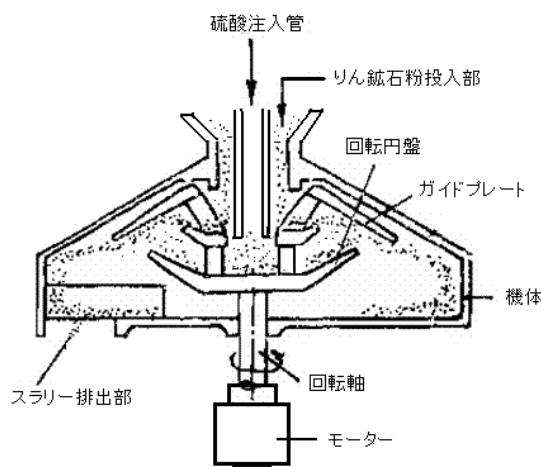


図 2. 円盤式混合機

この工程に於いて、反応で生成された硫酸カルシウム結晶の種類に注意すべきである。りん鉱石が硫酸と反応して分解する過程は表面から内部に向けて順次に反応していくが、反応で生成された硫酸カルシウム結晶がりん鉱石粉の表面を覆い、粒子内部と硫酸の接触を妨げる可能性がある。その硫酸カルシウムの結晶は無水塩である場合は結晶サイズが 10

ミクロン以下となり、緻密な被膜を形成し、硫酸の浸入を妨げる。硫酸カルシウムの結晶が半水塩となる場合は、結晶サイズが 30~400 ミクロンと大きく、多孔性を有し、硫酸の浸入を妨害しないため、りん鉱石の内部まで反応する。また、初期熟成工程に於いて、半水塩は遊離水と反応して二水塩となり、遊離水を吸着して、スラリーを固める役割を果たす。従って、酸分解工程は無水硫酸カルシウムを生成させないことが肝心である。

反応で生成された硫酸カルシウムが無水塩または半水塩となる条件は概して、りん鉱石の粒度が粗い、硫酸の濃度が高く、反応温度が高い場合は、硫酸カルシウムの結晶が無水塩になる確率が高い。従って、りん鉱石粉が 100 メッシュ全通過、硫酸濃度を 80% 以下、攪拌速度を速くして、反応熱を水蒸気と一緒に早く逃がすことが重要である。

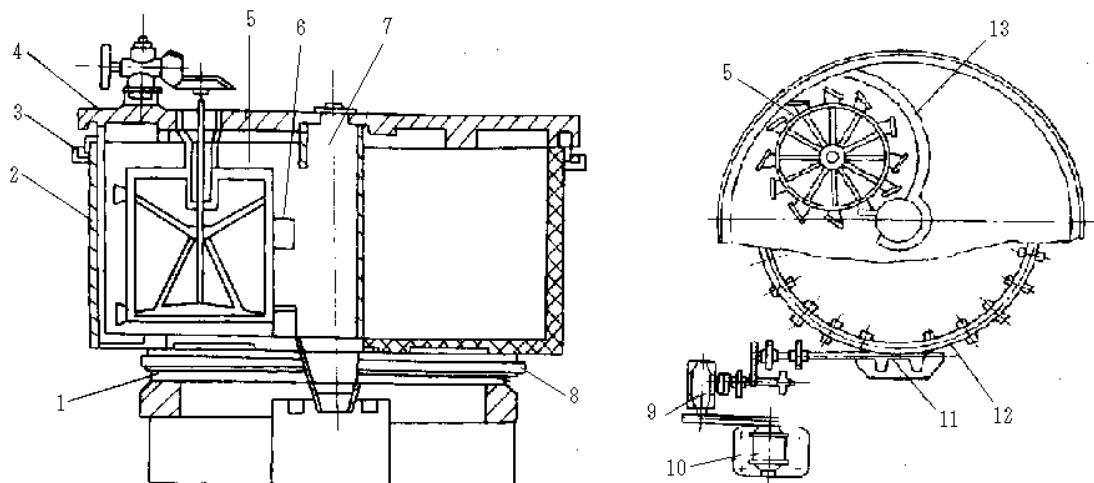
酸分解工程に於いて、りん鉱石の分解率は硫酸の使用量に支配される。硫酸が過剰に使用する場合は、りん鉱石をすべて分解して、りん酸を得ることも可能である（りん安の章を参照）。しかし、コスト等を考えて、理論上に硫酸の使用量はりん鉱石粉の 70% が分解される程度で、残りの 30% りん鉱石粉は次の熟成工程でりん酸と反応して、りん酸二水素カルシウムを生成し、過りん酸石灰とすることが最適である。

2. 熟成工程

熟成工程において、未分解のりん鉱石がりん酸と反応して、水溶性のリン酸二水素カルシウムを生成し、残存のフッ素を揮発させる（第 2 の反応）。熟成は 2 段階に分けて行う。初期熟成は熟成室を行い、スラリーが熟成室に流れ込んで、回転装置により回転しながら継続的に分解反応を行い、100°C を超えた反応熱でフッ素ガスと一部の水分が蒸発し、スラリーの温度が次第に低下していく。それに伴い、酸分解工程で生成した半水硫酸カルシウムは遊離水を吸着して、大きな針状の二水硫酸カルシウム結晶を形成する。この二水硫酸カルシウム結晶が骨格となって、残った遊離水がその結晶の隙間に入るため、スラリーが次第に固まる。

固まった半製品が熟成室の出口に設置されるカッターで細かく切断して、熟成ヤードに運び、そこで最終熟成を行う。熟成室は回転装置の種類により、ターンテーブル式とベルトコンベア式に大別される。また、ベルトコンベア式はベルトの形式と材質により、ゴムベルト式とスクレーバーコンベアに分けられる。ターンテーブル式熟成室の構造は図 3、ゴムベルトコンベア式熟成室の構造は図 4 に示す。

通常、ターンテーブル式熟成室では、スラリーの堆積層が厚いので、水分の蒸発と温度の低下に時間がかかり、固まるには 1~2 時間が必要である。ベルトコンベア式熟成室では、スラリー層が薄く、水分の蒸発と温度の低下が速く、固まりやすいため、初期熟成は 20~30 分で済む場合が多い。一方、熟成ヤードでの最終熟成は、りん酸の酸性が弱く、分解能力が劣るため、完全熟成には 7~15 日が必要である。



1.基礎プレート、2.車体、3.水シール、4.屋根、5.カッター、6.カッターホルダ、7.排出口、8.軸受プレート、
9.ギヤボックス、10.モーター、11.オーム、12.オームギア、13.カッターカバー

図3. ターンテーブル式熟成室

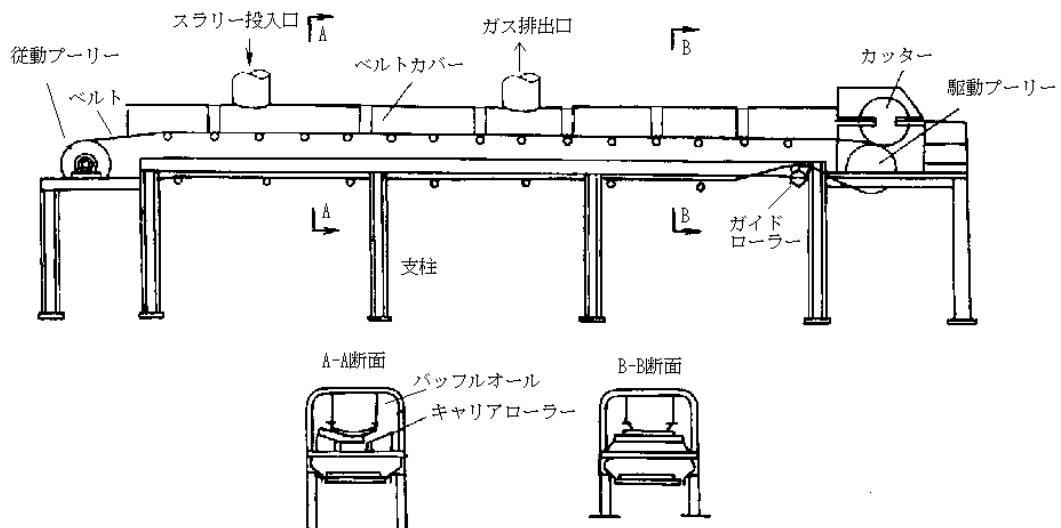


図4. ゴムベルトコンベア式熟成室

3. 生産方式

過りん酸石灰の生産方式は設備と操作方法により、バッチ式、半連続式、連続式の3つに大別される。

1). バッチ式： バッチ式生産方式は、りん鉱石と硫酸の混合、酸分解工程及び熟成工程がロット毎に間隔を開けて行う方式である。設備が簡単で、技術もほとんど要らないため、田舎の小さな過りん酸石灰工場がいまだに使用している。概して、りん鉱石粉は貯槽から計量して円盤式混合機に投入し、希釀済みの硫酸液を注ぎながら、円盤プレートを回転さ

せ、掻き混ぜし、酸分解を行う。混合されたスラリーがトロッコに移し、熟成ヤードに移送する。熟成室を使用しない。半製品がトロッコに載せたままの状態で熟成ヤードに設置している切返し機で定期的に切返し、混合と通気性を確保する。半日または1日後、半製品がトロッコで製品倉庫に運び、最終熟成を行う。その工程概略は図3に示す。

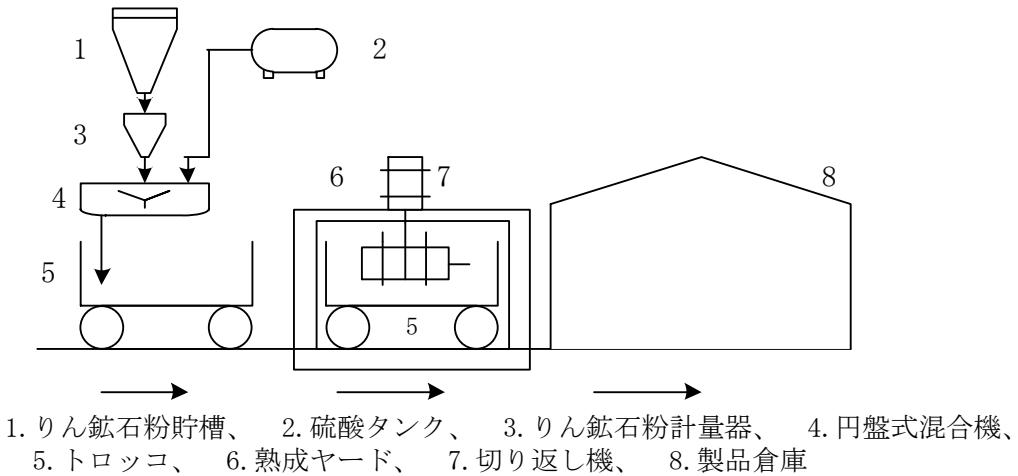


図3. バッチ式過りん酸石灰生産工程概略図

2). 半連続式： 半連続生産方式は、りん鉱石と硫酸液の混合はバッチ式で、初期熟成工程が連続的に行う。またはその逆で、りん鉱石と硫酸液の混合は連続的に行い、初期熟成工程が数台の熟成槽内に行う方式である。初期投資が少なくて済むため、現在、一部の中小工場が使用している。混合はバッチ式、初期熟成は連続式の生産工程は図4に示す

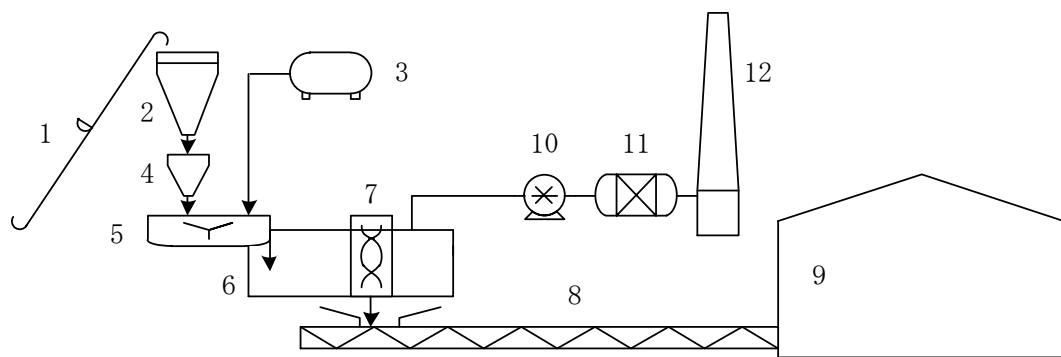
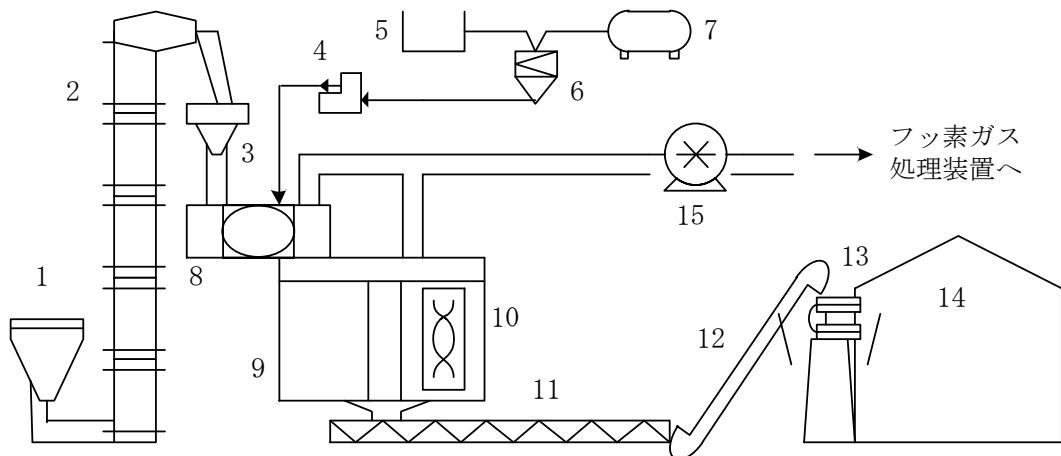


図4. 半連続式過りん酸石灰生産工程概略図

3). 連続式： 連続生産方式は、文面の通り、りん鉱石と硫酸液の混合、初期熟成工程がすべて連続的に行う。生産効率が良いため、資金と技術力のある大型や中型過りん酸石灰工場がほとんどこの生産方式を採用している。その工程概略は図4に示す



1. りん鉱石粉貯槽、2. バケットエレベーター、3. りん鉱石粉計量器、4. 硫酸液ポンプ、5. 水槽、6. 硫酸希釈器、7. 硫酸タンク、8. 縦式多軸スクリュー混合機、9. ターンテーブル式熟成室、10. カッター、11. コンベア、12. コンベア、13. 振り散し機、14. 熟成ヤード、15. ブロワ

図 5. 連続式過りん酸石灰生産工程概略図

また、原料に使うりん鉱石粉の形態により、希酸乾粉法と濃酸湿粉法に大別される。

1). 希酸乾粉法： りん鉱石粉が水分率1%以下の乾燥状態で、粒度が100メッシュを全通するもの、硫酸が60~78%のものを使う生産方式である。ほとんどのメーカーがこの原料の組み合わせを使っている。

2). 濃酸湿粉法： 浮遊選鉱を終えたりん鉱石粉がスラリーのままでポンプで混合機に投入し、93%以上の濃硫酸を注ぎながら混合反応させる生産方式である。りん鉱石粉の乾燥及び硫酸液の希釈が不要で、生産効率が高い。また、生産現場での粉じん発生量も少ないため、連続式生産に適している。ただし、スラリーの水分が多いと、生成された過りん酸石灰の水分が基準値を超える、固結しやすい等があり、スラリーの水分率が30%未満に制限される。現在一部の大型メーカーが採用している。

四、連続式生産方式の実際製造工程

1. 原料

a. りん鉱石粉： 品質、特にP₂O₅含有量、異物含有量、粒度（粉碎度）、水分含有量を確認して、生産工程の規格に満たすか否かを確認する。規格外の原料は製品の品質に悪い影響を及ぼすため、避けるべきである。

b. 硫酸： 濃度、液温、異物含有量を確認する。通常、濃硫酸がそのまま硫酸タンクに保管し、使用する際に水で所定の濃度に希釈する。希釈した硫酸液は希釈熱で硫酸が70~80°Cまで上ることがあり、季節、りん鉱石の物性に合わせて温度を調節する。なお、濃酸湿粉法の場合は希釈の必要がなく、そのまま使用する。

2. 混合

りん鉱石粉またはスラリー、硫酸、水を計量して縦式多軸スクリュー混合機に入れ、攪拌して混合させる。この混合により、りん鉱石粉と硫酸が激しく反応する。攪拌は硫酸液がりん鉱石粉の粒子との接触を大きくして、りん鉱石の分解を加速する。通常、攪拌のスピードはスクリュー先端の回転速度が 5~7m/s が最適と言われる。りん鉱石粉と硫酸液は混合機内での滞在時間が 3~5 分である。

3. 初期熟成

混合機から排出した高温の混合スラリーは熟成室に流れ込み、堆積してそこで分解反応を続ける。熟成室はターンテーブル式またはゴムベルトコンベア式が使われるところが多い。スラリーがテーブルまたはベルトの上に流れ込んだ後も移動しながら継続的に分解反応を行う。スラリーは 100°C を超えた反応熱でフッ素ガスと一部の水分が蒸発し、温度が次第に低下することにつれ、次第に固まって半製品となった。固まった半製品が熟成室の出口に設置されるカッターで細かく切断して、熟成ヤードに運び、そこで最終熟成を行う。

4. 最終熟成

熟成室から出た過りん酸石灰の半製品はまだ 20~30% のりん鉱石粉が分解されず、残っている。従って、熟成ヤードでさらに熟成させる必要がある。

熟成室から出た半製品は温度がまだ高く、多量の遊離水分を含んでいる。水分の蒸発を促進し、温度を下げるために、熟成ヤードで定期的に切返しを行う。切返しの役割は水分の蒸発を促進することにより、遊離酸を減らし、P₂O₅ の転化率を上げ、鉄やアルミニウムとりん酸との反応による不溶性りん酸化合物の生成を抑える。

熟成に必要な日数はりん鉱石原料の理化学組成と混合工程の条件により異なる。通常、く溶性りん酸比率が高く、分解しやすいりん鉱石原料を使う場合は 7~15 日で充分であるが、く溶性りん酸比率が低いりん鉱石原料の場合は 15~30 日かかることがある。

5. 製品の遊離酸中和

通常の場合、熟成した過りん酸石灰は遊離酸含有量が 5% 未満で、そのまま製品として出荷できる。

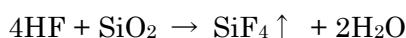
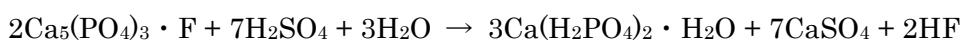
しかし、一部のメーカーはりん鉱石の P₂O₅ 転化率と生産効率を上げるために、硫酸の量を理論値より 10% 以上多く使用し、製品の遊離酸濃度が 5% を超えることがしばしばある。このような遊離酸を多量含む過りん酸石灰は農作物に危害を与える恐れがあり、出荷する前に中和して、遊離酸を 5% 以下に減らさなければならない。その中和方法として、りん鉱石粉、石灰石粉、骨粉、熔成りん肥等を添加することが多用される。また、アンモニアや炭酸水素アンモニアを使用し、過りん酸石灰に 1~5% のアンモニア性窒素を含ませる、い

わゆるアンモニア化過りん酸石灰にすることが製品の品質改善に有利である。

6. フッ素ガスの回収

りん鉱石には1~4%のフッ素を含んで、過りん酸石灰の製造工程で約40~50%のフッ素が四フッ化ケイ素となり、排気ガスとして排出される。また、排気ガスには硫酸等を含む酸性水蒸気や二酸化炭素も含んでいる。そのまま大気に放出されれば、環境汚染になる。従って、製造過程に発生したフッ素ガスを回収しなければならない。

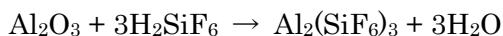
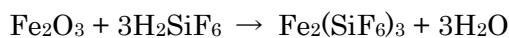
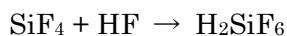
a. フッ素ガス発生のメカニズム：りん鉱石と硫酸が反応する際に、りん鉱石に含まれているフッ素がフッ化水素となる。フッ化水素がりん鉱石に混ぜている脈石のケイ酸塩と反応して、四フッ化ケイ素を生成する。



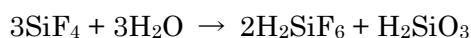
一部の四フッ化ケイ素がフッ化水素とさらに反応して、六フッ化ケイ酸を生成する。



六フッ化ケイ酸が熟成工程に於いて酸化鉄や酸化アルミニウムと反応して、毒性の非常に低いフッ化ケイ酸鉄やフッ化ケイ酸アルミニウムとなる。



反応温度が60°C未満の場合は、四フッ化ケイ素が水蒸気と反応して、フッ化ケイ酸とケイ酸を生成する。



実際に、二酸化ケイ素が充分の場合はフッ化水素はすべて反応してしまい、揮発するのは四フッ化ケイ素だけである。生成したフッ化ケイ酸化合物はそのまま製品に残る。

b. フッ素ガスの回収：通常、プロワで排気ガスを吸引し、回収システムに送り、水を使ってフッ素を吸収する。処理後の排気ガスは大気に排出する。



吸収したフッ化ケイ酸は精製した後、化学原料になることができる。同時に生成けい酸ゲルは排気ガス中の粒状物質を吸着して沈殿／分離して廃棄する。

五、 過りん酸石灰製造中の注意事項

1. りん鉱石粉の粒度と含水率

一般的にりん鉱石粉の粒子が小さければ小さいほど、表面比面積が大きくなり、硫酸と接触する表面積が大きくなり、反応速度が速く、可溶性りん酸への転化率も上がる。しかし、粒度が小さくほど粉碎設備の技術的要求が厳しくなり、生産能力が落ち、エネルギー

消費量と生産コストが高くなる。従って、りん鉱石の反応性、特に溶性りん酸含有量、粉碎難易度及び粉碎設備の特性を考えて、りん鉱石の粉碎度を決める。通常、りん鉱石粉の90%以上が150メッシュ篩（粒度約100μm）通過すれば、問題ないとされている。

一方、りん鉱石粉の含水率がその流動性と混合性に関連している。概して、乾粉を原料とする場合は、含水率が高くなるほど流動性が悪く、塊が形成しやすい。一方、スラリーを原料とする場合は、含水率が高くなるほど流動性が良いが、硫酸と混合後の希釀作用が高く、硫酸の品質要求が厳しく、原料の混合比率のコントロールが難しくなる。従って、乾粉の場合は含水率が<2%、スラリーの場合は<30%が適している。

2. 硫酸の濃度と使用量

硫酸濃度がりん鉱石の分解速度と密接な関係がある。濃度が高くなるほど分解速度が速くなる。しかし、同時にりん鉱石の分解で生成した硫酸カルシウムの結晶状態と密接な関係もある。硫酸の濃度が高く、反応温度が高い場合は、硫酸カルシウムの結晶が緻密の無水塩になりやすく、硫酸のりん鉱石への浸透を阻害する。また、最適な硫酸濃度もりん鉱石組成と分解の難易度、粒度によって異なる。概して、難分解のりん鉱石、粒度の粗い原料では、硫酸濃度がやや低い方がよい。経験上、最適な硫酸濃度はバッチ式では60~65%、連続式では乾粉原料の場合に60~78%、スラリー原料の場合に原料の水分率を考えて、93%以上が必要である。

硫酸の使用量は理論上、下記の計算式から算出することができる。

(1) P₂O₅の分解に必要な硫酸量 (100% H₂SO₄計算、以下同)

反応式：



上記の式から3モル Ca(H₂PO₄) (過りん酸石灰) を生成するために、7モル硫酸が消耗される。言い換えれば、原料りん鉱石中、3モル P₂O₅ の分解に7モル H₂SO₄ が消耗される。P₂O₅ の分子量 142 と H₂SO₄ の分子量 98 から計算すると、

$$7 \times 98 / 3 \times 142 = 1.61$$

即ち、りん鉱石中の1部 P₂O₅ を分解するために 1.61 部硫酸が必要である。

(2) 炭酸塩鉱物の分解に必要な硫酸量

りん鉱石には脈石として石灰石やドロマイト等炭酸塩鉱物が含まれている。硫酸で分解するとき、炭酸塩鉱物も硫酸で分解され、炭酸ガスとして放出される。

反応式：



上記の式から1モル炭酸塩鉱物が1モル硫酸を消耗する。言い換えれば、1モル CO₂ の生成には1モル H₂SO₄ が消耗される。CO₂ の分子量 44 と H₂SO₄ の分子量 98 から計算すると、

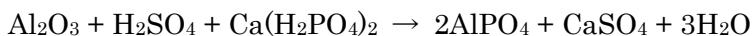
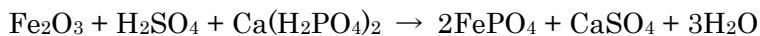
$$98 / 44 = 2.23$$

即ち、りん鉱石に含まれる炭酸塩鉱物 1 部を分解するために 2.23 部硫酸が必要である。

(3) 酸化鉄、酸化アルミニウムの分解に必要な硫酸量

りん鉱石には脈石としてカオリン、磁鉄鉱、リモナイト、黄銅鉱など鉄とアルミニウムの酸化物が含まれている。これらの脈石が硫酸と反応して、最終に難溶性のりん酸鉄とりん酸アルミニウムを生成する。

反応式：



上記の式から、1 モル鉄又はアルミニウム酸化物が 1 モル硫酸を消耗する。 Fe_2O_3 の分子量 160、 Al_2O_3 の分子量 102 として計算すると、

$$98 / 160 = 0.61 \quad 98 / 102 = 0.96$$

即ち、りん鉱石に含まれる鉄とアルミニウム酸化物 1 部を分解するために 0.61 部と 0.96 部硫酸が必要である。

上記 (1) から (3) まで合計して、理論値としてりん鉱石の分解に必要な硫酸量は下記の式から計算できる。

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 使用量} = 1.61 \times \text{P}_2\text{O}_5\% + 2.23 \times \text{CO}_2\% + 0.61 \times \text{Fe}_2\text{O}_3\% + 0.96 \times \text{Al}_2\text{O}_3\%$$

例えば、あるりん鉱石の組成はりん酸含有量 32.0% (P_2O_5 換算)、炭酸塩鉱物 2.1% (CO_2 換算)、鉄酸化物 1.8% (Fe_2O_3 換算)、アルミニウム酸化物 0.5% (Al_2O_3 換算) とすれば、このりん鉱石 100kg の分解に 96% 硫酸の必要な使用量が

$$(1.61 \times 32 + 2.23 \times 2.1 + 0.61 \times 1.8 + 0.96 \times 0.5) / 0.96 = 60.19\text{kg}$$

分析装置、人手や時間の制限で、りん鉱石組成の分析ができない場合は、下記の経験則に沿って硫酸の使用量を確定することもできる。

りん酸含有量が高く、炭酸塩類や酸化鉱物の含有量が低いりん鉱石は、りん酸 (P_2O_5 、以下同) 含有量の 1.7 倍硫酸を使う。りん酸含有量が高く、炭酸塩類が低いが、酸化物鉱物の含有量が高い場合は、りん酸含有量の 1.8 倍硫酸を使う。りん酸含有量が低く、炭酸塩類と酸化物鉱物含有量が高い場合は、りん酸含有量の 1.9 倍硫酸を使う。

上記以外に硫酸を消費するほかの鉱物もりん鉱石に存在し、また、りん鉱石の分解速度を上げて、可溶性りん酸への転化率を高めるため、実際の操業には上記理論値の 103~105% の硫酸が使用される。但し、過量の硫酸を使う場合は、硫酸のコスト、生産設備の腐食、製品の遊離酸含有量の上昇により吸湿性と固結性の増大、施用後農作物への不良影響等もあり、無闇に硫酸使用量を上げるべきではない。

3. 硫酸の液温

バッチ式を除き、連続式で過りん酸石灰を生産する際に、硫酸の液温もりん酸転化率および生産効率を影響する要因の一つである。経験上、分解しやすいりん鉱石、粒度の細かいりん鉱石粉、炭酸マグネシウム (ドロマイド) 含有量が高い原料に対して、液温がやや

高い 70~80°C にした方がりん鉱石の分解速度が速く、生産効率が上がる。逆に難分解りん鉱石、粒度が粗い、酸化鉄や酸化アルミニウムが多い原料に対して、硫酸液温が 50~60°C に設定してりん酸の転化率を上げることが重要である。また、冬期気温が低い時、硫酸液温が夏期高温期より 5~10°C に設定する。

4. 混合機の搅拌強度と滞留時間

りん鉱石粉と硫酸を混合機に投入して、搅拌しながら原料を混合させる。搅拌強度は強いほどりん鉱石と硫酸との接触が増大し、反応速度とりん酸転化率が上がる。但し、過剰の搅拌は反応で生成した半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) の構造を破壊し、次の初期熟成工程に於いてスラリーの固化を阻害する。また、過剰の搅拌は機械の摩耗と電力消費の上昇をもたらし、強ければ強いほどものではない。通常、搅拌強度は搅拌機スクリューのブレード先端の回転速度で計測する。単軸スクリュー混合機では、回転速度が 5~7m/s、多軸スクリュー混合機の場合は、投入口部位のスクリュー回転速度がやや速い 8~12m/s、排出口部位のスクリュー回転速度がスラリーの粘り気が強くなった関係で、5~7m/s で設定すればよい。

混合機内の滞留時間もりん鉱石の分解特性、りん鉱石粉の粒度、搅拌強度によって異なる。滞留時間が短い場合は、混合不足によりりん鉱石の分解が不十分で、次の工程でスラリーの固化に時間がかかり、りん酸転化率が下がる。滞留時間が長すぎると、スラリーの粘り気が強すぎ、流動性が悪く、生産効率が下がる。概して、分解しやすく、粒度の細かいりん鉱石では必要な滞留時間が短い。また、滞留時間は混合機タイプによって異なる。縦式混合機では 2~10 分間、横型混合機では 13~18 分間、コン式混合機では 1~3 分間である。一例として、縦式多軸混合機を使う場合に上記の搅拌強度を設定した条件では、分解しやすく、粒度の細かいりん鉱石原料は 2~4 分間だけでよいが、難分解、粒度の粗いりん鉱石原料は 4~10 分間必要である。

実際の最適滞留時間はスラリーの状態で次のように決める。混合機から排出したスラリーは熟成室に流し込んでから固まりが始まり、2~3 分後に流動性が失い、ベルトコンベア熟成室での熟成時間が 30 分間以内に完了することは最適である。

5. 初期熟成時間

初期熟成時間は反応後のスラリーが熟成室に流れ込んでから過りん酸石灰半製品の塊が細かく切断し、熟成ヤードに排出されるまでの熟成室内の滞留時間である。初期熟成を経て、りん鉱石の分解率が 70~80% に達し、分解速度が急激に低下し、遊離水分も次第に蒸発され、固まった状態の半製品がカッターで細かく切断し後に粉々の形で維持できる状態になる。初期熟成に必要な期間は混合反応後のスラリー状態、熟成室の種類、特にスラリー層の厚さにより異なる。通常、理論値の 103~105% 硫酸使用量で混合反応したスラリーの場合には、ゴムベルトコンベア式熟成室では 10~25 分間、スクレーバーコンベア式熟成

室では 15~40 分間、ターンテーブル式熟成室では 30~90 分間が必要である。概して、混合反応がうまく進み、スラリーの遊離水分が少なく、形成されたスラリー層が薄く、蒸発散熱効果の良い熟成室ほど熟成に必要な時間が短くなる。

6. 最終熟成

熟成室から出た過りん酸石灰の半製品は熟成ヤードに運び、そこで未反応のりん鉱石がりん酸と反応し続け、リン酸二水素カルシウムを生成する。最終にりん鉱石の分解率が 100%に達する。この最終熟成期間はりん鉱石原料の理化学組成と混合工程の条件により異なる。通常、く溶性りん酸比率が高く、分解しやすいりん鉱石原料を使う場合は 7~15 日で充分であるが、く溶性りん酸比率が低いりん鉱石原料の場合は 15~30 日かかることがある。但し、熟成した過りん酸石灰がそのまま熟成ヤードに長期間放置すると、逆に乾燥しがちで、有効なりん酸含有率が下がる、いわゆる過りん酸石灰の劣化が生じることもある。

7. 出荷

熟成した過りん酸石灰が水分率約 15%を有し、長期間保管では固まりが形成しやすい。特に過量の硫酸を使用する場合は、過量の遊離酸により固結性が高くなる。固結を防ぐために、適切な硫酸使用量、最終熟成工程で切返しを頻繁に行うことにより、水分を蒸散させ、水分率を下げることが重要である。また、初期熟成を終え、カッターで半製品を細かく碎いた後に少量の界面活性剤を添加し、混合することにより、熟成した過りん酸石灰の固結防止に有効である。