

File No. 43

本邦のりん酸肥料の歴史

化学肥料の歴史はりん酸肥料から始まった。1840年イギリスのローズ（J. B. Lawes）氏がりん鉱石を硫酸で処理し、水溶性りん酸を有する過りん酸石灰を初めて作り出し、植物実験でその肥効を確認した結果、1843年ロントン近郊で過りん酸石灰工場を建設したのは化学肥料の幕開けである。

本邦では1884年高峰譲吉が米国サウスカロライナ州のりん鉱石4トンを持ち帰り、1886年にローズの設備と製造方法を真似して、過りん酸石灰の試作を成功し、1888年量産を始めた。その後、りん酸肥料は重過りん酸石灰、トマス燐肥、熔成りん肥、焼成りん肥（重焼りん）なども生産するようになり、国内の需要量を完全に賄ううえ、輸出まで盛んだった時期もあった。しかし、りん鉱石資源のない本邦では、原料を輸入に依存する上、環境や生産コストの問題もあり、良質のりん安肥料（りん酸一安とりん酸二安）への転換も遅れて、1970年代後半から本邦のりん酸肥料工業が急速に衰退していく。2010年現在、りん酸肥料全体の生産量が1960年代最盛期の2%しかなかった。

1. 過りん酸石灰

本邦の過りん酸石灰の歴史は1888年高峰譲吉が創設した東京人造肥料（現日産化学）釜屋堀工場で開始した。りん鉱石を粉碎して硫酸を加え、反応させてから熟成するだけなので、その製法は極めて簡単で、すぐ他の業者も参入してきた。1912年生産量が44.3万トンに達し、同じ年の硫安7,000トン、石灰窒素5,000トンの生産量と比べて、その数字が驚異であった。また、1913年住友が別子銅山（愛媛県新居浜市）で行われていた銅の製錬事業において発生した亜硫酸ガスの煙害を解決するため、亜硫酸ガスを硫酸として回収し、過りん酸石灰の製造を始めたことは、環境対策に化学技術が活用された最初の事例と記すべきである。この事業をキッカケに住友化学が誕生した。1941年真珠湾事件が発生する年に過りん酸石灰の生産能力212万トン、生産量164万トンに達した。戦前はりん酸肥料といえば、過りん酸石灰を指すほどであった。なお、本邦の肥料会社の大半は過りん酸石灰の製造から業を起こしたものである。

しかし、第2次世界大戦による生産設備の被害が酷く、1945年生産能力が74%減の60万トン、生産量がただの1.3万トン、戦前ピークの1%にも達しなかった。戦後の食糧増産政策のもとでりん鉱石の輸入が再開され、復興融資を中心（1949年度までに過りん酸石灰の設備資金調達の80%を占めている）に設備復旧が進み、1949年生産量が123万トンに回復した。その後、1960年生産能力330万トン、生産量213万トンを記録し、輸出量も10万トンを超えたが、1970年代からりん酸肥料の消費が化成肥料や配合肥料に移され、単肥としての過りん酸石灰の使用が下火となり、りん鉱石の輸入コストと生産コストの上昇も加わり、生産量が次第に減少し、2000年以降は重過りん酸石灰と共に主要肥料生産量の統計から外された。なお、2010年現在の生産量が16万トン程度と言われる。

図1は東京人造肥料から商号を変更した大日本人造肥料（現日産化学）の日本最初の過り

ん酸石灰工場内の写真（1910年代）で、図2は大阪硫曹株式会社（現日本曹達）が1901年（明治34年）に出した過りん酸石灰などりん酸肥料の広告と住友化学の過りん酸石灰看板（1960年代）である。

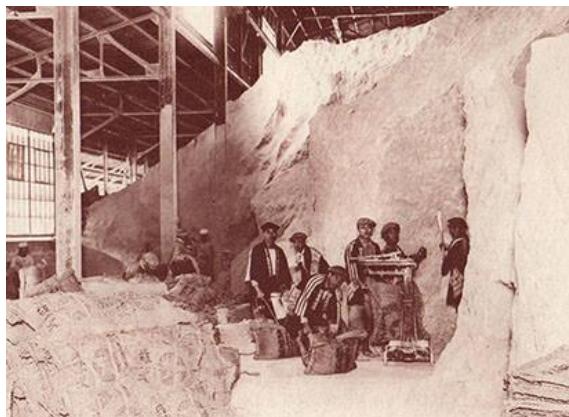


図 1. 大日本人造肥料の過りん酸石灰工場



図 2. 過りん酸石灰肥料の広告と看板

2. 重過りん酸石灰

重過りん酸石灰は硫酸ではなく、りん酸を使ってりん鉱石を分解することで得たりん酸肥料である。設備と生産工程が過りん酸石灰とほぼ同じで、技術的に難しいところもないため、過りん酸石灰メーカーが重過りん酸石灰を容易に併産することができる。ただし、戦前では過りん酸石灰の需要が旺盛で、重過りん酸石灰には研究や試作に留まった。

戦後、過りん酸石灰生産能力の急速回復と拡大で、すぐ生産過剰に陥り、その打開策として、一部のメーカーがりん酸成分の高い重過りん酸石灰の生産と販売を始めた。特に1950年代後半から単肥需要と輸出の減少により過りん酸石灰の需給混乱が起きて、1963年9月遂に通産省から行政指導が出され、過りん酸石灰の生産規制を実施した。その打開策として、重過りん酸石灰の生産量が急増し、1950年1,200トンしかない生産量が1962年1万トンを突破し、1969年10.7万トンに達した。しかし、過りん酸石灰と同じ理由で、次第に衰退していき、2000年を最後に主要肥料生産量の統計から姿を消した。2010年現在、国内での重過りん酸石灰生産量が7,000トンに留まった。

3. 熔成りん肥

1939年ドイツに於いてりん鉱石に消石灰又は蛇紋岩を配合し、加熱して熔融させ、水中に急冷してウニワポ磷肥（Uniwapo Phosphate）を生産したことは熔成りん肥の先駆けである。1943年アメリカTVA（テネシー川流域開発公社）はりん鉱石を加熱溶融して脱フッ素試験でりん鉱石にケイ酸マグネシウムを加えるとく溶性のりん酸生成物が形成できると

発見した。1946年アメリカの Permanent Metals 社が初めて熔成りん肥を生産・販売した。ただし、熔成りん肥がく溶性のアルカリ性肥料であるため、酸性土壌の少ないアメリカでは普及されなかった。

一方、酸性土壌の多い、特に老朽化水田が問題となる本邦では塩基性無硫酸根のりん酸肥料が求められるため、苦土や石灰、ケイ酸を多く含み、く溶性りん酸を有する熔成りん肥にすぐ飛びついた。1947年から調査と試験を着手し、1950年本格的な生産を開始し、その年で1.9万トンも生産した。水田での肥料効果が優れていることが認められてから多くのメーカーが相次いで参入し、工場と生産能力が急速に拡大した。1960年12社15工場、生産能力92万トン、生産量41万トン、輸出量2.6万トンまで成長した。1986年まで生産量が30~50万トン/年に維持し、1978年生産量58万トンを境に減少の一途に転じた。その衰退の理由は、りん鉱石の輸入コストの上昇に加え、熔融にかかるエネルギー消費量が多く、生産コストが高く、アルカリ性であるため他の肥料との混合に制限があり、安い海外品の大量輸入などが挙げられる。

熔成りん肥の製造方法は電気を使う電炉法と燃料を使う平炉法に大別される。構造簡単で、初期設備投資の低い電炉法が主流であったが、1980年代以降、電気料金の上昇で、電炉法を使用するメーカーが廃炉を進み、2010年現在残ったのは電炉2社と平炉1社で、生産能力11.5万トン、生産量4.7万トンである。なお、1960年代熔成りん肥の生産技術が海外にも輸出され、中国、韓国、ブラジル、南アフリカなどに広がったことも特筆すべきである。

図3は現在も生産し続けている南九州化学の熔成りん肥工場（電炉法）の写真である。



図3. 南九州化学の熔成りん肥工場



図4. 小野田化学の焼成りん肥用ロータリーキルン

4. 焼成りん肥と重焼りん

焼成りん肥はりん鉱石と炭酸ナトリウムを一定割合で混合し、ロータリーキルンで1350~1500°C焼成し、りん鉱石中の有害成分フッ素を除去したりん酸肥料である。1951年慶應大学教授の山口太郎が開発した製造方法をもとに、1952年から小野田セメント（現太平洋セメント）中央研究所が工業化研究に着手し、1955年小野田肥料（現小野田化学工業）が

世界で初めて工業化に成功した。熔成りん肥と異なるところは、蛇紋岩やかんらん岩ではなく、炭酸ナトリウムを助剤として使い、く溶性りん酸の含有量が高くなるほか、りん鉱石に混ざっているカルシウム成分が石灰、ケイ素がケイ酸ナトリウムを生成することで、石灰とケイ酸質を有する肥料である。本邦が開発したりん酸肥料である。

また、く溶成りん酸しか持たない焼成りん肥に水溶性りん酸を追加して、水溶性りん酸も持たせるりん酸肥料も開発され、重焼りんと命名した。現在、焼成りん肥はすべて重焼りんの形で生産販売している。なお、重焼りんの名前は、いったん焼成りん肥をつくり、さらにりん酸を追加して加工する二重の工程を重ねてできあがるりん酸肥料を指すことに由来する。粉碎した焼成りん肥に蛇紋岩やカンラン岩のような苦土鉱物の粉末を混合して、りん酸スラリーを加えて造粒・乾燥したものは苦土重焼りんと呼ばれる。

焼成りん肥メーカーは小野田化学1社だけで、生産コストがネックとなり、2000年までに年間2~4万トンをコンスタントに生産していたが、2000年以降は1万トン程度に落ち込んだ。なお、2009年生産量が7,600トン余りであった。焼成りん肥の生産過程で発生する有害なフッ素ガスは、フッ素化合物（酸性フッ化ソーダ）として回収され、アルミニウム製錬時に使う合成氷晶石の原料となり、小野田化学門司工場内で氷晶石を生産する。

図4は小野田化学の焼成りん肥を生産するロータリーキルンの写真である。

5. トーマスりん肥

トーマスりん肥はトーマス転炉製鋼法の副産スラグで、トーマス鉱滓とも呼ぶ。トーマス転炉中の銑鉄溶融物に酸化カルシウムを加えて空気を吹き込むと、含まれているりん成分が酸化して五酸化二りんとなりスラグとして生成される。これを流し出して徐冷固化させたのち粉碎すれば、トーマスりん肥になる。トーマスりん肥は暗褐色の重い結晶性粉末で、りん成分がく溶性である。熔融を通して製造されるという意味では、広義の熔成りん肥の一種である。

1878年イギリスのトーマス（S. G. Thomas）氏がトーマス転炉を開発した後ドイツを中心にヨーロッパに発達した。1882年ドイツのワグネル（Wagener）氏がトーマス転炉法で発生するスラグがりん酸肥料になることを報告している。このトーマスりん肥は植物に対するりん酸効果がよいことからヨーロッパに非常に普及され、1960年代ドイツのトーマスりん肥の年間生産量は250万トンにも達していた。本邦では1918年日本鋼管（現JFE）川崎工場にトーマス転炉が導入されることにつれ、副生物としてトーマスりん肥も製造され始まった。第2次世界大戦中に鉄鋼需要の急増によりトーマスりん肥が1941年8.7万トンも生産された。ただし、戦争により製鉄所が破壊され、戦後1948年93トンしか生産されなかった。

戦後の鉄鋼産業の回復に伴い、トーマスりん肥の生産量も増加に転じ、1956年6.4万トンも生産され、最多記録を作った。ただし、1950年代後半から製鋼技術の進歩で、トーマス転炉が純酸素上吹転炉いわゆるLD転炉に変わったことに伴い、トーマスりん肥の生産は

急激に減少し、1960 年代初期からトーマスりん肥が完全に姿を消した。図 5 は日本鋼管京葉製鉄所で 1937 年から 1957 年まで使われていたトーマス転炉の写真である。



図 5. 日本鋼管京葉製鉄所のトーマス転炉



図 6. 1950 年代の化成肥料看板



6. その他

1950 年代から化学肥料の主流は窒素、りん酸、カリを一つの粒にまとめた化成肥料に転換され、過りん酸石灰や熔成りん肥を単肥として使用することが次第に少なくなってきた。1920 年代に誕生した化成肥料はその生産量が 1956 年 100 万トンに達し、1974 年 500 万トンを超えた。その後、農家と耕作地の減少、輸入肥料の増加により、生産量がゆっくり減っていくが、2010 年現在 134 万トンを維持している。

初期の化成肥料中のりん成分はりん鉱石を硫酸で分解した過りん酸石灰またはりん酸液、りん鉱石を硝酸で分解したりん硝酸液を原料とし、アンモニアまたは硫安、カリなど肥料及び肥料原料を加えて反応させてから造粒したものである。その原料種類により硫磷安系または磷硝安系に分けられていた。しかし、製造コストの関係で 1970 年からりん安を原料とする混合造粒だけの化成肥料の比率が増加した。1980 年代末までに粗りん酸液を原料とするものが多いが、1990 年代から輸入りん安を原料とするものに逆転された。1970 年化成肥料用りん酸を生産する工場が 23 社 26 工場、生産能力 (P_2O_5 換算、以下同) 78.5 万トンであったが、1990 年 8 社 9 工場、生産能力 51.1 万トンに落ち込み、2010 年現在 2 社 2 工場のみとなった。