

NH₃-P₂O₅-H₂O 系 溶解度

秋 山 堯

Solubility in NH₃-P₂O₅-H₂O System

Takashi AKIYAMA

〔内容抄録〕

リン酸アンモニウムの溶解度は、0℃ではN/PO₄ モル比1.58で、25℃ではN/PO₄ 比1.53で、50℃ではN/PO₄ 比1.48でそれぞれ最大で、温度が高くなるにつれて増加するとともに最大溶解度となるN/PO₄ 比が減少することが見出された。これらの試験に関連してリン酸二アンモニウムの0℃での溶解度は36.3g/100g 溶液と測定された。

P₂O₅40%程度の濃度のリン酸をさまざまなN/PO₄比にアンモニア化し、これらを0℃～50℃に貯蔵する場合はリン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの一部が結晶として析出する。この際に得られる飽和溶液のN/PO₄ 比はもとの溶液がN/PO₄ 比1.4—1.7の範囲で変化しても0℃では1.58で、25℃では1.53で、50℃では1.48でそれぞれ一定である。

これらの結果から、析出した結晶の量を簡単な計算で容易に求めることができる。

1. 前 が き

湿式リン酸を用いて化成肥料や肥料用、消火剤および飼料用のリン酸アンモニウムをつくる際は湿式リン酸をアンモニアガスで中和する操作（アンモニア化）が行なわれる。一部の工場では、洗剤用のトリポリリン酸ソーダをつくる際にも同様に湿式リン酸をアンモニア化する方法を採用している。

これらのアンモニア化の際に生成するリン酸アンモニウムは大部分が液中に溶解しているが、同時に湿式リン酸中に含まれる不純物の鉄やアルミニウムなどがゲル状物を生成してスラリーとなる。このゲル状物は、従来はゲル状リン酸鉄アルミニウムと一般に考えられていたが、著者は安藤らとともに、このゲル状物の主体は通常20ミリクロン程度の微細な結晶の(Al, Fe)NH₄HF₂PO₄ (AlNH₄HF₂PO₄ と FeNH₄HF₂PO₄ との固溶体)であることを初めて明らかにし、これらの生成量は湿式リン酸中の鉄・アルミニウムとフッ素の量や割合およびこれをアンモニア化した際のN/PO₄ モル比（または pH）によることも明らかにした^{1) 2)}。また、これ以外に(Fe, Al)NH₄H₂(PO₄)₂・½H₂O, (Fe, Al)₃NH₄H₈(PO₄)₆・6H₂O, Fe(NH₄)₂H₂F(PO₄)₂・xH₂O, ゲル状リン酸鉄アルミニウムおよび(NH₄)₃AlF₆などのさまざまな非水溶性化合物が生成することを認め、これらの生成条件や性質を明らかにした^{3) 4)}。少量のナトリウムやマグネシウムが存在する場合は、上述の化合物以外にさらに(NH₄)₂NaAlF₆, MgNH₄HFPO₄, MgNH₄PO₄・H₂Oなども生成する⁵⁾。これらの非水溶性化合物の種類と量はスラリーの粘度、沝過性および沈降性に著しい影響をおよぼし^{6) 7) 8)}、これを用いてつくられた化成肥料やリン酸アンモニウムの品質にも影響す

る^{3) 9) 10)}。

今回はさまざまな温度でリン酸アンモニウムの溶解度をしらべた。この溶解度を求めることは化成肥料の造粒にとって重要であるばかりでなく¹⁾、葉面散布剤や生け花持続剤などの工業薬品の製造・貯蔵や最近わが国で多量につくられている透明液肥および欧米で使用量が著しく増加しているサスペンション肥料の製造・貯蔵・輸送・施肥上重要である^{12) 13) 14) 15)}。

2. 実 験

リン酸アンモニウムの溶解度の測定には試薬一般のリン酸一アンモニウムおよびリン酸二アンモニウムを用いた。すなわち、リン酸一アンモニウムおよびリン酸二アンモニウムをさまざまな割合に混合したものを水浴上で約80℃で水25mlに溶解させて P_2O_5 40%のリン酸アンモニウム溶液とし、これらを0℃、25℃および50℃にそれぞれ1週間静置してリン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの結晶を析出させ、リン酸アンモニウムの飽和溶液をつくった。

これらの飽和溶液を化学分析してNおよび P_2O_5 の量を求め、リン酸アンモニウムの溶解度と N/PO_4 モル比との関係をしらべた。また、 P_2O_5 40%のものとのリン酸アンモニウム熱溶液の N/PO_4 モル比と、これを0℃、25℃およびに静置して得られた飽和溶液の N/PO_4 モル比との関係もしらべた。

3. 結果および考察

3・1 リン酸アンモニウムの溶解度の変化

リン酸アンモニウム（リン酸一アンモニウムとリン酸二アンモニウム）の溶解度は温度と N/PO_4 モル比に関係し、75℃では N/PO_5 比1.45で最大になることが報告されている¹¹⁾。今回の試験ではこれよりも低い温度でリン酸アンモニウムの溶解度をしらべた。すなわち、0℃、25℃および50

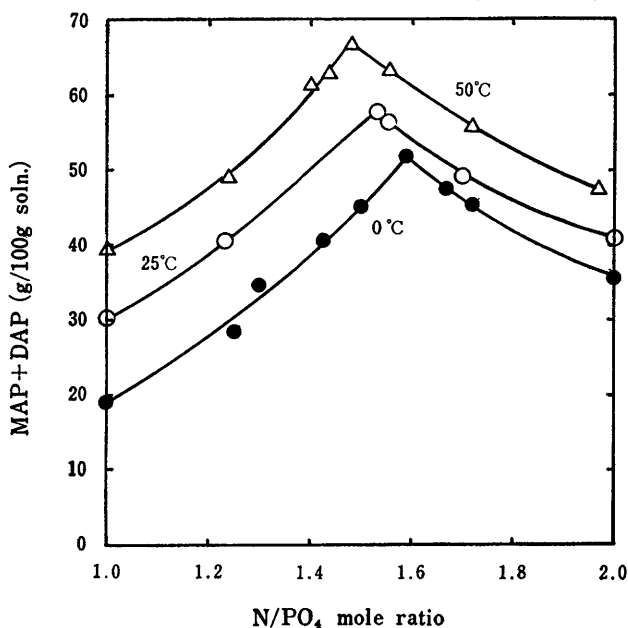


図1 リン酸アンモニウムの溶解度
MAP= $NH_4H_2PO_4$ DAP= $(NH_4)_2HPO_4$

℃のさまざまな N/PO₄ 比の飽和溶液を化学分析してリン酸アンモニウムの溶解度を求めた結果を第1図に示す。

リン酸アンモニウムの溶解度は 0℃では N/PO₄ 比1.58で、25℃では N/PO₄ 比1.53で、50℃では 1.48でそれぞれ最大で、温度が高くなるにつれて溶解度は増加するとともに最大溶解度となるN/P O₄比は減少することが見出された。これは、溶解度曲線の勾配がリン酸一アンモニウムで比較的大きく、リン酸二アンモニウムではリン酸一アンモニウムの場合よりやや小さいことによる¹⁵⁾。リン酸二アンモニウムの溶解度は 0℃で30.0 g/100 g 溶液と化学便覧に記されているが¹⁵⁾、今回の試験では36.3 g/100 g 溶液と測定された。リン酸一アンモニウムの 0℃での溶解度は19.2 g/100 g 溶液で、化学便覧の値とほぼ一致した。

これらの結果から、高濃度の葉面散布剤、生け花持続剤や園芸用の透明液肥、サスペンション肥料をつくる場合は湿式リン酸を N/PO₄ 比 1.5 付近にアンモニア化することが望ましい。0℃で結晶が析出しないようにするためには、N/PO₄ 比 1.58でリン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウムおよび水の割合をそれぞれ21.8%，30.2%および48%とするとよい。

3・2 飽和溶液の N/PO₄ モル比の変化

上述の試験で得られたさまざまな温度におけるリン酸アンモニウム飽和溶液の N/PO₄ モル比と P₂O₅ 40%のものとの熱溶液の N/PO₄ モル比との関係を第2図に示す。

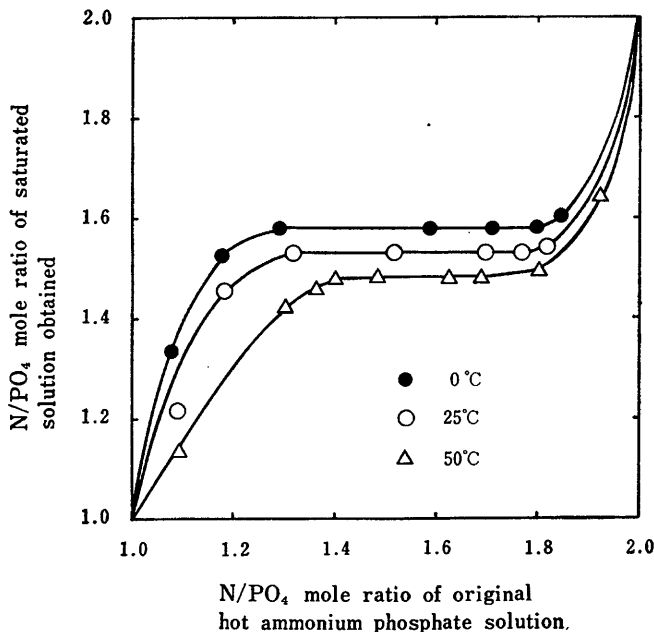


図2 リン酸アンモニウム熱溶液 (P₂O₅40%) の N/PO₄ モル比とこれをさまざまな温度に冷却して得られた飽和溶液の N/PO₄ モル比との関係

第2図は、リン酸アンモニウム熱溶液の N/PO₄ 比が、ある一定の範囲で変化してもこれを 0℃～50℃に静置する際にリン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの一部が結晶として析出するために、飽和溶液の N/PO₄ 比はそれぞれの温度で一定になることを示している。例えば、N/PO₄

比1.4~1.7の熱溶液を0℃, 25℃および50℃に静置すると、得られた飽和溶液の N/PO_4 比はそれぞれ1.58, 1.53および1.48で一定になることがわかった。

すなわち, 0℃では, 熱溶液の N/PO_4 比が1.58より小さい場合は主としてリン酸一アンモニウムの結晶が析出し, N/PO_4 比がこれよりも大きい場合は主としてリン酸二アンモニウムの結晶が析出する。25℃および50℃の場合も同様にしてそれぞれ N/PO_4 比1.53および1.58が境界で, これらより N/PO_4 比が小さい場合は主としてリン酸一アンモニウムの結晶が析出し, N/PO_4 比がこれらより大きい場合は主としてリン酸二アンモニウムの結晶が析出する。

これらの結果から液中に析出した結晶の量を簡単に求めることができる。すなわち, リン酸アンモニウム熱溶液を化学分析して全 $NH_4H_2PO_4$ および $(NH_4)HPO_4$ の量と N/PO_4 比を求めれば, 第2図からその飽和溶液の N/PO_4 比が求められ, さらに第1図から飽和溶液中のリン酸一アンモニウムおよびリン酸二アンモニウムの溶解量を求めることができるので, これらの値を全 $NH_4H_2PO_4$ および $(NH_4)_2HPO_4$ から差し引いて析出したリン酸一アンモニウムおよびリン酸二アンモニウムの結晶の量を求めることができる。

湿式リン酸をアンモニア化する際は中和熱で100℃前後になり, 生成したリン酸アンモニウムは液中に溶けているが, これを室温に静置するとリン酸アンモニウムの一部が結晶として析出する。析出したこれらの結晶の量を実際に測定することは極めて困難であり, 上述の方法で結晶の量を求めることは工場の作業上および製品の品質上重要な意味をもつ。

湿式リン酸中に少量含まれる硫酸がリン酸アンモニウムの溶解度にどの程度影響するかは目下検討中である。

(昭和50年4月, 日本化学会第32春季年会で一部講演)

本論文を発表するにあたって, 実験の一部を手伝っていただいた本学栄養学科学学生, 神崎ひろ子および大井恵子の両名に謝意を表します。

文献

- 1) 秋山堯, 橋本正勝, 村岡久義, 安藤淳平: 工業化学雑誌 **74**, p.1774—1779 (1971)
- 2) T. Akiyama, and J. Ando: Bull. Chem. Soc. Japan **45**, p.2915—2920 (1972)
- 3) 安藤淳平, 秋山堯: 工業化学雑誌 **68**, p.1056—1061 (1965)
- 4) 安藤淳平, 大村光彦, 秋山堯: 工業化学雑誌 **69**, p.2327—2331 (1965)
- 5) J. Ando, T. Akiyama and M. Morita: Bull. Chem. Soc. Japan **41**, p.1716—1723 (1968)
- 6) J. Ando and T. Akiyama: ISMA Technical Conference, LTE—72, p.1—18 (1972)
- 7) 秋山堯: 日本土壌肥料科学雑誌 **44**, p.107—114 (1973)
- 8) 秋山堯, 安藤淳平: 肥検回報 **27**, p.11—17 (1974)
- 9) 秋山堯: 日本土壌肥料科学雑誌 **42**, p.355—359 (1971)
- 10) 秋山堯, 会田博, 松村誠一, 安藤淳平: 日本土壌肥料科学雑誌 **44**, p.435—442 (1973)
- 11) R. D. Young, G. C. Hicks and C. H. Davis, Agr. Food Chem. **10**, p.442—446 (1962)
- 12) 秋山堯, 安藤淳平: アンモニアと工業 **133**, p.1—8 (1974)
- 13) 秋山堯, 安藤淳平: アンモニアと工業 **134**, p.1—8 (1974)
- 14) T. Akiyama, 1974—TVA Special Report, p.1—24 (1974)
- 15) 秋山堯: 日本土壌肥料科学雑誌 **46**, p.395—406 (1975)
- 16) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編II, p.638, 丸善 (1972)