

## 鉍滓とリン酸との反応

秋山 堯 松村和子\*

(昭和54年7月9日受理)

### Reaction of By-product Slag with Phosphoric Acid

Takashi AKIYAMA and Kazuko MATSUMURA\*

(Received July 9, 1979)

#### ま え が き

鉄、合金および乾式リン酸の製造の際に副産する多量の鉍滓や回収塵埃の利用度合はきわめて低く、これらの有効利用は国家的な関心事である。鉍滓のうち、含有成分によって利用範囲が制約されるものもあるが、多くのものは塩基性の農業資材として有効と考えられる。すなわち、これらの鉍滓とリン酸の反応で粒状のク溶性（2%クエン酸可溶性）リン酸肥料を製造することが可能になり、 $P_2O_5$ 、CaO および MgO の成分の溶出は溶成リン肥の場合と類似の傾向を示すことが報告されている。

溶成リン肥は、蛇紋石とリン鉍石の混合物を 1300°C 程度の高温で熔融して製造される。これと類似の肥効をもつ製品を産業排出物の鉍滓から製造することは資源の節約になり、さらに熱源としてリン酸との反応熱が利用できる。このためエネルギーの節約により、わが国にとって一石数鳥の効果がある。

著者らは、X線定量分析法<sup>1)</sup>によって各種の鉍滓の塩類の種類と含有量をしらべ、さらにこれらとリン酸（乾式リン酸、湿式リン酸）との反応性および生成塩類の種類と生成量を明らかにした。

#### 結果および考察

鉍滓およびこれらとリン酸との反応物について、含まれる塩類をX線回折でしらべ、鉍滓とリン酸との反応性について検討した。

##### 1 鉍滓の構成塩類

フェロニッケル鉍滓、ステンレス鉍滓、製リン鉍滓、

高炉滓および転炉滓の構成塩類をX線定量分析法で明らかにした結果を表1に示す。

表1に示す鉍滓のうち、ステンレス鉍滓と転炉滓はアケルマナイト  $Ca_2MgSi_2O_7$  と  $Ca_3MgSi_2O_8$  を含み、高炉滓は主としてアケルマナイトを含んでいる。これらの

表1 各種鉍滓の化学成分と構成塩類

試料記号	試料	a	b	c	d	e
		フェロニッケル鉍滓	ステンレス鉍滓	製リン鉍滓	高炉滓	転炉滓
化学成分 (%)	c-MgO	11.6	3.5	0.6	2.0	4.3
	s-MgO	25.5	4.3	0.7	5.3	5.2
	s-CaO	13.4	52.1	47.0	35.8	45.0
	s-SiO <sub>2</sub>	45.7	28.4	30.6	27.1	27.0
構成塩類 (%)	Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		30			20
	*1 Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		21	1	85	5
	CaO		1		7	
	Ca(OH) <sub>2</sub>		6		1	3
	CaCO <sub>3</sub>		3		1	1
	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>		5			
	MgO					
類 (%)	"X" *2	2				25
	"Y" *3		3			
	"Z" *4		2		4	
	計 *5	2	71	1	98	54

\*1 ゲーレンナイト  $Ca_2Al_2SiO_7$  が少量固溶した固溶体

\*2 最強X線回折ピーク 2θ 32.1° (CuKα)

\*3 最強X線回折ピーク 2θ 30.0° (CuKα)

\*4 最強X線回折ピーク 2θ 36.6° (CuKα)

\*5 合計が100にならないのは、X線回折で識別困難な非晶質が存在するためである。

栄養学科

\* 生活科学研究所

構成塩類の生成は主として  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  の成分比に依存すると考えられる。すなわち、ステンレス鉍滓や転炉滓はカルシウムが多く、シリカが比較的少ないので  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  を含み、高炉滓はこれらにくらべてカルシウムがやや少ないので主として  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  が生成する。

これらの塩類以外に、少量の酸化カルシウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムが認められたが、これは遊離の酸化カルシウムが少量存在し、この水と二酸化炭素吸収が鉍滓の野積み中に進行して水酸化カルシウムや炭酸カルシウムが生成したものと考えられる。未知の結晶性塩類“X”、“Y”、“Z”がステンレス鉍滓中に、Zが高炉滓中にそれぞれ認められたが、これらの塩類の化学組成については目下検討中である。

一方、フェロニッケル鉍滓や製リン鉍滓には結晶性の塩類がきわめて少なく、大部分はX線回折で非晶質であることが示された。

## 2 鉍滓と湿式リン酸の反応造粒物

表1に示す各種鉍滓と湿式リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$  47%のもの)を30%に希釈)との反応造粒物をX線回折でしらべ、含有塩類の種類と量を明らかにした結果を表2、表3に示

表2 鉍滓と湿式リン酸との反応造粒物中の塩類\*

試料記号						
使用鉍滓		h	i	j	k	l
含有塩類 (%)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	20	26	2	1
	$\text{CaHPO}_4$			4		
	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	6	3	9	4	15
	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	3		3	4	1
	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$					1
	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$					15
	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$		7		31	5
	“X”	1				20
	計	11	30	42	41	58
化学分析値 (%)	c- $\text{P}_2\text{O}_5$	10.1	20.6	23.5	20.0	7.2
	s- $\text{P}_2\text{O}_5$	10.5	17.3	15.8	19.5	7.1
	s-MgO	21.1	2.9	0.7	3.7	4.8
	s-CaO	11.1	33.2	28.4	24.9	26.1
	s- $\text{SiO}_2$	26.8	10.8	5.2	13.6	9.7
X線分析値 (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$	2.9	9.5	16.6	2.5	6.1
	MgO	0	0	0	0	2.6
	CaO	4.6	10.9	15.9	16.9	17.3

\* 反応と同時に室温で造粒したもの

表3 鉍滓と湿式リン酸との反応造粒物中の塩類\*

試料記号		m	n	o	p	q
使用鉍滓		フェロニッケル鉍滓	ステンレス鉍滓	製リン鉍滓	高炉滓	転炉滓
含有塩類 (%)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	20	4	27	4
	$\text{CaHPO}_4$					
	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$	6	4	28	5	30
	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	2	3	2	2	2
	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22				6
	$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$					10
化学分析値 (%)	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$		7		27	4
	“X”					10
	計	34	34	34	61	66
X線分析値 (%)	c- $\text{P}_2\text{O}_5$	10.1	20.6	23.5	20.0	16.5
	s- $\text{P}_2\text{O}_5$	10.5	17.3	15.8	19.5	16.7
	s-MgO	21.1	2.9	0.7	3.7	4.2
	s-CaO	11.1	33.2	28.4	24.9	27.7
	s- $\text{SiO}_2$	26.8	10.8	5.2	13.6	7.1
X線分析値 (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$	13.1	9.9	13.4	13.2	15.6
	MgO	5.1	0	0	0	3.1
	CaO	5.1	12.6	16.3	23.1	21.5

\* スラリー状で 100 hr 静置後、75°C で 15 hr 乾燥して造粒したもの

す。

表中には、c- $\text{P}_2\text{O}_5$ 、s- $\text{P}_2\text{O}_5$ 、s-MgO、s-CaO および s- $\text{SiO}_2$  の化学分析値、および比較のために MgO、CaO および  $\text{P}_2\text{O}_5$  の X線分析値も示す。

大部分が非晶質からなるフェロニッケル鉍滓に湿式リン酸を添加して速やかに造粒する場合は、造粒過程で少量の  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、アバタイトおよび  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  が生成し (表2, a), 十分に反応させる場合は  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の生成量が増加するとともにかなりの量の  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が生成した (表3. f)。すなわち、この鉍滓はシリカが多く (表1 参照)、したがって反応の際にゲル状シリカが析出し、これが反応の進行を抑制するので、十分に反応させるためには強くかきまぜるかまたはスラリー状で反応を行なう必要があることを示している。製リン鉍滓も大部分が非晶質からなるが (表1 参照)、この鉍滓はシリカが比較的少なく、カルシウムが比較的多く、塩基度が高いので、速やかに反応してかなりの量の  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および少量の  $\text{CaHPO}_4$ 、アバタイト、を生成した。

表 4 フェロニッケル鉱滓の反応性\*

試料記号 (CaO+MgO)/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> モル比		r	s	t			
		1.3	1.7	2.2			
生成類 (%)	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	21	19	16			
	MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	34	31	30			
	計	55	50	46			
** 化の 学比 成較 分 (%)		化	X	化	X	化	X
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24.2	22.5	21.0	20.5	19.1	18.8
	MgO	9.4	7.8	10.7	7.2	10.8	6.9
	CaO	6.8	6.8	6.3	6.2	5.6	5.2
反 応 率		90	78	72			

\* 乾式リン酸を用いた。

\*\* 化：化学分析値，X：X線分析値

\*\*\* CaO と MgO の反応率

大部分が結晶質からなる高炉滓では、アケルマナイトは湿式リン酸とはほとんど反応せず、主として少量含まれる酸化カルシウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムが反応して CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、アパタイトおよび CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O を生成した（表 2，d）。スラリー状で反応させる場合は CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の生成量が著しく増加した（表 3 i）。

ステンレス鉱滓や転炉滓の場合も、アケルマナイトはほとんど全く反応せず、主として酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウムなどと湿式リン酸との反応で CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、アパタイトなどを生成した。シリカが比較的少ないので、スラリー状で反応させる場合も生成塩類の量に大差が認められなかった。

これらの生成塩類のうち CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O（または CaHPO<sub>4</sub>）や MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O は通常 pH 4—6 で生成する<sup>2)</sup>。したがって、これらの塩類の生成量を多くするためには、鉱滓と湿式リン酸の配合割合を pH 4—6 になるように調整する必要がある。この際、鉱滓中に鉄などの金属が存在する場合は、金属もまたリン酸と反応する。

なお、表 1 に示す未知の化合物“X”，“Y”，“Z”はいずれもリン酸とはほとんど反応しないことが認められた。これらの化合物の化学式および化学的性質については目下検討中である。

### 3 鉱滓と乾式リン酸との反応性

大部分が非晶質からなるフェロニッケル鉱滓に（CaO

+MgO）/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> モル比 1.3，1.7 および 2.2 の割合になるように試薬のリン酸（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40%）を加えて 50℃ で 1 夜反応させ、乾燥したものを X 線回折と化学分析でしらべ、鉱滓の反応率を求めた結果を表 4 に示す。

乾式リン酸を用いる場合は、主として CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O と MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O が生成し、非晶質のフェロニッケル鉱滓では（CaO+MgO）/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> モル比 1.3 で塩基性成分の CaO+MgO の 90% がこれらのリン酸塩を生成した。（CaO+MgO）/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 比がこれよりも大きくなると反応率が低下した。反応率を 100% にするためには（CaO+MgO）/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 比を 1 付近にすればよい。

結晶質を多く含む鉱滓については、結晶性塩類の含有量と反応性が関係するので（CaO+MgO）/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> モル比のみでは鉱滓全体の反応率を制御することができない。

### 4 生成リン酸塩類の水溶性についての検討

表 2, 3, および 4 に示す生成塩類 CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、アパタイトおよび MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O の結晶の大きさを顕微鏡でしらべた結果、それぞれ 10—20 μm，1 μm またはこれ以下、および 10 μm 前後であった。公定分析法で水溶性 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を測定する際に、アパタイトは溶解しないが、CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O や MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O はかなり溶解すると思われる。これは、結晶が小さいこと、および下表に示すように水に少量溶解することによる。

塩 類	溶解度 (g/100 ml 水, 25℃)
CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.022
MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.023
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.264

すなわち、CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O や MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O の溶解度はセッコウ 2 水塩の場合の 1/12 程度であるが、公定分析法で試料 5 g を水 400 ml に入れて 30 分振とうする場合は上表の値の 4 倍の量（約 0.1 g）までが水に溶解する。例えば、CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 2% を含む試料 5 g を用いて水溶性 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を測定する場合は、CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O はほぼ完全に溶解し、これによる水溶性 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 0.8% となる。

### 要 約

- (1) 本研究は産業排出物の鉱滓の有効利用と資源の節約およびエネルギーの節約を目的とする。鉱滓は排出状態や化学成分によって構成塩類の種類と含有量が異なり、急冷物は大部分が非晶質で、徐冷物は結晶質を含

む。塩基性成分の比較的多い徐冷物は  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  を多く含み、塩基性成分の比較の少ない徐冷物はアケルマナイト  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  を多く含む。

(2) 非晶質からなる鉱滓はリン酸との反応性に富む。フッ素を含む湿式リン酸を用いる場合は、アバタイト、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などを生成し、乾式リン酸を用いる場合は主として  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を生成する。スラリー状または強くかきまぜて反応させる場合はこれらの塩類の生成量が増加する。

(3) 結晶質を多く含む鉱滓はリン酸との反応性が比較的

低い。アケルマナイトや  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  がどの程度リン酸と反応するかについては目下検討中である。未知の3種の化合物の化学式と化学的性質についても、目下検討中である。

謝辞 本試験を行なうにあたって特別研究費を支給していただいた大学当局に謝意を表する。

## 文 献

- 1) 安藤淳平, 秋山堯: 分析化学, **13**, 717 (1964)
- 2) TVA, "Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds," *Chem. Eng. Bull.*, No. 6 (1967)