

NH₃-P₂O₅-SO₃-H₂O 系溶解度

神 崎 ひろ子*

前 が き

食糧の増産と質の向上は今日世界的な要請になっている¹⁾。すなわち、開発途上国においては人口の著しい増加によって食糧が量的に不足しており、他方先進工業国においては植物性食糧より動物性食糧を求める傾向が増加し、植物性農産物を求めて人と家畜とは今日競走状態にある。このような状態を緩和するために、家畜の飼料として尿素ポリリン安などの非蛋白質態窒素飼料の研究がTVAで行なわれており、さらにリン酸源の安価な入手方法として湿式リン酸の精製法について研究が行なわれている。

リン酸は一般に製造方法によって乾式リン酸と湿式リン酸とに大別されている。乾式リン酸はきわめて純度の高い無色透明のリン酸で、通常食品や医薬品添加物などに使用されているがきわめて高価である。他方、湿式リン酸は鉄、アルミニウム、マグネシウム、フッ素、硫酸、ケイ酸などの不純物を含む黒色または緑色のリン酸で、安価であり、主として化学肥料用で使用されている。湿式リン酸はまた不純物の80~90%を除去して消火剤、洗剤添加物、生花持続剤などの原料にも使用されている。ドイツやわが国では、湿式リン酸を食品添加物用に使用するための研究も行なわれている。

これらの研究では一般に湿式リン酸にイソブ

チルアルコール、プロピルアルコール、メチルアルコール、アセトン、トリエタノールアミンなどの有機溶媒を加えて抽出する方法が採用されているが、Mc Cu llough や Kim らはこれらの有機溶媒といっしょにアンモニアを加えると不純物の分離が容易になることを見出した^{2, 3)}。

これらの研究では、湿式リン酸の精製について数多くの結果が報告されているが、いずれの場合も理論的な解明がなされていない。

秋山助教授は既に湿式リン酸のアンモニア化反応について数多くの試験を行ない、生成する不純物の種類や性質を明らかにした^{4, 5, 6, 7, 8)}。さらに水溶性のリン酸アンモニウムの諸性質を明らかにした^{9, 10)}。

今回はさらに、リン酸アンモニウムと硫酸アンモニウムの混合物の溶解度をしらべ、湿式リン酸の精製に関する理論的な解明への第一歩とした。各種の有機溶媒が加わった場合の抽出機構については今後検討される予定である。

実 験 方 法

試薬一級のリン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウムおよび硫酸アンモニウムをさまざまの割合に混合したもの40~70gを50mlのガラス製広口ビンに採取し、これに水25mlを加え、

* 東京家政大学生活科学研究所研修生

ビンにフタをして水浴上で90°Cで溶解させた。これらの溶液をそれぞれ0°C, 25°Cまたは50°Cで7日間静置してリン酸一アンモニウム, リン酸二アンモニウムおよび硫酸アンモニウム(またはこれらの塩類の一種または二種)の結晶を析出させ, これらの混合塩類の飽和溶液をつくった。7日間静置の際に結晶が析出しない場合は結晶種としてその溶液と同一組成の混合塩類を少量添加して, さらに7日間静置した。

得られた飽和溶液について化学分析を行ない飽和溶液中のリン酸一アンモニウム, リン酸二アンモニウムおよび硫酸アンモニウムの量を求めた。

結果および考察

(1) リン酸アンモニウムの溶解度

リン酸一アンモニウムとリン酸二アンモニウムの混合塩類(この混合塩類を以下単にリン酸アンモニウムと略称する)の溶解度についてしらべた結果を第1図に示す。

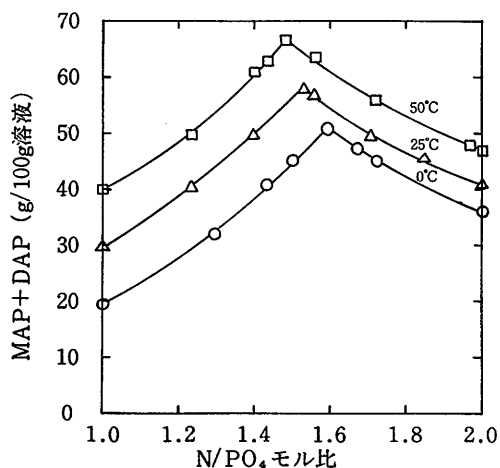


図1 リン酸アンモニウムの溶解度
MAP: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
DAP: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

リン酸アンモニウムの溶解度(MAP+DAP g/100g 溶液)は温度と N/PO₄ モル比に関係

し, 既報⁹⁾で述べたように0°Cでは N/PO₄ 比 1.58で, 50°Cでは N/PO₄ 比 1.48でそれぞれ溶解度が最大で, 温度が高くなるにつれて溶解度が増加するとともに最大溶解度となる N/PO₄ 比は減少する。また, 今回の試験で25°Cの場合は N/PO₄ 比が1.53の時にリン酸アンモニウムの溶解度が最大で, 最大溶解度となる N/PO₄ 比の値は0°Cと50°Cの場合の中間であった。

(2) リン酸一アンモニウムまたはリン酸二アンモニウムの溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響

リン酸一アンモニウムまたはリン酸二アンモニウムと硫酸アンモニウムとの混合塩類の飽和溶液について化学分析を行ない, リン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響をしらべた結果を第2図および第3図に示す。

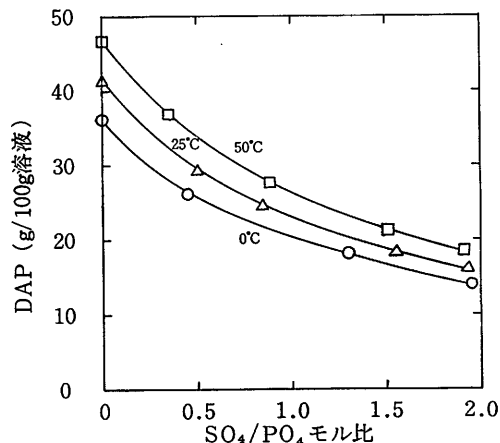


図2 リン酸一アンモニウム(MAP)の溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響

硫酸アンモニウムが存在しない場合のリン酸一アンモニウムの溶解度は0°Cで19.2g/100g 溶液, 25°Cで29.7g/100g 溶液, 50°Cで40.6g/100g 溶液で, リン酸二アンモニウムの溶解度は0°Cで36.3g/100g 溶液, 25°Cで41.6g/100g 溶液, 50°Cで47.0g/100g 溶液で(第1図参照), 硫酸アンモニウムが共存すると第2図に示すようにいずれの場合も SO₄/PO₄ モル比が増加す

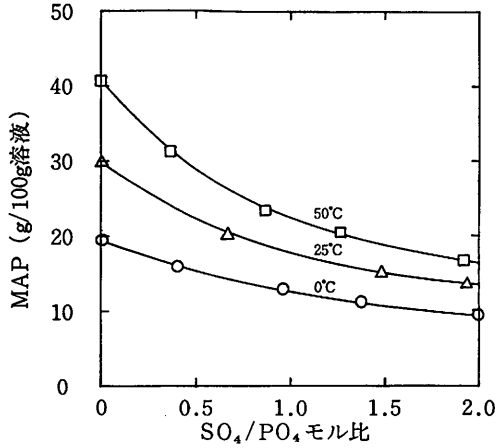


図3 リン酸二アンモニウム (DAP) の溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響

るにつれて減少することが認められた。

すなわち、リン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムが共存すると SO₄/PO₄ 比 0~2 の範囲で次式(1)~(6)に示す実験式にしたがって変化する。

リン酸一アンモニウムの溶解度 (g/100g 溶液)

$$0^\circ\text{C} : [\text{MAP}]_0 = 34.6 / (m + 1.8) \quad (1)$$

$$25^\circ\text{C} : [\text{MAP}]_{25} = 44.6 / (m + 1.5) \quad (2)$$

$$50^\circ\text{C} : [\text{MAP}]_{50} = 48.7 / (m + 1.2) \quad (3)$$

リン酸二アンモニウムの溶解度 (g/100g 溶液)

$$0^\circ\text{C} : [\text{DAP}]_0 = 43.6 / (m + 1.2) \quad (4)$$

$$25^\circ\text{C} : [\text{DAP}]_{25} = 49.9 / (m + 1.2) \quad (5)$$

$$50^\circ\text{C} : [\text{DAP}]_{50} = 56.4 / (m + 1.2) \quad (6)$$

(ただし、 m は SO₄/PO₄ モル比をあらわす)

これらの実験式から、硫酸アンモニウムが共存する場合に SO₄/PO₄ 比 0~2 の範囲でリン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの溶解度を計算で求めることができる。

また、第1図に示すリン酸一アンモニウムの値 (N/PO₄ 比 1) やリン酸二アンモニウムの値 (N/PO₄ 比 2) から式(1)~(6)をそれぞれ差し引けば溶解度の減少分が求められ、溶解度の減少

分は次式(7)~(12)で与えられる。

リン酸一アンモニウムの溶解度の減少分 (g/100g 溶液)

$$0^\circ\text{C} : \Delta[\text{MAP}]_0 = 19.2 - 34.6 / (m + 1.8) \quad (7)$$

$$25^\circ\text{C} : \Delta[\text{MAP}]_{25} = 29.7 - 44.6 / (m + 1.5) \quad (8)$$

$$50^\circ\text{C} : \Delta[\text{MAP}]_{50} = 40.6 - 48.7 / (m + 1.2) \quad (9)$$

リン酸二アンモニウムの溶解度の減少分 (g/100g 溶液)

$$0^\circ\text{C} : \Delta[\text{DAP}]_0 = 36.3 - 43.6 / (m + 1.2) \quad (10)$$

$$25^\circ\text{C} : \Delta[\text{DAP}]_{25} = 41.6 - 49.9 / (m + 1.2) \quad (11)$$

$$50^\circ\text{C} : \Delta[\text{DAP}]_{50} = 47.0 - 56.4 / (m + 1.2) \quad (12)$$

(3) リン酸アンモニウムの溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響

リン酸アンモニウムの溶解度 (MAP+DAP g/100g 溶液) におよぼす硫酸アンモニウムの影響について、式(7)~(12)を用いて計算で求めた場合、および実際にリン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウムおよび硫酸アンモニウムの3種の混合塩類の飽和溶液を分析した場合を比較検討した。

計算で求める場合は次のように行なった。すなわち、第1図で N/PO₄ 比が M の時の溶解度の値を A とすると、 A 中のリン酸一アンモニウムとリン酸二アンモニウムの塩類組成はそれぞれ式(13)および(14)で与えられ、またこれらの塩類のモル分率は式(15)および(16)で与えられる。

リン酸アンモニウム飽和溶液中の塩類組成 (g/100g 溶液)

$$[\text{MAP}] = 6.76(2 - M)A / (5.76 + M) \quad (13)$$

$$[\text{DAP}] = -7.76(1 - M)A / (5.76 + M) \quad (14)$$

リン酸アンモニウム飽和溶液中の塩類のモル分率

$$\text{リン酸一アンモニウム} : 2 - M \quad (15)$$

$$\text{リン酸二アンモニウム} : M - 1 \quad (16)$$

(ただし、 M は N/PO₄ モル比、 A は第1図に

示す溶解度の値)

リン酸一アンモニウムとリン酸二アンモニウムからなる飽和溶液中に硫酸アンモニウムが溶解する場合は、硫酸アンモニウムは式(8)および(9)に示すモル分率に応じてリン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの溶解度に影響する。リン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの溶解度の減少分を求めるためには、式(8)および(9)のモル分率の値をそれぞれ式(7)~(12)に乗ずればよい。ここで得られた溶解度の減少分をそれぞれ式(8)および(9)から差し引けば、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度が求められ、さらにこれらの値を合計すれば N/PO_4 比1~2および SO_4/PO_4 比0~2のあらゆる範囲で第1図に示すリン酸アンモニウムの溶解度(MAP+DAP g/100 g 溶液)がどのように変わるかを求めることができる。

例えば、25°Cで N/PO_4 比1.56の場合のリン酸アンモニウムの溶解度は55.8 g/100 g 溶液で(第1図参照); これはリン酸一アンモニウム22.7 g/100 g 溶液とリン酸二アンモニウム33.1 g/100 g 溶液からなることが式(8)および(9)から求められ、この場合のモル分率はそれぞれリン酸一アンモニウム0.44, リン酸二アンモニウム0.56となる。ここで、硫酸アンモニウムが溶解

して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し、飽和溶液中の SO_4/PO_4 比が0.22になったとすると析出したリン酸一アンモニウムとリン酸二アンモニウムの量はそれぞれ式(8)および(9)にモル分率の値を乗じて1.7および3.6と求められる。これらの値を上述の22.7および33.1からそれぞれ差し引くと飽和溶液中のリン酸一アンモニウムとリン酸二アンモニウムの量はそれぞれ21.0 g/100 g 溶液, 29.5 g/100 g 溶液となる。これらを合計するとリン酸アンモニウムの溶解度は50.5 g/100 g 溶液と求められる。この場合、硫酸アンモニウムの影響で、リン酸アンモニウムの N/PO_4 比は1.56から1.55に減少した。

一方、25°Cでリン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウムおよび硫酸アンモニウムの3種の塩類からなる飽和溶液をつくり、これを実際に分析した結果、 N/PO_4 比1.55, SO_4/PO_4 比0.22でリン酸一アンモニウム20.8 g/100 g 溶液, リン酸二アンモニウム28.8 g/100 g 溶液となり、上述の計算値とはほぼ一致した(第1表, 試料f)。

同様にして12種の飽和溶液の塩類組成を化学分析で実測した場合と計算で求めた場合の値を第1表に示す。

第1表 硫リン酸アンモニウム飽和溶液の分析値と計算値の比較

試料 記号	温度 (°C)	化学分析値(%)			モル比		塩類の分析値** (%)				塩類の計算値** (%)		
		N	P ₂ O ₅	SO ₃	N/PO ₄ *	SO ₄ /PO ₄	MAP	DAP	AS	MAP+ DAP	MAP	DAP	MAP+ DAP
a	0	8.0	20.3	1.2	1.91	0.05	3.1	34.2	2.0	37.3	3.0	34.2	37.2
b	0	8.9	26.8	2.4	1.53	0.08	20.4	26.4	4.0	46.8	20.1	25.9	46.0
c	0	10.3	16.2	13.3	1.78	0.75	6.0	23.3	22.0	29.3	5.7	23.2	28.9
d	0	12.2	18.5	17.9	1.61	0.86	11.7	21.0	29.6	32.7	12.3	22.0	34.3
e	25	10.4	31.4	3.2	1.50	0.09	25.4	29.2	5.3	54.6	25.1	28.8	53.9
f	25	11.1	28.3	7.0	1.55	0.22	20.8	28.8	11.5	49.6	21.0	29.5	50.5
g	25	9.9	19.9	9.9	1.64	0.44	11.6	23.7	16.3	35.3	11.3	23.2	34.5
h	25	11.4	18.8	13.7	1.79	0.65	6.4	27.6	22.6	34.0	6.2	26.8	33.0
i	50	13.8	31.8	10.6	1.59	0.31	20.6	35.6	17.5	56.2	20.3	33.4	53.7
j	50	11.0	24.8	12.1	1.37	0.43	25.2	17.2	20.0	42.4	25.7	17.3	43.0
k	50	18.1	26.1	28.2	1.79	0.96	8.9	38.4	46.5	47.3	9.3	39.9	49.2
l	50	14.2	18.2	27.5	1.29	1.34	20.9	9.8	45.3	30.7	21.1	9.9	31.0

* 硫酸アンモニウム態チッ素を差し引いた値

** MAP=NH₄H₂PO₄, DAP=(NH₄)₂HPO₄, AS=(NH₄)₂SO₄

第1表に示す実測値と計算値を比較すると、0℃、25℃および50℃のいずれの場合もほぼ一致している。これらの結果から、原料のリン酸液中のSO₄/PO₄比が与えられればこれをアンモニア化した際の飽和溶液中のリン酸一アンモニウムやリン酸二アンモニウムの量を計算で求めることができる(N/PO₄比はpHを測定して求めることができる¹⁾)。また、既報⁹⁾のリン酸アンモニウムサスペンション中のリン酸アンモニウムの結晶の量をより一層正確に計算で求めることができる。

第1図に示すリン酸アンモニウムの溶解度がSO₄/PO₄比0～2の範囲でどのように変わるかを計算で求めた結果を第4・5・6図に示す。

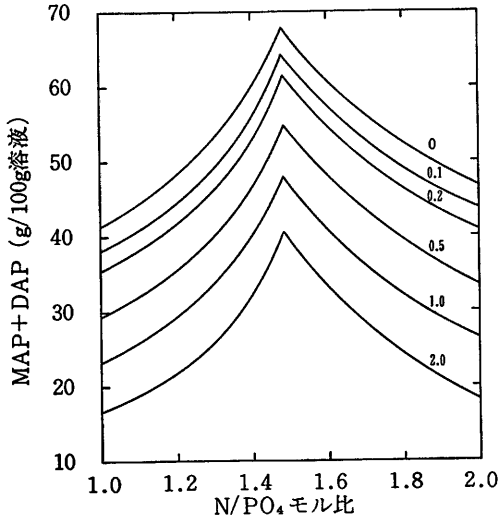


図4 リン酸アンモニウム(MAP+DAP)の溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響(0℃)(図中の数値はSO₄/PO₄モル比)

図で、0℃および25℃のいずれの場合もSO₄/PO₄比が増加するにつれて最大溶解度となるN/PO₄比は徐々に減少するが、これはリン酸一アンモニウムよりもリン酸二アンモニウムの溶解度のほうが比較的多く減少するためである。この傾向は0℃の場合に顕著で、温度が高くなるにつれて緩和し、50℃では最大溶解度となるN/PO₄比はSO₄/PO₄比が増加してもほとんど減少しない。

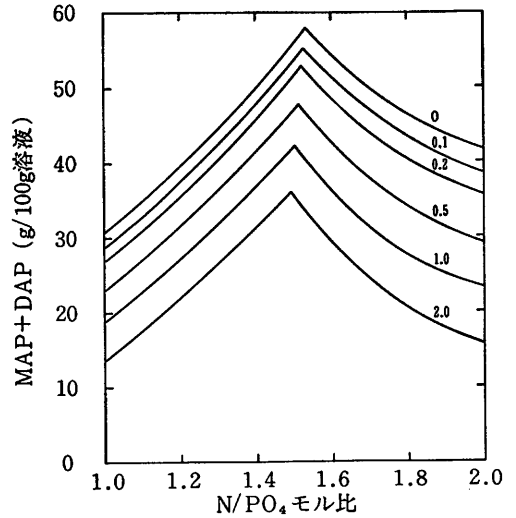


図5 リン酸アンモニウム(MAP+DAP)の溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響(25℃)(図中の数値はSO₄/PO₄モル比)

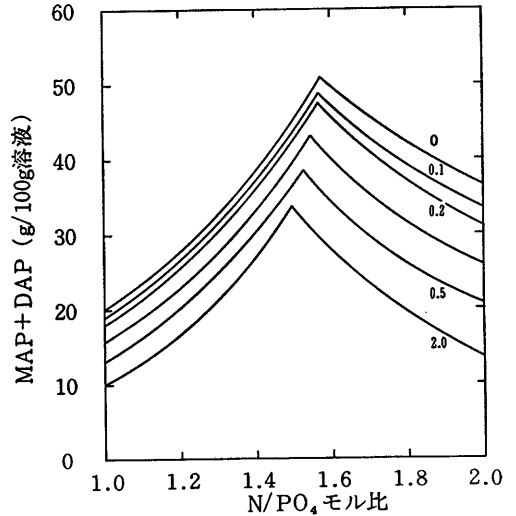


図6 リン酸アンモニウム(MAP+DAP)の溶解度におよぼす硫酸アンモニウムの影響(50℃)(図中の数値はSO₄/PO₄モル比)

通常の湿式リン酸はSO₄/PO₄比が0.05～0.15であり、これをさまざまなN/PO₄比にアンモニア化した場合の飽和溶液中のリン酸アンモニウムの量を第4・5・6図から直接読み取ることができる。

終りに、本研究を行なうにあたって御指導いただきました秋山堯助教授に謝意を表します。

要 約

(1) リン酸アンモニウムの溶解度（リン酸一アンモニウム+リン酸二アンモニウム， $g/100g$ 溶液）を N/PO_4 モル比 1～2 の範囲で測定しこれに硫酸アンモニウムが溶解した場合のリン酸アンモニウムの溶解度を計算で求め、実測値とほぼ一致することが見出された。

(2) リン酸アンモニウム飽和溶液中のリン酸一アンモニウムの溶解量の減少分は次式で示される。

$$\begin{aligned} 0^\circ\text{C} &: (2-M)\{19.2-34.6/(m+1.8)\} \\ 25^\circ\text{C} &: (2-M)\{29.7-44.6/(m+1.5)\} \\ 50^\circ\text{C} &: (2-M)\{40.6-48.7/(m+1.2)\} \end{aligned}$$

リン酸二アンモニウムの溶解量の減少分は次式で示される。

$$\begin{aligned} 0^\circ\text{C} &: (M-1)\{36.3-43.6/(m+1.2)\} \\ 25^\circ\text{C} &: (M-1)\{41.6-49.9/(m+1.2)\} \\ 50^\circ\text{C} &: (M-1)\{47.0-56.4/(m+1.2)\} \end{aligned}$$

（ただし、 m は SO_4/PO_4 モル比、 M は N/PO_4 モル比）

これらの実験式から得られた値を上述のリン酸アンモニウムの溶解度の実測値から差し引けば、硫酸アンモニウムが共存する場合のリン酸アンモニウムの溶解度を N/PO_4 比 1～2， SO_4/PO_4 比 0～2 のあらゆる範囲で求めることができる。

(3) 硫酸アンモニウムが共存する場合のリン酸アンモニウムの溶解度は SO_4/PO_4 比が増加するにつれて減少し、最大溶解度となる N/PO_4 比は 0°C および 25°C では SO_4/PO_4 比が増加するにつれて徐々に減少した。これは、リン酸一アンモニウムよりもリン酸二アンモニウムの溶解度のほうが比較的多く減少するためである。この傾向は、 0°C の場合に顕著で、温度が高くなるにつれて緩和し、 50°C では最大溶解度となる N/PO_4 比は SO_4/PO_4 比が増加してもほとんど減少しない。

文 献

- 1) TVA: "New Developments in Fertilizer Technology", 11th Demonstration p.16 (1976)
- 2) J.F. Mc Cullough and L.L. Frederick: J. Agr. Food Chem., vol. 24, p. 180 (1976)
- 3) Y.K. Kim, H. K. Walters and J. D. Hatfield: J. Agr. Food Chem. Vol. 22, p. 1099 (1974)
- 4) 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)
- 5) T. Akiyama and J. Ando: Bull. Chem. Soc. Japan 45. p. 2915—2920 (1971)
- 6) 安藤淳平・秋山堯: 工業化学雑誌68, p. 1056—1061 (1965)
- 7) 秋山堯: 日本土壌肥料学雑誌44, p. 107—114 (1973)
- 8) 秋山堯: 日本土壌肥料学雑誌42, p. 355—359 (1971)
- 9) T. Akiyama: 1974—TVA Special Report, p. 1—24 (1974)
- 10) 秋山堯: 東京家政大学研究紀要16, p. 9—12 (1976)