

## ホウ砂とホウ酸

ホウ素 (B) は、植物生育に必要な微量元素である。ホウ素は細胞壁生成に重要な役割を有し、細胞膜や通導組織の形成維持に役立つ。また、りん酸 (P) と似ており、糖などの有機物の水酸基とエステル結合を作ることにより、糖やカルシウムの吸収、転流、代謝に係る。

植物生育に必要なホウ素量は微量であるため、土壤中に 0.5~1.0ppm の有効態ホウ素があれば問題ないと言われる。通常の土壌では、ホウ素欠乏症が出にくいですが、アルカリ性環境 (土壌 pH が高い場合) ではホウ素の不溶化が進み、植物のホウ素吸収が阻害される。ホウ素欠乏症として綿と大豆の開花数減少、小麦や豆の不稔、白菜と大根、カブ等アブラナ科野菜のさめ肌と心褐変腐れ等がよく見られる。この場合は、ホウ素肥料の施用が有効である。また、溶液栽培の場合にはホウ素の添加が必須である。

ホウ素肥料はホウ砂とホウ酸がよく使われる。他に熔成ホウ素肥料や加工ホウ素肥料もあるが、販売使用量が非常に少ないため、割愛する。以下は肥料用ホウ砂とホウ酸の製造方法を紹介する。

### 一. ホウ砂

ホウ砂 (Borax) はホウ酸塩鉱物の 1 種で、無色半透明結晶または白色結晶粉末で、その化学組成は  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  で、四ホウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) の 10 水和物として見られる。水の溶解度は 4.7g/100ml (20°C) である。350~400°C に加熱すれば、結晶水がすべて失い、四ホウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) になる。また、ホウ砂は空気中にゆっくり風解し、一部の結晶水を失い、チンカルコナイト ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) になる。

天然のホウ砂は塩湖が乾燥した跡地で産出することが多い。19 世紀から 20 世紀にかけてはアメリカ大陸西部にデスバレーなどの産出地が相次いで発見された。今日では、アメリカ、ロシア、トルコ、アルゼンチンのほか、イタリアのトスカーナ地方やドイツなどでも天然ホウ砂が産出される。日本ではほとんど産出されない。

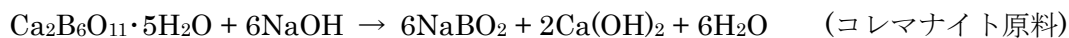
ホウ砂の生産方法は原料によって全く異なる。天然のホウ砂は、粉碎するだけで済むが、ホウ素を含有する塩湖鹹水を原料とする場合は、炭酸ナトリウムを添加して四ホウ酸ナトリウムを生成させてから冷却し、ホウ砂を結晶として析出させて分離する。工業的に大規模生産ではホウ酸塩鉱石のコレマナイト (Colemanite、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、灰ホウ石ともいう) またはウレキサイト (Ulexite、 $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、曹灰ホウ石ともいう) を原料とする分解法である。

コレマナイトやウレキサイトを原料とする分解法は水酸化ナトリウム分解法と炭酸ナトリウム分解法がある。

#### 1. 水酸化ナトリウム分解法

##### 1-1. 反応原理

水酸化ナトリウム分解法は、まず、ホウ酸塩鉱石に水酸化ナトリウム溶液を加え、加熱高圧の条件でホウ酸塩鉱石を分解させ、メタホウ酸ナトリウムを得る。その反応式は、

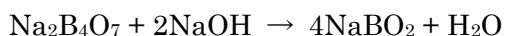
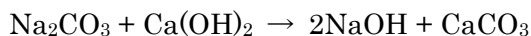


反応で生成したメタホウ酸ナトリウム液に二酸化炭素と反応させ、四ホウ酸ナトリウムに変換させる。その反応式は、



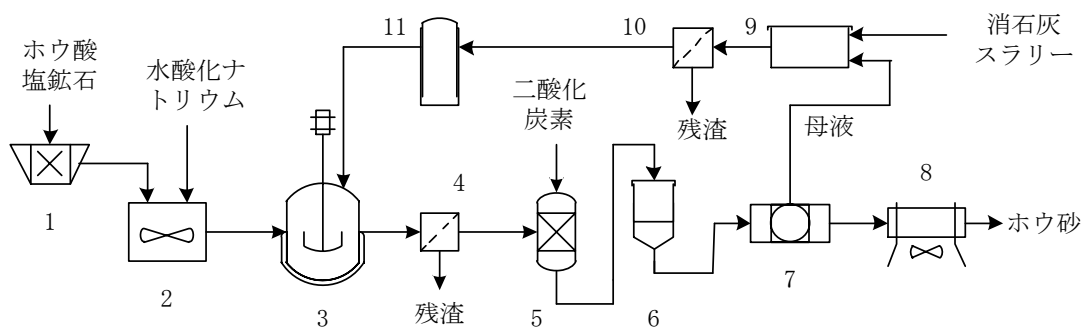
四ホウ酸ナトリウムの溶解度が温度に強く依存するため、反応液を冷却すれば、四ホウ酸ナトリウムが水和物の結晶として析出する。遠心分離して、ホウ砂を得る。

分離した母液には四ホウ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを含んでいる。母液に水酸化カルシウム（消石灰）を加えて、炭酸カルシウムの沈殿を生成させる。炭酸カルシウムをろ過分離して、残留の四ホウ酸ナトリウムが反応で生成したアルカリの存在によりメタホウ酸ナトリウムに生成され、再び圧力反応缶に戻し、循環利用する。その反応式は、



## 1-2. 生産工程

水酸化ナトリウム分解法の実験工程の概略は図 1 に示す。



1. 粉砕機、 2. 攪拌混合槽、 3. 圧力反応缶、 4. ろ過機Ⅰ、 5. 二酸化炭素反応塔、 6. 冷却結晶缶、 7. 遠心分離機、 8. 乾燥機、 9. アルカリ化槽、 10. ろ過機Ⅱ、 11. 濃縮塔

図 1. ホウ砂の水酸化ナトリウム分解法の実験工程概略図

まず、ホウ酸塩鉱物を破砕機で 60～150mm 程度の原石に破砕して、人手で不純物を選別・除去してからさらに粉砕機 (1) で 150～300 メッシュに粉砕する。粉砕したホウ酸塩鉱物の粉末を攪拌混合槽 (2) に入れ、水酸化ナトリウム液を添加して、スラリーにする。スラリーを攪拌機付の圧力反応缶 (3) に移し、125～130℃、4kg/cm<sup>2</sup> の圧力で攪拌しながら分解させる。分解時間が 6～8 時間とする。

分解した反応液をろ過機Ⅰ (4) でろ過し、未分解の残渣を分離除去する。メタホウ酸ナ

トリウムを含む上澄みをボマー比重計で 26~32°Be に調整してから二酸化炭素反応塔 (5) に移す。二酸化炭素反応塔 (5) に二酸化炭素を導入して、高压の条件でメタホウ酸ナトリウムを四ホウ酸ナトリウムに転換させる。

二酸化炭素反応塔 (5) から反応液を冷却結晶缶 (6) に送り、20~40°C に冷却して、四ホウ酸ナトリウムを 10 水和物結晶として析出させる。遠心分離器 (7) で分離した結晶は乾燥機 (8) を使って乾燥し、ホウ砂製品とする。

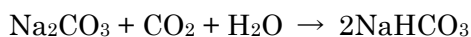
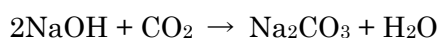
遠心分離機 (7) から分離した母液は多量の炭酸ナトリウムと少量の四ホウ酸ナトリウムを含んでいて、アルカリ反応槽 (9) に移し、消石灰スラリーを添加して母液中の炭酸ナトリウムと反応させる。生成した炭酸カルシウムをろ過機 II (10) で分離除去した後、母液を濃縮塔 (11) で濃縮してから圧力反応缶 (3) に戻して、再び反応に使う。

### 1-3. 注意事項

① コレマナイトなどのホウ酸塩鉱物には多量の蛇紋岩、ドロマイト、タルク、緑泥石等の異鉱物を含んでいる。生産コストを削減するとともに生産効率を上げるために、選鉱したホウ酸塩鉱物原料はホウ酸 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 含有量 10%以上のものを使うべきである。

② ホウ酸塩鉱物を効率的にメタホウ酸ナトリウムに分解させるため、水酸化ナトリウムは過剰に添加する。通常、水酸化ナトリウムの添加量が反応に必要な理論量の 160~200%とする。これにより、分解時間の短縮とホウ素の分解回収率の向上に有利である。

③ 二酸化炭素反応塔に導入した二酸化炭素の量を精密に制御する。加圧分解した反応液に残留した未反応の水酸化ナトリウムは、メタホウ酸ナトリウムから四ホウ酸ナトリウムへの転換反応が終えた後、二酸化炭素と反応して炭酸ナトリウムを生成する。二酸化炭素過剰の場合は、炭酸ナトリウム以外に難溶性の炭酸水素ナトリウムも生成して、次工程の冷却結晶に結晶として析出し、製品の品質に影響する。



従って、二酸化炭素反応を行う際に常に反応塔内の反応液の pH を監視して、pH が 9.4 に下がったら、二酸化炭素の導入を止め、反応を終了させる。

④ 冷却温度が四ホウ酸ナトリウムの水和物結晶の種類と析出量及び製品の品質を大きく影響する。水に於ける四ホウ酸ナトリウムの溶解度は 100°Cでは 27.23g/100ml、80°Cでは 19.72g/100ml、60°Cでは 14.67g/100ml、20°Cでは 4.7g/100ml である。また、四ホウ酸ナトリウムが液温 56°C以上の場合は 5 水和物の結晶として析出し、液温 56°C以下の場合には 10 水和物の結晶として析出する。回収率を考えて、冷却結晶温度を低くした方が有利であるが、炭酸ナトリウムも結晶として析出するので、20~40°Cに設定すべきである。

⑤ ろ過分離した残渣は未反応のホウ酸塩鉱物と少量の生成した四ホウ酸ナトリウムを含んでいるため、硫酸と反応させて、加工ホウ素肥料を製造することができる。また、熔成りん肥（熔燐）の副原料としてりん鉱石に添加して利用することもできる。

## 2. 炭酸ナトリウム分解法

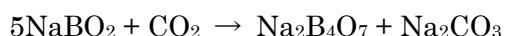
### 2-1. 反応原理

炭酸ナトリウム分解法はホウ酸塩鉱石に炭酸ナトリウム溶液を加え、加熱高圧の条件で、メタホウ酸ナトリウムに分解させる。その反応式は、

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 6\text{NaBO}_2 + 2\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (コレマナイト原料)

$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 5\text{NaBO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (ウレキサイト原料)

生成した炭酸カルシウムを分離除去した後、メタホウ酸ナトリウムを二酸化炭素と反応させ、四ホウ酸ナトリウムに転換させる。その反応式は、



四ホウ酸ナトリウムの溶解度が温度に強く依存するため、反応液を冷却すれば、四ホウ酸ナトリウムが 10 水和物の結晶として析出する。遠心分離して、ホウ砂を得る。

分離した母液には四ホウ酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを含んでいる。再び加圧反応缶に戻して、循環利用する。

### 2-2. 生産工程

炭酸ナトリウム分解法の実験工程の概略は図 2 に示す。

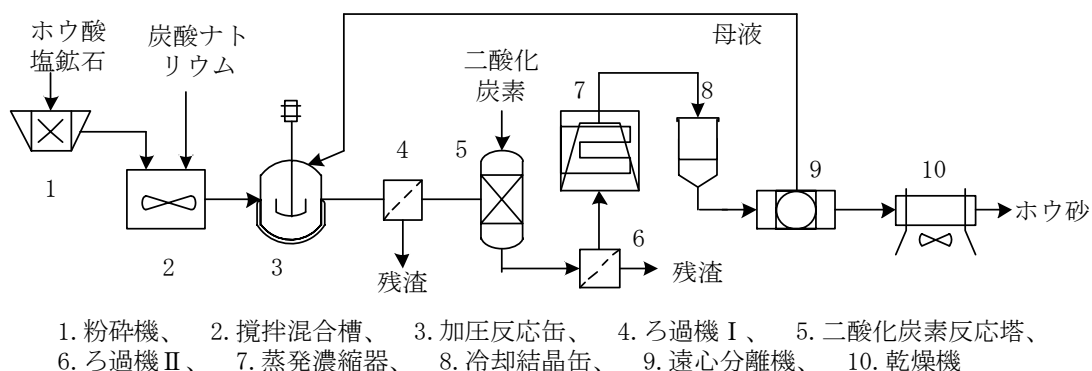


図 2. ホウ砂の炭酸ナトリウム分解法の実験工程概略図

まず、ホウ酸塩鉱物を破砕機で 60～150mm 程度の原石に破砕して、人手で不純物を選別・除去してからさらに粉砕機 (1) で 150～300 メッシュに粉砕する。粉砕したホウ酸

塩鉍物の粉末を攪拌混合槽 (2) に入れ、炭酸ナトリウム液を添加して、スラリーにする。スラリーを攪拌機付の圧力反応缶 (3) に移し、130~135℃、5~5.5kg/cm<sup>2</sup> の圧力で攪拌しながら分解させる。分解時間が 13~15 時間とする。

分解した反応液をろ過機 I (4) でろ過し、未分解の残渣を分離除去する。メタホウ酸ナトリウムを含む上澄みを二酸化炭素反応塔 (5) に移す。二酸化炭素反応塔 (5) に二酸化炭素を導入して、高圧の条件でメタホウ酸ナトリウムを四ホウ酸ナトリウムに転換させる。導入された気体中の二酸化炭素の濃度を 25~30% に設定する。

二酸化炭素反応塔 (5) から反応液をろ過機 II (6) でろ過し、不溶物をろ過除去する。清澄した反応液を蒸発濃縮器 (7) で濃縮して冷却結晶缶 (8) に送り、20~40℃ に冷却して、四ホウ酸ナトリウムを 10 水和物結晶として析出させる。遠心分離器 (9) で分離した結晶は乾燥機 (10) を使って乾燥し、ホウ砂製品とする。

遠心分離機 (9) から分離した母液は多量の炭酸ナトリウムと少量の四ホウ酸ナトリウムを含んでいて、そのまま圧力反応缶 (3) に戻して、再び反応に使う。

### 2-3. 注意事項

注意事項は 1-3 の水酸化ナトリウム分解法とほぼ同様であるが、異なる点だけを次に記する。

① ホウ酸塩鉍物を効率的にメタホウ酸ナトリウムに分解させるため、炭酸ナトリウムはやや過剰に添加することに留まる。通常、炭酸ナトリウムの添加量が反応に必要な理論量の 105~110% とする。炭酸ナトリウムの過剰量が多すぎると、逆反応が起きて、生成したメタホウ酸ナトリウムが再びホウ酸カルシウム塩またはホウ酸ナトリウムカルシウム塩に生成し、分離効率と収量が落ちる。

② 炭酸ナトリウムのアルカリ性が弱いため、加熱温度と圧力が水酸化ナトリウム分解法より高く設定して、反応時間を長くする必要がある。

③ 二酸化炭素を使って転換した四ホウ酸ナトリウムは場合によって濃縮が不要で、そのまま冷却結晶缶に移して冷却結晶させることができる。

### 3. 水酸化ナトリウム分解法と炭酸ナトリウム分解法との比較

ホウ砂製造に使用されている水酸化ナトリウム分解法と炭酸ナトリウム分解法は共にアルカリを利用して、ホウ酸塩鉍物をメタホウ酸ナトリウムに分解してから四ホウ酸ナトリウムに転換させる方法であるが、使う薬品のアルカリ性が大分違うため、幾つかの所が異なる。

① 分解に必要な温度と圧力： 水酸化ナトリウム分解法は、使う水酸化ナトリウムが強アルカリ性物質で、理論上の反応必要量より 1.5~2.0 倍も過剰に使うため、ホウ酸塩鉍石の

分解に必要な温度と圧力がやや低い。

炭酸ナトリウム分解法は、炭酸ナトリウムが弱酸強塩基の塩で、水溶液のアルカリ性が弱く、ホウ酸塩鉱物の分解に必要な温度と圧力が高い。

② 分解に必要な時間： 強アルカリ性の水酸化ナトリウムを使う場合は、ホウ酸塩鉱物の分解に必要な時間が炭酸ナトリウムを使う場合より半減できる。

③ ホウ砂の収率： 水酸化ナトリウム分解法は、強アルカリ性の水酸化ナトリウムを使うため、ホウ酸塩鉱物の分解が進んで、ホウ砂の収率が高い。

一方、炭酸ナトリウム分解法は、弱アルカリ性の炭酸ナトリウムを使うため、ホウ酸塩鉱物の分解が不十分で、ホウ砂の収率がやや悪い。

④ 製品の品質： 水酸化ナトリウム分解法は、ホウ酸塩鉱物以外の鉱物も分解してしまったので、製品に不純物の混入が多く、品質が劣る。但し、農業用またはホウ酸の原料として使用する場合は、問題ない。

炭酸ナトリウム分解法は、鉱物の分解力が弱いため、製品に不純物の混入が少なく、品質がよい。

⑤ 設備と生産コスト： 設備について、両法ともほぼ同じの設備を使用するが、水酸化ナトリウム分解法は、分解に使う温度と圧力が低いため、加圧反応缶の耐圧等の規格がやや低い。使用薬品の量が多く、原料コストがかかるが、分解にかかる時間が短く、分解度も高いため、生産効率が良いので、総合的に生産コストが安い。

炭酸ナトリウム分解法は、分解に必要な温度と圧力が高く、加圧反応缶の耐圧等の要求が厳しく、設備投資が高む。また、分解にかかる時間が長く、分解度を低いため、生産効率が劣る。但し、薬品の価格が安く、残渣量も少なく、生産コストがやや高いにとどまる。

現在、ホウ砂をホウ酸の原料に供することが多いため、生産効率がよく、収率が高い水酸化ナトリウム分解法を使用することが多いようである。

## 二、ホウ酸

ホウ酸 (Boric acid) はホウ素のオキシ酸である。無色結晶または白い粉末状の結晶で、化学式  $H_3BO_3$ 、溶解度が温度の影響を強く受け、 $100^\circ C$ では  $37.9g/100ml$ 、 $25^\circ C$ では  $5.7g/100ml$  である。水溶液は弱酸性を呈する。天然のホウ酸鉱物はサッソライト (Sassolite、ホウ酸石) と呼ばれる。

ホウ酸の用途が非常に広く、農業用微量元素肥料のほか、殺菌剤、殺虫剤、医薬品 (眼科領域)、難燃剤、原子力発電におけるウランの核分裂反応の制御、そして他の化合物の合成に使われる。微量元素肥料として使う場合は、植物にとってホウ素はその適量の幅が狭

く過剰障害を起こしやすい微量元素であるため、ホウ酸の水溶液を葉面散布に使う場合は、大体ホウ素過剰障害が発生することに注意すべきである。従って、ホウ酸は植物の根による吸収の場合にしか使えない。葉面散布が必要な場合はホウ砂を使う。

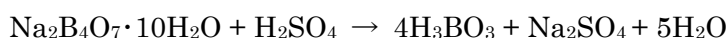
ホウ酸の製造方法はホウ酸塩またはホウ酸塩鉱物を原料として、中和法、硫酸分解法、塩酸分解法、炭酸水素アンモニウム分解法等である。

## 1. 中和法

ホウ砂を原料とする製造方法である。

### 1-1. 反応原理

ホウ砂液に硫酸を注入して、両者を中和反応させ、ホウ酸と硫酸ナトリウムが生成する。反応式は、

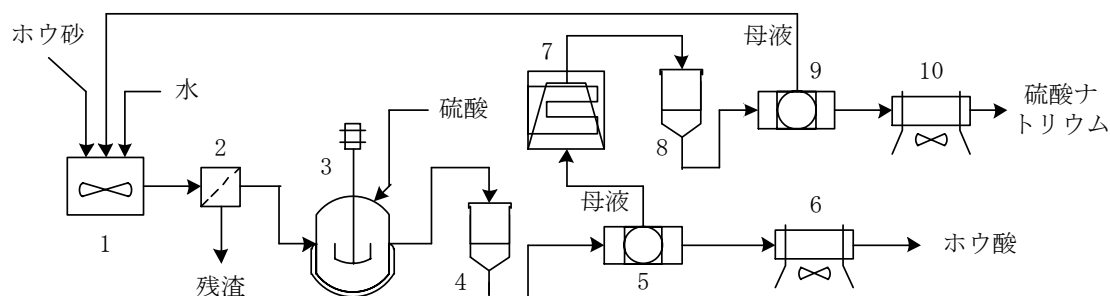


反応液を冷却して、ホウ酸を結晶として析出させる。遠心分離して、乾燥すれば、製品とする。分離した母液は蒸発濃縮して、硫酸ナトリウムを結晶として析出させ、遠心分離して副産物の硫酸ナトリウムを得る。残った母液をホウ砂の溶媒として再利用する。

当該方法で製造したホウ酸の品質が非常に良く、廃棄物もほとんどないため、医薬品や化学工業に使う品質要求が厳しいホウ酸はこの方法で製造される。

### 1-2. 生産工程

中和法の実験工程概略は図 3 に示す。



1. 溶解槽、 2. ろ過機、 3. 攪拌混合槽、 3. 中和反応缶、 4. 結晶缶 I、 5. 遠心分離機  
6. 乾燥機 I、 7. 蒸発濃縮器、 8. 結晶缶 II、 9. 遠心分離機 II、 10. 乾燥機 II

図 3. ホウ酸の中和法の実験工程概略図

ホウ砂を溶解槽 (1) に投入して、母液と水を加え、溶解させる。ホウ砂溶液を 90℃ に加熱して、不溶物をろ過機 (2) でろ過除去する。清澄したホウ砂液を中和反応缶 (3) に移し、常圧下に攪拌しながらゆっくり硫酸を加えて中和反応を行う。反応液の液温を 70~90℃ に保ち、pH が 2~3 に下がった時点で中和反応を完了させる。反応液を結晶缶 I (4) に送り、35~38℃ に冷却して、ホウ酸を結晶として析出させる。遠心分離機 I (5) でホウ酸結晶を遠心分離して、乾燥機 I (6) で乾燥し、ホウ酸製品とする。

遠心分離機Ⅰ（５）で遠心分離した母液は多量の硫酸ナトリウムを含有し、それを蒸発濃縮器（７）で濃縮してから結晶缶Ⅱ（８）に移し、冷却して硫酸ナトリウムを結晶として析出させる。遠心分離機Ⅱ（９）で遠心分離して、乾燥機Ⅱ（１０）で乾燥して、副産物の硫酸ナトリウムとする。

遠心分離機Ⅱ（８）で分離した母液は溶解槽（１）に戻し、溶媒として再利用する。

中和法を使う場合は、ホウ酸 100kg を生産するにはホウ砂 161kg、硫酸 41.5kg が必要である。

中和法は製造工程が簡単で、製品品質も良いため、中小メーカーがほとんどこの方法を利用している。また、トルコ、ロシア等の大規模ホウ砂とホウ酸製造工場では、ホウ砂製造ラインがホウ酸の中和法製造ラインに直結して、製造したホウ砂は乾燥しないままホウ酸の原料として供する。

### 1-3. 注意事項

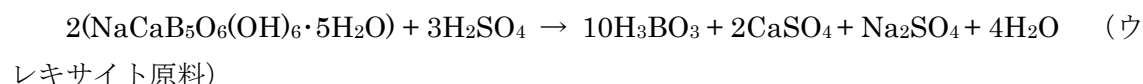
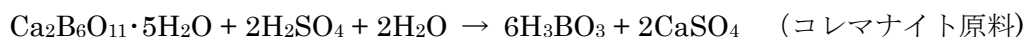
- ① 製品の異物混入を防ぐため、ホウ砂を溶解した後、必ずろ過して不溶物を除去してから中和反応に供する。
- ② 中和反応工程では、反応熱による反応液の突沸を防ぐため、硫酸の注入速度を適宜に抑える。
- ③ 硫酸ナトリウムの混入を防ぐため、結晶缶Ⅰの冷却結晶温度を 35℃以上に保つ。
- ④ 結晶缶Ⅰの冷却速度が析出したホウ酸の結晶サイズに影響を及ぼす。概して液温の低下が速い場合はホウ酸の結晶が小さく、液温の低下がゆっくりした場合はホウ酸の結晶が大きい。

## 2. 硫酸分解法

コレマナイトやウレキサイトなどのホウ酸塩鉱物を原料とする製造方法である。

### 2-1. 反応原理

粉碎したホウ酸塩鉱物のスラリーに硫酸を注入して、ホウ酸塩を分解し、ホウ酸を生成する。反応式は、



反応液をろ過して、未分解の鉱物と生成した硫酸カルシウムを分離除去する。清澄したろ液を冷却して、ホウ酸を結晶として析出させる。遠心分離して、乾燥すれば、製品とする。分離した母液は蒸発濃縮して、生成した硫酸塩類を結晶として析出させ、遠心分離し



て除去する。残った母液をホウ酸塩鉱物の溶媒として再利用する。

当該方法で製造したホウ酸の品質は原料ホウ酸塩鉱物の品位（ホウ素含有量及び異鉱物の種類と含有量）により大きく変動する。品質要求が厳しい場合には、結晶析出したホウ酸を再精製する必要がある。

## 2-2. 生産工程

硫酸分解法の生産工程概略は図4に示す。

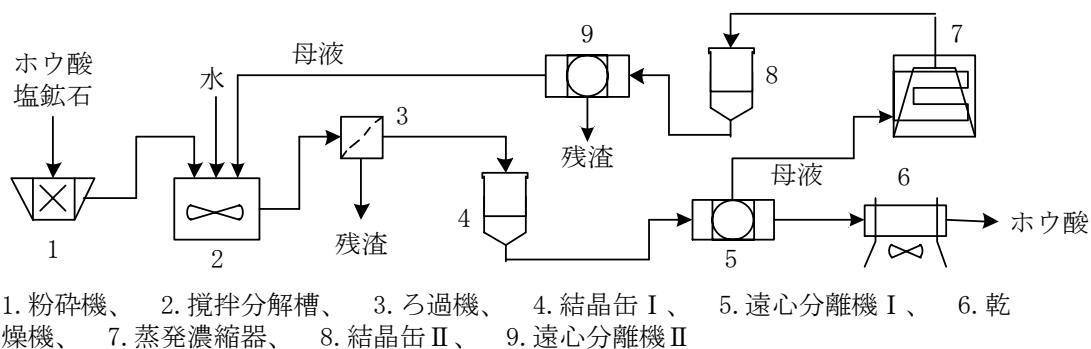


図4. ホウ酸の硫酸分解法の生産工程概略図

まず、コレマナイトなどのホウ酸塩鉱物を破砕機で60～150mm程度の原石に破砕して、人手で不純鉱物を選別・除去してからさらに粉砕機（1）で30～80メッシュに粉砕する。粉砕したホウ酸塩鉱物の粉末を攪拌分解槽（2）に入れ、水、母液、硫酸を添加して、攪拌しながら95℃、1時間分解させる。

分解した反応液を熱いうちにろ過機（3）でろ過し、未分解の残渣を分離除去する。残渣には多量のホウ酸が残っているため、90℃の熱水で残渣を数回洗滌して、洗滌液を合わせてろ過し、ろ液と一緒に結晶缶I（4）に送り、ホウ酸の結晶析出を行う。

清澄したろ液を結晶缶I（4）に送り、20～40℃に冷却して、ホウ酸を結晶として析出させる。遠心分離器I（5）で分離した結晶は乾燥機（6）を使って乾燥し、ホウ砂製品とする。

遠心分離機I（5）から分離した母液は蒸発濃縮器（7）に送り、加熱濃縮してから結晶缶II（8）に移し、20～40℃に冷却して、硫酸塩類を析出させる。遠心分離機II（9）で析出した硫酸塩類を分離した母液を攪拌分解槽（2）に戻し、再び原料のスラリーの溶媒として利用する。

ろ過機（3）でろ過した未分解の残渣にホウ素が多量残留しているため、熔成ホウ素肥料、加工ホウ素肥料の原料として利用することができる。

## 2-3. 注意事項

① コレマナイトなどのホウ酸塩鉱物には多量の蛇紋岩、ドロマイト、タルク、緑泥石等の

異鉍物が含んでいる。製品の品質保証と生産コストの削減のために、不純物が少なくホウ酸 ( $B_2O_3$ ) 含有量が高い品位の原料を使うべきである。

② 原料に含まれる異鉍物の分解を抑えるため、硫酸の使用量が理論使用量の 60~80% に抑えるべきである。硫酸の使用量が多いと、ホウ素の回収率が高くなるが、異鉍物の分解が進み、製品に不純物の含有量が増える恐れがある。

③ 原料ホウ酸塩鉍物粉末と水や硫酸、母液と混合したスラリーは固体：液体比を 1：2（重量比）に設定し、濃度の高いスラリーにする。これにより分解後の反応液は濃縮せずに冷却結晶できるので、生産工程の簡略と生産効率の向上、生産コストの削減に役立つ。

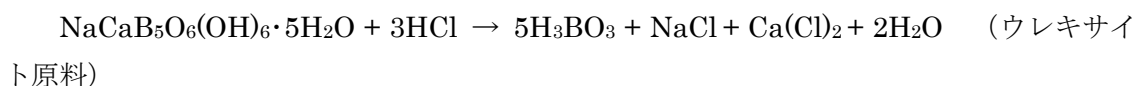
④ 分解後、反応液を必ず熱いうちにろ過する。ろ過する前に、ろ過機も蒸気で予熱しておく。これにより、ろ過速度が速く、ろ過中に結晶の析出を防ぐことができる。

### 3. 塩酸分解法

コレマナイトやウレキサイトなどのホウ酸塩鉍物を原料とする製造方法である。

#### 3-1. 反応原理

粉碎したホウ酸塩鉍物のスラリーに塩酸を添加して、ホウ酸塩を分解し、ホウ酸を生成する。反応式は、



反応液をろ過して、未分解の鉍物を分離除去する。清澄したろ液を蒸発濃縮してから、冷却してホウ酸を結晶として析出させる。遠心分離して、乾燥すれば、製品とする。分離した母液は再度蒸発濃縮して、生成した塩化ナトリウムや塩化カルシウムを結晶として析出させ、遠心分離して除去する。残った母液を廃棄する。

当該方法で製造したホウ酸の品質は原料ホウ酸塩鉍物の品位（ホウ素含有量及び異鉍物の種類と含有量）により大きく変動する。特に塩化カルシウムや塩化ナトリウムが多量含有することがある。肥料用には問題がないが、品質要求が厳しい場合には、結晶析出したホウ酸を再溶解結晶等の方法で精製する。

#### 3-2. 生産工程

塩酸分解法の実験工程概略は図 5 に示す。

まず、コレマナイトなどのホウ酸塩鉍物を破砕機で 60~150mm 程度の原石に破砕して人手で不純鉍物を選別・除去してからさらに粉砕機 (1) で 60~80 メッシュに粉砕する。粉砕したホウ酸塩鉍物の粉末を攪拌混合槽 (2) に入れ、水を添加して、加熱しながら攪拌

しスラリーにする。

スラリーを攪拌機付の反応缶 (3) に移し、70～80℃に保温して、塩酸を添加し、分解を行う。所要分解時間が約 2 時間である。

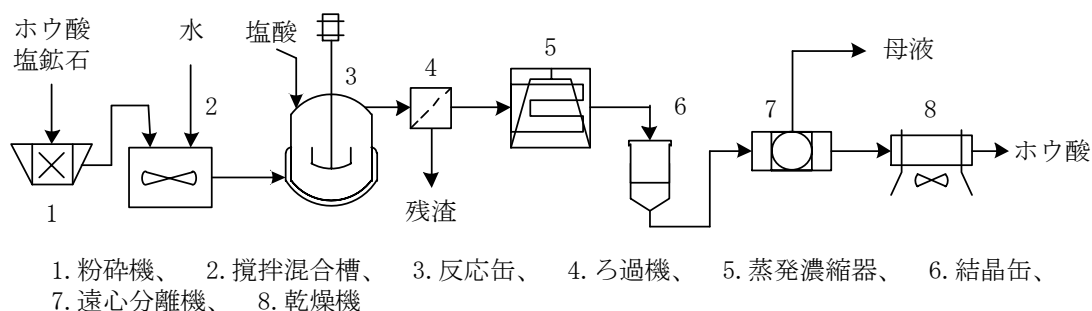


図 5. ホウ酸の塩酸分解法の生産工程概略図

分解した反応液を熱いうちにろ過機 (4) でろ過し、未分解の残渣を分離除去する。清澄したろ液を蒸発濃縮器 (5) で濃縮してから結晶缶 (6) に送り、25～40℃に冷却して、ホウ酸を結晶として析出させる。遠心分離器 (7) で分離した結晶は乾燥機 (8) を使って乾燥し、ホウ酸製品とする。

ろ過機 (4) で分離した残渣はホウ酸を含んでいて、85～90℃の熱水で数回洗滌し、洗滌液もろ液に合わせて蒸発濃縮器 (5) に送る。遠心分離機 (7) から分離した母液はほとんど塩化ナトリウムや塩化カルシウムの溶液なので、そのまま廃棄するかまたは蒸発濃縮して塩化カルシウムを析出して、分離してから廃棄する。

未分解の残渣に一部のホウ素が残留しているため、熔成ホウ素肥料、加工ホウ素肥料の原料として利用することができる。

同じく強酸を利用する分解法であるが、硫酸分解法に比べ、塩酸分解法はホウ素の回収率が良いが、製品ホウ酸は塩化カルシウムや塩化ナトリウムの不純物が多く、品質が悪い。工業用として再結晶等の精製が必要である。

### 3-3. 注意事項

① コレマナイトなどのホウ酸塩鉱物には多量の蛇紋岩、ドロマイト、タルク、緑泥石等の異鉱物が含まれている。製品の品質保証と生産コストの削減のために、不純物が少なくホウ酸 ( $B_2O_3$ ) 含有量が高い品位の原料を使うべきである。

② 原料に含まれる不純物の分解を抑えるため、塩酸の使用量が理論使用量の 90～100%に抑える。塩酸の使用量が多いと、異鉱物の分解が進み、製品に不純物の含有量が増える恐れがある。

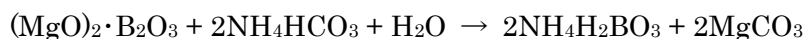
- ③ 不要の異鉱物の分解を抑えるため、反応缶に於ける原料ホウ酸塩鉱物のスラリー液温を分解工程中に 70～80℃に維持する。
- ④ 分解後、反応液を熱いうちにろ過する。ろ過する前に、ろ過機も蒸気で予熱しておく。これにより、ろ過速度が速く、ろ過中に結晶の析出を防ぐことができる。
- ⑤ ろ過後の残渣に多量のホウ酸が残っているため、85～90℃の熱水で残渣を数回洗滌して、洗滌液を合わせてろ過し、ろ液と一緒に蒸発濃縮器に送り、濃縮を行う。
- ⑥ ろ液の蒸発濃縮工程には塩化カルシウムの析出を防ぐため、温度を 122～124℃に制御する。

#### 4. 炭酸水素アンモニウム分解法

中国や北朝鮮で産出するアスカライト (Ascharite、二ホウ酸マグネシウム)、ルドイヒ石 (ludwigite、二ホウ酸マグネシウムと磁鉄鉱の複合結晶体) などのマグネシウム系のホウ酸塩鉱物を原料とする製造方法である。

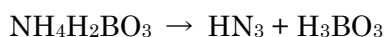
##### 4-1. 反応原理

まず、アスカライト ((MgO)<sub>2</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) またはルドイヒ石 [(Mg·Fe)<sub>2</sub>Fe(BO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>] のようなマグネシウム系のホウ酸塩鉱物を分解しやすいように焙焼する。焙焼により鉱物の結晶水が除去され、マグネシウムも酸化マグネシウムに生成される。焙焼したホウ酸塩鉱物に炭酸水素アンモニウムを添加して、スラリー状で高温高压の条件で分解し、ホウ酸アンモニウムを生成させる。反応式は、



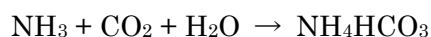
磁鉄鉱などのホウ酸マグネシウム以外の鉱物が炭酸アンモニウムと反応しないため、未分解残渣として残る。

反応液をろ過分離して、未分解残渣と不溶性の炭酸マグネシウムを除去してからろ液を加熱分解して、アンモニアを蒸発させる。反応式は、



アンモニアを蒸発除去した反応液は蒸発濃縮した後、冷却してホウ酸を結晶として析出させる。

蒸発したアンモニアは水で吸収し、高压の条件下に二酸化炭素と反応して、再び炭酸水素アンモニウムが生成して、ホウ酸塩鉱物の分解に供する。反応式は、



##### 4-2. 生産工程

炭酸水素アンモニウム分解法の実験工程概略は図 6 に示す。

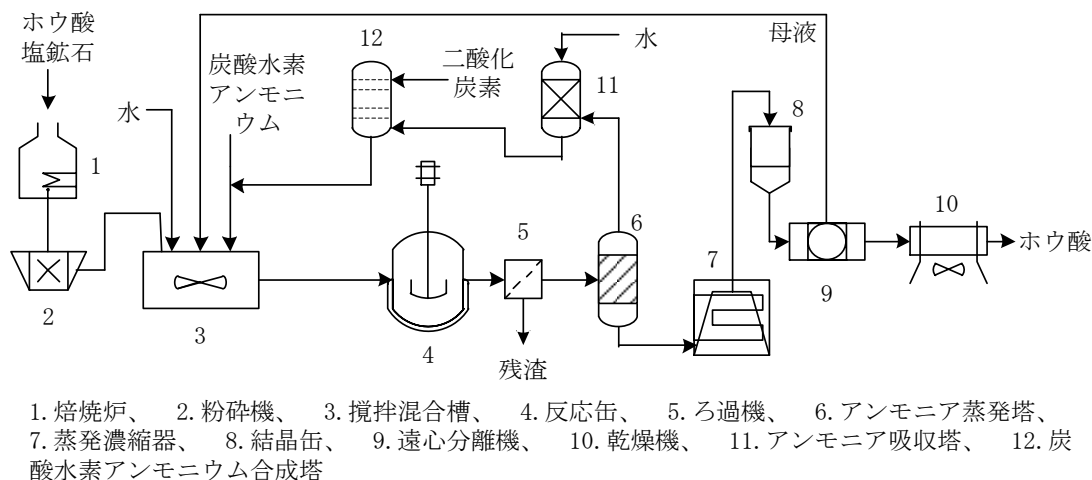


図 6. ホウ酸の炭酸アンモニウム分解法の生産工程概略図

まず、アスカライトやルドイヒ石を破砕機で 60~150mm 程度の原石に破砕して、人手で不純鉱物を選別・除去する。選鉱した原石は焙焼炉 (1) を使って 600~800°C で焙焼する。焙焼した原石を粉砕機 (2) で 160 メッシュ篩を全通するように粉砕してから攪拌混合槽 (3) に入れ、炭酸アンモニウム、水と母液を添加して、攪拌しスラリーにする。

スラリーを攪拌機付の反応缶 (4) に移し、温度 140±5°C、圧力 1.5~2.0MPa の条件で分解を行う。所要分解時間が 2~5 時間である。

分解した反応液を熱いうちにろ過機 (5) でろ過し、未分解の残渣と生成した炭酸マグネシウムを分離除去する。残渣はホウ酸を含んでいて、85~90°C の熱水で数回洗滌し、洗滌液もろ液に合わせる。

清澄したろ液をアンモニア蒸発塔 (6) に移し、加熱してホウ酸アンモニアを分解させる。蒸発したアンモニアがアンモニア吸収塔 (11) で水に吸収され、アンモニア水となる。アンモニア水を炭酸水素アンモニウム合成塔 (12) に送り、高圧の状態では二酸化炭素と反応して、炭酸水素アンモニウムを合成する。合成した炭酸水素アンモニウムは再び攪拌混合槽 (3) に戻し、原料粉末、水、母液と混合してスラリーとする。

残ったホウ酸液を蒸発濃縮器 (7) で濃縮してから結晶缶 (8) に送り、20~25°C に冷却して、ホウ酸を結晶として析出させる。遠心分離器 (9) で分離した結晶は乾燥機 (10) を使って乾燥し、ホウ酸製品とする。遠心分離機 (9) から分離した母液は攪拌混合槽 (3) に戻され、スラリーの製造に供する。

ろ過機 (4) で分離した残渣は炭酸マグネシウムが多量含んでいるため、焙焼して軽焼マグネシウムなどの原料として利用することができる。

アスカライトを原料として使う場合は、ホウ酸 100kg を生産するにはアスカライト 554kg、アンモニア 7.24kg が必要である。

中国では、ホウ酸塩鉱物はアスカライトやルドイヒ石が多く、炭酸水素アンモニウムも

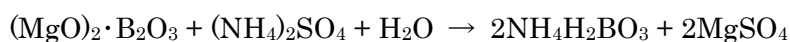
入手しやすいため、炭酸水素アンモニウム分解法が主流である。

#### 4-3. 注意事項

① 原料鉱石が必ず焙焼を行う。焙焼により鉱物の結晶構造が崩壊し、多孔脆弱となり、化学活性が高くなり、 $B_2O_3$  の反応活性が上がり、分解しやすくなる。焙焼温度が低いと、結晶構造が崩壊しないいわゆる生焼が発生し、焙焼温度が高すぎると逆に鉱物が焼結して活性が無くなるいわゆる死焼となる。焙焼温度は  $600^{\circ}C$  以上、 $800^{\circ}C$  以下に制御する。

② ルドイヒ石はホウ酸マグネシウムと磁鉄鉱の複合鉱物で、原石焙焼後、浮遊選鉱して磁鉄分を取除いてからホウ酸の原料として製造に供した方が良い。生産効率が上がり、廃棄物が減り、生産コストが抑えられる。浮遊選鉱した磁鉄の粉末は鉄鋼生産の原料にもなる。

③ 炭酸水素アンモニウムが入手できない場合は、代替品として硫酸アンモニウムを使うことができる。



#### 5. ホウ酸分解法の比較

上記のホウ酸製造に使う 4 つの生産法について、製品品質、生産効率、生産コスト（原料コストを含む）、設備投資、廃棄物の処分費用の比較は次に記す。なお、比較は優れた順で表示する。

① 製品の品質： 中和法 > 炭酸水素アンモニウム分解法 > 硫酸分解法 > 塩酸分解法

② 生産効率： 中和法 > 硫酸分解法 > 塩酸分解法 > 炭酸水素アンモニウム分解法

③ 生産コスト： 硫酸分解法 = 塩酸分解法 > 炭酸水素アンモニウム分解法 > 中和法

④ 設備投資： 硫酸分解法 > 中和法 > 塩酸分解法 > 炭酸水素アンモニウム分解法

⑤ 廃棄物処理： 中和法 > 炭酸水素アンモニウム分解法 > 硫酸分解法 > 塩酸分解法