

## 無機系微量元素肥料

植物の生育に必要な不可欠の元素は、窒素 (N)、りん (P)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、酸素 (O)、水素 (H)、炭素 (C)、マグネシウム (Mg)、硫黄 (S)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、ホウ素 (B)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、銅 (Cu)、塩素 (Cl) の 16 種類である。その中にホウ素 (B)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu)、モリブデン (Mo) は微量元素と呼ばれ、酵素の活性、植物ホルモンの生成と作用、光合成の進行と合成物質の転流など多くの生理作用に関与している。

植物生育に必要な微量元素は微量であるため、通常の土壌では微量元素欠乏症状が出にくい。強酸性土壌またはアルカリ性土壌では微量元素の不溶化が進み、植物の吸収が阻害されることが多い。この場合は、微量元素肥料の施用が有効である。また、溶液栽培の場合には微量元素の添加が必須である。但し、過剰施用の場合は逆に微量元素の過剰障害症状が出ることもあり、注意が必要である。

微量元素肥料は無機系と有機系に分けられて、無機系微量元素は有効成分の含有量が高く、値段が安い。以下は肥料用水溶性無機系微量元素の製造方法を紹介する。

### 一. 鉄

鉄 (Fe) は、植物体の色素や葉緑素の構成成分である一方、多くの酵素、例えば、細胞色素酸化酵素、光合成に関連する酵素の構成成分でもある。また酸化還元反応に関与し、呼吸の際に酸素の運搬を行っていると考えられている。

鉄が欠乏すると葉が黄白化する (クロロシス)。タンパク質の合成が阻害され、植物体内に無機態水溶性窒素が溜まり、軟弱し、病気にかかりやすくなる。

肥料に使われる水溶性無機系鉄は硫酸第一鉄や硫酸アンモニア鉄である。ほかに硫酸第二鉄、酸化鉄、炭酸鉄、鉄焙焼体等もあるが、価格や肥料効果等の関係で使用量が非常に少ないため、割愛する。

#### 1. 硫酸第一鉄

硫酸第一鉄 7 水和物 (Iron(II) sulfate,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) は硫酸鉄の 1 種で、青緑色の結晶を呈するため、緑礬 (りよくばん、melanterite) とも呼ばれる。分子量 278.05、密度 1.895、64°C 以上に加熱すれば、結晶水が失い、80~123 °C で 1 水和物、300 °C で無水和物となる。お歯黒、インキ、紺青の製造原料、還元剤、媒染剤、医薬、木材防腐剤などに利用される。

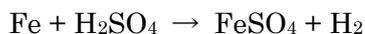
硫酸第一鉄の生産方法は下記の 3 つがある。

##### 1-1. 鉄—硫酸反応法

鉄と硫酸と反応させ、硫酸第一鉄を生成する。生産コストが高いため、現在、ほとんど使われていない。

##### 1-1-1. 反応原理

鉄と硫酸と反応させ、硫酸第一鉄を生成する。反応式は、



### 1-1-2. 生産工程

鉄－硫酸反応法の生産工程概略は図 1 に示す。

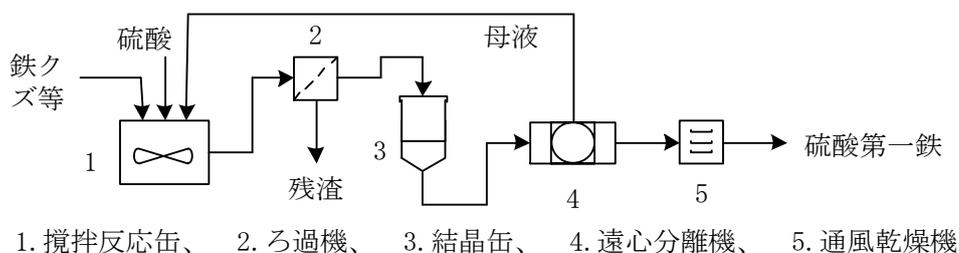


図 1. 硫酸第一鉄の鉄－硫酸反応法の生産工程概略図

戻し母液を反応缶（1）に入れて硫酸を追加し、よく混合してから約 70～80℃に加熱する。鉄屑や針金を反応缶（1）に投入して反応させる。反応の進みにより反応液の pH と粘度が次第に上昇し、pH が弱酸性、反応液のボメー比重が 38°Be になったら反応が終了する。

反応液をろ過機（2）で不溶物をろ過分離して、清澄した反応液を結晶缶（3）に移し、冷却して、硫酸第一鉄が 7 水和物の結晶として析出する。遠心分離機（4）で遠心分離して、少量の純水で洗滌してから通風乾燥機（5）で乾燥して製品とする。遠心分離機から分離した母液は反応缶（1）に戻して再利用する。

### 1-1-3. 注意事項

- ① 反応液の温度を 80℃以下に制御する。反応温度が 80℃以上になると、反応途中でも一部の硫酸第一鉄が 1 水和物の白い沈殿として析出する。反応温度が高いほど硫酸第一鉄 1 水和物の析出量が増加する。白い沈殿が析出した場合は、直ちに水を添加して、熱いうちに溶解させる。冷却した後の希釈では、白い沈殿がほとんど溶けない。
- ② 反応を終了する時点では、遊離硫酸の残存がないようにする。製品に残存硫酸の存在は硫酸第一鉄の溶解度が減少するなど品質が低下する。
- ③ 乾燥温度を 55℃未満に制御する。乾燥温度が 64℃を超えると、硫酸第一鉄が溶けて、さらに加熱すれば、結晶水が失い、1 水和物になる。

### 1-2. 金属の酸洗い廃液から硫酸第一鉄の回収法

鉄鋼などの金属加工の際に表面の酸化膜を除去するには希酸で洗ういわゆる酸洗い工程がある。その酸洗い廃液から硫酸第一鉄を回収することができる。

鉄鋼製品の酸洗いは通常 10～25%硫酸を使って、65～88℃で洗う。排出された酸洗い廃液には硫酸第一鉄と少量の遊離酸を含んでいるため、硫酸第一鉄を回収する方法である。

### 1-2-1. 生産工程

硫酸の酸洗い廃液から硫酸第一鉄を回収する工程の概略は図 2 に示す。

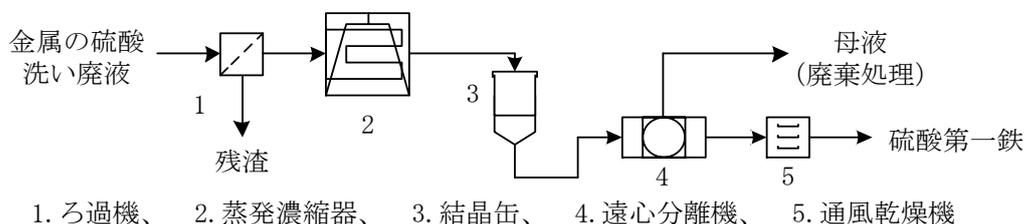


図 2. 金属の硫酸洗い廃液から硫酸第一鉄を回収する工程概略図

金属の硫酸洗い廃液をろ過機 (1) でろ過して、不溶物を分離除去する。清澄した廃液を蒸発濃縮器 (2) で濃縮して、結晶缶 (3) に移し、室温 (20~25℃) に冷却して、硫酸第一鉄を 7 水和物結晶として析出させる。遠心分離機 (4) で遠心分離して、少量の純水で洗滌してから通風乾燥機 (5) で乾燥して製品とする。遠心分離機で分離した母液を廃棄処理する。

### 1-2-2. 注意事項

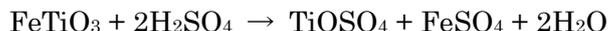
- ① 酸洗い廃液は硫酸第一鉄のほか、重金属 (クロムなど) 等の有害物質を含むこともあり、利用する前に重金属等を測定して、基準値以下のものを利用する。
- ② 母液には硫酸第一鉄が残っているため、廃棄せず、再び硫酸の酸洗い廃液と混合して回収することも可能である。

### 1-3. 酸化チタンの副産物回収法

酸化チタンの製造に硫酸法 (液相法) を利用する場合には多量の硫酸鉄が生成されるので、生成した硫酸鉄を副産物として回収する。1 トン酸化チタンを生産するには約 3 トンの硫酸第一鉄を副産する。生産コストが低いため、硫酸第一鉄は主にこの方法で生産する。

#### 1-3-1. 反応原理

酸化チタンの原料イルメナイト (Ilmenite、 $\text{FeTiO}_3$ ) を濃硫酸に溶解させ、オキシ硫酸チタン ( $\text{TiOSO}_4$ ) と硫酸第一鉄が生成する。反応式は



反応液をろ過して、不溶物を分離する。ろ液を冷却して、硫酸第一鉄を 7 水和物結晶として析出させて回収する。分離したオキシ硫酸チタン ( $\text{TiOSO}_4$ ) を加水分解するとオキシ水酸化チタン ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) となって沈殿する。この沈殿物を洗浄・乾燥し、焼成することによって酸化チタンを得る。

イルメナイトに含まれる少量の酸化鉄や磁鉄鉱が硫酸と反応して硫酸第二鉄 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) を生成することもある。ろ過した反応液に鉄屑等を添加して硫酸第二鉄を硫酸第一鉄に還元させる。反応式は、



### 1-3-2. 生産工程

イルメナイトから酸化チタンを製造する過程に硫酸第一鉄を副産物として回収する生産工程の概略は図3に示す。

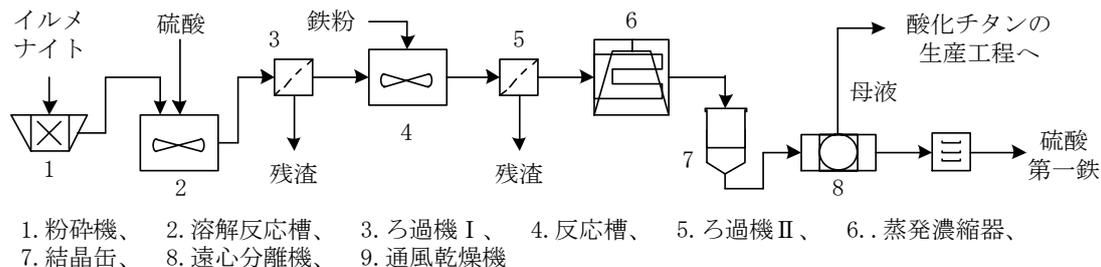


図3. 酸化チタンの製造過程に於ける硫酸第一鉄の回収生産工程概略図

濃硫酸を攪拌機付きの溶解反応槽(2)に入れ、加熱しながら粉砕機(1)で粉砕したイルメナイトを投入して溶解・反応させる。溶解した反応液をろ過機Ⅰ(3)でろ過し、未分解の残渣を分離除去する。

ろ過した反応液を反応槽(4)に移し、少量の鉄粉または鉄屑を添加して、生成した硫酸第二鉄を硫酸第一鉄に還元させる。反応液のpHを弱酸性に呈する時点で鉄の添加を止め、ろ過機Ⅱ(5)でろ過して、不溶物を除去する。

ろ過した反応液を蒸発濃縮器(6)で加熱濃縮してから、結晶缶(7)に移し、冷却して生成した硫酸第一鉄を7水和物結晶として析出させ、遠心分離機(8)で遠心分離して、硫酸第一鉄の結晶を得て、通風乾燥機で乾燥して製品とする。

遠心分離機(8)で遠心分離した母液を継続的に加熱して加水分解を進めることで、不溶性の水酸化チタン( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ )が生成して、沈殿する。遠心分離した後、焼成炉で高温焙焼して、酸化チタンを得る。

### 1-3-3. 注意事項

- ① 生成した硫酸第一鉄には微量のオキシ硫酸チタンを含んでいる。チタンが植物の必須元素ではないが、有益元素であるため、微量元素肥料用として精製除去する必要がない。
- ② イルメナイトと硫酸との反応で必ず少量の硫酸第二鉄が生成する。硫酸第二鉄の溶解度が高く(440g/100ml、20℃)であるため、鉄粉で硫酸第一鉄に還元させない場合は、冷却した際に結晶として析出せず、ろ液に残り、硫酸第一鉄の収量を影響する。

## 2. 硫酸アンモニウム鉄

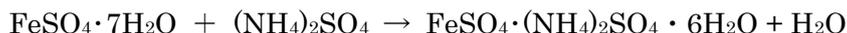
硫酸アンモニウム鉄(ammonium iron(II) sulfate、 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )は硫酸第

一鉄と硫酸アンモニウムの複塩で、モール塩とも呼ばれる。透明淡い青色の結晶で、水での溶解度 21.2g/100ml、Fe 含有量 14%、N 含有量 7%である。

硫酸アンモニウム鉄はアンモニア性窒素を含むため、微量元素として、土壌施用のほか葉面散布にも利用されている。

## 2-1. 反応原理

鉄と硫酸と反応させ、硫酸第一鉄を生成してから硫酸を加えて溶解してから冷却して結晶として析出させ、分離、乾燥して製品とする。反応式は、



## 2-2. 生産工程

硫酸アンモニウム鉄の生産工程は出発原料により 2 つに大別される。

### 2-2-1. 鉄—硫酸—硫酸アンモニウム法

まず、鉄クズと硫酸と反応させ、硫酸第一鉄溶液を生成してから硫酸を添加して、硫酸アンモニウム鉄を生成する方法である。生産工程の概略は図 4 に示す。

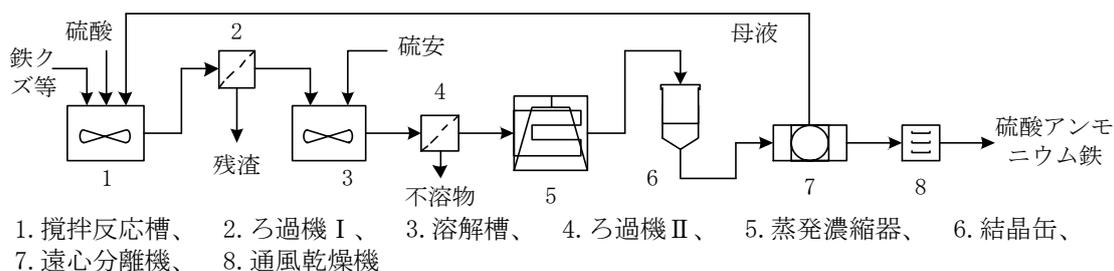


図 4. 硫酸アンモニウム鉄の鉄—硫酸—硫酸アンモニウム法の生産工程概略図

戻し母液を攪拌反応槽 (1) に入れて硫酸を添加し、よく混合してから約 70~80°C に加熱する。鉄屑や針金を攪拌反応槽 (1) に投入して反応させる。反応の進みにより反応液の pH と粘度が次第に上昇し、pH が弱酸性、反応液のポメー比重が 38°Be になったら反応が終了する。

反応液をろ過機Ⅰ (2) で不溶物をろ過して、清澄した反応液を溶解槽 (3) に移して、硫酸を添加し、攪拌しながら溶解させる。溶解した反応液をろ過機Ⅱ (4) で不溶物をろ過分離してから蒸発濃縮器 (5) に送り、加熱濃縮する。濃縮した反応液を結晶缶 (6) に移し、冷却して硫酸アンモニウム鉄を 6 水和物の結晶として析出させ、遠心分離機 (7) で遠心分離して、通風乾燥機 (8) で 70~80°C の熱風乾燥を行い、乾燥したものを硫酸アンモニウム鉄製品とする。遠心分離機 (7) 分離した母液は攪拌反応槽 (1) に戻して再利用する。

### 2-2-2. 硫酸第一鉄—硫酸の溶解結晶法

硫酸第一鉄と硫酸を原料とする合成方法である。設備や原料コストが抑えられ、製品品

質も良いため、現在ほとんどこの方法で硫酸アンモニウム鉄を生産している。生産工程の概略は図 5 に示す。

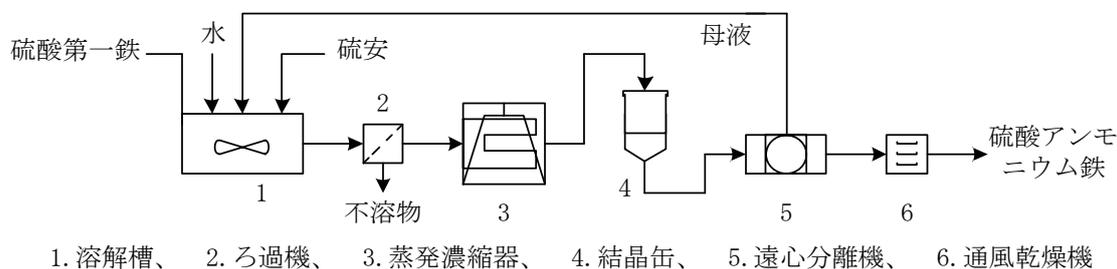


図 5. 硫酸アンモニウム鉄の硫酸第一鉄－硫酸アンモニウム溶解結晶法の生産工程概略図

硫酸第一鉄を溶解槽（1）に入れて、水と母液を添加して加熱しながら溶解する。溶解した硫酸第一鉄の溶液に硫酸アンモニウムを添加して、溶解する。溶液をろ過機（2）でろ過して、不溶物をろ過除去してから蒸発濃縮器（3）で加熱濃縮する。濃縮した溶液を結晶缶（4）に移し、冷却して硫酸アンモニウム鉄を 6 水和物の結晶として析出させ、遠心分離機（5）で遠心分離して、通風乾燥機（6）で 70～80℃の熱風乾燥を行い、乾燥したものを硫酸アンモニウム鉄製品とする。遠心分離機（5）分離した母液は溶解槽（1）に戻して再利用する。

### 2-3. 注意事項

- ① 鉄－硫酸－硫酸アンモニウム合成法を利用する場合は、硫酸第一鉄を合成する際に、反応液の温度を 80℃以下に制御する。反応温度が 80℃以上になると、反応途中でも一部の硫酸第一鉄が 1 水和物の白い沈殿として析出する。反応温度が高いほど硫酸第一鉄 1 水和物の析出量が増え、最終製品の硫酸アンモニウム鉄の収量が減る。
- ② 硫酸第一鉄の溶液に硫酸アンモニウムを溶解する際に、少量の希硫酸を添加して、溶液を弱酸性にすれば、硫酸アンモニウムの溶解速度が速くなる。
- ③ 硫酸アンモニウム鉄は 100℃で結晶水を失い、170℃で 1 個のアンモニアを失うとともに硫酸鉄(III)に酸化される。製品の乾燥温度を 100℃越えないように注意する。

## 二、マンガン

マンガン (Mn) は、光合成、特に酸化還元反応系の酵素にその働きを促進する。葉に含まれるマンガン総量のうち 60%近くが葉緑体中に存在している。また、タンパク質の合成を助ける。マンガンは欠乏症が発現しにくいですが、欠乏すると下位葉から葉脈間に黄白色（クロロシス）が生じる。

通常の土壌では、欠乏症が出にくいですが、砂質土はマンガンが少ないため、欠乏症が出やすい。また、アルカリ性環境（土壌 pH が高い場合）では  $Mn^{2+}$  が  $Mn^{4+}$  に酸化されて、不溶性となり、植物の吸収利用が阻害され、欠乏症が出やすい。

肥料に使われるマンガンは硫酸マンガン、硫酸アンモニウムマンガン、塩化マンガン、

硝酸マンガンを等水溶性のマンガ化合物である。生産コストや肥料効果から硫酸マンガンの使用量が一番多く、次いで硫酸アンモニウムマンガ化合物である。

## 1. 硫酸マンガ化合物

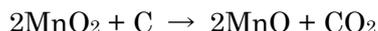
硫酸マンガ化合物 (manganese(II) sulfate、 $MnSO_4$ ) は、マンガ化合物の硫酸塩で、無水物から1~7水和物がある。常温で安定するのは硫酸マンガ化合物の1水和物と5水和物であるが、中でも1水和物が一般的である。硫酸マンガ化合物は薄い紅色を帯びる単斜結晶で、水によく溶解、 $200^{\circ}C$ 以上に加熱されると結晶水が失い、無水物になる。

硫酸マンガ化合物の製造方法はマンガ化合物を焙焼するか否かにより、焙焼還元法と硫酸浸出法に分けられる。

### 1-1. 焙焼還元法

#### 1-1-1. 反応原理

焙焼還元法は軟マンガ化合物 (pyrolusite、パイロルーサイトとも呼ばれる。化学構成  $MnO_2$ ) を原料として、石炭粉またはコークスと混合して  $800\sim 850^{\circ}C$  の還元状態で焙焼して、一酸化マンガ化合物 ( $MnO$ ) に変化する。生成した一酸化マンガ化合物が希硫酸と反応して硫酸マンガ化合物を生成する。反応式は、



#### 1-1-2. 生産工程

硫酸マンガ化合物の焙焼還元法生産工程概略は図6に示す。

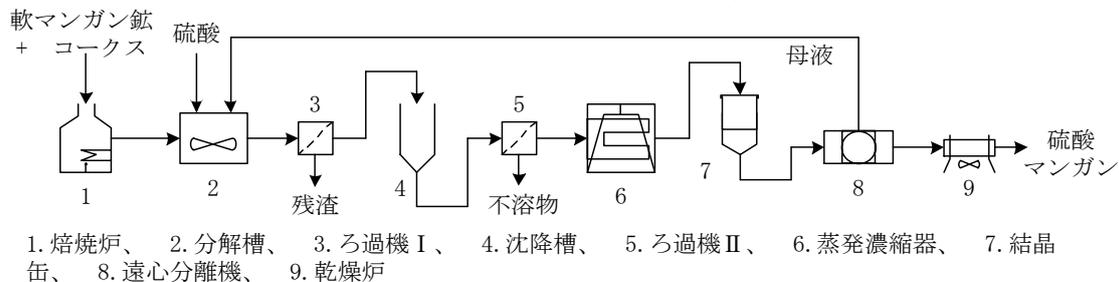


図6. 硫酸マンガ化合物の焙焼還元法生産概略図

軟マンガ化合物と石炭粉またはコークスを10:2の比率で混合した後、焙焼炉(1)に投入し、酸素のない還元雰囲気中で焙焼する。焙焼温度  $800\sim 850^{\circ}C$  で、二酸化マンガ化合物を一酸化マンガ化合物に還元させる。

生成した一酸化マンガ化合物を放冷後、攪拌機付の分解槽(2)に送り、硫酸濃度15~20%の希硫酸液を添加して、攪拌しながら一酸化マンガ化合物を溶解・反応させる。反応液をろ過機Ⅰ(3)でろ過し、未反応の残渣を分離除去する。ろ液を沈降槽(4)に移して、静置して生成した硫酸カルシウム等を沈降させてから、再度ろ過機Ⅱ(5)で沈殿物をろ過除去す

る。

清澄したろ液を蒸発濃縮器（6）で濃縮して結晶缶（7）に送り、冷却して硫酸マンガン 1 水和物を結晶として析出させる。遠心分離機（8）で結晶を分離して、乾燥炉（9）を使って 100～150℃で乾燥して製品とする。

遠心分離機（8）で分離した母液を分解槽（2）に戻して、硫酸の希釈に使う。

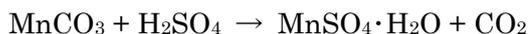
### 1-1-3. 注意事項

- ① 軟マンガン鉱の  $\text{MnO}_2$  は硫酸に溶けないため、炭素等の還元剤で  $\text{MnO}$  に還元してから硫酸と反応する。
- ② 還元温度は低い場合は還元不十分で、還元温度が高い場合は、鉱石が焼結して次工程の硫酸溶解に支障が出る。従って、還元温度を 800～850℃に設定すべきである。
- ③ 軟マンガン鉱に混ざっているほかの鉱物（Ca、Mg、Fe、Al 等）が硫酸分解の過程に硫酸塩を生成する。反応液の pH を  $\leq 5.2$  に制御して、軟マンガン鉱の未還元  $\text{MnO}_2$  が酸化剤として  $\text{Fe}^{2+}$  を  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化させる。生成した  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  が加水分解して  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  や  $\text{Al}(\text{OH})_3$  のゲル状不溶物となり、他の異物を吸着して沈殿として除去する。
- ③ 焙焼還元法は軟マンガン鉱の  $\text{MnO}_2$  が  $\text{MnO}$  への転化率が 85% しかない。それ以上の収率を望む場合は、次に述べる両鉱分解浸出分解法を使う。

## 1-2. 硫酸浸出法

### 1-2-1. 反応原理

菱マンガン鉱（rhodochrosite、ロードクロサイトとも呼ばれる。化学構成  $\text{MnCO}_3$ ）を原料として、硫酸と反応して硫酸マンガンを生産する。反応式は、



### 1-2-2. 生産工程

硫酸浸出法の実験工程は図 7 に示す。

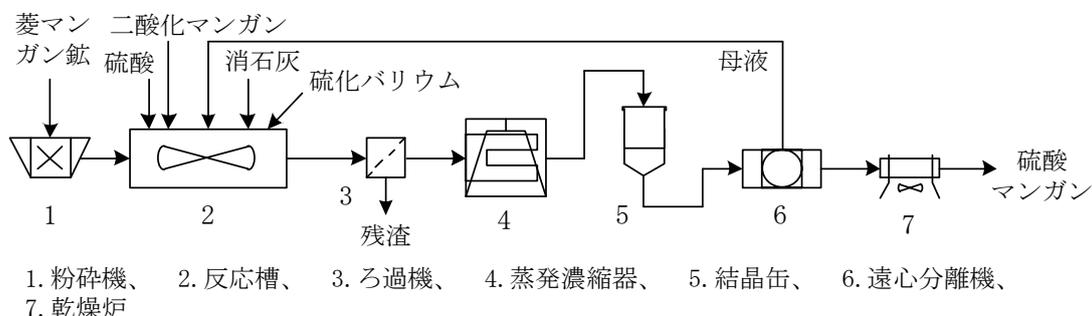


図 7. 硫酸マンガンの硫酸浸出法の実験工程概略図

菱マンガン鉱を粉碎機（1）で 150 メッシュ以上に粉碎してから反応槽（2）に入れ、硫

酸を添加して反応させる。生成した反応液に少量の二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) を添加して、反応液中の  $\text{Fe}^{2+}$  を  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化させる。その後、残存の硫酸を中和するため、アンモニア水または消石灰スラリーを添加する。反応液の pH が 7 に近づくと、少量の飽和硫化バリウム ( $\text{BaS}$ ) 液を添加して、重金属イオンを硫化物として沈殿させる。上記処理をした反応液をろ過機 (3) でろ過し、不溶物をろ過除去する。清澄したろ液を蒸発濃縮器 (4) で濃縮して、結晶缶 (5) で硫酸マンガン 1 水和物を結晶として析出させる。遠心分離機 (6) で遠心分離して、乾燥炉 (7) で乾燥して製品とする。

遠心分離機 (6) から分離した母液は反応槽 (2) に戻し、菱マンガン鉱の浸出に再利用する。

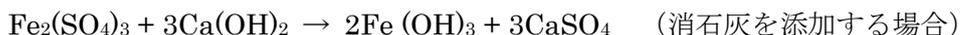
### 1-2-3. 注意事項

- ① 菱マンガン鉱と硫酸の配合比率 (重量比) は、菱マンガン鉱 1 部に対して硫酸 (100%) の使用量が 0.5~0.55 部、硫酸濃度が 25~50%にする。
- ② 反応後にアンモニア水または消石灰スラリーのアルカリ剤を添加するのは、残存硫酸を中和するだけでなく、鉄イオンやアルミニウムイオンを不溶性の水酸化物にする役割もある。但し、アルカリ剤の添加は反応液の pH が 5.5~6.5 の弱酸性になるまでである。反応液がアルカリ性になった場合は、鉄やアルミニウム水酸化物の溶解度が高くなる。
- ③ 菱マンガン鉱には鉛 (Pb)、ヒ素 (As) などの重金属を含んでいて、反応液を濃縮結晶する前に、必ず硫化バリウム ( $\text{BaS}$ ) を添加して、重金属を硫化物として沈殿させて除去する。重金属の除去が不十分の場合はさらにジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Sodium diethyldithiocarbamate, SDD) を添加して、重金属を不溶化して除去する。

## 1-3. 両鉱酸分解浸出法

### 1-3-1. 反応原理

軟マンガン鉱と黄鉄鉱 (pyrite、パイライト、 $\text{FeS}_2$ ) を原料として、硫酸と反応して硫酸マンガンと硫酸第二鉄を生成する。反応液にアンモニア水または消石灰スラリーを注入して、硫酸第二鉄を加水分解して水酸化鉄の沈殿を生成させて除去する。



### 1-3-2. 生産工程

両鉱酸分解浸出法の実験工程概略は図 8 に示す。

軟マンガン鉱と黄鉄鉱を粉砕機 (1) で 180 メッシュ以下に粉砕して、攪拌混合槽 (2) に投入して、水と母液を添加して、スラリーにする。スラリーを反応缶 (3) に移し、90°C に加熱して攪拌しながら希硫酸 (硫酸濃度 10~15%) を添加して、2~4 時間で反応させる。

反応液中の残存硫酸量が $<3\text{g/L}$ 、二酸化マンガ含有量 $<1.5\%$ の時点で反応を終了させる。

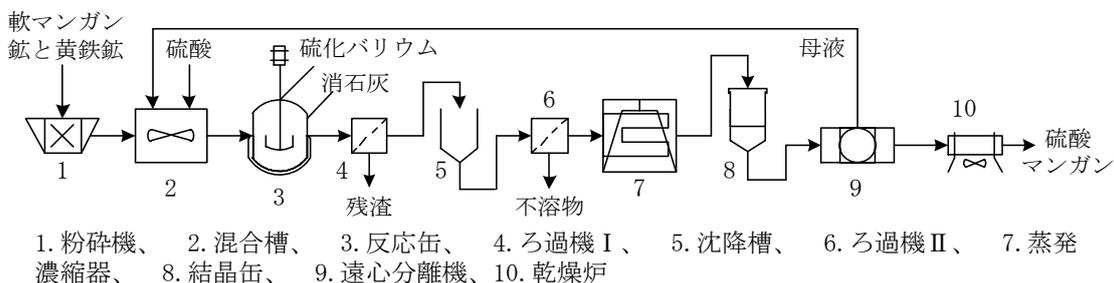


図 8. 硫酸マンガンの両鉍分解浸出法の生産工程概略図

反応液を保温しながら  $\text{pH}5.0\sim 5.5$  になるようにアンモニア水または消石灰スラリーを添加する。その後、少量の飽和硫化バリウム液を添加して、重金属を沈殿させる。反応液をろ過機Ⅰ（4）でろ過して、未分解残渣と沈殿物を除去する。

ろ液を沈殿槽（5）に送り、8時間以上静置して、自然冷却する。これにより、ろ液に残留していた重金属の硫化物、二酸化ケイ素、水酸化鉄や水酸化アルミニウムが析出して沈降する。また、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムも冷却により析出して互いに付着して大きな凝集物となって沈殿する。

ろ液をろ過機Ⅱ（6）でろ過し、不溶物をろ過除去する。清澄したろ液を蒸発濃縮器（7）で濃縮して、硫酸マンガ1水和物を結晶として析出させる。遠心分離機（8）で遠心分離して、乾燥炉（9）で乾燥して製品とする。

遠心分離機（8）から分離した母液は攪拌混合槽（2）に戻し、軟マンガ鉍と黄鉄鉍のスラリーに再利用する。

両鉍浸出分解法は軟マンガ鉍のマンガ分解収率が高く、 $90\sim 93\%$ に達し、生産コストも安いので、現在、硫酸マンガンの生産はこの方法が主流である。

### 1-3-3. 注意事項

- ① 軟マンガ鉍：黄鉄鉍：硫酸の配合比率（重量比）は  $1 : 0.3\sim 0.5 : 0.35\sim 0.5$  である。
- ② 突沸を防ぐため、反応缶に硫酸の添加はゆっくり行う。
- ③ 反応で生成した硫酸第二鉄を完全に水酸化鉄に転換させるために、反応液を  $80\sim 90^\circ\text{C}$  に保つままで、アンモニア水または消石灰スラリーを添加する。
- ④ 反応液の  $\text{pH}$  を  $5.0\sim 5.5$  になるようにアンモニア水または消石灰スラリーを添加する。 $\text{pH}$  が高くなると、硫化バリウムによる重金属の硫化が不十分で、水酸化鉄や水酸化アルミニウムの溶解度も高くなる。硫酸マンガン製品の品質に影響する。
- ⑤ 軟マンガ鉍には鉛（Pb）、ヒ素（As）などの重金属を含んでいて、反応液を濃縮結晶する前に、必ず硫化バリウム（BaS）を添加して、重金属を硫化物として沈殿させて除去する。重金属の除去が不十分の場合はさらにジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（Sodium diethyldithiocarbamate, SDD）を添加して、重金属を不溶化して除去する。

## 2. 硫酸アンモニウムマンガン

硫酸アンモニウムマンガン (ammonium manganese sulfate、 $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) は硫酸マンガンと硫酸アンモニウムの複塩である。透明淡い桃色または淡い赤紫色の結晶で、潮解性があり、水での溶解度 51.3g/100ml、75℃以上加熱する場合は結晶水が失い、分解する。

硫酸アンモニウムマンガンはアンモニア性窒素を含むため、微量元素として、土壤施用のほか葉面散布にも利用されている。

硫酸アンモニウムマンガンの生産方法は溶解結晶法である。

### 2-1. 反応原理

硫酸マンガンと硫酸アンモニウムを一定の比率で溶解混合してから蒸発濃縮して、結晶として析出させ、分離、乾燥して製品とする。反応式は、



### 2-2. 生産工程

硫酸アンモニウムマンガンの溶解結晶法生産工程概略は図9に示す。

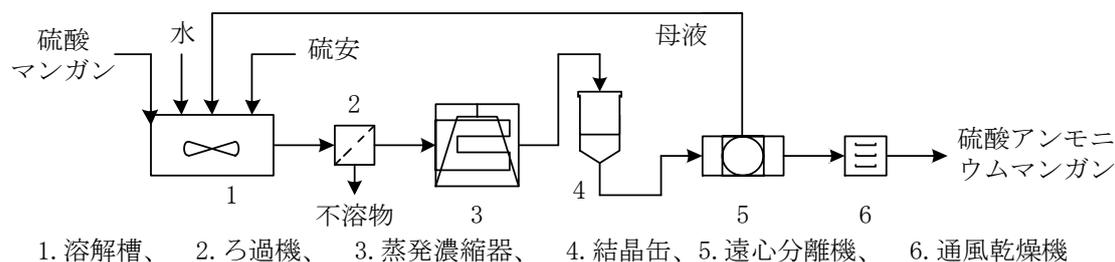


図9. 硫酸アンモニウムマンガンの溶解結晶法生産工程概略図

硫酸マンガンを溶解槽 (1) に入れて、水と母液を添加して加熱しながら溶解する。溶解した硫酸マンガンの溶液に硫酸アンモニウムを添加して、溶解する。溶液をろ過機 (2) でろ過して、不溶物をろ過除去してから蒸発濃縮器 (3) で加熱濃縮する。濃縮した溶液を結晶缶 (4) に移し、冷却して硫酸アンモニウムマンガン 6 水和物を結晶として析出させ、遠心分離機 (5) で遠心分離して、通風乾燥機 (6) で 60～70℃の熱風乾燥を行い、乾燥したものを硫酸アンモニウムマンガン製品とする。遠心分離機 (5) 分離した母液は溶解槽 (1) に戻して再利用する。

## 三、 亜鉛

亜鉛 (Zn) は植物体内の各種酵素の構成成分である。また、植物ホルモンであるオーキシンの代謝、タンパク質の合成にも関与する。土壤 pH が高く、りん (P) が多量にあると、吸収されにくくなる。亜鉛は植物内で移動しにくいいため、欠乏症状が新芽に現れる。主な

欠乏症状は若い葉の生長が著しく阻害され、節間が短縮し、小さい葉が密集したロゼット状の植物体になる。

肥料に使われる亜鉛はほとんど硫酸亜鉛（1 水和物、7 水和物）である。他に塩化亜鉛、硝酸亜鉛などもある。

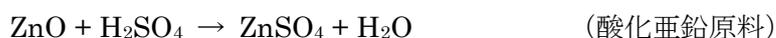
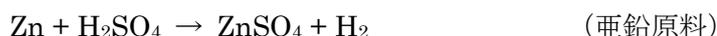
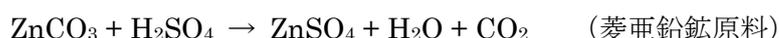
## 1. 硫酸亜鉛

硫酸亜鉛（Zinc sulfate、 $ZnSO_4$ ）は、亜鉛の硫酸塩で、結晶温度により 1、6、7 水和物の結晶が得られる。硫酸亜鉛は白い結晶または結晶性粉末で、水によく溶け、加熱すると約  $250^{\circ}C$  で結晶水が失い、無水物となる。よく見られる 7 水和物は皓礬（こうばん）とも呼ばれる白い斜方晶で、結晶水の 6 分子が亜鉛に、1 分子が硫酸イオンの酸素に配位している。なお、硫酸亜鉛の結晶水の数は結晶温度により決めたもので、 $0\sim 39^{\circ}C$  では 7 水和物、 $39\sim 60^{\circ}C$  は 6 水和物、 $60\sim 100^{\circ}C$  では 1 水和物が得られる。

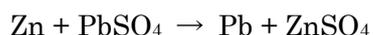
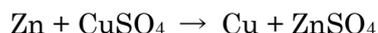
硫酸亜鉛の製造方法は主に硫酸分解法を使う。

### 1-1. 反応原理

菱亜鉛鉱（smithsonite、 $ZnCO_3$ ）または亜鉛や酸化亜鉛を含む金属加工廃棄物を原料として、希硫酸で分解し、硫酸亜鉛を得る。反応式は、



原料に含まれる銅、ニッケル、鉛などが反応により硫酸塩を生成するが、そのイオンの還元電位が亜鉛より高いため、亜鉛により置換され、単体金属として析出する。反応式は、



反応で生成した硫酸第一鉄は次亜塩素酸ナトリウム（ $NaClO$ ）または過マンガン酸カリウム（ $KMnO_4$ ）により  $Fe^{2+}$  が  $Fe^{3+}$  に酸化され、さらに消石灰により不溶性の水酸化鉄となり、沈殿する。反応式は、



または  $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$



### 1-2. 生産工程

硫酸分解法の実験工程概略は図 10 に示す。

亜鉛原料を粉砕機（1）で粉砕して、攪拌機付の反応槽（2）に投入する。18～25%の硫酸液を反応槽（2）に注入して、攪拌しながら原料を分解させる。反応熱により、反応槽内の液温が  $80^{\circ}C$  以上に上昇することがある。金属亜鉛屑を原料とする場合は、多量の水素が発生するため、強い排気装置を付ける必要がある。

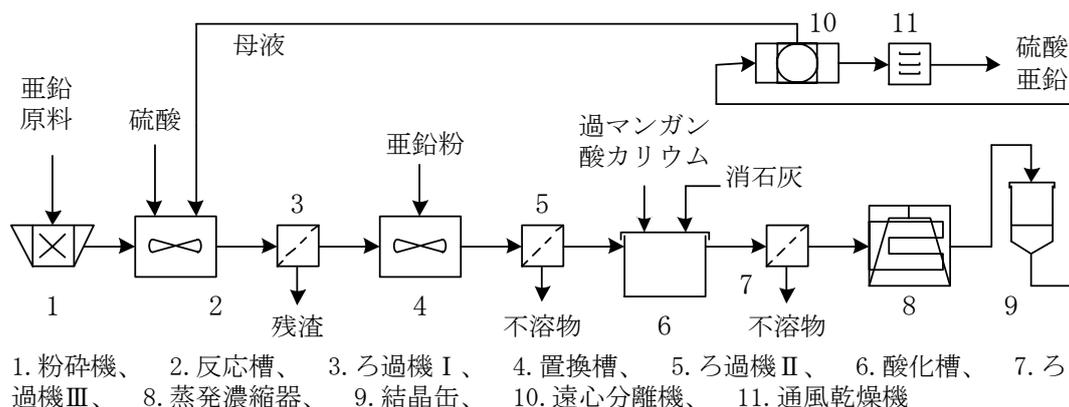


図 10. 硫酸亜鉛の硫酸分解法の生産工程概略図

反応の終点は、反応液が pH5.1 になった時点である。反応液をろ過機Ⅰ（3）でろ過し、未反応の残渣を分離除去する。ろ過した反応液を置換槽（4）に送り、少量の亜鉛粉を添加して、液温を 80℃に維持して 4～6 時間を攪拌することで、溶液中の銅、ニッケル、鉛などの硫酸塩は亜鉛と置換反応が起こり、金属単体として析出して沈殿する。反応液をろ過機Ⅱ（5）でろ過し、析出された金属残渣を分離除去する。

ろ液を酸化槽（6）に移し、過マンガン酸カリウムまたは次亜塩素酸ナトリウムを添加して、 $\text{Fe}^{2+}$ を  $\text{Fe}^{3+}$ に酸化してから少量の消石灰スラリーを添加して、水酸化鉄が生成して、沈殿する。反応液をろ過機Ⅲ（7）でろ過し、水酸化鉄沈殿を分離除去する。

ろ液を蒸発濃縮器（8）で濃縮して、結晶缶（9）に送り、25℃以下に冷却して、硫酸亜鉛を 7 水物結晶として析出させ、遠心分離器（10）で分離して、通風乾燥機（11）で通気乾燥して製品とする。遠心分離機（10）で分離した母液を反応缶（2）に戻して再利用する。

濃縮したろ液を 60℃以上の液温で結晶させると、硫酸亜鉛の 1 水和物を結晶として析出させることができる。

### 1-3. 注意事項

- ① 突沸を防ぐため、反応槽への硫酸の注入がゆっくり行う。
- ② 金属亜鉛を含む金属加工廃棄物を原料とする場合は、反応により多量の水素が発生することがあり、必ず排気を行う。
- ③ 銅、ニッケル、鉛などの硫酸塩を置換する場合は、置換反応をうまく進行させるために反応液を 80℃以上に保温し、強く攪拌する必要がある。
- ③ 肥料用等品質要求の緩い場合は、硫酸第一鉄も微量元素であるため、反応液から硫酸鉄を除去する工程を省略することができる。
- ④ 硫酸鉄を除去した後の処置について、除鉄に過マンガン酸カリウムを使う場合は、少量の遊離酸が生成することがあり、少量の酸化亜鉛（ZnO）粉を添加して、溶液の pH を 5.1 に調整し、遊離酸と反応して除去する必要がある。除鉄に次亜塩素酸ナトリウムを使う場

合は、沈殿が析出した後、溶液を加熱沸騰させ、残留の次亜塩素酸ナトリウムを分解させる必要がある。

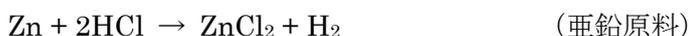
## 2. 塩化亜鉛

塩化亜鉛（Zinc chloride、 $ZnCl_2$ ）は白い斜方晶で、潮解性があり、水によく溶け、水溶液が pH4 の酸性を呈する。加熱すると分解し、有毒なヒューム（塩化水素、酸化亜鉛）を生じる。

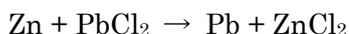
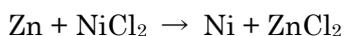
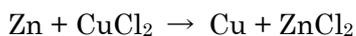
塩化亜鉛の製造方法は塩酸分解法である。

### 2-1. 反応原理

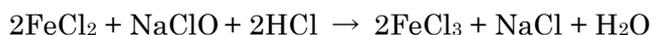
菱亜鉛鉱（smithsonite、 $ZnCO_3$ ）または亜鉛や酸化亜鉛を含む金属加工廃棄物を原料として、塩酸で分解して、塩酸亜鉛を得る。反応式は、



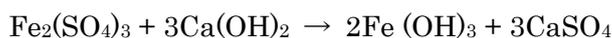
反応により生成した銅、ニッケル、鉛の塩化物は還元電位が亜鉛より高いため、亜鉛により置換され、単体金属として析出する。反応式は、



一方、反応で生成した塩化第一鉄は次亜塩素酸ナトリウムまたは過マンガン酸カリウムにより  $Fe^{2+}$  が  $Fe^{3+}$  に酸化されてから消石灰により水酸化鉄となり、沈殿する。反応式は、



または  $5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl \rightarrow 5FeCl_3 + KCl + MnCl_2 + 4H_2O$



### 2-2. 生産工程

塩酸分解法の生産工程概略は図 11 に示す。

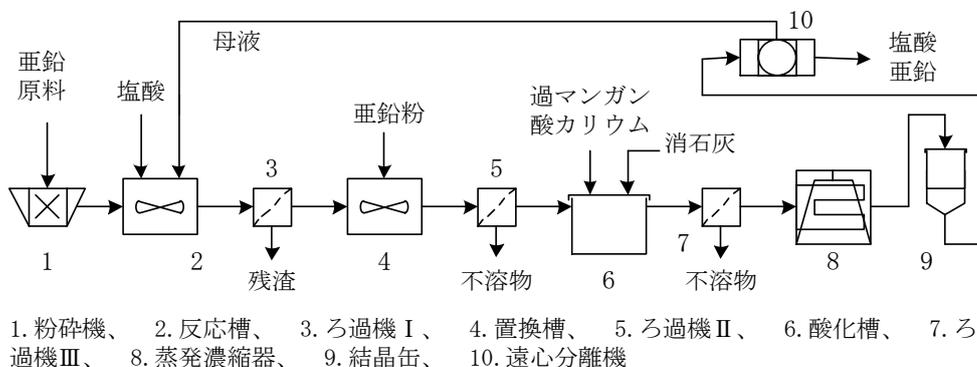


図 11. 塩化亜鉛の塩酸分解法の生産工程概略図

亜鉛原料を粉砕機（1）で粉砕して、攪拌機付の反応槽（2）に投入する。塩化水素濃度 35～37%の工業塩酸を反応槽（2）に注入して、攪拌しながら原料を分解させる。反応熱により、反応槽内の液温が 80℃以上に上昇することがある。金属亜鉛屑を原料とする場合は、多量の水素が発生するため、強い排気装置を付ける必要がある。反応時間が約 10 時間とする。

反応の終点は、反応液から水素の気泡が発生しなくなり、反応液の pH が 3.5～4.0 になった時点である。反応液をろ過機Ⅰ（3）でろ過し、未反応の残渣を分離除去する。ろ過した反応液を置換槽（4）に送り、少量の亜鉛粉を添加して、80℃に維持して 4～6 時間を攪拌することで、溶液中の銅、ニッケル、鉛などの塩化物は亜鉛と置換反応が起こり、金属単体として析出沈殿する。反応液をろ過機Ⅱ（5）でろ過し、析出された金属残渣を分離除去する。

ろ液を酸化槽（6）に移し、過マンガン酸カリウムまたは次亜塩素酸ナトリウムを添加して、塩化第一鉄を塩基性塩化第二鉄に酸化してから少量の消石灰スラリーを添加して、水酸化鉄が生成して、沈殿する。反応液をろ過機Ⅲ（7）でろ過し、水酸化鉄沈殿を分離除去し、塩化亜鉛濃度約 45%の溶液を得る。

ろ液を蒸発濃縮器（8）で 98%まで濃縮して、結晶缶（9）に送り、25℃以下に冷却して、塩化亜鉛を結晶として析出させ、遠心分離器（10）で分離して、製品とする。遠心分離機（10）で分離した母液を反応缶（2）に戻して再利用する。

### 1-3. 注意事項

- ① 突沸を防ぐため、反応槽への塩酸の注入がゆっくり行う。
- ② 金属亜鉛を含む金属加工廃棄物を原料とする場合は、反応により多量の水素が発生することがあり、必ず排気を行う。
- ③ 亜鉛と塩酸の反応は、必ず水素ガスの気泡が無くなり、反応液の pH が 3.5～4.0 になったことを確認してから反応を停止する。
- ④ 銅、ニッケル、鉛などの塩化物を置換する場合は、置換反応をうまく進行させるために反応液を 80℃以上に保温し、強く攪拌する必要がある。
- ⑤ 塩化鉄を除去した後の処置について、除鉄に過マンガン酸カリウムを使う場合は、少量の遊離酸が生成することがあり、少量の酸化亜鉛（ZnO）粉を添加して、溶液の pH を 5.1 に調整し、遊離酸と反応して除去する必要がある。除鉄に次亜塩素酸ナトリウムを使う場合は、沈殿が析出した後、溶液を加熱沸騰させ、残留の次亜塩素酸ナトリウムを分解させる必要がある。
- ⑥ 塩化亜鉛溶液の腐食性が強いので、反応槽は耐腐蝕ライニングのもの、蒸発濃縮器は黒鉛ライニングのものを使う。

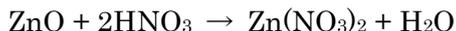
### 3. 硝酸亜鉛

硝酸亜鉛 (zinc nitrate、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) は無色正方晶系の結晶で、水によく溶ける。強力な酸化剤であり、可燃性物質や金属の硫化物、炭素、りん、硫黄、銅などの還元性物質と激しく反応して、燃焼・爆発することもある。

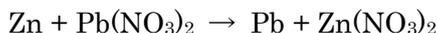
硝酸亜鉛は酸化亜鉛と硝酸との反応で製造する。

#### 3-1. 反応原理

酸化亜鉛と硝酸と反応させ、硝酸亜鉛を生成する。反応式は、



反応により生成した銅、ニッケル、鉛の硝酸塩は還元電位が亜鉛より高いため、亜鉛により置換され、単体金属として析出する。反応式は、



#### 3-2. 生産工程

硝酸亜鉛の生産工程概略は図 12 に示す。

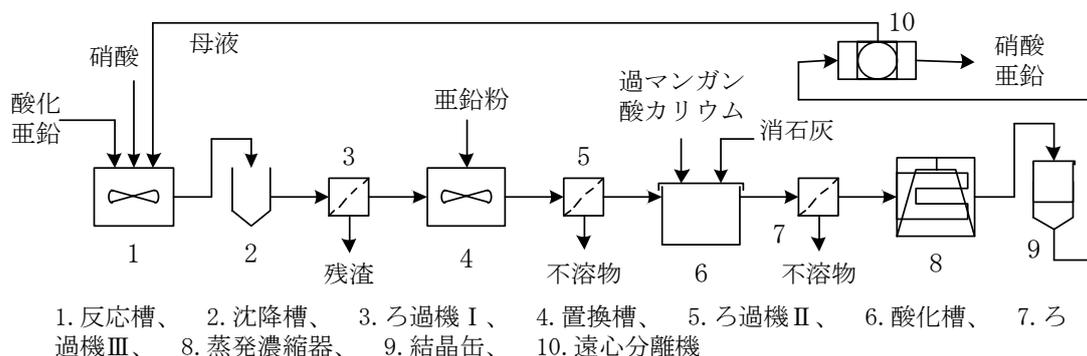


図 12. 硝酸亜鉛の生産工程概略図

まず、攪拌機付の反応槽 (1) に一定量の水を入れて、攪拌しながら酸化亜鉛と工業用濃硝酸をそれぞれ少量ずつゆっくり投入し、反応させる。酸化亜鉛と硝酸の配合比率は  $\text{ZnO} : \text{HNO}_3 = 1 : 1.6$  (100%純度で計算) である。反応の終点は、反応液の pH が 3.5~4.0 になった時点である。反応液を沈降槽 (2) に移し、24 時間静置して温度を下げることで不溶物を沈殿してくることを待つ。ろ過機Ⅰ (3) でろ過し、未反応の残渣を分離除去する。

ろ過した反応液を置換槽 (4) に送り、反応液のポメー比重が 30~36°Be になるように水で希釈して、硝酸で pH3 になるように調節する。少量の亜鉛粉を添加して、80°C に維持して 4~6 時間を攪拌することで、ろ液中の銅、ニッケル、鉛などの硝酸塩は亜鉛と置換反応が起こり、金属単体として析出沈殿する。反応液をろ過機Ⅱ (5) でろ過し、析出された金属残渣を分離除去する。

ろ液を酸化槽（6）に移し、過マンガン酸カリウムまたは次亜塩素酸ナトリウムを添加して、 $\text{Fe}^{2+}$ を $\text{Fe}^{3+}$ に酸化してから少量の消石灰スラリーを添加して、水酸化鉄に生成して、沈殿させる。反応液をろ過機Ⅲ（7）でろ過し、水酸化鉄沈殿を分離除去する。

ろ液を減圧濃縮器（8）でボマー比重が $60\sim 63^\circ\text{Be}$ になるまで蒸発濃縮して、結晶缶（9）に送り、 $50^\circ\text{C}$ 以下に冷却して、硝酸亜鉛を6水和物結晶として析出させ、遠心分離器（10）で分離して、製品とする。遠心分離機（10）で分離した母液を反応缶（1）に戻して再利用する。

### 3-3. 注意事項

- ① 合成後の硝酸亜鉛の異物除去が比較的困難であるため、原料は純度の高い冶金用亜鉛と工業級濃硝酸を使った方が生産効率の向上と生産コストの削減に役立つ。
- ② 突沸を防ぐため、反応缶への酸化亜鉛と濃硝酸の添加がゆっくり行う。
- ③ 純度の高い原料を使う場合は、沈降槽で24時間静置とろ過機Ⅰで未分解残渣の分離除去工程を省くことができる。
- ④ 銅、ニッケル、鉛などの硝酸塩を置換する場合は、置換反応をうまく進行させるために反応液を $80^\circ\text{C}$ 以上に保温し、強く攪拌する必要がある。
- ⑤ 硝酸鉄を除去した後の処置について、除鉄に過マンガン酸カリウムを使う場合は、少量の遊離酸が生成することがあり、少量の酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）粉を添加して、溶液のpHを5.1に調整し、遊離酸と反応して除去する必要がある。除鉄に次亜塩素酸ナトリウムを使う場合は、沈殿が析出した後、溶液を加熱沸騰させ、残留の次亜塩素酸ナトリウムを分解させる必要がある。
- ⑥ 硝酸亜鉛は強酸化性物質で、有機物や金属の硫化物、炭素、りん、硫黄、銅などの還元性物質と激しく反応するため、最後の減圧濃縮と結晶、遠心分離工程にはこれらの物質と接触させないように注意する。
- ⑦ 爆発や発火の危険性があるため、製品の熱風乾燥を行わない。乾燥が必要な場合は常温の通気乾燥に限る。

## 四、銅

銅（Cu）は葉緑体中に多く、光合成や酸化還元に関係する酵素に含まれ、鉄（Fe）と同様に特に呼吸作用に重要な役割を担う。また、体内の炭水化物の転流や外部損傷を修復する酵素との関連もあることが知られている。植物内で移動しづらいため、欠乏症状は新芽や新葉に現われる。症状は生長点の白色化、新葉が成長遅く、まっすぐ伸びず、奇形になる。土壌pHが高いとき、有機物が多すぎると起こりやすい。

肥料に使われる銅はほとんど硫酸銅の5水和物である。また、農薬として使われるボルドー液は生石灰の溶液に硫酸銅5水和物の溶液を混ぜたものである。ほかに硫酸銅の無水物もある。

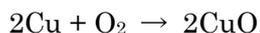
硫酸銅 (copper(II) sulfate、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) は、銅 (II) イオンの硫酸塩で、青色の三斜晶系結晶、水によく溶け、溶液は青色を呈する。鉱物として自然産出するものは、胆礬 (たんぱん) とも呼ばれている。これは銅山の古い坑道の内壁などで、地下水から析出して結晶となっているものである。5水和物は加熱すると結晶水が失い、 $45^\circ\text{C}$ には2結晶水、 $110^\circ\text{C}$ には4結晶水、 $250^\circ\text{C}$ にはすべての結晶水を失い、淡い緑を帯びる白い粉末状の無水物となる。

硫酸銅の製造方法は主に硫酸反応法を使う。銅の精錬工程に排出される電解液から硫酸銅を回収する方法もある。

## 1. 硫酸反応法

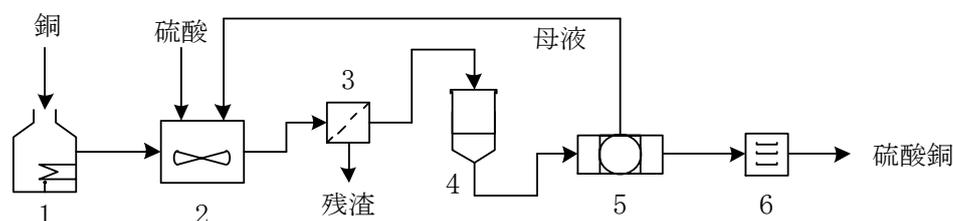
### 1-1. 反応原理

銅を原料として、焙焼して酸化銅になってから希硫酸と反応させ、硫酸銅を得る。反応式は、



### 1-2. 生産工程

硫酸反応法の実験工程概略は図 13 に示す。



1. 焙焼炉、 2. 反応槽、 3. ろ過機、 4. 結晶缶、 5. 遠心分離機、 6. 通風乾燥機

図 13. 硫酸銅の硫酸反応法の実験工程概略図

銅を焙焼炉 (1) に投入し、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ で焙焼して、酸化銅にする。酸化銅を攪拌機付の反応槽 (2) に投入し、遠心分離機 (5) から戻した母液と水で希釈した熱い硫酸液をゆっくり添加して攪拌しながら反応させる。反応熱により、反応槽内の液温を  $80\sim 90^\circ\text{C}$ に維持する。

反応の終点は、反応液がポメー比重  $36\sim 38^\circ\text{Be}$  になり、 $\text{pH}$  が  $3.5\sim 4.0$  になった時点である。反応液を熱いうちにろ過機 (3) でろ過し、未反応の残渣を分離除去する。ろ液を結晶缶 (4) に送り、 $25^\circ\text{C}$ 以下に冷却して、硫酸銅を5水和物結晶として析出させ、遠心分離器 (5) で分離して、少量の水で洗滌してから遠心脱水して通風乾燥機 (6) で気流乾燥を行ってから製品とする。遠心分離機 (5) で分離した母液を反応槽 (2) に戻して再利用する。

### 1-3. 注意事項

- ① 突沸を防ぐため、反応槽への硫酸の注入がゆっくり行う。
- ② 反応液に少量の遊離硫酸を残した方が硫酸塩の結晶析出速度は速く、析出量も多くなる。
- ③ 反応終了後、ろ過する際に硫酸銅結晶の析出を防ぐため、液温を 80℃以上に保つ。(硫酸銅 5 水和物の溶解度が 80℃では 128.1g/100ml、20℃では 35.7g/100ml である。)
- ④ 通常、遠心分離した硫酸銅 5 水和物が乾燥しない状態で製品とする。乾燥が必要な場合は、乾燥の際に気流の温度を 40℃以下に抑える。乾燥温度が 45℃以上になると、2 結晶水が失い、3 水和物になる。

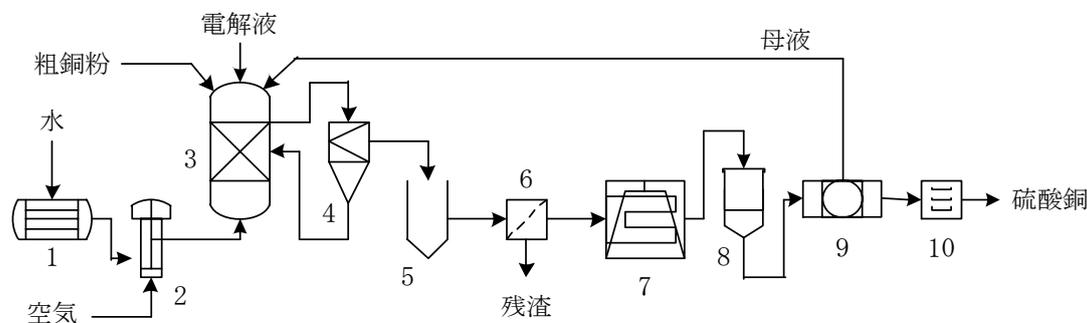
## 2. 電解液からの硫酸銅回収法

### 2-1. 反応原理

銅の電解精錬は電気分解を利用する金属精錬法である。粗銅板を陽極、純銅板を陰極として、硫酸酸性の硫酸銅(II)の水溶液中で行い、粗銅中の不純物を取り除き、純度 99.99 の純銅を得る。精錬後の廃電解液には Cu が 50~60g/L、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が 180~200g/L 含まれて、それを利用して銅屑や精錬時に発生した陽極泥などと反応させ、硫酸銅を生産する。反応原理は硫酸反応法と同じである。

### 2-2. 生産工程

廃電解液からの硫酸銅回収法の実験工程は図 14 に示す。



1. 蒸気発生器、 2. ガス混合器、 3. 反応塔、 4. 分離機、 5. 沈降槽、 6. ろ過機、 7. 蒸発濃縮器、 8. 結晶缶、 9. 遠心分離機、 10. 通風乾燥機

図 14. 廃電解液から硫酸銅を回収する生産工程概略図

雑銅を粉砕して、粗銅粉とする。銅またはニッケルの電解精錬時に発生した陽極泥を 700℃で焙焼して粗銅粉とする。

蒸気発生器 (1) からの水蒸気がガス混合器 (2) で空気と混合して、混合ガスの温度を 80~85℃、圧力 $\leq 0.35\text{kg/cm}^2$  に設定して反応塔 (3) の底部から導入し、反応塔 (3) の頂部から投入した粗銅粉と反応して酸化銅に酸化させる。生成した酸化銅が反応塔の頂部から流下した廃電解液に含まれている硫酸と反応して硫酸銅を生成する。塔内の反応温度を

87～90℃に保つ。反応塔（3）のオーバーフローゲートから流出した反応液を分離機（4）で分離して、未反応の銅を再び反応塔に戻す。

分離した反応液を沈降槽（5）に移し、不溶物を沈降して、ろ過機（6）でろ過分離する。ろ液を蒸発濃縮器（7）で加熱濃縮して、結晶缶（8）で室温まで冷却して硫酸銅を5水和物結晶として析出させる。遠心分離機（9）で分離して、少量の水で洗滌してから遠心脱水して通風乾燥機（10）で气流乾燥を行ってから製品とする。遠心分離機（9）で分離した母液を反応塔（3）に戻して、廃電解液と混合して再利用する。

### 2-3. 注意事項

- ① 当該方法で得た硫酸銅製品は廃電解液と陽極泥由来の不純物が多く、純度が90～95%しかなく、再結晶などの精製が必要である。
- ② 遠心分離機で分離した母液にニッケル、セレン、銀などの金属が多く残され、直ちに反応塔に戻さないで、これらの金属を回収してから戻すことを勧めたい。

## 五、モリブデン

モリブデン（Mo）は、植物体内の酸化還元に関わる酵素の構成成分である。また、硝酸還元酵素（硝酸を窒素にする）の構成金属として、窒素代謝に役立つ。根粒菌の窒素固定、硝酸還元にも関係する。必須元素の中で、最も必要量が少ない元素である。

モリブデンの欠乏症状は、茎の伸長が抑制され、葉の縁が内側にカールしてよじれ、植物体の矮化などである。土壌栽培ではモリブデンの欠乏発生が非常に稀で、溶液栽培では液肥にモリブデンの添加忘れにより発生することがある。

肥料に使われるモリブデンはモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウムである。

### 1. モリブデン酸アンモニウム

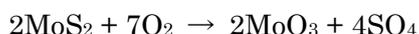
モリブデン酸アンモニウムは正式の化学名が七モリブデン酸六アンモニウム（hexaammonium heptamolybdate、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）であり、通常4水和物として存在し、無色または淡い黄色菱形結晶、水によく溶け、水溶液が弱酸性を呈する。空気中に次第に風化して結晶水と一部のアンモニアを失う。90℃に加熱して1個の結晶水を失う。200℃以上になると分解してアンモニアを放出する。

モリブデン酸アンモニウムは、モリブデナイト（molybdenite、 $\text{MoS}_2$ 、輝水鉛鉱とも呼ばれる）を原料として、アンモニア法、アルカリ法、加圧浸出法を利用して製造する。

#### 1-1. アンモニア法

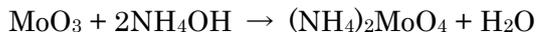
##### 1-1-1. 反応原理

モリブデナイトを焙焼して、三酸化モリブデンが生成する。反応式は、

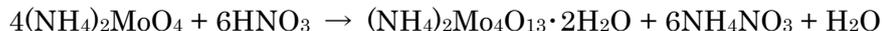


生成した三酸化モリブデンがアンモニアと反応して、水溶性の四モリブデン酸アンモニ

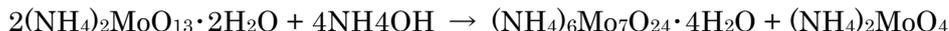
ウムが生成する。反応式は、



四モリブデン酸アンモニウム溶液に硝酸を添加して、不溶性の多モリブデン酸アンモニウムが生成する。反応式は、



多モリブデン酸アンモニウムにアンモニアで処理して、水溶性の七モリブデン酸六アンモニウム 4 水和物を生成する。反応式は、



### 1-1-2. 生産工程

アンモニア法の生産工程概略は図 15 に示す。

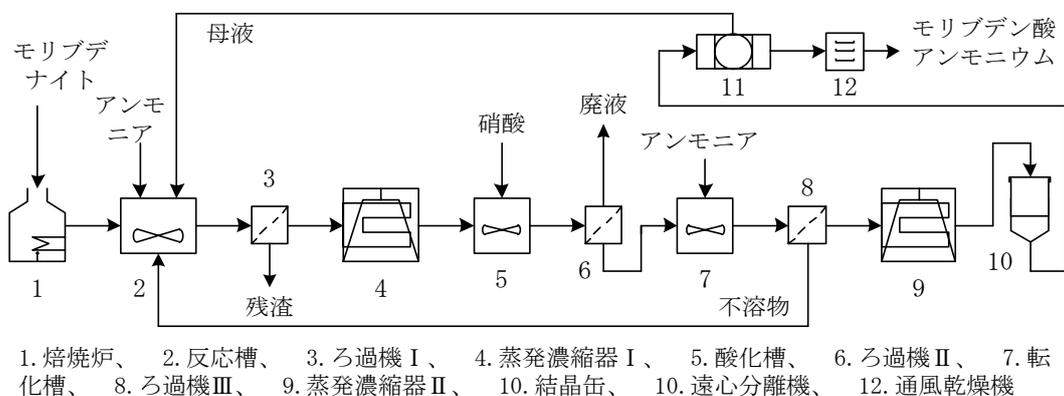


図 15. モリブデン酸アンモニウムのアンモニア法の生産工程概略図

まず、モリブデナイトを 60~80 メッシュに粉砕して、焙焼炉 (1) で 600~700°C 焙焼して、三酸化モリブデンが生成する。

焙焼した原料を攪拌機付きの反応槽 (2) に投入して、攪拌しながらアンモニア水を添加して、反応させる。反応の終点は溶液の pH が 8.5~9.0 になった時点である。反応終了した反応液に少量の硫化アンモニウム溶液を添加して、銅、ニッケル、鉛などの重金属イオンを硫化物に変え、不溶物として沈殿させる。反応液をろ過機Ⅰ (3) でろ過し、残渣を分離除去する。

浄化した反応液を蒸発濃縮器Ⅰ (4) で濃縮してから酸化槽 (5) に移し、液温を 40~50°C に維持して、硝酸を添加し、多酸化モリブデンアンモニウムの沈殿が生成する。反応液の pH が 1.5 に達した時点で硝酸の添加を止め、ろ過機Ⅱ (6) で多モリブデン酸アンモニウム沈殿を分離する。分離した廃液は硝酸アンモニウムを多量含んで、別途で処理する。

分離した多モリブデン酸アンモニウム沈殿を転化槽 (7) に送り、アンモニア水を添加して、沈殿を溶解し、七モリブデン酸六アンモニウムに転化させる。溶液の pH が 5.0~5.5 になった時点でアンモニア水の添加を止め、ろ過機Ⅲ (8) でろ過し、不溶物を分離して反

応缶 (2) に戻す。

清澄したろ液を蒸発濃縮器Ⅱ (9) で濃縮して、結晶缶 (10) に送り、室温まで冷却して七モリブデン酸六アンモニウムの 4 水和物を結晶として析出させる。遠心分離機 (11) で遠心分離して、气流乾燥機 (12) で 70~80℃の温風で乾燥して製品とする。遠心分離機 (11) から分離した母液を反応缶 (2) に戻す。

1,000kg 七モリブデン酸六アンモニウムの 4 水和物を生産するには、モリブデナイト精鉍 (MoS<sub>2</sub> 含有量 75%) 1,550kg、アンモニア (NH<sub>3</sub> 99.8%) 550kg、硝酸 (HNO<sub>3</sub> 48%) 1,200kg が消耗する。

### 1-1-3. 注意事項

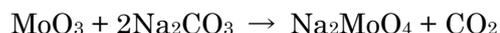
- ① モリブデナイトには多量の銅、鉄と鉛を含んで、アンモニアと反応した後、必ず硫化アンモニウムなどの硫化物溶液で脱重金属処理を行う。
- ② 生産工程から排出した残渣は多量のモリブデンを有して、りん鉱石に混ぜて、モリブデンを有する熔りんの製造に供することができる。

## 1-2. アルカリ法

### 1-2-1. 反応原理

アルカリ法はその反応原理がアンモニア法とほぼ同じであるが、異なるところは、

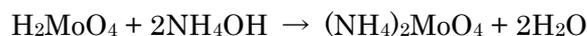
- ① 三酸化モリブデンから四モリブデン酸塩を生成するには、アンモニアに代わって、炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を使用する。反応式は、



- ② また、硝酸に代わって、生成した四モリブデン酸ナトリウムが塩酸 (HCl) で中和して不溶性の四モリブデン酸を生成する。反応式は、



- ③ 四モリブデン酸がアンモニアと反応して、四モリブデン酸アンモニウムが生成する。反応式は、



- ④ 四モリブデン酸アンモニウム溶液に塩酸を使って pH を 5.5 に調整すれば、七モリブデン酸六アンモニウムが生成する。反応式は、



アンモニア法に比べ、廉価の炭酸ナトリウムと塩酸を使用するため、生産コストが安い。また、揮発性のある危険物アンモニアに比べ、炭酸ナトリウムが安全である。設備投資等が抑えられる。硝酸を使用しないため、硝酸アンモニウムの廃水を生成せず、排水処理が楽である。

### 1-2-2. 生産工程

アルカリ法の生産工程概略はアンモニア法とほぼ同じである。生産工程の流れは図 15 を参考ください。異なるところは、

- ① アンモニアに比べ、炭酸ナトリウムのアルカリ性が弱いため、反応缶の液温を 80～90℃ にして、反応を加速する。また、反応により多量の二酸化炭素が発生するので、反応缶に排気装置が必要である。
- ② 四モリブデン酸ナトリウムが塩酸で中和して不溶性の四モリブデン酸を生成する工程で、ろ過機Ⅱで分離した母液は塩化ナトリウム (NaCl) であるため、処理する必要がなく、そのまま廃棄することができる。

### 1-3. 加圧浸出法

加圧浸出法は、モリブデナイトが高温高压の環境で酸素によりモリブデン酸に酸化される。生成したモリブデン酸がアンモニアと反応してモリブデン酸アンモニウムを生成する方法である。酸化反応に使用する反応促進剤により酸加圧浸出法とアルカリ加圧浸出法に分けられる。

加圧浸出法は高压高温の反応条件が必要で、設備の投資額が嵩むほか、モリブデナイトに含まれるモリブデンの回収率が低いため、モリブデン酸アンモニウム生産の主流ではない。

#### 1-3-1. 酸加圧浸出法

酸加圧浸出法は硝酸または硝酸ナトリウムを反応促進剤とする方法である。その生産工程概略は図 16 に示す。

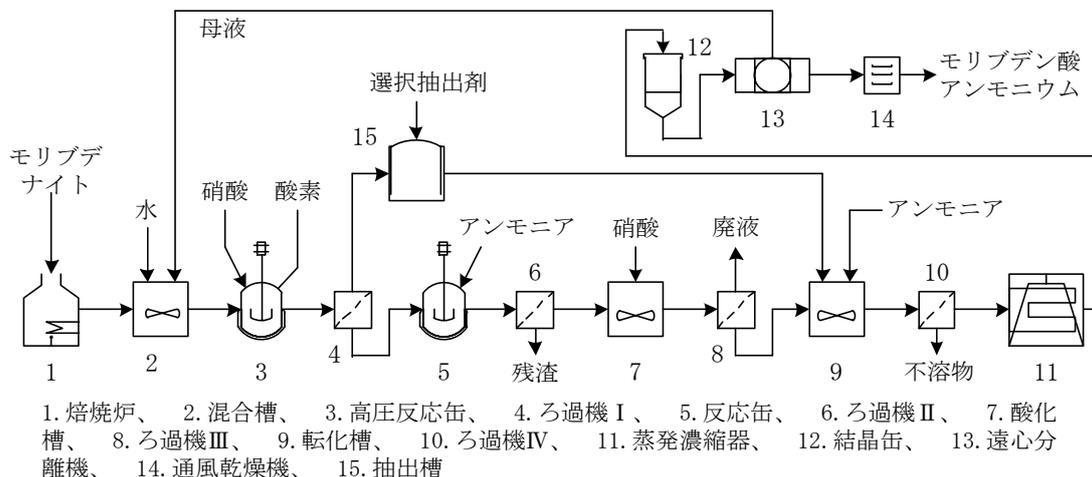


図 16. モリブデン酸アンモニウムの酸加圧浸出法の実験工程概略図

モリブデナイトを粉砕機 (1) で 150 メッシュ以上に粉砕して、混合槽 (2) に送り、水でスラリーを調製する。

スラリーを高圧反応缶 (3) に投入して、硝酸または硝酸ナトリウムを添加し、酸素を導

入して、モリブデナイトをモリブデン酸に転化させる。反応条件は 200～240℃、3.8～4.0MPa 圧力である。

反応液をろ過機 I (4) でろ過分離する。酸化によりモリブデナイトの約 85%が不溶のモリブデン酸になって、未分解残渣と一緒に沈殿分離される。残りの可溶性モリブデン酸化合物を含むろ液を抽出槽 (15) に送る。

分離されたモリブデン酸沈殿を反応缶 (5) に送り、攪拌しながらアンモニアを添加して、反応させ、可溶性の四モリブデン酸アンモニウムが生成する。反応液をろ過機 II (6) でろ過して、残渣を分離する。

ろ液を酸化槽 (7) に移し、硝酸を添加して、四モリブデン酸アンモニウムを不溶性の多モリブデン酸アンモニウムに酸化する。反応液をろ過機 III (8) でろ過して、水で多モリブデン酸アンモニウム沈殿物を洗滌し、不純物を除去する。

多モリブデン酸アンモニウム沈殿を転化槽 (9) に送り、アンモニアで処理して、水溶性の七モリブデン酸六アンモニウムを生成して、ろ過機 IV (10) でろ過する。

清澄したろ液を蒸発濃縮器 (11) で加熱濃縮して、結晶缶 (12) に送り、室温まで冷却して七モリブデン酸六アンモニウムの 4 水和物結晶を析出させる。遠心分離機 (13) で分離して、通風乾燥機 (14) で乾燥して製品とする。

ろ過機 I (4) で分離したろ液を抽出槽 (15) に送り、第 2 級アミンまたは第 3 級アミンを主成分とする有機系の選択抽出剤を使ってモリブデン酸化合物を抽出して、転化槽 (9) に送り、アンモニアで処理して七モリブデン酸六アンモニウムを合成する。

### 1-3-2. アルカリ加圧浸出法

アルカリ加圧浸出法は水酸化ナトリウムを反応促進剤とする方法で、モリブデナイトに含まれるモリブデンをモリブデン酸ナトリウムに転化させ、反応液に溶けた状態で抽出する。その生産工程は図 17 に示す。

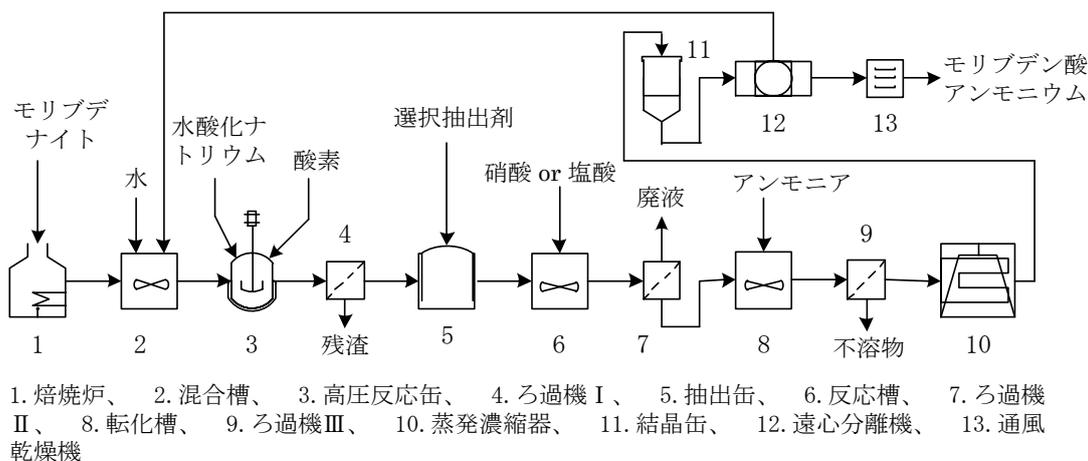


図 17. モリブデン酸アンモニウムのアルカリ加圧浸出法のプロセス概略図

モリブデナイトを粉砕機（1）で 150 メッシュ以上に粉砕して、混合槽（2）に送り、水でスラリーを調製する。

スラリーを高圧反応缶（3）に投入して、水酸化ナトリウムを添加し、酸素を導入して、モリブデナイトと反応して、生成したモリブデン酸ナトリウムが水溶性で、反応液に溶ける。反応条件は温度 150～160℃、圧力 2.0～205MPa である。

反応液をろ過機Ⅰ（4）でろ過分離して、未分解の残渣を分離除去する。ろ液を抽出缶（5）に送り、硝酸で pH2 に調整してから、第 2 級アミンまたは第 3 級アミンを主成分とする有機系の選択抽出剤を使ってモリブデン酸ナトリウムを抽出する。

抽出後の溶液を反応槽（6）に送り、硝酸または塩酸を添加して、不溶性のモリブデン酸を生成する。ろ過機Ⅱ（7）でろ過分離する。

分離した沈殿を転化槽（8）に送り、アンモニアで処理して、水溶性の七モリブデン酸六アンモニウムを生成して、ろ過機Ⅲ（9）でろ過する。

分離したろ液を蒸発濃縮器（10）で加熱濃縮して、結晶缶（11）に送り、室温まで冷却して七モリブデン酸六アンモニウムの 4 水和物結晶を析出させる。遠心分離機（12）で分離、通風乾燥機（13）で乾燥して製品とする。

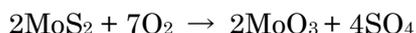
## 2. モリブデン酸ナトリウム

モリブデン酸ナトリウム（sodium molybdate、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ）は、通常 2 水和物として存在し、光沢のある白色粉末結晶または片状結晶で、水によく溶け、100℃に加熱することで無水塩が得られる。

モリブデン酸ナトリウムの生産方法はアルカリ法と炭酸ナトリウム焼結法があるが、炭酸ナトリウム焼結法は生産コストが高いため、普及されていないようである。アルカリ法はモリブデナイトを原料として、水酸化ナトリウムを使って水溶性の四モリブデン酸ナトリウムを生成させてから、溶液として浸出する方法である。生産工程が非常に簡単で、生産コストも安いと、現在すべてのモリブデン酸ナトリウムがアルカリ法で製造されている。本節ではアルカリ法だけを紹介する。

### 2-1. 反応原理

モリブデナイトを焙焼して、三酸化モリブデンが生成する。反応式は、



生成した三酸化モリブデンが水酸化ナトリウムと反応して、四モリブデン酸ナトリウムが生成する。反応式は、



### 2-2. 生産工程

モリブデン酸ナトリウムのアルカリ法の生産工程は図 18 に示す。

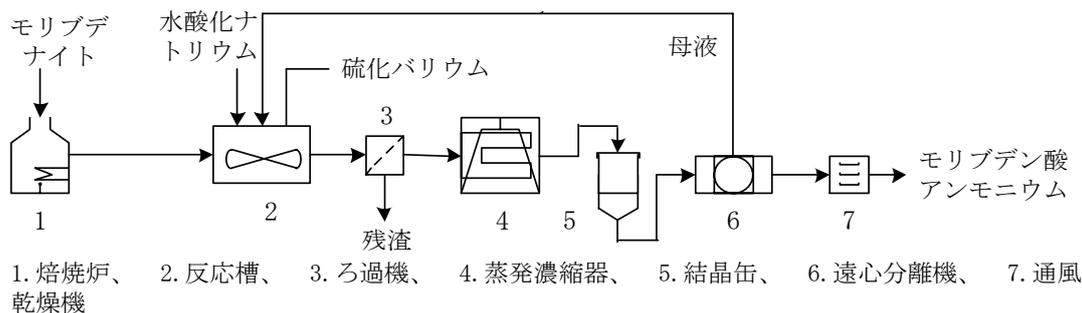


図 18. モリブデン酸ナトリウムのアルカリ法の生産工程概略図

まず、モリブデナイトを 60～80 メッシュに粉砕して、焙焼炉 (1) で 500～550℃、5～8 時間焙焼して、三酸化モリブデンを生成させる。焙焼した原料を攪拌機付きの反応槽 (2) に投入して、攪拌しながら 3～5%の水酸化ナトリウム溶液を添加して、反応させる。反応槽内の液温を 80℃に維持し、反応時間が 40 分～1 時間である。反応の終点は溶液の pH が 8.5～9.0 になった時点である。反応終了した反応液に少量の硫化バリウム飽和溶液を添加して、銅、ニッケル、鉛などの重金属イオンを硫化物に変え、不溶物として沈殿させる。反応液をろ過機 (3) でろ過し、未分解の残渣等を分離除去する。

清澄したろ液を蒸発濃縮器 (4) で濃縮して、結晶缶 (5) に送り、室温まで冷却してモリブデン酸ナトリウムの 2 水和物を結晶として析出させる。遠心分離機 (6) で遠心分離して、気流乾燥機 (7) で 70～80℃の温風で乾燥して製品とする。遠心分離機 (6) から分離した母液を反応槽 (2) に戻す。

1,000kg モリブデン酸ナトリウムを製造するには、モリブデナイト (モリブデン含有量 75%) 1,350kg、液体水酸化ナトリウム (NaOH 35%) 1,500kg が必要である。

### 2-3. 注意事項

- ① 不純物の酸化を抑えるため、モリブデナイトの焙焼温度を低めの 500～550℃に設定して、焙焼時間を 5～8 時間にする。
- ② 三酸化モリブデン以外の不純物の浸出量を抑えるため、水酸化ナトリウム液の濃度を 5%超えないように調整する。
- ③ 反応浸出後、ろ過機でろ過分離したろ液が濃い色を帯びる場合は、脱色処理を行う必要がある。脱色方法は、ろ液を 80～90℃に加熱して、活性炭で色素を吸着させる。活性炭処理後、色がまだ残っている場合は、ろ液を常温に戻してから少量の過酸化水素を添加して、色素を酸化脱色する。脱色した後、必ずろ過して、活性炭などを分離してから蒸発濃縮器に送る。