

けい酸加里

けい酸加里は、カリウムがけい酸塩の形態で存在し、水には不溶であるが、作物の根から出す根酸や土壌中の有機酸などに溶け、作物に吸収利用されることができるといわれる。けい酸加里肥料である。従来型の加里肥料（塩化加里、硫酸加里）は水溶性で、灌漑や降雨により河川や地下水への流失が多いが、けい酸加里は水溶性であるため、肥料成分の流失が少なく、肥効が長く、施肥回数を減らせることも可能で、栽培コストの削減と環境保護に相応しい緩効性加里肥料である。

けい酸加里は原料と製造方法により、2種類が存在する。一つは本邦開発肥料株式会社が開発した微粉炭燃焼灰と水酸化カリウムを主原料とするもので、もう一つは中国が開発したカリ長石とドロマイト、石灰石を主原料とするものである。その原料と製造方法の違いにより製品の肥料成分値が全く異なる。本邦の開発肥料株式会社が製造販売するけい酸加里は水溶性加里 20%、可溶性けい酸 30%、水溶性苦土 4%以上を保障する粒状のものであるが、中国が開発販売するけい酸加里は水溶性加里 4~8%、可溶性けい酸 20~30%、水溶性苦土 4~8%の粉状か砂状または粒状のものである。なお、中国産けい酸加里は日本の肥料取締法に規定される肥料基準を満たさないため、肥料登録ができない。以下はこの2種類けい酸加里の製造方法を紹介する。

一、 開発肥料のけい酸加里

開発肥料株式会社が本邦唯一のけい酸加里メーカーである。その製品は石炭火力発電所から排出された微粉炭燃焼灰（フライアッシュ）を原料として、水酸化カリウムまたは炭酸カリウムと高温で反応させることにより焼成しものである。反応温度を下げるおおよび苦土成分を強化するため、助剤としてドロマイトや石灰石も添加する。焼成したけい酸加里は加里とけい酸のほか、苦土、石灰、鉄、ホウ素なども含まれるユニークな肥料である。

1. 合成原理

石炭火力発電所では、粉に粉砕した石炭（微粉炭）をボイラー内で燃焼させ、その熱エネルギーを電気に転換する。この燃焼により溶けた石炭灰の微粒子は、ボイラー出口で温度の低下により微細なガラス状の球状粒子となり、電気集塵機で回収される。これは微粉炭燃焼灰（フライアッシュ）と呼ぶ。微粉炭燃焼灰の主成分はシリカ（ SiO_2 ）とアルミナ（ Al_2O_3 ）である。ほかに酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化カルシウム（ CaO ）、酸化マグネシウム（ MgO ）なども含まれる。各成分の含有量が石炭産地、種類により変動するが、本邦によく使用される豪州ブレアズール炭の微粉炭燃焼灰の成分は SiO_2 60~63%、 Al_2O_3 28~32%、 Fe_2O_3 2%、 CaO 0.4%、 MgO 0.3%、 K_2O 0.4%である。シリカは石英として単独存在するほか、アルミナと結合して、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）として存在することが多い。

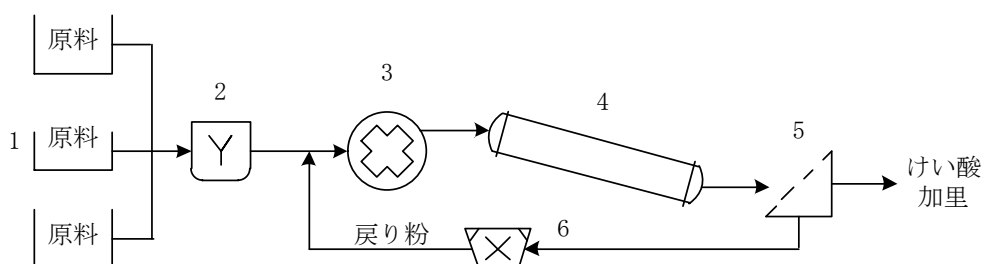
微粉炭燃焼灰に水酸化カリウムまたは炭酸カリウム、ドロマイト、石灰石を添加して、

900℃以上で反応させれば、シリカはカリウム、カルシウム、マグネシウムと反応して、次の数種類鉱物 $K_2O \cdot Al_2O_3$ 、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ 、 $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ の固溶体が生成される。

これらの鉱物は一部の $K_2O \cdot Al_2O_3$ が水溶性を呈するが、ほかがすべてく溶性であるため、けい酸加里がく溶性を呈するのはこれらの鉱物固溶体に由来するものである。原料水酸化カリウムからく溶性加里への転化率が約 90%、微粉炭燃焼灰のシリカ成分から可溶性けい酸への転化率が約 50~60%である。

2. 生産工程

けい酸加里の生産工程概略は図 1 に示す



1. 各原料貯槽、 2. 混合機、 3. 造粒機、 4. ロータリーキルン、 5. 篩分け機、 6. 粉砕機

図 1. 開発肥料のけい酸加里生産工程概略図

原料微粉炭燃焼灰と水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ドロマイト、石灰石等を粉砕してから混合機 (2) で混合してから造粒機 (3) で造粒し、ロータリーキルン (4) で 900~1000℃、30~50 分間で焼成する。焼成したけい酸加里を篩で (5) 篩分けし、2~4mm 粒子を製品とする。篩下の不合格品を再度粉砕して、戻り粉として造粒工程に戻す。

けい酸加里 1000kg を製造するには必要な原料の配合処方例の 1 例を表 1 に示す。

表 1. けい酸加里の製造に使う原料の配合処方例

原料名	使用量 (kg)	主成分
微粉炭燃焼灰	589	SiO_2 、 Al_2O_3
水酸化カリウム	312	KOH
水酸化ナトリウム	134	NaOH
石灰石	252	$CaCO_3$
ドロマイト	70	$MgCO_3$ 、 $CaCO_3$
ホウ酸塩	3	H_3BO_3
造粒促進材	60	リグニンスルホン酸、ベントナイトなど
合計	1420	
熱減量分	400~420	

3. 生産工程の注意事項

① 助剤： 炭酸カルシウムを助剤として添加することは反応の融点を下げるだけではなく、製品の可溶性けい酸含有量を上げることに非常に有効である。特に豪州ブレアズール炭の燃焼灰にはカルシウムが少なく、結晶質のムライトを多く含むため、融点が高く、シリカから可溶性けい酸へ転化しにくい。炭酸カルシウムの添加は $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ や $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ の固溶体生成に役立つ。よく使われる炭酸カルシウム助剤はドロマイトと石灰石である。製品中の CaO が 10~20% になるように添加する。また、ドロマイトの苦土成分は製品の可溶性苦土含有量を押し上げる。

② 焼成温度と焼成時間： 焼成温度がシリカの転化反応に密接に関連する。800℃未満の場合は反応が起こらず、可溶性加里や可溶性けい酸の鉱物固溶体が生成しない。焼成温度が 1100℃を超えた場合は、焼成キルン内に熔融現象が発生し、生成した熔融塊がキルンの詰まりや耐火煉瓦の損傷その他トラブルの原因となり、好ましくない。適切な焼成温度が微粉炭燃焼灰の種類、助剤添加量等により異なるが、大体 900~1050℃に設定する。

一方、焼成時間が可溶性加里と可溶性けい酸の転化率に影響する。概して、焼成時間が長ければ、転化率が高くなるが、一定程度に達すると、焼成時間がさらに長くなっても転化率が上がらない。けい酸加里の転化率、生産効率と熱エネルギー消費量を総合的に考慮して、30~50 分間の焼成時間が適切である。

③ 水酸化ナトリウムの使用： 水酸化ナトリウムを使用することは、可溶性けい酸の転化率を上げる効果があるほか、造粒工程で原料の整粒をしやすく、高価な水酸化カリウムを節約する。農林水産省は 2003 年にけい酸加里肥料の公定規格を改正して、水酸化ナトリウムの使用を認めることになった。但し、けい酸加里の加里分は水酸化カリウムから由来するものであるため、水酸化ナトリウムを多量に使用し、水酸化カリウムを減らしすぎる場合は、製品の可溶性加里成分が足りない恐れがある。

二、中国産けい酸加里

中国は 1990 年代からけい酸加里肥料の研究開発が盛んで、2000 年からいくつかのメーカーからけい酸加里肥料を出荷することになった。ただし、中国のけい酸加里は本邦と異なり、カリ長石または加里を豊富に含む粘土鉱物を原料として、水酸化ナトリウム、ドロマイトを助剤として焼成したものである。けい酸加里中の可溶性加里成分はカリ長石等の加里鉱物から由来するものである。従って、中国産けい酸加里の加里含有量が最大でも 8% なので、日本の肥料取締法に合致しないため、肥料として輸入・販売・施用できない。

1. 合成原理

カリ長石は (orthoclase または K-feldspar、正長石とも呼ぶ) はけい酸塩鉱物の一種で、

化学組成 KAlSi_3O_8 の単斜晶系鉱物である。比較的低温（ $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ ）で溶けて、陶器や釉薬によく使われる。カリ長石にドロマイトまたは石灰石を添加して、 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ で熔融すると、反応が起き、 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ の固溶体が生成される。これらの固溶体はく溶性の性質を有し、作物の根酸や土壌中の有機酸により溶解され、吸収利用することができる。

カリ長石は秩序の高い結晶構造をもっているため、加熱熔融によりく溶性加里への転化率が高くても70%までである。加熱熔融条件が不適の場合は転化率が50%未満もあり得る。

2. 生産工程

中国産けい酸加里の生産方法は水酸化ナトリウム添加の有無により2つに分けられる。

① 熔融水碎法： この生産方法は水酸化ナトリウムを添加しないで、カリ長石にドロマイトまたは石灰石、石炭を混ぜて、粉碎し、成型機械で塊に成型するまたは粉のままでキルンに装入し、石炭の燃焼により熔融させる。温度が $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ に達すると、原料がどろどろの熔融状態となる。排出した熔融体を冷水で急冷し、水碎してから粉碎して製品にする。

原料処方はその1例として、カリ長石60～65%、ドロマイトまたは石灰石15～20%、ザイベリアイトなどのホウ酸鉱物1.5～2.5%、石炭10～20%である。その生産工程は図2に示す。

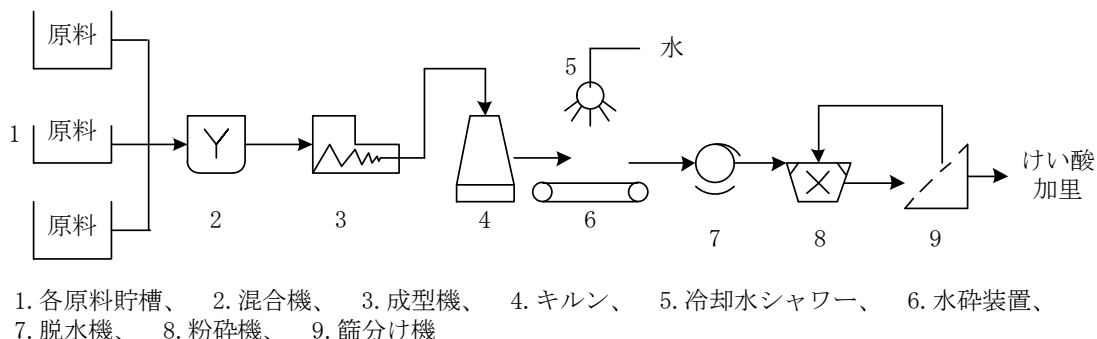


図2. 中国産けい酸加里の熔融水碎法生産工程概略図

この方法で生産したけい酸加里は、く溶性加里含有量が4～5%、可溶性けい酸20～35%である。

② 焼成法： 原料に水酸化ナトリウムを添加して、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成する方法である。

粉碎したカリ長石とドロマイトまたは石灰石、水酸化ナトリウムを混合してから造粒し、ロータリーキルンまたはシャフトキルンで $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 焼成する。その生産工程は本邦開発肥料株式会社のけい酸加里生産工程とほぼ同じである（図1参照）。

この方法で生産したけい酸加里は、く溶性加里含有量6～8%、可溶性けい酸20～30%、

く溶性苦土 4~8%である。

3. 生産工程の注意事項

- ① **カリ長石**： 製品のく溶性加里はすべて原料カリ長石から由来するものであるため、カリ長石は加里 (K_2O) 含有量が 12%以上のものを使うことが重要である。また、加里の転化率を上げるため、原料を 150 メッシュ以上に粉砕すべきである。
- ② **助剤**： 助剤はドロマイトまたは石灰石を使う。ドロマイトを使う場合は製品のく溶性苦土成分の強化に役立つが、石灰石を使う場合は、可溶性けい酸含有量の向上に有効である。
- ③ **焼成温度と焼成時間**： 水酸化ナトリウムを添加しない熔融水砕法は、1100℃以上の加熱が必要である。一方、水酸化ナトリウムを添加する焼成法は、焼成温度は 900~1000℃に下げられる。焼成温度と焼成時間に関する注意点は本邦開発肥料のけい酸加里生産工程注意事項②と同じである。