

石灰質肥料

植物生育に必要な元素は 16 種類があり、その需要量により、多量元素、中量元素と微量元素に分けられる。カルシウムとマグネシウムが中量元素に区分され、それを含有する肥料は石灰質肥料と呼ばれる。石灰質肥料は作物にカルシウムとマグネシウムを供給する役割のほか、土壌 pH を矯正する作用もあり、さらに土壌消毒にも使われ、農業生産に欠かせないものである。

石灰質肥料の原料は石灰石とドロマイトである。日本は良質の石灰石に恵まれており、国内で自給できる数少ない資源の一つである。やや古いデータであるが、2002 年には約 1 億 6800 万トンの石灰石が採掘され、そのうち約 7,900 万トンがセメント、約 4,200 万トンが骨材、約 2,200 万トンが製鉄に使われる。一方、石灰石を原料とする生石灰は工業も含め、年間で 750 万トン、消石灰約 250 万トンを消費するが、肥料に使われているのはその一部しかない。

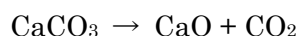
石灰質肥料はその成分と原料により生石灰、消石灰、苦土石灰（炭酸カルシウム肥料）と貝殻肥料に分けられる。以下はこれらの石灰質肥料の製造方法を紹介する。

一. 生石灰

生石灰は酸化カルシウム（CaO）である。鉱山から採掘した石灰石を原料にして、水洗・篩分けした後、焼成炉の中で 900℃～1,200℃の高温で焼いて作られる白色の塊状または粉状のものである。

1. 反応原理

石灰石は炭酸カルシウム（CaCO₃）が主成分で、高熱の環境に於いて、炭酸カルシウムが分解し、二酸化炭素を放出して、酸化カルシウムを生成する。その反応式は、



炭酸カルシウムから酸化カルシウムへの化学反応は吸熱反応で、理論上必要な熱（標準エンタルピー）は、生石灰 1kg あたり 3.15MJ 程度である。但し、焼成する際に炉壁からの放熱と排ガスに伴う排熱損失があり、旧式の不連続炉では熱効率が 20% しかない。現在使われている連続式焼成炉では熱効率が約 70% まで上げられることができる。

反応は 900℃で発生するが、反応を加速して、生産効率を上げるため、加熱温度を 1,000～1,100℃に制御することが多い。

2. 生産工程

生石灰の生産工程は図 1 に示す。

3. 焼成炉

生石灰を作るために最も重要な装置である。古来は土釜と呼ばれるパッチ式の不連続式炉が使われていたが、生産効率が悪く、生産コストが高いため、20 世紀前半から次第に連

続的に焼成できる連続式焼成炉に取って代わってしまった。現在、使われている焼成炉はすべて連続式焼成炉である。

連続式焼成炉はその炉体から大まかに縦型炉と横型炉に分けられる。

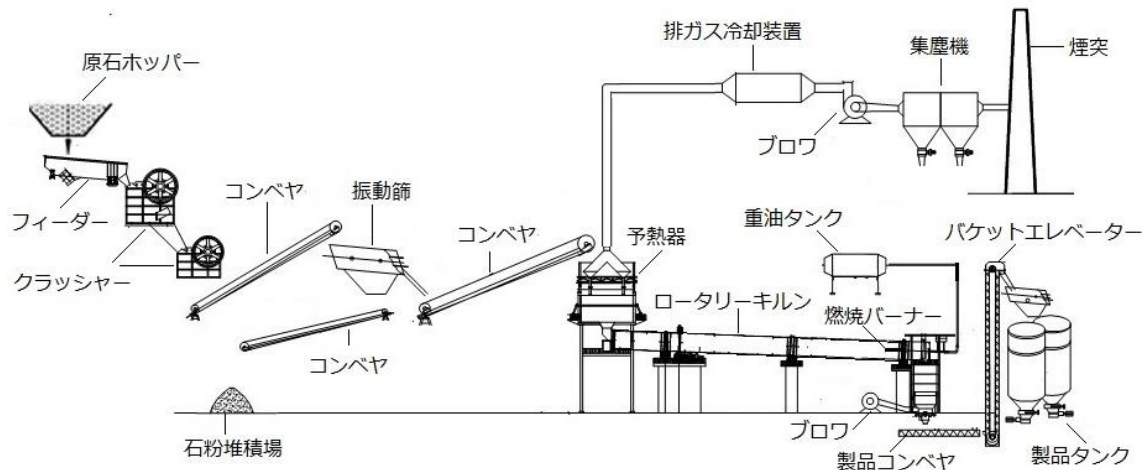


図 1. 生石灰の生産工程図

3-1. 横型炉（ロータリーキルン）

生石灰生産にロータリーキルンが使われ始めたのは 20 世紀初頭である。ロータリーキルンは図 2 に示すように一定の傾斜勾配角度に設置される直径 1~4m、長さ 10~30m の円筒で、胴体の低い側に燃焼バーナーを設置して、燃料（天然ガスまたは重油）を噴射し、燃焼させ、1,000℃以上の高温を出す。原石が胴体の高い側から投入され、胴体の回転により筒壁に沿って転動しながら低い側へ移動する。この移動の過程に原石が予熱、焼成、冷却の順で生石灰に変化する。日産 1,000 トン程度の炉が一般的である。

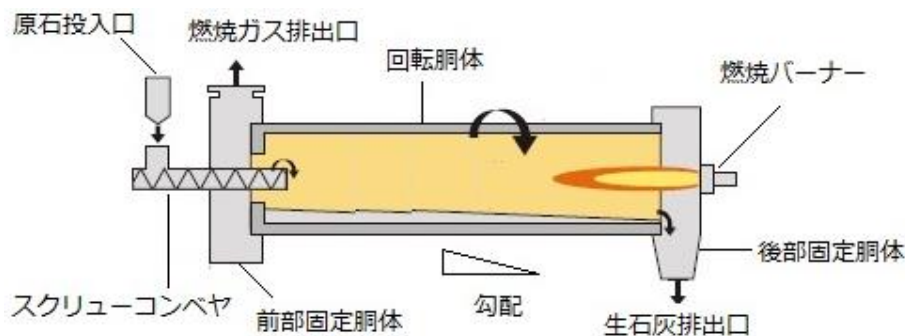


図 2. ロータリーキルン焼成炉構造模式図

ロータリーキルンの特徴は原料である石灰石の塊の大きさが従来よりも自由で、微細な粒でもよく、硫黄などの不純物を取り除くこともできる。また、初期投資も少なくて済むため、ヨーロッパや中国あたりが主流となっている。しかし、次に紹介する堅型炉に比べ、大きな設置面積が必要で、炉体からの放熱と排ガス熱によって熱の損失割合が大きく、熱効率が悪く、運転コストが高いため、本邦では使うところが少ない。

3-2. 縦型炉

縦型炉はその加熱方式により対向流式、再生式、二重筒式の3つに分けられる。また、構造によりベッケンバッハ炉、シャフト炉、コマ炉、メルツ炉、K.H.D 炉などがある。それぞれの特徴は簡単に紹介する。

① 対向流式焼成炉： 1本中空の炉体が上から下へと予熱帯、焼成帯、冷却帯の3つに分けられる。代表的な炉種はシャフト炉（図3）がある。なお、その変種としてコマ式焼成炉（図4）もある。

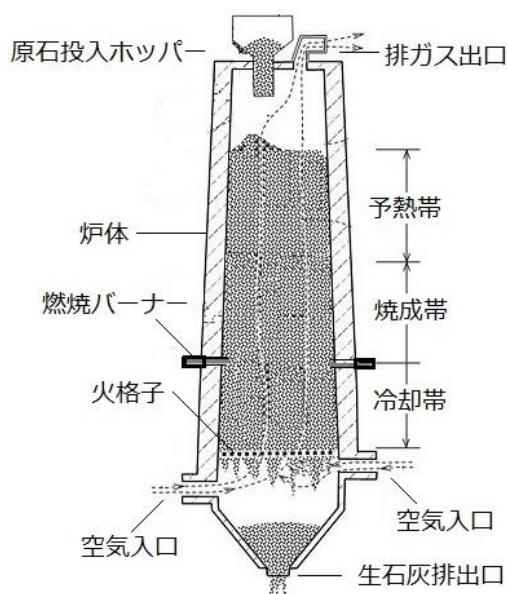


図3. シャフト炉構造模式図

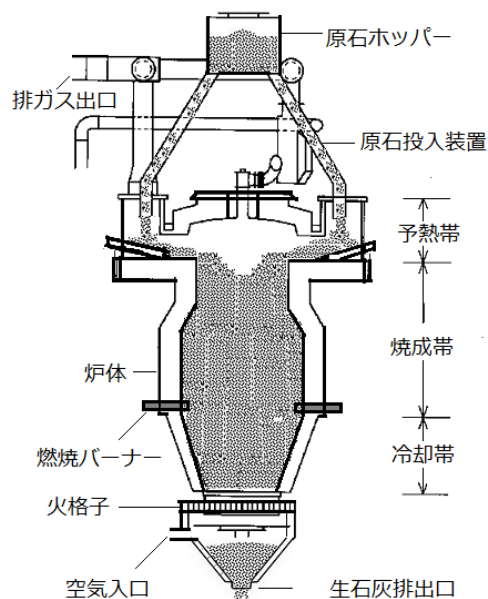


図4. コマ式焼成炉構造模式図

炉の中央部に当たる焼成帯に燃烧バーナーを設置し、燃料（天然ガスまたは重油）を噴射し、燃烧させる。その部分の温度が $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上に達し、石灰石を分解させ生石灰を生成する。焼成帯の上が予熱帯で、投入された原石は、落下しながら焼成帯から上昇した排ガスにより加熱され、 800°C 程度まで熱せられてから焼成帯に入る。焼成帯を通過した生石灰が炉底に降下する過程に炉底から供給される空気で熱交換され、冷却される。加熱された空気が焼成帯で燃料に酸素を供給し、燃烧を助ける。

炉底の部分に機械式火格子があり、生石灰をそこから回収する。ブロウを使って炉の中のガスを排気する。原石は炉の頂部にあるエアロックから供給し、常に一定の量が炉内にあるように調整する。炉の下から上へ空気が順調に流れるようにするため、原石はある程度の大きさの塊でなければならない。焼き具合は炉底から生石灰を回収する速さで調整可能である。

対向流式焼成炉の特徴は、構造が簡単、初期投資が少なく、メンテナンスも容易である。欠点は炉内通気を保つため、原石のサイズを一定範囲に保たなければならない。また、焼成帯の温度制御に経験が必要である。

② 再生式焼成炉： 二つの炉体を中間あたりに連結して一組にして、片側に燃焼させ、反対側から排気する。約 5～10 分ごとに燃焼側と排気側を交代させる。代表的な炉種はメルツ炉で、その構造は図 5 に示す。

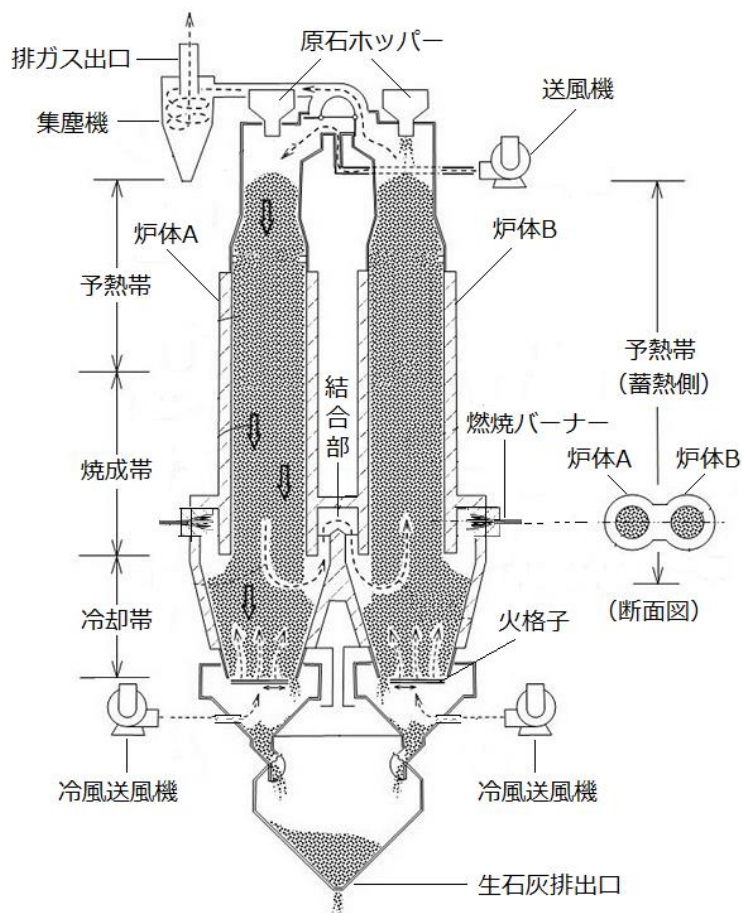


図 5. メルツ炉構造模式図

炉の中央部に当たる焼成帯に燃焼バーナーを設置し、燃料（天然ガスまたは重油）を噴射し、燃焼させる。原石が炉の上部から投入し、焼成帯を経過する間に生石灰に焼成されて炉の下部より取り出す。燃焼用空気は炉の頂部から吹き込み、焼成帯で燃焼した後、炉体下部の結合部から燃焼が停止するもう一方の炉に流してその炉の上部から排気するという構造を取っている。

再生式焼成炉の特長として、片側の炉を燃焼させ、連結部分を通してもう一方の炉の上から排気する。この流れを一定間隔で反転させる（一般的に 1 時間あたり 5 回から 10 回）。2 本の炉を交互に燃焼させることにより、石灰石が比較的低い焼成温度（約 950℃）帯に滞留時間が多くなり、排熱の回収や予熱、均熱が効果的に行われたため、熱効率が高く、高品質の生石灰を焼成することができる。欠点は炉体の構造が複雑で、初期投資が嵩む。

③ 二重筒式焼成炉： 炉本体が外筒と内筒の二重筒状の炉で、石灰石が外筒と内筒の間を

通過して、予熱帯、焼成帯、冷却帯を順次通過して、炉底から排出される。炉の部位により石灰石と空気（ガス）の流れは向流したり、並流したりして変化する。代表的な炉種はベッケンバッハ炉で、その構造は図 6 に示す。

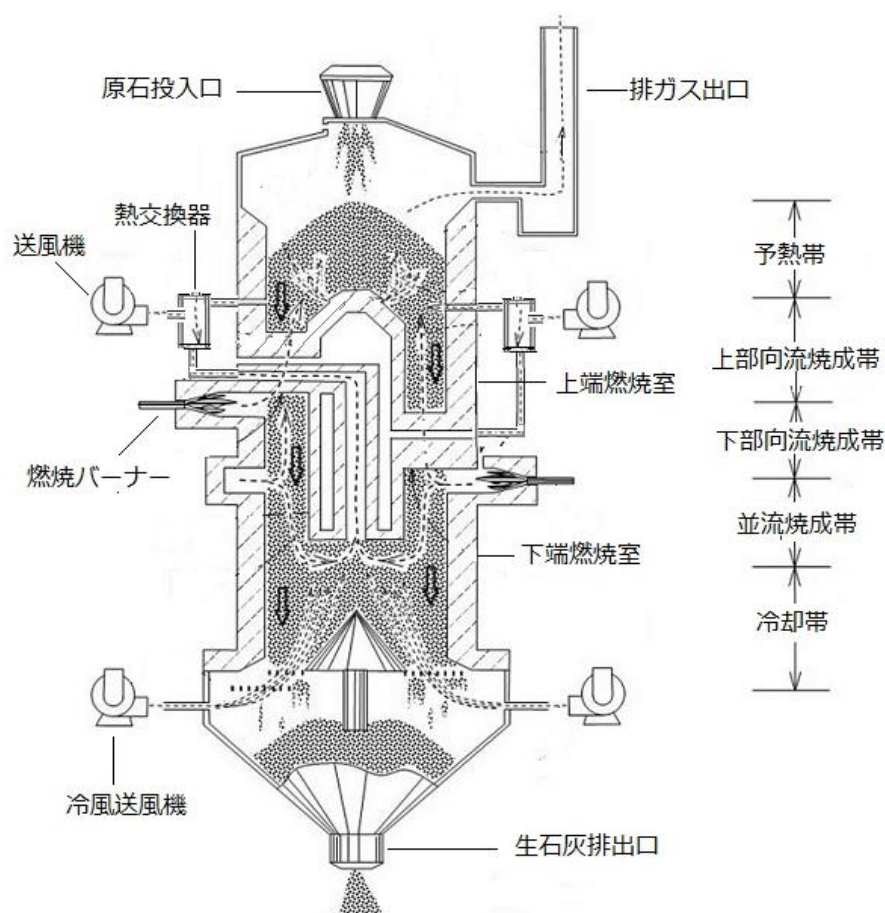


図 6. ベッケンバッハ炉構造模式図

炉は内部に同心円状の円筒を設け、その断面はドーナツのようになっている。外筒と内筒との間は断面アーチ形、楔形等の複数のブリッジで固定されており、各ブリッジが原石の流下を遮る底となってその下部に空間が形成され、そこに燃烧バーナーを設置し、燃烧室になっている。原石は炉頂部のホッパから外筒と内筒の間に投入されて、予熱帯、焼成帯、冷却帯を順次通過して炉底のホッパに溜まり、製品取出装置によって取出される。

燃料は燃烧室に外筒に取付けたバーナーで燃烧される。燃烧用空気はブロワにより排ガスと熱交換して加熱されてから各バーナーに 1 次空気として使用される。燃烧ガスは焼成帯を通過して予熱帯へ上昇し原石を加熱した後排ガスブロワにより放出される。内筒は内筒冷却ブロワにより冷却用空気が送られ、内筒で冷却して高温となった空気は燃烧バーナーの 2 次空気として使われる。焼成した生石灰は炉底より入った空気により冷却され、それによって加熱された空気と下段燃烧室からの燃烧ガスの一部は再び下段燃烧室へと送ら

れ、内筒はその循環ガスの通路としても機能している。

二重筒式焼成炉の特徴は、石灰石等の流れに対するガスの流れは冷却帯では向流であり、並流焼成帯では循環ガスと燃焼ガスが石灰石等の流れと並流であり、下部焼成帯、上部焼成帯と予熱帯では向流である。焼成帯の範囲が広く、焼成温度が安定して、高品質の生石灰を焼成することができ、熱効率が一番高い。また、燃料の応用性が広く、重油が主流であるが、天然ガスと微粉炭も使用することができる。

4. 注意事項

生石灰の焼成に当たって、下記の事項を注意すべきである。

4-1. 原石のサイズ

縦式焼成炉で石灰石を焼成する際、燃焼用空気と燃焼後の排ガスが通る隙間が必要であり、粉や小粒子が多いと、隙間が少なく、空気不足で不完全燃焼の恐れがあるうえ、高温により粉と小粒子が熔融して、固い塊を形成したり、炉壁に付着したりして、焼成した生石灰の炉内の降下を妨げる。また、原石が大きくなると、芯まで完全に焼成するには時間がかかり、不完全焼成の恐れもある。従って、原石がある程度の大きさに揃える必要がある。通常、原石を 20～70mm の大きさに均一に粉砕して、石粉を取り除いてから使う。

一方、横型炉のロータリーキルンは胴体が絶えずに回転するため、粉や小粒子も問題なく使用できる。

4-2. 焼成温度

石灰石を加熱して生石灰を焼成する温度は 825℃以上が必要である。温度が高いほど、石灰石から生石灰への生成速度が速くなる。但し、1,400℃を超えると、焼成した生石灰は酸化カルシウムの結晶が発達するため気孔率が少なく、水和反応（生石灰から消石灰への反応）が遅くなり、活性が低いいわゆる硬焼石灰となり、肥料用としては不適である。

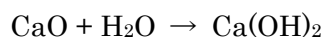
適切な焼成温度は 900～1,000℃で、1,200℃を超えないよう注意すべきである。

二、消石灰

消石灰は生石灰に水を反応させて作らせるものである。主成分が水酸化カルシウム（Ca(OH)₂、白色の粉末状で、強いアルカリ性を示す。通常、生石灰から消石灰を生成することは生石灰の消化と呼ばれる。

1. 反応原理

生石灰に水を加え、水和して消石灰を生成する。その反応式は、



この水和反応は放熱反応で、理論上放出される反応熱（標準エンタルピー）は、消石灰 1kg を生成すると約 861KJ の熱を発生し、数 100℃の高温になる場合もある。この化学反応を利用して水と生石灰を袋詰し、紐を引くと両者を混合させれば、すぐ発熱して、手軽

に加熱できる。従って、乾燥剤や燻蒸殺虫剤などに用いられるほか、火を使えない状況や火に弱い素材でパックされた食品を温める用途、例えば、缶入の清酒や弁当を温めるには使われることが多い。

2. 生産工程

消石灰の生産工程は図 7 に示す。

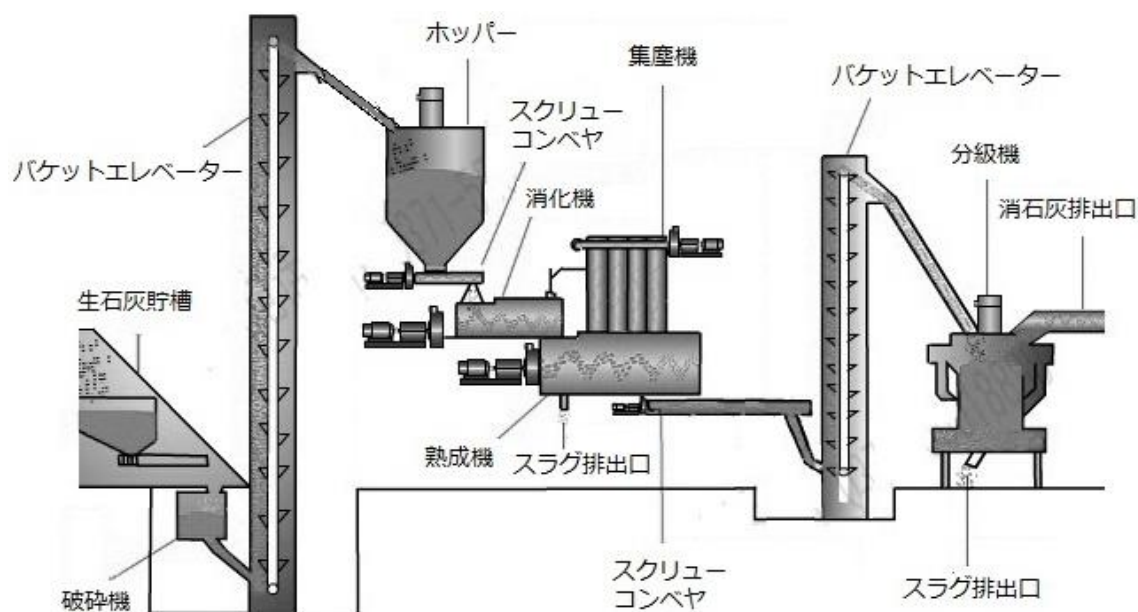


図 7. 消石灰生産工程図

3. 消化機

消石灰の品質を一定に保つため、通常、生石灰の水和反応に消化機を使う。消化機はその構造によりドラム式と攪拌式に大別される。大体、消石灰粉（乾粉）を生産するには攪拌式、消石灰スラリー（石灰乳）を生産するにはドラム式消化機を使用する。

3-1. 攪拌式消化機

攪拌式消化機は密閉する角形の本体に 1 列または 2 列の攪拌ブレードを設置され、攪拌ブレードの回転で生石灰と水を混合させながら消化させる。攪拌ブレードの形態により、リボン形、スクリー形、パドル形の 3 種類がある。また、回転軸の設置方向により、縦型と横型の 2 種類がある。通常、横型、2 列スクリーブレードの構造が多用される。スクリー形ブレード攪拌消化機の構造は図 8 に示す。

原料投入口から破碎した生石灰を投入し、攪拌しながら消化機頂部から消化用水を噴射し、生石灰と混合させ、水和反応を起こす。反応熱で大量の石灰粉塵を含む水蒸気が発生するが、その水蒸気をブロウで吸引し、消化機上部についている冷却空間で冷却して凝集水となってから再び消化機に戻す。攪拌ブレードの回転により生石灰が消化しながらゆっくり前方へ進み、消石灰の粉として排出される。生石灰が消化機に滞留時間が約 15 分間で

ある。

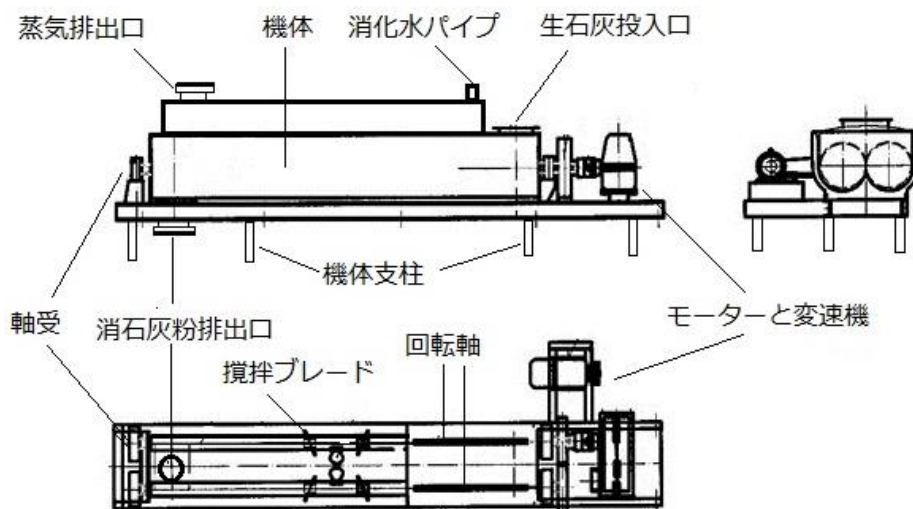
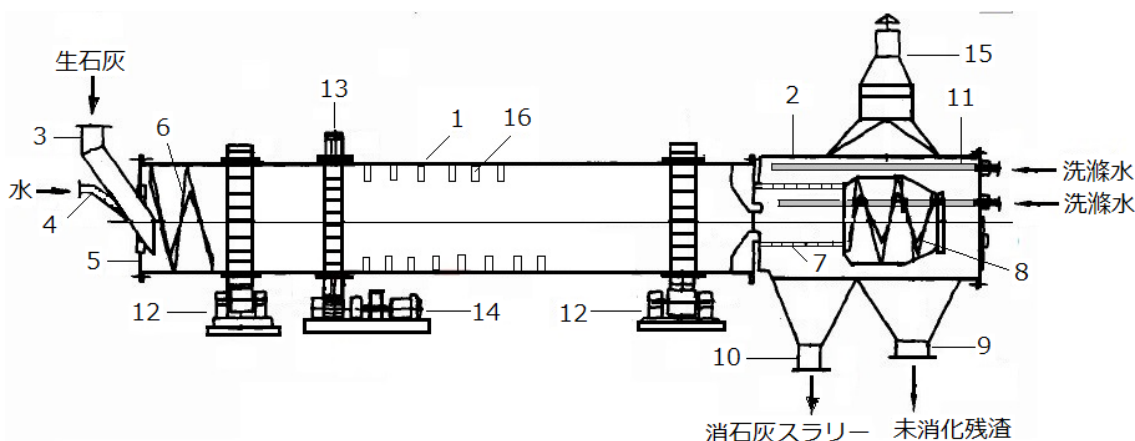


図 8. 攪拌式消化機構造模式図

通常、攪拌式消化機だけでは生石灰を完全に消化することが稀で、消化機と熟成機とセットで消化を行う。熟成機も攪拌ブレードを有する攪拌式のもので、消化機から排出された消石灰が熟成機でさらに攪拌して完全消化を果たす。消化に発生した水蒸気と消石灰粉塵は集塵機で回収し、粉塵は消石灰粉として熟成機に戻す。

3-2. ドラム式消化機

ドラム式消化機は直径 0.5~2m、長さ 5~10m の円筒状ドラムで、内部にスパイラル羽根のような固定ブレードを装着して、後部には消石灰スラリーをろ過するスクリーンと未消化残渣を排出するスクリューを設置する。ドラム式消化機の構造は図 9 に示す。



1. 回転胴体、2. 後部固定胴体、3. 生石灰投入口、4. 消化水入口、5. 密閉シール、6. 混合スクリュー
7. スクリーン、8. 残渣スクリュー、9. 残渣排出口、10. スラリー出口、11. 洗滌水パイプ、12. タイヤ、13. ギヤ、14. モーターと減速機、15. 排気口、16. ブレード

図 9. ドラム式消化機構造模式図

ドラム胴体内に大雑把に混合帯、消化帯、均質帯、ろ過分離帯の 4 つの区域に分けられる。原料生石灰と消化用水はドラムの前端から投入し、混合帯にスクリーの攪拌作用により混合される。混合した原料は消化帯を通過する間に生石灰が消化され、消石灰スラリーとなる。均質帯ではスラリーが均一となり、ろ過分離帯にはスクリーンを通して、消石灰スラリーと消化できない過焼生石灰などの異物が分離され、別々に排出される。また、ドラム式消化機は後続の熟成機が不要である。

ドラム式消化機は構造上、過量の水で生石灰をスラリー状の消石灰に消化することしかできないため、消石灰乾粉の製造には無理である。但し、排ガス脱硫用消石灰、消毒用消石灰、製紙フィルター用消石灰などスラリー状を使用する場合は断然多いので、攪拌式消化機に比べ、ドラム式消化機が多く使用される。

4. 注意事項

生石灰を消石灰に消化することに当たって、下記の事項を注意すべきである。

4-1. 生石灰の焼成度

高温で焼成した生石灰いわゆる過焼石灰（硬焼石灰）は活性が低く、水との水和反応に時間がかかる。生産効率を考えると、焼成温度が 1200℃以下、できれば、900～1000℃で焼成した活性生石灰を原料にすることが望ましい。

4-2. 生石灰のサイズ

生石灰の消化速度（水和反応速度）はその塊のサイズに関係している。粒径が小さいほど表面積が大きくなり、水和反応が早く完了する。特に乾粉を製造する場合には加水量が制限され、粒径の大きいものは表面だけ消石灰となっているが、芯の部分が生石灰のままに残ることもよくある。従って、生産効率と品質向上のために破砕機で生石灰を 0～5mm 程度粉砕してから消化機に投入することを勧める。

4-3. 加水量

消石灰は生石灰を水和して生成したものである。理論上、生石灰と水の配合比率が重量で計算すると、28 : 9 である。但し、放熱反応であるため、反応時の温度が 100℃を超える高温となり、一部の水が蒸発して、蒸気となって逸散することが避けられない。また、水分率の低い乾粉は飛散しやすく、後工程の包装など作業環境の悪化を引き起こすこともある。従って、消石灰乾粉を生産する場合は、消化機にもよるが、理論加水量の 1.2～1.3 倍の水が必要である。一方、スラリーを生産する場合は、添加する水は水和反応に必要な水量をはるかに超えるため、高熱による水分蒸発の影響が少なく、その必要な濃度に従い水を添加するだけで済む。

4-4. 消化後の分級

消石灰乾粉を生産する場合は、消化後、分級機を通して、未消化の残渣を除去する必要がある。通常、気流分級機を使用する。但し、肥料用として残渣を除去せず、出荷しても問題にならない場合がある。

三、 苦土石灰

苦土石灰はドロマイト（苦灰石）を粉砕して作った石灰質苦土肥料である。江戸時代からすでに使われ、数の少ない国内自給できる肥料の一つである。

ドロマイト（Dolomite）は炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの複塩で、化学式では $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ で示し、産地により異なるが、苦土（ MgO ）含有量が大体 13～18%である。三方晶系で、白色から灰色を呈し、石灰石に似ている。石灰石との簡単な区別方法は、希塩酸をかけると、石灰石がすぐ分解して、二酸化炭素の泡が大量発生するが、ドロマイトが余り二酸化炭素の泡が発生せず、発生してもその量がわずかである。

1. 生産工程

苦土石灰の生産工程は図 10 に示す。

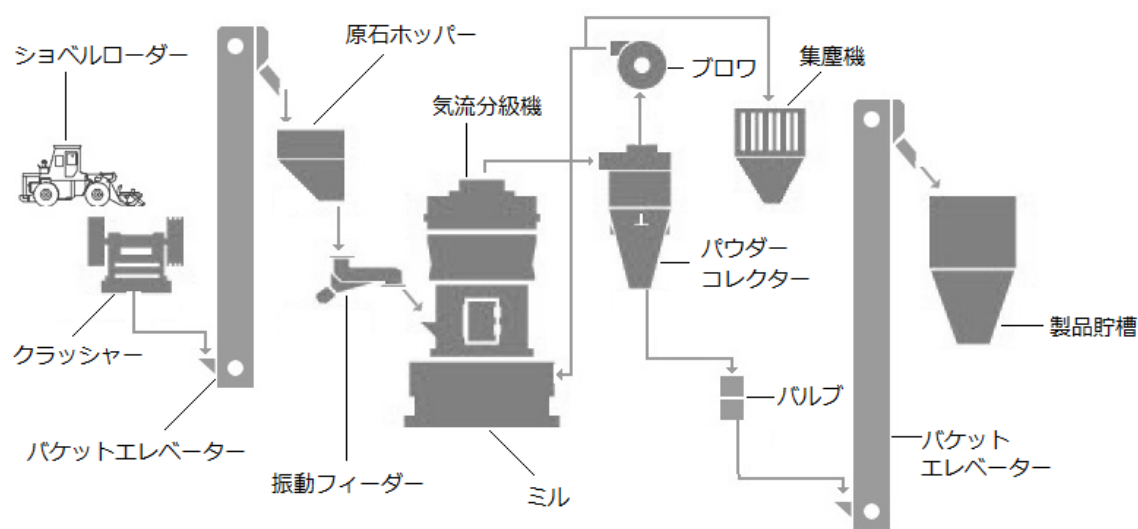


図 10. 苦土石灰生産工程図

採掘されたドロマイト原石をクラッシャーで 20～70mm に粗粉砕してからロッシェミルやレイモンドミルなどのローラ系ミルで 180～300 メッシュ（50～80 μm ）に微粉砕する。気流分級機（ミルに付属することが多い）で分級して製品とする。

粒状品の場合は、分級した粉を造粒機で造粒し、乾燥機で乾燥してから篩分けして 2～5mm の粒子を製品にする。なお、製品粒子の品質向上と造粒効率を上げるため、造粒時に造粒促進剤を添加することが多い。

2. 注意事項

苦土石灰はドロマイト原石を粉砕加工するだけで製品となるため、物理的な加工のみで、加熱等による化学反応が起きない。従って、生産に当たって注意事項がほとんどない。

生産工程の注意点が一つだけある。原石を粉砕する前に、加熱乾燥して、表面の水分を取り除いた方が粉砕しやすく、機械への粉末付着も少なく、生産効率が良くなることである。

また、ドロマイトを高温（800～1,000℃）で焼成したものは焼成苦土石灰、その焼成苦土石灰に水を加え水和反応させたものは苦土消石灰と呼ばれる。その生産工程は生石灰、消石灰と全く同じで、ここでは記述せず、上述の生石灰と消石灰の部分をご参照ください。

四、貝殻肥料（有機石灰）

貝殻肥料はカキ殻やホタテ殻のような貝類の殻を粉砕してまたは高温で焼成したものである。一部が貝化石を原料とするものもある。貝殻の主成分は炭酸カルシウムであるため、石灰質肥料に属する。

貝殻肥料は天然の貝殻を原料とするものであるので、関係者の間に有機石灰と呼ばれているが、実際に生石灰と消石灰、苦土石灰も有機 JAS 資材として認められる。

1. 生産工程

脱塩し乾燥した牡蠣殻などの貝殻をミルで 50～200 メッシュ（70～300 μm）に粉砕して製品とする。その生産工程は図 11 に示す。

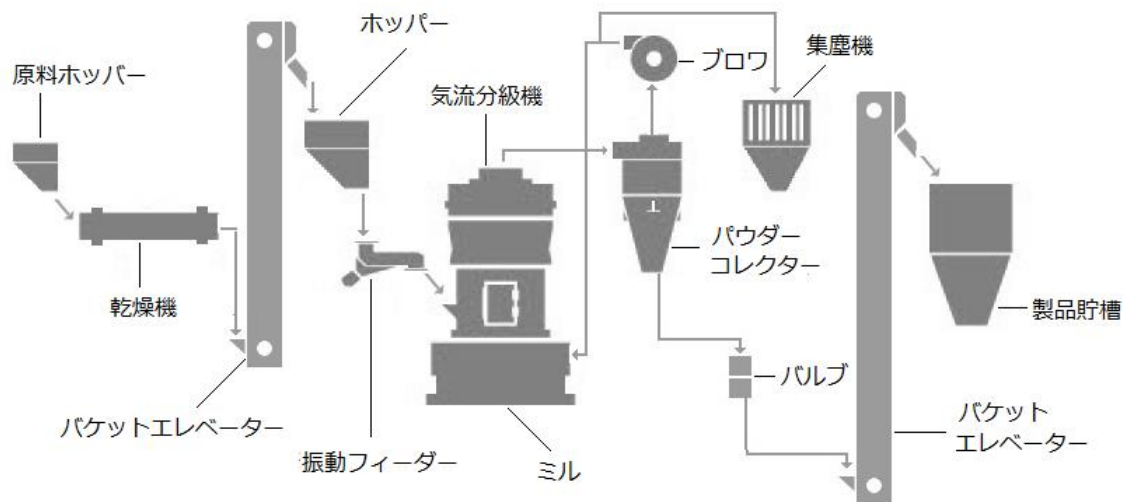


図 11. 貝殻肥料生産工程図

粒状品の場合は、粉砕した粉を造粒機で造粒し、乾燥機で乾燥してから篩分けして 2～5mm の粒子を製品にする。なお、製品粒子の品質向上と造粒効率を上げるため、造粒時に造粒促進剤を添加することが多い。

高温で焼成したものは、貝殻を粉砕せずに、ロータリーキルンやシャフト炉で 900～

1,200℃で焼成してから破碎して製品となる。その生産工程は生石灰の節をご参照ください。

2. 注意事項

貝殻石灰は貝殻を原料とするものであるため、生産工程に於いて下記の注意事項を参考に注意すべきである。

2-1. 原料の脱塩

貝殻は海産品の副産物で、塩分（塩化ナトリウム）を多く含まれて、そのままでは作物に悪影響を及ぼす恐れがある。従って、原料の脱塩が必要である。通常、カキ殻を海辺から離れた露地で野積して、降雨による自然脱塩を行う。脱塩に必要な期間が4～5年で、その間に貝殻も自然風化作用を受け、組織が脆くなり、粉碎しやすいだけでなく、カルシウムの溶出率も高くなり、肥料効果が高くなる。

2-2. 粉碎前の乾燥

貝殻が野積であるため、含水率が高い。従って、原料を粉碎する前に加熱乾燥して、水分を減らした方が粉碎しやすく、機械への粉末付着も少なく、生産効率が良くなる。