

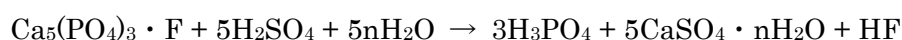
湿法りん酸

硫酸、硝酸、塩酸等の強酸を使って、りん鉱石を分解することにより得たりん酸は湿法りん酸と呼ばれる。湿法りん酸は黄燐から作った熱法りん酸に比べ、生産設備、消費エネルギー、生産コスト、操業安全性等が優れたため、品質要求が厳しくないりん酸系肥料(DAP、MAP、重過りん酸石灰等)には最適な原料である。

一、硫酸による湿法りん酸の生産原理

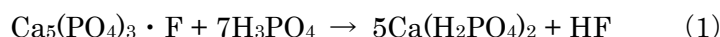
1. りん鉱石と硫酸の反応

湿法りん酸は廉価な硫酸を使うのがもっぱらである。その反応式は下記の通りである。

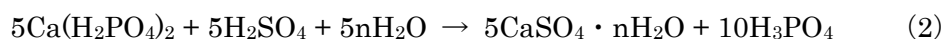


生成物はりん酸と硫酸カルシウム(石膏、nは石膏の結晶水数である。以下はすべて石膏またはりん酸石膏と呼ぶ)、フッ化水素である。

実際の生産工程では、りん鉱石に硫酸を直接に加え、反応させる方法を取らない。まず、りん鉱石が循環スラリーと呼ばれる未精製のりん酸液と反応させ、水溶性のりん酸一カルシウムのスラリーを生成させる。



次いで、りん酸一カルシウムのスラリーに硫酸を加えて、りん酸液とりん酸石膏を生成させる。



石膏が結晶として析出し、ろ過分離される。りん酸液の一部が循環スラリーとして再びりん鉱石の分解反応に戻すが、残りのりん酸は濃縮精製され、製品とする。

湿法りん酸の生産が2工程に分ける理由は、濃硫酸によるりん鉱石の表面に不溶性の石膏結晶膜の生成を防ぎ、石膏の過飽和度を下げることにより、りん鉱石の分解をスムーズに行うことである。

但し、りん酸は弱酸で、りん鉱石を分解するには時間がかかる。りん鉱石を完全に分解してから次の硫酸分解工程に移すには生産効率が非常に悪い。通常、予備分解槽に於いてりん鉱石がすべて分解され、りん酸一カルシウムを生成した後ではなく、表面が分解されてから硫酸による酸分解工程に移す。

分解反応で生成されたりん酸石膏はスラリーのりん酸濃度、液温、遊離硫酸濃度により二水塩、半水塩、無水塩の結晶構造が異なる3種類結晶として析出される。上記の反応式に $n\text{H}_2\text{O}$ のnはその結晶水の数を表す。

湿法りん酸の生産工程で生成されたりん酸石膏の結晶サイズは、無水石膏と半水石膏が $10\mu\text{m}$ 以下で、二水石膏が $30\sim 400\mu\text{m}$ となっている。 $10\mu\text{m}$ 未満の結晶では、その後のろ過や洗滌に困難を伴うため、粗大な二水石膏結晶に成長させて析出する二水石膏法または半水-二水石膏法がよく使われる。

2. りん酸石膏の結晶状態を支配する要因

湿法りん酸の生産に生成したりん酸石膏は反応条件により二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) と無水石膏 (CaSO_4) の3種類の結晶として析出される。この3種類石膏結晶の物理化学特性は表1に示す。

表1. 石膏結晶の物理化学特性

結晶種類	通称	比重 (g/cm^3)	組成成分率 (%)		
			SO_3	CaO	H_2O
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	2.32	46.6	32.5	20.9
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	焼き石膏	2.73	55.2	38.6	6.2
CaSO_4	硬石膏	2.99	58.8	41.2	0

また、りん酸スラリーにおける石膏結晶状態の相平衡は図1に示す。

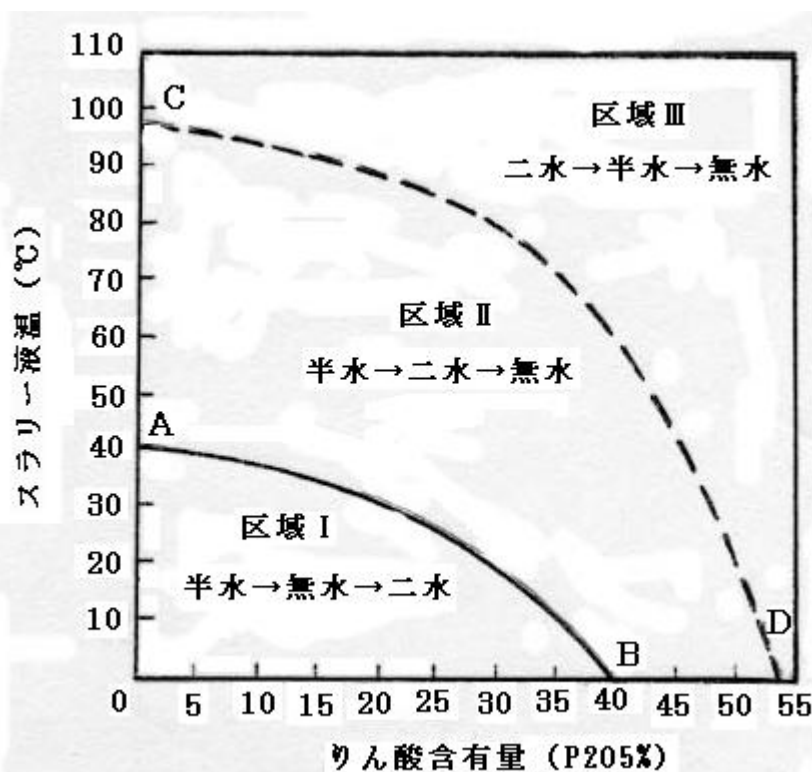


図1. 湿法りん酸スラリー中の石膏結晶の熱力学的相平衡曲線

図1にA-Bラインは二水石膏と無水石膏の熱力学的2相平衡曲線、C-Dラインは二水石膏と半水石膏の2相準安定平衡曲線を示す。この2本曲線により石膏結晶相は区域I、区域II、区域IIIの3つの区域に分けられる。この図から、区域Iには二水石膏、区域IIにはと区域IIIには無水石膏が安定な結晶構造として存在することが実験で確認された。

半水石膏が必要な核生成の活性化エネルギーが最も小さいため、スラリーに結晶として最初に析出される。その後、環境条件により結晶がより準安定な状態へ転換し、最終に安定な結晶状態に落ち着く。表 2 は石膏の結晶が不安定な状態から準安定な状態を経由して安定な状態へ転換する順序である。転化速度は、半水石膏から二水石膏への転化およびその逆は析出後数分～数 10 分間で完了するが、半水石膏または二水石膏から無水石膏への転換は数 10 時間がかかる。従って、スラリーの液温と P_2O_5 濃度を区域Ⅱにコントロールすれば、数 10 時間内に限って準安定状態の粗大な二水石膏結晶を維持することができる。

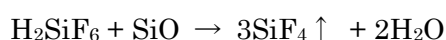
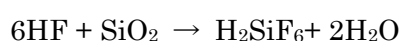
表 2. 石膏の結晶転換順序

区 域	不安定状態 →	準安定状態 →	安定状態
区域Ⅰ	半水石膏	無水石膏	二水石膏
区域Ⅱ	半水石膏	二水石膏	無水石膏
区域Ⅲ	二水石膏	半水石膏	無水石膏

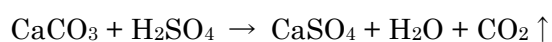
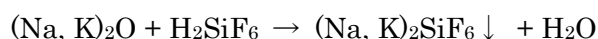
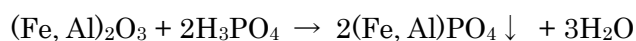
区域Ⅰには安定な二水石膏しか存在できないが、区域Ⅱには、準安定状態の二水石膏と安定状態の無水石膏が同時に存在する可能性がある。区域Ⅲには準安定状態の半水石膏と安定状態の無水石膏が存在できるが、二水石膏が存在しない。なお、スラリー液温 $80^{\circ}C$ の場合、二水石膏法による生成したりん酸の理論上最高濃度が $33\%P_2O_5$ である。

3. その他の副反応

分解反応で生成されたフッ化水素はりん鉱石中の酸化ケイ素と反応して、ケイフッ化水素酸を生成し、さらに四フッ化ケイ素を生成する。



りん鉱石に含まれる脈石も硫酸または生成したりん酸と反応を起こし、硫酸消費量の増大、りん回収率の低下、副産物の増加等を誘発し、生産コストを押し上げる。特にマグネシウムは硫酸と反応して水溶性の硫酸マグネシウムを生成し、りん酸液に残り、後の精製工程に悪影響を与える。



二、 湿法りん酸の生産方法

硫酸による湿法りん酸の生産方法は生成されたりん酸石膏の結晶種類により、二水石膏

法、半水-二水石膏法、半水石膏法に大別される。大体、生産効率（ろ過、洗滌のしやすさ）では、二水石膏法>半水-二水石膏法>半水石膏法の順であるが、得られるりん酸濃度では、逆に半水石膏法>半水-二水石膏法>二水石膏法の順である。現在、生産コストの安い二水石膏法が一番よく採用される方法である。

1. 二水石膏法

二水石膏法は反応後のスラリー液温とりん酸濃度を制御して、石膏を 40~200 μm の大きなサイズの二水塩結晶として析出させる方法である。

二水石膏法による湿法りん酸の生産工程概略は図 2 に示す。

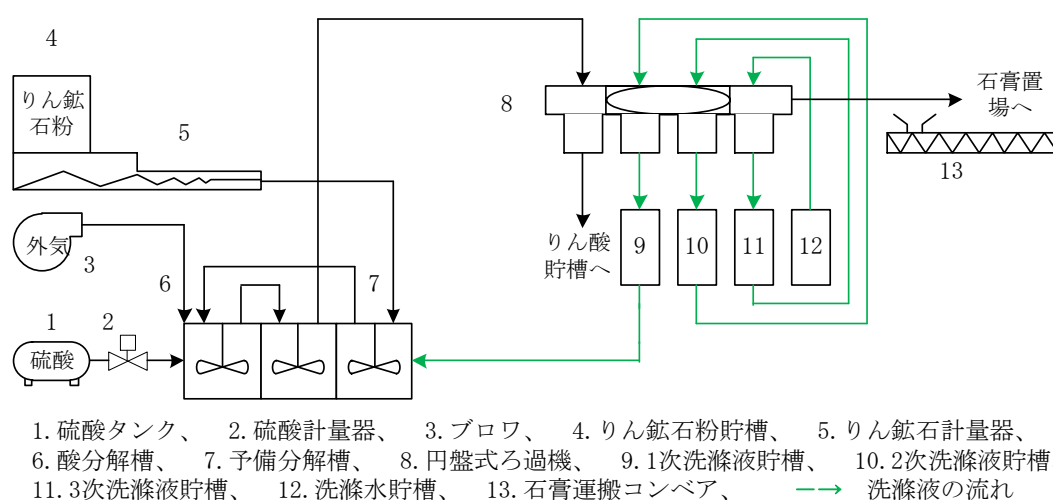


図 2. 二水石膏法の生産工程概略図

予備分解槽（7）からのスラリーを酸分解槽（6）に送り、硫酸も計量して酸分解槽に入れる。そこで分解反応を行い、りん酸と石膏を生成する。石膏を二水石膏結晶として析出させるため、ブロワ（3）を使ってスラリーに冷風を吹込み、液温を 60~65℃まで下げる。

酸分解で生成したスラリーはポンプで円盤式ろ過機（Traveling pan）（8）に送り、真空ろ過でりん酸液と石膏の結晶沈殿をろ過分離する。酸分解槽（6）から排出したフッ素ガスがベンチュリースクラバーで洗滌処理して、水でフッ素を吸収する。処理したガスを排出する。

ろ過したりん酸はりん酸中間貯槽に送り、濃縮して DAP、MAP の生産に供するまたはりん酸精製工場に送り、精製してりん酸塩化学品の原料とする。残りのりん酸は予備分解槽に戻し、りん鉱石の分解に供する。

ろ過機に残った石膏は 3 回の洗滌を経て、付着しているりん酸を洗い落としてから石膏置場へ送る。

石膏の洗滌は逆流洗滌方式を利用する。1 次洗滌は 2 次洗滌液を使い、2 次洗滌は 3 次洗滌液を使い、3 次洗滌は水か 3 次洗滌液を使う。

ろ過したりん酸の一部と1次洗滌液は予備分解槽(7)に戻し、そこでりん鉱石の分解に供する。予備分解したスラリーは酸分解槽(6)に送り、硫酸を添加して、りん酸一カルシウムを分解して、りん酸と石膏を生成する。

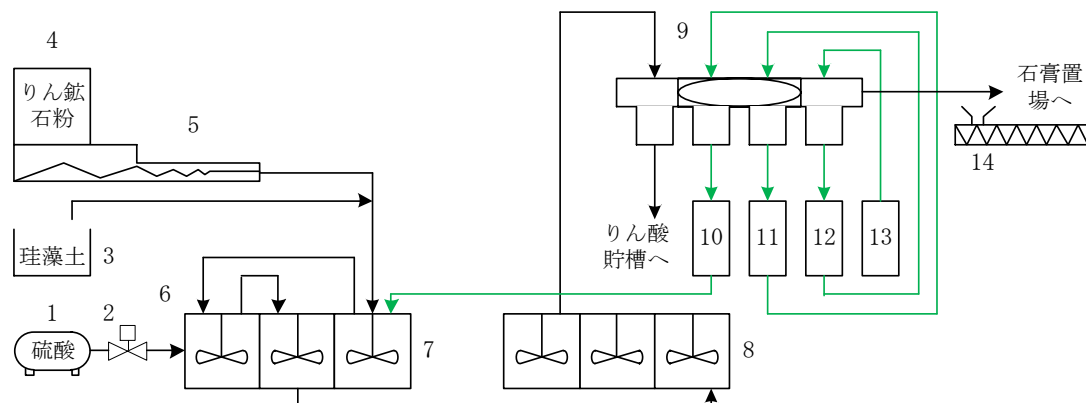
この方式では、生成したりん酸石膏は二水塩なので、結晶サイズが大きく、ろ過しやすく、1回のろ過で分離できる。ろ過後の石膏洗滌も簡単で、りん酸の回収率>95%と高い。欠点は生成したりん酸の濃度が低く(P₂O₅ 26~30%)、濃縮が必要である。

2 半水-二水石膏法による湿法りん酸の生産工程

本邦が開発した半水-二水石膏法は、まず石膏を半水塩結晶として析出させてから水和を経由して二水塩結晶に再結晶させる手法である。水和により、半水石膏の結晶格子に入っているP₂O₅が解放され、りんの回収率が98~98.5%と高く、石膏の品質も良くなる。半水-二水石膏法は二水石膏の段階で1回だけをろ過するH法と半水石膏に1回、二水石膏に1回の計2回をろ過するC法に大別される。

① 半水-二水石膏法 (H法)

半水-二水石膏法 (H法) による湿法りん酸の生産工程概略は図3に示す。



1. 硫酸タンク、 2. 硫酸計量器、 3. 珪藻土貯槽、 4. りん鉱石粉貯槽、 5. りん鉱石計量器、 6. 酸分解槽、 7. 予備分解槽、 8. 水和槽、 9. ろ過機、 10. 1次洗滌液貯槽、 11. 2次洗滌液貯槽、 12. 3次洗滌液貯槽、 13. 洗滌水貯槽、 14. 石膏運搬コンベア、 → 洗滌液の流れ

図3. 半水-二水石膏法 (H法) 生産工程概略図

りん鉱石と少量の珪藻土を予備分解槽(7)に入れ、戻ってきた1次洗滌液で予備分解してから酸分解槽(6)に移し、硫酸で分解して、りん酸と石膏を生成する。分解温度が95℃もあるため、分解速度が速く、石膏が1~10μmの半水塩結晶として析出する。この半水石膏スラリーを50~60℃に冷やしてから水和槽(8)に送り、そこで水和して再結晶を行い、30~400μmの二水石膏結晶に成長させる。水和速度が速いほどできた二水石膏の結晶が微細になり、形状も悪くなりやすいので、3つか4つの水和槽を直列に連結して、その結

晶をなるべく良好な形状に大きく成長させる工夫をする。成長した二水石膏のスラリーをろ過機（9）でろ過して、りん酸液をりん酸貯槽に送り、りん安の生産に供する。

ろ過した石膏は逆流洗滌で洗滌される。1次洗滌は2次洗滌液を使い、2次洗滌は3次洗滌液を使い、3次洗滌は水を使う。洗滌された石膏は石膏置場へ移送する。1次洗滌液は予備分解槽（7）に戻され、りん鉱石の分解に供する。

H法は酸分解槽から出たスラリーはろ過分離しないままで水和再結晶を行うため、得たりん酸の濃度が P_2O_5 30~33%である。ろ過が1回だけなので、生産工程と設備が簡単である。

珪藻土を添加する理由は、珪藻土の添加により水和速度が速くなり、再結晶した二水石膏の結晶が細長い針状を呈し、ろ過と洗滌をしやすくなり、生産効率が上がり、りんの回収率が高くなる。

② 半水-二水石膏法（C法）

半水-二水石膏法（C法）による湿法りん酸の生産工程概略は図4に示す。

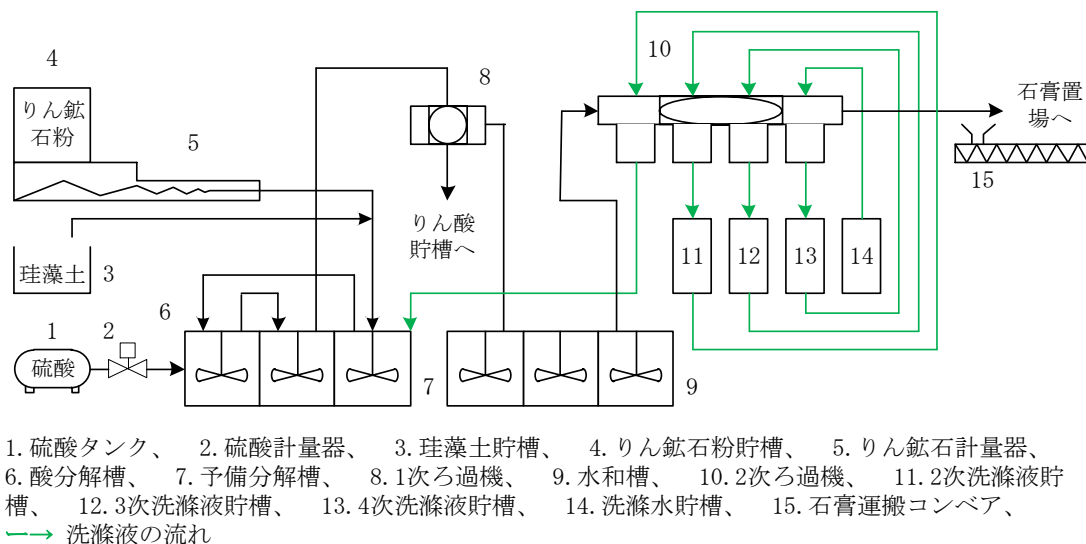


図4. 半水-二水石膏法（C法）の生産工程概略図

この方法の特徴はろ過が2回行う。酸分解槽（6）から出たスラリーは1次ろ過機（8）により P_2O_5 40~45%の濃いりん酸液が得られる。ろ過分離後の半水石膏は水和槽（9）に送り、そこで $60^{\circ}C$ 、10~15% SO_4^{2-} と 10~15% P_2O_5 の環境で半水石膏が速やかに水和して粗大な二水石膏に再結晶される。

再結晶した二水石膏は2次ろ過機（10）でろ過分離され、逆流洗滌でりん酸を洗い出した後、石膏置場へ移送する。洗滌液は P_2O_5 20~25%を含んで、予備分解槽（7）に戻され、りん鉱石の分解に供する。

C法はろ過工程が2回もあるため、設備費用が高むが、 P_2O_5 40~45%の濃りん酸が得ら

れるので、りん酸の濃縮が必要なく、そのままりん酸の生産に供することができる。また、水和工程に於いて、半水石膏の結晶格子に入ったりん酸が解放されるため、りん酸の回収率も 98.5%以上に高い。総合的な生産コストが下がる。

3. 半水石膏法

半水石膏法は高濃度のりん酸 (P_2O_5 40~45%) を直接に得ることができる。濃縮が不要で、そのままりん酸や化成肥料の生産に供する。ただし、半水石膏の結晶サイズが小さく ($10\mu m$ 以下)、ろ過速度が遅いうえ、結晶格子に多量の P_2O_5 が残り、りん酸の回収率が 90~94%しかなかった。また、半水石膏の結晶が不安定で、石膏置場で水分を吸収して二水石膏に転化することもあり、残残りん酸も多く、品質も良くないため、リサイクル用途に限られる。現在、半水石膏法がほとんど使われていない。代わりに半水-二水石膏法 (C 法) に変更するところが多い。

半水石膏法による湿法りん酸の生産工程の概略が図 5 に示す。

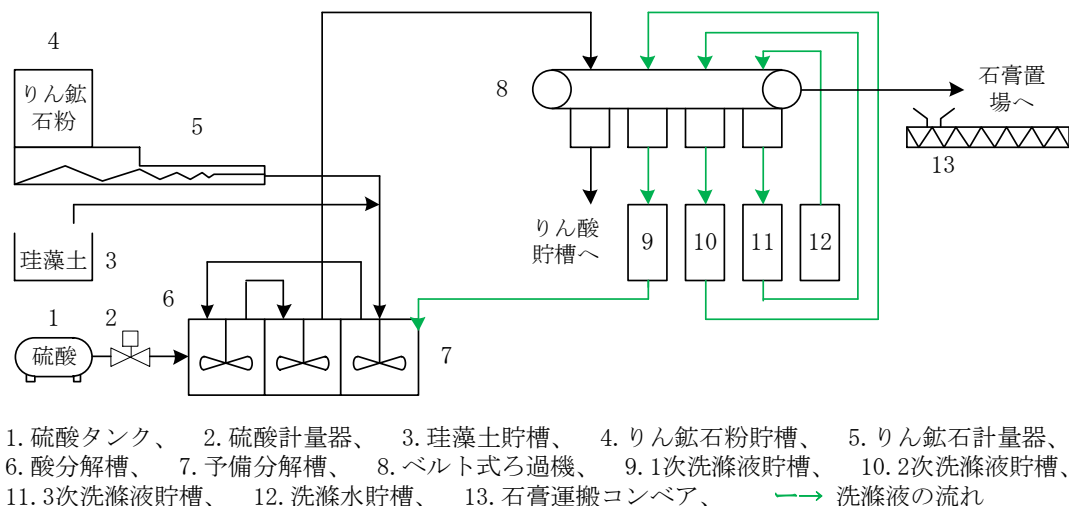


図 5. 半水石膏法の生産工程概略図

りん鉱石は予備分解槽 (7) で戻ってきた洗滌液 (P_2O_5 20~30%) と混合してから酸分解槽 (6) に入れ、濃硫酸 (H_2SO_4 93%) を加える。反応により、スラリーの液温が $95^{\circ}C$ 以上に上昇し、半水石膏が析出される。酸分解槽 (6) に於いて、硫酸をりん鉱石と洗滌液が混合により発生した泡の表面に散布するように加えることにより、析出された半水石膏が互いに大きな塊に凝集して、ろ過しやすい状態にすることはこの方法のポイントである。

ろ過はベルトフィルター (8) を用い、最初にろ過したりん酸はりん酸貯槽に送る。ベルト上に残った石膏は逆流洗滌で石膏中のりん酸を洗い落とす。洗滌液は P_2O_5 20~30% を含んで、予備分解槽 (7) に戻して、りん鉱石の分解に供する。

三、湿法りん酸の原料

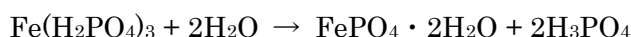
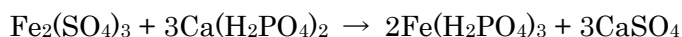
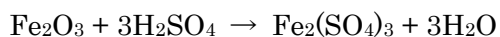
1. りん鉱石

1-1. 品質要求

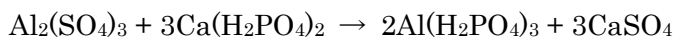
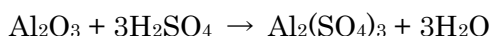
りん鉱石のりん酸鉱物は主に第三りん酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 又はフッ化りん酸カルシウム ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{F}$) である。りん鉱石の品質評価はりん酸 (P_2O_5) 含有量のほか、有害物質の種類と含有量も重要である。

りん鉱石に含まれているカオリン、磁鉄鉱、褐鉄鉱 (リモナイト)、黄銅鉱 (キヤルコバ イライト)、ゼオライト等の酸化鉄または酸化アルミニウムは硫酸と反応し、硫酸鉄や硫酸アルミニウムを生成してからりん酸と結合して、難溶性のりん酸鉄やりん酸アルミニウムに転化する。その反応式は、

酸化鉄の場合：



酸化アルミニウムの場合：



従って、鉄やアルミニウム鉱物の多いりん鉱石原料は硫酸の消費量が増え、りんの回収率を押し下げる。

マグネシウムが硫酸と反応して、生成した硫酸マグネシウムの一部がさらにりん酸と反応し、りん酸マグネシウムを生成する。りん酸マグネシウムはスラリーの粘度を上げ、結晶、ろ過、濃縮に悪影響を与える。

石灰石やドロマイト等の炭酸塩類は硫酸の消費量と密接な関係があり、炭酸塩鉱物が多いほど硫酸の消費量も多くなる。また、多量の反応熱を生成することにより、液温が高くなり、冷却に余分のエネルギーがかかる。生成した CO_2 がスラリーの泡となり、冷却、ろ過に支障が出る。



二酸化ケイ素の存在はりん鉱石の硬度を増し、粉砕効率に影響するが、硫酸消費量やりん酸の品質には影響がない。一定の SiO_2 が有害な HF ガスを揮発性の低いフッ化ケイ酸に転化させる。但し、 SiO_2 含有量が高いと、スラリーの粘度が上がり、設備と配管の摩耗を加速し、ろ過工程のろ過強度を下げる。

P_2O_5 含有量の低いりん鉱石は混ざっている脈石が多く、硫酸の消費量が増えるうえ、できた湿法りん酸には異物が多く、品質が劣る。

通常、湿法りん酸はりん鉱石原料に対する品質要求が表 3 に示す規格を満たす必要があ

る。

表 3. りん鉱石の品質要求

項目	規格
P ₂ O ₅ 含有量 (%) (二水石膏法) (半水-二水石膏法)	>25 (>30)
酸化鉄と酸化アルミニウム、マグネシウム合計量 (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + MgO)	<3.2
マグネシウム含有量 (MgO)	<1.3
炭酸塩類含有量 (CO ₂ 換算)	<2.1

1-2. 粒度

りん鉱石と硫酸の反応は固-液相反応であるため、固体の表面積が反応速度と密接に関係する。質量が同じでも、粒子の粒度が小さければ、比表面積が大きくなり、液体との接触面も大きくなる。従って、ほかの条件が一定の場合は、粒度が小さければ、反応が速く進行し、未分解の残留りん鉱石量も少なくなる。しかし、粒度が小さくほど粉砕設備の技術的要求が厳しくなり、粉砕効率が落ち、エネルギー消費量と生産コストも高くなる。

通常、湿法りん酸に使うりん鉱石は90%以上が100メッシュ、60%以上が200メッシュ篩を通過するように要求される。

りん鉱石の粉砕方法は、乾式と湿法の2種類がある。湿法粉砕後のスラリーは水分率を25~28%に制御できれば、スラリーのまま酸分解に供することができるため、大型メーカーでは湿法粉砕を選択するところが多い。

2. 硫酸

硫酸については一般工業用濃硫酸が問題なく使用できる。

四、 湿法りん酸の主な技術データの計算

湿法りん酸の生産に下記の技術データが生産効率、生産コストに関係する。その計算方法を簡単に紹介する。

1. 生成石膏量

酸分解で生成された石膏の量は湿法りん酸生産にもっとも重要な技術データである。生成石膏量からりんの回収率、洗滌率を計算することができる。

生成石膏量はりん酸以外にろ過洗滌した後の石膏、未分解の酸不溶物、未分解りん鉱石、難溶性りん酸塩およびその他の不溶性物質の合計である。りん鉱石種類、生産方法、ろ過・洗滌強度が一定の場合は、生成石膏量もほぼ一定である。生成石膏量は実験で確認することができる。

未分解りん鉱石、沈殿りん酸塩、りん酸による溶解された石膏（これらの量がわずかである）を無視すれば、生成石膏量はりん鉱石の CaO と酸不溶性脈石の含有量から概算することができる。その計算式は下記の通りである。二水石膏法、半水-二水石膏法では 100 部りん鉱石の生成石膏量は、

$$P \text{ (石膏量)} = (100 \times \text{CaO}\% \times 172.1) / 56 + 100 \times \text{Ai}\%$$

式中に P (石膏量) : 100 部りん鉱石の生成石膏量

172.1 : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のモル質量

56 : CaO のモル質量

Ai : 酸不溶性脈石含有量 (%)

2. りんの転化率

りん鉱石にりんの存在形態は第三りん酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) である。硫酸と反応して、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が分解され、りんが遊離して、一部が難溶性のりん酸鉄、りん酸アルミニウム、第二りん酸カルシウムを生成して石膏と一緒に沈殿するが、大部分がりん酸 (H_3PO_4) の形態としてスラリーに存在する。計算上、得たりん酸の P_2O_5 が原料りん鉱石の P_2O_5 との比率がりんの転化率 (回収率) と呼ぶ。転化率は酸分解工程の分解効率を測る重要なデータである。

$$\text{転化率}(\%) = \text{りん酸液 } \text{P}_2\text{O}_5 \div \text{りん鉱石 } \text{P}_2\text{O}_5 \times 100$$

生成石膏量のデータがあれば、石膏中の不溶性 P_2O_5 含有量を測定して、転化率を計算することができる。

$$\text{転化率}(\%) = 100 - [(\text{石膏の不溶性 } \text{P}_2\text{O}_5 \times \text{石膏生成量(P)}) \div \text{りん鉱石 } \text{P}_2\text{O}_5]$$

3. 洗滌率

洗滌率はろ過・洗滌により回収された P_2O_5 が転化率 (りん鉱石からりん酸に転化された P_2O_5) との比率である。ろ過・洗滌によりすべてのりん酸が回収されるわけではなく、ごく一部の水溶性 P_2O_5 が石膏に残留して、石膏と一緒に排出される。洗滌率はろ過・洗滌工程のりん回収効率を測る重要なデータである。

$$\text{洗滌率} = \text{回収された } \text{P}_2\text{O}_5 \div (\text{りん鉱石 } \text{P}_2\text{O}_5 \times \text{転化率}) \times 100\%$$

生成石膏量のデータがあれば、石膏中の水溶性 P_2O_5 を測定して、洗滌率を計算することができる。

$$\text{洗滌率}(\%) = 100 - [(\text{石膏の水溶性 } \text{P}_2\text{O}_5 \times \text{石膏生成量(P)}) \div \text{りん鉱石 } \text{P}_2\text{O}_5]$$

4. ろ過強度

ろ過強度はろ過機のろ過・洗滌効率を表すデータである。通常、単位時間 (h)、単位有効ろ過面積 (m^2) のろ液 P_2O_5 重量 (kg) で表示する。ろ過強度が高い場合は、ろ過・洗滌効率が高く、全体の生産効率の向上、生産コストの低減に直結する。

五、湿法りん酸生産工程の注意事項

湿法りん酸の生産工程の要は酸分解工程とろ過・洗滌工程である。酸分解工程に於いて、りん鉱石の分解率が高く、硫酸の消費量を低く抑え、生成した石膏の結晶サイズができるだけ大きく、均一と構造が安定であること、ろ過・洗滌工程に於いて、ろ過率が高く、洗滌効率がよく、石膏に残留されたりん酸の量が少なく、りんの回収率を高くすることである。

1. 酸分解工程の注意事項

1-1. スラリーの遊離硫酸量

酸分解槽にあるスラリー中の液相 SO_3 含有量が遊離硫酸量を表す指標である。これは、析出した石膏結晶の形状に密接に関連する。遊離硫酸が適量である場合は、長さとの幅の比率が 2~3 : 1 の細長い斜方 6 面体を呈する石膏結晶が生成され、ろ過と洗滌の効率が上がる。また、石膏結晶中に HPO_4^{2-} による SO_4^{2-} の置換作用を減らし、りん酸鉄の溶解度を上げ、りんの回収率が高くなる。

遊離硫酸が少なすぎる場合は、析出した石膏結晶が薄い片状となり、破碎しやすく、ろ過と洗滌が困難である。逆に遊離硫酸が多すぎる場合は、硫酸の消費量が増え、りん酸の純度が下がり、石膏結晶構造が変化して、りん鉱石の表面に緻密な石膏膜を形成することにより、分解率が悪くなる等の弊病もある。最適な遊離硫酸量はりん鉱石の種類、 P_2O_5 含有量、脈石種類と含有量により異なる。通常、予備試験を通して、最適の遊離硫酸量を確定する。経験則では、スラリーの SO_3 含有量が 0.03~0.05g/ml に制御すれば、問題がないとされる。

1-2. 酸分解温度

酸分解工程に於けるスラリーの液温が非常に重要である。スラリー液温が高くなればなるほどスラリーの粘度が下がり、イオンの拡散に対する抵抗が減り、分解速度が速くなり、分解率も高くなる。また、スラリー中の石膏溶解度が液温の上昇に伴って高くなり、過飽和度が低くなる。これは結晶サイズの増大とろ過工程に於ける圧搾強度の強化に有利である。但し、液温が高すぎると、設備の材質に対する要求が厳しくなり、微細な半水結晶を生成し、ろ過と洗滌を困難とする。また、高温下で石膏とフッ素化合物の溶解度が高くなるが、液温が下がる途端、これらが析出してスケールとしてポンプや配管に付着する恐れがある。通常、酸分解工程のスラリー液温について、二水石膏法では 70~80℃、半水-二水石膏法では 90~95℃、変動幅を 1℃以内に制御することが望ましい。

酸分解反応には多量の反応熱が放出され、スラリー液温を 100℃以上に上昇させることがある。液温制御はエアブローと真空冷却の 2 種類手法が使われる。

エアブロー冷却法はブロワを使って、空気をスラリーに吹込み、反応熱を排気と一緒に排出する手法である。長所は設備投資と電気使用量が少なく、配管に腐食とスケール付着

がなく、メンテナンスが簡単で、スラリーの消泡効果もある。短所は液温の制御が難しく、有害なフッ素ガスが排気と一緒に排出される。

真空冷却法は真空ポンプで装置内の真空度を上げ、スラリーの水分を蒸発させ、その蒸発潜熱によってスラリー自身が冷却される。長所は液温を精密に制御でき、スラリーの水分蒸発により一部濃縮され、ろ過で得たりん酸濃度が高くなり、フッ素ガスの漏洩が少ない。短所は設備投資が高額で、電気代が嵩み、メンテナンスに手間がかかる。

小型湿法りん酸プラントはエアブローを使うところが多いが、大型プラントがほとんど真空冷却法を使う。

1-3. スラリーの P_2O_5 含有量

スラリーの P_2O_5 含有量がろ過後のりん酸液 P_2O_5 濃度である。 P_2O_5 含有量が高くなれば、製品りん酸の濃縮が不要または短縮され、生産コストが下がる。しかし、スラリーの P_2O_5 含有量が高くなると、粘度が高くなり、イオンの拡散が阻害され、反応速度が遅くなり、析出した石膏結晶も微細であり、ろ過と洗滌効率が悪くなる。また、半水-二水石膏法では、スラリーの P_2O_5 含有量が高すぎると、半水石膏から二水石膏への転化に時間がかかり、半水石膏のままろ過、洗滌工程に入る恐れがある。従って、適切な P_2O_5 含有量は濃縮にかかるエネルギーの節約、粗大な石膏結晶の形成、ろ過と洗滌の効率化、配管にスケールの沈積を防ぐことに有利である。

二水石膏法では、スラリーの最適 P_2O_5 含有量は図 1 に示すように区域Ⅱに位置する。液温 $80^{\circ}C$ の場合は、その上限値が 33% である。実際の生産では、上限値ぎりぎりに設定するのは危険である。通常、品質の良いりん鉱石を原料とする場合は、 P_2O_5 を 26~30% に設定して、マグネシウム、鉄、アルミニウム等脈石の多いりん鉱石を原料とする場合は、 P_2O_5 を 22~25% に設定する。但し、 P_2O_5 含有量を 20% 以下に設定するのは準安定状態の無水石膏を生成する可能性が高く（表 2 参照）、逆にろ過と洗滌が困難になる場合もあるため、絶対に避けるべきである。

半水-二水石膏法では、H 法は P_2O_5 を 30% 前後、C 法は 40~45% に設定する。

スラリーの P_2O_5 濃度を制御する方法は、予備分解槽に戻ってくる洗滌液の量を調節することにより行う。通常、りん鉱石種類、硫酸濃度と添加量（スラリー遊離硫酸含有量を影響する）が一定の場合は、1 次洗滌液中の P_2O_5 濃度がその比重との間に直線的な関係がある。また、1 次洗滌液の量は、3 次洗滌に使う水量により変動する。従って、りん鉱石の種類と硫酸濃度が一定の場合は 1 次洗滌液の比重を測定して、3 次洗滌に使う水量を調節すれば、スラリーの P_2O_5 濃度を制御することができる。

1-4. スラリーの液相/固相比率

これはスラリーのりん酸液（液相）対石膏（固相）の重量比である。液相/固相が低い場合は、スラリーの粘度が高くなり、反応速度が落ち、りん鉱石の分解と石膏結晶の生成

には不利で、生成した石膏結晶も破壊され、小さな二次核が形成しやすい。また、スラリーの攪拌と輸送が難しくなり、作業性が落ちる。

一方、液相／固相が高い場合は、スラリーの粘度が下がり、りん鉱石の分解と石膏結晶の生成には有利であるが、酸分解槽の生産効率が落ち、得たりん酸の濃度が低くなる等の問題が発生する。

通常、スラリーの液相／固相比率を 2～3 : 1 に設定する。P₂O₅ 含有量が少なく、脈石が多い品質の悪いりん鉱石ほど液相／固相比率をやや高く設定したほうは分解率が上がり、作業性もよくなる。

1-5. 返送スラリー量

湿法りん酸の生産は 2 段階分解法を使用するため、りん鉱石の分解はろ過機から返送される洗滌液で行い、生成したスラリーを酸分解槽に送り、硫酸でりん酸と石膏に分解する形である。硫酸で分解したスラリーの一部はろ過工程に送らず、再び酸分解槽に返送される。それを返送スラリーと呼ばれる。

返送スラリーの役割は① 予備分解槽からのスラリー量と硫酸投入量の変動を緩和して、生産条件の変動を抑える。② 遊離硫酸量を減らす。③ 返送スラリーに存在する種晶が粗大な石膏結晶の形成に役立つ。④ 濃硫酸を希釈して、りん鉱石の表面に緻密な石膏膜を形成することを防ぐなどである。通常、二水石膏法では、酸分解槽には硫酸投入量に対して 100～150 倍のスラリーが返送される。

1-6. 攪拌強度

酸分解槽の攪拌は、スラリーの均一混合、界面層のイオン進入拡散、りん鉱石粒子表面に形成した石膏膜の剥がれ、反応速度の加速、結晶条件の改善、泡除去等の効果がある。しかし、過剰な攪拌は電気の無駄、結晶の破碎による種晶の増加が結晶の微細化を引き起こす等の弊害があり、適切な攪拌強度を設定すべきである。通常、攪拌機スクルー先端の回転速度は予備分解槽のりん鉱石投入区域、酸分解槽の硫酸投入区域、返送スラリー区域では 5～7m/s、他の区域の攪拌速度では 3～5m/s に設定すれば、問題ないとされる。

1-7. 反応時間

反応時間はスラリーが酸分解槽における滞在時間を指す。りん鉱石の分解が大体 1～1.5 時間でほぼ完了するが、石膏結晶の成長に時間がかかり、反応時間を影響する要因である。

通常、二水石膏法では、反応時間を 4～5 時間にして、その間にスラリーを適温までに冷却して、粗大な石膏結晶を析出させることが重要である。鉄やアルミニウム異物が多く、P₂O₅ が低いりん鉱石を原料とする場合は、反応時間が長くなると、異物の溶解量が増え、スラリー粘度が上昇し、多量のりん酸鉄、りん酸アルミニウム等の化合物が生成して、ろ布の目詰まりを引き起こし、ろ過と洗滌を困難にすることもあるので、反応時間を適宜に

短縮する。

半水-二水石膏法では、反応温度が高いので、反応速度が速く、反応時間を1時間～1.5時間に設定する。但し、半水石膏を水和して二水石膏に再結晶させるには時間がかかり、水和槽に於いて約6～8時間の水和が必要である。

2. ろ過工程の注意事項

ろ過・洗滌はりんの回収率を左右する工程である。下記の事項を注意すべきである。

2-1. ろ過真空度

ろ過機の真空度を上げると、ろ過速度が速くなり、洗滌も効率よく行い、りん回収率が高く、ろ過ケーキに残留液量が少ない等の利点がある。但し、真空度を高くするには電気消費量が増え、設備寿命が短くなり、操作安定性にも支障が来るので、適宜のろ過真空度は53～60kPa（400～450mmHg）である。

2-2. ろ過ケーキの厚さ

ろ過ケーキの厚さが洗滌効率とりん回収率を左右する。ろ過機に流し込むスラリーの量を調整することによりろ過ケーキの厚さを制御する。通常、30～40mmが最適な厚さとされる。また、ろ過ケーキ厚さの均一性も重要である。凸凹の状態では、洗滌液は凹のところに集中して、凸のところに洗滌が不十分でりん酸が洗い落としきれなく、石膏に多量残留する恐れがある。

2-3. 洗滌液ノズルの位置

洗滌が連続的に3回も行うため、各回の洗滌液ノズルの位置が重要である。ノズルの位置は前回の洗滌液がろ過ケーキの表面から消え、ちょうど乾いていたところで洗滌液を噴出するように調節することが肝腎である。

2-4. ろ過ケーキの割れ防止

ろ過と洗滌の際に、ろ過ケーキに遊離液体がなくなると、石膏結晶が収縮して、ろ過機の側壁から離れ、内部もひび割れが発生する。離れた隙間とひび割れたところが洗滌液の通路となり、りんの回収率が悪くなる。

ろ過ケーキ割れを防止する方法は、上記2-3に述べたように洗滌液ノズルの位置を調節することにより行う。

2-5. 洗滌液の温度

洗滌液の粘度が液温の上昇により下がり、ろ過ケーキを通る抵抗が減少する。また、洗滌液の液温が高くなれば、ろ過ケーキ中の石膏過飽和度が下がり、一部微細な結晶が溶け、ろ過抵抗が下がり、ろ過速度が速くなる。実験では洗滌液の液温を25℃から80℃に上げた

場合は、ろ過速度が約 50%も速くなる。但し、ナトリウムやカリウム含有量の多いりん鉱石を原料とする場合は、ろ過ケーキには相当量の Na_2SiF_6 と K_2SiF_6 反応物が存在して、液温が高くなれば、それらが分解して SiO_2 ゲルと CaF_2 ゲルを生成し、ろ布に入り込み、蓄積、固着して、ろ布の目詰まりを加速する恐れがある。通常、洗滌液の液温を 70~80°C に制御する。

2-6. 凝集剤の添加

凝集剤の添加は微細石膏結晶やケイ酸ゲルの凝集を助け、ろ過速度とりん回収率の向上に役立つ。特に半水-二水石膏法（C 法）と半水石膏法では凝集剤が不可欠である。ポリアクリルアミドや陰イオン高分子電解質系の凝集剤がよく使われる。添加量は 100mg/kg（ろ過スラリー重量）以下にする。但し、これらの凝集剤は酸に分解しやすいため、添加時期、添加位置に注意が必要である。

2-7. ろ布の材質

湿法りん酸はスラリーの腐食性が強く、使用環境が厳しいため、ろ布材質の選択がろ過速度、生産コスト、メンテナンスに密接に関係する。よいろ布は、熱による皺寄せをせず、りん酸液と洗滌液の通過抵抗が低く、微細結晶による目詰まり率が低く、機械的強度が高く、使用寿命が長く、コストが安い等が要求される。耐腐食性と耐久性からテトロン材質を選択することが多い。

長期間の使用により石膏結晶やフッ化ケイ酸塩類のスケールがろ布の目詰まりを引き起こし、ろ過と洗滌速度が落ちる。堆積物が石膏結晶の場合は、ブラシでろ布表面のスケールを落としてから、5%塩酸でスケールを溶かし、水で洗い流す。堆積物がフッ化ケイ酸塩類の場合は、ブラシでろ布表面のスケールを落としてから、8%水酸化ナトリウムと蒸気でスケールを溶かし、水で洗い流す。

3. P_2O_5 回収率

湿法りん酸のりん回収率は高いところが 98.5%以上、低いところは 90%ぎりぎりもあり、その差が大きい。りん回収率は操作方法（スラリーの石膏結晶種類）により異なるが、分解、ろ過、洗滌と機械設備の原因により回収率の低下も無視できない。

りん酸回収率を一番影響する要因は石膏の残留 P_2O_5 量である。石膏の残留 P_2O_5 量は①りん鉱石の分解率、②洗滌強度、③石膏結晶隙間に入り込んだりん酸、④りん酸鉄、りん酸アルミニウム等の不溶性りん酸塩の量、⑤石膏の結晶格子に置換したりん酸根 (PO_4^{3-}) により左右される。

これは、工程方法の選択、りん鉱石原料の選択、酸分解時間、ろ過真空度、洗滌液量を制御することにより解決する。

また、機械設備・配管の漏洩もりん酸回収率に影響する。これは、機械設備・配管の設

計、メンテナンスにより解決する。

六、湿法りん酸の濃縮

湿法りん酸の主な用途はりん安（MAP、DAP）および重過りん酸石灰（TSP）、化成肥料の原料である。りん安、重過りん酸石灰に使う必要なりん酸濃度は表 4 に示す。

表 4. りん酸系肥料の生産に必要なりん酸原料の P₂O₅ 濃度

りん安（MAP、DAP）肥料	P ₂ O ₅ (%)	重過りん酸石灰	P ₂ O ₅ (%)
戻り粉造粒法	39～40	熟成室法	45～55
スラリー造粒法	>32	スラリー造粒法	35～42
ドラム造粒法	38～40	半製品直接造粒法	45～55
噴霧乾燥法	30～35	硫りん酸安化成肥料	38～40
		商品りん酸	52～54

二水石膏法で得られたりん酸は P₂O₅ 20～32%であり、半水-二水石膏法（H 法）で得られたりん酸は P₂O₅ 30～33%である。りん安のスラリー造粒法と噴霧乾燥法を除き、ほかの用途に合わせて濃縮しなければならない。

りん酸は揮発酸ではないため、300℃未満の温度で加熱すれば、水分だけが蒸気となって揮発し、りん酸が濃縮される。しかし、湿法りん酸はりん酸を主体に、少量の遊離硫酸、微量のケイフッ化水素酸（H₂SiF₆）を混ぜた腐食性の強い混酸である。濃縮過程にフッ化水素酸がガス化して、水蒸気と一緒に排出することがある。また、りん酸に溶解している石膏、その他のりん酸化合物、ケイフッ素水素酸化合物もあり、濃縮過程に於いて、スケールとして析出することもある。

りん酸の濃縮は、加熱方式により直接加熱蒸発と間接加熱蒸発に大別される。実用されたのは、強制循環真空蒸発濃縮法、バブル蒸発濃縮法、液浸燃焼濃縮法、噴霧濃縮法の 4 種類である。設備費用と運転コストから、強制循環真空蒸発濃縮法はよく使われる。

以下は、強制循環真空蒸発濃縮法による湿法りん酸の濃縮を簡単に述べる。

1. 強制循環真空蒸発濃縮法の原理

真空蒸発濃縮とは、物質の溶けた溶液をその溶質と溶媒の蒸気圧の差（沸点の違い）を利用し、真空減圧の環境を作り出して、溶媒の沸点を下げ、蒸発しやすい状態で溶媒を蒸発させ、溶質を濃縮する方法である。水の沸点と気圧との関係は図 6 に示す。

真空蒸発濃縮の長所は、① 低温、短時間で濃縮ができる。② 蒸発過程に水の沸騰による発泡が無い。③ 高粘度の液も濃縮できる。④ 沈着したスケールの付着力が弱く、伝熱面の洗浄性が良い。

真空蒸発濃縮でも一回の蒸発だけで所要のりん酸濃度に達することが不可能で、ポンプ

でりん酸を循環させながら、所要の濃度までに濃縮する。これは強制循環真空蒸発濃縮といわれるゆえんである。

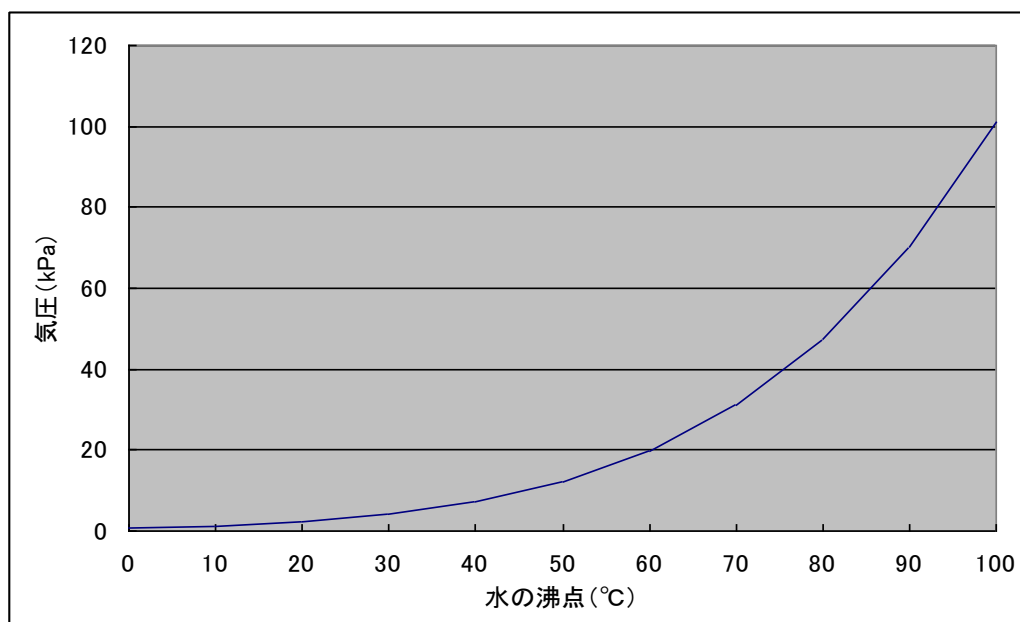


図 6. 水の沸点と気圧との関係

2. 強制循環真空蒸発濃縮法の主な技術データ

フラッシュ蒸発器の真空度を 14.66～5.33kPa (110～40mmHg)、加熱温度を 75～85°C に設定し、循環りん酸量が加入した希りん酸量の約 100 倍、蒸発器内のりん酸流速が 2～3m/s の条件で蒸発濃縮を行う。

3. 強制循環真空蒸発濃縮法の注意事項

3-1. 腐食対策

液相は濃縮過程に水分の蒸発、液温の変化、りん酸濃度の変化により、腐食性が次第に強くなる。気相は蒸発初期にりん酸濃度が低く、水分が多量に蒸発する際にケイフッ化水素酸も一緒にガス化して逸脱する。ケイフッ化水素酸は強い腐食性を有する。従って、腐食対策として、設備や配管がりん酸または逸脱ガスと接触する部分に必ず黒鉛またはフッ素樹脂、フッ素ゴムでコーティングするものを使う。

3-2. スケール対策

湿法りん酸は多数の異物 (Ca、Mg、F、Fe、Al、SO₄²⁻等) を含んで、濃縮過程に於いて、複合結晶となって熱交換器やフラッシュ蒸発器、ポンプ、配管内に析出し、スケールとして付着する。スケールは熱交換を妨げ、配管等を塞ぎ、生産効率を下げる。

スケールの発生量はりん酸の異物種類、含有量、遊離硫酸量に関係する。ケイフッ化水素酸塩、フッ化水素酸塩 (Na_2SiF_6 、 K_2SiF_6 、 FeF_3 、 AlF_3) の多いりん酸は、スケールの発生量も多い。また、遊離硫酸量の少ないりん酸は、硫酸塩、主に石膏のスケール発生量も多い。

通常、5~7日置きに1回生産を止めて、スケールを除去・洗浄する。除去・洗浄の方法は、まず、常圧の状態で70~80℃熱水を8時間循環して、水溶性スケールを溶かす。その後、真空度27~40kPaの状態で5%硫酸液を2~3時間循環して、難溶性スケールを溶かしてから、再度常圧の状態で熱水を30分循環して、洗浄する。結晶装置付きの蒸発装置では、異物結晶はほとんど結晶装置内に析出してくるため、装置、配管のスケール除去・洗浄は20~30日置きに1回行う。

3-3. フッ素の回収

りん鉱石には重量比として1~4%のフッ素が存在して、硫酸と反応してフッ化水素やケイフッ化水素酸化合物を生成する。湿法りん酸の生産工程に於いて、りん鉱石由来のフッ素は約5%が酸分解槽に四フッ化ケイ素 (SiF_4) として逸脱して、約30%がケイフッ化水素酸塩として石膏に沈殿して排出する。残りの65%はりん酸にケイフッ化水素酸塩とフッ化水素酸塩として存在する。りん酸液に残っているフッ素化合物は濃縮過程に於いて分解され、フッ化ケイ素ガスとして揮発する。実験データでは、 P_2O_5 28%の希りん酸を P_2O_5 54%に濃縮する過程には約40%りん鉱石由来のフッ素が水蒸気と一緒にガス化して逸脱し、約25%が濃縮後のりん酸に残る。

ガス化して逸脱したフッ素は毒性が強く、環境汚染の原因となる。排ガスをフッ素吸収装置で水を使って吸収処理して、回収したケイフッ素酸はケイフッ素酸ナトリウムまたはフッ化アルミニウムを生産する。