

琉球大学学術リポジトリ

琉球諸島に産するリン鉱石の工業的利用に就て

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-09-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 兼島, 清, Kaneshima, Kiyoshi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/21809

琉球諸島に産するリン鉱石の 工業的利用に就て

兼 島 清

On the Industrial use of the Phosphate Rocks produced in the Ryukyu Islands

Kiyoshi KANESHIMA

Summary

The industrial use of the phosphate rocks in the Ryukyu Islands were studied and following results were obtained:

(1) It may be possible to use as powdered phosphate fertilizer because of the following reasons:

(a) The phosphate rocks in the Ryukyu Islands contain, as compared with the rocks in the others, less fluorine and much more zinc, manganese, and copper.

(b) The phosphate rocks in the Ryukyu Islands have a high value of 2% citric acid soluble phosphoric acid.

(2) The high value of 2% citric acid soluble phosphoric acid of the fused phosphate produced from Ryukyu's phosphorite and serpentine makes the phosphate rocks in the Ryukyu Islands an invaluable useful phosphorite as a raw material of fused phosphate fertilizer.

Ⅰ ま え が き

リン鉱石は工業原料として非常に重要なものであるが、その用途は多数にわたる。

先づリン酸を利用するものとして肥料工業がその最も大きなもので、それには過リン酸石灰製造工業、熔成苦土リン肥工業、焼成リン肥工業およびリン酸塩を含有する配合、化成肥料等がある。

我が国では平均170万トンの過リン酸石灰と36万トンの熔成苦土リン肥が年間に製造されている(1)(5)。その他本土に輸入されているリン鉱石は主としてアメリカ大陸産と、北アメリカ大陸産のもので2~3%程度のフッ素を含むので、フッ素の需要に応じてケイフッ化ソーダ(2)、或はフッ化カルシウムとしてフッ素を回収し利用しており(3)、特に熔成リン肥からの回収フッ化カルシウムはケイ酸を含まないという利点を利用してゴムの加工添加剤して、また特殊な電機器具の絶縁材料等として利用されている。

また熔成リン肥は塩基性リン酸肥料として、戦後登場したリン酸肥料工業で世界的に日本は有名で、日本のみの企業として存在する異色あるもので、その研究は非常に多く、清浦等(4)はリン鉱石とデユナイトやケイ石の配合系の軟化点、溶融降下温度の分布を測定し、それらの最低温度がほぼ MgO/SiO_2 のモル比が1の近くに連なること等を確め、また熔成リン肥の高温に於ける物理的性質について調べている。春日井等(6)は普通リン鉱石を原料とした熔成リン肥の

ク溶率の高いものは無晶形かそれに近いX線回折像を与える事をのべ、また安藤(7)は熔成リン肥、焼成リン肥の構成鉱物およびその溶解性についてしらべており、金沢(8)は熔成リン肥がクエン酸にとける機構や熔成リン肥の構造についてX線回折法によつて調べている。永井、安藤等(9)は熔成リン肥製造に際してのフッ素の問題について、熔成苦土リン肥のフッ素は1%~0.5%程度ではク溶率に影響がないこと、ただし熔成リン酸三石灰の場合は残留フッ素が約0.3%あるとク溶率は80%程度となることを述べている。この様に熔成リン肥に関しては多くの研究があるが、琉球諸島産リン鉱石を用いての研究は春日井等(10)が北大東島のリン酸アルミナ鉱を使用しての研究があるのみであり、これによると北大東島産リン鉱石を使用した際はク溶率最高78%程度のものしか得ていない。

それで筆者は、フッ素を非常に少く含み、他の地区に産するリン鉱石と比較して、生物に関連の深い微量元素を多く含む点で多くの相異点を有する琉球諸島産のリン鉱石について、生のまゝでの肥料的効果について考察し、また琉球諸島産のリン鉱石や他の地区に産するリン鉱石を使用して熔成苦土リン肥の製造を試みそのク溶率を測定して、高いク溶率の熔成苦土リン肥を得たのでこのことについて報告する。

II リン鉱粉肥料としての利用に就ての考察

フッ素はリン鉱石中の不可欠の重要な成分の一つであり、リン鉱床生成にも重要な役割を果すとされている(11)(12)。

最近フッ素樹脂、フッ化カルシウムの需要の拡大にともなつて過リン酸石灰の副産物としてフッ酸の回収等が注目され、リン鉱石はフッ素の供給原料としても注目されてきた。

またリン鉱石中には0.01%~0.02%程度のウランが含まれるのがあり、このため過リン酸石灰の製造の途中でウランを抽出濃縮回収を行つている工業がある(13)。しかし琉球諸島に産するリン鉱石はフッ素もウランも含有量が非常に少ないので、このような利用は考えられないが、フッ素の含有量が少ないということはこれを肥料として利用する際に最も好都合の事である。熔成リン肥製造の際フッ素の存在は肥料効果に大きな悪影響を及ぼす事から、フッ素の除去には大きな努力がはらわれている(9)。またリン鉱粉を肥料として使用する場合フッ素の含有量はその肥効と大きな関係があることを南(14)は研究している。

それでフッ素の含有が平均0.3%程度である琉球諸島に産するリン鉱石は他地区産のものに比較してこの点大きな利点といわなければならない。

次に琉球諸島に産するリン鉱石は表Iに見るように生物に非常に関連の深い微量元素である亜鉛、マンガン、銅等を亜鉛が平均0.3%、マンガン平均0.18%、銅を平均0.02%と異状に高濃度で含んでいる。

最近各地の土壤調査が進み肥料学の発展にともなつて作物の各種の障害がマンガン、ホウ素、モリブデン、亜鉛、及び銅等の微量元素欠乏による事が明らかになつて来て、肥料の中に特にマンガン、亜鉛、銅、モリブデン、鉄、ホウ素のような元素を肥料の第三要素として添加する研究等も行なわれて来た(15)。

このような事からみて、亜鉛、マンガン、銅等の微量元素を充分含有した琉球諸島産のリン鉱石は肥料としての価値の高いものであることは明らかである。

また表IIに示すように琉球諸島に産するリン鉱石は他の地区に産するリン鉱石に比較して高いク溶率があり、これはそのまま微粉碎してリン鉱粉肥料として使用しても、南(14)が研究し

ている事等から考えて、充分使用可能のものと考えられる。

Table I Main Element and Micro Element of Phosphate Rocks.

No.	Production	P ₂ O ₅ (%)	(Fe.Al) ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	F (%)	Zn (%)	Mn (%)	Cu (%)
0-B	Miyako Jima Shimoji Chō Maeyama	34.21	1.78	47.53	0.72	0.33	0.088	0.021
1-A	Miyako Jima Taira Shi Masuhara	30.21	4.31	39.75	0.47	0.58	2.806	0.078
2	Miyako Jima Taira Shi Kumadake	35.27	2.27	47.47	0.03	0.43	0.111	0.032
6-A	Miyako Jima Gushukube Chō Fukazoko	34.85	2.25	48.82	0.03	0.44	0.153	0.010
6-B	Miyako Jima Gushukube Chō Fukazoko	29.75	6.75	39.62	0.12	0.68	0.435	0.018
6-C	Miyako Jima Gushukube Chō Fukazoko	33.74	4.95	47.54	0.10	0.54	0.500	0.047
8	Miyako Jima Gushukube Chō Aragushuku	29.99	5.79	43.29	0.12	0.37	0.162	0.030
20	Miyako Jima Ueno Son Takayama	34.00	1.99	44.40	0.20	0.25	0.112	0.011
25	Miyako Jima Shimoji Chō Kawamitsu	30.20	10.16	34.86	0.41	0.63	0.328	0.035
22-B	Miyako Taira Shi Nishihara Nisusoko	15.70	1.32	49.07	0.02	0.22	0.109	0.008
19-B	Miyako Jima Taira Shi Nishihara	35.12	2.14	47.38	0.38	0.38	0.130	0.050
11	Kagoshima Ken Yoron Jima	31.03	4.24	44.90	0.19	0.50	0.479	0.033
12	Kagoshima Ken Okinoerabu Jima	34.60	3.89	44.87	0.81	0.44	0.107	0.027
15	Yaeyama Hateruma Jima	21.23	4.38	43.36	0.88	0.53	0.210	0.038
0-A	Miyako Jima Shimoji Chō Maeyama	13.83	3.31	50.02	0.28	0.03	0.007	0.011
5	Miyako Jima Gushukube Chō Sadefune	25.40	10.95	31.85	0.29	0.16	0.183	0.049
1-B	Miyako Jima Taira Shi Masuhara	21.70	18.51	22.41	0.69	0.24	0.438	0.049
3	Miyako Jima Taira Shi Ōnoyama	19.10	23.03	0.91	0.11	0.09	0.060	0.013
17B-5	Kume Jima Gushikawa Son	18.45	17.18	21.94	0.044	0.38	0.960	0.014
17B-6	Kume Jima Gushikawa Son	17.39	15.82	21.12	0.095	0.35	0.558	0.012
17-10	Kume Jima Gushikawa Son	30.20	26.93	0.55	0.04	0.03	0.020	0.012
22-A	Miyako Jima Taira Shi Nishihara	18.90	17.67	—	0.025	0.03	0.015	0.004
18	Okinawa Kitadaito Jima	27.75	33.08	1.05	0.14	0.02	0.013	0.003
23	Christmas Island	37.86	0.73	51.09	1.91	0.07	0.019	0.006
30	Angaur Island	35.23	2.09	47.06	2.56	0.03	0.078	0.004
31	Angaur Island	36.46	3.52	50.03	2.84	0.03	0.053	0.003
32	Angaur Island	40.54	1.00	54.18	2.01	0.01	0.010	0.002
33	Fais Island	38.23	3.22	47.81	3.07	0.05	0.021	0.001
34	Peleliu Island	38.67	4.40	49.50	2.85	0.05	0.010	0.003
35	Minami Tori Shima	15.52	1.88	39.66	0.19	0.06	0.013	0.004

Table II The value of 2% Citric Acid Soluble P_2O_5 of the Phosphate Rocks

No.	Total P_2O_5 (%)	2% Citric Acid Soluble P_2O_5 (%)	C.P/T.P	Production
1-A	30.21	17.41	57.63	Miyako Jima
2	35.27	26.87	77.23	Miyako Jima
6-A	34.85	25.01	71.76	Miyako Jima
6-B	29.75	21.72	73.00	Miyako Jima
11	31.03	19.86	64.00	Yoron Jima
12	34.60	17.03	49.22	Okino Erabu Jima
5	25.40	17.27	68.00	Miyako Jima
30	35.23	14.16	40.19	Angaur
33	38.23	14.67	38.37	Angaur
41	21.80	11.73	53.80	Safaga
42	27.06	11.48	42.42	Florida
50-A	33.12	14.73	44.47	Noto Japan

Ⅲ 熔成苦土リン肥の製造実験

表Ⅲに示すように試料は琉球諸島産リン鉱石5試料, 南洋群島アンガウル島産1試料, 同じくファイブ島産1試料, アメリカ大陸フロリダ産1試料, 北アフリカ大陸モロッコ産1試料の

Table III Component of Phosphate Rocks

No.	Production	P_2O_5 (%)	CaO (%)	SiO_2 (%)	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (%)	F (%)
1-B	Miyako Jima Masuhara	21.70	22.41	21.12	18.51	0.69
6-B	Miyako Jima Fukazoko	29.75	39.62	8.27	6.75	0.12
6-C	Miyako Jima Fukazoko	33.74	47.54	2.11	4.95	0.10
8	Miyako Jima Aragusuku	29.99	43.29	6.22	5.79	0.12
19-B	Miyako Jima Nishihara	35.12	47.38	1.85	2.14	0.38
30	Angaur	35.23	47.06	0.13	2.09	2.56
33	Fais	38.23	47.81	0.09	3.22	3.07
40	Morroco	33.41	51.20	2.64	0.80	3.75
42	Florida	27.06	39.30	12.76	2.78	2.97

Component of Serpentine

Production	MgO (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	FeO (%)	CaO (%)	Igloss (%)
Nimi Okayama	37.10	40.83	2.96	7.44	1.63	0.14	13.21

各々のリン鉱石に対し、岡山県新見産蛇紋岩をその分析表から計算して、シリカ (SiO_2) とマグネシア (MgO) のモル比がリン酸 (P_2O_5) 1モルに対して表Ⅳに示すように 2.5～4.9 : 2.8～3.4 の割合で MgO/SiO_2 のモル比がほぼ 1 に近づくように、リン鉱石約 6 に対し蛇紋岩約 4 の割合に配合し、良く混合して黒鉛ルツボ (径 45 mm) に入れ、ガス炉で $1400^\circ\text{C}\sim 1480^\circ\text{C}$ の温度で約 30 分間熔融して後、急激に水中にルツボと共に投入冷却して後 100 メツシュに粉碎して試料とした。

実験結果を表Ⅳに示す。

Table IV The Value of 2% Citric Acid Soluble P_2O_5 of the Fused Magnesia Phosphate

No.	Mol per 1Mol P_2O_5 SiO_2	MgO	Total P_2O_5 (%)	2% Citric acid Sol P_2O_5 (%)	C.P/T.P	Temp (fused)	Production of Phosphorite
1-BFP	4.9	2.9	15.49	14.79	95.51	1400°C $\sim 1480^\circ\text{C}$	Miyako Jima
6-BFP	2.8	2.8	20.53	20.40	99.36	"	Miyako Jima
6-CFP	2.5	3.0	21.68	21.26	98.06	"	Miyako Jima
8-FP	3.0	3.3	20.09	19.96	99.30	"	Miyako Jima
19-BFP	2.7	3.4	20.34	20.21	99.38	"	Miyako Jima
30-FP	2.5	3.3	19.90	19.83	99.64	"	Angaur
33-FP	2.5	3.3	21.49	21.42	99.67	"	Fais
40-FP	2.5	3.1	20.91	19.13	91.48	"	Morroco
42-FP	3.2	2.9	18.24	18.20	99.80	"	Florida

表Ⅳに見るように、この実験条件で造つた熔成苦土リン肥で琉球諸島産のリン鉱石からつくつたもののク溶率は 95.51%～99.38% で、南洋群島のアンガウル島やファイヌ島また大陸産のフロリダ、モロッコ産のリン鉱石を用いて造つた熔成苦土リン肥の 91.48%～99.80% のものに比較して劣らない高いク溶率を示している。

このうち 1-BFP の試料は 95.51% と幾分低い値を示しているのは、表Ⅲにみるようにその原試料 1-B の中に鉄、アルミニウム含有量が 18.51% と特に高いためで、北大東島産リン鉱石の場合 (10) と同様なク溶率の低下を来たしているためと考えられ、また 40-FP の試料が 91.48% とク溶率が低いのも表Ⅲに見るように原試料 40 のフッ素が特に多く 3.75% もあるためと考えられる。

これら実験の結果により、琉球諸島に産するリン鉱石は他の地区に産するリン鉱石と比較して、熔成リン肥製造原料として少しも劣らない良質な充分利用価値のあるリン鉱石である事は明らかである。

問題はここでその産出量であるが、明確な事は確定した調査がなされていないので何とも言えないが、昭和の初期頃相当に掘出されてほとんど掘りつくされた処もあるが、筆者の調べたところでは輸出するほどの産出は考えられないが、未開発のところもあり現地で使用するには或る程度の量が残され、今後の調査により開発される可能性のあることを附記する。

Ⅳ む す び

主として琉球諸島に産するリン鉱石の工業的な利用特に微粉末肥料や熔成苦土リン肥としての利用に関して考察及び実験を行つた。

(1) 琉球諸島に産するリン鉱石はフッ素が非常に少く肥料の微量要素として亜鉛、マンガ、銅等の金属元素を他の地区に産するリン鉱石に比較して割合に多く含み、またリン鉱石自体が高いク溶率を有する事からリン鉱粉肥料として微粉末にすればそのまま使用することも可能であろう。

(2) 琉球諸島に産するリン鉱石に蛇紋岩を適当な割合で混合して、1400°C以上で溶融して急冷して造つた熔成苦土リン肥は、他地区産リン鉱石で同様にして造つた熔成苦土リン肥と同様に95.51%~99.30%の高いク溶率を示し、熔成苦土リン肥原料としても充分利用価値のあるものである。

終りに本研究に色々御助言を下さいました東京工業大学教授清浦雷作博士、ならびに実験に協力して下さいました東京工業大学分析化学教室の神田浩氏に感謝致します。

引 用 文 献

- (1) 朝日年鑑：p. 546 (1961)
- (2) 池野，鷺尾：工化 63 70 (1960)
- (3) 中川，村主：工化 62 351 (1959)
- (4) 清浦，佐多：工化 54 756 (1951)，工化 56 666 (1953)
- (5) 科学技術年鑑：p. 320 (1958)
- (6) 春日井，中村，中川：土壤肥料 19 178 (1949)
- (7) 安藤：工化 59 1112 (1956)，工化 60 1497 (1957)
- (8) 金沢：日化 63 569 (1960)，工化 63 930 (1960)
- (9) 永井，安藤：工化 56 583 (1953)
- (10) 春日井，木村，高橋，中川：工化 55 10 (1952)
- (11) Dietz R. S., et al: Bull. geol. Soc. Am 58 815 (1931)
- (12) Mansfield G. R.: Am. J. Sci. 238 863-879 (1940)
- (13) William H. Waggman and Robert Ruhlman.: Ind. Eng. Chem 48 360 (1956)
- (14) 南 礼蔵：東京農大農学集報 2 第3号 (1951)
- (15) 永井，金沢，加藤：工化 60 968 (1957)