

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321287

(P2003-321287A)

(43) 公開日 平成15年11月11日 (2003. 11. 11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマート*(参考)

C 0 5 B 7/00
19/00

C 0 5 B 7/00
19/00

4 H 0 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-129471(P2002-129471)

(22) 出願日 平成14年5月1日(2002. 5. 1)

(71) 出願人 000203047

村樫石灰工業株式会社

栃木県安蘇郡葛生町宮下町1番10号

(72) 発明者 浦野 輝男

栃木県佐野市石塚町775-3

(72) 発明者 森 宏介

栃木県佐野市出流原町968バピヨン佐野C
207

(74) 代理人 100067057

弁理士 青麻 昌二

Fターム(参考) 4H061 AA01 AA02 BB30 CC01 CC15
EE12 EE14 FF08 GG18 GG26
GG43 HH04 LL25

(54) 【発明の名称】 リン酸肥料組成物及びリン酸質肥料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リン酸吸収係数の高い土壌の改良用肥料として、水溶性 P_2O_5 の含有量が多く、且つ水溶性 P_2O_5 の含有量が少ないリン酸質肥料を提供する。

【解決手段】 粗製リン酸液に対し、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びドロマイトからなる群から選ばれた1種以上よりなり且つ炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムの単独または合計含有量が30重量部以下であるアルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末を、粗製リン酸液中の P_2O_5 とアルカリ土類金属化合物中のM(但しM = Ca, Mg)のモル比が $P_2O_5 / M = 0.10 \sim 0.45$ となる割合で反応させて粉末状リン酸肥料組成物を得ること、そしてその粉末状リン酸肥料組成物に、 H_3PO_4 を含有する水溶液を添加して造粒し、加熱乾燥することよりなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗製リン酸液に対し、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びドロマイトからなる群から選ばれた1種以上よりなり且つ炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムの単独または合計含有量が30重量%以下であるアルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末を、粗製リン酸液中の P_2O_5 とアルカリ土類金属化合物中のM(但し $M = Ca, Mg$)のモル比が $P_2O_5 / M = 0.10 \sim 0.45$ となる割合で反応させて得られる $MHPO_4$ 及び/又は $MHPO_4 \cdot nH_2O$ を主成分とする粉末状リン酸肥料組成物。

【請求項2】 粗製リン酸液に対し、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びドロマイトからなる群から選ばれた1種以上よりなり且つ炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムの単独または合計含有量が30重量%以下であるアルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末を、粗製リン酸液中の P_2O_5 とアルカリ土類金属化合物中のM(但し $M = Ca, Mg$)のモル比が $P_2O_5 / M = 0.10 \sim 0.45$ となる割合で反応させて得られる $MHPO_4$ 及び/又は $MHPO_4 \cdot nH_2O$ を主成分とする粉末状リン酸肥料組成物100重量部に対し、 P_2O_5 換算で3.0~8.0重量部の割合で P_2O_5 濃度10重量%以上の H_3PO_4 水溶液を添加して造粒し、加熱乾燥することを特徴とする粒状リン酸質肥料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クエン酸溶解性 P_2O_5 を多量に含み水溶性 P_2O_5 が少ない緩効性の粉末状リン酸肥料組成物を提供すること及び粒状リン酸質肥料の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0002】

【従来の技術】リン酸質肥料には、過リン酸石灰、重過リン酸石灰のように主成分が水溶性 P_2O_5 から成る速効性のリン酸質肥料と、熔性リン肥のように水溶性 P_2O_5 をほとんど含まず、作物の成育過程において根部から出る酸に溶解する性質を有するクエン酸溶解性(以下ク溶性と呼ぶ) P_2O_5 を含むものがある。これらの他には、両形態の P_2O_5 を含有する肥料も製造されている。例えば、特開昭58-60686号、特開昭58-91093号で提示されるリン酸質肥料や、①熔性リン肥と過リン酸石灰(又は重過リン酸石灰)とリン酸液から製造したもの、②熔性リン肥と重過リン酸石灰又はリン酸液から製造したもの、③フェロニッケルスラグ中のマグネシウムをリン酸・硫酸混合液で加熱分解しリン酸マグネシウムに変化させたもの等が存在する。

【0003】水溶性 P_2O_5 は作物の生育初期には必要であるが、土壤中の鉄、アルミニウム等と反応すること

によって時間の経過とともに難溶化し、速効性を喪失してしまう。一方、ク溶性 P_2O_5 は緩効性であることから P_2O_5 の固定されやすい土壤では特に有効で、火山灰質粘性土(非晶質ケイ酸アルミニウム等を多く含有する土)のようなリン酸吸収係数の高い土壤で効果を発揮する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】リン酸吸収係数の高い土壤の改良用肥料は P_2O_5 の有効利用を考えた場合、含有する P_2O_5 の形態が出来るだけク溶性 P_2O_5 であることが好ましい。公知の肥料としては、熔性リン肥、骨粉等があるが、熔性リン肥は、ク溶性 P_2O_5 で20~25重量%が限度であり、製法上含有量を増やすのは困難であるため、 P_2O_5 成分が不足の土壤には多量に施肥しなければならないこと、骨粉はク溶性 P_2O_5 を30~40重量%含有するが、昨今の牛海綿状脳症(狂牛病)問題以来利用が避けられていることから、これらに変わる新しいク溶性リン酸質肥料の開発が急務となっていた。

【0005】

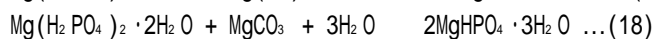
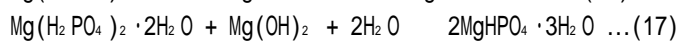
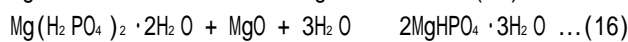
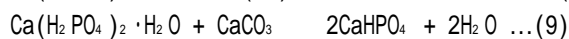
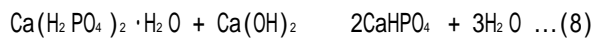
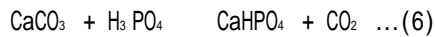
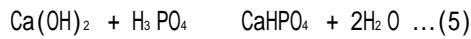
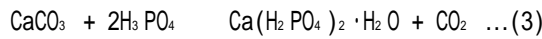
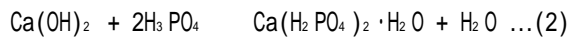
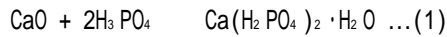
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、粗製リン酸液に対し、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びドロマイトからなる群から選ばれた1種以上よりなり且つ炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムの単独または合計含有量が30重量%以下であるアルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末を、粗製リン酸液中の P_2O_5 とアルカリ土類金属化合物中のM(但し $M = Ca, Mg$)のモル比が $P_2O_5 / M = 0.10 \sim 0.45$ となる割合で反応させて得られる $MHPO_4$ 及び/又は $MHPO_4 \cdot nH_2O$ を主成分とするリン酸肥料組成物が、流動性が良好な結晶性の粉末で、粉体輸送・計量時の付着・固結がほとんどなく、造粒するのに最適であり、それ自身も水溶性 P_2O_5 含有量が少なくク溶性 P_2O_5 含有量が多いが、更にこの粉末状リン酸肥料組成物を H_3PO_4 水溶液で造粒し、加熱乾燥して得られる粒状リン酸質肥料が、更に詳しくは、粉末リン酸肥料組成物100重量部に対し、 P_2O_5 換算で3.0~8.0重量部の割合で P_2O_5 濃度10重量%以上の H_3PO_4 水溶液を添加して造粒し、加熱乾燥することにより得られる粒状リン酸質肥料が、ク溶性 P_2O_5 を多く含有するリン酸質肥料として前述の問題を解決し得るものであることを見出し、本発明を完成させるに至った。以下、本発明について詳細に説明する。

【0006】粗製リン酸液中の正リン酸(H_3PO_4)

と、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)、水酸化マグネシウム($Mg(OH)_2$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)との反応

は、主に以下の化学式(1)～(18)に従う(ドロマイト； * シウムの混合物として取り扱う)。

Ca・Mg(CO₃)₂ は炭酸カルシウムと炭酸マグネ*



初期に起こる反応は、第一リン酸塩であるM(H₂PO₄)₂・nH₂O(水溶性リン酸塩)の生成反応(化学式(1)～(3)、(10)～(12))である。これは、反応系のH₃PO₄濃度が局所的に高濃度となり、一分子当たりのP₂O₅含有量が多い第一リン酸塩が生成しやすくなるからである。生成する第一リン酸塩は、結晶が微細なことから、余剰水分に溶解して粘度を増加させることから、反応初期は粘性を帯びて団粒状になる。

【0007】反応が進行するに従って、第二リン酸塩であるMHPO₄及び/又はMHPO₄・nH₂O(水溶性リン酸塩)が生成する化学式(4)～(9)と化学式(13)～(18)の反応が主体となり、余剰水分を媒体としてアルカリ土類金属化合物とH₃PO₄、第一リン酸塩との間で行われる。この際、MO、M(OH)₂は反応性が高く、上記の反応は速やかに進行し、反応熱によって系全体が高温になるため、低温(35以下)では生成しない第二リン酸カルシウム無水物及び/又は第二リン酸マグネシウム三水和物が生成する。これに対して、MCO₃は第二リン酸塩の生成反応がゆっくり進行し、反応の終結に長時間を必要とする。

【0008】粗製リン酸液に対し、アルカリ土類金属化合物を、P₂O₅とMのモル比がP₂O₅/M=0.10～0.45(但しM=Ca, Mg)となる割合で反応させると、結晶性の高い第二リン酸塩が多量に生成し、且つ余剰水分が蒸発及び結晶水として取り込まれることから、付着・凝集性が低減され流動性に優れた粉末となる。P₂O₅とMのモル比は、P₂O₅/M=0.10～0.45である事が必要で0.20～0.40の範囲がより好ましい。P₂O₅/M=0.50では、理論上はアルカリ土類金属化合物とP₂O₅の全てが第二リン

酸塩に変化する割合であるが、実際には反応が不均一であることから第一リン酸塩が多量に残存し、粘性が増大して組成物の物性に悪影響を及ぼす。モル比が0.50以上の場合はP₂O₅が過剰で、化学式(4)～(9)と化学式(13)～(18)の反応が起きにくく、生成するほとんどのリン酸塩が第一リン酸塩になる。そのため水溶性P₂O₅が増加し、粘性が増大して粒子が凝集し大きな塊になってしまい、粉末として得られない。モル比が0.10未満の場合は、未反応アルカリ土類金属化合物粉末が付着・凝集性を増加させる原因となることと、系全体のP₂O₅含有量が減少してリン酸質肥料としての価値が低くなることから、あまり好ましくない。

【0009】粗製リン酸液は、リン鉱石から湿式法で製造した未精製の濃縮リン酸液で、P₂O₅成分を主にH₃PO₄の形で含有しているものである。既存の粗製リン酸液は、P₂O₅換算で44～48重量部程度の濃度を有し、この濃度範囲であれば本発明の原料として問題なく使用できる。又、これよりも高濃度のものを利用することも可能である。

40 【0010】アルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末としては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びドロマイトからなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合粉末で、且つ炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムの単独または合計含有量が30重量%以下であるものを用いる。炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムの単独または合計値で30重量%を越えて含有した場合は、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムとH₃PO₄、第一リン酸塩による第二リン酸塩の生成

50 反応がゆっくり進行し、反応の終結に長時間を必要とす

るため、第一リン酸塩の含有量が多い状態になり、粘性が増大して粒子が凝集し大きな塊になってしまうため好ましくない。又、他の不純物（鉄化合物、アルミニウム化合物等）が多量に混入しているものについては、不溶性リン酸塩を形成して P_2O_5 を難溶化させる等の問題が生じるので好ましくない。

【0011】アルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末の原材料としては、生石灰、焼成貝殻灰、軽焼マグネシア、軽焼ドロマイト、消石灰、水酸化マグネシウム、軽焼ドロマイト水和物（ドロマイトプラスター）、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、貝殻粉末、苦土石灰粉末（ドロマイト粉末）等が挙げられ、このうちの1種又は2種以上以上を使用することが出来る。

【0012】アルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末の粒度は、細かいほど反応性が良好であるが、一般の工業分野で使用されているものと同様の粒度、例えば $600\mu m$ 以下であれば問題なく使用できる。

【0013】粗製リン酸液とアルカリ土類金属化合物を主成分とする粉末を反応させる装置は、両者を均一に混合攪拌できる装置であれば良く、装置の種類を問わず利用できる。

【0014】得られた粉末状リン酸肥料組成物は、ク溶性 P_2O_5 成分である第二リン酸塩を主成分とするリン酸質肥料として利用できる。又、この組成物は、粉体輸送・計量時の付着・固結がほとんどないことから、製造時の生産性の向上に寄与するだけでなく、粒状リン酸質肥料の製造に適した原料として利用できる。

【0015】前述の粉末状リン酸肥料組成物は、 H_3PO_4 を含有する水溶液を適量添加して造粒することによって、適度な硬度を有した造粒物に出来る。これは、粉末状リン酸肥料組成物に残存した MO 、 $M(OH)_2$ 、 MCO_3 が H_3PO_4 と反応して第一リン酸塩の粘性物を形成し、この粘性物が粒子同士をしっかりと結合させて、造粒物を密度の高い状態にするからである。

【0016】 H_3PO_4 水溶液を粉末状リン酸肥料組成物100重量部に対し P_2O_5 換算で3.0~8.0重量部の割合で添加した場合は、造粒に適した粘性を発現し、且つ適度な硬度を有した造粒物が得られる。3.0重量部未満の割合では第一リン酸塩の生成量が不足し、粒子同士を結合する力が弱まるので造粒性が悪化し、指先で簡単に潰せる程度の硬度の造粒物しか得られない。また、8.0重量部より多い割合では、第一リン酸塩の生成量が過剰であるため、粘性が高くなり過ぎて造粒性が悪化する。

【0017】造粒時に添加する H_3PO_4 水溶液は、 H_3PO_4 を P_2O_5 換算で10重量部以上含有するものが良い。造粒の良し悪しは P_2O_5 濃度に依存し、高濃度であるほど単位添加量当たりの増粘効果が高くなるので、 H_3PO_4 水溶液の使用量を減らすことができる。10重量部未満の濃度では、 H_3PO_4 水溶液を多量に

添加しなければ効果が低減するため好ましくない。

【0018】粉末状リン酸肥料組成物を造粒する際、既存の粒状肥料の製造工程で一般的に使用されている転動式造粒機、例えばパン型造粒機、回転ドラム式造粒機等を用いることによって容易に造粒できる。

【0019】得られた造粒物を加熱乾燥すると、造粒物中の未反応 MO 、 $M(OH)_2$ と第一リン酸塩が反応して第二リン酸塩に変化する。この反応は、造粒物中の第一リン酸塩が余剰水分及び造粒時に添加した H_3PO_4 水溶液の水分を媒体として行われる。特に加熱乾燥温度が $100\sim 300$ の範囲では、化学式(7)(8)(16)(17)の反応が短期間で進行し、第一リン酸塩のほとんどが第二リン酸塩に変化する。同時に余剰水分が蒸発し P_2O_5 成分が濃縮され、ク溶性 P_2O_5 を多く含有した粒状リン酸質肥料が得られる。この反応は、 MCO_3 と第一リン酸塩との間でも進行するが、非常に遅い反応であるためほとんど期待できない。故に、アルカリ土類金属炭酸塩を多く含有するリン酸肥料組成物については、本発明に記載の方法により造粒を行ったとしても水溶性 P_2O_5 を低減することが困難であり好ましくない。最終的に造粒物中の余剰水分が1重量部以下まで低減すると、反応進行の状態に関わらず反応が停止し、成分が安定した状態となる。100未満では余剰水分が蒸発し難いこと、第二リン酸塩生成反応が徐々に進行するので成分が安定しないこと等から好ましくない。300以上では、第二リン酸塩が熱分解してピロリン酸塩等の不溶性リン酸塩に変化するため好ましくない。

【0020】造粒物の加熱乾燥処理は、加熱乾燥温度を $100\sim 300$ 程度に設定できる装置であれば使用できるが、加熱乾燥時間を容易に調整できるロータリー式ドライヤー等の粒状肥料用の加熱乾燥機を使用することが好ましい。

【0021】得られた粒状リン酸質肥料は、ク溶性 P_2O_5 を多く含み、且つ水溶性 P_2O_5 が少ないことから、長期に渡り肥効が期待できる。又、施肥時に飛散したり施肥後に雨水で流失してしまうことが少なくなるので、 P_2O_5 成分を有効に利用することが出来る。さらに、適度な硬度を有するため、他の粒状肥料との混合肥料として使用することが可能である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明の製造方法の具体例及びその効果を説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0023】

【実施例1】天然に産するドロマイト質石灰石を $1100\sim 1200$ で焼成して得られた軽焼ドロマイト（酸化カルシウム55.4重量%、酸化マグネシウム32.0重量%、炭酸カルシウム9.1重量%）を、最大粒子径 $600\mu m$ 以下に粉碎した粉末7.1kgに対して、 P_2O_5 濃度45.0重量%である粗製リン酸液13.

6 kg を添加して、(株)川田製作所製スーパーミキサー(容量100L)で5分間混合攪拌した(両者の配合比率は、 $P_2O_5/M=0.32$ (モル比)に相当する)。攪拌開始から2~3分間は水蒸気が激しく発生していた。ミキサーから取り出した生成物はサラサラして非常に流動性が高く、若干の凝集体が確認できるものの、手で簡単に押しつぶせる程度のものであった。この反応によって得られた「粉末組成物A」の重量は20.8 kg であった。粉末組成物Aを構成する結晶相を粉末X線回折により同定した結果、第二リン酸カルシウム無水物、第二リン酸マグネシウム三水和物と、未反応の酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムが認められた。粉末組成物Aのク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。ク溶性 P_2O_5 の測定値中には水溶性 P_2O_5 の値も含まれるので、それらの差が実際の緩効性 P_2O_5 の含有量になる。ク溶性 P_2O_5 は第二リン酸塩由来のものである。また水溶性 P_2O_5 は主に第一リン酸塩由来のものである。

【0024】

【実施例2】粉末組成物Aを10.0 kg 採取してパン型造粒機に移し、 P_2O_5 濃度10.0重量%の H_3PO_4 水溶液3.0 kg (P_2O_5 0.3 kg に相当、粉末組成物Aに対して3.0重量部の P_2O_5)を徐々に加えて粒径1.0~5.0 mm程度に造粒した。これを電熱式乾燥機に移し100 で3時間加熱乾燥して「粒状物A」を得た。2.38~2.83 mmの大きさの粒10個を抜き取り圧壊強度を測定したところ、平均値で1.8 kg であった。これは指で潰すことが出来ない程度の硬度であった。粒状物Aのク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。

【0025】

【実施例3】実施例1とは別に準備した軽焼ドロマイトを水和して得られた最大粒子径300 μm 以下のドロマイトプラスター(水酸化カルシウム58.5重量%、水酸化マグネシウム32.0重量%、炭酸カルシウム6.4重量%、酸化マグネシウム1.0重量%)10.0 kg に対して、 P_2O_5 濃度47.0重量%である粗製リン酸液16.0 kg を添加して、スーパーミキサーで5分間混合した(両者の配合比率は $P_2O_5/M=0.37$ (モル比)に相当する)。反応時の様子や生成物の状態は、実施例1と同様であった。この反応によって得られた「粉末組成物B」の重量は22.0 kg であった。粉末組成物Bを構成する結晶相を粉末X線回折により同定した結果、第二リン酸カルシウム無水物、第二リン酸マグネシウム三水和物と、未反応の水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムが認められた。粉末組成物Bのク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。

【0026】

【実施例4】粉末組成物Bを10.0 kg 採取してパン型造粒機に移し、 P_2O_5 濃度25.0重量%の H_3PO_4 水溶液1.6 kg (P_2O_5 0.4 kg に相当、粉末組成物Bに対して4.0重量部の P_2O_5)を徐々に加えて粒径1.0~5.0 mm程度に造粒した。これを電熱式乾燥機に移し100 で3時間加熱乾燥して「粒状物B」を得た。実施例2と同じ方法で粒の硬度を測定した結果、圧壊強度は1.9 kg であり指で潰すことが出来ない程度の硬度を有していた。粒状物Bのク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。

【0027】

【実施例5】実施例2と同じ成分のドロマイトプラスター10.0 kg に対して、 P_2O_5 濃度47.0重量%である粗製リン酸液8.8 kg を添加して、スーパーミキサーで5分間混合した(両者の配合比率は $P_2O_5/M=0.20$ (モル比)に相当する)。攪拌開始から2~3分間は、実施例1よりも水蒸気発生量が少なかった。ミキサーから取り出した生成物は埃っぽく付着・凝集性が高かった。これは、比較的多量に残存している未反応アルカリ土類金属化合物の微粉末が粉体物性に影響を与えているためと考えられる。この反応によって得られた「粉末組成物C」の重量は14.4 kg であった。粉末組成物Cを構成する結晶相を粉末X線回折により同定した結果、第二リン酸カルシウム無水物、第二リン酸マグネシウム三水和物と、未反応の酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムが認められた。粉末組成物Cのク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。

【0028】

【実施例6】粉末組成物Cを10.0 kg 採取してパン型造粒機に移し、 P_2O_5 濃度30.0重量%の H_3PO_4 水溶液2.7 kg (P_2O_5 0.8 kg に相当、粉末組成物Cに対して8.0重量部の P_2O_5)を徐々に加えて粒径1.0~5.0 mm程度に造粒した。これを電熱式乾燥機に移し100 で3時間加熱乾燥して「粒状物C」を得た。実施例2と同じ方法で粒の硬度を測定した結果、圧壊強度は1.6 kg であり指で力強く押なければ崩れない程度の硬度であった。粒状物Cのク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。

【0029】

【比較例1】実施例2と同じ成分のドロマイトプラスター10.0 kg に対して、 P_2O_5 濃度47.0重量%である粗製リン酸液25.9 kg を添加して、スーパーミキサーで混合した(両者の配合比率は $P_2O_5/M=0.60$ (モル比)に相当する)。この反応によって得られた「組成物D」は粉末にならず、粘性が増大して大きな塊になってしまったため、造粒出来なかった。これ

は、原料粗製リン酸液の添加量が過剰であるために第一リン酸塩が多量に生成してしまったことが原因であると考えられる。組成物Dを構成する結晶相を粉末X線回折により同定した結果、第一リン酸カルシウム一水和物、第一リン酸マグネシウム二水和物、第二リン酸カルシウム無水物、第二リン酸マグネシウム三水和物、そして僅かに未反応の水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムの存在が認められた。組成物Dを100で3時間加熱乾燥し、ク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。ク溶性 P_2O_5 の含有量は45.2重量%と大であるが、その中の水溶性 P_2O_5 の量も32.7重量%と大なので、差引の緩効性 P_2O_5 の含有量は12.5重量%に過ぎない。

【0030】

【比較例2】水酸化カルシウム33.2重量%、水酸化マグネシウム16.8重量%、炭酸カルシウム30.9重量%、炭酸マグネシウム18.4重量%(これらの重量比は、 $M(OH)_2 : MCO_3 = 50.3 : 49.7$)を含有する最大粒子径300 μm 以下のアルカリ土類金属化合物混合粉末10.0kgに対して、 P_2O_5 濃度47.9重量%である粗製リン酸液14.2kgを添加して、スーパーミキサーで5分間混合した(両者の配合比率は $P_2O_5 / M = 0.38$ (モル比)に相当する)。攪拌開始から2~3分間は、水蒸気発生とともに激しく発泡した。この反応によって得られた「組成物E」は粉末にならず、粘性が増大して大きな塊になってしまった。これは、炭酸塩と H_3PO_4 の反応によって発生する熱量が少なく余剰水分の蒸発量が少ないことと、第二リン酸塩生成反応の遅延によって第一リン酸塩が多量に残存することが原因であると考えられる。組成物Eを構成する結晶相を粉末X線回折により同定した結果、第一リン酸カルシウム一水和物、第一リン酸マグネシウム二水和物、第二リン酸カルシウム無水物、第二リン酸マグネシウム三水和物と、未反応の炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムが認められた。組成物Eを100で3時間加熱乾燥し、ク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。

【0031】

【比較例3】天然に産するドロマイト(炭酸カルシウム60.9重量%、炭酸マグネシウム36.8重量%)を最大粒子径300 μm 以下に粉碎した粉末10.0kgに対して、 P_2O_5 濃度47.9重量%である粗製リン酸液11.5kgを添加して、スーパーミキサーで5分

間混合した(両者の配合比率は $P_2O_5 / M = 0.37$ (モル比)に相当する)。この反応によって得られた「組成物F」は比較例2の組成物Eと同様の理由で粉末にならなかった。組成物Fを構成する結晶相を粉末X線回折により同定した結果、第一リン酸カルシウム一水和物、第一リン酸マグネシウム二水和物、第二リン酸カルシウム無水物、第二リン酸マグネシウム三水和物と、未反応のドロマイト、炭酸カルシウムが認められた。組成物Fを100で3時間加熱乾燥し、ク溶性 P_2O_5 及び水溶性 P_2O_5 を肥料分析法に従い測定した結果及び両者の差を表1に示す。

【0032】

【比較例4】「粉末組成物A」を10.0kg採取してパン型造粒機に移し、 P_2O_5 濃度10.0重量%の H_3PO_4 水溶液1.0kg(P_2O_5 0.1kgに相当、粉末組成物Aに対して1.0重量部の P_2O_5)を徐々に加えて粒径1.0~5.0mm程度に造粒した。これを電熱式乾燥機に移し100で3時間加熱乾燥して「粒状物G」を得たが、粒の硬度は圧壊強度で0.3kg以下となり、指で簡単に崩れる硬度しか得られなかった。これは、添加した H_3PO_4 の量が少な過ぎるため、粒同士を結合させる効果が弱いことが原因であると考えられる。

【0033】

【比較例5】「粉末組成物A」を10.0kg採取してパン型造粒機に移し、 P_2O_5 濃度30.0重量%の H_3PO_4 水溶液3.3kg(P_2O_5 1.0kgに相当、粉末組成物Aに対して10.0重量部の P_2O_5)を徐々に加えて粒径1.0~5.0mm程度に造粒しようとしたが、粘性が増大して大きな塊になってしまった。これは、添加した H_3PO_4 の量が過剰であるため、第一リン酸塩が多量に生成したことに起因する。

【0034】

【比較例6】「粉末組成物A」を10.0kg採取してパン型造粒機に移し、 P_2O_5 濃度5.0重量%の清水4.0kgを徐々に加えて粒径1.0~5.0mm程度に造粒した。これを電熱式乾燥機に移し100で3時間加熱乾燥して「粒状物G」を得たが、粒の硬度は圧壊強度で0.3kg以下となり、指で簡単に崩れる硬度しか得られなかった。これは、造粒助剤の H_3PO_4 が存在しないため、粒同士を結合させる効果が弱いことが原因である。

【0035】

【表1】

10

20

30

40

試験名	試料	ク溶性 P_2O_5 (重量%)	水溶性 P_2O_5 (重量%)	ク溶性 P_2O_5 -水溶性 P_2O_5 (重量%)
実施例1	粉末組成物A	31.6	3.5	28.1
実施例2	粒状物A	35.9	0.1	35.8
実施例3	粉末組成物B	37.2	9.3	27.9
実施例4	粒状物B	45.9	4.6	41.3
実施例5	粉末組成物C	29.5	2.0	27.5
実施例6	粒状物C	33.1	0.3	32.8
比較例1	組成物D	45.2	32.7	12.5
比較例2	組成物E	41.9	15.2	26.7
比較例3	組成物F	40.1	25.7	14.4

【0036】得られた粒状物A～Cの成分値は、ク溶性 P_2O_5 が33重量部以上、水溶性 P_2O_5 5重量部以下で、その差は32重量%以上であった。また、これらの粒状物は人力では容易に崩せない程の硬度を有しており、本発明で目標とする粒状リン酸質肥料に適したものであった。比較例1, 2, 3の組成物D, E, Fを加熱乾燥したものを分析した結果、水溶性 P_2O_5 が多すぎ

ため本発明には適さなかった。

【0037】

【発明の効果】本発明の粉末状リン酸肥料組成物は、ク溶性 P_2O_5 成分である第二リン酸塩を主成分とするリ

ン酸質肥料として利用できる。又、この組成物は、粉体輸送・計量時の付着・固結がほとんどないことから製造時の生産性の向上に寄与する。又、本発明に記載の製造方法を用いて造粒することによって、適度な硬度を有する粒状リン酸質肥料が得られ、施肥時に飛散したり、施肥後に雨水で流失してしまう等の問題を解決できる。更に、この粒状リン酸質肥料は、ク溶性 P_2O_5 含有量が多く、且つ水溶性 P_2O_5 含有量が少ないため、リン酸吸収係数の高い土壌の改良用肥料として有効である。以上のような効果によって、有効資源である P_2O_5 を無駄なく利用できるため、本発明の工業的意義は大きい。