

## 溶成ケイ酸カリ肥料の溶解特性と鉍物組成

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	726
掲載ページ	p. 775-779
発行年月	2001年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# 溶成ケイ酸カリ肥料の溶解特性と鉱物組成

八尾 泰子\*・秋山 堯\*\*

キーワード 鉄鋼スラグ, ケイ酸カリ肥料, 緩効性肥料

## 1. はじめに

製鉄工程において、鉄鋼生産と同時に副生する鉄鋼スラグは、高炉スラグとこれ以降に発生する製鋼スラグに大別され、一般に石灰 (CaO) およびシリカ (SiO<sub>2</sub>) の2成分を主成分としている。スラグに含有される成分は肥料として有効利用されており、高炉スラグは鉱さいケイ酸質肥料 (ケイカル) として、製鋼スラグは土壤改良材としてそれぞれ使用されている。

高炉で製造される溶銑の予備処理のうち、ケイ素除去を目的とした脱珪工程で発生する溶融脱珪スラグはシリカを約50%含有する。従って、脱珪スラグ中のシリカを有効利用することを目的に、脱珪工程において溶融脱珪スラグに炭酸カリウムを添加して緩効性のケイ酸カリ肥料を試作し、水稻や白菜を対象とした肥効試験を行った。その結果、この新規なケイ酸カリ肥料は、カリ肥料としてもケイ酸肥料としても肥効が確認されている<sup>1)</sup>。これをもとに、新規なケイ酸カリ肥料は、肥料公定規格に溶成ケイ酸カリ肥料として規定された。

著者らは、この溶成ケイ酸カリ肥料中の主要な鉱物は正方晶系の K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> であることを初めて明らかにし、この化合物のク溶性や水溶性も明らかにした<sup>2)</sup>。K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は水溶性カリウムが少ないク溶性カリウム化合物である。しかしながら、スラグは主成分である石灰やシリカ以外にもマンガンやマグネシウムなど他成分を含有するため、これらの成分が K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成と溶解特性に影響を及ぼすと考えられる。本報では、脱珪スラグと炭酸カリウムとの反応について調べ、K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の生成およびカリウムのク溶性 (C-K<sub>2</sub>O) や水溶性 (W-K<sub>2</sub>O) に及ぼすマグネシウムやマンガンの影響について検討したので、その結果を報告する。

## 2. 試験方法

### 1) 供試試料

溶成ケイ酸カリ肥料の製造には、試験用に脱珪工程で作成した脱珪スラグ (以下スラグ A とする)、ならびに脱珪スラグに炭酸カルシウムを添加したスラグ (以下スラグ B とする) を原料として用いた。スラグ B は、CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が1付近になるようにスラグ A に少量の炭酸カルシウムを添加して実験室において1,400°C で30分間溶融し得たものである。スラグ A, B の化学組成を表1に示す。

スラグ A は主成分がβ-ウォラストナイト (β-CaSiO<sub>3</sub>) で、これに少量のアノーサイト (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、α-ウォラストナイト (α-CaSiO<sub>3</sub>)、エンスタタイト (MgSiO<sub>3</sub>) および石英 (SiO<sub>2</sub>) を含む。スラグ B は主成分が高炉さいと同様にメリライト (ゲーレンナイト Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> とアケルマナイト Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の固溶体)<sup>3)</sup> であることが確認された。

これらのスラグ以外に、スラグ A とスラグ B を種々の割合で混合したスラグを原料として用いた。

### 2) 試験方法

スラグ A または B、および A と B の混合物に種々の割合で炭酸カリウムを添加し、白金皿を用いて電気炉中で強熱し、焼成または半溶融後、一夜徐冷した。温度はカリウムの揮発を抑制するために1,150°C とし<sup>2)</sup>、同温度で反応が十分に進行するように1時間保持した。徐冷後の反応物を100メッシュ全通に粉碎し、X線回折で鉱物組成を調べ、さらに肥料公定分析法<sup>4)</sup>に基づいてク溶性と水溶性のカリウムを分析した。

また、スラグとの比較試験として、試薬一級の炭酸カリウム、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素を種々の割合に混合し、1,150°C で反応させ、得られた反応物について化学分析とX線回折で同様に鉱物組成を調べ、カリウムの溶解特性を調べた。また、スラグの他成分が及ぼす影響は、試薬一級の炭酸カリウム、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素に加え、炭酸カルシウムの一部を炭酸マンガ

\* NKK 基盤技術研究所 (210-0855 川崎市川崎区南渡田町1-1)

\*\* 東京家政大学環境情報学科 (173-8602 板橋区加賀1-18-1) 2001年3月26日受付・2001年7月9日受理  
日本土壤肥料学雑誌 第72巻 第6号 p.775~779 (2001)

表1 供試スラグの化学組成

スラグ試料	化学成分 (g kg <sup>-1</sup> )						CaO/SiO <sub>2</sub>	
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	FeO	質量比	モル比
A	352.0	485.1	74.6	21.2	17.1	27.6	0.73	0.78
B	424.8	430.5	66.1	18.4	14.9	24.6	0.99	1.06

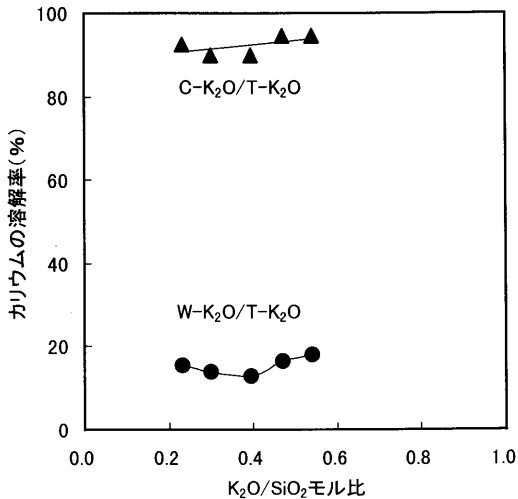


図1 スラグAと炭酸カリウムとの反応物のカリウム溶解率

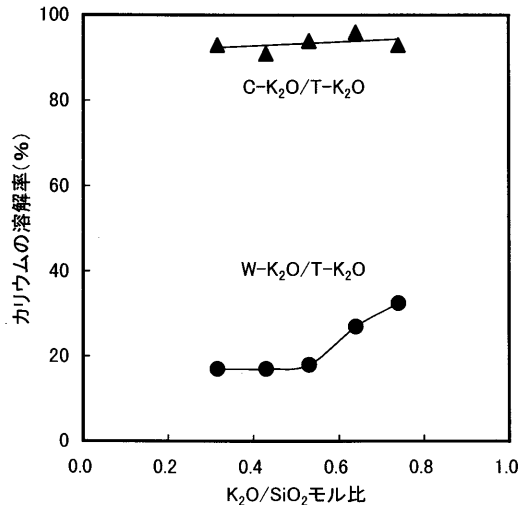


図2 スラグBの炭酸カリウムとの反応物のカリウム溶解率

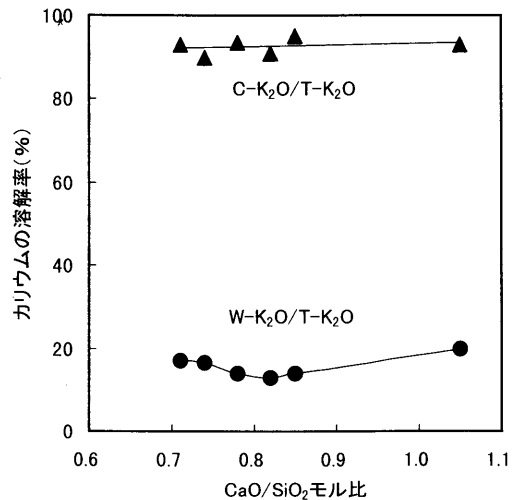
ンまたは水酸化マグネシウムに変えて、同様に1,150°Cで反応させ、得られた反応物について鉍物組成を調べ、カリウムの溶解特性を調べた。

### 3. 結果および考察

#### 1) 脱珪スラグと炭酸カリウムの反応

表1に示すスラグAまたはB、または両者の混合物に試薬の炭酸カリウムを添加し、1,150°Cで反応させたものについて、ク溶性カリウム (C-K<sub>2</sub>O) と水溶性カリウム (W-K<sub>2</sub>O) を測定し、カリウムのク溶率 (全カリウムに対するク溶性カリウムの割合) と水溶率 (全カリウムに対する水溶性カリウムの割合) を求めた結果を図1、図2および図3にそれぞれ示す。

CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が0.78のスラグAを原料として用いた結果を図1に示す。カリウムの水溶率は、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比が0.4付近で13%程度と最小になり、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比がこれよりも大きくなるか、または小さくなると増加した。また、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が1.06のスラグBを原料として用いた場合は、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比が0.4付近のカリウムの水溶率は17%程度であり、CaO/

図3 スラグと炭酸カリウムとの反応物 (K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比0.5) のカリウム溶解率とCaO/SiO<sub>2</sub>モル比との関係

SiO<sub>2</sub>モル比が0.78のスラグAを原料とした場合に比べて増加した。K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比がこれよりも大きくな

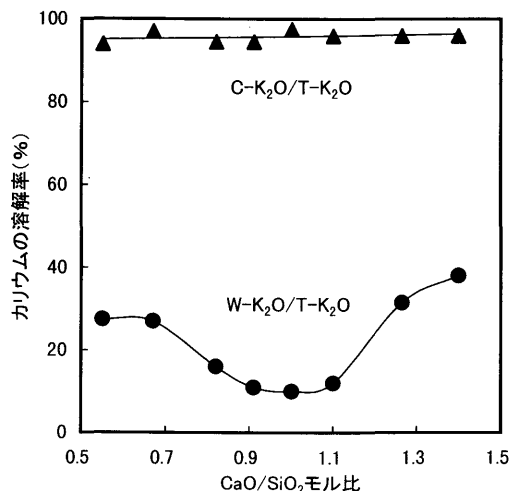


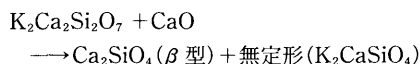
図4 K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系反応物 (K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比0.5の場合) のカリウム溶解率とCaO/SiO<sub>2</sub>モル比との関係

るとさらにカリウムの水溶率は増加した (図2)。なお、カリウムの溶解率はいずれの場合も90%またはそれ以上であった。

さらに、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比が0.5付近の反応物について、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比とカリウムの溶解率との関係を検討した。その結果、図3に示すように、カリウムの水溶率はCaO/SiO<sub>2</sub>モル比0.8付近で最小になることが認められた。これは、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比が0.5付近でCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が0.8付近の時にK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成量が最大になることによると考えられる。このことを確かめるために試薬を用いて以下の実験を行った。

## 2) K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系の反応

K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系反応物 (K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>モル比が0.5で一定) 中のカリウムの溶解率とCaO/SiO<sub>2</sub>モル比との関係を図4に、反応物のX線回折図を図5に示す。カリウムの水溶率はCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が1の時に10%程度で最小になった。これは、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が1の時にK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成量が最大になることによる<sup>2)</sup>。CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が1よりも大きくなると水溶率が増加するが、これは図5b, cに示すように一部にケイ酸二カルシウム (β型) が生成するためで、この場合は次式に示すように無定形の水溶性カリウム塩が一部に生成することによると考えられる。



CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が1よりも小さい場合にも、一部に無定形のケイ酸カリウムK<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>が生成し、これが水溶性

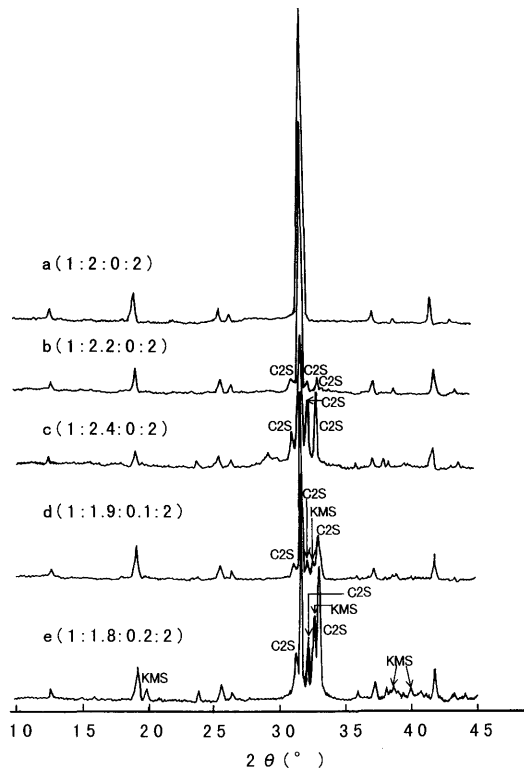


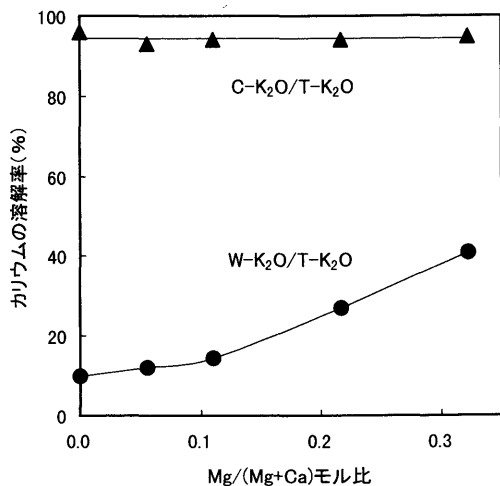
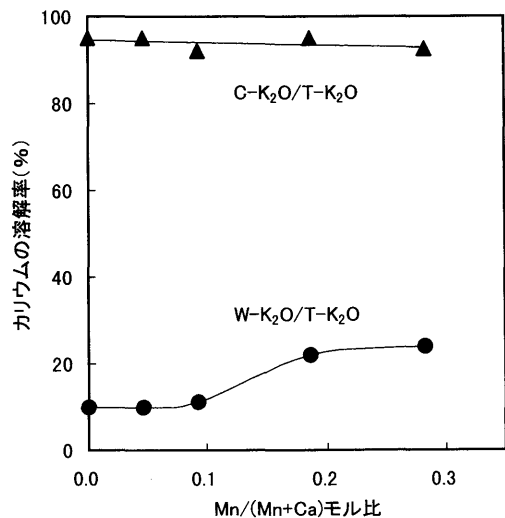
図5 K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系反応物\*のX線回折図 (CuKα)  
\* 試料a~eのカッコ内の数値はK<sub>2</sub>O : CaO : MgO : SiO<sub>2</sub>モル比。試料aの生成物はK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、図中記号C2SとKMSはそれぞれCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(β型)とK<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>を表す。

であるためにカリウムの水溶率が高くなると考えられる。

なお、カリウムの溶解率は95%前後であった。溶解率の値が若干ばらつくのは、いったん溶解したケイ酸が弱酸性の状態ではゲル状シリカとして析出し<sup>5)</sup>、これにカリウムの一部が吸着するためである。

## 3) マグネシウムの影響

スラグの他成分がK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成に及ぼす影響を検討した結果、図6に示すように、K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中のマグネシウムが増加するにつれてカリウムの水溶率は増加した。すなわち、カリウムの水溶率はK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の場合が10%程度であるが<sup>2)</sup>、Mg/(Mg+Ca)モル比が0.06, 0.1, 0.2, 0.3に増加するにつれて、カリウムの水溶率はそれぞれ12, 15, 27, または41%に著しく増加した。これは、図5d, eに示すように、マグネシウムがK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中に固溶せず、あらたにK<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub><sup>6)</sup>を生成し、これが水に80%程度溶解することによる。

図6 K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系反応物のカリウム溶解率図7 K<sub>2</sub>O-CaO-MnO-SiO<sub>2</sub>系反応物のカリウム溶解率

すなわち、K<sub>2</sub>O : MgO : SiO<sub>2</sub> モル比が1 : 2 : 2の反応物はK<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>とMgSiO<sub>3</sub>の混合物になり、この反応物中のカリウムの水溶率は80%程度で著しく高かった。脱珪スラグ中のマグネシウムはカルシウムの約5% (Mg/(Mg+Ca) モル比が0.05) であり、図6より求められるMg/(Mg+Ca) モル比が0.05の場合のカリウム水溶率は13%程度で、脱珪工程における試作品の水溶率13.1%<sup>2)</sup> とほぼ一致した。

#### 4) マンガンの影響

上述のマグネシウムの代わりにマンガンを加えて反応させた場合は、図7に示すように、カリウムの水溶率はマグネシウム添加の場合に比べてかなり低くなることが認められた。すなわち、カリウムの水溶率はK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の場合は10%程度であるが、Mn/(Mn+Ca) モル比が約0.1になってもほぼ一定であった。Mn/(Mn+Ca) モル比が約0.3になっても、カリウムの水溶率は24%への増加にとどまった。これは、K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中のカルシウムの10%程度までがマンガンと置換した固溶体を形成することによる。スラグ試料中のマンガンの量はカルシウムの4~6%であり、マンガンのほぼすべてがK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中に固溶していると思われる。マンガンが10%よりも多くなると、新たにK<sub>2</sub>O-MnO-SiO<sub>2</sub>系の化合物が生成した。この化合物の化学組成については今回明らかにすることができなかった。

以上の結果より、溶成ケイ酸カリ肥料は主要な鉱物であるK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の溶解特性によってカリウムがク溶性になるが、スラグ由来の成分であるマグネシウムやマン

ガンがカルシウムに対して一定割合以下であることによって、カリウムのク溶性が維持されることが明らかになった。

## 4. 要 約

溶成ケイ酸カリ肥料の溶解特性と鉱物組成の関係を明らかにするために、脱珪スラグと炭酸カリウムの反応について調べ、主としてK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成がカリウムのク溶性や水溶性に及ぼす影響ならびにマグネシウムやマンガンの影響を調べた。

1) CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が0.8付近の脱珪スラグと炭酸カリウムの反応では、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比0.4付近でカリウムの水溶率は13%程度で最小になった。CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が1.0付近のスラグでは、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比0.4付近でのカリウムの水溶率は17%程度であり、K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比がこれよりも大きくなるとさらに増加した。また、カリウムのク溶率はいずれも90%以上であった。

2) 試薬から合成したK<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系の反応物(K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> モル比0.5で一定)は、CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が1の時にK<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成量が最大になり、カリウムの水溶率は10%程度で最小になった。CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が1よりも大きくなると、一部にCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (β型)と無定形の水溶性ケイ酸塩が生成し、CaO/SiO<sub>2</sub> モル比が1よりも小さい場合は一部に無定形のK<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>が生成し、いずれの場合もカリウムの水溶率が増加した。

3) K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中のカルシウムの代わりにマグネシウムを加えると、カリウムの水溶率はマグネシウムの

量の増加とともに増加した。これは、マグネシウムが  $K_2Ca_2Si_2O_7$  中のカルシウムと置換固溶せず、あらたに水溶性の  $K_2MgSiO_4$  を生成することによる。

4) 上述のマグネシウムの代わりにマンガンを加えると、カリウムの水溶率がマグネシウム添加の場合に比べて増加しなかった。これは、 $K_2Ca_2Si_2O_7$  中のカルシウムの10%程度までがマンガンと置換した固溶体を形成することによる。

## 文 献

- 1) 八尾泰子・松原健次・高橋達人：鉄鋼スラグを利用したケイ酸カリ肥料の肥効，土肥誌，**72**，25～32 (2001)
- 2) 秋山 堯・八尾泰子・松野清一：溶成ケイ酸カリ肥料中の主要鉱物，同上，**72**，484～488 (2001)
- 3) 秋山 堯：各種鉱さいの鉱物組成と溶解性，肥検回報 206，**37**，11～20 (1984)
- 4) 越野正義 編：詳解肥料分析法，p. 121～151，養賢堂，東京 (1992)
- 5) 安藤淳平・松野清一・秋山 堯：溶成苦土リン肥の構造と溶解性，工化，**64**，2109～2112 (1961)
- 6) ICDD: Powder Diffraction File, Inorganic and Organic Data Book, 39-1426

## Solubility and Mineral Composition of Fused Potassium Silicate Fertilizer

Yasuko Yao and Takashi Akiyama\*

(Appl. Technol. Res. Cent., NKK Corp., \*Dept. Environ. Information, Tokyo Kasei Univ.)

The citric- and water-solubilities and mineral composition of fused potassium silicate fertilizer produced in the steelmaking process were examined by chemical and X-ray diffraction methods.

The formation of  $K_2Ca_2Si_2O_7$  was analyzed in terms of the reaction of potassium carbonate with the slag, whose CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio was about 0.8. The amount of  $K_2Ca_2Si_2O_7$  formed reached a maximum, when the K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> mole ratio was about 0.4, resulting in minimization of water-solubility of potassium to about 13%. In the case of using slag whose CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio was about 1, the water-solubility increased to 17%. The citric-solubility of potassium was higher than 90% for any K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> mole ratio.

In the experiment with the K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> system reacting at 1,150 °C, the amount of  $K_2Ca_2Si_2O_7$  formed was maximum when the K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> mole ratio was about 0.5 and the CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio was about 1. The water-solubility of potassium decreased to a minimum of 10%. A higher CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio caused the formation of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and water-soluble amorphous potassium silicate in part, and a lower CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio caused the formation of K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> in part, resulting in an increase in water-solubility. The citric-solubility of potassium was higher than 90%, and a part of potassium was adsorbed into gelatinous silica formed during the weakly acidic dissolution experiment.

On substituting magnesium for a part of calcium in  $K_2Ca_2Si_2O_7$ , the water-solubility increased because of the formation of  $K_2MgSiO_4$ . In the case of adding manganese instead of magnesium, the water-solubility did not increase as mentioned above, because of forming a solid solution substituted manganese for at most about 10% of the calcium in  $K_2Ca_2Si_2O_7$ .

*Key words* potassium silicate, slow-release fertilizer, steelmaking slag

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., **72**, 775-779, 2001)