

# 溶成燐肥の電気伝導度の測定

松下幸雄・森 一 美

溶成燐肥というものは燐酸肥料として種々の利點をもっており、その製造研究は昭和 22 年頃から始められ、昭和 24 年には正式に製造許可されるようになった。わが國の耕地の大部分は酸性土壌で、特に強酸性土壌には鹽基性肥料が適している。ところで溶成燐肥は化學的に見て鹽基性肥料であることから、現在ではこれの使用がかなり一般に廣められてきた。ここに溶成燐肥製造における重要な問題の一つについて行つた研究を述べる。

## 1. 緒 言

溶成燐肥は燐鎂石と蛇紋岩（或は橄欖岩）を原料として製造する。場合によっては珪砂を加えることもある。この原料を混合したものを開放式の電気爐に装入して電流を通じ、温度を上げ、装入物を溶融させる。これを爐の底から流し出し、水をかけて急冷する。そうすると溶融物は細くなるから、これを集め、乾燥し粉碎して製品とするのである。この場合急冷しないと枸橼酸に溶解する割合が少なく、肥料としては効果が少ないものである。

このように溶成燐肥は大部分は電気爐で製造するものであり、従つて電力が大きな要素になつてゐるのである。例えば溶成燐肥 1 吨を製造するには燐鎂石を 700 疋、蛇紋岩 500 疋、電力としては燐鎂石と製品の粉碎にそれぞれ 50 k. W. h.、溶融に 900 k. W. h.、で計 1,000 k. W. h. を要し、それに電気爐に使用する電極が 6~7 疋消耗する。これで分るように電力の消費量がかなり大きく、従つて製造費を安くするためにはなるべく電力の消費量を少なくする必要がある。

一方實際の電気爐操業では種々の異常現象が現われる。例えば爐底の煉瓦が喰われるようなことがある。この原因はどのようなことによるものであろうかというやうな問題が出てくる。さらに爐内の温度分布はどのやうになつてゐるのであろうか。電流密度はどんなものであろうか。これらの色々な問題が提出されている。すべてに共通なものであるが、技術の進歩改善はその根據を科學に求めなければならない。生れてから日なお淺いこの溶成燐肥の製造は未だあまり理論的裏付けがなされてゐないのである。ではこの場合については何が基礎的なものとなるのであろうか。

溶成燐肥製造の場合に限らず、例えば電気銃またはフェロアロイの製造におけるやうに、電気爐で抵抗加熱によつて装入物を溶融するものにあつては、この溶融物の電気伝導度の値を知つておくことが、是非必要なことである。爐の設計、作業方式、或は電力消費の問題を考える場合に、電導度と温度の關係は最も大切な基礎的なデータである。現在現場の技術者が作業をより合理的に進めようとしても、この種のデータが缺けていたことが大きな隘路になつていたのである。

原料としての燐鎂石は  $P_2O_5$ 、 $CaO$  および  $SiO_2$  を、また蛇紋岩は  $MgO$  と  $SiO_2$  を含んでいる。このような成分を含む原料から作つた溶成燐肥の組成の一例を次の第 1 表に示す。

第 1 表

成分	$SiO_2$	$MgO$	$CaO$	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	$\Sigma P_2O_5$
wt. %	24.28	17.62	31.95	5.60	20.44

これでわかるやうに、溶成燐肥は結局このような種々の酸化物から成り立つてゐるものであり、成分からいえば、冶金學で取扱うスラッグに屬するものといえる。このようなスラッグについて電気伝導度を測定することは高温であり、またその特性により、種々の困難があり従來この方面の研究は行われなかつたのであるが、最近鐵冶金學においては、この方面の研究が次第に盛になり、著者等も主として鐵冶金學の立場から、スラッグ構成の基礎をなす二元系、三元系の電導度を溶融状態で測定してきたのである。

この研究は以上のような目的をもつて、昨年日本特殊燐肥協會からの委託研究として、溶成燐肥の高温における電気伝導度の測定を行つたものである。すなわち従來知られてゐなかつた比電導度と温度の關係が求められた。なおこの研究は溶成燐肥についてのみであるが、この外電気銃またはフェロアロイの製造において、従來あまり考えられてゐなかつた溶融スラッグの電導度の測定は、今後是非とも行わなければならない問題であらう。

## 2. 測定方法

測定の要點は溶成燐肥を坩堝で溶融し、この中に電極棒を浸して、この間の抵抗を交流ブリッジ法によつて求めるのである。以下測定方法についてやゝ詳細に述べて

みる。

この測定には多くの困難な点があるが、まず試料を溶融するのに用いる坩堝としては、どのようなものを選ぶべきかということである。試料の成分は第1表に示すように、CaO, MgO等の鹽基性酸化物がかなり多く含まれている。このように鹽基性酸化物を多く含むものは、溶融状態における流動性がよく、これについては溶融状態のミクロ的な構造と、粘性の関係より説明されているところである。坩堝として普通のアランダム坩堝とかマグネシヤ坩堝とかを用いた場合、その浸蝕される機構よりわかるように、粘性の小さい程坩堝を浸蝕する力が大きい。事実この実験では初めに試験的にアランダムおよびマグネシヤ坩堝を用いてみたのであるが、いずれも坩堝が浸蝕されて使用に耐えなかつた。次に黒鉛坩堝を用いてみたが、これは浸蝕については問題はなかつたが、液と黒鉛坩堝との反応により、泡立ちがひどく、電導度の測定は到底不可能なことがわかり、著者等が以前からFeOを含むスラッグの溶融に使用していた純鐵坩堝を使用した。後に述べるが、この坩堝を使用すると、Fe分が多少多くなる。しかしあまり大きな成分の變化はなく、かつ浸蝕の心配もないので、實際の測定に當つてはもつぱらこの純鐵坩堝を使用した。

溶成燐肥の水中急冷試料または空冷塊約 53 g を純鐵坩堝中に入れ、タンマン電氣爐 (20 kVA) によつて再溶融した。この場合試料の溶融には十分注意して徐々に温度を上げるようにした。これを不注意に行くと氣泡の發生が止らず、實驗困難になる。實驗に供した試料の組成および實驗終了後の試料の組成を第2表に示す。

第 2 表

(a) 水中急冷試料

試料 No.	組 成 (wt.%)					
	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
實驗前	22.00	17.18	32.19	3.26	2.35	20.68
1	22.00	16.35	31.14	6.24	2.20	31.14
2	22.10	16.47	31.10	6.17	2.17	31.00

(b) 空 試 料 冷

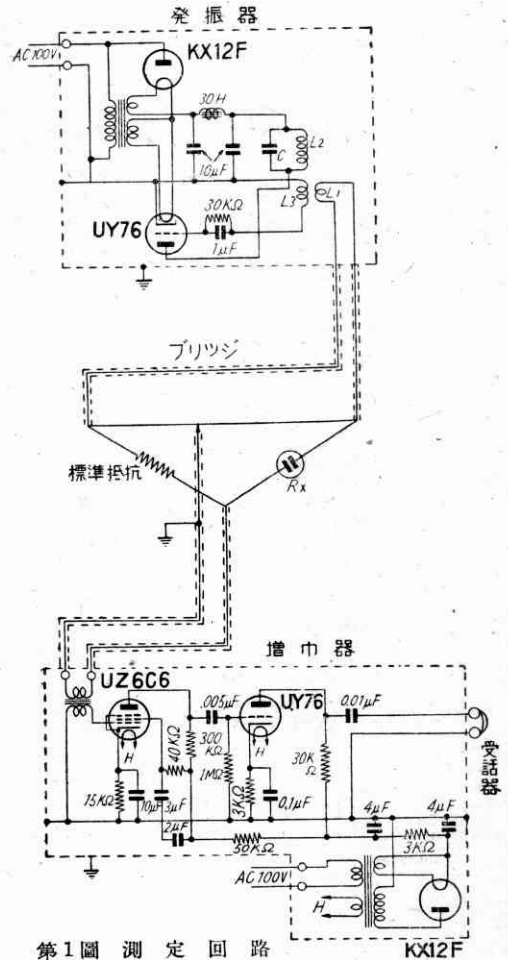
試料 No.	組 成 (wt.%)					
	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
實驗前	22.84	16.94	32.02	3.18	2.23	20.54
3	21.66	16.20	30.53	7.67	2.79	20.59
4	21.24	16.44	30.47	7.98	3.03	20.62

表からわかるように No. 1 および No. 2 は水中急冷試料を用いたものであり、No. 3 および No. 4 は空冷塊を粉末状にしたものを試料としたものである。

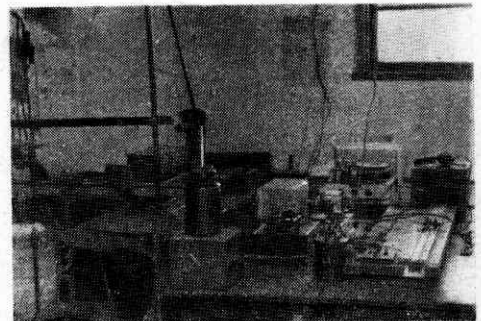
約 1350°C で溶融し、溶融物を均一状態にするために鐵棒でよくかき廻し、氣泡の出ていないのを確かめて、

電極としての二本の純鐵棒を液中に浸し、後約 1400°C まで温度を上げ測定を始める。この場合極の液中における深さは 5 mm であり、極間の距離は 8 mm とした。なお鐵坩堝は外徑 45 mm, 内徑 35 mm, 高さ 60 mm, 深さ 50 mm である。

まず極を液中へ浸した場合の兩極間の全抵抗 (R) を 1000 サイクルの交流を電源とする 交流ブリッジ法によつて測定する。その測定回路を第1圖に示す。なお寫真



第1圖 測定回路



測定装置

は測定装置の全貌である。すなわち真空管發振器によつて 1000 サイクルの交流を發振させ、この交流をブリッ

ジに導びき、その平衡點は UZ6C6, UY 76 を用いた増幅器を通して受話器によつて求めた。温度が下り、抵抗が大きくなると共に、ブリッジの標準抵抗を適當な大きさに變える。測定は 1400°C から徐々に冷却しながら行つたものである。

こうして求めた R に対する補正としては、兩極および導線の合成抵抗 (R<sub>c</sub>) を考える必要がある。これは別に黒鉛坩堝に Ag を溶かし、この中に電極を浸して求めた。この場合 Ag 浴の抵抗を無視し、さらに R<sub>c</sub> の温度による變化は無視できるものであつた。

次に容器恒數 (C) の決定であるが、これには 0.1 NKCl の水溶液を用いた。この場合やはり鐵坩堝中にその溶液を入れるのであるが、鐵が液中に溶けこむので、容器恒數測定のためには鐵坩堝の内面を銅メッキして用いた。

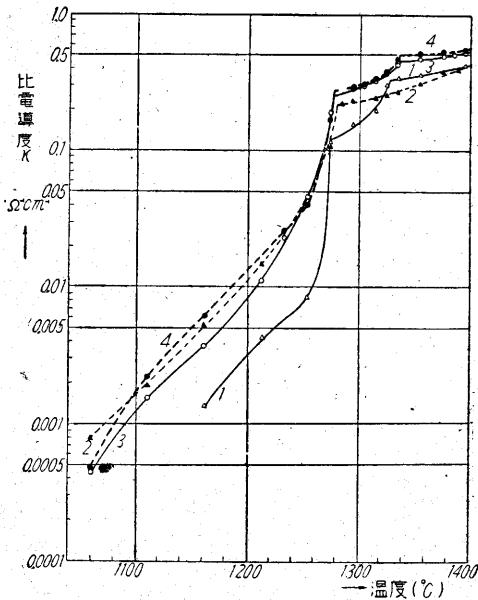
こうして比電導度 κ は次の式に依つて計算される。

$$\kappa = C / (R - R_c)$$

温度は光高温計によつて融液の表面を測定した。あらかじめ Ag, Cu, Ni によつて補正した Pt-Pt-Rh 熱電對を併用して表面輻射率 ε を 0.88 と決定し、これによつて眞温度を算出した。

### 3. 結果および考察

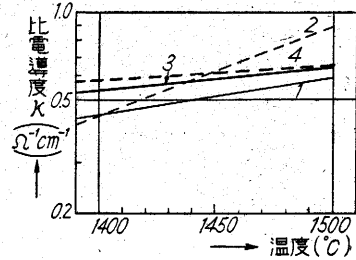
測定結果を第 2 圖, 第 3 圖に示す。ただし、第 3 圖の 1400~1500°C における値は、後に述べるように第 2 圖から外挿したものである。



第 2 圖 溶成磷肥の 1060~1400°C における比電導度

水冷した試料についてはこの外に 3 回程實驗したが、一般に溶融状態において小さな氣泡を發生して、多少 κ

にばらつきが見られた。空冷試料についてはこのような難點はなかつた。



第 3 圖 溶成磷肥の 1400~1500°C における比電導度 (外挿により求めたもの)

温度降下と共に電導度が減少するのは一般のスラッグと同様である。なお比電導度-温度曲線に彎曲點が見られる。No. 2 以外ではこのような彎曲點が二つ現われている。著者等の從來測定したスラッグの基礎系の中でこのような彎曲點が生ずるものは、FeO-SiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub> 系である。ガラス状態に凝固するスラッグについてはこのような現象は見られない。このような現象は結晶化速度の速いスラッグに特有な現象であり、高温における小さい彎曲點は凝固開始温度であり、電導度の大きく減少する第二の彎曲點は完全に凝固する温度であると思われる。従つてこの彎曲點から凝固點を知ることができるはずである。4 種類の測定結果から推定して約 1340°C にて凝固が開始し、約 1280°C にてそれが完了するものと思われる。凝固後の電導度はかなり小さな値である。

一般にこのような融液では、比電導度の對數と絶対温度の逆數の間には直線關係がある。すなわち次の式が成立する。

$$\ln \kappa = -Q/RT + B$$

Q: 活性化エネルギー, R: 氣體恒數  
B: 常數

第 3 圖はこの理論式から外挿したものである。

得られた比電導度の値は從來著者等が測定してきたスラッグと同一の order であり、電導は主として Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> 等の陽イオンによつて行われるものである。

### 4. 結 言

要するにこの實驗は溶成磷肥製造の基礎資料を得るために、その比電導度を 1060~1500°C の温度範圍について求めたものである。この研究ではこの外、その凝固點も大體求められ、この温度は現場における觀察と大體一致している。この研究結果が現場の實際について檢討されることを望み、さらに實際作業上の何等かの指針となることがあれば幸いと思う次第である。

最後に本實驗を行うに當り色々御世話をいたした日本特殊磷肥協會の横井三郎氏に厚く感謝する。なおこの稿を草するについては、農林技官鹽谷正邦氏著の「溶成磷成」を參考にした。(27. 4. 5)