熔成燐肥製造用耐火物の研究 (第2報)

燐肥組成による侵蝕の変化

清 浦 雷 作・佐 多 敏 之

(東京工業大学)

Refractories for Manufacture of Fused Phosphate Fertilizer, (II)

Corrosion Tests against Various Phosphates

By R. KIYOURA and T. SATA

(Tokyo Institute of Technology)

前 言

前報¹⁾では、今日本邦で最も問題になっている苦土質燐肥について予報的に述べたが、熔成燐肥には種々の組成があり一概にはいえない。本報では燐肥の組成によって如何なる耐火物を選ぶべきかについて考察した。

熔成燐肥としてわが国で問題になるであろうものは、燐鉍石に P_2O_5 蒸気を作用して生成する P_2O_5 含量の最も多いメタ燐酸石灰、および燐鉍石に少量の MgO , SiO_2 , Al_2O_3 を混じて融点を下げた燐酸三石灰ならびに多量の MgO , SiO_2 を混ずる苦土燐肥の3種であって、最初のメタ燐酸石灰については Pole, Beinlich²⁾ により研究され、ジルコン煉瓦が工業的に使用された。燐酸三石灰については米国 T.V.A. において多くの研究がなされ、 $CaO-Cr_2O_3$ -(or ZrO_2) 系煉瓦³⁾, ルミナイトセメント⁴⁾, 炭素煉瓦等が試験されている。苦土燐肥については電気炉法のためもっぱらカーボンブロックが用いられているが、燐鉄の生成のため時々不意に浮上する危険があり、また酸化雰囲気で行われる廻転炉法や堅窯法ではカーボンは使用されずクロム、クロマグ、フォルステライト、コルハート等の煉瓦

が試験されている。このように熔成燐肥の組成の変化によってそれぞれ適当な耐火物を使用せねばならないが、組成の変化に対する侵蝕度についてこれまで基礎的な結果が得られていない。

著者らは熔成燐肥の組成について特に日本で行われる $CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ 系燐肥について適当組成を確めたが⁵⁾, 本報では特にこれら組成の侵蝕度におよぼす効果について試験を行った。また三石灰燐肥として Al_2O_3 の多い燐酸礬土鉍を添加した三石灰燐肥、および T.V.A. より入手したメタ燐酸石灰については簡単な試験をした。

I. 実 験 結 果

使用した耐火物としては著者の研究しているドロマイト耐火物に主眼を置き、他の市販耐火物は比較として同時に試験をした。使用した煉瓦、原料や燐肥の化学組成を第1表に示す。

1) 各種燐肥と耐火物との混合物の軟化点測定

a) 石灰苦土燐肥混合三角錐の軟化点測定 フロリダ燐鉍, デュナイト, 珪石の配合から得た $CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ 系各組成燐肥 (第1図に $CaO-$

Table 1 Chemical Compositions of Bricks and Materials.

Name	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	others	Total
Dolomite Brick-J	11.41	3.46	3.88	47.50	33.73	MnO 0.64	100.62
" -F	13.74	2.07	5.26	43.29	35.83	0.12	100.31
" -S	12.97	1.77	7.53	42.28	34.73	—	99.28
Chrom-Magnesia B.	9.92	24.56	16.07	1.15	30.80	Cr_2O_3 16.60	99.10
Chromite B.	6.70	26.82	15.65	1.08	18.18	30.53	98.96
Forsterite B.	26.41	15.94	6.72	0.38	51.06	—	100.51
Florida phosphate. R.	8.45	1.11	2.03	46.41	0.32	P_2O_5 32.87	91.19 (igl. 4.94)
Dunite	33.37	1.48	12.25	3.27	48.76	—	99.13
Quartzite	93.41	1.58	1.84	0.86	0.36	—	98.05
Tricalcium Ph. (T.V.A)	19.95	9.69	2.37	34.61	0.62	27.72	94.96 (SO_3 , F)
Metacalcium Ph. (T.V.A)	4.1	1.7	1.8	25.3	—	66.7	99.6 (Lit. (2))
Kitadaito Ph. R.	22.38	25.98	10.95	4.91	0.58	22.40	87.20 (igl. 11.82)

MgO-SiO₂ 系のモル三角図の○点で示す、本図は CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅ 系燐肥の化学組成中 CaO-MgO-SiO₂ のみの三成分モル組成を示す。原料配合上から Total P₂O₅ は一義的に決ってくるから三角図の左側に示した⁵⁾。)について耐火物との等量混合三角錐の軟化点を測定した。使用した耐火物はドロマイト F (CaO/MgO モル比=0.75), ドロマイト J (CaO/MgO モル比=1), クロマグ, クロム, フォルステライト, 珪石各市販煉瓦で、各煉瓦について燐肥組成約 30 個計 200 本について軟化点を測定したが、測定値は省略してこれを第 1 図に等温線で示した。珪石煉瓦ではこれらすべての組成で等量混合三角錐の軟化点は 1550°C 以上であった。クロム, フォルステライト, クロマグ煉瓦はその傾向が類似しており、1370°C の線のみを示し、SiO₂ 側で次第に低融となる。また、

Fig. 1 Softening Points of Mixed Cones (1:1) of Brick and Phosphate Fertilizer prepared from Florida Phosphate, Dunite, and Quartzite.

この順に軟化点は上昇する。ドロマイトは CaO を含むためこれらと趣を異にして SiO₂ 側で低融となり、CaO 側で高融となる。二三の等高線を描いたが C/M=0.75 の方が C/M=1 の場合より低融である。すなわち、CaO 成分の多いドロマイト耐火物の方が良い成績を示すことがわかる。この図からわかるようにドロマイト質煉瓦は MgO の多い苦土質燐肥に対しても珪石煉瓦を除く他の煉瓦より高軟化性であり、また三石灰燐肥の範囲である三角図の中心より僅か左にそれる部分において高軟化点を示している。珪石の高軟化性はそれがほとんど90%程度の SiO₂ を含有するためである。以上の結果より MgO と SiO₂ 添加の燐成燐肥のすべての範囲でドロマイト耐火物が使用可能

であること、およびドロマイト耐火物中でも CaO 成分の多いものの方が良好であることが充分推定される。

b) 燐酸三石灰燐肥との混合三角錐の軟化点及び測定 次に MgO を含まず SiO₂, Al₂O₃ によって低融とした燐肥について試験をした。これはもっぱら T.V.A. で原鉱そのままを熔融脱弗しているものであって、第 1 表の化学分析から見られるように、塩基性は低く、塩基性耐火物は弱くなることが考えられる。本邦でも北大東島産燐酸礬土鉱や能登産の燐鉱石から製造する場合かかる組成のものが得られる。

まず T.V.A. のいわゆる燐酸三石灰燐肥 (分析は第 1 表に示す) について各耐火物との等量混合物の軟化点を第 2 表左側に示す。

すなわち、ドロマイト煉瓦以外は原燐肥 1370°C より低くなっている。この場合珪石煉瓦が MgO 添加燐肥の場合と異なり低融となっている。ドロマイト煉瓦は MgO 添加燐肥の場合より低融であるが高い。総じて見て Al₂O₃ の多い燐肥に対してはその耐火物の選択は困難なことが予想される。またフロリダ、マカテア燐鉱に北大東島燐鉱を添加したものに対しても大体同様な結果が得られたので省略する。

c) メタ燐酸石灰との混合三角錐の軟化点測定 メタ燐酸石灰は P₂O₅ 60% 以上の硝子状透明なもので軟化点は 1100°C で、Pole, Beinlich⁹⁾ は 1,300° で試験しており、85~94% ジルコン煉瓦が最良であると報告している。著者らは参考のため

その各耐火物との等量混合物の軟化点を測定して見た。結果を第 2 表に示す。珪石煉瓦は最も高融でありクロム煉瓦も相当に高い。ドロマイト煉瓦はクロマグ

Table 2 Softening pt. of Mixed Cones (1:1) of Phosphate and Brick.

	Tricalcium Phosphate	Metacalcium Phosphate
Phosphate only	1370°C	1100°C
Dolomite Br. J	1425°C	1300°C
" F	1410°C	<1300°C
Chrome-Magnesia Br.	1240°C	1320°C
Chromite Br.	1320°C	>1500°C
Forsterite Br.	1220°C	1200°C
Quartzite Br.	1310°C	>1550°C

煉瓦より低融である。したがってメタ磷酸石灰に対しドロマイトの使用は困難であることが予想される。

2) 耐火物の坩堝試験

クロム、クロマグ、フォルステライト、珪石各煉瓦は熔融燐肥が浸透してしまって測定が不可能であった。シャモット煉瓦は 1350°C 附近で相当に侵蝕されて問題にならなかった。結局ドロマイト煉瓦のみ浸透しなかったので組成との関係を求めることができた。

まずドロマイト耐火物は第1表に示したドロマイト S の化学組成を持ち、このクリンカーを粉碎して 24 メッシュ通過部分を第2図のような成形器により 500 kg/cm² で坩堝を成形した。結合剤は水 7% である。成形坩堝の原寸を第3図に示す。

Fig. 2 Moulding Die for making Crucible.

Fig. 3 Crucible for Corrosion Test. (in mm).

これをまず 1500°C 程度に予備焼成した。これにフロリダ燐鉱にデュナイトと珪石を種々の割合に配合した燐肥の焼成物を坩堝一杯に入れる。燐肥の組成は

Fig. 4 Crucible after and before the corrosion Test.

CaO-MgO-SiO₂ モル三角図 (第5図) の○点で示されている。使用した燐肥試料は 20 個で、これを同時に 1500°-3 hrs 加熱した。第5図右部分は苦土質燐肥で、その軟化点は 1230~1300°C で割合似ており、結果は化学組成による影響と見做してよいと考える。また、第5図左部分の試料はこの軟化点が 1300~1450°C の範囲にあるため、1500°C では流動性の不十分なものが見うけられたので、この 10 個だけ 1560°C ~ 2 hrs の加熱処理をさらに行った。これによって充分熔融した。

坩堝は半載して断面で侵蝕の厚みを計算した。すなわち、Slag line が最も深くえぐられているので、この部分についてまず第4図における ϕ_E , ϕ_I , h を測定し、 ϕ_I 部における坩堝の原径を出すため成形時の坩堝原寸図から h が分れば ϕ_I' がわかり、 $\phi_I' \times (\phi_E / \phi_E')$ によって試験後の坩堝の ϕ_I 部における原径 ϕ_I' を出すことができ、 $(\phi_I - \phi_I') / 2$ が侵蝕の深さとなる。こうして計算した侵蝕を第5図の○内に mm で示した。

この結果からわかるように、化学成分の影響では CaO-SiO₂ 側、特に SiO₂ 側で侵蝕が大きくなっている。このことは前項で述べた混合三角錐の軟化点測定の結果と一致する。図の左の部分は燐肥の軟化点が著しく異なる部分であるが、温度が大体実際操業温度の最高であるから実際の場合の侵蝕の度合を示していると考えられる。図中の矢印の実線は熔成燐肥の最適組成を示す線で、この線上ではこの線より SiO₂ の多い部分より侵蝕は小さい。

次にアルミナを多量に含有する場合についてフロリダ-北大東島燐酸礬土系の燐肥について試験した結果は 1500°-3 hrs の条件で次のような侵蝕度を見た。すなわち、軟化点は 1390~1450°C で、試験温度が 1500°C であって流動性小であるにもかかわらず

Fig. 5 Corroded Thickness (mm) of Dolomite-S Crucible by Various Phosphate.

Florida Ph.	-Kitadaito Ph.	Soft. Pt of ph. Mix.	Corrosion of Crucible
85%	15%	1450°C	2.2 mm
80	20	1430	2.9
75	25	1410	2.2
71	29	1390	2.9

らず、侵蝕は苦土質燐肥の場合（第5図の右部分の軟化点が1250°C 附近のもの）と同程度である。すなわち、MgO を含まない場合の方が侵蝕が大きいことを意味している。

総 括

熔成燐肥の組成による影響について、各耐火物の耐蝕性を混合三角錐の軟化点測定および坩堝試験によって求めた。燐肥には多くの種類があるが、その内メタ燐酸石灰に対しては試料不足のために充分の試験ができなかった。Ca-Mg-Phosphate 燐肥（いわゆる熔成苦土燐肥）では SiO_2 の多い、 P_2O_5 の少い範囲ではドロマイト耐火物は弱い、その他の部分において混合三角錐は高耐火度を示し、操業温度 1500°C とした場合充分の安全性が期待される。ドロマイト耐火物の内でも普通に製造可能な $\text{CaO/MgO}=1$ および 0.75 では $\text{CaO/MgO}=1$ の方が良好である。

一定条件によって作った坩堝による耐蝕試験におい

ても混合三角錐試験の場合とほぼ同様の結果が認められた。シャモット坩堝は浸透は少いが侵蝕激しく、他の珪石や塩基性坩堝では浸透著しいため測定ができなかった。したがって、後報に述べる壁に温度勾配を与えた試験によらねばならない。MgO を含まない熔成燐肥に対しては MgO を含む場合より侵蝕大で、混合三角錐の軟化点も低い。

総じて P_2O_5 の多い、すなわち燐鉱石への添加物の少いもの程ドロマイト耐火物の耐蝕性は大となることが認められる。また、現在製造されている熔成苦土燐肥の最適組成付近においてドロマイト耐火物の耐蝕性は大きいことが認められた。

坩堝の状況、侵蝕部分の微構造については後報で一括して述べたい。

文 献

- 1) 清浦・佐多, 窯協 59 530 (1951)
- 2) G.R. Pole, A. W. Beinlich, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **20** 229 (1941)
- 3) G.R. Pole, A.W. Beinlich, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23** 21 (1943)
- 4) T.P. Hignett, T.N. Hubbuch, *Ind. Eng. Chem.*, **38** 120 (1946)
- 5) 清浦・佐多, 工化, **54** 756 (1951); **56** 666 (1953) (4/22/52 受附)

白磁金彩松梅文壺

加藤土師蒔