

(299) CaO-CaCl₂-FeO系融体の酸化鉄の活量測定

(電気化学的手法による溶融スラグ中の酸化鉄の活量測定—II)

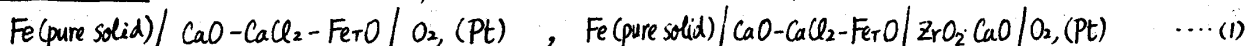
東北大学 大学院

○ 荒戸 利昭

東北大学 選鉱製錬研究所 工博 徳田 昌則, 工博 大谷 正康

I. 緒言 溶融スラグおよび溶融フラックスにおける酸化鉄の活量(a_{FeO})は脱硫および脱りんにおける分配比を支配する重要な因子である。FeO濃度一定の時, スラグおよびフラックス中の a_{FeO} が高いほど, その融体の有する酸素ポテンシャルは高いことを意味し, 特に溶銑中のりんの酸化除去にはより大きな効果を発揮する。このような観点に立ち, 本研究では現在溶銑の同時脱りん脱硫剤としての大きな可能性が示唆されている¹⁾ CaO-CaCl₂-FeO系融体のFeOの活量を測定したのでその結果を報告する。

II. 実験方法 測定には(1)に示す生成電池による起電力法を用いた。



(1)で測定される起電力 E と a_{FeO} の関係も(2)式に示す。

$$E = -(\Delta G^\circ/nF) - (RT/nF) \cdot 2.303 \cdot \log(a_{\text{FeO}}/a_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2})^2 \quad \dots (2)$$

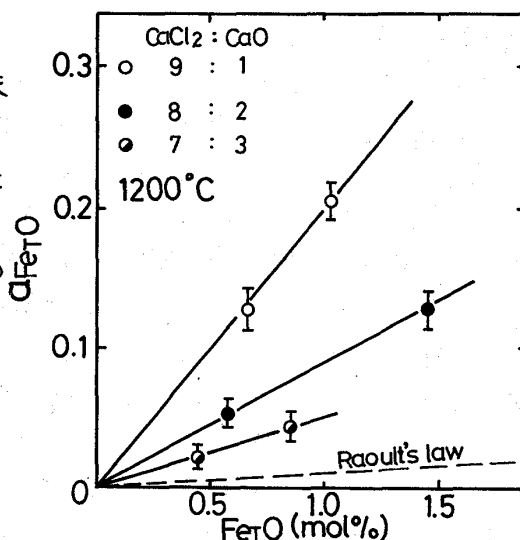
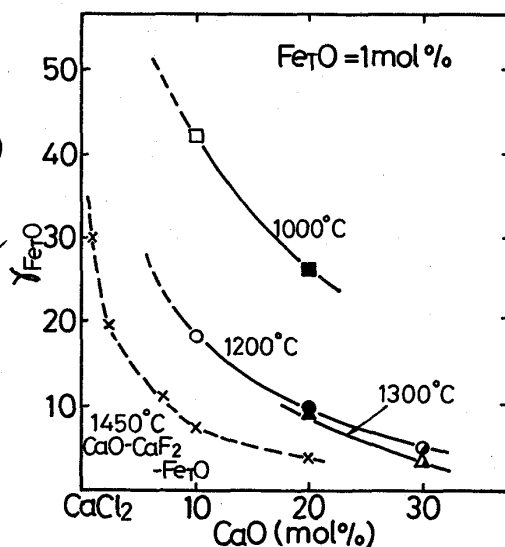
ここで, ΔG° は反応式(3)の標準生成自由エネルギー変化を意味する。 $\text{Fe(s)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO(l)} \quad \dots (3)$

測定温度は1000~1300°C, 測定中の炉内雰囲気酸素分圧は $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ atm}$ に制御した。 $(\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})) < 0.3$

III. 結果および考察 1200°Cにおける a_{FeO} とFeO濃度の関係を図1に示す。横軸のFeOはスラグ中の Fe^{2+} および Fe^{3+} がすべて酸化物として存在すると仮定して $\text{FeO} = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ として表わしたものである。CaCl₂/CaO = 9/1, 8/2, および7/3の組成において, FeO 1 mol%以下の濃度範囲では a_{FeO} は濃度に対して直線的に変化する。またRaoult則より大きな正偏倚を示す。図2には1000, 1200, および1300°Cの各温度におけるFeOの活量係数(γ_{FeO})とCaO濃度との関係を示す。 γ_{FeO} は図1の直線によりFeO 1 mol%での a_{FeO} の値から計算した。1000°Cから1200°Cへ温度が上昇すると, γ_{FeO} は著しく低下するが, 1200°Cから1300°Cの間では γ_{FeO} は大きな変化を示さない。従って実際の溶銑予備処理温度(1300~1400°C)においても1300°Cの値に近い値であると推測される。またCaCl₂濃度の減少とともに γ_{FeO} が低くなることは, Cl⁻イオンの減少に対応してCaCl₂-FeO間の斥力が相対的に小さくなることを示唆するものである。このような関係はCaO-CaF₂-FeO系融体において指摘されている^{3), 4)} a_{FeO} とCaF₂濃度との関係(図2中x-x)によく類似している。

参考文献

- 1) 井上: 金鉄と鋼, 63(1977) S575. 64(1978) A17. 65(1979) S13.
- 2) C. Wagner: Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering, vol. 4 (1955), p1.
- 3) D.A.R. Kay et al.: JISI, 208 (1970), p141.
- 4) R.J. Hawkins & M.W. Davis: JISI, 209 (1971), p226.

図1 a_{FeO} とFeO濃度の関係図2 CaO-CaCl₂-FeO系のFeO 1 mol%での γ_{FeO} とCaO濃度との関係