

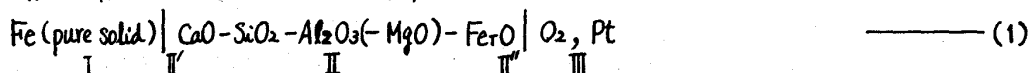
(21) 電気化学的手法による溶融高炉系スラグの酸化鉄の活量測定

東北大学大学院 ○荒戸 利昭

東北大学 選研 工博・徳田昌則 工博・大谷正康

1. 緒言 高炉スラグ中には極く少量の酸化鉄(FeO)が含まれるが、その濃度にもとづいて FeO の活量が求められれば、スラグの持つ酸素ポテンシャルを Mn や S などの分配比を介することなく推定することができる。このような観点から高炉系スラグの $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 系について電気化学的手法を用いて FeO の活量を測定したので、その結果を報告する。

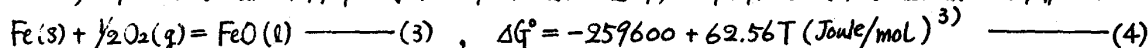
2. 実験方法 測定に用いた生成電池を(1)に示す。



(1)で測定される起電力 E と FeO の活量 a_{FeO} の関係式を(2)式に示す。

$$E(V) = -\frac{\Delta G^\circ}{nF \cdot 4.1868} - \frac{RT}{nF} \cdot 2.303 \log \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} - \sum_i \left(\frac{x_i}{n_i F} \right) d\mu_i \quad (2)$$

(2)式において、 ΔG° は(3)式の反応の標準生成自由エネルギー変化を意味する。本研究では(4)式の値を用いて計算した。



溶融スラグと平衡する気相中の酸素分圧は CO-CO_2 混合ガスにより約 10^{-10} atm に制御し、スラグ中の鉄イオン濃度比 $j = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) \leq 0.2$ の時の起電力から a_{FeO} を計算した。測定温度は $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ であり、起電力測定後はスラグを水中急冷し分析に供した。

3. 実験結果および考察 図1に $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系スラグの 1400°C での FeO の等活量線を示す。

FeO の活量は固体純鉄と共存する溶融 FeO を基準にしている。 $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 2 \text{ mol}\%$ においては a_{FeO} の組成依存性は認められない。それ以上では塩基性組成ほどわずかながら a_{FeO} が高くなる傾向を有する。

図2には $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 系スラグの 1400°C (実験値)と 1550°C (推定値)の a_{FeO} を示す。 1550°C の推定値は起電力の温度関数を 1550°C に外挿してもめた値である。 $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.15 \text{ mol}\%$ が本法の測定限界濃度であった。 1400°C の a_{FeO} は Raoult 則に対し大きな正偏倚を示すが、 $1 \text{ mol}\%$ 以下でも完全な Henry 則に従わないことが認められる。しかし、 1550°C の a_{FeO} は Raoult 則にほぼ従うことがわかる。すなわち、 FeO 低濃度域での $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 系スラグの a_{FeO} の温度依存性が大きいことを意味している。また $0.5 \text{ mol}\%$ 以上では 1400°C および 1550°C の a_{FeO} はともに MgO 濃度の増加につれて、低下する傾向にある。

文献：1) 荒戸：日本金属学会昭和54年春季講演 No. 195

2) C. Wagner: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 4 (1965), P. 1.

3) JANAF Thermochemical Working Group: JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, (1969).

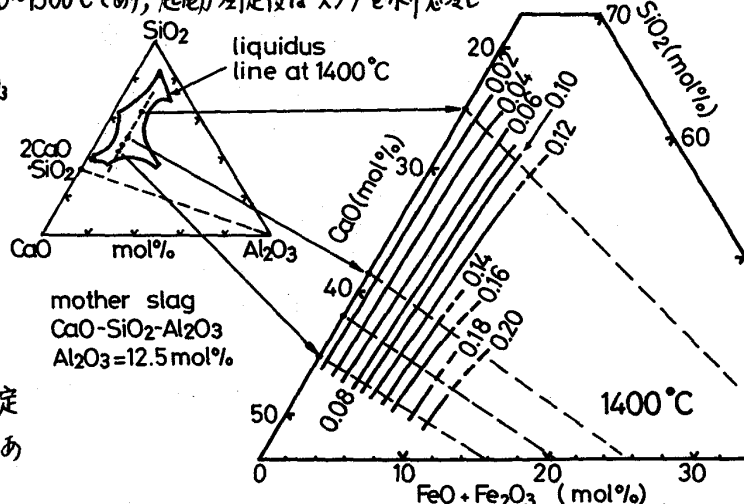


図1 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ 系スラグの等 a_{FeO} 曲線

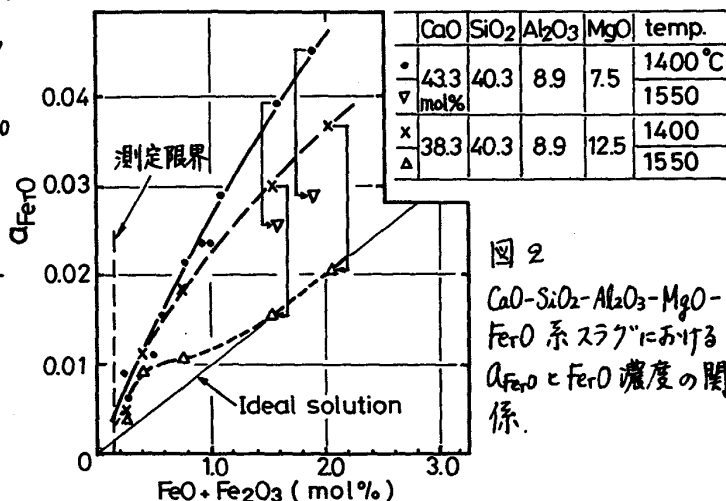


図2 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$ 系スラグにおける a_{FeO} と FeO 濃度の関係。