

東京大学大学院
東京大学工学部

○若杉 隆
佐野信雄

【緒言】カルシウム系フラックスを使用する還元精錬法を用いると、従来の酸化精錬法では除去が困難であったIVb、Vb族の元素を、有用金属の酸化損失なしに除去できる。すでに熱力学的データを測定したP, Sb, Snに引き続き¹⁾²⁾、本研究では、CaO-CaF₂系フラックス中でのAs、Pb、Biの熱力学的挙動を、酸素分圧、組成、温度をパラメータとして調べた。

【実験方法】グラファイト坩堝内に、メタルとしてAg-1%As合金(2g)または金属鉛(15g)またはAg-10%Bi合金(2g)、スラグとしてCaO-CaF₂系スラグ(4~10g)を入れ、温度を一定に制御したSiC電気抵抗炉内に設置し、一定混合比のAr-COガスと平衡させた。実験は主に1500℃で行い、温度依存性の実験は1370~1550℃の範囲で行った。

【実験結果及び考察】本研究で用いたスラグ系において不純物Mの除去反応は(1)式で表現できる。従って(1)式から、分配比は(2)式で表される。

$$M + x\text{CaO} = \text{Ca}_x\text{M} + x/2\text{O}_2 \cdots (1)$$

$$\log L_M = X \log a_{\text{CaO}} - X/2 \log P_{\text{O}_2} + \log K_1 \\ - \log f/f' - \log (w_{\text{Ca}_x\text{M}}/w_M) \cdots (2)$$

(f:スラグ中Ca_xMの活量係数, f':メタル中Mの活量係数,

w_i:i成分の分子量)

ただし、Pbの場合はメタルとして金属鉛を用いているために分配比 L_{Pb} のかわりに(%Pb)となる。fが本研究のスラグ組成範囲においてほぼ一定とすると右辺第四項は定数とみなすことができるので、

$$X = \left(\frac{\partial \log L_M}{\partial \log a_{\text{CaO}}} \right)_{P_{\text{O}_2}, T} = -2 \left(\frac{\partial \log L_M}{\partial \log P_{\text{O}_2}} \right)_{a_{\text{CaO}}, T} \cdots (3)$$

により、(2)式の係数Xが定まる。還元条件下でのAs、Biの最も安定な価数は-3、Pbは-4であることから、Xはそれぞれ1.5、2と予測される。

1500℃、CaO飽和組成におけるAs、Bi、Pbの酸素分圧依存性を、Fig.1に示す。Fig.1の右下がりの直線の傾きはそれぞれ-0.63、-0.80、-1.16であり、理論値(As、Biについては-0.75、Pbについては-1)とよく一致する。また、As及びPbの組成依存性のグラフ(省略)より、理論値1.5、2.0に対してそれぞれ1.6、2.2の傾きが得られた。これよりスラグ中でAs、Bi、PbはそれぞれAs³⁻、Bi³⁻、Pb⁴⁻として存在することがわかる。またPbは $P_{\text{O}_2} = 10^{-16} \sim 10^{-19}$ atmの範囲で直線の傾きが0であることから、この酸素分圧範囲においてPbはみかけ上金属としてスラグ中に溶解していることがわかる。

As及びPbの温度依存性をFig.2に示す。温度が高くなるにつれて L_{As} 、(%Pb)が増加する。直線の傾きから反応生成物Ca₃As₂及びCa₂Pbのスラグへの溶解熱を含む標準生成エンタルピー変化は、それぞれ-741 kJ/mol、-447 kJ/molと求められた。

参考文献: 1) S. Tabuchi et al: Metall. Trans., 15B(1984)p.351
2) T. Isawa et al: Steel Research, 58(1987) No7

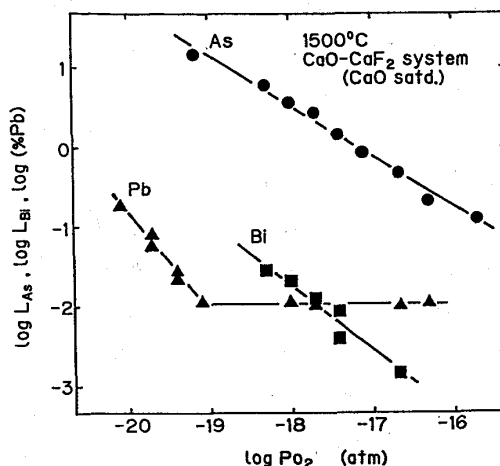


Fig.1 Dependence of As and Bi distribution between Ag and CaO-CaF₂ melts and Pb content in CaO-CaF₂ melts on oxygen partial pressure.

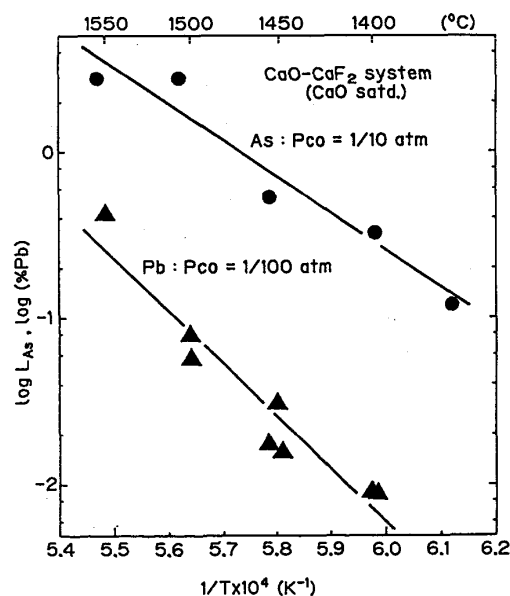


Fig.2 Dependence of As distribution between Ag and CaO-CaF₂ melts and Pb content in CaO-CaF₂ melts on temperature.