

熔融した「スラッグ」の総合研究 (II)

—CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系「スラッグ」の直流電解について—

(第 37 回 講演大會講演 昭和 24 年 4 月於東京)

松下幸雄* 森 一美* 坂上六郎* 鹽見純雄*

THE SYNTHETIC STUDIES ON MOLTEN SLAGS (II)

Yukio Matsushita, Kazumi Mori,
Rokuro Sakagami & Sumio Shiomi

Synopsis:—

We tried several experiments and consideration on the system of CaO-SiO₂-Al₂O₃.

(a) It was found that molten slags were ionic by the measurements of voltage-current relations.

(b) Molten slags were decomposed by D. C. source in some conditions and after that they were analysed by the new improved polarograph with Hg-dropping cathode, and ionic behaviors during electrolysis were examined.

So it was presumed that Al⁺⁺⁺, AlO₃⁻⁻⁻ were more sensitive for electrolysis than Ca⁺⁺ and were playing larger parts for the electric conductivity.

(c) Movable oxygen ions, probably existing in molten slags, jump from positive ions to negative complex ions by electric conductance belonging to Grotthuss type, and they determine the acidic or basic strength of the slags.

I. 緒 言

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系熔融「スラッグ」を實例にとつて、先に發表した分解電壓測定⁽¹⁾を新しい方法で再び實施し、その「イオン」性熔液であることを實證した。それを直流電解して Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺の濃度勾配から電解條件とその結果との關係を考へ、電氣傳導に與る各「イオン」の役割を研究した、その際 O⁻⁻⁻の存在が豫想されたが、これは Grotthuss 電氣傳導を受持つと共に「スラッグ」の酸或は鹽基の強さをきめる重要な要素であることを示した。

II. 分解電壓の測定

極めて純粋な各成分から SiO₂ 62.5%, CaO 23%, Al₂O₃ 14.5%の混合粉末を作つて「グラファイト」管中に熔融せしめ、1,500°C にて φ8mm 炭素棒を兩極とし、その間に直流低電壓を與へて、極間電壓 v, 極間電流 i を夫々 VF-109A (「プレート」電壓 6v) 眞空管電壓計及び、1,000mA 電壓計で同時に測つて、v-i 曲線を作

つた。2 回連続して實驗したがその第 1 は第 1 圖に示す通りである。

第 2 回の曲線も類似の形をとるが、屈曲點が共に低電壓側に移動し、0.56v, 1.11v となつた。これは分解電壓の低下を示すものである。この實驗によつて熔融「スラッグ」は分子性熔液でなくイオン性のものであることが明瞭になつた。その電導性もよく第 1 表に示す様に 1/10 の order を有していて、稀薄な鹽類水溶液同等である。

III. 直流電解實驗

(a) 電解條件

まとめて第 2 表に示す。

B 以下の「サンプル」は第 2 項同様のもので、A は Al₂O₃ を一部 FeO, MnO で置き換へた次の如き組成である。

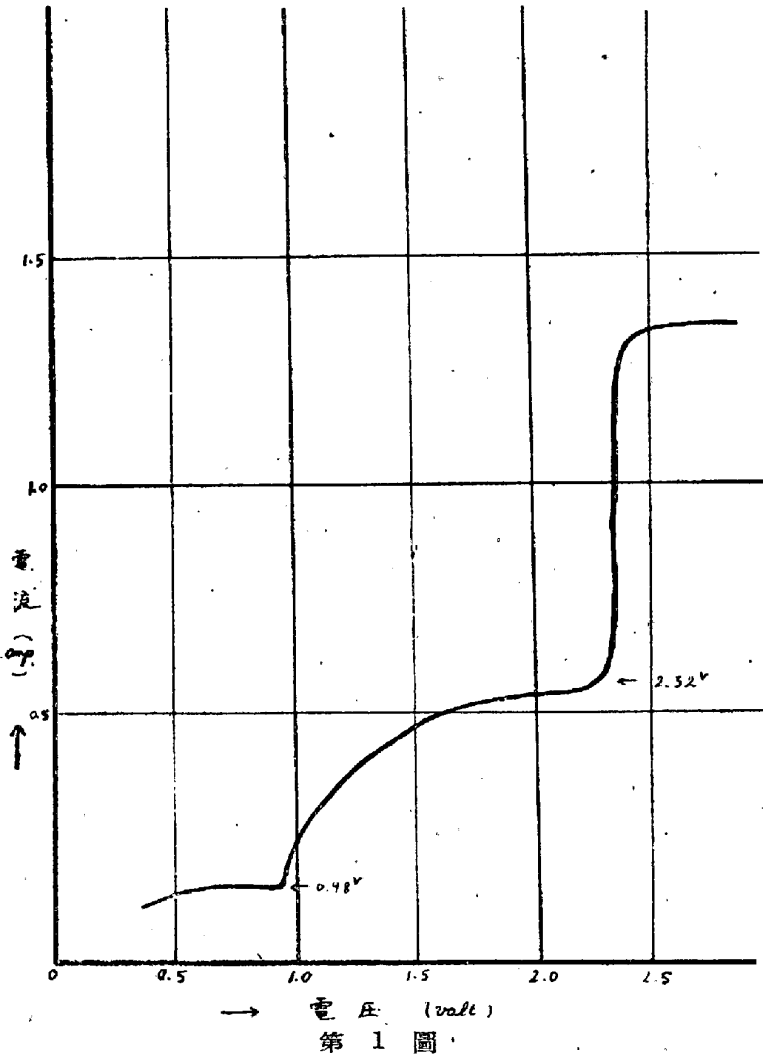
SiO₂ 62.5%, CaO 23%, Al₂O₃ 5.5%, FeO 8%, MnO 1%

この A の實驗では C「ポール」の爲「スラッグ」が一部還元されて ~0.2gr の Fe-Mn 合金 (Mn ~27%) を生じた。

(b) 電解後の處理

* 東京大學第二工學部冶金學教室

** 大學院特別研究生



第 1 圖

第 1 表

CaO-SiO₂-Al₂O₃ の比電氣傳導度

比電氣傳導度 °C	κ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
1,500	0.028
1,600	0.049
1,700	0.079

電解を終へたものより-, +, M といふ 3 種の試料を夫々, 陰極近傍, 陽極近傍, 兩極中間部から取つて, その 100mg を白金「ルツボ」中で 10 倍量の K₂CO₃+B₂O₃(2:1) にて「アルカリ」熔融し, 110cc 蒸溜水と 7.5ccHCl に溶解した, 更にその 1cc をとつて 1.5l の蒸溜水で稀め「アンモニア」で微「アルカリ」性にして検液とした。

(C) 「イオン」の定量

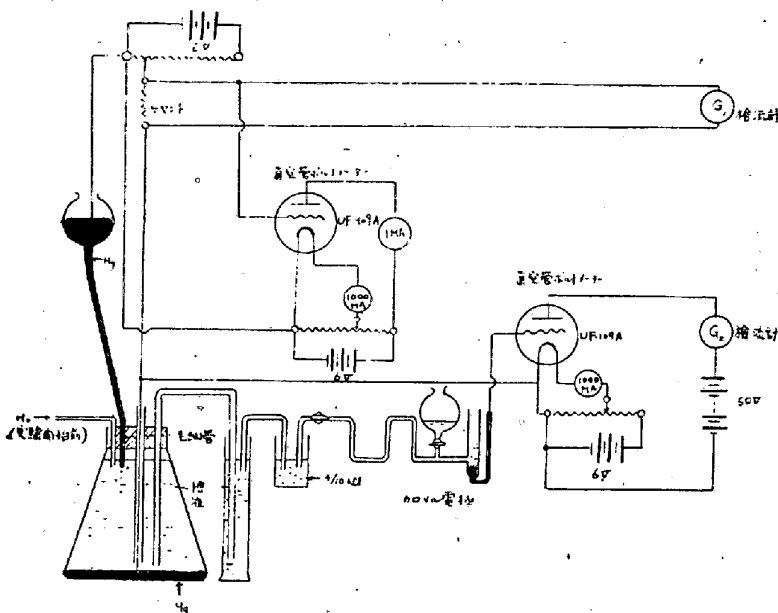
前項に従つて作つた検液中の Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺ の定量には, 先に 2, 3 發表した, 水銀滴下陰極式電位差分析装置を新に第 2 圖の様に改良して用ひた。

即ち (-) 及び (+)Hg 極の間の電位差は VF-109A (「プレート」電壓 6V) 真空管電壓計で測り, (+) Hg 極の單極電位を n/10KCl 「カロメ

第 2 表

電 解 條 件

「サンプル」 番号	A	B	C	D	E	備 考
平均温度 (°C)	1520 (±35)	1510 (±50)	1510 (±50)	1610 (±30)	1710 (±50)	① 温度は近似的, +及び-は変動の max 及 0 min を示す。
平均極間電圧 (V)	1.7	17	2.9	17	2.8	電極: 98% C 棒, 半径間距離 28~30 mm
平均電解電流 (A)	0.2	0.37	2	0.8	1.1	
電解時間	19'	20' 15"	34'	35' 20"	29' 5"	
電解使用電圧 (V)	60	18	80~90	90	60	
全電氣量 (アム)	231.1	734.8	4,056.6	1,809.7	2,280.9	銅電量計で測つた。
使用「ルツボ」	M	A	A	G	G	M: マネコ, A: フラッシュ, G: グラス
電解後 冷却方法	周	水投	周	周	通電	周: 「ルツボ」の周囲から水冷はせ 水投: 「ルツボ」全体を水投はせ 通電: 電解終了後直ちに通電のまゝ冷却はせ もの。



第 2 圖 Hg 滴下陰極式電位差分析装置

ル」電極を基準にして VF-109A (「プレート」電圧 50V) 真空管電圧計で測つて、この兩者の差から (-) Hg 極の單極電位を求めて、電流-電流曲線を作つた。それを A, B, 順に示すと、第 3, 4, 5, 6, 7, 圖の如くである。

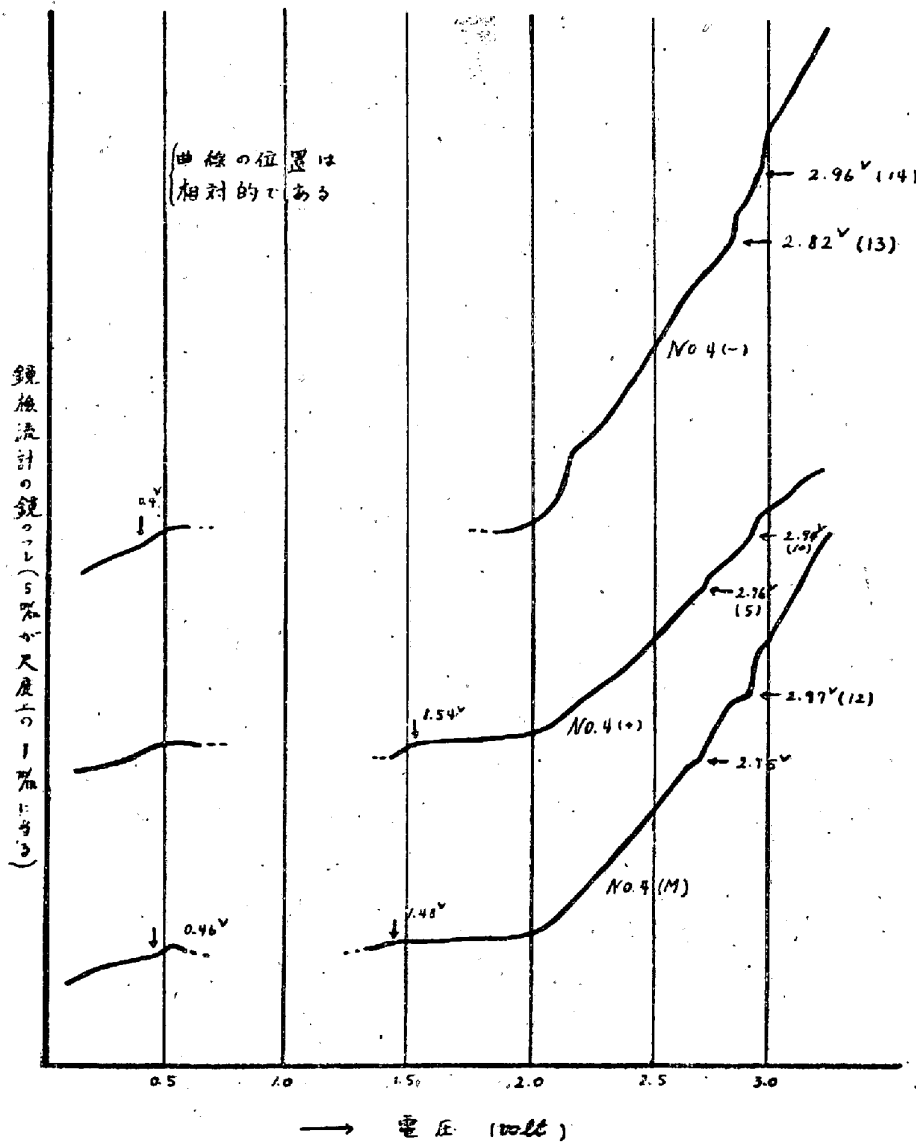
圖に於て電流急増點に附した括弧内數字は「イオン」量に比例する曲線の山の高さを示している。

この定量法は再現性もよく微量の「スラッグ」からそのほぼ全組成を 4~5 時間で知り得る利點を持つている。

(d) 結果の整理

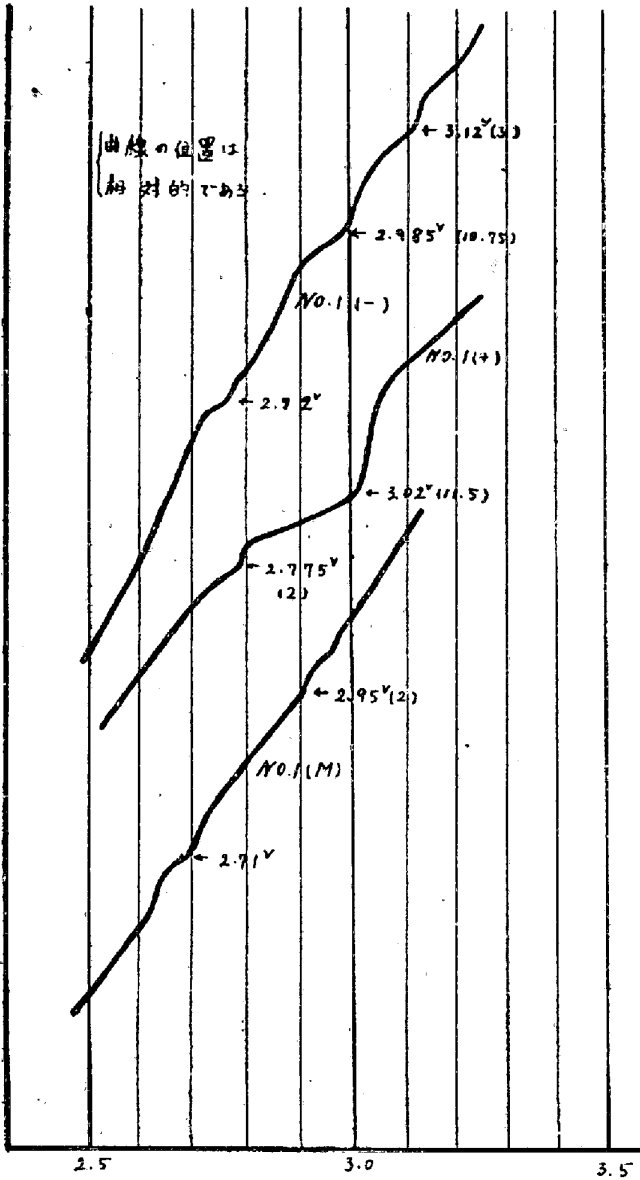
第 3 表にまとめて示す。

こゝに -, +, M とは夫々陰極近傍, 陽極近傍, 及び兩極中間部の「イオン」濃度を示す。



第 3 圖

鏡檢流計の鏡ワレ (20% 尺度上の 1% に當り)



→ 電圧 (Volt)

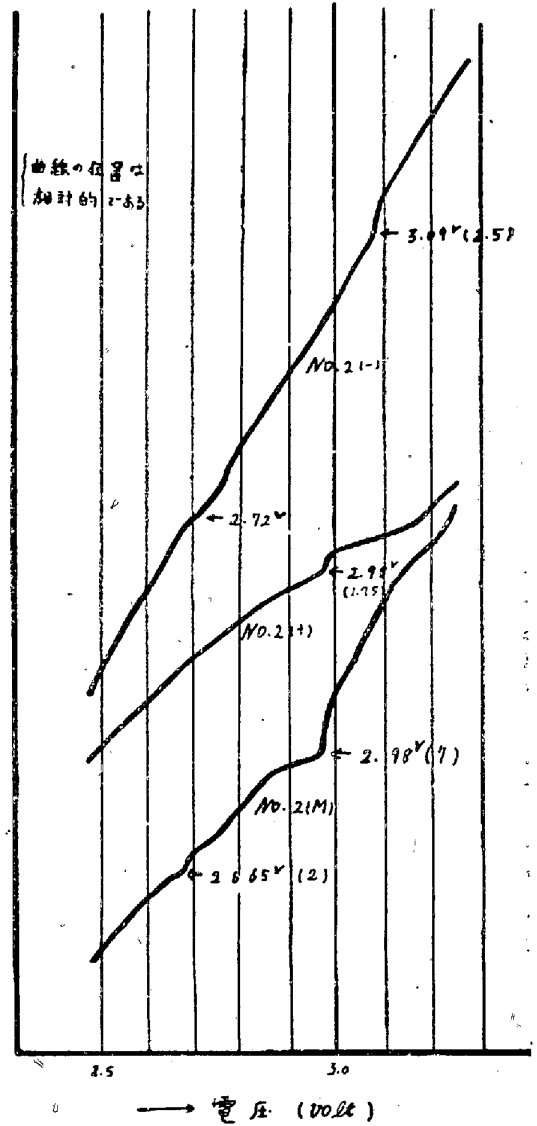
第 4 圖

第 3 表

イオンの濃度勾配

イオン種	Ca^{++}	Al^{+++}
A	$->M>+$	$->+ \gg M$
B	$->+ \gg M$	$+ \gg - \approx M$
C	$M \gg ->+$	$M \gg - \approx +$
D	$+>- \gg M$	$+>M>-$
E	$+>M>-$	$+ \approx ->M$

鏡檢流計の鏡のワレ (20% 尺度上の 1% に當り)



→ 電圧 (Volt)

第 5 圖

尙 Ca^{++} , Al^{+++} の相對濃度は第 3 表から論ずることが出来るが、絕對値を求めるには或る規準溶液を用ふればよい。例へば Ca^{++} , Al^{+++} , Mn^{++} 各 $10^{-2}g-ion/L$ を含む液を同様の方法で分析すれば第 8 圖のようになり、本實驗の各「イオン」も定量できる。

(e) 結果の考察

Ca^{++} の -, +, M 濃度を C_- , C_+ , C_M とするとそれは次式で示される。

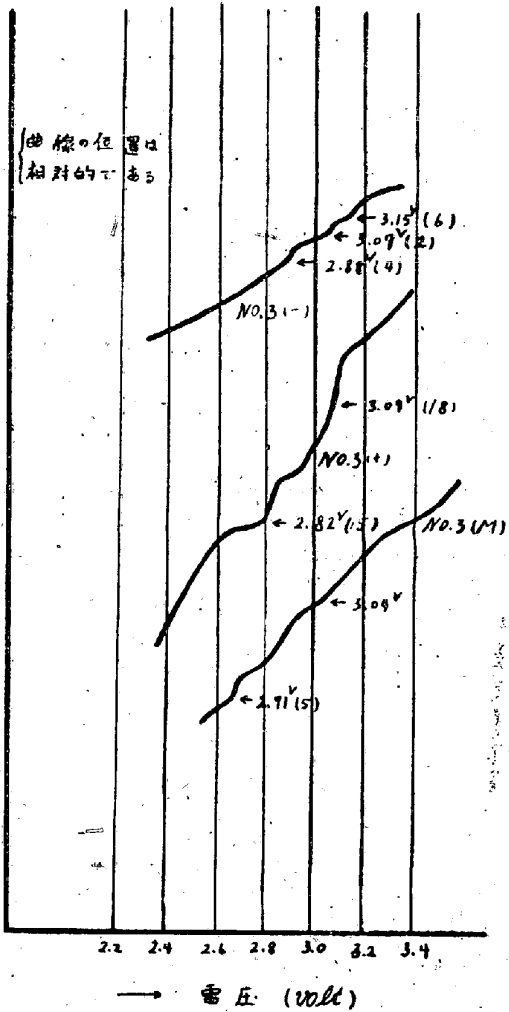
$$C_- = C_-^0 - C_1 - C_2$$

$$C_+ = C_+^0$$

$$C_M = C_M^0 - C_1'$$

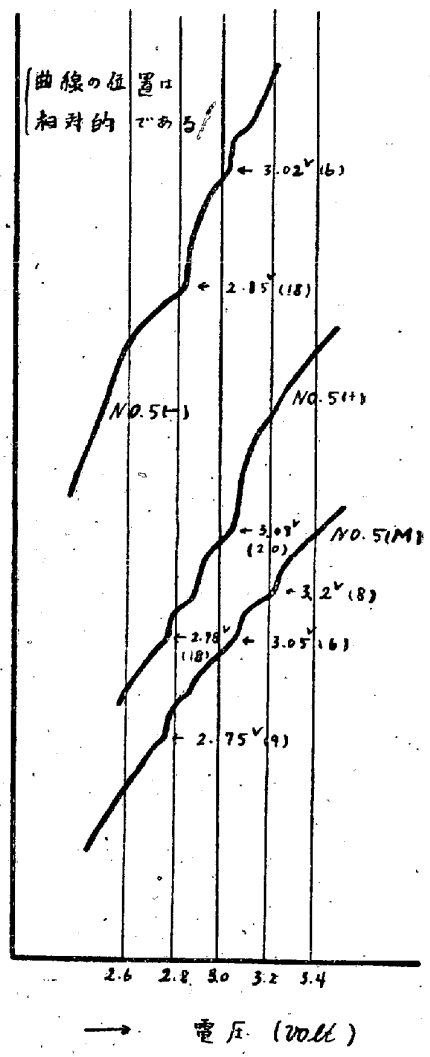
こゝに肩に °印を附したものは Ca^{++} が何等の障害なしに全電氣量に比例して移動した後の濃度から粘性、逆擴散、對流に基く逆効果を減じたもの、 C_1 , C_1' は陰

鏡檢流計の鏡のコレ(5%)が尺屋上の1%に當る



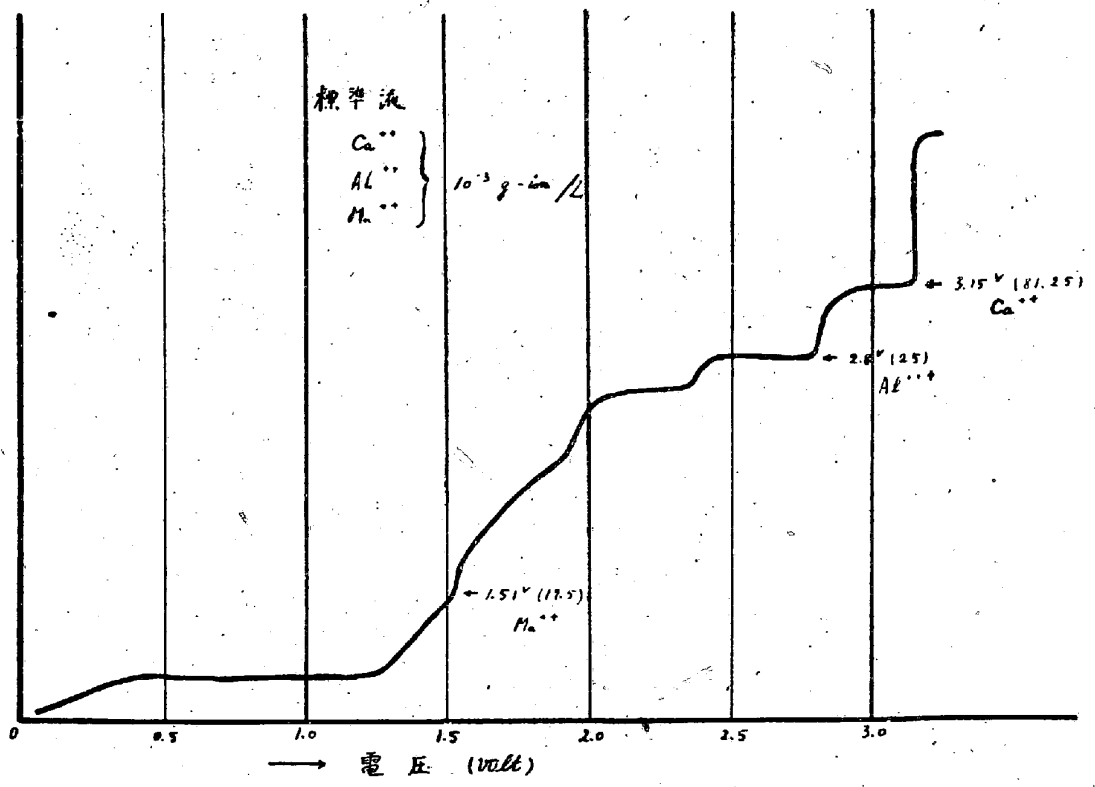
第 6 圖

鏡檢流計の鏡のコレ(5%)が尺屋上の1%に當る



第 7 圖

鏡檢流計の鏡のコレ(5%)が尺屋上の1%に當る



第 8 圖

「イオン」による負効果, C_2 は $Ca^{++} \rightarrow Ca \rightarrow CaC_2$ による負効果である。

同様な取扱で Al^{+++} の -, +, M 濃度は

$$O^- = C_0^O - C_3'' - C_6 - C_7$$

$$C^+ = C_0^C + C_3 - C_4 - C_5$$

$$C_M = C_M^O + C_3' - C_4' - C_7'$$

ここに

C_3, C_3' : AlO_3^{---} が集積する効果

C_3'' : (-) 極では上記効果は負に働く, これに対する陽「イオン」の抵抗は考へない。

C_4, C_4' : その集積に及ぼす陽「イオン」の妨害作用。

C_5 : $AlO_3^{---} \rightarrow Al \rightarrow AlO_3$ による負効果

C_5 : $Al^{+++} \rightarrow Al \rightarrow AlO_3$ による負効果

C_7, C_7' : 陰「イオン」による負効果

この表現に基き第3表を説明すると次の様になる。

(i) Ca^{++} の場合

- (A) 普通に⁽¹⁾見られる勾配である。
- (B) C_1' が著しい。
- (C) 全電氣量が過大の爲集積が著しく進み, 且つ C_1, C_2 が著しい。
- (D) 温度上昇のため C_1', C_1, C_2 が強く作用したものの, 特に C_1' が著しい。
- (E) 前同様 C_1', C_1, C_2 が強く働いてゐるが C_1, C_2 が特に顯著である。

(ii) Al^{+++} の場合

- (A) C_7' が著しい。
- (B) C_7' は同様に著しく C_6, C_7 が強く働いてゐる。
- (C) Ca^{++} の場合と全く同様の傾向である。 C_6, C_7, C_2 が著しい。
- (D) C_6, C_7, C_7' が強く作用するが特に C_6, C_7 が顯著である。
- (E) AlO_3^{---} の集積が著しくなつた場合である。

この考察から Al^{+++}, AlO_3^{---} は Ca^{++} よりも電解には鋭敏で, それ丈傳導に與る役割も大きいと思はれ

W. O^{--} の存在

上述の實驗をしてみると, 電解中 (+) 極近傍から盛に泡が立ち, その外には何等電解操作に支障がないことから $O^{--} \rightarrow O_2$ と考へられよう。これは電導に大きな役割を演じ, 所謂 Grotthuss 型に屬して, O^{--} が「スラッグ」の網目中の (+)「イオン」, (-) 鉛「イオン」を飛躍しながら電氣を運ぶものと思はれる。

更に CaO, FeO のように O^{--} を放ち易いものは電子對を SiO_2 のような酸に與へるから鹽基といはれ, SiO_2 のような酸は鹽基から O^{--} 即ちそのもつ電子對を受取つて, $Si_2O_7^{--} + O^{--} \rightarrow 2SiO_4^{4-}$ の如く固く安定な「オルト」珪酸「イオン」を構成しようとする。

我々は此の考へに基き「スラッグ」の酸或は鹽基度を新に定義し, 2, 3 の實驗を試みている。

V. 總 括

$CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系につき次の實驗並に考察を行つた。

(a) 熔融状態に於て電壓-電流曲線を求め「イオン」性なることを確めた。

(b) 熔融状態でいろいろの條件で直流電解し, 電解後各局部の試料を新に改良した水銀滴下陰極式電位差分装置にて分析して電解中の各「イオン」の舉動を調べ, Al^{+++}, AlO_3^{---} の方が Ca^{++} より電解に感受性強く, 且つ電導にもより大きな役割を演ずることが推定された。

(c) O^{--} が存在し, これが「スラッグ」の Grotthuss 傳導を受持つものであり, 同時に酸及び鹽基の強さをきめるものである。
(昭 24, 6 月 寄稿)

文 献

- 1) 松下幸雄, 田坂鋼二: 鐵と鋼, 33 (1947) 1~3, 4
- 2) 松下幸雄: 鐵と鋼, 34 (1948) 4~6, 3
- 3) 松下幸雄, 森 一美: 鐵と鋼, 34 (1948) 12, 7