

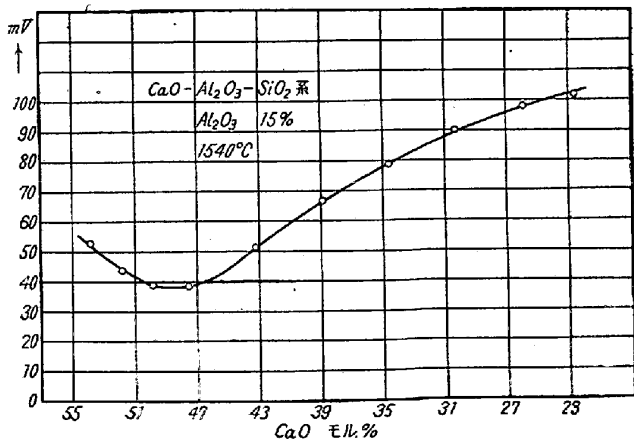
### (69) 熔融スラッグの電氣化學的研究

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系, CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系  
の  $a_{SiO_2}$ ,  $a_{CaO}$  の測定

東京大學大学院特別研究生 ○坂 上 六 郎  
東京大學助教授 松 下 幸 雄

前報に於て, CaO-SiO<sub>2</sub> 系の  $a_{CaO}$ ,  $a_{SiO_2}$  を求める事が出来たので, 更にこの二元系に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO を添加した三元乃至は四元系に就いて得られた結果を述べる. ここでは既に二元系の活量が分っているので, 分解電圧の測定は行わず, C-SiC 電極對による起電力測定のみを行った.

取扱つたスラッグは三元系では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5, 10, 15, 20wt% の四シリーズで, 各シリーズ CaO/SiO<sub>2</sub> を變えて約 10 個, 又四元系では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10, 15wt%, MgO 5, 10wt% の組合せによる 4 シリーズで, 各シリーズ同様に約 10 個, 計 70 個のスラッグであつて, 高爐スラッグに相當する組成範囲も含まれている. 測定は各組成に就いて數回行い, データの吟味を充分に行つた. 實驗の方法は従前の通りで, C(gr), SiC 共に電極用カーボンの先に焼結して固着させ, C-SiC の熱起電力を消去して電池反應による電圧のみを読みとるようにした.



第 1 圖

得られた結果の一例を第 1 圖に示した. 第 1 圖は CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 15% 系のものに就いての結果であつて, 縦軸は起電力 (mV), 横軸は CaO のモル%に採つてある. 圖に明らかなように; 三元 (四元) の場合も二元系の時と同様, ある所で最低値が現れるが, ここでも前報と同様この組成を境にして SiO<sub>2</sub> の高い側は SiO<sub>2</sub> のみが起電反應に與り, CaO の高い側は CaO のみが反應に與ると考へる. 添加成分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO はその活量が小さい事と, 起電反應には與りにくいと考へられる事から (この目安として, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成の遊離エネルギー

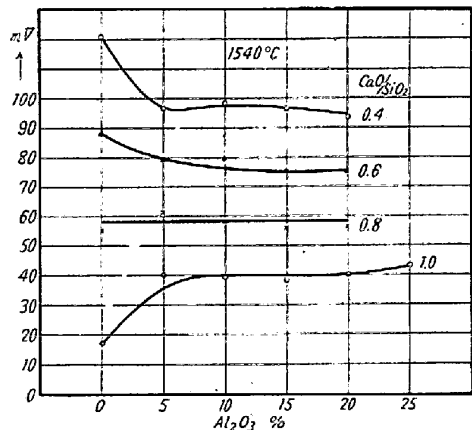
變化の大きい事が定性的に擧げられる), 除外してよい. この事の妥當性は, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の SiO<sub>2</sub> 液相線と, この近傍の等起電力線即ち等活量線が略平行である事からも確められた.

今 SiO<sub>2</sub> の側を考えれば, この範囲での起電力測定値と  $a_{SiO_2}$  との間には, 前報に見たように關係式(1) が成立するから, この式によつて直ちに  $a_{SiO_2}$  が求まる.

$$E_p - E_{p0} = RT/2F \ln a_{SiO_2} \dots\dots\dots (1)$$

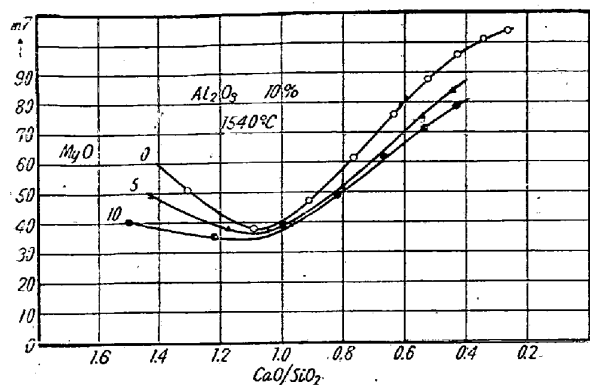
{  $E_p$ : 任意のスラッグ組成の時の起電力  
{  $E_{p0}$ : 標準状態の時の起電力で, 二元系の場合と同じ.  
又  $a_{CaO}$  は既に二元系に於て, 起電力と  $a_{CaO}$  の關係が分つているからこれも起電力の測定値から求まる. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系に於ける等  $a_{SiO_2}$  線を圖示すると, この線の走行は, McCaffery によるこの系の等粘性線の走行と略一致している.

次に従來不明であつた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の舉動を明らかにする爲に, 縦軸起電力, 横軸 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% にとり, CaO/SiO<sub>2</sub> 一定のものについてプロットして見た. この結果を第 2 圖



第 2 圖

に示す. 従來 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はその濃度の大小に應じて, 兩性としての舉動を現わすものと考えられて來た. 然し乍ら, この結果から見ると, 明かに兩性ではあるが, 濃度の大小に應じて, 酸或は鹽基として働くのではなくて, スラッグの鹽基度によつてこの兩性の舉動が決るものである事が明らかになつた. 圖で云うならば CaO/SiO<sub>2</sub> 0.4, 0.6 の如く鹽基度の低い時は, 鹽基として働いて  $a_{SiO_2}$  を下げ, 0.8 では中性, 鹽基度が高くなつて 1.0 に達すると, 酸として働いて  $a_{SiO_2}$  を上げるようになる. 即ちスラッグ成分の鹽基或は酸としての働きが, 周囲の状態に應じて著しく變つて來ると云う新しい事實を, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の舉動を通して確認した譯である. この事は従來かへり見られてなかつたようであるが, 次の MgO 舉動を考へて見ると一層明瞭になる. 第 3 圖に MgO の舉動



第 3 圖

を示した。圖は縦軸起電力、横軸  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  にとり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  10%、 $\text{MgO}$  0, 5, 10%の三シリーズをプロットしたものである。先づ電圧の谷から右側の  $a_{\text{SiO}_2}$  を現わす部分に就いて考へて見る。圖から明らかなように、この部分では  $\text{MgO}$  は鹽基として働いておる。然し乍ら、その鹽基としての強さは決して一樣ではなくて、 $\text{SiO}_2$  が低くなると共に、その強さを減じ、鹽基度 $\approx 1.1$ の谷の近傍では全く中性として振舞う事が判る。更にこの谷の左側の  $a_{\text{CaO}}$  を現わす部分に就いて見ると、ここではもはや鹽基としてではなく、むしろ従來の考え方とは逆に酸として働いて、 $a_{\text{CaO}}$  を下げているのが明らかである。即ち  $\text{MgO}$  は  $\text{CaO}$  に對して、特に鹽基度の高い時には酸として働くのである。換言すれば、例へば、高爐スラッグによる脱硫と云う問題を考えると、少くとも平衡論では  $\text{MgO}$  は有害な成分と云う事になる。これ等の事は、酸乃至鹽基をあく迄も固定したものと考へて來た従來の考え方の不備な點を示すものであつて、これに就いても、スラッグの構造と結び附けて所信を述べて見たい。

### (70) ペレタイチング法に関する基礎的研究

日立製作所安來工場 ○中村信夫  
佐藤豊

#### I. 緒言

ボーリングドラムによつてペレットを製造する際の濕

鑽粉の凝集機構に關しては前回報告したが、今回は基礎試験用ドラムの作動との關連に於て、ペレット形成の物理性追究實驗の結果を報告する。

#### II. 實驗方法

供試原鑽は山陰産眞砂及び赤目砂鐵で共に Self binding 性を有しているものである。粉碎方法及び粉碎度は實際の場合と多少異り、フレットミル粉碎で種々の分布形をもち、平均粒度は比較的粗粒が多いものを使用した。

ボーリングドラムは大小、異形のもの4種類用いたが本報告には  $860\phi \times 1800L$  のもの一種類についての結果のみである。給鑽方式によつて、所謂雪だるま式と種鑽式の兩者があるが、本質的なものでないことは確めているので、本實驗は全く前者の方法に従つた。物理性として、未焙燒ペレットの耐壓強度、ボーリング止留り、氣孔率をとり、混練水分、ドラム回轉數、ドラム傾斜度、鑽石裝入量、粒度分布等の諸要因が、これらにどの様な影響を及ぼすか實驗をもつて理論的考察を行つた。

此の種實驗の常として、凡ゆる條件を科學的正確度に於て一定として、目的とする要因効果を見出すこと、或いは尙それらの交互作用まで檢出することは容易でない。まして一測定、例えば強度にしても、氣孔率にしても常に 30 箇以上の試料について測定し有意差を見出さねばならないので、推計論の立場に立つて、主として三元配置法、二元配置法等の實驗計畫法の手法に従つて實驗と檢定を行つた。その一例を示すと、第1表の如くであつて、表中 27 回の實驗は常に Bias を極力阻止する爲、亂數表によつて random に行う様にした。

#### III. 實驗の結果と考察

(1) 強度に及ぼす混練時の水分添加量、ドラムの回轉數、及び傾斜度の影響を試験した結果、鑽種によつて異なるが、濕強度で約 300~650g/ヶであり、乾強度は1.2~4.4kg/ヶに変化した。TiO<sub>2</sub> の含有量少く、Fe<sup>III</sup> の比較的多い眞砂々鐵の方が強度は高く、且つ水分の増加と共に強くなる。統計的には 1%の危険率で有意差がある。

第 1 表 三元配置計畫原表

水分 (p)		$p_1(9\%)$			$p_2(10\%)$			$p_3(11\%)$		
		(4.R.P.M.)	(7.5R.P.M.)	(10.6R.P.M.)	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_1$	$H_2$	$H_3$
回轉數 (H)					//	//	//	//	//	//
傾斜度 (D)	$D_1(1^\circ)$	$x_{11}$	$x_{21}$	$x_{31}$	$x_{41}$	$x_{51}$	$x_{61}$	$x_{71}$	$x_{71}$	$x_{61}$
	$D_2(1.5^\circ)$	$x_{12}$	$x_{22}$	$x_{32}$	$x_{42}$	$x_{52}$	$x_{62}$	$x_{72}$	$x_{72}$	$x_{62}$
	$D_3(2^\circ)$	$x_{13}$	$x_{23}$	$x_{33}$	$x_{43}$	$x_{53}$	$x_{63}$	$x_{73}$	$x_{73}$	$x_{63}$