

150t 重油・コークスガス混焼式塩基性平炉に於ける硫黄の挙動に就いての研究の第1報として本報に於いては炉内ガス中の硫黄の挙動に就いて得た結果を報告した。我々は廃ガス中の SO₂ を定量して炉内残留硫黄量を求めたが装入、熔解及び精錬各期のうち装入期に於ける炉内残留硫黄量が最も多く又装入期のうちでも装入物の種類、形状により残留量が著しく異なる事が判つた。装入期に於ける熔鉄中の硫黄とガス相間の平衡に就いて既知のデータより検討、考察を加えた。

熔解、精錬期に於いてはガス相中の硫黄は直接には鋼浴に影響なく又ガス相と鋼滓とは平衡から可成り離れた

状態にあるように思われた。(昭和 28 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 茂木, 船木, 小倉: 昭和 28 年 10 月 鐵鋼協會第 41 回講演大會にて發表
- 2) Brower & Larsen: J. of Mets. Dec. (1951), 1163
- 3) Robertson, Bacon & Jill: J. of Mets. Nov. (1951), 1031
- 4) 鶴野, 本間: 北海道大學工學部紀要, 第 9 冊, 第 2 號
- 5) 鶴野: 北海道大學工學部紀要, 第 9 冊, 第 1 號

熔融スラッグの電氣化學的研究 (I)

(二元系スラッグの起電力測定)

(昭和 25 年及昭和 27 年本會春期講演大會にて講演)

坂 上 六 郎*

ELECTROCHEMICAL STUDY ON MOLTEN SLAGS (I)

Rokuro Sakagami

Synopsis:

Up to this time, the potential measurement of molten slags was scarcely performed in comparison with that of the viscosity and electrical conductivity. In this paper, the author measured potentials in the binary systems K₂O, Na₂O, BaO, CaO-SiO₂ making use of the C-SiC electrode couple with the object of determination of activities of the constituents. As the result, it was clear that the systems K₂O, Na₂O-SiO₂; BaO-SiO₂; CaO-SiO₂ had some characteristics both in the magnitude and polarity of potential. This fact was due to the substantial difference in the construction of these systems.

Moreover, the next relations were proved to be established between the activities a_{SiO_2} , a_{CaO} of these slags and potentials,

$$E - E_0 = mRT/nF \cdot \ln a_{SiO_2} \quad \& \quad E' - E'_0 = m'RT/n'F \cdot \ln a_{CaO}$$

where E, E' : measured e.m.f., E_0, E'_0 : standard e.m.f., m, m' : molar numbers of constituents,

n, n' : numbers of electron, R : gas constant, T : absolute temperature, F : Faraday's constant.

The author suggested that a_{SiO_2} or a_{CaO} could be derived from the measurement of the decomposition voltages and this potential values.

I. 緒 言

熔融スラッグの構成成分の活量を知る事は、スラッグ—メタル反応を正しく理解して行く上に欠く事の出来ない事であるが、同時に粘性とが電導度と云つた物性と同様

にこの値を詳細に知る事は、熔融スラッグの構造を正しく把握するためにも重要な役割を演ずる。従来製鉄乃至製鋼の理論は H. Schenck¹⁾, P. Herasymenko²⁾ 等に

* 日曹製鋼技術部研究課

よつて、大体その基礎附けがなされて来た。然し乍ら、これらの考え方の中にはスラッグに就いての正しい見方が完全には採り入れられてないのであつて、あく迄も大きな仮定のもとに組み立てられた近似論と言わなければならぬ。而も注意すべきは、これらの理論が実際に操業データを解析した場合に大して支障がなく、一般的に広く認められている為、スラッグの真の姿が隠蔽されてしまう恐れなしとしない事である。例えば、本来相対的なものである酸と塩基の概念が、ここではあく迄もある酸化物に固有な性質として考えられ、又考えられてきたが、これはその著しい一例である。

最近、伝導度、粘性、電解などの実験を通して、溶融スラッグそのものの性質をより深く知ろうとする試みが活発に行われるようになった。

著者は過去約4年間に亘り、活量の測定を目的に、スラッグを電解質溶液として簡単な電池を作り、その起電力を測定してきたが、今回得られた結果をまとめて報告する次第である。本報ではこの中、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 $CaO-SiO_2$ 二元系に就いて述べる。

活量を測定する方法は種々あるが、高温なるがために方法自体に著しい制限がかゝると共に、その中から選ばれた方法が總べての場合に万能という訳ではなく、その対象とするスラッグに自づと制限がある。

この分野に於ける従来の結果を見ると大体次の三法にならう。(1) 分配平衡を利用する方法¹⁾ (2) スラッグ-メタル反応を利用する方法²⁾ (3) 電気化学的方法³⁾

本研究では電気化学的方法によつて活量を測定せんとするものである。

II. 電気化学的方法による活量の測定

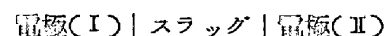
溶融塩の場合とは別として、溶融スラッグの起電力測定は実験的に極めて困難なものとされて、伝導度、粘性の測定に比し、従来殆んど顧みられなかつた。従つて、電気化学的に活量を求める方法自体が未だ確立されていない現状である。これらの模様を電気化学的方法によつて活量の測定が略々完成していると思われる溶融塩の場合⁴⁾に就いて考えて見よう。この場合は溶がハロゲン化物であるために、ガス電極の使用が可能であり、 $A | A(X) | Gr. (X) - A | A(X) + B(X) | Gr. (X)$ のような生成電池を作る事によつて、理論的にも、実験的にもさしたる難点は生じないで済む。然し乍らスラッグの場合は溶が酸化物の溶液である為、ガス電極の使用が不可能となる。これは溶とも又流すガスとも反応しないような所謂中性のガス電極の基体を選ぶ事が極めて困難であるのと

かゝる電池では一般に平衡電位に達するのに長時間を要する為、これに耐え得るルツボの選定が事実上不可能に近い事などに基因する。即ちスラッグの場合は上述のような実験的な障害によつて、活量を測定するに適した最も内容の簡単な電池を作る事が不可能になる訳である。この内容の最も簡単な電池を作るという事は、電気化学的に何かを求めんとする際には第一に考えねばならぬ点であるが、実験上如何ともし難い困難の為に、この第一条件は拋棄せざるを得なかつた。そこで、内容の明らかでない事よりも、安定した又再現性のある起電力を生ずるような電池を作つて、先ず起電力を測定し、その結果を解析して目的の活量へという方法をとつたのである。

それ故、必然的に広く一般溶融珪酸塩について起電力を測定し、その内容を正しく理解する事が必要となる。

III. 電池及び電極の選定

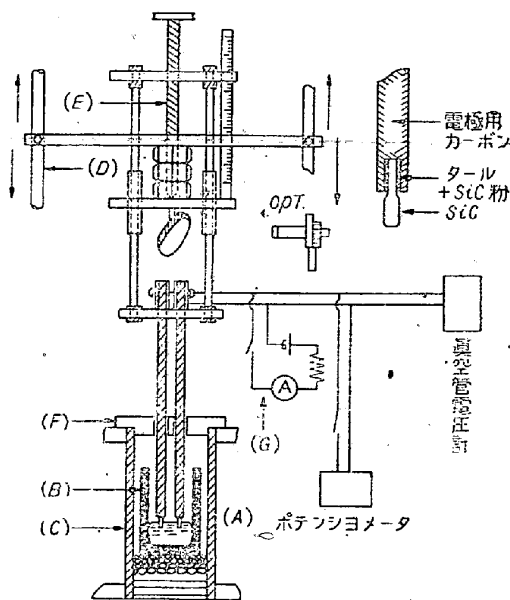
起電力を測定する場合、電極の状態とかスラッグの溶け具合と云つたような実験条件に異常があると、これが鋭敏に現われてくる。それ故実験中時に応じて内部の様子を観察したり、電極を上下左右に移動させる必要があつた。このような目的の為に先ず電池の構成そのものが簡単でなければならぬ。又ダニエル型のように隔壁の必要な電池では、非可逆の因子の入つてくる可能性があつて、後の解析をいたずらに困難にする恐れがある⁵⁾。そこで次のような電池を考えた。



次に問題になるのは、如何なる電極を使用するかという事である。先ず得られる電圧が大きく、而も安定したものであり、スラッグ組成を変えた場合、鋭敏にその差を現わすようなものでなければならぬ。又後の解析が可能であるように、出来るだけ単純な電極にしたい。金属を電極として選ぶと、これがスラッグと化学的に反応して生成物がスラッグ中に不純物として混入する為、特殊な場合を除いては使用する事が出来ない。このような型の電池で使用可能な電極として具備すべき条件としては大体以上の点が挙げられよう。最初予備実験でいろいろ電極を変えて、これらの点を検討して見た。結局 $C(gr.) - C(amorph.)$ か $C-SiC$ かという事になつたが前者はスラッグ組成による起電力の変化が僅少のために断念して、 $C-SiC$ を採用する事になつた。即ち $C(gr.) | \text{スラッグ} | SiC$ 又は $C(amorph.) | \text{スラッグ} | SiC$ なる電池によつて、起電力を測定する事に決した。この電池は 1946 年 L. C. Chang 及び G. Derge が $CaO-SiO_2$

系, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系について試みている⁵⁾。唯 SiC は可成り複雑であつて問題となるのであるが、この点に就いては後述する。

IV. 實驗方法及び實驗装置



第1圖 實驗装置

第1図に本実験に用いた装置の大略を示した。タンマン炉 (A) に予め予備溶解を行つてあるスラッグを入れた坩堝 (B) を、発熱管 (C) と接触しないように注意して設置する。次に昇温し、スラッグが充分均一に溶けた時、上下移動装置 (D) と (E) とによつて、(C) の蓋 (F) に穿つた孔を通して電極をスラッグ中に浸漬し、直ちに起電力の測定を開始する。尙この時 (G) により浸漬時を知り (E) によつて浸漬した深さを一定に (4~6mm) 押えた。起電力の測定には、ポテンシヨメータ乃至は真空管電圧計を使用し、測温は Pt-PtRh 熱電対で補正してある光高温計によつて、スラッグの表面温度を讀んだ。次に C-SiC 電極対に就いて一言したい。元來 C-SiC 対は所謂 Fitterer 熱電対として實際使用されているもので、本実験の温度範囲では通常 350~450mV の熱起電力が生じ、その為これをその儘用いたのでは、この熱起電力に電池反応の起電力が重なつて出てくる。而も電池反応の起電力は高々 100mV 程度のものであるから、精度が著しく低下する訳である。この大きな欠点をなくする為、C, SiC 共に約 15mm の長さのものに削り、第1図に示したように、タールと SiC 粉末を結合剤にして電極用カーボンに接着させ、これを ~1700 °C の高温に充分焼いて固着させたものを使用した。こ

の操作によつて、熱接点と冷接点を同一温度に保つ事が出来る訳で、熱起電力も實際 0 である事が確められた。又 SiC は同一のものを数回使用したが、その場合前回実験の履歴が残らぬように、附着したスラッグを完全に取り去り、更にこれを高温に焼く必要があつた。試料は透明水晶粉末、塩基性酸化物は総べて炭酸塩の形のもの (特級及び一級試薬) を正確に秤量、メノウ乳鉢で充分混合したものを予備溶解して実験に供した。これら試料の純度は後の分析結果で示す如く、充分なるものと考えられる。

坩堝は $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 系では緻密なアルミナ又はアランダムタンマン管、 $\text{BaO}, \text{CaO-SiO}_2$ 系ではグラフアイトを用いた。

実験に要した時間は各スラッグに就いて大体 30 分前後であつた。尙起電力は電極浸漬後、直ちに飽和状態に達し、一定電圧を示した。

V. 實驗結果

起電力測定に伴うデータのバラツキに就いては、從來云々されているようであるが、こゝで選んだ電池では、後述する分解電圧の場合のように特別な誤差計算は行わなかつたけれ共、 $\pm 1 \sim \pm 2\text{mV}$ の精度で充分信頼できる結果を得る事が出来た。又冷却時の結果と加熱時の結果とは、この誤差範囲内で一致を見た。

第 2, 3, 4, 5 図に $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{BaO}, \text{CaO-SiO}_2$ 各二元系に就いて得られた起電力と温度の関係を第 6, 7 図に一定温度に於ける起電力と組成の関係を示した。尙本実験では実験時間が短いので、不純物の混入乃至成分のズレは僅少と考えられる。この点は、実験後各スラッグを分析した結果確められたので、データは総べて秤量成分によつてプロットした。これによつて入る誤差は無視し得るものと思う。第1表にこれらスラッグの記号及び分析結果を掲げた。

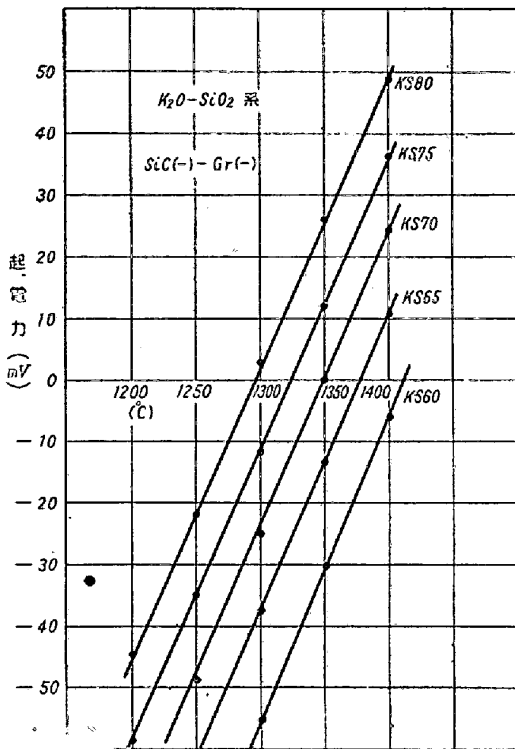
以上の測定結果から次の事が認められる。

(1) 起電力の温度勾配及びその大きさの点から翻然と三つのグループが存在する。即ち CaO-SiO_2 系; BaO-SiO_2 系; $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系の三つのグループが認められる。特に $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系では、 $\text{BaO}, \text{CaO-SiO}_2$ 系と較べて $\text{C}^\ominus, \text{SiC}^\oplus$ と極性が逆になり、起電力の組成による変化の方向が逆になつている。

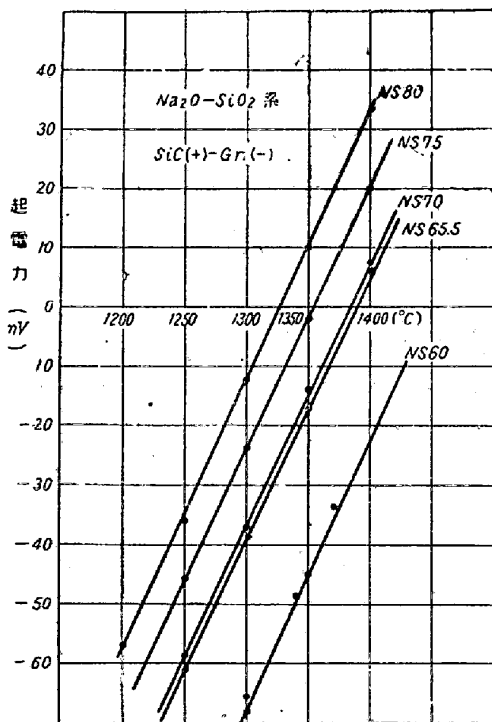
(2) 起電力—温度の関係は総べて直線で表わされる。

(3) 各系とも、一定温度では、 SiO_2 が高い程起電力は高い。

この事実から、これらの起電反応には SiO_2 のみが、



第2圖 K_2O-SiO_2 系起電力測定結果
KS 60 の低温部省略

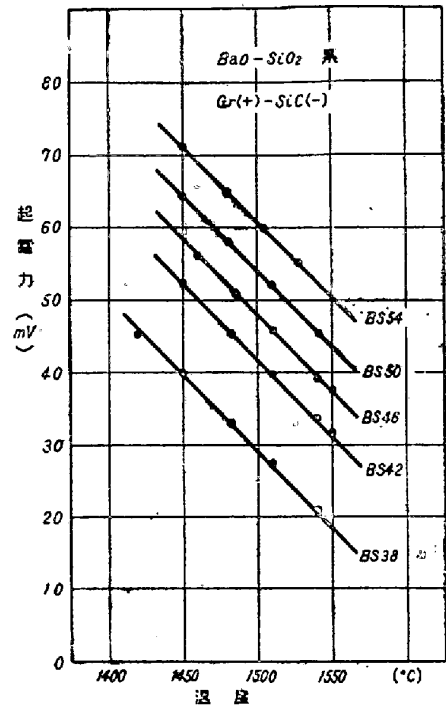


第3圖 Na_2O-SiO_2 系起電力測定結果
NS 60 の低温部省略

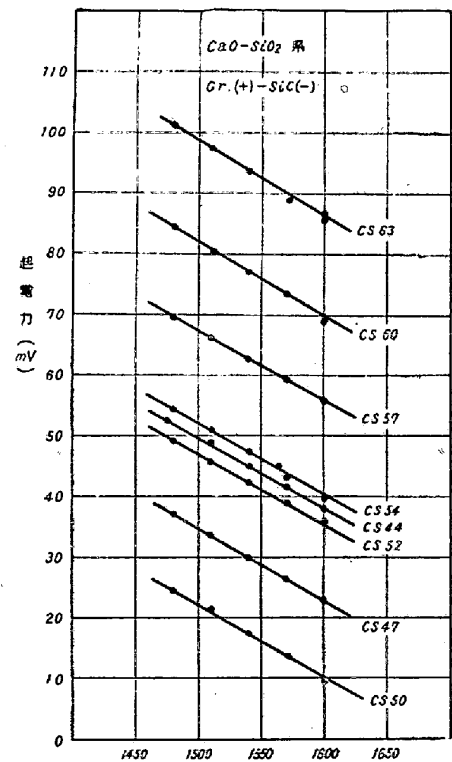
関与しているのではないかと考えられる。

唯、 $CaO-SiO_2$ 系では、 SiO_2 50% を最低として、これより CaO が高くなると、起電力も増大している。

(4) 起電力の温度勾配は、一つのグループに就いて見



第4圖 $BaO-SiO_2$ 系起電力測定結果

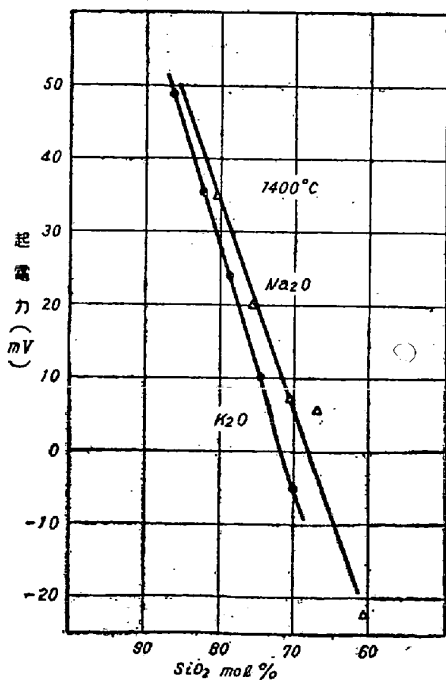


第5圖 $CaO-SiO_2$ 系起電力測定結果

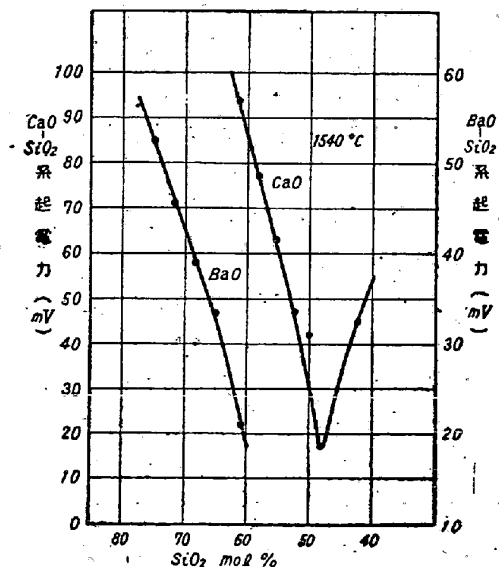
れば、組成によつて変化せず一定であるが、グループ毎に見るとその比が $CaO-SiO_2$ を1とすれば $BaO-SiO_2$ 系は2、 K_2O 、 Na_2O-SiO_2 系では略4となつている。L. C. Chang 及び G. Derge の $CaO-SiO_2$ 系、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系の結果では SiO_2 の高くなる程勾配

第 1 表

試料記號	秤量成分 (wt.%)		分析成分 (wt.%)					dE/dT (mV/°C)
	CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	
CaO-SiO ₂ 系								
CS 44	56	44	55.84	43.20	Tr.	0.22	—	0.12
// 47	53	47	52.88	47.23	0.18	0.15	—	//
// 50	50	50	50.00	50.27	0.20	0.07	—	//
// 52	48	52	47.66	51.70	0.07	0.18	—	//
// 54	46	54	45.25	54.45	0.27	0.15	Tr.	//
// 57	43	57	42.70	57.10	0.30	0.21	—	//
// 60	40	60	39.37	60.30	0.25	0.20	Tr.	//
// 63	37	63	36.71	63.18	0.09	—	—	//
BaO-SiO ₂ 系	BaO	SiO ₂	BaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	dE/dT
BS 38	62	38	62.00	37.38	0.14	0.24	0.07	0.23
// 42	58	42	57.35	42.60	0.09	Tr.	—	//
// 46	54	46	53.45	46.32	0.23	0.16	Tr.	//
// 50	50	50	49.76	50.70	0.15	0.20	0.07	//
// 54	46	54	45.46	54.10	0.13	0.09	—	//
Na ₂ O-SiO ₂ 系	Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	S	dE/dT
NS 60	40	60	39.60	60.47	0.32	0.19	0.01	0.45
// 65.5	34.5	65.5	34.00	65.70	0.17	0.21	0.01	//
// 70	30	70	29.37	69.91	0.30	0.17	—	//
// 75	25	75	24.65	75.76	0.13	0.24	—	//
// 80	20	80	19.78	79.20	0.27	0.18	—	//
K ₂ O-SiO ₂ 系	K ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	S	dE/dT
KS 60	40	60	39.40	60.30	0.29	0.17	—	0.45
// 65	35	65	33.80	65.70	0.27	0.13	—	//
// 70	30	70	30.04	69.09	0.18	0.08	—	//
// 75	25	75	26.60	73.66	0.26	0.16	—	//
// 80	20	80	19.57	79.86	0.13	0.10	—	//



第 6 圖 K₂O, Na₂O-SiO₂ 系
起電力—組成の關係圖



第 7 圖 BaO-SiO₂ 系, CaO-SiO₂ 系
起電力—組成の關係

が急になつている。この点、本研究の結果と著しい相違
が明らかとなつた。

(5) CaO-SiO₂ 系では CaO · SiO₂ なる化合物に相当

する組成の所で、又 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系では $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ の所で起電力が異常に高くなっている。

(6) SiO_2 の高い所では、どの系でも、起電力は組成と共に略々直線的に増大している。これは、後報の三元乃至四元系では見られない特徴であつた。

以上、本測定によつて得られた結果から、その著しい点を列記して見た。以下これらに就いての考察を次項で述べたい。

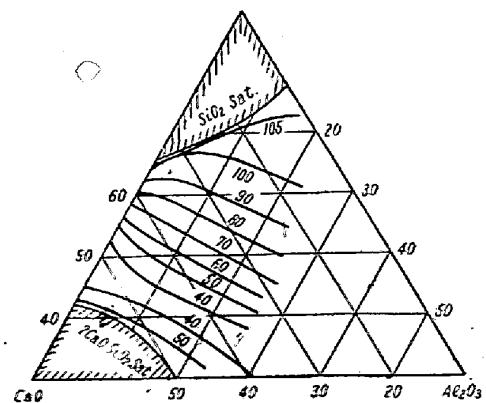
VI. 考 察

まずこれらの起電力が如何なる機構で生じたものかを考えて見なければならない。こゝで取扱つた系は、總べて SiO_2 含量の高い所、換言すれば SiO_2 の活量 a_{SiO_2} の大きい所を測定した。たゞ $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系のみは、高 CaO の範囲も測定している。M. Rey の熱力学的計算によるこれら諸系の a_{SiO_2} の結果を見ると上述の測定範囲は、既に塩基性酸化物の活量が小さく、一方 a_{SiO_2} は大体 0.2~0.3 といつた所から 1.0 に向つて急激に大きくなつていく領域である事が明らかである。かゝる領域で得られる起電力は、如何なる電池反応で、即ちこれら二元系の中のどちらの成分が反応に与つて生じたものであろうか。これに就いては、水溶液の場合ではあるが、一般的に次の事が言える⁹⁾。電極面で二つ以上の反応が起り得るならば、それぞれの反応に対応する異なる電位がそれぞれ独立に成立し得る。然し乍ら、どちらか一方の反応の反応速度が著しく遅い場合乃至はその反応に含まれる電極面での過電圧が大きい場合には、この反応による電位は無視できる。

上述の如く、こゝで対象としたスラッグでは塩基性酸化物の活量が小さいという事と、それらの生成の遊離エネルギー変化の大きいという点を考えると、これら塩基性酸化物の与える反応の速度は、定性的ではあるが、 SiO_2 の高い領域では、 SiO_2 のそれに比べて小さいのではないかと考えられる。即ち、この領域では二成分の中、 SiO_2 のみが反応に与つて起電力を生じたのではなからうか。もつと一般的に云つて、例えば $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の結果のように、起電力-組成の曲線に最低値がある場合これに相当する組成より SiO_2 の高い側では SiO_2 のみが反応に与つて起電力を生じ、 CaO (一般的には塩基性酸化物) の高い側では、 a_{SiO_2} が既に小さく、一方 a_{CaO} が大きくなつてくる結果、この成分のみが反応に与つて起電力を生ずるものと考えて良いのでないだろうか。こゝで生成遊離エネルギー変化の大小の点を挙げたのは金属が一価の場合及び二価の場合につきそれぞれこれが最

も小さい Li_2O , FeO と SiO_2 の二元系では、 Li_2O , FeO の増えると共に起電力が増大し、起電反応を支配するものが SiO_2 ではなく、実測の結果 Li_2O , 又は FeO と見られるからである。

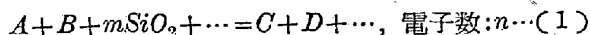
この事の当否は理論的に反応速度を考察する事によつて解決する事は、この種のデータの不足を考えると困難でもあるし、又実験後電極の附着物などを検討しても、解決できない点である。然し乍ら、この点は本実験の結果より明らかに実証せられている。その一つは、同一グループに属する $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系と $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系で、M. Rey の計算した a_{SiO_2} 線上の a_{SiO_2} の等しい組成のスラッグでは、第 6 図に見るようにこの両系の起電力がほぼ等しいという事である。この事は K_2O , Na_2O と云つた塩基性酸化物が起電反応には関与せず、専ら SiO_2 の活量のみによつて、起電力が支配されている事に外ならない。その第二は、第 8 図の如く後述する $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系で、起電力-組成曲線の最低値より SiO_2 側の起電力を一定温度に於て、等起電力線にまとめて見ると、この三元系の SiO_2 飽和の液相線に近い組成では、この等起電力線の走向がその温度に於ける液相線のそれと並行しているという点である。液相線は $\text{SiO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SiO}_2(\text{l})$ の平衡を表わしているのであるから、この線は $a_{\text{SiO}_2}=1$ の線であり、換言すれば、等活量線である。この等活量線に SiO_2 側の等起電力線即ち等 a_{SiO_2} 線が平行しているのは、この場合の電池反応に CaO , Al_2O_3 などが関与していない確証と云えよう。この事は最低値よりも CaO 値の起電力に就いても同様で、この場合は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和の液相線に等起電力線がほぼ平行になる事から、この電池反応には Al_2O_3 , SiO_2 は関与せず CaO のみが与えるものと考えられる。 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系では、このような実験的事実は求められなかつたが、他の系と同様 BaO の活量が小さい事と、その生成遊離エネルギー



第 8 圖 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系等起電力線 (1540°C)

変化の大きい事から、この系でも SiO₂ のみが起電反応に与るものと解して充分と思われる。上述の諸結果から、一般的に SiO₂ ペースの二元系乃至は多元系 (FeO Li₂O の入つたものは例外) の起電力測定に於ける著しい特性が明らかにせられたものと考ええる。

この事實は、例えば CaO-SiO₂ 二元系の結果の SiO₂ 側の起電力を考えると、これが次のような起電反応で生



じ、ただし A, B, C, D, ... は固体乃至ガス

起電力 E と a_{SiO₂} の間には次の関係式が成立する事を意味する。

$$E - E_0 = mRT/nF \cdot \ln a_{SiO_2} \dots \dots \dots (2)$$

E: 測定された起電力, E₀: 標準起電力, R: 気体恒数
F: ファラデー常数, T: 絶対温度

即ち、(1) 式の反応系に CaO の項が入らず、起電力は (2) 式の如く a_{SiO₂} のみに依つて支配される事を意味する。

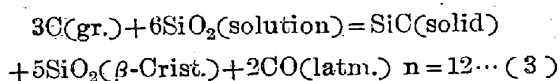
然し、こゝで問題になるのは、同じ SiO₂ による起電力でありながら、何故グループ毎に、起電力の大きさや勾配に差が出て来たかという事である。この点は、第2表に示す如く外挿によつて求めた BaO, CaO-SiO₂ 系の標準起電力 E₀ を参照すると、より明らかになる。(E₀ は各温度に於いて SiO₂ sat. の時の起電力である。) K₂O, Na₂O-SiO₂ 系は極性の違う点から特例として後述する事にし、こゝでは CaO, BaO-SiO₂ 系に就いてのみ検討して見る。前記 L. C. Chang 等は CaO-SiO₂ 系の SiO₂ 側の起電反応として次式を提案した。

第2表

CaO-SiO ₂ 系			BaO-SiO ₂ 系		
温度 (°C)	標準状態の N _{SiO₂}	標準起電力 E ₀ (mV)	温度 (°C)	標準状態の N _{SiO₂}	標準起電力 E ₀ (mV)
1600	0.561	111	1550	0.777	56
1575	0.651	109	1525	0.771	60
1550	0.642	107	1500	0.761	63

標準状態の N_{SiO₂} 決定には、それぞれ次の状態圖を基準にした。

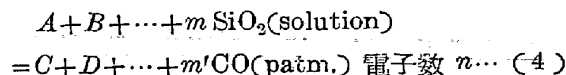
CaO-SiO₂ 系: E.S. Schepherd u. G.A. Rankin
BaO-SiO₂ 系: National Geophysical Laboratory



BaO-SiO₂ 系でもこの反応によつて、起電力を生じたとすると、この両系の E₀ や起電力の温度勾配の相違の説明が不可能になる。反応式が同一ならば、E₀ も等しい

筈だからである。然し乍ら、反応式が全然違つたものになるといふ事は、同じ SiO₂ の与える反応であつてみれば、考えられない事であつて、これは寧ろ (1) 式の生成系で生ずるガスの組成又は圧力が、この両系で違つて来るものと解すべきである。(この圧力の違つて来る原因は、後述する如く、両系の起電反応に与える陰イオンの形の差によるものと思う。)

簡単の爲、Chang のように発生するガスが CO のみとし、両系の一般的な反応式を下式のように考える。



尚 p は系によつて変化しても、同一の系では組成によつて変化しないものと考ええる。(2) 式で、この分圧の項が現われなは、E と E₀ の両方に同一の p が含まれる爲である。

今 p_{CO} = 1 atm. と考えた時の (4) 式の標準遊離エネルギー変化を ΔF⁰_T とし、CaO-SiO₂ 系, BaO-SiO₂ 系のそれを ΔF⁰_T^{Ca}, ΔF⁰_T^{Ba}, 又 p_{CO} をそれぞれ p^{Ca}_{CO}, p^{Ba}_{CO} とすると次式が成立する。

$$\Delta F_T^{Ca} = \Delta F_T^0 = m'RT \ln \frac{p_{CO}^{Ca}}{p_{CO}^0}$$

$$\Delta F_T^{Ba} = \Delta F_T^0 + m'RT \ln \frac{p_{CO}^{Ba}}{p_{CO}^0}$$

$$\therefore \Delta F_T^{Ca} = \Delta F_T^{Ba} + m'RT \ln \frac{p_{CO}^{Ca}/p_{CO}^{Ba}}{p_{CO}^{Ba}/p_{CO}^{Ca}} \dots (5)$$

即ち E₀^{Ca} = E₀^{Ba} + m'RT/nF · ln p^{Ca}_{CO}/p^{Ba}_{CO} ... (5)

(5) 式によつて、p^{Ca}_{CO} > p^{Ba}_{CO} ならば、第2表の如く E₀^{Ca} > E₀^{Ba} なる事も、又 p^{Ca}_{CO}/p^{Ba}_{CO} の比が温度によつて変化しないものとするれば、温度の高い程、E₀^{Ca} と E₀^{Ba} の差の大きくなる事も説明できる。又 p^{Ca}_{CO} > p^{Ba}_{CO} と考えると、BaO-SiO₂ 系の dE/dT が CaO-SiO₂ 系のそれより大きい事も、起電反応のエントロピー変化 ΔS を考慮すると説明できると思う。(但し、前者が後者の2倍になる事は、反応式が不明の爲に説明できない。)

さて、(2) 式より直ちに次式の関係が導き出せる。

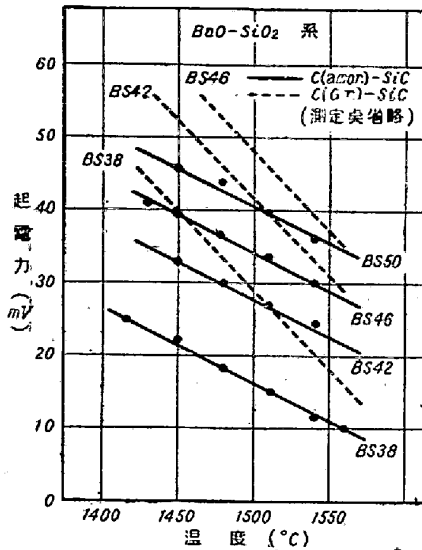
$$E_1 - E_2 = mRT/nF \cdot \ln a_1/a_2 \dots (6)$$

E₁, E₂: 任意組成のスラッグの起電力

a₁, a₂: この組成にそれぞれ対応するスラッグ成分の活量

この (6) 式は、同一の系では、C-SiC 対の gr. を amorph. に換えても、反応式、電子数は同じと考えられるから、成立しなければならない。即ち a₁/a₂ が一定ならば—換言すれば—1, 2 なる二つのスラッグに就て、gr.-SiC 対と amorph.-SiC 対とで別々に起電力を測定した場合、E₁^{gr.} - E₂^{gr.} = E₁^{am.} - E₂^{am.} の関係がな

ければならない、この点は第9圖に示した BaO-SiO₂ 系の一例の如く、実証せられた。



第9圖 BaP-SiO₂系

C(amorph)-SiC 電極使用起電力測定結果

以上述べてきた所によつて、起電力測定より活量を求める第一段階たる(2)式の関係が、本実験の起電力値と a_{SiO_2} 乃至は a_{CaO} との間に成立する事が、実証せられたものとする。次は起電反応を確立して、(2)式の n, m の値を決めなければならない。然し乍ら、この第2の段階は、一般的に難しい問題で、特に本実験の如く高温で且つ O-SiC 対のような特殊な電極を使用した場合は、解析が極めて困難である。一例を Chang の提案した(3)式にとれば、先に挙げた p_{CO} の問題があり、又 $n=12$ なる値は、電気化学の一般常識からすれば不当に大きな値と言わねばならない。勿論、陰陽両極の電極反応自体にも難点が認められる。最初述べた如く、SiC なる物質は元来なかなか複雑であつて、一般にグローバから取つたものには、それぞれ物性の多少とも違つた α 型 I~VI 乃至 β 型と云つたいろいろな型に属するものが含まれていると考えられる⁹⁾。(この点は Chang もグローバを使用しているので、同断と思う。)

斯様に考えてくると、この場合、起電反応を確立するという試み自体が、無理な企てではなかつたらうか。即ち(2)式の n, m を決定して、 a_{SiO_2} 又は a_{CaO} を求めるという一般的な方法が不可能ではないか。本研究はこゝで大きな難点に直面した訳である。

然し乍ら、こゝで特筆すべきは、測定結果から(2)式の関係が導かれた事、換言すれば、ある組成を境にして SiO₂ 側は SiO₂ のみが、又塩基性酸化物の側はこのものみが、起電反応に与るといふ事実である。この

著しい特性が、溶融塩にのみ特有なものかどうかは不明であるが、この特性は、起電反応とは密接な関係をもつ分解反応にも現われてくるのではなからうか。即ちある組成を境にして SiO₂ 側は SiO₂ のみが、又塩基性酸化物の側は、これのみが分解反応に与るのではないかと考えられる。

この点に就いては、第2報に於て詳説したい。尚、実験結果から認められる事項(V)の第5,6の点も、K₂O, Na₂O-SiO₂ 系に関する考察と共に次報で述べて見たい。

VII. 結 言

(1) 溶融スラッグ構成成分の活量測定を目的に、先ず K₂O, Na₂O, BaO, CaO-SiO₂ 二元系に就いて、C | スラッグ | SiC なる電池を作り、その起電力を測定した。

(2) 起電力の値は、総べての系に共通ではなく、その大きさ及び温度勾配の点から、三つのグループに分れる事が明らかになつた。この事実から、これら二元系には各グループで構造上本質的な相違のある事が推察される。これに類似の事は、Bockris¹⁰⁾等により最近電気伝導度測定の結果から、指摘されている所である。

(3) 種々の実験事実から、この場合の起電反応には、ある組成を境にして SiO₂ のみが、又は塩基性酸化物 MO のみが与るといふ著しい特性を見出し、これを実証した。

(4) これより、SiO₂ 側若しくは MO 側の起電力に対して、 a_{SiO_2} 又は a_{MO} を求める第一段階たる次式の関係の成立する事を明らかにした。

$$E - E_0 = mRT/nF \cdot \ln a_{SiO_2}$$

$$E' - E'_0 = m'RT/n'F \cdot \ln a_{MO}$$

(5) 分解電圧測定を起電力測定と併用する事によつて a_{SiO_2} 及び a_{CaO} が測定可能なる事を考えた。

終りに、本研究は、東大生産技術研究所第4部に於て行つたものである事を附記する。

尚、著者は、恩師松下幸雄先生より絶えず指導、御鞭撻を賜はつた。記して深甚なる謝意を表する次第である。(昭和28年5月寄稿)

文 献

- 1) H. Schenck: Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse (1932)
- 2) P. Herasymenko: Journal of the Iron & Steel Inst. 166 (1950) 11, 169, 166 (1950) 12, 289
- 3) C. R. Taylor & J. Chipman: Trans. A.I.M.E. 154 (1943) 228
- 4) 三本木, 大谷: 鐵と鋼, 37 (1951) 9, 13

- | | |
|---|--|
| 5) L. C. Chang & G. Derge: Trans A.I.M.E. 1946 T.P. No. 2101 | 8) 向坊隆: 化學物理, (1950) 2, 2 |
| 6) G. Masing: Handbuch der Metal-Physik 1/2 溶融鹽關係の文献は本書にくわしい. | 9) N. W. Thibault: J. of Mineral Soc of Amer. (1944) 7~8 |
| 7) M. Rey: Revue de Métallurgie, 46 (1949) 849 | 10) J. O'M Bockris & J. A. Kitchner: Trans. of Faraday Soc. (1952) 1, 75 |

エール式電気爐によつて高速度鋼屑より W, Cr 及び V を回収したる實驗報告

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演)

酒井 晋一郎*

EXTRACTION OF TUNGSTEN, CHROMIUM AND VANADIUM FROM HIGH SPEED STEEL WASTES WITH AN HÉROULT FURNACE

Shinichiro Sakai

Synopsis:

Because of small resources of tungsten, chromium and vanadium, which are the most important elements in high speed steel, it is an urgent problem in Japan to extract these elements from oxidizing slag, hammer scale or grinding wastes in steel works.

The author attempted the extraction of these elements by the following methods in Héroult furnace and obtained a good result: i.e the extraction rates of tungsten, chromium and vanadium were at least 90%, 80% and 20% respectively.

- 1) Addition of the oxidizing slag to the specially prepared carbide slag.
- 2) Direct reduction of scales and grinding wastes in coaks powder and ferro-silicon.

The author also calculated the equilibrium condition between oxides of these elements and carbon and proved that the best working temperature range for extraction of the tungsten and chromium from 1600°C to 1650°C, but extraction of the vanadium was almost impossible at that temperature range.

I. 緒 言

高速度鋼の合理化生産は、第一に其の主成分であり且高価なWの有効適切な使用にあるとゆう事が出来る。現実的な問題として、其のWの全てを市場価格の Fe-W を以つて償ふとすれば、到底採算的に成り立つものではない。特にW資源の不足している我国にとつては高速度鋼屑よりWの回収は焦眉の問題であらうと思ふ。こゝにゆう高速度鋼屑とは、鍛造圧延工場よりの返り屑は勿論のことハンマースケール、研磨粉、酸化期鋼滓等凡そWを含有するもの全てを意味するのである。

従来高速度鋼屑を装入原料に加えたエール式電気炉操

業法は、熔解方法にも依るが、一般にはW含有量の40%を酸化消耗させ廃棄せられているが、其の鋼滓中には6~8%のW, 1~2%のCr, 0.4~0.7%のVを含んでいる。此の酸化消耗を嫌つて、従来一般には、鍛造、圧延等の返り屑は高周波炉に依つて再熔解する方法が採用されているが、再熔解を繰返すと不純物は富化せられ、品質特に衝撃値を低下せしめる事甚しく且、ハンマースケール、研磨粉、ミーリング屑の如き酸化した屑は使用することが出来なかつた。又ジロー炉に依る還元熔解は、作業としては最も簡単であるが、C, P及びS共に著し

* 不二越東富山製鋼所銻鋼課