

(33) 溶 鋳 炉 系 鋳 滓 の 石 灰 分 活 量

九州工業大学 沢 村 企 好

The Activity of Lime in Blast Furnace Type Slags.

Kiyoshi SAWAMURA,

I. 緒 言

鋳滓中の石灰分活量, a_{CaO} については従来直接求める方法はほとんどなく, ただ CaO を含む二元系鋳滓で, S を含む混合ガスと平衡させ, S の吸収から a_{CaO} を求めたのがある。

筆者は昭和 34 年春の講演会で, 鋳滓中石灰分活量 a_{CaO} の新しい電気化学的測定法についてのべ, その際, 熔融した $CaCl_2$ で, W 線を陰極として直流を通じ, いわば電着の操作を施したものを電極として使用したものは, 測定値がばらつき, よい結果が得られないことおよびその理由についてのべた。

前回の講演で少し言及したが, 今回は以上の操作をまったく改良し, $1580^{\circ}C$ 以上の $CaO-SiO_2$ 熔融鋳滓内で処理した電極を用い, ほかに応用でき得る結果を得たので, この電極の作製, 測定法, およびそれにより測定した $CaO-SiO_2$ 二元系の活量や三元鋳滓の a_{CaO} などについてのべる。

II. 電 極 に つ い て

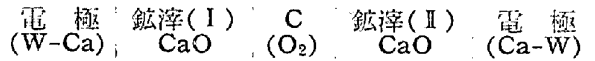
電極材には $0.5mm$ 位の W 線を使用し, 処理前電解研磨を施し, 付着物を除去する。処理浴は $CaO/SiO_2=1.2$, $CaO-SiO_2$ 二元鋳滓を用い, その中で W 線を陰極として直流を通ずる。これを炉外に出すと, 表面の鋳滓が自然に剝落する。このようにして得られたものにつき, 極電位差を測定すると, 電位差は W 自身の場合よりはるかに増加し, また処理電極をふたたび $1600^{\circ}C$ の鋳滓中に $2\sim3$ 分つけても極電位差はほとんど減少しない。ただし W 線をそのまま, 鋳滓中につけたのみでは, 元の W の極電位差とほとんど変らない。また処理電極を水につけると, 極電位差が少しずつ減少して行く。以上の極電位差の測定には, 水溶液は使用し得ないゆえ, 非水溶液であるピリヂンを電極と甘汞電極との中間においた。

つぎに分光分析およびX線解析により電極物質を判定する。分光分析によれば, W 原線には現われないが, 処理したもの, 処理を施さず, ただつけただけのものいずれも Ca の線が現われ, なお処理したものは処理を施さないものに比べ線の巾がはるかに広い。X線解析では, 使用した浴の珪酸化合物とともに Ca の線が現われており, 電極

は Ca の外側に鋳滓がうすく被覆せる状態であると想像できる。

III. 電 池 の 構 成

電極の処理にあたり, 2本を1束として処理を施せば, おのおのは極電位差がほとんど同じである。この2本を使用して複電池を組立てる。電池容器は黒鉛円板に孔を2コあけたもので, 中に鋳滓を入れる。ゆえに電池の形は



この電池は CaO の多い方が陽極となる。

IV. 鋳 滓 の 起 電 力 測 定

試料とした鋳滓は, CaO/SiO_2 が 0.6 から 1.4 までの9コの $CaO-SiO_2$ 二元鋳滓, そのおのおのに Al_2O_3 10, 20%, MgO 5, 10%, MnO 5, 10%, TiO_2 5% を加えた 72 コの鋳滓を調製し, $CaO-SiO_2$ 二元系のみならず, 以上の第3成分が添加された場合も, $1600^{\circ}C$ における起電力を測定する。この場合, 一方側の基準電池の浴には $CaO-SiO_2$ 系, $CaO/SiO_2=0.6$ を用いた。これが全鋳滓中電位がもつとも低い。Fig. 1はこの測定結果を示した。試料の内 $1600^{\circ}C$ で, 未熔融のものが数個ある。これは省く。

V. 石 灰 分 活 量 a_{CaO}

a_{CaO} を求めるには, 一方の電池の浴に, $a_{CaO}=1$ の鋳滓を必要とする。ここでは, 固相の純 CaO を標準状態にとる。 $1600^{\circ}C$ で $a_{CaO}=1$ の鋳滓は $CaO-SiO_2$ 系には見当たらないが $CaO-Al_2O_3$ 系には存在する。これが存在する範囲は, 固相 CaO と融液とが共存する範囲で, 起電力の測定上, できるだけ CaO の少ない組成を採る。これには $1600^{\circ}C$ の液相線をはさみ, 両側からいろいろの組成の鋳滓を作つて行き, 目的に適する鋳滓を得た。

この標準鋳滓に対しては, $CaO-SiO_2$ 二元系, $CaO/SiO_2=1.3$ の鋳滓をえらび, この二つの鋳滓の間の起電力を測ると, $263 mV$ である。もちろん標準鋳滓の方が

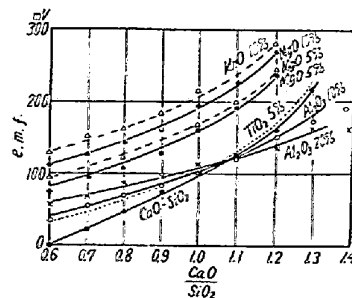


Fig. 1. E. M. F.—basicity curves for various slags at $1600^{\circ}C$.

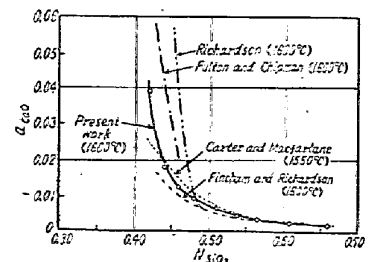


Fig. 2. Activity of CaO in $CaO-SiO_2$ binary slag at $1600^{\circ}C$.

陽極である。この値を用い、Fig. 1 における各鉍滓の起電力を標準鉍滓に対する起電力に換算して、これより a_{CaO} を決定する。

CaO-SiO₂ 二元鉍滓の活量

以上のようにして得られた CaO-SiO₂ 二元系の a_{CaO} を Fig. 2 に示す。同時に現在まで計算により、また測定により求められたものを比較のため書入れておいた。

なお a_{CaO} の値から、Gibbs-Duhem の関係を用い、 a_{SiO_2} を求めた。これは Fig. 3 に示す。

VI. 三元系鉍滓

Fig. 1 から、第 3 成分がいろいろの含有量の場合、塩基度におよぼす影響が求められる。すなわち第 3 成分を添加した場合、その鉍滓に対応する二元鉍滓の塩基度が求まる。この対応塩基度を式で表わし、なお上の関係を用い、第 3 成分を加えた場合、三元鉍滓における CaO の等活量線図を作った。Fig. 4 はその一つで、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系の a_{CaO} 等活量線図である。

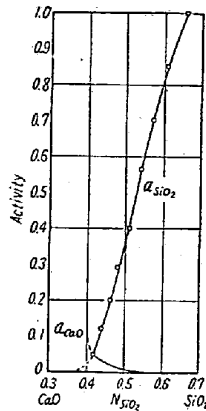


Fig. 3. Activity of CaO and SiO₂ in their binary solution at 1600°C.

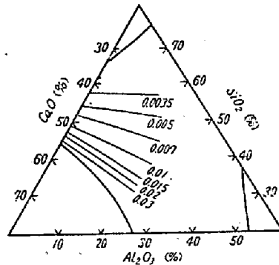


Fig. 4. Isoactivity line for CaO in CaO-Al₂O₃-SiO₂ system at 1600°C.

鉍滓の石灰分活量 a_{CaO} が一応なんらか関係をもつであろうことは推測されるが、従来 a_{CaO} の測定結果が乏しいため、その間の関係を求めた研究はない。その基礎となる脱硫実験も基本的の CaO-SiO₂ 系およびこれを基礎にした実験例が乏しく、まずこの実験を行ない、結果に前講演でのべた活量を導入する。

II. 実験方法

銑鉄試料にはスウェーデン銑を酸素気流中で溶解し、珪素およびマンガン除去し、これを黒鉛坩堝中で加炭、つぎに硫化鉄を加え、S 1.003% を含む炭素飽和銑をつくり、また鉍滓の試料は CaO/SiO₂=0.6 から 1.4 までの CaO-SiO₂ 鉍滓 9 コ、それぞれに Al₂O₃ 10%, 20%, MgO 5%, 10%, MnO 5%, 10%, TiO₂ 5% を加えた 72 コの鉍滓を調製した。

実験は鉍滓組成を除くほかは、すべて条件を一定にする。坩堝は黒鉛電極からつくった扇形坩堝で、径 16mm、深さ 60mm の孔に銑鉄 15g、鉍滓 7g を装入する。炉は高周波電気炉の炉体に、黒鉛円筒を入れ発熱体とし、内側に上記扇形坩堝 6 コを配列し、なお黒鉛坩堝、円筒間に小耐火物片を置く。温度は 1600°C で、熱電対には W-Mo 熱電対を用い、温度が上昇してから 3 時間保持する。終了後は坩堝を炉外で急冷し、坩堝を破碎して、銑鉄および鉍滓を取出し、粉碎して分析に供する。

以上の試料を銑鉄では C, Si, Mn, Ti および S を、鉍滓では CaO, SiO₂, MgO, MnO, TiO₂, FeO および S を分析した。

III. 実験結果の検討

以上の分析結果と、前講演でのべた鉍滓の起電力と活量とを関連させて検討を進めた。たとえば二元系については、まず原鉍滓と最終鉍滓とについての CaO/SiO₂ と (S)/[S] を画けば Fig. 1 のような傾向をもち、ゆえに log (S)/[S] と CaO/SiO₂ とを画けば、Fig. 2 のように直線関係をもつ。この CaO/SiO₂ の代りに前講演の起電力(これは CaO/SiO₂=0.6, CaO-SiO₂ 鉍滓に対するもの)を導入する。Fig. 3 に示すよう、(S)/[S] と起電力との関係は指数曲線的であり、ゆえに Fig. 4 での log(S)/[S] と起電力との関係は直線となる。最後に起電力の代りに、前講演でのべた a_{CaO} を導入する。(S)/[S] と a_{CaO} との関係は、原鉍滓、最終鉍滓いずれについても、Fig. 5 のように直線となる。すなわち (S)/[S] は a_{CaO} に比例する。

この a_{CaO} の二つの意味は異なる。原鉍滓ではそのものの a_{CaO} であり、最終鉍滓の方では S, FeO を除く CaO, SiO₂ 間におけるものである。

(34) 鉍滓の脱硫能力とその石灰分活量について

九州工業大学 沢村 企好

On the Relation between Desulphurizing Power and Activity of Lime in Slags.

Kiyoshi SAWAMURA.

I. 緒言

鉍滓の脱硫能力を示すものに塩基度があるが、これはほかの成分の影響が分らないゆえ、満足なものでない。