

(52) 溶融滓の電導度測定における槽恒数の決定

(溶融滓精錬に関する研究-I)

名古屋工業技術試験所 ○加藤 誠
工博 養輪 晋

Determination of Cell Constant at High Temperature for the Electrical Conductivity Measurement of Molten Slags.

(Research on the molten slag refining-I)

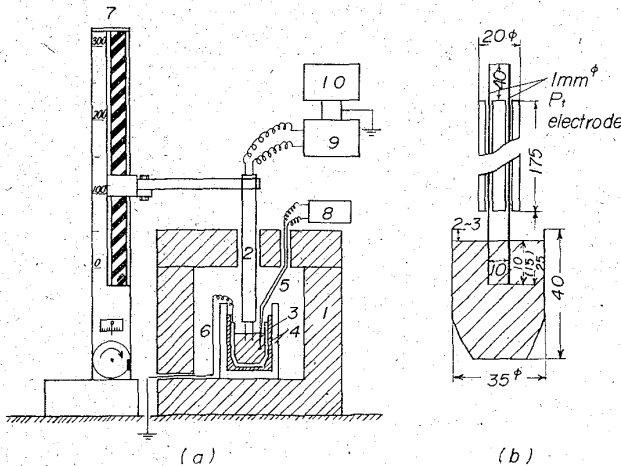
Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

常温付近での物質構造と電導度、あるいは電導現象と他の諸物性との関係はかなり詳細に考察されており、ある物質の物理化学的特性をその電導現象から考察することが行なわれている^{1)~3)}。ところが高温融体、たとえば溶融滓、についてはまだその構造は明確にされておらず、したがってその内での反応機構を考察するための適当な手段、方法も確立されていない。そこで比較的簡便な方法であり、工業的にも重要な意義を有することから、融体の電導特性を知ること、すなわち電導度の測定が重用されている。

電導度の測定にあたっては、まず測定槽の槽恒数を決定せねばならない。高温融体用測定槽については種々の考案がなされているにもかかわらず、その槽恒数のほとんどが KCl 水溶液を電導度の標準として常温で決定されている^{4)~7)}。

そこで筆者らは、溶融滓の電導度測定に先だつて、まず測定槽の高温での槽恒数の決定を試みたのでその結果を報告する。



1. Tecorundum furnace
2. Alundum insulating spacer for Pt electrode fixing
3. Pt crucible
4. High alumina crucible
5. Pt-Pt-Rh thermo couple
6. Pt with for grounding of Pt crucible
7. Generator raising or lowering electrode
8. Pyrometer
9. YEW BV-Z-13B universal bridge
10. SANWA AG-201 sine wave generator

Fig. 1. Apparatus for measuring electrical conductivity.

2. 実 験

2.1 電導度の標準

化学用試薬特級の KCl, NaCl および LiCl を乾燥後、0.1N KCl 水溶液、あるいは溶融 KCl, NaCl, LiCl として電導度の標準液とした。

2.2 実験装置

装置の概要を Fig. 1 に示す。測定槽は Fig. 1 (b) に示すごとく白金ルツボおよびアランジット・スペーサーを用いた白金線電極より構成されている。この測定槽内の温度分布は良好で、測定時に融体内を熱電対の先を上下して測温したところ温度差は認められず、融体内はほぼ均一温度であると考えられた。

抵抗の測定には YEW BV-Z-13B 型万能ブリッジを用いた。ブリッジ電源には SANWA AG-201 型 sine wave generator を用い周波数を 0.7~20 kc/sec と変化して測定した。電極からブリッジへのリードは 0.8 mm φ のシールド銅線で長さ約 1 m であり、電極との接続はハンダ付けである。

電極の上下動は 1/60mm の微動調節可能の回転ギヤを用いて行なつた。なお加熱は堅型テコランダム炉を用い測定は大気中で行なつた。

2.3 測定回路および槽恒数の決定法

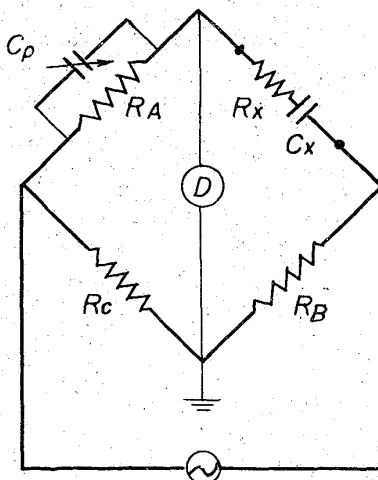
Fig. 1 に示した測定装置の配置を電気回路として表示すれば Fig. 2 のようである。ここで R_A, R_B, R_C はブリッジ内蔵の標準抵抗であり、 R_X は電極間液体抵抗に電極およびリード線抵抗が加わつた合成抵抗である。また C_X は電極配置および融体の分極による容量であり、 C_P は C_X を相殺してブリッジの平衡を得るために挿入した可変容量である。このブリッジの平衡条件から R_X および C_X は次のように表示される⁸⁾。

$$R_X = (R_A R_B / R_C) \cdot [1 / (1 + \omega^2 C_P^2 R_A^2)] \dots\dots (1)$$

$$C_X = (R_C C_P / R_B) \cdot (1 + 1 / \omega^2 C_P^2 R_A^2) \dots\dots (1')$$

ここで ω : 角周波数 ($=2\pi f$, f : 周波数)

したがって電極間に容量をもつ場合には R_X は電源周波数の影響をうけることとなり、安定な周波数を発振する電源を必要とする。



0.7 ~ 20 Kc/sec

Fig. 2. Equivalent circuit for electrical conductivity measurement.

槽恒数の決定は次のように行なう。まず、ブリッジの平衡を求めて (1) 式により R_X を算出する。この R_X から同温度における電極およびリード線の合成抵抗 R_{Pt} を差し引いた値を真の電極間液体抵抗と考え、文献¹⁰⁾より引用した比電導度の値 k を乗じて槽恒数 K とした。すなわ

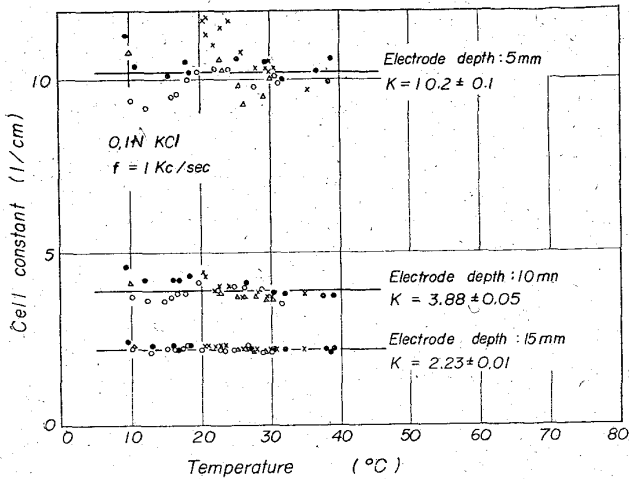


Fig. 3. Relation between electrode depth and cell constant.

ち次式により槽恒数を決定した。

$$K = \pi(R_X - R_{Pt}) \dots\dots\dots (2)$$

2.4 実験操作

2.4.1 0.1N KCl 水溶液を用いた場合

標準液でルツボ、電極および温度計を数回洗滌した後、標準液をルツボ上端より 2~3mm 下までみたくして電極がルツボの中心にくるようにセットし、回転ギヤにより電極を降下する。液面と電極との接触はブリッジの検流計に流れる不平衡電流の急変により検知する。電極が液面に接触してからさらに所要の深さまで電極を降下し、C_P を操作しながらブリッジの平衡を求め、(1)、(2)式により槽恒数を決定した。なおこの実験では f = 1 kc/sec 一定である。

以上の方法により、次の各項目について実験を行なった。

- (1) 適当な電極深さの決定
- (2) 液量変化の影響
- (3) 電極とルツボの偏心による影響

2.4.2 高温での槽恒数の決定

白金ルツボ中に KCl, NaCl あるいは LiCl を入れて融解し、熔融塩中に電極および熱電対を挿入して洗滌する。あらたに測定用の塩を入れて融解し、熔融点より 10°~20°C 高い温度で約 1 hr 保持して気泡の逸脱をはかる。ついで測定を行なうのであるが以下の操作は 1.4.1 とまったく同様である。ただし、電源周波数は 0.7~20 kc/sec と変化し、温度は裸の熱電対を直接熔融塩中に浸漬して測定した。

以上の各測定においてアランシット・スペーサーの絶縁抵抗は、常時 20 kΩ 以上に保った。

3. 結果と考察

0.1N KCl 水溶液をルツボ上端より 2~3mm 下まで充たして行なった電極深さと槽恒数についての実験結果を Fig. 3 に示す。電極を 10, 15mm と

Table 1. Influence of solution volume on cell constant. (at 15°C)

d (mm)	0	2	4	7	9	12
Electrode depth: 10	3.90	3.90	3.90	3.88	3.71	3.32
" : 15	2.21	2.20	2.20	2.01	1.88	1.55

d: Distance from the top of Pt crucible to the surface of solution.

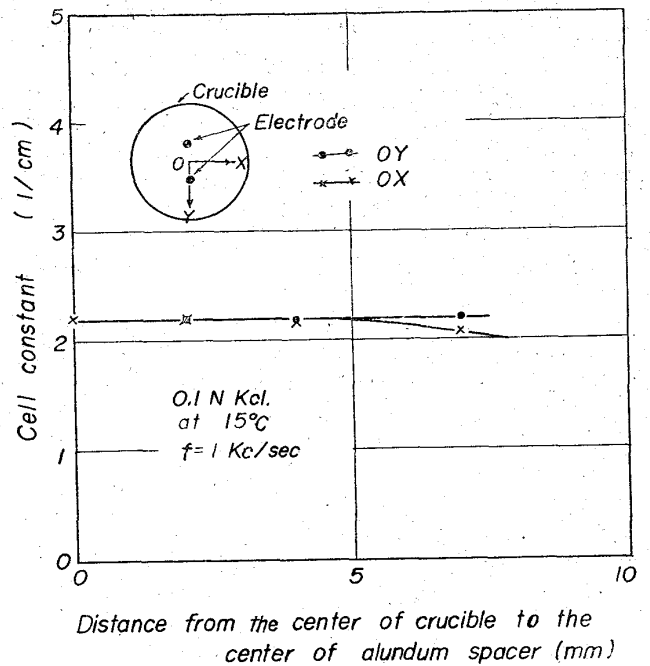


Fig. 4. Influence of prejudice of electrode on the cell constant.

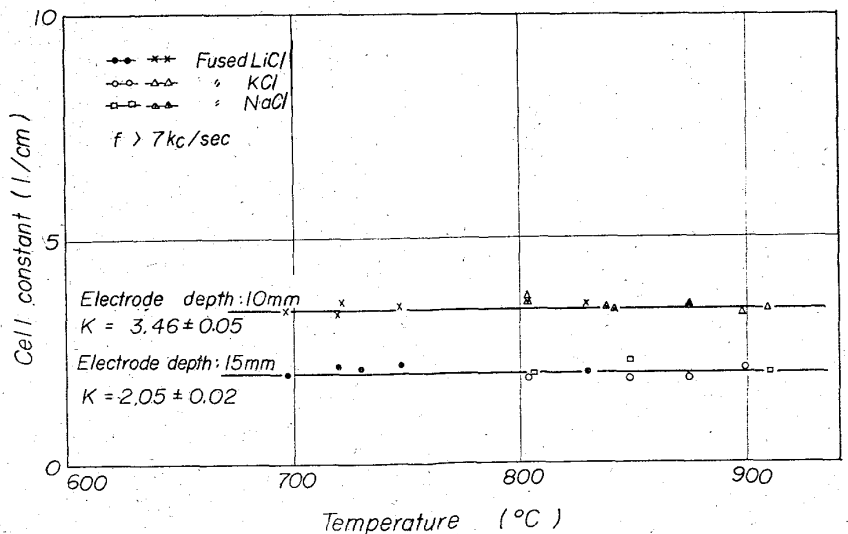


Fig. 5. Determined cell constant with fused salts at high temperature.

深く挿入するほど槽恒数の再現性は良好となり、これは電極を深く挿入するほど回転ギャによる機械的な電極の固定精度が高くなり、また溶液の表面張力による影響も相対的に小さくなるためと考えられる。したがって電極をある程度深く挿入しないと測定精度が得られないこととなるのであるが、一方、あまり電極を深く挿入すると電極間の抵抗値が下がり、抵抗測定の誤差を増大することとなる¹¹⁾。したがって以下、電極深さを10および15mmの2通りとして実験することとした。

液量変化の影響について調べた結果をTable 1に示す。表のごとく液をルツボ一杯に充たした場合から、ルツボ上端より5mm下位まで充たした場合まで槽恒数はほとんど一定であつて、液を2~3mm下まで充たして測定した結果には、温度変化にともなう体積変化の影響はほとんど現われなれないと思われる。

ルツボと電極の偏心による槽恒数の変化はFig. 4のようである。電極の並びに直角方向に偏心した場合の影響が比較的大であるが、肉眼的にはほぼルツボの中心に電極が入るようにセットすれば、偏心による誤差は無視できるものと思われる。

以上の予備的な実験結果をもとにして、熔融塩を用いて高温での槽恒数を決定した結果を示せばFig. 5のようである。この高温で決定した槽恒数は、常温で0.1N KCl水溶液を用いて決定した値より少し小さいが、これは白金線電極の熱膨張により電極の等価面積が増大するためと考えられる。図に示すごとく、熔融塩の種類を変えて行なつた測定結果はよく一致している。

4. 結 言

熔融滓の電導度測定を意図して、白金ルツボ中にアランジット・スペーサーにより固定された2本の白金線電極を挿入する型の電導度測定槽を作製し、その高温での槽恒数の決定を試み次のごとき結果を得た。

1) 0.1N KCl水溶液を電導度の標準として、常温付近で行なつた実験によれば、電極はある程度深く挿入しないと測定誤差は大であり、液量があまり少ない場合やルツボと電極の偏心が大きい場合にも測定に誤差を与える。

2) したがって本実験では、液をルツボ上端より2~3mm下まで充たし、電極深さを10および15mmとして、ルツボの中心に電極保持用アランジット・スペーサーがくるように配置した。

3) こうした配置の測定槽で、熔融KCl, NaClおよびLiClを用いて高温での槽恒数の決定を行ない電極深さ10mmで $K=3.46 \pm 0.05$, 15mmで $K=2.05 \pm 0.02$ を得た。

4) なお熔融塩の場合分極容量の影響が大きく、通常電導度測定に用いられる1kc/sec付近の周波数ではかなりの影響があるために7kc/sec以上の周波数で測定し、周波数により抵抗が変わらなくなるときの値を用いて槽恒数を決定した。またブリッジの平衡時においても測定抵抗 R_x が電源周波数により影響されるようなブリッジ等価回路である点、考慮を要する。

文 献

- 1) 押田勇雄編: 液体電気物性, (1964), [楨書店]
- 2) 有山, 三宅, 茅, 武藤, 小谷, 求宮編: 物性物理

学講座 10, 界面現象・格子欠陥, (1959), [共立出版]

- 3) J. O'M. BOCKRIS & B. E. CONWAY: Modern Aspects of Electrochemistry, (1954), [F. C. Tompkins ed.]
- 4) 熔融塩委員会: 電気化学, 27 (1959), p. 660
- 5) 森一美: 鉄と鋼, 42 (1956) 11, p. 1024
- 6) 田辺, 奥, 渡辺, 豊田: 金属学会誌, 22 (1958) 3, p. 114
- 7) 足立彰, 荻野和己: 金属学会誌, 22 (1958) 12, p. 660
- 8) 西野治: Ohm文庫79, ブリッジ回路とその応用, (1962), p. 121, [オーム社]
- 9) 日本分析学会編: 分析化学便覧, (1961), [丸善]
- 10) 熔融塩委員会編: 熔融塩物性表, (1963)
- 11) G. J. JANZ & M. R. LORENZ: Rev. Sci. Instr., 32 (1961), p. 130

(53) CaO(41)-SiO₂(48)-Al₂O₃(11) 熔融滓の粘性あるいは電導度におよぼす Na₂O あるいは Na₂SiF₆ 添加の影響

(熔融滓精錬に関する研究—II)

名古屋工業技術試験所 ○加藤 誠
工博 蓑輪 晋

Effect of Na₂O and Na₂SiF₆ Addition on the Viscosity and the Electrical Conductivity of Molten CaO(41)-SiO₂(48)-Al₂O₃(11) Slag.

(Research on the molten slag refining—II)

Makoto KATŌ and Dr. Susumu MINOWA.

1. 結 言

粘性係数あるいは電導度は熔融滓の構造を考察する手段として重要であり、工業的にも現場操業の指針として、また電気炉設計諸元の決定に、あるいは最近ソ連で開発された electro-slag remelting process¹⁾の基礎データとしても意義を有するものである。

そこで筆者らは、熔融滓の粘性係数および電導度の測定の一連の実験を計画し、まず精錬滓の基本系であるCaO-SiO₂-Al₂O₃系にNa₂OあるいはNa₂SiF₆を添加した熔融滓について測定を行なつたのでその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 原試料鉍滓および添加剤

鉍滓原料としては試薬一級の無水ケイ酸、生石灰、過酸化ソーダおよびロー・ソーダ・アルミナ(Al₂O₃>99.9%)を乾燥して使用した。これらの粉末を所要割合に混合し、黒鉛ルツボ内のアルミナ・ルツボに入れて高周波加熱により大気中溶解し、約1hr熔融状態に保持した後、鉄板上に急冷して粉碎し、原試料鉍滓とした。この原試料鉍滓の分析結果はTable 1のようである。

また添加したNa₂OあるいはNa₂SiF₆はいずれも試