

(37) SiO₂還元時のCO発生に伴う分極電位の測定

東北大学選鉱製錬研究所

○ 杉浦 三朗

大谷 正康

製錬反応における主要なアノード反応は $O^{2-} + C = CO + 2e$ なるガス発生反応であることは周知の通りである。著者らはこの反応のアノード分極特性を測定し、またその機構についても検討を加えた。

測定手段としてはクロノポテンシメトリー法、定電位法を採用した。基準極の取り方にについてはカソード反応界面を大きくし、カソード分極を抑える簡便法と、スラグ中に挿入した黒鉛の零電流極を基準にとる仕方とを試みたが両者の間に差は認められず、前報¹⁾同様簡便法を採用した。Fig.1の直線(a)は分光分析用黒鉛電極における図示組成のスラグのアノード分極特性である。i-ηの関係はTafel則で整理され、又これから推定される交換電流値も数mA程度であるから、上記アノード反応は反応律速と考えられる。Fig.1はGlassy Carbon電極によるもので、分光分析用黒鉛電極に比べ過電圧は高くなっている。この理由として、1)前者の方が有効表面はより小さい。2)反応種が吸着し難い。など考えられる。しかし前者の場合、η-t曲線における充電時間がきわめて短いという事実は2)を裏付ける一つの根拠と考えられる。

次に高電流域での分極状況についても同様の方法で検討した。反応電流が高まるにつれ、化学反応律速から物質移動律速に移行すると考えられる。前述のスラグに於いて定電流密度1Amp/cm²の下で得られたη-t diagramの一例をFig.-2に示す。掃引速度は200msec/cm、温度は1510°Cである。この例のような過電圧の急激な飛躍は反応が拡散によって律せられるためである。この場合、Fickの第一法則から次式を得る。

$$i\tau^{1/2} = \pi F \sqrt{D} / 2 \cdot a_0 \dots \dots (1)$$

i: 定電流密度, τ: 遷移時間, π: 価電子数
 F: フラデー定数 a₀: イオン濃度 D: 拡散係数
 リ式の示すようにスラグ組成一定ならば、iτ^{1/2}は一定のはずであるから、三種のスラグに於いて得られたこの値を下表に示す。

| | | | | |
|--------|-----------------------|----------|----------|--------------------------|
| slag-A | SiO ₂ 46.7 | CaO 38.3 | MgO 15.0 | iτ ^{1/2} = 0.96 |
| slag-B | SiO ₂ 55.2 | CaO 29.8 | MgO 15.0 | = 0.86 |
| slag-C | SiO ₂ 63.7 | CaO 21.3 | MgO 15.0 | = 0.50 |

スラグ組成が酸性側に移行するにつれこの値が小さくなるのは、シリケートNetworkの発達に伴うO²⁻の安定化によるD_{O²⁻}の低下と、O²⁻の有効濃度が減少することに基づくものと考えられる。1) 杉浦、大谷 鉄と鋼 No.11 Vol.52 (1966) 24.

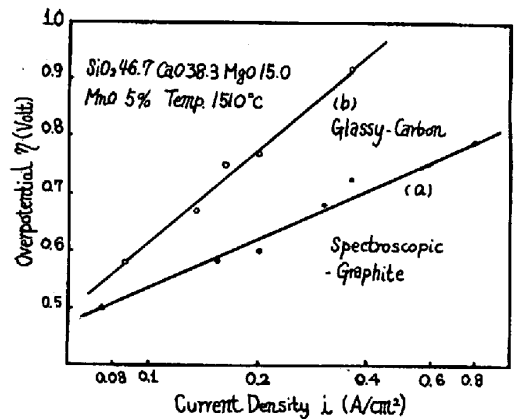


Fig.1. Polarisation Curves for Anodic Reaction $O^{2-} + C \rightarrow CO + 2e$

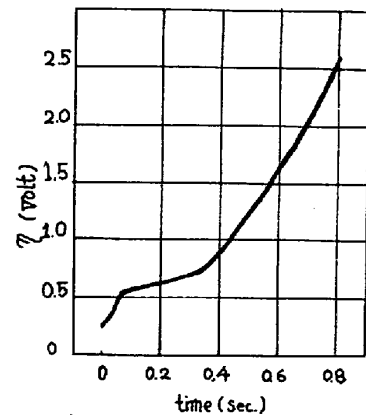


Fig.2 Anodic Chronopotentiogram in the SiO₂-CaO-MgO System using Graphite Electrode.