

(263) 溶融 $Fe_xO - CaO$ 系スラグの生成熱

東北大学工学部 萬谷志郎 井口泰孝
 東北大学大学院 (現川崎製鉄(株)) 石塚晴彦

1. 緒言: 溶融スラグの生成熱は金属製錬におけるスラグ生成を伴う過程を解析する際に必要であるとともに物理化学的にも重要な熱数値である。しかしながら高温における種々の実験上の困難から直接測定値の報告はわずかである。著者らは先に等温壁型高温熱量計によるスラグの生成熱の測定を試み溶融 $Fe_xO - SiO_2$ 系の混合熱の測定に成功しその結果を報告した¹⁾。今回は溶融 $Fe_xO - CaO$ 系の混合熱を測定したのでその結果を報告する。

2. 実験装置および方法: 装置、方法は前報と同様であるが本熱量計の吸熱反応に対する適応性を予備実験にて溶融酸化鉄へ固体酸化鉄を浸漬溶解することにより確認した。 Fe_xO は鉄るっぽ中で溶融し測定温度 $1420^\circ C$ に十分一定に保持し鉄と平衡する溶融酸化鉄とする。溶質である CaO は試薬特級の酸化カルシウムを円筒状に成形 焼結したものを用い軟鋼製支持棒で固定し鉄るっぽ直上に設置する。温度が一定に到達後溶融 Fe_xO 中に浸漬し混合を行う。測定雰囲気はアルゴンである。 CaO は融解熱が非常に大きいので反応に長時間を要することが予測されたが、試料が非常にポーラスであるためか $Fe_xO - SiO_2$ 系より若干時間を要するが $30 \sim 70$ 秒で熱量計の温度変化は最大に達する。熱量計の温度変化より混合熱を算出する方法も前報と同様である。また同一装置に若干の改良を加え急冷実験を行ない試料中の Fe^{3+}/Fe^{2+} の比が混合前後で変化しないことを確認した。したがって試料組成は混合冷却後の試料中の CaO および全鉄を化学分析し混合時の Fe_xO の組成を固体純鉄と平衡²⁾しているものとして求めた。

3. 実験結果: 結果を Fig. 1 に示す。溶融 Fe_xO への固体 CaO の混合は吸熱反応で、 $X_{CaO} = 0.23$ において約 900 cal/mol である。本系では混合後温度変化が最大に達した後、元の温度に完全に回復しない例が多く認められた。そこで混合の際の熱移動係数の値に幅 ($5 \sim 20 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$) を持たせ熱量を算出した。図中の測定値の幅はこれに帰因している。この結果から CaO の融解熱 $13043 \text{ cal/mol} (1420^\circ C)$ ³⁾ を用い溶融 $Fe_xO - CaO$ 系の混合熱を求め Fig. 2 に示す。図中の破線は正則溶液モデルに基づき Lumsden⁴⁾、萬谷ら²⁾ による相互作用エネルギーを用いて計算した結果であり本実験結果と非常に良く一致している。

Fig. 2 には比較のため、先に報告した溶融 $Fe_xO - SiO_2$ 系の混合熱を示す。これより溶融 $Fe_xO - CaO$ 系の混合反応の方が $Fe_xO - SiO_2$ 系より、より大きな発熱を伴うことが分る。

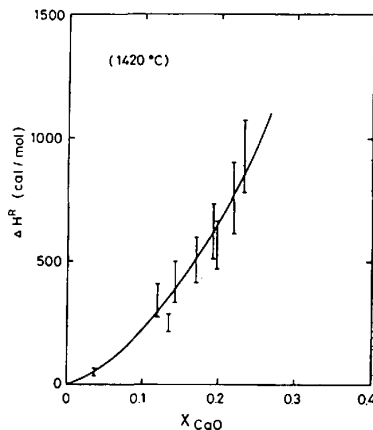


Fig. 1 Heat of mixing of $Fe_xO(l) - CaO(s)$ system.

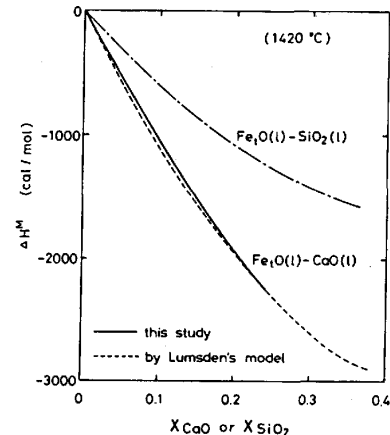


Fig. 2 Heats of mixing of $Fe_xO(l) - CaO(l)$ and $Fe_xO(l) - SiO_2(l)$ systems.

文献 1) 萬谷, 井口, 本々: 鉄と鋼, 67(1981), S822 2) 萬谷, 千葉, 彦坂: 鉄と鋼, 66(1980), p.1484

3) D.R. Chang and R.A. Howald: High Temp. Sci., 15(1982), p.209

4) J. Lumsden: "Thermodynamics of Molten Salt Mixtures" Academic Press (London, 1966)