

(141) 質量分析法による PbO - P₂O₅, Fe_tO - P₂O₅ 系スラグの P₂O₅ の活量測定

早稲田大学大学院 阿波加 博俊

理工学部 ○神林 茂 加藤 栄一

1. 緒言

近年、脱りん反応解析のため、スラグ中の各成分が P₂O₅ の活量係数に及ぼす効果についての研究が、なされてきている。しかし、CaF₂ の添加効果のように、異なる結果が報告されている例もある。^{1), 2), 3)} そこで、スラグ中の P₂O₅ の活量を、クヌーセン・セルー質量分析法を用いて測定し、スラグ組成と活量係数の関係を定量的に評価することを試みた。今回は、その基礎として、PbO-P₂O₅ 系によりこの方法の信頼性の検討を行ない、さらに、Fe_tO-P₂O₅ 系について活量測定を行なったので、その結果を報告する。

2. 実験方法

試料は、各組成に試薬を混合し、あらかじめ溶解したものを用いた。また、スラグ組成は、測定終了後の分析値を用いた。PbO-P₂O₅ 系については、Pd りつば、Fe_tO-P₂O₅ 系については、Fe りつばを用い、共に、アルミナ製クヌーセン・セル内にこれらを装入し、日立製高温質量分析計 (RM-6K) を用いて測定を行った。P₂O₅ の活量は、測定された各イオン電流値より次式を用いて求めた。

$$PO(g) + P_2O_5(\text{in slag}) = 3 PO_2(g), \quad a_{P_2O_5} = K \frac{P_{PO_2}^3}{P_{PO}} = K' \frac{(I_{PO_2}^+ / I_{Fe}^+)^3}{(I_{PO}^+ / I_{Fe}^+)} \quad (1)$$

ここで、I_{Fe}⁺ は、装置固有の定数を除くために用いた、いわゆる内標準である。

PbO-P₂O₅ 系については、I_{Fe}⁺ のかわりに I_{Pd}⁺ を用い、さらに次式より PbO の活量も求めた。

$$a_{PbO} = \frac{P_{PbO}}{P_{PbO}^0} = C \frac{I_{PbO}^+}{I_{Pd}^+} \quad (2)$$

3. 実験結果および考察

PbO-P₂O₅ 系の 1300℃ における活量測定結果を図 1 に示した。ここで、活量の基準は任意であるが、実線で示した PbO の活量測定値をもちいて、Gibbs-Duhem 式により導いた P₂O₅ の活量 (破線) は、(2) 式より測定した P₂O₅ の活量値とよく一致した。そこで、本方法により Fe_tO-P₂O₅ 系融体中の P₂O₅ の活量を求めた。測定温度は、スラグの液相領域と Fe りつばの融点を考慮して 1370℃ とした。測定開始直後には、Fe りつば中の微量炭素による還元反応が生じるが、所定温度で 1 時間程度保持することによりほぼ安定した。さらに、10 時間、連続測定を行ないイオン電流強度が十分安定したことを確認したのち、この値を用いて、P₂O₅ の活量を求めた。結果を図 2 に示した。Fe_tO の活量は、P₂O₅ の活量より Gibbs-Duhem 式を用いて求めた。萬谷らの報告値⁴⁾ と比較すると、ヘンリー則に従う組成範囲が広いが、Fe_tO の活量は、ほぼ一致している。

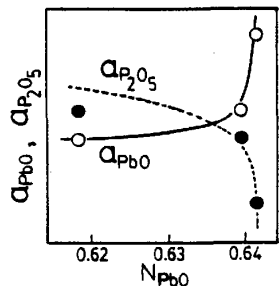


Fig.1 Activities of P₂O₅ and PbO in PbO-P₂O₅ systems at 1300°C.
●; Determined with I_{PO}⁺, I_{PO2}⁺
---; Calculated by Gibbs-Duhem eq. from a_{PbO}

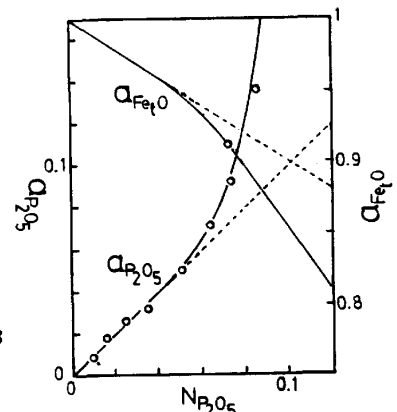


Fig.2 Activities of P₂O₅ and Fe_tO in Fe_tO-P₂O₅ systems at 1370°C.

参考文献

- 1) E.T.Turkdogan and J.Pearson : J.Iron Steel Inst. 176(1954)383
- 2) G.W.Kor : Met.Trans. 8B(1977)107
- 3) 水渡英昭、井上亮 : 鉄と鋼 68(1982)1541
- 4) 萬谷志郎、渡部忠男 : 鉄と鋼 63(1977)1809