

<資料>1650 におけるCaO-P₂O₅系の活量について : Klaus SchwerdtfegerおよびHans-Jurgen Engell

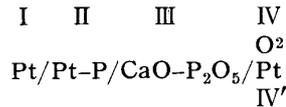
著者	Schwerdtfeger Klaus, Engell Hans-Jurgen, 小泉秀雄
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報
巻	20
号	1
ページ	28-28
発行年	1964-09-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32456

1650°C における CaO-P₂O₅ 系の活量について¹⁾

Klaus Schwerdtfeger および Hans-Jürgen Engell

溶鋼の脱磷に関する基礎研究は、鋼滓-溶鋼間の磷の分配平衡、H₂-H₂O あるいは CO-CO₂ 混合ガスと溶鋼、鋼滓との化学反応の平衡測定、溶鉄中の磷の活量あるいは磷-酸素間の相互作用など非常に多く行なわれているが、脱磷を対象とした鋼滓の活量についてはあまり測定されていない。本研究は、CaO-P₂O₅ 系の各成分の活量を起電力法により測定したものである。

使用した電池はつぎに示す通りである。



III相の CaO-P₂O₅ 系鋼滓が測定される試料で、それが飽和している成分に応じた素材の坩堝中に入れる。すなわち 4CaO·P₂O₅ に飽和している場合は 4CaO·P₂O₅ から成る坩堝、3CaO·P₂O₅ 飽和の場合は 3CaO·P₂O₅ の坩堝を使用した。II相の Pt-P 溶融合金はIII相と同一坩堝中であり、固体白金に飽和している。坩堝の底部を通して白金線が埋込まれており、一端はII相中の固体白金に接触し、一端は外部にとり出され、I相の電極となる。一方III相鋼滓の上部には白金管があり、測定のさいは 0.2~0.5mm 鋼滓中に浸される。この白金管には鋼滓表面にあたる部分に4つの小さな穴があり、ここから一気圧の酸素が鋼滓表面に流される。これが IV, IV' 相すなわち白金、酸素電極となる。坩堝の大きさは直径約 2.5cm で、加熱は、発熱体を対火物で保護したタンマン炉を用いて行なった。

電池内ではつぎの反応がおこると考えられる。



起電力はつぎの式によってあたえられる。

$$E = -\Delta G_1/zF \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{ここで} \quad \Delta G_1 = \text{III}^\mu\text{P}_2\text{O}_5 - 2\frac{1}{2}\text{IV}^\mu\text{O}_2 - 2\text{II}^\mu\text{P} \quad \dots\dots\dots(2a)$$

ΔG_1 は (1) なる反応の自由エネルギー変化、 F はファラデー定数、 z は 1 mol の P₂O₅ を生成するさいの荷電数である。 μ は化学ポテンシャルで右下に物質、左下にそれが存在する相を示した。

一定温度においては、白金で飽和した Pt-P 系の P および、1気圧の酸素の化学ポテンシャルは一定であるので ΔG_1 および E は $\mu\text{P}_2\text{O}_5$ のみの関数となる。また磷酸の活量 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は次式によってあたえられる。

$$\text{III}^\mu\text{P}_2\text{O}_5 = \text{III}^{\mu^0}\text{P}_2\text{O}_5 + RT \ln a_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$\text{III}^{\mu^0}\text{P}_2\text{O}_5$ は $a_{\text{P}_2\text{O}_5} = 1$ なる標準状態における化学ポテンシャルである。

標準状態における起電力を E' とすると、

$$E' = -\frac{1}{zF} \left\{ \text{III}^{\mu^0}\text{P}_2\text{O}_5 - 2\frac{1}{2}\text{IV}^{\mu^0}\text{O}_2 - 2\text{II}^{\mu^0}\text{P} \right\} \quad \dots\dots\dots(4)$$

であたえられ、したがって、

$$a_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{(E' - E)zF}{RT} \quad \dots\dots\dots(5)$$

がえられる。

標準状態としては、CaO-4CaO·P₂O₅ の2相範囲をとり、この範囲において P₂O₅ および CaO の活量を1とした。

CaO の活量 a_{CaO} は Duhem-Margules の関係式から

$$(1-x) \left(\frac{\partial \log a_{\text{CaO}}}{\partial x} \right) + x \left(\frac{\partial \log a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{\partial x} \right) = 0 \quad \dots\dots\dots(6)$$

x は磷酸のモル分率である。(5) を代入して変形すると

$$\log a_{\text{CaO}} = \frac{1}{0.038} \int_{E'}^E \frac{x}{1-x} dE \quad \dots\dots\dots(7)$$

がえられ、(7) 式を積分して求めた。

測定は 1650°C において行ない、 E , $a_{\text{P}_2\text{O}_5}$, a_{CaO} の値をそれぞれ図示した。その結果から、3CaO·P₂O₅ において活量の急激な変化があることがわかった。

なお、測定結果から若干の熱力学的計算と、脱磷に関する諸家の実験結果との比較検討を行なった。

(小泉秀雄)

1) Archiv Eisenhüttenw. 34 (1963), 647.