スラグ中の酸化亜鉛の熱力学的考察* (第1報)

—酸化亜鉛の還元平衡—

正 会 員 吾 妻 潔**
正 会 員 後 藤 佐 吉***
准 会 員 小 川 修****

Thermodynamic Studies of Zinc Oxide in Slags (1st Report)

—Reductin equilibria of zinc oxide—

Kiyoshi AZUMA, Sakichi GOTO and Osamu OGAWA

To obtain the activity of ZnO in slags, the value of the equilibrium constant of the reaction, $\text{ZnO(s)} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Zn(g)} + \text{CO}_2$, must be known. There are, however, considerable differences among the available data of this constant. Therefore, the value was determined as the first step of studies for the activity.

The method was as follows:

A CO-CO₂ gas mixture was passed through a layer of pure ZnO pellets which were kept at a given temperature. The gas mixture (CO, CO₂ and Zn vapor), equilibrated with ZnO, was led into a water cooled condenser, in which Zn vapor was captured as solid then analysed volumetrically. The equilibrium constant was calculated from volumes of CO and CO₂ in the initial gas mixtures and amounts of Zn.

In the range between 898°C and 1112°C, the following empirical equation was obtained.

$$\log K = -\frac{9,740}{T} + 6.12$$

where K is the equilibrium constant and T is absolute temperature. The error of the value of K in this equation was estimated to be about 10 per cent.

1. 緒 言

Avonmouth における ISP 亜鉛熔鋅炉, スラグ・フェーミング法, 鉛熔鋅炉その他において, FeO-SiO₂ を主体とするスラグ中の酸化亜鉛の熱力学的性質, 特に活量に関する知識が非常に重要であることは, ここで説明するまでもない所である。

スラグ中の酸化亜鉛の活量については E. Peters¹⁾ らが, Trail における実際のスラグ・フェーミング炉の操業データを解析して第1図に示す結果を得ている。フェーミング炉に装入されたスラグの組成は, PbO^{a)} 1.94~2.05%, ZnO^{b)} 18.9~20.2%, CaO 9%, SiO₂ 20.3~22.6%, Al₂O₃ 5.1~6.4%, FeO^{c)} 36.8~37.0% である。

第1図の E. Peters らの結果から計算した, スラグ中の酸化亜鉛のモル分率と, その活量との関係を図示すれば第2図のようになる。

F. D. Richardson と T. C. Pillay²⁾ は Broken Hill の鉛熔鋅炉スラグ中への鉛損失について熱力学的考察を

しているが, 彼らによれば, PbO 1.82%, FeO 24%, SiO₂ 20.5%, CaO 13.3%, Al₂O₃ 6.3%, ZnO 23.2% (0.199 モル分率) の組成を持つスラグ中の酸化亜鉛の活

第1図

E. Peters 等によるスラグ中の酸化亜鉛の活量

第2図

第1図から求めたスラグ中の酸化亜鉛のモル分率と活量との関係

* 昭和38年9月12日受理 昭和38年春季講演会発表

** 工博 東京大学工学部教授 冶金学科

*** 工博 同学助教授 **** 同学大学院

a), b), c) 原著では Pb, Zn, Fe の量として表わされているが, 比較の上から酸化物に換算した。

量は、そのモル分率、すなわち 0.2 に等しい。これを第2図から得られる値 (ZnO 0.2 モル分率で、 ZnO の活量は約 1) と比較すると非常に大きな差がある。両方のスラグ組成には大した相違がないのであるから、酸化亜鉛の活量もまた大体等しくなければならない。

また、AIME の Feb. Meeting, (1962) において、British Columbia 大学の C. S. Samis らは、 CaO-FeO-SiO_2 系のスラグにおける酸化亜鉛の活量について発表しているが、その詳細は不明である。

このように、今までのスラグ中の酸化亜鉛の活量についての考察には非常に大きな差があり未だ信頼すべき資料がない。

2. 酸化亜鉛の還元平衡

CO による還元性雰囲気において、スラグ中の酸化亜鉛の還元平衡は次式によつて表わされる。

$$K = \frac{p_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{ZnO}} \cdot p_{\text{CO}}}$$

K ; 平衡恒数

a_{ZnO} ; スラグ中の酸化亜鉛の活量

いま、 $a_{\text{ZnO}} = 1$ 、すなわち純粋な固体酸化亜鉛の還元反応により K の値を知れば、 p_{Zn} 、 p_{CO_2} 及び p_{CO} を適当に定めた実験を行なうことにより、スラグ中の a_{ZnO} の値を求めることができる。したがつて a_{ZnO} の値を求めるに先立つてまず K の値を知ることが必要である。

この K については今までに、次に示す種々の実験値が与えられている。

$$\log K = -\frac{10,480}{T} - 2.261 \log T + 13.48^{(3)}$$

$$\log K = -\frac{10,390}{T} - 1.353 \log T + 0.00983 \times 10^{-3} \cdot T - 0.01432 \times 10^5 \cdot T^{-2} + 10.88^{(4)}$$

$$\log K = -\frac{9,580}{T} + 5.97^{(5)}$$

$$\log K = -\frac{10,300}{T} + 6.75^{(6)}$$

この四つの式を第3図にプロットした。図から明らかなように、今までに与えられている K の値には著しい差があり、最大の値は最小のその約 2 倍にもなっているため、これらのどの値を採用してよいか判らない。

そこで著者らは、この平衡恒数 K の測定から始めることにした。ここではその平衡実験の結果について報告する。

2.1 実験装置および方法

↑第3図 平衡恒数と温度との関係図

第4図 反応管の構造→

一定温度に加熱した ZnO の層に CO 、 CO_2 の混合ガスを通じ、反応によつて生じた Zn 蒸気を水冷したコンデンサーに捕集して、この Zn 量より Zn 蒸気の平衡圧を計算する方法を採用した。

実験装置の主要部である反応管の構造を第4図に示す。

CO_2 はポンペより銅網による脱酸素炉、シリカゲルおよび五酸化リンによる乾燥塔を通り、 CO は CO_2 ポンペより脱酸素炉、乾燥塔を経てカーボン充填炉に入り、ここで CO となつたのち更にアスカライトの層 (残余 CO_2 吸収) を通つてそれぞれ別個の流量計に入り、流量を測定後、ガラス玉をつめた混合塔を経て第4図の反応管に入る。流量計は蒸気圧の小さい Zn ・ブチルフタレートヘッドから流量を算出する毛細管型のもので、あらかじめ Soap film flow-meter によつて検定を行なつた。誤差は 3% 以内と考えられる。

試料は特級試薬 ZnO を用い、これに少量の水を加えて、14mesh のふるいを通して押し出したものを 150°C で乾燥し、約 1mmφ のペレットとしたのち、もう一度ふるいにかけて微粉を除去した。これは通気性を良くするためと、微粉が吹き上げられてコンデンサー内に入るのを防止するためである。乾燥はまだ不十分であるから炉に充填後、あらかじめ約 900°C で Ar を通じ加熱脱水した。

コンデンサーの下端は、長さ 1cm 強の炉内における温度均一部の上端にあり、熱電対はこの下端にあつて実験中の温度を測定した。この部分の温度変化は 900°C で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に保つようにした。

CO 、 CO_2 の混合ガスは、第4図のガス入口から入つて反応管内を上昇するが、初めはコンデンサーの外側を通つてガス出口 II より出る。そしてガス出口 I からは少量の Ar をコンデンサー内に通じておく。この状態で混

第1表 測定結果

実験 No.	v_{CO} Ncc/分	v_{CO_2} Ncc/分	温度 $^{\circ}C$	Zn g
1	96.2	44.2	908	0.168
2	115.0	53.2	911	0.226
3	92.5	47.8	907	0.147
4	95.7	42.6	905	0.222
5	34.2	17.1	909	0.0862
6	29.1	9.7	906	0.0976
7	155.4	71.4	898	0.265
8	64.4	31.5	903	0.118
9	133.2	66.5	999.5	0.880
10	69.3	29.6	1,009	0.511
11	61.9	30.3	997	0.389
12	127.2	59.9	1,090.5	2.251
13	62.3	30.2	1,112	1.172
14	77.7	42.6	905.5	0.123
15	77.7	42.4	901	0.118

合ガスの流量に応じて1乃至3時間放置すれば、反応管内の雰囲気は平衡に達し、ZnOと混合ガスとの反応も平衡的に行なわれるようになる。Arを逆に通ずるのは、反応したガスの一部が対流あるいは拡散によつてコンデンサー内に入るのを防ぐためであつて、この影響については第4図の上方にある捕集補助管の役割とともに、考察で詳細を述べることにする。

1乃至3時間の所定時間が経過したらArを切り、ガス出口Ⅱを閉じて反応したガスをコンデンサーに導びき30分経過後直ちにガス出口Ⅰを閉じ、Ⅱを開き、ガス入口を閉じて混合ガスの送入を停止した。ついで炉の電源を切り、出口Ⅰを再び開いて極めて少量のArを通じ、これ以後の反応ガスがコンデンサーに入ることを防止した。

冷却後コンデンサーを取り出し、捕集補助管とともに内部に附着したZn(一部はZnOになっている)を希塩酸で溶かし出し、キレート滴定によつてZn量を求めた。

2.2 実験結果

実験結果を第1表に示す。 v_{CO} , v_{CO_2} はそれぞれCO, CO₂の流量である。

この測定値から平衡恒数 K を計算する方法を以下に述べる。

いま、ZnOは過剰に存在しており、 V_{CO} NccのCOと V_{CO_2} NccのCO₂を通じて x NccのZn蒸気が生成したとすれば、反応終了後におけるCO, CO₂, Zn蒸気の量は

CO; $V_{CO}-x$ Ncc

CO₂; $V_{CO_2}+x$ Ncc

Zn; x Ncc

total; $V_{CO}+V_{CO_2}+x$ Ncc

となる。各々の分圧を p_{CO} , p_{CO_2} , p_{Zn} とすれば、反応内の圧力はほぼ1atm. であるから、

$$p_{CO} = \frac{V_{CO}-x}{V_{CO}+V_{CO_2}+x} \text{ atm.}$$

$$p_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}+x}{V_{CO}+V_{CO_2}+x} \text{ atm.}$$

$$p_{Zn} = \frac{x}{V_{CO}+V_{CO_2}+x} \text{ atm.}$$

第2表 平衡恒数と温度との関係

実験 No.	温度 $^{\circ}C$	$T^{\circ}K$	$10^4/T$	K atm.	$\log K$
1	908	1,181	8.47	6.60×10^{-3}	-2.180
2	911	1,184	8.45	7.49×10^{-3}	-2.126
3	907	1,180	8.47	6.44×10^{-3}	-2.191
4	905	1,178	8.49	8.73×10^{-3}	-2.059
5	909	1,182	8.46	1.03×10^{-2}	-1.987
6	906	1,179	8.48	1.08×10^{-2}	-1.967
7	898	1,171	8.54	6.43×10^{-3}	-2.192
8	903	1,176	8.50	7.21×10^{-3}	-2.142
9	999.5	1,272.5	7.86	2.98×10^{-2}	-1.526
10	1,009	1,262	7.80	3.11×10^{-2}	-1.507
11	997	1,270	7.87	2.77×10^{-2}	-0.991
12	1,090.5	1,363.5	7.33	1.02×10^{-1}	-0.947
13	1,112	1,385	7.22	1.13×10^{-1}	-2.177
14	905.5	1,178.5	8.49	6.65×10^{-3}	-2.197
15	901	1,174	8.52	6.35×10^{-3}	-2.197

故に

$$K = \frac{p_{Zn} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{x(V_{CO_2}+x)}{(V_{CO}-x)(V_{CO}+V_{CO_2}+x)} \text{ atm.} \quad (2)$$

また、Zn量を w gとすれば

$$x = 22,400 \times \frac{w}{65.37} \text{ Ncc}$$

(ただし65.37はZnの原子量)であり、 V_{CO} と V_{CO_2} はそれぞれ第1表の v_{CO} , v_{CO_2} を30倍して得られるから、 K の値を計算することができる。

計算結果を第2表に記す。No. 1~6については考察で取り上げることとし、No. 7~15における $10^4/T$ と $\log K$ との関係を第5図に示した。この9個の点から最小二乗法で求めた実験式は

$$\log K = -\frac{9,740}{T} + 6.12 \dots \dots \dots (3)$$

であつた。

この実験値の誤差は、流量計とZnの分析誤差、 p_{CO} 等を求める際に全圧を1atm. としたことによる誤差および温度に関する誤差を考慮すると、 K について約10%と考えられる。

3. 考 察

3.1 Arおよび捕集補助管使用の効果

第5図

実験 No. 7~15における K と T との関係

第6図

実験 No. 1~6 における K と T との関係

第5図に示さなかつた No. 1~6 においては, Ar および捕集補助管を使用せずに実験を行なつた。

混合ガスの流量が少ない場合には, 反応管内の雰囲気平衡に達するまでの時間が長く, しかも捕集される Zn の量が少ないため, 反応したガスをコンデンサーに導く以前に対流や拡散によつてコンデンサー内に入つた Zn 蒸気の量がかかり影響して K の値が増大し, 混合ガスの流量が多い場合には, すべての Zn 蒸気をコンデンサーのみでは捕集できないために K の値が減少することが予想されるが, No. 1~6 の結果を図示した第6図は, 実験誤差を考慮しても, 明らかにこの予想を裏付けるものである。ただし, No. 4 では流量がかなり多いにもかかわらず K が大きい, これは反応管内の雰囲気を平衡に達せしめている間の時間が相当に長かつたために, 対流や拡散の影響が強く現われたからである。

対流, 拡散の影響を調べる目的で, No. 5 に近い実験条件で行なつた空実験の結果から No. 5 の補正を行なつたところ $\log K = -2.15$ でこれは (3) 式の直線からわずかに下方にずれるのみである。

また, この6個のデータだけから見れば, Zn 蒸気がコンデンサーを素通りする影響よりも対流や拡散の方が大きいように考えられるが, No. 7 の程度の流量になると, 捕集補助管内につめたグラスウールの下部が黒くなるほど, コンデンサーで捕集できない Zn 蒸気が多かつた。しかし, グラスウールの層は十分に厚く, その半ば以上を通過した Zn 蒸気の痕跡は認められなかつたので Zn の捕集は完全であつたといえる。

3.2 反応の平衡性に関する考察

混合ガスの流量がある程度以上になると ZnO との反応が平衡的に行なわれなくなる可能性を生ずる。この場合, (2) 式において p_{CO} が増大し, p_{Zn} と p_{CO_2} が減少するから K の値は小さくなるはずである。

しかしながら第5図から明かなように, 各点は流量の大小とは無関係にバラツキている。また, 第6図における No. 5, No. 6 の点も, 前節で述べたように, 対流や拡散の影響による誤差を補正すれば直線の近くに来るべきものであつて, 流量が非常に小さく, したがつて反応が平衡的に行なわれたために K の値が増大した, ということを示すものではない。

以上の点から, この実験で採用した流量の範囲では反応は十分平衡に達していたと結論できる。

4. 結 論

スラグ中の酸化亜鉛の活量を求めるに先立つて, 酸化亜鉛の還元反応

における平衡恒数

$$K = \frac{p_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

の値を決定する実験を行ない, 898°C から 1,112°C の範囲における実験式として

$$\log K = -\frac{9,740}{T} + 6.12$$

を得た。この実験式における K の誤差は, 約10%と考えられる。

参 考 文 献

- 1) R. C. Bell, G. H. Turner and E. Peters: (A Thermodynamic Study, Fuming of Zinc from Lead Blast Furnace Slag), J. of Metals, March, 1955, pp. 472.
- 2) F. D. Richardson, T. C. Pillay: (Lead Oxide in Molten Slags), Trans. Inst. Min. Met., April, 1957, pp. 309.
- 3) Kubaschewski & Evans: (Metallurgical Thermochemistry), Pergamon Press, 1958.
- 4) E. C. Truesdale and R. K. Waring: (Reduction Equilibria of Zinc Oxide and Carbon Monoxide), Trans. AIME, Tech. Paper, 1941, pp. 1295.
- 5) M. J. N. Pourbaix: (The Physical Chemistry of Process Metallurgy), Discussion of Faraday Soc., 1948, pp. 139.
- 6) J. A. Kitchener and S. Ignatowicz: Trans. Faraday Soc., Vol. 47, 1951, pp. 1278.