

溶融フラックスの炭酸ガス溶解度を用いた塩基度の評価

Basicity index by the solubility of carbondioxide in molten fluxes

池田 貴*・前田 正史*

Takashi IKEDA and Masafumi MAEDA

1. はじめに

現代の製鉄製鋼では、P、S等の不純物元素を10ppm以下のごく低濃度まで除去することが望まれている。そのため、これまで以上に高塩基度のフラックス、たとえば、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、酸化カルシウム—塩化カルシウム系、酸化カルシウム—フッ化カルシウム系などの使用が考えられている。

これらの溶融フラックスに共通なイオン種は、 O^{2-} イオンであり、融体中の化学反応に大きな影響を及ぼしている。しかし、溶融塩反応の多くは、まだ定量的に十分取り扱える段階まで進んでいない。

水溶液のpHに対応するものとして、溶融金属酸化物の $pO^{2-} = -\log(a_{O^{2-}})$ 、すなわち金属酸化物融体中の O^{2-} イオンの活量が塩基度であると定義すれば、都合が良いが、この値を実測することは原理的に不可能である¹⁾。

これまでとはたとえば CaO/SiO_2 、 $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$ などが経験的に用いられてきた。しかしこれらの尺度では、塩基性と考えられている成分、あるいは、酸性と考えられている成分、それぞれの寄与の割合を経験的にしか決めることができない。このため、 SiO_2 を含まないような高塩基度フラックス系においても適用できる、新しい表現法が必要とされている。溶融フラックスの塩基度の表現法として次のようなものが提案されている。

① 2価金属イオンの $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ へ電子遷移するエネルギーの差を利用した光学的塩基度²⁾

② 溶融スラグ中の遷移金属の酸化還元平衡、 Fe^{2+}/Fe^{3+} ³⁾、 Cu^+/Cu^{2+} ⁴⁾による塩基度の評価。

③ $CO_2 + O^{2-} = CO_3^{2-}$ の反応を想定しフラックスに吸収される炭酸ガスの量を測定しフラックスのカーボネイトキャパシティーを算出する⁵⁾。

溶融フラックス中の炭酸ガスの溶解度は、これまで用いられてきた塩基度の尺度と非常に強い相関がみられる^{6),7)}。本研究では、 $CaO-CaCl_2-CaF_2$ 系を例にとり炭酸

ガス溶解度が塩基度の尺度として利用可能であると考え、③について測定を行う。

2. 実験方法

$CaO-CaCl_2-CaF_2$ 系を実験試料は、試薬特級炭酸カルシウム、塩化カルシウム、フッ化カルシウムを真空乾燥器内で130°Cで十分乾燥したものを使用した。試料重量は、約8gである。CO₂の溶解実験時は、Ar-CO₂混合ガスを用いた。放出時は、Arガスを用いた。ガスは、脱水後、流量、分圧を調整した。

本実験では、炭酸ガスの溶解度を測定するために熱天秤を用いた重量法を採用した。実験装置の概観をFig. 1に示した。電子天秤から出力された試料重量の数値は、RS-232Cインターフェースを介してコンピューターに入力した。電子天秤は、アクリル製のフードでおおわれ、フード内は、一定温度のアルゴンガスで充填されている。天秤室内の温度は、およそ28°Cから30°Cに制御した。白金製のルツボに入れた試料をアルミナ製の保護ルツボ($\phi 30.0 \times \phi 26.2 \times h 33.6$ mm)の中に入れ、 $\phi 0.5$ mmの

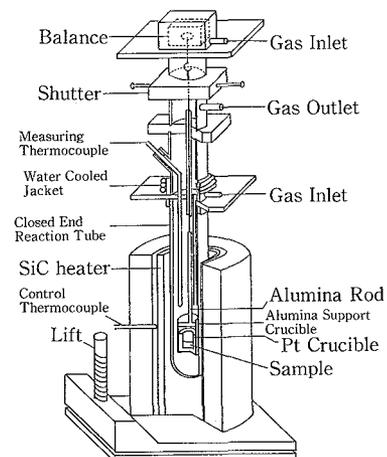


Fig. 1 Cross section of the experimental apparatus

*東京大学生産技術研究所 第4部

13%Rh/Pt・Pt線で反応管の内部に吊り下げた。反応管は、一端閉管のムライト製である。

炉内温度は±2°Cに制御した。試料の蒸発物あるいは混合ガスが天秤室内へ流入することを防ぐために、開閉が自在にできるシャッターを設置した。また、天秤台および反応管取り付け部分は、炉からの輻射熱による温度上昇を防ぐために水冷した。

ガスは、試料表面より約20mm上方に位置するアルミナ管(φ6.0×φ4.2mm)より吹きつけた。試料温度は、試料直上にある30%Rh・Pt/6%Rh・Pt熱電対によって実験中連続して測定した。反応管内の温度上昇ともない、雰囲気ガスの密度が変化するため、見掛け上重量変化が観測される。温度が安定し、モニター上で温度変化ともなう重量変化がなくなり安定したことを確認した後、CO₂を含むガスに切り替え、炭酸ガスの溶解を開始した。そして、炭酸ガスの飽和溶解度を重量変化から求め、カーボネイトキャパシティーを計算によって求めた。

炭酸ガスの溶解に伴う典型的な重量変化をFig. 2に示した。重量測定の実験では、測定に及ぼす浮力の影響が問題になる場合があるが、CO₂を含まないガスからCO₂を含むガスへ切り替えた時、浮力による影響は、認められなかった。

炭酸ガスの溶解反応が、平衡に達した後、Fig. 2(A)線に示したように一定の傾きで減少している。これは、試料中の物質が蒸発していると考えられる。1000°CではCaCl₂の蒸発と考えることが妥当である。そこでその蒸発分を補正した(B)線より溶解度を算出した。

以上の予備実験から次の結論が得られた。

- (1) ガス置換による浮力の影響は無視する。
- (2) CaCl₂の蒸発は、本実験時間内では組成には影響を及ぼさないが溶解CO₂の見積りにはこれを考慮する必要がある。

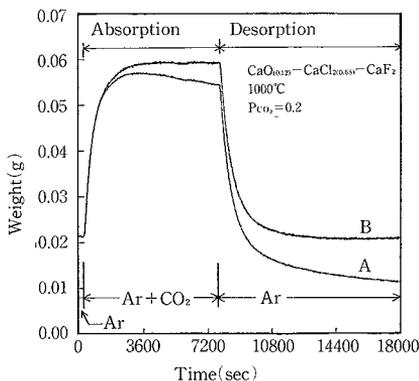


Fig. 2 Typical weight changes for absorption and desorption of carbon dioxide

3. 測定結果

3-1 溶解度に及ぼす炭酸ガス分圧の影響

6種の組成(CaO-CaCl₂, CaO-CaF₂ 2元系, CaCl₂の一部をCaF₂で置換した3元系)の試料について種々のPco₂における炭酸ガス溶解度をFig. 3に示した。

CaO-CaF₂ 2元系をのぞいて、温度は1000°Cである。Pco₂=0.2, CO₂濃度約1%以上になると直線からはずれ、また、CaOモル分率一定の条件でCaCl₂をCaF₂で置換した場合、同じCaO濃度ではCaF₂の添加にともなって溶解度が增加することもわかる。

3-2 炭酸ガス溶解度の組成依存性

次にCaO-CaCl₂-CaF₂系フラックスについてX_{CaO}=0.12一定の条件でX_{CaCl₂}をX_{CaF₂}に置換した場合の炭酸ガス溶解度の変化をFig. 4に示した。X_{CaF₂}=0.2程度までは、添加の影響はあまりみられないが、それ以後炭酸ガス溶解度は増加している。温度の上昇ともない炭酸ガス溶解度は減少している。

4. 考 察

4-1 カーボネイトキャパシティー

本実験に用いたCaO-CaCl₂-CaF₂系フラックスでは、SiO₂やPO_{2.5}のような強力なネットワーク形成酸化物を含まないのでCaO, CaCl₂, CaF₂は完全にイオン解離していると仮定してもよいと考えられる。炭酸ガスが、

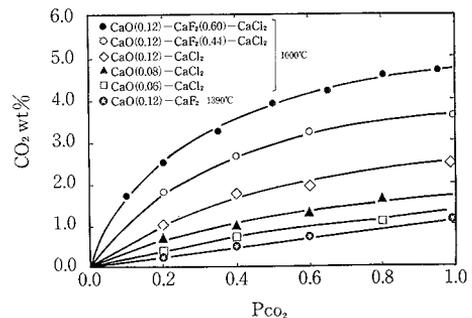


Fig. 3 Effect of Pco₂ on the solubility of carbon dioxide

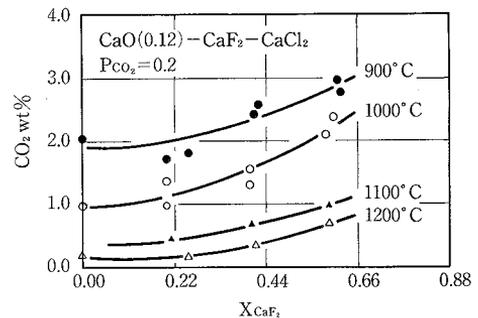
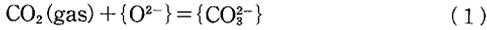


Fig. 4 Solubility of carbon dioxide in CaO-CaF₂-CaCl₂ melts as a function of CaF₂ content

研究速報



の反応にしたがって溶解し、炭酸イオンがフラックス内に形成されるとすれば、各イオンの分率は、初期組成と実験結果から得られる溶解した炭酸ガスとのモル数から、簡単な計算によって求めることができる⁹⁾。

(1)式の平衡定数Kは、

$$\begin{aligned} K_{(1)} &= a_{\text{CO}_3^{2-}} / (a_{\text{O}^{2-}} \cdot P_{\text{CO}_2}) \\ &= X_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CO}_2} \cdot 1 / X_{\text{O}^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / \gamma_{\text{O}^{2-}} \end{aligned} \quad (2)$$

のようになる。

$C_c = X_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CO}_2}$ と定義すれば、

$$C_c = X_{\text{O}^{2-}} \cdot K_{(1)} \cdot \gamma_{\text{O}^{2-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3)$$

と表される。

(3)式において、 $K_{(1)}$ は温度のみの関数であるので温度一定の条件であれば、 $\gamma_{\text{O}^{2-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ が一定であると仮定すると、 C_c と $X_{\text{O}^{2-}}$ の関係は、直線関係になることを示している。

CaO-CaCl₂系, CaO-CaCl₂-CaF₂系, CaO-CaF₂系フラックスについてCO₂溶解後の $X_{\text{O}^{2-}}$ と $X_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CO}_2}$ をFig. 5に示した。いずれも初期組成を一定にして P_{CO_2} を変化した結果である。いずれも原点を通る直線関係が得られた。これより $\gamma_{\text{O}^{2-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ は、アニオンが一定の場合塩基性酸化物の分率によらず一定であることがわかる。しかし、 $X_{\text{CaF}_2} / X_{\text{CaCl}_2}$ の値が変化すると傾きは変化する。

C_c は、酸素分圧に依存せず温度、 P_{CO_2} 、フラックス組成を決めれば一定になる。

ここで注意しなければならないことは、Fig. 3に示したように $X_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}_2}$ あるいはCO₂wt%/P_{CO₂}を C_c と定義した場合、測定に用いた P_{CO_2} の値によって C_c の値が異なる可能性があるということである。炭酸ガスの溶解量が存在する酸素イオン量と比較できる量であればもはや炭酸ガスを吸収したスラグは、初期スラグと性質が異なる。

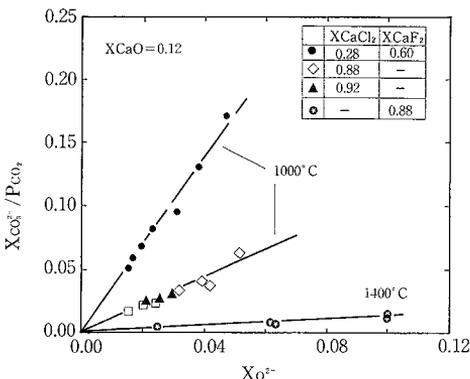
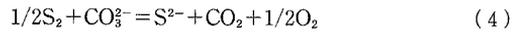


Fig. 5 Relationship between carbonate capacity and anion fraction of oxygen ion after the dissolution of carbon dioxide

しかし、炭酸ガスの溶解量が少なく酸素イオンの減少量が無視できるほどであれば、 C_c と P_{CO_2} は比例するはずである。本研究では、以上の事を考慮して、直線関係をほぼ満足していると考えられる $P_{\text{CO}_2} = 0.2$ という条件で測定を行った。

4-2 他のキャパシティーとの比較

サルファーとカーボネイトイオンの仮想的な平衡を考えると



$$\begin{aligned} K_{(4)} &= (a_{\text{S}^{2-}} \cdot P_{\text{CO}_2}) \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/2} / [(P_{\text{S}_2})^{1/2} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}] \\ &= X_{\text{S}^{2-}} \cdot (P_{\text{O}_2} / P_{\text{S}_2})^{1/2} \cdot P_{\text{CO}_2} / X_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \end{aligned}$$

$$C_c = X_{\text{S}^{2-}} \cdot (P_{\text{O}_2} / P_{\text{S}_2})^{1/2} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / K_{(4)}$$

$$\text{ただし } C_c = X_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CO}_2}$$

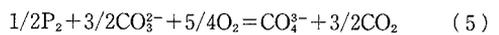
もし $\gamma_{\text{S}^{2-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ が組成によらず一定ならば、

$$C_c = \text{Const} \cdot C_{\text{S}^{2-}}$$

$$\text{ただし } C_{\text{S}^{2-}} = X_{\text{S}^{2-}} \cdot (P_{\text{O}_2} / P_{\text{S}_2})^{1/2}$$

のような関係が得られるが、この場合スラグ中のSがカーボネイトキャパシティーに与える影響を考慮しなければならない。後述するようにHawkinsら¹³⁾の結果でも(%S)が増加すると、 $C_{\text{S}^{2-}}$ が低下し、スラグ成分として(S)が影響している。つまり、カーボネイトキャパシティーはその目的とするS、P等を含むスラグ組成で測定すべきである。

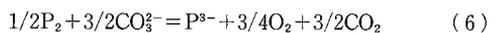
同様にフォスフェイトキャパシティーについては



$$C_c = (C_{\text{PO}_4^{3-}})^{2/3} \cdot \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / K_{(5)}$$

$$\text{ただし } C_{\text{PO}_4^{3-}} = (\text{wt}\% \text{PO}_4^{3-}) / (P_{\text{O}_2})^{3/4} / (P_{\text{P}_2})^{1/2}$$

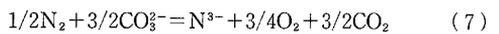
フォスファイドキャパシティーについては



$$C_c = (C_{\text{P}^{3-}})^{2/3} \cdot \gamma_{\text{P}^{3-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / K_{(6)}$$

$$\text{ただし } C_{\text{P}^{3-}} = (\text{wt}\% \text{P}^{3-}) \cdot (P_{\text{O}_2})^{3/4} / (P_{\text{P}_2})^{1/2}$$

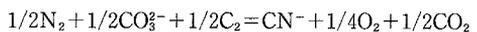
ナイトライドキャパシティーについては



$$C_c = (C_{\text{N}^{3-}})^{2/3} \cdot \gamma_{\text{N}^{3-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / K_{(7)}$$

$$\text{ただし } C_{\text{N}^{3-}} = (\text{wt}\% \text{N}^{3-}) \cdot (P_{\text{O}_2})^{3/4} / (P_{\text{N}_2})^{1/2}$$

サイアノイドキャパシティーについては



$$C_c = (C_{\text{CN}^-})^2 \cdot \gamma_{\text{CN}^-} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / K_{(8)}$$

$$\text{ただし } C_{\text{CN}^-} = (\text{wt}\% \text{CN}^-) \cdot (P_{\text{O}_2})^{1/4} / (P_{\text{N}_2})^{1/2}$$

のような関係が得られる。それぞれの系について、 $\gamma_i / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ が一定であれば、キャパシティー間に簡単な関係が得られる。(4)-(8)の反応に関するキャパシティーの両辺の対数をとると $\log C_c$ と $\log C_{\text{S}^{2-}}$ 、 $2/3 \log C_{\text{PO}_4^{3-}}$ 、 $2/3 \log C_{\text{P}^{3-}}$ 、 $2/3 \log C_{\text{N}^{3-}}$ 、 $2 \log C_{\text{CN}^-}$ の関係は1:1になるはずである。Kor¹¹⁾らの $C_{\text{S}^{2-}}$ 、Hawkins¹⁰⁾らの $C_{\text{S}^{2-}}$ 、

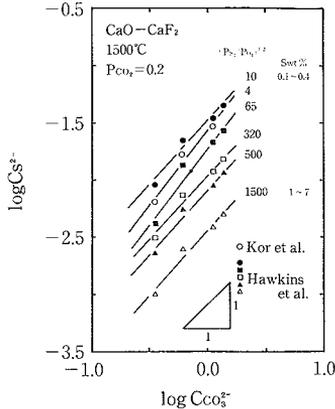


Fig. 6 Relationship between sulphide and carbonate capacities

Tabuchi¹²⁾らの CPo_3^{2-} , Cp^{3-} , Martinezら¹³⁾の CN^{3-} , CCN^{-} の結果と比較したものをFig. 6, 7, 8に示した。

Cc と Cs^{2-} , CPo_3^{2-} , CN^{3-} との比較では非常にいい相関が得られた。 CP^{3-} , CCN^{-} との比較でも直線関係が得られたが、予想された値より大きな傾きとなった。

PO_3^{2-} , S^{2-} 等を含んだスラグ系で、カーボネイトキャパシティーを測定をすれば異なる結果が得られたかもしれない。今後 Cc におよぼす PO_3^{2-} , S^{2-} の影響について調査する必要がある。いずれにしても Cc の大なるものは Cs^{2-} , CPo_3^{2-} , CP^{3-} , CCN^{-} , CN^{3-} が大であり、カーボネイトキャパシティーの有用性は損われないと考える。Wagnerは、 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系について Cc を考えた。われわれはこれを熔融塩にまで拡張しているが、彼の予測は⁵⁾おおむね正しそうである。

5. おわりに

$CaO-CaCl_2-CaF_2$ 系フラックスの炭酸ガス溶解度を測定し次のことがわかった。

- $CaO-CaCl_2-CaF_2$ 系フラックスの Cc と XO^{2-} は、よい直線関係を示した。また直線の傾きは F/Cl の比を上昇すると増加し、温度を上げると低下した。
- Cc と Cs^{2-} , CPo_3^{2-} と CN^{3-} を比較し、直線関係が得られた。
- Cc から Cs^{2-} , CPo_3^{2-} と CN^{3-} を予想することが可能である。(1988年7月11日受理)

参考文献

- 1) H. Lux, Z. Elektrochem. 45, (1939), p. 303; H. Flood, T. Forland, Acta Chim. Scand. 1, (1974), pp 592
- 2) J.A. Duffy, M.D. Ingram: Journal of the American Chemical Society, Dec. (1971), pp 6448~pp 6454
- 3) 森一美: 鉄と鋼, 46 (1960), pp 466~473

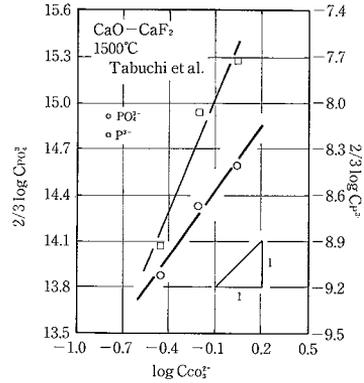


Fig. 7 Relationship between phosphate, phosphide and carbonate capacities

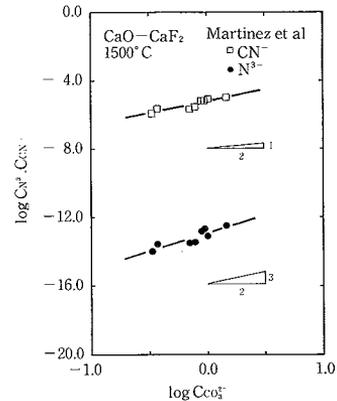


Fig. 8 Relationship between cyanide, nitride and carbonate capacities

- 4) 中村茂子, 佐野信雄: 鉄と鋼, 73 (1987), S1019
- 5) C. Wagner: Met. Trans., 6B (1975), pp 405~409
- 6) M.L. Pearce: J. Am. Ceram. Soc. (1964), 72, pp 342~347
- 7) Masafumi Maeda, Alexander McLean, Hidehiro Kuwatori and Nobuo Sano: Metal. Transactions, 16B (1985), pp 561~566
- 8) Masafumi Maeda, Alexander McLean: Transactions of the ISS, SEP. (1986), pp 61~65
- 9) 前田正史, 佐野信雄: 日本学術振興会, 19委-10738 Oct. (1985)
- 10) R.J. Hawkins, S.G. Meherali and M.W. Davies: Journal of The Iron and steel Institute, Aug. (1971), pp 646~pp 656
- 11) G.J.W. Kor and F.D. Richardson: Transactions of The Metallurgical Society of AIME., 245 (1969), pp 319~327
- 12) S. Tabuchi and N. Sano: Met. Trans 15B (1984), pp 351~356
- 13) Eloy Martinez, N Sano: 私信