

(286) $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 融体中の Na_2O および Na_2CO_3 の活量の測定

東京工業大学 大学院 山口 周
工学部 後藤 和弘

1. 緒言

近年、ソーダ灰による溶銹脱りんが注目されており数多くの研究が報告されているが、 Na_2O を含む融体の熱力学的性質は未だ明らかではない。著者らは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系融体中の Na_2O の活量の測定を報告してきたが、⁽¹⁾ 実際の脱りん反応を考察するうえでは、 Na_2CO_3 と SiO_2 、 P_2O_5 との反応が重要であり、したがって多量の CO_2 を含む高 Na_2O 濃度領域での Na_2O 、および Na_2CO_3 の活量を知る必要がある。本報告においては、前報と同様の起電力法を用い、雰囲気中の CO_2 分圧を調整することにより $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系融体中の Na_2O 、および Na_2CO_3 の活量を求めた。

2. 実験方法

本研究においては、前報と同様に β -アルミナ固体電解質を隔膜として用いた可逆電池を構成した。この電池の構成は O_2^* , (1 atm), Pt | Na^+ | Pt, O_2 , CO_2 で示され、ここで発生する起電力 E は、

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}}}{a_{\text{Na}_2\text{O}}^*} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} \quad (1)$$

と示される。参照融体は前報と同様に、 $39.5\text{Na}_2\text{O}-52.6\text{SiO}_2-7.9\text{SiO}_2$ を用いた。

試料は、あらかじめ乾燥しておいた試薬特級炭酸ナトリウム、無水ケイ酸、および $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ をそれぞれ秤量・混合し、白金るつぼ中で溶解した。試料は約 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、約24時間程度、所定の $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 雰囲気中で均一化のために溶解を行なったのち測定を開始した。EMF測定は、温度が一定に保持されたのち1時間以上1 mV以内に安定することを確認してからポテンシオメーターで測定した。

3. 実験結果および考察

測定されたEMFより(1)式を用いて算出した Na_2O の活量(液体基準)は P_{CO_2} の増加に伴ない減少した。ここで求めた $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ から、JANAFの熱力学データ⁽²⁾を用い、液体を基準とした Na_2CO_3 の活量を算出した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$ 系の結果を Fig. 1に示した。組成は配合値で示した。 Na_2CO_3 の活量はほぼ一定であり、しかも Na_2O ほど小さい値ではないことがわかる。 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系でも $X_{\text{P}_2\text{O}_5} \leq 0.2$ ではほぼ同様の結果が得られた。

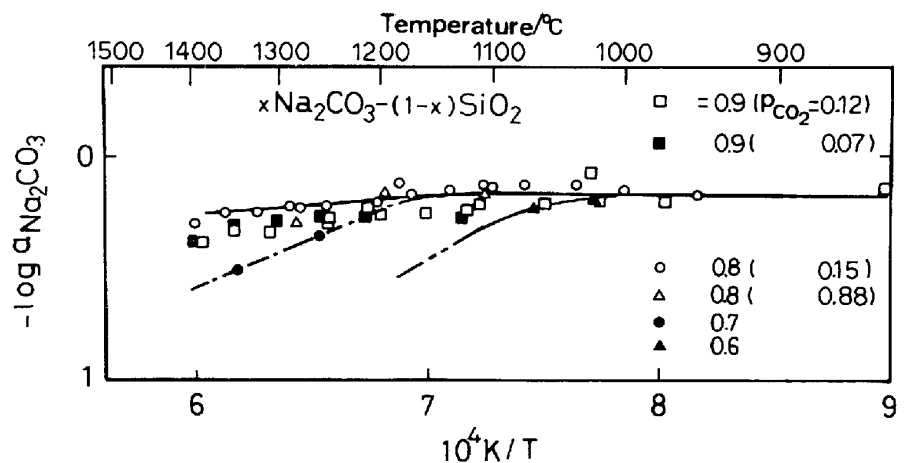


Fig.1 Relation between $\log a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ and reciprocal absolute temperature.

参考文献

- (1) 山口, 後藤: 鉄と鋼, 68 (1982), 266.
- (2) D.R.Stull and H.Prophet: JANAF Thermochemical table (1971).