

東京大学工学部

河原哲郎 鐵取英宏
佐野信雄

1. 緒言 スラグ-メタル反応を利用した精錬プロセスにおいては、精錬効果の向上のために、高塩基度のスラグを選択することが必要である。スラグの塩基度の尺度としてはCaO/SiO₂などが用いられているが、塩基度を定量的に表しているとは言い難い。Wagner はより定量的な尺度としてcarbonate capacity $C_{CO_3^{2-}} (= \text{wt}\% \text{CO}_3^{2-}) / P_{CO_2}$ を提唱している。¹⁾ 本研究では、いくつかの強塩基性スラグのCO₂の溶解度を測定し、それらの比較、及びC_{CO₃²⁻}と他のcapacityとの比較・検討を行った。

2. 実験 試料約3gを白金るつぼに入れ、SiC抵抗炉を用い、所定温度で所定時間1atmのCO₂と平衡させた。実験終了後、CO₂及び他の組成を化学分析によって求めた。

3. 結果と考察 Fig. 1にLi₂O-SiO₂ (0~60wt% SiO₂), Na₂O-SiO₂ (0~45wt% SiO₂), K₂O-SiO₂ (3~36wt% SiO₂), Fig. 2にCaO-CaF₂ (5~20wt% CaO), BaO-BaF₂ (3~73wt% BaO)系のCO₂の溶解度の組成依存性を示す。スラグ中へのCO₂の溶解反応として、 $CO_2 + O^{2-} = CO_3^{2-}$ (1) を考える。(1)式よりスラグの $a_{O^{2-}}$ が大きく、塩基性である程CO₂の溶解度は増加する。CO₂の溶解度は、塩基性酸化物であるアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物が増える程、また同種の融体では陽イオンのイオン半径が大きくなる程増加している。

$X_{Na_2O} / (X_{Na_2O} + X_{SiO_2}) = 0.69$ の組成のスラグでは、CO₂溶解度の温度依存性の実験より、 $\partial \ln X_{CO_2} / \partial (1/T) = 12000/R$ の関係を得た。この組成におけるCO₂の溶解熱 $\Delta H^\circ = -12 \text{ kcal}$ は純粋なNa₂Oへのそれである $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ の $\Delta H^\circ = -76 \text{ kcal}$ に比べてはるかに小さい。

Wagnerによれば、同一温度でのcarbonate capacityとsulfide capacity、phosphate capacityなどとの比、 $C_{S^{2-}} / C_{CO_3^{2-}}$ 、 $C_{PO_4^{3-}} / C_{CO_3^{2-}}$ は、スラグ組成によらずほぼ一定の値をとる可能性がある。¹⁾ CaO-CaF₂系では $C_{S^{2-}} / C_{CO_3^{2-}}$ 、 $C_{PO_4^{3-}} / C_{CO_3^{2-}}$ はともにほぼ一定であったが、CaO-Al₂O₃系では $C_{PO_4^{3-}} / C_{CO_3^{2-}}$ は組成によって変化した。(Fig. 3)

4. 結言 いくつかの強塩基性スラグ系でCO₂の溶解度を測定し、塩基度の尺度とできる可能性を示した。

(参考文献) 1) Wagner: Metall. Trans. B, 6B(1975)p.405

2) 八木沼ら: 未発表

3) Carter et al.: JISI, 185(1957)p.54

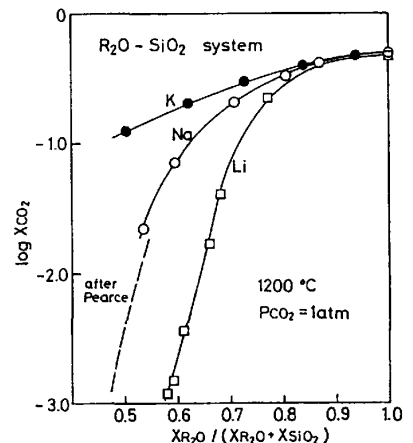


Fig.1. Solubilities of CO₂ in the alkaline silicate melts at 1200 °C

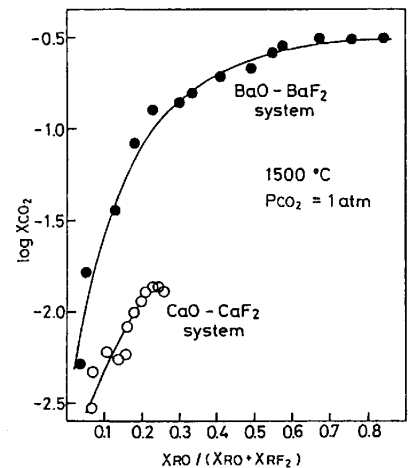


Fig.2. Solubilities of CO₂ in the alkaline earth fluoride melts at 1500 °C

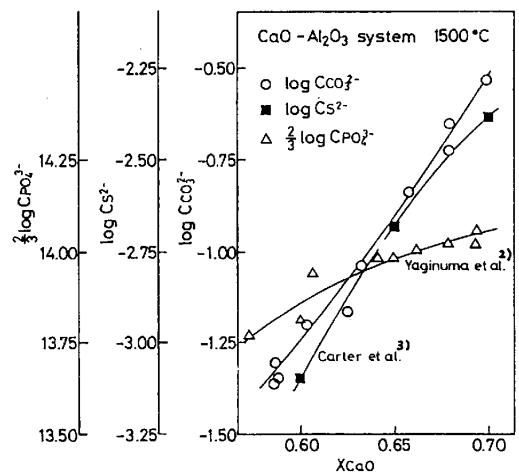


Fig.3. Carbonate, sulfide and phosphate capacities against X_{CaO} for the CaO-Al₂O₃ system at 1500 °C