

© 1989 ISIJ

論 文

CaO-CaCl₂-CaF₂ 系溶融フラックスの
炭酸ガス溶解度池 田 貴*・前 田 正 史*²Solubility of Carbon Dioxide in CaO-CaCl₂-CaF₂ Molten Fluxes

Takashi IKEDA and Masafumi MAEDA

Synopsis :

A Thermogravimetric technique was used to achieve accurate measurements of carbon dioxide dissolution in molten CaO-CaCl₂-CaF₂ fluxes. The effects of temperature as well as composition of flux on carbon dioxide dissolution are studied.

Experiments were conducted at a temperature range from 900 to 1500°C. The solubility in fluxes of $X_{CaO_{init.}} = 0.12$ increased from 0.44 to 0.97wt% as replacing CaCl₂ by CaF₂ at 1100°C and it decreased from 2.95wt% to 0.21wt% with increasing temperature at constant $X_{CaF_2_{init.}}$ of 0.6. Results obtained in this study were compared with those appearing in the literature. Carbonate capacities calculated from the solubility data at 1500°C were compared with sulphide capacities, phosphate capacities, phosphide capacities, nitride capacities and cyanide capacities in CaO-CaF₂ system. Linear relations were observed between carbonate capacities and other capacities on log-log plots.

Key words : thermogravimetric technique ; basicity ; solubility ; carbon dioxide ; capacity ; carbonate capacity ; flux ; CaO ; CaCl₂ ; CaF₂ ; CaO-CaCl₂-CaF₂.

1. 緒 言

最近の製鋼においては、P, S 等の不純物元素を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-ふつ化カルシウム系などが、溶銑予備処理に使用されている。

しかし、これらのフラックスに対しては、これまで経験的に用いられてきた塩基度、たとえば CaO/SiO₂ は、適用できない。このため、SiO₂ 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、新しい表現方法が必要とされている。水溶液の pH に対するものとして、溶融金属酸化物の $P_{O_2} = -\log(a_{O_2})$ を塩基度であると一般的に定義されているが¹⁾、この値を実測することは原理的に不可能である。そこで、溶融フラックスの塩基度の表現として次のようなものが提案されている。

① Pb²⁺ の ¹S₀ → ³P₁ 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、Fe²⁺

/Fe³⁺³⁾, Cu⁺/Cu²⁺⁴⁾ による塩基度の評価。

③ CO₂ + O²⁻ = CO₃²⁻ 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⁾。

本研究では、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について測定を行った。

2. 実験装置及び方法

試料は、試薬特級炭酸カルシウム、塩化カルシウム、ふつ化カルシウムを真空乾燥器内で 130°C で十分乾燥した後に調整した。CO₂ の溶解時は、Ni りつぼ (φ20.5 × φ19 × h19 mm) を用いた 1300°C までの実験では、Ar-CO-CO₂ 混合ガス、Pt りつぼ (φ26.5 × φ25 × h25 mm) を用いた 1300°C 以上の実験では、Ar-CO₂ 混合ガスを用いた。放出時は、Ar-CO 混合ガスまたは Ar ガスを用いた。1300°C までの実験では、所定の組成になるように混合した試料を Ni ボートに入れ別の横型炉で、Ar-CO 混合ガス雰囲気中で予備溶解した。その試料の一部を Ni りつぼにいれ再溶解したものを実験に用いた。1300°C 以上の実験では、Pt りつぼ中で溶解した試料を実験に用いた。試料重量は、約 8 g である。

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 4 月 8 日受付 (Received Apr. 8, 1988)

* 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)

*² 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

実験装置の概観を Fig. 1 に示した。電子天秤（メトラ社製 AE163）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。これらのデータは、フロッピーディスクに保存しデジタルデータを後の解析に直接用いた。電子天秤を、アクリル製のフードでおおい、フード内には、一定温度のアルゴンガスを流出した。天秤室内の温度は、およそ 28°C から 30°C に制御した。Pt または Ni りつば中で、あらかじめ予備溶解してある試料をアルミナ製の保護るつば（ $\phi 30.0 \times \phi 26.2 \times h 33.6$ mm）の中に入れ $\phi 0.5$ mm の 13 % Rh/Pt 線で反応管の内部に吊り下げた。反応管は、ムライト製で一端閉管のものをを用いた。吊り下げた試料、白金線及び保護るつば全体の重量は、約 60 g であった。

抵抗炉はあらかじめ温度を上げた状態で上下の所定の位置まで任意の速度で移動することができる。炉内温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ 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天秤下部に設置した。また、天秤台及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。

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。試料をセットした後、反応管内を Ar-CO または Ar ガスで置換した。その後、縦型炉を所定の位置まで上げた。温度が安定し、

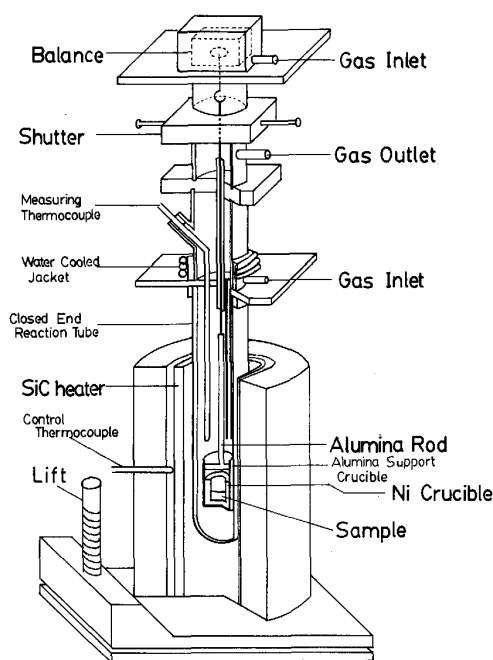


Fig. 1. Cross section of the experimental apparatus.

モニター上で温度変化にともなう重量変化がなくなり、蒸発による重量変化（およそ 10^{-7} g/cm²/s）のみになったことを確認した後、Ar-CO-CO₂ または Ar-CO₂ 混合ガスに切り替え、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。

3. 予備実験

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。

Fig. 2 に示した実験条件では、CO₂ の溶解は、約 2 h で終了していることがわかる。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、CaCl₂ が蒸発していると考えられる。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。

試料の蒸発による組成変化を確認するため試料中の Cl⁻ 分析を、EDTA 滴定⁶⁾を用いて行った。その結果重量変化によって求めた蒸発量と化学分析より求めた蒸発量は、非常によく一致した。たとえば、Fig. 2 に示した実験では、実験前の組成は、 $X_{\text{CaO}} = 0.123$, $X_{\text{CaF}_2} = 0.202$, $X_{\text{CaCl}_2} = 0.675$ である。この実験時間内に約 0.011 g 蒸発しているので実験後の組成は $X_{\text{CaO}} = 0.123$, $X_{\text{CaF}_2} = 0.203$, $X_{\text{CaCl}_2} = 0.674$ であった。したがって本実験のような数時間程度では CaCl₂ の蒸発による組成変化は無視できると考えられる。

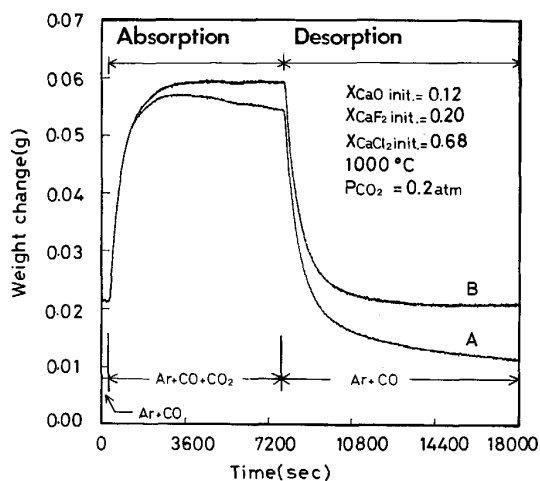


Fig. 2. Typical weight changes for absorption and desorption of carbon dioxide.

4. 測定結果

4.1 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 二元系, CaCl₂)

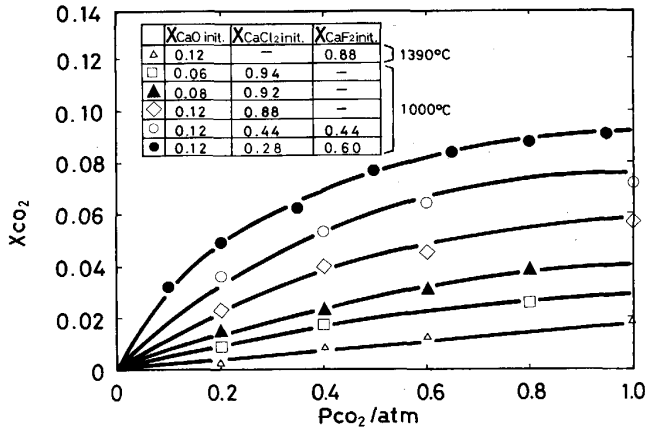


Fig. 3. Effect of P_{CO_2} on the solubility of carbon dioxide.

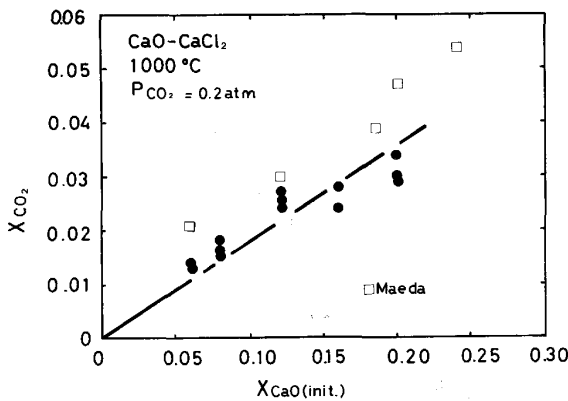


Fig. 4. Solubility of carbon dioxide in CaO-CaCl₂ melts as a function of CaO content.

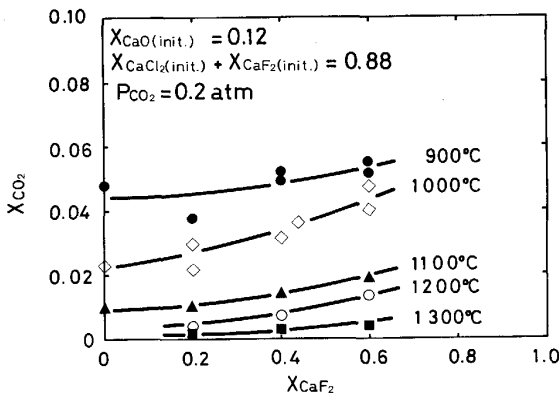


Fig. 5. Solubility of carbon dioxide in CaO-CaF₂-CaCl₂ melts as a function of CaF₂ content.

の一部を CaF₂ で置換した三元系) の試料について種々の P_{CO_2} における炭酸ガス溶解度を Fig. 3 に示した。CaO-CaF₂ 二元系をのぞいて、温度は 1000°C である。初期 $X_{CaO}=0.12$ 一定の条件では、CaCl₂ を CaF₂ で置換するにともなつて炭酸ガス溶解度が増加する。CaO-CaF₂ 系では、直線関係が見られるが、溶解度の大きいそれ以外の系では直線関係からずれている。

4.2 炭酸ガス溶解度の組成依存性

Fig. 4 に CaO-CaCl₂ 系フラックスの炭酸ガス溶解度の組成依存性について示した。初期 X_{CaO} の増加にともなつて溶解度は増加し、初期 X_{CaO} と溶解度の間には直線関係が認められた。急冷法を用いた以前の結果⁷⁾ より若干低い値を示している。

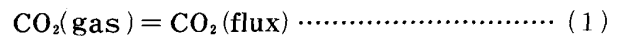
次に CaO-CaCl₂-CaF₂ 系フラックスについて初期 $X_{CaO}=0.12$ 一定の条件で CaCl₂ を CaF₂ に置換した場合の炭酸ガス溶解度の変化を Fig. 5 に示した。 $X_{CaF_2}=0.2$ 程度までは、添加の影響はあまりみられないが、それ以後炭酸ガス溶解度は増加している。

測定結果の一覧を Table 1 に示した。

5. 考察

5.1 炭酸ガス溶解度の温度依存性

炭酸ガスは、みかけ上次式で示す反応により溶解すると考えて良い。



種々の組成の試料について、溶解度の温度依存性を Fig. 6 に示した。1200°C から高温では直線の勾配が大きくなつている。1200°C までは CaF₂ の添加量の増加にともなつてわずかに傾きが減少している。1200°C 以上では CaO-CaF₂ 系とほぼ同様の傾きになつている。

(1) に示した炭酸ガスの溶解に伴うエンタルピー変化の

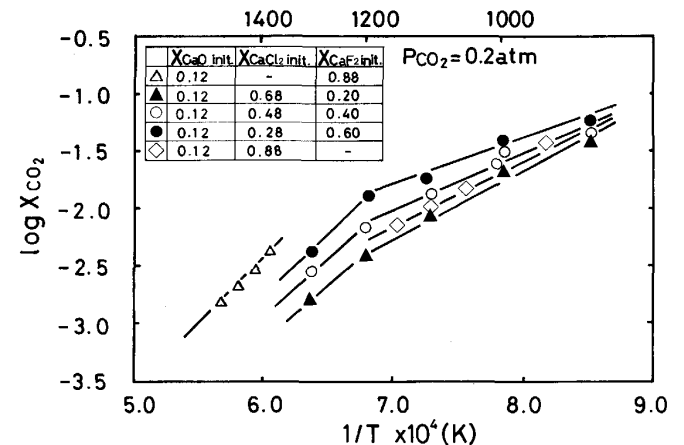


Fig. 6. Effect of temperature on the solubility of carbon dioxide.

Table 1. Experimental results for the CaO-CaF₂-CaCl₂ system.

No.	Init. mole fraction			Temperature (°C)	Temperature			CO ₂ ⁻ (wt%)		X _{CO₂}
	X _{CaO}	X _{CaF₂}	X _{CaCl₂}		P _{CO₂}	CO ₂ (wt%)	X _{CO₂}	P _{CO₂}	P _{CO₂}	
P1-1	0.06	—	0.94	1000	0.2	0.37	0.0090	2.52	0.045	
P1-2	0.06	—	0.94	1000	0.4	0.70	0.0170	2.39	0.043	
P1-3	0.06	—	0.92	1000	0.8	1.61	0.0260	2.74	0.033	
P2-1	0.08	—	0.92	1000	0.2	0.64	0.0150	4.36	0.075	
P2-2	0.08	—	0.92	1000	0.4	0.95	0.0230	3.24	0.058	
P2-3	0.08	—	0.92	1000	0.6	1.27	0.0300	2.89	0.050	
P2-4	0.08	—	0.92	1000	0.8	1.60	0.0380	2.73	0.048	
P3-1	0.12	—	0.88	1000	0.2	1.00	0.0230	6.82	0.115	
P3-2	0.12	—	0.88	1000	0.4	1.51	0.0400	5.15	0.100	
P3-3	0.12	—	0.88	1000	0.6	1.93	0.0450	4.39	0.075	
P3-4	0.12	—	0.88	1000	1.0	2.49	0.0570	3.39	0.057	
T1-1	0.12	—	0.88	900	0.2	2.09	0.0480	14.25	0.240	
T1-2	0.12	—	0.88	950	0.2	1.63	0.0380	11.11	0.190	
T1-3	0.12	—	0.88	1050	0.2	0.65	0.0150	4.43	0.075	
T1-4	0.12	—	0.88	1100	0.2	0.44	0.0100	3.00	0.050	
T1-5	0.12	—	0.88	1150	0.2	0.31	0.0070	2.11	0.035	
T2-1	0.12	0.20	0.68	900	0.2	1.80	0.0377	12.27	0.189	
T2-2	0.12	0.20	0.68	900	0.2	1.69	0.0369	11.52	0.185	
T2-3	0.12	0.20	0.68	1000	0.2	1.37	0.0298	9.34	0.149	
T2-4	0.12	0.20	0.68	1000	0.2	0.99	0.0216	6.75	0.108	
T2-5	0.12	0.20	0.68	1100	0.2	0.46	0.0100	3.14	0.050	
T2-6	0.12	0.20	0.68	1200	0.2	0.18	0.0040	1.23	0.020	
T2-7	0.12	0.20	0.68	1200	0.2	0.18	0.0039	1.23	0.020	
T2-8	0.12	0.20	0.68	1300	0.2	0.07	0.0016	0.48	0.008	
T3-1	0.12	0.40	0.48	900	0.2	2.60	0.0519	17.73	0.260	
T3-2	0.12	0.40	0.48	900	0.2	2.45	0.0492	16.70	0.246	
T3-3	0.12	0.40	0.48	1000	0.2	1.56	0.0317	10.64	0.159	
T3-4	0.12	0.40	0.48	1009	0.2	1.25	0.0254	8.52	0.127	
T3-5	0.12	0.40	0.48	1100	0.2	0.68	0.0140	4.64	0.070	
T3-6	0.12	0.40	0.48	1200	0.2	0.35	0.0071	2.39	0.036	
T3-7	0.12	0.40	0.48	1300	0.2	0.15	0.0030	1.02	0.015	
P4-1	0.12	0.44	0.44	1000	0.2	1.79	0.0362	12.20	0.181	
P4-2	0.12	0.44	0.44	1000	0.4	2.63	0.0527	8.97	0.132	
P4-3	0.12	0.44	0.44	1000	0.6	3.22	0.0641	7.32	0.107	
P4-4	0.12	0.44	0.44	1000	1.0	3.61	0.0715	4.92	0.072	
P5-1	0.12	0.60	0.28	1000	0.1	1.72	0.0321	23.39	0.321	
P5-2	0.12	0.60	0.28	1000	0.2	2.38	0.0490	16.23	0.245	
P5-3	0.12	0.60	0.28	1000	0.3	3.23	0.0620	12.58	0.177	
P5-5	0.12	0.60	0.28	1000	0.5	3.88	0.0768	10.58	0.154	
P5-6	0.12	0.60	0.28	1000	0.65	4.19	0.0832	8.78	0.128	
P5-7	0.12	0.60	0.28	1000	0.8	4.57	0.0884	7.79	0.111	
P5-8	0.12	0.60	0.28	1000	0.95	4.68	0.0909	6.72	0.096	
T4-1	0.12	0.60	0.28	900	0.2	2.95	0.0550	20.11	0.275	
T4-2	0.12	0.60	0.28	900	0.2	2.76	0.0513	18.82	0.257	
T4-3	0.12	0.60	0.28	1000	0.2	2.10	0.0399	14.32	0.200	
T4-5	0.12	0.60	0.28	1000	0.2	2.11	0.0400	14.39	0.200	
T4-6	0.12	0.60	0.28	1100	0.2	0.97	0.0187	6.61	0.094	
T4-7	0.12	0.60	0.28	1200	0.2	0.70	0.0133	4.77	0.067	
T4-8	0.12	0.60	0.28	1300	0.2	0.21	0.0040	1.43	0.020	
C1-1	0.05	0.95	—	1500	0.2	0.05	0.0009	0.35	0.005	
T5-1	0.12	0.88	—	1382	0.2	0.25	0.0043	1.70	0.022	
T5-2	0.12	0.88	—	1390	0.2	0.24	0.0041	1.64	0.021	
T5-3	0.12	0.88	—	1400	0.2	0.17	0.0029	1.16	0.015	
T5-4	0.12	0.88	—	1400	0.2	0.18	0.0030	1.23	0.015	
T5-5	0.12	0.88	—	1450	0.2	0.12	0.0021	0.82	0.011	
T5-6	0.12	0.88	—	1450	0.2	0.13	0.0021	0.89	0.011	
C1-2	0.12	0.88	—	1500	0.2	0.09	0.0015	0.61	0.008	
C1-3	0.12	0.88	—	1500	0.2	0.09	0.0016	0.61	0.008	
P6-1	0.12	0.88	—	1390	0.4	0.50	0.0085	1.70	0.021	
P6-2	0.12	0.88	—	1390	0.6	0.72	0.0122	1.64	0.020	
P6-3	0.12	0.88	—	1390	1.0	1.09	0.0186	1.49	0.019	
C1-4	0.185	0.815	—	1500	0.2	0.16	0.0030	1.11	0.015	

Table 2. Enthalpychanges of carbon dioxide dissolution at P_{CO₂}=0.2atm.

Init. mole fraction in fluxes			ΔH(kcal/mole)	
X _{CaO}	X _{CaF₂}	X _{CaCl₂}	900-1200°C	1200-1500°C
0.12	—	0.88	-26	—
0.12	0.2	0.68	-26	-42
0.12	0.4	0.48	-22	-41
0.12	0.6	0.28	-16	-56
0.12	0.88	—	—	-51

値を、この傾きより計算し Table 2 に示した。

5・2 他の測定例との比較

Fig. 7 に河原ら³⁾ による CaO-CaF₂ 系フラックスの

炭酸ガス溶解度と比較した。河原らは急冷法をもちいており、条件は、P_{CO₂}=1 atm, 1500°C である。本研究の実験条件 P_{CO₂}=0.2 atm, 1390°C においては、Fig. 3 からわかるように CaO-CaF₂ 系の炭酸ガス溶解度と P_{CO₂} の間には直線関係がある。そこで、1500°C においても直線関係があると仮定し、P_{CO₂}=0.2 atm での炭酸ガス溶解度から P_{CO₂}=1 atm の炭酸ガス溶解度を求めプロットした。

5・3 カーボネイトキャパシティー

本実験に用いた CaO-CaCl₂-CaF₂ 系フラックスは、SiO₂ や PO_{2.5} のような強力なネットワーク形成酸化物

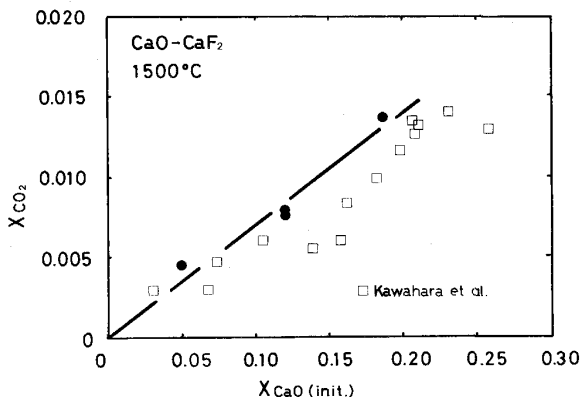
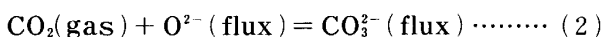


Fig. 7. Comparison of the solubility of carbon dioxide with KAWAHARA's data⁸⁾.

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,



の反応にしたがつて溶解し, 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のモル数から, 簡単な計算によつて求めることができる⁹⁾.

(2)式の平衡定数は K は,

$$K_{(2)} = a_{\text{CO}_3^{2-}} / (a_{\text{O}^{2-}} \cdot P_{\text{CO}_2}) \\ = X_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CO}_2} \cdot 1 / X_{\text{O}^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / \gamma_{\text{O}^{2-}} \dots\dots (3)$$

のようになる.

カーボネートキャパシティーを

$$C'_c = X_{\text{CO}_3^{2-}} / P_{\text{CO}_2}$$

あるいは, 重量 % 基準で

$$C_c = \text{wt}\% \text{CO}_3^{2-} / P_{\text{CO}_2}$$

と定義すれば,

$$C'_c = X_{\text{O}^{2-}} \cdot K_{(2)} \cdot \gamma_{\text{O}^{2-}} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \dots\dots (4)$$

と表される.

(4)式において, K₍₂₎ は温度のみの関数であるので温度一定の条件であれば, γ_{O²⁻}/γ_{CO₃²⁻} が一定であると仮定すると, C'_c と X_{O²⁻} 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_{O²⁻} と C'_c を Fig. 8 にプロットした. いずれも, それぞれの初期組成において, P_{CO₂} を変化した場合の炭酸ガスの溶解度から C'_c と X_{O²⁻} を計算によつて求めた.

いずれも原点を通る直線関係が得られた. 図中の◇, ▲から酸素イオン, 炭酸イオン以外のアニオンが一種類の場合, 塩基性酸化物の初期濃度によらず γ_{O²⁻}/γ_{CO₃²⁻} の値は, 一定であることがわかる. しかし, X_{CaF₂} / X_{CaCl₂} の値が変化すると傾きは変化する.

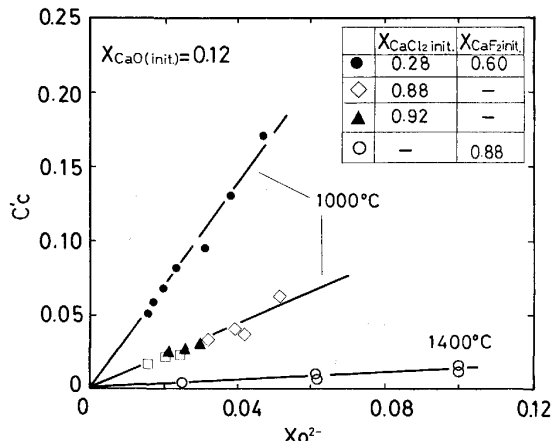


Fig. 8. Relationship between carbonate capacity and anion fraction of oxygen ion after the dissolution of carbon dioxide.

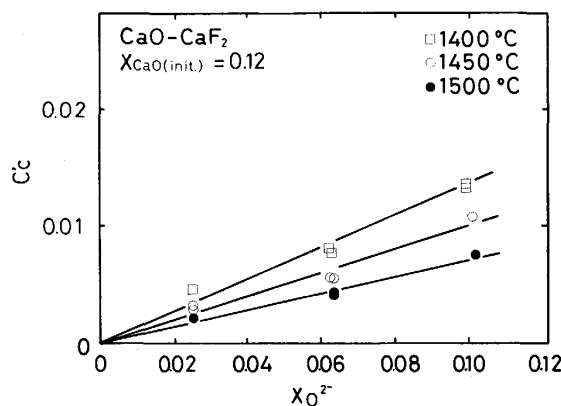


Fig. 9. Relationship between carbonate capacity and anion fraction of oxygen ion in CaO-CaF₂ system at different temperature.

本結果と同様な傾向は, 前田ら⁹⁾によつて報告されている. それによれば CaO-CaCl₂ 系の P_{CO₂} と炭酸ガス溶解度の関係が直線的にならないことを実験的に示し, 前述のイオン分率を計算しこれを説明している. さらに本研究と同様に, γ_{O²⁻}/γ_{CO₃²⁻} がこの二元系では CaO の分率によらず一定であることを, また C'_c は, 酸素分圧に依存しないことを示した.

次に, (4)式より求めた直線の傾きが K₍₂₎・γ_{O²⁻}/γ_{CO₃²⁻} になるので, CaO-CaF₂ 系フラックスについて K₍₂₎・γ_{O²⁻}/γ_{CO₃²⁻} の温度依存性を Fig. 9 に示した. 温度の上昇にともなつて K₍₂₎・γ_{O²⁻}/γ_{CO₃²⁻} の値は減少している. これは, 温度の変化にともなつて K₍₂₎ の値が変化していると考えられる. 以上の結果をまとめて X_{CaF₂} の変化, および温度の変化にともなう K₍₂₎・γ_{O²⁻}/γ_{CO₃²⁻} の値を Fig. 10 に示した.

ここで注意しなければならないことは, 炭酸ガスの溶

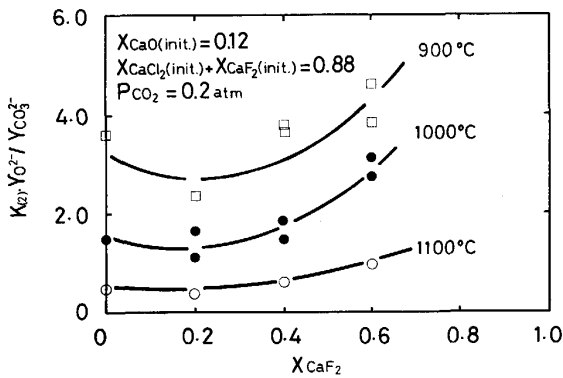


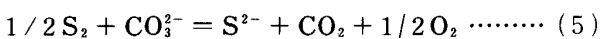
Fig. 10. Effect of CaF₂ mole fraction on the ratio, $K_{(2)} \cdot \gamma_{O^{2-}} / \gamma_{CO_3^{2-}}$.

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、炭酸ガスの溶解度と P_{CO_2} はこの範囲でほぼ比例すると考えられる。しかし、炭酸ガスの溶解量が多くなり、炭酸ガス溶解度と P_{CO_2} の関係が直線からずれてくると、炭酸ガスを吸収したスラグは、初期スラグとは組成が異なる。たとえば、1390°C における、CaO (0.12) - CaF₂ (0.88) 系のように溶解度が P_{CO_2} に比例していれば C'_C あるいは C_C の値はどの P_{CO_2} においても同じ値になる。しかし、直線関係の無い場合、たとえば、Fig. 3 の初期組成 CaO (0.12) - CaF₂ (0.6) - CaCl₂ の場合は、 $C'_C(P_{CO_2}=0.2 \text{ atm}) > C'_C(P_{CO_2}=1 \text{ atm})$ となってしまう。つまり測定に用いた P_{CO_2} の値によつて C'_C の値が異なる可能性があるということである。本研究では、上記の点を考慮して溶解度の温度依存性、組成依存性については、 $P_{CO_2}=0.2 \text{ atm}$ で測定を行った。

5.4 他のキャパシティーとの比較

$P_{CO_2}=0.2 \text{ atm}$ で測定した炭酸ガス溶解度からキャパシティー $C_C (= \text{wt}\% \text{CO}_3^{2-} / P_{CO_2})$ をもとめ、同じ初期組成で他の研究者が測定したサルファイドキャパシティー、フォスフェイトキャパシティー、フォスファイドキャパシティー、ナイトライドキャパシティー、サイアノイドキャパシティーとの比較を行った。

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



$$K'_{(5)} = (a_{S^{2-}} \cdot P_{CO_2}) \cdot (P_{O_2})^{1/2} / \{ (P_{S_2})^{1/2} \cdot a_{CO_3^{2-}} \}$$

$$= X_{S^{2-}} \cdot (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2} \cdot P_{CO_2} / X_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{S^{2-}} / \gamma_{CO_3^{2-}}$$

$$C'_C = X_{S^{2-}} \cdot (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2} \cdot \gamma_{S^{2-}} / \gamma_{CO_3^{2-}} / K'_{(5)}$$

サルファイドキャパシティーは、

$$C'_{S^{2-}} = X_{S^{2-}} \cdot (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2}$$

のように定義できるので、もし $\gamma_{S^{2-}} / \gamma_{CO_3^{2-}}$ が組成によらず一定ならば

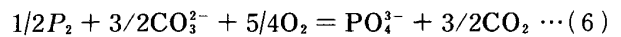
$C'_C = \text{Const} \cdot C'_{S^{2-}}$ のような関係が得られる。

実際には多くの系で、重量 % で定義されているサルファイドキャパシティーが報告されているので、以下の議論では、これを用いている。

$$C_{S^{2-}} = (\text{wt}\% S^{2-}) \cdot (P_{O_2} / P_{S_2})^{1/2}$$

スラグ中の S^{2-} がカーボネイトキャパシティーに与える影響も考慮しなければならない。後述するように HAWKINS ら¹⁰⁾ の結果でもスラグ成分として S^{2-} の存在を無視できなくなっている。つまり、厳密には、カーボネイトキャパシティーは、 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 P^{3-} 、 N^{3-} 、 CN^- 等を含むスラグ組成で測定した方がより実際的であると考える。

フォスフェイトキャパシティーについては、



$$C'_C = (C'_{PO_4^{3-}})^{2/3} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}} / \gamma_{CO_3^{2-}} / K'_{(6)}$$

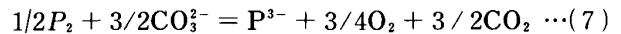
$$\text{ただし } C'_{PO_4^{3-}} = (X_{PO_4^{3-}}) / (P_{O_2})^{5/4} / (P_{P_2})^{1/2}$$

この場合も $C_{S^{2-}}$ と同様に

$$C_{PO_4^{3-}} = (\text{wt}\% P_{PO_4^{3-}}) / (P_{O_2})^{5/4} / (P_{P_2})^{1/2}$$

を用いる。

フォスファイドキャパシティーについては、



$$C'_C = (C'_{P^{3-}})^{2/3} \cdot \gamma_{P^{3-}} / \gamma_{CO_3^{2-}} / K'_{(7)}$$

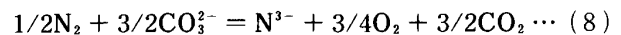
ただし

$$C'_{P^{3-}} = (X_{P^{3-}}) \cdot (P_{O_2})^{3/4} / (P_{P_2})^{1/2}$$

同様に

$$C_{P^{3-}} = (\text{wt}\% P^{3-}) \cdot (P_{O_2})^{3/4} / (P_{P_2})^{1/2}$$

ナイトライドキャパシティーについては、

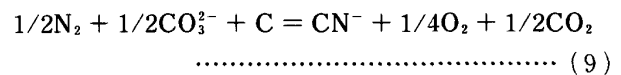


$$C'_C = (C'_{N^{3-}})^{2/3} \cdot \gamma_{N^{3-}} / \gamma_{CO_3^{2-}} / K'_{(8)}$$

$$\text{ただし } C'_{N^{3-}} = (X_{N^{3-}}) \cdot (P_{O_2})^{3/4} / (P_{N_2})^{1/2}$$

$$C_{N^{3-}} = (\text{wt}\% N^{3-}) \cdot (P_{O_2})^{3/4} / (P_{N_2})^{1/2}$$

サイアノイドキャパシティーについては、



$$C'_C = (C'_{CN^-})^2 \cdot \gamma_{CN^-} / \gamma_{CO_3^{2-}} / K'_{(9)}$$

$$\text{ただし } C'_{CN^-} = (X_{CN^-}) \cdot (P_{O_2})^{1/4} / (P_{N_2})^{1/2}$$

$$C_{CN^-} = (\text{wt}\% CN^-) \cdot (P_{O_2})^{1/4} / (P_{N_2})^{1/2}$$

のような関係が得られる。

それぞれの系について、 $\gamma_i / \gamma_{CO_3^{2-}}$ が一定であれば、キャパシティー間に簡単に得られる、ここで i は、注目しているイオン種である。

重量 % で示した各キャパシティーの両辺の対数をとると $\log C_C$ と $\log C_{S^{2-}}$ 、 $\log C_C$ と $2/3 \log C_{PO_4^{3-}}$ 、 $\log C_C$ と $2/3 \log C_{P^{3-}}$ 、 $\log C_C$ と $2/3 \log C_{N^{3-}}$ 、 $\log C_C$ と $2 \log C_{CN^-}$ は傾き 1 の直線関係になるはずである。

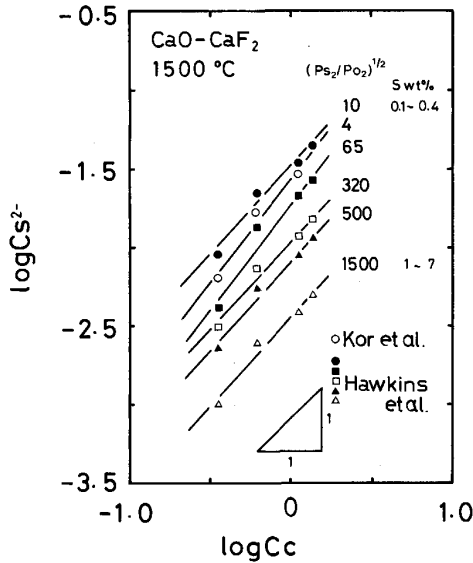


Fig. 11. Relationship between sulphide¹⁰⁾¹¹⁾ and carbonate capacities.

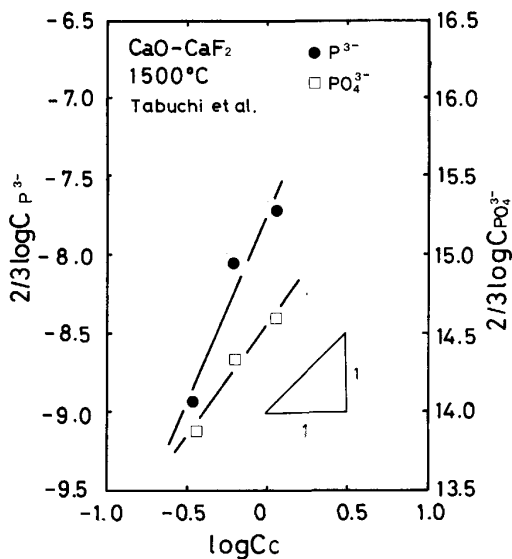


Fig. 12. Relationship between phosphate, phosphide¹²⁾ and carbonate capacities.

KOR¹¹⁾らの $C_{S^{2-}}$, HAWKINS¹⁰⁾らの $C_{S^{2-}}$, TABUCHI¹²⁾らの $C_{PO_4^{3-}}$, $C_{P^{3-}}$ および MARTINEZ¹³⁾らの $C_{N^{3-}}$, C_{CN^-} の結果と本実験で得られた C_C との比較結果を Fig. 11, 12, 13 に示した。

比較は、次の手順で行った。ほぼ等しい組成の測定値がある場合はそのまま比較し、本実験に対応する初期組成での結果がない場合は、 $P_{CO_2}=0.2$ atm で測定した本実験の炭酸ガス溶解度の組成依存性から、対応する初期組成での炭酸ガス溶解度を外挿、または内挿によつて求め、得られた炭酸ガス溶解度からキャパシティー (wt%

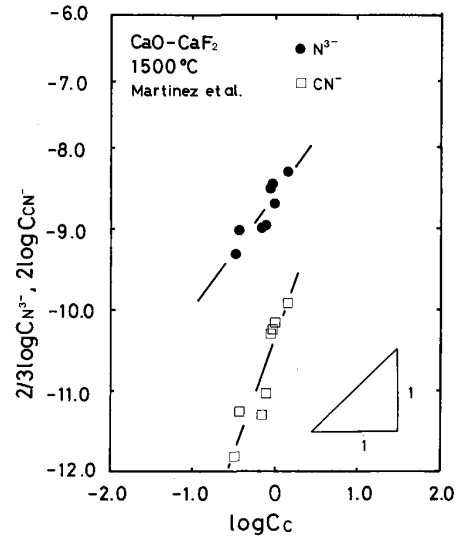


Fig. 13. Relationship between cyanide, nitride¹³⁾ and carbonate capacities.

CO_3^{2-}/P_{CO_2}) C_C を算出し、比較した。

その結果 $\log C_C$ と $\log C_{S^{2-}}$ は、1.2, $\log C_C$ と $2/3 \log C_{PO_4^{3-}}$ は、1.4, $\log C_C$ と $2/3 \log C_{P^{3-}}$ は、2.3 という傾きが得られた。 C_C と $C_{S^{2-}}$, C_C と $C_{PO_4^{3-}}$ は、比較的よい相関が得られた。 $C_{P^{3-}}$ 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_4^{3-} , 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 C_C におよぼす PO_4^{3-} , 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 C_C の大なるものは $C_{S^{2-}}$, $C_{PO_4^{3-}}$, $C_{P^{3-}}$, $C_{N^{3-}}$, C_{CN^-} も大であり、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-Al₂O₃-SiO₂ 系について C_C を考えた。我々はこれを SiO₂ を含まない熔融塩にまで拡張しているが、彼の予測は⁵⁾ おおむね正しうである。

6. 結 言

CaO-CaCl₂-CaF₂ 系フラックスの炭酸ガス溶解度を測定し次のことが分かった。

- CaO-CaCl₂-CaF₂ 系フラックスの C_C と X_{O_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。
- C_C と $C_{S^{2-}}$, $C_{PO_4^{3-}}$ を比較し、直線関係が得られた。
- C_C から $C_{S^{2-}}$, $C_{PO_4^{3-}}$ を予想することが可能である。

最後に、本研究を行うにあたり、実験に協力いただいた芝浦工業大学学生、川口理、千葉工業大学学生、二宮光司、鈴木和彦各氏、また実験装置作成に協力いただいた東京大学生産技術研究所、時田敏夫、同試作工場滑川

敏夫氏に感謝致します。

文 献

- 1) H. LUX: Z. Elektrochem., **45** (1939), p. 303, H. FLOOD and T. FORLAND: Acta Chim. Scand., **1** (1947), p. 592
- 2) J. A. DUFFY and M. D. INGRAM: J. Am. Chem. Soc., **93** (1971), p. 6448
- 3) 森一美: 鉄と鋼, **46** (1960), p. 466
- 4) 中村茂子, 佐野信雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S 1019
- 5) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405
- 6) 長島弘三, 富田功: 分析化学 (1979), p. 158 [裳華房]
- 7) M. MAEDA and A. MCLEAN: Trans. ISS, (1986) **9**, p. I & SM 61
- 8) T. KAWAHARA, S. SHIBATA and N. SANO: Proc. 5th Int. Iron and Steel Congress, Washington, D. C. (1986), p. 488
- 9) 前田正史, 佐野信雄: 学振 19 委-No. 10738 (昭和 60 年 10 月)
- 10) R. J. HAWKINS, S. G. MEHERALI and M. W. DAVIES: J. Iron Steel Inst., **209** (1971), p. 646
- 11) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 319
- 12) S. TABUCHI and N. SANO: Metall. Trans B, **15** (1984), p. 351
- 13) E. MARTINEZ and N. SANO: Steel Res., **58** (1987), p. 485