



Fig. 1. Comparison between observed and calculated results of PCM temperature profiles in radial direction for $\text{KNO}_3\text{-}47\%\text{NaNO}_3$ during heat-release process.

である。測定はガス温度の他、カプセル表面、中間、中心温度の非定常変化に関して行った。

PCM は融点が $500\sim 1100\text{ K}$ の範囲で、単位体積当たりの潜熱量が大きく、大気中で化学的に安定で毒性のないもの 6 種類を選択した (Table 1)。大別すると無機塩系と金属系に分けられ、Al-Si 系で 12.6 mass% Si は共晶組成である。

凝固放熱実験の結果の一例を Fig. 1 に示す。無機塩系 PCM の場合、蓄熱実験に比べ放熱実験では、計算値と実測値は比較的良く一致している。このことは、ほぼ同心球的に凝固が進行したことを示すとともに、数学的モデルの妥当性を示唆している。しかしながら、融解蓄熱実験では液相と固相の濃度差により固相が沈降する現象のため一部誤差が生じていた。

一般的には金属系ではカプセル内で均一温度であるのに対して、無機塩系では大きな温度差が生じていた。これは後者の熱伝導率が小さいため、一定温度の熱回収という観点からは表面温度がすぐに下がってしまうために望ましくない。したがって、カプセル材質も含めて熱伝導性の優れた金属系 PCM が無機塩系に比べ有利であるといえる。

4. 結 言

高温排ガスの熱回収方法として潜熱蓄熱法の適用の可能性を基礎的に検討した。500~1100 K に融点を持つ PCM を球カプセルに封入して、強制対流条件下で蓄

熱・放熱実験をおこなった。実験および数値シミュレーションの結果、以下のことが明らかになった。

1) 無機塩系 PCM の場合、カプセル内に大きな温度分布が生じる。これは潜熱蓄熱法の利点である一定温度の熱回収という観点からすると望ましくない。

2) シミュレーション結果は実測値と比較的によく一致した。ただし、無機塩を PCM として使用した場合、固相の沈降や自然対流の影響が見られた。

3) 球-ガス間の熱伝達係数は、放射伝熱の寄与を分離することにより 493 K 以上の高温域においても実用的に Ranz-Marshall²⁾ 式から対流伝熱係数を求めることができた。

文 献

- 1) 秋山友宏, 芦沢芳夫, 八木順一郎: 日本機械学会誌 (投稿中)
- 2) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 173

高温質量分析法の状態図作成への応用

布上 真也 (早稲田大学理工学部)
(現: (株)東芝総合研究所)

状態図中の相平衡は熱力学的諸量を反映していることより、熱力学的諸量の測定によっても、相境界に関する情報が得られると考えられる。高温質量分析法は、従来より熱力学諸量 (活量, 蒸気圧, 蒸発熱等) の測定に用いられており、多くの成果を挙げている。この高温質量分析法が、相境界の決定に応用できれば、従来の状態図作成法にはない特長を有する有用な研究手段になると考えられる。しかし、状態図作成へ高温質量分析法を応用した例はわずかであり、十分な研究が行われているとは言えないのが現状である。本研究は、高温質量分析法の状態図作成への応用に関する研究の一貫として、相境界の決定に、等温蒸発法の適用を試みたものであり、測定方法の確立、およびこの方法の特長の検討を目的とした。

測定対象とした CdS-CdTe 擬二元系は、固相領域における二相共存領域の相境界については、いまだ、十分な研究は行われていない。本研究では、温度範囲 $650\sim 720^\circ\text{C}$ で、この二相共存領域の決定を試みた。

試料は、CdS 粉末および CdTe 粉末を目標組成となるように秤量し、混合した粉末を石英管中に真空封入し、 $650\sim 720^\circ\text{C}$ で 1000~1500 h 保持し作製した。この試料を、石英ウールを敷き詰めたクヌーセンセル中に充填し、測定試料とした。また、試料組成は、ICP 発光分析により決定した。

測定で検出されたイオン種は、 Cd^+ , S_2^+ , Te_2^+ , STe^+ であった。等温蒸発法では、試料温度を一定温度

に保持し、これらのイオン電流強度の時間依存性を測定する。CdS-CdTe 擬二元系では、CdS の蒸気圧よりも CdTe の蒸気圧が高いために、時間の経過にともない、試料組成は出発組成から高 CdS 濃度側へ変化する。この、組成変化において、相境界を横切る際に、イオン電流強度の時間依存性に変化が生じた。例えば、初期組成 $X_{\text{CdS}}=0.143$ を用いた場合、得られたイオン電流強度の時間依存性は、(1)測定開始直後よりイオン電流強度が徐々に変化する領域、(2)イオン電流強度が時間変化にかかわらず、一定値を示す領域、(3)イオン電流強度が時間の経過に伴って急激に変化する領域の三つの領域に分けられた。(1)は、高 CdTe 側の一相領域、(2)は二相共存領域、(3)高 CdS 側の一相領域に相当する。おのおのの領域の境界 t_{ph} は、イオン電流強度の時間依存性の変化より決定した。相境界の組成は、次の方法で決定した。まず、測定開始 $t=0$ から時間 $t=t_{\text{ph}}$ の間に、クヌーセンセルより噴出する分子種 i のモル数 m_i ($i=\text{S}_2, \text{Te}_2, \text{STe}$) を次式より求める。

$$m_i = K_i \cdot \int_{t=0}^{t=t_{\text{ph}}} I_i^+ \cdot T^{1/2} dt \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 K_i は装置定数、イオン化断面積、分子量等を含む定数である。この定数は、全測定時間の全蒸発量と、イオン電流強度の全測定時間での積分値より得ることができる。また、全蒸発量は、測定前後での試料の重量測定と組成分析より知ることができる。次に、(1)式より得られた m_i から次のように組成を求める。CdS-CdTe 擬二元系は、等温蒸発過程において、Cd の組成が常に $X_{\text{Cd}}=0.5$ であるような定常蒸発をするため、組成は次式で表される。

$$\begin{aligned} X_{\text{CdS}}/X_{\text{CdTe}} &= X_{\text{S}}/X_{\text{Te}} \\ &= (m_{\text{S}}^{\circ} - m_{\text{S}})/(m_{\text{Te}}^{\circ} - m_{\text{Te}}) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

$$X_{\text{S}} + X_{\text{Te}} = 0.5$$

ここで、 m_i° は測定前の試料に含まれる成分 i のモル数。また、 $m_{\text{S}} = 2m_{\text{S}_2} + m_{\text{STe}}$ 、 $m_{\text{Te}} = 2m_{\text{Te}_2} + m_{\text{STe}}$ である。(2)式の連立方程式より相境界を求めることができる。本研究で得られた相境界 $Z/Z+W_2$ は、OHATA らの報告とよく一致した。しかし、相境界 $Z+W_2/W_2$ は OHATA らの報告より約 4 mol% 高 CdTe 濃度側に位置していた。

オリフィス直径 $\phi 0.30 \text{ mm}$ と $\phi 0.35 \text{ mm}$ の二種類を用いた測定と、初期組成の異なる測定の二種類の測定を行い、表面枯渇現象の影響について検討した。その結果、いずれの測定においても、相境界は一致し、本測定では表面濃度枯渇現象は無視することができる。

高温質量分析法と従来の状態図作成法との比較のために、粉末 X 線回折法により、 700°C での相境界の決定を試みた。この結果、二相共存領域の相境界近傍組成の試料では、量の少ない方の相からの回折強度が弱いため、相の判定が困難であった。一方、高温質量分析法で

は、相の量に依存しない示強である蒸気圧に比例するイオン電流強度を測定するため、相境界が明確に検出できる。本実験により、この特長の有用性が示された。(発表論文: J. Electrochem. Soc., 137 (1990), p. 1248)

1600°C におけるスラグ中クロム酸化物の溶解度および活量測定

森田 一樹 (東京大学大学院)
(現: 東京大学工学部)

1. 緒 論

クロム鉱石の熔融還元において、スラグ中に残留する未溶解のクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が還元反応を律速しているが、 CaO 、 SiO_2 等の添加でスラグ中へのクロマイトの溶解を促すことにより速やかなクロムの還元と歩留りの向上が可能であることが判明している¹⁾。本研究では、熔融還元におけるクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の速やかな溶解を念頭に置き、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系スラグ中へのクロム酸化物の溶解度および同スラグ中でのクロム酸化物の活量の測定、さらに、熔融還元反応のメカニズムの検討を行った。

2. 実験方法

合成したクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と試薬を混合して作成したスラグを 1600°C で種々の酸素分圧で熔融平衡させ、熔融後のスラグの組成分析を行うことにより種々のスラグ組成におけるクロマイトの溶解度を調べた。また、スラグ中のクロム酸化物の活量は実験時に共存させた Ni 中の Cr 濃度と酸素分圧から求めた。

3. 実験結果

3.1 クロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の熔融スラグ中への空気雰囲気下での溶解度

$\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系では、KEITH の結果²⁾とはほぼ一致し溶解度は $1.1\sim 4.5 \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ であったが、実際にクロム鉱石の脈石中に含まれている Al_2O_3 を $10\sim 30 \text{ wt}\%$ 加えた $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系では溶解度は大幅に減少し、 $1 \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ 以下となった。また、 Al_2O_3 を含む本系スラグと平衡するクロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の一部の Cr が Al に置換され $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ の形になっており、クロマイト-スラグ界面の EPMA 面分析結果からクロマイト中での Al と Cr の相互拡散係数 $D_{\text{Al-Cr}}$ は $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められた。

上記の系に CaO を加えた $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系では Fig. 1 に示すように、 Al_2O_3 濃度および MgO 濃度の増加とともにクロマイトの溶解度は減少しているが CaO の添加により、溶解度は数倍に増加した。

3.2 クロマイト $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の熔融スラグ中への低酸素圧下での溶解度およびクロム酸化物の活量測定