

© 1992 ISIJ

論 文

BaO-BaF<sub>2</sub>系融体への炭酸ガスの溶解度原 茂太\*・石田 哲夫\*<sup>2</sup>・菅野 浩至\*<sup>3</sup>・荻野 和己\*<sup>4</sup>Solubility of Carbon Dioxide in BaO-BaF<sub>2</sub> Melts

Shigeta HARA, Tetsuo ISHIDA, Hiroshi SUGANO and Kazumi OGINO

## Synopsis:

Equilibrium CO<sub>2</sub> partial pressures in the systems BaO-BaCO<sub>3</sub> and BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> were measured by using the thermo-balance. The results are summarized as follows,

(1) Dissociation of BaCO<sub>3</sub> under P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 atm occurs at 1645 K and the temperature decreases with decreasing the partial pressure of CO<sub>2</sub>.

(2) Interaction parameter on the assumption of regular solution for BaO-BaCO<sub>3</sub> melts changed from -23 kJ/mol at 1598 K to -15 kJ/mol at 1773 K.

(3) Gibbs energy of the reaction BaO(melt) + CO<sub>2</sub>(g) = BaCO<sub>3</sub>(melt) ΔG° is given by the following relation,

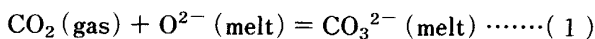
$$\Delta G^\circ = -0.152T + 279 \text{ (kJ/mol)}$$

(4) Assuming that BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> melts behave as the regular solution, the calculated values of solubility of CO<sub>2</sub> in BaO-BaF<sub>2</sub> melts are fairly in good agreement with measured ones except for those under P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 atm.

Key words: BaO-BaCO<sub>3</sub>; BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>; melt; solubility of CO<sub>2</sub>; Gibbs energy; regular solution.

## 1. 緒 言

近年、精錬用フラックスにおける強塩基性成分としての酸化バリウム (BaO) の利用が注目されており、実際の精錬プロセスにおいての使用が試みられている。このような塩基性成分を含む融体の精錬作用の尺度として、式(1)により示される炭酸ガスの溶解度を利用するという考え方は1953年に Tomlinson<sup>1)</sup>により示された。



その後、Wagner<sup>2)</sup>は、炭酸ガスの溶解度から求められる Carbonate Capacity と Sulfide Capacity, Phosphate Capacity など他の Capacity との関連を明らかにし、冶金スラグ融体への炭酸ガスの溶解度測定の有用性を示した。最近、前田ら<sup>3)~5)</sup>、河原ら<sup>6)</sup>、岩瀬ら<sup>7)~9)</sup>は様々なスラグ融体への炭酸ガス溶解度の測定を行い、Carbonate Capacity が塩基度の尺度として使用できることを示した。本研究は、熱天秤法を用いて酸化バリウムを含む融体、特に BaO と BaO-BaF<sub>2</sub> 系について気相中の炭

酸ガス分圧を制御し炭酸ガスの溶解度を測定し、この系での Carbonate Capacity の塩基度の尺度としての妥当性を調べた。また、BaO-BaCO<sub>3</sub>系、BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>系はカチオン種が共通で、アニオン種のみ異なる系として興味があり、これらの系の熱力学的挙動についても検討した。

## 2. 実 験

## 2.1 実験装置および実験手順

気相と融体との平衡に、天秤による試料の重量変化を測定する手法が非常に有用であることは、以前に酸化鉄系融体と気相との平衡に関する研究<sup>10)</sup>で示した。そこで、本研究においても炭酸ガスの吸収および脱離に伴う試料重量の変化の測定から炭酸ガスの溶解度を決定した。装置の概略を Fig. 1 に示す。内径 50 mm の再結晶アルミナ製反応管を持つモリブデン巻線型抵抗加熱炉内に、化学量論的組成の試薬 BaCO<sub>3</sub> (または BaO) もしくはそれと BaF<sub>2</sub> を秤量・混合して作成した試料 1~2 g

平成3年12月20日受付 平成4年7月3日受理 (Received on Dec. 20, 1991; Accepted on July 3, 1992)

\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

\*<sup>2</sup> 大阪大学大学院 (現: 松下電子工業(株))(Graduate School, Osaka University, Now MATSUSITA ELECTRONICS Co.)

\*<sup>3</sup> 大阪大学大学院 (現: 新日本製鉄(株))(Graduate School, Osaka University, Now Nippon Steel Corp.)

\*<sup>4</sup> 大阪大学工学部 工博 (現: 香川職業訓練短期大学校)(Faculty of Engineering, OSAKA University, Now Kagawa Polytechnic College)

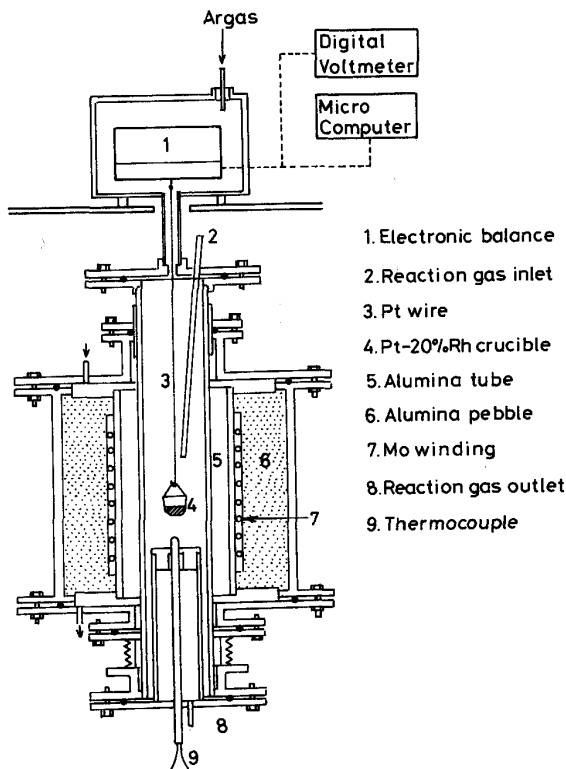
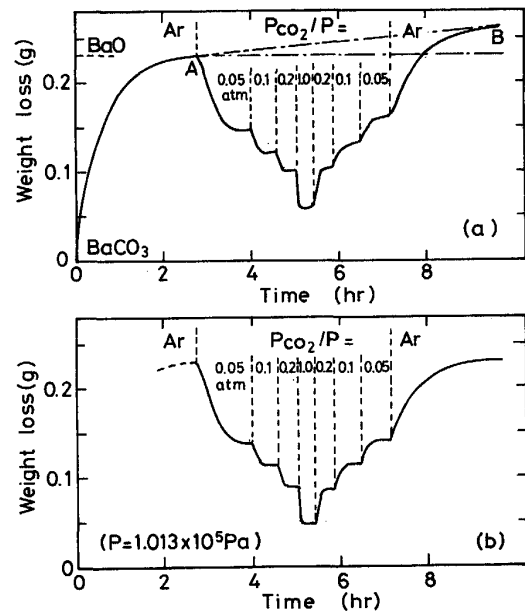


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

を Pt または Pt20%Rh 製のるつぼに入れ、Pt 線により床下秤量型電子天秤に吊るした。次いで、一定の CO<sub>2</sub> 分圧下で所定のスケジュールにより昇温し、反応(1)による試料重量の変化を計測した。温度はるつぼ底部に置いた Pt6%Rh-Pt30%Rh 熱電対を用いて計測した。気相の CO<sub>2</sub> 分圧は浄化した CO<sub>2</sub> と Ar をマスフロー型流量計により制御した。混合ガスの流量は 500 cm<sup>3</sup>/min. で一定とし、試料表面上約 50 mm の位置にある内径 5 mm の再結晶アルミナ管を通して試料面に吹き付けた。所定温度に保持し、試料の重量変化から気相と試料融体との平衡を確認後、温度または気相の CO<sub>2</sub> 分圧を変化させて試料重量の変化を追跡した。この場合、試料より CO<sub>2</sub> の放出または試料へ CO<sub>2</sub> 吸収の条件でも、試料重量が温度と CO<sub>2</sub> 分圧のみの関数として決まる場合に気相との平衡が成立したと判断した。出発試料の重量と平衡到達後の重量との差から反応(1)が化学量論的に進行するとして融体中への炭酸ガス溶解度を算出した。

BaF<sub>2</sub> を含む系では、BaO-BaCO<sub>3</sub> 系とは幾分異なり BaF<sub>2</sub> の蒸発に伴うわずかな重量減少が観察された。Fig. 2(a) には 1623 K おいて、初期組成が 75 mol% BaCO<sub>3</sub>-25 mol% BaF<sub>2</sub> 試料を様々な CO<sub>2</sub> 分圧のもとで



(a) Without calibration (b) With calibration of vaporization of BaF<sub>2</sub>  
Fig. 2. A typical example of weight change of 75 mol% BaCO<sub>3</sub>-25 mol% BaF<sub>2</sub> melt under various CO<sub>2</sub> potentials at 1623 K.

保持した場合の試料重量の変化の一例を示す。Fig. 2(b) には、BaF<sub>2</sub> の蒸発に伴う重量変化が AB の経路を取ると仮定して BaF<sub>2</sub> の蒸発による補正を行った結果を示す。Fig. 2(a) の曲線から求められる測定中の BaF<sub>2</sub> の蒸発による組成変化は換算すると 0.7 mol% に相当する。他の条件でも測定前後の組成変化は 1 mol% を超える事はなかった。また、この補正により CO<sub>2</sub> の吸収と脱離から計算される気相と平衡する融体の組成は ±1% の精度で一致を示した。そこで、全ての測定についても同様な蒸発に対する補正を行った。さらに、装置の測定精度の確認のために次の分解反応、CaCO<sub>3</sub>(solid) = CaO(solid) + CO<sub>2</sub>(gas) について調べた。大気圧 (1.013 × 10<sup>5</sup> Pa) に等しい CO<sub>2</sub> 分圧での分解温度は 1171 K で、Chang らの報告<sup>11)</sup>、1168 K と良い一致を示し、約 1 g の CaCO<sub>3</sub> を空気中で加熱分解した際に得られる重量減少は、化学量論から計算される値と ±1 mg の範囲で一致した。また、試料重量 1~2 g の場合、気相との平衡に要する時間は 0.5~1 時間であった。

## 2.2 試料

実験に用いた試薬の純度を以下に示す。

BaO	純度 > 99.5%	Rare Metallic Co.
BaCO <sub>3</sub>	純度 > 99.9%	Rare Metallic Co.
BaF <sub>2</sub>	純度 > 99.9%	Rare Metallic Co.

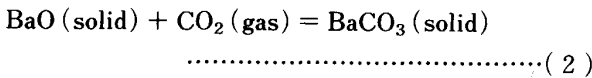
3. 結果および考察

3.1 BaO-BaCO<sub>3</sub>系における平衡CO<sub>2</sub>分圧

本測定より得た BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の平衡 CO<sub>2</sub> 分圧 ( $P_{CO_2}$  (Pa)/ $P$ , ここで,  $P=1.013 \times 10^5$  Pa) を Fig. 3 に示す. ここで, ○印は重量変化から決定された組成, ●は BaO または BaCO<sub>3</sub> を出発物質としたときの重量変化の開始温度と等 CO<sub>2</sub> 分圧線との交点を示し, 液相線を与えている. Baker<sup>12)</sup> はパイレックスガラス製のバネ秤を用い, 本研究と同様に試料の重量変化からこの系の平衡 CO<sub>2</sub> を求めた. 本測定の平衡 CO<sub>2</sub> 分圧は, その値に比較し幾分低値を示したが, その理由は不明である. Fig. 3 の一点鎖線は BaO の融点 2193 K<sup>11)</sup> と Baker により報告された共晶点 (36 mol% BaO, 64 mol% BaCO<sub>3</sub>, 1333 K) を直線で結んでおり, これを固体 BaO と平衡する液相線とした. 本結果から, Baker と Richardson<sup>13)</sup> と同様な手法によって BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の融体の熱力学特性を検討した.

3.2 BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の純粋固体基準の活量

式(2)の反応の平衡定数  $K$  は式(3)で与えられる.



$$K = a_{BaCO_3}(solid) / (a_{BaO}(solid) \cdot (P_{CO_2}/P)) \dots\dots\dots(3)$$

ここで,  $a_i(solid)$  は成分  $i$  の純粋固体を基準とする活量,  $P_{CO_2}$  は気相の CO<sub>2</sub> 圧 (Pa) を示す. 式(3)について両辺の対数を取り微分すると式(4)を得る.

$$d \log a_{BaCO_3}(solid) = d \log a_{BaO}(solid) + d \log (P_{CO_2}/P) \dots\dots\dots(4)$$

また, Gibbs-Duhem の関係から式(5)が成立する.

$$N_{BaCO_3} \cdot d \log a_{BaCO_3}(solid) + N_{BaO} \cdot d \log a_{BaO}(solid) = 0 \dots\dots\dots(5)$$

式(4), (5)を連立して解いた式(6), (7)より純粋固体を基準とする活量を計算し, Fig. 4 に示す.

$$\log a_{BaO}(solid)(II) - \log a_{BaO}(solid)(I) = \int \frac{\log(P_{CO_2}(I)/P)}{N_{BaCO_3} \cdot d \log(P_{CO_2}/P)} \dots\dots\dots(6)$$

$$\log a_{BaCO_3}(solid)(II) - \log a_{BaCO_3}(solid)(I) = \int \frac{\log(P_{CO_2}(I)/P)}{N_{BaO} \cdot d \log(P_{CO_2}/P)} \dots\dots\dots(7)$$

基準となる液相線上の固体の活量は, BaCO<sub>3</sub> 側では数 mol% の BaO が固溶する<sup>9)</sup>との報告があるので温度に依存せず 0.95, BaO 側では 1 と仮定した. 本結果は,

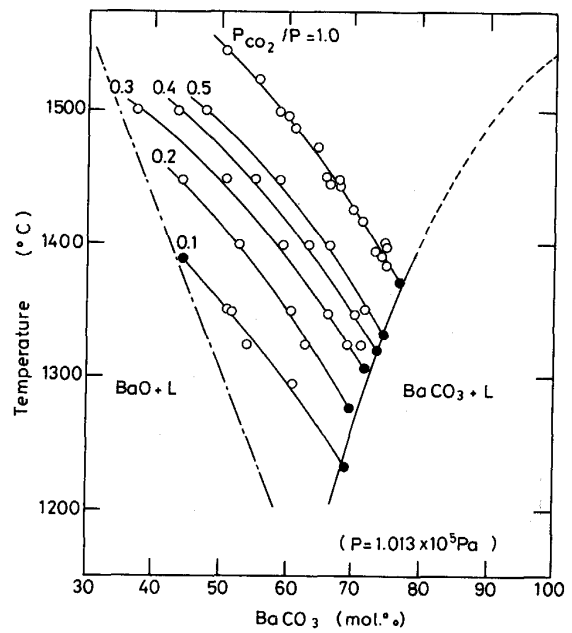


Fig. 3. Temperature-composition diagram of BaO-BaCO<sub>3</sub> system.

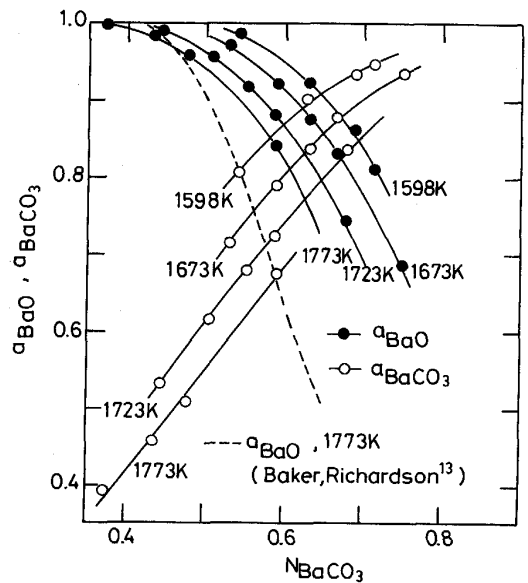
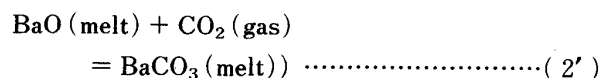


Fig. 4. Activities,  $a_{BaO}$  and  $a_{BaCO_3}$ , in BaO-BaCO<sub>3</sub> melts (referred to pure solid).

破線の 1773 K での Baker と Richardson<sup>13)</sup> による結果より幾分高値を与えた. BaO と BaCO<sub>3</sub> の活量は共に, 温度の低下により増加する傾向を示す.

3.3 BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の液体基準の活量

融体と気相間で式(2')の平衡が成立するとすれば, その平衡定数は式(3')で与えられる.



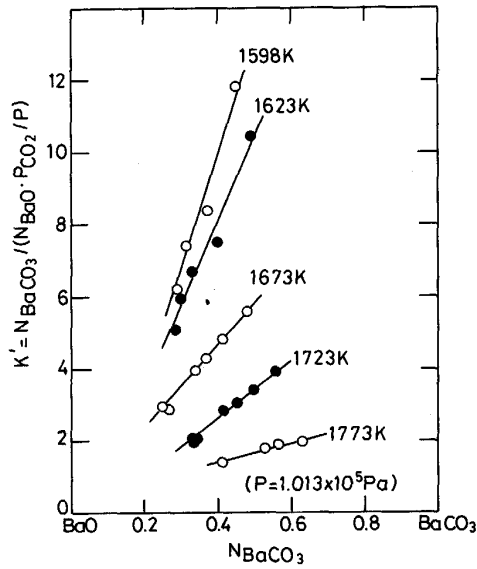


Fig. 5. Relationship between  $K'$  ( $= N_{BaCO_3} / N_{BaO} \cdot P_{CO_2} / P$ ) and  $N_{BaCO_3}$  for BaO-BaCO<sub>3</sub> melts.

$$K' = a_{BaCO_3}(\text{melt}) / (a_{BaO}(\text{melt}) \cdot (P_{CO_2} / P)) \dots\dots\dots (3')$$

BaO-BaCO<sub>3</sub> 系融体は共通カチオンを持ち、アニオン種のみ異なる系であり Temkin モデルが成立するとすれば、次式のように各成分の活量はそのモル濃度に等しくなる。

$$a_{BaCO_3}(\text{melt}) = N_{CO_3^{2-}} / (N_{O^{2-}} + N_{CO_3^{2-}}) = N_{BaCO_3}(\text{melt})$$

$$a_{BaO}(\text{melt}) = N_{O^{2-}} / (N_{O^{2-}} + N_{CO_3^{2-}}) = N_{BaO}(\text{melt})$$

Fig. 5 には Temkin モデルによる  $K'$  の値の組成による変化を示す。  $K'$  の値は組成により大きく変化し、BaO-BaCO<sub>3</sub> 系融体は Temkin モデルに従わない。そこで、正則溶体モデルの適用を試みた。

反応(2')の Gibbs エネルギー、  $\Delta G^\circ$  は式(8)で与えられる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K' = -RT \ln (\gamma_{BaCO_3}(\text{melt}) / \gamma_{BaO}(\text{melt}) - RT \ln (N_{BaCO_3}(\text{melt}) / (N_{BaO}(\text{melt}) \cdot (P_{CO_2} / P))) \dots\dots\dots (8)$$

正則溶体モデルでは、次の関係が成立する。

$$RT \ln \gamma_{BaCO_3}(\text{melt}) = b_{12} N_{BaO}(\text{melt})^2 \dots\dots\dots (9)$$

$$RT \ln \gamma_{BaO}(\text{melt}) = b_{12} N_{BaCO_3}(\text{melt})^2 \dots\dots\dots (10)$$

ここで、  $b_{12}$  は  $O^{2-}$  イオンと  $CO_3^{2-}$  イオン間の interaction parameter である。式(9)、(10)を式(8)に代入し、未知項と既知項に分けて整理すると式(11)となる。

$$Y \equiv RT \ln (N_{BaCO_3}(\text{melt}) / N_{BaO}(\text{melt}) \cdot (P_{CO_2} / P)) = 2b_{12} \cdot N_{BaO}(\text{melt}) - (b_{12} + \Delta G^\circ) \dots\dots\dots (11)$$

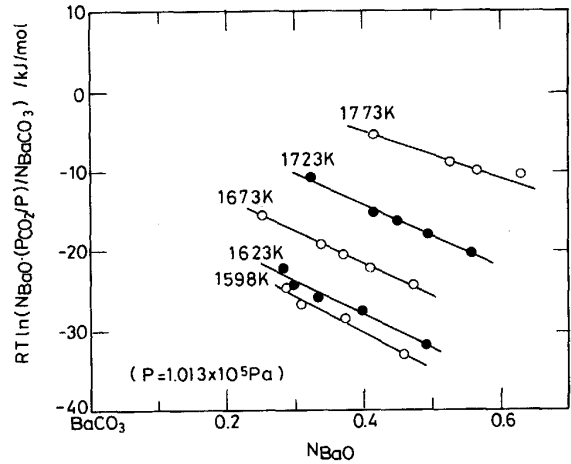


Fig. 6. Relationship between  $-RT \ln K'$  and  $N_{BaO}$  for BaO-BaCO<sub>3</sub> melts.

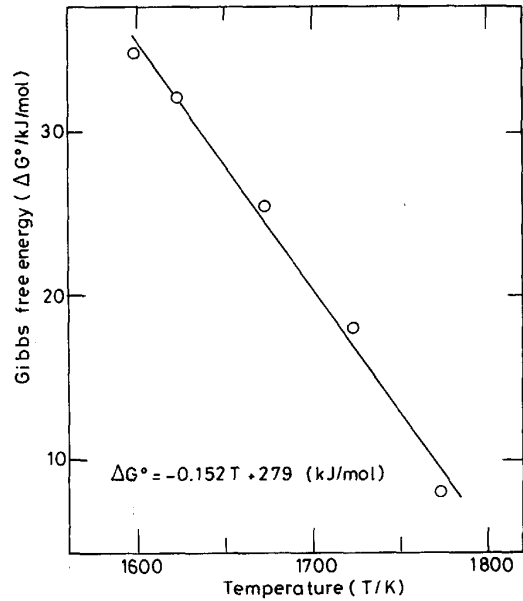


Fig. 7. Change of Gibbs free energy change for the reaction, BaO (melt) + CO<sub>2</sub> (gas) = BaCO<sub>3</sub> (melt), with temperature.

既知項  $Y$  と BaO 濃度との間には、Fig. 6 に示すように良い直線関係が成立し、その傾きと切片から  $\Delta G^\circ$  と  $b$  を求めた。反応(2')の  $\Delta G^\circ$  は、Fig. 7 に示すように温度に比例し、次式で与えられる。

$$\Delta G^\circ = -0.152T + 279 \text{ (kJ/mol)} \dots\dots\dots (12)$$

本系では、Fig. 8 のように、  $b_{12}$  は温度に依存して幾分変化を示し、厳密には正則溶体モデルには従わない。各温度で求められた  $b_{12}$  を式(9)、(10)に入れて計算した BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の活量の変化を Fig. 9 に示す。

他方、融体の組成を一定とし、反応(13)により融体中

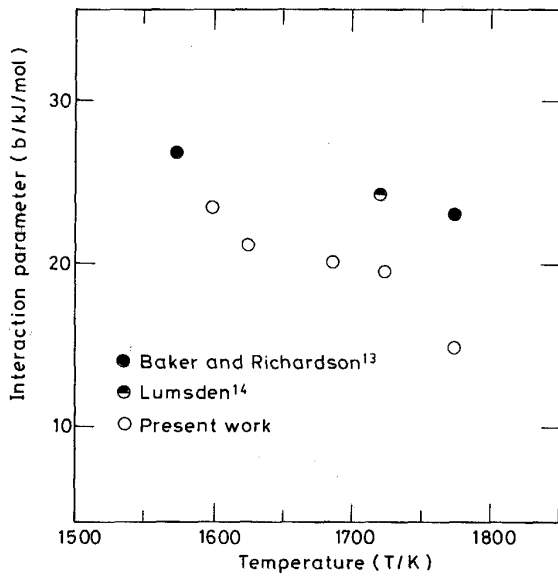


Fig. 8. Change of interaction parameter between  $O^{2-}$  and  $CO_3^{2-}$  ions on assumption of regular solution model for BaO-BaCO<sub>3</sub> melts with temperature.

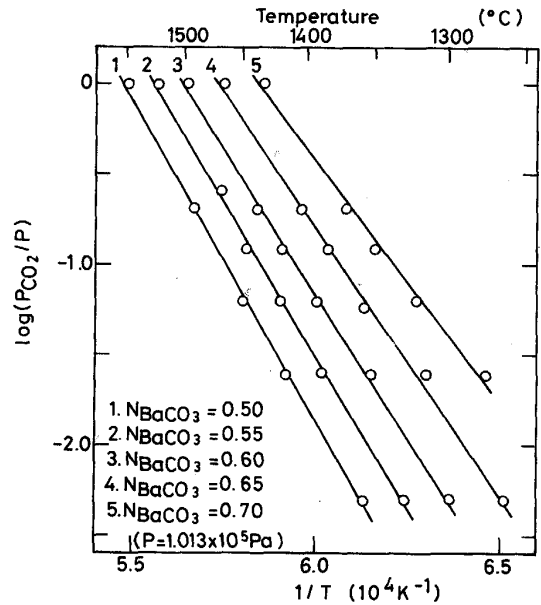


Fig. 10. Temperature dependencies of  $\ln P_{CO_2}$  in BaO-BaCO<sub>3</sub> melts.

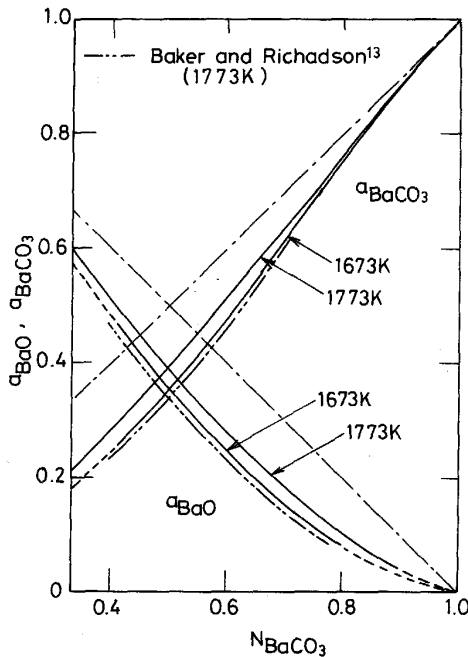


Fig. 9. Activities,  $a_{BaO}$  and  $a_{BaCO_3}$ , in BaO-BaCO<sub>3</sub> melts (referred to pure liquid).

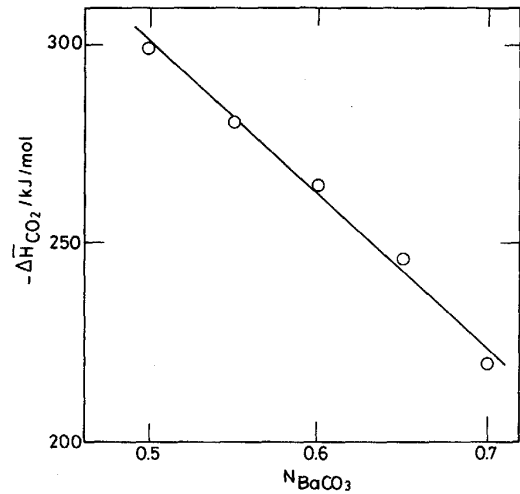


Fig. 11. Partial molar enthalpy change of the dissolution of carbon dioxide in BaO-BaCO<sub>3</sub> melts.

へ  $CO_2$  が溶解するとき、溶解に伴う Gibbs のエネルギー変化、 $\Delta G^\circ_{CO_2}$  は式(14)で与えられる。

$$CO_2(\text{gas}) = CO_2(\text{melt}) \dots\dots\dots(13)$$

$$\Delta G^\circ_{CO_2} = RT \ln P_{CO_2} = \Delta \bar{H}_{CO_2} - T \Delta \bar{S}_{CO_2} \dots\dots(14)$$

Fig. 3 の結果を用い、 $\ln(P_{CO_2}/P)$  と  $1/T$  との関係を

描くと Fig. 10 となる。これら直線の勾配から求められる溶解熱  $\Delta \bar{H}_{CO_2}$  は、Fig. 11 のように負の値を取り、 $BaCO_3$  濃度の増加と共にその絶対値は減少することが分かる。

### 3.4 BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の Carbonate Capacity

既に述べたように、融体への  $CO_2$  溶解度から式(15)で定義される Carbonate Capacity,  $C_{CO_3^{2-}}$  を用いて塩基度の尺度とする試みがなされている。

$$\log C_{CO_3^{2-}} \equiv \log (N_{BaCO_3}(\text{melt}) / (P_{CO_2}/P)) \dots\dots\dots(15)$$

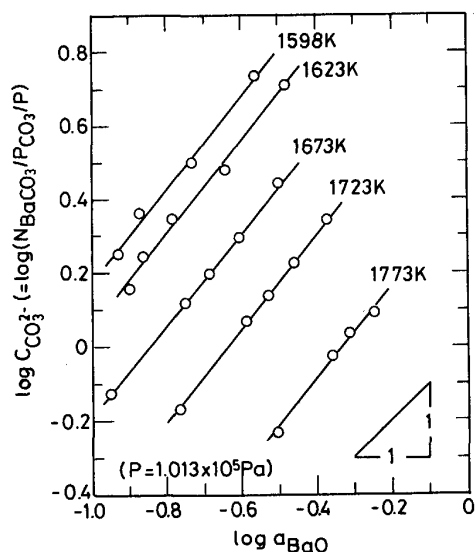


Fig. 12. Relationship between carbonate capacity,  $C_{CO_3^{2-}}$ , and activity of barium oxide,  $a_{BaO}$ , in BaO-BaCO<sub>3</sub> melts.

式(8)と組み合わせると Carbonate Capacity の意味するものは式(16)となる。

$$\log C_{CO_3^{2-}} = \log a_{BaO}(\text{melt}) - \log \gamma_{BaCO_3}(\text{melt}) + \log K' \dots \dots (16)$$

すなわち,  $\gamma_{BaCO_3}(\text{melt})$  が一定の場合においてのみ塩基度の尺度となると考えられる。Fig. 12 には  $\log a_{BaO}(\text{melt})$  の関数として Carbonate Capacity の変化を示している。いずれの温度においても両者には良い直線関係があるが, その勾配は 1 より大きく, 式(16)で  $\gamma_{BaCO_3}(\text{melt})$  が一定の仮定は満たされていないことが分かった。

### 3.5 BaO-BaF<sub>2</sub> 系融体への CO<sub>2</sub> の溶解度

BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> 系の 1573 K, 1673 K における等 CO<sub>2</sub> 分圧線を Fig. 13(a), (b) に示す。ここで, ○, ● 印はそれぞれ CO<sub>2</sub> の放出と吸収実験による結果を示している。いずれの温度においても BaF<sub>2</sub> 50 mol% 付近に変曲点が見られ, この変化は低温ほど顕著となる傾向が見られるが, 等 CO<sub>2</sub> 分圧線は一定組成の BaO-BaCO<sub>3</sub> 系融体と BaF<sub>2</sub> とを結ぶ線を変化しており, BaF<sub>2</sub> は主として希釈効果を示すと考えられる。

Lumsden<sup>14)</sup> は様々な冶金融体に対して正則溶体モデルが適用出来ることを示し, 最近, 萬谷, 日野<sup>15)</sup> は多元系スラグ融体にこのモデルを適用して成功をおさめている。そこで, BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> 系に対し, BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の場合と同様に正則溶体モデルの適用を試みた。この系ではカチオン種は Ba<sup>2+</sup> のみであり, アニオンは O<sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> の 3 種より構成される。

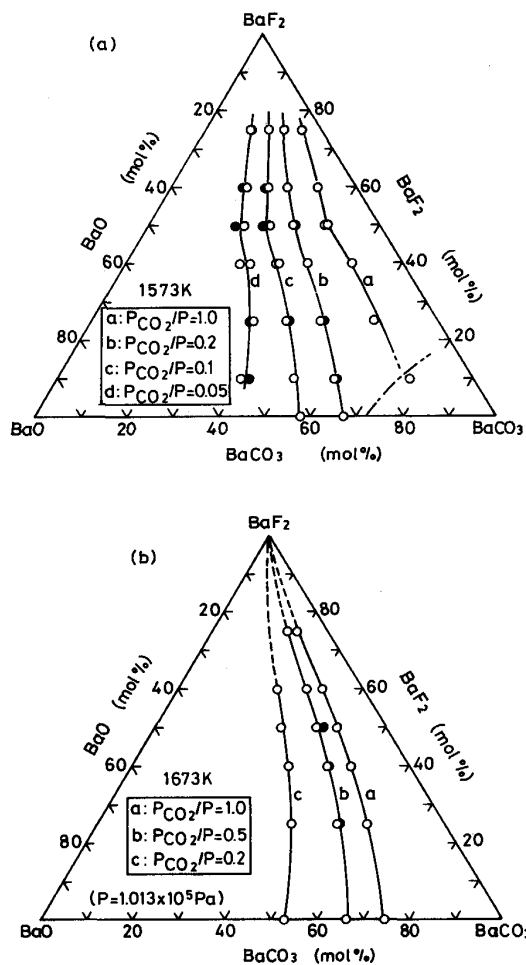


Fig. 13. CO<sub>2</sub>-isobars for BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> system ((a) 1573 K, (b) 1673 K).

式(8)の未知項である  $\gamma_{BaO}$  と  $\gamma_{BaCO_3}$  は正則溶体モデルによれば次式となる。

$$RT \ln \gamma_{BaO} = b_{12} (N_{BaCO_3} / (1 + N_{BaF_2}))^2 + b_{13} (2N_{BaF_2} / (1 + N_{BaF_2}))^2 + (b_{12} + b_{13} - b_{23}) (2N_{BaCO_3} N_{BaF_2} / (1 + N_{BaF_2})) \dots \dots (17)$$

$$RT \ln \gamma_{BaCO_3} = b_{12} (N_{BaO} / (1 + N_{BaF_2}))^2 + b_{23} (2N_{BaF_2} / (1 + N_{BaF_2}))^2 + (b_{12} + b_{23} - b_{13}) (2N_{BaO} N_{BaF_2} / (1 + N_{BaF_2})) \dots \dots (17')$$

ここで,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  はそれぞれ, O<sup>2-</sup> と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> と F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> と F<sup>-</sup> 間の interaction parameter を示す。式(17), (17') の関係を式(8)に代入し, 整理する式(18)が得られる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (N_{BaO} \cdot (P_{CO_2} / P) / N_{BaCO_3}) + b_{12} (N_{BaO} - N_{BaCO_3}) / (1 + N_{BaF_2}) + 2(b_{23} - b_{13}) N_{BaF_2} / (1 + N_{BaF_2}) \dots \dots (18)$$

ここで、 $\Delta G^\circ$  と  $b_{12}$  は BaO-BaCO<sub>3</sub> 系での値を採用し、既知項  $Y'$  と未知項とに分けて整理すると式(19)となる。

$$Y' \equiv RT \ln(N_{\text{BaO}} P_{\text{CO}_2} / N_{\text{BaCO}_3}) - b_{12} (N_{\text{BaO}} - N_{\text{BaCO}_3}) / (1 + N_{\text{BaF}_2}) + \Delta G^\circ = 2(b_{23} - b_{13}) N_{\text{BaF}_2} / (1 + N_{\text{BaF}_2}) \dots \dots (19)$$

Fig. 14 には、式(19)により 1523, 1573, 1623, 1673 K における実験値を整理して示す。各温度における  $(b_{23} - b_{13})$  は、ばらついているが、それぞれ 14, 12, 7, 1.4 kJ/mol と求められ、この系においても、厳密には正則溶体モデルの適用出来ないことを示している。そこで、1573, 1673 K において、その温度でそれぞれ求められた  $(b_{23} - b_{13})$  の値と BaO-BaCO<sub>3</sub> 系で求めた  $b_{12}$ ,  $\Delta G^\circ$  を用いて、式(18)により計算した値(実線)と実測値との比較を行った。Fig. 15(a), (b) にはその

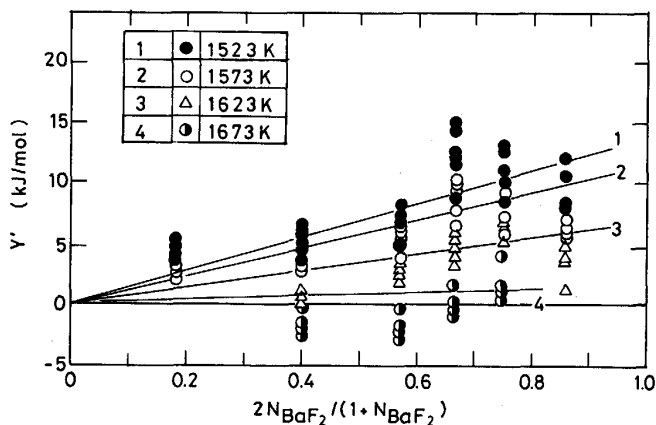


Fig. 14. Relationship between  $Y' (= N_{\text{BaO}} \cdot (P_{\text{CO}_2}/P) / N_{\text{BaCO}_3}) - b_{12} (N_{\text{BaO}} - N_{\text{BaCO}_3}) / (1 + N_{\text{BaF}_2})$  and  $2N_{\text{BaF}_2} / (1 + N_{\text{BaF}_2})$ .

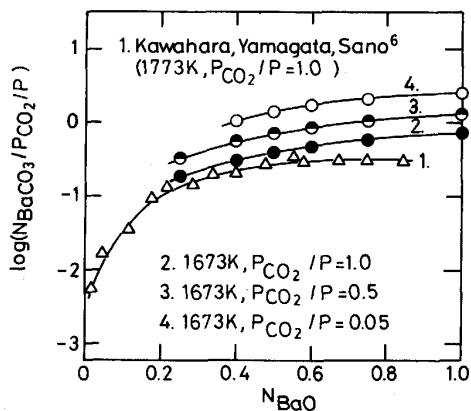


Fig. 16. Carbonate capacities of BaO-BaF<sub>2</sub> melts measured under various CO<sub>2</sub> partial pressure.

結果を示す。CO<sub>2</sub> 分圧が1の場合を除くと、いずれの温度においても計算値との対応は比較的良好である。この系の融体では、 $b_{12}$ ,  $(b_{23} - b_{13})$  の値は温度により変化することから厳密には正則溶体としては取り扱えないが、近似としては正則溶液を仮定して整理できることがわかった。

### 3.6 BaO-BaF<sub>2</sub> 系融体の Carbonate Capacity および CO<sub>2</sub> の溶解熱

Kawahara ら<sup>6)</sup> は BaO-BaF<sub>2</sub> 系への CO<sub>2</sub> の溶解度を 1773 K で  $P_{\text{CO}_2}/P=1$  の気相と平衡後冷却した試料の化学分析もしくは重量変化から求め、Carbonate Capac-

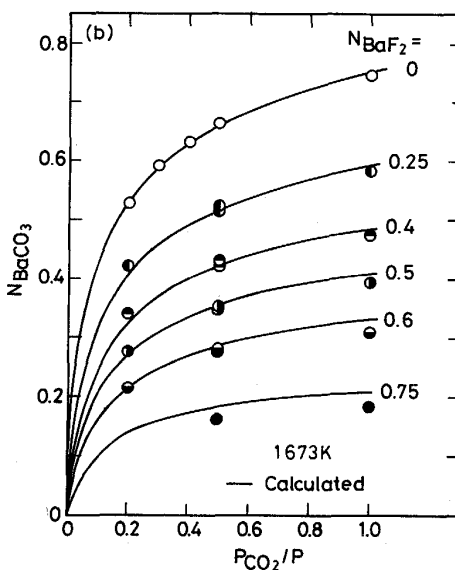
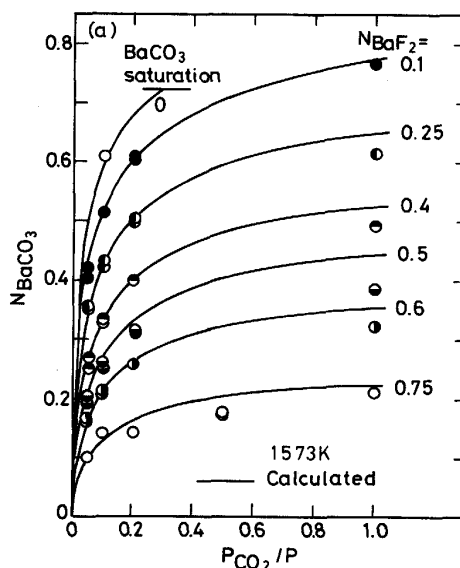


Fig. 15. Change of BaCO<sub>3</sub> content in melt with CO<sub>2</sub> partial pressure in gas phase for BaO-BaF<sub>2</sub> melts at 1573 K(a) and 1673 K(b).

ity を計算した。その結果を 1673 K での本結果と対比して Fig. 16 に示す。Carbonate Capacity は Kawahara ら<sup>6)</sup>と同様に BaO 濃度の増加と共に増すが、CO<sub>2</sub> 分圧に大きく依存しており、このように CO<sub>2</sub> 溶解度を高い系では、Carbonate Capacity の決定には低い CO<sub>2</sub> 分圧のもとでの測定が必要であることを示唆していると思われる。3.3 と同様な手法で BaO/BaCO<sub>3</sub> モル比が 4/6 の融体への CO<sub>2</sub> の溶解熱を計算し、Fig. 17 に示す。ここで、誤差範囲 (縦線) が比較的大きい理由は、融体中の BaO/BaCO<sub>3</sub> 比が気相の CO<sub>2</sub> 分圧に依存して変化するため、各温度で BaO/BaCO<sub>3</sub> = 4/6 となる平衡 CO<sub>2</sub> 分圧を測定値より内挿で定めたためである。CO<sub>2</sub> の溶解熱は負の値を取り、融体への BaF<sub>2</sub> の添加によりその絶対値は減少することから、融体と気相との相互作用は BaF<sub>2</sub> の添加により小さくなることを示している。

#### 4. 結 論

熱天秤法により BaO-BaCO<sub>3</sub> 系及び BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> 系融体の平衡 CO<sub>2</sub> 分圧を決定し、以下のことが分かった。

(1) BaCO<sub>2</sub> の分解温度は CO<sub>2</sub> 分圧 ( $P_{CO_2}$  (Pa)/ $P$ ) が 1 のもとでは 1645 K で始まり、CO<sub>3</sub> 分圧の低下によりその分解温度は低下する。

(2) 正則溶液を仮定して得られる BaO-BaCO<sub>3</sub> 系の相互作用パラメーター、 $b_{12}$  は 1598 K から 1773 K の温度変化により -23 kJ/mol より -15 kJ/mol と低下する。また、BaO (melt) + CO<sub>2</sub> (gas) = BaCO<sub>3</sub> (melt) についての Gibbs エネルギー変化は次式で与えられた。

$$\Delta G^\circ = -0.152T + 279 \text{ (kJ/mol)}$$

(3) BaO-BaCO<sub>3</sub> 系融体への CO<sub>2</sub> の溶解熱の絶対値は BaCO<sub>2</sub> 濃度の増加と共に低下した。

(4) BaO-BaCO<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub> 系融体では、各成分イオン間に働く interaction parameter,  $b_{ij}$  が温度により変化することから、厳密には正則溶液としては取り扱えないが、各温度で測定値より求められる  $b_{ij}$  を用いると、近似的には  $P_{CO_2}$  (Pa)/ $P=1$  の場合を除き、ほぼ正則溶体として記述により整理出来る。

(5) BaO/BaCO<sub>3</sub> = 4/6 (モル比) の融体に BaF<sub>2</sub> を添加すると CO<sub>2</sub> の溶解熱は変化し、これは BaF<sub>2</sub> の添

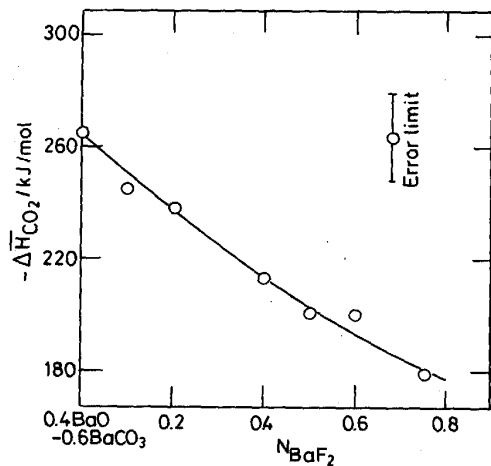


Fig. 17. Partial molar enthalpy change of the dissolution of carbon dioxide in (BaO)<sub>0.4</sub>(BaCO<sub>3</sub>)<sub>0.6</sub>-BaF<sub>2</sub> melts.

加より、融体と気相との相互作用が減少することを示唆している。

#### 文 献

- 1) J. W. Tomlinson: Physical Chemistry of Melts, Inst. Mining and Metallurgy, London (1953), p. 22
- 2) C. Wagner: Metall. Trans. B, 6 (1975), p. 405
- 3) M. Maeda, A. McLean, H. Kuwarori, N. Sano: Metall. Trans. B, 16 (1985), p. 561
- 4) M. Maeda, A. McLean: Trans. ISS, 8 (1988), p. 23
- 5) 池田 実, 前田正史: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 742
- 6) T. Kawahara, K. Yamagata, N. Sano: Steel Res., 57 (1986), p. 160
- 7) 入谷英樹, 佐藤英哉, 岩瀬正則, 一瀬英爾: 鉄と鋼, 72 (1986), S284
- 8) M. Iwase, S. Sugino, H. Sato, E. Ichise and K. Kunitake: Trans. ISS., 9 (1988), p. 139
- 9) M. Iwase, H. Iritani, E. Ichise and K. Shibata: Iron and Steelmaker, 16 (1989), p. 67
- 10) S. Hara, T. Araki, K. Ogino: Proc. 2nd International Symp. of Molten Slags and Fluxes, The Met. Soc. of AIME. (1984), p. 441
- 11) Y. A. Chang, N. Ahmad: Thermodynamic Data on Metal Carbonate and Related Oxides, The Met. Soc. of AIME. (1982), p. 52
- 12) E. H. Parker: J. Chem. Soc. (1964), p. 699
- 13) E. H. Parker, F. D. Richardson: Inst. Min. Met., Trans., Sec., C, 75 (1966), p. 147
- 14) J. Lumsden: Thermodynamics of Molten Salts Mixtures (1966), p. 265 [Academic Press New York-London]
- 15) 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 1701