

BaO+BaCl₂+P₂O₅系溶融フラックス中への炭酸ガス溶解度入谷 英樹*・岩瀬 正則*²Solubilities of Carbon Dioxide in BaO+BaCl₂+P₂O₅ Molten Fluxes

Hideki IRITANI and Masanori IWASE

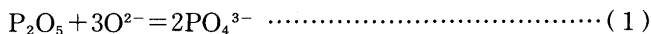
Key words : solubility ; carbon dioxide ; oxygen anion ; phosphate anion ; flux.

1. 緒言

著者ら¹⁾²⁾は、先に、MO+MCl₂+P₂O₅ 3元系フラックス (M=Ba, Ca) 中のP₂O₅の活量を測定した。BaO+BaCl₂+P₂O₅系についての著者らの実験結果をFig. 1に引用する。

Fig. 1に示すように、MO/MCl₂モル比一定の下で、P₂O₅の濃度を増加させると、ある濃度(MO/MCl₂モル比に依る)に達した時、P₂O₅の活量が急激に上昇する。このようなP₂O₅の熱力学的挙動を、著者らは以下のように説明した¹⁾²⁾。

まず、中性分子P₂O₅とフラックス中のアニオンとの間に、以下の平衡を考えた。



この式の見かけの平衡定数K'(1)は、次式で表される。

$$K'(1) = X(PO_4^{3-})^2 / X(O^{2-})^3 a(P_2O_5) \quad \dots\dots\dots (2)$$

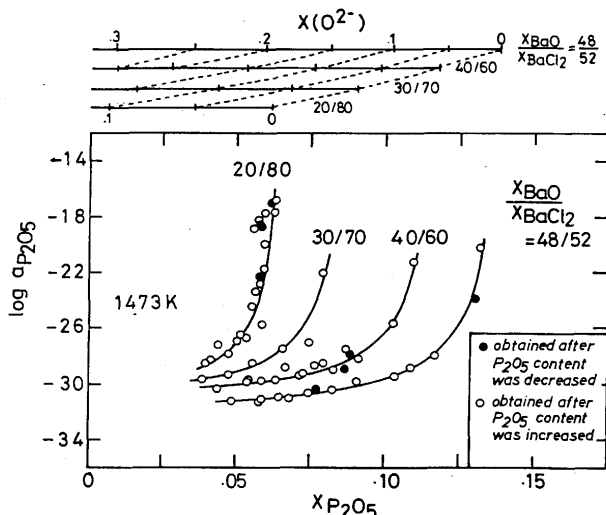


Fig. 1. The activities of P₂O₅ in BaO-BaCl₂-P₂O₅ fluxes as the function of the P₂O₅ mole fraction, after Iwase et al¹⁾.

ここで、a(P₂O₅)は、P₂O₅の活量を表し、X(PO₄³⁻)とX(O²⁻)は、それぞれ、PO₄³⁻とO²⁻のアニオン分率を表す。

(1)式を変形すれば、

$$a(P_2O_5) = X(PO_4^{3-})^2 / X(O^{2-})^3 K(1) \quad \dots\dots\dots (3)$$

が得られる。(3)式は、右辺分母のX(O²⁻)がゼロにちかづくときa(P₂O₅)が急激に大きくなることを示しており、実験結果をよく説明できる。逆に、a(P₂O₅)が急激に大きくなる濃度附近で、酸素アニオン分率はゼロにちかづくはずである。

そこで、BaO+BaCl₂+P₂O₅系フラックス中の酸素アニオン分率X(O²⁻)を計算してみた。計算にあたっては、BaO+BaCl₂+P₂O₅系フラックス中のイオンの形態をBa²⁺、O²⁻、Cl⁻、PO₄³⁻の4つであると仮定し、Temkin modelを用いた。詳細は後述する。Fig. 1の上部に示した副目盛を使えば、計算で得られたX(O²⁻)の値が読取れる。この副目盛を用いれば、a(P₂O₅)が急激に大きくなる濃度では、予測どおり、酸素アニオン分率がゼロにちかづくことがわかる。

著者らは、以上の結果から、MO+MCl₂+P₂O₅ (M=Ba, Ca)系フラックス中の磷酸塩イオンは(後述するように限られた組成範囲内であるが)、モノマーのPO₄³⁻であると考えた。つまり、MO+MCl₂+P₂O₅系フラックス中では、P₂O₇⁴⁻のような高次の磷酸塩イオンは、ほとんど存在しないと考えた。

本研究は、BaO+BaCl₂+P₂O₅系フラックス中のCO₂溶解度を測定し、実験結果をもとに酸素アニオン分率とCO₂溶解度の関係を議論し、以上に述べた著者らの考え方を補強することを目的としている。

2. 実験方法

熱重量法により、BaO+BaCl₂+P₂O₅系フラックス中へのCO₂溶解度を測定した。フラックス組成は、BaO/BaCl₂モ

平成6年1月14日受付 平成6年5月13日受理 (Received on Jan. 14, 1994; Accepted on May 13, 1994)

* 京都大学大学院 (現:(株)神戸製鋼所) (Graduate Student, Kyoto University, now Kobe Steel, Ltd.)

* 2 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

ル比を21.3/78.7または30.4/69.6とし、P₂O₅濃度を変化させた。実験方法の詳細は既に報告した^{3,4)}ので省略する。実験温度は1473K~1623Kである。またCO₂圧は1気圧とした。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 にCO₂溶解度とフラックス中のP₂O₅濃度の関係を示す。なお図中、P₂O₅濃度=0における測定値は著者らの既報⁴⁾の値である。また、フラックスの各成分のモル分率、X_{BaO}、X_{BaCl₂}、X_{P₂O₅}、X_{CO₂}は、フラックス中の成分のモル数、n(BaO)、n(BaCl₂)、n(P₂O₅)、n(CO₂)を用いて、以下のように定義した。

$$\begin{aligned} X_{\text{BaO}} &= \frac{n(\text{BaO})}{[n(\text{BaO})+n(\text{BaCl}_2)+n(\text{P}_2\text{O}_5)+n(\text{CO}_2)]} \\ X_{\text{BaCl}_2} &= \frac{n(\text{BaCl}_2)}{[n(\text{BaO})+n(\text{BaCl}_2)+n(\text{P}_2\text{O}_5)+n(\text{CO}_2)]} \\ X_{\text{P}_2\text{O}_5} &= \frac{n(\text{P}_2\text{O}_5)}{[n(\text{BaO})+n(\text{BaCl}_2)+n(\text{P}_2\text{O}_5)+n(\text{CO}_2)]} \\ X_{\text{CO}_2} &= \frac{n(\text{CO}_2)}{[n(\text{BaO})+n(\text{BaCl}_2)+n(\text{P}_2\text{O}_5)+n(\text{CO}_2)]} \end{aligned} \quad (4)$$

Fig. 2 の横軸すなわちX_{P₂O₅}/(X_{BaO}+X_{BaCl₂}+X_{P₂O₅})はCO₂を吸収する前のBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系フラックス中のP₂O₅のモル分率に等しい。

Fig. 2 に示すように、CO₂溶解度は、フラックス中のP₂O₅濃度の増加とともに低下している。これは、フラックス中へP₂O₅を添加すると、磷酸塩イオンが生成し、それに伴って酸素アニオンが消費され、CO₂吸収反応、すなわち、

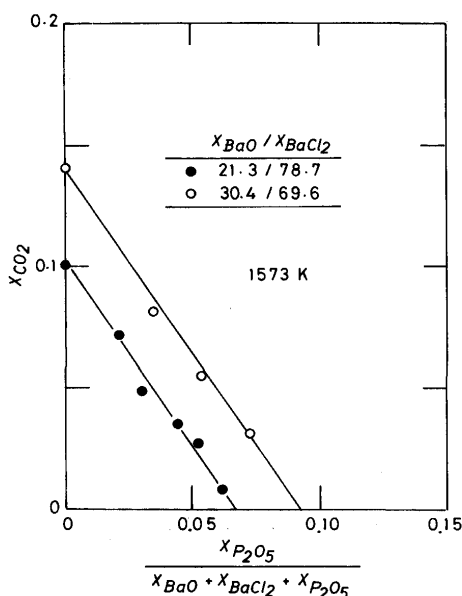
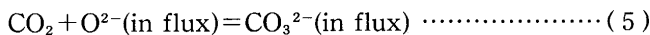


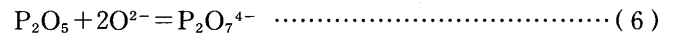
Fig. 2. Solubilities of CO₂ in BaO+BaCl₂+P₂O₅ fluxes at 1 atmospheric pressure of CO₂ as the function of flux composition.

の反応に与る酸素アニオンの濃度が減少することに起因すると考えることができる。

フラックス中のP₂O₅が、どのように酸素イオンを消費するかは、生成する磷酸塩イオンの形態によって異なる。

PO₄³⁻イオンを生成するなら、(1)式からわかるように、1モルのP₂O₅は3モルのO²⁻イオンを消費する。

P₂O₇⁴⁻イオンを生成するなら、次式からわかるように、1モルのP₂O₅は、O²⁻イオンを2モル消費する。



つまり、生成する磷酸塩イオンの形態によって消費される酸素イオンのモル数が異なる。

そこで、まず、フラックス中の燐はモノマーのPO₄³⁻イオンとして存在するものと仮定して、Temkin modelにより、以下のように酸素アニオン分率を計算した。

すなわち、BaO+BaCl₂+P₂O₅+CO₂ 4元系フラックス中のアニオンとしてCO₃²⁻、O²⁻、Cl⁻、PO₄³⁻の4つを仮定する。この時、Temkin modelによれば、4元系フラックス中のそれぞれのアニオンのアニオン分率は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} X(\text{PO}_4^{3-}) &= \frac{2X_{\text{P}_2\text{O}_5}}{X_{\text{BaO}} + 2X_{\text{BaCl}_2} - X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \\ X(\text{O}^{2-}) &= \frac{X_{\text{BaO}} - 3X_{\text{P}_2\text{O}_5} - X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{BaO}} + 2X_{\text{BaCl}_2} - X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \\ X(\text{Cl}^-) &= \frac{2X_{\text{BaCl}_2}}{X_{\text{BaO}} + 2X_{\text{BaCl}_2} - X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \\ X(\text{CO}_3^{2-}) &= \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{BaO}} + 2X_{\text{BaCl}_2} - X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \end{aligned} \quad (7)$$

なお、カチオンは、Ba²⁺イオン1種類しか仮定していないので、カチオン分率は1である。

BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系フラックス中の酸素アニオン分率、すなわち、CO₂を吸収していないフラックス中の酸素アニオン分率は、X(O²⁻)/{X(O²⁻)+X(Cl⁻)+X(PO₄³⁻)}である。この値は、フラックス中のP₂O₅濃度の増加とともに減少する。P₂O₅濃度が上昇して、X(O²⁻)/{X(O²⁻)+X(Cl⁻)+X(PO₄³⁻)}がゼロに近づくと、BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系フラックスはCO₂をほとんど吸収しないと予測できる。

なお、X(O²⁻)/{X(O²⁻)+X(Cl⁻)+X(PO₄³⁻)}の値は、

$$X_{\text{BaO}} > 3X_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (8)$$

が成立する範囲でのみ、正の値を取る。従って、以下に述べる磷酸塩イオンの形態についての議論は、正確には、(8)式が成立する範囲内に限られることになる。

CO₂溶解度X_{CO₂}と、BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系フラックス中の酸素アニオン分率X(O²⁻)/{X(O²⁻)+X(Cl⁻)+X(PO₄³⁻)}の関係を図3に●と▲で示す。CO₂溶解度は、BaO/BaCl₂モル比に依らず、X(O²⁻)/{X(O²⁻)+X(Cl⁻)+X(PO₄³⁻)}が小

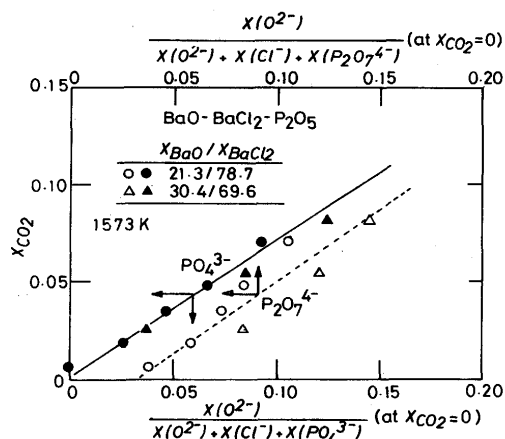


Fig. 3. Solubilities of CO_2 in $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ fluxes at 1 atmospheric pressure of CO_2 as the function of oxygen anion fraction. Open circle and triangle, phosphate anions in the fluxes are supposed to be PO_4^{3-} . Solid circle and triangle, phosphate anions in the fluxes are supposed to be $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

さくなるとともに、直線的に低下し、 $X(\text{O}^{2-})/\{X(\text{O}^{2-})+X(\text{Cl}^-)+X(\text{PO}_4^{3-})\}=0$ へ外挿すると、ほぼゼロになっている。この結果は、フラックス中の磷酸塩イオンは PO_4^{3-} のみであると考えると矛盾しないことを示している。

次に、 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系フラックスの磷酸塩イオンとして $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンのみを考えることとし、再び、Temkin modelを用いて、アニオン分率を計算した。計算方法は省略する。

フラックス中に $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンのみが生成するとして計算した $X(\text{O}^{2-})/\{X(\text{O}^{2-})+X(\text{Cl}^-)+X(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})\}$ と CO_2 溶解度の関係は、Fig. 3に○と△で示した。ここでも、 $X(\text{O}^{2-})/\{X(\text{O}^{2-})+X(\text{Cl}^-)+X(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})\}$ は、 CO_2 を吸収していない

$\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系フラックス中の O^{2-} のアニオン分率に等しい。

図に示すように、磷酸塩イオンとして $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンのみを考えても、 CO_2 溶解度は、 $X(\text{O}^{2-})/\{X(\text{O}^{2-})+X(\text{Cl}^-)+X(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})\}$ の減少と共に、ほぼ直線的に低下する。ところが、この直線を外挿すると、 $X(\text{O}^{2-})/\{X(\text{O}^{2-})+X(\text{Cl}^-)+X(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})\}=0.03$ 附近で、つまり CO_2 ガス吸収反応に与る酸素アニオンがフラックス中に十分存在するはずの組成において、 CO_2 溶解度がほぼゼロになってしまうことになる。言換えると、フラックス中に酸素アニオンが十分に存在しているはずなのに、なぜ CO_2 が吸収されないかが説明できなくなる。

以上を総合すると、 $\text{MO}+\text{MCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系フラックス中の磷酸塩イオンの形態は、 $X_{\text{MO}}>3X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ が成立する範囲内では、 PO_4^{3-} のみであると結論してもよいと考えられる。

4. 結論

著者らは先に、 $\text{MO}+\text{MCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系フラックスの P_2O_5 の活量を測定し、 $\text{MO}+\text{MCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系フラックスの磷酸塩イオンとしては、 PO_4^{3-} のみを考えればよいと考えた。本研究では、 $\text{MO}+\text{MCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系フラックス中への CO_2 溶解度と酸素アニオン分率の関係を求めたところ、上述の考え方と矛盾しない結果が得られた。

文 献

- 1) M.Iwase et al., Trans. Iron. Steel. Soc. A.I.M.E., **10** (1989), p.39
- 2) idem. *ibid*, **12** (1991), p.41
- 3) idem. *ibid*, **9** (1988), p.139
- 4) idem. *ibid*, **11** (1990), p.17