フェライト系融体中の CO_2 の溶解度および その粘性におよぼす影響

角田 成夫* 森永 健次* 柳ヶ瀬 勉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 4 (1982), pp. 369-373

Solubility of CO_2 in Ferrite Slag Melts and Its Effect on the Viscosity

Shigeo Sumita*, Ken-ji Morinaga* and Tsutomu Yanagase*

The solubility of CO_2 in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ systems and its effect on the viscosity have been measured to elucidate the behavior of CO_2 in these melts. The quantitative analysis of CO_2 content by the use of infra-red absorption spectra has been proposed for the slag systems. The solubility of CO_2 in the $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system and the silicate melt is less than 1 mol% CO_2 , while in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system it is 5-20 mol% CO_2 due to the strong basicity of the melts. The effect of CO_2 on the viscosity of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system is almost the same as that of SiO_2 , which indicates that the constitution of CO_2 in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system can be assumed to be of a complex anion type species with a unit form of CO_3^{2-} such as SiO_4^{4-} in silicates.

(Received October, 31, 1981)

I. 緒 言

最近、脱リン、脱硫を同時に行うことができる Na_2CO_3 、 CaCO_3 をフラックスとして精錬に用いる試み⁽¹⁾⁽²⁾や SiO_2 を含まないフェライト系スラグを製錬に用いたプロセスの開発⁽³⁾など、新しい系のフラックス、スラグが金属製錬、精製に賞用される傾向にある。 SiO_2 を含む従来のスラグには未分解の残留 CO_2 や気相中からの CO_2 の溶解は非常に少ない⁽⁴⁾。しかし、 SiO_2 を含まない新しい系のフラックス、スラグには多くの未分解の CO_2 があり、 Na_2CO_3 はほとんど分解、気化せずに融体になる⁽¹⁾⁽²⁾。このような CO_2 が融体中にどのような形態で存在し、融体の物性にどのような影響を与えるかの詳細な報告はない。C は Si と元素周期表で同じ IV B 族にあり、 C^{4+} は Si^{4+} と同様な挙動をすると予測される。事実、炭酸塩融体の赤外線発光スペクトル⁽⁵⁾、X 線回折⁽⁶⁾、同系のガラス化実験⁽⁷⁾などから、炭酸塩融体中では、 C^{4+} は酸素 3 配位をとり、 CO_3^{2-} として存在していると考えられている。

本研究においては、 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系融体中の CO_2 の挙動を明らかにするため、赤外線分光法による残留あるいは、溶解 CO_2 の定量法を確立し、 CO_2 の残留量、溶解量を測定、 CO_2 が同系融体の粘度におよぼす影響を検討した。

II. 実験方法

試料用試薬には、特級試薬の Na_2CO_3 、 CaCO_3 、1 級試薬

の石英砂、 Fe_2O_3 を用いた。各試薬を所定の組成となるよう精秤混合し、白金ルツボを用いて CO_2 をコントロールした雰囲気中で溶解した。溶解した試料を急冷し、赤外線分光器(島津製 IR-440 型)での CO_2 分析試料とした。分析法の詳細については、III.1. に記述する。

粘度の測定には、ルツボ回転法を用いた。本研究室で自作した、雰囲気調整が可能な装置で、装置の詳細はすでに報告した⁽⁸⁾。

III. 結果と考察

1. 赤外線分光器による $\text{CO}_2(\text{CO}_3^{2-})$ の分析

スラグ中の C、 CO_2 の分析法には、鉄鋼中の C の分析法を応用した燃焼法⁽⁹⁾がある。しかし、 CO_3^{2-} のように酸素と結合し、スラグの構成成分として他の成分と強く結合しているような C が、酸素気流中での燃焼で、すべて気相に移行するかは疑問であり、試料組成によっては、かなりの $\text{CO}_2(\text{CO}_3^{2-})$ が残存すると考えられる。そこで本研究では赤外線分光器により、スラグ中の $\text{CO}_2(\text{CO}_3^{2-})$ を定量することを試みた。

Fig. 1 に本定量法に関する赤外線吸収スペクトルを示した。スペクトルは、KBr 錠剤法により測定した。図において (a) は定量に用いる試料による吸収スペクトルの一例であり、(b) は Fe_2O_3 、(c) は Na_2CO_3 、(d) は SiO_2 の各純粋試薬の吸収スペクトルである。(b) に示すように、 Fe_2O_3 は分析に用いる波数 $800 \sim 1500 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ ($800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) に

* 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka)

Fig.1 Infra-red absorption spectra used for measuring the CO_2 -content in ferrite slag.

は吸収を示さない⁽¹⁰⁾。(c)は Na_2CO_3 中の CO_3^{2-} の吸収スペクトルで、約 $1450 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (1450 cm^{-1})に、 CO の ν_3 伸縮振動による吸収ピークを示す。 CaCO_3 中の CO_3^{2-} 吸収スペクトルも、ほぼ同様の吸収ピークを示した。この CO_3^{2-} による吸収ピークの強度から、スラグ中の CO_2 (CO_3^{2-})を定量する。そのために、内部標準として、試薬の SiO_2 を添加した。(d)に示すように、 SiO_2 は約 $1100 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (1100 cm^{-1})に ν_3 伸縮振動による吸収ピークを示し、 CO_2 (CO_3^{2-})の吸収ピークとは、ほとんど重なり合わない。(a)は定量に用いたスペクトルの一例で、 $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の溶解急冷後300 mesh程度に粉碎した試料 $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ に対し、300 mesh程度に粉碎した SiO_2 $1.5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ を添加し、十分混合した試料の赤外線吸収スペクトルである。このスペクトルから、 $1450 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (1450 cm^{-1})付近の CO_2 (CO_3^{2-})の吸収ピークの高さ(強度、 $I_{\text{CO}_3^{2-}}$ と記す)と $1100 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ (1100 cm^{-1})付近の SiO_2 の吸収ピークの高さ(強度、 I_{SiO_2} と記す)の比 $I_{\text{CO}_3^{2-}}/I_{\text{SiO}_2}$ を求め、あらかじめ作成した検量線から CO_2 mol%を求めた。検量線を各ピークの面積の比を用いて求める方法についても試みた。この場合も検量線はほぼ直線で、強度比の場合と同様であった。本研究においては、簡便のため高さの比を強度比として採用した。

Fig.2に検量線を示す。 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 Fe_2O_3 の試薬を、300 mesh程度に粉碎し、所定量を混合、 CO_2 含量既知の試料を調製し、この試料 $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ に対して、300 mesh程度に粉碎した SiO_2 $1.5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ を内部標準として添加し、十分に混合したものの赤外線吸収スペクトルから強度比 $I_{\text{CO}_3^{2-}}/I_{\text{SiO}_2}$ を読みとり検量線を作成した。図か

Fig.2 Calibration curve between $I_{\text{CO}_3^{2-}}/I_{\text{SiO}_2}$ and CO_2 -content.

ら明らかなように、 $I_{\text{CO}_3^{2-}}/I_{\text{SiO}_2}$ と CO_2 mass%は、よい直線性を示した。分析の誤差は、赤外線吸収スペクトルの測定を繰り返して行うときに生ずる誤差と、スペクトルから強度比を読みとるときに生ずる誤差が大きかったが、いずれも CO_2 mass%で1%以内であった。

また、燃焼法(電量滴定法)⁽⁹⁾による化学分析との比較を行った。赤外法の検量線作成と同様な Na_2CO_3 、 Fe_2O_3 を混合した試料については、燃焼法によりほぼ理論量の CO_2 (CO_3^{2-})を定量できた。しかし、一度溶解させて急冷後粉碎した試料については、たとえば、 CO_2 mass%は1623 Kにおいて溶解した $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ では赤外法で1.4%、燃焼法で0.06%、 $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ では赤外法で13.6%、燃焼法で6.05%の値を得た。これらの結果から、赤外法による値が燃焼法による値より大きくなっていることがわかるが、燃焼法においては検出されない残留のCが存在することが推定される。

2. CO_2 (CO_3^{2-})の溶解量

気相中の CO_2 がスラグ融体へ溶解する量の経時変化を測定し、**Fig.3**に示した。図は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (含 CO_2)=50/50の試料を短時間溶融し、その試料(CO_2 約3.5 mol%)を CO_2 、Air中などの所定の雰囲気中で、シリコン坩堝炉中で白金ルツボ(内径34 mm)を用いて溶融し、各時間で急冷し、赤外線分光法により求めたスラグ中の CO_2 量の経時変化を示した。図から明らかなように、本実験条件では、約3.6 ks (1 h)後に平衡値に達したと考えられる。 CO_2 雰囲気では、 CO_2 の溶解が、Air中では CO_2 の気相への移行が観測される。 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ =50/50の混合試料を CO_2 雰囲気中で溶解しても、約3.6 ks (1 h)後には CO_2 約5 mol%となり、図の CO_2 の溶解量とほぼ一致した。このことから次式の反応が可逆的に起っていると考えられる。

次に、 CO_2 の溶解量におよぼすスラグの系および組成の影響を調べた。 CO_2 雰囲気中での結果のみ**Fig.4**に示し

Fig.3 Change in CO_2 -content in $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ melt versus melting time and atmosphere.

Fig.4 Relation between the solubility of CO_2 , and Na_2O and CaO contents in ferrite slag.

た、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 系(1623 K)⁽⁴⁾融体中の CO_2 の溶解量は、0.1 mol% 以下であり、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系(1773 K)と同じ程度の溶解量である。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系(1623 K)は、図に示すように、 Na_2O の量の増加に伴い、 CO_2 は増加する。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ では約 2~5 mol%， $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$ では約 8~22 mol% の CO_2 が溶解する。式(1)の平衡定数を K とすると、

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{O}^{2-}}}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (2)$$

ここで、 $p_{\text{CO}_2}=1$ ， $a_{\text{O}^{2-}}$ を O^{2-} の活量， $[\text{CO}_3^{2-}]$ を CO_3^{2-} の濃度とすると、次式になる。

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{a_{\text{O}^{2-}}}{K} \quad (3)$$

式(3)から、融体中の O^{2-} 活量、すなわち塩基度を定量的に論ずることは、 K の系および組成による見積りができない限り不可能である⁽⁴⁾。しかし、定性的には、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

系融体は、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系や他の珪酸塩融体に比べ、高い塩基度をもつと考えられる。

3. 溶解 CO_2 の粘度におよぼす影響

Fig.5 および Fig.6 は、それぞれ $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系における CO_2 雰囲気と空気中での粘度の測定結果を示す。空気雰囲気での測定結果は、前報⁽¹¹⁾で報告したものである。 CO_2 中での両系の測定結果から $\ln \eta$ と $1/T$ は直線関係を示し、 CO_2 中での粘度値は、空気中のそれよりも、いずれも大きな値を示し、また、アレニウ

Fig.5 Viscosity of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ melts under CO_2 and air atmosphere.

Fig.6 Viscosity of $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ melts under CO_2 and air atmosphere.

スの式から求めた粘性の活性化エネルギーも約 20 kJ/mol 高い値であった。このことは、溶解した CO_2 が SiO_2 のように錯陰イオンとして存在し、粘度を高くしていると推定される。

Fig.7 に CO_2 の粘度に及ぼす影響と組成の関係を示した。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の粘度の極大値については、既報で詳細に報告⁽¹¹⁾⁽¹²⁾している。両系においても、 CO_2 雰囲気中

Fig.7 Viscosity of ferrite slag as a function of CaO and Na_2O contents under CO_2 and air atmosphere.

Fig.8 Effect of CO_2 and SiO_2 content upon the viscosity of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ melts.

での粘度の組成変化は、空気中と類似し、やや高い粘度値を示した。 CO_2 雰囲気での測定試料中には空気中より $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe total}$ が最大数%増加しているが、化学分析の結果、1623 K から急冷した $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成において最大で、 CO_2 雰囲気中、空気中でそれぞれ 11.2%、3.2%であった。10 数%の Fe^{2+} (FeO) の生成は、粘度をやや低下させる効果があるが、図に示すように、溶解した CO_2 によって粘度は、いずれも増加しており、ここでは数% Fe^{2+} による粘度の変化は無視できる。

Fig.8 は $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比一定の系列の粘度におよぼす SiO_2 添加量の影響と CO_2 溶解量の影響を示したものである。 CO_2 雰囲気および CO_2 と N_2 の任意の混合雰囲気を用いてスラグ中の CO_2 量を変化させた。粘度測定装置が完全密封系でないため、 CO_2 分圧を正確に規定できなかったが、すべての測定融体を急冷し、赤外線分光器により CO_2 の溶解量を定量し、横軸の CO_2 mol% 量とした。

図から明らかなように、 CO_2 mol% 量と SiO_2 添加量の粘度におよぼす影響はほとんど一致した。このことは、気相中から溶解した CO_2 や残存している CO_2 が SiO_4^{4-} あるいはその重合体と同様に CO_3^{2-} を基本単位とする錯陰イオンを形成し、スラグ中に溶解していることを示している。

4. CO_2 の本スラグ中での形態

III.1.で示した赤外線吸収スペクトルは、 CO_3^{2-} として存在する CO_2 と同様、 CO_2 分子として溶解あるいは付着している CO_2 も含めて測定される。従来から、スラグ中に存在する CO_2 は、式(1)に示したように、 CO_3^{2-} として溶解すると考えられている⁽⁴⁾。本研究においても、赤外線吸収スペクトルから求めた CO_2 量が、Fig.8 に示すように、 SiO_2 添加量と同様の粘度への効果があることから、 CO_3^{2-} を基本単位とする錯陰イオンを形成して存在するものと考えられる。 CO_3^{2-} 錯陰イオンの重合度等の形態については、赤外線吸収ピークのシフトや他の分光法で詳細に研究する必要がある。本実験範囲内である CO_2 量 SiO_2 量が少ない領域においては、 SiO_2 は大きな重合体を示さず、溶解した CO_2 は、 CO_3^{2-} を基本単位とした錯陰イオンで存在し、 SiO_2 と同様の挙動をするものと推定される。

IV. 結 言

フェライト系融体中の溶解、あるいは残存する CO_2 の挙動を明らかにするため、まずスラグ中の CO_2 含有量を赤外線分光器を用いて定量する方法を確立した。また、溶解残存する CO_2 は、本測定範囲内でスラグ中に添加された SiO_2 と同様の影響を粘度に与えた。このことから、スラグ中の CO_2 は CO_3^{2-} を基本単位とする錯陰イオンの形態で存在すると推定した。

文 献

- (1) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **65** (1979), 1838.

- (2) 水渡英昭：日本金属学会会報, **18**(1979), 490.
 (3) 永野 健：鉄と鋼, **63**(1977), 1911.
 (4) M.L.Pearce: J.Amer.Ceram.Soc., **47**(1964), 342; **48**(1965), 175.
 (5) 草開清志, 白石 裕：日本金属学会誌, **41**(1977), 1229.
 (6) J.Zarzycki: Discuss. Faraday Soc., **32**(1961), 38.
 (7) R.K.Datta, D.M.Roy, S.P.Faila and O.F.Tuttle: J.Amer. Ceram. Soc., **47**(1964), 153.
 (8) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉：日本金属学会誌, **41**(1977), 1047.
 (9) 日本学術振興会編：鉄鋼迅速分析法続, 丸善, (1966), p.1.
 (10) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉：日本金属学会誌, **40**(1976), 775.
 (11) 角田成夫, 三森 隆, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉：日本金属学会誌, **44**(1980), 94.
 (12) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉：日本金属学会誌, **40**(1976), 480.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 4 号 (1982) 373-379

熔融 $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$ および $\text{MgCl}_2\text{-CsCl}$ 2 成分系の表面張力

江 島 辰 彦* 武 井 和 彦**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 4 (1982), pp. 373-379

Surface Tension of $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$ and $\text{MgCl}_2\text{-CsCl}$ Binary Melts

Tatsuhiko Ejima* and Kazuhiko Takei**

The surface tension of $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$ and $\text{MgCl}_2\text{-CsCl}$ binary melts has been measured by means of the maximum bubble pressure method over the temperature range from liquidus to about 1200 K. Results obtained are summarized as follows:

(1) For both systems, the surface tension shows an approximately linear decrease with increasing temperature at each composition. The surface tension and its temperature coefficient increase as the content of LiCl or CsCl in the melt increases.

(2) Comparing the surface enthalpy per unit area and the surface entropy per unit area of these binary melts with those of other alkali metal chlorides, it is found that these composition dependences are classified into two groups. One is that to which the LiCl or NaCl containing melt belongs, and the other is that to which the KCl, RbCl or CsCl containing melt belongs. In the latter melt, the smaller the cation radius of the added salt is, the more the variation becomes conspicuous.

(3) The excess surface tension calculated shows a large negative value over the entire composition range of the $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$ binary system due to the enrichment of MgCl_2 in the surface layer.

(4) The excess surface tension of the $\text{MgCl}_2\text{-CsCl}$ binary melt shows an anomalous change with composition as compared with the $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$ binary system. This anomaly is explained by the formation of MgCl_4^{2-} complex ion in the melt and the application of the adsorption theory.

(Received November 9, 1981)

I. 緒 言

溶融塩系についての理解をより一層深めるため、著者らは錯イオン形成傾向の著しい ZnCl_2 や MgCl_2 にアルカリ金属塩化物を添加した溶融 $\text{MgCl}_2\text{-MCl}$ および $\text{ZnCl}_2\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) 2 成分系の表面張力⁽¹⁾⁽²⁾, 密度⁽³⁾⁽⁴⁾, 導電率⁽⁵⁾, 粘性率⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 超音波の伝導と吸収⁽⁸⁾⁽⁹⁾などの物理化学的諸性質を測定し、これらの結果に基づいて構成イオン種の組成に伴う変化やこれらの諸性質を支配する因子などについて検討してきた。

$\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ ⁽²⁾, $\text{MgCl}_2\text{-RbCl}$ ⁽²⁾, $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ ⁽¹⁾ 2 成分系の研究に引続き、添加アルカリ金属イオンの影響をより明確にするため溶融 $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$ および $\text{MgCl}_2\text{-CsCl}$ 2 成分系の表面張力を最大泡圧法によって測定したので、その結果を報告する。

II. 実 験

表面張力の測定装置および実験方法については前報⁽¹⁾⁽²⁾で詳述したので本報告では省略する。本研究では超高真空バリアブル・リークバルブ(日電バリアン製)を気泡生成用

* 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院, 現在: 住友金属鉱山株式会社 (Graduate School, Tohoku University, Sendai.
Present address: Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Tokyo)