B₂O₃ 融解法および KBF₄ 融解法によるスラグおよび 溶融塩中の二酸化炭素含量の定量*

香 山 滉一郎** 橋 本 雍 彦**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 7 (1987), pp. 678-685

Determination of CO₂ Contents in Slags and Molten Salts by B₂O₃
Fusion Method and KBF₄ Fusion Method

Koichiro Koyama** and Yasuhiko Hashimoto**

Two methods have been developed which can be widely used for determining CO₂ (carbonate ion) contents in oxide-containing melts, and designated as B₂O₃ fusion method and KBF₄ fusion method respectively. The latter is applicable to chloride melts. The methods consist of two simple procedures: (1) fusion of a sample and B₂O₃ or KBF₄ to evolve CO₂ from the sample, and subsequently (2) determination of the amount of CO₂ evolved by the weight loss method or the Askarite absorption method, or by a commercially available carbon analyzer. The present methods have been applied to determine the CO₂ solubilities of the Na₂O-SiO₂ system at 1473 K under 101325 Pa of CO₂ and the NaCl-Na₂O system at 1073 K under 101325 Pa of CO₂. The present methods were found to be applicable even to melts to which the thermobalance method is inapplicable because of the low solubilities of CO₂ or the evaporation loss of the melts.

(Received April 9, 1987)

Keywords: carbon dioxide, quantitative analysis, solubility, carbonate capacity, slags, fused salts

I. 緒 言

スラグ、ガラス、および酸化物を含有する溶融塩は、共通イオンとしてO²⁻を含有する。O²⁻は多くの場合、融体中で生じる種々の化学反応に関与するので、O²⁻の活量を知ることは重要である。このような融体の塩基度は、log [O²⁻の活量]で定義するのが合理的であり、いくつかの融体については、起電力法を用いた酸素イオンの相対活量の測定が試みられている⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾。しかしながら、この方法は、酸素イオンを含有する多くの系に適用出来るまでには至っていない。そのため、酸素イオンの活量と直接に関係する特性または物質の濃度が、塩基度の指標として使用されている。このような指標については、増子⁽¹⁰⁾、後藤と松下⁽¹¹⁾、岩本⁽¹²⁾⁽¹³⁾、横川⁽¹⁴⁾の総説があり、これを求める方法には、H₂O溶解度法⁽¹⁵⁾、CO₂溶解度法⁽¹⁶⁾⁻⁽²⁰⁾、SO₂溶解度法⁽²¹⁾⁽²²⁾、Redox ion対法⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾、UVスペクトル法(光学塩基度法)⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾等がある。また、酸化物の酸・塩基の強さを比較する方法には、溶解度積法⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾、酸化物の解離

エネルギーおよび反応熱を比較する方法⁽³¹⁾、陽イオン-酸素間引力を比較する方法⁽¹¹⁾⁽²⁵⁾、炭酸塩、硫酸塩の標準生成自由エネルギーを比較する方法⁽¹¹⁾⁽³²⁾等がある。さらに、溶融塩中のオキシアニオン、酸化物、および塩の酸・塩基の強さを比較する方法には、電位差滴定法⁽³³⁾⁻⁽³⁹⁾がある。

以上の諸法の中で、CO₂溶解度法は、ほとんどすべてのスラグ、ガラスおよび溶融塩に適用出来るうえに、実験操作も簡単である。融体の吸収したCO₂量の測定法には、Table 1に示すような種々の方法が報告されている。これらのうち、方法1, 2, 3および4は、主としてCO₂が分子状で溶解すると考えられる融体に適用され、いわゆる物理的溶解度(physical solubility)の測定に用いられた方法である。しかも、測定温度は約1273 K以下の比較的低温に限定されていた。他方、方法5および6は、CO₂が次式

のように、化学的に溶解すると考えられている融体に適用され、いわゆる化学的溶解度(chemical solubility)の測

** 姫路工業大学金属材料工学教室(Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

* 1987年4月日本金属学会東京大会に発表

Table 1 Methods for determining CO₂ solubility.

No.	Method	References and melts
1	Volumetry Volume change of CO ₂ gas was measured during CO ₂ absorption.	(40)NaCl, KCl, KI (41)KCl, (42)ZnCl ₂ (43)ZnCl ₂ -KCl, ZnCl ₂ -NaCl
2	Manometry Pressure change was measured during CO ₂ absorption.	(44)Na ₂ CO ₃
3	Stripping method CO ₂ was expelled from melt by introducing inert gas ; amount of CO ₂ was determined by gas chromatography, chemical analysis(absorbed in Ascarite), or infra-red absorption analysis.	(45)NaCl, KCl, (46)NaNO ₃ (47)ZnCl ₂ , ZnBr ₂ , SnCl ₂ , NaNO ₃ (48)alkali halide, alkali nitrate
4	Chilling method CO ₂ evolved on quenching was absorbed in Ascarite.	(40)NaCl, KCl, KBr, KI (49)Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ (50)KCl, NaCl, KBr, KI, Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ , Li ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ (51)KF, NaF, NaNO ₃
5	Thermogravimetry Weight change of sample was measured during CO ₂ absorption.	(52)Na ₂ O-SiO ₂ (19)Na ₂ O-P ₂ O ₅ -SiO ₂
6	Quenching method CO ₂ was extracted during vacuum fusion ; its amount was measured by gas buret. CO ₂ was extracted from solid sample by heating under vacuum ; its amount was determined by mass spectrometry. Sample was dissolved in aqueous acid solution ; CO ₂ was absorbed in Ascarite. Amount of absorbed CO ₂ was determined by infra-red absorption analysis. Amount of absorbed CO ₂ was determined by ¹⁴ CO ₂ tracer technique.	(16)Na ₂ O-SiO ₂ (17)Na ₂ O-B ₂ O ₃ (53)Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃
6-1		
6-2		
6-3		(18)CaO-Al ₂ O ₃ , CaO-CaF ₂ , BaO-BaF ₂ , Na ₂ O-SiO ₂ , K ₂ O-SiO ₂ , Li ₂ O-SiO ₂ (20)Na ₂ O-SiO ₂ (54)Na ₂ O-Fe ₂ O ₃ , CaO-Fe ₂ O ₃
6-4		
6-5		(55)Na ₂ O-CaO-SiO ₂ (56)Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ (57)silicate

定に用いられた方法である。スラグの塩基度の指標として Wagner⁽⁵⁸⁾ が提案したカーボネートキャパシティは、この化学的溶解度に直接関係する量である。カーボネートキャパシティを測定するためには、物理的に溶解した CO₂ が融体の凝固時にほとんどすべて放出されることを、または、物理的溶解度は化学的溶解度に比べて無視出来ることを前提条件にしなければならない。前者の条件は一般に満足されていると考えられている。後者の条件は塩基度の高い融体の場合には満足される。方法 5 は、融体の蒸発損が CO₂ 吸収量に比べて無視出来る融体、または、CO₂ 溶解度が比較的大きい融体のみ適用出来る方法である。

方法 6 の中では、6-3 が最も基本的な方法であり、また装置も簡単で、汎用性のある方法であると思われる。しかしながら、酸水溶液に溶解し難い物質の場合には、この方法は適用出来ない。そこで、著者らはほとんどすべての融体に適用出来、しかもより簡単な操作で化学的 CO₂ 溶解度を測定出来る新しい方法を確立することを目的として本研究を行った。測定の基本原理は、CO₂ を吸収した融体を急冷し、これに固体の強酸性物質を加え、比較的低温で溶融することにより、炭酸イオンの形で吸収されていた弱酸である CO₂ を気体として追い出し、定量するものである。この目的に用いる強酸性物質としては、解離エネルギー、生成熱、陽イオン-酸素イオン間引力、および炭酸塩の

標準生成自由エネルギーから判断して、P₂O₅(P₄O₁₀) と B₂O₃ が候補に挙げられる。塩基としての強さを示す解離エネルギーから見ると、P₂O₅ の方が B₂O₃ よりもより酸性になると推定されるが、酸としての強さを示す生成熱からみると、B₂O₃ の方が P₂O₅ よりもより酸性になると予想される⁽³⁰⁾。また P₂O₅ は極めて潮解性であり、蒸気圧も高い(昇華点約 623 K)のに対して、B₂O₃ の潮解性はそれほど著しくなく、蒸気圧も低く(沸点約 2073 K)、さらに好都合なことには、融点が低い(融点 723 K)。このような理由で、CO₂ を追い出すための強酸性物質の候補の一つとして、B₂O₃ を採用することにした。

しかしながら、B₂O₃ は低温では塩化物溶融塩と完全には溶け合わず、液相分離を起こすので、塩化物溶融塩中の CO₂ 含量を測定するための強酸性物質には適していない。もし B₂O₃ が、スラグ、ガラス等に対して強酸性物質として作用するならば、KBF₄ (融点 843 K) もまた強酸性物質として作用するものと考えられる。そして、これは塩化物と溶け合うので、これを塩化物溶融塩中の CO₂ 含量を測定するための強酸性物質の候補として選んだ。

また、分析化学の書物には、炭酸塩鉱中の CO₂ 定量法の一つとして、試料に Na₂B₄O₇ (融点 1014 K) または NaPO₃ (融点 900 K) を加え、溶融後質量減を秤量する減量法が記載されている⁽⁵⁹⁾。そこで、これらの物質を用い

た場合の CO_2 定量分析の正確さについても調べた。

II. 実験方法

1. 分析手順

実験操作手順の概略を Fig.1 に示す。実験系列 1 は、酸性物質として選んだ B_2O_3 , KBF_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および NaPO_3 が、試料中の CO_2 をどの程度追い出し得るのかを調べる目的で行った。すなわち、 CO_2 含量既知の物質として Na_2CO_3 を用い、これに上記の固体の酸性物質を加え、融解し、 Na_2CO_3 中の CO_2 を追い出し、放出された CO_2 量を、試料の質量減を測定する重量分析と電量滴定分析により測定した。実験系列 2 においては、実験系列 1 で見出した強酸性物質を用いて、実際に 2 種類の融体 ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{O}$ 系) に適用し、 CO_2 溶解度を測定した。すなわち、試料に CO_2 ガスを吸収させ、これを急冷し、これに強酸性物質を加えて CO_2 を追い出し、放出された CO_2 を、電量滴定分析により定量した。

Fig.1 Experimental procedures for CO_2 determination.

2. 試 薬

Na_2CO_3 (容量分析用標準試薬, 純度 99.98%, 融点 1124 K) は、使用に先立ち、大気中 923 K で 2.7 ks 間乾燥した。 CO_2 ガス (99.99%, 製鉄化学製) は、活性炭と過塩素酸マグネシウムを用いて精製した。酸性物質として用いた B_2O_3 , KBF_4 および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ には、すべて試薬特級品を用いた。また、酸性物質 NaPO_3 は、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (特級試薬) を 723 K で一昼夜保持して合成した。重量分析に使用する B_2O_3 は、後述するように、残留水分の除去が重要であるため、過塩素酸マグネシウムで脱水した酸素気流中で、後述する所定の温度で、所定の時間乾燥した。一方、電量滴定分析に使用する B_2O_3 の場合には、少量の水分の残存は許容出来るので、市販試薬を 473 K で 3.6 ks 間乾燥して使用した。 KBF_4 , NaPO_3 および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は、使用に先立ち一度溶融して用いた。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の試料は、 Na_2CO_3 と SiO_2 (試薬特級)

から調製した。 SiO_2 は 673 K で 3.6 ks 間乾燥して使用した。 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{O}$ 系の試料は、 NaCl (試薬特級) と Na_2CO_3 または Na_2O (純度 98%) から調製した。 NaCl は 873 K で 3.6 ks 間、 Na_2O は 473 K で 3.6 ks 間乾燥して使用した。

3. 試料容器

実験系列 1 においては、 CO_2 分析の試料容器に、白金るつば (内径 10 mm, 高さ 16 mm) または白金ボート (幅 4 mm, 長さ 35 mm, 高さ 8 mm) を用いた。実験系列 2 においては、 CO_2 吸収の試料容器および CO_2 分析の試料容器に、白金ボート (幅 4 mm, 長さ 35 mm, 高さ 8 mm) を用いた。

4. CO_2 ガス吸収装置

CO_2 ガス吸収装置の概略を Fig.2 に示す。試料は白金ボートに入れ、 CO_2 気流中 [101325 Pa (1 atm)] で、所定の温度で、所定の時間保持した後、水冷銅管部へ白金ボートを素早く引き出し、試料を急冷した。温度測定に使用した熱電対は、純銅の融点 (1356.5 K) で検定した。

- 1: activated carbon, 2: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$,
 3: withdrawing rod, 4: rubber stopper
 5: copper tube, 6: porcelain tube,
 7: furnace, 8: porcelain boat, 9: platinum boat, 10: rubber stopper, 11: thermocouple.

Fig.2 Apparatus for CO_2 absorption.

5. 重量分析および電量滴定分析

質量測定には、読取り限界 0.01 mg の電子天秤を用いた。 CO_2 の放出は、重量分析の場合は、99.99% 純度の酸素ガスを過塩素酸マグネシウムで脱水した酸素気流中で (流量 $40 \text{ cm}^3/\text{min}$)、電量滴定分析の場合は、市販の 99.99% 純度の酸素ガスの気流中 (流量 $150 \text{ cm}^3/\text{min}$) で行った。電量滴定分析には、金属中炭素分析装置 (国際電機製, クーロマチック C, VK-1 C 型) を用いた。本装置の検定は、アルカリ分析用 CaCO_3 を用いて行った。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. B₂O₃ の脱水

B₂O₃ は潮解性物質であるため、購入したままではかなりの水分を含有しており、重量分析に使用するためには、使用に先立ち脱水処理を施しておくことが必要である。B₂O₃ を大気中で加熱した場合の質量減少速度と時間との関係を Fig.3 に示す。1473 K の場合 12 ks 以後、1673 K の場合 4 ks 以後は、質量減少速度が一定値を示した。したがって、脱水は上記の温度においては上記の時間以内にはほとんど完了し、以後は主として B₂O₃ の蒸発が起こるものと判断した。一方、低温の 1273 K では、実験時間内では脱水はまだ終わっていないものと判断した。これらの結果から、重量分析に用いる B₂O₃ の脱水は、1473 K で 14.4 ks (4 h) 間行った。さらに、大気中の湿度を考慮して、脱水処理は酸素気流中で行った。

Fig.3 Rate of dehydration of B₂O₃.

2. B₂O₃ の蒸発量の測定

上記の結果から、B₂O₃ は高温でわずかではあるが蒸発することが分かったので、試料の質量減を測定する重量分析に用いるためには、融解温度 (CO₂ を放出させる温度) における B₂O₃ の蒸発減を知り、これを補正する必要がある。融解温度は試料と B₂O₃ との混合物が溶融する温度であれば良いので、CO₂ の標準試料として Na₂CO₃ (融点

1124 K) を用いた場合には、融解温度として 1123 K を採用した。そこで、1123 K における B₂O₃ の蒸発量を、下記の重量分析を行う場合と同じ条件下で測定した。蒸発量測定には、酸素気流中 1473 K で 14.4 ks 間脱水処理した B₂O₃ を用いた。さらに、試料容器には、重量分析の結果を補正する際の誤差を出来るだけ小さくするために、重量分析に用いる白金のつぼそのものを用いた。測定結果を Fig.4 に示す。後述するように、この結果を用いて重量分析によって得られた値を補正した。

Fig.4 Amount of evaporation of B₂O₃.

3. 重量分析

モル比で Na₂CO₃/B₂O₃ = 1/3 の場合の重量分析結果を Fig.5 に示す。図中の見掛けの CO₂ 発生率 (放出率) とは、質量減をすべて CO₂ 発生によると見なして求めた値

Fig.5 Percentage of CO₂ evolved from Na₂CO₃.

であり、補正した CO_2 発生率とは、質量減から予測される B_2O_3 の蒸発量を差し引いた値を CO_2 発生量と見なし求めた値である。 Na_2O の蒸発については、試料中の Na_2O 量が B_2O_3 量よりもかなり少ないので、考慮しなかった。補正した CO_2 発生率は 100.02% であり、また、見掛けの CO_2 発生率を時間零へ外挿して得られる値は 100.01% で、これは補正した CO_2 発生率と良い一致を示している。同様の実験を $\text{B}_2\text{O}_3 = 1/4$ および $1/5$ で行った。モル比 $1/4$ の場合、外挿値は 100.14%，補正した CO_2 発生率は 100.14% であり、モル比 $1/5$ の場合、外挿値は 100.10%，補正した CO_2 発生率は 100.14% であった。このように、補正した CO_2 発生率および外挿値がともに 100% よりもわずかに (0.01~0.14%) 大きな値になったのは、用いた B_2O_3 の脱水が完全ではなかったためと考えられ、 CO_2 発生時にわずかに残存していた H_2O が、 CO_2 放出に伴われて放出されたものと推測される。この推測は、後述するように (Fig.7)，より脱水が不十分な B_2O_3 を使用した場合に、外挿値がより大きくなった事実によっても支持される。上述のように、100.01% から 100.14% の CO_2 発生率が得られたので、重量分析によって、有効数字三桁で CO_2 含量を測定出来ることが分かった。さらに、補正した CO_2 発生率と外挿値とがほとんど等しいことから、 CO_2 含量を重量法で求める場合、 B_2O_3 の蒸発量を差し引く代わりに、見掛けの CO_2 含量を求めて、これを保持時間零へ外挿することにより、有効数字三桁の正確さで分析値を得ることが出来ることが分かった。なお、 B_2O_3 量が少ない場合には、Fig.6 から分かるように、 CO_2 発生は不完全であった。さらにまた、保持時間 0.3 ks (5 min) の見掛けの CO_2 発生率は、モル比 $1/3$ の場合には、Fig.5 から分かるように、100.09% であり、モル比 $1/4$, $1/5$ の場合には、それぞれ 100.20%，100.23% であったので、二桁半程度

Fig.7 Percentage of CO_2 evolved from Na_2CO_3 . The B_2O_3 used was dehydrated for 36 ks at 1173 K.

の有効数字でよいならば、保持時間 0.3 ks (5 min) の見掛けの CO_2 含量を採用しても良いことが分かった。

以上の重量分析においては、1473 K で脱水した B_2O_3 を使用したが、この温度で脱水処理を行うためには、炭化ケイ素発熱体のようなセラミックス製の発熱体を使用した電気炉が必要になる。より低温で脱水した B_2O_3 を使用することが出来るならば、ありふれたニクロム線のような金属線発熱体を用いた電気炉を使用することが出来るので都合である。そこで、1173 K (900°C) で 36 ks (10 h) 間脱水した B_2O_3 を用いて重量分析を行った (前述の Fig.3 から判断して、この処理では脱水は完全ではない)。その結果を Fig.7 に示す。見掛けの CO_2 発生率を保持時間零へ外挿して得られる値は 100.24% であり、また保持時間 0.3 ks (5 min) の見掛けの CO_2 発生率は 100.30% であった。したがって、脱水が不十分な B_2O_3 を使用した場合には、正確さは 1473 K で脱水した B_2O_3 を用いた場合よりも 0.1 ないし 0.2% ほど低い、有効数字二桁または二桁半程度の分析値は容易に得られることが分かった。

以下では、 CO_2 を追い出すための強酸性物質に B_2O_3 を用いる方法を、 B_2O_3 融解法と呼ぶことにする。

4. 電量滴定分析

上記の結論をさらに確認するために、重量分析の場合と違って試料の蒸発を考慮する必要のない電量滴定分析により、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ 比を $1/5$ にした試料の CO_2 発生率を測定した。 B_2O_3 は、前述の理由により、低温で軽く脱水処理して用いた (473 K, 3.6 ks)。測定結果は、Table 2 に示すように、 $100.00 \pm 0.07\%$ であったので、中和反応は定量的に進行し、 B_2O_3 による CO_2 発生率は 100.0% と見なせる。すなわち、 B_2O_3 融解法を用いれば、 CO_2 含量

Fig.6 Percentage of CO_2 evolved from Na_2CO_3 .

Table 2 Percentage of CO₂ evolution from Na₂-CO₃ sample by coulometry.

No.	Acid			
	B ₂ O ₃	KBF ₄	Na ₂ B ₄ O ₇	NaPO ₃
1	100.02	100.14	99.83	97.79
2	99.90	100.11	99.45	98.83
3	99.96	100.10	99.58	98.57
4	100.07	99.95	99.55	98.06
5	100.05	99.92	99.51	98.93
Average	100.00	100.05	99.58	98.44
Standard deviation	0.07	0.09	0.15	0.49

Fusion temperature: 1123 K for Na₂CO₃:B₂O₃=1:5, Na₂CO₃:Na₂B₄O₇=1:10 and Na₂CO₃:NaPO₃=1:10, and 873 K for Na₂CO₃:KBF₄=1:10.

をきわめて高い正確さで測定することが出来ることが分かった。

CO₂ の定量に、減量法の代りに電量滴定法、熱伝導度測定法または赤外線吸収法のような機器分析法(装置は高価である)あるいはアスカライト吸収法を用いる場合には、市販の B₂O₃ に強度の脱水処理を施すことなく、ほとんど受入れ状態のままで使用することが出来る利点がある。

5. KBF₄ による CO₂ 発生率

B₂O₃ は塩化物溶融塩と低温では共融しないので、塩化物の CO₂ 含量を測定するための強酸性物質を見つけておくことは重要である。そこで、塩化物と共融する KBF₄ を選び、これが CO₂ をほぼ完全に放出させる強酸性物質であるか否かを、電量滴定分析で調べた。Na₂CO₃/KBF₄ のモル比は 1/10 とし、融解温度は 873 K(600°C)とした。その結果を Table 2 に示す。表に示されるように、KBF₄ の CO₂ 発生率は 100.05 ± 0.09% であったので、KBF₄ は CO₂ を 100.0% 追いつく強酸性物質であることが分かった。したがって、CO₂ を含有する物質と KBF₄ とを溶融することにより、B₂O₃ の場合と同様に、高い正確さで CO₂ 含量を測定することが出来る。以下では、CO₂ を追いつくための強酸性物質に KBF₄ を用いる方法を、KBF₄ 融解法と呼ぶことにする。

6. Na₂B₄O₇ および NaPO₃ による CO₂ 発生率

Na₂B₄O₇ および NaPO₃ による CO₂ 発生率を電量滴定分析で調べた。Na₂CO₃/酸性物質のモル比は 1/10 とし、融解温度は B₂O₃ の場合と同様に 1123 K とした。その結果を Table 2 に示す。Na₂B₄O₇ と NaPO₃ の CO₂ 発生率はそれぞれ 99.58 ± 0.15% および 98.44 ± 0.49% であった。したがって、Na₂B₄O₇ も NaPO₃ も、CO₂ 放出率において B₂O₃ と KBF₄ に劣る。この理由は、Na₂B₄O₇ および NaPO₃ は基塩性成分 Na₂O を含有するので、それらの酸

性度は B₂O₃ および KBF₄ の酸性度よりも低いためと思われる。したがって、塩基度の低い融体の CO₂ 含量の測定に、Na₂B₄O₇ または NaPO₃ を用いると、CO₂ 発生率は上記の値よりもさらに低下し、その結果大きな誤差を生じるものと考えられる。たとえば極端な例を挙げれば、Na₂B₄O₇ 中の CO₂ 含量を定量するために、酸性物質として Na₂B₄O₇ を添加しても、CO₂ は何ら放出されないであろう。

7. Na₂O-SiO₂ 系

1473 K, CO₂ 圧 101325 Pa(1 atm)下における Na₂O-SiO₂ 系の CO₂ 溶解度を、B₂O₃ 融解法(融解温度 1123 K)を用いて、電量滴定分析により測定した。CO₂ 吸収量は 1.2 ks から 2.4 ks で飽和値に達した。CO₂ 溶解度の測定結果を Table 3 に示す。CO₂ 吸収後の試料の組成(X_{Na₂O}, X_{SiO₂}, X_{CO₂})は、つぎの 3 つの場合について求めた。

Table 3 Solubilities of CO₂ in Na₂O-SiO₂ system at 1473 K under 101325 Pa(1 atm) of CO₂.

X _{Na₂O} /(X _{Na₂O} +X _{SiO₂})		X _{CO₂}		
Mixed	Corrected	Present work	Thermobalance (Ref.19)	Vacuum extraction (Ref.16)
0.50	0.497-0.503	0.015	0.0074	0.021
0.55	0.549-0.552	0.053		
0.60	0.600-0.601	0.104	0.082	
0.65	0.650-0.650	0.164		
0.70	0.698-0.708	0.239	0.206	
0.80	0.796-0.816	0.339	0.333	
0.90	0.899-0.916	0.424	0.424	
1.00		0.498		

- (1) 蒸発物が Na₂O であると仮定した場合、
- (2) 蒸発物が SiO₂ であると仮定した場合、
- (3) 蒸発物の組成は配合試料組成と同じであると仮定した場合。

仮定(1)および(2)は、蒸発による試料の組成変化の極限状態に相当する。W_{Na₂O} および W_{SiO₂} をそれぞれ最初に秤量した Na₂O および SiO₂ の質量、W_A を吸収実験後の試料の質量、W_{CO₂} を電量滴定法により測定した CO₂ 吸収量とすると、CO₂ 吸収実験中の試料の蒸発量 ΔW は、次式

$$\Delta W = (W_{Na_2O} + W_{SiO_2} + W_{CO_2}) - W_A$$

で求められる。ΔW が求められると、CO₂ 吸収後の試料中の Na₂O の質量 W'_{Na₂O} および SiO₂ の質量 W'_{SiO₂} は、簡単な計算式により求められ、さらに、CO₂ 吸収後の X_{Na₂O}, X_{SiO₂}, X_{CO₂} は、W'_{Na₂O}, W'_{SiO₂}, W_{CO₂} から計算出来る。Table 3 の第 1 列は試料配合時の X_{Na₂O}/(X_{Na₂O}+X_{SiO₂}) の値であり、第 2 列は、上記仮定(1)および(2)に基づいて求めた極限状態の X_{Na₂O}/(X_{Na₂O}+X_{SiO₂}) の値である。第 2 列の値から分かるように、X_{Na₂O} および X_{SiO₂} の蒸発による変化は小さかったので、第 3 列には、仮定(3)に基づいて求めた CO₂ 溶解度を記載

した。比較のために、文献に記載されている熱天秤法および真空抽出法による溶解度を、それぞれ第4列、第5列に併記した。塩基度の高い場合、すなわち、 CO_2 溶解度の高い領域では、たとえば、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/(X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{SiO}_2}) = 0.9$ では、本方法で得られた溶解度は0.424であり、熱天秤法⁽¹⁹⁾で得られた値も0.424で、両者は極めて良い一致を示した。しかしながら、塩基度が低くなり、その結果 CO_2 溶解度が低くなるにつれて、本方法で得られた溶解度と熱天秤法で得られた溶解度との差はしだいに拡がり、たとえば、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/(X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{SiO}_2}) = 0.5$ まで低下すると、熱天秤法は本方法の半分の値しか与えていない。熱天秤法で測定される質量増加は、 CO_2 吸収による質量増加と測定中の試料の蒸発減との差である。本測定によって得られた CO_2 吸収量 W_{CO_2} と試料の蒸発減 ΔW から $(W_{\text{CO}_2} - \Delta W)$ を求め、これより算出した見掛けの溶解度は、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/(X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{SiO}_2}) = 0.5$ において、0.0078 となり、熱天秤法のそれ0.0074と良く一致した。したがって、 CO_2 吸収量が少ない領域において、熱天秤法の値が本方法のそれよりもはるかに小さい理由は、熱天秤法では、 CO_2 吸収中の試料の蒸発減が CO_2 吸収量との比較において無視出来なくなるためと推定される。したがって、本方法は、 CO_2 溶解度の低い領域では、熱天秤法よりも正確さの高い測定法であると言える。また、表から分かるように、真空抽出法⁽¹⁶⁾は、本方法や熱天秤法よりも劣ると言える。

カーボネートキャパシティが融体の酸素イオン活量の指標になるためには、融体中の炭酸イオンの濃度が希薄でなければならない。すなわち、低い CO_2 分圧下で CO_2 溶解度を測定する必要がある。このような条件下では熱天秤法の適用は困難である。また、製鉄・製鋼スラグなどの場合には、そのスラグが実際に使用される温度のカーボネートキャパシティを測定するのが望ましい。このような高温においては、スラグの蒸発減を無視出来なくなり、したがって、熱天秤法の使用は不適当であろう。これに較べて、本方法では、 CO_2 含量そのものを定量するので、また必要に応じて試料の蒸発量を求めて CO_2 溶解度を補正出来るので、熱天秤法では測定が困難な高温かつ低 CO_2 分圧下の CO_2 溶解度の測定においても、有効な手段となりうるものと考ええる。

8. $\text{NaCl-Na}_2\text{O}$ 系

1073 K, CO_2 圧 101325 Pa (1 atm) 下における $\text{NaCl-Na}_2\text{O}$ 系の CO_2 溶解度を、 KBF_4 融解法 (CO_2 放出温度 873 K) を用いて、電量滴定分析により測定した。 CO_2 吸収後の試料の組成 (X_{NaCl} , $X_{\text{Na}_2\text{O}}$, X_{CO_2}) は、 CO_2 吸収中に生じた試料の蒸発量を求め、これを前と同様にして補正して求めた。 CO_2 吸収量は 1.2 ks から 2.4 ks で飽和値に達した。これらの値を Table 4 に示す。 CO_2 吸収量は Na_2O 量と等モル関係にあった。

Table 4 Solubilities of CO_2 in $\text{NaCl-Na}_2\text{O}$ system at 1073 K under 101325 Pa (1 atm) of CO_2 .

$X_{\text{Na}_2\text{O}}/(X_{\text{NaCl}} + X_{\text{Na}_2\text{O}})$		X_{NaCl}	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	X_{CO_2}
Mixed	Corrected			
0.10	0.091-0.101	0.810	0.098	0.092
0.20	0.200-0.200	0.667	0.167	0.166
0.30	0.299-0.301	0.538	0.230	0.232
0.40	0.391-0.406	0.428	0.285	0.287
0.50	0.497-0.506	0.333	0.333	0.334

IV. 結 論

スラグ、ガラス、および酸化物を含有する熔融塩中の二酸化炭素 (炭酸イオン) 濃度を、簡単な操作でしかも高い正確さで定量するための方法を開発し、 B_2O_3 融解法および KBF_4 融解法と名付けた。後者は、塩化物熔融塩に適用するための方法である。

(1) これらの方法は、二つの手順から成り、まず試料に強酸性物質として B_2O_3 または KBF_4 を加え、これを融解し、 CO_2 を放出させ、ついで減量法 (B_2O_3 融解法の場合) または機器分析法 (B_2O_3 融解法および KBF_4 融解法の場合) により、放出された CO_2 量を定量するものである。

(2) B_2O_3 および KBF_4 による CO_2 放出反応は定量的に進行し、試料として Na_2CO_3 を用いた場合の CO_2 発生率は 100.0% であった。

(3) CO_2 圧 101325 Pa (1 atm) 下、温度 1473 K における $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系の CO_2 溶解度を、 B_2O_3 融解法で測定し、文献値と比較した。本方法によって得られた溶解度は、 Na_2O 濃度の高い領域では、熱天秤法で得られた溶解度と良い一致を示した。 Na_2O 濃度の低い領域 (すなわち、 CO_2 溶解度の低い領域) では、本方法は熱天秤法および真空抽出法で得られた溶解度よりも正確さの高い溶解度を与えた。

(4) CO_2 圧 101325 Pa (1 atm) 下、温度 1073 K における $\text{NaCl-Na}_2\text{O}$ 系の CO_2 溶解度を、 KBF_4 融解法で測定した。 CO_2 吸収量は Na_2O 量と等モル関係にあった。

(5) 本方法は熱天秤法では測定が困難な高温かつ低 CO_2 分圧下での CO_2 溶解度の測定のための有効な手段となるものと考ええる。

文 献

- (1) W. Stegmaier and A. Dietzel: Glastechnol. Ber., 18(1940), 353.
- (2) R. Didschenko and E. G. Rochow: J. Amer. Chem. Soc., 76(1954), 3291.
- (3) H. A. Laitinen and B. B. Bhatia: J. Electrochem. Soc., 107(1960), 705.
- (4) M. G. Flohberg, E. Camme and M. L. Kapoor: Eisenhüttenw., 44(1973), 585.
- (5) 永野正光, 加藤昭夫: 電気化学, 42(1974), 148.
- (6) 永野正光, 加藤昭夫: 電気化学, 45(1977), 375.
- (7) M. Ito, S. Sato and T. Yokokawa: J. Chem. Thermodyn., 8(1976), 339.

- (8) 門馬昭彦, 春山志郎: 日本化学会誌, 1982(1982), 1029.
- (9) 伊藤靖彦, 小藤田洋成, 内田淳一, 吉沢四郎: 日本化学会誌, 1982(1982), 1034.
- (10) 増子 昇: 電気化学, 35(1967), 508.
- (11) 後藤和弘, 松下幸雄: 電気化学, 35(1967), 514.
- (12) 岩本信也: 溶融塩, 21(1978), 287.
- (13) 岩本信也: 溶接学会誌, 50(1981), 324.
- (14) 横川敏雄: 鉄と鋼, 68(1982), 26.
- (15) V.H.Franz and H.Scholze: *Glastechnol. Ber.*, 36(1963), 347.
- (16) M.L.Pearce: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47(1964), 342.
- (17) M.L.Pearce: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48(1964), 175.
- (18) 河原哲郎, 畠取英宏, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69(1983), S974.
- (19) 大和宣介, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 48(1984), 983.
- (20) M.Maeda, A.McLean, H.Kuwatori and N.Sano: *Met. Trans.*, 16B(1985), 561.
- (21) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson: *Proc. Roy. Soc.*, A223(1954), 40.
- (22) E.J.Turkdogan and M.L.Pearce: *Trans. AIME*, 227(1963), 940.
- (23) H.Larson and J.Chipman: *J. Met.*, 5(1953), 1089.
- (24) H.Larson and J.Chipman: *J. Met.*, 6(1954), 759.
- (25) 森 一美: 鉄と鋼, 46(1960), 466.
- (26) J.A.Duffy and M.D.Ingram: *J. Amer. Chem. Soc.*, 93(1971), 6448.
- (27) 金子吉一, 児島弘直: 日本化学会誌, 1982(1982), 1010.
- (28) G.Delarue: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960(1960), 1654.
- (29) G.Delarue: *Chim. Anal. (Paris)*, 44(1962), 91.
- (30) 増子 昇, 岡田雅年, 久松敬弘: 溶融塩, 7(1963), 570.
- (31) 柳沢三郎, 渡辺吉郎, 関道 治: 日本金属学会誌, 15(1951), 339.
- (32) H.Flood and T.Förland: *Acta Chem. Scand.*, 1(1947), 592.
- (33) A.M.Shams El Din and A.A.A.Gerges: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25(1963), 1537.
- (34) A.M.Shams El Din and A.A.El Hosary: *J. Electroanal. Chem.*, 7(1964), 464.
- (35) A.M.Shams El Din, A.A.El Hosary and A.A.A.Gerges: *J. Electroanal. Chem.*, 8(1964), 312.
- (36) A.M.Shams El Din and A.A.A.Gerges: *Electrochim. Acta*, 9(1964), 613.
- (37) A.M.Shams El Din and A.A.El Hosary: *J. Electroanal. Chem.*, 16(1968), 551.
- (38) A.M.Shams El Din, H.D.Taki El Din and A.A.El Hosary: *Electrochim. Acta*, 13(1968), 407.
- (39) Yu.F.Rybkin and A.S.Seredenko: *Ukr.Khim. Zh.*, 36(1970), 133.
- (40) D.Bratland, K.Grjotheim, C.Krohn and K.Motzfeldt: *Acta Chem. Scand.*, 20(1966), 1811.
- (41) A.L.Novozhilov, V.N.Devyatkin and E.I.Gribova: *Zh. Fiz. Khim.*, 46(1972), 2433.
- (42) A.Borodzinski, A.Sokolowski and L.Suski: *J. Chem. Thermodyn.*, 1975(1975), 655.
- (43) A.Sokolowski and A.Borodzinski: *J. Chem. Thermodyn.*, 1979(1979), 421.
- (44) R.E.Andresen: *J.Electrochem.Soc.*, 126(1978), 328.
- (45) K.Grjotheim, P.Heggelund, C.Krohn and K.Motzfeldt: *Acta Chem. Scand.*, 16(1962), 689.
- (46) P.E.Field and W.J.Green: *J.Phys. Chem.*, 75(1971), 821.
- (47) E.Sada, S.Katoh, H.Beniko, H.Yoshii and M.Kayano: *J. Chem. Eng. Data*, 1980(1980), 45.
- (48) E.Sada, S.Katoh, H.Yoshii, I.Takemoto and N.Shiomi: *J.Chem. Eng. Data*, 1981(1981), 279.
- (49) T.Forland, H.Storegraven and S.Urnes: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 279(1955), 205.
- (50) D.Bratland, K.Grjotheim, C.Krohn and K.Motzfeldt: *J. Metals*, 19(1967), 13.
- (51) D.Bratland and C.Krohn: *Acta Chem. Scand.*, 23(1969), 1839.
- (52) R.Berjoan and J.P.Coutures: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 1983(1983), 115.
- (53) W.E.Haupin: *J. Electrochem. Soc.*, 107(1964), 232.
- (54) 角田成夫, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, 46(1982), 369.
- (55) J.Mahieux: *Compt. Rend.*, 240(1955), 2521.
- (56) H.Numata and J.O'M.Bockris: *Met. Trans.*, 15B(1984), 39.
- (57) B.O.Mysen, D.H.Eggler, M.G.Seitz and J.R.Holloway: *Am. J. Sci.*, 276(1976), 455.
- (58) C.Wagner: *Met. Trans.*, 6B(1975), 405.
- (59) 石橋正義: 定量分析実験法, 富山房, (1958), 187.