

UDC 661.321 : 669.046.58 : 669.184.28 : 669.162.267.646 : 669.046.545

論 文

炭酸ナトリウムおよびそのシリカ混合物の熱または炭素による分解反応*

中村 泰**・原島 和海***・福田 義盛***

徳光 直樹****・山本 里見*****

Decomposition of Sodium Carbonate and Its Mixture with Silica by Heating and Carbon-Reduction

Yasushi NAKAMURA, Kazuomi HARASHIMA, Yoshimori HUKUDA
Naoki TOKUMITSU, and Satomi YAMAMOTO

Synopsis:

The decomposition rate of Na_2CO_3 melts in the temperature range from 1 200 to 1 700°C under argon atmosphere was measured by using a thermobalance. Significant weight loss of the melt was observed above 1 300°C. The rate at a steady state was given as $\dot{w}=9.66 \times 10^2 \exp(-58\,600/RT)$ ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$). The reaction scheme was concluded from this equation to be $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$, $\text{Na}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Na}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$. The rate-determining step was the diffusion of reaction products in argon.

The reduction of premelted Na_2CO_3 - SiO_2 mixtures with graphite at about 1 200°C was examined. Residual Na_2CO_3 in the premelted mixture was completely decomposed by the reaction: $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$. No substantial reduction was observed for sodium metasilicate, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, dissolved in the premelted mixture. Excess Na_2O over 1 mol per 1 mol SiO_2 was decomposed by carbon: $\text{Na}_2\text{O}(\text{l}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$. Dense fume rising in the reaction furnace was observed during the reaction with graphite. This fume would be originated from the sodium vapour produced as the reaction product in the above reaction.

Some experimental results were presented on the removal of carbon dissolved in liquid iron by Na_2CO_3 - SiO_2 mixtures.

1. 緒 言

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) は溶銑, 溶鋼の脱硫剤として工業的に利用されてきたが, 同時に強い脱リン能力をもつことも実験室的規模で確認されている^{1)~4)}. 近年, 我国でも溶銑の脱リン剤として本格的に Na_2CO_3 を利用する開発研究が活発になつてきた^{5)~12)}. 一方, Na_2CO_3 の高温化学はガラス製造¹³⁾, 化学分析試薬の精製¹⁴⁾, 石炭ガス化の触媒¹⁵⁾に関連して古くから詳しく研究されてきた. しかし, 研究の大部分は 1 000°C 付近の低温か, 低塩基度 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比が 1 以下) で, 鉄鋼製錬

で興味のある高温, 高塩基度の領域での報告は少ない. したがって, Na_2CO_3 やそのスラグ系の化学的性質は, CaO 系に比べてかなり不明な点が多い. たとえば, Na_2CO_3 は溶銑と接触すると濃い白煙 (ヒューム) を発生する. しかしながら, その発生機構については十分に理解されていない. そこで, 著者らは製鋼に関連する Na_2CO_3 の高温物理化学を研究する一連の仕事に着手した. 本報告は, ヒューム発生に関連すると考えられる Na_2CO_3 の熱分解反応速度, および Na_2CO_3 - SiO_2 混合物のスラグ生成反応, 5% C-Fe 合金中の炭素との反応について実験的に検討した結果を報告する.

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 14 日受付 (Received Feb. 14, 1980)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

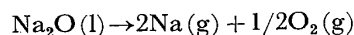
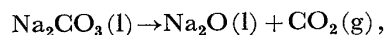
*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

***** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Na_2CO_3 (融点 850°C) の分解圧については、古くは HOWARTH and TURNER¹⁶⁾ が発表している。その結果によれば、 1400°C の分解圧は 66 Torr と高い値を示し、外挿すると 1750°C で分解圧は 1 atm となる。KRÖGER and STRATMAN¹⁷⁾ も類似の結果を報告している。この結論から Na_2CO_3 は溶銑温度で容易に CO_2 と Na_2O に分解し、蒸発するものと考えられていた。また DOM-ALSKI¹⁸⁾ らは Na_2CO_3 の沸点は 1387°C と述べており、これにしたがつて井上と水渡¹⁹⁾ は Na_2CO_3 蒸気が Na_2CO_3 融体から発生すると仮定している。

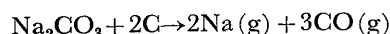
しかし、最近の質量分析計による研究結果²⁰⁾ は、 Na_2CO_3 融体からの蒸気中には CO_2 , Na が観測され、 Na_2O は存在しなかったことを示している。BREWER and MARGRAVE²¹⁾ も Na_2O (融点 920°C) の蒸発を研究し、蒸気中では Na_2O ではなく、Na 原子と O_2 分子に分解していることを示した。 Na_2O は Na_2CO_3 融体によく溶解することが知られている²²⁾。HOWARTH and TURNER¹⁶⁾ の実験値の整理は、暗黙のうちに Na_2CO_3 の融点以上で Na_2CO_3 , Na_2O の活量を 1 と仮定している。この欠点を考慮して MOTZFELDT²³⁾ は $881\sim 1107^\circ\text{C}$ における Na_2CO_3 融体の真空蒸発速度を研究し、分解、蒸発速度はかなり遅いことを示した。その理由として、彼は次のような逐次反応が進行し、 Na_2CO_3 融体中の Na_2O 濃度が一定に保たれるためであると結論した。



以上のように Na_2CO_3 の分解反応について諸説あり、特に溶銑温度以上での速度論的研究はほとんどない。本研究の目的の一部は、高温度域 ($1200\sim 1700^\circ\text{C}$) における Na_2CO_3 の熱分解反応速度を測定し、その反応機構を明らかにすることにある。

Na_2CO_3 は SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 などの酸性酸化物と反応して容易に CO_2 を発生しスラグを形成する。しかし高塩基度側の研究は数少ない (たとえば文献 24))。

Na_2CO_3 と炭素の反応については、 $500\sim 1048^\circ\text{C}$ の温度域で TAMMANN and SWERKIN²⁵⁾ が、 920°C については KROGER and FINGAS²⁶⁾ の古い報告がある。いずれも



の反応によつて金属ナトリウムの蒸気が発生すると述べている*。水渡ら⁴⁾は Na_2CO_3 と炭素飽和溶融鉄とを反応させると、白煙が激しくあがることを観察して、Na 蒸気が発生していると推論した。しかし Na_2CO_3 系のス

* 井上, 水渡¹⁹⁾は、最近 $\text{Na}_2\text{CO}_3(l) + 2\text{C} = 2\text{Na}(g) + 3\text{CO}(g)$ の反応を仮定した論文を発表している。

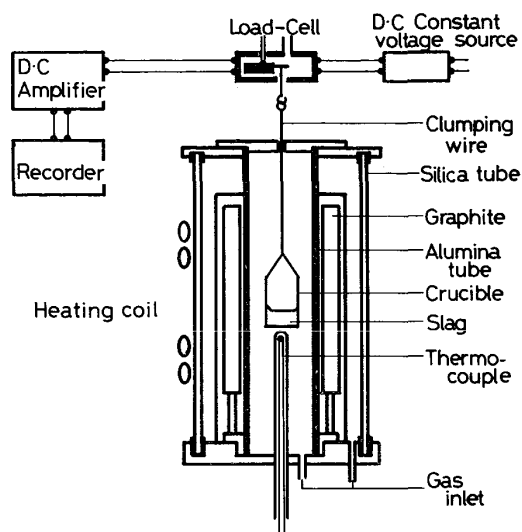


Fig. 1. Schematic cross-section of an experimental apparatus.

ラグと炭素飽和溶融鉄との反応については報告がない。以上のことから、本報告の他の目的は、高塩基度 ($1\sim 10$ の範囲) のスラグ生成挙動と、このスラグと黒鉛や 5% C-Fe 合金との反応について実験的に検討した結果を報告することである。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験に用いた熱天秤の概要が Fig. 1 に示してある。この実験装置は重量変化検出部分と加熱炉から構成されている。重量変化をロード・セルで検出する。温度変化を防止するためにロード・セルは水冷箱の中に設置してある。炉の加熱は、黒鉛を高周波加熱する方式である。高周波電源は 30 kW(max), 30 kHz である。炉は二重構造になっており、外管は透明石英管で、内管はアルミナ管 (内径 42 mm) である。その中間に黒鉛発熱体が設置してある。るつぼはアルミナ管内に吊りし、均熱部分に設置する。均熱部分の長さは $1500 \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で約 40 mm である。炉内は最高 1750°C まで加熱できる。本装置の最大測定荷重は、るつぼの重量も含めて 100 g である。重量変化測定精度は、全重量変化量に対して $\pm 2\%$ 以内である。

2.2 実験操作

実験は以下に示す手順で実施した。まず所定のるつぼに、重量変化を測定すべきスラグ試料を装入し、ついでるつぼを所定の吊線を用いてアルミナ管内に装入しロード・セルに吊るす。その後炉底部より所定のガスを 1 l/min の流量で流し、炉内雰囲気とする。アルミナ管内を十分に所定のガスで置換した後、加熱を開始する。炉内

温度は均熱部分に設置した熱電対 (Pt-Rh 6%-Pt-Rh 30%, 0.5 mmφ) により測定し, 記録計に連続記録する. 一方ロード・セルによつて検出される重量変化の信号は, 直流増幅器を経て記録計に連続記録する.

加熱にさきだち, 標準分銅を用いて, 荷重変化量に対するロード・セル信号の変化量を測定し, ロード・セル信号の重量換算値を求める. 重量変化の測定精度を向上させるため, この操作は実験開始時に毎回実行する. 標準分銅 1 g に対する測定精度は ± 10 mg 以内である.

実験に使用したるつぼは白金るつぼ (内径 25 mm, 高さ 40 mm; 内径 15 mm, 高さ 40 mm), 高純度緻密質アルミナるつぼ (内径 20 mm, 高さ 50 mm), 黒鉛るつぼ (内径 15~20 mm, 高さ 50 mm) である. るつぼをロード・セルに吊るすために用いた吊線は白金線 (直径 0.5 mm), モリブデン線 (直径 0.35 mm) である. るつぼおよび吊線は必要に応じて使いわけ. 炉内雰囲気用のガスは市販の高純度アルゴン, 炭酸ガス, 酸素ガスボンベのガスを使用した.

3. 実験結果

3.1 Na_2CO_3 の高温域での重量変化

3.1.1 熱分解反応

Na_2CO_3 (試薬特級, 約 0.5 mm 径の粒状) 約 10 g を内径 25 mm の白金るつぼ (断面積 4.91 cm^2) に装入し, 等温重量変化を調査した. Na_2CO_3 融体表面とるつぼ上端との距離は約 3 cm である. 炉内は Ar 雰囲気である. 実験結果が Fig. 2 に示してある. ただし 1700 $^{\circ}\text{C}$ の減量線は, 1600 $^{\circ}\text{C}$ の減量実験から引き続き 1700 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し保定した時の結果である. 各実験温度において, 初期の約 10 min 間を除き重量の減少は時間に対して直線で示され, 反応温度が高くなるほど減少は速くなる. しかし 1200 $^{\circ}\text{C}$ では重量の減少はほとんど観測されなかった.

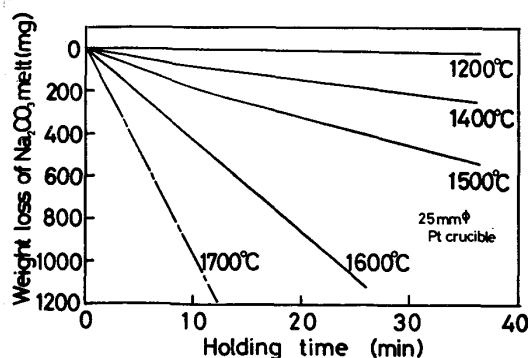


Fig. 2. Weight loss behaviors of Na_2CO_3 melts in Ar atmosphere.

実験終了後, 白金るつぼ内のスラグを取り除き, 白金るつぼの重量を測定した. 白金るつぼは約 0.1 g 程度減量していた. しかし Fig. 2 の直線の勾配に与える影響は最大 2% 程度であり, 無視した*.

Fig. 2 の直線部分は, 定常状態とみなせる. この時期の重量変化をつぎのように表すとする.

$$\Delta w = \langle k \rangle S \cdot t \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで, Δw は重量変化, S は断面積, $\langle k \rangle$ はみかけの反応速度定数, t は時間である. $\langle k \rangle$ は別の表現をすれば, るつぼの単位面積当たりの減量速度 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) である. $\langle k \rangle$ の対数と温度の逆数との関係が Fig. 3 に示してある. 減量速度 $\langle k \rangle$ はつぎのように書くことができる.

$$\langle k \rangle = 9.66 \times 10^2 \exp(-58600/R \cdot T) \quad \dots\dots (2)$$

ここで, T は絶対温度 (K) である. (2) 式よりみかけの活性化エネルギーは 58.6 kcal/mol となる.

内径 15 mm の白金るつぼ (断面積 1.77 cm^2) についても, 3.6 g の Na_2CO_3 を装入し, 前記と同様の実験を実施した. この場合も Na_2CO_3 融体表面からるつぼ上端までの距離は内径 25 mm のるつぼの実験と同一である (約 3 cm). 重量変化は, 約 10 min 後に時間とともに直線的に減少する. この直線部分から単位面積当たりの減量速度 $\langle k \rangle$ を求め, Fig. 3 に白丸で示してある. 実験誤差の範囲内で $\langle k \rangle$ の値は, るつぼ断面積に関係なく (2) 式で表せることがわかる.

るつぼの高さの影響をみるために別の白金るつぼ (内径 25 mm, 高さ 25 mm) で同様の実験を実施した. Na_2CO_3 の装入量は 17.6 g である. Na_2CO_3 融体表面とるつぼ上端との距離は約 6 mm である. 結果が Fig.

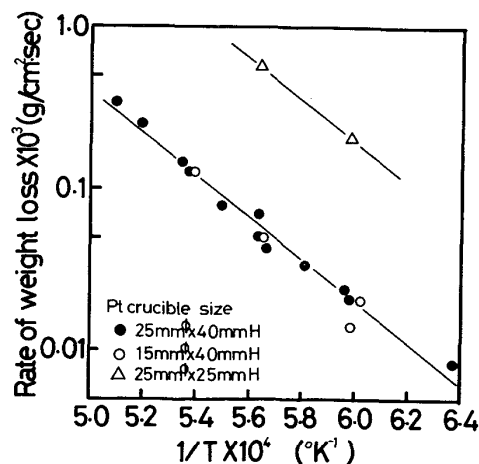


Fig. 3. Temperature dependence of the rate of thermal decomposition.

* KNAČEK²⁴⁾, 井上, 水渡¹⁹⁾ が既に白金るつぼの重量変化のあることを報告している.

3 に示してある。先に述べたつぼの実験結果に比べて減量速度 k は約 10 倍大きくなることがわかる。しかし温度の効果は、両者で差はほとんどない (みかけの活性化エネルギーは概略一致する)。

3.1.2 CO₂ 吸収実験

まず前節で述べた実験方法で、Ar 雰囲気中での減量速度が定常状態になるまで Na₂CO₃ 融体を一定温度に保持する。ついでその定常状態において雰囲気を 90% CO₂-10% O₂ に切り替える。2 min 程度の間に急速な重量の増加が認められる。その後重量は徐々に増加するが、約 10 min 経過すると減少し始める*。Ar 雰囲気から 90% Ar-10% O₂ 気流に切り替えた場合は、重量の増加は認められなかった。これ等の結果から、Ar 気流中での定常状態にあつた Na₂CO₃ 融体は CO₂ を吸収する能力があるとみられる。

90% CO₂-10% O₂ 気流に切り替えてから、重量増加が最大になるまでの重量変化を CO₂ の吸収量とした。さらに、CO₂ 吸収直前の融体の重量から CO₂ 濃度を求めた。各実験温度における CO₂ 濃度の値が Fig. 4 に示してある。

3.2 Na₂CO₃-SiO₂ 混合物の熱分解

Na₂CO₃ と SiO₂ を所定量づつ秤量し、乳鉢で混合して試料とした。混合比 (Na₂CO₃/SiO₂ のモル比) は 1~10 の範囲である。この試料 10 g を白金のつぼ (内径 25 mm, 高さ 40 mm) に装入し、昇温速度 30~40°C/min で室温から 1500°C まで加熱した。雰囲気は Ar である。測定した重量減少が Fig. 5 に示してある。比較のために Na₂CO₃ 単独の昇温減量挙動も同図に示してある。

Na₂CO₃ 単独の場合、1200°C まではほとんど減量せず、それ以上の温度域でわずかに減量がみられる。一方 SiO₂ を混合した場合、減量が 750°C 付近から始まる。

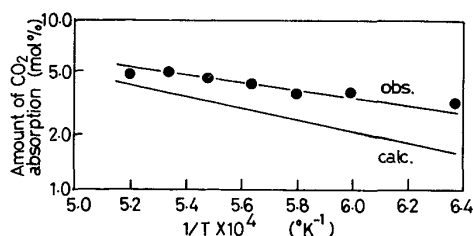


Fig. 4. Observed and calculated amount of CO₂ absorption.

* 定常状態における 90% CO₂-10% O₂ 気流下での重量減少速度は、Ar 気流下での速度に比べて約 1/10 程度となる。その理由については、後に述べる Ar 気流下での反応機構と類似のものであろうと推定している。すなわち、融体表面の CO₂, O₂ 分圧の値は気流中の値よりわずかに高く保持され、それと平衡関係にある Na 蒸気圧融体中の Na₂O 濃度が存在し、Na₂CO₃ は分解、蒸発、拡散している。

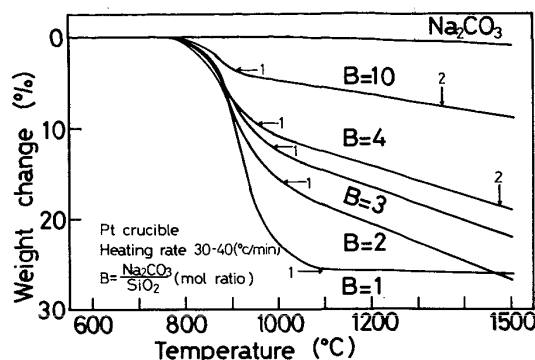
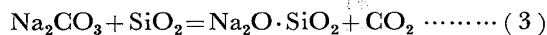


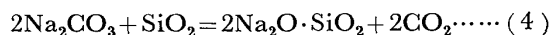
Fig. 5. Change in weight of Na₂CO₃-SiO₂ mixtures during heating up in Ar atmosphere.

混合モル比が 1 の場合、約 1100°C をこえると重量変化は起きない。1500°C の高温域においても安定である。この時点での重量変化は SiO₂ 1 モルに対して 1 モルの CO₂ のみが除去されて、メタ・シリケートを形成したと仮定した減量値とよく一致する。



るつぼ中に残留したスラグを X 線回折法で調査した結果は、Na₂O·SiO₂ のみが検出され Na₂CO₃ は確認できなかった。

モル比が 2 以上のものについても、反応式 (3) にしたがって CO₂ のみが除去されたと仮定される減少量が Fig. 5 に矢印 1 で示してある。矢印 2 は、SiO₂ 1 モルに対して 2 モルの CO₂ のみが除去されたと仮定した重量減を示す。すなわちオルソ・シリケートが形成されたと仮定した重量減を示す (しかし Na₂O-SiO₂ 二元系状態図²⁴⁾ によるとオルソ・シリケートはその融点 (1118°C) 以上では分解するので正確な表現ではない)。



Na₂CO₃-SiO₂ 混合物のモル比 2 以上では、矢印 1 までの減量は速い。以後昇温とともに徐々に減量し矢印 2 に達する。しかし、それ以後も減量は継続する。

3.3 Na₂CO₃-SiO₂ 混合物と黒鉛および 5% C-Fe 合金との反応

3.3.1 Na₂CO₃ と黒鉛との反応

Na₂CO₃ を黒鉛るつぼに装入して、Ar 雰囲気中で室温から 1000°C まで加熱し、その減量挙動を調査した。使用した黒鉛るつぼの形状が Fig. 6 の上側に示してある。吊線はモリブデン線を用いた。熱天秤によつて検出される減量は 820°C 付近から始まり、灰白色のヒュームが激しく発生する。熱天秤による重量変化がなくなるまで 1000°C に保持した。その後炉内で室温まで冷却し、黒鉛るつぼを取り出した。黒鉛るつぼ内にはスラグの残渣は認められなかった。熱天秤炉内の吊線上部の低温部

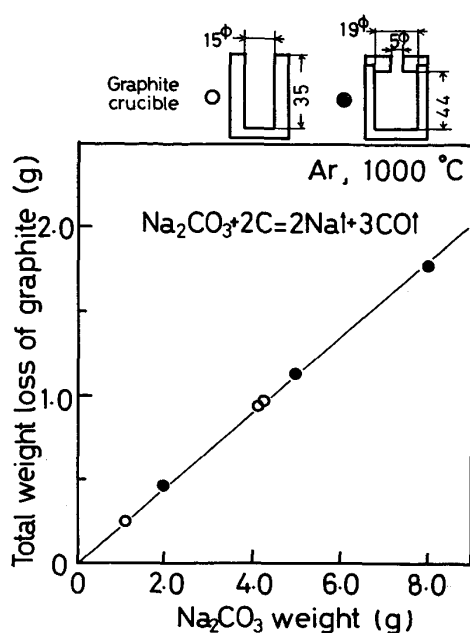
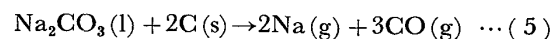


Fig. 6. Relation between Na_2CO_3 weight charged and weight loss of graphite crucible.

には黒いダスト状のものが多量に付着しており、この実験の熱天秤の示す重量変化は、反応物質の真の重量変化とはいえない。そこで取り出した黒鉛るつぼの重量を化学天秤で測定した。黒鉛るつぼの重量は減少していた。その後黒鉛るつぼを塩酸水に漬けて、付着しているであろう Na を抽出することを試みた。しかし、Na として 1 mg 程度しか検出されず、黒鉛るつぼの減量に対して

は無視できる。したがって、 Na_2CO_3 は全量黒鉛るつぼと反応し、気化したものと判定した。

黒鉛るつぼの重量減量と装入した Na_2CO_3 の重量との関係が Fig. 6 に示してある。実線は、反応式(5)にしたがって反応が起きたとした時の化学量論的な関係を示す。



実験点は、この実線に非常によく一致している。したがって、 Na_2CO_3 は黒鉛で還元されて、Na 蒸気と CO ガスに完全に变化したとみられる。

3.3.2 Na_2CO_3 - SiO_2 混合スラグと黒鉛との反応

まず、 Na_2CO_3 と SiO_2 混合物を白金るつぼに装入し、Ar 雰囲気中で、 1200°C で熔融する。その間の減量を測定しておく。この融体を 18-8 ステンレス鋼製の鋳型に流し込んで急冷する。この急冷試料の一部を取り出し、秤量して、黒鉛るつぼに装入し、Ar 雰囲気中で加熱する。加熱後炉内で冷却し、るつぼと残留したスラグの重量を測定する。結果が Table 1 に示してある。No. 1, 3, 5 はほぼ減量が停止した時点で冷却した時の結果である。No. 4 は No. 2 の減量速度に等しくなった時点で冷却した結果である。

メタ・シリケートに相当する試料（モル比 1）では、 1200°C の加熱で、試料および黒鉛るつぼの重量はほとんど変化していない。しかし、 1400°C の加熱では若干試料と黒鉛るつぼが減量している。モル比が 2, 3 の試料は加熱中に激しく灰白色煙を発生する。試料と黒鉛る

Table 1. Experimental results of the reaction between premelted slag and graphite crucible.

Run No.	Premelting (1200°C)				Charged slag before the reaction			
	Na_2CO_3 (g)	SiO_2 (g)	Mole-ratio (-)	Loss (g)	Weight (g)	Estimated composition (g)		
						$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$	Na_2CO_3
1	17.63	9.99	1	7.13	6.59	6.48	0 ($\text{SiO}_2 : 0.09$)	0.15
2	38.29	21.71	1	15.85	5.38	5.38	0	0
3	4.56	1.29	2	1.65	4.08	2.55	0.96	0.57
4	35.29	10.00	2	9.56	5.14	2.92	0.45	1.77
5	4.75	0.89	3	1.23	4.12	1.70	0.77	1.64

Run No.	Reaction condition		After the reaction		
	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Reaction time (min)	Residual slag in the crucible (g)	Carbon loss (g)	
				Obs.	Calc.
1	1200	70	6.58	0.03 ₅	0.03 ₄
2	1400	30	5.15	0.04 ₄	0
3	1300	140	2.66	0.33 ₉	0.31 ₅
4	1400	30	2.92	0.49 ₀	0.48 ₈
5	1200	42	1.64	0.53 ₄	0.52 ₂

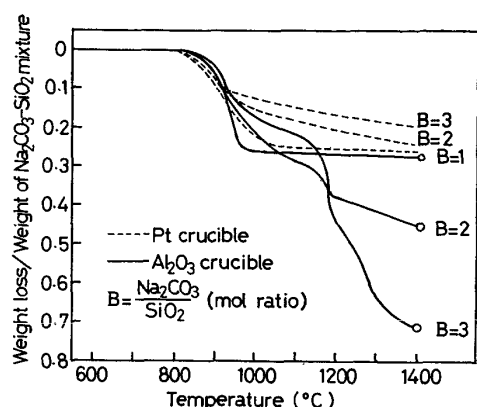


Fig. 7. Change in weight of Na_2CO_3 - SiO_2 mixtures in an Al_2O_3 crucible containing premelted carbon-saturated iron during heating in Ar atmosphere at about $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

つばは減量している。

3.3.3 Na_2CO_3 - SiO_2 混合物と 5%C-Fe 合金との反応

混合のモル比が 1, 2, 3 の場合について, 混合物と 5%C-Fe 合金とをアルミナるつばに装入して, Ar 雰囲気中で加熱昇温した。昇温速度は約 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ である。減量変化が Fig. 7 に示してある。図中には比較のために混合物を白金るつば中で加熱した時の結果 (Fig. 5) が点線で示してある。モル比が 1 の場合, 白金るつばでの結果とほとんど変わらない。モル比が 2, 3 の場合, 5%C-Fe 合金の融解しはじめる温度付近 (約 1150°C) から激しく灰白色煙が発生し, 著しい重量減少がみられる。1400°C に到達した時点 (図中丸印) で, 加熱用電源を切り, 炉内でるつばを冷却した。るつばから鉄合金を取り出し, 鉄合金中の炭素濃度を測定した。Table 2 に示すように脱炭が起きていることがわかる。

4. 考 察

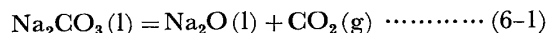
4.1 Na_2CO_3 融体の熱分解反応機構

(2) 式で得た減量速度を説明するために, つぎのよう

な仮定を設けた。

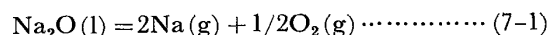
(1) MOTZFELDT²³⁾ にしたがって, 反応過程および平衡定数は以下になるとした。

Na_2CO_3 の分解反応



$$\log K_6 = -16600/T + 6.4 \quad (6-2)$$

Na_2O の分解反応



$$\log K_7 = -29900/T + 14.7 \quad (7-2)$$

ここで K_6 , K_7 は反応 (6-1), (7-1) の平衡定数である。定常状態では (6-1), (7-1) の反応が逐次的に進行し, $\text{Na}_2\text{O}(l)$ 濃度は一定に保たれる。 $\text{Na}_2\text{O}(l)$ は Na_2CO_3 融体に溶解しており, 理想溶液を形成すると仮定する。また, $\text{Na}_2\text{O}(l)$ の濃度は $\text{Na}_2\text{CO}_3(l)$ に対して無視できる。

(2) Na_2CO_3 融体直上の気相では, (6-2), (7-2) で規定される $\text{CO}_2(g)$, $\text{Na}(g)$, $\text{O}_2(g)$ の平衡分圧が保たれる。

(3) 反応の律速段階は, るつば雰囲気中を生成したガスが拡散する過程とする。この仮定は, るつばの高さを変更すると, 減量速度が変化することから予想される。また, $\text{Na}(g)$, $\text{O}_2(g)$, $\text{CO}_2(g)$ は各々独立に Ar 中を拡散する (二成分系の拡散式で近似できると仮定)。

以上の仮定と定常状態の条件から次の関係が成立する。

$$\langle k \rangle = \dot{\omega} = M_{\text{Na}} \cdot j_{\text{Na}} + M_{\text{O}_2} \cdot j_{\text{O}_2} + M_{\text{CO}_2} \cdot j_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

$$j_{\text{Na}} = 4j_{\text{O}_2} = 2j_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

ここで, $\dot{\omega}$ は単位面積当たりの全重量変化速度, j_i , M_i はおのおの添字 i の物質の単位面積当たりのモル変化速度, 分子量 (または原子量) である。 j_i は次のように表してよいであろう。

$$j_i = k_i \cdot p_i \quad (10)$$

ここで, 添字 i は Na, O_2 , CO_2 を意味し, k_i , p_i は i

Table 2. Removal of carbon dissolved in liquid iron by Na_2CO_3 - SiO_2 mixture.

Mixture Na_2CO_3 (g)	SiO_2 (g)	Mole ratio	Weight of C(sat.)-iron (g)	Carbon content		Composition*		Removal of carbon	
				Initial [%]	Final [%]	Na_2CO_3 (g)	$\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ (g)	Calc. (g)	Obs. (g)
3.185	1.806	1	8.71 ₂	5.0	4.8	—	—	—	0.01 ₇
3.083	0.880	2	10.00 ₀	5.0	2.7	0.77 ₆	0.45 ₄	0.26 ₄	0.23 ₀
2.331	0.438	3	9.23 ₆	5.0	2.3	1.15 ₉	0.22 ₆	0.30 ₆	0.24 ₉

* Estimated values based on the assumptions that $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ would be 0.5 mol per 1 mol SiO_2 , and no reaction would take place between carbon dissolved in iron melt and CO_2 evolved in the formation of $\text{Na}_2\text{O}(\text{meta})$.

物質のみかけの反応速度定数, 平衡分圧* である。

(8), (9), (10)式と(6-2), (7-2) 式を組み合わせると, 単位面積当たりの減量速度式は (11) 式のようになる。

$$\dot{w} = \langle k \rangle = 78.8 (K_6 \cdot K_7 \cdot k_{Na}^2 \cdot k_{O_2}^{1/2} \cdot k_{CO_2})^{2/7} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで, $\langle k \rangle$ の理論的なみかけの活性化エネルギーを求めてみる。

k_i は近似的に次のように表現してもよい。

$$k_i = D_{i-Ar} / l \cdot R \cdot T \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで, D_{i-Ar} は Ar 中の i の拡散定数, l は拡散距離である。 D_{i-Ar} の値は (13) 式から概算できる²⁷⁾。

$$D_{i-Ar} = 0.001858 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_{Ar}} + \frac{1}{M_i} \right)}}{\sigma_{i-Ar}^2 \cdot \Omega_{i-Ar}} \quad \dots\dots (13)$$

ここで, M_i は i の分子量 (または原子量), M_{Ar} は Ar の原子量, σ_{i-Ar} , Ω_{i-Ar} はおのおの i と Ar の性質からきまる値である²⁷⁾。この式から $D_{i-Ar} / R \cdot T$ の温度変化を求めると計算上の活性化エネルギーは 1~2 kcal/mol 程度で小さい。したがって, 1300~1600°C の範囲での平均値をとると, $D_{i-Ar} / R \cdot T$ の値は次のようになる (すなわち, $D_{i-Ar} / R \cdot T$ を定数とみなす)。

$$\begin{aligned} D_{CO_2-Ar} / R \cdot T &= 2.0 \times 10^{-5} \\ D_{O_2-Ar} / R \cdot T &= 2.7 \times 10^{-5} \quad \dots\dots\dots (14) \\ D_{Na-Ar} / R \cdot T &= 4.2 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

単位は mol/atm·cm·s である。ただし, Na については, 物理定数が不明なので Ne の値で代用して計算した。

(6-2), (7-2), (14) 式を (11) 式に代入すると (15) 式が得られる。

$$\langle k \rangle = (2.68 \times 10^3 / l) \exp(-60790 / R \cdot T) \quad \dots\dots (15)$$

これより, 理論的なみかけの活性化エネルギーは 60.8 kcal/mol であり, 実測値 58.6 kcal/mol とほぼ一致する。

(15) 式からわかるように $\langle k \rangle$ は l の減少によつて逆比例して大きくなる。(2) 式と (15) 式の exp 項の係数を合致させると, l の値を近似的に見積ることができる。計算の結果, l の値は 28 mm となる。 Na_2CO_3 融体表面からるつぽ上端までの距離 (るつぽの空間距離) は約 30 mm であるから, 拡散距離 l は概略この空間距離に一致する。計算をするうえで, 諸仮定をしたにもかかわらず

ず, このように数値の桁が合致したことから, 理論的な展開は妥当なものであつたと考えられる。一方るつぽ空間距離が 6 mm の場合, $\langle k \rangle$ の値は 10 倍大きくなるため, l の値は約 2.8 mm となる。したがって, この場合も l の計算値は妥当なものとみられる。空間距離より l の値が小さい理由は, るつぽ外側の Ar 気流が 3 mm ほどるつぽ内側に廻り込み, 有効な拡散距離が減少したためと考えられる。

(6-2), (7-2), (8), (9), (10), (11) 式を組み合わせると Na_2CO_3 融体中の Na_2O 濃度が (16) 式のように求められる。

$$\begin{aligned} N &= 1.35 (K_6^5 / K_7^2)^{1/7} (k_{CO_2}^5 / k_{O_2} \cdot k_{Na}^4)^{1/7} \\ \log N &= -3310 / T + 0.298 \quad \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

ここで, N は Na_2O のモル分率である。この式で注意したい点は, N は l の値に依存しないことである。

Na_2CO_3 融体中に存在する Na_2O 1 モルは, 90% CO_2 -10% O_2 雰囲気* 下で 1 モルの CO_2 を吸収するとすれば (16) 式で計算した N は吸収する CO_2 の濃度ともみられる。

Fig. 4 には, (16) 式から求めた CO_2 濃度の計算値が示してある。計算値は測定値にかなり近いものであることがわかる。しかし, 計算値は系統的に 1 mol% 程度小さい値になる。この不一致は, 計算に使用した数値の誤差, CO_2 吸収速度に対する考慮の欠如などの原因によるものと思われる。

以上の解析から Ar 雰囲気中の Na_2CO_3 融体の蒸発速度は, 仮定 (1)~(3) に示す反応機構によるものとみなせる。この機構はみかけの反応速度定数 (k_i) の内容を除いて MOTZFELDT²³⁾ の提唱した真空での反応機構と同じである。

4.2 Na_2CO_3 と炭素との反応 (灰白色煙発生の原因)

Fig. 6 に示したように, Na_2CO_3 融体は黒鉛で還元されて容易に Na 蒸気と CO ガスに変化する ((5) 式参照)。この結果は, 1930 年頃の報告^{25) 26)} と一致する。しかも, 反応にともない激しい灰白色煙が発生する。この灰白色煙は, ナトリウム蒸気に帰因するとみられる。すなわち, Na 蒸気が低温の部分で凝縮したか, 空気に触れて酸化物に変化したかの原因で灰白色煙が観察されたものと考えられる。

一方, モル比が 1 の Na_2CO_3 - SiO_2 混合物は, 加熱すると Na_2CO_3 は容易に分解して CO_2 を発生して, メタ・シリケートを生成する。メタ・シリケートは熔融後の高温域でも黒鉛や 5% C-Fe 溶融合金とほとんど反応

* 平衡分圧 P_i は (8), (9), (10) 式を組み合わせることにより次式のように表される。

$$\begin{aligned} P_{Na} &= (\dot{w} / k_{Na}) \{ 1 / (1/2 M_{CO_2} + M_{Na} + 1/4 M_{O_2}) \} \\ P_{CO_2} &= (\dot{w} / k_{CO_2}) \{ 1 / (M_{CO_2} + 2M_{Na} + 1/2 M_{O_2}) \} \\ P_{O_2} &= (\dot{w} / k_{O_2}) \{ 1 / (2M_{CO_2} + 4M_{Na} + M_{O_2}) \} \end{aligned}$$

* 0.9 atm の CO_2 雰囲気中に平衡する Na_2O の濃度は, (6-2) 式から計算すると, Ar 雰囲気中の Na_2O 濃度と比べて 1 桁以上小さい。

しない。これに対して混合比が2以上になると、熱分解 (Fig. 5) も生じるが、黒鉛や 5% C-Fe 溶融合金とも反応し (Table 1, 2, Fig. 7), 激しく灰白色煙が生じる。この灰白色煙は同様にナトリウム蒸気に帰因するものと考えられる。しかし、全反応が (5) 式のみにしたがつて起きているかどうかは不明である。以下では Na_2O - SiO_2 - CO_2 系スラグと炭素との反応について考察を進める。

KNACEK²⁴⁾ は、モル比2以下の Na_2O - SiO_2 系状態図を報告している。その報告のなかで、 Na_2CO_3 - SiO_2 混合物を空气中で長時間加熱した実験について詳しく述べている。それによると、混合比が2ないしそれより若干高い場合、24 h 加熱すると SiO_2 1 モルに対して約2モルの CO_2 を発生し、少量の CO_2 を含む Na_2O - SiO_2 融体を形成する。この報告から、モル比が2以上の場合、 SiO_2 が共存すれば、 Na_2CO_3 は単独の場合に比べて容易に分解し、 SiO_2 1 モルに対して Na_2CO_3 2 モルまでは Na_2O を生成するものと推定される。Fig. 5 で示した本実験結果は、この Na_2CO_3 の熱分解反応の経過を示しているものと考えられる。すなわち、 SiO_2 1 モル当たり1モルの CO_2 を急速に放出し (Fig. 5 の矢印1), ついでさらに1モル相当の CO_2 を放出し続ける (Fig. 5 の矢印2)。実際には、重量減少はさらに続行するが、これは Na_2O や Na_2CO_3 が分解、蒸発する反応が同時に進行するためであろう。

以上の考察から Na_2CO_3 - SiO_2 混合物 (モル比 ≥ 1) のオルソシリケートの融点以上の温度での融体はつぎのような組成となると仮定する*。

(a) Na_2O (meta)

SiO_2 1 モルにつき1モルの Na_2CO_3 の分解で生じた Na_2O が常に存在し、仮想的にはメタ・シリケートを形成している。この Na_2O を $\text{Na}_2\text{O}(\text{meta})$ と以下略記する。

(b) Na_2O (free)

Na_2CO_3 が分解して生じた Na_2O のうち SiO_2 1 モル当たり1モルを超える分の Na_2O である。仮想的にはメタ・シリケートの一部がオルソ・シリケートに変化するのに必要な Na_2O である。これを $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ と以下略記する。

(c) Na_2CO_3 (resid)

未分解の Na_2CO_3 を $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{resid})$ と以下略記する。ナトリウム分の蒸発する量が無視できる場合は、加熱による重量減の値からスラグの組成は計算できる。黒

鉛るつぽと反応させた試料 (あらかじめ溶融したもの) について計算した組成が Table 1 に示してある。

スラグを構成する各成分は、炭素とつぎのように反応すると仮定する。

(A) SiO_2 および $\text{Na}_2\text{O}(\text{meta})$ は反応しない。

(B) $\text{Na}_2\text{O}(\text{free}) + \text{C} = 2\text{Na} + \text{CO}$

(C) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{resid}) + 2\text{C} = 2\text{Na} + 3\text{CO}$

この仮定にもとづいて炭素の全消費量が計算できる。結果が Table 1 に示してある。計算値は実測値とよく一致している。また、Table 1 に示した、るつぽ中に残留したスラグ重量は、メタ・シリケートに相当する重量にほぼ等しく、上記(A)の仮定が妥当であつたことを示している。したがって、ナトリウム蒸気の発生は Na_2CO_3 と炭素との反応の他に、 Na_2CO_3 の分解で生じた $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ も関与していると推論できる*。

Fig. 7 および Table 2 で示した Na_2CO_3 - SiO_2 混合物と 5% C-Fe 合金との反応も、上で述べた反応の形式で、同様に進行すると推定される。計算に必要な量が測定されていないので、以下のような仮定をする。

① $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ は SiO_2 1 モル当たり 0.5 モル存在している。0.5 モルを採用した理由は、脱炭が開始する 1200°C 付近までに熱分解で生ずるであろう $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ を Fig. 7 から概略値として求めたものである。

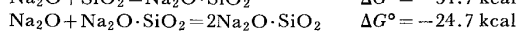
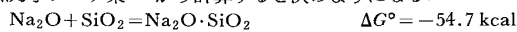
② $\text{Na}_2\text{O}(\text{meta})$ が生成する時に生ずる CO_2 は反応に関与しない。これらの仮定から 5% C-Fe 溶融合金の脱炭量が計算できる。Table 2 に示したように、計算値は実測値より大きい値になつたが、概略の脱炭量を説明するには十分な結果であろう。計算値と実測値との差は、先の仮定のほかに Na_2CO_3 による鉄の酸化や、アルミナるつぽとの反応などによる並列反応のためであろう。今後はこの点に関する詳細な研究が必要である。

5. 結 論

本報告は Na_2CO_3 および Na_2CO_3 - SiO_2 混合物について、加熱による分解反応と黒鉛や 5% C-Fe 合金との還元反応を検討したものである。結果を要約すると次のようになる。

(1) 定常状態における Ar 雰囲気下での溶融 Na_2CO_3 の分解、蒸発反応は 1300°C 以上になると認めら

* 1000 K における Na_2O 1 モルから $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ がおのおの1モル生成する下記の反応の自由エネルギー変化 ΔG° を熱力学データ集²⁸⁾から計算すると次のようになる。



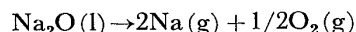
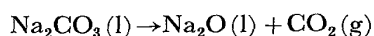
これより $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ のうち半分の Na_2O は、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 中の Na_2O に比べて化合物中の結合がゆるやかであることが分かる。これは本文中で $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ が還元され、 $\text{Na}_2\text{O}(\text{meta})$ が還元されないとした実験結果と、定性的に対応している。

* 当然のことながら融体中に $\text{Na}_2\text{O}(\text{meta})$, $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{resid})$ は実際に存在することは考えられない。あくまで実験結果をわかりやすく説明するために仮定した。

れ、本実験の条件下では、減量速度は次のようになる。

$$\dot{w} = 9.66 \times 10^2 \exp(-58600/RT) \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{s})$$

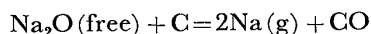
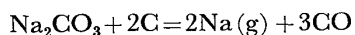
反応は次のような逐次反応の形成で進行する。



反応の律速段階は、生成した気体がるつぽ内を拡散する過程である。

(2) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 混合物は、加熱熔融すると容易に CO_2 を放出し、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CO}_2$ スラグを形成する。

(3) $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CO}_2$ スラグは炭素と反応して、激しい灰白色煙が生じる。灰白色煙の原因はナトリウム蒸気によると結論した。ナトリウム蒸気が生成する化学反応は次のような反応式を仮定すると、実験結果をよく説明できる。



ここで、 $\text{Na}_2\text{O}(\text{free})$ は Na_2CO_3 が SiO_2 と反応して生成した Na_2O が、 SiO_2 1 モル当たり 1 モルをこえる量を示す。メタ・シリケートは炭素とほとんど反応しない。

(4) $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 混合物と 5% C-Fe 溶融合金との反応も (3) で述べた反応式を仮定すると、概略の脱炭量を説明できる。

文 献

- 1) W. R. MADDOCKS and E. T. TURKDOGAN: JISI, 168 (1949), p. 249
- 2) W. R. MADDOCKS and E. T. TURKDOGAN: JISI, 171 (1952), p. 128
- 3) W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 861
- 4) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 5) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622
- 6) 平原弘章, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 64 (1978), S 639, 65 (1979), S 215
- 7) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 8) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 石川英毅, 吉井正孝, 中村 泰: 鉄と鋼, 65 (1979), S 211
- 9) 山本里見, 藤掛陽蔵, 坂口庄一, 藤浦正己, 梶岡博幸, 吉井正孝, 福岡弘美: 鉄と鋼, 65 (1979), S 212.
- 10) 山本里見, 藤掛陽蔵, 梶岡博幸, 坂口庄一: 鉄と鋼, 65 (1979), S 731
- 11) 山本里見, 藤掛陽蔵, 松尾輝夫, 梶岡博幸, 吉井正孝, 坂口庄一: 鉄と鋼, 65 (1979), S 732
- 12) 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康: 鉄と鋼, 65 (1979), S 734
- 13) J. W. MELLOR: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry II (1956), p. 1143 [Longmans, Green and CO.].
- 14) A. E. NEWKIRK and I. ALLIFERIS: Analy. Chem., 30 (1958), p. 982
- 15) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Na Erg. 1326 (1966) [Verlag-Chemie-GMBH, Weinheim]
- 16) J. T. HOWARTH and W. E. S. TURNER: J. Soc. Glass Techn., 141 (1930), p. 394
- 17) C. KRÖGER and J. STRATMANN: Glastechn. Ber., (1961), p. 311
- 18) W. DOMALSKI, K. FABIAN and D. NOLLE: Stahl u. Eisen, 88 (1968), p. 906
- 19) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 20) G. A. SEMENOV, A. D. VOLKOV, and K. E. FRANTSEVA: Trans. Leningrad Tekhnol. Inst. Tsellyul-Bum. Prom. 30 (1973), 153, Chem. Abs., 81 (1974), 41967m
- 21) L. BREWER and J. MARGRAVE: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 421
- 22) R. BOUZIZ and G. PAPIN: C. R. Acad. Sci., (Paris), Series-C, 266 (1968), p. 1530
- 23) K. MOTZFELDT: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 139
- 24) F. C. KNACEK: J. Phys. Chem., 34 (1930), p. 1583
- 25) G. TAMMANN and A. SWERKIN: Z. Anorg. Allegem. Chem., 168 (1928), p. 218
- 26) C. KRÖGER and FINGAS: Z. Anorg. Allegem. Chem., 212 (1933), p. 269
- 27) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 511 [John Wiley & Sons. Inc.]
- 28) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), p. 539, 540 [Springer-Verlag]