

CaO-CaF₂-SiO₂ フラックスの
炭酸ガス溶解度池 田 貴*・前 田 正 史*²Solubility of Carbon Dioxide in CaO-CaF₂-SiO₂ Molten Fluxes

Takashi IKEDA and Masafumi MAEDA

Synopsis:

The solubility of carbon dioxide has been measured by the thermogravimetric technique for CaO-CaF₂-SiO₂ molten fluxes at temperatures from 1200 to 1500°C. The values of carbonate capacity ($C_C = \text{wt}\% \text{CO}_3^{2-} / P_{\text{CO}_2}$) were calculated by the solubilities and the partial pressure of carbon dioxide.

Carbonate capacities were compared with the sulfide capacities appearing in the literature. A linear relationship was obtained for $C_{S^{2-}}$ and C_C as $\log C_{S^{2-}} = 1.1 \log C_C - 3.3$ at 1200°C.

With increasing CaF₂ from 29.0 to 88.2wt% at constant $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ of three at 1400°C, C_C increased from 0.53 to 0.89.

The influence of the replacement of CaO by CaF₂ on C_C at various SiO₂ content has been investigated. With increasing CaF₂, C_C decreased for fluxes of $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ smaller than three, while it increased for fluxes with a ratio larger than three.

Carbonate capacities of slags of $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2} = 1.56$ decreased with increasing SiO₂ content from 8.3 to 25wt%. In fluxes of which the ratio was 0.68, C_C decreased with an increase of SiO₂ more than 5wt%. There was a maximum of C_C at 0.8wt%SiO₂ for the fluxes of a ratio of 0.14.

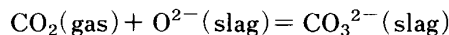
Key words: thermogravimetric technique; basicity; solubility; carbon dioxide; capacity; carbonate capacity; CaO; CaF₂; SiO₂; CaO-CaF₂-SiO₂.

1. 緒 言

溶融フラックスの塩基度は、その精錬能力を把握するための重要な指標である。塩基度はフラックス中の O^{2-} の活量で定義することができるが、この値を求めることは理論的に不可能である。従来溶融フラックスの塩基度は塩基性酸化物 (CaO など) と酸性酸化物 (SiO₂ など) の組成の比などを用いてきた。今日、溶銑処理において、高塩基性酸化物としてカルシウム酸化物の他に Na_2O ¹⁾²⁾, Li_2CO_3 ³⁾ などと同時に添加し塩基度を上げ、より低い酸素分圧下で脱りん脱硫が行われている (わずかに約 3% の Na_2O の添加が L_P を 10 倍以上大きくする効果があると報告されている²⁾)。また SiO₂ を含まない、あるいは SiO₂ の少ないフラックスが使用されている。このような現状から塩基度、精錬能力を単純な塩基性酸化物と酸性酸化物の含有量の比により評価することがで

きない場合が多く、各種キャパシティーを用いた精錬能力の評価が試みられている。

本研究では、簡単な測定でフラックスの精錬能力を推定するために、炭酸ガスの溶解が下の式のような反応で進むと仮定し、炭酸ガスの溶解度からカーボネイトキャパシティー ($C_C = \text{wt}\% \text{CO}_3^{2-} / P_{\text{CO}_2}$) を算出した。



サルファイドキャパシティー ($C_{S^{2-}}$) と本研究で得られたカーボネイトキャパシティー (C_C) を比較し、 C_C を用いて精錬能力を評価することを目的とした。

2. 実験方法

炭酸ガス溶解量の測定には熱天秤法を用いた。詳細は前報を参照されたい⁴⁾。高温ガスがフラックスに溶解する時の重量変化を電子天秤を用いて連続的に測定することによってガスの溶解量を求めた。本方法によれば、試

平成元年9月学会講演大会にて発表 平成2年6月5日受付 (Received June 5, 1990)

* 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)

*² 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

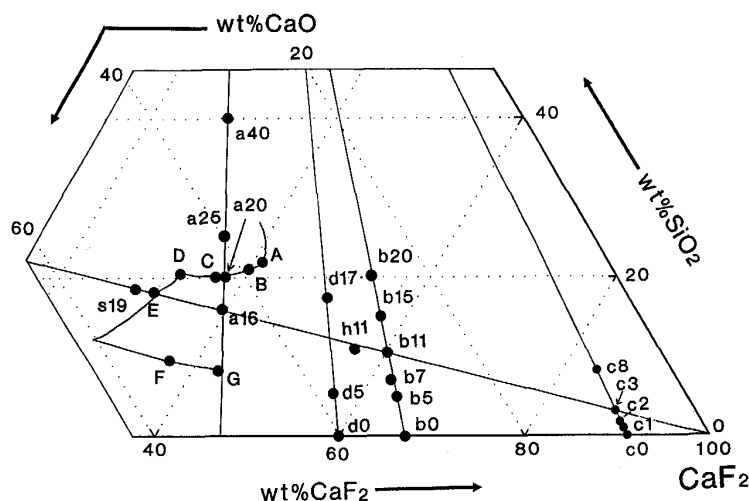


Fig. 1. Composition of investigated fluxes in $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ system. The curve along A-B-C-D-E-F-G is the liquidus at 1200°C .

料採取法に比べ測定中の試料の出し入れを必要としないので、測定精度が高く溶解反応の平衡到達の確認も容易になる。本研究では、まず $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系フラックスの 1200°C 液相線組成について、温度 $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ で炭酸ガスの溶解度を測定した。実操業では、通常 CaO を過剰に添加するためにスラグは固-液共存状態である。そのため液相線上スラグの精錬能力に関するデータは重要である。

また、 SiO_2 、 CaF_2 の影響を詳しく調査するために $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2} = 1.56$, $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2} = 0.68$, $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2} = 0.14$, $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 3$ 上の組成についても C_C を求めた。

試料の化学組成状態図を Fig. 1 に示した。A→G にいたる曲線が 1200°C における液相線である。

試料の調整は次のように行った。 SiO_2 (特級)、 CaF_2 (特級)、 CaCO_3 (特級) を真空乾燥機 (130°C) で水分を除去した後、所定の組成に配合し、グラファイトるつばに入れ、 Ar 雰囲気中で 1100°C に数時間保ち、 CaCO_3 を分解し CO_2 を放出した。その後所定の温度で溶解、急冷粉碎後白金るつば中で空気雰囲気 1100°C で 1 h 処理した。

3. 結 果

3.1 炭酸ガス溶解度の分圧依存性

CO_2 の溶解度は、気相中の CO_2 分圧に依存する。 CO_2 分圧、 $0\sim 0.9\text{ atm}$ の CO_2 溶解度と分圧の間の関係を Fig. 2 に示す。溶解度と CO_2 分圧の間に原点を通る直線関係が得られた。つまり、 C_C の値が測定時の分圧には依存しないことがわかる。したがって本研究ではカーボネイトキャパシティーを(1)式のように定義し、以後の結果を整理した。

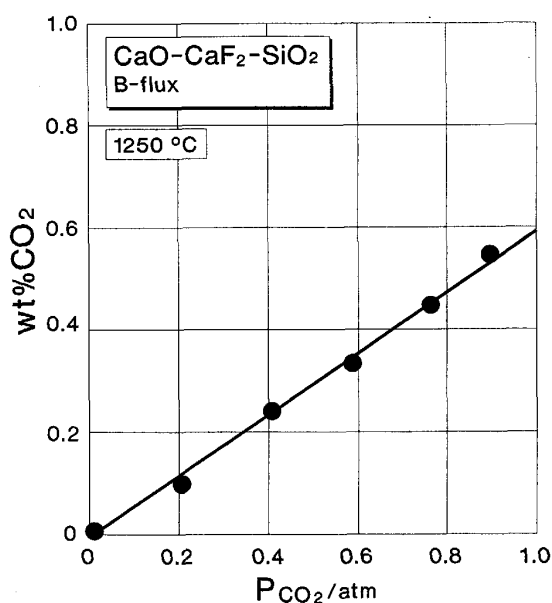


Fig. 2. Solubility of carbon dioxide in the slag of 39wt% CaO , 40wt% CaF_2 and 21wt% SiO_2 as a function of P_{CO_2} at 1250°C .

$$C_C = \text{wt}\% \text{CO}_3^{2-} / P_{\text{CO}_2} \dots\dots\dots (1)$$

3.2 1200°C 液相線上組成における C_C

1200°C における液相線上の Fig. 1 中の A~G の 7 組成について、その炭酸ガス溶解度を測定しカーボネイトキャパシティーを求めた。

Fig. 3 に $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ における測定結果を示した。 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和領域 (A~D) では、 1200°C において、 CaO が 10 wt% 増加するとカーボネイトキャパシティーは 4 倍以上大きくなった。 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和領域では、 CaO を増加してもカーボネイトキャパシティーはほとんど変化しなかった (D, E)。 CaO 飽和領域 (F, G) では、G は F より CaO 濃度が低いにもかかわらず

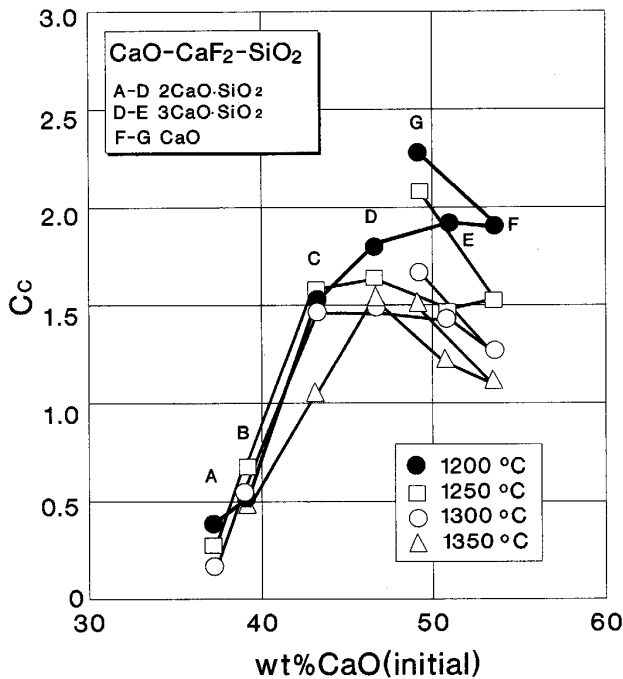


Fig. 3. Carbonate capacity of fluxes as a function of initial CaO content along the liquidus at 1200°C.

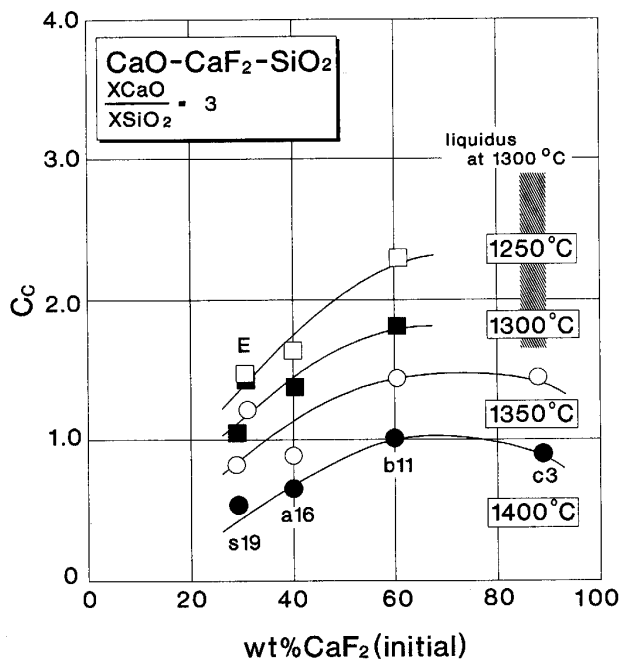


Fig. 4. Influence of CaF₂ on C_C at constant $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 3$.

C_C の値が大きい。

また、1250～1350°Cのいずれの温度においてもほぼ同様の傾向が見られるが、温度の上昇とともに E、F 組成の C_C の落ち込みが大きくなっている。

3.3 C_C に及ぼす CaF₂ の影響

(1) $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 3$ 一定の条件で CaF₂ を 29.0～

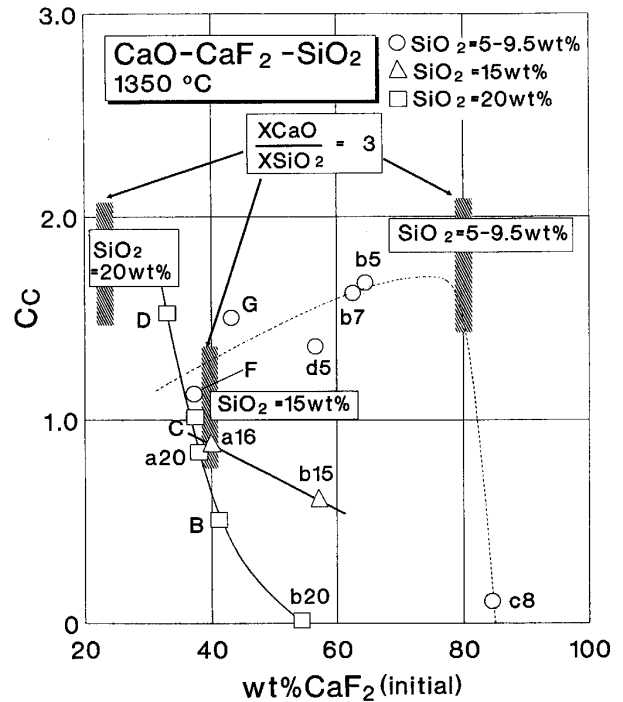


Fig. 5. Variation of C_C when CaO was replaced by CaF₂ at 1350°C. Three hatched areas indicate wt%CaF₂ of slags of which $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 3$ at corresponding SiO₂ content.

59.3 wt% 添加した。Fig. 4 に示したように 1250～1400°Cのいずれの温度においても 60 wt% CaF₂ までは添加量が増加するにつれて C_C は増加した。CaF₂ が 60 wt% 以上では、変化が見られなかった。

(2) Fig. 5 に 1350°C で、SiO₂ ≒ 5～9.5, 15, 20 wt% での C_C の変化を示した。図中の斜線は、それぞれの SiO₂ 濃度において $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 3$ とした場合の CaF₂ の濃度を示している。ばらつきはあるが、SiO₂ = 15 wt% 以上で C_C は、CaF₂ の増加に伴って減少する傾向があった。しかし、SiO₂ = 5～9.5 wt% で $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 3$ までは、CaF₂ の増加にともなって C_C が増加した。その後は、CaF₂ が増加すると C_C は急激に減少した。

3.4 C_C に及ぼす SiO₂ の影響

(1) $X_{CaO}/X_{CaF_2} = 1.56$ 一定として SiO₂ を 8.3～25 wt% 添加した組成について炭酸ガス溶解度を測定した (Fig. 6)。いずれの温度でも SiO₂ の増加にともなって C_C は急激に低下した。

(2) $X_{CaO}/X_{CaF_2} = 0.68$ では、5 wt% SiO₂ 付近までは添加の影響が顕著には表れていないが、その後 SiO₂ の増加にともなって C_C は減少した (Fig. 7)。

(3) $X_{CaO}/X_{CaF_2} = 0.14$ 一定とし SiO₂ を 0～8 wt% 添加した試料についても測定し結果を Fig. 8 に示した。

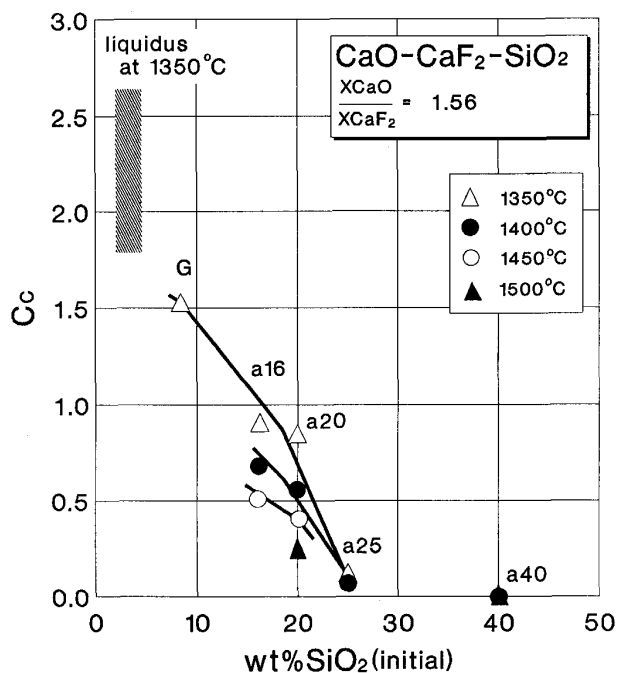


Fig. 6. Effect of SiO_2 content on C_c at constant $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2}$ of 1.56.

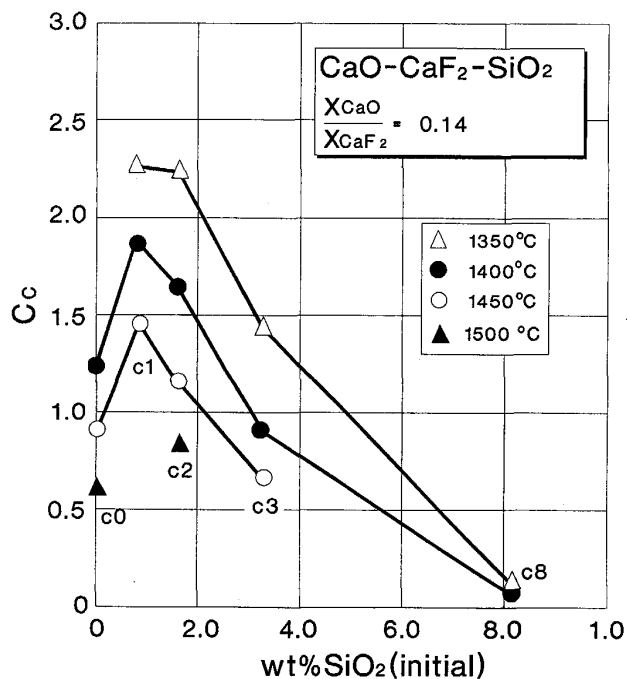


Fig. 8. Effect of SiO_2 content on C_c at constant $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2}$ of 0.14.

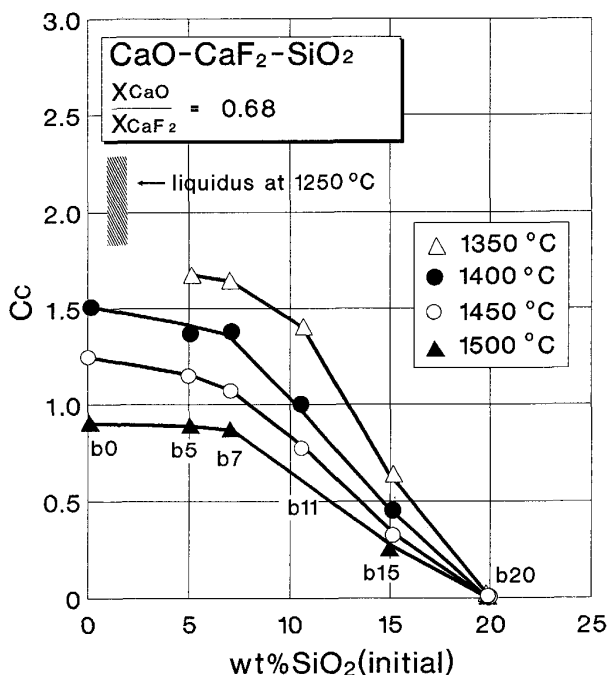


Fig. 7. Effect of SiO_2 content on C_c at constant $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2}$ of 0.68.

C_c が極大となる組成が存在し、1400°C、1450°C では、 $\text{SiO}_2 = 0.8 \text{ wt\%}$ 付近であった。そしてこの組成で C_c は、本実験中最大の値 2.26 となった (1350°C)。

3.5 炭酸ガス溶解度の温度依存性

(1) 1200°C 液相線組成の炭酸ガス溶解度の温度依存

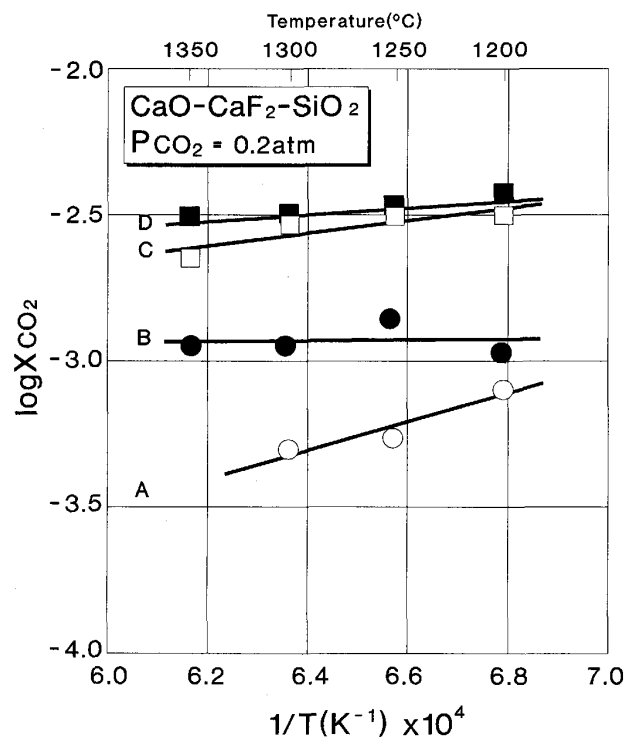


Fig. 9. Influence of temperature on the solubility of carbon dioxide along the liquidus at 1200°C (Flux A-D).

性を Fig. 9, 10 に示した。温度の逆数 $1/T$ が増加するに従い $\log X_{\text{CO}_2}$ が直線的に増加している。この傾きから炭酸ガスの溶解にともなうエンタルピー変化が求めら

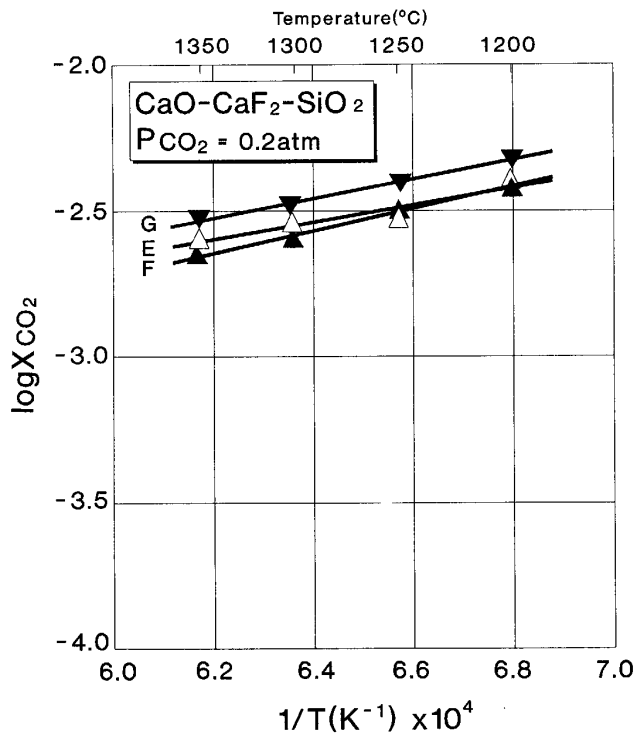


Fig. 10. Influence of temperature on the solubility of carbon dioxide along the liquidus at 1200°C (Flux E-G).

Table 1. Composition of initial slags and solubility of carbon dioxide at 1200°C.

No.	wt% CaO	wt% CaF ₂	wt% SiO ₂	P _{CO₂}	wt% CO ₂	C _c	X _{CO₂} (×10 ³)
A	37.0	41.0	22.0	0.2	0.06	0.39	0.84
B	39.0	40.0	21.0	0.2	0.08	0.52	1.12
C	43.0	37.0	20.0	0.2	0.22	1.52	3.22
D	46.5	33.0	20.5	0.2	0.26	1.79	3.73
E	50.7	30.9	18.4	0.2	0.28	1.92	3.97
F	53.5	37.0	9.5	0.2	0.28	1.90	3.99
G	49.0	42.7	8.3	0.2	0.33	2.26	4.83
a16	44.4	39.7	15.9	0.2	0.31	2.11	4.54
d17	32.4	50.2	17.4	1.0	0.18	0.25	2.73

Table 2. Composition of initial slags and solubility of carbon dioxide at 1250°C.

No.	wt% CaO	wt% CaF ₂	wt% SiO ₂	P _{CO₂}	wt% CO ₂	C _c	X _{CO₂} (×10 ³)
A	37.0	41.0	22.0	0.2	0.04	0.27	0.57
B	39.0	40.0	21.0	0.2	0.10	0.66	1.42
C	43.0	37.0	20.0	0.2	0.23	1.55	3.28
D	46.5	33.0	20.5	0.2	0.24	1.62	3.38
E	50.7	30.9	18.4	0.2	0.21	1.44	2.98
F	53.5	37.0	9.5	0.2	0.22	1.51	3.16
G	49.0	42.7	8.3	0.2	0.30	2.07	4.41
B	39.0	40.0	21.0	0.4	0.24	0.80	3.51
B	39.0	40.0	21.0	0.6	0.33	0.76	4.75
B	39.0	40.0	21.0	0.8	0.45	0.80	6.48
B	39.0	40.0	21.0	0.9	0.55	0.83	7.93
b11	29.3	60.2	10.5	0.2	0.33	2.27	5.14
a16	44.4	39.7	15.9	0.2	0.24	1.63	3.47
d17	32.4	50.2	17.4	1.0	0.12	0.16	1.75

Table 3. Composition of initial slags and solubility of carbon dioxide at 1300°C.

No.	wt% CaO	wt% CaF ₂	wt% SiO ₂	P _{CO₂}	wt% CO ₂	C _c	X _{CO₂} (×10 ³)
A	37.0	41.0	22.0	0.2	0.02	0.16	0.34
B	39.0	40.0	21.0	0.2	0.08	0.54	1.15
C	43.0	37.0	20.0	0.2	0.21	1.46	3.09
D	46.5	33.0	20.5	0.2	0.22	1.48	3.09
E	50.7	30.9	18.4	0.2	0.21	1.43	2.97
F	53.5	37.0	9.5	0.2	0.19	1.26	2.65
G	49.0	42.7	8.3	0.2	0.24	1.66	3.54
s19	52.3	29.0	18.7	0.2	0.15	1.04	2.14
b11	29.3	60.2	10.5	0.2	0.26	1.80	4.08
a16	44.4	39.7	15.9	0.2	0.20	1.37	2.92
a25	40.8	34.5	24.7	1.0	0.07	0.10	1.00
d17	32.4	50.2	17.4	1.0	0.11	0.15	1.68

Table 4. Composition of initial slags and solubility of carbon dioxide at 1350°C.

No.	wt% CaO	wt% CaF ₂	wt% SiO ₂	P _{CO₂}	wt% CO ₂	C _c	X _{CO₂} (×10 ³)
B	39.0	40.0	21.0	0.2	0.08	0.51	1.09
C	43.0	37.0	20.0	0.2	0.15	1.04	2.21
D	46.5	33.0	20.5	0.2	0.22	1.53	3.19
E	50.7	30.9	18.4	0.2	0.18	1.21	2.52
F	53.5	37.0	9.5	0.2	0.16	1.11	2.33
G	49.0	42.7	8.3	0.2	0.22	1.51	3.22
s19	52.3	29.0	18.7	0.2	0.12	0.81	1.67
a16	44.4	39.7	15.9	0.2	0.13	0.87	1.86
a20	42.2	37.8	20.0	0.2	0.12	0.85	1.79
a25	40.8	34.5	24.7	1.0	0.06	0.08	0.80
a40	31.7	28.3	40.0	0.2	0	0	0
b5	31.1	63.9	5.0	0.2	0.25	1.68	3.84
b7	30.7	62.3	7.0	0.2	0.24	1.63	3.72
b11	29.3	60.2	10.5	0.2	0.21	1.42	3.21
b15	27.8	57.2	15.0	0.2	0.09	0.61	1.36
b20	26.2	53.8	20.0	0.2	0	0	0
c1	8.9	90.4	0.8	0.2	0.33	2.26	5.67
c2	8.8	89.6	1.6	0.2	0.33	2.24	5.59
c3	8.6	88.2	3.2	0.2	0.21	1.44	3.58
c8	8.2	83.7	8.1	1.0	0.09	0.12	1.50
d5	38.3	56.6	5.1	0.2	0.20	1.36	3.03

Table 5. Composition of initial slags and solubility of carbon dioxide at 1400°C.

No.	wt% CaO	wt% CaF ₂	wt% SiO ₂	P _{CO₂}	wt% CO ₂	C _c	X _{CO₂} (×10 ³)
s19	52.3	29.0	18.7	0.2	0.08	0.53	1.10
a16	44.4	39.7	15.9	0.2	0.10	0.66	1.41
a20	42.2	37.8	20.0	0.2	0.08	0.57	1.22
a25	40.8	34.5	24.7	1.0	0.04	0.06	0.60
a40	31.7	28.3	40.0	0.2	0	0	0
b0	32.3	67.7	0	0.2	0.22	1.51	3.49
b5	31.1	63.9	5.0	0.2	0.20	1.37	3.13
b7	30.7	62.3	7.0	0.2	0.20	1.38	3.15
b11	29.3	60.2	10.5	0.2	0.15	1.00	2.27
b15	27.8	57.2	15.0	0.2	0.07	0.46	1.03
b20	26.2	53.8	20.0	0.2	0	0	0
c0	8.92	91.1	0	0.2	0.18	1.23	3.08
c1	8.9	90.4	0.8	0.2	0.27	1.85	4.65
c2	8.8	89.6	1.6	0.2	0.24	1.63	4.07
c3	8.6	88.2	3.2	0.2	0.13	0.89	2.23
c8	8.2	83.7	8.1	1.0	0.07	0.09	1.15
d0	39.9	60.1	0	0.2	0.24	1.65	3.70
d5	38.3	56.6	5.1	0.2	0.17	1.15	2.56
h11	32.7	56.2	11.1	0.2	0.16	1.07	2.39

Table 6. Composition of initial slags and solubility of carbon dioxide at 1450°C.

No.	wt% CaO	wt% CaF ₂	wt% SiO ₂	P _{CO₂}	wt% CO ₂	C _C	X _{CO₂} (×10 ³)
a16	44.4	39.7	15.9	0.2	0.07	0.48	1.02
a20	42.2	37.8	20.0	0.2	0.06	0.40	0.84
a40	31.7	28.3	40.0	0.2	0	0	0
b0	32.3	67.7	0	0.2	0.18	1.26	2.90
b5	31.2	63.8	5.0	0.2	0.17	1.15	2.62
b7	30.7	62.3	7.0	0.2	0.16	1.07	2.44
b11	29.3	60.2	10.5	0.2	0.11	0.78	1.76
b15	27.8	57.2	15.0	0.2	0.05	0.32	0.73
b20	26.2	53.8	20	0.2	0	0	0
c0	8.9	91.1	0	0.2	0.13	0.89	2.10
c1	8.9	90.4	0.8	0.2	0.21	1.44	3.61
c2	8.8	89.6	1.6	0.2	0.17	1.15	2.86
c3	8.6	88.2	3.2	0.2	0.10	0.65	1.63
d0	39.9	60.1	0	0.2	0.21	1.41	3.17
d5	38.3	56.6	5.1	0.2	0.13	0.90	2.01
h11	32.7	56.2	11.1	0.2	0.12	0.85	1.89

Table 7. Composition of initial slags and solubility of carbon dioxide at 1500°C.

No.	wt% CaO	wt% CaF ₂	wt% SiO ₂	P _{CO₂}	wt% CO ₂	C _C	X _{CO₂} (×10 ³)
a20	42.2	37.8	20.0	0.2	0.04	0.27	0.13
a40	31.7	28.3	40.0	0.2	0	0	0
b0	32.3	67.7	0	0.2	0.13	0.91	2.11
b5	31.2	63.8	5.0	0.2	0.13	0.90	2.07
b7	30.7	62.3	7.0	0.2	0.13	0.86	1.95
b15	27.8	57.2	15.0	0.2	0.04	0.26	0.58
c0	8.9	91.1	0	0.2	0.09	0.61	1.55
c2	8.8	89.6	1.6	0.2	0.12	0.83	2.08
d0	39.9	60.1	0	0.2	0.12	0.83	1.87
d5	38.3	56.6	5.1	0.2	0.11	0.72	1.60
h11	32.7	56.2	11.1	0.2	0.10	0.71	1.59

れる。フラックス A は、その他の組成に比べて温度依存性がやや大きい。なお、本実験における測定誤差は、最大 $\log X_{CO_2}$ で ±0.05 であった。これを考慮すれば、いずれの組成においても温度依存性は比較的小さいと考えられる。

(2) $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 3$ 一定で CaF_2 濃度を变化した場合、 CaF_2 量を増加するにしたがって溶解度は増加するが、傾きは組成には、あまり依存していない。

(3) $X_{CaO}/X_{CaF_2} = 1.56$, $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 0.68$, $X_{CaO}/X_{CaF_2} = 0.14$ いずれの場合も温度依存性は、組成にあまり依存しなかった。

本研究で得られたすべての結果を、温度別に Table 1 ~ Table 7 に示した。

4. 考 察

4.1 C_C と $C_{S^{2-}}$ の比較

1200°C の液相線組成における炭酸ガスの溶解度から算出した C_C と、硫黄の除去能力の指標となる $C_{S^{2-}}$ との相関について考察した。

仮想的に硫黄とカーボネイトイオンの平衡を考えると

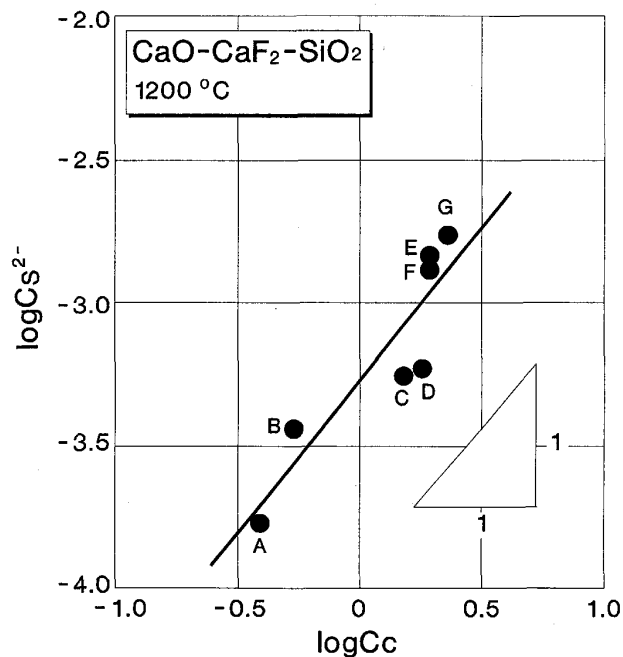
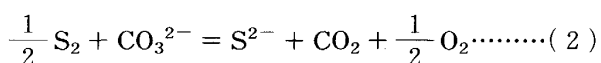


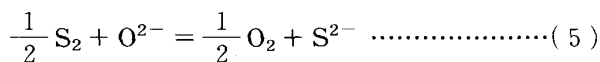
Fig. 11. Relationship between $\log C_{S^{2-}}$ in the literature⁶⁾ and $\log C_C$ along the liquidus composition at 1200°C in $CaO-CaF_2-SiO_2$ fluxes.

$$K_{(2)} = \frac{(wt\% S^{2-} \cdot f_{S^{2-}} \cdot P_{CO_2}) \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{(P_{S_2})^{1/2} \cdot wt\% CO_3^{2-} \cdot f_{CO_3^{2-}}} \cdots \cdots (3)$$

(1) 式の C_C の定義と (3) 式から

$$C_C = wt\% S^{2-} \cdot \frac{(P_{O_2})^{1/2} \cdot f_{S^{2-}}}{(P_{S_2})^{1/2} \cdot f_{CO_3^{2-}} \cdot K_{(2)}} \cdots \cdots (4)$$

(5) 式の平衡反応を仮定し、重量% 濃度を使えば、サルファイドキャパシティーは、一般的には (6) 式のように定義することができる⁵⁾。



$$C_{S^{2-}} = wt\% S^{2-} \cdot \frac{(P_{O_2})^{1/2}}{(P_{S_2})^{1/2}} \cdots \cdots (6)$$

(4) 式と (6) 式から

$$C_{S^{2-}} = \frac{f_{CO_3^{2-}} \cdot K_{(2)}}{f_{S^{2-}}} \cdot C_C \cdots \cdots (7)$$

$f_{CO_3^{2-}}/f_{S^{2-}}$ が組成によらず一定、つまり、 $f_{CO_3^{2-}}$ と $f_{S^{2-}}$ の組成依存性が似ていれば、

$$\log C_{S^{2-}} = \log C_C + \log \alpha \quad (\alpha = \text{一定値}) \cdots \cdots (8)$$

の関係が得られる。そして、 $\log C_C$ と $\log C_{S^{2-}}$ の間には切片が $\log \alpha$ で傾き 1 の直線関係が得られるはずである。

SUSAKI ら⁶⁾ によって測定された $C_{S^{2-}}$ (wt% S は、0.1 ~ 0.6 wt% 程度) と本研究で測定した C_C を比較した結果を Fig. 11 に示す。最小二乗法により求めた結果、

1200°C で次の関係式が得られた。

$$\log C_{S^{2-}} = 1.1 \log C_C - 3.3 \quad \cdots \cdots (9)$$

このことから、カーボネイトキャパシティーが精錬能力の一つの指標となることがわかる。また、前報で報告した SiO₂ を含まない CaO-CaF₂ 系の場合⁴⁾、1500°C において傾き 1.2 であった。したがって $\log C_{S^{2-}}$ と $\log C_C$ の間の傾きは組成に依存せず 1.1~1.2 の値であると考えられる。

ここで、(8)式の $\log \alpha$ の意味について考察する。

固体の CaCO₃ と CaS を標準状態として、(2)式に対応する(10)式の平衡定数 $K_{(10)}$ の温度依存性を考える。

$$\frac{1}{2}(S_2) + \langle CaCO_3 \rangle =$$

$$\langle CaS \rangle + \frac{1}{2}(O_2) + (CO_2) \quad \cdots \cdots (10)$$

$$\Delta G^\circ = 60560 - 33.93 \cdot T (\text{cal/mol})^{7)} \quad \cdots \cdots (11)$$

$$\frac{1}{2.303 \cdot R} \cdot \left(-\frac{60560}{T} + 33.93 \right) = \log K_{(10)} \quad \cdots \cdots (12)$$

(12)式から(8)式に対応する $\log \alpha$ の温度依存性を求めるために、温度 T_1 と温度 T_2 における切片を α_{T_1} 、 α_{T_2} とおき、 α_{T_1} 、 α_{T_2} の対数の差を求めると、

$$\log \alpha_{T_1} - \log \alpha_{T_2} = \frac{60560}{2.303 \cdot R} \cdot \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) + \log \frac{(f_{CaCO_3}/f_{CaS})_{T_1}}{(f_{CaCO_3}/f_{CaS})_{T_2}} \quad \cdots \cdots (13)$$

ここで、 f_{CaCO_3} と f_{CaS} の温度依存性が似ていれば、 f_{CaCO_3}/f_{CaS} が温度によらず一定であると仮定し、右辺の第2項を無視すれば、次式ようになる。

$$\log \alpha_{T_1} - \log \alpha_{T_2} = \frac{60560}{2.303 \cdot R} \cdot \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad \cdots \cdots (14)$$

例えば $T_1 = 1473$ (1200°C)、 $T_2 = 1773$ (1500°C) を(14)式に代入すると

$$\log \alpha_{T_1} - \log \alpha_{T_2} = -1.5 \quad \cdots \cdots (15)$$

wt% S がほぼ 0.03~0.6 wt%、1200°C の場合(9)式の切片は -3.3 である。また、CaO-CaF₂ 系においては、wt% S がほぼ 0.1~0.4 wt% の場合、1500°C で $\log C_{S^{2-}} = 1.2 \log C_C - 1.5$ の関係が得られている⁴⁾。CaO-CaF₂-SiO₂ (1200°C) の(9)式の結果を基準にして、CaO-CaF₂ (1500°C) の切片の値は、(15)式から $\log \alpha_{T_2} = -3.3 + 1.5 = -1.8$ となる。実験から得られた切片の値 -1.5 より 0.3 小さい値になった。

本実験のような系では、 $\log C_{S^{2-}}$ と $\log C_C$ の間には、一定温度ではいずれの組成においても傾き 1.1~1.2 を持つ直線関係があった。もし $\log \alpha$ が温度のみの関数で

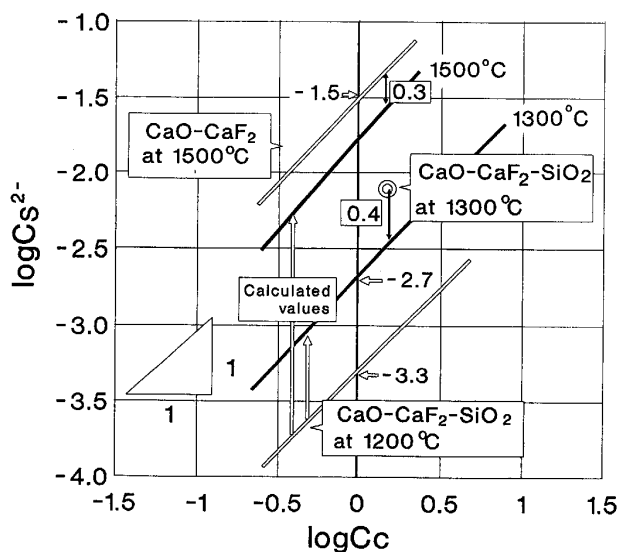


Fig. 12. Estimation of sulfide capacity at 1300 and 1500°C from carbonate capacity at 1200°C. Sulfide capacity at 1300°C according to SUSAKI *et al.* is also plotted; ⊙.

あるとすれば、ある系の C_C をある温度で測定し(14)式によって任意の温度の $\log \alpha$ を求めることにより、 $\log C_{S^{2-}}$ と $\log C_C$ の関係を実験を行わず推定することができる。

検証のために、SUSAKI ら⁶⁾ による CaO = 49.1 wt%, CaF₂ = 43.7 wt%, SiO₂ = 7.2 wt% の試料の 1300°C での $C_{S^{2-}}$ を予測した。

$\log C_{S^{2-}} = 1.1 \log C_C - 3.3$ (1200°C) を基準にして、(14)式に $T_1 = 1473$ (1200°C)、 $T_2 = 1573$ (1300°C) を代入すると $\log \alpha_{T_1} - \log \alpha_{T_2} = -0.6$ となり関係式(15)が得られた。

$\log C_{S^{2-}} = 1.1 \log C_C - 2.7$ (1300°C) $\cdots \cdots (15)$
同じ組成、温度で測定した C_C は 1.5 で、これを(15)式に代入すると $\log C_{S^{2-}} = -2.5$ が得られた。SUSAKI らが実測した結果は、 $\log C_{S^{2-}} = -2.1$ で、上で予想した -2.5 は実測値より 0.4 小さい値であった。

上記の2例では、予想と実測の切片の差は 0.3~0.4 でほぼ一定の値であった。この値に関する補正を行えば、より精度の高い予測も可能である。以上の結果を Fig. 12 に示した。

理論的計算による光学的塩基度と $C_{S^{2-}}$ の温度依存性から $C_{S^{2-}}$ を予測する式の報告⁸⁾ があるが、これは、過去の研究結果を純粋に統計的に処理したもので、本研究とは本質的に異なる。

4.2 炭酸ガス溶解度に及ぼす CaF₂、SiO₂ の影響

$X_{CaO}/X_{SiO_2} = 3$ 一定とした系では CaF₂ 添加量の増加によって C_C の値が増加したことを示した (Fig. 4)。

また, SiO_2 を一定とした場合 $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} < 3$ では, CaF_2 の増加によって C_C は減少傾向にあり, 逆に $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} \geq 3$ では, CaF_2 の増加にともなって C_C は, 増加することを示した (Fig. 5).

これは, 炭酸ガスの溶解が $\text{CO}_2(\text{gas}) + \text{O}^{2-}(\text{slag}) = \text{CO}_3^{2-}(\text{slag})$ のように進むならば定性的にフラックス中の O^{2-} が増加したことを意味する. BRONSON ら⁹⁾ は $\text{wt}\% \text{CaO}/\text{wt}\% \text{SiO}_2 = 1 \sim 1.28$ (1503°C) で $\text{CaF}_2 = 10 \text{ wt}\%$ までの添加で $C_{\text{S}^{2-}}$ が増加すると報告している. 本結果の $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 3$ で CaF_2 を増加した場合, C_C が増加したことで傾向は一致している.

また, 村木ら²⁾ は $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{CaCl}_2-\text{SiO}_2$ 系の CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 両相飽和の高塩基性フラックスにおいて, CaCl_2 を CaF_2 で置換するにつれてフラックスの脱りん能は, 大きくなると報告している. これは, 前報で報告した $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2$ ⁴⁾ 系においても $X_{\text{CaO}} = 0.12$ 一定で CaCl_2 を CaF_2 で置換した場合に炭酸ガスの溶解度は増加したことで傾向は一致している.

以上のことから, 高塩基性フラックス中においても CaF_2 が酸素イオンの活量を上げる働きをしていると考えられる.

$\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$ 系フラックスの構造について井口ら¹⁰⁾ は, ラマンスペクトル分析の結果 $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} < 1$ の時には, $\text{Si}-\text{F}$ 結合が認められたが $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} > 1$ では, CaF_2 は単に希釈剤としてのみ作用し構造を変化する働きはしないと報告している. $\text{Si}-\text{F}$ の結合が存在するならば, $\text{SiO}_4^{4-} + 6\text{F}^- = \text{SiF}_6^{2-} + 4\text{O}^{2-}$ 等の反応によってフラックス中の O^{2-} が増加したと考えることもできる. しかし, 本研究で測定したほとんどの組成が $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} > 1$ であるので, このような反応によって説明することは難しいであろう. 高塩基性領域で, CaF_2 の添加にともなって C_C が増加し, また, $c0 \sim c8$ の実験で SiO_2 の増加にともなって C_C が極大になる組成が存在したことから SiO_2 が少なく, CaF_2 が多量に存在するような領域では, 別の反応によってフラックス中の O^{2-} が増加したと考えられる. この CaF_2 の効果を明らかにするには別の方向からの検討が必要である.

5. 結 言

(1) 1200°C 液相線の組成について, C_C を求めた結

果, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 飽和領域では CaO のわずかな増加で C_C の値は急激に増加する. さらに 1200°C で C_C と $C_{\text{S}^{2-}}$ を比較した結果 $\log C_{\text{S}^{2-}} = 1.1 \log C_C - 3.3$ の直線関係が得られた. この系に関しては, この関係式から, 炭酸ガスの溶解度を測定することでサルファイドキャパシティーを定量的に予想することが可能である.

さらに, $C_{\text{S}^{2-}}$ を実際に測定することなく, 任意の温度での $C_{\text{S}^{2-}}$ を予想することが可能になった.

(2) およそ $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} \geq 3$ の高塩基性組成において, CaF_2 添加量を増すにしたがって C_C は増加することが分かった. 逆に $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} < 3$ の領域では, CaF_2 の増加にともなって C_C は減少することがわかった.

(3) $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaF}_2} = 0.14$ の場合 SiO_2 の添加にともなって C_C が極大となる組成が存在した.

最後に, 本研究を行うにあたり, 実験に協力していただいた成川 淳氏 (現: 日本高周波鋼業(株)), 鈴木和彦氏 (現: 旭可鍛鉄(株)), 平山智夫氏 (現: 国際証券(株)), また, 実験装置作成に協力していただいた東京大学生産技術研究所, 時田敏夫氏, 同試作工場のスタッフの皆様および同ガラス工作室, 滑川敏夫氏に感謝致します.

文 献

- 1) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1825
- 2) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
- 3) 山内 隆, 丸橋茂昭, 衣笠雅普, 山田桂三, 東 洋幸, 檜山 猛, 西前 年: 鉄と鋼, **72** (1986), A29
- 4) 池田 貴, 前田正史: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 742
- 5) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy (1974), p. 293
- 6) K. SUSAKI, M. MAEDA and N. SANO: Metall. Trans. B, **21** (1990), p. 121
- 7) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5
- 8) D. J. SOSINSKY and I. D. SOMMERVILLE: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 331
- 9) A. BRONSON and G. R. St. PIERRE: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 375
- 10) Y. IGUCHI, K. YONEZAWA, Y. FUNAOKA, S. BANYA and Y. NISHINA: 3rd Int. Conference on Molten Slags and Fluxes (1988), p. 169