

雑固体廃棄物の一括熔融処理に関する  
高温物理化学的研究(III)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年3月

京都大学

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2000

2000年3月

雑固体廃棄物の一括溶融処理に関する高温物理化学的研究(Ⅲ)  
(核燃料サイクル開発機構 委託研究成果報告書)

岩瀬正則\*

要旨

本研究は、焼却灰を介した溶融金属の酸化反応を制御し、かつそれをスラグ除染に積極的に利用する手段を確立すること最終目的としており、本年は焼却灰の主成分である複数のアルカリ硫酸塩を含む混合溶融塩の物理化学的性質、中でも融体中の酸化物イオンの物理化学的挙動を、溶融塩中の $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡によって調査した。

2元系、3元系アルカリ金属硫酸塩中の $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 平衡におよぼす諸因子の影響のうち、本年度は特にガス分圧(酸素分圧、 $\text{SO}_2$ 分圧)について重点的に調査した。硫酸塩融体中における $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 比の酸素分圧、 $\text{SO}_2$ 分圧依存の関数形を提示し、その妥当性を熱力学的に検証した。

さらに本年度は、高温腐食現象の機構解明の端緒として、複数のアルカリ硫酸塩を含む混合溶融塩中へ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 溶解実験を行った。結果から、一定温度および雰囲気において平均イオン半径、換言すれば酸素イオン活量が同じ融体は、同様の酸化物溶解挙動を示すという重要な知見が得られた。

---

本報告書は、京都大学が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究の成果である。

契約番号 110D0157

開発機構担当部課室および担当者： 東海事業所 環境保全・研究開発センター  
環境保全部 技術開発グループ  
青山 誠、須藤 收

\* 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻

Physico-chemical Studies on The Disposal of Miscellaneous Radioactive Waste  
through A Single-step Process (III)

Masanori Iwase\*

This study is aimed at controlling oxidation reaction of molten metal by ash in incineration systems, and at positively utilizing the oxidation reaction for decontamination of slag. In this year, in order to investigate physico-chemical properties of mixed fused salt containing alkali sulfates, with special focus on the behaviour of oxygen anion in the melts,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  redox equilibrium experiments were carried out.

Among the effect of various parameters on  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ratio in binary and ternary alkali sulfate melts, the effect of partial pressures of oxygen and  $\text{SO}_2$  was mainly investigated in the study. Variation in  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ratio were presented as the function of partial pressures of oxygen and  $\text{SO}_2$ , respectively. Possible thermodynamic interpretation were made on the experimental results.

In addition, the dissolution of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in mixed alkali sulfates were also investigated as a first step to elucidate the mechanism of hot corrosion. With this investigation, an important finding was obtained that the solubility of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  for melts with same average ionic radius, in other words, oxygen ion activity, were essentially identical under constant temperature and atmosphere.

---

This work was performed by Kyoto University, under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute

JNC Liaison; Waste Technology Development Group

Makoto Aoyama, Osamu Suto

\*Kyoto University

## 目次

1.	緒言	1
1.1	焼却灰中の硫酸塩	1
1.2	純粹アルカリ硫酸塩に関する従来研究	2
1.3	多元系アルカリ硫酸塩に関する研究	4
1.3.1	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ の酸化還元平衡	
1.3.2	酸素イオン活量の静電的解釈	
1.3.3	多元系硫酸塩の平均イオン半径	
1.3.4	平衡式の決定	
1.4	本研究の目的	10
2.	実験	12
2.1	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡実験	12
2.1.1	実験試料	
2.1.2	実験装置	
2.1.3	実験操作	
2.1.4	化学分析	
2.1.5	実験誤差	
2.2	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 溶解実験	18
2.2.1	試料	
2.2.2	実験装置	
2.2.3	実験操作	
2.2.4	Cr溶解度の分析	
3.	結果および考察	20
3.1	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡の酸素分圧依存性	20
3.1.1	一定組成における酸素分圧依存性	
3.1.2	異なる組成および酸素分圧のもとでの $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡の整理	
3.2	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡の温度依存性	24
3.3	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡の $\text{SO}_2$ 分圧依存性	27
3.4	2元系硫酸塩中の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 溶解度	31
4.	結言	34

参考文献	35
表	38
图	43
Appendix	65
“Red-Ox Equilibrium of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ Couple in Binary and Ternary Sulfate Melts and Its Relevance to Hot Corrosion”	

## 1. 緒言

### 1.1 焼却灰中の硫酸塩

雑固体廃棄物には可・難燃性廃棄物（木片、布、紙、プラスチック、ゴム等）と金属類（ステンレス鋼、普通鋼等）が含まれるが、これらを一括して処理できるプロセスが望まれている。このようなプロセスは、同一の反応容器内に、可・難燃物の焼却すなわち「酸化性雰囲気」と、金属の熔融すなわち「弱い還元性雰囲気」との両者が共存した状態を必要とする。

可・難燃性廃棄物の酸化により生成するいわゆる「焼却灰」は、アルカリ塩化物（KCl、NaCl 等）とアルカリ硫酸塩（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  等）の混合熔融塩が酸化物で飽和した状態であると考えられる。アルカリ金属、特に Na はおよそ全ての食品および食品添加物に含まれており、K は紙のコーティング材などに多用されている。硫酸塩は硫黄と酸素を含む高温のガス雰囲気において安定であるので、廃棄物に S を含む化合物が存在すれば、高温条件においてアルカリ硫酸塩の生成することが容易に想像される。

雑固体廃棄物の一括熔融処理にあっては、この「焼却灰」と熔融金属とが直接接触することになる。したがって「焼却灰」の主成分、特に硫酸塩を介した、熔融金属の酸化反応を制御する必要がある。高温における硫酸塩を介した「固体金属」の酸化反応は「高温腐食（Hot Corrosion）」として知られているが、硫酸塩を介した「液体金属」の酸化反応については、従来までほとんど知見がない。

一方、見方を変えて、高温腐食現象を「金属中に含まれる物質の酸化反応」として把握すると、熔融塩を用いて熔融金属からの汚染物質の除去が可能であることになる。従来の高温腐食現象に関する研究は、全て高温腐食を如何にして防止抑制するかという観点から行われてきた。そこで本研究では、「高温腐食」をむしろ積極的に利用してスラグ除染を行う可能性に注目した。

以上のように本研究では、「焼却灰」を介した熔融金属の酸化反応を制御し、さらにそれを利用する手段を探ることを最終目的としている。本報では、そのための基礎データを得るために、焼却灰の主成分である複数の

アルカリ硫酸塩を含む混合熔融塩の高温物理化学的性質、なかでも融体中の酸素イオンの物理化学的挙動を明らかにするための実験を行った。

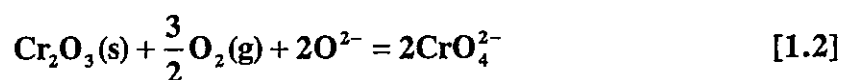
## 1.2 純粋アルカリ硫酸塩に関する従来研究

アルカリ金属を  $R$  ( $R=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) と表記すると、アルカリ硫酸塩  $R_2SO_4$  は次式で表すように、塩基性成分である  $R_2O$  と、酸性成分である  $SO_3$  から成る。



酸性成分である  $SO_3$  の化学ポテンシャルは気相中の  $SO_2$  分圧および  $O_2$  分圧によって規定される。したがってアルカリ硫酸塩融体中の塩基性成分  $R_2O$  の活量は、気相中の  $SO_2$ 、 $O_2$  分圧によって規定される。金属材料の高温腐食現象は、このアルカリ硫酸塩が金属酸化物被膜に付着し、拡散機構では説明することのできない急激な腐食反応が起こるためとされている。

R.A.Rapp らのグループ<sup>1-10)</sup> は、「高温腐食」を理解するには酸化物および熔融塩の熱力学的安定性に注目すべきであるとした。 $Cr_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $Al_2O_3$  などの酸化被膜はそれ自身熱力学的に安定な酸化物であるが、 $Na_2SO_4$  のような熔融塩の存在下では熔融塩中に溶解する。Figure 1<sup>1-4)</sup> に 1200K における  $[Na+Cr+S+O]$  系の安定領域を示す。1200K では  $Na_2SO_4$  の安定領域は  $\log(P_{O_2}/Pa) > -8$ 、 $\{\log(P_{O_2}/atm) > -3\}$ 、 $\log a(Na_2O) < 0$  の範囲である。ここで  $a(i)$  は物質  $i$  の活量を表す。この  $Na_2SO_4$  の安定領域内で  $Cr_2O_3$  が共存すると、 $Cr_2O_3$  は  $P_{O_2}$  と  $a(Na_2O)$  に依存して  $Cr_2(SO_4)_3$ 、 $Na_2CrO_4$ 、 $NaCrO_2$ 、 $CrS$  などを生成する。これらの化合物はいずれも  $Na_2SO_4$  へ溶解する。この溶解反応には次式で示すように少なくとも 2 通りが考えられる。





式[1.2]および式 [1.3]の反応は、それぞれ  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )または  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\text{Cr}^{3+}$ )の生成に対応する。式[1.2]および式 [1.3]のみかけの平衡定数は、

$$K'(1.2) = \frac{a(\text{CrO}_4^{2-})^2}{a(\text{O}^{2-})^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} \quad [1.4]$$

$$K'(1.3) = a(\text{Cr}^{3+})^2 \cdot a(\text{O}^{2-})^3 \quad [1.5]$$

となる。式[1.4]および式[1.5]から  $P_{\text{O}_2}$  一定の下では次の関係が成立する。

$$\frac{d \log \{a(\text{CrO}_4^{2-})\}}{d \log \{a(\text{O}^{2-})\}} = +1 \quad [1.6]$$

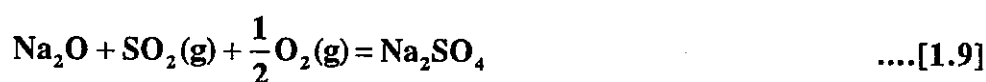
$$\frac{d \log \{a(\text{Cr}^{3+})\}}{d \log \{a(\text{O}^{2-})\}} = -\frac{3}{2} \quad [1.7]$$

つまり  $\text{CrO}_4^{2-}$  および  $\text{Cr}^{3+}$  の活量（濃度）は  $a(\text{O}^{2-})$  に依存する。ところが、言うまでもなく単独イオンの活量というものは直接測定できない。すなわち、 $a(\text{O}^{2-})$  の絶対量を知ることは不可能である。

もっとも、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  のような純粋硫酸塩の場合には、Temkin モデルを用いて  $a(\text{O}^{2-})$  を測定可能な熱力学量である  $a(\text{Na}_2\text{O})$  と関連づけて説明することができる。例えば純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の場合、融体中に存在するカチオン種は  $\text{Na}^+$  1種であるので、Temkin モデルから  $a(\text{Na}^+) = 1$  となり次式を得る。

$$a(\text{Na}_2\text{O}) = a(\text{Na}^+)^2 \cdot a(\text{O}^{2-}) = a(\text{O}^{2-}) \quad [1.8]$$

$a(\text{Na}_2\text{O})$  は以下のように決定することができる。すなわち、純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中の  $a(\text{Na}_2\text{O})$  と  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  との平衡は次式で表される。



この反応の平衡定数を  $K(1.9)$  とすると、

$$K(1.9) = \frac{1}{a(\text{Na}_2\text{O}) \cdot P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \dots [1.10]$$

と表される。ある温度における  $K(1.9)$  は文献から得ることができるので、 $P_{\text{SO}_2}$  と  $P_{\text{O}_2}$  を測定することにより、式[1.10]から  $a(\text{Na}_2\text{O})$  を決定することができる。より直接的な実験手法として、 $\beta$ -アルミナ ( $\text{Na}^+$  イオン電解質) を用いて  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  融体中の  $a(\text{Na}^+)$  を測定し、同時に安定化ジルコニア ( $\text{O}^{2-}$  イオン電解質) を用いて  $P_{\text{O}_2}$  を測定し、 $a(\text{Na}_2\text{O})$  を決定することも可能である。

Rapp らは後者の電気化学的手法によって  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  融体中の  $a(\text{Na}_2\text{O})$  を測定し、同時に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  融体中への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  溶解度を測定した。そして純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中の  $a(\text{Na}_2\text{O})$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  溶解度の関係を Figure 2<sup>1-4)</sup> のように示した。Figure 2 に横軸で示す  $\log a(\text{Na}_2\text{O})$  は  $\log a(\text{O}^{2-})$  と置き換えて考えることができる。 $\log(\text{Solubility of Cr})$  と  $\log a(\text{Na}_2\text{O})$  の関係は傾きが +1 または  $-3/2$  の直線となっている。この結果は式[1.6]および式[1.7]に示す  $a(\text{CrO}_4^{2-})$ ,  $a(\text{Cr}^{3+})$  および  $a(\text{O}^{2-})$  の関係と一致している。

以上のように Rapp は純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  融体中の酸素イオン活量  $a(\text{O}^{2-})$  を  $a(\text{Na}_2\text{O})$  に置き換えることで、融体中の  $a(\text{O}^{2-})$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  溶解度の関係を明らかにし、高温腐食のメカニズムを解明するには融体中の  $a(\text{O}^{2-})$  の評価が不可欠であることを示した。

### 1.3 多元系アルカリ硫酸塩に関する研究<sup>11, 12)</sup>

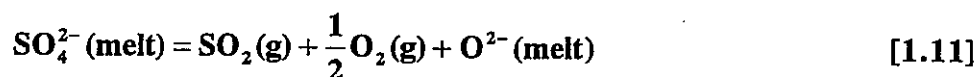
#### 1.3.1 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ の酸化還元平衡

しかしながら、2 元系以上のアルカリ硫酸塩においては Rapp の手法を用いて酸素イオン活量を評価することは不可能である。何故ならば、2 元系に限らず 3 元系、および多元系硫酸塩中では Temkin モデルが成立せず、 $a(\text{O}^{2-})$  を単一成分の活量  $a(\text{R}_2\text{O})$  で置き換えられないからである。そこで、報告者らは酸素イオンに対応する「測定可能な物理量」として硫酸塩融体中の

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ の酸化還元平衡を利用することを考えてきた<sup>13)</sup>。金属の酸化還元対を酸素イオン活量  $a(\text{O}^{2-})$ に対応する物理量として利用することは、ガラスやスラグ系については1950年代から行われている<sup>14-20)</sup>が、硫酸塩系では例がない。従来研究でよく利用されている酸化還元対は $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ であるが、本研究の硫酸塩系ではまずどのような酸化還元対を選ぶべきかを検討しなければならない。

Figure 3に  $T=1073\text{K}$ における[R+S+O]系のポテンシャル図を示す。図中の各点線や破線は、各々のアルカリ金属の硫酸塩、酸化物、硫化物の安定領域の境界を示す<sup>21)</sup>。

硫酸塩中の硫酸イオンと $\text{SO}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$ 混合ガスとの間の平衡は次式で表される。

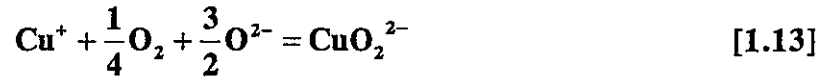


後述するが、本研究で用いた混合ガスとしてAr- $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$ を多用している。Figure 3の直線Aは、 $P_{\text{SO}_2}$ が $10^{-4}\text{atm}$ で一定のときの1073Kにおける $(1/2)\text{S}_2(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})=\text{SO}_2(\text{g})$ の平衡関係を示しており、○印は本研究で用いたガス組成の一例( $P_{\text{O}_2}=10^{-3.6}\sim 1\text{atm}$ )を表している。

酸化還元対は、Red-Ox比を化学分析により精度よく求めることができるように選ぶ必要がある。Figure 3には $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SnO}_2/\text{SnO}$ の平衡酸素分圧を縦軸に矢印で示した<sup>22)</sup>。図より、本研究で用いたAr- $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$ 混合ガス中の $P_{\text{O}_2}$ は $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ の平衡酸素分圧 $P_{\text{O}_2}=10^{-2.9}$ に十分近いことがわかる。これに対し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SnO}_2/\text{SnO}$ の平衡酸素分圧はAr- $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$ 混合ガス中の $P_{\text{O}_2}$ に比べてかなり低く、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ あるいは $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 比を化学分析により精度よく求めるのは非常に困難である。したがってアルカリ硫酸塩の安定領域においては $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  Red-Ox比をインジケータとして用いるのが最も適当である。

融体中の $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡には次式に示す2通りが考えられる。<sup>13,23,</sup>

24)



式[1.12]および式[1.13]のみかけの平衡定数をそれぞれ  $K'(I)$ ,  $K'(II)$  とすると、 $K'(I)$ ,  $K'(II)$  は

$$K'(I) = \frac{(\text{Cu}^{2+}) \cdot a(\text{O}^{2-})^{1/2}}{(\text{Cu}^+) \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad [1.14]$$

$$K'(II) = \frac{(\text{CuO}_2^{2-})}{(\text{Cu}^+) \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot a(\text{O}^{2-})^{3/2}} \quad [1.15]$$

と表せる。ここで、 $(\text{Cu}^+)$ ,  $(\text{Cu}^{2+})$ ,  $(\text{CuO}_2^{2-})$  はそれぞれ  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$  の濃度を表す。また融体中の  $\text{Cu}$  が比較的低濃度である場合には  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  の活量係数の比が 1 であると仮定し、

$$a(\text{Cu}^{2+})/a(\text{Cu}^+) = (\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+) \quad [1.16]$$

$$a(\text{CuO}_2^{2-})/a(\text{Cu}^+) = (\text{CuO}_2^{2-})/(\text{Cu}^+) \quad [1.17]$$

とした。式[1.14]および式[1.15]を書き換えると、

$$(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+) = K'(I) P_{\text{O}_2}^{1/4} a(\text{O}^{2-})^{-1/2} \quad [1.18]$$

$$(\text{CuO}_2^{2-})/(\text{Cu}^+) = K'(II) P_{\text{O}_2}^{1/4} a(\text{O}^{2-})^{3/2} \quad [1.19]$$

となる。硫酸塩融体中では  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{CuO}_2^{2-}$  が共存していると考えられるので、上記 2 式の左辺の比を正確に記述するならば  $\{(\text{Cu}^{2+}) + (\text{CuO}_2^{2-})\}/(\text{Cu}^+)$  である。

温度と酸素分圧を一定にした条件での  $\text{Cu}$  の酸化還元平衡比と  $a(\text{O}^{2-})$  の関係を模式的に表すと Figure 4 のようになる。塩基度の比較的低い酸性側領域

域では、酸素イオンを放出する式[1.12]の平衡が支配的になる。すなわち  $(Cu^{2+})$  に比べ  $(CuO_2^{2-})$  が充分小さいので、この領域では近似的に式[1.18]を変形した次式が成立すると考えられる。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = (1/4)\log P_{O_2} - (1/2)\log a(O^{2-}) + \log K'(I) \quad [1.20]$$

逆に塩基度の比較的高い塩基性側領域では、酸素イオンを消費する式[1.12]の平衡が支配的になる。このとき、 $(Cu^{2+})$  は  $(CuO_2^{2-})$  に比べて充分大きいので、この領域では近似的に式[1.19]を変形した次式が成立すると考えられる。

$$\log ((CuO_2^{2-})/(Cu^+) = (1/4)\log P_{O_2} + (3/2)\log a(O^{2-}) + \log K'(II) \quad [1.21]$$

なお分析において  $(CuO_2^{2-})$  は  $(Cu^{2+})$  として求められるので、式[1.21]は下式のように取り扱われる。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = (1/4)\log P_{O_2} + (3/2)\log a(O^{2-}) + \log K'(II) \quad [1.22]$$

温度および酸素分圧が一定のときの  $\log a(O^{2-})$  に対する  $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  の依存性が、式[1.20]では負、式[1.22]では正であることから、Cu の酸化還元平衡は、Figure 4 のように  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比が極小値をとる領域を境に、式[1.12]から式[1.13]へ遷移すると考えることができる。

### 1.3.2 酸素イオン活量の静電的解釈

ここで、硫酸塩融体中の酸素イオン活量を理解するために、酸化物融体との比較を試みる。

酸化物融体において、酸素イオン活量もしくは「塩基度」は、例えば  $(\%Na_2O)/(\%SiO_2)$  などの経験的指標により表現されている。このような指標により、ある組成の融体が酸性的であるか塩基性的であるかについて定性的に知ることができる。

代表的なガラスであるアルカリシリケート融体において、酸素イオン活

量は、アルカリ金属と酸素の間の静電気力によって解釈されてきた。アルカリカチオンと酸素アニオン間の結合力  $I$  は、下式のように両者のイオン半径によって表される。

$$I \propto \frac{2e^2}{\{r(R^+) + r(O^{2-})\}^2} \quad [1.23]$$

ここで  $e$  は電子電荷、 $r(R^+)$  はアルカリカチオンのイオン半径、 $r(O^{2-})$  は酸素イオン半径を表す。なお、 $r(\text{Li}^+) = 0.063\text{nm}$ ,  $r(\text{Na}^+) = 0.095\text{nm}$ ,  $r(\text{K}^+) = 0.133\text{nm}$ ,  $r(\text{Rb}^+) = 0.143\text{nm}$ ,  $r(\text{Cs}^+) = 0.169\text{nm}$  である<sup>25)</sup>。

この式によると、結合力  $I$  はアルカリカチオンのイオン半径が増大するにともなって低下する。結合力が低下すれば、アルカリカチオンと酸素アニオン間の結合が弱くなり、酸素アニオンは自由に動き易くなる。換言すれば、アルカリカチオンのイオン半径の増大とともに、自由な酸素アニオンの量すなわち酸素イオン活量は増大すると考えられる。

すなわち、 $[\text{R}_2\text{O} + \text{SiO}_2]$  2元系アルカリシリケート融体中において、結合力  $I$  は  $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Rb}_2\text{O} > \text{Cs}_2\text{O}$  の順に低下すると考えられる。これは、酸素イオン活量は上記の逆に  $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O} < \text{Rb}_2\text{O} < \text{Cs}_2\text{O}$  の順に増大することを意味する。このことを考慮すると、 $[\text{Li}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O} + \text{SiO}_2]$  3元系アルカリシリケート融体においては、組成  $\{X(\text{Li}_2\text{O}) + X(\text{R}_2\text{O})\} / X(\text{SiO}_2)$  すなわち塩基度が一定でも、アルカリカチオンのイオン半径の大きな  $\text{R}_2\text{O}$  で  $\text{Li}_2\text{O}$  を置換すると、酸素イオン活量は増大すると考えられる。つまり、塩基性成分中の  $\text{R}_2\text{O}$  のモル比、 $X(\text{R}_2\text{O}) / \{X(\text{Li}_2\text{O}) + X(\text{R}_2\text{O})\}$ 、の大きいほど、酸素イオン活量は大きいことになる。

一方、アルカリ硫酸塩においては融体中の酸と塩基の比を、例えば  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  では  $\text{base/acid} = \text{Na}_2\text{O}/\text{SO}_3$  と考えることができる。この値は極めて1に近いと考えられるが、化学分析によってその正確な値を決定することは困難である。にも関わらず、硫酸塩融体が置かれた雰囲気を変化させると、Rappが示したように  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  融体中の  $a(\text{Na}_2\text{O})$  は10桁以上も変化し得ることに留意しなければならない。

したがって硫酸塩組成が酸素イオン活量に及ぼす影響を調査するには、

雰囲気条件を一定にする必要がある。その条件の下では base/acid 比は一定である。純粋アルカリ硫酸塩においては、上記のシリケート融体での考察を引用すれば、酸素イオン活量は  $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Rb}_2\text{SO}_4 < \text{Cs}_2\text{SO}_4$  の順に増大すると考えられる。

ところで、実際の融体が純粋系であることは極めて稀で、ほとんどの場合は多元系である。報告者らは前報において、多元系アルカリ硫酸塩を取り扱う手法について述べている。例えば2元系アルカリ硫酸塩  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-R}_2\text{SO}_4$  中において、酸と塩基の比は  $\text{base/acid} = (\text{Li}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O})/\text{SO}_3$  と表すことができる。一定雰囲気のもとでは base/acid 比は一定である。したがって上記のシリケート融体での解釈を引用すれば、 $X(\text{R}_2\text{SO}_4)/\{X(\text{Li}_2\text{SO}_4) + X(\text{R}_2\text{SO}_4)\}$  は融体中の酸素イオン活量の大小を反映すると考えられる。つまり  $X(\text{R}_2\text{SO}_4)/\{X(\text{Li}_2\text{SO}_4) + X(\text{R}_2\text{SO}_4)\}$  の大きいほど、酸素イオン活量が高いと考えられる。さらには、 $X(\text{R}_2\text{SO}_4)/\{X(\text{Li}_2\text{SO}_4) + X(\text{R}_2\text{SO}_4)\}$  が一定であれば、 $\text{R}_2\text{SO}_4$  が  $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Rb}_2\text{SO}_4 < \text{Cs}_2\text{SO}_4$  の順に、酸素イオン活量は増大すると考えられる。

報告者らは、 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-R}_2\text{SO}_4$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 2元系アルカリ硫酸塩融体中の Cu の酸化還元平衡の組成依存性を調査した。Figure 5 に示すように、 $X(\text{R}_2\text{SO}_4)/\{X(\text{Li}_2\text{SO}_4) + X(\text{R}_2\text{SO}_4)\}$  の増大とともに  $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  比が増大することがわかる。また、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-R}'_2\text{SO}_4$  ( $\text{R}' = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 2元系アルカリ硫酸塩についても、同様の傾向を確認した。いずれの系においても、 $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  比の増え方はアルカリ金属 R によって異なっていた。

### 1.3.3 多元系硫酸塩の平均イオン半径

そこで、多元系硫酸塩融体において組成、もしくはイオン半径が酸素イオン活量に及ぼす影響を一義的に表すために、アルカリカチオンの平均イオン半径  $r(\text{average})$  を提案した。これは次式で定義される。

$$r(\text{average}) = \sum_{\text{R}} X(\text{R}_2\text{SO}_4) \cdot r(\text{R}^+) \quad [1.24]$$

このように定義した平均イオン半径と $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比の関係は Figure 6 のようであった。この図から、種々の組成における実験データが1本の滑らかな曲線によって整理できることがわかる。

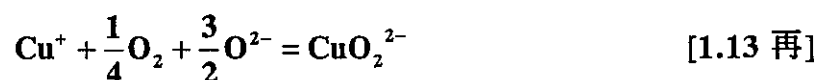
さらに成分をもう1種増やした3元系アルカリ硫酸塩についても、一定温度および雰囲気のもとで $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比を調査した。結果を Figure 7 に示したが、3元系についても $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比は平均イオン半径と良好な相関にあった。また、2元系での結果と3元系での結果は同じ近似曲線で表すことができた。

すなわち、多元系硫酸塩融体中の酸素イオン活量は、一定温度および雰囲気のもとでは、平均イオン半径という指標で代表されるアルカリカチオンと酸素アニオンの静電的な相互作用に支配されることが示唆された。

#### 1.3.4 平衡式の決定

1.3.1 項において、 $Cu^{2+}/Cu^+$ 平衡は融体中の酸素イオン活量に応じて[1.12]もしくは[1.13]のいずれかの式で表されることを示した。

上記の解釈によれば、融体の平均イオン半径の増大は、融体中の酸素イオン活量が増大することを意味する。また Figure 7 に示したように、2元系および3元系アルカリ硫酸塩において、平均イオン半径の増大にともなって $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比は増大する。つまり、温度および $P_{O_2}$ 一定の条件下では、酸素イオン活量が増大するにしたがい $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比は増大することが導かれる。よって、2元系および3元系においては、 $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡に関して式[1.13]で表される反応が成立しているといえる。



#### 1.4 本研究の目的

前報までの研究により、硫酸塩融体中の酸素イオン活量を  $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡を用いて評価できる可能性が見出された。前報の実験条件において硫酸塩融体中で成立する平衡式は[1.13]式であった。この式を見かけの平



平衡定数を用いて書き換えると次式のようなものである。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^{+}) = (1/4)\log P_{O_2} + (3/2)\log a(O^{2-}) + \log K'(II) \quad [1.22 \text{ 再}]$$

これまでの実験では、一定温度および一定ガス雰囲気における平衡を調査してきた。しかし上式から、 $(Cu^{2+})/(Cu^{+})$ 比は酸素分圧に依存することが予想される。また可逆反応なので温度が異なれば $(Cu^{2+})/(Cu^{+})$ 比も異なるはずである。さらに、式には直接現れないが、ガス中の  $SO_2$  分圧にも依存するであろう。多元系硫酸塩融体中の酸素イオン活量の尺度としての  $Cu^{2+}/Cu^{+}$  酸化還元平衡の適用可能性をさらに突き詰めるためには、これらの種々の条件を変化させて実験を行う必要がある。本研究では、多元系硫酸塩融体中の $(Cu^{2+})/(Cu^{+})$ 比に及ぼす温度、酸素分圧、 $SO_2$ 分圧の影響を明らかにすることを目的とする。

一方、硫酸塩融体中の酸素イオンの関与する物理化学現象として、既述のように融体中への酸化物の溶解がある。この現象については、いわゆる「高温腐食現象」のメカニズムを解明するというアプローチと、本研究の目的とする溶融塩中への汚染物質の溶解除去を検討するための基礎データを採取するという側面において重要である。多元系硫酸塩における上記の研究の端緒として、多元系硫酸塩中の  $Cr_2O_3$  溶解度を測定した。これも併せて報告する。

## 2. 実験

### 2.1 Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>酸化還元平衡実験

#### 2.1.1 実験試料

本実験に用いた試料は2元系および3元系アルカリ硫酸塩である。

$R_2SO_4-R'_2SO_4$  ( $R = Li, Na, K, Rb, Cs, R' = Na, K, Rb, Cs, R \neq R'$ ) 2元系状態図の液相線を Figure 8<sup>26)</sup> に示す。図中には本研究における2元系硫酸塩の試料組成を×印で示した。

$R_2SO_4-R'_2SO_4-R''_2SO_4$  ( $R = Li, Na, K, Rb, Cs; R' = Na, K, Rb, Cs; R'' = K, Rb, Cs; R \neq R' \neq R'' \neq R$ ) 3元系状態図の1073Kにおける等温断面図を Figure 9<sup>26)</sup> に示す<sup>注1)</sup>。図中には本研究における3元系硫酸塩の試料組成を×印で示した。

2元系および3元系アルカリ硫酸塩は以下のように調製した。すなわち、 $Li_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $K_2SO_4$ 、 $Rb_2SO_4$ 、 $Cs_2SO_4$  の各アルカリ硫酸塩（いずれもナカライテスク(株)製特級試薬）を精秤し、所定比に混合した。さらにインジケータであるCuが全体の4重量%以下となるように $CuSO_4$ （ナカライテスク(株)製特級試薬）を添加し、試料とした。

#### 2.1.2 実験装置

実験装置を Figure 10 に示す。装置はガス調整系(1)、加熱反応炉(2)、酸素センサー(3)により構成した。

ガス調整系はガスボンベ、ガス混合器（コフロック(株)製）およびガス清浄管から成っている。ガス清浄管はガス中の水蒸気を除去するためのものであり、シリカゲル、五酸化ニリンを充填した。

加熱反応炉の模式図を Figure 11 に示す。加熱には複螺旋型SiC抵抗発熱体を用い、反応管にはアルミナチューブ(株)ニッカトー製SSA-S, 外径40mm,

---

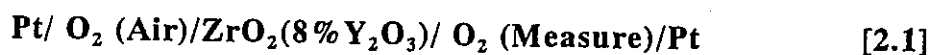
注1)  $Li_2SO_4-Na_2SO_4-Rb_2SO_4$ 系,  $Li_2SO_4-Rb_2SO_4-Cs_2SO_4$ 系および $Na_2SO_4-K_2SO_4-Rb_2SO_4$ 系については1073Kにおける等温断面図が報告されていないので、2元系状態図からそれぞれの液相線を推定した。

内径 35mm, 長さ 600mm)を使用した。反応管上部はゴム栓および真鍮管で封じた。真鍮管には上部 (Figure 11 中の①) と側部 (Figure 11 中の②) の 2つのガス導入孔を設け、必要に応じて三方コックによりガスの導入経路を先を切り換えられるようにした。上部導入孔からガス流入のための石英管(内径 6mm)を装入し、その途中(下端から約 20mm 付近)に白金触媒を充填した。反応管内に多孔質マグネシアるつぼを支持台として積み上げ、その上に試料を取めた高純度アルミナ坩堝 (憐ニッカト製 SSA-S, 外径 30mm, 内径 25mm, 長さ 150mm) を設置した。測温のために、反応管底部よりムライト保護管に納めた Pt-PtRh13 熱電対を装入した。SO<sub>2</sub> 分圧の高い混合ガス ( $P_{SO_2} > 10^{-4}$  atm) を使用する実験においては、ゴム栓の腐食が懸念されたため、テフロン栓を使用した。

酸素センサーの模式図を Figure 12 に示す。この酸素センサーは固体電解質として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化ジルコニアを用いた酸素濃淡電池であり、基準極は空気である。

加熱には SiC 抵抗発熱体を用い、反応管にはアルミナチューブ(憐ニッカト製 SSA-S, 外径 40mm, 内径 35mm, 長さ 600mm)を使用した。反応管上部にガス排出孔、下部にガス導入孔を設け、それぞれゴム栓で封じた。上部から一端閉管状の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化ジルコニア管 (憐ニッカト製 Zr-8Y, 外径 13mm, 内径 9mm, 長さ 300mm) を装入した。ジルコニア管先端の内側および外側には白金ペーストを塗布し、さらに白金メッシュで覆った。この白金メッシュで覆った部分にリード線である白金線を取り付け、反応管外へ導いた。ジルコニア管内部には測温のためにムライト保護管に納めた Pt-PtRh13 熱電対を装入した。

この酸素センサーにおいては、ジルコニア管の外側に測定対象のガスが流れ、ジルコニア管内の大気との酸素分圧の差により起電力を生じる。その電池式は以下である。



この電池の起電力  $E$  (mV) は、Nernst の式より次のように表される。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(Air)}{P_{O_2}(Measure)} \quad [2.2]$$

ここで  $R$  は気体定数 ( $= 8.314 \text{ J/mol/K}$ )、 $T$  は温度 (K)、 $F$  はファラデー定数 ( $= 96.49 \text{ J/mV/mol}$ )、 $P_{O_2}(Air)$  は大気中の酸素分圧 ( $= 0.21 \text{ atm}$ )、 $P_{O_2}(Measure)$  は測定対象ガスの酸素分圧 (atm) である。得られた酸素センサーの起電力から、上式によりガス中の酸素分圧を決定した。

### 2.1.3 実験操作

雰囲気ガスとして  $Ar - O_2 - SO_2$  もしくは  $O_2 - SO_2$  混合ガスを流通させた。酸素分圧および温度依存性の実験においては、 $SO_2$  分圧および  $O_2$  分圧既知の調整済み混合ガス (大陽東洋酸素(株)製) を使用した。混合ガスは流量計により  $100 \text{ cc/min}$  となるよう調節した。

$SO_2$  分圧依存性の実験においては、 $SO_2$  分圧既知の調整済み  $O_2 - SO_2$  混合ガス (大陽東洋酸素(株)製) と純  $O_2$  ガスをガス混合器で混合し、所望の  $SO_2$  分圧の混合ガスを調製した。ガス中の  $SO_2$  分圧は、テドラバッグに採取したガスを、ガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-14B) を用いて測定することにより決定した。分析カラムには液相として  $\beta, \beta'$ -オキシジプロピオニトリルを保持したもの (信和化工(株)製 Z0-1) を使用した。

試料 (全量約  $20 \text{ g}$ ) をアルミナ坩堝に装入し、炉内の均熱帯に設置した。系の気密性を確認した後、混合ガスを流通させ、所定温度まで昇温した。炉内温度は PID 式温度調節器によって  $\pm 2 \text{ K}$  以内に制御した。炉内が所定温度に到達した後、石英管を融解した試料中へ浸漬し、混合ガスを吹き込んだ。これにより平衡の促進を図った。

実験中、不定期に試料を採取し、試料中の  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比を測定した。試料の採取は、反応管上部から無酸素銅の棒 (直径  $10 \text{ mm}$ ) を融体中へ浸漬して硫酸塩を急冷付着させるか、あるいは石英管 (直径  $2 \text{ mm}$ ) を融体中へ浸漬し、硫酸塩を吸い上げるにより行った。なお、これらの採取方法の違いによる分析結果への変化はなかった。試料採取時には、ガス導入経路を反応

管上部の真鍮管の側部 (Figure 11 中の②) から切り換えた後、ガス導入用の石英管を抜き、ガス雰囲気を極力変化させないようにした。

採取した試料は乳鉢にて粉状にし、後述する化学分析に供した。化学分析の結果、2回のサンプリングにおける  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比の分析の平均値が ±5% の範囲にあれば系が平衡に到達したと判断し、実験を終了した。平衡に要した時間は 120~250 時間であった。

#### 2.1.4 化学分析

化学分析はサンプル中の  $Cu^+$  濃度、および全銅 ( $Cu^{total}$ ) 濃度の定量を行った。 $Cu^{2+}$  濃度は  $Cu^{total}$  濃度と  $Cu^+$  濃度の差より求めた。

##### (a) $Cu^+$ 濃度分析

$Cu^+$  濃度の定量方法を以下に示す。

- (1) 500ml 三角フラスコに蒸留水を約 100ml 秤取し、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  を約 0.6g、HCl を約 15ml 加え酸性溶液とする。その後、フラスコ中のガスを Ar ガスにてバブリングを行い置換する。これにより、溶液内の溶存酸素を追い出す。本実験において、約 30min のバブリングで十分な置換を行うことができた。
- (2) サンプル (重量約 2.0 g) をアルゴン気流中において上の液に溶解させ、300ml ビーカーに移す。溶解中に式[2.4]の反応が右に進行し、サンプル中の  $Cu^+$  は  $Cu^{2+}$  に酸化される。



この反応によって生じた  $Fe^{2+}$  を定量分析することにより、試料中の  $Cu^+$  濃度を定量する。 $Fe^{2+}$  の定量分析方法は、JIS M 8213 (Method for Determination of Ferrous Oxide in Iron Ores) に準じて行った。

- (3) 混酸を 20ml 加え、全体を蒸留水で 200ml にし、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを 0.5ml 加える。

- (4) 1/50N 二クロム酸カリウム標準溶液で滴定を行う。終点の色は黄→紫である。このとき、次の当量関係が成り立つ。

$$Cu^+ = V \times (63.55 / 50) \quad [2.4]$$

ここで  $Cu^+$  は試料中の  $Cu^+$  量 (mg)、 $V$  は滴定量 (ml) である。試料中の  $Cu^+$  濃度は下式により求められる。

$$(Cu^+) = Cu^+ / W \times 100 \quad [2.5]$$

ここで  $W$  は試料秤取量 (mg) である。 $(Cu^+)$  の相対誤差は 1% 以内であった。

#### (b) 全銅 ( $Cu^{total}$ ) 濃度分析

$Cu^{total}$  濃度の定量方法を以下に示す。

- (1) 蒸留水約 100ml を 300ml ビーカーに入れ、これにサンプル (重量約 1.0g) を溶解させ、さらに硝酸 2ml を加える。これにより、溶液中の  $Cu^+$  は  $Cu^{2+}$  に酸化される。
- (2) 酸性となった溶液を  $NH_3$  水にて中和し、さらに小過剰に加え  $pH \approx 8$  に調整する。

$MX$  指示薬を約 0.1g 加え、1/100M エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム標準溶液 (EDTA) で滴定を行う。終点の色は、黄→赤紫である。このとき、次の当量関係が成り立つ。

$$Cu^{total} = V \times (63.55 / 100) \quad [2.6]$$

ここで  $Cu^{total}$  は試料中の全銅量 (mg)、 $V$  は滴定量 (ml) である。試料中の total-Cu 濃度は下式により求められる。

$$(Cu^{total}) = Cu^{total} / W \times 100 \quad [2.7]$$

ここで( $Cu^{total}$ )は試料中の全銅濃度(wt%)、 $W$ は試料秤取量(mg)である。  
 $(Cu^{total})$ の相対誤差は2%以内であった。

### 2.1.5 実験誤差

2.1.4に示した分析方法によって得られる( $Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比の誤差は以下の計算方法によって求めた。各試料について  $Cu^+$ 分析、全銅分析をそれぞれ3回以上行い、分析値の平均値および標準偏差を求めた。以下、その平均値を  $[Cu^+]$ ,  $[Cu^{total}]$ 、標準偏差を  $d[Cu^+]$ ,  $d[Cu^{total}]$ と表す。

$Cu^{2+}/Cu^+$ 比は、次式によって求められる。

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = \frac{[Cu^{total}] - [Cu^+]}{[Cu^+]} \quad [2.8]$$

$[Cu^+]$ および $[Cu^{total}]$ を独立変数として全微分をとると、

$$d \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = -\frac{[Cu^{total}]}{[Cu^+]^2} d[Cu^+] + \frac{1}{[Cu^+]} d[Cu^{total}] \quad [2.9]$$

となる。ここで、両辺の絶対値をとると、

$$d \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \leq \frac{[Cu^{total}]}{[Cu^+]^2} |d[Cu^+]| + \frac{1}{[Cu^+]} |d[Cu^{total}]| \quad [2.10]$$

となる。

以下同様にして、

$$d \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]} = d \frac{[Cu^+]}{[Cu^{total}] - [Cu^+]}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{[\text{Cu}^{\text{total}}]}{([\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+])^2} d[\text{Cu}^+] - \frac{[\text{Cu}^+]}{([\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+])^2} d[\text{Cu}^{\text{total}}] \\
&\leq \frac{[\text{Cu}^{\text{total}}]}{([\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+])^2} |d[\text{Cu}^+]| + \frac{[\text{Cu}^+]}{([\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+])^2} |d[\text{Cu}^{\text{total}}]|
\end{aligned}
\tag{2.11}$$

$$\begin{aligned}
d \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} &= d \log \frac{[\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^+]} \\
&= \frac{1}{\ln 10} \left\{ - \left( \frac{1}{[\text{Cu}^+]} + \frac{1}{[\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+]} \right) d[\text{Cu}^+] + \frac{1}{[\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+]} d[\text{Cu}^{\text{total}}] \right\} \\
&\leq \frac{1}{\ln 10} \left\{ \left( \frac{1}{[\text{Cu}^+]} + \frac{1}{[\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+]} \right) |d[\text{Cu}^+]| + \frac{1}{[\text{Cu}^{\text{total}}] - [\text{Cu}^+]} |d[\text{Cu}^{\text{total}}]| \right\}
\end{aligned}
\tag{2.12}$$

後述の実験結果のエラーバーは、この誤差を示している。

## 2.2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解実験

### 2.2.1 試料

アルカリ硫酸塩については 2.1.1 に同じである。所定比に精秤、混合したアルカリ硫酸塩約 20mg に、精秤した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ナカライテスク(株)製特級試薬)の粉末を添加した。これを乳鉢で混合し、試料とした。

### 2.2.2 実験装置

本実験において、2.1.2 に記載したものと同様の装置を使用した。

### 2.2.3 実験操作

本実験における実験操作は、2.1.3 に記載したものと同様であった。

### 2.2.4 Cr 溶解度の分析



前項で採取した試料は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末と硫酸塩の双方を含んでいる。したがって硫酸塩中に溶解したクロム量を定量するためには、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末を除去する必要がある。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は水・酸・アルカリに不溶のため、試料を水に溶解し、ろ過することで  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を分離できる。ろ液中には硫酸塩と硫酸塩中に溶解したクロムが含まれる。このろ液中の Cr 濃度を測定することで、硫酸塩中に溶解した Cr 濃度を決定することができる。

分析は以下の方法で行った。

- (1) 試料 (約 1g) を蒸留水に溶解させた。この溶液をろ過し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の沈殿を除去した。
- (2) ろ液に水を加えて定容とした。
- (3) 定容とした液を高周波プラズマ発光分析装置 (島津製作所製 ICPS-7500) による Cr 濃度の測定に供した。なお、標準溶液は市販の 1000ppmCr 標準液 (ナカライテスク 備製原子吸光分析用) から調製し、標準溶液中の硫酸イオンの量が試料溶液と同程度になるよう、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を加えた。
- (4) (1)でろ別した  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を、ろ紙ごと恒量した白金坩堝に収め、大気中  $1000^\circ\text{C}$  で 30 分程度加熱してろ紙のみを焼成した。デシケーター中で冷却した後秤量し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の量を決定した。
- (5) 硫酸塩中の Cr 溶解度を下式で算出した。

$$(\% \text{Cr in sulfate}) = (\% \text{Cr by ICP}) \times V_{\text{ICP}} / (W_{\text{melt}} - W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) \quad [2.13]$$

(% Cr in sulfate) : 試料中の Cr 濃度 (wt%)

(% Cr by ICP) : ICP 分析による試料溶液中の Cr 濃度 (wt%)

$V_{\text{ICP}}$  : ICP 分析時の試料溶液量 (ml)

$W_{\text{melt}}$  : 採取した試料の総量 (g)

$W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  : ろ過後の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の重量 (g)

### 3. 実験結果と考察

本実験の結果を Table 1、2 に示す。それぞれの Table に示す  $\text{Cu}^+$  および  $\text{Cu}^{\text{total}}$  値の誤差は化学分析による標準偏差で表した。

#### 3.1 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡の酸素分圧依存性

##### 3.1.1 一定組成における酸素分圧依存性

$X(\text{Li}_2\text{SO}_4)/X(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50/50$  の 2 元系アルカリ硫酸塩の組成を用い、ガス中の酸素分圧を変化させて、 $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  比を調査した。Ar- $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$  混合ガス中の酸素分圧を  $10^{-3.6} \sim 1$  atm の間で 7 水準変化させ、温度は 973, 1023, 1073 K とした。なお  $\text{SO}_2$  分圧は  $10^{-4}$  atm で一定とした。

混合ガス中の  $P_{\text{O}_2}$  と  $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  比の関係を Figure 13 に示す<sup>注 5)</sup>。いずれの温度においても、 $\log (\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  と  $\log P_{\text{O}_2}$  の間には直線関係が成立していると思なすことができる。最小自乗法により求めた直線回帰式は、次のとおりであった。

$$\text{at } 973 \text{ K, } \log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} = (0.609 \pm 0.132) + (0.287 \pm 0.070) \log P_{\text{O}_2} \quad [3.3]$$

$$\text{at } 1023 \text{ K, } \log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} = (0.141 \pm 0.084) + (0.255 \pm 0.074) \log P_{\text{O}_2} \quad [3.4]$$

$$\text{at } 1073 \text{ K, } \log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} = (-0.037 \pm 0.047) + (0.330 \pm 0.034) \log P_{\text{O}_2} \quad [3.5]$$

[3.3], [3.4], [3.5] 式の  $r^2$  値 はそれぞれ 0.85, 0.86, 0.94 であった。

ここで、本実験の温度範囲においては、 $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  比の酸素分圧依存性を表す直線の傾きは一定であると考え、その傾きを求めることにした。

ある温度における直線回帰式を下式のように与える。

$$\log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} = A + B \log P_{\text{O}_2} \quad [3.6]$$

ここで A、B は定数である。上式を変形すると、

$$B = [\log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} - A] / \log P_{\text{O}_2} \quad [3.7]$$

注<sup>5</sup> 1073K,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-3.6}$  atm における実験も行ったが、融体中の  $\text{Cu}^{2+}$  がほとんど存在せず  $\text{Cu}^+$  濃度 =  $\text{Cu}^{\text{total}}$  濃度となり、 $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  の誤差が大きくなったため、図には示さなかった。

ここで全ての実験結果からBの値を求めようとしても、 $\log P_{O_2}=0$  のときBの値は発散してしまう。そこですべての実験データを扱えるようにするために、 $\log P_{O_2}$  の値から1を減じ、再度各温度におけるデータから回帰直線を得ることにした。すなわち、回帰直線は以下のように表される。

$$\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)\} = A' + B(\log P_{O_2} - 1) \quad [3.8]$$

ここでA'は定数である。上式を変形すると

$$B = [\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)\} - A'] / (\log P_{O_2} - 1) \quad [3.9]$$

このようにして求めたBの値を平均すると、 $B=0.295(=1/3.4)$ であった。すなわち、本実験の温度範囲において、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $\log P_{O_2}$ の間には以下の関係が成立すると考えられる。

$$\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)\} = (1/3.4) \log P_{O_2} + C \quad [3.10]$$

ここでCは定数である。

いま、本研究の硫酸塩融体中で成立する[1.22]式の  $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡式に立ち返る。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = (1/4)\log P_{O_2} + (3/2)\log a(O^{2-}) + \log K'(II) \quad [1.22 \text{ 再}]$$

本実験は一定組成、一定温度、一定  $SO_2$  分圧のもとで、酸素分圧を変化させている。この条件のもとで、酸素イオン活量が酸素分圧に依存しないならば、上式からは  $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $\log P_{O_2}$ の間には傾き 1/4 の直線関係が成立することになる。しかし本実験においては、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $\log P_{O_2}$ の間には直線関係が成立するものの、その傾きは 1/4 よりも大きく、0.295 ( $=1/3.4$ )であった。

$Na_2O+CaO+SiO_2$ 系スラグ<sup>27)</sup>や  $SiO_2-B_2O_3-Li_2O-CaO-Al_2O_3-ZnO$  6元系ガラス<sup>28)</sup>などの酸化物融体中では、 $\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)\}$ と $\log P_{O_2}$ の間には傾き 1/4

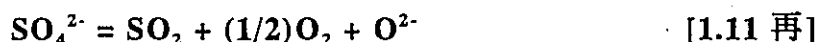
の直線関係が認められることが確認されている。ここで、本実験の硫酸塩融体と酸化物融体における  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  酸化還元平衡の挙動の差異について考察する。

[1.22]式を  $\log P_{\text{O}_2}$  について偏微分すると下式のようなになる。

$$\frac{\partial \log[(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)]}{\partial \log P_{\text{O}_2}} = \frac{1}{4} + \frac{3}{2} \frac{\partial \log a(\text{O}^{2-})}{\partial \log P_{\text{O}_2}} \quad [3.11]$$

酸化物融体中では酸性成分・塩基性成分がともに凝縮相であり、酸化物自体が安定である限り、酸素イオン活量は酸素分圧の影響を受けない。よって、酸素分圧が変化しても融体中の酸素イオン活量は一定とみなすことができる。すなわち、[3.9]式において  $\partial \log a(\text{O}^{2-})/\partial \log P_{\text{O}_2} = 0$  とでき、 $\log(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$  と  $\log P_{\text{O}_2}$  の間の傾きは  $1/4$  となる。

一方、硫酸塩融体においては、気相中の  $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$  と融体中の  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{O}^{2-}$  との間に、[1.11]式のような平衡が存在すると考えられる。



[1.11]式の平衡定数  $K(1.11)$  を用いて上式を書き下すと次式を得る。

$$\log P_{\text{SO}_2} + (1/2)\log P_{\text{O}_2} + \log a(\text{O}^{2-}) = \log a(\text{SO}_4^{2-}) + \log K(1.11) \quad [3.12]$$

本実験においては  $P_{\text{SO}_2}$  を一定としているので、上式を  $\log P_{\text{O}_2}$  で偏微分すると、下式を得る。

$$\frac{1}{2} + \frac{\partial \log a(\text{O}^{2-})}{\partial \log P_{\text{O}_2}} = \frac{\partial \log a(\text{SO}_4^{2-})}{\partial \log P_{\text{O}_2}} \quad [3.13]$$

[3.13]式から、 $\frac{\partial \log a(\text{O}^{2-})}{\partial \log P_{\text{O}_2}}$ 、 $\frac{\partial \log a(\text{SO}_4^{2-})}{\partial \log P_{\text{O}_2}}$  は同時に 0 にはなり得ないことが

わかる。したがって  $P_{\text{O}_2}$  の変化により、融体中の酸素アニオンおよび硫酸アニオンの活量のうち、少なくとも一方は変化することになる。むしろ、 $P_{\text{O}_2}$

の変化とともに酸素イオン活量、硫酸イオン活量の両方が変化すると考える方が自然と思われる。

つまり硫酸塩においては、[1.20]式の酸素イオン活量の項が酸素分圧によって変化したために、 $\log P_{O_2}$  は 1/4 に比例しなかったと解釈できる。

なお本実験は限られたデータしか提供していないが、参考までに[3.9]式から  $\partial \log(a_{O^{2-}})/\partial \log P_{O_2}$  の値を算出すると、0.029 という値が得られた。

### 3.1.2 異なる組成および酸素分圧のもとでの $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡の整理

前報においては、温度、 $SO_2$  分圧、酸素分圧一定のもとで硫酸塩組成を変化させたときの  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比の変化を調査した。また本報の 3.1.1 項では温度、 $SO_2$  分圧、組成一定のもとで酸素分圧を変化させたときの  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比の変化を調査した。これらのデータを結びつけて考えるために、前報の実験条件のうちの酸素分圧を  $10^{-2}$  atm から 1 atm に高め、その条件で硫酸塩組成を変化させた実験を行った。

すなわち、1073K、 $P_{SO_2}=10^{-4}$  atm、 $P_{O_2}=1$  atm において、アルカリ硫酸塩の組成を変化させて実験を行った。 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  と平均イオン半径の関係を Figure 14 に示す。図中では前報の 1073K、 $P_{SO_2}=10^{-4}$  atm、 $P_{O_2}=10^{-2}$  atm における結果も併せて示した。

図から、 $P_{O_2}=1$  atm においても、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  と平均イオン半径が直線関係にあることがわかる。またその直線の傾きが、前報で得られた傾きと近い。つまり、異なる酸素分圧においても、 $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比と硫酸塩組成の間には同様の関係が成立するといつてよい。

ここで、酸素分圧の影響を排除して、 $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比と硫酸塩組成の関係を表すことを試みる。これには、前項で得られた  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比の酸素分圧依存性を活用する。すなわち、[3.6]式の酸素分圧の項を左辺に移行すると、

$$\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4}\}=C \quad [3.14]$$

となる。温度および  $SO_2$  分圧が一定のもとでは、上式の左辺は  $P_{O_2}$  の違いに関わらず、組成が同じであれば同じ値をとるはずである。Figure 14 に示

した全ての実験結果を、 $\log\{[Cu^{2+}]/([Cu^+]P_{O_2}^{1/3.4})\}$ と平均イオン半径の関係として Figure 15 に示す。データにばらつきはあるものの、 $P_{O_2}=10^{-2}\text{atm}$  および  $1\text{atm}$  で得られた結果が、1本の直線で表せるとみなすことができる。

このように、酸素分圧の異なる条件で得られた結果でも、酸素分圧の影響を排除した  $\log\{[Cu^{2+}]/([Cu^+]P_{O_2}^{1/3.4})\}$  という形で統一的に整理できることは、実用上有益な知見といえる。次節で取り上げる温度依存性についても、まずこの形によって  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比と温度の関係を見ることにする。

### 3.2 $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡の温度依存性

これまで取り上げた 1073K 以外の温度においても、硫酸塩組成を変化させて  $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡を調査した。すなわち、973、1023、1123、1200K において実験を行った。 $SO_2$  分圧はすべて  $10^{-4}\text{atm}$  と一定にしたが、酸素分圧は  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  比が極端に増大したり低下して分析精度が下がることを避けるために、適宜調節した。

$\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4})\}$ と平均イオン半径の関係を Figure 16 に示す。各温度において、データのばらつきはあるものの、ほぼ同じ傾きの関係が成立していると思わせる。そこでこれらの傾きの平均値を求めることを試みた。

973、1023、1123 および 1200K についてはデータの数が少ないが、1073K についてはデータの数が多く、直線の傾きも信頼性が高い。そこでデータの数を平均値の算出に反映させるべく、すべての点を等価に扱うために、3.1.1 項と同様の処理を行った。傾きの平均値を以下のようにして求めた。

ある温度における直線回帰式を下式のように与える。

$$\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4})\} = A + B \log r(\text{average}) \quad [3.15]$$

ここで A、B は定数である。上式を変形すると、

$$B = [\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4})\} - A] / \log r(\text{average}) \quad [3.16]$$

上式を用いて全てのデータから B の値を算出した。この処理により求め

られたBの平均値は2.54であった。すなわち、973~1200Kにおいて、 $\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4})\}$ と $\log r(average)$ の間には以下の関係が成立すると考えられる。

$$\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4})\} = 2.54 \log r(average) + C' \quad [3.17]$$

上式は、本実験の温度および酸素分圧の範囲において、 $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡の酸素分圧および硫酸塩組成の関数として記述している。なお本実験においてはこれまで一貫して $SO_2$ 分圧を $10^{-4}atm$ と一定にしている。したがって、上式で未知の定数 $C'$ は温度の関数となることが予想される。そこで温度依存性を評価するために、上式の右辺の平均イオン半径に関する項を左辺に移項する。

$$\log [(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4}r(average)^{2.54}] = C' \quad [3.18]$$

一方、可逆平衡反応の平衡定数の温度依存性はVan't Hoffの式により下式のように与えられる。

$$\log K = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \text{const.} \quad [3.19]$$

ここで $K$ は平衡定数、 $\Delta H$ は反応のエンタルピー(J/mol)である。

本実験における見かけの平衡定数は[1.15]式のように表され、酸素分圧、 $SO_2$ 分圧および硫酸塩組成が一定の条件下では、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $1/T$ の関係は次式で与えられる。

$$\log \frac{(Cu^{2+})}{(Cu^+)} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad [3.20]$$

[3.20]式より、実験温度範囲において $\Delta H$ が一定であり、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ の活量

係数が温度に依存しないならば、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ は  $1/T$  に比例することが予想される。

本研究において、酸素分圧および硫酸塩の組成が異なる条件においては  $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ を  $\log [(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4}r(Average)^{2.54}]$  という形に置き換えることで、 $1/T$  との関係性を評価した。

これまでの全ての結果について、 $\log [(Cu^{2+})/(Cu^+)P_{O_2}^{1/3.4}r(Average)^{2.54}]$  と  $1/T$  の関係を Figure 17 に示す。両者の間には良好な直線関係が成立していることがわかる。最小自乗法により求めた直線回帰式は次のとおりである。

$$\log \frac{(Cu^{2+})}{(Cu^+) P_{O_2}^{1/3.4} \cdot r(average)^{2.54}} = -4.34 + \frac{7.5 \times 10^3}{T} \quad [3.21]$$

[3.21]式の  $r^2$  値（相関係数）は 0.98 であった。このように、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  に  $P_{O_2}$  の補正項および平均イオン半径の補正項を付加することによって、異なる  $P_{O_2}$  および異なる組成で得られた結果を用いても温度依存性を調べることができた。[3.21]式を書き下すと次式のようなになる。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = \log P_{O_2}^{1/3.4} + 2.54 \log r(average) + (7.5 \times 10^3)/T - 4.34 \quad [3.22]$$

式[3.20]と[3.22]から見かけの反応のエンタルピーを求めると、 $\Delta H' = -144.2$  kJ/mol であった。

ここで比較のために、酸性的な融体中での平衡式のエンタルピー変化を考える。[1.12]式をイオン式でなく中性分子式で表すと下式のようなになる。



[3.23]式のエンタルピー変化は、文献から -60.3 kJ/mol という値が導かれる<sup>21)</sup>。また、 $[Na_2O+CaO+SiO_2]$ 系における[3.23]式の  $\Delta H$  として -61.6 kJ/mol という値が報告されている<sup>27)</sup>。さらに、 $[Na_2O+B_2O_3]$  および  $[Na_2O+Al_2O_3+$



B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]系における  $\Delta H$  は -61.0 kJ/mol と報告されている<sup>28)</sup>。

本研究における見かけの  $\Delta H$  は -144.2 kJ/mol と求められたが、上述の [3.23] 式の  $\Delta H$  とは有意な差が認められた。このことは、本実験の Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> 平衡は式 [1.12] では与えられず、比較的塩基性的な融体中で支配的な式 [1.13] の平衡が成立していることを裏付けている。

### 3.3 Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>酸化還元平衡の SO<sub>2</sub> 分圧依存性

これまで  $P_{SO_2}$  を 10<sup>-4</sup> atm で一定してきたが、Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> 平衡に及ぼす SO<sub>2</sub> 分圧の影響を調査するために、SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合ガス中の  $P_{SO_2}$  を変化させて (Cu<sup>2+</sup>)/(Cu<sup>+</sup>) 比を求めた。

$X(Li_2SO_4)/X(Rb_2SO_4) = 60/40$  の 2 元系アルカリ硫酸塩を用い、ガス中の SO<sub>2</sub> 分圧を変化させて、(Cu<sup>2+</sup>)/(Cu<sup>+</sup>) 比を調査した。SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合ガス中の SO<sub>2</sub> 分圧を 10<sup>-4.5</sup> atm、10<sup>-4</sup> atm、10<sup>-3.3</sup> atm、10<sup>-3</sup> atm の 4 水準で変化させ温度は 1073、1123、1200K とした。なお混合ガスは  $P_{O_2} = 1$  atm でバランスさせた。 $P_{SO_2} = 10^{-4}$  atm および 10<sup>-3</sup> atm の条件においては調整済みの標準ガスを使用した。 $P_{SO_2} = 10^{-4.5}$  atm および 10<sup>-3.3</sup> atm のガスは、ガス混合器を用いてそれぞれ  $P_{SO_2} = 10^{-4}$  atm および 10<sup>-3</sup> atm の標準ガスを純酸素ガスで希釈して調製した。

$P_{SO_2}$  と (Cu<sup>2+</sup>)/(Cu<sup>+</sup>) 比の関係を Figure 18 に示した。図から、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  と  $\log P_{SO_2}$  の間に直線関係が成立しているとみなすことができる。そこで、本実験条件において (Cu<sup>2+</sup>)/(Cu<sup>+</sup>) 比の SO<sub>2</sub> 分圧依存性を表す直線の傾きは一定であると考え、その傾きを求めることにした。

ある温度における直線回帰式を下式のように与える。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = A + B \log P_{SO_2} \quad [3.24]$$

ここで A、B は定数である。上式を変形すると、

$$B = [\log (Cu^{2+})/(Cu^+) - A] / \log P_{SO_2} \quad [3.25]$$

上式によって各実験結果からBの値を求めた。これらの平均値を求めると、 $B=0.435(=1/2.3)$ であった。すなわち、1073～1200 Kにおいて $\log(Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $\log P_{SO_2}$ の間には以下の関係が成立すると考えられる。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = (1/2.3) \log P_{SO_2} + \text{const.} \quad [3.26]$$

次に、異なる組成の硫酸塩融体において $SO_2$ 分圧依存性を調査した。すなわち、 $X(Na_2SO_4)/X(Cs_2SO_4)=75/25$ の2元系アルカリ硫酸塩を用いて、ガス中の $SO_2$ 分圧を変化させて $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比を調査した。温度は1123Kとした。

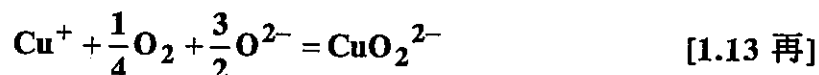
Figure 19に $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $\log P_{SO_2}$ の関係を、 $X(Li_2SO_4)/X(Rb_2SO_4)=60/40$ における結果と併せて示す。いずれの組成においても、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $\log P_{SO_2}$ の間には正の相関関係が成立している。 $X(Na_2SO_4)/X(Cs_2SO_4)=75/25$ の硫酸塩で得られた結果について、最小自乗法により求めた直線回帰式は、次のとおりである。

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = (1.723 \pm 0.061) + (0.425 \pm 0.016) \log P_{SO_2} \quad [3.27]$$

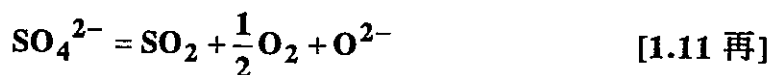
このときの $r^2$ 値は0.998であった。上式の傾きは $X(Li_2SO_4)/X(Rb_2SO_4)=60/40$ の硫酸塩において3水準の温度での結果を総合して得られた傾きとほぼ一致した。ここにおいて、 $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$ と $\log P_{SO_2}$ との相関は組成に依存しないことが示唆された。

また、2つの組成の硫酸塩での結果を比較すると、同じ $SO_2$ 分圧では $X(Na_2SO_4)/X(Cs_2SO_4)=75/25$ での $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比の方が高いと見ることが出来る。両者の平均イオン半径は、それぞれ $X(Li_2SO_4)/X(Rb_2SO_4)=60/40$ のとき0.095nm、 $X(Na_2SO_4)/X(Cs_2SO_4)=75/25$ のとき0.114nmである。すなわち、平均イオン半径の大きい $X(Na_2SO_4)/X(Cs_2SO_4)=75/25$ のアルカリ硫酸塩において $(Cu^{2+})/(Cu^+)$ 比が高かったことになる。したがって、2種の硫酸塩での比較にしか過ぎないが、本実験の $SO_2$ 分圧の範囲における融体中の $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡は、これまでと同様に[1.13]式で表されることが示唆された。

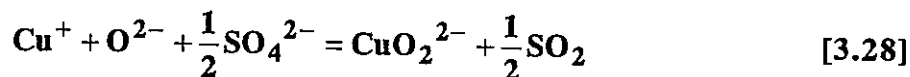
ここで、本実験で観察された  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡の  $\text{SO}_2$  分圧依存性について考察する。上述のように、融体中で次式の平衡が成立していると考ええる。



この平衡には見かけ上  $\text{SO}_2$  が関与しないのであるが、一方で硫酸塩融体中においては  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{O}^{2-}$ と気相中の  $\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$  の間に次のような平衡が存在する。



本実験では酸素分圧を一定としているので、式[1.13]と式[1.11]から  $\text{O}_2$  の項を消去することで、次式を得る。



この式を見かけの平衡定数  $K(3.28)$ を用いて書き下すと次式のようにになる。

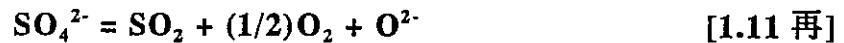
$$\begin{aligned} \log (\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+) \\ = -(1/2)\log P_{\text{SO}_2} + \log a(\text{O}^{2-}) + (1/2)\log a(\text{SO}_4^{2-}) + \log K(3.28) \end{aligned} \quad [3.29]$$

ここで、 $a(\text{O}^{2-})$ および  $a(\text{SO}_4^{2-})$ が  $P_{\text{SO}_2}$ に依存しないならば、 $\log (\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$ と  $\log P_{\text{SO}_2}$ の間には傾き-1/2の直線関係が成立するはずである。しかし、実験結果によれば、 $\log (\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$ と  $\log P_{\text{SO}_2}$ の間には直線関係が成立するものの、その傾きは+(1/2.3)であった。ここでその差異について考察する。

[3.29]式を  $\log P_{\text{SO}_2}$ で偏微分すると下式を得る。

$$\frac{\partial \log[(Cu^{2+})/(Cu^+)]}{\partial \log P_{SO_2}} = -\frac{1}{2} + \frac{\partial \log a(O^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \log a(SO_4^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}} \quad [3.30]$$

ここで上式中の  $\frac{\partial \log a(O^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$ 、 $\frac{\partial \log a(SO_4^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$  がどのような値となるかを考えるために、再度[1.11]式に立ち返る。



$$\log P_{SO_2} + (1/2)\log P_{O_2} + \log a(O^{2-}) = \log a(SO_4^{2-}) + \log K(1.11) \quad [3.12 \text{ 再}]$$

上式を  $\log P_{SO_2}$  で偏微分すると、 $P_{O_2}$  一定のもとで次式を得る。

$$\frac{1}{2} + \frac{\partial \log a(O^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}} = \frac{\partial \log a(SO_4^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}} \quad [3.31]$$

[3.31]式より、 $\frac{\partial \log a(O^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$  と  $\frac{\partial \log a(SO_4^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$  は同時に0にはなり得ないことがわかる。したがって、 $P_{SO_2}$  が変化したときに、融体中の酸素イオン活量と硫酸イオンの活量の少なくとも一方は変化するものと考えられる。

すなわち、式[3.30]において  $\frac{\partial \log a(O^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \log a(SO_4^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$  は0とはなり得ず、

$\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  と  $\log P_{SO_2}$  の間の傾きは特定値-1/2にはならない。むしろ、 $\frac{\partial \log a(O^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$  と  $\frac{\partial \log a(SO_4^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$  のうちいずれか一方は有限の値をとるので、本実験のような傾き+(1/2.3)が得られたことはそれほど不自然ではないといえる。

参考のため、本研究の実験結果から  $\frac{\partial \log a(O^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \log a(SO_4^{2-})}{\partial \log P_{SO_2}}$  を算出する

と0.94であった。

### 3.4 2元系硫酸塩中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶解度

緒言で述べたように、Rapp は純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 融体中における Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解の実験を行っている。一方本研究においては多元系溶融塩を研究対象としているので、2元系硫酸塩への Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解挙動についての知見を得ることが重要である。

本研究では第1に、2元系硫酸塩として純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と平均イオン半径の等しい  $X(\text{Li}_2\text{SO}_4)/X(\text{Rb}_2\text{SO}_4)=60/40$  の組成を選んだ。この組成の2元系硫酸塩融体を用いて Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解実験を行い、得られた溶解度を純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 融体におけるそれと比較することとした。

ところで、Rapp は純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 融体を用いて行った Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解実験の結果を、別途測定した融体中の  $a(\text{Na}_2\text{O})$  の関数として与えている。論文中には、実験条件は温度 1200K、 $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$  で一定とし、 $P_{\text{SO}_2}$  を変化させて溶解量および  $a(\text{Na}_2\text{O})$  を変化させた旨の記述がある。しかし、 $P_{\text{SO}_2}$  の具体的な値についての記載は認められなかった。そこで本研究では、温度および酸素分圧は同じとし、SO<sub>2</sub> 分圧についてはこれまでの実験で最も代表的な  $P_{\text{SO}_2}$  の  $=10^{-4}\text{atm}$  で実験を行った。

全ての実験結果を Table 3 に示す。表中のクロム溶解度の誤差は ICP 分析における標準偏差で表した。

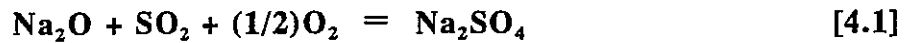
$X(\text{Li}_2\text{SO}_4)/X(\text{Rb}_2\text{SO}_4)=60/40$  の2元系硫酸塩におけるクロム溶解度の経時変化を Figure 20 に示す。190時間後の試料採取以降、クロム濃度は一定になったので、少なくとも190時間では平衡が成立していると判断した。それ以降の3点の測定結果を平均し、得られた値3.64wt%を本試料におけるクロム溶解度とした。

一方、純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> におけるクロム溶解度の経時変化を Figure 21 に示す。485時間の試料採取以降、クロム濃度は一定になったので、少なくとも485時間では平衡が成立していると判断した。それ以降の3点の測定結果を平均し、得られた値2.15wt%を純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> におけるクロム溶解度とした。

本実験結果 (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2元系硫酸塩および純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> でのクロム溶解度) の妥当性を吟味するため、Rapp の行った純粋 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> でのクロム溶解

度との比較を行った。

まず熱力学データをもとに、本実験条件における純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中の  $a(\text{Na}_2\text{O})$  を算出する。純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は気相中の  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  と次式の平衡にある。



[4.1]式の標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ(4.1)$  は

$$\Delta G^\circ(4.1) = -RT \ln[a(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\{a(\text{Na}_2\text{O})P_{\text{SO}_2}P_{\text{O}_2}^{1/2}\}] \quad [4.2]$$

のように表される。 $\Delta G^\circ(4.1)$ を文献値<sup>21)</sup>をもとに計算すると、1200Kにおいて-370.2 kJ/mol という値が得られる。ここで  $a(\text{Na}_2\text{SO}_4)=1$ 、 $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$  とすれば、

$$\begin{aligned} \log\{a(\text{Na}_2\text{O})P_{\text{SO}_2}\} &= \Delta G^\circ(4.1)/\{2.303 \times RT\} \\ &= -370.2 \times 10^3 / (8.314 \times 1200 \times 2.303) = -16.11 \quad [4.3] \end{aligned}$$

という関係を導くことができる。したがって、本実験の  $P_{\text{SO}_2}=10^{-4}\text{atm}$  のもとでは、純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中で  $\log a(\text{Na}_2\text{O})=-12.11$  となる。

このようにして得られた  $a(\text{Na}_2\text{O})$  の値をもとに、本実験条件でのクロム溶解度を見積もる。Figure 22(a)に Rapp の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  溶解実験の結果を示す。図から、本実験の  $P_{\text{SO}_2}=10^{-4}\text{atm}$  のもとで  $\log a(\text{Na}_2\text{O})=-12.11$  の融体中では、実験結果を外挿するとクロム溶解度は約 4.5wt%になると予想される。

Figure 22(b)には本実験結果を示す。純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  において実際に得られたクロム溶解度は 4.33wt%であった。この値は上記の推定値よりは若干低い。が、クロム溶解挙動が対数スケールで推移することを考慮すれば、ほぼ同程度としてよいと考えられる。したがってここでは本実験結果は Rapp の結果と矛盾しないとする。また同じ理由で、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ - $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  2元系硫酸塩におけるクロム溶解度も純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  のそれと有意な差はないと考えられる。実際、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ - $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  2元系硫酸塩でのクロム溶解度の方がむしろ上記推定値に近かった。

前節までの実験結果から、温度およびガス分圧が一定の雰囲気において、

平均イオン半径が同じとなる組成の硫酸塩融体中では、酸素イオン活量は等しくなるといえる。本実験では温度 1200 K,  $P_{O_2}=1$  atm,  $P_{SO_2}=10^{-4}$  atm とし、比較対象である硫酸塩融体の平均イオン半径が純粋  $Na_2SO_4$  と  $Li_2SO_4$ - $Rb_2SO_4$  2 元系硫酸塩とで等しい。したがって両者の酸素イオン活量がほぼ等しいので、溶解度も同程度とほぼ同じになったといえる。この結果は、多元系硫酸塩融体中における  $Cu^{2+}/Cu^+$ 酸化還元平衡や  $Cr_2O_3$  の溶解等の物理化学的挙動が、静電的解釈に基づく酸素イオン活量の大小に強く支配されることを裏付けており、極めて示唆的である。

#### 4. 結言

前報に続き、多元系アルカリ硫酸塩中の  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 酸化還元平衡比を調査した。

- 1)  $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$ 比は酸素分圧に次式のように依存する。

$$\log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} = (1/3.4) \log P_{\text{O}_2} + \text{const.}$$

- 2)  $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$ 比は温度に対して、 $1/T$ に比例する。

- 3)  $P_{\text{SO}_2}=10^{-4}\text{atm}$ のもとで、 $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$ 比に及ぼす酸素分圧・組成・温度の影響は次の式で表される。

$$\log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} = \log P_{\text{O}_2}^{1/3.4} + 2.54 \log[r(\text{average})] + (7.5 \times 10^3)/T - 4.34$$

- 4)  $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$ 比は  $\text{SO}_2$ 分圧に次式のように依存する。

$$\log\{(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)\} = (1/2.3) \log P_{\text{SO}_2} + \text{const.}$$

さらに、温度 1200 K,  $P_{\text{O}_2}=1 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{SO}_2}=10^{-4}\text{atm}$ において、2元系アルカリ硫酸塩中への  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解度を測定した。純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ のクロム溶解度と、純粋  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ と平均イオン半径の等しい2元系アルカリ硫酸塩のクロム溶解度は、ほぼ等しくなった。



## 参考文献

1. R.A. Rapp; *Corrosion*, vol.42, 1986, pp.568-577.
2. R.A. Rapp; in *Thermochemistry of Alloys*, H. Brodowsky and H.J. Schaller, eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1987, pp. 481-494.
3. R.A. Rapp; in *Materials Chemistry at High Temperatures, vol. 2*, J.W. Hastie, ed., Humana Press, Clifton, New Jersey, U. S. A., 1990, pp.355-367.
4. Y.S. Zhang; *J. Electrochem. Soc.*, vol.133, 1986, pp.655-657.
5. D.K. Gupta and R.A. Rapp; *J. Electrochem. Soc.*, vol.127, 1980, pp.2194-2201.
6. Y.S. Zhang and R.A. Rapp; *J. Electrochem. Soc.*, vol.132, 1985, pp.734-735.
7. P.D. Jose, D.K. Gupta and R.A. Rapp; *J. Electrochem. Soc.*, vol.132, 1985, pp.735-737.
8. Y.S. Zhang and R.A. Rapp; *J. Electrochem. Soc.*, vol.132, 1985, pp.2498-2501.
9. D.Z. Shi and R.A. Rapp; *J. Electrochem. Soc.*, vol.133, 1986, pp.849-850.
10. Y.S. Zhang and R.A. Rapp; *Corrosion*, vol.43, 1987, pp.348-352.
11. 岩瀬正則 ; 動力炉・核燃料開発事業団委託研究成果報告書, PNC ZJ8604 98-001, 1998.
12. 岩瀬正則 ; 核燃料サイクル開発機構研究委託内容報告書, JNC ZJ8400 99-064, 1999.
13. T. Yamamoto, N.Yama-no-uchi, K. Masamura, M. Tamura and M. Iwase; *Metallurgical and Materials Science*, vol.27B, 1996, pp.385-392.
14. A. Paul and R.W. Douglas; *Phys. Chem. Glasses*, 1965, 6(6), pp.207-211.
15. W.D. Johnston; *J. Am. Ceram. Soc.*, 1964, 47(4), pp.198-201.
16. D.S. Goldman; *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66(3), pp.205-209.
17. A. Paul; *Chemistry of Glasses*, 2nd ed., 1990, Chapman and Hall, London, U. K.
18. M. Iwase, T. Okumura, K. Kawamura, Y. Miyamoto and H. Oh-uchi; *Glass Technology*, 1998, 39(4), pp.142-146.
19. S. Ohashi, T. Okumura, K. Kawamura, Y. Miyamoto and M. Iwase; *High Temperature Materials and Processes*, 1997, 16(3), pp.169-172.
20. S. Ohashi, M. Kashimura, Y. Uchida, A. McLean and M. Iwase; *Steel*

*Research*, 2000, in press.

21. I. Barin; *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, Germany, 1989.
22. E.T. Turkdogan; *Physicochemical Properties of Molten slags and Glasses*, The Metal Society, London, U.K., 1983.
23. H.D. Schreiber; *J. Non-Cryst. Sol.*, 1986, 84, pp.129-141.
24. H.D. Schreiber; *J. Geophys. Res.*, 1987, 92(B9), pp9225-9232.
25. L. Pauling; *The Nature of Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell Univ. Press., Ithaca, U. S. A., 1960, pp.514.
26. Phase diagrams of binary and ternary alkaline sulfates;
  - System  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$   
A.A. Nacken, *Neues Jahrb, Mineral. Geol., Beilage Bd.*, 24A, 34, 1910, cited from *Phase diagram for Ceramists*, American Ceramic Society, vol.I, 1964, Figure 1104.
  - System  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$   
*ibid*, Figure 1092.
  - System  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4$   
*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1966, 608, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol.II, 1969, Figure 2896.
  - System  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4$   
*ibid*, Figure 2885.
  - System  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$   
Ernst Jänecke; *Z. physik. Chem.*, 1908, 64, 346, Richard Nacken, *Neues Jahrb; Mineral. Geol.*, 1907, 24, 55, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol.I, 1964, Figure 1093.
  - System  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{SO}_4$   
*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1964, 445, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol.II, 1969, Figure 2901.
  - System  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{SO}_4$   
*ibid*, Figure 2886.

- System  $K_2SO_4$ - $Cs_2SO_4$   
E.M. Levin, J.T. Benedict, J.P. Sciarello, and S. Mounsour; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1973, 56(8), 428, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol. III, 1975, Figure 4703.
  - System  $Li_2SO_4$ - $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$   
E.K. Akopov and A.G. Bergman; *Zhur. Neorgan Khim.*, 1959, 4(5), 1151, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol. I, 1964, Figure 1126.
  - System  $Li_2SO_4$ - $Na_2SO_4$ - $Rb_2SO_4$   
*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1959, 1268, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol. II, 1969, Figure 2910.
  - System  $Li_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $Cs_2SO_4$   
*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1963, 751, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol. II, 1969, Figure 2906.
  - System  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $Cs_2SO_4$   
*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1966, 11(12), 1520, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol. III, 1975, Figure 4709.
  - System  $Na_2SO_4$ - $Rb_2SO_4$ - $Cs_2SO_4$   
*Russ. J. Inorg. Chem.*, 1967, 12(2), 298-299, cited from "Phase diagram for Ceramists", American Ceramic Society, vol. VII, 1989, Figure 7029-7030.
  - System  $K_2SO_4$ - $Rb_2SO_4$ - $Cs_2SO_4$   
*ibid*, Figure 7027-7028.
27. S. Nakamura and N. Sano; *Metallurgical Transaction B*, 1991, vol. 22B, pp.823-30.
28. S. Ohashi, Y. Uchida, A. McLean and M. Iwase; unpublished work, 1999.
29. S. Banerjee and A. Paul; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1974, vol.57, pp.286-290.

Table 1 Experimental Results for  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  redox equilibrium at a fixed partial pressure of  $\text{SO}_2$  ( $10^{-4}$  atm).

No.	T(K)	log P O <sub>2</sub> (atm)	Molar ratio(R <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (%)					r(average) (nm)	Duration (hour)	Cu <sup>+</sup> (wt%)	Cu <sup>total</sup> (wt%)	Cu <sup>2+</sup> (wt%)	(Cu <sup>2+</sup> )/(Cu <sup>+</sup> )	log(Cu <sup>2+</sup> )/(Cu <sup>+</sup> )
			Li	Na	K	Rb	Cs							
1	923	-2	80			20		0.079	264	0.384 ± 0.002	2.010 ± 0.002	1.626 ± 0.013	4.24 ± 0.01	0.63 ± 0.00
2	973	0	50	50				0.079	161	0.112 ± 0.012	0.848 ± 0.009	0.736 ± 0.022	6.57 ± 0.92	0.82 ± 0.06
3	973	0	50	50				0.079	170	0.158 ± 0.003	0.813 ± 0.010	0.655 ± 0.013	4.15 ± 0.16	0.62 ± 0.02
4	973	-1	50	50				0.079	182	0.431 ± 0.006	0.899 ± 0.003	0.468 ± 0.009	1.09 ± 0.04	0.04 ± 0.01
5	973	-2	30	70				0.085	220	0.396 ± 0.007	0.932 ± 0.005	0.536 ± 0.012	1.35 ± 0.05	0.13 ± 0.02
6	973	-2	50	50				0.079	192	0.466 ± 0.016	0.943 ± 0.014	0.477 ± 0.030	1.02 ± 0.10	0.01 ± 0.04
7	973	-2	80	20				0.069	220	0.467 ± 0.015	0.924 ± 0.005	0.457 ± 0.020	0.98 ± 0.07	-0.01 ± 0.03
8	973	-2	80		20			0.077	192	0.367 ± 0.011	0.914 ± 0.007	0.547 ± 0.018	1.49 ± 0.09	0.17 ± 0.03
9	973	-2	80			20		0.079	204	0.410 ± 0.007	0.924 ± 0.010	0.514 ± 0.017	1.25 ± 0.06	0.10 ± 0.02
10	973	-2	80			20		0.084	204	0.530 ± 0.012	0.902 ± 0.019	0.372 ± 0.031	0.70 ± 0.07	-0.15 ± 0.05
11	973	-2		75		25		0.114	210	0.317 ± 0.004	1.734 ± 0.002	1.417 ± 0.006	4.47 ± 0.08	0.65 ± 0.01
12	973	-3.6	50	50				0.079	192	0.612 ± 0.009	0.899 ± 0.009	0.287 ± 0.018	0.47 ± 0.04	-0.33 ± 0.03
13	1023	0	50	50				0.079	171	0.326 ± 0.004	0.759 ± 0.003	0.433 ± 0.007	1.33 ± 0.04	0.14 ± 0.01
14	1023	-0.5	50	50				0.079	255	0.387 ± 0.004	0.876 ± 0.009	0.489 ± 0.013	1.26 ± 0.05	0.10 ± 0.02
15	1023	-1	50	50				0.079	256	0.466 ± 0.006	0.738 ± 0.019	0.272 ± 0.025	0.58 ± 0.06	-0.23 ± 0.05
16	1023	-2	50	50				0.079	170	0.619 ± 0.010	0.909 ± 0.012	0.290 ± 0.022	0.47 ± 0.04	-0.33 ± 0.04
17	1023	-2	80	20				0.069	85	0.661 ± 0.023	0.914 ± 0.007	0.253 ± 0.030	0.38 ± 0.06	-0.42 ± 0.07
18	1023	-2	80		20			0.077	74	0.643 ± 0.004	0.875 ± 0.004	0.232 ± 0.008	0.36 ± 0.01	-0.44 ± 0.02
19	1023	-2	80			20		0.079	115	0.665 ± 0.006	0.908 ± 0.011	0.243 ± 0.017	0.37 ± 0.03	-0.44 ± 0.03
20	1023	-2	80			20		0.084	163	0.627 ± 0.006	0.900 ± 0.013	0.273 ± 0.019	0.44 ± 0.03	-0.36 ± 0.03
21	1023	-2		75		25		0.114	210	0.694 ± 0.017	1.746 ± 0.001	1.052 ± 0.018	1.52 ± 0.04	0.18 ± 0.02
22	1073	0	50	50				0.079	190	0.502 ± 0.004	0.978 ± 0.011	0.476 ± 0.015	0.95 ± 0.02	-0.02 ± 0.02
23	1073	0	50	50				0.079	223	0.482 ± 0.002	0.922 ± 0.006	0.440 ± 0.008	0.91 ± 0.01	-0.04 ± 0.01
24	1073	0	80	20				0.069	160	0.449 ± 0.027	0.693 ± 0.008	0.244 ± 0.036	0.54 ± 0.11	-0.27 ± 0.09
25	1073	0	60			40		0.095	266	0.402 ± 0.007	0.842 ± 0.003	0.440 ± 0.010	1.10 ± 0.04	0.04 ± 0.02
26	1073	0		40		60		0.139	161	0.193 ± 0.013	0.825 ± 0.006	0.633 ± 0.019	4.14 ± 0.47	0.62 ± 0.05
27	1073	0		55		45		0.128	166	0.154 ± 0.011	0.789 ± 0.019	0.635 ± 0.029	3.28 ± 0.31	0.52 ± 0.04
28	1073	0	50	20	30			0.090	160	0.331 ± 0.009	0.825 ± 0.011	0.494 ± 0.019	1.49 ± 0.10	0.17 ± 0.03
29	1073	0		65		35		0.121	216	0.192 ± 0.009	0.847 ± 0.005	0.655 ± 0.014	3.41 ± 0.23	0.53 ± 0.03
30	1073	0		70		30		0.109	282	0.240 ± 0.005	0.837 ± 0.005	0.598 ± 0.010	2.50 ± 0.09	0.40 ± 0.02

Table 1 Experimental Results for  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  redox equilibrium at a fixed partial pressure of  $\text{SO}_2$  ( $10^{-4}$  atm) (continued).

No.	T(K)	log $P_{O_2}$ (atm)	Molar ratio( $R_2SO_4$ ) (%)					r(average) (nm)	Duration (hour)	$\text{Cu}^+$ (wt%)	$\text{Cu}^{total}$ (wt%)	$\text{Cu}^{2+}$ (wt%)	$(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$	log( $\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$
			Li	Na	K	Rb	Cs							
31	1073	0	50	10	40			0.129	281	0.180 ± 0.010	0.777 ± 0.035	0.597 ± 0.045	3.32 ± 0.43	0.52 ± 0.06
32	1073	0	20	60	20			0.096	194	0.334 ± 0.006	0.867 ± 0.015	0.533 ± 0.021	1.60 ± 0.09	0.20 ± 0.03
33	1073	-0.5	50	50				0.079	224	0.471 ± 0.003	0.699 ± 0.011	0.228 ± 0.014	0.48 ± 0.03	-0.32 ± 0.03
34	1073	-1	50	50				0.079	161	0.673 ± 0.001	1.037 ± 0.006	0.364 ± 0.007	0.54 ± 0.01	-0.27 ± 0.01
35	1073	-1	50	50				0.079	189	0.667 ± 0.004	1.022 ± 0.004	0.355 ± 0.009	0.53 ± 0.01	-0.27 ± 0.01
36	1073	-1.5	50	50				0.079	167	0.737 ± 0.009	0.902 ± 0.010	0.165 ± 0.019	0.22 ± 0.03	-0.65 ± 0.06
37	1073	-2	30	70				0.085	45	0.707 ± 0.002	0.893 ± 0.006	0.186 ± 0.008	0.26 ± 0.01	-0.58 ± 0.02
38	1073	-2	50	50				0.079	192	0.612 ± 0.005	0.740 ± 0.010	0.128 ± 0.015	0.21 ± 0.02	-0.68 ± 0.05
39	1073	-2	80	20				0.069	67	0.721 ± 0.022	0.815 ± 0.027	0.094 ± 0.049	0.13 ± 0.06	-0.89 ± 0.24
40	1073	-2	35	65				0.109	97	0.587 ± 0.026	0.952 ± 0.043	0.365 ± 0.069	0.62 ± 0.09	-0.21 ± 0.10
41	1073	-2	50	50				0.098	89	0.670 ± 0.010	0.896 ± 0.007	0.226 ± 0.017	0.34 ± 0.02	-0.47 ± 0.04
42	1073	-2	80	20				0.077	67	0.777 ± 0.010	0.891 ± 0.006	0.114 ± 0.016	0.15 ± 0.02	-0.83 ± 0.07
43	1073	-2	30	70				0.119	93	0.499 ± 0.004	0.869 ± 0.009	0.370 ± 0.013	0.74 ± 0.02	-0.13 ± 0.02
44	1073	-2	50	50				0.103	93	0.651 ± 0.010	0.907 ± 0.011	0.256 ± 0.021	0.39 ± 0.03	-0.41 ± 0.04
45	1073	-2	80	20				0.079	100	0.672 ± 0.010	0.797 ± 0.015	0.125 ± 0.025	0.19 ± 0.03	-0.73 ± 0.09
46	1073	-2	30	70				0.137	105	0.554 ± 0.011	0.906 ± 0.009	0.352 ± 0.020	0.64 ± 0.02	-0.20 ± 0.03
47	1073	-2	50	50				0.116	105	0.664 ± 0.007	0.903 ± 0.005	0.239 ± 0.012	0.36 ± 0.01	-0.44 ± 0.03
48	1073	-2	80	20				0.084	75	0.711 ± 0.003	0.847 ± 0.010	0.136 ± 0.013	0.19 ± 0.02	-0.72 ± 0.04
49	1073	-2	85	15				0.102	175	0.498 ± 0.002	0.694 ± 0.012	0.196 ± 0.014	0.39 ± 0.03	-0.40 ± 0.03
50	1073	-2	80	20				0.105	180	0.486 ± 0.003	0.674 ± 0.001	0.188 ± 0.004	0.39 ± 0.01	-0.41 ± 0.01
51	1073	-2	75	25				0.107	155	0.506 ± 0.004	0.703 ± 0.003	0.198 ± 0.007	0.39 ± 0.01	-0.41 ± 0.02
52	1073	-2	70	30				0.109	156	0.491 ± 0.005	0.688 ± 0.009	0.197 ± 0.014	0.40 ± 0.02	-0.40 ± 0.04
53	1073	-2	60	40				0.114	161	0.525 ± 0.003	0.750 ± 0.005	0.225 ± 0.008	0.43 ± 0.01	-0.37 ± 0.02
54	1073	-2	80	20				0.110	149	0.487 ± 0.011	0.686 ± 0.000	0.199 ± 0.011	0.41 ± 0.01	-0.39 ± 0.03
55	1073	-2	75	25				0.114	144	0.547 ± 0.007	0.790 ± 0.005	0.243 ± 0.012	0.44 ± 0.02	-0.35 ± 0.03
56	1073	-2	65	35				0.121	136	0.645 ± 0.002	0.953 ± 0.052	0.308 ± 0.054	0.48 ± 0.08	-0.32 ± 0.08
57	1073	-2	55	45				0.128	144	0.571 ± 0.037	0.882 ± 0.003	0.312 ± 0.040	0.55 ± 0.03	-0.26 ± 0.08
58	1073	-2	40	60				0.139	145	0.511 ± 0.014	0.887 ± 0.003	0.376 ± 0.017	0.73 ± 0.01	-0.13 ± 0.03
59	1073	-2	50	20	30			0.090	144	0.715 ± 0.006	0.882 ± 0.006	0.167 ± 0.012	0.23 ± 0.02	-0.63 ± 0.03
60	1073	-2	20	60	20			0.096	217	0.728 ± 0.008	0.885 ± 0.009	0.157 ± 0.017	0.22 ± 0.03	-0.67 ± 0.05

Table 1 Experimental Results for  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  redox equilibrium at a fixed partial pressure of  $\text{SO}_2$  ( $10^{-4}\text{atm}$ ) (continued).

No.	T(K)	log P O <sub>2</sub> (atm)	Molar ratio(R <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (%)					r(average) (nm)	Duration (hour)	Cu <sup>+</sup> (wt%)	Cu <sup>total</sup> (wt%)	Cu <sup>2+</sup> (wt%)	(Cu <sup>2+</sup> )/(Cu <sup>+</sup> )	log(Cu <sup>2+</sup> )/(Cu <sup>+</sup> )
			Li	Na	K	Rb	Cs							
61	1073	-2	20	35		45	0.122	280	0.609 ± 0.029	0.882 ± 0.001	0.273 ± 0.029	0.45 ± 0.03	-0.35 ± 0.07	
62	1073	-2	50	20		30	0.101	156	0.448 ± 0.005	0.580 ± 0.003	0.132 ± 0.008	0.29 ± 0.02	-0.53 ± 0.03	
63	1073	-2	20	30		50	0.126	222	0.591 ± 0.008	0.875 ± 0.008	0.284 ± 0.016	0.48 ± 0.03	-0.32 ± 0.03	
64	1073	-2	30		20	50	0.117	168	0.612 ± 0.001	0.907 ± 0.010	0.295 ± 0.011	0.48 ± 0.02	-0.32 ± 0.02	
65	1073	-2	20		30	50	0.137	198	0.535 ± 0.002	0.858 ± 0.021	0.323 ± 0.023	0.61 ± 0.05	-0.22 ± 0.03	
66	1073	-2	20		40	40	0.133	248	0.626 ± 0.001	0.967 ± 0.004	0.342 ± 0.004	0.55 ± 0.01	-0.26 ± 0.01	
67	1073	-2	50		20	30	0.109	193	0.661 ± 0.005	0.864 ± 0.015	0.203 ± 0.020	0.31 ± 0.03	-0.51 ± 0.05	
68	1073	-2		40	20	40	0.132	168	0.537 ± 0.003	0.887 ± 0.004	0.350 ± 0.007	0.65 ± 0.02	-0.19 ± 0.01	
69	1073	-2		70	20	10	0.110	388	0.567 ± 0.003	0.810 ± 0.041	0.243 ± 0.044	0.43 ± 0.08	-0.37 ± 0.08	
70	1073	-2		40	10	50	0.136	365	0.537 ± 0.004	0.855 ± 0.009	0.318 ± 0.013	0.59 ± 0.03	-0.23 ± 0.02	
71	1073	-2		65		10	25	0.118	171	0.623 ± 0.012	0.889 ± 0.028	0.266 ± 0.040	0.43 ± 0.06	-0.37 ± 0.07
72	1073	-2		50		10	40	0.129	168	0.570 ± 0.043	0.889 ± 0.003	0.319 ± 0.005	0.56 ± 0.05	-0.25 ± 0.10
73	1073	-2.6	50	50			0.079	164	0.877 ± 0.003	0.986 ± 0.006	0.109 ± 0.009	0.12 ± 0.01	-0.91 ± 0.04	
74	1123	0	60			40	0.095	218	0.559 ± 0.001	0.893 ± 0.017	0.334 ± 0.018	0.60 ± 0.03	-0.22 ± 0.02	
75	1123	-2	80		20		0.077	126	0.656 ± 0.005	0.701 ± 0.002	0.045 ± 0.007	0.07 ± 0.01	-1.16 ± 0.07	
76	1123	-2	80			20	0.084	147	0.655 ± 0.006	0.703 ± 0.005	0.048 ± 0.011	0.07 ± 0.01	-1.14 ± 0.11	
77	1123	-2		65		35	0.121	167	1.507 ± 0.009	1.741 ± 0.004	0.234 ± 0.013	0.16 ± 0.01	-0.81 ± 0.03	
78	1200	0	60			40	0.095	165	0.929 ± 0.012	1.121 ± 0.040	0.192 ± 0.052	0.21 ± 0.06	-0.68 ± 0.12	
79	1200	0		100			0.095	94.5	1.734 ± 0.038	2.223 ± 0.015	0.489 ± 0.053	0.28 ± 0.04	-0.55 ± 0.06	
80	1200	-1		100			0.095	86	1.889 ± 0.007	2.213 ± 0.004	0.324 ± 0.010	0.17 ± 0.01	-0.77 ± 0.02	
81	1200	-1		90		10	0.099	90	2.464 ± 0.009	2.920 ± 0.008	0.456 ± 0.017	0.19 ± 0.01	-0.73 ± 0.02	
82	1200	-1		80		20	0.103	72	2.834 ± 0.003	3.261 ± 0.047	0.427 ± 0.050	0.15 ± 0.02	-0.82 ± 0.05	
83	1200	-1		70		30	0.106	90	2.856 ± 0.011	3.387 ± 0.020	0.531 ± 0.031	0.19 ± 0.01	-0.73 ± 0.03	
84	1200	-1		50		50	0.114	80	2.946 ± 0.006	3.610 ± 0.008	0.664 ± 0.014	0.23 ± 0.00	-0.65 ± 0.01	
85	1200	-2		100			0.095	24	0.800 ± 0.005	0.852 ± 0.005	0.052 ± 0.010	0.07 ± 0.01	-1.19 ± 0.09	

Table 2 Experimental Results for  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  redox equilibrium at a fixed partial pressure of  $\text{O}_2$  (1atm).

No.	T(K)	log P $\text{SO}_2$ (atm)	Molar ratio( $\text{R}_2\text{SO}_4$ ) (%)					r(average) (nm)	Duration (hour)	$\text{Cu}^+$ (wt%)	$\text{Cu}^{\text{total}}$ (wt%)	$\text{Cu}^{2+}$ (wt%)	$(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$	log( $\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$
			Li	Na	K	Rb	Cs							
86	1073	-3	60			40	0.095	261	0.133 ± 0.001	0.929 ± 0.007	0.796 ± 0.008	5.98 ± 0.11	0.78 ± 0.03	
25	1073	-4	60			40	0.095	266	0.402 ± 0.007	0.842 ± 0.003	0.440 ± 0.010	1.10 ± 0.04	0.04 ± 0.02	
87	1073	-4.5	60			40	0.095	171	0.390 ± 0.001	0.973 ± 0.007	0.583 ± 0.008	1.50 ± 0.02	0.17 ± 0.01	
88	1123	-3	60			40	0.095	153	0.674 ± 0.011	1.716 ± 0.006	1.042 ± 0.017	1.55 ± 0.05	0.19 ± 0.01	
89	1123	-3.3	60			40	0.095	332	0.862 ± 0.020	1.730 ± 0.023	0.868 ± 0.043	1.01 ± 0.07	0.00 ± 0.03	
74	1123	-4	60			40	0.095	218	0.559 ± 0.001	0.893 ± 0.017	0.334 ± 0.018	0.60 ± 0.03	-0.22 ± 0.02	
90	1123	-4.5	60			40	0.095	192	0.465 ± 0.005	0.560 ± 0.016	0.095 ± 0.021	0.20 ± 0.05	-0.69 ± 0.10	
91	1123	-4.5	60			40	0.095	264	0.957 ± 0.011	1.795 ± 0.027	0.838 ± 0.038	0.88 ± 0.05	-0.06 ± 0.03	
92	1123	-3		75		25	0.114	317	0.449 ± 0.011	1.723 ± 0.016	1.274 ± 0.027	2.84 ± 0.13	0.45 ± 0.02	
93	1123	-4		75		25	0.114	287	1.252 ± 0.012	2.522 ± 0.008	1.270 ± 0.020	1.01 ± 0.03	0.01 ± 0.00	
94	1123	-4.5		75		25	0.114	316	0.831 ± 0.012	1.380 ± 0.014	0.549 ± 0.026	0.66 ± 0.04	-0.18 ± 0.03	
95	1200	-3	60			40	0.095	168	1.894 ± 0.006	3.007 ± 0.013	1.113 ± 0.019	0.59 ± 0.01	-0.23 ± 0.01	
96	1200	-3.3	60			40	0.095	249	1.280 ± 0.021	1.648 ± 0.032	0.368 ± 0.053	0.29 ± 0.05	-0.54 ± 0.07	
78	1200	-4	60			40	0.095	165	0.929 ± 0.012	1.121 ± 0.040	0.192 ± 0.052	0.21 ± 0.06	-0.68 ± 0.12	
97	1200	-4.5	60			40	0.095	190	0.508 ± 0.015	0.547 ± 0.011	0.039 ± 0.026	0.08 ± 0.05	-1.11 ± 0.30	

Table 3 Experimental results for solubilities of Cr

<i>No.</i>	<i>Composition</i>	<i>r(average)</i> (nm)	<i>Duration</i> (hour)	<i>Solubility of Cr</i> (wt%)	<i>log [solubility of Cr (ppm)]</i>	<i>Remarks</i>
A	$X(\text{Na}_2\text{SO}_4)=100$	0.095	96	$1.02 \pm 0.01$	$4.01 \pm 0.01$	equilibrium not attained
			145	$1.09 \pm 0.01$	$4.04 \pm 0.02$	equilibrium not attained
			169	$1.10 \pm 0.01$	$4.04 \pm 0.01$	equilibrium not attained
			195	$1.30 \pm 0.01$	$4.11 \pm 0.01$	equilibrium not attained
			220	$1.32 \pm 0.02$	$4.12 \pm 0.02$	equilibrium not attained
			315	$1.76 \pm 0.01$	$4.25 \pm 0.01$	equilibrium not attained
			407	$1.94 \pm 0.01$	$4.29 \pm 0.01$	equilibrium not attained
			* 486	$2.13 \pm 0.02$	$4.33 \pm 0.01$	equilibrium attained
			* 531	$2.15 \pm 0.01$	$4.33 \pm 0.01$	equilibrium attained
			* 555	$2.16 \pm 0.01$	$4.33 \pm 0.01$	equilibrium attained
Average for equilibrium value				$2.15 \pm 0.02$	$4.33 \pm 0.01$	
B	$X(\text{Li}_2\text{SO}_4)/X(\text{Rb}_2\text{SO}_4)=60/40$	0.095	98	$2.80 \pm 0.01$	$4.45 \pm 0.02$	equilibrium not attained
			* 190	$3.72 \pm 0.01$	$4.57 \pm 0.00$	equilibrium attained
			* 266	$3.57 \pm 0.01$	$4.55 \pm 0.01$	equilibrium attained
			* 313	$3.62 \pm 0.02$	$4.56 \pm 0.01$	equilibrium attained
			Average for equilibrium value			



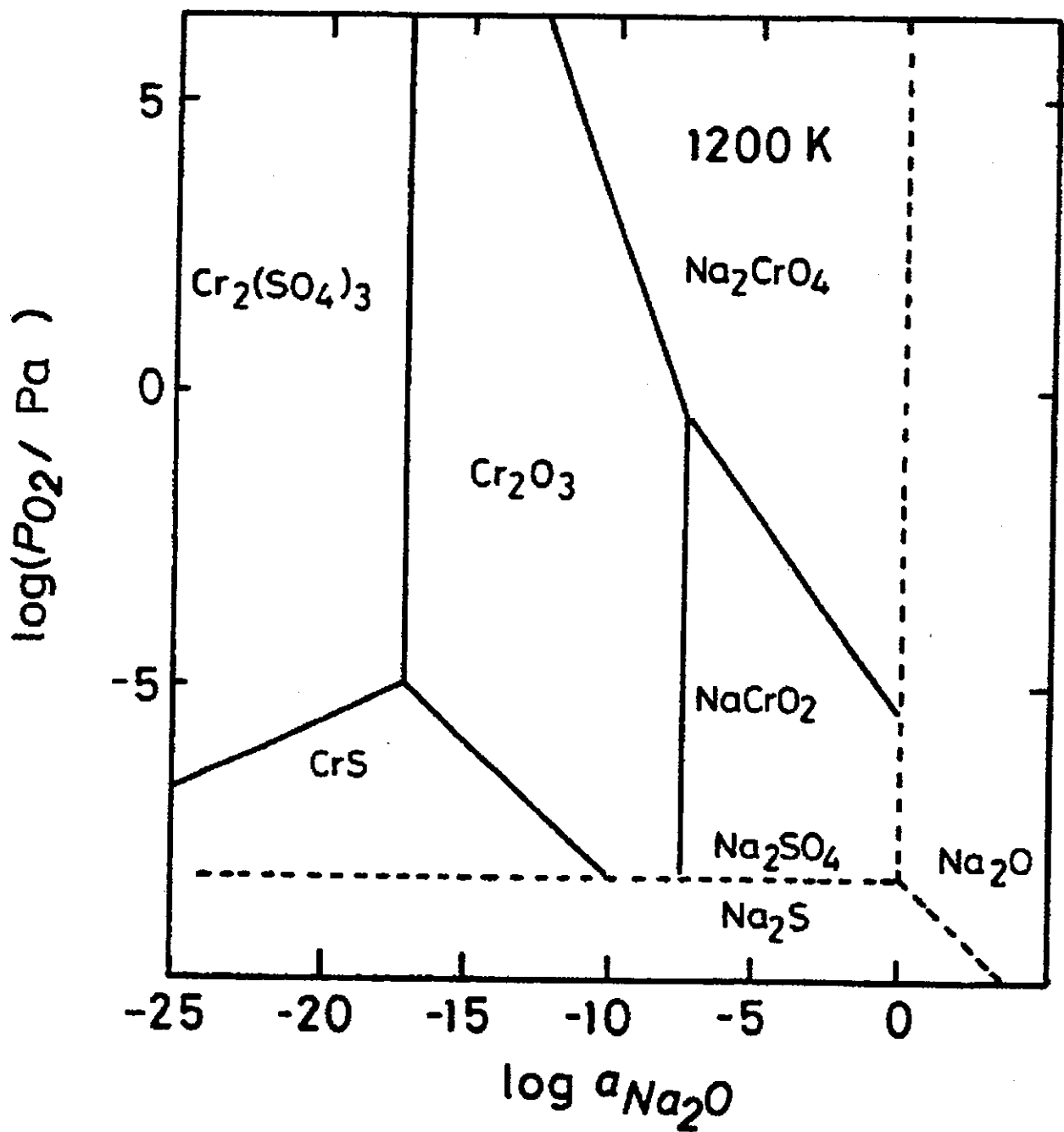


Figure 1 Phase stability diagram of the system [Na+Cr+S+O] at 1200 K after Rapp<sup>1-3)</sup> and Zhang<sup>4)</sup>.

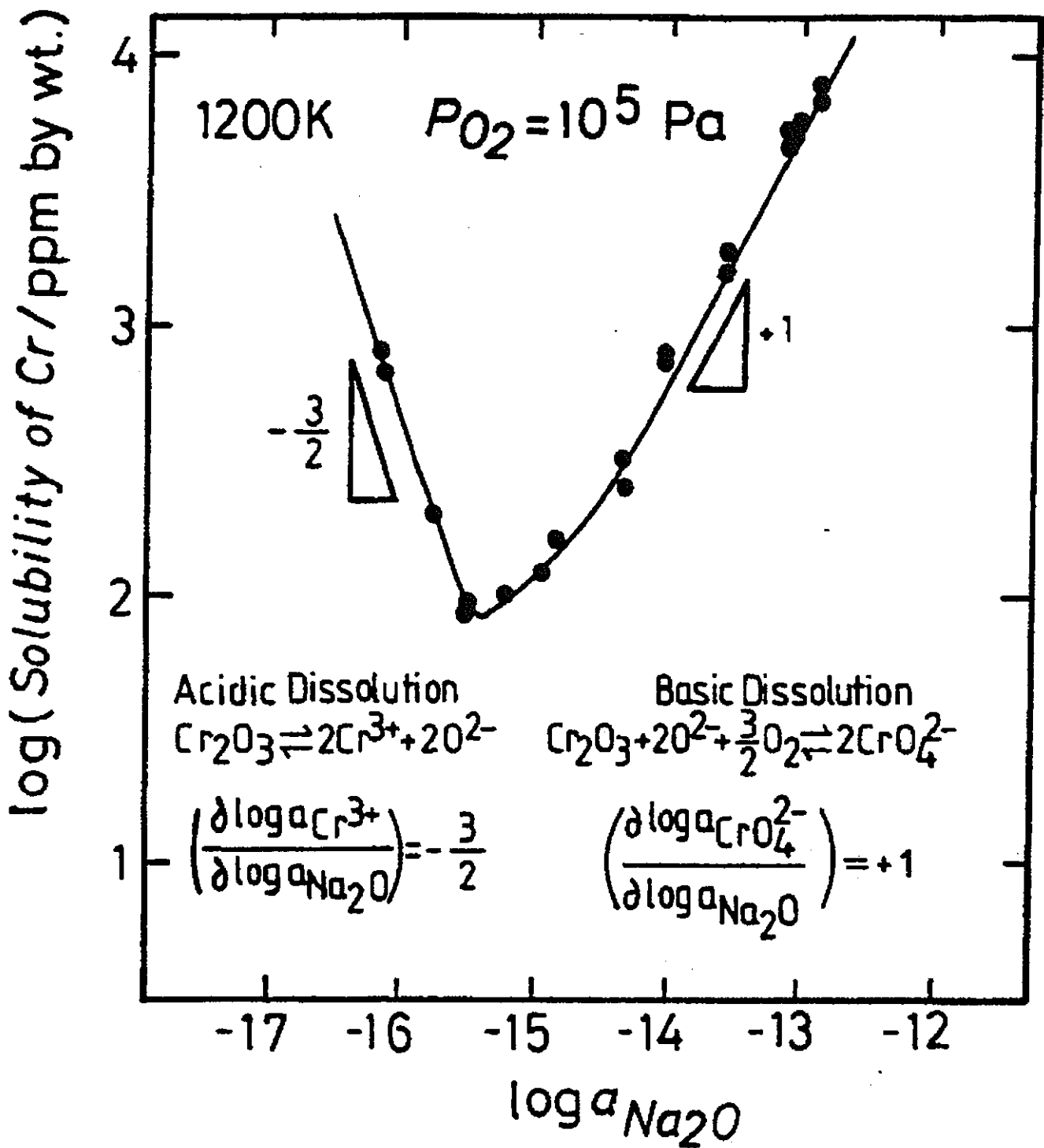
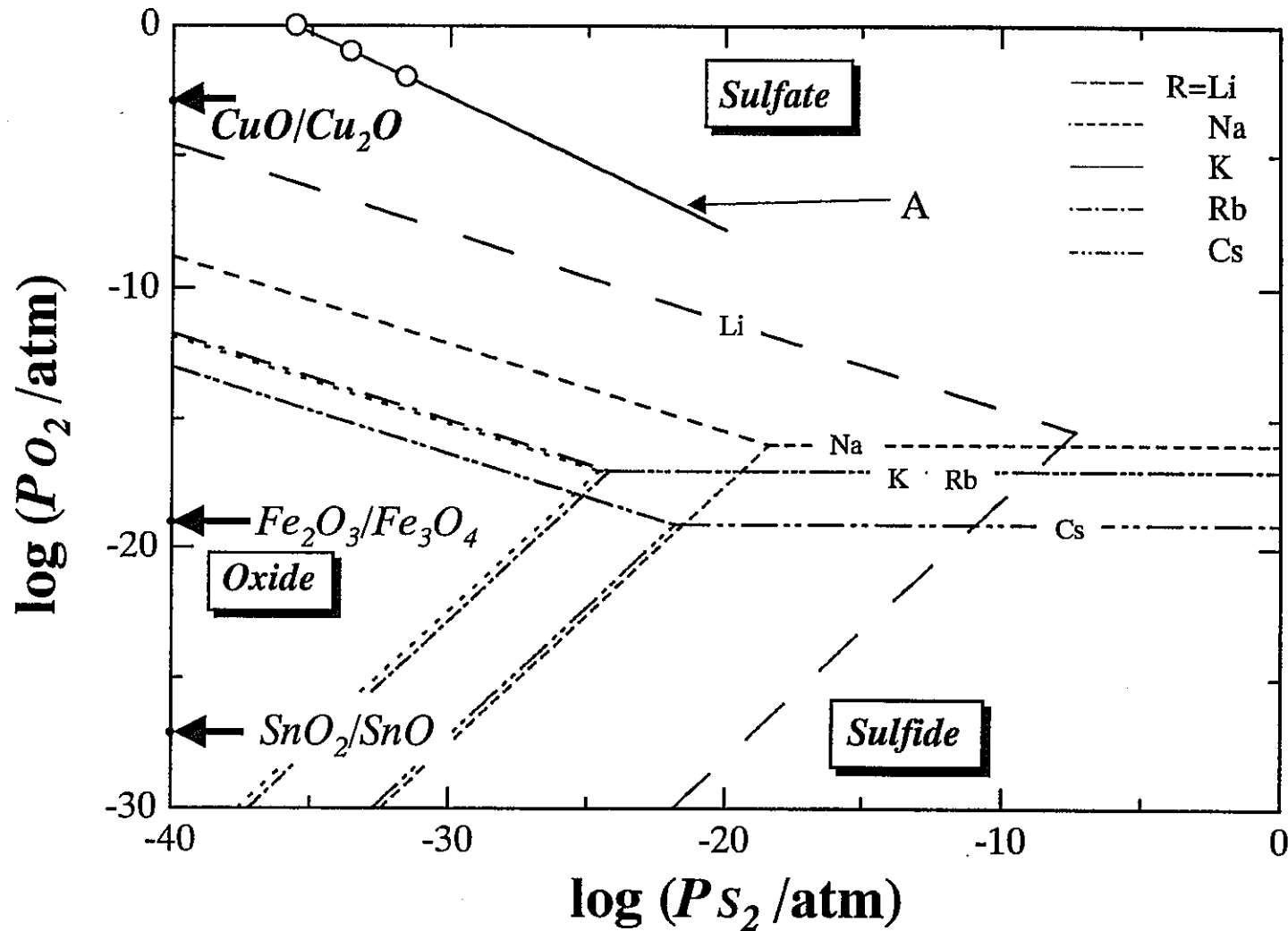


Figure 2 Solubilities of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $P_{O_2}=1 \text{ atm}$  and  $1200 \text{ K}$  after Rapp<sup>1-3)</sup> and Zhang<sup>4)</sup>. For the acidic region, dissolution of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  into  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  corresponds to  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Cr}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ , while for the basic region, solution is formulated as  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{O}^{2-} + (3/2)\text{O}_2 = 2\text{CrO}_4^{2-}$ .



45

Figure 3 Phase stability diagram of the systems  $[R+S+O]$  ( $R=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) at  $1073\text{ K}^{13}$ . The equilibrium oxygen partial pressures for  $CuO+Cu_2O$ ,  $Fe_2O_3+Fe_3O_4$ , and  $SnO_2+SnO$ , with unit activities, are expressed by horizontal arrows. The straight line A corresponds to the equilibrium reaction  $(1/2)S_2(g)+O_2(g)=SO_2(g)$ , at a fixed  $P_{SO_2}=10^{-4}$  atm, while the open circles indicate the typical chemical potentials of sulfur and oxygen in  $Ar+SO_2+O_2$  gas mixtures used in this study.

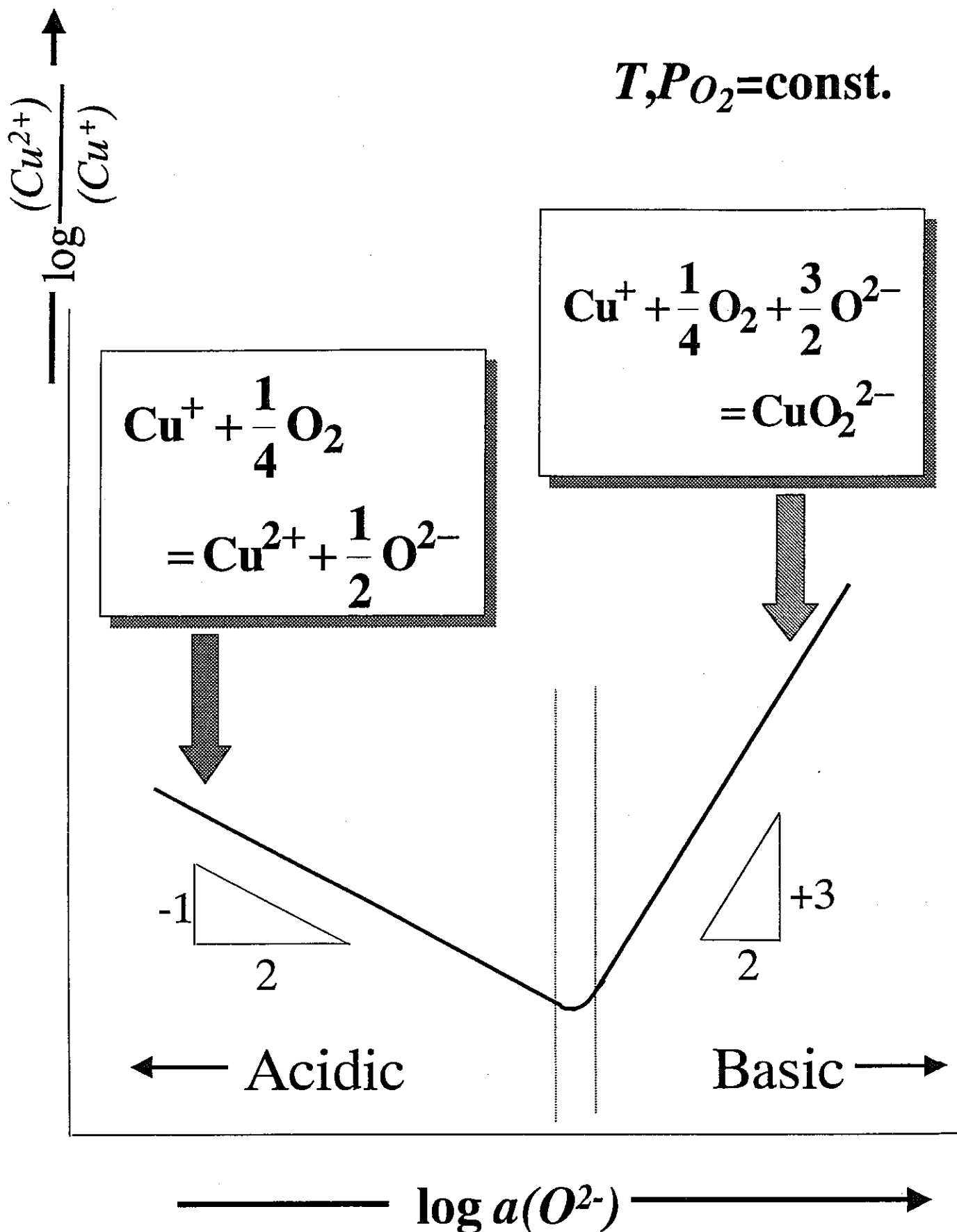


Figure 4 A schematic illustration of the relation between  $\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)\}$  and  $\log a(O^{2-})$  within sulfate melts at a fixed temperature and partial pressures of  $SO_2$  and  $O_2$ .

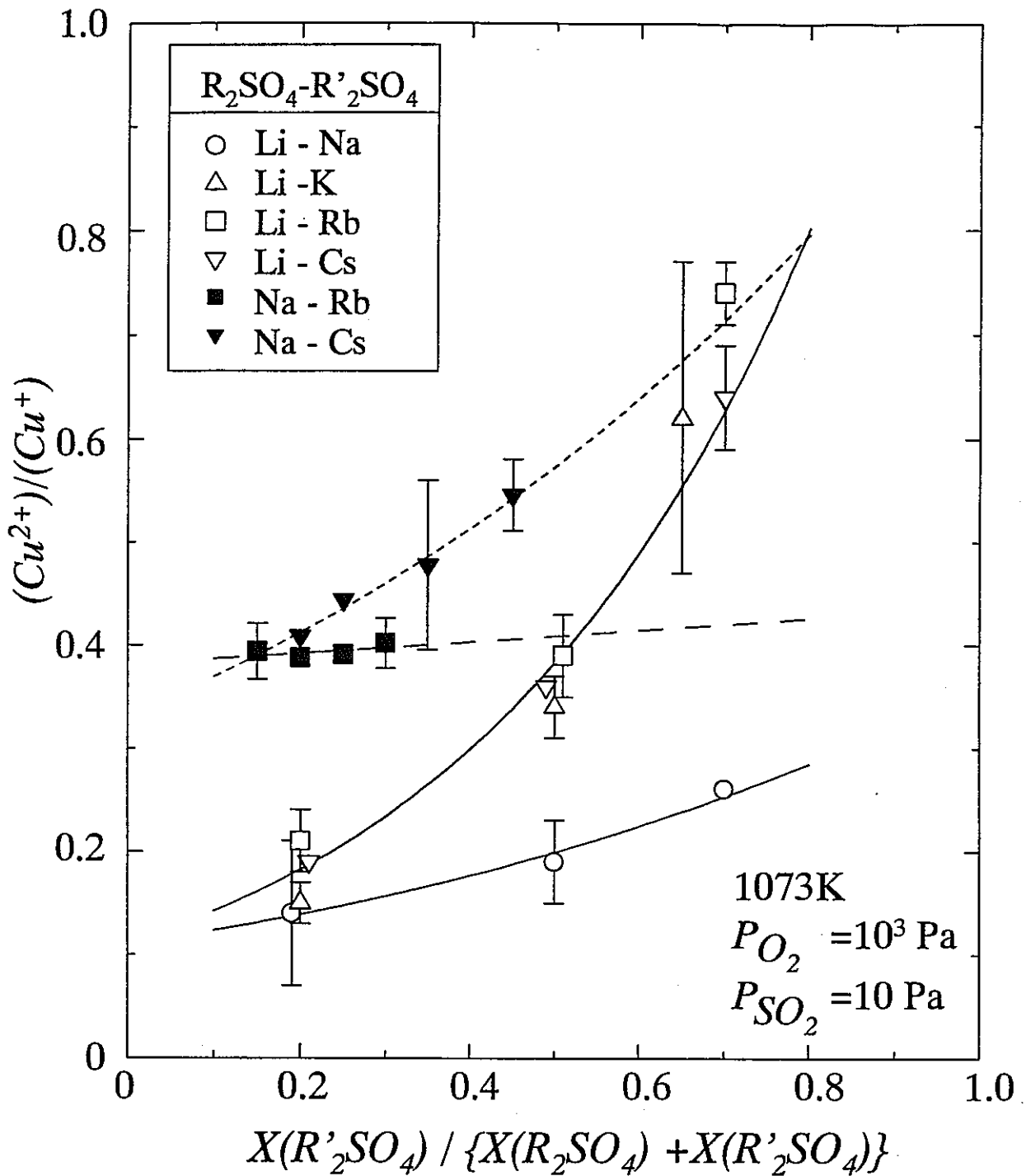


Figure 5 Relation between  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  and  $X(R'_2SO_4) / \{X(R_2SO_4) + X(R'_2SO_4)\}$  in binary sulfate melts,  $R_2SO_4 + R'_2SO_4$ , ( $R = Li, Na$ ;  $R' = Na, K, Rb, Cs$ ;  $R \neq R'$ ) at  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $P_{O_2} = 10^{-2} \text{ atm}$  and  $P_{SO_2} = 10^{-4} \text{ atm}$ .

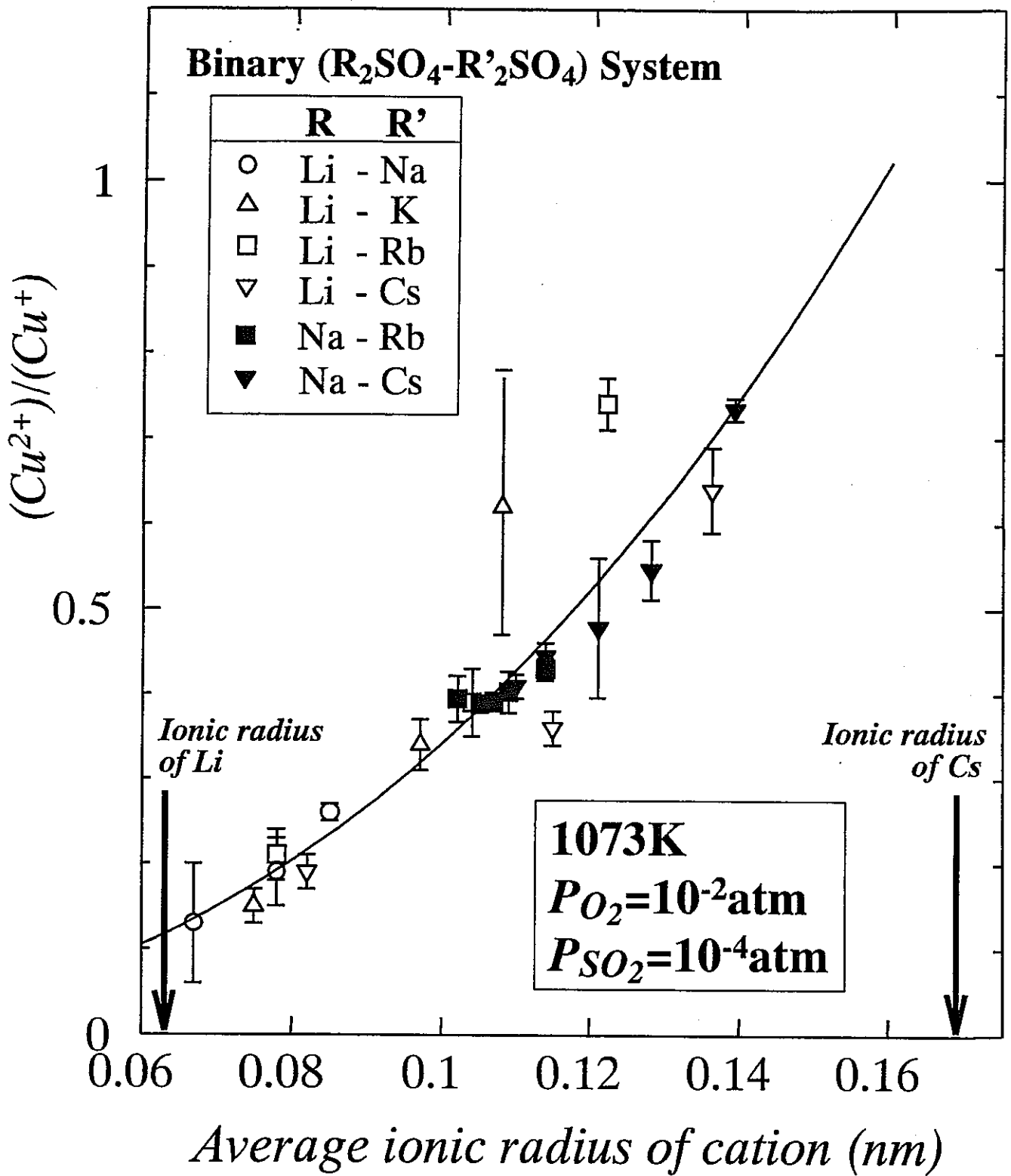


Figure 6 Relation between  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  and average ionic radius of alkali cations,  $r(\text{average})$ , in binary sulfate melts,  $R_2SO_4 + R'_2SO_4$ , ( $R = \text{Li, Na}$ ;  $R' = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $R \neq R'$ ) at  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $P_{O_2} = 10^{-2} \text{ atm}$  and  $P_{SO_2} = 10^{-4} \text{ atm}$ .

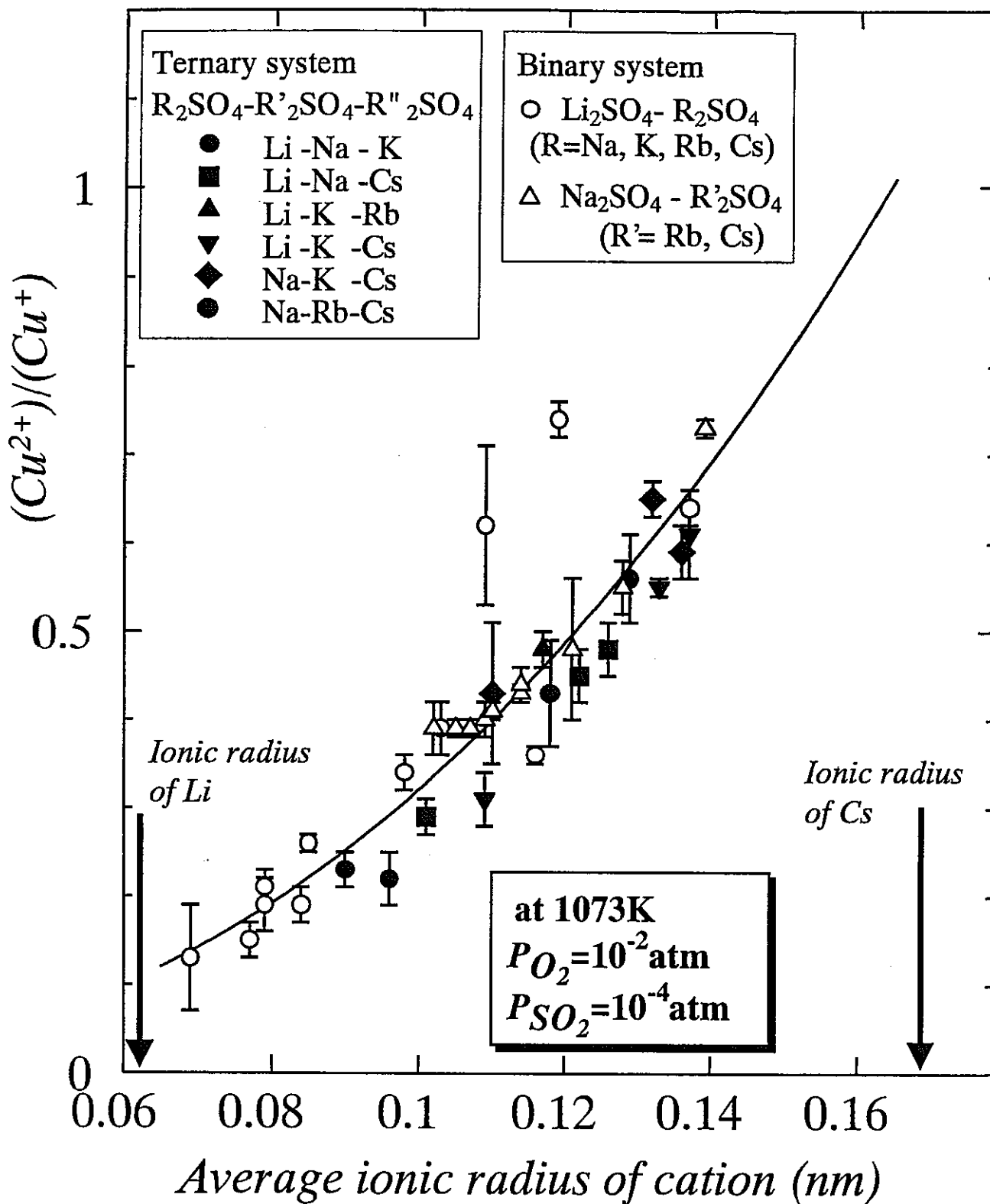


Figure 7 Relation between  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  and the average ionic radii of alkali cations,  $r(average)$ , in binary and ternary sulfate melts at 1073 K,  $P_{O_2}=10^{-2}$  atm, and  $P_{SO_2}=10^{-4}$  atm.

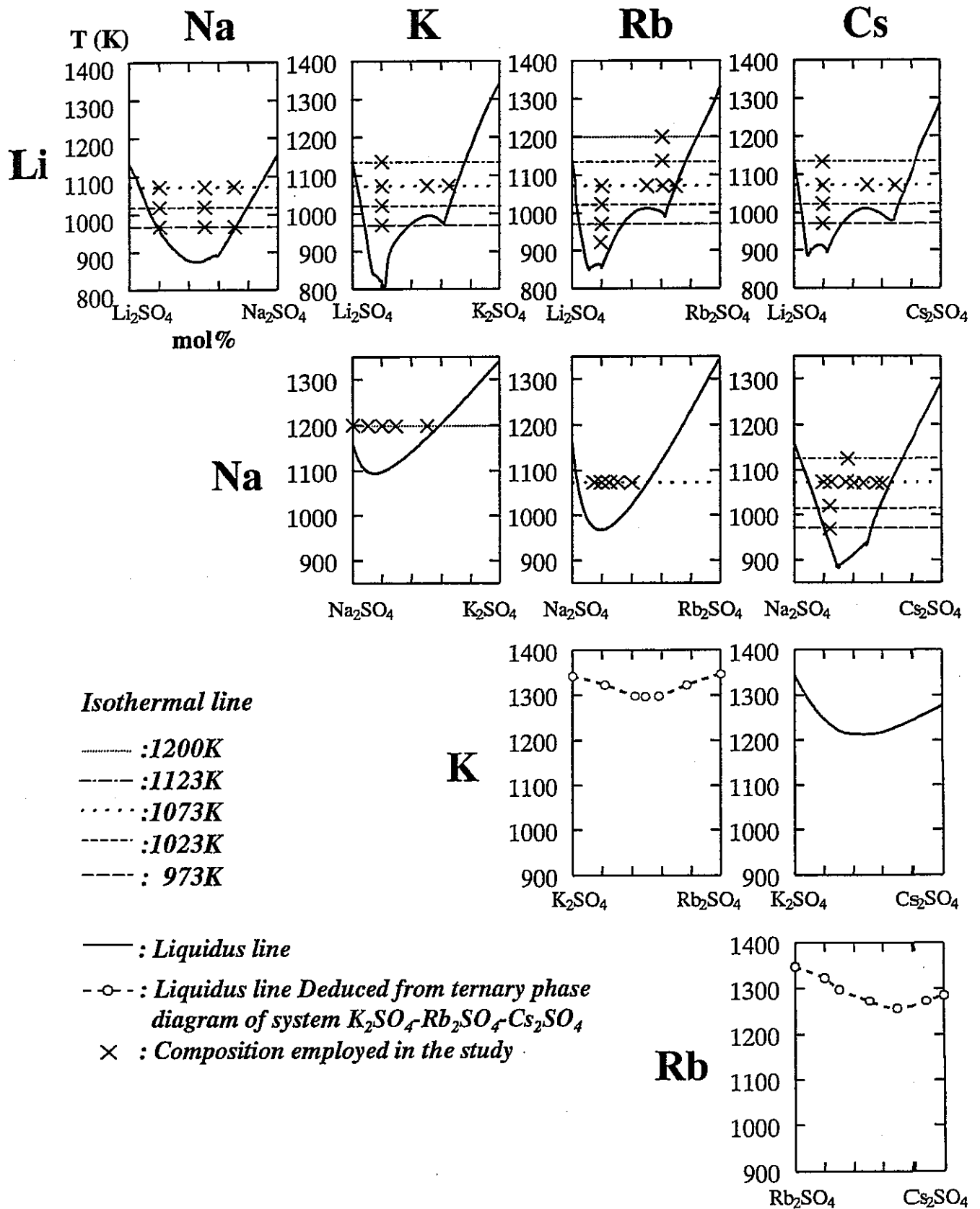


Figure 8 Outline of the phase diagrams of binary alkaline sulfates  $R_2SO_4$ - $R'_2SO_4$  ( $R=Li, Na, K, Rb$ ;  $R'=Na, K, Rb, Cs$ ;  $R \neq R'$ )<sup>26)</sup>.



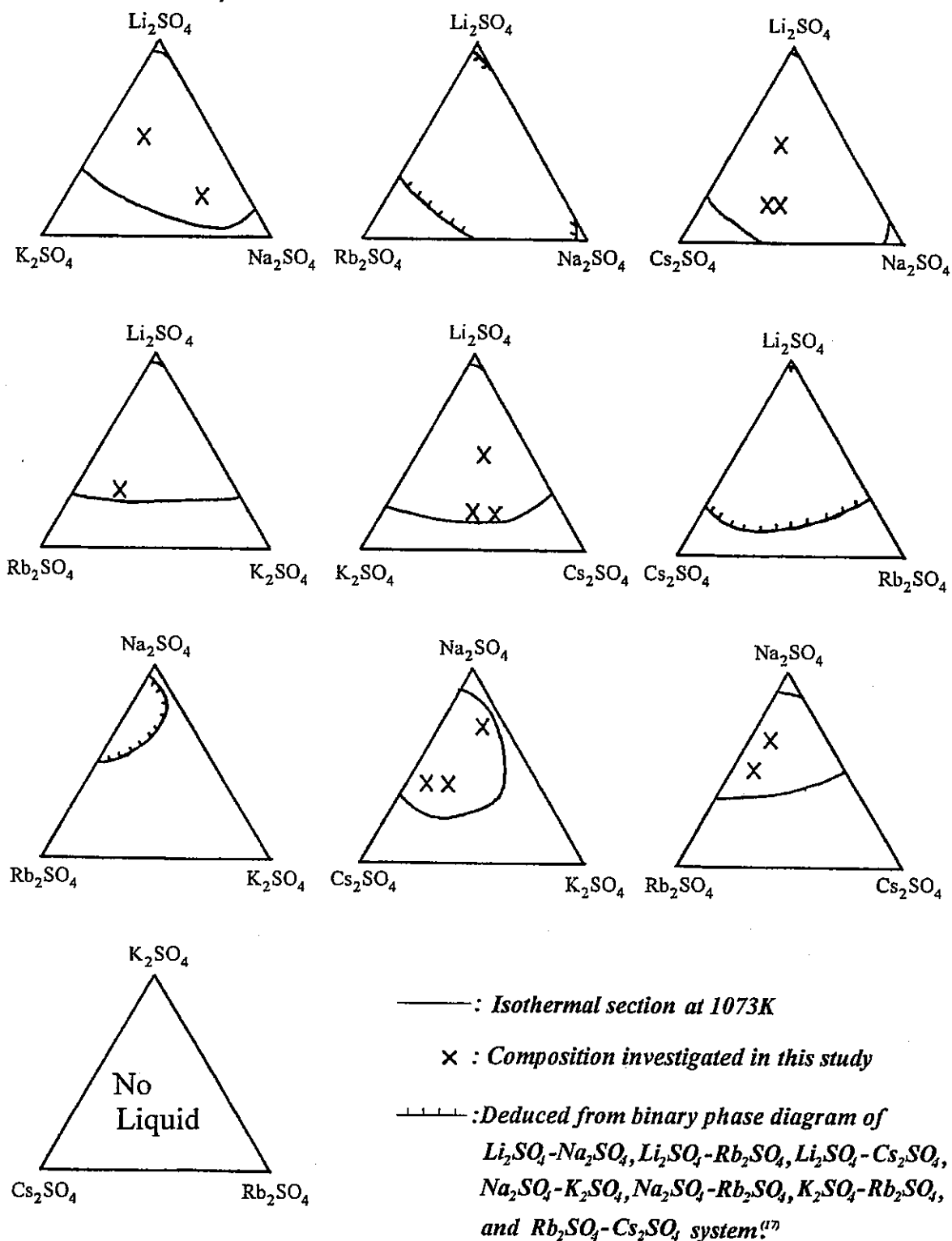


Figure 9 Phase diagrams of the ternary alkaline sulfates  $R_2SO_4-R'_2SO_4-R''_2SO_4$  ( $R=Li, Na, K, R'=Na, K, Rb, R''=K, Rb, Cs ; R \neq R' \neq R'' \neq R$ ) at 1073K.

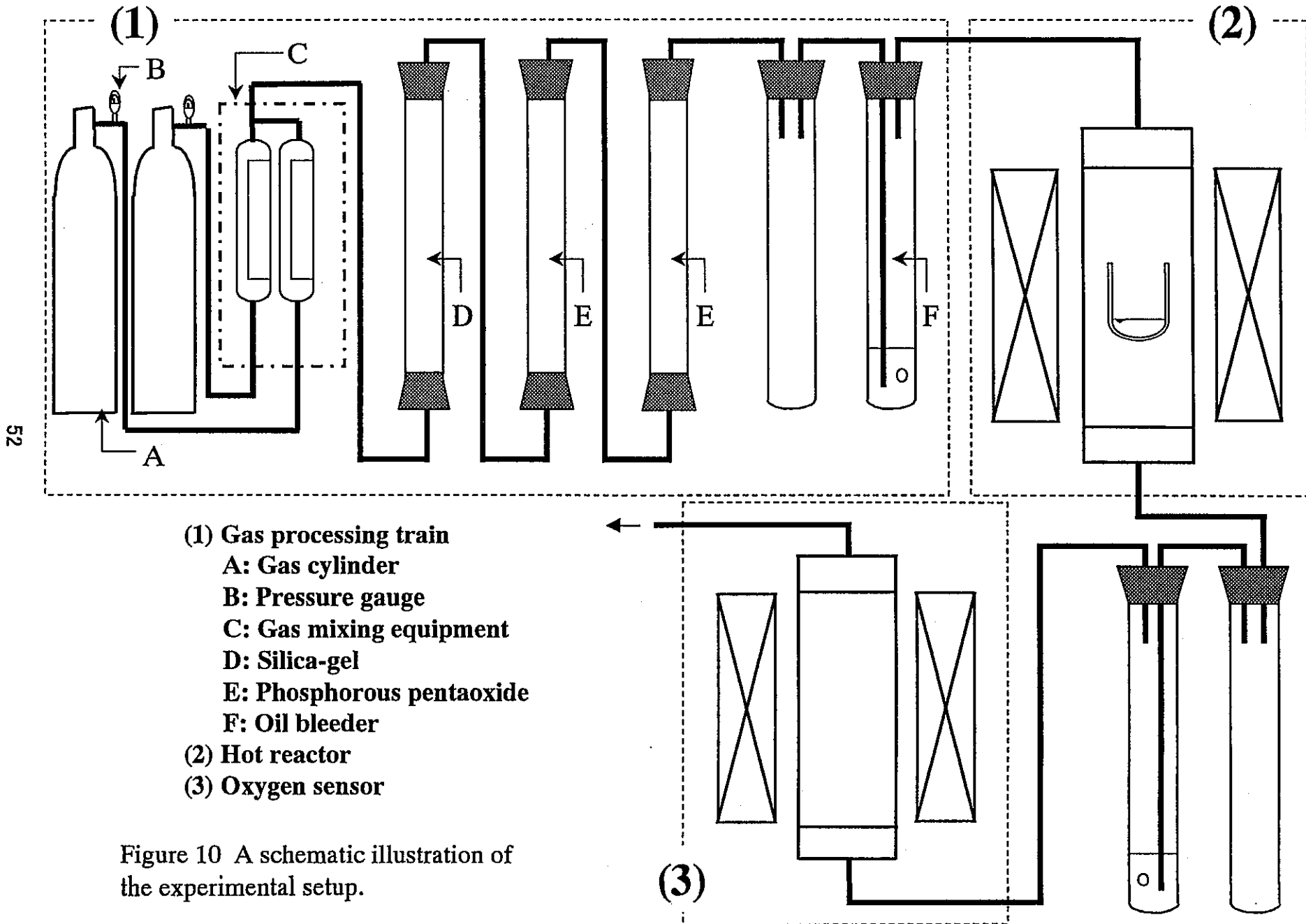
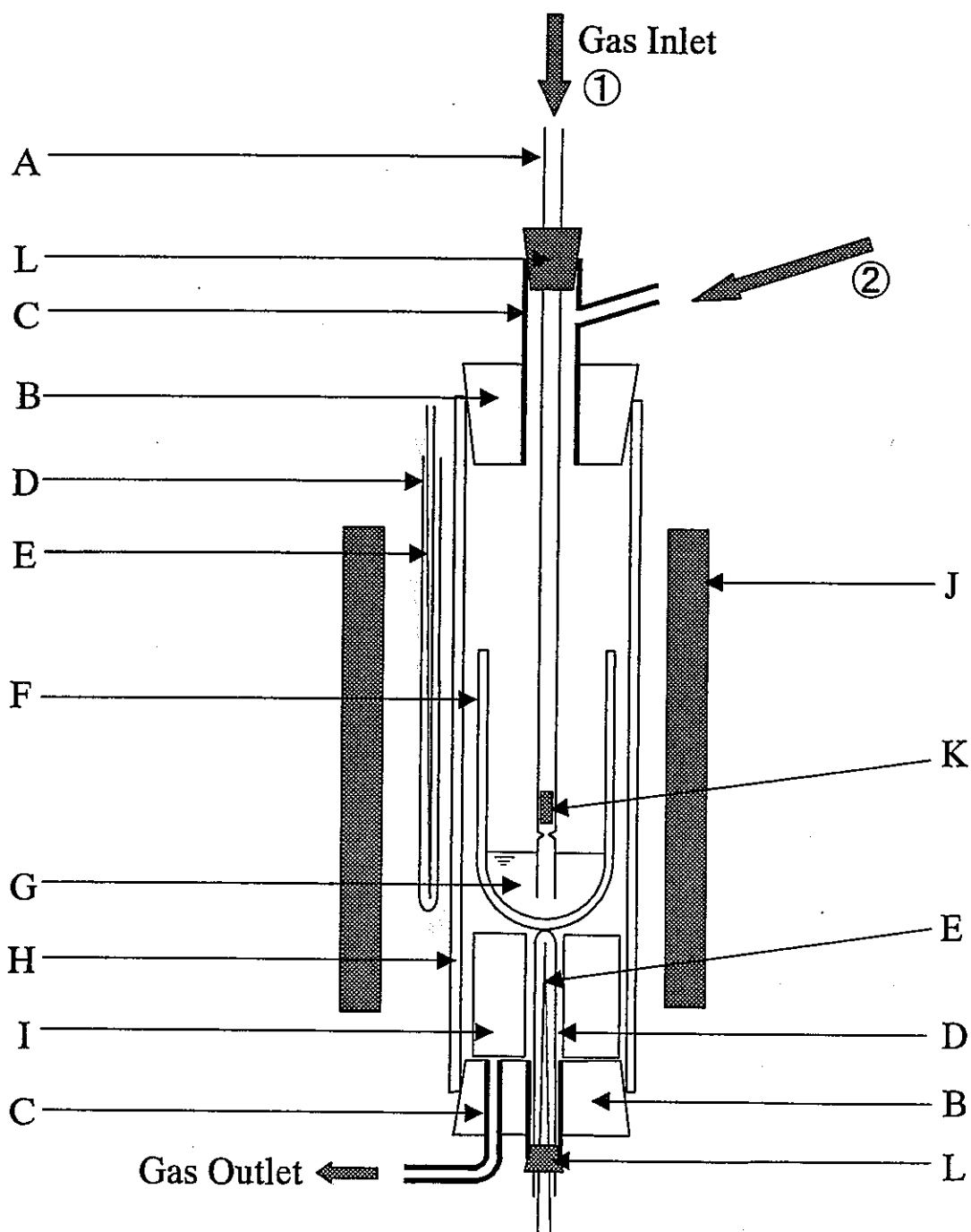


Figure 10 A schematic illustration of the experimental setup.



A:silica tube B:rubber (teflon) stopper C:brass tube D:mullite protection tube E:Pt-PtRh13% thermocouple F:alumina crucible G:sample H:alumina reaction tube I:magnesia pedestal J:SiC resistance furnace K:Pt catalyst L: rubber stopper

Figure 11 A schematic illustration of reactor.

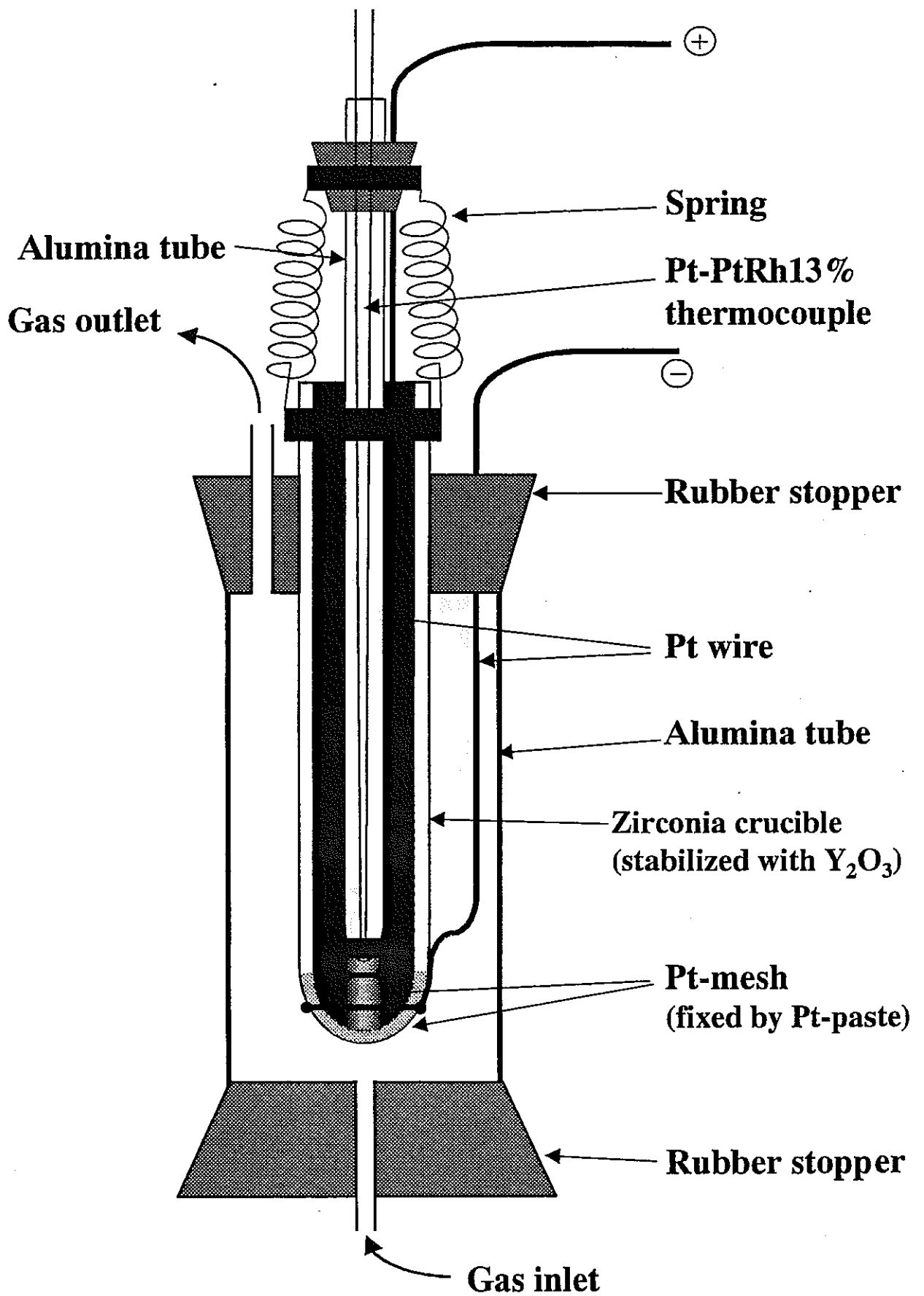


Figure 12 A schematic illustration of oxygen sensor.

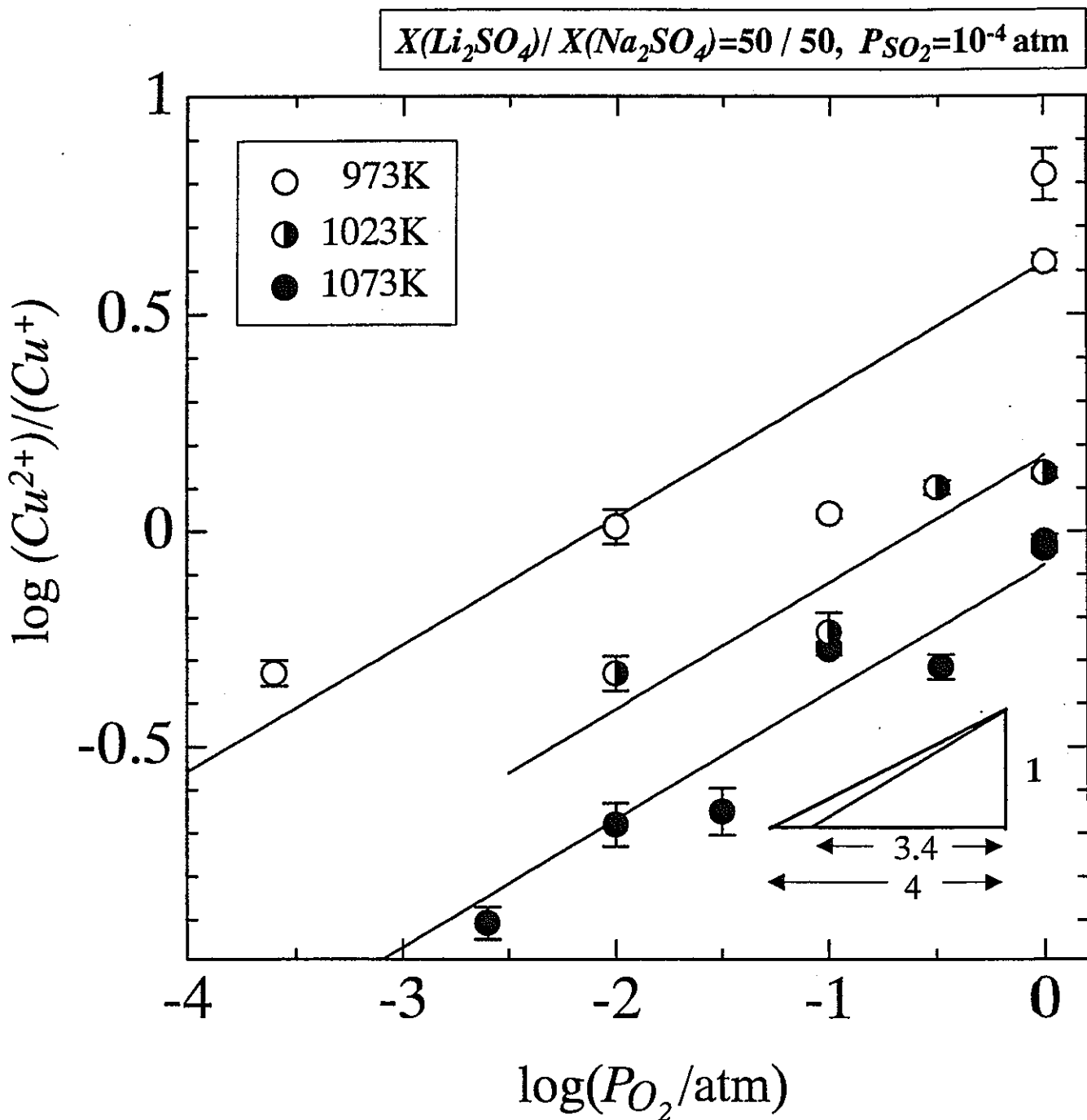


Figure 13 Dependence of the  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  ratio on partial pressure of oxygen at 973, 1023 and 1073 K for binary sulfate melts with  $X(\text{Li}_2\text{SO}_4)/X(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 / 50$ .

1073K,  $P_{SO_2}=10^{-4}$ atm

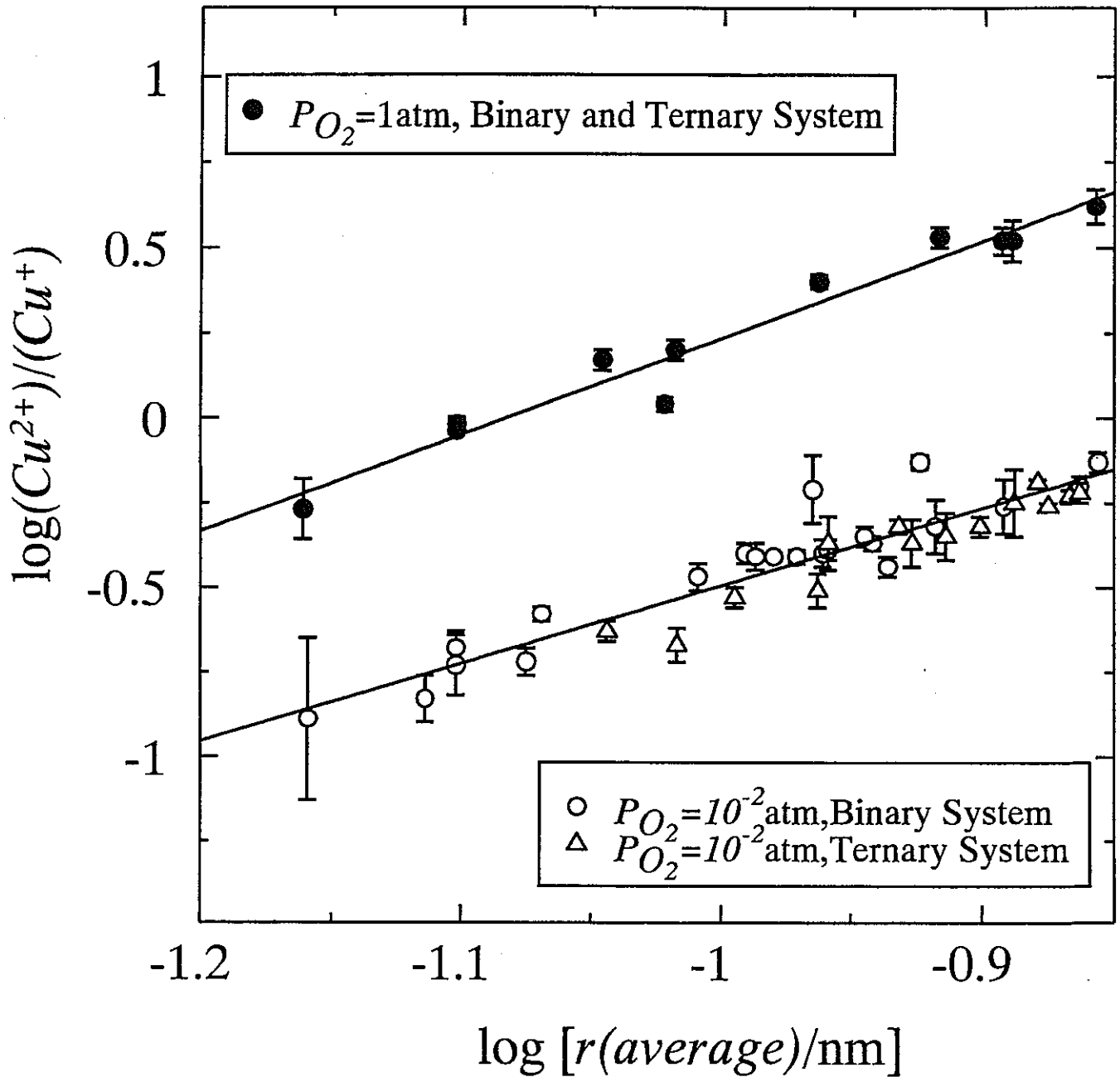


Figure 14 Relation between  $\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+)\}$  and  $\log[r(average)/nm]$ , in binary and ternary sulfate melts for  $P_{O_2}=10^{-2}$  atm, compared with those for  $P_{O_2}=1$  atm, at 1073 K and  $P_{SO_2}=10^{-4}$  atm.

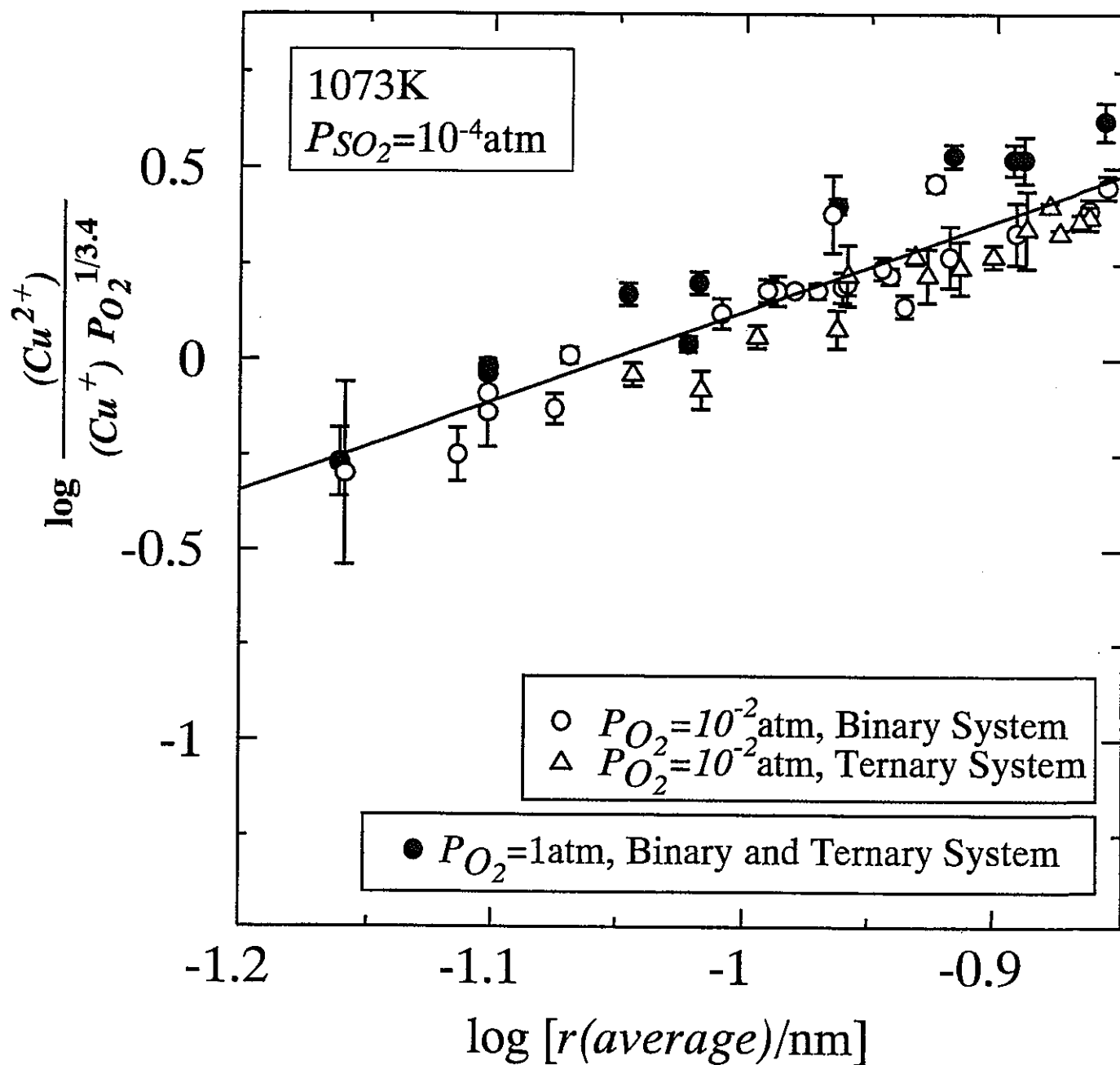


Figure 15 Relation between  $\log\{(Cu^{2+})/[(Cu^+) \cdot P_{O_2}^{1/3.4}]\}$  and  $\log[r(\text{average})/\text{nm}]$ , in binary and ternary sulfate melts for  $P_{O_2} = 10^{-2} \text{ atm}$ , compared with those for  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$  at 1073 K and  $P_{SO_2} = 10^{-4} \text{ atm}$ .

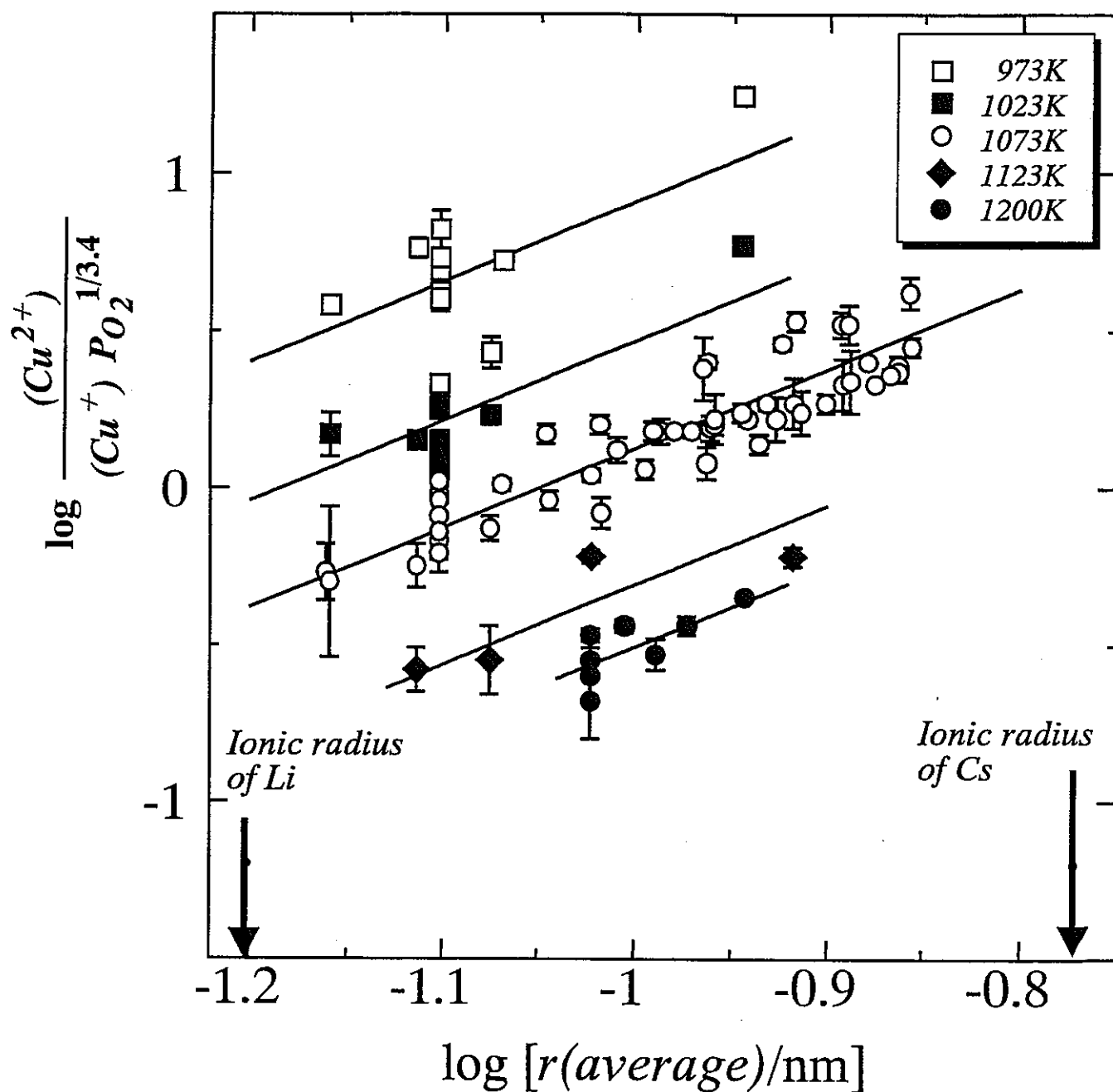


Figure 16 Relation between  $\log\{(Cu^{2+})/\{(Cu^+)PO_2^{1/3.4}\}$  and  $\log[r(\text{average})/\text{nm}]$ , in binary and ternary sulfate melts at  $P_{SO_2}=10^{-4}\text{atm}$  for 973, 1023, 1073, 1123 and 1200 K.



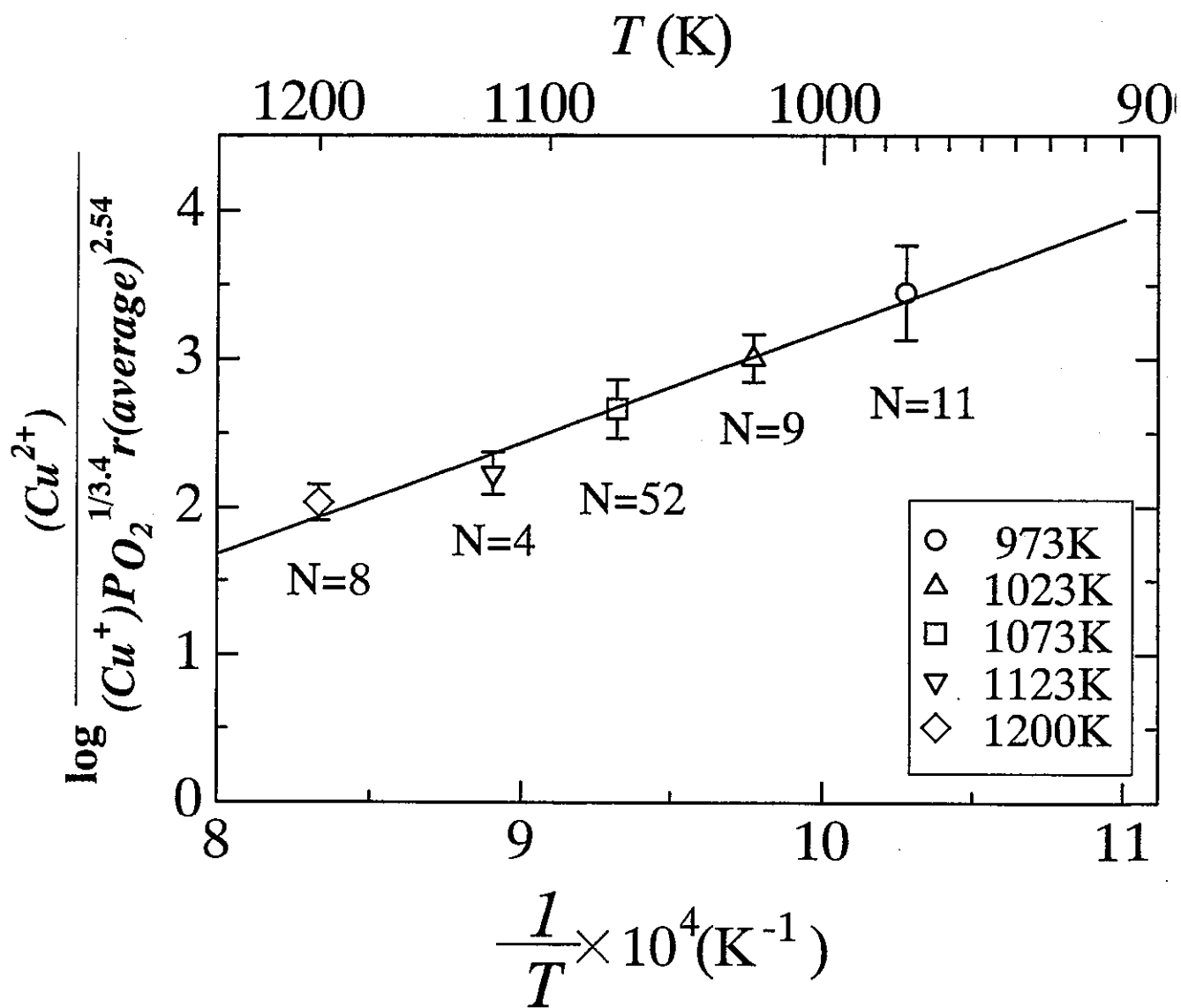


Figure 17 Relation between  $\log\{(\text{Cu}^{2+})/[(\text{Cu}^+)\text{P O}_2^{1/3.4} r(\text{average})^{2.54}]\}$  and  $1/T$  for binary and ternary sulfates melt. N denotes the number of experimental data obtained at each temperature.

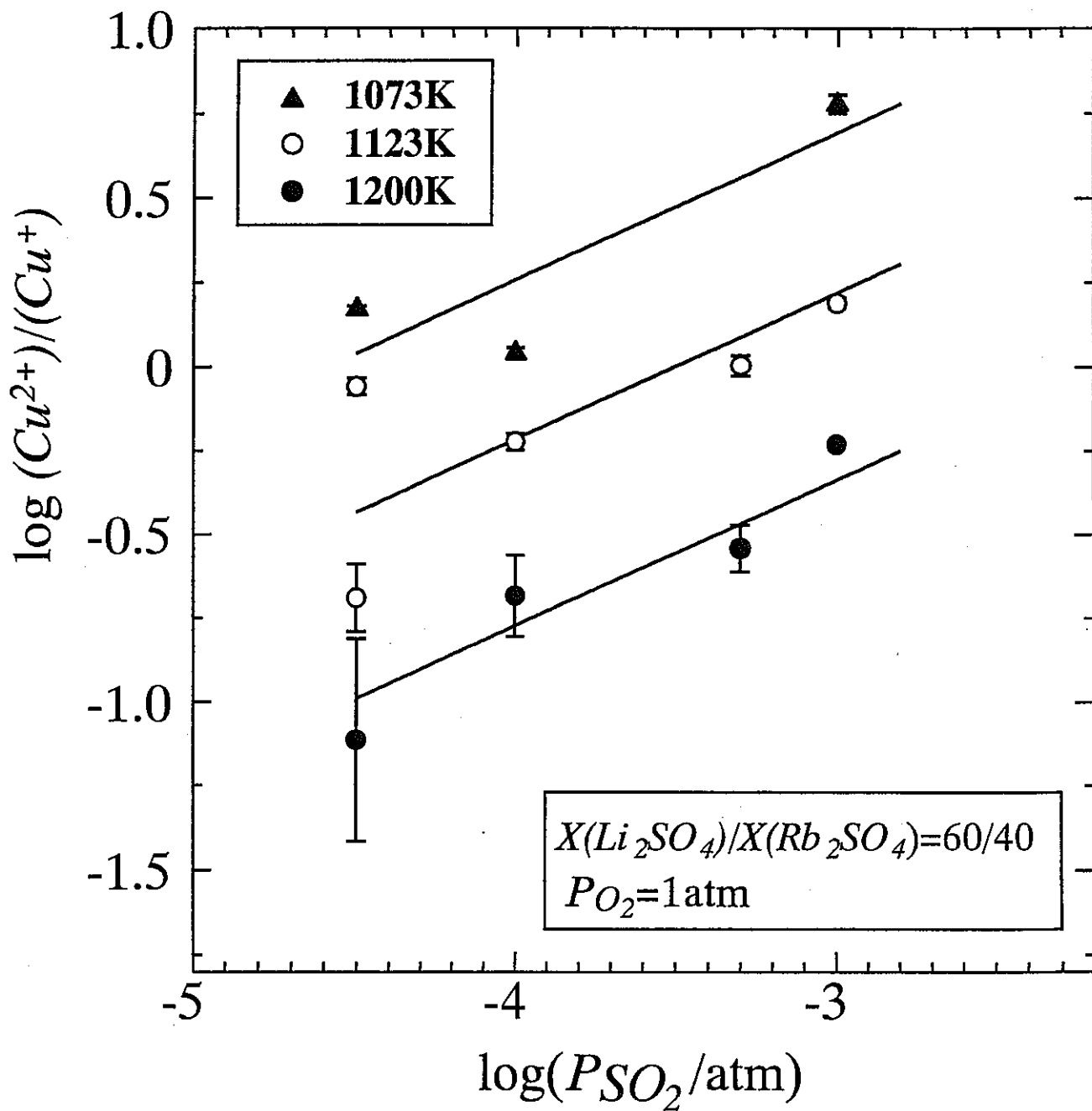


Figure 18 Dependence of  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  ratio on partial pressure of sulfur dioxide at 1073,1123 and 1200 K for binary sulfate melts with  $X(Li_2SO_4)/X(Rb_2SO_4) = 60/40$

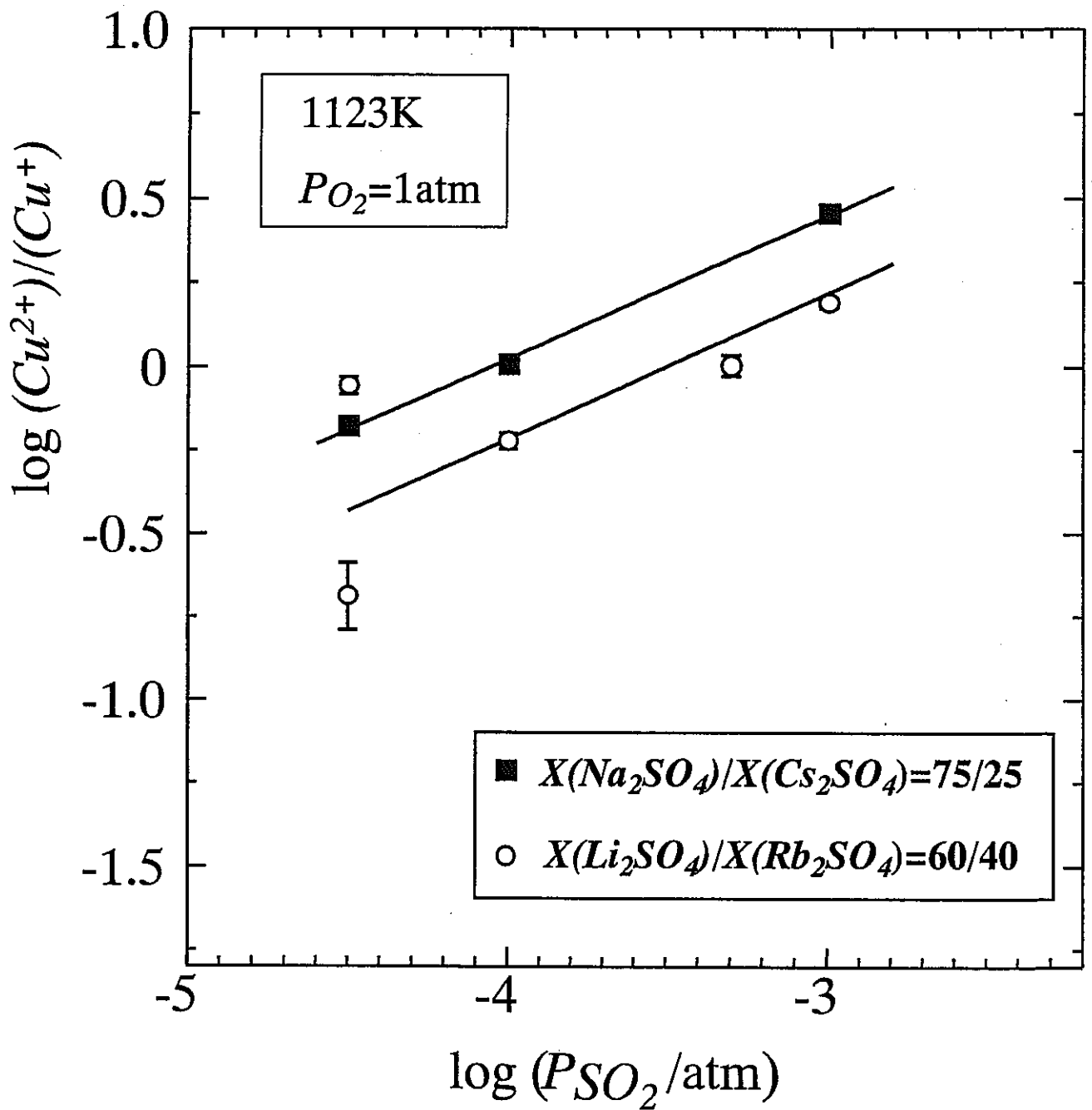


Figure 19 Dependence of  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  ratio on partial pressure of sulfur dioxide at 1123 K for binary sulfate melts with  $X(\text{Li}_2\text{SO}_4)/X(\text{Rb}_2\text{SO}_4) = 60 / 40$  and  $X(\text{Na}_2\text{SO}_4)/X(\text{Cs}_2\text{SO}_4) = 75 / 25$ .

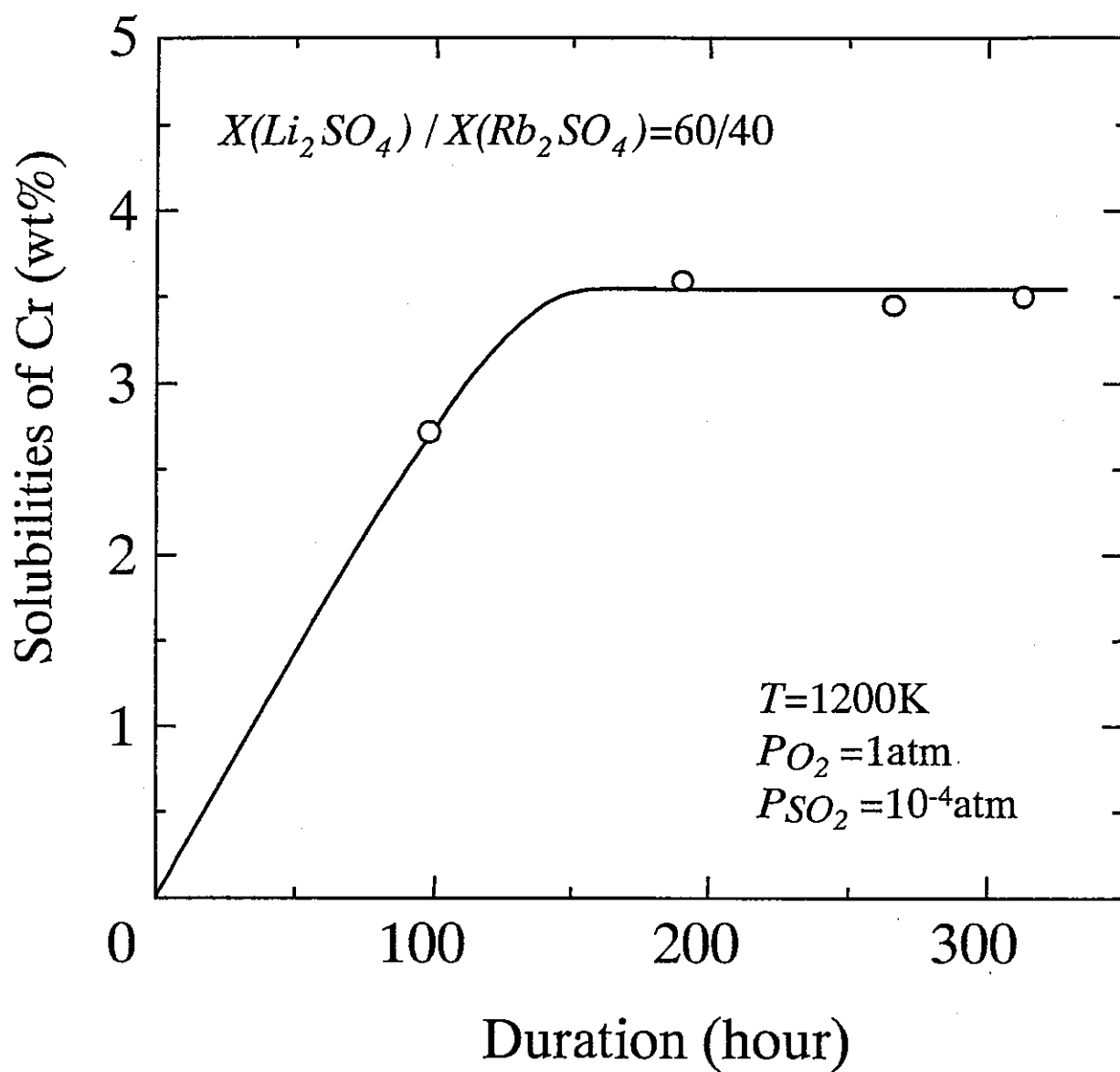


Figure 20 Variation of the Solubility of Cr with duration at 1200K,  $P_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$  and  $P_{\text{SO}_2} = 10^{-4}\text{atm}$  for binary sulfate melt with  $X(\text{Li}_2\text{SO}_4) / X(\text{Rb}_2\text{SO}_4) = 60/40$ .

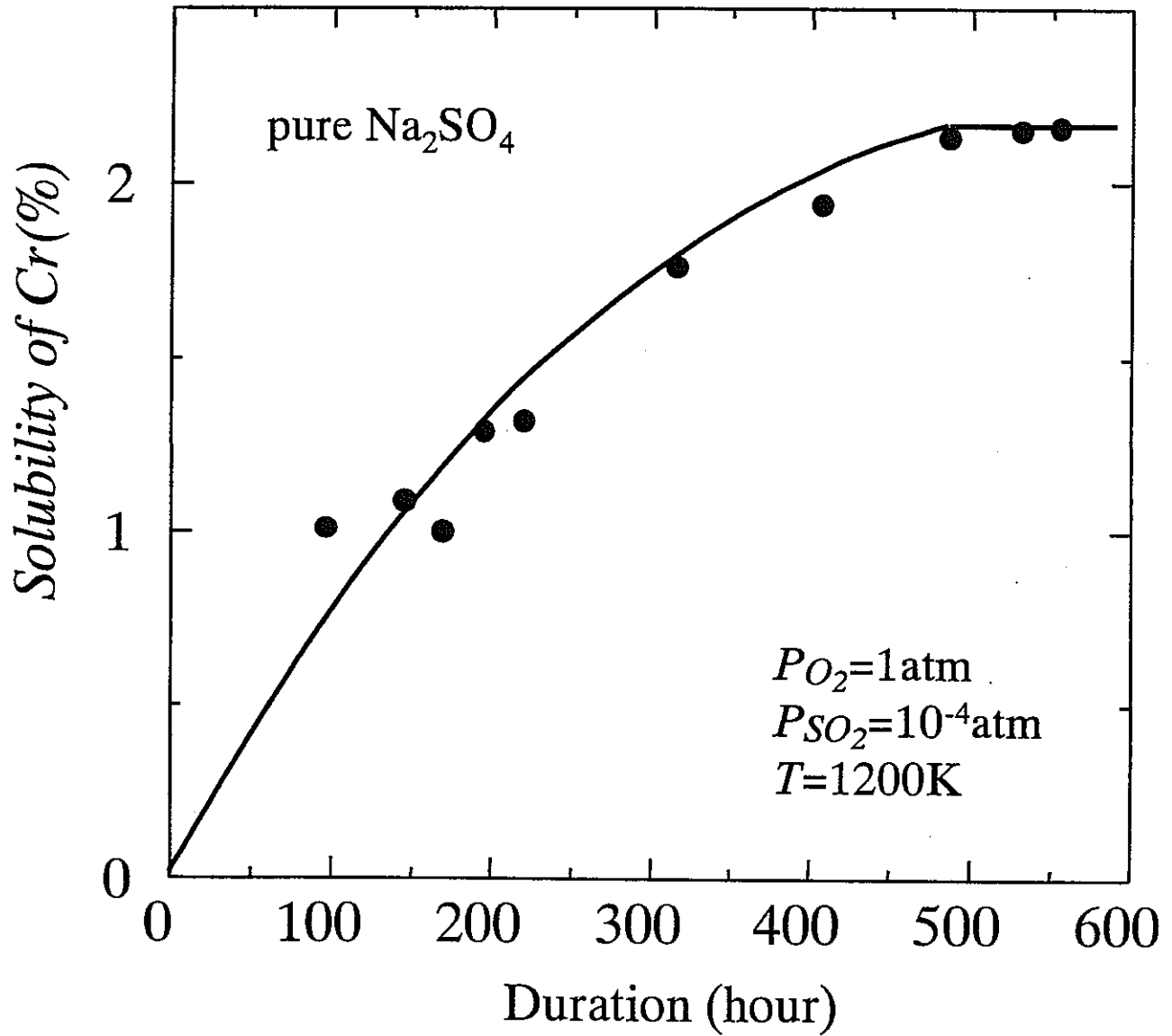


Figure 21 Variation of the Solubility of Cr with duration at 1200 K,  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  and  $P_{\text{SO}_2} = 10^{-4} \text{ atm}$  for pure  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

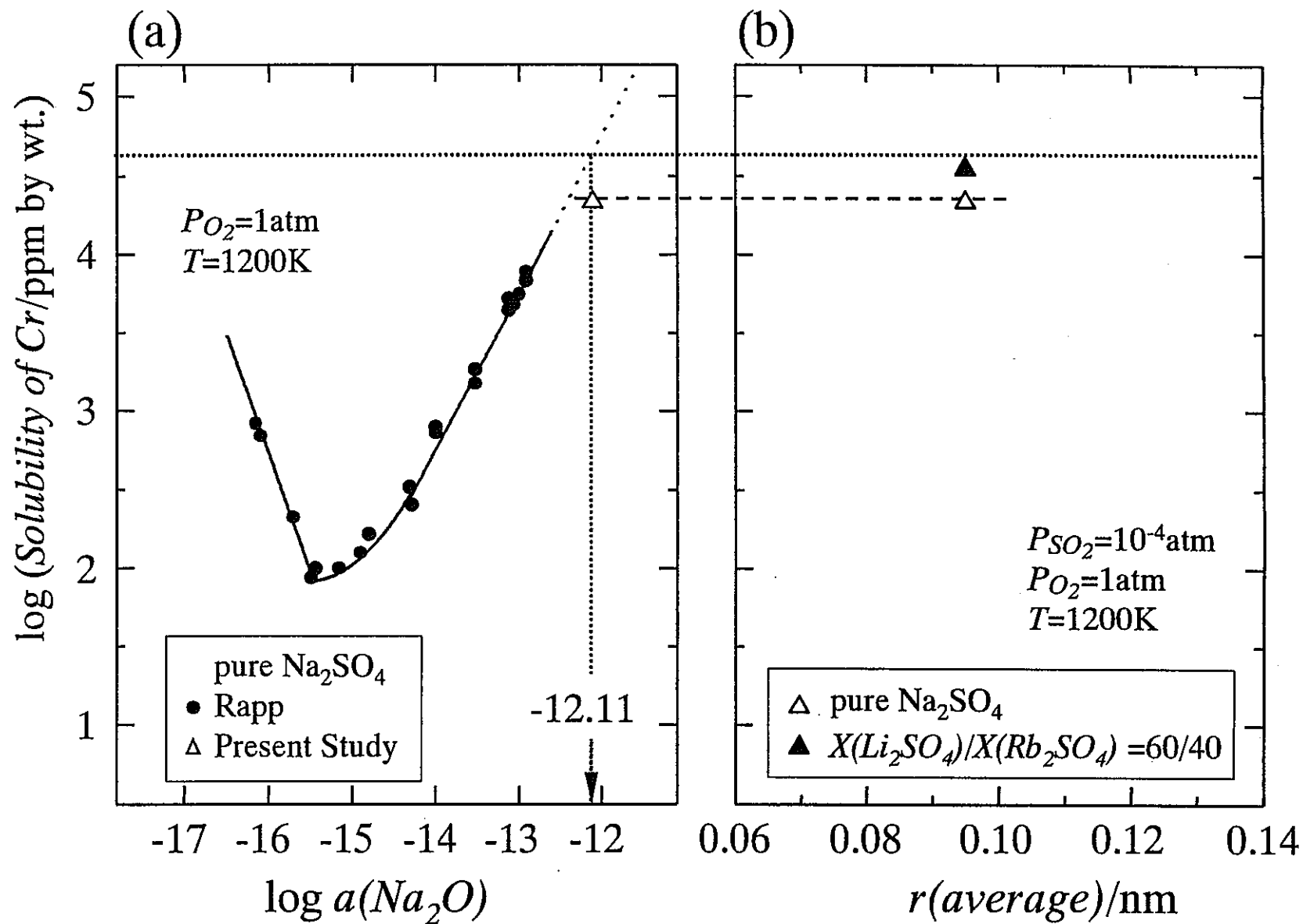


Figure 22 (a) Solubility of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in fused  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$  and  $T=1200\text{K}$ . (b) Solubility of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in pure  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and binary sulfate melt at  $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ ,  $P_{\text{SO}_2}=10^{-4}\text{atm}$  and  $T=1200\text{K}$ .

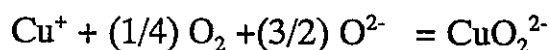
# Red-Ox Equilibrium of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ Couple in Binary and Ternary Sulfate Melts and Its Relevance to Hot Corrosion

Yuichi UCHIDA\*, Masato YASUI\*\*, Atsuhiko YOSHIDA\*\*  
and Masanori IWASE\*\*\*

## ABSTRACT

Oxidation-reduction equilibrium measurements for  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  couple were conducted for binary and ternary alkaline sulfate melts by equilibrating these melts in gas mixtures of  $\text{Ar} + \text{O}_2$  ( $10^{1.4}$  to  $10^5$  Pa) +  $\text{SO}_2$  (10 Pa).

The red-ox equilibrium would be expressed by a formula;



At a fixed partial pressure of  $\text{SO}_2$ , the ratio of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}^+$  concentrations,  $(\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+)$ , could be expressed as a function of average ionic radii,  $r(\text{ave})$ , partial pressure of  $\text{O}_2$  and temperature by a formula

$$\begin{aligned} \log (\text{Cu}^{2+})/(\text{Cu}^+) \\ = 1.9 \log \{r(\text{ave})/\text{nm}\} + (1/3.4) \log \{P_{\text{O}_2}/\text{Pa}\} - 2.9 + 6,700/(T/\text{K}) \end{aligned}$$

---

\* Research Associate, Ferrous Metallurgy Research Group, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University, Kyoto 606-8501, JAPAN.

\*\* Graduate Students, Ferrous Metallurgy Research Group, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University, Kyoto 606-8501, JAPAN.

\*\*\* Professor, Ferrous Metallurgy Research Group, Department of Energy Science and Technology, Kyoto University, Kyoto 606-8501, JAPAN.

## I. INTRODUCTION

The combustion product gas in refuse incinerators for disposal of garbage contains inorganic impurities such as alkaline metals, sulphur and chlorine. Because of such impurities, when the gases are cooled, fused salt film may condense on the hardware to generate a highly corrosive condition, corresponding to accelerated degradation known as "hot corrosion".

An important initial aspect of hot corrosion is the consideration of thermodynamic stability of oxides and fused salts<sup>[1-3]</sup>. Protective oxide, *e.g.*, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exhibits limited stability under the presence of fused salt such as Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and reacts and dissolves into the salt, depending upon the partial pressures of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>, and the activity of oxygen anion  $a(O^{2-})$ .

In order to elucidate the effect of oxygen anion activities on the stabilities of protective oxide, Rapp et al.<sup>[4-7]</sup> determined the solubilities of various oxides in pure liquid Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a function of  $a(Na_2O)$ . Although activities of oxygen anions,  $a(O^{2-})$ , are, in principle, not measurable, Temkin's model provided values for  $a(O^{2-})$  for pure Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

$$a(Na_2O) = a(Na^+)^2 a(O^{2-}) = a(O^{2-}) \quad [1]$$

Consider binary sulfate melts, *e.g.*, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The activities of oxygen anion depend upon mole ratios of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. However, neither  $a(Na_2O)$  nor  $a(Li_2O)$  can be related to  $a(O^{2-})$ , since Temkin's model is not applicable.

As a qualitative or semiquantitative measure of oxygen anion activities, an alternative approach is the use of red-ox equilibria<sup>[8]</sup>, *e.g.*, Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> couple<sup>[9]</sup>. The present study is aimed at documenting an experimental approach for expressing Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> ratio as a function of melt composition, oxygen partial pressure and temperature.



## II. EXPERIMENTAL ASPECTS

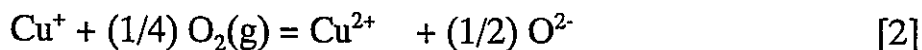
The details of experimental apparatus and procedures were reported elsewhere<sup>[9]</sup>. Hence only a brief description is given here. A high purity alumina crucible was charged with about 20 g of binary or ternary sulphate mixture, and heated to the experimental temperatures between 973K and 1200K. Copper was added to the sulphate mixtures as CuSO<sub>4</sub> (Cu<sup>2+</sup>) at a concentration of 1 to 2 mass% total-Cu. At these concentrations, chemical analysis could be made for both Cu<sup>+</sup> and total-Cu with satisfactory accuracy.

Gas mixture of Ar + O<sub>2</sub>(10<sup>1.4</sup> to 10<sup>4</sup> Pa) + SO<sub>2</sub>(10 Pa) or O<sub>2</sub> + SO<sub>2</sub>(10 Pa) was injected at a flow rate of 0.1 L/min into the melt through a silica tube. At an interval of 1 to 2 days, samples were withdrawn from the melt by dipping a copper rod and submitted for chemical analysis of Cu<sup>+</sup> and total-Cu. Preliminary experiments revealed that equilibrium could be obtained after a duration of 120 to 200 hrs. Temperatures were measured by a Pt-PtRh13 thermocouple placed below the crucible and controlled to within  $\pm 1$  K by using a PID-type temperature regulator. The overall errors in temperature measurements and control were estimated to be less than  $\pm 3$  K.

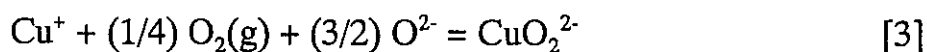
## III. RESULTS AND DISCUSSION

### Formula to express Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> equilibrium

Red-ox equilibrium for Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> couple would be formulated as:



or



Following equation [2],  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  ratio would decrease with an increase in oxygen anion activity, while the reverse is for equation [3].

In the first place, one has to decide which equation, [2] or [3], would be appropriate to express the red-ox equilibrium. Toward this end, the  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  ratios were plotted against melt composition of binary alkaline sulfate melts,  $R_2SO_4 + R'_2SO_4$ , ( $R = Li, Na$ ;  $R' = Na, K, Rb, Cs$ ;  $R \neq R'$ ) at  $T = 1073$  K,  $P_{O_2} = 10^3$  Pa and  $P_{SO_2} = 10$  Pa. In figure 1, the melt composition is expressed by  $X(R'_2SO_4) / \{X(R_2SO_4) + X(R'_2SO_4)\}$ ;  $X(i)$  denotes mole fraction of  $i$ . As shown in this figure, for these melts the  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  ratios increased with an increase in  $X(R'_2SO_4) / \{X(R_2SO_4) + X(R'_2SO_4)\}$ .

The activities of oxygen anion have been interpreted in terms of the electrostatic force between alkaline metals and oxygen<sup>[10]</sup>. The bonding strength,  $I$ , between alkaline cation and oxygen anion is related to the ionic radii of cation and anion through the equation;

$$I = 2 e^2 / (r_c + r_o)^2 \quad [4]$$

where  $e$  is the electronic charge and,  $r_c$  and  $r_o$  are the ionic radii of cation and oxygen anion, respectively. Following equation [4], the bonding strength,  $I$ , would increase with a decrease in the ionic radii of alkaline metals. Based upon these considerations, it has been postulated that the activities of oxygen anion would increase with an increase in the ionic radii of alkaline metals. Namely, the activities of oxygen anion in pure alkaline sulfate would increase with an increase in ionic radii of alkaline metals in the order,  $Li_2SO_4 < Na_2SO_4 < K_2SO_4 < Rb_2SO_4 < Cs_2SO_4$ . Since  $r(R) < r(R')$ , an increase in  $X(R'_2SO_4) / \{X(R_2SO_4) + X(R'_2SO_4)\}$  corresponds to an increase in average ionic radius,  $r(ave)$ , which is given by

$$r(ave) = X(R_2SO_4) r(R) + X(R'_2SO_4) r(R') \quad [5]$$

Hence oxygen anion activities would increase with an increase in  $X(R'_2SO_4) / \{X(R_2SO_4) + X(R'_2SO_4)\}$ . In summary it can be concluded that equation [3] rather than equation [2] would be appropriate to express  $Cu^{2+}/Cu^+$  equilibrium in this study.

### Effect of melt composition and oxygen partial pressure

Based upon the above considerations in relation to average ionic radii, attention is now focused on the relation between  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  and  $r(ave)$ . Such a plot is given in figure 2, which is illustrated for binary and ternary alkaline sulfate melts,  $R_2SO_4 + R'_2SO_4 + R''_2SO_4$  ( $R = Li, Na; R' = Na, K, Rb; R'' = K, Rb, Cs; R \neq R', R' \neq R'', R'' \neq R$ ) at  $T = 1073$  K,  $P_{O_2} = 10^3$  Pa and  $P_{SO_2} = 10$  Pa. The average ionic radii for ternary melts is given by

$$r(ave) = X(R_2SO_4)r(R) + X(R'_2SO_4)r(R') + X(R''_2SO_4)r(R'') \quad [6]$$

As shown in figure 2, the relation between  $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  and  $\log r(ave)$  could be expressed by a single straight line drawn through the data points.

On the other hand, it follows from equation [3]

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = (3/2) \log a(O^{2-}) - \log K(3) + (1/4) \log P_{O_2} \quad [7]$$

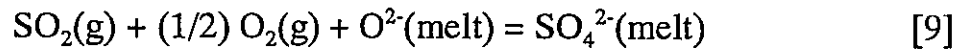
The first, second and third terms in the right hand side of this equation would be functions of composition, temperature and oxygen partial pressure, respectively. Through the linear relation between  $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  and  $\log r(ave)$ , as shown in figure 2,  $\log a(O^{2-})$  in equation [7] would be substituted for by  $\log$

$r(ave)$ . One obtains

$$\log (Cu^{2+})/(Cu^+) = [k \log r(ave) + C] - \log K(3) + (1/4) \log PO_2 \quad [8]$$

where  $k$  and  $C$  are constants. Following equation [8], if the values for  $\log (Cu^{2+})/(Cu^+)$  were plotted against  $\log PO_2$ , then the relation should be linear with a slope of 1/4. Such a plot is given in figure 3. Although linear relation is observed at 973, 1023 and 1073 K, the slope was 1/3.4 rather than 1/4. It is noted here at this point that for molten silicates, theoretical slope of 1/4 was observed<sup>[11,12,13]</sup>. Such differences between sulfates and silicates could be interpreted as follows.

In molten silicates, the activities of oxygen anion would be independent of oxygen partial pressure. The anticipated 1/4 power dependence of  $(Cu^{2+})/\{(Cu^+)\}$  on oxygen partial pressures arise from such an independence. For sulfate melts, on the contrary, the activities of oxygen anion are connected to the chemical potentials of  $O_2$  and  $SO_2$  via reaction:



$$\mu(SO_2) + (1/2) \mu(O_2) + \mu(O^{2-}) = \mu(SO_4^{2-}) \quad [10]$$

By differentiating equation [10], one obtains

$$d\mu(SO_2) + (1/2) d\mu(O_2) + d\mu(O^{2-}) = 0 \quad [11]$$

Since the partial pressures of  $SO_2$  were fixed in this study,  $d\mu(SO_2) = 0$ . It follows

$$d\mu(O^{2-}) = - (1/2) d\mu(O_2) \quad [12]$$

Equation [12] indicates qualitatively that, in difference from silicate melts, the oxygen anion activities in sulfate melts depend upon oxygen partial pressures as well. The observed slope of 1/3.4 in this study would be attributed such an effect of  $P_{O_2}$  on  $a(O^{2-})$ .

By rewriting equation [8] with the observed slope of 1/3.4 rather than 1/4, one obtains

$$\log\{(Cu^{2+})/(Cu^+) (P_{O_2}/Pa)^{1/3.4}\} = [k \log \{r(ave)/nm\} + C] - \log K(3) \quad [13]$$

At a fixed temperature, relation between  $\log \{(Cu^{2+})/(Cu^+)(P_{O_2}/Pa)^{1/3.4}\}$  and  $\log \{r(ave)/nm\}$  should be a straight line with a slope of  $k$ . Such plots was made in figure 4: linear behaviour was observed with a slope of  $1.9 \pm 0.5$ . Eventually we obtained

$$\log \{(Cu^{2+})/(Cu^+) (P_{O_2}/Pa)^{1/3.4}\} = 1.9 \log \{r(ave)/nm\} + C - \log K(3) \quad [14]$$

### Effect of temperature

Although  $K(3)$  are not measurable, temperature dependence of  $K(3)$  would be expressed by a formula:

$$- \log K(3) = A + B/(T/K) \quad [15]$$

where  $A$  and  $B$  are constants. By combining equation [14] with [15], we have

$$\log \{(Cu^{2+})/(Cu^+) (P_{O_2}/Pa)^{1/3.4}\} = 1.9 \log \{r(ave)/nm\} + A' + B/(T/K) \quad [16]$$

By rewriting equation [16], one obtains

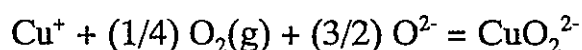
$$\log [(Cu^{2+})/(Cu^+) (P_{O_2}/Pa)^{1/3.4} \{r(ave)/nm\}^{1.9}] = A' + B/(T/K) \quad [17]$$

Relation between  $\log [(Cu^{2+})/(Cu^+)(P_{O_2}/Pa)^{1/3.4} \{r(ave)/nm\}^{1.9}]$  and  $1/T$  should be linear with a slope of  $B$  and an intercept of  $A'$ . Such plots are given in figure 5: linear behaviour is observed and an analytical formula was derived.

$$\log [(Cu^{2+})/\{(Cu^+) (P_{O_2}/Pa)^{1/3.4} \{r(ave)/nm\}^{1.9}\}] = -2.9 + 6,700/(T/K) \quad [18]$$

#### IV. SUMMARY

For better understanding of thermodynamic properties of binary and ternary alkaline sulfate melts, an experimental approach was made for red-ox equilibrium of  $Cu^{2+}/Cu^+$  :



at  $P_{SO_2} = 10$  Pa,  $P_{O_2} = 10^{1.4}$  to  $10^5$  Pa, and temperatures between 973 to 1200K. Under such conditions, the  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  ratios could be expressed as a function of melt composition, temperature and oxygen partial pressure.

#### REFERENCES

1. R. A. Rapp: in "*Thermodynamics of Alloys*", H. Brodowsky and H.-J. Schaller eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1987), pp. 481/494.

2. R. A. Rapp: in "*Materials Chemistry at High Temperatures*", vol.2, J. W. Hastie eds., Humana Press, New Jersey, U.S.A., (1990), pp.355/367.
3. R. A. Rapp: *Corrosion*, 42(1986), pp.568/577.
4. D. K. Gupta and R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980), pp.2194/2201.
5. Y. S. Zhang and R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, 132(1985), pp.734/735.
6. P. D. Jose, D. K. Gupta and R. A. Rapp: *J. Electrochem. Soc.*, 132(1985), pp.735/737.
7. Y. S. Zhang: *J. Electrochem. Soc.*, 133(1986), pp.655/657.
8. E. T. Turkdogan: "*Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses*", The Metal Society, London, U. K. (1983)
9. T. Yamamoto, N. Yama-no-uchi, K. Masamura, M. Tamura and M. Iwase: *Metallurgical and Materials Transaction*, 27B(1996), pp.385/392.
10. A. Paul: "*Chemistry of Glasses*", 2nd edition, Chapman and Hall, London, U.K. (1990)
11. S. Nakamura and N. Sano: *Metallurgical Transaction*, 22B(1991), pp.823/829.
12. M. Iwase, T. Okumura, K. Kawamura, Y. Miyamoto and H. Oh-uchi, *Glass Technology*, 39(1998)4, pp.142-146.
13. S. Ohashi, M. Kashimura, Y. Uchida, A. McLean and M. Iwase, *Steel Research*, 70 (2000), in press.

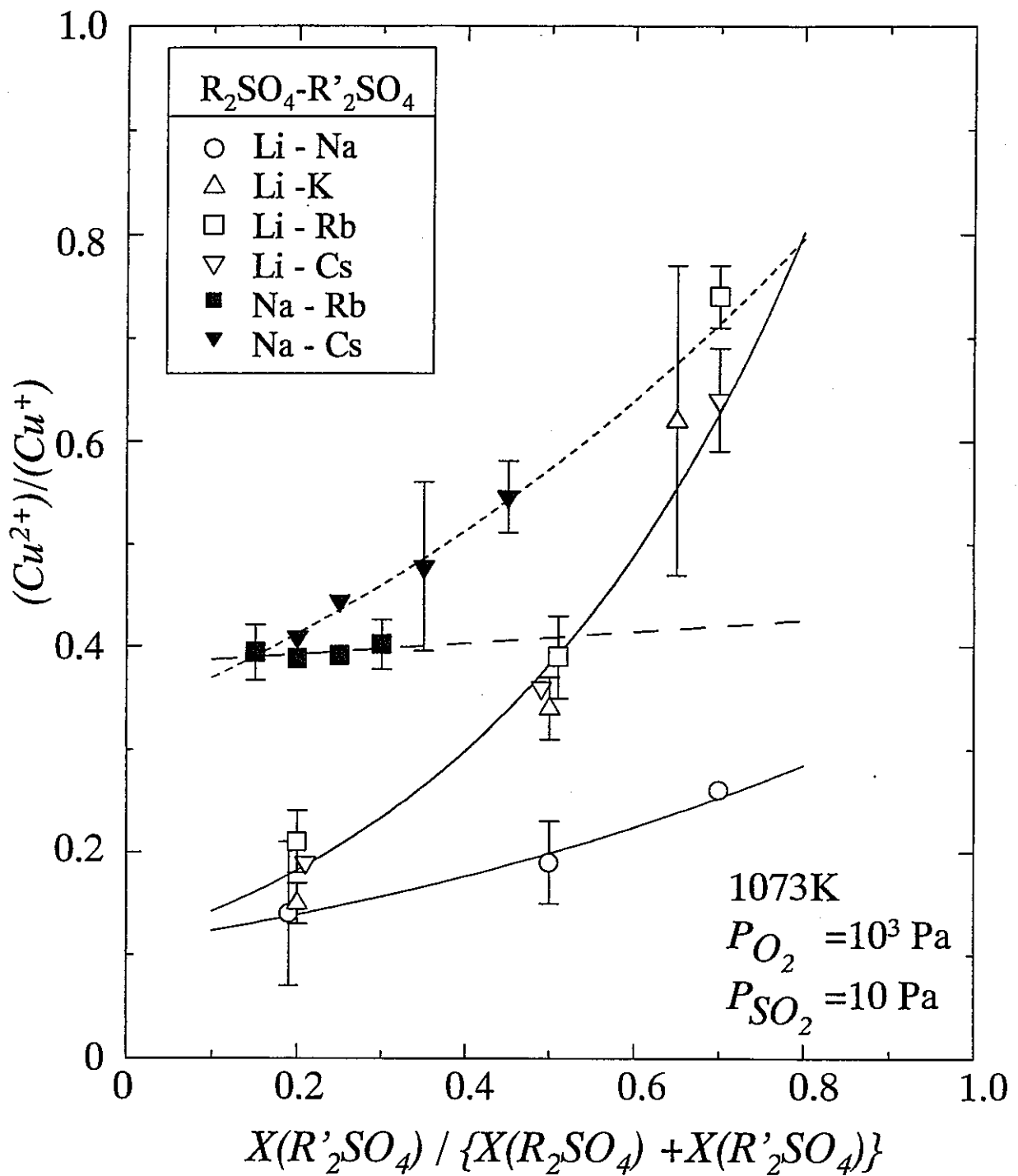


Figure 1 Relation between  $(Cu^{2+})/(Cu^+)$  and  $X(R'_2SO_4) / \{X(R_2SO_4) + X(R'_2SO_4)\}$  in binary sulfate melts,  $R_2SO_4 + R'_2SO_4$ , ( $R = Li, Na$ ;  $R' = Na, K, Rb, Cs$ ;  $R \neq R'$ ) at  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $P_{O_2} = 10^3 \text{ Pa}$  and  $P_{SO_2} = 10 \text{ Pa}$ .



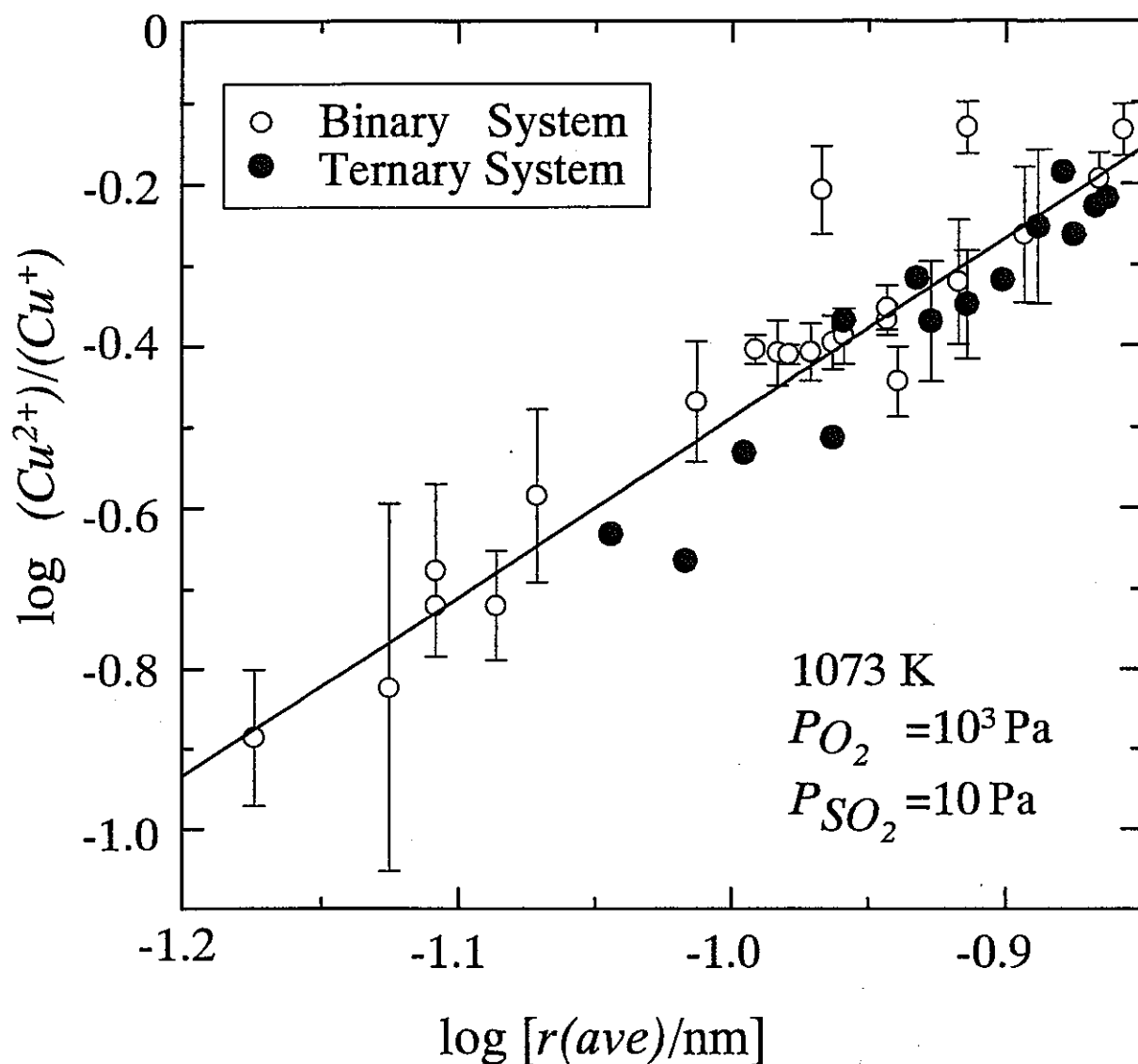


Figure 2 Relation between  $\log \{(Cu^{2+})/(Cu^+)\}$  and  $\log r(ave)$  in sulfate melts  $R_2SO_4 + R'_2SO_4 + R''_2SO_4$  ( $R = Li, Na$ ;  $R' = Na, K, Rb, Cs$ ;  $R'' = K, Rb, Cs$ ;  $R \neq R', R' \neq R'', R'' \neq R$ ) at  $T = 1073$  K,  $P_{O_2} = 10^3$  Pa and  $P_{SO_2} = 10$  Pa.

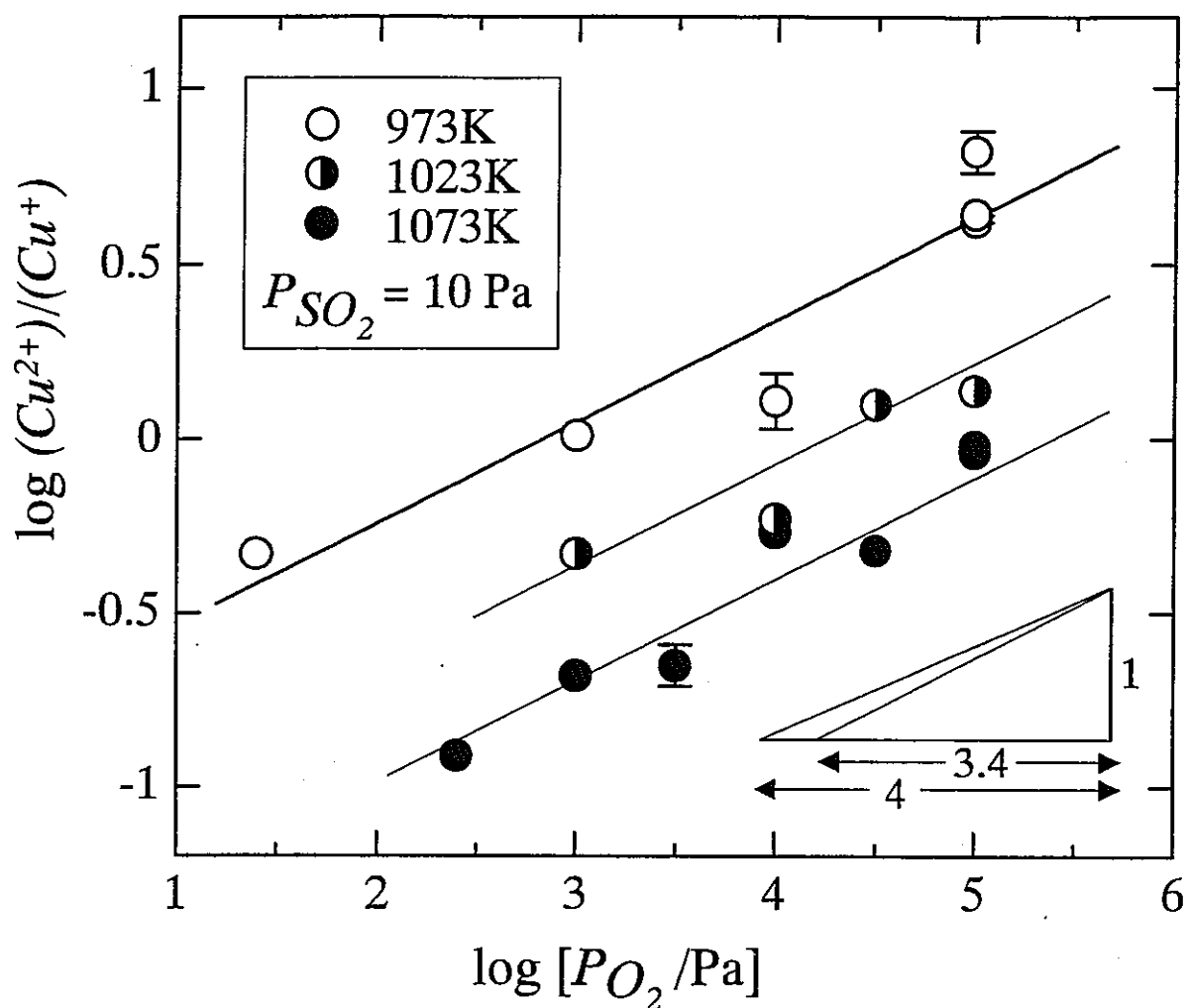


Figure 3 Relation between  $\log \left\{ \frac{Cu^{2+}}{Cu^+} \right\}$  and  $\log P_{O_2}$  in a binary sulfate melt,  $Li_2SO_4 + Na_2SO_4$ , with  $X(Li_2SO_4) = X(Na_2SO_4) = 0.5$ , in fixed partial pressures of  $SO_2$  of  $P_{SO_2} = 10 Pa$ .

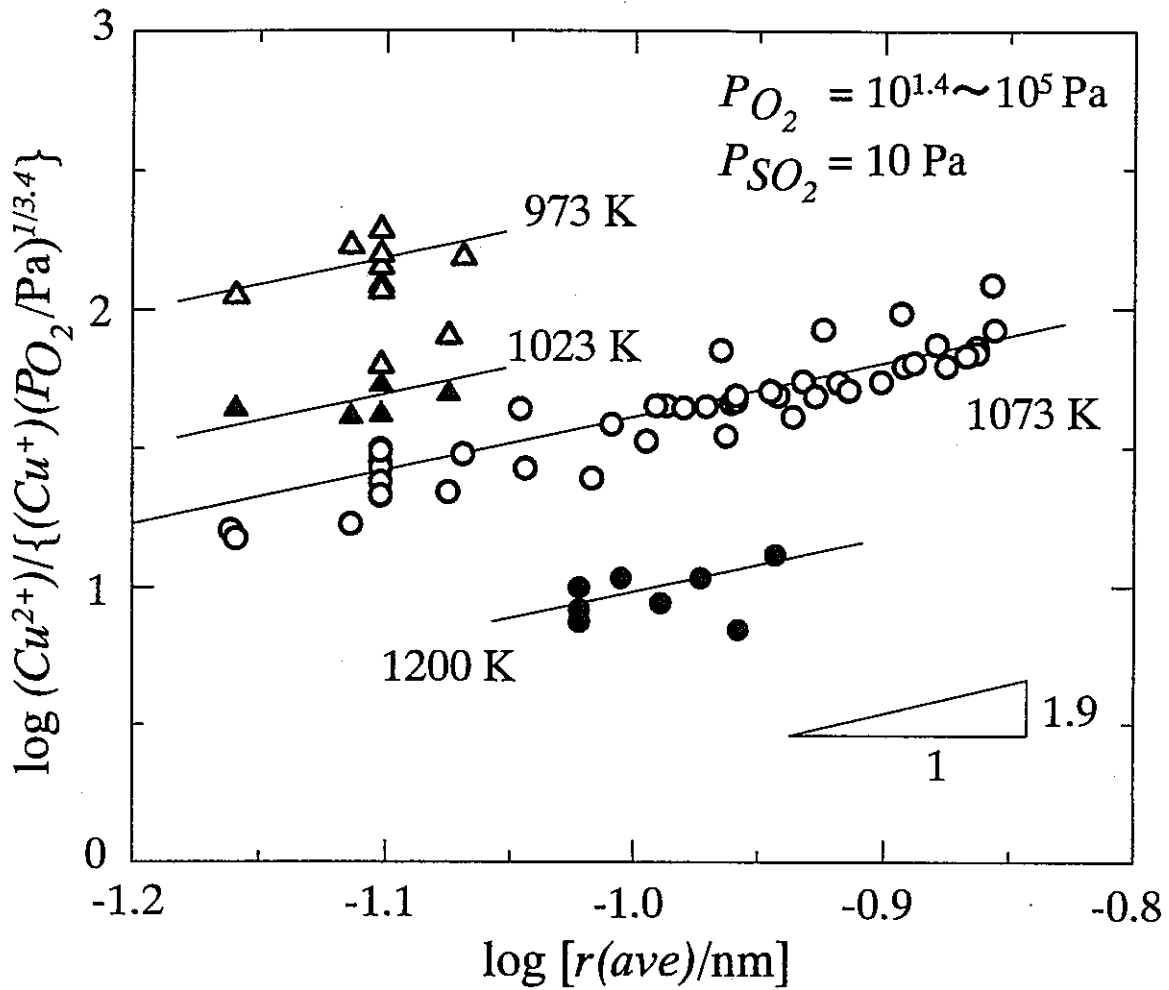


Figure 4 Relation between  $\log (Cu^{2+}) / \{(Cu^+) P_{O_2}^{1/3.4}\}$  and  $\log r(ave)$  in sulfate melts,  $R_2SO_4 + R'_2SO_4 + R''_2SO_4$  ( $R = Li, Na$ ;  $R' = Na, K, Rb, Cs$ ;  $R'' = K, Rb, Cs$ ;  $R \neq R'$ ,  $R' \neq R''$ ,  $R'' \neq R$ ) at  $T = 1073 \text{ K}$ , and  $P_{SO_2} = 10 \text{ Pa}$ .

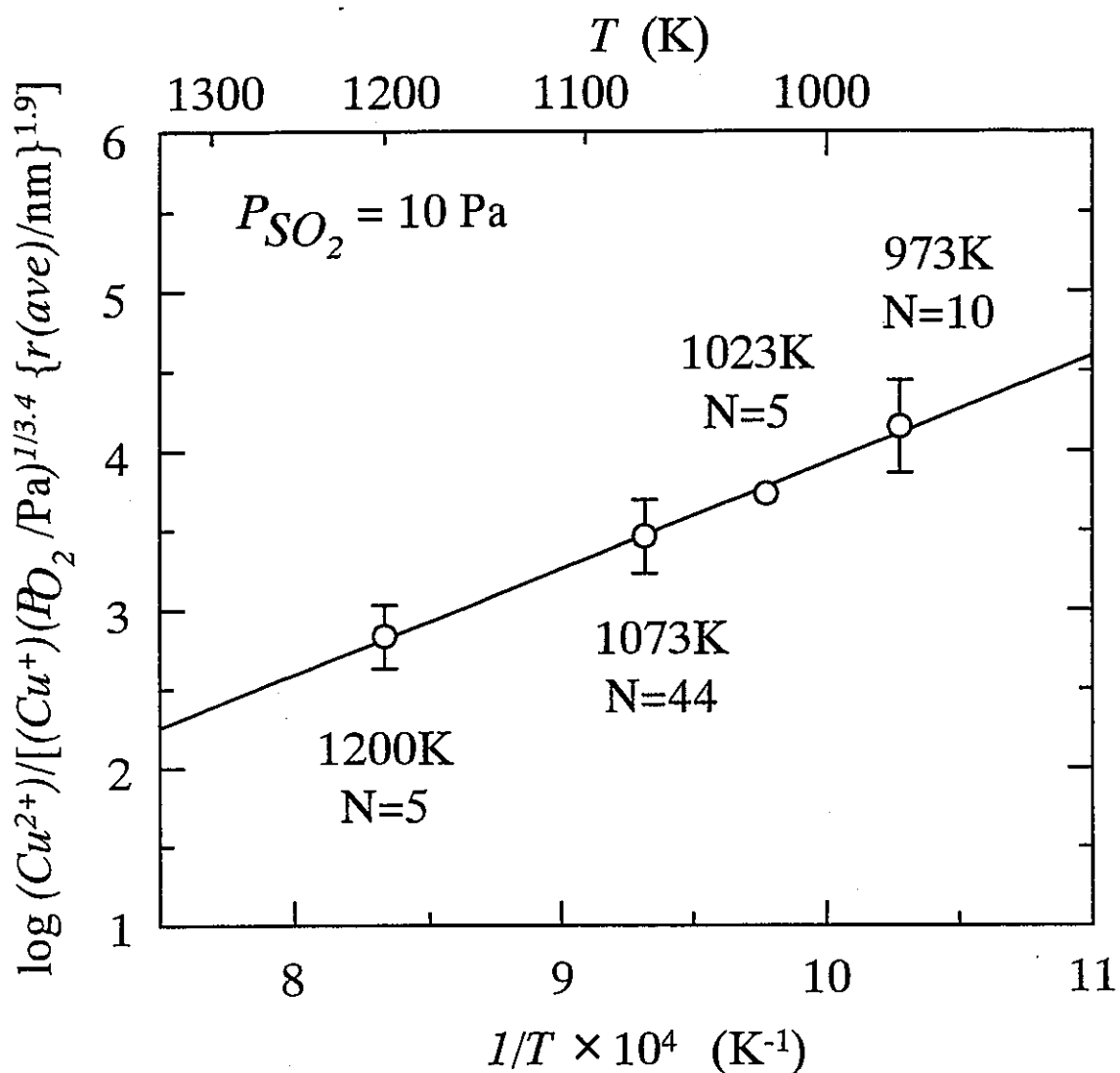


Figure 5 Relationship between reciprocal temperature and  $\log \left( \frac{Cu^{2+}}{[Cu^+](PO_2/Pa)^{1/3.4} \{r(ave)/nm\}^{1.9}} \right)$  for sulfate melts,  $R_2SO_4 + R'_2SO_4 + R''_2SO_4$  ( $R = Li, Na$ ;  $R' = Na, K, Rb, Cs$ ;  $R'' = K, Rb, Cs$ ;  $R \neq R', R' \neq R'', R'' \neq R$ ) at  $T = 1073 \text{ K}$ , and  $P_{SO_2} = 10 \text{ Pa}$ . N denotes the number of the data obtained at each temperature.