

論文の内容の要旨

論文題目 オキシクロライド化合物の熱力学的研究

氏名 孫 相漢

ダストなどは主に乾式プロセスで処理されており、このプロセスでは金属ハロゲン化合物の形成が重金属とハロゲン元素のスラグ、またはダスト中における挙動と性状に大きく影響する。そのため、反応炉内の化学反応を検討する上で、酸塩化物系融体の熱力学的性質を知ることが非常に重要である。しかし、ダスト処理プロセスにおいてオキシクロライド融体は非常に複雑な系であり、低沸点であるため熱力学的な測定は難しい。重金属オキシクロライドの熱力学的性質など、これまで明らかになっていないものが多く、ダスト処理プロセスでのオキシクロライド蒸気発生挙動などの熱力学的な予測、検討はほとんど行われていない。本研究では鉄、亜鉛、鉛などの塩化物を含むダストおよび焼却灰、飛灰などの乾式処理プロセスにおけるハロゲンの挙動を熱力学的に明らかにするために、 FeCl_2 - ZnCl_2 系での蒸気圧と活量の測定を行った。また、高酸素分圧下で ZnCl_2 と PbCl_2 の蒸気圧を測定し、亜鉛と鉛のオキシクロライド蒸気生成挙動について検討した。

第1章では鉄鋼業、廃棄物処理過程で発生するダスト、焼却灰、飛灰などと廃プラスチックの発生量と処理の現状についてまとめた。また、ダストなどの乾式処理プロセスおよび特に処理プロセスにおけるハロゲンの挙動に関する既往の研究について調査し、効率的なダスト処理プロセスのためにはダスト中に含まれる難溶性ハロゲン類の挙動と分離が非常に重要であることを明確にした。乾式処理プロセスにおける塩素の挙動を

理解するためにはオキシクロライドの熱力学データが必要であるが、オキシクロライド蒸気生成に関する熱力学測定は極めて少ないことを指摘し、高温プロセスに関する金属オキシクロライド化合物の熱力学データを測定し、ダスト、飛灰などの処理プロセスの最適化を図ることを目的とすることを述べた。

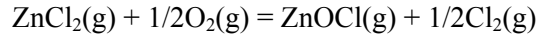
第2章では塩化鉄および塩化亜鉛を用いて純物質の蒸気圧を流動法により測定し、この結果と文献値との比較によって、以降の研究において流動法が適用できることを確認した。

第3章では流動法により 873K、917K で $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 二元系融体の試料重量減少量の測定を行い、この結果から各蒸気種の重量減少量を求め、二元系での FeCl_2 の重量減少量が純物質の重量減少量より高くなる結果を得た。そこで、二元系での各蒸気種の蒸気圧を求めるため、ガス中 FeZnCl_4 の錯体化合物の形成を仮定し、 FeCl_2 および ZnCl_2 の蒸気圧を求めた。ガス中 FeZnCl_4 の形成を仮定して計算した $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 系の活量は Raoult 則から負の偏倚を示した。また、 α 関数を用いて $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 二元系融体の中間生成物について見積もりを行い、融体中 FeZnCl_4 化合物形成を提案した。

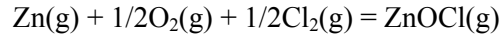
第4章では等圧法により 917K で $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 二元系融体の蒸気と平衡する金属 Bi 中 FeCl_2 および ZnCl_2 の溶解度測定を行い、 $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 系各成分の活量を得た。この活量と第3章で得た流動法の結果からガス中に FeZnCl_4 の形成を仮定して計算した活量と比較し、よく一致する結果を得た。この結果から $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 系融体の熱力学的性質を明らかにした。

第5章では 823K、873K で 0.1 ~ 0.6atm の酸素分圧における ZnCl_2 の蒸気圧測定を行い、亜鉛オキシクロライド蒸気の生成挙動について検討した。酸素分圧の増加とともに ZnCl_2 の蒸気圧は著しく減少し、 ZnCl_2 融体中酸素濃度は増加した。塩素分圧測定値と融体中酸素濃度から計算した塩素分圧を比較することによって、 ZnCl_2 融体および気体中の亜鉛オキシクロライドの生成反応として $\text{ZnCl}_2(\text{l,g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnOCl}(\text{l,g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$ を提案した。また、 $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ より生成する $\text{ZnOCl}(\text{g})$ の標準 Gibbs 自由エネルギー変化と

ZnOCl(g)の標準生成 Gibbs 自由エネルギー - を以下のように求めた。



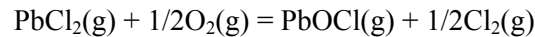
$$\Delta G^\circ = -19,000 (\pm 5,900) + 74 (\pm 6.9)T \quad \text{J/mol} \quad (823 \sim 873\text{K})$$



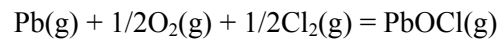
$$\Delta G^\circ = -414,000 (\pm 5,900) + 181 (\pm 6.9)T \quad \text{J/mol} \quad (823 \sim 873\text{K})$$

酸化性雰囲気下で ZnCl₂ 融体は亜鉛オキシクロライド融体になり、ZnCl₂ の蒸発挙動に大きな影響を与えることがわかった。

第 6 章では 923K、973K、1023K で 0.021 ~ 0.3atm の酸素分圧における PbCl₂ の蒸気圧測定を行い、鉛オキシクロライド蒸気生成について検討した。酸素分圧の増加とともに PbCl₂ の蒸気圧は著しく減少し、PbCl₂ 融体中酸素濃度は増加した。塩素分圧測定値と融体中酸素濃度から計算した塩素分圧を比較することによって、PbCl₂ 融体および気体中の鉛オキシクロライドの生成反応として $\text{PbCl}_2(\text{l,g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{PbOCl}(\text{l,g}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$ を提案した。また、PbCl₂(g)より生成する PbOCl(g)の標準 Gibbs 自由エネルギー - 変化と PbOCl(g)の標準生成 Gibbs 自由エネルギー - を以下のように求めた。



$$\Delta G^\circ = 4,700 (\pm 2,400) + 48 (\pm 2.6)T \quad \text{J/mol} \quad (923 \sim 1023\text{K})$$



$$\Delta G^\circ = -364,300 (\pm 2,400) + 129 (\pm 2.6)T \quad \text{J/mol} \quad (923 \sim 1023\text{K})$$

酸化性雰囲気下で PbCl₂ 融体は鉛オキシクロライド融体になり、塩化鉛の蒸発挙動に大きな影響を与えることがわかった。

第 7 章では、第 3 章から第 6 章で得られた結果をもとにして、高温での塩化物およびオキシクロライドの挙動に関する熱力学的検討を行い、種々のダスト処理プロセスにおける重金属と塩素の挙動について考察した。還元揮発プロセスにおける亜鉛は ZnO および ZnOCl、鉛は PbCl₂ および PbOCl としてガス中に共存することを示した。また、温度の増加とともにダスト中 ZnOCl と ZnCl₂ の量比 $W_{\text{ZnOCl}}/W_{\text{ZnCl}_2}$ は減少し、PbOCl と PbCl₂

の量比 $W_{\text{PbOCl}}/W_{\text{PbCl}_2}$ は増加することを示した。塩化揮発プロセスでは塩素ガス共存下で $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ によって酸化鉄が塩化され、 FeZnCl_4 化合物を形成し、酸化鉄の揮発に影響を及ぼすことを示した。塩化揮発プロセスでは $\text{Fe}(\text{s}) - \text{ZnCl}_2(\text{g})$ が共存する領域での亜鉛回収プロセスが有利であると結論した。また、高炉内への廃プラスチック吹き込みでは鉄の揮発を防止するため重金属不純物の除去および重金属塩化物生成の抑制が必要であることがわかった。

第 8 章では本研究を総括して述べた。

以上のように、本論文ではダストなどの乾式処理プロセスにおける塩化物およびオキシクロライドの蒸気生成挙動に関する熱力学的性質を明らかにし、ダスト処理プロセスでのオキシクロライドの生成挙動について熱力学的な知見を得た。