

論文題目

熔融塩化亜鉛を介した亜鉛資源からの重金属除去に関する研究

氏名

上村 源

インターネット公表に関する承認

第 3 章の内容

Reprinted and translated by permission from The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International: Springer Nature, Metallurgical and Materials Transactions B, Separation of  $\text{ZnCl}_2$  from Less-Volatile Chlorides by Vacuum Distillation, Gen Kamimura and Hiroyuki Matsuura, Copyright (2020)

第 5 章の内容

Reprinted and translated by permission from The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International: Springer Nature, Metallurgical and Materials Transactions B, Thermodynamic Effect of NaCl and KCl Addition on the Equilibrium Between Molten  $\text{ZnCl}_2$ -Based Salt and Liquid Zn-Cd Alloy, Gen Kamimura and Hiroyuki Matsuura, Copyright (2020)

博士論文

溶融塩化亜鉛を介した亜鉛資源からの  
重金属除去に関する研究

上村 源



# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 Znの性質と用途 .....	1
1.2 Zn資源 .....	3
1.3 Zn製錬 .....	7
1.4 Znリサイクル .....	10
1.5 Zn資源の塩化反応を用いたプロセス .....	14
1.6 $\text{ZnCl}_2$ 含有溶融塩の精製 .....	18
1.7 本研究の目的と本論文の構成 .....	21
文献 .....	23
第2章 $\text{ZnCl}_2$ 含有溶融塩–金属Zn平衡に関する熱力学的考察 .....	28
2.1 Zn資源の塩化反応における不純物の挙動 .....	28
2.2 $\text{ZnCl}_2$ から回収するZnの純度について .....	31
2.3 $\text{ZnCl}_2$ 含有溶融塩–金属Zn平衡における不純物の挙動 .....	32
2.4 高純度Zn電析のための $\text{ZnCl}_2$ 含有溶融塩の精製 .....	38
2.5 小括 .....	44
文献 .....	45
第3章 低蒸気圧成分を含有した粗 $\text{ZnCl}_2$ 融体の真空蒸留 .....	46
3.1 緒言 .....	46
3.2 塩化物の蒸気圧 .....	47
3.3 実験方法 .....	49
3.4 結果および考察 .....	52

3.4.1	ZnCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>2</sub> -PbCl <sub>2</sub> 系の真空蒸留 .....	52
3.4.2	ZnCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>2</sub> -PbCl <sub>2</sub> -CuCl-CdCl <sub>2</sub> -MnCl <sub>2</sub> 系の真空蒸留 .....	60
3.4.3	別々の容器を用いた ZnCl <sub>2</sub> -CuCl 系の真空蒸留 .....	66
3.5	小括 .....	70
	文献 .....	71
第 4 章	ZnCl <sub>2</sub> 融体中揮発性不純物の Fe 還元と真空蒸留挙動への影響 .....	73
4.1	緒言 .....	73
4.2	ZnCl <sub>2</sub> 中 FeCl <sub>3</sub> と CuCl <sub>2</sub> の Fe 還元反応に関する熱力学的考察 .....	75
4.2.1	ZnCl <sub>2</sub> 中 FeCl <sub>3</sub> の Fe 還元 .....	75
4.2.2	ZnCl <sub>2</sub> 中 CuCl <sub>2</sub> の Fe 還元 .....	80
4.3	実験方法 .....	84
4.3.1	Fe 還元実験 .....	84
4.3.2	真空蒸留実験 .....	87
4.3.3	分析 .....	90
4.4	結果と考察 .....	91
4.4.1	ZnCl <sub>2</sub> 中 FeCl <sub>3</sub> の Fe 還元 .....	91
4.4.2	ZnCl <sub>2</sub> 中 CuCl <sub>2</sub> の Fe 還元 .....	99
4.4.3	Fe 還元後真空蒸留 .....	101
4.4	小括 .....	106
	文献 .....	107
第 5 章	ZnCl <sub>2</sub> -NaCl-KCl 溶融塩中 CdCl <sub>2</sub> の Zn 還元反応の熱力学 .....	108
5.1	緒言 .....	108
5.2	CdCl <sub>2</sub> の Zn 還元反応における熱力学的解析 .....	110

5.3 実験方法 .....	116
5.4 結果および考察 .....	118
5.4.1 平衡時間の決定.....	118
5.4.2 溶融塩中 NaCl:KCl 濃度比の影響.....	122
5.4.3 2 段階セメンテーション反応.....	125
5.5 小括 .....	131
文献 .....	132
第 6 章 総括 .....	133
謝辞 .....	138

## 第 1 章 序論

### 1.1 Zn の性質と用途

Zn (亜鉛) は、Al, Cu, Pb に並んで、世界中で生産・消費されている非鉄金属であり、ベースメタルの 1 つとして数えられる。Figure 1-1 に、世界における Zn の消費割合を示す<sup>[1]</sup>。Zn は Fe に対して優れた防食作用を示すため、鋼板へのめっきが最大の用途となっている。亜鉛めっきの主な種類として、高温で溶融した Zn に鋼材を浸して皮膜を生成する溶融亜鉛めっきと、めっき槽に鋼材をつけて電気化学的に Zn をめっきする電気亜鉛めっきがある<sup>[2]</sup>。亜鉛めっき鋼板は、建築物の屋根や外壁、スチールハウスや鉄骨プレハブの骨材、自動車のドアやタンクなど、その他電気製品などに使われている。また融点が低く加工しやすいため、ダイカスト用合金や鋳造品としても使用されている。亜鉛合金は、Cu との合金である真鍮やダイカスト用亜鉛合金として、精密部品や工業製品から日用品まで広く用いられている。鋳造品としては、自動車部品の金型などに使用されている。また ZnO や ZnCl<sub>2</sub> の形で、タイヤの加硫促進剤としてゴム製品に用いられている。

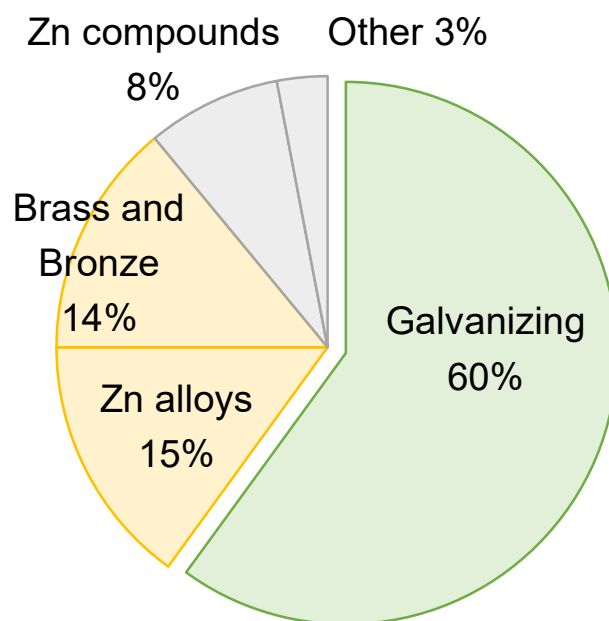


Fig.1-1 Global refined Zn consumption ratio <sup>[1]</sup>.



## 1.2 Zn 資源

Zn の一次資源は、閃亜鉛鉱（Zinc blende, Sphalerite,  $\text{ZnS}$ ）、異極鉱（Calamine,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnOSiO}_2$ ）、菱亜鉛鉱（Smithsonite,  $\text{ZnCO}_3$ ）などがあるが、現在製錬の対象になるのは閃亜鉛鉱である<sup>[3,4]</sup>。Table 1-1 に、閃亜鉛鉱の浮選により得られる Zn 精鉱の成分例を示す<sup>[5-11]</sup>。Zn 精鉱は Zn を 50%前後含有する。CdS の形で Cd が僅かに含まれているが、Cd には単独の鉱石がないために、Zn 製錬の副産物として回収される<sup>[3,4]</sup>。

Figure 1-2 に、2010 年における Zn 資源の概算量を示す<sup>[12]</sup>。地殻中に存在する Zn 量は約 28 億トンと見積もられている<sup>[12,13]</sup>。しかしながら全ての Zn が利用可能なわけではない。現在の採鉱-生産プロセスにおいて利用可能な量は 4.8 億トン程度であり、更に経済的に利用できる量は 2.5 億トンに限定される。この値を貯蔵量と定義することが多い。ただし現在も鉱山の開山や開発が進んでいるため、この量は年々減少しているわけではない。事実、一次製錬における Zn の生産量 1200 万トンで割った値で定義される可採年数は、ここ数十年に渡って約 20 年を維持している。しかし、近年における Zn 資源の開発は、Zn 価格の急激な変動に左右されており、大規模な新規鉱山の開発を行いつらいのが現状である<sup>[14]</sup>。代わりに、既存鉱山の拡張や周辺プロジェクト、休廃止鉱山の再稼働など、初期投資が少なく生産開始までの期間が短い開発が進んでいる。Zn の価格変動は、鉱山側と製錬側のパワーバランスにも影響を与えている。このような原料事情はほぼ鉱山側の取り分に寄与しており、一方で製錬側のコストは年々上昇している。したがって製錬側の視点から、より効率的な Zn 製造プロセスが求められる。

他方、現在進行形で社会において使用されている Zn は、リサイクル可能な二次資源として考えられる。一般に Zn 製品は Zn の性質により高寿命化されており、我々の身の回りに蓄積されている。Figure 1-2 からわかるように、社会における Zn の蓄積量は

約 3 億トンであり、貯蔵量に匹敵する量である。Figure 1-3 に 2010 年における世界の Zn マテリアルフローを示す<sup>[15]</sup>。現在の年間 Zn 生産量 1600 万トンの中で、リサイクルによる二次資源からの生産量は 25%に当たる 400 万トンである。この中の 300 万トンは製錬を必要とせず、再溶融処理のみ行われる。残りの 100 万トンは精鉱と同様に製錬処理を必要とし、使用済みとなった亜鉛めっき鋼板を含む鉄スクラップ由来の Zn のリサイクルはこちらに該当する。今後、社会への Zn 蓄積量が益々増える中で、鉄スクラップからリサイクル可能な Zn 量も増加する。したがって、一次資源開発や製錬コストの影響を受けづらい Zn リサイクルプロセスの開発が望ましい。

Table 1-1 Examples of the composition of zinc concentrate<sup>[5-11]</sup>.

Reporters	Concentration in zinc concentrate (mass%)																			Ref.
	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Co	Ni	Sb	As	Ge <sup>a</sup>	Tl <sup>a</sup>	Ag <sup>a</sup>	S	F	Cl	
P.-Rodríguez et al.	51.5	11.7	0.52	0.63	0.38	2.6	-	-	0.48	-	-	-	-	-	-	41.18	23.1	-	-	[5]
Yang et al.	43.58	8.08	11.07	-	-	< 0.5	0.63	0.14	1.92	-	-	-	-	-	-	-	30.92	-	-	[6]
He et al.	51.16	8.26	1.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32.98	-	-	[7]
Jia et al.	30.46	4.07	16.37	-	-	4.15	1.8	0.27	1.86	-	-	-	-	-	-	-	21.39	-	-	[8]
Boyanov et al.	55.25	4.69	3.31	0.98	0.42	1.90	0.28	0.13	0.38	0.01	0.001	0.001	0.002	< 5	9	-	31.35	0.01	0.01	[9]
	49.30	6.90	2.85	1.96	0.29	2.25	0.17	0.08	0.38	0.006	0.002	0.001	0.002	< 5	0	-	30.00	0	0	
	53.75	9.05	0.56	0.55	0.09	1.70	0.14	0.13	0.14	0.002	0.001	0.001	0.02	< 5	5	-	32.20	0.013	0.01	
	47.60	10.55	1.50	1.04	0.42	2.60	0.22	0.16	1.57	0.011	0.001	0.001	0.01	< 5	9	-	31.35	0.01	0.01	
	49.80	11.46	1.75	0.22	0.28	1.85	0.17	0.08	0.09	0.001	0.001	0.064	0.04	< 5	7	-	31.75	0.01	0.01	
	48.72	13.22	1.89	0.30	0.49	0.62	0.08	0.10	0.40	0.001	0.001	0.012	0.18	< 5	10	-	33.15	0.008	0.01	
Wu et al. <sup>b</sup>	56.49	3.43	0.80	0.11	0.13	3.79	0.57	-	-	-	-	-	0.03	-	-	250	31.85	-	-	[10]
Kim et al. <sup>c</sup>	28.4	21.4	0.5	0.7	-	7.0	-	-	4.4	-	-	-	-	-	-	-	26.5	-	-	[11]

<sup>a</sup> Unit: mass ppm.

Concentration of other components (mass%):

<sup>b</sup> Ga: 0.029<sup>c</sup> Mn: 1.9

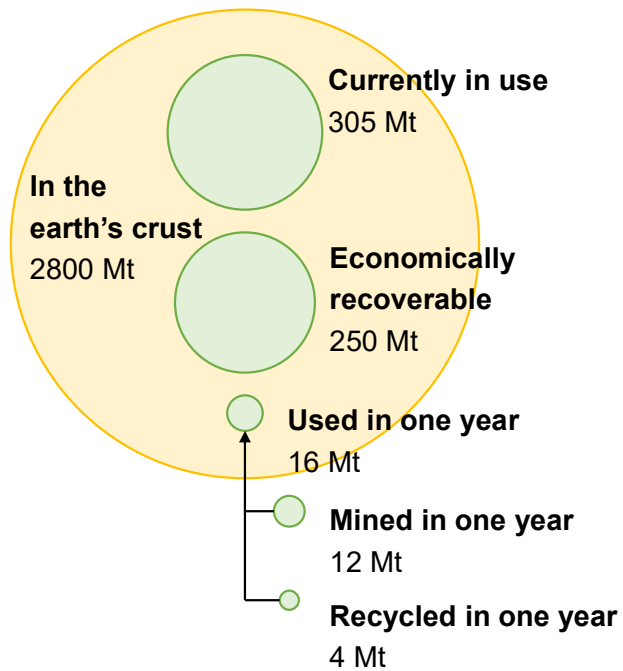


Fig. 1-2 Global estimates of zinc resources, reserves, production, and use in 2010<sup>[12]</sup>.

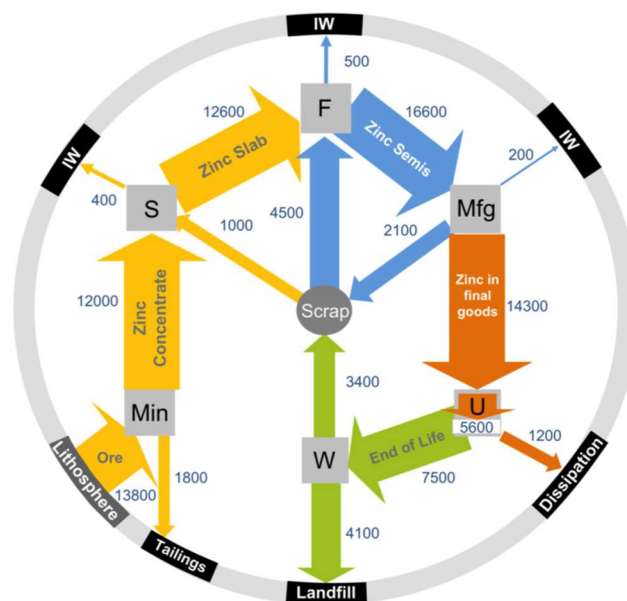


Fig. 1-3 Global zinc material flow in 2010 (unit: kt)<sup>[15]</sup>. Min = Mining, S = Smelting, F = Fabrication, Mfg = Manufacturing, U = Use, W = Waste Management, IW = Industry Waste.

### 1.3 Zn 製錬

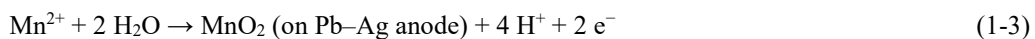
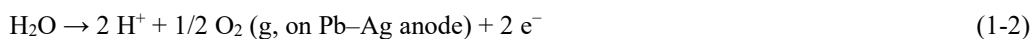
Figure 1-4 に Zn の製錬法のフローチャートを示す<sup>[3,4]</sup>。世界的には、Fig. 1-4 に示すような湿式製錬による Zn 製造量が圧倒的に多い。

湿式製錬ではあるが、最初の工程は Zn 精鉱 (ZnS) の酸化焙焼である。流動焙焼炉内、1170–1270 K で酸素富化空気により酸化して ZnO とする<sup>[3,4]</sup>。ZnS の酸による直接浸出も可能であるが、H<sub>2</sub>S ガスの発生や S 分の固定、ZnO の方が酸に溶解しやすいことから一般に酸化焙焼を行う<sup>[16]</sup>。また、Hg や Se などの揮発性不純物や電解工程で悪影響を及ぼす F や Cl といったハロゲンを気相へと移行させて除去できるメリットがある。酸化焙焼において発生した SO<sub>2</sub> ガスは SO<sub>3</sub> へ転化後、98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に吸収させ、希釈して製品硫酸とする<sup>[17]</sup>。

焙焼鉱は粉碎後、酸性 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液で浸出する。浸出に用いる溶液の一部は、電解尾液から抜き取って利用する。Zn 精鉱中に存在する Fe は、酸化焙焼において亜鉛フェライト (Zinc ferrite, Franklinite, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) を形成する。これは希 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液に溶けにくいいため、Zn 浸出率を低下させる。通常、Zn 浸出率を高めるために、中性浸出と酸性浸出を組み合わせた方式を取る<sup>[3]</sup>。中性浸出では主に Zn のみを浸出し、酸性浸出では残留 Zn と一部の Fe を浸出する。酸性浸出液を中性浸出へと返すことにより、Fe<sup>3+</sup> イオンを Fe(OH)<sub>3</sub> として沈殿除去する。浸出液中の Fe<sup>2+</sup> の沈殿除去のためには、高い pH を必要とするため、MnO<sub>2</sub> や空気で酸化して、Fe(OH)<sub>3</sub> として沈殿させる。この際 As, Sb, Ge など共沈する。

それらをろ過除去後、ろ液に Zn 末を加え、セメンテーション反応により Cu, Co, Ni を置換沈殿及びろ過除去する。更にろ液に Zn 末を加えて Cd を置換沈殿及びろ過除去し、Cd の原料とする。Co 除去のために、 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールを利用する場合もある。

以上で得られた浄液に電解尾液を混合し、所定組成（Zn: 50–60 g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 150–200 g/L）の電解浴とする。アノードに Pb–Ag 合金（0.7–1.0wt%Ag）、カソードに Al 板を使用し、液温約 313 K, カソード電流密度 250–600 A/m<sup>2</sup> で電解を行う。基本反応は、カソードにおいて式 (1-1) で表される Zn 析出、アノードにおいて式 (1-2) および式 (1-3) で表される O<sub>2</sub> ガス発生と MnO<sub>2</sub> 析出である。



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中では Zn 電極上の H<sub>2</sub> ガス発生過電圧は約 0.7 V と大きいため、カソード Al 板において一度 Zn が析出すれば、H<sub>2</sub> ガス発生は起こらなくなり、高電流効率で Zn の電解採取が可能となる<sup>[4]</sup>。電解浴中の金属イオンは、Zn との共析により電析 Zn 純度を低下させるだけでなく、H<sub>2</sub> ガス発生過電圧を小さくし H<sub>2</sub> ガス発生を促進して電流効率を低下させるため、上述した浄液工程が必要となる。Pb–Ag アノードにおける MnO<sub>2</sub> の析出は反応表面積を減少させ抵抗を増すために定期的なクリーニングが必要であるが、アノード上の Pb 酸化物の脱落が抑制されるという利点もある<sup>[16]</sup>。最後に、Al 板に析出した Zn を剥ぎ取り、低周波電気炉で溶融して型亜鉛に铸造する。

従来、湿式製錬は、硫酸工業に対して H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を供給する重要な役割を担ってきた。しかし近年においては、特に国内での硫酸需要が減少しており、輸出量が増加している<sup>[17]</sup>。一方、世界的な硫酸の需要は伸びており、中でも中国の生産量と消費量は世界最大である。世界的には硫酸生産の原料として硫黄を用いる方が主流である。以上を踏まえると、Zn 精鉱中の S 分を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ではなく単体 S の形で回収できれば、Zn 製錬

における  $\text{SO}_2$  処理および  $\text{H}_2\text{SO}_4$  製造の必要がなくなり、また国外硫酸源としての S の輸出における輸送コストの低下が期待できる。

また、電解採取プロセスは電力エネルギー消費原単位が極めて大きいプロセスである。同じく湿式製錬で用いられている Cu の電解精製の消費電力エネルギーが 275 kWh/t であるのに対し、Zn の電解採取の消費電力エネルギーは 3200–3500 kWh/t と高く<sup>[4]</sup>、焙焼工程から電解採取工程における全投入電気エネルギーの約 80% が電解において消費されている。したがって、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液の電解に取って代わる、消費エネルギーの観点からより効率的なプロセスの開発が求められる。

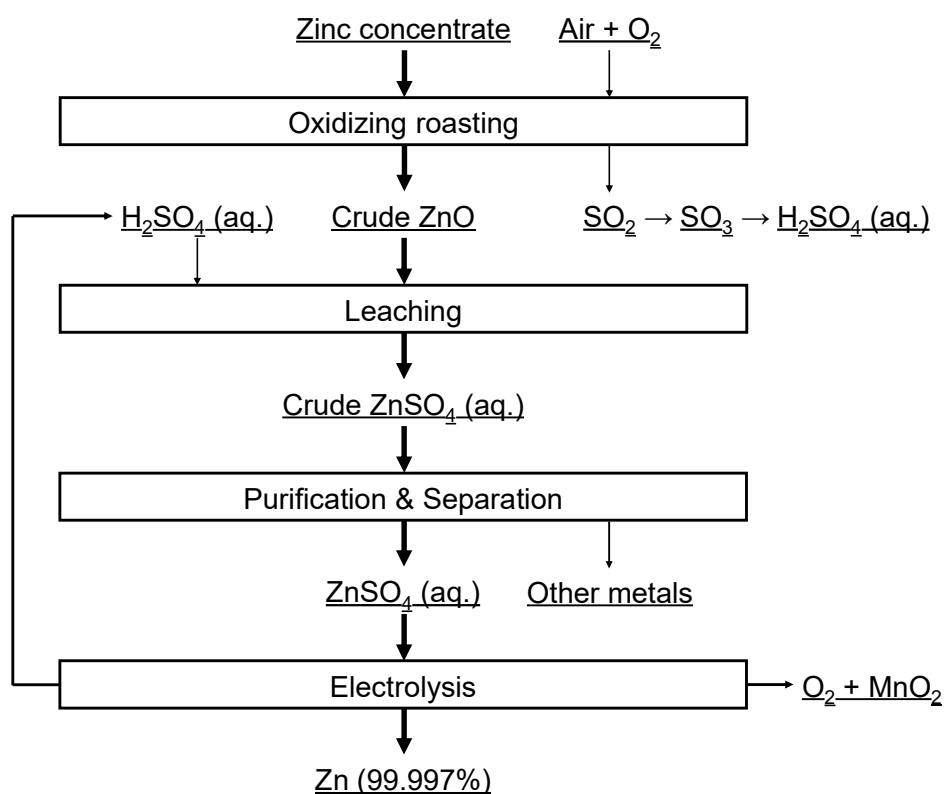


Fig. 1-4 Flowchart of hydrometallurgical process for Zn<sup>[3,4]</sup>.

## 1.4 Zn リサイクル

1.2 で述べた Zn 資源の現状を踏まえると、Zn のリサイクルは資源確保の上で不可欠である。再溶融処理のみでリサイクル可能な Zn については、製錬を必要としないためにさほど困難でない。一方、使用済み亜鉛めっき鋼板が含まれる鉄スクラップが今後とも増え続けていくことが予想されるため、鉄スクラップからの Zn リサイクルの重要性が増している。現行のプロセスでは、鉄スクラップから直接金属 Zn は回収されず、電気炉ダスト (Electric Arc Furnace dust, EAF dust) と呼ばれる製鋼プロセスの副産物から、製錬工程を経て金属 Zn が回収される。電気炉ダストは、鉄スクラップの Fe 源としてのリサイクルプロセスである電気炉プロセスにおいて発生する。電気炉プロセスでは、鉄スクラップの溶解と精錬が行われ、プロセス中に Zn は揮発および酸化して電気炉ダスト中に濃縮し回収される。Fe リサイクルの観点からは、Zn を揮発させて Fe から分離除去している。

Table 1-2 に電気炉ダストの組成例を示す<sup>[18-25]</sup>。電気炉ダストは Zn や Fe を高濃度を含む酸化物資源である。電気炉ダスト中の Zn の多くは、硫酸に難溶な  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の形で存在しており、Fig. 1-4 に示すような一次湿式製錬に直接用いることができない。また、鉄スクラップ中に存在するゴムや塗料、ポリマーに由来して、電気炉ダスト中に混入する  $\text{Cl}^{[26]}$  の存在は水溶液電解において有害である。

以上の理由から、電気炉ダストからの Zn のリサイクルは一次製錬と同じようには行われない。世界的に最も普及している電気炉ダストのリサイクルプロセスは Waelz kiln 法を用いたプロセスである。Figure 1-5 に Waelz kiln 法を用いた電気炉ダストリサイクルプロセスのフローチャートを示す<sup>[27]</sup>。ダストを粒径 4–8 mm のペレットに造粒し、コークスや石炭とともにロータリーキルンへ装入する。燃料燃焼熱により 1373–1573 K まで加熱され、電気炉ダスト中の Zn を炭素熱還元し、Zn は揮発する。Zn ガスは空気



により再酸化され、ZnO として集塵機で捕集される。回収された ZnO 中には、Pb や Cd といった重金属や Cl や F といったハロゲンが含まれているため、そのまま湿式製錬に用いることはできない。この粗 ZnO 中の重金属は、別のロータリーキルン内での熱処理により粗 ZnO 中の Cl 分と反応させて揮発除去する<sup>[28]</sup>。また粗 ZnO 中のハロゲンは、水溶液中においてソーダ灰を添加して pH を上げることで除去する<sup>[29]</sup>。このようにして得られた精製 ZnO を ISP 製錬や湿式製錬に用いることで金属 Zn が製造される。

Figure 1-5 からわかるように、Waelz kiln 法自体は ZnO の還元のために CO<sub>2</sub> ガスが発生するプロセスであるにもかかわらず、Zn を再酸化して回収しているため、電気炉ダスト中の ZnO の濃縮プロセスに過ぎない。したがって、一段階の還元反応で金属 Zn を得るプロセスや CO<sub>2</sub> を排出しないプロセスが望ましい。

また、クリンカーと呼ばれる残渣は Fe 源としての利用が期待されるが、一般に残留 Zn 濃度が高いという問題がある<sup>[30-32]</sup>。これは、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の還元過程で生成する FeO 中に ZnO が固溶して安定化すること<sup>[30,32]</sup>や、キルン内の融着防止のために比較的低温で操業が行われていること<sup>[31]</sup>が原因である。クリンカー中の Zn 濃度は 1-4%<sup>[30]</sup>, 0.24-6.0%<sup>[32]</sup>である。一方、Fe 源として許容される Zn 含有上限量は 0.1%であるために<sup>[32]</sup>、製鉄プロセスにクリンカーを利用できず、野積みになっているケースもある<sup>[33]</sup>。したがって、電気炉ダストのリサイクルプロセスの出発として、Zn と Fe の高い分離性が求められる。

Table 1-2 Examples of the composition of EAF dust<sup>[18–25]</sup>.

Reporters	Concentration in EAF dust (mass%)																		Ref.
	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Mn	Si	Al	Cr	Ni	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	C	S	
Zhang et al.	21.52	28.19	-	-	-	1.76	2.65	0.19	3.43	-	-	0.46	3.52	5.7	0.78	0.42	-	-	[18]
Omran et al.	35.76	23.50	2.15	-	-	3.09	1.46	-	0.47	-	-	2.66	0.645	4.24	-	1.69	1.5	-	[19]
Lanzerstorfer	9.3	15.2	1.47	0.08	-	1.55	-	0.46	0.08	0.01	-	-	-	-	-	-	0.65	-	[20]
	7.3	21.3	1.30	0.09	-	1.51	-	0.60	0.11	0.02	-	-	-	-	-	-	0.46	-	
	8.8	18.6	1.17	0.10	-	2.03	-	0.47	0.11	0.01	-	-	-	-	-	-	0.26	-	
Magalhães et al.	25.18	25.12	1.49	0.21	0.08	3.04	1.82	-	0.58	0.35	-	-	1.52	9.520	-	2.06	-	0.429	[21]
Zhang et al.	31.4	27.6	0.16	-	-	0.88	10.1	-	-	-	-	1.8	-	2.4	-	-	-	-	[22]
Al-Harashseh et al. <sup>a</sup>	28.64	21.55	3.29	0.30	0.04	1.30	2.88	0.52	0.16	-	3.43	1.91	0.669	3.65	-	7.02	2.67	0.824	[23]
Ye et al. <sup>b</sup>	5.65	52.54	0.12	-	-	1.77	1.1	-	0.56	-	2.02	1.12	0.762	2.39	0.12	0.54	-	0.56	[24]
L.-Lunar et al. <sup>c</sup>	30.8	20.9	2.7	-	-	2.4	1.5	0.53	0.4	-	2.4	1.8	0.96	3.4	0.4	5.0	-	1.0	[25]
L.-Lunar et al. <sup>d</sup>	27.5	22.2	2.1	-	-	2.0	1.3	0.53	0.3	-	2.0	1.7	1.0	2.1	0.4	11.9	-	0.92	[25]

Concentration of other components (mass%):

<sup>a</sup>Ti: 0.14, Sn: 0.17<sup>b</sup>V: 0.021<sup>c</sup>Sn: 0.08, P: 0.01, Br: 0.1<sup>d</sup>P: 0.09

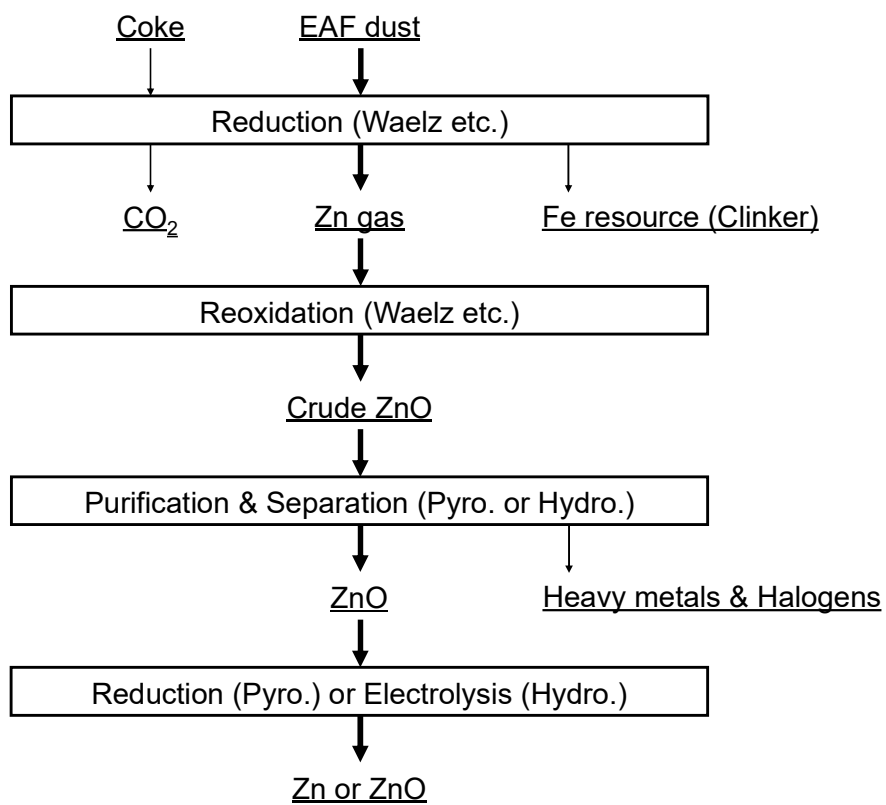


Fig. 1-5 Flowchart of recycling process for EAF dust<sup>[27]</sup>.

## 1.5 Zn 資源の塩化反応を用いたプロセス

上述した Zn 製錬および Zn リサイクルにおける問題点を解消するプロセスとして、Zn 資源の塩化反応を用いたプロセスに着目した。古くは 100 年以上前に、Cu-Pb-Zn 系硫化物鉱の塩化処理が提案された<sup>[34-39]</sup>。Figure 1-6 に Ionides が説明したプロセスを示す<sup>[36]</sup>。最初に、反応 (1-4) に従って Cl<sub>2</sub> ガスにより硫化鉱を塩化する。



塩化処理は、低温 (333–373 K) あるいは高温 (673–973 K) で行われるが、低温での処理において単体 S を回収できた報告はなかった。塩化反応において生成する FeCl<sub>3</sub> は、それ自体が塩化剤として非鉄金属硫化物を塩化する。得られた塩化物混合物を水溶液に浸出し、まず ZnO を加えて Fe<sup>3+</sup> を Fe(OH)<sub>3</sub> として沈殿除去する。次に、Cu, Pb, Zn を用いて連続的にセメンテーションを行うことで、それぞれ Au と Ag, Cu, Pb を還元分離する。得られた最終溶液は精製 ZnCl<sub>2</sub> 溶液であり、真空蒸発により無水 ZnCl<sub>2</sub> とする。熔融 Zn カソードと黒鉛アノードを用いた熔融塩電解により、反応 (1-5) と反応 (1-6) に従い、それぞれの電極において液体 Zn と Cl<sub>2</sub> ガスを得る。



アノードで発生した Cl<sub>2</sub> ガスは捕集され、塩化処理において再利用される。このプロセスは、単体の S を回収できることや熔融塩電解により高電流密度での電解採取を可能

とすため、1.3 で述べた Zn 製錬に代替するプロセスとして考えられる。しかし、当時精製  $\text{ZnCl}_2$  を得るプロセスが確立しておらず、実用化には至らなかったと言う<sup>[40]</sup>。

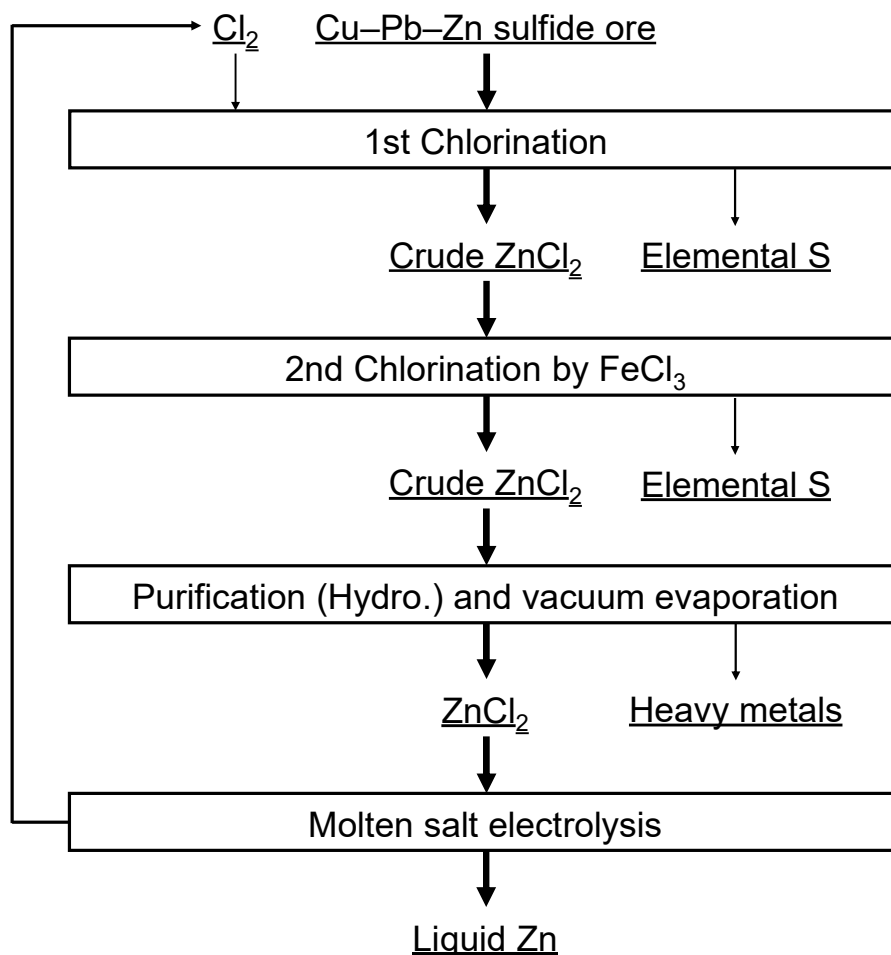
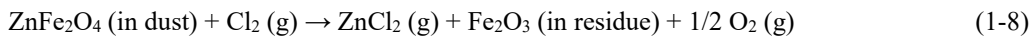
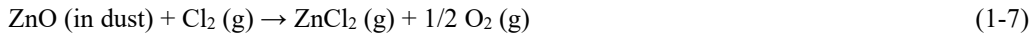


Fig. 1-6 Flowchart of a modified Malm Process by the Midwest Metals Co. <sup>[36]</sup>.

時代が進むにつれて、後述するような、高温下における  $\text{ZnCl}_2$  の精製法がいくつか提案された。また、Fray による研究<sup>[41]</sup>を始めとして電気炉ダストの塩化反応に関する研究が、現在までに多数行われてきた<sup>[41–58]</sup>。これらを踏まえて、2015 年には、Kinotech により電気炉ダストの塩化処理を用いたリサイクルプロセスが開発された<sup>[51]</sup>。Figure 1-7 に、Kinotech による電気炉ダストリサイクルプロセスのフローチャートを示す。

最初に高 O<sub>2</sub> 分圧下において、反応 (1-7) や反応 (1-8) に示される塩化反応により電気炉ダスト中の Zn を塩化し、ZnCl<sub>2</sub> として揮発する。



このとき、Fe は固体の酸化物として残留するため、Zn と Fe の化学的分離（塩化物と酸化物）および物理的分離（気体と固体）を可能とする。主に酸化鉄から成る残留物は、残留 Zn 濃度が低いため、Cl 分を水洗除去して製鉄原料として用いることができる。

回収した ZnCl<sub>2</sub> 中には、Zn と共に塩化・揮発した PbCl<sub>2</sub> や FeCl<sub>n</sub> などが不純物として含まれる。これらの塩化物を蒸留法により分離後、湿式法と同様の Zn セメンテーション法を高温の ZnCl<sub>2</sub>-NaCl 融体に対して実施し、Zn より貴な元素を分離除去する。

最後に、黒鉛電極を用いた精製 ZnCl<sub>2</sub>-NaCl 熔融塩の電解により、反応 (1-5) と反応 (1-6) に従って、カソードで液体 Zn を、アノードで Cl<sub>2</sub> ガスを得る。得られた Cl<sub>2</sub> ガスは、塩化プロセスにおいて再利用される。

これら Zn 資源の塩化反応を用いたプロセスは、有毒な Cl<sub>2</sub> ガスの扱いを必要とするが、プロセス内で Cl<sub>2</sub> ガスをサイクルするために理論的に追加の Cl<sub>2</sub> ガスは不要である。また、熔融塩電解においては液体 Zn（融点  $T_{m,Zn} = 692.73 \text{ K}$  <sup>[59]</sup>）の採取が可能であり、液体 Zn の抜き出しが可能となる。水溶液電解のような電析 Zn の着脱作業が不要となるメリットもある。

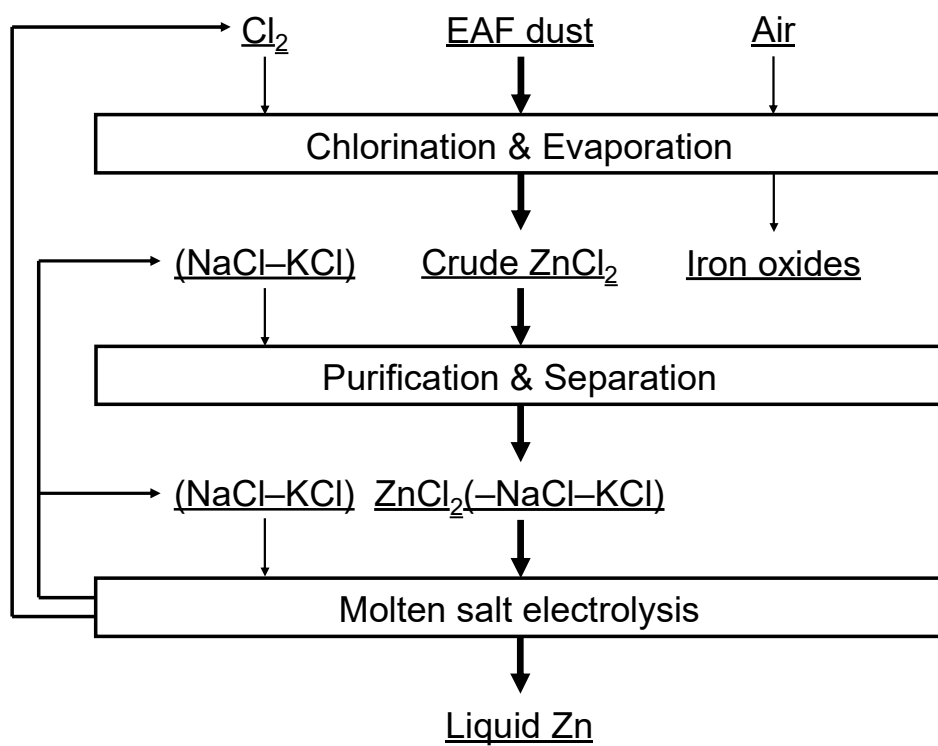


Fig. 1-7 Flowchart of recycling process for EAF dust by Kinotech<sup>[51]</sup>.

## 1.6 ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩の精製

Zn 資源の塩化反応を用いたプロセスの中盤においては、最終的に高純度の金属 Zn を得るために、塩化により生成した ZnCl<sub>2</sub> の精製（高純度化）が行われる。Table 1-3 に、これまでに検討されてきた、ZnCl<sub>2</sub> を含んだ溶融塩の精製プロセスの一覧を示す<sup>[40,51,60-64]</sup>。Kinotech のプロセスにおいては、塩化处理により生成した ZnCl<sub>2</sub> を主成分とする蒸気を、653 K に保持されたセラミックス製の多孔質体を通過させることにより、不純物塩化物を凝縮させて一次精製 ZnCl<sub>2</sub> を得た後、773 K で溶融させた ZnCl<sub>2</sub> に Zn 粉末を添加して不純物塩化物を還元分離することで、二次精製 ZnCl<sub>2</sub> として高純度の ZnCl<sub>2</sub> を回収した<sup>[51]</sup>。ただし、一次精製においては数%レベルの不純物が残留しており、不純物の大部分は二次精製である Zn 還元（Zn セメンテーション）で分離されているようである。Devilee らも、ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 溶融塩に対しての Zn セメンテーションの有効性を報告している<sup>[63]</sup>。

例えば、ZnCl<sub>2</sub> 中の Fe 塩化物に対する酸化除去法は、高温における溶融塩/酸化物の分離の困難さや ZnCl<sub>2</sub> の酸化損失の問題がある<sup>[40,60]</sup>。また、蒸発や凝縮を用いた気相を介する方法は、現状、優れた分離性を示していない<sup>[51,62,64]</sup>。Table 1-3 に示すような ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩の精製法が幾つか提案されているが、実際は Zn セメンテーションのみが満足な結果を得ているようである。

しかし、Zn セメンテーションについても Devilee らが幾つかの問題点を指摘している。比較的 Zn との電極電位差が大きい Fe については、溶融塩に溶けない Fe 酸化物として存在していると、Zn セメンテーションにおいて不活性となる。また Zn との電極電位差が小さい Cd については、Zn セメンテーションにおける精製限界が高く、1 回の反応で十分に除去するためには多量の Zn を添加しなければならない。これに対しては、予備電解の必要性を指摘している。更に Mn については、Zn よりも電極電位が卑



であるため、Zn セメンテーションにおいて還元されないとしているが、電解において電析 Zn 中に十分量混入する可能性が考えられる。Mn の除去に有効な他プロセスの報告もない。

以上を踏まえると、ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩の精製における Zn セメンテーションへの負担を軽減するプロセスや Zn セメンテーションでは除去できない不純物に対するプロセスの開発が望まれる。必ずしも全ての不純物に対して万能である必要はなく、Zn セメンテーションと互いに補完する形であれば、それらの組み合わせとして精製プロセス全体を設計できる。また、Zn セメンテーションプロセス自体の最適化も求められる。

Table 1-3 Previous researches on refining processes of molten ZnCl<sub>2</sub>-based salt [40,51,60–64].

Researchers	Molten salt system		Process	Ref.
	Solvent	Solute (impurity)		
Iwanec and Welch	ZnCl <sub>2</sub> –LiCl–KCl	FeCl <sub>2</sub>	Oxidation by O <sub>2</sub> FeCl <sub>2</sub> (in molten salt) + 3/4 O <sub>2</sub> (g) → 1/2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) + Cl <sub>2</sub> (g)	[60]
Monk and Fray	ZnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	Oxidation by O <sub>2</sub> 12 FeCl <sub>2</sub> (in ZnCl <sub>2</sub> ) + 3 O <sub>2</sub> (g) → 2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) + 4 Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (g) Oxidation by ZnO and Cl <sub>2</sub> 2 FeCl <sub>2</sub> (in ZnCl <sub>2</sub> ) + Cl <sub>2</sub> (g) + 3 ZnO (s) → Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) + 3 ZnCl <sub>2</sub> (l)	[40]
Monk and Fray	ZnCl <sub>2</sub> ,	FeCl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> ,	Reduction by Zn	[61]
	ZnCl <sub>2</sub> –NaCl–KCl	CuCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub>	MCl <sub>2</sub> (in molten salt) + Zn → M + ZnCl <sub>2</sub> (l)	
	ZnCl <sub>2</sub> –NaCl	FeCl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub>	Electrolysis M <sup>2+</sup> (in molten salt) + 2 e <sup>–</sup> → M	
Campbell and Ritchey	ZnCl <sub>2</sub> ?	FeCl <sub>2</sub>	Oxidation by Cl <sub>2</sub> FeCl <sub>2</sub> (in ZnCl <sub>2</sub> ) + 1/2 Cl <sub>2</sub> (g) → FeCl <sub>3</sub> (g)	[62]
Devilee et al.	ZnCl <sub>2</sub> –NaCl–KCl	FeCl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> ,	Reduction by Zn	[63]
		CuCl, CdCl <sub>2</sub>	MCl <sub>n</sub> (in molten salt) + n/2 Zn → M + n/2 ZnCl <sub>2</sub> (l)	
Wang et al.	ZnCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	Evaporation of ZnCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> (in ZnCl <sub>2</sub> –PbCl <sub>2</sub> ) → ZnCl <sub>2</sub> (g)	[64]
Kinotech	ZnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>n</sub> , PbCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>n</sub> ,	Deposition in soaking zone	[51]
		CdCl <sub>2</sub> , MnCl <sub>2</sub> , etc.	MCl <sub>n</sub> (g) → MCl <sub>n</sub> (s,l)	
	ZnCl <sub>2</sub> –NaCl	FeCl <sub>n</sub> , PbCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>n</sub> ,	Reduction by Zn	
		CdCl <sub>2</sub> , MnCl <sub>2</sub> , etc.	MCl <sub>n</sub> (in molten salt) + n/2 Zn → M + n/2 ZnCl <sub>2</sub> (l)	

## 1.7 本研究の目的と本論文の構成

高効率 Zn 製錬プロセスおよび Zn リサイクルプロセスとして、Zn 精鉱や電気炉ダストの塩化処理プロセスが提案されている。Zn 資源の塩化反応により生成する  $\text{ZnCl}_2$  は様々な塩化物に汚染されており、高純度の金属 Zn を回収するためには  $\text{ZnCl}_2$  の精製が不可欠である。これまで検討された乾式精製法の中では、溶融した  $\text{ZnCl}_2$  に対する Zn セメンテーション法が効果的な結果を示しているようだが、Fe や Cd, Mn との分離が不十分であることや、不純物量によっては相当量の金属 Zn が必要となることが問題である。

以上を踏まえ、本研究では Zn 資源の塩化反応において回収される粗  $\text{ZnCl}_2$  の高効率高温精製プロセスの開発を目指した。本論文の構成は以下の通りである。 $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩の Zn セメンテーションや電解においては、常に  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩と金属 Zn が共存することから、初めに第 2 章において  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩–金属 Zn 共存状態における熱力学的考察を行った。 $\text{ZnCl}_2$ –Zn 平衡は、元素 M について  $\text{MCl}_n$ –M 間の熱力学関係を規定するため、これらに関する熱力学および電気化学計算を行い、Zn セメンテーションにおける除去限界や高純度金属 Zn を電析するための要求精製レベルを推算した。

第 2 章において推算された精製レベルを達成するために、第 3 章から第 5 章において提案するプロセスの反応を実験的に検討した。

第 3 章では、 $\text{ZnCl}_2$  の比較的高い蒸気圧を有効活用する、気相を介した分離精製プロセスに着目した。特に真空雰囲気を利用した真空蒸留は、高速かつ高効率の分離を可能とする。そこで、不純物として低蒸気圧成分を含有した粗  $\text{ZnCl}_2$  融体の真空蒸留精製実験を行い、高純度  $\text{ZnCl}_2$  の回収を試みた。

第 4 章では、蒸気圧の高い  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{CuCl}_2$  が粗  $\text{ZnCl}_2$  に混入することに対し、金属 Fe を用いて予め低蒸気圧成分へと還元することを考えた。これにより、真空蒸留におけ

る  $\text{ZnCl}_2$  蒸気への混入が抑制されることが考えられる。最初に  $\text{ZnCl}_2$  中  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{CuCl}_2$  の金属 Fe 還元反応を実験的に検討した。また Fe 還元を行った粗  $\text{ZnCl}_2$  融体に対して真空蒸留精製を行い、Fe や Cu の挙動を調査した。

第 5 章では、 $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  の分離における Zn セメンテーションプロセスの最適化を目指した。Zn セメンテーション反応に関する熱力学、特に溶融塩中不純物塩化物の熱力学量については不明な点が多い。そこで  $\text{CdCl}_2$  を含有した  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  溶融塩と Zn-Cd 融体の平衡実験により、溶融塩の熱力学を調査した。また実験結果に基づいて多段階セメンテーションを予測し、実験検討も行った。

第 6 章は総括である。

## 文献

- [1] International Zinc Association: *Zinc Recycling: Closing the Loop*,  
[https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/Closing\\_the\\_Loop\\_July2015\\_Final.pdf](https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/Closing_the_Loop_July2015_Final.pdf). Accessed 24 June 2020.
- [2] 石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 鉱物資源マテリアルフロー2019,  
[http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2020/05/material\\_flow2019.pdf](http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2020/05/material_flow2019.pdf). Accessed 11 June 2020.
- [3] 吾妻 潔, 後藤 佐吉, 久松 敬弘, 伊藤 尚, 西原 清廉, 江上 一郎, 井沢 正宜, 久島 亥三雄: *金属工学講座3 製錬編I 非鉄製錬*, 朝倉書店, 東京, 1963.
- [4] 日本金属学会: *金属化学入門シリーズ 第3巻 金属製錬工学*, 日本金属学会, 東京, 1999.
- [5] N.G. Picazo-Rodríguez, M. de J. Soria-Aguilar, A. Martínez-Luévanos, I. Almaguer-Guzmán, J. Chaidez-Félix, and F.R. Carrillo-Pedroza: *Minerals*, 2020, vol. 10, pp. 359–372.
- [6] K. Yang, L. Zhang, C. Lv, S. Li, J. Peng, A. Ma, W. Chen, and F. Xie: *High Temp. Mater. Proc.*, 2017, vol. 36, pp. 587–591.
- [7] G. He, S. Li, K. Yang, J. Liu, P. Liu, L. Zhang, and J. Peng: *Minerals*, 2017, vol. 7, pp. 31–40.
- [8] N. Jia, H. Wang, M. Zhang, and M. Guo: *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2016, vol. 37, pp. 418–426.
- [9] B. Boyanov, A. Peltekov, and V. Petkova: *Thermochim. Acta*, 2014, vol. 586, pp. 9–16.
- [10] X.-L. Wu, W.-Q. Qin, S.-K. Wu, X.-H. Ma, Y.-J. Niu, and C.-R. Yang: *Rare Met.*, 2013, vol. 32, pp. 622–626.

- [11] B.-S. Kim, S.-B. Jeong, Y. Kim, and H.-S. Kim: *Mater. Trans.*, 2010, vol. 51, pp. 1481–1485.
- [12] International Zinc Association: *Zinc Recycling: Material Supply*, [https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/RecyclingMaterialSupply\\_July2015\\_Final.pdf](https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/RecyclingMaterialSupply_July2015_Final.pdf). Accessed 24 June 2020.
- [13] International Zinc Association: *Zinc Recycling: In Use Stocks*, [https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/In\\_Use\\_Stocks\\_July2015\\_Final.pdf](https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/In_Use_Stocks_July2015_Final.pdf). Accessed 24 June 2020.
- [14] 畝井 杏菜: 平成 30 年度第 9 回金属資源セミナー 亜鉛の需給動向, [http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2019/04/mrseminar2018\\_09\\_02.pdf](http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2019/04/mrseminar2018_09_02.pdf). Accessed 14 August 2020.
- [15] International Zinc Association: *Zinc Recycling: Stocks and Flows*, [https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/Stocks-and-Flows\\_July2015\\_Final.pdf](https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/Stocks-and-Flows_July2015_Final.pdf). Accessed 24 June 2020.
- [16] 高崎 康志: *日本海水学会誌*, 2018, vol. 72, pp. 81–87.
- [17] 山本 安宏: *化学と教育*, 2018, vol. 66, pp. 520–523.
- [18] M. Zhang, J. Li, Q. Zeng, and Q. Mou: *Appl. Sci.*, 2019, vol. 9, pp. 3604–3614.
- [19] M. Omran, T. Fabritius, and E.-P. Heikkinen: *J. Sustain. Metall.*, 2019, vol. 5, pp. 331–340.
- [20] C. Lanzerstorfer: *Particul. Sci. Technol.*, 2019, vol. 37, pp. 651–655.
- [21] M. da S. Magalhães, F. Faleschini, C. Pellegrino, and K. Brunelli: *Constr. Build. Mater.*, 2019, vol. 214, pp. 413–419.
- [22] D. Zhang, H. Ling, T. Yang, W. Liu, and L. Chen: *J. Clean. Prod.*, 2019, vol. 224, pp. 536–544.
- [23] M. Al-Harashsheh and M. Altarawneh: *Oxid. Met.*, 2019, vol. 91, pp. 561–588.

- [24] Q. Ye, Z. Peng, G. Li, J. Lee, Y. Liu, M. Liu, L. Wang, M. Rao, Y. Zhang, and T. Jiang: *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, pp. 9515–9524.
- [25] A. Lozano-Lunar, P.R. da Silva, J. de Brito, J.I. Álvarez, J.M. Fernández, and J.R. Jiménez: *J. Clean. Prod.*, 2019, vol. 219, pp. 818–832.
- [26] P.J.W.K. de Buzin, N.C. Heck, and A.C.F. Vilela: *J. Mater. Res. Technol.*, 2017, vol. 6, pp. 194–202.
- [27] 日本鉄鋼協会: 第5版 鉄鋼便覧 第1巻 鉄鋼・製鋼, 日本鉄鋼協会, 東京, 2014.
- [28] 杉本 裕史, 滝澤 寛, 上田 浩: *J. MMIJ*, 2007, vol. 123, pp. 723–725.
- [29] 永井 克彦, 松本 康弘, 渡邊 弘志: *J. MMIJ*, 2007, vol. 123, pp. 726–729.
- [30] 中村 崇, 柴田 悦郎: *高温学会誌*, 2009, vol. 35, pp. 21–25.
- [31] 中山 道夫: *産業機械*, 2011, vol. 725, pp. 33–37.
- [32] 長坂 徹也, 山口 一良, 水野 等, 小出 俊介: WO 2017/187973 A1, 2 November 2017.
- [33] 長坂 徹也: 第205・206回 西山記念技術講座, 2010, pp. 85–109.
- [34] E.A. Ashcroft: British Patent 10 827, 1897.
- [35] R.L. Herrick: *Mines Miner.*, 1910, vol. 30, pp. 370–374.
- [36] S.A. Ionides: *Min. Sci. Press*, 1916, vol. 112, pp. 781–787.
- [37] E.A. Ashcroft: *Trans. - Inst. Min. Metall.*, 1933–34, vol. 43, pp. 151–255.
- [38] A. Biswas and M. H. Khundkar: *J. Indian Chem. Soc., Ind. News Ed.*, 1951, vol. 14, pp. 29–35.
- [39] H. G. Lacell: Internal report, Imperial Smelting Corporation, Ltd., 1928.
- [40] H. Monk and D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 1973, vol. 82, pp. C161–163.
- [41] D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 1986, vol. 95, pp. C55–57.
- [42] F. Tailoka and D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 1997, vol. 106, pp. C115–122.

- [43] B. Zhang, X. Yan, K. Shibata, M. Tada, and M. Hirasawa: *High Temp. Mat. PR-ISR*, 1999, vol. 18, pp. 197–211.
- [44] B. Zhang, X.-Y. Yan, K. Shibata, T. Uda, M. Tada, and M. Hirasawa: *Mater. Trans.*, 2000, vol. 41, pp. 1342–1350.
- [45] H. Matsuura, T. Hamano, and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, 2006, vol. 46, pp. 1113–1119.
- [46] H. Matsuura, T. Hamano, and F. Tsukihashi: *Mater. Trans.*, 2006, vol. 47, pp. 2524–2532.
- [47] G.-S. Lee and Y.J. Song: *Miner. Eng.*, 2007, vol. 20, pp. 739–746.
- [48] C.A. Pickles: *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 166, pp. 1030–1042.
- [49] T. Guo, X. Hu, H. Matsuura, F. Tsukihashi, and G. Zhou: *ISIJ Int.*, 2010, vol. 50, pp. 1084–1088.
- [50] M. Al-harahsheh, S. Kingman, L. Al-Makhadmah, and I.E. Hamilton: *J. Hazard. Mater.*, 2014, vol. 274, pp. 87–97.
- [51] Kinotech Solar Energy Corporation: WO 2015/030235 A1, 5 March 2015.
- [52] F. Santos, E. Brocchi, V. Araújo, and R. Souza: *Metall. Mater. Trans. B*, 2015, vol. 46B, pp. 1729–1741.
- [53] 吉山 恭兵, 松浦 宏行: *資源・素材2016 (盛岡) 講演集*, 2016, vol. 3, 2410.
- [54] G. Sun, H. Matsuura, and F. Tsukihashi: *CAMP-ISIJ*, 2016, vol. 29, p. 661.
- [55] G. Sun, H. Matsuura, and F. Tsukihashi: *Mater. Trans.*, 2017, vol. 58, pp. 59–64.
- [56] G. Sun, H. Matsuura, and F. Tsukihashi: *CAMP-ISIJ*, 2017, vol. 30, p. 245.
- [57] M. Al-harahsheh, J. A.-Nu’aira, A. A.-Otoom, I. Al-hammouri, H. Al-jabali, M. Al-zoubi, and S.A. Al’asal: *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, vol. 7, 102856.
- [58] 佐藤 広志, 奥村 圭二: *鉄と鋼*, 2020, vol. 106, pp. 858–866.
- [59] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselelmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.



- [60] J. Iwanec and B.J. Welch: *Aust. J. Chem.*, 1969, vol. 22, pp. 1783–1784.
- [61] H. Monk and D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 1973, vol. 82, pp. C240–242.
- [62] M.C. Campbell and G.M. Ritcey: *Extraction Metallurgy*, '81, IMM, London, 1981.
- [63] R.A. Devilee, A.V. Sandwijk, and M.A. Reuter: *Metall. Mater. Trans. B*, 1999, vol. 30B, pp. 607–611.
- [64] C. Wang, X. Hu, H. Matsuura, and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, 2007, vol. 47, pp. 370–376.

## 第 2 章 ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩-金属 Zn 平衡に関する熱力学的考察

### 2.1 Zn 資源の塩化反応における不純物の挙動

粗 ZnCl<sub>2</sub> 融体の精製を考える上で、最初に ZnCl<sub>2</sub> 中に混入し得る塩化物を検討する。Zn 精鉱の塩化反応については、Table 1-1 に示すような組成の Zn 精鉱中に含まれている各種硫化物の塩化反応を考える。Figure 2-1 に Cl<sub>2</sub> ガスによる硫化物の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化を示す<sup>[1-3]</sup>。各化学種の標準状態は、1 atm 下、各温度において安定な相の純物質とした。現在考慮した ZnS, FeS, PbS, Cu<sub>2</sub>S, CdS については、全て塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は 500–1300 K において負の値であった。FeS, PbS, CdS の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は、広い温度範囲で ZnS のそれよりも小さな値であり、ZnS に対して優先的もしくは同時の塩化が予想される。また、Cu<sub>2</sub>S の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は、広い温度範囲で ZnS のそれよりも大きい負の値であり、ZnS と一緒に塩化されと考えられる。したがって、Zn 精鉱の塩化処理において、生成する ZnCl<sub>2</sub> への FeCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, CuCl, CdCl<sub>2</sub> の混入が起こり得る。

電気炉ダストの塩化反応については、Table 1-2 に示すような組成の電気炉ダスト中に含まれている各種酸化物の塩化反応を考える。Figure 2-2 に Cl<sub>2</sub> ガスによる酸化物の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化を示す<sup>[1-3]</sup>。各化学種の標準状態は、1 atm 下、各温度において安定な相の純物質とした。ZnO の塩化反応や Fig. 2-2 中の式 (6) で表される ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中 Zn の選択的な塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は負である。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は正の値を示したが、Fig. 2-2 中式 (9) で表される Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe<sup>2+</sup> の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は、低温範囲において負の値を示した。PbO, Cu<sub>2</sub>O, CdO, MnO の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は、広い温度範囲にわたって大きな負の値を示した。電気炉ダスト中 Pb については、元から塩化物や酸塩化物として存在していることが指摘されている<sup>[4]</sup>。SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の塩化反応

の標準ギブスエネルギー変化は、広い温度範囲にわたって大きな正の値を示した。 $\text{MgO}$  の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は、低温範囲において負の値を示した。 $\text{CaO}$  の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化は、広い温度範囲において負の値を示した。これら脈石成分は  $\text{Zn}$  精鉱中にも含まれている。また、電気炉ダスト中の  $\text{Mg}$  や  $\text{Ca}$ 、 $\text{Na}$  や  $\text{K}$  は酸化物だけではなく、元々塩化物の形で存在していることも多い。以上を踏まえると、電気炉ダストの塩化処理においては、生成する  $\text{ZnCl}_2$  への  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  の混入が起こり得る。

Figure 2-1 と Fig. 2-2 における異なる 2 つの化合物の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化の差は、それぞれ  $\text{Cl}_2\text{-S}_2$  ポテンシャルと  $\text{Cl}_2\text{-O}_2$  ポテンシャルの制御により、一方のみの選択的な塩化反応が起こり得ることを示す。詳細には、金属元素  $\text{M}$  に対する  $\text{M-Cl}_2\text{-S}_2$  系と  $\text{M-Cl}_2\text{-O}_2$  系の化学ポテンシャル図上で、 $\text{M}_1$  については塩化物が、 $\text{M}_2$  については硫化物と酸化物が安定である 2 次元的な  $\text{Cl}_2\text{-S}_2$  ポテンシャル領域と  $\text{Cl}_2\text{-O}_2$  ポテンシャル領域に系を制御することで、 $\text{M}_1$  のみを選択的に塩化することができる。したがって、塩化反応の段階においても、 $\text{Cl}_2\text{-S}_2$  ポテンシャルと  $\text{Cl}_2\text{-O}_2$  ポテンシャルの制御により、生成する  $\text{ZnCl}_2$  への塩化物による汚染の程度を制御できるが、今回は上述したような各種塩化物が一律に  $\text{ZnCl}_2$  を汚染するとして考えた。

また、 $\text{C}$  が共存する還元雰囲気（低  $\text{O}_2$  ポテンシャル）下で起こる炭素塩化反応であれば  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の塩化も起こる。しかし、電気炉ダストの塩化処理は、 $\text{Fe}$  の塩化損失を抑制するために高  $\text{O}_2$  ポテンシャル下で行われるため、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の塩化と  $\text{ZnCl}_2$  への混入は無視できるとした。裏を返せば、高  $\text{O}_2$  ポテンシャル下での塩化処理が、 $\text{ZnCl}_2$  への  $\text{SiCl}_4$  や  $\text{AlCl}_3$  による汚染を抑制していることになる。

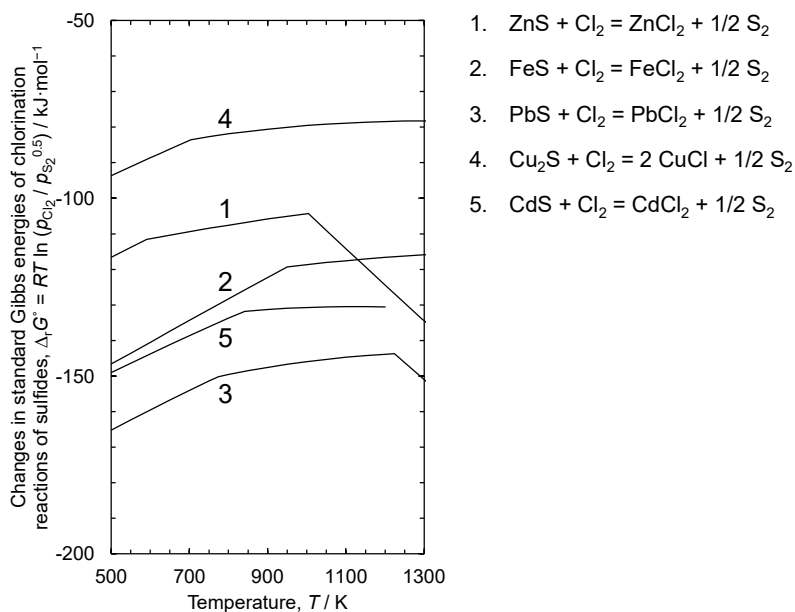


Fig. 2-1 Changes in standard Gibbs energies of chlorination reactions of several sulfides by  $\text{Cl}_2$  gas<sup>[1-3]</sup>. Standard state of each species is set as stable state at corresponding temperature under 1 atm.

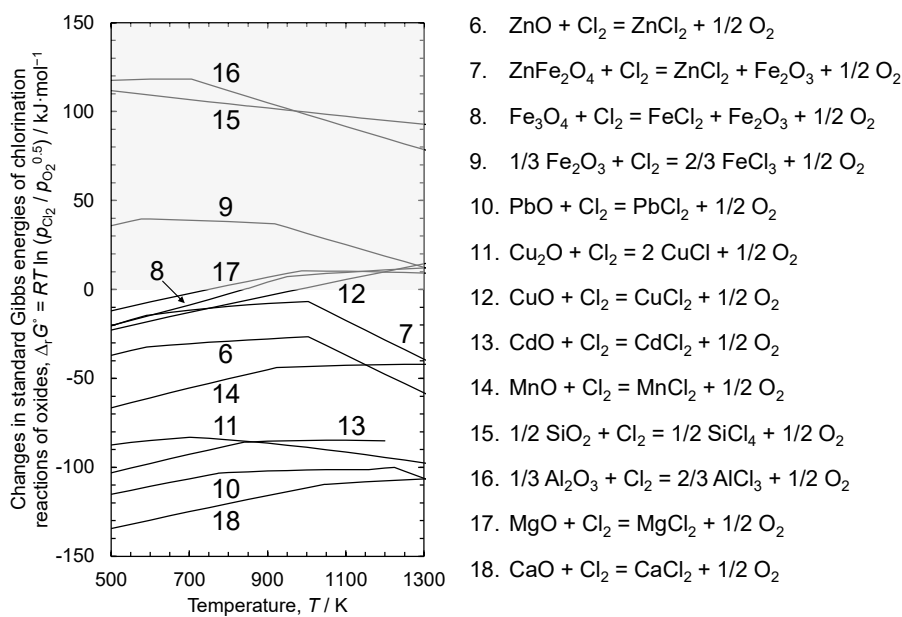


Fig. 2-2 Changes in standard Gibbs energies of chlorination reactions of several oxides by  $\text{Cl}_2$  gas<sup>[1-3]</sup>. Standard state of each species is set as stable state at corresponding temperature under 1 atm.

## 2.2 ZnCl<sub>2</sub>から回収するZnの純度について

2.1 で述べたような不純物塩化物を含有した ZnCl<sub>2</sub> から金属 Zn を回収する上では、得られる金属 Zn の純度が問題となる。Table 2-1 にロンドン金属取引所 (London Metal Exchange, LME) で取引されている最高純度規格の Zn である Special High Grade (SHG) の Zn 純度を示す<sup>[5]</sup>。Fe, Pb, Cu, Cd については、SHG zinc 中の上限濃度が規定されている。このような高純度 Zn の製造を目標とする上では、Zn 資源の塩化反応で得られた ZnCl<sub>2</sub> 中に含まれる不純物塩化物の濃度と最終的に得られる金属 Zn 中に含まれる不純物元素の濃度の関係を明らかにする必要がある。なお、Sn については Zn 精鉱や電気炉ダスト中に含まれる報告例と含有量が少ないことから、また Al については Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が塩化されずに ZnCl<sub>2</sub> を汚染しないことから、以下の検討においては考慮しなかった。

Table 2-1 Chemical composition of SHG zinc (99.995% purity, LME zinc)<sup>[5]</sup>.

Element	Upper limit concentration (mass%)
Pb	0.003
Cd	0.003
Fe	0.002
Sn	0.001
Cu	0.001
Al	0.001
Total non-Zn max	0.005

### 2.3 ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩–金属 Zn 平衡における不純物の挙動

ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩の電解や Zn セメンテーションにおいては、常に ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩と金属 Zn が共存する。そのような状況における、溶融塩中の不純物塩化物と Zn 中の不純物元素の間の濃度関係を明らかにするためには、ZnCl<sub>2</sub> と Zn の平衡に関する熱力学的考察が必要である。反応 (2-1) を考え、ZnCl<sub>2</sub>–Zn 平衡が Cl<sub>2</sub> ポテンシャルを規定する系を考える。



$$\Delta_{r2-1} G^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{ZnCl}_2}}{a_{\text{Zn}} p_{\text{Cl}_2}} \right)$$

$$RT \ln p_{\text{Cl}_2} = \Delta_{r2-1} G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_{\text{ZnCl}_2}}{a_{\text{Zn}}} \right)$$

ここで、 $R = 8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  は気体定数、 $T$  は絶対温度 (K)、 $a_i$  は  $i$  の活量、 $p_i$  は  $i$  の分圧を示す。他の元素 M についても、一般に式 (2-2) が成立する。



$$\Delta_{r2-2} G^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{MCl}_n}^{2/n}}{a_{\text{M}}^{2/n} p_{\text{Cl}_2}} \right)$$

$$RT \ln p_{\text{Cl}_2} = \Delta_{r2-2} G^\circ + 2/n RT \ln \left( \frac{a_{\text{MCl}_n}}{a_{\text{M}}} \right)$$

反応 (2-2) の標準ギブスエネルギー変化は、塩化物の標準生成ギブスエネルギーに  $2/n$  を乗じた値である。MCl<sub>*n*</sub> と M の活量を 1 としたとき  $RT \ln p_{\text{Cl}_2} = \Delta_{r2-2} G^\circ$  となる。Figure 2-3 に、Cl<sub>2</sub> ガスによる金属の塩化反応の標準ギブスエネルギー変化を示す<sup>[1-3]</sup>。これは塩化物の Ellingham 図と呼ばれる。

ある温度において  $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}$  平衡が系の  $\text{Cl}_2$  ポテンシャルすなわち  $RT \ln p_{\text{Cl}_2}$  を規定するとき、他の  $\text{MCl}_n\text{-M}$  平衡に関する以下の定性的な性質が言える。Fe, Pb, Cu, Cd については、塩化物よりも金属が安定である。電解により  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩を還元して Zn を得る場合に、Zn に先立ってそれら元素の優先的な還元析出が起こりやすいため、電析 Zn 純度低下の原因となる。一方、それら塩化物を含有した溶融塩に金属 Zn を加えることで、Zn との交換反応により溶融塩から還元分離できる。

Mn およびアルカリ金属やアルカリ土類金属については、金属よりも塩化物が安定である。電解により  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩を還元して Zn を得る場合に、それら元素の還元析出は起こりづらく、電析 Zn 純度低下の原因となりづらい。一方、それら塩化物を含有した溶融塩に金属 Zn を加えても、還元されずに溶融塩中に残存する。アルカリ金属塩化物はむしろ、 $\text{ZnCl}_2$  溶融塩の電解における支持電解質として積極的に利用されている<sup>[6]</sup>ため、除去する必要がない。Mn については、アルカリ金属やアルカリ土類金属ほど、 $\text{ZnCl}_2\text{-Zn}$  平衡から離れておらず、電解やセメンテーションにおける金属相中に Mn が微量に存在する可能性がある。

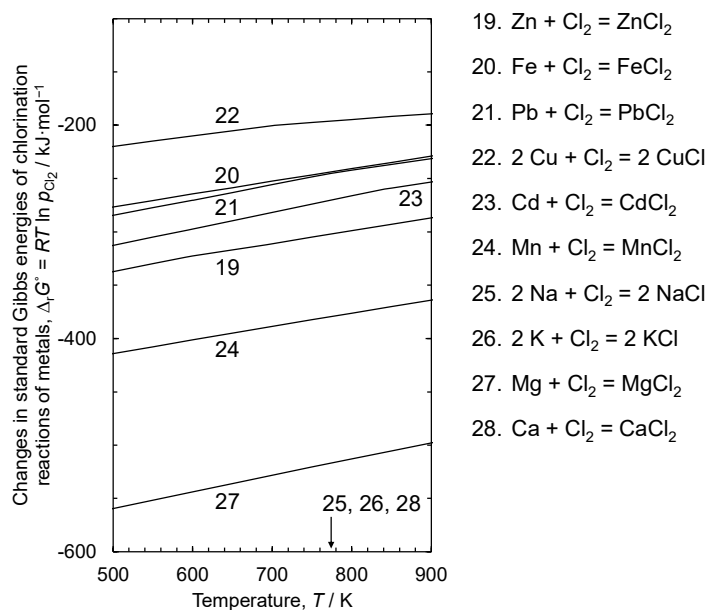


Fig. 2-3 Changes in standard Gibbs energies of chlorination reactions of several metals by  $\text{Cl}_2$  gas <sup>[1-3]</sup>. Standard state of each species is set as stable state at corresponding temperature under 1 atm.

実際には各反応により規定される  $RT \ln p_{\text{Cl}_2}$  は  $\text{MCl}_n$  と  $\text{M}$  の活量により変化する。ある温度について  $\text{ZnCl}_2$ – $\text{Zn}$  平衡が系の  $\text{Cl}_2$  ポテンシャルすなわち  $RT \ln p_{\text{Cl}_2}$  を規定するとき、それを満たすような  $\text{MCl}_n$ – $\text{M}$  平衡関係（活量関係）となる。このとき、反応（2-1）と反応（2-2）を組み合わせた反応（2-3）を考える方が便宜的である。



$$\Delta_{r2-3} G^\circ = n/2 \Delta_{r2-1} G^\circ - n/2 \Delta_{r2-2} G^\circ$$

$$= -RT \ln \left( \frac{a_{\text{M}} a_{\text{ZnCl}_2}^{n/2}}{a_{\text{MCl}_n} a_{\text{Zn}}^{n/2}} \right)$$

式（2-3）では、 $\text{Cl}_2$  ポテンシャルの項が隠れた形となる。溶融塩中不純物塩化物の活量に関心がある場合、式（2-3）を式（2-4）のように変形して考えるとよい。



$$\log a_{\text{MCl}_n} = \frac{\Delta_{r2-3}G^\circ}{(\ln 10)RT} + n/2 \log a_{\text{ZnCl}_2} + \log \left( \frac{a_{\text{M}}}{a_{\text{Zn}}^{n/2}} \right) \quad (2-4)$$

以下では  $\text{MCl}_n$  の標準状態を（仮想的な）液体  $\text{MCl}_n$  とする。溶融塩中  $\text{MCl}_n$  の Raoult 基準の活量係数  $\gamma_{\text{MCl}_n}$  を用いると、溶融塩中  $\text{MCl}_n$  のモル分率  $x_{\text{MCl}_n}$  は式（2-5）のように表される。

$$\log x_{\text{MCl}_n} = \frac{\Delta_{r2-3}G^\circ}{(\ln 10)RT} + n/2 \log a_{\text{ZnCl}_2} - \log \gamma_{\text{MCl}_n} + \log \left( \frac{a_{\text{M}}}{a_{\text{Zn}}^{n/2}} \right) \quad (2-5)$$

反応（2-3）を Zn セメンテーション反応と解釈すると、式（2-5）は Zn セメンテーションにおける  $\text{MCl}_n$  平衡濃度としての精製限界を表す。Table 2-2 に 723 K における反応（2-3）の標準ギブスエネルギー変化を表す<sup>[1]</sup>。Figure 2-4 に、723 K において反応（2-3）で規定される  $\text{MCl}_n$  濃度を示す。Zn の融点  $T_{\text{m,Zn}} = 692.73 \text{ K}$ <sup>[3]</sup> よりも高い温度として 723 K を採用した。横軸は式（2-5）中第 2 項で表される  $\text{ZnCl}_2$  活量とした。金属相中の活量については、Zn と M の両方について 1 とした。 $\text{ZnCl}_2$ - $\text{MCl}_n$  系、すなわち純  $\text{ZnCl}_2$  液体に不純物塩化物である  $\text{MCl}_n$  が微量に溶存した状態を考えると、 $\text{ZnCl}_2$  活量を 1 と近似できる。一方、支持電解質として NaCl や KCl を加えた場合には、 $\text{ZnCl}_2$  活量が低下するため、式（2-4）に従って  $\text{MCl}_n$  活量が低下し、活量係数が変化しないとすれば式（2-5）に従って  $\text{MCl}_n$  濃度が低下する。

$\text{FeCl}_2$  や  $\text{PbCl}_2$  については、 $\text{ZnCl}_2$  活量が小さい溶融塩系を用いる場合に、金属 Zn 平衡における濃度が極めて低くなった。条件によっては、Zn セメンテーションにより  $x_{\text{MCl}_n} = 10^{-5}$ （10 mol ppm）程度まで  $\text{MCl}_n$  を除去することも可能である。ただし、 $\text{FeCl}_2$  や  $\text{PbCl}_2$  の活量係数が小さい溶融塩系では、精製限界が上昇することに注意されたい。  
 $\text{CuCl}$  については、 $\text{FeCl}_2$  や  $\text{PbCl}_2$  よりも精製限界が高く、また Cu のイオン価が 1 であ

るため、式 (2-5) の定義からわかるように  $\text{ZnCl}_2$  活量の影響が小さい。 $\text{CdCl}_2$  については、その活量係数にかかわらず精製限界が高く、Zn セメンテーションにより除去しづらいことがわかる。 $\text{MnCl}_2$  については、図中の  $\text{ZnCl}_2$  活量範囲では金属 Zn 平衡における濃度（モル分率）が計算上 1 より大きくなっており、Zn セメンテーションにより除去できないことがわかる。

以上の考察では、金属の活量を全て 1 としたが、実際には他の元素への溶解や合金化により減少し得る。また、これは添加する Zn 量によって制御できる。また  $\text{MCl}_n$  の活量係数については、 $\text{ZnCl}_2$  を高濃度に含有した溶融塩系での報告はほとんどない。例外として Caristelljo らにより、723 K での  $\text{ZnCl}_2$ -2NaCl 系（NaCl 飽和）について、溶解した様々な塩化物を対象とした電気化学測定による調査が行われている<sup>[7-13]</sup>。詳細な検討を行うためには、幅広い組成の  $\text{ZnCl}_2$ -NaCl-KCl 溶融塩系における熱力学あるいは電気化学データが求められる。

Table 2-2 Changes in standard Gibbs energies of reactions (2-3) at 723 K <sup>[1]</sup>. Standard state of chlorides: liquid  $MCl_n$ . Standard state of metals: stable state at corresponding temperature under 1 atm.

$MCl_n$	$\Delta_{r2-3}G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{FeCl}_2$	- 68.27
$\text{PbCl}_2$	- 57.23
$\text{CuCl}$	- 54.59
$\text{CdCl}_2$	- 34.40
$\text{MnCl}_2$	69.62
$\text{NaCl}$	181.3
$\text{KCl}$	205.6
$\text{MgCl}_2$	205.2
$\text{CaCl}_2$	366.9

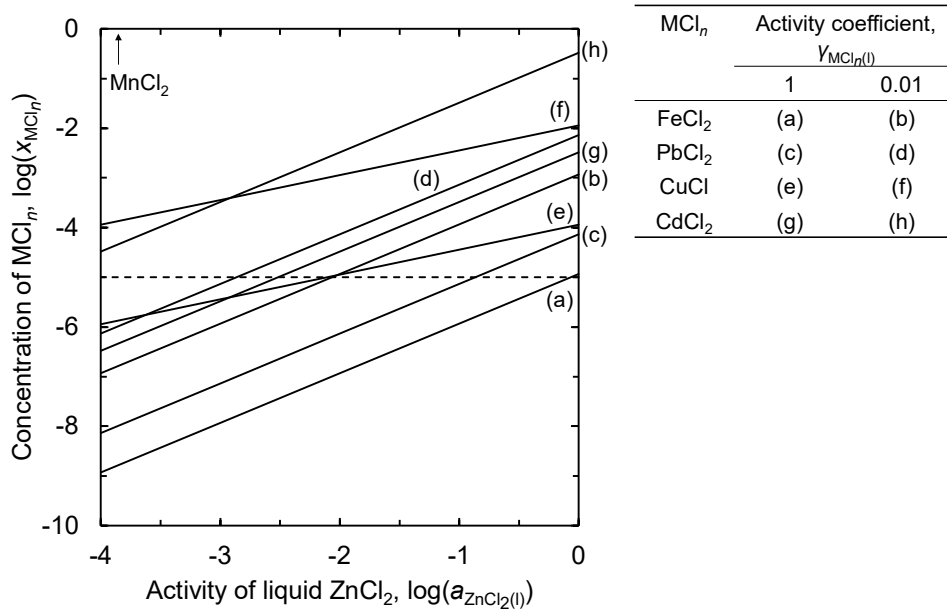


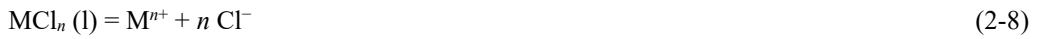
Fig. 2-4 Concentration of  $MCl_n$  in molten  $\text{ZnCl}_2$ -containing salt equilibrated with  $\text{Zn-M}$  metal at 723 K <sup>[1]</sup>. It is assumed that activity of Zn and M is unity.

## 2.4 高純度 Zn 電析のための ZnCl<sub>2</sub> 含有熔融塩の精製

MCl<sub>n</sub> を含有した熔融塩の電解において、カソードでは反応 (2-6) と (2-7) に示される Zn と M の析出反応を考える。



熔融塩中に存在する Cl<sup>-</sup> イオンの標準状態を、アニオンに占める Cl<sup>-</sup> のモル分率が 1 である状態とする。今、塩化物のみから構成され、かつアニオンが Cl<sup>-</sup> イオンのみである熔融塩を考え、 $a_{\text{Cl}^-} = 1$  とする。次に、熔融塩中に存在する M<sup>n+</sup> イオンの標準状態を、(仮想的な) 液体 MCl<sub>n</sub> と共存する状態とした。すなわち、式 (2-8) で表される反応の平衡定数  $K_{\text{r2-8}}$  を 1 とした。



$$K_{\text{r2-8}} = \frac{a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{Cl}^-}^n}{a_{\text{MCl}_n}} = \frac{a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{MCl}_n}} = 1$$

この定義により M<sup>n+</sup> の活量  $a_{\text{M}^{n+}}$  は MCl<sub>n</sub> の活量  $a_{\text{MCl}_n}$  と一致する。またモル分率についても熔融塩中の全塩化物を MCl<sub>n</sub> とみなすと、MCl<sub>n</sub> のモル分率  $x_{\text{MCl}_n}$  はカチオンに占める M<sup>n+</sup> イオンのモル分率  $x_{\text{M}^{n+}}$  と等しくなり、それらの活量係数  $\gamma$  も一致する。

$$x_{\text{M}^{n+}} = x_{\text{MCl}_n} \quad (2-9)$$

$$\gamma_{\text{M}^{n+}} = \gamma_{\text{MCl}_n} \quad (2-10)$$

式 (2-7) について Nernst 式を考えると、式 (2-11) のように表される。

$$\begin{aligned}
E_{M^{n+}/M} &= E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \right) \\
&= E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{(\ln 10)RT}{nF} \log \left( \frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \right)
\end{aligned}
\tag{2-11}$$

ここで、 $E_{M^{n+}/M}$  は電極電位 (V)、 $E_{M^{n+}/M}^{\circ}$  は標準電極電位 (V)、 $F=96485 \text{ C/mol}$  はファラデー定数を表す。参照電極を  $\text{Cl}_2$  ガス電極 ( $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$ ) とすると、 $E_{M^{n+}/M}^{\circ}$  は  $\text{MCl}_n$  の標準生成ギブスエネルギー  $\Delta_{\text{f-MCl}_n} G^{\circ}$  を用いて、式 (2-12) のように表される。

$$\begin{aligned}
E_{M^{n+}/M}^{\circ} &= \frac{\Delta_{\text{f-MCl}_n} G^{\circ}}{nF} \\
&= \left( \frac{\Delta_{\text{f2-2}} G^{\circ}}{2F} \right)
\end{aligned}
\tag{2-12}$$

Table 2-3 に、723 K における標準電極電位を示す<sup>[1]</sup>。式 (2-10) と式 (2-12) を式 (2-11) に代入して変形すると、式 (2-13) が得られる。

$$x_{M^{n+}} = \frac{a_M}{\gamma_{M^{n+}}} \exp \left( \frac{nFE_{M^{n+}/M} - \Delta_{\text{f-MCl}_n} G^{\circ}}{RT} \right)
\tag{2-13}$$

式 (2-13) は電極電位  $E$  を制御したときの、熔融塩中  $M^{n+}$  濃度を与える。

Table 2-3 Standard electrode potential of  $M^{n+}/M$  at 723 K<sup>[1]</sup>.

$M^{n+}/M$	$\Delta_f MCl_n(l) G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E^\circ_{M^{n+}/M} / \text{V vs. Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-308.3	-1.598
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-240.0	-1.244
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-251.1	-1.301
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	-99.55	-1.032
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-273.9	-1.419
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	-377.9	-1.958
$\text{Na}^+/\text{Na}$	-335.4	-3.477
$\text{K}^+/\text{K}$	-359.7	-3.728
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	-513.4	-2.661
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	-675.2	-3.499

次に電解における物質収支を考える。全塩化物の初期物質質量 (mol) を  $n_C^0$ 、電解後の全塩化物の物質質量 (mol) を  $n_c$  とする。モル分率についても、初期値を  $x_{M^{n+}}^0$  と表すことにする。 $x_{M^{n+}}^0 \ll x_{\text{Zn}^{2+}}^0$  とし、電解における塩化物の物質質量変化が  $\text{ZnCl}_2$  の消費のみによるとすると、 $n_c$  は式 (2-14) のように表される。

$$n_c = n_C^0 \frac{1-x_{\text{Zn}^{2+}}^0}{1-x_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (2-14)$$

析出した Zn と M の物質質量 (mol) をそれぞれ  $n_{\text{Zn}}$  と  $n_{\text{M}}$  とする。 $n_{\text{Zn}}$  と  $n_{\text{M}}$  は熔融塩中カチオンの減少量と式 (2-14) から、それぞれ式 (2-15) と (2-16) のように表される。

$$n_{\text{Zn}} = n_C^0 x_{\text{Zn}^{2+}}^0 - n_C^0 \frac{1-x_{\text{Zn}^{2+}}^0}{1-x_{\text{Zn}^{2+}}} x_{\text{Zn}^{2+}} \quad (2-15)$$

$$n_{\text{M}} = n_C^0 x_{M^{n+}}^0 - n_C^0 \frac{1-x_{\text{Zn}^{2+}}^0}{1-x_{\text{Zn}^{2+}}} x_{M^{2+}} \quad (2-16)$$

式 (2-15) と式 (2-16) から、電析 Zn 純度を式 (2-17) のように表わすことができる。

$$\begin{aligned}
\frac{w_M}{w_{Zn}} &= \frac{n_M A_M}{n_{Zn} A_{Zn}} \\
&= \frac{A_M}{A_{Zn}} \left( \frac{n_C^0 x_{M^{n+}}^0 - n_C^0 \frac{1 - x_{Zn^{2+}}^0}{1 - x_{Zn^{2+}}} x_{M^{2+}}}{n_C^0 x_{Zn^{2+}}^0 - n_C^0 \frac{1 - x_{Zn^{2+}}^0}{1 - x_{Zn^{2+}}} x_{Zn^{2+}}} \right) \\
&= \frac{A_M}{A_{Zn}} \left( \frac{x_{M^{n+}}^0 (1 - x_{Zn^{2+}}) - (1 - x_{Zn^{2+}}^0) x_{M^{n+}}}{x_{Zn^{2+}}^0 (1 - x_{Zn^{2+}}) - (1 - x_{Zn^{2+}}^0) x_{Zn^{2+}}} \right)
\end{aligned}
\tag{2-17}$$

ここで、 $w_M$ はMの電析量（g）、 $A_M$ はMの原子量である。式（2-17）を変形すると、式（2-18）が得られる。

$$x_{M^{n+}}^0 = \frac{w_M/A_M}{w_{Zn}/A_{Zn}} \left( x_{Zn^{2+}}^0 - \frac{1 - x_{Zn^{2+}}^0}{1 - x_{Zn^{2+}}} x_{Zn^{2+}} \right) + \frac{1 - x_{Zn^{2+}}^0}{1 - x_{Zn^{2+}}} x_{M^{n+}}
\tag{2-18}$$

式（2-13）と式（2-18）を用いると、電解における熔融塩中初期  $M^{n+}$ 濃度と電析 Zn 純度の関係がわかる。つまり、ある電極電位  $E$  で制御したとき、式（2-10）から熔融塩中  $Zn^{2+}$ 濃度  $x_{Zn^{2+}}$ と  $M^{n+}$ 濃度  $x_{M^{n+}}$ が規定され、更に式（2-18）から目標の電析 Zn 純度に対して求められる初期  $M^{n+}$ 濃度  $x_{M^{n+}}^0$ がわかる。

Figure 2-5 に、ある電極電位  $E$  で電解するとき得られる電析 Zn が Table 2-1 に示す純度を満足するような、熔融塩中初期  $M^{n+}$ 濃度  $x_{M^{n+}}^0$ を示す。SHG zinc 中 Mn 濃度には上限が設けられていないため、0.001 mass%とした。Copham と Fray は電気伝導度、表面張力、密度の測定に基づき、電解に最適な  $ZnCl_2$ - $NaCl$ - $KCl$  熔融塩組成を  $ZnCl_2:NaCl:KCl = 40:30:30$  mol%と決定しており<sup>[6]</sup>、今は  $x_{Zn^{2+}}^0 = 0.4$ とした。また、金属

相中の活量については、Zn と M の両方について 1 とした。 $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ については、(a)  $\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  あるいは (b)  $\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0.01$  とした。不純物イオンについて、 $\gamma_{\text{M}^{n+}}$ は 1 とした。 $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ が小さくなると、 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  対の平衡電極電位が卑となるため、Zn 電析のために電極電位をより卑にする必要がある。

$\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  としたとき、過電圧の小さい領域では、特に溶融塩中  $\text{Cd}^{2+}$ 濃度が高い値を取った。これは  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  対の平衡電極電位が比較的卑であるために、Cd の電析が起きづらいためである。過電圧の大きい領域では、 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ について  $x_{\text{M}^{n+}}^0 = 10^{-5}$  程度まで  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩 ( $\text{ZnCl}_2$ : 40 mol%) から除去しなければならないことが分かった。 $\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0.01$  としたときも、同程度の精製レベルが求められることが分かった。この場合、NaCl や KCl を加える前の  $\text{ZnCl}_2$  については、 $100/40 = 2.5$  倍だけ高い  $x_{\text{M}^{n+}}^0$  が許され、これを満たす精製  $\text{ZnCl}_2$  に NaCl や KCl に加えるだけで希釈により目標濃度が達成される。また  $\text{Mn}^{2+}$ については、 $x_{\text{Mn}^{2+}}^0 = 0.1$ 程度含まれていると、電位条件によっては電析 Zn 純度に影響を及ぼす可能性がある。

Figure 2-4 からわかるように、 $\text{ZnCl}_2$  活量が小さい溶融塩系であれば、 $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  に対する Zn セメンテーションによる精製限界は、Fig. 2-5 に示される濃度に近い値である。つまり、Zn セメンテーションにより精製された  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩の電解により、高純度 Zn の回収が可能となる。 $\text{CdCl}_2$ については、 $\text{ZnCl}_2$  活量が小さい溶融塩系であっても、Zn セメンテーションによる精製限界が不十分であることが示唆される。 $\text{MnCl}_2$ については、ある程度高濃度であると、Zn セメンテーションでは除去されないが、電解において電析 Zn に混入する可能性がある。

以上の検討は、電気化学反応の平衡に基づいて行ったが、実際の電解においては、種々の過電圧が電流つまり電気化学反応の速度論に及ぼす影響について考察が必要である。



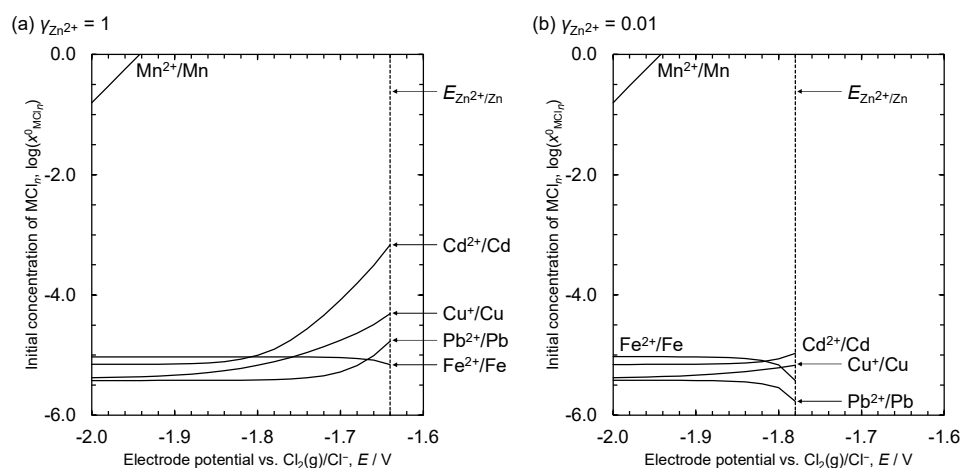


Fig. 2-5 Initial concentration of  $MCl_n$  required for electrowinning of SHG zinc from molten  $ZnCl_2$ -containing salt at 723 K <sup>[1]</sup>. It is assumed that activity coefficient of  $Zn^{2+}$  is (a) 1 or (b) 0.01.

## 2.5 小括

$\text{ZnCl}_2$  含有熔融塩と金属  $\text{Zn}$  の間の熱力学的考察ならびに電気化学的考察を行い、熔融塩の  $\text{Zn}$  セメンテーションにおける精製限界と電解において SHG zinc レベルの高純度電析  $\text{Zn}$  を得るために要求される精製レベルを計算した。 $\text{FeCl}_2$  や  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  の除去において、 $\text{Zn}$  セメンテーションは低い精製限界を示し、高純度  $\text{Zn}$  の電析を可能とすると考えられる。一方、 $\text{CdCl}_2$  や  $\text{MnCl}_2$  は、 $\text{Zn}$  セメンテーションにより十分に除去できないため、それらを含有した熔融塩の電解で得られる電析  $\text{Zn}$  の純度を低下させる恐れがある。より詳細な計算検討のためには、 $\text{ZnCl}_2$  を高濃度に含有した熔融塩系における熱力学データの収集が必要である。また、 $\text{Zn}$  セメンテーションでは除去できない不純物に対しては、そのプロセスの最適化だけでなく、他の精製法との併用により、効率的に除去を行うプロセスの設計が求められる。

## 文献

- [1] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, and M.-A. Van Ende: *Calphad*, 2016, vol. 54, pp. 35–53.
- [2] C. Robelin and P. Chartrand: *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, vol. 43, pp. 377–391.
- [3] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. HesseImann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [4] 野口 文男, 中村 崇, 植田 安昭: *日本鉱業会誌*, 1983, vol. 99, pp. 215–220.
- [5] 例えば、ASTM B6-12.
- [6] P.M. Copham and D.J. Fray: *J. Appl. Electrochem.*, 1991, vol. 21, pp. 158–165.
- [7] D. Ferry, G. Picard, and Y. Castrillejo: *J. Appl. Electrochem.*, 1993, vol. 23, pp. 735–740.
- [8] Y. Castrillejo, M.A. García, E. Barrado, P. Pasquier, and G. Picard: *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, pp. 2731–2738.
- [9] Y. Castrillejo, A.M. Martinez, M. Vega, E. Barrado, and G. Picard: *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 397, pp. 139–147.
- [10] Y. Castrillejo, A.M. Martinez, M. Vega, and P. Sanchez Batanero: *J. Appl. Electrochem.*, 1996, vol. 26, pp. 1279–1285.
- [11] Y. Castrillejo, S. Palmero, M.A. García, L. Debán, and P. Sanchez Batanero: *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, pp. 2461–2468.
- [12] Y. Castrillejo, M.A. García, A.-M. Martinez, C. Abejón, P. Pasquer, and G. Picard: *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 434, pp. 43–53.
- [13] Y. Castrillejo, C. Abejón, M. Vega, R. Pardo, and E. Barrado: *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, pp. 1495–1506.

## 第3章 低蒸気圧成分を含有した粗 $\text{ZnCl}_2$ 融体の真空蒸留

### 3.1 緒言

一般に、混合溶液中に存在する異なる物質の分離は、2つ以上の異なる相間における化学平衡に基づいて行われる。特に、気-液相や気-固相といった気相を介するプロセスにおいては、異相間の分配平衡による化学的な分離に加えて、気相と凝縮相の物理的な隔離を容易に達成できる。また、蒸発-凝縮や昇華-凝華といった状態変化のみを利用するのであれば、第3成分としての添加剤を必要としない利点も有する。

製鋼プロセスや  $\text{Zn}$  や  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}$  などの製造プロセスにおいては、高速かつ高効率の分離を実現するために、真空雰囲気を利用されている。著者の知る限り、比較的高い蒸気圧を示す  $\text{ZnCl}_2$  の揮発を活用した  $\text{ZnCl}_2$  の分離精製に関する報告は幾つか存在するが<sup>[1,2]</sup>、真空下で実施されたものはない。そこで本章では、不純物として様々な塩化物を含有した粗  $\text{ZnCl}_2$  融体に対し、真空蒸留法を適用した。実験的な調査として、真空下で高温に保持した粗  $\text{ZnCl}_2$  融体から  $\text{ZnCl}_2$  を選択的に揮発させ、低温域にて得られた堆積物を回収し、分離係数 (Separation factor,  $\beta$ ) の観点から真空蒸留プロセスを評価した。

### 3.2 塩化物の蒸気圧

Figure 3-1 に様々な塩化物の蒸気圧を示す<sup>[3-5]</sup>。Zn 資源中に共存する金属元素から成る多種の塩化物に比べ、 $\text{ZnCl}_2$  は高い蒸気圧を示すことがわかる。また、 $\text{ZnCl}_2$  の融点は 591 K と低い<sup>[3,5]</sup>。Table 3-1 に 700 K と 800 K における溶融  $\text{ZnCl}_2$  への様々な塩化物の溶解度を示す<sup>[3,5-12]</sup>。比較的低温において、 $\text{ZnCl}_2$  融体はより高い融点を示す塩化物をある程度溶解することがわかる。この場合、 $\text{ZnCl}_2$  中に溶解した塩化物の活量は低下するため、その蒸気圧も純物質のそれよりも低下する。したがって蒸発プロセスにおいては、粗  $\text{ZnCl}_2$  融体に混入した多くの塩化物に対し、 $\text{ZnCl}_2$  の選択的な揮発が期待できる。本研究においては、 $\text{ZnCl}_2$  中に存在する不純物として、蒸気圧の低い  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  を選び、 $\text{ZnCl}_2$  との分離性を調査した。

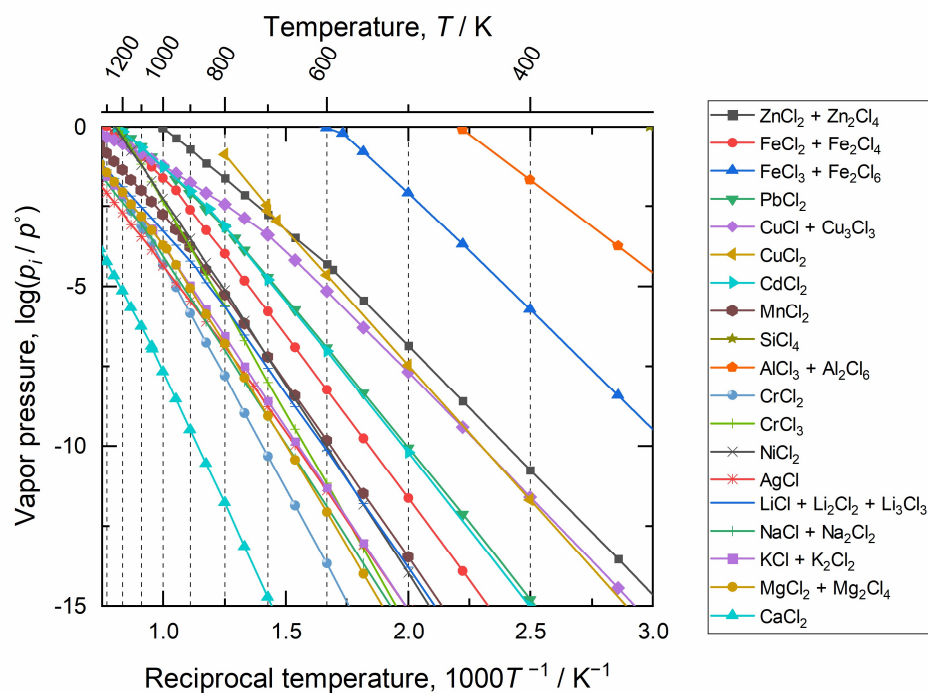


Fig. 3-1 Vapor pressure of several chlorides<sup>[3-5]</sup>.  $p_i$  and  $p^\circ$  represent vapor pressures of chlorides in atm and a standard pressure of 1 atm, respectively.

Table 3-1 Solubility of several chlorides in liquid  $\text{ZnCl}_2$ <sup>[3,5-12]</sup>. Melting point of  $\text{ZnCl}_2$  is 591 K.

Substance, $i$	Melting point, $T_{m,i} / \text{K}$	Solubility in $\text{ZnCl}_2$ (mol%)	
		@ 700 K	@ 800 K
$\text{FeCl}_2$	950	23	48
$\text{FeCl}_3$	577	100	100
$\text{PbCl}_2$	774	70–75	100
$\text{CuCl}$	709	95	100
$\text{CuCl}_2$	901	N/A	N/A
$\text{CdCl}_2$	841.65	22	58
$\text{MnCl}_2$	923	29	57

N/A: Data is not available.

### 3.3 実験方法

Figure 3-2(a)に粗  $\text{ZnCl}_2$  の真空蒸留に用いた実験装置の模式図を示す。真空蒸留は、Fig. 3-2(b)に示されるような広い温度分布を有する横型電気抵抗炉内で実施した。温度分布は、電気炉と反応管の間に設置した幾つかの K 型熱電対により測定した。Table 3-2 に初期試料情報と蒸留実験条件を示す。以下の手順に従い、塩化物試薬を用いて模擬粗  $\text{ZnCl}_2$  試料を準備した。所定量の  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  粉末 (99.0%, 和光純薬工業株式会社) と  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  粉末 (99.9%, 富士フイルム和光純薬株式会社) を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のるつぼ (O.D. (top) 34–35 mm  $\times$  H. 17–20 mm) もしくは石英るつぼ (W. 22 mm  $\times$  D. 38 mm  $\times$  D. 19 mm, wall thickness 1 mm) に入れた。これら水和物を 413 K で前もって 24 時間真空乾燥させることで無水  $\text{FeCl}_2$  と無水  $\text{MnCl}_2$  を用意し、質量測定により無水物の生成を確認した。次に  $\text{PbCl}_2$  粉末 (99.0%, 和光純薬工業株式会社)、 $\text{CuCl}$  粉末 (99.9%, 富士フイルム和光純薬株式会社)、 $\text{CdCl}_2$  粉末 (98.0%, 関東化学株式会社) を入れ、最後に  $\text{ZnCl}_2$  粉末 (99.9%, 和光純薬工業株式会社) を入れて、393–413 K で 72 時間以上真空乾燥した。Experiment Nos. B-8 と B-9 では、Fig. 3-2(a)に示したものと同様の実験装置を用い、 $\text{ZnCl}_2$  試薬を 800 K で 2 時間真空蒸留して回収した  $\text{ZnCl}_2$  片を  $\text{ZnCl}_2$  源として使用した。これは、 $\text{ZnCl}_2$  試薬中に含まれる酸化物、水酸化物、酸塩化物、水和物との分離を目的とした。また Exp. No. B-8 では、 $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{CuCl}$  を別々のるつぼに設置し、 $\text{CuCl}$  用には小型の石英るつぼ (O.D. 8 mm  $\times$  I.D. 6 mm  $\times$  H. 14 mm) を用いた。その詳細は後述した。

乾燥後、塩化物試料が入ったるつぼを石英内部管 (O.D. 40 mm  $\times$  I.D. 36 mm  $\times$  L. 50 mm) に入れ、一端閉じの石英反応管 (O.D. 50 mm  $\times$  I.D. 46 mm  $\times$  L. 500 mm) の閉端に置いた。蒸留堆積物の回収を目的として、石英内部管 (O.D. 40 mm  $\times$  I.D. 36 mm  $\times$  L. 25 or 50 mm) を幾つか並べて装入した。反応管を電気炉に挿入し、シリカゲルで脱水した Ar 雰囲気 (99.9999%) で蒸留温度まで昇温した。蒸留温度は、液体の  $\text{ZnCl}_2$  が安定に

存在しかつ活発に蒸発するような温度として、700 K もしくは 800 K とした。Experiment No. B-1 に限っては、真空雰囲気ですば昇温した。試料付近の温度が安定してから約 30 分後、油回転ポンプを用いて反応管内部を真空引きし、真空蒸留を開始した。到達圧力は 2–6 Pa であった。所定時間経過後、反応管ごと電気炉から引き出し空冷した。

実験後、内部管上の堆積物とろつば中の残渣の質量を測定した。塩酸と硝酸の混合溶液内で堆積物と残渣を溶解後、誘導結合プラズマ発光分光装置 (ICP-OES, PS7800, 株式会社日立ハイテク) を用いて溶液中金属元素濃度を定量した。ろつば残渣は、X 線回折装置 (XRD, MiniFlex600, 株式会社リガク) を用いて結晶相を同定した。

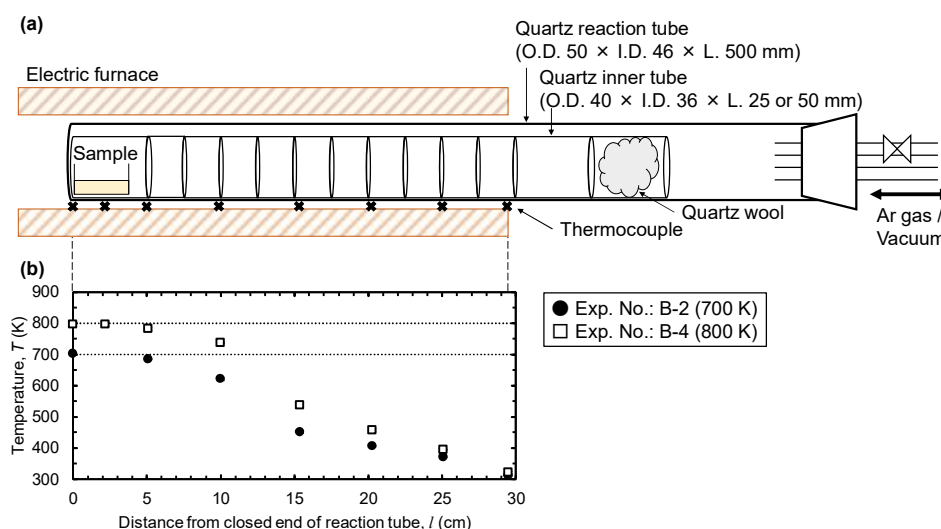


Fig. 3-2(a) Experimental setup used for vacuum distillation of crude  $\text{ZnCl}_2$  melt. (b) Examples of electric-furnace temperature distributions during distillation in Exp. No. B-2 at 700 K and distillation in Exp. No. B-4 at 800 K.



Table 3-2 Information about initial crude  $\text{ZnCl}_2$  samples and experimental conditions for vacuum distillation.

Exp. No.	Initial crude $\text{ZnCl}_2$ sample							Distillation condition <sup>d</sup>	
	Weight, $w / \text{g}$	Concentration of chloride in mass% (mol%)						Temperature, $T / \text{K}$	Time, $t / \text{min}$
		$\text{ZnCl}_2$	$\text{FeCl}_2$	$\text{PbCl}_2$	$\text{CuCl}$	$\text{CdCl}_2$	$\text{MnCl}_2$		
B-2	4.9575	89.98 (91.98)	5.011 (5.510)	5.005 (2.508)				700	240
B-1 <sup>a</sup>	5.0085	89.93 (91.95)	5.027 (5.524)	5.039 (2.525)				800	240
B-3	5.4530	90.87 (92.72)	4.553 (4.995)	4.576 (2.288)				800	30
B-5	5.0011	86.94 (88.70)	5.007 (5.490)	5.004 (2.502)	1.01 (1.42)	1.03 (0.784)	1.00 (1.11)	700	30
B-4	4.9807	86.97 (88.72)	4.991 (5.473)	5.004 (2.502)	1.02 (1.43)	1.01 (0.767)	1.01 (1.11)	800	30
B-9 <sup>b</sup>	4.9830	87.02 (88.77)	4.993 (5.476)	4.987 (2.494)	1.00 (1.40)	1.00 (0.755)	1.00 (1.11)	700	5
B-8 <sup>b,c</sup>	4.9929	99.00 (98.63)			0.995 (1.37)			800	30

a: Reaction tube was heated to distillation temperature under vacuum.

b: Purified  $\text{ZnCl}_2$  flakes were used for  $\text{ZnCl}_2$  source.

c: Two crucibles were used as separated containers for  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{CuCl}$ , and sum of their weights was shown.

d: Pressure was 2–6 Pa.

### 3.4 結果および考察

#### 3.4.1 $\text{ZnCl}_2\text{--FeCl}_2\text{--PbCl}_2$ 系の真空蒸留

Fe と Pb は Zn 資源に豊富に含まれ、塩化处理において Zn と同時に塩化されると、 $\text{ZnCl}_2$  を汚染する主要な不純物として考えられる。Experiment Nos. B-2, B-1, B-3 においては、 $\text{FeCl}_2$  と  $\text{PbCl}_2$  を含有した模擬粗  $\text{ZnCl}_2$  試料を真空蒸留に供した。

反応管内部を真空引きした直後は、溶融塩内部から気泡が発生すなわち沸騰していた。実際、反応管内圧範囲における  $\text{ZnCl}_2$  の沸点は 582 K から 607 K であった<sup>[3,4]</sup>。Figure 3-3 に Exp. No. B-2 と Exp. No. B-1 において、それぞれ 700 K もしくは 800 K で 240 分間真空蒸留を行った前後における反応管外観を示す。これらの実験では、堆積物回収のために長さ 50 mm の内部管を使用した。いずれの温度においても蒸留後には、中温域に設置した回収管に有色の堆積物が見られ、一方、低温域に設置した回収管に白色の堆積物が多量に見られた。また、るつぼには有色の残渣が確認された。 $\text{FeCl}_2$  は淡黄色であるため、るつぼから蒸発した  $\text{FeCl}_2$  が中温域にて堆積したと考えられる。一方、 $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{PbCl}_2$  は白色であるために、低温域にて堆積したと考えられるが、両者間の分離性については現段階で不明であった。

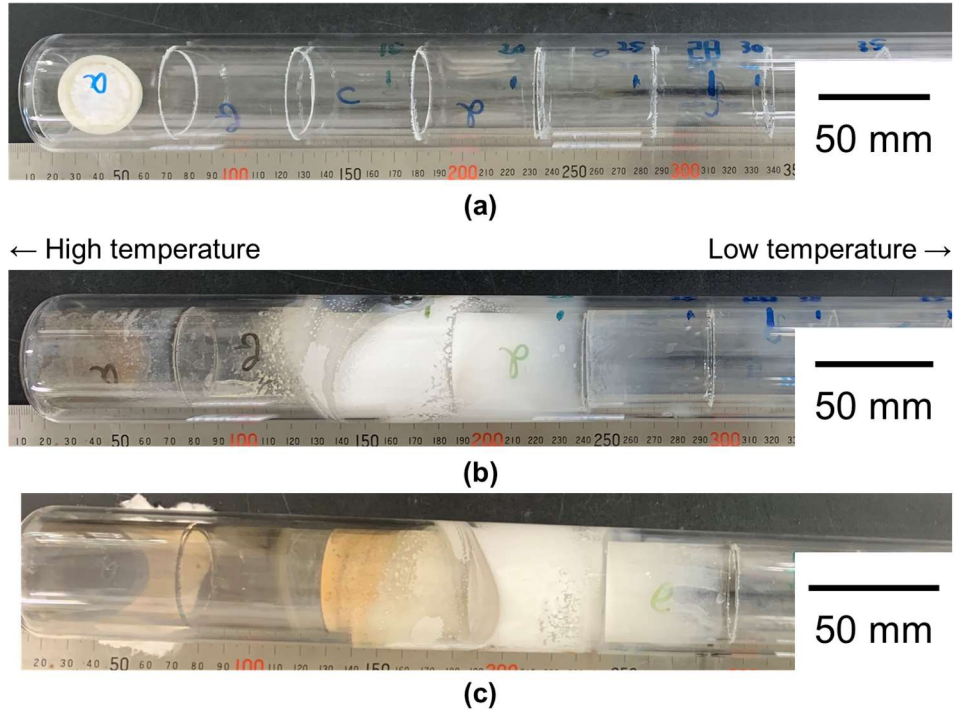


Fig. 3-3 Reaction tube (a) before and after vacuum distillation at (b) 700 K and (c) 800 K for 240 min in Exp. No. B-2 and Exp. No. B-1, respectively.

Figure 3-4 に Exp. No. B-2 と Exp. No. B-1 における初期試料、堆積物、残渣の質量と金属元素組成を示す。また Table 3-3 に内部管ごとに回収された堆積物の中で最も質量が大きかったものに関する実験結果を示す。表中の分離係数は、2つの構成物に対するプロセスの分離性を評価するためにしばしば用いられ、それぞれの回収量比により定義される<sup>[13]</sup>。真空蒸留プロセスの分離性を評価するため、Zn に対する金属元素 M の回収量比として分離係数  $\beta_{M/Zn}$  を次式によって計算した。

$$\beta_{M/Zn} = \frac{Q_M^{\text{deposit}} / Q_M^{\text{initial}}}{Q_{Zn}^{\text{deposit}} / Q_{Zn}^{\text{initial}}} = \frac{x_M^{\text{deposit}} / x_M^{\text{initial}}}{x_{Zn}^{\text{deposit}} / x_{Zn}^{\text{initial}}} \quad (3-1)$$

ここで  $Q$  と  $x$  はそれぞれ金属元素  $M$  の量とモル分率である。 $x$  は金属塩化物  $MCl_n$  のモル分率と同様に定義される。上付き文字の “initial” と “deposit” はそれぞれ初期試料と最大質量堆積物を表す。

700 K における 240 分間の蒸留 (Exp. No. B-2) では、 $FeCl_2$  の大部分がるつぼに残留した。一方、 $PbCl_2$  の大部分はるつぼから蒸発した。 $PbCl_2$  の主な堆積ゾーンは  $ZnCl_2$  のそれと重複しており、460 K から 620 K の温度域であった。3.34 g の最大質量堆積物として精製  $ZnCl_2$  が回収され、Fe と Pb のモル分率はそれぞれ  $x_{Fe} = 2.68 \times 10^{-3}$  と  $x_{Pb} = 2.59 \times 10^{-2}$  であった。分離係数はそれぞれ  $\beta_{Fe/Zn} = 4.61 \times 10^{-2}$  と  $\beta_{Pb/Zn} = 9.71 \times 10^{-1}$  であり、 $ZnCl_2$  と  $PbCl_2$  の分離性に比べ  $ZnCl_2$  と  $FeCl_2$  の分離性は良かった。

800 K における 240 分間の蒸留 (Exp. No. B-1) では、一部の  $FeCl_2$  はるつぼから蒸発して 490 K から 710 K の高温域に堆積した。残りの  $FeCl_2$  はるつぼに残留した。一方  $PbCl_2$  についてはほぼ全量がるつぼから蒸発し、一部は  $ZnCl_2$  の主な堆積ゾーンである 450 K から 490 K の温度域に堆積した。3.34 g の最大質量堆積物として精製  $ZnCl_2$  が回収され、分離係数はそれぞれ  $\beta_{Fe/Zn} = 2.77 \times 10^{-2}$  と  $\beta_{Pb/Zn} = 4.81 \times 10^{-1}$  であった。700 K における真空蒸留結果に比べ、 $ZnCl_2$  と  $FeCl_2$  や  $PbCl_2$  の分離性は良かった。

800 K における 30 分間の蒸留 (Exp. No. B-3) では、長さ 25 mm の短い内部管を使用した。470 K から 510 K の温度域にて 1.22 g の最大質量堆積物として精製  $ZnCl_2$  が回収され、分離係数は  $\beta_{Fe/Zn} = 3.837 \times 10^{-2}$  と  $\beta_{Pb/Zn} = 2 \times 10^{-1}$  であった。

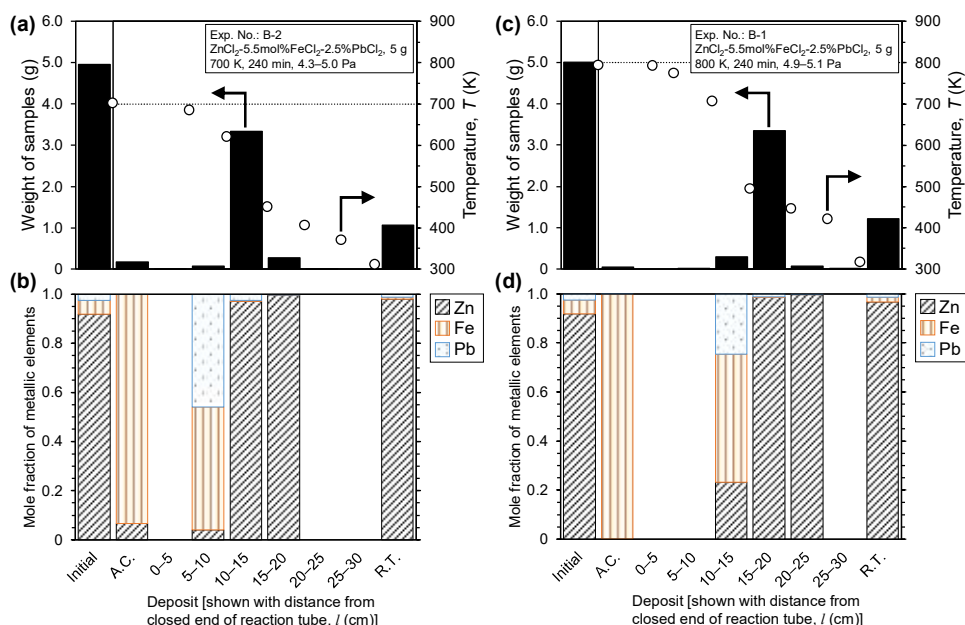


Fig. 3-4 Weights of initial sample, deposit, and residue; and corresponding mole fractions of metallic elements for vacuum distillation for 240 min at (a), (b) 700 K and (c), (d) 800 K in Exp. No. B-2 and Exp. No. B-1, respectively. “A.C.” and “R.T.” mean residues in alumina crucible and deposits directly deposited on quartz reaction tube, respectively.

Table 3-3 Experimental results about the heaviest deposits obtained by vacuum distillation of the  $\text{ZnCl}_2$ – $\text{FeCl}_2$ – $\text{PbCl}_2$  system.

Exp. No.	The heaviest deposit					Separation factor,	
	Weight, $w / \text{g}$	Temperature range, $T / \text{K}$	Concentration of chloride in mass% (mol%)			$\beta_{\text{M/Zn}}$	$\beta_{\text{Fe/Zn}}$
			$\text{ZnCl}_2$	$\text{FeCl}_2$	$\text{PbCl}_2$		
B-2	3.3388	460–620	94.5 (97.1)	0.242 (0.268)	5.16 (2.59)	$4.61 \times 10^{-2}$	$9.79 \times 10^{-1}$
B-1	3.3423	450–490	97.59 (98.5)	0.1509 (0.164)	2.64 (1.30)	$2.77 \times 10^{-2}$	$4.81 \times 10^{-1}$
B-3	1.2182	470–510	97.34 (99.19)	0.1872 (0.2051)	1 (0.6)	$3.837 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-1}$

Figure 3-5 に真空蒸留後の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼ中残渣とその XRD パターンを示す。Experiment No. B-2 における 700 K の蒸留後に得られた残渣は薄茶色の薄片状であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぼ内壁に沿って存在しており、その XRD パターンから  $\text{FeCl}_2$  水和物と同定

された。結晶水については、XRD 試料準備もしくは測定中に空気中の水分により  $\text{FeCl}_2$  の水和反応が起きたと考えられる。一方、Exp. No. B-1 と Exp. No. B-3 における 800 K の蒸留後に得られた残渣は黒色の粉末状であり、その XRD パターンから  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (と  $\alpha\text{-Fe}$ ) と同定された。以上の結果からわかるように、真空蒸留法は塩化物間の分離だけでなく、塩化物-酸化物間の分離にも有効である。

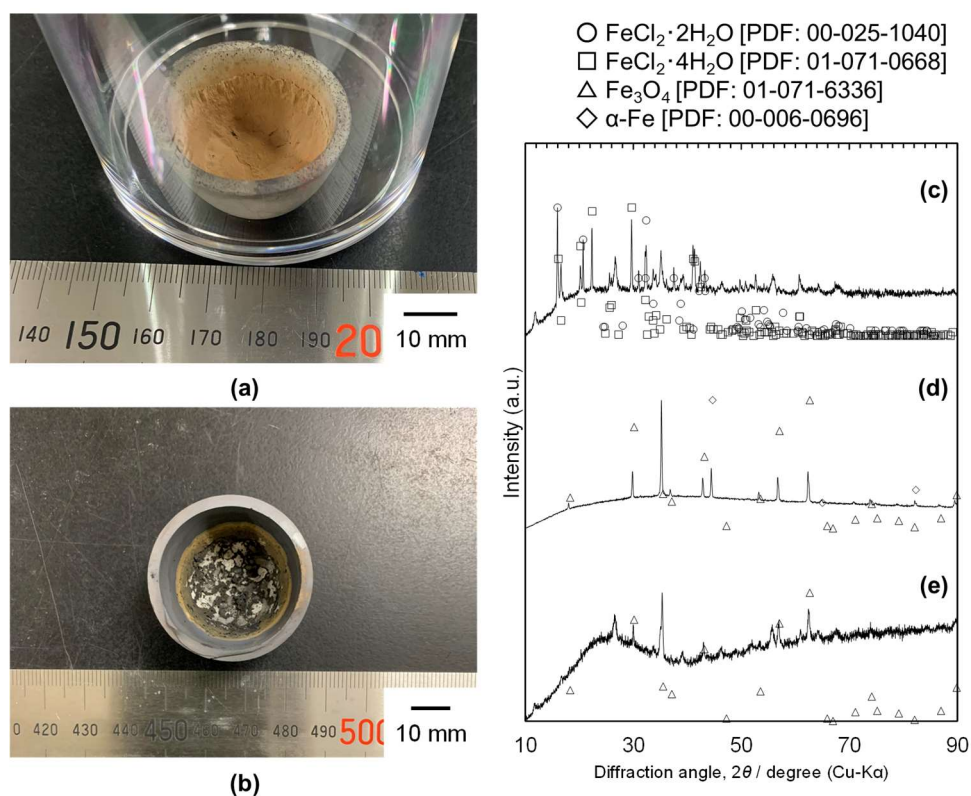


Fig. 3-5 Residues in alumina crucibles after vacuum distillation in (a) Exp. No. B-2 and (b) Exp. No. B-1, and corresponding XRD patterns obtained for residues in (c) Exp. No. B-2, (d) Exp. No. B-1, and (e) Exp. No. B-3.

これらの生成機構を理解するため、Fig. 3-6 に示すような 700 K と 800 K における  $\text{Fe-Cl}_2\text{-O}_2$  系化学ポテンシャル図を作成した<sup>[3-5,14]</sup>。全圧を 1 atm とし、真空引きをする前の Ar 雰囲気下での状態を検討した。固体  $\text{FeCl}_2$  を基準状態とした  $\text{FeCl}_2$  活量について

て、 $\text{ZnCl}_2$  融体に溶解した状態を活量 0.01 と仮定し、Fig. 3-6 上に一点鎖線で示した。

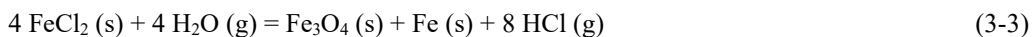
また、Fe の酸化のための酸素源としては、気相中の  $\text{O}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  に加え、 $\text{ZnCl}_2$  の吸湿性と潮解性に、もしくは  $\text{ZnCl}_2$  試薬中に含まれていた  $\text{ZnO}$  や  $\text{Zn}$  酸塩化物に由来して溶融塩中に存在した  $\text{O}^{2-}$  イオンが挙げられる。 $\text{ZnCl}_2$  融体中  $\text{ZnO}$  溶解度は、700 K において 0.07 mol%<sup>[15]</sup>, 35 mol%<sup>[16]</sup>, 800 K において 0.9 mol%<sup>[15]</sup>, 38 mol%<sup>[16]</sup>と報告がある。報告者間の値のばらつきや妥当性については評価できない。固体  $\text{ZnO}$  を基準状態とした  $\text{ZnO}$  活量について、 $\text{ZnCl}_2$  融体に溶解した状態を活量 0.01 と仮定し、Fig. 3-6 上に破線で示した。Figure 3-6(a)上では 700 K における  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{ZnO}$  平衡と  $\text{FeCl}_2$  の安定領域を考慮し、Figure 3-6(b)上では 800 K における  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{ZnO}$  平衡と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の安定領域を考慮し、化学ポテンシャルの推定領域を描いた。このような条件では、800 K における  $\text{O}_2$  分圧は  $p_{\text{O}_2} = 1.7 \times 10^{-28} - 1.7 \times 10^{-18} \text{ atm}$  と極めて小さい値である。それゆえ、次式に示すように  $\text{O}_2$  ガスにより  $\text{FeCl}_2$  が酸化され、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が直接生成したとは考えづらい。



$$\Delta_{\text{r}3-2}G^\circ = -124.0 \text{ kJ/mol @ 700 K}^{[3]}$$

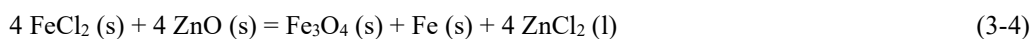
$$\Delta_{\text{r}3-2}G^\circ = -128.4 \text{ kJ/mol @ 800 K}^{[3]}$$

ところで 843 K 以下では  $\text{FeO}$  は不安定であるため<sup>[17]</sup>、 $\text{FeCl}_2$  の酸化反応により仮想的に生成した  $\text{FeO}$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と金属  $\text{Fe}$  に分解したような反応が全体として考えられる。



$$\Delta_{\text{r}3-3}G^\circ = 174.0 \text{ kJ/mol @ 700 K}^{[3]}$$

$$\Delta_{\text{r}3-3}G^\circ = 130.8 \text{ kJ/mol @ 800 K}^{[3]}$$



$$\Delta_{\text{r}3-4}G^\circ = 6.43 \text{ kJ/mol @ 700 K}^{[3]}$$

$$\Delta_{\text{r}3-4}G^\circ = -3.86 \text{ kJ/mol @ 800 K}^{[3]}$$

ZnO による FeCl<sub>2</sub> の酸化反応 (3-4) の標準ギブスエネルギー変化が、700 K から 800 K へと温度が上がるにつれて負の値を取るようになるのは注目すべき事実である。Figure 3-5(d)に示されるように、Exp. No. B-1 における 800 K の蒸留後残渣には金属 Fe の存在が確認されており、反応 (3-4) が進行した可能性を支持する結果である。

また以上の考察を踏まえると、系内の O<sub>2</sub> ポテンシャルと Cl<sub>2</sub> ポテンシャルを制御していなくとも、実験後残渣の相同定から実際のポテンシャル領域を予想することができる。裏を返せば、予想したポテンシャル領域から不安定相の存在を否定できる。例えば、FeCl<sub>2</sub> が何らかの原因により酸化され、ZnCl<sub>2</sub> よりも揮発性の高い FeCl<sub>3</sub> が生成した可能性が考えられるが、Fig. 3-6 からわかるように Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が存在するポテンシャル領域では FeCl<sub>3</sub> もしくはその二量体である Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> は不安定である。したがって、Fe 塩化物は FeCl<sub>2</sub> の形でのみ存在しており、精製 ZnCl<sub>2</sub> 純度の観点から見ると、揮発性 FeCl<sub>3</sub> による精製 ZnCl<sub>2</sub> 汚染の影響は小さいと考えられる。



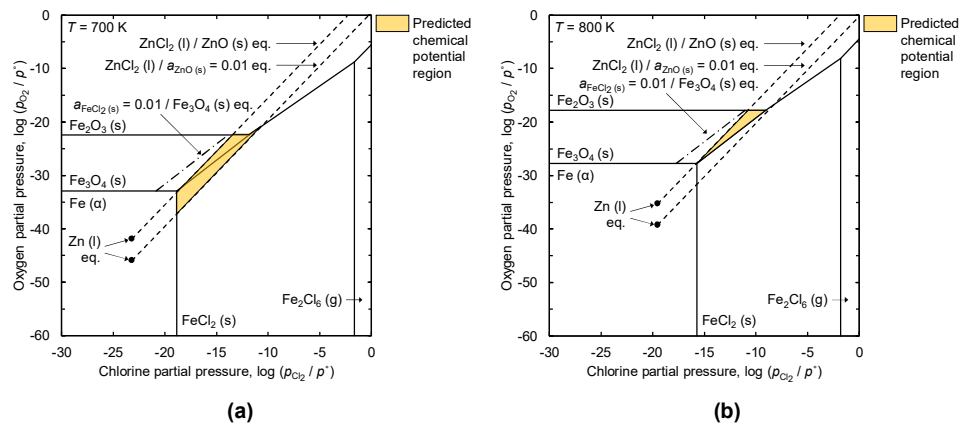


Fig. 3-6 Chemical potential diagrams for the Fe-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system at (a) 700 K and (b) 800 K under 1 atm total pressure<sup>[3-5,14]</sup>.

### 3.4.2 $\text{ZnCl}_2\text{--FeCl}_2\text{--PbCl}_2\text{--CuCl--CdCl}_2\text{--MnCl}_2$ 系の真空蒸留

Zn 資源は一般に多元系であり、多くの含有金属は塩化处理において Zn と同時に塩化されると、 $\text{ZnCl}_2$  を汚染すると考えられる。Experiment Nos. B-5, B-4, B-9 においては、代表的な重金属塩化物として  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  を更に含有した模擬粗  $\text{ZnCl}_2$  試料を真空蒸留に供した。

Figure 3-7 に Exp. No. B-5 と Exp. No. B-4 における初期試料、堆積物、残渣の質量と金属元素組成を示す。また Table 3-4 に内部管ごとに回収された堆積物の中で最も質量が大きかったものに関する実験結果を示す。

700 K における 30 分間の蒸留 (Exp. No. B-5) では、240 分間の蒸留 (Exp. No. B-1) と比較し、 $\text{FeCl}_2$  と  $\text{PbCl}_2$  の蒸発-堆積挙動が大きく変化しており、大部分がろつばに残留した。また、一部の  $\text{ZnCl}_2$  もろつばに残留していた。これは蒸留時間の影響であり、蒸留初期においては  $\text{FeCl}_2$  や  $\text{PbCl}_2$  の蒸発が抑制されていたことを示唆する。 $\text{CdCl}_2$  と  $\text{MnCl}_2$  の挙動は、それぞれ  $\text{PbCl}_2$  と  $\text{FeCl}_2$  のそれらと類似していた。Figure 3-1 からわかるように、 $\text{CdCl}_2$  の蒸気圧は  $\text{PbCl}_2$  のそれと同程度の値を取り、また実験において使用した純物質塩化物の中で  $\text{MnCl}_2$  が示す蒸気圧は最低である。Mn と  $\text{MnO}_x$  はそれぞれ Zn と  $\text{ZnO}$  に比べて塩化物を生成しやすいため、Zn 資源の塩化处理において生成した  $\text{MnCl}_2$  が  $\text{ZnCl}_2$  を汚染すると、 $\text{ZnCl}_2$  から除去することは難しい<sup>[3,5,18,19]</sup>。本結果は  $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{MnCl}_2$  の分離にとって真空蒸留法が有効であることを示し、真空蒸留法が  $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{MnCl}_2$  を分離する唯一のルートとも言える。結果として、470 K から 530 K の温度域において、1.05 g の最大質量堆積物として精製  $\text{ZnCl}_2$  が回収され、純度 99.9 mol%まで高純度化されていた。

800 K における 30 分間の蒸留 (Exp. No. B-4) では、 $\text{ZnCl}_2\text{--FeCl}_2\text{--PbCl}_2$  系に対して同条件で実施した場合 (Exp. No. B-3) と類似した結果が得られた。 $\text{ZnCl}_2$  のろつば残留量は極めて小さく、ほぼ全量が蒸発した。結果として、500 K から 550 K の温度域におい

て、1.50 g の最大質量堆積物として精製  $\text{ZnCl}_2$  が回収されたが、純度は 98.3 mol% に留まり、分離係数を見ても 700 K における蒸留 (Exp. No. B-5) よりも精製結果は好ましくなかった。

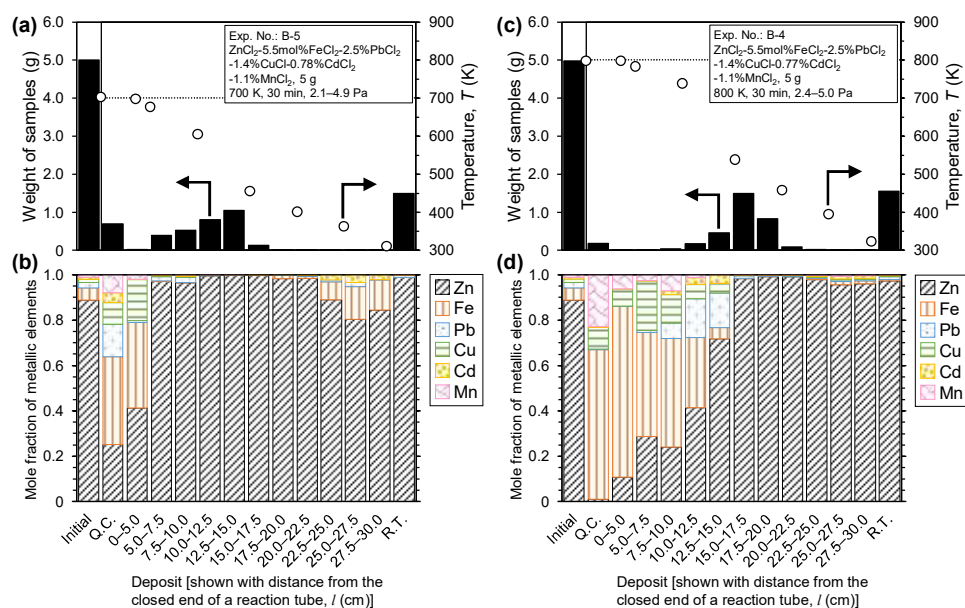


Fig. 3-7 Weights of initial sample, deposit, and residue; and corresponding mole fractions of metallic elements for vacuum distillation for 30 min at (a), (b) 700 K and (c), (d) 800 K in Exp. No. B-5 and Exp. No. B-4, respectively. “Q.C.” and “R.T.” mean residues in quartz crucible and deposits directly deposited on quartz reaction tube, respectively.

Table 3-4 Experimental results about the heaviest deposits obtained by vacuum distillation of the ZnCl<sub>2</sub>–FeCl<sub>2</sub>–PbCl<sub>2</sub>–CuCl–CdCl<sub>2</sub>–MnCl<sub>2</sub> system.

Exp. No.	The heaviest deposit			Separation factor,									
	Weight, <i>w</i> / g	Temp. range, <i>T</i> / K	Concentration of chloride in mass% (mol%)						$\beta_{M/Zn}$				
			ZnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	CuCl	CdCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	$\beta_{Fe/Zn}$	$\beta_{Pb/Zn}$	$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Cd/Zn}$	$\beta_{Mn/Zn}$
B-5	1.0475	470–530	87.5	0.00039	0.0928	0.00303	0.03116	0.00012	$7.7 \times 10^{-5}$	$1.84 \times 10^{-2}$	$2.97 \times 10^{-3}$	$2.99 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-4}$
			(99.9)	(0.00047)	(0.0519)	(0.00475)	(0.0264)	(0.00015)					
B-4	1.5027	500–550	92.0	0.131	1.79	0.132	0.4712	0.003531	$2.47 \times 10^{-2}$	$3.37 \times 10^{-1}$	$1.23 \times 10^{-1}$	$4.40 \times 10^{-1}$	$3.31 \times 10^{-3}$
			(98.3)	(0.150)	(0.934)	(0.194)	(0.374)	(0.00408)					
B-9	0.6667	560–630	99.9	0.011	0.4190	0.0153	0.05426	N.D.	$1.90 \times 10^{-3}$	$7.32 \times 10^{-2}$	$1.34 \times 10^{-2}$	$4.75 \times 10^{-2}$	-
			(99.7)	(0.012)	(0.205)	(0.0210)	(0.0403)	N.D.					

N.D.: not detected.

Figure 3-8 に真空蒸留後の石英るつぼ中残渣とその XRD パターンを示す。Experiment No. B-5 における 700 K の蒸留後に得られた残渣は、Fig. 3-5 における同温度の蒸留後に得られた残渣と同じく薄茶色の薄片状であった。XRD パターンから  $\text{FeCl}_2$  水和物だけでなく、 $\text{PbCl}_2$  の存在も確認された。後者については、蒸留時間が 30 分間を短かったためるつぼに残留したと考えられ、残渣の組成分析結果とも一致する。一方、Exp. No. B-4 における 800 K の蒸留後に得られた残渣は、Fig. 3-5 における同温度の蒸留後に得られた残渣と同じく黒色の粉末状であり、その XRD パターンから主に  $\text{FeCl}_2$  水和物と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と同定された。

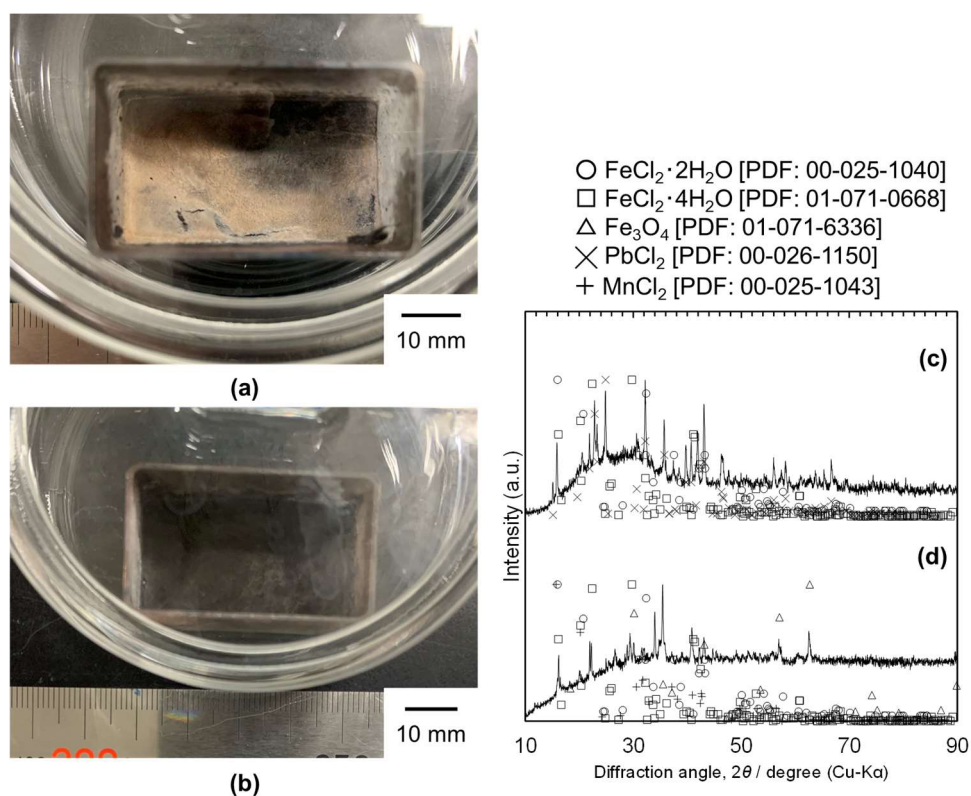


Fig. 3-8 Residues in quartz crucibles after vacuum distillation and corresponding XRD patterns obtained for residues in (a), (c) Exp. No. B-5 and (b), (d) Exp. No. B-4.

以上の実験においては、蒸留を通じてほぼ全量の  $\text{ZnCl}_2$  が蒸発した。この場合、特に蒸留後期において、るつぼ中熔融塩系にもはや  $\text{ZnCl}_2$  が存在しておらず、 $\text{ZnCl}_2$  融体への溶解による不純物塩化物の蒸気圧低減の影響が無くなる。不純物塩化物は純物質としての蒸気圧を示し、それらの蒸発挙動は活発化していたと予想される。一方で Exp. No. B-5 の結果からわかるように、るつぼ内における一定量の  $\text{ZnCl}_2$  の残留は、その他塩化物の揮発抑制に効果的であった。異なる視点から見ると、蒸留初期においては  $\text{ZnCl}_2$  が優先的に揮発し、より高純度の  $\text{ZnCl}_2$  が堆積物として回収できると期待される。

そこで Exp. No. B-9 では、700 K において 5 分間の短時間だけ蒸留を行った。結果を Table 3-4 に示す。30 分間の蒸留 (Exp. No. B-5) と比較すると、 $\text{MnCl}_2$  以外は  $\text{ZnCl}_2$  との分離性の向上 (分離係数の低下) が見られなかった。また、全体的な堆積物分布は高温側に移動しており、最大質量堆積物が得られた温度域は 560 K から 630 K の範囲にあった。そこで気相中における塩化物の輸送現象を理解するために、次式に従って  $\text{ZnCl}_2$  の平均自由行程  $\lambda$  (cm) を計算した。

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} = 3.107 \times 10^{-18} \frac{T}{d^2 P} \quad (3-5)$$

ここで、 $T$  は絶対温度 (K)、 $P$  は全圧 (Pa)、 $d$  は  $\text{ZnCl}_2$  の分子直径 (cm)、 $k = 1.3806 \times 10^{-18}$  J/K はボルツマン定数である。今、 $T = 700$  K,  $P = 5$  Pa,  $d$  に 300 K における  $\alpha$ - $\text{ZnCl}_2$  結晶の Cl-Cl 間距離 0.382 nm<sup>[20]</sup> を用いると、 $\lambda = 0.30$  cm と計算される。一方で、例えば代表長さ  $D$  (cm) として石英内部管内径を考えると、 $D = 3.6$  cm である。クヌーセン数  $Kn = \lambda / D$  は 0.082 となり、粘性流もしくは中間流が支配的な流れだとわかる。この場合、残留ガス分子や蒸発気体分子同士の衝突により、蒸発-凝縮プロセス中の散乱が起きる。それゆえ、比較的高温域において凝縮相が存在したり、過渡的な蒸留段

階において空冷により蒸気が凝縮したりするため、蒸留時間が 5 分間と短い Exp. No. B-9 における堆積量ピーク位置が高温側で見られた。この場合、 $\text{ZnCl}_2$  と他の塩化物の分離についても過渡的な状態であったため、プロセスの分離性が向上しなかったと考えられる。蒸留時間が延長するにつれ、次第に堆積物分布、特に  $\text{ZnCl}_2$  分布は低温側へ移動すると予想される。また、本実験における全圧は 5 Pa 程度であり、一般に金属製精錬において用いられる真空雰囲気と同程度の圧力である。例えば圧力オーダーを現状の 1/10 程度としたときには、平均自由行程は 10 倍となり代表長さに匹敵するため、蒸留挙動は劇的に変化し得る。したがって、蒸留挙動に及ぼす圧力の影響はまた興味深い調査対象である。

### 3.4.3 別々の容器を用いた $\text{ZnCl}_2\text{--CuCl}$ 系の真空蒸留

Figure 3-1 と Table 3-4 からわかるように、ある塩化物の純物質としての蒸気圧は、真空蒸留における  $\text{ZnCl}_2$  との分離性をおおよそ反映していた。すなわち、純物質としての蒸気圧が低い塩化物ほど、式 (3-1) で定義される分離係数は小さくなり、 $\text{ZnCl}_2$  との分離性は向上した。しかし、例外的に  $\text{CuCl}$  は比較的蒸気圧が高いのにもかかわらず、真空蒸留において一部がうつぼに残留したままであり、堆積物としての精製  $\text{ZnCl}_2$  に混入した量は少なかった。熱力学的な要因としては、 $\text{ZnCl}_2$  融体中において  $\text{CuCl}$  が極めて安定であることが挙げられる。Meyer らは蒸気圧測定の結果から、1000 K において  $\text{ZnCl}_2\text{--CuCl}$  系の  $\text{CuCl}$  活量係数が 1–1.6 の間の値を取ると報告している<sup>[21]</sup>。

本研究において扱った塩化物の中で  $\text{CuCl}$  が特異的である事柄としては、まず  $\text{Cu}$  のみが 1 価のイオンであることが挙げられる。また他の塩化物とは異なり、 $\text{CuCl}$  の主な蒸気種は三量体の  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  であり、気相における  $\text{CuCl}$  と  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  の圧力  $p_i$  (atm) の関係は次式によって表される。



$$\Delta_{r3-6}G^\circ = -338.3 \text{ kJ/mol @ 700 K}^{[3]}$$

$$\Delta_{r3-6}G^\circ = -311.9 \text{ kJ/mol @ 800 K}^{[3]}$$

$$\Delta_{r3-6}G^\circ = -RT \ln \left( \frac{p_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3}}{p_{\text{CuCl}}^3} \right)$$

ここで  $R = 8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  は気体定数である。全圧 1 atm において、純粋な  $\text{CuCl}$  の凝縮相と平衡する  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  と  $\text{CuCl}$  の分圧比は、700 K において  $p_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3} / p_{\text{CuCl}} = 1.39 \times 10^6$ , 800 K において  $p_{\text{Cu}_3\text{Cl}_3} / p_{\text{CuCl}} = 1.45 \times 10^5$  と極めて大きい値である。



CuCl が蒸発するためには、気相-溶融塩相界面への溶融塩相中 CuCl（もしくは  $\text{Cu}^+$  イオンなど）の拡散だけでなく、三量体  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  への重合反応が必要となる。Zhou らは、純  $\text{CuCl}_2$  融体中で *in situ* に分解生成した CuCl に比べ、 $\text{CuCl}_2$ -NaCl 融体中で *in situ* に分解生成した CuCl の蒸発が非常に抑制されたと報告している<sup>[22]</sup>。彼らは CuCl と NaCl の間の相互作用が溶融塩中 CuCl の物理化学的性質に影響を及ぼしていると解釈した。一方、本研究の場合、CuCl が存在する溶融塩は主に  $\text{ZnCl}_2$  から成る。液体  $\text{ZnCl}_2$  は三次元的な  $\text{ZnCl}_4$ -四面体網目構造を形成し、KCl などの network modifier の添加により網目構造は切断される<sup>[23]</sup>。初期粗  $\text{ZnCl}_2$  試料中の  $\text{ZnCl}_2$  以外の塩化物濃度は低いため、網目構造はある程度保持されていると考えられる。以上を踏まえると、CuCl の蒸発が抑制された要因の 1 つとして、三次元的な  $\text{ZnCl}_4$ -四面体網目構造を有した  $\text{ZnCl}_2$  融体の中では、比較的低濃度の CuCl 同士が遭遇しづらく、CuCl の重合反応ひいては蒸発自体が遅滞したことが予想される。この予想を裏付けるためには、 $\text{ZnCl}_2$  融体と純 CuCl 融体における CuCl の存在状態や構造の直接的な調査と、蒸発挙動への定量的な関連付けが必要である。

他方、本研究においては、純 CuCl 融体からの CuCl の蒸発挙動を実験的に調査し、 $\text{ZnCl}_2$  融体からの結果と比較することで、CuCl の蒸発挙動を間接的に理解できるのではないかと考えた。そこで Exp. No. B-8 においては、Fig. 3-9 に示されるように、CuCl のみを入れるための小型の石英るつぼを用意し、 $\text{ZnCl}_2$  と CuCl を別々のるつぼに設置した上で蒸留実験を行った。この条件では、純 CuCl 融体中における重合反応が起きやすいと考えられる。なお、蒸留温度は CuCl の融点より高い温度として 800 K とした。

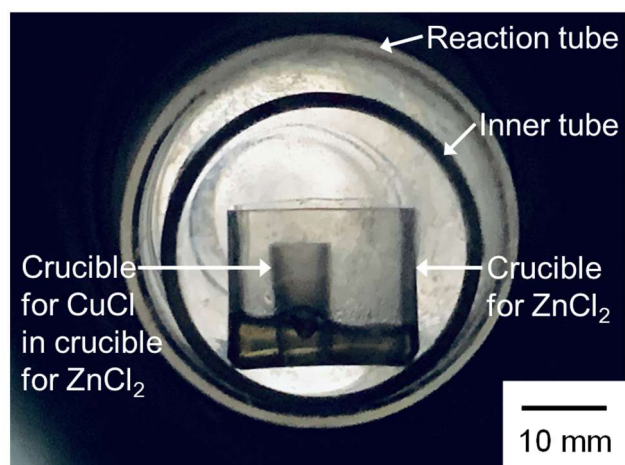


Fig. 3-9 Sample arrangement in Exp. No. B-8.  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{CuCl}$  were put separately in two crucibles.

Figure 3-10(a)に、Exp. No. B-8 におけるるつぼ中残渣と回収管と反応管への堆積物における  $\text{Zn}$  と  $\text{Cu}$  の物質収支を、各箇所における温度範囲と共に示す。図中の縦軸は初期量に対する各種試料ごとの存在割合を示す。Figure 3-10(b)には、対照として Exp. No. B-4 における結果を示す。なお、2つの実験の蒸留温度 (800 K) と蒸留時間 (30 分間) は同じであるが、使用した熔融塩系は異なる。また Table 3-5 に、Exp. No. B-8 において内部管ごとに回収された堆積物の中で最も質量が大きかったものに関する実験結果を示す。別々の容器を用いた Exp. No. B-8 においては、ほぼ全量の  $\text{CuCl}$  がるつぼから蒸発した。また Exp. No. B-5 に比べ、蒸発した  $\text{CuCl}$  はより低温の領域域において堆積していた。Experiment No. B-8 の分離係数は  $\beta_{\text{Cu/Zn}} = 8.79 \times 10^{-1}$  となり、Exp. No. B-4 の  $\beta_{\text{Cu/Zn}} = 1.23 \times 10^{-1}$  より大きかった。すなわち、 $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{CuCl}$  を別々の容器から蒸発させた場合は、同じ容器から蒸発させた場合に比べ、それらの分離性が悪化した。以上の結果から、 $\text{ZnCl}_2$  の存在は  $\text{CuCl}$  の蒸発挙動に影響を及ぼすことが分かった。 $\text{CuCl}$  を含んだ粗  $\text{ZnCl}_2$  の真空蒸留精製においては、 $\text{ZnCl}_2$  の存在が精製  $\text{ZnCl}_2$  への混入を抑制することになるため、高純度化にとっては好都合である。

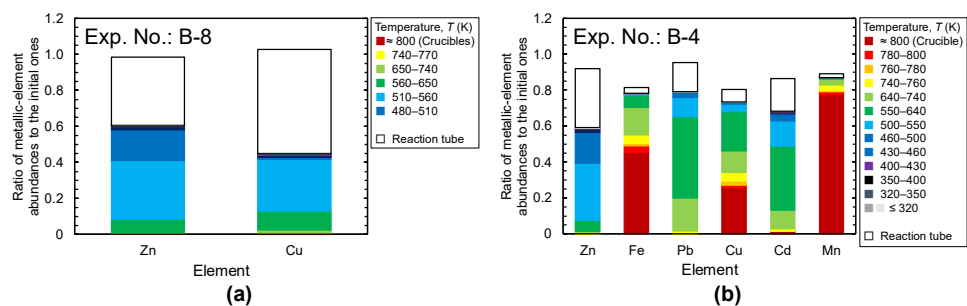


Fig. 3-10 Mass balances of metallic elements in deposits and residues obtained by vacuum distillation at 800 K for 30 min in (a) Exp. B-8 and (b) Exp. No. B-4.

Table 3-5 Experimental results about the heaviest deposits obtained by vacuum distillation of the  $\text{ZnCl}_2$ – $\text{CuCl}$  system.

Exp. No.	The heaviest deposit			Separation factor, $\beta_{\text{Cu/Zn}}$
	Weight, $w / \text{g}$	Temperature range, $T / \text{K}$	Concentration of chloride in mass% (mol%)	
			ZnCl <sub>2</sub>	CuCl
B-8	1.6653	510–560	97.2 (98.8)	0.858 (1.20)
		</		

### 3.5 小括

本章では低蒸気圧成分を含有した粗  $\text{ZnCl}_2$  融体の真空蒸留精製を実験的に調査した。その結果、比較的低温（700 K）かつ短時間（30 分間）の真空蒸留（ $\sim 5 \text{ Pa}$ ）により、堆積物として純度 99.9 mol% の高純度  $\text{ZnCl}_2$  の回収に成功した。低蒸気圧成分の大部分は一定量の  $\text{ZnCl}_2$  と共にるつぼ中に残留しており、精製  $\text{ZnCl}_2$  への揮発混入が大幅に抑制された。粗  $\text{ZnCl}_2$  融体への真空蒸留法の適用は、特に蒸気圧の低い  $\text{FeCl}_2$  や  $\text{MnCl}_2$  との分離に効果的であり、 $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{MnCl}_2$  の唯一の分離方法とも言える。800 K における真空蒸留では、るつぼ中に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が見られ、 $\text{ZnCl}_2$  と酸化物の分離にも有効であった。比較的蒸気圧の高い  $\text{CuCl}$  については、 $\text{ZnCl}_2$  融体中では蒸発が進行しづらく、精製  $\text{ZnCl}_2$  を汚染しづらいことが分かった。 $\text{PbCl}_2$  と  $\text{CdCl}_2$  については、最終的に高純度金属  $\text{Zn}$  を製造するためには不十分な精製結果であったが、予備プロセスとして後続の精製プロセスの負担を軽減できる。今後は、蒸留挙動に及ぼす圧力の影響に関する調査や精留塔の具体的設計が必要である。

## 文献

- [1] C. Wang, X. Hu, H. Matsuura, and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, 2007, vol. 47, pp. 370–376.
- [2] Kinotech Solar Energy Corporation: WO 2015/030235 A1, 5 March 2015.
- [3] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, and M.-A. Van Ende: *Calphad*, 2016, vol. 54, pp. 35–53.
- [4] C. Robelin and P. Chartrand: *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, vol. 43, pp. 377–391.
- [5] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesseilmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [6] A. Ferrari and C. Colla: *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, 1930, vol. 12, p. 672.
- [7] G. Herrmann: *Z. Anorg. Chem.*, 1911, vol. 71, p. 282.
- [8] Y.A. Ugai and V.A. Shatillo: *Zh. Fiz. Khim.*, 1949, vol. 23, p. 746.
- [9] Y. Umetsu and T. Ejima: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1974, vol. 15, pp. 276–280.
- [10] H. Viitala, P. Taskinen, and D. Lindberg: *Calphad*, 2019, 101667.
- [11] G. Herrmann: *Z. Anorg. Chem.*, 1911, vol. 71, p. 280.
- [12] C. Sannonini: *Gazz. Chim. Ital.*, 1914, vol. 44, p. 362.
- [13] E.B. Sandell: *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, pp. 834–835.
- [14] S.H. Son and F. Tsukihashi: *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, vol. 66, pp. 392–395.
- [15] D.H. Kerridge and I.A. Sturton: *Inorg. Chim. Acta*, 1974, vol. 8, pp. 27–30.
- [16] 日野 光兀, 長坂 徹也, 三木 貴博, 伊藤 聰, 松澤玲洋: *日本學術振興會製銑第 54 委員會 21 世紀製鉄研究会最終報告書*, 2002, p. 82.
- [17] H.A. Wriedt: *J. Phase Equilib.*, 1991, vol. 12, pp. 170–200.

- [18] H. Monk and D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 1973, vol. 82, pp. C161–163.
- [19] R.A. Devilee, A.V. Sandwijk, and M.A. Reuter: *Metall. Mater. Trans. B*, 1999, vol. 30B, pp. 607–611.
- [20] Ralph W. G. Wyckoff: *Crystal Structure Vol. I*, 2nd ed., Interscience, New York, NY, 1963.
- [21] J. Meyer, J. Korb, and K. Hein: *Neue Hutte*, 1989, vol. 34, pp. 185–188.
- [22] S. Zhou, S. Shen, D. Zhao, Z. Zhang, and S. Yan: *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, vol. 129, pp. 1445–1452.
- [23] J. Braunstein, G. Mamantov, and G.P. Smith: *Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. I*, 1st ed., Plenum, New York, NY, 1971.

## 第 4 章 $\text{ZnCl}_2$ 融体中揮発性不純物の Fe 還元と真空蒸留挙動への影響

### 4.1 緒言

第 3 章では、真空蒸留法による  $\text{ZnCl}_2$  と低蒸気圧成分の分離と高純度化された  $\text{ZnCl}_2$  の回収を実証した。 $\text{ZnCl}_2$  を汚染する Fe と Cu の塩化物としては、それぞれ蒸気圧の低い  $\text{FeCl}_2$  と  $\text{CuCl}$  を選択した。一般に遷移元素の陽イオンは、複数のイオン価をもつものが多い。Fe と Cu の塩化物についても、それぞれ  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$  イオン) と  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{Cu}^{2+}$  イオン) が存在する。Zn 資源の塩化反応における  $\text{Cl}_2$  ポテンシャルによっては、これらの塩化物は生成し得るため、 $\text{ZnCl}_2$  の精製において考慮しなければならない。Figure 3-1 からわかるように、 $\text{FeCl}_3$  や  $\text{CuCl}_2$  の蒸気圧は高いため、第 3 章で調査した粗  $\text{ZnCl}_2$  の真空蒸留において気相への混入が予想され、回収  $\text{ZnCl}_2$  純度低下の恐れがある。したがって、真空蒸留における  $\text{ZnCl}_2$  融体中  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{CuCl}_2$  の挙動に関する調査が必要である。

目的物質を含んだ精製対象が、それと比べて揮発性の高い物質と低い物質の両者に汚染されていることは珍しくない。例えば ISP を始めとする金属 Zn の乾式製錬では、純度 98.5% の蒸留亜鉛を生成するが、主な不純物として Pb と Cd を含んでいる。Zn–Pb–Cd 系においては、Zn の蒸気圧と比べて Pb の蒸気圧は低い一方、Cd の蒸気圧は高い。このような蒸留亜鉛の高純度化を目的として精留が実施されることがある。蒸留亜鉛の精留では、第 1 の精留塔である鉛塔において揮発性の Zn–Cd 系と難揮発性の Pb などの分離が行われる。第 2 の精留塔であるカドミウム塔においては、鉛塔の蒸気をコンデンサーで冷却して得られた Zn–Cd 系から Cd を選択的に揮発除去する。結果として残った Zn の純度は電気亜鉛 (99.99%) に匹敵するようになる。しかしながら、2 段のプロセスは精留塔やコンデンサーといった設備を 2 つずつ必要とするため、設備投資や操業コストの倍増は避けられない。なお精留は蒸留と同義的な用語であるが、

英訳としてそれぞれ”rectification”と”distillation”がある。他の例として、Ti 製錬の中間生成物である  $\text{TiCl}_4$  の蒸留精製においては精製  $\text{TiCl}_4$  の抜出し口に加え、その上部に揮発成分を回収するための排ガス設備、下部に不揮発成分を回収するための設備が必要である。現在検討している粗  $\text{ZnCl}_2$  の真空蒸留精製においても、事前処理がなければ同様の設備や操業が求められるため、必然的に蒸留プロセスのコストが増加するという課題がある。

本章では 1 段階の蒸留で目標を達成することを念頭に置き、蒸留プロセス全体の効率化を目指した。粗  $\text{ZnCl}_2$  中に存在する高蒸気圧成分を予め低蒸気圧成分に転換できれば、蒸留において  $\text{ZnCl}_2$  のみが優先的に揮発し、1 段階のみの蒸留で高純度  $\text{ZnCl}_2$  が回収可能となる。この場合、第 2 精留塔や排ガス設備は不要となるため、大幅なコスト削減を期待できる。第 3 章の結果を踏まえると、 $\text{ZnCl}_2$  融体中に存在する  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{CuCl}_2$  を、それぞれ  $\text{FeCl}_2$  と  $\text{CuCl}$ （もしくは金属 Cu）へと還元できれば、真空蒸留法による  $\text{ZnCl}_2$  の高純度化が達成できる可能性がある。そこで、比較的安価な金属 Fe を用いた  $\text{ZnCl}_2$  融体中  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{CuCl}_2$  の還元反応に着目した。最初に、 $\text{ZnCl}_2$  融体中  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{CuCl}_2$  の Fe 還元反応を実験的に調査した。次に Fe 還元により生成した低蒸気圧成分を含んだ粗  $\text{ZnCl}_2$  に対し、真空蒸留法を適用した。これらの結果を踏まえて、Fe 還元-真空蒸留の組合せプロセスによる粗  $\text{ZnCl}_2$  精製の有用性を実証することを目的とした。



## 4.2 ZnCl<sub>2</sub> 中 FeCl<sub>3</sub> と CuCl<sub>2</sub> の Fe 還元反応に関する熱力学的考察

### 4.2.1 ZnCl<sub>2</sub> 中 FeCl<sub>3</sub> の Fe 還元

FeCl<sub>3</sub> (融点  $T_{m,FeCl_3} = 577 \text{ K}^{[1]}$ , 沸点  $T_{b,FeCl_3} = 604 \text{ K}^{[1]}$ ) については、反応 (4-1) に示される金属 Fe との不均化反応の逆反応により、FeCl<sub>2</sub> (融点  $T_{m,FeCl_2} = 950 \text{ K}^{[1]}$ , 沸点  $T_{b,FeCl_2} = 1293 \text{ K}^{[1]}$ ) へと還元される反応が考えられる。



$$\Delta_{r4-1}G^\circ = -248.5 \text{ kJ/mol @ } 600 \text{ K}^{[2]}$$

$$\Delta_{r4-1}G^\circ = -236.7 \text{ kJ/mol @ } 700 \text{ K}^{[2]}$$

還元温度については、Fe と反応する前に FeCl<sub>3</sub> のまま揮発することを避けるために、比較的低温かつ ZnCl<sub>2</sub> の融点  $T_{m,ZnCl_2} = 591 \text{ K}^{[1]}$  より高い 600 K あるいは 700 K とした。反応 (4-1) の標準ギブスエネルギー変化は大きい負の値であり、その自発的な進行が予想される。また Fig. 3-1 からわかるように、FeCl<sub>2</sub> の蒸気圧は FeCl<sub>3</sub> のそれと比べて極めて小さいため、蒸留精製において FeCl<sub>2</sub> は FeCl<sub>3</sub> よりも揮発した ZnCl<sub>2</sub> へ混入しにくいと予想される。これら蒸気圧の違いは、FeCl<sub>2</sub> がイオン性であるのに対して、FeCl<sub>3</sub> が分子性であることに起因する<sup>[3]</sup>。なお式 (4-1) からわかるように、Fe 還元に伴って熔融塩中 Fe 濃度としては最大 1.5 倍まで増加することに注意されたい。

南條らは、ボーキサイトの塩化により得られた AlCl<sub>3</sub> の精製を目的として、反応 (4-1) を用いることを提案した<sup>[3]</sup>。この場合、融体の放冷により生成した FeCl<sub>2</sub> をるつぽ下部へと沈降させ、AlCl<sub>3</sub> 融体を固体 FeCl<sub>2</sub> や未反応 Fe と分離した。また Uda らは、NdCl<sub>3</sub>-PrCl<sub>3</sub> 系の分離を目的とし、NdCl<sub>3</sub> を金属 Nd で還元することにより蒸気圧の低い NdCl<sub>2</sub> へと転換した後に真空蒸留を実施することを提案した<sup>[4]</sup>。これは、三価の希土

類塩化物に比べて同じ希土類元素から成る二価の塩化物の蒸気圧が 1/10 から 1/100 の大きさである事実に基づいている。本研究の提案は、上記 2 つの内容を組み合わせた形である。

次に、 $\text{ZnCl}_2$  融体中において反応 (4-1) を考察するために、Fig. 4-1 に示すように 600 K と 700 K における Fe-Zn- $\text{Cl}_2$  系 3 次元化学ポテンシャル図を作成した<sup>[2,5]</sup>。還元前の  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$  系は 591 K 以上の全組成範囲において均一な液相を形成する<sup>[6,7]</sup>。一方、還元後の  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{FeCl}_2$  系については、 $\text{ZnCl}_2$  融体への  $\text{FeCl}_2$  の溶解度は 600 K と 700 K においてそれぞれ 4 mol% と 23 mol% である<sup>[8]</sup>。したがって、 $\text{ZnCl}_2$  融体は融点直上においても生成した  $\text{FeCl}_2$  をある程度溶解し得る。これには  $\text{FeCl}_2$  活量の低下だけでなく、生成した  $\text{FeCl}_2$  により未反応 Fe が被覆され、反応の進行が停滞することを防ぐ効果があると考えられる。Figure 4-1 上では、 $\text{ZnCl}_2$  融体中に溶存した  $\text{FeCl}_2$  と  $\text{FeCl}_3$  について、それぞれ固体  $\text{FeCl}_2$  を基準状態とした活量  $a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}$  と液体  $\text{FeCl}_3$  を基準状態とした活量  $a_{\text{FeCl}_3(\text{l})}$  を 0.01 と仮定して計算した安定領域をそれぞれ破線と一点鎖線で示した。Fe-Zn 二元系合金については、Fig. 4-2 に示される状態図<sup>[5]</sup>上の ( $\alpha$ Fe) 相、 $\Gamma$  相、 $\Gamma_1$  相、 $\delta$  相、 $\zeta$  相、( $\eta$ Zn) 相、L(Zn) 相を考慮した<sup>[2]</sup>。Figure 4-1 からわかるように、600 K や 700 K においても  $\text{FeCl}_3$  は比較的高い  $\text{Cl}_2$  ポテンシャル下で安定であり、 $\text{ZnCl}_2$  と共存し得る。一方、金属 Fe 安定領域は低  $\text{Cl}_2$  ポテンシャル条件を要する。反応 (4-1) に従って金属 Fe により  $\text{FeCl}_3$  は還元され、 $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$  平衡から  $\text{Fe}/\text{FeCl}_2/\text{ZnCl}_2$  平衡点へと移行する。

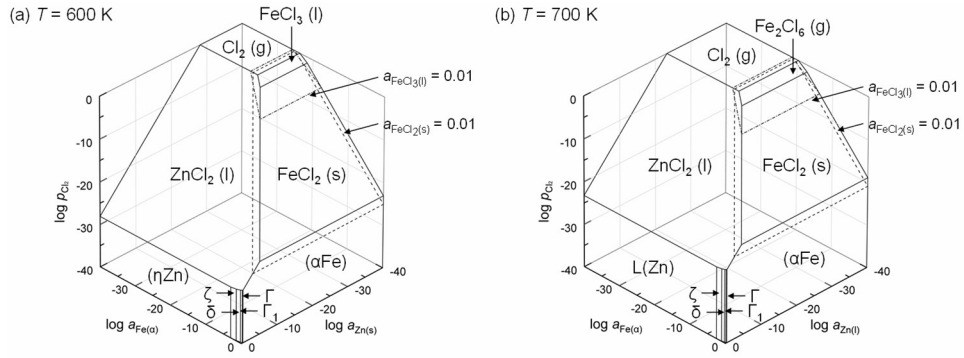


Fig. 4-1 Three-dimensional chemical potential diagram for the Fe–Zn–Cl<sub>2</sub> system at (a) 600 K and (b) 700 K [2,5].

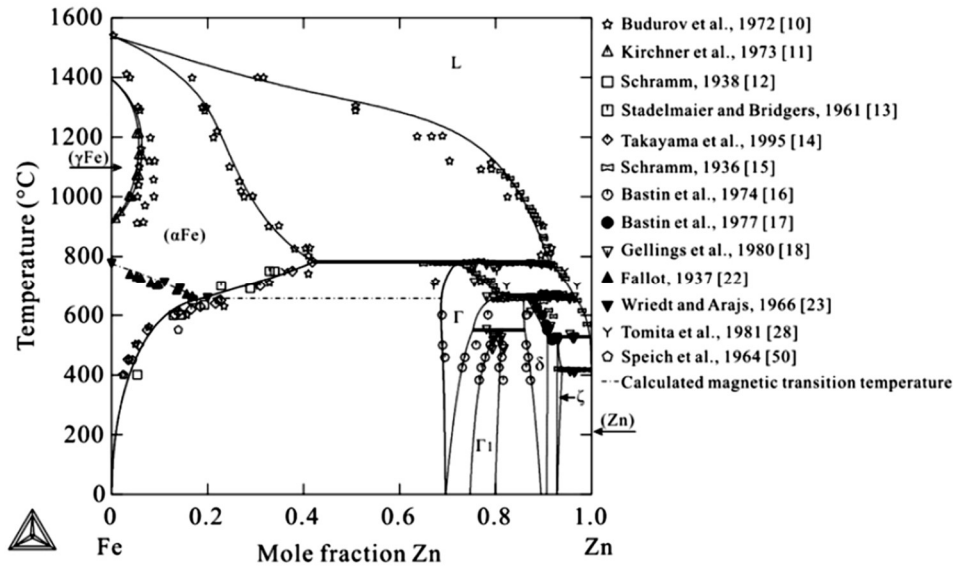


Fig. 4-2 Phase diagram for the Fe–Zn system [5].

反応 (4-1) について、FeCl<sub>3</sub> に対して過剰量の Fe と反応させた時、平衡状態では液体 FeCl<sub>3</sub> を基準状態とした FeCl<sub>3</sub> 活量  $a_{\text{FeCl}_3(\text{l})}$  は式 (4-2) のように計算される。

$$a_{\text{FeCl}_3(\text{l})} = \sqrt{\frac{a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}^3}{a_{\text{Fe}(\text{s})}}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{r}4-1}G^\circ}{2RT}\right) \quad (4-2)$$

$$\log(a_{\text{FeCl}_3(\text{l})}) = \frac{3}{2} \log(a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}) - \frac{1}{2} \log(a_{\text{Fe}(\text{s})}) + \frac{\Delta_{\text{r}4-1}G^\circ}{2(\ln 10)RT}$$

ここで、 $R=8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  は気体定数である。金属 Fe 活量の基準状態は  $\alpha\text{-Fe}$  とした。

金属 Fe は純粋な  $\alpha\text{-Fe}$  として存在すると考えられ、 $a_{\text{Fe(s)}}=1$  とする。反応 (4-1) により生成した  $\text{FeCl}_2$  が  $\text{ZnCl}_2$  中で飽和している状態を想定すると、 $a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}=1$  とおける。一方、生成した  $\text{FeCl}_2$  が  $\text{ZnCl}_2$  中に溶解している状態を想定すると、 $a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}<1$  と考えられる。また反応 (4-3) と (4-4) を考え、平衡する  $\text{FeCl}_3$  ガス分圧  $p_{\text{FeCl}_3}$  と  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ガス分圧  $p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}$  をそれぞれ式 (4-5) と (4-6) により計算できる。



$$\Delta_{\text{r}4-3}G^\circ = -308.3 \text{ kJ/mol @ 600 K}^{[2]}$$

$$\Delta_{\text{r}4-3}G^\circ = -276.2 \text{ kJ/mol @ 700 K}^{[2]}$$



$$\Delta_{\text{r}4-4}G^\circ = -248.9 \text{ kJ/mol @ 600 K}^{[2]}$$

$$\Delta_{\text{r}4-4}G^\circ = -230.6 \text{ kJ/mol @ 700 K}^{[2]}$$

$$p_{\text{FeCl}_3} = \sqrt{\frac{a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}^3}{a_{\text{Fe(s)}}}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{r}4-3}G^\circ}{2RT}\right) \quad (4-5)$$

$$\log(p_{\text{FeCl}_3}) = \frac{3}{2} \log(a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}) - \frac{1}{2} \log(a_{\text{Fe(s)}}) + \frac{\Delta_{\text{r}4-3}G^\circ}{2(\ln 10)RT}$$

$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}^3}{a_{\text{Fe(s)}}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{r}4-4}G^\circ}{RT}\right) \quad (4-6)$$

$$\log(p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}) = 3 \log(a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}) - \log(a_{\text{Fe(s)}}) + \frac{\Delta_{\text{r}4-4}G^\circ}{(\ln 10)RT}$$

固体基準の  $\text{FeCl}_2$  活量と液体基準の  $\text{FeCl}_3$  活量、 $\text{FeCl}_3$  ガス分圧、 $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ガス分圧の関係を Fig. 4-3 に示す。式 (4-2) からわかるように、 $\text{FeCl}_2$  活量とともに  $\text{FeCl}_3$  活量は低下する。 $\text{FeCl}_3$  の金属  $\text{Fe}$  還元により、 $\text{FeCl}_3$  活量を極めて低い値まで低減できることが予想される。以上を踏まえると、 $\text{ZnCl}_2$  中に存在する  $\text{FeCl}_3$  は金属  $\text{Fe}$  により  $\text{FeCl}_2$  へと還元され、真空蒸留における回収  $\text{ZnCl}_2$  中への  $\text{FeCl}_3$  由来の  $\text{Fe}$  分の汚染を抑制することができると期待される。

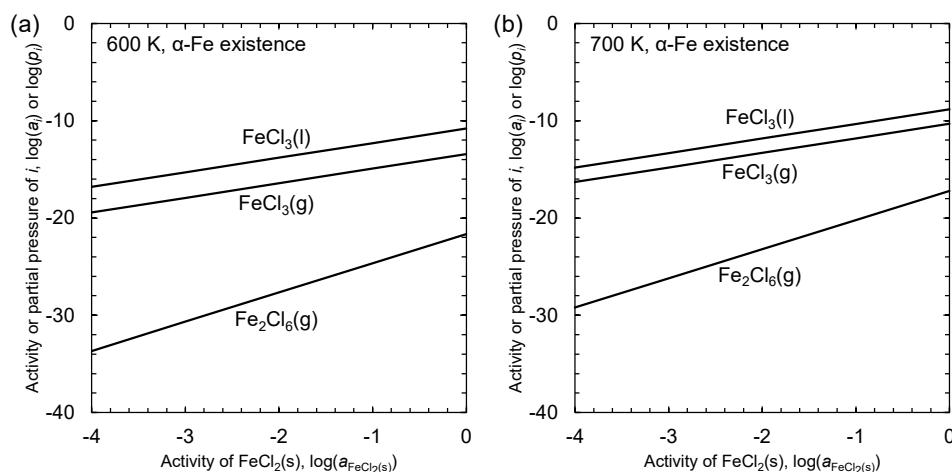


Fig. 4-3 Activity of liquid  $\text{FeCl}_3$  and dimensionless partial pressures of  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  equilibrated with  $\alpha\text{-Fe}$  and  $\text{FeCl}_2$  at (a) 600 K and (b) 700 K under 1 atm<sup>[2]</sup>.

#### 4.2.2 ZnCl<sub>2</sub> 中 CuCl<sub>2</sub> の Fe 還元

CuCl<sub>2</sub> (融点  $T_m = 901 \text{ K}^{[1]}$ ) については、反応 (4-7) に従い金属 Fe により金属 Cu へと還元される。



$$\Delta_{\text{r}4-7}G^\circ = -145.8 \text{ kJ/mol @ } 600 \text{ K}^{[2]}$$

$$\Delta_{\text{r}4-7}G^\circ = -147.5 \text{ kJ/mol @ } 700 \text{ K}^{[2]}$$

Fig. 4-4 に 600 K と 700 K における Cu-Fe-Cl<sub>2</sub> 系 3 次元化学ポテンシャル図を示す<sup>[2]</sup>。

Cu-Fe 二元系合金については、Fig. 4-5 に示す状態図<sup>[9,10]</sup>により、低温では純粋な固体 Cu と純粋な  $\alpha$ -Fe として存在すると考えた。CuCl<sub>2</sub> は比較的高い Cl<sub>2</sub> ポテンシャル下で安定であり、FeCl<sub>2</sub> と FeCl<sub>3</sub> と共存し得る。一方、Fe/FeCl<sub>2</sub> 平衡の低 Cl<sub>2</sub> ポテンシャル下では金属 Cu が安定である。反応 (4-7) に従って金属 Fe により CuCl<sub>2</sub> は還元され、CuCl<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> 平衡から Fe/FeCl<sub>2</sub>/Cu/ZnCl<sub>2</sub> 平衡へと移行する。

しかし Fig. 4-4 からわかるように CuCl の安定領域は広く、ある程度の活量を持って ZnCl<sub>2</sub> 中に残存し得ることが予想される。Fe/FeCl<sub>2</sub>/Cu 平衡における CuCl の存在は、反応 (4-8) に従って考慮できる。



$$\Delta_{\text{r}4-8}G^\circ = -54.55 \text{ kJ/mol @ } 600 \text{ K}^{[2]}$$

$$\Delta_{\text{r}4-8}G^\circ = -51.95 \text{ kJ/mol @ } 700 \text{ K}^{[2]}$$

還元前の  $\text{CuCl}_2\text{-ZnCl}_2$  系は、状態図の報告がない。部分的な還元により生成した  $\text{CuCl}$  を含んだ  $\text{CuCl-ZnCl}_2$  系については、 $\text{ZnCl}_2$  融体への  $\text{CuCl}$  の溶解度は 600 K と 700 K においてそれぞれ 53 mol% と 95 mol% である<sup>[6,7]</sup>。

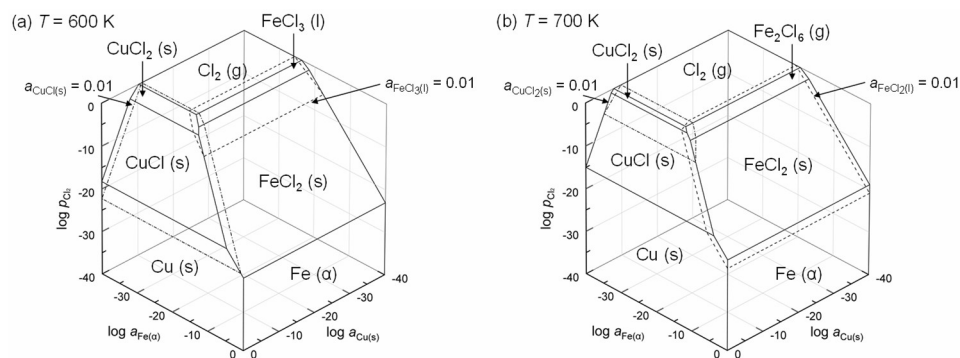


Fig. 4-4 Three-dimensional chemical potential diagram for the Cu-Fe- $\text{Cl}_2$  system at (a) 600 K and (b) 700 K<sup>[2]</sup>.

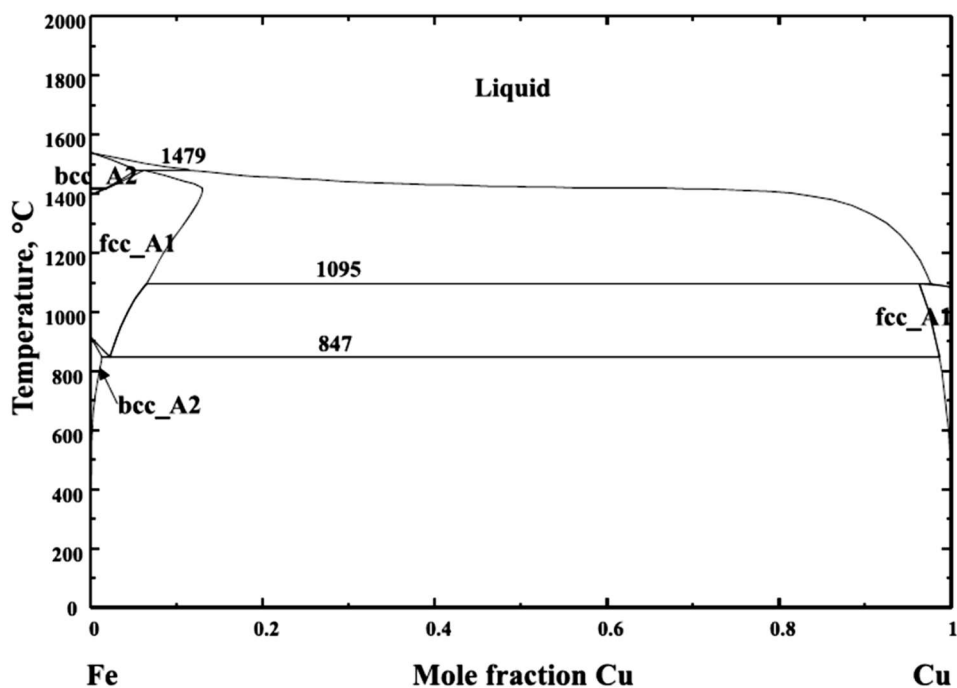


Fig. 4-5 Phase diagram for the Cu-Fe system<sup>[9,10]</sup>.

反応 (4-7) について、 $\text{CuCl}_2$  に対して過剰量の  $\text{Fe}$  と反応させた時、平衡状態では固体  $\text{CuCl}_2$  を基準状態とした  $\text{CuCl}_2$  活量  $a_{\text{CuCl}_2(\text{s})}$  は式 (4-9) のように計算される。

$$a_{\text{CuCl}_2(\text{s})} = \frac{a_{\text{Cu}(\text{s})} a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}}{a_{\text{Fe}(\text{s})}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{r}4-7} G^\circ}{RT}\right) \quad (4-9)$$

$$\log(a_{\text{CuCl}_2(\text{s})}) = \log(a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}) + \log\left(\frac{a_{\text{Cu}(\text{s})}}{a_{\text{Fe}(\text{s})}}\right) + \frac{\Delta_{\text{r}4-7} G^\circ}{(\ln 10) RT}$$

金属  $\text{Fe}$  と  $\text{Cu}$  はそれぞれ純粋な  $\alpha\text{-Fe}$  と純粋な固体  $\text{Cu}$  として存在すると考えられ、 $a_{\text{Fe}(\text{s})} = 1$ ,  $a_{\text{Cu}(\text{s})} = 1$  とする。また、反応 (4-8) について、固体  $\text{CuCl}$  を基準状態とした  $\text{CuCl}$  活量  $a_{\text{CuCl}(\text{s})}$  を式 (4-10) により計算できる。

$$a_{\text{CuCl}(\text{s})} = \sqrt{\frac{a_{\text{Cu}(\text{s})}^2 a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}}{a_{\text{Fe}(\text{s})}}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{r}4-8} G^\circ}{2RT}\right) \quad (4-10)$$

$$\log(a_{\text{CuCl}(\text{s})}) = \frac{1}{2} \log(a_{\text{FeCl}_2(\text{s})}) + \frac{1}{2} \log\left(\frac{a_{\text{Cu}(\text{s})}^2}{a_{\text{Fe}(\text{s})}}\right) + \frac{\Delta_{\text{r}4-8} G^\circ}{2(\ln 10) RT}$$

固体基準の  $\text{FeCl}_2$  活量と固体基準の  $\text{CuCl}_2$  活量、固体基準の  $\text{CuCl}$  活量の関係を Fig. 4-6 に示す。



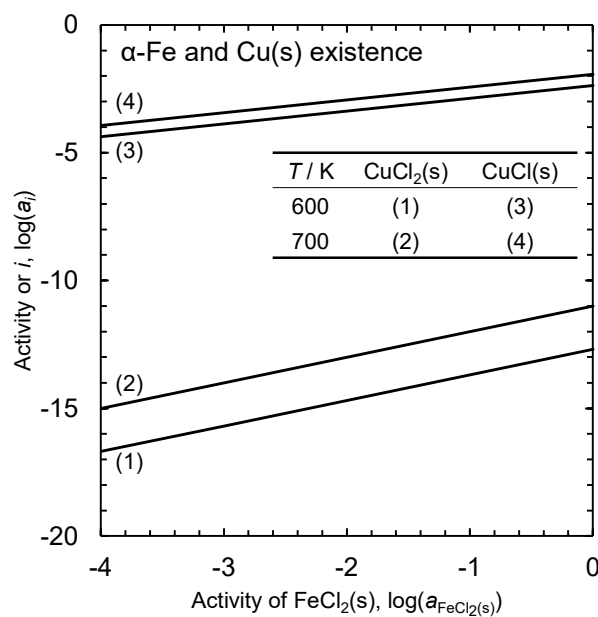


Fig. 4-6 Activities of solid  $\text{CuCl}_2$  and solid  $\text{CuCl}$  equilibrated with  $\alpha\text{-Fe}$ , solid  $\text{Cu}$  and  $\text{FeCl}_2$  at 600 K and 700 K under 1 atm<sup>[2]</sup>.

式 (4-9) と (4-10) からわかるように、 $\text{FeCl}_2$  活量とともに  $\text{CuCl}_2$  活量と  $\text{CuCl}$  活量は低下する。 $\text{CuCl}_2$  の金属  $\text{Fe}$  還元により、 $\text{CuCl}_2$  活量を極めて低い値まで低減できることが予想される。一方、部分的な還元生成物としての  $\text{CuCl}$  は、その活量が最大約 0.01 程度に対応する濃度まで溶融塩中に残留すると考えられる。以上を踏まえると、 $\text{ZnCl}_2$  中に存在する  $\text{CuCl}_2$  は金属  $\text{Fe}$  により  $\text{Cu}$  と  $\text{CuCl}$  へと還元され、真空蒸留における回収  $\text{ZnCl}_2$  中への  $\text{CuCl}_2$  由来の  $\text{Cu}$  分の汚染を抑制することができると期待される。

## 4.3 実験方法

### 4.3.1 Fe 還元実験

Figure 4-7 に  $\text{ZnCl}_2$  中  $\text{FeCl}_3$  および  $\text{CuCl}_2$  の Fe 還元に使った実験装置の模式図を示す。Table 4-1 に初期試料情報と Fe 還元実験条件を示す。Ar 雰囲気グローブボックス内で所定量の Fe 粉 (99.9%, < 45  $\mu\text{m}$ , 富士フイルム和光純薬株式会社) もしくは Fe 線 (99.5%,  $\Phi$  1 mm, 株式会社ニラコ) と  $\text{FeCl}_3$  (99%, 株式会社高純度化学研究所) および  $\text{CuCl}_2$  (98%, ナカライテスク株式会社) を PYREX 試験管るつぼ (O.D. 15.8 mm  $\times$  I.D. 14.2 mm  $\times$  H. 100 mm) に入れた。反応 (4-1) と (4-7) において定義される化学量論量に対し、1.5 倍もしくは 3.0 倍の金属 Fe を添加した。Fe 線は事前に純水、エタノール、アセトンの順に超音波洗浄した。それらの上に、約 763 K での真空蒸留により精製し、その後 393 K で 48 時間以上真空乾燥した  $\text{ZnCl}_2$  (99.9%, 富士フイルム和光純薬株式会社) を入れた。試料が入った PYREX るつぼを一端閉じの PYREX 支持管 (O.D. 20.0 mm  $\times$  I.D. 17.6 mm  $\times$  H. 300 mm) に入れ、その上に 3 個の PYREX 回収管 (O.D. 16.0 mm  $\times$  I.D. 13.6 mm  $\times$  H. 50 mm) を積み重ねた。PYREX 支持管の端には石英ウールを詰めた。3 個の PYREX 支持管一式を、マントルヒーター (I.D. 115 mm  $\times$  D. 130 mm) に設置した一端閉じの石英反応管 (O.D. 50 mm  $\times$  I.D. 46 mm  $\times$  L. 500 mm) に装入した。600 K もしくは 700 K までシリカゲルで脱水した Ar 雰囲気 (99.9999%) で昇温した後、所定時間保持した。その後、反応管ごとヒーターから取り出し空冷した。

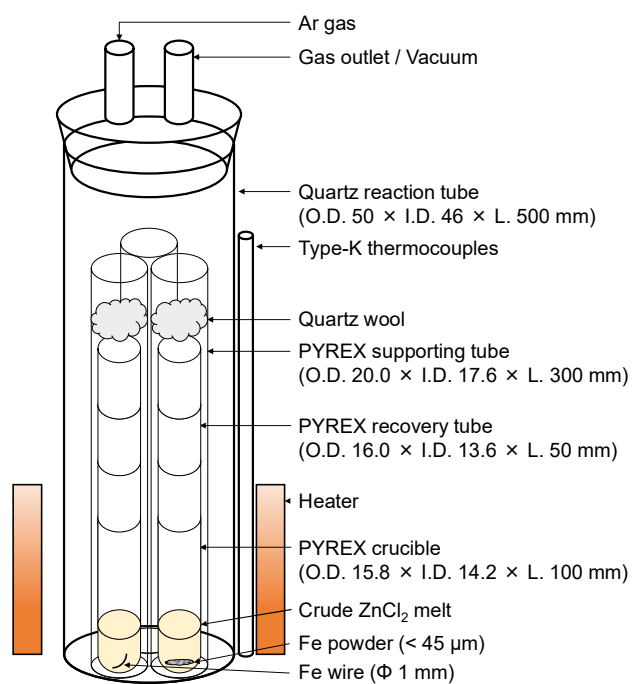


Fig. 4-7 Experimental setup used for Fe reduction of crude  $\text{ZnCl}_2$  melt.

Table 4-1 Information about initial crude  $\text{ZnCl}_2$  samples and experimental conditions for Fe reduction.

Exp. No.	Sam. No.	Initial sample						Procedure	
		Crude $\text{ZnCl}_2$ <sup>a</sup>			Fe metal			Reduction	
		Weight of $\text{ZnCl}_2$ , $w_{\text{ZnCl}_2}$ / g	Weight of $\text{FeCl}_3$ , $w_{\text{FeCl}_3}$ / g	Weight of $\text{CuCl}_2$ , $w_{\text{CuCl}_2}$ / g	Form <sup>b</sup>	Weight, $w_{\text{Fe}}$ / g	Ratio to stoichiometric amount <sup>c</sup>	Temp., $T_{\text{R}}$ / K	Time, $t_{\text{R}}$ / h
D-1	D-1-1	4.7461	0.2531	-	Powder	0.0654	1.5	600	2
	D-1-2	4.7513	0.2474	-	Wire	0.0663	1.5		
D-2	D-2-1	4.7582	0.2482	-	Powder	0.0648	1.5	600	6
	D-2-2	4.7493	0.2479	-	Powder	0.1280	3.0		
D-3	D-3-1	4.7466	0.2525	-	Powder	0.0645	1.5	700	2
	D-3-2	4.7492	0.2496	-	Powder	0.1290	3.0		
D-4	D-4-1	4.7055	0.2539	0.0501	Powder	0.0963	1.5	700	2
	D-4-2	4.7085	0.2553	0.0502	Wire	0.0928	1.5		
D-5	D-5-1	4.7018	0.2495	0.0499	Powder	0.0959	1.5	600	6
	D-5-2	4.7004	0.2555	0.0487	Powder	0.1917	3.0		

<sup>a</sup>  $\text{ZnCl}_2$ -5mass% $\text{FeCl}_3$  (Zn: 45.6%, Fe: 1.72%) or  $\text{ZnCl}_2$ -5mass% $\text{FeCl}_3$ -1mass% $\text{CuCl}_2$  (Zn: 45.1%, Fe: 1.72%, Cu: 0.47%).

<sup>b</sup> Powder: < 45  $\mu\text{m}$ , Wire:  $\Phi$  1 mm.

<sup>c</sup> Stoichiometric amount was defined by Reactions (4-1) and (4-7).

#### 4.3.2 真空蒸留実験

以下の実験においては、4.3.1 と同様の手順で Fe 還元を実施した後に、引き続き真空蒸留を行った。Figure 4-8 に  $\text{ZnCl}_2$  中  $\text{FeCl}_3$  および  $\text{CuCl}_2$  の Fe 還元および真空蒸留に用いた実験装置の模式図を示す。Table 4-2 に初期試料情報と Fe 還元および真空蒸留実験条件を示す。金属 Fe を添加しない対照試料も用意した。変更点として、PYREX 試験管るつぼの高さを 75 mm と短くした。また堆積物の効率的な回収を狙いとして、Fig. 4-8 に示すような一端の内径を小さくした PYREX 回収管 (O.D. 16.0 mm  $\times$  H. 25 mm, I.D. (top) 13.6 mm, I.D. (bottom) 6–8 mm) 3 個をるつぼ直上に積み重ね、更にその上に 2 個の PYREX 回収管 (O.D. 15.8 mm  $\times$  I.D. 14.2 mm  $\times$  H. 50 mm) を設置した。600 K で 6 時間 Fe 還元を実施した後、700 K まで昇温してから油回転ポンプで真空引きした。到達圧力は、1–5 Pa であった。所定時間経過後、反応管ごとヒーターから取り出し空冷した。

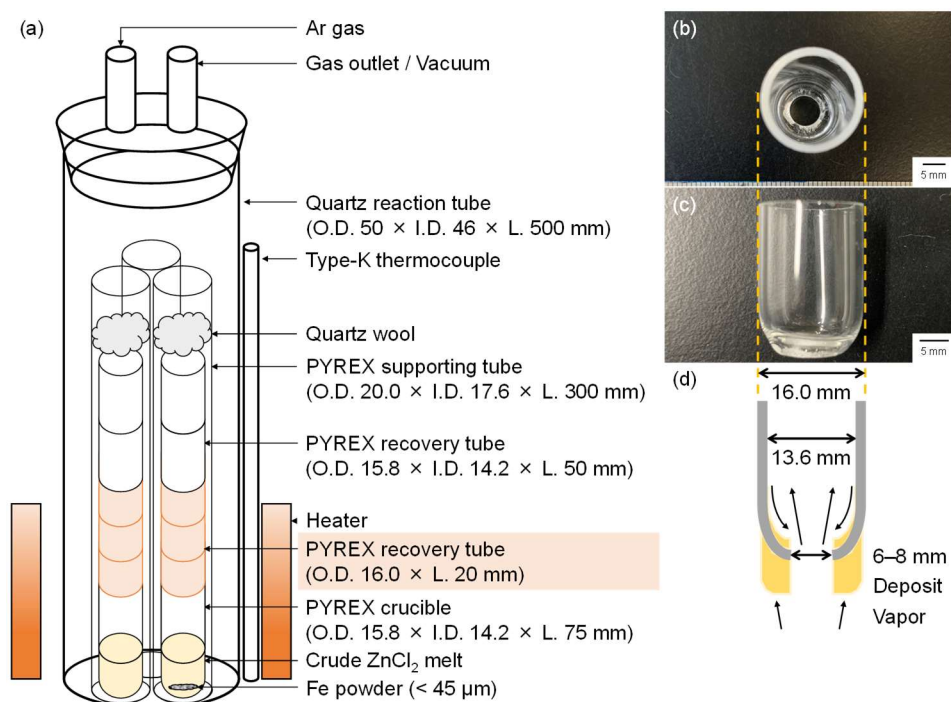


Fig. 4-8(a) Experimental setup used for Fe reduction and vacuum distillation of crude  $\text{ZnCl}_2$  melt, and (b) a top view, (c) a side view, and (d) a schematic illustration of a recovery tube for deposit.

Table 4-2 Information about initial crude  $\text{ZnCl}_2$  samples and experimental conditions for Fe reduction and vacuum distillation.

Exp. No.	Sam. No.	Initial sample						Procedure			
		Crude $\text{ZnCl}_2$ <sup>a</sup>			Fe metal			Reduction		Distillation <sup>d</sup>	
		Weight of $\text{ZnCl}_2$ , $w_{\text{ZnCl}_2} / \text{g}$	Weight of $\text{FeCl}_3$ , $w_{\text{FeCl}_3} / \text{g}$	Weight of $\text{CuCl}_2$ , $w_{\text{CuCl}_2} / \text{g}$	Form <sup>b</sup>	Weight, $w_{\text{Fe}} / \text{g}$	Ratio to stoichiometric amount <sup>c</sup>	Temp., $T_R / \text{K}$	Time, $t_R / \text{h}$	Temp., $T_D / \text{K}$	Time, $t_D / \text{h}$
D-7	D-7-1	4.7021	0.2557	0.0509	Powder	0.1930	3.0	600	6	700	0.5
	D-7-2	4.6993	0.2564	0.0526	-	-	-				
D-8	D-8-1	4.7018	0.2499	0.0506	Powder	0.1911	3.0	600	6	700	2
	D-8-2	4.6995	0.2521	0.0500	-	-	-				

<sup>a</sup>  $\text{ZnCl}_2$ –5mass% $\text{FeCl}_3$ –1mass% $\text{CuCl}_2$  (Zn: 45.1%, Fe: 1.72%, Cu: 0.47%).<sup>b</sup> Powder: < 45  $\mu\text{m}$ .<sup>c</sup> Stoichiometric amount was defined by Reactions (4-1) and (4-7).<sup>d</sup> Internal pressure: 1–5 Pa.

#### 4.3.3 分析

るつば残渣については、塩化物とその他の試料（金属や酸化物）を分離するために、純水中で超音波洗浄を行いながら塩化物のみを溶解した。未溶解試料を含んだ溶液を、孔径 0.45  $\mu\text{m}$ （Sam. No. D-1-1 のみ孔径 0.025  $\mu\text{m}$ ）のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過した。塩化物が溶解した濾液には 1 mL の硝酸を加えた。回収管堆積物については、全量を塩酸、硝酸、純水の混合溶液内で溶解した。これらの溶液を用いて、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES, PS7800, 株式会社日立ハイテック）により溶液中金属元素濃度を定量した。

るつば残渣中の難水溶性試料については、デシケーター内で乾燥後、磁石を用いて磁着物と非磁着物に分離した。粉末状試料は、X 線回折装置（XRD, MiniFlex600, 株式会社リガク）を用いて結晶相を同定した。線状試料は卓上カッターで断面を切り出した後、埋め込み装置（CitoPress-15, 株式会社ストルアス）を用いて、フェノール樹脂（PolyFast, 株式会社ストルアス）に埋め込んだ。#120 の SiC 耐水研磨紙を用いてマニュアルでの粗研磨後、精密自動研磨機（TegraPol-11, 株式会社ストルアス）を用いて観察面を研磨した。#320, #800, #1200 の SiC 耐水研磨紙で順に研磨した後、6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$  の多結晶ダイヤモンドスプレーで順に鏡面までバフ研磨した。走査電子顕微鏡（SEM, JSM-6010LA, 日本電子株式会社）を用いて線状試料断面の SEM 観察を行った。加速電圧は 15 kV とした。また、付属のエネルギー分散型 X 線分光器（EDS）を用いて元素分布分析を行った。



## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 $\text{ZnCl}_2$ 中 $\text{FeCl}_3$ の Fe 還元

Table 4-3 に Fe 還元後につば底部に残留していた試料の情報を示す。Figure 4-9 に種々の実験条件で Fe 還元を行った時の溶融塩中 Fe 濃度を示す。残渣を溶解した溶液を吸引濾過する際、金属 Fe に Fe 粉を用いた試料では、約 3% の金属 Fe 分が孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを通過することが予備分析により確認されたため、質量と Fe 濃度を補正した。溶融塩中初期 Fe 濃度は 1.72 mass% である。反応 (4-1) が完全に進行すると、溶融塩中 Fe 濃度は  $\text{Fe}^{2+}$  として初期濃度の 1.5 倍である 2.58 mass% まで増加する。金属 Fe 試料として Fe 粉を用いた場合、全体的に溶融塩中 Fe 濃度は増加した。特に  $\text{ZnCl}_2\text{--FeCl}_3\text{--CuCl}_2$  溶融塩に化学量論量の 3.0 倍の Fe 粉を添加した時、600 K で 6 時間の反応により溶融塩中 Fe 濃度は 2.38 mass% まで増加した (Sam. No. D-5-2)。一方、金属 Fe 試料として Fe 線を用いた場合 (Sam. No. D-1-2 と Sam. No. D-4-2) と Fe 粉を用いた一部試料 (Sam. No. D-3-1) においては、溶融塩中 Fe 濃度が減少した。

Table 4-3 Experimental results about residues in crucibles obtained by Fe reduction of crude  $\text{ZnCl}_2$  samples.

Exp. No.	Sam. No.	Molten salt (water-soluble residue)				Water-insol. residue
		Weight, $w_{\text{MS}} / \text{g}$	Concentration of M, $C_{\text{M,MS}}$ (mass%)			Weight, $w_{\text{ISR}} / \text{g}$
			Zn	Fe	Cu	
D-1	D-1-1	4.90	44.5	1.78	-	0.0570
	D-1-2	4.83	45.1	0.781	-	0.1495
D-2	D-2-1	4.95	44.0	1.77	-	0.0526
	D-2-2	4.95	44.58	2.08	-	0.1098
D-3	D-3-1	4.87	44.8	1.56	-	0.0716
	D-3-2	4.92	44.8	1.82	-	0.1006
D-4	D-4-1	4.93	44.6	1.95	0.172	0.0826
	D-4-2	4.84	44.9	1.10	0.462	0.1215
D-5	D-5-1	4.93	44.7	2.13	0.263	0.0797
	D-5-2	4.93	44.2	2.38	0.0785	0.1877

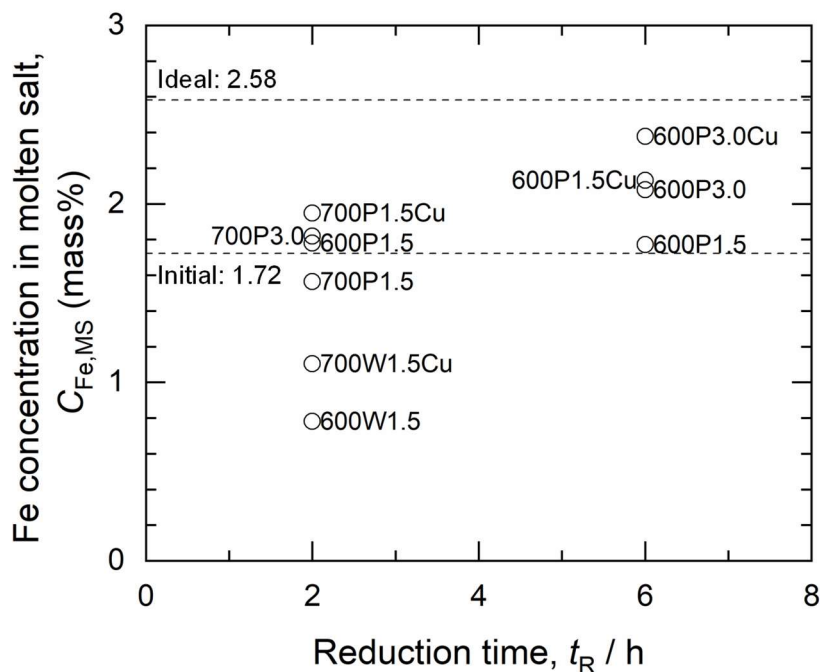


Fig. 4-9 Fe concentration in molten salt with reduction time. Labels show temperature (600 or 700 K), Fe form (P: powder or W: wire), ratio to stoichiometric amount (1.5 or 3.0), and  $\text{CuCl}_2$  addition or not (Cu).

Fe の物質収支を考える上では、Fe 還元において未反応の  $\text{FeCl}_3$  が残存しているだけでなく、熔融塩中から Fe が失われることを考慮しなければならない。Fe 損失としては、実験中における未反応  $\text{FeCl}_3$  の揮発や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  などの難水溶性物質への酸化、また純水溶解中における  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  への加水分解が挙げられる。初期試料質量に対する残渣質量の減少分を未反応  $\text{FeCl}_3$  揮発分とした時、Sam. No. D-5-2 では約 16%が揮発したのに対し、Sam. No. D-1-2 ( $T_R = 600 \text{ K}$ ) では約 30%が、Sam. No. D-4-2 ( $T_R = 700 \text{ K}$ ) では約 50%が揮発した。

金属 Fe 試料として Fe 線を用いた場合の残渣中の難水溶性粉末状試料の XRD パターンを Fig. 4-10 に示す。残留した線状試料は除かれており、Sam. No. D-1-2 ( $T_R = 600 \text{ K}$ ) では  $\text{FeOCl}$  のピークが、Sam. No. D-4-2 ( $T_R = 700 \text{ K}$ ) では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のピークが見られた。Table 4-3 からわかるように、Fe 粉を用いた場合と比較してこれらの質量は大きか

った。Figure 4-11 に示す、Zhang らが作成した  $\text{Fe-Cl}_2\text{-O}_2$  系化学ポテンシャル図<sup>[11]</sup>によると、573 K といった比較的低温では  $\text{FeOCl}$  が存在する可能性が考えられる。Figure 4-10(a)に示すように本実験においても、600 K における Fe 還元では  $\text{FeOCl}$  の生成が確認された。第 3 章にて詳細に検討したように、溶融塩中に存在する水分や  $\text{O}^{2-}$  イオンが酸化剤として考えられる。

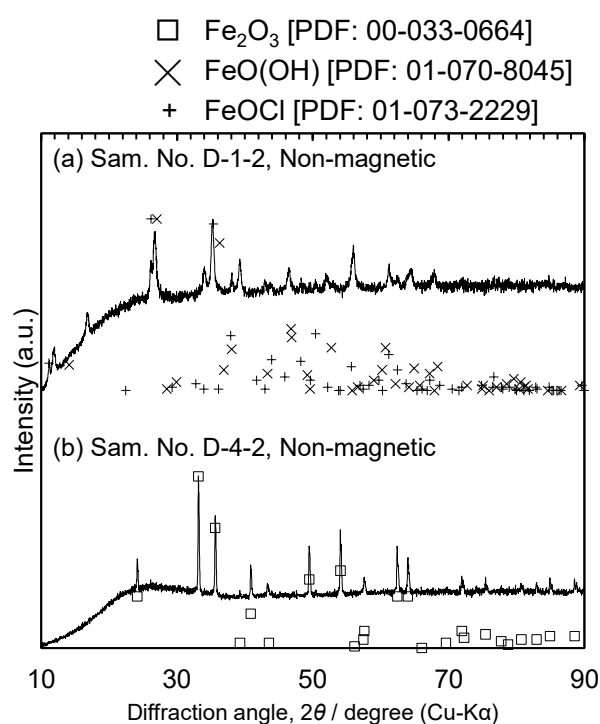


Fig. 4-10 XRD patterns of water-insoluble non-magnetic residues in (a) Sam. No. D-1-2 and (b) Sam. No. D-4-2 after Fe reduction of crude  $\text{ZnCl}_2$  samples. Fe wires were used as metallic Fe sources in both samples.

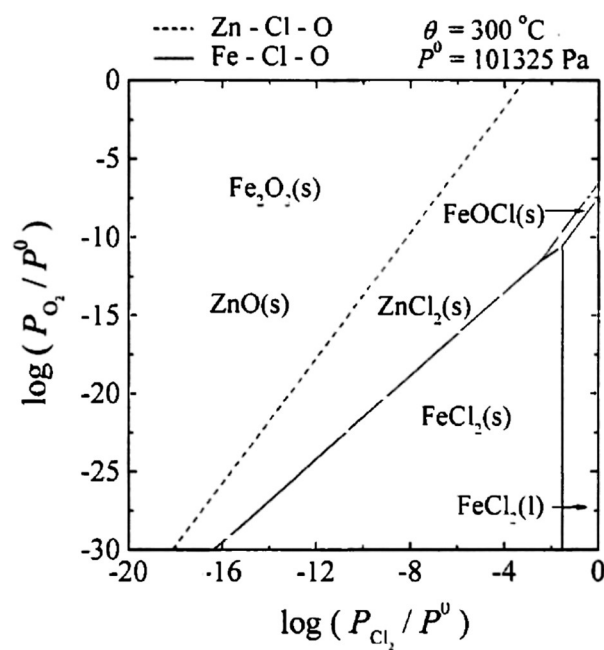


Fig. 4-11 Chemical potential diagram for the Fe-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system at 573 K at 1 atm depicted by Zhang et al [11].

金属 Fe 試料として Fe 粉を用いた場合の残渣中の難水溶性粉末状試料の XRD パターンを Fig. 4-12 に示す。この場合、磁着試料には Fe 粉が含まれているため、金属 Fe に対応する大きなピークが含まれる。しかし、全体の質量は Fe 線を用いた場合よりも小さかった。以上を踏まえると、金属 Fe 試料として Fe 線を用いた場合、FeCl<sub>3</sub> の還元反応が進行しにくく、また未反応 FeCl<sub>3</sub> としての揮発や酸化による損失が大きくなったと結論される。

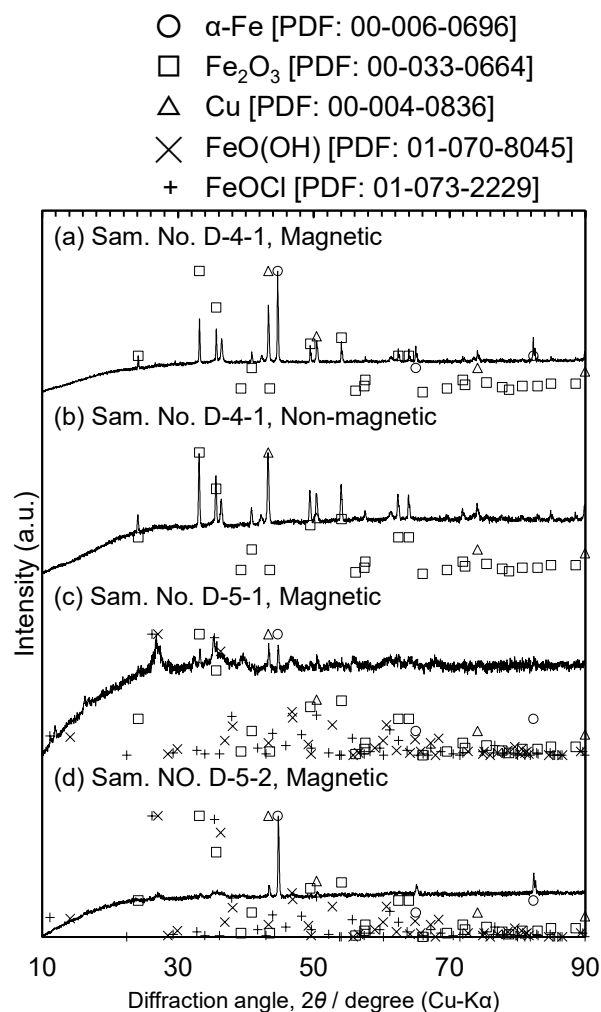


Fig. 4-12 XRD patterns of water-insoluble residues in (a), (b) Sam. No. D-4-1, (c) Sam. No. D-5-1, and (d) Sam. No. D-5-2 after Fe reduction of crude  $\text{ZnCl}_2$  samples. Fe powders were used as metallic Fe sources in all the samples.

これらの結果をより詳細に検討するために、還元後 Fe 線試料の断面を SEM により観察した。Figure 4-13 と Fig. 4-14 に、それぞれ Sam. No. D-1-2 と Sam. No. D-4-2 の Fe 線試料の SEM 像と元素マッピングを示す。また Fig. 4-15 に還元前 Fe 線試料の SEM 像と元素マッピングを示す。還元後の Fe 線試料周囲には、還元前には見られなかった Zn 濃化層の生成が見られた。Zn の存在領域は O のそれと所々重複しており、SEM 像におけるチャージアップも見られた。したがって、金属 Zn 層や ZnO 層であると予想

される。金属 Zn は、反応 (4-11) と (4-12) に示される  $\text{ZnCl}_2$  の Fe 還元により生成したと考えられる。



$$\Delta_{\text{r}4-11}G^\circ = 58.2 \text{ kJ/mol @ } 600 \text{ K}^{[2]}$$



$$\Delta_{\text{r}4-12}G^\circ = 58.6 \text{ kJ/mol @ } 700 \text{ K}^{[2]}$$

$\text{ZnO}$  は、こうして生成した金属 Zn の酸化により生成したと考えられる。このように Fe 線試料が Zn や  $\text{ZnO}$  で被覆されると、金属 Fe と熔融塩中  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの反応界面積が減少する。Zn 層中 Fe の拡散や  $\text{ZnO}$  層中  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの拡散に律速されると、反応速度の低下が予想される。こうして Fe 還元が進行しづらくなると、より多くの  $\text{FeCl}_3$  が還元されずに揮発する。また、より酸化性雰囲気となるため、 $\text{FeCl}_3$  の酸化損失も進行すると考えられる。

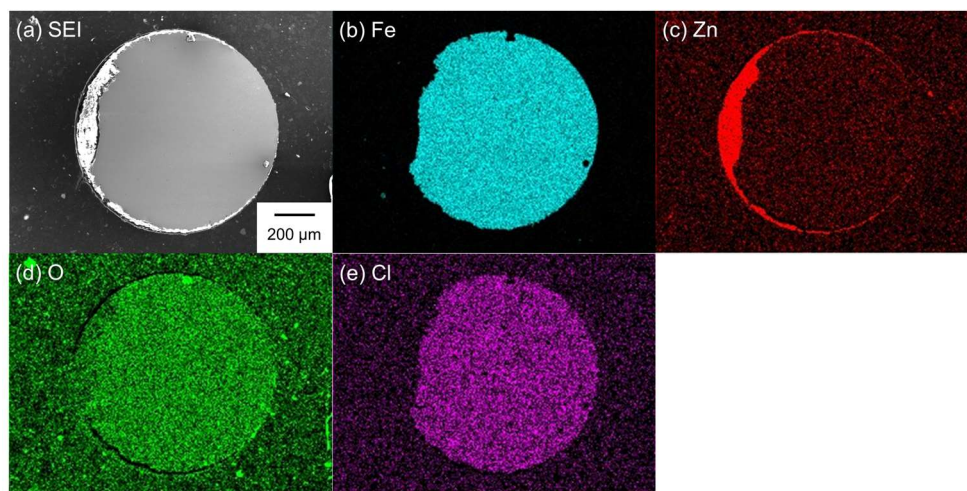


Fig. 4-13(a) SEM image and elemental mapping by EDS analysis of Fe wire in Sam. No. D-1-2 after reduction: (b) Fe, (c) Zn, (d) O, and (e) Cl.

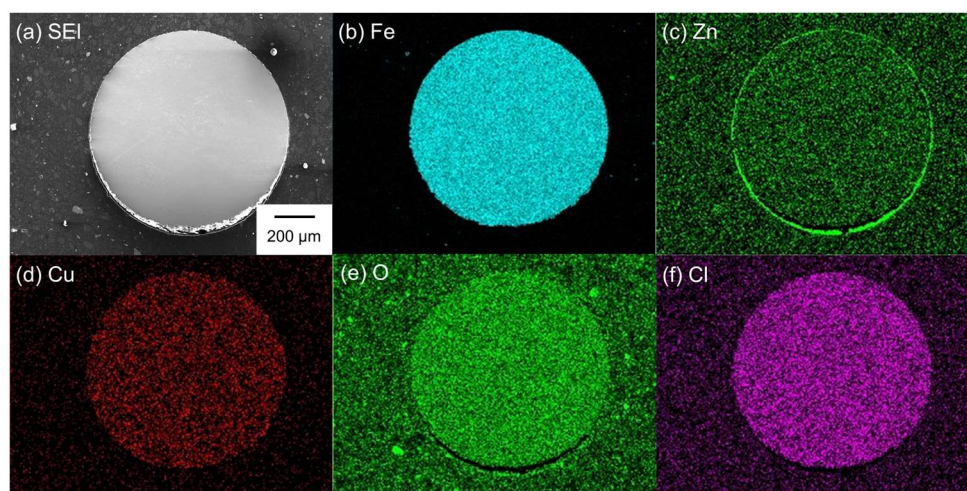


Fig. 4-14(a) SEM image and elemental mapping by EDS analysis of Fe wire in Sam. No. D-4-2 after reduction: (b) Fe, (c) Zn, (d) Cu, (e) O, and (f) Cl.

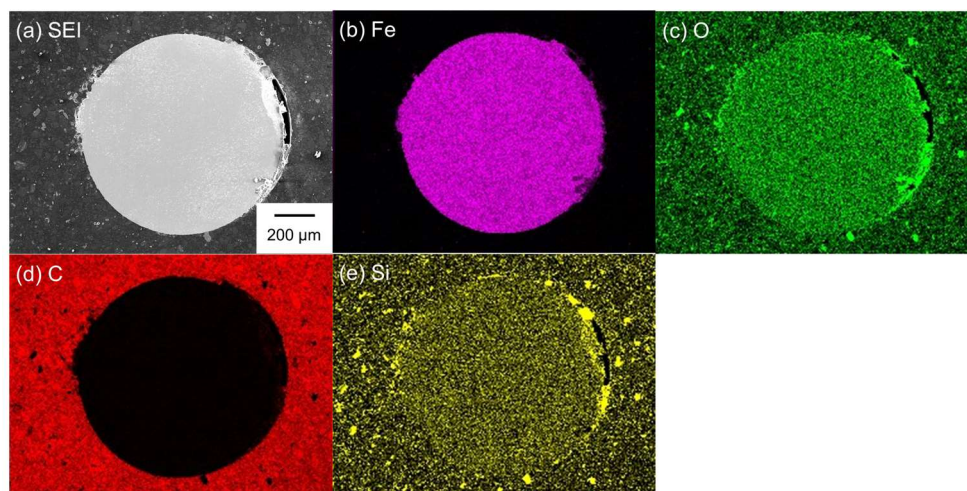


Fig. 4-15(a) SEM image and elemental mapping by EDS analysis of Fe wire before reduction: (b) Fe, (c) O, (d) C, and (e) Si.



#### 4.3.2 ZnCl<sub>2</sub> 中 CuCl<sub>2</sub> の Fe 還元

Figure 4-16 に種々の実験条件で Fe 還元を行った時の溶融塩中 Cu 濃度を示す。溶融塩中初期 Cu 濃度は 0.47 mass% である。FeCl<sub>3</sub> 同様、Fe 粉を用いた場合には CuCl<sub>2</sub> の還元反応が進行し、溶融塩中 Cu 濃度が低下した。特に ZnCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub> 溶融塩に化学量論量の 3.0 倍の Fe 粉を添加した時、600 K で 6 時間の反応により溶融塩中 Cu 濃度は 0.0785 mass% まで低下した (Sam. No. D-5-2)。ただし本研究において、溶融塩中に残留した Cu イオンの形態は不明であり、残存した CuCl<sub>2</sub> と部分還元生成した CuCl の量比は決定できない。Figure 4-12 に示されるように、還元後のるつぼ残渣に含まれる難水溶性粉末状試料には、金属 Cu の存在が確認された。一方、Fe 線を用いた場合には、CuCl<sub>2</sub> の還元はほとんど進行しなかった。Figure 4-17 に示すように、Sam. No. D-4-2 の還元後 Fe 線周囲には、Zn 濃化層の内側に、わずかに Cu 濃化層が見られた。

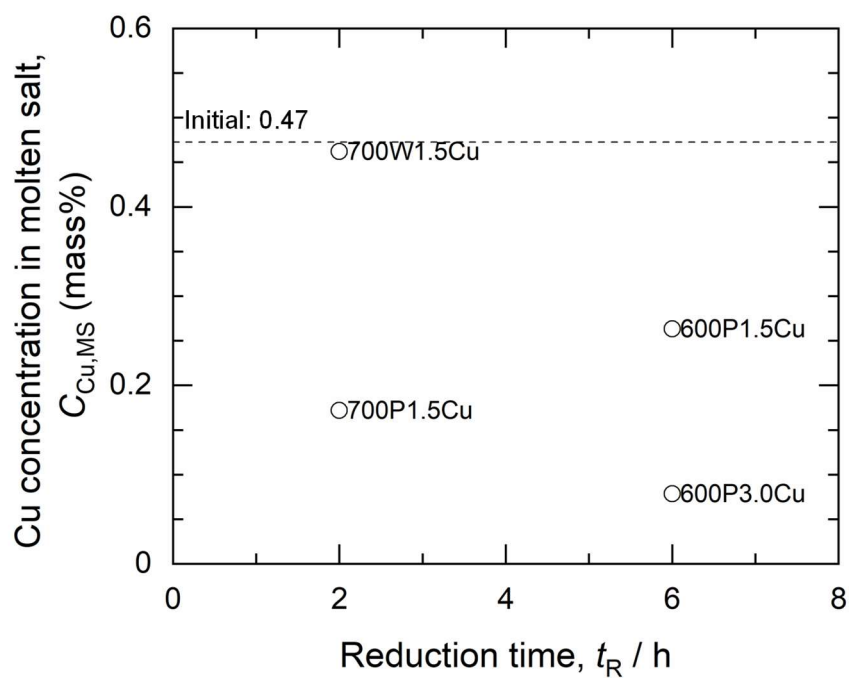


Fig. 4-16 Cu concentration in molten salt with reduction time. Labels show temperature (600 or 700 K), Fe form (P: powder or W: wire), ratio to stoichiometric amount (1.5 or 3.0), and  $\text{CuCl}_2$  addition or not (Cu).

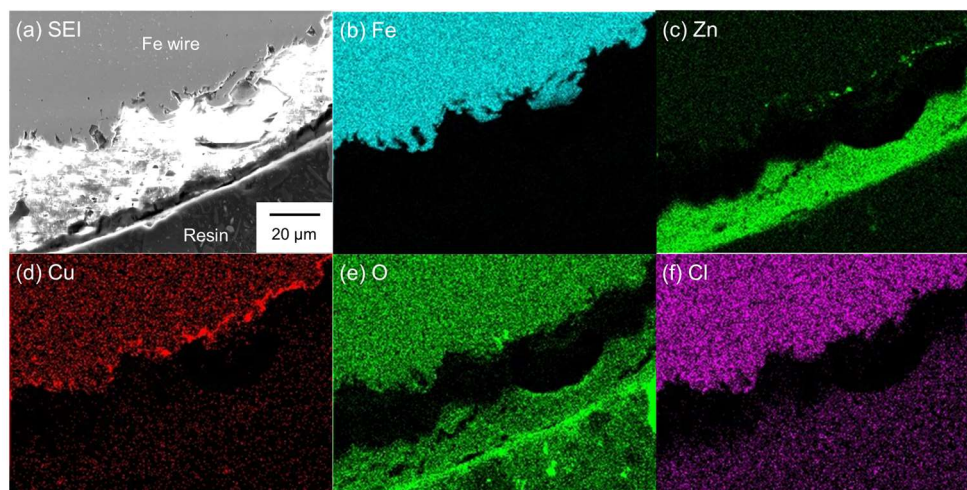


Fig. 4-17(a) Enlarged SEM image and elemental mapping by EDS analysis of Fe wire in Sam. No. D-4-2 after reduction: (b) Fe, (c) Zn, (d) Cu, (e) O, and (f) Cl (cf. Fig. 4-14).

#### 4.3.3 Fe 還元後真空蒸留

Table 4-4 に Fe 還元を引き続き真空蒸留を実施した後にるつぼ底部に残留していた試料の情報を示す。真空蒸留においては、るつぼから多量の  $\text{ZnCl}_2$  が揮発したため、るつぼ中に残留した溶融塩試料質量は大幅に減少した。0.5 時間の真空蒸留を行った Exp. No. D-7 では、Fe 還元を行った溶融塩試料 (Sam. No. D-7-1) の方が Fe 粉を添加しなかった溶融塩試料 (Sam. No. D-7-2) よりも、溶融塩中 Fe 濃度は高く Cu 濃度は低かった。2 時間の真空蒸留を行った Exp. No. D-8 では、Fe 還元を行った溶融塩試料 (Sam. No. D-8-1) の Fe 濃度は更に上昇し、Cu 濃度は上昇した。Fe 粉を添加しなかった溶融塩試料 (Sam. No. D-8-2) については、Fe 濃度は更に低下し、Cu 濃度は上昇した。

Table 4-5 に回収管上の堆積物試料の情報を示す。Figure 4-18 に堆積物試料中の(a) Fe 量と(b) Cu 量を示す。回収管の高さ  $H$  (cm)はるつぼ底部からの高さであり、回収管高さが低いほどより高温域にある。0.5 時間の真空蒸留を行った Exp. No. D-7 では、Fe 還元の有無に関わらず低温域において高 Fe 濃度の堆積物が得られた。Fe 粉を添加した場合にも未反応の  $\text{FeCl}_3$  が揮発し、低温域まで移動して堆積したと考えられる。しかし Fe 還元を行わなかった方が、低温域まで移動した  $\text{FeCl}_3$  の量が多かった。

2 時間の真空蒸留を行った Exp. No. D-8 では、Fe 還元の有無に関わらず低温域において高 Fe 濃度の堆積物が得られたが、0.5 時間の結果と比較してさほど変化がなかった。これは Fe 粉を添加した場合にも未反応の  $\text{FeCl}_3$  が揮発し、低温域まで移動して堆積するプロセスが蒸留初期においてほぼ完了したことを示唆する。多量の  $\text{ZnCl}_2$  が堆積した領域では、Fe 濃度 (初期 1.72 mass%) が Fe 還元あり (Sam. No. D-8-1) で 0.119 mass%、Fe 還元なし (Sam. No. D-8-2) で 0.0335 mass%まで低下した精製  $\text{ZnCl}_2$  が得られた。精製  $\text{ZnCl}_2$  への Fe 汚染の視点からでは、Fe 還元を行わなかった方がより高純度  $\text{ZnCl}_2$  が得られた。しかし、多量の  $\text{ZnCl}_2$  が得られた温度域から更に低温域までの堆積物を含めて考慮すると、Fe 還元を行わなかった方が  $\text{FeCl}_3$  の総移動量は多かった。し

たがって  $\text{ZnCl}_2$  中  $\text{FeCl}_3$  の Fe 還元処理を予め行うことにより、真空蒸留における精製  $\text{ZnCl}_2$  への  $\text{FeCl}_3$  の揮発混入を抑制できることが示された。一方、Cu 汚染の視点からは、多量の  $\text{ZnCl}_2$  が堆積した領域において、Cu 濃度（初期 0.47 mass%）が Fe 還元ありで 0.00233 mass%、Fe 還元なしで 0.0122 mass%まで低下した精製  $\text{ZnCl}_2$  が得られた。したがって Fe 還元事前処理が真空蒸留における  $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{CuCl}_2$  の分離に有効であることが示された。

Table 4-4 Experimental results about residues in crucibles obtained by Fe reduction and vacuum distillation of crude  $\text{ZnCl}_2$  samples.

Exp. No.	Sam. No.	Molten salt (water-soluble residue)				Water-insol. residue
		Weight, $w_{\text{MS}} / \text{g}$	Concentration of M, $C_{\text{M,MS}}$ (mass%)			Weight, $w_{\text{ISR}} / \text{g}$
			Zn	Fe	Cu	
D-7	D-7-1	3.13 <sup>a</sup>	41.9	1.91	0.0508	0.1860
	D-7-2	3.44	44.1	0.345	0.609	0.0164
D-8	D-8-1	1.20	40.3	3.28	0.106	0.1635
	D-8-2	1.80	40.3	0.0684	1.05	0.0136

<sup>a</sup> A part of the residue was lost during recovery.

Table 4-5 Experimental results about deposits on recovery tubes obtained by Fe reduction and vacuum distillation of crude  $\text{ZnCl}_2$  samples.

Exp. No.	Sam. No.	Height of recovery tube, $H / \text{cm}^a$	Weight, $w_D / \text{g}$	Concentration of M, $C_{M,D}$ (mass%)		
				Zn	Fe	Cu
D-7	D-7-1	7.5–9.5	0.1934	47.6	0.517	0.194
		9.5–11.5	0.4216	46.7	0.362	0.00549
		11.5–13.5	0.1677	47.1	1.01	0.104
		13.5–18.5	0.0813	0.746	34.4	0.0526
	D-7-2	7.5–9.5	0.4504	47.3	0.316	0.274
		9.5–11.5	0.2393	47.1	0.576	0.0170
		11.5–13.5	0.3307	46.9	1.09	0.0325
		13.5–18.5	0.1536	0.450	33.7	0.0408
D-8	D-8-1	7.5–9.5	0.3607	44.8	0.725	0.678
		9.5–11.5	0.5054	46.5	0.431	0.0244
		11.5–13.5	2.1139	47.1	0.119	0.00233
		13.5–18.5	0.1015	1.85	34.4	0.0506
	D-8-2	7.5–9.5	0.4320	47.3	0.0679	0.297
		9.5–11.5	1.1972	45.9	0.0335	0.0122
		11.5–13.5	0.7243	47.8	0.822	0.0109
		13.5–18.5	0.1637	1.10	33.2	0.0785

<sup>a</sup> Height from bottom of a crucible.

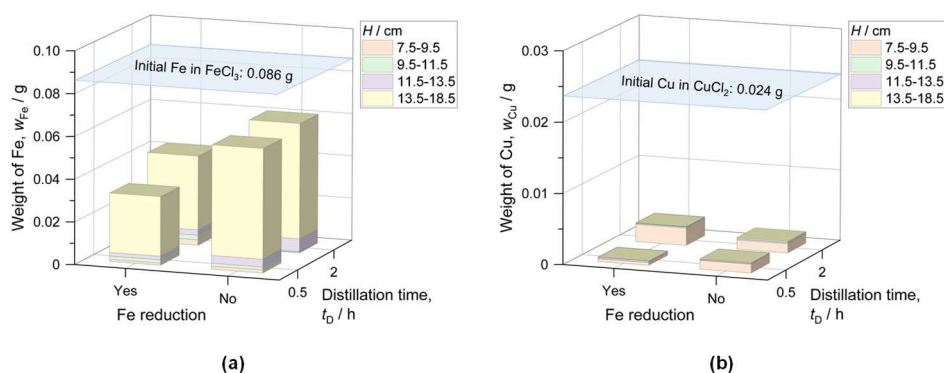


Fig. 4-18 Weight distribution of (a) Fe and (b) Cu in deposits.  $H$  (cm): Height from bottom of a crucible.

Figure 4-19 に 2 時間の真空蒸留後に得られたるつば残渣中難水溶性粉末状試料の XRD パターンを示す。Fe 還元あり (Sam. No. D-8-1) では、金属 Fe の残留と金属 Cu

の生成が確認された。一方、Fe 還元なし (Sam. No. D-8-2) では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成が確認された。また Fig. 4-20 と Fig. 4-21 に、Sam. No. D-8-1 における同試料の SEM 像と EDS 分析結果を示す。真空蒸留後には、金属 Cu は多角形の粒が線状に焼結する形で存在していた。Figure 4-20 の元素マッピング上ではその線状試料に Zn の存在が見られるが、Fig. 4-21 の点分析では Zn は検出下限以下 ( $<0.01 \text{ mol}\%$ ) であり、わずかに Fe を含んだ Cu 濃化相であることが分かった。本研究では金属 Cu の生成形態や機構について詳細な検討を行っていないが、熔融塩中において特異的な形態の金属や合金が合成されたのであれば興味深い内容である。

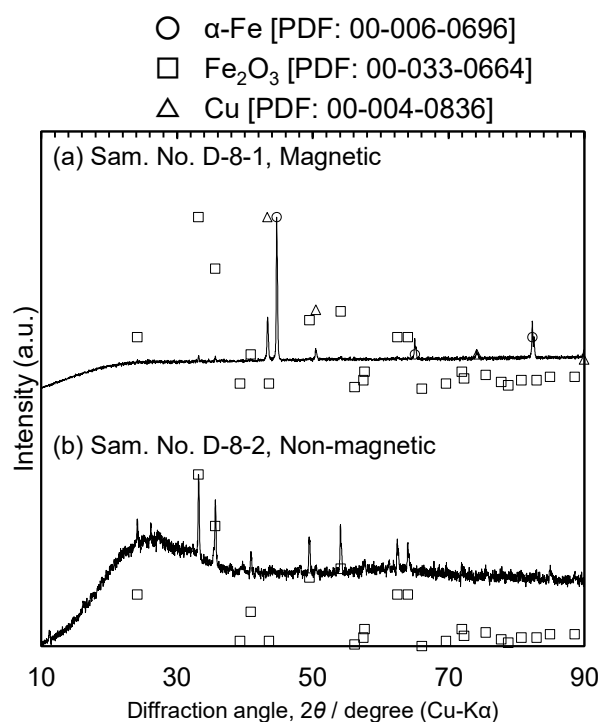


Fig. 4-19 XRD patterns of water-insoluble residues in (a) Sam. No. D-8-1 and (b) Sam. No. D-8-2 after vacuum distillation of crude  $\text{ZnCl}_2$  samples.

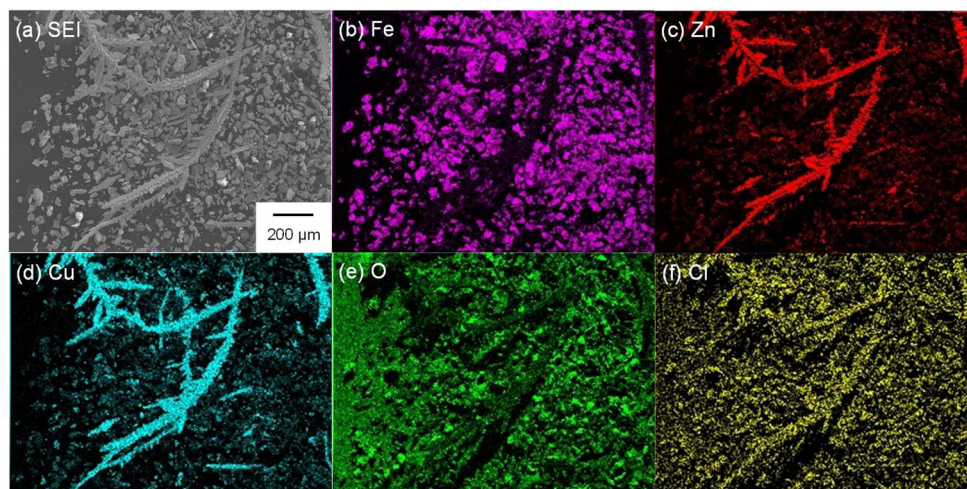


Fig. 4-20(a) SEM image and elemental mapping by EDS analysis of the water-insoluble magnetic residue in Sam. No. D-8-1 after vacuum distillation: (b) Fe, (c) Zn, (d) Cu, (e) O, and (f) Cl.

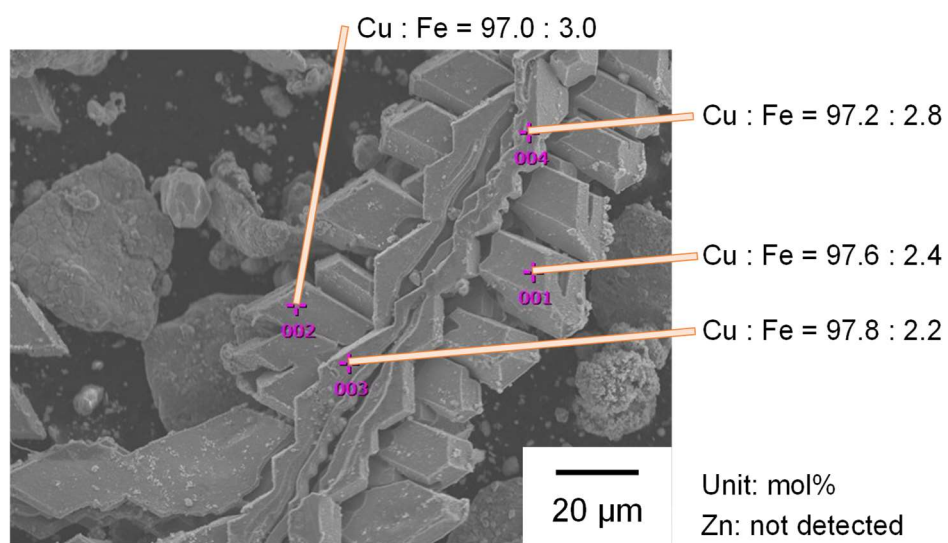


Fig. 4-21 Enlarged SEM image and EDS point analysis of the water-insoluble magnetic residue in Sam. No. D-8-1 after vacuum distillation (cf. Fig. 4-20).

#### 4.4 小括

本章では高蒸気圧成分である  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{CuCl}_2$  を含有した粗  $\text{ZnCl}_2$  融体の真空蒸留精製を検討した。熱力学的検討により、予め金属  $\text{Fe}$  による還元処理を行うことで、それら高蒸気圧成分を  $\text{FeCl}_2$  や  $\text{Cu/CuCl}$  といった低蒸気圧成分に転換でき、真空蒸留における精製  $\text{ZnCl}_2$  への汚染を低減できると予想した。 $\text{Fe}$  還元実験では、 $\text{ZnCl}_2$  中の  $\text{FeCl}_3$  は  $\text{FeCl}_2$  へと還元され、溶融塩中  $\text{Fe}$  濃度は上昇した。また  $\text{ZnCl}_2$  中の  $\text{CuCl}_2$  は、金属  $\text{Cu}$  もしくは  $\text{CuCl}$  へと還元された。 $\text{Fe}$  還元に引き続き真空蒸留を行った実験では、低  $\text{Fe}$  濃度かつ極低  $\text{Cu}$  濃度の精製  $\text{ZnCl}_2$  の回収に成功した。 $\text{Fe}$  還元をせずに真空蒸留を行った場合にも精製  $\text{ZnCl}_2$  は得られたが、低温域へ移動した  $\text{Fe}$  総量は増加した。未反応  $\text{FeCl}_3$  の揮発混入などの解決すべき問題はあるが、低温において  $\text{Fe}$  還元をより効率的に進められれば解消できると考えられる。



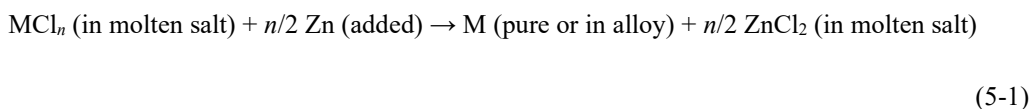
## 文献

- [1] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. HesseImann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [2] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, and M.-A. Van Ende: *Calphad*, 2016, vol. 54, pp. 35–53.
- [3] 南條 道夫, 金井 俊治, 伊藤 良雅, 谷内 研太郎: *軽金属*, 1984, vol. 34, pp. 464–471.
- [4] T. Uda, K.T. Jacob, and M. Hirasawa: *Science*, 2000, vol. 289, pp. 2326–2329.
- [5] W. Xiong, Y. Kong, Y. Du, Z.-K. Liu, M. Selleby, and W.-H. Sun: *Calphad*, 2009, vol. 33, pp. 433–440.
- [6] H. Viitala, P. Taskinen, and D. Lindberg: *Calphad*, 2019, 101667.
- [7] E.M. Levin, C.R. Robbins, and H.F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists*, vol. I, American Ceramic Society, Ohio, 1964.
- [8] A. Ferrari and C. Colla: *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.*, 1930, vol. 12, p. 672.
- [9] S. Cui and I.-H. Jung: *Calphad*, 2017, vol. 56, pp. 241–259.
- [10] K. Shubhank and Y.-B. Kang: *Calphad*, 2014, vol. 45, pp. 127–137.
- [11] B. Zhang, X. Yan, K. Shibata, M. Tada, and M. Hirasawa: *High Temp. Mater. PR-ISR*, 1999, vol. 18, pp. 197–211.

## 第 5 章 ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 熔融塩中 CdCl<sub>2</sub> の Zn 還元反応の熱力学

### 5.1 緒言

第 2 章で検討したように、ZnCl<sub>2</sub> と金属 Zn が共存する状態は、不純物元素 M について MCl<sub>n</sub>-M 間の熱力学量関係を規定する。これに基づいた ZnCl<sub>2</sub> 含有熔融塩の精製方法の 1 つが、Monk と Fray が提案した Zn セメンテーションである<sup>[1]</sup>。すなわち、硫酸水溶液に対する湿式法と同様に考え、反応 (5-1) に示すように、ZnCl<sub>2</sub> 含有熔融塩に金属 Zn を添加することにより熔融塩から MCl<sub>n</sub> を還元除去するプロセスである。



金属-塩化物系において多くの重金属元素 M は Zn より貴であり<sup>[2]</sup>、反応 (5-1) において Zn-ZnCl<sub>2</sub> 平衡は低い平衡 MCl<sub>n</sub> 濃度を与える。実験的には Devilee らが 673 K において ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 熔融塩 (ZnCl<sub>2</sub>:NaCl:KCl = 31:29:40 mol%) を用いた場合において、Zn セメンテーションにより FeCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, CuCl を数 mass ppm レベルまで除去した<sup>[3]</sup>。HCl ガスによる熔融塩のバブリング後、攪拌下において約 2 時間の反応でこのような結果を得ており、物質移動が律速すると想定される濃度範囲においても、比較的短時間で反応は完了するようである。一方で CdCl<sub>2</sub> については除去後の濃度が約 200 mass ppm に留まっていた。これは、金属-塩化物系において Cd は Zn よりも貴ではあるものの、標準電極電位差がさほど大きくないことに起因する。これはまた、電解において Cd の析出が Zn のそれと競争しやすいことを意味しており、残留 CdCl<sub>2</sub> は電析 Zn の純度低下をもたらす。

Zn セメンテーションにより溶融塩から  $\text{CdCl}_2$  を効果的に除去するためには、反応 (5-1) に関する物理化学的な知見を深めることが不可欠である。上述したように比較的短時間で反応 (5-1) の熱力学的平衡状態は達成されることがわかっている。したがって反応 (5-1) に関する熱力学的な情報が既知であれば、セメンテーションによる除去限界を計算でき、それを達成するプロセスを実現することは難しくないと考えられる。

また、電解プロセスにおいても金属-溶融塩は共存するため、反応 (5-1) に関する知見は電析 Zn への不純物元素の混入についても示唆を与える。特に Zn を液体状態で採取する上では、Zn の融点  $T_{\text{m,Zn}} = 692.73 \text{ K}$  <sup>[4]</sup> 以上における熱力学データが重要である。以上を踏まえて本研究では、Devilee らの実験温度よりも高い温度である 723 K において、 $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  の Zn 還元反応に関する熱力学を調査した。具体的には、 $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩として  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  溶融塩 ( $\text{ZnCl}_2$ : 40 mol%) を採用し、溶融塩中の  $\text{NaCl}:\text{KCl}$  濃度比を変えながら、溶解した  $\text{CdCl}_2$  の活量に関する情報を得た。

## 5.2 CdCl<sub>2</sub> の Zn 還元反応における熱力学的解析

CdCl<sub>2</sub> の Zn 還元反応は式 (5-2) に示される。



$$\Delta_{\text{r}5-2}G^\circ = -30.15 \text{ kJ/mol @ } 723 \text{ K}^{[2]}$$

ここで CdCl<sub>2</sub>, Zn, Cd, ZnCl<sub>2</sub> の標準状態はそれぞれ固体 CdCl<sub>2</sub>, 液体 Zn, 液体 Cd, 液体 ZnCl<sub>2</sub> とし、これらは 723 K において安定な相である。溶融塩中における CdCl<sub>2</sub> の熱力学量を考える上では、仮想的に液体 CdCl<sub>2</sub> を標準状態とした方が便宜的である。CdCl<sub>2</sub> (融点  $T_{\text{m,CdCl}_2} = 841.65 \text{ K}^{[4]}$ ) の融解反応を式 (5-3) に示す。



$$\Delta_{\text{r}5-3}G^\circ = 4.25 \text{ kJ/mol @ } 723 \text{ K}^{[2]}$$

反応 (5-2) と (5-3) を組み合わせると、CdCl<sub>2</sub> の標準状態を液体 CdCl<sub>2</sub> とした場合の CdCl<sub>2</sub> の Zn 還元反応式 (5-4) が考えられる。



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}5-4}G^\circ &= \Delta_{\text{r}5-2}G^\circ - \Delta_{\text{r}5-3}G^\circ \\ &= -RT \ln \left( \frac{a_{\text{Cd}} a_{\text{ZnCl}_2}}{a_{\text{CdCl}_2} a_{\text{Zn}}} \right) \\ &= -34.40 \text{ kJ/mol @ } 723 \text{ K}^{[2]} \end{aligned}$$

ここで  $R = 8.3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  は気体定数、 $T = 723 \text{ K}$  は絶対温度、 $a_i$  は Raoult 基準の  $i$  の活量である。式 (5-4) を変形することで、式 (5-5) が得られる。

$$a_{\text{CdCl}_2} = a_{\text{ZnCl}_2} \left( \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Zn(l)}}} \right) \exp \left( \frac{\Delta_{\text{r5-4}} G^\circ}{RT} \right) \quad (5-5)$$

$\text{CdCl}_2$  の濃度（ここではモル分率  $x_i$ ）として表すために、Raoult 基準の活量係数  $\gamma_i$  を導入すると、式 (5-6) のように示される。

$$x_{\text{CdCl}_2} = \left( \frac{a_{\text{ZnCl}_2}}{\gamma_{\text{CdCl}_2}} \right) \left( \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Zn}}} \right) \exp \left( \frac{\Delta_{\text{r5-4}} G^\circ}{RT} \right) \quad (5-6)$$

式 (5-5) や (5-6) において溶融塩相と金属相における成分や組成を考えると、定性的に以下の性質が言える。まず溶融塩相について、 $\text{ZnCl}_2$ -不純物系を用いる場合、 $\text{Zn}$  還元反応により不純物塩化物は溶融塩相から取り除かれ、反応後の溶融塩相はほぼ  $\text{ZnCl}_2$  のみにより構成されるため、 $\text{ZnCl}_2$  活量は 1 に近い値を取る。 $\text{CdCl}_2$  の活量や濃度を低下させるためには、 $\text{ZnCl}_2$  活量を低下させる必要がある。Monk と Fray は  $\text{NaCl-KCl}$  等モル混合塩<sup>[5]</sup>や  $\text{LiCl-KCl}$  共晶塩<sup>[6]</sup>において  $\text{ZnCl}_2$  活量係数が極めて小さいことに着目し、 $\text{ZnCl}_2$ -不純物系に  $\text{NaCl}$  や  $\text{KCl}$  を添加してから  $\text{Zn}$  セメンテーションを行うことを提案した。Devilee らが  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$  溶融塩を採用した理由も同様である。ただし、式 (5-6) からわかるように、 $\text{NaCl}$  や  $\text{KCl}$  の添加における  $\text{ZnCl}_2$  活量の低下に対して、 $\text{CdCl}_2$  活量係数までもが十分に低下してしまうと、 $\text{CdCl}_2$  濃度を低下させることができなくなる。したがって、適切な溶媒組成の決定には  $\text{CdCl}_2$  の活量係数に関する情報が必要であるが、著者の知る限りある程度  $\text{ZnCl}_2$  を含有した溶融塩におけるその報告はない。ただし Jellinek と Siewers は、 $\text{NaCl}$  や  $\text{KCl}$  を含有していない  $\text{ZnCl}_2\text{-CdCl}_2$  系

については、理想溶液に近い挙動を示すと報告している<sup>[7]</sup>。NaCl や KCl の添加には、ZnCl<sub>2</sub> の蒸気圧低下による蒸発損失の抑制といった利点もある。また最終的な電解工程においては、ZnCl<sub>2</sub> の高い粘性や低い電気伝導度を改善するために、支持電解質として NaCl や KCl を添加することが望ましく、Zn セメンテーション後に溶融塩から NaCl や KCl を除去する必要はない。Copham と Fray は電気伝導度、表面張力、密度の測定に基づき、電解に最適な ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 溶融塩組成を ZnCl<sub>2</sub>:NaCl:KCl = 40:30:30 mol% と決定した<sup>[8]</sup>。

Figure 5-1 に 723 K における ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 系等温断面図を示す。この図は熱力学平衡計算ソフトウェア FactSage 7.2（データベース: FactPS, FTsalt, FSstel）により描いた<sup>[2]</sup>。液相のデータには Robelin と Chartrand により最適化された修正擬化学モデル<sup>[9]</sup>が用いられている。この図を元に、ZnCl<sub>2</sub> 濃度（活量）が低くかつ液相のみが安定に存在する領域を考え、ZnCl<sub>2</sub> 濃度を 40 mol% に固定して NaCl と KCl 濃度比を変えた組成（図中の黒点）の溶融塩を実験に用いた。723 K における 40mol%ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 溶融塩中の ZnCl<sub>2</sub> 活量に関しては報告がない。Tarasov と Gul'din は 773-923 K における起電力測定により 40mol%ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 溶融塩中の ZnCl<sub>2</sub> 活量を決定した<sup>[10]</sup>。Figure 5-2(a)に示すように、彼らの結果と温度依存性のみを考慮した準正則溶体モデル ( $\log \gamma_{\text{ZnCl}_2} = A/T + B$ ,  $A$  と  $B$  は定数) を用い、外挿することで 723 K における ZnCl<sub>2</sub> 活量を得た。Figure 5-2(b)に得られた外挿値を FactSage 7.2 による計算値と一緒に示す。このように ZnCl<sub>2</sub> 活量については、723 K における報告値がなく、モデル間における差異が大きいのが現状である。

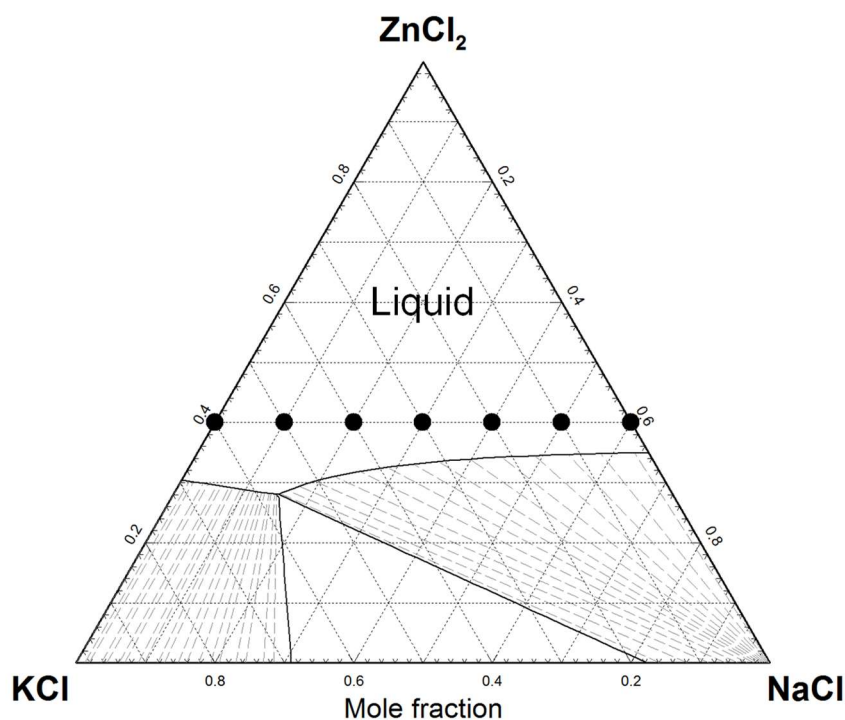


Fig. 5-1 Calculated isothermal sectional diagram for the  $\text{ZnCl}_2$ – $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  system at 723 K, depicted by FactSage 7.2 [2,9]. The black points show the initial compositions of solvents during the equilibrium experiments.

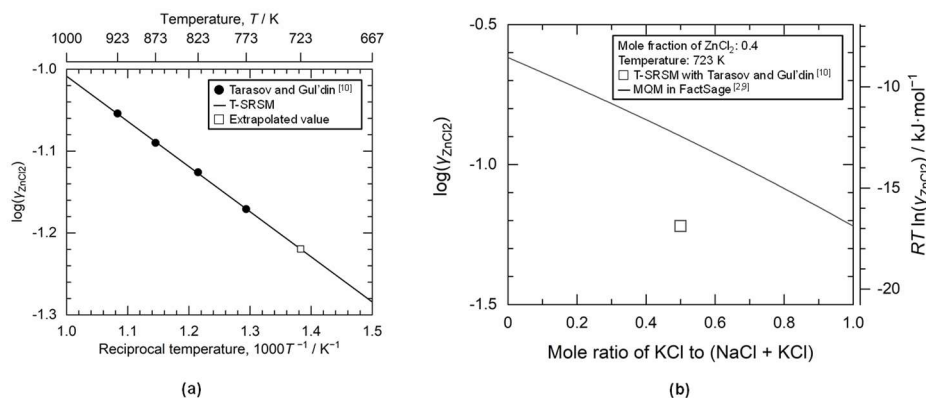


Fig. 5-2(a) Activity coefficient of  $\text{ZnCl}_2$  in the 40mol% $\text{ZnCl}_2$ – $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  system at 773–923 K (reference state: liquid  $\text{ZnCl}_2$ ), obtained by Tarasov and Gul'din [10], and the fitting line with Temperature-dependent Subregular Solution Model (T-SRSM). (b) Calculated activity coefficient of  $\text{ZnCl}_2$  in the 40mol% $\text{ZnCl}_2$ – $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  system at 723 K, obtained by T-SRSM and Modified Quasichemical Model (MQM) [2,9].

次に金属相については、NaCl や KCl は金属 Zn に対して不活性であるため、それらの添加の有無にかかわらず、Zn-不純物系として考えてよい。Zn 添加量を増やすと、最終的な金属相における Cd と Zn の活量比  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}}$  は小さくなるため、熔融塩相から  $\text{CdCl}_2$  を除去する上では有利である。しかし経済性を考えると出来る限り Zn 添加量は節約したい。実際には他の不純物塩化物も  $\text{CdCl}_2$  と同時に還元され、必然的に Fe や Pb を始めとする他の金属元素も金属相に混入する。したがって、Zn と Cd の活量を制御するためには多元系金属相の活量に関する情報が必要である。実験的には、不純物塩化物として  $\text{CdCl}_2$  のみを含有した熔融塩に対して Zn 還元を実施することで、得られた Zn-Cd 二元系金属相に関するデータを用いることができる。Dutkiewicz と Zakulski は、Fig. 5-3 に示すように Zn-Cd 系状態図を整理した<sup>[11]</sup>。また液相について相対部分モル量の過剰量を式 (5-7) と (5-8) に示されるように定式化した。

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}_{\text{Zn}}^{\text{ex}} &= RT \ln(\gamma_{\text{Zn}}) \\
 &= (1978.33 + 14.36793T)x_{\text{Cd}}^2 + (20752.67 - 40.22618T)x_{\text{Cd}}^3 \\
 &\quad + (-12670.19 + 23.28216T)x_{\text{Cd}}^4 \quad [11] \\
 &\hspace{15em} (5-7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}_{\text{Cd}}^{\text{ex}} &= RT \ln(\gamma_{\text{Cd}}) \\
 &= (8131.27 + 2.01555T) + (-3956.67 - 28.73584T)x_{\text{Cd}} \\
 &\quad + (-29150.67 + 74.70719T)x_{\text{Cd}}^2 + (37651.24 - 71.27355T)x_{\text{Cd}}^3 \\
 &\quad + (-12670.19 + 23.28216T)x_{\text{Cd}}^4 \quad [11] \\
 &\hspace{15em} (5-8)
 \end{aligned}$$



ここで、 $\bar{\Delta G}_M^{\text{ex}}$  は Zn–Cd 液相における M (M=Zn or Cd) の相対部分ギブスエネルギーの過剰量である。

以上を踏まえて本章では、723 K での 40mol%ZnCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl 溶融塩と Zn–Cd 融体の平衡実験を行い、Fig. 5-2(b)における溶融塩相中 ZnCl<sub>2</sub> の活量と、式 (5-7) と (5-8) を用いて得た金属相中の Zn と Cd の活量を用いて、式 (5-5) により未知数である溶融塩相中 CdCl<sub>2</sub> の活量を求めた。

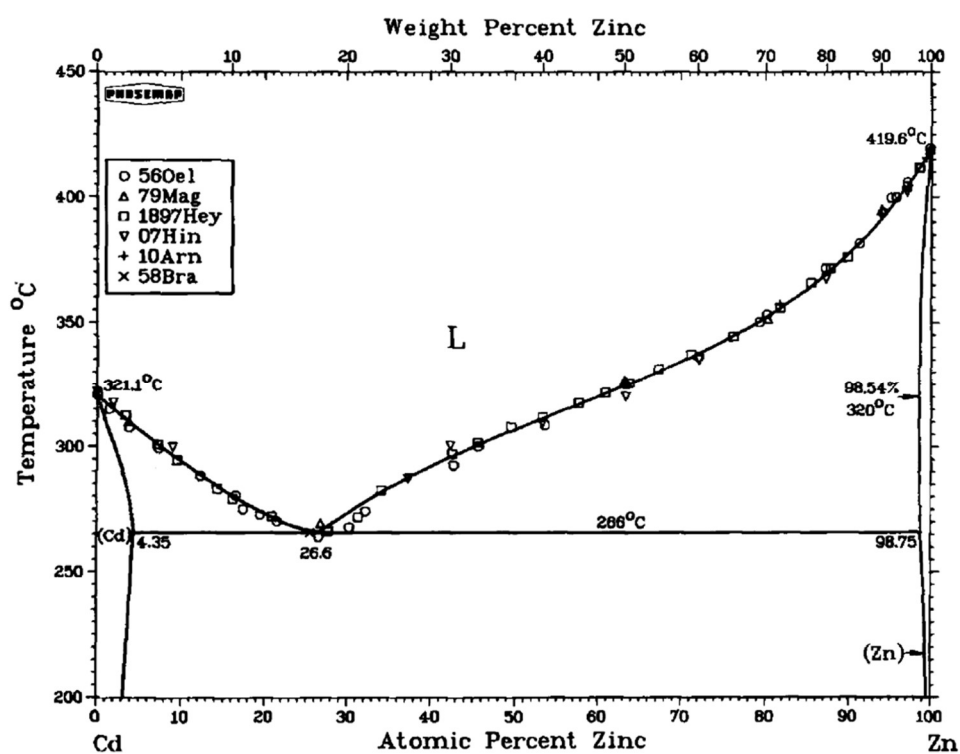


Fig. 5-3 Phase diagram for the Zn–Cd system<sup>[11]</sup>.

### 5.3 実験方法

Figure 5-4 にセメンテーション反応の平衡実験に用いた実験装置の模式図を示す。硼珪酸ガラス製の円筒形セパラブルフラスコ (I.D. 85 mm × H. 210 mm, 柴田科学株式会社) を反応チャンバーに用いた。上部を硼珪酸ガラス製の 4 口カバーで覆い、O リングを介して接続した。実験温度の保持には、マントルヒーター (I.D. 115 mm × D. 130 mm, 株式会社東京技術研究所) を用いた。Experiment Nos. A-1, A-2, A-3 を除く全ての実験においては、実験温度の安定化のために追加でリボンヒーターを用いた。熔融塩の調製には、無水  $\text{ZnCl}_2$  粉末 (99.9%, 和光純薬工業株式会社)、 $\text{NaCl}$  粉末 (99.5%, 和光純薬工業株式会社)、 $\text{KCl}$  粉末 (99.5%, 和光純薬工業株式会社)、 $\text{CdCl}_2$  粉末 (98.0%, 関東化学株式会社) を用いた。

0.5 mol% 分の  $\text{CdCl}_2$  を添加した 40mol%  $\text{ZnCl}_2$ – $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  混合物 6 g もしくは 10 g を PYREX 試験管るつぼ (O.D. 19.8 mm × I.D. 17.9 mm × H. 80 mm) に入れ、393 K で 72 時間以上真空乾燥した。乾燥後、Exp. No. A-1 と Exp. No. A-2 においては、乾燥した塩の上に Zn 粒 (99.99%, 株式会社高純度化学研究所) および Zn 粉 (99.9%, 株式会社高純度化学研究所) を置いた。乾燥した塩が入ったるつぼをチャンバー底部に設置し、723 K までシリカゲルで脱水した Ar 雰囲気 (99.9999%) で昇温した。チャンバー底部には、ガス脱酸剤としてスポンジ Ti (99.99%, 株式会社高純度化学研究所) を入れた。Experiment Nos. A-1 と A-2 を除く全ての実験では、試料付近の温度が安定した後に Zn 粒を添加することで、反応時間を制御した。Zn 粒は (1+1) 塩酸で洗浄し、次いで純水で洗浄後、デシケーター内で乾燥してから用いた。所定時間経過後、試料を引き上げ、チャンバー内あるいはチャンバー外で Ar ガスにより冷却した。

試料中金属相と熔融塩相は比重差により分離していたため、PYREX るつぼを粉碎してそれぞれの相試料を取り出した。金属試料とそれに付着した塩試料は、純水あるい

は極めて薄い塩酸で塩のみを浸出除去した後、孔径  $0.025\ \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過することで分離した。回収した塩試料と金属試料を塩酸あるいは硝酸で溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES, PS7800, 株式会社日立ハイテク）を用いて溶液中金属元素濃度を定量した。

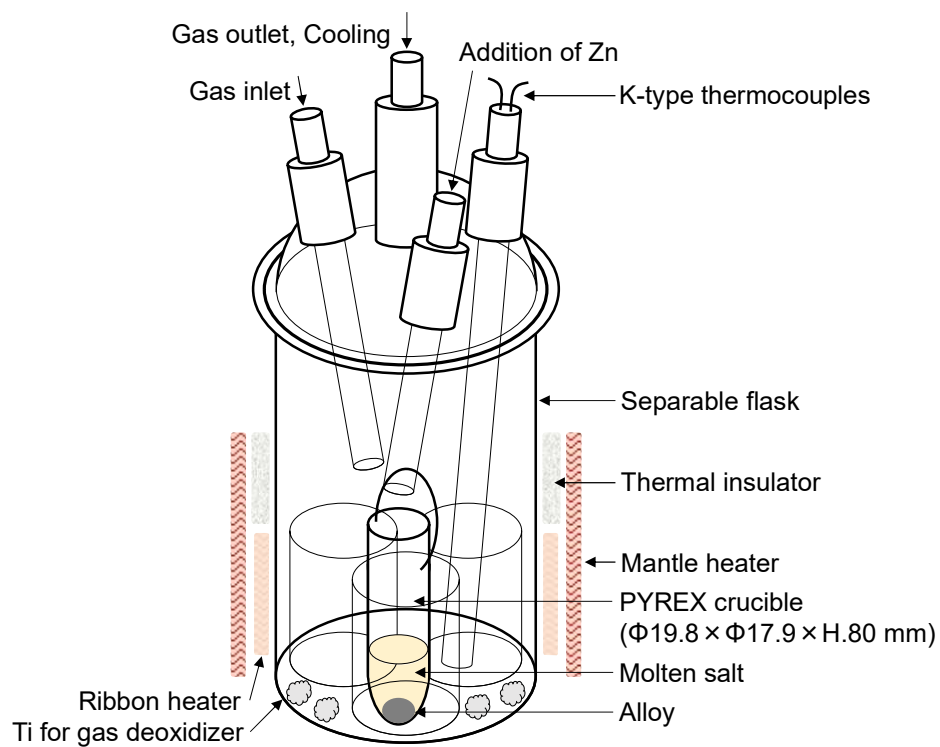


Fig. 5-4 Schematic of the experimental apparatus for the equilibrium of cementation.

## 5.4 結果および考察

### 5.4.1 平衡時間の決定

Table 5-1 にセメンテーション反応実験の結果を示す。現在の実験条件における平衡時間を決定するため、 $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  溶融塩 ( $\text{ZnCl}_2:\text{NaCl}:\text{KCl}=40:20:40$  mol%) を用い、反応時間を変えて実験を行った。Figure 5-5 にセメンテーション反応における溶融塩中 Zn 濃度と Cd 濃度の経時変化を示す。Experiment Nos. A-1, A-2, A-3 では、リボンヒーターをチャンバー周囲に設置しなかったため (cf. Fig. 5-4)、試料周辺の温度が最大 20 K 変動した。平衡時間を決定する上では、これらの結果を参考結果とした。

Zn セメンテーション反応が進行するにつれて、溶融塩中 Cd 濃度は減少する。本実験では、反応時間とともに溶融塩中 Cd 濃度は減少し、反応時間 18 時間以降において一定となった。最終的な溶融塩中 Cd 濃度は、より低温である 673 K で、より低  $\text{ZnCl}_2$  濃度である  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  溶融塩 ( $\text{ZnCl}_2:\text{NaCl}:\text{KCl}=31:29:40$  mol%) を用いた Devilee らによる結果<sup>[3]</sup>と同程度であった。

Zn セメンテーション反応が進行するにつれて、溶融塩中 Zn 濃度は 27.0 mass% から最大 27.4mass% へと増加する。一方、その高い蒸気圧を考慮すると、溶融塩からの  $\text{ZnCl}_2$  の蒸発損失の可能性が考えられる。本実験における反応時間範囲では、溶融塩中 Zn 濃度は初期濃度からほぼ一定に保たれた。 $\text{NaCl}$  や  $\text{KCl}$  の添加により  $\text{ZnCl}_2$  活量が低い値に抑えられ、比較的長い反応時間においても蒸発損失が大きくなかったと考えられる。 $\text{NaCl}$  や  $\text{KCl}$  については、ICP-OES 分析における相互のイオン化干渉が原因で、溶融塩中 Na 濃度と K 濃度を精確に定量できなかった。それらは金属 Zn と反応せず、また低い蒸気圧を考慮すると蒸発量も小さいことから、初期質量が保存されると仮定して濃度を算出した。実際、試料質量や溶融塩中 Zn 濃度はほぼ不変であったため、 $\text{NaCl}$  や  $\text{KCl}$  のほぼ全量が溶融塩中に反応や蒸発をせずに残存していたことが示唆される。以

上を踏まえて、本実験条件における平衡時間を 18 時間と決定した。ただし溶融塩組成を変更したときに、その物理化学的な性質の変化に伴い平衡時間が延長することを考慮し、他の溶融塩組成を用いる場合には反応時間を 24 時間とした。

Table 5-1 Experimental results of the cementation reaction.

Exp. No.	Sam. No.	Reaction Time, $t$ / h	Mole fraction in molten salt, $x_{\text{MCl}_n}$				Mole fraction in metal, $x_{\text{M}}$		Notes
			ZnCl <sub>2</sub>	NaCl <sup>a</sup>	KCl <sup>a</sup>	CdCl <sub>2</sub>	Zn	Cd	
A-1	A-1-1	18	0.385	0.205	0.410	0.000147	0.869	0.131	TF <sup>b</sup>
	A-1-2	18	0.380	0.207	0.413	0.000126	0.908	0.092	TF <sup>b</sup>
	A-1-3	18	0.383	0.206	0.412	0.000156	0.866	0.134	TF <sup>b</sup>
A-2	A-2-1	18	0.388	0.204	0.408	0.000137	0.863	0.137	TF <sup>b</sup>
	A-2-2	18	0.385	0.205	0.410	0.000102	0.882	0.118	TF <sup>b</sup>
A-3	A-3-1	18	0.396	0.202	0.403	0.000166	0.855	0.145	TF <sup>b</sup>
	A-3-2	6	0.395	0.201	0.403	0.000871	0.904	0.096	TF <sup>b</sup>
A-4	A-4-1	18	0.396	0.202	0.403	0.000128	0.865	0.135	NE <sup>c</sup>
	A-4-2	2	0.394	0.201	0.403	0.00238	0.969	0.031	
A-5	A-5-1	24	0.395	0.202	0.403	0.000126	0.861	0.139	NE <sup>c</sup>
	A-5-2	15	0.398	0.201	0.402	0.000253	0.877	0.123	
A-6	A-6-1	24	0.398	-	0.602	0.000152	0.867	0.133	
A-7	A-7-1	24	0.396	0.604	-	0.000210	0.854	0.146	
A-8	A-8-1	24	0.392	0.406	0.203	0.000160	0.845	0.155	
A-9	A-9-1	24	0.392	0.304	0.304	0.000162	0.836	0.164	
A-10	A-10-1	18	0.399	0.100	0.501	0.000195	0.863	0.137	
A-11	A-11-1	18	0.396	0.302	0.302	0.000126	0.847	0.153	
A-12	A-12-1	24	0.400	0.100	0.500	0.000158	0.868	0.132	
A-13	A-13-1	24	0.400	0.500	0.100	0.000252	0.867	0.133	

<sup>a</sup> Assumed that mass of NaCl and KCl in the system was preserved during the experiments. <sup>b</sup>“TF”: Temperature fluctuation was confirmed during Exp. Nos. A-1, A-2, and A-3. <sup>c</sup>“NE”: Equilibrium was not achieved.

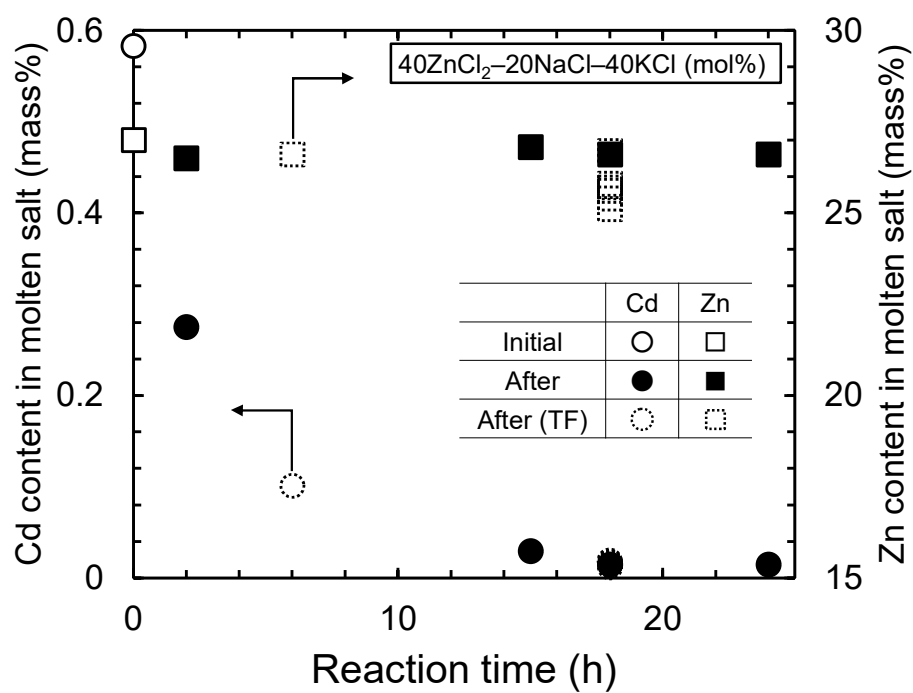


Fig. 5-5 Changes of Cd and Zn contents in molten salt with reaction time. The solvent composition is  $\text{ZnCl}_2$ :  
 $\text{NaCl}:\text{KCl} = 40:20:40$  mol%. TF indicates the experimental results with temperature fluctuation.

#### 5.4.2 溶融塩中 NaCl:KCl 濃度比の影響

Figure 5-6 に、様々な NaCl:KCl 濃度比の 40mol%ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl 溶融塩を用いてセメンテーション反応を行ったときの、Zn-Cd 金属相と平衡した溶融塩中 CdCl<sub>2</sub> 濃度を示す。その横軸は溶融塩中 NaCl と KCl に対する KCl のモル比である。平衡する金属相中の Cd 濃度は、モル分率  $x_{\text{Cd}} = 0.132\text{--}0.164$  の範囲に制御した。

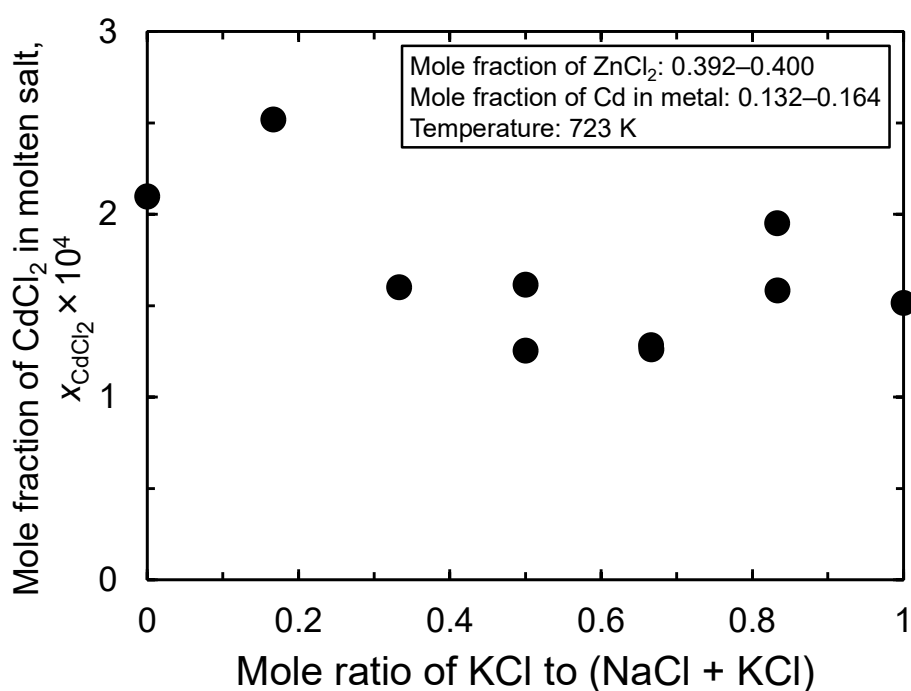


Fig. 5-6 Equilibrium mole fraction of CdCl<sub>2</sub> in molten 40mol%ZnCl<sub>2</sub>-NaCl-KCl salt coexisting with Zn-Cd melt at 723 K. Mole fraction of Cd in the metal  $x_{\text{Cd}} = 0.132\text{--}0.164$ .

これらの実験結果を用いて、ZnCl<sub>2</sub> 含有溶融塩中の CdCl<sub>2</sub> 活量を求めた。ただし ZnCl<sub>2</sub> 活量については、Fig. 5-2(b)に示すように異なるモデルを用いた計算値に差異が見られているため、まず ZnCl<sub>2</sub> 活量係数も未知数と考えた。式 (5-4) を変形して、式 (5-9) のように CdCl<sub>2</sub> と ZnCl<sub>2</sub> の活量係数比として求めた。



$$\frac{\gamma_{\text{CdCl}_2}}{\gamma_{\text{ZnCl}_2}} = \left( \frac{x_{\text{ZnCl}_2}}{x_{\text{CdCl}_2}} \right) \left( \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Zn}}} \right) \exp\left( \frac{\Delta_{\text{r5-4}} G^\circ}{RT} \right) \quad (5-9)$$

Figure 5-7 に 723 K における 40mol%ZnCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl 溶融塩中 CdCl<sub>2</sub> と ZnCl<sub>2</sub> の活量係数比  $\gamma^\circ_{\text{CdCl}_2} / \gamma_{\text{ZnCl}_2}$  を示す。ここでは、溶融塩中 CdCl<sub>2</sub> についてヘンリーの法則が成立する程度の希薄濃度と考え、活量係数は一定とした ( $\gamma_{\text{CdCl}_2} = \gamma^\circ_{\text{CdCl}_2}$ )。

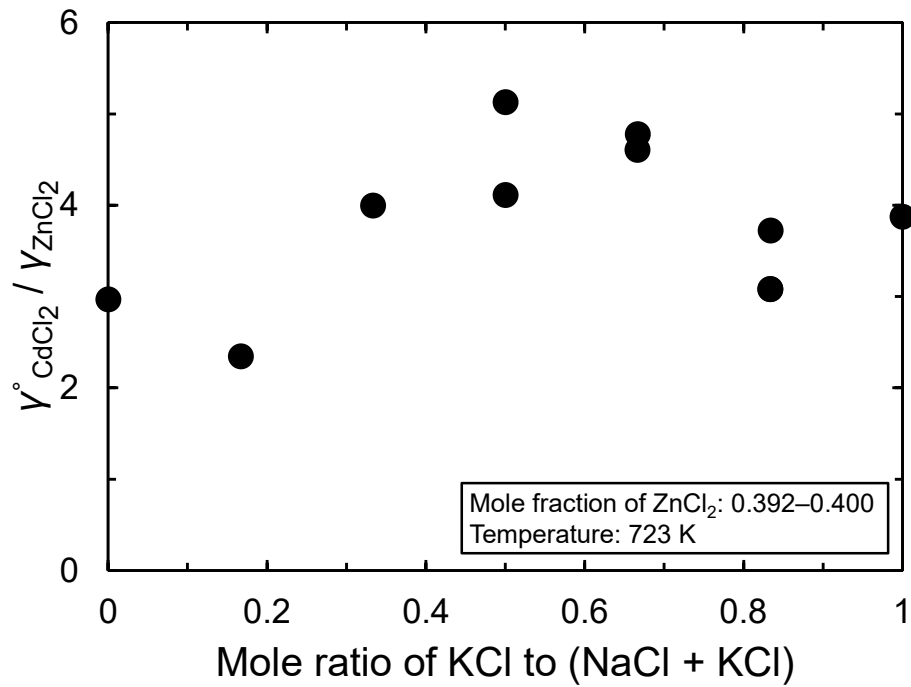


Fig. 5-7 Ratio of the activity coefficients of CdCl<sub>2</sub> to ZnCl<sub>2</sub> in molten 40mol%ZnCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl salt at 723 K. It was assumed that CdCl<sub>2</sub> was diluted in the molten salt and its activity coefficient was constant ( $\gamma_{\text{CdCl}_2} = \gamma^\circ_{\text{CdCl}_2}$ ).

次に、Fig. 5-2(b)において計算した ZnCl<sub>2</sub> 活量係数を用いて、式 (5-10) により CdCl<sub>2</sub> 活量係数を求めた。

$$\gamma_{\text{CdCl}_2} = \left( \frac{\gamma_{\text{ZnCl}_2} x_{\text{ZnCl}_2}}{x_{\text{CdCl}_2}} \right) \left( \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Zn}}} \right) \exp \left( \frac{\Delta_{\text{f5-4}} G^\circ}{RT} \right) \quad (5-10)$$

Figure 5-8 に 723 K における 40mol%ZnCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl 溶融塩中の無限希薄 CdCl<sub>2</sub> 活量係数を示す。図中では同溶媒組成におけるデータの平均を取り、標準誤差をエラーバーで示した。723 K において 40mol%ZnCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl 溶融塩中の無限希薄 CdCl<sub>2</sub> 活量係数は、1 より小さい値であり理想的な挙動よりも負に偏倚した。ZnCl<sub>2</sub>:NaCl:KCl = 40: 50:10 mol%のものを除くと、溶融塩中 KCl 濃度が増加すると CdCl<sub>2</sub> 活量係数は減少した。異なるモデルにより計算した ZnCl<sub>2</sub> 活量係数を用いた ZnCl<sub>2</sub>:NaCl:KCl = 40:30:30 mol%系については、CdCl<sub>2</sub> 活量係数は準正則溶体モデルを用いた方が小さい値となった。

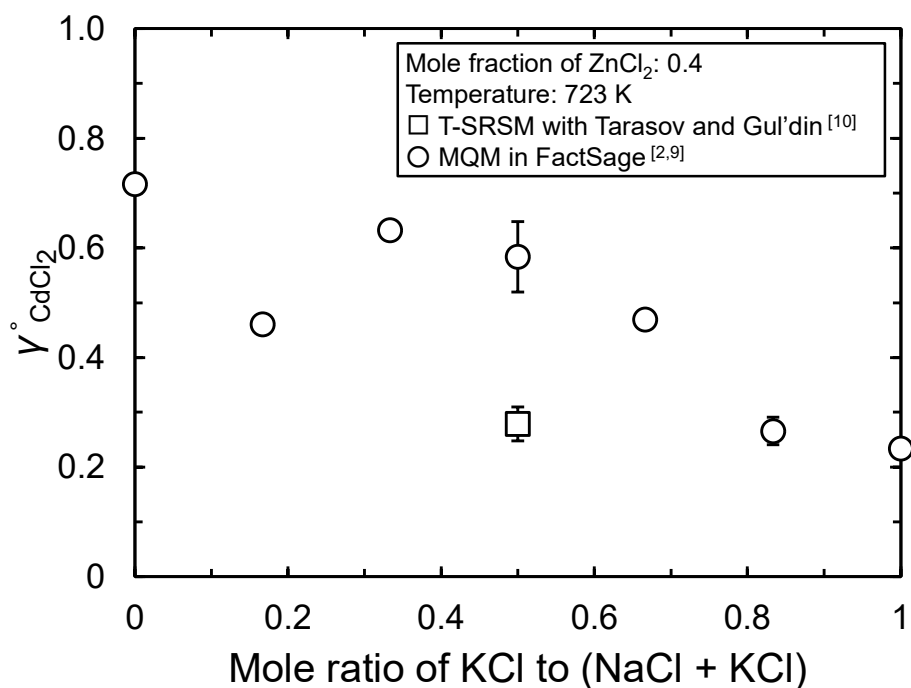


Fig. 5-8 Activity coefficient of CdCl<sub>2</sub> in molten 40mol%ZnCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl salt at 723 K. It was assumed that CdCl<sub>2</sub> was diluted in the molten salt and its activity coefficient was constant ( $\gamma_{\text{CdCl}_2} = \gamma^\circ_{\text{CdCl}_2}$ ). The error bars depict standard errors.

### 5.4.3 2 段階セメンテーション反応

湿式法における硫酸水溶液の Zn セメンテーションでは、Zn 添加量を削減しながら精製限界を低下させるために、通常 2, 3 回に渡って多段階で行われる。ここでは、溶融塩に対しても多段階の Zn セメンテーションを適用することを考えた。多段階セメンテーションプロセスでは、Zn セメンテーション反応と溶融塩相-金属相間の分離を繰り返す。

Zn セメンテーション反応を用いて、平衡論的に溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  濃度を目標値まで低減するためには、式 (5-6) に基づいて金属相中 Cd と Zn の活量比  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}}$  をある値に制御する必要がある。1 段階セメンテーションの場合、溶融塩中にある程度  $\text{CdCl}_2$  が含まれていると、その  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}}$  を達成するために必要な金属 Zn 添加量が多くなる。一方、多段階セメンテーションでは、最終段階の前に溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  濃度を粗く低下できるため、最終段階において目標の  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}}$  を達成するために必要な金属 Zn 添加量を減らすことができる。

まず前述の実験結果を用いて、多段階セメンテーションのシミュレーション計算を行った。最初に、溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  の目標濃度をモル分率  $x_{\text{CdCl}_2} = 10^{-5}$  と設定した。次に、式 (5-10) を変形して得られた式 (5-11) において、目標の  $x_{\text{CdCl}_2}$  を達成するために必要な金属相中 Cd と Zn の活量比  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}}$  を計算した。

$$\frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Zn}}} = \left( \frac{\gamma_{\text{CdCl}_2} x_{\text{CdCl}_2}}{\gamma_{\text{ZnCl}_2} x_{\text{ZnCl}_2}} \right) \exp \left( - \frac{\Delta_{\text{f5-4}} G^\circ}{RT} \right) \quad (5-11)$$

ここで必要な溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  と  $\text{ZnCl}_2$  の活量係数比  $\gamma^\circ_{\text{CdCl}_2} / \gamma_{\text{ZnCl}_2}$  は、Fig. 5-7 から  $\gamma^\circ_{\text{CdCl}_2} / \gamma_{\text{ZnCl}_2} = 4$  とした。この場合、 $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}} = 0.0306$  が必要な金属相中 Cd と Zn の活量比と

なる。これを満たす金属相中 Zn と Cd の濃度は、式 (5-7) と (5-8) により計算できる。最後に、反応 (5-4) における物質収支から必要な Zn 添加量を計算した。

多段階セメンテーションのシミュレーション計算では、計  $j$  段階のセメンテーションにおける  $i$  段階目の反応について、目標の  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}}$  を以下のように設定した。

$$\left( \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Zn}}} \right)_{i,j} = \left( \frac{a_{\text{Cd}}}{a_{\text{Zn}}} \right)_{1,1}^{i/j} \quad (5-12)$$

例えば 2 段階セメンテーションにおいては、1 段階目の反応で  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}} = (0.0306)^{1/2} = 0.175$  を満たす金属相と平衡させた後、2 段階目の反応で  $a_{\text{Cd}} / a_{\text{Zn}} = 0.0306$  を満たす金属相と平衡させる。

$i$  段階目の反応において、熔融塩中  $\text{CdCl}_2$  に対する添加する金属 Zn のモル比を式 (5-13) のように表す。

$$R_i = \frac{n_{\text{Zn}}^{i-1}}{n_{\text{CdCl}_2}^0} \quad (5-13)$$

ここで、 $n_{\text{Zn}}^{i-1}$  (mol) は  $i$  段階目の反応において添加する金属 Zn の物質量、 $n_{\text{CdCl}_2}^0$  (mol) は熔融塩中  $\text{CdCl}_2$  の初期物質量である。反応 (5-4) と熔融塩相–金属相の分離を繰り返すとき、塩化物の物質量は一定に保たれる。したがって、 $n_{\text{Zn}}^{i-1}$  は以下のように表せる。

$$n_{\text{Zn}}^{i-1} = \frac{n_{\text{C}}^0 (x_{\text{CdCl}_2}^{i-1} - x_{\text{CdCl}_2}^i)}{x_{\text{Cd}}^i} \quad (5-14)$$

ここで、 $n_C^0$ は塩化物の初期物質質量、 $x_{\text{CdCl}_2}^i$ と $x_{\text{Cd}}^i$ はそれぞれ*i*段階目の反応後の溶融塩相中の  $\text{CdCl}_2$  モル分率と金属相中の  $\text{Cd}$  モル分率である。式 (5-14) を式 (5-13) に代入すると、式 (5-15) が得られる。

$$R_i = \frac{x_{\text{CdCl}_2}^{i-1} - x_{\text{CdCl}_2}^i}{x_{\text{CdCl}_2}^0 x_{\text{Cd}}^i} \quad (5-15)$$

ここで、 $x_{\text{CdCl}_2}^0$ は溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  の初期モル分率である。Fig. 5-9 に多段階セメンテーションにおける金属  $\text{Zn}$  添加量と溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  濃度の関係を示す。横軸は溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  に対する、添加する金属  $\text{Zn}$  のモル比の和 ( $R = \sum R_i$ ) を表す。

Figure 5-9 上において、1 段階セメンテーションでは、溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  に対して 160 倍の物質量の金属  $\text{Zn}$  を添加する必要がある。一方、2 段階あるいは 3 段階のセメンテーションでは、それぞれ 1 段階のみの場合と比較して  $\text{Zn}$  添加量を 17%もしくは 9%まで削減することができると予想される。

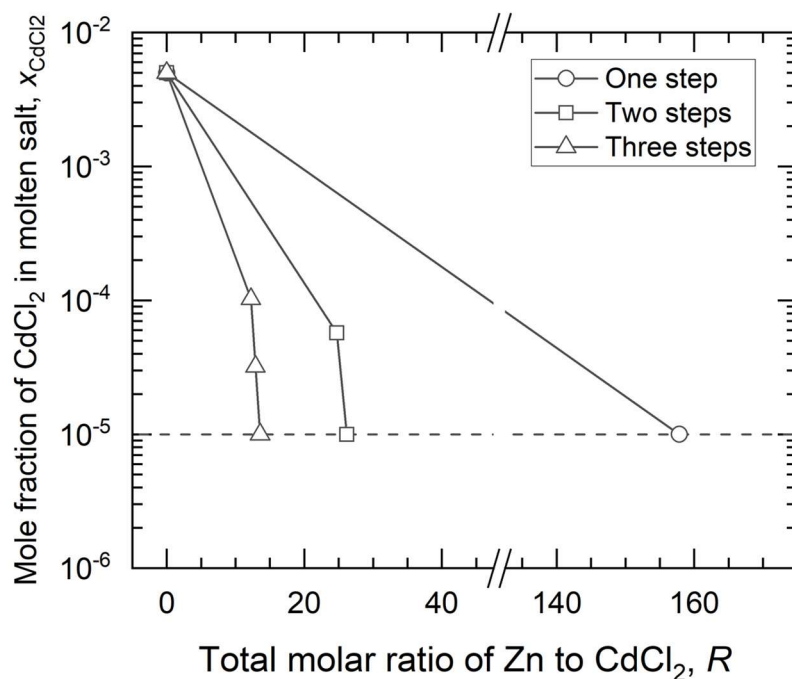


Fig. 5-9 Simulated multi-step cementation with the amount of Zn added.

また、以上の実験で得られた溶融塩試料の一部（6 g）を再度溶融して Zn セメンテーションに供することで、2 段階目のセメンテーション実験を行った。Table 5-2 に 2 段階目のセメンテーション実験結果を示す。Figure 5-10 では、2 段階セメンテーション実験結果を推算結果と共にプロットした。2 段階目のセメンテーション実験において、溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  濃度は 130–160 mol ppm から 11–22 mol ppm まで低下した。したがって、段階的なセメンテーション反応により溶融塩の高純度化を行うことができることが実験的にも確認された。また、シミュレーションによる予想に近い結果が得られ、シミュレーションの妥当性が示された。静置状態での実験であったために長い反応時間を要したが、Deville らの研究結果<sup>[3]</sup>からわかるように、攪拌下であれば反応時間の大幅な短縮が可能であると考えられる。このようにして得られた高純度溶融塩を電解に供することで、Cd フリーな高純度 Zn を採取することができる。

Table 5-2 Experimental results for second-step cementation.

Exp. No.	Sam. No.	Reaction time, $t$ / h	Mole fraction in molten salt, $x_{\text{MCl}_n}$				Mole fraction of alloy, $x_{\text{M}}$	
			ZnCl <sub>2</sub>	NaCl <sup>b</sup>	KCl <sup>b</sup>	CdCl <sub>2</sub>	Zn	Cd
A-14	A-14-1 <sup>a</sup> (from A-5-1)	24	0.393	0.202	0.405	0.000022 (26) <sup>c</sup>	0.997	0.0030
A-15	A-15-1 <sup>a</sup> (from A-9-1)	42	0.389	0.306	0.305	0.000011 (13) <sup>c</sup>	0.989	0.011

<sup>a</sup> Chloride samples obtained by first cementation Exp. No. A-5 and Exp. No. A-9 were used for Exp. No. A-14 and Exp. No. A-15, respectively. <sup>b</sup> Assumed that mass of NaCl and KCl in the system was preserved during the experiments. <sup>c</sup> Cd content in mass ppm.

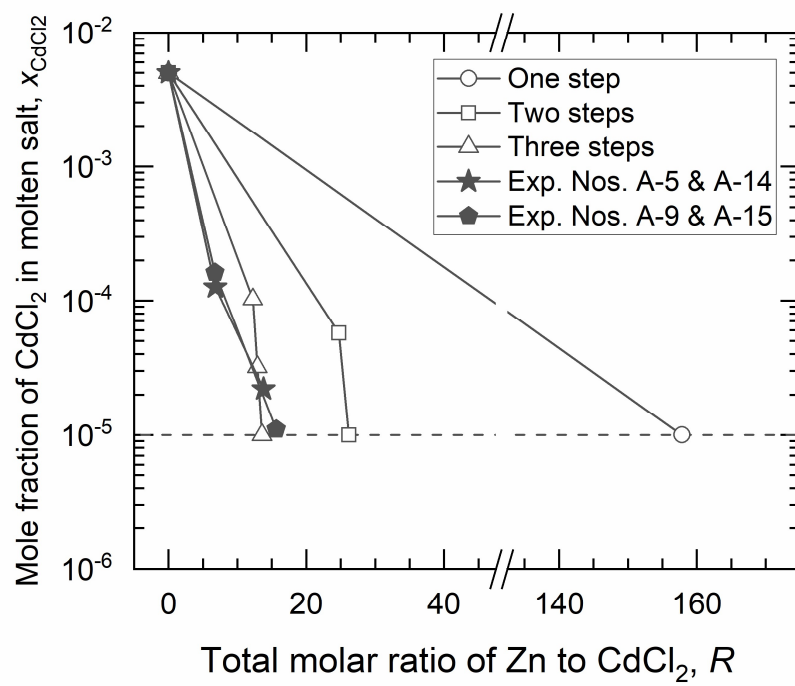


Fig. 5-10 Experimental results for two-step cementations plotted on the simulated figure.



## 5.5 小括

本章では 723 K における  $\text{CdCl}_2$  を含有した  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  溶融塩と  $\text{Zn}$ - $\text{Cd}$  融体の平衡実験により、 $\text{Zn}$  セメンテーション反応の熱力学を調査した。 $40\text{mol}\%\text{ZnCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  溶融塩に無限に希薄した  $\text{CdCl}_2$  の Raoult 基準の活量係数は 1 より小さい値であり、溶融塩中  $\text{KCl}$  濃度の増加とともに減少した。実験結果を用いて、多段階セメンテーションのシミュレーション計算を行ったところ、1 段階のみの場合に比べて大幅な  $\text{Zn}$  添加量の削減が予想された。2 段階目のセメンテーション実験では、溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  濃度が  $10\text{ mol ppm}$  程度まで減少することが実証された。今後は、 $\text{Zn}$  セメンテーション反応の速度論や溶融塩相と金属相の分離プロセスに関する研究が必要となる。

## 文献

- [1] H. Monk and D.J. Fray: *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 1973, vol. 82, pp. C240–242.
- [2] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, and M.-A. Van Ende: *Calphad*, 2016, vol. 54, pp. 35–53.
- [3] R.A. Devilee, A.V. Sandwijk, and M.A. Reuter: *Metall. Mater. Trans. B*, 1999, vol. 30B, pp. 607–611.
- [4] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. HesseImann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [5] S.N. Flengas and T.R. Ingraham: *J. Electrochem. Soc.*, 1959, vol. 106, pp. 714–721.
- [6] L. Yang and R.G. Hudson: *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.*, 1959, vol. 215, pp. 589–601.
- [7] K. Jellinek and H. Siewers: *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1934, vol. 40, pp. 871–884.
- [8] P.M. Copham and D.J. Fray: *J. Appl. Electrochem.*, 1991, vol. 21, pp. 158–165.
- [9] C. Robelin and P. Chartrand: *J. Chem. Thermodyn.*, 2011, vol. 43, pp. 377–391.
- [10] A.V. Tarasov and I.T. Gul'din: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.*, 1971, vol. 14, pp. 40–43.
- [11] J. Dutkiewicz and W. Zakulski: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1984, vol. 5, pp. 30–36.

## 第6章 総括

Zn は優れた防食作用や加工性を有するベースメタルであり、多種多様な用途で使われている。現行の Zn 製錬では、硫化亜鉛の酸化焙焼における  $\text{SO}_2$  ガスの排出や水溶液電解における大電力エネルギーの消費が問題である。また、酸化物資源である電気炉ダストを原料とする Zn リサイクルプロセスでは、Waelz kiln 法における多量の  $\text{CO}_2$  ガスの発生や未反応 Zn に汚染された残渣 Fe 源を利用できない問題を抱えている。これらの問題を解消するためには、酸化焙焼や水溶液電解、Waelz kiln 法などに取って代わる新規プロセスの開発が求められ、抜本的な改革が必要である。

そこで本研究では、Zn 資源の塩化反応を利用するプロセスに着目した。このプロセスでは、 $\text{Cl}_2$  ガスにより硫化亜鉛あるいは電気炉ダスト中の Zn が塩化され、 $\text{ZnCl}_2$  を生成する。硫化亜鉛中の S は、単体の S として回収が可能であり、従来のような  $\text{SO}_2$  ガス処理の必要がなくなる。また、電気炉ダスト中 Zn と Fe の分離性に優れており、残渣 Fe 源の利用も可能となる。最終プロセスとして、得られた  $\text{ZnCl}_2$  の熔融塩電解により、液体の Zn と  $\text{Cl}_2$  ガスが製造される。 $\text{Cl}_2$  ガスは、塩化プロセスにおいて再利用することができ、理論的に  $\text{Cl}_2$  ガスを消費しない。液体の Zn はセル底部から容易に抜き出すことができ、水溶液電解のような電析 Zn の着脱作業が不要となる。

塩化反応により得られた  $\text{ZnCl}_2$  は、種々の塩化物や酸化物に汚染されているため、熔融塩電解の前に  $\text{ZnCl}_2$  の精製（高純度化）が行われる。これまでに、 $\text{ZnCl}_2$  中の Fe 塩化物に対する酸化除去法や、 $\text{ZnCl}_2$  中の卑な金属に対する Zn 還元（セメンテーション）法、 $\text{ZnCl}_2$  とその他塩化物の分離を目的とした蒸留法などが検討されてきたが、現状 Zn セメンテーション法のみが有効な結果を示している。しかし、金属 Zn に対して不活性な Fe 酸化物や、精製限界の高い  $\text{CdCl}_2$  や  $\text{MnCl}_2$  については、Zn セメンテーションだけでは分離・除去が困難である。

このような背景から、Zn セメンテーションへの負担を軽減するプロセスや Zn セメンテーションでは除去できない不純物に対するプロセスの開発が望ましい。また、Zn セメンテーションプロセス自体の最適化も求められる。そこで本研究では、粗  $\text{ZnCl}_2$  の高効率高温精製プロセスの開発を目指し、以下の調査を実施した。

第 2 章では、 $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩の Zn セメンテーションや電解を定量的に理解するため、 $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩-金属 Zn 平衡の熱力学的考察を行った。Zn セメンテーション反応における  $\text{ZnCl}_2$ -Zn 平衡から、他の元素 M について  $\text{MCl}_n$ -M 間の熱力学関係が規定される。Zn セメンテーションに関する熱力学計算と電析に関する電気化学計算により、電析 Zn 純度への溶融塩中不純物濃度の影響を調査した。 $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  については、 $\text{ZnCl}_2$  活量の低い溶融塩系における Zn セメンテーションが、高純度金属 Zn を製造するために十分な精製法であることが分かった。他方、 $\text{CdCl}_2$  や  $\text{MnCl}_2$  については、Zn セメンテーションによる精製限界が高く、特に  $\text{CdCl}_2$  は電析 Zn の純度低下をもたらすと予想された。 $\text{ZnCl}_2$  溶融塩が関与する熱力学には不明な点が多く、上述した計算も幾つかの仮定を用いて行われた。今後、溶融塩の熱力学に関する実験的な測定や融体モデルの構築・最適化が望まれ、本研究の結果と組合せることにより、より精確な熱力学・電気化学計算が可能となる。

第 3 章では、蒸気圧の高い  $\text{ZnCl}_2$  を、 $\text{FeCl}_2$  や  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  といった蒸気圧の低い塩化物から分離するために、真空蒸留精製法に着目した。それら不純物塩化物を含有した粗  $\text{ZnCl}_2$  試料を、700 K あるいは 800 K での真空蒸留実験に供し、各塩化物の蒸発-堆積挙動と堆積物としての精製  $\text{ZnCl}_2$  純度を調べた。 $\text{CuCl}$  を除く不純物塩化物には、純物質としての蒸気圧が低いほど  $\text{ZnCl}_2$  との分離性が良い傾向が見られ、特に  $\text{FeCl}_2$  や  $\text{MnCl}_2$  との分離に効果的であった。また、800 K の真空蒸留においては、Fe の一部が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に転換してつばに残留しており、真空蒸留法が  $\text{ZnCl}_2$  と酸化物の分離にも効果的であることが示された。比較的蒸気圧の高い  $\text{CuCl}$  については、想定ほど  $\text{ZnCl}_2$

を汚染せず、 $\text{ZnCl}_2$  融体中においては  $\text{CuCl}$  の蒸発プロセスが進行しづらいと考えられた。700 K で 30 分間の真空蒸留では、純度 99.9 mol% の  $\text{ZnCl}_2$  の回収に成功した。今後は、真空蒸留における圧力の影響を調査することで、真空下における輸送現象の理解が進み、より分離性の高いプロセスの設計が可能となる。また、高分離性を実現する精留塔の具体的設計も必要である。

第 4 章では、 $\text{ZnCl}_2$  を蒸気圧の高い  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{CuCl}_2$  から分離するために、金属 Fe 還元反応に着目した。金属 Fe 還元により、これら塩化物は  $\text{FeCl}_2$  や  $\text{CuCl/Cu}$  といった低蒸気圧成分へと転換でき、真空蒸留における蒸発が抑制されると期待できる。最初に  $\text{ZnCl}_2$  融体中  $\text{FeCl}_3$  と  $\text{CuCl}_2$  の金属 Fe 還元反応を実験的に検討した。Fe 粉を用いた還元処理では、 $\text{ZnCl}_2$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは  $\text{Fe}^{2+}$  イオンへと還元され、溶融塩中 Fe 濃度は増加した。また、溶融塩中 Cu 濃度は低下し、一部の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは金属 Cu まで還元された。Fe 線を用いた還元処理では、Fe 線が Zn 含有層により被覆されたために還元反応が進行せず、未反応  $\text{FeCl}_3$  の蒸発や酸化損失が顕著に見られた。次に、Fe 還元処理に引き続き、真空蒸留実験を行った。堆積物として、低 Fe 濃度かつ極低 Cu 濃度の精製  $\text{ZnCl}_2$  の回収に成功した。生成した金属 Cu については、多角形の粒が線状に焼結する形で存在していた。Fe 還元をせずに真空蒸留を行った場合、より低 Fe 濃度の精製  $\text{ZnCl}_2$  が得られたが、低温域へ移動した Fe 総量は増加した。いずれの実験においても Fe 還元反応は完了しておらず、未反応の  $\text{FeCl}_3$  は蒸留初期において優先的に蒸発し低温域まで移動した。未反応  $\text{FeCl}_3$  の揮発損失を減らすためには、Fe 還元をより効率的に進める必要がある。

第 5 章では、Zn セメンテーションプロセスにより  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩から  $\text{CdCl}_2$  を効率的に分離するために、セメンテーション反応に関する熱力学を調査した。723 K における  $\text{CdCl}_2$  を含有した 40mol% $\text{ZnCl}_2$ -NaCl-KCl 溶融塩と Zn-Cd 融体の平衡実験を行った。Zn セメンテーションにより、40mol% $\text{ZnCl}_2$ -NaCl-KCl 溶融塩中 Cd 濃度は 100 mol

ppm レベルまで低下した。温度依存性のある準正則溶体モデルと修正擬化学モデルにより、40mol% $\text{ZnCl}_2$ -NaCl-KCl 溶融塩中  $\text{ZnCl}_2$  活量を計算した。実験結果と  $\text{ZnCl}_2$  活量計算値を用いて得られた、40mol% $\text{ZnCl}_2$ -NaCl-KCl 溶融塩の  $\text{CdCl}_2$  活量係数 (Raoult 基準、無限希薄) は 1 より小さい値であり、溶融塩中 KCl 濃度の増加とともに減少した。得られた熱力学データを用いて、多段階の Zn セメンテーションプロセスをシミュレーションしたところ、1 段階のみの場合と比較して、大幅な Zn 添加量の削減が予想された。2 段階目の Zn セメンテーション実験では、溶融塩中  $\text{CdCl}_2$  濃度は 10 mol ppm レベルまで低減された。シミュレーションによる予想に近い結果が得られ、シミュレーションの妥当性と 2 段階精製の有効性が実証された。実際の Zn セメンテーションプロセスでは、高温下において溶融塩相と金属相を分離しなければならないため、これらの分離法に関する研究が求められる。

上述のように、本研究では粗  $\text{ZnCl}_2$  の高効率高温精製プロセスの開発を目指し、 $\text{ZnCl}_2$  溶融塩と金属 Zn との間の熱力学的考察、ならびに真空蒸留法や Fe 還元-真空蒸留の組合せプロセスの開発、そして Zn セメンテーション法の熱力学的調査を行った。本研究の結果を踏まえ、Fig. 6-1 に示すような  $\text{ZnCl}_2$  の高温精製プロセスフローを提案する。最初に、粗  $\text{ZnCl}_2$  融体に Fe 還元処理を行い、揮発性不純物である  $\text{FeCl}_3$  や  $\text{CuCl}_2$  を不揮発性に転換する。次の真空蒸留において、 $\text{ZnCl}_2$  ガスへの汚染が抑制され、特に Fe や Mn の含有量が少ない精製  $\text{ZnCl}_2$  が回収できる。最後に、Zn セメンテーションを多段階に行うことで、残留する  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  を還元除去し、高純度の  $\text{ZnCl}_2$  含有溶融塩を製造する。従来除去が困難であった、あるいは検討されていなかった  $\text{FeCl}_3$ , 酸化鉄,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  を含めた多種多様な不純物に対し、本プロセスは  $\text{ZnCl}_2$  との高い分離性を実現する。提案する精製プロセスを実現する上で不明な点や解決すべき課題は多いが、本研究を通じて得られた知見は、粗  $\text{ZnCl}_2$  の高効率高温精製プロセスの開発に寄与するものと考えられる。

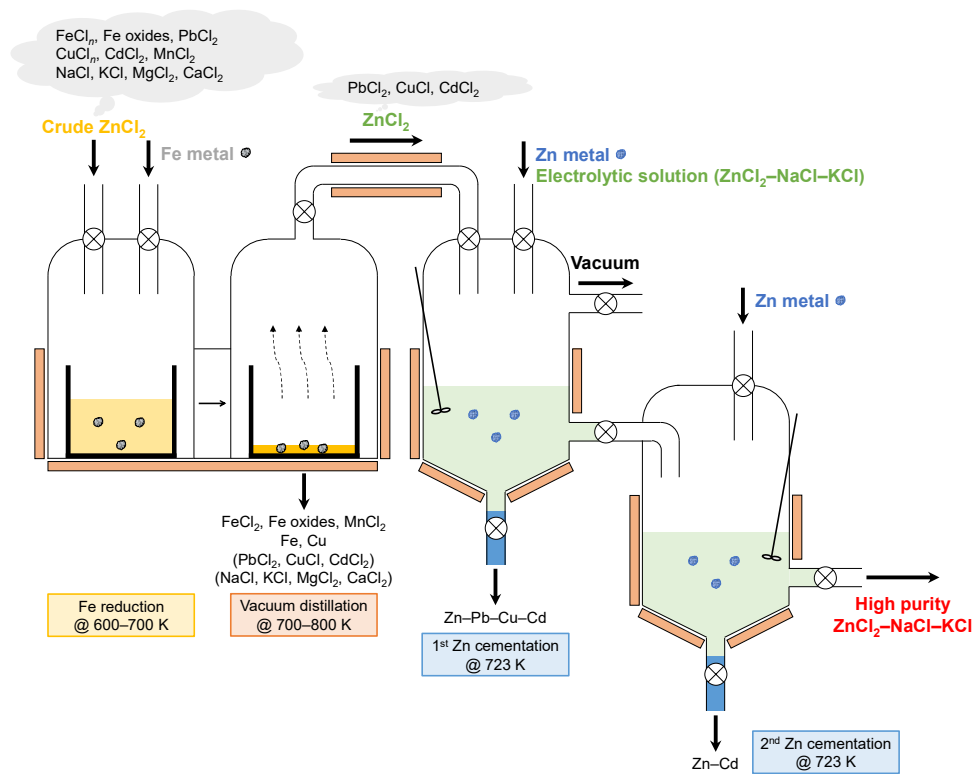


Fig. 6-1 Flow of new pyrometallurgical purification process for ZnCl<sub>2</sub> proposed based on my research results.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 准教授 松浦宏行 先生には、多大なるご指導ご鞭撻を賜りました。6年間もの長年にわたって、実験やミーティング、論文執筆などのあらゆる場面において、寛大かつ丁寧なご指導いただきましたことに深く感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、副査として様々な有意義な議論およびご助言いただきました東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 教授 寺嶋和夫 先生、東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 教授 森田一樹 先生、東京大学生産技術研究所 教授 岡部徹 先生、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 講師 加藤和明 先生に厚く御礼申し上げます。

本研究を行う過程において、有益なご助言を賜りました東京大学 名誉教授 月橋文孝 先生、東京大学 助教（現 西湖大学） 楊肖 先生に深く感謝いたします。また、月橋研究室と共通の実験室の使用にあたりご迷惑をおかけしましたが、寛容なご対応をいただきましたことに深く御礼申し上げます。Zn 製錬について膨大な情報をご提供いただきました東邦亜鉛株式会社 竹内信登 様に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、惜しみないご助力をいただきました松浦研究室の学生の皆様に心より御礼申し上げます。事務手続きをはじめとする様々な場面でご支援いただきました東海林裕子 様に深く感謝いたします。事務手続きや試料分析において多数のご協力をいただきました玉井芳恵 様に心より感謝の意を表します。

最後に、常に私を支えてくださいました家族に深く感謝致します。