

分子動力学法による ZnCl_2 - ZnO 系融体の熱力学的性質の解析

物質系専攻 086031 高橋直也

指導教員: 月橋文孝 (教授)

キーワード: 分子動力学法、熱力学、 ZnCl_2 、 ZnO 、リサイクルプロセス

1. 緒言

電気炉製鋼プロセスにおいて排出される電気炉ダストには鉄、亜鉛、鉛等の重金属が含まれており、これらの重金属の効率的なリサイクルが求められている。現在では主にウェルツキルン法によって電気炉ダストからの亜鉛の回収が行われている。ウェルツキルン法では、電気炉ダスト中に酸化物として存在する亜鉛を還元・揮発し粗酸化亜鉛として回収する。また、電気炉ダストにはスクラップ中のポリ塩化ビニル等由来する塩素が含まれ、塩化物が含まれている。プロセスの改良や、塩化反応を用いた新プロセスの開発等のためには重金属の酸化物、塩化物について状態図等の熱力学的性質を知ることが必要である。しかし、特に ZnCl_2 は低温で蒸気圧が大きく、また吸湿性があるため、その熱力学的性質を実験で正確に測定することは難しい。そのため、分子シミュレーションにより熱力学的性質を求めることができれば、シミュレーションは有効である。

分子動力学法は分子シミュレーションのひとつであり多数の粒子からなる系を対象として、粒子の位置と速度の時間変化を、運動方程式とポテンシャル関数を用いて計算する。材料プロセスにおいては、分子動力学法は融点、比熱、自由エネルギー、原子位置などの静的性質及び、粘度、拡散係数などの動的性質を調べるために用いられる。分子動力学法を用いて FeCl_2 - ZnCl_2 系状態図¹⁾が得られている(Fig. 1)。本研究では電気炉ダスト処理プロセスにおける ZnO と ZnCl_2 の溶解挙動を検討するため、 ZnCl_2 - ZnO 系の熱力学的性質を分子動力学法により計算することを目的とした。

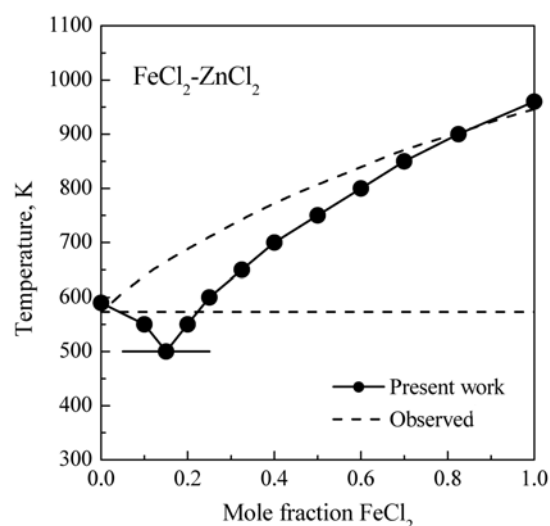


Fig.1 Calculated phase diagram for the FeCl_2 - ZnCl_2 system compared with observed results¹⁾.

2. 計算方法

本研究ではポテンシャル関数としてイオン性融体の場合に通常用いられる(1)式のBorn-Mayer-Huggins型ポテンシャルを用いた。Coulomb力はEwald法により計算した。

$$\phi_{ij}(r_i, r_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

ここで r_{ij} は原子間距離、 Z_i は各イオンの価数である。 A_{ij} 、 B_{ij} 、 C_{ij} はポテンシャルパラメータであり、これを決定することでポテンシャル関数を決定する。 ZnCl_2 のポテンシャルパラメータとして、 ZnCl_2 の融体構造をよく再現するSeo¹⁾のポテンシャルを用いた。 ZnO のポテンシャルパラメータは、固体 ZnO の常温での密度 5.6g/cm^3 やウルツ鉱構造を再現するよう決定した。 ZnO のポテンシャルパラメータの値とポテンシャル関数をそれぞれTable 1、Fig.2に示す。分子動力学計算にはMaterials Explorer 3.0 (富士通)を用いた。

バルクの性質を調べるため、三次元周期的境界条件を適用した。1 ステップの時間間隔は1fsとした。計算は温度と圧力を制御したNTPアンサンブルで行った。全ての計算で計算対象セル内のZn原子数は512とした。

3. 結果及び考察

3.1. 固体 ZnO の計算

Table 1 の ZnO のポテンシャルパラメータを用いて固体 ZnO のエンタルピー変化を計算した結果を Fig.3 に示す。初期状態として、ウルツ鉱構造をとるように Zn、O の各原子を配置し、400K から 1000K まで 0.5 K/ps の速度で連続的に昇温した。計算結果は測定値を比較的良好に再現しており、用いたポテンシャルは ZnO の熱力学的性質をよく表していると考えられる。

3.2. ZnCl₂-ZnO系融体の計算

初期配置として立方体のセル内に原子をランダムに配置し、モル分率を 0.0625 ごとに 0~1 まで計算した。1000Kから 400Kまで 1K/psの速度で連続的に冷却した。各組成でのエンタルピーを 500,700,900Kで計算した結果をFig.4 に示す。また、ZnCl₂-ZnO系融体の500,700,900Kでの相互作用パラメータ $\Omega = \Delta H_{\text{mix}} / X_{\text{ZnO}} X_{\text{ZnCl}_2}$ の計算値を Fig.5 に示す。各組成、各温度で $\Omega > 0$ であった。正則溶液であると仮定すると、混合のエントロピー変化は(2)式で表される。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_i X_i \ln X_i \quad (2)$$

(2)式を用いて混合Gibbsエネルギーを計算した結果をFig.6 に示す。混合Gibbsエネルギーは各組成、各温度で正であった。また、500K、700KではZnO組成 0.6~0.7 の領域で混合Gibbsエネルギーが大きく減少している。ZnO組成 0.6875、500,900KでのZn-Znの二体相関関数をFig.7 に示す。500Kでは 4.3Å付近に 900Kには無い小さなピークが現れており、この温度、組成では計算中に液相から、別の安定な構造へ変化しようとしている可能性があり、2ZnO・ZnCl₂のような化合物が存在する可能性が考えられる。

Table 1 Potential Parameters.

Pair	$Z_i Z_j$	A_{ij} (J)	B_{ij} (Å ⁻¹)
Zn - O	-1	8.51×10^{-17}	3.82
O - O	1	1.21×10^{-14}	4.50

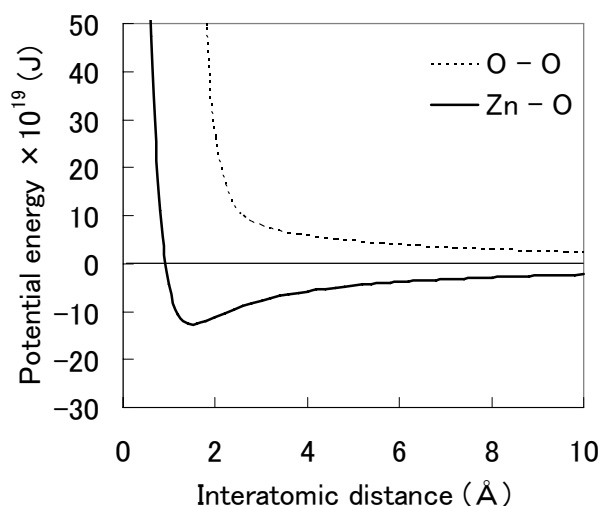


Fig.2 Interatomic potentials determined for the calculation of ZnO.

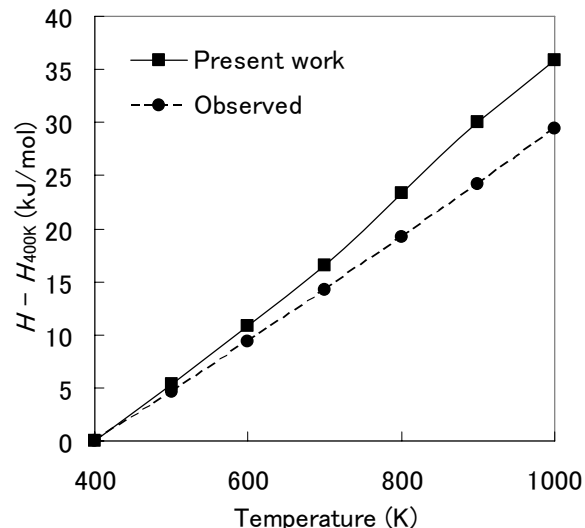


Fig.3 Calculated enthalpy for solid ZnO between 400 and 1000K compared with observed value²⁾.

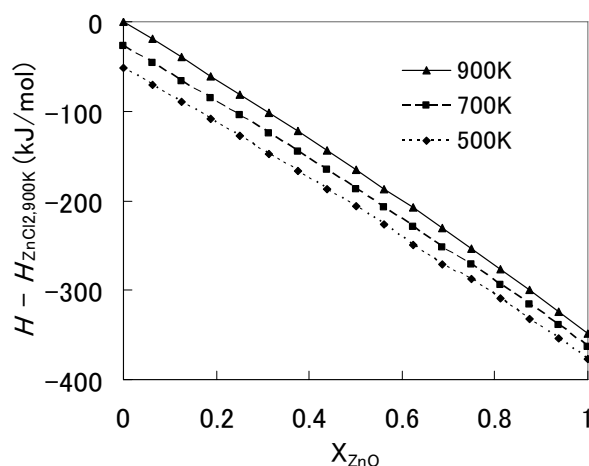


Fig.4 Calculated enthalpy for the $\text{ZnCl}_2\text{-ZnO}$ system between 500 and 900K.

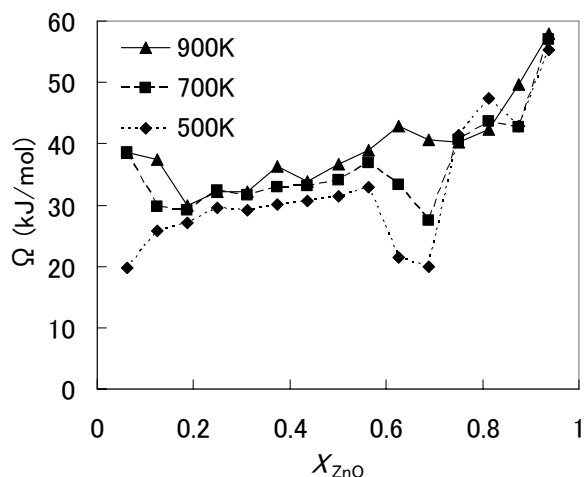


Fig.5 . Calculated interaction parameter for the $\text{ZnCl}_2\text{-ZnO}$ system between 500 and 900K.

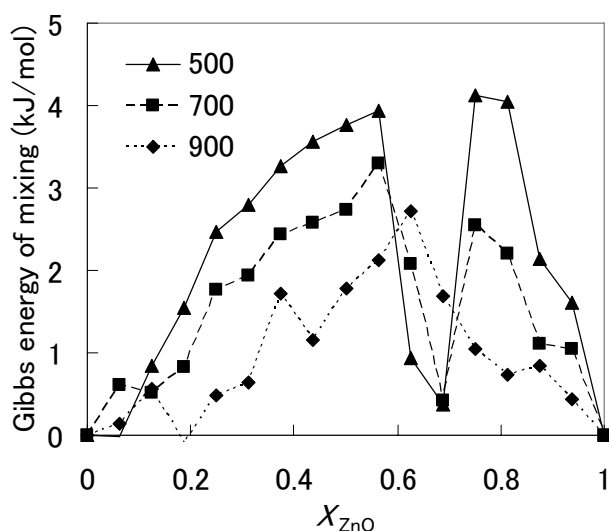


Fig.6 Calculated Gibbs energy of mixing for the $\text{ZnCl}_2\text{-ZnO}$ system between 500 and 900K.

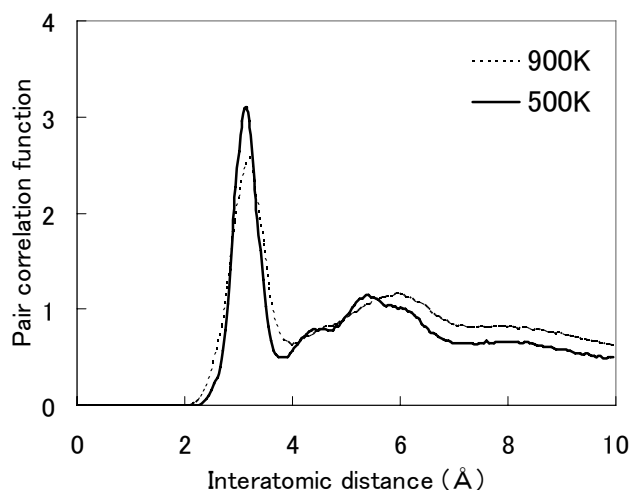


Fig.7 Zn-Zn pair correlation function for the $\text{ZnCl}_2\text{-ZnO}$ system ($X_{\text{ZnO}}=0.6875$).

4. 結言

ZnO の熱力学的性質をよく再現するポテンシャルパラメータを決定し、 $\text{ZnCl}_2\text{-ZnO}$ 系融体を対象として分子動力学計算を行った。エンタルピーを計算し、混合Gibbsエネルギーを求めた結果、混合Gibbsエネルギーは各組成、各温度で正であった。混合Gibbsエネルギーは ZnO 組成 0.6~0.7 の領域で大きく減少し、この組成で安定な化合物が存在する可能性がある。

文献

- 1) W.G. Seo, H.Matsuura and F. Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **37**(2006), 239.
- 2) I.Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, (1993), 1690.

学会発表

日本鉄鋼協会 第 159 回春期講演大会「分子動力学法による $\text{ZnCl}_2\text{-ZnO}$ 系の熱力学的性質の計算」(2010 年 3 月予定)