

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510098

研究課題名(和文) 新しい不均一酸化物での脱ハロゲン処理 ～溶解促進機構の解明とリサイクルへの応用～

研究課題名(英文) Method for detoxifying chlorine with heterogeneous oxides aiming at utilization of waste batteries and plastics

研究代表者

長谷川 将克 (Hasegawa, Masakatsu)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：40335203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)： 廃電池や廃プラスチックを再資源化する際、フッ素や塩素等のハロゲン元素が放出されると、設備腐食や有害物質生成の問題を引き起こす可能性がある。本研究ではハロゲン元素無害化処理を目標に、固液共存の不均一酸化物中へ塩素が溶解する機構を解明した。

酸化物が均一液相の場合、CaO濃度が高いほど塩素は溶解したが、これは文献値の傾向と一致していた。一方、包接化合物と呼ばれる特殊な構造を持つ化合物が生成されると、塩素の溶解が著しく促進されることを見出した。溶体モデルを適用して化学熱力学的に解析したところ、包接化合物への塩素置換反応は極めて進行しやすいことが分かった。

研究成果の概要(英文)： In order to utilize waste batteries and plastics, it is necessary to detoxify halogen elements in them. A new method for detoxifying chlorine by using heterogeneous oxides was investigated in this study. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub> binary oxides were brought into equilibrium with Ar+H<sub>2</sub>+HCl+H<sub>2</sub>O gas mixtures at 1773K and 1573K. For homogeneous liquid region, the solubility of chlorine into oxide increased with an increase in CaO concentration, and the present results were in good agreement with the literature data. The present experimental results also implied that chlorine dissolution was promoted drastically by the formation of an inclusion compound, i.e. solid solution between Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>2</sub> and Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>. By applying the regular solution model to this solid solution, the standard Gibbs energy change could be determined for the following reaction.  
$$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

研究分野：化学熱力学

キーワード：環境負荷低減技術 ハロゲン元素 包接化合物

1. 研究開始当初の背景

(1) 廃電池や廃プラスチックを再資源化する際、フッ素や塩素等のハロゲン元素が反応炉内に放出されると、設備腐食や有害物質生成の問題を引き起こす可能性がある。本研究は固体と液体が共存する不均一酸化物中へハロゲン元素が溶解する機構を解明するものであり、廃電池や廃プラスチックのリサイクル時に発生するハロゲン元素の無害化処理の確立に貢献できると考える。

(2) 研究代表者はこれまでに、均一な液体酸化物中へ塩素が溶解する反応を調べ、塩素溶解度と酸化物組成、温度との関係を明らかにしてきた<sup>①②</sup>。酸化物中へ吸収させる無害化の処理は硫黄では一般的であり、硫黄溶解度については膨大な数の測定値が報告されているが、研究代表者が測定してきた塩素溶解度は実験値が極めて少ない。そこで研究代表者は硫黄と塩素の溶解反応の相関関係を見出し、硫黄溶解度から塩素溶解度を見積もる方法を示した<sup>②</sup>。提案した回帰式を用いれば、均一な液体酸化物中へ溶解する塩素量を見積もることが可能である。

(3) 研究代表者は塩素溶解度の測定を通じ、液体酸化物中に塩基性酸化物の固体を分散させると塩素の溶解が促進されることを見出した。塩基性酸化物の固体だけでは塩素がほとんど溶解しないため、固体が共存して液体の割合が減少すれば吸収される塩素量も減少すると考えていたが、予想をはるかに超える濃度の塩素が吸収された。塩基性酸化物の固体と反応して生成した塩化物が固体を溶解して液相の量を増やし、さらなる塩素の溶解を促進したためと推測した。本研究は、固体と液体が共存する不均一酸化物中へどのような反応機構でハロゲン元素が取り込まれるかを解明する。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系、および、CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系酸化物中への塩素溶解度に及ぼす組成、および、HCl 分圧の影響を明らかにすることを目的とした。CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系および CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系酸化物中への塩素溶解度を比較した。また、電子プローブ X 線マイクロアナリシス (EPMA) を用いて酸化物融体への塩素の溶解機構を考察した。

(2) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> に相当する組成で塩素溶解度は極大となったが、これは Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> の特殊な結晶構造によるものと考えられる。そこで、大気中での包接化合物 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub> の合成、Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>2</sub> の熱化学的安定性と塩素置換反応を調査した。

3. 研究の方法

(1) ガス相から酸化物中への塩素溶解

実験装置の概略を図 1 に示す。加熱反応炉は SiC を発熱体とした横型抵抗炉である。緻密質のムライト反応管を用い、これを熱ショックから保護するために、内側にアルミナ製

の多孔質管を設置した。反応管のガス導入側をバイトンゴム栓、排出側をシリコンゴム栓で封じた。ゴム栓にはそれぞれガス導入孔、ガス排出孔を設けてある。また、ゴム栓を炉体の輻射熱から保護するため、炉心管の形状に合うよう Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> レンガを円柱状に加工したラジエーションシールドを設置した。

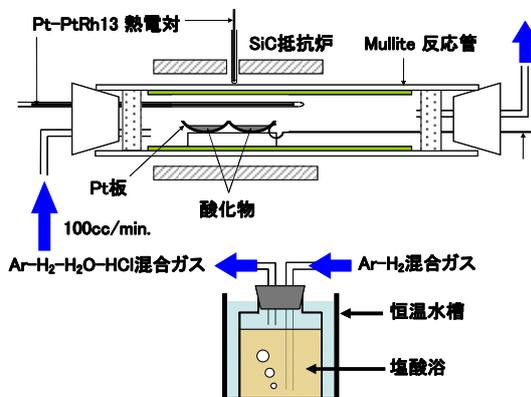


図 1 ガス-酸化物平衡の実験装置

試料は Pt プレートの上に乗せて、反応炉内の均熱帯部分 (実験温度±3K) に試料が位置するように設置し、昇温した。試料を出し入れするために Pt ボートを用いた。Pt ボートの端には Pt 線を取り付けてある。この Pt 線は反応時間に到達後、試料を反応管の端に引き寄せて、急冷するためのものである。

実験に用いたガスは Ar-100ppmH<sub>2</sub> 混合ガスであり、実験終了後に反応管を置換するガスには Ar を用いた。ガス流量は 100 ml/min に調節した。実験ガスはシリカゲルと五酸化二燐からなる清浄系を通して水分を除去した後、塩酸溶液に通して Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl の 4 種混合ガスとして反応管内に導入した。

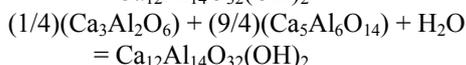
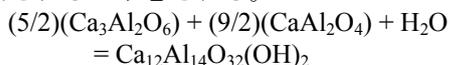
塩酸溶液は、塩酸と蒸留水を混合して所定濃度に調整した。塩酸溶液は所定の蒸気圧を得るために、恒温水槽を用いて一定温度に保持した。塩酸濃度 18%、20%、22%、24% および 28%、塩酸温度 40℃ のとき、炉内温度での平衡分圧を熱力学計算により求めた。各条件での 1773K における平衡分圧比の対数 log [pHCl<sup>2</sup> / pH<sub>2</sub>O] の値は、それぞれ -5.02、-4.35、-3.68、-3.01、-1.64 となる。

実験温度で所定の時間保持した後は、Pt 線で試料を Pt ボートごと反応炉の端に引き寄せて急冷した。JIS-R-5202「ポルトランドセメントの化学分析方法」に記載されている電位差滴定法を用いて試料中の塩素濃度を分析した。また、粉末 X 線回折 (XRD) により相同定を行った。

(2) Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>2</sub> の熱化学的安定性

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> に相当する組成で塩素濃度は極大となったが、これは図 2 に示すような特殊な結晶構造によるものと考えられる<sup>③</sup>。実際にはこの Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> は乾燥雰囲気下では生成しない準安定相であり、

水蒸気が存在する雰囲気下では  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  は厳密には  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  で表され、籠の中には  $\text{O}^{2-}$  イオンではなく、 $\text{OH}$  イオンが包接されていると考えられる。 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  の合成あるいは分解に関する関連する反応は温度域によって異なり、下記のいずれかで表されると予想される。



$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$   
 温度と雰囲気中の水蒸気分圧を制御し、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  が生成するかを調査した。

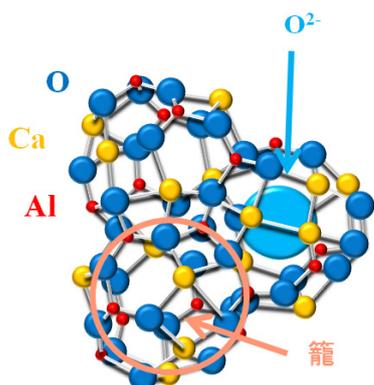
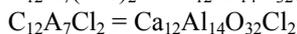
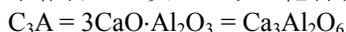


図2 包接化合物  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  の結晶構造

雰囲気中の水蒸気分圧は、一定温度に保持した純水、露点を  $-50^\circ\text{C}$  とする冷却トラップ、温度によって平衡水蒸気分圧が変化するシュウ酸二水和物+シュウ酸無水物の混合物を用いて制御した。本実験での  $\log [\text{pH}_2\text{O}]$  の値は  $-0.898$ 、 $-1.6$ 、 $-0.408$ 、 $-4.41$  である。

制御した水蒸気分圧のもと、所定の実験温度で  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  と  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  の混合物 (混合物中のモル比  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 12:7$ ) を保持した。急冷後、生成した相を XRD により同定した。 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  がもつ特徴的なピークが  $2\theta = 18^\circ$  付近にあるため、 $17.5^\circ \sim 18.5^\circ$  を詳細に分析し、籠型構造の生成の有無を調べた。本報告では次のように化合物を略記する。



#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ の大気中での合成

本実験では  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2$  を大気雰囲気下で合成することを試みた。 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaCl}_2$  を質量比で  $42.79:49.51:7.71$  の割合 ( $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2$  の化学量論組成、モル比  $11:7:1$ ) で秤量・混合した。あらかじめ  $1773\text{K}$  に保持した電気炉内に試料を挿入し、保持時間を  $0.5$ 、 $1$ 、 $2$ 、 $4$

時間と変えて炉から引き出し、急冷した。

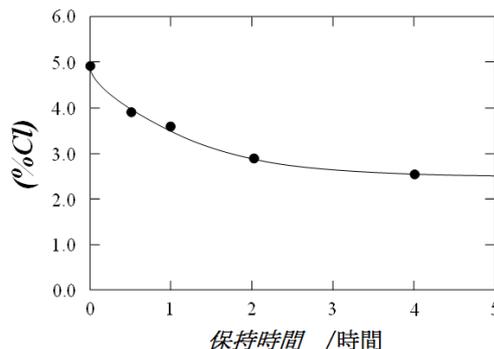


図3 混合物中の塩素濃度と保持時間の関係

保持時間が  $0.5$  時間の XRD 結果のみ出発材料である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のピークが残存する結果となったが、 $1$  時間以上保持すれば出発材料のピークが消え、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  構造のピークのみが確認できた。塩素を含む  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  構造のものを  $\alpha$  と表記する。 $\alpha$  相の合成には最低  $1$  時間は必要と判断できた。Cl 濃度と保持時間との関係を図 3 に示す。試料中の塩素濃度は保持時間が長くなるほど減少した。しかし、 $4$  時間保持後の塩素含有量は  $(\% \text{Cl}) = 2.55$  であり、初期塩素量の  $50\%$  以上が試料中に残存する結果となった。本実験では、化学量論組成の  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2$  の合成はできなかったが、塩素を含む  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  構造の  $\alpha$  相の合成ができたと判断できた。HCl を含む雰囲気下では、固相  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2$  が  $1773\text{K}$  において安定して存在する可能性があること示唆された。

##### (2) $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系への塩素溶解

実験温度を  $1773\text{K}$  で一定、 $\log [\text{pHCl}^2/\text{pH}_2\text{O}]$  の値を  $-5.02$ 、 $-4.35$ 、 $-3.68$ 、 $-3.01$ 、 $-1.64$  のそれぞれの値で一定として実験を行い、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  二元系への塩素溶解度および相変化の有無を調査した。ここでは例として  $\log [\text{pHCl}^2/\text{pH}_2\text{O}] = -3.01$  と  $-3.68$  の結果を示す。

まず、温度  $1773\text{K}$ 、 $\log [\text{pHCl}^2/\text{pH}_2\text{O}] = -3.01$  における、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  二元系への塩素溶解度および相変化の結果を述べる。図 4(a) に実験組成を  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  状態図上に示し、図 4(b) に塩素濃度と  $\text{CaO}$  濃度の関係を示す。平衡相は  $\text{CaO}+\alpha$ 、 $\alpha+\text{CA}$  二相共存領域および  $\alpha$  相単相と同定され、三つの領域に分かれた。本条件では、上述した  $\alpha$  相が固相として安定して存在することが分かる。初期相において  $\text{C}_3\text{A}$  が存在した試料では、平衡相として  $\text{C}_3\text{A}$  が同定されず、 $\text{CaO}+\alpha$  の二相共存となった。この領域では、 $1773\text{K}$ 、 $\log [\text{pHCl}^2/\text{pH}_2\text{O}] = -3.01$  において  $\text{C}_3\text{A}$  が  $\text{CaO}$  および  $\alpha$  相へ分解する以下の反応が進行したと言える。



固体  $\text{CaO}$  に Cl がほとんど固溶しないことが分かった。 $\alpha$  相領域では  $\text{CaO}$  濃度が増加す

るに伴って塩素濃度が増加した。この領域では、塩基性酸化物である CaO が HCl と優先して反応する知見に一致する結果となった。一方、CaO+ $\alpha$  二相共存領域では、CaO 濃度の減少に伴い塩素濃度が増加した。これは、CaO 濃度の減少に伴い、Cl 溶解量が多い  $\alpha$  相の存在割合が増加したためである。本条件では、CaO+ $\alpha$  二相共存領域と  $\alpha$  相の相境界にあたる組成において最も Cl が溶解すると言える。

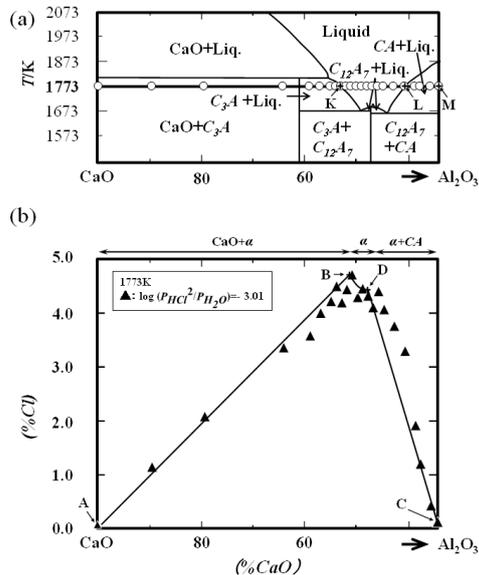


図4 1773K、 $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.01$  での CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の実験結果

(a)実験組成 (b)塩素濃度と組成の関係

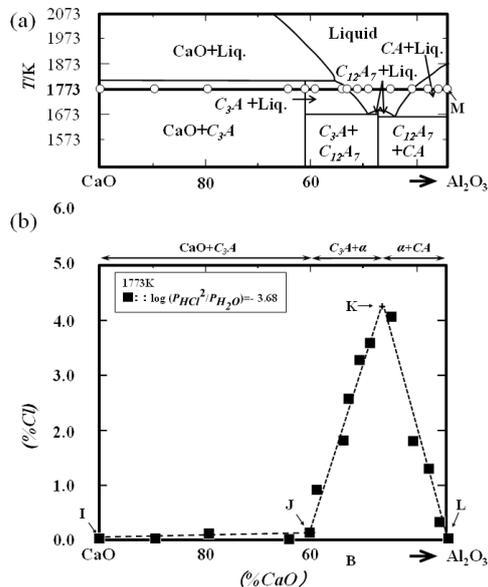


図5 1773K、 $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.68$  での CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の実験結果

(a)実験組成 (b)塩素濃度と組成の関係

次に、温度 1773K、 $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.68$  での実験結果を述べる(図5)。平衡相は CaO+C<sub>3</sub>A、C<sub>3</sub>A+ $\alpha$ 、 $\alpha$ +C<sub>4</sub> の各二相共存領域となった。このガス分圧比は  $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.01$  より塩素分圧比が低い値である。そのため  $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.01$  では分解した C<sub>3</sub>A

が  $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.68$  では分解されず、平衡相として C<sub>3</sub>A が存在した。また  $\alpha$  相が固相として安定な条件であると分かった。

C<sub>3</sub>A+ $\alpha$  の二相共存領域に着目すると、CaO 濃度の減少に伴い塩素濃度が増加した。これは先の CaO+ $\alpha$  二相共存領域と同様に、CaO 濃度の減少に伴い、Cl 溶解量が多い  $\alpha$  相の存在割合が増加したためと考えられる。本条件では、C<sub>3</sub>A+ $\alpha$  二相共存領域と  $\alpha$  相の相境界にあたる組成において最も Cl が溶解した。

得られた塩素溶解度および相同定結果を基に状態図の作成を試みた。このとき、一般的には Ca-Al-Cl-O 四元系として考えなければならない。しかし、酸化物融体中への Cl 溶解では、塩基性酸化物の CaO が HCl と優先して反応すると考えられるため、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub> 三元系と捉え、その状態図を作成した。得られた図6に示す。

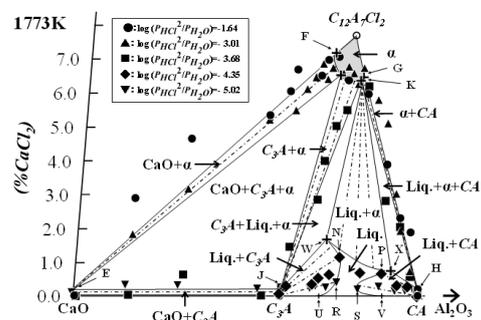


図6 1773K での CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系状態図

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系における不均一相中への塩素溶解機構の微視的観察を行うことを目的とし、EPMA を行った。用いた試料の初期相は CaO+C<sub>3</sub>A、塩素溶解後の平衡相は CaO+ $\alpha$  である。酸化物と HCl ガスの反応が進行途中にある試料について、図7に SEM 画像および元素マッピング画像を示す。EPMA により、CaO の他、固相 C<sub>3</sub>A+ $\alpha$ +CaO の混合物が観察された。この混合物は、C<sub>3</sub>A 相が CaO および C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub> へ分解する反応の途中を捉えたものと考えられる。

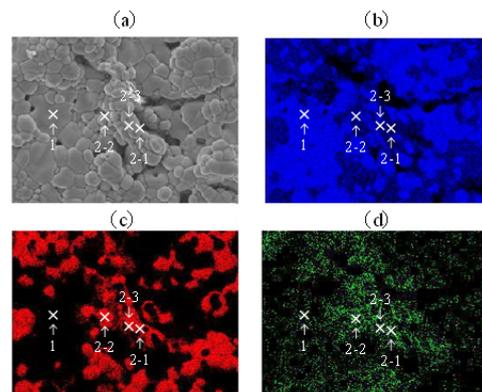


図7 反応途中の試料の EPMA 分析結果

(a)SEM 画像

(b)Ca (c)Al (d)Cl の元素マッピング

EPMAの結果より塩素溶解の微視的機構を推定すると以下ようになる。CaO+C<sub>3</sub>A 二相共存の不均一相酸化物中へ塩素溶解させた場合の試料表面近傍の模式図を図8に示す。反応途中ではC<sub>3</sub>A、α、CaOの三相が隣接して存在すると考えられ、不均一相中へ塩素溶解は試料表面から試料内部に徐々に進行すると考えられる。

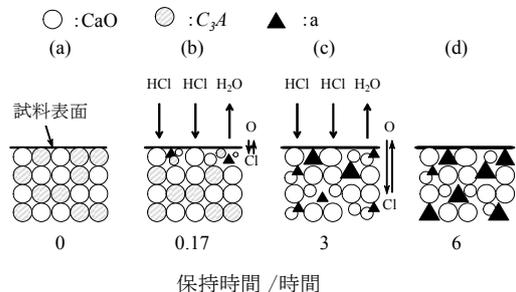


図8 不均一相酸化物中への塩素溶解の微視的機構を表した模式図

### (3) CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系への塩素溶解

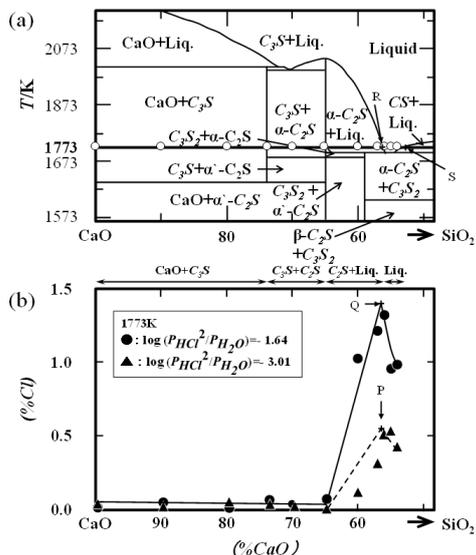


図9 1773K、 $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.01$  および  $-1.64$  での CaO-SiO<sub>2</sub> 系の実験結果

(a)実験組成 (b)塩素濃度と組成の関係

実験温度を 1773K の一定温度とし、 $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}]$  の値を  $-3.01$ 、 $-1.64$  のそれぞれの値で一定として実験を行い、CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系への塩素溶解度を調査した。結果を図9に示す。CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系では  $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.01$  および  $-1.64$  で初期相と平衡相の変化はなかった。CaO+C<sub>3</sub>S および C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S の二固相共存領域については、塩素はほとんど固溶しなかった。また、C<sub>2</sub>S+液相の二相共存領域については、液相量の増加に伴い、塩素濃度が増加した。均一液相領域では CaO 濃度の増加に依存して、塩素濃度が増加した。

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系と CaO-SiO<sub>2</sub> 系について、均一液相領域での塩素溶解度を比較する。ガス分圧や組成が異なるデータを比較するため、塩素溶解量を表す指標としてクロライドキャ

パシティーC<sub>Cl</sub>を<sup>②</sup>、組成を表す指標として光学的塩基度Λを用いた。定義式は次式となる。

$$C_{Cl} = (\text{mass}\% \text{Cl}) p\text{O}_2^{1/4} / p\text{Cl}_2^{1/2}$$

$$\Lambda = (\sum \Lambda_i n_i X_i) / (\sum n_i X_i)$$

n<sub>i</sub>: 酸化物 i 中の酸素原子の数

X<sub>i</sub>: 酸化物 i のモル分率

Λ<sub>i</sub>: 酸化物 i の理論光学的塩基度

図10にC<sub>Cl</sub>とΛの関係を示す。均一液相を形成する酸化物融体であれば、融体中の光学的塩基度が増加するほど log C<sub>Cl</sub>が増加する、つまり塩素溶解能が増加するという関係が確認できた。また、光学的塩基度は CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系よりも CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系の方が高いため、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系融体の方が塩素溶解能は高いと言える。また、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系においては  $\log [p\text{HCl}^2/p\text{H}_2\text{O}] = -3.68$  以上のガス分圧比より高くなると液相からα相を生成して塩素を溶解させるため、クロライドキャパシティーC<sub>Cl</sub>よりも高い塩素溶解能を持つ。

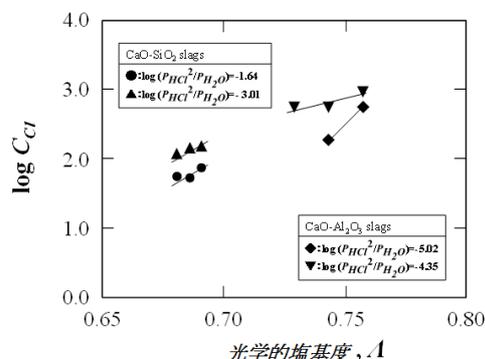


図10 本実験値より求めた 1773K における C<sub>Cl</sub> と Λ の関係

### (4) Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>(OH)<sub>2</sub> の熱化学的安定性

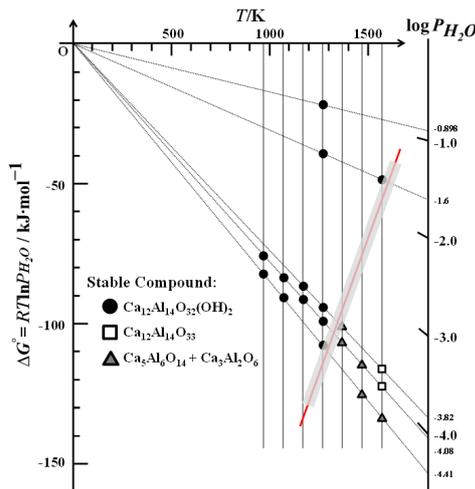


図11 Ellingham 図

温度と水蒸気分圧を変化させ、CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12:7 の組成における安定相を XRD により調査した。各種化合物の熱的安定性を整理するために、横軸に温度、縦軸に RT ln p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> をとり、副目盛に p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> をとった Ellingham 図を図

11 に示す。原点から副目盛に向かって伸ばしている破線はそれぞれ、 $\log(p\text{H}_2\text{O}/\text{atm}) = -0.898, -1.6, -3.82, -4.08, -4.41$  一定の線である。本実験結果より得られたそれぞれの雰囲気下で最も安定であると考えられる相をプロットした。図中の直線は  $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_5\text{A}_3$  安定領域と  $\text{C}_{12}\text{A}_7(\text{OH})_2$  の安定領域の境界を表す。

$(1/4)(\text{C}_3\text{A}) + (9/4)(\text{C}_5\text{A}_3) + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{A}_7(\text{OH})_2$   
上記の反応の標準エントロピー変化は  $\text{H}_2\text{O}$  の標準エントロピーと絶対値が等しいと仮定すると、標準 Gibbs エネルギー変化は、

$$\Delta G^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -365 + 0.189 T \pm 14$$

と求められ、これまでに報告値がない反応の  $\Delta G^\circ$  を提案することができた。

#### (5) $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ の塩素置換反応

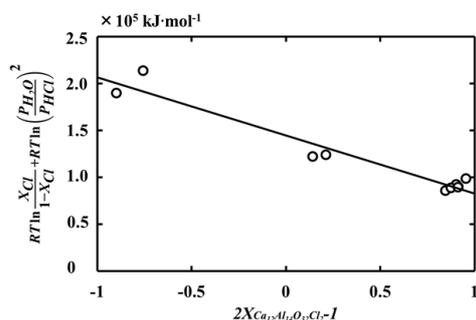
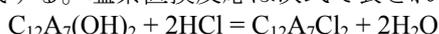


図 12 塩素置換反応の解析

包接化合物  $\text{C}_{12}\text{A}_7(\text{OH})_2$  中に塩素が溶解すると  $\text{C}_{12}\text{A}_7(\text{OH})_2$  と  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2$  の間で固溶体を形成する。塩素置換反応は次式で表される。



固溶体に正則溶体モデルを適用すると、次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned} & RT \ln [X_{\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2} / (1 - X_{\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2})] \\ & + 2RT \ln (p\text{H}_2\text{O}/p\text{HCl}) \\ & = \Omega (2X_{\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2} - 1) - \Delta G^\circ \end{aligned}$$

ここで  $X_{\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2}$  は  $\text{C}_{12}\text{A}_7(\text{OH})_2$ - $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2$  固溶体中の  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2$  のモル分率、 $\Omega$  は固溶体の相互作用パラメータである。本研究結果を、縦軸に左辺の値、横軸に右辺の  $(2X_{\text{C}_{12}\text{A}_7\text{Cl}_2} - 1)$  をとって整理すると図 12 が得られた。直線関係が得られ、固溶体に正則溶体モデルが適用できることが示唆された。また直線の傾きから  $\Omega$ 、切片から  $\Delta G^\circ$  の値を求めたところ、固溶体中では成分間に親和力が働き、塩素置換反応は極めて進行しやすいことが分かった。化合物  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$ 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  あるいは  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系酸化物を高温における塩素吸収材として使用する場合、雰囲気の水蒸気分圧を低下させるほど、わずかな  $\text{HCl}$  でも吸収できる可能性があることが示唆された。

#### <引用文献>

- ① H. Toyota, M. Hasegawa 他、Steel Research International, 77 巻、2006、379-384.
- ② M. Okeda, M. Hasegawa, M. Iwase, Metallurgical and Materials Transactions B, 42B 巻、2011、281-290

- ③ K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc., 124 巻、2002、738-739

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① M. Hasegawa, R. Ueyama, Y. Kashiwaya and T. Hirato, Recovery of Zinc from Used Alkali-Manganese Dry Cells, Journal of Sustainable Metallurgy, 査読有, 1 巻、2015、144-150 DOI:10.1007/s40831-015-0014-8  
本研究期間中、研究代表者が著者として発表した高温乾式プロセスの化学熱力学的解析に関する雑誌論文は上記を含め 7 件である。本研究成果で未発表の内容についても、雑誌に投稿する論文原稿を準備中である。

[学会発表] (計 7 件)

- ① 長谷川将克、栗林翔、福崎有沙、入江脩平、柏谷悦章、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  二元系酸化物と  $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{HCl}$  ガスとの反応、日本鉄鋼協会、2015 年 3 月 18 日、東京大学 (東京都・目黒区)
- ② 福崎有沙、長谷川将克、柏谷悦章、包接化合物  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  の熱化学的安定性と塩素置換反応、日本金属学会・日本鉄鋼協会、2014 年 12 月 25 日、京都大学 (京都府・京都市)
- ③ 入江脩平、長谷川将克、柏谷悦章、包接化合物  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  固相中への塩素置換、日本鉄鋼協会、2014 年 9 月 25 日、名古屋大学 (愛知県・名古屋市)
- ④ 長谷川将克、上山亮、柏谷悦章、平藤哲司、廃アルカリマンガン乾電池からの金属亜鉛の回収、資源・素材学会、2013 年 3 月 29 日、千葉工業大学 (千葉県・習志野市)
- ⑤ 栗林翔、長谷川将克、柏谷悦章、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系不均一スラグへの塩素溶解度、日本鉄鋼協会、2012 年 9 月 17 日、愛媛大学 (愛媛県・松山市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.lupin.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

長谷川 将克 (HASEGAWA, Masakatsu)  
京都大学・エネルギー科学研究科・准教授  
研究者番号：40335203

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

栗林 翔 (KURIBAYASHI, Kakeru)  
福崎 有沙 (FUKUZAKI, Arisa)  
入江 脩平 (IRIE, Shuhei)