

塩化揮発法に関する基礎的実験

塩化カルシウムの酸化反応について

江島辰彦* 亀田満雄**

Fundamental Experiments on the Chloride Volatilization Process. On the Oxidizing Reaction of Calcium Chloride. By Tatsuhiko EJIMA and Mitsuo KAMEDA.

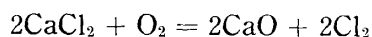
In recent years, an increasing attention has been paid to the chloride volatilization process with calcium chloride for the recovery of valuable non-ferrous metals from pyrite cinder, copper converter slag, or leaching residue of fluidized roaster calcines. However, there are no systematic study concerning the mechanism and the rate process of chloridizing reaction. In order to clarify these problems, a few fundamental experiments were made on the oxidation of calcium chloride which is considered to be one of the most basic reaction in chloride formation. Rate and mechanism of the reaction were studied by the simultaneous measurements of weight change by means of spring balance of silica and continuous analysis of chlorine gas produced during the experimental run.

From the results obtained, it was found that the rate determining process of reaction is the rate of chemical reaction, and that the activation energy of reaction is about 23 kcal for liquid CaCl_2 (about 82 kcal for solid state). An increasing rate of reaction was observed when silica or alumina was added to calcium chloride, but the more effective action was due to the addition of silica. Although the presence of moisture accelerated the rate of oxidizing reaction of calcium chloride, a major portion of the produced gas was hydrochloric acid gas which is less effective for the chloridizing reaction of metals compared with chlorine gas. Because the materials consisting of many constituents are generally subjected to the actual chloride volatilization process, it is very difficult to deduce the multiple effects of these constituents for the chloride formation of non-ferrous metals, nevertheless, contributions to the chloridizing reaction may roughly be estimated from the present results.

(Received may 7, 1964)

1. 緒 言

硫酸滓,あるいは銅転炉鉍滓等を製鉄原料として使用しようとする場合,含有されている有価金属を完全に回収利用するという理由からばかりでなく,製鉄過程において種々の操業上の困難を誘起するこれら不純物,すなわち有価金属をできるだけ除去しておくことが望まれる.近年,有価金属の除去回収の方法として,塩化カルシウムを混合して行なう塩化揮発法が注目を浴びてきた^{1,2,3)}.しかし,塩化カルシウムとこれら有価金属の間の反応の機構あるいは反応速度論的な詳細な解明は何ら与えられていないといつて差支えない.そこで,塩化物生成に最も関連の深い基礎反応の一つと考えられる塩化カルシウムの酸化反応,すなわち,



について,簡単な二三の実験を試みた.

2. 実験方法

塩化カルシウムは非常に吸湿性が著しく,また温度によつて含有する結晶水の量も異つてく

選鉍製錬研究所報告 第143号

* 東北大学工学部金属工学科

** 東北大学工学部金属工学科,選鉍製錬研究所

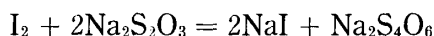
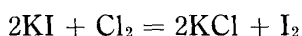
1) 岡元敬蔵:日鉍誌,79(1963)707.日本鉍業会1963年秋季大会講演要旨.

2) 吾妻,後藤,斎藤:日本鉍業会1963年秋季大会講演要旨.

3) 矢沢,亀田:日本鉍業会1963年秋季大会講演要旨.

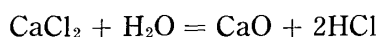
る。本実験においては、試料採取の際の組成に基因する誤差をできるだけ少なくするために、室温近傍で安定な温度範囲の広い二分子の結晶水を含む形のもの ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $38.4 \sim 175.5^\circ\text{C}$) を試料として選択した。

市販の特級試薬を用い、予め完全に二分子の結晶水を含む形になるように、温恒乾燥器中で十分に乾燥したものを ($130 \sim 150^\circ\text{C}$ に 24hrs. 加熱), できるだけ迅速に秤量し秤量期間中の吸湿による誤差 ($\pm 0.0001 \text{ g}$) を少なくした。試料を入れた白金ボートをさらに保護用の磁性ボートに入れ、反応管中に設置した。予め、実験温度に加熱しておいた電気炉を反応管部まで移動し、乾燥した空気 (CaCl_2 , Soda Lime, P_2O_5) を一定の割合で送り込み、反応を起さしめる。反応により発生した塩素ガスは、澱粉を指示薬とした沃化カリ吸収液中 ($1/50 \text{ N}$, 200 cc) に導き、塩素ガスによつて遊離される沃度を $1/50 \text{ N}$ のチオ硫酸ソーダー溶液で連続的に滴定し⁴⁾, 塩素ガスの時々刻々の発生状況を調べた。この反応は、

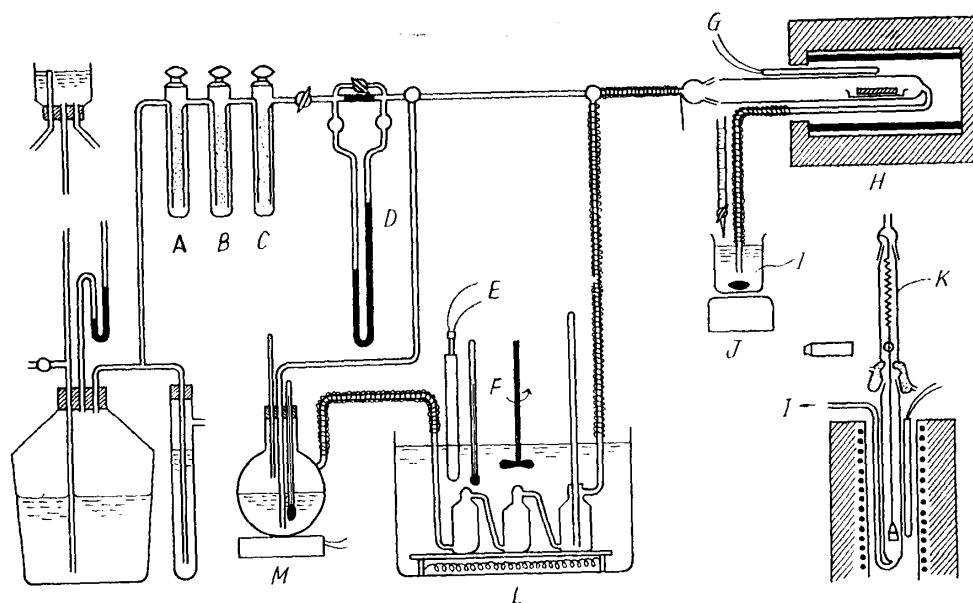


である。

水蒸気を添加して、酸化反応を行なわしめる場合、発生した塩素ガスの一部が水蒸気と反応するか、または直接塩化カルシウムと反応することによつて塩酸ガスを発生する。



発生した塩酸ガスは吸収液中に完全に吸収されるが、塩素ガスの場合のごとく沃化カリと直ちに



第1図 実験装置

A: 塩化カルシウム, B: ソーダー・ライム, C: 五酸化燐, D: 流量計, E: 温度制御器
F: 攪拌機, G: Pt-PtRd 熱電対, H: 電気炉, I: 吸収液, J: マグネチックスターラー
K: 石英製スプリング・バランス, L: ヒーター, M: ヒーター

反応して沃度を分離することがない。従つて、チオ硫酸ソーダー溶液を用いて、連続的に分析することができない。そこで、本実験においては、Mohr 氏の方法を併用し、塩素ガスおよび塩酸ガスの発生量を決定した。すなわち、チオ硫酸ソーダー溶液で発生した塩素ガスの量を連続的に

4) 四方敬一: 気体分析化学, (1932) 124 山海堂.

決定した後、吸収液にクロム酸カリを指示薬として加え、硝酸銀溶液を用いて滴定し、吸収された全塩素量を求め、その値より塩素ガス発生量を差引いた値をもつて、生成した塩酸ガスの量とした⁵⁾。

一方、一部の試料については、感度のよい石英製のスプリング・バランスを用い、反応に伴う試料の重量変化を測定すると同時に発生塩素ガスの定量分析を連続的に行ない、重量変化とガス発生量との関係を調べた⁶⁾。

使用した実験装置の大略は第1図に示すごとく、大別してガス供給部、ガス洗浄系列、水蒸気添加装置、反応管部およびガス分析部よりなる。本実験においては、二種の反応管、すなわち、堅型（スプリング・バランスによる重量変化測定およびガス分析）と横型（ガス分析のみ）を使用して実験を行なった。

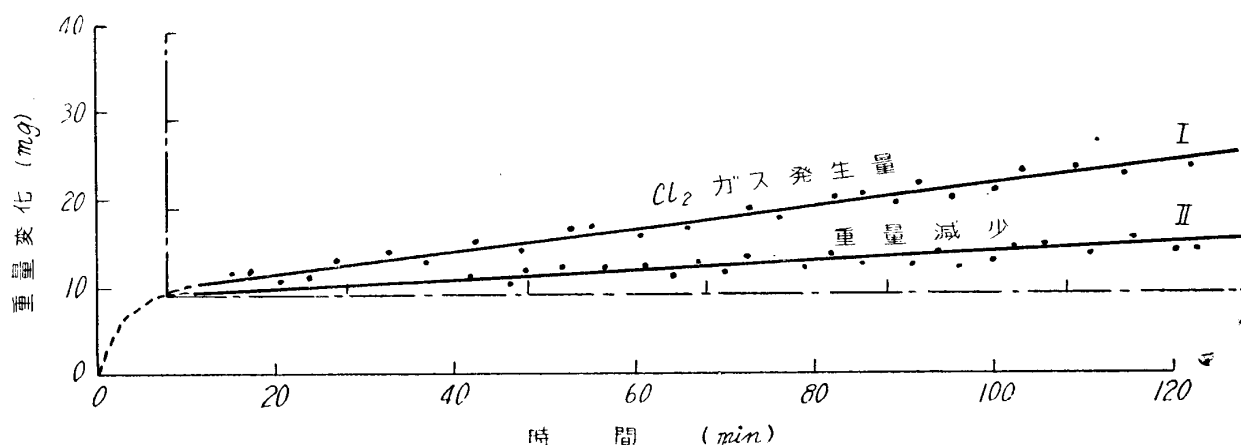
3. 実験結果および考察

1) 流量の影響

試料採取量を 0.5g と定め、供給すべき空気の流量を種々に変えて、最大反応速度に及ぼす流量の影響を調べた。塩化カルシウムの酸化反応の反応速度は非常に緩慢で、従つて、酸化に必要な空気の量も極めて少量で十分であることが判つたが、塩素ガスをできるだけ速やかに試料表面より除去し、反応が常に新鮮な空気中で行なわれるようにするため、流量を数倍多い 100cc/min と定めて実験を行つた。

2) 反応量と反応時間との関係

試料採取量 0.5g、流量 100cc/min の一定条件下で、反応量（塩素ガス発生量）および重量減少と時間の関係を調べたところ第2図に示すごとく関係が得られた。試料の秤量が終了したときより実験を開始するときまでの間に吸湿した水分、および結晶水の放出（約 260°C より開始）が完全に終了した後、酸化反応が開始することが認められたので、吸収液の着色開始時、すなわち結晶水の放出が完了した時をもつて、反応開始時と定めた。第2図の破線よりなる新座標軸がそれである。



第2図 重量変化および塩素ガス発生量と時間の関係

第2図より明らかなごとく、1050°C の高温においてすら、その酸化反応速度は著しく緩慢で、反応量塩素ガス発生量と時間との間に、ほぼ直線的な関係が成立することが判つた。これは

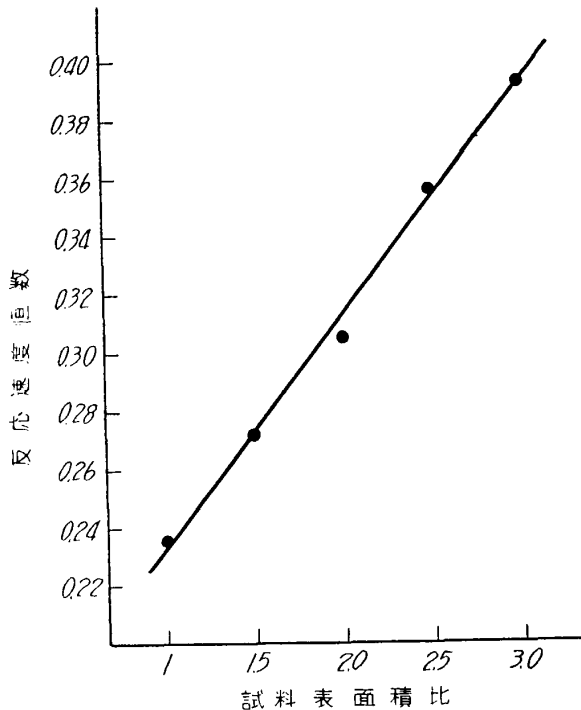
5) Treadwell, Analytical Chemistry 9th ed. 731.

6) 江島, 亀田: 日鉦誌, 71 (1955) 645.

岡元¹⁾の報告と良く一致している。

3) 試料表面積の反応速度に及ぼす影響

塩化カルシウムの融点は 772°C ⁷⁾ で、本実験の測定温度範囲においては、殆んどの場合が



第3図 反応速度に及ぼす試料表面積の影響
試料採取量 0.5g, で試料表面積 160mm^2 を試料表面積の標準とする

示すごとく、反応量（塩素ガス発生量より求めた塩化カルシウムの酸化量）は温度の上昇と共に対数的に増加することが知られた。

第1表 塩素ガス発生量の温度による変化

反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
塩素ガス発生量 (mg)	0.16	0.48	4.59	5.25	7.18	10.50	11.68	17.14	38.54	48.90	86.34

(反応時間2時間のときの総塩素ガス発生量,
但し、試料採取量 0.5g, 流量 $100\text{cc}/\text{min}$)

固体の塩化カルシウムについても、また融体の温度範囲に於ける実験結果に対しても、前述の如き直線関係が反応量と時間との間に近似的に成立することが判明した。このように、反応量と反応時間との間に直線関係が成立するような場合、反応速度恒数 k は一定の温度に対して一定の値を示す。反応速度恒数 k が一定であるような反応は通常零次の反応と呼ばれ、その反応速度は反応分子によつて覆われた試料の表面積および表面化学速度のみの函数として表示される⁸⁾。また一方、反応速度に及ぼす温度の影響は、通常温度変化に伴う試料の表面積の変化および化学反応それ自体の温度による変化に基因するものと考えられている。前者に対しては、試料が液体

融点以上の温度での実験で、従つて、熔融した状態を考慮しなければならない。熔融体試料の表面積の反応速度に及ぼす影響を調べるため、試料採取量および温度を一定に保ち（流量 $200\text{cc}/\text{min}$ と面積比の大なるものには大なる流量下で実験をした）、開口部の面積比がそれぞれ、1, 1.5, 2, 2.5, 3であるような5個の白金ボートを用いて、実験した結果、第3図に示す如く、塩素ガス発生量と試料表面積比との間に直線関係が成立することが認められた。

このことより、試料の反応ガスに接触した総表面積が増大すると、それに比例して反応量も増加する、すなわち反応量は反応面積の函数として表わされることが判明した。

4) 反応量と温度との関係

塩化カルシウムの酸化反応は、固体の温度範囲である約 700°C において開始することが認められた。固体状態より液体の温度範囲 ($700 \sim 1200^{\circ}\text{C}$) にわわる実験結果から、第1表に

7) Handbook of Chemistry and Physics. 39th ed. (1957), 502.

8) Moore: Physical Chemistry, Prentice Hall Inc. (1960), 582.

である場合、その容器の開口部の面積変化を考えれば良い。本実験の場合のごとく、使用した白金ボートの温度変化に伴う開口部の面積変化が比較的小で、温度に無関係に常に一定の面積を有するものと見なされるような場合、試料表面積の温度変化はないと考えることが出来る。従つて、反応速度の温度による変化は、塩化カルシウムの酸化反応速度それ自体の変化のみに依存するものと考えられる。すなわち、反応の律速段階が表面化学反応速度（酸素の吸着相と塩化カルシウムの相との間に起る界面反応と考えるのが最も適当と考えられる）それ自体であると推定できるわけである。固体の場合は、使用した試料が粉末状態であるので、このような関係が成立しない。しかし、試料採取量、装入状態を一定に保つと、反応表面積は一定の値に近いものが得られよう。反応速度恒数の対数 ($\log k$) と絶対温度の逆数 ($1/T$) の間に、第4図に示すごとく、融点以上の温度すなわち液体に対しても、またそれ以下の温度すなわち固体に対しても、ほぼ直線的な関係が成立することが判つた。

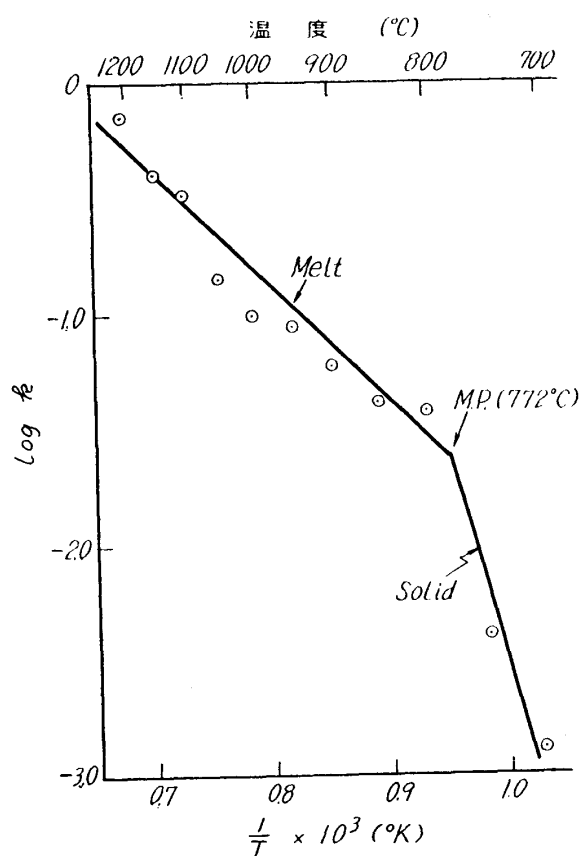
さらに融体を示す直線と固体を示す直線の方程式を最小二乗法を用いて求め、Arrhenius の式から反応の活性化エネルギーをそれぞれ求めたところ、融体に対しては 23 kcal, 固体に対しては 82kcal なる値が得られた。液体拡散の活性化エネルギー⁹⁾に比べ、得られた活性化エネルギーが非常に大であるところからも、反応の律速段階が表面化学反応速度であることが推定できる。

5) 反応速度に及ぼす添加物の影響

塩化物生成反応は通常共存する酸化物または硫化物によつて促進されたり¹⁾、また抑制されたりすることが知られている。そこで、本実験に於いては、種々の酸化物、特に SiO_2 および、 Al_2O_3 または炭酸塩を添加剤として選び、反応速度に及ぼすそれら添加物および添加量の反応に及ぼす影響を調べてみた。本報告においては、特にその効果の大であつた SiO_2 および Al_2O_3 の添加の反応速度に及ぼす影響について述べることにする。

(a) SiO_2 添加による影響

添加率および温度を種々に変えて、反応速度に及ぼす SiO_2 添加の影響を調べてみた。第2表及び第5図より明らかなごとく、 SiO_2 添加により、塩化カルシウムの酸化反応速度は非常に促進され、また反応の開始温度が大巾に低下(約 100°C) することが判つた。すなわち約 600°C の温度で塩化カルシウムの酸化反応が始まる。第5図は、 SiO_2 を 30 mol% 添加した試料(但し試料総採取量 0.5g, 流量 100cc/min)の総反応量と温度の関係を示したもので、 1200°C の反応に於いては、試料中の塩化カルシウムは殆んど完全に酸化されることが示されている。第6図は、試料採取量(0.5g) 流量(100cc/min) 並びに反応温度を一定(900°C)に保持し、 SiO_2 の添加量を種々変えて実験した場合



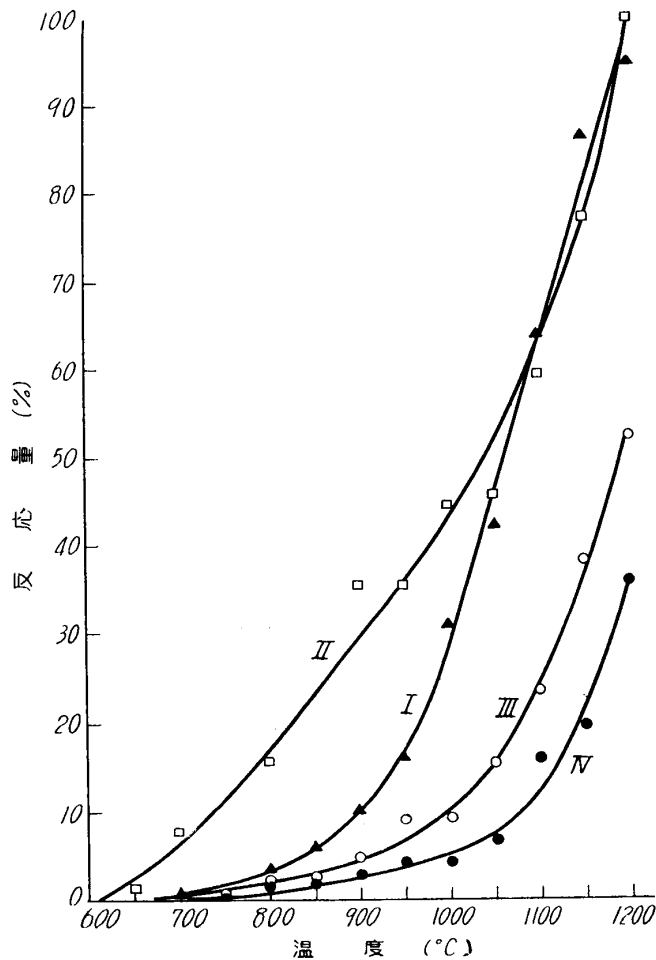
第4図 $\log k$ と $1/T$ の関係
試料採取量 0.5g, 流量 100cc/min

9) Yang, L. and G. Derge: Physical Chemistry of Process metallurgy Part 1 (1961), 503.

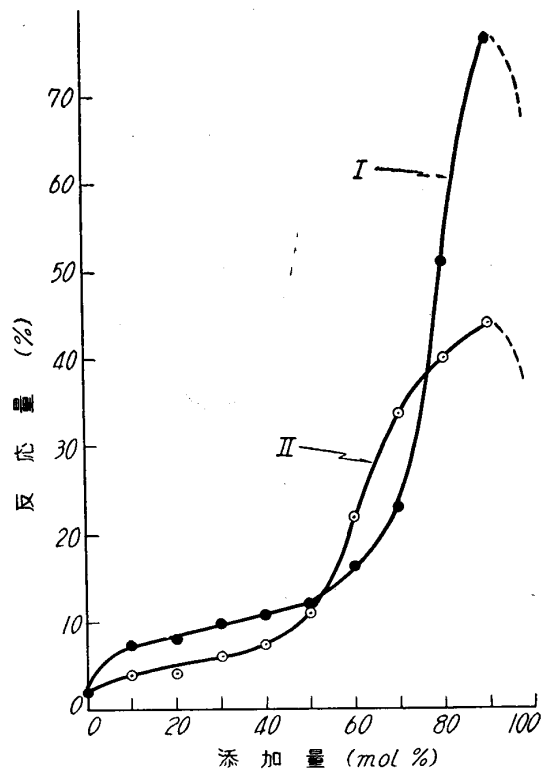
第2表 反応に及ぼす温度の影響

実験条件 温度(°C)	反 応 量 (%)					
	CaCl ₂ 単独	CaCl ₂ +SiO ₂ (30mol%)	CaCl ₂ +Al ₂ O ₃ (30mol%)	水 蒸 気 添 加 (9.5%)		
				全 反 応 量	Cl ₂ gas と なつたもの	HCl gas と なつたもの
650	—	0.07	—	1.67	0	1.67
700	0.07	0.57	0.07	7.92	0	7.92
750	0.20	—	0.37	—	—	—
800	1.91	3.67	2.58	15.8	1.25	14.5
850	2.29	6.17	2.76	—	—	—
900	3.00	10.0	4.42	35.5	1.67	33.8
950	4.38	16.0	9.27	35.4	4.17	31.2
1000	4.87	31.1	9.58	44.5	7.50	37.0
1050	7.14	42.5	15.6	45.9	7.34	38.5
1100	16.1	74.0	23.8	59.3	7.93	51.4
1150	20.0	86.7	38.3	77.2	12.5	64.7
1200	36.0	95.0	52.5	100.0	15.4	84.6

試料総採取量 0.5g, 流量 100cc/min 条件下に於いて発生した塩素ガス量より
 求めた反応量 = $\frac{\text{発生した Cl 量}}{\text{試料中の総 Cl 量}} \times 100\%$



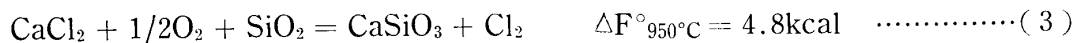
第5図 反応量と温度の関係 (反応量2時間)
 I : CaCl₂+SiO₂ (30mol%), II : H₂O (9.5%) 添加
 空気使用, III : CaCl₂+Al₂O₃(30mol%), IV : CaCl₂ 単独



第6図 SiO₂ 又は Al₂O₃ を塩化カルシウムに添
 加した場合の添加量と反応量との関係 (反応時
 間2時間, 温度900°C)
 I : CaCl₂+SiO₂, II : CaCl₂+Al₂O₃

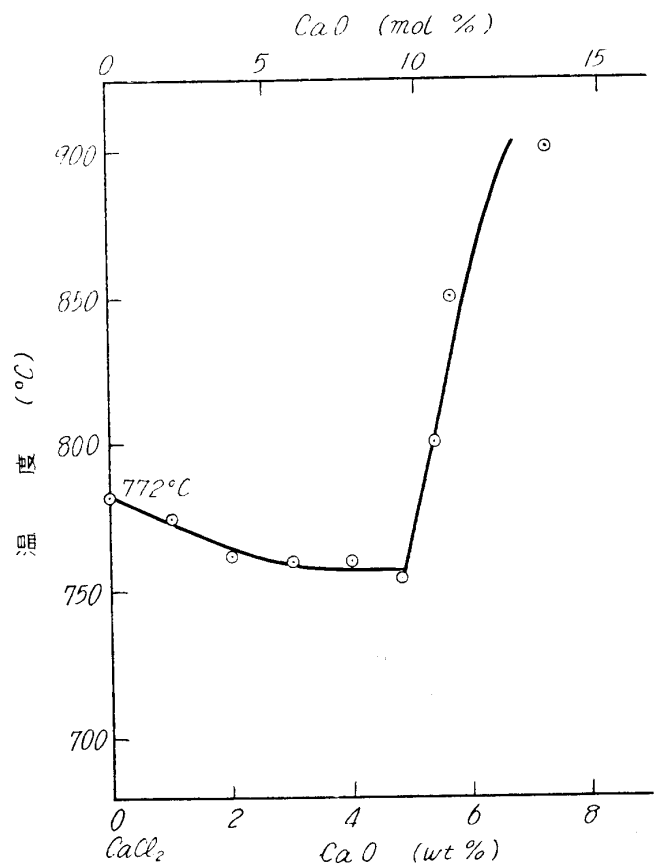
の結果を示すもので、図より明らかなごとく、 SiO_2 添加により塩化カルシウムの酸化反応が促進され、またその促進の度合は添加量の増加とともに増大することが知られた。

添加量が60%以下の範囲に於いては、塩化カルシウムの酸化反応量は10%内外でその増加の度合はそれほど顕著でなく、添加量の増加に伴ないほぼ直線的にゆるやかに増加する。添加量が比較的少なく添加物が塩化カルシウムの液面下に累積しているような場合は反応ガスとの接触面積の増加が起らない。このような場合、 SiO_2 添加による反応量の増大は、酸化生成物すなわち CaO と添加した SiO_2 の間の反応が附随するために起るものと考えられる。



反応の推進力が自由エネルギー変化に依存するものと推定すると¹⁰⁾、よく説明することができる。(1)式および(3)式の自由エネルギー変化を比較すると明らかなごとく(3)式の値の方が(1)式よりも小で、従つて(3)式の反応が(1)式に比較してより容易であることが判る。一方添加した SiO_2 と生成した CaO が双方とも固体状態の場合(2)式の反応は非常に起り難いと考えられるが、本実験の場合のようなときは、次のごとくに反応が起るものと考えられる。

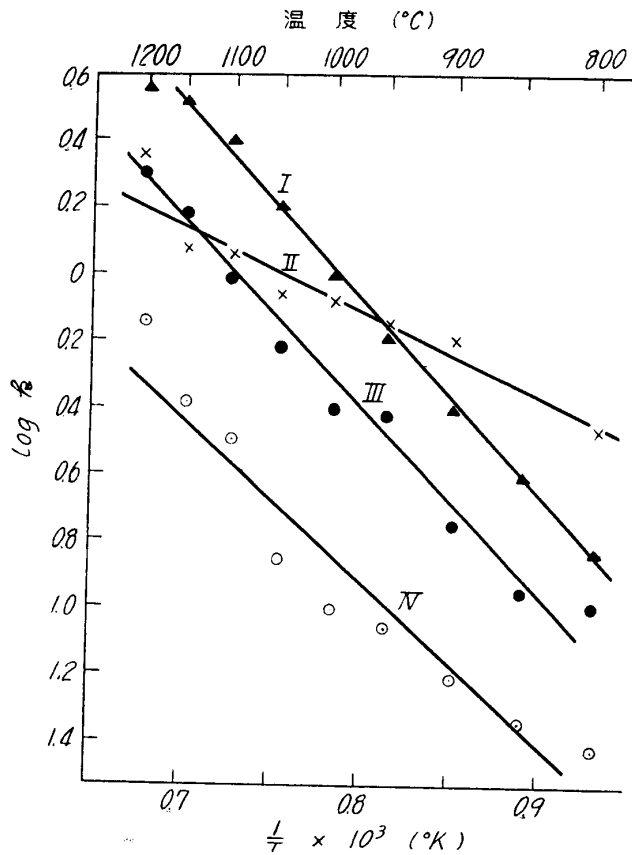
熱分析より求めた CaCl_2 - CaO の状態図(第7図)によると、 950°C に於いて、約8%に近い CaO を溶解するであろうと推定された。それ故、酸化反応によつて生成した CaO は、固相として析出せず、塩化カルシウム中に溶解した状態で存在すると考えられる。従つて、添加した SiO_2 との反応が容易に起るのであろう。反応生成物である CaSiO_3 は融点が高く、実験温度範囲では固相としてのみ存在するため析出除去され、 CaO の活量が低下し、その結果として、反応速度が増大するものと考えられる。実験終了後試料をX線分析した結果、反応生成物が CaSiO_3 であることが判明した。この結果からも、この推測が妥当なものであると考えられよう。添加量が60%以下の場合、10%内外の反応量であつたものが添加量が70%を越えると、反応量が70%内外と急激に増大する傾向を示す。この傾向は種々の原因によるものと考えられるが、特に有効反応表面積の増加によるものが優位であると考えられる。すなわち、添加した SiO_2 (融点が高いため、実験温度範囲では固体として存在する)の量が塩化カルシウム量に比べて多く、 SiO_2 添加物層の一部が液面上に露出し、そのため有効反応表面積が増加し反応が促進されるものと考えられる。



第7図 CaCl_2 - CaO 状態図

10) Neumann, N. F. and A. W. Schlechten: Trans. A. I. M. E. (1958), 445.

一方 SiO₂ と CaO の反応もこれに附随して容易になり, 反応量の急激な増加が見られるので



第8図 種々の条件下で塩化カルシウムの酸化反応を起さしめた場合の反応速度恒数 k と温度との関係 (但し試料採取量 0.5g, 流量 100cc/mm)
 I : CaCl₂+SiO₂ (30mol%)
 II : H₂O (9.5%) 添加空気使用の場合
 III : CaCl₂+Al₂O₃ (30mol%)
 IV : CaCl₂ 単独の場合

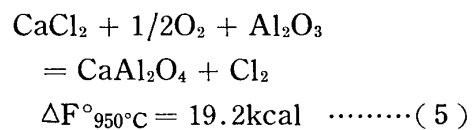
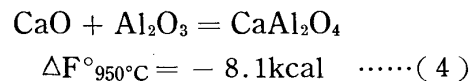
第3表 種々の条件下で塩化カルシウムの酸化反応を起さしめた場合の反応の活性化エネルギーの変化

		活性化エネルギー (kcal/mol)
CaCl ₂	mp. 以下	82
	mp. 以上	23
CaCl ₂ +SiO ₂	SiO ₂ (70mol%)	20
	" (60mol%)	28
	" (50mol%)	30
	" (40mol%)	28
	" (30mol%)	27
CaCl ₂ +Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (30mol%)	26
CaCl ₂	H ₂ O (9.5%) 添加空気使用	12

であろう. 試料総採取量 0.5g, SiO₂ 添加量 30mol%, 流量 100cc/min の条件で反応速度の温度依存性を調べたところ, 第8図に示すごとく, 絶対温度の逆数と log k の間に直線関係が成立することが判明した. この直線の方程式を最小二乗法によって求め, Arrhenius の式より反応の活性化エネルギーを求めたところ, SiO₂ 添加の場合は約 27.3kcal であつた. 第3表は, SiO₂ を添加した場合の添加量と活性化エネルギーの関係を示したもので, 活性化エネルギーの値は塩化カルシウム単独の場合に比べ若干増加していることが認められた.

(b) Al₂O₃ 添加による影響

Al₂O₃ 添加の場合の反応速度に及ぼす影響を, SiO₂ の場合と同様の方法で調べてみた. 第5図に示すごとく, 反応量は温度の増加とともに増大するが SiO₂ の場合ほど顕著ではない. 添加量の及ぼす影響は, 50%以下の範囲に於いては, SiO₂ 添加の場合よりもその効果は小であるが, SiO₂ の場合と同様反応量は添加量の増加とともに漸次増加する. この理由は, 前述のごとく反応の推進力が自由エネルギー変化に比例する¹⁰⁾と考えるとよく説明できる. すなわち, (5) 式の自由エネルギー変化は (1) 式の値より小であるが, (3) 式より大で, 従つて塩化カルシウム単独の場合より反応は容易であるが, SiO₂ 添加の場合ほど反応は促進されないことが判る.



また, 第6図に於いて, Al₂O₃ 添加量が50%を越えると SiO₂ 添加の場合よりその効果がやや顕著になるが, 78%を越えるとま

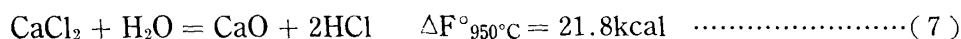
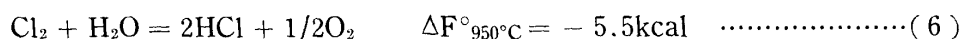
た, SiO₂ の場合より低い反応量を示す. これは, 反応に寄与する試料表面積が添加量の増加とともに増大するために起る影響と考えられる. すなわち添加モル比が一定の場合 Al₂O₃ の方が

容積が SiO_2 より大で従つて、表面積増加の影響が SiO_2 の場合より低い添加モル比の所で現われたものと考えられる。

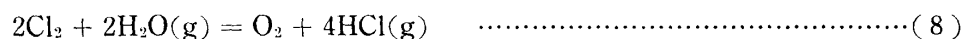
第8図の関係から、 SiO_2 の場合と同様にして反応の活性化エネルギーを求めたところ、大よそ 26 kcal であつた。

6) 水蒸気添加気流中での酸化反応

水蒸気を含む空気中では、酸化反応が著しく促進されることが岡元等によつて報告されている。水蒸気の酸化反応に及ぼす影響を調べるため、第1図に示すごとき、水蒸気添加装置を用い、水蒸気の量および温度を種々に変えて実験を行なつた。第5図には、9.5%の水蒸気を含む空気を 150cc/min の割合で送り込みながら、酸化反応を起さしめた場合の反応量と温度との関係が示されている。図より明らかなごとく、総反応量は温度の上昇とともに急激に上昇し、1200°C 近傍に於いては2時間の反応時間で、殆んど完全に塩化カルシウムの酸化反応が完了する。また、他の添加物などの影響よりも、水蒸気の反応に及ぼす影響が大であることが知られた。水蒸気を添加した場合、発生した塩素ガスの一部が水蒸気と反応して塩酸ガスを生成するかまたは直接塩化カルシウムと水蒸気が反応して塩酸ガスを発生する。今これらの反応の自由エネルギー変化は、次に示す如く



(6)の方が(7)よりも負に大である故、(6)式の反応の方が(7)の反応より優位であると考えられる。そこで(6)式の反応を主体として検討することとした。この観点よりすると、酸化反応より生成した塩素ガスは直ちに水蒸気と反応して塩酸ガスを生成する。このために(1)式は右辺に進行し結果として反応速度が増大することとなる。なおこの場合の塩素ガスと塩酸ガスとの発生割合を各温度について求めたところ、第9図に示すごとき関係が得られた。すなわち、温度の上昇とともに塩素ガスとしての反応量は減少するが塩酸ガスの発生量は指数的に増大することが知られた。本実験に於いて得られた傾向は、系内反応を平衡論的に考えた場合にみられる傾向と非常に良く一致した。今塩素ガスと水蒸気の間次に示すような可逆反応が起つて塩酸ガスが生成するものとする、



この反応の平衡恒数 K は次式で示される。

$$K = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \dots\dots\dots(9)$$

今、導入ガス中の p_{O_2} および $p_{\text{H}_2\text{O}}$ は本実験の場合常に一定に保持されているものと考えられるので、上式の反応の p_{O_2} および $p_{\text{H}_2\text{O}}$ を一定であると仮定すると次の関係が成立する。

$$p_{\text{HCl}}^2 = K \cdot C \cdot p_{\text{Cl}_2} \quad \dots\dots\dots(10)$$

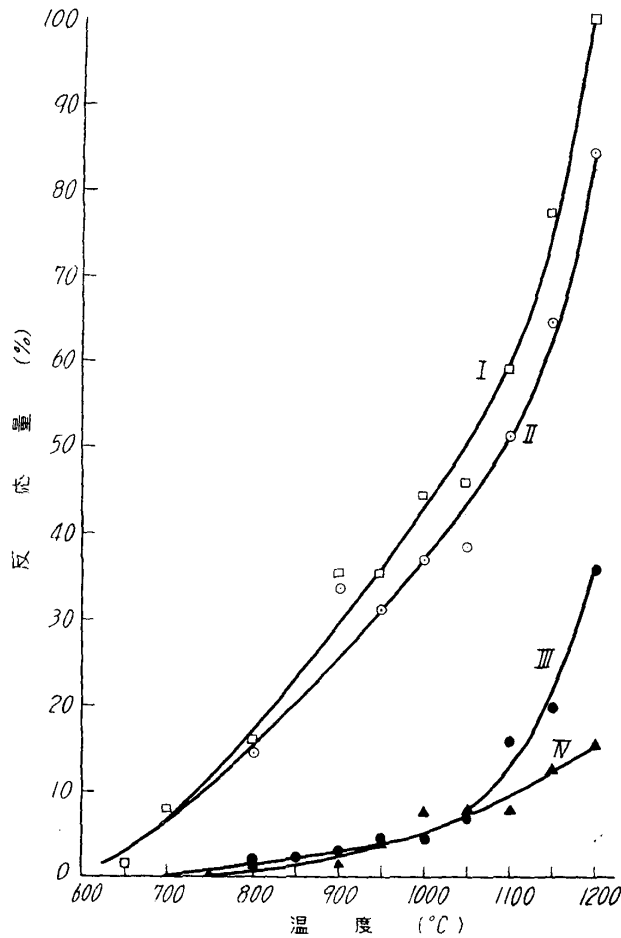
但し
$$C = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

上式より明らかなごとく、平衡状態においては、塩酸ガスの分圧は C の値が一定の場合、平衡恒数 K の値および塩素ガスの分圧が増すほど増大する。一方、平衡恒数 K の値は温度の上昇とともに次に示すごとく増加する。

$$\left. \begin{aligned} K_{800^\circ\text{C}} &= 1.67 \times 10 \\ K_{1000^\circ\text{C}} &= 1.71 \times 10^2 \\ K_{1200^\circ\text{C}} &= 9.29 \times 10^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(11)$$

従つて、平衡状態に於いては、塩酸ガスの占める分圧は塩素ガスの分圧が一定の場合でも温度の

上昇とともに増加する, また温度一定で平衡恒数 K が一定の場合でも塩素ガスの分圧が大になる



第9図 水蒸気添加気流中で塩化カルシウムを酸化した場合の, 総反応量, 塩素ガスとしての反応量および塩酸ガス発生量と温度の関係

- I : H₂O (9.5%) 添加空気中で反応した場合の総反応量
- II : HCl gas として反応した量
- III : Cl₂ gas として反応した量
- IV : 乾燥空気中での反応量

るほど塩酸ガスの分圧も大となることが判明した. 第4表および第9図は乾燥空気中および水蒸気添加空気中(流量 150 cc/min) で塩化カルシウムを酸化した場合の吸収した塩素ガス量の温度による変化を示したもので, 表および図より明らかごとく, 水蒸気添加の場合に吸収された塩素ガス量は乾燥空気中の場合と比較して小で, その差は温度の上昇とともに増大することが判つた.

すなわち, 高温になり塩素ガスの発生量が増すほど, (8) 式による塩酸ガスの生成が優勢で, そのため吸収される塩素ガスの量が少なくなる. また, 塩素ガス発生を促進する Al₂O₃ を添加した場合の方が, 塩化カリウム単独の場合より, 水蒸気添加により吸収される塩素ガス量が減少する. また, 第9図に示す塩酸ガス発生量が温度の上昇とともに指数的に増加するこれらの事実は, 上記のごとく平衡論的立場に立つて得た所の傾向と非常によく一致することが判つた.

素ガス量が減少し, 同時に上記の関係から塩酸ガスとしての量が增大することが知られた.

第5表は, 温度を 950°C を一定に保ち, 水蒸気の添加量を増した場合の塩化カルシウムの酸化反応に及ぼす水蒸気の添加量の影響を示したので, $C = p_{H_2O} / p_{O_2}^{1/2}$ の値の増加とともに吸収される塩

第4表 乾燥空気中および水蒸気添加空気中で塩化カルシウムを酸化した場合の
塩素ガス発生量 $\left(\frac{\text{発生した塩素ガス量}}{\text{試料中の全塩素量}} \times 100 \right)$ の温度による変化
(塩酸ガスとなつた量は含まない)

試料		温度 (°C)								
		800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200
CaCl ₂	dry air	1.91	2.29	3.00	4.38	4.87	7.14	16.1	20.0	36.0
	wet air (7.3%)	1.70	1.42	3.85	3.74	3.40	3.52	5.38	8.85	11.0
CaCl ₂ + Al ₂ O ₃ (30 mol%)	dry air	2.58	2.76	4.42	9.27	9.58	15.6	23.8	38.3	52.5
	wet air (7.3%)	0.88	1.50	1.25	4.61	4.41	4.94	4.56	5.23	6.33

塩酸ガスは, 第6表に示すごとく, 金属の塩化物生成に対して塩素ガスほど有効でないことが知られている. 実際の塩化揮発法において, 水蒸気の影響が大である事が知られている

が、硫酸滓や銅転炉鉍滓は組成が複雑で、種々の共存物の効果を考慮する必要があり本実験の結

第5表 水蒸気の添加量の増加に伴う吸収塩素ガス量の減少

試料	H ₂ O 添加率 (%)							
	0	4.2	5.5	7.3	9.5	12.2	15.5	19.7
CaCl ₂	4.38	3.52	3.58	3.74	3.84	3.25	2.84	3.25
CaCl ₂ +Al ₂ O ₃ (30mol%)	9.27	5.19	5.34	4.61	2.49	2.65	1.83	1.83
CaCl ₂ +SiO ₂ (30mol%)	16.0	5.04	5.13	5.15	4.17	2.50	2.08	1.40

(水蒸気の添加により総反応量は増加するが、塩素ガスとして吸収される量は減少する)

果から直接考察をすることは不可能である。しかし、水蒸気の添加が塩化カルシウムの酸化量を

第6表 塩化物生成反応と ΔF° の関係

塩化物生成反応	ΔF (kcal/mol)		
	800°C	1000°C	1200°C
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}^* + 1/2\text{O}_2$	-15	-12	-11.5
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$	-12	-5	-0.5
$\text{ZnO} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-11.5	-17.5	-21
$\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-8.5	-11.5	-9.5
$\text{PbO} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-23.5	-23	-26
$\text{PbO} + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-20.5	-17	-14.5
$\text{CdO} + \text{Cl}_2 = \text{CdCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-19.5	-23.3	-28
$\text{CdO} + 2\text{HCl} = \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-16.5	-17.3	-16.5
$\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-7.5	-5.5	-11.0
$\text{NiO} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-4.5	+0.5	+0.5
$\text{CoO} + \text{Cl}_2 = \text{CoCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-5	-4	-6
$\text{CoO} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-2	+2	+5.5

* 銅は塩化揮発する状態を考慮し $\text{CuCl}(\text{g})$ の計算を行った。

塩素ガスの連続分析および石英製スプリング・バランスによる重量変化測定結果から行なった。

塩化カルシウムの酸化反応速度は試料表面積の増加とともに直線的に増大する。反応の律速段階は塩化カルシウムの表面化学反応速度で、反応の活性化エネルギーは大約 23kcal であつた。

SiO₂ や Al₂O₃ を添加した場合、反応速度が促進されるが、SiO₂ の方が Al₂O₃ よりもその促進の度合が顕著であることが判つた。SiO₂ や Al₂O₃ の添加が反応を促進する理由としては、SiO₂ および Al₂O₃ と酸化により生成した CaO の結合により、CaSiO₃ または CaAl₂O₄ が生成析出し、そのため CaO の活量が低下され、反応が促進されるものと考えた。水蒸気を添加した場合、塩化カルシウムの酸化反応は著しく促進されるが、生成ガスの殆んどが塩酸ガスで、水蒸気の含有量が増すにつれ、また温度の上昇とともにその量が増加することが知られた。水蒸気を添加した場合の反応の活性化エネルギーは約 12kcal であつた。

増大するという事実からのみでなく、塩化物の生成に対しては酸化総量および塩酸ガスと塩素ガスの発生割合を同時に考慮に入れなければならないであろうということは言及出来るであろう。

水蒸気添加の場合の温度と反応速度恒数 k との関係は第8図に示すごとく直線関係を示した。この直線の方程式より反応の活性化エネルギーを求めたところ 11.6kcal であつた。

4. 総括

塩化カルシウムを添加して行なう塩化揮発法の基礎となる反応の一つと考えられる塩化カルシウムの酸化反応の反応機構および反応速度論的考察を、生成

また、実際の塩化揮発法に於いては、使用する試料の組成が複雑で本実験の結果を直接適用することは出来ないが、一応の予測をすることは可能であろう。

謝辞 本研究を行なうに当り、研究費の一部は文部省科学研究費（総合研究5109、有価金属の合理的採収に関する基礎的研究）によつたことを附記して謝意を表す。この研究に対し有益な援助をいただいた選鉱製錬研究所矢沢教授に深甚なる謝意を表す。また、実験に協力された池田雅宣、小林興人、木村守の諸君に対し感謝する。