

# Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 雰囲気における PbO-PbCl<sub>2</sub> の塩化 および蒸発挙動

松浦 宏行\*・月橋 文孝\*

Chlorination and Evaporation Behaviors of PbO-PbCl<sub>2</sub> System in Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Atmosphere

Hiroyuki MATSUURA and Fumitaka TSUKIHASHI

**Synopsis :** It is quite important to know the reactivity and behavior of Pb contained in steelmaking dust, or bottom ash and fly ash generated from municipal solid waste incineration process with chlorine. In the present study, chlorination and evaporation kinetics of PbO-PbCl<sub>2</sub> melt have been investigated in Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere from 1023 to 1123K. The weight of PbO specimen increased first and then decreased in Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> stream during experiments, which phenomena mean that produced PbCl<sub>2</sub> by PbO chlorination formed liquid oxychloride phase of PbO-PbCl<sub>2</sub> system and then PbCl<sub>2</sub> evaporated. Increase of partial pressure of chlorine increased the initial chlorination rate, however no effect on the latter evaporation rate was observed. Decrease of maximal weight gain of specimen and the slight increase of evaporation rate were observed with increasing partial pressure of oxygen. Apparent activation energies of chlorination and evaporation of PbO-PbCl<sub>2</sub> melt in the steady state were 35 kJ/mol and 156 kJ/mol, respectively. Evaporation rate of PbO-PbCl<sub>2</sub> was also investigated at 1073K in Ar-O<sub>2</sub> atmosphere, however the change of evaporation rate with changing partial pressure of oxygen was within experimental error. Measured evaporation rate strongly depended on the composition of melt. Composition dependency of evaporation rate estimated from the activity of PbCl<sub>2</sub> for the PbO-PbCl<sub>2</sub> system generally represented the same trend, however the measured evaporation rate was larger than estimated one in the whole composition range. This result indicates that the formation of oxychloride melt affects the evaporation rate. Chlorination mechanisms and removal efficiency of Pb by chlorination have been discussed based on the present results.

**Key words:** chlorination; evaporation; lead; heavy metal; metallurgical dust; bottom ash; fly ash; municipal solid waste incineration; lead oxychloride; kinetics.

## 1. 緒言

日本では年間約500万トンの高炉・転炉ダストおよび約50万トンの電気炉ダストが発生している<sup>1)</sup>。高炉・転炉ダストの主成分は酸化鉄であるため焼結原料、精錬原料、セメント原料などとしての有効活用が図られているが、電気炉ダストは種々の原料スクラップに起因する亜鉛や鉛がそれぞれ5~30 mass%、3~5 mass%含まれており<sup>2)</sup>、このようなダストを製精錬プロセスで再利用すると、これら金属元素の系内循環と蓄積が発生し、製品中の不純物濃度増加、不安定操業、生産コストの増加につながるため、そのまま再利用することはできない。電気炉ダスト中の亜鉛、鉛含有量は自動車リサイクル法および家電リサイクル法の施行による自動車や家電製品のリサイクル率の上昇に伴い、増加することが予想され、また電気炉ダスト発生量自体もスクラップ発生量の増加によって増えることが予想される。

電気炉ダストは特別管理産業廃棄物に指定されており、埋設処分を行うためにはセメント固化や薬品処理などの法律により指定された手法による事前の安定化処理が必要で

あり、このことが電気炉ダスト処理コスト増加の一因となっている。現在、最終処分量の減量化、および電気炉ダスト中の亜鉛回収を目的として電気炉ダストの約60%は電熱蒸留法、ウェルツキルン法、MFプロセス等によるダスト中亜鉛の還元揮発回収が行われている<sup>3)</sup>。しかし、処理量をもっとも多いウェルツキルン法では回収亜鉛は粗酸化亜鉛であり、かつ塩素、鉛、カドミウムなどの不純物を含む。そのため、直接、電解精錬原料として用いることができず、ISFプロセスで原料として利用されているが、ISFプロセスでの受入れ許容範囲は塩素1.0 mass%、カドミウム0.1 mass%、フッ素0.2 mass%である<sup>3)</sup>。このため、ウェルツキルンにより回収された粗酸化亜鉛は水洗により塩化物を除いた後にISF原料として用いられるが、水に難溶性の鉛オキシクロライドが含まれているため塩素の完全除去は困難である。さらに、一部の電気炉ダストには難還元性の亜鉛フェライト ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が含まれているために亜鉛の回収が困難であり、結果的に日本では電気炉ダストの約30%は埋設処分されており、その中に含まれる亜鉛量は日本の年間亜鉛生産量の約8%にのぼると試算されている<sup>3)</sup>。亜鉛

原著論文：ISIJ Int. Vol. 45 (2005), No. 12, pp. 1804-1812.

平成18年11月2日受付 平成19年1月23日受理 (Received on Nov. 2, 2006; Accepted on Jan. 23, 2007; originally published in ISIJ Int., Vol. 45, 2005, No. 12, pp. 1804-1812)

\* 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha Kashiwa 277-8561)

や鉛のような金属類が電気炉ダストより効果的に除去・回収できれば原料として再利用できると同時に、処理残渣は酸化鉄を豊富に含むと考えられるため製精錬原料として利用することも可能であり、効率的な除去方法の開発は喫緊の課題である。

塩化亜鉛や塩化鉛のような重金属塩化物は一般的に酸化物や他の塩化物に比べて低沸点で、高い蒸気圧を示すことが知られており、例えばZnCl<sub>2</sub>とPbCl<sub>2</sub>の沸点はそれぞれ1004Kおよび1223Kである<sup>4)</sup>。このような性質を利用して、塩化・揮発反応による電気炉ダストに含まれる重金属の除去が研究されている<sup>4-6)</sup>。NaCl, KClやCaCl<sub>2</sub>が塩化剤として用いられ、現在では亜鉛回収プロセスの前処理としての鉛除去に商業的に利用されている。一方で、廃ポリ塩化ビニルを塩化剤として利用することが可能であると考えられ、関連する研究<sup>7-13)</sup>が報告されている。酸素分圧と塩素分圧が比較的高い雰囲気では鉄は酸化物が安定である一方で亜鉛や鉛は塩化物が安定であり、したがってこれらの金属を選択的に塩化し、揮発除去することにより酸化鉄と分離することが可能であると考えられる。重金属除去、特に鉛およびカドミウムの除去については一般廃棄物の焼却プロセスより発生する主灰や飛灰の処理においても重要な課題となっている<sup>14-20)</sup>。廃ポリ塩化ビニルを用いた電気炉ダストからの重金属の塩化揮発除去プロセスは、廃棄物の同時処理プロセスであると同時に厳密に制御された操業条件下で処理を行うためダイオキシン生成の抑制が可能である点において有利である。

しかし、酸化性かつ塩化性の雰囲気では塩化物生成と同時にオキシクロライド化合物の生成を考慮する必要がある。SonらはAr-O<sub>2</sub>ガスを用いた気体流動法によりZnCl<sub>2</sub><sup>21,22)</sup>、PbCl<sub>2</sub><sup>23)</sup>の蒸気圧をそれぞれ823~873K、923~1023Kにおいて測定し、蒸気圧は酸素分圧の増加により減少することを見出した。実験後のZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub>融体中の酸素濃度および排ガス中の塩素濃度の分析結果よりZnOClおよびPbOClの生成を明らかにし、蒸気圧の減少はこれらのオキシクロライド化合物生成の影響によるものと報告した。このような知見より重金属オキシクロライド化合物の生成は、特に酸化性かつ塩化性の雰囲気において、ZnOやPbOの塩化反応に影響を及ぼす可能性がある。

このように電気炉ダストや一般廃棄物焼却プロセスにより生成する主灰、飛灰に含まれる重金属と塩素の反応性および重金属の挙動の解明はきわめて重要である<sup>24)</sup>。

本研究では、Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>雰囲気におけるPbO-PbCl<sub>2</sub>の塩化および蒸発挙動を1023~1123Kにおいて測定し、温度、塩素分圧および酸素分圧の影響を調査した。実験結果に基づいてPbOの塩化反応機構と塩化揮発プロセスによる鉛の除去効率について検討した。

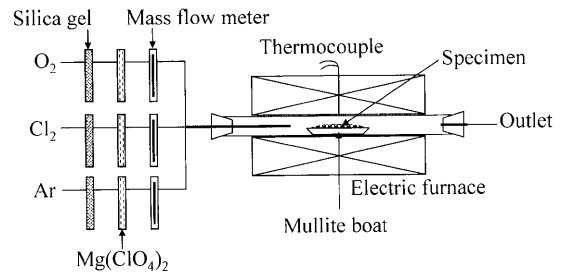


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

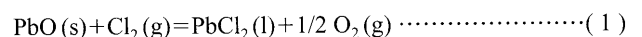
## 2. 実験方法

本研究ではAr-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>雰囲気におけるPbO-PbCl<sub>2</sub>の塩化・蒸発挙動を重量法により1023~1123Kで測定した。実験装置の概略図をFig. 1に示す。ムライト製ボート(幅12mm、深さ9mm、長さ60mm)にPbO試薬5gを入れ、電気炉中均熱帯に挿入した。塩素および酸素分圧を調整するためにAr、Cl<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>ガスをそれぞれ脱水カラムを通した後に流量を調整し、混合して400cm<sup>3</sup>/minで所定時間、反応管内に導入した。実験前後に試料を含むボート重量を測定し、その重量変化を測定した。各実験条件下において試薬を含まないムライト製ボートのみを用いて同様の実験手法で測定を行い、ボート重量に変化がないことを確認した。実験終了後に塩化反応残渣をボートより取り出し、試料中塩素濃度を硝酸銀溶液滴定法(Mohr法)により定量した。また、PbO-PbCl<sub>2</sub>融体の蒸発速度測定では、試薬純度のPbOとPbCl<sub>2</sub>粉末を予備混合し、5gの混合粉末を実験に供した。その後、Ar-O<sub>2</sub>雰囲気中で同様の方法により測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 塩素分圧の影響

本研究の実験温度範囲である1023~1123Kでは、PbOおよび生成するPbCl<sub>2</sub>の標準状態はそれぞれ固体および液体<sup>25)</sup>であり、塩化反応は(1)式で表される。



また、この温度範囲において純粋PbCl<sub>2</sub>の蒸気圧は0.08×10<sup>5</sup>Paから0.33×10<sup>5</sup>Paである<sup>25)</sup>。したがって、PbOの塩化反応によってPbO-PbCl<sub>2</sub>オキシクロライド融体が生成し、融体よりPbCl<sub>2</sub>が蒸発するという、塩化反応と蒸発反応の同時進行が予想される。PbCl<sub>2</sub>とともに鉛オキシクロライドやPbOの蒸発が考えられたが、後述するように鉛オキシクロライドPbOClの蒸気圧は非常に低いと推測されるため、PbOCl蒸発量は大変少ないと考えられ、また、純粋PbO蒸気圧は1073Kで0.23Paと報告されており<sup>25)</sup>、PbO蒸発量も大変少ないと考えられた。純粋PbOを1073Kにおい

Table 1. Experimental conditions and results for PbO chlorination in Ar-Cl<sub>2</sub> atmosphere at 1073K.

| Exp. No. | $P_{Cl_2} \times 10^5$<br>(Pa) | Time<br>(min) | Weight change<br>(g) | Chlorine content<br>(mass%) | Evaporated PbCl <sub>2</sub><br>(g) | PbCl <sub>2</sub> in residue<br>(g) |       |
|----------|--------------------------------|---------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| 101      | 0.1                            | 1             | 0.02986              | 1.81                        | 0.0508                              | 0.358                               |       |
| 102      |                                | 2             | 0.08043              | 2.70                        | 0.0321                              | 0.538                               |       |
| 103      |                                | 3             | 0.09901              | 3.95                        | 0.0713                              | 0.791                               |       |
| 104      |                                | 4             | 0.08824              | 4.78                        | 0.125                               | 0.956                               |       |
| 105      |                                | 5             | 0.06615              | 5.21                        | 0.172                               | 1.04                                |       |
| 106      |                                | 6             | 0.04117              | 6.02                        | 0.242                               | 1.19                                |       |
| 107      |                                | 7             | -0.00592             | 6.88                        | 0.339                               | 1.35                                |       |
| 108      |                                | 8             | -0.03836             | 7.06                        | 0.386                               | 1.37                                |       |
| 109      |                                | 9             | -0.06437             | 7.69                        | 0.447                               | 1.49                                |       |
| 110      |                                | 10            | -0.10146             | 7.99                        | 0.504                               | 1.54                                |       |
| 111      | 0.2                            | 1             | 0.05620              | 1.80                        | 0.0178                              | 0.357                               |       |
| 112      |                                | 2             | 0.09876              | 3.66                        | 0.0578                              | 0.735                               |       |
| 113      |                                | 3             | 0.04770              | 5.32                        | 0.200                               | 1.05                                |       |
| 114      | 0.3                            | 1             | 0.07363              | 2.84                        | 0.0474                              | 0.566                               |       |
| 115      |                                | 2             | 0.07648              | 4.94                        | 0.147                               | 0.985                               |       |
| 116      |                                | 3             | 0.05502              | 5.47                        | 0.198                               | 1.09                                |       |
| 117      |                                | 4             | 0.03812              | 6.37                        | 0.262                               | 1.26                                |       |
| 118      |                                | 5             | 0.00138              | 6.90                        | 0.333                               | 1.36                                |       |
| 119      |                                | 6             | -0.03185             | 7.55                        | 0.402                               | 1.47                                |       |
| 120      |                                | 7             | -0.07723             | 8.37                        | 0.494                               | 1.62                                |       |
| 121      |                                | 8             | -0.10901             | 8.59                        | 0.541                               | 1.65                                |       |
| 122      |                                | 0.4           | 1                    | 0.09487                     | 3.39                                | 0.0480                              | 0.676 |
| 123      |                                |               | 2                    | 0.08418                     | 4.87                                | 0.134                               | 0.973 |
| 124      | 3                              |               | 0.06281              | 5.56                        | 0.194                               | 1.11                                |       |
| 125      | 0.5                            | 1             | 0.09399              | 3.83                        | 0.0713                              | 0.766                               |       |
| 126      |                                | 2             | 0.08756              | 5.18                        | 0.145                               | 1.03                                |       |
| 127      |                                | 3             | 0.07703              | 5.91                        | 0.194                               | 1.18                                |       |

てAr雰囲気下で3分間保持したが、重量変化は観測されなかった。以上の結果より、以降の解析において蒸発化学種はPbCl<sub>2</sub>のみであると仮定した。

PbO塩化反応における塩素分圧の影響を測定するため、1073K, Ar-Cl<sub>2</sub>雰囲気下で実験を行った。実験条件および結果をTable 1に示す。Fig. 2に試料重量の時間変化を示す。塩素分圧にかかわらず、試料重量は約0.1g増加し、その後ほぼ時間に対し直線的に減少した。この結果より、反応初期におけるPbO ( $M_{PbO}=223$  g/mol)の塩化反応速度はPbCl<sub>2</sub> ( $M_{PbCl_2}=278$  g/mol)の蒸発速度より大きく、生成したPbCl<sub>2</sub>は試料表面に蓄積していると考えられる。塩素分圧の増加により反応初期に試料重量増加速度は大きくなったが、最大試料重量増加量および試料重量減少速度は変わらなかった。

実験後試料中の塩素濃度より質量保存則を用いて蒸発したPbCl<sub>2</sub>量および残渣中のPbCl<sub>2</sub>量をそれぞれ求めることができ、また、それらの合計から生成したPbCl<sub>2</sub>量を求めることができる。Fig. 3(a)および(b)にそれぞれ生成および蒸発したPbCl<sub>2</sub>量の時間変化を示す。各図の曲線の傾きはそれぞれ塩化反応速度、蒸発速度に対応する。塩素分圧が $0.1 \times 10^5 \sim 0.3 \times 10^5$  Paにおいて、初期の塩化反応および蒸発速度は塩素分圧の増加とともに大きくなった。一方、塩素分圧が $0.3 \times 10^5$  Paを超えると、塩化反応および蒸発速度は塩素分圧に依存しない。Fig. 3(a)に示すように、塩素分圧が $0.1 \times 10^5$  Pa,  $0.3 \times 10^5$  Paの場合はPbCl<sub>2</sub>生成量が約1.0gにおいて屈曲点が見られ、上述したように屈曲点に到達するまで塩化反応速度は塩素分圧に依存するが、その後はほぼ

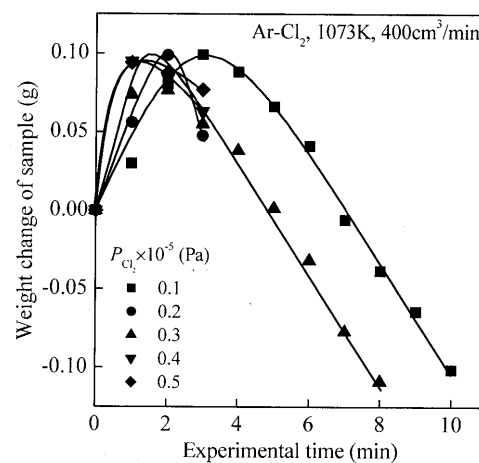


Fig. 2. Effect of partial pressure of chlorine on weight change of specimen in Ar-Cl<sub>2</sub> atmosphere at 1073K.

同じ速度を示している。Fig. 3(b)に示した蒸発速度も、塩素分圧が $0.1 \times 10^5$  Paの場合に塩化実験開始後約3分で屈曲点が見られる。一方で、塩素分圧が $0.3 \times 10^5$  Paの場合にはPbCl<sub>2</sub>蒸発量は塩化反応時間と直線関係を示し、これ以上の塩素分圧においてはその影響は見られない。塩素分圧が $0.1 \times 10^5$  Paの場合にも屈曲点以降の蒸発速度は塩素分圧が $0.3 \times 10^5$  Paの場合と同じであり、この蒸発速度はこの温度における、PbOの塩化反応による生成物の最大蒸発速度であると考えられる。

### 3.2 酸素分圧の影響

PbO塩化反応における酸素分圧の影響を測定するため、1073K, 塩素分圧 $0.1 \times 10^5$  PaのAr-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>雰囲気下で実験を

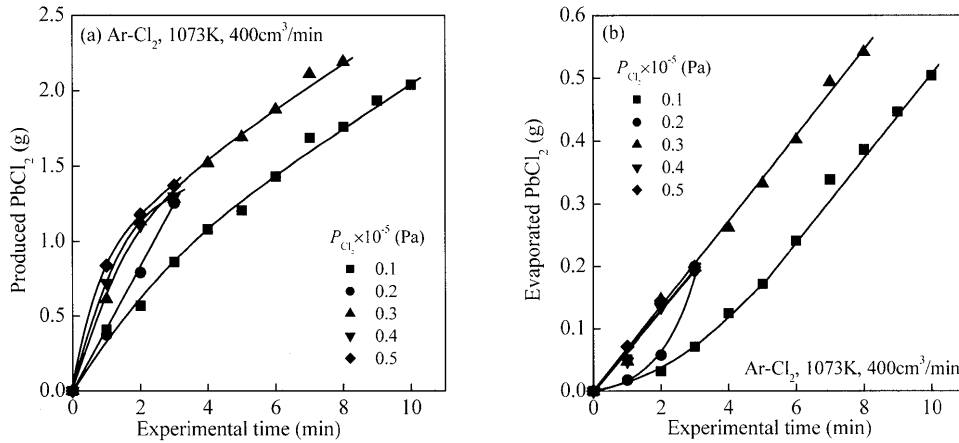


Fig. 3. (a) Calculated amount of produced PbCl<sub>2</sub> and (b) calculated amount of evaporated PbCl<sub>2</sub> by chlorination of PbO in Ar-Cl<sub>2</sub> atmosphere of various partial pressures of chlorine at 1073K.

Table 2. Experimental conditions and results for PbO chlorination in Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere of P<sub>Cl<sub>2</sub></sub>=0.1×10<sup>5</sup> Pa at 1073K.

| Exp. No. | P <sub>O<sub>2</sub></sub> ×10 <sup>5</sup> (Pa) | Time (min) | Weight change (g) | Chlorine content (mass%) | Evaporated PbCl <sub>2</sub> (g) | PbCl <sub>2</sub> in residue (g) |
|----------|--|------------|-------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 201      | 0.1  | 1          | 0.04037           | 1.25                     | 0.0107                           | 0.248                            |
| 202      |  | 2          | 0.08092           | 2.59                     | 0.0265                           | 0.518                            |
| 203      |  | 3          | 0.10581           | 3.89                     | 0.0599                           | 0.780                            |
| 204      | 0.2  | 1          | 0.03967           | 1.20                     | 0.0090                           | 0.237                            |
| 205      |  | 2          | 0.09001           | 2.83                     | 0.0268                           | 0.565                            |
| 206      |  | 3          | 0.09802           | 3.93                     | 0.0709                           | 0.785                            |
| 207      | 0.5  | 1          | 0.03492           | 1.22                     | 0.0158                           | 0.241                            |
| 208      |  | 2          | 0.08016           | 2.63                     | 0.0284                           | 0.522                            |
| 209      |  | 3          | 0.08117           | 3.54                     | 0.0726                           | 0.706                            |
| 210      | 0.5  | 4          | 0.07876           | 4.90                     | 0.142                            | 0.977                            |
| 211      |  | 5          | 0.03481           | 5.69                     | 0.233                            | 1.12                             |
| 212      |  | 6          | 0.00943           | 6.33                     | 0.294                            | 1.24                             |
| 213      |  | 7          | -0.02700          | 6.79                     | 0.359                            | 1.32                             |
| 214      |  | 8          | -0.07323          | 7.47                     | 0.447                            | 1.44                             |
| 215      |  | 9          | -0.09016          | 8.14                     | 0.498                            | 1.57                             |
| 216      |  | 10         | -0.13119          | 8.29                     | 0.553                            | 1.58                             |

行った。実験条件および結果を Table 2 に示す。Fig. 4 に試料重量の時間変化を示す。試料重量変化を 1073K, Ar-Cl<sub>2</sub> 雰囲気下での結果と比較すると、酸素分圧が 0.5×10<sup>5</sup> Pa に増加することによって試料重量増加速度には変化が見られないものの、最大試料重量増加量は約 0.08 g に減少した。この結果より酸素分圧の増加によって蒸発が促進されたと考えられる。

Fig. 5(a) および (b) に PbCl<sub>2</sub> の生成量および蒸発量の時間変化をそれぞれ示す。塩化反応の初期においては、塩化反応速度は酸素分圧の増加によってわずかに小さくなった。(1) 式で示した塩化反応を考慮すると、酸素分圧の増加によって PbO 塩化反応は妨げられると考えられ、Fig. 5(a) で見られた現象と一致する。一方で、塩化反応の後半において PbCl<sub>2</sub> の蒸発速度は、酸素分圧の増加にともなわずかに増加した。Son ら<sup>23)</sup> は Ar-O<sub>2</sub> 雰囲気において純粋 PbCl<sub>2</sub> の蒸気圧を測定し、酸素分圧の増加に伴って PbCl<sub>2</sub> 蒸気圧が減少することを観測した。実験後試料の酸素分析、および排ガス中の塩素分析結果から、彼らは蒸気圧の減少は (2) 式で示される鉛オキシクロライド化合物 PbOCl の生成に起因すると結論した。

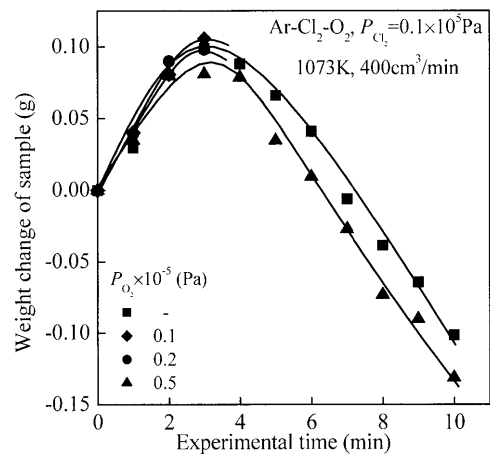
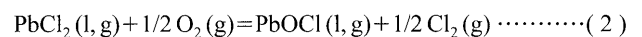


Fig. 4. Effect of partial pressure of oxygen on weight change of specimen in Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere of P<sub>Cl<sub>2</sub></sub>=0.1×10<sup>5</sup> Pa at 1073K.



したがって、酸素分圧の増加による PbO-PbCl<sub>2</sub> 融体からの蒸発速度のわずかな増加は (2) 式で示した PbOCl 生成によるものと考えられる。

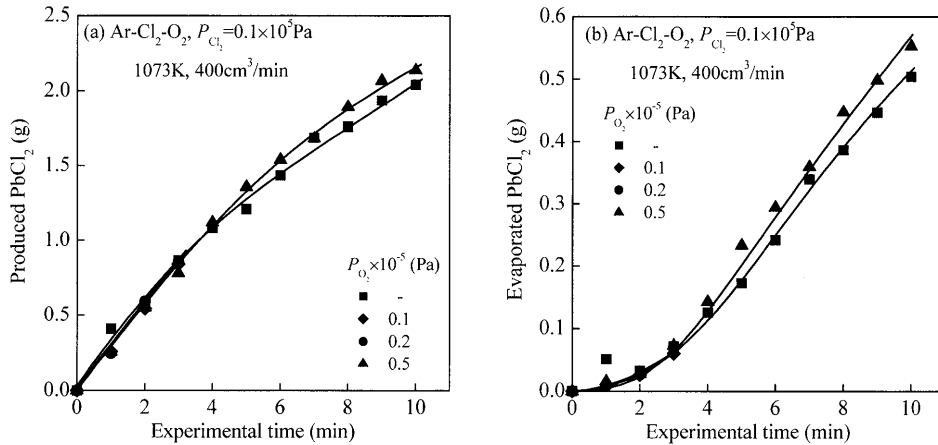


Fig. 5. (a) Calculated amount of produced  $PbCl_2$  and (b) calculated amount of evaporated  $PbCl_2$  by chlorination of  $PbO$  in  $Ar-Cl_2-O_2$  atmosphere of various partial pressures of oxygen and  $P_{Cl_2}=0.1 \times 10^5$  Pa at 1073K.

Table 3. Experimental conditions and results for  $PbO$  chlorination in  $Ar-Cl_2$  atmosphere of  $P_{Cl_2}=0.1 \times 10^5$  Pa. Values in parentheses have minus signs due to the experimental error.

| Exp. No. | T (K) | Time (min) | Weight change (g) | Chlorine content (mass%) | Evaporated $PbCl_2$ (g) | $PbCl_2$ in residue (g) |
|----------|-------|------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 301      | 1023  | 1          | 0.04825           | 1.15                     | (-0.0043)               | 0.227                   |
| 302      |       | 2          | 0.09764           | 2.29                     | (-0.0090)               | 0.458                   |
| 303      |       | 3          | 0.13701           | 3.55                     | 0.0050                  | 0.714                   |
| 304      |       | 4          | 0.17033           | 4.43                     | 0.0087                  | 0.898                   |
| 305      |       | 5          | 0.13035           | 5.24                     | 0.0972                  | 1.06                    |
| 306      |       | 6          | 0.17700           | 4.18                     | (-0.0116)               | 0.849                   |
| 307      |       | 7          | 0.16815           | 6.26                     | 0.103                   | 1.27                    |
| 308      |       | 8          | 0.17363           | 6.95                     | 0.134                   | 1.43                    |
| 309      |       | 9          | 0.16584           | 7.50                     | 0.167                   | 1.52                    |
| 310      |       | 10         | 0.16010           | 7.80                     | 0.189                   | 1.58                    |
| 311      | 1123  | 1          | 0.01123           | 1.15                     | 0.0418                  | 0.227                   |
| 312      |       | 2          | 0.03798           | 2.33                     | 0.0658                  | 0.460                   |
| 313      |       | 3          | 0.01602           | 3.32                     | 0.141                   | 0.652                   |
| 314      |       | 4          | -0.02902          | 3.85                     | 0.221                   | 0.751                   |
| 315      |       | 5          | -0.08909          | 4.83                     | 0.340                   | 0.929                   |
| 316      |       | 6          | -0.16202          | 4.36                     | 0.406                   | 0.828                   |
| 317      |       | 7          | -0.30107          | 6.12                     | 0.653                   | 1.13                    |
| 318      |       | 8          | -0.36600          | 6.59                     | 0.751                   | 1.20                    |
| 319      |       | 9          | -0.46096          | 7.16                     | 0.888                   | 1.27                    |
| 320      |       | 10         | -0.56998          | 7.53                     | 1.03                    | 1.31                    |

3.3 温度の影響

$PbO$ 塩化反応における温度の影響を測定するため、1023~1123K、塩素分圧  $0.1 \times 10^5$  Pa の  $Ar-Cl_2$  雰囲気中で実験を行った。実験条件および結果を Table 3 に示す。Fig. 6 に試料重量の時間変化を示す。塩化反応温度が高くなると、最大試料重量増加量は減少し、また、反応後半における試料重量減少速度が増加した。試料重量変化の温度依存性は塩化反応速度の温度依存性と蒸発速度の温度依存性との違いに依存し、測定結果より蒸発速度の温度依存性は塩化反応速度の温度依存性より大きいと考えられる。

Fig. 7(a)および(b)に  $PbCl_2$  の生成量および蒸発量の時間変化をそれぞれ示す。1023Kにおいて質量保存則より計算された  $PbCl_2$  蒸発量の一部は実験および分析誤差により負の値となったため、これらの結果は図に示していない。これらの図を比較すると、 $PbO-PbCl_2$  融体からの  $PbCl_2$  蒸発速度の温度依存性が  $PbO$  塩化反応速度の温度依存性に比べて著しく大きいことがわかる。反応開始から6~7分経過

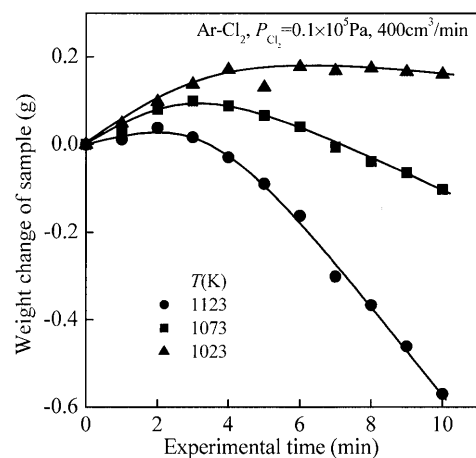


Fig. 6. Effect of temperature on weight change of specimen in  $Ar-Cl_2$  atmosphere of  $P_{Cl_2}=0.1 \times 10^5$  Pa.

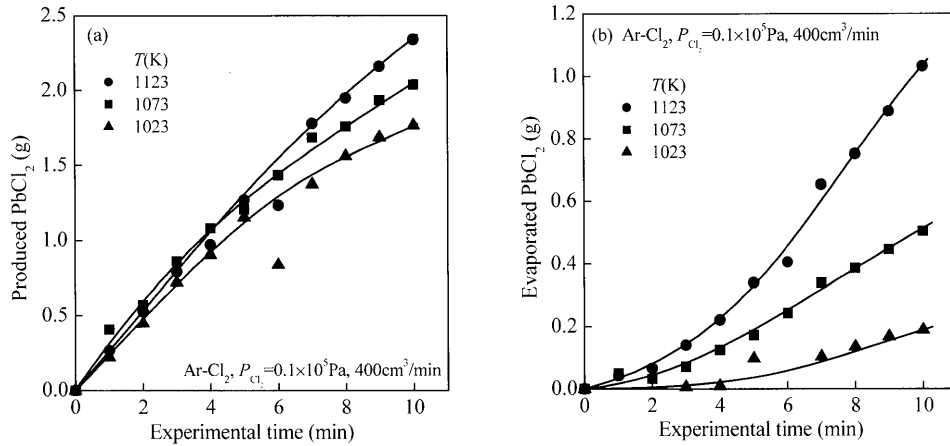


Fig. 7. (a) Calculated amount of produced PbCl<sub>2</sub> and (b) calculated amount of evaporated PbCl<sub>2</sub> by chlorination of PbO in Ar-Cl<sub>2</sub> atmosphere of  $P_{Cl_2}=0.1 \times 10^5$  Pa at 1023, 1073 and 1123K.

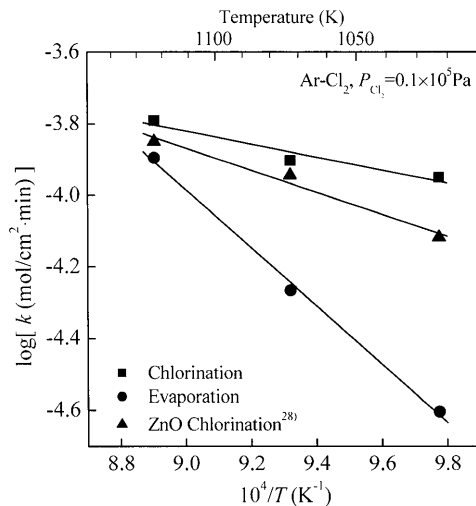


Fig. 8. Relationship between logarithmic values of apparent chlorination and evaporation rate constants in Ar-Cl<sub>2</sub> atmosphere of  $P_{Cl_2}=0.1 \times 10^5$  Pa, and reciprocal temperature, with apparent chlorination rate constant of ZnO measured in the same condition.<sup>28)</sup>

後には、PbCl<sub>2</sub>生成量および蒸発量は時間とともに直線的に増加しており、塩化反応と蒸発反応は定常状態にあると考えられる。反応後半でのFig. 7(a)および(b)の直線の傾きから、定常状態における塩化反応速度定数および蒸発速度定数の温度依存性を求めFig. 8に示す。図中には、比較のために同様の実験条件で測定したZnO塩化反応速度定数<sup>28)</sup>を示した。PbO塩化反応速度定数はZnO塩化反応速度定数とほぼ同じであるが、PbO塩化反応速度定数はPbO-PbCl<sub>2</sub>融体を生成し、融体からPbCl<sub>2</sub>が蒸発する定常状態において測定された値であり、PbO活量は純粋PbOに比べて著しく小さい。一方で、ZnO塩化反応では純粋なZnOを用いて測定を行い、実験温度範囲においては生成したZnCl<sub>2</sub>は気体として系外に排出される<sup>25)</sup>ためZnO活量は常に1である。Sugawaraら<sup>26)</sup>、およびHacetogluら<sup>27)</sup>によって報告されたPbO-PbCl<sub>2</sub>系のPbO活量から、本実験の定常状態にお

けるPbO活量は0.054~0.092と推算された。したがって、純PbOの塩化反応速度は非常に大きいと予想される。みかけの塩化反応速度定数、蒸発速度定数の対数と温度の逆数は直線関係を示しており、定常状態におけるPbO-PbCl<sub>2</sub>融体中のPbO、PbCl<sub>2</sub>の活量は1023Kから1123Kでほぼ同じであると考えられる。塩化反応速度および蒸発速度のみかけの活性化エネルギーはそれぞれ35 kJ/molおよび156 kJ/molである。著者らはZnO塩化反応のみかけの活性化エネルギーを58 kJ/mol<sup>28)</sup>、FeCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>およびPbCl<sub>2</sub>-ZnCl<sub>2</sub>融体からのZnCl<sub>2</sub>の蒸発速度のみかけの活性化エネルギーをそれぞれ180 kJ/mol<sup>29)</sup>、 $194 \pm 4$  kJ/mol<sup>30)</sup>と報告している。本研究のPbO-PbCl<sub>2</sub>系における塩化・蒸発プロセスの律速段階は未だ明らかでなく、また本融体は塩化物ではなくオキシクロライド融体であるが、塩化反応、蒸発のみかけの活性化エネルギーの値はこれまでに報告した値と比較的同程度である。

### 3.4 Ar-O<sub>2</sub>雰囲気における蒸発速度測定

PbO-PbCl<sub>2</sub>融体の蒸発における酸素分圧の影響を明らかにするため、PbO-PbCl<sub>2</sub>融体からの蒸発速度を1073K、酸素分圧 $0.5 \times 10^5$  Pa以下のAr-O<sub>2</sub>雰囲気中で測定を行った。初期PbCl<sub>2</sub>濃度は10, 30, 50, 75および100 mass%とした。実験条件および結果をTable 4に示す。Fig. 9に試料重量減少量の時間変化を示す。全実験において試料重量減少量は時間とともに増加した。PbCl<sub>2</sub>濃度は蒸発に伴って変化し、計算によって求めた最大の濃度変化は初期PbCl<sub>2</sub>濃度が75 mass%の場合で5 mass%であった。蒸発速度は各々の試料重量変化の傾きより計算した。Fig. 10に蒸発速度と融体のPbCl<sub>2</sub>濃度の関係を酸素分圧ごとに示した。PbCl<sub>2</sub>濃度の誤差範囲はPbCl<sub>2</sub>蒸発による実験中の融体組成変化を推算した結果を示している。測定された蒸発速度はPbO-PbCl<sub>2</sub>融体の組成に大きく依存しているが、酸素分圧の変化による蒸発速度の変化は測定誤差範囲内であり、酸素分圧の影響は明確でない。

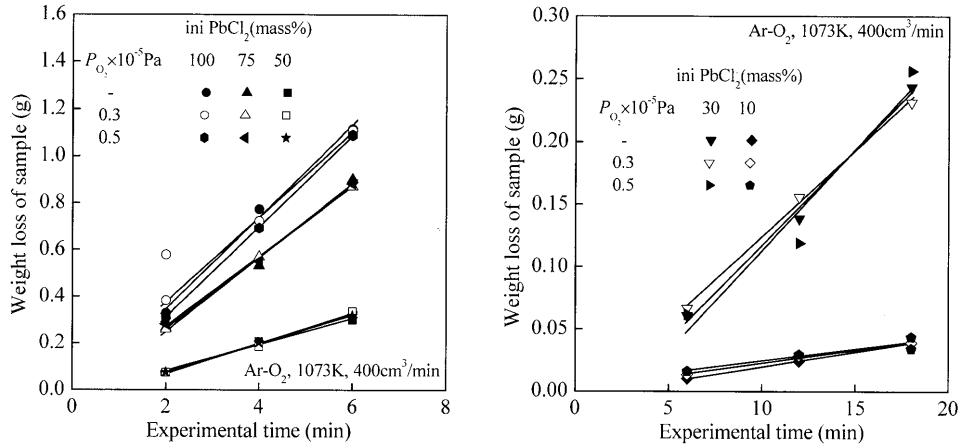


Fig. 9. Change of weight loss of specimen with evaporation time in Ar-O<sub>2</sub> atmosphere of various partial pressures of oxygen at 1073K.

Table 4. Experimental conditions and results for PbO-PbCl<sub>2</sub> evaporation in Ar-O<sub>2</sub> atmosphere at 1073K.

| Exp. No. | ini PbCl <sub>2</sub> (mass%) | P <sub>O<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>-5</sup> (Pa) | Time (min) | Weight loss (g) | r (g/min) |
|----------|-------------------------------|--|------------|-----------------|-----------|
| 401      | 100                           | 0.3  | 2          | 0.32717         | 0.197     |
| 402      |                               |  | 4          | 0.77413         |           |
| 403      |                               |  | 6          | 1.11514         |           |
| 404      |                               |  | 2          | 0.38179         |           |
| 405      |                               |  | 4          | 0.57850         |           |
| 406      |                               |  | 6          | 0.72317         |           |
| 407      | 100                           | 0.5  | 2          | 1.10922         | 0.182     |
| 408      |                               |  | 4          | 0.72317         |           |
| 409      |                               |  | 6          | 1.08889         |           |
| 410      |                               |  | 2          | 0.31220         |           |
| 411      |                               |  | 4          | 0.69265         |           |
| 412      |                               |  | 6          | 1.08889         |           |
| 413      | 75                            | 0.3  | 2          | 0.26583         | 0.159     |
| 414      |                               |  | 4          | 0.53124         |           |
| 415      |                               |  | 6          | 0.90187         |           |
| 416      |                               |  | 2          | 0.25894         |           |
| 417      |                               |  | 4          | 0.57004         |           |
| 418      |                               |  | 6          | 0.87075         |           |
| 419      | 75                            | 0.5  | 2          | 0.28109         | 0.150     |
| 420      |                               |  | 4          | 0.55071         |           |
| 421      |                               |  | 6          | 0.88266         |           |
| 422      |                               |  | 2          | 0.07513         |           |
| 423      |                               |  | 4          | 0.20636         |           |
| 424      |                               |  | 6          | 0.29974         |           |
| 425      | 50                            | 0.3  | 2          | 0.07486         | 0.0651    |
| 426      |                               |  | 4          | 0.18466         |           |
| 427      |                               |  | 6          | 0.33545         |           |
| 428      |                               |  | 2          | 0.07519         |           |
| 429      |                               |  | 4          | 0.20219         |           |
| 430      |                               |  | 6          | 0.31760         |           |
| 431      | 50                            | 0.5  | 2          | 0.06041         | 0.0606    |
| 432      |                               |  | 4          | 0.13868         |           |
| 433      |                               |  | 6          | 0.24363         |           |
| 434      |                               |  | 2          | 0.06637         |           |
| 435      |                               |  | 4          | 0.15588         |           |
| 436      |                               |  | 6          | 0.23145         |           |
| 437      | 30                            | 0.3  | 2          | 0.06165         | 0.0138    |
| 438      |                               |  | 4          | 0.11896         |           |
| 439      |                               |  | 6          | 0.25635         |           |
| 440      |                               |  | 2          | 0.01009         |           |
| 441      |                               |  | 4          | 0.02390         |           |
| 442      |                               |  | 6          | 0.03889         |           |
| 443      | 30                            | 0.5  | 2          | 0.01356         | 0.0021    |
| 444      |                               |  | 4          | 0.02835         |           |
| 445      |                               |  | 6          | 0.03905         |           |
| 446      |                               |  | 2          | 0.01592         |           |
| 447      |                               |  | 4          | 0.02935         |           |
| 448      |                               |  | 6          | 0.03407         |           |
| 449      | 10                            | 0.3  | 2          | 0.04353         | 0.0019    |
| 450      |                               |  | 4          | 0.04353         |           |
| 451      |                               |  | 6          | 0.04353         |           |
| 452      |                               |  | 2          | 0.04353         |           |
| 453      |                               |  | 4          | 0.04353         |           |
| 454      |                               |  | 6          | 0.04353         |           |

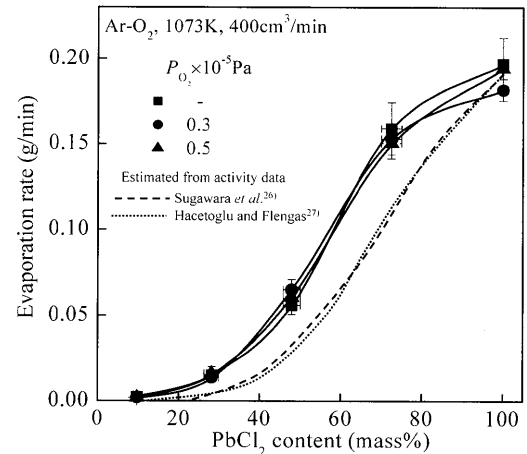


Fig. 10. Relationship between evaporation rate of PbO-PbCl<sub>2</sub> melt and PbCl<sub>2</sub> content at 1073K with estimated from activity of PbCl<sub>2</sub> in the PbO-PbCl<sub>2</sub> system.

PbO-PbCl<sub>2</sub>融体からのPbCl<sub>2</sub>の蒸発は(3)式で表される。

$$PbCl_2 \text{ (in melt)} = PbCl_2 \text{ (g)} \dots\dots\dots (3)$$

したがって、PbCl<sub>2</sub>の蒸発速度が融体中のPbCl<sub>2</sub>の活量の関数として(4)式で表されると仮定すると、蒸発速度を推算することができる。

$$r_{\text{eva}} = k a_{PbCl_2} \dots\dots\dots (4)$$

PbO-PbCl<sub>2</sub>系におけるPbCl<sub>2</sub>の活量はSugawaraら<sup>26)</sup>によって823~1023Kの範囲で、Hacetogluら<sup>27)</sup>によって1023~1123Kの範囲で報告されている。PbCl<sub>2</sub>の蒸発速度を推算するため、PbO-PbCl<sub>2</sub>系に正則溶体を仮定して1073KにおけるPbCl<sub>2</sub>活量を求めた。蒸発速度定数kは純PbCl<sub>2</sub>融体の蒸発速度の平均よりk=0.191 g/minとした。推算した蒸発速度は組成の関数として、Fig.10中に測定結果とともに破線で示した。PbCl<sub>2</sub>活量より推算した蒸発速度の組成依存性は概して測定結果と同様の傾向を示したが、全組成範囲にわたり、測定値が推算した値よりも大きい。この結果は

PbO-PbCl<sub>2</sub>-オキシクロライド融体の形成がPbOとPbCl<sub>2</sub>からなる気相中のオキシクロライド化合物の生成のような蒸発挙動や蒸発の加速に影響を与えることを示している。しかし、Pb-O-Cl系の気相化合物に関する物理化学的な研究は、Sonら<sup>23)</sup>によって以前に報告されたPbOClを除き、化学種を含めてこれまで十分な研究は行われていない。したがって、鉛オキシクロライド系における熱力学的性質について、これから詳細な研究が必要である。

### 3・5 PbO塩化反応機構と塩化反応によるPb除去効率

本研究では、純PbO試薬粉末を用いてAr-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>雰囲気での塩化および蒸発挙動を調べた。試料重量は反応初期に増加したのち、減少した。この現象の理由は塩化反応により生成したPbCl<sub>2</sub>とPbOからPbO-PbCl<sub>2</sub>融体が形成されるためであると考えられる。前節で述べたように、塩化反応および蒸発反応は反応時間が約6~7分間経過した後に定常状態になる。Fig.11に示すように、実験後に化学分析により定量した試料中PbCl<sub>2</sub>濃度は約30 mass%まで増加した。一方で、1073Kの定常状態で測定された蒸発速度は0.0632 g/minであり、Fig.10に示したPbO-PbCl<sub>2</sub>系の蒸発速度の測定結果を用いると、定常状態におけるPbCl<sub>2</sub>濃度は

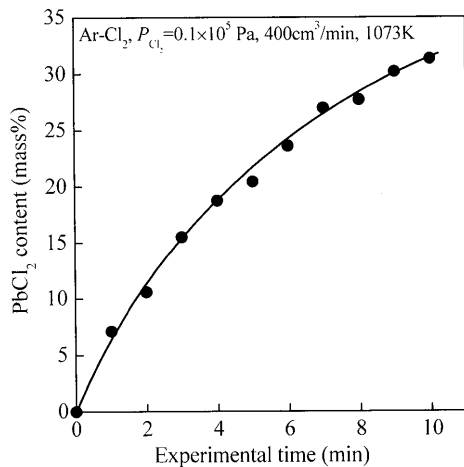
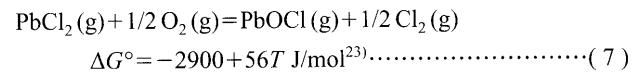
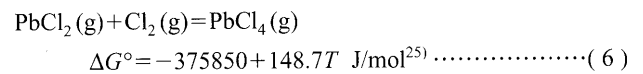
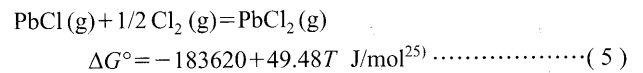


Fig. 11. Change of PbCl<sub>2</sub> content in PbO-PbCl<sub>2</sub> melt with chlorination time in Ar-Cl<sub>2</sub> atmosphere of  $P_{Cl_2} = 0.1 \times 10^5$  Pa at 1073K.

47~50 mass%と推定される。したがって、塩化反応によって形成されたPbO-PbCl<sub>2</sub>融体は均一組成ではなく、定常状態における融体表面のPbCl<sub>2</sub>濃度が約50 mass%であると考えられる。

各化学種についての物質収支より気相における化学種の分圧を推算することができる。しかし、特に本研究のような高い塩化性かつ酸化性の条件下では、各化学種の分圧を計算する際に、塩化鉛の既知の化学種であるPbCl(g)とPbCl<sub>4</sub>(g)、さらに鉛オキシクロライドPbOCl(g)を考慮に入れなければならない。



反応(5)~(7)式のギブズ自由エネルギー変化を比較すると、全ての気相反応が平衡に到達するかは不明であるが、反応が速やかに進行するとすればPbCl(g)とPbCl<sub>2</sub>(g)はほとんど存在しないと考えられる。したがって、すべてのPbCl<sub>2</sub>(g)はAr-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>混合ガスと反応してAr(g)、O<sub>2</sub>(g)、Cl<sub>2</sub>(g)、PbCl<sub>4</sub>(g)とPbOCl(g)のみが存在すると仮定すると、Table 5(a)に示すようにそれぞれの気相化学種の平衡分圧を計算することができる。PbO塩化反応と比較するために、1023~1123Kで塩素分圧  $0.1 \times 10^5$  PaのAr-Cl<sub>2</sub>ガスを400 cm<sup>3</sup>/min導入した場合のZnO塩化反応<sup>28)</sup>の各化学種の分圧を同様に計算した。ZnO塩化反応においては、Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(g)とZnOCl(g)を考慮する必要がある。

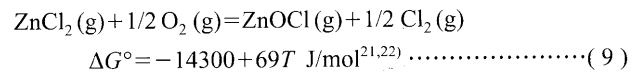
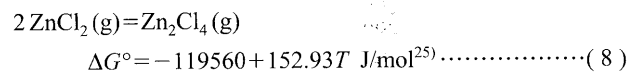


Table 5. Estimated partial pressures of each species in the chlorination of (a) PbO and (b) ZnO<sup>28)</sup> with Ar-Cl<sub>2</sub> gas of  $P_{Cl_2} = 0.1 \times 10^5$  Pa at 1023 to 1123K with gas flow rate of 400 cm<sup>3</sup>/min.

(a)

| T (K) | Mole number (10 <sup>-3</sup> mol/min) |                 |                   |                | Estimated partial pressure (Pa) |                 |                   |                |                        |
|-------|--|-----------------|-------------------|----------------|---------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|------------------------|
|       | Ar                                     | Cl <sub>2</sub> | PbCl <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Ar                              | Cl <sub>2</sub> | PbCl <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> | PbOCl                  |
| 1023  | 14.97                                  | 1.19            | 0.105             | 0.236          | 92500                           | 6720            | 646               | 1460           | $2.85 \times 10^{-11}$ |
| 1073  | 14.97                                  | 1.14            | 0.227             | 0.263          | 92700                           | 5640            | 1410              | 1630           | $6.60 \times 10^{-10}$ |
| 1123  | 14.97                                  | 0.984           | 0.535             | 0.340          | 93100                           | 2790            | 3330              | 2120           | $3.29 \times 10^{-8}$  |

(b)

| T (K) | Mole number (10 <sup>-3</sup> mol/min) |                 |                   |                | Estimated partial pressure (Pa) |                 |                   |                                 |                |       |
|-------|--|-----------------|-------------------|----------------|---------------------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------|----------------|-------|
|       | Ar                                     | Cl <sub>2</sub> | ZnCl <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Ar                              | Cl <sub>2</sub> | ZnCl <sub>2</sub> | Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> | ZnOCl |
| 1023  | 14.97                                  | 1.34            | 0.321             | 0.161          | 90300                           | 8100            | 1930              | 0.483                           | 968            | 0.894 |
| 1073  | 14.97                                  | 1.17            | 0.493             | 0.247          | 89900                           | 7030            | 2960              | 0.586                           | 1480           | 1.68  |
| 1123  | 14.97                                  | 1.05            | 0.616             | 0.308          | 89500                           | 6270            | 3680              | 0.500                           | 1840           | 2.29  |



推算した分圧を Table 5(b) に示す。

オキシクロライド PbOCl の量は PbCl<sub>4</sub> に比較すると極めて少ないため、オキシクロライドガス生成の影響は小さく、ほぼすべての Pb は PbCl<sub>4</sub> として排出されると考えられ、PbCl<sub>4</sub> は凝縮部において PbCl<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> に分解することが予想される。低温部で再生した Cl<sub>2</sub> ガスは実プロセスにおいて重要な役割を果たす可能性がある。一方、同様に推算した ZnOCl オキシクロライドガスの分圧は Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> の分圧と同程度か一桁高い値であり、PbOCl 分圧に比較すると大きい。ゆえに、ZnO 塩化反応プロセスでは ZnCl<sub>2</sub> と同様に Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> や ZnOCl の挙動を把握することが重要である。

Fig.12 には塩素分析結果より求められる融体の PbCl<sub>2</sub> 濃度と PbCl<sub>2</sub> の蒸発量の関係を示す。1073K においては、塩素分圧はこの関係に影響を与えない。酸素分圧の変化は PbOCl のような鉛オキシクロライドの生成のためにこの塩化反応パスに影響を与える可能性があるが、実際には酸素分圧の影響は非常に小さく、このことは先に述べたように

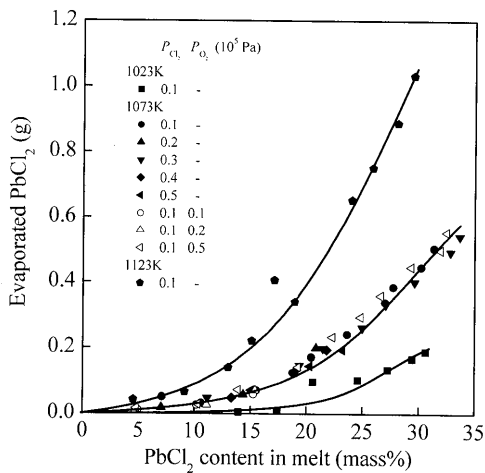


Fig. 12. Relationship between evaporated amount of PbCl<sub>2</sub> and PbCl<sub>2</sub> content in PbO-PbCl<sub>2</sub> melt chlorinated in Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> stream at 1023, 1073 and 1123K.

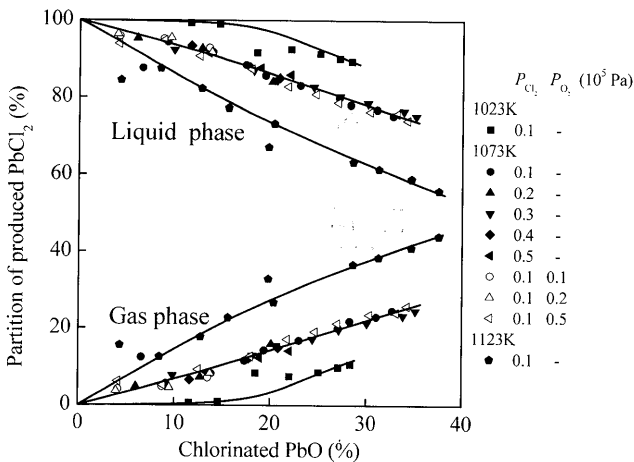


Fig. 13. Change of separated fraction of produced PbCl<sub>2</sub> by chlorination of PbO in Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere to gas and liquid phases with changing chlorinated fraction at 1023, 1073 and 1123K.

PbO 塩化反応における PbOCl 生成の影響は小さいという推定と一致する。この関係は温度のみの関数で表現されると考えられ、塩化反応速度、蒸発速度および PbO-PbCl<sub>2</sub> 融体の拡散速度によって決定されると思われる。

Fig.13 には PbO 塩化反応によって生成した PbCl<sub>2</sub> の気相と液相への分配率を塩化反応率の関数として示した。塩化反応初期には生成した PbCl<sub>2</sub> の 90% 以上は液相に残存し、塩化反応が進行するにつれて気相への分離率が上昇した。気相への分離率は温度が上昇すると増加した。しかしながら、1123K で塩化反応率が 40% に到達した場合においても PbCl<sub>2</sub> の約半分は液相中に残っており、PbCl<sub>2</sub> の分離率をあげるためには、Cl<sub>2</sub> ガスによる PbO 塩化反応プロセスの後に、より高温での PbCl<sub>2</sub> 蒸発プロセスが必要である。

#### 4. 結言

PbO-PbCl<sub>2</sub> 系の塩化・蒸発挙動を 1023~1123K, Ar-Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 雰囲気において測定し、以下の結果を得た。

- (1) PbO 塩化反応により生成した PbCl<sub>2</sub> と PbO から PbO-PbCl<sub>2</sub> オキシクロライド融体が生成するため、PbO 試料の重量はいったん増加した後に減少する。
- (2) 塩素分圧の増加によって初期の塩化反応速度は増加するが、後半での蒸発速度は変わらない。
- (3) 酸素分圧が増加すると、最大試料重量は減少し、蒸発速度はやや増加する。
- (4) 定常状態における塩化反応と蒸発反応のみかけの活性化エネルギーはそれぞれ 35 kJ/mol および 156 kJ/mol である。
- (5) PbO-PbCl<sub>2</sub> 融体の蒸発速度は PbO-PbCl<sub>2</sub> 融体の組成に依存する。蒸発速度の組成依存性は PbO-PbCl<sub>2</sub> 系における PbCl<sub>2</sub> 活量から推算される蒸発速度と同様の傾向を示すが、測定結果は全組成範囲にわたって推算値より大きい。
- (6) PbO 塩化反応は温度のみによって決定される塩化反応パスに沿って進行し、塩素分圧や酸素分圧の影響はない。

#### 文 献

- 1) T.Furukawa and M.Tokuda: Proc. 2nd Int. Cong. Sci. Tech. Ironmaking, Iron & Steel Society, Warrendale, PA, (1998), 1163.
- 2) S.Yamaguchi and Y.Iguchi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 10.
- 3) Association for promotion of structural improvement of electric furnace industry: Report for the present appearance and future trend of electric furnace dust treatment at home and abroad, Tokyo, (1996), 34 and 60.
- 4) D.J.Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **95** (1986), C55.
- 5) S.Yamaguchi, K.Iwasawa, N.Wang and M.Maeda: Proc. Yazawa Inter. Symp., Vol. III, ed. by F.Kongoli, K.Itagaki, C.Yamauchi and H.Y.Sohn, TMS, Warrendale, PA, (2003), 173.
- 6) J.-M.Yoo, B.-S.Kim, J.-C.Lee, M.-S.Kim and C.-W.Nam: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 323.
- 7) F.Tailoka and D.J.Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **106** (1997), C115.

- 8) J.K.S.Tee and D.J.Fray: *JOM*, **51** (1999), 24.
- 9) F.Tailoka and D.J.Fray: *Trans. Inst. Min. Metall. C*, **107** (1998), C60.
- 10) N.Menad and B.Björkman: *Resources, Conserv. and Recycling*, **24** (1998), 257.
- 11) B.Zhang, X.Y.Yan, K.Shibata, M.Tada and M.Hirasawa: *High Temp. Mater. Process.*, **18** (1999), 197.
- 12) M.Hirasawa: Proc. 2nd Int. Conf. Processing Materials for Properties, ed. by B.Mishra and C.Yamauchi, TMS, Warrendale, PA, (2000), 717.
- 13) B.Zhang, X.Y.Yan, K.Shibata, T.Uda, M.Tada and M.Hirasawa: *Mater. Trans. JIM*, **41** (2000), 1342.
- 14) S.Abe, T.Kagami, K.Sugawara and T.Sugawara: Proc. 2nd Int. Conf. Processing Materials for Properties, ed. by B.Mishra and C.Yamauchi, TMS, Warrendale, PA, (2000), 733.
- 15) S.Yamaguchi, K.Iwasawa and M.Maeda: Proc. Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing, ed. by B.Björkman, C.Samuelsson and J.-O.Wikström, TMS, Warrendale, PA, (2002), vol.II, 457.
- 16) Z.-S.Liu, M.-Y.Wey and S.-J.Lu: *J. Environ. Eng. ASCE*, **129** (2003), 258.
- 17) M.Matsuno: *Shigen-to-Sozai*, **120** (2004), 417.
- 18) M.Matsuno, K.Tomoda and T.Nakamura: *Shigen-to-Sozai*, **120** (2004), 521.
- 19) R.Nonaka, K.Sugawara and T.Sugawara: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **30** (2004), 715.
- 20) M.Sasabe, S.Yamashita, T.Okuda, S.Hara and K.Marukawa: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 286.
- 21) S.H.Son and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 1356.
- 22) S.H.Son and F.Tsukihashi: *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2005), 392.
- 23) S.H.Son and F.Tsukihashi: *High Temp. Mater. PR-ISR*, **22** (2003), 179.
- 24) Y.Zhang and E.Kasai: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1457.
- 25) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, Heidelberg, (1991), 464, 1544-1548, 1559, 2340.
- 26) H.Sugawara, K.Nagata and K.S.Goto: *Metall. Trans. B*, **8B** (1977), 511.
- 27) A.Hacetoglu and S.N.Flengas: *Can. J. Chem.*, **68** (1990), 236.
- 28) H.Matsuura and F.Tsukihashi: *Metall. Mater. Trans. B*, **37B** (2006), 413.
- 29) C.Wang and F.Tsukihashi: Proc. 2004 Spring Conf. Min. Mater. Processing Inst. Jpn., (2004), Vol. II, 145.
- 30) C.Wang, H.Matsuura and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 370.