

金属製錬の熱力学(第1回)

月 橋 文 孝*

1. はじめに

金属製錬では、通常、鉱山から得られた鉱石を選鉱操作により脈石成分を取り除き、製錬工程で使いやすい形とした鉱石原料を処理する。鉱石原料は多くは酸化物、硫化物の化合物であり、金属製錬操作では、これら化合物から酸素、硫黄などを取り除き粗金属を得る工程と、粗金属からさらに不純物を取り除き、また必要な元素を添加して目的とする性質を持つ金属材料を得る精製工程からなる。いずれの工程においても化学反応を利用して材料の性質を変換することが用いられている。

製錬プロセスでの化学反応では、反応の関与する物質が存在し、反応が進むための駆動力があること、合理的に大きい速度で反応が進行することが必要である。

金属製錬反応は、高温での化学反応を利用して目的金属を得る乾式製錬法、水溶液中での反応を利用する湿式製錬法、電気分解を用いて目的金属を得る電解製錬法などに大別される。

本稿では化学熱力学を金属製錬に適用するための基礎事項について説明する。さらに、特に、高温での化学反応を利用して目的金属を得る乾式製錬法での化学熱力学の適用法について述べる。

化学反応の駆動力は、反応に関与する物質の化学ポテンシャル(後述)によって支配されている。平衡熱力学では化学ポテンシャルの釣り合いから、対象とする反応が進行するか否かを判断できることから、技術者として熱力学を使いこなせるようになることは有用である。ここでは使える熱力学を学んでいただくことを目的としてなるべく具体的に適用できるようになることを目指す。「熱力学」という学問体系により、製錬プロセスの評価、解析、予測において何がどこまでできるか、そして、「熱力学」では何ができないのかを見極める目を養っていただきたい。

なお、本稿では熱力学の基本事項についての説明は省き、高温プロセスの製錬反応の解析に必要な事項について説明する。

2. 対象とする系と外界

化学反応では非常に多くの数の分子、原子などが反応に関与するが、化学熱力学ではそれを一つの集合体として取り扱い、巨視的な集合全体の性質を記述するという取り扱いをする。

熱力学で対象とする部分を系、それ以外の部分を外界という。非常に多くの数の分子、原子からなる系と外界との間の熱、仕事のようなエネルギーと物質の出入りを巨視的に考える。系と外界との間のエネルギーと物質の出入りにより、系を次のように分類する(図1)。

孤立系 : 系と外界の間で何も相互作用がなく、エネルギーと物質の出入りのない系

閉じた系 : 系と外界の間でエネルギーの出入りはあるが、物質の出入りのない系

開いた系 : 系と外界の間でエネルギーと物質の出入りのあ

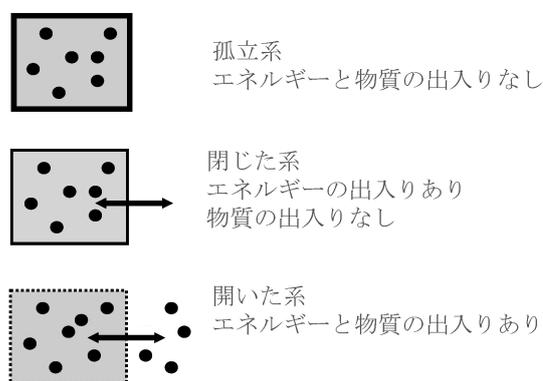


図1 系の分類.

* 東京大学名誉教授

Thermodynamics of Metal Smelting(I); Fumitaka Tsukihashi(Emeritus Professor, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: thermodynamics, metal smelting, chemical potential, equilibrium, activity, solution, phase diagram, chemical potential diagram, basicity, capacity of slag

2020年10月16日受理[doi:10.2320/materia.60.411]

る系

孤立系にある系をそのままの状態にしておくと、最終的には変化しないある状態になる。この状態を熱平衡という。系 A と系 B が熱平衡にあり、また系 B と系 C が熱平衡にあるとき、系 A と系 C は熱平衡にある。

化学熱力学では、系内および系と外界の間を移動する熱と仕事などのエネルギーと対象とする反応の関与物質の出入りを考える。

物質の性質が一様である領域を相といい、系全体が一様である系を均一系、性質が異なる二つ以上の相がある系を不均一系という。系を構成する要素を成分といい、一成分系、多成分系がある。金属製錬プロセスでは多成分を含む多相系でおこる反応となっている。

3. 示量性状態量と示強性状態量

系を定量的に記述するためにいくつかの変数を用いる。この変数のうち、熱平衡状態に対応して一定の値となる物理量を状態量という。状態量は、系の最初と最後の状態のみによって決まるので、その変化量は途中の変化経路に依存しない。温度、圧力、内部エネルギーなどのよく知られた物理量は状態量である。

状態量には、示強性状態量と示量性状態量がある。質量や物質質量(モル数)のような物質の量に比例する状態量を示量性状態量、単位質量あたりもしくは単位物質質量(単位モル数)あたりの量のように物質の量に依存しない状態量を示強性状態量という。

質量、体積、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギーなどは示量性状態量であり、温度、圧力、濃度、化学ポテンシャルなどは示強性状態量である。

たとえば50°Cの水1リットルに50°Cの水1リットルを加えた時、50°Cの水2リットルができる。体積は2倍になっても温度は変わらない。このことから示強性状態量と示量性状態量の違いがわかる。

変数 G は、熱力学では一般に Gibbs エネルギーの記号として用いられるが、ここでは、あとで別記するまで、 G を示量性状態量とする。

圧力 P 、温度 T で、 c 個の成分からなる系を考え、 n_i を第 i 成分 ($i: 1 \sim c$) の物質質量とする。示量性状態量 G は圧力 P 、温度 T で、 c 種の物質質量 n_i ($i: 1 \sim c$) の関数と考えることができる。示量性状態量である物質質量を λ 倍すると、示量性状態量 G は λ 倍となる。

$$G(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_c) = \lambda G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (1)$$

両辺を λ で偏微分すると

$$\sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial G}{\partial (\lambda n_i)} \right)_{n_j(j \neq i), P, T} = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (2)$$

となり、 $\lambda = 1$ とおくと

$$G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) = \sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j(j \neq i), P, T} = \sum_{i=1}^c n_i \bar{G}_i \quad (3)$$

となる。ここで

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j(j \neq i), P, T} = \bar{G}_i \quad (4)$$

と表して、これを部分モル量という。部分モル量は組成の関数である示強性状態量である。大量のものの中に1モルの i 成分を混合したときの G の変化量を表している。

4. Gibbs-Duhem の式

示量性状態量 G について、 G は圧力 P 、温度 T 、物質質量 n_1, n_2, \dots, n_c の関数とする。

$$G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_c) = \sum_{i=1}^c n_i \bar{G}_i \quad (3)$$

式(3)の両辺を微分すると

$$\sum_{i=1}^c n_i d\bar{G}_i - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT = 0 \quad (5)$$

が得られる。

ここで、 G を Gibbs エネルギーとすると、 V を体積、 S をエントロピーとして、

$$\sum_{i=1}^c n_i d\bar{G}_i - VdP + SdT = 0 \quad (6)$$

となる。これは Gibbs-Duhem の式と呼ばれ、重要な式である。金属製錬プロセスにおいては圧力 P 、温度 T が一定と考えられる場合 ($dP=0$, $dT=0$) が多く、定圧、定温の場合には、

$$\sum_{i=1}^c n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (7)$$

となる。二成分系ならば

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (8)$$

となる。

式(7)は、成分間の示強性状態量の関係を表す非常に重要な関係である。多成分系で他の成分の示強性状態量を変えることなく、系のある一つの成分の示強性状態量だけを変えられないことを意味しており、多成分系での変化を考えるときに重要な関係である。

5. 部分モル量の図形的表現

単位物質質量あたりの示量性状態量 G' は

$$G' = \frac{G}{N} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{n_i}{N} \bar{G}_i \right) = \sum_{i=1}^c (x_i \bar{G}_i) \quad (9)$$

で表される。ここで、 N は全物質質量、 G は示量性状態量、

$$x_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^c n_i} \quad (10)$$

は第 i 成分のモル分率である。

簡単にするため二成分系で考えると、

$$G' = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 = (1 - x_2) \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 \quad (11)$$

x_2 で微分して、Gibbs-Duhem の式(式(8))をモル分率で表した式

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (12)$$

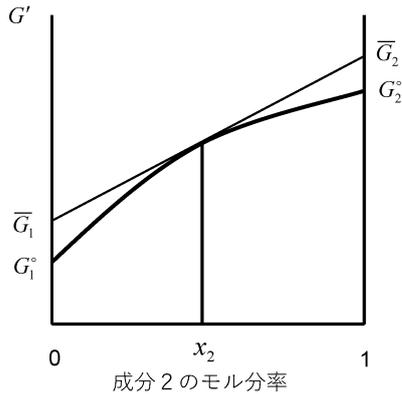


図2 二成分系での部分モル量の図上での表現.

を用いると,

$$\bar{G}_2 = G' + x_1 \frac{dG'}{dx_2} \quad (13) \quad \bar{G}_1 = G' + x_2 \frac{dG'}{dx_2} \quad (14)$$

となる. また G' はモル分率 x_2 の関数であり, G' と x_2 の関係を図示すると図2の曲線となる. ある組成(モル分率) x_2 における曲線 G' の接線の $x_2=0,1$ における切片から第一成分, 第二成分の部分モル量 \bar{G}_1, \bar{G}_2 が求められる. G_i^0 は第 i 成分の純物質の G' の値である.

示量性状態量 G として体積を考えると, 水とアルコールのように異なった物質を混合すると, 混合後の体積は単純な体積の和とならず, 混合比率により全体積が変化することを説明できる.

6. 化学ポテンシャル

ここまで記号 G を示量性状態量として説明してきたが, これ以降は, G は示量性状態量の Gibbs エネルギーを表すものとする. また, U を内部エネルギー, A を Helmholtz エネルギー, H をエンタルピー, S をエントロピー, V を体積とする.

閉じた系で熱の出入りと体積変化のみを考える場合は, 熱力学第一法則と第二法則から

$$dU = TdS - PdV \quad (15)$$

(Gibbs の式) で表される.

化学反応を伴う場合は, 物質の出入りがあるので, U を $S, V, n_1, n_2, \dots, n_c$ の関数

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (16)$$

とすると, 物質の出入りに伴う内部エネルギーの変化を考慮して

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (17)$$

となる.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T \quad (18), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -P \quad (19)$$

より, 化学反応を伴う場合は, 物質の量の変化に伴う内部エネルギーの変化を考慮して, 開いた系での Gibbs の式が式

(20) のように得られる.

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (20)$$

同様に

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (21)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (22)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (23)$$

となる.

$$H = U + PV \quad (24)$$

$$A = U - TS \quad (25)$$

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (26)$$

の関係を用いると,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} = \mu_i \end{aligned} \quad (27)$$

となり, U, H, A, G の部分モル量は等しくなる. これを成分 i の化学ポテンシャル μ_i という. 化学ポテンシャルは部分モル Gibbs エネルギーとなる.

これらの部分モル量の式で, 物質で偏微分するときの一定とする変数はそれぞれ異なっている. 通常, 金属製錬プロセスなど工業的な材料製造プロセスでは, 多くは一定の圧力, 温度の条件下で操業されるので, 一定の温度, 圧力での化学ポテンシャルを表す Gibbs エネルギーを用いて, 反応の平衡を検討するのが便利である.

Gibbs-Duhem の式(式(6))は化学ポテンシャルについて表すと

$$\sum_{i=1}^c n_i d\mu_i - VdP + SdT = 0 \quad (28)$$

となる(等温, 等圧の条件では $\sum_{i=1}^c n_i d\mu_i = 0$ となる). この関係式は, ある系における各成分の化学ポテンシャル間の関係を示しており, ある一つの化学ポテンシャルを独立には変えることができないことを表している.

7. 化学ポテンシャルと平衡

(1) 系と外界の熱平衡条件

ある系1と外界(添字 e は外界を表す)の熱平衡条件は, 温度が等しいこと,

$$T_1 = T_e \quad (29)$$

圧力が等しいこと,

$$P_1 = P_e \quad (30)$$

各成分について化学ポテンシャルが等しいこと

$$\mu_1^1 = \mu_1^e, \mu_2^1 = \mu_2^e, \dots, \mu_c^1 = \mu_c^e \quad (31)$$

である. また, 熱平衡が安定となる条件は

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \geq 0 \quad (32)$$

である。この値が正であることから、ある成分の物質が増加すると、その成分の化学ポテンシャルは増加することになる。

(2) Duhem の定理

変形しない容器内に任意の量の各種物質を入れて密封し(閉じた系を形成)、十分な時間経過すると、熱力学変数が一定となり変化が起らない化学平衡に到達する。たとえば、一定体積 V の容器内にある量の物質を入れ、温度 T に十分な時間保つと、ある最終状態に到達し、この状態は体積と温度の二つの変数で決定されると考えられる。

このことから、各成分の初期量が決まった閉じた系の平衡状態は、示強性、示量性を問わず、二つの変数を決めることで決定される。これを Duhem の定理という。

p 個の相が存在する系において相間の化学平衡条件を考える。各相には c 種の成分が含まれるとする。

相の境界で力学的平衡が成り立ち相内の圧力が等しいとすると、相間の平衡の条件は

各相の温度が等しいこと

$$T_1 = T_2 = \dots = T_p \quad (33)$$

各相の圧力が等しいこと

$$P_1 = P_2 = \dots = P_p \quad (34)$$

各成分(1~ c)について、各相(1~ p)の化学ポテンシャルが等しいこと

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^p \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^p \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_c^1 &= \mu_c^2 = \dots = \mu_c^p \end{aligned} \quad (35)$$

である。 μ_i^j は相 j 中の第 i 成分の化学ポテンシャルである。

閉じた系では、各成分の初期量 n_i^0 が決まっており、系内で r 個の反応が起こると c 種の各成分の物質の量の初めの状態 $n_i^0 (i=1, \dots, c)$ から平衡状態の n_i までの変化は反応進行度 ξ_ρ を用いて

$$n_i = n_i^0 + \sum_{\rho=1}^r \nu_{i,\rho} \xi_\rho \quad (36)$$

で表される。 $\nu_{i,\rho}$ は反応の化学量論係数である。また、 r 個の化学反応の平衡の条件(後述)

$$\sum_{i=1}^c \nu_{i,\rho} \mu_i = 0 \quad \rho = 1, \dots, r \quad (37)$$

が成り立つ。

独立に変えることのできる変数の数(自由度)を考える。

式(33)-(37)中の変数の数と r 個の反応進行度 $\xi_j (j=1, \dots, r)$ が変数となるので、変数の数は

$$(c+2)p+r \quad (38)$$

となる。制約条件の関係式の数は、式(33)-(35)と反応進行度(式(36))の式と平衡条件(式(37))の式から

$$(c+2) \cdot (p-1) + c+r \quad (39)$$

よって、変数の数と制約条件の数の差である自由度は

$$[(c+2)p+r] - [(c+2) \cdot (p-1) + c+r] = 2 \quad (40)$$

すなわち、閉じた系の平衡状態は、示強性、示量性を問わず、二つの変数を決めることで決定される。

(3) 不均一多成分系の相間の平衡と Gibbs の相律

系に p 個の相が存在する系において相間の化学平衡条件が成り立っているとき、自由に変えられる示強性状態量の数(自由度)を考える。各相には c 種の独立成分が含まれるとする。

相間の平衡条件より独立な化学ポテンシャルの数は Gibbs-Duhem 式により $(c-1)p$ となるので、式(33)-(35)の変数の数は $(c+1)p$ 、また関係式の数は $(c+2)(p-1)$ である。これより不均一開放系で平衡状態にあるとき、独立に変えることのできる示強性状態量の数である自由度 f は

$$f = (c+1)p - (c+2)(p-1) = c - p + 2 \quad (41)$$

である。これを Gibbs の相律という。

独立成分の数 c は、系内に存在する元素の数とすると分かりやすい。

図2において、変数 G を Gibbs エネルギーとすると、部分モル Gibbs エネルギー \bar{G}_i は化学ポテンシャル μ_i となる

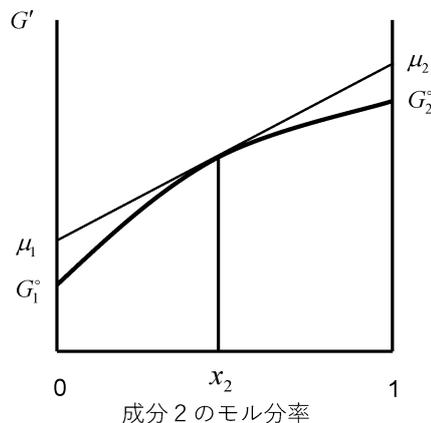


図3 二成分系での化学ポテンシャル。

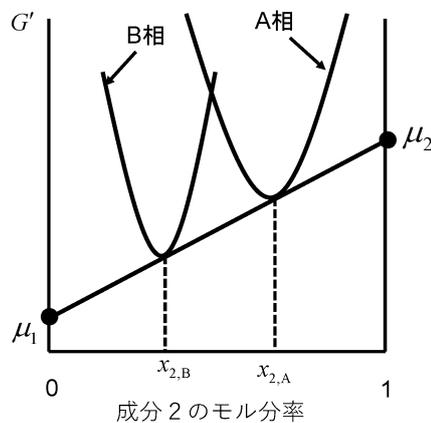


図4 相平衡と化学ポテンシャル。

