

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 植田 滋

酸素原子とふっ素原子は近い原子量を持ちながらイオン化した際の価数が異なることから融体中で大きく異なる働きをする。鉄鋼精錬プロセスにおいては不純物除去のためにふっ化物酸化物系のフラックスが用いられる一方、発生する廃棄物中のふっ素の減量が必要である。ふっ化物酸化物系融体の熱力学的性質を表現するためのモデル化を行い、ふっ素排出減量プロセスについて示した。

本論文は、ふっ化物酸化物融体の熱力学的な解析を行った。ふっ化物酸化物融体の相平衡図測定、赤外発光分光法を用いた融体中錯イオンに対するふっ素の影響の調査と、ふっ化物酸化物融体の熱力学的性質の探求を通して廃棄物中のふっ素減量の方法を示したもので全 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、産業で用いられるふっ化物酸化物融体と熱力学的解析に関する従来の知見および本研究の目的を述べている。

ハライド酸化物系をはじめとしたレシプロカル系融体の熱力学的取り扱いについて、カチオンとアニオンの重格子を用いた、理想混合モデルから原子間の親和性を考慮した擬化学的取り扱いのモデル、データベースを用い過剰エネルギーを推算するモデルへの発展と現在可能な解析について示した。

第 2 章では、化学平衡法、ホットフィラメント法を用いた相平衡の測定により以下に示す  $\text{CaF}_2$  系融体の相平衡図を測定した。

- ・ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$  系 1673K
- ・ $\text{CaF}_2\text{-MgO-SiO}_2$  系 1673K
- ・ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-FeO}$  系 1723, 1673K
- ・ $\text{CaF}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  系 1623K

$\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$  系、 $\text{CaF}_2\text{-FeO}$  系は測定温度において広い組成で不混和領域を持つことが知られていた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含むことにより、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$  系では著しく不混和領域が減少するのに対して、 $\text{CaF}_2\text{-FeO}$  系では  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  相と  $\text{CaF}_2$  相の間に不混和が確認された。 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$  系に対する  $\text{MgO}$  添加は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より不混和を緩和する効果が大きいことを明らかにした。

また  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaF}_2\text{-MgO-SiO}_2$  系では  $\text{CaF}_2$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  で置換すると  $\text{SiO}_2$  の溶解度すること、 $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$  系では  $\text{CaF}_2$  を  $\text{P}_2\text{O}_5$  で置換すると著しく  $\text{CaO}$  の溶解度が上昇することを明らかにした。

相平衡図の測定結果から、最終廃棄物からのふっ素減量のために、 $\text{CaF}_2\text{-FeO}$  系の不混和を利用したふっ化物の濃縮、回収および  $\text{CaF}_2$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  による代替が

効果的であるとしている。

第3章では、赤外発光分光法を用い融体中のふっ素のシリケートとりん酸構造への影響を観察した。 $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 系では $\text{SiO}_2$ 濃度の変化により赤外スペクトルの変化が観察され、低濃度 $\text{SiO}_2$ 領域ではほとんどがオルソシリケートで存在することを明らかにした。ふっ素イオンはシリケートの非架橋酸素と置換しふっ素を含んだシリケート構造を構成することを推定した。 $\text{CaF}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系では $\text{P}_2\text{O}_5$ 濃度の変化によるスペクトルの変化を観察している。

密度汎関数法を用いた計算によるシリケート、りん酸からの赤外発光の推算行い実測との比較を行った。計算によると両錯イオンに配位する酸素をふっ素で置換した際、発光波数が上昇する、実測では融体中のふっ素濃度を変化させた際に連続的にスペクトルが変化し、化学量論比の錯イオンにより融体が構成されているのでないことを示した。

第4章では、重格子を用いた理想混合モデル、擬化学モデルを用いレシプロカル融体の解析を行った、第2章で測定したふっ化物酸化物融体をはじめとしたふっ化物酸化物擬三元系に展開し、不混和領域を持つ系への応用を試みた。結合のエネルギーは塩の純物質の生成の自由エネルギー変化から求めた、不混和による二液相共存組成領域をもつ系に、理想混合モデルを適用するとエネルギーの高い結合を多く見積もるためエントロピー変化を大きく見積もりすぎてしまう傾向にある。理想混合モデル、擬化学モデルともに未知の系に対して不混和の生成の傾向予測を行うことが出来ることを明らかにした。

第5章では、鉄鋼業をはじめとした産業からふっ素を含む酸化物エミッション原料のための効果的と考えられるプロセスを提案した。

第6章は本論文の総括である。

以上を要するに、本論文は、相平衡、融体構造の調査を通してふっ化物酸化物融体の基礎データの蓄積とともに、モデル化のための方法を論じた。ふっ化物酸化物融体は融体中のネットワーク構造が酸化物と異なり、ふっ化物酸化物融体としての取り扱いが必要である。クラスターを考慮した重格子モデルが最も有効である。モデルの応用によりふっ化物を用いる産業でのふっ化物融体について示した。金属精錬工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。