

審査の結果の要旨

氏名 岩沢 ころろ

近年、最終処分場の不足に伴いごみ焼却灰等のさらなる減容化プロセスの開発が期待されている。これらのプロセスのほとんどが高温の乾式プロセスを利用するものであるが、有害不純物の分解・無害化、有価資源の回収、エネルギー・資源消費と処理コストなど多くの問題が未解決の状態にある。本論文は廃棄物の焼却処理の際に発生する焼却灰・飛灰の高温減容化プロセスにおける各種成分の挙動を熱力学的計算により解明するとともに、その結果に基づく現行プロセス解析による改善や新たなプロセス設計の指針を得ることを目的としている。その内容は反応プロセス中に存在するガス相－混合熔融塩－複合酸化物相の熱力学的諸量を計算状態図的手法により解明し、各種成分の塩化・脱塩素化反応を詳細に検討したものであり、全6章から構成されている。

第1章では、序論として我が国における廃棄物処理の現状と、現行の飛灰処理プロセスについて述べ、“ごみの減容化”と“有価資源の回収”，そして“無害化・安定化处理”の3つの観点からごみの最終処分の問題を解決する必要があること、その実現には焼却処理の際に発生する焼却灰・飛灰の熔融減容化処理が有効であることを示している。また現在までに実用化または試験段階にある熔融減容化処理を概観するとともに問題点を明らかにし、灰処理プロセスにおける塩化反応の重要性を明らかにした。

第2章では、灰処理プロセスにおける塩化物生成による塩化物からの塩素放出反応と、その逆反応である塩化反応について、純物質系に対する熱力学的考察を温度・ポテンシャル状態図をもとに考察している。従来より塩素源として知られている CaCl_2 に加えて、アルカリ金属塩化物においてもその酸化物の活量が極端に低下する条件では塩素放出反応が生じる可能性があり、雰囲気中に SO_3 が存在して硫酸塩が生成する条件では塩素源として作用することを明らかにした。実機プロセス雰囲気には SO_3 が存在するため、硫酸塩を主成分とする混合熔融塩が生成することが報告されており、雰囲気ガス－混合熔融塩－複合酸化物相間の反応を溶体モデルを用いて検討することが必要であることを示した。

第3章では灰処理プロセスにおいて生じる混合熔融塩の熱力学データを実験的に求めている。熔融塩の基本組成のひとつである $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 擬二元系の液相線と共晶温度をホットフィラメント法により測定し、組成－温度状態図を作成した。また $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体電解質を用いた起電力法により同系中の Na_2CO_3 の活量測定を行い、その結果から混合の部分モルエンタルピーと部分モルエントロピーを求めている。状態図をもとにして推定した本系の熱力学諸量と本測定結果は良い一致を示した。さらに試料冷却時に観察された異常な起電力について、固体 Na_2CO_3 の核生成抑制による非平衡状態を仮定したモデルを用いて考察した。また同様の起電力法を用いて $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 系における Na_2CO_3 の活量を測

定し、同系の熱力学諸量を求め、報告されている混合の熱力学パラメータの推定値が妥当であることを確認した。

第4章では、各擬二元系 ($MCl \cdot M_2CO_3$ 系, $MCl \cdot M_2SO_4$ 系と $M_2CO_3 \cdot M_2SO_4$ 系 ($M: Na, K$))のデータを用いて、 $MCl \cdot M_2CO_3 \cdot M_2SO_4$ 擬三元系の相互作用パラメータの計算を行った。得られたパラメータを用いて $NaCl \cdot Na_2CO_3 \cdot Na_2SO_4$ 系, $KCl \cdot K_2CO_3 \cdot K_2SO_4$ 系の状態図を得た。両系ともに MCl を初晶とする液相面と $M_2CO_3 \cdot M_2SO_4$ 系固溶体を初晶とする液相面から成り、その2つの固液共存領域の低温側に液相と $M_2CO_3 \cdot M_2SO_4$ 系固溶体と MCl の三相共存領域が存在する。また、 $NaCl \cdot Na_2CO_3 \cdot Na_2SO_4$ 系中の Na_2CO_3 活量を起電力法により測定し、状態図計算により推定した活量と良く一致することを確認した。

第5章では、状態図計算によって求められた各成分の化学ポテンシャルを用い、雰囲気中の $\log p_{SO_2}$, $\log(p_{HCl}^2/p_{H_2O})$ をパラメータとして $MCl \cdot M_2CO_3 \cdot M_2SO_4$ ($M: Na, K$)系のポテンシャル状態図と等 M_2O 活量線より計算した $M_2O \cdot SiO_2$ ($M: Na, K$)のポテンシャル状態図を種々の温度において描き、熔融塩相と酸化物(スラグ)相間の反応について考察を加えた。

以上のポテンシャル状態図を用い、雰囲気ガス分圧、温度をパラメータとして、現在稼動している電気抵抗式とロータリーキルン方式の2種類の実機プロセスについて検討を行い、(1)1000°C以下においては硫酸塩の生成による塩化物分解が生じていること、(2)1200°C以上においてはアルカリ硫酸塩が SiO_2 等の酸化物と反応してスラグ相を形成すること、(3) Al_2O_3 の添加によってこれらの2段反応が促進されることを明らかにした。

第6章において、以上の研究成果を総括している。

本論文は、高温乾式灰処理プロセスにおける塩化反応のメカニズムとそれを支配するガス - 熔融塩 - 酸化物相間の反応について、計算状態図的手法を用いた熱力学的解析と炉内反応の解析を行い、より効率的に有害物を除去して有価資源の回収を可能にするプロセス開発のための指針を与えたものと総括することができる。この成果はマテリアルプロセスングおよびマテリアルリサイクル工学への貢献が著しい。

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。