

審査の結果の要旨

氏名 孫 相漢

金属製造プロセス、廃棄物処理プロセスなどで発生するダスト、飛灰等は乾式プロセスで処理されており、処理炉中での反応挙動を検討する上で、オキシクロライド化合物融体の熱力学的性質を知ることが必要である。しかし、処理プロセスでオキシクロライドを含む融体は複雑な系であり、その熱力学的性質の測定は難しいため明らかになっていないことが多く、処理プロセスでのオキシクロライド化合物の生成機構の熱力学的検討はほとんど行われていない。本研究では、ダストなどの処理プロセスでその挙動が重要となる亜鉛、鉛のオキシクロライド化合物の生成反応について熱力学的に調べ、処理プロセスにおける重金属と塩素間の反応機構について検討している。

論文は 8 章からなる。

第 1 章は序論であり、金属製造プロセス、廃棄物処理プロセスなどで発生するダスト、飛灰等の処理の現状など既往の研究について説明し、本研究の研究の背景、目的について述べている。

第 2 章では、本研究で用いた蒸気圧測定法である流動法が塩化物の蒸気圧測定に適用できることを確認するため、純塩化亜鉛と純塩化鉄の蒸気圧測定を行った。測定結果は、従来、報告されている蒸気圧の値とよく一致していることから、塩化物系、オキシクロライド系化合物の蒸気圧測定法として流動法を用いることができるとしている。

第 3 章では、流動法により、873、917K で  $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$  二元系融体からの試料重量減少量の測定を行い、 $\text{FeCl}_2$  および  $\text{ZnCl}_2$  の蒸気圧を求めた。 $\text{FeCl}_2$  と  $\text{ZnCl}_2$  に加えて蒸気種として  $\text{FeZnCl}_4$  化合物の生成を考慮すると、試料重量の減少挙動をよく説明できることから、 $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$  二元系融体中  $\text{FeZnCl}_4$  化合物形成の可能性を提案し  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$  の活量を計算した。

第 4 章では、第 3 章で流動法により測定した  $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$  二元系融体中  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$  の活量値を確認するため、化学平衡法によりこれらの活量を求めた。917K で  $\text{FeCl}_2 - \text{ZnCl}_2$  二元系融体と熔融金属ピスマスを共存・平衡させ、ピスマス中の  $\text{FeCl}_2$  および  $\text{ZnCl}_2$  の溶解度を測定した。この溶解度から、Belton-Fruehan の式を用いて求めた  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$  の活量は、第 3 章で報告されている  $\text{FeZnCl}_4$  化合物形成を仮定して求めた活量とよく一致しており、 $\text{FeZnCl}_4$  化合物形成の可能性が示されたとしている。

第 5 章では、亜鉛オキシクロライドの生成と亜鉛の塩化蒸発過程について検討するため、高酸素分圧下で塩化亜鉛の蒸気圧を測定し、亜鉛オキシクロライドの生成反応について検討している。823、873K で酸素分圧 0.1 ~ 0.6atm の範囲で、流動法により  $\text{ZnCl}_2$  の蒸気圧測定を行った。酸素分圧の増加とともに  $\text{ZnCl}_2$  の蒸気圧は減少し、 $\text{ZnCl}_2$  中の酸素濃度は増加した。塩素分圧の測定値と、融体中の酸素濃度から計算した塩素分圧を比較することにより、生成するオキシクロライド化合物として

ZnOCl と推定している。酸素分圧の高い雰囲気では亜鉛オキシクロライド融体となり、亜鉛の蒸発挙動に影響を与えている。

第6章では、鉛オキシクロライドの生成と鉛の塩化蒸発過程について検討するため、高酸素分圧下で塩化鉛の蒸気圧を測定し、鉛オキシクロライドの生成反応について検討している。923、973、1023K、酸素分圧 0.021 ~ 0.3atm の範囲で、流動法により PbCl<sub>2</sub> の蒸気圧測定を行った。酸素分圧の増加とともに PbCl<sub>2</sub> の蒸気圧は減少し、PbCl<sub>2</sub> 中の酸素濃度は増加した。塩素分圧の測定値と、融体中の酸素濃度から計算した塩素分圧を比較することにより、生成するオキシクロライド化合物として PbOCl と推定している。酸素分圧の高い雰囲気では鉛オキシクロライド融体となり、鉛の蒸発挙動に影響を与えている。

第7章では、第3章から第6章で得られた実験結果、知見に基づいて、高温での塩化物およびオキシクロライド化合物の生成挙動についての熱力学的検討を行い、種々のプロセスでの金属と塩素の間の反応挙動について考察した結果について述べている。ダスト処理における揮発還元処理プロセス、塩化揮発処理プロセス、鉄鋼製錬の溶鉱炉プロセスでの塩化物、オキシクロライド化合物生成に関する熱力学的検討結果から、各プロセスでの操業条件の考察を行っている。

第8章は本研究の総括である。

以上のように、本論文はダストなどの処理プロセスの検討を行うことを念頭に置き、金属塩化物およびオキシクロライド化合物の蒸発挙動を明らかにし、それらの熱力学的性質について検討を行い、反応プロセスについて考察したものである。本論文では、従来、測定の困難さから報告の少なかった金属塩化物およびオキシクロライド化合物の熱力学的性質について検討し、これらの生成反応機構について重要な知見を得ており、本研究の成果は金属プロセス工学への寄与が大きい。

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。