

論文内容の要旨

論文題目 金属酸化物の選択的塩化揮発反応の物理化学

氏名 松浦 宏行

日本では鉄鋼製錬プロセスより年間約 500 万トンの製錬ダストが発生しており、その有効活用は資源の高効率利用および環境負荷低減の観点から極めて重要である。高炉-転炉法からは年間約 450 万トンの各種製錬ダストが発生し、製精錬プロセスでの精錬剤や他産業での原料として有効活用が図られているが、電気炉法から発生する約 50 万トン/年の製鋼ダストにはスクラップ由来の亜鉛や鉛が含まれるため、そのまま再利用することができない。さらに塩素を主とするハロゲンが含有されるため、ダスト中の亜鉛や鉛は貴重な二次資源でありながら有効利用に限界があり、現在は発生量の約 30 %は埋立処理によって処分されている。したがって、電気炉ダストの有効利用法の開発は希求の技術的課題である。本研究では電気炉製鋼プロセスにおいて発生する、鉄とともに亜鉛や鉛を多く含む電気炉ダストの有効利用法として、廃ポリ塩化ビニルを塩素源とした電気炉ダストからの亜鉛および鉛の選択的塩化揮発回収プロセスの提案を目的とし、はじめにダスト中に含まれる亜鉛および鉛の酸化物である ZnO 、 PbO および ZnFe_2O_4 の各酸化物の塩化反応速度を測定し、塩化反応機構について検討した。さらに、これらの測定結果をもとに電気炉ダストを模擬した混合酸化物を試料として選択塩化揮発反応速度を測定し、各金属酸化物の挙

動について検討した。以上の結果をもとに廃ポリ塩化ビニルを塩素源とした電気炉ダストの選択的塩化揮発回収プロセスを提案し、現行プロセスとの比較を行った。

第1章では、日本における鉄鋼生産と副産物発生の実況についてまとめ、本研究で着目している鉄鋼製錬ダストの処理の実況について調査し、現行プロセスの問題点を明らかにした。次に、亜鉛と鉛の世界的需給動向についてまとめ、亜鉛や鉛のリサイクルが重要であることを明確にした。また、日本における廃プラスチックの発生と有効利用について調査し、廃ポリ塩化ビニルは塩素を含むためにその処理プロセスにおいて様々な問題を抱えていること、および年間100万トンを超える発生量の観点から有効利用法の開発が重要な課題であることを明らかにした。さらに、塩化反応を利用した金属製錬プロセスおよびリサイクルプロセスについてまとめ、塩化反応が効率的な製錬・リサイクル技術として幅広い応用可能性を持つことを明らかにした。これらの調査結果をふまえて、本研究で対象としている鉄、亜鉛、鉛系酸化物の選択的塩化反応についての熱力学的検討を行い、ダストに含まれる亜鉛や鉛のみを選択的に塩化揮発させて回収するプロセスが原理的に可能であることを示し、廃ポリ塩化ビニルを塩素源とした電気炉ダストの選択的塩化揮発回収プロセスの提案を目的とすることを述べた。

第2章では $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスによる ZnO の塩化反応速度を 1023 K から 1273 K で測定し、 ZnO の塩化反応の律速段階が ZnO に Cl_2 が吸着して生成する中間生成物の分解反応であり、その活性化エネルギーが 58 kJ/mol であることを明らかにした。塩化反応速度は酸素分圧の増加によってわずかに大きくなり、 ZnCl_2 とともに亜鉛オキシクロライドが生成するためであると考えられた。亜鉛オキシクロライドの生成を確認し、その影響を定量的に評価するため、気体流動法を用いて ZnO と $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスとの平衡を 1073 K で測定した。測定結果から、亜鉛オキシクロライドを ZnOCl と仮定して計算した結果より、 ZnO の塩化反応において亜鉛オキシクロライドは ZnCl_2 の次に主要な生成物であることを明らかにした。

第3章では $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスによる PbO の塩化反応速度を 1023 K、1073 K および 1123 K で測定し、 PbO 塩化反応によって生成した PbCl_2 は PbO と $\text{PbO}-\text{PbCl}_2$ 系オキシクロライド融体を形成して、融体から PbCl_2 が蒸発することを明らかにした。 PbO 塩化反応は反応開始後約7分以降は定常状態になり、定常状態における $\text{PbO}-\text{PbCl}_2$ 系融体の塩化反応および蒸発の活性化エネルギーはそれぞれ 35 kJ/mol および 156 kJ/mol であった。 $\text{PbO}-\text{PbCl}_2$ 系融体の蒸発速度は雰囲気酸素分圧の変化にほとんど影響されなかった。気相での PbCl_2 および鉛オキシクロライド

PbOCl の生成自由エネルギーをもとに平衡計算を行った予測において PbOCl 生成量は極めて少なく、気相中の酸素分圧の変化が融体の蒸発速度に影響を与えない結果と一致した。一方、融体の蒸発速度は融体組成に大きく依存し、その組成依存性は融体中の PbCl₂ 活量から予測した蒸発速度とおおむね一致するが、全組成範囲にわたって測定値は予測値より大きく、このことより融体中でのオキシクロライド生成が PbO-PbCl₂ 系融体の蒸発を促進すると考えられることを示した。

第4章では Ar-Cl₂-O₂ ガスによる ZnFe₂O₄ の塩化反応速度を 1023 K、1073 K および 1123 K で測定し、酸化物中の Zn が選択的に塩化揮発することを明らかにし、Fe の揮発損失を抑制しながら Zn のみを効率的に塩化揮発させるためには反応ガス中の酸素分圧の制御が重要であることを示した。ZnFe₂O₄ 塩化反応速度は塩素分圧の約 0.5 乗に比例し、また塩化反応の活性化エネルギーは 35 kJ/mol であったことから、塩化反応の律速段階は ZnFe₂O₄ 表面への Cl₂ 分子の解離吸着であると考えられた。また、酸素分圧の増加による塩化反応速度の低下は、ZnFe₂O₄ 表面の反応サイトが O 原子によって占有されるためであり、反応速度は塩素分圧、酸素分圧の関数として

$$r = k \frac{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{1 + K_{\text{O}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

として表されることを明らかにした。

第5章では Ar-Cl₂-O₂ ガスによる Fe₂O₃-ZnFe₂O₄-ZnO-PbO 系酸化物の塩化反応速度を 1073 K で測定した。塩化反応によって Zn および Pb が選択的に塩化揮発して除去され、Fe は酸化物として残留し、塩化反応による除去限界は T.ZnO=0.1 mass%、PbO=0.03 mass% であった。Ar-Cl₂ ガスによる塩化反応では Fe は反応初期よりゆるやかに塩化揮発し、Zn および Pb が 99 % 除去されたときの Fe 塩化揮発率は 3-4 % であった。Ar-Cl₂-O₂ ガスによる塩化反応では Zn や Pb の塩化揮発率を保持したまま、Fe の揮発損失を 0.5 % まで抑制できることを明らかにし、高い Zn と Pb の選択分離効率を得るには雰囲気中の酸素分圧の制御が重要であることを示した。

第6章では第2章から第5章で得られた結果をもとに、廃ポリ塩化ビニルを塩素源に用いた電気炉ダスト処理の新たなプロセスを提案し、新プロセスの物質収支およびエネルギー収支を予測して、現行のウェルツキルンプロセスと比較した。新プロセス全体における熱有効利用率が 16.5 % 以上で現行のウェルツキルンプロセスよりコークス消費量の低減が可能であること、および CO₂ 排出量は提案したプロセスのままでは現行プロセスより必ず多くなることを示した。さら

に、新プロセスでの Zn、Pb および Fe の気相での存在形態について熱力学的に考察した。Zn は主に ZnCl_2 として、Pb は全量が PbCl_4 として存在することを予測した。また、Fe は主に FeCl_3 として存在するが、約 5 %は FeCl_2 、約 2 %は FeZnCl_4 として存在すると予測された。プロセスへのわずかな H_2O の混入によって系内の HCl 分圧が大きくなること、および H_2O が ZnCl_2 や PbCl_2 の回収の際に問題となる可能性について言及した。これらより、塩化揮発反応を利用したダストからの Zn、Pb の除去、回収プロセスではできるだけ H_2O の混入を防ぎ、不可避な混入に関してはその影響をあらかじめ検討することが重要であることを示した。

第 7 章では本研究を総括して述べた。

以上のように、本論文では亜鉛や鉛を含む電気炉ダストの有効利用法として廃ポリ塩化ビニルを塩素源に用いた亜鉛と鉛の選択的塩化揮発回収プロセスを構築するための物理化学的知見を明らかにし、廃ポリ塩化ビニルを用いた選択的塩化揮発回収プロセスによる電気炉ダストと廃ポリ塩化ビニルの同時処理および有効利用が可能であることを示した。