

論文審査の結果の要旨

氏名 松浦 宏行

本論文は、電気炉製鋼プロセスで発生するダストを有効利用することを念頭におき、ポリ塩化ビニルを塩素源とした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を検討するため、亜鉛および鉛の選択的塩化揮発反応の物理化学について明らかにした研究であり、7章からなる。

第1章は序論であり、鉄鋼製錬ダストの処理の現状などについて調査した結果を述べている。さらに、鉄、亜鉛、鉛系酸化物の選択塩化反応についての熱力学的検討を行い、亜鉛、鉛のみを選択的に塩化揮発回収するプロセスの可能性を示し、本研究を行う背景、重要性、目的について述べている。

第2章では、 $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスによる ZnO の塩化反応速度について検討した結果について述べている。 ZnO の塩化反応速度を 1023 K から 1273 K で測定し、塩化反応の律速段階は 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ることを明らかにした。また気体流動法により ZnO と $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスとの平衡を 1073 K で測定し、 ZnO の塩化反応では亜鉛オキシクロライドが ZnCl_2 の次に主要な生成物であることを見出した。これらの結果から、塩化反応速度が酸素分圧の増加によってわずかに大きくなることを、亜鉛オキシクロライドが生成する反応機構により説明している。

第3章では、 $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスによる PbO の塩化反応速度について検討した結果について述べている。 PbO の塩化反応速度を 1023 K、1073 K、1123 K で測定し、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。融体の蒸発速度は融体組成より大きく変わり、全組成範囲にわたって測定値は予測値より大きくなった。この現象について、融体中でのオキシクロライド生成が $\text{PbO}-\text{PbCl}_2$ 系融体の蒸発を促進するという反応機構により説明している。

第4章では、 $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスによる ZnFe_2O_4 の塩化反応速度について検討した結果について述べている。 ZnFe_2O_4 の塩化反応速度を 1023 K、1073 K、1123 K で測定した。反応ガス中の酸素分圧を制御することにより、Fe の揮発損失を抑制しながら Zn のみを選択的に塩化揮発できることを明らか

にした。 ZnFe_2O_4 の塩化反応速度は塩素分圧の約0.5乗に比例することから、塩化反応の律速段階は ZnFe_2O_4 表面への Cl_2 分子の解離吸着であり、酸素分圧の増加による塩化反応速度の低下は、 ZnFe_2O_4 表面の反応サイトがO原子によって占有されるという反応機構を提案して説明している。

第5章では、 $\text{Ar}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$ ガスによる $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnFe}_2\text{O}_4-\text{ZnO}-\text{PbO}$ 系酸化物の塩化反応速度について検討した結果について述べている。1073 KでZnおよびPbが選択的に塩化揮発して除去されており、Feは酸化物として残留し、塩化反応による除去限界は $T:\text{ZnO}=0.1 \text{ mass\%}$ 、 $\text{PbO}=0.03 \text{ mass\%}$ であることを示した。これらの実験結果から、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酸素分圧の制御が重要であると結論している。

第6章では、第2章から第5章で得られた結果をもとに、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検討した結果について述べている。プロセスの物質収支およびエネルギー収支の計算から、提案するプロセス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 CO_2 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ている。また、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から、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提案している。

第7章は本論文の統括である。

以上のように、本論文では亜鉛や鉛を含む電気炉ダストを有効利用するため、種々の化合物の塩化反応について検討し、その反応機構を明らかにし、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提案して、物理化学的に重要な新たな知見を得ており、本研究の成果はマテリアルプロセス工学への寄与が大きい。

なお、本論文第2章は月橋文孝、第3章は月橋文孝、第4章は濱野翼、月橋文孝、第5章は濱野翼、月橋文孝、第6章は月橋文孝との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。