

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 上村 源

本論文は、亜鉛鉱石や電気炉製鋼ダストなど亜鉛の一次・二次資源からの金属亜鉛製造プロセスにおける諸問題を解決するために、亜鉛資源の塩化揮発反応を用いたプロセスに着目し、工業的利用価値のある高純度の金属亜鉛の製造に欠かせない塩化亜鉛高効率高温精製プロセスの開発を目指して、塩化亜鉛系溶融塩の種々の精製プロセスの物理化学について明らかにした研究であり、6章からなる。

第1章は序論であり、金属亜鉛製造プロセスの現状について調査し、現行プロセスが抱える問題点を述べている。塩化揮発反応を応用した金属亜鉛製造プロセスは以前より研究されているが、塩化亜鉛の顕著な吸湿性に加えて、実用可能な塩化亜鉛の精製技術が確立されていないために商用化されていないことを明らかにしている。塩化亜鉛精製方法の確立によって、亜鉛資源から塩化物を経由した選択塩化揮発－塩化亜鉛精製－溶融塩電解からなる高純度金属亜鉛製造プロセスが確立でき、さらに現行プロセスと比較して極めて高効率であることを指摘し、本研究を行う背景、重要性と目的について述べている。

第2章では、検討されうる様々な精製方法の評価の指標となる気相－塩化亜鉛系溶融塩－金属亜鉛の間の反応に関して熱力学の観点から考察した結果について述べている。反応系の塩素分圧や酸素分圧は主成分である塩化亜鉛と金属亜鉛、酸化亜鉛の平衡によって推算されることを説明し、亜鉛資源に由来する様々な不純物の挙動を定量的に評価した。高純度金属亜鉛を溶融塩電解により製造するために許容される塩化亜鉛中 FeCl_2 、 PbCl_2 、 CuCl 、 CdCl_2 濃度が 10 molppm 程度であることを明らかにしている。

第3章では、粗塩化亜鉛の真空蒸留について検討した結果について述べている。不純物として FeCl_2 、 PbCl_2 、 CuCl 、 CdCl_2 、 MnCl_2 を含む粗塩化亜鉛を 700 K あるいは 800 K、内圧を 2-6 Pa として蒸留し、塩化亜鉛および不純物の挙動を明らかにしている。 CuCl 以外の不純物塩化物の分離特性は各々の純物質の蒸気圧と相関があり、特に FeCl_2 と MnCl_2 の分離に効果的であった。 CuCl はその蒸気圧から想定されるほど蒸留物に移行せず、その結果を CuCl の主な蒸気種が三量体 Cu_3Cl_3 であるため、溶融塩中に低濃度で含まれる場合に重合反応が進行しにくいためであると説明している。

第4章では、塩化亜鉛を蒸留物として回収する真空蒸留において汚染原因物質となりうる、

蒸気圧が比較的高い FeCl_3 と CuCl_2 の分離方法を検討するため、熔融塩化亜鉛中 FeCl_3 と CuCl_2 の金属鉄による還元と真空蒸留を組み合わせたプロセスについて検討した結果について述べている。 FeCl_3 と CuCl_2 を含む熔融塩化亜鉛に粉末状あるいは線状の金属鉄を加えて 600 K あるいは 700 K で反応させた。粉末状金属鉄を添加した場合に還元反応の進行が確認されたが、線状金属鉄を添加した場合には反応の進行は限定的であり、分析結果より金属鉄と熔融塩の反応界面積の確保が重要であることを明らかにしている。上記の結果をもとに粉末状金属鉄により還元された粗塩化亜鉛を 700 K で真空蒸留し、低 Fe 濃度かつ極低 Cu 濃度の精製塩化亜鉛の回収に成功している。

第 5 章では、真空蒸留で分離が困難であった CdCl_2 の除去方法として金属亜鉛セメンテーション反応を検討した結果について述べている。先行研究において、純 ZnCl_2 融体中の CdCl_2 の除去限界は数百 molppm Cd 程度であることが明らかにされているものの、高純度金属亜鉛製造の原料として使用するためには不十分であることを指摘したうえで、本研究では、熔融塩電解に影響しない NaCl および KCl を支持塩として添加した $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 熔融塩中 CdCl_2 の金属亜鉛セメンテーション反応の熱力学を測定した。723 K で 18 時間以上保持すると反応は平衡に至り、Cd 濃度を 100 molppm まで低下できることを明らかにしている。また、除去限界の更なる低減を目指し、多段階の金属亜鉛セメンテーションプロセスを化学工学モデルにより検討し、多段階プロセスとすることで CdCl_2 濃度を要求濃度まで除去するために要する金属亜鉛量を大幅に減少できることを定量的に示した。検討結果に基づいて 2 段階の金属亜鉛セメンテーション実験を行い、10 molppm Cd まで除去可能なことを明らかにしている。

第 6 章は本論文の総括であり、第 2 章から第 5 章で得られた知見をまとめ、想定されるプロセスを提案している。

以上のように、本論文では不純物を含有する亜鉛資源から高純度の金属亜鉛を工業的に製造する新規プロセスを提案し、その確立に最重要となる塩化亜鉛精製プロセスに関する物理化学の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学への寄与が大きい。

なお、本論文第 3 章、第 4 章、第 5 章は松浦宏行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。

よって本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。