

2002 年度  
修士論文

# 還元反応を用いた環境汚染物質の 除去

高知工科大学大学院  
物質・環境システム工学コース  
博士課程前期 坂輪研究室

眞邊照展

# 目次

## 第一章 序論

1 はじめに	5
--------	---

## 第二章 塩化水素除去材の開発

2 - 1 序論	7
----------	---

2 - 2 実験方法	9
------------	---

2 - 2 - 1 原料の選定	9
-----------------	---

2 - 2 - 2 含浸操作	9
----------------	---

2 - 2 - 3 炭化处理	9
----------------	---

2 - 2 - 4 塩化水素吸着試験	10
--------------------	----

2 - 2 - 5 物性評価	11
----------------	----

2 - 3 結果及び考察	13
--------------	----

2 - 3 - 1 酢酸カルシウムの熱変化	13
-----------------------	----

2 - 3 - 2 塩化水素除去材の重量変化	13
------------------------	----

2 - 3 - 3 塩化水素除去材の BET 比表面積値	15
---------------------------------	----

2 - 3 - 4	塩化水素除去材の鉍物組成	.....	15
2 - 3 - 5	含浸溶液濃度の決定	.....	16
2 - 3 - 6	塩化水素吸着試験の結果	.....	17
2 - 3 - 7	試験後の鉍物組成	.....	21
2 - 3 - 8	SEM-EDS による観察	.....	22
2 - 4	まとめ	.....	23

### **第三章 鑄造廃砂中クロムの還元抽出について**

		.....	24
3 - 1	序論	.....	24
3 - 1 - 1	鑄造業界における問題	.....	24
3 - 1 - 2	金属の還元抽出技術	.....	25
3 - 1 - 3	用語説明	.....	26
3 - 2	実用炉での実施について	.....	29

### **第四章 鑄造廃砂における塩基度調整の効果**

		.....	31
4 - 1	序論	.....	31

4 - 1 - 1	はじめに	31
4 - 1 - 2	塩基度について	31
4 - 2	実験方法	33
4 - 2 - 1	原料	33
4 - 2 - 2	塩基度の調整方法	33
4 - 2 - 3	溶融度の評価方法	34
4 - 2 - 4	還元性の評価方法	35
4 - 3	結果及び考察	36
4 - 3 - 1	塩基度調整の結果	36
4 - 3 - 2	溶融度の評価	37
4 - 3 - 3	還元性の評価	40
4 - 4	まとめ	46

<b>第五章</b>	<b>結言</b>	<b>47</b>
------------	-----------	-----------

# 第一章 序論

## 1 はじめに

工業活動に伴い副次的に排出される環境汚染物質は様々な方法で除去されている。本研究では、これら環境汚染物質を還元反応を用いて新しい除去方法を考案した。具体的には塩化水素除去材の開発及び、鑄造廃砂中クロム酸化物の還元抽出の研究を行った。

塩化水素は、焼却炉等で問題となっている。ゴミ焼却時に発生する塩化水素が炭化水素と反応し、環境ホルモンの一種であるダイオキシンを発生させる。現在では消石灰スラリーによる吹き込みを行って除去をしている。しかしながら、消石灰は強アルカリ性を呈しており、ハンドリング時の安全性に疑問が持たれている。そこで、木炭中に石灰を担持させることで、ハンドリング時の安全性を向上させた塩化水素除去材の開発を行った。また、この塩化水素除去材は木炭と石灰を複合させた材料であるため、木炭の微細構造に由来する物理吸着と、石灰の塩化水素との反応性の相乗効果が期待できる。この開発により石灰業界の活性化、新規産業の創出、地球環境の浄化につながっていく。

鑄造会社から出る廃棄物は全て鉋さいとして取り扱われているため、特別管理型処分場での処理が義務付けられている。しかし高知県の鑄造会社の場合では県内に管理型処分場が存在しないため他県に廃棄物の処理を任している。現在、その処理費が 12,000 円/t と高く、鑄鋼会社の存続問題にまでなっている。廃棄物の処分方法としてセメント会社への委託が多く用いられているが、鑄造に用いられる砂には熱的性質が良いことから、クロムが多量に含有されている。クロムは 3 価の状態が安定ではあるが、長時間塩基性成分の中に存在していると一部が 6 価クロムに酸化されることが報告されている。そのため、石灰を多量に使うセメント会社にはクロムが含有していることで引き取りが困難となる。そこで、鑄造廃砂を熔融しクロムを還元抽

出することで廃棄物の無害化を行う。さらに還元されたクロムを鑄造原料として利用することで工業的利益にもつながらるクロードシステムを考案した。今回、この研究は即効型地域新生コンソーシアムでの採択を受け、産学官での共同研究として進められている。我々の研究室で行ったのは、このクロムを還元抽出時に副産物として生成されるスラグ層についての研究を行った。スラグ層は還元反応時の残留物の様なものだが、この成分が反応全体に大きな役割を果たしている。スラグの性質は塩基度と呼ばれる尺度で表現され、その性質改善のために塩基度調整を施す。塩基度を高くすると金属との分離性の向上や炉壁侵食性の軽減になる。そこでスラグ層へ塩基度調整を施したときに、スラグ層の熔融温度と還元反応にどのような影響を与えるのかを検討した。

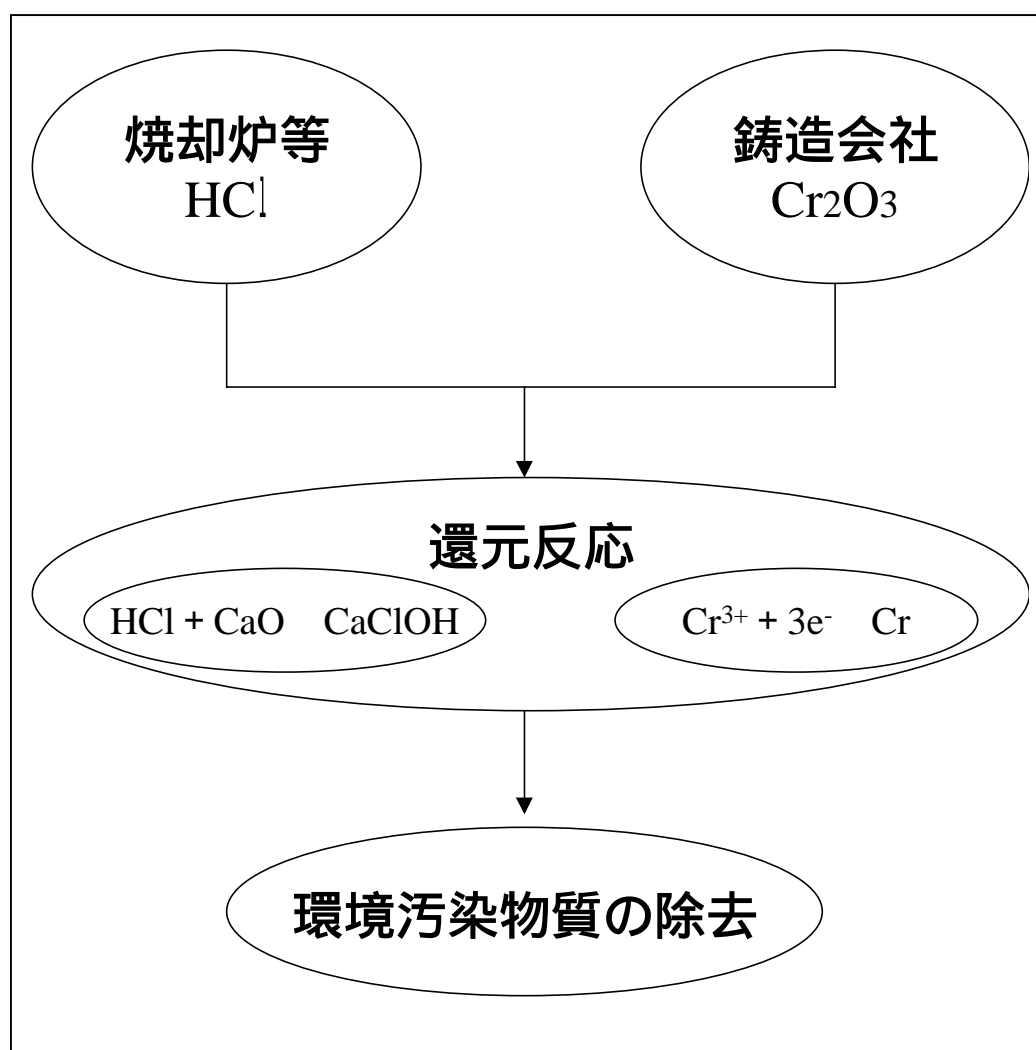


図 1 - 1 ; 本研究の概略

## 第二章 塩化水素除去材の開発

### 2 - 1 序論

焼却炉からのダイオキシン発生が重大な問題となっている。ダイオキシン類は互いによく似た化学構造をしており、いずれもきわめて毒性が強く、汚染されると人体に生殖障害、免疫抑制、ホルモン攪乱作用、アトピー性皮膚炎などの生体影響を及ぼす可能性があるために、汚染軽減対策が進められている塩素系環境汚染物質である。焼却に伴うダイオキシン類の生成機構の詳細についてはまだ不明な点が多い。しかしながら、不完全燃焼によって出来る未燃有機物と塩素が結合したものが約 200 ~ 450 の範囲に冷却された時に反応してダイオキシン類を生じることが分かっている。その解決策の一つとして排ガス中の塩素系ガスの排除が効果的である。現在、その塩化水素ガスは 200 まで冷却された排ガスに消石灰スラリーの吹込みを行い、バグフィルターにて捕集、回収を行っている。しかし、消石灰は強アルカリ性を呈しており、作業時のハンドリングに危険を伴う。そこで木炭を保持体とし、その内部に石灰を担持させ、ハンドリング時の安全性を考慮した材料の開発を行った。これによりマクロ的には木質系材料であり、接触時の危険性を低減した。また、酸性ガスの固定化に寄与するミクロ的な部分では石灰質による回収を行う。

吸着は大きく二種類に分ける事ができ、一つは固層上にファンデルワールス力といった弱い力で吸着する物理吸着と、もう一つは共有結合やイオン結合といった強い力で吸着する化学結合である。物理吸着は凝集に似ており、濃度の低い分子に働き、固体の表面上から濃度分布が出来る。吸着の力である分散力は距離の 6 乗に反比例するファンデルワールス力であり、化学結合よりも遠くまで力が働く為に多分子層を形成することが可能である。また、吸着の為に活性化エネルギーが低く、吸着速度も早い事が特徴である。化学結合は特定の性質を持った物質のみ吸着サイトに吸着される。吸着の活性化エネルギーが高く、一度物理吸着された後に、吸着サイトに移動し結合される為に物理

吸着よりも吸着の速度が遅い。しかし、結合のエネルギーは高く脱離し難いという特徴を持っている。今回作製した複合材料では、木炭内部に含浸させた石灰が木炭基質上に堆積することにより、物理吸着と化学吸着の両方の利点が得られ、高い回収率が期待できる。

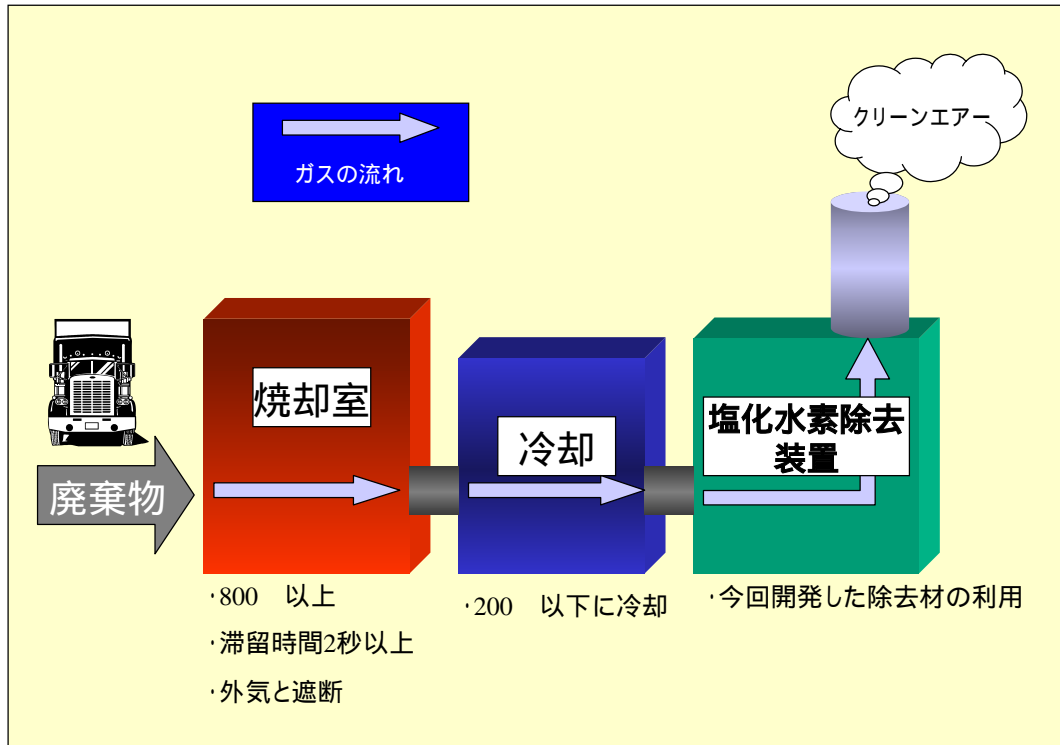


図 2-1 ; 開発した塩化水素除去材の利用概略



## 2 - 2 実験

### 2 - 2 - 1 原料の選定

石灰系材料と木質系材料を複合させる手法として、石灰材料を水溶液化し、木質系材料に含浸させる方法を選択した。石灰系材料としては、酢酸カルシウムを用いることにした。これは水に対する溶解度の高いカルシウム塩を考慮し、硝酸カルシウム、塩化カルシウム等を用いたが、熱分析の結果により、活性の高い酸化カルシウム（生石灰）、水酸化カルシウム（消石灰）にはならず融解してしまうために有機系カルシウム塩から水溶性の高い酢酸カルシウムを選択した。酢酸カルシウムを使用することで炭化時に出る木酢液を回収し、再利用できる利点を有している。また、木質系材料としては含浸性を考慮し、杉の辺材部を用いた。

### 2 - 2 - 2 含浸操作

市販の特級酢酸カルシウム 1 水和物を用いて、0.01、0.1、0.5、1.0mol/L のカルシウム濃度を持つ水溶液を作製した。含浸操作は、 $10 \times 10 \times 50\text{mm}$ （半径方向 × 接線方向 × 繊維方向）にサイジングした杉材を 105 の乾燥機で乾燥させた後にデシケータに封入し真空ポンプを用いて 1kPa まで減圧した後に 30 分間保持し、徐々に大気圧に戻しながら、濃度調製した酢酸カルシウム溶液を注入する事によって行った。含浸前後の杉重量を測定し、含浸率を求めた。

### 2 - 2 - 3 炭化処理

酢酸カルシウム溶液を含浸操作した後、105 の乾燥機で杉材を乾燥させ、管状炉を用いて炭化を行った。炭化条件は昇温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、目標温度で 1 時間保持、窒素雰囲気下で行った。一連の材料の調整方法を下記の図 2-2 に

示す。

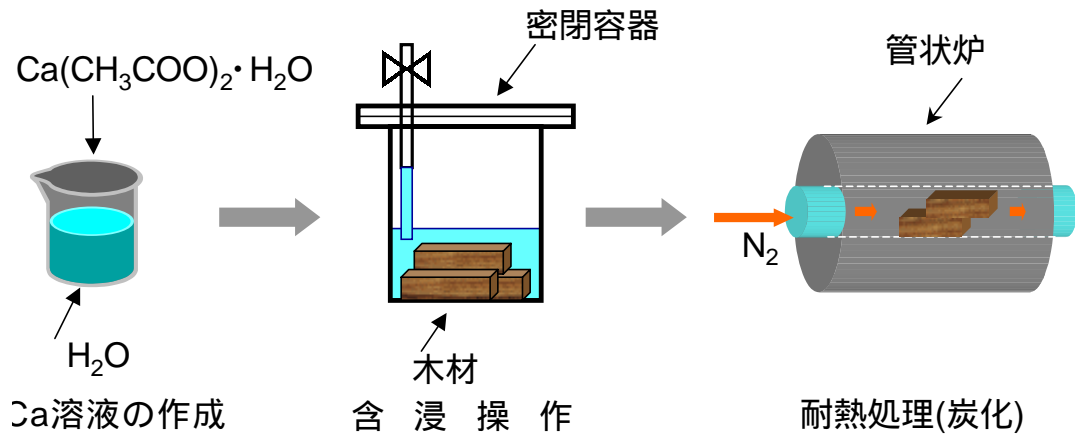


図 2-2;塩化水素除去材の作成方法

#### 2 - 2 - 4 塩化水素吸着試験

上記の方法で作成した除去材の性能試験を行う為に図 2-3 に示す試験装置を作成した。ガス吸着方は実際の使用により近い方法を取るために、カラム方式を採用した。試験方法は、標準ガスを流量計で流量調整した後に、試料を充填したカラムを通す。テドラーパックに通過したガスを回収し、検知管を用いて濃度測定を行った。この時、

$$\text{“(標準ガス中の HCl 量) - (テドラーパックに回収された HCl 量) = (試料による HCl 吸着量)”}$$

と仮定した。検知管の測定濃度範囲は  $0.5 \sim 1,000\text{ppm}$  である。測定条件は以下の通りに設定した。

- ・初期 HCl 濃度  $3,000\text{ppm}/\text{N}_2$
- ・ガス流量 ;  $100\text{ml}/\text{min}$
- ・ガス圧 ;  $49\text{kPa}$
- ・カラム内温度 ; 25      100      150      200
- ・検知管測定濃度範囲 ;  $0.5 \sim 1,000\text{ppm}$
- ・測定時間 ;  $40\text{min}$
- ・測定試料 ; 作製試料, 木炭, 試薬消石灰
- ・試料重量 ;  $1.00\text{g}$

また、装置内容積を測定して、試料内にガスが充填するまで流してから測定を行った。装置内容積はシリコンチューブ交換ごとに測定をした。

#### 2 - 2 - 5 物性評価

各温度において炭化した固定化材及び無処理材、塩化水素ガス吸着試験後の試料について X 線回折、SEM - EDS による観察を行った。

X 線回折は (株) マック - サイエンス社製 MXP-18 型を使用し、試料を乳鉢で粉状にした後に測定を行い、測定条件は CuK $\alpha$ , 40kV, 100mA に統一した。SEM は (株) 日本電子社製 JSM-5800-LV 型、EDS は (株) 日本電子社製 JED-2210 型を使用した。

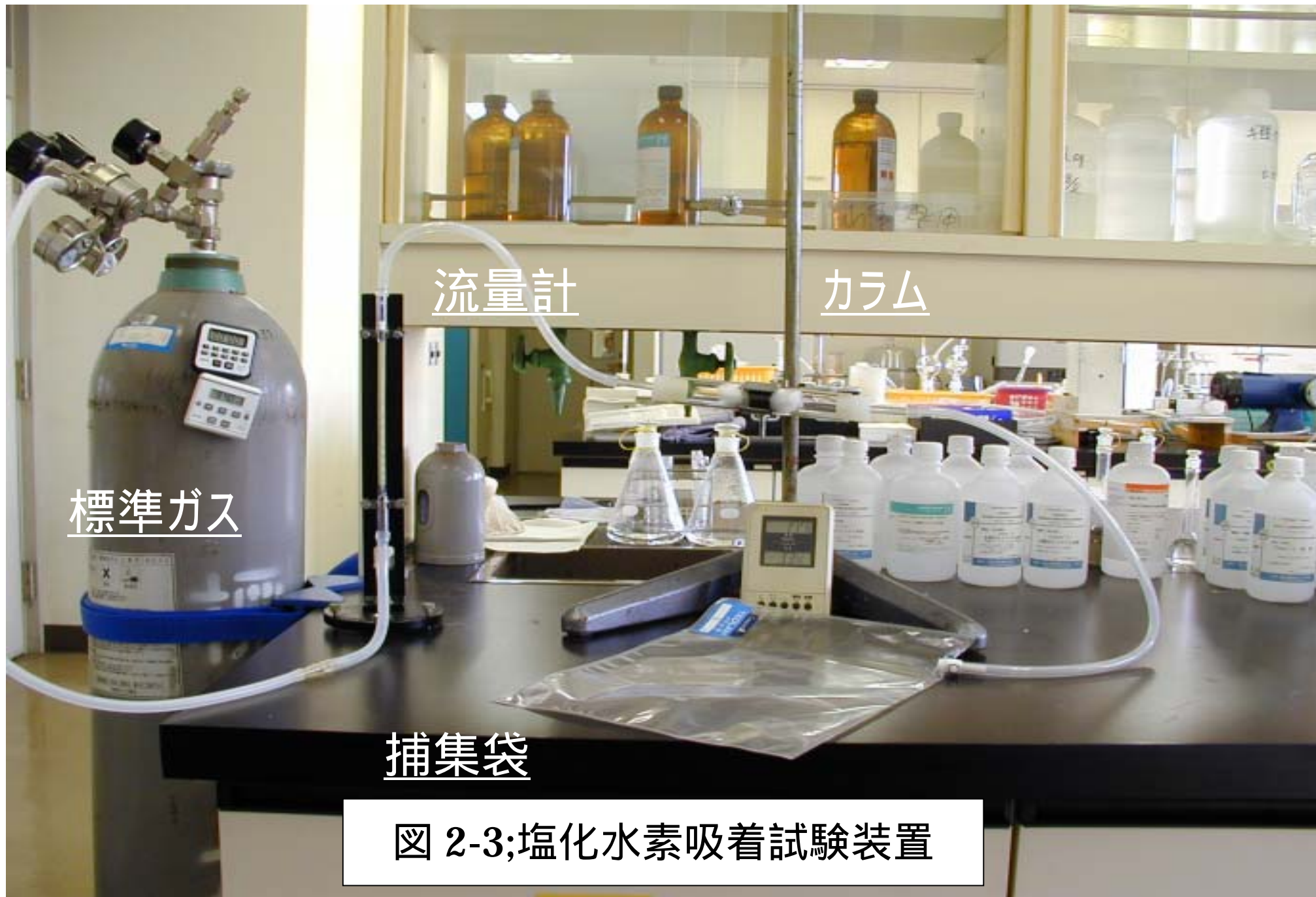


図 2-3;塩化水素吸着試験装置

## 2 - 3 結果及び考察

### 2 - 3 - 1 酢酸カルシウムの熱変化

市販の酢酸カルシウム 1 水和物の窒素雰囲気酸化での熱重量変化を熱分析 (TG) にて測定を行った。図 2-4 から、酢酸カルシウム 1 水和物の熱分解挙動は 3 段階に分かれていることが推測できる。熱変化による重量割合の変化と酢酸カルシウム 1 水和物の分子式より挙動の推定をすると次式のようになる。

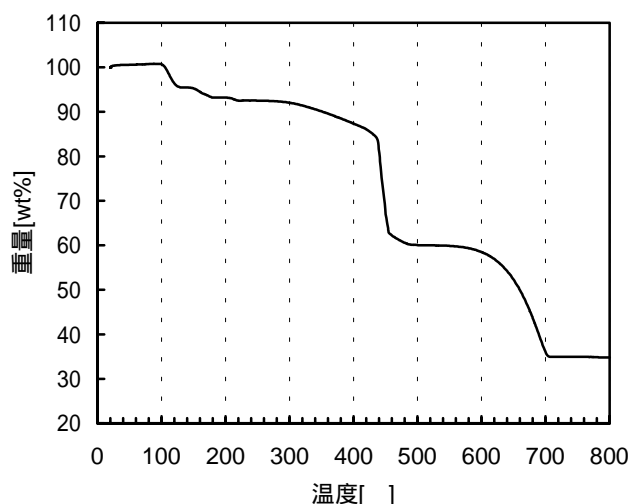
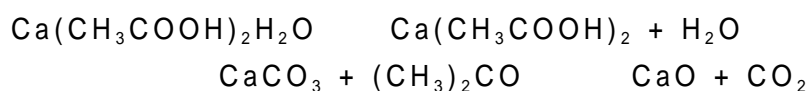


図 2-4 ; 酢酸カルシウム 1 水和物の熱分解挙動

図中の 8wt% の減少を示す区間では結晶水の脱離、32wt% の減少区間ではアセトンの脱離、24.9wt% の減少区間では炭酸ガスの脱離に伴う重量減少を起こしていると考えられる。

### 2 - 3 - 2 除去材の重量変化

図 2-5 より、炭化温度が上昇するにつれて試料重量減少率が減少する傾向を示した。また、含浸させるカルシウム溶

液濃度が上昇するにつれて試料重量減少率が減少していている。これは、木材中に含まれるカルシウム化合物量が増加していることを意味している。

また、含浸処理をしていない試料に対する増加率は0.1mol/Lと0.5mol/Lの間では変化が大きかったのに対して、0.5mol/Lと1.0mol/Lの間では差が見られない。これにより、カルシウム溶液濃度の最適な濃度は0.5mol/Lであることが分かる。

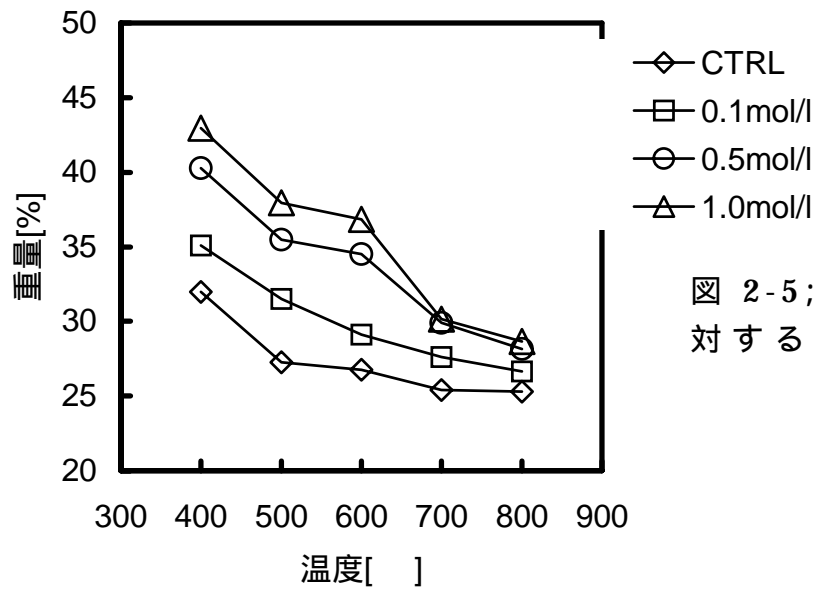


図 2-5; 炭化温度に対する重量変化

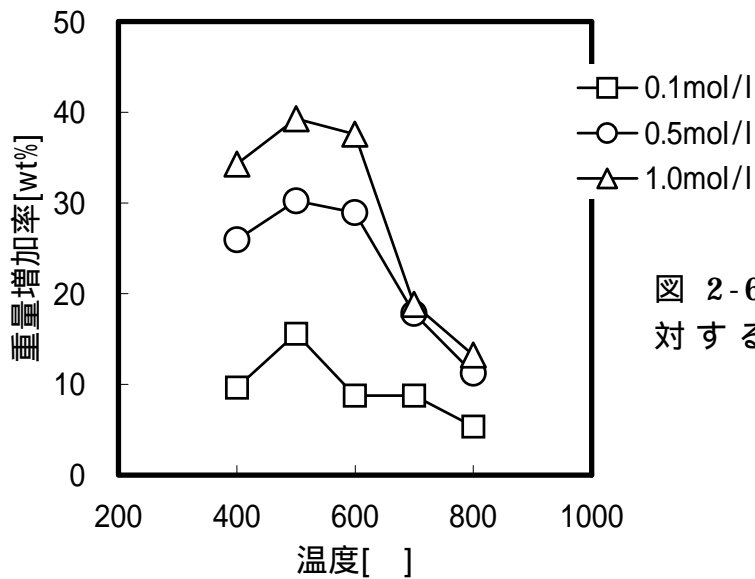


図 2-6; 無処理材に対する重量増加率

### 2-3-3 除去材の炭化温度による比表面積の変化

BET法を用いた比表面積測定装置を用いてカルシウム溶液濃度を変化させた試料の比表面積値を図2-7に示す。含浸させていない試料に対して100遅れた温度から、カルシウム溶液を含浸させた試料のBET比表面積値は上昇をはじめ、700～800で最大になった。また、カルシウム溶液の濃度が上がるにつれて、低下する傾向が見られた。

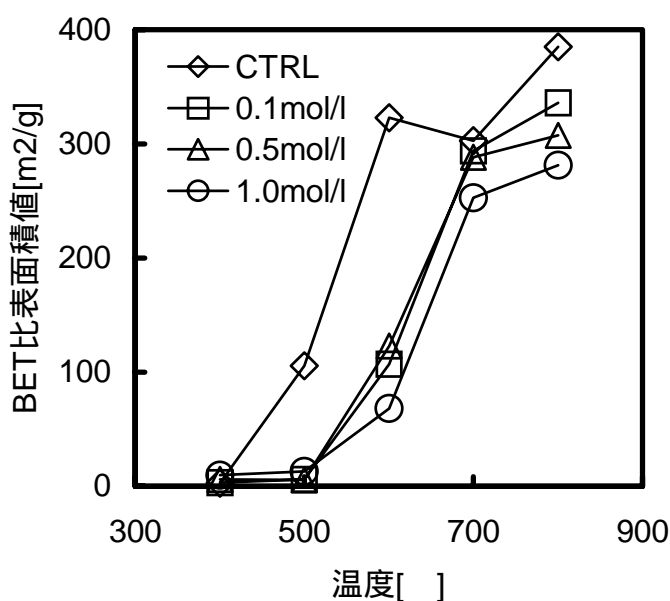


図2-7 ; BET比表面積値

### 2-3-4 固定化材の炭化温度による鉱物組成の変化

図2-8は酢酸カルシウム濃度0.5mol/Lの水溶液を含浸させた試料のX線回折を行った結果である。これにより、試料内部に結晶化したカルシウム化合物の同定を行った。試薬の酢酸カルシウム水溶液では700で全て酸化カルシウムになっていたのに対し、昇温速度10 /minで炭化すると800においてもほとんど酸化カルシウムが作られていないことが分かる。炭化温度を上昇するごとに炭酸カルシウムのピークが消えて、代わりに酸化カルシウムのピークが大きくなる傾向がみられた。炭化温度900以上では、

ほぼ炭酸カルシウムのピークがなくなり、酸化カルシウムになっていることが分かる。これは、木炭内部にカルシウム化合物が存在するために、熱量が伝わり難いからである。また、900 で炭化した試料に水酸化カルシウムのピークが見られた。これは、試料中の酸化カルシウムは空気中の水分と容易に反応するため、次の様に生成されていると考えられる。



水酸化カルシウムも酸化カルシウムと同様に酸性ガスに対する活性は高いため、水分の吸着は酸性ガスとの反応性には大きな影響を及ぼさないと推察する。

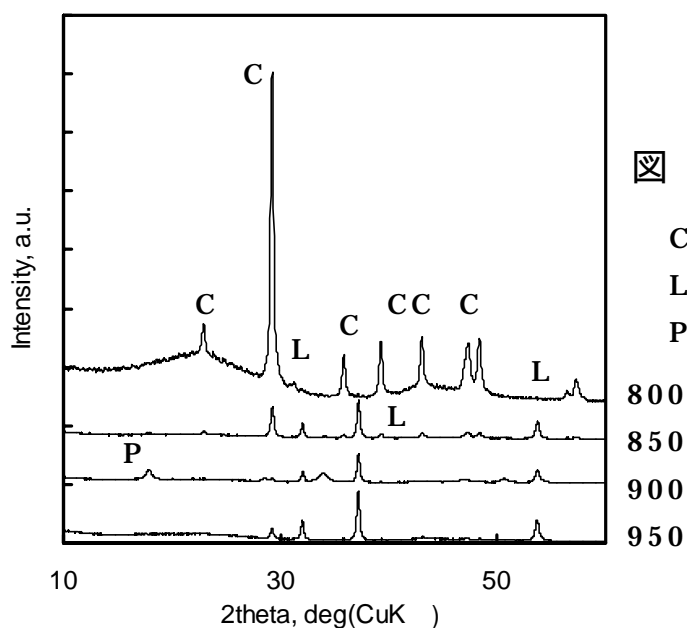


図 2-8 ; X 線回折

### 2-3-5 含浸液の性状決定について

図 2-9 は 0.5mol/L と 1.0mol/L のカルシウム溶液で作成した塩化水素除去材の SEM 画像である。カルシウム濃度が 1.0mol/L で作成した試料では、木炭の木質細胞に由来した細孔を塞ぐように析出していることが分かる（写真左側）。それに比べ、0.5mol/L のカルシウム濃度の溶液で作成した試料においては、細孔の壁面に沿ってカルシウム化合物が



析出していることが見て取れる（写真右側）。カルシウム化合物と酸性ガスが効率良く反応を促すためには、化合物の表面積が多くなてはいけない。しかし 1.0mol/L で作成した試料では固まって析出しているため、体積あたりの表面積は小さくなっていると推測される。また、0.5mol/L で作成した試料は薄く析出しているために化合物の表面積が多くなっている。このことから、0.5mol/L と 1.0mol/L の試料を比較した場合には 0.5mol/L のカルシウム溶液濃度で作成した方が酸性ガスとの反応性は効率がよいと考えられる。また、化合物量はできるだけ多く担持させるために、カルシウム溶液濃度は 0.5mol/L が最適であると判断した。

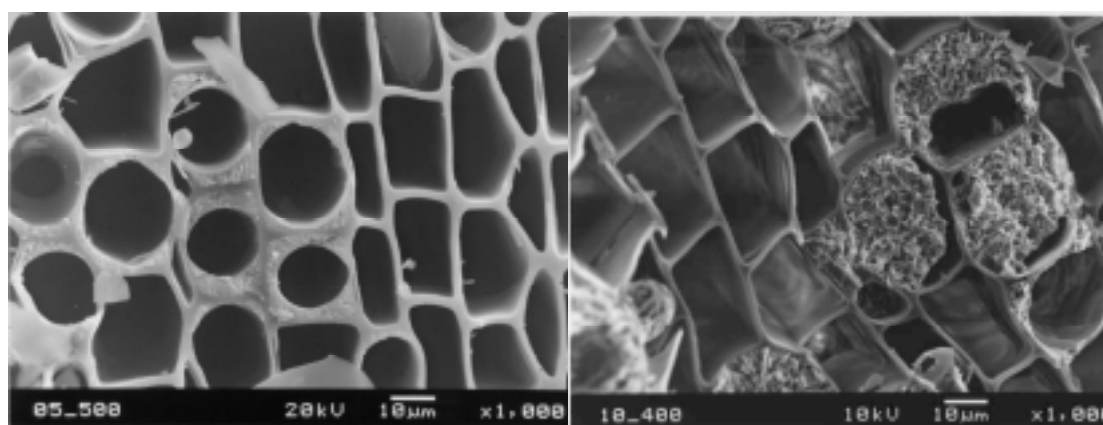


図 2-9 ; 塩化水素除去材の二電子像

右 , 0.5mol/L 左 , 1.0mol/L

#### 2-3-6 塩化水素吸着試験の結果

各炭化温度で作成した試料の塩化水素吸着率を図 2-10 に示す。グラフは 1 系列につき 3 回の試験結果の平均をグラフにした物である。

図 2-10 を注目すると、炭化温度が 900 の試料が最も高い吸着量を示していた。その理由としては炭化温度ごとの鉱物組成図 2-8 より、800 では木質中に含まれている酢酸カルシウムが完全に酸化カルシウムに変化しておらず、ほとんどが炭酸カルシウムとして残っている為に、表面上に

化学吸着を起こさない。そのため高い温度域で炭化したものに比べ、吸着量が少ない。950 で炭化したものでは、カルシウム化合物は全て酸化カルシウムとなっている。しかし木炭の活性が 800 で最も高くなり、それ以上の温度ではグラファイト化が起こるために気体分子への活性が低下し吸着量が減少している。また、本実験では試薬の消石灰と酸化カルシウムを比較試料として測定したが、測定濃度の範囲を超えたためグラフには記載していない。

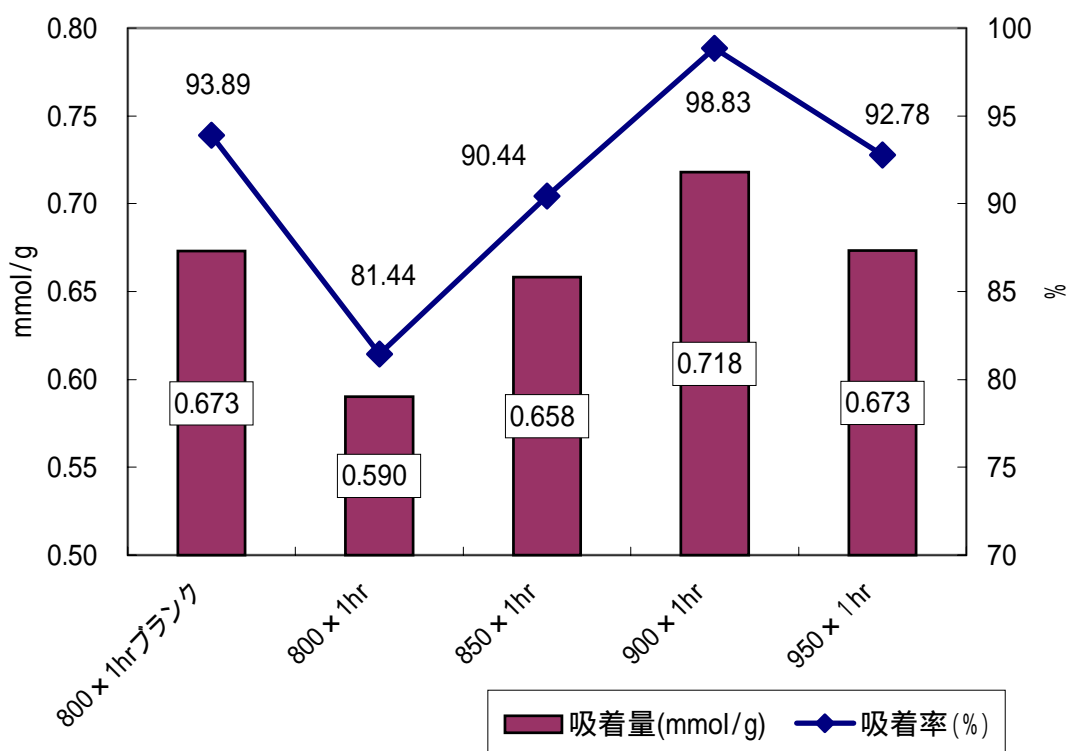


図 2-10 ; 炭化温度別の塩化水素吸着の比較

この結果を受け、900 で炭化した試料、比較試料として800 で炭化した木炭、市販の試薬消石灰を5分ごとにテドラーパックを試験装置から取り外し、検知管による濃度測定を行った(図2-11)。

吸着温度25においては、木炭が最もよい吸着率を示した。今回作成した石灰系木質複合材料においても非常に似た吸着をしている。試薬消石灰では、あまりよい吸着率を得られなかった。これは、各材料の物理的な形状に依存していると考えられる。多孔体の木質系の材料は、気体分子との接触面積が大きいため早く吸着を起こす。これに対し、試薬の消石灰では気体分子との接触面積=反応面積が少ないことと、吸着に大きな活性化エネルギーを必要とする化学結合をするために吸着速度が遅くなり、吸着量が減少していると考えられる。

カラム内温度を上昇させると、木炭の吸着温度は急激に低下している。木炭の吸着率が温度上昇と共に大きく減少しているのは、吸着エネルギーが小さい為に一度吸着しても、気体分子の熱エネルギーが大きいためすぐに脱離をしてしまうからと考えられる。また消石灰についてはカラム内温度が上昇すると共に吸着率が上昇をしていた。これは気体分子の運動が温度と共に大きくなり、反応サイトにあたる確率が上昇し、反応速度が速くなるためである。複合材料においては、カラム内温度変化に対する吸着率の大きな変化は見られなかった。複合材料では、一度物理吸着された分子が、化学吸着されるために吸着速度が温度に対して変化が少ないと考えられる。

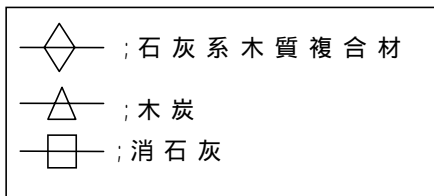
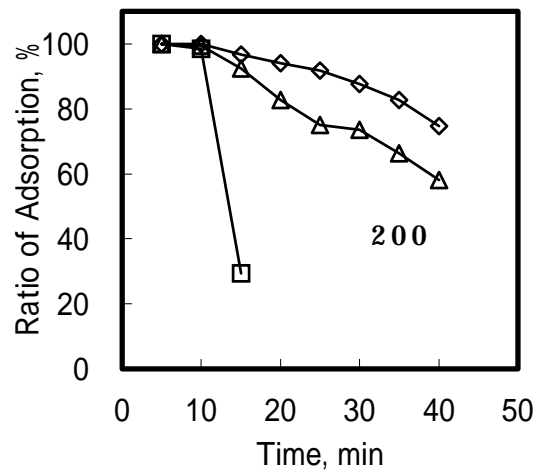
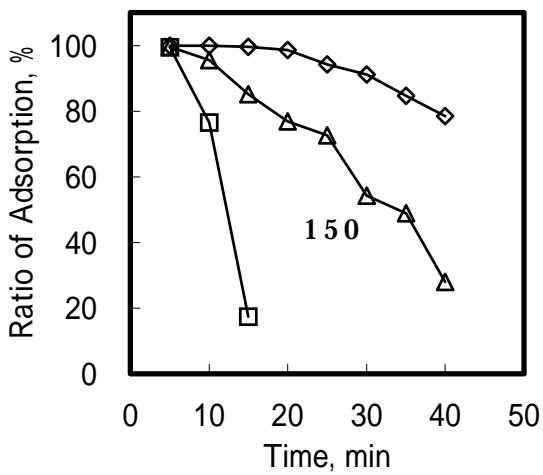
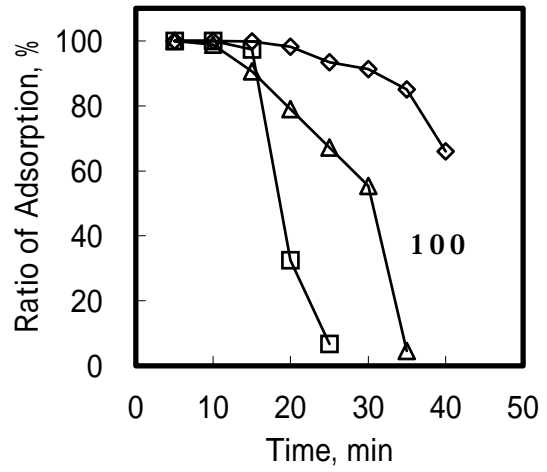
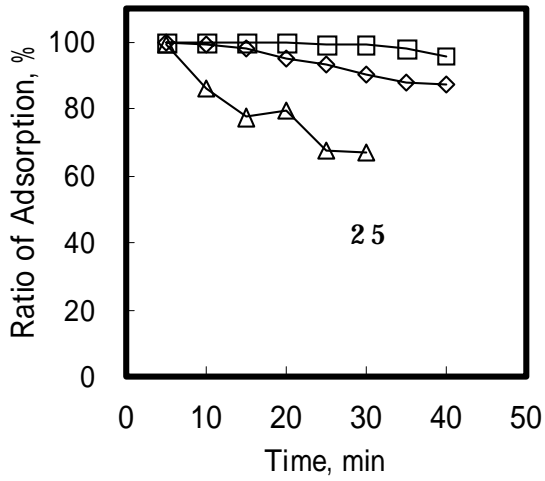


図 2-11 ; 時間経過における塩化

水素吸着率の推移

カラム内温度; 右上 25 , 左上 100 , 右下 150 , 左下 200

### 2-3-7 塩化水素吸着試験後の鉱物組成の変化

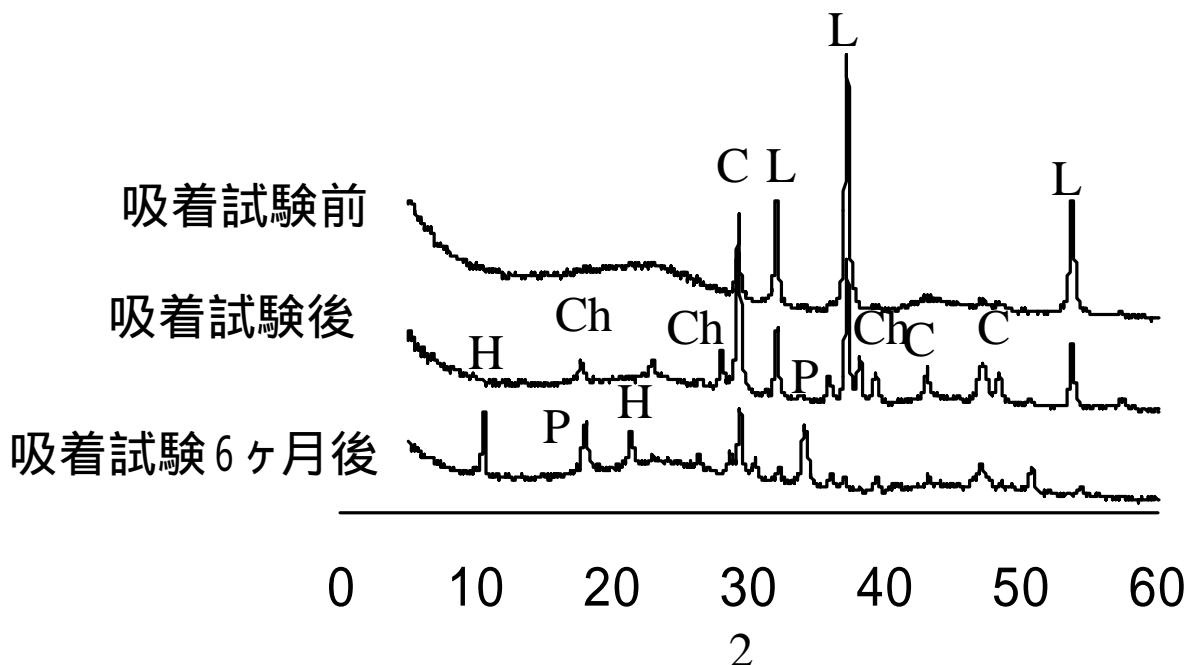


図 2-12 ; X 線回折

C ; CaCO<sub>3</sub>    L ; CaO    P ; Ca(OH)<sub>2</sub>  
 Ch ; CaClOH    H ; Ca(ClO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

図 2-12 は、吸着試験後の試料を X 線回折装置で同定した結果である。吸着試験を行う前の試料では Lime (生石灰、CaO) が生成されており、これは酢酸カルシウムの熱分解によって生成している。吸着試験後では、CaClOH が検出されており、これにより、



の反応が起こっていることが分かる。酸化カルシウムと塩化水素を無水条件で反応させた場合、カルシウムと酸素の結合を切断して塩素が置換することができず、結合の部位に塩化水素が付加反応を起こしていると考えられる。

吸着試験後 6 ヶ月放置したものは、酸化カルシウムと吸着試験後に生成されていた CaClOH のピークが消え、水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) とさらし粉 (Ca(ClO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) のピークが検出された。

水酸化カルシウムは、酸化カルシウムが空気中の水分と反応し生成されたと考えられる。また、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  も  $\text{CaClOH}$  が空気中の水分や木質系基質中に物理吸着されていた塩素と反応し生成されたと思われる。

#### 2-3-8 塩化水素吸着試験後の拡大像

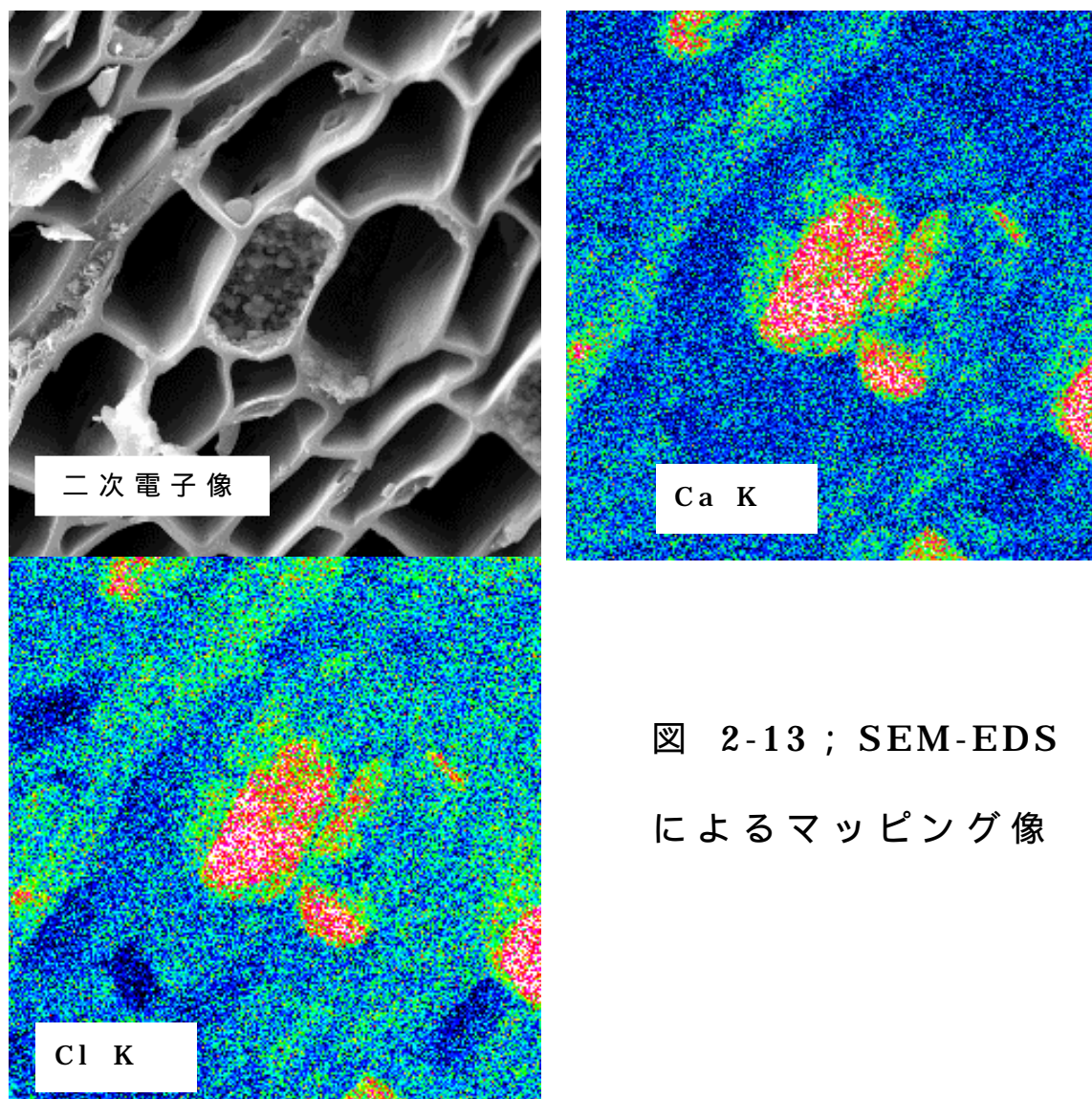


図 2-13 ; SEM-EDS  
によるマッピング像

塩化水素吸着試験後の試料を EDS による元素マッピングを行った。図 2-13 では CaK 像と ClK 像が非常に一致していることが見て取れる。これにより、カルシウム化合物による塩化水素の選択的吸着がしていることが分かる。

## まとめ

- ・ 木材中に含浸させるカルシウム化合物は、有機系カルシウム塩の酢酸カルシウムが最適である。
- ・ カルシウム溶液の濃度を変化させることで、除去材中に担持される石灰の量をコントロールできる。
- ・ 炭化温度 700 ~ 800 において、BET 比表面積が  $200\text{m}^2/\text{g}$  を上回った。
- ・ 炭化温度 800 ~ 900 において、活性の高いカルシウム化合物（消石灰、生石灰）が得られ、酸性ガスの化学吸着性能が期待される。
- ・ 炭化温度 900 の試料において、最も高い塩化水素吸着性能がある。
- ・ 実際に使用される際に想定される温度 200 において、試薬の消石灰よりも高い吸着性能がある。
- ・ 除去材中のカルシウム化合物は塩化水素と化学反応を起こし、 $\text{CaClOH}$  になり、6 ヶ月後でも塩素を固定化している。

## 参考文献

竹内節；吸着の化学，産業図書株式会社，1995

岩沢康裕、小間篤；表面の化学，丸善株式会社，1994

社団法人日本化学会編；ダイオキシンと環境ホルモン，1998

真田雄三、鈴木基之、藤元薫；新版活性炭 基礎と応用，株式会社講談社，1992

S. Lowell, Joan E. Shields; Powder Surface Area and Porosity, YUASA-IONICS

## 第三章 鑄造廃砂中クロム酸化物の除去について

### 1 序論

#### 3 - 1 - 1 高知県鑄物業界の問題

金属加工技術は大きく二つに分けることができる。一つは鑄造であり、もう一つは塑性加工である。鑄造とは溶解した金属を型に流し込み成型する技術であり、塑性加工とは金属を曲げ、プレス、切削によって成型する加工技術である。鑄造技術は大変古くからあり、紀元前 3500 年よりあると言われており、その歴史は 5000 年にも及ぶ。日本では奈良の大仏が鑄造によって作られていることは有名である。その他には自動車、船舶、飛行機の部品など複雑な形状の金属部品は鑄造で作られていることが多い。このように我々の身の周りにも大小を問わず、多くの鑄造物が存在している。一般的な鑄造の方法としては、まず目的となる形状の模型を作成し、それを元に反対の形状をもつ砂型（鑄型）を取る。次に原料となる金属を電気炉で融解し、鑄型に流し込む。温度が下がり金属が凝固したら鑄型を壊し、製品を取り出す。最後に表面加工をして製品になる。

鑄型の砂は約 95%以上が再生機によって再生され再利用されているが、再生操作中に再生不能となった砂は鑄造廃棄物となる。廃棄物処理法により鑄造廃棄物は鉱さいとして管理型処分場での処理が義務付けられている。現在、高知県には管理型処分場が存在しないことから、県外の廃棄物処理業者に委託し、管理型処分場にて処理されている。そのため、県外の鑄造会社より処理費が高くなり、競争力の低下を引き起こしている。

そこで、石灰産業が盛んであるという高知県の特色を生かし、セメント会社への引き取りを行ってもらうことにした。しかし、鑄造で使用される鑄型の砂の一部は耐火性、熱膨張率がよいことから、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を多く含有しているクロマイト砂を使用している。クロマイト中のクロムは 3 価であるが、長時間、特にアルカリ雰囲気化においては 6 価の



クロムに変化することが報告されている。そのため、クロムを含有している廃棄物については引き取りを拒否されている。

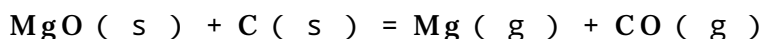
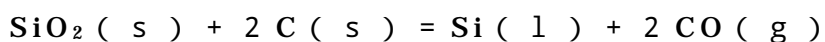
## 研究の概要

鑄造工場から排出される鑄造廃砂を、鑄造に使用されているアーク式電気炉を用いて、抽出還元を行う。その際、塩基度調整を行うことで熔融温度の低下、操作性の向上ができることが、高知県工業技術センターでの前研究により可能となることを見出した。メタル層に抽出されたクロムは鑄造原料として利用でき、工業的利益も期待できる。また、スラグはクロム濃度 1wt%以下にすることで、セメント細骨材、または研磨剤としての利用も考慮している。将来的には人工砂化して鑄造用の砂への再利用を行い、クローズドシステムの構築を目標としている。

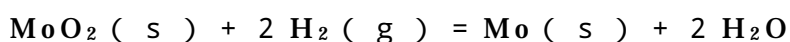
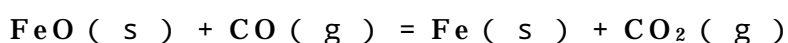
### 3 - 1 - 2 金属の還元技術

金属化合物を還元するにはその難易によって数多くの方法がある。また還元法の分類によっても様々に分けられる。還元剤 (reducing agent) によって分類すると、炭素による場合、ガス (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> など) による場合、金属元素 (Fe, Al, Si, Mg, Ca など) による場合などに分けられる。例をあげると

炭素による還元

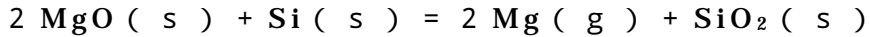
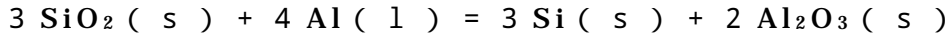
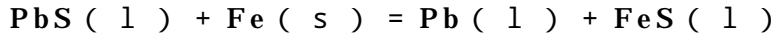


ガスによる還元



金属元素による還元

化合物  $Me_1X$  を  $X$  と  $Me_1$  との親和力より  $X$  とより強い親和力をもつ  $Me_2$  で還元する。



以上の反応を起こさせるために、電熱や燃料の燃焼によって高温度を必要とする。これらの方法を乾式製錬または乾式冶金 (pyrometallurgy) という。これに対し水溶液で抽出したり、置換したり、電還元する方法を湿式製錬 (hydrometallurgy) という。

### 3 - 1 - 3 用語説明

- ・ 「**鑄造廃棄物**」: 鑄造工場より排出される廃棄物は、廃砂、スラグ、集塵ダスト、廃棄模型、など様々なものがある。また、それらすべての廃棄物は、廃棄物の種類上「**鉱さい**」に分類され、埋め立て処分する場合は、管理型処分地での処理が義務づけられている。また、鑄造工場は、原料の多くにスクラップを利用するなどある面、廃棄物処理工場的な側面も持っており、鑄型に多く使われている砂なども90%以上は再処理設備により、再利用されている。それでも日本全国で年間300万トン近い廃棄物が排出されている。
- ・ 「**アーク式溶融炉**」: 溶解炉には電気炉、ガス炉、コークス炉などたくさんの種類がある。その中でも、電気炉は溶解効率や成分調整のしやすさなどから多くの溶解設備で使用されている。また、電気炉の中でもアーク炉、高周波溶解炉、低周波溶解炉など多くの種類があるが、アーク式溶融炉は、黒鉛電極間に電気によりアーク(スパーク、約3000℃)を発生させその熱により溶融を行う装置である。アーク炉は、他の電気炉と異なり金属だけでなく、無機物、ゴミなど電気を通さないものの溶解にも使用されている。
- ・ 「**還元溶融**」: アーク式電気炉を使用して溶解を行う場合、炉内はある程度密閉された環境である上に、溶融物や電極な

どによる酸化反応により還元雰囲気となっている。また、溶融物自身の還元性を向上させる為にコークス等を添加することにより更に強い還元性を持たせることが可能となる。この強い還元性を利用して廃棄物を溶融し、その中に含まれる有用金属の酸化物を還元させることにより有用金属を取り出すことを還元溶融と表現した。

- ・ 「塩基度」：鉄鋼の操業では、鋼滓の機能を表す尺度として塩基度が便宜的に用いられている。

$$\text{塩基度} = \frac{\text{全塩基性鋼滓成分の重量\%の和}}{\text{全酸性鋼滓成分の重量\%の和}}$$

しかし、塩基度 =  $\text{CaO}(\%) / \text{SiO}_2(\%)$  が簡易的に広く使用されており、通常高炉スラグは塩基度 1.2-1.25、焼結鉱の塩基度は 1.6 ~ 1.7 程度で操業されている。

- ・ 「種湯」：鑄造廃棄物は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  などの酸化物を主成分するため、電気を通さない。この為、電気式溶解炉で溶解する場合、あらかじめ電気を通す金属分などを溶かした種湯を作っておく必要がある。固体状態では電気を通さない鑄造廃棄物も、種湯の温度により溶解され液体になれば電気を通すようになり抵抗加熱が可能となるため、電気炉による溶解が可能になる。

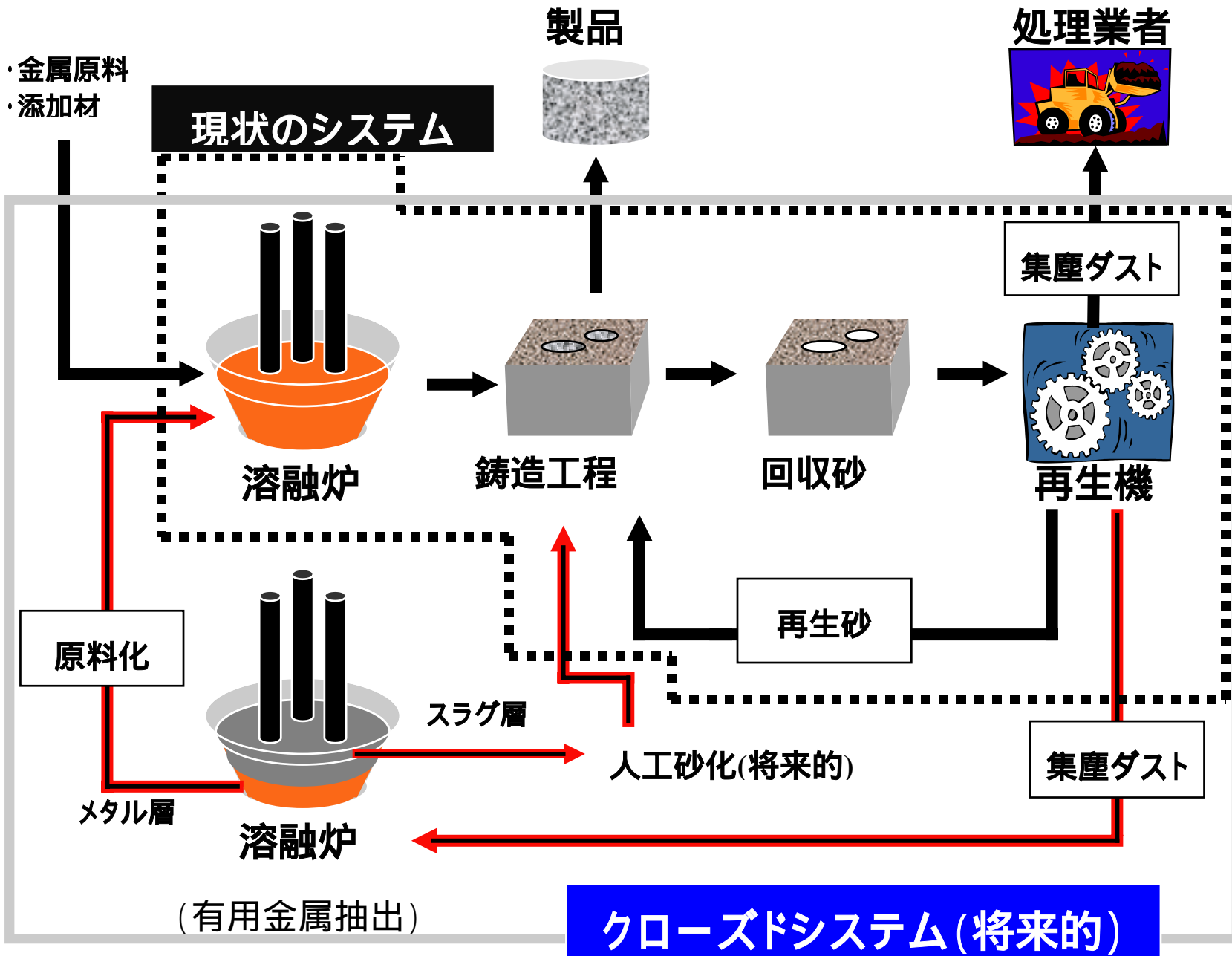


図 3-1 ; 鑄造廃砂中クロム酸化物の除去模式図

### 3 - 2 実用炉の実施について

高知県の某鑄造会社において、夜間電力を使用して鑄造廃砂中クロム酸化物を還元させる実験を行った。実験の簡単な手順を図 3-2 に示した。

原料となる集塵ダストは鑄型に用いられた砂を再生処理した時に排出される粉塵状の砂である。鑄型に用いられているものは、珪砂とクロマイト砂、硬化用のフラン樹脂である。

集塵ダストの固形化は、投入時の利便性と安全性を向上させるために行った。バインダーは有機系の物を使用し、直径約 5cm のアーモンド状に成型している。石灰は炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) を使用している。炭酸カルシウムは約 700 で熱分解するため、溶融スラグ中では酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) として存在している。また、還元剤として Al を投入している。Al は酸化物の生成自由エネルギーが非常に小さく、還元剤として非常に有効であることが知られている。

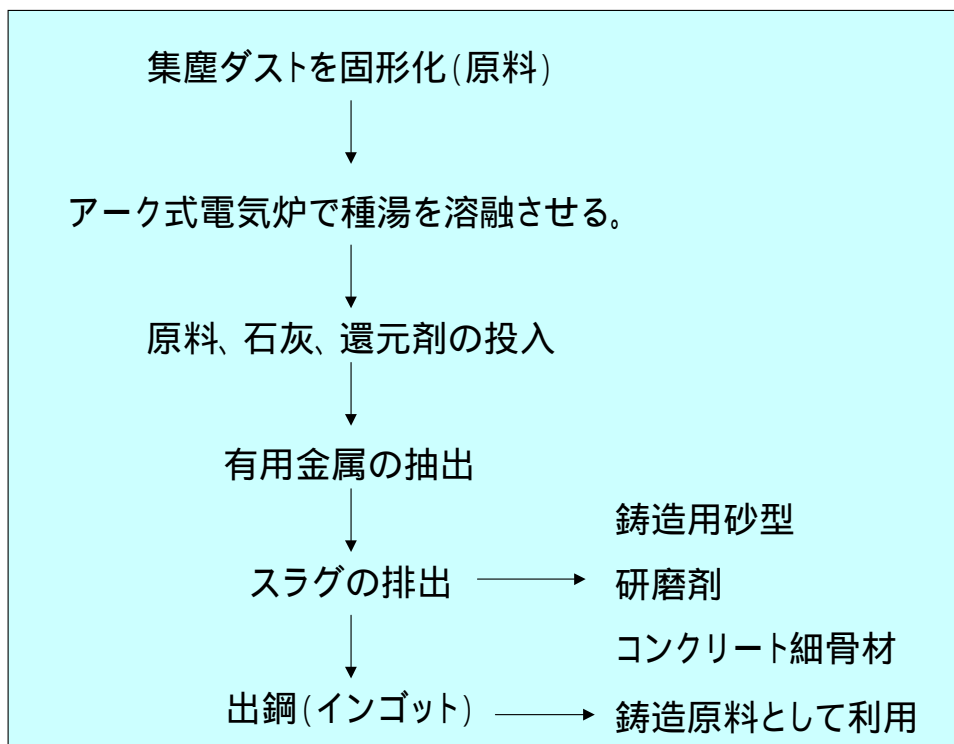


図 3-2 ; 還元実験のフローチャート

溶融処理は、鑄造に使用している炉であるアーク式電気炉を用いた。成分測定はメタル層を固体発光分析装置によって濃度測定を行い、スラグ部分は携帯型蛍光 X 線装置を用いて、還元性の評価を行った。

実験では、スラグ中のクロム酸化物の濃度が 4wt%を下回る値を示したが、目標とする値(1wt%)はクリアするまでには至っていない。また、スラグ層に多量のマグネシウムが検出されたことから、大きく炉壁が侵食されていることが分かった。また、セメント細骨材への利用を考えた場合では、塩基度 1.4 以上、ガラス化率が 95% 必要である。これらのことを踏まえてさらに条件を決めていく必要がある。

## 第四章

### 鑄造廃砂のクロム還元における塩基度調整の効果

#### 1 序論

##### 1 - 1 はじめに

スラグは金属抽出の際の最も価値の低いものであるが、抽出反応において大きな役割を占めている。本研究では、最も良いスラグの条件について検討を行った。良いスラグとは、低温で熔融して適当な流動性を持ち、比重が軽くて金属とよく分離し、耐火物を侵さず、精錬作用が大きく、さらに有価金属の含有量が少ないものである。この全てを完全に満たすことは不可能に近いが、それに最も近いスラグを目指した。今回は、試料に石灰を混入することで、塩基度調整を行い、その効果を検討する。塩基度を高くすれば粘性や炉壁侵食性が低下することが知られているが、その他の影響は、各成分によって変化する。

実験はカーボン坩堝（直径 80mm 高さ 100mm）の中に塩基度（ $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ）を変化させた試料を挿入し小型昇降式電気炉（型番等）中で熔融させた。塩基度調整が融解温度や塩基度に対してどのような影響を検討した。

##### 1 - 2 熔融スラグ

金属の製錬において、良質の金属を得るために各種の反応を行わせる。その反応は、固相である炉床、液相である溶鋼およびスラグ、気相の炉内雰囲気ガスおよび液相中に含まれる気泡の各相間で起こるが、その性格を大きく作用するのはスラグである。スラグは各種元素の酸化物が主であり、その組成は溶解炉の種類，原料，操業法等により広範

囲に及ぶ。スラグは電気陰性度の差により塩基性、中性、酸性に区分され、以下のように分類されている。

強塩基性	弱塩基性	弱酸性	強酸性
(CaO, MgO)	(FeO, MnO)	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )

熔融スラグはイオン性溶体と見なされ、塩基性成分では O<sup>2-</sup>が、また酸性成分では SiO<sup>4-</sup>などの錯陰イオンが、それぞれ各種イオンと中和されているとされている。スラグ中の陽イオン濃度が増加し遊離 O<sup>2-</sup>が現れると酸素の供給源となり、製鋼反応における重要な役割を果たす事になるので n O<sub>2</sub>-を塩基度の尺度と見なす事も出来る。実用スラグでは、多元系であるが、その基本はあくまでも CaO - SiO<sub>2</sub> の 2 元系で、塩基 (O<sup>2-</sup> を放ち易いもの) の代表として CaO が用いられる。つまり、

塩基度 = 塩基性成分 [wt%] の総和 / 酸性成分 [wt%] の総和

で表し、さらに簡単に (CaO) / (SiO<sub>2</sub>) で示すことが多い。塩基度が 1.0 以下を酸性スラグと称し、1.2 以上を塩基性スラグと称する。

一般に、酸性スラグほど粘性が高い。粘性の高い理由としては錯イオン形成された分子が互いに相互作用をし、結晶構造に似た高分子の構造を取るためと言われている。塩基性スラグの存在はこの高分子構造を切断し、約 10mol% で粘性値が平衡になる。粘性が高いスラグは、製錬時に溶鋼との分離性が悪く扱い難いためスラグ性能としては悪くなる。

また、今回実用される炉の耐熱壁がマグネサイト (MgO) を使用している。これは塩基性耐熱材であるために酸性スラグに対して、ケイ酸マグネシウムを作り易く、侵食が大きい。

今回行う実験では、粘性、炉壁の侵食性について塩基度は高いほどスラグとしての性能が良いと言える。そのため出来るだけ塩基度を高くし、融点を低くし、さらに還元性が良い条件を見つけることが課題である。



## 2 ,実験

### 2 - 1 原料

鑄造工程の型崩しの際に出る、再生不能となった劣化した砂型用の砂（鑄造廃砂）を集塵ダストによって回収したダストを使用する。原料には  $\text{SiO}_2$  が 99% 以上の珪砂とオーストラリア産クロマイト砂に加えてフラン樹脂が混在している。それぞれの元素組成を以下に示す。

珪砂 ;  $\text{SiO}_2$  99.8%       $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.03%  
クロマイト ;  $\text{SiO}_2$  1.6%     $\text{Al}_2\text{O}_3$  13.1%     $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50.3%  
                                  $\text{MgO}$  9.6%     $\text{FeO}$  21.8%

珪砂の融点は  $\text{SiO}_2$  の融点 1700 であり、クロマイトは  $2000 \pm 25$  、軟化点は 1180 ~ 1400 である。

鑄造廃砂は、溶融炉に挿入する際に粉塵を発生させないように有機系のバインダーによって直系 5 cm 程度のアーモンド状に固形化した。

### 2 - 2 塩基度の調整

塩基度の調整方法は以下の方法で実施した。

原料(鑄造廃砂)中の  $\text{SiO}_2$  を蛍光 X 線装置を用いて測定し、元素濃度を定量した。

原料中の  $\text{SiO}_2$  濃度に応じて原料に炭酸カルシウム(  $\text{CaCO}_3$  ) を混入した。塩基度(  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  )は重量比で 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0、2.5、3.0 にする。

遊呈型ボールミルにて速度 150rpm, 10 分間, 4 往復拡散させ、試料中の濃度を均一にした。

## 2 - 3 溶融度の評価

上記の方法で塩基度調整した試料を 30 g 測り取り、カーボン坩堝に入れ昇降式電気炉（型番等）内にて昇温した。昇温速度 20 /min において 1200、1300、1400、1500、1550、1600 にて溶融を行った。融解した評価は以下の基準により決定した。

融解している。

ガラス状；試料の表面、断面上に融解前の状態に由来する粒子が確認できない。

融解していない。

焼結；試料の表面、断面上に融解前の状態に由来する粒子が確認できるが、ある程度（持ち上げても破損しない）の強度を持っている。

粉体状；試料が粒子状に分散しており、熱処理前と同様の形状をしている。

電気炉により熱処理を施した試料は、カーボン坩堝の真上から写真を撮り、融解した試料はダイヤモンド切断機で坩堝上部より垂直に切断し、撮影をした（図 4-1）。

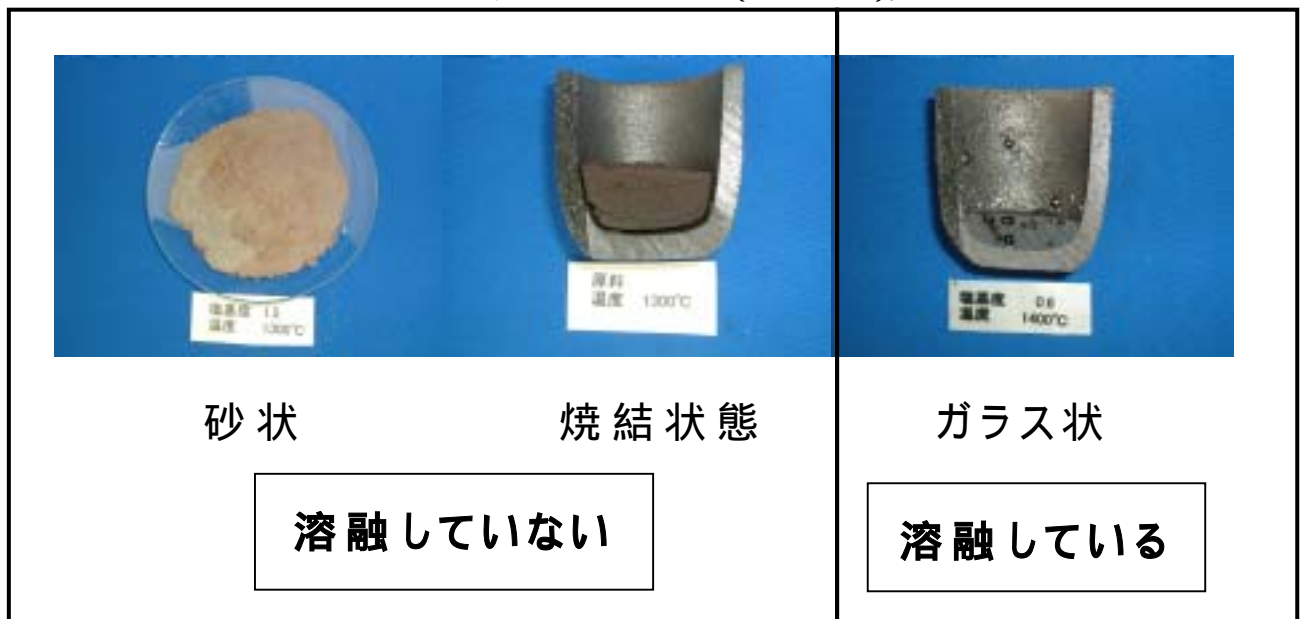


図 4-1；融解評価基準

## 2 - 4 還元効果の影響

還元効果はスラグ層を蛍光 X線装置(株)川崎化学 3270E型を用いて定量分析を行い評価とした。分析方法は(ビード法)を用いた。ビードの作成方法は以下に示す。

試料は 0.4 g に対してホウ酸リチウム 5 g を混ぜる。

Pt 坩堝中にて 1200 ℃ で融解し、ビード状成型する。

蛍光 X線装置で測定する。測定法 ; SFP バルク

また、熔融した試料を切断し、SEM - EDS による元素分析と金属とスラグ層の境界面において元素マッピングを行い、還元効果を評価した。

### 3 結果及び考察

#### 3 - 1 塩基度の調整

原料である鑄砂を蛍光 X 線装置にて元素測定をした。表記は全て酸化物として求められ、主成分は鉄酸化物とクロム酸化物、珪素酸化物である。原料中に  $\text{SiO}_2$  が含まれているため、原料に炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) を混入し、塩基度調整を行った。塩基度調整を行った試料では、全体量が増える為に原料中に含まれていた物質の濃度が図 4-2 のように変化する。

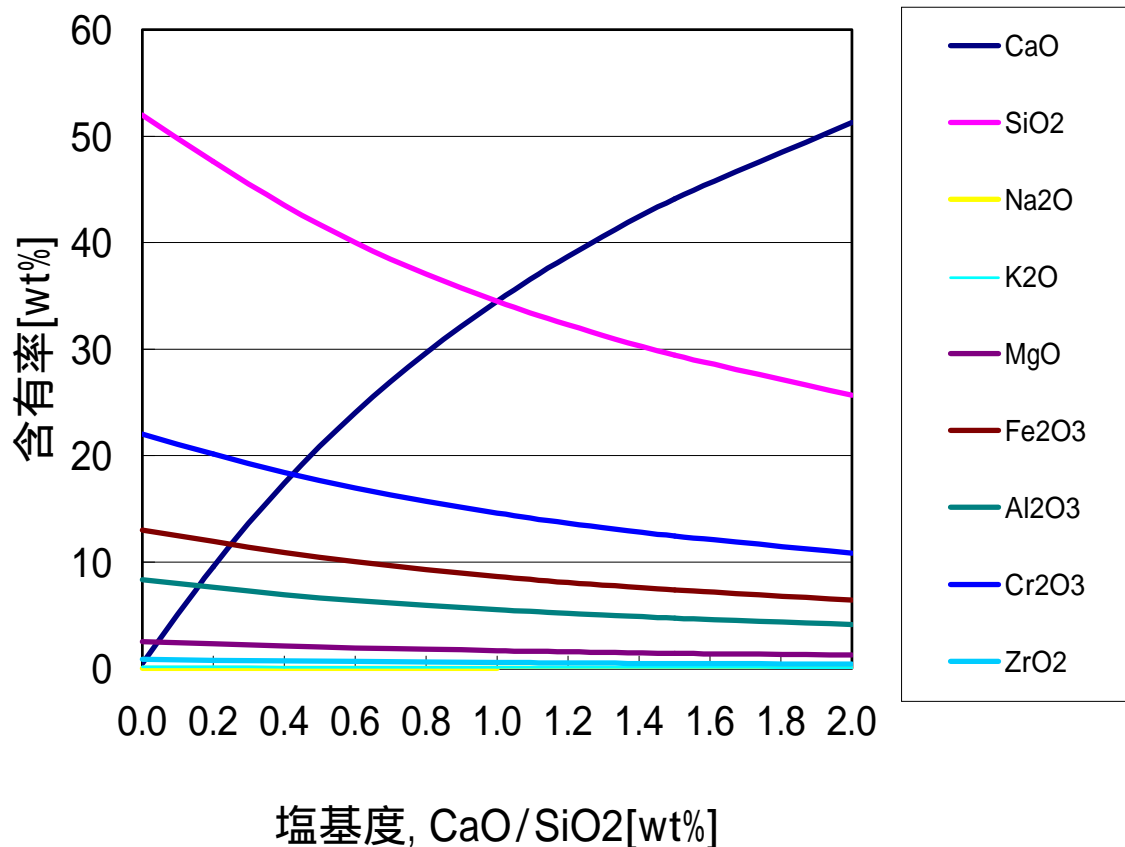


図 4-2 ; 配合による各酸化物の濃度変化

### 3 - 2 溶融度の評価

小型電気炉を用いて溶融した様子を図 4-4 に示す。  
スラグの状態観察による結果は以下ようになった。

- ・原料(塩基度 0); 1300 では焼結状態にあり、1400 では溶融層と焼結層が確認できた。1500 以上で完全に溶融している。
- ・塩基度 0.2 ~ 0.6 ; 1300 以上で完全に融解をする。
- ・塩基度 0.8 ~ 1.2 ; 1400 以上で完全に融解をする。
- ・塩基度 1.5 ; 1400 では上部は融解をしていたが、断面をみると上部の薄い層のみが溶解しているだけで、あとは焼結状態である。
- ・塩基度 2.0 ~ 3.0 ; 融解はまったく確認できず、全て砂状である。

塩基度 0.2 から 0.6 の時に最も融解温度は低くなった。塩基度 1.5 から溶融温度が急激な上昇を始め、2.0 では今回の溶融温度範囲 1600 でも融解をしていない。粘性や炉壁の耐食性は塩基度が高いほど良いことに比べ、酸化カルシウムを加えることで塩基度調整をした試料では酸性側の方が溶融温度を低くする傾向を示した。

#### 考察

溶融エネルギーを  $G$  と定義する。

$$G = H - T S$$

ここで、 $H$  はエンタルピー、 $T$  は温度、 $S$  はエントロピーである。

また、気体を微小な熱源を与えたときに、圧力が  $P_0$  から  $P$  に変化するときの  $S$  は

$$\Delta S = \int \frac{d'q}{T} = \int_{P_0}^P \frac{VdP}{T}$$

$PV = nRT$  より

$$\Delta S = nR \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = nR \ln \frac{P}{P_0}$$

ここで分圧  $p_1$  に対して、モル分率  $x_1$  と全圧  $P$  が

$$p_1 = x_1 P$$

が成り立つ理想状態を考え、また、 $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$  である

から、

$$\Delta S = x_1 R \ln \frac{P}{p_1} + x_2 R \ln \frac{P}{p_2} + \dots + x_n R \ln \frac{P}{p_n}$$

$$= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots + x_n \ln x_n)$$

この式を、分子間の相互作用エネルギーの変化や、分子の大きさを無視して、原子の配列の項のみを考え、塩基度調整による濃度変化を代入した。求めた塩基度調整による混合エントロピー  $S$  の変化を図 4-3 に示す。高い温度ではギブスの自由エネルギーはエントロピー項が大きく作用する。グラフの Y 軸を逆にしたものと、今回観察した熔融温度が非常に良く一致していることが分かる。これにより、塩基度調整の熔融温度の変化は混合エントロピーの変化が大きく作用していること推測される。また、ここで元素濃度の最も大きい SiO と CaO 間には、塩基度 1.0 と 2.0 の所で  $\text{CaSiO}_3$  と  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の化合物を生成する。特に  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  は安定であるため、内部エネルギー  $E$  が大きくなると考えられ、融解温度が上昇し、塩基度 2.0 では融解しなかった。また、 $E$  の項を考えると、塩基度 0.0 では 1500 で完全に融解をしていたのに対し、塩基度が極限の状態 CaO の融点は 2500 付近であり、内部エネルギーは塩基度が増加するごとに上昇していると考えられる。その影響により、融解温度が 0.2 ~ 0.6 付近で最低になったと考えられる。

また、原子濃度のばらつきがもっとも少ない塩基度で融点が低くなったことから、この成分では成分濃度比が少ないほど融点が下がることが分かる。

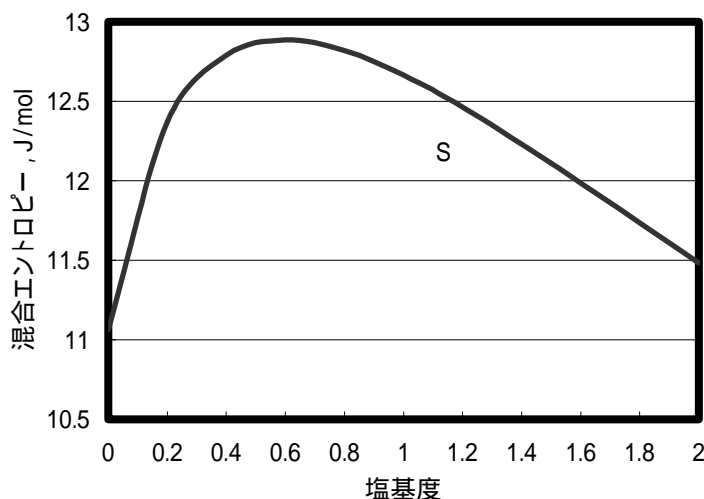
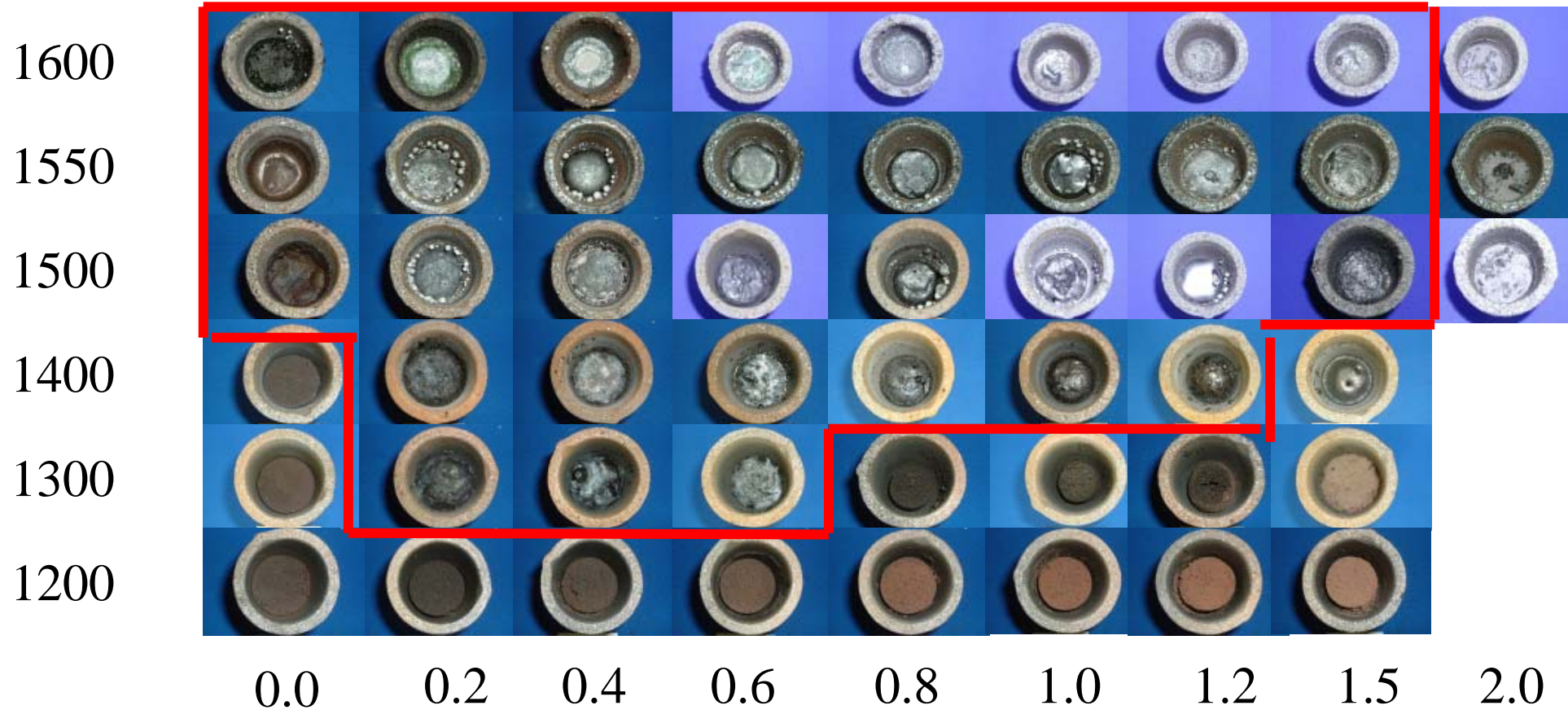


図 4-3 ; 塩基度調整による混合エントロピーの変化  
( Si, Ca, Cr, Fe, Al, Mg[mol%] )

温度 ( )



塩基度

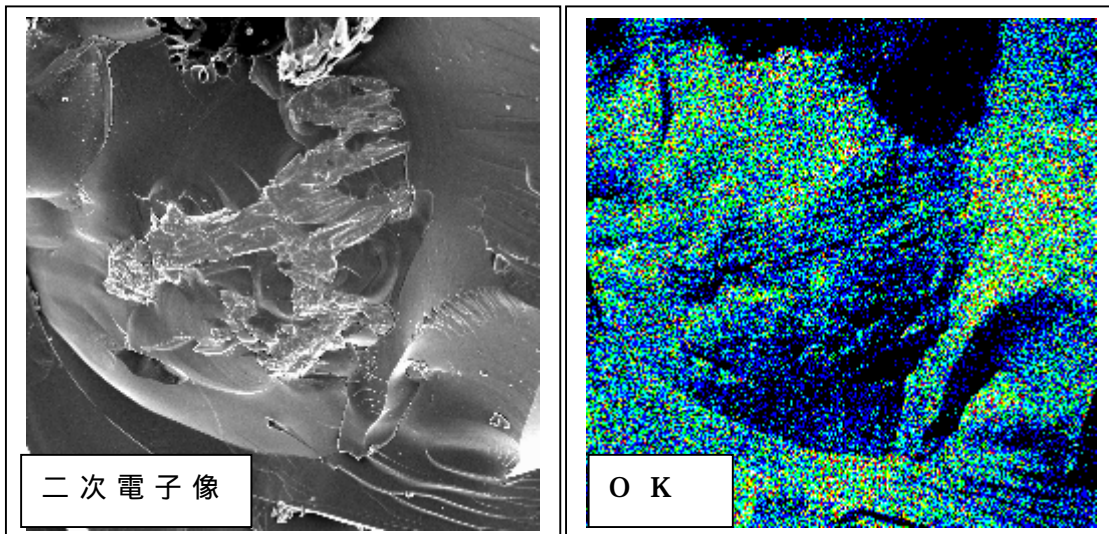
図 4-4 ; 溶融性の評価

### 3 - 3 還元性への影響

#### 3 - 3 - 1 , SEM EDS

溶融した試料のEDSによるマッピング像を図4-5に示した。マッピング部位はメタル層とスラグ層の境界面にて行った。図を見ると中央部分に還元操作によって生成されたメタルが存在している。メタル層にはCrとFeのKが確認され、酸化物の生成自由エネルギーFの小さい酸化物が還元されていることが分かる。また、SiやCaなどのFが大きい元素のKはスラグ層側から検出されている。

このことから、還元された酸化物はメタル層に移動するため、スラグ層の濃度が低下している事が分かる。今回の実験では生成されるメタルはごく微量であり、濃度測定が困難である。そのためスラグ層を分析することにより、メタル層への移動を考察することを試みた。





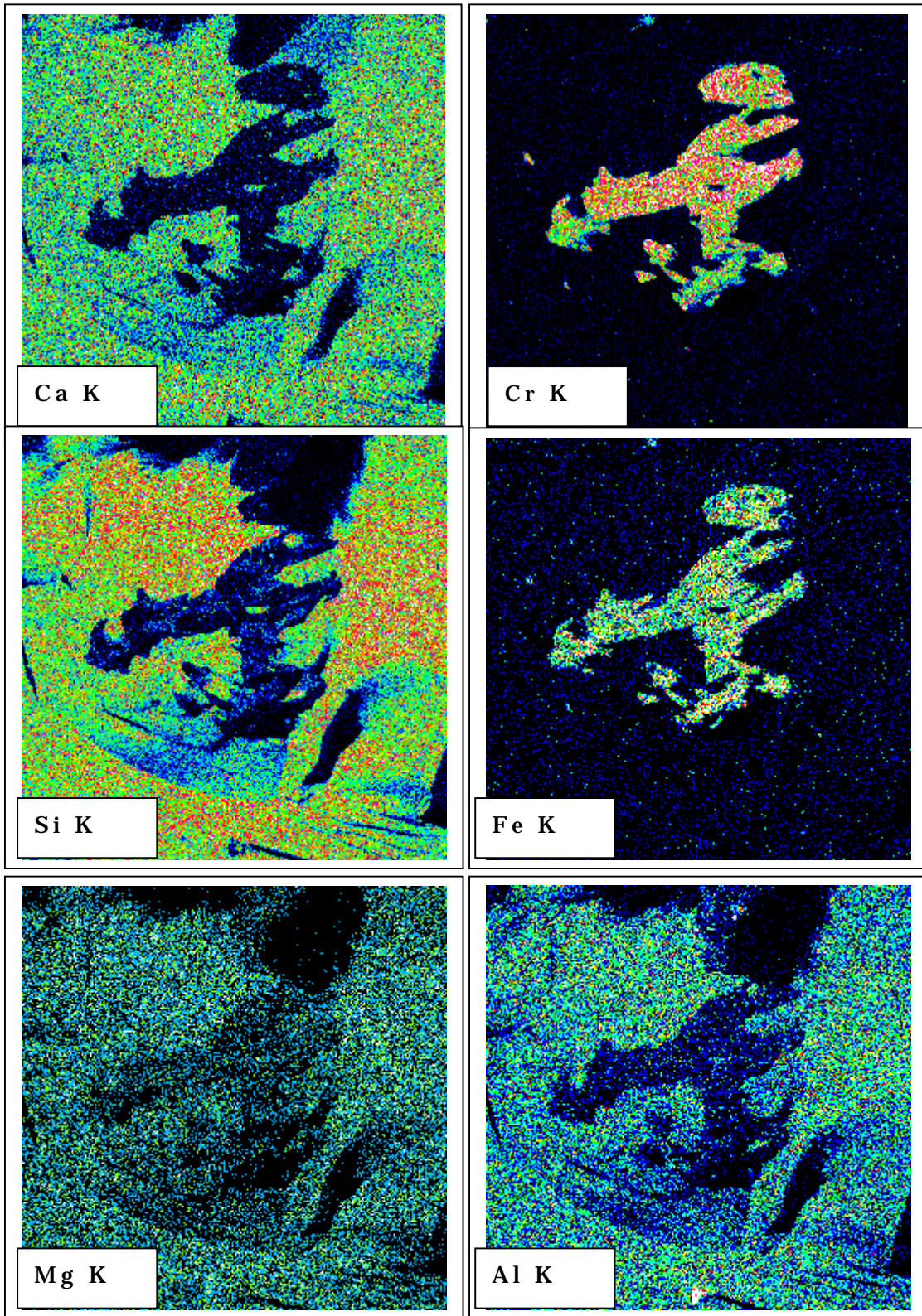


図 4 - 5 ; 還元操作後の SEM-EDS マッピング像

### 3 - 3 - 2 スラグ成分の濃度分析

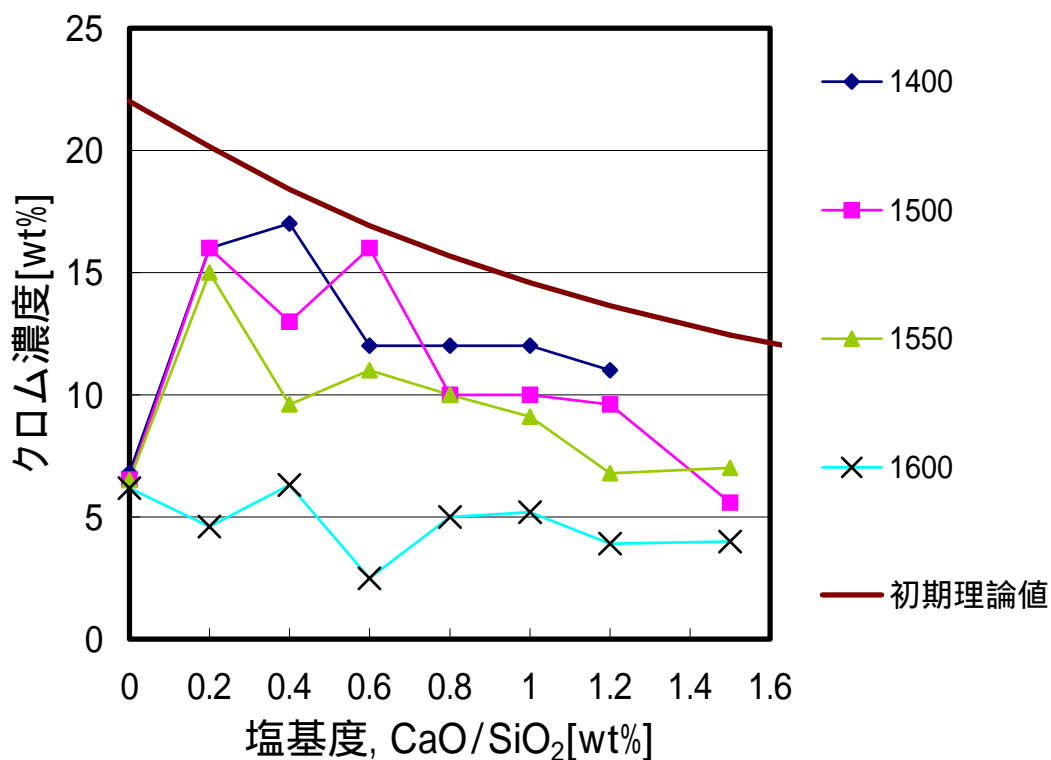


図 4-6 , スラグ層のクロム濃度の変化

蛍光 X 線装置を用いた定量分析を行い、スラグ中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  濃度を測定した。その結果を図 4-6 に示す。

原料のクロム還元率は、1400 ~ 1600 の温度範囲において全て 63% のクロムが還元されている。原料においては 1400 の温度域で還元がほぼ終了していることが分かる。この温度域は融解温度と同じ温度域であり、融解と同時にクロムが還元され平衡に達している。

一方、塩基度調整を施した試料では、1550 までの温度範囲においては原料よりも還元効率が低下している。塩基度が 0 から 0.2 になる時に、還元率が大幅に低下し、塩基度を増加させると配合によるクロム濃度低下に沿ってクロム濃度が低下していく。このことから、カルシウムを添加することにより、クロムの還元が阻害されていることが分かる。また、塩基度を 0.2 以上に操作した場合、還元の効率には

大きな変化が見られず、ほぼ一定となっていた。溶融の温度が 1600 では塩基度調整をしてもクロム還元が原料とほぼ変わらない値であった。1550 ~ 1600 の間でカルシウム添加によるクロム還元の障害が失われることを示している。

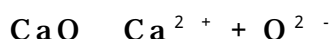
塩基度調整を行っても、1600 で溶融する場合には塩基度調整していない試料とほぼ同じ濃度までスラグ中のクロム濃度を低下することが出来る。種湯に Fe を使用しており、その融点 1538 以上の溶融温度が必要なため、実用炉で溶融する場合には塩基度調整をしても大きな影響を及ぼさない。また、粘性の低下による沈降速度の上昇を考えると塩基度調整をすることの有利性は明白である。

#### カルシウムが還元を阻害している理由の推察

炭酸カルシウムは約 700 において脱炭酸を起こし酸化カルシウムとなる。



炭酸ガスはこの時点で酸化カルシウムとなるので、スラグ中に融解しているカルシウムはすべて酸化カルシウムである。Ca は O との電気陰性度の差が大きく、イオン結合性が高いために錯イオンは形成されにくく、溶融スラグ中では電離状態となっている。

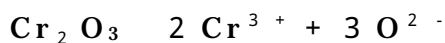


塩基度 0.0 の酸化ケイ素は高分子状態で存在していることが知られている。そこに、イオン結合性の強い分子が混入してくるとシリコン分子が酸素を取り込もうとするため、高分子状態の分子鎖が切れ、錯イオンが形成される。



また、クロム酸化物の場合では、酸化カルシウムほどイオン結合性が強くないが、二酸化珪素よりはイオン結合性が大きいいため、カルシウムが存在しない場合では、シリコン

原子がクロム酸化物から酸素を取り込もうとするため還元方向に電位が働く。



となる。しかしながら、カルシウムが存在している場合、シリコン原子はカルシウムから優先的に酸素を奪おうとするので、クロム酸化物への還元電位が働かなくなる。また、カルシウム酸化物の酸素が放出されることで、スラグ中の酸素が飽和状態となることで酸化方向に電位が働くことで、還元反応を阻害していると考えられる。

蛍光 X 線装置による  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の濃度変化を図 4-7 に示す。

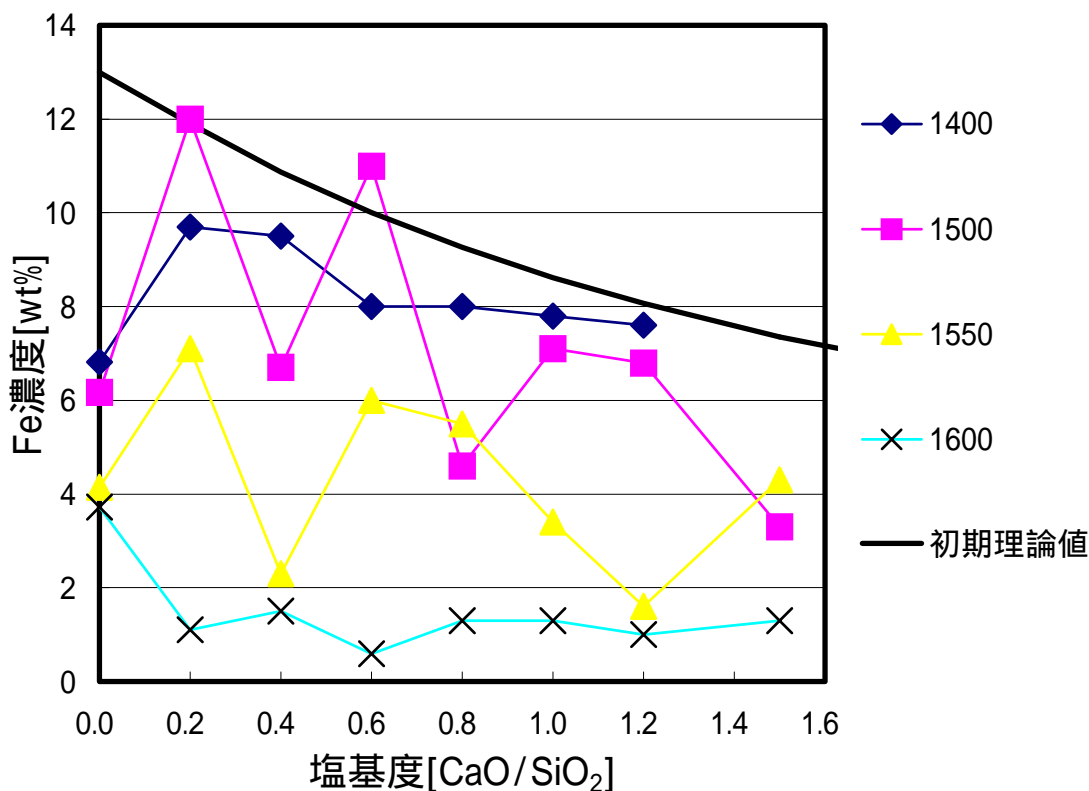


図 4-7 ; スラグ層の鉄酸化物の濃度変化

塩基度調整していない試料ではクロム酸化物とは違い、溶解と同時に還元が平衡に達してはならず、1550 まで還元が進んでいた。クロム酸化物と同様に塩基度調整のためにカルシウムを添加すると還元効率が低下をしており、その後配合による濃度低下の曲線に沿って濃度が低下している。クロム酸化物に比べると温度の影響を大きく受けており、1550 で塩基度調整している物としていない物の還元効率の差がなくなっている。1600 では塩基度調整していない試料よりも大きく還元効率が増加していることが分かる。これにより、塩基度調整することで還元反応を促進していることが示唆されている。理由としては、二酸化珪素の高分子鎖に捉えられていた粒子が Ca の添加によって高分子鎖が切れることで自由になり、マクロ的な粒子の移動速度が上昇することで反応率を上昇されていると考えられる。これは、クロム酸化物の場合でも当てはまる可能性があり、温度を上昇させることで塩基度調整の効果が謙虚に現れると考えられる。

## 4 まとめ

本研究では、塩基度調整を行った時の溶融温度と還元性への影響を調べるために、小型電気炉を用いて、簡易的に実験を行った。そこから得られた知見を以下にまとめた。

- ・ 塩基度 0.2 ~ 0.6 で溶融温度は最も低く、1300 であった。
- ・ 塩基度 1.5 以下であれば、1600 以下でも溶融する。
- ・ 塩基度 2.0 の試料は 1600 以下では溶融しない。
- ・ 塩基度調整をしていない試料は溶融と同時に還元が平衡に達して、1600 まで変化しない。クロム酸化物の含有量は約 6wt%になる。
- ・ 塩基度調整を施した試料は 1500 以下で鉄、1550 以下でクロム還元率を低下させる。
- ・ 塩基度調整した試料のクロム酸化物は溶融温度 1600 において高い還元率を示す。
- ・ 鉄酸化物は 1600 以上で塩基度調整した試料の方が塩基度調整していない試料よりも還元効率がよくなる。
- ・ 温度が高いほど、塩基度調整の還元性への影響は良くなる可能性がある。
- ・ 粘性や耐火物の侵食を考慮すると塩基度 1.5 が最も望ましい。

### 参考文献

- 横川敏夫：高温融体の化学，長崎誠三編，株式会社 アグネ技術センター，1998
- 山口一良：航路を支えた操業技術と原燃料，東北大学出版会，2001
- 松下幸雄 盛利貞 不破裕 館充 森一美 瀬川清：冶金物理学，丸善株式会社，1970
- 金属工学講座 2，冶金物理化学と製錬基礎論，橋口隆吉他編，株式会社朝倉書店，1960
- 改訂 4 版 鋳物便覧，社団法人 日本鋳物協会 編，丸善株式会社，1986
- 改訂 5 版 金属便覧，社団法人 日本金属協会 編，丸善株式会社，1990

## 第 5 章 結言

今回の研究では、塩化水素とクロム酸化物という全く違う二つの環境汚染物質を除去するために、還元反応を用いる点で共通した二つの研究を行った。塩化水素は酸化カルシウムによって還元され、 $\text{CaClOH}$  に固定化する。また、酸化クロム( )はカーボンやアルミニウムによって、還元を引き起こされて金属クロムになる。この二つの還元反応を用いて今回課題としていた環境問題の解決策を提案できた。

第一章では、研究全体の背景と目的をまとめた。

第二章では、塩化水素除去材の開発とその性能の評価を行った。そこから得られた知見を以下にまとめる。

- ・石灰を木炭中に担持させるために、Ca 溶液を木材に含浸させる方法を選択した。
- ・木材中に含浸させるカルシウム化合物は、有機系カルシウム塩の酢酸カルシウムが最適である。
- ・カルシウム溶液の濃度を变化させることで、除去材中に担持される石灰の量をコントロールできる
- ・炭化温度 700 ~ 800 において、BET 比表面積が  $200\text{m}^2/\text{g}$  を上回った。
- ・炭化温度 800 ~ 900 において、活性の高いカルシウム化合物(消石灰、生石灰)が得られ、酸性ガスの化学吸着性能が期待される。
- ・炭化温度 900 の試料において、最も高い塩化水素吸着性能がある。
- ・実際に使用される際に想定される温度 200 において、試薬の消石灰よりも高い吸着性能がある。
- ・除去材中のカルシウム化合物は塩化水素と化学反応を起こし、 $\text{CaClOH}$  になり、6 ヶ月後でも塩素を固定化している。

第三章では、現在、産学官の共同で行われている鑄造廃砂中クロム酸化物の除去についての研究概要を説明した。現在までに、スラグ中のクロム酸化物の濃度を約 4wt %にま

で低下させることに成功しており、還元技術プロセスを確立していく段階である。しかし、さらに細かい条件の設定や操業技術の確立が求められている。

第四章では塩基度調整を行うことでスラグの熔融性と還元性への影響を検討した。塩基度調整は金属との分離性や炉壁の侵食性を考慮すると必要である。そこで、それら以外に与える影響を実験によって検証した。そこから得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 塩基度 0.2 ~ 0.6 で熔融温度は最も低く、1300 であった。
- ・ 塩基度 1.5 以下であれば、1600 以下でも熔融する。
- ・ 塩基度 2.0 の試料は 1600 以下では熔融しない。
- ・ 塩基度調整をしていない試料は熔融と同時に還元が平衡に達して、1600 まで変化しない。クロム酸化物の含有量は約 6wt%になる。
- ・ 塩基度調整を施した試料は 1500 以下で鉄、1550 以下でクロム還元率を低下させる。
- ・ 塩基度調整した試料のクロム酸化物は熔融温度 1600 においてとほぼ同じ還元効率をしめした。
- ・ 鉄酸化物は 1600 以上で塩基度調整した試料の還元効率は上昇する。
- ・ 粘性や耐火物の侵食を考慮すると塩基度 1.5 が最も望ましい。



## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、熱心な御指導、御鞭撻を賜り、多くのことを教えて頂いた高知工科大学物質環境システム工学科 坂輪光弘教授に心よりお礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、終始一貫して暖かい御指導、御鞭撻を賜りました高知県工業技術センター、資源環境部主任研究員の河野敏夫氏に厚くお礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり、貴重なご指示、ご助言をくださいました高知県工業技術センター材料技術部主任研究員の真鍋豊士氏、株式会社特殊製鋼所 常務取締役 工場長の土居康純氏、株式会社特殊製鋼所 品質管理課主任の岡村敏之氏に深く感謝を申し上げます。

本研究を進めるにあたって、ご助言いただきました福富兀教授 谷脇雅文教授にお礼を申し上げます。

最後に、多くのことを教えて頂いた豊田勇樹君、山崎和紀君、野中重太郎君、また物質環境システム工学コースの皆様方にお礼を申し上げます。