

氏名	米 国 民
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成10年12月9日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	1987年 7月 武漢工業大学大学院 工学研究科鉱物処理工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	Synthesis of Ca-bearing Materials by Mechanochemical Treatment and its Application to Dechlorination from PVC
論文審査委員	主査 東北大学教授 齋藤 文良 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 早稻田 嘉夫

論文内容要旨

固体を取り扱い各種工業プロセスでは原料処理工程のみならず製品製造プロセスの随所で機械的粉碎・混合操作が多用される。その目的は、固体の粉碎・表面積増大、異種物質の混合・混練であるが、この操作では、生成する微粉体そのものの物理化学的性質が変化し、特にサブミクロン領域になる微粉体では結晶構造が変化し、活性になる。活性化した粉体は、不安定であり、常に安定化の方策を模索しており、したがって、例えば、僅かの加熱で容易に異種物質とメカノケミカル反応を起こしたり、あるいは加熱しなくても直接反応する場合がある。粉碎 (メカノケミカル処理) 操作の前後で、例えば、水洗などの湿式洗浄・抽出操作を組み合わせると、固体に含有する特定物質を容易に分離することが可能になることから、メカノケミカル法は廃棄物処理法としても有効である。

本研究では、まず、乾式並びに湿式メカノケミカル処理法を利用して、各種のカルシウム(Ca)含有物質の合成を試み、得られた物質の特性を評価した。次いで、Ca 含有物質との乾式メカノケミカル法によりポリ塩化ビニル(PVC)から塩素を非加熱で除去する新しい処理法を提案した。

本論文は7章より構成され、それぞれの章は以下の内容となっている。

第1章は緒論であり、メカノケミカル処理を利用した各種物質の合成に関する従来の研究を概観し、本研究の意義、目的と各章の研究内容の概要を示した。

第2章では、出発物質のメカノケミカル処理と加熱操作を併用することによりワラストナイト($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)を従来の方法よりも低温度・短時間で合成できることを明らかに

した。すなわち、CaO と SiO₂ (無定形シリカ) を出発物質として、この混合物に対し遊星ミルによる乾式メカノケミカル処理を行い、処理物の結晶構造変化など材料科学的な評価を行うと共に、その後の加熱過程での相変化を追跡した。その結果、メカノケミカル処理のみでは粉体は活性になるのみで合成反応を呈するまでには至らないが、処理後には僅かの加熱でワラストナイトが合成可能であることが判明した。通常、ワラストナイトの合成には混合物に対して 1423K 程度の温度を 1 週間ほど加える必要があるが、混合物をメカノケミカル処理すると容易にワラストナイトが合成可能であることが判明した。また、加熱過程では、メカノケミカル処理物の結晶化温度は約 800K と約 1200 K の 2 つに分かれ、低温度での結晶化は無定形相からであり、また、高温度でのそれは結晶性物質からであることを明確にした。それらの結晶化温度はメカノケミカル処理時間の増大と共に徐々に低温度側へ移行し、やがては無定形相からの結晶化温度である 770K に合一することを明らかにした。

第 3 章では、CaO と SiO₂ (無定形シリカ) を 2 : 1 の重量割合に混合し、それを乾式メカノケミカル処理し、その後加熱操作によってケイ酸二カルシウム ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, (C₂S)) を合成し、また、その水和反応に及ぼすメカノケミカル処理効果を纏めている。C₂S はメカノケミカル処理時間 30 分以上で得た産物を約 750K で加熱することによって生成し、その温度は未処理混合物で結晶化する約 1167K と比較して著しく低くなる。相対的に低い温度で生成した C₂S の量は、メカノケミカル処理時間の増大と共に大となる。約 1167K で現れた未処理試料の結晶化温度はメカノケミカル処理の進行と共に低温度側へ移行し、最終的には 750K に一致する。メカノケミカル処理後、加熱した試料へ水を添加して生成する C₂S 水和物の結晶性は加熱処理を行わない試料のそれより劣ることを示し、それは C₂S の相変態によるものであることを明らかにした。

第 4 章は、Ca(OH)₂ と SiO₂ (無定形シリカ) の混合物に水を添加し、メカノケミカル処理によりカルシウム・シリケート水和物(CSH)を合成した結果を纏めたものである。すなわち、出発混合物の化学量論比を種々変化させ、水を媒液として遊星ミルによる湿式メカノケミカル処理を行い、CSH (awfillite($\text{Ca}_3(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)ならびに Tobermorite($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)) の合成を試みた。従来、CSH は水熱法でしか合成不可能とされてきたが、本法により Awfillite ならびに Tobermorite が、それぞれの処理条件の下で非加熱で合成可能であることを初めて明らかにした。Awfillite と Tobermorite の合成では、Ca と Si のモル比を目的物質のそれに合わせることは当然であるが、特に、(水/粉体) 比が重要であり、前者の場合は 20-30%、後者では約 80% であり、それぞれの物質の合成機構が異なることを明らかにした。なお、本法で合成した CSH を水熱法で合成した物質と比較した結果、結晶性は劣るが、熱的安定性などは同一レベルであることを明確にした。

第 5 章は、CaO と TiO₂(anatase と rutile)を 1 : 1 の重量割合に混合し、それを乾式メカノケミカル処理し、直接 CaTiO₃ を合成し、その微細構造を観察した。すなわち、

出発混合物を遊星ミルにより乾式メカノケミカル処理して CaTiO_3 を直接合成する場合の処理条件や加熱過程での相変化を評価した。また、合成した CaTiO_3 のマイクロ構造を高分解能透過型電子顕微鏡により観察した。その結果、Anatase type (不安定相) の TiO_2 を用いる方が rutile type (安定相) を用いるより CaTiO_3 を容易に生成でき、また、処理粉体の 1 次粒子径は約 20nm と微細であることが判明した。更に、メカノケミカル処理 2 時間程度で CaTiO_3 の微結晶が混合物中に現れ、結晶粒は境界が不明瞭で無定形相中に分散した状態であり、結晶サイズは数 nm であるが、処理時間の増大と共に結晶粒の境界が鮮明となり、結晶サイズも 5 時間処理で 20nm 程度まで増大し、かつ、粒内各格子面が明瞭に識別できるまでに成長しているのが観察できた。

第 6 章は、メカノケミカル法を利用してポリ塩化ビニル(PVC ; $-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n-$)から非加熱で脱塩素化する新しい手法を提案した研究結果を纏めたものである。提案したプロセスは、脱塩素化剤として CaO あるいは Ca(OH)_2 を使い、それをポリ塩化ビニル(PVC)に混ぜ、遊星ミルを用いて乾式メカノケミカル処理を行い、PVC 中の塩素基を Ca で固定化して CaOHCl を生成させ、その後水洗処理によって CaOHCl をろ過分離するものである。実験では、 CaO 、 Ca(OH)_2 の他に NaOH や ZnO も用いたが、取り扱いが容易であること、経済性、反応性を考慮し、 CaO について重点的に検討した。その結果、どの場合も PVC 中の塩素基が脱塩素化剤とメカノケミカル反応を呈することを明らかにした。水洗によって生成した塩化物は分離され、固体残さ中の脱塩素化率が処理時間と共に増大することを明らかにした。PVC に対して CaO 等量添加では脱塩素化率は最大で 80%程度であるが、過剰量の CaO を添加することによってその値を限りなく 100%に近づけられる指針を得た。

第 7 章は結論であり、各章の結論を総括した。

審査結果の要旨

新しい材料の合成手段として注目されているメカノケミカル法を利用する上で、発現する機械的活性や結晶構造変化の把握が不可欠である。著者は、まず、原料固体混合物を乾式粉碎し、その後、低温度での加熱によってワラストナイトが合成できることを示し、また、原料の乾式粉碎から、直接、チタン酸カルシウムを合成し、その結晶化過程を明らかにした。一方、従来、水熱法でしか合成不可能とされてきたケイ酸カルシウム水和物が、湿式粉碎によって合成できることを初めて明らかにした。更に、粉碎法の新しい応用として、ポリ塩化ビニル(PVC)からの脱塩素処理法を提案した。本論文は、これらの研究成果についてまとめたものであり、全文6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、CaO と SiO₂ の混合物の乾式粉碎と加熱操作を併用してワラストナイト(CaO・SiO₂)が容易に合成できることを示している。メカノケミカル処理が、固体の機械的活性発現と均一混合を達成させ、短時間・低温度での合成を可能とすることを実証した。

第3章は、CaO と TiO₂ の乾式粉碎により CaTiO₃ を直接合成し、その微細構造を高分解能電子顕微鏡により観察して結晶化過程を明確にした。アナターズ型 TiO₂ を用いる方がルチル型より合成反応を容易にし、また、処理粉体の1次粒子径は約 20nm と微細となることを明らかにした。また、粉碎処理2時間程度で数 nm サイズの CaTiO₃ 微結晶が混合物中に現れ、処理時間の増大と共に結晶サイズも5時間処理で 20nm 程度まで増大するという、メカノケミカル処理過程における結晶化過程を明確にした。

第4章は、Ca(OH)₂ と SiO₂ 混合物を水中で粉碎し、ケイ酸カルシウム水和物（アーウィライトとトバモライト）が合成できることを初めて明らかにした。これら物質の合成においては、Ca と Si のモル比を目的物質のそれに合わせることで、(水/粉体) 比が極めて重要であることを明示した。

第5章は、乾式粉碎法を利用してポリ塩化ビニル(PVC)から非加熱で脱塩素化する新しい手法を提案した。本手法は、脱塩素剤として CaO あるいは Ca(OH)₂ 等を用い、これを PVC と混ぜ、乾式メカノケミカル処理によってポリエチレンと CaOHCl を生成させ、その後水洗処理によって CaOHCl をろ過分離し、ポリエチレンを残渣として回収するものである。脱塩素剤を等量添加した場合、脱塩素率 80% 程度であるが、過剰量の脱塩素剤を添加することによってその値を限りなく 100% に近づけられる指針を得ている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、乾式並びに湿式粉碎法を利用して、カルシウム含有物質の合成に対するメカノケミカル効果を明らかにし、また、その応用としてポリ塩化ビニルの新しい脱塩素化法を提案したものであり、地球工学、素材工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位として合格と認める。