

称号及び氏名 博士（工学） 笠井 誠

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「パーライトの高機能化プロセスに関する研究」

論文審査委員 主査 中平 敦
副査 高橋 雅英
副査 金野 泰幸

論文要旨

近年、天然資源の枯渇化が深刻な問題となることで、その有効利用は重要な課題となっている。中でも真珠岩は現在においても日本国内で産出される貴重な天然資源の一つである。真珠岩はガラス質火山岩の一つであり、軟化温度内で加熱することでその体積が数倍から数十倍に膨張するといった性質を持つ。パーライトはその真珠岩を主原料とし、それらを粉砕、加熱処理することで生産される発泡性ケイ酸アルミニウム系の白色粉体である。真珠岩をロータリーキルンなどで急加熱することで原石内の揮発成分が急激に揮発し、生地ガラス質が軟化した際に急激に発泡・膨張するため、真珠岩発泡材（パーライト）が得られる。この発泡性パーライトは、ガラス質であり、軽量で且つ耐熱性・耐火性・耐薬品性・断熱性に優れるといった物理的諸特性を持ち、建築資材類や液化天然ガス（LNG）タンクなどの大型タンクの断熱材、土壌改良材などに用いられ、発泡パーライトを破砕したものはろ過助剤として使用されている。中でも、近年の社会的な環境意識の高まりや原油高により産業用エネルギーの LNG への燃料転換が急速に進んでいる背景から、LNG 備蓄用大型タンクやサテライトタンクの断熱材としての用途が拡大している。それらタンクは中殻二重構造のタンクとなっており、外層と内層の間に断熱材としてパーライトが充填されている。

一方で、タンクの更新や廃棄時に抜き出されたパーライトは経年の沈降による粒子の破壊や、水分を吸収していることが多く、抽出したパーライトを再度タンクに充填することは難しく産業廃棄物として埋め立て処理されているのが現状である。また、国内のパーライト工業の規模は漸減傾向にあり、日本国内で産出される貴重な天然資源を利用した産業であるパーライト工業を今後も維持拡大していくためには、既存の用途に加え新たな用途開発や機能を強化、廃パーライトの再利用が必要であると考えた。

本研究ではパーライトが天然資源であるにも関わらず、組成の変動が小さく、ケイ酸アルミニウムの粉体であり、シリカとアルミナを主成分としていることを考慮し、近年環境浄化資材として注目され、シリカとアルミナが主成分であるゼオライトや古くから建築材料（オートクレーブ処理軽量コンクリート（ALC）、軽量耐火建材など）として幅広い分野で用いられているケイ酸カルシウム水和物の一つであるトバモライトに着目した。廃棄パーライトからこれらの機能性材料への転換は廃棄物の再生と環境保全と再生の両立を図ることが可能になると考えた。また、パ

ーライトの機能強化の観点から、パーライトろ過助剤の用途に着目しパーライトろ過助剤に従来ではもち得ていない吸着能、イオン交換能を付与することで優れたろ過効率を得ながら、且つ重金属の吸着も可能になることで高機能な環境浄化資材になり得ると考え、パーライトろ過助剤へのゼオライト合成により化学吸着能を持ったパーライトろ過助剤の合成を試みた。

本研究より、廃棄パーライトを原料とし、原料組成の調整や水熱合成条件の調整、メカノケミカルプロセスを応用することでパーライトからの Si の溶出を促進させ、工業的に広く使用される LTA 型ゼオライトや FAU 型ゼオライトを単一結晶相で効率的に合成するプロセスを見出した。また、カルシウム原料の添加と水熱合成条件の調整によりトバモライト合成プロセスを確立した。その際、回転水熱合成法を適用することでトバモライト合成反応が促進することを見出し、効率的にトバモライトを合成するプロセスを見出した。更に、本プロセスを応用し、パーライトろ過助剤の表面に LTA 型ゼオライトを選択的に析出させたゼオライト表面修飾パーライトの合成に成功した。得られたゼオライト表面修飾パーライトの吸着特性の評価、吸着サイトの解析によりパーライト表面に析出したゼオライトの細孔だけでなく、改質されたパーライト表面にも吸着サイトが発現している可能性が示唆され、パーライトろ過助剤の高機能化を実現した。本論文は全 6 章より構成され、以下に各章の概要をまとめる。

第 1 章では、パーライトの諸特性とパーライト工業の成り立ちからパーライト工業が抱える課題をまとめた。パーライト材料の課題として、断熱材として使用されたパーライトの廃棄問題、パーライト工業の縮小を挙げ、廃棄パーライトの再利用の必要性と既存パーライトへの機能付加の必要性を示し、本研究の意義を説明した。

第 2 章では、LNG 大型備蓄タンクの断熱材として使用され、廃棄された廃棄パーライトそのままからゼオライトの合成を検討した。水熱合成条件（合成温度、アルカリ濃度）を変更し合成実験を行った結果、合成温度 75°C では、FAU 型と PHI 型と SOD 型ゼオライトが生成した。合成温度 95°C、115°C では PHI 型と SOD 型ゼオライトが生成した。合成温度 135°C では PHI 型と CAN 型ゼオライトが生成した。既報の研究では、ANA 型ゼオライトが生じる温度よりも高温で CAN 型ゼオライトが生成すると報告されているが、廃棄パーライトを出発原料とした反応系で、Na 過剰条件では ANA 型ゼオライトよりも CAN 型ゼオライトが優先して生成する結果が得られた。これは、Na 過剰条件下では SOD 型ゼオライトが生成しやすくなるため、更に反応性が向上する条件下では SOD 型ゼオライトと同じ面構造で Na 含有率の高い CAN 型ゼオライトが生成されやすくなったものと考えられる。以上の通り、水熱合成条件を調整することで廃棄パーライトから種々のゼオライトを得ることが可能であることを明らかとした。但し、複数の型のゼオライトが混在した状態で生成しているため、高純度で特定の型のゼオライトを得るためには、さらに合成プロセスの最適化が必要であることが明らかとなった。

第 3 章では、廃棄パーライトを原料とし、ボールミル粉砕によるメカノケミカル処理を施すことや NaAlO_2 の添加により Si/Al 比を調整することで LTA 型および FAU 型ゼオライトの高純度合成の検討を行った。ボールミル粉砕によるメカノケミカル処理を行うことでパーライト表面が活性化され、水との親和性が向上し、Si の溶出が促進される結果を得た。併せて、反応系の Si/Al 比を調整することで、アルカリ水熱処理時に Si が溶出しやすくなり、効率的に Al との反応が進行することで LTA 型ゼオライト、FAU 型ゼオライトをそれぞれ単一結晶相で合成可能であることを明らかとした。また、パーライトをボールミル粉砕することで得られるゼオライトの結晶径はより微細となり、簡易な手法で微細な LTA 型、FAU 型ゼオライトが合成可能なプロセスを明らかとした。

第 4 章では、パーライトろ過助剤の高機能化を目的にパーライトろ過助剤の表面にゼオライトの合成を検討した。 NaAlO_2 の添加により Si/Al 比を 1.5 以下、水熱合成温度を 55°C で水熱合成を行うことでパーライトろ過助剤の表面に結晶性の高い微細な LTA 型ゼオライトを析出させたゼオライト表面修飾パーライトが得られた。水熱合成温度を高温にするとパーライトろ過助剤の溶解が進行するため、ゼオライトの結晶化反応が進行する条件での低温水熱合成が適切であった。TEM 観察により得られた LTA 型ゼオライトはパーライトろ過助剤の表面に付着しているのでは

なく、パーライト表面から析出、成長していることを明らかとした。また、ゼオライト表面修飾パーライトの Cd の吸着実験を行い、Cd の吸着能を有することを確認すると共に、XAFS 分析によりパーライト表面に生成したゼオライト以外にも、パーライト表面が活性化され Cd の吸着サイトが発現している可能性を見出した。更に、Zn、Cs、トリチウムについても同様の結果を得た。

第 5 章では、廃棄パーライトを原料とし、CaO の添加により Ca/Si 比を調整、水熱合成条件を調整することでトバモライト合成の検討を行った。CaO の添加により、Ca/Si=1.2、水熱合成温度 150℃、合成時間 24 時間以上で廃棄パーライトからトバモライトが生成することを明らかとした。また、回転水熱合成プロセスにより、生成するトバモライトの結晶成長が促進され微細で高結晶なトバモライトを得ることができた。回転水熱合成プロセスでは反応時に粒子の粉砕が進行しながら合成反応が進むため、パーライトからの Si 溶出が速くなることで反応性に差が生じ、得られるトバモライト結晶が微細なものになったと考えられ、高効率でトバモライトを生成するプロセスとして非常に有用であることが分かった。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括した。本研究では、大型 LNG 備蓄タンクの断熱材に使用されるパーライトから有用性の高い LTA 型ゼオライト、FAU 型ゼオライト、トバモライトの合成と評価、ならびにパーライトろ過助剤の機能強化として、パーライトろ過助剤の表面に LTA 型ゼオライトを生成させたゼオライト表面修飾パーライトの合成と評価を行ったものであり、本成果が自然環境保全と再生の両立に大きく寄与するものである。

審査結果の要旨

本論文では液化天然ガスタンクなどの断熱材、土壌改良材、濾過助剤などに利用される発泡多孔性パーライトの廃棄材料の機能化を目的とし、主に有用な機能を持つゼオライト合成ならびにパーライト表面へのゼオライトハイブリッド化を進めた。論文では新規な微細組織制御と機能化についての基礎的研究を進め、以下の成果を得た。

- (1) 廃棄パーライトの水熱合成プロセス処理により、有用なゼオライトである **LTA** 型および **FAU** 型ゼオライトの合成プロセスの確立を進めた。プロセスとして、比較的低温度、幅広い原料組成での合成に関わる合成因子の解明を進め、目的とするゼオライトを合成するためのプロセスを確立した。
- (2) 廃棄パーライトを原料とし、ボールミル粉砕によるメカノケミカル処理を施した後に、水熱合成プロセス処理を行なうことで目的材料合成のためのプロセスの確立を進めた。合成因子の解明によって従来より短時間で微細なゼオライト合成が可能となるメカニズムを明らかにした。
- (3) ろ過助剤の高機能化を目的にパーライトの表面にゼオライトの合成を進めた。生成物と合成プロセス因子の関係を明らかにし、最適なプロセスにてパーライトろ過助剤の表面に結晶性の高い微細な **LTA** 型ゼオライトを析出させたゼオライト表面修飾パーライトの合成に成功し、その合成メカニズムを明らかにした。更に開発したゼオライト表面修飾パーライトの評価から、**Cd**、**Zn**、**Cs**、トリチウムの吸着実験を行い、優れた吸着能を有することを明らかにした。
- (4) 廃棄パーライトに種々の **Ca** 源を添加し **Ca/Si** 比、水熱合成条件、合成プロセスを開発することで、従来よりも簡便に且つ高効率に新規形状のトバモライト合成を可能とするプロセスを確立した。新たな珪酸カルシウムへの展開の可能性を見出した。

以上の研究成果は、水熱プロセスにてパーライトの構造制御及び組織制御を進めることで、廃棄パーライトからゼオライト等の有用な環境応用材料を合成し、新たな機能化の可能性を明らかにした重要な成果である。また、それらの知見は、マテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。