

塩基性炭酸カルシウムを利用した高付加価値製品の開発

－ B C C 作製条件の検討 －

佐藤 孝・谷口秀樹・北坂 学*

工業化学部・*企画デザイン部

Development of advanced material using Basic Calcium Carbonate

Investigation of synthesis of Basic Calcium Carbonate

Atsushi SATO・Hideki TANIGUCHI・*Manabu KITASAKA

Industrial Chemical Division・* Planning and Design Division

要 旨

本研究では、まだ作成方法、特性が十分解明されていない塩基性炭酸カルシウムについて研究開発を行い、室内環境での有害酸性ガスの吸着機能をもった材料を開発する。塩基性炭酸カルシウム合成条件を求めた。石灰石を950℃で焼成し10分間消化した石灰乳を炭酸化した。炭酸化温度は12.5～17.5℃の範囲で塩基性炭酸カルシウム合成ができた。しかし石灰乳を室温で長期保存し消石灰粒子が成長した物では塩基性炭酸カルシウムはできなかつた。石灰乳濃度は5Wt%で最も安定的に合成ができた。

1. はじめに

漆喰等の壁材として発展してきた石灰産業は江戸期には肥料用、明治以降には鉄鋼、セメントに利用されるようになり平成2年には生産量100万トンを超えるピーク時を迎えた。しかし鉄鋼、セメント産業の技術革新による使用量の減少、単価ダウンの現状にあり、じり貧の様相を呈している。

一方で、石灰の本来持っている性質が、環境・リサイクルあるいは住環境の変化に伴って見直され始めている。例えば、ガス吸着機能による塩素ガス等有害酸性ガスの吸収、調湿機能による室内の湿度調節、アルカリ性を利用した酸性土壌の中和や抗菌機能、自硬性を利用したバルクの作製による省エネルギー効果等がある。しかしながら、石灰固有のこれらの機能の利用は、散発的に実施され系統だっておらず、学問的見地からも未知な要素が多いのが現状である。

沈降性(合成) CaCO_3 は、石灰乳濃度、反応温度、炭酸ガス導入速度及び導入量等の反応条件を変化させること、あるいは無機または有機化合物を反応系に添加する事により、 CaCO_3 の形状及び粒子径が制御されている。このため重質(天然の石灰石) CaCO_3 と異なり、立方状、紡錘状、や柱状の形態の CaCO_3 を製造することが可能となった。

一方塩基性炭酸カルシウム(Basic Calcium Carbonate, $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 以下BCCと云う)は石灰乳の炭酸化反応生成物として生成することが古くから、 CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び H_2O の複塩が推測されていた。BCCの合成は反応中の電気伝導率を測定し炭酸化反応の進行度を測定する技術が開発された。形状は六角板形態であり、BCCから CaCO_3 への炭酸化における条件を変化させることにより、形状制御が可能になり、 CaCO_3 の形態制御する中間体の一つとして、近年注目されている。しかしBCCは水の存在下や加熱によって CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に分解し結晶構造や形態が変化する。また石灰乳のBCCの合成は炭酸化の条件によって厳しく制限される。BCCを中間体とした CaCO_3 は形態制御が簡単で特定の形態及び大きさの CaCO_3 を合成できる。

大分県では上質の石灰を大量に産出しており、県南地方の重要な産業である。前記の閉塞感を「現状打破」するためには、石灰固有の機能に、新しい視点から系統だった研究開発、製品開発を実施する事が必要不可欠である。この問題を解決するため、石灰石を利用した高付加価値製品の開発が急務である。合成条件の範囲が狭く安定的に合成ができる条件を調べた。

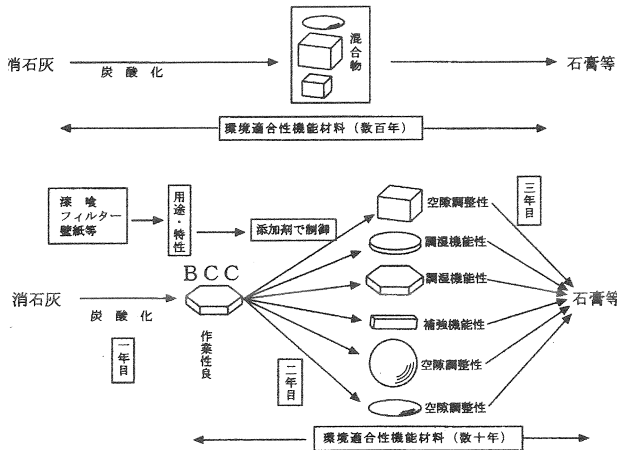


Fig-1 BCCと消石灰の相違点

2. 実験方法

2.1 出発原料

津久見産石灰石粒径30～20mmを用いた。電気炉で950℃を6時間焼成し炉内で自然冷却した物を原料生石灰(CaO)とした。このCaOを60℃の温水400mlに20gを攪拌しながら投入し10分間水和させ、150メッシュのふるいを通過したものを石灰乳とした。その一部を採取しN/5塩酸で滴定して石灰乳濃度を求めた。

2.2 炭酸化装置

反応装置はFig-2の通りである。

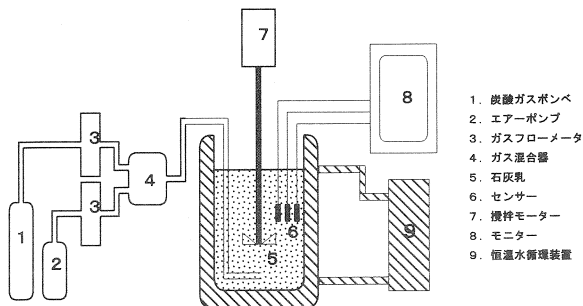


Fig-2 炭酸化装置概略図

炭酸化反応容器のサイズは内径75mm深さ160mm円筒容器で周囲を恒温水が循環するよう二重容器である。攪拌は回転数可変モータ直結で先端にスクリューをつけた。

ガスの導入は炭酸ガスボンベ及びエアポンプから各ガスフローメータで流量調整後ガス混合器で混合されガラス管で炭酸化容器最下部から導入した。

炭酸化の様子を見るため、pH・導電率・反応温度をモニターした。生成物の確認は走査型電子顕微鏡(SEM)およびX線回折装置(XRD)により行った。

1.3 炭酸化反応の条件

炭酸化条件で石灰乳量400gと導入ガス中の炭酸ガス濃度20(vol%)は一定とした。

①攪拌の影響

攪拌回転数500, 1000, 1500RPM・導入ガス量は600, 1000 ml/min・反応開始温度 15.0℃・石灰乳濃度 5(Wt%)

②反応開始温度の影響

攪拌回転数 1500RPM・導入ガス量は600, 1000ml/min・石灰乳濃度5(Wt%)・反応開始温度は10.0, 12.5, 15.0, 17.5・20.0℃.

③石灰乳濃度の影響

攪拌回転数 1500RPM・導入ガス量は600ml/min・反応開始温度 15.0℃・石灰乳濃度は1, 2, 3, 4, 5(Wt%)

3. 結果と考察

3.1 石灰乳の影響

石灰乳は水和後常温で時間が経過すると粒子径が大きくなる。作成直後と1週間経過後のSEM写真をFig-3・4に示す。

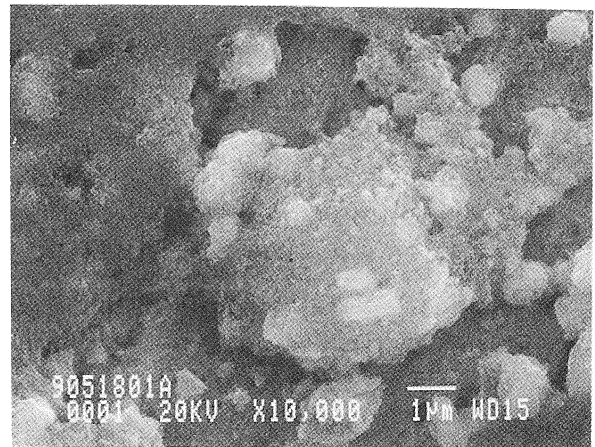


Fig-3 水和直後の消石灰

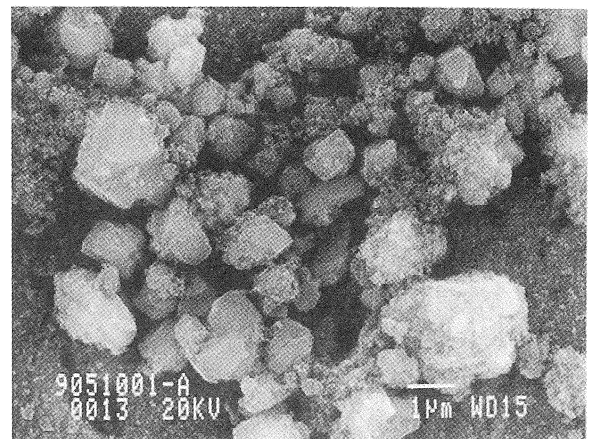


Fig-4 水和1週間後の消石灰

水和直後の石灰乳は5%, 15℃, 1500RPMでBCCは合成できたが、1週間経過後の石灰乳ではBCCはできなかった。Caイオンの溶出の速度影響すると思われる。

3.2 攪拌の影響

500RPMではBCCはできなかった。1000, 1500RPMは合成ができた。これはCa²⁺イオンと炭酸ガスが激しく接

触しないとBCCは合成できないと思われる。

3.3 反応開始温度の影響

15℃で合成時の導電率の変化をFig-5・6に示す。

Fig-5はガス導入量が600ml/minで、Fig-6はガス導入量が1000ml/minの結果である。

反応開始温度と導電率の変化

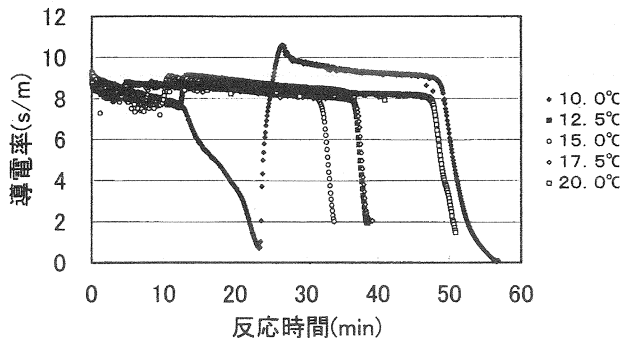


Fig-5 ガス導入量が600ml/minの時
反応開始温度と導電率の変化

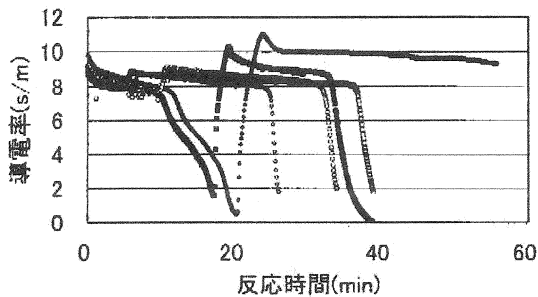


Fig-6 ガス導入量が1000ml/minの時

Fig-5の12.5℃, 15.0℃, 17.5℃は及びFig-6の15.0℃, 17.5℃でBCCの合成ができた。(Fig-7)

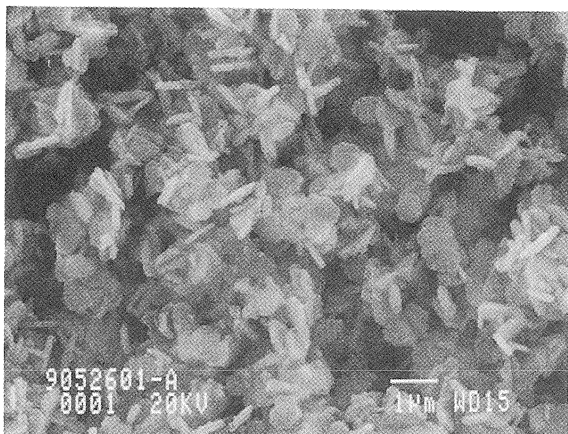


Fig-7 BCCのSEM

ガス導入量が600ml/minでは12.5℃で合成ができた、炭酸化率は約6.7%であった。

BCCの合成には反応開始温度が重要な要因であり、攪拌や導入ガス量等にも影響を受けることが分かった。本装置での実験では15℃付近が最適であった。

BCCが生成しなかった炭酸化合物の形状はFig-8の通りであった。

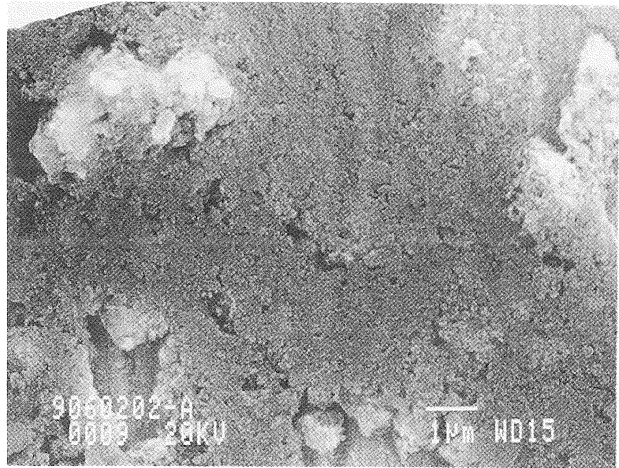


Fig-8 BCCが生成しなかった炭酸化合物

3.4 石灰乳濃度による影響

石灰乳濃度による導電率の変化はFig-9の通りであった。

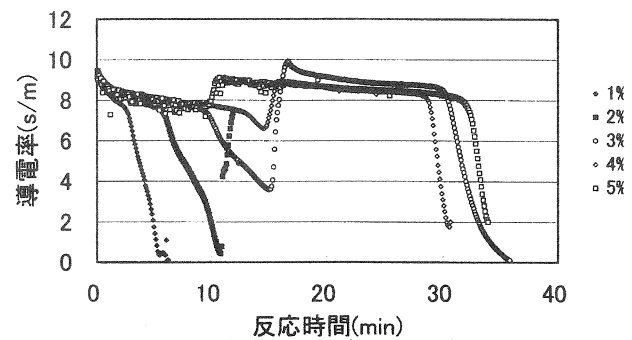


Fig-9 石灰乳濃度による導電率の変化

石灰乳濃度5, 4%でBCCの合成ができ炭酸化率は約6.7%であった。

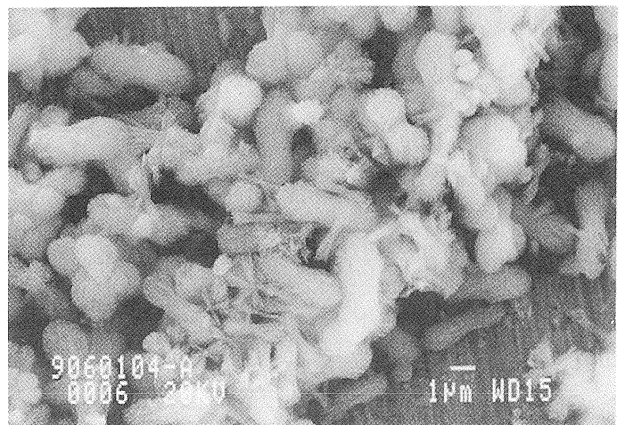


Fig-10 炭酸カルシウムと消石灰

石灰乳1%で炭酸化合物はX線回折(XRD)ではCaCO₃とCa(OH)₂で形状はFig-10の通りであった。

Fig-10の炭酸化率は6.8%で連鎖状の凝集体をしている石灰乳濃度によって炭酸化合物の形状は複雑に変化していることが分かった。

3.5 BCC熱分解

BCCをTG/DTAで分析した結果はFig-11の通りであった。

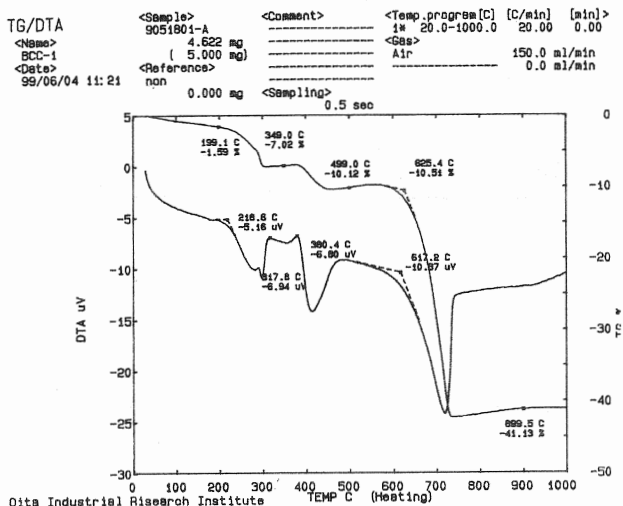


Fig-11 BCCの熱分解

BCCは結晶水の放出と同時にCa(OH)₂とCaCO₃に分解し、Ca(OH)₂がCaOに分解、CaCO₃がCaOに分解する事が分かった。

4.6 水中でのBCCの分解

BCC合成した懸濁液を室温で50日間放置後濾過乾燥しSEMで形状観察を行った結果Fig-12, 13の通りで紡錘形であった。また長い紡錘状が混在した物もあったが、合成方法との関係は不明であった。

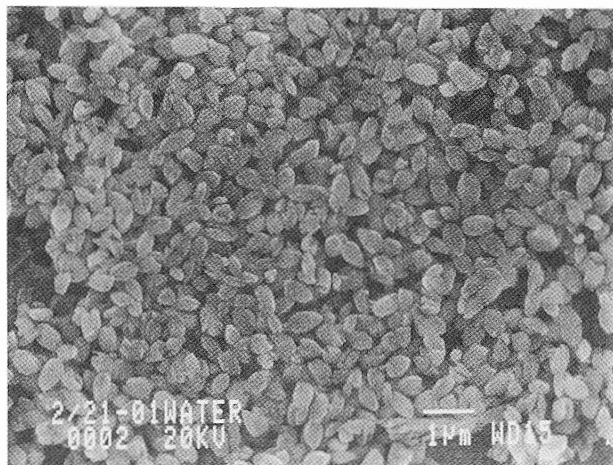


Fig-12 BCC分解物

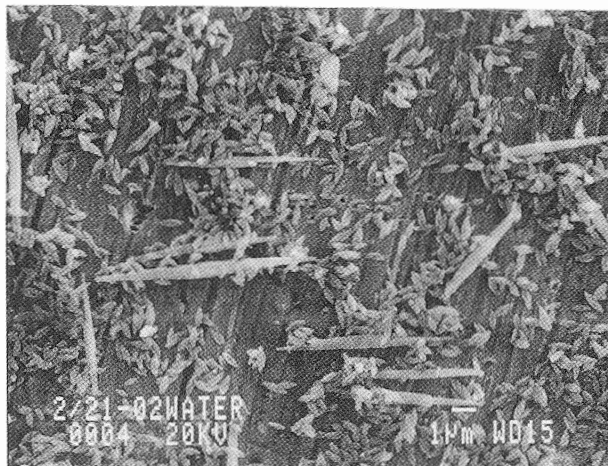


Fig-13 BCC分解物

4 結論

BCCを合成するには石灰乳の濃度、反応開始温度、石灰乳中の消石灰の大きさ、攪拌条件等多くの要因がある。

炭酸化反応中導電率をモニターする事でBCCの合成を確認する事が可能となった。

BCCはできるだけ長時間安定で分解しないような物もしくは保存方法を検討する必要がある。

5 謝辞

本研究の指導していただいた、名古屋工業技術研究所の芝崎靖雄部長、(協)津久見フィンセラミックス研究センターの杉原久夫氏に感謝します。

また本研究は地域活性化連携事業費補助金によって行われ、測定に用いたX線回折装置は日本自転車振興会により平成9年度導入された。