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第２報
－ＢＣＣ炭酸化による生成物の構造と形状について－

佐藤　壱・谷口秀樹
工業化学部

Development of advanced material using Basic Calcium Carbonate
Carbonation of Basic Calucium Carbonate under various conditions

Atsushi SATO・Hideki TANIGUCHI
Industrial Chemical Division

要　旨

本研究では，合成した塩基性炭酸カルシウムの炭酸化による構造及び形状の変化について調べた．炭酸化は湿式及び乾式状態で行った．ＢＣＣ合成時に添加剤を加えたものについても実験を行った結果ＢＣＣへの添加剤や炭酸化の条件等によって，構造や形状の異なった炭酸カルシウムが生成することが分かった．

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１００万トンを越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．

一方塩基性炭酸カルシウム（Basic Calcium Carbonate, $2CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 1.5H_2O$, 以下ＢＣＣと言う）は石灰乳の炭酸化反応生成物として，$CaCO_3$と$Ca(OH)_2$及びH_2Oの複塩として生成することが古くからが推測されていた．ＢＣＣの合成は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$Ca(OH)_2$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．ＢＣＣの炭酸化による構造及び形状の変化について調べた．

2.　実験方法

2.1　ＢＣＣの合成

津久見産石灰石粒径３０～２０ｍｍを電気炉で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濃度調整を行った石灰乳400ｇを原料石灰乳とした．ＢＣＣ合成装置は1)の通りである．

反応過程の様子を見るため，ｐＨ・導電率・反応温度をモニターした．ＢＣＣ合成条件で石灰乳量400gと導入ガス中の炭酸ガス濃度20(vol%)は一定とした．

①．スクリュー回転数1500RPM・導入ガス量は1000ml/min反応開始温度 15.0℃．石灰乳濃度 5(Wt%)で合成したＢＣＣを用いた．

①．添加剤としてヘキサメタ燐酸ナトリウム(NaPO3)6及びトリポリ燐酸ナトリウム(Na5P3O10)を0.025 0.05 0.1 0.2mol%を導電率４(s/m)時点（Ａ）で加え最降下点（Ｂ）から３分後（Ｃ）反応を停止したもの，導電率の変化をFig1に示す．

2.2　炭酸化方法

炭酸化はオートクレーブ炭酸ガス濃度２０(Vol%)で常温常圧で炭酸化を行った．

①．合成後ジブナーロートで真空濾過し，湿潤状態の

ＢＣＣ．

②．アセトンで脱水洗浄後真空乾燥し粉砕したＢＣＣ

③．②を電気炉で850℃８時間焼成しデシケーター中で脱炭酸ガスした湿潤空気で消化した消石灰．

④．②③を乾式及び湿式で炭酸化した物．

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．

Fig.1　導電率の変化

３．結果と考察

3.1 ´ＢＣＣの経時変化

Fig.1でＡ時点で反応を停止しアセトン脱水後真空を乾燥をしポリ容器で１２０日間室内保管したたＢＣＣの変化をFig.2及び3に示す．

Fig.2　合成直後

Fig.3　合成１２０日後

上記ＢＣＣのＸＲＤについても調べたが，変化はほとんど無かった．１２０日後のＢＣＣにカルサイト（炭酸カルシウム）のピークが確認された程度で形状の変化もみられなかった．

添加剤を導電率Ａ点で添加しＣ時点で反応を停止した．添加剤を加えない時の写真を下記に示す．

Fig.4　Ｃ時点でのＢＣＣ

Ａ時点で反応停止したＢＣＣと比較するとＸＲＤでカルサイトの存在が確認された，写真では立方体の形状をしている．

3.2 ﾍｷｻﾒﾀﾘﾝ酸ﾅﾄﾘｳﾑ添加剤による炭酸化

Ａ時点で反応停止し真空濾過し，湿式状態のＢＣＣを炭酸化した化合物はFig.5及び6に示す．

Fig.5　添加物無し　湿式炭酸化

Fig.6　添加物無し　乾式炭酸化

湿式，乾式で炭酸化した結果，直径5mm程度で均一な球

状の形状をしたカルサイトが合成した．

ﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを0.025　0.1mol%を添加し炭酸化した結を果Fig.7及び8に示す．

Fig.7 ﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ0.025mol%添加　湿式炭酸化

Fig.8 ﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ0.1mol%添加　乾式炭酸化

0.025%添加し湿式で炭酸化した物は無添加より少し大きな形状のカルサイトが合成した．乾式炭酸化でも形状は同じであった．

0.1%添加し乾式で炭酸化た結果，立方体となった．湿式でも同じ形状であった．

ﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを添加し炭酸化物の形状は，湿潤，乾式とも同じで，これは湿潤状態で炭酸化を開始しても乾燥し，また乾式で炭酸化してもは反応で発生する水が存在するためでないかと思われる．

3.3　ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ添加剤による炭酸化

ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを0.025 0.1mol％添加剤し炭酸化した生成物の写真をFig.9及び10に示す．

ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを添加し炭酸化した場合もﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑと同様に湿潤，乾式とも同じであった．0.025mol%添加した生成物は直径が0.5～0.7μmの球状に近い形状をしていた．0.1mol%添加し炭酸化したものは0.5μm以下で板状，立方体状で小さく不均一なものが生成した．湿潤，乾式炭酸化で形状の差はなかった．

Fig.9　ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ0.025mol%　湿式炭酸化

Fig.10　ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ0.1mol%　湿式炭酸化

ﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ及びﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑの添加効果は非常に良く似ている，0.1mol%添加した物は板状や立方体となった．0.025mol%添加した物は，導電率Ｃで反応を停止しで無添加で炭酸化して合成された物ともよく似ている

0.025mol%添加ては添加効果はなかったのか，また影響しなかったと思われる．

導電率Ａで反応を停止したＢＣＣを水分が充分ある状態で何も添加せず大気中の炭酸ガスで炭酸化した場合の生成物の形状はFig.11の通りで紡錘状となり２μm程度で均一なカルサイトが生成した．

Fig.11　紡錘状炭酸カルシウム

今回の実験で導電率Ｃまで炭酸化を行ったのは溶液中で添加剤による形状制御を行ったがﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ及びﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑでは立方体炭酸カルシウムの合成の可能性があることが分かった．

3.4　ＢＣＣを焼成，消化した消石灰の炭酸化

焼成し消化した消石灰は，ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ及びﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを添加したＢＣＣ全は同じ形状をした，消石が生成した．

Fig. 12　ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ0.025mol%　ＢＣＣを焼成後消化した消石灰

ＢＣＣを焼成後消化した消石灰を炭酸化し生成した炭酸カルシウムの形状も燐酸塩の種類及びﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑの添加量の影響は無く，非常に小さな炭酸カルシウムを合成した．炭酸化し生成した炭酸カルシウムの形状も燐酸塩の種類及び添加量の影響は無く，非常に小さな炭酸カルシウムを合成した．

Fig. 13　(Fig. 12)を乾式炭酸化した物

3.5　結晶構造の変化

添加剤としてﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを0.025 0.05 0.1 0.2mol%を導電率（A）で添加し（C）で反応を停止し合成されたＢＣＣのＸ線回折をFig. 14（次頁）に示す．添加量による変化は認められなかった．

ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを添加し合成したＢＣＣの結晶構造もFig. 14と同じであった．形状も板状で同じであった．

ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを添加し合成したＢＣＣを焼成後消化した消石灰を炭酸化し生成した炭酸カルシウムの結晶構造も燐酸塩の種類及添加量による変化は無く，全てカルサイトであった．Ｘ線回折をFig. 14（次頁）に示す．

4.　まとめ

大気中炭酸化によるの形状制御の実験では添加剤としてﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑ，ﾄﾘﾎﾟﾘ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを使用したが今後有機カルボン酸系化合物を添加剤として形状，結晶構造への影響について検討しなければならない．

またＢＣＣから炭酸カルシウムに炭酸化されその各過程での細孔分布，調湿機能等の環境適合機能材料特性を調べる必要がある．

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統括研究調査官，(協)津久見ファイ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．

Fig.14　ﾍｷｻﾒﾀ燐酸ﾅﾄﾘｳﾑを添加したＢＣＣのＸ線回折

Fig.15　ＢＣＣの炭化物のＸ線回折.