

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3報

- BCCの大量生産と漆喰としての環境機能性について -

佐藤 壱・谷口秀樹

工業化学部

Development of advanced material using Basic Calcium Carbonate

Carbonation of Basic Calcium Carbonate under various conditions

Atsushi SATO・Hideki TANIGUCHI

Industrial Chemical Division

要 旨

本研究では塩基性炭酸カルシウム（BCCと言う）合成時の導電率と炭酸化率，形状について詳細に調べた．最終的にBCCが生成する場合は，反応初期から消石灰BCCが構成されていることが分かった．また企業に委託事業で量産したBCCで漆喰壁を作成し，調湿性（細孔分布等）を測定した．

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, $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び H_2O の複塩として生成することが古くから推測されていた．BCCの合成はBCCから CaCO_3 への炭酸化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．本研究ではBCCの炭

酸化による構造及び形状の変化について報告する．

2. 実験方法

2.1 BCCの合成時の導電率と炭酸化率

津久見産石灰石粒径30~20mmを電気炉で950℃，6時間焼成後炉内で自然冷却し原料生石灰(CaO)とした．この CaO 20gを60℃の温水400mlに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し5%に濃度調整した石灰乳を得た．石灰乳400gを15.0℃に冷却し，攪拌速度を1500RPM，20(vol%) CO_2 を1000ml/min導入し，BCCを合成した．反応中溶液の導電率，および生成物をフェノールフタレイン，メチルオレンジを指示薬とした滴定法により求めた炭酸化率の変化をFig.2に示す．また比較のため蒸留水に CO_2 を導入したときの導電率の変化を求めたが，変化は見られなかった．

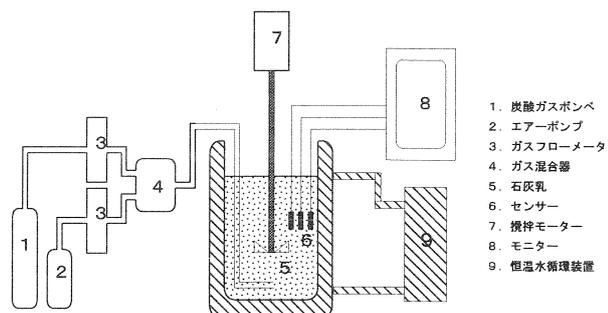


Fig.1 炭酸化装置

導電率－炭酸化率

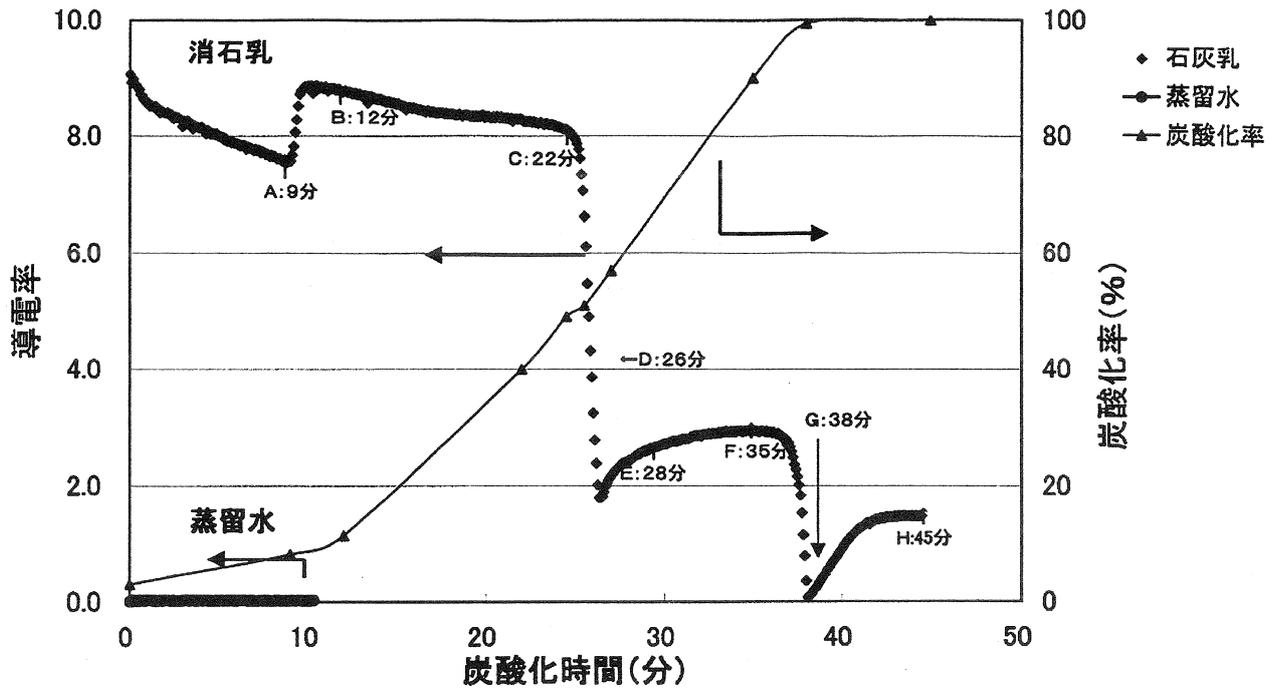


Fig.2 BCCの合成時の導電率と炭酸化率

導電率は5秒おきに測定した。蒸留水に炭酸ガスを導入しても導電率は変化しないことが分かった。導電率はCa(OH)₂が溶解イオンの発生に由来している。炭酸化速度は炭酸化開始からA時点までは遅く、その後炭酸化終了までほぼ直線的に上昇していることが分かった。

2.2 BCC合成時のX線回折装置による構造解析

測定方法は粉末法で行った。装置はフィリップス製 (X'Pert), 測定条件は管球銅50KV×40mA. 定角度 2θ (10~50度), Step size 0.05, Time per step 1.5, Receiving slit 0.15mm, 測定試料面10×10mm一定で測定した。(Fig.3)

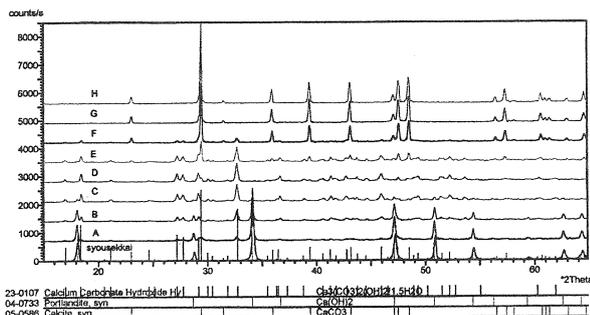


Fig.3 BCC合成時のX線回折パターン
A時点ですでにBCCが生成している。炭酸化開始か

らCまではBCCが生成しCalcite (CaCO₃)は生成しなかった

D時点ですべてがBCCとなりPortlandite (Ca(OH)₂)がなくなり導電率が低下した。D時点直後導電率が最下点以降はBCCがCalcite (CaCO₃)に炭酸化された。D時点以降Portlandite (Ca(OH)₂)が検出されていないことからBCCは分解反応はしていないことが分かった。

DまではBCCがCalcite (CaCO₃)に炭酸化されなかったが導電率が最下点以降はCalcite (CaCO₃)に炭酸化された。Portlandite (Ca(OH)₂)が存在しているとBCCは炭酸化しないことが分かった。

2.3 BCCの合成時の生成物の形状

A時点からBCCが確認されるが、Fig.4はB時点のSEM写真である。BCCは六角板状である。Fig.4で板状をしているのがBCCで不定形の固まりはPortlandite (Ca(OH)₂)で、炭酸化率は12%であった。写真では板状が多く観察観察された。

Fig.5はD時点のSEM写真である。

炭酸化率は52%であった。BCCの理論的炭酸化率は66%ある。Fig.6の結果からD時点の生成物はBCCのみであったが、粒子の内部まで完全にBCCのみに生成されていないのではないかとと思われる。形状では全てがBCCと思われる。

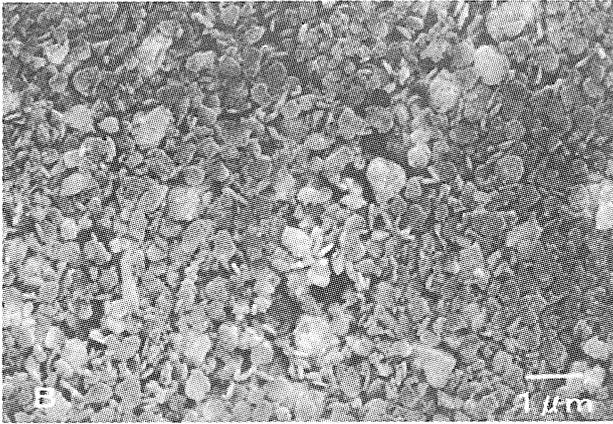


Fig. 4 B時点の生成物のSEM写真

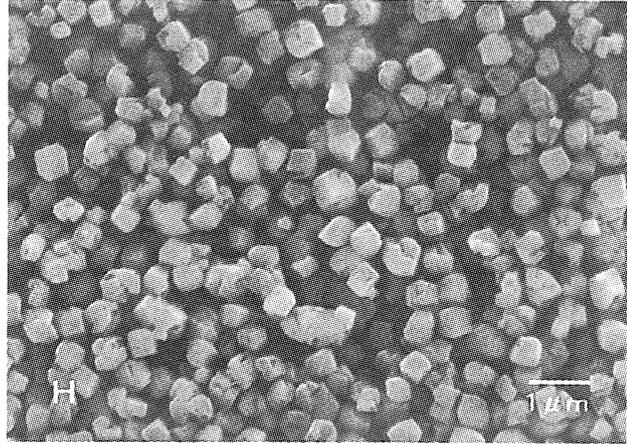


Fig. 7 H時点の生成物のSEM写真



Fig. 5 D時点の生成物のSEM写真

下記の写真はE時点のSEM像である。炭酸化率は60%であった。立方体の形状しているのが CaCO_3 である。BCCは板状である。(Fig. 6)

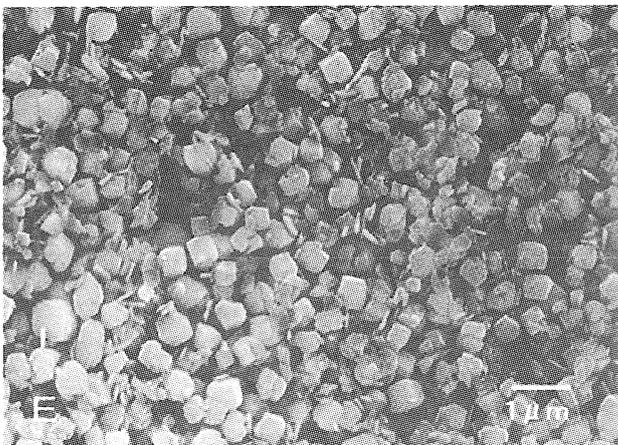


Fig. 6 E時点の生成物のSEM写真

E時点から炭酸化を進め導電率が低下し、pHが9以下に低下した点がH時点である。炭酸化率は100%であった。BCCを水中で炭酸化率100%まで炭酸化すると、 5μ 程度の立方体が生成する事が分かった。(Fig. 7)

2.3 BCC漆喰壁の作成と評価

2.3.1 BCCの大量生産

BCCを大量に合成するため、(有)ニューライム研究社に委託し約25Kgを製造した。当センターでの合成条件ではBCCは合成されなかった。(有)ニューライム研究社装置で最適条件を求めて製造した。製造条件は下記のとおりである。

①消石灰の作成方法

CaO 14Kgに水(18℃)116Kgを加え激しく攪拌する。
150メッシュのフルイで濾過し、石灰乳濃度を5(W/V%)に調整する。

②炭酸化

容器の容量 120ℓ 炭酸化開始温度 15℃,
炭酸ガス濃度 21vol%
炭酸ガスガス吹込量 120ℓ /min,
攪拌 4枚羽根450rpm, 反応時間 45~50min

②乾燥粉碎

遠心分離機 5min, 真空乾燥 100℃ 5hr,
粉碎バンタムミルで粉碎。

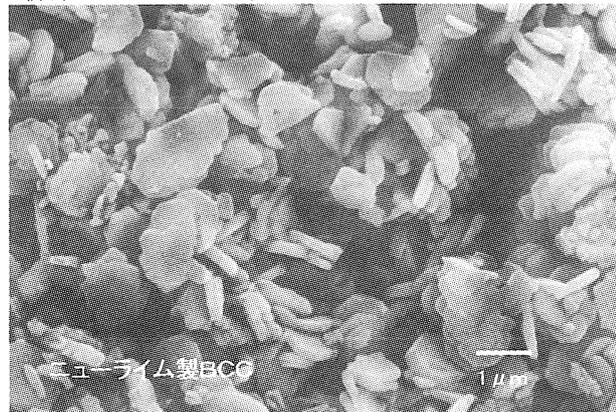


Fig. 8 委託製造したBCCのSEM写真

委託生産したBCCの形状は当センターで合成した物

に比べ結晶進行した板状で非常に大きい、厚さ $0.3\mu\text{m}$ 面方向の大きさは $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度であった。

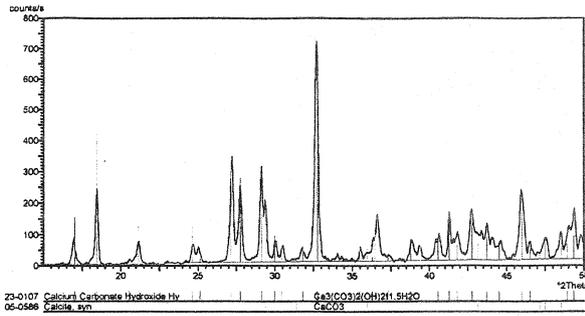


Fig. 9 委託製造したBCCのX線回折パターン

Fig. 9のX線回折パターンで炭酸カルシウムが検出された。これは製造工程でBCC合成後脱水までの間に一部が炭酸化したからである。

2.3.2 BCC漆喰の壁の作成

漆喰壁の評価のため、漆喰を製造販売及び施工をしている(有)丸京石灰工業にBCC漆喰の施工を委託した。施工性、や保水性等を評価してもらった。BCCにスサ(麻)とのり材加え調合し、40cm四方の試験片を作成した。下地にはガラス、珪酸カルシウム板、石膏ボードを用いた。下記の写真(Fig. 10)にBCC漆喰の作成風景を示す。

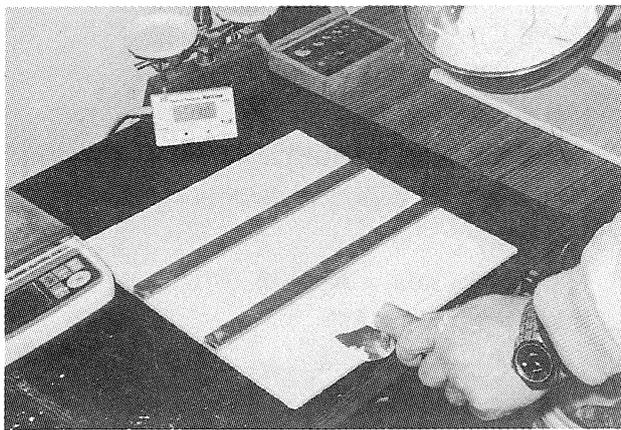


Fig. 10 施工風景

BCC漆喰は市販品と比較し、非常に施工がしやすいが100%ではクラックが発生する。そこでBCC100部に対し20部、40部、60部、80部及び100部消石灰を添加することで、クラックの発生を防止することが出来た。

2.3.3 BCC漆喰の形状評価

SEM写真(Fig. 11)は施工後120日経過した市販の漆喰の表面の状態である。なめらかで大きな凹凸がある

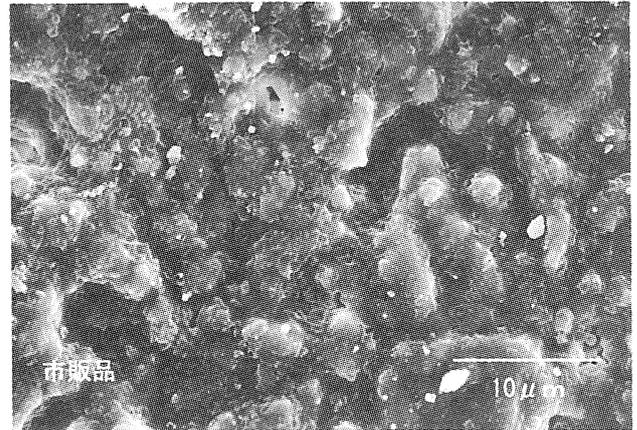


Fig. 11 市販の漆喰の表面のSEM写真

BCCのみの漆喰は大きなひび割れが激しく、表面は小さな粒子で覆われていた。表面形状を(Fig. 12)に示す漆喰材料としては利用できない。

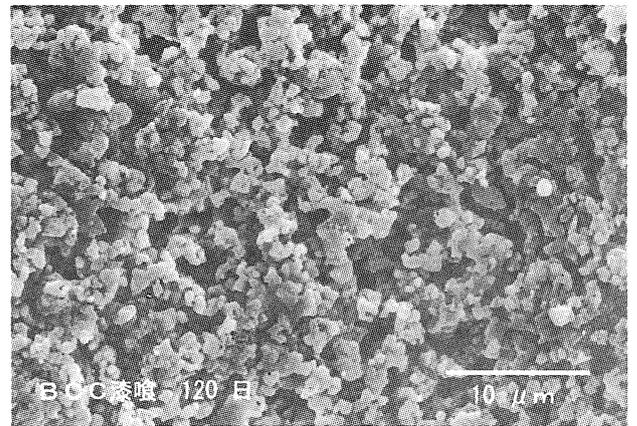


Fig. 12 BCC漆喰の表面のSEM写真

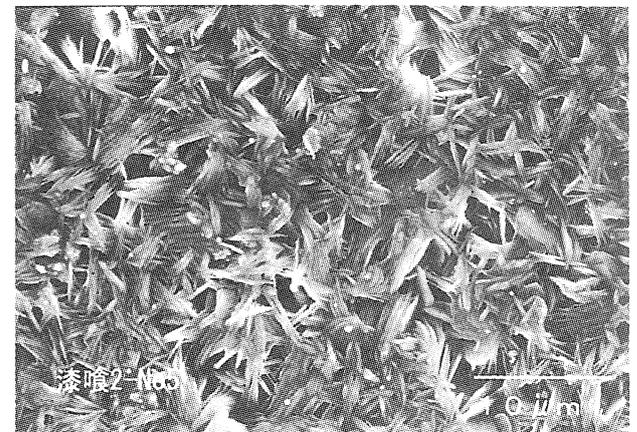


Fig. 13 BCC100gに消石灰20gの漆喰の表面写真

BCC100gに消石灰20gを加え石膏ボードに施工した。120日経過後の表面形状は下記のとおりであった(Fig. 13)。

Fig. 14はBCC100g消石灰40gを加え石膏ボードに施工した。120日経過後の表面形状は下記のとおり

であった

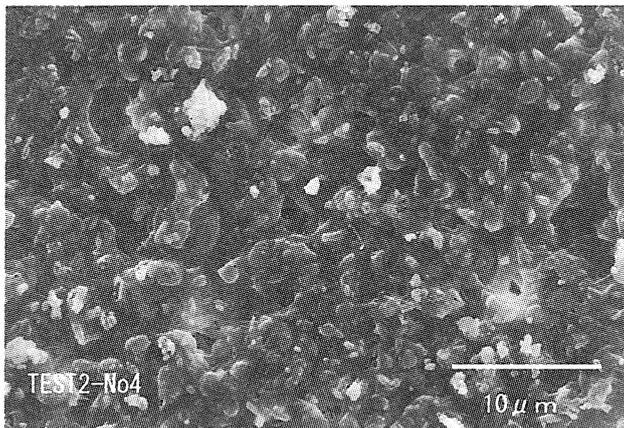


Fig. 14 BCC100g消石灰40gの漆喰の表面写真

BCC100g消石灰80gを加えプラスターボードに施工し120日経過後の形状は下記のとおりであった (Fig. 15)

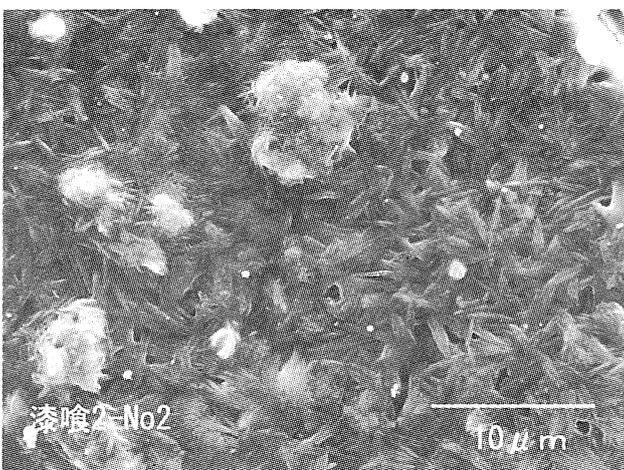


Fig. 15 BCC100g消石灰80gの漆喰の表面写真

BCC100g消石灰100gを加えプラスターボードに施工し120日経過後の形状は下記のとおりであった (Fig. 16).

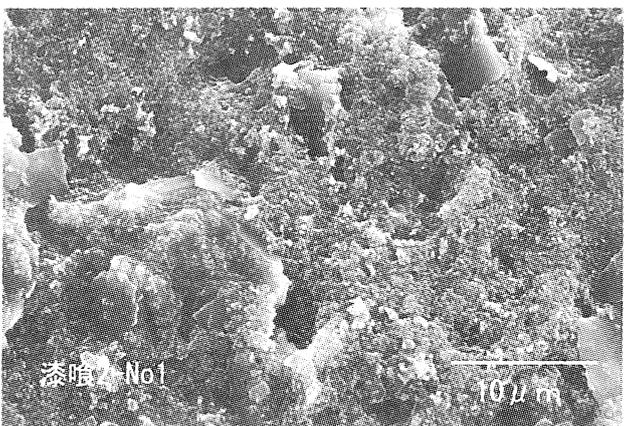


Fig. 16 BCC100g消石灰100gの漆喰の表面写真

消石灰の添加量によって表面状態が変化することがわ

かった。

消石灰を20g加えた漆喰の表面形状は針状が絡みあい硬化していた。

消石灰を40g加えた漆喰の表面形状はBCCを消石灰が包む様に小さな凹凸に見えた。

消石灰を80g加えた漆喰の表面形状は紡錘状が接着した状態に見えた。

消石灰を100g加えた漆喰の表面形状は大きな不定形物質に小さな粒子が、付着した状態に見えた。

市販品と比較して、消石灰を加えた漆喰は壁表面の凹凸が多く空気との接触面積が広く感じた。(有)丸京石灰工業職員の評価によると「鍍滑り性」が非常によく、熟練した技能を持ってなくても、漆喰の施工が可能であるとの評価を得た。また「スサ、のり等」の添加量を検討すれば、施工性の良い漆喰材料が期待出来るとの評価を得た。

鍍滑り性を客観的な評価をするためにJIS A-1205 「土の塑性限界試験」を行ったがスサの存在や乾燥中消石灰の炭酸化で水分測定ができず、評価ができなかった。

2.3.4 BCC漆喰の窒素吸着法による細孔分布測定

窒素吸着法による吸着等温線分類と細孔分布の関係は下記のFig. 17およびTable 1の関係がある。

IUPAC法による分類

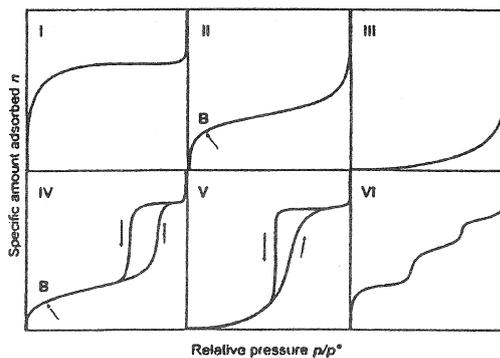


Fig. 17 吸着等温線

吸着等温線のパターンは上記6種に分類される。上記各パターンの細孔分布は (Table. 1) の通りである。

Table.1 吸着等温線パターンと細孔分布

型	細孔分布	個体表面	主材料
I	microporus	不均一	活性炭・ゼオライト
II	nonporous	不均一	磁性体・シリカ
III	nonporous	吸着力弱	トナー・高分子
IV	mesoporus	不均一	アルミナ・シリカ
V	mesoporus	吸着力弱	
VI	nonporous	均一	グラファイト

漆喰施工後30日後に窒素吸着法による細孔分布測定を行った。吸着等温線（脱着）のパターンは下図の通り (Fig. 18) であった。

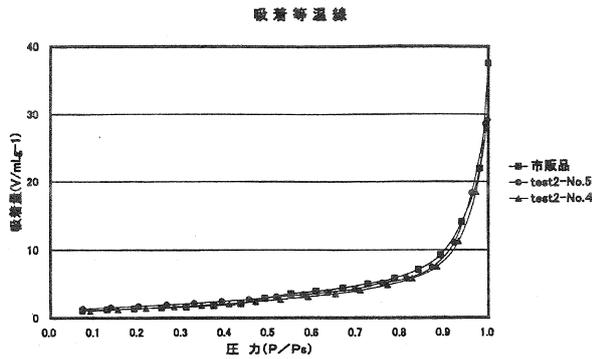


Fig. 18 吸着等温線

上記吸着等温線はFig. 16のⅢのパターンで、nonporousに該当する。市販品および消石灰を加えた漆喰の壁は施工後30日では調湿機能を持つ細孔 (mesopor) がなかったことがわかった。漆喰炭酸化した後の細孔 (mesopor) の測定をし、漆喰の機能性を調べなければならない。

3. 終わりに

BCC漆喰は消石灰を加えることにより、市販の漆喰より作業性の向上ができた。施工後30日では調湿機能を持つ細孔は市販品と同様に向上していなかった。今後経時変化の調べる必要がある。120日後の表面形状は消石灰の添加量で制御が可能となった。

市販品よりも多孔質で調湿の優れた、BCC漆喰はBCCの添加する消石灰やのり、すき等の量を検討することで可能と思われる。

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり、貴重なご助言を頂きました産業技術総合研究所 産学官連携部門 研究コーディネーター芝崎靖雄氏、産業技術総合研究所 中部センター セラミックス研究部門 リーダー室長鈴木憲司氏、大分大学応用化学科教授滝田祐作氏、助教授石原辰巳氏、助手西口宏泰氏、九州大学大学院工学研究院教授北條純一氏、大分工業高等専門学校土木工学科助教授一宮一夫氏、津久見ファインセラミックス研究センター杉原久夫各氏に心より感謝の意を表します。

また本研究の委託業務で協力していただいた(有)丸京石灰工業、(有)ニューライム研究社に感謝の意を表します。

測定に用いたX線回折装置は平成9年度日本自転車振興会補助事業により導入されたものである。