

# ホッキ貝殻を原料とするaragonite型軽質炭酸カルシウムの合成

古崎 毅\*・加納匡人\*\*・照井文哉\*\*\*

## Synthesis of Aragonite type of Calcium Carbonate from Surf Clam Shell

Tsuyoshi FURUSAKI, Masato KANO and Fumiya TERUI

### Abstract

Aragonite type of calcium carbonate was synthesized from suspension of calcined surf clam shell with  $Mg^{2+}$  ions under  $CO_2$  bubbling at room temperature. A single phase of aragonite type of calcium carbonate was obtained when the mole ratio of  $Mg^{2+} / Ca^{2+}$  was above 1.50. Primary particles of the aragonite were needles ( $5.1 \mu m \times 0.5 \mu m \phi$ ). The particles aggregated to form Rugby ball-like secondary particles.

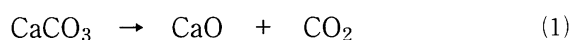
## 1. 緒 言

ホタテ貝やホッキ貝などの貝殻は、土壌改良材、鶏の餌等に使用されているが、そのほとんどは廃棄物として処分されている。その量は年間90万トン以上に及ぶといわれている<sup>1)</sup>。その内ホッキ貝は、水揚げ高日本一である苫小牧近郊で年間約1千トンの漁獲量があり、その約半分が貝殻として廃棄されている。このため、貝殻を資源化して有効利用する技術の開発が強く要望されている。

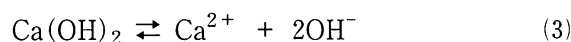
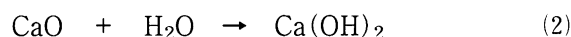
炭酸カルシウムは、結晶系によりcalcite型、aragonite型およびvaterite型の3種類に分類され、貝殻の成分はaragonite型炭酸カルシウムである。また炭酸カルシウムは、生成方法により重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムとに分類される。これらの中でも、粒子径や形態を制御したものやaragonite型のものなど、特徴を有した軽質炭酸カルシウムが高付加価値材料として研究の対象となっている。例えば、ポリエチレン製ゴミ袋に炭酸カルシウムを配合してポリエチレン使用量の低減、内容物の識別などを出来るようにした製品の開発や50~70  $\mu m$ の長径aragonite型炭酸カルシウムは耐衝撃性に優れていることから、ポリプロ

ピレン樹脂に添加してその強度を向上させ、これを自動車のダンパーやダッシュボードへ応用することなどが検討されている<sup>2)</sup>。

軽質炭酸カルシウムは、工業的には石灰石を原料として炭酸ガス化合法により合成されている。これは、図1に示すように原料の石灰石（重質炭酸カルシウム）を1000℃以上で焼成して(1)式のように酸化カルシウム（生石灰）にする。



これに水を加えて水酸化カルシウム懸濁液（石灰乳）にする（(2)式）。石灰乳中では、(3)式のように水酸化カルシウムが電離してアルカリ性を示す。これに石灰石を焼成した際に発生した二酸化炭素を回収して吹き込む。アルカリ性溶液中では二酸



化炭素は炭酸イオンとしての存在が支配的となり、(4)式のように炭酸カルシウムが析出する。



\* 教授 物質工学科

\*\* 長岡技術科学大学

\*\*\* 技官（技術専門職員・物質工学科）

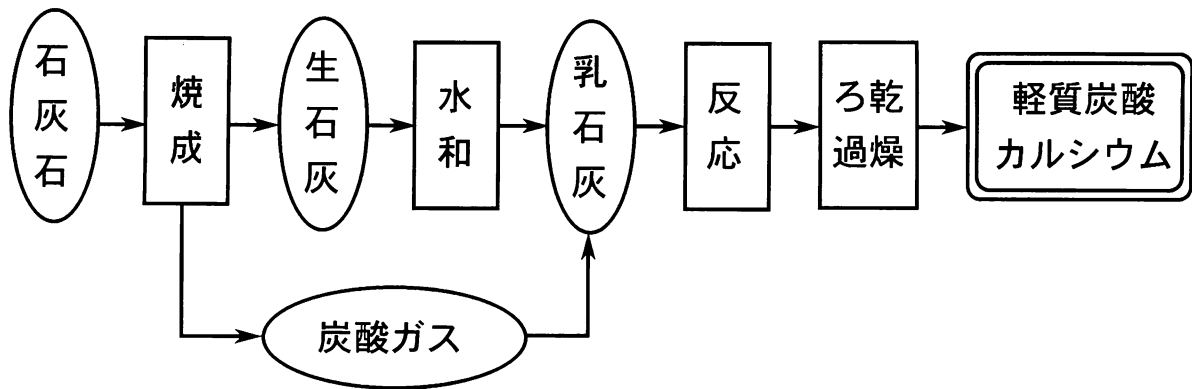


図1 軽質炭酸カルシウムの工業的製造工程

この反応で生成した炭酸カルシウムが軽質炭酸カルシウムである。

近年、石灰石の代わりに主成分が同じ炭酸カルシウムであるホタテ貝殻を用いて軽質炭酸カルシウムを合成する研究が報告されている<sup>3)</sup>。本研究では、苫小牧の特産物であるホッキ貝殻を原料として炭酸ガス化法により aragonite 型軽質炭酸カルシウムを合成することを目的とした。

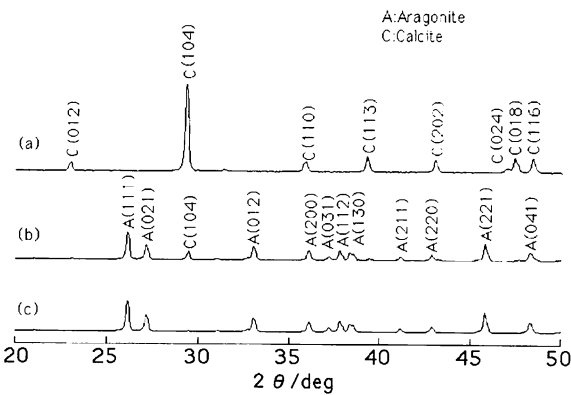


図2 マグネシウムイオンの添加量と生成相の関係  
(a) Mg/Ca=0.00, (b) Mg/Ca=1.00, (c) Mg/Ca=1.50

2. 実験方法

粉碎したホッキ貝の貝殻を1000℃で2時間焼成し、生石灰 (CaO) とした。生石灰は空気中の二酸化炭素や水分と反応して消石灰 (Ca(OH)<sub>2</sub>) や炭酸カルシウムになることから、デシケーター中で保存した。この生石灰を約5g精秤して純水中に入れ、超音波分散して石灰乳とし、塩化マグネシウム六水和物 (MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O) をMg/Ca (モル比) で0～2.00になるように加えて全量を400mlとした。これをマグネチックスターラーで攪拌しながら、室温下で二酸化炭素を12ml/minの流量で6～10時間吹き込んだ。なお、Mg/Ca比は貝殻を純粋な炭酸カルシウムとして仮定して算出した。また、(4)式で示した反応の終点は溶液のpHが約6.5になった時とした。得られた生成物については、粉末X線回折 (日本電子: JDX-3532, XRD) による生成相の同定および電界放射走査型電子顕微鏡 (日本電子: JSM-6300F, SEM) による微細構造の観察を行った。

3. 結果と考察

ホッキ貝の貝殻を1000℃で2時間焼成して得られた試料は、X線回折の結果より酸化カルシウム (JCPDS 7-2376) の単一相であることが確認された。

図2に、得られた生成物のX線回折図形を示す。Mg/Ca=0の時に生成した試料 (図2(a)) は、calcite型炭酸カルシウム (JCPDS 5-0453) の単一相であった。石灰乳にMg<sup>2+</sup>イオンを添加すると、calcite型に加え aragonite 型の炭酸カルシウム (JCPDS 5-0586) が生成し (図2(b)), Mg/Ca=1.50

以上ではaragonite型炭酸カルシウムの単一相が得られた(図2(c))。ホタテ貝の貝殻を用いた場合には、 $Mg/Ca=1.6$ でX線回折的にaragonite型炭酸カルシウムの単一相が得られており<sup>3)</sup>、本研究の結果はそれとよく一致した。また、マグネシウム化合物に関連する回折線は全く認められなかった。

炭酸ガス化合法では、石灰乳中の $Mg^{2+}$ イオンはcalcite型炭酸カルシウムの結晶核表面に容易に吸着してcalcite型炭酸カルシウムの結晶育成を抑制し、相対的にaragonite型炭酸カルシウム結晶の成長を促進する効果があるとの報告がなされている<sup>4)</sup>。また、 $Mg^{2+}$ イオンはcalcite型結晶中には入り込むが、aragonite型結晶中には入り込まないこと、およびaragonite型結晶の核形成や結晶育成のいずれの過程も阻害しないことも報告されている<sup>5)</sup>。このことから、本研究でも同様の作用によりaragonite型炭酸カルシウムを合成できたと考えられる。

図3に、粉碎したホッキ貝の貝殻粉末と $Mg/Ca=1.50$ として合成したaragonite型軽質炭酸カルシウムのSEM写真を示す。粉碎しただけの貝殻粉末は特定の形状を持たない粒子であった(図3(a))。これに対して、合成して得られたaragonite型炭酸カルシウムは最大で長さ $5.1\mu m$ ×太さ $0.51\mu m$ (アスペクト比10)の針状結晶がラクビーボール状に凝集した粒子であった(図3(b))。ホタテ貝の貝殻を用いた場合には、 $3\mu m$ × $0.3\mu m$ φの針状の一次粒子が得られており<sup>6)</sup>、本研究の方がより大きな粒子であった。

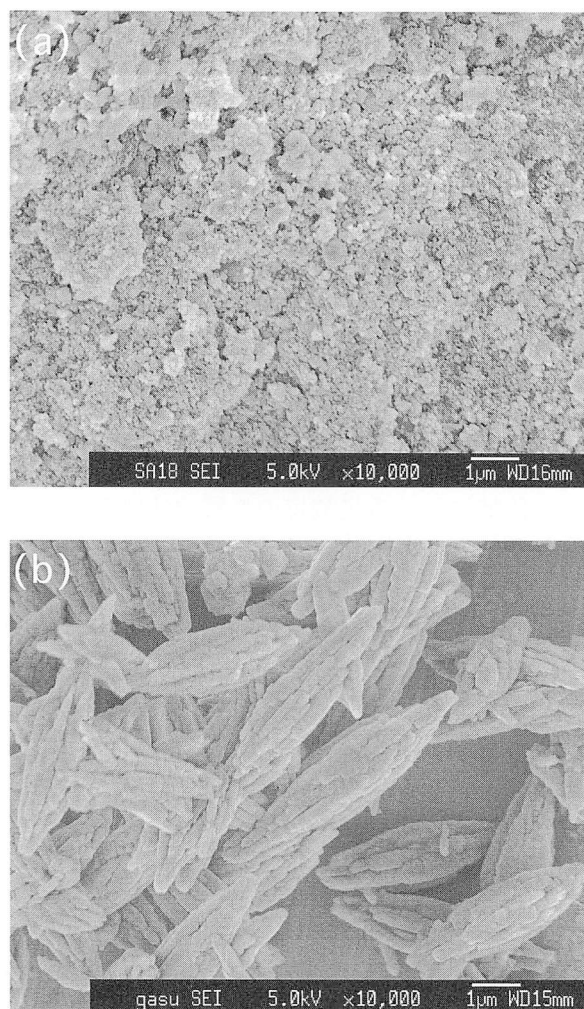


図3 粉碎したホッキ貝殻粉末(a)と得られたaragonite型炭酸カルシウム(b)のSEM写真

## 4. 結 論

以上の結果より、

- (1) $Mg/Ca=1.50$ 以上となるように塩化マグネシウム六水和物を添加した石灰乳に、室温下で炭酸ガスを $12ml/min$ の流量で吹き込むと、aragonite型炭酸カルシウム単一相が得られた。
- (2)aragonite型の一次粒子は長さ $5.1\mu m$ ×太さ $0.51\mu m$ (アスペクト比10)の針状であり、この粒子はラクビーボール状に凝集していた。

### 参考文献

- 1) 相沢政仁, 若松純子, 資源・素材 '95  
秋季大会分科研究会資料, R (1995) 20.
- 2) 瀬戸睦郎, Gypsum & Lime, **241** (1992)  
423.
- 3) 笹木圭子, 本郷 大, 恒川昌美,  
"廃ホタテ貝殻焼成物を原料とする  
aragonite型軽質炭酸カルシウムの合成  
(第3報)", 資源と素材,  
**114**, 715-720 (1998).
- 4) 吉村和久, 染谷 孝, 浦田健作,  
"陸域における炭酸塩の無機的沈殿とそれに  
及ぼす生物作用", 地球,  
**7**, 677-682 (1995) .
- 5) M. Deleuze and S. L. Branthley,  
"Inhibition of calcite grown by  $Mg^{2+}$  at  
100°C and 100bars : Influence of growth  
regime", Geochim. Cosmochim. Acta,  
**61**, 1475-1485 (1997) .
- 6) 笹木圭子, "貝殻から機能性無機材料をつく  
る", 金属, **68**, 807-816 (1998).

(平成13年11月27日受理)