

ホッキ貝殻を原料としたaragonite型軽質炭酸カルシウムの形態制御

古崎 毅*・今野誠一郎**・照井 文哉***

Particle Size Control of Aragonite type of Calcium Carbonate from Surf Clam Shell

Tsuyoshi FURUSAKI, Seiichiro KONNO and Fumiya TERUI

Abstract

Aragonite type of calcium carbonate was prepared by blowing CO₂ gas into suspension consisting of MgCl₂ and CaO which was prepared by firing surf clam shell at 1000°C for 3 hours. The aragonite particles were needles. The particle size increased with increasing suspension temperature : 19 μm × 1 μm at 50°C and 40 μm × 3 μm at 80°C.

1. 緒 言

ホッキ貝殻は、炭酸カルシウムからなり、鉱物的にはアラゴナイト型の結晶構造を有している。また、生成方法的分類では重質炭酸カルシウムに相当する。

炭酸カルシウムは、工業的には高純度のアラゴナイト型軽質炭酸カルシウムがその形態制御が可能なことから高付加価値材料とされ、ゴムや紙の充填剤などに用いられている。アラゴナイト型軽質炭酸カルシウムは、工業的には石灰石（カルサイト型重質炭酸カルシウム）を原料にして化学処理を施して作製されている。ホタテ貝の貝殻を原料に用いて軽質炭酸カルシウムを合成する研究はこれまでに行われてきているが^{1,2)}、ホッキ貝殻についてはほとんど行われてきてはいない。

著者らは、これまでにホッキ貝殻を原料として

針状の一次粒子がラクビーボール状に凝集したアラゴナイト型軽質炭酸カルシウムが合成できることを明らかにした³⁾。また、合成条件により形態制御の可能性をも見いだした。本研究では、軽質炭酸カルシウムを合成する過程において、マグネシウムイオンの添加量、炭酸ガスを吹き込む際の石灰乳の攪拌速度および温度と、得られる炭酸カルシウムの生成相および形状の関係を詳細に検討した。

2. 実験方法

粉碎したホッキ貝殻をルツボに入れて1000°Cで3時間加熱して生石灰（CaO）とし、これを水に分散して石灰乳とした。これにMg/Ca（モル比）=0~2.0になるように塩化マグネシウムを添加した後、石灰乳を100~400rpmで攪拌しながら炭酸ガスを12ml/minの流量で吹き込んで炭酸カルシウムを合成した。この際、石灰乳の温度を25°C、50°Cおよび80°Cとした。

得られた試料については、粉末X線回折装置（日本電子：JDX-3532, XRD）による生成相の同定および走査型電子顕微鏡（日本電子：JSM-6300F,

* 教授 物質工学科

** 株式会社日本触媒

*** 技官（技術専門職員・物質工学科）

SEM) による微細構造の観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 塩化マグネシウムの添加量と生成相

および形態との関係

ホッキ貝殻を粉碎した試料は、図1に示すようにアラゴナイト型炭酸カルシウム（重質）の単一相であった。この試料を焼成して得た生石灰を水に分散し石灰乳とした後、温度25℃、攪拌速度200rpmの条件下で、塩化マグネシウムを添加せずに合成した炭酸カルシウムは、図1に示すようにカルサイト型炭酸カルシウム（軽質）の単一相であった。また、図2にこれらの試料の電子顕微鏡写真を示す。貝殻を粉碎しただけの試料は特定の形状を有していなかったのに対し、カルサイト型炭酸カルシウムは平滑な面を有する約1 μmの菱面体の粒子であった。

図3に、Mg/Ca比を1.5～2.5として石灰乳の温度を25℃、攪拌速度を200rpmとして合成した炭酸カルシウムのX線回折図形を示す。Mg/Ca＝

1.5の場合では、カルサイト型に加えアラゴナイト型の炭酸カルシウムの生成が認められた。マグネシウムの添加量をさらに増加するとアラゴナイト型炭酸カルシウムの生成量が増大し、Mg/Ca＝2.0以上でアラゴナイト型炭酸カルシウムの単一相が得られた。このように Mg^{2+} イオンはカルサイト核生成を抑制し準安定相であるアラゴナイトの生成を引き起こす効果が認められた⁴⁾。この条件で得られた試料は、図4に示すように長さ5.5 μm×太さ0.5 μmの針状の一次粒子がラクビーボール状に凝集した二次粒子からなっていた。

3.2 石灰乳の攪拌速度と生成相および形態との関係

塩化マグネシウムをMg/Ca＝2.0、石灰乳の温度を25℃とし、その攪拌速度を100～400rpmとして軽質炭酸カルシウムを合成した。その結果、200rpmの攪拌速度の場合のみがアラゴナイト型炭酸カルシウム単一相となった。他の攪拌速度では、アラゴナイト型に加え極く少量のカルサイト型の炭酸カルシウムが生成した。また、得られた

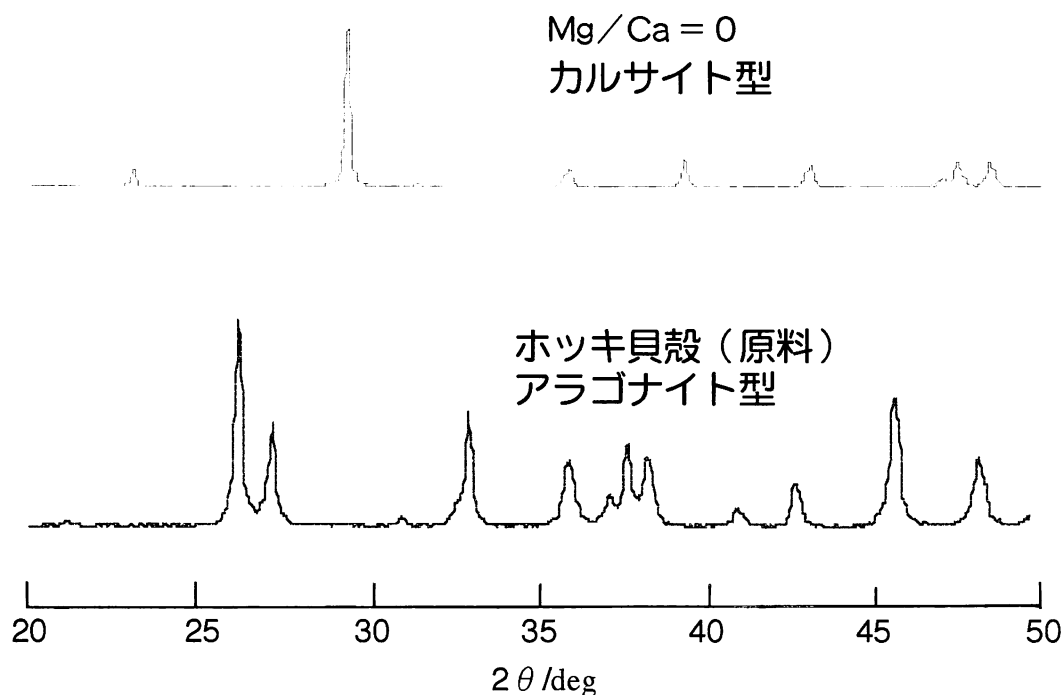


図1 貝殻とマグネシウム無添加で合成した炭酸カルシウムのX線回折図形

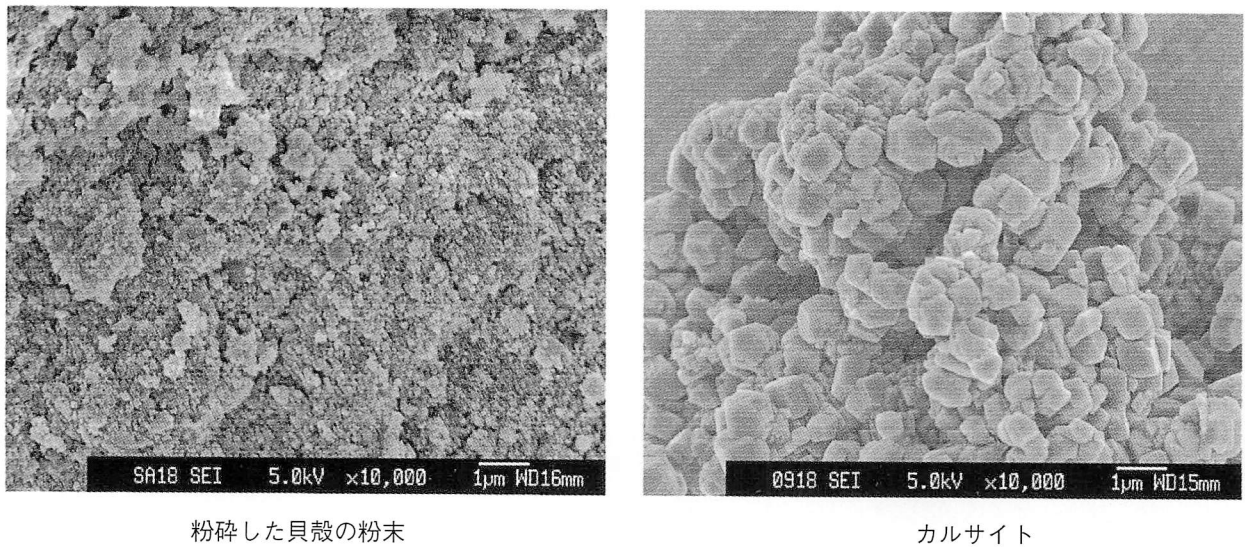


図2 貝殻の粉末とカルサイト型炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真

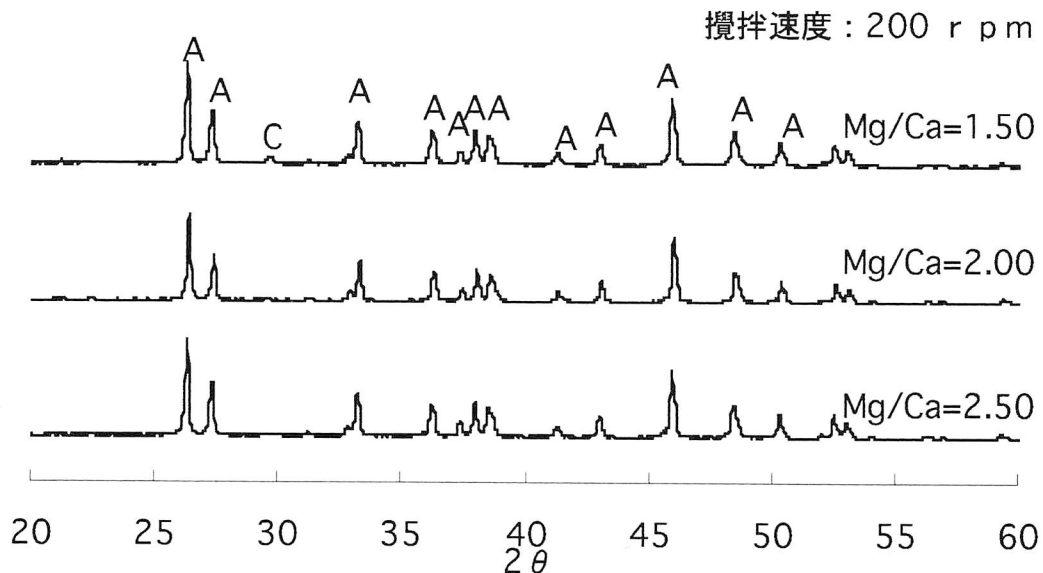


図3 塩化マグネシウムを添加して合成した炭酸カルシウムのX線回折図形

A：アラゴナイト型炭酸カルシウム

C：カルサイト型炭酸カルシウム

粒子の形状は図4と同様であった。

3.3 石灰乳の温度と生成相および形態との関係

塩化マグネシウムをMg/Ca=2.0、石灰乳の攪拌速度を200rpmとし、その温度を25℃、50℃および80℃として軽質炭酸カルシウムを合成した。その結果、いずれの温度においてもアラゴナイト型炭酸カルシウム単一相が得られた。

また、各温度で合成した炭酸カルシウムの粒子はいずれも針状であった。その大きさは50℃で長さ19 μm×太さ3 μm、80℃で長さ40 μm×太さ3 μm（図5参照）であり、温度の上昇に伴って粒子の大きさが大きくなることが明らかになった。

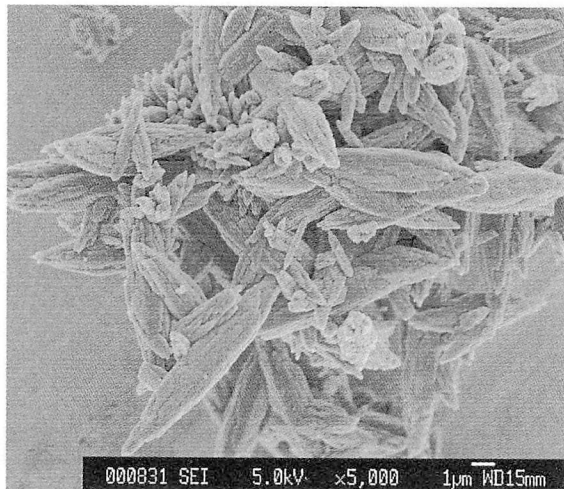


図4 アラゴナイト型炭酸カルシウムの
電子顕微鏡写真
Mg/Ca=2.0, 攪拌速度: 200rpm,
反応温度: 25℃

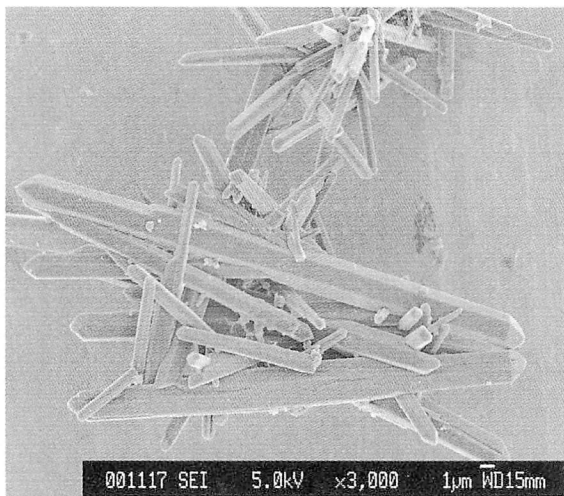


図5 アラゴナイト型炭酸カルシウムの
電子顕微鏡写真
Mg/Ca=2.0, 攪拌速度: 200rpm,
反応温度: 80℃

4. 結 論

以上の結果より,

- (1) 炭酸カルシウムの生成相には塩化マグネシウムの添加量が大きく影響した。マグネシウムイオンが石灰乳に添加しないとカルサイト単一相が生成し, $\text{Mg}/\text{Ca}=2.0$ 以上添加するとアラゴナイト単一相が得られた。
- (2) アラゴナイトの形態の制御には炭酸ガスを吹込む際の石灰乳の温度が大きく影響し, この温度の上昇とともに得られる粒子の大きさは増大した。

謝 辞

本研究の遂行にあたり, 財団法人道央産業技術振興機構の「平成13年度高度技術研究開発助成事業」より研究助成を頂きました。深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 笹木圭子, 金属, 68, 807-816(1998).
- 2) 笹木圭子・本郷 大・恒川昌美,
資源と材料, 114, 715-720(1998).
- 3) 古崎毅・加納匡人・照井文哉,
苫小牧工業高等専門学校紀要, 37,
135-138 (2002).
- 4) 太田義夫・乾三郎・岩下哲志・春日
敏宏・阿部良弘, J.Ceram.Soc.Japan,
104, 196-200(1996).

(平成14年11月26日受理)