

## 炭酸ガス化合法によるアラゴナイトウイスキーの合成条件

太田義夫・乾 三郎\*・岩下哲志\*・春日敏宏・阿部良弘

名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町  
\*矢橋工業(株), 503-22 大垣市赤坂町大久保 4278-1

## Preparation Conditions for Aragonite Whiskers by Carbonation Process

Yoshio OTA, Saburo INUI\*, Tetsushi IWASHITA\*, Toshihiro KASUGA and Yoshihiro ABE

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466  
\*Yabashi Industries Co., Ltd., 4278-1, Okubo, Akasaka-cho, Ogaki-shi 503-22

Calcium carbonate whiskers (aragonite phase) are prepared by blowing CO<sub>2</sub> gas into the suspension consisting of Ca(OH)<sub>2</sub>-added MgCl<sub>2</sub> aqueous solution. The shape and crystalline phase of CaCO<sub>3</sub> depend on the preparation conditions. The optimum conditions for preparing the aragonite whiskers were determined. The whiskers have high aspect ratios ranging from 20 to 40 with diameters of 0.5-2 μm. A simple method for preparing aragonite whiskers by applying a carbonation process using MgCl<sub>2</sub> aqueous solution was developed.

[Received June 26, 1995; Accepted November 13, 1995]

**Key-words** : Aragonite, Whisker, MgCl<sub>2</sub>, Filler, Carbonation

## 1. 緒 言

炭酸カルシウム粉末は主に物性の向上や経済性の向上のために、ゴム・プラスチック・紙などに多量にフィラーとして使用されている。このうちプラスチックの力学的性質や熱的性質を改善・向上させるには、板状・針状あるいは繊維状などの形状を持つフィラーを用いることが好適とされている<sup>1)</sup>。炭酸カルシウムがこのような形状を持てば、プラスチックに対して従来の単なる増量用フィラーとしての役割だけでなく補強用フィラーとしての役割をも果たすことが期待できる。

針状炭酸カルシウムの合成方法として、以下のような様々な方法が報告されている。

(1) Ca<sup>2+</sup> イオンを含む溶液 (CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>CHOHCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> などの水溶液) と CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンを含む溶液 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> などの水溶液) を反応させる不均一沈殿法<sup>2)~6)</sup>

(2) Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液を加熱するなどの均一沈殿法<sup>7)~10)</sup>

(3) 非晶質炭酸カルシウムの結晶化による方法<sup>11)</sup>

(4) Ca(OH)<sub>2</sub> 懸濁液と炭酸ガスを反応させる不均一沈殿法<sup>12)</sup>

(1)~(3)は副産物が生成することや製造工程の面からも、針状の炭酸カルシウムを安価でしかも大量に製造するには不向きな方法である。一般に、炭酸カルシウムの工業的な合成方法として行われているのは、(4)の炭酸ガス化合法として知られている方法である。石灰工業では多量の生石灰を生産し、それに伴い炭酸ガスも発生する。生石灰 (CaO) と炭酸ガスを原料として用いる炭酸ガス化合法は、副産物が生成しない点や環境及び資源の有効利用の点からも有用な合成方法である。炭酸ガス化合法で容易に炭酸カルシウムの形状を制御できることが望まれる。しかし、この合成方法は石灰乳 (Ca(OH)<sub>2</sub> 懸濁液) と炭酸ガスを用

いるために(1)~(3)の方法に比べて反応条件が制約され、炭酸カルシウムの形状を制御することが難しく、通常、粒状のカルサイトが沈殿しやすい。このため、高アスペクト比の針状炭酸カルシウムを得るには、単に石灰乳に炭酸ガスを吹き込むだけでなく、アラゴナイト種結晶の添加が必要であり、更に、炭酸ガスとの反応中の pH 値を 8~9 に保持するための制御も必要となる<sup>12)</sup>。

著者らは塩化マグネシウム水溶液に生石灰あるいは消石灰 (Ca(OH)<sub>2</sub>) を加えて調製した懸濁液を用い、これに炭酸ガス化合法を適用するとにより、容易にアラゴナイトウイスキーが得られることを見いだした<sup>13)</sup>。本研究では、工業化に向けて、アラゴナイトウイスキーを製造するための最適条件について検討した。

## 2. 実験方法

MgCl<sub>2</sub> 試薬 (キシダ化学, Assay min. 98.0%) を用いて、MgCl<sub>2</sub> 水溶液 (0~0.5 mol/L) 2L を調製した。これに Ca(OH)<sub>2</sub> 特級試薬 (キシダ化学, Assay min. 96.0%) を 0.25~0.75 mol 加えて、各種懸濁液を調製した。この懸濁液をかくはんしながら約 30 min で昇温し、所定温度 (65~85°C) で炭酸ガス (市販品, 純度 99.5% 以上) を 0.1~1 L/min で吹き込んで沈殿物を得た。また、Ca(OH)<sub>2</sub> 懸濁液 (0.25 mol/L) 2L に MgCl<sub>2</sub> を 0.65 mol 加えた懸濁液を作製し、温度の影響を調べるために各温度 (30~75°C) で炭酸ガスを 0.1 L/min で吹き込んだ。沈殿物を汙過水洗して、乾燥器中約 100°C で乾燥させて試料とした。試料の結晶相を粉末 X 線回折測定 (XRD: Cu Kα; 30 kV, 15 mA) により同定した。格子定数の精密化測定には Cu Kα 線 (40 kV, 100 mA, リガク RINT 1500 V, モノクロメーター使用) を用い、回折角の位置は内部標準試料の Si と照合して校正した。試料の形状と大きさは走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 アラゴナイトウイスカーの合成条件

0.25 mol/L 及び0.325 mol/L の  $MgCl_2$  水溶液 2L に 0.5 mol の  $Ca(OH)_2$  を加えて、2 種類の懸濁液（以下、それぞれ懸濁液 1, 懸濁液 2 と呼ぶ）を調製した。図 1 に  $Ca(OH)_2$  懸濁液 (0.25 mol/L) と懸濁液 1, 懸濁液 2 に液温  $80\sim 85^\circ C$  にて炭酸ガスを 0.1 L/min で吹き込んだときの pH 値の変化を示す。X 線回折の結果から、各懸濁液とも炭酸ガスが吹き込まれるにつれて  $CaCO_3$  が生成していき、pH 値が 7 付近になったところで得られた沈殿物は  $CaCO_3$  のみであった。懸濁液の pH 値をモニターすることで炭酸化反応の終了点を把握できることが分かった。 $Ca(OH)_2$  懸濁液の場合、炭酸ガスを吹き込んで 2h 以上  $pH \geq 12$  のままであるが、その後、 $pH = 7.5$  まで急激に下がり、3h で  $CaCO_3$  の生成が完了したと思われる。したがって、 $pH \geq 12$  の懸濁液中でほとんどの  $CaCO_3$  が生成されると思われる。一方、懸濁液 1, 懸濁液 2 の場合、 $pH = 10.6 \sim 7.2$  の範囲で  $CaCO_3$  が生成される。

図 2 (a) は  $Ca(OH)_2$  懸濁液に  $80\sim 85^\circ C$  で炭酸ガスを 0.1 L/min で吹き込んで得られた  $CaCO_3$  の SEM 写真であ

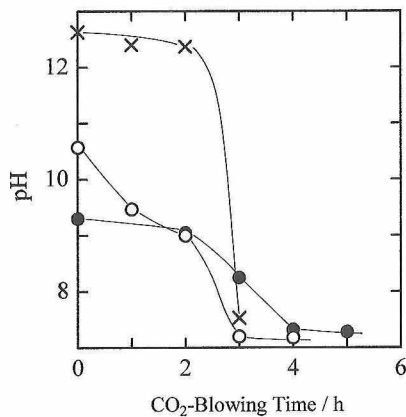


Fig. 1. Changes in pH values with blowing time of  $CO_2$  gas into the various suspensions at  $80\sim 85^\circ C$ .

× : suspension of  $Ca(OH)_2$ , ○ : suspension 1, ● : suspension 2.

る。 $CaCO_3$  の形状は細かい粒状で結晶相はカルサイトのみにあった。図 2 (b) は懸濁液 1 に  $80\sim 85^\circ C$  で炭酸ガスを 0.1 L/min で吹き込んで得られた  $CaCO_3$  の SEM 写真である。針状結晶に混じて細かい粒状の結晶が観察された。結晶相はアラゴナイトとカルサイトであり、X 線回折から求めた格子定数は、前者が  $a=0.496, b=0.797, c=0.574$  (nm), 後者が  $a=0.497, c=1.703$  (nm) であった。アラゴナイトの格子定数は JCPDS カード (41-1475) の値 ( $a=0.496230, b=0.796800, c=0.574390$ ) とよく一致し、カルサイトの格子定数は JCPDS カード (5-0586) の値 ( $a=0.498900, c=1.706200$ ) と比べて小さくなった。 $CaCO_3$  がカルサイトであるときには、Ca よりイオン半径の小さい Mg はカルサイトと同じく酸素配位数 6 をとり、結晶格子に入りやすいが、 $CaCO_3$  がアラゴナイトであるときには、Ca は酸素配位数 9 をとり、Mg はその結晶格子に入りにくい<sup>14)</sup>ためと考えられる。図 2 (c) は懸濁液 2 に  $80\sim 85^\circ C$  で炭酸ガスを 0.1 L/min で吹き込んで得られた  $CaCO_3$  の SEM 写真である。 $CaCO_3$  の形状は針状で結晶相はほとんどアラゴナイトであった。

図 3 は懸濁液 1 に炭酸ガスを 1~3h 吹き込んだときに得られた生成物の X 線回折パターンである。1h 炭酸ガスを吹き込んだときに析出した  $CaCO_3$  はカルサイトのみであった。図 1, 図 2 の結果と考え合わせると、アラゴナイトウイスカーを得るには、 $MgCl_2$  水溶液に  $Ca(OH)_2$  を加えた懸濁液の初期の pH 値が重要であると思われる。

図 4 に、 $0\sim 0.5$  mol/L の  $MgCl_2$  水溶液 2L に 0.5 mol の  $Ca(OH)_2$  を加えて調製した種々の懸濁液の pH 値と、これらに  $80\sim 85^\circ C$  で炭酸ガスを 0.1 L/min で吹き込むことによって生成したアラゴナイトとカルサイトの X 線回折ピーク強度比 ( $I_C/I_A$  比) を示す。なお、これらの懸濁液から得られる  $CaCO_3$  の X 線回折パターンにおけるアラゴナイトの  $d=0.340$  nm の X 線回折強度を  $I_A$ , カルサイトの  $d=0.303$  nm の X 線回折強度を  $I_C$  とした。懸濁液の pH 値は  $MgCl_2$  水溶液の濃度が高くなるにつれて低下し、0.375 mol/L 以上で 9 付近になった。懸濁液は  $Ca(OH)_2$  に対する  $MgCl_2$  の割合が増すと  $Ca(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow$

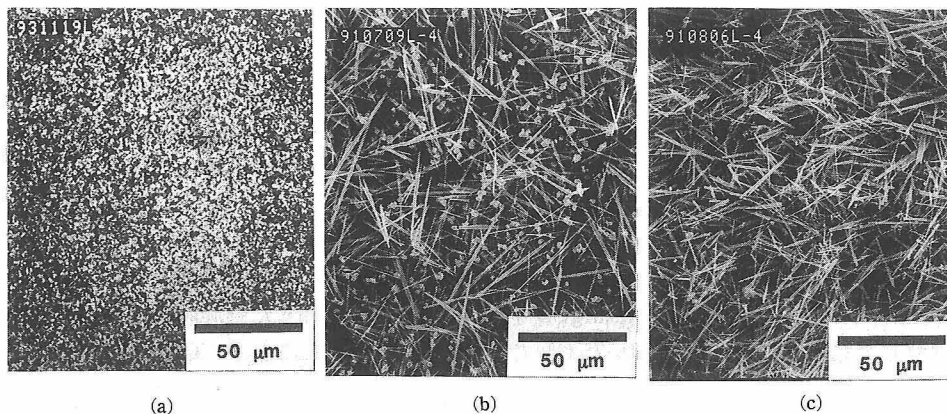


Fig. 2. SEM photographs of  $CaCO_3$  obtained by blowing  $CO_2$  gas into the various suspensions at  $80\sim 85^\circ C$ . (a) suspension of  $Ca(OH)_2$ , (b) suspension 1, (c) suspension 2.

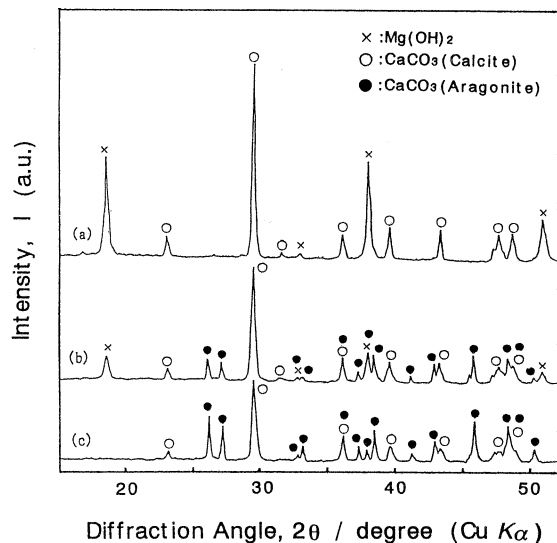


Fig. 3. XRD patterns of the products obtained by blowing  $\text{CO}_2$  gas for various time into the suspension 1. Blowing time : (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h.

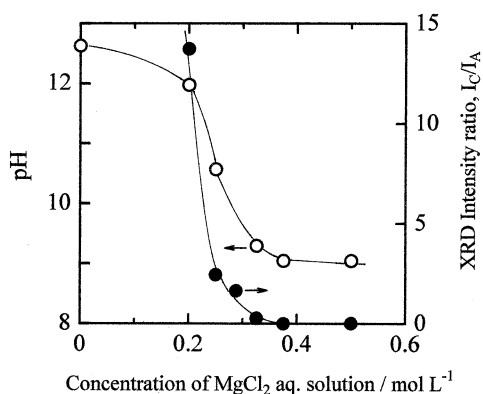


Fig. 4. Initial pH of the suspension prepared by introducing  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  into  $\text{MgCl}_2$  aqueous solution and XRD intensity ratio ( $I_C/I_A$ ) of  $\text{CaCO}_3$  obtained by blowing  $\text{CO}_2$  gas into the suspension.

$I_C$  : XRD peak (104) intensity of calcite,  
 $I_A$  : XRD peak (111) intensity of aragonite.

$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$  の反応が進み、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の減少のため pH が低下するものと思われる。更に、 $\text{MgCl}_2$  の割合が増して反応が進むと ( $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ ) 水溶液中に  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  が懸濁している状態となり、 $\text{pH} = 9$  ぐらいで一定となる。また、 $\text{MgCl}_2$  水溶液の濃度が高くなるにつれてカルサイトの生成量は減少し、 $0.375 \text{ mol/L}$  以上ではアラゴナイトのみを得ることができた。したがって、 $\text{MgCl}_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の比率を調整し  $\text{pH} = 9$  とした懸濁液に炭酸ガスを吹き込むことによってアラゴナイトウイスキーが得られることが分かった。

図 5 に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  懸濁液 ( $0.25 \text{ mol/L}$ ) 2L に  $\text{MgCl}_2$  を  $0.65 \text{ mol}$  加えて調製した懸濁液に各温度 ( $30 \sim 75^\circ\text{C}$ ) で炭酸ガスを  $0.1 \text{ L/min}$  で吹き込んで得られた  $\text{CaCO}_3$  の X 線回折ピーク強度比 ( $I_C/I_A$  比) を示す。温度が低くなるとカルサイトが増え、 $60^\circ\text{C}$  以上ではほぼアラゴナイトが得

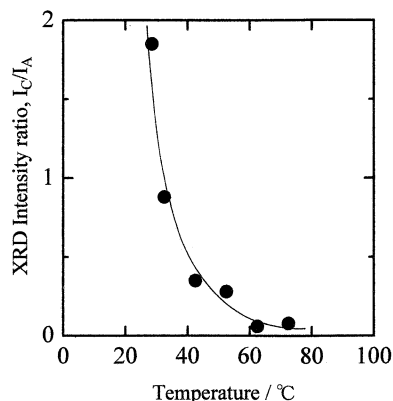


Fig. 5. XRD intensity ratio ( $I_C/I_A$ ) of  $\text{CaCO}_3$  obtained by blowing  $\text{CO}_2$  gas into the suspension consisting of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -added  $\text{MgCl}_2$  aqueous solution at various temperatures.  $I_C$  : XRD peak (104) intensity of calcite,  $I_A$  : XRD peak (111) intensity of aragonite.

られることが分かった。

また、 $\text{MgCl}_2$  水溶液 ( $0.325 \text{ mol/L}$ ) 2L に  $0.5 \text{ mol}$  の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を加えた懸濁液に  $65 \sim 80^\circ\text{C}$  で  $0.1 \sim 1 \text{ L/min}$  の流量で炭酸ガスを吹き込んで得られるアラゴナイトウイスキーの形状を観察した。炭酸ガス流量を小さくするに従って、反応時間 (炭酸ガスを吹き込んで懸濁液の pH 値が 7 付近になるまでの時間) が長くなり、アスペクト比の大きいアラゴナイトウイスキーが得られた。

$0.16 \sim 0.49 \text{ mol/L}$  の  $\text{MgCl}_2$  水溶液 2L に  $\text{pH} = 9$  となるように  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を加えて各種濃度の懸濁液を調製した。これに  $65 \sim 80^\circ\text{C}$  で炭酸ガスを  $0.1 \text{ L/min}$  で吹き込んで得られるアラゴナイトウイスキーの形状を観察した。懸濁液の濃度が高くなるに従って、反応時間が長くなり、長いアラゴナイトウイスキーが得られた。アスペクト比は  $20 \sim 40$  で変化は見られなかった。

懸濁液の濃度や温度を高く、炭酸ガス流量を小さくして反応時間を長くすると、長いアラゴナイトウイスキーが得られた。結晶核生成速度より結晶成長速度が大きくなってアラゴナイト結晶が成長するとき、長さ方向 ( $c$  軸) の結晶成長速度が大きい<sup>13)</sup> ためと思われる。

水に対する炭酸ガスの溶解度は温度の上昇とともに減少する<sup>15)</sup>。水に溶解した炭酸ガスは  $\text{pH} \leq 5$  では大部分が  $\text{CO}_2$  の形で、 $\text{pH} = 8$  では大部分が  $\text{HCO}_3^-$  の形で存在し、 $\text{pH} = 9$  になって初めて 5% 程度が  $\text{CO}_3^{2-}$  として存在する<sup>15)</sup>。同様に、炭酸ガスが  $\text{MgCl}_2$  水溶液に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を加えた懸濁液に吹き込まれた場合も、 $\text{CO}_3^{2-}$  の量はその pH 値や温度に影響されると思われる。 $\text{pH} < 7$  の  $\text{CaCl}_2$  水溶液に炭酸ガスを吹き込んでも、炭酸ガスは  $\text{CO}_3^{2-}$  とならないため  $\text{CaCO}_3$  は沈殿しない。一方、 $\text{MgCl}_2$  水溶液に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を加えた懸濁液は  $\text{pH} \geq 9$  であるので、炭酸ガスが吹き込まれると  $\text{CaCO}_3$  が沈殿する。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の水酸基と吹き込まれた炭酸ガスとから生成した  $\text{CO}_3^{2-}$  が  $\text{CaCl}_2$  の  $\text{Ca}^{2+}$  と反応して  $\text{CaCO}_3$  が沈殿すると思われる。このとき、pH 値を 9 付近に調整し、温度を  $60^\circ\text{C}$  以上にし

た懸濁液を用いると、アラゴナイトウイスキーが沈殿する。

水面に近い海水は炭酸カルシウムに対して過飽和になっている。このような海洋条件下では、 $Mg^{2+}$  イオンのまわりに  $CO_3^{2-}$  イオンが配位しやすくカルサイトの核生成が起こりにくくなるために、結晶化が生じたとき、準安定相であるアラゴナイトが最初に沈殿する<sup>16)</sup>。 $Ca^{2+}$  イオンと  $CO_3^{2-}$  イオンが結びついて  $CaCO_3$  が沈殿するとき、アラゴナイト相より少し大きいエントロピーを持つカルサイト相が沈殿しやすい<sup>17)</sup>。 $Mg^{2+}$  イオンは希薄溶液中でアラゴナイトのカルサイトへの転移を著しく抑える<sup>18)</sup>。これらの報告から、 $Mg^{2+}$  イオンはカルサイト相の生成を妨げる役割や生成したアラゴナイト相を安定化させる役割を考えると考えられる。アラゴナイトウイスキーが得られた懸濁液は  $pH \approx 9$  であり、 $Mg^{2+}$  イオンも存在することから、 $CO_3^{2-}$  イオンの量や活性に大きな影響を及ぼす。この懸濁液に炭酸ガスを吹き込んだとき、 $CO_3^{2-}$  イオンとして存在する割合が小さくなることや  $Mg^{2+}$  イオンによるカルサイト核生成の抑制が準安定相であるアラゴナイトを沈殿させた主な原因と考えられる。

### 3.2 アラゴナイトウイスキーの工業的製法

先に、アラゴナイトウイスキーを得るために使用される  $MgCl_2$  がリサイクルできることを提案した<sup>13)</sup>。本実験では、実際にこの方法を用いて効率よくアラゴナイトウイスキーが製造できるか、また、得られたアラゴナイトウイスキーの形状などに変化がないか検討した。図6に示される工程に従って、アラゴナイトウイスキーの合成を繰り返した。 $MgCl_2$  水溶液 (0.375 mol/L) 150 L に 37.5 mol の  $Ca(OH)_2$  を加えた懸濁液に  $80^\circ C$  で  $CO_2$  を含んだガス ( $CO_2$  濃度: 約25 vol%) を 12 L/min で吹き込んだ (工程1)。ここでは、原料として消石灰 (マイクロスター T, 矢橋工業), 塩化マグネシウム六水和物 (ホワイトにがり, ナイカイ塩業) を使用した。また、 $CO_2$  の濃度は炭酸ガス (市販品, 純度99.5%以上) を空気で希釈して生石灰製造工程での排ガスと同様の  $CO_2$  濃度 (約25 vol%) にした。次に、工程1で合成されたアラゴナイトウイスキーを遠心分離機によって  $MgCl_2$  水溶液と分離した (工程2)。回収した  $MgCl_2$  水溶液の濃度を超音波濃度計によって測定した後、工程2で失われた  $MgCl_2$  と水を補充して、0.375 mol/L の  $MgCl_2$  水溶液を調製した (工程3)。この  $MgCl_2$  水溶液を再び工程1の合成反応に用いた。図7 (a) はこの一連の工程を1回、(b) は5回繰り返して得られた  $CaCO_3$  である。このように、 $MgCl_2$  水溶液を循環させながら、同様のアラゴナイトウイスキーを得ることができた。

### 4. まとめ

(1)  $MgCl_2$  水溶液に  $Ca(OH)_2$  を加えて  $pH \approx 9$  となるように調製した懸濁液に、 $60^\circ C$  以上で炭酸ガスを吹き込むことによってアラゴナイトウイスキーが単相で得られた。懸濁液の濃度・温度・炭酸ガス流量を変えることに

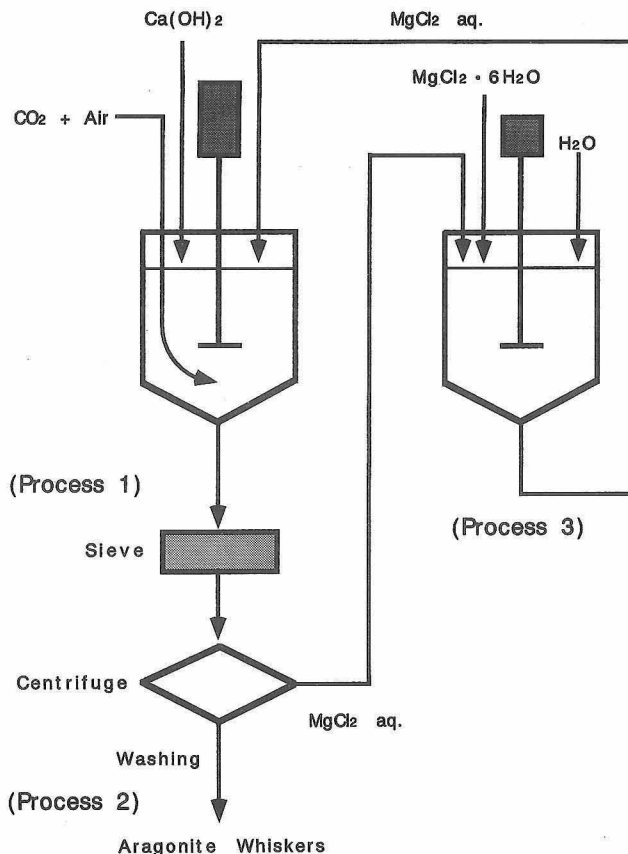


Fig. 6. Cyclic fabrication process for synthesis of aragonite whiskers.

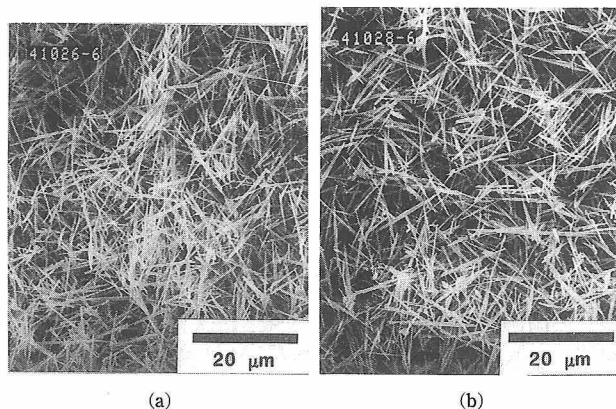


Fig. 7. SEM photographs of aragonite whiskers obtained by the "cyclic fabrication process" shown in Fig. 6. (a) Whiskers gathered by the first time cyclic fabrication, (b) Whiskers gathered by the fifth time cyclic fabrication.

よってアラゴナイトウイスキーの長さやアスペクト比を変えることができ、直径  $0.5 \sim 2 \mu m$ 、アスペクト比  $20 \sim 40$  のアラゴナイトウイスキーが得られた。

(2)  $MgCl_2$  水溶液を再利用しながら、工業的に有用な炭酸ガス化合法でアスペクト比の大きいアラゴナイトウイスキーを容易に製造できた。

謝 辞 本研究において、格子定数の精密化測定にご協力頂

いた、岐阜県工業技術センター・石樽芳直氏に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 例えば, 由井 浩, “複合プラスチックの材料設計 第二版”, プラスチックス・エージ (1985) pp. 33-34.
- 2) 野田稲吉, 工化, **37**, 729-32 (1934).
- 3) J. L. Wray and F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2031-34 (1957).
- 4) Y. Hiragi, S. Kachi, T. Takada and N. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2361-64 (1966).
- 5) 荒井康夫, 安江 任, 石膏と石灰, No. 216, 3-25 (1988).
- 6) 亀山研郎, 上野 覚, 岡山県工業技術センター報告, No. 14, 3-6 (1988).
- 7) H. Wakita and S. Kinoshita, *J. Cryst. Growth*, **71**, 807-09 (1985).
- 8) M. Giordani and D. Beruto, *J. Cryst. Growth*, **84**, 679-82 (1987).
- 9) 小嶋芳行, 佐渡友明子, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1145-53 (1992).
- 10) 加藤昭夫, 城之園恵子, 永島聡子, 石膏と石灰, No. 245, 40-44 (1993).
- 11) 小嶋芳行, 川野辺晃生, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1145-52 (1993).
- 12) 田中宏一, 堀内秀樹, 大久保 勉, 石膏と石灰, No. 216, 60-67 (1988).
- 13) Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kasuga and Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1983-84 (1995).
- 14) 北野 康, 工化, **59**, 1346-50 (1956); 北野 康, 現代化学, [6] 12-19 (1974).
- 15) 北野 康, 市川 勝, 長 哲郎, 井上祥平, “炭酸ガスの化学”, 共立出版 (1976) pp. 147-51.
- 16) P. Henderson, “Inorganic Geochemistry”, Pergamon Press (1982) p. 297.
- 17) D. Beruto and M. Giordani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 2457-61 (1993).
- 18) J. L. Bischoff and W. S. Fyfe, *Am. Jour. Sci.*, **266**, 65-79 (1968).