

氏 名	田 中 宏 一
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 2 年 12 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 40 年 3 月 東北大学工学部応用化学科卒業
学 位 論 文 題 目	塩基性炭酸カルシウムを経由する沈降炭酸カルシウムの 合成に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 奥協 昭嗣

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

石灰乳の中に CO₂ ガスを吹き込んでいくと、やがて沈降炭酸カルシウムと呼ばれる極めて微細な結晶が析出する。この半回分的な炭酸カルシウム製造法は比較的簡単なので我が国においても古くより採用されている。

すなわち、明治42年、長径1～3 μm、短径0.5～1 μmの紡錘状カルサイトが、ついで、昭和2年、粒径0.03～0.15 μmの立方体状カルサイトがそれぞれ白石工業（株）によって生産開始されたが、その方法は、上記半回分式であり、年間生産額は、昭和40年157千t、昭和55年213千t、昭和63年314千tと増加している。

これら沈降炭酸カルシウムは、当初、主にゴムまたは合成樹脂のフィラー用に生産されたものであったが、一部、製紙工業においても使用されていた。しかし、その量は昭和45年頃、僅かに29千t/年に過ぎず、同工業におけるカオリンクレーの年間使用量200千tに比べればまさに微々たるものであった。

製紙工業における塗工用顔料に沈降炭酸カルシウムが用いられなかった理由は種々考えられる。元来、印刷用紙には、ある基準値以上の白紙光沢度、印刷光沢度、印刷強度といった性質が要求されるが、カオリンクレーと異なり、上記2種の沈降炭酸カルシウムでは、その条件を満たし得なかったのがその理由の一つである。

しかし、それにもまして大きな理由は、カオリンクレー（特に米国ジョージア州カオリンクレー）が安価でかつ十分安定的に供給されたことにあると思われる。そのため、沈降炭酸カルシウムを塗

工用顔料に積極的に利用しようという研究がほとんど行われなかった。

即ち、カルサイト型沈降炭酸カルシウムは、上記のように、明治42年より石灰乳の炭酸化による方法で工業生産されているが、最近製紙塗工用顔料として望まれている粒径 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ の立方体状カルサイトを製造する技術を確立する研究が積極的に行われなかった。また、アラゴナイト型沈降炭酸カルシウムは、カルサイト以上に製紙塗工用顔料としての性能に期待をよせられているが、種々の研究報告はあるものの、経済的な工業製法が開発されなかった。ところがこの要因は、昭和49年第1次オイルショックを契機として一変した。即ち、輸入カオリンの安定供給体制に不安が生じ、価格も原油の高騰に比例し急速に高まった。そして、新たに塗工用顔料の検討がはじまり、筆者らもカオリンクレーに物性的に匹敵する沈降炭酸カルシウム生産するべく、研究を開始した。まず、炭酸カルシウムを合成する時の条件と製品との関係を詳細に研究した。すなわち、溶液については、粘度、温度および石灰乳濃度、また、通気ガスについては、 CO_2 濃度、通気流量および通気時間、および添加種晶については、結晶の種類、大きさおよび添加量を、それぞれ、変化させた実験を行い、立方体状カルサイト及び柱状アラゴナイトの生成条件をそれぞれ明らかにするとともに、反応中間体として塩基性炭酸カルシウムをまず合成し、その後の生成条件を制御すれば、任意の大きさをもつ立方体状カルサイト及び柱状アラゴナイトを製造しうることを見出した。

なお、本製造法によってコントロール生産された炭酸カルシウムは、製紙塗工用顔料として優良な性状を有しており、カオリンクレー顔料の欠点、すなわち、紙面白色度およびインク受理性を向上させるとともに、光沢度および印刷強度に遜色みられず、製紙業界から次々と出された高品位化に対する要求にも十分応えられるものであった。奥多摩工業（株）では、昭和51年より製紙用沈降炭酸カルシウムの生産を開始し、その出荷量は、昭和51年には、 $4,600\text{t}/\text{年}$ であったものが、昭和63年には、 $110,000\text{t}/\text{年}$ に達している。

本論文は、この間の研究開発経緯について主として述べたもので、一部、半回分法ではなく、連続法によって、繊維状のアラゴナイトを合成した研究結果についても記してある。

第2章 塩基性炭酸カルシウムの合成について

CO_2 ガスを吹き込む方式による石灰乳の炭酸化反応において、反応液の導電率変化パターンと、50%炭酸化率時に生成した生成物の粉末X線回析図を測定することにより、塩基性炭酸カルシウムが生成する時は、導電率の一次降下及び二次降下の間に、いわゆるB降下という独特な導電率降下が生じることを確認した。また、反応開始温度、石灰乳粘度、 CO_2 ガスの初期段階吹き込み速度、攪拌速度、石灰乳粒子濃度が塩基性炭酸カルシウムの生成に及ぼす影響を調べることに、溶液中の $[\text{OH}^-]$ 濃度と塩基性炭酸カルシウムの核生成に密接な関係があることを示唆した。

第3章 50%炭酸化率塩基性炭酸カルシウムの組成分析について

通称50%炭酸化率と呼ばれる試料について、粉末X線回析を行ったところ、まず遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在することが確認された。しかし、そのIR吸収スペクトルを水酸化カルシウムのそれと比較すると、OH基の伸縮振動が水酸化カルシウムのそれより低波数側にずれていることから、試料中

の Ca(OH)_2 が全て遊離状態にある訳でなく、一部別の結晶になっていると結論した。そして、試料溶液に陽イオン交換樹脂を滴下していった時の導電率に関する直線部分と曲線部分とから、炭酸カルシウムと水酸化カルシウムのモル比を計算したところ、2 : 1.143であったこと、ならびに Schimmel が報告した塩基性炭酸カルシウムの示性式が $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ であることから、50%炭酸化率試料の組成を $2\text{CaCO}_3\text{Ca(OH)}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + 0.143\text{Ca(OH)}_2$ と推定した。

第4章 塩基性炭酸カルシウムの中安定性におよぼす各種添加剤の影響

塩基性炭酸カルシウムを工業的に利用する場合、水中で安定であることが望ましい。そこで温度を変えてその安定性を調べたところ、20℃以下ではかなり安定であったが、30℃以上になると2～3日後には、 CaCO_3 と Ca(OH)_2 に分解した。また、30℃で種々の添加剤を微量添加したところ、水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩およびリン酸塩などは水中安定性を向上させ得なかったが、対試料100モル当たり0.5モル相当量の硫酸塩を添加した場合、硫酸アルミニウムを除き、7日間経過しても分解しなかった。これは、硫酸塩が塩基性炭酸カルシウムの表面に吸着された為でないかと考えられる。また、硫酸アルミニウムが効果を示さなかったのは、溶液中の Ca^{2+} と反応して、Ettringite [$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$] が一部形成されることによって、 SO_4^{2-} の効果が減少した為と推定した。

第5章 立方体状カルサイト型炭酸カルシウムの合成

粒径の揃った、しかも分散性の良い立方体状カルサイト型炭酸カルシウムを生成させるのに、塩基性炭酸カルシウムをまず製造し、それに種晶を添加した後、さらに CO_2 ガスを吹き込む反応プロセスが有効であることを指摘した。元来、塩基性炭酸カルシウムは、 $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ の組成式で示され、 Ca(OH)_2 の66.7%が炭酸化された形になっている。しかし、石灰乳溶液を60%程度炭酸化した時には、塩基性炭酸カルシウムのほかに炭酸カルシウムが一部生成した。そこで、50%程度の炭酸化率時に種晶を添加する方式を採用したところ、添加量によって粒径を制御できることを見いだした。また、反応開始温度および CO_2 ガス吹き込み量を大にすると、アラゴナイトの混入率も増加した。

第6章 柱状アラゴナイト型炭酸カルシウムの合成

製紙塗工用顔料として、立方体状カルサイトより性能の良いアラゴナイトを、塩基性炭酸カルシウムを経由させることにより粒径均一かつ分散性良好に得ることを明らかにした。また、反応温度が柱状アラゴナイトの生成に影響し、35℃では立方体状カルサイトの混入を生じ、40℃以上ではSEM写真上でその混入は認められなくなること、および温度が高くなるにつれて柱状アラゴナイトの粒径が大きくなり、その理由として反応温度が高くなるにつれて塩基性炭酸カルシウムよりアラゴナイトへの転移開始が低炭酸化率域へ移行していることを明らかにした。また、 CO_2 ガス吹き込み量の増加はカルサイトの混入率を増大させ、攪拌速度は、柱状アラゴナイトの分散性に影響を与えた。

第7章 繊維状アラゴナイト型炭酸カルシウムの合成

前章で述べた柱状アラゴナイトの80%炭酸化率中間生成物を種晶とし、完全混合槽連続反応法により、平均粒径20 μ m程度の繊維状アラゴナイトを合成し得ることを明らかにした。その際、反応温度および反応液 pH が繊維状アラゴナイトの生成に影響し、温度50℃以上および pH 8～9の比較的狭い範囲で繊維状アラゴナイトが生成した。また、種晶の添加率により繊維状アラゴナイトの粒径をコントロールできるが反応ガス中の CO₂および石灰乳粒子濃度は影響を与えなかった。

第8章 総括

塩基性炭酸カルシウムの生成に影響をおよぼす諸因子、およびこれを経由して立方体状カルサイト柱状アラゴナイトを生成させる諸条件また、繊維状アラゴナイトを生成させる諸条件を実験的に調べてきた内容を総括し、さらに、塩基性炭酸カルシウム生成機構のさらに詳細な解明と塩基性炭酸カルシウムの工業材料としての応用研究の推進および繊維状アラゴナイトの生成機構のさらに詳細な解明が必要であることを指摘した。

審査結果の要旨

製紙工業における塗工用顔料としては、これまで、専ら、カオリンクレーが用いられていたが、紙が多様化するにつれ、印刷特性のすぐれた新しい顔料の開発が求められている。

著者は、水酸化カルシウムスラリー中に、二酸化炭素を吹込む半回分法を用いて、まず塩基性炭酸カルシウムスラリーを製造し、その後、これを中間原料として所求粒径のカルサイトまたはアラゴナイトを製造するプロセスを開発したが、これらは顔料として極めて優良な性質を有しており、製紙工業より次々と出された要求にも十分応えられるものであった。

本論文は、主として、この新顔料開発の際得られた成果をまとめたもので、全編8章より成り、一部繊維状のアラゴナイトを合成した際の研究成果も述べている。

第1章は緒論である。

第2章は、中間原料である塩基性炭酸カルシウムを合成するための反応条件探索結果を述べたもので、二酸化炭素ガスを短時間通気したのち、一時通気を極端にへらすことによって過飽和度の制御と必要量の核発生を行ない、その後再び通気量を増加させ、主として結晶を成長させるという、三段階法を提案している。

第3章は、前章の方法で水酸化カルシウムスラリーを約50%炭酸化した中間原料を、熱分析、IR分析およびイオン交換樹脂滴定によって分析した結果を述べたもので、中間原料と水酸化カルシウムとの混合物であることを確認している。

第4章は、中間原料の水中安定性を調べた結果を述べたもので、30℃の水中では約3日で完全に分解するのに対し、硫酸イオンを約0.5モル%混入させると約7日経過してもほとんど分解しないことを見出している。

第5章は、中間原料に二酸化炭素を吹込んで、立方体状のカルサイトを製造する場合、平均粒径0.05 μm のカルサイトを種晶として添加すると、種晶添加量とともに粒径が小さくなることを見出すとともに、粒径に及ぼす温度、スラリー粘度、通気量などの影響を詳細に調べた結果を述べている。

第6章は、中間原料に二酸化炭素を吹込んで柱状のアラゴナイトを製造する場合、溶液温度を40℃以上にする必要があることを見出すとともに、粒径に及ぼすスラリー粘度、攪拌数、通気量などの影響を詳細に調べた結果を述べている。

第7章では、完全混合槽型反応器に水酸化カルシウムスラリーを連続的に流して沈降炭酸カルシウムを製造する場合、温度を55℃以上、pHを8~9になるように反応条件を設定すると、長径10~20 μm 、アスペクト比20~30の繊維状アラゴナイトを製造しうることを見出すとともに、第6章で述べたアラゴナイトを種晶として添加すると、その添加量によって長径を任意に変えられることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は任意粒径のカルサイトまたはアラゴナイトの製造条件を確立し、優秀な新顔料開発に成功するに至った結果を述べたもので、晶析工学ならびに化学工業の発展に寄与する所が少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。