

液相法を用いた水酸化カルシウムの生成に及ぼすオキシカルボン酸の影響

日大生産工(院) ○中曾 和弘
日大生産工 田中 智・町長 治

1. 緒言

近年、水酸化カルシウムは安価な塩基素材としてだけでなく、結晶粒径の大きなものは保水性・安定性・可塑性に優れ、小さいものは反応性・吸着性に優れた面を持ち環境保全のための不可欠な資材となっており、年々環境需要は増加している。

これまでにCaOの水和反応による水酸化カルシウムの生成において、糖類やカルボン酸の添加により水酸化カルシウムの形態制御や比表面積増大が述べられている。これらの現象はCaO表面に可溶性Ca²⁺-糖錯体が生成し、表面を覆うことにより水和を抑制するが、一部のCaOの水和により水和温度が上昇することで錯体が崩壊し、一気に水和が始まり水酸化カルシウム超微粒子がえられると報告されている¹⁾。一方、NaOH-CaCl₂系液相法では、安江らがメタノールを添加し水酸化カルシウムの層間を剥離させることにより、六角板状に水酸化カルシウムの形態制御ができることを報告している²⁾。

本研究ではNaOH-CaCl₂液相法において、オキシカルボン酸を用いカルシウム錯体の過飽和現象を引き起こすことで、生成する水酸化カルシウムの結晶に及ぼす影響を検討した。

2. 方法

水酸化カルシウムの生成におよぼすオキシカルボン酸添加量の影響について検討した。0.25M-CaCl₂水溶液200cm³中に全水溶液400cm³に対して0~1.0mass%のオキシカルボン酸を添加し、0.50M-NaOH水溶液200cm³を10cm³/min.の速度で滴下した。反応温度

25°Cで行い、CaCl₂水溶液中のpHおよび電気伝導率から錯生成、Ca(OH)₂結晶の析出を確認し、添加濃度における生成量からCa(OH)₂の性状について検討した。また、生成物を粉末X線回折法(以下XRDと略す)により化学組成の同定、赤外分光装置により解析、走査型電子顕微鏡により結晶観察を行い、BET比表面積を測定し検討した。

反応後の溶液について各種分析法を用いてカルシウム量を検討した。オキシカルボン酸にはDL-リンゴ酸二ナトリウム、クエン酸三ナトリウムを用いた。

3. 結果および考察

Ca(OH)₂飽和溶液を用いて電気伝導率の変化によりDL-リンゴ酸、クエン酸によるCa錯体形成の確認を行った。図1より、脱炭酸水を滴下した場合、Ca(OH)₂飽和溶液が希釈されるために電気伝導率は減少する。これに対しDL-リンゴ酸、クエン酸添加系では初期段階においては滴下初期では減少するが、一定量を超えると緩やかに上昇する。これは、Ca²⁺イオンとオキシカルボン酸の間に電気伝導率の低い錯化合物を生成したためと示唆され、Ca²⁺イオンとDL-リンゴ酸、クエン酸の間に錯形成が起きていることが示唆される。

この錯形成作用をもとに、Ca(OH)₂の生成におよぼすDL-リンゴ酸二ナトリウム、クエン酸三ナトリウム添加量の影響について検討した。図2より、無添加系ではCaCl₂水溶液中の電気伝導率はNaOH水溶液30cm³程度滴下後から直線的に減少する。これは、Ca²⁺イオンとNaOHのOH⁻が反応しCa(OH)₂の結晶が析

出するためと考えられる。添加系では0.25mass%では90cm³程度滴下後から減少する。無添加系に比べ滴下量が多くなるのは、DL-リンゴ酸とCa²⁺イオンが安定な金属錯体を形成しているためと考える。また、0.50mass%以上の添加量では曲線的な変化は見られないが電気電導率の変化が平坦になる領域があることから、DL-リンゴ酸-Ca錯体とOH⁻の間で平衡状態にあると考えられる。

次にDL-リンゴ酸二ナトリウム添加量における生成物のXRDについて図3、4に示す。X線回折図からすべての添加量においてCa(OH)₂が生成していることが確認でき、その回折強度は添加量の増加に伴い減少する。これは、アルカリ条件下ではオキシカルボン酸はカルシウム化合物を生成しやすいことが知られているため、反応過程においてCa(OH)₂の生成と同時に、DL-リンゴ酸のカルシウム塩が生成したものと考えられる。また、各添加量の回折強度の相対値から、添加量の増加とともに六角板上の厚みに相当する(001)面の相対値が大きくなり、幅に相当する(110)面の相対値に顕著な変化がみられなかった。したがって、横軸にあたるa軸方向の結晶成長が阻害され、縦軸にあたるc軸方向に結晶成長した柱状結晶にCa(OH)₂が生成したものと示唆される。

以上のことから、これまでにクエン酸ナトリウム添加系では、液相法において確認されなかった、添加量に伴う結晶形の変化が見られたことから、今後、添加剤の化学組成、構造からのCa(OH)₂結晶の形態制御への予測が期待される。

【参考文献】

- 1) Y.Kojima, N.Sou, S.Kaneko, T.Yasue, *J.Soc. Inorg. Mater. Japan*, **10**, (2003), 152-158.
- 2) T.Yasue, Y.Tsuchida, Y.Arai, *J.Soc. Inorg. Mater. Japan (Gypsum&Lime)*, **189**, (1984), 83-91.

