

溶解再析出によるカルシウム複塩ラピドクリカイトの合成

日大生産工(院) ○鶴澤 宗太郎 日大生産工 松本 真和 亀井 真之介

1. まえがき

カルシウム資源は地球上に豊富に存在しており、とても安価な資源である。日本においても、カルシウム資源である海水や石灰鉱床が数多く存在することから、多岐に渡る用途でカルシウム材料は活用されている。カルシウム材料の多くは炭酸カルシウム(CaCO_3)や硫酸カルシウム二水和物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)などの単塩構造を有するカルシウム化合物が主であるが、複塩構造のカルシウム化合物が存在する。複塩とは2種以上の陽イオンまたは陰イオンが規則正しく配列した結晶構造であり、化学組成によっては単塩よりも優れた特性を示す可能性がある。本研究で合成目的としているラピドクリカイト($\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)は、 CaCO_3 および $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の単塩で構成されている複塩であり、 Ca^{2+} を軸に SO_4^{2-} と CO_3^{2-} が交互に規則的に配列された結晶構造¹⁾となっている(Fig.1)。 CaCO_3 はゴム、製紙、プラスチック、顔料およびセメントなどに材料利用されており、もう一方の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ もセメントとしてのインフラ材料、壁材および天井材などの石膏ボードとして幅広く利用されている。このため一つの結晶構造の中にこれら二つの物質を有するラピドクリカイトは材料利用性が高いと考えている。天然ラピドクリカイト鉱物の産出報告では、ルーマニアの洞窟内に硫酸塩泉が存在し、それに起因した硫酸イオンが洞窟壁である石灰岩(CaCO_3)表面への接触が起こることによって析出されるとの報告がある²⁾。そこで本研究では、この天然生成メカニズムを基に炭酸カルシウムを硫酸で溶解させ、再析出させる方法を用いてカルシウム複塩ラピドクリカイトの単一合成を検討した。ラピドクリカイトと結晶系が同じである炭酸カルシウム準安定相のアラゴナイトを前駆体として考え、この反応経路からのラピドクリカイト合成を検討した。反応場としてアラゴナイトが生成されやすい高温下での合成条件³⁾を検討した。また、ラピドクリカイトを構成する $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 仕込みモル比についても得られる

生成物に違いが出るため^{2), 4), 5)}、出発原料となる硫酸濃度を变化させて合成実験を行った。

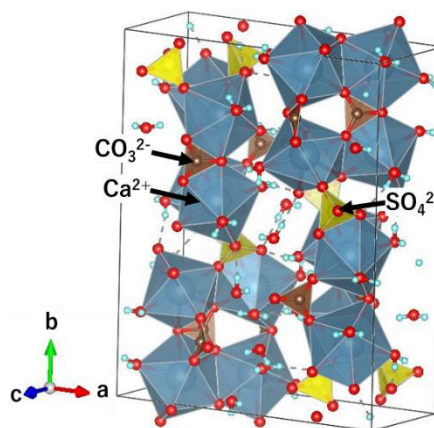


Fig.1 ラピドクリカイトの結晶構造¹⁾

2. 実験方法および測定方法

出発原料には、炭酸カルシウム(純度98.0% 関東化学製)と硫酸(関東化学製)を用いた。炭酸カルシウムに対して、硫酸をモル比10~200で変化させ、反応体積が100mLになるように溶解させた。その後、溶液がpH10となるように水酸化ナトリウム(純度97.0% 関東化学製)を添加させ、溶液を均一に保つために攪拌速度を300rpmに設定し、5分間析出を促した。また、同じ条件下において、反応場の温度を50℃にして溶解再析出を行った。得られた生成物はろ過および洗浄を行い、一日乾燥(40℃)をさせた。キャラクター評価は、X線回折(XRD)測定を行い目的物の評価をした。

3. 実験結果および検討

Fig.2 に炭酸カルシウムと硫酸のモル比を変化させて得られた生成物のXRD測定結果を示す。 SO_4^{2-} を増加させ変化させたが、ラピドクリカイトに帰属される特有の回折ピークは観察されなかった。室温下での析出反応では前駆体とするアラゴナイトが生成されず、 $2\theta=29.4^\circ$ に回折ピークを有するカルサイトが主として得られた。

Synthesis of calcium double salt Rapidcreekite
by dissolution and reprecipitation

Sotaro UZAWA, Masakazu MATSUMOTO and Sinnosuke KAMEI

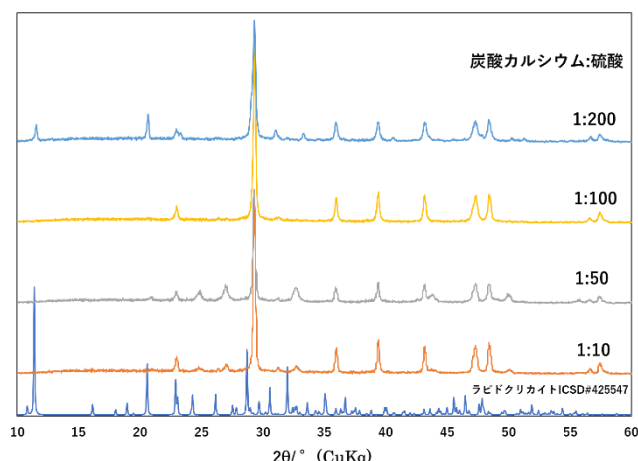


Fig.2 炭酸カルシウム:硫酸モル比を変化させて得られた生成物のXRD図形

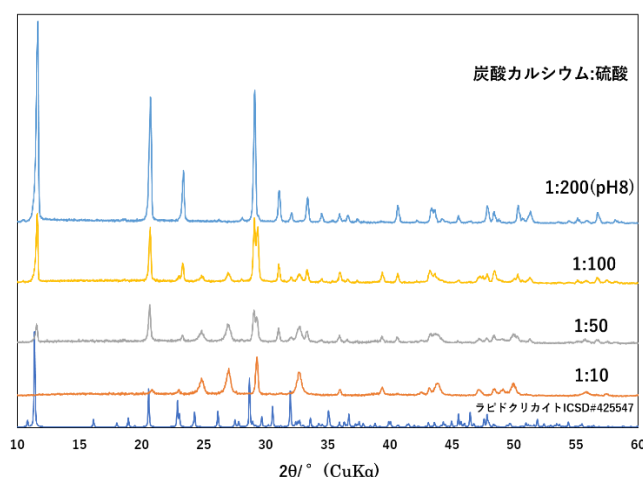


Fig.3 反応温度 50°Cで炭酸カルシウム:硫酸モル比を変化させて得られた生成物のXRD図形

このため、次に析出反応場を 50°Cで行った。XRD 結果を Fig.3 に示す。温度を上げたことにより、硫酸カルシウム二水和物の析出が促されたが、ラピドクリカイトおよび前駆体のアラゴナイトに帰属される特有の回折ピークは観察されなかった。観察された炭酸カルシウムはカルサイトではなく不安定相であるバテライトの析出が顕著になった。この理由としては、 SO_4^{2-} は炭酸カルシウムの不安定相であるバテライトを安定化させ、カルサイトへの転移を防ぐ効果があるとの報告がある⁹⁾。50°Cとした反応場は結果的にはバテライトからアラゴナイトへの結晶転移が起きづらいことがわかった。今後としては、析出時間を増加させることにより、結晶転移を促す検討を行う予定である。また、高温状態における攪拌速度の

増加や反応体積を変化させることでアラゴナイトが析出しやすい反応場の検討も行い、ラピドクリカイトの単一合成条件を検討する。

参考文献

- 1) Andrew C. Roberts, H. Gary Ansell, Ian R. Jonasso, "Rapidcreekite, a new hydrated calcium sulfate-carbonate from the Rapid Creek area, Yukon Territory" *Canadian Mineralogist*, **24**, (1986) pp.51-54.
- 2) Bogdan P. Onac, Herta S. Effenberger, Jonathan G. Wynn, Ioan Povară, "Rapidcreekite in the sulfuric acid weathering environment of Diana Cave, Romania", *American Mineralogist*, **98**, (2013) pp.1302-1309.
- 3) Mitsuaki Kogo, Kenta Suzuki, Tetsuo Umegaki, Yoshiyuki Kojima, "Control of aragonite formation and its crystal shape in $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ reaction system" *Journal of Crystal Growth*, **559**, (2021) pp.25964.
- 4) Piotr Dydo, Marian Turek, Jerzy Ciba, "Scaling analysis of nanofiltration systems fed with saturated calcium sulfate solutions in the presence of carbonate ions" *Desalination*, **159**, (2013) pp.245-251.
- 5) Graham E. Lau, Julie Cosmidis, Stephen E. Grasby, Christopher B. Trivedi, John R. Spear, Alexis S. Templeton, "Low-temperature formation and stabilization of rare allotropes of cyclooctasulfur ($\beta\text{-S}_8$ and $\gamma\text{-S}_8$) in the presence of organic carbon at a sulfur-rich glacial site in the Canadian High Arctic" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **200**, (2017), pp.218-231.
- 6) Lurdes Fernandez-Diaz, Angeles Fernandez-Gonzalez, Manuel Prieto "The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, (2010) pp.6064-6076.