

N-7

噴霧乾燥による炭酸カルシウム球状中空粒子の作製と性質

Preparation of calcium carbonate hollow spherical particles by spray-drying and its property

○川又智也¹・小泉公志郎²・梅村靖弘³・遠山岳史⁴*Tomoya KAWAMATA¹, Koshirou KOIZUMI², Yasuhiro UMEMURA³, Takeshi TOYAMA⁴

Abstract: Spray drying is a method for preparing a dry powder from a liquid or slurry by rapidly drying with a hot gas. It has the advantages simplicity, short drying time, and generation of hollow spherical particles. When $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution was spray dried, hollow spherical CaCO_3 particles (particle size, 2-5 μm) were obtained. It was found that the particle size could be controlled by varying the temperature and spray pressure. The bulk density of the hollow spherical CaCO_3 particles was much lower than that of commercial CaCO_3 particles, which are not hollow.

1. 目的

現在、温暖化の原因物質のひとつである二酸化炭素が増加しており、世界的な削減の取り組みが行われている。このための削減案や対策例として太陽電池や燃料電池などの化石燃料からの転換が勢力的に行われているが、人間の生活・生産活動において発生する二酸化炭素の抑制は困難である。このため、二酸化炭素そのものを原料として材料の合成が可能となれば、新たな二酸化炭素の循環による二酸化炭素の固定化が可能であると考えられる。

一方、噴霧乾燥法とは噴霧液滴を熱風中に吹きつけ乾燥させ粉体材料を作製する方法であり、乾燥時間が短く、低コストで簡便なワンプロセスで合成できるという利点がある。また、コンクリート廃材に二酸化炭素を吹き込むことでカルシウム分を溶解させ、残渣である骨材の再利用の可能性が報告^[1]されている。演者らはこれにより得られる液相の炭酸水素カルシウム ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) 水溶液に注目した。この炭酸水素カルシウム水溶液を噴霧乾燥法を用いて処理することで炭酸カルシウム球状中空体が得られるのではないかと考えられる。このように作製した炭酸カルシウム中空粒子はコンクリート用のフィラーとして用いることで軽量コンクリートを作製することができ、軽量化、断熱性遮音性の向上および調湿特性などの機能が付与できるものと期待できる。

そこで、本研究ではまず基礎的な知見を得るために、炭酸水素カルシウム水溶液を噴霧乾燥することによる炭酸カルシウム球状中空体の創製を目的として、試薬炭酸カルシウムから調製した炭酸水素カルシウム水溶液を用いた噴霧乾燥法による球状中空粒子の作製条件について検討を行った。

2. 方法

試薬炭酸カルシウムを純水に懸濁液濃度 0.15 mass% となるように懸濁させ、3°C の恒温槽内で二酸化炭素を流量 1 $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ で 1 時間吹き込むことにより炭酸カルシウムを溶解させ、ろ過することでカルシウムイオン濃度約 400 ppm の炭酸水素カルシウム水溶液を得た。この水溶液を噴霧溶液とし、乾燥温度 100~200°C、噴霧圧力 50~200 kPa、送液流量 0.5 $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、乾燥空気量 0.75 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ の条件下で噴霧乾燥を行うことで球状中空炭酸カルシウムを作製した。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションはX線回折、赤外吸収スペクトル (IR)、熱分析 (TG-DTA) および走査型電子顕微鏡観察により行いった。また、内部構造は生成物をエポキシ樹脂に包含させた後、マイクロームで切断した試料について検討した。

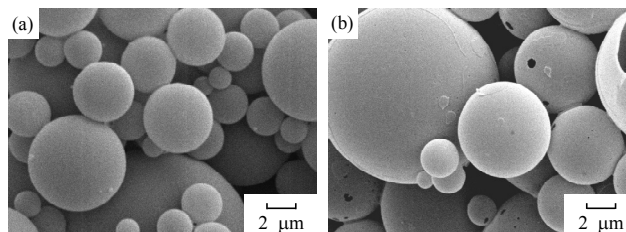


Figure 1 Scanning electron micrographs of CaCO_3 hollow spherical particles obtained by changing the drying temperature

Pressure : 100 kPa, flow rate : 0.75 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
suspension of concentration : 0.15 mass%,
temperature / °C, (a) : 100, (b) : 200

3. 結果

図 1 に噴霧乾燥温度を変化させ得られた炭酸カルシウム球状中空体の走査型電子顕微鏡写真を示す。いずれの乾

1 : 日大理工・院 (前)・応化, 2 : 日大理工・教員・化学, 3 : 日大理工・教員・土木, 4 : 日大理工・教員・応化

乾燥温度においても得られた粒子は球状粒子であった。また、図 2 に乾燥温度を変化させ得られた炭酸カルシウム球状中空体破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。粒子の破断面より内部構造を観察した結果、内部に大きな空洞をもった中空粒子であることが確認できた。以上の結果から、乾燥温度が高いほど炭酸カルシウム球状中空粒子は大形化するが、球状粒子表面にはクラックが多数観察されるようになり、また、球体の形が割れている粒子観察も確認されたため、乾燥温度 100°C で処理するのが適切であると考えられた。

また、得られた球状中空体はいずれの条件においても X 線回折図形はハローとなり、炭酸カルシウムの変態を明らかにすることはできなかった。そこで、IR と TG-DTA から検討を行ったところ、IR からはカルサイトとアラゴナイトに起因する CO_3^{2-} の吸収が 1400 cm^{-1} 付近に見られるため、これら両者の混合物であることが認められた。さらに、TG-DTA よりアラゴナイトがカルサイトへ転移する際に見られる 450°C 付近の吸熱ピークは観察されなかったため、得られた炭酸カルシウム球状中空粒子の大部分はカルサイト型であると考えられる。

つぎに、炭酸カルシウム球状中空体の平均粒径に及ぼす噴霧圧力の影響を図 3 に示す。噴霧圧力 50 kPa では平均粒径は約 $5\ \mu\text{m}$ であるが、圧力の増大に伴い粒径が小さくなり、200 kPa で約 $2\ \mu\text{m}$ となった。これは、圧力の増大によって噴霧液滴が小さくなったためと考えられる。

また、図 4 に炭酸カルシウム球状中空粒子の膜厚に及ぼす噴霧圧力の影響を示す。球状中空粒子の膜厚は噴霧圧力を変化させても約 $0.15\ \mu\text{m}$ であり、このことから粒径に関係なく膜厚が一定であることがわかった。そのため、強度は粒径がより小さくなる乾燥温度 100°C かつ噴霧圧力 200 kPa の条件の時に高くなると考えられる。また、このときのかさ密度は約 $0.02\sim 0.04\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ときわめてかさ密度の小さい炭酸カルシウム球状中空粒子を得ることができた。

4. まとめ

炭酸カルシウム球状中空粒子は噴霧乾燥法によって作製可能であり乾燥温度、噴霧圧力を変化させることによって粒径を $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度に制御できることが明らかとなった。また、得られた試料のかさ密度は約 $0.02\sim 0.04\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ときわめて小さいことが確認された。

5. 参考文献

[1] 小嶋芳行, 安江 任, 荒井康夫, 「海水利用によるコンクリート廃材の再資源化」, *Muki-Materialu*, **3**, 293-302 (1996).
【謝辞】 本研究は「日本大学理工学部シンボリック・プロジェクト形成支援事業 (学部長指定研究) の研究助成によるものである。

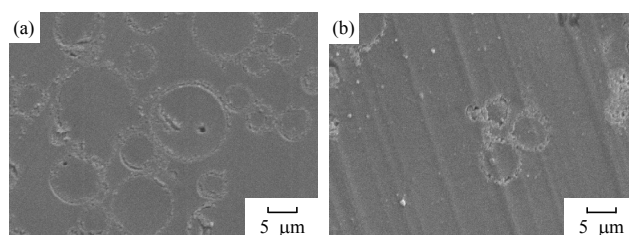


Figure 2 Scanning electron micrographs of cross sectional hollow spherical CaCO_3 particles obtained by changing the drying temperature

Pressure : 100 kPa , flow rate : $0.75\ \text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$,
 suspension of concentration : 0.15 mass%
 temperature / $^\circ\text{C}$, (a) : 100 , (b) : 200

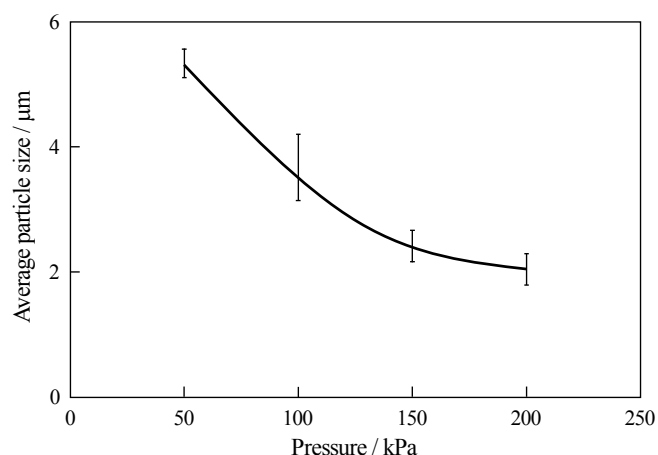


Figure 3 Effect of spray pressure on average particle size of CaCO_3 spherical hollow particles

Temperature : 100°C , flow rate : $0.75\ \text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$,
 suspension of concentration : 0.15 mass%

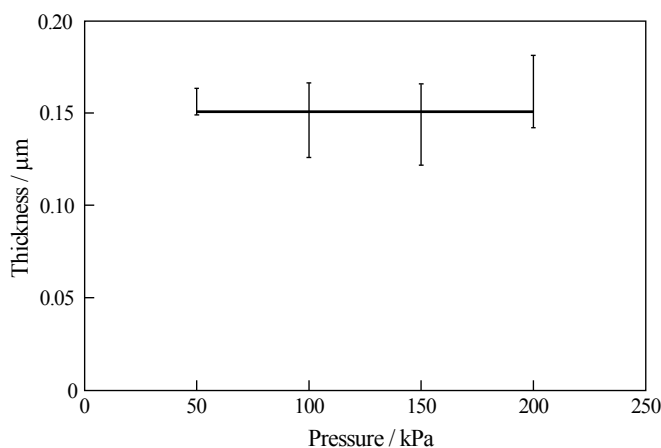


Figure 4 Effect of spray pressure on the thickness of hollow spherical CaCO_3 particles

Temperature : 100°C , flow rate : $0.75\ \text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$,
 suspension of concentration : 0.15 mass%