— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (6), p. 899~905)

© 1988 The Chemical Society of Japan

炭酸カルシウムの生成および変換過程におよぼす
ポリアミン-*N*-ポリホスホン酸の影響

(1987年11月16日受理)

荻野 健**・綱島 範子・鈴木 俊雄・坂口 雅一**・澤田 清*

高過飽和水溶液からの炭酸カルシウムの生成は無定形炭酸カルシウム (ACC) 生成, 準安定多形への変換を経て, 最終的には安定なカルサイトへ100%変換する。結晶成長または生成のそれぞれに対する結晶生成阻害剤の影響は, これまで調べられているが, 上述の過程に対する影響はまだ調べられていない。本報告では, この全過程に対する, 代表的な結晶生成阻害剤であるポリアミン-*N*-ポリホスホン酸, エチレンジアミン-*N,N,N',N'*-テトラキス(メチルホスホン酸) (EDTMP) の影響を調べた。

過飽和溶液からの CaCO_3 の生成に対し, EDTMP 濃度が $10^{-5.0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ までは, ACC および結晶性 CaCO_3 の生成機構には, ほとんど影響を与えないが, 多形変換を強力に阻害し, $10^{-5.0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では, 変換は完全に停止する。これより高い EDTMP 濃度では, ACC からの結晶性 CaCO_3 の生成速度を低下させ, $10^{-4.0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ではその生成を止める。EDTMP 濃度 $10^{-5.0} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ までは, 濃度増加にともない, ACC から生成するカルサイトの比率は増加する。 $10^{-4.7} \sim 10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では, その比率は大幅に減少し, 変換反応に特異的現象が見られた。高温では準安定多形がバテライトからアラゴナイトに変化するが, 25.0°C と同様の阻害機構を示す。これらの阻害は EDTMP の, 生成する多形表面への吸着によって説明できる。

1 緒 言

大型熱交換器, 地熱発電, 石油採掘などにおいて, 配管や器壁へのスケールの付着はプラントの効率や保守の上で大きな問題となる。これらのスケールの防止剤として, ポリアミン-*N*-ポリホスホン酸やポリリン酸などのリン酸化合物が広く用いられている。これらのスケール防止の機構, 能力などに関する基礎研究として結晶生成や成長速度への影響などが調べられており, これらリン酸化合物がスケール構成物質表面に吸着することにより, スケールの生成および成長を強力に阻害することが報告されている^{1)~5)}。

著者らは, これまで過飽和溶液からの炭酸カルシウムの生成および変換機構を調べており, 最初に生成する無定形炭酸カルシウム (以下 ACC と略記する) からバテライトやアラゴナイト, すなわち準安定な多形へ, そして最終的にはもっとも安定なカルサイトに変換するという過程を報告した⁶⁾。上に述べたリン酸化合物

物の炭酸カルシウムに対する影響の研究は, 大部分が成長または生成の速度に関するもので, 生成と変換の全過程に対する研究は, まだ報告されていない。

本論文では, もっともスケールの防止効果が高く, 広くスケール防止剤として用いられているポリアミン-*N*-ポリホスホン酸の一つであるエチレンジアミン-*N,N,N',N'*-テトラキス(メチルホスホン酸) (以下 EDTMP と略記する) の炭酸カルシウムの生成および変換過程におよぼす影響を, 溶液内の炭酸およびカルシウムイオン活量積の変化, 生成する多形の変化などの測定により調べた。なお, 本報告においては, 多形間の変化に対し, 変換という語を用いる。これは, 先にも報告したとおり⁶⁾, この変化は準安定な多形の溶解と安定な多形の成長によって起こるので, この変化に対し, 転移という語を用いると, 熱による固相転移と紛らわしくなるからである。

2 実 験

2.1 試 薬

塩化ナトリウム, 炭酸ナトリウムおよび塩化カルシウムは和光純薬(株)の特級試薬を用いた。炭酸ナトリウムは 500°C で50分乾燥し, 塩化カルシウムは再結晶により精製した。EDTMP は同仁化学研究所製試薬を用いた。EDTMP の純度は pH 滴定および NMR 測定により, 99% 以上と求められた。塩化ナトリウム, 炭酸ナトリウムおよび塩化カルシウムの各溶液は, 脱炭酸グロー

新潟大学理学部, 950-21 新潟市五十嵐二ノ町

** 新潟大学自然科学研究科, 950-21 新潟市五十嵐二ノ町

1) P. G. Koutsoukos, C. G. Kontoyannis, *J. Cryst. Growth*, **69**, 367 (1984).2) 三浦政治, 直野博光, 大谷貞一, 工化, **66**, 597 (1963).3) G. H. Nancollas, K. Sawada, *J. Pet. Technol.*, **34**, 645 (1982).4) M. M. Reddy, *J. Cryst. Growth*, **41**, 287 (1977).5) M. M. Reddy, G. H. Nancollas, *Desalination*, **12**, 61 (1973).6) T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2757 (1987).

ボックス中で、脱炭酸蒸留水を用いて調製した。EDTMP 溶液は反応溶液と同じ pH に調整して用いた。

2.2 操作

N₂ ガスで置換した容量 1000 ml の恒温セル (±0.1°C) 中に 0.2 M (M≡mol・dm⁻³) の NaCl 500 ml と 0.067 M の Na₂CO₃ 120 ml を加え、温度、pH などが一定になるまで放置した。そのうち、マグネティックスターラーにより 300 rpm でかきまぜながら、恒温にした 0.067 M CaCl₂ 250 ml を急速に添加する。EDTMP は通常、ACC の生成がほぼ完了する、混合後 30 秒程度の時点で添加した。さらに EDTMP を添加する時期の影響を見るため、Na₂CO₃ 溶液にあらかじめ加えておいた場合、および沈殿反応開始後の適当時間に加えた場合についても測定を行なった。反応は 25~80°C で行なった。

この反応懸濁液を適当時間ごとに採取し、孔径 0.2 μm のメンブランフィルター (東洋汙紙(株) TM-4) で汙過後、100°C で 20 分間乾燥し、粉末試料とした。不安定な ACC が存在する場合には、CaCO₃ の多形が変化するのを防ぐため、試料採取時に EDTMP 溶液を濃度 10⁻³ M となるように試料に加え、変換を止めた。この処理により、採取後の溶液内および 100°C での乾燥による変換が完全に停止することをすでに確認している⁹⁾。

2.3 測定

2.3.1 測定装置：反応懸濁液内の pH およびカルシウムイオン選択電極電位をガラス電極 (岩城硝子(株) IW-022) およびカルシウムイオン選択電極 (オリオン, 93-20) を用いて連続測定をした (電気化学計器, IOC-10, コーニング, pH メーター 130)。ガラス電極については NSB 標準による中性リン酸およびホウ酸緩衝液で、またカルシウム選択電極については塩化カルシウム標準液により校正した。

得られた CaCO₃ の粉末試料に対しては粉末 X 線回折装置 (理学電機, X 線発生装置, ガイガーフレックス 2035-2141, 広角ゴニオメーター, モデル SD-7, 比例計数管 5757 A, 計数装置 5022 A) および走査型電子顕微鏡 (日本電子, JSM-25) を用いて多形比率、結晶形、粒径などを求めた。より精密な測定のためには強力 X 線回折装置 (理学電機, D/MAX-γ A, CuKα₁, 40 kV, 40 mA) を用いた。

2.3.2 多形比率の計算：多形比率の計算にはカルサイト (104), アラゴナイト (111) およびバテライト (111) に対応するピーク 29.4° (2θ), 26.2° および 27.0° を用いた。バテライトとアラゴナイトが同一試料中に共存する場合は、バテライトの 27.0° (2θ) のピークとアラゴナイトの 27.2° のピークが重なるため、バテライトの比率計算には 24.9° (110) のピークを用いた。多形比は混合比が既知の結晶混合物から得られた検量線から求めた。本実験において、多形比はピーク高を用いて計算したが、これにさきだち、ピーク高から求めた多形比がピーク面積から求めた値と一致することを確認した。ACC は X 線回折ピークがないため、ACC の比率は全体量から結晶性 CaCO₃ の合計分率を差し引いて求めた。これらの多形比率の測定、算出における実験誤差は 10% 以内であるが、存在比率の小さい結晶性多形については数%以内である。

3 結果および考察

3.1 溶液内平衡

溶液内平衡の解析のため、以下の平衡および CaCO₃ 多形の溶解度積を考慮した。

ここで K_1 と K_2 は炭酸の解離定数であり、 K_3 から K_5 まではイオン対生成定数である。本実験条件下では、EDTMP は Ca²⁺ イオンにくらべて非常に濃度が低いので溶液内平衡については無視できる。また、Na⁺ および Cl⁻ のイオン対生成も無視できる。各温度における K_1 から K_4 および CaCO₃ の多形の溶解度積の値は報告されている実験式により算出した⁷⁾。 K_5 の値は報告値 (log K_5 = 1.40, 25°C) およびエンタルピー変化 (ΔH = 1.19 kcal・mol⁻¹)⁸⁾ から見積った。 $\gamma_{\pm}$ 価イオンの活量係数 $\gamma_{\pm}$ は Davies の式により計算した⁹⁾。

$$\log \gamma_{\pm} = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right) \quad (6)$$

ここで I はイオン強度、また A は定数である。これらの平衡定数および活量係数を用い、溶液内の pH およびカルシウム電極電位から炭酸イオン活量 ($a\text{CO}_3^{2-}$) およびカルシウムイオン活量 ($a\text{Ca}^{2+}$) を求め、イオン活量積 ($a\text{Ca}^{2+} \times a\text{CO}_3^{2-}$, 以下 IAP と略記する) を求めた。25°C における、各 CaCO₃ の多形の溶解度積の対数値は ACC : -6.0⁹⁾, バテライト : -7.91, アラゴナイト : -8.34, カルサイト : -8.48⁷⁾ であり、溶解度積の値が小さいほど多形は安定である。

3.2 25.0°C の反応における EDTMP の影響

3.2.1 EDTMP 濃度の影響：EDTMP を添加しない場合の反応懸濁液の log IAP 変化を図 1, a に示す。これまでに著者らは、過飽和溶液からの CaCO₃ の生成、変換およびそれにとともなる IAP 変化に対してつぎのような反応機構を報告した⁹⁾。CaCl₂ および Na₂CO₃ 溶液の混合後、すみやかに ACC が生成し、IAP は ACC の溶解度積の値をとる。約 1 分経過後から結晶性炭酸カルシウム (バテライトとカルサイト) が生成しはじめ、これに対応して IAP も減少しはじめる。2.5 分程度経過後に IAP の減少が一時的に止まる屈曲点が見られる。5 分程度で ACC は消失し、これにともない IAP は大きく減少する。そのうち、10~150 分にかけて、バテライトの溶解とカルサイトの成長により、カルサイトへの変換が徐々に進む。この変換反応の律速段階はカルサイトの成長であるため、IAP の値はゆるやかな減少を示すものの、ほぼバテライトの溶解度積の値にたもたれる。バテライトの

- 7) L. N. Plummer, E. Busenberg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1011 (1982).
- 8) G. H. Nancollas, "Interactions in Electrolyte Solutions", Elsevier, Table A 1 (1966) p. 179.
- 9) C. W. Davies, "Ion Association", Butterworths, London (1964).

Fig. 1 The effect of EDTMP concentration on the change in logarithmic ion activity product of calcium and carbonate, log IAP, with time at 25.0°C

The arrow indicates the addition time

EDTMP concentration a : 0, b : $10^{-6.0}$, c : $10^{-5.5}$, d : $10^{-5.0}$
e : $10^{-4.7}$, f : $10^{-4.5}$, g : $10^{-4.0}$ M

Fig. 2 The change in log IAP (a) and polymorphic ratio (b) during the transformation process in the presence of $10^{-5.0}$ M EDTMP at 25.0°C

The arrow indicates the addition time

Δ : Amorphous calcium carbonate,
○ : Vaterite,
□ : Calcite

消失とともに, IAP はふたたび減少し, カルサイトの溶解度積の値になる。

CaCO_3 の変換におよぼす EDTMP の影響を log IAP の経時変化で示したのが図 1, b~g である。CaCl₂ および Na₂CO₃ 溶液混合後, ACC 生成のほぼ完了する時点(図 1 の矢印↓)で, いろいろな濃度の EDTMP を添加した。適当時間ごとに試料の一

Fig. 3 Scanning electron micrographs of calcium carbonate

a : Amorphous calcium carbonate

b : Calcite (rhombus) and vaterite (spherulite), formed after 10 min of reaction in the absence of EDTMP

c : Calcite and vaterite formed after 10 min of reaction in the presence of $10^{-5.0}$ M EDTMP

Table 1 Polymorphic abundance after 10 and 600 min and log IAP at 600 min of reaction at 25.0°C
EDTMP

EDTMP		Time					
concentration		10 min			600 min		
(M)	ACC ^{a)}	Vaterite (%)	Calcite	ACC ^{a)}	Vaterite (%)	Calcite	log IAP
0	0	60	40	0	0	100	-8.48
10 ^{-6.0}	0	50	50	0	0	100	-8.2
10 ^{-5.5}	0	40	60	0	40	60	-7.3
10 ^{-5.0}	0	20	80	0	20	80	-6.8
10 ^{-4.5}	25	70	5	25	70	5	-6.3
10 ^{-4.0}	100	0	0	100	0	0	-6.1

a) Amorphous calcium carbonate.

部を採取し、X線回折により固相の多形比を、また SEM により形状を調べた。図2にその一例として、EDTMP 濃度 10^{-5.0} M の多形比変化の実験結果を示す。また図3には ACC、EDTMP 無添加および 10^{-5.0} M において生成する炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真を示す。他の EDTMP 濃度におけるカルサイトおよびバテライトもほぼ同様の表面状態と粒径を示す。このようにリン酸化合物が CaCO₃ 多形の晶癖に非常に強く影響をおよぼすことはよく知られている²¹⁰⁾。EDTMP 無添加においては、ACC が完全に消失する反応後 10 分および完全にカルサイトに変換する反応後 600 分における多形比、および log IAP 値を表1に示す。表1からわかるように、EDTMP 濃度が高くなるほど、より不安定な多形の最終的な生成比率が高くなり、反応後 600 分における log IAP の値は高くなる。EDTMP 濃度 10^{-5.0} M までは、EDTMP の濃度増加にともない、生成するバテライトの比率が減少する傾向を示す(表1, 10 分)が、初期反応、すなわち、ACC が溶解し、結晶性 CaCO₃ が生成する速度に対してはあまり大きな影響をおよぼさない。すなわち、この領域においては反応後 10 分以内に ACC は消失する。EDTMP 濃度が、10^{-4.5} M 以上では ACC が安定に存在するようになる。EDTMP 濃度 10^{-4.5} M では、反応初期に残った 25% 程度の ACC は反応後 600 分においても減少しない。10^{-4.0} M では結晶性 CaCO₃ がまったく生成しない(表1)。

一方、バテライトからカルサイトへの変換に対しては低濃度の EDTMP でも強い阻害効果を示し、EDTMP 濃度 10^{-6.0} M においても変換時間は無添加の場合の 150 分にくらべ2倍以上の 400 分を要する(図1)。さらに濃度が高くなり、10^{-5.5} M 以上では、バテライトからカルサイトへの変換は完全に阻害される(表1)。

バテライトからカルサイトへの変換反応の律速段階はカルサイトの成長過程である⁹⁾。また EDTMP はカルサイト表面に吸着してその成長を強く阻害すること⁵⁾ および阻害を受けた反応においては IAP の値が高くなったこと(図1)から、この阻害機構は生成した結晶表面への EDTMP の吸着による成長阻害であると考えられる。通常の過飽和溶液からのカルサイトの成長実験においては、本実験における結晶濃度では 5×10⁻⁷ M 程度の EDTMP 濃度でカルサイトの成長は完全に停止する⁵⁾。これに対し、本実験では 10^{-6.0} M の EDTMP 濃度においても、変換速度は低下はするが、停止はしない。これはカルサイトにくらべ、大きな表面積(2~3 倍)をもつバテライトに EDTMP が吸着するた

め、溶液内の EDTMP 濃度が減少することにより起こると思われる。また、変換によるバテライトの溶解にともない、バテライトは小片に崩れる⁹⁾。これにより、バテライトの表面積がさらに増加し、溶液内の EDTMP 濃度はさらに減少する。このため、バテライトからカルサイトへの変換を完全に停止させるには、10^{-5.5} M 以上の EDTMP 濃度が必要になると考えられる。

ACC から結晶性 CaCO₃ への変換反応を停止させるには、10^{-4.5} M より高い EDTMP 濃度が必要である。図3, a からわかるように、カルサイトやバテライトの 5 μm にくらべ ACC の粒径は 0.1 μm とはるかに小さいため、その比表面積は結晶性 CaCO₃ にくらべかなり大きい。BET 法による測定では、カルサイトの比表面積は 0.6 m²·g⁻¹、バテライトは 2.0 m²·g⁻¹ であり、ACC は 2.1×10 m²·g⁻¹ であった。この ACC は比表面積測定時にはかなり凝集しており、溶液中では ACC はカルサイトの 4, 50 倍以上の比表面積をもつと考えられる。¹⁴C でラベルした EDTMP を用いた吸着実験では、EDTMP を 10^{-4.5} M となるように添加しても ACC 生成直後には、その 80% 以上が ACC に吸着しており、溶液内には 10^{-5.2} M しか存在しない。また 10^{-4.0} M でも溶液内にはその 50% 以下しか存在しない。したがって、10^{-5.0} M 程度の EDTMP 濃度では、はじめ ACC 表面にその大部分が吸着し、溶液内の実効 EDTMP 濃度がかなり低下している。このため、初期反応である結晶性 CaCO₃ の核生成および ACC からの変換は、ほとんど阻害されないと考えられる。

EDTMP 無添加においては、反応懸濁液の IAP の値は速やかにその系に存在するもっとも溶解度積の大きい、すなわち、不安定な多形の溶解度積の値となる⁹⁾。EDTMP が存在すると、反応後 600 分においても、log IAP の値は、カルサイトの溶解度積 (log K_{sp(calcite)} = -8.48) となるはずであるのに図1, b では -8.2、バテライトの溶解度積 (log K_{sp(vaterite)} = -7.91) となるはずの図1の c, d, e ではそれぞれ -7.3, -6.8, -6.7 と多形の溶解度積より高い値を示す(表1)。これは、EDTMP が、これら IAP を規制する多形の成長を阻害するために反応後 600 分の時点ではまだ平衡に達しておらず、こののち、ゆっくりとそれぞれの溶解度積に近づいていく途上にあるためと考えられる。このことは、同じバテライトの溶解度積になるはずの図1, c, d, e において、EDTMP 濃度が高いほど 600 分後の IAP 値が高くなることから支持される。

EDTMP 濃度 10^{-5.0} M および 10^{-4.7} M において、log IAP は特異的な変化を示す(図1, d, e)。すなわち、この領域では、IAP が二つの極小値を示す。一番目の極小は EDTMP 濃度

10) R. F. Reitemeier, T. F. Buehrer, *J. Phys. Chem.*, **44**, 535(1940).

Fig. 4 The effect of the addition time of $10^{-5.0}$ M EDTMP on the change in log IAP at 25.0°C

a : EDTMP was added into Na_2CO_3 solution before reaction
b~f: EDTMP was added at the time indicated by the arrow

Fig. 5 The effect of $10^{-5.0}$ M EDTMP on the change in log IAP with time at various temperatures

The arrows indicate the addition time

Temperature a : 30.0°C, b : 40.0°C, c : 50.0°C, d : 60.0°C, e : 70.0°C,
f : 80.0°C

$10^{-4.7}$ M では幾分遅れて現われるが, $10^{-5.0}$ M では無添加の場合の屈曲点とはほぼ同じ時間に現われる。また, これらの時点でACCから結晶性 CaCO_3 への変換が急速に進み, log IAP の値がそれぞれほぼ等しいことから, EDTMP 存在における第一の極小は, EDTMP 無添加における屈曲点に対応すると考えられる。また, 無添加の反応においても, 温度を 0°C と低くし, 反応速度を小さくするとやはり, この極小が現われる。これらの結果から, この第一の極小は, EDTMP と結晶, もしくはイオンとの直接の反応によるものではなく, 反応速度の低下に起因するものと考えられる。

他方, 二番目の極小に対応する現象は, EDTMP 無添加の場合には見られない。また, この現象は, EDTMP 濃度 $10^{-5.0}$ ~

$10^{-4.7}$ M という狭い範囲でのみ見られ, 現われる時間も, EDTMP 濃度の 3 倍程度の増加に対し, 数分から 400 分へと大きく変化する。EDTMP 濃度 $10^{-4.7}$ M では, この第二の極小の現われる直前まで 10% 程度の ACC が存在しており, この極小を示す時点で急速に ACC がパテライトに変換する。これらの条件下では, EDTMP 濃度が溶液内のカルシウム濃度 ($C_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-2}$ M) よりはるかに小さいことから, log IAP における第二の極小は, EDTMP の CaCO_3 固体への吸着に起因すると考えられる。

このような log IAP の極小が現われる時点においては, ACC の溶解, 結晶性 CaCO_3 の結晶核生成およびその成長と多数の反応が同時に進行している。これらの反応により, 各 CaCO_3 はその溶解, 生成, 成長による表面積の変化を起こし, またそれが,

Table 2 The effect of EDTMP on the polymorphic abundance after 10 min of reactions

EDTMP concentration	10 ^{-5.0} M			0 M		
	Vaterite	Aragonite (%)	Calcite	Vaterite	Aragonite (%)	Calcite
25.0°C	20	0	80	55	0	45
30.0°C	55	0	45	75	0	25
40.0°C	65	0	35	75	10	15
50.0°C	25	10	65	20	75	5
60.0°C	0	40	60	0	90	10
70.0°C	0	80	20	0	95	5
80.0°C	0	95	5	0	99	1

これらの反応自身にいちじるしい速度の変化を引き起こすと考えられる。さらに、第二の極小においては、EDTMPの吸着、脱着、取り込みなど、非常に複雑な反応も加わる。これらの結果、イオン活量積の極小、すなわちイオン活量の一時的増加という通常の反応では見られない特異的な現象が現われたものと考えられる。このlog IAPにおける極小出現の機構の解明には、このような短時間反応における生成CaCO₃の粒度、表面状態の変化、EDTMPの吸着、取り込み、溶液内の錯形成平衡などのより詳細なデータの蓄積が必要である。

3.2.2 EDTMPの添加時期の影響：EDTMPの添加時期を変えた場合の変換過程の変化を調べた。図4にはEDTMP濃度10^{-5.0} Mにおけるlog IAP変化を示す。EDTMPを屈曲点直前に添加した場合、現われる時期は幾分遅れるが、二つの極小が出現する(図4, c)。一方、屈曲点後に添加すると極小は一つしか現われない(図4, d, e)。このことから第一の極小は、屈曲点に対応したものであることがわかる。結晶生成のほぼ終了後にEDTMPを添加した場合(図4, e, f)、結晶性CaCO₃の生成比は無添加の場合とほぼ同じ比率を示し、それ以前に加えたb~dではバテライトの比率が無添加の場合にくらべ低くなる。いずれの場合においても溶液内のIAPの減少を示すものの、そのうちのバテライトからカルサイトへの変換は完全に阻害される。

図4, aはNa₂CO₃溶液に前もってEDTMPを添加しておいた場合のlog IAP変化である。前もって溶液内にEDTMPを添加した実験も、前節と同様、濃度10^{-8.0}~10^{-4.0} Mについて行なった。いずれの濃度においてもlog IAP変化および結晶性CaCO₃の生成比は、基本的には前節の結果と一致した。しかし、ACCの消失、IAP変化における極小の出現など、ACCの関与する反応におけるEDTMPの阻害効果は、ACC生成後に添加した場合にくらべ、濃度にして1/2~1/3に弱められる。これはACCの急速な生成にともない、EDTMPがその内部に取り込まれ、溶液中の阻害剤濃度が減少したためと考えられる。

3.3 温度変化

EDTMP無添加の場合、温度が高くなってもCaCO₃の生成お

よび変換は、25.0°Cの場合と同じ機構で進む。すなわち、まずACCが生成し、これが結晶性CaCO₃に変換し、そのうち、準安定な多形はカルサイトに変換する。ここで準安定な多形は25, 30°Cではバテライト、60°C以上ではアラゴナイトであり、中間の40~50°Cにおいては、バテライトとアラゴナイトの両多形が生成する。いずれの変換反応においても、律速段階は結晶の成長反応である⁸⁾。

ACC生成のほぼ完了する時点で10^{-5.0} MとなるようにEDTMPを加えた場合の、いろいろな温度におけるlog IAPの経時変化を図5に示す。これらの条件での反応後10分におけるCaCO₃多形の比率を表2に示す。比較のため、EDTMP無添加の場合の多形比も示した。いずれの温度においても、初めに生成したACCは反応後数分でほかの準安定な多形に変換し、反応後10分においては存在しない。また、これらの温度においても、25.0°Cの場合と同様、EDTMPの添加によって、無添加の場合にくらべ、ACCから生成するカルサイトの比率が増加する。しかし、ACCから生成する多形種は、そのEDTMP添加によって基本的には変化しない。すべての温度において、反応後600分における多形比は、表2に示した10分後の比率からまったく変化しない。すなわち、カルサイトへの多形変換は完全に停止する。

log IAP変化においては、温度上昇にともない、反応速度が大きくなるが、変化のパターンは基本的には25.0°Cの場合と同じ形を示し、二つの極小が観測される。また、いずれの温度においても反応後600分におけるlog IAPの値は、その示すべき値(25~50°Cにおいてはバテライトの、60~80°Cではアラゴナイトの溶解度積)より大きい。このように温度が上昇しても、EDTMPは25.0°Cの場合と同じ阻害機構を示すものと考えられる。

このほか、50.0°Cの反応において、25.0°Cの場合と同様に、EDTMPの添加時期の影響を10^{-5.0} Mで調べた。その結果、反応速度、多形比率などは幾分異なるが、25.0°Cの場合と同じ機構で阻害が進んでいることがわかった。

Effect of Polyamine-*N*-polyphosphonic Acid on the Formation and
the Transformation of Calcium CarbonateTakeshi OGINO**, Noriko TSUNASHIMA, Toshio SUZUKI,
Masakazu SAKAGUCHI** and Kiyoshi SAWADA**Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University;
Ikarashi, Niigata-shi 950-21 Japan**** Department of Active Material Chemistry, Graduate School of Science and
Technology, Niigata University; Ikarashi, Niigata-shi 950-21 Japan*

In the formation of calcium carbonate from highly supersaturated aqueous solution, stable calcite is finally formed through a process of the formation of amorphous calcium carbonate (ACC), followed by its transformation to the metastable polymorphs (vaterite at low temperatures or aragonite at high temperatures). The effect of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetrakis(methylphosphonic acid) (EDTMP), which is one of the most widely used scale inhibitors, on the above process has been studied as functions of concentration and addition time of EDTMP and of temperature.

The effect of $10^{-8.0}$ to $10^{-4.0}$ M ($\equiv \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) of EDTMP on the change in the ion product of Ca^{2+} and CO_3^{2-} in solution, the abundance of polymorphs and the rates of formation and transformation of CaCO_3 has been studied by means of potentiometry, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy.

At 25.0°C, although EDTMP up to $10^{-5.0}$ M scarcely affected the formation of ACC and its transformation to crystalline CaCO_3 , the presence of EDTMP strongly inhibited the transformation from vaterite to calcite and the transformation was completely stopped at $10^{-5.0}$ M EDTMP (Figs. 1 and 2). The transformation of ACC to crystalline CaCO_3 was retarded at higher EDTMP concentrations and crystalline CaCO_3 was not formed at $10^{-4.0}$ M (Fig. 1, Table 1). The abundance of calcite formed from ACC increased with increasing EDTMP concentration until $10^{-5.0}$ M EDTMP. Its abundance was, however, considerably lowered at $10^{-4.7} \sim 10^{-4.5}$ M EDTMP (Table 1), and a very unusual behavior has been observed for the transformation at $10^{-4.7}$ M (Fig. 1, e). The effect of EDTMP on the process at high temperature was almost the same as that at 25.0°C, although the metastable polymorph changes to aragonite. The inhibition effect can be explained by the adsorption of EDTMP on the crystal surface of growing polymorphs.