論文

廃ホタテ貝殻焼成物を原料とする aragonite 型軽質炭酸カルシウムの合成*

— 非晶質炭酸カルシウムを中間体とする方法 —

笹 木 圭 子¹ 本 郷 大² 恒 川 昌 美³

Synthesis of Aragonite-Type of Calcium Carbonate from Calcined Scallop Shell

— With amorphous calcium carbonate as an intermediate —

by Keiko SASAKI¹, Masaru HONGO² and Masami TSUNEKAWA¹

1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Saporo 060
2. Graduate Student, Hokkaido University

Aragonite type of calcium carbonate was synthesized via amorphous calcium carbonate from calcined scallop shell. The effect of aging and Mg^{2+} ion addition on polymorphism of the product was determined, and the mechanism of formation of aragonite is discussed. Aging of amorphous calcium carbonate first led to the formation of calcite and unstable vaterite, and the vaterite was then converted to aragonite with the longer aging. The addition of Mg^{2+} ions further enhanced the formation of aragonite. The elemental analysis by atomic absorption spectrometry and the characterization of the products by EPMA and XRD showed that Mg^{2+} ions were preferentially adsorbed on the calcite nucleus, then involved in the growing calcite (not needlelike crystal like aragonite). This adsorption inhibited the growth of calcite, leading to aragonite formation.

KEY WORDS : Calcined Scallop Shell, Aragonite, Calcite, Mg^{2+} Ions, Amorphous Calcium Carbonate

1. は じ め に

わが国は四面を海洋に囲まれており、漁業の生産活動に伴って生ずる廃棄物は年間約 90 万 t にも達している (愛沢ら, 1995)。その約 2/3 以上が貝殻であり、多くは埋め立て処分されているが、埋め立て地の確保の難しさなどから、貝殻を資源化する技術の開発が望まれている。1985 年以降、全貝殻廃棄物の約 30~40 % がホタテ貝殻で占められており、さらにその 60 % は北海道で水揚げされたものによる (北海道地域技術振興センター, 1996)。

ホタテ貝殻の主成分は、炭酸カルシウム、なかでも calcite が大部分を占める。また、微量の重金属や蛋白質も含んでいる。炭酸カルシウムとしての付加価値は、比表面積が大きく、透光性に優れた aragonite 型軽質炭酸カルシウムの方が高い (笠井, 1985) ことから、ホタテ貝殻の総合資源化システムを確立する上で、主成分である calcite を aragonite に効率的に変換するプロセスの開発が重要となっている (恒川, 1997)。

さきに細田ら (1996) は流動層を用いて、ホタテ貝殻から主成

分が CaO である焼成物を作成した。この焼成により貝殻に付着している貝肉などの有機物は消失する。焼成物を水溶液中に懸濁すると、式(1)に従ってただちに水和溶解し、このとき CO_2 ガスを吹き込むことにより、粒度の細かい軽質炭酸カルシウムが生成する (式(2))。

生成した炭酸カルシウムの結晶形は、反応条件により左右される。たとえば、高温であるほど、また CO_2 分圧が小さいほど aragonite 型軽質炭酸カルシウムは生成しやすい (内野ら, 1991)。

本研究は、廃ホタテ貝殻をさまざまな用途で資源化する研究の一環として行ったもので、ホタテ貝殻焼成物から、非晶質炭酸カルシウムを経由して aragonite 型軽質炭酸カルシウムを合成するための条件、とくに非晶質炭酸カルシウムの熟成時間および、 Mg^{2+} イオン添加の影響を検討し、生成物のキャラクタリゼーションの結果に基づき、aragonite の生成機構を考察したので報告する。

2. 試料および実験方法

2・1 ホタテ貝殻試料

実験には、北海道常呂産のホタテ貝殻を既報 (細田ら, 1996) のように、流動層内で 850 °C、平均滞留時間 90 分で焼成したものを供した。この焼成物の 94 % 以上は酸化カルシウムであり、

* 1997 年 7 月 22 日受付 10 月 9 日受理

1. 正会員 工博 北海道大学文部技官 大学院工学研究科環境資源工学専攻

2. 学生会員 北海道大学大学院生 大学院工学研究科資源開発工学専攻

3. 正会員 工博 北海道大学教授 大学院工学研究科環境資源工学専攻

〔著者連絡先〕 FAX 011-716-6175 (北大・環境資源)

キーワード: ホタテ貝殻焼成物, aragonite, calcite, Mg^{2+} イオン, 非晶質炭酸カルシウム

主な不純物は、 PbO_2 1.82 %, P_4O_{10} 0.84 %, Al_2O_3 0.73 % であった。また、白色度は 77.6 %, 比表面積は $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

2・2 非晶質炭酸カルシウム（中間体）の合成

まず、供試料 4.00 g をメタノール 400 cm^3 中に懸濁させ CO_2 ガスを送気しながら、インペラーにより 200 rpm で 120 分間攪拌して、中間体である非晶質炭酸カルシウムを合成した（安江ら, 1984）。反応終了後、これをガラスフィルタ G4 でろ別し、 40°C で 15 時間以上真空乾燥した。本生成物は X 線回折（XRD）により非晶質炭酸カルシウムであることを確認した。

2・3 軽質炭酸カルシウムの合成

2・2 で合成した非晶質炭酸カルシウム 2.00 g を、 80°C の水溶液 400 cm^3 に入れ、1 分間超音波処理後、15~360 分間 200 rpm で攪拌して、軽質炭酸カルシウムを恒温熟成した。一部の試験では、この水溶液にあらかじめ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.10~8.00 g 溶かしたものを用いた。なお、水溶液の pH は 5.0 または 9.0 とし、その調節には $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ を用いた。反応終了後、生成物をガラスフィルタ G4 でろ別し、 40°C で 15 時間以上真空乾燥した。

2・4 生成物のキャラクタリゼーション

2・3 の生成物について、X 線回折パターン（XRD）、フーリエ変換赤外吸収スペクトル（FTIR）、電子プローブマイクロアナリシス（EPMA）、比表面積、ハンター白色度を測定した。使用した装置はそれぞれ順に、JEOL JDX-3500, JASCO VALOR III, JEOL JXA-8900M, ユアサイオニクス（株）QS-13, 日本電色工業（株）NDM-1D である。XRD, FTIR, および比表面積の測定条件は既報（Sasaki ら, 1995）と同様である。EPMA では、加速電圧を 15 kV とした。ハンター白色度はドロマイトの白色度を 75.4 %, 光を反射しない黒板の白色度を 0 % としたときの相対値で表示している。また、一部の生成物については、3 回 0.01 g ずつサンプリングし、それぞれ 100 cm^3 の $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ で分解し、適宜希釈後、生成物中に Ca^{2+} イオンとともに取り込まれた Mg^{2+} イオンを原子吸光法により定量した。

3. 実験結果および考察

3・1 熟成時間の影響

Table 1 に、合成条件と生成物の XRD 結果を示す。同表中の生成物は、いずれも、白色度 88 % 以上、比表面積 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であった。これらの値は、いずれも出発物質のそれよりも大きくなっており、また製紙材料としての許容範囲（粉体工学研究会,

Table 1 Details of synthesis of calcium carbonate from calcined scallop shell and the properties of the products.

Exp.	Aging time / min	pH	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g	XRD*	ratio of peak intensities in XRD $I_{V(101)}/I_{C(104)}$	$I_{A(111)}/I_{C(104)}$
1	15	5.0	2.00	C, A, V	0.71	0.15
2	30	5.0	2.00	C, A, V	0.57	0.28
3	60	5.0	2.00	C, A, V	0.71	0.23
4	120	5.0	2.00	C, A	-	1.45
5	120	5.0	2.00	C, A	-	1.40
6	120	5.0	2.00	C, A	-	1.20
7	180	5.0	2.00	C, A	-	0.81
8	240	5.0	2.00	C, A	-	0.93
9	360	5.0	2.00	C, A	-	1.74
10	60	5.0	0.00	C	-	-
11	120	5.0	0.00	C	-	-
12	120	5.0	0.10	C, A	-	1.14
13	120	5.0	0.20	C, A	-	1.68
14	120	5.0	0.20	C, A	-	1.05
15	120	5.0	8.00	C, A	-	0.86
16	120	5.0	8.00	C, A	-	0.57
17	60	9.0	0.00	C	-	-
18	30	9.0	2.00	C, A, V	0.95	0.47
19	60	9.0	2.00	C, A, V	0.35	0.50
20	120	9.0	2.00	C, A	-	0.89

*1: C: calcite; A: aragonite; V: vaterite

Fig. 1 Effect of aging time on polymorphism of the products (Exps. 1~4, 7~9, 18~20 in Table 1). I_X : XRD intensity of X. X = A (aragonite); C (calcite); and V (vaterite).

1975)にある。

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 2.0 g 添加した pH 5.0 および 9.0 の水溶液中で生成した炭酸カルシウムの結晶形は、熟成時間により異なっていた（Exps. 1~9 と Exps. 18~20）。そこで、生成物の XRD パターンから、calcite(104) に対する aragonite(111) と vaterite(101) のピーク強度の比 ($I_{A(111)}/I_{C(104)}$ および $I_{V(101)}/I_{C(104)}$) を読み、熟成時間に対してプロットした。Fig. 1 にその結果を示す。いずれの生成物にも calcite のピークが強く表れ、熟成時間 60 分以内では、vaterite が aragonite よりもできやすく、約 100 分を過ぎたところから vaterite が消失して aragonite の生成が顕著になる。熟成時間が短いところでは、最も不安定な vaterite が比較的できやすく（北野, 1985）、熟成時間を長くすると、これが二次的に aragonite に変質していく過程が読みとれる。また、 Mg^{2+} イオンを添加しない場合（Exps. 10, 11, 17）には、熟成時間によらず、生成物の XRD パターンに、aragonite は認められず、すべてが calcite であった。本研究では、aragonite の合成を目的としているので、以後の実験は、水溶液に Mg^{2+} イオンを添加し、200 rpm で攪拌しながら、熟成時間を 120 分として行った。

3・2 Mg^{2+} イオンの添加量の影響

水溶液の pH を 5.0 とし、 Mg^{2+} イオン添加量を種々変化させて合成実験をした結果は、Table 1 中の Exps. 11~16 に示してある。また、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量が 0, 0.20, 2.00, 8.00 g の場合（Exps. 11, 13, 4, 15）の生成物の XRD パターンを Fig. 2 に示す。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加しなければ、生成物は calcite の単一相であるが、0.20 g 添加すると aragonite に帰属されるパターンが明瞭に認められるようになり、calcite との混合物になっている。

calcite と aragonite とは、IR スペクトルの CO_3^{2-} の伸縮振動および変角振動の波数により識別することが可能である（Adler ら, 1965）。すなわち、calcite の IR スペクトルには、 $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ モードが存在せず、 $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ モードが 1 カ所ずつ存在し、一方、aragonite の IR スペクトルには、 $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ モードが 1 カ所ずつ存在し、 $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ モードが 2 カ所存在する。また、calcite の方が aragonite よりも、 $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ モードは低波数側に、 $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ モードは、高波数側にシフトする。紙数の関係で省くが、Exps. 11, 13, 4, 15 の生成物の FTIR スペクトルはこれらの特徴をよく表しており、XRD の結果（Fig. 2）と定性的にはよく一致した。XRD では生成物中の calcite と

Fig. 2 Effect of Mg^{2+} ions on powder X-ray diffractograms of products of Exps. 11, 13, 4, and 15 in Table 1.

Fig. 3 Changes in the Mg/Ca mole ratio and X-ray intensity ratio of aragonite(111) to calcite(104) against the amounts of $MgCl_2$ added.

aragonite の混合物中の各量比を求めることができないが、FTIR では Kubelka-Munk 法により各物質の検量線を描くことができれば、その量比を求めることは必ずしも不可能ではない (Sasaki ら, 1995)。予備実験において、既知量の割合で混合した calcite と aragonite の混合物の XRD パターンを測定した結果、XRD 強度に対する感度は calcite の方が aragonite よりも大きく、XRD ピークの強度比 $I_{A(111)}/I_{C(104)} = 1.0$ の場合は、aragonite の方が calcite よりも多く含まれることがわかった。さらに、FTIR による生成物中の aragonite の定量化に向けて、現在検討を進めているところである。

Fig. 3 は、これらの生成物を酸分解後、定量分析し、生成物

Fig. 4 Electron probe X-ray microanalysis of Mg (a) and Ca (b) and the scanning electron micrograph (c) of product of Exp. 4 in Table 1. Horizontal bars indicate $2\mu m$ in (a) and (b), and $1\mu m$ in (c).

中に取り込まれた Mg^{2+} イオンの Ca^{2+} イオンに対するモル比を求めて示したものである。3 回のサンプリングおよび測定で得た結果の標準偏差は非常に小さく、各記号の大きさの中に隠れている。同図には、XRD のピーク強度比 $I_{A(111)}/I_{C(104)}$ もプロットしてある。 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の添加量を増すほど、生成物に取り込まれた Mg^{2+} イオンは相対的に多くなるが、aragonite の生成割合は必ずしもこれに対応せず、共存するわずかな Mg^{2+} イオンが、生成物の多形を支配していることがわかる。

Exp. 4 の生成物の EPMA および SEM 写真を Fig. 4 に示す。針状結晶は aragonite に特徴的な形態であるが (小嶋ら, 1994)、 Mg^{2+} イオンが取り込まれている部分はむしろ綿状結晶の部分 (Fig. 4(a), (c) の上部中央) であることがわかる。吉村ら

(1995) は、 Mg^{2+} イオンは calcite 結晶核にたやすく吸着，侵入し，calcite の結晶成長を抑制し，相対的に aragonite 結晶の成長を促進するものと考え，calcite 結晶の不安定化と aragonite 結晶の安定化を説明している。また，Deleuze ら (1997) は，既知量の Mg^{2+} イオンを添加した反応系において生成した炭酸塩中の calcite と aragonite の生成比を，XRD により推定したところ，calcite が多く生成した場合には，反応溶液中の Mg^{2+} イオン濃度は減少し，一方主に aragonite が生成した場合には，反応溶液中の Mg^{2+} イオン濃度はほとんど変化しないことを示した。また，結晶成長メカニズムについていくつかのモデルを仮定し，実験結果との相同性を確かめた。これらから， Mg^{2+} イオンは calcite 結晶には入り込むが，aragonite 結晶には入り込まないこと， Mg^{2+} イオンは，aragonite 結晶の核形成および結晶成長のいずれの過程も阻害しないことを示した。これらに基づき，Figs. 3 および 4 を見ると，Fig. 4 中の Mg^{2+} イオンが取り込まれている綿状結晶の部分自体は，aragonite の配列ではなく，むしろ calcite の配列に近く， Mg^{2+} イオンを取り込んだ calcite の結晶核は，純粋な calcite 結晶の成長を阻害し，結果として溶解度の低い aragonite が優勢に成長したものと考えられる。これらは，吉村ら (1995) および Deleuze ら (1997) の考察の正当性を裏付ける直接的実証データとなり得ると考える。

4. ま と め

ホタテ貝殻焼成物を原料とし，非晶質炭酸カルシウムを経由して aragonite 型軽質炭酸カルシウムを合成するため，aragonite の生成に及ぼす非晶質炭酸カルシウムの熟成時間および， Mg^{2+} イオンの添加の影響を検討した。熟成時間が比較的短いところでは，calcite と最も不安定な vaterite ができやすく，熟成時間を長くすると，vaterite が二次的に aragonite に変質していくことを明らかにした。また，生成物について EPMA や XRD によるキャラクタリゼーションおよび，元素分析を行い，非晶質炭酸カルシウム水溶液に添加された Mg^{2+} イオンは，calcite 結晶核に

優先的に吸着して取り込まれ，純粋な calcite の結晶成長を阻害するので，結果として aragonite が優勢に成長することを示した。

謝辞 白色度の測定，EPMA の操作に当たり，北海道工業技術研究所下川勝義氏および北海道大学工学研究科宮崎宣幸氏に技術指導いただいた。九州大学理学部吉村和久教授には，炭酸カルシウムの多形に関して有益なご助言をいただいた。以上の方々に心より謝意を表する。

引 用 文 献

- Adler, H. H. and Kerr, P. K. (1963): Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. *Amer. Mineral.*, Vol. 48, p. 124-137
- 愛澤政仁・若松純子 (1995): 漁業系廃棄物のリサイクルシステム, 資源・素材 '95 秋季大会分科研究会資料, R6, p. 20-23
- Deleuze, M. and Brantley, S. L. (1997): Inhibition of calcite growth by Mg^{2+} at 100 °C and 100 bars: Influence of growth regime, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 61, p. 1475-1485
- 笠井順一 (1985): 無機ファイバー剤としての炭酸カルシウム, *Gypsum & Lime*, No. 198, p. 243-244
- 細田英雄・下川勝義・高橋芳恵・吉田 豊・恒川昌美・平間利昌 (1996): ホタテ貝殻の流動層による連続焼成, 廃棄物学会論文誌, Vol. 7, p. 142-151
- 北海道地域技術振興センター (1996): カルシウム系廃棄物資源化研究開発委員会報告書
- 粉体工学研究会編 (1975): 粉体物性図説, 産業技術センター, p. 355-368
- 北野 康 (1989): 炭酸塩堆積物の地球化学, 東海大学出版会, p. 15-68
- Sasaki, K., Tsunekawa, M. and Konno, H. (1995): Characterization of argentojarosite formed from biologically oxidized $Fe(III)$ ions. *Can. Mineral.*, Vol. 33, p. 1311-1319
- 小嶋芳行・川野辺晃生・安江 任・荒井康夫 (1994): 非晶質炭酸カルシウム水和物の結晶より生成した炭酸カルシウム化合物の多形及び形状の制御, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 102, p. 1128-1136
- 恒川昌美 (1997): ホタテ貝殻の資源化技術の現状と将来, 資源・素材 '97 秋季大会企画発表資料, CV-8, p. 114-117
- 内野義登志・末永知子・坂田一成 (1991): 軽質炭酸カルシウムの合成 - 石灰石の高度利用研究 (第 6 報) -, 熊本県工業技術センター研究報告, No. 29, p. 75-78
- 安江 任・間宮 晶・高橋裕八・築坂亮吾・荒井康夫 (1984): 非晶質炭酸カルシウムの合成と性質, *日本化学会誌*, Vol. 7, p. 1107-1113
- 吉村和久・染谷 孝・浦田健作 (1995): 陸域における炭酸塩の無機的沈殿とそれに及ぼす生物作用, *地球*, Vol. 17, p. 677-682