

# CO<sub>2</sub>固定技術としての難溶性 炭酸塩の生成に関する研究

(課題番号 0380501)

平成3年度、4年度科学研究費補助金（一般研究C）  
研究成果報告書

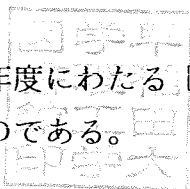
平成5年8月

研究代表者 平 沢 泉  
(早稲田大学 理工学部 応用化学科)

DNB  
Sio

はしがき

本報告書は、平成3年度および4年度にわたる『CO<sub>2</sub>固定技術としての難溶性炭酸塩の生成』に関する研究をまとめたものである。



#### 研究組織

研究代表者： 平沢 泉（早稲田大学 理工学部 助教授）

研究分担者： 豊倉 賢（早稲田大学 理工学部 教授）

#### 研究経費

平成3年度 1、500千円

平成4年度 400千円

#### (1) 学会誌等

該当するものなし

#### (2) 口頭発表

平沢 泉、岩城康敏、豊倉 賢、 ”炭酸カルシウム反応晶析過程におけるNaCl添加の影響” 化学工学 秋田大会 研究発表講演要旨集 p. 102 (1993).

#### (3) 出版物

該当する出版物なし

#### (4) その他（関連出版物）

1. 最近の化学工学43『晶析』（分担：連続晶析操作と粒径分布）、化学工学会関東支部編、化学工業社、p. 130 (1991)
2. 分離精製技術ハンドブック（分担：晶析プロセス）、日本化学会編、丸善、p. 234 (1993)

Precipitation of sparingly soluble crystals has been studied by many workers, and also its application to the environmental field has been paid much attention. To recover valuable substance as crystals, control of crystal size, shape, and crystallinity is considered to be important. But in the precipitation, nucleation and growth phenomena are very complex, and they are affected by states of solution containing fines, supersaturation, impurity and mixing. On the other hand, some living things were reported to form controlled crystals of narrow size distribution and high crystallinity inside or outside their bodies for protection from enemies, under normal temperature and pressure. On these stand points, experiments for reactive crystallization of sparingly soluble carbonate were carried out to research crystallization phenomena and crystal size and shape, and also to investigate the possibility of application to the fixation of carbon dioxide. In 1991, studies on biomineralization of calcium carbonate were investigated, and some kinds of organic membrane containing acid protein were reported to affect crystal shape and size. And also reactive crystallization tests were done batchwisely, to examine the effect of L-aspartic acid and L-glycine on the crystallization rate. From the results, effect of them was recognized not to be significant in comparison to the effect of crystallization operation factors. Then studies on reactive crystallization were carried out to obtain the effect of supersaturation, the rate of its formation, temperature and mixing on the shape of calcium carbonate crystals. Based on the results of above studies, direct mixing of calcium salt and carbonate solution was applied to calcium carbonate crystallization under normal temperature and pressure, to recognize that solid sodium chloride addition was effective to form calcite selectively, although vaterite crystallized much without its addition. And also method of addition, reactant concentration affected crystal shape and size distribution. Consequently new phenomena that unstale microfines were transformed selectively to calcite by dissolution of sodium chloride surface, was found, and growth rate of calcite was obtained. This study could be located as a germic reserach, and it

will contribute not only to the new process development of carbon dioxide fixation by calcium carbonate crystallization, but also to the proposal of new operational conditions to control crystal shape and size.

## 目 次

1. はじめに	1
2. 炭酸カルシウムの晶析に及ぼす不純物の影響	4
2.1 炭酸カルシウムの晶析現象と不純物	4
2.2 バイオクリスタリゼーションにおけるタンパクの関与	9
3. 炭酸カルシウムの反応晶析速度に及ぼすL-アミノ酸 L-グリシンの影響	17
4. 常温、常圧下における炭酸カルシウムの反応晶析現象	20
5. 炭酸カルシウム反応晶析過程におけるNaCl析出の影響	33
6. 難溶性炭酸カルシウムの反応晶析によるCO <sub>2</sub> の固定プロセス の提案	64
7. おわりに	66
8. 参考文献	68
9. Appendix	70

## 1. はじめに

工業生産ないしは人類の活動によるCO<sub>2</sub>の排出は、地球規模におけるCO<sub>2</sub>のバランスを崩壊させ、大気中のCO<sub>2</sub>濃度を急増増加させる要因になっていると言われている。このようなことは、CO<sub>2</sub>にとどまらず、様々な資源の浪費によりグローバルに、そしてローカルに人類にはねかえってきている。これまでの環境対策を見ると、人類に被害がでてから(CO<sub>2</sub>の場合は必ずしもそうではない)、環境基準、排出規制を決め、何らかの処理工程を生産工程に付与することになる。しかしながら、これまでの環境対策の思想は、除去を中心とした場合が多く、除去された成分は汚泥の形で廃棄するというものであったが、汚泥処理量の不足、汚泥処理費の上昇、さらに汚泥からの成分の浸出による環境汚染を問題と考えると、環境対策の思想を除去から循環回収に転ずる必要がある。

筆者は、排水・排ガス中の成分を循環回収するための、有効な対策の一つに難溶性塩の反応晶析を適用することに着目した研究に昭和52年より着目した。この過程で、富栄養化の原因物質となる各種排水のリン酸イオンの除去と、リン酸カルシウムの晶析現象と利用することにより、晶析膜リン法を研究、開発した<sup>1)</sup>。この技術は、日本にとどまらずヨーロッパにおいても注目され、硬水からのカルシウムイオンの除去や、排水中の重金属の除去にも応用されている<sup>2)3)</sup>。

さて、排ガス中のCO<sub>2</sub>の削減について考えると、省エネルギー産業技術や新たなエネルギー生産技術の開発とともに、排ガス中のCO<sub>2</sub>の除去技術の開発が各方面で進められている。これらの技術については、“地球温暖化の対策技術”など多くの取巻が出版されているのでこれを参照されたい。これらの除去技術は大きく分けて、CO<sub>2</sub>を濃縮する方法(膜、PSA)、CO<sub>2</sub>を吸収液に吸収させる方法(カラム吸収)、CO<sub>2</sub>を分解してCにする方法(メタン)、CO<sub>2</sub>より有機物を製造する方法(触媒、光合成)などがあるが、いずれも一長一



(原料供給濃度), 過飽和生成速度(原料供給速度), 温度, 溶液混合状態の未成カルシウムの粒径分布及び形態に及ぼす影響について, 萌芽的研究を行なった。

この研究の成果として, カルシウム塩及び炭酸塩を混合することにより, 生成した不安定物の存在下に, 塩化ナトリウム結晶と所望の添加条件(流量, 流量)により共存させることにより, 無添加ではバテライトが生成さぬ子にもかわらず, カルサイト型の結晶を選択的に生成するというオリジナルな事実を見出した。

この事実より,  $\text{CO}_2$  固定の一つの取次なプロセスとして, 海水から塩化ナトリウム結晶を製造するプロセスにおいて, 製造排水中のカルシウムイオンと排ガスのアルカリ洗浄排水( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ または $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ など)中の炭酸イオンと反応晶析させると同時に, 前記  $\text{NaCl}$  結晶の一部を有効利用する新しいプロセスの可能性を提示した。

もちろん実際にこのプロセスを稼働させるには, 共存不能物の問題やケースタディーによる可能性について充分検討する必要がある。

しかしながら, 本研究成果は, 同一の晶析条件で結晶多形を生成する系において, その形態を安定形に制御できる新しい概念を示唆したもので,  $\text{CO}_2$  の固定のみならず工業晶析の新展開に寄与する萌芽的研究と言える。



## 2. 炭酸カルシウムの晶析に及ぼす不純物の影響

### 2.1 炭酸カルシウムの晶析現象と不純物

炭酸カルシウムの反応晶析は、古くより多くの研究者の研究対象となっていたが、これは所望の特性を有する製品を作るためのニーズによることと同時に、難溶性塩の代表例としてその基礎現象を造ることの意義によると思われる。難溶性塩の反応晶析や沈殿 (Precipitation) における晶析基礎現象に関するこれまでの研究は、J. Garside 著の "Precipitation" <sup>3)</sup> に詳しく紹介されているので、参照したい。これまでの研究により、晶析基礎現象とこれに基づく晶析装置・操作の設計は飛躍的に進歩しているが、依然として、反応晶析過程における二次核化及び二次核化現象は、装置内のミクロあるいはマクロミキシングとの関連において充分な説明がなされておらず、また反応晶析は操作過飽和度比が高いことにより nm レベルの微粒子を出発点として成長することから、微粒子の挙動 (成長、沈降、熟成、再配列) と結晶成長の関連が充分検討されているとは言えない。特に、近年の極細性微結晶のニーズ及びこれの形態及び粒径分布・粒径の制御の必要性から、晶析基礎現象の説明が待たれている。

常温、常圧下における炭酸カルシウムの晶析現象を熱力学的に考えると、このような条件下では、バテライト及びカルサイトが析出する。両者の自由エネルギー  $\Delta G$  を比較すると、バテライトの方が高い値を示し、反応晶析を行なうとオストワルドの階級則により、まず  $\Delta G$  の高い準安定なバテライトが析出し、これが最終的に  $\Delta G$  の小さい安定形カルサイトに転移するものと考えられる。

いまある気圧で両者の自由エネルギー  $G_v$  (バテライト) と  $G_c$  (カルサイト) が等しくなるとすると、これら両者の自由エネルギー変化は、

$$\Delta G_v = V_v (p-1) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\Delta G_c = V_c (p-1) \quad \text{Eq. (2)}$$

9)

とある。ここで  $V$  は、モル分子容を表わしており、Fig.(1), Fig.(2)より、同一の圧力下では、モル分子容の大きいバテライトが、 $\Delta G_v$  が高く、 $\Delta G_v$  はバテライトが析出するに有利である。

このことから、常温・常圧下においては、バテライトが析出しやすいが最終的にはカルサイトに転移するので、カルサイトを最終的に製造するには、工業的にも容易に思われない。しかしながら、カルサイトに転移する速度が遅く(速度の向阻については、熱力学は答えてくれない)、実用的なスピードでカルサイトを生産するにはむずかしい。工業的に求められる炭酸カルシウムは、カルサイト型であることが多く、そのためカルサイトを高温・高圧下で製造することがなされている。これは、熱力学的に考えると、高温・高圧下では、 $G_v = G_c$  とする圧力を境に、 $\Delta G_v < \Delta G_c$  となり、自由エネルギー変化の大きいカルサイトを析出(析出)しやすくなる。

しかしながら、 $CO_2$  を炭酸カルシウム(カルサイト型)で固定する場合には、多くのエネルギーを消費するので適用できない。そこで常温・常圧下において、転移のエネルギー障壁を減少させる不純物の析出を考慮する。すなわち、古典的理論によれば、<sup>10)</sup> エネルギー障壁を  $\Delta G_m$  とすると、不純物を析出すると、Fig.(3)に示すよう

$$\Delta G = \phi \times \Delta G_m \quad \alpha \phi < 1 \quad \text{Fig.(3)}$$

に  $\Delta G_m$  値を減少する。実際、不純物の品種には様々な影響も含めてその形態による影響に関して、Table 1(a),(b),(c) に示すように多くの研究がなされている。<sup>8)</sup> 不純物の影響として、核発生および結晶成長の速度  $\alpha$  の因子が報告されているが、その機構は促進の場合と抑制の場合に分けて考えらる。促進の場合は、核発生においては、核化のときの  $\Delta G_{cr}$  (臨界自由エネルギー変化) の減少、結晶成長においては、結晶表面における二次核生成の促進などの機構が報告されている。

一方、抑制の場合は、不純物の存在が  $\Delta G_{cr}$  の上昇につながることも、分子集合体の離散への寄与が核発生を抑制し、また、結晶成長においては、不純物が結晶の特定面を覆うしは成長サイトに吸着し、これにより

Experimental	Objectives, results	Reference	Experimental	Objectives, results	Reference
<p><math>\text{O} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3</math>; 25, 35, 45°; CA, P</p> <p><math>\text{O} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3</math>; 15-60°; pH 8.5-10; MSMPR, <math>t_r = 1-3</math> min</p> <p>solid calcite in <math>\text{O} \text{MgCl}_2</math>; pH 8.1</p> <p>decompn of <math>\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2</math> soln</p> <p><math>\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2</math>; 35°</p> <p><math>\text{O} \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3</math>; 20°</p> <p>SG; 25°; R, CA, P</p>	<p>react. with <math>g=2</math>, <math>k_g</math> depends on <math>I</math>; <math>E_{act}(\text{growth}) = 57.1</math></p> <p>calcite forms by hom. nucl.;</p> <p>polynucl. growth mechanism, eq. (5) with <math>a=1</math> and <math>g=2</math>;</p> <p>increasing <math>T</math> decreases <math>t_{ind}</math> and enhances pptn rate</p> <p>CSD log-normal; average SC increases with increasing <math>c_0</math>, <math>T</math> and stirring intensity, <math>I_s</math> has no infl.</p> <p><math>[\text{Mg}]/[\text{Ca}]</math> in surf. layer <math>\approx 1</math> and 2 if <math>[\text{Mg}]/[\text{Ca}]</math> in soln <math>\approx 2</math> and 3, resp.</p> <p><math>g = 3.8</math> and independent of <math>[\text{Mg}]/[\text{Ca}]</math>, <math>J</math> decreases with increasing <math>[\text{Mg}]/[\text{Ca}]</math></p> <p>increasing stirring intensity increases SA, N and decreases SC</p> <p>initially formed gel transforms into cubic and spherical particles; infl. of stirring intensity and <math>c_0</math> on transformation rate</p> <p>eq. (5) with <math>a=1</math> and <math>g=1</math>, <math>k_g</math> independent of stirring intensity</p> <p>pptn diagram</p> <p><math>g = 2</math>, <math>k_g = 4.6 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}</math> for Se (1, 3.5)</p> <p>pptn diagrams with isotachs, eq. (6) with <math>g=2</math> and <math>k_g = 4.6 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}</math></p> <p><math>t_{ind} = kc_0^{-2}</math></p> <p>N and final SC as a function of development rate of S acetate, gluconate, EDTA and triphosphosphate decrease <math>\dot{r}</math> and <math>J</math></p> <p>10 ppm of hexametaphosphate decrease <math>\dot{r}</math> and increase <math>J</math></p>	<p>Koutsoukos and Kontoyanis (1984)</p> <p>Maruscak <i>et al.</i> (1971)</p> <p>Müller (1973)</p> <p>Müller and Rajagopalan (1975)</p> <p>Morris (1965)</p> <p>Nakai and Nakamaru (1979)</p> <p>Nancollas and Reddy (1971)</p> <p>Nielsen (1979a)</p> <p>Nielsen (1984)</p> <p>Nielsen and Toft (1984)</p> <p>Packer (1968)</p> <p>Packer (1975)</p> <p>Packer and Saunders (1970)</p> <p>Peters and Chang (1984)</p>	<p><math>\text{O} \text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3</math>; <math>\text{O} \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}</math>; 25°; pH 10.3; MSMPR; CSD, CA</p> <p><math>\text{O} \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3</math></p> <p>SG; 25°; CA; P</p> <p>SG; 25°; CCA, P</p> <p>SG; 25°; CA, R</p> <p>SG; 25, 40°; CA, R, P</p> <p>SG; 25°; CA, P</p> <p><math>\text{O} \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3</math>; 25°; no stirring</p> <p>SG</p> <p>SG; 25°</p> <p><math>\text{O} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NH}_3</math></p> <p>decompn of <math>\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2</math> soln; 10-50°</p> <p>S = 50</p>	<p><math>t_r = 20-40</math> min; <math>\text{Mg}^{2+}</math> decreases growth rate of <math>\text{CaCO}_3</math></p> <p><math>\text{Mg}^{2+}</math> and citrate hinder pptn, stearic acid has no infl.</p> <p>eq. (1) with <math>g=2</math> for calcite; phosphate retards growth</p> <p>eq. (1) with <math>g=2</math> for calcite, <math>k_g</math> is a function of seed concn and from certain value independent of this concn</p> <p>eq. (5) with <math>a=1</math> and <math>g=1</math> for calcite</p> <p>Eq. (5) with <math>a=1</math> and <math>g=1</math> for calcite, <math>E_{act}(\text{growth}) = 46</math>; <math>\dot{r}</math> independent of stirring rate</p> <p>eq. (1) where <math>\Delta n = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_{eq}</math> with <math>g=2</math> for calcite; phosphonates reduce <math>k_g</math></p> <p>calcite formed at <math>c_0 \approx 1-5</math>, calcite and aragonite at <math>c_0 \approx 0.1</math> if <math>\text{Sr}^{2+}</math> present</p> <p>eq. (4) with <math>g=2</math>; <math>\text{Mg}^{2+}</math> decreases <math>\dot{r}</math> without change of <math>g</math>; <math>(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3</math> formed when <math>\text{Mg}^{2+} &gt; 0.2 \text{ mol m}^{-3}</math></p> <p><math>\dot{r}</math> of calcite seeds do not observe the power law</p> <p>hexametaphosphate, pyrophosphate and dihydrogenphosphate retard pptn, borate, tetraborate and vanadate have no infl.</p> <p>decompn rate and stirring intensity determine crystalline modification formed; Mg, Ni, Co, Fe, Zn and Cu favour aragonite; Mn, Cd, Ca, Sr, Pb and Ba favour calcite</p> <p>polyglutamic acid and polyvinylsulfonate have no infl. on pptn from ssd soln</p>	<p>Peters <i>et al.</i> (1984a)</p> <p>Pytkowicz (1973)</p> <p>Reddy (1977)</p> <p>Reddy and Gaillard (1981)</p> <p>Reddy and Nancollas (1971a)</p> <p>Reddy and Nancollas (1971b)</p> <p>Reddy and Nancollas (1973)</p> <p>Reddy and Nancollas (1976)</p> <p>Reddy and Wang (1980)</p> <p>Reddy <i>et al.</i> (1981)</p> <p>Reitmeier and Buehrer (1940)</p> <p>Roquez and Girou (1974)</p> <p>Sarig and Kahana (1976)</p>

Experimental	Objectives, results	Reference
<p>⊙Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 25°</p> <p>SG; 25°; C, X, EL, P</p>	<p>calcite formed; calcite and vaterite when 40 ppm of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></p> <p>CaCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O formed at 15° when PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> is present</p> <p>eq. (5) with <math>a=1</math> and <math>g=1</math> for calcite, <math>k_g</math> independent of seed concn and I; eq. (5) with <math>a=1</math> and <math>g=2</math> for aragonite, <math>k_g</math> depends on seed concn and <math>c_0</math>; albumine retards growth of aragonite and not calcite</p> <p><math>S_e \approx 100</math>, <math>g=2</math>; infl. of Mn<sup>2+</sup>, NaF, Mg<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> on <math>\bar{r}</math> and crystal habit</p> <p>calcite formed, calcite and vaterite when anionic or cationic SAA present, only vaterite when non-ionic SAA</p> <p>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> favours formation of vaterite</p> <p>calcite at &lt;30°, aragonite at 70°; Mg<sup>2+</sup> favours aragonite</p>	<p>Sarig <i>et al.</i> (1978)</p> <p>Slack (1980)</p> <p>Smallwood (1977b)</p> <p>Söhnel and Mullin (1982)</p> <p>Suhara <i>et al.</i> (1983)</p>
<p>⊙CaCl<sub>2</sub>, Br, NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + (Na, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 25°; N, C</p> <p>⊙CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 25°</p>	<p>calcite formed, calcite and vaterite when anionic or cationic SAA present, only vaterite when non-ionic SAA</p> <p>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> favours formation of vaterite</p> <p>calcite at &lt;30°, aragonite at 70°; Mg<sup>2+</sup> favours aragonite</p>	<p>Suhara <i>et al.</i> (1983)</p>
<p>⊙CaCl<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; semibatch pptn.</p> <p>(1) ⊙Ca(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>, (2) ⊙CaSO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (3) ⊙CaCl<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 20°; MSMPR; CSD, X, P</p> <p>⊙CaCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>; 20°; pH 10; SC</p>	<p>calcite at &lt;30°, aragonite at 70°; Mg<sup>2+</sup> favours aragonite</p> <p>(1) calcite, (2) vaterite + calcite + aragonite, (3) vaterite + calcite formed; size-independent crystal growth</p> <p>initially formed vaterite transforms into calcite</p> <p>infl. of org. polymers on pptn</p> <p>mathematic simulation of react. in gas-liquid system</p> <p>eq. (5) with <math>a=1</math> and <math>g=1</math>; <math>k_g</math> independent of seed concn and stirring intensity, depends on pH, T and kind of seed; <math>E_{act}(\text{growth})=43</math></p> <p>vaterite (30°), calcite (40°), and aragonite (&gt;50°) formed; Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> favour</p>	<p>Tandy <i>et al.</i> (1981)</p> <p>Togari and Togari (1959)</p> <p>Tsuge <i>et al.</i> (1987)</p> <p>Turnbull (1973)</p> <p>Verdous <i>et al.</i> (1990)</p> <p>Wachi and Jones (1990)</p> <p>Wiechers <i>et al.</i> (1975)</p> <p>Wray and Daniels (1957)</p>
<p>⊙CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 25°; pH 8.5; CA</p> <p>⊙CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 25-60°</p> <p>⊙Ca(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>; 20°; MSMPR</p> <p>⊙Ca(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>; 25°</p>	<p>aragonite at high pH, at low pH have no infl.</p> <p>calcite formed; phosphonates increase <math>t_{ind}</math> and decrease <math>\bar{r}</math></p> <p>formation of polymorphs at spont. pptn; infl. of phosphonates</p> <p>size-independent growth for SC &lt; 1 μm, vaterite at <math>c_0 \approx 0.4</math>, rhombs of calcite at <math>c_0</math> 0.5-1, <math>\bar{r}</math> decreases with increasing <math>t_z</math></p> <p>with semibatch pptn CSD is increased, aggs are formed</p>	<p>Babic-Ivančić (1985)</p> <p>Bijvoet <i>et al.</i> (1983)</p> <p>Blomen <i>et al.</i> (1983)</p> <p>Brečević and Garside (1981)</p> <p>Brečević <i>et al.</i> (1986)</p>
<p>CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub></p> <p>⊙CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 0.3 mol/l NaCl; pH 6.5; 25°</p> <p>SG; 37°; pH 6; R</p> <p>SG; 37°; R</p> <p>⊙CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 25°; MSMPR; CSD</p> <p>⊙CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 25°; pH 6; CSD, LM, X</p>	<p>pptn diagram; mono- and dihydrate formed, the latter when excess of Ca<sup>2+</sup>; infl. of S on crystal shape</p> <p><math>g=2</math> for monohydrate; <math>\bar{r}</math> is a function of seed concn, I and [Ca]/[C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] ratio</p> <p>monohydrate formed, no secondary nucl., aggn active</p> <p><math>t_x=2.5-4.9</math> min, crystals &lt;5 μm grow 5 x slower than crystals &gt;5 μm</p> <p>infl. of stirring on different hydrate formation; monohydrate with <math>g=2</math>; transformation of higher hydrates to monohydrate is slow</p> <p>polyacrylic acid, heparin and org. copolymers increase <math>t_{ind}</math> and retard pptn</p> <p><math>\bar{r}</math> increases with increasing soln flow rate until a maximum is reached, then const.; size-independent growth for &gt;10 μm</p> <p>mono-, di- and trihydrate formed at 20°; trihydrate prevails at 10°</p>	<p>Brečević <i>et al.</i> (1986)</p> <p>Crawford <i>et al.</i> (1968)</p> <p>de Long and Briedis (1985)</p> <p>Djarova and Kovandjiev (1984)</p>
<p>⊙CaCl<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; pH 6; CA</p>	<p>mono-, di- and trihydrate formed at 20°; trihydrate prevails at 10°</p>	<p>Djarova and Kovandjiev (1984)</p>

Table 1 (b) 炭酸カルシウムの研究

Experimental	Objectives, results	Reference
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 25°	calcite formed; calcite and vaterite when 40 ppm of $\text{UO}_2^{2+}$ $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formed at 15° when $\text{PO}_4^{3-}$ is present eq. (5) with $a=1$ and $g=1$ for calcite, $k_g$ independent of seed concn and 1; eq. (5) with $a=1$ and $g=2$ for aragonite, $k_g$ depends on seed concn and $c_0$ ; albumine retards growth of aragonite and not calcite $S_c \approx 100$ , $g=2$ ; infl. of $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{NaF}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ on $f$ and crystal habit	Sarig <i>et al.</i> (1978) Slack (1980) Smallwood (1977b)
SG; 25°; C, X, EL, P		
$\text{Ca}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3)_2 + (\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ ; 25°; N, C	calcite formed; calcite and vaterite when anionic or cationic SAA present, only vaterite when non-ionic SAA $\text{UO}_2^{2+}$ favours formation of vaterite calcite at < 30°, aragonite at 70°; $\text{Mg}^{2+}$ favours aragonite	Suhara <i>et al.</i> (1983) Söhnel and Mullin (1982) Togari and Togari (1959)
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 25°		
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ , (1) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ , (2) $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , (3) $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; 20°; MSMPR; CSD, X, P	(1) calcite, (2) vaterite + calcite + aragonite, (3) vaterite + calcite formed; size-independent crystal growth initially formed vaterite transforms into calcite infl. of org. polymers on pptn	Tandy <i>et al.</i> (1981) Togari and Togari (1959)
$\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ ; 20°	initially formed vaterite transforms into calcite infl. of org. polymers on pptn	Turnbull (1973)
50°; pH 10; SC	mathematical simulation of react. in gas-liquid system	Verdoos <i>et al.</i> (1990)
SG; 25°; P	eq. (5) with $a=1$ and $g=1$ ; $k_g$ independent of seed concn and stirring intensity; depends on pH, T and kind of seed; $E_{act}(\text{growth})=43$	Wachi and Jones (1990)
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 30–70°; pH 11	vaterite (30°), calcite (40°), and aragonite (> 50°) formed; $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+}$ favour	Wray and Daniels (1957)

Experimental	Objectives, results	Reference
$\text{CaCl}_2 + \text{NaHCO}_3$ ; 25°; pH 8.5; CA	aragonite at high pH, at low pH have no infl. calcite formed; phosphonates increase $f_{ind}$ and decrease $f$	Xyla and Koutsoukos (1987)
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 25–60°	formation of polymorphs at spont. pptn; infl. of phosphonates	Xyla and Koutsoukos (1989)
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ ; 20°; MSMPR	size-independent growth for $\text{SC} < 1 \mu\text{m}$ , vaterite at $c_0 \approx 0.4$ , rhombs of calcite at $c_0 0.5-1$ , $f$ decreases with increasing $f_2$ with semibatch pptn CSD is increased, aggs are formed	Yagi <i>et al.</i> (1984)
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ ; 25°		Yagi <i>et al.</i> (1988)
$\text{CaC}_2\text{O}_4$		
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.3 \text{ mol/l NaCl}$ ; pH 6.5; 25°	pptn diagram; mono- and dihydrate formed, the latter when excess of $\text{Ca}^{2+}$ ; infl. of S on crystal shape $g=2$ for monohydrate; $f$ is a function of seed concn, 1 and $[\text{Ca}]/[\text{C}_2\text{O}_4]$ ratio	Babic-Ivantic (1985)
SG; 37°; R		Bivoet <i>et al.</i> (1983)
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 25°; MSMPR; CSD	monohydrate formed, no secondary nucl., aggs active $f_2 = 2.5-4.9$ min, crystals < 5 $\mu\text{m}$ grow 5 x slower than crystals > 5 $\mu\text{m}$	Blumen <i>et al.</i> (1983)
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 25°; pH 6; CSD, LM, X	infl. of stirring on different hydrate formation; monohydrate with $g=2$ ; transformation of higher hydrates to monohydrate is slow	Brečević <i>et al.</i> (1986)
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{OH}_2 + (\text{K}, \text{H})_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 30°; C	polyacrylic acid, heparin and org. copolymers increase $f_{ind}$ and retard pptn	Crawford <i>et al.</i> (1968)
$\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; LM	$f$ increases with increasing soln flow rate until a maximum is reached, then const.; size-independent growth for > 10 $\mu\text{m}$	de Long and Briedis (1985)
$\text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH 6; CA	mono-, di- and trihydrate formed at 20°; trihydrate prevails at 10°	Djarova and Kovandjiev (1984)

Table 1 (2) 炭酸カルシウムの結晶研究

結晶成長を抑制されると同時に、結晶形状を変化させることにある。しかしながら、不純物の影響は複雑で、従前として企業において、形態制御のための不純物の摸索に力を入れている一方、学界においては不純物と晶析基盤現象の関連の解明に力を注いでいる。

## 2.2 バイオミネラルゼーションにおけるタンパク質の関与

### (1) バイオミネラルゼーションとは

バイオミネラルゼーションについては、川端氏の調査報告書<sup>(12)</sup>に詳しく紹介されているが、生鉱物化作用の「こころ」は、様々な生物体内における正常(骨格形成等)、異常(腎石、尿酸針状晶析出による痛風)作用に基づき、無機物あるいは無機を主成分とした有機物との複合体結晶の生成を言う。生鉱物化現象に対し、生物産生の有機物は、結晶の生成に対して、結晶性、化学性、組織的、空間的のあらゆる面で適切な規制を行っており、このような条件下における結晶生成は、制限した環境下での晶析 (Controlled Crystallization) とする。

### (2) 生鉱物の分布

生鉱物の種類とその分布を Table 2<sup>(13)</sup> に示す。これらを見ると、生鉱物は、カルシウムの難溶性塩で構成される場合が多く、他の塩類も難溶性塩であり、これらは骨格形成等に役立っている。さらに、どの組織にどのような種類の鉱物が存在するかについて、Table 3、および4にまとめられ、その分布は多くの組織に広がっている。

### (3) バイオミネラルゼーションの機構

生鉱物化の機構を考察するに、生物体内における  $\text{CaCO}_3$  の生成を例にとると、

- 1)  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  (あるいは  $\text{HCO}_3^-$ ) のいすいすを濃縮し、そのイオン積を  $\text{CaCO}_3$  の溶解度積  $K_{sp}$  以上にすると、過飽和状態に到達し、

リン酸塩	酸化物, 水酸化物
リン酸カルシウム	セキエイ $\text{SiO}_2$
リンカイ石	タンバク石 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
水酸基リンカイ石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	非晶質無水ケイ酸
炭酸リンカイ石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{1-y}(\text{CO}_3)_{x+y}$	ジテツ鉱 $\text{Fe}_2\text{O}_3$
ブルッシャイト $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	マグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
ウイトロッカイト $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	ウロコテツ鉱 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$
オクタリン酸カルシウム $\text{CaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	ハリテツ鉱 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
モネタイト $\text{CaHPO}_4$	フェリハイドライト $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
非晶質リン酸カルシウム	非晶質水酸化鉄
リン酸マグネシウム	水酸化マンガン
ストルーバイト $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ハロゲン化物
ニューベリアイト $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ホタル石 $\text{CaF}_2$
ポビーライト $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	非晶質フッ化カルシウム
非晶質含水リン酸第二鉄	硫化物
炭酸塩	オウテツ鉱 $\text{FeS}_2$
炭酸カルシウム	ハイドロトロイライト
ホウカイ石 $\text{CaCO}_3$	その他
アラレ石 $\text{CaCO}_3$	尿酸 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$
バテライト $\mu\text{-CaCO}_3$	二水化尿酸 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
一水化ホウカイ石	酸性尿酸アンモニウム $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4$
非晶質炭酸カルシウム	酸性尿酸ナトリウム $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$
硫酸塩	L-シスチン $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$
セッコウ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	キサントニン $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$
テンセイ石 $\text{SrSO}_4$	コレステロール $\text{C}_{27}\text{H}_{45}(\text{OH})$
ジューシヨウ石 $\text{BaSO}_4$	一水化コレステロール $\text{C}_{27}\text{H}_{45}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
シユウ酸塩	ビリルビン (主としてカルシウム型)
ウェーベライト $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	脂肪酸
ウェッデライト $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
ケイ酸塩 (「石綿」など)	

Table 3

生鉱物の種類と分布

組成	結晶化の場所 結晶化合物の名称 鉱物名	内歯 骨格 (脊椎動物)	殻外 骨格		殻 (ケイ 藻)	細胞 (石 灰藻)	細胞 (特定の植物)	尿 結 石	静 脈 結 石	前 立 腺 結 石	唾 液 腺 結 石	扁 桃 腺 結 石	肝 臓 結 石	胆 石	歯 石
			無脊椎動物	脊椎動物											
リン酸塩															
カルシウム塩															
$Ca_3(PO_4)_3OH$ (Ca/P=1.67)	リン灰石	○							○	○	□	△	□		△
リン酸三カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ (Ca/P=1.5)	ウイトロッカイト								○		□	△**			△
オクタリン酸カルシウム $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (Ca/P=1.33)								○							
リン酸一水素カルシウム(二水塩) $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (Ca/P=1)	ブルッシャイト							○	○						
マグネシウム-アンモニウム塩 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	ストルーバイト							○							
炭酸塩															
カルシウム塩															
$CaCO_3$	方解石			○		○							□	○	
$CaCO_3$	あられ石			○											
硫酸塩															
カルシウム塩 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	石こう							○							
シュウ酸塩															
カルシウム塩															
一水塩 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$	ウエーベライト					○		○							
二水塩 $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	ウエッデライト							○							
尿酸															
無水物 $C_5H_4N_4O_3$								○							
二水化物 $C_5H_4N_4O_3 \cdot 2H_2O$								○							
尿酸塩															
アンモニウム塩 $C_5H_3N_4O_3 \cdot NH_4$								○							
ナトリウム塩 $C_5H_3N_4O_3 \cdot Na \cdot H_2O$								○							
l-シスチン $[-SCH_2CHNH_2COOH]_2$								○							
キサンテン $C_5H_4N_4O_2$								○							
コレステロール $C_{27}H_{46}OH$								○							
含水ケイ酸 $SiO_2 \cdot nH_2O$	タンパク石					○									○
非晶質無水ケイ酸*															○*

主な例を示す。特に尿石では、この表に示した例以外にも多くの物質(出現頻度は小さい)が報告されている。鉱物名による区分がまだ明確に  
 いないものについては、化学組成の総称名のところに印をつけた(炭酸カルシウム、シュウ酸カルシウムのように)。リン酸三カルシウムには、 $\alpha$ 、 $\beta$   
 型として見出されるものは $\beta$ 型とされているが、型についての詳細な報告はない。またリン酸三カルシウムに対応するウイトロ  
 ッカイトの最近の研究によれば、その化学組成は、マグネシウム、鉄、時にはナトリウムを少量含む複雑なものであることが報告されている。  
 体結晶として、ウイトロッカイト、またはリン酸三カルシウムと報告されているものの化学組成については、まだ詳細に検討されてい  
 ない。今後次第に詳細が明らかになるであろう。△: 興味ある議論が多く、今後の発展が期待される。



	MINERALS	MAJOR CATIONS	MYXOTERA	PROTOCTISTA	FUNGAE	PLANTAE	ANIMALIA
	Calcite	Ca	○	○	○	○	○
	Aragonite	Ca	○	?	○	○	○
	Vaterite	Ca		○		○	○
CARBONATES	Monohydrocalcite	Ca					○
	Protodolomite	Ca,Mg					○
	Amorph hydrous carbonate	Ca			○	○	○
	Franconite	Ca				○	○
	Dahlite	Ca	○		○	?	○
	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	Ca,Mg					○
	Huntite	Mg,Ca					○
PHOSPHATES	Brushite	Ca					○
	Octacalcium phosphate	Ca					○
	Calcium pyrophosphate	Ca					○
	Amorph dahlite precursor	Ca				○	○
	Amorph brushite precursor	Ca				○	○
	Amorph whitlockite precursor	Ca				○	○
	Amorph -Fe-Ca-phosphate	Fe,Ca				○	○
HALIDES	Fluorite	Ca					○
	Amorph fluorite precursor	Ca					○
	Whewellite	Ca		?	○	○	○
OXALATES	Weddellite	Ca			○	?	○
	Glushinskite	Mg			○		○
CITRATES	Calcium citrate	Ca				?	○
	Gypsum	Ca		○	○		
SULFATES	Celestite	Sr					
	Borite	Ba		○	○		
SILICA	Opal	Si	○	○	?		○
	Magnetite	Fe	○		?		○
Fe-OXIDES	Goethite	Fe					○
	Lepidocrocite	Fe	?				○
	Ferrihydrite	Fe	○			○	○
	Amorph "ferrihydrites"	Fe	○		○		○
	"Amorph ilmenite"	Fe,Ti					○
Mn-OXIDES	Todorokite	Mn	○				
	Birnessite	Mn	○				
	Pyrite	Fe	○				
	Hydrotroilite	Fe	○				
SULFIDES	Sphalerite	Zn	○				
	Wurtzite	Zn	○				
	Galena	Pb	○				

PHYLA.

- Onofrethalia
- Haptophyta
- Bacillariophyta
- Prasinophyta
- Rhodophyta
- Chlorophyta
- Zygnemophyta
- Chrysiophyta
- Rhizosolenaceae
- Siphonophyta
- Charophyta
- Halimeda
- Redstartia
- Foraminifera
- Mastigoloxa
- Ciliophora
- Bacillariaceae
- Diatomaceae
- Mycophycophyta
- Bryophyta
- Tracheophyta
- Pteridophyta
- Gymnosperms
- Angiosperms
- Polythalaminihas
- Ectoprocta
- Bryozoa
- Amphibia
- Mollusca
- Arthropoda
- Sipuncula
- Echinodermata
- Chordata

Table 4

現存する生体組織の中の生鉱物の多様性と分布。

2)  $Ca^{2+}$  及  $CO_3^{2-}$  の拡散を制限する空間の存在

3) 二次元核発生あるいは三次元核発生に關する物質の存在

4) 有機物質に於て結晶成長抑制

が挙げられる。

現時点では、この機構として「押上げ説」と「有機基質の銜合型説」が有力であり、前者は、生物体内で、ある種のイオンが特定の濃縮させられる程度を上昇する説、一方後者は、過飽和を上昇しなくても、結晶核形成を促す有機基質が存在する説で、エレクトロキナル核発生に基づいての事である。最近では、後者が有力視され、この「有機基質銜合型説」も、マトリックス説とコンパートメント説が唱えられている<sup>15)</sup>

マトリックス説: タニノフ質の周期的配列を示すカルボキシル基、あるいはタンニノフと結合したコンドロイチン硫酸の硫酸基上に炭酸カルシウムがエレクトロキナル的に核化成長する説。

コンパートメント説: 有機物には Envelop と呼ばれる結晶種子を含有有機膜とシートと呼ばれる平面状の膜の二重有機膜により個々の結晶を空間的に隔らせた仕切(コンパートメント)内で成長する説である。

これらの説は、軟体動物(貝類)の殻体形成、真珠層の形成に關する研究で報告されている。

### ④ 結晶内有機質

エンバロコエーシートのアミノ酸分析の結果、これらの主要構成アミノ酸は、アスパラギン酸であり、シートの主要成分は グリシン と アラニン であると決定されている。これは、エンバロコエリン脂質が主体に構成される脂質二重膜層にマシカ)可溶性のタンニノフを埋め込まれ、そのうちアスパラギン酸を多く含有する成分が  $Ca^{2+}$  の能動輸送に係わっている。一方、Weiner は、<sup>16)</sup> アスパラギンリルチン 可溶性タンニノフと、グリシンリルチン のシート構造を形成する不溶性タンニノフが存在し (Fig. 1)、さらにこの可溶性タンニノフ表面で、Asp-Asp (アスパラギン) の距離が  $Ca^{2+}-Ca^{2+}$  の距離と特定の距離で一致している (Fig. 2) ことを提案した。これ、シート構造 (Fig. 3) も、 $CaCO_3$  の形成と相関関係のありことが明らか

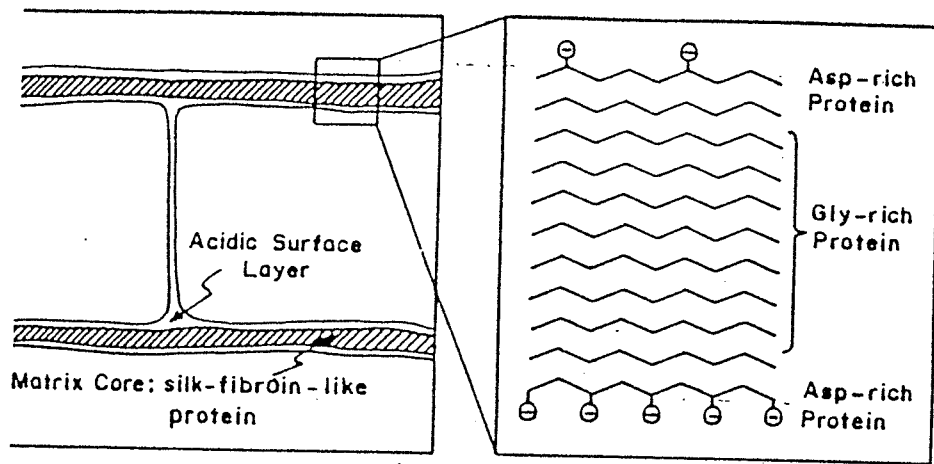


Fig. 1 軟体動物の有機マトリックスの模式図

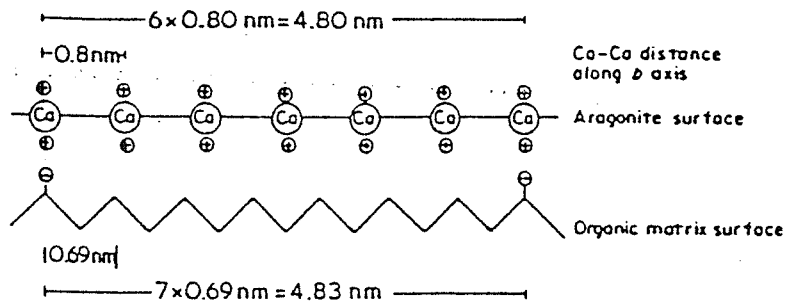


Fig. 2 アラレ石の *b* 軸の Ca-Ca イオン間距離と酸性タンパク質の  $\beta$ -シート負荷電部は 4.8 nm ごとに釣り合っていることを示す模式図

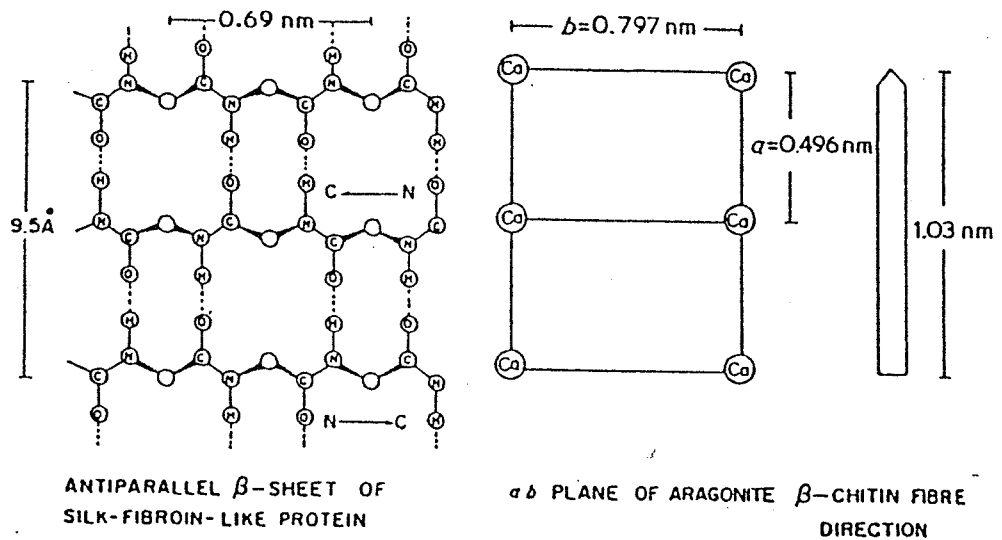


Fig. 3 絹の繊維状タンパク質の  $\beta$ -シート構造、アラレ石の *a*, *b* 面、 $\beta$ -キチン繊維の構造の相関関係

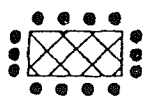
にさよっている。

(4) 有機分子の作用機序

カキの貝殻の形成の可能性タンパク質の役割について結晶化の抑制と促進剤としての役割(作用機序)をモデル化するとFig. 4に示すことが報告されている<sup>17)</sup>。抑制効果は、結晶面を被覆し、結晶成長を遅らせたり、イオンの静電的吸着が考えられる。一方、促進効果としては、マトリックスが結晶核の一部を吸着されることにより、結晶核を安定化し(一種の保護作用)、また  $Ca^{2+}$  イオン濃度を高めることにより、結晶化を促進する。

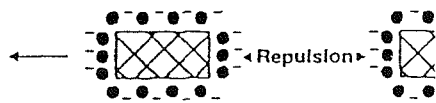
1. INHIBITION

A. Adsorption

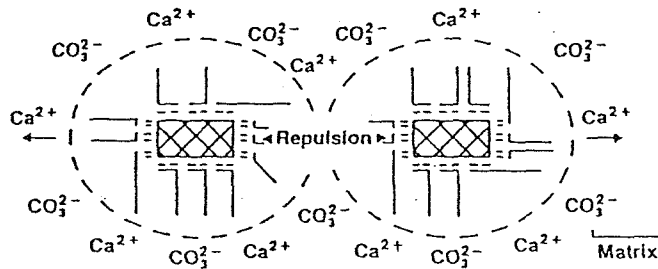


● Inhibitor  
⊠ Crystal

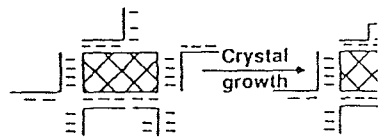
B. Adsorption and dispersion



C. Adsorption, dispersion, and exclusion

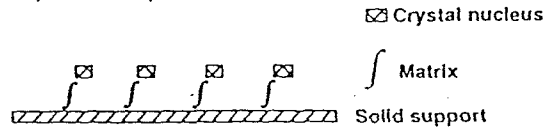


D. Secondary adsorption



2. PROMOTION

Stabilization, nucleation, and localization



Mechanisms of crystal formation

- 1A, A small anionic inhibitor such as a simple phosphonate adsorbs to a crystal surface and blocks further growth.
- 1B, An inhibitor such as polyacrylate has extra negative charges that do not interact directly with the crystal. This negative field creates a repulsion between adjacent crystals and preventing their aggregation.
- 1C, Inhibition by a polyanionic-hydrophobic material such as matrix is due to adsorption and dispersion at the polyanionic region and also to the presence of the hydrophobic region in the zone around the crystal, which prevents the movement of the lattice ions to the crystal surface.
- 1D, Another way that a polyanionic polymer might inhibit crystal growth. In this case, a segment of the polymer binds to the crystal initially, perhaps for steric reasons, is able to stop secondary crystal growth later when a crystal becomes available to the inhibitor.
- 2, Possible stimulatory effect on crystallization of an immobilized matrix molecule. When attached to an insoluble support, the matrix does not surround and totally inhibit crystal formation. Rather, it may bind to a single face of a crystal nucleus. This stabilizes and localizes the crystal nucleus and thus promotes its further growth.

Fig. 4

結晶化における有機物の役割。

(5) まとめ

以上の様に、生体内における結晶化バイオミネラリゼーション（特にバイオクリスタリゼーション）研究は生物における骨殻形成や人間の体内における異常結晶生成、さらに微生物内の無機結晶生成の機構を明らかにすることにより、その生成に寄与する有機物（例えば、アミノ酸、糖、脂肪酸、グリッシン、チロシン）は、 $\text{CaCO}_3$ の生成を促進、形態・粒径制御に寄与しており、バイオメテック研究の重要な分野と記述する。

一方において、工業品析分野において、炭酸カルシウムは大きな範囲の品質で生産、利用されているが、 $\text{CO}_2$ 固定技術の展開とを合わせて、高純度・制御された $\text{CaCO}_3$ の製造は、バイオミネラリゼーションの過程に注目しなくてはならない。

前述するが、本申請の研究においては、単体としてのアミノ酸、グリッシンの炭酸カルシウムの反応物析に与える影響は顕著ではないが、今後より高純度、高収率の結晶を選択して作り出すには、工業品析における無制御（uncontrolled crystallization）を制御された環境場での品析（controlled crystallization）への思想も考慮に入れる必要がある。

### 3. 炭酸カルシウムの反応・晶析速度に及ぼす $\beta$ -アミノ酸、 $\beta$ -グリシン の影響

#### 3.1 目的

本研究では、塩化カルシウム溶液と炭酸ナトリウム溶液と同一晶析槽内の種結晶存在下で、反応・晶析させ、カルシウムイオンの濃度低下速度（炭酸カルシウムの晶析速度に対応すると見做せる）を実測し、

$\beta$ -アミノ酸、 $\beta$ -グリシンあるいは無機系における操作条件の晶析速度に及ぼす影響を把握することを目指すことを目的とした。

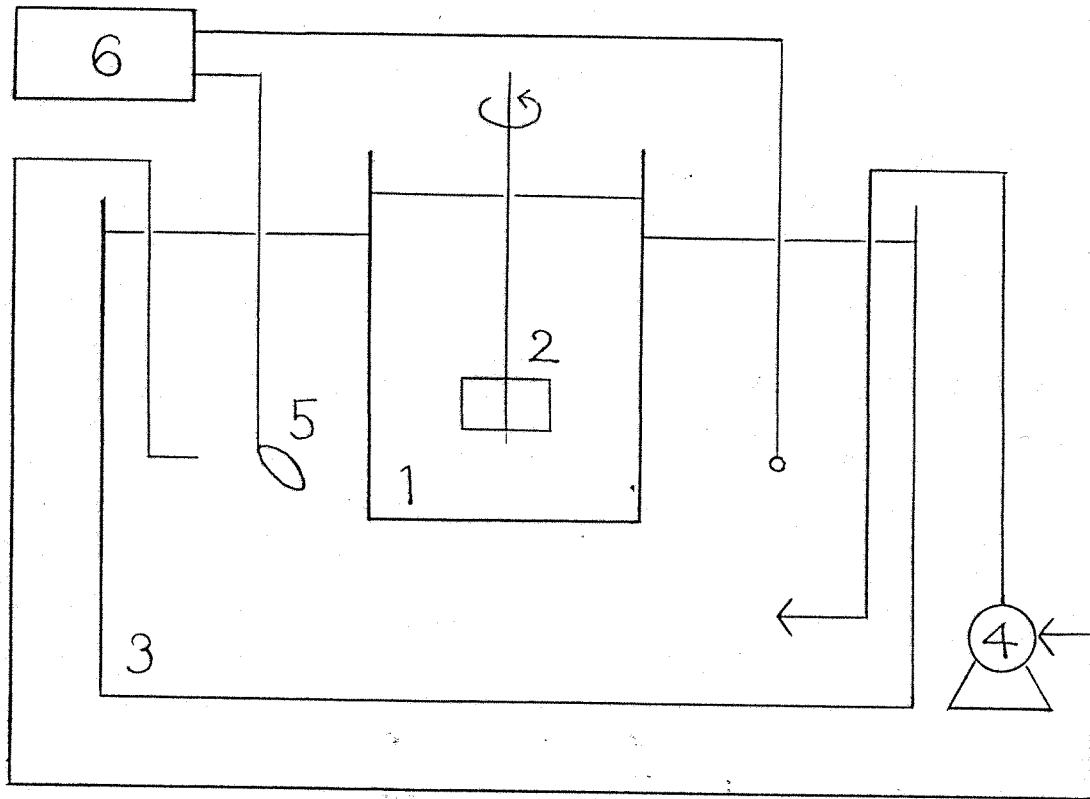
#### 3.2 実験装置および方法

濃度低下速度実験に用いた実験装置を Fig. 5 に示す。

原料の調整は、塩化カルシウム  $0.1 \text{ mol/l}$  炭酸ナトリウム試薬を、それぞれ  $116.83 \text{ g}$ ,  $106.32 \text{ g}$  を精秤し、それぞれ超純水にて  $1 \text{ l}$   $\times$  スワスコに定容し、 $1 \text{ mol/l}$  の塩化カルシウム溶液と  $1 \text{ mol/l}$  の炭酸ナトリウム溶液を得た。

装置は、 $40^\circ\text{C}$  ( $313 \text{ K}$ ) の恒温槽内に設置した晶析槽 (2リットル) 内で行った。反応方法は、晶析槽内に  $0.1 \text{ mol/l}$  炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 水溶液を  $60 \text{ ml}$  と純水  $1840 \text{ ml}$  を加える。ここに種晶として、試薬1級の炭酸カルシウムを種晶として  $0.3 \text{ g}$  を添加し、槽内に存在する  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のモル数と等モルに存在するように塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) 水溶液  $100 \text{ ml}$  を一気に添加・混合する直接混合法を採用した。なお攪拌回転数は実験範囲で結晶が完全溶解する回転数  $600 \text{ r.p.m.}$  一定とした。

反応開始後、 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0$  分において槽内の懸濁液を採取した。この液は直ちに  $10 \mu\text{m}$  のフィルターを通してろ過し、そのろ液は純水により10倍希釈した。希釈後、少量の塩酸を加え、ろ液の残留塩化カルシウム濃度を最小限とするようにした。これは、残留塩化カルシウム濃度がある程度高ければ、ろ過の過程で微小粒子が生成し、濃度測定に影響を及ぼすので、微小粒子を溶解させるためである。



- 1 晶析槽
- 2 攪拌翼
- 3 恒温槽
- 4 ポンプ
- 5 ヒーター
- 6 温度調節器

FIG. 5 回分式濃度低下実験・実験装置

このようにして得た小粒子中のカルシウム濃度を原子吸光法により分析し、濃度低下速度とせよ。

本研究では、原料濃度を多変えた場合、流動相 (L-プロリン酸、L-グリシン) の流量を変化させた場合について行ない、その操作条件を Table 5 に示す。

### 3.3 実験結果の考察

$t_{in}$  1.1 ~ 1.9 の時のカルシウム濃度と経過時間の関係を図 6 ~ 9 に示す。経過時間を長くすると、カルシウム濃度はほぼ一定になることを見ることができ、この時の濃度を最終の飽和濃度 ( $C_s$ ) とした。

回分品析においては、反応品析過程における析出・成長により、総体的に濃度低下するので、操作過飽和度  $\Delta C (C - C_s)$  は連続的に変化する。ここで各時間における操作過飽和度と、その時間における濃度変化の時間微分値  $dC/dt$  と品析速度とし、両者をプロットしたものが Fig. 10 ~ 13 である。反応品析による結晶表面積の増加が総結晶表面積に比べ、少ないものとする、 $\Delta C$  と  $dC/dt$  の相関は、次式 Eq. (4) で表わすことができる。

$$R = - \frac{dC}{dt} = K (\Delta C)^n \quad \text{Eq. (4)}$$

両辺の対数をとると、Eq. (5) となり、

$$\log \left( - \frac{dC}{dt} \right) = n \log (\Delta C) + \log K \quad \text{Eq. (5)}$$

Eq. (5) より、Fig. 10 ~ 13 の直線の傾きと勾配を算出し、総増品析速度係数  $K$  と過飽和度の指数  $n$  値とを求めた。各操作条件における  $n$  値を Table 6 に示す。本研究においては、析出と結晶成長を分離して操作してある、この点のみならず、品析機構を議論することは早計と言えるが、ここでは反応品析過程における成長挙動を  $n$  値より考察することを試みた。

L-プロリン酸、L-グリシン流動、無添加のいずれの場合も、初期濃度が高い程  $n=1$  に近づく傾向を示し、特に初期濃度の低下に伴い



TABLE 5 操作条件

Run No.	原料濃度 mol/l	添加物 mol
1-1	0.003	なし
1-2	0.002	なし
1-3	0.001	なし
1-4	0.003	グリシン 0.0005
1-5	0.003	グリシン 0.001
1-6	0.003	L-アスパラギン 0.0005
1-7	0.003	L-アスパラギン 0.001
1-8	0.003	L-アスパラギン酸 0.0005
1-9	0.003	L-アスパラギン酸 0.001

( 攪拌回転数 400 rpm      反応温度 40℃ )  
 種晶 0.3g

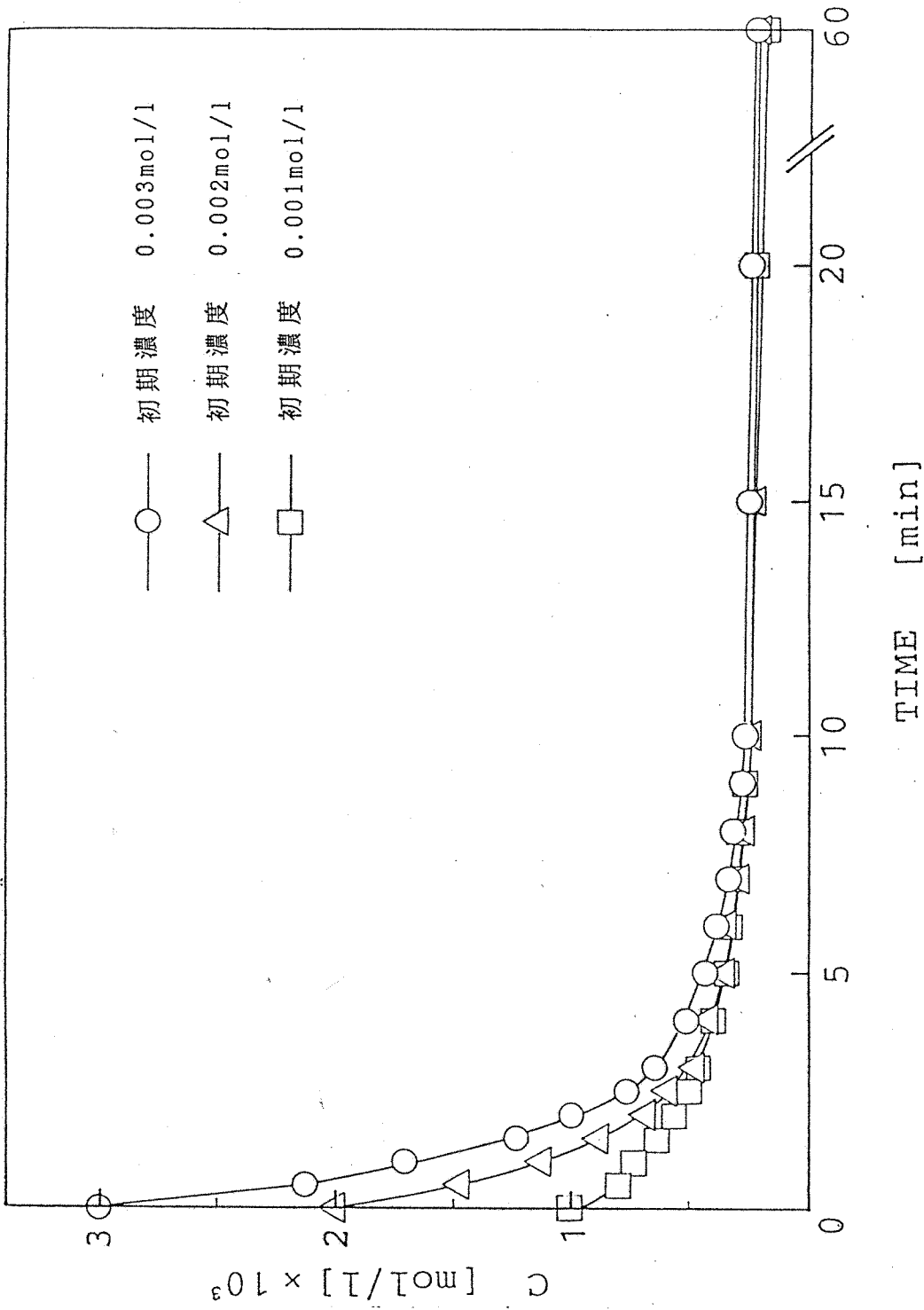


FIG. 6. Run No. 1-1, 1-2, 1-3 の濃度低下曲線

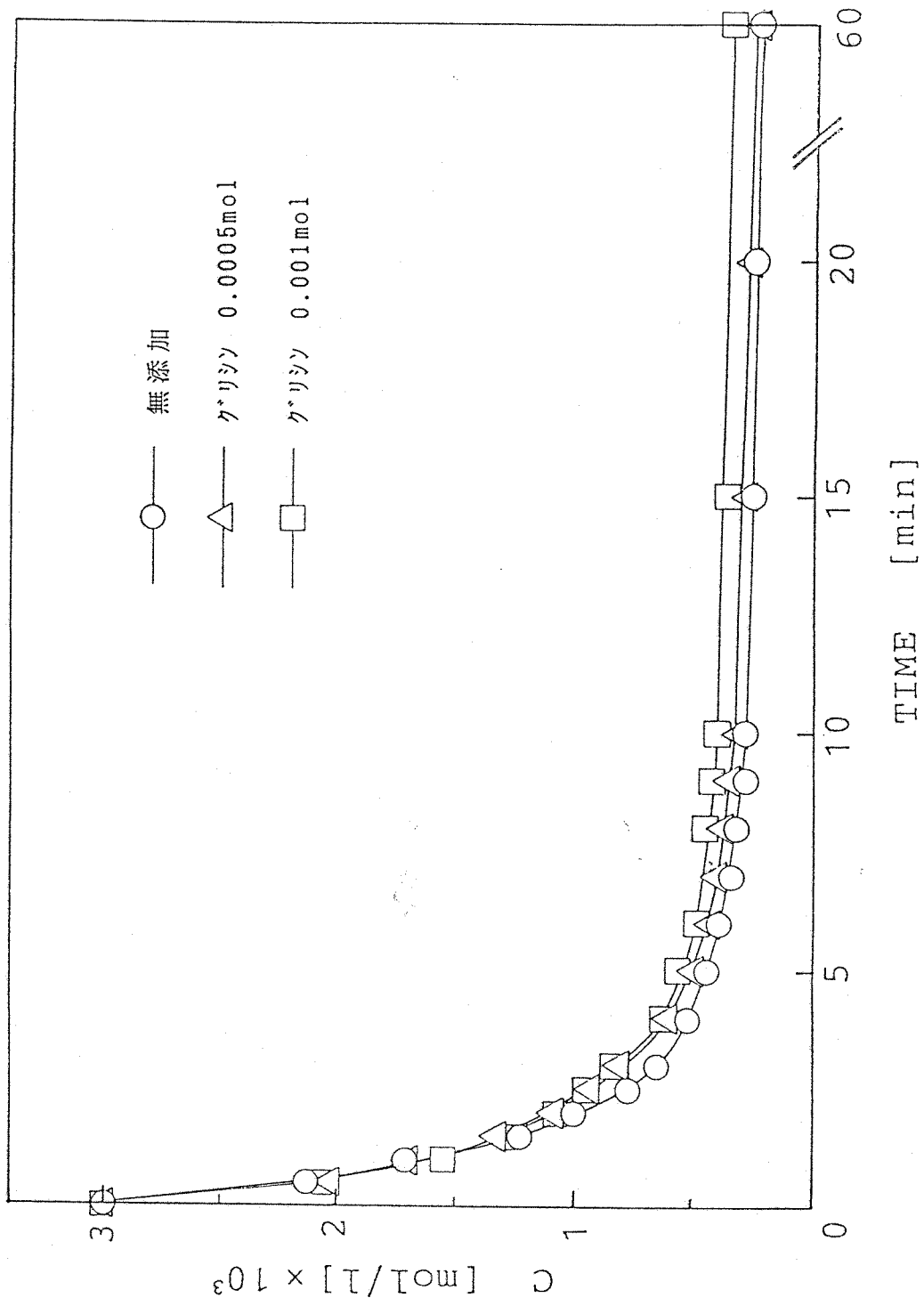


FIG.7 Run No. 1-1, 1-4, 1-5の濃度低下曲線

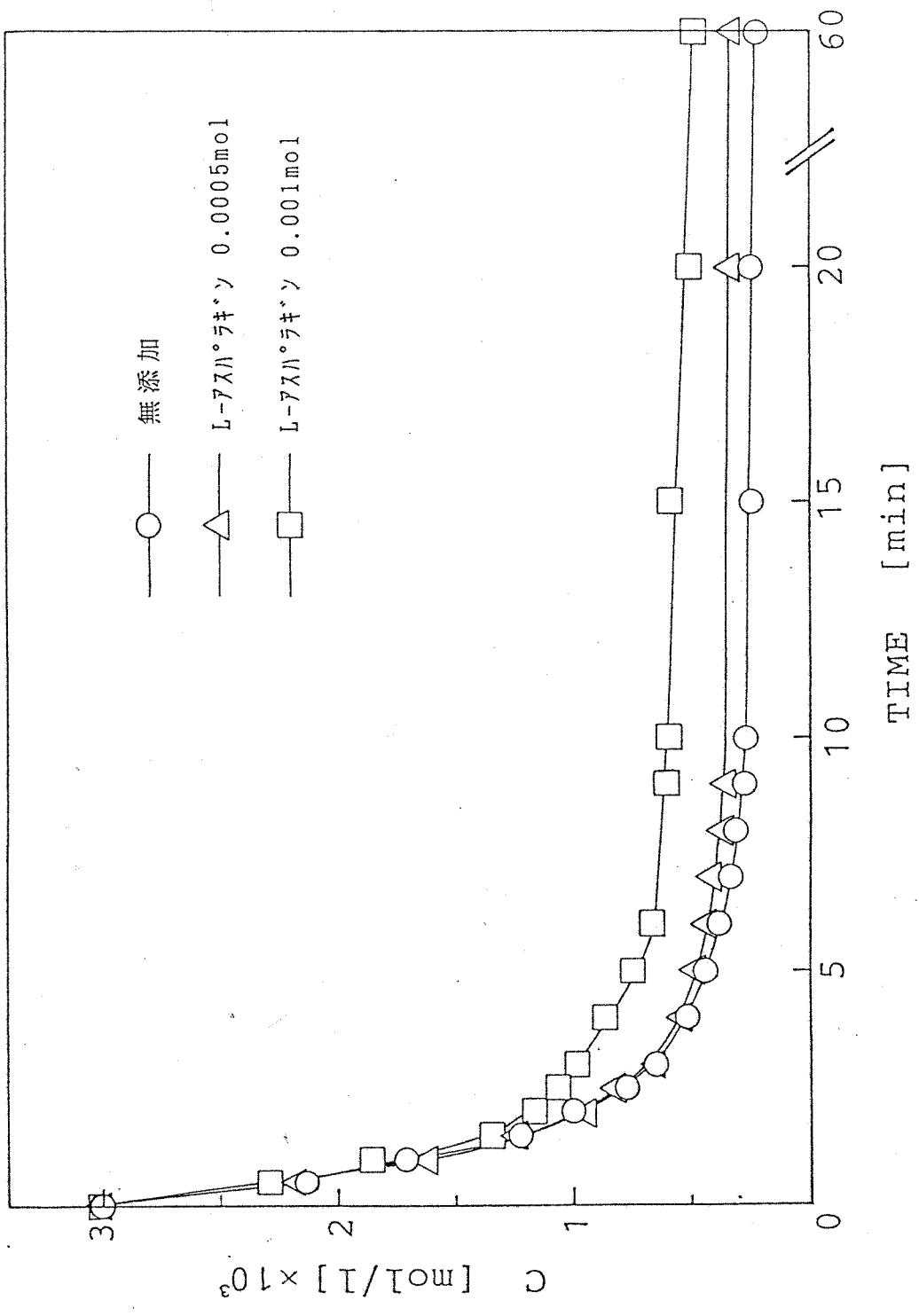


FIG.8 Run No. 1-1, 1-6, 1-7 の濃度低下曲線

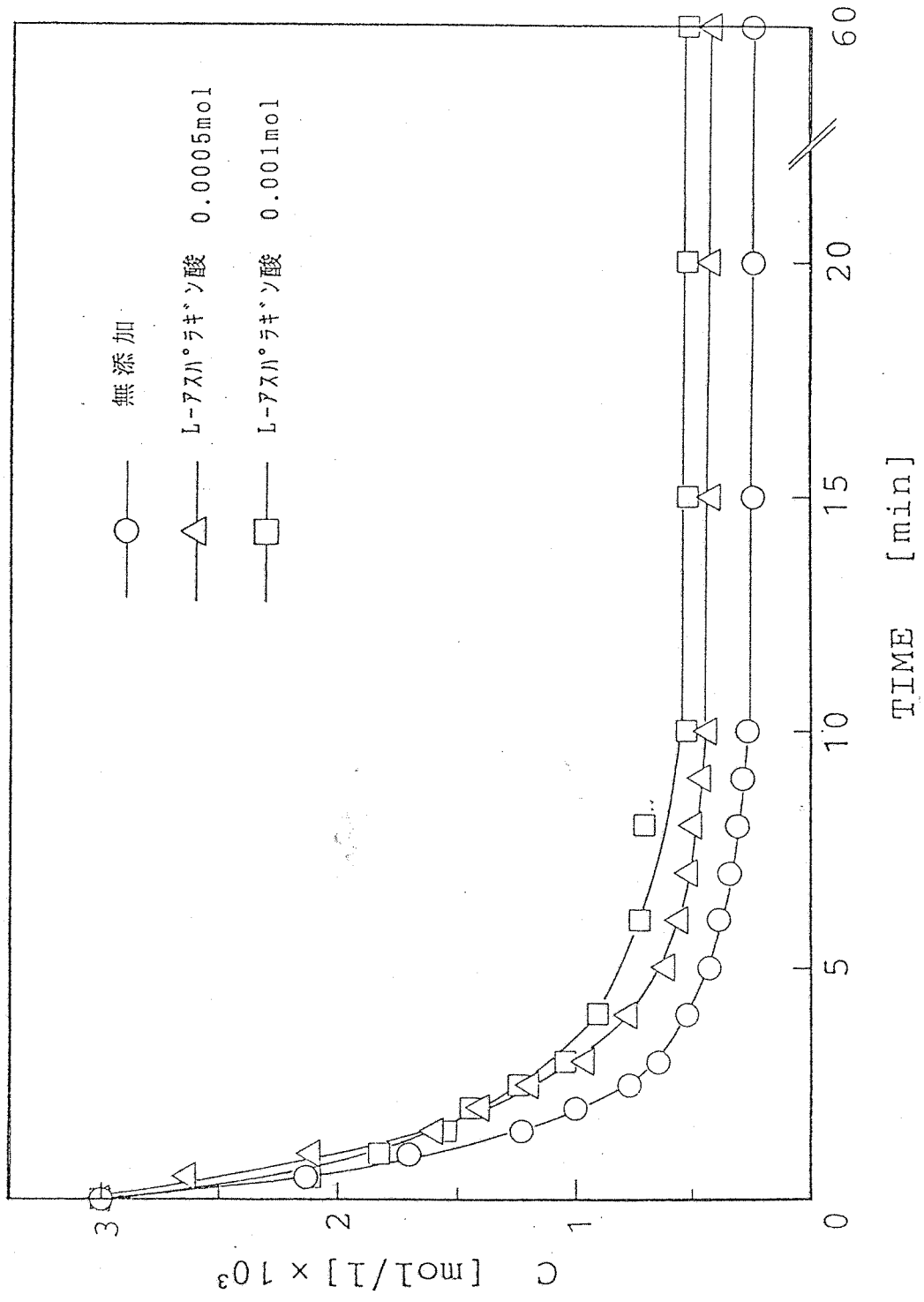


FIG. 9 Run No. 1-1, 1-8, 1-9 の濃度低下曲線

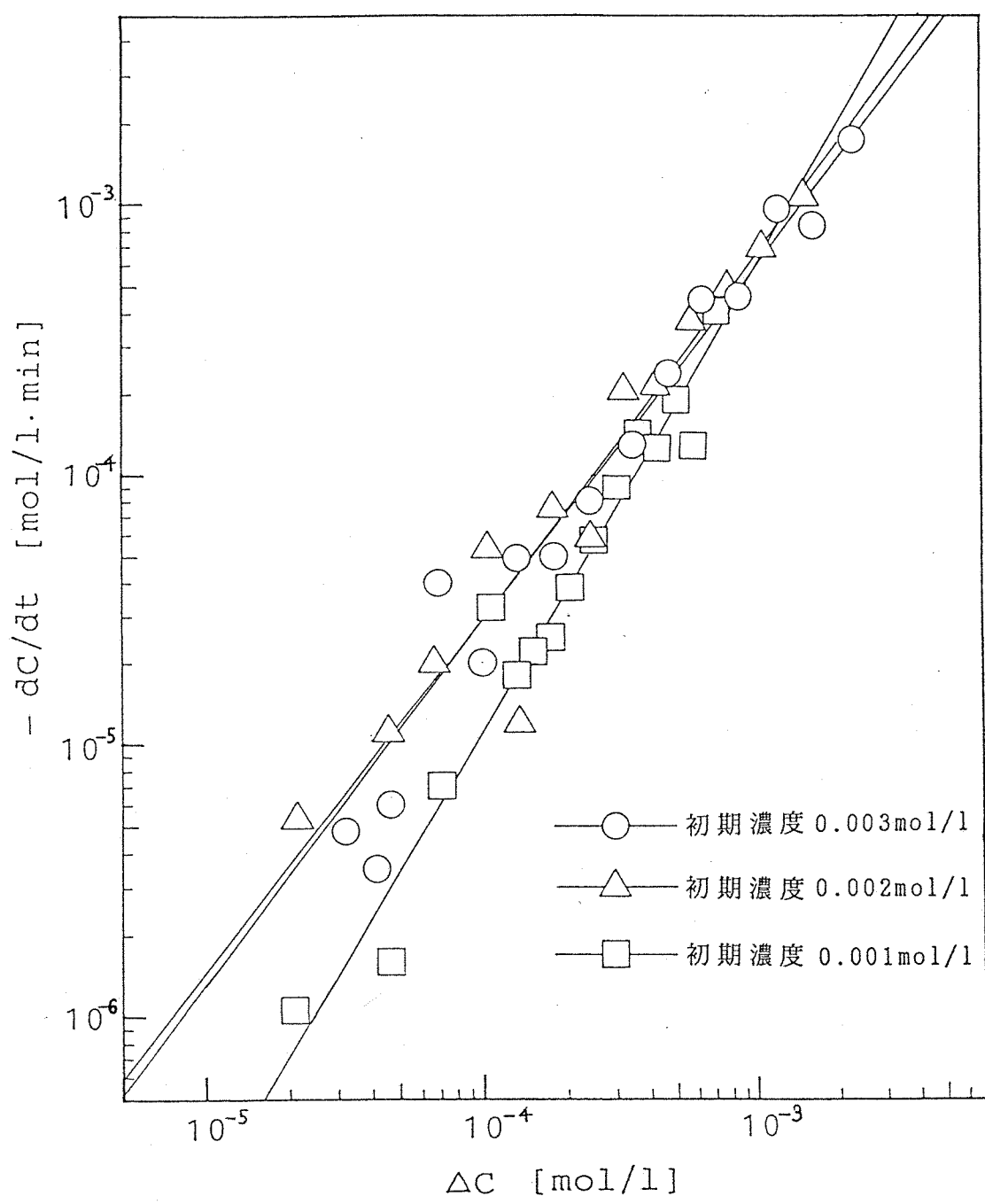


FIG. 10  $\Delta C$  と  $-dC/dt$  の関係  
( Run No. 1-1, 1-2, 1-3 )

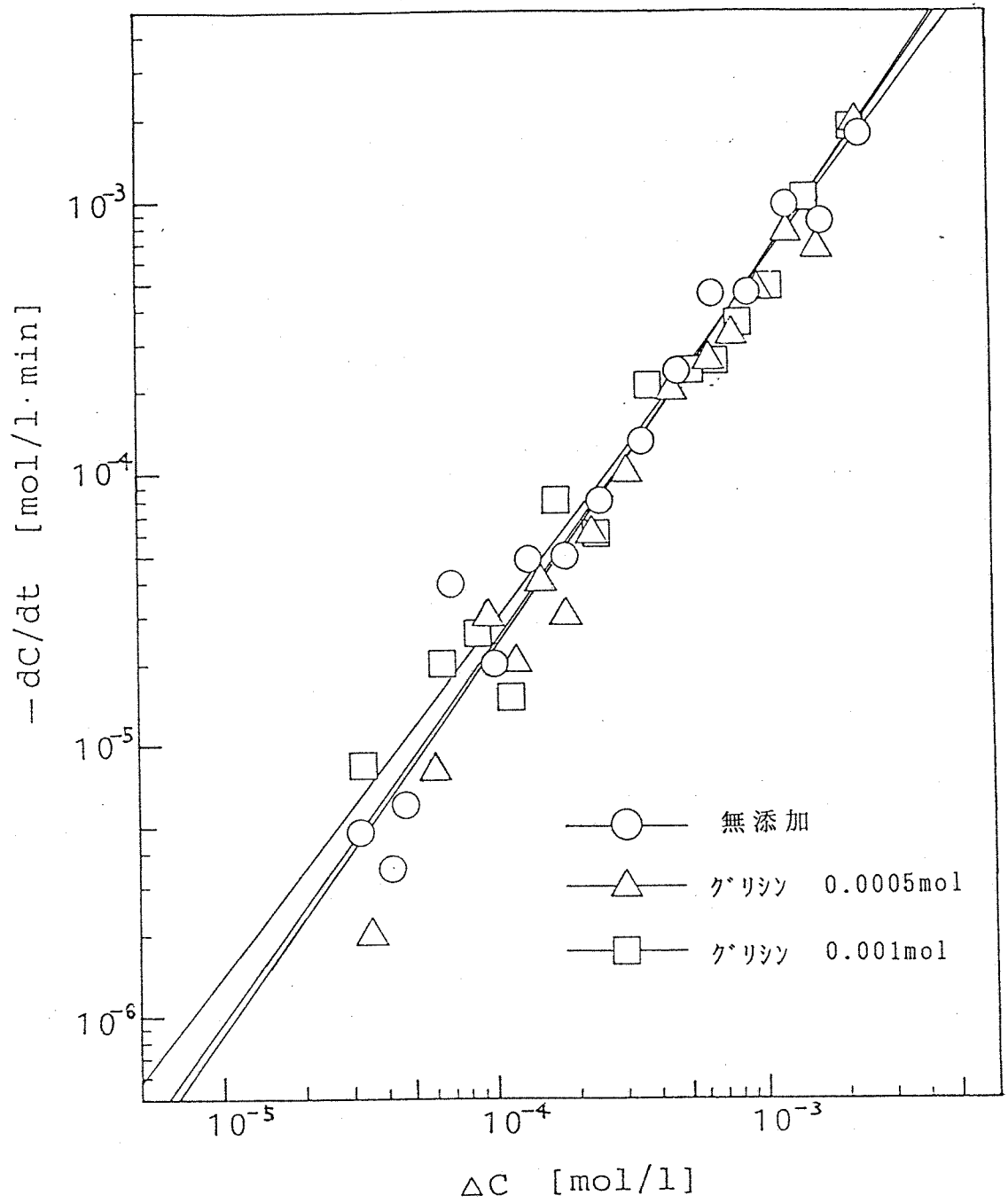


FIG. 11  $\Delta C$  と  $-\frac{dC}{dt}$  の関係  
 ( Run No. 1-1, 1-4, 1-5 )

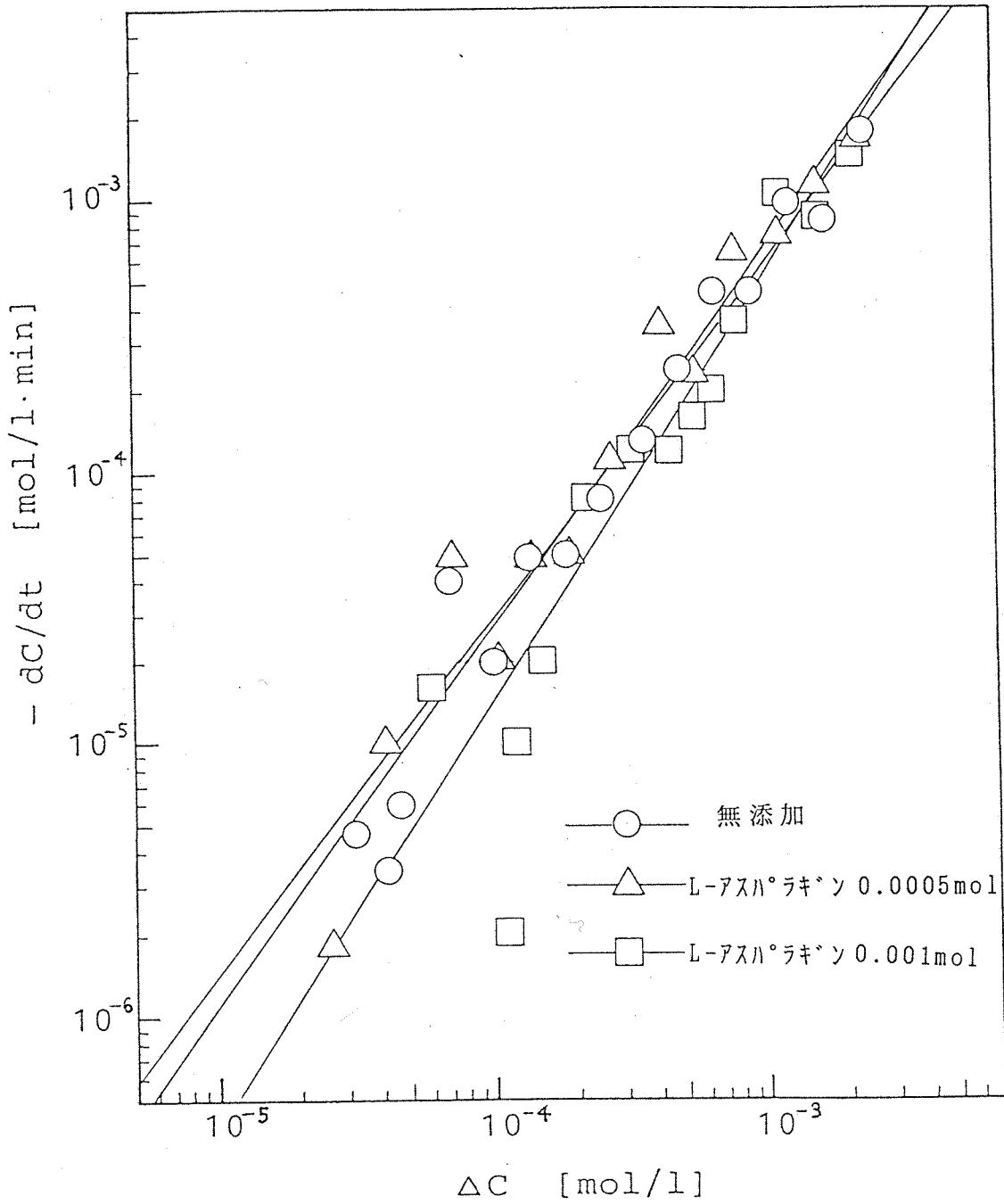


FIG.12  $\Delta C$  と  $-\frac{dC}{dt}$  の関係  
( Run No. 1-1, 1-6, 1-7 )



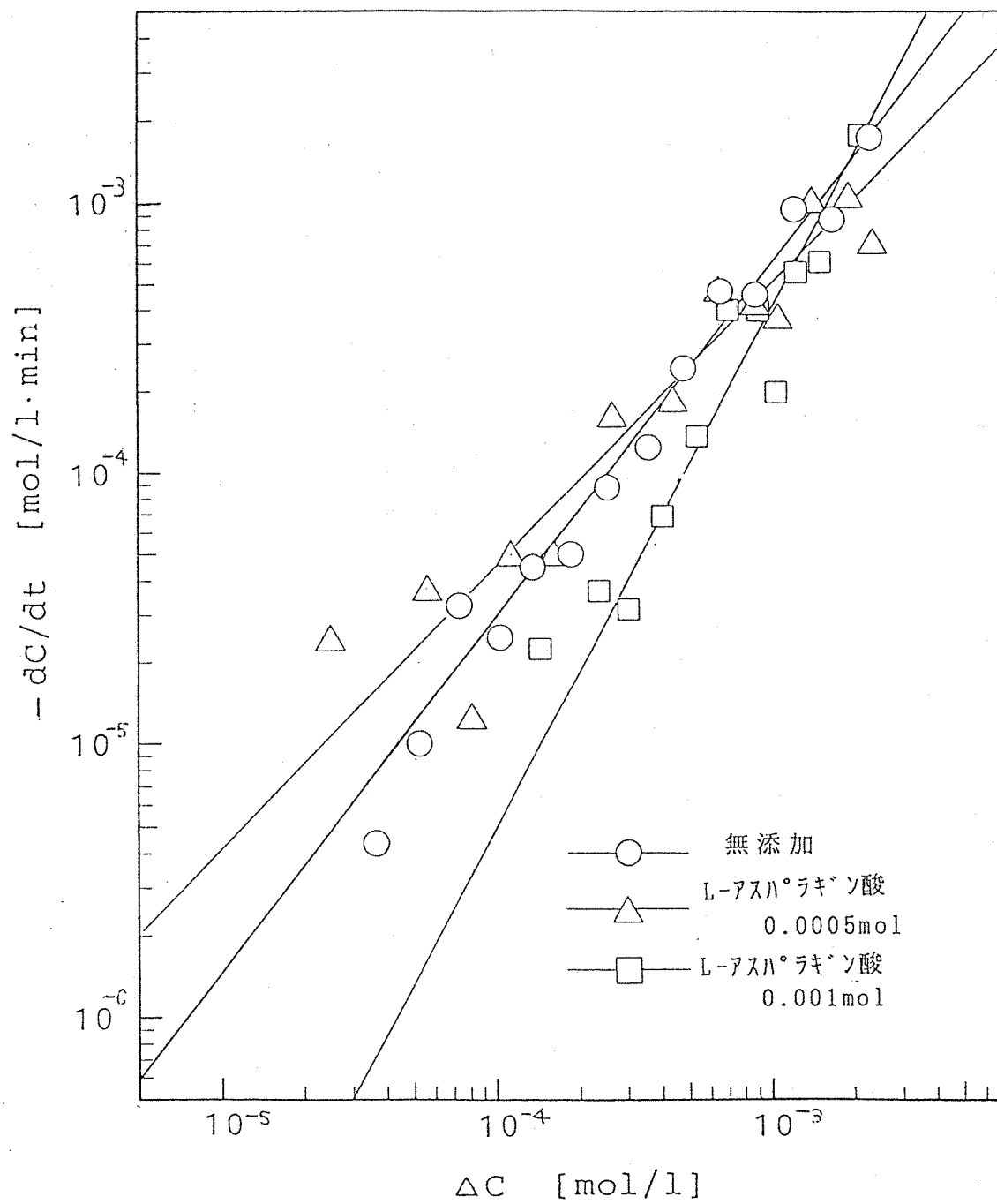


FIG. 13  $\Delta C$  と  $-\frac{dC}{dt}$  の関係  
 ( Run No. 1-1, 1-8, 1-9 )

TABLE 6.  $n$ ,  $k$  の値

Run No.	操作条件	$n$	$k$
1-1	無添加 初期濃度 0.003 mol/l	1.298	4.442
1-2	無添加 0.002 mol/l	1.347	6.900
1-3	無添加 0.001 mol/l	1.711	76.82
1-1	無添加	1.298	4.442
1-4	グリシン 0.0005 mol	1.362	5.907
1-5	グリシン 0.001 mol	1.404	9.722
1-1	無添加	1.298	4.442
1-6	L-アスパラギン 0.0005 mol	1.391	9.784
1-7	L-アスパラギン 0.001 mol	1.559	24.30
1-1	無添加	1.298	4.442
1-8	L-アスパラギン酸 0.0005 mol	1.262	1.680
1-9	L-アスパラギン酸 0.001 mol	1.827	7.714

$n$ 値が2に近づく傾向を示した。

Nancollas らは、等モル反応による  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  の反応品析過程における濃度低下速度を操作過飽和度と相関し、反応初期の高過飽和度域では、 $n > 2$  の initial fast growth surge という、結晶表面の二次核化が律速となる領域の存在を報告した。二次核形成により表面の成長サイトの数が充分な数に育ると、表面反応律速過程が支配的になり、下式 Eq(6) に従うとしている。ここで、 $S$  は成長単位

$$-\frac{dm}{dt} = k_s (m - m_0)^2 \quad \text{Eq. (6)}$$

の数の関数であると指摘している。<sup>18)</sup>

本実験値においては、種結晶を添加しているため、このような initial surge 現象は確認できなかったが、初期濃度（初期過飽和度に対する）により、指数  $n$  値が変化することが判明した。この事実は、著者らが  $\text{PbSO}_4$  の反応品析で得られた知見<sup>19)</sup> と一致するもので、初期濃度が高い程、成長単位となり得る胚種の生成速度が早く、これが、表面のサイトの数を上昇させる結果となり、律速過程が表面反応から胚種の拡散へと移行し、一方初期濃度が低い時は、胚種の生成が遅く、律速過程が表面反応となりこれが考えられる。

それ、成長機構に影響を及ぼすと考えた  $\text{L-Asp}$  は、 $\text{L-Asp}$  の添加による影響は、本実験範囲では、顕著な影響を及ぼしているとは言えず、むしろ品析操作条件となる過飽和度の因子の影響が大きい。不純物の添加の効果は、通常の品析操作におけるバラツキの範囲内と判断した。しかしながら、使用した  $\text{L-Asp}$  の電荷を考えると本実験条件の pH 9 程度ではカルボキシル基が負に帯電しており、これが溶液中のカルシウムイオン、あるいは結晶表面の  $\text{Ca}$  基と付与との相互作用を起す可能性のあることは推測でき、本実験範囲では、 $\text{L-Asp}$  は、 $\text{L-Asp}$  の顕著な影響はないと判断した。

## 4. 常温、常圧下における炭酸カルシウムの晶析現象

### 4-1 目的

本実験は、常温、常圧下における炭酸カルシウムの反応品析と同一単分散微粒子の生成に遡るとさしている<sup>20</sup>タラレツェット反応品析装置を用いて行ない、供給原料濃度が生成結晶の形態、結晶性、粒径分布に及ぼす影響を把握し、合わせて、凝集生成を抑制するゼラチン添加の影響を検討することと目的とした。

### 4-2 実験装置及び方法

実験装置は Fig. 14 に示す タラレツェット反応品析槽、原料供給工程より成る。実験では、炭酸アンモニウム及び塩化カルシウムを所定濃度に調整した後、初期に品析槽に張り込んた水中に、それらの供給原料を別々の供給管を通して、攪拌翼廻りの上部に供給を開始した。なお品析槽内は、本実験範囲で得らる結晶が完全消滅する攪拌回転数 400 r.p.m. まで混合増速した。

供給開始後、所定時間ごとに装置内の結晶を採取し、得らる結晶の粒径分布、形状、X線回折図を測定した。また溶液中のカルシウムイオン濃度を経時的に測定した。

操作温度は 298 K、原料供給流量は 10 cc/分、pH を 9.0 に設定し、原料供給濃度を、0.05 ~ 1.0 mol/l の広い範囲で変化させ実験を行なった。また凝集抑制を目的としてゼラチン 5% 添加した条件下に於ける反応品析実験を供給原料濃度 0.1 mol/l の条件下で行ない、その凝集抑制効果を観察した。

### 4-3 実験結果及び考察

#### (1) 原料供給濃度と結晶性及び形状の関係

Fig. 15, 16 に、カルサイト及びドテライトの X 線回折図を示し、原料供給濃度 0.1 mol/l, 0.3 mol/l, 0.5 mol/l の条件下で得らる

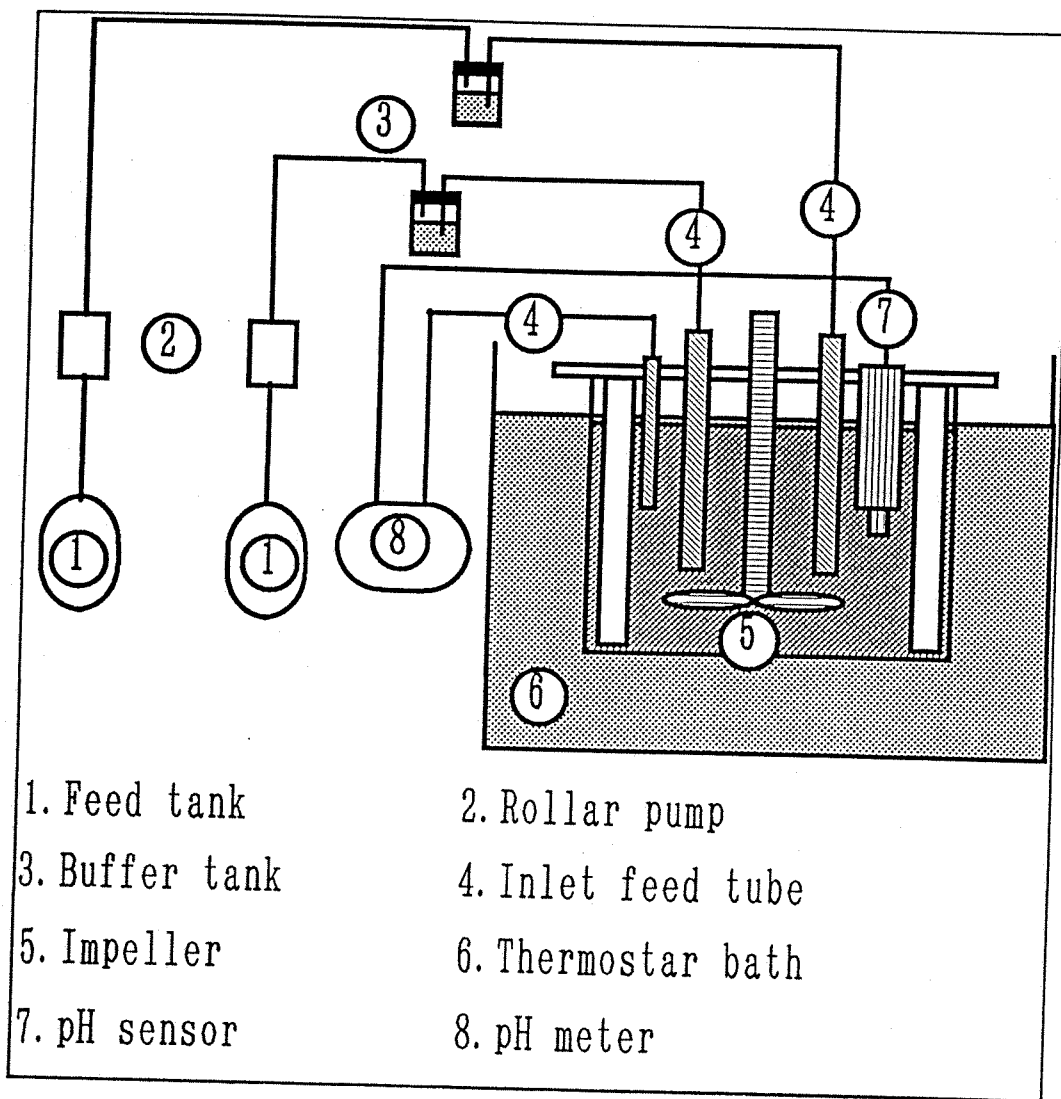


Fig. 14. C D J 反应晶析装置

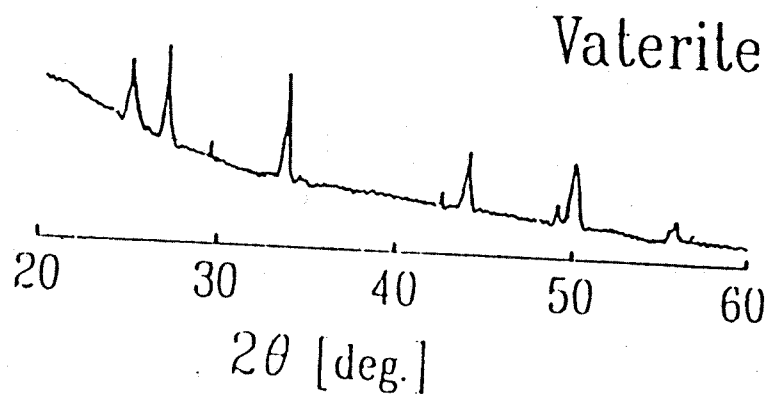


Fig. 15 バテライトのX線回折

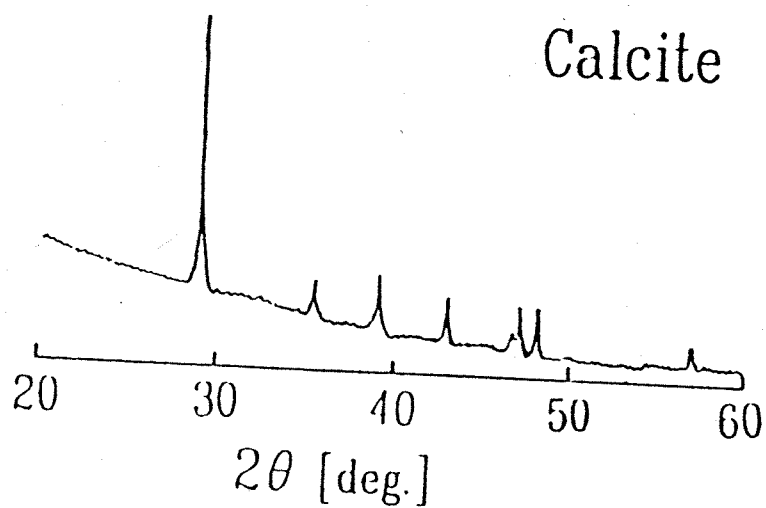


Fig. 16 カルサイトのX線回折

X線回折図を Fig. 17, 18, 19 B.V., 光学顕微鏡写真と photo 1, 2, 3) に示す。X線回折図を見ると,  $0.1 \text{ mol/l}$  の条件下ではバテライトの  $\alpha$ - $\gamma$  のみが見られるが,  $0.3, 0.5 \text{ mol/l}$  では, カルサイトの  $\alpha$ - $\gamma$  を表わしている。この事実は, 光学顕微鏡写真の結果とも一致している。

いずれにしても, 常温、常圧下で本実験範囲の原料供給濃度においては, バテライトが結晶の大部分を構成し, カルサイトを選択的に生成することはできないことを確認した。また  $0.1 \text{ M}$  より低濃度 ( $0.01 \text{ M}$ ) の条件下においても, Fig. 20 にそのX線回折図を示すようにバテライトの  $\alpha$ - $\gamma$  が得られたが, その形態は濃度が低下するにつれて, 球状から針錐状に変化した (photo 4, 5, 6)。さらに, photo 7 に,  $0.2 \text{ mol/l}$  の条件下で得られたカルサイトの SEM写真と, photo 8 に同条件のバテライトの SEM写真を見ると, いずれも結晶内部に空洞が見られる。バテライトの球状結晶に由来する過程を推察すると, 低濃度では六角板状バテライトが生成し, 濃度を増すと針錐型を経て, 最終的に装置内の流動状態で  $\gamma$  球状に存在することが, SEM写真の観察 (photo 8 ~ 11) により判明した。

## (2) バテライトの成長過程と二次核化現象

反応過程における個数基準の粒径分布の経時的変化より, 重量基準の粒径分布の経時変化を求め, その30%径を代表粒径として, この代表粒径と経過時間の関係を Fig. 21 に示す。

また, 反応過程のカルシウムイオンの濃度の経時変化は Fig. 22 になり, Fig. 21 B.V. Fig. 22より, 粒子経過時間における過飽和度と Fig. 21 の代表粒径の時間に対する微分値 (成長速度に相当する) をプロットした結果が Fig. 23 である。

原料供給濃度  $0.1 \text{ mol/l}$  B.V.  $0.2 \text{ mol/l}$  の条件下では, 過飽和度の不均配が屈曲する傾向を示した。このことは,  $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/l}$  の条件下における個数基準の粒径分布の推移 (Fig. 24 ~ 27) から明らかにされ, 粒径分布の最大粒径側への移行に伴い小粒径側には新たに生成が見られることから, 筆者らの既往の通り ミョウバン系で示した二次核化生成のための最小粒径の存

CHART NO :  
VOLTAGE/CURRENT: 40 KV/ 20 MA  
SCAN SPEED : 2.000 DEG./MIN.  
SMOOTHING : 0  
SAMPLING WIDTH : 0.010 DEG. WAVE LENGTH : 1.5406 A  
PRESET TIME : 0.00 SEC. DATE : 11-14-1992  
FILE NAME : .540100  
SAMPLE : CaCO3

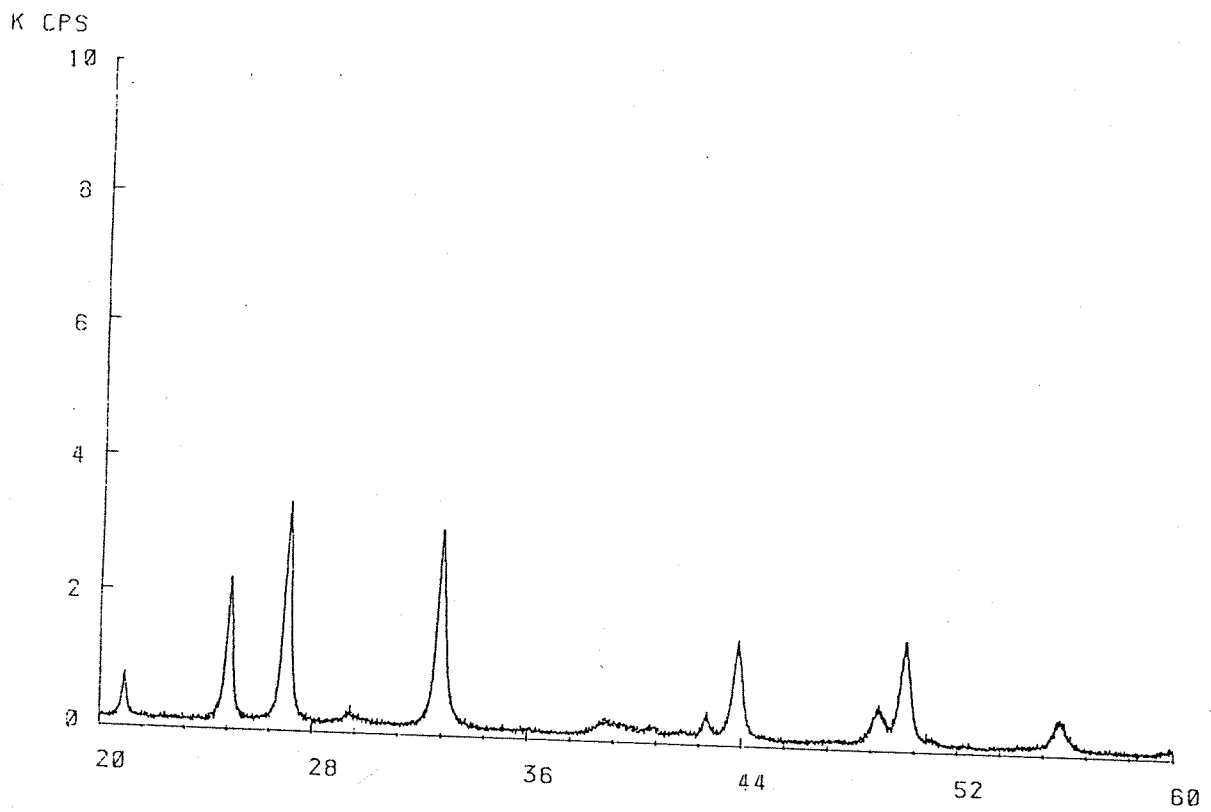


Fig. 17 0.1M X線回折結果



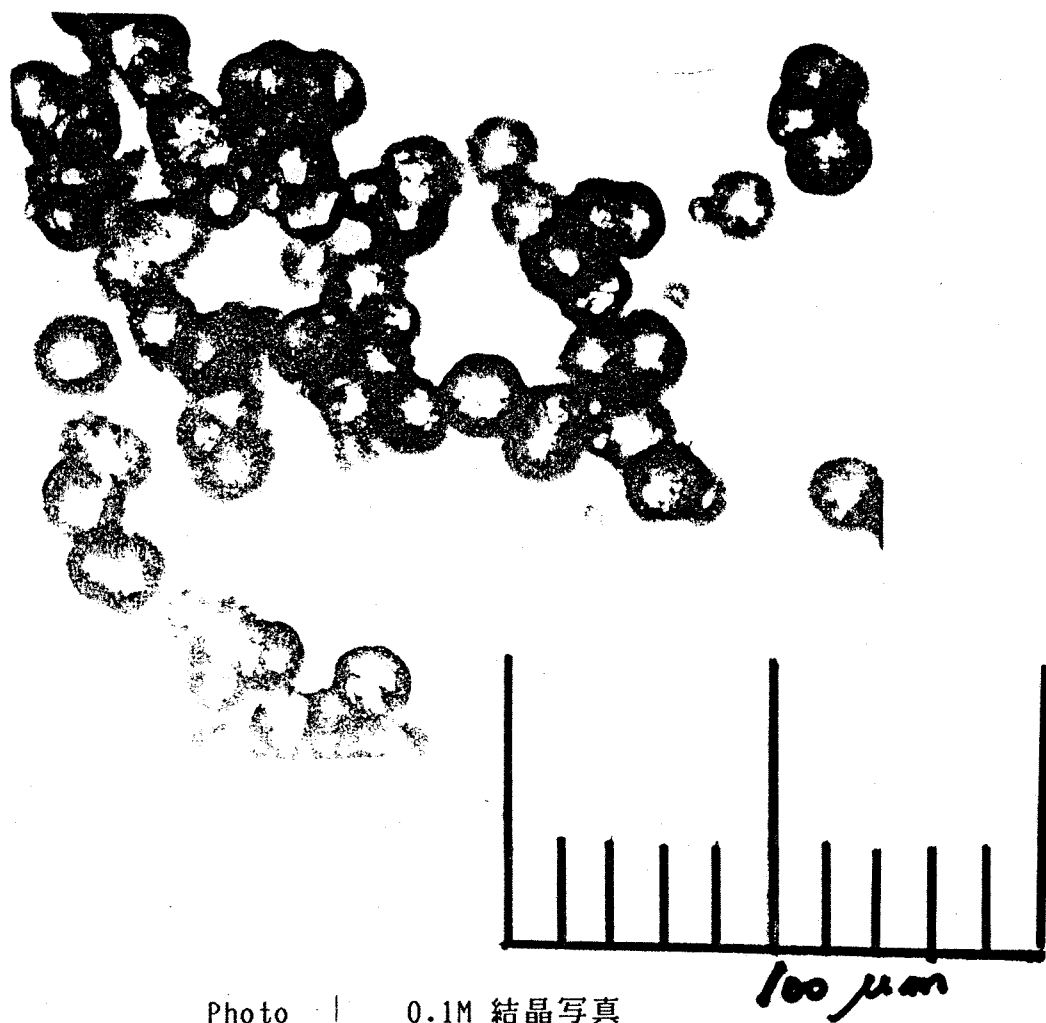


Photo | 0.1M 結晶写真

標準測定

測定条件

サンプル名 : CaCO3	ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ	フィルタメント : 標準試料ホルダー	発散スリット 1°
フィルム名 : 0.3M-30	サンプルリング角度 : 0.020°		散乱スリット 1°
コメント : 0.3M-30	スキャンスピード : 4.00°/min	フィルタ : Mn	受光スリット 0.30 mm
管球 : Fe	走査軸 : 2θ/θ	測定者 : 応用化学 豊倉研	
管電圧 : 40 kV	ゼロ角度 : 0.000°	測定日 : 92-11-28	
管電流 : 20 mA			

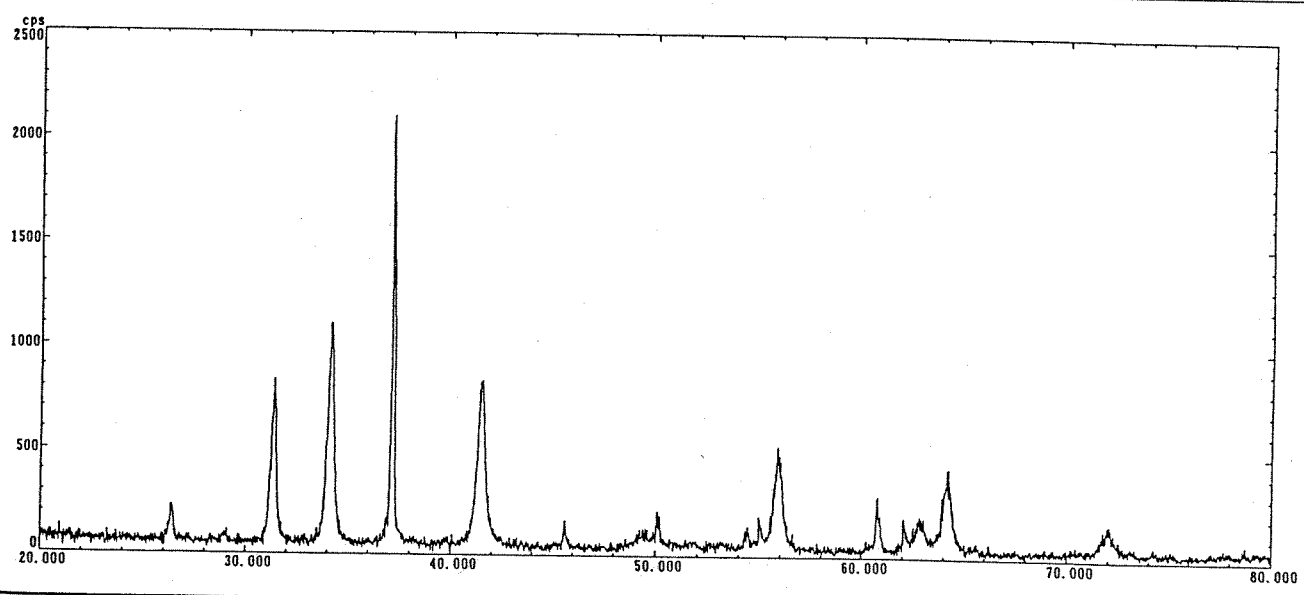


Fig. 18 0.3M X線回折結果

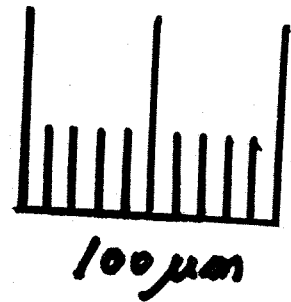
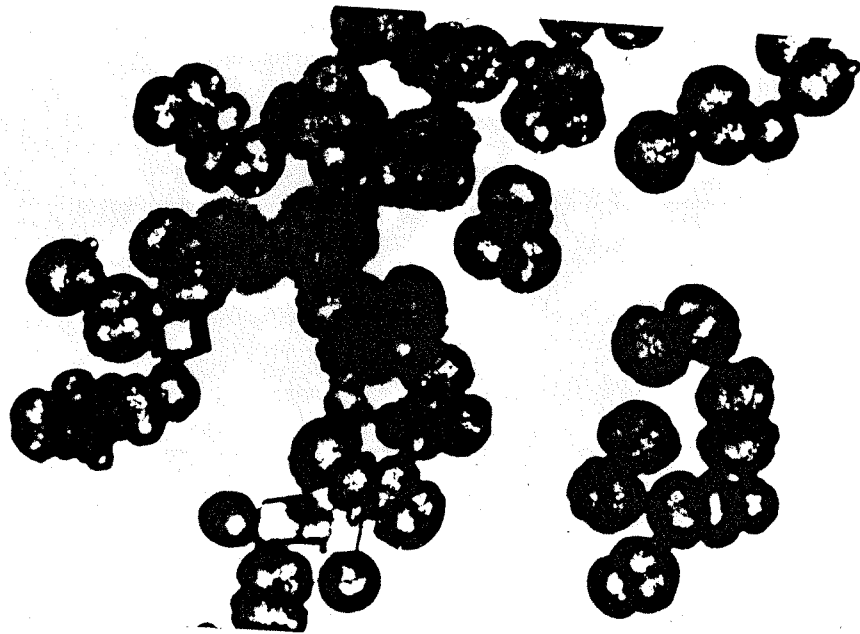


Photo . 2 . 0.3M 結晶写真

CHART NO :  
VOLTAGE/CURRENT: 40 KV/ 20 MA  
SCAN SPEED : 2.000 DEG./MIN. SMOOTHING : 0  
SAMPLING WIDTH : 0.010 DEG. WAVE LENGTH : 1.5406 A  
PRESET TIME : 0.00 SEC. DATE : 11-14-1992  
FILE NAME : .540100  
SAMPLE : CaCO3

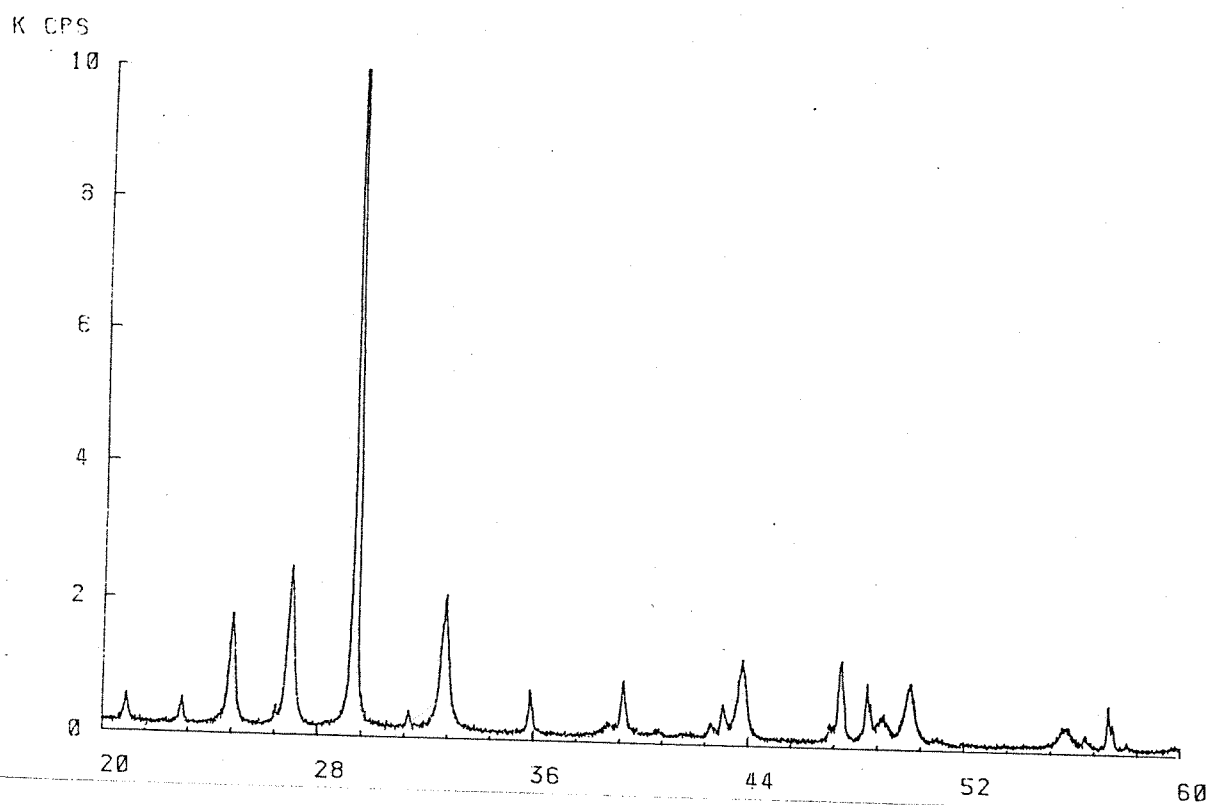


Fig. 19 0.5M X線回折結果

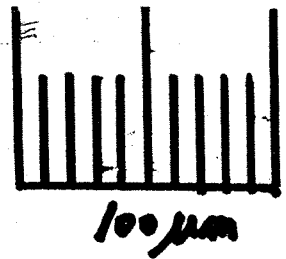
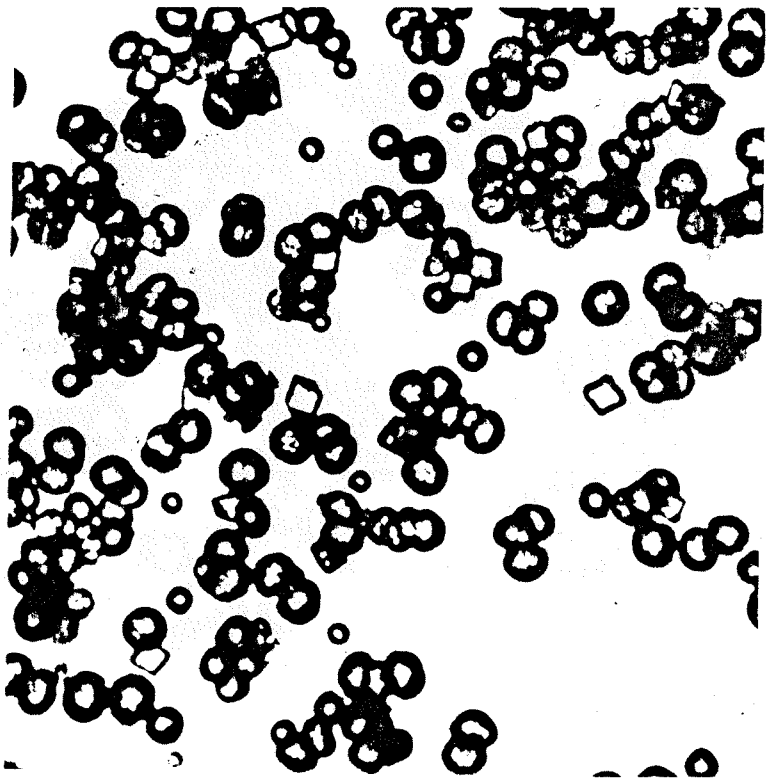


Photo 3 0.5M 結晶写真

VOLTAGE/CURRENT: 40 KV/ 20 MA SMOOTHING : 0  
SCAN SPEED : 4.000 DEG./MIN. WAVE LENGTH : 1.5406 A  
SAMPLING WIDTH : 0.010 DEG. DATE : 11-19-1992  
PRESET TIME : 0.00 SEC.  
FILE NAME : .012100  
SAMPLE : CaCO3

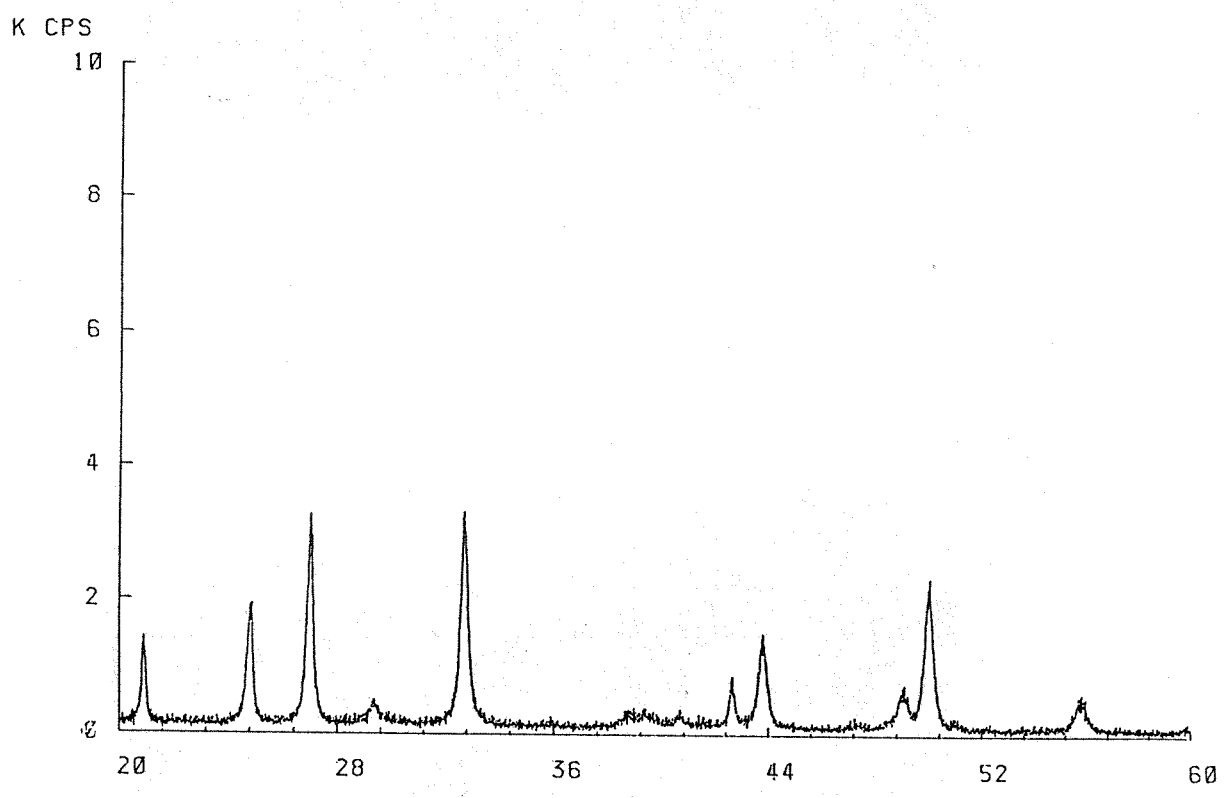


Fig. 20. 0.01M X線回折結果

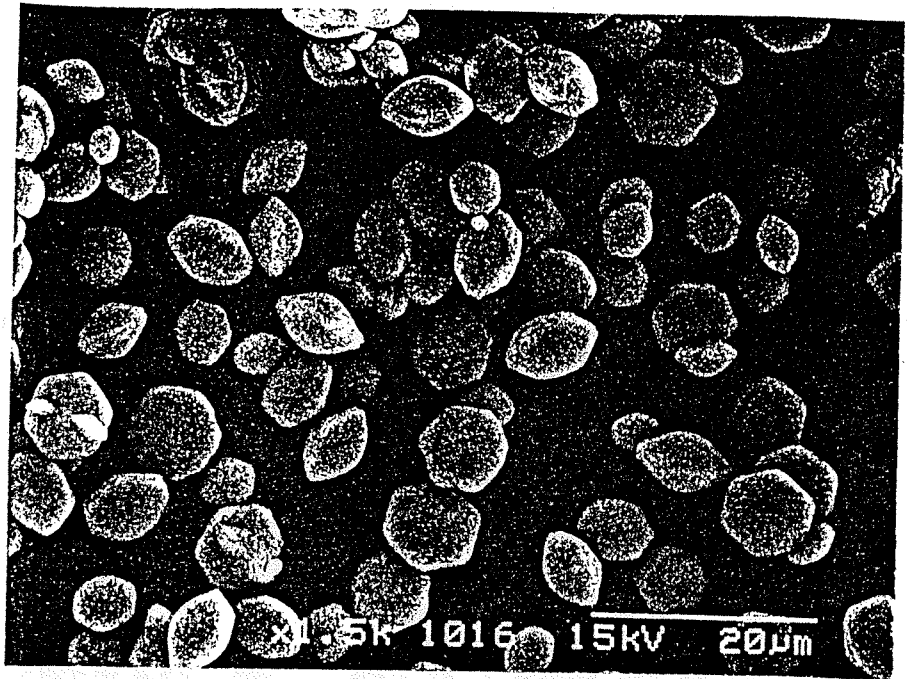


Photo 4 0.02M 結晶SEM写真

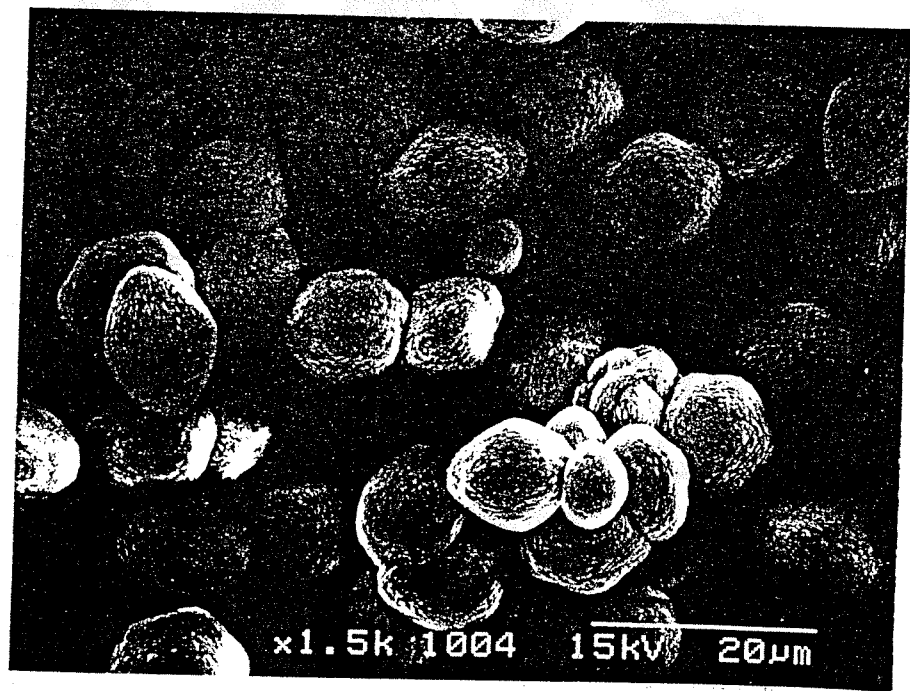


Photo 5 0.05M 結晶SEM写真

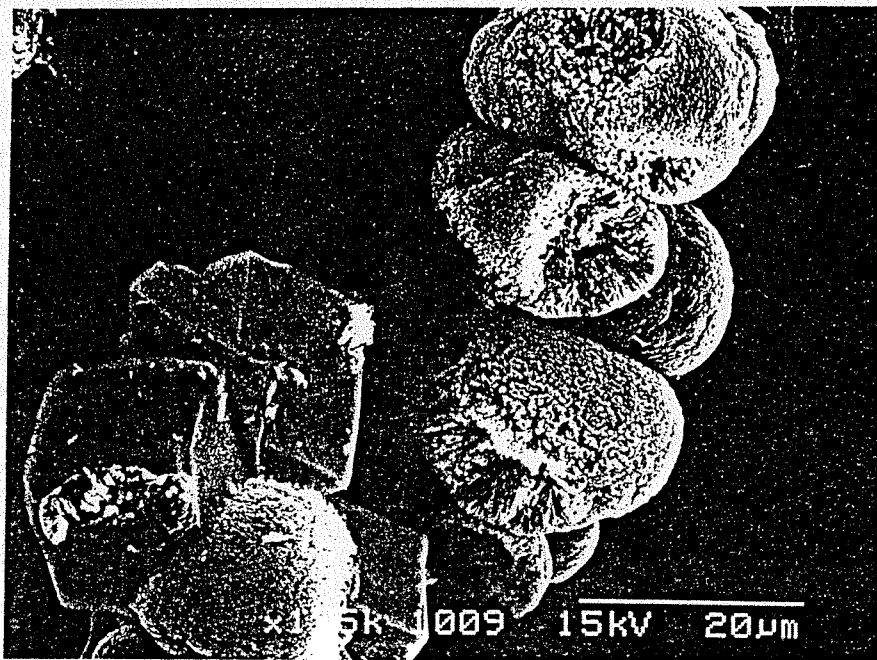


Photo 6 0.2M 結晶SEM写真

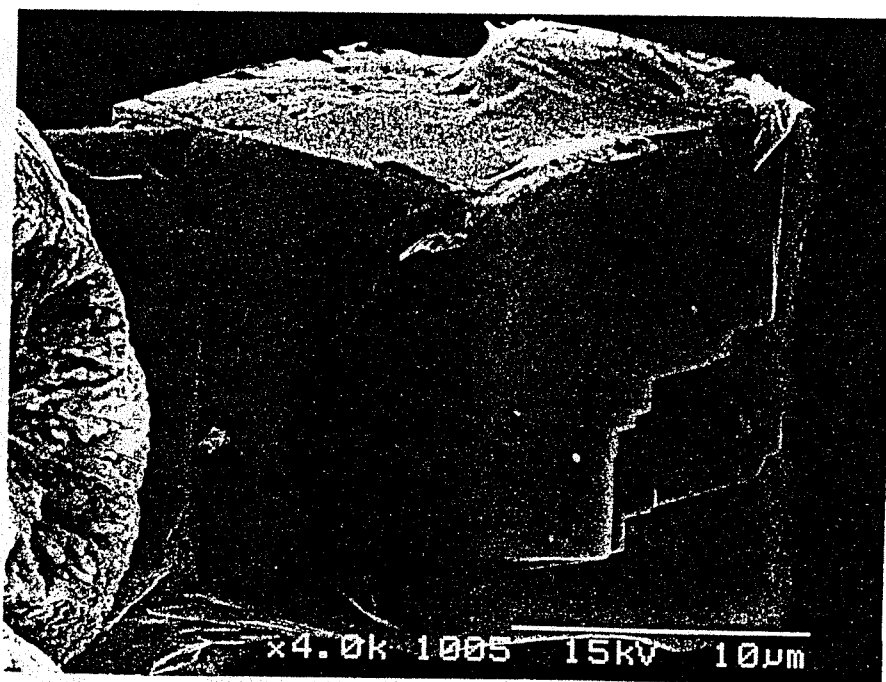


Photo 7 カルサイト結晶SEM写真  
0.2M



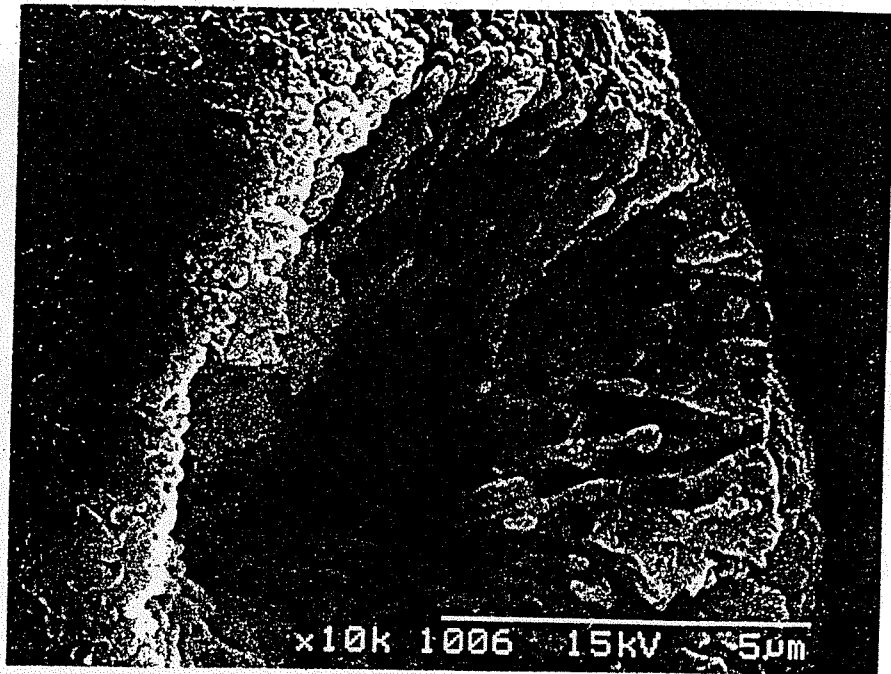


Photo 8 0.2M バテライト結晶SEM写真

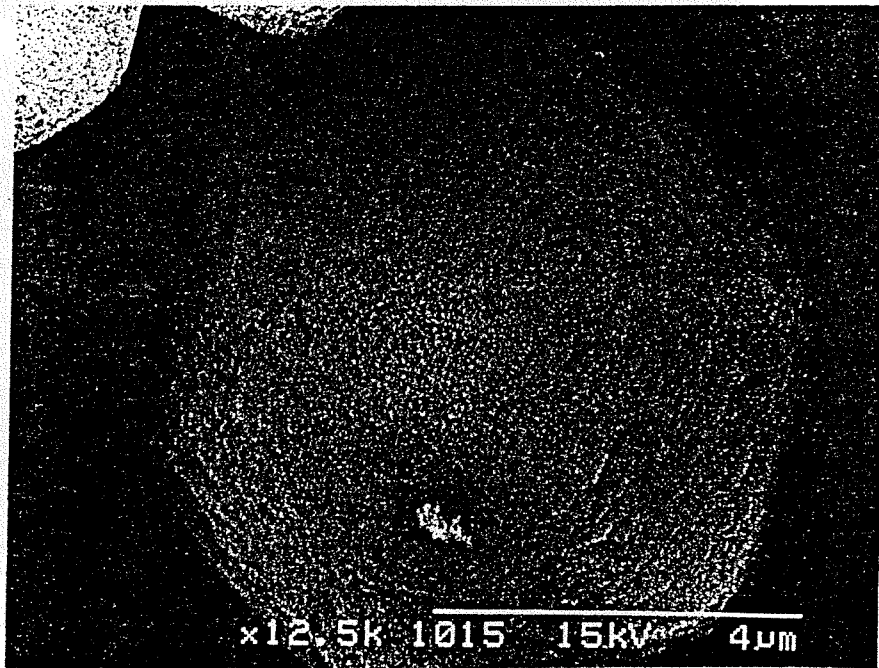


Photo 9 0.02M 結晶SEM写真

64

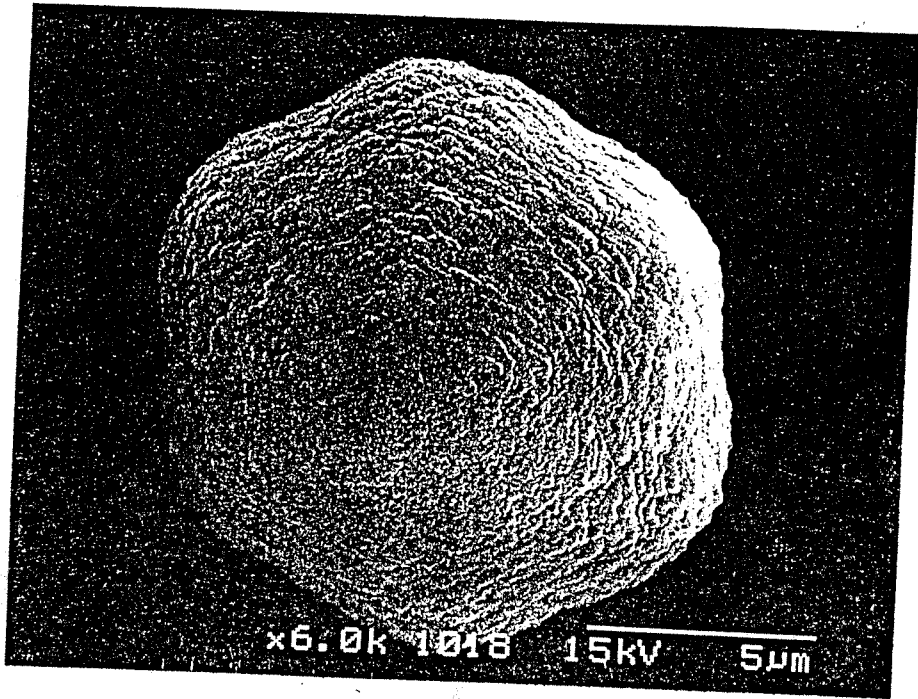


Photo 10 0.05M 結晶SEM写真

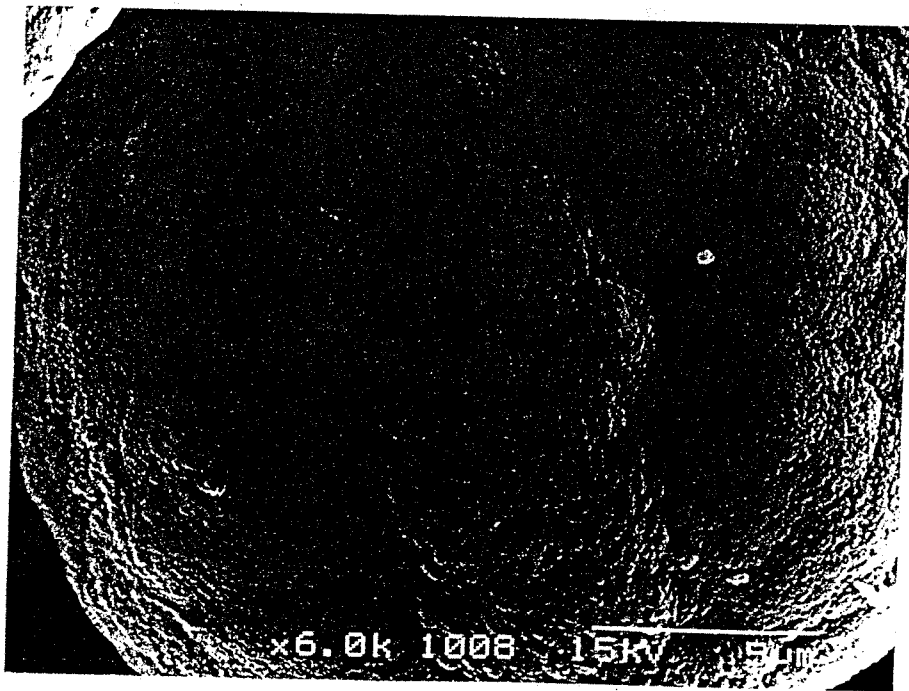


Photo 11 0.2M 結晶SEM写真

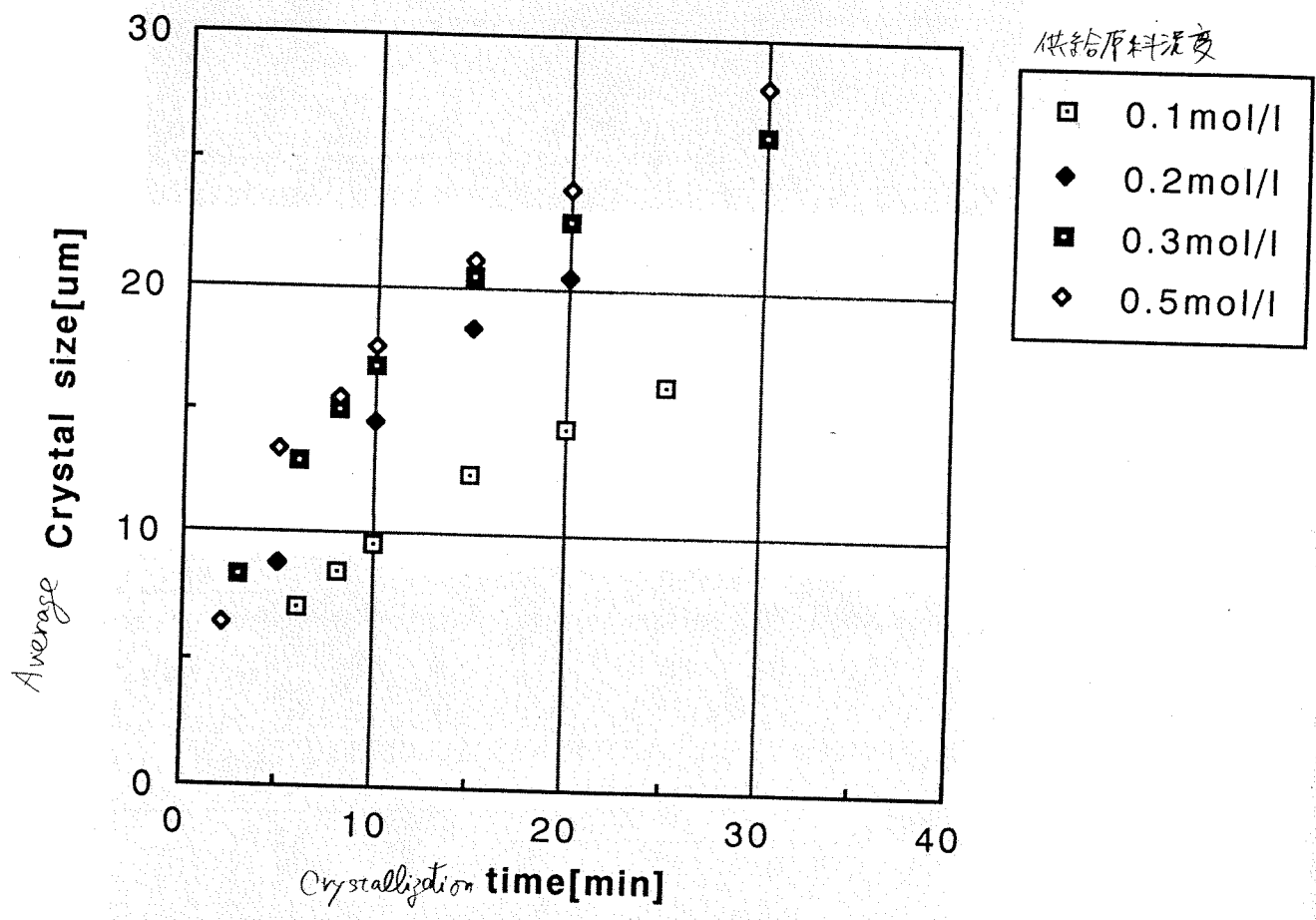


Fig. 2/ 粒径と時間

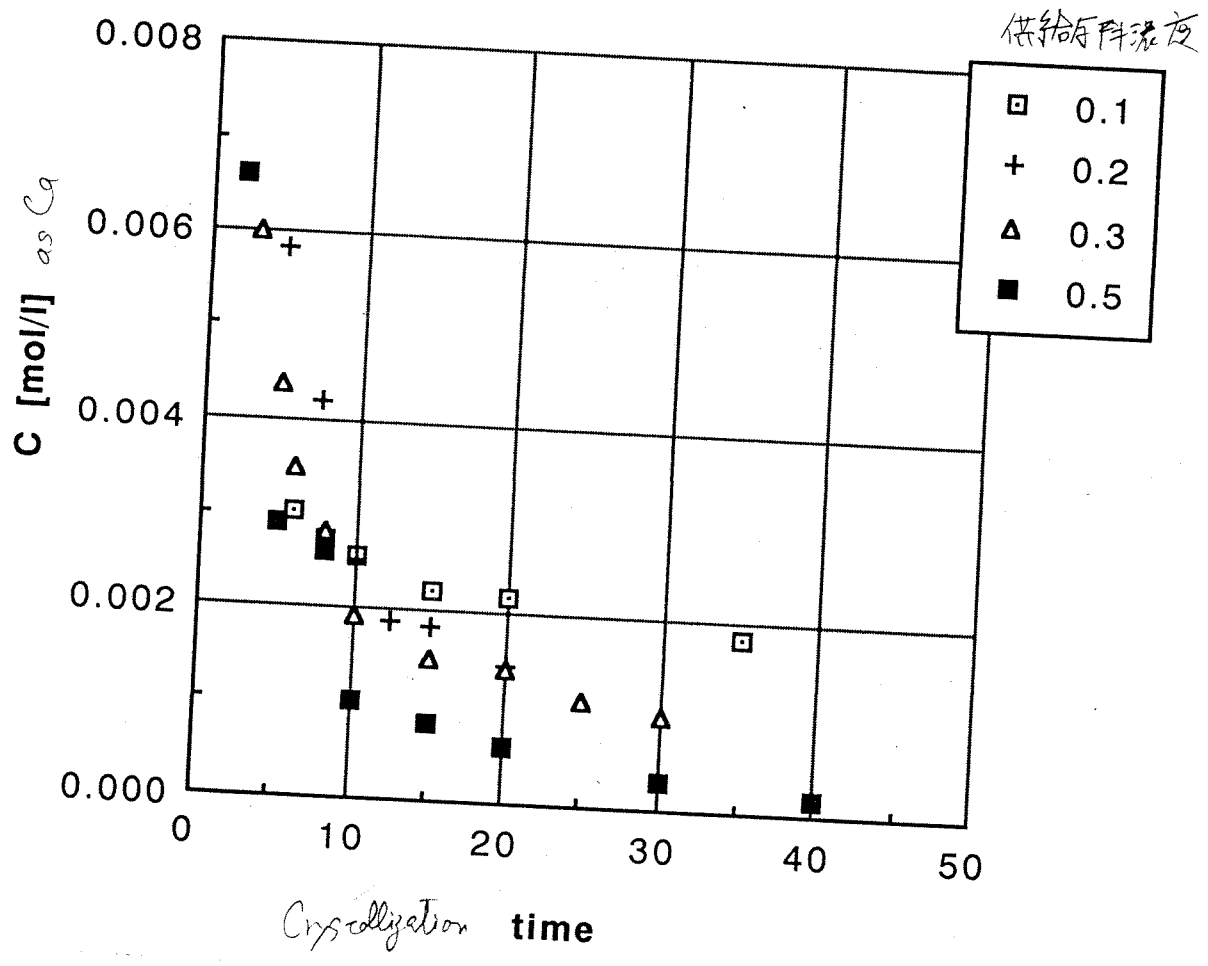


Fig. 22 時間と濃度

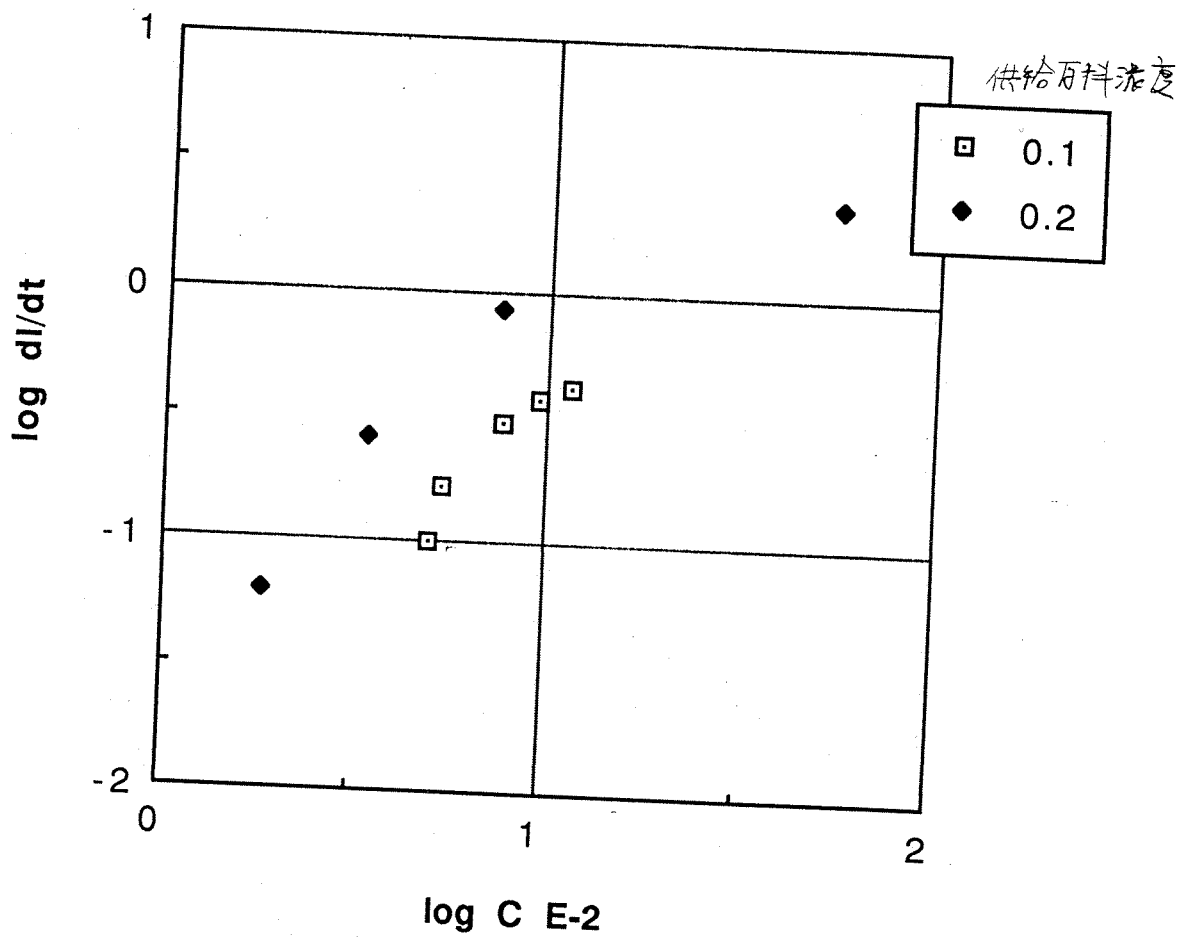
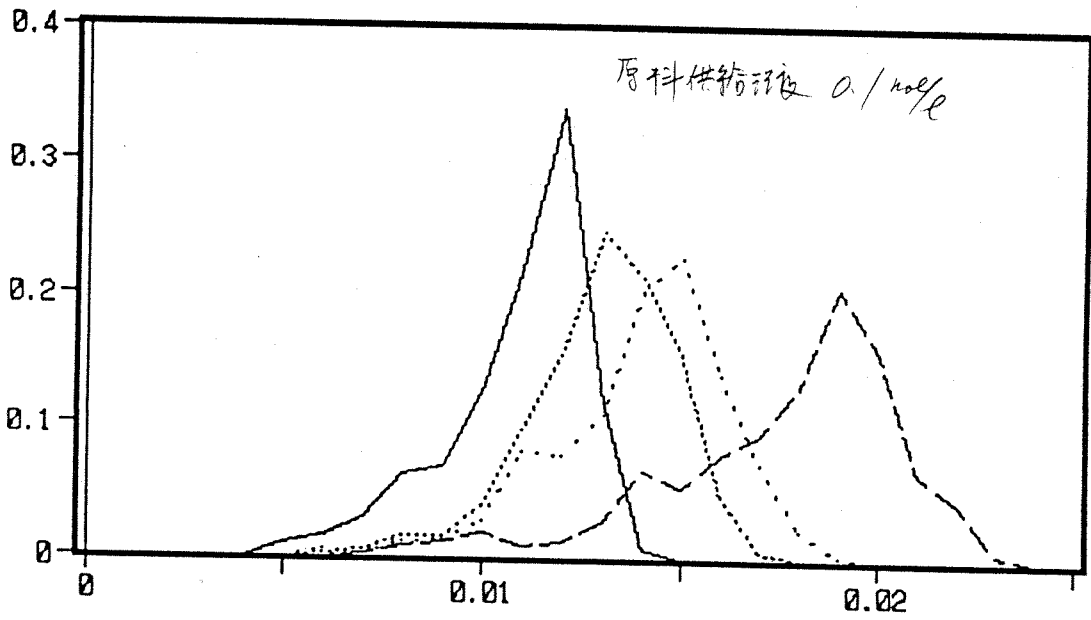


Fig. 23 成長速度と過飽和度

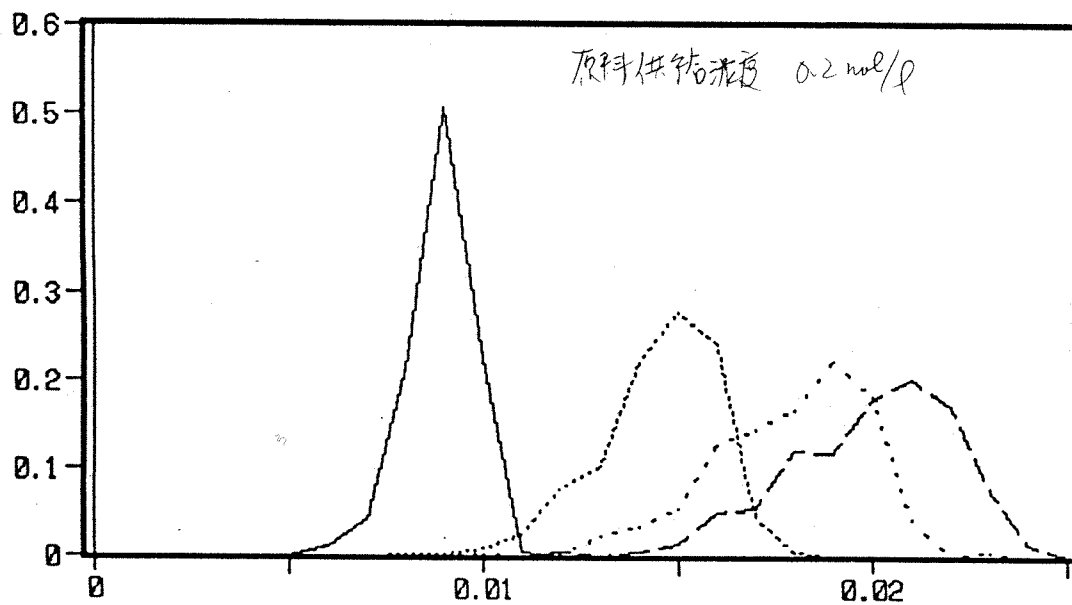
RUN6



— 10    ··· 15    ··· 20    -- 25

Fig. 2 経時変化における粒経分布

RUN21



- 5 --- 10 ... 15 -- 20

Fig. 25 経時変化における粒経分布

RUN23

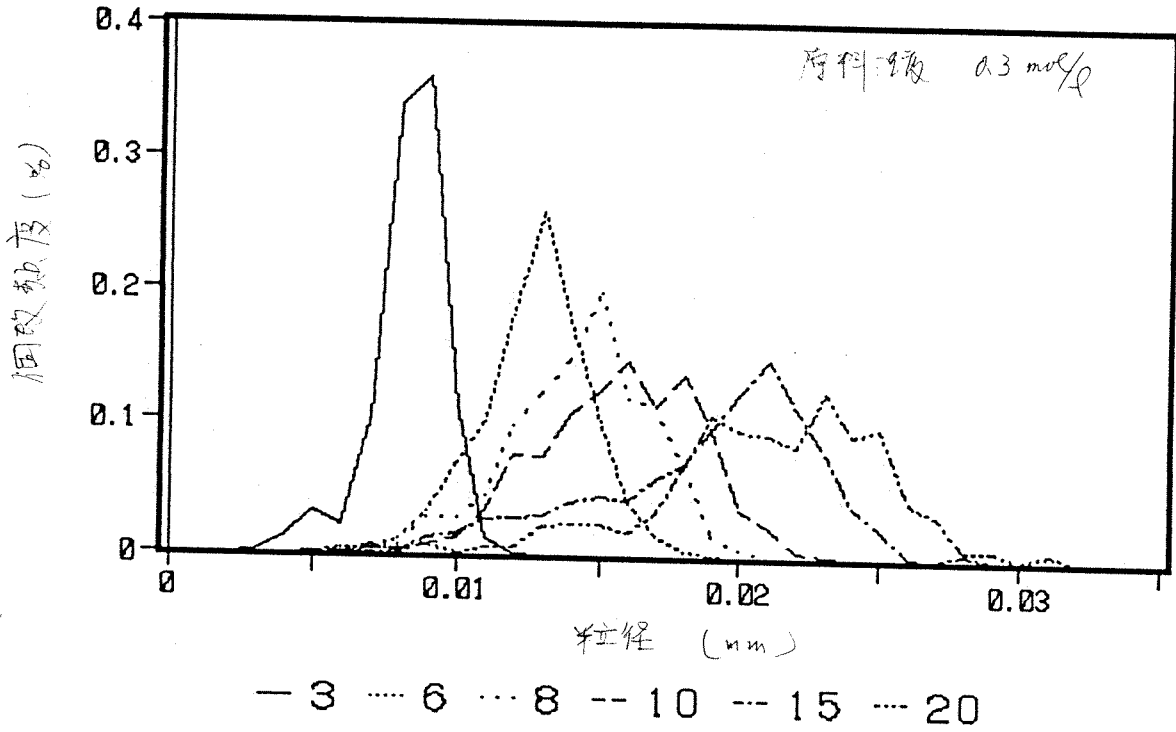


Fig 26 経時変化における粒度分布



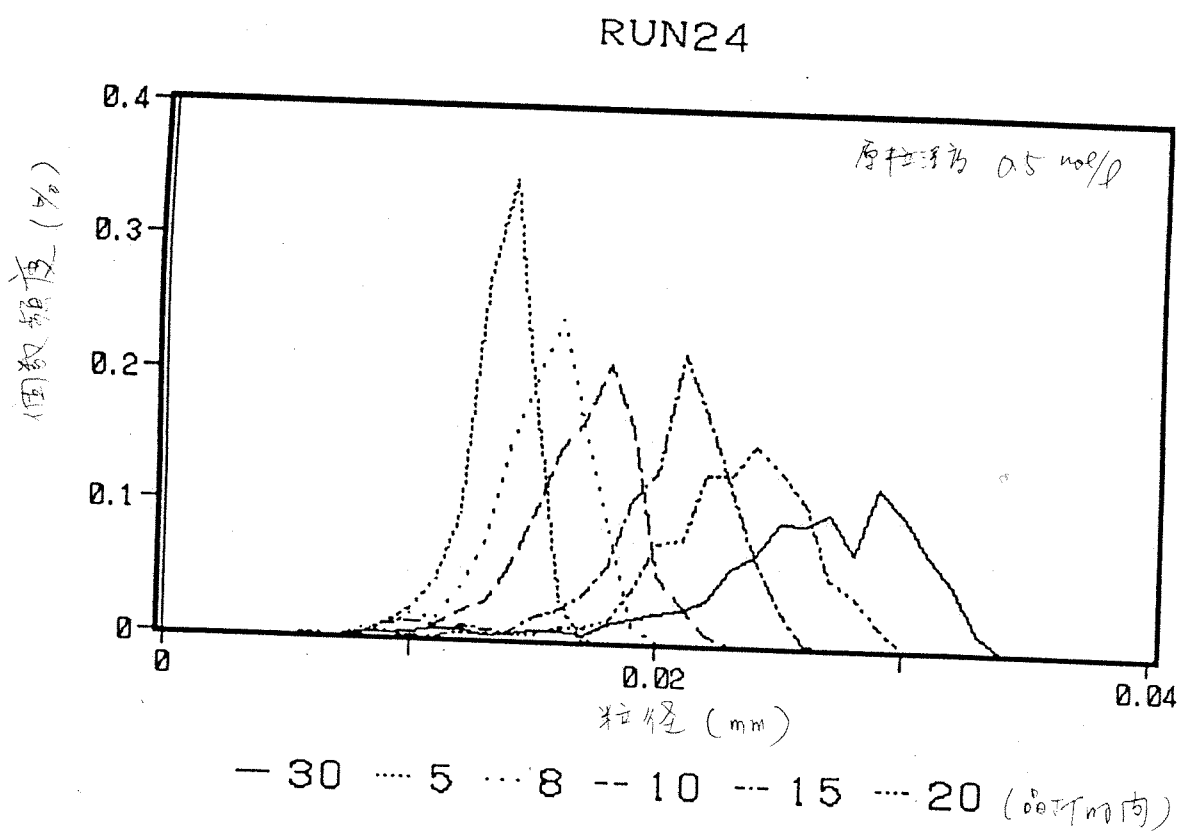


Fig. 27 経時変化における粒径分布

れは遅いものである。

(3) ゼラチン添加の効果

反応過程において、ゼラチンと共存させた結果、結晶同志の接触は抑制されるものの、その形態は、photo 28 に示すように多岐にわたる、均一形状、均一粒径の結晶は得られることは、これはゼラチンが多い結晶でなく、成長サイトに強く結合することにより、ある種の媒晶作用が得られるものと見られる。

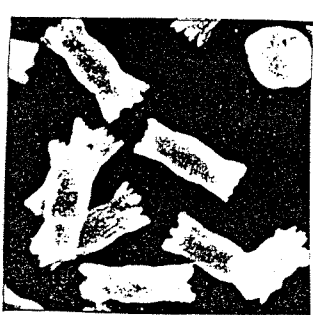
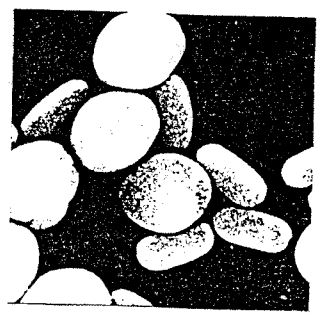


photo 28 ゼラチン添加時の種々の結晶

(4) まとめ

以上のような、常温常圧下の反応では、 $0.3 \text{ mol/l}$  以上の割合にカサイトの生成が認められるが、大部分はドテライトであった。ドテライトの粒径分布は反応の初期には単一であるが、粒径の増加に伴い、成長速度の粒径依存性（遊離、表面現象による）により、粒径分布が広がるにつれて、小粒径側に二次生成による見かけの減少が認められる。

またゼラチンの添加は、成長の抑制は認められるが、粒径分布も若干変化をきたし、多様な形状の分布が確認された。

## 5. 炭酸カルシウムの反応品析過程における NaCl 添加の影響

### 5.1 目的

4章の実験により、炭酸カルシウムの反応品析は常温・常圧下で行うと、バテライトを主体とした炭酸カルシウムが生成されることを見つめた。同一操作条件下で多形を生成する炭酸カルシウムの反応品析を対象に、塩化カルシウム及び炭酸ナトリウムを直接混合し、この液に NaCl 結晶を添加することを試み、NaCl 添加時間、添加量が結晶性状及び粒径分布に与える影響を把握することを目的としている。

### 5.2 実験装置及び方法

278 K の一定温度に保つて恒温槽内の中に容積 2000 mL の品析槽を設置した。品析槽内には所定濃度の炭酸ナトリウム水溶液を張り込み、攪拌回転数 450 rpm で攪拌した。ここで等モル反応になるように所定濃度に調整された塩化カルシウム水溶液を一度に加え、混合し、これをキープして操作開始とした。操作開始から所定時間後に NaCl 結晶粉末を反応懸濁液に添加した。溶液中のカルシウムイオン濃度変化より反応を終了していると見なした 20 分後の懸濁液を孔径 10  $\mu\text{m}$  のフィルターで吸引ろ過し結晶を得た。得られた結晶を乾燥後、走査型顕微鏡で写真撮映し、電子ノギスにより粒径を測定し、粒径分布を得た。なお添加した NaCl 結晶は平均粒径 355  $\mu\text{m}$  のものをを用いた。操作条件を Table 7 に示す。

### 5.3 実験結果及び考察

#### (1) 生成された結晶の性状について

操作開始と同時に品析槽内では、瞬時に一次核発生によると思われる白濁が生じた。NaCl 無添加の場合においては、操作開始から 5 分後にカルサイトの形成がわずかに見られしたが、8 分以降より急激に photo 29 に示すように、バテライトが主体となる結晶群の性状とな

Table 7: 操作条件

攪拌回転数	450 rpm
操作温度	25 °C
溶液体積	1200 ml
操作時間	20 min
初期濃度	
CaCl <sub>2</sub>	0.0083 ~ 0.0417mol/l
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	上に同じ (等モル反応)
NaCl 添加量 (Ave. size=355 μm)	0~100g

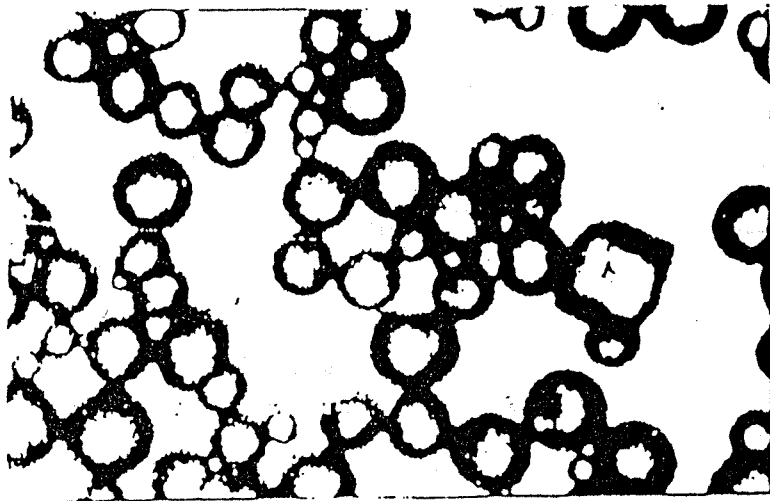


Photo. 29 Vaterite  
( $C=0.0167\text{mol/l}$ , NaCl無添加)

った。得られた結晶の粒径分布は、Fig. 28に示すように、大部分がバテライトとなり、少量のカルサイトがバテライトとほぼ同一の粒径分布幅内に存在していた。

しかしバテライト生成前のモヤ状（不安定な塊）の状態にNaCl結晶粒子を添加することにより、photo 30に示すような比較的均一なカルサイト型立方晶が選択的に得られた。カルサイトの生成に伴いモヤ状物質は消滅し、非常に微細透明になる。

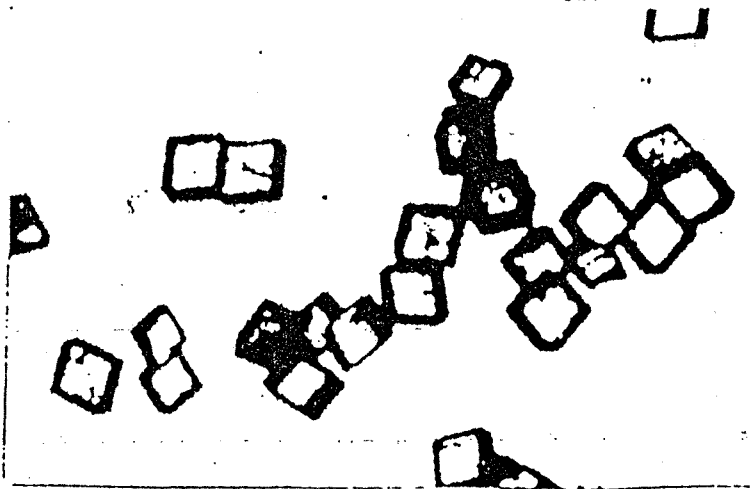


Photo. 30 Calsite  
( $C=0.0167\text{mol/l}$ , 添加量10g)

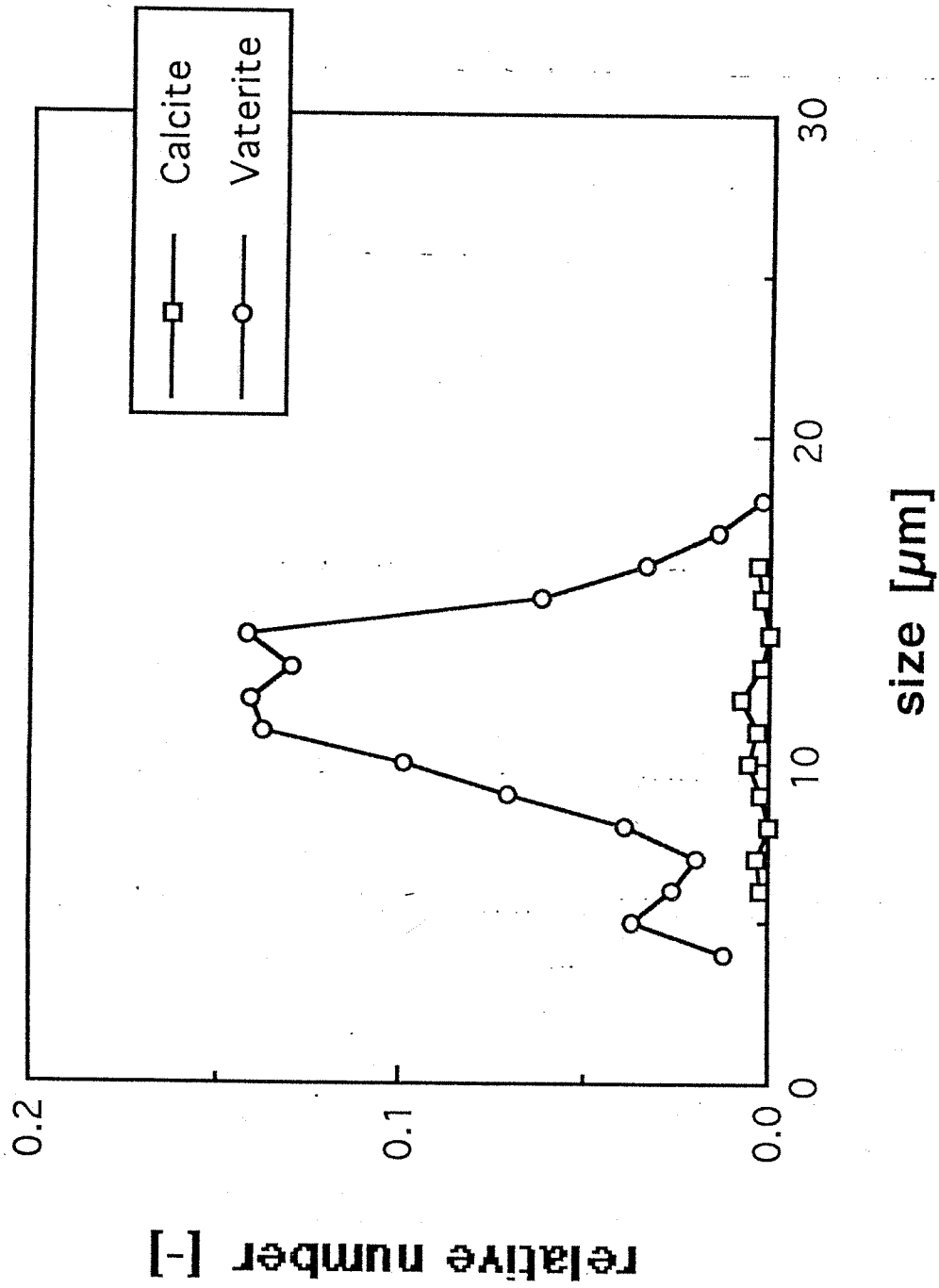


Fig. 28 CSD of Calcium Carbonate, no NaCl added  
( $c=0.0167\text{mol/l}$ )

このことより、モヤ球の状態下で、NaCl粒子を析出させることがカルサイトの形成促進に寄与することを示された。これは、2.1でも述べたように、安定形のカルサイトに転移するためのエネルギー障壁をNaClの固体粒子の存在あるいは表面の溶解により減少させていることによると考えられる。

本操作をNaCl粒子の代わりに、NaCl水溶液を用いた場合にはカルサイトへの選択的析出が見られなかったことから、固体の存在あるいは溶解する過程がカルサイトの形成に寄与すると推察される。この現象を模式的に示すと、Fig. 29 になる。

### (2) NaCl粒子の析出時間の影響

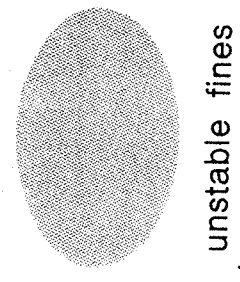
NaCl粒子を析出させる時間を、バラライトを生成する2分、6分、およびバラライトを生成する10分後に変化させた時の生成結品の粒径分布をそれぞれ Fig. 30 (a), (b), (c) に示す。析出時間を変化させてもカルサイトの $\rho$ - $\eta$ に変化が見られず、(b)においては大粒径側にカルサイト、(c)ではカルサイトとバラライトの分布が広がっており、2~6分の間にカルサイトが、6~10分後にバラライトが析出（このことから、カルサイトはNaCl析出と同時に急速に生成し、モヤ球物質を消費すると考えられる）。

さらに、各析出時間におけるカルサイトの最大粒径に着目すると、この最大径のカルサイトは反応液を直接混合した時に1秒で生成するカルサイトがモヤ球状態の中で成長したものと考え、カルサイトの成長速度を算出すると $15 \mu\text{m}/\text{分}$ と推算された。

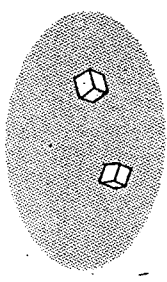
### (3) NaCl析出量の影響

カルサイト結品の生成個数を Eq. (7) より算出した。原料の初期濃度を  $C$  [mol/m<sup>3</sup>]、溶液体積を  $V$  [L]、炭酸カルシウムの分子量  $M$  [g/mol]、カルサイトの生成個数  $N$  [-]、結晶密度を  $\rho_c$  [g/m<sup>3</sup>]、体積形状係数を  $k_v$  [-]、体積基準の平均粒径  $L$  [m] とする。ここでは反応後、溶液中に残る原料の量を無視できると仮定した。

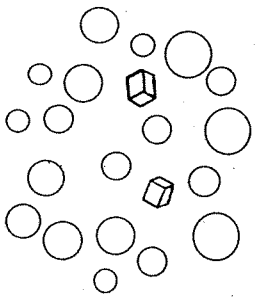
$$N = \frac{C \times V \times M}{\rho_c \times k_v \times L^3} \quad \text{Eq. (7)}$$



unstable fines



a few calcite precipitated



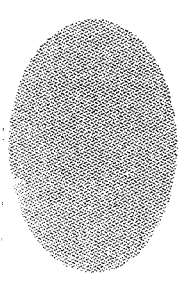
many vaterite precipitated  
after about 6-10 minutes  
elapsed

b) without NaCl addition

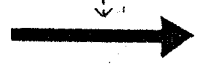
first step

second step

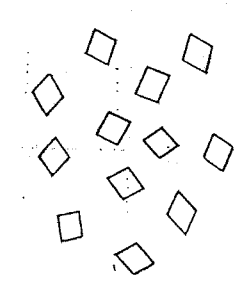
third step



unstable fines



← addition of NaCl solid



many calcite precipitated immediately

a) NaCl addition

first step

second step

Fig. 29 Schematic illustration of  
calcite selective crystallization  
by NaCl crystal addition



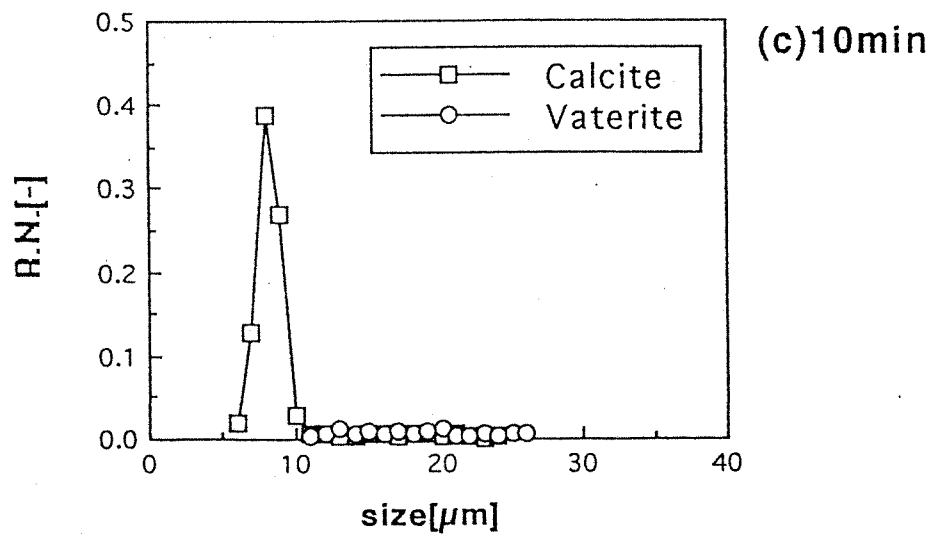
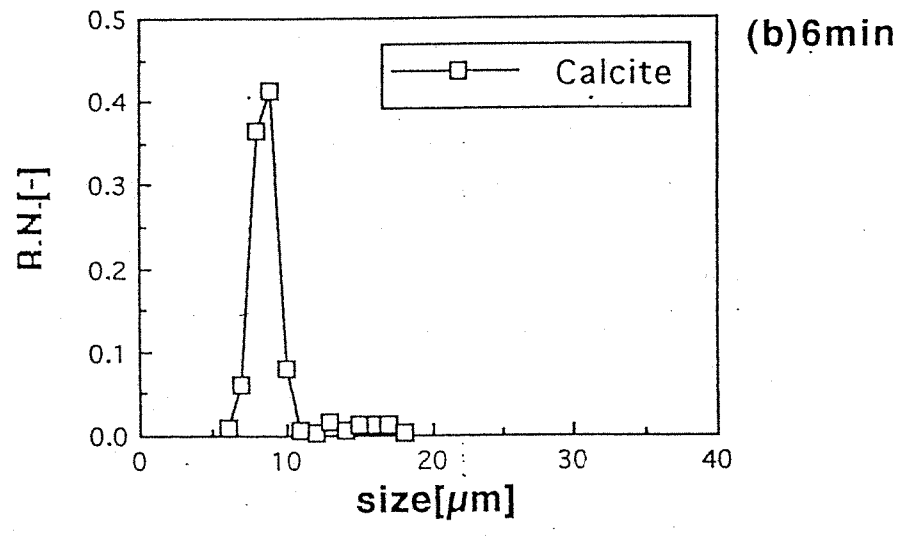
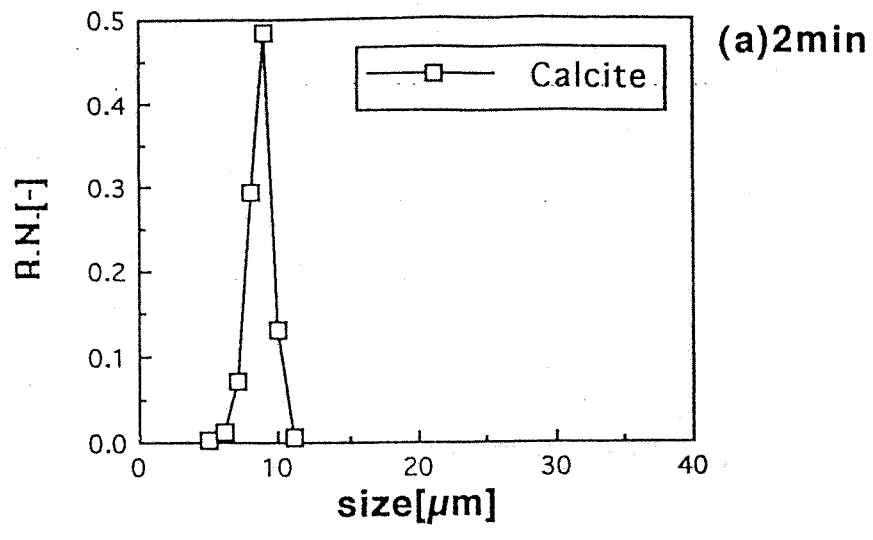


Fig. 30 NaClの添加時間による生成結晶の粒径分布  
(a)(b)(c) (C=0.0167mol/l, 添加量10g,

1:で、初濃度を变化させて、得られた結晶生成個数と NaCl 添加量の関係をプロットすると Fig. 31 に示す。この結果、両者の相関は原料の濃度に依存せず、原点を通る直線となる。よって生成個数  $N$  と NaCl 添加量  $X$  は本実験範囲で Eq. (8) で相関する。

$$N = a \times X \quad \text{Eq. (8)}$$

このような事実は、従来の核発生理論による操作過飽和度による核生成個数の増加を示す。本実験では、濃度に依らず、NaCl の添加量のみによっていることから、NaCl 添加の作用が核生成の選択生成を促進したものと考へる。

Eq. (7) と Eq. (8) をまとめ、その相関が成立することを確認するために、平均粒径  $L$  と NaCl 添加量の関係を表す Eq. (9), (10) を導出し、実験データと

$$L = \left( \frac{C \times V \times M}{\rho \times k_v \times a \times X} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. (9)}$$

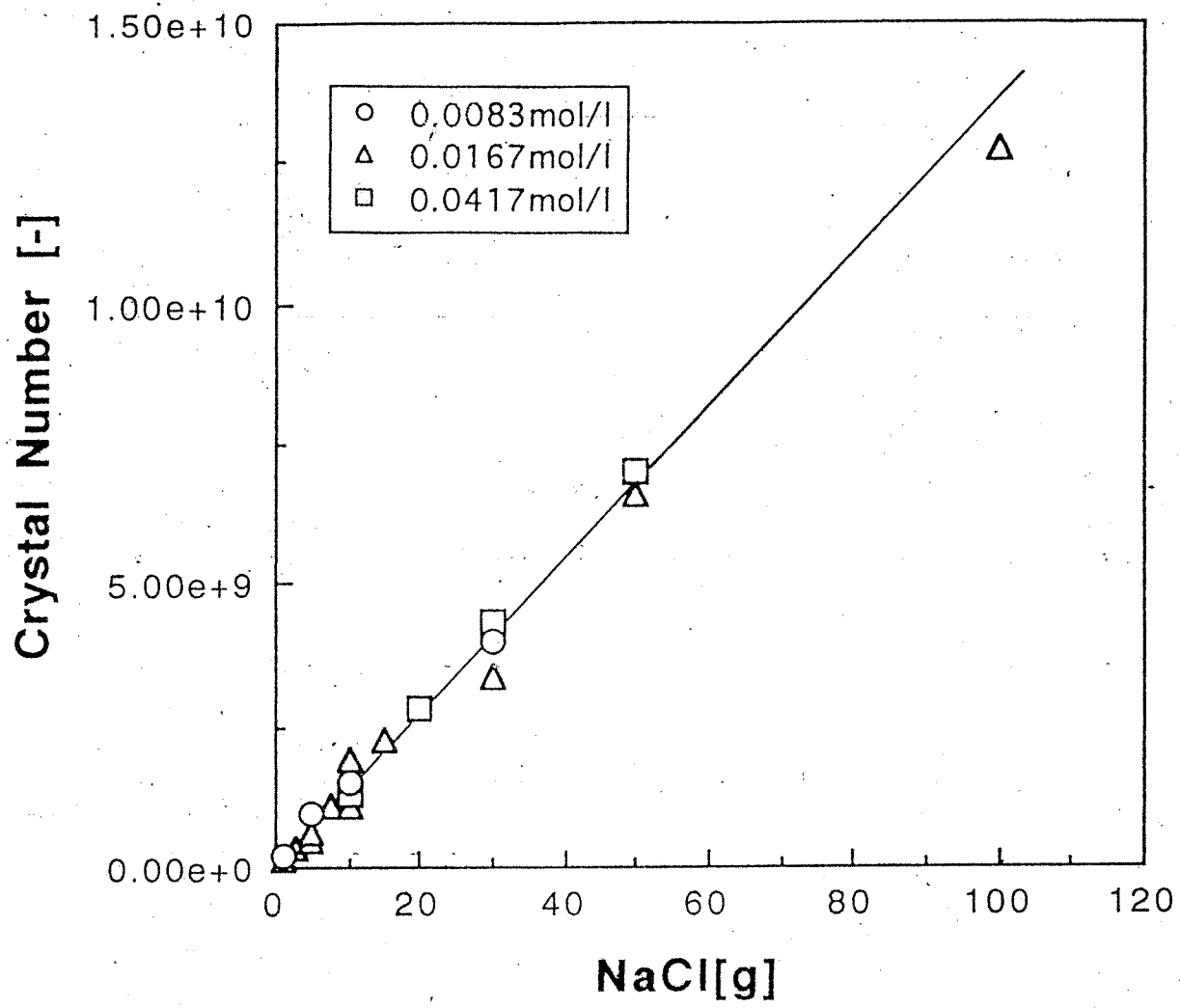
$$\log L = -\frac{1}{3} \log X + \log \left( \frac{C \times V \times M}{\rho \times k_v \times a} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. (10)}$$

対比させると、Fig. 32 に示すように、傾き  $-1/3$ 、原料濃度を  $10^{-3} X$  とする直線となる。

#### (4) 今後の課題

塩化カルシウムと炭酸ソーダ水溶液を槽内で直接混合することにより炭酸カルシウムの反応品析を行ない、本実験の範囲で (操作温度 278 K, 内容積 120 ml, 品析時間 20 分, 初期濃度 0.0083 ~ 0.0417 mol/l, 等モル反応) において、直接混合後所定時間 (6 分以内) に、NaCl 固体粒を添加することにより、カルサイトを常温常圧下で選択的に品析させることができ、得られた結晶は単分散で均一粒径のものであった。

一方、NaCl を添加しないときバテライト球状晶を主成分とし、一部はカルサイトが確認される結晶形態となること、および本実験の力



**Fig. 3 | Crystal Number vs NaCl**  
(  $V = 1200 \text{ ml}$  )

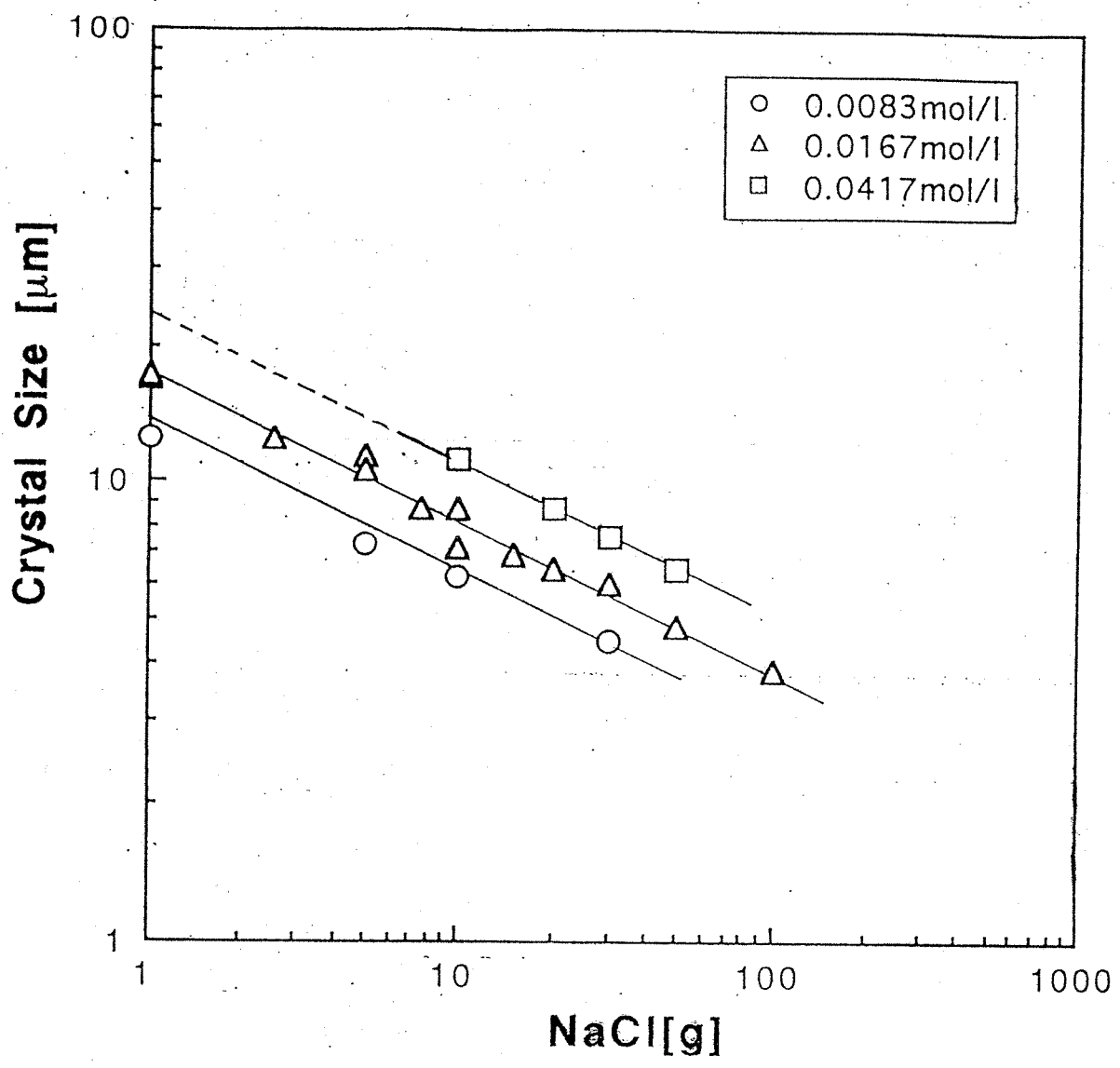


Fig. 32 Crystal size vs NaCl

(  $V = 1200 \text{ ml}$  )

ルサイトの生成結晶個数を、原料濃度によらず NaCl の添加量のみ  
に依存していることから、本実験で見出したカルサイトの選択  
的品析現象は、NaCl 固体粒子の存在またはその表面の溶解過程  
が関与していることが観察された。

また、本実験範囲において、製品粒径  $L$  と原料初期濃度  $C$  (ここでは  
生産速度に対応する) が決まれば、装置容積  $V$  及び NaCl 添加条件  
を決定することが出来る。

CaCO<sub>3</sub> の多形品析の研究は、CO<sub>2</sub> 固定対策として注目付けられ  
世界的に多くの研究者により行われており、 $Na^+$ ,  $Cl^-$  などの  
存在下における CaCO<sub>3</sub> の品析現象も報告されている<sup>21)</sup>。本研究  
のみに、直接混合により生成した CaCO<sub>3</sub> の不安定形の存在下、  
NaCl 固体を添加することにより、カルサイトを選択的品析する報告  
は、オランダに由来する。この研究は、同一操作条件下で  
結晶多形を生ずる系において、実用的な条件(時間、温度、圧力)で  
は、半安定形が生成する場合に、結晶形態を安定形に選択しう  
る新しい操作を提示した。

もちろん、この現象は、本実験範囲に限られており、

1) カルサイトの選択的品析の機構

これは、その状態(不安定形の存在下)から、いかにカルサイトの核化成長  
を選択させるか。その他、核発生及び成長速度の制御。

2) 添加する NaCl の質

粒径、表面状態、製造方法

3) 反応液の混合方法

攪拌混合(添加条件、2液の接触方法)

4) 最適操作、装置の設計

本実験結果から、成り立つ範囲とその中で最適条件、スケールアップ  
について、詳細な研究を要する必要がある。

6. 難溶性炭酸カルシウムの反応品析におよぶ  $\text{CO}_2$  固定プロセスの改善  
 本申請研究の効果に基づいて、排ガス中の含有される  $\text{CO}_2$  の除去を回収システムを提案する。提案の思想は、以下である。

(1)  $\text{CO}_2$  を液相に吸収移行させ、 $\text{HCO}_3^-$  または  $\text{CO}_3^{2-}$  としてカルサイトの形態で除去・回収する。

(2) 排ガス中の  $\text{CO}_2$  除去用に新たに設ける吸収塔を設置するのは、設置面積・使用エネルギー面で問題があり、既存の排ガス処理で  $\text{CO}_2$  の吸収除去を考へる。

(3) カルサイトは、工業的に利用される形態で回収し、再利用する。

(4) カルサイトは、均一微粒子状高結晶性の品質をねらう。

(5) 溶液中、排ガス吸収液中には不純物も含まれ、これらのカルサイトの反応品析への影響を考へるが、この提案では影響を最小と考へる。ただし溶液中の  $\text{Mg}^{2+}$  については、プロセスに組み込まれて考へる。

$\text{CO}_2$  除去プロセスの概念図を Fig. 33 に示す。これは、燃焼炉排ガスプロセスと製塩プロセスを合体しており、両者の領域近傍に位置していることを考へると、この思想を実現することは不可能である。

特にカルサイト品析工程では、反応液をライニシキターに於て混合し、その後6分以内は  $\text{NaCl}$  含有スラリーを導入するシステムに於てあり、いわゆる品析槽を設けているのは、カルサイトの品析速度が  $\text{NaCl}$  の析出に於てより早くなるためであり、ここではカルサイト結晶を分離する速に分離のみ設けている。

さらに、この両プロセスを一体化するには、カルサイトの生成現象、 $\text{NaCl}$  粒子析出の機構を明らかにするとともに、反応液の混合条件の最適化、スケール防止等解明すべき課題がある。

さらに、実用化するためのプロセスも試みる必要がある。

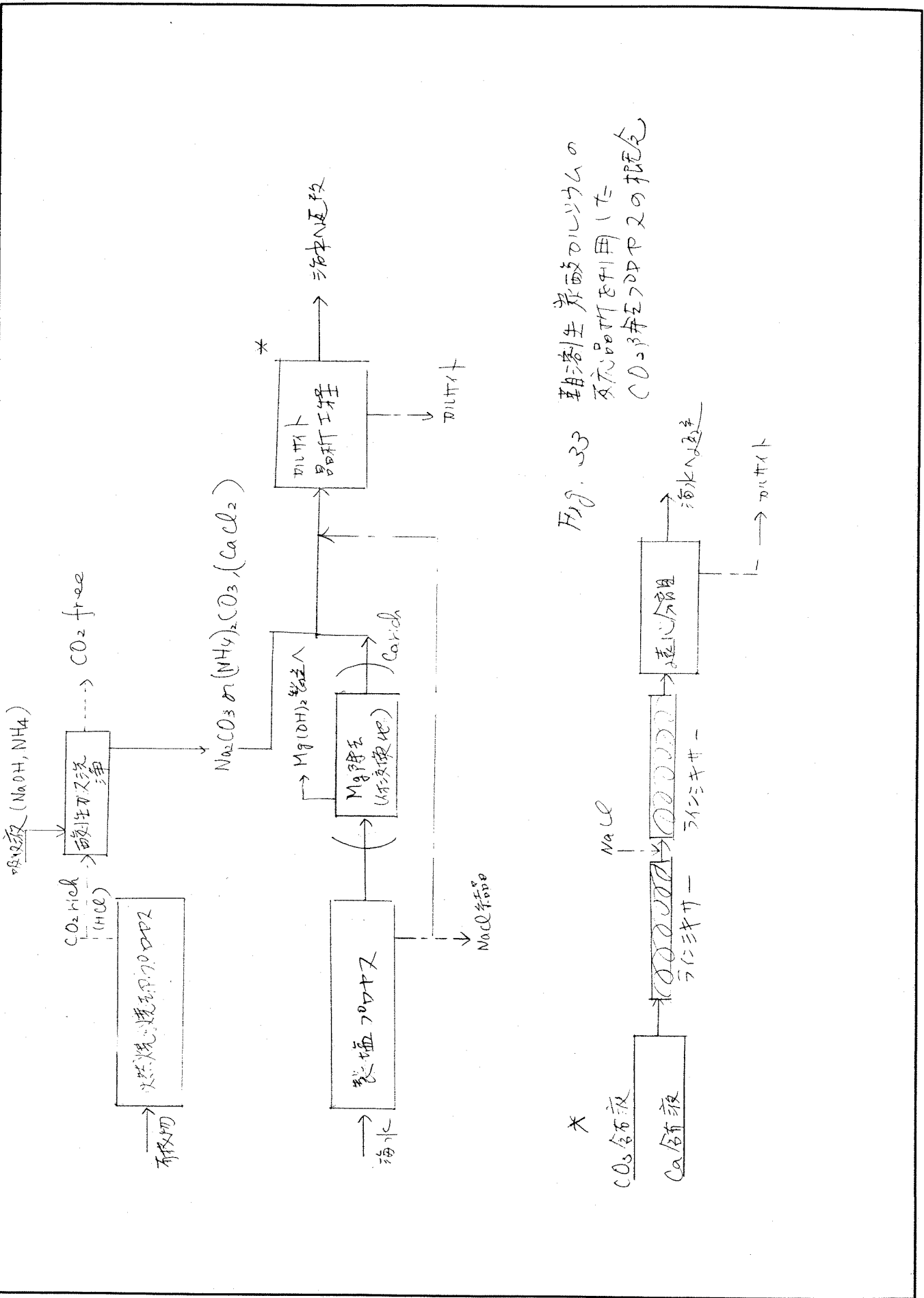


Fig. 33 難溶性炭酸ソーダの  
 不稼品竹炭利用した  
 CO<sub>2</sub> 回収プロセスの概念

スおわりに

本申請の研究では、難溶性炭酸カルシウムの反応晶析を、CO<sub>2</sub>固定技術の一つに位置づけ、反応晶析操作条件(特に濃度、過飽和度)に着目し、常温、常圧下に萌芽的研究を行なった。

(1)これまでの難溶性炭酸カルシウムの晶析研究について、調べた結果、近年CO<sub>2</sub>固定あるいは模擬性微粒子としての形態制御に関する研究が急速に増加している。また有機物を固着するバイオクリスタリゼーションに関する研究についても調査し、バイオメテリックエンジニアリング(Biomimetic Engineering: 生物模倣工学)への展開を芽ばえつつある。

(2)このような現状をふまえた上で、 $\beta$ -P210ラフィニ、 $\beta$ -グリツニの存在下で、直接混合液による反応晶析実験を試み、反応晶析過程におけるカルシウム濃度低下速度(晶析速度)を求め、この速度の過飽和度の相関を得た。この相関の過飽和度の指数の意味について、検討した。また本研究により、両物質の添加による影響は、通常の晶析操作条件(過飽和度など)ほど顕著ではなかった。

(3)ここで、常温、常圧下における反応晶析を、均一微粒子の生成に達していると考えられるナブルジレット晶析装置を用いて行ない、本条件下でヒドロライトを主成分として、濃度により一部カルサイトが混入することを示したが、この粒径分布は晶析開始初期には比較的シャープであるが、粒径の最大値が20 $\mu\text{m}$ を越えるとし粒径側に10 $\mu\text{m}$ が見える。粒径分布の変化の傾向を明らかにした。この事実を成長速度と過飽和度の相関からも示すことができた。

(4)炭酸リ-タ溶液と塩化カルシウム溶液の二液を、同量晶析槽内で直接混合し、最後にNaCl 固体粒子を添加すると、キヤ杖の状態で急速にカルサイトが選択的に生成した。一方、NaCl 固体粒子を添加では、直接混合直後は、一部にカルサイトの生成を見られるが、混合後10分経過するとヒドロライトが多量に生成した。



こより、NaClの析出量と析出時間を変化させて、実験を試みることにし、NaCl析出するはその溶解が、カルサイトの選択的生成に寄与することを示すとともに、本実験範囲において、所望粒径のカルサイトを得るための簡易設計式を示した。

(5) (4)の事実に基づいて、CO<sub>2</sub>を除去し、カルサイトの形で回収する新しいシステムを提案した。

以上のように、本研究では、難溶性炭酸カルシウムの又え品析出をCO<sub>2</sub>固定技術の一つに位置づけ、特許の研究を試み、常圧、常温下で、カルサイトを選択的に品析するための新規な操作法を提示できる可能性を示した。

この研究現象は、CO<sub>2</sub>固定のための新しいCO<sub>2</sub>アス1の展開につながる一つの糸がかりとなり、さらに同一条件条件下で結晶多形性を示す系において、安定形を選択的に品析するための、まさに萌芽的研究となった。

本研究が、本邦者の科学界の発展に貢献したことを感謝するときに、共同研究者の豊倉賢教授、大塚先生の岩城康敏君、中川宏之君に謝意を表す。

平成5年8月

平沢 泉 

## 8. 参考文献

- 1) Izumi Hirasawa, Yasunori Toya, Crystallization as a Separation Process Chapt. 26 354-363, ACS Sym. Ser 438 (1990)
- 2) A. Graveland J.C, Dijkstra, J. A. W. W. A 619-625 Dec (1983)
- 3) Van Dijk J C, Wilms DA Aqua Vol 40. No 5, 263-280 (1991)
- 4) 公害資源研究所地球環境特別研究, 地球温暖化対策技術  
才-人社, (1990)
- 5) Fujigana M, Wakino T, J. Appl. Polymer Sci.  
Vol 42, No. 10 2769-2780 (1991)
- 6) 鎌坂亮吾, 金口年男, 石膏と石灰, No. 235, 563-572 (1991)
- 7) Mitsunishi K, Ueno S, Kodama S, Kawasaki H, J Appl. Polymer Sci  
Vol 43, no. 11, 2043-2049 (1991)
- 8) O Söhnel, J. Garaido, Precipitation, Butterworth  
Heinemann (1992)
- 9) 山口高, 入門化学熱力学 改訂版, 培風館 (1991)
- 10) J. W. Mullis, Crystallization Third Edition, Butterworth  
Heinemann, 182-185 (1993)
- 11) O Söhnel, J. Garaido, Precipitation, Butterworth  
Heinemann, 318-323 (1992) ⇒ 8) と同じ
- 12) 川端康治郎, 平成元年度海外実地調査報告書 - 生物技術種子に因る  
海外技術意向調査 - (1989)
- 13) 順藤俊男, 鉱物学报 66 巻 18, 169 (1987)
- 14) H.A. Lomenstan et al, Biomineralization and Biological  
Metal Accumulation " P. Westbroeck and E.W. de Joz eds  
191-203, D. Reidel Publishing Co. (1983)

- 13 15) 中野. 船, 三用モロの石炭化と系統進化, 天竺他編 87-96  
東海大学出版会(1988)
- " 16) S. Weiner, 文庫 14) 205-224 (1983)
- 17) C.S. Sikes et al., CHEMTECH., 620 (1988)
- 18) Nancollas G.H, et al., Crystallization, J.W. Mullin  
Second Eds. Butterworth 217 (1972)
- 19) 平沢. 村岡, 岩居, 反応品中の分子做子生成研究の報告 自然科学化学協会  
17-20 (1990)
- 20) 豊谷. 平沢, ファイブニクス No. 56, 5-6月号, 110-115 (1991)
- 21) 文庫 11) の 320p (1992)
- 22) 天竺他, 第5回助教研究発表会 要旨集, 山口大学化学部,  
1A1 ~ 1A4 (1993)

(总索引)

- SAWADA K, Ozino T, Suzuki T

Mg<sup>2+</sup>

分配係数

MgSO<sub>4</sub>

阻害効果

The distribution coefficients of Mg<sup>2+</sup> ion between CaCO<sub>3</sub> polymorphs and solutions and the effects on the formation and transformation of CaCO<sub>3</sub> in water

J Crystal Growth Vol 106, NO 2/3 p 393-399 (1990)

- Reisinger M

(A) E

阻害効果

Aluminum inhibition of calcium carbonate crystal growth: in vitro studies relates to shell-repair in the small helix ponatia L

Comp Biochem Physiol C Vol 96, NO 2 p 353-361 (1990)

- Söhnel O, Handlirio VA, Maceranan J

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Kinetics of growth of calcite crystals in presence of ammonium ions

Crystal Res Technol Vol 25, NO 12 p 1367-1373 (1998)

- ЧЕРНОВ Б Б, ПУСТОВСКИЙ Т В

Mg<sup>2+</sup>

分配係数と成長速度との関係に関する研究

Zashch Met Vol 25, NO 3, p 506-512 (1989)

- БУЛАТОВ М А, АКОЛТА Н Т, КУТЕПОВА М А

Mg<sup>2+</sup>

塩析法による石灰石の成長速度の測定

Khim Prom-SU' NO 5, p 395-397 (1989)

(有様字)

• Weiner S, Addadi L Acidic macromolecules of mineralized tissues: the controllers of crystal formations  
 酸性生分=1107, 糖質=1107  
 Trends Biochem Sci. Vol 16. NO. 7. p 252-256 (1991)

• Heywood BR, Rajan S, Mann S  
 27011=改  
 1797511P= Oriented crystallization of CaCO<sub>3</sub> under compressed monolayers. part 2. - Morphology, structure and growth of immature crystals  
 J. Chem Soc. Faraday Trans. Vol. 87, No. 5 p 735-743 (1991)

• Rajan S, Heywood BR, Walker JBA, Mann S  
 27011=改  
 同 I, part 1. - Morphological studies of mature crystals  
 J. Chem Soc. Faraday Trans Vol 87, NO. 5 p 727-734 (1991)

• Wheeler AP, Low KC, Sides CS  
 10704  
 27011=改  
 CaCO<sub>3</sub> crystal binding properties of peptides and their influence on crystal growth  
 ACS Symp Ser NO. 422 p 72-84 (1991)

• Sides CS, Young ML, Wheeler AP  
 27011=改  
 1797511P= Inhibition of calcium carbonate and phosphate crystallization by peptides enriched in aspartic acid and phosphoserine  
 ACS Symp Ser NO. 422 p 55-71 (1991)

• Marlytyans OI, Vazina LG, Boslonovskiy A. V, Gysens O V  
 27011=改  
 (有様字) Alkaline seed formation restriction in desalination plants by means of antisealant additive  
 Inst Chem Eng Symp Ser NO. 125 Vol. 3 p 55-63 (1991)

• Pach L, Hrabe Z, Komernik S, Roy R  
 水酸化カルシウム 2 Controlled crystallization of Vaterite from  
 viscous solutions of organic colloid  
 J. Mater. Res. Vol 15, No. 12, p 2328-2332 (1990)

• Mann S, Heywood BR, Ryan S, Walker JBA, Davy PJ  
 ナトリウムリン +  
 ナトリウム酸 -  
 (水) Biddle JD  
 Adv. Mater. Vol. 2, No. 5, p 237-238 (1990)

• WYS BH, KY ZHELOBA MK  
 水酸化カルシウム  
 コルゲーション Koks Khim No 7 p 25-26 (1990)

• Sikes CS, Wheel AP, Limb BJ  
 ナトリウムリン  
 (ナトリウムリン)

• 川口 昭彦 水酸化カルシウム (生体材料化作用) とその応用  
 水酸化カルシウム 一般 化学政府研究報告 Vol 85, No. 2, p 31-43 (1990)

• Tomson MB, Maty J. ODDO JE  
 ナトリウムリン  
 ナトリウムリン A mechanism of inhibition of nucleation of sparingly  
 soluble salts  
 pap. Int. Corros Forum  
 No. 89-124, p 15 (1989)

• Grant D, Long WF, Williamson FB  
 ナトリウムリン, ナトリウムリン 2 種  
 ナトリウムリン, ナトリウムリン 2 種 Inhibition by glocoaminoglycans of CaCO<sub>3</sub>  
 (calcite) crystallization  
 Vol 259, No 1, p 41-45 (1989)

• 中野孝彦, 厚田浩平, 谷佐隆弘, 田中一彦  
 CO<sub>2</sub> 吸収促進効果の LODOW カルシウム 重合の同時発生  
 材料学会 西部支部研究報告 講演要旨集  
 Vol 1988 p 342-343 (1989)

DALASE, Koutoukos P G

2L 230-1L

The crystallization of vaterite on cholesterol

J Colloid Interface Sci Vol. 127, No. 1 p 223-280 (1989)

(界面活性剤)

• Biver C, Jacquet F, Martin J. M.

2L 114-1  
界面活性剤

Formation and Structures of Carbonate Particles  
in Reverse Microemulsions

J Colloid Interface Sci Vol. 144, No. 2, p 324-339 (1991)

• Verdoo D, Van Landsdorp, Van Rossum G. M.

1-9 114-1  
界面活性剤  
+0124L  
2L 114-1

Crystallization in detergent performance

J. Crystal Growth Vol 99, No 1/2 p 1124-1129 (1998)