

# 炭酸カルシウムの結晶型による重金属との反応

化学部無機化学科 池 辺 豊  
 戸 高 章 元  
 佐 藤 壱 夫  
 米庄石灰工業(株) 杉 原 久 夫  
 古手川産業(株) 菅 原 清

## I はじめに

炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub> 以下炭カルと略記) はその結晶構造により、三方又は六方晶系に分類されるカルサイト、斜方晶系に分類されるアラゴナイト、六方又は擬六方晶系に分類されるバテライトの3つの結晶型に分けられる<sup>1),2)</sup>。

カルサイトは石灰石として自然界に多く分布し、アラゴナイトは真珠・サンゴやある種の貝殻として存在する。バテライトは特殊な事例を除いては天然には存在しない。

この3つの結晶型中ではカルサイトが常温・常圧下で最も安定した型であり、アラゴナイトは常圧下で440°C以上に加熱するとカルサイトに転移する。又バテライトは非常に不安定で水中では数時間でカルサイトに転移する。

炭酸カルシウムを安価な重金属の吸着材として産業排水処理に利用しようとする試みは、現在複数の工場における実施例が報告される段階に至っている<sup>3-8)</sup>。しかし、これらは何れも原料として、天然の多孔質材料であるサンゴ石灰をそのまま、もしくは熱処理した後に粉碎・分級したものを利用しているため、製品が碎片や粒状物に限られ、且つ微細な細孔が得られない欠点を有する。

そこで当試験場では、逆に粉体の炭カルを原料とし造粒・加圧成型等により人工多孔体を造り、これを吸着材として利用することを考え、昭和60年度に試作品の製造とその吸着実験を行い良好な結果を得た。このことは前報に於いて報告した通りである<sup>9)</sup>。

前報では多孔体の表面積が大きい程重金属の除去が有効であることを実証した。ところがこの実験の過程で重金属によっては試料(炭カル)の、表面積

の大小に併せて、結晶型の違いによりその除去反応に差異が生ずる場合があることが判ってきた。

そこで本年度は炭酸カルシウムのカルサイト・アラゴナイト・バテライトの3つの結晶型から2種づつ計6種の試料を用意し、重金属の除去に対する各結晶型による差異の実験を行ったので、その結果をここに報告する。

## II 試料・試薬

実験には各結晶型毎に2種、計6種の試料を用意した(表1)。

表1 試料の略号と種別

結 晶 型	(略号) 試 料 名
アラゴナイト型	(A-1) サンゴ石灰岩碎粉
	(A-2) 合成アラゴナイト
カルサイト型	(C-1) 津久見石灰石碎粉
	(C-2) コロイド炭カル
バテライト型	(V-1) 合成バテライト, 1
	(V-2) 合成バテライト, 2

1. アラゴナイト型試料 (写真1)

(A-1) 沖縄産のサンゴ石灰岩を粗砕後水洗したのち微粉碎したもの。

粒径約1-20 $\mu\text{m}$ 程度, 不規則な角ばった粒子 (一部にアラゴナイトの柱状構造が見られる 写真→)

(A-2) 特開「昭54-50499」の方法に基づいて試製したもの(カルサイトを10%程度含む) 0.2~0.3 $\mu\text{m}$ 幅の柱状粒子が数十本束になった幅1.5~2 $\mu\text{m}$ , 長さ5 $\mu\text{m}$ 程度の棒状粒子

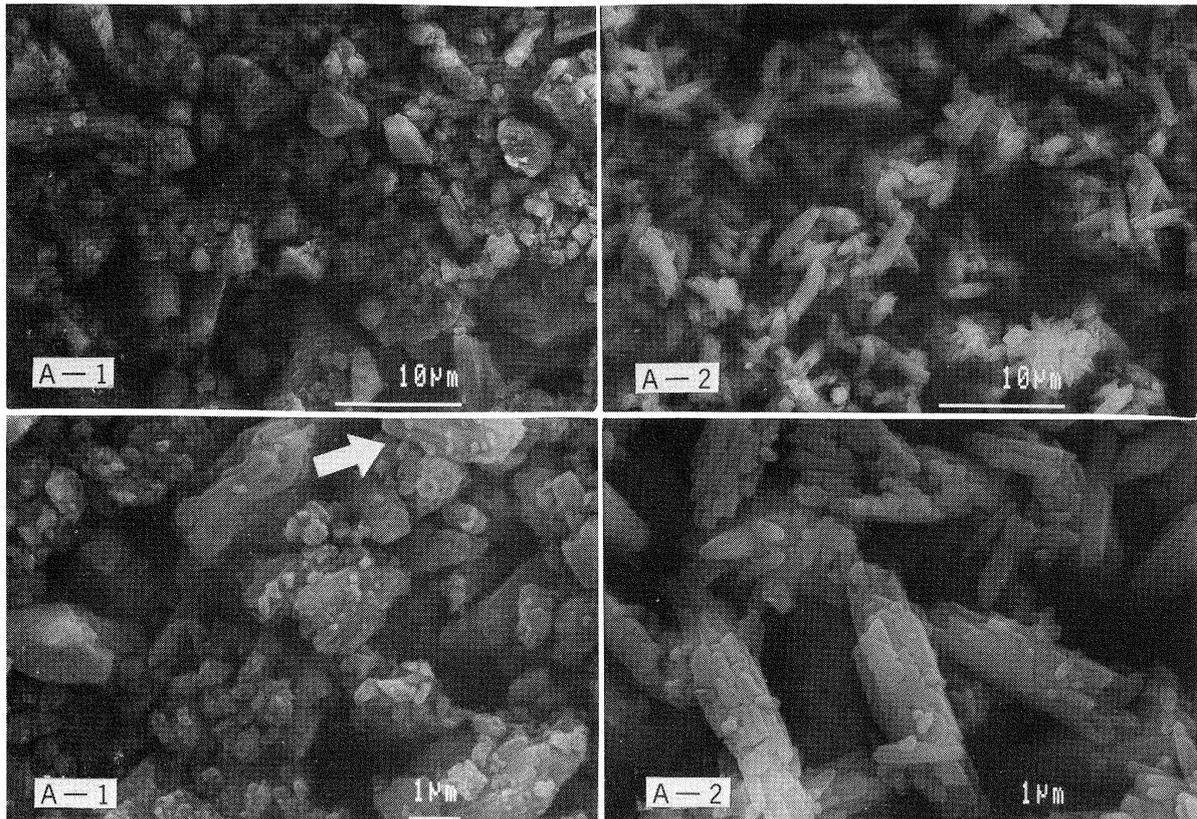


写真1 試料A-1, A-2 (Aragonite型)

2. カルサイト型試料 (写真2)

(C-1) 津久見産の石灰石を粗砕後水洗したのち微粉碎したもの。

粒径約1-20 $\mu\text{m}$ 程度, 不規則に角ばった粒子

(C-2) バッチ法により試製, 乾燥固化した製品を微粉碎したもの。

0.05 $\mu\text{m}$ 程度の一次粒子(立方体)が凝集した, 数~数十 $\mu\text{m}$ 程度の凝集体

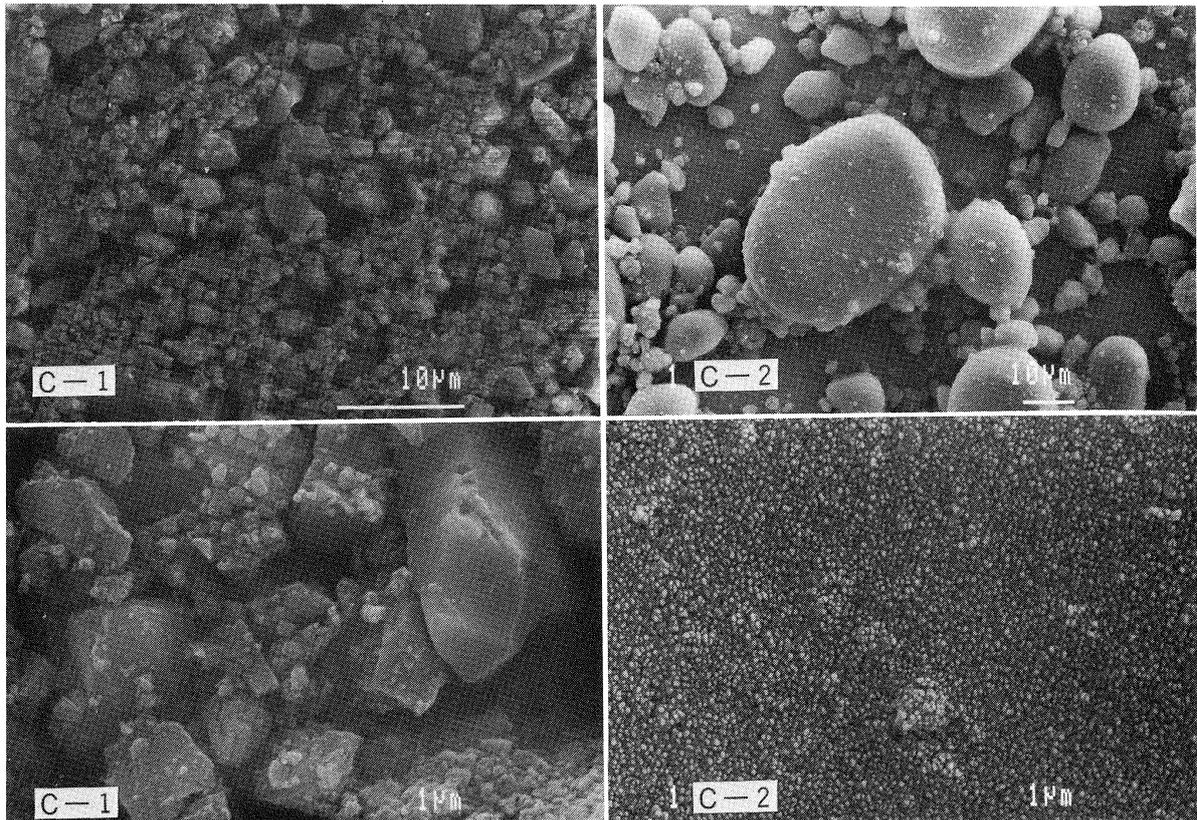


写真2 試料C-1, C-2 (Calcite型)

### 3. バテライト型試料 (写真3)

(V-1) 井上, 他<sup>10)</sup>や宮田, 他<sup>11)</sup>らの法に基づいて試製したもの。

粒径 5  $\mu\text{m}$  前後を中心とした球状粒子が単独, 或いは数個の凝集体

(V-2) 60年度業務年報特別研究報告「バテライト型炭酸カルシウムの合成方法」<sup>9)</sup>に基づき試製したもの。

粒径 1  $\mu\text{m}$  前後の均一な球状粒子

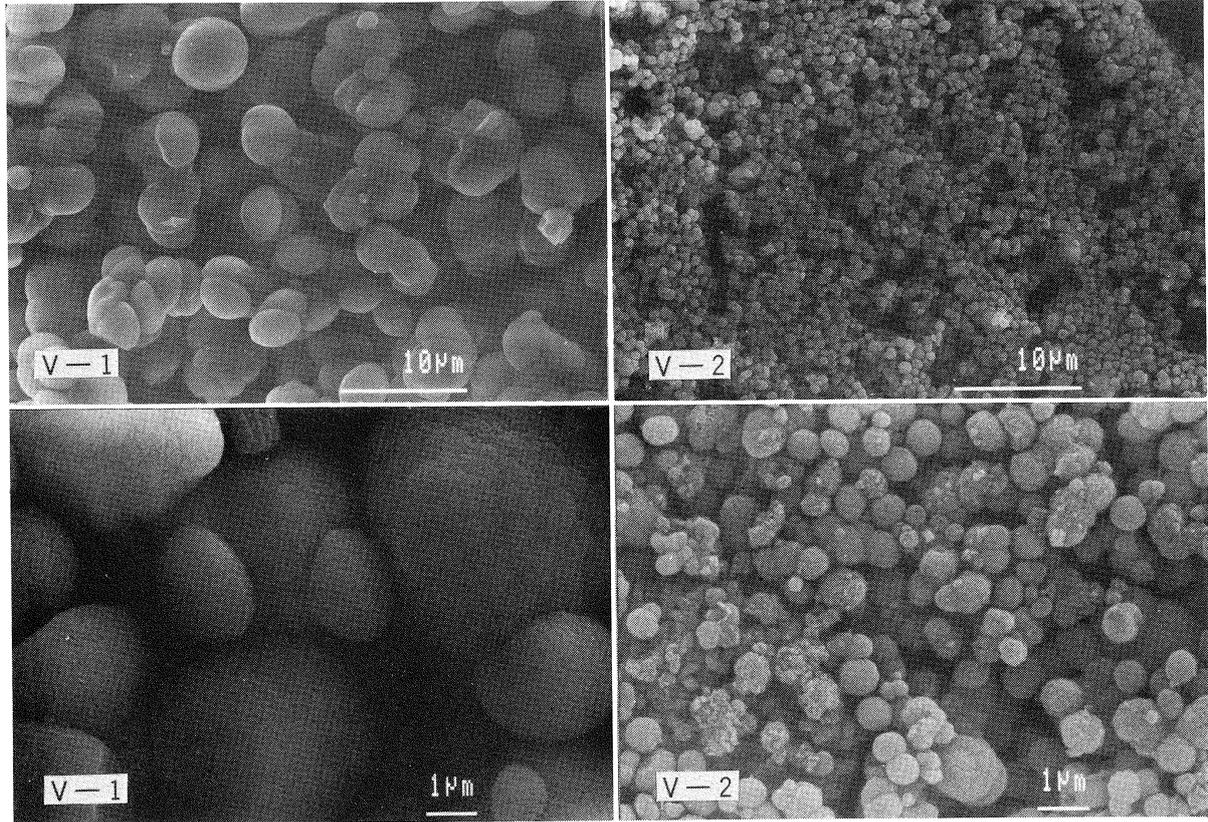


写真3 試料V-1, V-2 (Vaterite型)

これらの試料は何れも乾式で44 $\mu\text{m}$ のステンレス製のふるいを通してものを試料とした。

試薬は和光純薬製の塩化ニッケル, 塩化銅, 塩化カドミウム, 塩化鉛, 塩化亜鉛の特級もしくは一級試薬を水溶液として使用した。但し塩化亜鉛では水酸化亜鉛の沈澱を防ぐために塩酸を少量加え弱酸性とした, 又塩化鉛では一度ろ過したものを使用した。

重金属溶液は使用時の10倍の濃度を調整し実験の際に希釈して使用した。但し, 塩化亜鉛及び塩化鉛の高濃度溶液での実験の際には必要量を一度に作りそれを分注して使用した。

### III 試験方法

1000 ml のコニカルフラスコに重金属水溶液

(1.5~2 ミリモル/l) を 800 ml 取り, これに精秤した試料 2 g を入れマグネチックスターラーで試料が沈降しないように攪拌した。ここから適時20ml程度を取り, 直ちにメンブレンフィルター SM113-06 (ザルトリウス社), A045A047A (東洋ろ紙), 或いは定量ろ紙 No. 5C (東洋ろ紙) を用いてろ過し, ろ液中の金属イオン濃度を原子吸光分析装置 (島津 AA-601) によって測定した。また, 試験終了時には残った溶液全量をろ過し, 固形分についてはX線回折装置 (理学電機製 ガイガーフレックス) によって生成物の同定を行った。

pH は試料投入前と試験終了時の二度測定した。

また, 試料の比表面積の測定には迅速比表面積測定装置 (柴田科学製 SA-1000 型) を使用した。

尚, 塩化亜鉛と塩化鉛の高濃度溶液での試験には

直径約7cmの円筒管を使用, 重金属溶液400mlに精秤した試料0.5gを投じて行った。

#### IV 結果

##### 1. 銅

図1に示されるように試料(V2)の除去量が最も多く, 試料(C2)がこれに続く, 試料(A1, A2, C1, V1)であまり除去されなかった。

表2に各試料の比表面積を示す。6試料中, 試料(V2)の比表面積が最も大きく, 試料(C2)がその2分の1, 試料(A1, A2, C1)が約20分の1, 試料(V1)が約130分の1となっており除去反応の結果と一致している。

すなわち比表面積の大きな試料ほど除去量が多くなっていることから銅イオンの除去に関しては比表面積が支配的要因であり試料(炭カル)の結晶型には影響されないと考えられる。

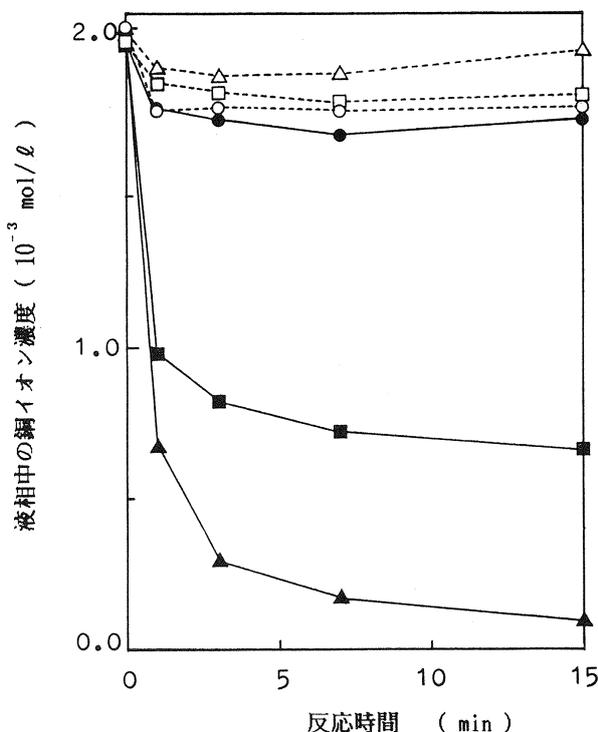


図1 銅の除法

(Mark : sample initial pH - final pH)  
 ○ : A-1 5.0 - 6.1      ● : A-2 4.9 - 6.2  
 □ : C-1 5.2 - 6.1      ■ : C-2 4.9 - 6.3  
 △ : V-1 4.9 - 6.1      ▲ : V-2 5.1 - 6.9

表2 各試料のBET比表面積

アラゴナイト型		カルサイト型		バテライト型	
A-1	A-2	C-1	C-2	V-1	V-2
1.9	2.7	2.3	22.5	0.3	40.2

(比表面積単位 $m^2/g$ )

##### 2. ニッケル

図2に示されるように反応初期においては銅でのそれと近似して, 除去量が比表面積に比例する傾向が見られるが, 時間の経過につれてカルサイト型試料(C1, C2)の除去量の増加が頭打ちとなり, 反応開始から15分経過後にはより比表面積の小さなアラゴナイト型試料(A1, A2)及びバテライト型試料(V1)の方が除去量が多くなっており, 結晶型による差異とも考えられる。しかしニッケルの場合全体として除去量が少なかったため分析誤差等を考慮して今回の実験のみで結晶型の差異が影響しているとは断定しにくい。

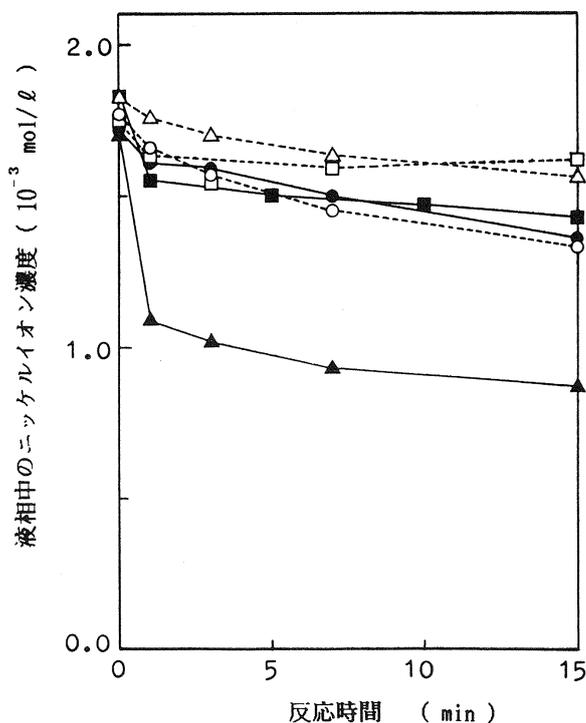


図2 ニッケルの除法

(Mark : sample initial pH - final pH)  
 ○ : A-1 5.6 - 7.6      ● : A-2 5.1 - 8.0  
 □ : C-1 5.5 - 7.6      ■ : C-2 5.0 - 7.6  
 △ : V-1 5.1 - 8.0      ▲ : V-2 5.1 - 8.0

### 3. カドミウム

図3に示されるようにアラゴナイト型試料 (A1, A2) が非常に高い除去量を示しており、カドミウムでは除去反応に対し、比表面積による影響以上に、結晶型による影響が大きいことがわかった。

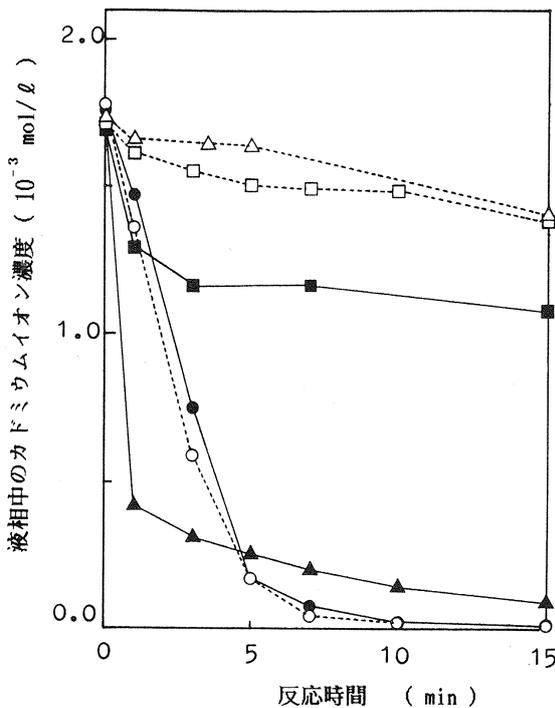


図3 カドミウムの除法

(Mark : sample initial pH - final pH)  
 ○ : A-1 5.3 - 6.3    ● : A-2 5.3 - 7.6  
 □ : C-1 5.3 - 6.3    ■ : C-2 5.2 - 6.3  
 △ : V-1 5.2 - 6.8    ▲ : V-2 5.3 - 7.2

### 4. 鉛

図4に示されるように鉛は低濃度溶液では全ての試料で15分までに全量が除去された。そこで鉛(及び次項の亜鉛)では高濃度溶液での試験を併せて行った(図5)。

図5に示されるように試料(V1)は比表面積が6試料中最小の試料であるが、同じバテライト型結晶の試料(V2)に次いで多い除去量(20分で最初の鉛量の90%以上)を示し、鉛に於いてもカドミウムと同様に結晶型による反応の差異が認められた。

炭カルによる重金属除去の機構については、イオン化傾向の大きなカルシウムが重金属水溶液に溶解することにより、重金属が不溶性の炭酸塩となって

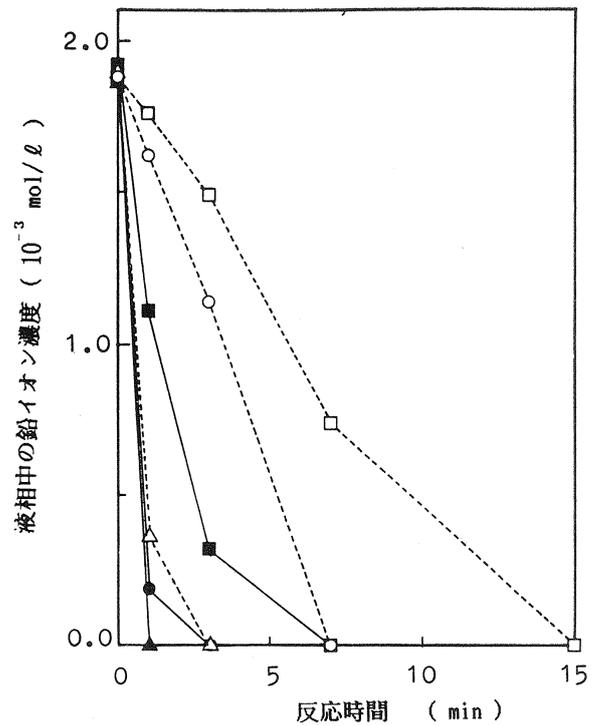


図4 鉛の除法

(Mark : sample initial pH - final pH)  
 ○ : A-1 2.8 - 7.4    ● : A-2 2.8 - 7.5  
 □ : C-1 2.8 - 7.3    ■ : C-2 2.8 - 7.0  
 △ : V-1 2.8 - 7.6    ▲ : V-2 2.8 - 8.0

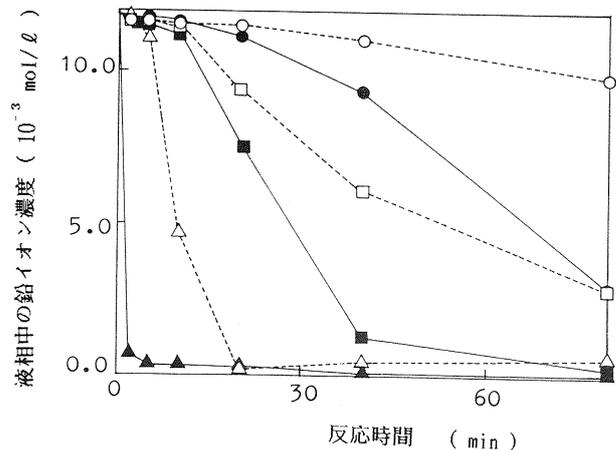


図5 鉛の除法 (高濃度溶液)

析出するという陽イオン間の置換反応によって説明されており<sup>3-9)12)</sup>、後述するように、本実験においても  $PbCO_3$  が生成物として得られたが、高濃度溶液中での試験では最初の溶液中の鉛量と投入した炭カル中のカルシウム量がモル数でほぼ等量であったにも係わらず、溶液中の鉛を殆ど除去(試料 V1, V2,

C2) し、残りの試料に於いても反応が進行中であったことから、炭カル中のカルシウムは、最終的には、全て鉛と置換し得るものと予想される。

従って鉛の除去反応に於いては結晶型による反応の差異は、カドミウムの場合のように除去量の違いとしてでなく、除去速度の違いとして現れる。

### 5. 亜鉛

亜鉛も鉛と同様、低濃度と高濃度での試験を行った。

図6に示されるように低濃度溶液での試験で試料(A1, A2, C1, V1)に於いて数分間、反応が一旦停止する期間がみられた。図7に示されるように他の2試料(C2, V2)についても同様な現象が高濃度溶液に於いてみられたことから炭カルと亜鉛との反応は初期反応・停止期・主反応の3段階から成るものと考えられる。

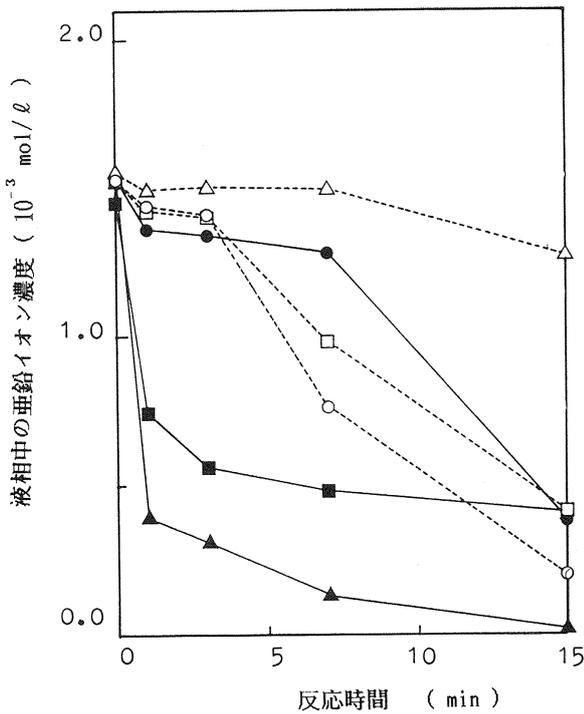


図6 亜鉛の除去

( Mark : sample initial pH - final pH )  
 ○ : A-1 4.5 - 7.2    ● : A-2 4.5 - 7.4  
 □ : C-1            ■ : C-2 4.5 - 7.1  
 △ : V-1            ▲ : V-2 4.5 - 7.8

除去量と結晶型との関係については図7に示されるようにバテライト、アラゴナイト、カルサイトの

順で除去量が多くなる傾向がみられる。試料(A2)はアラゴナイトを主体に10%程度カルサイトを含まない試料であるが、その反応前後のX線回折の結果(図8)をみると、アラゴナイトのピークが反応後には完全に消失しているのに対し、カルサイトのピークは反応の前後で大きな変動をみせておらず、この事からも、亜鉛の除去に於いて結晶型の差異が大きな要因となっていることがわかる。

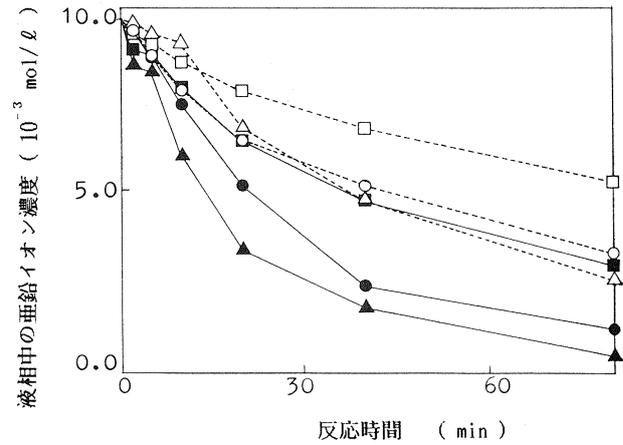


図7 亜鉛の除去 (高濃度溶液)

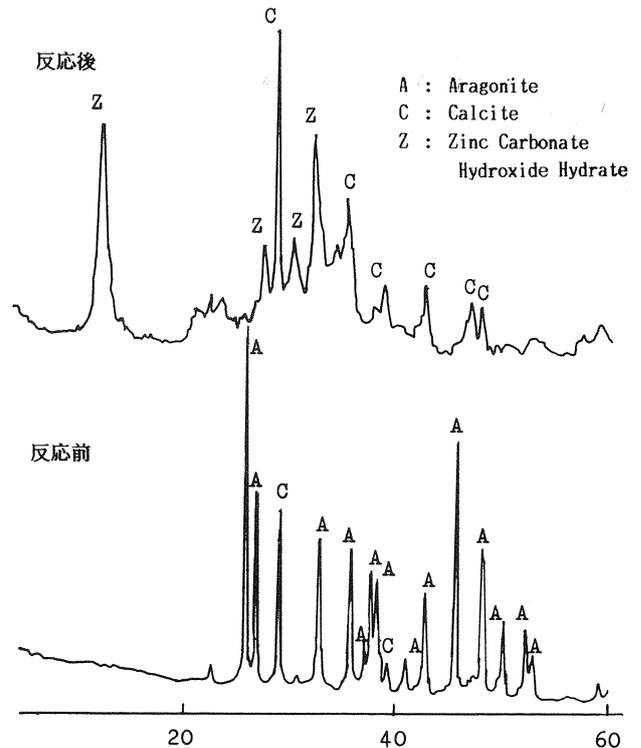


図8 亜鉛除去反応前後のX線回折図 (試料A2)

## 6. 試験後の試料のX線回折分析結果

試験後の試料に対しX線回折装置で生成物の同定を行った。結果を表3に示す。

銅及びニッケルに於いては何れの試料でも明瞭なピークは認められなかった。

カドミニウムでは除去量の多かったアラゴナイト型の試料(A1, A2)でCdCO<sub>3</sub>の明瞭なピークがみられたが、その反面、これらに次いで除去量が多かったバテライト型の試料(V2)に於けるCdCO<sub>3</sub>のピーク強度は、除去量が最も少なかった同じバテライト型の試料(V1)と同程度の弱いものであった。さらにカルサイト型の試料(C1, C2)ではCdCO<sub>3</sub>のピークは認められず、除去量とピーク強度とは必ずしも一致していなかった。

カドミニウムに於いては、結晶型の差異により除去反応の機構そのものが異なるという報告<sup>12)</sup>もあり、このことから除去量とピーク強度との不整合を説明することも考えられるが、今回の実験のみで結論を出すには至らなかった。

鉛の低濃度溶液での試験では1試料を除いて何れ

もPbCO<sub>3</sub>が生成した。試料(V2)のみPb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>が生成したが、これは①試料(A1, C2, V1)に於いても、溶液を水酸化ナトリウムで中和し、除去反応をpH中性から開始させるとPb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>が生成した②高濃度溶液では試料(V2)でもPbCO<sub>3</sub>が生成したことから、生成物がPbCO<sub>3</sub>とPb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>のどちらになるかは、反応初期のpHによって決定されると考えられる。

また、鉛の高濃度溶液では試料(A1, C1, A2)の3つの試料で、同一の、強いピークが得られたが、該当物質の特定はできなかった。3つの試料とも液相中に未反応の鉛を残し、反応途中であったことから未知物質はPbCO<sub>3</sub>への中間形態と考えられるが、液相中の鉛及びカルシウムイオン濃度の測定値から推測すると、鉛と炭酸基の比が2:1の化合物である。

亜鉛は、低濃度液では明瞭なピークが得られなかったが、高濃度では何れもZn<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Oピークが得られた。

表3 試験後試料のX線回折結果

重金属	生成物	試料					
		A1	A2	C1	C2	V1	V2
Non	CaCO <sub>3</sub>	Ara (一部Cal)	Ara	Cal	Cal	Vat (微量Cal)	Vat
Cu		-	-	-	-	-	-
Ni		-	-	-	-	-	-
Cd	CdCO <sub>3</sub>	++-	++	-	-	+-	+-
Pb	PbCO <sub>3</sub>	++-	++	++-	++	++	
	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>					+-	
Pb(H)	PbCO <sub>3</sub> 同定不能	+++	+	-+	-	+++	+++
Zn	Zn <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-
Zn(H)	H <sub>2</sub> O	++	+++	+-	++	+++	+++

Ara : Aragonite 型

++ : ++, +- の中位

Cal : Calcite 型

+- : X線強度弱い

Vat : Vaterite 型

+

+

+++ : X線強度非常に強い

- : 明瞭なピークは認められない

++- : X線強度強い

(H) : 高濃度溶液

## V おわりに

重金属の除去に及ぼす炭カルの結晶型の影響について5種の金属の塩化物水溶液で試験を行った。その結果、

- 1) 銅の除去量は試料の比表面積に比例し増加する。
- 2) ニッケルも比表面積に比例するが、カルサイト型の除去量が他に比べ少なくなる傾向がみられる。しかし、各試料とも全体に除去量が少ないため確定的な傾向とはいえない。
- 3) カドミニウムはアラゴナイト型により除去され易い。
- 4) 鉛は全般的に除去され易いが中でもバテライト型が最も除去速度が速い。
- 5) 亜鉛も全般的に除去され易いがバテライト型・カラゴナイト型・カルサイト型の順で除去され難くなる。

以上のように本実験により炭カルによる除去量が少ない金属（銅，ニッケル）では除去量は試料の比表面積に支配されるが，除去され易い金属（カドミニウム，鉛，亜鉛）では，試料の比表面積の大小よ

りも，試料の結晶型の違いの方が除去量および除去速度に強く影響することが判った。

最後に，この実験に使用した走査型電子顕微鏡は日本自転車振興会から競輪収益の一部である機械工業振興資金の補助を受けて設置したものである。

## VI 参考文献

- 1) 石膏石灰学会編 「石膏石灰ハンドブック」 技報堂（1972）
- 2) 石灰石工業協会 「石灰石の用途と利用」 石灰石工業協会（1986）
- 3) 島田 欣二 「石膏と石灰」 No.199（1985）
- 4) 三ヶ島裕茂 特公報 昭和58-1771194
- 5) 須藤 儀一 特公報 昭和51-24824
- 6) 梶山 義明 特公報 昭和51-12357, 昭和52-5183
- 7) 椎名 周遵 「P P M」 No.12（1986）
- 8) 椎名 周遵 「P P M」 No.8（1987）
- 9) 大分県工業試験場 昭和60年度業務年報
- 10) 井上 嘉亀 他 「表面」 7-665（1969）
- 11) 宮田 謙一 他 「日化」 732（1976）
- 12) 高橋 聡 他 「石膏と石灰」 No.205（1986）