

生石灰の活性機構に及ぼす結晶構造の影響

日大生産工(院) ○森嶋 浩史

日大生産工 田中 智・町長 治

【緒言】

生石灰(CaO)はセメント、鉄鋼、建築、土木など各種工業の基幹材料として様々な用途がある無機材料の一種である。近年では、燃料ガスの脱硫および脱硝等に固体吸収剤・触媒として使用されている。また、将来、水環境の改善にも用いられる可能性を秘めている。生石灰は通常石灰石(CaCO₃)を焼成(約1200°C)して得られるが、得られた生石灰は焼きしまった状態であり、細孔径および比表面積が小さいため、その活性は不十分である。そこで、本研究では公害防止用における有害物質の除去として高活性な生石灰の開発を目的としている。これまで、低温で短時間焼成する方法や焼成雰囲気を実験室に作る方法などの特定の熱処理を行うことで高活性な生石灰に転化することは研究されている¹⁾。しかし、その機構については現在つかめていない。本報告では、生石灰の活性度を究明する研究の一環として、生石灰の微細構造について活性点を視野に入れ、活性度に及ぼす影響を明確にすることを目的とし、出発原料および焼成温度の違いにより生石灰を生成することで活性度との関連性を結晶構造の点から検討した。

【実験方法】

出発原料として、和光純薬特級試薬のCa(OH)₂およびCaCO₃を使用し、両試料を200mesh(74 μm)以下に調整した。また、Ca(OH)₂が炭酸塩を含まないことを粉末X線回折法(XRD)で確認した。Ca(OH)₂約3gをアルミナるつぼ(B2)に入れ、(400°C~1100°C)でマッフル炉(大気中)にて1時間焼成した。同様にCaCO₃約3gをアルミナるつぼ(B2)に入れ、(700°C~1400°C)で電気炉(大気中)にて1時間焼成した。焼成後の生成物は炉中で500°Cまで放冷し、さらにシリカゲルとモレ

キュラーシース(4 Å)の入った真空デシケーター内で2時間放冷した後、XRD、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)およびN₂ガス吸着における比表面積の測定により各条件で得られたCaOのキャラクターゼーションを行った。

【結果および考察】

各試料におけるXRDの回折線相対強度とJCPDSカード値を比較することで両系の結晶形態を予測した。その結果を表1, 2に示す。Ca(OH)₂系(表1)の450°C~600°Cで焼成したCaOにおいて(111)面が発達し、(220)面は未発達であることからJCPDSカード値とは異なる傾向を示した。すなわち、CaOは立方格子であるがCa(OH)₂系の低温焼成では完全な立方格子を有していないことが推察された。また、CaCO₃系焼成(表2)ではJCPDSカード値との差が小さいことから低温焼成でも立方格子の形態を有していることが考えられた。そこで、両系の低温焼成で得たCaOの結晶形態には違いがあることから格子定数aを算出し図1に示す。CaCO₃系は前述同様JCPDSカード値との差が小さく、Ca(OH)₂系は大きくなっていることが確認できた。すなわち、Ca(OH)₂系を低温焼成で得たCaOは正規の立方格子より少し膨張した形態を有しており、両系におけるCaO結晶の再配列の過程に影響があることが示唆され、わずかに歪んだ立方格子を形成していると考えられた。CaO表面は水蒸気を容易に化学吸着し、表面は水酸基で被覆された状態である。表面上に形成された水酸基は、表面の吸着性、反応および酸・塩基性に関係していることが考えられる。そこで、各条件における生成物の水酸基の変化をFT-IRより検討した。3650cm⁻¹付近の鋭い吸収はHが隣接のO²⁻と相互作用

をもつ水素結合型の水酸基(中性)であり、 3850cm^{-1} 付近の弱い吸収は H が第 3 者と相互作用を持たない孤立型の水酸基(塩基性)である²⁾。この塩基性水酸基は両系の分解温度付近である 400°C ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系)と 700°C (CaCO_3 系)以上において認められた。また、この吸収は両系とも温度の低下に伴って高波数側へシフトしていることが確認された。すなわち、 CaO 表面の水酸基に対して O^{2-} の配位数が増大することで負電荷密度が大きくなり、電子供与性となり、塩基性度が強くなることが推察される。しかし、塩基性度が低下すると予想される高温焼成のものでもこの吸収が確認されることから、 CaO の主な塩基点ではなく、大部分は格子の O^{2-} によるものと考えられる。これは、 Ca^{2+} の電気陰性度は小さいので隣接する O^{2-} の電子は Ca^{2+} に引き寄せられかたが小さく、負電荷が大きいためである³⁾。そこで、 CaO の格子振動に着目した。 570 cm^{-1} 付近に認められる CaO の格子振動の吸収は両系とも温度の低下に伴って、低波数側へシフトしていることが確認された。これは、両系の低温焼成では O^{2-} と Ca^{2+} のイオン間距離が長くなり、 CaO の結合力が弱くなることで不安定な結晶構造を有することに起因しており、 CaO の O^{2-} の電子は Ca^{2+} による引き寄せられる強さが弱くなり、 O^{2-} の電子は負電荷が大きくなることで塩基性度も強くなることが推察された。次に、不安定な結晶構造を有することでの活性度への影響を比表面積と細孔から検討した。両系とも温度の上昇に伴って比表面積および細孔容積が減少することが確認できた。これは、温度の上昇により、焼きしまりが起きることによる減少と考えられる。また、低温焼成において比表面積が大きくなることから、表面に活性点の数が増大し、高活性となることが考えられる。

以上の結果より、焼成温度の違いによる CaO の表面構造においては活性度に及ぼす影響が大きく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaO}$ 系は正規の立方格子より少し膨張した形態の不安定構造を有することにより、活性点の数が増大し、高活性となることが考えられた。今後は、 CaO の欠点である表面の活性点が化学種に対しての被毒を防ぐ方法を視野に入れ、真空分解するこ

とにより、高活性な生石灰を製造する予定である。

Table1.Comparison between relative X-ray Intensity and JCPDS card value of $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaO}$ system

(hkl)\Calcinated temperature(°C)	400	450	500	700	900	JCPDS card
(111)	4	41	42	39	35	36
(200)	9	100	100	100	100	100
(220)	5	48	47	52	51	54
(311)	/	14	12	12	14	16
(222)	1	11	12	13	14	16
(400)	/	5	4	5	6	6
(331)	/	5	5	5	5	6
(420)	/	12	12	11	13	16

Table2.Comparison between relative X-ray Intensity and JCPDS card value of $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ system

(hkl)\Calcinated temperature(°C)	700	800	850	1000	1200	JCPDS card
(111)	2	37	37	37	35	36
(200)	5	100	100	100	100	100
(220)	2	52	49	54	56	54
(311)	/	14	14	14	15	16
(222)	/	12	12	15	17	16
(400)	/	5	5	5	6	6
(331)	/	4	4	5	5	6
(420)	/	10	10	13	17	16

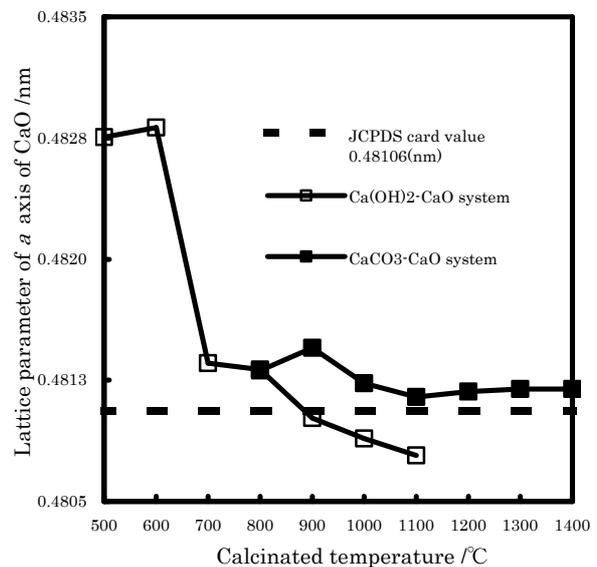


Fig.1. Lattice parameter change of $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaO}$ system and $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ system formed at each Calcinated temperature

【参考文献】

- 1) 荒井康夫, 安江任, Gypsum & Lime, No.178, (1982) 31-40
- 2) 伊藤朋恭, 表面, Vol.21, No.8, (1983) 1-14
- 3) 田部浩三, 化学と工業, Vol.32, No.11, (1979) 55-58