

生石灰の水和活性評価とその活性化因子の検討

日大生産工(院) 森嶋 浩史

日大生産工 田中 智・町長 治

【緒言】

近年、生石灰(以下、CaO と記す)の使用用途は各種排ガスの除去による環境浄化、都市ごみの固形化燃料(RDF)による再資源化、固体塩基性触媒など多様化している¹⁾。この現状から要求される CaO の特性は多角化、高度化しており、使用目的に応じて活性度を付与できる CaO 合成プロセスの開発が望まれている。CaO の高機能化、高性能化には、粒径、形状、表面構造および細孔径などの制御方法の確立が重要な役割をはたす。また、CaO の活性度評価の方法やその基準を明確にすることは CaO の材料設計を行う上で重要である。

本報告では、CaO の活性度評価方法および活性度に影響を与える因子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って得た CaO の活性度を種々の活性度測定により評価した。

【実験方法】

出発原料として、和光純薬特級試薬の Ca(OH)₂、CaCO₃ を使用した。また、出発原料中、Ca(OH)₂ が炭酸塩を含まないことは粉末 X 線回折法(XRD)により確認した。CaO は Ca(OH)₂ を 400 ~ 1100 °C、CaCO₃ を 700 ~ 1400 °C のそれぞれの温度の大気中で 1 時間焼成して得た。また、焼成後の CaO は炉中で 500 °C まで徐冷し、真空デシケター内で室温まで冷却した。各条件で得た CaO について、表 1 に示す種々の活性度評価項目の値をそれぞれの測定方法により求めた。

【結果および考察】

表 1 に示した種々の活性度評価項目の中から、CaO の活性度に影響を与える因子を検討するため、8 つの評価項目(以下、因子と記す)について、すべての因子の組み合わせ

Table1 Estimation method for hydration activity of quicklime

| 評価項目 | 測定方法 |
|--|---|
| 水和最高温度/°C | 試料2gを純水25cm ³ 中に入れた時の水和発熱による反応溶液の最高温度を測定した。 |
| 水和速度/(°C)・sec ⁻¹ | 水和最高温度に到達するまでの時間を計測した。 |
| BET比表面積[A]/m ² ・g ⁻¹ | 液体窒素温度(-196.5 °C)におけるCaOの窒素ガス吸着量を測定した。 |
| 塩基性度[B]/mmol・g ⁻¹ | 試料0.5gをベンゼン10cm ³ 中で、プロモチモールブルーを指示薬に用いて、塩基性色(青色)の完全に消失する点を終点とし、0.1M安息香酸のベンゼン溶液の滴定量により算出した。 |
| 表面塩基性度[B/A]/mmol・m ⁻² (×10 ²) | 塩基性度の測定値をBET比表面積の測定値で除することにより算出した。 |
| 格子定数/nm | Si内部標準法により面間隔値(d値)を補正し、cos ² θを外挿関数としてCaOの格子定数を算出した。 |
| 格子歪み/nm | 得られたCaOの同一結晶面の回折線が分裂した場合、それぞれの回折線から格子定数を算出し、格子定数の最大値と最小値の差を格子歪みとみなした。 |
| 結晶子径/nm | CaO各結晶面についてScherrer式を用いて結晶子径を算出し、その平均値を求めた。 |

Study on Estimation Method and Activation Factor for Hydration Activity of Quicklime

Koji MORISHIMA, Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA

Table2 Results of correlation between activation and influence factor

| 系 | 因子 | 水和速度 | 水和最高温度 | 比表面積 | 塩基性度 | 表面塩基性度 | 格子定数 | 格子歪み | 結晶子径 |
|-------------------------------------|--------|------|--------|------|------|--------|------|------|------|
| Ca(OH) ₂ (500 ~ 1100) | 水和速度 | | | | | | | | |
| | 水和最高温度 | | | | | | | | |
| | 比表面積 | | | | | | | | |
| | 塩基性度 | | | | | | | | |
| | 表面塩基性度 | | | | | | | | |
| | 格子定数 | | | | | | | x | |
| | 格子歪み | | | | | | x | | |
| CaCO ₃ (850 ~ 1400) | 水和速度 | | | | | | | | |
| | 水和最高温度 | | | | | | | | |
| | 比表面積 | | | | | | | | |
| | 塩基性度 | | | | | | | | |
| | 表面塩基性度 | | | | | | | | |
| | 格子定数 | | | | | | | | |
| | 格子歪み | | | | | | | | |
| 結晶子径 | | | | | | | | | |

: ~0.9 : 0.89~0.70 : 0.69~0.40 x : 0.40~ (R²値)

せに対する相関係数(以下、R² 値と記す)を算出した。その結果を表 2 に示す。表 2 中の一例として、Ca(OH)₂系で得られた CaO の水和速度に影響を与える因子は、R² 値が高い比表面積、塩基性度および表面塩基性度の 3 つの因子であることを示している。また、格子定数に最も影響を与える因子はないことから、格子定数による活性度評価は困難であると考えられる。表 2 に示した因子の中で、一般的に CaO の活性度として評価されている水和速度、水和最高温度および塩基性度に対して、最も影響を与える因子(活性度に対する R² 値が 0.9 以上の因子)だけをまとめて表 3 に示す。表 3 中、出発原料の種類に関係なく、CaO の活性度に影響を与える主な因子は、比表面積と結晶子径であった。とくに、Ca(OH)₂系で得られた CaO は比表面積との相関性が強く、CaCO₃系で得られた CaO は結晶子径との相関性が強い傾向を示した。具体的には、Ca(OH)₂系で得られた CaO の水和最高温度と塩基性度は、比表面積の増加にともない高くなる。また、CaCO₃系で得られた CaO の水和速度と水和最高温度は、結晶子径の微細化にともない高くなる。以上の結果を換言すると、

Ca(OH)₂系で得られる CaO の活性度は生成する CaO 粒子の物理的大きさに影響し、CaCO₃系で得られる CaO の活性度は CaO 粒子中の微結晶粒子の大きさ(成長度合)に影響することが考えられる。

以上の結果より、異なる出発原料より得られた CaO の活性度に影響を与える因子は、それぞれの系によって異なる傾向を示した。このことから CaO の活性度を評価する場合、CaO の活性度に影響を与える因子を規格化し、CaO の活性度を比較することで、正確な活性度評価が期待できる。

Table3 List of correlation coefficient between activation and influence factor

| 系 | 活性度 | 因子/R ² 値 |
|---------------------|--------|--|
| Ca(OH) ₂ | 水和速度 | : 表面塩基性度/0.9688、比表面積/0.9541 |
| | 水和最高温度 | : 結晶子径/0.9253、格子歪み/0.9148 |
| | 塩基性度 | : 比表面積/0.9601、表面塩基性度/0.9570 |
| CaCO ₃ | 水和速度 | : 結晶子径/0.9832、比表面積/0.9594 |
| | 水和最高温度 | : 結晶子径/0.9298、比表面積/0.9006 |
| | 塩基性度 | : 表面塩基性度/0.9523、比表面積/0.9331 結晶子径/0.9267 |

【参考文献】

1) T. Yasue, Y. Arai, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru)*, 3, 356-364 (1995).