

研究論文

生石灰から生成した消石灰粉末の比表面積に及ぼすアルコール添加の影響

中山 勝洋*, 昌子 智由*, 牧野 和孝*

Influence of alcohol addition on the specific surface area of slaked lime powder generated from quicklime

Katsuhiko NAKAYAMA† Tomoyoshi SHOUJI† and Kazutaka MAKINO†

Abstracts

The dioxin from the garbage incineration is one of the most serious environmental problems in recent years. There is a method using slaked lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) as one of the dioxin preventive methods, reacting in the present garbage incineration and removing the chlorine in combustion exhaust gas. The formation mechanism of specific surface in the slaked lime powder generated by reaction from quicklime is not sufficiently elucidated up to now.

In this paper, the formation mechanism of surface is fundamentally and experimentally discussed. As the result, it is fundamentally pointed out that the alkyl chain length of the added alcohol and, at the same time, the alcohol concentration in solution play predominant roles in the formation of surface of the slaked lime powder.

Key Words : quicklime, slaked lime, specific surface area, alcohol

1. 緒言

近年、ゴミ焼却場からのダイオキシン発生が問題となっている。現在のゴミ焼却場での、ダイオキシン発生防止策の1つとして、消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を用いて、燃焼排ガス中の塩素を反応させて、除去する方法がある。この反応は、消石灰表面で塩素との反応が起こると考えられるため、消石灰の比表面積を増大させることにより、反応効率向上と消石灰単位重量当たりの塩素吸収量を増加させられると考えられる。また、燃焼排ガス中の塩素、二酸化硫黄と瞬時に効率的な反応をさせるには、消石灰は比表面積が大きな細粒であることが好ましいとされている¹⁾²⁾。また、生石灰の消石灰生成反応で、アルコールを添加剤として用いた特許が、すでに2, 3報告されている^{3)~6)}。しかし、生成した消石灰の比表面積と添加剤との関係及び添加剤官能基の効果についての系統的ならびに基礎的な検討が未だされていない。そこで、本研究においては、生石灰の消石灰生成反応に関して系統的な実験を行い、生成した消石灰の比表面積と添加したアルコールとの関係及びアルコール官能基との関係について検討し、興味深い知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試原料

供試原料の酸化カルシウム (和光純薬社製1級試薬) をローラーミルにより、粉碎助剤を使用しないで粉碎し、粒度を平均

粒径 $45\mu\text{m}$ 以下となるように調整して消石灰生成反応実験に供した。(以下、生石灰と表記する。)一方、供試各種アルコールは、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 及び1-プロパノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) の3種類 (和光純薬社製特級試薬) を用いて消石灰生成反応実験に供した。

2.2 消石灰の生成反応

Figure 1に反応装置の概略図を示す。図中の 500dm^3 のビーカーに、生石灰 56g を分取した。このビーカーを 298K の水浴槽中に設置して、所定量のイオン交換水 (以下、水と表記する。) またはアルコール水溶液を加えて、よく攪拌しながら消石灰粉

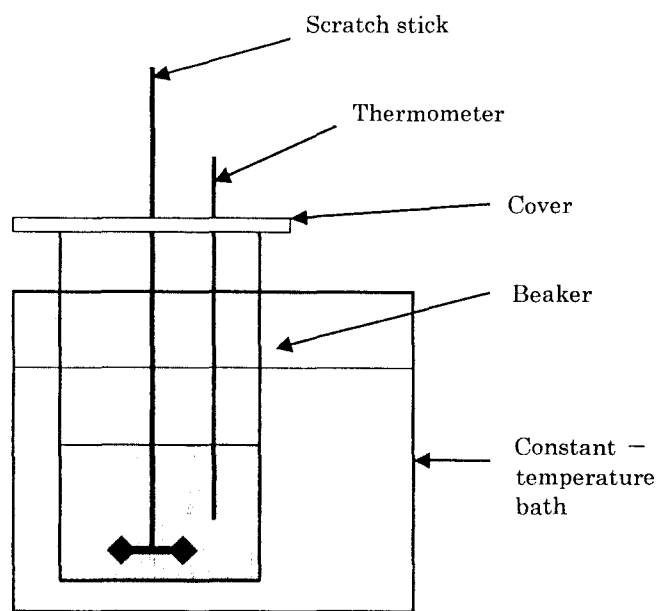


Figure 1 Conceptual diagram of test reaction apparatus

平成12年12月5日受付

* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科
〒010-0852 秋田市手形学園町1-1
秋田大学工学資源学部環境物質工学科環

† Department of Materials Engineering for Resource and Environment Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita City, Akita 010-0852
E-mail: nakayama@ipc.akita-u.ac.jp

末生成反応を行った。生成した消石灰粉末は、反応後ただちに、ステンレス製のバット底面上に厚さ $10 \times 10^{-3} \text{m}$ 一定に堆積させて、さらにバット容器上面に $3.2 \times 10^{-2} \text{m}^2$ 中に等間隔($4 \times 10^{-2} \text{m}$)に直径 $1 \times 10^{-2} \text{m}$ の穴を格子状に開けたアルミ箔でフタをして、383Kの乾燥器に入れて、熟成に引き続きそのまま乾燥をおこなった。熟成を含めた乾燥処理時間は合計4時間一定とした。乾燥後の消石灰粉末を $150 \mu\text{m}$ で、乾式ふるい分けをした。ふるい上の消石灰粉末は、乳鉢で粉碎して、再度 $150 \mu\text{m}$ でふるい分けをおこない回収量を95%以上とした。たとえば、再度 $150 \mu\text{m}$ でふるい分けをおこなった試料の比表面積は $23.1 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $150 \mu\text{m}$ で乾式ふるい分けをおこなった試料の比表面積は $23.0 \text{m}^2/\text{g}$ でほとんど同一であった。このようにして得られた $150 \mu\text{m}$ 以下の消石灰を以下の各測定に用いた。またサンプルの保存方法は、JIS R 9001に基づいて保管した。

2.3 測定方法

2.3.1 比表面積測定

2.2で生成した消石灰粉末の比表面積は、B.E.T法を適用した湯浅アイオニクス社製モノソープ16型を用いて1点法で測定した。

2.3.2 粒子表面観察

生成した消石灰粉末の粒子表面の形態観察は、SEM(TOPCOM社製SCANNING ELECTRON MICROSCOPE SM-510)を用いて測定した。

2.3.3 粒度測定

生成した消石灰の粒度は、島津製作所製LASER DIFFRACTION PARTICLE SIZE ANALYSER SALD-1100を用いて、レンジを $1 \sim 150 \mu\text{m}$ として分散溶媒に和光純薬社製特級エタノールを使用して測定した。

2.3.4 X線回折測定

生成した消石灰のX線回折は、日本電子社製JDX-3530 X-RAY DIFFRACTOMETER SYSTEMを用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 原料生石灰の分析

生石灰は非常に反応性があり、空気中の二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムを生成しやすい性質を持っている。したがってローラーミルでの粉碎等によって調整した生石灰の一部が炭酸カルシウムになっている可能性があるため、X線回折測定をした結果をFigure 2に示す。Figure 2において、酸化カルシウム(CaO)と水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)のピークは確認

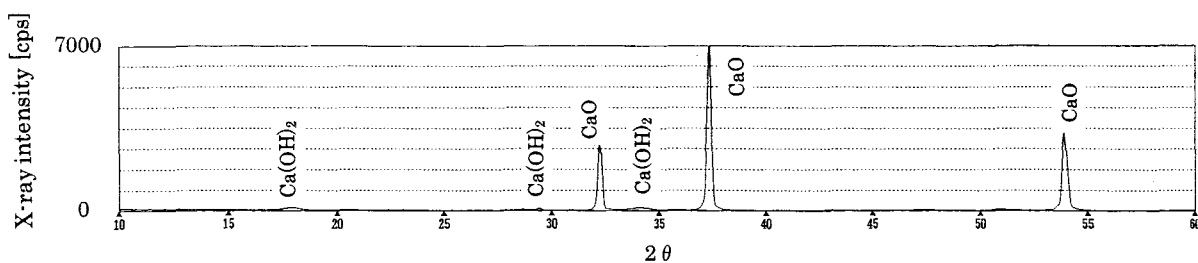


Figure 2 XRD diagram of quicklime

Table 1 Specific surface area of quicklime

Analytic place	Specific surface area
	[m^2/g]
Upper part	2.4
Middle	2.5
Lower part	2.4

できたが、炭酸カルシウムのピークは確認できなかったため、原料生石灰中に炭酸カルシウムはほとんど含まれていないと考えられる。酸化カルシウムのメインピーク($2\theta = 37.34^\circ$)と水酸化カルシウムのメインピーク($2\theta = 34.09^\circ$)の検出強度の比較から、水酸化カルシウムは微量しか含有されていないと考えられる。以上2つのことから、原料の生石灰中カルシウム分の大部分が酸化カルシウムとして以後の実験をおこなった。また原料生石灰の粒度測定をした結果をFigure 3に示す。Figure 3から、平均粒子径は、 $13.29 \mu\text{m}$ であり、粒子径 $60 \mu\text{m}$ 以上の粒子がないことから、粉碎時の平均粒径 $45 \mu\text{m}$ 以下とした調整条件を満たしていることを確認した。さらに原料生石灰の上部、中央部および、下部から採取したサンプルの比表面積測定結果をTable 1に示す。Table 1から中央部サンプルの比表面積が、上部サンプルや下部サンプルの比表面積よりわ

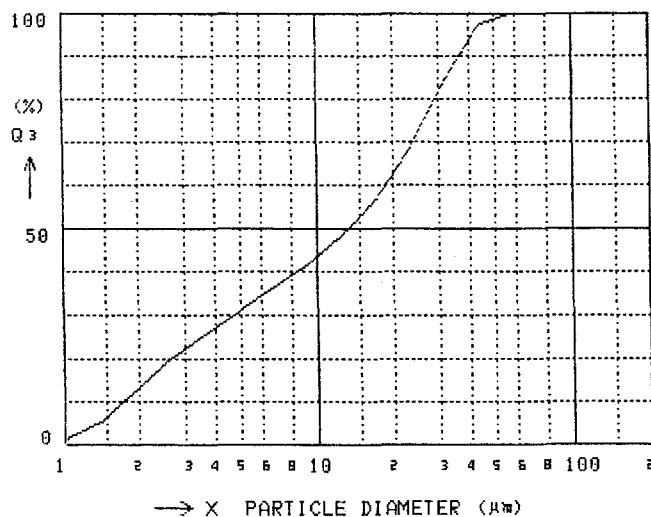
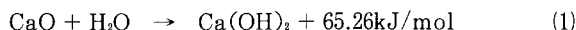


Figure 3 Particle size distribution of quicklime

ずかに大きくなったが、測定器の誤差を考慮するとほぼ差はないと考えられるため、原料生石灰の比表面積は $2.4\text{m}^2/\text{g}$ とした。

3.2 生成消石灰の比表面積に及ぼす水量の影響

生石灰と水は下記の反応により消石灰となる。



式(1)に示すように、生石灰と水は理論的には等モルで反応する。このときの必要な水量を水比1と以下表記する。本実験では水比を1.00~3.00まで変化させて、生成した消石灰粉末の比表面積に及ぼす水比の影響を検討した。その反応中最高温度（通常373K、以下反応温度と表記する。）、反応温度までの到達時間（以下、反応時間と表記する。）、反応中のサンプル状態をTable 2と比表面積測定をした結果をFigure 4に示す。Table 2から、反応温度は水比が変化してもほぼ373Kを示した。これは、用いた水の顕熱量（298Kから373Kまで加熱する場合）より式(1)の反応の発熱量が過剰であるため考えられる。たとえば、水比3.00の場合では、用いた水の顕熱量は最大でも11.2kJで、反応の発熱量65.26kJとなるから、反応系内の温度が373Kになるのに十分な発熱量と考えられる。反応時間は、水比が増大するにしたがって長くなった。また反応中のサンプル状態は、水比が増大するに反して固化（水比1.00）、水が生石灰に含浸された状態、スラリー状態、水中に生石灰が分散した状態へとサンプルの粘性が低下した。これらのことは水比の増大するに

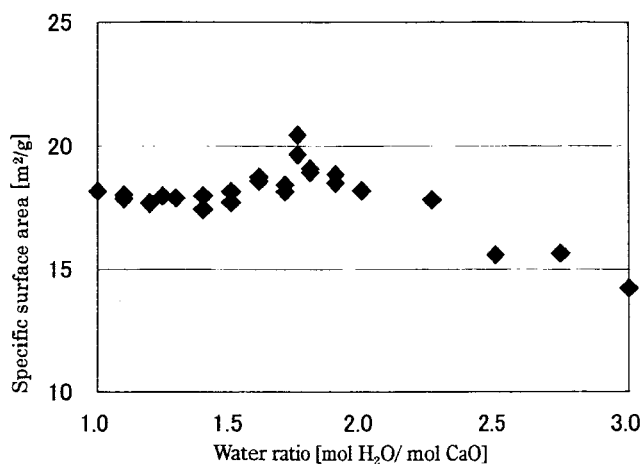


Figure 4 The relation between the water ratio in the digestion reaction and specific surface area of slaked lime

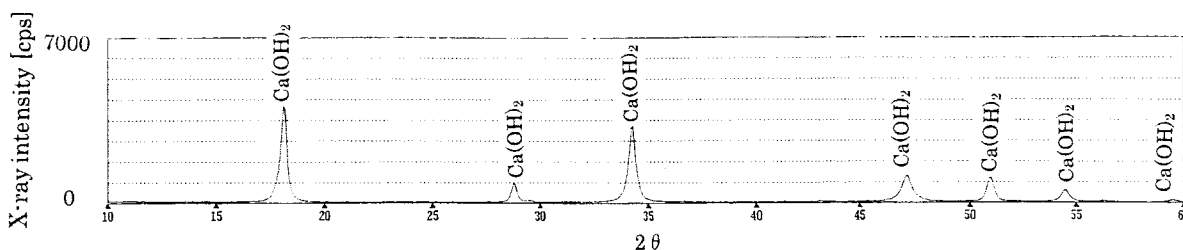


Figure 5 XRD diagram of the slaked lime (16.6mol 1-propanol/dm³-H₂O)

Table 2 Sample conditions of the digestion reaction

Water ratio [mol/mol CaO]	Reaction temperature [K]	Reaction time [s]	Sample conditions
1.00	373	25	Solidification High (Water in quicklime) ↑ (Slurry) ↓ Viscosity ↓ Low (Quicklime in water)
1.10	373	28	
1.20	373	31	
1.25	373	35	
1.30	373	43	
1.40	373	43	
1.50	373	43	
1.60	373	43	
1.70	373	45	
1.75	373	45	
1.80	373	49	
1.90	373	53	
2.00	373	56	
2.25	373	70	
2.50	373	75	
2.75	373	78	
3.00	371	80	

したがって、用いた水量が増加したことよると考えられる。Figure 4によれば比表面積は水比1.75で極大値 $20.5\text{m}^2/\text{g}$ を示し、比表面積を最大にする観点から、水比1.75での反応が最適であることを示している。したがって以後のアルコール水溶液系反応において、基本的には水比を1.75一定として反応をおこなうが、1-プロパノールを添加した反応については水比1.25についてもおこなった。また、Figure 4の結果は、水比により消石灰の生成メカニズムが相違していることを示唆していて今後の基礎的検討に期待される。

3.3 生成消石灰の比表面積に対するアルコールの影響

添加するアルコールの種類は、水と任意の比率で溶解するメタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 及び 1-プロパノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) で、それぞれについて系統的に検討する。

3.3.1 生成した消石灰の分析

生成した消石灰について、X線回折測定をおこなった。一例として 16.6mol 1-プロパノール/ $\text{dm}^3\text{-H}_2\text{O}$ 水溶液を使用して生成した消石灰の測定結果をFigure 5に示す。Figure 5において、確認したピークは水酸化カルシウムのみだったことより、サンプル中に未反応の酸化カルシウムがないと考えられる。このことは、他のサンプルについても同様であった。

3.3.2 生成消石灰の比表面積に対するアルコール添加量の影響

1.67mol (水比1.75)の水に、 CaO 1mol に対して 0.05mol から 0.50mol まで1-プロパノール添加量を変化させて、生成した消石灰の比表面積の変化を測定した。この反応の反応温度、

反応時間および、反応中のサンプル状態を Table 3 に示す。Table 3 から、反応温度はアルコール添加量が増大するに反して低下した。反応時間は、アルコール添加量が増大するにしたがって長くなった。ここで反応温度及び反応時間を水のみの反応 (Table 2) の水比1.75での反応温度373K と反応時間45s について比較する。1-プロパノール添加した系の反応温度は、1-プロパノール添加量が増加するにしたがって反応温度が373 K から358K まで低下した。また反応時間についても210s から1400s まで遅延した。これらの理由としては、1-プロパノール添加により消石灰の生成条件が変化したこと、反応が徐々に進行したために発生した熱が逐次的に水浴槽側に奪われたこと、1-プロパノール添加量の増加によって反応系に対する水溶液の割合が増加したこと、共沸により373K 以下で蒸気が発生して反応熱が消失したことが考えられる。

これらの要因の検討ならびにアルコールを添加した反応において生成消石灰の比表面積と反応温度の相関について今後の基礎的研究が期待される。

反応中のサンプル状態は、Table 2 と同様にアルコール水溶液量が増大するにしたがってスラリー状態のサンプル粘性が低下した。このことは、アルコールの添加量の増加によって反応系に対する水溶液の割合が増加したためと考えられる。また同様の実験について水比を1.25にしたものもおこなった。反応温度、反応時間および、反応中のサンプル状態は、Table 3 と同様の傾向を示した。

水溶液中の1-プロパノール濃度の影響として整理して生成消石灰粉末の比表面積と比較した。その結果を Figure 6 に示す。Figure 6 の水比1.25及び1.75の条件の比表面積を Figure 4 と比較して、1-プロパノール水溶液を反応に用いて生成した消石灰の比表面積は、水を反応に用いて生成した消石灰の比表面積よりも大きくなっている。これらのことから、1-プロパノールの添加は、消石灰粉末の比表面積の増大に寄与していると推論できる。つぎに Figure 6 中の同一のプロパノール濃度では、水比の大きい方が比表面積減少を示しているが、これは水分量が多くなったために、水和反応が促進されて、結晶粒子

Table 3 Sample conditions of 1-propanol added the digestion reaction

1-propanol [mol/mol-CaO]	Reaction temperature [K]	Reaction time [s]	Sample conditions
0.05	373	210	High
0.10	370	660	↑
0.20	361	1050	↑
0.30	360	1140	↑
0.40	359	1300	↓
0.50	358	1400	Low

の形状が丸みを帯びたと考えられる。よって反応が速くとも水分量が多いために、温度上昇が遅くなり反応時間が長くなり粒径が成長したことによるものと推定される。ここで、グラフの傾向をとると水比1.25および水比1.75のいずれの場合も生成消石灰粉末の比表面積は、1-プロパノールの増加にしたがって増加していることがわかる。したがって、1-プロパノール濃度の増大に伴って、生成した消石灰の比表面積も増大することがわかる。このことより、生成消石灰粉末の比表面積の支配因子として考えられた水比と1-プロパノール濃度のうち、1-プロパノール濃度が最も重要な因子と結論できる。さらにアルコールの濃度による生成した消石灰比表面積の変化については、今後の基礎的検討が期待される。

3. 3. 3 生成消石灰の比表面積に対するアルコールの種類の影響

アルコールとして、メタノール、エタノール及び1-プロパノールの3種類を用いて、生成消石灰粉末の比表面積に及ぼす影響について検討した。すなわち、いずれのアルコールに対しても、添加量0.05mol から0.50mol を予め1.67mol (水比1.75) の水に溶解した。これら各種アルコール水溶液を生石灰と反応させて消石灰を生成した。そして、その生成消石灰粉末の比表面積を測定した。その測定結果を Figure 7 に示す。いずれの場合もアルコール濃度の増大とともに、生成した消石灰の比表面積は増大していることがわかる。具体例を示すと、濃度16.6

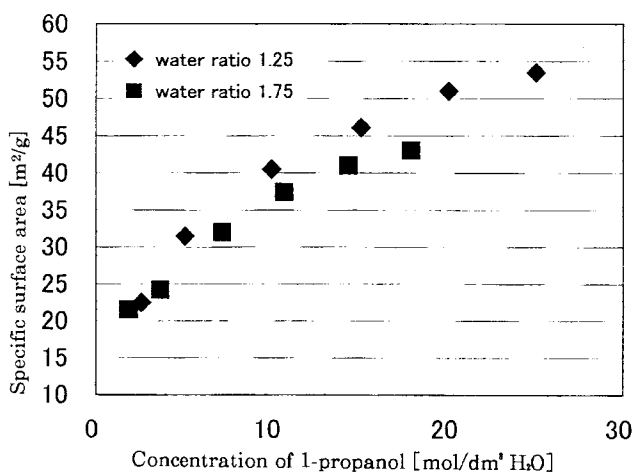


Figure 6 The relation between concentration of 1-propanol and specific surface area of slaked lime

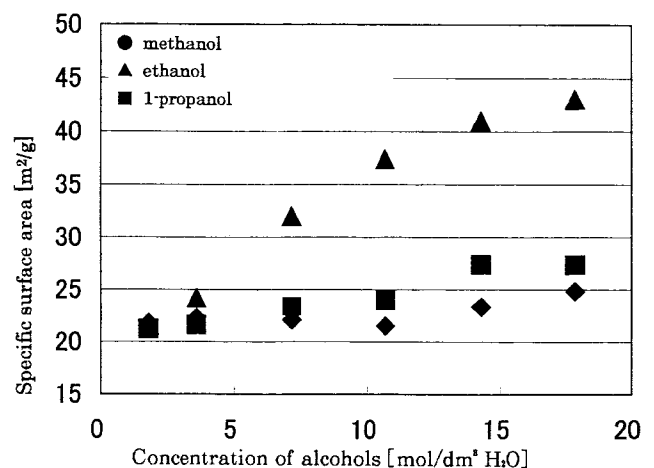


Figure 7 The relation between concentration of alcohols and specific surface area of slaked lime

mol/dm³-H₂Oの1-プロパノール水溶液と生石灰を反応させ、



Figure 8 SEM photograph of the quicklime

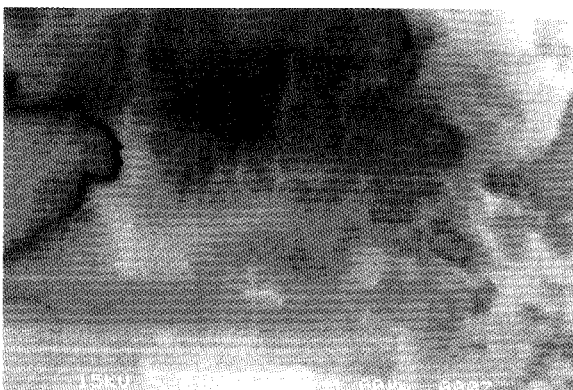


Figure 9 SEM photograph of the slaked lime (water ratio 1.75)

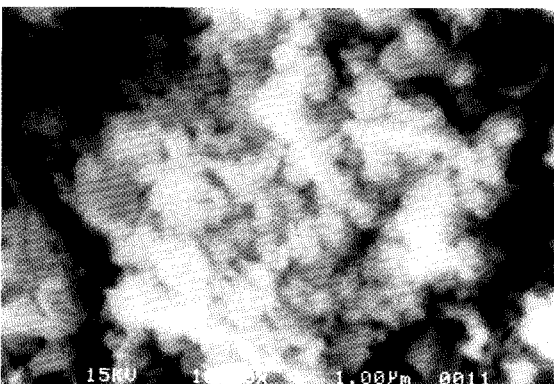


Figure 10 SEM photograph of the slaked lime (16.6mol 1-propanol/dm³-H₂O)

生成した消石灰の比表面積43.0m²/g、同濃度のメタノール水溶液で、比表面積24.8m²/g、同濃度のエタノール水溶液で、比表面積27.4m²/gとなることがわかる。すなわち、メタノール、エタノール及び1-プロパノールの3種類の中で、1-プロパノールが、生成した消石灰の比表面積を最も増大させることが指摘できる。また、Figure 7は、水比1.75としたアルコールの同一濃度において、生成した消石灰の比表面積の増大効果は、1-プロパノール>エタノール>メタノールの順となることも示している。この順は、メタノール (CH₃OH)、エタノール (C₂H₅CH₂OH)、1-プロパノール (CH₃CH₂CH₂OH) の分子量増大の順であり、すなわちアルキル基の鎖長増大の順に一致している。

3.3.4 生成した消石灰粒子形状の比較

原料の生石灰の粒子表面形態についてSEMを用いて観察した。そのSEM写真をFigure 8に示す。水比1.75の水と生石灰を反応させて、生成した消石灰粒子（以下、水比1.75の水を用いて生成した消石灰と表記する。）表面のSEM写真をFigure 9に示す。16.6mol 1-プロパノール/dm³-H₂Oの水溶液と生石灰を反応させて、生成した消石灰（以下、1-プロパノール水溶液を用いて生成した消石灰と表記する。）粒子表面のSEM写真をFigure 10に示す。これらより、生石灰の1次粒子は、水比1.75の水を用いて生成した消石灰の1次粒子や1-プロパノール水溶液を用いて生成した消石灰の1次粒子の輪郭より、丸みを帯びているため、生石灰の1次粒子の表面積は、水や1-プロパノール水溶液を用いて生成した消石灰の1次粒子の表面積よりも小さいと考えられる。よって、生石灰の比表面積が水比1.75の水を用いて生成した消石灰や1-プロパノール水溶液を用いて生成した消石灰の比表面積よりも小さくなったと推定される。つぎに水比1.75の水を用いて生成した消石灰の1次粒子と1-プロパノール水溶液を用いて生成した消石灰1次粒子の大きさを輪郭から比較すると1-プロパノール水溶液を用いたFigure 10の方が、水比1.75の水を用いたFigure 9より1次粒子が微細で、凹凸がはげしいことから比表面積が増大したものである。

3.3.5 生成消石灰の比表面積に対するアルコールの官能基の検討

以上の結果より、生成消石灰粉末の比表面積がアルコールの種類に依存することより、アルコールのOH基が反応に寄与しないものと予測できる。なぜならば、OH基に依存するのであれば、同一濃度において、添加アルコール中のOH mol/CaO molの比は一定となり、アルコールの種類によらずに、生成消石灰粉末の比表面積は、互いに一致するはずである。また3.3.3で述べたが、メタノール、エタノール及び1-プロパノールのアルキル基鎖長の増大にしたがって生成消石灰の比表面積が増加している。

ここで生石灰の消石灰生成反応において添加したアルコールが、生石灰粒子表面に付着もしくは結合して水溶液側にアルキル基をのぼしているモデルを仮定すると、アルコールのアルキル基が長くなるほどアルキル基は疎水性が強くなるため、生石灰と水との反応を阻害して消石灰生成反応を遅延させたと推定できる。

さらにTable 2とTable 3から生石灰の消石灰生成反応にお

いて、アルコール水溶液系の反応は、水のみ反応よりも反応時間が遅延することやアルコール濃度が高くなるほど反応時間が長くなることを確認した。

これらのことより、アルコールのアルキル基の鎖長が、生成消石灰粉末の表面の形成機構に重要な役割を果たしているものと推定できる。

さらに、前述のSEM写真より、生成した消石灰結晶の1次粒子は、1-プロパノールの添加でより粒子表面の凹凸が顕著になったことを確認した。したがって添加したアルコールのアルキル基が生石灰と水との反応を阻害したため反応が徐々に進行して、生成した消石灰の1次粒子の結晶成長に影響して粒子表面の凹凸化を促進して、消石灰の比表面積を増大させる役割を示していると考えられる。これに関連するものとしては森たちによって⁷⁾ケイフッ化ソーダを添加した場合に、消石灰生成反応は遅延して繊維状の消石灰が生成したことをすでに報告されている。

以上のことから推測すれば、消石灰生成反応において、

- ①反応の支配因子はアルコールの種類により比表面積が異なることから、アルコールのOH基ではなくアルコールのアルキル基の鎖長であること
- ②アルキル基が反応に及ぼす作用のなかで、アルキル基の疎水性が特に重要な役割を果たしていることと示唆できること

以上の2点を指摘できる。さらにこれらのメカニズムに関しては、今後の基礎的検討が期待される。

結 論

水と任意の比率で溶解する直鎖の3種類の第1級アルコールを用いて生石灰から生成した消石灰粉末の比表面積増大機構に

関する実験を行って、検討した結果以下のような興味ある知見を得た。

- ①生成した消石灰の比表面積を決定する支配的因子は、水溶液中のアルコール濃度である。
- ②添加するアルコールのアルキル基の疎水性が強いほど生成した消石灰の比表面積を増大させる効果が大きくなる。
- ③アルコールを添加したことにより、生成した消石灰の1次粒子の結晶成長に影響して粒子表面の凹凸化を促進したために、消石灰の比表面積を増大させる効果が大きくなる。
- ④以上より、生石灰からの消石灰生成反応において、消石灰の比表面積を決定する支配的因子は、アルコール濃度とアルコールのアルキル基鎖長の2つであることが指摘できる。この知見は、消石灰の比表面積を増大させる化学処理プロセスの決定において、きわめて有効なものと考えられる。

文 献

- 1) 無機マテリアル学会, “セメント・セッコウ・石灰ハンドブック”, 技報堂 (1995), 609.
- 2) F. Schmitz, H. P. Hennecke, H. Bestrk, A. Roeder, “Trockengelöschtes Kalkhydrat mit grosser Oberfläche- Ein wirksames Reagenz zur Bindung saurer Abgasbestandteile” Zement Kalk Gips, 37, (1984), 530
- 3) 特願平 7-315196
- 4) 特願平 8-202971
- 5) 特願平 8-277076
- 6) 特願平 8-322322
- 7) 森 茂二郎, 下田 正雄, 笠井 順一 “電子顕微鏡による生石灰の水和機構の研究” 石膏と石灰, 122, (1973), 3