

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
—アルコール—水二段処理調整法—

中山 勝洋,* 昌子 智由,* 牧野 和孝*

Influence of alcohol addition on the specific surface area of calcium hydroxide powder prepared from quicklime
—In case of the alcohol—water successive treatment—

Katsuhiko NAKAYAMA†, Tomoyoshi SHOJI† and Kazutaka MAKINO†

Abstract

The dioxin from the garbage incineration is one of the serious environmental problems in recent years. As one of the dioxin preventive methods, there is a method using calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reacting the chlorine in combustion exhaust gas from garbage incineration. In this method, the surface area of calcium hydroxide can be considered to play an important role. However, the formation mechanism of surface area in the calcium hydroxide powder generated by reaction from quicklime has not been sufficiently elucidated up to now. In this paper, the increase of surface area in the present method of direct mixing quicklime with alcohol is experimentally discussed.

As the result, the followings were concluded.

- ① The method using alcohol—water successive treatment proposed in this paper attains larger specific surface area of calcium hydroxide powder than that obtained from the conventional method reported in the previous paper⁷⁾ of reacting quicklime with aqueous solution of alcohol.
- ② The alcohols with longer alkyl chain can be pointed out to be effective to increase specific surface area of calcium hydroxide powder.

Key Words: quicklime, calcium hydroxide, 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、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と反応させて除去する方法がよく使用されている。消石灰の塩素化反応が消石灰表面にて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は、消石灰単位質量当たりの塩素吸収量を増加させることになる。本研究は、消石灰の反応効率向上のために消石灰の比表面積を増大させることが目的である。

また燃焼排ガス中の塩素や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)}。そして生石灰 CaO からの消石灰生成反応で、アルコールを生石灰と混合させてから反応させる特許がすでに2, 3報告されている^{3)~6)}。しかしながら生成した消石灰の比表面積に及ぼす添加剤とりわけ添加剤のアルキル基の影響について、系統的ならびに基礎的な検討が未だなされていない。

前報⁷⁾にて、生石灰にアルコール水溶液を作用させ消石灰を

生成させた場合の消石灰の比表面積に及ぼすアルコール濃度およびアルコールのアルキル基鎖長の影響について検討し、両因子が重要な役割を果たすことを示した。

本研究では、前報⁷⁾と相違して、アルコールを先に生石灰と混合・接触させた後、所定量の水を加えて消石灰を生成させるアルコール—水二段処理調整法によって、得られる消石灰の比表面積増大、ならびに増大のメカニズムを実験的に検討した。その結果、アルコール—水二段処理調整法は前報⁷⁾のアルコール水溶液調整法に比較して、生成した消石灰粒子の比表面積がより大きく増大し、また水に難溶性および不溶性のアルコールも有効に作用させることができる等の知見を得た。以下、このアルコール—水二段処理調整法を用いた消石灰生成結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試原料

供試原料は、前報⁷⁾において用いた酸化カルシウム(和光純薬社製1級試薬。以下、生石灰と表記する。)であり、これを消石灰生成反応実験に供した。一方、各種供試アルコールとしては、メタノール (CH_3OH)、エタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、1-プロパノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、1-ブタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (和光純薬社製特級試薬) 及び1-デカノール ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$) (和光純薬社製1級試薬) の5種類を用いた。

平成13年11月23日受付

* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

† Department of Materials Engineering for Resource and Environment, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita City, Akita 010-8502

E-mail: nakayama@ipc.akita-u.ac.jp

2.2 アルコール-水二段処理調整法による消石灰の生成反応実験

Figure 1 に示すミル（島津製作所製 PG-100）を用いて回転数2500rpm 一定で生石灰70gと0.05~0.50mol-アルコール/mol-CaOの所定量のアルコールを直接添加して、0 sec から300sec まで所定の時間攪拌混合し、生石灰とアルコールの混合サンプル（以下、混合サンプルと表記する。）を調製した。つぎに0.5 dm³ ビーカーに、生石灰 1 mol 相当の混合サンプルを分取し、これを Figure 2 のように温度293K の水浴槽中に設置する。そして、このビーカーに1.75mol-H₂O/mol-CaOのイオン交換水（以下、水と表記する。）を加え、スターラーでよく攪拌しながら所定時間消石灰粉末生成反応を行った。生成消石灰粉末は、反応後ただちに、ステンレス製のバット底面上に厚さ1.0×10⁻²m 一定に堆積させて、さらにバット容器上面に3.2×10⁻²m²中に等間隔（4×10⁻²m）に直径1×10⁻²mの穴を格子状に開けたアルミ箔で覆い、温度383K 一定の乾燥器に入れ、熟成・乾燥をおこなった。熟成・乾燥処理時間は4時間一定とした。こうして得られた消石灰粉末を100メッシュ（目開き150μm）のふるいを用いて、乾式ふるい分けをおこない、ふるい下を供試試料として以下の測定に用いた。また供試試料の保存方法は、JIS R 9001に基づいて保存した。

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

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

2.3.3 粒度測定

生成消石灰の粒度は、島津製作所製 LASER DIFFRACTION PARTICLE SIZE ANALYZER SALD-1100を用いて測定した。測定レンジを1~150μmとし、分散溶媒としてエタノール（和光純薬社製特級）を使用した。

2.3.4 X線回折測定

生成消石灰の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 攪拌混合時間の決定

攪拌混合時間の影響については、0.1mol-エタノール/mol-CaOを添加し、攪拌混合時間を0 sec, 60sec, 120sec, 180sec および300secの5段階について実験し、それぞれの生石灰の比表面積と平均粒子径を測定した。Table 1にその関係を示した。エタノール添加の場合では、生成生石灰比表面積は攪拌混合時間が60sec から120secの範囲でほぼ一定であった。一方、平均粒子径は60sec までは0 sec と同一の平均粒子径を示している。これらのことから以後の実験においては攪拌混合時間を60sec 一定とした。

3.2 アルコール-水二段処理調整法による生成消石灰の比表面積変化

本研究において、添加するアルコールは、水と任意の比率で溶解するメタノール、エタノール及び1-プロパノールの3種類を用い、以下のように生石灰 1 mol モルに対するアルコールの種類および添加量と、生成消石灰の比表面積の関係について系統的に検討した。

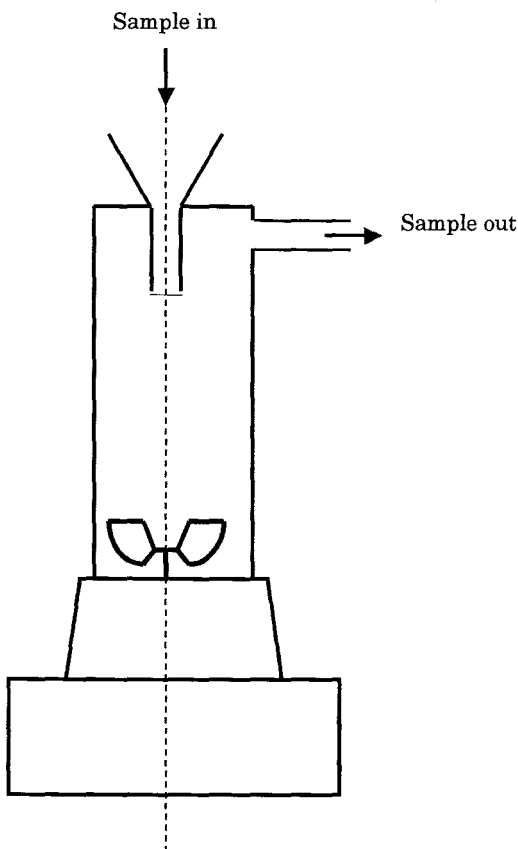


Figure 1 Conceptual diagram of the test mixing apparatus used.

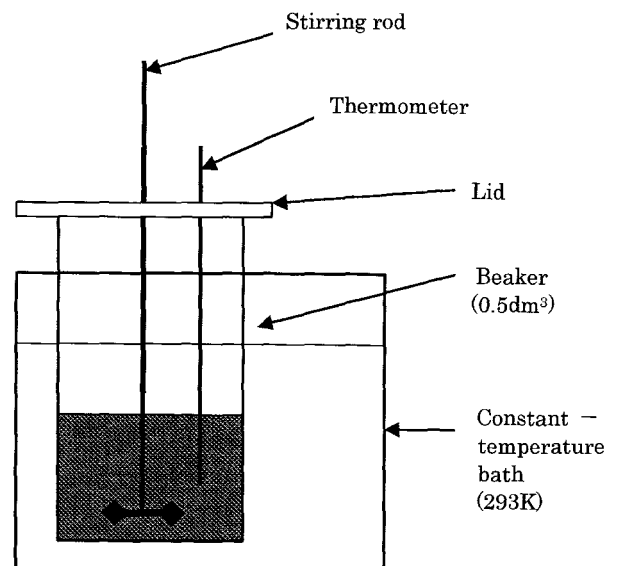


Figure 2 Conceptual diagram of the test reaction apparatus used.

Table 1 Particle size and specific surface area of quicklime obtained under the ethanol-water successive treatment condition.

Mixing time [s]	Particle size of quicklime $D_{50}[\mu\text{m}]$	Specific surface area of quicklime $[\text{m}^2/\text{g}]$
0	13.3	2.4
60	13.1	3.8
120	11.7	3.8
180	5.3	4.0
300	6.1	5.2

Samples above were prepared with different mixing time using the apparatus shown in Figure 2. The mixing conditions are shown on the text.

3. 2. 1 攪拌混合後の生石灰の X 線回折測定

攪拌混合後の生石灰について X 線回折測定をおこなった。一例として 1-プロパノールを 0.5mol 添加した場合は 0.5mol-1-Propanol/mol-CaO と表記し、その測定結果を Figure 3 に示す。これより酸化カルシウム (CaO) と水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) のピークが確認できた。この水酸化カルシウムは、原料の生石灰にすでに混入していたものであり⁷⁾、回折結果を比較すると水酸化カルシウムのピーク強度に変化が見られず、攪拌混合工程時に生成したもので無いと考えられる。また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推定できる。これにより攪拌混合後の混合サンプル中のカルシウムの大部分は、酸化カルシウムとして存在していることがわかる。このことは他のサンプルについても同様であった。

3. 2. 2 アルコール—水二段処理調整法による生成消石灰の比表面積変化

添加アルコールとして、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、前述のアルコール水溶液調整法にて混合サンプルを作製し、反応により消石灰を生成させた。その生成消石灰粉末の比表面積を測定し、生石灰に対するアルコールの種類及び添加量の影響について検討した。いずれのアルコールに対しても、添加量 0.05~0.50mol-alcohol/mol-CaO として生石灰と混合した混合サンプルに水を加え、反応時間 1000~1500sec の範囲で反応させて消石灰を生成した。こうして得られた反応サンプル中にどの程度消石灰が含有しているかを確認するために、X 線回折測定をおこなった。一例として 0.5mol-1-PrOH/mol-CaO の場合の測定結果を Figure 4 に示す。いずれのピークも水酸化カルシウムのもので、反応サンプル中には未反応の酸化カルシウムはほとんど存在しないと考えられる。このことは、他のサンプルについても同様であった。Figure 5 には混合サンプルから得られた生成消石灰比表面積とアルコール添加質量との関係を前報⁷⁾のアルコール水溶液調整法の結果と合わせて示した。なお、アルコールの分子量が大きい場合には、同じモル数でも添加質量が多くなるので、本報ではアルコールの種類による影響を明確にするために、アルコールの添加質量で表示した。この結果、いずれの場合もアルコール添加量 (g-alcohol/g-CaO) (以下、アルコール添加質量と表記する。) の増大に伴って、生成消石灰の比表面積が増大することが、そして添加アルコールの種類により、その傾向は著しく相違することがわかった。例えば、アルコールの添加量 0.33g-alcohol/g-CaO の場合と比較する。ただし測定データのうち、アルコールの添加量 0.33g-alcohol/g-CaO に一致しないものは、0.33g-alcohol/g-CaO に隣接する両側のアルコール添加量での比表面積値から内挿法により 0.33g-alcohol/g-CaO における値を算出した。このようにして 1-プロパノールの場合、アルコー

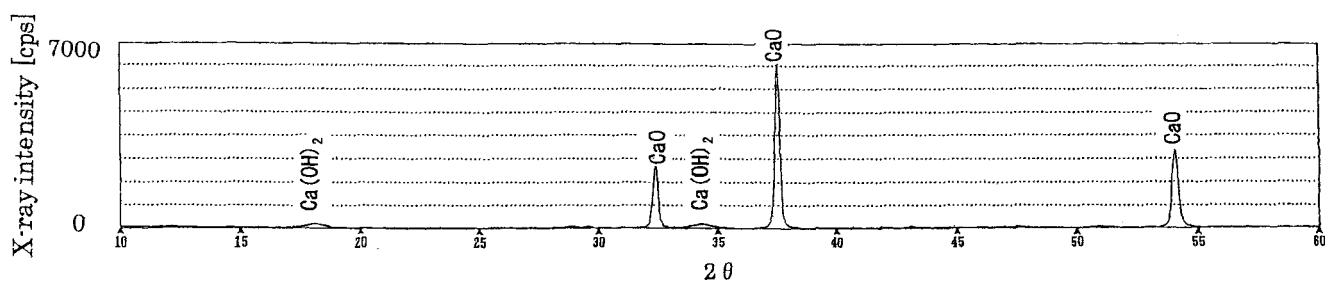


Figure 3 XRD diagram of quicklime (treated under the condition of 0.5mol 1-propanol/mol-CaO).

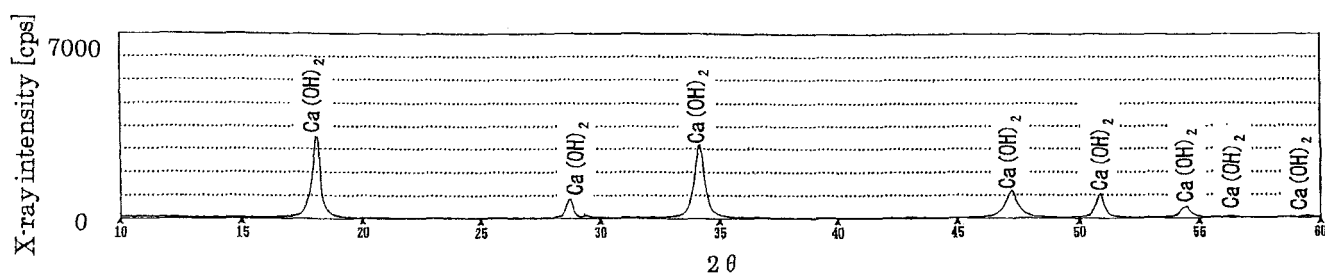


Figure 4 XRD diagram of calcium hydroxide (treated under the condition of 0.5mol 1-propanol/mol-CaO).

ルー水二段処理調整法では比表面積 $52.5\text{m}^2/\text{g}$ (実測値) となったが、前報⁷⁾ のアルコール水溶液調整法では $41.0\text{m}^2/\text{g}$ (実測値) であった。またメタノールの場合ではそれぞれ $27.7\text{m}^2/\text{g}$ (アルコール水二段処理調整法・内挿法), $23.4\text{m}^2/\text{g}$ (前報⁷⁾ のアルコール水溶液調整法・内挿法), エタノールの場合ではそれぞれ $33.1\text{m}^2/\text{g}$ (アルコール水二段処理調整法・内挿法), $27.4\text{m}^2/\text{g}$ (前報⁷⁾ のアルコール水溶液調整法・内挿法) であった。

以上、アルコール添加質量うち $0.33\text{g-alcohol/g-CaO}$ の場合について、どのアルコールの場合も生成消石灰の比表面積はアルコール水二段処理調整法の方が、前報⁷⁾ のアルコール水溶液調整法より14%から22%程度大きくなることがわかった。このことは他のアルコール添加質量の場合についても同様であった。また Figure 5 から、アルコールの種類による生成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がわかった。この結果は、アルコールのアルキル基鎖長の増大と共に比表面積が増大したことを示している。

3.3 水難溶性・不溶性アルコールの添加による生成消石灰の比表面積変化

本節においては水に難溶性または不溶性の1-ブタノール ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$) と1-デカノール ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$) を添加アルコールとして用い、添加量を変え、生成消石灰の比表面積に及ぼす効果について検討した。Figure 6 にはアルコール水二段処理調整法による生成消石灰の比表面積とアルコール添加質量との関係を3.2.2で述べた水溶性アルコールの場合での結果と比較して示した。これによれば、水に難溶性または不溶性アルコールを添加した場合はいずれも水溶性アルコールの場合よりも著しく比表面積が増大している。例えば、アル

コールの添加量 $0.26\text{g-alcohol/g-CaO}$ の場合で比較する。ただし同じアルコール添加量 $0.26\text{g-alcohol/g-CaO}$ に揃えるには、3.2.2におけるように、同一添加量における比表面積を求めるには、内挿法により求めた。水に難溶性または不溶性の1-ブタノールで $50.9\text{m}^2/\text{g}$ (内挿法), 1-デカノールで $43.7\text{m}^2/\text{g}$ (実測値) の比表面積であり、水溶性のメタノールで $28.9\text{m}^2/\text{g}$ (内挿法), エタノールで $28.9\text{m}^2/\text{g}$ (内挿法), 1-プロパノールで $39.8\text{m}^2/\text{g}$ (内挿法) となり、不溶性アルコールによる比表面積は水溶性アルコールのそれに比較して今回の実験した範囲においては1.5倍程度大きい比表面積を与えた。一方、アルコール添加質量は1-プロパノールでは $0.42\text{g-alcohol/g-CaO}$ 以上, 1-ブタノールでは $0.25\text{g-alcohol/g-CaO}$ 以上では、ほぼ一定の比表面積を保持していると判断した。このアルコール添加質量を最小添加質量と表記し、この最小添加質量は添加するアルコールのアルキル基の鎖長が増加するにつれて減少すると理解できる。

3.4 生成消石灰の粒子形状に及ぼす添加アルコールの影響

生成消石灰の粒子形状に及ぼす添加アルコールの影響を検討するために、生石灰(原料)と混合サンプル及び3種類のアルコールを添加して生成させた消石灰のそれぞれの粒子表面形状についてSEMを用いて観察した。それらSEM写真をFigures 7~11に示す。Figure 7 (生石灰原料)とFigure 8 (アルコール添加量 $0.25\text{g-1-butanol/g-CaO}$ での混合サンプル) およびFigures 9~11のアルコールを添加して生成させた消石灰のSEM写真を比較すると、Figure 7 (原料)とFigure 8 (混合サンプル) の場合は表面が全体的に滑らかであるのに対して、アルコールを添加した場合はいずれも表面が複雑な微細構造をしている。Figure 9 ($0.25\text{g-1-butanol/g-CaO}$)とFigure 10 ($0.65\text{g-1-butanol/g-CaO}$) を比較すると1-ブタノールの添加

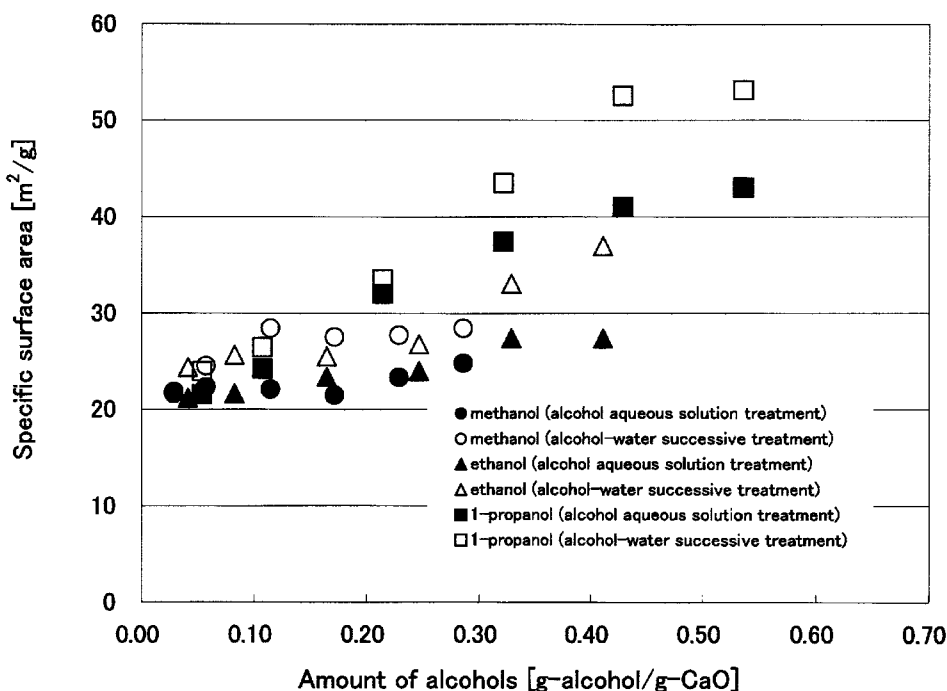


Figure 5 Surface area variation caused by chemical reaction (CaO to $\text{Ca}(\text{OH})_2$), in comparing with two types of hydration method kind of alcohols used.

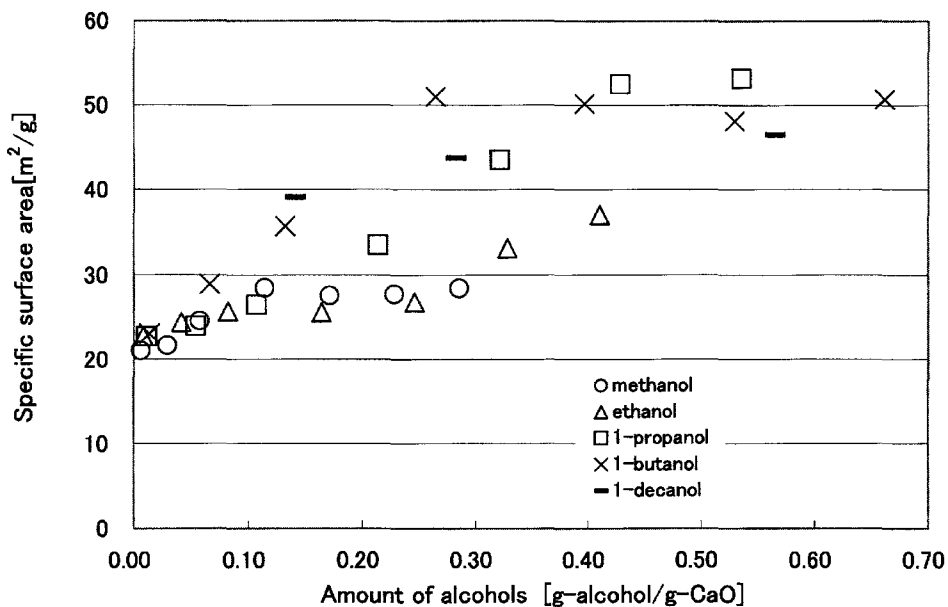


Figure 6 Surface area variation caused by chemical reaction (CaO to $\text{Ca}(\text{OH})_2$), only by the alcohol-water successive treatment, in comparing to alcohols with longer alkyl groups.

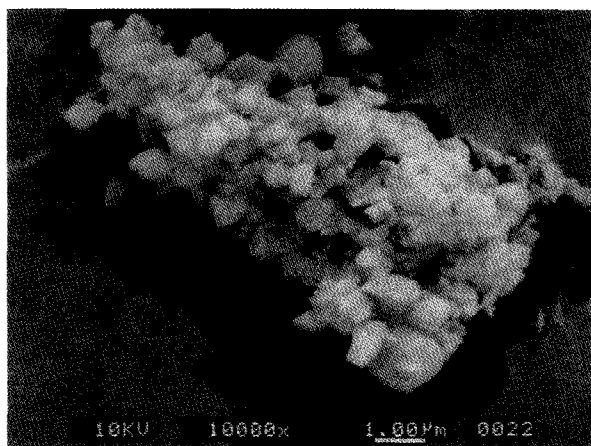


Figure 7 SEM photograph of quicklime.

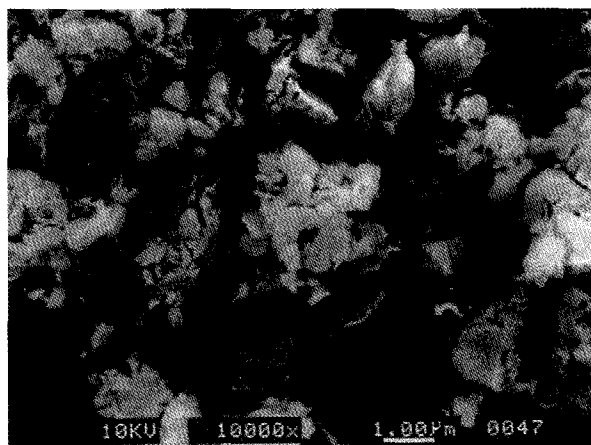


Figure 8 SEM photograph of quicklime (0.25g 1-butanol/g-CaO).

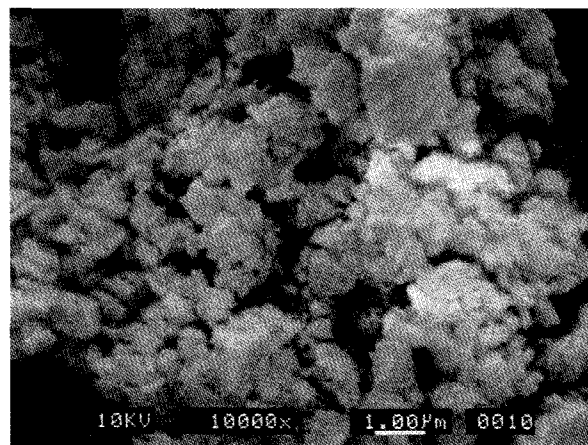


Figure 9 SEM photograph of calcium hydroxide (0.25g 1-butanol/g-CaO).

量を変化させても生成消石灰粒子表面の形状や粒径に大きな変化がない。Figure 9 (0.25g-1-butanol/g-CaO) と Figure 11 (0.28g-methanol/g-CaO) を比較すると、後者の方にのみに大きな六角板状の1次粒子が確認され、前者の方は小さな粒状の1次粒子形状を呈している。このことは不溶性アルコール添加の場合に比表面積が水溶性アルコール添加の場合より増大することを示唆している。

3.5 アルコールによる最適な生石灰表面被覆厚さについて

以上のことから、供試アルコールとして用いた3種類のすべてに対して生成消石灰の比表面積は、アルコール—水二段処理調整法>アルコール水溶液調整法の傾向となった。また3.3で述べたようにアルコール最小添加質量が存在し、その最小添加質量がアルコールのアルキル基鎖長さが長くなるにつれて減少するため、アルコールならびに生石灰の極性を考えると、ア

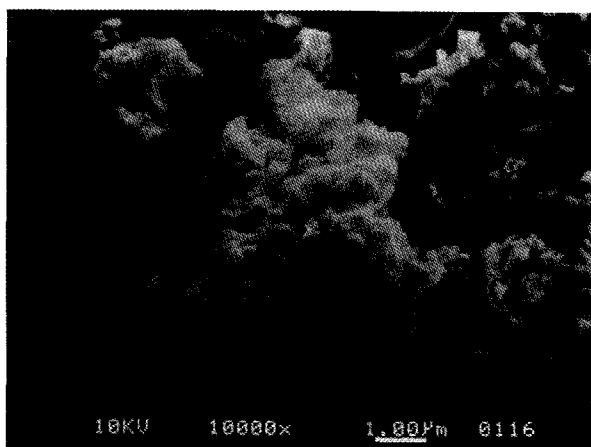


Figure 10 SEM photograph of calcium hydroxide (0.65g 1-butanol/g-CaO).

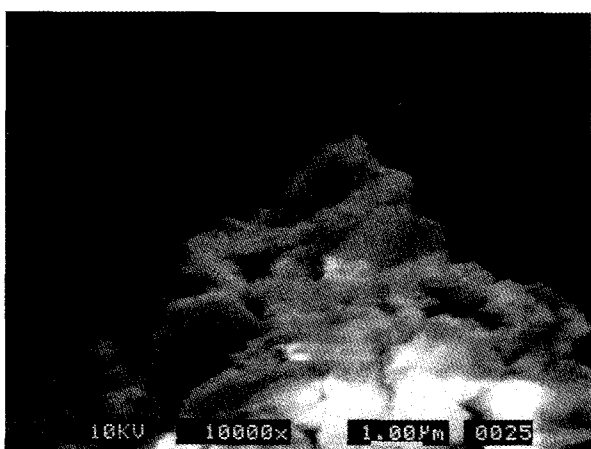


Figure 11 SEM photograph of calcium hydroxide (0.28g methanol/g-CaO).

ルコールは消石灰生成反応において生石灰表面に付着もしくは結合してアルキル基をのぼしていると考えられる。

以上の結果をふまえて、Figure 6において消石灰のアルコール最小添加質量での各添加アルコール分子の体積を考慮してそれぞれのアルコール最小添加質量を与えた時の被覆厚さ L を以下のように算出した。C-C間の結合距離を 1.55×10^{-10} m, C-O間の結合距離を 1.55×10^{-10} m, C-H間の結合距離を 1.10×10^{-10} m, O-H間の結合距離を 0.97×10^{-10} mとして生石灰を被覆したアルコール分子の体積を直方体とした近似モデルを考え、下記の式(1)を適用した。

被覆厚さ L

$$= (\text{最小添加アルコール分子数} \times a \times b^2) / c \quad (1)$$

a: アルキル基鎖長 + C-O 及び O-H 結合距離

b: アルコール分子の幅及び厚さ

c: 比表面積 × 生石灰質量

最小添加アルコール分子数

: 最小添加質量 / アルコール分子量

式(1)は一個のアルコール分子体積を ab^2 として、生石灰表面上に均一の厚さで、隙間無く埋め尽くしたとして求めた被覆厚さ L を意味している。

L はメタノールでは18nm (0.28g-methanol/g-CaO), エタノールでは28nm (0.40g-ethanol/g-CaO), 1-プロパノールでは27nm (0.42g-1-propanol/g-CaO), 1-ブタノールでは20nm (0.25g-1-butanol/g-CaO), 1-デカノールでは18nm (0.26g-decanol/g-CaO) となった。すなわち、いずれのアルコールの場合に対しても被覆層の厚さは、全体的にほぼ18~28nmの範囲となった。しかしながら、エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノール, 1-デカノールの間で眺めると、被覆厚さが減少傾向にあり、このためアルキル基が大きいアルコールほど添加質量が減少したものと考えられる。

またこうして得られた被覆層の厚さ18~28nmはアルコール添加による消石灰の比表面積増大調整条件の決定にとって有益な情報を与えているものと指摘できる。

結論

以上、本研究において直鎖の第1級アルコールを生石灰と直接混合させるアルコール-水二段処理調整法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本研究において提出したアルコール-水二段処理調整法は、前報⁷⁾のアルコール水溶液調整法よりも消石灰比表面積が増大することを明らかにした。
- ②添加アルコールの種類による生成消石灰比表面積の増大効果は、1-プロパノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) > エタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) > メタノール (CH_3OH) の順であることを指摘した。
- ③本混合調整法においては、アルコールの最小添加質量が存在し、その値はアルキル基の鎖長が増加するにつれて減少することを明らかにした。
- ④最小添加質量時の被覆厚さ L は、添加アルコールの種類に依らずほぼ18~28nm範囲であることを示した。この結果は、アルキル基が大きいアルコールほど最小添加質量が減少するという事実とも矛盾しない。この知見は、消石灰の比表面積増大処理操作にとって有益な情報を与えているものと指摘できる。

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, “Troekengelochtes Kalkhydrat mit groser Oberflache - Ein wirksames Reagenz zur Bindung saurer Abgasbestandteile” Zement Kalk Gips, 37, (1984), 530.
- 3) 特願平 9-9573
- 4) 特願平 9-222679
- 5) 特願平 9-259677
- 6) 特願平11-139850
- 7) 中山 勝洋, 昌子 智由, 牧野 和孝 “生石灰から生成消石灰粉末の比表面積に及ぼすアルコール添加の影響” 素材物性学雑誌, 13, (2000), 82.