

## N-3

## 水酸化カルシウムの粒径に及ぼす酸化カルシウムの溶解速度の影響

Effect of dissolution rate of calcium oxide on particle size of calcium hydroxide

○國井 聡<sup>1</sup>, 梅垣哲士<sup>2</sup>, 小嶋芳行<sup>2</sup>\*Satoshi Kunii<sup>1</sup>, Tetsuo Umegaki<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kojima<sup>2</sup>

Abstract:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in dolomitic hydrated lime should be small particle size to perform the acid gas removal. So, this reports about initial hydration behavior of  $\text{CaO}$  in calcined dolomite. X-ray diffraction peaks of  $\text{CaO}$  in calcined dolomite, calcined dolomite treated HCl solution and soft burned dolomite did not observe in 20 seconds. The specific surface area of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formed from calcined dolomite, calcined dolomite treated HCl solution and soft burned dolomite were constant regardless of time. Electric conductivity tended to be big as sample that average particle size of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was small. And, crystallite size of  $\text{CaO}$  tended to be small as sample that electric conductivity was big.

## 1. はじめに

ドロマイト( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )とは、日本国内に豊富に存在する鉱物であり、埋蔵量は約 13 億 t ともいわれている。ドロマイトの構造は、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン層 -  $\text{CO}_3^{2-}$ イオン層 -  $\text{Mg}^{2+}$ イオン層 -  $\text{CO}_3^{2-}$ イオン層が連続に配列しており、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンと  $\text{Mg}^{2+}$ イオンが原子レベルで均一に配合されている<sup>[1]</sup>。ドロマイトの用途としては、肥料、製鉄の炉壁耐火物保護材および食品添加剤が挙げられる。しかし、さらなるドロマイトの利用価値向上を図るためにも、革新的な活用法の開発が求められている。そこで、ドロマイトを脱炭酸し、生成した酸化物を水和させて得られる水酸化ドロマイト( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と  $\text{MgO}$  および  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の混合物)に着目した。

ごみ焼却場などで発生する酸性ガスは環境汚染の原因となるため、強塩基性の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を用いて酸性ガスを中和している。この  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の代替物として水酸化ドロマイトが検討され、両者はほぼ同等の酸性ガス除去能を有していることが報告された<sup>[2]</sup>。この理由として、水酸化ドロマイト中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と酸性ガスとの反応性が向上したためであると指摘されている。この反応率の向上は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子の微細化、あるいは  $\text{Mg}$  化合物に起因する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子の分散化が考えられる。そこで、演者らは、焼成ドロマイトの水和により微細  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子が生成すると考え、焼成ドロマイト中の  $\text{CaO}$  の水和反応を観察した<sup>[3]</sup>。焼成ドロマイトの水和反応は、 $\text{CaO}$  の水和反応と  $\text{MgO}$  の水和の水和反応が混合しており、複雑な系である。そこで、 $\text{MgO}$  の水和反応が緩慢であることに着目し、 $\text{CaO}$  のみが水和する非常に短時間における焼成ドロマイトの水和反応を検討した<sup>[4]</sup>。その結果、水和反応時の過飽和度と  $\text{CaO}$  の粒子形には相関があることが示唆され、 $\text{MgO}$  存在下で微細  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子が生成することが明らかとなった。そこで本研究では、焼成ドロマイトの初期水和機構の解明を目的とし、様々な焼成ドロマイトの水和により得られた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子の観察を行った。

## 2. 実験方法

原料として、ドロマイト(栃木県葛生産)と軽焼ドロマイトを使用した。このドロマイトは、カルサイト( $\text{CaCO}_3$ )を含有し、 $\text{Ca/Mg}$  原子比は 1.5 であった。そこで、カルサイトを除去するため、 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の塩酸  $5000 \text{ cm}^3$  にドロマイト 50 g を 300 rpm で 10 分間攪拌、ろ過、乾燥を経てそれぞれ単体ドロマイトを作製し、これも試料とした。これらの計 3 種類の試料を電気炉で  $950^\circ\text{C}$ 、2 時間焼成することで、各焼成ドロマイトを得た。これらを室温で水/固体重量比 20、攪拌速度 300 rpm、水和時間 1 分間未満の条件下で水和反応させ、ろ過、乾燥を経て水酸化ドロマイトを得た。試料の回収は、懸濁液  $5 \text{ cm}^3$  程度を採取し  $100 \text{ cm}^3$  のアセトン添加することで水和反応を完了させた。得られた試料のキャラクタリゼーションは、X 線回折、走査型電子顕微鏡(SEM)および比表面積測定を行い、酸化物の水和反応過程を電気伝導率測定により観察した。

## 3. 結果と考察

## 3.1 塩酸処理によるドロマイト中のカルサイト除去

ドロマイトの塩酸処理濃度が単体ドロマイトに与える影響について X 線回折より検討を行った。Figure 1 にドロマイトを塩酸処理させたときの生成物の X 線回折図形を示す。原料として用いたドロマイトには  $2\theta=31.0^\circ$  におけるドロマイトの最強回折ピークが観察されたが、カルサイトに起因する  $2\theta=29.4^\circ$  の回折ピークも観察された。ドロマイトは、 $0.12\text{M}$  塩酸に浸漬させた

1: 日大理工・院(前)・応化, 2: 日大理工・教員・応化

ことでカルサイトの回折ピークが消失した。粒子形に着目すると、ドロマイトの粒子表面は平滑であったのに対し、単体ドロマイトの粒子表面は微細な凹凸が観察された。これはドロマイトに付着していたカルサイトが溶出したことによって形成されたと考えられる。

### 3.2 焼成ドロマイト中の CaO の初期水和

ドロマイト、単体ドロマイトおよび軽焼ドロマイトをそれぞれ焼成させることによって脱炭酸し、CaO と MgO からなる酸化物が得られた。

これらの CaO の含む酸化物を水に添加し、水和 1 分間未満において生成した水酸化物を比較した。いずれの試料においても CaO のみ水和して Ca(OH)<sub>2</sub> が得られ、MgO の水和反応は観察できなかった。ドロマイト由来では、水和から 5 秒間において CaO の X 線回折ピークが消失し、Ca(OH)<sub>2</sub> と MgO の混合物が得られた。また、単体ドロマイト由来は 10 秒間、軽焼ドロマイト由来は 20 秒間で CaO の X 線回折ピークが消失した。Figure 2 に各水酸化物の比表面積に及ぼす水和時間の影響を示す。各試料の比表面積は、CaO の水和による Ca(OH)<sub>2</sub> の生成にしたがって増大し、水和時間の経過に伴いほぼ一定の値となった。そこで、各酸化物中の CaO の水和により得られた Ca(OH)<sub>2</sub> のみに着目した。水酸化物の比表面積から Ca(OH)<sub>2</sub> のみの比表面積を算出し、この比表面積より Ca(OH)<sub>2</sub> 粒径を求めた。各試料の Ca(OH)<sub>2</sub> 平均粒径は、ドロマイト由来が 71 nm、単体ドロマイト由来が 68 nm および軽焼ドロマイト由来は 137 nm であった。水和生成物の粒径は、水溶液中の過飽和状態に起因することが報告されている<sup>[4]</sup>。そこで、Ca(OH)<sub>2</sub> の粒径に及ぼす水和時間の影響を検討するため、電気伝導率を測定した。Figure 3 に各焼成ドロマイトを水中に添加した際の電気伝導率の変化を示す。いずれの試料においても、水和時間の経過に伴い電気伝導率が上昇し、20 秒以降ではいずれの試料においても、一定となり平衡状態となった。この水和開始直後の電気伝導率の傾きから、溶解速度の算出を行った。この溶解速度と Ca(OH)<sub>2</sub> 粒径を比較すると、溶解速度が大きい試料は Ca(OH)<sub>2</sub> 粒径が小さくなる傾向があった。この原因について検討するため、CaO に起因する 2θ=37.3° の X 線最強回折ピークより、Scherer の式を用いて各酸化物中の CaO の結晶子の大きさを算出した。各試料の CaO の結晶子の大きさは、ドロマイト由来が 33nm、単体ドロマイト由来が 36nm および軽焼ドロマイト由来は 40nm であった。これらの結果と溶解速度を比較すると、CaO の結晶子の大きさが大きい試料ほど、溶解速度が遅い傾向が観察された。したがって、微細な Ca(OH)<sub>2</sub> 粒径を得るためには、CaO の結晶子の大きさが小さいものが好ましいと考えられる。

### 4. 参考文献

- [1] 「CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>系構造モデル」, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, pp.225, 1995
- [2] 「水酸化ドロマイトの酸性ガス除去能」, 無機マテリアル学会第 126 回学術講演会講演要旨集, pp.12~13, 2013
- [3] 「ドロマイト焼成物中の酸化カルシウムの初期水和挙動」, *J.Soc.Inorg.Mater.Japan*, vol.22, pp.193-198, 2015
- [4] 「生石灰の水和による消石灰超微粒子の合成」, *J.Soc.Inorg.Mater.Japan*, vol.6, pp.361-368, 1999

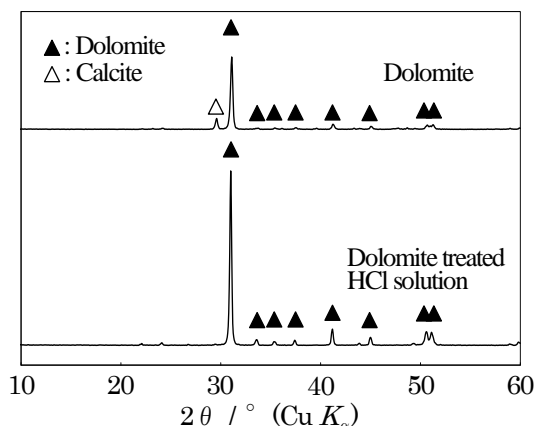


Figure 1. X-Ray diffraction patterns of dolomite treated HCl solution.

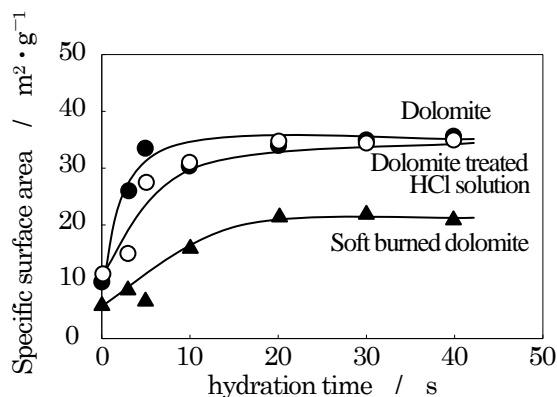


Figure 2. Effect of hydration time on specific surface area of each product.

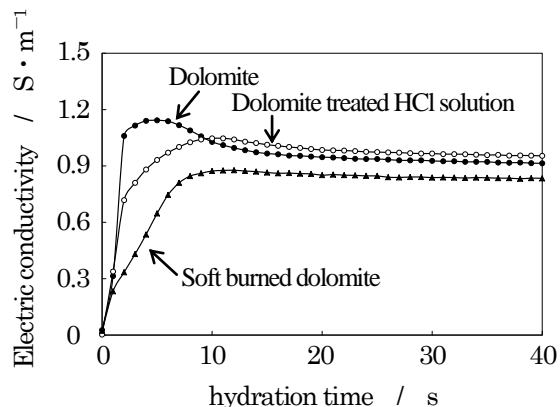


Figure 3. Change in electrical conductivity by adding each oxide in water.