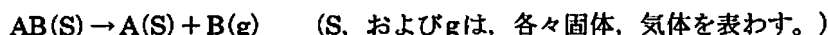


生石灰を主成分とする静的破碎剤(第4報)

—炭酸塩の熱分解反応—

福井久明*, 永石俊幸**

静的破碎剤は、主成分の酸化カルシウム(CaO)が水和反応時に発熱しながら水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)を生成し、その体積がCaOのほぼ2倍に膨脹する現象を利用し、岩石等を破碎する目的に供されている。このCaOは、炭酸カルシウム(CaCO₃)の熱分解から得られているが、一般に炭酸塩或いは水酸化物の熱分解反応式は下式で表わされる。



上式の熱分解機構は、生成物A(S)内の陽イオンに着目して

(イ) 陽イオンの拡散と核成長に基づく不均一反応¹⁾

(ロ) 陽イオンの変位が主体となって生成物が形成されるとする均一反応^{2),3)}

上記二つの考え方がある。具体的には、(i)分解生成物の粒径、(ii)生成体の結晶性およびその性状、(iii)中間層の形成の有無等の相違によって、(イ)または(ロ)の考え方が異なってくる。

本報文は、静的破碎剤の主成分であるCaCO₃を対象とし、熱分解温度とその粒径分布の関係、また中間層生成等の測定を行い、熱分解機構を検討した。その結果、この反応はCaイオンの変位を主体とする剪断応力が作用する均一反応に近いものであるとの結果が得られたので、ここに報告する。

1. 緒言

静的破碎剤に用いられるCaOは、CaCO₃→CaO+CO₂で示される、熱分解反応によって得られているが、CaOの急激な水和反応を抑制するため、表面活性を著しく消滅させた、いわゆる硬焼と称せられる焼成温度1300℃以上の高温焼成CaOが用いられる。上記熱分解反応は、反応時の条件が分解生成物の構造や反応性に大きく影響することが知られており、特にその分解機構について、J. Phys. Chem. (1978)誌上でSearcyとBertrandの論争⁴⁾があり、前者は(イ)の拡散説に基づく均一反応を、後者は(ロ)の陽イオンのずれによる剪断応力の移動説を唱えている。

Searcy等は、気体生成物が遊離したあとの形骸格子

に陽イオンが拡散し、固体生成物の核が発生しそれが成長してゆくという、核化成長説である。生成体の凝集体が形成される根拠として、ガス体が遊離することによって、母塩が生成固体相(CaO, MgO相等)となる領域と、空隙領域(供与領域)に分かれる形で多孔質凝集体が形成されるとする説である。

一方、Bertrand等は、ガス成分離脱によって生じた母相内ひずみ応力により、陽イオンがわずかにその位置をずらしてゆき、この変位によって生成物が形成される。また凝集体の生成に関して、生成物粒子が微細の空隙の多い凝集体となるのは、ひずみ力による母相の分裂で細分化し、さらに生成物が剥離しながら進行するためとしている。

この二つの考え方は、粒径、結晶性、その他の諸性質等いかなる分解生成物を得るかという目的に対し、各々有力な考え方を示している。

2. 実験方法

2.1 試料

備北産高純度天然のCaCO₃(不純物Al₂O₃ 0.02%, MgO 0.01%)で、平均粒径10.3μのものを用いた。

2000年2月15日受理

* (株) ロックス・ジャパン

〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町1-5-2
浜町エビスビル3F

TEL 03-3863-0748

FAX 03-3863-0749

**九州産業大学工学部工業化学科

〒813-0004 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

2. 2 実験方法および装置

(イ) 熱分解反応

試料10~12gの範囲で精秤し、熱分解を行った。

- ・電気炉：白金発熱体電気炉(Pt 70%, Rh 30%)
- ・温度測定：Pt-PtRh熱電対
- ・昇温速度：20K/min

上記装置にて、温度、時間を変え熱分解反応を行った。

(ロ) 粒径変化の測定とその結晶形観察

熱分解生成物の粒径測定は、(a)X線法、(b)光学法によって各々行い熱分解挙動の解析を行った。

(a) X線による粒径測定

- ・粉末X線回折装置：XD-D1
- ・試料加熱装置：HX-3 ((株)島津製作所製)

上記装置により、生成物の単結晶面間隔、および粒径測定を行った。

(b) 光学系による粒径測定

光学系の測定法として

- (i) 湿式分散法：光透過式ミクロンサイザー法
(セイシン企業(株) SKN-10)
- (ii) 直射乾式分散法：レーザー回折法
(日本電子製 VECTRA SYSTEM2)

二つの方法により、粒径およびその分布を測定した。

(ハ) 電子顕微鏡による結晶形の観察

走査型電子顕微鏡を用い、分解生成物の結晶形を観察した。

装置：日立製作所 S-501型

3. 結果とその考察

3. 1 生成CaOのX線分析による結晶粒径測定

(イ) 単結晶の面間隔

試料CaCO₃を650~1,000Kの50K間隔で得られたCaO結晶(200)面単結晶の面間隔を測定した。

前記加熱X線の回折角2θより、Bragg式⁶⁾を用い、その面間隔を測定した。

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

λ：X線波長(Å)，n：整数(干渉の次数)

d：面間隔(Å)，θ：回折角

結果をTable 1およびFig. 1に示す。測定値より、800~1,000Kの間では、d値は2.432~2.436 Åの範囲にあり、熱膨脹の影響を若干受けているもののほぼ一定値を示している。一方、650~800K領域では、d値は2.419~2.432 Åと単調な増加となっている。これは850K以下の領域では、後述する通りFig. 8~Fig. 9のX線回折図によれば、一部未分解のCaCO₃が残存している。CaCO₃の(200)面のd値(2.4810)⁶⁾による回折角は、CaO(200)面のd値(2.42~2.43)による回折角の近傍にあるため、その影響を受け回折角が小さくなり、結果的に800K以下では残存CaCO₃の影響を受けたものか、或いは熱膨脹によるd値変化なのか今後の検討を要する。

(ロ) 生成物の粒径測定

分解過程領域温度(700~1300K)における生成物の粒径変化を加熱X線で測定し、Scherrerの実験式によってその解析を行った。

粉末試料の大きさが1 mmより大きい場合、X線による回折線はシャープなプロファイルを示すため、その広がりには結晶の大きさのみに起因するとするScherrerの導いた下記の式により結晶子の大きさを求めた。

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

D_{hkl} = 結晶子の大きさ(Å)

(hkl面に垂直の大きさ)

λ = X線の波長(Å)

β = 粒子の大きさによる回折線の広がり

(この場合(111)面の大きさに基づく半値巾)

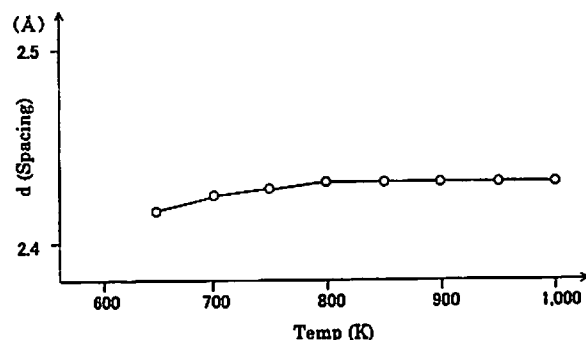


Fig. 1 (200) Spacing of produced

Table 1 (200) Spacing of produced CaO

Decomp. temp. (K)	650	700	750	800	850	900	950	1,000
Spacing (Å)	2.419	2.423	2.428	2.432	2.433	2.434	2.435	2.436

Table 2 CaO Particle size which is gained by decomposed with various time and temperature

Hr	Temp	700	800	900	1,000	1,300
	1	2θ	37.10	36.98	36.94	36.90
	d(Å)	313.4	378.1	419.2	457.1	471.6
2	2θ	37.07	36.96	36.94	36.89	36.74
	d(Å)	274.6	377.8	419.2	457.1	471.6
3	2θ	37.05	36.95	36.94	36.89	36.73
	d(Å)	250.0	377.1	419.2	457.1	471.6
4	2θ	37.04	36.95	36.94	36.89	36.73
	d(Å)	255.4	377.1	419.2	457.1	471.6
5	2θ	37.04	36.95	36.94	36.89	36.72
	d(Å)	255.4	377.1	419.2	457.1	471.6

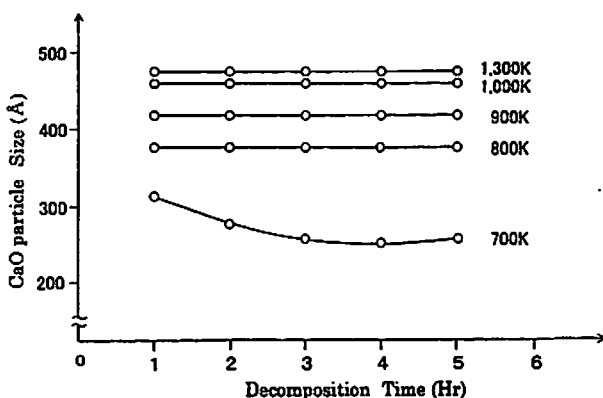


Fig. 2 Relation between CaO particle size and decomposition time at each temperature

θ = 回折角

K = 比例定数: 本測定は1.0とした⁹⁾.

(一般的に0.89~1.39迄変わるか、多くの場合1.00に近い)

生成CaOの(111)面に基づく粒子径 D (Å)の測定結果をTable 2, およびFig. 2に示す。

Fig. 2から分かるように、700Kでは時間と共に粒径は小さくなるが、800K以上では一定時間加熱しても生成体の粒径変化は観測されず、その粒径は初期分解温度のみに影響されている。

熱分解機構として、一般的に気体生成物が遊離したあとの形骸格子へ固体生成物の核が発生し、それが成長してゆき粒径の大きさが決まる。拡散律速を主体とする不均一反応説が従来とられてきているものの、今

回の結果はそれとは異なる実験結果を示している。この生成体粒子の大きさが加熱時間に影響されないことは、生成物固体の形成が核の成長によるものではなく、生成物と母塩との間に格子定数の差から生じる剪断応力により、母相が細分化し生成物結晶粒の大きさが決まるとする均一反応の考え方に、実験結果は一致している。また、結晶成長は認められないものの、粒径の大きさの絶対値は分解温度に影響されている。この事は分解初期に気体放出速度等の拡散律速も存在するであろうことは無視しえない。

3. 2 光学系による生成物の粒径測定

X線法による単結晶粒の測定とは別に、光学系により凝集された一次粒子の粒子径を、次の二つの方法によって測定した。

(イ) ストークス則を利用した湿式分散法

(ロ) レーザーによる直射乾式分散法

上記の方法によって、(イ)は熱分解温度と粒子径との関係、(ロ)はその粒度分布を測定した。

(イ) 湿式分散法

光透過式フォトミクロンサイザーを用い、下記の条件にて測定した。

① 分散溶媒

(a) $\text{CaO} \cdots \cdots \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (b) $\text{CaCO}_3 \cdots \cdots \text{H}_2\text{O}$

② 測定時間短縮のため、遠心沈降法併用

同測定法によって、平均粒径 12.5μ の CaCO_3 を800K~1400K迄加熱して得られたCaOの粒径測定結果をTable 3およびFig. 3に示す。なお、平均粒径は重量累積粒度分布の50%値とした。

(ロ) 乾式分散法

レーザー回折法(フランフォーファー回折理論)に基づく気流式乾式分散ユニットを用い測定した。光源はHe-Neレーザー(632nm/5mv)を用い、測定条件は、 3 kg/cm^2 圧縮エアによって乾式分散し、測定した。

同測定法によって平均粒径 13.95μ の CaCO_3 を800~1400K迄加熱分解によって得られたCaOの平均粒径および粒径分布を測定した。結果をTable 4およびFig. 4~7に示す。

分解機構として、陽イオンが拡散しそれが成長してゆくという(イ)の不均一反応説であれば、粒径分布には上限がないことになる。さらに加熱時間、温度上昇と共に分解率は増大し、かつ高温核発生が多くなるため個々の生成物粒子は小さくなる。

一方、母塩との間の剪断応力と母塩の抗張力のかね

Table 3 Relation between average particle size and decomposition temperature by PHOTO MICRON SIZER analysis on wet dispersion method

Decomposition temp. (K)	800	900	1,000	1,200	1,300	1,500
Ave. particle size (μ)	7.5	7.6	7.8	7.5	7.6	7.5

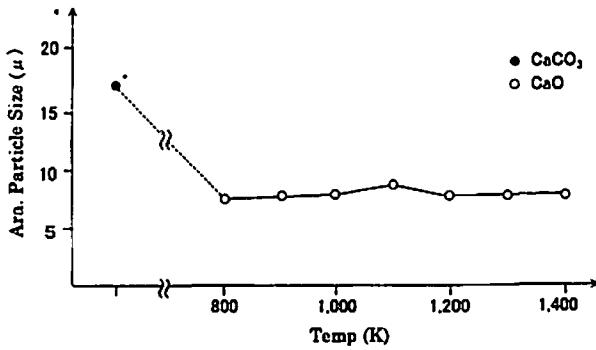


Fig. 3 Average Particle size of CaO produced by various decomposed Temp

Table 4 Relation between average particle size and decomposition temperature by He-Ne LASER REFRACTION analysis on dry dispersion method

Decomposition temp. (K)	800	900	1,000	1,300
Ave. particle size (μ)	8.50	7.49	7.25	7.14

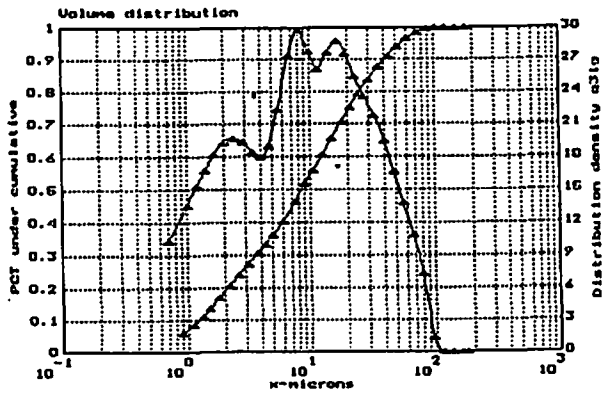


Fig. 4 Produced particle distribution decomposed at 800K

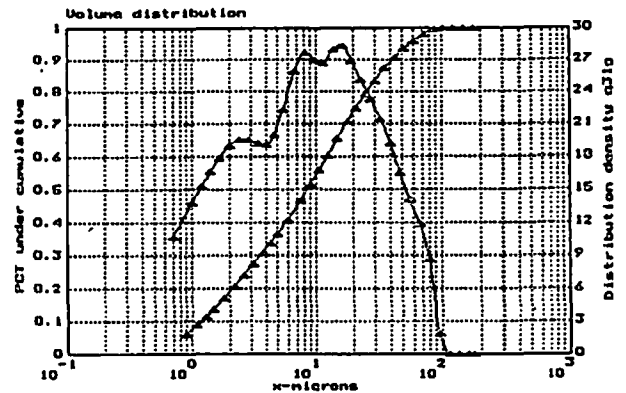


Fig. 5 Produced particle distribution decomposed at 900K

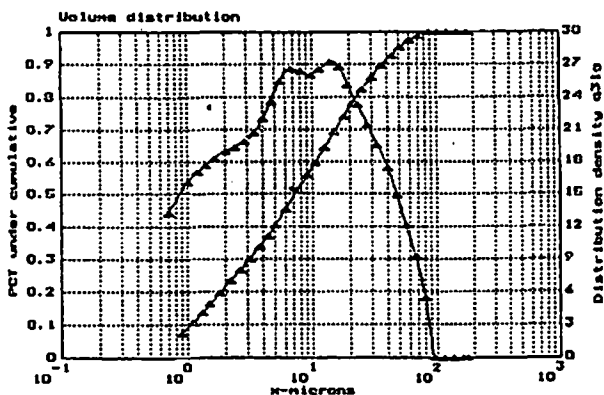


Fig. 6 Produced particle distribution decomposed at 1,000K

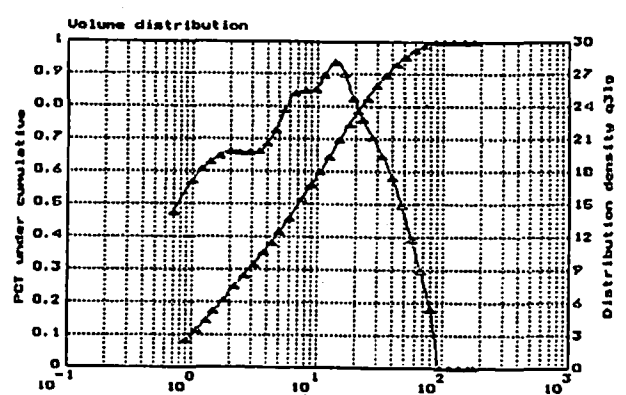
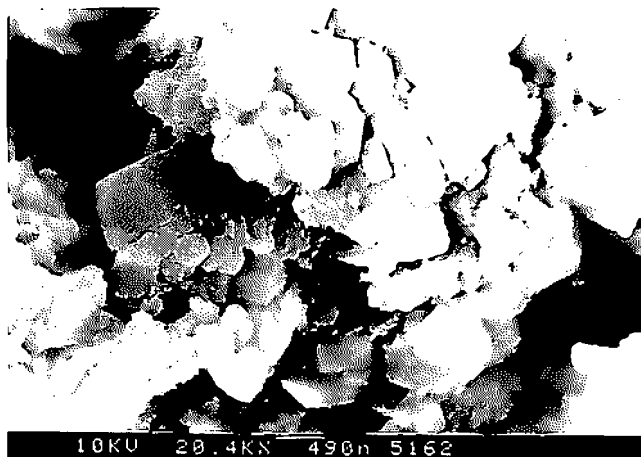


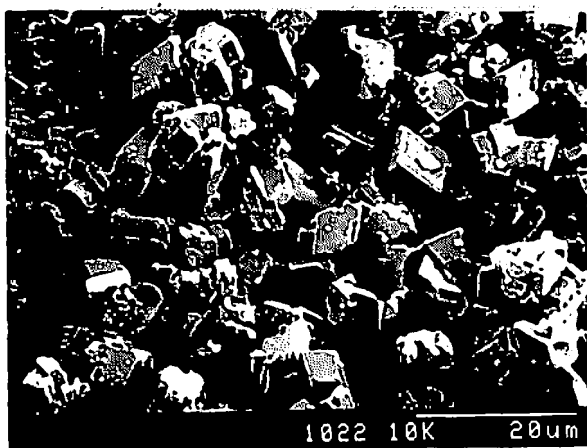
Fig. 7 Produced particle distribution decomposed at 1,300K



P-1 CaCO₃ particles before decomposition



P-2 CaO particles decomposed at 800K



P-3 CaO particles decomposed at 1,000K



P-4 CaO particles decomposed at 1,300K

あいだで粒径が決まるとする(ロ)の均一反応説では、粒径分布には上限がある。これは応力や抗張力は温度の依存性が微少であることに起因する。

Fig. 4～6の測定結果から、各分解温度とも粒径は最大100 μ 程度で上限があり、分解温度の影響は全く認められない。さらにFig. 2からも一定の分解温度下で、加熱温度を変化させても粒径の変化は認められず、拡散説は考え難い。

X線法、光学法等いくつかの粒径測定結果から、炭酸塩の熱分解機構は、本研究の範囲内では均一反応に基づくものと判断される。

(ハ) 分解生成物の電子顕微鏡撮影

走査型電子顕微鏡を用い、分解生成物の結晶粒の状態を撮影した。結果をP-1～P-4に示す(装置：日立製作所製 S-501型)。

分解前の原料カルサイト型CaCO₃の結晶形は、菱面体晶(ひし形)であり、P-1にその形を見ることがで

きる。

分解後のCaO結晶形は、NaCl型の立方晶系であり、P-2～P-4にその形状を示す。

結晶構造的には、菱面体晶の(200)面はそのまま立方晶の(200)面に移行することが確認されている⁹⁾。

3. 3 分解過程における生成物とその分解速度

(イ) CaCO₃の熱分解過程における生成物の分析を、X線回折法でおこなった。

装置：理学電気製ガイガーフレックス RAD-3型
測定条件：90分加熱後窒素中で自然冷却し、X線回折による測定

結果をFig. 8～9に示す。CaCO₃格子のCO₃イオンより発生するCO₂ガス圧が、1気圧を超える温度は約890Kであった。Fig. 9(下段)で分解温度900KのX線回折図で分かるとうり、熱分解はこの温度で終了している。生成ガス分圧と分解率の関係は明確でないが、反応機構解明のためにも、今後の検討が必要である。

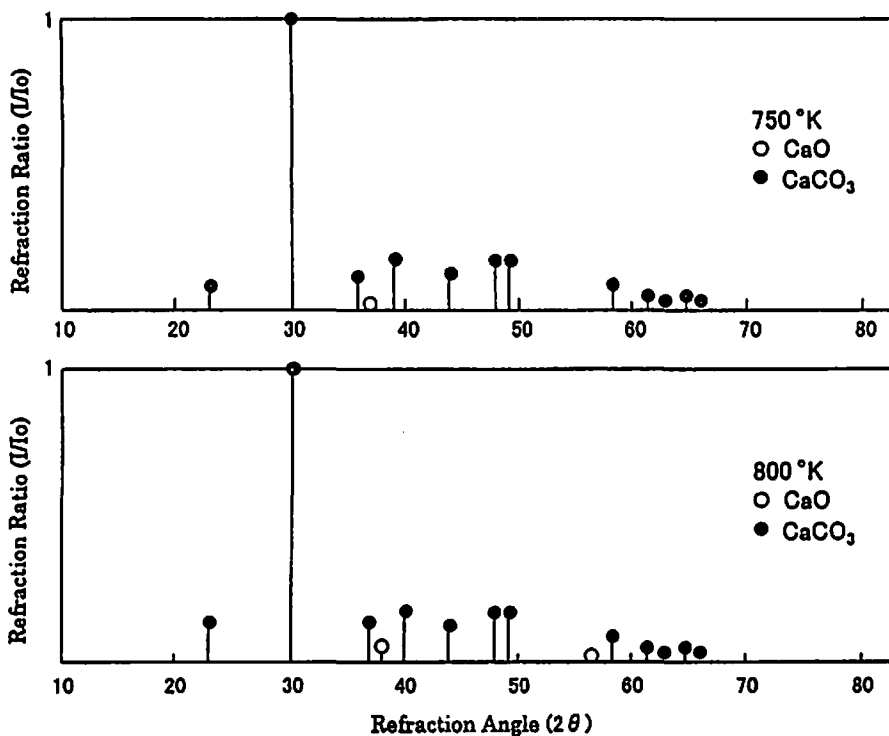


Fig 8 Xray diffraction pattern of product by decomposed CaCO₃ at 750K & 800K

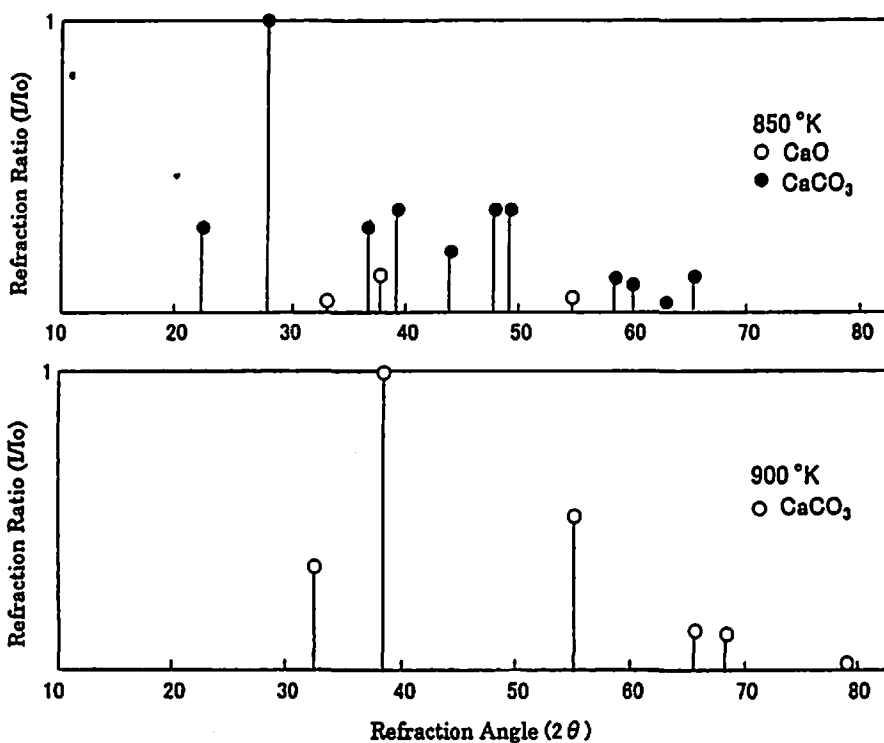


Fig 9 Xray diffraction pattern of product by decomposed CaCO₃ at 850K & 900K

(ロ) CaCO₃の分解速度

試料粉末約20mgを精秤し、示差熱天秤法によってDTAとTGを測定し、さらに等温TG法によりその分解速度を計測した。

装置：セイコー電子工業製 TG/DTA 30

条件：(i)昇温速度 10K/min

(ii)感度 0.05mg/目盛

TGでは650Kより反応開始し、約900Kで重量減少は終了している。このときの減少率は43%である。理論減少率は44%で、両者の値はほぼ一致している。

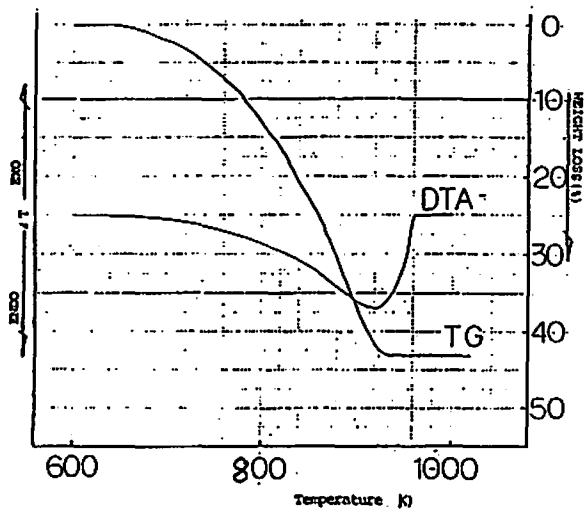


Fig. 10 DTA and TG curves of CaCO_3 in air sample weight 25mg

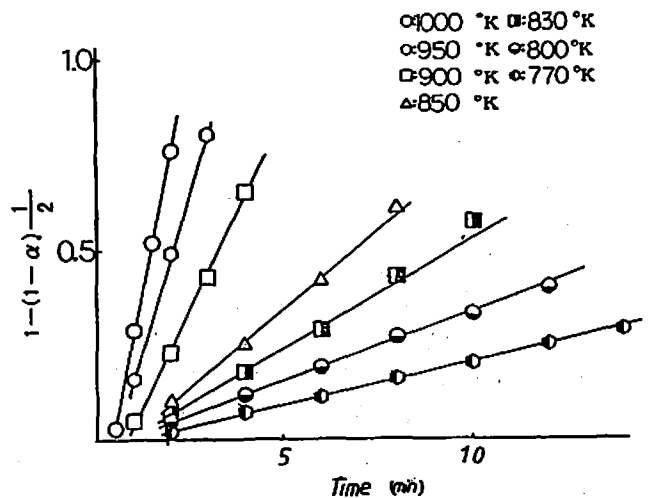


Fig. 12 Calculation result by surface shrinkage decomposition model

次に、等温TG法によりその分解速度を測定した。
分解式は、界面収縮モデルの速度式

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt \quad (1)$$

α : 分解率, t : 時間, k : 速度定数

界面収縮モデルを用いた理由は、 CO_3 イオンから CO_2 が気相に拡散し、生成物粒子は微細空隙の多い凝集体となり、界面は見掛上収縮が観察されるためである。

Fig.11に各温度における分解曲線を、次にこれらの結果を(1)式で適用して得られた結果をFig.12に示す。

Fig.12の直線性は良好であり、各直線の傾きより速度定数(k)を求め、更に $\log k$ と $1/T$ の関係をアレニウスの式に当てはめた結果をFig.13に示す。

測定結果より

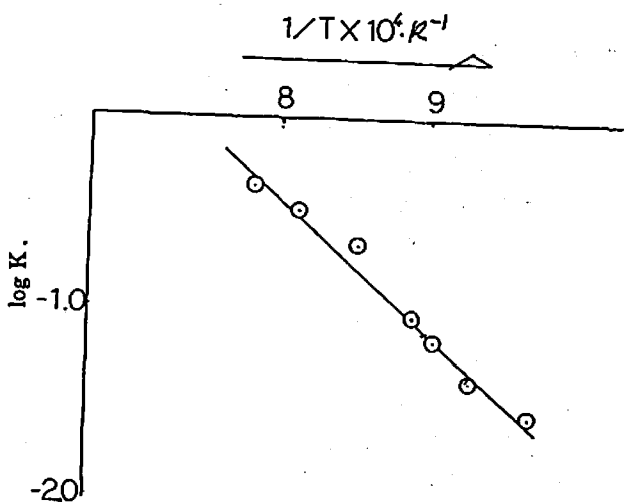


Fig. 13 Arrhenius plot on decomposition reaction of CaCO_3

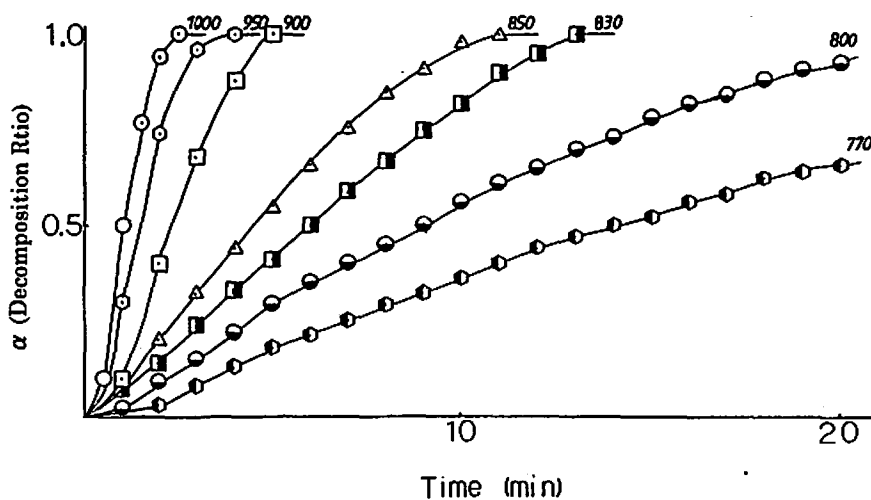


Fig. 11 Decomposition ratio by isothermal gravimetry method

(イ) 速度定数 $k = 1.5 \times 10^5 \exp(32,000/RT)$

(ロ) 活性化エネルギー $E = 32.0 \text{ Kcal/mol}$

が得られた。

通常生成ガスが気相に拡散してゆくのを妨害しない系では、固相表面でガス分子を形成する化学過程を律速段階とする考え方が多い²⁾。そのためこの分解反応ではその活性化エネルギーと、 CaCO_3 の(吸熱)分解エネルギーは、ほぼ近似することとなる。

しかし、 CaCO_3 の吸熱分解エネルギー(解離熱¹⁰⁾)は 42.5 Kcal/mol であり、本測定 of 活性化エネルギーと近似しているとは云い難い。

従って、反応界面では格子の中で CO_2 ガスが生成して離れてゆくだけでなく、生成固体を構成する物質移動、その結晶化或いは発生する剪断応力の作用等いくつかの因子が関与しあって熱分解が進行する考え方が、妥当と思われる。

4. 総括

生石灰を主成分とする静的破砕剤の最適粒径分布が、どこにあるか、水和反応を迅速に終了させるためにも重要な課題である。

そこで、本研究はその主成分である CaO の粒径分布がどのような熱分解機構をへて生成されるかを知るため研究をおこなった。

その結果、この分解機構は Ca イオンの変位を主体とする剪断応力が作用する均一反応に近いものであることが判明した。さらに熱分解温度としては、 900°K 以上で完全に CaO 化され、この温度以下の領域では CaO/CaCO_3 が共存する。

一方、 CaCO_3 の分解温度が $1,300^\circ \text{K}$ 以上の高温焼結過程においては、粒子間のシンタリング現象が発生

し、相互拡散によって接合部は成長し、結晶成長することが考えられ当然粒径分布は異ってくる。今後この温度領域での粒径分布、表面状態の研究が必要である。

謝辞

最後に、本研究を行うにおいて多くの方々のご指導、ご援助を受け、ここに謝意を表します。

特に、九州工業大学 長田英世名誉教授、九州工業大学 中村英嗣助教授、旭化成工業(株) 田村亘弘(元)解析センター長に心から感謝申し上げます。

文献

- 1) A. W. Searcy, D. Beruto, J. Phys. Chem., 80, 425 (1976)
- 2) D. A. Young, "Decomposition of Solid", Pergmon Press Oxford (1966)
- 3) 橋本栄久, "固体の関与する無機反応", 日本化学会編, P 206 (1975)
- 4) G. Bertrand, J. Phys. Chem., 82, 2536 (1978)
- 5) 志田正二編, "化学辞典", 森北出版, P 749 (1986)
- 6) 山中高光, "粉体X線回折による材料分析", 講談社サイエンティフィック, P 30 (1992)
- 7) L. R. アザロフ, "X線結晶学の基礎", 丸善, P 562
- 8) 荒井康夫, "セメントの材料化学", 大日本図書, P 57
- 9) 石膏・石灰・セメントデータブック, 日新図書, P 94 (1980)
- 10) D. Beruto, A. W. Searcy, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 2145 (1974)

Static demolition by calcium oxide (IV)
—Thermal decomposition of calcium carbonate—

Hisaaki FUKUI^{*}, and Toshiyuki NAGAISHI^{}**

The non-explosive demolition agent made of CaO has been applied to break rocks and concrete structures on account of twice volume expansion in hydration of CaO. Calcination of calcium carbonate is available for producing calcium oxide.

As for the thermal decomposition carbonates and hydrate, the two kinds of mechanism were suggested.

The first is that of the heterogeneous reaction based on diffusion of cation and growth of nuclei.

The second is that of homogeneous reaction based on cation migration to form the product.

In this report, the thermal decomposition of calcium carbonate was carried out by measuring particle size distribution, pressure dependence of CO₂ gas on the decomposition and X-ray diffraction of the intermediate product to discuss the reaction mechanism. It is shown that the experimental results support the heterogeneous reaction mechanism.

(^{*}ROX. JAPAN Co., Ltd. Ebisu Bld. 3F Hamacho 1-5-2, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103-0007, JAPAN

(^{**}Faculty of Engineering, Kyushu Sangyou University, 2-1-3 Matsuka-dai, Higashi-ku, Fukuoka 813-8503, JAPAN)