報 文
ORIGINAL PAPER
No. 14

煅焼温度を異にする生石灰の結晶について¹⁾

大 野 良 雄・藤 山 慎 吾

(麻生産業株式会社田川工場)

On the Crystals of CaO in Limestone Calcined at Different Temperatures

By Yoshio ŌNO and Shingo FUJIYAMA
(Asō Sangyo, Co., Ltd)

We calcined six kinds of limestone from various localities up to 900, 1000, 1100, 1200, 1300 and 1400°C with or without NaCl, and observed the growth of CaO crystals in their thin sections. The CaO crystals occurring in the specimens calcined with NaCl are, as usual, better grown than those without NaCl, and it is more evident at lower temperature calcination. In the case of higher temperature calcination, the formers are hardly over-burnt.

With regard to the limestones, those of cryptocrystalline make finer CaO crystals. Especially it is evident at higher temperature calcination. This may show to have larger range for optimum calcination, that is easy to work with.

緒 言

CaO 結晶生長の模様は既に 1 種類の石灰石については煅焼温度、煅焼時間、あるいは素、塩焼の様式を変えた場合について詳細に報告²⁾³⁾されているが、石灰石の性状（物理的、化学的）が異なればその分解と生石灰の水和作用におよぼす影響が極めて大きいことは筆者も数回にわたって指摘している⁴⁾。すなわち、同一温度に煅焼された CaO でも原石灰石の質が違くと結晶生長の程度が異なることを示唆している。

生石灰の煅焼温度は消石灰への水和あるいは貯蔵に対する風化等の問題と関連しており、結晶生長の模様と水和との関係を知ることは重要な事柄であるが、本報告ではまず物理的性質の異なる船尾、土佐、赤坂等 6 産地の石灰石について素、塩焼の両様式共 900~1400°C にエレマ電気炉で煅焼し、CaO 結晶生長の模様を光学顕微鏡で観察した。使用目的に適する煅焼温度の決定は生石灰の水和速度、水和生成物等について

詳細に検討しなければならないが、まずこれらの異なる石灰石について、CaO 結晶の変化を報告する。

I. 供試石灰石

試験に供した石灰石は船尾、熊本、山口、土佐、赤坂、津久見の 6 産地のもので、性状、化学成分等は第 1 表の通りである。供試石灰石は実際に使用されているものであり、消石灰としても利用度の高い高品位のものである。これらについて煅焼を行ったのであるが、試験の最終目的が消石灰製造に適する石灰石の選択と各石灰石に应ずる最適煅焼温度の撰定にあるので、まず原石灰石の結晶形を示すと第 1 図の通りである。煅焼に際しては石灰石を 60~80 g 程度の小塊とし出来る限り鋭角部分の少いように角をとって試料とした。なお、船尾石灰石のみは 3 cm の正立法体を作成し表面を研磨したものを用いた。

II. 煅焼と薄片の調整

煅焼にはエレマ横型電気炉を使用し、素焼の場合は耐火板 (SK 40, 高アルミナ質煉瓦) 上に試料石灰石を載せた。また、塩焼ではエレマ抵抗体への食塩蒸気の悪影響を恐れ、内容 105 mm φ × 100 mm のシャモット質

Table 1 Aspect, specific gravity and chemical composition of the samples.

Sample	Aspect	Sp.gr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig.loss	P ₂ O ₅	MnO
Funao (301)	gray microcrystalline	2.709	0.36	0.385	0.025	55.30	0.45	43.29	0.0206	—
" (308)	gray microcrystalline	"	0.30	0.17	0.01	55.00	0.81	43.70	0.0164	—
Kumamoto (64)	light gray ordinary crystal	2.708	0.44	0.159	0.412	55.05	0.49	43.55	0.0256	0.005
" (65)	gray microcrystalline	"	0.14	0.084	0.0152	55.30	0.50	43.29	0.0161	0.0039
Yamaguti (1)	dark gray cryptocrystalline	—	0.04	0.02	—	55.60	0.37	43.47	—	—
" (2)	gray cryptocrystalline	—	0.02	0.04	—	55.60	0.33	43.72	—	—
Akasaka	black cryptocrystalline	—	0.04	0.16	—	55.50	0.36	43.47	—	—
Tosa	light gray cryptocrystalline	2.711	0.22	0.101	0.005	55.10	0.49	43.70	0.023	0.001
Tukumi (101)	dark gray cryptocrystalline	2.716	0.44	0.037	0.0063	55.40	0.25	43.48	trace	0.0029
" (191)	"	2.708	0.02	0.031	0.0092	55.65	0.42	43.72	0.0014	trace

Funao

Tosa

Yamaguti

Akasaka

Kumamoto

Tukumi

Fig.1 Microphotograph of limestone samples ($\times 50$)

容器中に白金板を敷き、石灰石試料と 0.002% (石灰石に対し) の食塩を入れて蓋をし、測温のためには容器に 15 mm ϕ の高アルミナ管を側壁から挿入して一端を炉外に出し、連結部はすべて気密とし、食塩蒸気が炉内に洩れることを防いだ。

炉内温度の上昇は注意深く行い 5°C/min の上昇速度を保たせ、900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C の各所定温度にそれぞれ $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内で、5 時間保持して完全に分解させた後、200°C 付近まで徐冷して炉外に取出しデシケーター中に保存した。

煅焼試料からの観察用薄片の調整は、鉍石の場合と全く同様の手順であるが、試片が水に対して極めて敏感なためにまず適当な厚みに切りとった試片をカナダバルサム中に煮込み、流動パラフィンで研磨し薄片を作製した。試料生石灰から試片を切りとるに当っては正立方体のものからは 3 種類、すなわち表面から 3~4 mm 位の厚みのものと中心部、および表面と中心との中間部分とし、その他のものからは表面から 5~6 mm の部分をとるようにした。

III. 顕微鏡観察結果

各温度に煅焼した生石灰の顕微鏡写真のうち代表的

なものを第 2 図に掲げる。素焼の場合、一般に低温では純白、非常に多孔質であり、900°C では CaO は 1μ 以下で粒径の測定は極めて不正確となる。

結晶の形状は不揃いであって球に近いもの、楕円球状あるいは正方形に近いもので雑多な形をしているので、その大きさの表現は困難であるが、最も多いのが楕円球形であるので長軸と短軸を測定し、 $\sqrt{ab}$ で表現してみることにした。軸長の測定には写真を用い、結晶の大きいものから 20 個をとった。その平均値は第 2 表の通りである。

塩焼の場合は素焼と非常に違った傾向を示し、結晶は低温でもよく生長し 900°C 煅焼でもすべて 1μ 以上になっており、高温になっても結晶の集合、結合は余り認められない。結晶の大きさは第 3 表の通りである。

IV. 考 察

Table 2 The relation between calcining temperature and size of CaO crystal (μ . Calcined without NaCl).

Sample Temp.(°C)	Funao		Kumamoto		Yamaguti		Tukumi		Akasaka	Tosa
	Cube	No.301 No.308	No.64 No.65	No.1	No.2	No.191				
900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	—	—	1.78	—	—	1.38	—	1.24	—	—
1100	1.29	2.00	1.37	—	2.88	1.62	2.05	1.39	2.11	2.09
1200	1.55	2.20	1.56	2.14	—	2.20	2.36	2.53	2.99	2.66
1300	5.98	—	6.49	6.18	—	2.75	2.76	5.58	4.56	3.38
1400	9.50	—	10.76	7.18	5.88	4.44	4.80	9.30	5.90	5.30

Table 3 The relation between calcining temperature and size of CaO crystal (μ . Calcined with NaCl)

Sample Temp(°C)	Funao		Cube		Kumamoto	Yamaguti		Tukumi	Akasaka	Tosa
	center part.	middle layer	outside	No.308		No.1	No.2			
900	1.24	1.43	1.50	1.37	1.54	1.24	2.00	1.62	—	1.27
1000	1.55	1.63	1.83	1.68	2.20	2.14	2.04	1.92	2.09	1.76
1100	2.62	3.00	4.02	2.61	3.06	3.48	3.85	2.25	3.27	2.13
1200	2.76	3.33	4.50	2.80	4.07	4.37	4.40	3.74	3.35	4.57
1300	4.87	4.46	5.30	4.42	4.24	5.02	4.97	4.44	4.31	4.70
1400	9.05	9.90	8.86	9.22	8.17	5.53	5.70	6.44	5.28	5.56

(a) Funao 900°C

(b) Kumamoto 1000°C

(g) Yamaguti 900°C

(h) Yamaguti 1000°C

(c) Tukumi 1100°C

(d) Yamaguti 1200°C

(i) Funao 1100°C

(j) Yamaguti 1200°C

(e) Tukumi 1300°C

(f) Tukumi 1400°C

(k) Akasaka 1200°C

(l) Yamaguti 1400°C

A. Calcined without NaCl

B. Calcined with NaCl

Fig.2 Microphotograph of CaO crystals ($\times 400$)

各温度に煅焼した素、塩焼生石灰について顕微鏡によって CaO 結晶生長の模様を観察し、その代表的なものを第 2 図に示したが、いずれの煅焼様式でも煅焼温度が高くなれば CaO 結晶は生長してくる。まず素焼の低温煅焼では非常に亀裂が多く、特に内部よりも表面部分にこの傾向が強いのは、分解に際して CO_2 が放出されるとき内部から外側に押し出す力によって劈開面に沿って大きな逸出孔を作り、あたかも多量の水分を含む塊状粘土を急激に乾燥するときを生ずる大きな亀裂と同様な現象を呈するものであろう。このようにして生成した極めて多孔質な生石灰も順次高温になるにつれて結晶相互間は次第に融着し、収縮が進むにつれてこのような亀裂は減少してゆくものと思われ

る。

900°C 煅焼では 1μ 以下で測定困難であるが、1000°C では 1μ 以上に達し、1100~1200°C では 2~3 μ に達するが 1200°C 付近までは粒径の生長は緩慢である。しかし 1300°C に達すると大部分の試料は急速に生長して 6 μ 以上に達しているが、緻密質な石灰石ではこの温度でも急速な生長は示さず 3 μ 以下あるいは 4 μ 程度に止まっている。1200°C 付近から以上の温度で、石灰石によって大きな差をもっていることが生石灰を水和に利用する場合には大きな目安となるものと思われ、結晶形の粗い石灰石の場合には 1200°C 付近までが許容される煅焼温度であるが、緻密質な石灰石ではそれ以上の温度で煅焼されたもので

も良いという特徴を現わし、実際の操作では非常に容易な操業が可能となるわけである。結晶生長の模様は小さい結晶が集合して大きく生長するものと考えられ、いわゆる焼結の場合のマイクロ粒子からマクロ粒子への進行と同様に考えるならば、微粒の石灰石程分解温度が低いことから考えて単一の CaO 結晶も小さいと思われるが、 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ でむしろ粗粒の石灰石からのものより CaO 結晶が大きいのは速く分解を終り、その余勢をもって結晶の生長が促進されたものと解釈されるが、ある温度以上になるとこの力は類似したものとなり、結晶を集合させる力が同様になると最初の結晶が大きいもの程、同じ個数のマイクロ粒子を集めた場合には大きいものになるものと考えられる。かくして煨焼温度が高くなるにつれて粗粒の石灰石程 CaO 結晶の生長は迅速となり、 1400°C では船尾産のものは 11μ にも達するが、一方山口産のものは 5μ に達しない程の差が生ずるものであろう。

粒子のこのような生長にともなって結晶形は次第に円味に乏しくなり、また各結晶間の間隙は減少、一部には屈折率の異なる部分も現われ、石灰石中のシリカ、アルミナ、酸化鉄などと結びつきカルシウムシリケートやカルシウムアルミネートなどとなり、ますます収縮を助けることとなる。 1400°C では耐火板と接している所では煉瓦と融着し、X-線廻折や反射顕微鏡で検討した結果 $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする結晶を形成していた。

生石灰塊の内外部の CaO 結晶の模様であるが、 1000°C 煨焼品では表面部分は中心部に比較して非常によく結晶が生長していることは、石灰石の分解の模様を示すものと思われて興味がある。すなわち、石灰石の分解はまず表面から始まり順次中心部に向うわけであるが、反応進行中は表皮部分の温度も内部反応部分と同様で上昇せず、内部の吸熱が激しく分解が終了すると表皮部分の温度は雰囲気温度に支配されて急速にその温度に近づくが、内部温度は伝導によって上昇するだけであるからその間に温度差を生ずることになり、 1000°C 5時間の煨焼でちょうどこの現象が現われたものと考えられる。 1300°C 以上では余裕のある煨焼となったため内外共に同様に加熱されて、生長の差が認められなくなったものであろう。

塩焼は素焼に比較して一段と多孔質であるが、 CaO 結晶は低温では非常に大きくなっている。すなわち 900°C で $1.2\sim 2\mu$ に生長し結晶形もよく揃っている。また素焼の場合には 1300°C で大部分のものが急激に生長していたが、塩焼では 100°C 高くなって 1400°C で急速な生長が認められる。さらに、両煨焼様

式の大きな差は塩焼では結晶の生長にかかわらず多孔質である特性が失われず、結晶相互間が不純物の融着等によって塞がれることが少く、結晶そのものの形も 1400°C に至るもなお円味を失わないことである。

これらのことは粉末消石灰を得る場合には相当高温に曝らされてもその活性を失わず、水の内部浸透が極めて容易であることを示すものであり、逆に結晶が素焼に比し低温では極めて良く生長しているので、石灰乳の製造に不向であることを立証するものであろう。

石灰石の相違による CaO の生長の模様は素焼の場合程顕著ではないが、やはり緻密質石灰石のものは 1400°C で $5\sim 6\mu$ であるのに反し船尾、熊本等の粗い結晶を有するものは 10μ 程度である。

結 び

6種類の産地の異なる石灰石について素、塩焼の両様式をもって、各温度に煨焼して得られた生石灰の CaO 結晶について顕微鏡で観察した結果を記述したが、要約すると

① 緻密質な石灰石程煨焼温度が $1300, 1400^\circ\text{C}$ のような高温に達しても結晶生長の程度が少い。

② 煨焼温度が高くなるにつれて CaO 結晶は生長するが、 1300°C あるいは 1400°C ではこの傾向は著しい。

③ 素焼生石灰に比し塩焼生石灰の方が結晶は良く生長しているが、 1300°C あるいは 1400°C ではこの傾向は鈍ってくる。

④ 上記のような事柄から、石灰の煨焼に際しては使用目的に合致する煨焼温度を撰ぶべきであるが、消石灰用としては緻密質な石灰石を使用し、 1200°C 以下で煨焼することが望ましいように推定される。

この試験のほかには生石灰の水和速度と水和生成物の粒度解析等を併せ試験して、所期の目的が達成されるわけであるが、これらの一部についても目下試験を進めている。

本報告を終るに当り、心良く試料石灰石の御提供を賜った各鉱山の方々、および終始御指導を戴き発表を許された張先生、赤松工場長に深謝を捧げる次第である。

参 考 文 献

- 1) この報文を「石灰石—生石灰—石灰乳の関係」の第6報とする。
- 2) 野田, 工化, **40**, 899—902 (1937)
- 3) J. Wuhler, *Zement-Kalk-Gips.*, **6**, 354 (1953)
- 4) 大野・松岡, 窯協, **59** [660], 248; **59** [662], 341 (1951) (11/24/56 受付)