

# 生石灰の特性に及ぼす焼成条件等の影響

石渡 信之\*・伊東 裕恭\*<sup>2</sup>

Characteristics of Quick Lime by Various Calcining Methods

Nobuyuki ISHIWATA and Hiroyasu ITO

**Synopsis :** The fact has been known that lime is one of the most important materials as flux in steelmaking. The last decade, the average supply of lime for flux is up to 5.5 million tons/year. Fluorspar is convenient material for making flux as dropping of melting point of slag, a number of steel making plants didn't pay attention to the standards of lime but for chemical compound and reactivity. But nowadays, because the solution of fluorine in soil is becoming serious, and the use of fluorspar has been restricted as flux. So, the characteristic of lime, such as surface area and microstructure are drawing the attention for making slag.

In this paper, it is reviewed that improving of characteristics of quick lime by various calcination methods.

**Key words:** lime; limestone; flux; steelmaking; surface area; micro structure; reactivity.

## 1. はじめに

生石灰が鉄鋼精錬に用いられる最も重要な副原料であることは古くから知られている。Fig. 1に日本における生石灰出荷量とその中での生石灰量の推移を示す。直近10年間の平均で、990万トン/年の総出荷量に対し、鉄鋼用は550万トン/年で、56%を占める。鉄鋼用の使用内訳は、製鋼用400万トン/年、焼結用160万トン/年、フェオアロイ用2万トン/年であり、製鋼精錬用生石灰が、日本の全生石灰使用量の40%を占めている。

生石灰は融点が高く、製鋼温度において単独では溶解しないことから、脱硫、脱りん反応効率向上を目的に蛍石等の滓化促進剤とともに使用されてきた。従って、製鋼現場での生石灰の位置づけは、あくまでもCaO源の供給としての役割が大きく、求められる特性としては活性が高く、成分としては残留CO<sub>2</sub>が低く、硫黄、りんなどの不純物成

分が少ないこと、物性的には粉体が少ないこと等のマクロ的な性質が中心であった。細孔形状、分布等生石灰の物理的、ミクロ的な特性及び生石灰の焼成条件と精錬反応の関連に関する研究は上田ら<sup>1)</sup>、河原ら<sup>2)</sup>の脱硫反応に関するものがあるが、その数は少ない。

鋼の高清浄化要求の進展とともに、更に環境面からのスラグ減量化ニーズの高まり及び脱蛍石操業が急務である昨今、造滓そのものが技術課題となり、精錬反応効率の更なる向上のためマルチフェーズを用いた研究が進展してきた。生石灰の細孔を利用した不純物除去方法が提案され、適切な細孔径を持つ生石灰が脱硫反応に効果的であることが報告されている<sup>3)</sup>。すなわち、生石灰の溶解や造滓に影響を及ぼすと考えられる生石灰の表面性状、細孔分布等の物理的な特性が注目されつつある。

一方石灰業界においては、生石灰の焼成温度や時間、水蒸気や塩の添加等の焼成条件が生石灰の特性に影響を及ぼすことは古くから知られている。これらの知見をレビューすることで、マルチフェーズを用いた精錬の効率化研究の一助になれば、更に石灰業界として、生石灰の特性を従来のマクロ的なものから、ミクロ的な特性に関するニーズに応えるべく、製造方法等を再検討する引き金になれば幸いである。

## 2. 生石灰の製造方法

### 2.1 石灰石の起源

石灰石の化学成分等は石灰石の鉱床の成因に由来する。Table 1に日本国内の石灰石成分例を示す。

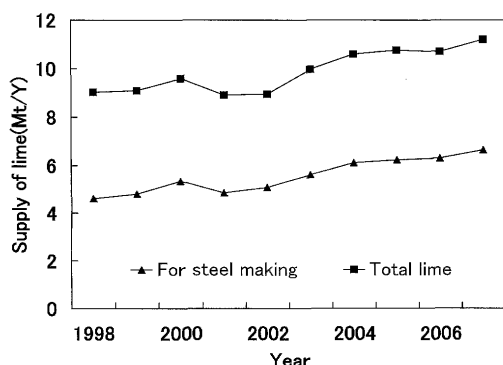


Fig. 1. Annual supply of total lime including steelmaking use in Japan.

平成20年7月8日受付 平成20年11月3日受理 (Received on July 8, 2008; Accepted on Nov. 3 2008)

\* 吉澤石灰工業(株) 君津事業所 (Kimitsu Plant, Yoshizawa Lime Industry Co., Ltd., c/o Nippon Steel Co., Kimitsu Works, 1 Kimitsu Kimitsu 327-0592)

\*<sup>2</sup> 吉澤石灰工業(株) (Yoshizawa Lime Industry Co., Ltd.)

Table 1. Representative chemical analysis of various limestone in Japan.<sup>4)</sup>

Specimen	components(%)					
	CaO	MgO	Insoluble with acid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A (Hidaka)	55.50	0.30	0.20	0.20	0.02	0.009
B (Shiriya)	54.90	0.56	0.28	0.63	0.04	0.022
C (Miyako)	49.57	3.16	3.80	0.31	0.56	0.050
D (Matsukawa)	54.89	0.47	0.47	0.15	0.15	0.005
E (Hitachi)	54.54	0.26	1.51	0.12	0.12	0.018
F (Kuzuu)	55.54	0.33	0.16	0.04	0.07	0.117
G1 (Okutama)	55.38	0.30	0.22	0.42	0.018	0.013
G2 (Tsukumi)	54.80	0.93	1.09	0.04	0.02	0.054
H (Akasaka)	54.31	1.16	0.22	0.04	0.05	0.038
I (Akiyoshi)	55.33	0.19	0.29	0.06	0.06	0.007
J (Kuzuu)	34.43	17.71	0.81	0.06	0.16	0.098
K (Akasaka)	36.79	15.78	0.90	0.05	0.07	0.054

Table 2. Trace elements in limestone<sup>5)</sup>.

Specimen	Ba	Cu	Zn	Na	K
a	26	5	11	71	65
b			4	38	160
c		2	3	18	29

Table 3. Physical properties of calcium carbonate and calcium oxide.<sup>6)</sup>

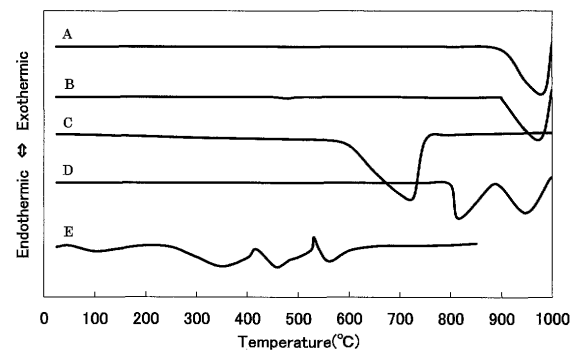
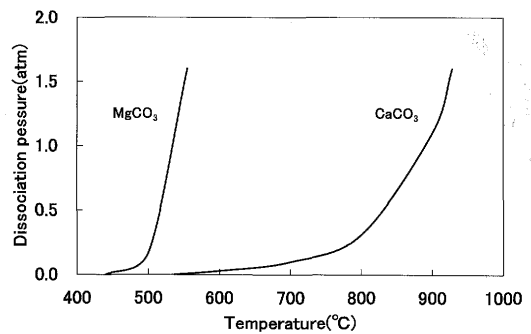
	Calcium Carbonate (Calcite)	Calcium Oxide
Chemical formular	CaCO <sub>3</sub>	CaO
Type of crystal	trigonal	Cubic
Specific gravity	2.71	3.34
Moh's hardness	3	2~3
Decomposition point	900°C	—
Melting point	—	2,572°C

国内の石灰石といえども鉱物的には均一ではなく、地質構造区分により成分ならびに結晶構造が異なることが知られている。石灰石中の主要な不純物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等である。結晶構造は結晶質、隠微晶質などに分類されており、この結晶構造は後述するように焼成挙動および生石灰の製品物性に影響を与える。

石灰石中の微量成分はTable 2に示すようにCu、Zn等がある。これらの成分は鉱床の成因に由来するが、特別な場合を除き焼成時に生石灰類に残留する。さらに焼成用燃料から発生するSが吸収されることがある。

## 2・2 石灰の性質

Table 3に炭酸カルシウム、酸化カルシウム等の性質を示す。石灰の結晶はカルサイト、アラゴナイトおよびバテライトがあるが、一般的に、採掘され製鋼用に使われるものはカルサイト結晶である。石灰石の真比重は2.71であり、大気圧下約900°Cで脱炭酸反応が開始する。工業的には1200~1300°Cの温度で焼成することで反応性の高い生石灰

Fig. 2. DTA analysis for typical Carbonates.<sup>7)</sup> A. Calcite; B. Aragonite; C. Magnesite; D. Dolomite; E. Basic Magnesium Carbonate.Fig. 3. Relationship between dissociation pressure of calcium carbonate and magnesium carbonate and calcining temperature.<sup>8)</sup>

を連続的に得ることができる。生石灰は真比重3.34の白色酸化物で融点は2,572°Cである。

Fig. 2に石灰石類のDTA曲線を示す。石灰石は900°Cで吸熱を開始し、1000°C付近で反応が終了していることがわかる。

## 2・3 生石灰の焼成過程（軟焼，硬焼，死焼）

生石灰は、石灰石の熱分解反応(CaCO<sub>3</sub>=CaO+CO<sub>2</sub>)により製造される。Fig. 3に石灰石及びドロマイトの分解圧を示すが、石灰石は、大気圧下約900°Cで分解反応が起こる。石灰石は分解温度になると、表面から分解反応が開始する。

Table 4. Characteristics of typical lime kilns.

Type of kiln	Stone Size	Capacity (t/d)	Characteristics
Maertz (Vertical type)	20~90mm	150~600	Low specific thermal consumption High reactivity lime
Beckenbach (Vertical type)	15~200mm	150~600	Low specific thermal consumption High reactivity lime
Rotary Kiln	7~35mm	200~1,500	High specific thermal consumption Large capacity Easy to change the calcination conditions Easy to select various fuels

分解した瞬間の生石灰は、結晶が細かく、比表面積、空隙率が大きく、水和反応性が高い。このような状態の生石灰を一般的に軟焼生石灰と呼ぶ。更に加熱を続けると、逐次内部まで分解反応が進行するとともに、すでに分解反応が完了していた部位は、結晶が成長、合体し容積が減少し、かさ密度が増大する。このように容積が収縮することを、焼きしまり、収縮が進んだ生石灰を硬焼生石灰と呼ぶ。更に焼成度を上げ、水和反応性を極度に低下させたものを死焼生石灰という。

焼き締まりの状況は、生石灰の反応性を左右する重要な要因であり、生石灰特性の変化に大きく影響を及ぼしている。工業的な製造プロセスにおいては、一つの粒の表面と内部、細粒と粗粒での熱履歴の違いおよび焼成炉のタイプ（低温・長時間か高温・短時間）等に依存して、焼きしまり状況は変化し、生石灰の反応性や特性も多岐にわたる。

#### 2.4 石灰焼成炉

Table 4に主要な製鋼用石灰焼成炉とその特徴を示す。石灰焼成炉としては低燃費で高活性な製品を得ることが重要であるが、採掘した石灰資源を効率よく破碎し有効利用するため、様々な粒径の石灰石を処理するための炉の選択も必要となる。

竪型炉は石灰石を充填して焼成するため熱流を確保する必要があることから、比較的大きな原石を使用するのが一般的である。メルツ炉やベッケンバッハ炉では、30~90mmのサイズの原石を用い、最大と最小の粒径比が2~4倍が適正な操炉範囲とされている。竪型炉は、燃料原単位が低いのが特徴であるが、生石灰外部と内部で若干の焼きムラが生じやすいことも否めない。一方、ロータリーキルンでは7~35mmの小粒サイズの原石を使用する。炉断面に占める原石比は20%程度であるため、竪型炉に比較して燃料原単位は高い。しかしこの炉の特徴として燃料選択の幅が広く、大量生産が可能であり、かつ生石灰反応性のコントロールがしやすく、製鋼現場からの品質要求に応えることが比較的容易である。

燃料から発生する硫黄は、生石灰表面に多く吸収分布することが確認されている。一般的には硫黄はその多くがダスト類に多く吸収され、製鋼用生石灰製品から分離されるが、硫黄濃度を低位に安定させるためには、燃料選定に配

Table 5. List of Standard of lime for steel making use.

Item	Content	Test method	JIS R 9001
CaO	High content of CaO	JIS R 9011	≥93.0%
Impurity	Low content of SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	JIS R 9011	
R-CO <sub>2</sub>	Low content of CaCO <sub>3</sub>	JIS R 9011	≤2.0%
Degree of weathering	Low content of H <sub>2</sub> O and CO <sub>2</sub> absorbed from circumstance	JIS R 9011	
Degree of calcination	Light burned or hard burned	4N-HCl titration method	
Size	Size distribution for uses	Classification with sieve	
Others	Low content of S,P and Cr	Chemical Analysis	
	High degree of strength or hardness	Grinding test	

慮することや、篩い下目の小粒物をロットアウトすることも必要である。

### 3. 生石灰の特性値と測定方法

#### 3.1 製鋼用生石灰に求められる品質

Table 5に一般的な生石灰の品質および製鋼用生石灰に求められる品質基準一覧を示す。製鋼用生石灰の品質仕様はJIS R 9001相当品が多く、残留CO<sub>2</sub>が2%以内、CaO濃度93%以上が一般的である。詳細は使用する顧客毎に異なっているが、基本的には高純度、高活性品であることが要求されている。以下これらの試験方法を説明する。

#### 3.2 化学成分・活性度

化学成分測定は「JIS R 9011石灰の分析法」に従って行われる。

活性度は製鋼用生石灰にとって重要な物性の一つである。活性度測定方法をTable 6に示す。活性度に関しては従来、4N塩酸による中和滴定法がその判断基準となっていた。しかし近年、ごみ焼却炉の排ガス脱塩化水素、脱SO<sub>x</sub>に用いられる高反応性消石灰の製造などに、これまで以上に生石灰の活性が重要視される状況の中、水和発熱速度を基準にする管理方法が採られるようになってきた。

各種測定法間の相関性を調査した結果をFig. 4-1およびFig. 4-2に示す。原石の種類によって活性度の値は若干異

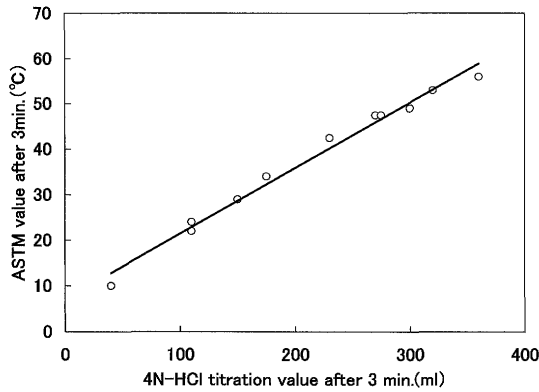


Fig. 4-1. Relationship between 4N-HCl titration method and ASTM method in lime reactivity.<sup>10)</sup>

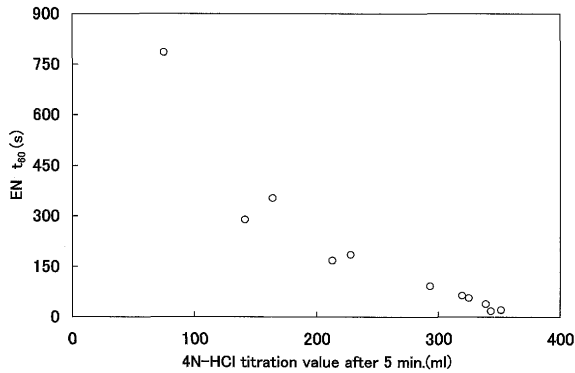


Fig. 4-2. Relationship between 4N-HCl titration method and EN method in lime reactivity.<sup>10)</sup>

なるものの、粗粒滴定法とASTM法および粗粒滴定法とEN法の双方とも比較的良好な相関が得られているが、Fig. 4-2において粗粒滴定法350 mL近傍の高活性域ではEN法では差違が小さくなり、両測定法の相関が薄くなっていく。高反応性消石灰製造においては、生石灰の活性度を評価する指標としてEN459法が使用される場合が多い。生石灰のマイクロ構造に注目する場合、温度活性法がより厳密に生石灰活性を評価できる可能性があると考えられ、今後、製鋼用生石灰の活性度測定方法の検討も必要であろう。

### 3.3 粒度及び強度

石灰石は採掘された後、焼成炉に適正な粒度に整粒されて供給、焼成され、製鋼用生石灰として納品される。サイズは、塊状品で7~35 mm、インジェクション用等の粉状品で0.15 mm以下が一般的である。

生石灰は焼成段階で収縮、塊砕あるいは粉化するが、輸送段階でも粉化し、受け入れ時の発塵による環境問題や集塵ロス問題となることがある。また、原石の焼成段階における適否は、原石のすり減り試験によって評価される。本試験は新規の石灰石源を活用する際および焼成後の生石灰の物理的安定性にとっても重要な項目である。測定方法として土木関係のJIS A 1120, 1121に定められているロサン

Table 6. Measuring methods of reactivity of lime.

Measuring method	content
4N-HCl titration method <sup>9)</sup>	Specimen : CaO under 5mm(50~100g) Procedure: Neutralization with 4 N-HCl solution till 10min. Express: Quantity of 4 N-HCl solution to neutralize by the every minute
ASTMC110	Specimen : CaO under 3.35mm(100g) into water(400ml) Procedure: measure of the temperature of water Express: Raising temperature from start when the time attained at 30sec
EN459-2 (Lime for construction use)	Specimen : CaO under 0.21mm(150g) into water(600ml) Procedure: Measuring of solution temperature Express: Time when the solution temperature attained at 60°C(t <sub>60</sub> )

Table 7-1. Weight loss of limestone on grinding test (JIS A 1121).

Specimen	Decrease with grinding(%)
A (Torigata)	23.2
B (shiriyā)	24.1

Table 7-2. Weight loss of quick lime on grinding test (Based on JIS A 1121).

Specimen	Calcining condition	Reactivity on titration method (ml)		Decrease with grinding(%)
		5min	10min	
A (Torigata)	900°C×1H	309	337	4.7
	900°C×2H	370	406	6.0
	1050°C×1H	408	422	8.2
B (Siriya)	900°C×1H	320	348	5.3
	900°C×2H	381	408	6.4
	1050°C×1H	283	352	3.4

ゼルス試験機などが使用され、10~15 mmのサンプルを破碎媒体とともに攪拌した時の石灰石、生石灰の粉化率を指標とするものである。

Table 7-1に産地別石灰石のすり減り減量を示す。この事例では、地域差がある両石灰石ですり減り量に大きな差があるとは言えなかった。生石灰の場合の焼成条件別すり減り減量をTable 7-2に示す。この場合も両産地に大きな差がなかったが、活性度とすり減り減量の間に正の相関が見られる。すなわち活性が高い場合強度は弱い、焼き締めが進むと強度は増加する。強度に影響を与える生石灰の微小構造に関する電子顕微鏡写真をFig. 5に示す。焼成が進んで硬焼になると結晶が粗大化し、気孔が消滅しているのが分かる。活性度を高くすることとすり減り強度を強化することは両立しにくいというジレンマがある。

## 4. 生石灰の特性に及ぼす製造条件

### 4.1 概要

荒井ら<sup>11)</sup>は各研究者が発表している種々の製造条件（焼成温度・時間，出発物質，雰囲気，水蒸気分圧等）で得られた生石灰の気孔率と比表面積の関係を Fig. 6 に整理して

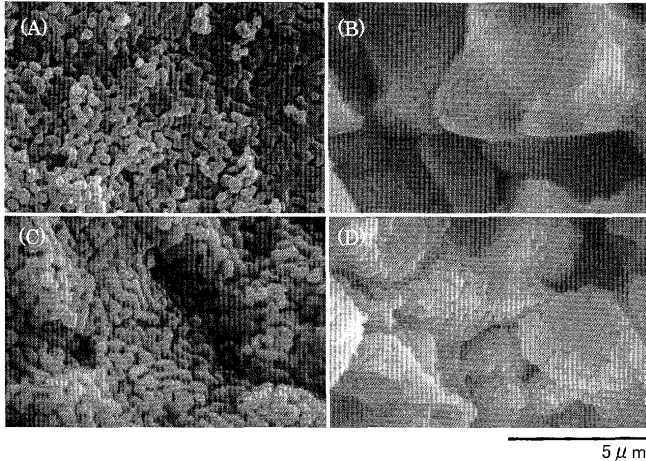


Fig. 5. SEM images of quick lime with various calcining conditions to use for grinding test. (Based on JISA A 1121); (A) 900°C×2 h; (B) 1,050°C×2 h; (C) 900°C×2 h; (D) 1,050°C×2 h.

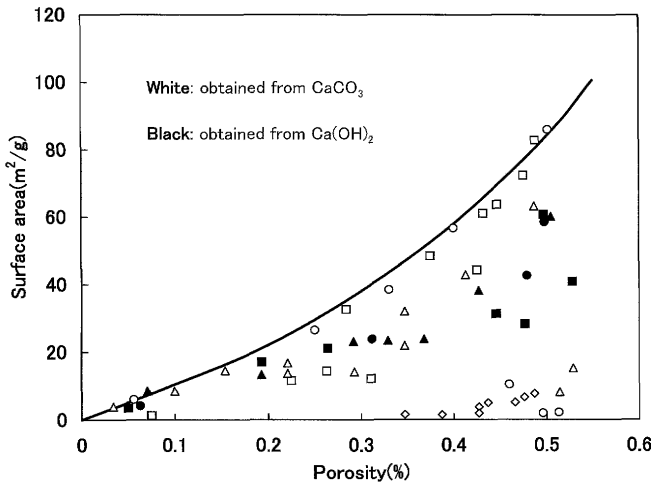


Fig. 6. Relationship between porosity and surface area of CaO, obtained from calcium carbonate and calcium hydrate.<sup>11)</sup>

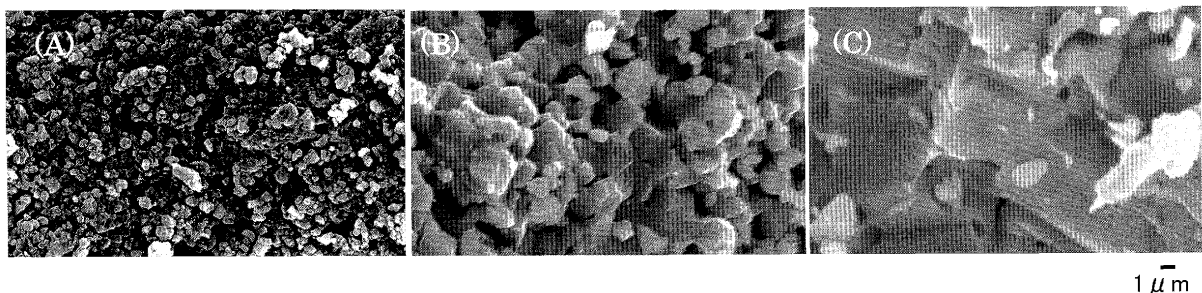


Fig. 8. SEM images of lime with various reactivity. (A) Reactivity: 750~800 mL; (B) Reactivity: 450~500 mL; (C) Reactivity: 200~250 mL.

示した。比表面積と気孔率の間にはある一定の関係がある。町長ら<sup>12)</sup>は石灰石から焼成した生石灰の場合，結晶粒子径が小さいほど活性が高いことを示している。製鋼精錬用には，石灰石から焼成した生石灰を使用するのが一般的であるが，特殊な用途の生石灰には，後述するように  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  から焼成した生石灰も商品化されており，比表面積が大きく，水和反応性は極めて高い。

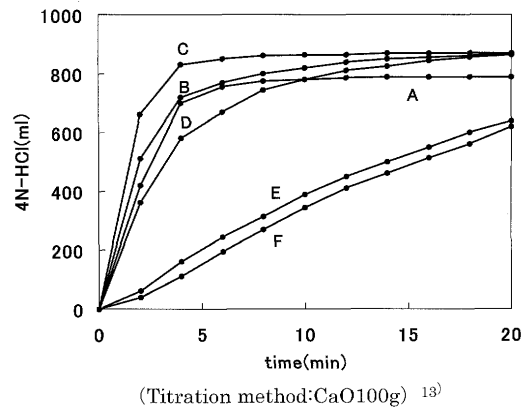
このように生石灰は，製造条件に依存して広範囲の特性を有していることがわかる。以下，生石灰の特性に及ぼす製造条件の影響について，特殊な製造方法も含め概説する。

### 4.2 焼成温度及び時間

#### 4.2.1 活性度

石灰焼成における焼成温度と塩酸滴定活性度の関係を Fig. 7 に示す。硬焼生石灰と軽焼生石灰の時間別滴定曲線は明瞭に区別され，焼成温度上昇により生石灰の反応性が低下していくことが示されている。活性度が異なる生石灰のマイクロ組織を Fig. 8 に示す。マイクロ組織の差異は明瞭であり，活性度の高い生石灰は微細な結晶の集合体であるのに対し，結晶が粗大化し気孔が減少していくに従い，活性が低下する。

#### 4.2.2 比表面積・嵩密度



Specimen	A	B	C	D	E	F
Calcining temperature(°C)	1000	1100	1150	1200	1250	1300

Fig. 7. Difference of reactivity of lime affected by various calcining temperature.<sup>13)</sup>

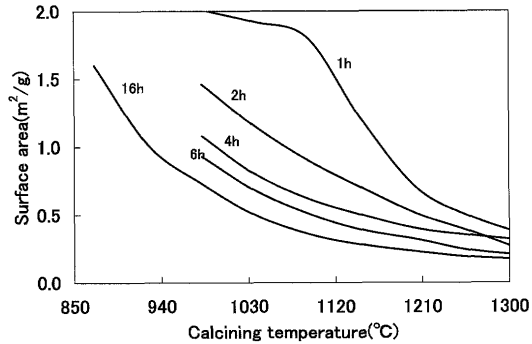


Fig. 9. Relationship between surface area and calcining temperature.<sup>14)</sup>

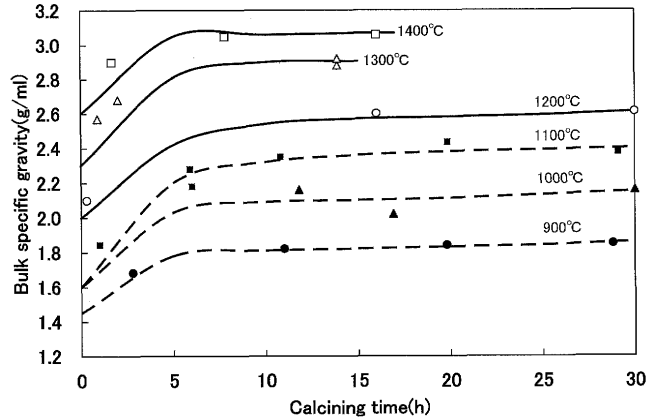


Fig. 10. Relationship between sintering time and temperature to bulk specific gravity.<sup>15)</sup>

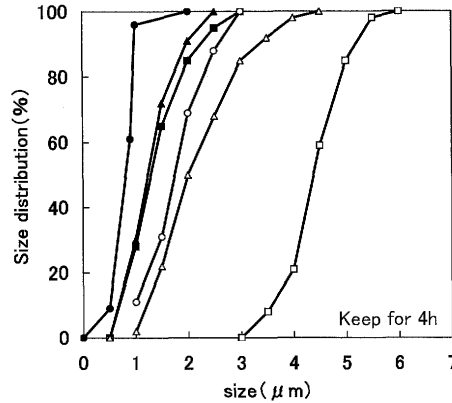
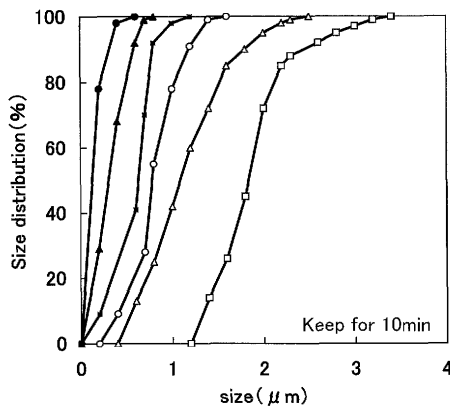


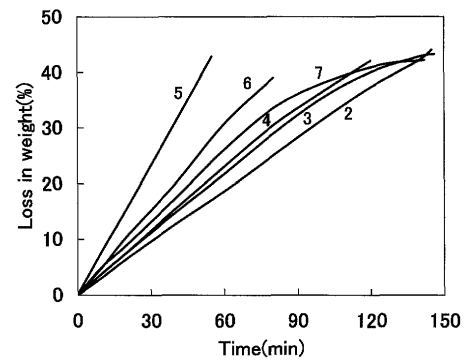
Fig. 11. Change of crystal size by various calcining conditions.<sup>16)</sup> ●: 900°C, ▲: 1000°C, ■: 1100°C, ○: 1200°C, △: 1300°C, □: 1400°C,

活性度を左右する要因として生石灰のマイクロ構造の変化があげられる。Fig. 9に焼成温度、時間と比表面積の関係を示した。これにより焼成温度上昇によってCO<sub>2</sub>が分離して生じた気孔が収縮し焼き締まりが進行していることが予測される。Fig.10に焼成時間と嵩密度の関係を示した。嵩密度は比較的短時間で一定値に達した後、急激な増加はなく、結晶の粗大化に伴う粒界移動により緩やかに増加していくと考えられる。

Fig.11に焼成温度及び時間と気孔率および単結晶の大きさの関係<sup>12)</sup>を示す。焼成温度が高く、保持時間が長いほど結晶粒が成長していくことが明確である。単結晶の大きさは1400°C以上で急激に増大している。

### 4・3 原石

同一の焼成条件であっても、石灰石の産地（鉱床の成因）によって生石灰特性に差異が生じる。原因は結晶質であるかどうか、結晶粒径および不純物の差であると考えられている。Fig.12に炭酸ガス100%、1000°C焼成の石灰石の種類による分解速度の変化を示した。緻密質で結晶が粗い石灰石は焼成速度が小さく、微晶質石灰石は焼成時間が短く、最も結晶が細かいものが最も焼成速度が大きい結果となっている。一方、河原ら<sup>2)</sup>は結晶質石灰石と微晶質石灰石の



Calcination of limestone at 1000°C in pure CO<sub>2</sub> atmosphere

No.	2	3	4	5	6	7
Size and structure	Dense, Coarse Crystalline	Finely Crystalline	Very fine grinded, compact and possessing organic impurities	Cretaceous, fine-grinded		

Fig. 12. Variable rates of dissociation for different species of limestone.<sup>17)</sup>

焼成において結晶質生石灰の方が短時間で活性な生石灰が得られるとしており、さらに相藤ら<sup>18)</sup>は石灰石の焼成において加熱減量と収縮に関して研究し、Fig.13では熱減量速度、Fig.14では収縮率を示した。結晶径が大きいものは熱減量速度が大きく、収縮しにくい。一方、結晶径が小さいものは熱減量速度が小さく、収縮しやすい。最近の研究は

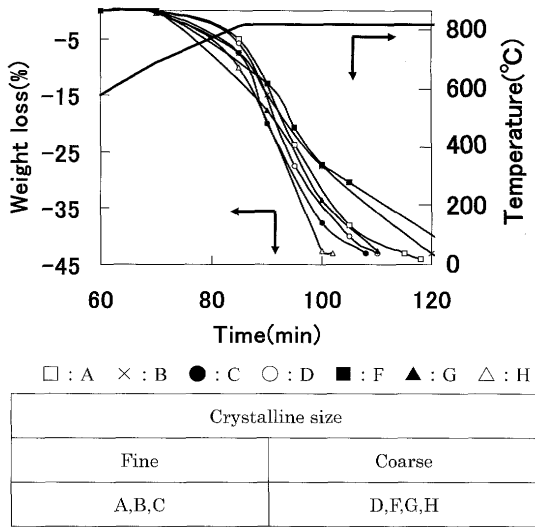


Fig. 13. TG curves of massive limestones (heating rate: 10°C/min, atmosphere: air).<sup>18)</sup>

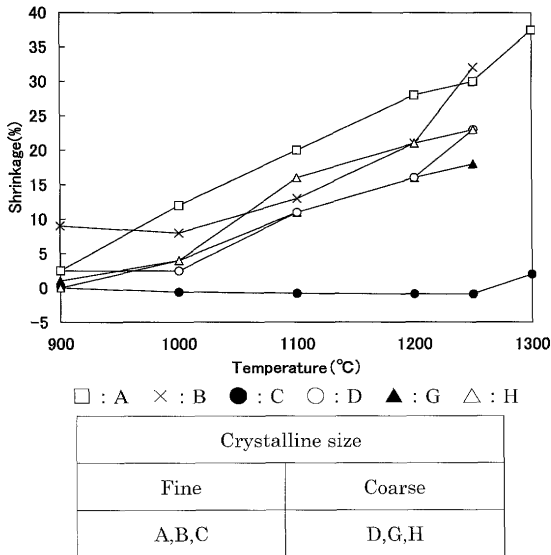


Fig. 14. Relationship between calcining temperature, species of limestone and shrinkage (calcining time: 2 h, atmosphere: air).<sup>18)</sup>

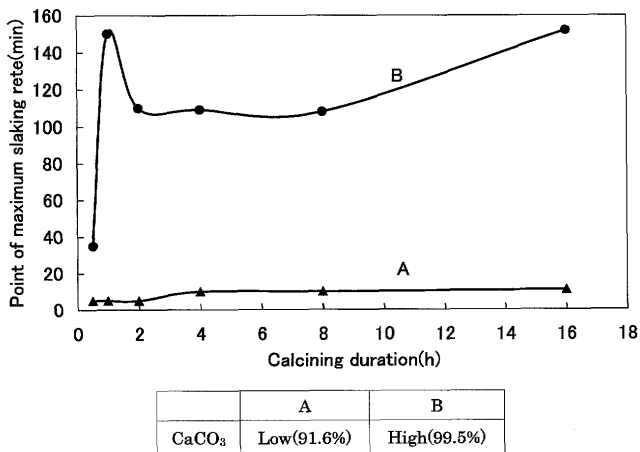


Fig. 15. Comparison with reactivity of quick lime in CaO content (calcining time: 2 h, atmosphere: air).<sup>19)</sup>

この傾向を支持している。

Sonja<sup>19)</sup>は、生石灰活性度に及ぼす石灰石の不純分の影響を調べた。その結果を Fig.15 に示すが、予想に反して、低純度石灰石の方が消化反応速度が大きいことが示され、生石灰の反応速度を決めるのは不純物量ではなく、石灰石の成因による結晶状態であると結論している。この結果は河原ら<sup>2)</sup>も指摘している。

#### 4.4 塩焼き

塩の添加による焼成（塩焼き法）は、通常0.1から0.3%の塩化ナトリウムを添加し焼成するものである。石灰を塩焼きすると白色化することが古くから知られていたため、漆喰等建材に使用されてきた。高活性の生石灰が得られること、不純物成分の気化蒸発が促進されること、結晶粒粗大化などの特徴が塩焼き法にはあることが知られている。

Fig.16に焼成温度と活性度の関係を示した。素焼きのものと比較し塩焼きの場合、900°Cでの焼成で大きな差がないが、1300°Cではその活性に大きな差が生る。

Fig.17-1に焼成時間、温度に対して、生石灰の膨張率お

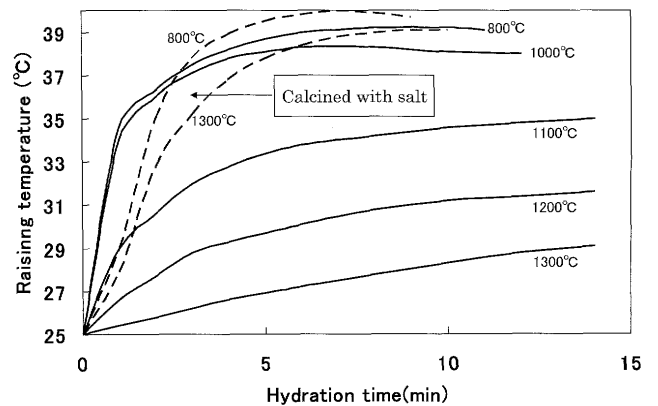


Fig. 16. Hydration rate of lime with and without salt.<sup>20)</sup>

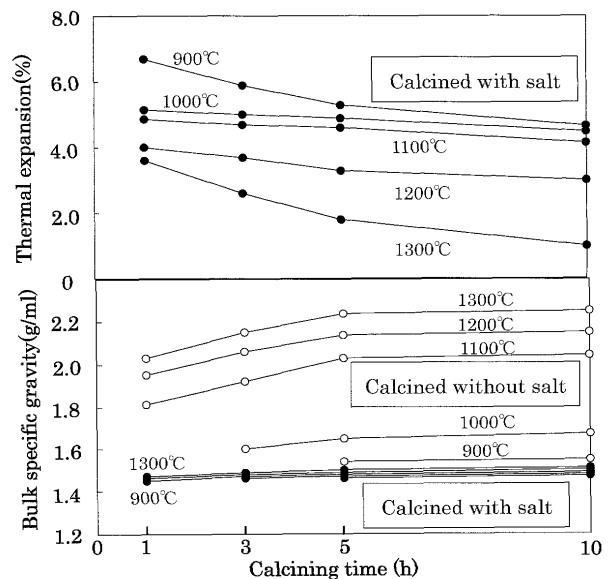


Fig. 17-1. Relationship between calcining time and bulk specific gravity, with and without salt.<sup>20)</sup>

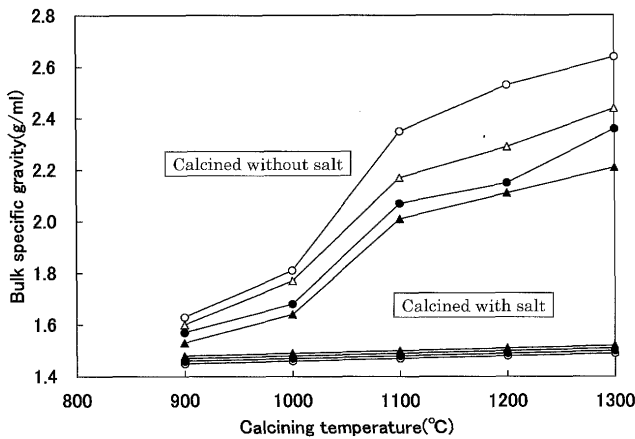


Fig. 17-2. Relationship between calcining temperature and bulk specific gravity of various limestone.<sup>20)</sup>

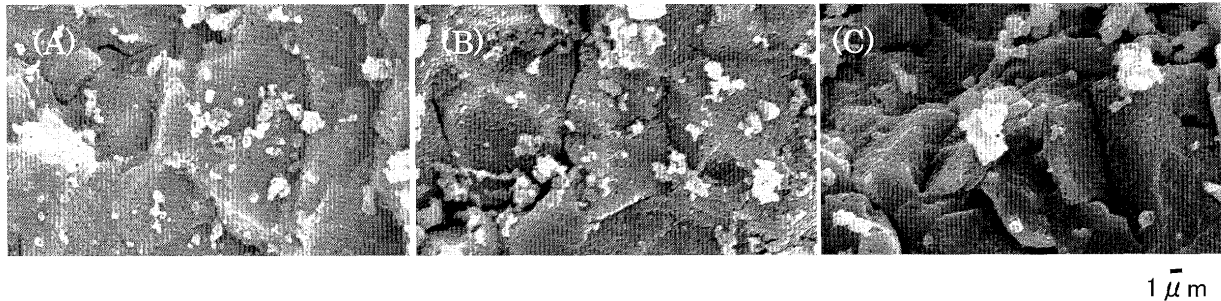
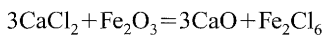
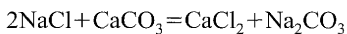


Fig. 18. SEM images of quick lime calcined with steam. (A) Calcined with steam on neutral atmosphere (1,000°C×2 h); (B) calcined with steam on neutral atmosphere (1,000°C×4 h); (C) calcined with steam on oxidized atmosphere (1,000°C×2 h).

および嵩密度におよぼす塩焼きの有無の影響<sup>20)</sup>を示す。また Fig.17-2 に焼成時間を5時間とした場合の焼成温度に対する生石灰の嵩密度の関係を石灰石生産地別<sup>20)</sup>で示す。これによると素焼きの場合は焼成時間、温度が増加すると膨張率は低下し、嵩密度も増加傾向にあることが示されている。一方、塩焼きでは嵩密度は焼成時間、温度に影響を受けず、ほぼ一定の低い値をとる。また、生産地別の石灰石焼成でも、塩焼きの場合は焼成温度に影響を受けず低い嵩密度を保っている。

塩焼きは金属成分の除去効果が顕著で、例えば、以下の反応で鉄分の揮発除去が進むと考えられている。



石灰石中の金属成分の除去効果について Table 8 に示した。各種金属で  $\text{Cr} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Zn}$  の順で除去効果が高いことが示されている。

焼き締まりが少ないことにより、活性度を高温、長時間焼成においても維持することができるため、本焼成方法は、精錬反応効率向上の有効な手段になると思われる。しかし、焼成炉の耐火物及び設備へのダメージが多いため、想定されることから、現在、土中炉で少量生産されているに過ぎず、鉄鋼精錬用に大量生産することは、現時点では

Table 8. Elimination of metallic compounds from limestone scalcined with NaCl. (Calcining time: 2 h, Atmosphere: Air).<sup>18)</sup>

Impurity	Zn	Pb	Cu	Mn	Cr
Content in limestone(ppm)	26	8.1	7.8	72	25
Without NaCl Weight loss(%)*)	69.5	64.3	17.6	3.70	1.21
With NaCl Weight loss(%)*)	98.1	97.6	38.1	18.4	14.3

Limestone size : under 100mesh, Limestone:NaCl=1:20(mass %)

Atmosphere: reduction, Temperature: 1000°C, Heating time: 2H

\*The data represents the average value of three runs

困難であると考えられている。

#### 4・5 水蒸気焼成

水蒸気添加によって活性の高い生石灰を焼成できることが知られている。バーナーなどから水蒸気を炉内に吹込むことで焼成での焼き締まり進行を防ぎ、反応性が高く、ポーラスな生石灰を得ることができる。但しこの方法が適用できるのは中性および還元雰囲気であり、酸化雰囲気では効果が少ないとされている<sup>9)</sup>。最低吹込み量に関しても豎炉において10~60 kg/t生石灰と適正值の幅が大きく、水蒸気吹込み量と生石灰反応性との定量的な関係については明らかにされていない。

水蒸気20 vol%気流中で石灰石を中性および酸化性雰囲気においてラボ焼成した生石灰のSEM像を Fig.18 に示すが、水蒸気吹込み量及び吹込み位置等が適切でなかったためか、水蒸気添加による焼きしまり防止効果は明瞭に認められなかった。

#### 4・6 焼成雰囲気

還元雰囲気焼成すると生石灰の活性度に影響すること及びS含有比が低下することが知られている。Table 9-1 に各種雰囲気での焼成試験結果<sup>20)</sup>を示す。空気焼成に比べ水素雰囲気での焼成の場合、活性度が高く硫黄分も除去されている。窒素雰囲気においても同様に効果が認められているが、この実験では、前述の水蒸気焼成の効果は認められ



Table 9-1. Properties of quick lime calcined by various atmospheric conditions.<sup>22)</sup>

Atmosphere	Calcining temperature(°C)	Surface area(m <sup>2</sup> /g)	Reactivity (°C)*	S(%)	P(%)	CO <sub>2</sub> (%)	Available lime(%)
Air	982	1.83	26.5	0.060	0.008	4.36	84.26
Air	1,038	1.51	22.2	0.072	0.014	0.32	91.23
Air	1,093	1.24	18.1	0.078	0.011	0.30	92.98
H <sub>2</sub>	871	3.14	31.9	0.014	0.011	3.15	83.29
H <sub>2</sub>	927	2.92	40.8	0.006	0.009	0.25	93.97
H <sub>2</sub>	982	3.09	40.5	0.020	0.010	0.29	94.56
H <sub>2</sub>	1038	2.77	41.3	0.016	0.013	0.12	94.51
H <sub>2</sub>	1093	2.22	39.7	0.022	0.012	0.14	94.86
N <sub>2</sub>	982	1.93	35.0	0.018	0.010	0.69	89.62
N <sub>2</sub>	1,093	1.44	29.0	0.010	0.009	0.14	90.92
Water vapor	982	1.22	17.5	0.036	0.009	-	-
Water vapor	1,093	0.85	16.3	0.028	0.008	-	-

\*)Based on ASTM C110 67

Table 9-2. Properties of quicklime calcined by similar to rotary kiln's conditions<sup>22)</sup>.

CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO	Atmosphere	Reactivity (°C)*	Available lime(%)	CO <sub>2</sub> (%)	S(%)	P(%)	Surface area(m <sup>2</sup> /g)
100	-	-	-	-	-	20.4	93.3	0.164	0.027	0.006	1.12
0	93	7	-	-	-	25.1	94.1	0.090	0.012	0.005	0.95
25.4	67.4	5.6	1.5	-	Excess air(10%)	17.6	91.3	0.099	0.055	0.008	0.85
14.9	76.9	6.4	1.8	-	Excess air(10%)	23.2	93.8	0.126	0.036	0.006	1.03
16.3	76.9	7.1	-	-	Excess air(0%)	24.3	93.1	0.091	0.028	0.005	1.01
27.5	66.4	6.1	-	-	Excess air(0%)	24.1	93.2	0.100	0.020	0.006	1.01
16.0	75.1	6.9	-	2.0	CO/CO <sub>2</sub> =0.125	29.4	94.4	0.073	0.005	0.004	1.20
15.7	73.7	6.8	-	4.0	CO/CO <sub>2</sub> =0.255	28.2	92.7	0.119	0.010	0.005	1.20
27.0	65.1	6.0	-	2.0	CO/CO <sub>2</sub> =0.074	27.7	94.5	0.096	0.002	0.005	1.09
26.5	63.8	5.9	-	4.0	CO/CO <sub>2</sub> =0.151	29.0	93.6	0.109	0.004	0.007	1.21

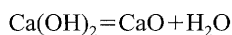
ていない。Table 9-2には実機ロータリーキルンを想定した実験を行った結果を示す。過剰空気雰囲気では活性度の増大、硫黄除去効果は望めないが、還元性雰囲気ではS分の低減が進み、反応性の高い生石灰が得られている。

## 5. 特殊な製造方法

### 5.1 消石灰からの生石灰製造

一般的な石灰石からの焼成と比較して、消石灰からの焼成は、分解温度が低く、低温で焼成できることより気孔の維持が容易になる。その活性度は高く、水和反応熱により短時間で高温まで昇温することが求められる商品では実用化されている。

消石灰の分解反応は次の式で示される。



消石灰の示差熱分析曲線を Fig.19 に示す。脱水反応が開始する温度は約450°Cで、石灰石から焼成する場合（大気圧で約900°C）に比較して低温で焼成できるため、結晶の焼結が進行しにくく、気孔の維持がしやすく、高い水和反

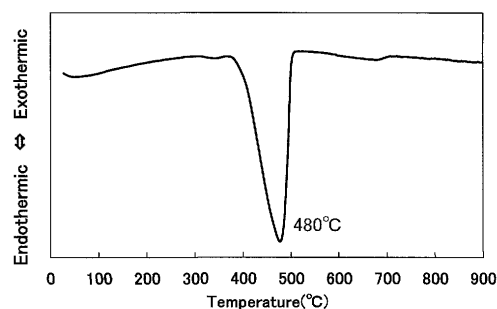


Fig. 19. DTA analysis of calcium hydrate.

応性を実現することができる。

Fig.20に600, 1000, 1400°Cで消石灰から焼成した生石灰のSEM写真を示す。

Fig.21に示すように、消石灰からの焼成では比表面積は25~30 m<sup>2</sup>/gであり、通常得られる生石灰の比表面積1~5 m<sup>2</sup>/gと比較して極めて大きな値となる。

### 5.2 減圧焼成法

減圧下で石灰石や消石灰を焼成すると、以下の反応式により低温で脱炭酸、脱水が可能であり、活性の高い生石灰を得ることができる。

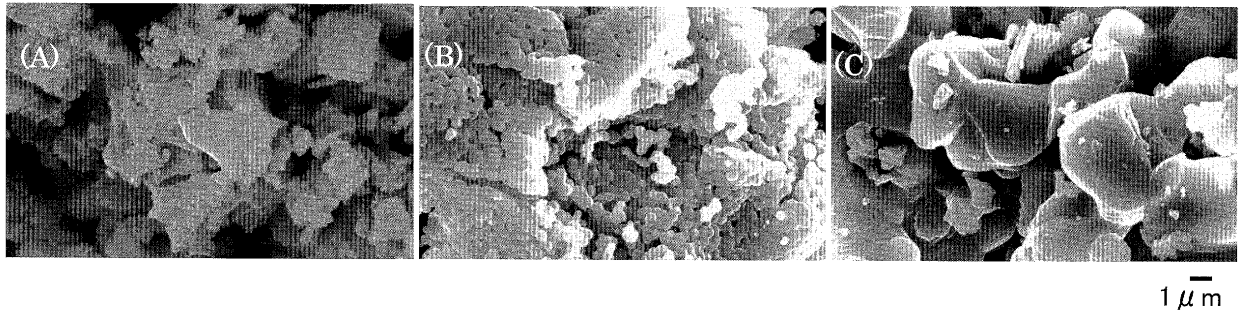


Fig. 20. SEM images of hydrated lime calcined with various temperature. (A) 600°C; (B) 1000°C; 1400°C.

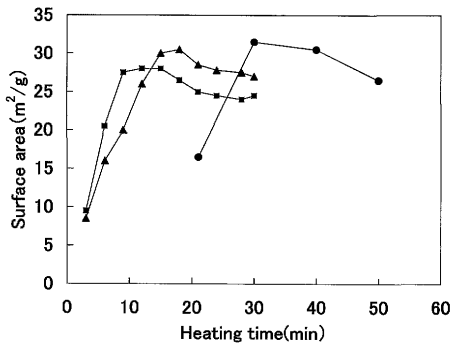


Fig. 21. Relationship between heating time and surface area of calcium hydrate.<sup>23)</sup> ●: 550°C, 1 atm; ▲: 600°C, 1 atm; ■: 650°C, 1 atm.

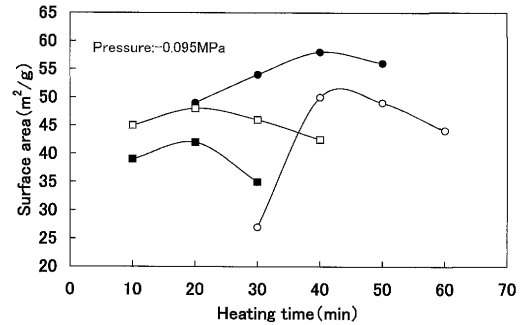


Fig. 23. Relationship between temperature and surface area heated in low pressure.<sup>23)</sup> ○: 450°C, ●: 500°C; □: 550°C; ■: 600°C.

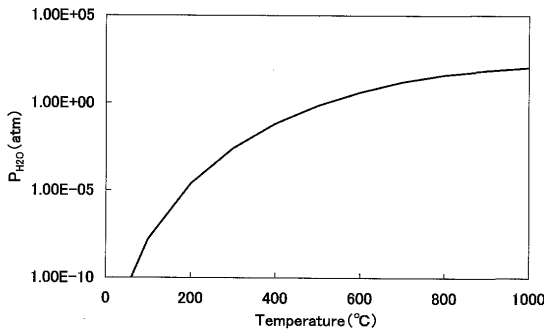
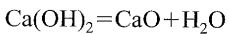
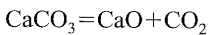


Fig. 22. Relationship between temperature and dissociation pressure of Ca(OH)<sub>2</sub>.



減圧下における消石灰の分解曲線を Fig.22 に示す。減圧下では更に低温での焼成が可能であるため、高活性の生石灰を得ることができる。

減圧下で消石灰を熱分解して得た生石灰の性状を Fig.23 に示す。通常の比表面積 (1~2 m<sup>2</sup>/g, Fig. 9 参照) および細孔容積とは比較にならないほど細孔のある生石灰が得られる。この生石灰の活性度を Fig.24 に、溶鉄の脱硫反応試験結果を Fig.25 に示す。通常の生石灰と比較して良好な活性度及び脱硫反応性が得られた。

減圧焼成した生石灰は極めて反応性が高いため、ドライ N<sub>2</sub> 雰囲気中等、大気中水分との遮断を確実にした保存方

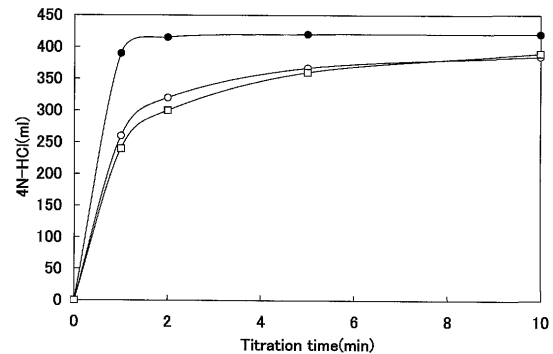


Fig. 24. Reactivity of high reactive lime compared with usual lime.<sup>23)</sup> ●: BET: 3.0 m<sup>2</sup>/g (high reactive lime); ○: BET: 3.0 m<sup>2</sup>/g (light burned lime); □: BET: 1.5 m<sup>2</sup>/g (usual lime).

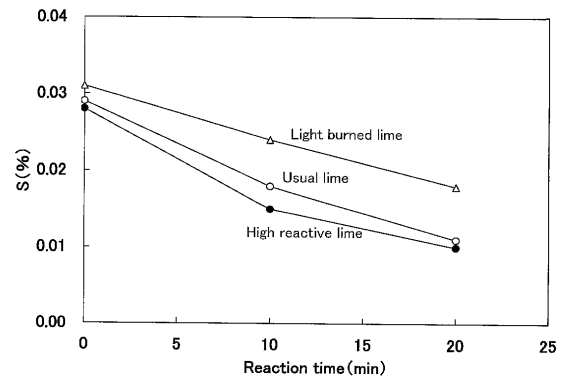


Fig. 25. Capacity of desulfurization of high reactive lime.<sup>23)</sup>

法が必要である。

## 6. 脱硫反応への影響

上田ら<sup>1)</sup>は、脱硫反応に及ぼす生石灰の物性を検討したが、従来考えられていた活性度、化学的性質あるいは見掛け気孔率、高密度などのマクロ的な特性値と脱硫反応に明確な相関は認められず、2ミクロン以上の細孔径を有する生石灰が脱硫反応効率向上に有効であることを示した。Fig.26に細孔分布と脱硫率の関係を示す。2μm以上の細孔の場合、表面積と脱硫量に相関(Fig.26 (b))があるが、1μm、5μm以上の細孔径の場合表面積では結果が整理できないとしている。

河原ら<sup>2)</sup>は、脱硫効率に及ぼす石灰の要因として石灰石の結晶径に言及した。石灰石を焼成する場合、結晶質のものが活性良く焼成できるが、それは微細なクラックが多く存在し、そのクラックが脱硫反応に寄与するとしている。

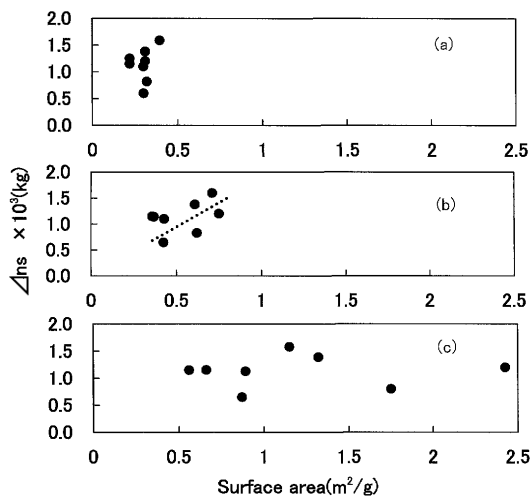


Fig. 26. Relation between desulfurization amount ( $\Delta ns$ ) and pore surface area of CaO particles.<sup>1)</sup> (a)  $5 \times 10^{-6}$  m over; (b)  $2 \times 10^{-6}$  m over; (c)  $1 \times 10^{-6}$  m over.

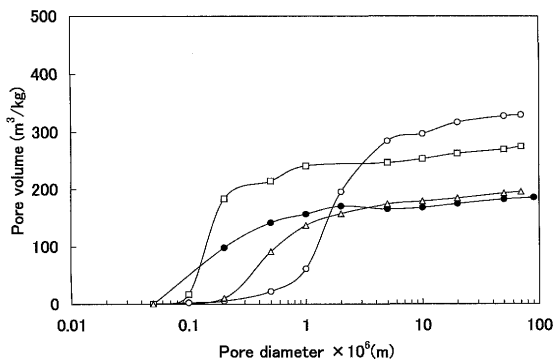


Fig. 27. Pore volume of various lime.<sup>2)</sup> ○: Pelletized lime; ●: massive lime; ■: rotary kiln lime; △: annular shaft kiln lime.

脱硫反応に最適な細孔径を作製するための焼成方法として、造粒石灰焼成方法の実験が行われている。ペレット造粒された石灰石粒は、石灰石塊に比較して焼き締まりが少なく微細な気孔も維持できるとしている。Fig.27に焼成後の気孔率分布を示した。細孔形成においてロータリーキルンがシャフトキルンよりも優位性であることが示されている。

## 7. おわりに

本稿では、生石灰の特性に及ぼす焼成条件の影響に関し、鉄鋼精錬に一般的に用いられる製造方法以外の特殊な製造方法も含め現状を概説した。石灰はかなり広範囲の特性を持ち得る素材であることを理解していただければ幸いであり、更なる精錬の効率化を迫及した研究が進展する中で、生石灰に求められるミクロ的、物理的な特性・構造、きめ細かな品質指標が明確になってくることを期待している。

近年、脱蛍石精錬を契機として、カルシウムアルミネート系、CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系、脱硫用ドロマイト系等のフラックスの提案が盛んである。今後、数多くなされるであろう新たなフラックスの研究開発の中に、生石灰自体のミクロ的な特性が関与することも十分予想される。石灰業界としては、従来の生石灰品質の安定及び向上とともに、新たな高機能生石灰の開発と提供に務めていく必要があると考えている。

## 文 献

- 1) M.Ueda, T.Iida and K.Wakabayashi: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **252** (1994), 314.
- 2) M.Kawahara, T.Mitsuo, Y.Sassa and K.Katoh: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989) 3, 462.
- 3) M.Ueda, Y.Fujita, K.Nakai, T.Toshimori and Z.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989) 1, 58.
- 4) 石灰石鉱業協会編：日本の石灰石, (1983), 46.
- 5) 石灰石鉱業協会編：日本の石灰石, (1983), 66.
- 6) 日本石灰協会編：石灰ハンドブック, (1992), 701.
- 7) 石膏石灰学会編：石膏石灰ハンドブック (1972), 熱力学的データ.
- 8) K.Murakami: *Sekkai*, **26** (1940).
- 9) 日本石灰協会編：石灰ハンドブック, (1992), 26.
- 10) 村田 隆：石灰工業技術大会講演大会, (2002).
- 11) T.Yasue and Y.Arai: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **258**, (1995), 356.
- 12) 森嶋浩史, 田中 智, 町 長治：無機マテリアル学会講演会, (2005).
- 13) K.Fukuro and S.Matsumura: *Sekkou-to-Sekkai*, **100** (1969), 127.
- 14) H.R.Staley and S.H.Greenfield: *I.&E. Chem.*, **3** (1949), 41.
- 15) J.Wuhrer: *Zement-Kalk-Gips*, **6** (1953), 354.
- 16) O.Sakaeda and M.Fujiwara: *Sekkou-to-Sekkai*, **100** (1969), 106.
- 17) R.S.Boynton: *Chemistry and Technology of lime and limestone*, 150.
- 18) S.Aitoh, T.Yamazaki, Y.Umetsu and E.Narita: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **5** (1998), 113.
- 19) S.Hogewoning: *International Lime Congress*, (2004).
- 20) I.Hooji and J.Kiyoto: *Sekkou-to-Sekkai*, **66** (1963), 187.
- 21) S.Aitoh, Y.Umetsu and E.Narita: *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **4** (1997), 13.
- 22) J.H.Fishwichi: *Rock Products*, No. 7, (1970), 84.
- 23) 伴藤 勇：石灰工業技術大会講演大会, (2003).