

石灰の製造法と性質

かさ い じゆん いち
笠 井 順 一*

1. まえがき

石灰とは生石灰（酸化カルシウム）と消石灰（水酸化カルシウム）の総称であり¹⁾、その工業原料は石灰石である。石灰の製造は石灰石を焼成して生石灰とし、これを消化（生石灰を水和させること）して消石灰とする単純なものである。その製造の歴史は古く5,000年前とされているが、わが国では約300年前ごろである。

現代の製造方法は昭和37年にウェストオーフェン炉の輸入に始まり、その後、ベッケンバウハ炉、シーメンズ炉、メルツ炉などの新型炉の輸入がなされ、さらに改良されて、特にこの10年間におけるわが国の石灰工業は飛躍的な進歩を遂げた。

石灰石および石灰などの用途は表一および表二に示すように大量の用途があり、工業の基礎原料として重要なものである。また、近ごろは土質安定用の新しい材料として需要が増加してきた。

本稿は土質関係の方々に気楽に読んでいただけるよう心がけて記述しようとするものである。

2. 石灰の原料

原料となる石灰石は日本の各地に産出し、炭酸カルシウム（CaCO₃）の含有量が97%以上のものが多い⁴⁾。

炭酸カルシウムは結晶学上、表三のように三つの形態がある。

石灰石が地圧や地熱を受けて結晶化が進むと大理石となる。工業原料用の石灰石はち密な微細なカルサイトよりなるものが望まれる。それは、焼成中に砕けて、炉の通風を妨げることが、少ないからである。

石灰石や大理石は着色していることが多いが、これは有機物に原因することが多いので焼成すると白色となる。

ドロマイトは炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの複塩として、石灰岩の層に産出する。わが国の各地に産出するが埋蔵量や採掘量の点では栃木県が主産地である。

石灰石の成因は貝殻、サンゴその他の生物の遺骸のタイ積したもの、あるいは大気中の炭酸ガスや有機物の分解によって生じた炭酸

表一 石灰石およびドロマイトの用途別出荷量²⁾
(昭和50年度)

用 途		石灰石×1,000 t	ドロマイト×1,000 t
セメント		80,445	—
鉄鋼製錬		26,630	1,683
苦土カル(肥料用など)		—	544
土 建	コンクリート用	6,633	127
	道 路 用	13,436	949
	そ の 他	2,658	88
	計	22,727	1,164
石 灰		8,764	—
タ ン カ ル		3,972	—
ソーダ・ガラス		765	248
そ の 他		1,147	952
合 計		144,449	4,591

(通産省調査統計部資料)

表二 石灰およびドロマイト製品の用途別出荷量³⁾
(昭和50年度)

用 途	生石灰 ×1,000t	消石灰 ×1,000t	石灰の合計 ×1,000 t	ドロマイト ×1,000 t	
				軽 焼	水酸化
製 鉄 用	5,181	5	5,187	417	—
化学工業用	1,942	617	2,559	55	—
公害防止用	84	280	364	—	—
農 業 用	85	211	296	80	13
土質安定用	213	30	243	1	0.2
上水・下水	1	176	177	—	—
左 官 用	1.3	136	137	—	126
非鉄金属・鉱山用	44	87	132	—	—
軽量コンクリート用	61	0.2	61	—	0.1
練(豆)炭用	0	26	26	—	—
そ の 他	60	67	120	—	—
合 計	7,669	1,638	9,308	554	140

表三 炭酸カルシウムの結晶変態

	分子式	分子量	結晶系	密 度	存 在
カルサイト	CaCO ₃	100.09	六方	2.71	方解石, 石灰石, 大理石, 卵の殻
アラゴナイト	CaCO ₃	100.09	斜方	2.93	アラレ石, 二枚貝の殻
バテライト	CaCO ₃	100.09	六方	2.54	人工

* 工博 日本大学教授 生産工学部工業化学科

ひろば

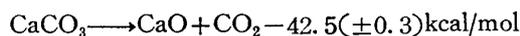
表—4 近代化された石灰炉の種類と能力(昭49末)⁵⁾

炉の名称	基数	生産能力(t/日)	1基平均生産能力(t/日)
ロータリーキルン	23	7,330	319
ウェストオーフェン	1	100	100
ベッケンパツハ	34	7,980	235
シーメンス	21	2,750	130
メルツ	33	4,960	150
国産	18	1,020	57
カルシマチック	2	500	250
合計	132	24,640	—

ガスが海水中のカルシウムイオンと反応して炭酸カルシウムとして沈殿したものである。これが地殻変動で海底が陸になったものが石灰山となっている。したがって、石灰石や大理石の産出するところは大古は海底であったので、成因によっては海棲生物の化石が含まれている。

3. 生石灰の製造

炭酸カルシウムを加熱すると次式のように、



吸熱反応が起こる。何度でこの反応が起こるのであろうか。それは、炭酸ガスの分圧が1気圧になるためには900℃に近い温度が必要である。すなわち、大気圧下では900℃に近い温度で石灰石より生石灰が得られる。加圧下では高温で、減圧下では低温で生石灰ができるが600℃以下ではいくら減圧にしても生石灰はできない。

実際の石灰工場では1,100~1,300℃で石灰石を焼成することが普通である。理論温度より実際の焼成温度を高くする理由は焼成時間の短縮による生産能率を上げる目的による。

昭和37年以前の石灰焼成は石灰石と石炭あるいはコークスを交互に立炉に投入し、炉の中ごろで焼成し、炉の下から生石灰を取り出す方法で1基の炉の生産能率も1日に10~20t程度というものがあつた。今日も残ってはいるが、前に述べたように新型炉の採用により量産とオートメーション化が行なわれるようになって、昭和49年末においては表—4のように新型炉が運転されている。

簡略に各炉について述べよう。

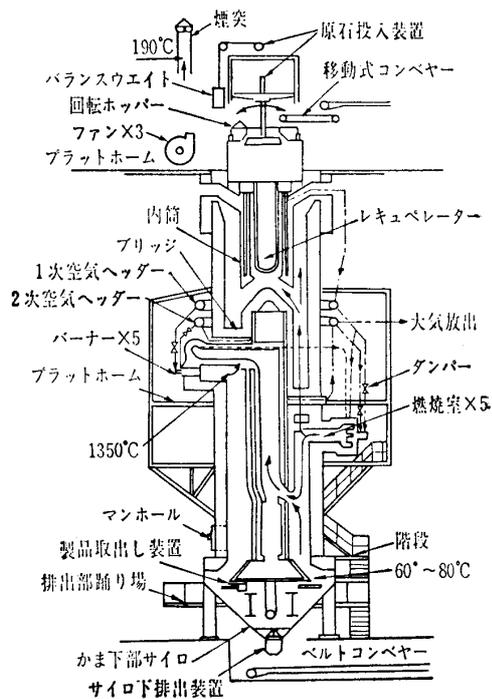
ロータリーキルンはセメント製造に準ずるものである。

ウェストオーフェンは現在吉沢石灰にあり世界唯一のものといわれている。バーナーに工夫がしてある。

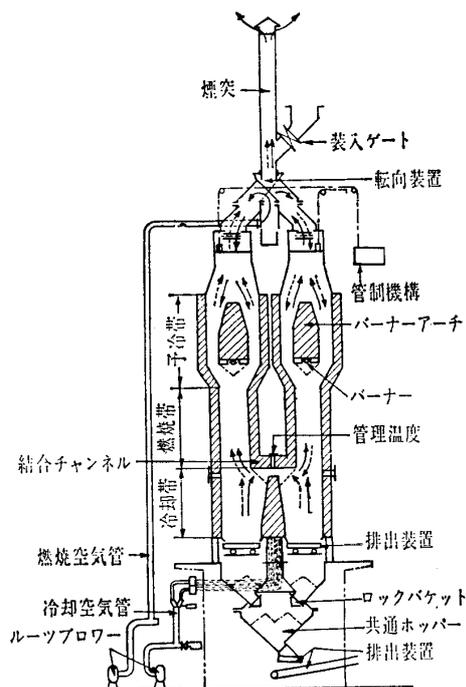
ベッケンパツハは二重円筒式のもので、その例は図—1のような構造のものである。軟焼生石灰製造に適す。

シーメンスは横走流焼成式のもので、四角形の炉で、炉の一つの壁面より1,150℃の熱風を送り、向いの壁から850℃で排ガスが抜けるようにして焼成を行なう。

メルツは並向流蓄熱式のもので、図—2に示すものは2筒式であるが、3筒式のものがある。



図—1 ベッケンパツハ炉(自立式)の構造



図—2 メルツ炉(2筒式)の構造

2筒式で説明すると、炉頂より原料石灰石が投入される(そのとき、別の筒の炉頂は密閉される)。投入された石灰石が炉内を降下するとき、バーナー部分よりチャンネル部分まで並行流で焼成される。その排ガスはチャンネルより別の筒に進み、その筒の炉頂へ向う。ここでは石灰石と排ガスは向流となり、石灰石を焼成し、さらに上部の石灰石を予熱する。この操作を13分ごとに炉頂よりの石灰石の投入、あるいは排ガスの排出を切りかえる方法である。少し

硬焼の生石灰の製造に適する。

カルシマチックは移動床火格子形式のもので、石灰石が円形の炉内を一周する間に焼成する方法のものである。

その他、小形化した国産炉があり、また流動焼成炉などが検討されている。

4. 消石灰の製造

酸化カルシウム（生石灰）に水を作用させると、次式のように発熱反応を伴って水酸化カルシウム（消石灰）となる。



すなわち、純粋な生石灰 1,000 g に水 321 g を作用させ、もし水が全部 CaO に結合したとすると、Ca(OH)₂ は 1,321 g できることになる。そして、そのとき 278kcal の熱を発生する。しかし、これを実際に行なうと消化の初期の急激な発熱のために、加えた水の一部は、CaO に結合する前に蒸発する。したがって、蒸発する水量だけ余分に水を生石灰に加えなくてはならない。生石灰の活性度やその他の条件で異なるが、一般の製造では理論量の約 2.5 倍の水を用いる。このようにして消化すると粉状の消石灰が得られる。さらに反応を完全にするために 1 日くらい熟成そうにて、未消化の CaO が残らぬようにする。その消化機には各種のものが考案されている。

5. 石灰の性質

5.1 一般性質

生石灰および消石灰の一般的性質を表-5 に示す。

水酸化カルシウムの溶解度は表-6 のように温度が低いほど、溶解度が高い。酸化カルシウムの溶解度は定めにくい、一般に CaO → Ca(OH)₂ になるまでは過飽和となるが、水和が平衡に達すると Ca(OH)₂ の溶解度に近づく。

表-5 生石灰および消石灰の一般性質

名称	学術名	化学式	分子量	密度	結晶系
生石灰	酸化カルシウム	CaO	56.08	3.37	等軸
消石灰	水酸化カルシウム	Ca(OH) ₂	74.09	2.24	六方

表-6 水酸化カルシウムの溶解度⁶⁾

温度(℃)	Ca(OH) ₂ (g/100 cc)	CaO として (g/100 cc)
0	0.185	0.140
10	0.176	0.133
20	0.165	0.125
30	0.153	0.116
40	0.140	0.106
60	0.116	0.088
80	0.092	0.070
100	0.071	0.054

表-7 生石灰のカサ比重、空ゲキ率、比表面積(例)⁷⁾

生石灰の種類	カサ比重 (g/cm ³)	開口空ゲキ率 (%)	全空ゲキ率 (%)	比表面積 (cm ² /g)
軟焼	1.59	52.2	52.5	19,700
(中間)	2.09	35.9	37.6	3,200
硬焼	2.81	10.2	16.1	400

※開口空ゲキ率は水銀圧入空ゲキ率測定器で測定した。

$$\text{全空ゲキ率} = \frac{r - r_R}{r} \cdot 100$$

r : 生石灰真比重 3.35

r_R : カサ比重

5.2 軟焼生石灰と硬焼生石灰

生石灰が純粋であれば熔融温度は 2,572℃ である。したがって“焼締”の現象は起こらない。しかし、普通の石灰石には微量の不純物が含まれているので、焼成温度によって得られる生石灰の性質は異なる。

石灰石を低温 (900~1,100℃) で焼成して得られる生石灰は一般に活性度が高く、水に投入されると急激に発熱して Ca(OH)₂ となる。このような生石灰は軟焼生石灰と称せられる。しかし、高温で焼成されると活性度の低い硬焼生石灰ができる。その性質は表-7 のように、焼締によって、硬焼生石灰の空ゲキ率が減少する。しかし、軟焼では焼締が起こらず空ゲキ率が高い。すなわちポーラスであるので水と反応しやすい。

5.3 生石灰と水の反応

活性度の高い生石灰を多量の水に投入すると、瞬間的から 1 分以内でその温度は最高に達し石灰乳となる。生石灰と水の比が 1 : 0.5~0.8 であると、消化後は普通粉状化する。これに対して、活性度の低い硬焼生石灰は水に投入されても、ただちに水とは反応せず数分あるいはそれ以上の時間が過ぎてからでないと水和を開始しない。軟焼生石灰も風化をうけると活性度は下がる。

人為的に活性度の高い生石灰の水和を遅くする主な方法をつぎにあげる。

① ショ糖、クエン酸ナトリウム、グルコン酸塩、グリセリンのようにアルカリ性でもカルシウムイオンを封鎖する化合物の水溶液中では生石灰の水和は遅れる⁸⁾。

② アルコール、アセトンのような水溶液中でも水和は遅れる⁹⁾。

③ ケイ弗酸ナトリウムのようなケイ弗酸塩を生石灰粉末に少量添加すると、水和は遅れ、また自硬性となる¹⁰⁾。

④ 前項③にアルカリを共存させると、さらに水和は遅れ、条件によっては数時間以上水和が遅れる¹⁰⁾。

⑤ 水ガラスや塩化アルミニウム水溶液中に生石灰を投入すると、生石灰表面に反応生成物の膜ができて、水和が妨げられる。

⑥ 生石灰にセッコウ、その他の添加物を加えボールミルなどで、よく摩砕すると条件によっては水和が遅れたり、自硬性を生ずることがある¹¹⁾。

ひろば

つぎに、焼成前に添加物があって低温焼成で水和が遅れる例をつぎにあげる。

⑦ 石灰石や消石灰粉末に少量の酸化銅を添加して焼成された生石灰は水和が遅れ、かつ自硬性を生ずる¹²⁾。

⑧ 酸化銅の代わりに水酸化ナトリウムのようなアルカリ分を添加焼成された生石灰の水和は遅れる¹³⁾。

⑨ 前項において、硫酸イオンを共存させると自硬性を生ずる¹⁴⁾。

⑩ 古いかき貝殻にはアルカリと硫酸イオンを含みがちでその焼成物粉末は自硬性となる¹⁴⁾。

なお、生石灰が水和し硬化するとき体積の膨張がある¹⁵⁾。

5.4 消石灰に自硬性を与える方法

消石灰は化合水をとらないので、これを水と練っても固まらない。“しっくい”の壁が固まるのは空中の炭酸ガスが作用して、表面より炭酸カルシウムとなり、空ゲキを減少しながら固化することによる。消石灰の加圧成形物に炭酸ガスを十分に通すと、発熱反応を伴って硬化し、条件が良ければ天然大理石程度の高強度にすることができる^{16),17)}。

消石灰に何かを加えて自硬性にする方法をつぎに述べてみよう。

① 高炉セメントで知られているように、急冷高炉スラグと消石灰の混合物は水硬性がある。

② ローマ、ギリシャの古代建築に用いられたように、可溶性シリカを含む火山灰、白土類、粘土などに消石灰を加えると、その水和反応は徐々にではあるが進行する。一般にポゾラン反応と称せられている。

③ 天然の明ばん石粉末を消石灰に配合すると凝結硬化する。たとえば、比較的純度の高い明ばん石粉末を消石灰に10%添加すると凝結始発は2時間から3時間で、圧縮強さ 50~75 kg/cm² となる¹⁸⁾。

④ 前項の③において明ばん石をあらかじめ550~600℃

にか焼したものは少量の添加でも硬化速度が早い¹⁸⁾。

可溶性シリカを含む粘土に消石灰や生石灰粉末を添加すると、②項のポゾラン反応のほか、可溶性アルミナとの反応も起こり、かつカルシウム分が粘土に吸着して、その粘土の保水状態を変える性質もあり、土質安定に応用されている。

6. おわりに

石灰の用途は表-1, 2のように広い範囲に及ぶが、本稿では土質安定に関する性質が主となった。以上少しでも何かのお役に立てば幸いである。

参考文献

- 1) JIS R 9200
- 2) 通産省調査統計部資料
- 3) 石灰, No. 246, 4~5, 1976
- 4) 大野, 藤山: 石膏石灰, No. 13, 15, 1954
- 5) 石灰, No. 240, 15, 1975
- 6) Boynton: Chemistry and technology of lime and limestone 177, 1966
- 7) 石膏石灰ハンドブック, 135, 昭47, 技術堂
- 8) (実験例として), Mellor, J.W.: A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol III, 680, 1956
- 9) 同上, 679, 1956
- 10) 下田・笠井・恩田・吉田: 石膏石灰, No. 102, 243, 1969; 日本特許 686714, 729600
- 11) 青木・中原: 石膏石灰, No. 72, 189, 1964
- 12) 町長・宮岡・笠井: 石膏石灰学会他3学会共催学術講演会(昭和51年6月20日)札幌にて
- 13) 笠井・塚田: 石膏石灰, No. 21, 1, 1956
- 14) 笠井・山崎: 石膏石灰, No. 28, 26, 1957
- 15) 森・下田・岡田・笠井: 石膏石灰, No. 130, 101, 1974, その他
- 16) 笠井: 石灰 No. 173, 44~47, 1970
- 17) 松田・山田: 石膏石灰, No. 125, 170, 1973
- 18) 笠井・中原: No. 70, 108, 1964

(原稿受理 1976. 9. 28)

土の試験・調査実習書

土質工学会編
教育関係資料編集委員会

当学会発行の「土質調査法」「土質試験法」を初心者向けに簡潔でわかりやすくした実習書。

定価 1,800円, 会員特価 1,500円
B5判 本文300ページ, 送料1冊240円
巻末にデータシート 53枚付

申込み先 社団法人 土質工学会 東京都港区西新橋1丁目13番5号(東亜別館)
〒105 ☎(03)502-6256~9 振替東京 4-40786