

卵殻微粉末の流動高分散熱処理による多孔質酸化カルシウムの製造

鹿児島大学大学院理工学研究科・准教授 中里 勉

■ 緒 言

鶏卵の生産は全国で年間 250 万トン¹⁾、うち卵殻は総重量の 11% を占めるため、国内で毎年 27 万トン廃棄されている。卵加工品製造過程から廃棄される卵殻は 20 万トンに達すると言われ、地球環境保護の観点から土壌改良剤や健康食品、化粧品原料などへ再資源化する努力がなされている。しかしこれは卵殻の全廃棄量の 2 割程度であり、残り 8 割は処分費用をかけて焼却、埋め立て処分されているのが現状である。

そこで本研究では卵殻の新たな利用方法として、卵殻微粉末に我々独自の流動高分散熱処理(粉粒流動層によるか焼)を施し、多孔質酸化カルシウムを合成した場合の低露点下における吸湿性について検討した。粉粒流動層を用いる利点として、微粒子ほど反応に有利であること、低温でのか焼が可能と成り多孔質化が期待できること、既往の研究^{2,3,4)}で石灰石微粒子から多孔質酸化カルシウムが得られることが挙げられる。

粉粒流動層による卵殻微粉末の流動高分散熱処理の概念図を図 1 に示す。粉粒流動層とは、粒子径数十 μm 以下の付着・凝集性の強い微粉体を、気流に容易に飛び去られることなくかつ凝集体の形成を抑えながら流動化する流動層である。粗い粒子が媒体粒子となり微粒子を保持しながら流動化するので、微粉末の熱分解反応を従来よりも低い温度で行わせることが可能であるのが特徴である。

本研究の目的は、粉粒流動層にて卵殻微粉末をか焼した場合のか焼率に及ぼす層内温度や原料微粉末の粒子径の影響、低露点下での吸湿前後のガス種の物理吸着・化学吸着量の定量、ならびに吸湿前後の細孔特性の変化について明らかにすることにある。

■ 方 法

媒体粒子には平均粒径 300 μm のアルミナボール(密度 $\rho_{\text{op}}=3600\text{kg/m}^3$ 、常温での最小流動化速度 $U_{\text{mf}}=0.104\text{m/s}$)を使用した。原料微粒子には卵殻膜の影響を避けるため市販の卵殻微粉末(カルホープ、平均粒径 8.4 μm)及びそれを振動ミル(TI-100-10ml、C.M.T.)で 55 秒、180 秒粉碎した平均粒径 7.5 μm 及び 4.8 μm の試料を用いた。流動化ガスには露点(D.P.)が 238K、<193K の乾燥空気、ならびに D.P. <223K の窒素を用いた。

図 2 に粉粒流動層か焼試験装置の概略図を示す。本装置は原料微粉末を気流輸送により連続供給するマイクロフィーダ(MF-1、鈴木商工)、粉粒流動層反応器、排出ガスを冷却する水冷部、生成物微粉末を捕集するフィルタジャケットからなっている。粉粒流動層の反応器本体には内径 25mm(上部拡大部の内径 40mm)、全長 0.80m(上部拡大部の長さ 0.20m)の焼結板付き石英ガラス製カラムを使用した。

か焼試験の手順は次のとおりである。媒体粒子を静止層高 $L=0.05\text{m}$ まで充填し、流動化ガスを空塔基準ガス速度 $U=0.50\text{m/s}$ で層内温度(T)を一定温度(1073 ~ 1173K)に保ちながら流動化した。その時の温度分布は図 3 の通りである。定常状態を確認した後、原料微粉末を所定の供給速度 $F=8 \sim 11\text{g/h}$ でマイクロフィーダにより流動層内の分散板から高さ 20mm の位置に連続供給し、層内でか焼させた。そしてガスと共に飛散してくる生成物微粉末を排出ガスとともに水冷管にて冷却後、下流に設置した円筒濾紙製フィルタにて捕集した。捕集した生成物微粉末はフィルタジャケットごと密閉を維持しながら、あらかじめ露点 -35°C の空気雰囲気グローブボックス内にて手早く取り出し、ラミジップにシーラを用いて封入後、デシケータにて保存した。

捕集した生成物微粉末試料の一部を TG/DTA 同時測定装置(DTG-60, SHIMADZU)を用いて熱重量分析を行い、1173K まで加熱して未分解成分の炭酸カルシウムを定量することによりか焼率(X)を算出した⁵⁾。また生成物微粉末の BET 比表面積、細孔径分布は自動ガス吸着量測定装置(BELSORP-18、日本ベル)を用いて低温窒素吸脱着法により求めた。また同装置を用いて得られる窒素の脱着等温線を基にして D-H 法により生成物微粉末の細孔径分布を決定した。

また室温において露点 270 ~ 273K の低露点空気流通下にて生成物微粉末の吸湿試験を行った。グローブボックス内にアルミニウムパン、メタルメッシュ、電子天秤をあらかじめ配置し、グローブボックス内に 30L/min の水蒸気/空気(D.P.=270 ~ 273K)を流通させながら、試料を充填したラミジッ

プをグローブボックス内に入れて開封後、取りだした微粉末試料をメタルメッシュに盛りアルミニウムパンの上に高さ 1mm 程度に均一に振りまいた。そして初期重量(200 ~ 245mg)を電子天秤で迅速に測定後、そのまま静置させて吸湿試験を開始した。この間の作業時間は 30s 以内であった。そして、試験開始から 42 ~ 73h 後までの所定の時刻における重量増加を測定した。

■ 結果

【卵殻微粉末原料の熱重量分析】

図 4 に卵殻微粉末(平均粒径 $d_p=4.8\mu\text{m}$)の示差熱/熱重量分析結果を示す。800K 付近までに発熱を伴う重量損失が観測され、1150K までに吸熱を伴う重量損失が観測された。前者は原料中に含まれる有機物に由来し、後者は炭酸カルシウムに由来する重量損失と考えられる。純粋な炭酸カルシウムの理論重量損失は 44% であり、結果がこれに近かったことから、本研究では近似的に卵殻微粉末を炭酸カルシウム 100% と見なしか焼率を求めた。

【か焼率】

図 5 に微粒子径および流動化ガスの種類を変化させた場合のか焼率に及ぼす層内温度の影響を示す。層内温度が高いほど、また微粒子径が小さいほどか焼率は増加した。ただし例外的に $8.4\mu\text{m}$ と $7.5\mu\text{m}$ の結果は傾向が逆転した。この考察については後述するが、粉碎前(BG)と粉碎後(AG)で粒子径がほとんど変わらないことから、別の要因が考えられる。最も高いか焼率は微粒子径が $4.8\mu\text{m}$ で 1173K の場合の 0.797 であった。しかしこれは既往の研究⁴⁾で報告されている石灰石微粒子($6\mu\text{m}$)の場合に比べて 15% も低かった。

【吸湿特性とガス吸着種】

図 6 に露点 270 ~ 273K のガス雰囲気下におけるか焼微粉末の吸湿実験結果を示す。微粒子径が小さいほど、また流動化ガスの露点が低いほど吸湿特性は向上した。ただしここでも例外的に $8.4\mu\text{m}$ と $7.5\mu\text{m}$ の結果は傾向が逆転していた。この考察については後述する。また粒子径を一定にした場合($7.5\mu\text{m}$)、か焼温度が高いほど吸湿性能が向上している傾向が確認された。

図 7 に吸湿試験後のか焼試料の示差熱/熱重量分析結果の一例を示す。温度の違いにより 3 つの重量減少が観測された。低温側からそれぞれ水の物理吸着、水の化学吸着、二酸化炭素の化学吸着に由来するものと見て間違いない。この分析を各試料の吸湿試験前後の試料に対して行い、モル換算によりカルシウム利用率を求め、吸湿試験前後のガス種の吸着量を解析した。

図 8 に流動化ガスに同じものを用いた場合に得られるか焼物の吸湿試験後のガス種・吸着量を示す。Sample ID はか焼温度 [K] と微粒子径 [μm] の組み合わせである。水の物理吸着は重量比で 6 ~ 17%、水の化学吸着は 65 ~ 81%、二酸化炭素の化学吸着は 9 ~ 18% であった。吸湿試験では数百 ppm の二酸化炭素が雰囲気中に含まれるため、炭酸化も進行していることが分かった。

図 9 に流動化ガスの種類を変えた場合のか焼物の吸湿試験後のガス種・吸着量を示す。流動化ガスの露点が低いほど、カルシウム利用率は向上した。水の物理吸着は重量比で 18 ~ 21%、水の化学吸着は 64%、二酸化炭素の化学吸着は 15 ~ 18% であった。

【細孔特性】

表 1 に窒素(D.P. <223K)を流動化ガスとし、 $4.8\mu\text{m}$ の原料を 1173K にてか焼した場合に得られたか焼物の吸湿前後の BET 比表面積ならびに細孔容積(V_p)の変化を示す。か焼により BET 比表面積および細孔容積は原料のそれに比べ大きく増加した。吸湿試験後に細孔容積は逆に大幅に減少したが、BET 比表面積は 2 倍近く増加した。

吸湿により酸化カルシウムから水酸化カルシウムへ変化する際、モル体積が $16.92\text{cm}^3/\text{mol}$ から $33.08\text{cm}^3/\text{mol}$ へ増加する⁶⁾。モル体積の増加により細孔は閉塞に向かうので、小さい細孔が増える。BET 比表面積が吸湿後に増加したのはこれが原因と考えられる。

D-H 法により細孔径分布の変化について解析した結果を図 10 に示す。細孔径 12nm(細孔半径(r_p)で 6nm)にピークをもつ酸化カルシウムが得られていることが分かった。石灰石原料からは 6 ~ 7nm にピークをもつ細孔が生成される⁴⁾ので、卵殻から得られるか焼物は約 2 倍大きい細孔が形成されたことになる。また吸湿後に細孔径 6 ~ 50nm(細孔半径で 3 ~ 25nm)の細孔容積が顕著に減少していることから、吸湿に有効な細孔径範囲は 6 ~ 50nm であることが分かった。これは石灰石の場合と同様である⁴⁾。

■ 考 察

卵殻を原料にした場合、か焼率は意外にも低かった(図5)。石灰石(6 μ m)の場合、1073～1173Kにおけるか焼率は0.82～0.95であるため⁴⁾、15%も低いことになる。

一般に微粒子は20 μ m以下になると付着性が大きいため、粉粒流動層から飛び出しにくくなり層内に長く滞留する⁷⁾。卵殻微粒子の平均径が4.8 μ mの場合、本来は石灰石(6 μ m)に比べ長く滞留するはずである。それにもかかわらずか焼率が極めて低かった。また8.4 μ mと7.5 μ mを比較した場合、7.5 μ mと小さい方がか焼率が低くなるという、逆の傾向が見られた。

石灰石と卵殻の大きな違いは、卵殻の方に4%程度の有機物を含む点である。示差熱/熱重量分析の結果(図4)からも800Kまでに有機物の分解と思われる重量減少が観察されている。そこで、800Kまでの重量損失を各粒子径で比較した。結果を表2に示す。粉碎により微粒子径を減少させると微量成分として混入する有機物の割合が大きくなる傾向が見られた。有機物の割合の増加は粉粒流動層からの排出ガス中の二酸化炭素および水蒸気の濃度の増加を引き起こす。

わずか4%の有機物の混入により、出口の二酸化炭素濃度は100%のか焼率を実現した場合に発生するその23%程度に達する。特に粒子内部は石灰石の場合に比べて二酸化炭素濃度が高いと予想され、熱分解反応速度が小さくなりか焼率の低下が引き起こされたのではないかと考えられる。有機物を除去した試料については今後検討する必要がある。

また、水蒸気や二酸化炭素は酸化カルシウムのシントリングを促進させる効果がある⁸⁾。本研究において得られた生成物粉体の比表面積(表1)は石灰石のそれ³⁾に比べ1/3～1/4程度と低い。おそらくシントリング効果も関与していると考えられる。また粉碎により、卵殻固有の気孔は消失する可能性が高くなる。しかし本来の気孔がか焼物の細孔径分布にどの程度寄与しているかは不明である。

以上より、卵殻試料の粉碎は製造過程における酸化カルシウムの吸湿性に大きく影響する可能性がある。図6より、か焼温度が1073Kの場合、吸湿能力は粉碎前の8.4 μ mに比べ粉碎後の7.5 μ mの方が低かった。これは粉碎によって混入する有機物が分解し、二酸化炭素濃度が増加して製造過程における再炭酸化が起り、その結果、吸湿活性が劣化したと考えられる。

また、吸湿メカニズムにおいて、本来、水は物理吸着から化学吸着へと直ちに移行すると考えられていた。しかし本研究から物理吸着の水がなお存在することが明らかとなった。

■ 要 約

粉粒流動層にて卵殻微粉末のか焼を行った。その結果、以下の知見を得た。

- ・か焼率は粒子径が小さいほど、また層内温度が高いほど増加した。本実験条件下において、1073～1173Kにおけるか焼率は0.50～0.80であった。
- ・吸湿能力は粒子径が小さいほど、また流動化ガスの露点が低いほど向上した。吸湿においては水の化学吸着の他に物理吸着も10～25%存在することが分かった。
- ・か焼により細孔径12nmにピークをもつ酸化カルシウムが得られた。また吸湿に有効な細孔径の範囲は6～50nmであった。

■ 文 献

1. 農林水産省大臣官房統計部「畜産統計」・「鶏卵流通統計」
2. Tashimo, T. and K. Kato(2000a)Relationship between Calcination Conversion and Pore Size of Calcined Lime Powder Produced from Fine Limestone Particles by a Powder-Particle Fluidized Bed, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, 37, 246-252.
3. Tashimo, T., J. Murota, T. Suto and K. Kato(2000b)Physical Properties of Lime Powder Produced by Powder-Particle Fluidized Bed, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 33, 365-371.
4. Nakazato, T., F. Yano, K. Ohyama, T. Uchibori and N. Nakagawa(2007)Moisture Absorption Characteristics of Porous Calcium Oxide Powders Produced by Calcination of Pulverized Limestone with Inorganic Salts Using a Powder-Particle Fluidized Bed, *J. Cer. Soc. Jpn.*, 115, 443-446.
5. Tashimo, T., T. Suto, J. Murota and K. Kato(1999)Calcination of Fine Limestone Particles by a Powder-Particle Fluidized Bed, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 32, 374-378.
6. Lide, D. R. and H. P. R. Frederikse(1993)CRC Handbook of Chemistry and Physics 74th Edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, U.S.A.
7. Li, J. and K. Kato(2001)A Correlation of the Elutriation Rate Constant for Adhesion Particles(Group C

- Particles), *Powder Technol.*, 118, 209-218.
8. Borgwardt, T. (1989) Calcium Oxide Sintering in Atmospheres Containing Water and Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 493-500.

表1 DH法による卵殻粉(4.8 μm)のか焼前後の細孔特性
($T=1173\text{K}$, N_2 か焼, D.P. <223K)

($T=1173\text{K}$, N_2 か焼, D.P. <223K)

試料	原料	か焼後	吸湿後
BET 比表面積 S [m^2/g]	0.6	8.45	16.3
細孔容積 V_p [cm^3/g]	0.0239	0.1642	0.063

表2 各粒子径の卵殻粉の熱重量分析における各温度での重量減少率

平均粒子径 d_p [μm]	初期重量 W_0 [mg]	重量減少率 [-] (800 K)	重量減少率 [-] (1150 K)
4.8	21.430	0.0327	0.467
7.5	20.989	0.0281	0.460
8.4	23.444	0.0252	0.456

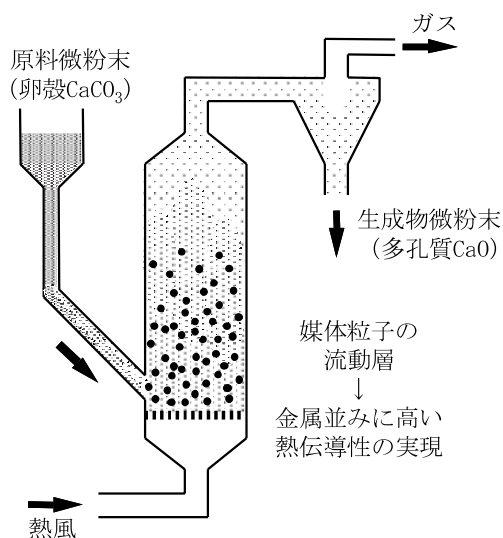


図1 粉粒流動層による卵殻微粉末の流動高分散熱処理の概念図

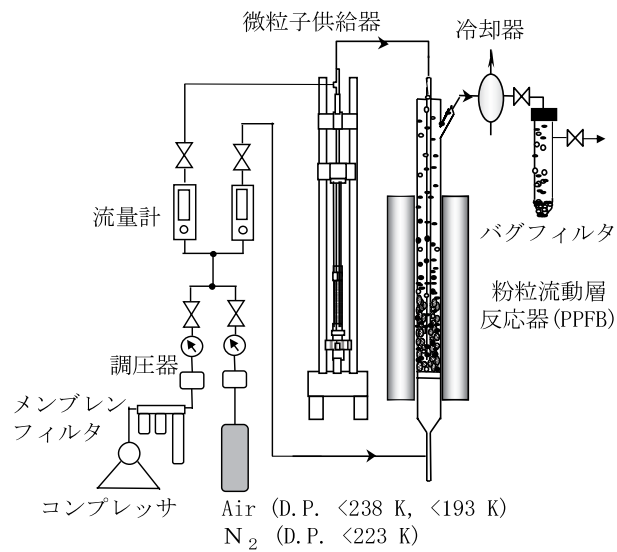


図2 粉粒流動層か焼装置の概略図

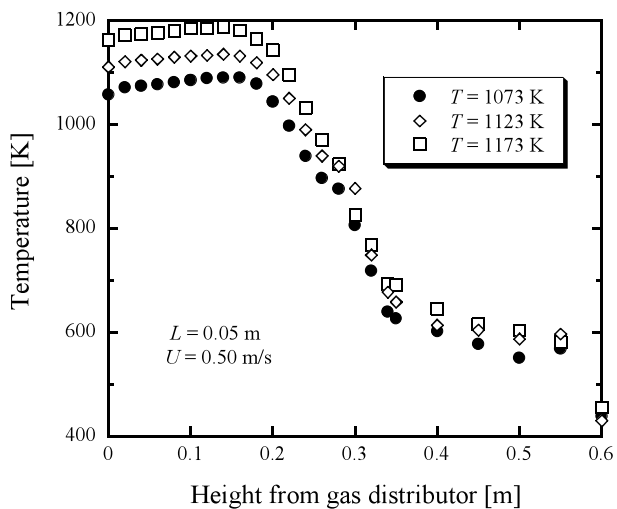


図3 粉粒流動層か焼装置内の温度分布

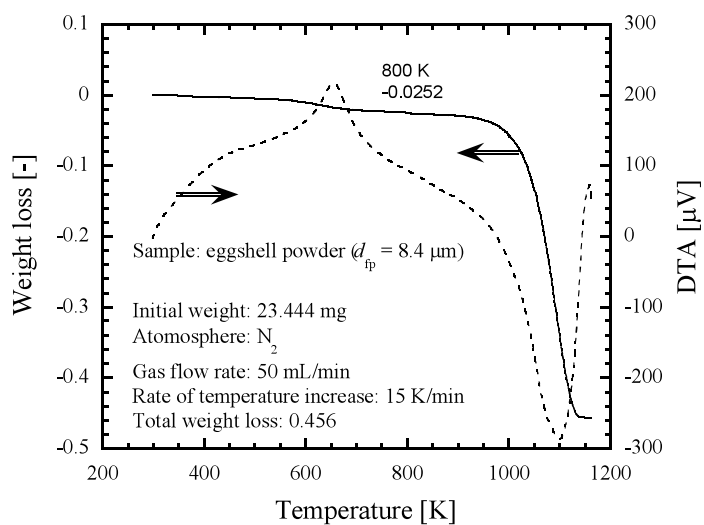


図4 卵殻微粉末の示差熱/熱重量分析結果

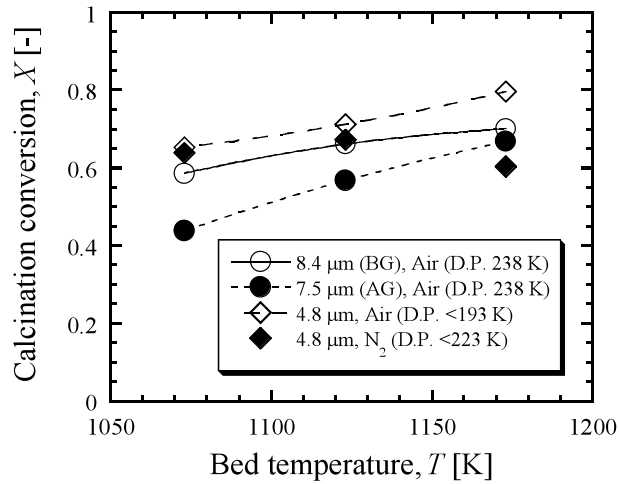


図5 か焼率に及ぼす層内温度の影響

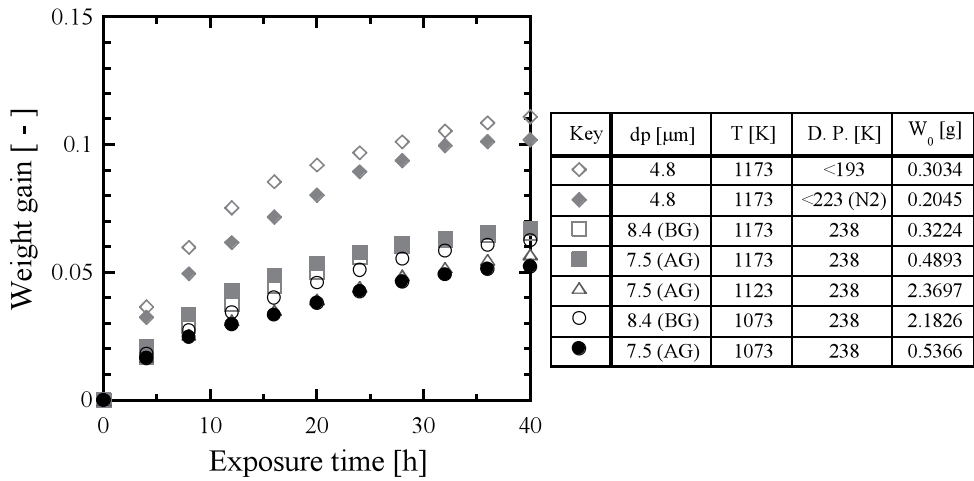


図6 露点 270 ~ 273K のガス雰囲気下におけるか焼微粉末の吸湿実験結果

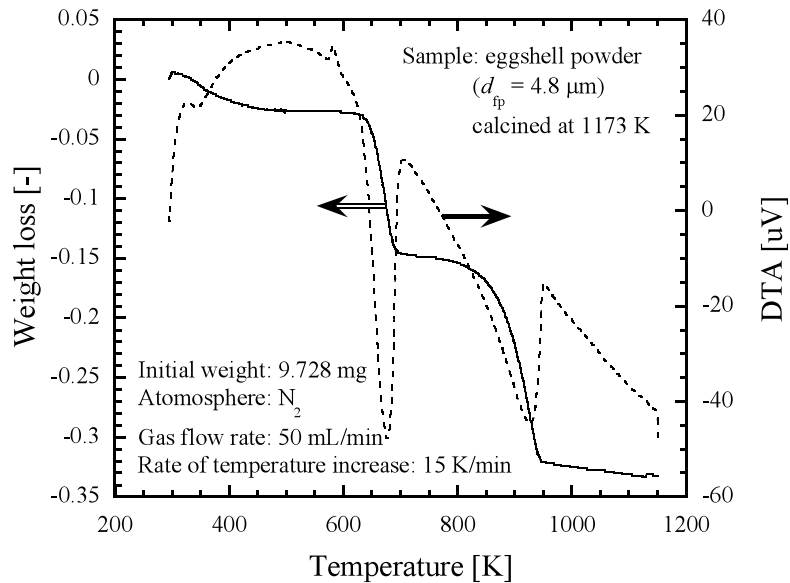


図7 吸湿試験後のか焼試料の示差熱/熱重量分析結果の一例

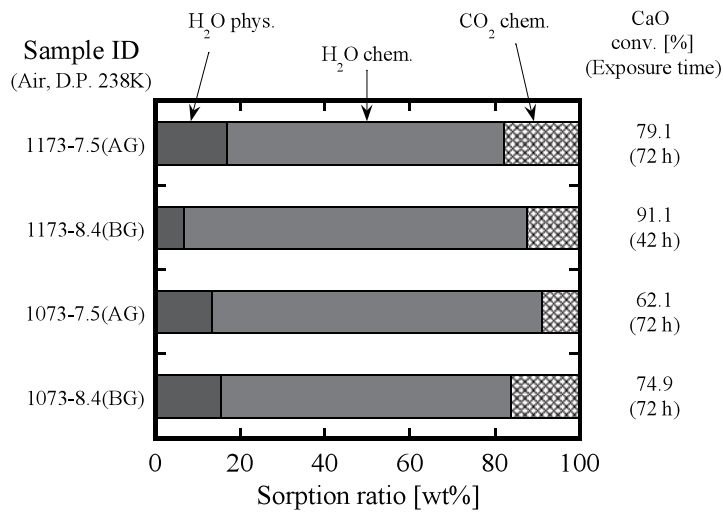


図8 吸湿試験後の熱重量分析より求めたガス種の吸着量 (流動化ガス: 空気 D.P. 238K)

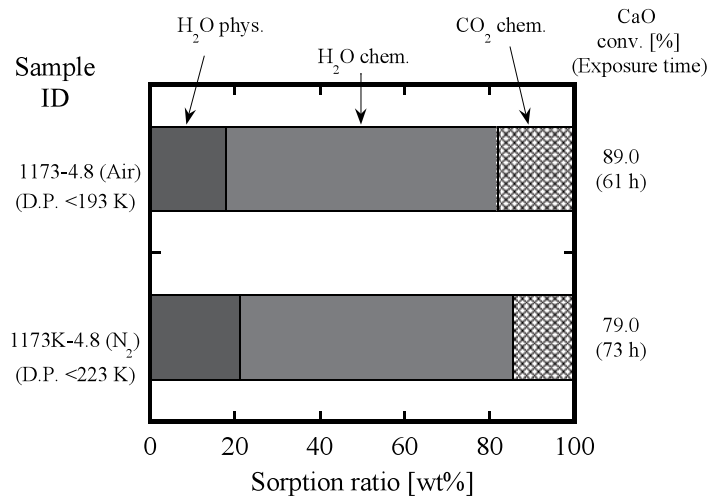


図9 吸湿試験後の熱重量分析より求めたガス種の吸着量 (流動化ガス: 空気(D.P. <193K) および N₂(D.P. <223K))

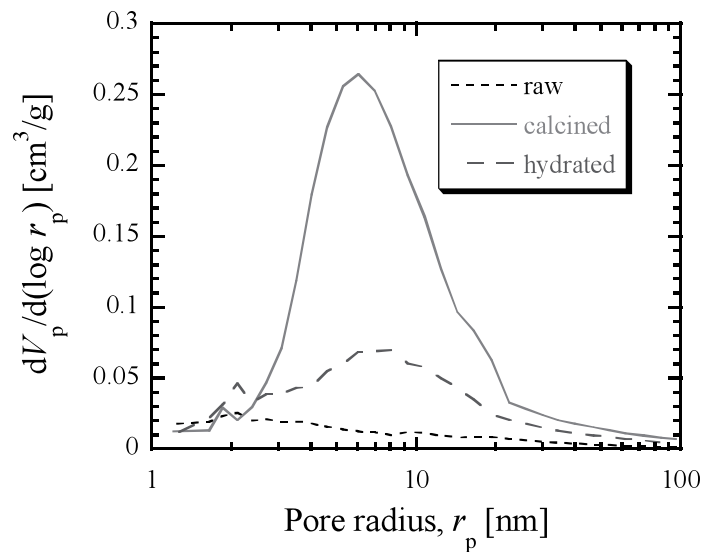


図10 D-H法で求めた原料、か焼物(吸湿前)、水和物(吸湿後)の細孔径分布の比較 (か焼条件: $d_{tp}=4.8\mu\text{m}$ 、流動化ガス N₂ D.P. <223K; $T=1173\text{K}$)