

石灰の湿式消化条件，熟成期間と粒度分布

大野 彩*・佐野 千絵

1. はじめに

日本では壁塗り用左官材料として、一般に生石灰をごく少量の霧状の水で消化した乾式消石灰が用いられるのに対して、イタリアではフレスコ画制作にあたって、湿式消化をして2～3年熟成させたものが高品質であるとされている。この差違は、支持体を含む工法・技術及び材料とその製造方法に密接な関係があることを示している。たとえばイタリアの左官壁の支持体は非常に水の吸収がよい焼き煉瓦が主であり、これに水を与えた上で石灰モルタル（主に湿式消石灰と砂を混ぜたもの）を塗りつける。これに対して日本の古典的な工法では、竹を組んだ木舞に土を付け、その上に漆喰（主に乾式消石灰にのりとスサなどの繊維を混ぜたもの）を塗り、平らな壁を作る（現地取材 大野 彩）。

湿式消石灰については日本ではあまりなじみがなく、日本左官連盟では湿式消石灰を「生石灰クリーム」と呼んでおり、乾式消石灰に比べ、表面硬度が高く、鏝による艶が出やすい性質を持つと説明している。イタリアでは生石灰を大量の水で消化してスラリー状の消石灰（石灰乳^{注1}）を作り、長時間かけてペースト状の消石灰を得る熟成という過程を経た湿式消化消石灰を用いて左官壁を作成しており、粘りがあるため硬化後の強度も高いと言われている。その熟成期間については2～3年を要するとされるが、その間の石灰粒子の変化については明らかにされていない。

熟成時の消石灰粒子の変化については、「消石灰粒子の粒径は消化速度に依存している」、¹「未消化粒子をなくす、また溶存する低濃度の二酸化炭素ガスによって、石灰粒子のごく微細な表面が炭酸化されて反応が穏やかになる」という意見（田中石灰工業株式会社石灰部 田中宏明氏）や、「消化時に高温にならないため二次凝集を起こしにくく団粒にならない」、²「熟成により、消石灰の結晶が六角板状になり付着水が少なくなる」などの考え（田川産業株式会社高田修一氏）がある。著者らは、保管している間に消石灰の結晶が成長して可塑性が向上するのではないかと推測している。

本研究は石灰素材の基礎研究として、湿式消石灰の熟成の意味について検討することを目的に、湿式消化された消石灰の粒度分布について計測し、水中に長期間浸漬することでどのような変化が起きるか、消化条件、保管条件を変えて検討した。

2. 実 験

焼成方法により生石灰の性質は大きく異なる。そのため、今回の実験には生石灰原料の均質性と再現性の観点から、湿式消化させる石灰原料には、ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰（原石：栃木県葛生産，吉沢石灰工業株式会社製）を選んだ。ロータリーキルンは、現代の工

* 武蔵野美術大学非常勤講師，保存科学部協力研究員

^{注1} 石灰乳 水中に消石灰の微粉を分散させた乳状の懸濁液。消石灰は水に対する溶解度が小さいので、このような現象が起こる。／出典：化学大辞典，東京化学同人，（1989）

業用消石灰製造のための窯で、約1,800℃、3時間で焼成する方法であり、電子制御の電気炉であるために有機物などの不純物は少なく、横置き筒状の窯を回転させながら焼成するので未焼成も少なく、ロットむらが少ないと考えた。伝統的に用いられてきた貝灰（貝殻を焼いて消化させて得た消石灰）や「塩焼き」^{注2)}については、今回の実験では使用しなかった。

次に、湿式消化時に粒径に影響する因子として、消化時の水温の問題がある。消化とは、酸化カルシウムと水が反応して水酸化カルシウムになる過程を言うが、この反応は発熱反応であり、前述のように、消化時には多量の熱が発生するため、試料に対して消化に用いる水の量次第では、水が沸騰する温度にも達する。今回は、消化水量を試料量に対して3倍および10倍とし、その相違について検討した。

保管時の条件については、古代イタリアでの湿式消石灰の作り方を参考として、条件を設定した。すなわち、イタリアでは地面に穴を掘り、その中に水を溜めて、焼いた石灰原石（この時点では生石灰となっている）を放り込み、湿式消石灰を長期間保管していたのであれば、消石灰と土の間で水のやりとりがあると考えた。そこで、密封できる保管容器としてポリエチレン容器のほか、水分などの出入りがある素焼きの壺を用いた。素焼きの壺については一つを研究室内でビニール袋に封入し、残りの一つを土中に埋めて、その相違を検討した。

また結晶成長には水中のイオン濃度が強く関係するが、イタリアの地質には石灰成分を含むところも多く、水と土の間でカルシウムイオン濃度が高い状態で平衡となっていて結晶成長を促すのではないかと想定した。そこで、水を取り替えることによって消石灰と水中のカルシウムイオンの平衡を破り、結晶成長を阻害することがあるかどうかを知るため、熟成期間中に水を取り替えることとした。取り替え方法としては（保存容器には箱形ポリエチレン容器を使用）、かき回してから上澄みを捨てる。実際にはかき回した後、石灰粒子が沈殿するのに時間がかかるために、ポリエチレン容器の上澄み液を捨てて水を加え、かき回して次の計測まで保管した。（消石灰からカルシウムイオンが溶け出すため、結晶成長しにくい条件になる）、かき回さずに上澄み水だけを取り替える（沈降した消石灰中のカルシウムイオン濃度は不変と想定）、水を取り替えない（長く平衡状態を保つ）、の3種類を行った。消化は4/25に、水を取り替えは5/7、5/14、5/21、6/28、7/6、8～9月は月1回、10/30、11/13、12/12におこなった。

今回の実験をまとめると、ロータリーキルン焼成の石灰を用いて、以下の条件で消化および保管をおこなった場合の、石灰粒子の粒度分布を計測したものである。

- イ 消化水量（3倍と10倍）、
- ロ 保管容器2種（ポリエチレン容器と素焼きの壺）、
- ハ 保管時の水の取り替えの有無（取り替える場合にはかきまわす、かきまわさないの2種）



写真1 消化実験の様子

注2) 塩焼き 原料の石灰石に対して約0.2%程度の食塩を混合して高温（900～1,200℃）で焼き上げる方法。粗大な球状結晶になるため高比重の小さく混水量の少ない生石灰ができると、日本左官連盟では解説している。

粒度分布測定は，レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-3000（島津製作所製）で，超音波による分散促進を行う前後で測定した。石灰粒子像観察は，走査電子顕微鏡 JSM-5800LV（JEOL製）で行った。

3．結 果

3 - 1．消化水量と粒度分布

ロータリーキルン焼成生石灰を3倍量の水で消化し，上澄み水を捨てずに2ヶ月保管した（図1・1）。この熟成試料を測定装置に投入した時点では数百～千 μm の粒子となっているが（図1・1a），超音波分散させると容易に小さく砕け，その構成粒子の粒度分布は変化していない（図1・1b）ことがわかった。この傾向はその後8ヶ月間，水を取り替えずに消石灰を締めることなく保管しても変わらず（図1・2），この期間の熟成では粒子はほとんど凝集しないことがわかった。

生石灰の3倍量の水では粒度分布のばらつきが大きく，特に消化してからの期間が短い場合には，ポリエチレン容器の四隅および中央でサンプリングを行うと，粒度分布が二山の形状を示したり一山の状況であったり，再現性の良い結果が得られなかった。また，手触りとしても未消化の試料が残った部分があった。

約1年保管したこの消石灰（消化水量3倍，水替えなし）を，窒素気流中にて素焼き板にて締めた後，金蒸着して得た走査型電子顕微鏡写真を写真2に示す。比較的小さな粒径も画像中に見られる。

消化水量を変えて，試料量の10倍の水量で消化した場合（図2・1）には，消化直後から，消化水量3倍に比べて均質になり，未消化粒子を含む可能性のある粒径が比較的大きなものが少なくなっていた。6ヶ月後（図2・2）には，より均質になり消化直後より比較的再現性良く計測でき，粒径は消化水量3倍に比べてやや大きくなっていることがわかった。

3 - 2．保管容器と粒度分布

消化水量3倍で消化した試料を素焼きの壺中で締めながら保管したが，素焼きの壺を保管容器として用いた場合には，上澄み水はすみやかに無くなり，湿式消石灰が締まった状態になっていた。消化1ヶ月後には未消化の粒子を含む大小の粒径のものが混在し，不均質であった（図3・1(a)）。また超音波で分散させると消化直後の粒径よりやや大きくなった粒度分布を示した（図3・1(b)）。走査電子顕微鏡画像については，ポリエチレン容器中で保管した試料と大きな差はないことがわかった。しかし5ヶ月後の試料には（図3・2(a)），大きな粒子が現れ，超音波で分散したのちに，全体に粒子が大きくなっていた（図3・2(b)）。

3 - 3．水の取り替えと粒度分布

水をかき回して交換した試料では，粒度分布計の水流に試料を投入した直後には大きな粒径のものが見られるが，時間の経過と共に粒子は分散していった。この試料に超音波をかけると，さらに細かく分散して一山分布を示す状態になった。水をかき回さずにそのまま静置した試料についても，水をかき回して交換した試料と比べて，時間の経過とともに粒子が分散していく様子に大きな差はなかった。

土中に保管して熟成させた場合を想定すると，実際には上澄み水が土に吸水されて水の層がなくなることから，ここで保管方法を大きく変えて，上澄み水を捨てて消石灰を締めてペース

ト状で保管することとした。ポリエチレン容器保管の消化水量3倍試料について、上澄み水を捨てて11ヶ月後に粒度分布を測定したところ、粒度分布は上澄み水を捨てた時点に比較して大きい方に移動し、締めることにより結晶間の見た目の凝集が進むことがわかった。

4.まとめ

湿式消石灰を熟成する間の石灰粒子の変化を知るため、生石灰焼成方法が異なる3種類に対して、消化水量を変え、また水が多量にある場合と上澄み水を取り去り締まった状態での相違について検討した。その結果、以下のことがわかった。

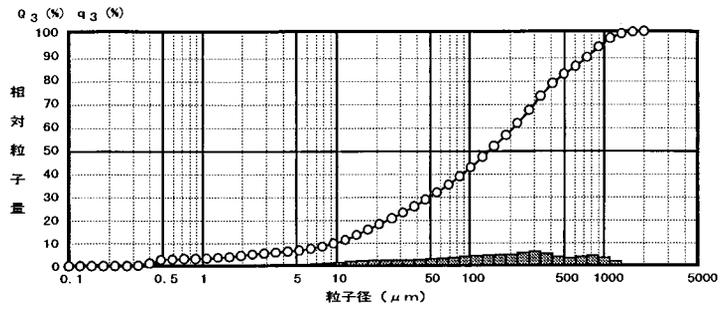
- イ 保管中に消石灰粒子の粒度分布が変化するか追跡し、粒度分布が大きくなる方向に移動したことから、熟成により粒子が大きくなると推定された。
- ロ 熟成するにつれ、標準偏差は小さくなった。
- ハ 消化水量が3倍の場合、消化直後の粒度分布は特にざらつきが多く不均質であったが、時間の経過と共に均質になった。
- ニ 消化水量10倍での粒度分布は、3倍に比べて、消化直後からより均質であった。
- ホ 上澄み水のある状態では、消石灰粒子の粒度分布変化は少なかったが、上澄み水を捨てて締めていくと、粒度分布はさらに大きくなる方向に移動した。

一般にイタリアでは3年熟成したペーストがフレスコ画を描くのに良い壁を作ると言われていることから、今後は熟成期間3年まで延長して、粒度分布を観察する予定である。また、消化水量が異なる場合に粒度分布が異なることがわかったため、消化時の発熱量と関係するのか、消化に用いる水の温度を変えるとどのような影響があるのかなど、結晶成長に影響すると考えられる条件を絞って、粒度分布との関係を明らかにし、最終的にはその材料の性質を決める粒度分布の制御方法について明らかにしたい。

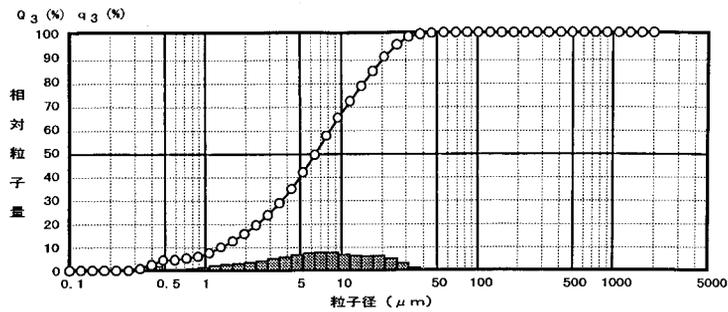
謝辞

消化と粒径の関係、また熟成について貴重な情報をお寄せくださいました田中石灰工業株式会社石灰部 田中宏明氏、田川産業株式会社 高田修一氏に、感謝いたします。また粒度分布測定に関してご教示いただいた保存科学部物理研究室長 石崎武志氏に感謝致します。

キーワード：消石灰 (slaked lime) ; 粒度分布 (particle size distribution) ; 熟成期間 (storage) ; 走査型電子顕微鏡像 (SEM image)



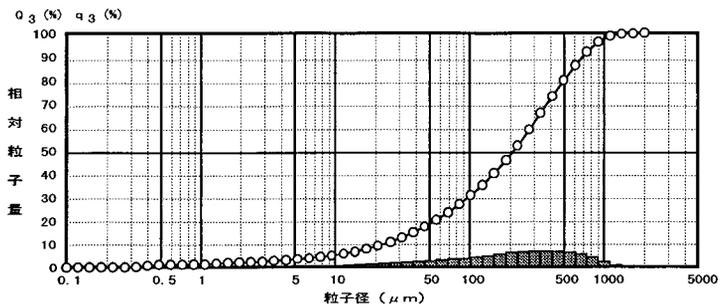
(a) 水流による分散



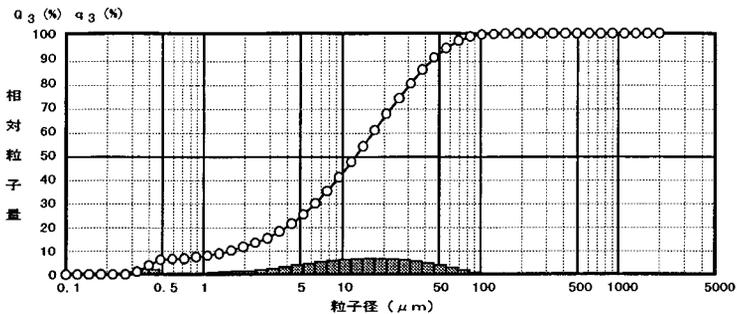
(b) 超音波による分散

図 1-1 消化 2 ヶ月後 /

ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰 (消化水量 3 倍, ポリエチレン容器保管, 水替えなし)



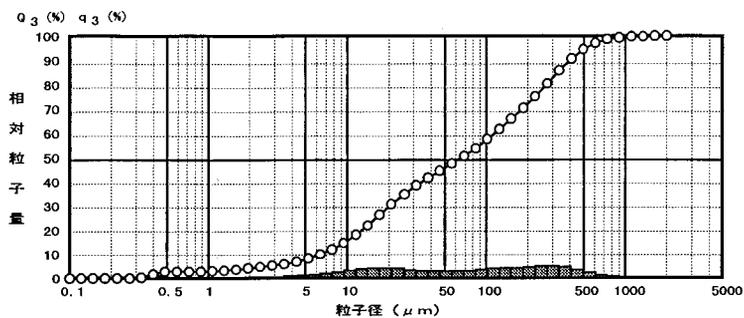
(a) 水流による分散



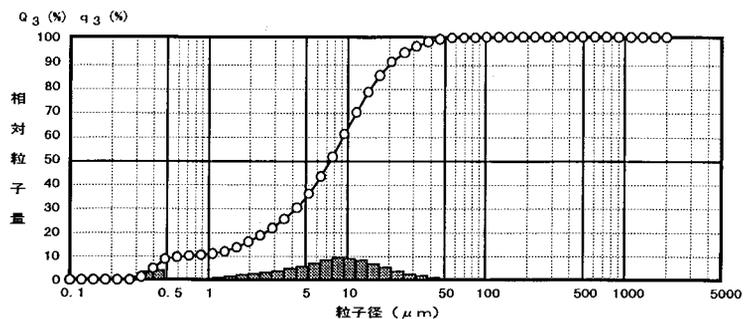
(b) 超音波による分散

図 1-2 消化 8 ヶ月後 /

ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰 (消化水量 3 倍, ポリエチレン容器保管, 水替えなし)



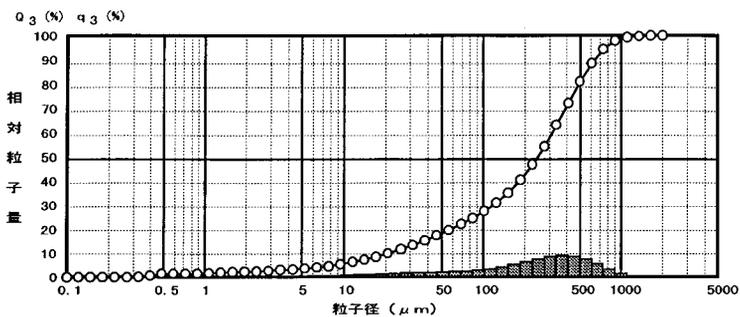
(a) 水流による分散



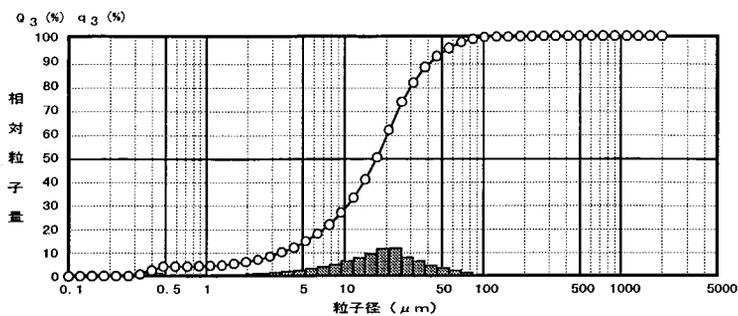
(b) 超音波による分散

図 2-1 消化 2 ヶ月後 /

ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰 (消化水量10倍, ポリエチレン容器保管, 水替えなし)



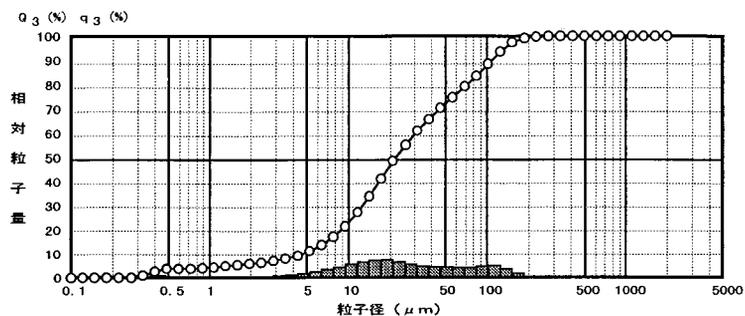
(a) 水流による分散



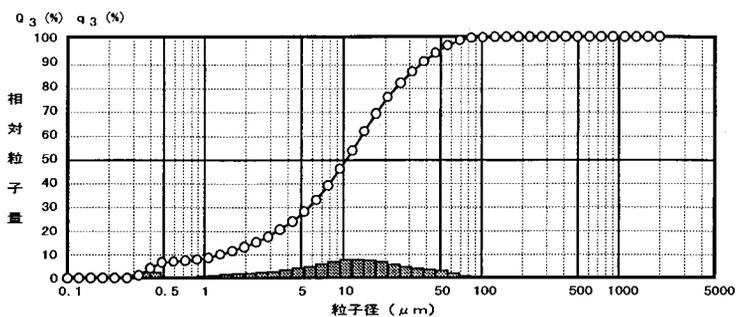
(b) 超音波による分散

図 2-2 消化 8 ヶ月後 /

ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰 (消化水量10倍, ポリエチレン容器保管, 水替えなし)



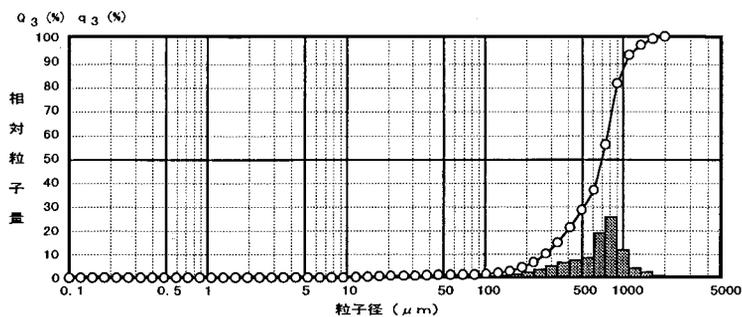
(a) 水流による分散



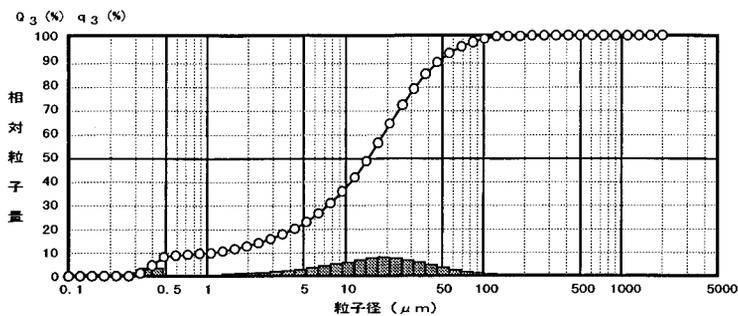
(b) 超音波による分散

図3-1 消化1ヶ月後 /

ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰 (消化水量3倍, ポリエチレン容器保管, 水替えなし)



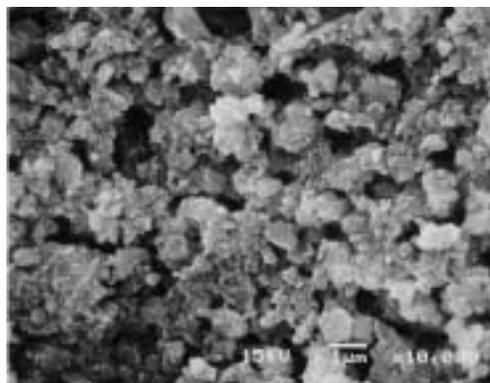
(a) 水流による分散



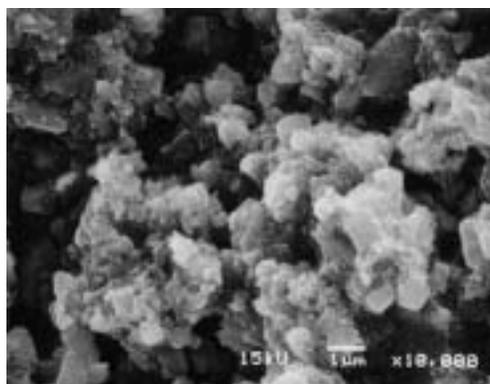
(b) 超音波による分散

図3-2 消化5ヶ月後 /

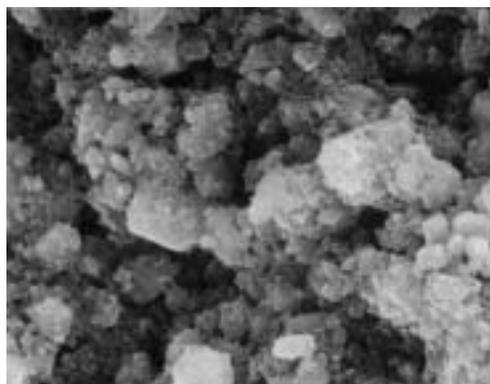
ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰 (消化水量3倍, 素焼き壺保管, 水替えなし, 室内保管)



(a)消化水量 3倍,ポリエチレン容器保管



(b)消化水量 10倍,ポリエチレン容器保管



(c)消化水量 3倍,素焼き壺保管

写真2 湿式消化消石灰の走査電子顕微鏡像
ロータリーキルン焼成湿式消化消石灰,熟成約1年

Change in Particle Size Distribution of Slaked Lime during Storage

Misao OHNO* and Chie SANO

During storage of slaked lime made by wet slaking , it is said that the particle size distribution might change . In order to find out the change in particle size distribution with the passage of time , we placed slaked lime in two types of containers: a plastic container and an unglazed jar . Quicklime burned from limestone by a rotary kiln was used and the amount of water for slaking to quicklime was varied from three times to fifteen times . Particle size distribution was measured once a month by SALD-3000 , Shimadzu Corporation Co . Ltd . and SEM images were obtained by 5800LV , JEOL , Co . Ltd .

It became clear that particle size distribution was unchanged until the clear layer at the top of the container was taken away . A small ratio of water to quicklime in slaking caused a wide distribution of particle size , but the homogeneity of the particle size of the slaked lime increased with the passage of time .

* Musashi University of Fine Arts, Lecturer