

徳島県工業試験場 正 平島 康 郡 寿也 鈴江 俊二
 徳島大学 工学部 北山 博樹 坂東 明 学○白岩 信也
 正 中林 一期

1. 緒言

石英-石灰系の、水熱反応による生成物には、多くの結晶形があり、 CaO/SiO_2 モル比、反応温度、反応圧力などの諸条件によって異なったものとなる。また、原料とその化学組成、前処理、調整方法などによっても、反応速度、中間生成物が異なり、複雑な反応経過をたどり、生成物に影響を及ぼすことが知られている¹⁾。さらに、著者らは、徳島県産の珪石廃泥と消石灰を原料とした、珪酸カルシウム水和物硬化体の、強度を得るための最適条件について検討した²⁾。しかし、その最適条件は、水熱処理時間を10時間としたとき、210℃での処理が必要であり、一般的なオートクレーブの能力である180℃では、48時間以上の水熱処理が必要であった。そこで、本研究では、その系に各種アルカリを添加することにより、石英の溶解度とカルシウムイオン濃度の制御を行い、180℃水熱反応での処理時間の短縮を試みた。また、珪石廃泥に含まれる不純物の、珪酸カルシウム水和物に与える影響についても検討した。さらに、反応促進に効果の見られた水熱処理条件での硬化体試料について、機械的強度を調べた。

2. 実験方法

2. 1 原料

珪酸質原料として、徳島県勝浦産の珪石廃泥を、石灰質原料として、徳島県阿南産の消石灰を用いた。また、天然質原料と比較するための試料は、試薬の二酸化ケイ素1級、水酸化カルシウム特級（和光純薬）を用いて水熱合成した。石英-石灰系の反応速度は石英の物質移動が律速になるため、その粒度は細かい方が望ましい。珪石廃泥の粒度分布を図1に示すが、その平均粒径は、約 $5.6\mu\text{m}$ と比較的細かく、また均質で、

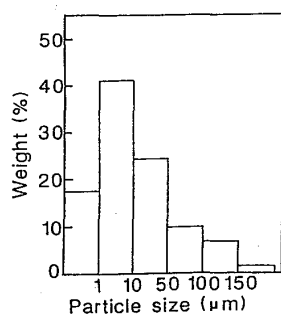


Fig.1 Particle Distribution of Waste Silica

天然原料としては、水熱反応に有利な原料といえる。二酸化ケイ素の平均粒径は約 $120\mu\text{m}$ であった。珪石廃泥の化学分析値を、表1に示す。

Table 1 Chemical Analysis of Waste Silica

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg. Loss	wt%
85.5	3.64	0.65	6.21	0.34	0.34	0.22	1.18	2.47	

2. 2 試料の作製

まず、内部テフロン製、内容積約 8cm^3 の圧力容器を用い、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ (モル比) に調整した粉末原料約1gに、水、またはアルカリ水溶液を、5ml 加え、180℃で、6, 12, 24, 72時間、水熱処理した。反応後の試料は、過剰のアルカリを除去するため、蒸留水で洗浄、約60℃で乾燥した後、示差熱分析、X線回折測定のための粉末試料とした。

さらに、珪石廃泥に含まれる、不純物の影響を調べるため、試薬に、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を添加した試料も、同様の手順で作製した。それぞれの金属化合物の添加量は、珪石廃泥中の不純物と、Fe、Alで等量になるように調整した。

次に、機械的強度を測定するための試料は、半乾式加圧成形法で作製した。まず、100メッシュの篩で、粗粒を除いた珪石廃泥と消石灰を、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.4$ になるように配合し、水または各種アルカリ溶液を外割で11%加え造粒した。この顆粒を金型にいれ、加圧速度 $50\text{mm}/\text{min}$ 、成形圧 $310\text{kg}/\text{cm}^2$ で、幅15mm、長さ71mm、厚さ6.5~8.5mmに成形した。成形後の試料は、オートクレーブで、180℃、7, 24, 48, 120時間、水熱処理した。昇温速度は、 $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 アルカリの添加

珪石廃泥-消石灰系、180℃、6時間水熱処理試料のDTAを図2に示す。480℃付近の吸熱ピークは、残存消石灰の脱水によるものである。また、840℃付近の発熱ピークは、 $\text{C-S-H}(\text{I})$ のβ-珪灰石（ワラストナイト）への転移によるものであり、このピークの大きさは、成形体の強度との間に良好な相関があることが知られている³⁾。また、700℃付近の吸熱ピークは、 CaCO_3 の分解による、吸熱ピークの位置と一致するが、そのピークの大きさは、残存消石灰の量に依存しない。このことから、それは、残存消石灰が炭酸化したCa

CO_2 によるものでなく、 C-S-H (I) に至るまでの中間生成物 C-S-H (II) が、炭酸化されたものによるものと考えられる。 NaOH を用いた試料に残存消石灰は見られず、 NaOH 添加により、水熱反応が促進されたことが分かる。水熱処理12時間になると、 H_2O だけの試料でも、残存消石灰はみられない。

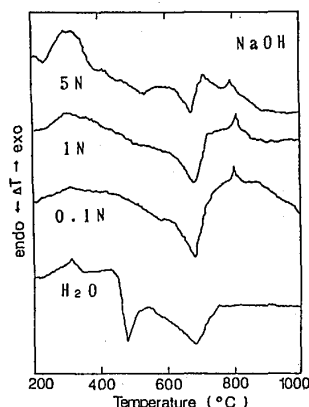


Fig. 2 DTA (Autoclaved at 180°C for 6hr)
(Lime-Waste Silica)

水熱処理72時間では、逆に、 NaOH を用いない試料には、中間生成物がほとんど見られず、生成物は、おもに C-S-H (I) で構成されていた。しかし、 NaOH を用いた試料中には、中間生成物が残っていた。つまり、珪石廃泥-消石灰系の水熱反応で、 NaOH の添加は、反応途中までその反応を促進したが、それ以降は、逆に、反応を阻害することが分かった。この傾向は、 KOH の場合でも同様であった(図3)。

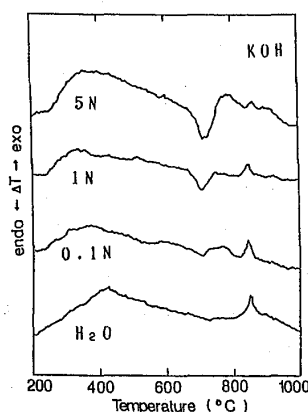


Fig. 3 DTA (Autoclaved at 180°C for 72hr)
(Lime-Waste Silica)

KOH の濃度が高くなるに従って、中間生成物の量は多くなり、同時に C-S-H (I) の存在を示す840°C付近のピークは小さく、不明確なものとなった。これは、アルカリ濃度の高い試料では、アルカリを含む中間生成物が、比較的安定であり、それが反応を遅らせたものと考えられる。しかし、その生成物の違いは、X線回

折からは、はっきりと区別できなかった。図4に、珪石廃泥-消石灰系に、 LiOH を添加した試料(水熱処理180°C, 6, 72時間)のDTAを示す。 LiOH 添加では、 NaOH 、 KOH の場合と異なり、 C-S-H (I) の生成にたいし、反応促進効果はなく、かえって、高濃度の LiOH 水溶液中では、著しく反応が阻害された。

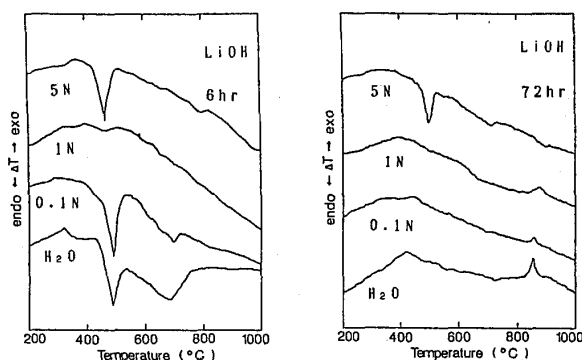


Fig. 4 DTA (Autoclaved at 180°C for 6, 72hr)
(Lime-Waste Silica)

それは、図5の、5N LiOH 添加試料に観察される Li_2SiO_3 が、 SiO_2 表面に生成し、消石灰との反応を妨害したことが、原因だと考えられる。低濃度の LiOH 添加の場合、X線回折では認められなかったが、やはり、少量の Li_2SiO_3 が生成し、同様の妨害があったものと思われる。

このように、低濃度アルカリの添加は、珪石廃泥-消石灰系の反応を促進したが、アルカリが高濃度の場合、また、反応性の高いアルカリの場合には、逆に、反応は阻害された。

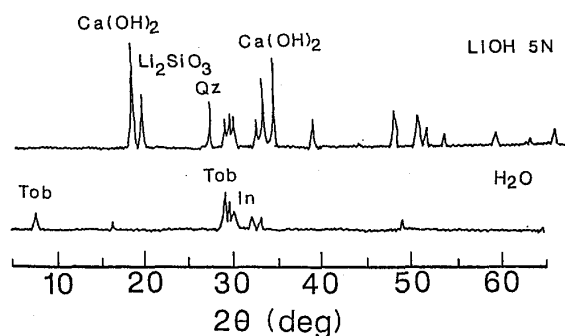


Fig. 5 X-Ray Diffraction Pattern of
Calcium Silicate Hydrate
(Autoclaved at 180°C for 72hr, Lime-Waste Silica)

3. 2 珪石廃泥中の不純物の影響

珪石廃泥中の、不純物の影響を検討するため、試薬の $\text{SiO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ 系に、各種アルカリを添加、水熱処理を行い、得られた試料について、珪石廃泥-消石灰系と比較した。 NaOH 添加系、180°C, 24時間水熱処理試料のDTAを、図6に示す。 $\text{SiO}_2\text{-Ca(OH)}_2$ 系、アルカリ無添加の試料では、480°Cに未反応の Ca

(OH)₂を示す大きな吸熱ピークがみられる。珪石廃泥を用いた試料では、12時間で残存消石灰はほとんどなかったが、試薬の系では、このように反応が遅延した。これは、珪酸質原料の粒度の差、つまり平均粒径で、珪石廃泥が5.6 μm、試薬二酸化ケイ素が約120 μmということが原因だと考えられる。しかし、0.1N NaOH添加試料では、珪石廃泥系の試料より、鋭敏で大きな840℃付近の、C-S-H (I) からβ-珪灰石への発熱ピークを示した。このことは、中間生成物からC-S-H (I) への移行が、試薬の系では容易に進行するが、珪石廃泥の系ではその中の不純物の影響により、その進行を遅らせたものと考えられる。

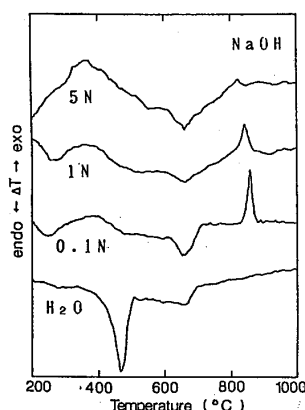


Fig.6 DTA(Autoclaved at 180°C for 24hr)
(Ca(OH)₂-SiO₂)

珪石廃泥の中のおもな不純物は、鉄・アルミ化合物であるため、試薬の系に、Fe(OH)₃、Fe₂O₃、Al(OH)₃、Al₂O₃を添加した場合の水熱反応について検討した。Fe(OH)₃添加では、NaOH水溶液中、180℃、6時間水熱処理のとき、アルカリ濃度にかかわらず未反応の消石灰が残った(図7)。

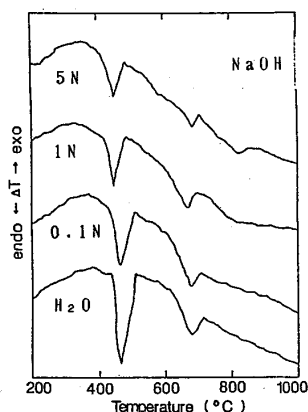


Fig.7 DTA(Autoclaved at 180°C for 6hr)
(Ca(OH)₂-SiO₂ + Fe(OH)₃)

Fe₂O₃、Al(OH)₃、Al₂O₃添加の場合も、同様の傾向を示した。

次に、HCl水溶液で煮沸し、不純物の一部を除去した珪石廃泥と消石灰で水熱反応を行った。この系では、酸処理しない系より反応性が向上すると考えたが、予想に反し、反応性は著しく低下した。この原因として、酸処理により、珪石廃泥の表面活性が失われたこと等の理由が考えられるが、詳細についてはさらに検討を要する。

3.3 アルカリで反応促進した珪酸カルシウム水和物の強度

これまでのことから、珪石廃泥-石灰系、珪酸カルシウム水和物の水熱反応は、低濃度のアルカリの添加により促進されることが分かった。そこで、その系での硬化試験体を作製するとき、造粒に用いるバインダーに、H₂O、1N NaOH、1N KOHを使用し、180℃で、それぞれ、7, 24, 48, 120時間の水熱処理を行い、その強度を測定した。強度は表2のようになり、この実験において、アルカリを用いない試料の強度は、48時間で最大となり、120時間の水熱処理ではやや低下した。一方、アルカリ添加試料の強度は、24時間で最大となり、それ以降は低下する傾向を示した。すなわち、消石灰、珪石廃泥を原料とする、珪酸カルシウム水和物硬化体の強度は、低濃度のアルカリを添加することにより、180℃水熱処理条件下での処理時間を、24時間以上短縮できることが分かった。

Table 2 Bending Strength of Calcium Silicate Hydrate
(Autoclaved at 180°C, CaO/SiO₂=0.40(mole ratio))

Time	H ₂ O	1N-NaOH	1N-KOH	
7 (hr)	198	194	199	(kg/cm ²)
24	239	278	291	
48	302	193	231	
120	275	253	242	

4. 結言

徳島県産の、珪石廃泥、消石灰系を原料とした珪酸カルシウム水和物の水熱反応は、低濃度のNaOH、KOHを添加することにより、促進された。

これを、珪酸カルシウム水和物硬化体の強度が最大となるまでの水熱反応時間で評価すると、アルカリを添加した系は、H₂Oだけの系より、その反応時間を、24時間以上短縮することができた。

また、珪石廃泥中に、不純物として存在する鉄・アルミ化合物は、C-S-H (II) からC-S-H (I) への移行を阻害することが分かった。

参考文献

- 1)音馬, 田北: セラミックス 13 [2] 89-95(1978)
- 2)平島, 郡, 鈴江, 中林: 材料 掲載予定
- 3)李, 大門ら: 窯業協会誌 85 [1] 8-13(1977)