

各種二水セッコウから製造した半水セッコウの水 和特性*

斎藤 勝 —**

The Hydration Behavior of Calcium Sulfate Hemihydrate

Prepared from Various Gypsum

Katsuichi SAITO

In order to examine the hydration behavior of calcium sulfate hemihydrate prepared from various gypsum, compressive strength test, x-ray diffraction analysis, microscopic observation and electric conductance measurement were performed. Obtained results were as follows:

(1) Compressive strength of sample increased as standing time increased. Also, in the case of gypsum obtained from desulfurized flue gas by using the direct lime method, it reached to the saturation value after being cured for one day.

(2) The x-ray diffraction analysis showed that the crystallinity of the gypsum does not affect the compressive strength.

(3) From the results of microscopic observation, it was found that comparatively large crystals appear for the hydration of the hemihydrate obtained as byproduct by applying the indirect gypsum method and the direct gypsum method to the manufacturing process of phosphoric acid, and that many small needle crystals appear intertwined for the hydration of hemihydrate obtained from desulfurized flue gas and from waste water.

(4) From the results of electric conductance measurement, it was found that the gypsum obtained as byproduct in the production of phosphoric acid shows lower solubility and lower hydration rate than those obtained from flue gas or waste water. This is because higher degree of oversaturation of the latter produces more crystalline nuclei of hemihydrate compared with the former.

1. 緒 言

我国のように天然セッコウの資源に乏しいところでは、各種の化学工業副産物として生成する化学セッコウは重要な焼セッコウ製造原料であり、従来からリン酸副生セッコウ¹⁾の利用が盛であった。最近排煙脱硫は亜硫酸ガス公害防止の最有力方法として特に我国での発展が目覚ましい。化学工場などの排ガス処理設備に続いて、火力発電所の本格的な大型設備での排煙脱硫がますます盛んになり、排煙脱硫セッコウ²⁾が急速に増加しつつある。その他排水処理副生セッコウの増加も考えると将来かなりの供給過剰となる可能性がある。したがってセッコウの用途の一層の開発が要求される。

副生する化学セッコウも一様ではないが、大体硫酸又は硫酸塩と石灰又はカルシウム塩との作用による複分解反応によるもので、反応時の諸条件により水和形態や結

晶形状が異なる。また化学的純度は国産天然セッコウにくらべて高品位ではあるが僅少な不純物³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾によりしばしば原料的価値を低下させるものもある。このためにまず各種製造法で製造された各々のセッコウの化学的、物理的な諸性状を明らかにしなければならない。本報では、製造法の異なる種々の副生二水セッコウから一定の条件で調製した半水セッコウについて、その水和過程にどのような相違がみられるかを検討するため、各種のセッコウについて、圧縮強度試験、粉末X線回折、顕微鏡観察、電気伝導度測定を行ない比較検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

試料セッコウはリン酸副生セッコウ2種類(半水二水塩法 Ani と略す、直接二水塩法 Bko と略す)、排煙脱硫セッコウ(直接石灰法 Cha と略す)、排水処理セッコウ(抗内水石灰中和法 Ddo と略す)を使用した。

表1は実験に使用したセッコウの化学分析の結果である。JIS R-9101に従って化学分析を行なった。

* 原稿受付 昭和54年1月13日

** 長岡技術科学大学材料開発工学教室

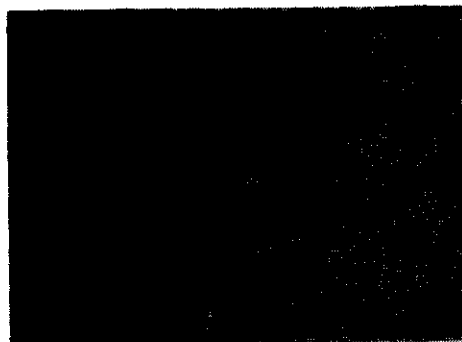
(長岡市上富岡町長峰1603-7)

Table 1. Chemical composition of Gypsum (%).

Gypsum	Combd.	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	S	sol. P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	insol. SiO ₂	Cl
Ani	19.50	30.58	42.08	0.10	0.18	0.07	0.01	5.83	0.06
Bko	19.30	31.90	41.73	0.24	0.00	0.17	0.02	1.33	0.07
Cha	20.73	31.83	42.83	0.15	0.20	0.00	trace	0.34	0.08
Ddo	20.62	31.80	43.61	0.11	0.25	0.00	trace	2.14	0.00



Ani



Bko



Cha



Ddo

100 μm

Fig. 1. Microphotograph of gypsum.

図1に各試料セッコウの顕微鏡写真を示す。リン酸副生セッコウの Ani 結晶の大きさ約 400 μm で棒状をなしている。Bko は結晶の大きさ約 100 μm で板状と粒状のものが混在している。排煙脱硫セッコウの Cha は短柱状と粒状のものが混在し、排水処理セッコウ Ddo は約 300 μm で棒状を示している。各種試料セッコウの結晶の大きさは Ani, Ddo, Cha, Bko の順に大きく形もそろっており結晶性もよいものと思われる。

各試料セッコウの粉末X線回折結果は、文献値と一致

し明確な二水セッコウのピークを示した。ただし Ani のもののX線回折では、Quartz のピークが認められた。また回折線の相対強度は Ani, Ddo, Cha, Bko の順に大きくなった。ただし各試料を粉碎したときの粉末度、試料板上での表面状態等によりピークの高さが異なることがあるので厳密には言えないが、おそらく Ani, Ddo, Cha, Bko の順に結晶性が良いと思われる。このことは先の顕微鏡観察ともよく一致する。

試料として用いた半水セッコウは、各種二水セッコウ

を100~110°Cで5時間乾式低温焼成を行ない製造した。粉末X線回折の結果 β - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ のピークしか確認出来ず、またTG-DTA測定の結果、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ への転移による吸熱ピークが認められず、TGの計算結果等によって半水セッコウであることを確認した。

2.2 実験方法

この実験では、相対湿度(R.H.と略す)80%の雰囲気中に0, 5, 11日間半水セッコウを放置して熟成させたものを強度用試料とした。ここで半水セッコウを放置した理由として、半水セッコウと二水セッコウの常温における平衡蒸気圧は10mmHg以下であるから、半水セッコウ試料は放置中に水分を吸収し、粉末粒子表面に微量の二水セッコウが生成しており(粉末X線回折では確認出来ないが、TG-DTAでは3/2の脱水ピークが確認出来た。)この二水塩が水和反応の核の働きをして水和を速め強度等に影響をあたえること考え、熟成日数を設定した。直径2.5cm、高さ5cmの型枠にセッコウを流し込み成形し圧縮強度試験用供試体とした。この供試体を1日(型枠中1日)、3日(型枠中1日、空中2日)、7日(型枠中1日、空中6日)、14日(型枠中1日、空中13日)間養生(R.H. 60%の20°C恒温恒湿室)し圧縮強度試験を行なった。ここでの圧縮強度試験の条件として、各種セッコウの標準混水量(JIS R-9112)を用いた。表2に熟成日数の変化による各種セッコウの混水量の変化を示す。各種セッコウとも放置することにより混水量の減少がみられる。放置11日以降ではほぼ一定となる。攪拌時間は1分間とした。攪拌時間を1分間としたのは、セッコウによっては1分間以上攪拌すると硬化し型枠への流し込みが困難となるためである。

強度試験終了後の各供試体を粉砕しアセトンにて洗浄し附着水を除き、水和を一旦停止した後減圧乾燥しX線回折に供した。X線回折強度は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の最強回折線に相当する、 $2\theta=11.7^\circ$ (020面)の回折線を選んだ。なお表示法として回折ピークの高さを測りcm単位で表示した。測定条件はつぎの通りである。

Table 2. Relation between aging time and normal consistency of various Gypsums.

Aging time(days)	Normal consistency (%)			
	Ani	Bko	Cha	Ddo
0	99.3	96.5	98.0	101.0
5	98.0	96.0	97.0	100.0
11	97.5	95.0	96.0	98.5
14	97.3	95.0	96.0	98.2

Target: Cu, Filter: Ni, Voltage: 30kV, Current: 15 mA, Count Full Scale: 1000c/s, Time Constant: 2, Divergency Slit: 1°, Receiving Slit: 0.15mm,

各種半水セッコウの水和過程を顕微鏡観察によって調べた。試料粉末を純水中に懸濁させ、デッキグラスとカバーグラスの間にはさみシールして水の蒸発による減少をふせいで直接観察した。

半水セッコウ試料は放置中に粉末粒子表面に微量の二水塩が生成しており、この二水塩が水和反応時に結晶核の働きをして水和を速めると考え、半水塩の溶解速度および二水塩の析出の挙動を電気伝導度を測定することにより検討した。伝導度セル中に電極を入れ、20gの半水セッコウを1000mlの純水中に懸濁させマグネチックスターラーで攪拌を続けながら25°Cの一定温度で測定を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 圧縮強度

セッコウ供試体の強度は、一般に混水量、養生日数、放置日数、養生湿度等によって異なる。図2, 3, 4に圧縮強度、熟成日数、養生日数そしてX線相対強度の関係を示す。圧縮強度試験の結果の特徴として、図から明らかにように排煙脱硫セッコウのChaは、養生1の

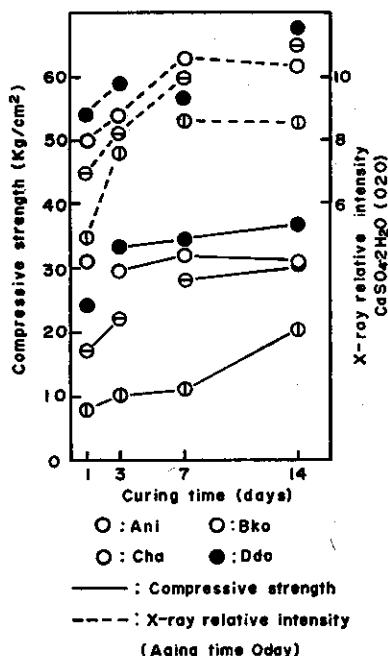


Fig. 2. Relation between compressive strength and X-ray intensity by curing time change.

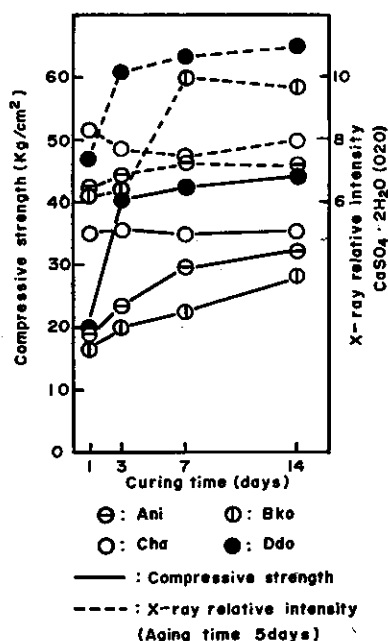


Fig. 3. Relation between compressive strength and X-ray intensity by curing time change.

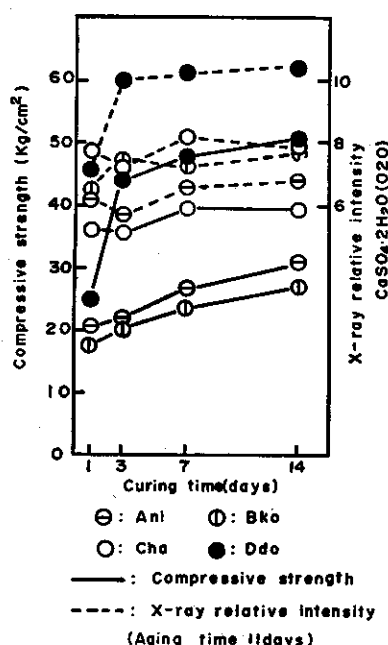


Fig. 4. Relation between compressive strength and X-ray intensity by curing time change.

Table 3. Effect of curing time on X-ray relative intensity of hemihydrate samples.

Sample	Aging time (days)	X-ray relative intensity (cm)			
		Curing time (days)			
		1	3	7	14
Ani	0	4.0	3.0	2.6	2.0
	5	4.3	3.0	2.0	2.0
	11	4.4	3.3	3.0	2.8
Bko	0	2.8	2.6	2.0	2.0
	5	3.1	2.3	2.1	2.0
	11	4.0	3.7	3.6	3.0
Cha	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	11	0	0	0	0
Ddo	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0
	11	2.4	0	0	0

Ani, Bko と排水処理副生セッコウの Ddo は養生日数の増加とともに強度の増加がみられる。また熟成日数がふえるに従い全体的に強度が上がっている。

X線回折のピークの高さがほぼ結晶度に比例すると考えれば、一応結晶性の目安となる。各々の試料については圧縮強度が増すにつれて、X線回折相対強度もある程度増加する傾向がみられるが、X線回折相対強度が増しても圧縮強度の増加はさほどみられず(熟成0日のCha, 熟成5日のBko等)結晶性の良否がそれほど圧縮強度に影響を与えているとは思われない。排煙脱硫セッコウ Cha は養生1日では強度が最高値に達し、養生日数が増しても圧縮強度の上昇はみられない。このことは水和反応が速いためと思われる。表3に示すように、圧縮強度終了後の試料片の粉末X線回折の結果、排煙脱硫セッコウ Cha の試料片中には半水セッコウの回折ピーク($2\theta=29.7^\circ$ (200面))が養生1日目にしてもう見られず、Ani, Bko のリン酸副生セッコウからのものは、養生14日でも半水セッコウの存在が確認できる。したがって排煙脱硫セッコウ Cha は、水和反応が速く進み養生1日で完全に水和するため、以後養生日数が増加しても水和反応にはなんら変化がないため、圧縮強度もほぼ一定の値を示すものと思われる。

3.2 顕微鏡観察

図5に熟成11日の各種半水セッコウの水和過程の代表的な顕微鏡写真を示す。Aniの水和過程の顕微鏡写真では、水和20分後に少し結晶の析出がみられるがあまり大きくはなく、結晶の形もはっきりしていない。60分あたりから細長い棒状結晶がみられ結晶同志が交錯しはじめ

日で強度がほぼ最高値に達しそれ以降養生日数がふえても強度の増加はみられない。一方、リン酸副生セッコウ

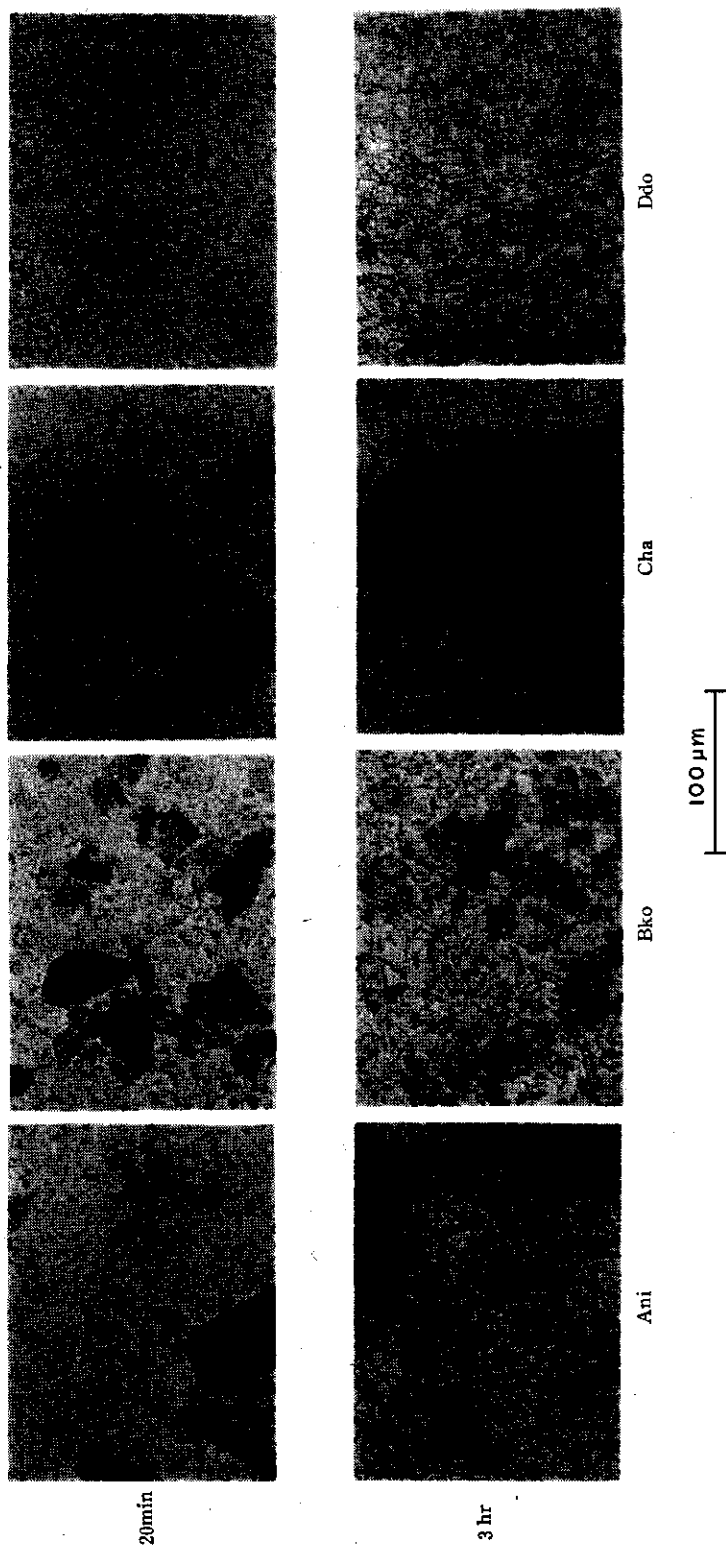


Fig. 5. Hydration process of various $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ under the microscope.

ている。3時間後には大きさ $50\mu\text{m}$ 前後の結晶が多く析出し結晶同志のからみ合いがみられる。Bkoでは水和20分で少量の結晶析出がみられるが、60分後でも結晶の成長はさほど進まず、3時間後にはほぼ一定の形をした結晶がみられるが、この結晶は板状で短い結晶である。Chaでは水和20分後には針状結晶の析出が多くみられ、60分後には多量の一定した針状結晶が析出している。Ddoも同様水和20分後には多量の針状結晶が析出している。

守山等²⁾⁶⁾は半水セッコウの二水セッコウの転移速度および生成二水セッコウの晶析に及ぼす不純物の影響として、単独ではさほど影響はないが、アルミニウムとフッ酸が共存すると転移速度が著しく小さくなり、かつ結晶が板状化する。またこれにシリカゲルを加えるとその作用が、弱められて転移速度が大きくなると指摘している。この実験でもリン酸副生セッコウからの半水セッコウの水和は遅く、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ の不純物量が多い、Bkoの水和反応では二水セッコウ結晶が板状化する傾向がみられた。これらのことより原料セッコウ中に含まれる不純物がすくなくならず水和速度と生成する二水セッコウの形状に影響していると思われる。

いずれの場合も二水塩の結晶が成長するとともに、半水塩が溶解してゆき、水和60分後にはほとんどすべての半水塩は溶解してしまう。二水塩は半水塩のあった場所とは異なる場所に成長している。

3.8 電気伝導度測定

図6は各種半水セッコウを純水中に懸濁させた溶液の電気伝導度のグラフである。各種半水セッコウを水に懸濁すると、はじめに急激な伝導度の上昇が見られ、10分前後から急激に減り30分すぎごろにはほぼ飽和溶解度まで伝導度が下がり水和反応がほぼ完了したことを示している。Ani, Bkoのリン酸副生セッコウからの半水

セッコウの方が他のものにくらべ電気伝導度が高くなり、しかも伝導度の下がる速さはゆっくりとなっている。Cha, Ddoの方が、Ani, Bkoにくらべ水和が速いことがわかる。

各試料とも熟成日数が増すにつれて電気伝導度が下がる傾向を示した。これらの現象は、熟成日数を増加させることにより半水セッコウ粒子表面に水分が付着し、微量の二水セッコウが生成している。半水塩表面が二水塩でコーティングされると溶解速度が低下し、液相濃度が上がらず二水塩が残存し、それが水和反応の核の働きをして水和をすすめる。一方粒子表面上の二水塩がごく微量の場合にはすぐに溶解し、以後の水和反応に影響をあたえない。したがって過飽和度が高くなり二水塩の結晶核が多数生成し、以後この結晶の成長はあまり進まない。前の顕微鏡観察ともよく一致する。

以上の結果より、リン酸副生セッコウよりの半水セッコウ Ani, Bko よりも排煙脱硫セッコウ Cha, および排水処理セッコウ Ddo は溶解度が大きく、過飽和度が高くなるため二水セッコウの結晶核が多く生成し、結晶はあまり成長しない。Ani, Bko は溶解度が低く過飽和度が小さいため結晶核の数が少なく比較的大きな結晶を析出する。また熟成することにより半水セッコウ粒子表面に二水セッコウが生成し、混水量が比較的小さい場合溶解が終った後でも二水セッコウが存在し水和反応の核として作用し、水和を進める。

4. 結 論

各種二水セッコウから製造した半水セッコウの水和挙動について圧縮強度、粉末X線回折、顕微鏡観察、電気伝導度測定を行なった結果つぎの結論をえた。

(1)排煙脱硫セッコウの Cha (直接石灰法) は、養生1日で圧縮強度が最高値に達する。他のものは養生日数の増加とともに強度の増加がみられた。熟成日数がふえるに従い全体的に強度が上昇した。

(2)粉末X線回折の結果、二水セッコウの結晶性の良否がさほど圧縮強度に影響を与えていない。

(3)顕微鏡観察の結果 Ani (半水二水塩法)、Bko (直接二水塩法) のリン酸副生セッコウからの半水塩の水和反応では、比較的大きな結晶が析出し、排煙脱硫セッコウ Cha (直接石灰法)、排水処理セッコウ Ddo (石灰中和法) では小さな針状結晶が交錯しながら多数析出した。

(4)電気伝導度測定の結果 Ani, Bko の方が Cha, Ddo よりも溶解度が小さくゆっくりとした水和反応を示しており、Cha, Ddo の方が水和完了が速い。これは Cha,

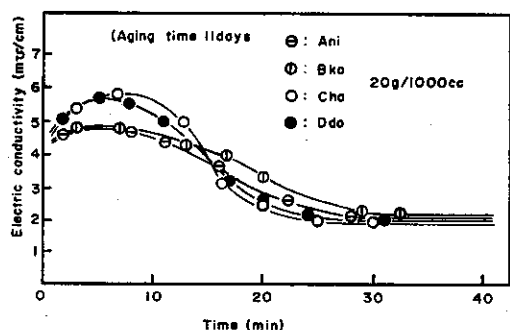


Fig. 6. Change in the electric conductivity of liquid phase with the progress of suspension hydration.

Ddo の場合過飽和度が高くなり、二水セッコウの結晶核が多数析出するためである。

文 献

- 1) 角田賢敏, 化学と工業, 28 (1975), 238.
- 2) 児玉義忠, 化学と工業, 28 (1975), 235.

- 3) 村上恵一, 田中弘文, 須藤武漢, 石膏と石灰, No. 54, (1961), 207.
- 4) 村上恵一ほか4名, 石膏と石灰No. 62, (1963), 7.
- 5) 守山逸郎, 安部毅, 工化, 67 (1964), 1513.
- 6) 守山逸郎, 安部毅, 工化, 67 (1964), 1517.