

生石灰を主成分とする静的破碎剤 (第1報)

福井 久明*

生石灰の水和反応による膨張圧発生メカニズムを知るため、等モル反応である乾式水和と、水和水過剰となる湿式水和の初期過程を観察し、その差異を検討した。その結果、湿式水和は液相中で生石灰表面で生成された消石灰粒子が、瞬時に表面から分離し水に放出され、生成物は消石灰からなる短粒径結晶の凝縮体であるのに対し、乾式水和は、表層部、または生石灰粒子内層部で、部分的に消石灰結晶が生成、成長を行った内部歪を多く持つ大粒径消石灰粒子となる事が判明した。

また水と理論量は、 $H_2O/CaO=32/100$ 重量部であるがX線分析の結果、添加水量は60/100以上で、はじめて水和反応が完了している事が確認された。

1. 緒言

生石灰の水和当量は生石灰100部に対し、水32部であり、これは固相CaOに水を吸収させる反応形態で、ほぼ固相反応に近く乾式水和となる。一方水和を完結させるためには、水中へ生石灰を分散させる湿式水和が通常の方法である。

一般に湿式水和は広く研究されており、溶液中の Ca^{+2} イオンと OH^- イオンが生成結合し、 $Ca(OH)_2$ が生成するが、この液相過程では過飽和溶液ができ、その溶液から $Ca(OH)_2$ が次々に結晶となって析出、成長し水和が完結すると言われている^{(1)~(3)}。

一方、乾式水和の反応は、固相反応に近い状態で進行し、その反応メカニズムは充分解明されているとは言いがたい。そこで本報文は、湿式水和と乾式水和を対比させ、特に後者の反応メカニズムを明確にしていくことを主目的とした。

2. 実験

2.1 試薬

試料は合成酸化カルシウム(微量成分 $Al_2O_3 0.002\%$)と、試薬グレード水酸化カルシウムを用いた。各々の平均粒度は、前者が $55\mu m$ 、後者が $88\mu m$ であった。

なお、微量分析は蛍光X線分析によるもので、試料粉末をセルロースパウダーにて圧縮成型し、ペレット

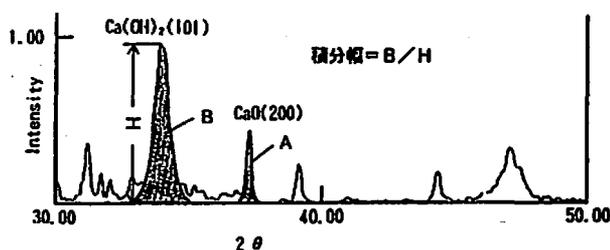


Fig. 1 $CaO/Ca(OH)_2$ Xray diffraction pattern

状にて測定した結果である。

2.2 装置および方法

試料の高純度生石灰と消石灰を、一定の割合で混合しその混合物のX線回折を測定した。

①装置 リガク製RU-200B

②測定条件

(イ)管電圧 50KV (ロ)管電流 160mA

(ハ)ターゲット Cu (ニ)送り速度 $4^\circ/min$

測定された回折図形からCaOの(200)を求め、これらをそれぞれA, Bとする(Fig. 1)。CaOの含有率は、CaOと $Ca(OH)_2$ とを各々一定割合混合してX線回折を行い、その $[A/A+B]$ と混合比より検量線(Fig. 2)を作成し、それによって反応率の定量分析を行った。

X線回折における回折線の幅は、結晶子の大きさとその結晶の持つ歪みによって決まる。今回の生石灰ではCaOの(111)面を、消石灰では $Ca(OH)_2$ の(101)面の積分幅(回折線の高さ、その面積が同じになるような矩形で表現するときの矩形の幅)をそれぞれ結晶子の大きさの評価する目安として用いた。(積分幅 $=B/H$)

1996年1月18日受理

*ロックス日本株式会社

〒103 東京都中央区日本橋浜町1-5-2

恵比寿ビル3F

TEL 03-3863-0748

FAX 03-3863-0749

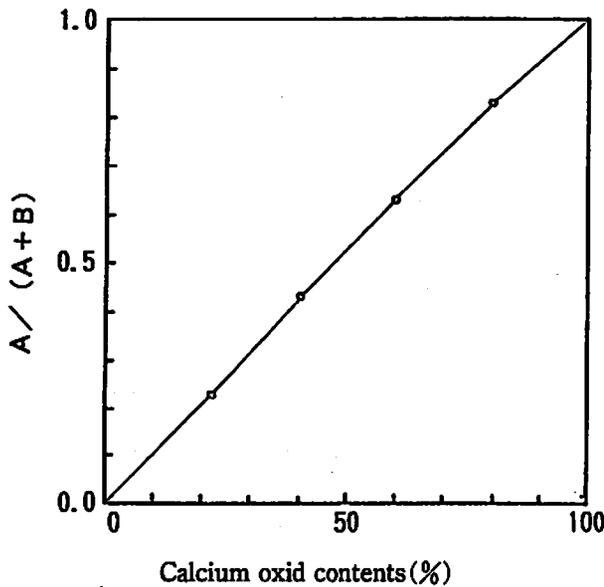


Fig. 2 Calibration line of CaO/CaO(OH)₂ wt ratio

2.3 結果および考察

X線回折より添加水量が40部までは反応が不完全であるが、60部以上ではじめてはほぼ完全に水和反応が、終結したと見なされる。一方、生成した消石灰の結晶粒子の大きさは、60部までは、初期の粒子形態を保っているものの、100部以上では結晶がランダムに成長し、初期状態は保持されない。

Table 1に水和(CaO100部に対する添加水量の重量部)と水和反応率の関係を示す。上表の水和時間は、酸化カルシウムと水が完全に分散した状態をもって水和時間とし、ここで得られた生成物をX線定量に用いた。Fig. 3に添加水量の異なる水和反応生成物の回折図を示す。

水添加量が100部以上になると反応形態は、湿式水和の状態になり、生成される水酸化カルシウムの結晶面も明確に成長しており、シャープな回折を示している。次に、水比の異なる水和生成物の走査型顕微鏡

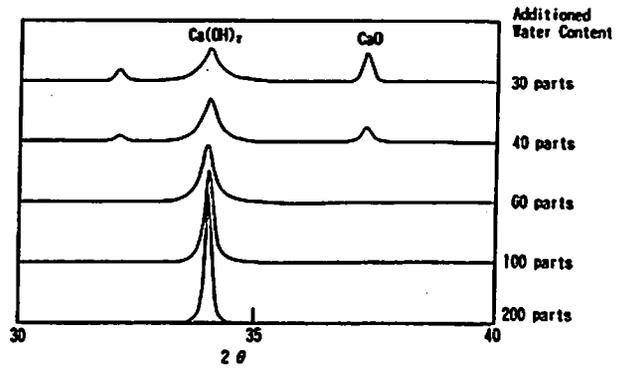


Fig. 3 Xray diffraction Patterns of hydrated products for various water content

(SEM) 写真を示す。試料は、カーボン10nm程度蒸着し検鏡試料とした。

SEM ① 機種 日立-430Keveex

② 検頭条件 ACC15KV, WD15mm

SEM写真では、30部から60部までは原料生石灰のサイコロ状の形態が保持され、その表面に針状や板状の結晶が新たに生成している。これに対し、100部以上ではサイコロ状のものは殆どみられず、凝縮粒子の集合体となっている。その形態も不定形であって、水中で消石灰粒子が自由に折出、成長し、最終生成状態となっているものと考えられる。

2.4 破砕剤組成での水和初期過程

水比を変化させる事によって、乾式水和、湿式水和の初期挙動を破砕剤組成で観察した。同時に水和時に発生する温度を光温度計を用いて測定した。破砕剤組成は、生石灰80部、ポルトランドセメント20部を粉体圧搾したもので、その見掛密度は、2.65であった。

2.4.1 水和の初期挙動

乾式水和は水比0.35、湿式水和は水比1.50で室温下(25℃)、実体顕微鏡(オリンパス製)にて、水和の初期過程を観察した。挙動はビデオカメラにて撮影し、その画像を以下に示す。

Table 1 Hydration yield and hydration time

		Calcium hydrate Yield (%)	Xray integration (B/H)	Hydration time (min)
CaO(Raw material)		0.5 wt%	-	-
A parts by water 100 parts by CaO	A = 30 Parts	77	0.56	3.0
	A = 40 Parts	90	0.50	2.0
	A = 60 Parts	100	0.44	2.0
	A = 100 Parts	100	0.30	2.0
	A = 200 Parts	100	0.21	5.0



Photo. 1 CaO grain (granule size $\overline{AV}=55\mu$)

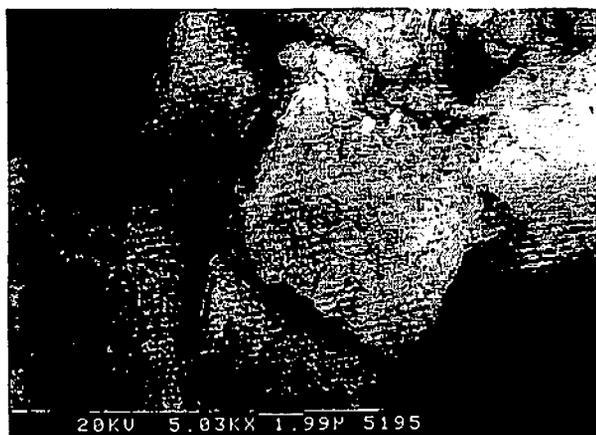


Photo. 4 Hydrated product by addition of 60 parts/wt water



Photo. 2 Hydrated product by addition of 30 parts/wt water

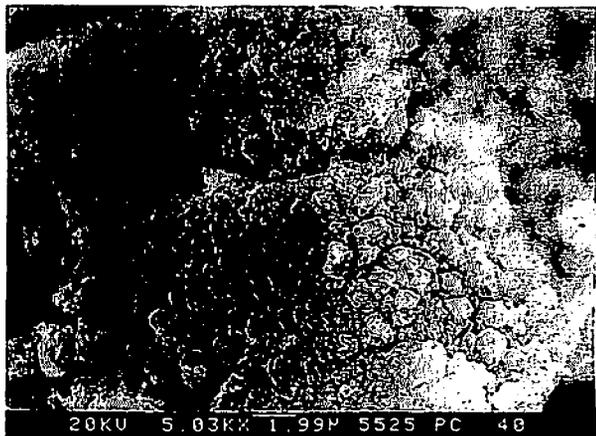


Photo. 5 Hydrated product by addition of 100 parts/wt water

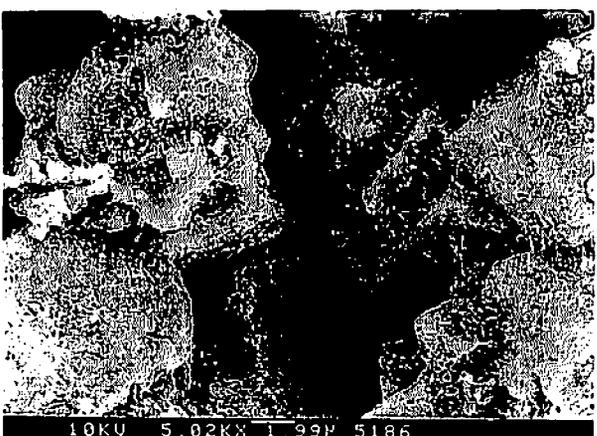


Photo. 3 Hydrated product by addition of 40 parts/wt water

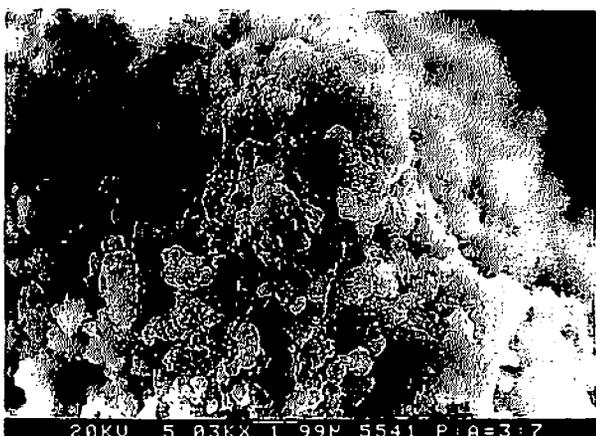


Photo. 6 Hydrated product by addition of 200 parts/wt water

① 乾式水和



Photo. 7 2 min after H.D. (H.D.=hydration)



Photo. 10 6 min after H.D.



Photo. 8 4 min after H.D.



Photo. 11 8 min after H.D.

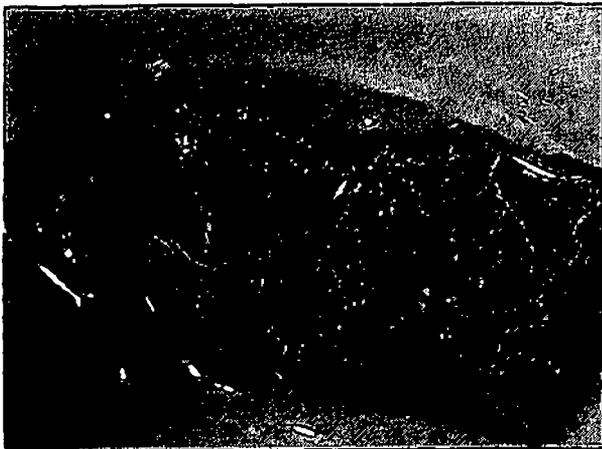


Photo. 9 5 min after H.D.

②湿式水和

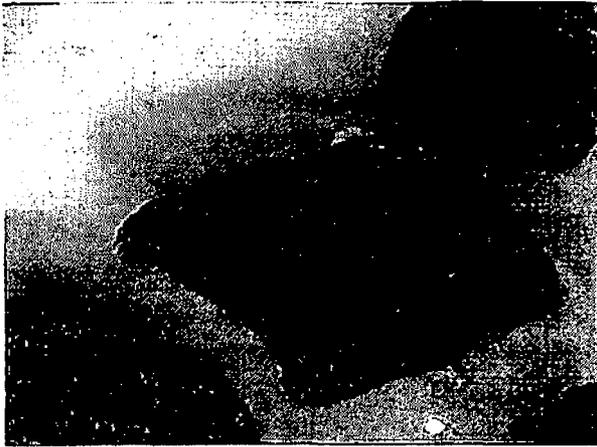


Photo. 12 4 min after H.D.

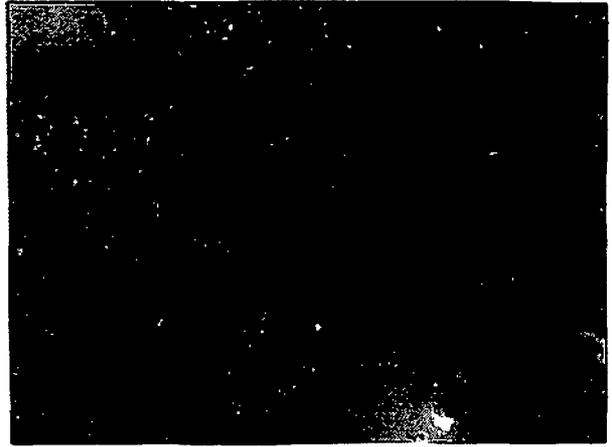


Photo. 15 8 min after H.D.

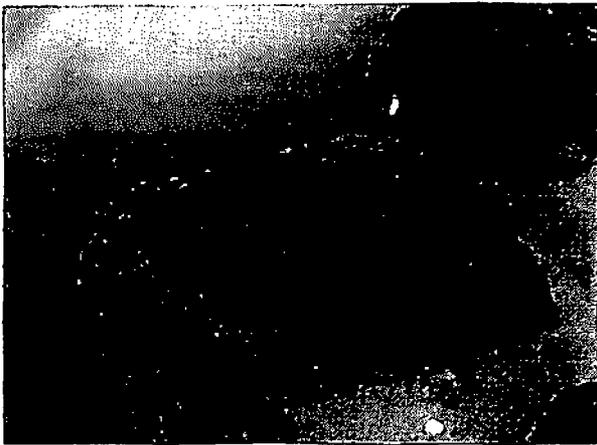


Photo. 13 5 min after H.D.

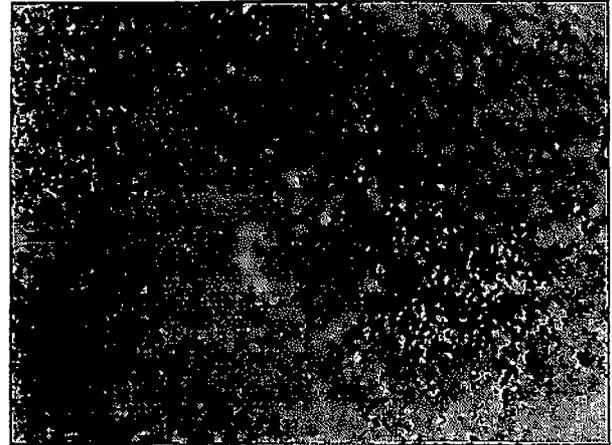


Photo. 16 10 min after H.D.

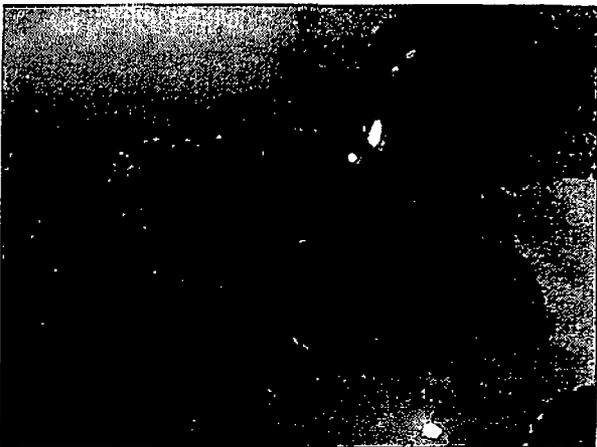
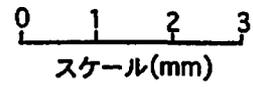


Photo. 14 6 min after H.D.



	Sample wt (g)	added water (g)	water ratio (w/sample)
Hydration by dry state	3.0	1.2	1.06
Hydration by wet state	3.0	12.0	12.56

上記観察結果から水和理論量に近い乾式水和は、生石灰表面へ、部分的に水が付加する状態であって、水和は部分的に進行している。その結果、消石灰が生成した領域は堆積が膨張するため、末水和部と粒子内で結合バランスが崩れ、全体的に内部歪を多く抱えた消石灰粒子へと変換していることがわかる⁵⁾。一方、湿式水和は全体的に水和時間は、水で冷却されているため、遅延化されているものの、消石灰が生成されると瞬時に液相部へ分離・放出され、最終的に初期の液相部全体にわたって消石灰が生成している。この析出と剥離(生成物の分離・放出)現象の動的挙動形態は、今回8~10分の2分間で急激に進行しており、この反応の律速段階は、水の浸透速度よりも、析出粒子の水中への移動(剥離現象)速度である事が推定される。一方、乾式水和は逐次反应的であり、明らかに生石灰への水の浸透速度が、その律速であると考えられる。今後、この両者の反応形態とその速度式を明確にする必要がある。

2.4.2 水和発熱量

水和による発熱量は、理論的に15.2Kcal/モルとかなり大きな値であって、この発熱曲線より水和度を推定する事が可能である。ここでは試料の発熱した表面温度を測定することにより、乾式、湿式の各々の水和挙動の相違を検討した。測定法は、光温度計(日本アビアックス、TV-3500)で、反応試料の熱画像を10秒間隔で記録し、数値化した。光温度計のふく射率は下記のように定義され、通常石灰0.3~0.4であるため、今回は0.3を採用した。

$$\text{ふく射率} = \frac{\text{温度} T \text{ の物体から放射される赤外線エネルギー}}{\text{温度} T \text{ の黒体から放射される赤外線エネルギー}}$$

測定試料として下記の3組成を用いた。

- (1) CaO乾式水和
- (2) 破碎組成の乾式水和
- (3) 破碎組成の湿式水和

(※破碎組成は、CaO重量%とポルトランドセメント20重量%であり、圧搾成形体による粒状物)
測定結果より、その特徴的なことは、破碎剤組成によ

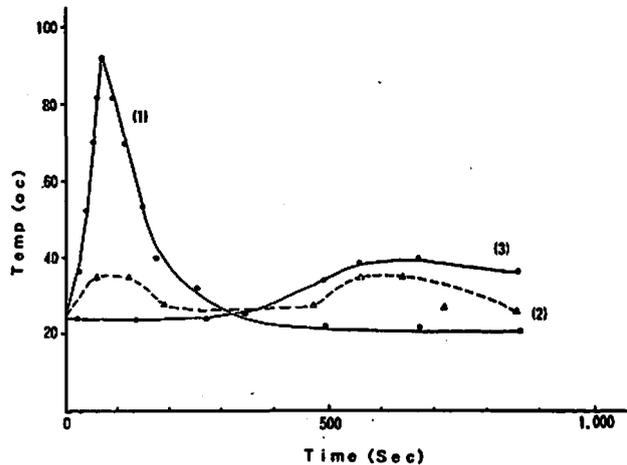


Fig. 4 Surface temperature for CaO hydration

る乾式水和は二段の発熱ピークを持っている。これは初期固体表面で、CaO乾式水和と同一時間帯で発熱し、次いでその後内層へ水和が進行すにつれ、湿式水和とはほぼ同一時間帯で水和が生起するため、二段ピークを持つものと考えられる。生石灰単独では、水添加後、80~90秒で最高発熱を示しており、また発熱温度も90℃に達し、急激な水和反応が進行する事が進行する事を証明している。

2.5 生石灰の膨張

生石灰の膨張率は、理論的に $\text{CaO}(\text{OH})_2/\text{CaO} = 1.95$ (25℃)と、ほぼ2倍になる。自由空間での体積膨張測定は全く結晶歪が生成しない事が前提となるが、今回は前節の実体顕微鏡-ビデオ撮影による画像処理を行った結果で、内部歪をある程度有しているまま、その膨張性を検討した。

(※上図のうち黒色粒状物は、焼成炉中で混入するカーボン(0.1wgt%前後)含む生石灰である。)

上記、画像処理からの膨張率は、長径側で1.38倍、短径側で1.45倍になっている。平均1.4倍の面積比とすれば、体積比に換算し1.96倍とほぼ理論値に近い値となる。

3. まとめ

生石灰の水和は、NaCl型結晶のCaOがCdI₂型結晶のCa(OH)₂に変化する反応である。このとき、CaO

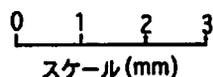
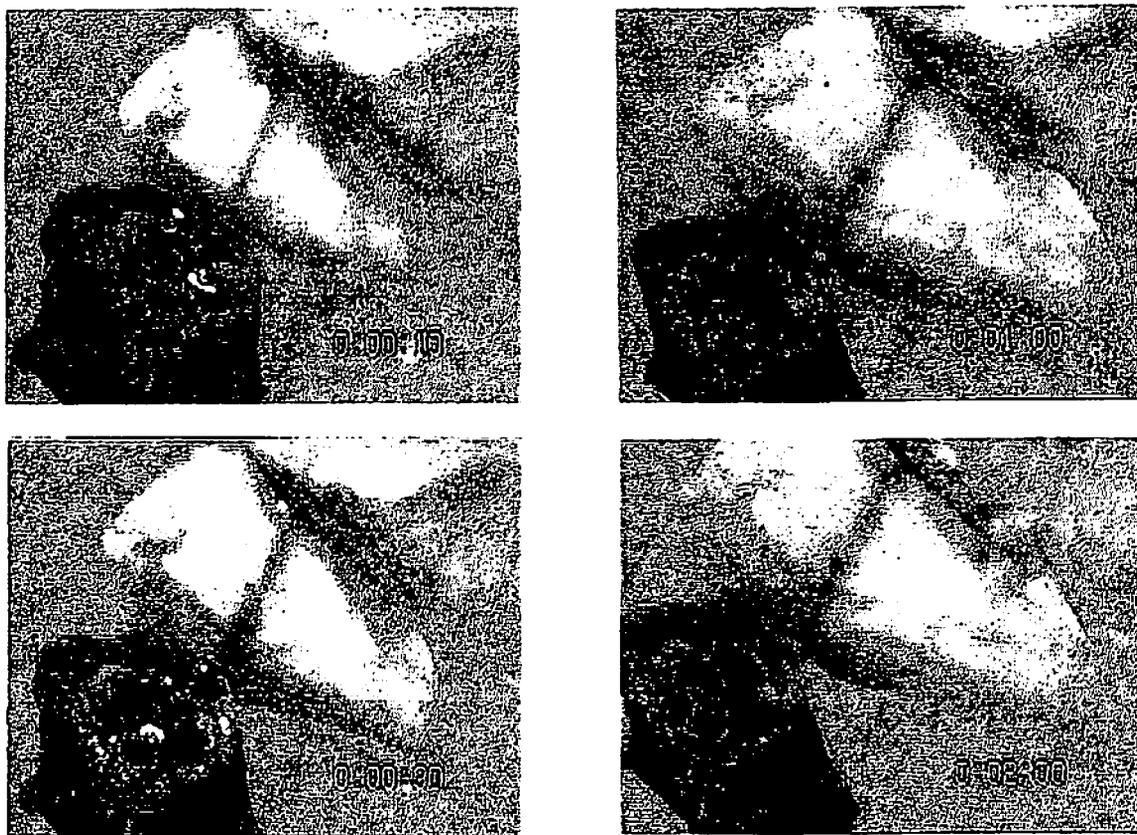
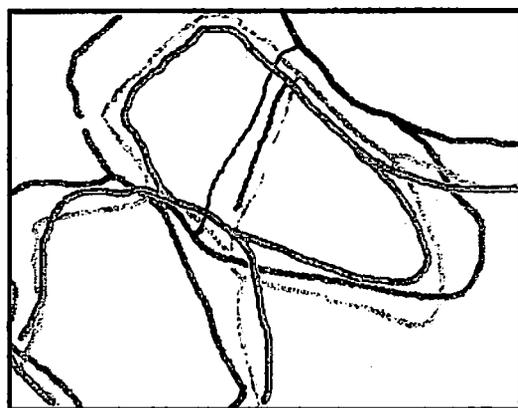


Photo. 17 Volume expansion for hydration of CaO



- Hydrated after
- 10 seconds
 - - - 30 seconds
 - 2 minutes

Photo. 18 Expansion for hydration time

の(111)面<酸素原子が並ぶ面>が、 $\text{CaO}(\text{OH})_2$ の(100)面<水酸基の並ぶ面>になり、水和反応に伴う体積膨張が、この方向で起きるものと考えられる。

乾式水和では原子の移動が自由でない固相でこの変化が起こるため、反応に伴う体積膨張が歪のおおいけっしょうたいを生成すると共に、当量の水が均一に分散されないため、水が配位された部分に強く結晶が成

長する傾向があり、局部的に透明な成長した水酸化カルシウムの結晶を観察することができる。

次に水和の反応機構を推定すれば、質では Ca^{+2} イオン生成が律速となり生成したイオンと水酸化イオンの結合により(容易に)消石灰が生成する通常の反応形成が考えられる。一方乾式水和ではCaOの固体表面での水ぬれ速度、およびその浸透速度が大きな速度

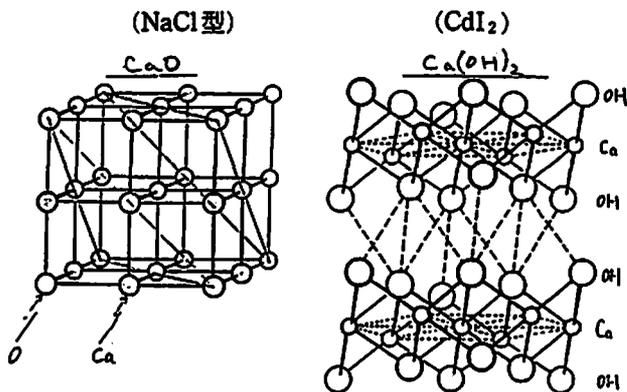


Fig. 5 Crystal structure of CaO and Ca(OH)₂

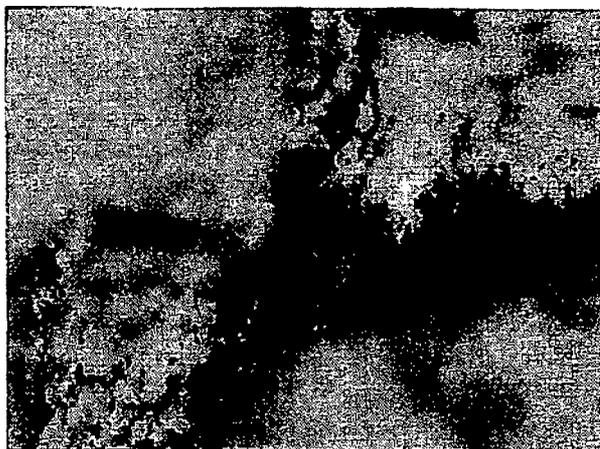


Photo. 19 Example of growing Ca(OH)₂ crystal

因子と考えられる。

- (1) $\text{CaO(S)} + \text{H}_2\text{O(lig)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Q}_1 (15.2\text{Kcal})$
- (2) $\text{CaO(S)} + \text{H}_2\text{O(lig, g)} \rightarrow \text{**}[\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (移転生成体)
- (3) $\text{**}[\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}] \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ (結晶転移)

固体表面では(1)式によってCaO表面にCa(OH)₂が生成されると同時に、水和熱によってH₂Oは部分的に蒸気化し、気相-固相の水和も同時に生起する。次に乾式水合では、その水和発熱速度特定からも、CaOと水は、その接触によって瞬時にCa(OH)₂結晶へ転移するのではなく、(2)式に示す転移生成体を経て最終結晶体へ移行すると考えられる。この[CaO·H₂O]の水付加状態である転移前駆体は、5℃以下の低温下では完全な結晶転移が行なわれず、膨張特性も発揮されない。(2)式に示すこの転移生成体は水和熱で発生する熱を一定量吸収し、はじめて固相状態で結晶転移

が行なわれていると考えられる。

謝 辞

最後に有益な御助言をいただきました、九州工業大学長田英世名誉教授、九州産業大学永石俊幸教授に深く感謝いたします。また実験に御協力いただいた日本煙火協会、玩具煙火検査所の宮原所長、畑中氏には深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Schweden, Zement-Kalk-Gips 7 (1973)
- 2) 笠井淳一, 「石膏と石灰」 No 130 (1974)
- 3) 「石灰ハンドブック」日本石灰協会 (1992)
- 4) D. Beruts, L. Barco, J. Amer. Ceram. Soc. 64, 74 (1981)
- 5) H. S. Song, C. H. Kim, Cement and Concrete Research Vol 20, P 815 (1990)

Static demolition by calcium oxide

by Hisaaki Fukui*

Hydration procedures of calcium oxide are investigated. Particularly, this report is aimed that the differences between solid state and solution state hydration.

Equivalent hydration is basically solid state, but this hydration process is not known deeply on not investigated precisely.

In this result, equivalent hydration doesn't change to Ca(OH)₂ fully, and its yield is 77%. The opaque calcium hydrate crystal are freely grown to some direction on CaO particle surfaces. The resultant crystal can be observed many inner shear stress by expansion

of partial volume change from CaO to Ca(OH)₂

On the contrary, hydration from solution state makes many coagulated grains consisted of Ca(OH)₂ crystal.

Then, these grains are easily isolated to solutions and grow crystal size more in this field.

Finally, the degree of expansion from CaO to Ca(OH)₂ is investigated by the picture recording system of microscope with videoscope.

The result is 1.96 times roughly by volume. The theoretical value is 1.95 times (25 °C). This expansion degree of CaO shows to utilize as the demolition agent.

(*Rox. Japan. Co., Ltd., Ebisu Bld. 3F, Hamacho 1 — 5 — 2, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo)
