

Table 1 Analysis of Impurities in CaO(wt%)

Raw Material Sample	Impurities		
	Synthetic No ①	Natural	
	No ①	No ②	No ③
SiO ₂	—	0.088	0.550
Al ₂ O ₃	0.002	0.055	0.267
Fe ₂ O ₃	0.001	0.017	0.406
MgO	—	0.152	1.480
MnO	—	0.007	0.003

Raw Materials are mined at the following districts.

Sample No ② AKIYOSHI District

Sample No ③ KUZUO District

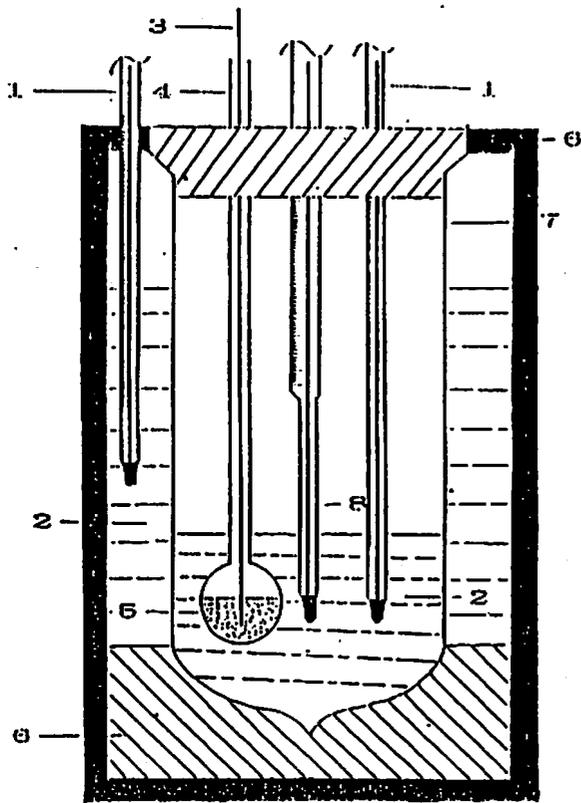


Fig. 1 Apparatus of hydration by the wet method
(1) Thermometer, (2) Water, (3) Stick for breaking, (4) Glass flask, (5) CaO powder, (6) Insulation layer, (7) Reaction Vessel, (8) Beckman thermometer

量成分 (Table 1) の影響を測定した。

測定条件は、水比 (H₂O/CaO wt比)、水和温度 20°K である。

高純度合成生石灰に対し、天然鉱石から得られる生石灰は、各種金属酸化物含有率 (Table 1) が高いためか、水和速度、発熱量ともに低下している。特に、MgO 含有率の増大はこの傾向を大きくする。MgO は少量の水と作用して、MgO·nH₂O となり固化する性

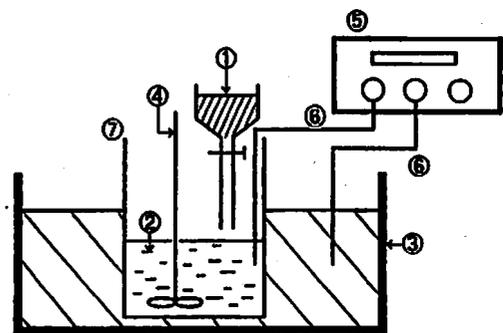


Fig. 2 Apparatus of hydration by dry method
① Hydration Water, ② CaO Powder, ③ Water Bath, ④ Agitator, ⑤ Thermo-Recorder, ⑥ Thermister, ⑦ Hydration Vessel

状を持っており²⁾、結果的に水和挙動の遅延化要因となっているものと推定される。さらに、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃等の影響については、石灰耐火物報告³⁾からも推定されるとおり、生石灰への焼成過程で上記酸化物は、Ca塩溶融体の形成が容易に考えられる。これら溶融体は、生石灰表面の気孔率を減少させ、水和水の内部浸入を防ぐことから水和速度を、さらに遅延化させているものと考えられる。

SEM写真 (Fig. 4, Fig. 5) から、不純物含有率の少ない秋芳産生石灰の表面は、炭酸ガスによる脱気泡残渣が数多く観察されるのに対し、Al、Si塩等の不純物濃度が高い葛生産生石灰の表面は、その痕跡が少ない密な表面状態であることが観察される。

Fig. 6 は、不純物をほとんど含まない本報文に用いた合成品 (沈降炭酸カルシウム) の SEM 写真を示す。天然品に対比し、表面状態は小粒の結晶体が観察される。

3.2 生石灰焼成温度と水和反応の関係⁴⁾

秋芳産炭酸カルシウムを電気炉で、(1) 800K, (2) 900K, (3) 1,000K, (4) 1,200K の温度下で、60分間加

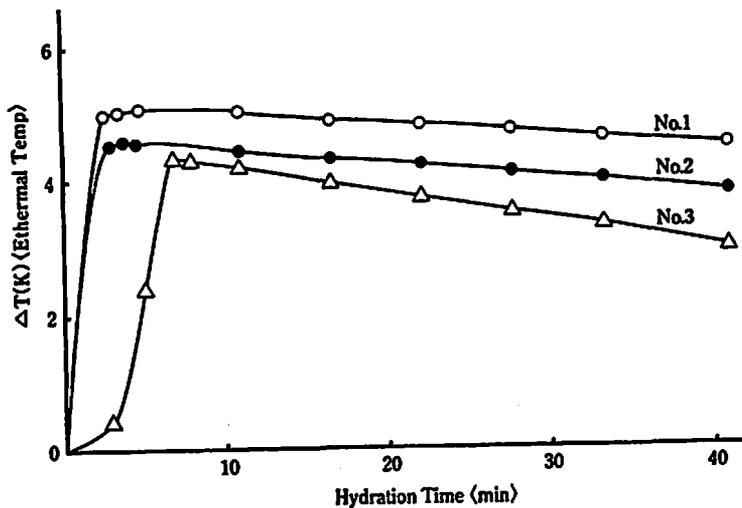


Fig.3 Effect of impurities in CaO upon hydration



Fig.4 SEM image of CaO surface from AKTYOSHI district

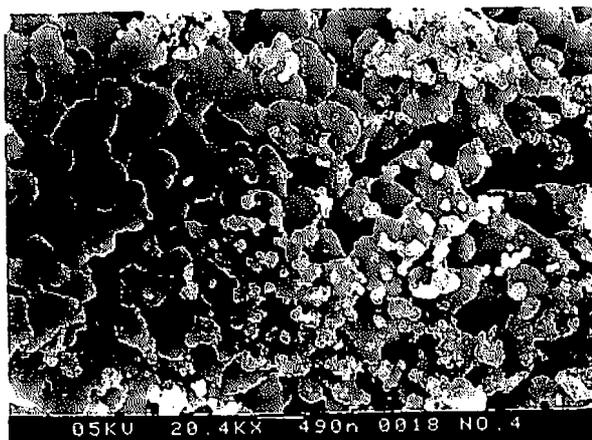


Fig.6 SEM image of synthetic CaO

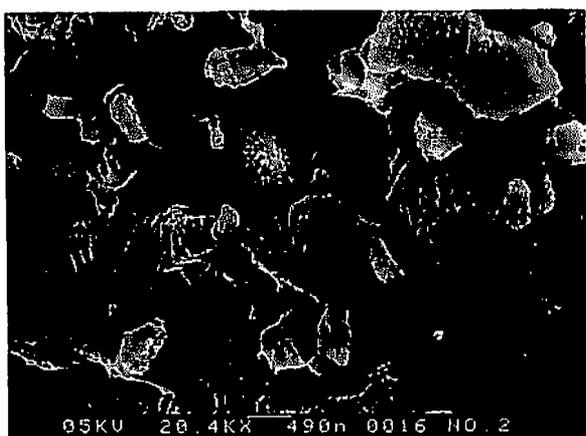


Fig.5 SEM image of CaO surface from KUZUO district

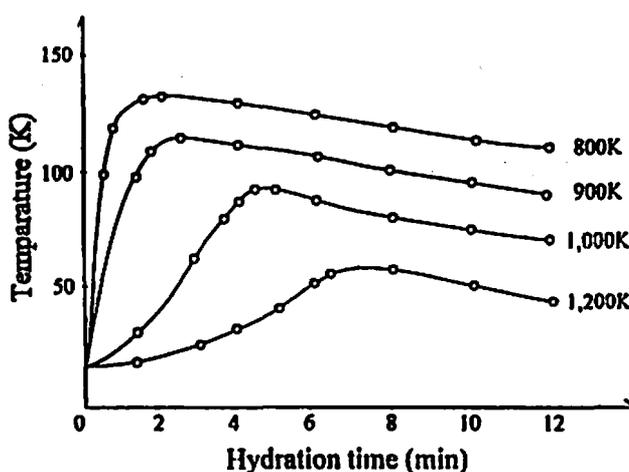


Fig.7 Effect of burning temperature of CaCO₃ upon hydration of CaO

熱して得られた4種類の生石灰について、生石灰焼成温度と水和挙動との関係について測定した。

CaO焼成温度と水和反応の関係は、800~900°Kの

挙動と、1,000~1,200°Kの間で異なっている。前者は急激な水和発熱挙動を示し、最高発熱温度も100°Kを超える。一方後者は、発熱温度は水の沸点を超えるこ

Table 2 Relation between particle size of CaO and burning temperature of CaCO₃

Sample Burn temp (K)	CaCO ₃	CaO			
	—	800	900	1,000	1,200
Particle size (μ)	8.3	4.8	5.4	6.8	7.5



Fig. 8 SEM image of CaO surface burned at 800°C

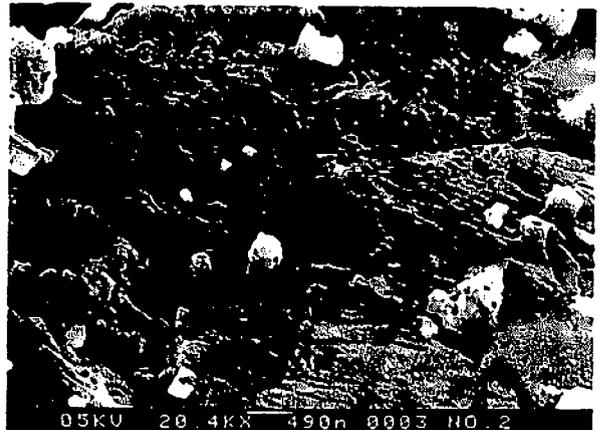


Fig. 10 SEM image of CaO surface burned at 1,200°C



Fig. 9 SEM image of CaO surface burned at 1,000°C

とができない。これは焼成温度が1,000°K以上の場合、生石灰粒子の表面に対するヌレ速度、浸透速度が異なってくるものと考えられる。

このことは、焼成温度の異なる生石灰SEM写真 (Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9) から充分推定される。

P-4の800°K加熱処理CaOの表面状態は非常にポーラスであり、明らかに比表面積が大きく、急激な水和反応が生起するものと推定される。

また、加熱処理温度が上昇するにつれ、脱炭酸ガス後の微細結晶は、徐々に集合して大きな結晶に成長す

るため、平均粒子径も大きくなっており、かつ緻密な表面状態を示している。

加熱処理前後の粒度変化測定結果をTable 2に示す。

(1)測定試料：秋芳産炭酸カルシウムおよびその加熱処理生石灰

(2)測定方法：ミクロンフォトメーター

3.3 水和反応における温度の影響⁵⁾

乾式水和と湿式水和の各形態別に水和反応における温度の影響を測定した。

3.3.1 湿式水和による温度の影響

測定はFig. 1に示す水和反応装置にておこない、水和発熱による温度上昇を、水比(CaO/H₂O=1/4 水比)=125にておこなった。

Fig. 11は、水和温度が低温側になるほど、発熱量が大きくなっており、興味ある結果を示している。

3.3.2 乾式水和による温度の影響

測定は等モル反応(水比0.32)と、その2倍量水比(水比0.7)の2水準にて行った。水和反応は、高粘稠体の反応で、固相反応に近いものである。

水和温度とその発熱挙動の関係は、水比の範囲によって全く逆の傾向を示している (Fig. 10/ Fig. 11, Fig. 12の対比)。特に、湿式水和において水和温度が低温になる程、水和発熱量が大きく、興味ある結果を

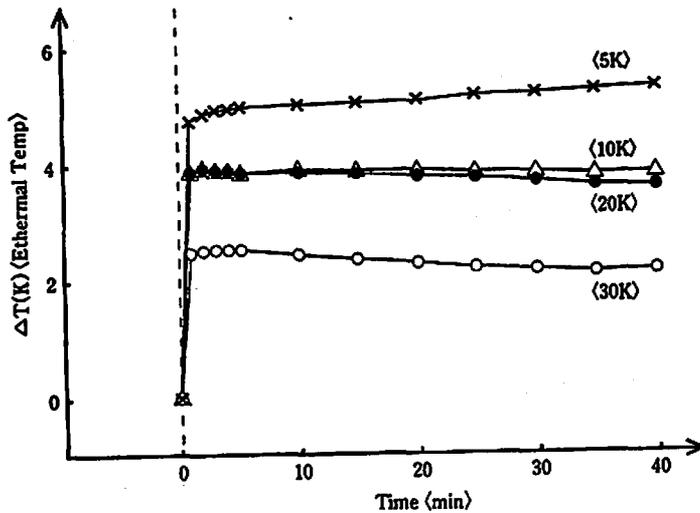


Fig. 11 Effect of hydration temp by the wet method

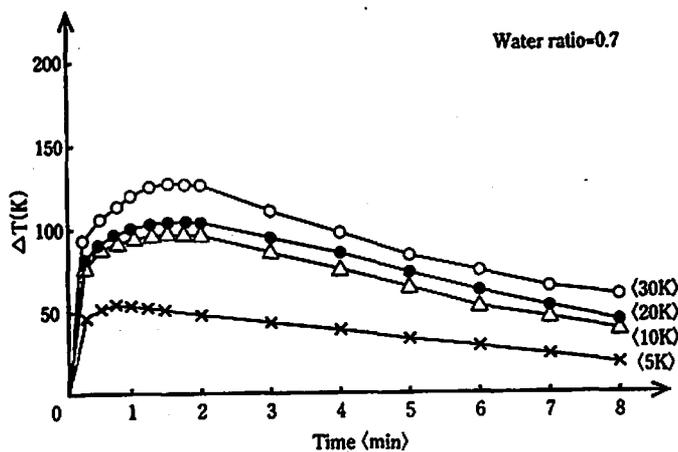


Fig. 12 Effect of hydration temp upon hydration by the dry method

Table 3 Water Ratio of hydration by the dry method

	(A)	(B)*
Water ratio	0.7	0.32
CaO/H ₂ O (wt)	100/70	100/32

(* equivalent mol ratio)

示している。

この現象は、水和によって生成した表層消石灰の溶解度が低温側で増大することから⁶⁾、低温になるほど未反応生石灰が露出しやすくなり、低温水和ほど初期発熱量が大きくなることは充分考えられる。

一方、生石灰水和の理論値である15.6Kcal/molから湿式水和の場合、水温上昇の理論値は、水和反応水の消費分を除き、40mlの水は7.0Kだけ上昇する。しかるに実測値は2.5~4.5Kの温度上昇を示し、これは

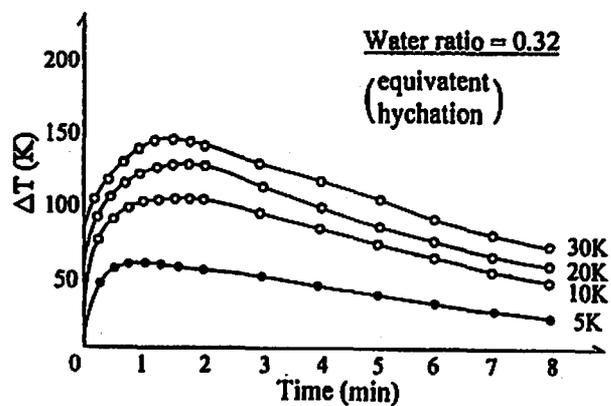


Fig. 13 Effect of hydration temp upon hydration by the dry method

理論値の36~57%にすぎない。

この理論値に至らない要因としては、水和水の拡散過程中、生成層中で奪われる熱損失、或いは不完全水和による要因等が考えられる。

いづれにしろ、水和反応の初期過程は、反応熱で次々と水和を促進させる自触反応型とは考えられず、粒子表面生成層に対する水和水の拡散が、その律速過程と考えられる。

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に深く感謝いたします。

文 献

1) S. Chatterji, M. Sc., D. Phil, Magazine of

Concrete Research; Vol. 18, No. 55 June 1966

- 2) 乾忠孝, 化学要論, 内田老鶴圃
- 3) 長町治, 笠井順一, 石膏と石灰, No. 191, 5(1984)
- 4) 栄枝長男, 藤原正道, Gypsum & Lime No. 100 (1969)
- 5) 柘植野聖一, 永石俊幸, 福井久明, 平成8年秋季火薬学会要旨集
- 6) 化学便覧(基礎編Ⅱ), P. 167(1983)

Hydration properties of calcium oxide on early stage (Part 2)

by Hisaaki FUKUI*, Seiichi TSUGENO** and Toshiyuki NAGAISHI**

Effects of impurities contained in CaCO_3 , burning temperature of CaCO_3 , hydration temperature as well as amount of water used for hydration upon hydration of CaO were investigated.

The results were summarized as follows:

Impurity like MgO retarded the hydration reaction and the heat of hydration was decreased.

The higher the burning temperature, the smaller the hydration velocity. For the dry method in which the mole ratio of CaO to H_2O was nearly equal, the heat of hydration increased with hydration temperature.

On the contrary, for the wet method in which the mole ratio of CaO to H_2O was smaller than 10, the heat of hydration increased as the hydration temperature was lowered.

(*ROX. JAPAN Co., Ltd. Ebisu Bld. 3F Hamacho 1-5-2, Nihonbashi Chuo-ku, Tokyo 103-0007, Japan

**Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1, Matsukaidai, Higashi-ku, Fukuoka 813-0004, Japan)