

生石灰を主成分とする静的破碎剤(第3報)

—生石灰粒子の表層改質による水和挙動—

福井久明*, 柘植野聖一**, 永石俊幸**

等モル反応による生石灰水和は、固相反応に近い反応形態となり、固体表面での反応速度が著しく高く水和水の沸騰現象も発生し、粒子内部迄の完全水和が得られにくい。

そこで、生石灰粉末に炭酸ガスを直接反応させ、その表層を改質し、初期水和速度の遅延化を目的とした研究をおこなった。その結果、常温下で炭酸ガスを吹き込むことにより、薄膜のカルサイト構造炭酸カルシウムが、その表面に生成していることが確認された。また、この表層が改質された生石灰の乾式水和(等モル)挙動は、水和速度が大幅に遅延化されていることが判明した。

1. 緒言

短時間型静的破碎剤は、粒状のものが多いため、施工時の水和は固相表面反応となり、水和速度は固体表面で局部的に著しく加速され、水和水の沸騰現象、またその加圧蒸気による剤の噴出等、施工方法において欠陥の生じる場合がある。

そこで本研究は、生石灰粉末に炭酸ガスを常温常圧下で吹き込み、その表面改質をおこなうことにより、水和最高発熱に至る迄の時間延長、および水和速度の遅延化を目的として下記の実験をおこなった。

2. 実験方法

2.1 試料および炭酸ガス処理方法

試験は合成酸化カルシウム(不純物成分 Al_2O_3 0.02%)で、平均粒度 7.2μ のものを用いた。

炭酸ガス処理装置はFig. 1に示すとおりであり、試料粉末(1~2gの範囲で精秤)を、化学天秤中(B)へ置き、ドライ炭酸ガス(A)を吹き込む。

炭酸ガス流速は $1.0\sim 1.5\text{ l/min}$ であり、温度 $15\sim 20^\circ\text{C}$ の常温下で、Table 1に示す時間、炭酸ガスを連続

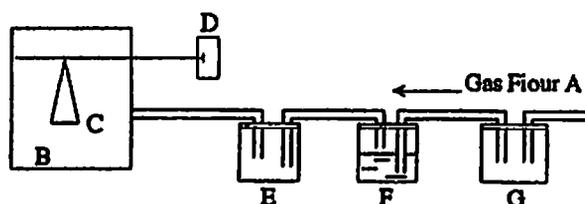


Fig. 1 Weight change measurement of CO_2 gas flow
 A: Carbon dioxide Gas, B: Balance, C: Sample Powder, D: Scale, E: Buffer, F: H_2SO_4 Solution, G: Buffer

通過させ炭酸化した。

2.2 水速速度測定法

2.2.1 水和水過剰系の湿式水和測定法¹⁾

試料1gを水40ml中に分散させ、水和反応による温度上昇をベックマン温度計にて測定した。

試料の分散は反応装置図(Fig. 2)中、3で球フラスコの底部を破損させ、試料生石灰を水中へ分散させ水和水による温度上昇を測定した。

(この湿式水和は、完全水和状態での発熱量が測定できる特徴がある。)

2.2.2 等モル反応における乾式水和系の測定法²⁾

等モル反応は、試料1gに対し水量は0.32mlである。水和測定は、試料(CaO)粉体中へ水を滴下させ、高粘稠体もしくは、固相反応に近い状態での発熱挙動測定となる。

3. 結果および考察

3.1 炭酸ガス処理生石灰の熱分析結果

ガス処理前後の各試料について、まず熱分析結果を

1997年5月20日受理

* (株) ロックス・ジャパン

〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町1-5-2
 浜町エビスビル(3F)

TEL 03-3863-0748

FAX 03-3863-0749

** 九州産業大学工学部 工業化学科

〒813-0004 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5655

FAX 092-673-5699

Table 1 Test Samples of CaO treated in CO₂ gas flow for various time

Sample No.	(1)	(2)	(3)	(4)
CO ₂ treat				
CO ₂ gas passing time (min)	Control CaO	30	60	3,600 (6 hrs)

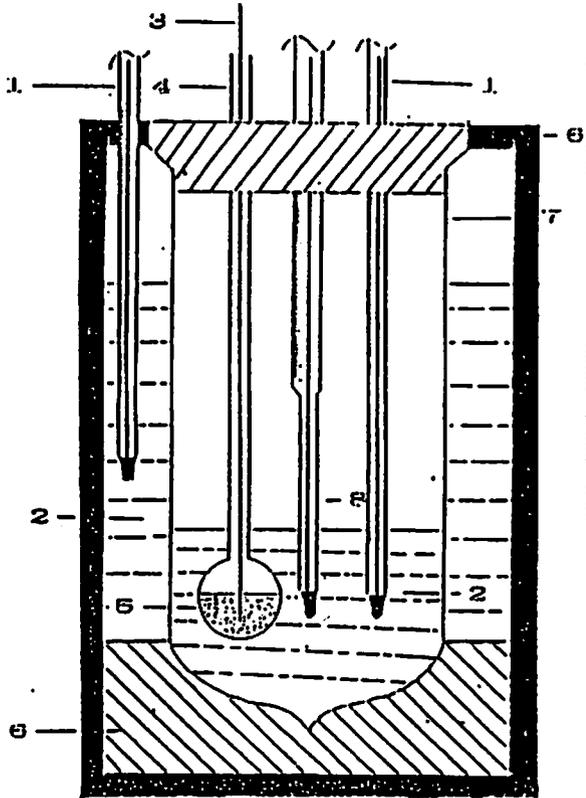


Fig. 2 Apparatus of hydration by the wet method (1) Thermometer, (2) Water, (3) Stick for breaking glass flask, (4) Glass flask, (5) CaO powder, (6) Insulation layer, (7) Reaction Vessel, (8) Beckman thermometer

示す。

測定装置・条件

装置	セイコー電子工業製	TG/DTA 30
条件	試料重量	約20mg精秤
	天秤感度 (TG)	0.1mg/目盛
	(DTG)	1 mV/目盛
	DTA感度	0.05mV/目盛
	加熱速度	10°C/min
	雰囲気	N ₂ 気流中

Fig. 4とFig. 5を比較すると、炭酸化処理によっても炭酸カルシウムの分解温度である750~800°C附近でのTG, DTA変化は全く認められない。即ち熱分析で行う程度の精度ではCaO表面の炭酸化は感知しえなかった。(Fig. 4中、450°C附近の重量減は、生石灰中

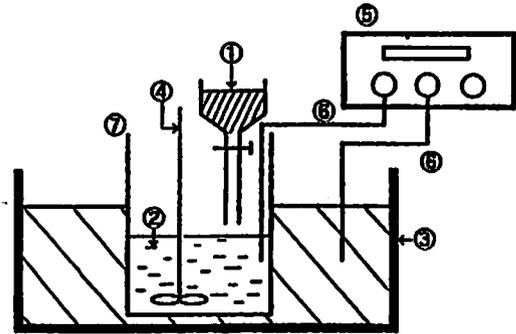


Fig. 3 Apparatus of hydration by the dry method ①Hydration Water, ②CaO Powder, ③Water Bath, ④Agitator, ⑤Thermo-Recorder, ⑥Thermister, ⑦Hydration Vessel

のCa(OH)₂分解であり、減少率は1.8%である。)

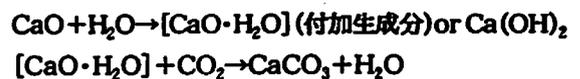
しかし、電顕写真による炭酸化の観察結果、明らかにガス処理によって結晶表面に微細な凹凸が現われ、かつ粒界の亀裂巾が拡大している。

また凝集性を示す生石灰粉末に対し、ガス化処理生石灰は粉体としての流動性が増している。これは表面滑性に富む炭酸カルシウムが粒子表層へ、部分的にしろ生成しているため、このような物理性状変化が変化しているものと考えられる。

次に、炭酸ガス処理前後のX線分析をおこなった結果を、Fig. 6に示す。

常温、常圧下炭酸ガスの直接接法によって、Calcite型の炭酸カルシウム(d(Å)=3.0350(Int 100) 2θ=29.3°最大ピーク)生成が確認された²⁾。

このCalcite型炭酸カルシウムの結晶生成は、炭酸ガスとの直接反応とは考えにくく、下記の水付加および置換反応によるものと推定される。



即ち、反応初期にCaO粒子表層へ系中に存在する水が付加し、まず[CaO·H₂O]型の転移生成物を形成し、次に炭酸ガスと置換することにより、炭酸カルシウムの結晶生成と成長過程で、カルサイト型結晶が表層に形成されたものと考えられる。

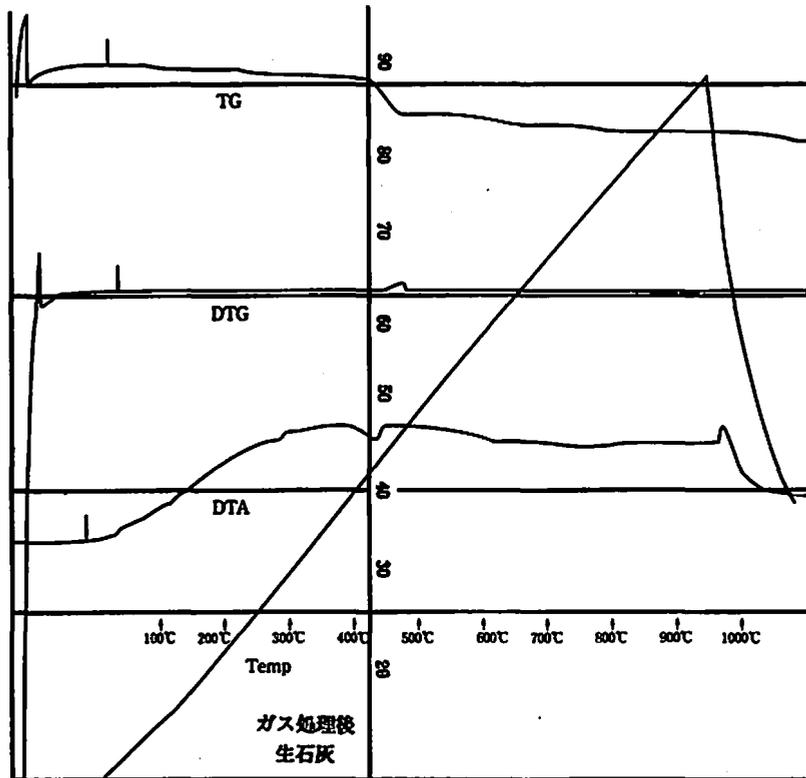


Fig. 4 Thermal Analysis curves of CaO

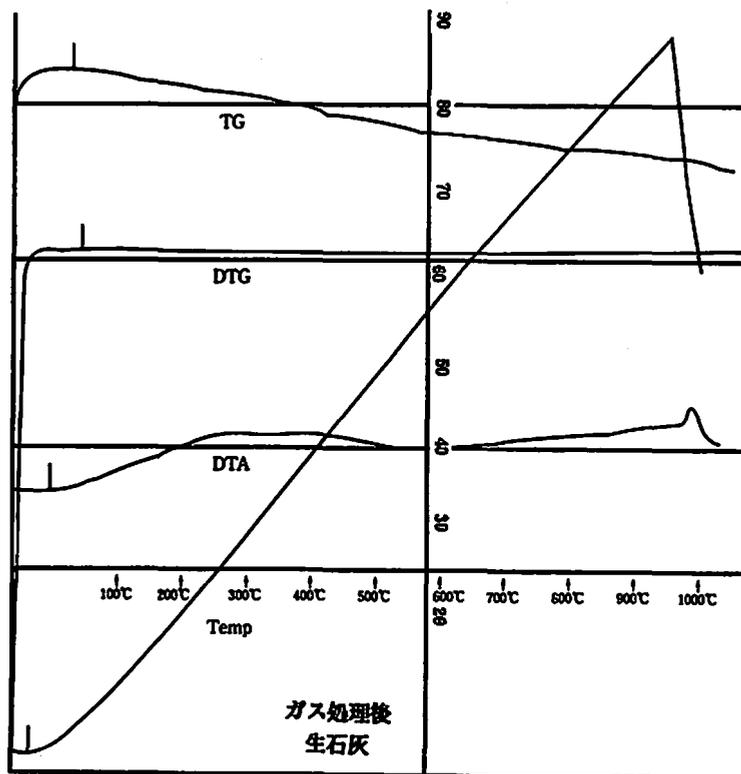


Fig. 5 Thermal Analysis curves of CaO treated in CO₂ gas flow

一方、炭酸ガス処理前試料においても、290℃附近に僅かではあるがブロードな回折線が認められるため、微量ではあるが炭酸カルシウム結晶核としての存在が上記反応に関与していることも推定さ

れる。

3.2 炭酸ガス処理生石灰の水和反応

① 水が過剰の場合の水和反応(湿式法)

Table 1 に示す炭酸ガス処理後生石灰1.0gを、水

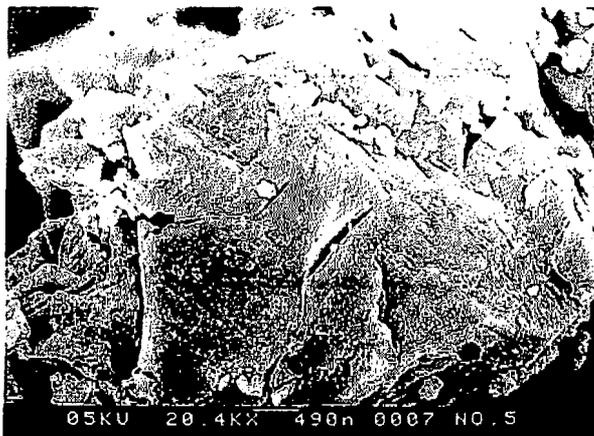


Fig.6 SEM image of the surface of synthetic CaO



Fig.7 SEM image of the surface of CaO treated in CO₂ gas flow

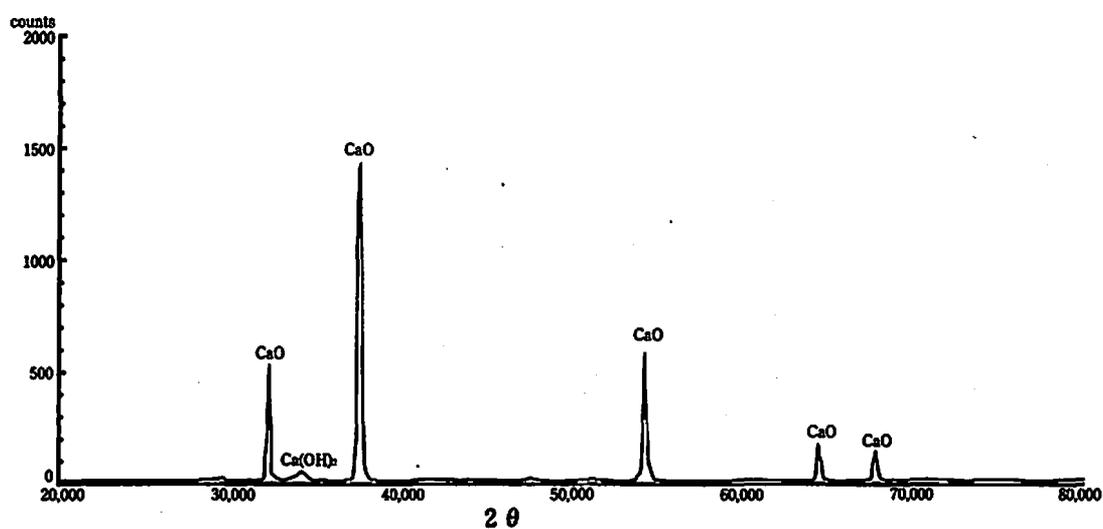


Fig.8 X ray Diffraction of Synthetic CaO

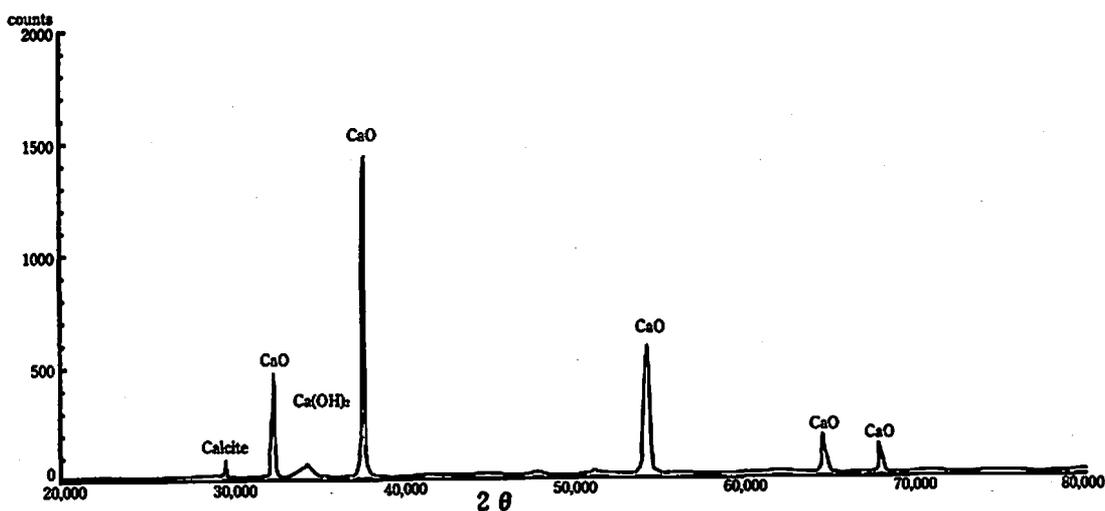


Fig.9 X ray Diffraction of CaO treated in CaO gas flow

40ml中に分散させ水和反応をおこなった。

測定方法は、Fig.1に示す装置を用い水和温度は、20Kの条件下でおこなった。

②水が少量の場合の水和反応(乾式法)³⁾

Table 1に示す炭酸ガス処理をおこなった試料100gに対し、水和水70ml(水比は2倍モル当量)を滴下、

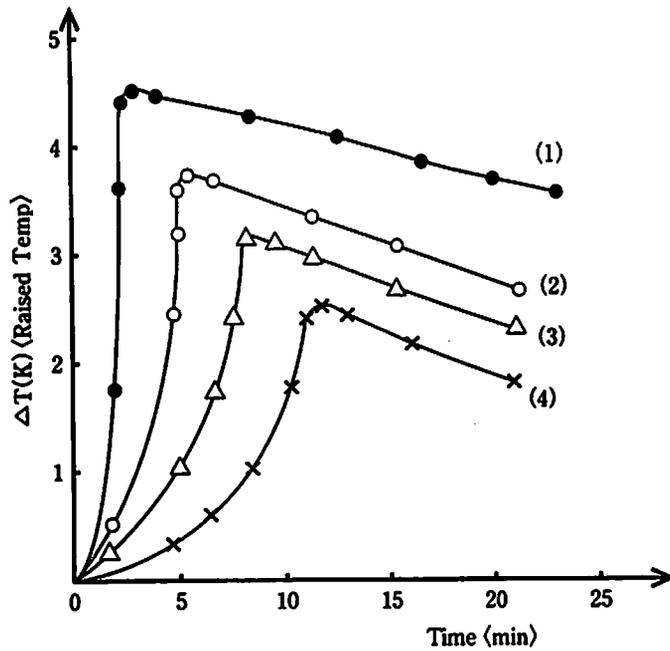


Fig. 10 Temperature increase vs time by the wet method hydration of which CaO is treated in CO₂ gas flow

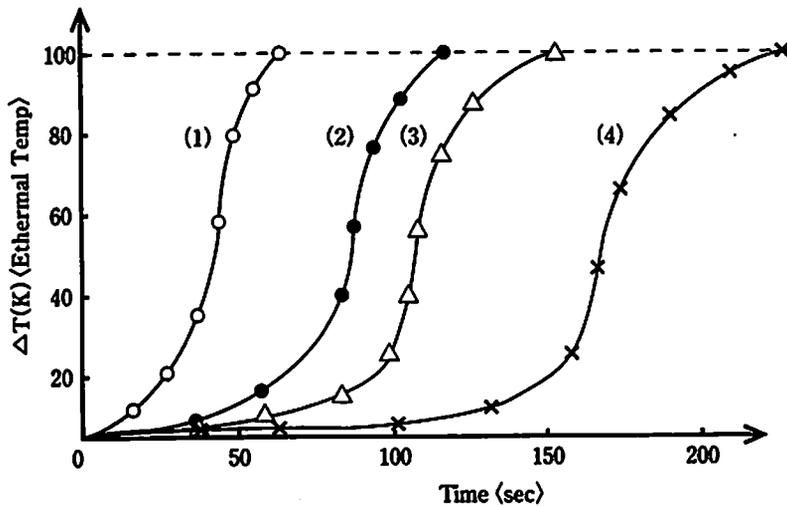


Fig. 11 Temperature vs time by the dry method hydration of which CaO is treated in CO₂ gas flow

攪拌し、水温が100Kに達する迄の時間を測定した。測定方法はFig. 2に示す装置を用い水和水温度20Kによる発熱温度を測定した。

炭酸ガス処理することにより、

- (1) 水と反応の初期反応は遅延化される。また最高発熱温度も低下する。
- (2) ガス処理の時間が増大すると共に、水と開始時間は遅延化される。

この遅延効果は、表面の炭酸化層形成によって、生石灰内部への水拡散速度に影響を与え、水と速度が遅延化されるものと考えられる。

一般に、表面反応層部の拡散が律速となる速度式

は、Jander, Carter^{4,5)}およびTaplin等によって提案されている。

このうち、Jander式は断面積が一定、かつ比較的球状粒子の反応層微小のとき適用されるため、本反応の初期過程に適用し解析した。

Jander式の一般式は、

$$dy/dt = \bar{K}/y^n \quad (1)$$

y : 反応層の厚さ \bar{K} : 速度定数

t : 反応時間 n : 律速過程により決まる定数

上式(1)を積分し、これに初期条件($t=0$ において $y=0$)を与えると、

Table 2 Relation between Induction time of hydration and gas treatment time of CaO

Treatment time (T) (min)	log T	Induction time (t) (sec)	log t
30	3.255	75	1.875
60	3.556	100	2.000
3,600	5.334	160	2.204

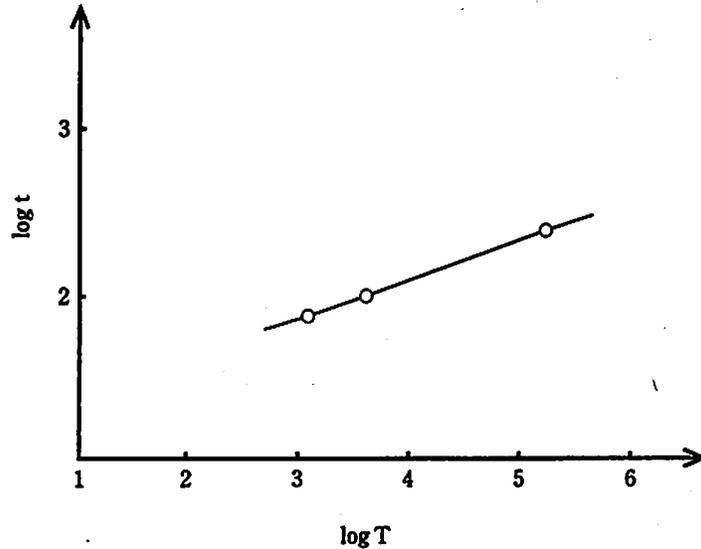


Fig. 12 Relation of gas treatment time(T) with Induction time of hydration(t)

$$y^{n+1} = (n+1) \bar{K} t \quad (2)$$

$n=0$ 反応層有孔度大でその拡散抵抗が無視でき表面反応律速となる場合

$n=1$ 反応層拡散が定常の場合

$n>1$ 反応層拡散が非定常の場合

ここに、 $n=1$ 、初期条件 $t=0$ 、 $y=0$ を与えると、

$$y = \sqrt{\bar{K} \cdot t} \quad (3)$$

即ち、Jander 式から生成物の厚さと反応時間の平方根は比例関係となる。

一方、(2)の対数をとると、

$$\begin{aligned} \log y &= 1/(n+1) \log t + A \\ y &= r_0 \{1 - (1 - \alpha)^{1/m}\} \\ A &= 1/(n+1) \{ \log \bar{K} + \log(n+1) \} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 α : 反応率、 r_0 : 初めの平均粒径 (μ)

m : 試料の形状定数

$m=1$ 薄板状結晶で一次元拡散

$m=2$ 針状結晶で二次元拡散

$m=3$ 粒状結晶で三次元拡散

(4)式が提案されており、各々の m 値で近似されてい

る。そこで、本実験による炭酸ガスの処理時間(T)が、その生成量に比例すると仮定し、(3)式により乾式水和法による測定結果の解析をおこなった。この場合生成量は、水和初期誘導時間(t)を用い解析した。

上記から炭酸ガス処理生石灰の水和初期過程⁶⁾は、表層炭酸カルシウム層への水の一次元的拡散が律速であると推定される。

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申し上げます。

文 献

- 1) 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
- 2) H. S. Song and H. Kim, Cement and Concrete Research Vol. 20, P815(1990)
- 3) A. Beckman, Zement-Kalt-Gips, 9(1973)
- 4) R. E. Carter, J. Chem. Phys., 34(6)2010~5(1961)
- 5) 浅野駿吉, 杉田達三, 他, 窯業協会誌, 79(3)82~91(1971)
- 6) W. F. Cole and B. Kroone, J. Am. Concrete Inst, 31(12)1275~96(1960)

Static Demolition by Calcium oxide (Part 3)

Hydration properties of calcium oxide which is varied on its surface by CO₂ gas flow

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

Hydration velocities on equivalent mol ratio by CaO and water are very rapid.

This report is aimed that these velocities would be delayed by treatment of CO₂ gas flow on CaO particles.

Consequently, it was observed that on the surface gas treated particles, thin layer of CaCO₃ (Calcite) was formed by X ray diffraction analysis.

For CaO particles with thin layer of Calcite on the surface, the induction period of hydration reaction appeared and the rate of hydration was delayed.

(*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, Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka 813-0004, Japan)