

水熱法による CaCO_3 の固化

樹神 真・山本剛之・渡辺 修・石田秀輝*

(株)INAX 建材技術研究所, 479 愛知県常滑市久米字鎗場 36

*(株)INAX 基礎研究所, 479 愛知県常滑市港町 3-77

Hydrothermal Solidification of CaCO_3

Makoto KOTAMA, Takeyuki YAMAMOTO, Osamu WATANABE and Hideki ISHIDA*

Technical Research Laboratory for Building Materials, INAX Corporation, 36, Aza-Yariba, Kume, Tokoname-shi, Aichi 479

*Basic Research Center, INAX Corporation, 3-77, Minatomachi, Tokoname-shi, Aichi 479

The possibility of the solidification of CaCO_3 with saving energy consumption was discussed in the system CaCO_3 - CaO - SiO_2 (88.2 : 1.8 : 10.0 mass%). Two kinds of bodies—"calcination system" where CaO was supplied from partially calcined CaCO_3 at 800°C for 3h and "addition system" where CaO was added—were prepared and hydrothermally processed under the saturated vapor pressure at 150–200°C for 2–10h. In the calcination system, flexural strength of the body cured at 150°C for 10h or at 200°C for 5h showed 9 MPa which was three times higher than that in the addition system. The strength was controlled by the formed fibrous or lath-like C-S-H gels and C-S-H gels in the calcination system gave larger volume and more uniform distribution than in the addition system. Some parts of C-S-H gels were formed from CaCO_3 and 13% of CaCO_3 was observed to react in the calcination system at 150°C for 10h or at 200°C for 5h curing.

[Received January 9, 1997; Accepted May 9, 1997]

Key-words : Hydrothermal solidification, CaCO_3 , Calcination, Flexural strength, C-S-H gel

1. 緒 言

石灰石 (CaCO_3) は日本で唯一自給できる豊富な鉱物資源である。1994年には約2億トンが生産され、その70%近くが焼成により CaO とされ、セメント、ガラス、鉄鋼等の業界において主に固化体として使用されている¹⁾。近年では CO_2 による地球温暖化が問題となっており、このような CO_2 の排出を伴う石灰石の利用は環境保全はもちろん、資源・エネルギーを有効利用する観点からも好ましいとは言えない。このため CaCO_3 を焼成せず、なるべくそのままのかたちで固化させ、建築・土木材料等として利用する技術の開発は極めて重要である。

従来 CaCO_3 の固化方法には HIP を用いる方法²⁾、常圧焼結法³⁾が提案されているが、これらの方法は固化条件が高温・高圧であるために装置が複雑であったり、焼結助剤が高価であるなど大型化・大量処理には適当とは言えない。Yamasaki ら⁴⁾による水熱ホットプレス法では溶解-析出にもとづく液相焼結により150~300°C、70 MPaの加圧により固化が可能であるが、専用装置と水酸化アルカリが必要であり、また Hosoi ら⁵⁾はこの装置を用い CaCO_3 の転移を利用することで50~180°Cの低温固化を実現したが、出発原料が天然にはほとんど存在しないバテライトに限定されるという制約がある。このように、これまで報告されている方法はいずれも CaCO_3 ほぼ100%を対象としており、工業的に利用するためには解決すべきいくつかの課題がある。

著者らは ALC 等の製造技術として既に工業的に確立されている水熱処理法を用い、低いエネルギー消費による CaCO_3 の固化について検討している。すなわち CaCO_3 - (CaO) - SiO_2 - H_2O 系においてケイ酸カルシウム水和物を生成させることにより CaCO_3 を固化させようとするものである。本研究では仮焼により一部を CaO 化させた CaCO_3 を用いることで建材として十分な強度を有する固化体が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 出発原料

CaCO_3 は石灰石乾式粉砕品 (丸尾カルシウム製, 08重炭, 純度99.1%, 平均粒径80 μm), SiO_2 源には石英 (龍森製, CMC-12, 純度99.5%, 平均粒径5 μm) を使用した。X線回折結果より、主要構成相はそれぞれカルサイト (CaCO_3), 石英 (SiO_2) であり、その他の相は認められなかった。添加用 CaO は沈降性 CaCO_3 (白石工業製, 白艶華 PZ, 純度99.3%, 平均粒径0.2 μm) を電気炉にて10°C \cdot min⁻¹で昇温し、1000°Cで5h焼成して用いた。焼成物の構成相はライム (CaO) であり、カルサイトは認められなかった。

2.2 CaCO_3 の仮焼

CaCO_3 をアルミナるつぼに入れ、電気炉にて10°C \cdot min⁻¹で昇温し、800°Cで1, 3h仮焼した (以後これを仮焼 CaCO_3 と呼ぶ)。構成相はカルサイト、ライム及び少量のポルトランドイト ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) であった。ポルトランドイトはライムが冷却中に吸湿したものと考えられる。

図1に仮焼前後の CaCO_3 粒子の SEM 写真を示した。仮焼前は表面が平滑であるのに対して、仮焼後は微細な凹凸が認められるようになった。これは CaO 化が収縮を伴って起こったためと考えられ、1hの仮焼ではこの凹凸は部分的であるが、3hでは全体に見られることが分かる。このことから、3hの仮焼により CaCO_3 粒子の表面全体が CaO 化しているものと推察される。

表1に3h仮焼した CaCO_3 の組成を示した。組成計算は原料の純度を100%と仮定し、TG-DTA 曲線より以下のように行った。脱水による質量減量から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の質量、脱炭酸による質量減量から CaCO_3 の質量を求め、1000°C恒量値から先の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 中の CaO 分を差し引いて CaO の質量を求めた。その結果、仮焼により CaCO_3 の3.5%が CaO 化していることが分かった。これは CaCO_3 表面が一様に CaO 化したと仮定すると、その粒径から CaO 層の厚さは平均約1 μm に相当する。以降の実験では3h仮焼した CaCO_3 を用いた。



Fig. 1. SEM photographs of CaCO_3 calcined at 800°C . (a) as received, (b) 1h and (c) 3h calcined.

Table 1. Composition of CaCO_3 Calcined at 800°C for 3h

	Composition / mol%	Composition / mass%
CaCO_3	96.5	97.7
CaO	1.6	0.9
Ca(OH)_2	1.9	1.4

2.3 固化体の調製及び評価

実験には二つの調合系を用いた。一つは仮焼 CaCO_3 90 mass%, 石英10 mass%の配合で調合した系(仮焼系)であり, 他の一つは仮焼系と同じ CaCO_3 :CaO:SiO₂ 質量比 (88.2:1.8:10.0) となるよう石灰石, CaO, 石英を調合した系(添加系)である。CaOの消化及び成形のため, おおのこの調合粉に7.5 mass%の蒸留水を加え混合した後, 30 MPaで $40 \times 10 \times 10$ mmの大きさに一軸加圧成形した。成形体が水蒸気相中で反応するようにオートクレーブに入れ, 温度150, 200°Cの飽和水蒸気圧(それぞれ5, 16 MPa)下で2, 5, 10h水熱処理を行った。固化体は80°Cで24h乾燥後, 3点曲げ強度(クロスヘッドスピード $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, スパン30 mm, オリエンテック製, RTM-500), かさ密度(外形寸法と乾燥質量より算出)を測定し, 粉末X線回折測定(理学製, RAD-B), TG-DTA測定(昇温速度 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, リガク製, TAS-300), SEM(日本電子製, JSM-5400)による観察, EPMA(日本電子製, JXA-8800RL)による組成分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 曲げ強度

水熱処理時間に伴う固化体の曲げ強度の変化を図2に示し

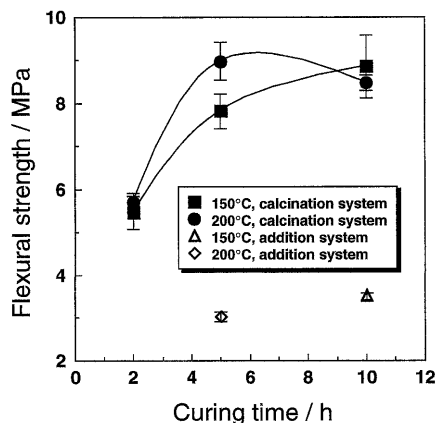


Fig. 2. Change in the flexural strength with curing time.

た。仮焼系の場合, 200°C の処理では5hまでは処理時間が長くなるにつれ強度は高くなり, 5hで9 MPaと極大を示し, それ以上の処理時間ではむしろ低下する傾向を示した。 150°C では10hまで処理時間とともに強度は高くなり, 10hで9 MPaに達した。一方, 添加系では 200°C 処理でも強度が約3 MPaと仮焼系の1/3にすぎない。

3.2 かさ密度

表2に成形体及び固化体のかさ密度を示した。かさ密度の処理時間による変化はほとんど見られず一定で, 固化体の強度が材料の緻密化の程度によるものではないことが分かる。

3.3 強度と CaCO_3 反応率の関係

図3に 150°C で10h水熱処理した仮焼系固化体のTG-DTA曲線を一例として示した。 450°C 付近に見られるはずの Ca(OH)_2 の脱水に伴う吸熱ピーク及び質量減量は認められず, これは添加系も含めすべての温度, 時間で処理した固化体も同様であった。またX線回折結果からもポルトランドイトのピークは認められなかった。これらのことから, CaOは少な

Table 2. Bulk Density of Green and Cured Bodies

Body	Calcination System	Density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
		Green	Addition System
Green	(0h)	1.87	1.90
	2h	1.84	
	5h	1.86	
150°C	10h	1.84	1.89
	2h	1.84	
200°C	5h	1.86	1.90
	10h	1.86	

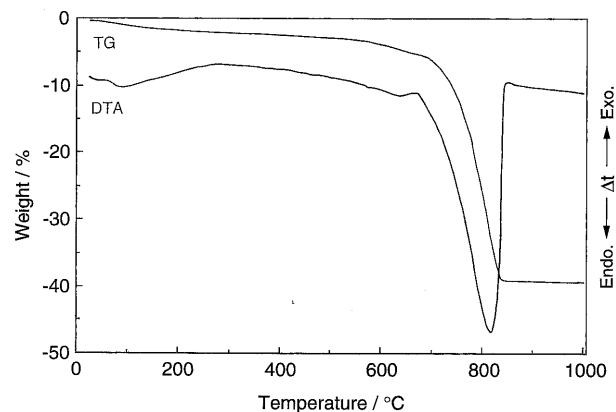


Fig. 3. TG-DTA curve of cured body at 150°C for 10h in the calcination system.

くとも 2h の水熱処理によりすべて反応に消費されたものと考えられる。また図 3 における $650\sim 850^\circ\text{C}$ に見られる CaCO_3 の脱炭酸に伴う質量減量は 33.7% であり、これは CaCO_3 として 76.7% に相当し、処理前の CaCO_3 の含有率 87.8% よりも減少している。そこで CaCO_3 の反応率を次式のように定義し、それぞれの処理条件について求めた (図 4)。

$$\text{CaCO}_3 \text{ 反応率}(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\text{水熱処理後の CaCO}_3 \text{ 量}}{\text{水熱処理前の CaCO}_3 \text{ 量}} \right)$$

仮焼系の場合、 200°C の処理では 2h で既に 11% の CaCO_3 が反応しており、その後処理時間が長くなっても反応率はあまり高くない。 150°C 処理では 200°C よりやや低いもののほぼ同じ傾向を示している。一方、添加系では反応率が $5\sim 6\%$ と仮焼系の半分以下であることが分かる。

図 5 に CaCO_3 反応率と固化体の曲げ強度との関係を示した。反応率と強度の間には仮焼系、添加系に関係なく一次の相関が認められ (相関係数 $r=0.96$)、 CaCO_3 反応率が高いほど強度が高いことが分かる。

3.4 生成物

図 6 に成形体及び固化体の X 線回折結果を示す。測定は $0.06 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で行ったが、仮焼系では C-S-H ゲルと考えられるブロードなピーク⁶⁾ (0.183 nm , $2\theta=49.7^\circ$) が 2h の処理からわずかながら認められ、処理時間に伴い高くなる。また同時に石英のピーク (0.182 nm , $2\theta=50.1^\circ$) は処理時間に伴い低くなる。一方、添加系では C-S-H ゲルのピークはわずかに認められる程度で仮焼系の場合に比べ更に低く、また石英のピーク強度も処理前とほとんど変わらない。このことから生成物は C-S-H ゲルであり、仮焼系では処理時間に伴い増えていくことが分かる。更に TG-DTA の結果からも固化体には約 600°C 程度までに連続したゆるやかな質量減量が認められ、生成した C-S-H ゲルの脱水分解によるものと考えられる。 600°C における質量減量は仮焼系のほうが大きく (150°C , 10h 処理, 仮焼系 5.3% , 添加系 3.0%)、C-S-H ゲル生成量の異なる結果と考えられる。最も反応が進行したと思われる仮焼系 200°C , 10h の処理では、C-S-H ゲルのほかにジャイロライト ($\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、スコータイト⁷⁾ ($\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と思われるケイ酸カルシウム水和物の弱いピーク (順に 0.316 nm , $2\theta=28.2^\circ$, 0.320 nm , $2\theta=27.8^\circ$) が認められた。

次に生成物の形態及び分布状態を検討するために固化体の凍結断面を SEM により観察した。仮焼系、添加系に共通して微細な繊維状～ラス状の形態を示す生成物が認められた (図 7)。また添加系では少量の生成物が不均一に点在しているのに対し、仮焼系ではそれに比べ多くの生成物が CaCO_3 粒子表面に均一に存在していることが分かる。EPMA により生成物の Ca/Si モル比を CaCO_3 , CaSiO_3 をスタンダードとして求めたところ、仮焼系では Ca/Si モル比は $1.3\sim 1.8$ と処理時間によってあまり変化せず、添加系の場合の 0.8 と比べ高いことが分かった。

以上から水熱処理による生成物は仮焼系、添加系ともに C-S-H ゲルが主であり、その生成により強度が発現したものと考えられる。特に仮焼系では生成が均一で、また生成量も多いことが明らかとなった。これは CaCO_3 表面の CaO だけでなく CaCO_3 そのものが反応に関与した結果と考えられ、生成した C-S-H ゲルの Ca/Si モル比が添加系に比べ高いこともその結果と考えられる。

Asaga ら⁸⁾ は $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ 2 成分系では水熱反応はほとんど

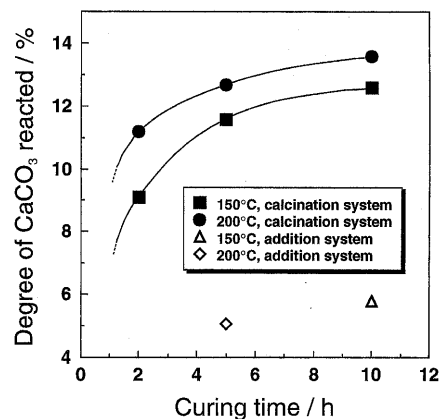


Fig. 4. Change in the degree of CaCO_3 reacted with curing time.

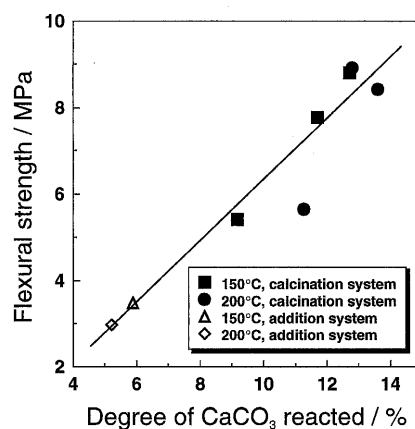


Fig. 5. Relation between degree of CaCO_3 reacted and flexural strength.

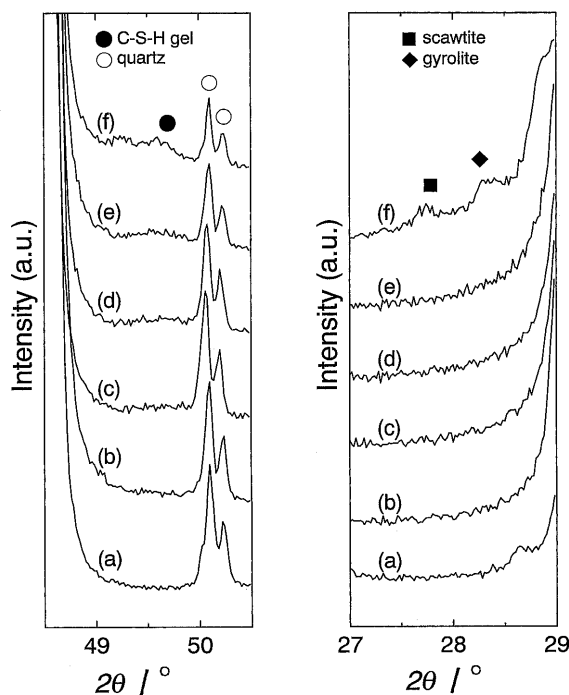


Fig. 6. XRD patterns of green (a) and cured bodies for the addition system at 150°C for 10h (b), for the calcination system at 150°C for 2h (c), 5h (d), 10h (e) and at 200°C for 10h (f).

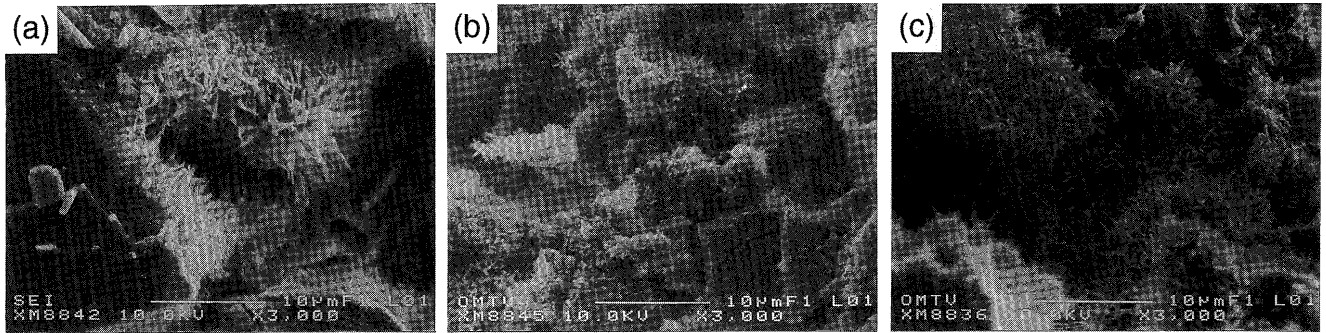
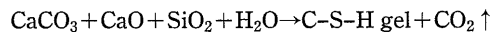


Fig. 7. SEM photographs of cured bodies at 150°C for 10h in the calcination system (a), in the addition system (b) and at 200°C for 10h in the calcination addition system (c).

起らないと報告しているが、少なくとも本研究範囲内では反応が認められ、微量のCaOが存在する系では反応が進行すると思われる。C-S-Hゲル生成反応は次式のように考えられ、



仮焼系のほうがCaCO₃反応率が高いのは、CaCO₃とCaOの接触面積が大きいためと思われる。CaCO₃のCa²⁺が消費されるほどCO₃²⁻が余剰となるが、本研究では水熱処理後のオートクレーブに残圧が確認されたことからそのほとんどがCO₂として系外に放出されたものと思われる。

以上より、CaCO₃が88 mass%と多くCaOが2 mass%と少ない本研究のような調合でも、仮焼CaCO₃を用いることによりCaCO₃の水熱反応性が高められ、建材として十分な強度を有する固化体が得られることが分かった。

4. 結 論

CaCO₃-CaO-SiO₂-H₂O系においてCaCO₃をあらかじめ800°Cで3h仮焼しその一部をCaO化させた場合(仮焼系)とCaCO₃をそのまま用いてCaOを添加した場合(添加系)の2種類の調合を用い、水熱処理法によるCaCO₃の固化を検討した。

仮焼系では固化体の曲げ強度は普通ポルトランドセメントに匹敵する9 MPaを示し、添加系に比べ約3倍の高い値を示した。また水熱処理に伴いCaCO₃も反応し、その反応率は13%と添加系に比べ2倍以上であることが分かった。CaCO₃反応率と強度の間には系に関係なく一次の相関が認められ、CaCO₃の反応により生成物が増え、強度が高くなったものと考えた。

X線回折及びSEM観察結果から、生成物は仮焼系、添加系ともにC-S-Hゲルであり、添加系より仮焼系のほうが生成物が多いことが分かった。また生成物は微細な繊維状～ラス状の形態を示し、仮焼系ではCaCO₃粒子表面に均一に存在することを確認した。EPMAにより生成物のCa/Siモル比を求めたが、仮焼系のほうが添加系より高い値を示し、より多くのCaCO₃が反応したという結果を裏付けた。

(1996年4月日本セラミックス協会年會にて一部を発表)

謝 辞 本研究を遂行するに当たり適切な助言を下さいました工業技術院名古屋工業技術研究所・芝崎靖雄博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) “石灰石の話”, 石灰石鉱業協会 (1996) pp. 55-62.
- 2) D. L. Olgaard and B. Evans, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 246-60 (1988).
- 3) 浦部和順, 小島隆幸, 後藤義昭, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 1097-98 (1995).
- 4) N. Yamasaki, T. Weiping and K. Jiajun, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 934-36 (1992).
- 5) H. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki and T. Korenaga, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 812-14 (1996).
- 6) H. F. W. Taylor, “Cement Chemistry,” Ed. by H. F. W. Taylor, Academic Press, London (1990) pp. 140-48.
- 7) W. Kurdowski and M. Pilch, 9th Int. Cong. Chem. Cem., Vol. 4 (1992) pp. 170-74.
- 8) K. Asaga, M. Daimon, S. Goto and R. Kondo, 7th Int. Cong. Chem. Cem. Vol. 3 (1980) pp. VI40-45.