

2014A1504

BL19B2

トバモライト合成への低結晶質シリカの活用 (6) Use of Low Crystalline Silica for the Synthesis of Tobermorite (6)

松野 信也^a, 東口 光晴^a, 石川 哲吏^a, 小川 晃博^b, 松井 久仁雄^b

Shinya Matsuno^a, Mitsuharu Higashiguchi^a, Tetsuji Ishikawa^a, Akihiro Ogawa^b, Kunio Matsui^b

^a旭化成(株), ^b旭化成建材(株)

^aASAHI KASEI CO. LTD., ^bASAHI KASEI CONSTRUCTION MATERIALS CO.

軽量気泡コンクリート (ALC) の主成分であるトバモライト(tobermorite 化学組成: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)の量と質は、その性能と密接な関係にあり、その反応過程を制御した ALC の改良研究が、日本および欧州で活発になされている。そのような中で、我々はフライアッシュ (火力発電所から排出される石炭灰) など低結晶質シリカ源の利用検討を行っている。今回は、通常トバモライトを生成しない微結晶シリカを使い、その系に水酸化リチウム (LiOH) を添加し、昇温速度を変えてトバモライト生成への影響を調べた。今回の実験で、Li 添加のトバモライト生成への効果は再確認されたが、昇温速度の影響は小さいことが分かった。

キーワード: 水熱反応、トバモライト、低結晶質シリカ、軽量気泡コンクリート、水酸化リチウム、フライアッシュ

背景と研究目的:

フライアッシュは石炭火力発電に伴い発生する灰 (低結晶質シリカ) で、日本では石炭利用率の増加に伴いその発生量は年々増加している。2008 年の統計では 1,230 万トンもの量が発生している。フライアッシュ(以下、FA)の大部分は、セメント原料としてリサイクルされているが、セメントの国内生産量は、最盛期の約 1 億トンから現在 4 千万トン台まで大きく減少しており、今後もセメントリサイクルへ回される FA 量の減少が余儀なくされる。このような中、我々は FA をはじめとした低結晶質シリカを使いこなす技術を開発すべく検討を行っている。しかしながら、目標物性を得るための技術的障壁は高く、反応メカニズムの解明を含めた基礎レベルからの検討が必要不可欠である。幸い我々の研究グループは、今までの検討において得られた珪酸質原料の反応性の水熱反応への寄与、アルミニウム化合物添加がトバモライト生成を促進する等の知見^[1-6]および、予備検討による知見 (LiOH 添加効果) を活かすことにより、FA をはじめ低結晶質シリカを原料とした高品質の ALC を実現できる可能性を検討中である。

今回の課題ではトバモライト生成促進効果が認められた LiOH を添加し、昇温過程で $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を析出させ、そのことによって溶液中の Si イオン濃度を変化させるべく昇温速度を変化させた実験を行った。

実験:

今回の実験では、原料としては反応および生成物を単純化するためセメントを使わない高純度原料系による実験を行い、微結晶珪石 (SIL5、平均粒径 2.2 μm)、高純度酸化カルシウム、水、LiOH の混合物 (水/固体比は 1.7) を予備養生したものを、Be 窓を有する水熱反応計測用のセルに入れ、それを加熱用の電気炉内にセットする。電気炉を架台上にセットし、Be 窓を通して X 線を入れる^[1]。実験は、室温からトバモライトが熱力学的に安定な 190°C まで加熱し、その温度で保持することによりトバモライトを合成し、その過程を透過法 in-situ X 線回折 (X 線エネルギー 30 keV) により追跡する。粗大粒子の影響を平均化により低減するために試料の揺動を行いながら、計測を行う (実際には電気炉ごと上下動を繰り返す)。検出器は大面積で必要な角度範囲を一回で測定でき、かつデバイリングの平均化が可能な PILATUS-2M を使った。PILATUS-2M は珪石のような粗大粒子の存在する不均一な反応系の追跡にも非常に有効である。なお、PILATUS-2M のデータを 1 次元化するソフトは Igor Pro

を使って自作しており、長時間にわたって取得される多量のデータを処理するマクロも作っている。各測定での温度、圧力 (1.1 MPa) は、実験ハッチ内からケーブルでデータロガーに転送、収集した。今回の実験では、昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ブランク、Li3%添加系) および $2.75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Li3%添加系) の条件で実施した。また、実験後、試料を持ち帰り、最終生成物について実験室系での X 線回折測定 (ターゲット: Cu) を行った。

結果および考察：

図 1 に実験室装置で測定した 3 試料の最終生成物の X 線回折パターンを示す。これより、Li 添加により、通常トバモライトが生成しない低結晶性珪石においてもトバモライトが生成すること、更に昇温速度を上げるとトバモライト生成量が増えることがわかった。具体的には、下記の図 1 中の 190°C 到達後 450 分後の T(002)ピークの面積を比較すると、それぞれ、5.54 と 7.01 (任意単位) になる。

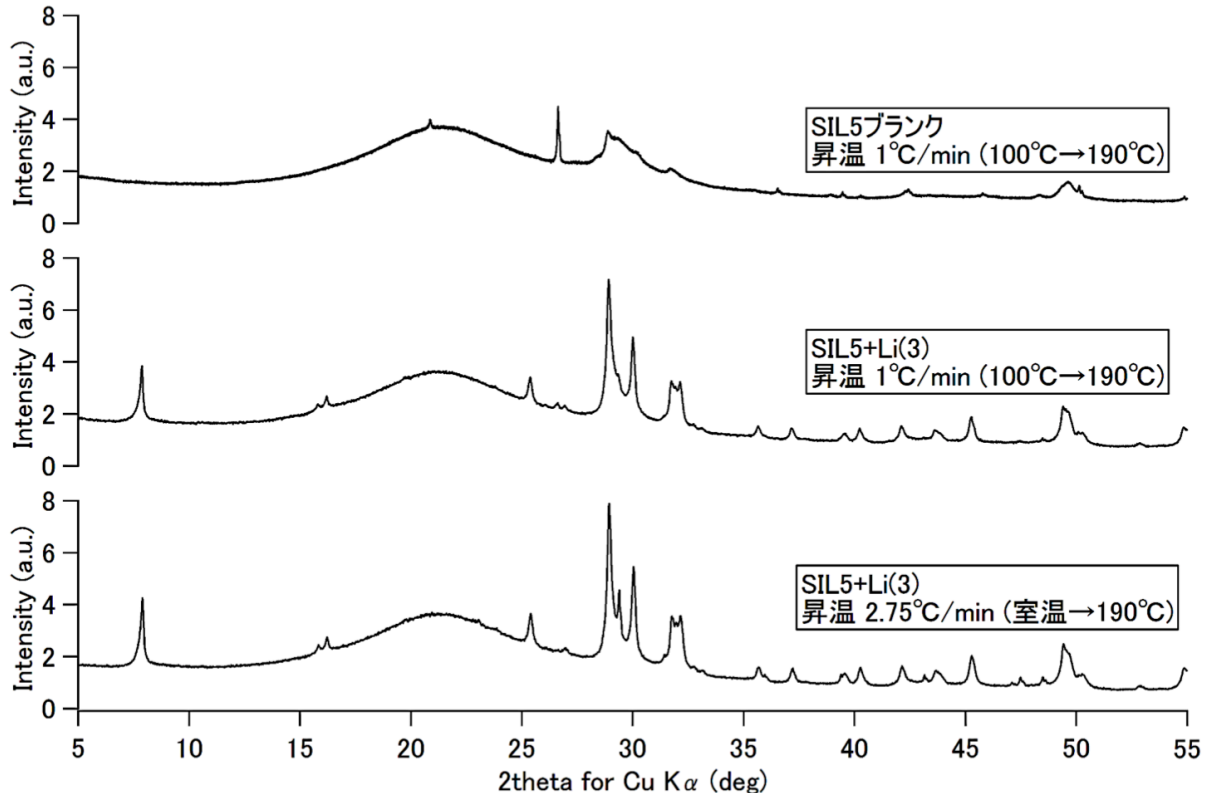
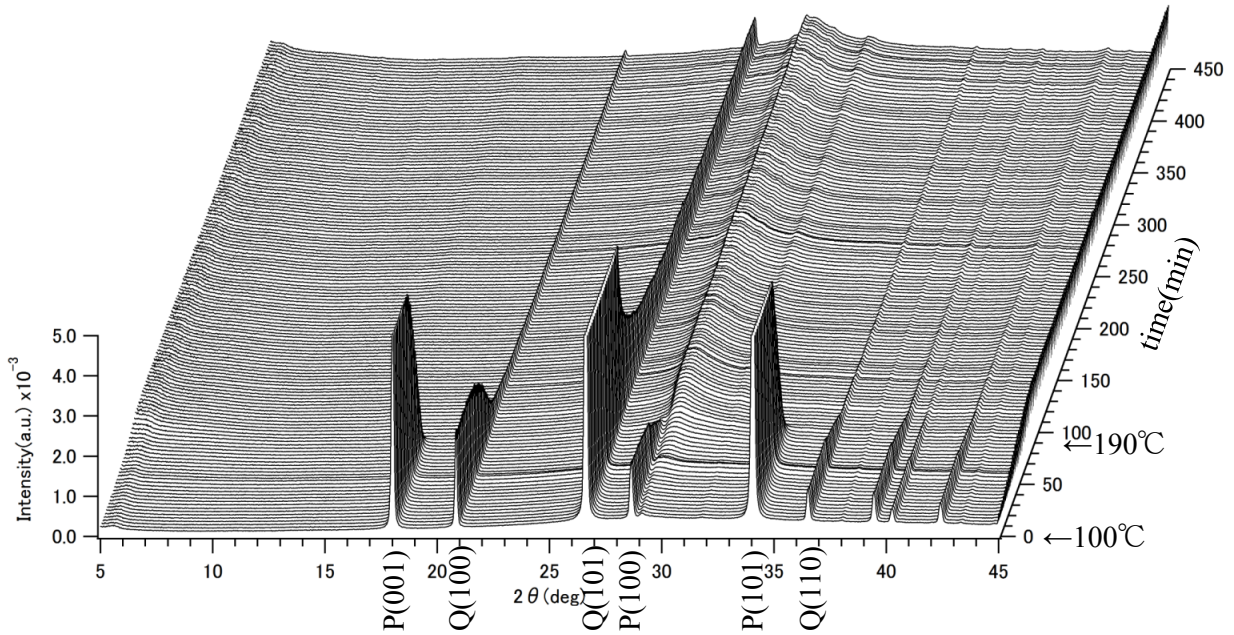


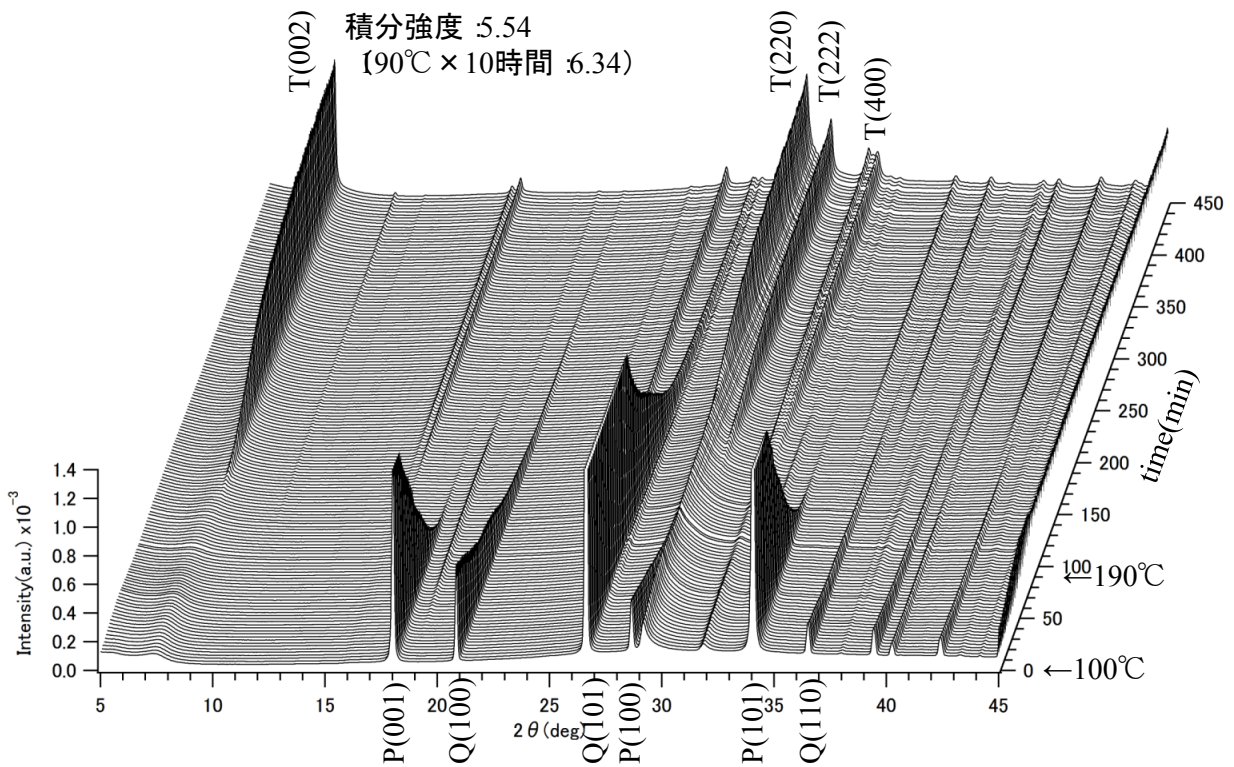
図 1 SIL5、SIL5+Li(3) ($1^{\circ}\text{C}/\text{分昇温}$)、SIL5+Li(3) ($2.75^{\circ}\text{C}/\text{分昇温}$) の最終物の X 線回折パターン

まず、今回の測定で得られた X 線回折プロファイルの温度変化を図 2 に示す。次に、SIL5+Li(3) ($1^{\circ}\text{C}/\text{分昇温}$)、SIL5+Li(3) ($2.75^{\circ}\text{C}/\text{分昇温}$) の 2 試料に於ける原料となる珪石 Q、水酸化カルシウム P、そしてそれらの反応生成物であるトバモライト T の時間変化を図 3 に示す。ここで、それぞれ、Q(001) と Q(101) と Q(110) の強度の和、P(001) と P(100) と P(101) の強度の和、T(002) と T(220) と T(222) の強度の和を取って、時間変化を図示している。

SIL5 昇温1°C/min (100°C→190°C)



SIL5+Li(3) 昇温1°C/min (100°C→190°C)



SIL5+Li(3) 昇温2.75°C/min (室温→190°C)

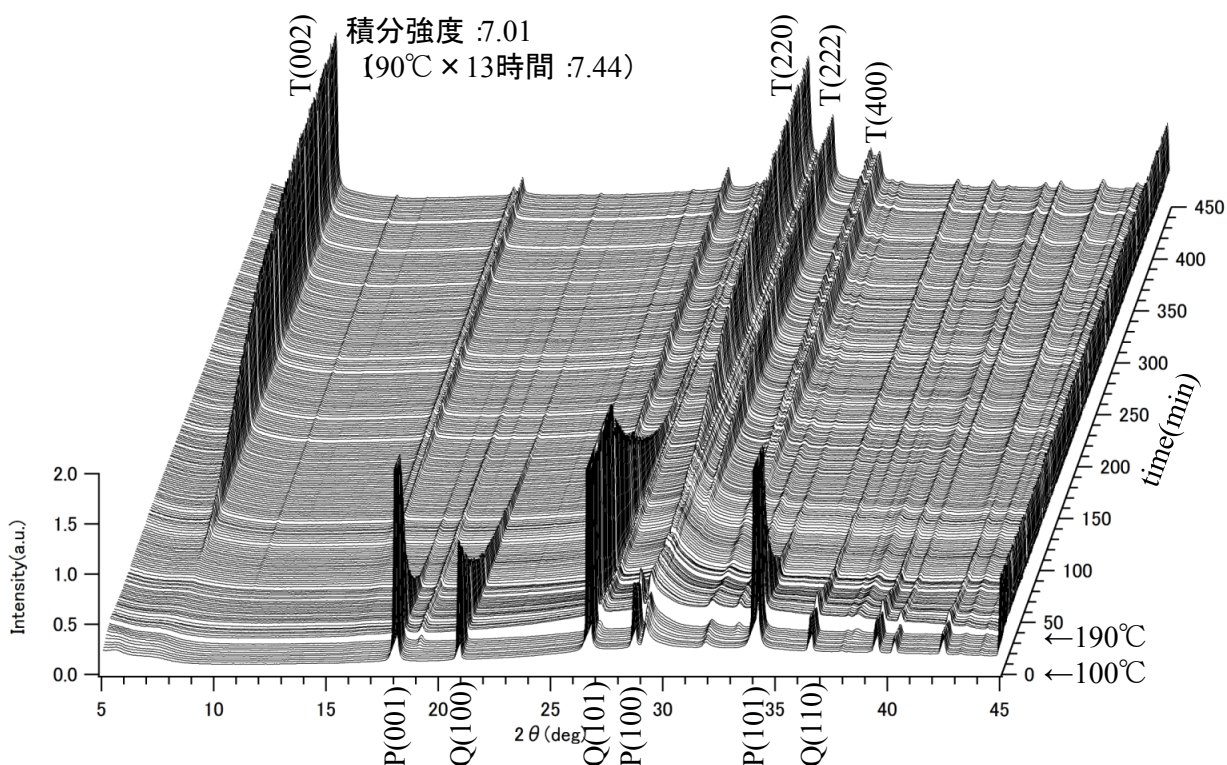


図2 今回の測定で得られた X 線回折プロファイルの時間変化

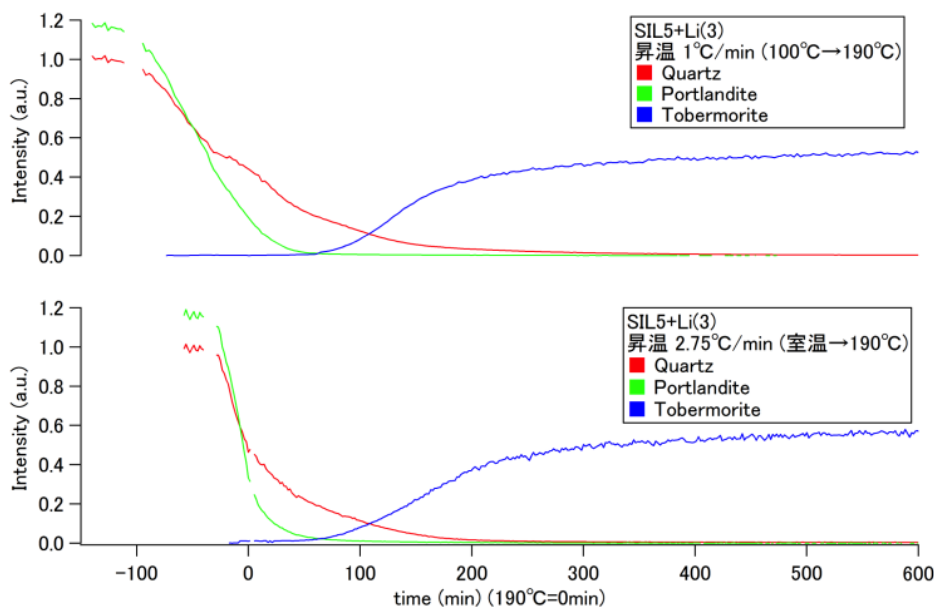


図3 SIL5+Li(3) (1°C/分昇温)、SIL5+Li(3) (2.75°C/分昇温) における Q, P, T の時間変化

図3 から昇温速度が速い場合、Q, P の減少も早いですが、トバモライトが生成するタイミングは同じであることがわかる。

まとめと今後の課題：

今回の実験で、Li 添加のトバモライト生成への効果は再確認されたが、昇温速度の影響は小さいこ

とが分かった。すなわち、今回の実験条件ではシリカの溶解制御は小さかったと言える。今後、更に他の条件でも検討を重ねて、FA など低結晶質シリカ系における反応メカニズムを深耕し、今まで利用できていないシリカ源を使った ALC 生産プロセスの確立を図っていきたい。

参考文献：

- [1] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Synchrotron Rad.* **16**, 683-686 (2009).
- [2] 菊間 淳、松野 信也、分析化学, **4**, 287-291 (2010).
- [3] 菊間 淳、松野 信也、分析化学, **6**, 489-498 (2010).
- [4] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Am. Ceram. Soc.* **93** [9] 2667–2674 (2010).
- [5] K. Matsui, S. Matsuno, et. al., *Cement and Concrete Research*, **41**, 510–519 (2011).
- [6] J. Kikuma, S. Matsuno, et. al., *J. Solid State Chemistry*, **184**, 2066–2074 (2011).

©JASRI

(Received: September 14, 2014; Early edition: November 28, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)