

N-14

水酸化カリウム水溶液中での天然Ⅱ型無水セッコウから水酸化カルシウムの合成

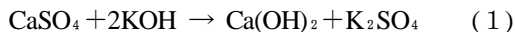
Synthesis of calcium hydroxide from natural II anhydrite in potassium hydroxide aqueous solution

○小林 理沙子¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行²○Risako Kobayashi¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: In this study, we investigate the synthesis of calcium hydroxide from II-anhydrate by changing the 2OH/Ca molar ratio and reaction temperature. When an experiment was conducted at 70°C for 2 hours at a 2OH / Ca molar ratio 2.5, the formation ratio of calcium hydroxide from II- anhydrite was 98% .

1. 緒言

消石灰(水酸化カルシウム)は酸性化した河川や土壌の調整剤や化粧品中のpH調整剤として広く利用されている。これらの製造は、石灰石を加熱して脱炭酸して得られた生石灰を水和するプロセスに行われている。このプロセスでは多量のエネルギーを必要とし、二酸化炭素の排出量が多いため地球温暖化の進行が社会問題になっている。そこで、二酸化炭素削減や処分場の課題を解決するため、Ⅱ型無水セッコウに着目した。セッコウはCaSO₄・nH₂Oと表記され、硫酸カルシウムの一般名として知られている物質である。これらは結晶水の違いにより二水、半水、無水の3種7変態で存在している。天然セッコウはタイ、メキシコおよびオーストラリアなどの国々で多く埋蔵されており、日本へも輸入され、その量は年々増加している。しかし、その大半が二水セッコウであり、セッコウボード原料として利用されている^[1]。使用済みのセッコウボード廃材を紙の焼成温度である330℃以上で焼却処分を行う際、二水セッコウが脱水してⅡ型無水セッコウが生成される。無水セッコウはセッコウボード廃材(産業型廃棄物)であり、これらの処分場の不足や遠方化が社会問題になっている。Ⅱ型無水セッコウはセメントの凝固遅延材としては利用されているが、純水溶液下でのⅡ型無水セッコウの溶解速度は極めて遅いため、それ以外の用途としてあまり利用されない欠点がある。二水セッコウをアルカリ溶液下で浸漬し水酸化カルシウムを生成した報告がなされ^[2]、Ⅱ型無水セッコウに水酸化カリウム(KOH)水溶液中を添加し水酸化カルシウムを合成した場合、式(1)に示すような反応が進行すると予想される。



このとき、副生成物である硫酸カリウムも肥料等に使用し、資源を有効的に利用することが可能となる。そして、廃棄物とされるⅡ型無水セッコウの削減させ、循環型社会の実現へと近づくことが考えられる。そこで本研究では、天然Ⅱ型無水セッコウ懸濁液にKOH水溶液を添加させることにより、水酸化カルシウムを得ることを目的とし、KOH水溶液の添加量すなわち2OH/Caモル比、反応時間および反応温度を検討項目とした。

2. 実験方法

原料として、天然Ⅱ型無水セッコウと水酸化カリウム(関東化学製特級試薬)を使用した。純水50cm³にセッコウ5gを加え作製したセッコウ懸濁液を25~70℃に保持し、そこにKOH水溶液を添加して0.5~2時間攪拌した。このとき、(1)式より2OH/Caモル比0.5~7になるようにKOH水溶液を調製した。懸濁液を吸引ろ過した後、試料を乾燥させた。得られた試料のキャラクタリゼーションは、X線回折装置(XRD)、重量熱分析装置(TG-DTA)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて検討した。

3. 結果および考察

3.1 室温下における水酸化カルシウムの生成率に及ぼす2OH/Caモル比の影響

25℃で1時間反応させた際、2OH/Caモル比を変化させて得られた水酸化カルシウムのXRD図形をFig.1に示す。2OH/Caモル比の低い場合、2θ=25.4°にⅡ型無水セッコウの回折ピークが観測されたが、2θ=18.0, 34.1°に水酸化カルシウムの回折ピークも観測された^[3]。このピークは、2OH/Caモル比を大きくするにともない強度が高くなることから、水酸化カルシウムの生成が増加したことが示唆される。そこで、Fig.2は定量的に2OH/Caモル比の変化に伴う水酸化カルシウムの生成率を示す。当量反応である2OH/Caモル比2のときの水酸化カルシウムの生成率は約30%程度であった。

1: 日大理工・院(前)・応化, 2: 日大理工・教員・応化

2OH/Ca モル比 5 以上では、水酸化カルシウム生成率は90%以上と高い値を示した。同試料を SEM 観察した結果、2OH/Ca モル比が低い2, 2.5 および3 のとき、XRD 測定の結果同様、わずかに水酸化カルシウムである六角板状の結晶が確認できた。しかし、2OH/Ca モル比が高い条件下では微細な六角板状の結晶が凝集していることが確認された。

室温下で反応時間を1時間とした際、モル比を増加させることで水酸化カルシウム生成率の増加が確認できるが、KOH 水溶液を多く用いる 2OH/Ca モル比が高い状態での利用は望ましくない。そこで、KOH 水溶液の使用量が少ない 2OH/Ca モル比が低い条件下で、水酸化カルシウム生成率の向上を目指し、反応温度および反応時間について検討した。

3.2 水酸化カルシウム生成率に及ぼす温度と時間の影響

2OH/Ca モル比が低い条件下のとき、最も水酸化カルシウム生成率が高かった 2OH/Ca モル比 2.5 で反応時間2時間一定とし、室温、50℃および70℃で反応を行った。水酸化カルシウムの生成率に及ぼす温度の影響を求めた結果を Fig.3 に示す。この結果から、反応温度が25℃から70℃への上昇にともない、水酸化カルシウムの生成率の増加が確認された。このときの水酸化カルシウムの生成率は98%であった。水酸化カルシウムは70℃に上昇すると $0.106\text{g} \cdot 100\text{cm}^{-3}$ まで低下する負の溶解度曲線を示すため^[4]、反応速度が上がり、水酸化カルシウムの生成率が上昇する一つの要因になったことが考えられる。

つぎに、2OH/Ca モル比 2.5 のとき 70℃条件下において、反応時間を30分、1時間および2時間とし、水酸化カルシウムの生成率の比較を行った。その結果、30分では84%、1時間では90%だった。そのため、2OH/Ca モル比を低濃度の2.5で行った場合、反応時間は2時間を必要とすることを確認した。

4. 参考文献

- [1] 船津次夫 他：「セッコウ原料の現状」, J.Soc.Inorg.Mater.,Japan, vol.1, No.252 (1994).
- [2] 小嶋芳行：「水酸化カリウム水溶液中での二水セッコウから水酸化カルシウムの合成」, J.Soc.Inorg.Mater.,Japan, Vol. 14, 281-286 (2007).
- [3] 無機マテリアル学会編：「セメント・セッコウ・石灰ハンドブック」, 技報堂出版 (1995)p.264
- [4] 安江任 他：「酸化カルシウムの水和による六角板状水酸化カルシウムの合成」 Gypsum & Lime No.206(1987)

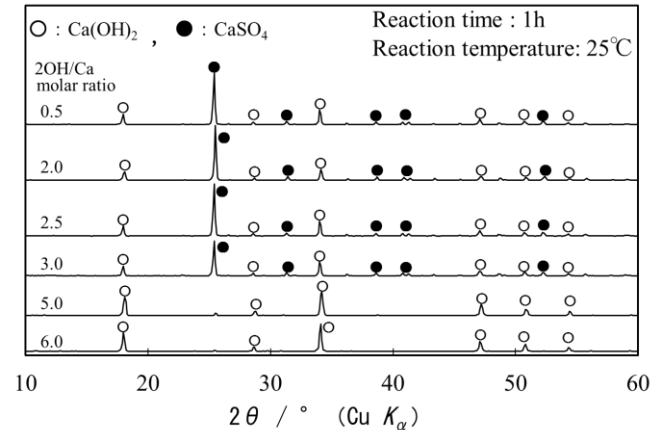


Fig.1 X-ray diffraction patterns of product obtained by potassium hydroxide solution.

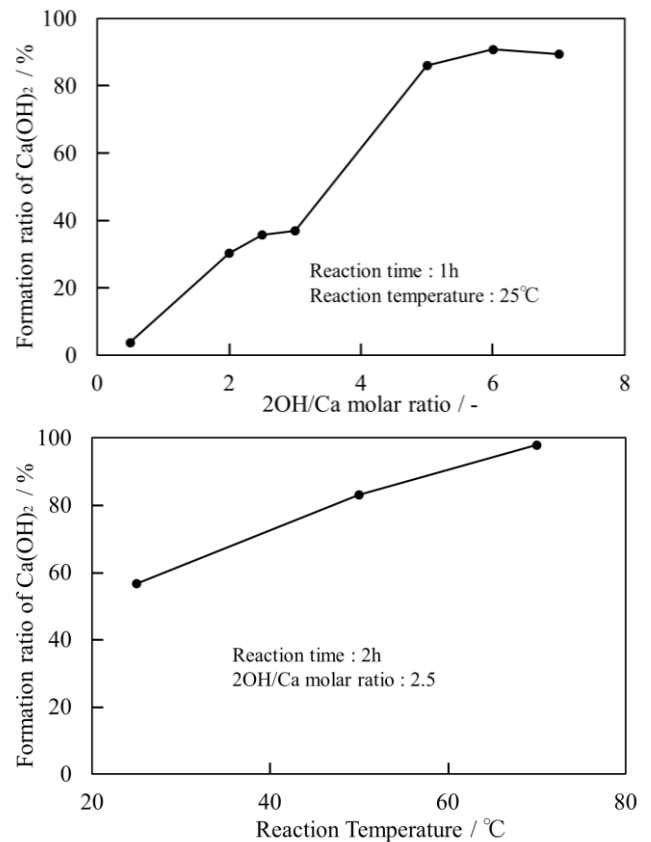


Fig.3 Effect of reaction temperature on formation ratio of calcium hydroxide.