論文

イオン交換樹脂を含む懸濁水への難溶性無機化合物の溶解 (第4報)

——合成エトリンサイト——

西野 忠

(武蔵工業大学無機化学研究室, 158 世田谷区玉堤 1-28)

Dissolution of Sparingly Soluble Inorganic Compound to Aqueous Suspension with Ion Exchange Resin (Part 4)

——Ettringite——

Tadashi NISHINO

(Laboratory of Inorganic Materials, Musashi Institute of Technology, 1-24, Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158)

Dissolution behavior of synthetic ettringite in an aqueous suspension containing a strongly acidic ion exchange resin, hydrogen-form (H-R) was investigated by monitoring the variations in pH and specific conductivity and by analyzing the fraction of dissolved ions using ion chromatography. The results obtained are summarized as follows;

(1) *Initial cation exchange reaction between ettringite and H-R in aqueous media produces a hydrous alumina gel incorporated with small amounts of calcium and sulfate ions (Eq. 1).*

(2) *In the final stage, the released H_2SO_4 produced by the subsequent ion exchange reaction between $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ and H-R reacts with the gel to be dissolved accompanying with the complete dissolution of the ettringite.*

[Received June 29, 1989; Accepted May 24, 1990]

Key-words: Ettringite, Dissolution, Dissolution mechanism, Ion exchange, Ion exchange resin

1. はじめに

物質の溶解操作は精製や回収工程に不可欠な手段であり、分析化学における基本的分離操作でもある。しかしながら、同じ接触界面で反応が進む固相間反応に比べ界面で生成する相の同定と定量が困難となり、また、溶解剤の濃度、温度、かくはん速度などの多くの因子が複雑に影響するため溶解機構解釈の妨げとなる。より緩和な溶解剤として、著者は先に、H型強酸性イオン交換樹脂(H-Rと略)を見出し、“水に溶けにくい物質を水に溶かす”方法を提案し、これまで、リン酸カルシウム化合物¹⁾、硫酸バリウムやリン酸アルミニウム²⁾などの溶解挙動を報告してきた。

鉍酸など化学的溶解剤を一切用いない本法は、副反応の併発もなくかつ、溶解過程がpHや比導電率(k と略、単位は $\mu\text{S}/\text{cm}$ 又は mS/cm)の変化から定性的に追跡でき、溶存イオンの分析も容易かつ高精度で、得られた分析結果から詳細な溶解過程が考察できる特徴を有している。また、アルカリ土類炭酸塩のH-R懸濁液による溶解では、鉍酸を用いた溶解で観察できない中間相(炭

酸水素塩)の生成を経由する事実も新たに見出された³⁾。

著者はその後、普通ポルトランドセメント(OPC)中のセッコウ量の迅速定量に本法を適用した際、OPCの約10倍量のH-R添加でOPCが完溶する事実を得⁴⁾、水和凝結機構解明の手がかりとして水和生成相のH-Rによる溶解機構を検討することとしている。

本研究においては、セメント水和生成物の内、セメントバチルスとも言われ結晶構造⁵⁾、熱的变化⁶⁾など既に詳細に研究されているエトリンサイト(Ettringite)につきH-Rによる溶解過程を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 エトリンサイトの合成とH-R

既報⁷⁾の方法を参考とし水溶液反応で合成した。すなわち、あらかじめ煮沸した脱炭酸水4 lに1000°Cで仮焼したCaO 3.0 gを投入し、窒素ガスを導入しながらかくはん下、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3.0 gを純水1 lに溶かした水溶液を徐々に加えた。このときのpHはほぼ11であった。初期に沈降する白色沈殿はX線分析からMonosulfate

Fig. 1. SEM photograph of synthesized ettringite.

Table 1. Results of chemical analysis of synthesized ettringite (wt%).

Al	Ca	SO ₄
4.67	19.46	22.11
(4.30)	(19.17)	(22.97)

The numbers in the parentheses indicate theoretical values for ettringite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と同定されたが、 60°C の恒温槽内で1週間熟成すると $10 \times 100\ \mu\text{m}$ 程度の棒状晶を主体とするエトリンガイト (図1) が得られる。汙過、水洗後、 40°C で乾燥したものを溶解用試料とした*。

表1には、試料の化学分析結果を示した。理論値はエトリンガイトを $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ の組成式としたときの値である。熱分析の結果、約 550°C までの減量 (42.19%) は大きな吸熱ピーク (128°C) を示し、引き続き 280°C に小さな吸熱ピークを与えた。

H-R には三菱化成の MCIgel (約 $100\ \mu\text{m}\phi$) を使用した。あらかじめ十分水洗後、減圧汙過した湿潤樹脂 (交換容量 2.1 meq/g) を上皿天秤 (感度: 1 mg) を用いて秤取した。

2.2 試料の溶解と分析

溶解実験に使用したエトリンガイト量は 150, 300, 450 及び 600 mg の 4 シリーズである。化学天秤で精秤した試料を約 70 ml の純水 ($2 \sim 4\ \mu\text{S/cm}$) に入れ、所定量の H-R を加え約 30 分間マグネチックスターラーでかくはんする。

別に、正確に 100 ml 純水中に適量の試料を懸濁後、乾燥汙紙で汙過し (水洗は行わない)、汙液中のイオンの分析を行い、後述するゲルへのイオン吸着の影響と比較するため検討した。

汙過水洗後、汙液を 100 ml 定容とし、イオンクロマトグラフィーにより Ca^{2+} , SO_4^{2-} を、また、原子吸光法により Al^{3+} を定量した。続いて残液につき pH, k を測

定した。定量された各イオン量と、供試エトリンガイトを構成する当該成分量 (表1) との比から、溶出率 (%) を算出した。

2.3 溶解過程で生じるゲルの分離と分析

後述するようにエトリンガイトの H-R 懸濁液による溶解過程でかなりの量のゲルの生成が認められた。汙紙上のゲルは樹脂分とわずかに未溶解で残るエトリンガイト ($\text{H-R} < 1\text{ g}$) を含むため、まずテトロン製網布 (330 メッシュ) 上で射水して樹脂を残留させてゲル物質分を汙別し、デカンテーションにより浮遊するゲルを集め、汙過水洗後、 40°C で乾燥した。走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察, X線分析, 熱分析を行い、化学分析は 40°C 乾燥試料につき行った。

3. 結果と考察

エトリンガイト約 300 mg を純水 100 ml 中に分散させ、かくはん下、 $10.0\text{ g H-R}/100\text{ ml H}_2\text{O}$ の懸濁水を定速 ($0.085\text{ g H-R}/\text{min}$) で滴加したときの pH, k の変化曲線 (イオン交換滴定曲線⁵⁾ と呼称し、IET 曲線と略す) を図2に示す。IET 法によると短時間での溶解過程の概要が分かり、パッチ法による結果と良い対応を示すが、樹脂懸濁液の供給は中～後期における希釈効果により k の変化率が抑制される欠点がある。いずれにしても図2の結果から、中期に k 値のプラトー領域 (約 1 mS/cm) があり、その後、pH が5から2.5に低下するとともに k が急上昇することが分かる。後期における k 値の上昇を伴う液の酸性化は当量イオン導電率の高い H^+ 濃度の増加と考えられ H_2SO_4 の生成を示唆し

Fig. 2. Ion exchange titration curve, obtained by continuous feeding of an aqueous H-R suspension.

* 凍結乾燥を行うと、格子内水分の脱離により無定形となり加水により発熱する。

Fig. 3. Variations in pH and k (A), and fractional dissolution trends of ions (B) obtained by batchwise addition of H-R

ている。

約 600 mg のエトリンガイト試料に 0～3.6 g の H-R を添加したパッチ法による溶解を行い、pH、 k の変化、各イオンの溶出率 (%) について得られた結果を図 3 に示す。

図 2 に対応するのが図 3(A) で両者は形状的に極めて類似していることが分かる。図 3(B) は各イオンの溶出率の H-R 量依存性を示す。

供試エトリンガイトの化学分析 (表 1) から、 $(\text{Ca} + \text{Al})/\text{SO}_4$ モル比は 2.87 (理論値は 2.66) であったが、約 600 mg 試料を H-R=0 すなわち、純水中に投入したときわずかに溶出した液相の上記モル比は 1.54 とかなりの差が生じた。溶出イオン量が極めて小さく、定量誤差が無視できないため詳細な議論はできないが、まず、溶液の塩基性 (pH=10) から考え溶出 Al の形態は Al^{3+} よりむしろ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ として溶存するものと考えられる。そして溶出 $\text{Ca} : \text{Al} : \text{SO}_4$ モル比は概算 1.25 : 0.32 : 1.0 (エトリンガイトの組成比では 2.0 : 1.5 : 1.0) で溶出 Al 量は極めて低く、若干量の Ca イオンを吸着した $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成のため先のモル比が 1.54 と低くなったものと考えられる。

以下、図 3(A) を参考にしながら、図 3(B) からエトリンガイトの溶解過程を考察する。

エトリンガイトを酸化物型の組成式で示すと $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ となるが、結晶水は OH 基と H_2O 分子からなり、示性式では $\text{Al}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ と書き表される。この示性式から分かるようにエトリンガイト 1 モル中に存在する OH 基を中和するに要する H-R は 12 モルとなり、図 3(A) の k 値が急上昇する H-R 量に対応するはずである。事実、試料量

600 mg (0.478 mmol) のエトリンガイトに対し、12 倍量の 2.6 g H-R (交換容量より約 5.5 mmol と概算される) の添加で k 値の著しい増大に移行している。これが次に述べる b) に対応する。しかし、b) に至る反応の途中で次に述べる a) 反応がまず起こる。以下、エトリンガイト約 600 mg 試料において得られた溶解過程の諸現象を添加 H-R 量と関係づけて次に列記する。

a) ～1.4 g H-R 添加：

a-1) H-R の初期添加ではエトリンガイトとの反応 (後述、(1) 式) と同時に純水中 (H-R=0) に溶出した微量の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ の反応により $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿を与え、Al 溶出率は減少してゼロとなる。エトリンガイトと H-R との反応では生成 CaSO_4 が溶解し Ca 溶出率は 50%、 SO_4 溶出率は約 95% に至る。この間、溶出 Ca、 SO_4 に基づき k 値は約 2 mS/cm まで増大するが、ほぼ恒値となり、pH は後半で約 5 付近に低下する。

a-2) 肉眼的に $\text{Al}(\text{OH})_3$ と思われるゲルの生成が認められる。

b) 1.4～2.5 g H-R 添加：

b-1) Ca 溶出率の低下を伴いながらゲル状物質からの Al の再溶解が認められる。 SO_4 溶出率は 90% ほどでありである。この間の pH の低下は穏やかで k 値はほぼ一定で変わらない。

b-2) 浮遊していたゲルの量が減り後半ではほとんど認められない。

c) 2.5～3.6 g H-R 添加：

c-1) Al 及び Ca の溶出率は共に H-R とのイオン交換により低下してゼロにいたり、 SO_4 溶出率は 100% に上昇する。

Fig. 4. Variations of fraction of dissolved Al against H-R(g) for 150–600 mg of ettringite. The dotted line indicates ettringite (mg)/H-R(g) reaction ratio to produce a hydrous alumina gel as shown in Eq. (1).

Table 2. Results of chemical analysis of hydrous alumina gel (wt%).

Sample	Al	Ca	SO ₄	Ig.loss
A-gel	20.20	6.50	5.32	47.20
B-gel	14.90	3.36	4.70	64.80

A- and B-gels were obtained by aqueous suspension of ettringite (ca. 600mg) with 1.4g and 1.8g H-R, respectively

c-2) k 値は激しく増大し pH も低下して 2 付近の硫酸酸性溶液となる。

c-3) 試料は完溶して消失し樹脂のみが残留する。

以上まとめた事実から、Al 溶出率がゼロとなるゲル生成及び Ca の最高溶出率が低下しはじめるときに Al の再溶解が開始する点に注目してエトリンガイトの溶解機構を考えた。類似の現象は、試料量が異なる場合にも同様に見られた。

図 4 は添加 H-R 量に対する Al 溶出率の変化の結果を 150–600 mg 試料についてまとめたものである。

図 4 に示す破線が Al 溶出率ゼロの点を結ぶ線に添加 H-R 量に対しほぼ直線となり、使用 H-R の交換容量 (2.1 meq/g) から概算されるエトリンガイトと H-R との反応モル比はほぼ 6.0 となる。同時に Ca 溶出率が最高 50% となる点も考慮すると、a) に関して (1) 式反応が考えられる。

ただし、(aq) は溶液状態を表す。

ここで得られる生成ゲルは $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と NH_4OH とから得られた純 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と異なり水中で比較的早く沈降する。そこで、H-R 添加量が 1.4 g, 1.8 g でそれぞれ

得られたゲル (40°C 乾燥) の化学分析を行った。得られた結果を表 2 に示す。

ゲルはエトリンガイトの溶解段階で得られたものであるためその組成は不定であるが、純 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と異なり微量に残留するエトリンガイトを包蔵したためか、いずれも Ca^{2+} , SO_4^{2-} を少量含む高含水アルミナゲルであった。また、ゲルへのイオン吸着 (Ca^{2+} , SO_4^{2-}) は水洗処理の有無によって、 SO_4 溶出率にほとんど差がないことから否定される。ちなみに、表 2 より高含水アルミナゲルの組成式を求めるとそれぞれ、 $6.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.9 \text{ CaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 47.7 \text{ H}_2\text{O}$, $5.6 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7 \text{ CaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 73.5 \text{ H}_2\text{O}$ となった。

b) において認められる Ca 溶出率の低下は (2) 反応による H_2SO_4 生成を伴うが、

pH = 5 付近においても k 値は停滞しており、生成 H_2SO_4 が逐次、高含水アルミナゲルの溶解に消費されていることが、溶出 Ca の低下と溶出 Al の増加の時点がほぼ一致していることから理解される。事実、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ と NH_4OH より作製した $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゲルは希硫酸の添加で容易に溶ける。

このようにしてゲルより再溶出した Al^{3+} はその後の添加 H-R とのイオン交換により減少し Al 溶出率は再びほぼゼロとなる。そして、(2) 式による Ca 溶出率の低下とともに SO_4 溶出率は 100% に上昇する。

このような複雑な反応過程を経て、イオン交換反応は完了し液は透明な H_2SO_4 水溶液となって pH の低下を伴いながら k は急上昇する。これが、c) 領域の反応である。

以上、エトリンガイトの H-R 懸濁液による溶解が鉍酸を用いた溶解と異なり、予期しない高含水アルミナゲルの生成を経由する特異性が認められた。H-R 懸濁液による $\text{BaSO}_4^{21)}$ や $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解のように中間相の生成もなく単に陽イオン交換が進む場合には放出オキシ酸の分析結果から母相の溶出率が算出できるが、エトリンガイトのように不溶の中間相を経て溶解が進む場合には母相の溶出率 (%) の議論は不可能となる。

ここではエトリンガイトが H-R 添加により高含水アルミナゲルが析出すること、そして、H-R 初期添加において母相より放出された溶解 CaSO_4 がその後の H-R 添加により H_2SO_4 を与え、析出アルミナゲルの溶解に消費されるという複雑な過程を経て、最終的に H_2SO_4 と Ca-R_2 及び Al-R_3 となって溶解反応が完結する機構を踏むものとして考察した。

謝 辞 本研究は文部省科学研究費 (No. 62890008) 及び東急建設 (株) との協同研究費の援助の基に行われ、試料作製や分析などは本学・桜井講師の協力を得た。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) 西野 忠, セラミックス論文誌, 96, 825-30, 914-19 (1988).
- 2) 西野 忠, 王 学達, セラミックス論文誌, 97, 155-60 (1989).
- 3) 西野 忠, 石膏と石灰, No. 219, 88-95 (1989).
- 4) 西野 忠, 桜井 正, 石膏と石灰, No. 208, 136-41 (1987).
- 5) A. E. Moore and H. F. W. Taylor, *Acta Cryst.*, B26, 386-93 (1970).
- 6) P. K. Mehta, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 55-56 (1972); 坂田秀雄, 中川晃次, 石膏と石灰, No. 97, 253-59 (1968); 吉良欣一, 間木野義雄, 村田義彦, 石膏と石灰, No. 170, 7-13 (1981).
- 7) H. Kollmann, G. Struebel und F. Trost, *Tonind.-Ztg.*, 101, 63-70 (1977); 吉良欣一, 間木野義雄, 山本博一, 石膏と石灰, No. 159, 48-53 (1979).

訂 正

日本セラミックス協会学術論文誌 98 [5] 456-63 (1990) 掲載の, 神谷秀博・高津 學・大矢寛二・安藤雅史・服部晃好 “ Al_2O_3 及び Al_2O_3 系複合焼結体の微細組織による繰返し疲労特性の変化” の本文, 及び文献の一部を下記のように訂正します.

• p. 460 右段 15 行目

〈誤〉

〈正〉

岸本, 上野ら → Reece ら

• p. 463 文献

〈誤〉 12) 岸本秀弘, 上野 明, 河本 洋, 材料, 36, 1122-27 (1987).

〈正〉 12) M. J. Reece, F. Guin and M. F. R. Sammur, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 348-52 (1989).