

## 二、三の溶媒中におけるCaSO<sub>4</sub>の挙動 (第1報) 石膏の再生理論 (その1)

小林 種 雄

### MECHANISM OF RECRYSTALIZATION OF GYPSUM

BY TANE0 KOBAYASHI

THE by-product gypsum was burnt at 300°C in an electric tunnel-kiln, and dipped into the boiling 20% Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solution for 1hr. Then let cool, recrystallized gypsum was yielded in large kites formed crystals. This mechanism of recrystallization were studied by pursuing the variation of the concentration of CaSO<sub>4</sub> in the solution. Some equations of the relation between conc. of CaSO<sub>4</sub> and the temperature of the solution were presented.

#### 1. 緒 言

近年種々の化学工業の副産物として年数万トン以上に達する多量の化学石膏の産出を見るに至つたが、当初においてはこれらの化学石膏は結晶が微細で針状結晶をなし、程度に多少の相異はあるが黄色乃至褐色を呈していた。最近反応条件並びに操作方法に改善が加へられ次第に品質の優良な石膏が製造されるようになりそのまま所謂A級の石膏<sup>1)</sup>としてたとへば陶磁器型材用に供することができるものもあるようになった。しかしながら今日の段階では大部分はB級<sup>2)</sup>、C級<sup>3)</sup>に属する石膏で主としてプラスター用及びボード用とされているのである。著者はこれらの比較的下級な化学石膏を再生して国内で天然に殆んど産出しないA級の石膏となし、併せて本年に入つてから船賃の高騰による輸入石膏の著しい原価高(トン当り8,000円以上)を考えると再生操作も優に経済的に可能となつたことから石膏再生の機構を究明することを計画した。なお再生法は陶磁器型材用として一度使用されて廃品となつた故型石膏にも勿論適用できるものである。

石膏の再生方法については従来多数の文献や特許がありその方法如何によつて再生の機構も当然異つてゐるわけである。そこで著者は数人の共同研究者等と最近著者が行つてきた一再生法<sup>2)3)4)5)</sup>を先づとりあげてその機構を追究してみたが、若干の成果を得たのでここにその一部を発表することにした次第である。

#### 2. 再生工程

まづ原料石膏の処理であるが

- 1) 原料石膏そのまま再生を行う。
- 2) 原料石膏を一旦 150~400°C に低温煨焼して可溶性無水塩を主成分とする形に変へてから再生を行う。
- 3) 原料石膏を 800°C 以上の高温煨焼を行い悉く死焼石膏に変えてから再生を行う。

これらの中1)の原料石膏そのまま再生を行うことは従来甚だ困難とされてきたので(しかし現在この方法を行つている工場があるが工程の詳細は不明である。)又3)の死焼石膏に変えることは高温を使用することの不利の故に著者は2)を採用した。

次に石膏の再生を行う媒液であるがこれにも従来多種の塩類溶液及び酸溶液が用いられてきたが著者は安価で操返し使用できることから硫酸アルミニウムの溶液を採用した。

媒液は加圧せずに用いることにした。

#### 3. 実験方法

工業用硫酸礬土を水に溶解して20%硫酸アルミニウム溶液4lを作り、10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>5.0ccを加えてpH2.8、 $d_{4} = 1.174$ となした溶液を97°Cで沸騰させておき、某化学工場の結晶微細な副生二水石膏をニクロム線電気トンネル窯で最高温度 300°C で 2hr 煨焼して得た可溶性無水石膏 800g を投入して、1hr 煮沸を行つてから、攪拌を続けつつ放冷し室温近くまで冷却した時 23°C の恒温槽中に静置し、一定時間毎に試料を分取

して溶液中に溶存する  $\text{CaSO}_4$  の量を液中の  $\text{Ca}^{++}$  を定量して求め、同時にその溶液と共存する固相の如何をX線分析並びに結合水を定量して、それらの結果について考察を行った。

第1表に使用した試料の組成を示す。但し原料石膏

を  $300^\circ\text{C}$  で煨焼したものは主として可溶性無水石膏となつているから空气中に放置すると次第に半水塩に変つてゆくので、これを使用時に定量した結合水の値は表にみる如くかなり大きい。

Table 1. Chemical Compositions of the Raw Materials (%)

	Insoluble with 6N HCl	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	combined water
Industrial Aluminium Sulfate	0.14	16.04	0.29	0.81	36.86	—
Byproduct Gypsum	0.84	0.61	29.13	0.13	45.69	20.49
$300^\circ\text{C}$ roasted Gypsum	—	—	—	—	—	5.58

4. 結果

この方法による石膏の再生は実験結果の再現性がやや悪いのであるが、再生の最も重要な因子は

- 1) 石膏の煨焼温度
- 2) 硫酸アルミニウム溶液の濃度
- 3) 硫酸アルミニウム溶液のpH
- 4) 煨焼石膏を加えた硫酸アルミニウム溶液の温度
- 5) 煨焼石膏を加えた硫酸アルミニウム溶液を煮沸する、或は一定温度に保つ時間（この間厳密に一定温度を持続することが重要である。）
- 6) その後溶液を放冷する際の冷却速度
- 7) 攪拌の状態
- 8) 養生（煨焼石膏を硫酸アルミニウム溶液中で4)項5)項の処理後一定温度乃至は室温に放置すること。）時間

等であるが、中でも結果に影響の大きい因子は4), 5), 6), 7)項である。4)項の硫酸アルミニウム溶液の温度、殊に煮沸している場合の温度の影響は20%の如き濃厚な硫酸アルミニウム溶液を用いた場合、沸点附近で少しく過熱が起るため、この小さい温度の相異が可溶性無水塩（以後 $G_0$ と記す。）、半水塩（以後 $G_{1/2}$ と記す。）、二水塩（以後 $G_2$ と記す。）の安定領域の近接しているこの温度附近ではむしろ大きい影響を与えられ考えられる。従つてこの温度を上述の如き狭い許容温度範囲内に5)項に従つて保つことの困難さが結果の再現性を悪くしているものである。

さて硫酸アルミニウム溶液中に溶存する  $\text{CaSO}_4$  の量 ( $Sg/100cc$ 溶液で示す。) 或いは  $\text{Ca}^{++}$  の量は予期に反して著しく多く  $S$ として最高  $0.51g$  にも達し、しかもその値が煮沸中止に伴い温度が降下するとわづか30分位の間に急に減少して $0.3g$ 以下となり、以後は漸減して数日すぎると却つて $0.2g$ 以下となつて一定値になる。第1図に  $t$  (hrs又はdays) —  $S$  関係 (但し時

間は煨焼石膏を沸騰硫酸アルミニウム溶液中に投入した時から計り始めて示した。従つて最初の1時間は溶液は $97^\circ\text{C}$ で沸騰してをり、爾後は放冷してある。)を、第2図に  $\theta$ ( $^\circ\text{C}$ , 温度) —  $S$  関係を図示した。なおこの時の  $\theta$ — $t$  関係は第3図に示したがこれより次式を得る。

$$\theta = \phi(t) = 20 + \frac{3310}{t+43} \dots\dots\dots(1)$$

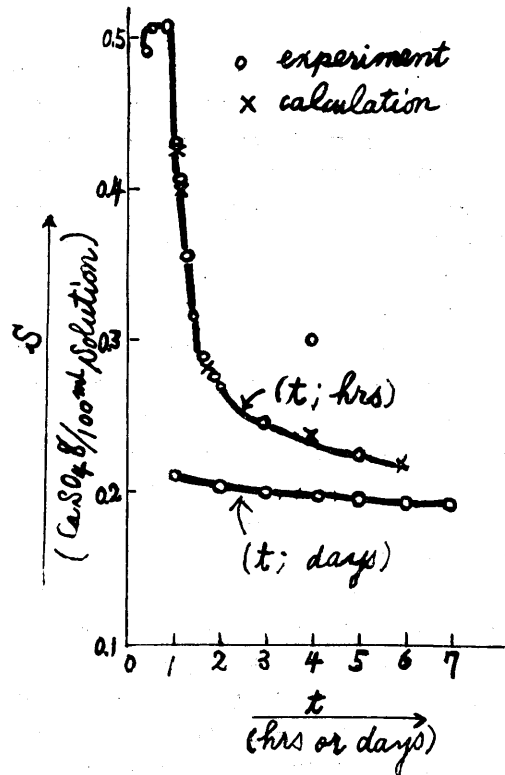


fig.1  $t$ — $S$  diagram

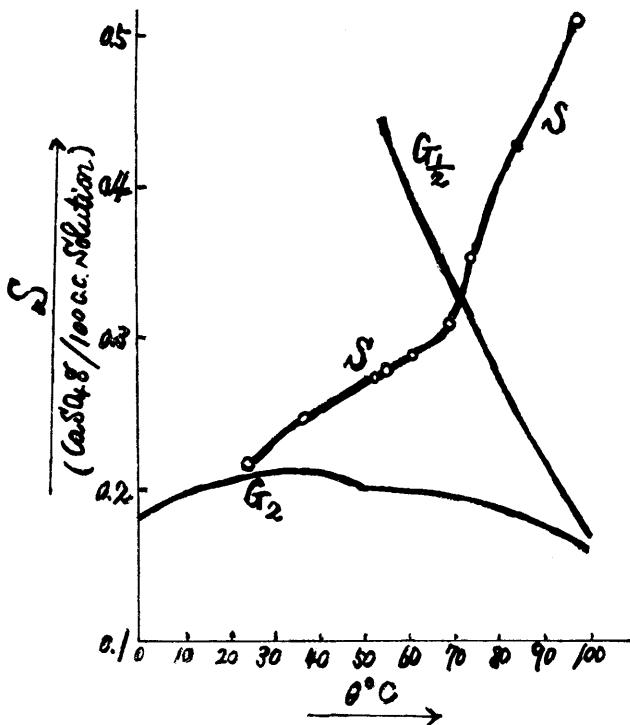


fig. 2.  $\theta$ - $S$  diagram

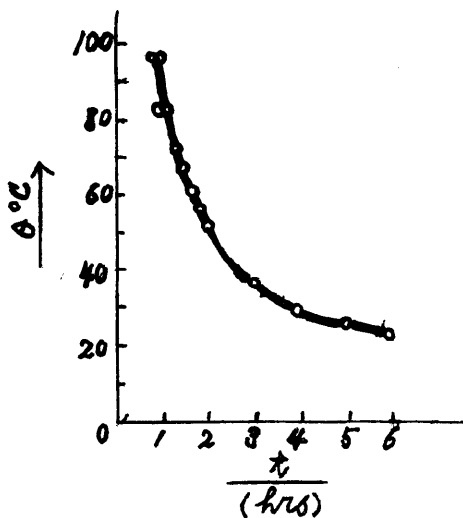


fig. 3  $t$ - $\theta$  diagram

第2図より $S$ の値は70°C以上97°C以下では水中における準安定状態の $G_{1/2}$ の溶解度よりも大きく $G_{1/2}$ がこの温度範囲で準安定であるとすれば、この時固相は $G_{1/2}$ と $G_2$ とである。この温度以下では $S$ の値は $G_{1/2}$ の溶解度と $G_2$ のそれとの中間にあつてこの時固相は $G_2$ が安定である。孰れの場合も温度の低下と共に $S$ の値は減少し最終的には水中の $G_2$ の溶解度0.20gよりもやや小さくなり一定値に達している。この際勿論 $G_{1/2}$ よりも $G_2$ が安定である。

第4図、第5図に $t$ 及び $\theta$ と結合水との関係とX線分析による $G_{1/2}$ 、 $G_2$ の夫々の領域を斜線で示した。この実験ではX線分析で $G_{1/2}$ と $G_2$ とか混在している場合は認められなかつた。また $G_{1/2}$ と $G_0$ とは同一の廻析線を示すが図ではこれを $G_{1/2}$ の領域として示した。但し両者の領域は結合水の値からも当然予期されるように $G_{1/2}$ と $G_2$ の夫々が単独に存在することを意味するのではなく、先述の如く単にこれはX線解析にあらはれた結果を図示したにすぎず、 $G_{1/2}$ と $G_2$ との混合物(乃至はそれ等に更に $G_0$ のはつたもの。)で $G_{1/2}$ の多い場合

が $G_{1/2}$ の領域で $G_2$ の多い場合が $G_2$ の領域となつている わけである。

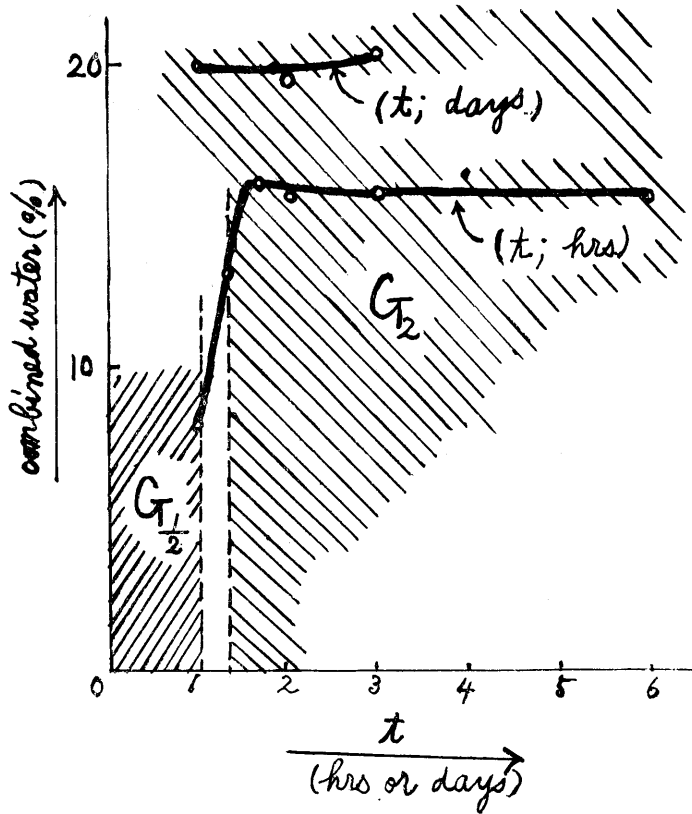


fig. 4.  $t$ -combined water diagram

5. 考 察

第5図の結果から溶液の煮沸を停止した時、この実験の場合には固相は主に $G_{1/2}$ である。即ち固相は溶液の煮沸中に $G_0$ から殆んど準安定状態の $G_{1/2}$ に変化しており、煮沸を停止してからはこの $G_{1/2}$ が $G_2$ に変化してゆくわけである。(煮沸或ひは一定温度に一定時間保つた時  $G_2$ ,  $G_{1/2}$ ,  $G_0$  またはそれら二つの混合物であるかを決定するのは(4)節にも述べた如くその温度とその温度に保持する時間とであつて、この時の状態が再生の状態を決定的にすることについては別報に述べる。)

さて  $S=F(\theta)$  とおけば

$97^\circ\text{C} > \theta > 70^\circ\text{C}$  の時

$$\frac{V}{100} \frac{dS}{d\theta} = -\frac{dG_{1/2}}{d\theta} + \frac{dG_2}{d\theta} \dots\dots\dots (2)$$

但し  $V$  は溶液の全容積 (c. c.) で符号は第2図より次の如く定めた。

$\Delta\theta < 0$  の時,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G_{1/2} > 0$ ,  $\Delta G_2 < 0$  なる故,

$$\Delta S/\Delta\theta > 0, \Delta G_{1/2}/\Delta\theta < 0, \Delta G_2/\Delta\theta > 0$$

また  $70^\circ\text{C} > \theta > 20^\circ\text{C}$  の時

$$\frac{V}{100} \frac{dS}{d\theta} = \frac{dG_{1/2}}{d\theta} - \frac{dG_2}{d\theta} \dots\dots\dots (2')$$

符号は前と同様にして次のように定めた。

$\Delta\theta < 0$  の時,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G_{1/2} < 0$ ,  $\Delta G_2 > 0$  なる故,  
 $\Delta S/\Delta\theta > 0$ ,  $\Delta G_{1/2}/\Delta\theta > 0$ ,  $\Delta G_2/\Delta\theta < 0$

さて  $G_{1/2}$ ,  $G_2$  の温度による変化量はその温度における  $S$  と  $G_{1/2}$  または  $G_2$  の溶解度との差に比例し (driving force), 拡散その他  $D\theta$  ( $D$  は温度によらぬ恒数) で表わされる項 (resistance) に反比例するとおけば

$G_{1/2}$  に対し

$97^\circ\text{C} > \theta > 70^\circ\text{C}$  では

$$\frac{dG_{1/2}}{d\theta} = -\frac{S - \frac{8.5}{\theta - 50}}{D\theta} \dots\dots\dots (3)$$

但し右辺分子の第2項は  $G_{1/2}$  の溶解度で水に対する値をそのまま用いた。

$70^\circ\text{C} > \theta > 20^\circ\text{C}$  では

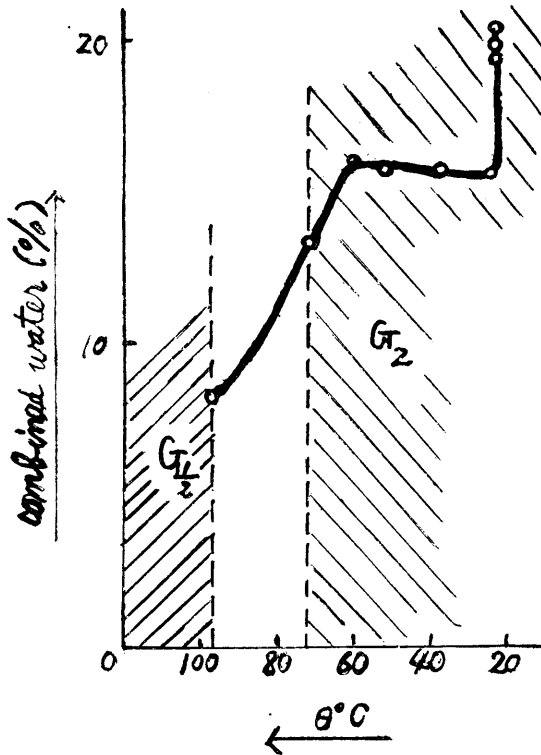


fig. 5.  $\theta$ -combined water diagram

$$\frac{dG_1}{d\theta} = \frac{0+33}{\left(\frac{\theta}{4.5}\right)^2 + 40} - S \dots\dots\dots (3')$$

但し右辺分子の第1項は  $G_{1/2}$  の溶解度で水に対する値をそのまま用いた。

$G_2$  に対し

$$\frac{dG_2}{d\theta} = -\frac{S-0.2}{D\theta} \dots\dots\dots (4)$$

(3)式, (3')式, (4)式の符号は左右両辺の符号が一致するように選んだ。

(3)式, (4)式を(2)式へ代入すると

$$\begin{aligned} \frac{V}{100} \frac{dS}{d\theta} &= \frac{0.20-18.5}{D\theta(\theta-50)} \dots\dots\dots (5) \\ &= \frac{0.2}{D} \frac{1}{\theta-50} - \frac{18.5}{D} \frac{1}{\theta(\theta-50)} \end{aligned}$$

積分すると

$$\begin{aligned} \frac{V}{100} S &= \frac{0.46}{D} \log_{10}(\theta-50) - \\ &\frac{0.851}{D} \log_{10} \frac{\theta-50}{\theta} + A \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

( $S$ ) $_{\theta=97}=0.51$  但し  $V=4,000$  ml であるから

$$\begin{aligned} \frac{V}{100} S &= \frac{0.46}{D} \log_{10}(\theta-50) - \\ &\frac{0.851}{D} \log_{10} \frac{\theta-50}{\theta} - \frac{1.038}{D} + 20.4 \end{aligned}$$

更に ( $S$ ) $_{\theta=88.5}=0.43$  であるから  $D=0.211$

従つて  $97^\circ\text{C} > \theta > 70^\circ\text{C}$  に対しては

$$\begin{aligned} \frac{V}{100} S &= 2.18 \log_{10}(\theta-50) - 4.03 \log_{10} \frac{\theta-50}{\theta} \\ &+ 15.5 \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

(3')式, (4)式を(2)式へ代入すると

$$\frac{V}{100} \frac{dS}{d\theta} = \frac{0.20-18.5}{D\theta(\theta-50)} \dots\dots\dots (5')$$

積分して ( $S$ ) $_{\theta=61.5}=0.29$ ,  $D=0.211$  とおけば  $70^\circ\text{C} > \theta > 20^\circ\text{C}$  に対して

$$\begin{aligned} \frac{V}{100} S &= -1.09 \log_{10}(\theta^2+810) + 3.38 \tan^{-1} 0.03510 \\ &+ 3.40 \log_{10} \frac{\theta^2}{0.0494\theta^2+40} + 7.6 \dots\dots\dots (7') \end{aligned}$$

(7)及び(7')式は  $G_2$ ,  $G_{1/2}$  の溶解度の値として水に対するものを使用した。しかしながら実験値とここに導き出した理論式との一致は極めて良好で、第1図に示した通りである。

さて既述の計算では  $G_2$  の溶解度としてただ単に  $0.2\text{g}/100\text{c.c. solution}$  なる値を用いたが次にこの値を補正してみた結果は次のようである。

まず20%硫酸アルミニウム溶液中における  $G_2$  の溶解度を常法により求めた結果を第6図に示した。但し恒定温度の20%硫酸アルミニウム溶液中に  $G_2$  を投入して1時間攪拌を継続してから溶液中の  $\text{Ca}^{++}$  を定量して  $\text{CaSO}_4$  に換算した。なお  $30^\circ\text{C}$  より  $101^\circ\text{C}$  まで共存する固相の結合水を定量し悉く  $G_2$  であることを確めた。第6図より次式を得る。

$$S_{.2} = 0.0021\theta + 0.147 \dots\dots\dots (8)$$

次にこの値を用いて先の(4)式を補正すると

$$\frac{dG_2}{d\theta} = -\frac{S-(0.0021\theta+0.147)}{D\theta} \dots\dots\dots (9)$$

さて再生石膏の性質は  $70^\circ\text{C}$  以上の溶液の状態に支配される処が大きいから今この範囲について計算して計算してみると(5)式の代りに

$$\frac{V}{100} \frac{dS}{d\theta} = \frac{0.0021\theta^2+0.042\theta-1.15}{D\theta} \dots\dots\dots (10)$$

積分して  $97^\circ\text{C} > \theta > 70^\circ\text{C}$  に対して

$$\begin{aligned} \frac{V}{100} S &= 0.001129\theta^2 + 0.047\theta - 2.96 \log_{10}\theta + 11.2 \\ &\dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

を得る。

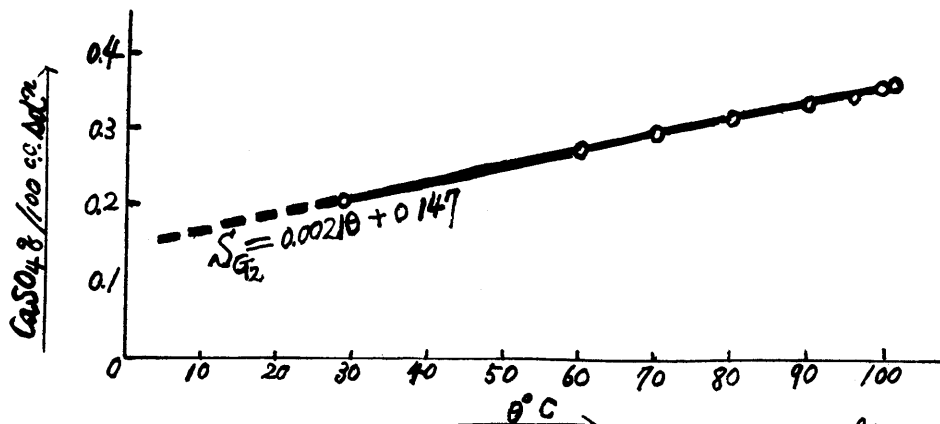


Fig. 6. Solubility of  $G_2$  in 20%  $H_2(SO_4)_3$  sol<sup>n</sup>

## 6. 結論

石膏の再生機構について理論的考察を加え、簡単な仮定に基づいて理論式を導き出し、実験値とよく一致することを確めた。

これらの式に基いて引続き再生の理論を追究した結果については次報に述べる。

この報告を終るに当り X線による撮影を担当された本学細江政弘氏、また分析を担当された高津学、平野勝彦両氏並びに常に御鞭撻をいただいた東大の永井彰

一郎名誉教授、本学檜山真平教授に厚く感謝致します。

- 1) 永井
- 2) 檜山, 山田, 小林, 永井, 石膏と石灰,  
18, 7—16(1955)
- 3) 檜山, 小林, 永井, 同上, 21, 9—14(1956)
- 4) 檜山, 小林, 高津, 同上, 24, 15—17(1956)
- 5) 関谷 窯業協会昭和31年度総会講演会