故型石膏の再生に関する研究 (第3報)

硫酸アルミニウム溶液による再生試験

永井 彰一郎・關谷 道雄

(東京大學工學部應用化學科及綜合試驗所)

Studies on Reclaiming of Waste Gypsum Mould from Pottery Industry, (III)

By Shoichiro NAGAI and Michio SEKIYA

In continuing the previous studies (Report I and II) on reclaiming of gypsum waste mould used in the pottery industry, the method was carried on by boiling powder of waste mould gypsum with dilute solution of aluminium sulphate, and was obtained well crystallized tablet crystal of gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. This reclaimed gypsum crystal was proved to be of superior quality to make calcined gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, which has the setting time of moderate speed and large hardening tensile and compressive strengths. (Department of Applied Chemistry and Engineering Experimental Station, First Faculty of Engineering, University of Tokyo).

(1) 前 が き

既(第1)報⁽¹⁾では陶磁器成形用石膏型の廢棄物で故型石膏又は廢型石膏とでも稱して、セメント凝結調節用又は燒石膏製造の際に天然石膏に一部添加して混用⁽²⁾するだけしか使用されない故型石膏を原料として優良な燒石膏を製出するため、(A)硫酸鹽煮沸處理法、(B)オートクレーブ水熱處理法の二つの再生精製法について比較試験し、この再生結晶石膏の結晶形態から考えて各種の詳細な結果を纏めて報告した。この結果から煮沸處理法が合成石膏製出の析出結晶石膏の結晶形態⁽³⁾と密接な關聯性のあることが認められ、再生法特に煮沸處理法のような常壓法で板狀の結晶を析出させることが望ましい條件となる。しかし硫酸液煮沸處理法では板狀結晶の析出し初める酸液濃度は結晶石膏の不安定域にあつてβ形とみられる無水石膏の晶出混在が認められる。この様な硫酸液煮沸處理法では板狀の單結晶が得られる約5~8%の濃度のときが最良條件となつて、10~11kg/cm²の耐伸強度のものしか製出することは出来なかつた。

本(第3)報では上記の様な第1報⁽¹⁾および別報「合成石膏に関する研究」⁽³⁾から板狀結晶形の結晶石膏を析出する條件を探索した結果、常壓法で硫酸アルミニウム液が極めて良效果をもたらすことが見出されたので、常壓硫酸アルミニウム液處理法として検討し

た結果を取り纏めて報告するものである。

(2) 實驗試料と晶出試験結果

本報の試験に供した故型石膏及び硫酸アルミニウム結晶物は次の第1表の様な成分のもので、故型石膏(A)は約十數年前から放置された戦前の良質のものであるが、(B)は終戦後のもので不純物が多くて餘り純良のものではない。試料の調製には第1報と同じ様にまづ故型石膏を粗碎し、次にボールミルで微粉碎して米國タイラー第40番篩(40M/in)を全通させたものを200°Cで1時間焼いて可溶性無水石膏(CaSO_4)→ CaSO_4 が大部出來たものを大氣中に放冷して半水石膏(燒石膏, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)の形に戻したものを使用した。

第1表 試料の化學成分(%)

(A) 故型石膏

	強熱 減量	珪 酸	アル ミ ニ ウム 酸 化 鐵	石 灰	マグ ネ シア	無水 硫酸	附着 水分	結晶 水分
故型 石膏 (A)	19.28	1.94	1.14	32.18	0.77	45.09	0.40	19.01
”(B)	17.98	1.63	1.65	32.21	0.94	45.42	0.24	17.64

(B) 硫酸アルミニウム

	水不溶分	鐵分	アルミ ニ ウム 分	硫酸分
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 計算値	—	—	8.09	43.24
硫酸礬土(A)	0.06	0.07	8.24	44.04
”(B)	0.64	0.39	9.71	53.40

次に晶出試験は故型石膏(A)を約200°Cに焼成し

て得た焼石膏 (結晶水分 5.48%, 水和水 16.87%) を 2g 採り, 別に硫酸アルミニウム試料(A)を大形蒸発皿で蒸留水に溶かして所定の濃度 (SO_3 から算出した) にした液 25cc を三角フラスコ中で煮沸又は加温して置いて, これに上記の焼石膏を投入して 30 分間煮沸

加熱した後 2 日間放冷し, 濾過後水洗し (リトマス紙・中性) で検討した。この様にして析出した結晶石膏の結合水, アルミナ, 酸化鐵および結晶の大きさなどは次の第 2 表に示す様なものを得た。この中 B-1~B-7 と B-0 とは煮沸處理した結果であるが, 形態の欄に

第 2 表 晶 出 試 験 結 果

試料番號	處理溫度 °C	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の 濃度 %	結晶の水分 %	アルミナ %	酸化鐵 %	形 態	大 い さ ($\bar{a}$) mm
B-1	煮沸	24.5	19.94	0.33	0.12	板 狀, 單晶	0.070~0.300
-2	"	23.2	19.71	0.24	0.14	板, 集>單	0.040~0.200
-3	"	22.0	19.42	0.48	0.12	板及柱, 集=單	0.020~0.100
-4	"	20.4	19.21	0.91	0.24	板及柱, 集>單	0.010~0.030
-5	"	19.4	19.52	0.49	0.24	針, 柱>板, 集	0.010~0.030
-6	"	8.5	19.33	1.50	0.26	針, 集	0.005~0.020
-7	"	1.4	19.03	1.41	0.22	針, 集	0.002~0.010
-0	"	0	19.04	0.81	0.33	針, 集	0.002~0.010
B ₇ -1	75±2	22.0	19.20	0.44	0.27	板>柱, 單	0.010~0.050
-2	"	15.6	19.44	0.56	0.29	板>柱, 單	0.007~0.040
B ₅ -1	50±2	22.0	19.34	0.77	0.27	板>柱, 單	0.007~0.035

量的關係の概括を現したように硫酸アルミニウム液の濃度が約 19% 以上で板狀の結晶が析出し初め, 23% 以上ではすべて發達した板狀結晶の大きいものであることがわかる。結晶水分は原試料の 19.01% とくらべると B-6 では幾分多くなつており, 硫酸アルミニウム液の濃度が約 22% 以上では 19.4~20.0% とほとんど純粋に近い値を示している。アルミナの含有量は結晶石膏が集晶として析出するときは B-6, B-7 の様に原試料の 0.83% (アルミナおよび酸化鐵の含量 1.14% の内より幾分多くなつてゐるが, 板狀結晶のときはその増加は見られないでむしろ減少している。B-6, B-7 の場合は針狀集晶であるため水洗の際に硫酸アルミニウム液が集束した結晶石膏の間隙に残るためであろう。又特に液の濃度が高くなると酸化鐵が減少することは原試料中の鐵分が硫化鐵(FeS_2), 酸化鐵(Fe_2O_3), 水酸化鐵($\text{Fe}(\text{OH})_3$) などの形で含まれていると考えられるものが硫酸アルミニウムの様な弱アルカリの強酸鹽の加水分解に伴う液相中の酸液の作用によつて鐵分の一部又はすべてが液中に溶出するためと見られる。この溶出量は Wirth⁽⁴⁾ の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の平衡溶解度に従うことになり, 鐵分が $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の形で溶出する假定が成立したときに一次的には液の組成 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3=1:3$ の正鹽の比が破れ, 硫酸根の消失が生ずることになるが, この様な液は加水分解を進行させない限りにおいては水酸化アルミニウムの沈澱を防止することが明かにされている⁽⁵⁾ ので石膏の化學成分上のアルミナの含有量の増加は一應ないものと考え

られる。勿論これらの相の平衡には CaSO_4 溶液によつて更に複雑になつてくる。

次に B₇-1 および B₇-2 は温度 $75^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ で 30 分間加温處理したもので, B₅-1 は $50^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ での處理である。この様に $75\sim 50^\circ\text{C}$ に加温したものは大部分板狀の單結晶が析出することがわかる。同じ液濃度の影響は B-3, B₇-1, B₅-1 の三つの試験結果を比べることによつてわかるように, 晶出結晶の大きさを A 軸方向の長さ($\bar{a}$)から見ると煮沸處理では 0.020~0.100 mm の大きさのものが温度が低くなるとともに小さくなつてくる。

次の第 1~4 圖の寫眞は晶出した結晶石膏の顯微鏡寫眞の一部であるが特に注目されることは第 1, 4 圖にはつきりとわかる様に六角形の單結晶が得られる。普通に結晶石膏は六面體の單斜晶系とされているが, この様に (101) 面と見られる新しい面が出現して八面體を形成している結晶石膏は餘り見られなかつた。鹽化ナトリウム, 鹽化カリウム, 鹽化アンモニウム, 硫酸カリウムなどの水に易溶鹽によつてはこの様な異形の單結晶を析出させられることは山本健齋⁽⁶⁾ などによつて極めて詳しく報告されており, 結晶の析出成長にあつて微量の陽イオンが作用するといわれている。陽イオンとしては析出させる鹽の種類によつて異なる。例えば鹽化ナトリウムには Cd^{++} , Ti^{+++} , Pb^{++} , Bi^{+++} があげられ, その量は鹽化ナトリウムの $1/250\sim 1/1000$ である。又この異常面は本來の正常面に比して非常に大きい表面エネルギーを持つてゐるとされている。

第 1 圖 (B-1)

板 狀 單 晶 ($\times 93$)

第 2 圖 (B-2)

板 狀 集 晶 ($\times 93$)

第 3 圖 (B-5)

柱 狀 集 晶 ($\times 93$)

第 4 圖 (B-1)

板 狀 單 晶 ($\times 93$)

本報の硫酸アルミニウム液処理法および第 1 報の硫酸液処理法の様に常圧再生法では、半水石膏の形が加熱される液中加入されるので、液相では結晶石膏の大きい過飽和溶解度を示していることになる。結晶石膏の析出速度は同条件の下に結晶石膏の溶解度が再び関係することは勿論であるが、冷却されるに従つて投入された時液相中では結晶石膏の不安定域にあつたとしても、ある段階では準安定域に至つて結晶石膏の晶出がはじまることになる。何れにしても過飽和溶液からの析出であるから、鹽化ナトリウムなどの様に液相中の陽イオンの作用を受けることは一應考えられることで結晶石膏の八面體の異常外形の單結晶も Al^{+++} の媒晶作用によるものと十分推察することが出来る。

(3) 製出試験結果と収率

上記 (2) の結晶の晶出試験の結果から無水石膏の晶出すること無しに板狀結晶のよく發達した結晶石膏

が得られるので、次に焼石膏としての良否を検討することにした。従つてこの製出試験には (2) のときと同じ様に故型石膏から豫め製出した半水石膏を使用し又硫酸アルミニウムは (B) の幾分無水硫酸アルミニウムを含有したものをを用いた。この硫酸アルミニウムを水で溶解し所定の濃度にした硫酸 3I を坩堝製圓筒罐の中で加温し、煮沸又は $50^{\circ}C$, $75^{\circ}C$ の所定の温度になつたとき供試體として豫め調製した半水石膏の 750g を投入して煮沸處理 30 分又は $50^{\circ}C$, $75^{\circ}C$ 加温處理 1 時間後放冷して 2 日間の結晶生成の後傾斜濾過して溶液を除き、水洗を十分(リトマス紙で中性まで)にし自然乾燥した。濾過の際濃度の高い場合は沈澱結晶の上部に灰色の不純物の多い石膏が分離存在しているので、これを掬つて除去した。斯様にして得られた純白の結晶石膏はボールミルで再び 40 目篩全通まで粉碎したものを $180^{\circ}C$, 1 時間所定の方法装置で攪拌焼成する方法で焼石膏とし、放冷後 80 番篩で全通の

粉末として 2 日間放置した後日本窯業規格 1901 號の陶磁器型用石膏の方法によつて試験した。この試験の結果は次の第 3 表に示したように F-0a は供試故型石膏をそのまま焼石にしたもの、F-11~F-16 は煮沸、F-17a と b は 50°C 加温處理した結果である。半水

石膏の水和と加熱による水分の蒸發によつて液濃度は 1.0~2.2% 位濃くなつてゐる。煮沸處理による硫酸アルミニウム液法の効果は約 10% 濃度から現れる様で、濃度が高くなると凝結時間は一般に短くなり、混水量は F-0a の 97% に對し F-14 は 78% と更に

第 3 表 製 出 試 験 結 果

試料 番號	Al ₂ (SO ₄) ₃ の濃度		混 水 條 件				凝 結 時 間			強度(kg/cm ²)		
	處理前 %	處理後 %	室温 °C	水温 °C	混水量 %	流込 時間 分	始發 分	表硬 分	終結 分	上昇 温度 °C	耐壓	耐伸
F-11	24.1	25.5	8.0	5.2	65	4 ¹ / ₄	6 ¹ / ₄	7 ³ / ₄	16 ¹ / ₂	14.8	84.6	16.8
-12	22.6	29.7	11.0	6.4	68	4 ¹ / ₄	6	8	18 ¹ / ₂	14.2	74.2	15.4
-13	20.0	21.3	13.4	10.5	72	5 ¹ / ₄	9 ¹ / ₂	14	20 ³ / ₄	14.3	61.5	13.4
-14	10.6	12.5	11.5	7.2	78	4 ¹ / ₂	9 ¹ / ₄	14 ³ / ₄	22	12.8	43.8	10.7
-15	4.9	7.0	10.8	8.2	83	5 ¹ / ₄	7 ¹ / ₂	10 ³ / ₄	29	11.7	39.9	9.2
-16	0	—	12.4	8.6	82	7 ¹ / ₂	9 ¹ / ₂	14 ¹ / ₄	27 ¹ / ₂	11.0	40.0	9.7
-0a	—	—	11.5	9.0	97	6 ¹ / ₄	11 ¹ / ₂	21 ¹ / ₄	34 ¹ / ₄	10.2	28.9	6.9
F-17a	22.6	23.5	13.0	10.4	70	4 ³ / ₄	8 ¹ / ₄	14 ³ / ₄	25	13.5	52.2	13.4
-17b	10.6	11.7	14.2	11.0	72	5	11 ¹ / ₂	16 ³ / ₄	27 ¹ / ₂	13.3	63.4	11.9

約 20% 液濃度以上では F-12, F-11 の様に 70% 以下の低い値を示している。従つて液濃度の高い程硬化強度が大となつて耐壓強度 74~85kg/cm², 耐伸強度 15.4~16.8 kg/cm² の非常に優良な硬化強度を示すことを確認し得た。

これらの第 2 および第 3 表の結果から處理液濃度の高い程即ち針狀結晶より柱狀, 更に板狀結晶を析出し得る條件で再生した方が, 高強度の優良な焼石膏を得ることが出来る。又煮沸することなく 50°C 附近の低

温度の加温處理でも液濃度が 10% 以上になれば十分再生處理の効果を認めることが出来ることは處理をしない F-0a 又は液濃度の低い F-16, F-15 などと比較すればはつきりする。次に不純物の多い故型石膏試料 (B) を (2) のときと同じく調製し, 半水石膏にしたものを使用して, 硫酸アルミニウム (B) を用いその 22.0% 濃度の溶液で煮沸再生處理した場合の結果を表示すると次の第 4 表になる。

第 4 表 硫酸アルミニウム液處理の收率

		見 掛 量	純粹物としての量
(A) 焼成仕込	原試料	1.8kg (結晶水分 17.64%)	1.52kg (二水鹽として)
(B) 焼成仕上り又は再生仕込	半水物	1.5kg (水利水分 15.69%)	1.26kg (二水鹽として) (損出 0.02kg)
(C) 再生仕上り	{(a) 二水物	0.19kg (結晶水分 15.05%)	0.14kg (二水鹽として)
	{(b) 二水物	1.51kg (結晶水分 19.42%)	1.40kg (二水鹽として)
(D) 收 率	{(a) 10.6%	9.2%	
	{(b) 83.9	92.1	
合 計		94.5	101.3
但 (a): 上層分離の灰白色部, (b): 下層純白部			

この第 4 表に示した様に上層に分離析出した約 72% 純度の結晶石膏が實收率で約 9%, 下層を占める大部分の純白な再生石膏が純度 93% で實收率 92% 餘のものである。原故型石膏試料中に多量の無水石膏が含有されていて硫酸アルミニウム溶液處理により, その一部が結晶石膏として再生されたものと考えられる。従つて原試料の結晶石膏分 (84.5%) から見た再生實收率が見掛の收率より上まわり 100% 以上となつた。上

層に分離した不純結晶石膏もセメントの凝結調節用および建築材料のプラスター原料として十分使用できるもので, 下層の純白な高純度の結晶石膏は勿論陶磁器型材料用および齒科用, 磨板硝子用の石膏原料として使用出来るものである。この下層の再生純白結晶石膏の化學成分と, これから製出した焼石膏の物理的性質とを示すと次の第 5 表の結果を得た。

第 5 表 再生結晶石膏と焼石膏の成分と性状

(A) 結晶石膏の成分分析

灼熱減量	珪 酸	アルミナ	酸化鐵	石 灰	マグネシウム	無水硫酸	附着水分	結晶水分
%	%	%	%	%	%	%	%	%
19.61	0.78	0.46	0.15	32.02	0.26	46.25	0.11	19.42

(B) 焼石膏の凝結硬化試験

混 水 條 件				凝 結 時 間			上昇	強度 (kg/cm ²)	
室 温	水 温	混水量	流込時間	始 發	表 硬	終 結	溫度	耐 壓	耐 伸
20°C	18.5°C	68%	5分	6 $\frac{1}{2}$ 分	9 $\frac{1}{4}$ 分	19 $\frac{1}{4}$ 分	14.9°C	62.9	14.8

次にこの結晶石膏の再生収率試験に伴う硫酸アルミニウムの回収率をみると、次の第6表の様に硫酸アルミニウム液に投入するときの CaSO_4 は半水物の形であるから結晶石膏の二水物として析出する爲に、硫酸アルミニウム液か水と水分だけの水分をとることになる。従つて液濃度は高くなつて液量が減じ、加熱による水分の蒸發を考慮に入れないときは液濃度:21.02%

第 6 表 硫酸アルミニウム回収率

結晶石膏處理に要する水量	1.5 × 0.1569l
處理前液中の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 量	6 × 1.234 × 0.2041kg
處理後液中の "	$\frac{5.2(l) \times 1.25(D) \times 22.04(\%) }{100}$ kg
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 損失量	0.078kg
" 回収率	94.8%

液量: 5.76l となる筈である。實際には表示した様に同時に加熱濃縮も行われているから液量は更に減じ濃度は22.04%と高くなつてゐる。硫酸アルミニウムの絶対量はイオンとして結晶石膏の析出に作用しても量的に加減する反應を伴わないから、處理前と處理後には變化がないわけで、たゞ結晶に附着した分が機械的に損失することになる。

(4) 結 び

以上の結果から硫酸アルミニウムは石膏に對し媒晶作用を示し異形のよく發達した結晶形態を與えて、從來の常壓煮沸處理法よりもはるかに大きい強度の焼石

膏の製出を可能にする結晶石膏を再生させることを見出した。又 50°C の低温でも十分この板狀の單結晶が析出して硫酸液處理よりも効果があつた。故型石膏に含有している無水石膏にも轉化の作用をして見掛けの収率よりも多く實収率を上げることが出來て、硫酸アルミニウムの回収も僅かの損失で容易である。なお處理時間および結晶析出の爲めの養生時間についての詳細な點は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-CaSO}_4$ の平衡に關係する様で更に検討して後日報告したい。

終にこの試験研究には文部省科學試験研究費、松風陶器製造株式會社からの援助補助に負うところが多いことを記して謝意を表したい(昭和 25 年 5 月 1 日第 2 回工業技術廳研究發表會講演)。(東京大學工學部應用化學科及び綜合試験所)

引 用 文 獻

- (1) 永井・關谷: 本誌, 1949, 57, (641), 133.
- (2) " " : " 1948, 56, (633), 103.
- (3) , " : " 1949, 57, (639), 100.
- (4) W, Wirth and B. Bakke: *Zeit. anorg. Chem.*, 1914, 87, 29, 47; A. Seidell: *Solubilities of Inorg. and Org. Compounds*, 1919, 1, 29.
- (5) 桑田・菅原・中澤: 日本化學會講演, 昭和 24 年 4 月 2 日
- (6) 山本: 理研報, 1931, 10, 52; 1934, 13, 1108; 1935, 34, 499.

報 文 寄 稿 者 に 告 ぐ

報文 1 回分の中に含まれるカーブ、寫眞は 4 個以内と寄稿規約で決定いたしておりますから何卒規定を守つて下さい。超過した分に對しては製版實費を戴くようになりますから御承知置き願います。