加壓水熱法による焼石膏の製法 (第 3 報)

稀薄溶液中における粉末石膏處理について

永井彰一郎・關谷 道雄・池田 幸治

(東京大學工學部應用化學科及綜合試驗所)

Studies on Manufacture of Gypsum Plaster by the Special Hydrothermal Method, (III)

By Shoichiro NAGAI, Michio SEKIYA and Koji IKEDA

(Department of Applied Chemistry and Engineering Experimental Institute,

Faculty of Engineering, University of Tokyo)

The further study, in continuing the previous studies [This Journal, 58, (631), 43 (1948) and 57, (635), 6(1949)], was carried out, as following: (1) Powder of two kind of natural gypsum crystal and waste mould gypsum from pottery industry was treated by the hydrothermal heating of about 2 atm. pressure and about 123°C steam in the dilute 0.05–0.1% citric acid solution, and dried up to the special gypsum plaster of the type of α -gypsum. (2) Waste mould gypsum powder was treated by the same way of the autoclave heating but in water, cooled naturally to the room temperature. The crystal gypsum thus refined and recrystallized to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and then calcined to the common gypsum plaster by heating about at 180°C by the common gypsum calcining process. (3) These gypsum samples were comparatively tested for their physical and chemical properties. The results of testing show the superiority of the gypsum, obtained by the hydrothermal treatment in the autoclave with the dilute (0.05–0.1%) citric acid solution. (4) The citric acid solution of 0.05–0.1% was observed to be most suitable concentration for making the best calcined gypsum as α -gypsum for pottery industry, dental use, etc.

(1) 前 が き

近年加壓水熱式方法で得られる焼石膏を“ α -Gypsum”と稱して知られている水蒸氣壓下で二水石膏の結晶石膏を脱水して製出される焼石膏は、最初塊状の天然結晶石膏を純水の水蒸氣壓下で處理して製出されたものでその文獻としてはランデル及びデリー等を初め多數の研究報告⁽¹⁾から日本では村上恵一⁽²⁾、著者等⁽³⁾の既報第 1 報及び第 2 報も純水中で塊状及び粉状の天然及び副産結晶石膏を原試料として加壓水蒸氣處理による焼石膏の製出試験を行つたものであるが、塊状石膏では結晶の發達集合状態に影響して密なものが得られるが、粉末石膏ではこの點についてなお十分な結果が得られないので、今日米國でハイドロカル (Hydrocal) の商品名で知られ、又日本では著者等の方法によるヒドロギプス (Hydrogips) の商名で齒科用石膏として製造使用されているものは何れもこれに

屬するものである。

これらの塊状石膏で取扱うのに對し粉状で處理するものとしてはレッドの報告⁽⁴⁾がある程度である。この點について著者等は次の文獻の概要のところで述べるが、結晶二水石膏が脱水して半水焼石膏に轉移するのに普通の大氣壓の空氣中でなく加壓水蒸氣中で處理する條件下ではバートリッジ等⁽⁵⁾の溶解度に関する研究から約 97°C 以上では水中で結晶石膏よりも半水石膏の焼石膏の方が安定となるから轉移處理中の媒介劑である水をこの處理後 97°C 以上で排水、乾燥することによつて原試料が塊状、粉状にかかわらず「 α -Gypsum」⁽⁶⁾として得られることになるのである。更にこの粉状石膏から α -石膏の製出に當つて純水だけでなく、酸、アルカリ又は鹽類、有機物を添加した溶液を使用する加壓水熱式方法によつてこの種の半水石膏の低混水量・高強度のものが得られることは既に著者等が紹介⁽⁶⁾し

たところである。この場合液相の組成によつて析出する結晶石膏あるいは半水石膏の物理性に大きい差異を與えるものと考えられるので種々の研究試験を行つて、この純水、稀薄溶液からこの半水石膏の析出に關する諸種の研究報告の綜合した結果と著者等の別報のとから液相から新固相（この場合は結晶石膏及び半水石膏）が析出するのに諸種の環境の影響等が多いことを知りつゝあるので、こゝに本報では豫報としてその一部の試験研究結果を纏めて報告する次第である。

(2) 研究文献の概要

實際工業的に單に水だけで加熱水熱處理で低混水量、高強度焼石膏即ち α -石膏型のものを製造するには塊狀結晶石膏を取扱うことによつて十分効果を擧げ、處理操作の便利が認められ實施されている。然しこれをランデル、デイリー等⁽¹⁾(前出)に始まるこの單に水だけの加壓水熱式處理製法では次の諸點について重要な附加條件が起つてくる。(1) 塊狀石膏を原料とした場合數mmに及ぶよく發達した針狀結晶の焼石膏が出来るが、粉狀石膏では數十ミクロン(μ)あるいはそれ以下の微細な針狀結晶しか得られない。(2) 塊狀石膏では焼石膏に轉移後もなおよく密に集合狀態を維持しているが、粉狀石膏では原料石膏の粉末度によつて左右されるが、その個々の粉末の大きさのまゝで轉移した微細な焼石膏のまゝの集合である。特に原料石膏中の單一結晶石膏の微細結晶が粉碎されたまゝの微粉のものはほとんど無定形に近い微細な半水石膏になっている。この二つの塊狀及び粉狀石膏により加壓水熱處理で得られた焼石膏の状態の差異は次の乾燥工程で著しい差異即ち難易がある。(3) 塊狀石膏を處理した場合は乾燥効率が大であるが、粉狀のときは特に微細な半水石膏に吸着している水分の除去乾燥が容易でない。(4) 乾燥操作の方法によつては粉狀が多量に吸着している水分の除去乾燥が時によつては局部過熱の原因となつて不均一な製品となり易い。(5) 次の粉碎工程においても結晶のよく發達した塊狀石膏から得た半水石膏は粉碎効率が大であるが粉狀石膏から得た微細な結晶發達の不十分な半水石膏で、しかも上述の様に乾燥が困難で且つ不均一な乾燥になり易いものの粉碎効率はどうしても悪くなる。又(6) この單一結晶のよく發達した半水石膏が破碎されて露出した破碎面は活性が大であるのに對し、粉狀石膏から得た發達不十分な半水石膏からの粉碎物の破面の活性は著しく劣っている。

これらの一次、二次的な種々の問題から加壓水熱處理における結晶石膏から半水石膏への轉移の時間も短く、活性の高い優れたものが原料石膏から各工程における損失も少く、製品の均質優良なものが容易に出来る利點があるため加壓水熱處理法ではまづ塊狀結晶石膏から初められ、既に實際工業化されているのであるのは當然である。然るに各種化學工業副産石膏などは針狀の微細な結晶として得られることが多く、これらの粉狀石膏からの α -石膏の製出には今までの單なる水だけの加壓水熱處理だけでなく、この水に各種の酸、アルカリ又は鹽類或は有機物を添加した溶液による研究をハドン等⁽⁸⁾の多數の試験研究などによつて注目を惹いてきたのである。

(3) 試料と試験研究法

結晶石膏としては天然石膏、陶磁器故型石膏の2種を用い、その成分組成は第1表に示す通りで、その成分の差は非常に少ないものである。この原料石膏を實驗室用ボールミルで粉碎し、米國タイラー篩の40メッシュ篩全通程度のものとし、その1kgを別に枸橼酸ソーダの所要量を溶かした同量の水溶液と共に5l容量のオートクレープ中に仕込んだ後、攪拌しながら加熱して約2氣壓、123°Cに3時間保つ加壓水熱處理法で結晶石膏から半水焼石膏に轉移させ、123~130°Cでオートクレープのバルブを開放して餘剰水を蒸氣發散させ引續き同温度で乾燥して、半水鹽となつた焼石膏は常温に冷却するまでオートクレープ内に放置した。次に不銹鋼乳鉢で粉碎して米國タイラー篩80メッシュ篩

第1表 結晶石膏試料の化學成分(%)

種別	附着水分	結晶水分	珪酸	アルミナ	酸化鉛	石灰	マグネシア	無水硫酸
天然石膏	0.05	19.63	2.75	0.31	0.47	31.98	0.16	45.50
故型石膏	0.12	19.27	0.83	0.27	0.22	32.88	0.13	45.54

を全通する程度の粉末のものに調製して日本工業規格 JIS 窯業 1901 型用石膏の規格によつて試験し比較検討した。この實驗においてはオートクレープのバルブ開放後上述の操作による乾燥終了までに要した時間は約60分で、123°C 加熱處理中の温度變化は $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内であつた。

この加壓水熱處理の實驗に對比するため、他方で再結晶化の影響を検したときは上記と同じく攪拌、加熱し $123 \pm 3^\circ\text{C}$ で3時間加壓水熱處理し、その後密封したまゝ放冷し常温になつてから取り出して、フェノ

ールフタレン指示薬の中性まで十分水洗した後天日乾燥して得た結晶二水石膏を再び粉碎して米國タイラー篩80メッシュ篩を全通程度にしたものを通常法によつて180°C, 1時間常壓の下に焼成して焼石膏にし、これを上記と同様に日本工業規格によつて比較試験した。

(4) 實驗結果と考察

上述の様に粉狀石膏を加壓水熱処理法と再生處理法との2方法によつて得た半水焼石膏の各々についての試験結果を述べ考察を加えた。

第2表 加壓水熱処理による焼石膏の試験結果

實驗 記號	石膏	枸橼酸 ソーダ 添加量	室温	水温	混水量	凝 結 時 間				最高 温度	3時間強度 (kg/cm ²)		28日強度 (kg/cm ²)		重裝 嵩比重	
						始 分	發 分	表 分	硬 分		終 分	曲げ	耐壓	曲げ		耐壓
N-0	天然	0	20.5	18.7	69.1	7 3/4	10 1/2	24 1/2	36.9	32.6	65.0	79.3	142.1	1.18		
-1	〃	0.05	19.5	19.0	56.7	7	10 3/4	28 1/2	36.7	39.4	78.4	86.6	193.7	1.29		
-2	〃	0.1	20.7	18.3	59.5	18	22 1/2	31	39.2	39.5	82.5	87.2	175.5	1.23		
-3	〃	0.2	20.7	18.3	69.4	41 1/2	80	53	32.0	27.9	62.5	61.4	122.5	1.14		
F-0	故型	0	21.0	18.0	80.5	17	31	47 1/2	31.8	22.3	41.5	44.3	86.2	1.08		
-1	〃	0.05	21.0	18.0	73.5	19	34 3/4	53	29.2	31.3	53.8	52.4	117.4	1.10		
-2	〃	0.1	20.5	18.5	68.6	41 3/4	61	78	34.5	33.5	62.6	66.4	138.2	1.17		
-3	〃	0.2	20.5	18.5	73.6	80	90 1/2	109	32.7	23.5	45.0	49.5	111.4	1.13		

當に遲緩していることが見られる。この影響は混水量においては左程でもないが強度においては0.2%のN-3は著しく低下することが見られ0.05~0.1%が強度も最高を示す様に混水量が少くなつて最も適當であるので28日硬化強度はN-0の枸橼酸添加のないものの強度に對し、20~30%の強度増大となつて0.05~0.01%添加の効果が最も顯著である。

次にこの枸橼酸液濃度は原料石膏が天然石膏、故型石膏の間に見られる結晶石膏の差異に關係なく0.05~0.1%附近が最も效果的で、0.2%ではほとんど0%と同程度で効果が無くなつてゐる。又天然石膏と故型石膏との差異は丁度普通に行われている大氣壓下乾式の煅燒法で焼石膏を製造する場合と同様に天然石膏は故型石膏よりも常に優秀で、即ち故型石膏を用いたと

(1) 加壓水熱処理による試験結果 上掲の天然石膏、故型石膏の微粉末を枸橼酸ソーダの0, 0.05, 0.1, 0.2% 溶液中で加壓水熱処理して製出した半水焼石膏の各種物理試験の結果は第2表の通りである。この製出試験では處理前に溶液として添加した枸橼酸ソーダは加壓水熱、乾燥處理後の製出した半水焼石膏中に殘存含有されて、この半水石膏の凝結硬化に當つて遲緩劑として働くことになる。従つて0.05%溶液で處理したN-1ではこの凝結遲緩の影響はほとんど認められないが、N-2, N-3の様に0.1, 0.2%の溶液處理のものは凝結の終結が31分から83分へと相

きは大體天然石膏の場合の約50~60%位の曲げ及び耐壓強度のものしか得られないこともこの表の結果でも見られる。

(2) 再生處理法 上述した様に不良な粉狀故型石膏を加壓水熱處理法によつてオートクレーブ中で加壓水熱下に一度α-石膏の半水石膏に轉移させた後123~130°Cの除水乾燥が十分に出來にくいので、そのまま自然放冷させて水和によつて結晶二水石膏に戻して結晶石膏再生を行つたものについて、普通法により常壓、180°C位で乾式燒成法による焼石膏にして比較試験して再生結晶化の効果を試験した結果は次の第3表の通りとなつた。著者等の別報「故型石膏の再生に關する研究」⁽⁹⁾で純水中での加壓水熱處理法で再生試験を行つた結果を報告したが、R'-0はその一つで全く同様

第3表 再結晶化の試験結果

實驗 記號	石膏	枸橼酸 ソーダ 添加量	室温	水温	混水量	凝 結 時 間				最高 温度	3時間強度 (kg/cm ²)		28日強度 (kg/cm ²)		重裝 嵩比重		
						始	發	表	硬		終	結	曲げ	耐壓		曲げ	耐壓
		%	℃	℃	%					℃							
R'-0	故型	0	18.0	17.5	70.7	10 1/2	16 1/2	24	31.4	23.8	62.8	50.4	114.2	1.15			
R'-1	"	0.05	18.3	17.5	76.2	10 3/4	24 1/2	36 1/2	34.4	21.1	67.5	49.2	108.4	1.08			
R'-2	"	0.1	18.0	17.5	77.7	11 1/4	21	30	37.5	18.0	41.4	42.1	99.5	1.04			
R'-3	"	0.2	19.0	17.8	81.9	36	49	58	33.0	19.5	45.5	40.5	90.8	1.04			

に放射状に密に集合した状態で結晶石膏に再生されて、原料故型石膏のまゝのものより優良な結晶石膏原料となる効果が認められる。

本法による特殊の鹽類溶液處理の效果は R'-1, R'-2, R'-3 の結果からわかるように、溶液濃度が濃くなるにつれて寧ろ悪い結果となっており、本實驗の中間生成物である再生結晶石膏の結晶の状態も R'-1 では R'0 で見られる微細針狀結晶の集合状態ではなく、更に R'-2, R'-3 では原料の故型石膏と同程度の大きい微細な一柱狀結晶が單晶の形で得られたのであつて R'-1 が最もよい結果を示している。この様に微細な結晶石膏として再生されたものは、通常法で煨焼した焼石膏の容積比重を測定したものがやはり小さく、混水量が多くなつて、低強度となつてくるのでやはり再結晶だけを加壓水熱處理で行うだけでは十分でなく、やはり加壓水熱式處理で一據に半水焼石膏にすることが大切で、これに 0.05~0.1% の枸橼酸ソーダ添加によつて最も優れた結果を得たわけである。

(5) 結 び

加壓水熱處理法による焼石膏の製造に関する既報(第1,第2報)の續きとして本報では粉狀石膏について行つたものでその結果の要點として(1)枸橼酸ソーダの稀薄溶液による加壓水熱處理による半水焼石膏は枸橼酸ソーダ液の濃度が 0.05~0.1% 附近が最適で、0.2% 以上ではほとんど 0% 即ち加えないものと同等か、寧ろ低下する。(2) 同じ方法で天然結晶石膏と故型結晶石膏とを比較してやはり故型石膏の方が弱く、天然石膏の 50~60% 位しか凝結硬化強度が出ない。(3) 加壓水熱處理の焼石膏と、加壓水熱式再生の後常法による大氣壓下 180°C 位で煨焼した焼石膏とを比較するとやはり加壓水熱處理で直接 α-石膏を得る方法が優れており、加壓水熱處理で直接焼石膏を得る場合はこの添加した枸橼酸ソーダが凝結遲緩材としての効果がよく出ている。(4) この枸橼酸ソーダ溶液の加壓水熱處理で結晶石膏から半水石膏への轉移はさきに試験研究した硫酸アルミニウム溶液で見られたように可溶性半水石膏から結晶二水石膏への過程での結

晶の發達に特異な效果を示すものと對蹠的に結水石膏から半水石膏への轉移という特異のものである。(5) 0.05~0.1% の稀薄な枸橼酸ソーダ液で 123~130°C の約 2 氣壓のオートクレープ中での處理とその後の 123~130°C で少しも温度低下なく除水蒸發乾燥を完全に行ふことが必要である。

終にこの試験研究には文部省科學試驗研究費及び松風陶齒製造株式會社からの援助補助に多く負うものであつて、ここに深く感謝する次第である。

—引用文献—

- (1) W. S. Randel & M. C. Dailey: U. S. P., 1, 901,051, March 14 (1933); 1, 931, 240, Oct. 17 (1933); J. S. Offutt & C. M. Cambe: *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 26, 2, 29 (1947); W. H. Meyers & G. T. Morse: *Ceram. Age*, 16, 6, 324 (1930); B. G. Skramtaev & G. G. Bulgchev: U. S. S. R., 66, 337, May 31(1946); P. P. Budnikov: U. S. S. R., 66, 235, May 31 (1946)
- (2) 村上惠一: 東工試, 35, 7 (昭15)
- (3) 永井及び關谷: 窯協, 56, [631], 53(昭23): 窯協, 57, [635], 6 (昭24)
- (4) O. F. Redd: U.S.P., 2, 282,091, May 5(1942)
- (5) E. P. Partridge & A. H. White: *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 51, 360 (1929)
- (6) 永井及び關谷: 石膏, 1, 37 (昭25)
- (7) " " : 「故型石膏の再生に關する研究」(第2報), 窯協, 58, [652], 387 (昭25)
- (8) C. L. Haddon & B. J. Cafferate: *Brit. P.*, 563,019, July 26 (1944); 582,505, Nov. 19(1946); P. P. Budnikov, P. V. Lapslein & Yu. Yu. Roitberg: U. S. S. R., 66, 330, May 31(1946); P. P. Budnikov, B. K. Buthevick & M. D. Yusk-evick: U. S. S. R., 65, 798, Feb. 25(1946); C. L. Haddon: U.S. P., 2, 448, 218; Aug. 31 (1948); 2, 460, 266, Feb. 1 (1949); J. J. Ebel & A. R. Ingram: *Ind. Eng. Chem*, 41, 1061 (1949)
- (9) 永井及び關谷: 窯協, 57, [641], 133(昭24). (4/13/51 受附)

窯業教室「窯爐」の原稿は目下日本碍子株式會社鈴木己代三氏の下で整理中であり、9月號より掲載の豫定。御期待を乞う。