加圧水熱法による焼石膏の製法 (第6報)

塩類溶液による半水石膏の直接晶出試験 (2)

永井彰一郎・関谷道雄・柏木治彦

(東京大学工学部応用化学科及総合試験所)

Studies on Preparation of Gypsum Plaster by Special Hydrothermal Method, (VI)

Direct Crystallization Tests of Hemihydrate in Various Salt Solutions

By Shoichiro NAGAI, Michio SEKIYA and Haruhiko KASHIWAGI

(Department of Applied Chemistry and Engineering Research Institute,
Faculty of Engineering, University of Tokyo)

(1) 前 が き

粉末結晶石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を、液相中で加圧水熱処理して直接半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) を晶出させる際に、液相の電解質の組成によつて、特有の結晶を示して析出し、低混水量、高強度の半水石膏の一要素と見られる柱一板状結晶の晶出にはクエン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸等の有機酸の可溶性塩類と共に硫酸アルミニウム、硫酸クロム、硫酸鉄およびその複塩等が効果的であつて、このような板状結晶の晶出機構は核の生成速度に関するワイマルン (Weimarn) の沈澱法則 [$W = K \cdot (S - N) / N$, W : 粒子の生成速度, K : 恒数, S : 過飽和溶解度, N : 溶解度] および成長速度に関するネルンスト (Nernst) の式 [$V = D/L \cdot O \cdot (S - N)$, V : 成長速度, D : 拡散係数, L : 拡散距離, O : 表面積] に見られるように、新固相の析出にあつて過飽和の量が比例することから $S - N$ 因子で決定されるべきであるが、同時に媒体液相の電解質の媒晶性および結晶面への選択吸着による晶癖性に基づくと考えられる。かような結果をあきらかにし論及した既(第4)報¹⁾の晶出試験の結果から、硫酸アルミニウム等の無機塩類溶液で半水石膏の製出試験を行つた既(第5)報²⁾では、この種の柱一板状半水石膏は低混水量、高強度の物理性を持つてゐることをあきらかにした。しかし、電解質の種類によつて混水量の割に強度の低い場合が認められ、このことは村上らの発表³⁾には見られたことで、製出された半水石膏の結晶面に吸着した電解質が水和硬化に際して結晶石膏の結晶の析出、成長に影響するためと考えられる。

以上のようなことから、この種の処理法では媒体液の塩類の吸着は極めて重要な問題であつて、既報の製出試験で顕著な差異を認めなかつた処理時間や温度等の処理条件も、晶出半水石膏の結晶状の影響は当然考えられ、更に晶出時の環境を異にした結晶石膏の履歴

の影響も考慮されるので、本報でに主としてこれらの点を検討し、又結晶石膏の粉末度の影響と触媒としての沃素酸カリウム、臭素酸カリウムの効果についても比較晶出試験した結果を纏めて報告するものである。

(2) 実験材料と晶出試験方法

本報の試験に供した結晶石膏は天然石膏1種、副産石膏2種、故型石膏1種の4試料で、天然石膏(N)は既(第5)報¹⁾の晶出試験に使用したものと同じで、他の3種の試料の化学成分と粉末度は次の第1表の通りである。故型石膏(F)は実験室用ボールミルで粉碎し、米国タイラー篩の40メッシュ篩全通程度としたもので80メッシュ以上の微粉の篩別は粒子の凝集のため困難で、粉末度の測定を省いた。副産石膏(B₁)は磷鉱石と硫酸液による磷酸液製造の副産石膏で次の式(1)の反応系で析出副産されたもので柱一板状の結晶状で

ある。又副産石膏(B₂)は化学繊維工場の副産芒硝とアンモニアソーダ法工場における塩化石灰廃液から食塩液回収の時に副産されたもので式(2)の反応系に基

づき、結晶は針一柱状である。これらの結晶石膏は40メッシュを通過し100メッシュで残るもの、同様に100メッシュから200メッシュのもの、200メッシュを通るものの3種の粒子のものに分け、その3gを所定の濃度に調製した電解質溶液30gと共に容量50ccのビーカー中で懸濁したものを既(第4)報と同様の方法で加圧水熱処理して半水石膏を晶出させた。媒液としては結晶石膏の履歴の影響、結晶石膏の粒度と媒液濃度、加圧水熱処理時間と温度との関係などについて硫酸アルミニウム液を用い、又ハロゲン酸アルカリの臭素酸カリウム(KBrO_3)、沃素酸カリウム(KIO_3)につ

Table 1. Chemical Compositions and Fineness of Gypsum Samples

(A) Chemical Compositions (%)

Sign	Free water	Combined water	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅
N	0.11	19.84	1.00	0.15	0.88	32.33	0.04	46.41	—
B ₁	0.05	19.85	3.80	0.20	0.08	31.01	0.38	44.44	0.05
B ₂	4.96	19.61	0.62	0.12	0.18	31.86	tr	42.84	—
F	0.12	19.27	0.83	0.27	0.22	32.88	0.53	53.54	—

(B) Fineness (Residue on Tyler Sieve, %)

Sign	40-mesh	80-mesh	100-mesh	150-mesh	200-mesh	pass 200-mesh
N	0	2.3	3.1	32.6	8.8	53.2
B ₁	21.3	41.5	6.3	8.1	0.9	22.5
B ₂	0	1.9	1.6	40.6	40.6	15.4

いても同様に検討した。

(3) 晶出試験結果

既(第3~第5)報までは、粉碎したまゝの広範囲の粒度分布を持つたまゝの天然石膏粉について晶出、

製出試験を行つて来たが、晶出半水石膏の結晶形態とその大きさから、上掲の諸条件を比較検討した結果は次の通り諸項に分けて述べる。

(i) 天然石膏(N)による晶出試験 この(N)試料の3種の粒度について2.5, 10% Al₂(SO₄)₃液中で123°C処理温度、約2気圧において1, 2, 4時間の加圧水熱処理した結果は次の第2表のようである。この結果から見て粒度が細くなるほど柱状よりも板状結晶として晶出し易く、立体化する傾向を持つようで、特にO—N—X₃₈~X₄₆, O—N—X₄₇~X₄₉に見られるように未溶出

Table 2. Crystallization Tests of Hemihydrate (CaSO₄·1/2H₂O) from Natural Gypsum Powder (N) (Treating Temp.: 123°±2°C, about 2 kg/cm² Pressure, Salt: Al₂(SO₄)₃)

Sign	Fineness (mesh)	Concentration of Al ₂ (SO ₄) ₃ solution	Treated time	Combined water	SO ₃	Crystal form and size (a×c, μ)
O—N—X ₃₈	40~100	2%	1 hr	5.67%	55.34%	S, T(15~60)×(30~100) > P(20~30)×(60~150) > U _f
-X ₃₉		5		5.82	55.20	S, U _f > T(20~20)×(40~130) ≡ P(10~30)×(40~300)
-X ₄₀		10		6.19	55.08	S, U _f ≡ P(45~80)×(150~200) ≡ T(15~70)×(15~70)
O—N—X ₄₁	10+~200	2	1	6.17	55.49	S, T(15~60)×(20~70) > P(15~30)×(45~150)
-X ₄₂		5		5.66	55.00	S, T(15~70)×(15~20) > P(15~40)×(45~140) > U _f
-X ₄₃		10		6.03	55.09	S, U _f > T(20~70)×(40~70) > P(20~70)×(90~200)
O—N—X ₄₄	<200	2	1	6.00	55.07	S, T(15~40)×(30~40)
-X ₄₅		5		6.01	55.09	S, T(15~40)×(15~60)
-X ₄₆		10		5.97	55.11	S, T(15~40)×(15~60)
O—N—X ₄₇	40~100	10	2	5.94	55.11	S, P(15~30)×(40~140) ≡ T(15~45)×(15~45) ≡ U _f
-X ₄₈	100~200			5.71	55.14	S, T(15~45)×(15~45) > P(15~60)×(70~140)
-X ₄₉	<200			5.97	54.99	S, T(30~40)×(30~40) ≧ P(10~30)×(40~60)
O—N—X ₅₀	40~100	10	4	5.22	55.76	S, T(30~40)×(30~40) ≡ P(40~60)×(90~170) > N(x20)
-X ₅₁	100~200			5.18	55.94	S, T(10~40)×(10~40) > P(15~45) × (70~140) > N(x30~45)
-X ₅₂	<200			4.75	56.01	S, T(4~30)×(4~30) ≧ N(x10~40)

Note: S: Single crystal, T: Tabular form, P: Prismatic form, N: Needle form, and U_f: Unfinished crystal

結晶(詳細後記)が減少していることがわかる。2.5, 10%間の液濃度の影響は粒度に関係なく、濃いほど立体的な結晶となるようでO—N—X₃₈~X₄₀, O—N—X₄₁~X₄₃における未溶出物の存在する範囲では濃厚液ほど含有量が増加し、10%では晶出半水石膏中最も多量あることを示している。このような未溶出物はO—N—X₄₄~X₄₆では全く見られないし、200メッシュ以下の微粉では123°C, 1時間処理で板状結晶ばかりが晶出するようである(後掲第1図参照)。次に加圧水熱処

理時間の影響はO—N—X₄₀, —X₄₃, —X₄₆及びO—N—X₄₇~X₅₂の液濃度10%の場合からあきらかなように、処理時間の長いもの程立体化する傾向を持つている。しかし、4時間処理では針状結晶の晶出が一部に見られるのであつて、結晶水も他の場合と比較して少く無水硫酸分が増加していることから無水石膏(CaSO₄)が生じていると考えられる。

このようなことから粒度と媒体液濃度は転移速度に関係し、未溶出結晶の増減立体化に影響するようで、

処理時間は未溶出物の減少と結晶の立体化に効果があるが、その時間が長くなると無水石膏の晶出をもたらす。しかし粒度と同じような影響を示した液濃度とは、それぞれ固有の傾向を持つてゐることは勿論である。結晶状から半水石膏の晶出最適条件はO—N—X₄₄～X₄₆, X₄₉のように粒度が200メッシュ以下の細い結晶石膏をAl₂(SO₄)₃液中で1～2時間処理する範囲となる。

冴となる。

(ii) 副産石膏 (B₁) および (B₂) による晶出試験
上記 (i) の結果から、4時間処理では無水石膏の混在を認めたので、この条件だけを除いて、(B₁), (B₂) 石膏について全く同様に試験した結果は次の第3表の通りである。

Table 3. Crystallization Tests of Hemihydrate Gypsum from Byproduct Gypsum (B₁) & (B₂)
(Treating Temp. : 123±2°C, about 2 kg/cm² Pressure, Salt : Al₂(SO₄)₃)

Sign	Fineness (mesh)	Concentration of Al ₂ (SO ₄) ₃ solution	Treated time	Combined water	SO ₃	Crystal form and size (a×c, μ)
O-B ₁ -X ₁	100~200	2	1	5.21	55.07	A, *N≡P>U _f
-X ₂		5		4.82	55.82	A, U _f >T≡P
-X ₃		10		4.69	55.64	A, U _f >T
O-B ₁ -X ₄	<200	2	1	6.46	55.12	A, N≡P
-X ₅		5		6.11	55.34	A, T
-X ₆		10		6.01	55.20	A, T
O-B ₁ -X ₇	100~200	2	2	5.13	55.06	A, N≡P>U _f
-X ₈		5		4.95	55.08	A, U _f >P≡T
-X ₉		10		5.00	55.34	A, U _f >P≡T
O-B ₁ -X ₁₀	<200	2	2	5.94	55.06	A, P≡T
-X ₁₁		5		6.05	55.13	A, T
-X ₁₂		10		6.17	55.00	A, T
O-B ₂ -X ₁	100~200	2	1	6.30	54.89	S, T(15~40)×(15~80)>P(15~30)×(70~140)>U _f
-X ₂		5		6.27	55.10	S, T(15~40)×(15~80)>P(15~40)×(60~160)>U _f
-X ₃		10		6.31	55.07	S, T(15~40)×(15~80)>P(15~30)×(70~140)>U _f
O-B ₂ -X ₄	<200	2	1	6.30	54.94	S, T(15~40)×(15~70)>P(15~40)×(70~140)>U _f
-X ₅		5		6.17	55.08	S, T(15~40)×(15~70)>T(30~40)×(70~140)>U _f
-X ₆		10		6.44	55.14	S, T(15~40)×(15~40)>P(15~90)×(70~140)>U _f
O-B ₂ -X ₇	100~200	2	2	6.74	55.07	S, T(15~40)×(15~70)>P(15~40)×(40~200)
-X ₈		5		6.71	54.98	S, T(15~70)×(15~140)>P(15~40)×(70~140)
-X ₉		10		6.16	54.98	S, T(15~40)×(15~80)>P(15~40)×(60~140)
O-B ₂ -X ₁₀	<200	2	2	6.57	54.89	S, T(15~40)×(15~70)>P(15~40)×(70~140)
-X ₁₁		5		6.06	55.09	S, T(15~40)×(15~40)>P(15~40)×(70~140)
-X ₁₂		10		6.11	55.14	S, T(15~40)×(15~80)>P(15~40)×(40~140)

Note : A : Aggregation, S : Single crystal, T : Tabular form, P : Prismatic form,

N : Needle form, and U_f : Unfinished crystal.

* N, P and T show the unitary crystal of the aggregation.

副産石膏 (B₁) では、粒度は天然石膏 (N) の時と同じく未溶出結晶の増減に影響したが、立体化の傾向はあきらかでなく、液濃度も同じようて立体化は認められないが、平面的な発達による板状化の傾向を持つようて、処理時間の影響は (i) と全く同様であつた。このように粒度、液濃度、処理時間の影響が (N) 石膏の場合と類似した関係を示したが、半水石膏の結晶

の晶出状態が全く異つていて集晶状に晶出した。この集晶は未溶出、あるいは大気圧下煅焼脱水した焼石膏の集晶とは異つていて、集晶体の外形は原料の結晶石膏の形を保持しているが、構成結晶は不規則に聚合し、処理条件によつて針、柱又は板状の結晶状を示している。後掲の第2図からわかるように構成単一結晶は板状では (3~4)×(4~7)μ、針~柱状は (1.5~3)

$\times (4\sim 20)\mu$ の微細なもので、容易に離別することなく、密な集晶となつていようである。更に、この(B₁)石膏では未溶出物の混在範囲は(i)よりも広く粒度は200メッシュ以下でなくては混在を免れない。又板状の晶出範囲が狭く、液濃度2%では2時間処理でもO—B₁—X₁₀のように柱状の多いことがわかる。従つて(B₁)石膏では200メッシュ以下、媒体液濃度5%以上、処理時間1～2時間が必要条件と認められる。

次に副産石膏(B₂)は粒度、媒体液濃度、処理時間の影響はほとんど(N)石膏の場合と類似していて、晶出半水石膏の結晶は全く単晶であるが、粒度が200メッシュで、1時間処理では(B₁)石膏の場合は未溶出物の混在を認めなかつたが、この(B₂)石膏は液濃度に関係なくO—B₂—X₄～X₆のように、又後掲の第

3図に見られる未溶出物の混在を認めた。しかし、100～200メッシュでは2時間処理すると未溶出物はなくなり、又板状だけの晶出はなく、常に柱状結晶が少量であるが伴っているようである。従つて(B₂)石膏では粒度が100メッシュ以下、液濃度2%以上、2時間処理がよい条件であると考えられる。

(iii) 処理温度の影響 5% Al₂(SO₄)₃ 液中で、200メッシュ以下の結晶石膏を使用し、2時間処理で(N), (B₁), (B₂), (F) 石膏について135°C(約3気圧)150°C(約5気圧)における加圧水熱晶出試験の結果は次の第4表の通りである。135°Cでは(N), (B₂)石膏は共に僅かであるが柱状物が混在し、(F)石膏では(3～4)×(3～6) μ の微細ではあるが板状物ばかりである。(N), (B₁), (B₂)石膏の場合について(i), (ii)の試験におけると同一条件で処理したものと比較すると、

Table 4. Crystallization Tests of Hemihydrate Gypsum by Special Hydrothermal Treatment at 135°C and 150°C
(Treating time : 2 hrs., Finenes of gypsum sample : all pass 200-mesh, Concentration of salt solution : Al₂(SO₄)₃, 5%)

Sign	Treating temp. °C	Combined water %	SO ₃ %	Crystal form and size (a×c μ)
O—N—X ₅₃	135	5.83	55.24	S, T(8~20)×(8~30)≧P(12~70)×(30~40)
O—B ₁ —X ₁₃		5.13	55.36	A>S, T(1~10)×(1~10)
O—B ₂ —X ₁₃		5.55	55.14	S, T(8~40)×(8~40)>P(10~30)×(70~140)
O—F—X ₁		5.56	55.01	S, T(3~4)×(3~6)
O—N—X ₅₄	150	4.96	56.00	S, T(10~20)×(10~20)≧N(x40~50)
O—B ₁ —X ₁₄		5.78	55.09	A>S, T(3~4)×(4~6)
O—B ₂ —X ₁₄		0.68	58.14	S, P(5~15)×(30~100)≧N(x30~80)
O—F—X ₂		2.75	56.73	S, N(≦1×3~7)

いずれも板状化又は立体化しているようで、特に(B₁)石膏のO—B₁—X₁₃では単晶結晶の析出が認められた。次に150°Cでは(N), (B₂), (F)石膏において針状結晶が認められ、結晶水と無水硫酸分とから見て無水石膏が晶出していることがわかる。特に(B₂)石膏ではほとんど全部、(F)石膏では大半が無水石膏のようで、(B₁)石膏だけは無水石膏の晶出は認められなかつた。このように処理温度を高めると無水石膏の晶出を認めるが、半水石膏の結晶としては板状化又は立体化と安定な形に移行する傾向を示し、処理時間を長くした時と同様で、結晶の大きさとしては幾分小さくなるようである。従つて安定なよく発達した結晶の晶出条件としては123°Cよりも135°Cと高い温度の方がよいようで、無水石膏の晶出を防ぐために処理時間を短くすることも考えられる。しかし、半水石膏の製出上、その物理的性質から見て結晶の板状化又は立体化を計ることは、一方結晶の大きさが小さくなるので自ら限度があることが既(第5)報の結果からもわかる。

(iv) ハロゲン酸アルカリ液での晶出試験 ハロゲン酸アルカリとしてはKBrO₃, KIO₃を用い、200メッシュ以下の結晶石膏を123°C、1時間の加圧水熱処理によつて試験した。結果は次の第5表の通りである。KBrO₃液中では、(N)石膏の場合は針状物だけで液濃度においても集晶があつた。(B₁)石膏は、(ii)の試験では集晶としてしか晶出しなかつたが5%KBrO₃液ではO—B₁—X₁₅のようにほとんど針状であるが、単晶の析出を見た。KIO₃液でも同じような傾向で、(N)石膏において液濃度が高くなると柱状化する傾向を見たが、これはAl₂(SO₄)₃液の稀薄な場合と同様である。O—B₁—X₁₆の結晶を後掲の第4図に示したが、第2図と全く異つていことがわかる。これらの結果から、KBrO₃とKIO₃とは晶出結晶状から見て、媒体液として効果が少いように考えられる。

上記各項(i)～(iv)の試験結果の中で、(iv)を除いた(i)～(iii)の試験で認められた未溶出結晶は、既(第4)報に報告した晶出試験中では認められなかつ

Table 5. Crystallization Tests of Hemihydrate Gypsum
in various Solutions of KBrO_3 and KIO_3
(Treating Temp. : $123 \pm 2^\circ\text{C}$, about 2 kg/cm^2 pressure
and 1 hr. Fineness of Gypsum : pass 200-mesh sieve)

Sign	Concentration of Salt solution	Combined water	SO ₃	Crystal form and size (a×c, μ)	
O-N-X ₅₅	KBrO ₃	0.2	6.65	54.99	A, N(≒4)×(70~140)
-X ₅₆	"	1.0	6.29	55.01	A>S, N(2~8)×(70~140)
-X ₅₇	"	5.0	7.23	54.01	S>A, N(4~12)×(70~140)
O-B ₁ -X ₁₅	"	5.0	7.22	54.32	S, N(1÷1)×(10~140)>P(1~2)×(4~10)
O-N-X ₅₈	KIO ₃	0.1	5.90	55.24	A, N(≒4)×(60~200)
-X ₅₉	"	1.0	6.00	55.18	A, N(4~8)×(70~140)
-X ₆₀	"	7.0	6.81	54.69	S, P(4~20)×(20~100)÷N(4~20)(4~20)×(30~120)
O-B ₁ -X ₁₆	"	7.0	6.81	54.43	S, N(1~2)×(7~20)>P(2~5)×(7~20)

たが、(i)～(iii) 試験における未溶出物混在の条件を見ると粒度の大きいとき、液濃度の高いとき、又は処理時間の短いときなどで、このような傾向から結晶石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) から半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) への転移が不完全であるためか、又は粒度、液濃度、処理時間などが半水石膏の結晶の立体化、板状化する時に関係することから、半水石膏の結晶生成過程の中間物であるとも考えられる。もし、前者に混在の原因があるとする、加圧水熱処理後の未反応の結晶石膏が熱間濾過および乾燥中に大気圧下の気相中で脱水したことになる。後者の場合は結晶石膏から半水石膏に転移する際に、まず全部か又は一部の結晶石膏が媒体液との水蒸気圧の差によって、結晶石膏の結晶に配列した水分子の $\frac{1}{2}$ 分子相当量だけがその結晶から取除かれ、従つて結晶の状態が大気圧下煨焼脱水したときと同じく、結晶格子の分子配列に従つて亀裂を生じ、半水石膏としては不安定な針状となつて順次安定な柱状から板状へと再結晶する過程を経ることになる。このように再結晶することなくしては、もちろん後者の場合は考えられないが、エーベル⁴⁾は一度半水石膏にな

つたものはクエン酸ソーダ等の有機酸塩溶液中の処理では再結晶しないこと、しかし処理時間が長いほど強度は増大すること(再結晶しなくては処理時間の効果は無い筈で、矛盾していることは村上恵一も指摘している)。又村上⁵⁾は処理時間の影響は無い等の報告があるが、本報と既(第4)報で見られた半水石膏の結晶が立体化又は板状化の移行傾向のあること、およびこの移行の範囲では、上掲の試験結果からあきらかなように半水石膏の物理的性質に大きい影響は無いであろうと考えられることから、少なくとも $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 液などの溶液中では再結晶を行う可能性が多分にある。従つて未溶出物の混在に関しては、媒体液と結晶石膏との水蒸気圧差による転移と、結晶石膏と半水石膏との処理条件下の媒体液に対する溶解度差による晶出転移の二つの反応速度に関連して確認されねばならないと考えられる。もちろんこのような亀裂晶状の結晶である未溶出物の混在は望ましくない(註：未溶出結晶の名称が上記のような半水石膏を表現するに適當であるかどうか疑問であるが、こゝでは便宜上このように名づけたのである)。

Fig. 1 Treated N-gypsum by the hydrothermal method in the 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution for 1 hr. at 123°C . (93X) ...—(O-N-X44)

Fig. 2 Treated B₁-gypsum by the hydrothermal method in the 5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution for 1 hr. at 123°C . (93X)—(O-B₁-X5)

Fig. 3 Treated B₂-gypsum by the hydrothermal method in the 5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution for 1 hr. at 123°C . (93X)—(O-B₂-X5)

Fig. 4 Treated B-gypsum by the hydrothermal method in the 7% KIO_3 solution for 1 hr. at 123°C . (320X)—(O-B₁-X16)

Fig. 5. Market sample (S) was made by the hydrothermal method from natural gypsum under the saturated vapour pressure. (142 X) (see Report V)

Fig. 6. Market sample (M) was made by the calcination from synthetic gypsum at atmospheric pressure as the kettle process. (142 X) (see Report V)

次に既(第5)報で、比較のために物理的性質を試験し報告した市販品2種の顕微鏡写真を第5,6図に掲げた。この第5図は純水の飽和水蒸気中で加圧水熱処理によって製出された製品で、第6図は大気圧下気相中で直接煅焼脱水して製出された製品である。第5図は微粉砕された製品であるから、微細であるが単結晶であることがわかるが、大気圧下煅焼脱水した半水石膏は粉砕されたまゝの外形を持った一つの粒子には無数の亀裂が入っている。このように液相又は水蒸気中で製出された半水石膏と大気圧下気相中煅焼脱水したものとは、その構成結晶粒の結晶状態が顕著に異なっていて簡単に識別出来るのである。

(4) 結 び

硫酸アルミニウム液中で結晶石膏の粒度、媒体液濃度、処理時間および温度がそれぞれ結晶の形態移行に影響し、粒度の細かいものほど、液濃度が濃いほど、処理時間の長いほど、温度が高いほど、安定な板状結晶が晶出し易い。しかし、無水石膏が晶出し初め易くなるので適当な条件が存する。おゝむね上記の多数の結果から、粒度は200メッシュ以下、 $Al_2(SO_4)_3$ 液濃度

は2%以上、処理時間1~2時間、温度は135°Cでは幾分高く、それ以下が望ましいようである。しかし結晶石膏の履歴によつても結晶形状、形態移行の傾向が異なるので、最適条件はそれぞれの結晶石膏について決定されねばならない。特に磷酸液製造副産石膏である(B₁)石膏では単結晶の晶出が困難なようであるが無水石膏の晶出が他の(N),(O),(F)よりも容易でなかった。

ハロゲン酸アルカリ液で単結晶の晶出が認められたように、結晶石膏の履歴と媒体液の組成とは晶出条件に重要な関係がある。このように結晶石膏の履歴が半水石膏の晶出に影響のあることは、それらの結晶石膏が生成する際の環境、特に結晶生成時の電解質の作用などによつて結晶面の活性エネルギーが相異していることを示すもので、本報のように半水石膏を湿式で晶出させる場合と同様に、結晶生成時に同一液相間の界面エネルギーの問題が重要な役割をしているものと考ええる。

終にこの試験研究には松風陶歯製造株式会社から援助を仰ぎ、又試料の提供をうけた向島石膏、日産化学、吉野石膏の各社に深謝の意を表したい(昭和26年10月27日、石膏研究会講演会講演)。

引用文献

- (1) 永井・関谷・池田、窯協、59, No. 663, 373, (1951)
- (2) 永井・関谷、石膏研究会講演会講演、昭和26年5月19日
- (3) 村上恵一・花田光雄、石膏研究会講演会講演、昭和26年10月27日
- (4) J.J. Eberl & A.R. Ingram, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1061 (1949)

News Digest

一 般

9月の鉱工業生産・窯業は上昇 通産省では10月22日、9月の鉱工業生産状況を発表した。業種別にみると機械工業、金属工業は多少生産減をみたが、鉱業、窯業は8月に比べ8%の大幅上昇をみせ、化学工業、雑工業は4%増、繊維工業3%増などいずれも秋の需要期を迎えて活発な生産がみられ、特に繊維工業は8月に引続いて戦後最高の水準を示し、窯業も板ガラスセメントの増産から昨年最盛期(昨年11,12月)につぐ高水準を記録した。窯業の生産状況は次の通り。

窯業=セメントは9月の生産が62.4万で、本年5月の最高につぐ実績を示し、出荷も国内向けの増加で、

65.2万tと戦後最高であつた。板ガラスも生産は46万箱、出荷48.6万箱でそれぞれ最高を示した。

陶 磁 器

東濃地方の重油焼成切換え状況 東濃地方石炭窯の重油焼成切換え状況は、関係当局や業者の熱意によつて着々進んでおり、その現状はつぎの通りである。

〔トンネル窯〕既設12基、本年完成5基、計画中3基、既設は多治見に4、恵那4、駄知2、土岐津1、滝呂1。〔単独〕本年度完成のもの11基、計画99基、完成11基は駄知4、土岐津2、笠原、多治見、肥田、瑞浪、恵那各1で、駄知では現在7基が築造中である。

計画の99基は肥田11、妻木1、駄知21、瑞浪9、恵那11、笠原14、多治見9、高田6、土岐津4、泉13となつており、駄知の陶工組の熱意がもつとも高い。

(以下539頁へつづく)