水熱脱水法による温石綿繊維の合成条件について*

斎藤 肇**・山井 巖***・加藤 信之***

(**名古屋大学工学部応用化学教室・***北海道大学工学部応用化学教室)

33. Conditions of Synthesis of Chrysotile Fibers under Hydrothermal-Dehydration Process

By

Hajime SAITO**, Iwao YAMAI*** and Nobuyuki KATO***

(**Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Nagoya, Nagoya

***Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Hokkaido, Sapporo)

Raw material compositions and reaction conditions were studied in detail for the synthesis of chrysotile fibers under hydrothermal-dehydration process, under which as previously reported the fibers elongated.

A suitable ratio of composition of the starting materials were as follows; silicic unhydride 1 mol, brucite 2~2.5 mol, magnesium bromide 3/4~1 mol which catalyzed the formation of the fibers and promoted dehydration from the slurry, and water about 50 mol which constituted 10% fill of the pressured space.

In this case, the slurry showed $\text{pH}=7.0\pm0.3$ at room temperature, and pressure of hydrogen evolved by the dehydration reaction was the same as the water pressure after the reaction. From this fact, it was seemed that the formation and growth of fibers were occurred at relatively low water pressure which condition is analogous to the formation of natural chrysotile fibers.

Effects of other substances were examined, and it was shown from the results that magnesium bromide not only provided a suitable pH to the slurry, but also was required for the formation of intermediates in the crystallization of the fibers.

[Received Dec. 14, 1967]

1. 緒 言

温石綿の構造と生成については多数の報告があるが、今までに Niggli によって最高 1.7 mm の繊維をえたにすぎなかった。これらの報告については既に前報¹⁾に述べた。著者らは結晶化学的な検討から臭化物および沃化物が温石綿繊維の生成に効果のあることを知り、温石綿組成混合物に臭化カリウムを添加して 390°C、20 時間水熱下で反応を行い、50 μ の温石綿繊維をえ、また同条件で臭化マグネシウムの添加によって、200 μ 程度の繊維をえた。さらに後者の添加物を用い、試料容器外のオートクレープ中に金属鉄を加えて脱水反応を水熱下で行い、3 mm 程度の繊維をえた。この温石綿の生成反応はある程度重合した溶解珪酸と一部水酸基が高温で臭素イオンと置換したブルサイトとの縮合反応、

による繊維の生成を示唆した。この時、生成した臭化水素は過剰のブルサイトまたは金属鉄との反応によって中

和され、結局この反応は弱酸性の下で進行するものと考えられた。

しかし、温石綿のブルサイト共存下の安定限界附近で行った反応の結果では、塩化マグネシウムの添加で長繊維の生成はみられなかった。これは臭化マグネシウムおよび塩化マグネシウムはいずれもカドミウムハライド型の層状構造であるが、臭化物はブルサイトと同様に陰イオンの六方充填構造の CdI_2 型をとるが、塩化物は立方充填構造の CdCl_2 型をとる²⁾ためと考えられた。

温石綿の安定域は 500°C 以下のため珪酸層は石英にみられるように六方型であり、したがってブルサイトと珪酸層との結合部分の酸素は六方配列となっていよう。したがって CdI_2 型のみが有効と考えられた。これはまた、ある程度重合したブルサイト層と珪酸層との縮合によって繊維が生成することを示唆していると考えられた。

本実験では、このような機構をさらに検討するため、またさらに長繊維をうるために種々の条件下で主として臭化マグネシウムを添加し、水熱下金属鉄による脱水反

* 本報を「温石綿の合成に関する研究 (第5報)」とする。

応を行った。なお、本実験方法はオートクレーブ中で水熱反応と脱水反応を行っており、したがってこの反応を標題のように一応、水熱脱水法と称した。このような方法は今までに全く見あたらず、前報¹⁾で初めて試みたものである。

2. 実験方法

実験方法は前報¹⁾の水熱下脱水反応を行った場合と全く同様とした。すなわち、温石綿構成原料としては無水珪酸とブルサイトを用了。なおほかに本実験ではシリカとして市販珪石をも用い、これは100メッシュ以下のもので、これをそのまま用いた場合と篩い分けして、250メッシュから325メッシュまでのものおよび325メッシュ以下のものについても調べた。またマグネシウム源として酸化マグネシウムも一部について用いた。これは800°C焼成のものでX線で回折線を示すが、1 μ 以下の微細なものであった。オートクレーブは100ccで、試料容器は内容20cc程度のムライト質タンマン管を用い、反応は約2時間で昇温し所定時間保持して、オートクレーブを水中に入れ1分以内に100°Cまで急冷を行った。添加剤の臭化マグネシウムは試料中過剰のブルサイトと市販濃臭化水素酸(含量約47%，比重約1.47)との反応によって生成したものを用了。この時、すでに珪酸が存在しているため、これらの間で反応の可能性はあるが、平衡論的には $\text{SiO}_2\text{-xBr}_{2\text{x}}$ の生成は充分な水分の存在下のため考えられないことはすでに前報¹⁾に述べた。しかしながら、中間的にかかる珪素のオキシハライドが生成し、これが加水分解によって -Si-O-Si- 結合を切断し、無水珪酸に含まれる -Si-OH の珪酸(silicic acid)部分を増加させる可能性は必ずしも否定できない。これは温石綿組成混合物の無水珪酸とブルサイトにあらかじめ生成した臭化マグネシウムを加えて反応した場合やや収率が低下することから推定された。

本実験では主として水の充填率10%程度で反応を行ったが、この場合スラリーのpHが繊維の収量に大きな影響を与えた。このためpH調節のためさらに過剰のブ

ルサイトを加えた。したがってスラリー中の成分は図-1 a) の $\text{H}_2\text{O-Serpentine-Brucite}$ の三角形のSerpentineに近い部分に相当し、これに臭化マグネシウムが添加されていることとなった。

なお一部実験では200ccオートクレーブを用いた。これは反応中の圧力測定のためで、100ccでは本実験の水の充填率が低く、かつ脱水反応を行っており、ブルドンゲージの部分へ凝縮した水が誤差を与えるためで、200ccオートクレーブを用いた場合でも、ブルドンゲージ部分の容積が2cc程度あり、同一条件の反応でも反応終了時圧力にある程度のばらつきがあった。

3. 実験結果

前報¹⁾では温石綿組成の無水珪酸とブルサイトの混合物へ臭化マグネシウムを添加し、水熱下金属鉄による脱水反応によって3mm程度の温石綿繊維をえた。したがって、まずこの条件を基本とし、さらに種々の条件下で反応を行った。この結果を表-1に示した。この場合水の充填率10%，添加物は温石綿組成混合物中のマグネシウムに対して臭化マグネシウム1/2~2/3当量と水酸化マグネシウム1/2~1/3当量を加えた時(表-1 No. 103)に最も良好な結果をえた。なお前者が2/3当量で後者が1/3当量の場合にはフォルステライト組成比の原料に臭化マグネシウムを1/2当量加えたこととなっていた。臭化マグネシウムの添加量が約1当量以上(表-1でHBr aq. 8cc以上)または1/5当量以下(HBr aq. 2cc以下)ではほとんど繊維の生成はみられなかった。

水量は繊維生成の良好な場合脱水反応によって、反応

Table 1. Synthesis of fibers by hydrothermal-dehydration process with addition of MgX_2 in slurry and metallic iron.

[silicic unhydride (1.2g)+brucite (3.6g)+HX aq.]

a) 1/5 HBr addition					
Exp. No.	Temp. (°C)	Time (hr)	Fill of Water (%)	Amount of 8.5 N-HBr aq. (cc)	Fibers length (yield)
61	400	20	40	10	~3 mm (±)
64	370	20	40	10	~0.2 mm (##)
72	390	34	20	4	~3 mm (±)
74	390	20	20	4	(-)
78	390	40	20	2	~1 mm (±)
79	410	30	20	4	(-)
84	350	12	10	5	~2 mm (±)
93	380	50	10	5	(-)
103	350	40	10	5	1~3 mm (##)
104	290	40	10	5	~3 mm (±)
105	290	40	10	5	~3 mm (±)
106	290	40	10	8	(-)
b) HCl addition					
88	390	30	35	11	(-)
93	350	20	10	3	(-)
98	350	40	10	3	(-)
99	350	40	10	10	(-)
100	350	40	10	6	(-)

Yield: (##): 30~40%, (H): 20~30%, (+): ca 10%
(±): <3%, (-): non.

Fig. 1. Phase diagram for $\text{SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$ system (by Bowen and Tuttle).

Table 2. Pressure after the reaction.
[silicic unhydride (2.4 g)+brucite (7.2 g)+8.5 N-HBr_{aq}.
(10 cc), 10% fill of water, pressure vessel; 200 cc]

Exp. No.	Temp. (°C)	Time (hr.)	Yield of fibers	P_{total}	p_{H_2O}	p_{H_2}
					atm.	
273	390	40	(+)	270	140	120
269	370	90	(#)	260	120	140
267	370	60	(+)	200	120	80
265	370	40	(±)	270	140	130
263	370	50	(+)	230	150	80
277	370	40	(+)	170	90	80
273*	370	40	(-)	120	100	20
275*	390	40	(-)	90	70	20
260*	360	40	(-)	80	50	30

* : gas slowly leaking on period of the reaction.

後も飽和気圧蒸以下(表一2)であり、絶対量としては100 cc オートクレープで数 cc 以下となっていた。したがって水の充填量の大きい場合には脱水反応をかなり行う必要があり、このような場合は好結果はえられなかった。結局充填率 10% 前後が最も良い条件となっていた(表一1)。これよりさらに低い場合は約 7% では試料はスラリー状とはならず、このような試料ではほとんど繊維の生成がみられなかった。

反応時間が短い時は脱水反応が不十分となり試料はゾル状となっており、これが過長になると逆にブルサイトよりの脱水も起り、反応後生成物は乾いたゲル状となっていた。したがって各条件に対して適当な反応時間を定める必要があった。なお、b) の塩化マグネシウム添加では本実験でも前報と同様効果は認められなかった。

つぎに反応終了時の全圧及び水蒸気と水素の分圧をいくつかの条件に対して表一2 に示した。ここで水素圧は冷却時の非凝縮ガスより算出した。この実験は 200 cc ステンレススチール製オートクレープを使用し、試料は 100 cc の場合の 2 倍量で反応を行った。金属鉄としては鉄粉のほか鉄板を用いて試料容器のキャップとし、オートクレープの腐蝕防止をも目的とした。この場合ブルドンゲージ部分の水量など反応条件のわずかな変化で圧力はある程度ばらつきがあり、このため一応、±10 気圧の誤差の範囲をとり示した。所定温度に達した直後、すなわち反応開始時にはその温度と水の充填量より求められる水蒸気圧の 70% 前後を示し、全圧は以下反応中徐々に増加し反応終了は繊維の生成の良好な場合は、水

Table 3. Effect of thermal treatment on the synthesis of fibers.

[silicic unhydride (1.2 g)+brucite (8.6 g)+8.5 N-HBr_{aq}. (5 cc)]

Exp. No.	Thermal treatment Temp. (time)	% Fill of water	Fibers length (yield)
76	390°→100°→390° (40 hr)	20	1~3 mm (#)
80	200° (4 hr)→390° (20 hr)	10	2~5 mm (#)
83	350° (20 hr)→200°→350° (20 hr)	10	3~7 mm (#)
81	350°→200° (12 hr)→350° (6 hr)	15	2~5 mm (#)
82	410°→200° (12 hr)→410° (6 hr)	10	(-)
86	350° (20 hr)→200° (4 hr)→350° (20 hr)	10	2~5 mm (#)
107*	300° (20 hr)→150° (1 hr)→300° (20 hr)	10	~1 mm (±)
108	300° (20 hr)→200° (4 hr)→300° (20 hr)	10	~2 mm (#)

* : HBr_{aq}. (8 cc)

蒸気圧と水素圧はほぼ等しい値になっていた。なお反応中気体を徐々にリークさせた場合は繊維の生成は一般にみられず生成物は固化していた。

高温となるに従って生成温石綿は針状晶となり^{3),4)}、比較的低温では柔軟な天然に近いものがえられる^{5),6)}ことが通常の水熱反応で知られており、したがって、本実験でも 200°C 程度で反応を行ったが 100 時間では繊維の生成はみられなかった。したがって、300°~400°C の所定温度に昇温し、ある時間反応後いったん 100°~200°C へ温度を下げ、さらにまた所定温度へ昇温して反応を行った。この結果を表一3 に示した。この反応温度を変える処理では最高 7 mm、平均 5 mm の繊維をかなりの収率でえた。この時使用した試料容器の直径が 10 mm 程度のため本実験装置ではこれがえられる最大のものと考えられた。なおこの場合、昇温中いったん 200°C に保ち、その後 300°~400°C の所定温度で保持した場合は、直接所定温度へ昇温した時とほとんど差はなかった。また所定温度へ昇温後直ぐ 200°C 程度とし、さらに昇温し所定時間反応を行った時もこの効果はほとんどなく、少くとも降温前に 10 時間以上保つ必要があった。

Table 4. Effect of the amount of raw materials on the synthesis.

a) Change of total amount of raw materials*1

[SiO₂ (2.4 g)+Mg(OH)₂ (7.2 g)+8.5 N-HBr_{aq}. (10 cc)]

No.	°C	hr.	% fill	fiber length (yield)
87	350	20	10	(-)
88	350	40	10	~3 mm (±)
89	370	40	15	~3 mm (±)
90*2	370	30	15	max. 12 mm (±)
91*3	360	40	15	~5 mm (±)
92	380	40	15	~3 mm (±)
94	380	40	15	~5 mm (±)

*1 : twice amount for the above experiments

*2 : Mg(OH)₂ (5.2 g) *3 : HBr_{aq}. (8 cc)

b) Change of amount of brucite [SiO₂ (1.2 g)+Mg(OH)₂ (2.4 g)]

No.	°C	hr.	% fill	HBr _{aq} . cc	pH of slurry	fiber
109	300	40	10	4.0	6.9	(-)
110	300	40	10	3.5	7.0	(-)
111	300	40	8	5.0	6.6	(-)
112	300	40	8	3.5	7.1	(-)

試料の充填量および種類による実験結果を以下の各表に示した。まず表一4 a) では無水珪酸、ブルサイトおよび臭化水素酸の量をこれまでの最も好結果の場合の 2 倍量として、同じ 100 cc のオートクレープで反応を行った結果を示した。

本実験では一般に、圧力空間への水の充填率の関係から水量が定まり、好結果の場合水量は 10 cc となっていた。しかもこの量は固体試料の温石綿組成試料 3 g と添加剤(臭化マグネシウム+ブルサイト) 約 4 g の合計 7 g をスラリーとするために適当量の水分となっていた。これを表一4 a) のように 2 倍とすると、水の充填率は 20% となり表一1 では良好な結果がえられていない。

Table 5. pH of slurry of starting materials mixture.
[SiO₂(1.2 g)+Mg(OH)₂(3.6 g)+HBr_{aq.}, 10% fill of water]

added 8.5 N-HBr _{aq.} cc	pH of slurry		fibers* yield
	(silicic unhydride)	(silica sand commercial)	
3	7.1	7.4	(±)
4	6.9	7.2	(#)
5	6.7	7.0	(##)
6	6.6	6.9	(±)
7	6.4	6.7	(±)
8	6.3	6.4	(-)

*: synthetic reaction for 40 hr at 350°C

したがって 10~15% としたが、この場合も好収率ではえられなかった。つぎに表—4 b) では無水珪酸に対するブルサイトの量をフォルステライトの比と同じとし、臭化水素酸の量を変えた結果を示した。やや反応温度が低い場合適当な原料比でも生成量は少ないが、この場合繊維の生成は全くみられなかった。これは反応後生成物全体の酸性度が大きいため、すなわち臭化マグネシウムの量がブルサイトに比べて上記好結果の場合より大となるために全体としての pH が小となり、温石綿生成に用いる安定な状態のブルサイトが事実上存在しえなくなるためとみられた。

ここでスラリーの pH と臭化水素酸の添加量との関係を表—5 に示した。pH≈7.0±0.3 程度で良好な結果がえられた。しかしながら、この場合は溶液の pH とは異なりスラリーは固液の混合相で珪酸および過剰のブルサイトの固相が懸濁しており、理論的には一義的な値はえられないものであり、このためえられた結果の pH 値は実用的なある程度の指針にすぎないが、これはかなり有用なものであった。この pH 範囲の観点からは表—4 b) では妥当な条件となっているが、温石綿のブルサイ

Table 6. Results of partial addition of the other acid or bromide.

a) Regulation of pH (≈7.0) by using the other acids.
[SiO₂(1.2 g)+Mg(OH)₂(3.6 g)], 10% fill of water.

No.	°C	hr	8.5 N-HBr _{aq.} cc	HCOOH (100%) cc	11 N-HCl cc	pH of slurry	Fibers (Yield)
167	320	40	2.0	2.0	—	6.9	(±)
168	325	40	3.0	15	—	6.9	(-)
166	335	40	1.0	—	2.0	7.3	(-)
114	350	40	2.0	—	1.0	7.1	(±)
113	350	40	5.0	—	2.0	6.6	(-)

b) Partial addition of KBr, NH₄Br, Ca(OH)₂ and (MgCO₃)₄·Mg(OH)₄·5H₂O. [SiO₂(1.2 g)] at 10% fill of water.

No.	°C	hr	added materials	fibers length (yield)
119	350	40	KBr(3.0 g)+Mg(OH) ₂ (2.4 g) +8.5N-HBr(2 cc)	~3 mm (±)
118	325	40	KBr(1.2 g)+Mg(OH) ₂ (3.5 g) +8.5N-HBr(4 cc)	~3 mm (#)
117	350	40	NH ₄ Br(4.5 g)+Mg(OH) ₂ (2.4 g)	(-)
128	350	40	Mg(OH) ₂ (2.4 g)+Ca(OH) ₂ (1.4 g) +8.5N-HBr(5 cc)	~3 mm (±)
126	350	40	Mg(OH) ₂ (3.0 g)+Ca(OH) ₂ (0.7 g) +8.5N-HBr(5 cc)	~3 mm (#)
131	350	40	(MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₄ ·5H ₂ O(5.8 g) +8.5N-HBr(3 cc)	(-)
132	350	45	(MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₄ ·5H ₂ O(1.2 g) +Mg(OH) ₂ (1.8 g) +8.5N-HBr(5 cc)	~3 mm (±)

トを形成するこの懸濁しているブルサイトが過少のため好結果がえられなかったものと考えられた。

表—6 a) で臭化水素酸の量を減じて他の酸を添加して pH を 7.0 前後に調節して二、三の反応を行った結果である。好収率で繊維をえるために臭化水素酸は温石綿組成原料に対して少くとも 1/2 当量必要とみられ、これは表—1 の結果と一致した。つぎに表—6 b) では臭化マグネシウムの一部を臭化物の他の塩として添加した。

この結果、カリウムおよびカルシウム塩は 10% 程度の混在ではわずかに収率の低下をきたすが、これはむしろスラリー中の温石綿の結晶濃度の低下によるものとみられ、換言するとこれらは単なる不純物であり、負の触媒の効果は考えられない。したがって実用上カリウムおよびカルシウムの不純物的な存在は本合成方法には特に留意する必要がないとみられた。つぎにアンモニウム塩は酸化鉄の存在のため、いわゆるアンモニア合成の逆反応が進行するため、この使用は不適当であった。塩基性水酸化マグネシウムはカリウム塩などと同様数 % まで使用が可能と推定された。

Table 7. Results of using MgO or silica sand.

a) MgO [SiO₂(2.4 g)+MgO(2.4 g)+8.5 N-HBr(5 cc)]

No.	°C	hr	% fill	fibers length (Yield)
151	380	40	10	~1 mm (±)
152	350	40	10	~1 mm (±)
153	330	40	10	(-)
154	330	40	10	~1 mm (±)

b) Silica sand [SiO₂(1.2 g)+Mg(OH)₂(3.5 g)+8.5 N-HBr(5 cc)]

No.	°C	hr	% fill of water	8.5 N-HBr cc	silica sand (grain size)	fiber length (yield)
155	330	40	10	5	100 mesh under	~4 mm (#)
156	340	40	10	8	"	~2 mm (+)
155	320	40	10	4	"	~3 mm (#)
158	330	17	10	4	"	~3 mm (±)
159	330	40	10	4	"	~4 mm (#)
160	330	40	10	4	"	~4 mm (#)
164	330	40	10	4	100~250 mesh	~3 mm (#)
165	300	40	10	4	250~325 mesh	~3 mm (#)
162	320	40	10	4	325 mesh under	~3 mm (##)

以上までの実験ではブルサイトおよび無水珪酸を原料として用いたが、つぎにマグネシア (800°C 焼成) を用いた結果 (表—7 a) では繊維生成状態は不良であった。しかし b) の珪石を用いた場合はやや無水珪酸に比べて収率が低下する傾向がみられたが、325 メッシュ以下では無水珪酸とほぼ同様の結果がえられた。

4. 考 察

4.1 反応条件と脱水反応

以上の実験で好結果をえた場合、水の充填率 10% で 390°C では 20 時間、350°C では 40 時間であり、300°C ではさらに長時間の反応が必要であった。この場合、反応速度定数の比を $k(390^\circ\text{C})/k(350^\circ\text{C}) \approx 2$ とすると、繊維合成の全反応のみかけの活性化エネルギーは 10 kcal

程度と概算される。したがって合成反応では物質移動が律速段階となっており、純粋な化学反応は局所平衡に達していると考えられる。なお、この全反応には繊維の生成反応と金属による脱水反応とよりなる複雑な機構となっていよう。脱水反応での金属表面への水蒸気の移動はかなり容易と考えられ、繊維生成反応でのゲル中における反応種の移動が反応速度を支配しているとするのがこの後の実験結果からも妥当と考えられた。

つぎに、脱水反応について平衡論的に考察する。この反応は前報¹⁾により

と表わされ、発生水素は水の分解による水蒸気圧の低下を償却し、反応の進行と共に全圧は徐々に増加していた。これはブルサイトの脱水の速度論的な防止に役立っていると考えられる。表-2 から反応終了時の水および水素の分圧は 370°C、60 時間の反応で大体それぞれ 120 気圧と 100 気圧であった。鉄の自由エネルギーは、文献値⁸⁾の $\Delta H_{643^\circ\text{K}}^\circ = 1.53 \text{ kcal/mol}$ および $\Delta S_{643^\circ\text{K}}^\circ = 11.86 \text{ e.u.}$ より、 $\Delta F_{643^\circ\text{K}}^\circ = -6.09 \text{ kcal/mol}$ となる。この圧変化は無視する。水は MacDonalld のデータ⁹⁾より、 $\Delta F_{(643^\circ\text{K}, 120\text{atm})}^\circ = -82.5 \text{ kcal/mol}$ と与えられている。酸化鉄は水素-水蒸気の雰囲気のため FeO として $\Delta H_{643^\circ\text{K}}^\circ = -59.1 \text{ kcal/mol}$ および $\Delta S_{643^\circ\text{K}}^\circ = 23.1 \text{ e.u.}$ と与えられており、よって $\Delta F_{643^\circ\text{K}}^\circ = -74.0 \text{ kcal/mol}$ となり、この圧変化も無視してよいのであろう。最後に水素については $\Delta H_{643^\circ\text{K}}^\circ = -2.75 \text{ kcal/mol}$ および $\Delta S_{643^\circ\text{K}}^\circ = 36.6 \text{ e.u.}$ とし、 $\Delta F_{643^\circ\text{K}}^\circ = -20.7 \text{ kcal/mol}$ となる。この加圧による自由エネルギーの増加は $\Delta F = RT \ln f$ (f : フガシチー) で表わされ、この条件でのフガシチー定数は 1.05⁷⁾、したがって、 $\Delta F_{(643^\circ\text{K}, 100\text{atm})}^\circ = -14.8 \text{ kcal/mol}$ となった。

(1) 式の Fe-oxide を FeO として、

では、 $\Delta F_{(643^\circ\text{K}, p_{\text{H}_2\text{O}}=120\text{atm}, p_{\text{H}_2}=100\text{atm})}^{(1)'} = -0.5 \text{ kcal} \simeq 0$ となった。 -0.5 kcal はデータの誤差範囲内となるため、むしろこの条件では反応は平衡に達しているとするのが妥当である。換言するとこの脱水反応では平衡時には水蒸気圧と水素圧はほぼ等しい値となった。なお、この脱水反応の速度はこの平衡値と金属鉄の形状や気相拡散速度などによって支配されよう。また、ここで注意しなければならないことは、ブルサイトの脱水反応によってまた水蒸気圧が規定される場合があることで、水蒸気圧が低い値となると、

の反応によって、水蒸気が発生する。したがって、(2) 式の反応の自由エネルギー変化が正となる条件まで水蒸気圧を上げなければならない。換言すると合成反応は少くとも図-1 の曲線Ⅲの高圧側で行なうことが必要であ

り、本実験では一応この条件は満足されていた。

以上の考察を含め、370°C での合成反応についてやや詳細に考察する。この 370°C に達した時、水の充填率 10% で最適試料組成ではまだ水素はほとんど発生しておらず (5 気圧以下) 水蒸気圧は 150 気圧前後であり、この条件で水の比重は約 0.7 となる。圧空間は 100 cc のため、気相中の水は約 7 g となる。したがってスラリー中には水分は 3 g となる。臭化マグネシウムの溶解度は非常に大きく 100°C においても $125.6 \text{ g} \cdot \text{MgBr}_2 / 100 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であり¹⁰⁾、試料は無水珪酸およびブルサイトを懸濁したゾル状態となっているとみられ、実際に反応初期の試料は急冷した場合にかかるゾル状態を示した。370°C の純水の飽和水蒸気圧は 200 気圧であり¹¹⁾、したがってスラリー中の水分は臭化マグネシウムにより濃厚溶液となっているため活量が低下し、200 気圧より 150 気圧までの蒸気圧降下は妥当な値であろう。反応終了時は、平均 120 気圧程度まで蒸気圧降下を示す。この程度となると試料はむしろ生成繊維以外の部分はほとんどゲル状態となり、繊維もいくぶん脱水されて、フォルステライトの初期に近い状態になるものと考えられた。このような条件での繊維の生成物は、天然の温石綿のフォルステライトの炭酸ガスを含む弱酸性の水蒸気による蛇紋岩化¹²⁾の状況との類似が考えられた。

最後に、水の充填率の影響については、その大きい場合、まず短繊維が多量にえられることが多いが、この場合、添加物は多量必要であり、これが少ない場合繊維生成は不良であった。水の充填率 10% 程度の場合と比べて、脱水反応の平衡状態では上述のように水素圧と水蒸気圧はほぼ等しいため、高充填率のときは水蒸気圧が大となり、残存水量も大となる。すなわちゾルの含水量は多く、このような状態での結晶生成反応では物質移動は容易となり、繊維生成速度は大となって、短繊維が多量に生成したのと考えられた。なお、反応初期の急速な脱水反応によって水素圧が増大し、かつ水素のいくぶんかの洩れなどがあると、水の低充填率の状態に対応し、長繊維が少量生成することになろう。実際にこのような状態もみられた。

4.2 試料組成と生成反応

まず臭化マグネシウムの添加量と前報¹⁾で推定した生成反応との関係について考察する。水の充填率 10% で最も好結果がえられたが、この時温石綿組成原料と臭化マグネシウムは、珪酸 1 モルに対してブルサイト 2.25 ~ 2.5 モルおよび臭化マグネシウム 0.75 ~ 1.0 モルの比で好収率を示した。前報¹⁾で推定した生成反応では、臭化水素酸の発生があるが、これがブルサイトで中和され、加温下で $\text{MgBr}(\text{OH})$ として存在すると、反応は

$$2 \text{SiO}_2 + 2 \text{MgBr}_2 + 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} \\ = \{ \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2 \text{MgBr}(\text{OH}) + \text{Mg}(\text{OH})_2 \}$$

となる。この反応での出発物質の比は珪酸 1 モルに対して臭化マグネシウム 1 モルとブルサイト 2.5 モルで、上記の比と一致していた。生成物は繊維のほかに臭化マグネシウムとブルサイトの等量が残ることとなる。なお、この反応にあずかる水量はスラリーの水量の数分の 1 以下で、過剰の水分は反応の媒体と考えられた。

つぎに、表—3 に示した反応温度を変化する処理ではやや良好な結果をえた。これは 350°C 前後で生成した結晶をいったん 200°C 程度へ降温した時に、反応中間体よりの繊維に残存していた臭素がほぼ完全に除かれ、また 200°C で Yang⁹⁾ のえた繊維は柔軟性を有していたことから、高温で生成した比較的微細な繊維がこの処理で歪が除かれ、再度高温での成長を容易としたと考えられた。この場合 あらかじめ 200°C に保ったのち昇温して反応を行った場合は、直接高温で反応した場合と結果には大差がなく、したがって最初に高温に保った時ある程度脱水反応が進み、スラリーが結晶生成に適した状態となるような前処理的な意義を持つ段階となっているとも考えられた。これは第 1 段の高温に所定の反応時間の 1/3 程度保った後冷却した試料は微細な固相を含むゾル状態となっており、反応終了後は一般に繊維部分以外はゲル状態となっていたことから推定された。

この点についてさらに詳細にみるため、反応生成物の状態の概要を図—2 に示した。b), c) はいずれも好収率の場合で各部分の pH は常温で濃厚な状態で水に懸濁した場合の値である。b) は初期脱水反応が比較的遅く試料容器表面に核が発生して繊維が生成した時で、c) は脱水反応が比較的速くスラリー表面がゲル状態となりその上に繊維が生成した場合とみられた。a) は反応時間が短い場合で各部分の分離は明確でなかった。なお繊維部分の懸濁液の pH は天然石綿の懸濁液の pH と比べて

a) : deficient of reaction time, b), c) : best yield
I : fiber part (pH=9.0~10.0), II : no-reacting part (pH≒8.0),
III : MgBr₂ part (pH≒5.0)

Fig. 2. Sketch of reaction products by hydrothermal-dehydration process.

やや低い値であるが、これは臭化マグネシウムが混在していたものとみられた。なお試薬の臭化マグネシウムの濃厚溶液は pH=4~5 を示した。なおまた、生成結晶は一般に反応速度が過大のためか、X 線的にはかなり不完全なものであった。

5. 結 言

水熱下の脱水反応により温石綿長繊維をうる試料の混合比およびオートクレープ中の充填量など試料組成と反応条件について調べ、つぎの結果をえた。

1) 試料の組成としては、まず水のオートクレープに対する充填率は 10% 程度で最も収率がよく、この場合温石綿組成原料の無水珪酸およびブルサイト、繊維形成のための添加剤の臭化マグネシウム、および pH 調節のための水酸化マグネシウムの全量は、充填した水量と同程度で好収率をえた。

2) スラリーの pH は反応初期常温で 7.0±0.3 程度の範囲にあり、これより大きい時は短繊維となり、小さい時は繊維の生成状態は不良となった。また反応後水素分圧はほぼ水蒸気圧と等しく、平衡論的考察から金属鉄による水の分解反応は平衡に達していると考えられた。

3) 繊維生成反応は比較的反応後期に起っており、この時試料中の水分は少く、したがってゲル状態で繊維の生成と成長反応が起っているとみられた。これは天然温石綿が水蒸気の風化作用、すなわち比較的低水圧下で起っているとみられることと一致した。

4) 反応中いったん 200°C 程度に温度を下げた場合に収率が增大した。これは Yang⁹⁾ による 200°C 前後での生成温石綿が天然のものと一致すること、安定限界附近での生成繊維は不完全であることが避けたいことと関連して、いったん安定で完全な繊維を生成し、その後高温で成長反応を行なうことが好ましいことを示していると考えられた。

5) 試料としてブルサイトの代りにマグネシアを用いた場合はかなり収率の低下がみられた。またカリウム塩およびカルシウムに塩の混在は不純物程度でほとんど繊維生成に影響を与えなかった。さらに、臭化物の量を減じ他の酸で pH を調節した場合、収率は著しく低下した。したがって前報¹⁾のように臭化物は繊維生成のためある程度以上の量が必要であり、ブルサイトの水酸基を一部臭素と置換した形のものが反応に中間体としてあずかっていることを示していると考えられた。

6) しかし、生成繊維はいずれも結晶化度の低いものであった。この一因として本実験の繊維の生成は Yang の報告している成長速度に比べてかなり大きく、また天然温石綿は一般に 3% 程度までアルミナを含有しており、このアルミナは温石綿の多層構造の形成を容易にしていると考えられる。これらの点について、さらに実験

検討が必要であろう。

本実験は一部を第11回人工鉱物討論会で講演した。また本研究は北海道大学工学部応用化学第5講座で行われた。

文 献

- 1) 斎藤 肇・山井 巖, 窯協, 76 [7] 222-28 (1968).
- 2) A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Oxford Press. (1962) p. 343.
- 3) N.L. Bowen, O.F. Tuttle, *Bull. Geol. Am.* 60, 439 (1949).
- 4) D.M. Roy, R. Roy, *Am. Mineral.* 39, 957 (1954).
- 5) J. Chi-Sun Yang, *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 542 (1960).
- 6) J. Chi-Sun Yang, *Am. Mineral.* 46, 748 (1961).
- 7) R.H. Newton, *Ind. Eng. Chem.* 27, 302 (1935).
- 8) F.D. Rossini, D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine, I. Jatte, "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", U.S. National Bureau of Standards (1952).
- 9) G.J.F. Mac Donald, *J. Geol.* 63, 244 (1955).
- 10) 日本化学会編, "実験化学講座 9", (丸善) (昭和33年), p. 144.
- 11) G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* 252, 225 (1950).
- 12) 藤田 正, 石綿工業論, (平凡社) (昭和16年), p. 17 (12/14/1967 受付)

ポルトランドセメントの凝結調節剤としての燐酸石膏中の微量成分が水和特性におよぼす影響

村上恵一・田中弘文・佐藤健朗・橋本邦男・市村一彦

(東北大学工学部)

34. Effect of the Minor Components in Phosphogypsums as the Retarder of Portland Cement in its Hydration Characteristics

By

Keiichi MURAKAMI, Hirobumi TANAKA, Kenro SATO,
Kunio HASHIMOTO and Kazuhiko ICHIMURA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

A large amount of phosphogypsum by-produced in wet process of phosphoric acid manufacture is being used as an available retarder of portland cement. However, some impurities in phosphogypsums, such as the water-soluble P_2O_5 and the water-soluble F retard the set of portland cement and hinder the early development of its mortar strength.

In this paper, the authors have revealed the effect of impurities on the hydration of portland cement and alite and have suggested the mechanism of retarding action on the hydration of portland cement.

The obtained results are as follows;

(1) The water-soluble P_2O_5 and the water-soluble F retard the set of paste and, when they are added over some amount to cement, hinder even the early development of mortar strength. The retarding action on the hydration of portland cement is more strengthened by the co-existence of over two sorts of impurities than by a single existence of any impurities. These results well agreed with that of the preceding investigators.

(2) The phosphogypsums by-produced in hemihydrate-dihydrate process have a regular form, therefore, most part of the water-soluble impurities which adhered to the surface of gypsum crystals is removed by a simple washing with water after the cake of phosphogypsum was discharged from the filtration step in wet-process. Moreover, the P_2O_5 in phosphogypsum crystals is also a small amount.

On the other hand, the phosphogypsums by-produced in dihydrate process have an agglomerated form and contain a large amount of impurities which can not be removed by a simple washing with water.

(3) The heat liberation curves of hydration of portland cement containing various phosphogypsums and various artificial phosphogypsums showed that (a) the impurities in phosphogypsums mainly retard the hydration of alite phase, (b) the retarding action of