

リン酸副生石膏の晶出条件

迫 村 寿 男
嘉 藤 敦 巳
阿 部 善 行
中 谷 正 樹

Crystalization Control of By-Product Gypsum in Wet
Phosphoric Acid Process

Toshio Sakomura
Atsumi Kato
Yoshiyuki Abe
Masaki Nakatani

Studies were made on the recrystallization method of gypsum with a view to improve the qualities of by-product gypsum in the wet phosphoric acid process. Experiments were conducted by taking advantage of the metastability at the stage of calcium sulfate semihydrate and by choosing the modifier of crystal habit in order to inhibit some solution which is water soluble P_2O_5 in gypsum.

The results of these experiments are summarized as follows:

1. The rate crystal growth and the crystal growth of natural gypsum in 45% phosphoric acid were in the following order:

Temperature °C	K_s g/cm ² min(g/cc)	K_c g/cm ² min(g/cc)
40	4.6×10^{-2}	1.0×10^{-3}
50	6.1×10^{-2}	2.1×10^{-3}
60	7.3×10^{-2}	4.4×10^{-3}

2. Metallic salts as well as alkali earth could modify the crystal habit, but strontium salts were found to be the most effective.
3. We succeeded in producing a by-product gypsum of about $100\mu \times 400\mu$ containing 0.05% W- P_2O_5 by use of Kola phosphate as strontium salt.

1. ま え が き

硫酸法による湿式リン酸製造工程で副生する石膏はその製造法の良否を左右する重要な因子である。一般に湿式リン酸製造条件として上げられている、¹⁾ P_2O_5 の抽出率を最大とすること、²⁾ 洗浄口過し易い石膏とすること、³⁾ 利用価値のある石膏とすることはいずれも生成する石膏の結晶性が決定的因子となる

ものであり、現在行われている各製造法もこの点に留意してそれぞれ特長を持っている。

リン酸液中で晶出する石膏の結晶形については村上氏等¹⁾の curve があるが、これに見られるように晶出母液の温度および、 P_2O_5 濃度によって、それぞれ無水塩、半水塩、二水塩の石膏が晶出する。この中で上の条件に合うのは二水塩石膏のみで現行のリン酸製造設備はほとんどこの晶出条件で行われているが、石膏

リン酸副生石膏の晶出条件

資源に乏しい我国では利用価値の高い石膏を得るため、半水塩の準安性を利用して高温で $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を晶出させ、温度を下げて $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に水和させる方法が注目されている。そこでこれに必要な結晶石膏の成長速度、溶解速度の測定、媒晶剤の検討等を行ったので実験結果を報告する。

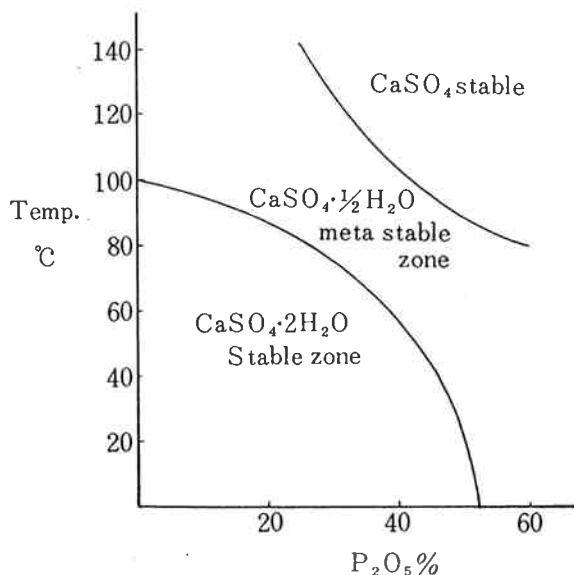


Fig. 1 Calcium sulfate in phosphoric acid

2. 石膏の溶解速度

リン酸中の石膏の溶解度から $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の転移点以下の温度範囲では二水塩が安定で半水塩石膏は準安定である。そこで転移点以上の温度で半水塩を晶出せしめ、転移点以下でそれに近い温度に冷却して二水石膏の種晶と共存させれば、ここでは半水塩石膏の溶解度が二水塩石膏の過飽和溶解度内にあるので新しい結晶核を発生することなく、種晶が粗大な結晶石膏に成長する。

この場合半水塩の溶解速度と二水塩の成長速度を比較して系の律速段階を見るべきであるが、微細な半水塩石膏の溶解速度は測定困難であるので粗大な天然石

膏を溶解して比較資料とした。

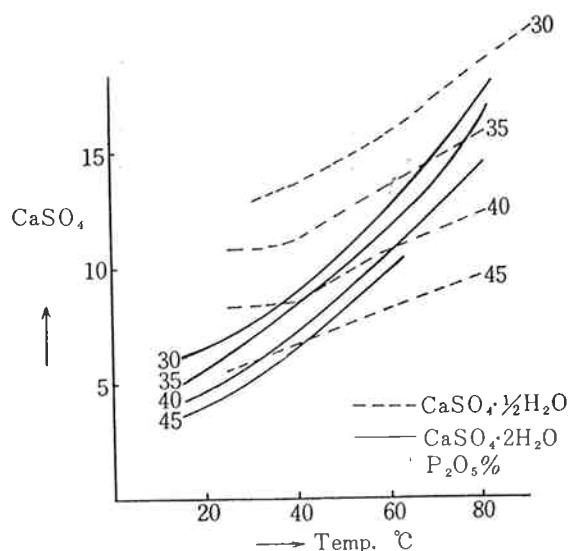


Fig. 2 Solubility of Calcium sulfate in phosphoric acid

〔1〕 実験方法

恒温そう中に浸せきした 1 l フラスコに P₂O₅ 33% 水溶液 1 l を入れ、一定温度で一定時間天然石膏 (二水塩) の単結晶を白金線で吊し、所定のかくはんを与えて結晶を溶解し、実験前後の重量変化および表面積を測定した。なお、結晶は石膏飽和エタノールで洗い、50°C で乾燥処理した。表面積の測定にはノギスおよび厚み計を使用した。

溶解速度恒数 K は $dW/d\theta = -KA(C_s - C)$ の近似積分式によって計算された。

$$K = \frac{\Delta W}{A_m \cdot \theta \cdot \Delta m} \quad \therefore A_m = \frac{A_0^{3/2} - A^{3/2}}{3(A_0^{1/2} - A^{1/2})}$$

$$\Delta m = \frac{\Delta_0 - \Delta}{2.303 \log \frac{\Delta_0}{\Delta}}$$

K ; 溶解速度恒数 A_m ; 平均表面積 θ ; 時間 Δm ; average driving force ΔW ; 結晶重量減

〔2〕 実験結果

Table. 1 The effect of Temperature

Temp °C	θ min	ΔW mg	A_m cm ²	Δm mol/l	K g/cm ² · min (g/cc)	Re
40	15	32.3	3.07	0.0828	4.85×10^{-2}	3.52×10^4
40	15	28.9	3.00	0.0827	4.54×10^{-2}	"
50	15	47.7	3.31	0.0911	6.14×10^{-2}	"
50	15	45.4	3.20	0.0910	6.05×10^{-2}	4.15×10^4
60	2	10.8	4.18	0.0996	7.55×10^{-2}	"
60	33	156.8	4.07	0.0993	6.85×10^{-2}	5.05×10^4
60	20	94.4	3.80	0.0989	7.30×10^{-2}	"

リン酸副生石膏の晶出条件

Table 2 The effect of agitation

Temp C°	Re	K g/cm ² ·min(g/cc)	Temp C°	Re	K g/cm ² ·min(g/cc)
50	3.46×10 ⁴	5.00×10 ⁻²	50	5.68×10 ⁴	8.14×10 ⁻²
50	3.53×10 ⁴	5.69×10 ⁻²	50	7.12×10 ⁴	10.58×10 ⁻²

Table 3 Effect of Excess H₂SO₄

Temp C°	Excess H ₂ SO ₄ mol/l	K g/cm ² ·min(g/cc)	Temp C°	Re	K g/cm ² ·min(g/cc)
50	0.102	5.17×10 ⁻²	0.207	50	5.41×10 ⁻²
50	0.102	5.82×10 ⁻²	0.291	50	5.46×10 ⁻²

(Re=4.15×10⁴)

〔3〕考 察

石膏の溶解速度は、その成長速度に比較して大きく、Kは10⁻²の order であり、再結晶の律速段階とならないことを示している。又、成長速度と異なり温度変化による差が小さく、かきまぜによる影響が大でかきまぜ系の Re 数に比例して大きくなる。Propeller type の Agitator では、次のような関係式がある。

$$\frac{Kd}{D} = 3.5 \times 10^{-4} \left(\frac{nd^2\rho}{\mu'} \right)^{1.0} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.5}$$

燐酸液中の過剰硫酸は CaSO₄ の溶解度を下げるが K の値は変化しない。K の対数を絶対温度 T の逆数に対比して図 3 に示す。

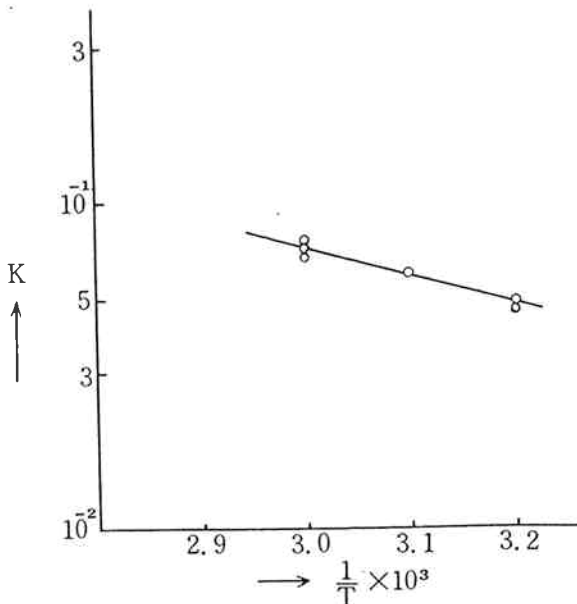


Fig. 3 Solution rate of gypsum in phosphoric acid

3. 成長速度

リン酸水溶液中で石膏を再結晶する際、準安定な過飽和溶液中での石膏の成長速度が律速段階となり、燐酸製造の能力を決めるので、次のような方法で結晶成長速度恒数 K を測定した。

〔1〕実験方法

33% P₂O₅ 液 900cc を恒温そうに設置したフラスコに入れ、精秤したリン酸-石灰を溶解し、これに硫酸-リン酸の混酸を添加して CaSO₄ の過飽和液とし、良く発達した 0.35g の天然石膏を白金線で吊し、5~8hr、後に採り出し重量増加を測定し、次式によって成長速度恒数を算出した。

$$K = \frac{\Delta W}{Am \cdot \theta \cdot \Delta m} \quad \begin{array}{l} \Delta W \text{ 結晶重量増加} \\ \Delta m \text{ 平均過飽和度} \end{array}$$

〔2〕実験結果

Table 4 Effect of Temperature

Temp °C	Kg/cm ² ·min·(g/cc)
40	0.68×10 ⁻³
40	0.98×10 ⁻³
50	2.05×10 ⁻³
50	2.03×10 ⁻³
50	2.35×10 ⁻³
60	3.65×10 ⁻³
60	4.88×10 ⁻³
60	4.40×10 ⁻³

リン酸副生石膏の晶出条件

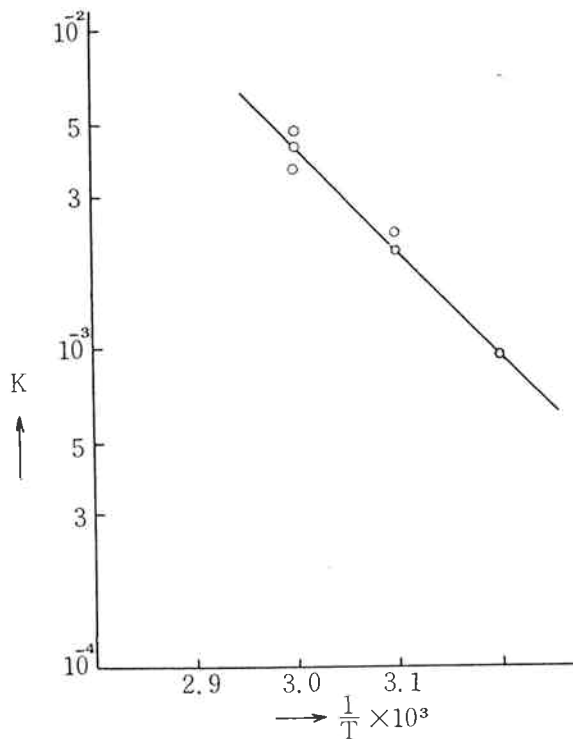


Fig. 4 The rate of gypsum Crystal growth in phosphoric acid

Data は Excess H_2SO_4 0.4~2g/l のリン酸液中で測定したもので、 $\text{Re}=3. \times 10^{-4}$ 程度のかきまぜを与えた。

〔3〕考 察

結晶成長速度恒数 K は温度と共に上昇するが 10^{-3} の order で溶解速度より 1 けた低い値で $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の工程で大量の二水塩種晶に少量の半水塩を混在させることで半水塩の溶解および二水塩の成長が進行し、新たな結晶核発生の危険が避けられるものと考えられる。又、同時に母液温度を転移点以下のそれに近い温度に保つことは結晶成長能力を高くするための必要条件である。

4. 結晶剤の選定

化学石膏に含まれている不純物は石膏の利用価値を左右するが、特にリン酸副生石膏では水溶性りん酸、弗素、有機物が焼成石膏の凝結を異常に遅延せしめ規格に合格しない恐れがある。弗素、有機物は原料りん鉱石の選択や、粗大結晶を造ることである程度除去し得るが、水溶性りん酸は $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同じ単斜晶系で格子定数が近似しているため固溶体として混入し普通の洗浄では除き得ないとされている。

水溶性りん酸が混入する理由として Sauchelli は次の 4 項を上げている。

- 1) 磷酸が石膏の中空孔に捕えられる。
- 2) mono calcium phosphate monohydrate が結晶内部で成長する。
- 3) 結晶の中心に磷酸を含んで周りに $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ がある。
- 4) gypsum 中の SO_4 の HPO_4 による置換および固溶体。

石膏を洗浄溶解して行くと Fig. 5 に示したように常に磷酸分が溶出し、分布の一様性を現わしている。

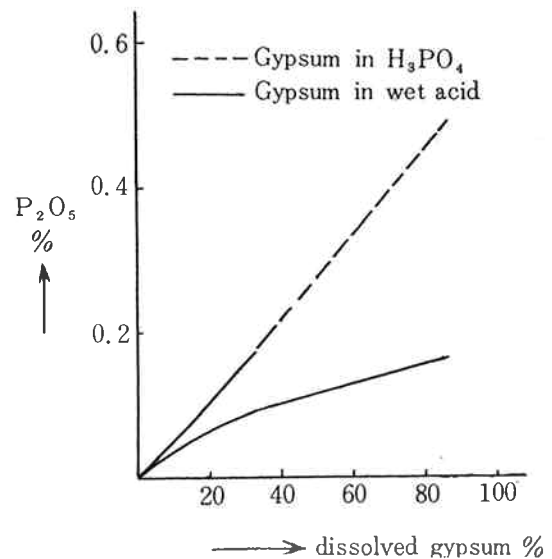


Fig. 5 P_2O_5 in By-product gypsum

結晶石膏は単斜晶系異方性に属し、各軸方面での成長速度が異なるため、 $(1,1,1)$ 、 $(1,1,0)$ 面の伸長著しく針状になりやすいし分子密度が低く格子欠陥ができやすいので $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混入の原因となっている。最も安定な $(0,1,0)$ 面の発達を計れば水溶性磷酸の少ない、粗大結晶を得ることができると考えられるので媒晶剤添加による晶癖変更の実験を行った。

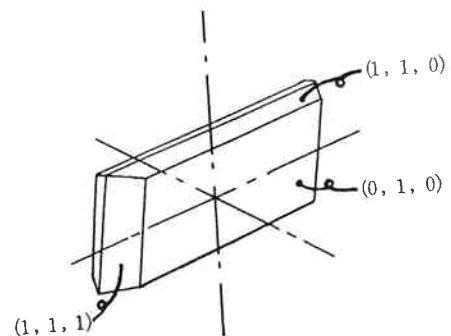


Fig. 6 Gypsum Crystal

〔1〕実験方法

P_2O_5 33%の純りん酸中に種々の化合物を添加し、

リン酸副生石膏の晶出条件

Ca 塩として $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$ を溶解, 硫酸を加えて $90\sim 95^\circ\text{C}$ に保ち, $\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を晶出, 30分後に液温を 50°C に下げて二水温の種晶を添加し20時間恒温に保って生成した結晶石膏を水洗, アルコール洗浄後乾燥し P_2O_5 含有率を測定した。

〔2〕実験結果

Table 5

Added Salts	Conc. mol/l	Total P_2O_5 in gypsum %	Added Salts	Conc. mol/l	Total P_2O_5 in gypsum %
non		0.640	Ba	0.016	0.660
Fe	0.021	0.659	Pb	0.020	0.497
Al	0.027	0.597	Cu	0.008	0.654
SiO_2	0.028	0.690	Zn	0.058	0.482
Mn	0.020	0.546	As	0.007	0.605
Mg	0.040	0.571	Sn	0.035	0.417
Cr	0.014	0.548	Ni	0.028	0.519
V	0.009	0.569	Sr	0.038	0.415

同様な方法で各種燐鉱石をCa塩として純りん酸中で硫酸分解し次のような結果を得た。

Table 6

Phosphate Rock	concentration g/l	Total P_2O_5 in gypsum %
Florida 68	40	0.52
Florida 77	〃	0.52
Morocco	〃	0.53
Makatea	〃	0.51
Laokay	〃	0.50
Kola	〃	0.37

〔3〕考察

実験の結果 Al, Cr, V, Ni, Mn, Pb, Sn, Zn 等の金属塩および Mg, Sr 等のアルカリ土金属類が媒晶効果を有することが認められた。これらはいずれも成長の速い面に吸着されて成長点をマスクし $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の晶出を妨げ (0,1,0) 面への $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の晶出を助長しているものと考えられる。又, コーラりん鉱石を使用した場合特に著しい効果があり生成する結晶石膏も粗大な良結晶となるので, 含まれる不純分を分離して純りん酸に添加し, 前と同様に処理して混晶 P_2O_5 分に対する影響を検討した。

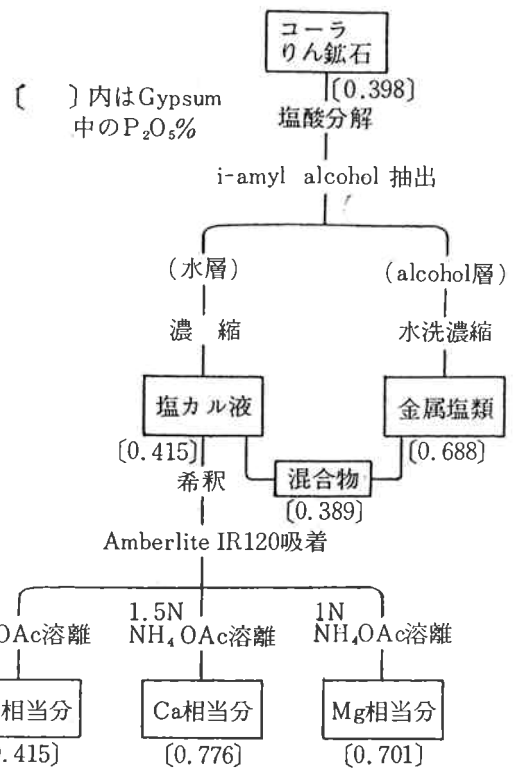


Fig. 7 Effect of the impurities in Kola phosphate Rock

この結果 Sr 塩の影響が顕著であることが認められた。

5. Sr 塩の影響

りん酸副生石膏の晶癖を変えるため Sr 塩あるいはコーラ燐鉱石を添加する場合, りん酸中の SrSO_4 溶解度を超えることは無意味であり, Sr 塩を含んだ母液中での結晶成長速度の減少も考えられる。りん酸中の SrSO_4 の溶解度を測定した結果を図8に示したが SrO として 0.005mol/l 程度添加すれば良いことがわかる。

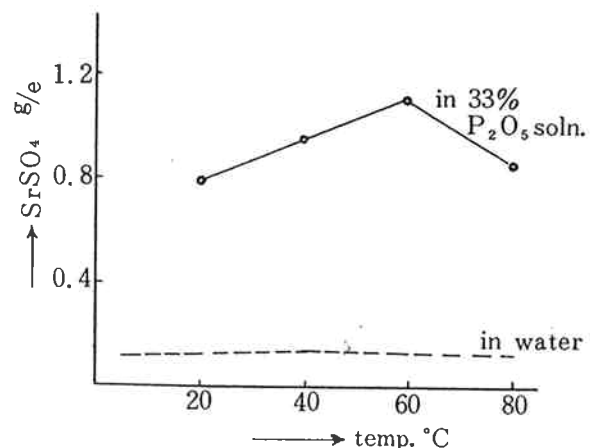


Fig. 8 Solubilities of Strontium sulphate

リン酸副生石膏の晶出条件

Sr 塩を含む P_2O_5 30% 水溶液中の石膏の成長速度恒数 K は重量既知の種結晶を過飽和液中に投入してかきまぜ、 $CaSO_4$ の濃度変化を測定して Jenkins の結晶成長速度に関する簡易式を用いて計算した結果が表 7 に示してある。

Table 7

temp °C	SrO g/l	K g/cm ² ·min (g/cc)
60	0	8.4×10^{-3}
60	0.21	5.0×10^{-3}
60	0.47	4.2×10^{-3}
60	0.68	4.7×10^{-3}

(種晶比表面積 840cm²/g)

$$0.4343K = \frac{S_o}{W_o S(t_2 - t_1)} \log \frac{C_o - C_s}{C - C_s}$$

$$\therefore \frac{W_o S}{S_o} = (W_o + \Delta W)^{2/3} \cdot W_o^{1/3}$$

実験結果から (0,1,0) 面の発達していない結晶

を種晶として使用すると媒晶剤の無いときは (0,1,0) 面の発達した天然石膏の成長より速い成長速度を示すが Sr 塩を添加すると天然石膏の成長速度恒数に近似して、成長の速い (1,1,1) 面等に Masking が起っていることを示しているものと考えられる。

6. 石膏の製造試験

前記の Data に基づき、実際に水溶性りん酸の少ない石膏を得るため容積 100ℓ の反応そうおよび 300ℓ の結晶成長そうを使用してりん酸を製造し、副生石膏中の不純分を調べる実験を行った。

〔1〕実験方法

粉碎したフロリダ B.P.L. 77 の燐鉍石にコーラ鉍、または Sr 塩を混合して定量供給し、80% 硫酸と共に反応そうに入れ、反応温度を 92~95°C に保って $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ を晶出させ、この半水塩スラリーを温度 65~70°C で二水塩石膏種晶を保有している結晶成長そうに流入して P_2O_5 濃度 30~32% のりん酸を造ると同時に副生する石膏の品質を調べた。

〔2〕実験結果

Table 8

Exp. No.		1	2	3	4
Phosphate Rock	florida-77	99	95	97	97
	Kola %	1	5	3	3
Acid	P_2O_5 %	31.1	33.0	32.0	32.3
Crystallization temp. °C		60~65	65~70	65~70	65~70
By-Product Gypsum Crystal %	T. P_2O_5	0.17	0.15	0.09	0.10
	W. P_2O_5	0.115	0.09	0.07	0.05
	F	0.032	0.045	0.052	0.036
	organic	(0.10)	(0.44)	(0.08)	(0.04)
Setting time	water/cement %	26.0	26.0	25.9	25.0
	Initial	3hr-14min.	3-26	3-18	3-16
	Final	5hr-00min.	4-54	4-38	4-41

副生石膏中の水溶性りん酸は JIS 法で、弗素はネオトリン比色法で測定し、有機物は $N/20KNnO_4$ 消費量で表わした。凝結試験はプレーン約 3,300cm²/g, SO_3 1.73% 程度の試製セメントで測定された。

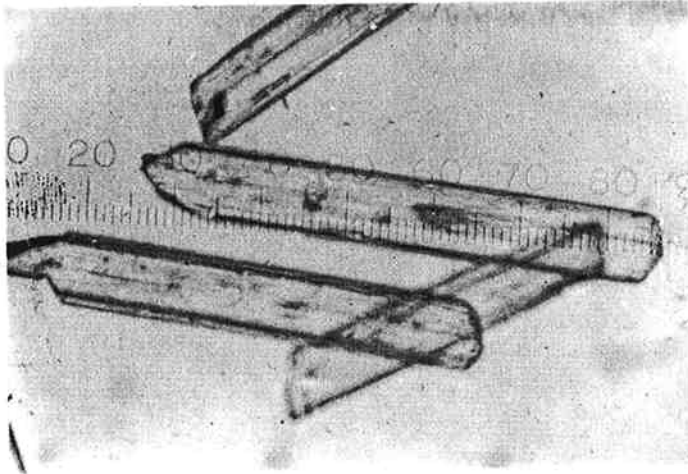
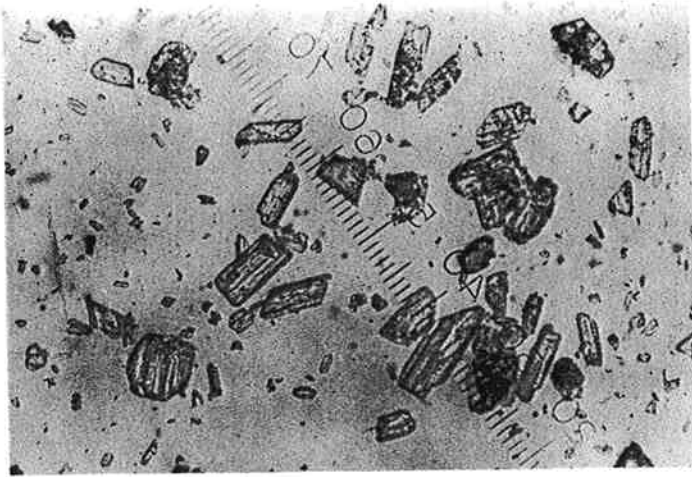
〔3〕考察

SrO を 2.1% 含有するコーラりん鉍を 3% 程度混合して用いれば Total P_2O_5 0.1%, Water Soluble P_2O_5 0.05% の石膏をりん酸から副生し得るし、この石膏は 100 μ ×400 μ 程度の粗大結晶で洗浄しやすく不純分の

混入も少ない。

凝結試験の結果から見れば、通常セメントに使用される石膏の Initial setting time 2.5~3hr., Final 3.5~4.3hr. に比較して長い Ca(OH)₂ 処理等の精製を行えば、さらに良好な成績が得られるものと期待される。

写真 1 にりん酸副生石膏の普通品、写真 2 にコーラ燐鉍添加実験で生成した石膏の顕微鏡写真を示す。



溶解速度恒数

temp °C	K g/cm ² ·min.(g/cc)
40	4.6×10 ⁻²
50	6.1×10 ⁻²
60	7.3×10 ⁻²

成長速度恒数

temp °C	K g/cm·min.(g/cc)
40	1.0×10 ⁻³
50	2.1×10 ⁻³
60	4.4×10 ⁻³

成長速度は溶解速度より1 order 低く、反応の律速段階となる。

(2) Al, Cr, V, Ni, Mn, Pb, Sn, Zn 等の金属塩と Mg, Sr 等のアルカリ土金属類は媒晶効果があり、結晶石膏の成長しやすい面をマスクして安定な (0,1,0) 面の成長を助長し、水溶性りん酸の混入率を下げるが、特に Sr 塩の効果著しい。

(3) フロリダ-77 りん鉱石に Sr 塩を 2% 程度含有するコーラりん鉱を 3% 混合して、りん酸製造実験を行った結果、100μ×400μ 程度の粗大結晶を得、かつ水溶性りん酸 0.05% の石膏を取得した。この石膏のセメント凝結時間は、始発 3 時間 16 分、終結 4 時間 41 分の成績であった。

7. むすび

湿式りん酸を製造する際に副生する結晶石膏の品質を向上させるために、りん酸中の半水塩石膏の準安定性を利用して、二水塩に再結晶する方法の基礎試験、および生成石膏中の水溶性りん酸混入率を下げて利用価値を増すために、結晶の晶癖を変えるべき媒晶剤の撰定を行った実験の報告で要点は次のとおりである。

(1) 33%P₂O₅ 水溶液中での天然石膏(二水塩)の溶解速度恒数と成長速度恒数は次のようである。

文 献

- 1) 村上, 田中, 石膏と石灰 18, 3-7(1955)
- 2) Hixson and Baum; IEC Vol 34, 120 (1942)
- 3) Waggaman; Phosphoric Acid, phosphates and phosphatic Fertilizers p. 185 (1952)
- 4) Sauchelli; chemistry and Tecknology of Fertilizers p. 566 (1961)
- 5) Jenkins; J.Am. chem. Soc. Vol49, 903 (1925)