

公告本

293809

申請日期	92.5.15
案 號	921012767
類 別	C01H11/08

A4
C4

293809

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 類型	中 文	二水石膏之製造方法
	英 文	METHOD FOR MAKING GYPSUM DIHYDRATE
二、發明 人	姓 名	(1)工藤義彦 (2)須藤幸寿
	國 籍	日本國
	住、居所	(1)日本國福島縣いわき(磐城)市仁井田町寺前21-3 (2)日本國福島縣いわき(磐城)市勿來町四沢潮見台33-1
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商・吳羽化學工業股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋堀留町一丁目9番11號
	代 表 人 姓 名	兒玉俊一郎

裝

訂

線

293809

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
日 本 1994年10月5日 6-266339

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(3)

產業上之利用領域

本發明係有關利用硫酸與石灰石製造裝填密度較大的二水石膏(以下簡稱石膏)之方法。

習知技術

目前石膏之過半量係供作製造石膏板等石膏系材料而使用之原料。此種情形下，石膏之原料價值，不僅在純度上，亦受結晶之大小或形狀而予決定。亦即，以粗大且長徑比(aspect ratio)較小形狀之結晶較宜。理由在於經燒成獲得的燒石膏之混水量變小，而其成形體之強度變大所致。又此形狀之石膏在製造時之固液分離容易，餅之含液率亦較少，故在製造、輸送等方面較利。此種結晶形狀之優劣，已知係與石膏粉體之裝填密度有密切之關係，可以說裝填密度愈大者為愈佳的石膏。

大多數的石膏製造過程，係利用反應晶析之石膏結晶淤泥之製造步驟與石膏餅之固液分離步驟而成，為獲得裝填密度較大的結晶一事已有多年的努力。

石膏具難溶性，在反應晶析之際容易形成微細結晶，又因係單斜晶系，於結晶成長之時產生異方性，容易形成長徑比較大者。因此，石膏結晶之裝填密度容易變小，故為製得裝填密度較大的結晶需下特別的工夫。

傳統上，為抑制石膏結晶成長之異方性，已知有採用有機羧酸或其塩類作為媒晶劑之方法，至於有機羧酸則使用檸檬酸、酒石酸、馬來酸、琥珀酸等等。日本專利公報特公昭27-1513號，揭示以有機酸或該塩之存在下調整硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

酸鈉與氯化鈣使反應完畢後之母液成中性及鹼性以製造石膏之方法，日本特公昭28-6477號揭示在有機酸塩之水溶液中進行水和反應，以半水石膏製成二水石膏之方法，日本特公昭47-16417號公報，則以檸檬酸鈉之存在下以硫酸大量過剩之強酸性條件，使石灰石或消石灰反應，使之熟成以製造石膏之方法，又，日本特開昭48-76799號公報及日本特公昭51-48158號公報則揭示在檸檬酸等之氧基羧酸之存在下，使硫酸銨或硫酸與消石灰在鹼性條件下反應以製造石膏之方法。然而，如上述，則未見在弱酸性條件下，使用有機羧酸之石膏製造方法之申請案在先。

此外，石灰石係天然的礦物，含有 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等雜質。日本國產之石灰石雖說純度較高，通常亦含有0.3~1質量%之 MgO 。此 MgO 隨反應之進度，幾乎全數溶解在媒晶液中以 $MgSO_4$ 溶解蓄積。另一方面，供為製造石膏板用之石膏多被要求 Mg 之含量要儘可能的減少。

因此，溶有 $MgSO_4$ 之媒晶液之一部分不得作為廢水處理，故包含於其中之媒晶劑亦同時排放，以成損失。而前述先行發明記載的檸檬酸等之氧基羧酸，及順丁烯二酸等之不飽和羧酸之 $CODMn$ 值（利用過錳酸鉀測定之工廠廢水耗氧量— $Jis K0102$ ）較高，故在工業上使用之際其廢水處理較困難。

對各種羧酸 $1mmol/kg$ 溶液之 $CODMn$ 值經計算或實測之結果如表1。氧基羧酸及不飽和羧酸之 $CODMn$ 值較高，而飽和羧酸之 $CODMn$ 值則大幅降低。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明(5)

表 1

有機酸		CODMn	備 註
氧基聚羧酸	檸檬酸	86mg/kg	依 Jis K0102-1971 之解說計算
	酒石酸	74mg/kg	
不飽和聚羧酸	順丁烯二酸	67mg/kg	實測值
飽和聚羧酸	琥珀酸	5 mg/kg	

發明欲解決的課題

本發明有鑑於上述的技術背景，於令硫酸與石灰石反應之系統內，提供：廢水處理較容易且可獲得裝填密度較高的石膏之製造方法為其課題者。

解決課題而採的手段

本發明之特徵，係於水溶液中令硫酸與石灰石反應而成石膏淤泥，再由該淤泥以固液分離釋出石膏以得石膏餅之製造石膏之方法中，使磺琥珀酸存在而成水溶液之成分，且控制反應液之 pH 在 4.0~6.0 之範圍內，以進行其反應者。

此時，磺琥珀酸係在弱酸性下以中性塩及酸性塩之混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(6)

合物而存在。

以下詳細說明本發明內容。

工業上有用的媒晶劑，係指媒晶效果高，且價廉，同時其使用後之廢水處理亦須容易者。本發明人等，基於此一觀點，經由實驗比較以檢討各種羧酸之媒晶效果，結果發現脂肪族飽和二羧酸之磺琥珀酸有較高的媒晶效果。終於完成本發明。

其效果如後述之實驗例1所示，相當優越且可獲裝填密度較高的石膏。此外，磺琥珀酸之CODMn值於1mmol/kg之水溶液時其實測為5mg/kg。此值與同一濃度之琥珀酸約略相等，係較低的值。

如上說明，磺基琥珀酸係同時具有較高的媒晶效果與較低的CODMn值，故可說是工業上有用的媒晶劑。

以圖1之流程圖說明本發明之具體實施態樣。如圖1中，10為連續式反應槽，在該槽內，含有磺基琥珀酸之水溶液中令硫酸與石灰石反應，由淤泥狀製造石膏。於反應時其磺基琥珀酸之濃度以10~15mmol/kg為佳。磺基琥珀酸之媒晶效果與其濃度有關，在10mmol/kg以下，其效果較小，而在50mmol/kg以上時其效果則達最大限不再增加。

溶解共存於媒晶液中之 $MgSO_4$ ，係為減少磺基琥珀酸之損失，作成較高的濃度，但土壤為5~8質量%。若在此範圍以上，則在固液分離之際，由石膏洗淨去除 $MgSO_4$ 一事即成為困難。

為製得裝填密度較高的石膏對反應時之pH值加以適當

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(7)

的控制尤為重要。因 pH 值愈低石灰石之溶解速度愈大，故 Ca^{2+} 亦即石膏之過飽和度變大，結果使石膏之結晶微細化。而磺基琥珀酸之媒晶效果變弱。另一方面，若 pH 愈高則未反應之石灰石愈多，分離之石膏純度降低。由於上述理由，pH 值應有適當範圍，雖受石灰石粉末之粒度、石膏淤泥濃度等之影響，但應在 4.0~6.0 之範圍內，且以 4.5~5.5 為佳。

以如上的反應條件，硫酸 2 與石灰石淤泥分別以一定流量供反應槽 10。此時，硫酸 2 以使用 90 質量 % 以上之濃度以能使系統之水分取得均衡者為佳。石灰石淤泥 8，則以後述的濾液 6 與石灰石 3 在淤泥化槽 12 混合及調製。亦可將石灰石 3 直接供給至反應槽 10。此時則將濾液 6 送至反應槽 10。將如此製得之石膏淤泥 7 送入離心分離機 11，分離成石膏餅 4 與濾液 6。此時，可利用補給水 5，水洗離心分離機 11 籃內之石膏餅 4，以去除附著於石膏餅 4 之 MgSO_4 為佳。又將濾液 6 之部分作為廢水 9 向系統外排放，以保持媒晶液中之 MgSO_4 濃度在固定值。廢水 9 及石膏餅 4 所含的磺基琥珀酸排放至系外即成損失。該以相當量之媒晶劑 1，磺基琥珀酸補給至反應槽 10，使媒晶液中之磺基琥珀酸濃度保持在固定值。

茲以實驗例表示，並說明本發明之具體功效。

本說明書中之濃度標示，其固形分係對全淤泥，而溶解成分則係對固形分以外之水溶液予以分別表示。

實驗例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(8)

實驗例 1

採用附有攪拌機實際容積 120 l 之圓筒形反應槽實驗。該反應槽可由蒸汽夾層控制溫度。反應操作為連續式，反應開始前，先鋪設石膏淤泥，該石膏淤泥之組成、濃度係與系統平衡時者略同。將石灰石(200目 85% 通過，MgO 含有率 0.7 質量%)與媒晶液(各種碳酸鈉鹽與硫酸鎂 5 質量% 之水溶液)所成之 20 質量% 之淤泥，以 18.0 kg/h 之速率供給。同時，將 98 質量% 之硫酸供給至反應槽，並將反應液之 pH 值控制成 5.0。其間之流量約為 3.6 kg/h。溫度為 60℃。

藉由溢流方式，使反應槽內之石膏淤泥流出後，以離心分離機分離該石膏淤泥，獲得石膏樣品。隨時測定該石膏之裝填密度，於形成固定值後，結束實驗。

裝填密度係在石膏經乾燥後，以 100 ml 量筒量取，安裝於振動器上，使成最密填充後予以測定。實驗所需時間約 25 小時。其間由反應新生成的石膏量相當於最先鋪設石膏量之約 3 倍。

利用以上的實驗步驟，調查媒晶劑之有無、種類、濃度對生成石膏之裝填密度之影響。其結果以表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

永

五、發明說明(9)

表 2

實驗號碼	羧酸之種類	羧酸之濃度 (mmol/kg)	石膏之裝填密 度(g/cm ³)
1	磺基琥珀酸	100	1.38
2		50	1.35
3		20	1.21
4		10	1.13
5		5	1.02
6	檸檬酸	20	1.34
7	順丁烯二酸	20	0.98
8	琥珀酸	20	0.87
9	無	0	0.77

由實驗號碼1、2、3、4、5、9之結果得知磺基琥珀酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(10)

濃度愈大則裝填密度愈大，但在未滿 10mmol/kg 之濃度下其效果並不顯著，若超過 50mmol/kg 時，則其效果並不相對的增大。此外，由實驗3、6、7、8之結果可得知若對各種羧酸以等濃度(20mmol/kg)比較時，則依序以檸檬酸，其次磺基琥珀酸、順丁烯二酸、琥珀酸之順序使媒晶效果變小，而由實驗號碼2、6之結果得知若以檸檬酸之2.5倍濃度採用磺基琥珀酸，則形成約略相同的效果。

以表1為據計算實驗號碼2、6之以磺基琥珀酸與檸檬酸同等媒晶效果時之乾石膏1噸之排水量及 CODMn 量，予以比較。若石灰石中之 Mg 全部溶解且使 Mg 不移行至石膏中，則在磺基琥珀酸鈉 50mmol/kg (1.32質量%)之情形下，對乾石膏1噸而言，媒晶液之廢水量為 248kg ， CODMn 濃度為 250mg/kg ， CODMn 量為 62g 。針對此點，若以檸檬酸鈉為 20mmol/kg (0.52質量%)，其他條件相同之情形時，其 CODMn 濃度為 1720mg/kg ， CODMn 量為 427g 。由以上得知，於媒晶劑內使用磺基琥珀酸較使用檸檬酸，在廢水處理上可大幅減輕負擔。

實驗例2

使用與實驗例1相同之實驗步驟，調查反應液之 pH 值對石膏裝填密度及純度之影響。媒晶劑，則依本發明採用磺基琥珀酸 20mmol/kg 之濃度，除變化反應液之 pH 值外，餘與實驗號碼3相同。其結果如表3。

五、發明說明(11)

表 3

實驗號碼	pH	石膏之裝填密度 (g/cm ³)	石灰石含有率 (質量%)
11	6.2	-	5以上
12	6.0	1.24	2.5
13	5.5	1.23	1.0
14	5.0	1.21	0.4
15	4.5	1.17	0.2
16	4.0	1.12	0.1以下
17	3.5	1.05	0.1以下

(*實驗號碼 14 係與實驗號碼 3 相同。)

隨著反應液 pH 值之降低，石膏之裝填密度會降低，而在 pH 值為 4.0 以下時尤其顯著。又隨著 pH 之提高，石膏內之未反應石灰石之混入變多。作石膏板用之原料，以石灰石之含有率在 1.0 質量% 以下為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

發明之功效

若依本發明，所得的石膏之裝填密度大，且具有用於石膏板用石膏之優越性質，且在製造過程中排放的廢水之CODMn濃度小可大幅減輕廢水處理之負擔。

圖式之簡單說明

圖1表示本發明實施態樣之流程圖。

記號之說明

- 1 媒晶劑
- 2 硫酸
- 3 石灰石
- 4 石膏餅
- 5 補給水
- 6 濾液
- 7 石膏淤泥
- 8 石灰石淤泥
- 9 廢水
- 10 反應槽
- 11 分離機
- 12 淤泥化槽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

六、申請專利範圍

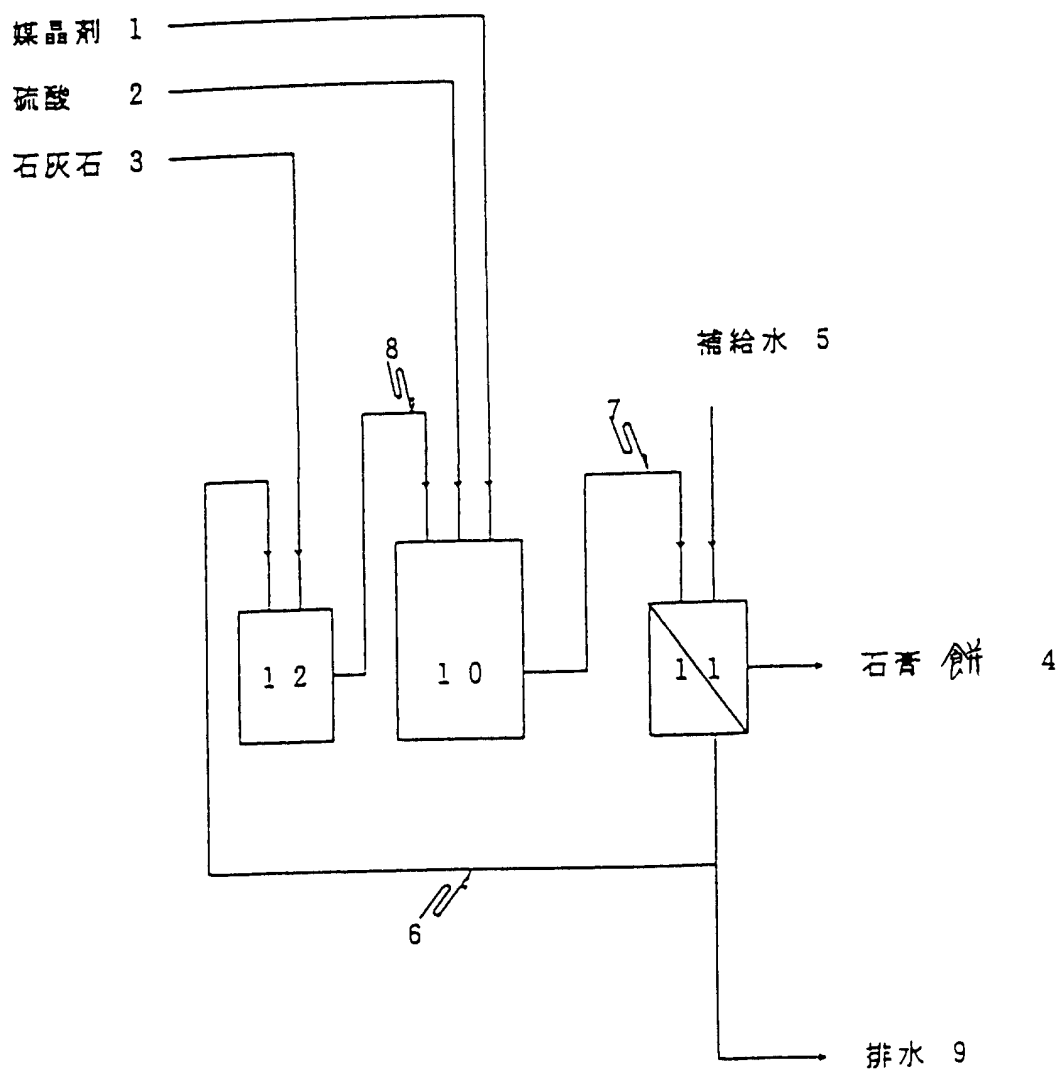
1. 一種二水石膏之製造方法，其特徵在於水溶液中使硫酸與石灰石反應成石膏淤泥，其次由此淤泥中固液分離出石膏以得石膏餅之石膏製造方法中，使磺基琥珀酸存在而成為水溶成分，且控制溶液之 pH 在 4.0~6.0 之範圍內同時進行反應而成者。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之二水石膏之製造方法，其中磺基琥珀酸之濃度為 10~50 mmol/kg。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

293809



第 1 圖

293809

A5

B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 二水石膏之製造方法)

提供一製造裝填密度較大的石膏之同時，可減輕排水處理負擔之製造方法，係在水溶液中使硫酸與石灰石反應成石膏淤泥，由此淤泥予以固液分離而獲得石膏之方法中，使磺基琥珀酸存在而成為水溶液成分，且控制溶液之 pH 在 4.0 ~ 6.0 之範圍特定值內使其反應。

英文發明摘要(發明之名稱： METHOD FOR MAKING GYPSUM DIHYDRATE)

The present invention provides a method for making a gypsum of higher bulk density while the load of treating the waste water reduced. In the process for reacting sulfuric acid with limestone in an aqueous solution to give gypsum slurry to obtain a gypsum from the slurry via solid-liquid separation, and the reaction is carried out in an aqueous solution controlled at a specific pH value ranging from 4.0 - 6.0, under the presence of sulfosuccinic acid as a component in the solution.