



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월15일
(11) 등록번호 10-1286336
(24) 등록일자 2013년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/46 (2006.01) C04B 11/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7004554
(22) 출원일자(국제) 2009년07월31일
심사청구일자 2011년02월25일
(85) 번역문제출일자 2011년02월25일
(65) 공개번호 10-2011-0048534
(43) 공개일자 2011년05월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/063666
(87) 국제공개번호 WO 2010/013807
국제공개일자 2010년02월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-197920 2008년07월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP55047224 A*
JP07330329 A
JP2002029740 A
JP2008081329 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
요시노 셋고 가부시기가이샤
일본 100 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 3반 1고 신 도쿄 비루내
(72) 발명자
요코야마 이타루
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 3반 1고 요시노 셋고 가부시기가이샤 내
가쓰모토 고지
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 3반 1고 요시노 셋고 가부시기가이샤 내
가와무라 야스오
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 3반 1고 요시노 셋고 가부시기가이샤 내
(74) 대리인
이상혁, 정석원, 전재윤, 강일우, 이구해

전체 청구항 수 : 총 16 항

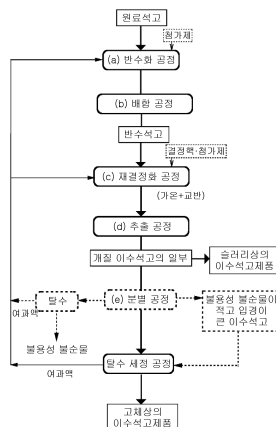
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 이수석고의 연속식 개질방법 및 상기 방법으로 개질된 개질 이수석고

(57) 요약

본 발명은, 원료로 하는 이수석고를 소성하여 반수석고로 하는 반수화 공정과, 상기 반수석고를 수성 슬러리중에 서 수화·재결정화시켜, 원료로 하는 이수석고와는 다른 결정 형태의 개질 이수석고로 하는 재결정화 공정을 갖고, 상기 재결정화 공정에 있어서, 재결정화 반응조중에서, 수성 슬러리를 균일하게 되도록 교반하면서 일정한 온도로 유지하고, 또한 재결정화 반응조에의 반수석고의 공급량, 및, 재결정화 반응조로부터 재결정화한 개질 이수석고를 추출하는 추출량이 실질적으로 등량이 되도록 제어하고, 연속적 또는 간헐적으로 반수석고의 공급 및 재결정화한 개질 이수석고의 추출을 행하는 이수석고의 연속식 개질방법이다. 상기 본 발명에 의하면, 출발원료로 하는 이수석고를, 일단 소성하여 반수석고로 한 후에 재결정화함으로써, 일반적으로는 얻을 수 없는 큰 결정으로 이루어지는 고순도의 개질 이수석고로 하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 출발원료로 하는 이수석고를 습식 소성 또는 건식 소성하여 반수석고로 하는 반수화 공정,
 (b) 상기 반수석고를 재결정화 반응조내의 수성 슬러리에 공급하는 배합 공정,
 (c) 상기 반수석고를 수화·재결정화시켜 상기 출발원료로 하는 이수석고와는 다른 결정 형태인 개질 이수석고로 하는 재결정화 공정,
 (d) 상기 개질 이수석고의 일부를 상기 재결정화 반응조로부터 추출하는 추출 공정을 갖고,
 적어도 상기 (b) 내지 (d)의 공정을 연속적 또는 간헐적으로 행하는 것,
 상기 (b)의 배합 공정에서의 반수석고의 공급량과, 상기 (d)의 추출 공정에서의 개질 이수석고의 추출량이 모두, 1시간당, 상기 재결정화 반응조내의 전체 석고량의 20% 이하인 것,
 상기 (c)의 재결정화 공정에 있어서, 재결정화 반응조중에서 수성 슬러리가 고액 분리되지 않게 균일하게 되도록 교반하면서 일정한 온도로 유지하는 것을 특징으로 하는 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (c)의 재결정화 공정에서의 재결정화 반응조중에서의 수성 슬러리의 온도가, 80℃보다 높고, 또한, 90℃ 이하의 온도인 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 (c)의 재결정화 공정에서의 재결정화 반응조중에, 결정핵이 되는 이수석고를, 재결정화 반응조에 공급하는 반수석고에 대해서 0.01질량% 이상 5질량% 미만의 범위에서, 연속적 또는 간헐적으로 첨가하는 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 결정핵으로서 첨가하는 이수석고의 평균입경이, 30 μ m 이하인 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (a)의 반수화 공정에 있어서 습식 소성을 행하는 경우의 수성 슬러리중, 또는 상기 (c)의 재결정화 공정에서의 수성 슬러리중의 적어도 한쪽에, 상기 출발원료로 하는 이수석고중에 포함되는 검은 얼룩 성분을 제거하기 위한 계면활성제 및/또는 소포제를, 상기 출발원료로 하는 이수석고에 대해서 0.01~0.2 질량%의 범위에서 첨가하는 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 계면활성제가, 알킬벤젠술포산계 계면활성제, 알킬설페이트계 계면활성제, 알킬에테르설페이트계 계면활성제, 리그닌술포산계 계면활성제, 나프탈렌술포산계 계면활성제, 비스페놀계 계면활성제 및 폴리카르본산계 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 소포제가, 폴리에테르계 소포제, 지방산 에스테르형 소포제, 광유 배합형 소포제, 실리콘계 소포제 및 에멀전형 소포제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 또한, 상기 (c)의 재결정화 공정에 있어서, 재결정화한 이수석고 슬러리를 재결정화 반응조로부터 추출한 후에, (e) 불용성 불순물이 적고, 입경이 큰 이수석고를 분별하는 분별 공정을 설치한 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 (e)의 분별 공정에 있어서, 재결정화한 이수석고 슬러리를 재결정화 반응조로부터 추출한 후에, 불용성 불순물이 적고, 입경이 큰 이수석고를 분별하는 공정으로서 이수석고를 수중에서 교반 및 정치하고, 그 침강속도가 빠른 큰 결정을 분리하는 공정과, 상기에서 분별한 이수석고를 탈수·세정하여 최종 생성물로 하는 탈수 세정 공정을 설치하는 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 (a)의 반수화 공정에 있어서, 소성장치를 2기 이상 사용하는 다단식으로, 건식 소성 또는 습식 소성을 연속적으로 실시하는 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 (c)의 재결정화 공정에 있어서, 재결정화 반응조를 2기 이상 직렬로 연결하고, 재결정화를 다단식으로 행하는 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 (a)의 반수화 공정으로 습식 소성을 행하는 경우의 수성 슬러리중, 또는 상기 (c)의 재결정화 공정에서의 수성 슬러리중의 적어도 한쪽에, 글루콘산, 호박산, 말레인산, 주석산, 사과산, 아크릴산 및 폴리카르본산 또는 이들 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상의 매정제를, 이수석고에 대해서 0.1~2.0질량%의 범위에서 첨가하는 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 출발원료로 하는 이수석고의 평균입경이, 30 μm 이하의 크기인 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 개질 이수석고의 평균입경이 64 μm 이상인 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 개질 이수석고의 경장 파괴밀도가 0.8 이상인 이수석고의 연속식 개질방법.

청구항 17

제 1 항의 이수석고의 연속식 개질방법에 의하여 제조된, 평균입경이 64 μm 이상이고, 또한, 헨터 백색도가 80 이상인 것을 특징으로 하는 개질 이수석고.

명 세 서**기술분야**

[0001] 본 발명은, 천연석고나 각종의 부생석고(副生石膏) 등의 기존의 이수석고(二水石膏)를 일단 소성하여 반수석고(半水石膏)로 하여, 얻어진 반수석고를 재결정화하고, 이수석고를 원래의 결정 형태와는 다른 결정 형태로 연속적으로 개질하는, 이수석고의 연속적 개질방법 및 상기 방법으로 개질한 개질 이수석고에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터, 이수석고는, 석고보드나 석고 플라스터 등의 건축재료의 원료로서 많이 사용되고 있다. 이수석고에는, 천연석고와 화학석고가 있다. 화학석고로서는, 황산과 탄산칼슘으로부터 새롭게 합성되는 것도

있지만, 그 대부분은, 하기에 열거한 바와 같은 각종의 화학 프로세스의 부산물로서 얻을 수 있는 부생석고이다. 부생석고에는, 배연탈황 과정에서 부생하는 배연탈황 석고나, 인광석의 황산 분해에 의해서 생성되는 인산석고, 산화티탄 제조시 등에 발생하는 황산을 중화하여 얻어지는 중화석고, 물처리 응집제인 폴리염화알루미늄 제조시에 부생하는 폴리염화알루미늄 부산(副産)석고 등이 있다. 이들 화학석고의 평균입경은 대체로 30~60 μm 이며, 이보다 큰 결정의 것은 매우 드물다. 이것에 대해서, 평균입경이 60 μm 보다 큰 결정의 이수석고가 요구되는 용도가 있다. 예를 들면, 이수석고를 소성하여 α 형 반수석고를 생산할 때에는, 평균입경이 60 μm 보다 큰 결정으로 이루어지는 이수석고를 재료로서 사용하면, 형상이 크고, 형태가 좋은 α 형 반수석고를 얻을 수 있는 것이 알려져 있다.

[0003] 그러나, 천연석고나 상기한 것과 같은 부생석고, 또한 폐(廢)석고 등의, 원료로 하는 기존의 이수석고를, 간단하고 쉬운 방법으로 연속하여, 평균입경이 60 μm 를 넘는, 예를 들면, 평균입경 64 μm 이상의 큰 결정으로 이루어지는 순도가 높은 입경이 가지런한 이수석고로 개질하는 기술은 확립되지 않고, 이러한 기술이 확립되면, 실용상, 극히 유용하다. 한편, 석고 플라스터 등의 석고제품을 사용했을 때에, 석고원료 중에 함유되어 있는 황산칼슘 이외의 용해성 또는 불용해성의 불순물에 기인하여, 석고제품에 검은 얼룩이 생기는 경우가 있다. 이것에 대해서, 검은 얼룩의 원인이 되는 불순물을 함유하지 않는 백색도가 높은 석고원료는 적고, 천연석고나 부생석고나 폐석고 등을 원료로 하는 이수석고를, 순도가 높은 백색의 석고원료에 간단하고 쉽게 개질할 수 있는 기술이 개발되면, 특히, 높은 백색도가 요구되는 치과용 석고 등의 제품을 만드는 원료의 제공에 대해서, 매우 유용하다.

[0004] 입경이 큰 이수석고를 제조하는 것에 관한 것으로, 폐(廢)황산 및 탄산칼슘으로부터 이수석고를 제조할 때에, 반응조(反應槽)를 2조로 하고, 반응조내에서의 석고의 용질 농도를 보다 균일하게 하여, 결정 성장에 적절한 과포화도를 장시간에 걸쳐서 유지하는 것이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조). 그러나, 상기 방법은, 화학 합성에 의해서 이수석고를 얻는 경우에서의 개량에 관한 것으로, 천연석고나 상기한 것과 같은 부생석고 등의 기존의 혹은 입경이 작은 석고원료를, 결정 입경이 큰 순도가 높은 이수석고로 개질하는 것은 아니다.

[0005] 또한, 석고원료중의 불순물의 제거에 관해서는, 석고 내부에 부착, 내포 혹은 고용(固溶)되어 있는 염소 혹은 염화물을 효율적으로 또한 확실하게 제거하여 개질하는 것에 대한 제안이 있다(특허문헌 2 참조). 게다가, 석고제품의 리사이클을 용이하게 하기 위해서, 폐석고를 처리하여 평균입경이 큰 이수석고를 회수하는 방법에 대한 제안이 있다(특허문헌 3 참조). 이러한 기술에서는, 이수석고를 반수석고로 한 후에 80℃ 이하의 온도에서 이수석고화한다고 되어 있다. 그리고, 특허문헌 3에는, 폐석고를 습식 분쇄 처리하여, 얻어진 슬러리에 탄소수 4~6의 옥시카르본산알칼리염을 함유시킨 후, 가압하, 가열처리하여 이수석고를 반수석고로 하고, 상기 반수석고 슬러리에, 평균입경 40~60 μm 의 이수석고를 혼합하여 이수석고화하는 것이 기재되어 있다. 그리고, 특허문헌 3의 실시예에서는, 평균입경 42~62 μm 의 이수석고를 얻을 수 있었다고 되어 있다.

[0006] 그러나, 상기한 특허문헌 2 및 3에 기재된 기술도, 본 발명이 과제로 하는 천연석고나 부생석고나 폐석고 등 기존의 이수석고로 이루어지는 석고원료를, 광범위한 용도에 적용할 수 있는, 평균입경이 60 μm 를 넘는 크고, 게다가 순도가 높은 이수석고로 개질하는 것은 아니었다. 또한, 상기에 열거한 어느 발명도 처리방법이 배치식이며, 연속적인 처리방법은 아니기 때문에, 생산성을 높여서 안정된 공업생산에 적용할 수 있는 기술로 하는 점에서, 개량해야 할 문제도 있다.

[0007] 게다가, 이수석고를 건식 소성하여 반수석고로 하여, 얻어진 반수석고를 슬러리 상태로 하고, 10~60℃의 온도에서 수화하여 입경이 큰 이수석고를 얻는 것에 대한 제안이 있다(특허문헌 4 참조). 그리고, 그 도 1에, 바람직한 정석(晶析)장치가 도시되어 있고, 이것을 이용함으로써 이수화 처리를 연속적으로 행할 수 있다고 되어 있다. 그러나, 이 기술에서는 반수석고 또는 반수석고 현탁액의 주입에 의해 정석장치내의 현탁액 또는 상정액(supernatant)을 오버플로우시키고 있으므로, 오버플로우한 슬러리를 재이용 또는 처리하기 위한 설비가 별도로 필요하다. 또한, 본 발명자들의 검토에 의하면, 정석장치내의 슬러리를 오버플로우시킴으로써 슬러리의 체류시간에 불균형이 생겨, 얻어지는 이수석고의 입경이 안정되지 않는다고 하는 결점이 있었다.

[0008] 게다가, 개질한 이수석고가 백색이라면, 치과용 석고 등의 제품을 만드는 원료로서 이용 가능해져, 사용용도의 확대에 연결된다. 석고의 백도(白度)에 관한 규격은 존재하지 않지만, 예를 들면, 종이에 있어서는, 사람이 '회다'고 느끼는 백색도는 헌터 백색도로 80 정도로 되어 있다. 한편, 이 값이 클수록, 보다 회다고 판정된다. 상기한, 특허문헌 2~4에는, 이러한 기술 과제에 대해서, 아무런 기재되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-143503호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-345900호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2006-273599호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2008-81329호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 천연석고나 각종의 부생석고 및 폐석고 등 원료로 하는 이수석고를, 일단 소성하여 반수석고로 하고, 이것을 연속하여 재결정화함으로써, 원래의 결정 형태와는 다른 결정 형태의 개질 이수석고로 하는 방법으로서, 특히, 일반적으로는 얻을 수 없는 60 μ m보다 크고, 또한, 평균입경이 64 μ m 이상의 큰 결정으로서, 입경이 가지런한 95% 이상의 고순도의 이수석고로 연속하여 개질하는, 석고원료의 개질방법을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 동시에, 석고 플라스터 등의 석고제품을 제조한 경우에, 천연석고나 부생석고나 폐석고 등의 원료로 하는 석고중에 함유되어 있는 황산칼슘 이외의 불순물에 기인하여 생기는, 석고제품의 검은 얼룩의 발생을 방지하여, 순도가 높고, 결정 입경이 큰 백색의 개질 이수석고를, 간단하고 쉬운 연속한 처리 방법으로 얻을 수 있는 이수석고의 개질방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기의 목적은, 하기의 본 발명에 의해서 달성된다. 즉, 본 발명은,
- [0012] (a) 출발원료로 하는 이수석고를 습식 소성 또는 건식 소성하여 반수석고로 하는 반수화 공정, (b) 상기 반수석고를 재결정화 반응조내의 수성 슬러리에 공급하는 배합 공정, (c) 상기 반수석고를 수화·재결정화시켜 상기 원료로 하는 이수석고와는 다른 결정 형태인 개질 이수석고로 하는 재결정화 공정, (d) 상기 개질 이수석고의 일부를 상기 재결정화 반응조로부터 추출하는 추출 공정을 갖고, 적어도 상기 (b) 내지 (d)의 공정을 연속적 또는 간헐적으로 행하는 것, 상기 (b)의 배합 공정에서의 반수석고의 공급량과, 상기(d)의 추출 공정에서의 개질 이수석고의 추출량이 실질적으로 등량인 것, 상기 (c)의 재결정화 공정에 있어서, 재결정화 반응조중에서 수성 슬러리가 고액 분리되지 않게 균일하게 되도록 교반하면서 일정한 온도로 유지하는 것을 특징으로 하는 이수석고의 연속식 경질방법, 상기 방법으로 개질한 개질 이수석고를 제공한다.
- [0013] 상기 이수석고의 연속식 개질방법의 보다 바람직한 형태로서는, 또한, 상기에 더하여 하기의 요건을 만족하는 것을 들 수 있다. 즉, 보다 안정되어 입경이 크고, 입경이 가지런한 고순도의 이수석고로 개질하기 위해서는, 상기 (b)의 배합 공정에서의 반수석고의 공급량과, 상기 (d)의 추출 공정에서의 개질 이수석고의 추출량의 모두가, 1시간당, 재결정화 반응조내에서의 전체 석고량의 20% 이하이도록 하는 것, 혹은, 상기 (c)의 재결정화 공정에서의 재결정화 반응조중에서의 수성 슬러리의 온도가, 80℃보다 높고, 또한, 90℃ 이하의 온도이도록 하는 것, 혹은, 상기 (c)의 재결정화 공정에서의 재결정화 반응조중에, 결정핵(種晶)이 되는 이수석고를, 재결정화 반응조에 공급하는 반수석고에 대해서 0.01질량% 이상 5질량% 미만의 범위에서, 연속적 또는 간헐적으로 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 상기에 더하여, 보다 검은 얼룩이 없는 백색의 이수석고로 개질하기 위해서는, 상기 (a)의 반수화 공정에 있어서 습식 소성을 행하는 경우의 수성 슬러리중, 또는 상기 (c)의 재결정화 공정에서의 수성 슬러리중의 적어도 한쪽에, 원료로 하는 이수석고중에 포함되는 검은 얼룩 성분을 제거하기 위한 계면활성제 및/또는 소포제(消泡劑)를, 원료로 하는 이수석고에 대해서 0.01~0.2질량%의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 의하면, 천연석고나 각종의 부생석고 및 폐석고 등의 원료로 하는 이수석고를, 간단하고 쉬운 연속 처리로, 다른 결정 형태의 개질 이수석고, 예를 들면, 결정화한 평균입경이 60 μ m보다 크고, 또한, 평균입경이 64 μ m 이상의 이수석고로 개질할 수 있는 연속식 개질방법이 제공된다. 즉, 일단 소성하여 반수석고로 한 후에, 안정된 재결정화 처리를 연속하여 행함으로써, 다른 결정 형태의 개질 이수석고, 예를 들면, 결정화한 평균입경

이 60 μm 보다 크고, 게다가, 순도가, 예를 들면 95% 이상으로 높은, 입경이 가지런한 이수석고로 개질할 수 있는 연속식 개질방법이 제공된다. 본 발명에 의하면, 특히, 천연석고나 각종의 부생석고 및 폐석고 등의 원료로 하는 이수석고를, 평균입경이 64 μm 이상 및/또는 경장(輕裝) 부피밀도가 0.8 이상의 결정화한 이수석고로 개질할 수 있는 이수석고의 연속식 개질방법이 제공된다. 또한, 본 발명의 바람직한 형태에 의하면, 석고 플라스터 등의 석고제품을 제조한 경우에, 석고원료 중에 함유되어 있는 황산칼슘 이외의 불순물에 기인하는 석고제품에 검은 얼룩의 발생을 방지할 수 있는, 순도가 높고, 결정 입경이 큰 백색의 개질 이수석고를 연속하여 얻을 수 있는 석고원료의 개질방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 이수석고의 연속식 개질방법의 플로우의 일례를 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 이수석고의 연속식 개질방법으로 이용하는 장치의 일례를 설명하기 위한 개략도이다.

도 3은 실시예 4에서 사용한 개질하는 원료의 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 4는 실시예 4의 소성 공정 후에 얻은 α 형 반수석고의 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

도 5는 실시예 4에서 개질된 이수석고의 현미경 사진을 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 바람직한 형태를 들어 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명에서 개질의 대상으로 하는 이수석고는, 석고제품의 원료로서 폭 넓게 이용되고 있는 것을 모두 사용할 수 있다. 구체적으로는, 천연석고, 합성석고, 여러 가지의 화학 프로세스의 부산물로서 얻을 수 있는 각종의 부생석고, 폐석고형, 혹은 단독주택, 다세대주택 혹은 맨션 등의 신축이나 해체시에 발생하는 석고보드 폐재에 유래하는 폐석고 등, 이수석고이면, 어느 것이나 원료로서 사용할 수 있다. 본 발명에서는, 상기에 열거한 바와 같은 원료로 하는 이수석고(이하, '원료석고'라고 부른다)를, 간단하고 쉬운 연속처리 방법으로, 각종 용도에 최적인 석고원료로서 이용이 가능한, 지금까지 일반적으로 얻을 수 없었던 큰 결정입경을 갖는 순도가 높은 입경이 가지런한 이수석고로 개질한다. 본 발명의 방법은, 적어도, 상기에 열거한 바와 같은 원료석고를 소성하여 반수석고로 하는 반수화 공정과, 상기 반수석고를 재결정 반응조내의 수성 슬러리에 공급하는 배합 공정과, 상기 반수석고를 수성 슬러리중에서 수화·재결정화하고, 원료석고와는 다른 결정형태의 개질 이수석고(이하, 개질 이수석고라고 부른다)로 하는 재결정화 공정과, 상기 개질 이수석고의 일부를 상기 재결정 반응조로부터 추출하는 추출 공정을 갖는다. 그리고, 상기 재결정화 공정에 있어서, 상기 재결정화 반응조중에서, 수성 슬러리의 고형분과 액분이 분리되지 않고, 균일 분산하도록 교반하면서, 일정한 온도(바람직하게는, 80℃보다 높고, 또한, 90℃ 이하의 온도)로 유지하여 재결정화한다. 본 발명에서는, 상기 재결정화 반응조내의 반수석고의 공급량 및 재결정화한 개질 이수석고의 추출량이 실질적으로 동량이 되도록 제어하고, 연속적 또는 간헐적으로 공급 및 추출을 행하여(바람직하게는, 1시간당의 공급량 및 추출량의 모두가 재결정 반응조내의 전체 석고량의 20% 이하가 되도록 한다), 연속 처리에 의해서 상기 반수석고를 수화·재결정화하여 개질 이수석고로 한다. 이하, 상세히 서술한다.

[0017] [원료석고]

[0018] 본 발명의 이수석고의 개질방법에서는, 개질의 대상으로 하는 원료석고의 평균입경이 30 μm 이하의 것이면 보다 유익하다. 이것은, 특히, 평균입경이 30 μm 이하인 작은 결정으로 이루어지는 이수석고는, 소성하여 소(燒)석고제품의 원료로 한 경우에 필요로 하는 혼수량(混水量)이 현저하게 증가하기 때문에, 사용할 수 있는 용도가 제한된다고 하는 문제가 있고, 용도의 확대가 가능한 이수석고로 개질하는 기술의 개발이 요구되어 있던 것에 의한다. 이러한 평균입경이 30 μm 이하인 원료석고를 개질하여, 종래는 용이하게 얻을 수 없었던 60 μm 를 초과하는, 특히 평균입경이 64 μm 이상의 큰 결정으로 이루어지고, 또한 순도가 높은 입경이 가지런한 이수석고로 연속처리에 의해서 개질할 수 있으면, 여러 가지의 용도에 폭 넓게 사용할 수 있게 되어, 공업상, 매우 유용하다.

[0019] [반수화 공정]

[0020] 본 발명의 이수석고의 개질방법에서는, 우선, 반수화 공정으로 상기한 것과 같은 원료석고를 소성하여 반수석고로 하지만, 소성방법은 특별히 한정되지 않는다. 소성온도는 일반적으로는 100℃~250℃이지만, 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 반수화 공정으로, 원료석고가 확실히 소성되어, 그 전부가 중간체인 반수석고가 되도록 하는 것, 예를 들면, 얻을 수 있는 반수석고의 화합수(化合物)가 8% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용할 수 있는 원료석고의 반수화 방법으로서, 예를 들면, 중형 소성가마, 회전식 소성가마, 직화식

소성가마, 간접가열식 소성가마 등을 이용하여, 건식 소성하여 β 형 반수석고를 얻는 방법이나, 가압한 기체수 또는 액체수와의 접촉반응하에서 전이시켜 α 형 반수석고를 얻는 가압수용액법 등의 습식 소성(가압 소성)하는 방법이 있지만, 본 발명에서는, 건식 및 습식의 어느 쪽의 방법도 사용할 수 있다. 또한, 그 경우, 건식 소성 또는 가압 소성의 조작은, 연속적으로 행하여도, 배치 소성방식으로 행하여도 좋다. 조업상, 연속해서 안정된 상태에서의 개질을 행하기 위해서는 연속식 소성이 바람직하지만, 연속식으로 반수석고를 얻을 때에, 건식 소성 또는 가압 소성의 조작을 반복하여, 건식 소성 또는 가압 소성을 다단적으로 행하도록 구성한 연속 소성 방식으로 하는 것이 바람직하다. 소성 장치를 1기(基)만으로 연속 소성을 행하면, 공급하는 원료석고의 일부가 이수석고인 채로 스톱패스되어 버리는 것을 확실적으로 피할 수 없다. 이에 대해서, 이수석고의 소성을 다단식으로 행하도록 구성하면, 반수화 공정으로, 원료석고를 보다 확실히 반수석고로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 소성하는 가마속은 교반기로 혼합되고 있으므로, 연속하여 공급하고 있는 원료석고가 그대로, 소성된 반수석고에 일부 섞여 나와 버리는 경우가 있지만, 이것을 다음의 가마속에서 소성하도록 구성함으로써, 원료석고의 반수화를 보다 충분히 행하는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 이러한 구성으로 함으로써, 원료석고를 보다 확실히 반수석고로 할 수 있다.

[0021] (매정제)

[0022] 원료석고를, 기체수 또는 액체수와의 접촉반응하에서 α 형 반수석고에 전이시키는 가압수용액법(가압 소성)에서는, 카르본산염류 등을 매정제(媒晶劑)로서 첨가하는 것이 알려져 있지만, 본 발명의 방법에 있어서도 적합하게 사용할 수 있다. 이 때에 사용하는 카르본산염류로서는, 글루콘산, 호박산, 말레인산, 주석산(酒石酸), 사과산, 아크릴산 및 폴리카르본산 또는 이들 염을 들 수 있다. 또한, 그 첨가량은, 공급하는 반수석고에 대해서 0.1~2.0질량%의 범위가 되도록 하는 것이 바람직하다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 이러한 방법으로, 원료석고를 α 형 반수석고에 전이시켜서, 얻을 수 있는 반수석고를 포함한 용액(이하, 반수석고 슬러리 또는 슬러리라고 부른다)을 그대로 다음의 재결정 공정으로 보내 재결정화하면, 특히 평균입경이 크고 순도가 높은 결정화한 개질 이수석고를 간편하게 얻을 수 있다. 따라서, 건식 소성한 경우와 같이, 원료석고를 반수석고에 전이시킬 때에 카르본산염류 등을 사용하지 않는 경우에는, 다음의 재결정화 공정에서 사용하는 재결정화 반응조의 반수석고 슬러리중에, 상기에 열거한 바와 같은 카르본산염류를, 배의 농도로 함유시키도록 구성하는 것이 바람직하다.

[0023] (반수석고의 입경)

[0024] 본 발명자들의 검토에 의하면, 재결정화하는 조건을 같게 하여 비교한 경우에, 최종적으로 얻을 수 있는 개질 이수석고의 평균입경 등의 특성은, 본 발명의 방법에 있어서 중간체로서 경유시키는 것을 필요로 하는 반수석고의 입경이나 특성에 따라서 영향을 받는다. 구체적으로는, 상기한 가압수용액법에 의하면, 얻어진 α 형 반수석고의 평균입경은 30 μ m 이상이 되지만, 이러한 30 μ m 이상의 α 형 반수석고를 중간체로서 경유시킨 경우에, 재결정화 되는 개질 이수석고는, 보다 큰 평균입경을 갖는 결정이 된다. 또한, 30 μ m이하의 α 형 반수석고를 경유하여 재결정화한 개질 이수석고는, 평균입경이 30 μ m 이상의 α 형 반수석고를 경유한 경우보다는 뒤떨어지지만, β 형 반수석고를 경유시킨 경우보다 큰 결정 입경의 이수석고로 개질할 수 있다. 어쨌든, 본 발명의 원료석고의 개질방법에서 특히 중요한 것은, 개질시키는 대상물인 천연석고나 부생석고도, 개질 후의 결정도 어느쪽이나 이수석고이지만, 이러한 중간체로서, 일단 반수석고로 확실하게 되도록 구성하는 것에 있다. 즉, 천연석고나 부생석고의 이수석고를 일단 확실하게 반수석고로 하여, 이것을 본 발명으로 규정하는 조건에 따라서 재결정화하여 이수석고로 하면, 60 μ m보다 크고, 특히 평균입경이 64 μ m 이상의 큰 입경의 결정으로 이루어지는, 검은 얼룩이 없는 입경이 가지런한 고순도의 개질 이수석고가 된다. 상기한 것처럼, 본 발명에 있어서는, 먼저 열거한 것과 같은 방법으로 원료석고를 반수석고로 하면 좋지만, 이 때의 반수석고를, 화합수가 8% 이하인 것으로 하는 것이 바람직하다. 이것보다 화합수가 많으면 원료석고가 그대로 잔류하고 있게 되어, 검은 얼룩의 원인이 되는 불순물이 많아지는데 더하여, 재결정화로 얻을 수 있는 개질 이수석고의 평균입경도 작아지는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

[0025] [재결정화 공정 및 추출 공정]

[0026] (교반)

[0027] 본 발명의 이수석고의 개상 방법에서는, 상기한 것과 같은 방법으로 천연석고나 부생석고 등의 이수석고를 확실하게 반수석고로 하고, 상기 반수석고를 하기에 서술하는 조건으로 재결정화하여 개질 이수석고로 한다. 구체적으로는, 첫번째로, 상기와 같이 하여 얻은 반수석고 또는 반수석고 슬러리를 재결정화하기 위해서 재결정화 반응조에 도입하고, 상기 슬러리가, 고형분과 액분이 분리되지 않게 균일하게 되도록 교반하면서, 일정한 온도로 유지하여 개질 이수석고로 한다. 교반은, 재결정화 반응조중의 슬러리를 가능한 한 균일하게 할 수 있으면, 어느

방법으로 행하여도 좋다. 구체적으로는, 반수석고의 농도에도 의하지만, 예를 들면, 교반날개를 이용하는 방법이 있다. 이와 같이 하여 슬러리를 균일하게 하면, 슬러리의 체류시간에 격차가 없어져, 보다 입경이 가지런한 개질 이수석고로 할 수 있다. 한편, 먼저 열거한 특허문헌 4에서도 석고 슬러리를 교반하면서 반수석고로부터 이수석고로의 수화 반응을 시키고 있지만, 입경이 커진 이수석고를 정석(晶析)장치의 하부로부터 배출시키고 있기 때문에, 교반은 천천히 행할 필요가 있고, 본 발명에서 서술하는 슬러리가 균일하게 되는 교반을 행하는 일은 없다.

[0028] (슬러리 농도)

[0029] 본 발명의 이수석고의 개질방법을 구성하는 재결정화 공정에서 사용하는 반수석고를 포함한 슬러리의 농도(고형분 농도)는, 질량 기준으로, 10~50질량%, 바람직하게는 25~40질량%으로 하면 좋다. 슬러리 농도가 너무 높으면, 재결정화 공정에서 행하는 교반을 균일한 상태로 행하는 것이 곤란하게 되므로 바람직하지 않다. 한편, 슬러리 농도가 너무 낮으면, 효율이 좋은 경제적인 처리를 할 수 없게 되므로 바람직하지 않다.

[0030] (온도)

[0031] 본 발명에 있어서는, 반수석고를 슬러리중에서 수화·재결정시키지만, 그 때, 슬러리 온도를 80℃보다 높은 온도로, 또한, 90℃ 이하의 온도로 하는 것이 바람직하다. 80℃ 이하의 온도에서 장시간 재결정화를 계속하면, 얻을 수 있는 개질 이수석고의 평균입경이 안정되지 않고 변동하여, 입경이 가지런한 것을 안정되게 얻을 수 있기 어려워지므로, 바람직하지 않다. 한편, 용액 온도는 70℃ 정도이더라도, 평균입경이 60 μ m보다 큰 개질 이수석고를 얻을 수 있지만, 상기와 같이 입경이 가지런한 것을 안정되게 얻을 수 있기 어려워지므로, 바람직하지 않다. 또한, 70℃보다 저온이면, 재결정화는 용이하게 할 수 있지만, 평균입경이 60 μ m 이상의 보다 큰 입경의 개질 이수석고로 안정되게 하는 것이 곤란하여, 작은 입경의 결정이 되기 쉽다. 또한 이 경우는, 안정되고 부피 비중이 큰 치밀한 결정으로 하는 것도 어려워진다. 한편, 용액 온도가 90℃를 넘은 온도로 하면, 재결정화에 필요로 하는 시간이 현저하게 길어지는 경향이 있다. 이 때문에, 소정 시간내에 그 전부를 개질 이수석고로 하는 것이 어려워, 반수석고인 채로 대부분이 잔류해 버려, 경제적으로 양호한 개질을 행하는 것이 불가능해지므로, 바람직하지 않다.

[0032] (반수석고의 공급과 이수석고의 추출)

[0033] 본 발명에서는, 재결정화 공정에서의 재결정화 반응조에서의 반수석고의 공급량(배합량)과, 재결정화 반응조로부터 재결정화한 이수석고의 추출량이 실질적으로 등량이 되도록 제어하면서, 연속적 또는 간헐적으로 반수석고의 공급 및 재결정화한 개질 이수석고의 추출을 행하는 것을 필요로 한다. 왜냐하면, 반수석고의 공급량이 재결정화한 개질 이수석고의 추출량보다 많으면, 재결정화 반응조로부터 슬러리가 오버플로우하므로, 슬러리를 재이용 또는 처리하기 위한 설비가 별도 필요하다. 또한, 반수석고의 공급량이 재결정화한 개질 이수석고의 추출량보다 적으면, 모든 재결정화 반응조가 비게 되어, 연속적으로 개질을 행하는 것이 불가능하게 된다. 또한, 상기 제어 방법은 특별히 한정되지 것은 아니지만, 예를 들면, 추출하는 개질 이수석고를 포함한 슬러리의 농도를 측정하고, 추출한 슬러리 중량으로부터 개질 이수석고의 중량을 산출하여, 추출한 개질 이수석고의 중량에 상당하는 반수석고를 투입하는 방법이 있다.

[0034] 반수석고의 공급량 및 재결정화한 개질 이수석고의 추출량의 제어에 있어서는, 1시간당의 공급량 및 추출량이 모두, 재결정화 반응조내의 전체 석고량의 20% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 공급량 및 추출량의 제어방법에 특별한 제한은 없다. 예를 들면, 조(槽)내의 슬러리 농도를 관리하면서, 재결정화 반응조중의 슬러리 수위로 슬러리량을, 또는 재결정화 반응조의 총 중량을 연속 계측하면서 제어하는 방법이 있지만, 보다 정밀한 제어를 할 수 있으므로 후자가 보다 바람직하다. 이상과 같이 구성함으로써, 원료석고를, 연속 처리로 뛰어난 특성의 개질 이수석고로, 보다 안정되게 개질할 수 있게 된다.

[0035] 본 발명의 이수석고의 개질방법의 재결정화 공정에서는, 반수석고 슬러리가 고액(固液) 분리되지 않게 균일하게 되도록 교반하면서 일정한 온도로 유지하지만, 이 때, 석고를 결정화 반응조내에 5시간 이상 체류시키도록 구성하는 것이 바람직하다. 이러한 체류시간은, 본 발명에서 규정하는 반수석고의 공급량 및 이수석고의 추출량을, 1시간당 20% 이하로 함으로써 실현할 수 있다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 재결정화 공정의 종료 후에, 그 전부가 이수석고가 되도록 하기 위해서는, 반수석고 슬러리를, 먼저 서술한 것 것처럼, 80℃보다 높은 온도로, 또한, 90℃ 이하의 온도로 유지되는 조건에서, 5시간 이상 체류시키는 것이, 특히 유효하다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 석고원료의 종류나 입도, 액체의 온도, 결정핵이 되는 이수석고의 첨가량 등에도 의하지만, 체류시간을 5시간 이상, 또한, 5~10시간의 범위(1시간당의 추출량을 10~20%)로 하면, 양호한 상태

로 안정되고 효율적으로 개질할 수 있다. 체류시간을 길게 하는 것은, 재결정화에는 좋지만, 필요이상으로 길게 하는 것은, 생산성이 저하되는 동시에 설비가 대형화되어 비경제적이다.

[0036] (개질의 방식)

[0037] 본 발명에 있어서, 원료석고를 건식 소성 또는 가장 소성하여 얻어진 반수석고를 재결정화하여 개질 이수석고로 하는 방법은, 연속식이더라도, 배치식이라도 가능하다. 그러나, 배치식 재결정화는, 순서가 복잡한 데다가, 배치마다 재결정화하는 이수석고의 입경이 안정되지 않아, 안정되고 큰 결정의 이수석고를 얻는 것이 어렵고, 생산성에 뒤떨어진다고 하는 문제가 있다. 본 발명의 이수석고의 연속식 개질방법에서는, 반수석고를 이수석고로 재결정화하는 공정을 연속적으로 행하기 때문에, 보다 용이하게 안정된 상태로 연속 개질을 행할 수 있다. 또한, 본 발명에서 행하는 연속식 재결정화는, 재결정화 반응을 단계적으로 행하는 다단조 방식으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 여기서 서술하는 배치식 재결정화란, 1회의 재결정화 반응마다 처리를 구분하여, 재결정화 반응이 종료할 때마다 반응조내의 이수석고 슬러리의 50% 이상의 양을 추출하고, 다음에, 재결정화 반응시키는 반수석고 슬러리와 바꿔 넣는 방식을 가리킨다. 또한, 연속식 재결정화란, 반수석고의 공급과, 재결정시킨 이수석고의 추출을, 끊임없이 일정하게 행하거나, 혹은 간헐적으로, 상기의 공급과 추출을 행하는 방식을 의미한다. 본 발명에서는, 먼저 서술한 것처럼, 반수석고의 공급량 및 이수석고의 추출량이 실질적으로 등량이 되도록 한다. 보다 바람직하게는, 그 경우에, 1시간당의 반수석고의 공급량 및 이수석고의 추출량이, 전체 반응조내의 전체 석고량의 20% 이하의 양인 방식, 즉, 석고의 재결정화 반응조내의 체류시간이 5시간 이상이 되는 구성으로 하면 좋다. 이러한 구성에 의하면, 천연석고나 부생석고나 폐석고 등 기존의 이수석고를, 연속 처리에 의해서, 입경이 크고, 순도가 높고, 입경이 가지런한 다른 결정 형태의 이수석고로, 안정되고 효율적으로 개질할 수 있다.

[0038] 재결정화 공정에서 사용하는 반응조는, 1조라도 좋지만, 2조 이상을 직렬 또는 병렬로 연결하여 사용하여, 다단식으로 처리를 행하여도 좋다(도 2 참조). 이와 같이 함으로써, 보다 용이하게, 모든 반수석고를 개질 이수석고로 할 수 있고, 또한, 고순도의 개질 이수석고를 얻을 수 있으므로 바람직하다. 복수의 반응조에서 재결정화시키는 경우는, 각 조중에 체류하는 합계의 체류시간이, 상기한 범위가 되도록 구성하면 좋다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 직렬로 연결한 2조째 이후의 설정 온도를 1조째보다 낮게 설정함으로써, 전체의 체류시간을 절감할 수 있다. 이 경우, 적어도 1조째의 액체의 온도가, 80℃보다 높은 온도로, 또한, 90℃ 이하의 온도로 유지되도록 하는 것이 바람직하다.

[0039] (추출방식)

[0040] 본 발명에 있어서는, 재결정화 반응조내의 반수석고 슬러리가 균일하게 되도록 교반하면서 재결정화하는 것을 필요로 하기 때문에, 개질 이수석고를 추출하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 슬러리를 오버플로우시키는 방법에서도, 재결정화조내의 수위 또는 슬러리 중량을 컨트롤하면서 재결정화 반응조의 어느 하나의 개소로부터 슬러리를 추출하는 방법이라도, 어느 것이라도 좋다.

[0041] (결정핵)

[0042] 또한, 본 발명에서는, 재결정화 반응조중에, 결정핵이 되는 이수석고를 조금의 양, 연속적 또는 간헐적으로 첨가하는 것이 바람직하다. 구체적인 첨가량으로서는, 공급하는 반수석고에 대해서 0.01질량% 이상 5질량% 미만의 범위에서, 보다 바람직하게는, 0.05~2.0질량%의 범위에서 첨가하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 보다 안정되고, 상기 뛰어난 개질 이수석고를 얻는 것이 가능하게 된다. 본 발명에 있어서는, 반드시 결정핵을 첨가하지 않아도 되지만, 본 발명자들의 검토에 의하면, 결정핵을 첨가하지 않는 경우는, 개질 이수석고의 입경이 가지런하지 않는 경향이 있어, 과잉인 양의 결정핵을 첨가하면, 개질 이수석고의 입경이 작아지는 경향이 있으므로, 보다 고품위의 제품을 얻기 위해서는 약간량의 결정핵을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0043] 또한, 본 발명자들의 검토에 의하면, 재결정화 반응조중에 첨가하는 결정핵은, 재결정화하여 얻을 수 있는 개질 이수석고의 평균입경을 좌우하므로, 그 평균입경이 40 μ m 이하의 것, 나아가서는 30 μ m 이하의 것임이 바람직하다. 이러한 크기의 결정핵을 첨가하면, 상기한 범위의 소량의 첨가로 안정된 효과를 얻을 수 있어, 재결정화 공정으로, 안정된 평균입경의 개질 이수석고를 얻을 수 있다. 이것에 대해서, 결정핵의 입경이 너무 크면, 첨가해도 결정핵으로서의 효과가 작아지므로 바람직하지 않다.

[0044] 본 발명에서 개질하는 대상으로 하고 있는 원료석고에, 예를 들면, 평균입경이 30 μ m 이하인 작은 입경의 이수석고를 사용한 경우, 상기의 결정핵에, 개질하는 대상의 이수석고를 이용할 수도 있다. 그러나, 원료석고가, 결정핵으로서 적당하지 않은 경우에는, 반수석고화 공정에서 상기한 것처럼 소성하여 일단 반수석고로 한 후, 반수

석고 슬러리로부터 재결정화하여 얻을 수 있는 초기의 작은 입경의 이수석고를 이용해도 좋다. 예를 들면, 상기에서 설명한 반수화 공정에서 얻어진 반수석고 슬러리의 일부를, 재결정시키는 반응조와는 다른 계통의 반응조에 도입하고, 상기 반응조에서, 70℃ 이하의 온도로 결정화시켜 얻을 수 있는 작은 입경의 이수석고 슬러리를, 재결정화 반응조에 공급하는 반수석고에 대해서, 석고 환산으로, 0.01질량% 이상 5.0질량% 미만의 범위에서 함유하도록 첨가하면 좋다.

[0045] [보다 바람직한 형태]

[0046] 본 발명의 보다 바람직한 형태로서는, 상기에 더하여 하기와 같이 구성하는 것을 들 수 있다.

[0047] 본 발명의 이수석고의 개질방법에서는, 또한, 재결정화 공정으로 재결정화한 개질 이수석고 슬러리를 재결정화 반응조로부터 추출한 후에, 불용성 불순물이 적고, 입경이 큰 개질 이수석고를 분별하는 공정을 설치하여, 개질 이수석고를 수중에서 교반 및 정치하여, 그 침강속도가 빠른 큰 결정을 분할하는 방법을 실시하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 그 때에, 상기와 같이 하여 분별한 개질 이수석고를 탈수·세정하여 최종 생성물로 하는 탈수세정 공정을 더 설치하는 것이 바람직하다(도 1 참조). 이와 같이 구성하면, 불용성 불순물이 적고, 검은 얼룩이 적고, 종래는 일반적이지 않았던 60 μ m보다 크고, 특히, 평균입경이 64 μ m 이상의 큰 입경의, 입경이 가지런한, 고순도의 개질 이수석고를 보다 안정되게 얻을 수 있다. 구체적인 분별 방법에 대해서는 후술한다. 한편, 이 분별 방법은, 천연석고나 각종의 부생석고 및 폐석고 등의 원료석고로부터 흰 석고를 얻는 기술로서, 본 발명의 이수석고의 개질 기술과 떼어놓고 이용할 수도 있다.

[0048] 또한, 본 발명에서는, 천연석고나 각종의 부생석고 및 폐석고 등의 원료가 되는 이수석고를 반수석고에 전이시키지만, 그 경우에, 먼저 서술한 것과 같이, 건식 소성하여 β 형 반수석고를 얻는 방법이나, 기체수 또는 액체수와의 접촉반응하에서 전이시켜 α 형 반수석고를 얻는 가압수용액법 등의 가압 소성법을 이용할 수 있다. 이 중 가압수용액법에 의해서 반수석고를 얻었던 경우에는, 반수석고를 포함한 슬러리로서 얻을 수 있으므로, 이 반수석고 슬러리를 그대로 재결정화 반응조에 도입하여, 계속하여, 본 발명에서 규정하는 조건으로 재결정화함으로써, 연속적인 처리를 행할 수 있다. 또한, 건식 소성하여 β 형 반수석고를 얻었던 경우에는, 반수석고를 정량적으로 직접 재결정조에 도입하여, 이것과 동시에 소정량의 온수를 가하여 슬러리로 하여, 이것에 계속하여 본 발명으로 규정한 조건으로 재결정화하여 개질 이수석고로 하면 좋다.

[0049] (결정형상 조정제)

[0050] 본 발명의 이수석고의 개질방법에 있어서는, 상기한 것처럼, 상기 어느 경우에도, 가압 소성에 의한 반수화 반응조 및/또는 재결정화 반응조의 슬러리중에, 글루콘산, 호박산, 말레인산, 주석산, 사과산, 아크릴산 및 폴리카르본산 또는 이들 염으로부터 선택되는 카르본산염류가 함유된 상태로 하는 것이 바람직하다. 첨가하는 양으로서, 반수석고에 대해서 0.1~2.0질량%, 0.1~1.0질량%, 나아가서는 0.1~0.7질량%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 이들 카르본산염류는, 결정형상 조정제로서 기능한다고 생각되고, 이들 카르본산염류를 첨가하지 않으면, 특히, 연속하여 개질조작을 한 경우 등에, 원하는 평균입경의 것을 안정되게 얻을 수 없게 되는 경우가 있다. 또한, 그 첨가량은, 너무 적으면, 개질한 이수석고의 어스펙트비가 커지고, 너무 많으면, 재결정화가 늦어지는 동시에 약제에 드는 러닝코스트도 상승하여, 경제적이지 않다는 문제도 있다. 결정 조정제의 구체적인 첨가방법으로서, 원료석고를 가압 소성하여 반수석고를 얻는 경우에는, 석고 100질량부에 대해서, 상기한 것과 같은 카르본산염류를 0.1~2.0질량부의 범위에서 가압 소성가마 또는 그 전의 원료석고 슬러리에 첨가하면 좋다. 또한, 원료석고를 건식으로 β 소성하여 반수석고를 얻는 경우에는, 직접 재결정화 반응조의 슬러리에 첨가하면 좋다.

[0051] 본 발명자들의 검토에 의하면 재결정화 공정에서는, 특히, 석고에 대해서 0.1~1.0질량%, 또한 0.1~0.7질량%의 범위의 호박산나트륨을 첨가하는 것이 바람직하다. 게다가, 반수화 공정에 있어서, 석고원료 중에 포함되는 이수석고를, 기체수 또는 액체수와의 접촉반응하에서 α 형 반수석고에 전이시키는 단계에서, 호박산나트륨을 0.1~1.0질량%의 범위에서 매정제로서 첨가하는 구성으로 하는 것이 바람직하다. 즉, 이와 같이 하면, α 형 반수석고에의 전이가 충분히 행하여지고, 게다가, 이와 같이 하여 얻을 수 있는 α 형 반수석고 슬러리를, 그대로 계속하여 재결정화 공정으로 연속 처리함으로써, 반수석고는, 평균입경이 64 μ m 이상의 큰 결정의 개질 이수석고로 된다.

[0052] 본 발명자들의 검토에 의하면, 보다 바람직한 형태로서 석고에 대해서, 용액중에서 재결정시키기 위한 결정형 조정 약제로서 0.05%~0.2질량%의 범위의 호박산나트륨과, 0.01~0.1질량%의 범위의 폴리카르본산계 화합물을 병용하는 것을 들 수 있다. 또한, 상기에 있어서, 호박산나트륨을 0.07%~0.15질량%, 폴리카르본산계 화합물을

0.01~0.08질량%으로 병용하면 좋다. 또한, 가압 소성 공정에 있어서, 석고원료 중에 포함되는 이수석고를, 기체수 또는 액체수와의 접촉반응하에서 α 형 반수석고에 전이시키는 단계에서, 상기의 결정 조정 약제를 첨가하는 구성으로 하면, α 형 반수석고에의 전이가 충분히 행하여지고, 게다가, 얻을 수 있는 α 형 반수석고 슬러리를, 그대로 계속하여 재결정화 공정으로 연속처리함으로써, 반수석고를 평균입경이 $64\mu\text{m}$ 이상의 큰 결정의 개질 이수석고로 할 수 있다. 이들 첨가량은, 너무 적으면, 개질 이수석고의 어스펙트비가 커지므로 바람직하지 않다. 너무 많으면, 재결정화가 늦어지는 동시에 약제에 드는 러닝코스트도 상승하여, 경제적이지 않다.

[0053] (pH)

[0054] 또한, 재결정화 처리를 하기 위해서 반응조에 도입하는 반수석고 슬러리는, 그 pH를 7.0 ± 2.0 , 나아가서는, 7.0 ± 1.5 로 하는 것이 바람직하다. 석고제품에 요구되는 물성의 하나로 pH가 있고, 중성 부근의 것이 요구되는 것이 많다. 이것에 대해서, 카르본산을 포함한 화합물을 매정제에 사용하여 α 형 반수석고에 전이시킬 때, 용액의 pH를 알칼리측으로 하면 매정제로서의 효과가 나오기 쉽다. 따라서, 제품의 개질을 고려하면, 개질하여 얻을 수 있는 석고원료의 pH가 중성 부근이 되도록, 상기한 것과 같은 범위에 반수석고 슬러리의 pH를 조정하는 것이 바람직하다.

[0055] (계면활성제 및/또는 소포제)

[0056] 본 발명의 이수석고의 개질방법의 재결정화 공정에서는, 재결정화 반응조중에, 계면활성제 및/또는 소포제를 1종 이상, 합계로, 0.01~0.2질량%의 범위에서 함유시켜도 좋다. 이 때에 사용할 수 있는 계면활성제로서는, 알킬벤젠술포산계 계면활성제, 알킬설페이트계 계면활성제, 알킬에테르설페이트계 계면활성제, 리그닌술포산계 계면활성제, 나프탈렌술포산계 계면활성제, 비스페놀계 계면활성제, 폴리카르본산계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 마찬가지로 사용할 수 있는 소포제로서는, 폴리에테르계 소포제, 지방산 에스테르형 소포제, 광유 배합형 소포제, 실리콘계 소포제, 에멀전형 소포제를 들 수 있다. 이러한 계면활성제 또는 소포제를 첨가하면, 재결정화가 종료한 후에 이수석고를 추출할 때에, 검은 얼룩의 원인이 되는 불순물인 오염 성분을 적합하게 분리할 수 있다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 알킬벤젠술포산계 계면활성제나 폴리카르본산계 계면활성제에는, 결정 조정제로서의 효과도 있어, 이것들을 병용함으로써, 먼저 서술한 별도로 첨가하는 결정 조정제의 양을 절감할 수 있다고 하는 이점도 있다.

[0057] [흰 석고를 얻는 기술로서의 분별 공정]

[0058] 본 발명의 이수석고의 개질방법에서는, 상기한 것처럼, 상기와 같은 재결정화 공정 후에, 재결정화한 이수석고를 분별하는 공정을 설치하여, 평균입경이 큰 개질 이수석고를 분별하고, 또한, 석고제품의 원료로서 보다 가치를 높이기 위해서, 하기와 같은 처리를 하는 것이 바람직하다. 앞서 서술한 바와 같이, 이 분별 방법은, 흰 석고를 얻는 기술로서, 본 발명의 이수석고의 개질 기술과 떼어놓고 이용할 수도 있다. 이하, 이 분별 방법에 대해 설명한다. 재결정화 공정 종료후, 개질 이수석고를 함유하는 슬러리로부터, 하기에 서술하는 바와 같은 수파법(水??法)에 의해서, 오염 성분을 제거할 수 있다. 재결정화 공정으로 반수석고를 재결정화하는 것에 의해서, 원료석고에 포함되어 있었던 가용성 혹은 불용성의 불순물은, 개질 이수석고와 분리되어, 슬러리에 혼합된 상태가 되어 있다. 원료석고에 포함되는 불용성 불순물은, 많은 경우, 평균입경이 $30\mu\text{m}$ 이하의 미세한 것으로, 개질 이수석고와 비교하면 침강속도가 작기 때문에, 수파법을 이용하는 것에 의해서 슬러리중에서부터 불용성의 불순물을 양호한 상태로 분별하는 것이 가능하다. 게다가, 수파법의 회수를 반복하는 것에 의해, 보다 순도가 높은 개질 이수석고를 얻을 수 있다. 액체 사이클론을 이용하여 분별하는 방법도 있지만, 본 발명자들의 검토에 의하면, 개질 이수석고와 불용성의 불순물이 혼합된 상태의 석고 슬러리로부터, 불용성의 불순물만을 분별하는 방법으로는 적합하지 않다. 이것에 대해 수파법에서는, 평균입경이 큰 개질 이수석고의 결정의 침강속도가 불용성의 불순물보다 빠르다고 하는 침강속도의 차이를 이용함으로써, 상징수(上澄水, supernatant)를 배출함으로써, 불순물을 분별 제거할 수 있다. 이 경우, 동시에 평균입경이 작은 개질 이수석고의 결정도 일부 불순물측에 분별되므로, 얻을 수 있는 개질 이수석고의 평균입경은 더 크게 할 수 있다. 또한, 분별되어 배출된 상징수는, 반수석고화 공정이나 재결정화 공정에서 사용하는 물로서 되돌려 재이용하도록 구성할 수 있다(도 1 참조). 이와 같이 하면, 다시, 개질 처리가 행하여져, 평균입경이 작은 개질 이수석고가, 석고제품의 원료로서 적합한 원하는 입경의 개질 이수석고로 개질된다. 또한, 상징수를 배출한 후에 남은 평균입경이 큰 개질 이수석고의 결정은, 다시 물을 가해 슬러리화하고, 그 후에, 원심분리기, 필터프레스 등의 공지의 방법으로 처리하여 물을 분리함으로써, 석고제품의 원료로서 적합한 원하는 입경의 개질 이수석고로 이루어지는 석고원료가 된다. 또한, 상기의 물을 분리할 때에, 탈수전 또는 탈수중에 맑고 깨끗한 물로 세정하는 것에 의해서 가용성의 불순물을 제거할 수 있다(탈수·세정 공정).

[0059] 본 발명자들의 검토에 의하면, 천연석고나 각종의 부생석고 및 폐석고 등을 소성하여 반수석고로 하고, 본 발명과 같이, 이것을 수중에 넣어 재결정화시킴으로써, 결정 내에 받아들여져 있었던 오염 성분을 제거하는 것이 가능해진다. 보다 구체적으로는, 오염 성분의 분리를 좋게 하기 위해, 계면활성제 또는 소포제의 존재하에서, 반수석고를 슬러리 상태로 하고, 반수석고를 재결정화시킬 때에, 반수석고에 부착되어 있었던 오염 성분 및 반수석고의 결정내에 받아들여져 있었던 오염 성분을 분리한다. 이 때의 슬러리 온도는, 수화 반응이 진행된다면 특별히 한정되지 않는다. 그 후, 상기 분별방법을 실시하면, 오염 성분을 제거할 수 있다. 재결정화시에 사용하는 계면활성제 및/또는 소포제는, 먼저 열거한 바와 같은 계면활성제 및/또는 소포제를 1종 이상, 합계로, 0.01~0.2질량%의 범위에서 함유시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 색차계(色差計)로 측정하여, 헌터 백색도로 표시한 경우에, 예를 들면, 백색도가 80 이상의, 양호한 백색 석고를 얻을 수 있다. 천연석고나 각종의 부생석고 및 폐석고 등을 원료에 이용한 경우에는, 종래의 방법에서는 백색도의 높은 제품을 용이하게 얻지 못하여, 그 용도가 제한되고 있었지만, 상기 방법을 이용함으로써 용도 확대를 실현할 수 있으므로, 리사이클, 환경보전의 점으로부터도 다대한 메리트가 있다.

[0060] (연속 시스템)

[0061] 본 발명의 이수석고의 개질방법에서는, 반수화 공정에서, 천연석고나 부생석고의 원료석고중의 이수석고를 확실히 반수석고로 하고, 그 후에 재결정화 공정으로, 반수석고를 수화·재결정화하여 평균입경이 큰 개질 이수석고로 하고, 개질 이수석고를 추출하여 석고제품용으로서 적합한 석고원료로 할 수 있다. 그리고, 이 일련의 공정을 연속하여 행할 수 있다. 도 1 및 2에, 그 일련의 시스템의 개요를 도시하였다. 예시한 시스템에서는, 반수화 공정에서는 2개의 반응조를 이용하고, 재결정화 공정에서는 3개의 반응조를 이용한다. 이러한 반응조를 이용하여, 도 1에 도시한 바와 같은 순서로, 일단 반수석고로 한 것을 수화·재결정화시켜 전부를 개질 이수석고로 하고, 이것을 분리조에 도입하고, 먼저 서술한 것과 같은 수파법으로, 큰 입경의 개질 이수석고를 분리한다. 도 1에 도시한 바와 같이, 이 상징수는, 원료로 하는 이수석고를 용해하기 위한 슬러리 물로서 또는 건식으로 소성한 반수석고를 재결정화할 때의 슬러리 물 등으로 해서 순환 사용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 형태에서는, 재결정화 공정에서 재결정화할 때의 슬러리의 온도 조건을 80℃보다 높게 하기 위해서 많은 열에너지가 필요하지만, 상기와 같이 하여 온수를 회수 사용하는 것은, 이러한 시스템 전체의 에너지 절약이 되므로 바람직하다. 게다가, 이 상징수에는, α형 반수석고로의 전이에 필요한 매정제나 재결정화시에 필요한 카르본산염 등도 포함되어 있으므로, 이것을 회수하여 슬러리 물에 사용하면, 이들 약제의 사용량을 절감할 수 있으므로, 러닝코스트를 절감할 수 있어 경제적이다. 게다가, 상기와 같이 하여 반복 사용하면, 배수에 의한 수질오염도 막을 수 있어, 환경보호의 면으로부터도 유용하다. 한편, 상징수를 사용한 경우는, 상징수중에서의 상기한 것과 같은 약제 농도를 소정의 방법으로 분석하고, 필요량을 적절히 첨가하도록 구성하면 좋다. 회수한 상징수는, 기존의 침전조, 시커너(thickener), 여과기 등을 경유함으로써, 불용성의 불순물을 분리하도록 구성할 수도 있다(도 1 참조).

[0062] [개질 이수석고의 특성]

[0063] 본 발명의 이수석고의 개질방법은, 특히, 원료석고를, 간편하게, 평균입경이 64μm 이상이고, 또한, 경장 부피밀도가 0.8 이상의 결정화한 개질 이수석고로 하는 방법으로서 특히 유용하다. 또한, 본 발명의 이수석고의 개질방법에 의하면, 도 5에 도시한 바와 같은, 개질 이수석고의 결정의 어스펙트비가 5 이하의 입경이 가지런한 것을 용이하게 얻을 수 있다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 반수석고의 재결정화는, 제어를 하지 않는 경우나, 제어가 잘 되지 않는 경우에는, 재결정화하여 얻을 수 있는 개질 이수석고의 어스펙트비가 5를 넘어, 극단적인 바늘형상 결정이 생성된다. 바늘형상 결정이 되면, 석고원료의 부피밀도가 작아지는 동시에, 이러한 석고원료를 소성하여 소(燒)석고제품을 제조하는 경우에, 필요로 하는 혼수량이 현저하게 증가하는 등의 불량이 생기므로, 양호한 석고원료라고는 할 수 없게 된다. 상기에 서술하는 개질 이수석고의 어스펙트비란, 결정의 장경(長徑)을 단경(短徑)으로 나눈 값으로, 본 발명의 개질 이수석고와 같이, 평균입경이 60μm 이상이면, 배율 100배 정도의 광학현미경으로 용이하게 관찰할 수 있다(도 5 참조). 본 발명의 이수석고의 개질방법은, 개질 이수석고 결정의 경장 부피밀도가, 0.8 이상, 또한 0.9 이상인 것이 바람직하다. 경장 부피밀도는 어스펙트비와도 관련되지만, 높은 부피밀도가 요구되는 용도도 있어, 본 발명의 이수석고의 개질방법은, 특히, 원료가 되는 이수석고를, 평균입경이 64μm 이상이고, 또한, 경장 부피밀도가 0.9 이상의 결정화한 개질 이수석고로 하는 방법으로서 유용하다. 개질 이수석고의 경장 부피밀도의 값이 높은 경우는, 이수석고의 용적을 감소할 수 있으므로, 반송이나 보존하는 경우에서의 공업상의 메리트도 있다. 한편, 이수석고 결정의 경장 부피밀도란, 일정 용적의 용기에 건조한 이수석고를 눌러담지 않고 넣은 경우의 질량이고, 경장 외관밀도, 경장 부피비중, 경장 단위용적 질량(중량)이라고 하기도 한다. 한편, 본 발명에 의해서 얻을 수 있는 개질 이수석고는, 용도에 따라서는, 탈수·세정

하지 않고, 재결정화 공정으로 재결정화 된 후, 재결정화 반응조로부터 추출한 슬러리를 석고제품으로 할 수도 있다.

[0064] 실시예

[0065] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 기재로 '부' 또는 '%'인 것은 특별히 거절이 없는 한 질량 기준이다. 또한, 석고의 평균입경은, '마이크로트랙 MK-II 입도 분포계'로 측정하였다. 결정의 에스펙트비는, 배율 100배의 광학현미경으로 결정을 사진촬영하여, 주요한 결정의 단경과 장경을 측정하여 평균치를 구하였다. 석고의 순도는, 시료를 40℃에서 건조한 후에 전자수분계로 화합수를 측정하여, 이론값과의 비를 계산하여 순도로 하였다. 재결정화의 진행도의 검사는, 시료를 40℃에서 건조한 후에 X선회절을 행하여, 이수석고 피크 및 반수석고 피크의 피크 강도보다 재결정화의 진행 상황을 판정하였다. 석고의 백색도는, 색차계로 측정하여, 헌터 백색도로 결과를 나타내었다.

[0066] <실시예 1>

[0067] 개질하는 원료로서, 평균입경 28 μ m로 분쇄한, 백색도 71, 순도 95.5%의 천연석고를 준비하였다. 먼저, 이것을 2시간 정도 걸러, 150℃의 드라이어로 건식 소성함으로써, 화합수 5.2%의 β 형 반수석고로 하였다. 다음에, 상기에서 얻어진 반수석고 800g와, 80.3℃로 조정한 글루콘산나트륨 0.5%용액 1,800g를, 교반기 및 히터 부착 3리터의 반응조중에서 슬러리가 균일하게 되도록 혼합 교반하고, 게다가, 개질하는 원료인 평균입경 28 μ m로 분쇄한 천연석고 20g를 가하였다. 그리고 80.3℃를 유지하면서 24시간, 상기와 같은 조건으로 교반을 계속하였다. 그 결과, 슬러리중의 석고가 전부 이수석고로 재결정화되어 있는 것을 확인하였다. 그 후, 1시간당, 상기 반수석고 160g와 80.3℃로 조정한 글루콘산나트륨 0.5%용액 360g, 개질하는 원료인 평균입경 28 μ m로 분쇄한 천연석고 4g를 각각 연속하여 24시간 가하여, 재결정화 처리를 행하였다. 한편, 반응조내의 슬러리는, 석고의 체류시간이 계산상 약 5.9시간(1시간당의 추출량의 조(槽)내 슬러리 전량에 대한 비율(이하, '추출 비율'이라고 한다.) 16.9%) 추출하였다. 추출한 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40℃에서 건조하였다.

[0068] 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 97.5%로 극히 향상된 것을 확인하였다. 백색도는 71이었다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 28 μ m이었던 것에 비해 86 μ m로 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중은, 0.9였다.

[0069] <실시예 2>

[0070] 개질하는 원료로서, 평균입경 32 μ m, 순도 98.5%의 배연탈황 석고를 준비하였다. 먼저, 이것을 2시간 정도 걸러, 150℃의 드라이어로 건식 소성 함으로써, 화합수 6.3%의 β 형 반수석고로 하였다. 얻어진 반수석고 800g와, 83.0℃로 조정한 말레인산 0.5%용액 2,000g를, 교반기 및 히터 부착의 3리터의 반응조중에서, 슬러리가 균일하게 되도록 혼합하고, 또한, 개질하는 원료인 평균입경 32 μ m의 배연탈황석고 10g를 가하여, 83.0℃를 유지하면서 24시간, 상기와 같은 조건으로 교반을 계속하였다. 그 결과, 슬러리중의 석고가 전부 이수석고로 재결정화되어 있는 것을 확인하였다. 그 후, 1시간당, 상기 반수석고 160g와, 83.0℃로 조정한 말레인산 0.5%용액 400g, 개질하는 원료인 평균입경 32 μ m의 배연탈황석고 2g를 각각 연속하여 24시간 가하여, 재결정화 처리를 행하였다. 한편, 반응조내의 슬러리는, 석고의 체류시간이 계산상 약 5.4시간(1시간당의 추출 비율 18.5%), 추출하였다. 추출한 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40℃에서 건조하였다.

[0071] 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.0%로 향상된 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 32 μ m인 것에 비해 133 μ m으로 극히 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중은 1.1로 치밀하였다.

[0072] <실시예 3>

[0073] 개질하는 원료로서, 평균입경 37 μ m, 순도 98.6%의 인산석고를 준비하였다. 먼저, 이것을 2시간 정도 걸러, 150℃의 드라이어로 건식 소성함으로써, 화합수 6.1%의 β 형 반수석고로 하였다. 얻어진 반수석고 800g와, 84.8℃로 조정한 호박산 0.5%용액 2000g를, 교반기 및 히터 부착의 3리터의 반응조중에서 슬러리가 균일하게 되도록 혼합하고, 또한, 개질하는 원료인 평균입경 37 μ m의 인산석고 20g를 가하여, 84.8℃를 유지하면서 24시간, 상기와 같은 조건으로 교반을 계속하였다. 그 결과, 슬러리중의 석고가 전부 이수석고로 재결정화되어 있는 것을 확인하였다. 그 후, 1시간당, 상기 반수석고 160g와 84.8℃로 조정한 호박산 0.5%용액 400g, 개질하는 원료인 평균입경 37 μ m의 인산석고 4g를 각각 연속하여 24시간 가하여, 재결정화 처리를 행하였다. 한편, 반응조내의 슬러리는, 석고의 체류시간이 계산상 약 5.4시간이 되도록, (1시간당의 추출 비율 18.5%) 추출하였다. 추출한 슬러

리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40℃에서 건조하였다.

[0074] 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 98.8%로 향상된 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 37 μ m이었던 것에 비해 109 μ m로 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중을 조사한 바, 1.0이었다.

[0075] <실시예 4>

[0076] 개질하는 원료로서, 평균입경 22 μ m, 백색도 72, 순도 99.1%의 중화석고를 준비하여, 하기와 같이 하여 연속처리를 행하였다. 도 3에, 본 실시예에서 원료로 한 중화석고의 광학현미경 사진을 도시했지만, 큰 결정은 인정되지 않았다. 먼저, 이 원료를, 0.5%의 호박산나트륨 용액에 넣어 혼합하고, 원료를 35% 함유하는 슬러리를 작성하였다. 다음에, 이 슬러리를, 체류시간이 2시간이 되도록, 130℃로 가압 조정된 오토클레이브(autoclave)내에, 정량 공급·정량 추출을 24시간 행하였다. 상기 처리 후, 오토클레이브로부터 추출되어 오는 원료에 대해 조사한 바, 고형분은, 화합수 6.1%의 α 형 반수석고이며, 또한, 이러한 반수석고를 연속하여 얻을 수 있는 것을 확인하였다. 도 4에, 상기에서 얻어진 α 형 반수석고의 광학현미경 사진을 도시하였다. 또한, 슬러리의 pH는, 7.2였다.

[0077] 다음에, 상기의 공정으로 연속적으로 얻을 수 있는 α 형 반수석고 슬러리를, 85.2℃로 조정된 히터 및 교반기 부착의 반응조에 연속적으로 정량 공급하고, 게다가, 이것에 개질 원료인 중화석고를, 공급하는 반수석고에 대해서 0.6%가 되도록 연속적으로 가하여 슬러리가 균일하게 되도록 교반하면서, 공급하는 반수석고 슬러리의 체류시간이 5.5시간(1시간당의 추출 비율 18.2%)이 되도록 조정하여, 재결정화 처리를 하였다. 이와 같이 하여 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하였다.

[0078] 이 고형물을 40℃에서 건조하여 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.2%로 향상된 것을 확인하였다. 또한, 건조품을 광학현미경으로 조사한 결과, 도 5에 도시한 바와 같이, 입경이 가지런한 큰 입경으로 결정화되어 있어, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 22 μ m이었던 것에 비해 138 μ m로 극히 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중을 조사한 바 1.2이며, 치밀하였다. 또한, 에스펙트비는 약 2, 현터 백색도는 73이었다.

[0079] <실시예 5>

[0080] 개질하는 원료로서, 평균입경 23 μ m의 중화석고를 준비하여, 실시예 4와 같은 방법으로 α 형 반수석고를 얻었다. 그리고, 85.4℃로 조정된 히터 및 교반기 부착의 반응조에 연속적으로 정량 공급하여, 이것에, 개질원료인 중화석고를, 공급하는 반수석고에 대해서 0.6%가 되도록 연속적으로 가하여 슬러리가 균일하게 되도록 교반하면서, 공급하는 반수석고 슬러리의 체류시간이 8.0시간(1시간당의 추출 비율 12.5%)이 되도록 조정하여, 재결정화 처리를 하였다. 이와 같이 하여 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하였다.

[0081] 이 고형물을 40℃에서 건조하여 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.6%인 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 23 μ m이었던 것에 비해, 142 μ m로 극히 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중을 조사한 바 1.0이며, 치밀하였다.

[0082] <실시예 6>

[0083] 개질하는 원료로서, 순도 97.2%, 평균입경 25 μ m의 폴리염화알루미늄 부산석고를 준비하였다. 먼저, 이 원료에, 0.2%의 호박산나트륨과 0.1%의 폴리알킬렌글리콜계 폴리카르본산 계면활성제를 용해한 용액을 가하고 혼합하여, 35% 슬러리를 작성하였다. 다음에, 0.4%의 수산화칼슘을 첨가하여, 이 슬러리의 pH를 9.5로 조정하였다. 그리고, 이 슬러리를, 체류시간이 2시간이 되도록, 130℃로 조정된 오토클레이브내에 정량 공급·정량 추출을 하였다. 상기 처리 후, 오토클레이브로부터 추출되어 오는 석고에 대해 조사한 바, 화합수 6.2%의 α 형 반수석고이며, 이러한 반수석고를 연속적으로 얻을 수 있는 것이 확인되었다.

[0084] 다음에, 상기의 공정으로 연속적으로 얻을 수 있는 pH 6.9의 α 형 반수석고 슬러리를, 히터 및 교반기 부착의 85.1℃로 조정된 반응조에 도입하고, 이것에, 석고의 질량비로, 개질원료인 폴리염화알루미늄 부산석고를 0.6%가 되도록 연속적으로 가하면서 정량 공급하고, 슬러리의 체류시간이 6시간이 되도록 조정하여, 슬러리가 균일하게 되도록 교반하면서 재결정화 처리를 하였다. 이와 같이 하여 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출된 슬러리로부터, 수파법을 이용하여 고형물을 분별하였다.

- [0085] 이 고형물을 40℃에서 건조하여 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.1%로 극히 향상된 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 25 μm 인 것에 비해 132 μm 로 극히 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중을 조사한 바 1.2이며, 어스펙트비는 약 3이었다.
- [0086] <실시에 7>
- [0087] 나프탈렌 술폰산계 계면활성제를, 소성 전의 슬러리에 0.1% 농도가 되도록 첨가한 이외는 전부 실시예 4와 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 22 μm 의 중화석고의 개질을 행하였다. 실시예 4와 같이, 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하였다.
- [0088] 이 고형물을 40℃에서 건조하여 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.2%로 향상된 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 22 μm 이었던 것에 비해 136 μm 로 극히 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중을 조사한 바 1.2이며, 어스펙트비는 약 2, 헨터 백색도는 90이며, 특히 백색의 석고에 적합한 원료였다.
- [0089] <실시에 8>
- [0090] 시판의 폴리에테르계 소포제를, 소성 전의 슬러리에 0.1% 농도가 되도록 첨가한 이외는 전부 실시예 4와 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 22 μm 의 중화석고의 개질을 행하였다. 실시예 4와 같이, 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하였다.
- [0091] 이 고형물을 40℃에서 건조하여 얻어진 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 그 전부가 이수석고이며, 화합수로부터 그 순도가 99.3%로 향상된 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 22 μm 이었던 것에 비해 137 μm 로 극히 큰 것으로 개질되어 있었다. 게다가, 경장 부피비중을 조사한 바 1.2이며, 어스펙트비는 약 2, 헨터 백색도는 91이며, 특히 백색의 석고에 적합한 원료였다.
- [0092] <실시에 9>
- [0093] 실시예 4에 있어서, 재결정화 처리시에 결정핵으로서 가하는, 개질원료인 중화석고의 첨가량을 2%로 바꾼 이외는 전부 실시예 4와 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 22 μm 의 중화석고의 개질을 행하였다. 실시예 4와 같이, 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40℃에서 건조하였다. 이 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 전부 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.2%로 향상된 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 22 μm 이었던 것에 비해 평균입경이 87 μm 이며, 다른 실시예와 비교해서 뒤떨어지지만, 큰 것으로 개질되어 있었다. 또한, 그 경장 부피비중은 1.1이며, 어스펙트비는 약 2였다.
- [0094] <실시에 10>
- [0095] 실시예 4에 있어서, 재결정화 처리시에 결정핵으로서 가하는, 개질원료인 중화석고의 첨가량을 4.8%로 바꾼 이외는 전부 실시예 4와 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 22 μm 의 중화석고의 개질을 행하였다. 실시예 4와 같이, 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40℃에서 건조하였다. 이 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 전부 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도는 99.1%였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 22 μm 이었던 것에 비해 평균입경은 64 μm 이며, 다른 실시예와 비교하여 뒤떨어지지만, 큰 입경의 것으로 개질되어 있었다. 경장 부피비중은 1.0, 어스펙트비는 약 2였다.
- [0096] <실시에 11>
- [0097] 실시예 4에 있어서, 원료의 35% 슬러리를 작성할 때에 가한 호박산나트륨 용액의 농도를 0.1%로 한 이외는, 전부 실시예 4와 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 22 μm 의 중화석고의 개질을 행하였다. 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40℃에서 건조하였다. 이 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 전부 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.2%로 향상된 것을 확인하였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 22 μm 이었던 것에 비해 평균입경은 101 μm 이며, 큰 것으로 개질되어 있었다. 그러나, 그 경장 부피비중이 0.7로 가볍고, 어스펙트비는 약 7로 크고, 석고원료로서의 품질은, 다른 실시예에서 얻은 것에 비해 뒤떨어져 있었다.
- [0098] <참고 실시예 1>

- [0099] 실시예 4에 있어서, 재결정화 처리시에 결정핵으로서 가하는 중화석고의 첨가량을 10%로 바꾼 이외는 전부 실시예 4와 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 $22\mu\text{m}$ 의 중화석고의 개질을 행하였다. 실시예 4와 같이, 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40°C 에서 건조하였다. 이 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 전부 이수석고였다. 또한, 그 평균입경은 $43\mu\text{m}$ 이며, 본 발명이 원하는 큰 것으로는 개질되지 않았다. 또한, 그 경장 부피비중은 1.0, 어스펙트비는 약 2였다.
- [0100] <참고 실시예 2>
- [0101] 실시예 7에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 60.3°C 로 유지한 이외는, 전부 실시예 7과 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 $22\mu\text{m}$ 의 중화석고의 개질을 행하였다. 실시예 4와 같이, 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40°C 에서 건조하였다. 이 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 전부 이수석고이고, 화합수로부터 그 순도가 99.1%였다. 또한, 그 평균입경을 측정한 바, 처리전이 $22\mu\text{m}$ 이었던 것에 비해 $50\mu\text{m}$ 로 실시예의 경우와 비교하여 작고, 경장 부피비중을 조사한 바 0.7로 가벼웠다. 현터 백색도는 87이며, 특히 백색의 석고에 적합한 원료였다.
- [0102] <참고 실시예 3>
- [0103] 실시예 3에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 92.0°C 로 유지한 이외는, 전부 실시예 3과 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 $37\mu\text{m}$ 의 인산석고의 개질을 행하였다. 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40°C 에서 건조하였다. 이 건조품의 화합수는 11.0%이고, X선회절로 조사한 바, 반수석고의 피크가 크게 남아 있어, 재결정화가 종료되지 않은 것이 확인되었다.
- [0104] <참고 실시예 4>
- [0105] 실시예 3에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 60.3°C 로 유지한 이외는, 전부 실시예 3과 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 $37\mu\text{m}$ 의 인산석고의 개질을 행하였다. 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40°C 에서 건조하였다. 이 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 전부 이수석고이었지만, 그 평균입경은 $51\mu\text{m}$ 로 실시예의 경우와 비교해 작고, 그 경장 부피비중도 0.7로 가벼웠다.
- [0106] <참고 실시예 5>
- [0107] 실시예 3에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 70.1°C 로 유지한 이외는 전부 실시예 3과 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 $37\mu\text{m}$ 의 인산석고의 개질을 행하였다. 수파법으로 분별한 고형물을 40°C 에서 건조한 건조품에 대해서 X선회절로 조사한 바, 전부 이수석고이었다. 또한, 평균입경은 $58\mu\text{m}$ 로 실시예의 경우와 비교하여 작았다. 게다가, 경장 부피비중은 0.9였다.
- [0108] <비교예>
- [0109] 실시예 4에 있어서, 공급하는 반수석고 슬러리의 체류시간이 3.5시간(1시간당의 추출 비율 28.6%)이 되도록 조정하여, 재결정화 처리를 한 이외는 전부 실시예 4와 같은 방법 및 조건으로, 평균입경 $22\mu\text{m}$ 의 중화석고의 개질을 행하였다. 실시예 4와 같이, 24시간 연속하여 정량 공급을 계속한 후, 반응조로부터 추출되는 슬러리로부터, 수파법으로 침강속도가 빠른 고형물을 분별하여, 분별한 고형물을 40°C 에서 건조하였다. 그리고, X선회절로 조사한 바, 이수석고와 반수석고가 혼재되어 있어, 재결정화가 종료되지 않은 것이 확인되었다.
- [0110] 실시예, 참고 실시예 및 비교예에서 이용한 처리 조건을 표 1에 나타내고, 표 2에 얻어진 이수석고의 특성을 정리하여 나타내었다.

[0111] [표 1] : 주제조 조건

	원료		소성공정		매정제등	재결정화 공정			
	입경 (μm)	백 색 도	방식	소성후의 반수석고의 종류		결정핵의 입경 (μm)	재결정화 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	체류 시간 (시간)	1시간당의 추출비율 (%)
실시예1	28	71	건식	화합수 5.2% β 형	글루콘산 Na	28	80.3	5.9	16.9
실시예2	32		건식	화합수 6.3% β 형	말레인산	32	83.0	5.4	18.5
실시예3	37		건식	화합수 6.1% β 형	호박산	37	84.8	5.4	18.5
실시예4	22	72	습식	화합수 6.1% α 형	호박산 Na	22	85.2	5.5	18.2
실시예5	23		습식	화합수 6.1% α 형	호박산 Na	23	85.4	8.0	12.5
실시예6	25		습식	화합수 6.2% α 형	호박산 Na + 활성제	25	85.1	6.0	16.7
실시예7	실시예 4의 조건에, 나프탈렌술폰산계 계면활성제를 0.1% 더 첨가하는 것을 추가								
실시예8	실시예 4의 조건에, 폴리에테르계 소포제를 소성전의 슬러리에 0.1% 더 첨가하는 것을 추가								
실시예9	실시예 4의 조건에 있어서, 중정의 첨가량을 0.6%에서 2%로 변경한 이외는 같음								
실시예10	실시예 4의 조건에 있어서, 중정의 첨가량을 0.6%에서 4.8%로 변경한 이외는 같음								
실시예11	실시예 4의 조건에 있어서, 사용한 호박산 Na의 농도를 0.5%에서 0.1%로 변경한 이외는 같음								
참고예1	실시예 4의 조건에 있어서, 중정의 첨가량을 0.6%에서 10%로 변경한 이외는 같음								
참고예2	실시예 7의 조건에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 85.2 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60.3 $^{\circ}\text{C}$ 로 변경한 이외는 같음								
참고예3	실시예 3의 조건에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 84.8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 92.0 $^{\circ}\text{C}$ 로 변경한 이외는 같음								
참고예4	실시예 3의 조건에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 84.8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60.3 $^{\circ}\text{C}$ 로 변경한 이외는 같음								
참고예5	실시예 3의 조건에 있어서, 재결정화 반응조의 슬러리 온도를 84.8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 70.1 $^{\circ}\text{C}$ 로 변경한 이외는 같음								
비교예	실시예 4의 조건에 있어서, 체류시간을 3.5시간(1시간당의 추출비율 28.6%)으로 변경한 이외는 같음								

[0112]

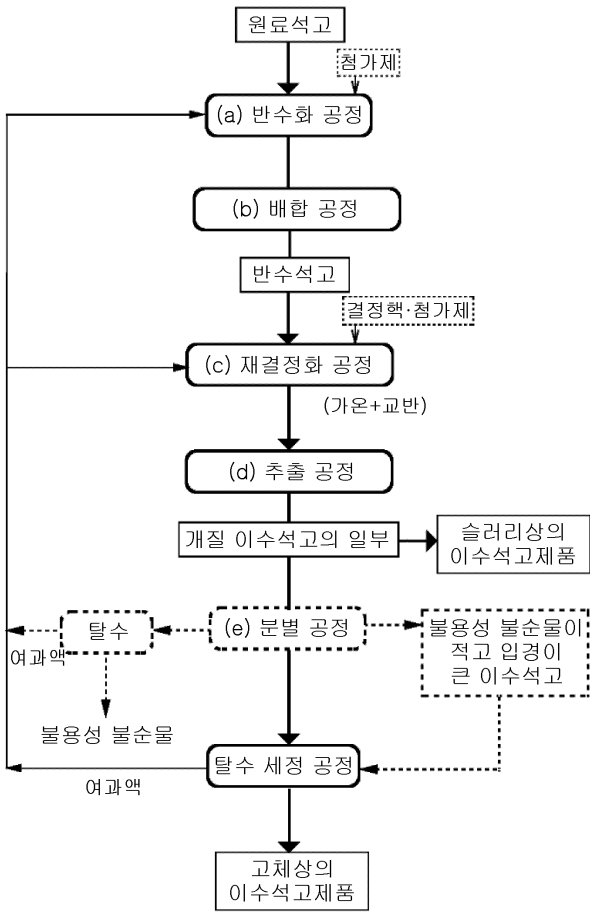
[0113] [표 2] : 평가결과(개질한 이수석고의 특성)

	평균입경 (μm)	부피비중	백색도	순도 (%)
실시예1	86	0.9	71	97.5
실시예2	133	1.1		99.0
실시예3	109	1.0		98.8
실시예4	138	1.2	73	99.2
실시예5	142	1.0		99.6
실시예6	132	1.2		99.1
실시예7	136	1.2	90	99.2
실시예8	137	1.2	91	99.3
실시예9	87	1.1		99.2
실시예10	64	1.0		99.1
실시예11	101	0.7		99.2
참고예1	43	1.0		
참고예2	50	0.7	87	99.1
참고예3	재결정이 종료되지 않음			
참고예4	51	0.7		
참고예5	58	0.9		
비교예	재결정이 종료되지 않음			

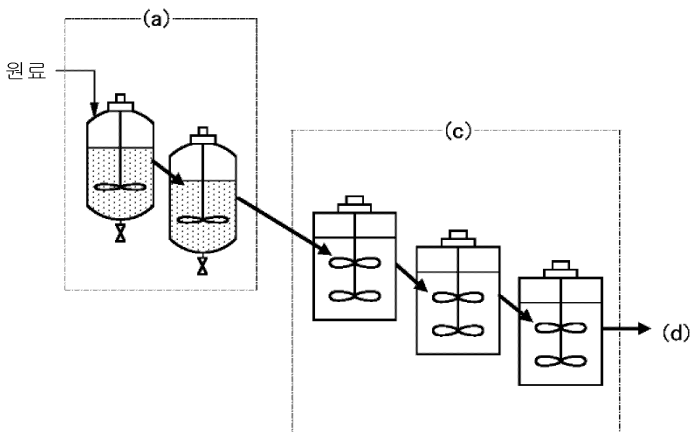
[0114]

도면

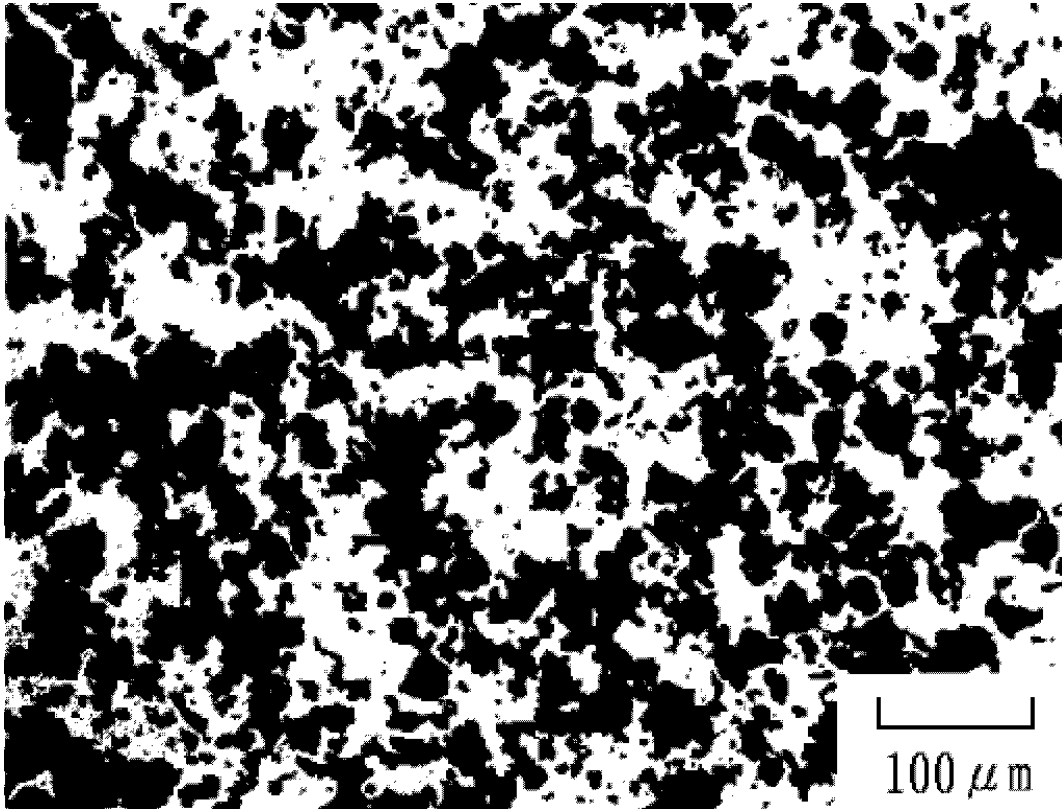
도면1



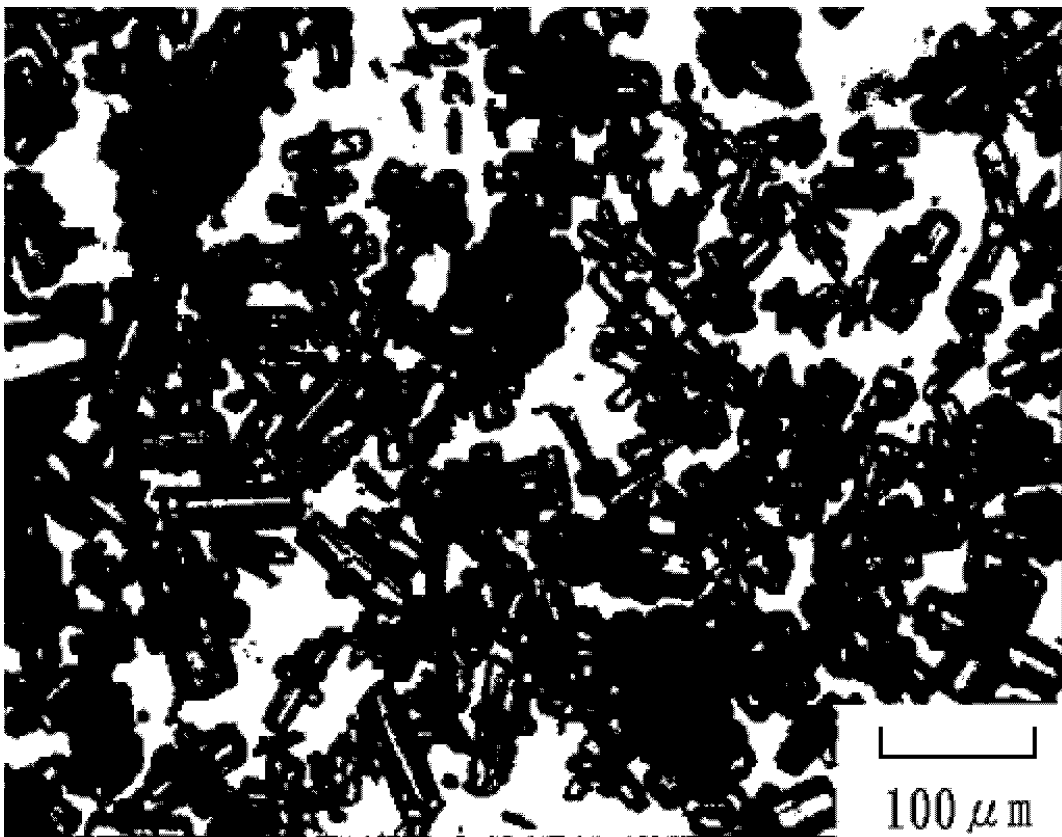
도면2



도면3



도면4



도면5

