

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5458013号
(P5458013)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月17日(2014.1.17)

(51) Int.Cl.

CO 1 F 11/46 (2006.01)

F 1

CO 1 F 11/46

D

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2010-522761 (P2010-522761)
 (86) (22) 出願日 平成21年7月31日 (2009.7.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/063666
 (87) 国際公開番号 WO2010/013807
 (87) 国際公開日 平成22年2月4日 (2010.2.4)
 審査請求日 平成24年5月18日 (2012.5.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-197920 (P2008-197920)
 (32) 優先日 平成20年7月31日 (2008.7.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000160359
 吉野石膏株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新
 東京ビル内
 (74) 代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (72) 発明者 横山 至
 東京都千代田区丸の内3-3-1 吉野石
 磁株式会社内
 (72) 発明者 勝本 浩志
 東京都千代田区丸の内3-3-1 吉野石
 磁株式会社内
 (72) 発明者 川村 保雄
 東京都千代田区丸の内3-3-1 吉野石
 磁株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二水石膏の連続式改質方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 出発原料とする二水石膏を湿式焼成又は乾式焼成して半水石膏にする半水化工程、
 (b) 前記半水石膏を再結晶化反応槽内の水性スラリーへ供給する仕込み工程、
 (c) 前記半水石膏を水和・再結晶化させて前記原料とする二水石膏とは別の結晶形態である改質二水石膏とする再結晶化工程、
 (d) 前記改質二水石膏の一部を前記再結晶化反応槽より抜き出す抜き出し工程を有する二水石膏の連続式改質方法であって、

少なくとも前記(b)乃至(d)の工程を連続的又は間歇的に行うこと、

前記(b)の仕込み工程における前記半水石膏の供給量と、前記(d)の抜き出し工程における前記改質二水石膏の抜き出し量とをいずれも、一時間当たり、前記再結晶化反応槽内の全石膏量の20%以下にすること、

前記(c)の再結晶化工程において、前記再結晶化反応槽中で前記水性スラリーが固液分離しないよう均一になるように攪拌しつつ一定の温度に保持すること、

前記(c)の再結晶化工程において、前記再結晶化反応槽中における水性スラリーの温度を、90以下にすること、かつ

前記(c)の再結晶化工程において、前記再結晶化反応槽中に、種晶となる二水石膏を、前記再結晶化反応槽へ供給する前記半水石膏に対して0.01質量%以上5質量%未満の範囲で、連続または間歇して添加することを特徴とする二水石膏の連続式改質方法。

10

20

【請求項 2】

前記 (c) の再結晶化工程における前記再結晶化反応槽中における前記水性スラリーの温度を、80よりも高く、かつ、90以下にする請求項1に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 3】

前記種晶として添加する前記二水石膏の平均粒径が、40μm以下である請求項1又は2に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 4】

前記 (a) の半水化工程において前記湿式焼成を行う場合の前記水性スラリー中、又は前記 (c) の再結晶化工程における前記水性スラリー中の少なくとも一方に、前記原料とする前記二水石膏中に含まれる黒ずみ成分を除去するための界面活性剤及び/又は消泡剤を、前記原料とする二水石膏に対して0.01~0.2質量%の範囲で添加する請求項1~3のいずれか1項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

10

【請求項 5】

前記界面活性剤が、アルキルベンゼンスルфон酸系界面活性剤、アルキルサルフェート系界面活性剤、アルキルエーテルサルフェート系界面活性剤、リグニンスルфон酸系界面活性剤、ナフタレンスルфон酸系界面活性剤、ビスフェノール系界面活性剤及びポリカルボン酸系界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 6】

20

前記消泡剤が、ポリエーテル系消泡剤、脂肪酸エステル型消泡剤、鉱油配合型消泡剤、シリコーン系消泡剤及びエマルジョン型消泡剤からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 7】

さらに、前記 (c) の再結晶化工程において、再結晶化した前記改質二水石膏のスラリーを前記再結晶化反応槽から抜き出した後に、(e) 不溶性不純物の少ない、粒径の大きい前記改質二水石膏を分別する分別工程、を設けた請求項1~6のいずれか1項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 8】

前記 (e) の分別工程において、再結晶化した前記改質二水石膏のスラリーを前記再結晶化反応槽から抜き出した後に、不溶性不純物の少ない、粒径の大きい二水石膏を分別する工程として、前記二水石膏を水中で攪拌及び静置し、その沈降速度の速い大きい結晶を分離する工程と、上記で分別した前記二水石膏を脱水・洗浄して最終生成物とする脱水洗浄工程とを設ける請求項7に記載の二水石膏の連続式改質方法。

30

【請求項 9】

前記 (a) の半水化工程において、焼成装置を2基以上使用する多段式で、前記乾式焼成又は湿式焼成を連続的に行う請求項1~8のいずれか1項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 10】

前記 (c) の再結晶化工程において、前記再結晶化反応槽を2基以上直列につないで、再結晶化を多段式に行う請求項1~9のいずれか1項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

40

【請求項 11】

前記 (a) の半水化工程で前記湿式焼成を行う場合の前記水性スラリー中、又は前記 (c) の再結晶化工程における前記水性スラリー中の少なくとも一方に、グルコン酸、コハク酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、アクリル酸及びポリカルボン酸又はこれらの塩からなる群から選択されるいづれか1種若しくは2種以上の媒晶剤を、前記二水石膏に対して0.1~2.0質量%の範囲で添加する請求項1~9のいずれか1項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 12】

50

前記原料とする二水石膏の平均粒径が、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさである請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 13】

前記改質二水石膏の平均粒径が $64\text{ }\mu\text{m}$ 以上である請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【請求項 14】

前記改質二水石膏の軽装嵩密度が 0.8 以上である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の二水石膏の連続式改質方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、天然石膏や各種の副生石膏などの既存の二水石膏を一旦焼成して半水石膏とし、得られた半水石膏を再結晶化して、二水石膏を元の結晶形態とは別の結晶形態に連続的に改質する、二水石膏の連続式改質方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、二水石膏は、石膏ボードや石膏プラスターなどの建築材料の原料として多く使用されている。二水石膏には、天然石膏と化学石膏がある。化学石膏としては、硫酸と炭酸カルシウムから新たに合成されるものもあるが、その多くは、下記に挙げるような各種の化学プロセスの副産物として得られる副生石膏である。副生石膏には、排煙脱硫過程で副生する排煙脱硫石膏や、リン鉱石の硫酸分解によって生成するリン酸石膏、酸化チタン製造時などに発生する硫酸を中和して得られる中和石膏、水処理凝集剤であるポリ塩化アルミニウム製造時に副生するポリ塩化アルミニウム副産石膏などがある。これらの化学石膏の平均粒径は概ね $30\text{ ~}60\text{ }\mu\text{m}$ であり、これよりも大きな結晶のものは非常に稀である。これに対して、平均粒径が $60\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい結晶の二水石膏が望まれる用途がある。例えば、二水石膏を焼成して 型半水石膏を生産する際には、平均粒径が $60\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい結晶からなる二水石膏を材料として使用すると、形状の大きな、形のよい型半水石膏が得られることが知られている。

20

【0003】

しかしながら、天然石膏や上記したような副生石膏、さらには廃石膏などの、原料とする既存の二水石膏を、簡易な方法で連続して、平均粒径が $60\text{ }\mu\text{m}$ を超える、例えば、平均粒径 $64\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな結晶からなる純度の高い粒径の揃った二水石膏に改質する技術は確立されておらず、このような技術が確立されれば、実用上、極めて有用である。一方、石膏プラスターなどの石膏製品を使用した際に、石膏原料中に含有されている硫酸カルシウム以外の溶解性または不溶解性の不純物に起因し、石膏製品に黒ずみが生じる場合がある。これに対して、黒ずみの原因となる不純物を含有しない白色度の高い石膏原料は少なく、天然石膏や副生石膏や廃石膏などを原料とする二水石膏を、純度の高い白色の石膏原料に簡易に改質できる技術が開発されれば、特に、高い白色度が要求される歯科用石膏などの製品を作る原料の提供に対して、非常に有用である。

30

【0004】

粒径の大きな二水石膏を製造することに關し、廃硫酸及び炭酸カルシウムから二水石膏を製造する際に、反応槽を 2 槽にして、反応槽内における石膏の溶質濃度をより均一にし、結晶成長に適切な過飽和度を長時間にわたって保持することが提案されている（特許文献 1 参照）。しかしながら、該方法は、化学合成によって二水石膏を得る場合における改良に関するものであり、天然石膏や前記したような副生石膏などの既存の或いは粒径の小さな石膏原料を、結晶粒径の大きな純度の高い二水石膏に改質するものではない。

40

【0005】

また、石膏原料中の不純物の除去に關しては、石膏内部に付着、内包或いは固溶されている塩素或いは塩化物を効率的にかつ着実に除去して改質することについての提案がある（特許文献 2 参照）。さらに、石膏製品のリサイクルを容易とするために、廃石膏を処理

50

して平均粒径の大きい二水石膏を回収する方法についての提案がある（特許文献3参照）。これらの技術では、二水石膏を半水石膏とした後に80℃以下の温度で二水石膏化している。そして、特許文献3には、廃石膏を湿式粉碎処理し、得られたスラリーに炭素数4～6のオキシカルボン酸アルカリ塩を含有させた後、加圧下、加熱処理して二水石膏を半水石膏とし、該半水石膏スラリーに、平均粒径40～60μmの二水石膏を混合して二水石膏化することが記載されている。そして、特許文献3の実施例では、平均粒径42～62μmの二水石膏が得られたとしている。

【0006】

しかしながら、上記した特許文献2及び3に記載の技術も、本発明が課題とする天然石膏や副生石膏や廃石膏など既存の二水石膏からなる石膏原料を、広範な用途に適用できる、平均粒径が60μmを超えるような大きな、しかも純度の高い二水石膏に改質するものではなかった。また、上記に挙げたいずれの発明も処理方法がバッチ式であり、連続的な処理方法ではないため、生産性を高め、安定した工業生産に適用できる技術とする点で、改良すべき問題もある。

10

【0007】

さらに、二水石膏を乾式焼成して半水石膏とし、得られた半水石膏をスラリー状にして、10～60℃の温度で水和して粒径の大きな二水石膏を得ることについての提案がある（特許文献4参照）。そして、その図1に、好ましい晶析装置が示されており、これを用いることで二水化処理が連続的に行えるとしている。しかしながら、この技術では半水石膏または半水石膏懸濁液の注入により晶析装置内の懸濁液又は上澄み液をオーバーフローさせているので、オーバーフローしたスラリーを再利用又は処理するための設備が別途必要となる。また、本発明者らの検討によれば、晶析装置内のスラリーをオーバーフローさせることでスラリーの滞留時間にバラツキが生じ、得られる二水石膏の粒径が安定しないという欠点があった。

20

【0008】

さらに、改質した二水石膏が白色ならば、歯科用石膏などの製品を作る原料として利用可能となり、使用用途の拡大につながる。石膏の白度に関する規格は存在しないが、例えば、紙においては、人が「白い」と感じる白色度はハンター白色度で80程度であるとされている。なお、この値が大きい程、より白いと判定される。上記した、特許文献2～4には、このような技術課題について、何ら記載されていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2006-143503号公報

【特許文献2】特開2004-345900号公報

【特許文献3】特開2006-273599号公報

【特許文献4】特開2008-81329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、天然石膏や各種の副生石膏及び廃石膏など原料とする二水石膏を、一旦焼成して半水石膏とし、これを連続して再結晶化することで、元の結晶形態とは別の結晶形態の改質二水石膏にする方法であって、特に、一般的には得ることができない60μmよりも大きい、さらには、平均粒径が64μm以上の大きな結晶であって、粒径の揃った95%以上の高純度の二水石膏に連続して改質する、石膏原料の改質方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、同時に、石膏プラスターなどの石膏製品を製造した場合に、天然石膏や副生石膏や廃石膏などの原料とする石膏中に含有されている硫酸カルシウム以外の不純物に起因して生じる、石膏製品の黒ずみの発生を防止し、純度の高い、結晶粒径の大きい白色の改質二水石膏を、簡易な連続した処理方法で得ることができる二水石膏の改質方法を提供することにある。

40

50

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、(a)出発原料とする二水石膏を湿式焼成又は乾式焼成して半水石膏にする半水化工程、(b)前記半水石膏を再結晶化反応槽内の水性スラリーへ供給する仕込み工程、(c)前記半水石膏を水和・再結晶化させて前記原料とする二水石膏とは別の結晶形態である改質二水石膏とする再結晶化工程、(d)前記改質二水石膏の一部を前記再結晶化反応槽より抜き出す抜き出し工程を有する二水石膏の連続式改質方法であって、少なくとも前記(b)乃至(d)の工程を連続的又は間歇的に行うこと、前記(b)の仕込み工程における前記半水石膏の供給量と、前記(d)の抜き出し工程における前記改質二水石膏の抜き出し量とをいすれも、一時間当たり、前記再結晶化反応槽内の全石膏量の20%以下にすること、前記(c)の再結晶化工程において、前記再結晶化反応槽中で前記水性スラリーが固液分離しないよう均一になるように攪拌しつつ一定の温度に保持すること、前記(c)の再結晶化工程において、前記再結晶化反応槽中における水性スラリーの温度を、90以下にすること、かつ前記(c)の再結晶化工程において、前記再結晶化反応槽中に、種晶となる二水石膏を、前記再結晶化反応槽へ供給する前記半水石膏に対して0.01質量%以上5質量%未満の範囲で、連続または間歇して添加することを特徴とする二水石膏の連続式改質方法を提供する。10

【0012】

上記二水石膏の連続式改質方法のより好ましい形態としては、さらに、上記に加えて下記の要件を満足することが挙げられる。すなわち、より安定して粒径の大きな、粒径の揃った高純度の二水石膏に改質するためには、上記(c)の再結晶化工程における再結晶化反応槽中における水性スラリーの温度を、80よりも高く、かつ、90以下にすること、或いは、前記種晶として添加する二水石膏の平均粒径が、40μm以下であること、が好ましい。また、上記に加えて、より黒ずみのない白色の二水石膏に改質するためには、上記(a)の半水化工程において湿式焼成を行う場合の水性スラリー中、又は上記(c)の再結晶化工程における水性スラリー中の少なくとも一方に、原料とする二水石膏中に含まれる黒ずみ成分を除去するための界面活性剤及び/又は消泡剤を、原料とする二水石膏に対して0.01~0.2質量%の範囲で添加することが好ましい。20

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、天然石膏や各種の副生石膏及び廃石膏などの原料とする二水石膏を、簡易な連続処理で、別の結晶形態の改質二水石膏、例えば、結晶化した平均粒径が60μmよりも大きい、さらには、平均粒径が64μm以上の二水石膏に改質できる連続式改質方法が提供される。すなわち、一旦焼成して半水石膏とした後に、安定した再結晶化処理を連続して行うことで、別の結晶形態の改質二水石膏、例えば、結晶化した平均粒径が60μmよりも大きく、しかも、純度が、例えば、95%以上と高い、粒径の揃った二水石膏に改質できる連続式改質方法が提供される。本発明によれば、特に、天然石膏や各種の副生石膏及び廃石膏などの原料とする二水石膏を、平均粒径が64μm以上及び/又は軽装嵩密度が0.8以上の結晶化した二水石膏に改質することができる二水石膏の連続式改質方法が提供される。また、本発明の好ましい形態によれば、石膏プラスターなどの石膏製品を製造した場合に、石膏原料中に含有されている硫酸カルシウム以外の不純物に起因する石膏製品に黒ずみの発生を防止できる、純度の高い、結晶粒径の大きい白色の改質二水石膏を連続して得ることができる石膏原料の改質方法が提供される。40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の二水石膏の連続式改質方法のフローの一例を示す図である。

【図2】本発明の二水石膏の連続式改質方法に用いる装置の一例を説明するための概略図である。

【図3】実施例4で使用した改質する原料の顕微鏡写真を示す図である。50

【図4】実施例4の焼成工程後に得た 型半水石膏の顕微鏡写真を示す図である。

【図5】実施例4で改質された二水石膏の顕微鏡写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、好ましい形態を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明で改質の対象とする二水石膏は、石膏製品の原料として広く用いられているものをいずれも使用できる。具体的には、天然石膏、合成石膏、種々の化学プロセスの副産物として得られる各種の副生石膏、廃石膏型、或いは一戸建て、集合住宅若しくはマンション等の新築や解体時に発生する石膏ボード廃材に由来する廃石膏など、二水石膏であれば、いずれのものも原料として使用できる。本発明では、上記に挙げたような原料とする二水石膏（以下、「原料石膏」と呼ぶ）を、簡易な連続処理方法で、各種用途に最適な石膏原料として利用が可能な、これまで一般的には得ることができなかつた大きな結晶粒径を有する純度の高い粒径の揃った二水石膏に改質する。本発明の方法は、少なくとも、上記に挙げたような原料石膏を焼成して半水石膏にする半水化工程と、上記半水石膏を再結晶反応槽内の水性スラリーへ供給する仕込み工程と、上記半水石膏を水性スラリー中で水和・再結晶化して、原料石膏とは別の結晶形態の改質二水石膏（以下、改質二水石膏と呼ぶ）にする再結晶化工程と、上記改質二水石膏の一部を上記再結晶反応槽より抜き出す抜き出し工程とを有する。そして、上記再結晶化工程において、上記再結晶化反応槽中で、水性スラリーの固形分と液分が分離せず、均一分散するように攪拌しつつ、一定の温度（好ましくは、80よりも高く、かつ、90以下の温度）に保持して再結晶化する。本発明では、上記再結晶化反応槽への半水石膏の供給量及び再結晶化した改質二水石膏の抜き出し量が実質的に等量になるよう制御し、連続して又は間歇して供給及び抜き出しを行い（好ましくは、一時間当たりの供給量及び抜き出し量のいずれもが再結晶反応槽内の全石膏量の20%以下となるようにする）、連続処理によって上記半水石膏を水和・再結晶化して改質二水石膏にする。以下、詳述する。

【0016】

【原料石膏】

本発明の二水石膏の改質方法では、改質の対象とする原料石膏の平均粒径が30μm以下のものであるとより有益である。これは、特に、平均粒径が30μm以下であるような小さな結晶からなる二水石膏は、焼成して焼石膏製品の原料とした場合に必要とする混水量が著しく増加するため、使用できる用途が制限されるという問題があり、用途の拡大が可能な二水石膏に改質する技術の開発が待望されていたことによる。このような平均粒径が30μm以下であるような原料石膏を改質して、従来は容易に得ることができなかつた60μmを超える、特に平均粒径が64μm以上の大きな結晶からなる、さらには純度の高い粒径の揃った二水石膏に連続処理によって改質できれば、種々の用途に広く使用できるようになり、工業上、非常に有用である。

【0017】

【半水化工程】

本発明の二水石膏の改質方法では、まず、半水化工程で上記したような原料石膏を焼成して半水石膏にするが、焼成方法は特に限定されない。焼成温度は一般的には100～250であるが、特に限定されない。しかし、半水化工程で、原料石膏が確実に焼成されて、その全てが中間体である半水石膏となるようにすること、例えば、得られる半水石膏の化合水が8%以下となるようにすることが好ましい。本発明で使用できる原料石膏の半水化方法としては、例えば、縦型焼成釜、回転式焼成釜、直火式焼成釜、間接加熱式焼成釜などを用い、乾式焼成して 型半水石膏を得る方法や、加圧した気体水または液体水との接触反応下で転移させて 型半水石膏を得る加圧水溶液法などの湿式焼成（加圧焼成）する方法があるが、本発明では、乾式及び湿式のどちらの方法も使用できる。また、その場合、乾式焼成又は加圧焼成の操作は、連続的に行っても、バッチ焼成方式で行ってもよい。操業上、連続して安定した状態での改質を行うためには連続式焼成が好ましいが、連続式で半水石膏を得る際に、乾式焼成又は加圧焼成の操作を繰り返して、乾式焼成また

10

20

30

40

50

は加圧焼成を多段的に行うように構成した連続焼成方式とすることが好ましい。焼成装置を1基のみで連続焼成を行なうと、供給する原料石膏の一部が二水石膏のままでショートパスしてしまうことが確率的に避けられない。これに対して、二水石膏の焼成を多段式で行うように構成すれば、半水化工程で、原料石膏をより確実に半水石膏にできる。より具体的には、焼成する釜の中は搅拌機で混合されているので、連続して供給している原料石膏がそのまま、焼成された半水石膏に一部混じって出てきてしまうことがあるが、これを次の釜内で焼成するように構成することで、原料石膏の半水化をより十分に行なうことが可能になる。その結果、このような構成にすることで、原料石膏をより確実に半水石膏にすることができる。

【0018】

10

(媒晶剤)

原料石膏を、気体水または液体水との接触反応下で 型半水石膏に転移させる加圧水溶液法（加圧焼成）では、カルボン酸塩類等を媒晶剤として添加することが知られているが、本発明の方法においても好適に使用できる。この際に使用するカルボン酸塩類としては、グルコン酸、コハク酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、アクリル酸及びポリカルボン酸又はこれらの塩が挙げられる。また、その添加量は、供給する半水石膏に対して0.1～2.0質量%の範囲となるようにすることが好ましい。本発明者らの検討によれば、このような方法で、原料石膏を 型半水石膏に転移させて、得られる半水石膏を含む溶液（以下、半水石膏スラリー又はスラリーと呼ぶ）をそのまま次の再結晶工程へと送り再結晶化すると、特に平均粒径の大きな純度の高い結晶化した改質二水石膏を簡便に得ることができる。したがって、乾式焼成した場合のように、原料石膏を半水石膏に転移させる際にカルボン酸塩類等を使用しない場合においては、次の再結晶化工程で使用する再結晶化反応槽の半水石膏スラリー中に、上記に挙げたようなカルボン酸塩類を、上記の濃度で含有させるように構成することが好ましい。

20

【0019】

(半水石膏の粒径)

本発明者らの検討によれば、再結晶化する条件を同じにして比較した場合に、最終的に得られる改質二水石膏の平均粒径などの特性は、本発明の方法において中間体として経由されることを要する半水石膏の粒径や特性によって影響を受ける。具体的には、前記した加圧水溶液法によれば、得られた 型半水石膏の平均粒径は30μm以上となるが、このような30μm以上の 型半水石膏を中間体として経由させた場合に、再結晶化される改質二水石膏は、より大きな平均粒径をもつ結晶となる。また、30μm以下の 型半水石膏を経由して再結晶化した改質二水石膏は、平均粒径が30μm以上の 型半水石膏を経由した場合よりは劣るもの、 型半水石膏を経由させた場合よりも大きな結晶粒径の二水石膏に改質できる。いずれにしても、本発明の原料石膏の改質方法で特に重要なことは、改質させる対象物である天然石膏や副生石膏も、改質後の結晶もどちらも二水石膏であるが、これらの中間体として、一旦半水石膏に確実になるように構成することにある。すなわち、天然石膏や副生石膏の二水石膏を一旦確実に半水石膏とし、これを本発明で規定する条件にしたがって再結晶化して二水石膏にすれば、60μmよりも大きい、特に平均粒径が64μm以上の大きな粒径の結晶からなる、黒ずみのない粒径の揃った高純度の改質二水石膏になる。前記したように、本発明においては、先に挙げたような方法で原料石膏を半水石膏とすればよいが、この際の半水石膏を、化合水が8%以下のものとすることが好ましい。これよりも化合水が多いと、原料石膏がそのまま残留することになり、黒ずみの原因となる不純物が多くなるのに加え、再結晶化で得られる改質二水石膏の平均粒径も小さくなる傾向があるので好ましくない。

30

【0020】

40

[再結晶化工程及び抜き出し工程]

(搅拌)

本発明の二水石膏の改質方法では、上記したような方法で天然石膏や副生石膏などの二水石膏を確実に半水石膏とし、該半水石膏を下記に述べるような条件で再結晶化して改質

50

二水石膏にする。具体的には、第1に、前記のようにして得た半水石膏または半水石膏スラリーを再結晶化するために再結晶化反応槽に導入し、該スラリーが、固形分と液分が分離しないよう均一になるように攪拌しつつ、一定の温度に保持して改質二水石膏にする。攪拌は、再結晶化反応槽中のスラリーをできるだけ均一にすることができれば、いずれの方法で行ってもよい。具体的には、半水石膏の濃度にもよるが、例えば、攪拌羽根を用いる方法がある。このようにしてスラリーを均一にすれば、スラリーの滞留時間にはばらつきがなくなり、より粒径の揃った改質二水石膏にすることができる。なお、先に挙げた特許文献4でも石膏スラリーを攪拌しながら半水石膏から二水石膏への水和反応をさせているが、粒径が大きくなつた二水石膏を晶析装置の下部から排出させているため、攪拌はゆっくりと行う必要があり、本発明でいうスラリーが均一になるような攪拌を行うことはない。

10

【0021】

(スラリー濃度)

本発明の二水石膏の改質方法を構成する再結晶化工程で使用する半水石膏を含むスラリーの濃度(固形分濃度)は、質量基準で、10~50質量%、好ましくは25~40質量%とするとよい。スラリー濃度が高過ぎると、再結晶化工程で行う攪拌を均一な状態で行うことが困難になるので好ましくない。一方、スラリー濃度が薄過ぎると、効率のよい経済的な処理ができなくなるので好ましくない。

【0022】

(温度)

20

本発明においては、半水石膏をスラリー中に水和・再結晶させるが、その際、スラリー温度を80よりも高い温度で、かつ、90以下の温度にすることが好ましい。80以下の温度で長時間再結晶化を続けると、得られる改質二水石膏の平均粒径が安定せず変動し、粒径の揃ったものを安定して得ることができにくくなるので、好ましくない。なお、溶液温度は70程度であっても、平均粒径が60μmよりも大きな改質二水石膏を得ることができるが、上記と同様に粒径の揃ったものを安定して得ることができにくくなるので、好ましくない。また、70よりも低温であると、再結晶化は容易にできるものの、平均粒径が60μm以上により大きな粒径の改質二水石膏に安定してすることが困難であり、小さな粒径の結晶となり易い。またこの場合は、安定して嵩比重の大きい緻密な結晶とすることも難しくなる。一方、溶液温度が90を超えた温度とすると、再結晶化に要する時間が著しく長くなる傾向がある。このため、所定時間内でその全てを改質二水石膏にすることが難しく、半水石膏のまま多くが残留してしまい、経済的に良好な改質を行うことができにくくなるので、好ましくない。

30

【0023】

(半水石膏の供給と二水石膏の抜き出し)

本発明では、再結晶化工程における再結晶化反応槽への半水石膏の供給量(仕込み量)と、再結晶化反応槽から再結晶化した二水石膏の抜き出し量が実質的に等量になるように制御しながら、連続又は間歇して半水石膏の供給及び再結晶化した改質二水石膏の抜き出しを行うことを要する。何故なら、半水石膏の供給量が再結晶化した改質二水石膏の抜き出し量より多ければ、再結晶化反応槽よりスラリーがオーバーフローするので、スラリーを再利用又は処理するための設備が別途必要となる。また、半水石膏の供給量が再結晶化した改質二水石膏の抜き出し量より少なければ、いずれ再結晶化反応槽が空となり、連続的に改質を行うことが不可能になる。また、前記制御方法は特に限定されるものではないが、例えば、抜き出す改質二水石膏を含むスラリーの濃度を測定し、抜き出したスラリー重量から改質二水石膏の重量を算出し、抜き出した改質二水石膏の重量に相当する半水石膏を投入する方法がある。

40

【0024】

半水石膏の供給量及び再結晶化した改質二水石膏の抜き出し量の制御においては、一時間当たりの供給量及び抜き出し量がいずれも、再結晶化反応槽内の全石膏量の20%以下となるようにすることが好ましい。また、上記供給量及び抜き出し量の制御方法に特別な制

50

限はない。例えば、槽内のスラリー濃度を管理しながら、再結晶化反応槽中のスラリー水位でスラリー量を、又は再結晶化反応槽の総重量を連続計測しながら制御する方法があるが、より精密な制御ができるので後者の方がより好ましい。以上のように構成することで、原料石膏を、連続処理で優れた特性の改質二水石膏に、より安定して改質することができるようになる。

【0025】

本発明の二水石膏の改質方法の再結晶化工程では、半水石膏スラリーが固液分離しないよう均一になるように攪拌しながら一定の温度に保持するが、この際、石膏を結晶化反応槽内に5時間以上滞留させるように構成することが好ましい。このような滞留時間は、本発明で規定する半水石膏の供給量及び二水石膏の抜き出し量を、一時間当たり20%以下とすることで実現できる。本発明者らの検討によれば、再結晶化工程の終了後に、その全てが二水石膏になるようにするために、半水石膏スラリーを、先に述べたように、80よりも高い温度で、かつ、90以下の温度に維持されるような条件で、5時間以上滞留させることが、特に有効である。本発明者らの検討によれば、石膏原料の種類や粒度、液温、種晶となる二水石膏の添加量などにもよるが、滞留時間を5時間以上、さらには、5~10時間の範囲（一時間当たりの抜き出し量を10~20%）とすれば、良好な状態に安定して効率よく改質できる。滞留時間を長くすることは、再結晶化にはよいが、必要以上に長くすることは、生産性が低下すると共に設備が大型化して不経済である。

10

【0026】

（改質の方式）

20

本発明において、原料石膏を乾式焼成又は加圧焼成して得られた半水石膏を再結晶化して改質二水石膏にする方法は、連続式であっても、バッチ式であっても可能である。しかし、バッチ式再結晶化は、手順が煩雑である上に、バッチごとに再結晶化する二水石膏の粒径が安定せず、安定して大きな結晶の二水石膏を得ることが難しく、生産性に劣るという問題がある。本発明の二水石膏の連続式改質方法では、半水石膏を二水石膏に再結晶化する工程を連続的に行うため、より容易に安定した状態で連続改質を行うことができる。また、本発明で行う連続式再結晶化は、再結晶化反応を段階的に行う多段槽方式とすることが好ましい。なお、ここでいうバッチ式再結晶化とは、一回の再結晶化反応ごとに処理を区切り、再結晶化反応が終了するごとに反応槽内の二水石膏スラリーの50%以上の量を抜き出し、次に、再結晶化反応させる半水石膏スラリーと入れ替える方式を指す。また、連続式再結晶化とは、半水石膏の供給と、再結晶させた二水石膏の抜き出しを、間断なく一定に行なうか、或いは間歇的に、上記の供給と抜き出しを行なう方式を意味する。本発明では、先に述べたように、半水石膏の供給量及び二水石膏の抜き出し量が実質的に等量になるようにする。より好ましくは、その場合に、一時間当たりの半水石膏の供給量及び二水石膏の抜き出し量が、全反応槽内の全石膏量の20%以下の量であるような方式、すなわち、石膏の再結晶化反応槽内の滞留時間が5時間以上となる構成とすればよい。かかる構成によれば、天然石膏や副生石膏や廃石膏など既存の二水石膏を、連続処理によって、粒径が大きく、純度の高い、粒径の揃った別の結晶形態の二水石膏に、安定して効率よく改質することができる。

30

【0027】

再結晶化工程で使用する反応槽は、1槽でもよいが、2槽以上を直列または並列で連結して使用し、多段式に処理を行ってもよい（図2参照）。このようにすることで、より容易に、ほぼ全ての半水石膏を改質二水石膏にことができ、また、高純度の改質二水石膏が得られるので好ましい。複数の反応槽で再結晶化させる場合は、各槽中に滞留する合計の滞留時間が、上記した範囲となるように構成すればよい。本発明者らの検討によれば、直列に連結した2槽目以降の設定温度を1槽目よりも低く設定することで、全体の滞留時間を節減することができる。この場合、少なくとも1槽目の液温が、80よりも高い温度で、かつ、90以下の温度に維持されるようにするのが好ましい。

40

【0028】

（抜き出し方式）

50

本発明においては、再結晶化反応槽内の半水石膏スラリーが均一になるように攪拌しながら再結晶化することを要するため、改質二水石膏を抜き出す方法は特に限定されない。例えば、スラリーをオーバーフローさせる方法でも、再結晶化槽内の水位又はスラリー重量をコントロールしながら再結晶化反応槽のいずれかの箇所からスラリーを引き抜く方法であっても、いずれでもよい。

【0029】

(種晶)

さらに、本発明では、再結晶化反応槽中に、種晶となる二水石膏を僅かな量、連続または間歇して添加することが好ましい。具体的な添加量としては、供給する半水石膏に対して0.01質量%以上5質量%未満の範囲で、より好ましくは、0.05~2.0質量%の範囲で添加することが好ましい。このようにすれば、より安定して、上記優れた改質二水石膏を得ることが可能になる。本発明においては、必ずしも種晶を添加しなくてもよいが、本発明者らの検討によれば、種晶を添加しない場合は、改質二水石膏の粒径が揃わない傾向があり、過剰な量の種晶を添加すると、改質二水石膏の粒径が小さくなる傾向があるので、より高品位の製品を得るために若干量の種晶を添加することが好ましい。

【0030】

また、本発明者らの検討によれば、再結晶化反応槽中に添加する種晶は、再結晶化して得られる改質二水石膏の平均粒径を左右するので、その平均粒径が40μm以下のもの、さらには30μm以下のものであることが好ましい。このような大きさの種晶を添加すれば、上記した範囲の少量の添加で安定した効果が得られ、再結晶化工程で、安定した平均粒径の改質二水石膏を得ることができる。これに対して、種晶の粒径が大き過ぎると、添加しても種晶としての効果が小さくなるので好ましくない。

【0031】

本発明で改質する対象としている原料石膏に、例えば、平均粒径が30μm以下であるような小さな粒径の二水石膏を使用した場合、上記の種晶に、改質する対象の二水石膏を用いることもできる。しかし、原料石膏が、種晶として適当ではない場合には、半水石膏化工程で前記したように焼成して一旦半水石膏とした後、半水石膏スラリーから再結晶化して得られる初期の小さな粒径の二水石膏を用いてもよい。例えば、前記で説明した半水化工程で得られた半水石膏スラリーの一部を、再結晶させる反応槽とは別系統の反応槽へと導入し、該反応槽で、70以下の温度で結晶化させて得られる小さな粒径の二水石膏スラリーを、再結晶化反応槽に供給する半水石膏に対して、石膏換算で、0.01質量%以上5.0質量%未満の範囲で含有するように添加すればよい。

【0032】

[より好ましい形態]

本発明のより好ましい形態としては、上記に加えて下記のように構成することが挙げられる。

本発明の二水石膏の改質方法では、さらに、再結晶化工程で再結晶化した改質二水石膏スラリーを再結晶化反応槽から抜き出した後に、不溶性不純物の少ない、粒径の大きい改質二水石膏を分別する工程を設け、改質二水石膏を水中で攪拌及び静置し、その沈降速度の速い大きい結晶を分別する方法を実施することがより好ましい。また、その際に、上記のようにして分別した改質二水石膏を脱水・洗浄して最終生成物とする脱水洗浄工程をさらに設けることが好ましい(図1参照)。このように構成すれば、不溶性不純物の少ない、黒ずみの少ない、従来は一般的でなかった60μmよりも大きい、特に、平均粒径が64μm以上の大きな粒径の、粒径が揃った、高純度の改質二水石膏をより安定して得ることができる。具体的な分別方法については後述する。なお、この分別方法は、天然石膏や各種の副生石膏及び廃石膏などの原料石膏から白い石膏を得る技術として、本発明の二水石膏の改質技術と切り離して利用することもできる。

【0033】

また、本発明では、天然石膏や各種の副生石膏及び廃石膏などの原料となる二水石膏を半水石膏に転移させるが、その場合に、先に述べたように、乾式焼成して型半水石膏を

10

20

30

40

50

得る方法や、気体水または液体水との接触反応下で転移させて 型半水石膏を得る加圧水溶液法などの加圧焼成法を利用できる。このうち加圧水溶液法によって半水石膏を得た場合には、半水石膏を含むスラリーとして得られるので、この半水石膏スラリーをそのまま再結晶化反応槽に導入し、引き続き、本発明で規定する条件で再結晶化することで、連続的な処理を行える。また、乾式焼成して 型半水石膏を得た場合には、半水石膏を定量的に直接再結晶槽に導入し、これと同時に所定量の温水を加えてスラリーとし、これに続いて本発明で規定した条件で再結晶化して改質二水石膏にすればよい。

【 0 0 3 4 】

(結晶形状調整剤)

本発明の二水石膏の改質方法においては、前記したように、上記いずれの場合にも、加圧焼成による半水化反応槽及び／又は再結晶化反応槽のスラリー中に、グルコン酸、コハク酸、マレイン酸、酒石酸、リンゴ酸、アクリル酸及びポリカルボン酸又はこれらの塩から選ばれるカルボン酸塩類が含有された状態とすることが好ましい。添加する量としては、半水石膏に対して 0.1 ~ 2.0 質量%、0.1 ~ 1.0 質量%、さらには 0.1 ~ 0.7 質量% の範囲とすることが好ましい。本発明者らの検討によれば、これらのカルボン酸塩類は、結晶形状調整剤として機能すると考えられ、これらのカルボン酸塩類を添加しないと、特に、連続して改質操作をした場合などに、所望する平均粒径のものを安定して得ることができなくなる場合がある。また、その添加量は、少な過ぎると、改質した二水石膏のアスペクト比が大きくなり、多過ぎると、再結晶化が遅くなると共に薬剤にかかるランニングコストも上昇し、経済的でないという問題もある。結晶調整剤の具体的な添加方法としては、原料石膏を加圧焼成して半水石膏を得る場合には、石膏 100 質量部に対して、上記のようなカルボン酸塩類を 0.1 ~ 2.0 質量部の範囲で加圧焼成釜またはその前の原料石膏スラリーに添加すればよい。また、原料石膏を乾式で 焼成して半水石膏を得る場合には、直接再結晶化反応槽のスラリーに添加すればよい。

【 0 0 3 5 】

本発明者らの検討によれば再結晶化工程では、特に、石膏に対して 0.1 ~ 1.0 質量%、さらには 0.1 ~ 0.7 質量% の範囲のコハク酸ナトリウムを添加することが好ましい。さらに、半水化工程において、石膏原料中に含まれる二水石膏を、気体水または液体水との接触反応下で 型半水石膏に転移させる段階で、コハク酸ナトリウムを 0.1 ~ 1.0 質量% の範囲で媒晶剤として添加する構成とすることが好ましい。すなわち、このようにすれば、 型半水石膏への転移が十分に行われ、しかも、このようにして得られる型半水石膏スラリーを、そのまま引き続き再結晶化工程で連続処理することで、半水石膏は、平均粒径が 64 μm 以上の大きな結晶の改質二水石膏になる。

【 0 0 3 6 】

本発明者らの検討によれば、より好ましい形態として、石膏に対して、溶液中で再結晶させるための結晶形調整薬剤として、0.05% ~ 0.2 質量% の範囲のコハク酸ナトリウムと、0.01 ~ 0.1 質量% の範囲のポリカルボン酸系化合物とを併用することが挙げられる。さらには、上記において、コハク酸ナトリウムを 0.07% ~ 0.15 質量%、ポリカルボン酸系化合物を 0.01 ~ 0.08 質量% で併用するとよい。また、加圧焼成工程において、石膏原料中に含まれる二水石膏を、気体水または液体水との接触反応下で 型半水石膏に転移させる段階で、上記の結晶調整薬剤を添加する構成とすれば、 型半水石膏への転移が十分に行われ、しかも、得られる 型半水石膏スラリーを、そのまま引き続き再結晶化工程で連続処理することで、半水石膏を平均粒径が 64 μm 以上の大きな結晶の改質二水石膏とできる。これらの添加量は、少な過ぎると、改質二水石膏のアスペクト比が大きくなるので好ましくない。多過ぎると、再結晶化が遅くなると共に薬剤にかかるランニングコストも上昇し、経済的でない。

【 0 0 3 7 】

(pH)

また、再結晶化処理をするために反応槽に導入する半水石膏スラリーは、その pH を 7.0 ± 2.0、さらには、7.0 ± 1.5 とすることが好ましい。石膏製品に要求される

10

20

30

40

50

物性の一つに pH があり、中性近辺のものを望まれることが多い。これに対して、カルボン酸を含む化合物を媒晶剤に使用して 型半水石膏に転移させる際には、溶液の pH をアルカリ側にすると媒晶剤としての効果が出やすい。したがって、製品の品質を考慮すると、改質して得られる石膏原料の pH が中性近辺となるように、上記したような範囲に半水石膏スラリーの pH を調整することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

(界面活性剤及び / 又は消泡剤)

本発明の二水石膏の改質方法の再結晶化工程では、再結晶化反応槽中に、界面活性剤及び / 又は消泡剤を 1 種以上、合計で、0.01 ~ 0.2 質量 % の範囲で含有させてもよい。この際に使用することができる界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルфон酸系界面活性剤、アルキルサルフェート系界面活性剤、アルキルエーテルサルフェート系界面活性剤、リグニンスルфон酸系界面活性剤、ナフタレンスルфон酸系界面活性剤、ビスフェノール系界面活性剤、ポリカルボン酸系界面活性剤が挙げられる。また、同様に使用できる消泡剤としては、ポリエーテル系消泡剤、脂肪酸エステル型消泡剤、鉱油配合型消泡剤、シリコーン系消泡剤、エマルジョン型消泡剤が挙げられる。このような界面活性剤又は消泡剤を添加すると、再結晶化が終了した後に二水石膏を取り出す際に、黒ずみの原因となるような不純物である汚れ成分を好適に分離することができる。本発明者らの検討によれば、アルキルベンゼンスルfon酸系界面活性剤やポリカルボン酸系界面活性剤には、結晶調整剤としての効果もあり、これらを併用することで、先に述べた別に添加する結晶調整剤の量を節減できるという利点もある。

10

20

【 0 0 3 9 】

[白い石膏を得る技術としての分別工程]

本発明の二水石膏の改質方法では、前記したように、上記のような再結晶化工程の後に、再結晶化した二水石膏を分別する工程を設け、平均粒径の大きい改質二水石膏を分別し、さらに、石膏製品の原料としてより価値を高めるために、下記のような処理をすることが好ましい。先にも述べた通り、この分別方法は、白い石膏を得る技術として、本発明の二水石膏の改質技術と切り離して利用することもできる。以下、この分別方法について説明する。再結晶化工程の終了後、改質二水石膏を含有するスラリーから、下記に述べるような水簸法によって、汚れ成分を除去することができる。再結晶化工程で半水石膏を再結晶化することによって、原料石膏に含まれていた可溶性或いは不溶性の不純物は、改質二水石膏と分離されて、スラリーに混合された状態になっている。原料石膏に含まれる不溶性不純物は、多くの場合、平均粒径が 30 μm 以下の微細なもので、改質二水石膏と比較すると沈降速度が小さいため、水簸法を用いることによってスラリー中から不溶性の不純物を良好な状態で分別することが可能である。さらに、水簸法の回数を繰り返すことにより、より純度の高い改質二水石膏を得ることができる。液体サイクロンを利用して分別する方法もあるが、本発明者らの検討によれば、改質二水石膏と、不溶性の不純物が混合した状態の石膏スラリーから、不溶性の不純物のみを分別する方法としては不向きである。これに対し水簸法では、平均粒径の大きな改質二水石膏の結晶の沈降速度が不溶性の不純物よりも早いという沈降速度の差を利用することで、上澄み水を排出することで、不純物を分別除去できる。この場合、同時に平均粒径の小さい改質二水石膏の結晶も一部不純物側に分別されるので、得られる改質二水石膏の平均粒径は更に大きくなる。また、分別されて排出された上澄み水は、半水石膏化工程や再結晶化工程で使用する水として戻して再利用するように構成することができる(図 1 参照)。このようにすれば、再度、改質処理が行われて、平均粒径の小さい改質二水石膏が、石膏製品の原料として好適な所望の粒径の改質二水石膏に改質される。また、上澄み水を排出した後に残った平均粒径の大きな改質二水石膏の結晶は、再度水を加えてスラリー化し、その後に、遠心分離機、フィルタープレス等の公知の方法で処理して水を分離することで、石膏製品の原料として好適な所望の粒径の改質二水石膏からなる石膏原料になる。また、上記の水を分離する際に、脱水前又は脱水中に清澄な水で洗浄することによって可溶性の不純物を除くことができる(脱水・洗浄工程)。

30

40

50

【0040】

本発明者らの検討によれば、天然石膏や各種の副生石膏及び廃石膏などを焼成して半水石膏とし、本発明と同様に、これを水中に入れて再結晶化させることで、結晶内に取り込まれていた汚れ成分を除去することが可能となる。より具体的には、汚れ成分の分離をよくするため、界面活性剤又は消泡剤の存在下で、半水石膏をスラリー状にし、半水石膏を再結晶化させる際に、半水石膏に付着していた汚れ成分及び半水石膏の結晶内に取り込まれていた汚れ成分を分離する。この時のスラリー温度は、水和反応が進むのであれば特に限定されない。その後、上記分別方法を実施すれば、汚れ成分を除去することができる。再結晶化の際に使用する界面活性剤及び／又は消泡剤は、先に挙げたような界面活性剤及び／又は消泡剤を1種以上、合計で、0.01～0.2質量%の範囲で含有させることができ 10
る。このようにすれば、色差計で測定し、ハンター白色度で表した場合に、例えば、白色度が80以上の、良好な白色石膏を得ることができる。天然石膏や各種の副生石膏及び廃石膏などを原料に用いた場合には、従来の方法では白色度の高い製品を容易に得ることができず、その用途が制限されていたが、上記の方法を用いることで用途拡大を実現できるので、リサイクル、環境保全の点からも多大なメリットがある。

【0041】

(連続システム)

本発明の二水石膏の改質方法では、半水化工程で、天然石膏や副生石膏の原料石膏中の二水石膏を確実に半水石膏とし、その後に再結晶化工程で、半水石膏を水和・再結晶化して平均粒径の大きい改質二水石膏にし、改質二水石膏を取り出して石膏製品用として好適な石膏原料とすることができます。そして、この一連の工程を連続して行うことができる。図1及び2に、その一例のシステムの概要を示した。例示したシステムでは、半水化工程では2つの反応槽を用い、再結晶化工程では3つの反応槽を用いる。これらの反応槽を用い、図1に示したような手順で、一旦半水石膏にしたものを水和・再結晶化させて全てを改質二水石膏とし、これを分離槽へと導入して、先に述べたような水簸法で、大きな粒径の改質二水石膏を分離する。図1に示したように、この上澄み水は、原料とする二水石膏を溶解するためのスラリー水として、または乾式で焼成した半水石膏を再結晶化する際のスラリー水などとして循環使用することができる。本発明の好ましい形態では、再結晶化工程で再結晶化する際のスラリーの温度条件を80よりも高くするために多くの熱エネルギーが必要であるが、上記のようにして温水を回収使用することは、このようなシステム全体の省エネルギーになるので好ましい。さらに、この上澄み水には、I型半水石膏への転移に必要な媒晶剤や再結晶化の際に必要なカルボン酸塩なども含まれているので、これを回収してスラリー水に使用すれば、これらの薬剤の使用量を節減することができるの 20
で、ランニングコストを節減でき、経済的である。さらに、上記のようにして繰り返し使用すれば、排水による水質汚染も防ぐことができ、環境保護の面からも有用である。なお、上澄み水を使用した場合は、上澄み水中における上記したような薬剤濃度を所定の方法で分析し、必要量を適宜に添加するように構成すればよい。回収した上澄み水は、既知の沈殿槽、シックナー、濾過機などを経由されることで、不溶性の不純物を分離するように構成することもできる(図1参照)。 30

【0042】

[改質二水石膏の特性]

本発明の二水石膏の改質方法は、特に、原料石膏を、簡便に、平均粒径が64μm以上で、かつ、軽装嵩密度が0.8以上の結晶化した改質二水石膏にする方法として特に有用である。また、本発明の二水石膏の改質方法によれば、図5に示したような、改質二水石膏の結晶のアスペクト比が5以下の粒径が揃ったものが容易に得られる。本発明者らの検討によれば、半水石膏の再結晶化は、制御をしない場合や、制御がうまくいかない場合には、再結晶化して得られる改質二水石膏のアスペクト比が5を超え、極端な針状結晶が生成する。針状結晶になると、石膏原料の嵩密度が小さくなると共に、このような石膏原料を焼成して焼石膏製品を製造する場合に、必要とする混水量が著しく増加するなどの不具合が生じるので、良好な石膏原料とはいえないものになる。上記にいう改質二水石膏のア 40
50

スペクト比とは、結晶の長径を短径で除した値のことで、本発明の改質二水石膏のように、平均粒径が 60 μm 以上あれば、倍率 100 倍程度の光学顕微鏡で容易に観察できる（図 5 参照）。本発明の二水石膏の改質方法は、改質二水石膏結晶の軽装嵩密度が、0.8 以上、さらには 0.9 以上であることが好ましい。軽装嵩密度はアスペクト比とも関連するが、高い嵩密度を要求される用途もあり、本発明の二水石膏の改質方法は、特に、原料となる二水石膏を、平均粒径が 64 μm 以上で、かつ、軽装嵩密度が 0.9 以上の結晶化した改質二水石膏にする方法として有用である。改質二水石膏の軽装嵩密度の値が高い場合は、二水石膏の容積を減少できるので、搬送や保存する場合における工業上のメリットもある。なお、二水石膏結晶の軽装嵩密度とは、一定容積の容器に乾燥した二水石膏を突き詰めないで入れた場合の質量のことで、軽装見掛け密度、軽装嵩比重、軽装単位容積質量（重量）ということもある。なお、本発明によって得られる改質二水石膏は、用途によつては、脱水・洗净せずに、再結晶化工程で再結晶化された後、再結晶化反応槽から抜き出したスラリーを石膏製品とすることもできる。10

【実施例】

【0043】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、以下の記載で「部」又は「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。また、石膏の平均粒径は、「マイクロトラック MK-II 粒度分布計」で測定した。結晶のアスペクト比は、倍率 100 倍の光学顕微鏡で結晶を写真撮影し、主要な結晶の短径と長径を測定して平均値を求める。石膏の純度は、試料を 40 g で乾燥した後に電子水分計で化合水を測定し、理論値との比を計算して純度とした。再結晶化の進行度の検査は、試料を 40 g で乾燥した後に X 線回折を行ない、二水石膏ピーク及び半水石膏ピークのピーク強度より再結晶化の進行状況を判定した。石膏の白色度は、色差計で測定し、ハンター白色度で結果を示した。20

【0044】

<実施例 1 >

改質する原料として、平均粒径 28 μm に粉碎した、白色度 71、純度 95.5% の天然石膏を用意した。先ず、これを 2 時間程度かけて、150 g のドライヤーで乾式焼成することで、化合水 5.2% の型半水石膏とした。次に、上記で得られた半水石膏 800 g と、80.3 g に調整したグルコン酸ナトリウム 0.5% 溶液 1,800 g とを、攪拌機及びヒーター付き 3 リットルの反応槽中でスラリーが均一になるように混合攪拌し、さらに、改質する原料である平均粒径 28 μm に粉碎した天然石膏 20 g を加えた。そして 80.3 g を維持しながら 24 時間、上記と同様の条件で攪拌を続けた。その結果、スラリー中の石膏が全て二水石膏に再結晶化していることを確認した。その後、1 時間当たり、上記半水石膏 160 g と 80.3 g に調整したグルコン酸ナトリウム 0.5% 溶液 360 g 、改質する原料である平均粒径 28 μm に粉碎した天然石膏 4 g をそれぞれを連続して 24 時間加え、再結晶化処理を行なった。なお、反応槽内のスラリーは、石膏の滞留時間が計算上約 5.9 時間（一時間当たりの抜き出し量の槽内スラリー全量に対する割合（以下、「抜き出し比率」という。）16.9%）となるように抜き出した。抜き出したスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固形物を分別し、分別した固形物を 40 g で乾燥した。30

【0045】

得られた乾燥品について X 線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が 97.5% と極めて向上したことを確認した。白色度は 71 であった。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が 28 μm であったのに対して 86 μm と大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重は、0.9 であった。40

【0046】

<実施例 2 >

改質する原料として、平均粒径 32 μm 、純度 98.5% の排煙脱硫石膏を用意した。先ず、これを 2 時間程度かけて、150 g のドライヤーで乾式焼成することで、化合水 6.3% の型半水石膏とした。得られた半水石膏 800 g と、83.0 g に調整したマレ50

イン酸 0.5 % 溶液 2,000 g とを、攪拌機及びヒーター付きの 3 リットルの反応槽中で、スラリーが均一になるように混合し、さらに、改質する原料である平均粒径 32 μm の排脱石膏 10 g を加え、83.0 を維持しながら 24 時間、上記と同様の条件で攪拌を続けた。その結果、スラリー中の石膏が全て二水石膏に再結晶化していることを確認した。その後、1 時間当たり、上記半水石膏 160 g と、83.0 に調整したマレイン酸 0.5 % 溶液 400 g、改質する原料である平均粒径 32 μm の排脱石膏 2 g をそれぞれ連続して 24 時間加え、再結晶化処理を行なった。なお、反応槽内のスラリーは、石膏の滞留時間が計算上約 5.4 時間（一時間当たりの抜き出し比率 18.5 %）となるように、抜き出した。抜き出したスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固形物を分別し、分別した固形物を 40 で乾燥した。

10

【0047】

得られた乾燥品について X 線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が 99.0 % と向上したことを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が 32 μm であったのに対して 133 μm と極めて大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重は 1.1 と緻密であった。

【0048】

< 実施例 3 >

改質する原料として、平均粒径 37 μm 、純度 98.6 % のリン酸石膏を用意した。先ず、これを 2 時間程度かけて、150 のドライヤーで乾式焼成することで、化合水 6.1 % の 型半水石膏とした。得られた半水石膏 800 g と、84.8 に調整したコハク酸 0.5 % 溶液 2000 g とを、攪拌機及びヒーター付きの 3 リットルの反応槽中でスラリーが均一になるように混合し、さらに、改質する原料である平均粒径 37 μm のリン酸石膏 20 g を加え、84.8 を維持しながら 24 時間、上記と同様の条件で攪拌を続けた。その結果、スラリー中の石膏が全て二水石膏に再結晶化していることを確認した。その後、1 時間当たり、上記半水石膏 160 g と 84.8 に調整したコハク酸 0.5 % 溶液 400 g、改質する原料である平均粒径 37 μm のリン酸石膏 4 g をそれぞれ連続して 24 時間加え、再結晶化処理を行なった。なお、反応槽内のスラリーは、石膏の滞留時間が計算上約 5.4 時間となるように、（一時間当たりの抜き出し比率 18.5 %）抜き出した。抜き出したスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固形物を分別し、分別した固形物を 40 で乾燥した。

20

【0049】

得られた乾燥品について X 線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が 98.8 % に向上したことを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が 37 μm であったのに対して 109 μm と大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重を調べたところ、1.0 であった。

30

【0050】

< 実施例 4 >

改質する原料として、平均粒径 22 μm 、白色度 72、純度 99.1 % の中和石膏を用意し、下記のようにして連続処理を行なった。図 3 に、本実施例で原料とした中和石膏の光学顕微鏡写真を図示したが、大きな結晶は認められなかった。先ず、この原料を、0.5 % のコハク酸ナトリウム溶液に入れて混合し、原料を 35 % 含有するスラリーを作成した。次に、このスラリーを、滞留時間が 2 時間となるように、130 に加圧調整したオートクレーブ内に、定量供給・定量抜き出しを 24 時間行なった。上記処理後、オートクレーブから抜き出されてくる原料について調べたところ、固形分は、化合水 6.1 % の 型半水石膏であり、また、このような半水石膏が連続して得られることを確認した。図 4 に、上記で得られた 型半水石膏の光学顕微鏡写真を図示した。また、スラリーの pH は、7.2 であった。

40

【0051】

次に、上記の工程で連続的に得られる 型半水石膏スラリーを、85.2 に調整したヒーター及び攪拌機付きの反応槽に連続的に定量供給し、さらに、これに改質原料である

50

中和石膏を、供給する半水石膏に対して0.6%になるように連続的に加えてスラリーが均一になるように攪拌しながら、供給する半水石膏スラリーの滞留時間が5.5時間(一時間当たりの抜き出し比率18.2%)となるように調整して、再結晶化処理をした。このようにして24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固形物を分別した。

【0052】

この固形物を40で乾燥して得られた乾燥品についてX線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が99.2%に向上したことを確認した。また、乾燥品を光学顕微鏡で調べた結果、図5に示したように、粒径の揃った大きな粒径で結晶化しており、その平均粒径を測定したところ、処理前が22μmであったのに対して138μmと極めて大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重を調べたところ1.2であり、緻密であった。また、アスペクト比は約2、ハンター白色度は73であった。

10

【0053】

<実施例5>

改質する原料として、平均粒径23μmの中和石膏を用意し、実施例4と同様の方法で型半水石膏を得た。そして、85.4に調整したヒーター及び攪拌機付きの反応槽に連続的に定量供給し、これに、改質原料である中和石膏を、供給する半水石膏に対して0.6%になるように連続的に加えてスラリーが均一になるように攪拌しながら、供給する半水石膏スラリーの滞留時間が8.0時間(一時間当たりの抜き出し比率12.5%)となるように調整して、再結晶化処理をした。このようにして24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固形物を分別した。

20

【0054】

この固形物を40で乾燥して得られた乾燥品についてX線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が99.6%であることを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が23μmであったのに対して142μmと極めて大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重を調べたところ1.0であり、緻密であった。

【0055】

30

<実施例6>

改質する原料として、純度97.2%、平均粒径25μmのポリ塩化アルミニウム副産石膏を用意した。先ず、この原料に、0.2%のコハク酸ナトリウムと0.1%のポリアルキレンジコール系ポリカルボン酸界面活性剤を溶解した溶液を加えて混合し、35%スラリーを作成した。次に、0.4%の水酸化カルシウムを添加して、このスラリーのpHを9.5に調整した、そして、このスラリーを、滞留時間が2時間となるように、130に調整したオートクレーブ内に定量供給・定量抜き出しをした。上記処理後、オートクレーブから抜き出されてくる石膏について調べたところ、化合水6.2%の型半水石膏であり、このような半水石膏が連続的に得られることが確認された。

【0056】

40

次に、上記の工程で連続的に得られるpH6.9の型半水石膏スラリーを、ヒーター及び攪拌機付きの85.1に調整した反応槽に導入し、これに、石膏の質量比で、改質原料であるポリ塩化アルミニウム副産石膏を0.6%になるように連続的に加えながら定量供給し、スラリーの滞留時間が6時間となるように調整して、スラリーが均一になるように攪拌しながら再結晶化処理をした。このようにして24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されたスラリーから、水簸法を用いて固形物を分別した。

【0057】

この固形物を40で乾燥して得られた乾燥品についてX線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が99.1%と極めて向上したことを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が25μmであったのに対して132

50

μm と極めて大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重を調べたところ1.2であり、アスペクト比は約3であった。

【0058】

<実施例7>

ナフタレンスルフォン酸系界面活性剤を、焼成前のスラリーに0.1%濃度となるように添加した以外は全て実施例4と同じ方法及び条件で、平均粒径22 μm の中和石膏の改質を行った。実施例4と同様に、24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固体物を分別した。

【0059】

この固体物を40で乾燥して得られた乾燥品についてX線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が99.2%に向上したことを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が22 μm であったのに対して136 μm と、極めて大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重を調べたところ1.2であり、アスペクト比は約2、ハンター白色度は90であり、特に白色の石膏に適した原料であった。

【0060】

<実施例8>

市販のポリエーテル系消泡剤を、焼成前のスラリーに0.1%濃度となるように添加した以外は全て実施例4と同じ方法及び条件で、平均粒径22 μm の中和石膏の改質を行った。実施例4と同様に、24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固体物を分別した。

【0061】

この固体物を40で乾燥して得られた乾燥品についてX線回折で調べたところ、その全てが二水石膏であり、化合水よりその純度が99.3%に向上したことを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が22 μm であったのに対して137 μm と極めて大きなものに改質されていた。さらに、軽装嵩比重を調べたところ1.2であり、アスペクト比は約2、ハンター白色度は91であり、特に白色の石膏に適した原料であった。

【0062】

<実施例9>

実施例4において、再結晶化処理の際に種晶として加える、改質原料である中和石膏の添加量を2%に変えた以外は全て実施例4と同じ方法及び条件で、平均粒径22 μm の中和石膏の改質を行った。実施例4と同様に、24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。この乾燥品についてX線回折で調べたところ、全て二水石膏であり、化合水よりその純度が99.2%に向上したことを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が22 μm であったのに対して平均粒径が87 μm であり、他の実施例と比べて劣るものの、大きなものに改質されていた。また、その軽装嵩比重は1.1であり、アスペクト比は約2であった。

【0063】

<実施例10>

実施例4において、再結晶化処理の際に種晶として加える、改質原料である中和石膏の添加量を4.8%に変えた以外は全て実施例4と同じ方法及び条件で、平均粒径22 μm の中和石膏の改質を行った。実施例4と同様に、24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。この乾燥品についてX線回折で調べたところ、全て二水石膏であり、化合水よりその純度は99.1%であった。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が22 μm であったのに対して平均粒径は64 μm であり、他の実施例と比べて劣るものの、大きな粒径のものに改質されていた。軽装嵩比重は1.0、アスペクト比は約2であった。

10

20

30

40

50

【0064】

<実施例11>

実施例4において、原料の35%スラリーを作成する際に加えたコハク酸ナトリウム溶液の濃度を0.1%とした以外は、全て実施例4と同じ方法及び条件で、平均粒径22μmの中和石膏の改質を行った。水簸法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。この乾燥品についてX線回折で調べたところ、全て二水石膏であり、化合水よりその純度が99.2%に向上したことを確認した。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が22μmであったのに対して平均粒径は101μmであり、大きなものに改質されていた。しかし、その軽装嵩比重が0.7と軽く、アスペクト比は約7と大きく、石膏原料としての品質は、他の実施例で得たものに比べて劣っていた。

10

【0065】

<参考実施例1>

実施例4において、再結晶化処理の際に種晶として加える中和石膏の添加量を10%に変えた以外は全て実施例4と同じ方法及び条件で、平均粒径22μmの中和石膏の改質を行った。実施例4と同様に、24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。この乾燥品についてX線回折で調べたところ、全て二水石膏であった。また、その平均粒径は43μmであり、本発明が所望するような大きなものには改質されていなかった。また、その軽装嵩比重は1.0、アスペクト比は約2であった。

20

【0066】

<参考実施例2>

実施例7において、再結晶化反応槽のスラリー温度を60.3に維持した以外は、全て実施例7と同じ方法及び条件で、平均粒径22μmの中和石膏の改質を行った。実施例4と同様に、24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水簸法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。この乾燥品についてX線回折で調べたところ、全て二水石膏であり、化合水よりその純度が99.1%であった。また、その平均粒径を測定したところ、処理前が22μmであったのに対して50μmと、実施例の場合と比較して小さく、軽装嵩比重を調べたところ0.7と軽かった。ハンター白色度は87であり、特に白色の石膏に適した原料であった。

30

【0067】

<比較例1>

実施例3において、再結晶化反応槽のスラリー温度を92.0に維持した以外は、全て実施例3と同じ方法及び条件で、平均粒径37μmのリン酸石膏の改質を行った。水簸法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。この乾燥品の化合水は11.0%で、X線回折で調べたところ、半水石膏のピークが大きく残っており、再結晶化が終了していないことが確認された。

【0068】

<参考実施例4>

実施例3において、再結晶化反応槽のスラリー温度を60.3に維持した以外は、全て実施例3と同じ方法及び条件で、平均粒径37μmのリン酸石膏の改質を行った。水簸法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。この乾燥品についてX線回折で調べたところ、全て二水石膏であったが、その平均粒径は51μmと実施例の場合と比較して小さく、その軽装嵩比重も0.7と軽かった。

40

【0069】

<参考実施例5>

実施例3において、再結晶化反応槽のスラリー温度を70.1に維持した以外は全て実施例3と同じ方法及び条件で、平均粒径37μmのリン酸石膏の改質を行った。水簸法で分別した固体物を40で乾燥した乾燥品についてX線回折で調べたところ、全て二水石膏であった。また、平均粒径は58μmと実施例の場合と比較して小さかった。さらに、軽装嵩比重は0.9であった。

50

【0070】

<比較例2>

実施例4において、供給する半水石膏スラリーの滞留時間が3.5時間（一時間当たりの抜き出し比率28.6%）となるように調整して、再結晶化処理をした以外は全て実施例4と同じ方法及び条件で、平均粒径22μmの中和石膏の改質を行った。実施例4と同様に、24時間連続して定量供給を続けた後、反応槽から抜き出されるスラリーから、水篩法で沈降速度の早い固体物を分別し、分別した固体物を40で乾燥した。そして、X線回折で調べたところ、二水石膏と半水石膏が混在していて、再結晶化が終了していないことが確認された。

【0071】

10

実施例、参考実施例及び比較例で用いた処理条件を表1に示し、表2に得られた二水石膏の特性をまとめて示した。

【0072】

表1：主製造条件

	原料		焼成工程		媒晶剤 など	再結晶化工程			
	粒径 (μ m)	白色度	方式	焼成後の 半水石膏 の種類		種晶の 粒径 (μ m)	再結晶 化温度 (°C)	滞留 時間 (時間)	1時間当たりの抜き 出し比率 (%)
実施例 1	28	71	乾式	化合水5.2% β 型	グルコン酸Na	28	80.3	5.9	16.9
実施例 2	32		乾式	化合水6.3% β 型	マレイン酸	32	83.0	5.4	18.5
実施例 3	37		乾式	化合水6.1% β 型	コハク酸	37	84.8	5.4	18.5
実施例 4	22	72	湿式	化合水6.1% α 型	コハク酸Na	22	85.2	5.5	18.2
実施例 5	23		湿式	化合水6.1% α 型	コハク酸Na	23	85.4	8.0	12.5
実施例 6	25		湿式	化合水6.2% α 型	コハク酸Na +活性剤	25	85.1	6.0	16.7
実施例 7	実施例4の条件に、さらにナフタレンスルfonyl酸系界面活性剤を0.1%添加することを追加								
実施例 8	実施例4の条件に、さらにポリエーテル系消泡剤を焼成前のスラリーに0.1%添加することを追加								
実施例 9	実施例4の条件において、種晶の添加量を0.6%から2%に変更した 以外は同様								
実施例 10	実施例4の条件において、種晶の添加量を0.6%から4.8%に変更した 以外は同様								
実施例 11	実施例4の条件において、使用したコハク酸Naの濃度を0.5%から0.1%に変更した以外は同様								
参考例 1	実施例4の条件において、種晶の添加量を0.6%から10%に変更した 以外は同様								
参考例 2	実施例7の条件において、再結晶化反応槽のスラリー温度を、85.2°Cから 60.3°Cに変更した以外は同様								
比較例 1	実施例3の条件において、再結晶化反応槽のスラリー温度を、84.8°Cから 92.0°Cに変更した以外は同様								
参考例 4	実施例3の条件において、再結晶化反応槽のスラリー温度を、84.8°Cから 60.3°Cに変更した以外は同様								40
参考例 5	実施例3の条件において、再結晶化反応槽のスラリー温度を、84.8°Cから 70.1°Cに変更した以外は同様								
比較例 2	実施例4の条件において、滞留時間を3.5時(1時間当たりの抜き出し比率 28.6%)に変更した以外は同様								

表2：評価結果（改質した二水石膏の特性）

	平均粒径 (μ m)	嵩比重	白色度	純度 (%)
実施例 1	86	0.9	71	97.5
実施例 2	133	1.1		99.0
実施例 3	109	1.0		98.8
実施例 4	138	1.2	73	99.2
実施例 5	142	1.0		99.6
実施例 6	132	1.2		99.1
実施例 7	136	1.2	90	99.2
実施例 8	137	1.2	91	99.3
実施例 9	87	1.1		99.2
実施例 10	64	1.0		99.1
実施例 11	101	0.7		99.2
参考例 1	43	1.0		
参考例 2	50	0.7	87	99.1
<u>比較例 1</u>	再結晶が終了せず			
参考例 4	51	0.7		
参考例 5	58	0.9		
<u>比較例 2</u>	再結晶が終了せず			

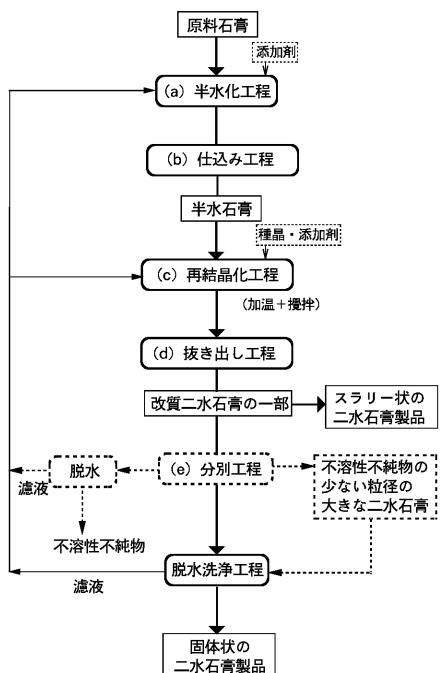
10

20

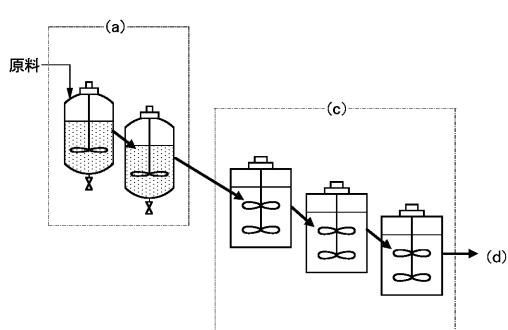
30

40

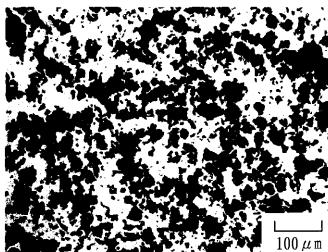
【図1】



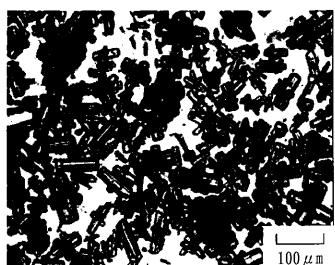
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

審査官 鮎沢 輝万

(56)参考文献 特開2005-014389 (JP, A)

特開2002-029740 (JP, A)

特開2006-273599 (JP, A)

特開平02-160620 (JP, A)

特開2010-013304 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 1/00 - 17/00