



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104261453 B

(45)授权公告日 2017.06.30

(21)申请号 201410412314.2

(22)申请日 2009.07.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104261453 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(30)优先权数据

2008-197920 2008.07.31 JP

(62)分案原申请数据

200980129561.9 2009.07.31

(73)专利权人 吉野石膏株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 横山至 胜本浩志 川村保雄

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C01F 11/46(2006.01)

(56)对比文件

CN 101113084 A, 2008.01.30,

CN 101182150 A, 2008.05.21,

CN 1935726 A, 2007.03.28,

JP 特开2006-273599 A, 2006.10.12,

CN 1513791 A, 2004.07.21,

审查员 刘艳

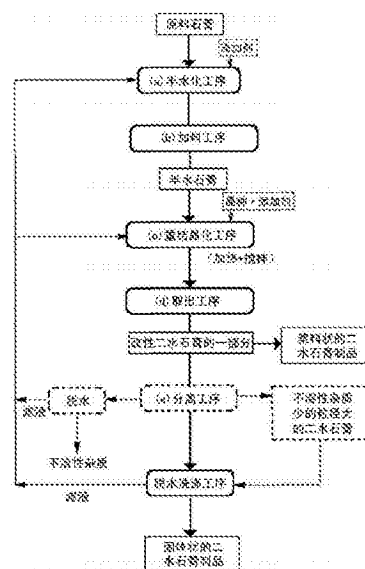
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

二水石膏的改性方法

(57)摘要

本发明为一种二水石膏的连续式改性方法,其具有以下工序:对作为原料的二水石膏进行烧结从而制成半水石膏的半水化工序;和使该半水石膏在水性浆料中水合·重结晶化,从而制成与作为原料的二水石膏不同的晶形的改性二水石膏的重结晶化工序;在该重结晶化工序中,边在重结晶化反应槽中将水性浆料搅拌至均匀边保持在一定的温度下,并且,按照向重结晶化反应槽中的半水石膏的供给量与从重结晶化反应槽中取出经重结晶化而成的改性二水石膏的取出量实质上为等量的方式进行控制,连续或间歇地进行半水石膏的供给及经重结晶化而成的改性二水石膏的取出。根据上述本发明,可提供如下方法:通过将作为起始原料的二水石膏暂时烧结而制成半水石膏后进行重结晶化,从而制成由通常无法获得的大晶体形成的高纯度的改性二水石膏。



1. 一种二水石膏的改性方法,其特征在于,具有下述工序:

烧结工序,其将作为起始原料的二水石膏烧结而制成半水石膏;

加料工序,其将所述半水石膏供给到重结晶反应槽的水性浆料中;

重结晶化工序,其使用所述水性浆料,在表面活性剂和/或消泡剂的存在下将所述半水石膏水合并重结晶化,从而改性成与所述作为起始原料的二水石膏相比白色度提高了的二水石膏;

取出工序,其从所述重结晶化反应槽中取出部分含有改性后的二水石膏的水性浆料,

分离工序,其通过水筛法从所述取出工序中得到的水性浆料中分离改性后的二水石膏,

上述的重结晶化工序中,以重结晶化反应槽中水性浆料不发生固液分离的方式均匀地进行搅拌,并且保持在一定温度下,

上述的重结晶化工序为连续式或分批式,

连续式的情况下,连续或间歇地进行至少上述加料工序至取出工序,上述加料工序中的半水石膏的供给量与上述取出工序中的改性二水石膏的取出量实质上为等量,

分批式的情况下,按每一次重结晶化反应分开处理,每次重结晶化反应结束时取出反应槽内的二水石膏浆料的50%以上的量,接着替换成进行重结晶化反应的半水石膏浆料。

2. 根据权利要求1所述的二水石膏的改性方法,其特征在于,所述重结晶化工序中的表面活性剂和/或消泡剂的合计量相对于所述作为原料的二水石膏为0.01~0.2质量%的范围。

3. 根据权利要求1或2所述的二水石膏的改性方法,其特征在于,在所述分离工序中,在通过水筛法分离得到的二水石膏中再次加入水而浆料化后,进行脱水、洗涤而制成最终产物。

4. 根据权利要求1或2所述的二水石膏的改性方法,其特征在于,所述表面活性剂为选自由烷基苯磺酸系表面活性剂、烷基硫酸盐系表面活性剂、烷基醚硫酸盐系表面活性剂、木质素磺酸系表面活性剂、萘磺酸系表面活性剂、双酚系表面活性剂及聚羧酸系表面活性剂组成的组中的至少1种表面活性剂。

5. 根据权利要求1或2所述的二水石膏的改性方法,其特征在于,所述消泡剂为选自由聚醚系消泡剂、脂肪酸酯型消泡剂、矿物油配合型消泡剂、硅酮系消泡剂及乳液型消泡剂组成的组中的至少1种消泡剂。

6. 根据权利要求1或2所述的二水石膏的改性方法,其特征在于,将所述烧结工序、所述加料工序、所述重结晶化工序、所述取出工序、所述分离工序按照该顺序连续地进行。

二水石膏的改性方法

[0001] 本申请是申请日为2008年7月31日、申请号为200980129561.9、发明名称为“二水石膏的连续式改性方法及用该方法改性的改性二水石膏”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及二水石膏的连续改性方法及用该方法改性的改性二水石膏,该方法通过将天然石膏或各种副产石膏等现有的二水石膏暂时烧结而制成半水石膏,将所得到的半水石膏重结晶化,从而将二水石膏连续地改性为与原来的晶形不同的晶形。

背景技术

[0003] 一直以来,二水石膏大多被用作石膏板和石膏灰泥等建筑材料的原料。二水石膏有天然石膏和化学石膏。作为化学石膏,也有由硫酸和碳酸钙新合成的石膏,但其中多数是下述列举的作为各种化学工艺的副产物而获得的副产石膏。副产石膏有排烟脱硫过程中副产的排烟脱硫石膏、或通过磷矿石的硫酸分解而生成的磷酸石膏、中和制造氧化钛时等产生的硫酸而获得的中和石膏、制造作为水处理凝集剂的聚氯化铝时副产的聚氯化铝副产石膏等。这些化学石膏的平均粒径大概为30~60 μm ,比这还大的晶体的石膏非常稀少。相对于此,存在期望平均粒径大于60 μm 的晶体的二水石膏的用途。例如,已知将二水石膏烧结而生产 α 型半水石膏时,如果使用由平均粒径大于60 μm 的晶体构成的二水石膏作为材料,则可获得形状大的、形态好的 α 型半水石膏。

[0004] 然而,尚未确立通过简易的方法连续地将天然石膏或上述那样的副产石膏、以及废石膏等作为原料的现有的二水石膏改性成由平均粒径超过60 μm 的、例如平均粒径为64 μm 以上的大晶体构成的纯度高的粒径整齐的二水石膏的技术,如果确立这样的技术,则在实用上非常有用。另一方面,使用石膏灰泥等石膏制品时,有时会由于石膏原料中所含有的硫酸钙以外的溶解性或不溶解性的杂质,导致石膏制品发黑。相对于此,不含导致发黑的杂质的白度高的石膏原料很少,如果开发出将天然石膏、副产石膏和废石膏等作为原料的二水石膏简易地改性为纯度高的白色的石膏原料的技术,特别是对于提供制作要求高白度的牙科用石膏等制品的原料是非常有用的。

[0005] 关于制造粒径大的二水石膏的方法,提出了在由废硫酸及碳酸钙制造二水石膏时,使用2个反应槽,使反应槽内的石膏的溶质浓度更均匀,并长时间保持适于晶体生长的过饱和度(参照专利文献1)。然而,该方法涉及通过化学合成获得二水石膏的情况下的改良,而并非将天然石膏或上述那样的副产石膏等现有的或粒径小的石膏原料改性为晶体粒径大的纯度高的二水石膏。

[0006] 此外,关于石膏原料中的杂质的除去,存在有效且可靠地除去石膏内部附着、内包或固溶的氯或氯化物而进行改性的方案(参照专利文献2)。进而,存在有关为了容易地进行石膏制品的再循环,对废石膏进行处理而回收平均粒径大的二水石膏的方法的方案(参照专利文献3)。在这些技术中,将二水石膏制成半水石膏后在80 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度下进行二水石膏化。并且,专利文献3中记载了对废石膏进行湿式粉碎处理,使所得到的浆料中含有碳原

子数为4~6的羟基羧酸碱金属盐后,在加压下进行加热处理而将二水石膏制成半水石膏,向该半水石膏浆料中混合平均粒径为40~60 μm 的二水石膏而进行二水石膏化。并且,在专利文献3的实施例中,获得了平均粒径为42~62 μm 的二水石膏。

[0007] 然而,上述的专利文献2及3中记载的技术也不是作为本发明的课题的将由天然石膏、副产石膏或废石膏等现有的二水石膏构成的石膏原料改性为能够应用于广泛用途的、平均粒径超过60 μm 的大的、并且纯度高的二水石膏的技术。此外,上述列举的任一发明也由于处理方法是分批式,而并非连续的处理方法,所以在能够提高生产率、应用于稳定的工业生产的技术的方面,还存在应该改良的问题。

[0008] 进而,存在有关对二水石膏进行干式烧结而制成半水石膏,将所得到的半水石膏制成浆料状,在10~60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行水合,从而获得粒径大的二水石膏的方案(参照专利文献4)。并且,其图1中示出了优选的析晶装置,通过使用该装置从而连续地进行二水化处理。然而,该技术中由于通过注入半水石膏或半水石膏悬浮液,使析晶装置内的悬浮液或上清液溢流,所以需要另外设置用于对溢流的浆料进行再利用或处理的设备。此外,根据本发明者们的研究,使析晶装置内的浆料溢流会导致浆料的滞留时间产生不均,存在所得到的二水石膏的粒径不稳定的缺点。

[0009] 进而,如果经改性的二水石膏为白色的话,则能够作为制作牙科用石膏等制品的原料来利用,使用用途扩大。虽然不存在与石膏的白度相关的规格,但是例如在纸中,人感觉到“白”的白度以亨特(Hunter)白度计为80左右。另外,该值越大,可判断越白。在上述的专利文献2~4中,对于这样的技术课题未作任何记载。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2006-143503号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2004-345900号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2006-273599号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2008-81329号公报

发明内容

[0016] 发明所要解决的课题

[0017] 因此,本发明的目的在于提供一种石膏原料的改性方法,该方法通过将天然石膏或各种副产石膏及废石膏等作为原料的二水石膏暂时烧结而制成半水石膏,将其连续地重结晶化,从而制成与原来的晶形不同的晶形的改性二水石膏,特别是连续地改性为通常无法获得的大于60 μm 的、且为平均粒径为64 μm 以上的大晶体、粒径整齐的95%以上的高纯度的二水石膏。此外,同时,本发明的另一目的在于同时提供一种二水石膏的改性方法,该方法能够以简明的连续的处理方法获得纯度高的、晶体粒径大的白色的改性二水石膏,所述改性二水石膏在制造石膏灰泥等石膏制品的情况下,可防止发生由天然石膏、副产石膏或废石膏等作为原料的石膏中所含有的除硫酸钙以外的杂质引起的、石膏制品的发黑。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 上述目的通过下述本发明而实现。即,本发明提供二水石膏的连续式改性方法及通过该方法改性的改性二水石膏,该方法的特征在于,具有以下工序:(a)对作为起始原

料的二水石膏进行湿式烧结或干式烧结从而制成半水石膏的半水化工序、(b) 将上述半水石膏供给到重结晶化反应槽内的水性浆料中的加料工序、(c) 使上述半水石膏水合·重结晶化从而制成与上述作为原料的二水石膏不同的晶形的改性二水石膏的重结晶化工序、(d) 从上述重结晶化反应槽中取出部分上述改性二水石膏的取出工序,连续或间歇地进行至少上述(b)至(d)的工序,上述(b)的加料工序中的半水石膏的供给量与上述(d)的取出工序中的改性二水石膏的取出量实质上为等量,上述(c)的重结晶化工序中,以重结晶化反应槽中水性浆料不发生固液分离的方式均匀地进行搅拌,并且保持在一定温度下。

[0020] 作为上述二水石膏的连续式改性方法的更优选的方式,除上述以外,还可列举出满足下述必要条件的方式。即,为了更稳定地改性为粒径大的、粒径整齐的高纯度的二水石膏,优选将上述(b)的加料工序中的半水石膏的供给量和上述(d)的取出工序中的改性二水石膏的取出量均设定为每小时为重结晶化反应槽内的总石膏量的20%以下,或者,将上述(c)的重结晶化工序中的重结晶化反应槽中的水性浆料的温度设定为高于80℃且低于90℃以下的温度,或者,相对于供给到重结晶化反应槽中的半水石膏,以0.01质量%以上且低于5质量%的范围向上述(c)的重结晶化工序中的重结晶化反应槽中连续或间歇地添加作为晶种的二水石膏。此外,除上述以外,为了改性为更加没有发黑的白色的二水石膏,优选相对于作为原料的二水石膏以0.01~0.2质量%的范围向上述(a)的半水化工序中进行湿式烧结时的水性浆料中或上述(c)的重结晶化工序中的水性浆料中的至少一者中,添加用于除去作为原料的二水石膏中所含的发黑成分的表面活性剂和/或消泡剂。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明,可提供一种能够以简易的连续处理将天然石膏或各种副产石膏及废石膏等作为原料的二水石膏改性为其他晶形的改性二水石膏、例如晶体化的平均粒径大于60 μm 、进而平均粒径为64 μm 以上的二水石膏的连续式改性方法。即,可提供如下连续式改性方法:通过暂时烧结而制成半水石膏后,连续地进行稳定的重结晶化处理,从而能够改性为其他晶形的改性二水石膏、例如晶体化的平均粒径大于60 μm 、并且纯度例如高达95%以上的、粒径整齐的二水石膏。根据本发明,特别是可提供能够将天然石膏或各种副产石膏及废石膏等作为原料的二水石膏改性为平均粒径为64 μm 以上和/或未夯实松密度(untamped density)为0.8以上的晶体化的二水石膏的二水石膏的连续式改性方法。此外,根据本发明的优选方式,可提供能够连续地获得纯度高的、晶体粒径大的白色的改性二水石膏的石膏原料的改性方法,所述改性二水石膏在制造石膏灰泥等石膏制品时能够防止由石膏原料中所含的除硫酸钙以外的杂质引起的石膏制品的发黑。

附图说明

[0023] 图1是表示本发明的二水石膏的连续式改性方法的流程的一个例子的图。

[0024] 图2是用于说明本发明的二水石膏的连续式改性方法中使用的装置的一个例子的概略图。

[0025] 图3是表示实施例4中使用的进行改性的原料的显微镜照片的图。

[0026] 图4是表示实施例4的烧结工序后获得的 α 型半水石膏的显微镜照片的图。

[0027] 图5是表示实施例4中经改性的二水石膏的显微镜照片的图。

具体实施方式

[0028] 以下,列举出优选的方式对本发明进行详细说明。本发明中作为改性对象的二水石膏可以使用作为石膏制品的原料广泛使用的石膏。具体而言,只要是天然石膏、合成石膏、作为各种化学工艺的副产物获得的各种副产石膏、废石膏模、或来源于独幢楼房、集合住宅或公寓等的新建或解体时产生的石膏板废材的废石膏等二水石膏,则任何石膏都可以作为原料使用。本发明中,能够以简易的连续处理方法,将上述列举的作为原料的二水石膏(以下称为“原料石膏”)改性为能够作为最适于各种用途的石膏原料利用的、迄今为止通常无法获得的具有大晶体粒径的纯度高的粒径整齐的二水石膏。本发明的方法至少具有以下工序:将上述列举的原料石膏烧结而制成半水石膏的半水化工序、将上述半水石膏供给到重结晶反应槽内的水性浆料中的加料工序、将上述半水石膏在水性浆料中进行水合·重结晶化从而制成与原料石膏不同的晶形的改性二水石膏(以下称为改性二水石膏)的重结晶化工序、和从上述重结晶反应槽中取出部分上述改性二水石膏的取出工序。并且,在上述重结晶化工序中,以上述重结晶化反应槽中水性浆料的固体成分与液体成分不发生分离、均匀分散的方式进行搅拌,并且保持在一定的温度(优选为高于80℃且为90℃以下的温度)下进行重结晶化。本发明中,按照半水石膏向上述重结晶化反应槽中的供给量及重结晶化的改性二水石膏的取出量实质上为等量的方式进行控制,连续或间歇地进行供给及取出(优选将每一小时的供给量及取出量均设定为重结晶反应槽内的总石膏量的20%以下),通过连续处理将上述半水石膏进行水合·重结晶化,从而制成改性二水石膏。以下进行详细叙述。

[0029] [原料石膏]

[0030] 在本发明的二水石膏的改性方法中,作为改性对象的原料石膏的平均粒径为30μm以下更加有益。这是因为,特别是由平均粒径为30μm以下的小晶体构成的二水石膏在烧结而作为煅烧石膏制品的原料时所需要的混合水量显著增加,所以存在能够使用的用途有限的问题,期待开发出改性为能够扩大用途的二水石膏的技术。如果将这种平均粒径为30μm以下的原料石膏改性,通过连续处理能够改性为以往不易获得的由超过60μm、特别是平均粒径为64μm以上的大晶体构成的、而且纯度高的粒径整齐的二水石膏,则能够广泛用于各种用途,在工业上是非常有用的。

[0031] [半水化工序]

[0032] 在本发明的二水石膏的改性方法中,首先,通过半水化工序将如上所述的原料石膏烧结而制成半水石膏,烧结方法没有特别限定。烧结温度通常为100℃~250℃,但没有特别限定。但是,在半水化工序中,优选将原料石膏可靠地烧结,使得其全部变成作为中间体的半水石膏,例如优选使得所得到的半水石膏的化合水达到8%以下。作为本发明中能够使用的原料石膏的半水化方法,例如有如下方法:使用立式烧结釜、旋转式烧结釜、直火式烧结釜、间接加热式烧结釜等进行干式烧结从而获得β型半水石膏的方法,或在与加压的气态水或液态水的接触反应下使其转变从而获得α型半水石膏的加压水溶液法等进行湿式烧结(加压烧结)的方法,本发明中,可以使用干式及湿式中的任一方法。此外,这种情况下,干式烧结或加压烧结的操作可以连续进行,也可以以分批烧结方式进行。为了在作业上连续稳定的状态下进行改性,优选为连续式烧结,以连续式获得半水石膏时,优选按照重复进行干

式烧结或加压烧结的操作、并多级进行干式烧结或加压烧结的方式构成的连续烧结方式。如果仅以1台烧结装置进行连续烧结,则无法可靠避免供给的原料石膏的一部分以二水石膏的状态直接通过(short pass)。相对于此,如果按照以多级式进行二水石膏的烧结的方式构成,则在半水化工序中,能够将原料石膏更可靠地制成半水石膏。更具体而言,由于在烧结釜中用搅拌机混合,所以有时连续供给的原料石膏直接部分混杂到经烧结的半水石膏中而排出,但通过按照将其在下一釜内进行烧结的方式构成,从而能够更充分地进行原料石膏的半水化。其结果是,通过设定为这种构成,能够更可靠地将原料石膏制成半水石膏。

[0033] (媒晶剂)

[0034] 已知在将原料石膏在与气态水或液态水的接触反应下转变成 α 型半水石膏的加压水溶液法(加压烧结)中,添加羧酸盐类等作为媒晶剂,在本发明的方法中也可以优选使用。作为此时使用的羧酸盐类,可列举出葡萄糖酸、琥珀酸、马来酸、酒石酸、苹果酸、丙烯酸及聚羧酸或它们的盐。此外,其添加量优选设定为相对于供给的半水石膏为0.1~2.0质量%的范围。根据本发明者们的研究,在这种方法中,如果使原料石膏转变成 α 型半水石膏,将得到的含有半水石膏的溶液(以下称为半水石膏浆料或浆料)直接送至接下来的重结晶工序中进行重结晶化,则能够特别简便地获得平均粒径大的纯度高的晶体化的改性二水石膏。因此,在像进行干式烧结时那样将原料石膏转变成半水石膏时不使用羧酸盐类等情况下,优选按照在接下来的重结晶化工序中使用的重结晶化反应槽的半水石膏浆料中,以上述浓度含有上述列举的羧酸盐类的方式构成。

[0035] (半水石膏的粒径)

[0036] 根据本发明者们的研究,使重结晶化的条件相同而进行比较时,最终获得的改性二水石膏的平均粒径等特性受到本发明的方法中需要作为中间体而经由的半水石膏的粒径和特性的影响。具体而言,根据上述的加压水溶液法,得到的 α 型半水石膏的平均粒径达到30 μm 以上,当经由这种30 μm 以上的 α 型半水石膏作为中间体时,重结晶化的改性二水石膏变成具有更大的平均粒径的晶体。此外,虽然经由30 μm 以下的 α 型半水石膏而重结晶化得到的改性二水石膏比经由平均粒径为30 μm 以上的 α 型半水石膏时差,但能够改性为比经由 β 型半水石膏时更大的晶体粒径的二水石膏。任一种情况下,本发明的原料石膏的改性方法中尤其重要的地方在于按照如下所述构成:虽然作为改性对象物的天然石膏或副产石膏和改性后的晶体均为二水石膏,但作为它们的中间体,可靠地暂时变成半水石膏。即,如果将天然石膏或副产石膏的二水石膏可靠地暂时制成半水石膏,将其按照本发明中规定的条件进行重结晶化而制成二水石膏,则能够形成由大于60 μm 、特别是平均粒径为64 μm 以上的大粒径的晶体形成的、不会发黑的粒径整齐的高纯度的改性二水石膏。如上所述,本发明中,只要通过之前列举的方法将原料石膏制成半水石膏即可,但优选此时的半水石膏中的化合水达到8%以下。如果化合水多于8%,则存在原料石膏直接残留、成为发黑的原因的杂质变多、而且通过重结晶化获得的改性二水石膏的平均粒径也变小的倾向,所以不优选。

[0037] [重结晶化工序及取出工序]

[0038] (搅拌)

[0039] 本发明的二水石膏的改性方法中,通过如上所述的方法将天然石膏或副产石膏等二水石膏可靠地制成半水石膏,将该半水石膏在如下所述的条件下进行重结晶化从而制成改性二水石膏。具体而言,第1,为了将如上所述获得的半水石膏或半水石膏浆料进行重结

晶化而导入到重结晶化反应槽中,以该浆料中固体成分与液体成分不发生分离的方式进行均匀搅拌,并且保持在一定的温度下,从而制成改性二水石膏。搅拌只要能够尽量使重结晶化反应槽中的浆料均匀,则可以通过任意方法进行。具体而言,虽然也根据半水石膏的浓度而异,但例如有使用搅拌叶片的方法。如果这样使浆料均匀,则浆料的滞留时间不会产生不均,能够形成粒径更整齐的改性二水石膏。另外,之前列举的专利文献4中也一边搅拌石膏浆料一边进行由半水石膏向二水石膏的水合反应,但为了从析晶装置的下部排出粒径变大的二水石膏,需要缓慢进行搅拌,而不是本发明中所谓的使浆料达到均匀的搅拌。

[0040] (浆料浓度)

[0041] 构成本发明的二水石膏的改性方法的重结晶化工序中使用的含有半水石膏的浆料的浓度(固体成分浓度)以质量基准计可以设定为10~50质量%,优选设定为25~40质量%较佳。如果浆料浓度过高,则重结晶化工序中难以在均匀的状态下进行搅拌,所以不优选。另一方面,如果浆料浓度过稀,则无法进行效率高的经济的处理,所以不优选。

[0042] (温度)

[0043] 本发明中,使半水石膏在浆料中进行水合·重结晶,此时,优选使浆料温度达到高于80℃的温度、且90℃以下的温度。如果在80℃以下的温度下长时间持续重结晶化,则得到的改性二水石膏的平均粒径不稳定地发生变动,难以稳定地获得粒径整齐的改性二水石膏,所以不优选。另外,即使溶液温度为70℃左右,也能够获得平均粒径大于60μm的改性二水石膏,但难以获得与上述同样地粒径整齐的改性二水石膏,所以不优选。此外,如果温度低于70℃,虽然能够易于重结晶化,但难以稳定地形成平均粒径为60μm以上的更大粒径的改性二水石膏,容易形成小粒径的晶体。另外,这种情况下,也难以稳定地形成体积比重大的致密的晶体。另一方面,如果溶液温度为超过90℃的温度,则存在重结晶化所需要的时间显著延长的倾向。因此,难以在规定时间内将其全部制成改性二水石膏,很多以半水石膏的状态直接残留,难以进行经济上良好的改性,所以不优选。

[0044] (半水石膏的供给和二水石膏的取出)

[0045] 本发明中,需要一边按照重结晶化工序中向重结晶化反应槽中供给半水石膏的供给量(加料量)与从重结晶化反应槽中取出重结晶化的二水石膏的取出量实质上为等量的方式进行控制,一边连续或间歇地进行半水石膏的供给及重结晶化的改性二水石膏的取出。原因在于,如果半水石膏的供给量多于重结晶化的改性二水石膏的取出量,则浆料从重结晶化反应槽中溢出,所以需要另外设置用于再利用或处理浆料的设备。此外,如果半水石膏的供给量少于重结晶化的改性二水石膏的取出量,则不久重结晶化反应槽变空,无法连续地进行改性。此外,上述控制方法没有特别限定,例如有如下方法:测定所取出的含有改性二水石膏的浆料的浓度,由取出的浆料重量算出改性二水石膏的重量,投入相当于所取出的改性二水石膏的重量的半水石膏。

[0046] 在半水石膏的供给量及重结晶化的改性二水石膏的取出量的控制中,优选将每一小时的供给量及取出量均设定为重结晶化反应槽内的总石膏量的20%以下。此外,上述供给量及取出量的控制方法没有特别限制。例如有一边管理槽内的浆料浓度一边按照重结晶化反应槽中的浆料水位控制浆料量;或者一边连续测量重结晶化反应槽的总重量一边进行控制的方法,但后者由于能够进行更精密的控制而更优选。通过如上所述构成,能够通过连续处理将原料石膏更稳定地改性为具有优异特性的改性二水石膏。

[0047] 本发明的二水石膏的改性方法的重结晶化工序中,以半水石膏浆料不发生固液分离的方式进行均匀搅拌并且保持在一定的温度下,此时,优选按照使石膏在晶体化反应槽内滞留5小时以上的方式构成。这样的滞留时间能够通过将本发明中规定的半水石膏的供给量及二水石膏的取出量设定为每一小时为20%以下而实现。根据本发明者们的研究,在重结晶化工序结束后,为了使其全部形成二水石膏,使半水石膏浆料在如上所述维持在高于80℃的温度、且90℃以下的温度的条件下滞留5小时以上是特别有效的。根据本发明者们的研究,虽然根据石膏原料的种类和粒度、液温、作为晶种的二水石膏的添加量等而异,但如果将滞留时间设定为5小时以上、进而5~10小时的范围(每一小时的取出量设定为10~20%),则能够以良好的状态稳定有效地进行改性。延长滞留时间虽然有利于重结晶化,但延长至必要以上会导致生产率降低,并且设备大型化,不经济。

[0048] (改性的方式)

[0049] 本发明中,作为将原料石膏经干式烧结或加压烧结而获得的半水石膏进行重结晶化从而制成改性二水石膏的方法,可以是连续式,也可以是分批式。但是,分批式重结晶化不仅步骤繁杂,而且每次分批地重结晶化的二水石膏的粒径不稳定,难以稳定地获得大晶体的二水石膏,存在生产率差的问题。本发明的二水石膏的连续式改性方法中,由于连续地进行将半水石膏重结晶化为二水石膏的工序,所以更容易在稳定的状态下进行连续改性。此外,本发明中进行的连续式重结晶化优选设定为阶段性进行重结晶化反应的多级槽方式。另外,这里所谓的分批式重结晶化是指如下方式:按每一次重结晶化反应分开处理,每次重结晶化反应结束时取出反应槽内的二水石膏浆料的50%以上的量,接着替换成进行重结晶化反应的半水石膏浆料。此外,所谓的连续式重结晶化是指如下方式:不间断地恒定进行半水石膏的供给和重结晶的二水石膏的取出,或者间歇地进行上述的供给和取出。本发明中,如上所述,将半水石膏的供给量及二水石膏的取出量设定为实质上等量。更优选的是:此时,每一小时的半水石膏的供给量及二水石膏的取出量为全部反应槽内的总石膏量的20%以下的量的方式,即,石膏在重结晶化反应槽内的滞留时间达到5小时以上的构成。根据所述构成,通过连续处理,能够将天然石膏、副产石膏或废石膏等现有的二水石膏稳定有效地改性为粒径大、纯度高、粒径整齐的其他晶形的二水石膏。

[0050] 重结晶化工序中使用的反应槽可以是1槽,也可以将2槽以上串联或并联连接使用,以多级式进行处理(参照图2)。通过这种方式,能够更容易地将几乎全部的半水石膏制成改性二水石膏,并且,能获得高纯度的改性二水石膏,所以优选。用多个反应槽进行重结晶化时,在各槽中滞留的总滞留时间只要按照上述的范围构成即可。根据本发明者们的研究,通过将串联连接的第2槽以后的设定温度设定为低于第1槽,从而能够减少整体的滞留时间。这种情况下,优选至少将第1槽的液温维持在高于80℃温度、且为90℃以下的温度。

[0051] (取出方式)

[0052] 本发明中,由于需要一边以重结晶化反应槽内的半水石膏浆料达到均匀的方式进行搅拌一边进行重结晶化,所以取出改性二水石膏的方法没有特别限定。例如,可以是使浆料溢流的方法,也可以是一边控制重结晶化槽内的水位或浆料重量一边从重结晶化反应槽的任一地方取出浆料的方法,均可。

[0053] (晶种)

[0054] 进而,本发明中,优选连续或间歇地向重结晶化反应槽中添加很少量的作为晶种

的二水石膏。作为具体的添加量,优选相对于供给的半水石膏以0.01质量%以上且低于5质量%的范围、更优选以0.05~2.0质量%的范围进行添加。根据这种方式,能够更稳定地获得上述优异的改性二水石膏。本发明中,不一定添加晶种,但根据本发明者们研究,在不添加晶种的情况下,存在改性二水石膏的粒径不整齐的倾向,如果添加过量的晶种,则存在改性二水石膏的粒径变小的倾向,所以为了获得更高品位的制品,优选添加若干量的晶种。

[0055] 此外,根据本发明者们研究,由于向重结晶化反应槽中添加的晶种会影响重结晶化而获得的改性二水石膏的平均粒径,所以其平均粒径优选为40 μm 以下,进一步优选为30 μm 以下。如果添加这种大小的晶种,则能够以上述范围的少量的添加获得稳定的效果,在重结晶化工序中,能够获得平均粒径稳定的改性二水石膏。相对于此,如果晶种的粒径过大,则即使添加晶种,作为晶种的效果也变小,所以不优选。

[0056] 当本发明中作为改性对象的原料石膏例如使用平均粒径为30 μm 以下的小粒径的二水石膏时,上述晶种也可以使用改性的对象的二水石膏。但是,在原料石膏不适合作为晶种的情况下,也可以使用通过半水石膏化工序如上所述烧制而暂时制成半水石膏后,由半水石膏浆料重结晶化而获得的初期的小粒径的二水石膏。例如,将上述说明的半水化工序中获得的半水石膏浆料的一部分导入到与重结晶的反应槽不同系统的反应槽中,将在该反应槽中在70℃以下的温度下晶化而获得的小粒径的二水石膏浆料按照相对于供给到重结晶化反应槽中的半水石膏,以石膏换算计以0.01质量%以上且低于5.0质量%的范围含有的方式进行添加即可。

[0057] [更优选的方式]

[0058] 作为本发明的更优选的方式,除上述以外,可列举出如下所述的构成。

[0059] 在本发明的二水石膏的改性方法中,更优选在将通过重结晶化工序进行了重结晶化的改性二水石膏浆料从重结晶化反应槽中取出后,设置分离不溶性杂质少且粒径大的改性二水石膏的工序,并实施将改性二水石膏在水中搅拌及静置,将其沉降速度快的大晶体分离的方法。另外,此时,优选进一步设置对如上所述分离的改性二水石膏进行脱水·洗涤而制成最终产物的脱水洗涤工序(参照图1)。根据这样构成,能够更稳定地获得不溶性杂质少的、发黑少的、以往一般无法形成的大于60 μm 、特别是平均粒径为64 μm 以上的大粒径的、粒径整齐的、高纯度的改性二水石膏。关于具体的分离方法在后面叙述。另外,作为由天然石膏或各种副产石膏及废石膏等原料石膏获得白石膏的技术,该分离方法也可以与本发明的二水石膏的改性技术分开利用。

[0060] 此外,本发明中,使天然石膏或各种副产石膏及废石膏等作为原料的二水石膏转变成半水石膏,这种情况下,如上所述,可以利用进行干式烧制而获得 β 型半水石膏的方法、在与气态水或液态水的接触反应下使其转变而获得 α 型半水石膏的加压水溶液法等加压烧制法。其中,在通过加压水溶液法而获得半水石膏的情况下,由于以含有半水石膏的浆料的形式获得,所以将该半水石膏浆料直接导入到重结晶化反应槽中,接着,通过在本发明中规定的条件下进行重结晶化,从而进行连续处理。此外,在进行干式烧制而获得 β 型半水石膏的情况下,将半水石膏定量地直接导入到重结晶槽中,与此同时添加规定量的温水以制成浆料,接着在本发明中规定的条件下进行重结晶化而制成改性二水石膏即可。

[0061] (晶体形状调整剂)

[0062] 在本发明的二水石膏的改性方法中,如上所述,在上述任一情况下,优选在利用加

压烧结的半水化反应槽和/或重结晶化反应槽的浆料中,含有选自葡萄糖酸、琥珀酸、马来酸、酒石酸、苹果酸、丙烯酸及聚羧酸或它们的盐中的羧酸盐类的状态。作为添加量,优选设定为相对于半水石膏为0.1~2.0质量%、0.1~1.0质量%、进而为0.1~0.7质量%的范围。根据本发明者们的研究,认为这些羧酸盐类作为晶体形状调整剂而发挥功能,如果不添加这些羧酸盐类,特别是在连续地进行改性操作的情况等下,有时无法稳定地获得所期望的平均粒径的改性二水石膏。此外,其添加量过少时,经改性的二水石膏的长宽比变大,其添加量过多时,重结晶化变慢,并且药剂所涉及的运行成本也上升,存在不经济的问题。作为晶体调整剂的具体的添加方法,在将原料石膏进行加压烧结而获得半水石膏的情况下,只要相对于石膏100质量份,在加压烧结釜或之前的原料石膏浆料中以0.1~2.0质量份的范围添加如上所述的羧酸盐类即可。此外,将原料石膏以干式进行 β 烧结而获得半水石膏的情况下,只要直接添加到重结晶化反应槽的浆料中即可。

[0063] 根据本发明者们的研究,在重结晶化工序中,特别优选相对于石膏添加0.1~1.0质量%、进一步优选0.1~0.7质量%的范围的琥珀酸钠。进而,在半水化工序中,优选在使石膏原料中所含的二水石膏在与气态水或液态水的接触反应下转变成 α 型半水石膏的阶段,以0.1~1.0质量%的范围添加琥珀酸钠作为媒晶剂的构成。即,根据这种构成,可充分进行向 α 型半水石膏的转变,并且,通过将这样获得的 α 型半水石膏浆料直接在接下来的重结晶化工序中进行连续处理,从而半水石膏变成平均粒径为64 μm 以上的大晶体的改性二水石膏。

[0064] 根据本发明者们的研究,作为更优选的方式,可列举出:相对于石膏,作为用于在溶液中进行重结晶的晶体形状调整剂,并用0.05%~0.2质量%的范围的琥珀酸钠和0.01~0.1质量%的范围的聚羧酸系化合物。进而,上述中,并用0.07%~0.15质量%的琥珀酸钠、0.01~0.08质量%的聚羧酸系化合物较佳。此外,在加压烧结工序中,如果设定为在使石膏原料中所含的二水石膏在与气态水或液态水的接触反应下转变成 α 型半水石膏的阶段,添加上述的晶体调整剂的构成,则可充分进行向 α 型半水石膏的转变,并且,通过将所得到的 α 型半水石膏浆料直接在接下来的重结晶化工序中进行连续处理,从而能够使半水石膏变成平均粒径为64 μm 以上的大晶体的改性二水石膏。它们的添加量过少时,改性二水石膏的长宽比变大,所以不优选。添加量过多时,重结晶化变慢,并且药剂所涉及的运行成本也上升,不经济。

[0065] (pH)

[0066] 此外,为了进行重结晶化处理而导入到反应槽中的半水石膏浆料的pH优选设定为 7.0 ± 2.0 ,进一步优选设定为 7.0 ± 1.5 。对石膏制品所要求的物性之一有pH,多期望接近中性的石膏制品。相对于此,当使用含有羧酸的化合物作为媒晶剂而转变成 α 型半水石膏时,如果使溶液的pH处于碱侧,则容易表现出作为媒晶剂的效果。因此,如果考虑制品的品质,则优选将半水石膏浆料的pH调节至如上所述的范围,以使得改性而获得的石膏原料的pH接近中性。

[0067] (表面活性剂和/或消泡剂)

[0068] 本发明的二水石膏的改性方法的重结晶化工序中,在重结晶化反应槽中,可以以总计0.01~0.2质量%的范围含有1种以上表面活性剂和/或消泡剂。作为此时可以使用的表面活性剂,可列举出烷基苯磺酸系表面活性剂、烷基硫酸盐系表面活性剂、烷基醚硫酸盐

系表面活性剂、木质素磺酸系表面活性剂、萘磺酸系表面活性剂、双酚系表面活性剂、聚羧酸系表面活性剂。此外,作为同样地可以使用的消泡剂,可列举出聚醚系消泡剂、脂肪酸酯型消泡剂、矿物油配合型消泡剂、硅酮系消泡剂、乳液型消泡剂。如果添加这样的表面活性剂或消泡剂,则在重结晶化结束后取出二水石膏时,能够适当分离出成为发黑的原因的杂质即污渍成分。根据本发明者们的研究,烷基苯磺酸系表面活性剂和聚羧酸系表面活性剂也具有作为晶体调整剂的效果,通过并用它们,还具有能够减少上述另外添加的晶体调整剂的量的优点。

[0069] [作为获得白石膏的技术的分离工序]

[0070] 在本发明的二水石膏的改性方法中,如上所述,在上述的重结晶化工序之后,设置将经重结晶化的二水石膏分离的工序,分离平均粒径大的改性二水石膏,进而,为了提高作为石膏制品的原料的价值,优选进行如下所述的处理。也如之前所述,该分离方法也可以作为获得白石膏的技术而与本发明的二水石膏的改性技术分开利用。以下,对该分离方法进行说明。在重结晶化工序结束后,可以通过如下所述的水筛法,从含有改性二水石膏的浆料中除去污渍成分。通过在重结晶化工序中将半水石膏重结晶化,从而使得原料石膏中所含的可溶性或不溶性的杂质与改性二水石膏分离,处于混合到浆料中的状态。在原料石膏中所含的不溶性杂质在大多情况下是平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 以下的微细的物质,与改性二水石膏相比沉降速度较小,所以通过采用水筛法,能够从浆料中以良好的状态分离不溶性的杂质。进而,通过重复水筛法的次数,能够获得纯度更高的改性二水石膏。还有利用旋液分离器进行分离的方法,但根据本发明者们的研究,不适合作为从改性二水石膏与不溶性的杂质混合的状态的石膏浆料中仅分离不溶性杂质的方法。相对于此,在水筛法中,通过利用平均粒径大的改性二水石膏的晶体的沉降速度比不溶性杂质快的所谓的沉降速度之差,排出上清液,从而能够分离除去杂质。这种情况下,由于同时平均粒径小的改性二水石膏的晶体也被部分分离到杂质侧,所以所得到的改性二水石膏的平均粒径能够更大。此外,可以按照分离排出的上清液作为半水石膏化工序和重结晶化工序中使用的水返回而进行再利用的方式来构成(参照图1)。根据这种构成,再次进行改性处理,可将平均粒径小的改性二水石膏改性为适合作为石膏制品的原料的所期望的粒径的改性二水石膏。此外,对于排出上清液后残留的平均粒径大的改性二水石膏的晶体,再次添加水而浆料化,然后,通过离心分离机、压滤机等公知的方法进行处理而分离水,从而形成由适合作为石膏制品的原料的所期望的粒径的改性二水石膏构成的石膏原料。此外,分离上述水时,通过在脱水前或脱水过程中用澄清的水进行洗涤,从而能够除去可溶性的杂质(脱水·洗涤工序)。

[0071] 根据本发明者们的研究,将天然石膏或各种副产石膏及废石膏等烧结而制成半水石膏,与本发明同样地通过将其投入水中使其重结晶化,能够将混入到晶体内的污渍成分除去。更具体而言,为了很好地进行污渍成分的分离,在表面活性剂或消泡剂的存在下,将半水石膏制成浆料状而使半水石膏重结晶化时,将半水石膏上附着的污渍成分及半水石膏的晶体混入的污渍成分分离。此时的浆料温度只要水合反应能够进行,则没有特别限定。然后,如果实施上述分离方法,则能够除去污渍成分。重结晶化时使用的表面活性剂和/或消泡剂优选以总计 $0.01\sim 0.2$ 质量%的范围含有1种以上之前列举的表面活性剂和/或消泡剂。通过这种方式,用色差计测定,以亨特白度表示时,例如可以获得白度为80以上的、良好的白色石膏。使用天然石膏或各种副产石膏及废石膏等作为原料时,通过以往的方法无法

容易地获得白度高的制品,其用途有限,但通过采用上述的方法,能够实现用途扩大,所以从再循环、环境保护的方面出发也具有很大优点。

[0072] (连续系统)

[0073] 在本发明的二水石膏的改性方法中,在半水化工序中,将天然石膏或副产石膏的原料石膏中的二水石膏可靠地制成半水石膏,然后在重结晶化工序中,将半水石膏水合·重结晶化而制成平均粒径大的改性二水石膏,取出改性二水石膏,从而能够制成适合作为石膏制品用的石膏原料。并且,能够连续地进行该一连串的工序。图1及2中示出了其一个例子的系统的概要。在例示的系统中,半水化工序中使用2个反应槽,在重结晶化工序中使用3个反应槽。使用这些反应槽,按照图1所示的步骤,暂时制成半水石膏后使其水合·重结晶化,将全部制成改性二水石膏,将其导入到分离槽中,通过之前所述的水筛法,分离大粒径的改性二水石膏。如图1所示,该上清液可以作为用于溶解作为原料的二水石膏的浆料水、或者作为将以干式烧结的半水石膏重结晶化时的浆料水等循环使用。在本发明的优选方式中,为了将在重结晶化工序中进行重结晶化时的浆料的温度条件设定为高于80℃,需要很多热能,但如上所述回收使用温水可节省这种系统整体的能量,所以优选。进而,由于该上清液中也含有转变成 α 型半水石膏所需要的媒晶剂和重结晶化时所需的羧酸盐等,所以如果将其回收而用于浆料水,则能够减少这些药剂的使用量,所以能够节省运行成本,较经济。进而,如果如上所述重复使用,则还能够防止因排水产生的水质污染,从环境保护方面出发也是有用的。另外,使用上清液时,只要按照规定的方法分析上清液中的上述药剂浓度、并适当添加必要量的方式构成即可。也可以按照通过使回收的上清液经由已知的沉淀槽、浓缩机、过滤机等,从而分离不溶性杂质的方式构成(参照图1)。

[0074] [改性二水石膏的特性]

[0075] 本发明的二水石膏的改性方法尤其是作为将原料石膏简便地制成平均粒径为64 μ m以上、且未夯实松密度为0.8以上的晶化的改性二水石膏的方法特别有用。此外,根据本发明的二水石膏的改性方法,容易获得如图5所示的、改性二水石膏的晶体的长宽比为5以下的粒径整齐的改性二水石膏。根据本发明者们的研究,在不控制半水石膏的重结晶化、或者控制得不好的情况下,重结晶化而获得的改性二水石膏的长宽比超过5,生成极端的针状晶体。如果形成针状晶体,则石膏原料的松密度变小,并且将这种石膏原料烧结而制造煅烧石膏制品时,由于产生所需的混合水量显著增加等不良情况,所以不能说是良好的石膏原料。上述所谓的改性二水石膏的长宽比是指晶体的长径除以短径而得到的值,只要像本发明的改性二水石膏那样,平均粒径为60 μ m以上,则能够用倍率为100倍左右的光学显微镜容易地进行观察(参照图5)。本发明的二水石膏的改性方法中,优选改性二水石膏晶体的未夯实松密度为0.8以上,进一步优选为0.9以上。未夯实松密度与长宽比也有关,也存在要求高松密度的用途,本发明的二水石膏的改性方法特别是作为将作为原料的二水石膏制成平均粒径为64 μ m以上、且未夯实松密度为0.9以上的晶化的改性二水石膏的方法是有用的。当改性二水石膏的未夯实松密度的值高时,能够减少二水石膏的容积,所以还具有搬送和保存时的工业上的优点。另外,所谓的二水石膏晶体的未夯实松密度是指,在一定容积的容器中将干燥的二水石膏以未夯实状态装入时的质量,有时也称为未夯实表观密度(untamped apparent density)、未夯实松比重(untamped bulk specific gravity)、未夯实单位容积质量(重量)。另外,通过本发明获得的改性二水石膏也可以根据用途不进行脱水·洗涤,将

通过重结晶化工序进行重结晶化后从重结晶化反应槽中取出的浆料作为石膏制品。

[0076] 实施例

[0077] 以下,列举出实施例对本发明进一步具体说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下的记载中“份”或“%”只要没有特别说明,为质量基准。此外,石膏的平均粒径通过“MICROTRAC MK-II粒度分布计”进行测定。关于晶体的长宽比,用倍率为100倍的光学显微镜对晶体拍摄照片,测定主要晶体的短径和长径,求出平均值。关于石膏的纯度,将试样在40℃下干燥后用电子水分计测定化合水,计算出与理论值的比,作为纯度。关于重结晶化的进行度的检查,将试样在40℃下干燥后进行X射线衍射,由二水石膏峰及半水石膏峰的峰强度判断重结晶化的进行状况。石膏的白度用色差计进行测定,以亨特白度表示结果。

[0078] <实施例1>

[0079] 作为改性的原料,准备粉碎至平均粒径为28μm的、白度为71、纯度为95.5%的天然石膏。首先,用2小时左右将其在150℃的干燥机中进行干式烧结,从而制成化合水为5.2%的β型半水石膏。接着,将上述获得的半水石膏800g和调整至80.3℃的葡萄糖酸钠0.5%溶液1800g在带搅拌机及加热器的3升的反应槽中混合搅拌至浆料达到均匀,再添加作为改性原料的粉碎至平均粒径为28μm的天然石膏20g。然后,一边维持在80.3℃,一边在与上述同样的条件下继续搅拌24小时。其结果是,确认浆料中的石膏全部重结晶化为二水石膏。然后,按照每1小时分别连续添加上述半水石膏160g和调节至80.3℃的葡萄糖酸钠0.5%溶液360g、作为改性原料的粉碎至平均粒径为28μm的天然石膏4g的方式连续添加24小时,进行重结晶化处理。另外,按照石膏的滞留时间在计算上为约5.9小时(每一小时的取出量相对于槽内浆料总量的比例(以下称为“取出比率”)为16.9%)的方式取出反应槽内的浆料。通过水筛法从取出的浆料中分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。

[0080] 用X射线衍射对得到的干燥品进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度为97.5%,得到了非常大的提高。白度为71。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为28μm,改性成了86μm的大晶体。进而,未夯实松比重为0.9。

[0081] <实施例2>

[0082] 作为改性的原料,准备平均粒径为32μm、纯度为98.5%的排烟脱硫石膏。首先,用2小时左右将其在150℃的干燥机中进行干式烧结,从而制成化合水为6.3%的β型半水石膏。将所得到的半水石膏800g和调整至83.0℃的马来酸0.5%溶液2000g在带搅拌机及加热器的3升反应槽中混合至浆料达到均匀,进而,添加作为改性原料的平均粒径为32μm的排烟脱硫石膏10g,边维持83.0℃,边在与上述同样的条件下继续搅拌24小时。其结果是,确认浆料中的石膏全部重结晶化为二水石膏。然后,按照每1小时分别连续添加上述半水石膏160g、调节至83.0℃的马来酸0.5%溶液400g、作为改性原料的平均粒径为32μm的排烟脱硫石膏2g的方式,连续添加24小时,进行重结晶化处理。另外,按照石膏的滞留时间在计算上为约5.4小时(每一小时的取出比率为18.5%)的方式取出反应槽内的浆料。通过水筛法从取出的浆料中分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。

[0083] 对得到的干燥品用X射线衍射进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度提高至99.0%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为32μm,改性成了133μm的非常大的晶体。进而,未夯实松比重为1.1,较致密。

[0084] <实施例3>

[0085] 作为改性的原料,准备平均粒径为 $37\mu\text{m}$ 、纯度为98.6%的磷酸石膏。首先,用2小时左右将其在 150°C 的干燥机中进行干式烧结,从而制成化合水为6.1%的 β 型半水石膏。将所得到的半水石膏800g、调节至 84.8°C 的琥珀酸0.5%溶液2000g在带搅拌机及加热器的3升的反应槽中混合至浆料达到均匀,再添加作为改性原料的平均粒径为 $37\mu\text{m}$ 的磷酸石膏20g,边维持 84.8°C ,边在与上述同样的条件下继续搅拌24小时。其结果是,确认浆料中的石膏全部重结晶化为二水石膏。然后,按照每1小时分别连续添加上述半水石膏160g和调节至 84.8°C 的琥珀酸0.5%溶液400g、作为改性原料的平均粒径为 $37\mu\text{m}$ 的磷酸石膏4g的方式,连续添加24小时,进行重结晶化处理。另外,按照石膏的滞留时间在计算上为约5.4小时(每一小时的取出比率为18.5%)的方式取出反应槽内的浆料。通过水筛法从取出的浆料中分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在 40°C 下进行干燥。

[0086] 对得到的干燥品用X射线衍射进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度提高至98.8%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为 $37\mu\text{m}$,改性成了 $109\mu\text{m}$ 的大晶体。进而,调查了未夯实松比重,结果为1.0。

[0087] <实施例4>

[0088] 作为改性的原料,准备平均粒径为 $22\mu\text{m}$ 、白度为72、纯度为99.1%的中和石膏,如下所述进行连续处理。图3中图示了本实施例中作为原料的中和石膏的光学显微镜照片,没有看到大晶体。首先,将该原料加入到0.5%的琥珀酸钠溶液中进行混合,制成含有35%原料的浆料。接着,按照滞留时间为2小时的方式,将该浆料在加压调节至 130°C 的高压釜内,进行24小时定量供给・定量取出。上述处理后,对从高压釜中取出的原料进行检查,结果确认,固体成分是化合水为6.1%的 α 型半水石膏,此外,连续获得了这种半水石膏。图4中图示了上述获得的 α 型半水石膏的光学显微镜照片。此外,浆料的pH为7.2。

[0089] 接着,将上述工序中连续获得的 α 型半水石膏浆料连续地定量供给到调节至 85.2°C 的带加热器及搅拌机的反应槽中,进而,向其中连续地添加作为改性原料的中和石膏,使其相对于供给的半水石膏达到0.6%,边搅拌至浆料达到均匀,边按照供给的半水石膏浆料的滞留时间为5.5小时(每一小时的取出比率为18.2%)的方式进行调整,进行重结晶化处理。如此连续24小时持续定量供给后,通过水筛法从由反应槽中取出的浆料中分离沉降速度快的固形物。

[0090] 将该固形物在 40°C 下进行干燥,对得到的干燥品用X射线衍射进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度提高至99.2%。此外,用光学显微镜检查了干燥品,结果如图5所示,以粒径整齐的大粒径发生晶体化,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为 $22\mu\text{m}$,改性成了 $138\mu\text{m}$ 的非常大的晶体。进而,检查了未夯实松比重,结果为1.2,较致密。此外,长宽比为约2,亨特白度为73。

[0091] <实施例5>

[0092] 作为改性的原料,准备平均粒径为 $23\mu\text{m}$ 的中和石膏,通过与实施例4同样的方法获得 α 型半水石膏。然后,连续地定量供给到调节至 85.4°C 的带加热器及搅拌机的反应槽中,向其中连续地添加作为改性原料的中和石膏,使其相对于供给的半水石膏达到0.6%,边搅拌至浆料达到均匀,边按照供给的半水石膏浆料的滞留时间为8.0小时(每一小时的取出比率为12.5%)的方式进行调整,进行重结晶化处理。如此连续24小时持续定量供给后,从由反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物。

[0093] 将该固形物在40℃下进行干燥,对得到的干燥品用X射线衍射进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度为99.6%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为23μm,改性成了142μm的非常大的晶体。进而,检查了未夯实松比重,结果为1.0,较致密。

[0094] <实施例6>

[0095] 作为改性的原料,准备纯度为97.2%、平均粒径为25μm的聚氯化铝副产石膏。首先,向该原料中添加溶解有0.2%的琥珀酸钠和0.1%的聚亚烷基二醇系聚羧酸表面活性剂的溶液并进行混合,制成35%的浆料。接着,添加0.4%的氢氧化钙,将该浆料的pH调节至9.5,然后,按照滞留时间为2小时的方式,将该浆料在调节至130℃的高压釜内进行定量供给・定量取出。上述处理后,对从高压釜中取出的石膏进行了检查,结果确认是化合水为6.2%的α型半水石膏,连续获得了这种半水石膏。

[0096] 接着,将上述的工序中连续获得的pH为6.9的α型半水石膏浆料导入到带加热器及搅拌机的调节至85.1℃的反应槽中,向其中以石膏的质量比计连续添加0.6%的作为改性原料的聚氯化铝副产石膏并进行定量供给,调节至浆料的滞留时间达到6小时,边搅拌至浆料达到均匀边进行重结晶化处理。如此连续24小时持续定量供给后,从由反应槽取出的浆料中用水筛法分离固形物。

[0097] 将该固形物在40℃下进行干燥,对得到的干燥品用X射线衍射进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度为99.1%,得到了非常大的提高。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为25μm,改性成了132μm的非常大的晶体。进而,检查了未夯实松比重,结果为1.2,长宽比为约3。

[0098] <实施例7>

[0099] 除了以成为0.1%的浓度的方式向烧结前的浆料中添加萘磺酸系表面活性剂以外,全部以与实施例4相同的方法及条件,对平均粒径为22μm的中和石膏进行改性。与实施例4同样地连续24小时持续定量供给后,从由反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物。

[0100] 将该固形物在40℃下进行干燥,对得到的干燥品用X射线衍射进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度提高至99.2%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为22μm,改性成了136μm的非常大的晶体。进而,检查了未夯实松比重,结果为1.2,长宽比为约2,亨特白度为90,是特别适于白色石膏的原料。

[0101] <实施例8>

[0102] 除了以成为0.1%的浓度的方式向烧结前的浆料中添加市售的聚醚系消泡剂以外,全部以与实施例4相同的方法及条件,对平均粒径为22μm的中和石膏进行改性。与实施例4同样地连续24小时持续定量供给后,从由反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物。

[0103] 将该固形物在40℃下进行干燥,对得到的干燥品用X射线衍射进行检查,结果其全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度提高至99.3%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为22μm,改性成了137μm的非常大的晶体。进而,检查了未夯实松比重,结果为1.2,长宽比为约2,亨特白度为91,是特别适于白色石膏的原料。

[0104] <实施例9>

[0105] 除了将实施例4中在重结晶化处理时作为晶种添加的、作为改性原料的中和石膏的添加量变更为2%以外,全部以与实施例4相同的方法及条件,对平均粒径为22 μm 的中和石膏进行改性。继续与实施例4同样地连续地定量供给24小时后,从由反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下干燥。用X射线衍射对该干燥品进行检查,结果全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度提高至99.2%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为22 μm ,平均粒径为87 μm ,虽然比其他实施例差,但还是改性成了较大的晶体粒径。此外,其未夯实松比重为1.1,长宽比为约2。

[0106] <实施例10>

[0107] 除了将实施例4中在重结晶化处理时作为晶种添加的、作为改性原料的中和石膏的添加量变更为4.8%以外,全部以与实施例4相同的方法及条件,对平均粒径为22 μm 的中和石膏进行改性。与实施例4同样地连续24小时持续定量供给后,从由反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。用X射线衍射对该干燥品进行检查,结果全部为二水石膏,根据化合水,其纯度为99.1%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为22 μm ,平均粒径为64 μm ,虽然比其他实施例差,但还是改性成了粒径较大的晶体。未夯实松比重为1.0,长宽比为约2。

[0108] <实施例11>

[0109] 除了将实施例4中在制作原料的35%浆料时添加的琥珀酸钠溶液的浓度设定为0.1%以外,全部以与实施例4相同的方法及条件,对平均粒径为22 μm 的中和石膏进行改性。通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。用X射线衍射对该干燥品进行检查,结果全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度提高至99.2%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为22 μm ,平均粒径为101 μm ,改性成了较大的晶体粒径。但是,其未夯实松比重为0.7,较轻,长宽比为约7,较大,作为石膏原料的品质与其他实施例中得到的石膏相比较差。

[0110] <参考实施例1>

[0111] 除了将实施例4中在重结晶化处理时作为晶种添加的中和石膏的添加量变更为10%以外,全部以与实施例4相同的方法及条件,对平均粒径为22 μm 的中和石膏进行改性。与实施例4同样地连续24小时持续定量供给后,从由反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。用X射线衍射对该干燥品进行检查,全部为二水石膏。此外,其平均粒径为43 μm ,没有改性成本发明所期望的大晶体。此外,其未夯实松比重为1.0,长宽比为约2。

[0112] <参考实施例2>

[0113] 除了将实施例7中的重结晶化反应槽的浆料温度维持在60.3℃以外,全部以与实施例7相同的方法及条件,对平均粒径为22 μm 的中和石膏进行改性。与实施例4同样地连续24小时持续定量供给后,从由反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。用X射线衍射对该干燥品进行检查,结果全部为二水石膏,根据化合水,确认其纯度为99.1%。此外,测定了其平均粒径,结果相对于处理前为22 μm ,改性后为50 μm ,与实施例相比较小,检查了未夯实松比重,结果为0.7,较轻。亨特白度为87,是特别适于白色石膏的原料。

[0114] <参考实施例3>

[0115] 除了将实施例3中的重结晶化反应槽的浆料温度维持在92.0℃以外,全部以与实施例3相同的方法及条件,对平均粒径为37μm的磷酸石膏进行改性。通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。该干燥品的化合水为11.0%,用X射线衍射进行了检查,结果残留很大的半水石膏的峰,确认重结晶化没有完成。

[0116] <参考实施例4>

[0117] 除了将实施例3中的重结晶化反应槽的浆料温度维持在60.3℃以外,全部以与实施例3相同的方法及条件,对平均粒径为37μm的磷酸石膏进行改性。通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。对该干燥品用X射线衍射进行检查,结果全部为二水石膏,其平均粒径为51μm,与实施例相比较小,其未夯实松比重也为0.7,较轻。

[0118] <参考实施例5>

[0119] 除了将实施例3中的重结晶化反应槽的浆料温度维持在70.1℃以外,全部以与实施例3相同的方法及条件,对平均粒径为37μm的磷酸石膏进行改性。通过水筛法将分离的固形物在40℃下进行干燥,用X射线衍射对干燥品进行检查,结果全部为二水石膏。此外,平均粒径为58μm,与实施例相比较小。进而,未夯实松比重为0.9。

[0120] <比较例>

[0121] 除了在实施例4中将供给的半水石膏浆料的滞留时间调整至3.5小时(每一小时的取出比率为28.6%)进行重结晶化处理以外,全部以与实施例4相同的方法及条件,对平均粒径为22μm的中和石膏进行改性。与实施例4同样地连续24小时持续定量供给后,从反应槽中取出的浆料中,通过水筛法分离沉降速度快的固形物,将分离的固形物在40℃下进行干燥。然后,用X射线衍射进行检查,结果二水石膏与半水石膏混合存在,确认重结晶化没有完成。

[0122] 实施例、参考实施例及比较例中采用的处理条件如表1所示,表2中总结示出了二水石膏的特性。

[0123] 表1:主要制造条件

[0124]

	原料		烧结工序		媒晶剂等	重结晶化工序			
	粒径 (μm)	白度	方式	烧结后的半水石膏的种类		晶种的粒径 (μm)	重结晶化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	滞留时间 (小时)	每 1 小时的取出比率(%)
实施例 1	28	71	干式	化合水 5.2% β 型	葡萄糖酸钠	28	80.3	5.9	16.9
实施例 2	32		干式	化合水 6.3% β 型	马来酸	32	83.0	5.4	18.5
实施例 3	37		干式	化合水 6.1% β 型	琥珀酸	37	84.8	5.4	18.5
实施例 4	22	72	湿式	化合水 6.1% α 型	琥珀酸钠	22	85.2	5.5	18.2
实施例 5	23		湿式	化合水 6.1% α 型	琥珀酸钠	23	85.4	8.0	12.5
实施例 6	25		湿式	化合水 6.2% α 型	琥珀酸钠 + 活性剂	25	85.1	6.0	16.7
实施例 7	在实施例 4 的条件下, 再追加添加 0.1% 的萘磺酸系表面活性剂								
实施例 8	在实施例 4 的条件下, 再追加向烧结前的浆料中添加 0.1% 的聚醚系消泡剂								
实施例 9	在实施例 4 的条件下, 将晶种的添加量由 0.6% 变更为 2%, 除此以外相同								
实施例 10	在实施例 4 的条件下, 将晶种的添加量由 0.6% 变更为 4.8%, 除此以外相同								
实施例 11	在实施例 4 的条件下, 将使用的琥珀酸钠的浓度由 0.5% 变更为 0.1%, 除此以外相同								
参考例 1	在实施例 4 的条件下, 将晶种的添加量由 0.6% 变更为 10%, 除此以外相同								
参考例 2	在实施例 7 的条件下, 将重结晶化反应槽的浆料温度由 85.2 $^{\circ}\text{C}$ 变更为 60.3 $^{\circ}\text{C}$, 除此以外相同								
参考例 3	在实施例 3 的条件下, 将重结晶化反应槽的浆料温度由 84.8 $^{\circ}\text{C}$ 变更为 92.0 $^{\circ}\text{C}$, 除此以外相同								
参考例 4	在实施例 3 的条件下, 将重结晶化反应槽的浆料温度由 84.8 $^{\circ}\text{C}$ 变更为 60.3 $^{\circ}\text{C}$, 除此以外相同								
参考例 5	在实施例 3 的条件下, 将重结晶化反应槽的浆料温度由 84.8 $^{\circ}\text{C}$ 变更为 70.1 $^{\circ}\text{C}$, 除此以外相同								
比较例	在实施例 4 的条件下, 将滞留时间变更为 3.5 小时 (每 1 小时的取出比率为 28.6%), 除此以外相同								

[0125] 表2:评价结果(改性的二水石膏的特性)

[0126]

	平均粒径(μm)	体积比重	白度	纯度 (%)
实施例 1	86	0.9	71	97.5
实施例 2	133	1.1		99.0
实施例 3	109	1.0		98.8
实施例 4	138	1.2	73	99.2
实施例 5	142	1.0		99.6
实施例 6	132	1.2		99.1
实施例 7	136	1.2	90	99.2
实施例 8	137	1.2	91	99.3
实施例 9	87	1.1		99.2
实施例 10	64	1.0		99.1
实施例 11	101	0.7		99.2
参考例 1	43	1.0		
参考例 2	50	0.7	87	99.1
参考例 3	重结晶未完成			
参考例 4	51	0.7		
参考例 5	58	0.9		
比较例	重结晶未完成			

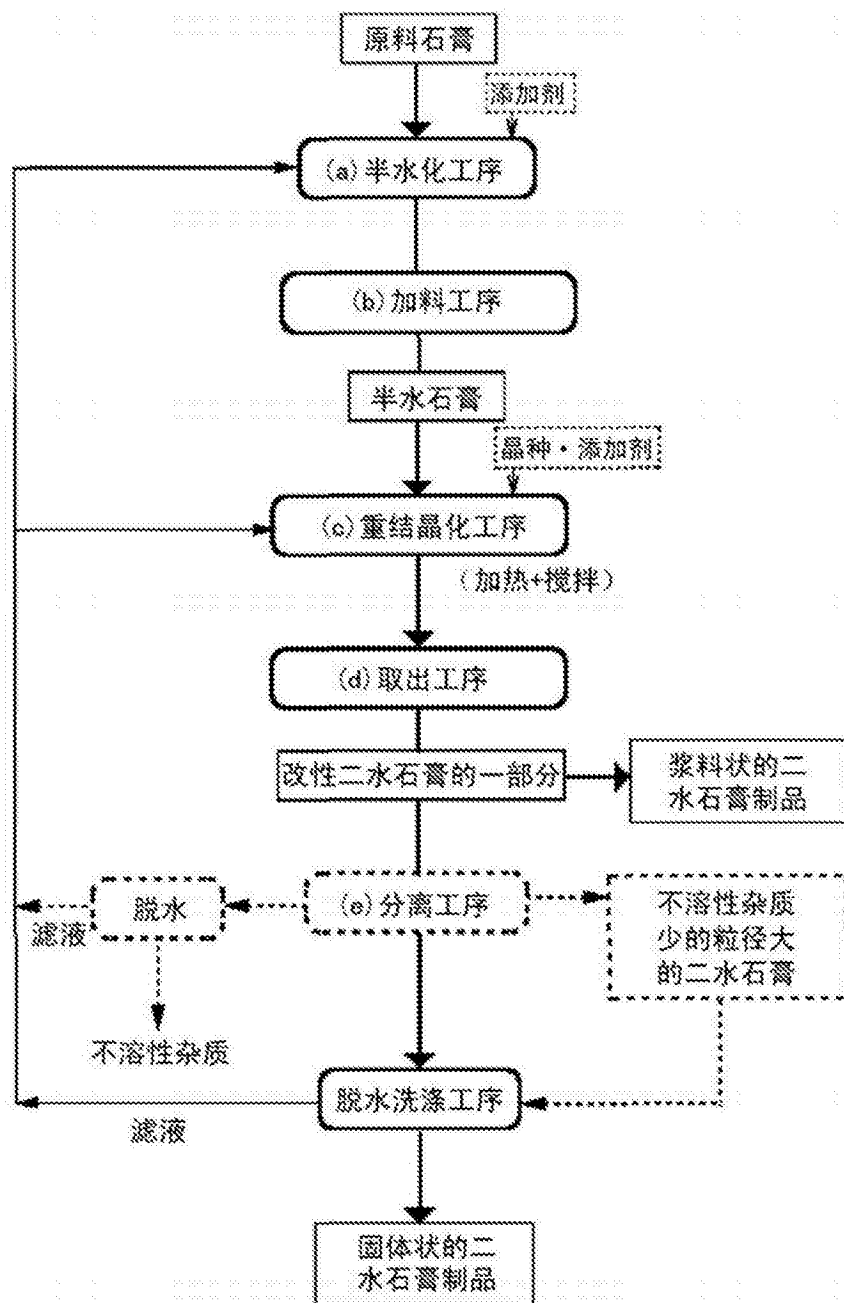


图1

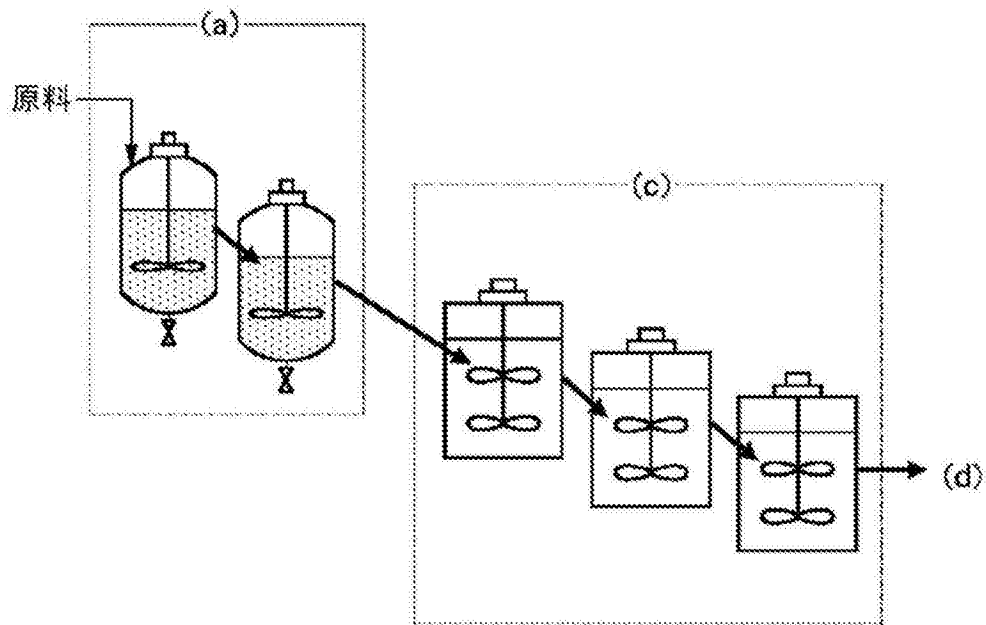


图2

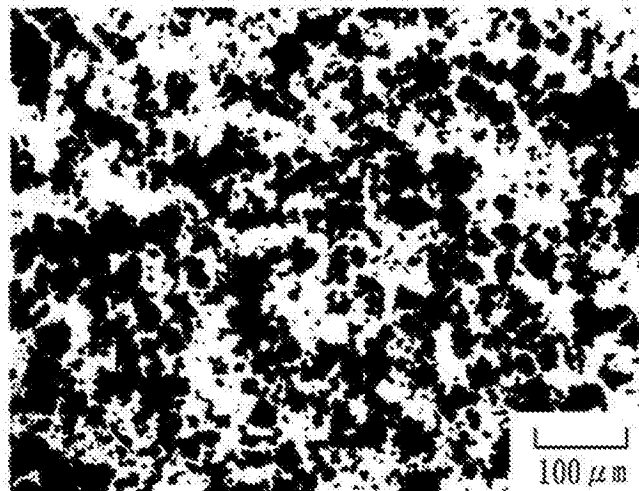


图3

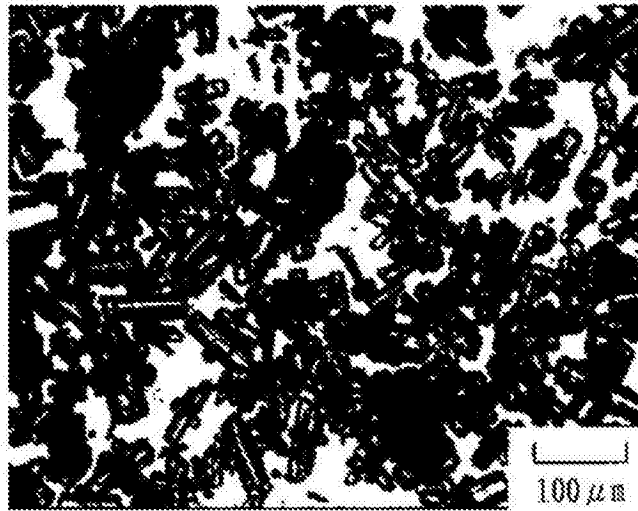


图4

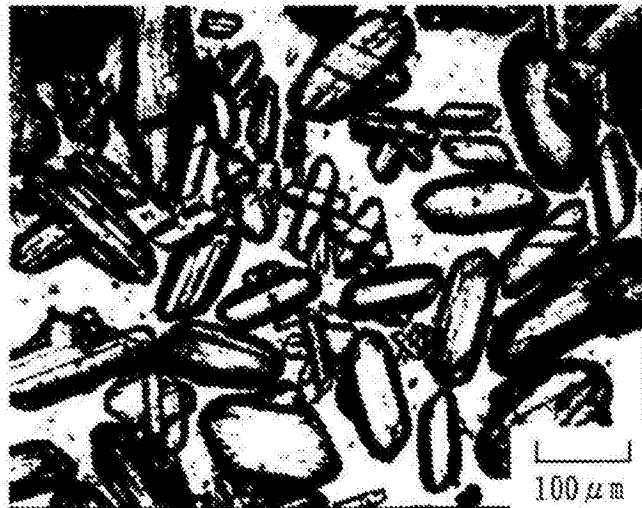


图5