

リン酸 α 型半水石膏の利用研究 (第 1 報)

基礎物性について

井 川 一 成
佐 藤 孝 男
菊 地 光 雄

Utilization of α -Hemihydrated Gypsum Obtained in the
Manufacture of Phosphoric Acid. Part I.

Physical Properties

Kazushige IGAWA
Takao SATO
Mitsuo KIKUCHI

Physical properties of α -hemihydrated gypsum obtained as by-product in the manufacture of phosphoric acid by the wet process have been studied. The title gypsum from our factory was found to contain phosphoric acid and sodium hexafluorosilicate as main impurities, which caused the set gypsum to be quite fragile. This drawback, however, could be modified to an appreciable extent by washing, drying, and grinding.

1. はじめに

当社のリン酸製造プロセスは、二水一水法であるから α 型半水石膏が副生する。この α 型半水石膏を現在は水和造粒してセメントの凝結調節剤として使用している。本石膏は白色度が高く、白色セメント用として珍重されているものの、 α 型半水石膏の特長を十分に生かした利用法ではない。

α 型半水石膏は高強度性を有していることから、低コストでありさえすれば種々の用途が考えられる。例えば、口過直後の付着水を有する α 型半水石膏ケーキ (以後 wet cake という) に適当量の水を加えて成型品をつくること、あるいは水和しないうちに乾燥して石膏プラスター、石膏ボード等に使用することも可能である。

リン酸 α 型半水石膏に関する研究はいくつかあるが、^{1) 2) 3) 4)} 原料リン鉱石から持込まれる種々の不純物、あるいはリン酸製造プロセスの違いなどによって副生する石膏の性状が異なるので、一概にその結果を当社のリン酸 α 型半水石膏にあてはめることは出来ない。

そこで、著者等は当社のリン酸 α 型半水石膏を有効利

用する目的から、物性等について種々しらべ基礎的知見を得たので以下報告する。

2. 実 験

〔1〕化学分析

(1) T- P_2O_5 (全リン酸)

石膏試料を硝酸に溶解し、モリブデン酸アンモニウムによる比色法で定量した。

(2) Na

原子吸光分光光度計で定量した。

(3) F

ドータイター-A L C, 硝酸セリウムによる比色法で定量した。

(4) T- H^+ (全酸分)

試料 5 g を 100 ml の水に入れ、フェノールフタレインを指示薬として NaOH で滴定した。

(5) pH

試料 5 g を 100 ml の水に入れ、かきまぜながら、投入 5 分後に測定した。

(6) 不溶解物 (Insol. Matter)

塩酸に溶解しないものを Insol. Matter とした。

(7) 付着水 (Free Water)

試料を採取後直ちにメタノールで洗浄し、45°C で乾燥してその重量変化から付着水を算出した。

含有率の表示は、wet cake 有姿に対する重量基準である。

[2] 物性試験

(1) 標準混水量

JIS R9112「陶磁器型材用セッコウの物理試験方法」に準じた。ただし、wet cake の場合は単なる使用量を意味し、付着水も含めて表示した。

(2) 凝結時間

JIS R9112 に準じた。

(3) ヌレ引張り強度

JIS R9112 に準じた。

(4) 比表面積

島津製作所製「粉体比表面積測定装置」

SS-100型 (恒圧式空気透過法) で測定した。

[3] Wet Cake の洗浄方法

遠心分離機を使って、wet cake 1 kg に対し、2 l の温水 (約70°C) で洗浄した。

[4] 乾燥方法

wet cake あるいは洗浄後の cake を容器に薄く広げ、130°C に保持した熱風循環式の乾燥機で30分間乾燥した。

[5] 粉碎方法

衝撃式の細川バンタムミルを使い、回転数14,000 rpm, アミ目 0.3mm で粉碎した。

3. 結果および考察

[1] リン酸 α 型半水石膏中の不純物

wet cake 中の主な不純物を分析した。試料の採取時間、採取箇所によって大きく変動する。リン酸液との分離工程での洗浄液のかかり方などで不純物含有量が異なってくるものと思われる。Table 1 に主な不純物の変動範囲を示した。リン酸分の含有量に比較して T-H⁺ (全

Table 1 Impurities in Wet Cake

T-P ₂ O ₅	0.05~0.30 wt %
Na	0.3 ~0.5 wt %
F	0.5 ~1.3 wt %
T-H ⁺	0.15~0.50 eq/kg
pH	1.5 ~2.0
Insol. Matter	0.8 ~1.5 wt %
Free Water	19~23 wt %

酸分) が高いこと、および Na, F の含有量が多いことから判断して、リン酸分以外に Na₂SiF₆ 等の酸性物質が含まれていると考えられる。したがって凝結時間、強度への影響が推察される。⁵⁾

[2] Wet Cake の物性

wet cake に適量の水を加えて混練後、型に流し込み凝結時間、ヌレ引張り強度を測定し、Table 2 の結果を得た。

Table 2 Physical properties of Wet Cake

No.	Consistency %	Setting Time		Tensile Strength kg/cm ²
		Initial min. sec.	Apparent Final min. sec.	
1	103	5 - 45	6 - 45	3.8
2	89	6 - 15	7 - 30	4.0
3	82	6 - 00	7 - 30	4.0

α 型半水石膏にしては多量の水が必要であった為に強度が低い。又、使用した水の量に比較しても強度があまり出ていない。Fig. 1 に文献より得た混水量とヌレ引張り強度の関係を図示した。^{6) 7)}

この低強度の原因は2つ考えられる。まず第1に、Fig. 2 に図示するように当社リン酸製造プロセスで副生する α 型半水石膏は、長径が 50~300 μ の棒状結晶である為に結晶が密に充填されず水の量が多量必要であること。第2は、リン酸分、Na₂SiF₆ 等の酸性物質が悪影響していること、等である。

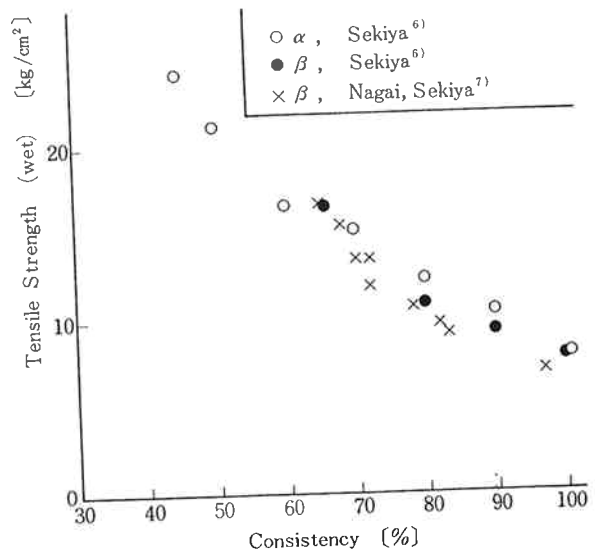
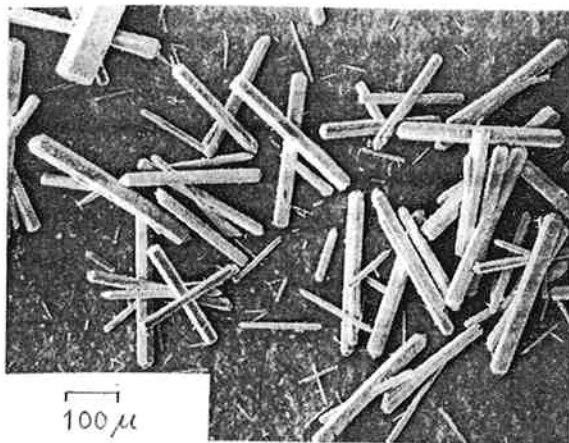
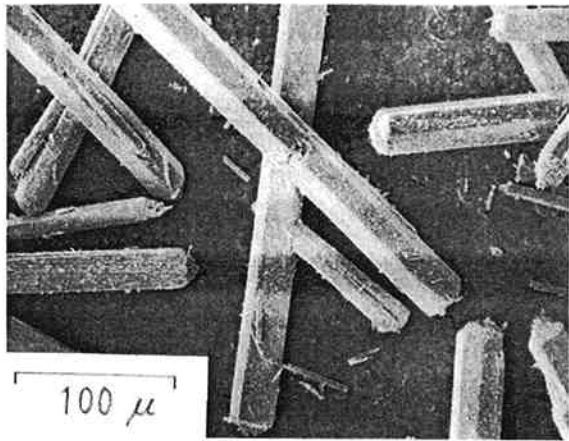


Fig. 1 Correlation between consistency and tensile strength



A



B

Fig. 2 Scanning-electronmicrographs of α -hemihydrated gypsum obtained in our phosphoric acid process.

[3] 洗浄, 乾燥および粉碎の効果

wet cake を温水洗浄後乾燥したリン酸 α 半水石膏,

Table 3 Effects of washing and grinding

Physical Properties	Wet Cake	Washed and Dried	Washed and Ground
Normal Consistency [%]	89	76	43
Setting Time [min.-sec.]			
Initial	6-15	3-15	2-10
Apparent Final	7-30	9-30	4-30
Final		25-55	24-20
Surface Area [cm ² /g]		2200	3400
Tensile Strength (wet, 2 hrs.) [kg/cm ²]	4.0		28.5

および同じく乾燥後更に粉碎したものの物性試験結果を Table 3 に示す。未粉碎のものは標準混水量が76%とかなり高い。洗浄, 乾燥後粉碎したものは標準混水量が43%となり, ヌレ引張り強度も 28.5 kg/cm² とかなり向上した。又, 粉碎することによって凝結時間が非常に早くなった。

種々の利用を考える場合は検討を要するであろう。

[4] まとめ

当社湿式リン酸製造工程で副生する α 型半水石膏に関する基礎的物性をしらべ, 次の知見を得た。

結晶が 50~300 μ の棒状で, 標準混水量が高いことおよび酸性不純物等の影響で強度が充分には出ず, そのままの利用は難しい。しかし洗浄, 乾燥, 粉碎等の後処理を行えば α 型半水石膏としての特長が充分出ることが分った。又, 凝結時間が一般の半水石膏に比べて非常に早いので, 建材などへの利用に際し工夫が必要であろう。

付記

本研究を行なうにあたり, 各部間の方々の御協力を得たことを感謝致します。

なお走査型電子顕微鏡写真の担当は, 解析研究部小河原謙介氏です。

文 献

- 1) 特公昭 45-7995.
- 2) 特公昭 49-14526.
- 3) 特公昭 47-43758.
- 4) 相沢; “工業と製品”, 54, 278 (1972).
- 5) 天津, 石原, 関; “石膏と石灰”, 27, 21 (1957).
- 6) 関谷; “石膏に関する工業化学的研究”, 208(1960).
- 7) 永井, 関谷; “窯業協会誌”, 59, [658], 141(1950).