

リン酸 α 型半水石膏の利用研究 (第2報)

後処理工程について

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 II.

Treatment Processes

Kazushige IGAWA
Takao SATO
Mitsuo KIKUCHI

As continuation of the preceding paper, treatment methods of α -hemihydrated gypsum obtained in the manufacture of phosphoric acid by the wet process have been described.

The results are summarized below;

- 1) Ground α -hemihydrated gypsum without previous washing possesses high hardening tensile strength.
- 2) Addition of calcium hydroxide to the above gypsum lowers the strength of set plaster.
- 3) Heating of the gypsum at 150°C results in the formation of II-form anhydrite.
- 4) Grinding of the title gypsum remarkably accelerates the setting time which, however, can be controlled by appropriate re-heating.

1. はじめに

当社の湿式リン酸製造工程で副生する α 型半水石膏について基礎的知見を前報¹⁾で述べた。

要約すれば、(1)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 とよぶ)に水を加えて成型品をつくっても強度が全く出ない、(2)しかし十分な洗浄を行ない乾燥、粉砕すれば標準混水量も低くなり、 α 型半水石膏の強度を示す。(3)ただし、凝結時間が一般の半水石膏に比べて非常に早い。

このように、リン酸 α 型半水石膏を建材その他に利用しようと思えば、洗浄、乾燥、粉砕等の後処理工程が必要となる。半水石膏の物性に与える不純物の影響、粉砕の影響らについての研究はいくつかあるが^{2) 6)}、本報告でのべるリン酸 α 型半水石膏にあてはめることは出来ない。それは、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種々異なるからである。

そこで著者等は、当社の湿式リン酸製造工程で副生する α 型半水石膏の後処理工程の条件設定の意味から、洗浄方法、乾燥温度、粉砕条件等が物性に与える影響についてしらべたので以下報告する。

2. 実 験

〔1〕 試験方法

1 T-H⁺ (全酸分)

試料 5 g を 100ml 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。

2 PH

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

3 結合水 (Combined Water)

試料が加熱直後のものであれば、そのまま赤外線水分計で測定した。付着水を有するものは、メタノールで洗浄し、45°Cで乾燥後赤外線水分計で測定した。

4 全水分 (Total Water)

試料をそのまま赤外線水分計で測定し、結合水と付着水の含量を全水分とした。

5 標準混水量

JIS R 9112「陶磁器型材用セッコウの物理試験方法」に準じた。ただし、凝結時間の早いもの場合は測定中に固ることがあるのでクエン酸ナトリウム水溶液を用いた。

6 混水量 (Consistency)

使用水量を意味する。凝結時間、強度の測定に際し水への試料の投入は、30秒で行なった。

7 凝結時間

JIS R9112に準じたが、(6)に記載したとおり、水への試料の投入は、30秒で行なった。

8 ヌレ引張り強度

(7)に同じ

9 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。

[2] 洗浄実験

500gのwet cakeをガラスフィルターにとり、250mlの温水又は0.02wt%—Ca(OH)₂水溶液で吸引しながら洗浄する。約20gを試料としてとった後、更に250mlの洗浄液で洗う。以下同様の操作をくり返した。試料はT-H⁺を測定した。

又、物性への影響をみる場合は、wet cake 500gに対して750mlの温水又は0.02wt%—Ca(OH)₂水溶液(いずれも約70°C)を用いて洗浄後、130°Cに保持した熱風循環式乾燥機で1時間乾燥し、更に衝撃式の細川バンタムミル(14000rpm—0.3mm)で粉碎後、130°Cで30分間再加熱し、一晚室内で熟成して物性試験に供した。

比較の意味で、洗浄しないもの、あるいは洗浄せずにCa(OH)₂粉末をwet cakeに対して1wt%混合したものを同様処理して試験した。

[3] 乾燥実験

(1) 設定温度80~130°Cの場合

wet cake 1.5kgを遠心口過器にとり、2lの温水を使って洗浄し、更に0.02wt%—Ca(OH)₂水溶液2lで洗浄後、容器にうすく広げて、設定温度に保持した熱風循環式の乾燥機で乾燥した。

乾燥機に入れるまでに要した時間は、wet cake 採取

後約7分であり、洗浄後の付着水は5~7wt%(湿量基準)であった。

設定時間になったら、一部をとり出し直ちに結合水を測定する。又、生成したⅡ型無水石膏をおおよそ定量する目的で充分量の水に入れかきませ、水和させ、2時間後に結合水をしらべた。2水石膏の結合水を示さないのはⅡ型無水石膏が生成したと判断し、その生成量を算出した。

(2) 設定温度が150~170°Cの場合

(1)の80°Cにおける乾燥実験で得た乾燥試料を更に150°C、170°Cで加熱した。以下は(1)と同様である。

(3) Ⅲ型およびⅡ型無水石膏の定量

乾燥後の結合水(x wt%)と乾燥試料を充分な水に入れ水和させ、2時間後の結合水(y wt%)とから算出した。なお石膏の純度は無視した。

無水石膏の含有量

$$= \left(1 - \frac{x}{6.19}\right) \times 100 \text{ [wt\%]}$$

Ⅱ型無水石膏の含有量

$$= \frac{(20.9 - y)}{(26.3 - 0.26y)} \times 126 \text{ [wt\%]}$$

[4] 粉碎実験

[3]の乾燥実験で得た試料(110°C—1時間)を使い粉碎実験をした。未粉碎試料200gを衝撃式の細川バンタムミルで回転数14,000r.p.mに統一し、アミ目を1.0~0.3mmと変え、粉碎条件による違いをみた。

又、未粉碎試料200gを磨砕式の自動乳鉢を使って粉碎し、時間の影響をみた。

[5] 熟成実験

[4]の粉碎実験で得た粉碎試料を130°Cに保持した熱風循環式乾燥機で2時間加熱しⅢ型無水石膏にした(半水石膏がまだ残っている)。それを湿度72%に調節した容器に入れ、半水石膏への戻りをしらべた。市販の焼石膏も同様に加熱し比較した。

又、[4]の粉碎実験と同様にして調製した粉碎試料をⅡ型無水石膏が生成しない条件で再加熱し一部Ⅲ型無水石膏とした。放冷後直ちに物性試験を行なった。使用した水の量は、半水石膏への水和分を考え、Ⅲ型無水石膏の含有量に比例して若干増した。

[6] 再加熱実験

[4]の粉碎実験と同様の操作で得た粉碎試料(細川バンタムミル使用)を容器にうすく広げて、設定温度に保持した熱風循環式乾燥機に入れ再加熱した。設定時間になったらとり出し、湿度72%で一晩熟成後、凝結試験を行なった。

3. 結果と考察

[1] wet cake の洗浄と物性への影響

wet cake を温水又は Ca(OH)₂ 水溶液 (共に約70°C) で洗浄し, 必要洗浄液量をしらべた。

Fig. 1 に示すように, どちらの場合も wet cake 1 kg 当り 1 l でほとんどの酸分が除かれている。

又, 物性への影響をしらべてみたが, Table 1 に示すように, スレ引張り強度は温水洗浄のものが一番高い強度を示した。洗浄しないものは, 23.1 kg/cm² と若干低い程度でそれ程悪くはなかった。

洗浄せずに Ca(OH)₂ 粉末を添加したものは, 13.8 kg/cm² とかなり低強度であった。付着酸分そのものはそれ程, 強度的に悪影響しないが, 中和の意味で加えた

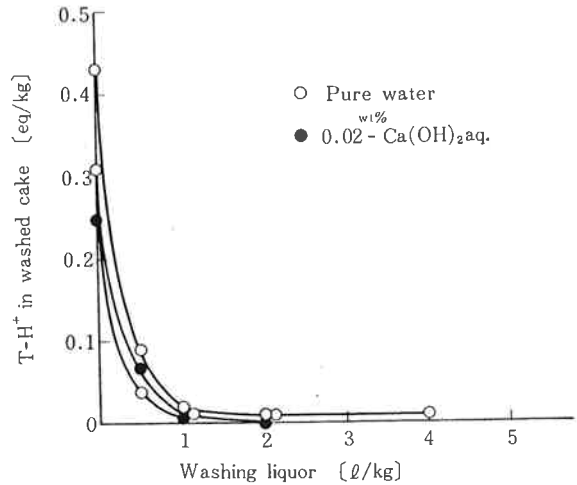


Fig. 1 Correlation between volume of washing liquor and T-H⁺ in washed cake

Table 1 Effects of washing or addition of Ca(OH)₂

Washing or Addition of Ca(OH) ₂	No.	T-H ⁺ [eq/kg]	N. C. [%]	Setting Time* [min-sec]		Tensile Strength** [kg/cm ²]	
				Initial	Apparent Final		
None	1	0.23	56	1-30	3-15	21.5	
	2	0.31	51	2-40	5-00	23.8	
	3	0.23	59	1-30	3-00	24.5	
	4	0.35	53	1-40	3-40	23.5	
	5	0.37	46	2-15	4-10	22.0	
	av.				1-55	3-49	23.1
by Pure Water	6	0.02	55	2-10	3-30	27.3	
	7	0.01	54	3-10	6-30	26.0	
	8	0.01	49	2-50	5-10	24.5	
	9	0.02	56	3-00	5-30	25.2	
	10	0.01	46	2-35	4-55	22.2	
	av.				2-45	5-07	25.0
by 0.02% Ca(OH) ₂ aq.	11	0.01	55	2-20	4-15	23.3	
	12	0.01	54	2-15	5-05	26.1	
	13	0.01	51	2-30	5-00	24.0	
	14	0.01	45	2-50	5-20	21.9	
	15	0.01	47	2-35	5-10	24.0	
	av.				2-29	4-58	23.9
Addition of Ca(OH) ₂	16	pH 10.1	65	2-05	3-45	14.1	
	17	9.4	68	2-40	4-30	14.1	
	18	3.3	73	1-45	3-00	13.0	
	19	10.5	65	2-20	4-30	13.9	
	av.				2-13	3-56	13.8

* Consistency 50%

** Wet Strength after 2 hrs.

Ca(OH)₂ と何んらかの作用をして低強度の原因となると思われる。

工業的には、wet cake を洗浄せずに Ca(OH)₂ を加えて中和後乾燥する方法が望ましいと考えられるが、不着酸分の変動が激しく中和のコントロールが難しいことに加えて、低強度となるので物性的にも好ましくないと判断される。

〔2〕乾燥温度の影響

付着水を有する半水石膏を乾燥する場合は、温度が低すぎれば二水石膏が生成し³⁾、高すぎれば無水石膏が生成する^{4) 5)}。比較的純粋な α 型半水石膏を得ようとしたら、半水石膏に戻らないⅡ型無水石膏が生成しない温度で、しかも乾燥中に二水石膏が出来ないのは勿論のこと洗浄工程などでわずかに二水石膏が出来ても、乾燥中に半水石膏になる位の温度で乾燥しなければならない。

結果を Table 2 に示すが、150°C でも1時間以上加熱をつづけるとⅡ型無水石膏が生成している。130°C であるとⅡ型はほとんど生成しないがⅢ型無水石膏が時間の経過と共に増えている。

〔3〕熟成速度およびⅢ型無水石膏の影響

乾燥時にどうしてもⅢ型無水石膏が生成するので、半

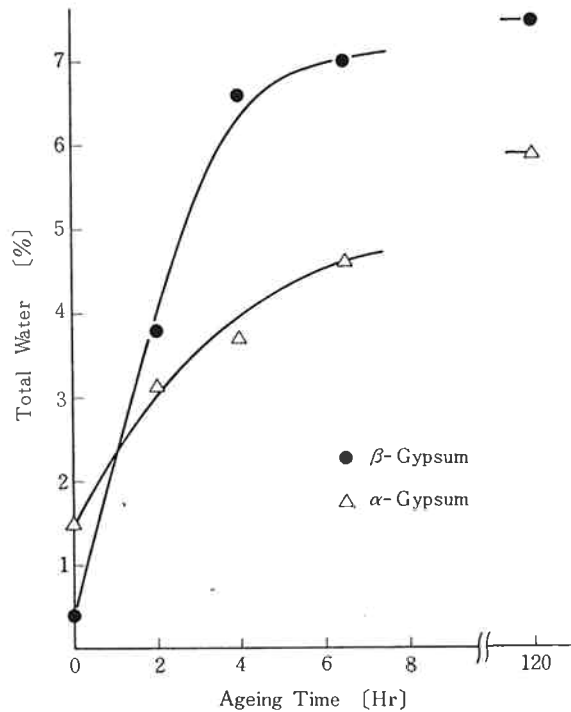


Fig. 2 Correlation between ageing time and total water

Table 2 Influence of heating temp.

Heating		Combined Water after Heating [%]	Combined Water after Hydration [%]	Formation of Anhydrite [%]	
Temp. [°C]	Time [hr]			III CaSO ₄	II CaSO ₄
170	1	0.3	15.5	65	30
150	1	1.0	19.6	75	10
150	3	0.4	17.2	70	20
130	0.5	4.1	20.5	35	0
130	1	3.9	21.0	35	0
130	2	1.9	19.8	65	5
130	3	1.2	21.1	80	0
110	1	5.5	20.8	10	0
80	1	6.8		0	0

Table 3 Influence of III-CaSO₄ on the setting time or strength

Sample		Consistency [%]	Setting Time [min-sec]			Tensile Strength [kg/cm ²]
Combined Water [%]	Content of III-CaSO ₄ [%]		Initial	Apparent Final	Final	
5.9	5	45	5-50	9-20	33-00	22.2
3.5	55	48	6-00	8-15	25-10	22.0
1.6	80	50	6-00	8-20	24-00	25.4

水石膏へ戻る速度を焼石膏の場合と比較した。又、完全には戻らないまま使用することもあり得るので物性への影響もみた。Fig. 2 に示すように、焼石膏の場合は約4時間で戻るのはに対し、本 α 型半水石膏の場合はかなり遅いことが分った。結晶がち密な為であろう。

又、Table 3 に示すように、Ⅲ型無水石膏は、重要視する程には影響しないようである。したがって、乾燥によって生成したⅢ型無水石膏も必ずしも完全に半水石膏に戻さなくてもそのまま使用出来る。

[4] 粉碎条件の影響

すでに述べた結果から、wet cake をそのまま成型しても強度が充分出ない最大の原因は、洗浄の有無ではなく粉碎したかしないかの違いにあることが分った。そこ

Table 4 Effect of grinding on the normal consistency

Grinding		Normal Consistency [%]	Surface Area [cm ² /g]
Type of machine	Condition		
Hosokawa	rpm mm		
	14000 -1	43	3400
Bantam Mill	14000 -0.8	42	3200
	14000 -0.3	41	3200
Mortar Mill	mins.		
	5	47	3100
	15	44	3900
	30	43	4400
	60	43	5200
	240	46	4800
	300	47	5500
None		76	2200

で粉碎条件によって物性がどのように変化するのか、標準混水量と比表面積を測定することによって判断してみた。

結果を Table 4 に示すが、衝撃式の粉碎機の場合は、多少条件を変えてもあまり差はない。乳鉢式の粉碎機では、粉碎時間が長すぎると微粉化が起り標準混水量が高くなる傾向にある⁶⁾。

なおこれらの粉碎試料は凝結が非常に早く、JIS法では標準混水量を測定出来なかったもので、クエン酸ナトリウム水溶液を用いた。

[5] 再加熱の効果

粉碎試料の凝結時間は非常に早いのが、若干再加熱すると凝結時間が遅くなる傾向にあったのでその効果をしらべた。Table 5 に示すように、加熱温度を高くしてゆくと凝結時間はかなり遅くなる。加熱温度、時間、結合水から判断してⅡ型無水石膏は生成していないと判断される。再加熱の効果の理由については、粉碎によって結晶内部から出た促進性物質が再加熱によって無害化したのか、あるいは活性な粉碎結晶面が再加熱によって不活性化した為と考えられるが、明らかではない。

4. ま と め

当社の湿式リン酸製造工程で副生する α 型半水石膏の後処理工程、即ち洗浄、乾燥、粉碎、再加熱、熟成等について検討した。

洗浄によってリン酸、 Na_2SiF_6 等の酸分を必ずしも除去しなくても、乾燥後に粉碎さえ行なえば、強度はそれ程低くない。しかし $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えると強度は極端に低下する。温水で洗浄するのが強度的には一番好ましかった。

Table 5 Effect of re-heating on the setting time

Heating		Combined Water* [%]	N.C. [%]	Setting Time [min-sec]		
Temp. [°C]	Time [min.]			Initial	Apparent Final	Final
None			45	2-10	4-30	24-20
90	30	6.0	45	3-20	6-35	27-25
100	30	5.1	45	3-40	7-05	28-00
110	30	5.3	46	5-50	9-00	28-50
120	30	3.9	47	5-50	9-00	29-35
130	30	3.8	44	6-30	10-10	31-10
150	5	5.0	45	6-10	10-40	41-30
170	5	4.0	45	5-40	9-30	32-50
190	5	3.8	45	7-30	10-30	33-40

* Soon after heating

乾燥温度が150°Cになると容易には水和しないⅡ型無水石膏が生成するので、130°Cで乾燥するのが良かった。

粉碎は重要な意味をもち、粉碎しなければ標準混水量は80%前後とα型半水石膏の特長を示さない。粉碎すると40%近くまで低下し、強度も充分出る。粉碎条件が多少変化してもほとんど変わらない。

なお粉碎によって凝結時間が非常に早くなるが、粉碎物を再加熱すると遅くなることが分った。

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。

文 献

- 1) 井川, 佐藤, 菊地; “東洋曹達研究報告” 19, 55 (1975).
- 2) 天津, 石原, 関; “石膏と石灰” 27, 21 (1957).
- 3) 村上; “石膏と石灰” 3, 119 (1951).
- 4) 関谷; “石膏”, 69 (1965).
- 5) 特公昭47—43758.
- 6) J. J. Eberl, A. R. Ingram; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1061 (1949).