

リン酸 α 型半水石膏の利用研究 (第 3 報)

改質方法と石膏ボードへの利用について

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 3)Modification of α -Hemihydrated Gypsum for Gypsum BoardKazushige IGAWA
Takao SATO
Mitsuo KIKUCHI

The title gypsum can be modified to a hemihydrated gypsum good for use as material in board products. The method involves a partial rehydration of α -hemihydrate to dihydrate, followed by heating of the mixed gypsum at around 130°C and grinding.

Good properties, low energy cost, and ease of access in quantities make the modified gypsum an attractive material for low bulk density gypsum board (0.7 to 0.8 g/cm³).

1. はじめに

湿式リン酸製造工程で副生する石膏は、そのプロセスによって二水石膏である場合と α 型半水石膏である場合とがある。石膏を多量に消費する石膏ボードには前者の二水石膏を焼成して得た β 型半水石膏を主に使用しており、後者の α 型半水石膏は全く使われていないのが実状である。

一般に α 型半水石膏は標準混水量が低く、高強度を要求されるものを造る場合には適しているが軽量な成型品を造る場合にはかなり高度な軽量化技術を必要とし不適である。特に現在市販されているような嵩密度 0.75 g/cm³ 程度の石膏ボードを α 型半水石膏から造ろうと思っても、 β 型半水石膏を使用する場合に採用している通常の軽量化技術では造れない。

著者らは、当社のリン酸工場で α 型半水石膏を副産しているのでその利用研究を行なって来た。基礎物性については第 1 報¹⁾ で、後処理工程については第 2 報²⁾ で発表した。本報は、リン酸 α 型半水石膏の利用研究の第

3 報である。

リン酸 α 型半水石膏から石膏ボードをつくる研究は為されている³⁾⁴⁾ が著者らの検討によると、これらの方法では比較的嵩密度の高い石膏ボードしかできず、現在市販されているような嵩密度 0.75 g/cm³ 前後の軽量石膏ボードは得られないものと判断される。本報告は、湿式リン酸工場で副生するいわゆるリン酸 α 型半水石膏から軽量石膏ボードをつくる方法として、半水石膏の改質方法を見出したので以下報告するものである。

2. 実 験

〔1〕リン酸 α 型半水石膏の後処理方法

湿式リン酸工場で副生した付着水を有する α 型半水石膏ケーキ (以後 wet cake という) 1kg 当り 2 ℓ の水で洗浄し遠心口過後、連続型のバドルドライヤーで粉体の温度が 130°C に保持されるように乾燥する。更に衝撃式の粉碎機 (回転数 14,000rpm, アミ目 0.3mm) で粉碎した。乾燥前の付着水量は 17% (乾量基準)、乾燥前の結合水量は 6.5%、乾燥後の結合水量は 5.0% であ

Table 1 Properties of α -hemihydrated gypsum (T_α) obtained in our phosphoric acid process.

Normal Consistency	[%]	40
Surface Area	[cm ² /g]	3,700
Setting Time		
(Initial	[min.-sec.]	3-50
Apparent Final	[min.-sec.]	6-00
Final	[min.-sec.]	28-00
Hydration		
(After 15min.	[%]	55
After 30min.	[%]	87
Tensile Strength	[kg/cm ²]	29.0
(wet, 2hr.)		
Combined Water	[%]	6.0
Total-P ₂ O ₅	[%]	0.10
Soluble-P ₂ O ₅	[%]	0.02
F	[%]	0.5
pH	[—]	5.4

った。なおこのようにして得られた比較的純粋な α 型半水石膏を記号で T_α と示す。 T_α の物性については **Table 1** にあげた。

〔2〕 リン酸 α 型半水石膏の改質方法

wet cake 1kg 当り 2ℓ の水で洗浄し遠心口過後付着水量が 25% (乾量基準, 以下付着水の表示は乾量基準で行なう) になるように水を加えてからかるく手でもみほぐしたケーキ約 2kg を設定時間だけ室温下に放置後 130°C に維持した熱風循環式の乾燥機に 1 時間静置して乾燥, 脱水を行なわれ, 更に衝撃式粉砕機 (特に表示がなければ回転数 14,000rpm, アミ目 0.3mm) で粉砕した。この方法によって放置時間を種々変えて改質率の異なる半水石膏を造った。

なおパイロットプラントによる改質方法は次の通りである。上記と同様の洗浄ケーキに付着水量が 25% になるように水を加え, 30秒間攪拌機でよく混ぜ, 更に10分間あるいは15分間放置してから連続型のパドルドライヤーで粉体の温度が 130°C に保持されるようにして乾燥, 脱水し, 更に上記と同様に粉砕した。乾燥前の結合水量は 10.6% あるいは 12.8% で, 乾燥, 脱水直後の結合水量はいずれの場合も 5.2%, 使用する時点では同じく 6.0% であった。なおこのようにして得た改質半水石膏を記号で $T_{\alpha\beta}$ と示す。 $T_{\alpha\beta}$ の物性については **Table 2** にあげた。

〔3〕 改質率 (Modification Degree)

乾燥前の結合水から何モル % が二水石膏に転移した

Table 2 Properties of modified hemihydrated gypsum ($T_{\alpha\beta}$)

		$T_{\alpha\beta-26}$	$T_{\alpha\beta-40}$
Combined Water			
before drying	[%]	10.6	12.8
Modification degree	[%]	26	40
Normal Consistency	[%]	60	70
Surface Area	[cm ² /g]	6,000	8,000
Setting Time	[min.-sec.]		
(Initial		3-30	4-20
Apparent Final		5-55	6-15
Final		20-20	19-30
Hydration	[%]		
(After 15min.		70	68
After 30min.		90	88

かを算出し, その値をそのまま改質率とした。例えば乾燥前の結合水量が 10.6% であれば, 二水石膏へ転移したのは全体の 26.4% であるから改質率は 26.4% である。ただし不純物などは無視した。

〔4〕 石膏ボードの試作テスト

半水石膏 100 部と新聞古紙 1 部, デキストリン 0.6 部, 硫酸バンド 0.5 部, 二水石膏粉砕物 1~2 部とを所定量の界面活性剤水溶液を泡立てて造った泡液と水とですばやく攪拌して適度な状態の泥漿としボード用原紙間に流し込み, 厚さ 9mm の石膏ボードを成型した。泥漿を調製してから 30 分後に乾燥機に入れ 80°C で充分乾燥した。

〔5〕 石膏ボードの原紙接着性試験

〔4〕で試作した石膏ボードのほぼ中央部を切りとり, 原紙を手でひっぱってみて市販品並みに良く接着しているものを 1 と表示し, ほとんど接着していないものを 5 と表示し, 以下その程度に応じて 2~4 と分けた。なお表示は石膏ボードのオモテウラを並べて示すこととし目標は (1-1) である。

〔6〕 嵩密度の測定

接着性試験に先立ち, 〔5〕で切りとった石膏ボードの大きさ, 重さを測定して嵩密度を算出した。

〔7〕 水和率の測定

〔4〕で試作した石膏ボードの一部を乾燥せずに室温下に放置しておき設定時間近くなったら原紙をはぎとり石膏部分をナイフで細かく削り, 設定時間になったらメタノール中に入れ水和をストップさせ, 別後に結合水を測定し水和率を算出した。

〔8〕 使用した β 型半水石膏

リン酸二水石膏を焼成して造ったもので、石膏ボードの製造に通常使用しているものである。Table 3 にその物性値を示した。なおこの β 型半水石膏を記号で B_β と表わす。

Table 3 Properties of β -hemihydrated gypsum (B_β) for gypsum board.

Normal Consistency	[%]	80
Surface Area	[cm ² /g]	7,100
Setting Time		
(Initial	[min.-sec.]	5-00
Apparent Final	[min.-sec.]	8-05
Final	[min.-sec.]	19-50
Hydration		
(After 15min.	[%]	81
(After 30min.	[%]	98
Tensile Strength	[kg/cm ²]	8.5
(wet, 2hr.)		
pH	[-]	5.6

[9] 使用した泡剤 (Foaming Agent)

(1) MF

米国 ONYX 社製のミリホームで、1.5% 水溶液にして使用した。

(2) DBS

界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダで、1% 水溶液にして使用した。

[10] その他

その他については前報¹⁾²⁾ で述べた方法を採用したので省略する。

3. 結 果

[1] リン酸 α 型半水石膏から軽量石膏ボードの製造

Table 1 に示すリン酸 α 型半水石膏(T_α) から石膏ボードを試作したが、Table 4 に示すごとく単に軽くすることはできるが原紙との接着性が伴わず、0.83g/cm⁴ 以下に軽量化することは接着性が不良となりできない。

更に MF, DBS 以外の界面活性剤数十種類についてテストしたが上述の結論は変わらなかった。又 DBS の場合は、著しい水和阻害を受けて完全に水和するまでに時間を要するので生産性が低下し設備的な面からも難しいと云える。なお MF を使った場合でも、Table 6 の B_β に比較して15分後の水和率にかなりの差があることからいって従来の β 型半水石膏(B_β) の時のようには高い生産性を上げることはできないと判断される。水和の促進剤についても種々検討してみたが結論を変えるには至らなかった。

[2] リン酸 α 型半水石膏の改質

前述したごとく、リン酸 α 型半水石膏から嵩密度 0.7 ~ 0.8g/cm³ の軽量石膏ボードをつくると、(1)接着性の悪いボードができる、(2)泡剤の為に水和阻害を受け短時間での水和が不十分であるなどの欠点を有し、工業的には難しいと判断した。その対策としてはリン酸 α 型半水石膏を改質する以外にはないと考えた。

改質の方法としては、(1) β 型半水石膏と混ぜて使う、(2)リン酸 α 型半水石膏を完全に β 型にしてしまう、(3)その他、が考えられる。(1)については、多量の β 型半水石膏を加えなければならず、リン酸 α 型半水石膏を使うという本来の意味がなくなる。(2)については、リン酸 α 型半水石膏を完全に β 型にするのがなかなか大変であっ

Table 4 Gypsum board from T_α .

		1	2	3	4	5	6
Forming Agent		MF	MF	MF	MF	DBS	DBS
	[g/100g- T_α]	0.18	0.19	0.15	0.13	0.12	0.05
Water	[g/100g- T_α]	57	56	42	49	51	40
Setting Time	[min.-sec.]						
(Initial		2-10	2-25	2-10	1-45		3-20
Apparent Final		3-30	4-00	3-30	2-45		15-00
Hydration	[%]						
(After 12min.		64	66				
(After 15min.		75	78			42	
(After 30min.		91	93				39
Bulk Density	[g/cm ³]	0.75	0.80	0.85	0.87	0.80	0.82
Adhesion Degree		2-3	1-2	1-1	1-1	3-4	3-3

た。などの理由からその他の方法を考えなければならなかった。

著者らは、リン酸 α 型半水石膏の後処理方法について検討している過程で次の事実を見つけた。即ち、付着水を有する α 型半水石膏を乾燥するのに時間をかけすぎたりすると得られた製品の標準混水量が高くなり、 α 性が少なくなるが、水和性が比較的良くなるという現象にぶつかった。これは、付着水を有する状態で時間を経た為の一部が水和し、それが乾燥機中で脱水して半水石膏になった為と思われる。このようにして生成した半水石膏は β 型であろうことは容易に推定されることである。この事実から、うまくいけば非常に簡単な装置を追加するだけでリン酸 α 型半水石膏を改質できる可能性を見出し、2〔2〕で述べたような改質方法を完成した。

〔3〕 改質条件について

リン酸 α 型半水石膏の wet cake は、0.15~0.50eq/kg の付着酸を有している。Fig. 1 は消石灰を1% 添加し

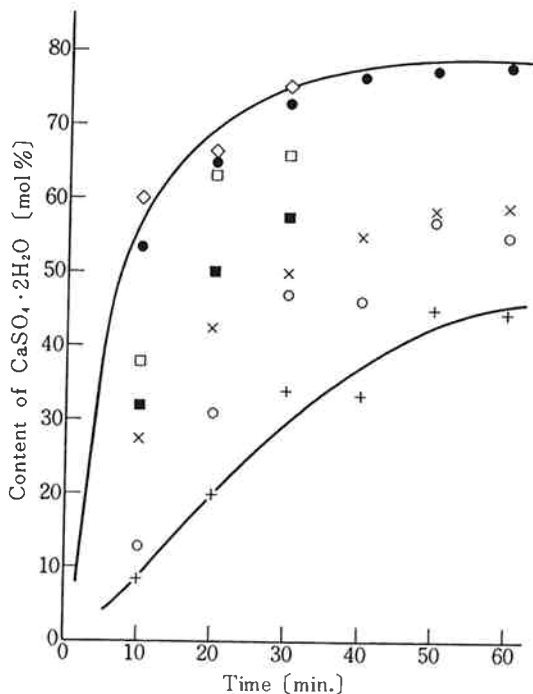


Fig. 1 Hydration velocity of wet cakes.

た wet cake の水和速度を示すものである。サンプリングした wet cake によって水和速度が大きく変動しており、このような変動があれば改質後の物性を一定にコントロールすることは実際上不可能であるので、wet cake を水で洗浄することが必要である。Fig. 2 は洗浄した wet cake の水和速度を示すものであるが、実用的にはほぼ一定したケーキが得られる。これらは、付着水量 14~28% を有するケーキを室温下に静置した時の水

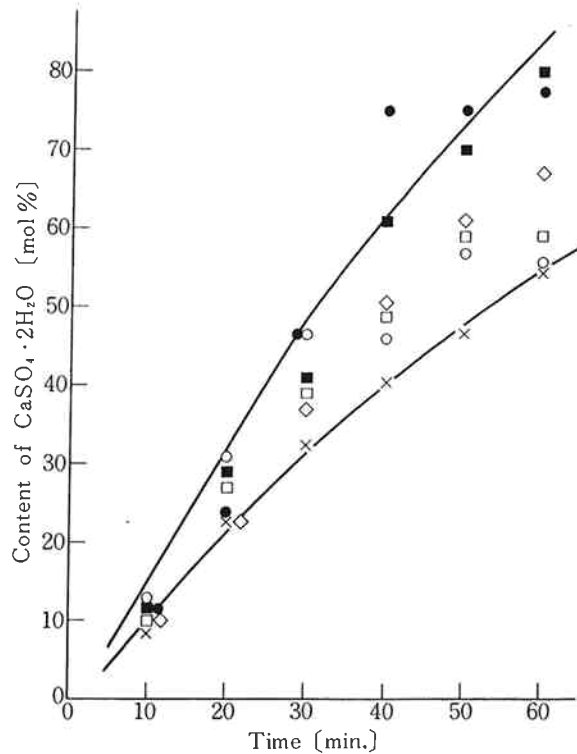


Fig. 2 Hydration velocity of washed wet cakes.

和速度を示す。

洗浄した wet cake を攪拌しながら放置すると水和速度が速くなり、放置時間を短縮することができる。結局改質条件を 2〔2〕で述べたように定めた。又乾燥、脱水条件、粉碎条件については前報²⁾の結果から決定した。

〔4〕 改質された半水石膏 ($T_{\alpha\beta}$) について

水洗したケーキを一定時間放置(攪拌又は静置を意味する)すると約 25% 前後の付着水分によって α 型半水石膏が水和し二水石膏となる。この程度の付着水のもとでは 40~50% 水和してもケーキ全体が固結してその後の処理工程の障害になるということにはなかった。

一部水和した石膏を乾燥、脱水してほぼ完全な半水石膏とするが、その温度は 130°C 前後が良い。乾燥、脱水した半水石膏を粉碎すると目的の改質半水石膏 ($T_{\alpha\beta}$) を得る。この $T_{\alpha\beta}$ の物性は、ケーキの放置時間即ち二水石膏への転移率更に言い換えれば改質率によって大きく異なり、目的に応じて放置時間を調節すべきである。

Fig. 3 に改質率と標準混水量の関係を図示した。20% 改質すると 48~58% のものを、40% 改質すると 60~70% のものを得る。 T_{α} に B_{β} を混ぜて標準混水量 60~70% のものにしようと思うと 60~80% の含有量になるように B_{β} を混合しなければならない。

泡剤として DBS を使用すると T_{α} の場合は著しい水和阻害を受けることをすでに述べたが、Fig. 4 に示すよ

うに改質が進むにつれて水和性が改良され、約 40% の改質でもはや DBS の水和阻害を受けないと云える。

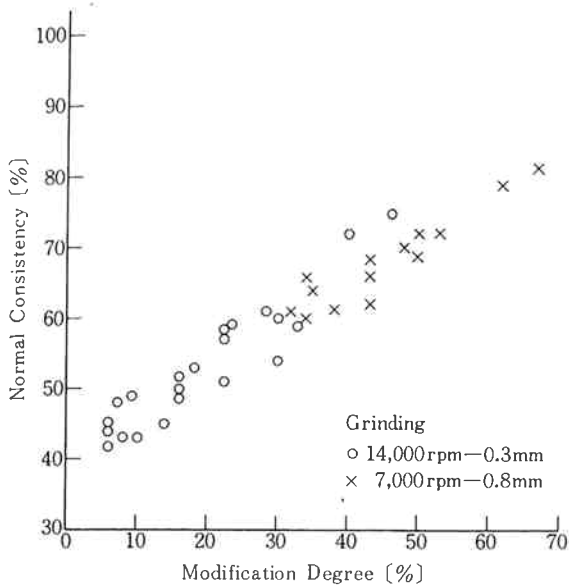


Fig. 3 Correlation between modification degree and normal consistency.

[5] 改質半水石膏 ($T_{\alpha\beta}$) から軽量石膏ボードの製造

26% 改質した $T_{\alpha\beta}$ -26 と 40% 改質した $T_{\alpha\beta}$ -40 とから軽量石膏ボードを試作した。その結果を Table 5 に示す。 $T_{\alpha\beta}$ -26 は $0.69\text{g}/\text{cm}^3$ まで軽量化すると若干接着性が低下してくるが、 $T_{\alpha\beta}$ -40 になると $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ まで軽量化しても良好であり、更に水和性も 12分で 94% の水和率を示し、 B_{β} から製造する軽量石膏ボードに比

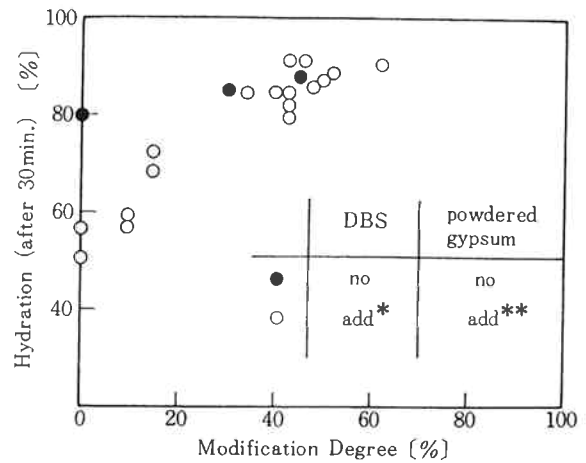


Fig. 4 Correlation between modification degree and hydration degree.

* $0.05\text{g}/100\text{gs. } T_{\alpha}$ or $T_{\alpha\beta}$
 ** $2\text{g}/100\text{gs. } T_{\alpha}$ or $T_{\alpha\beta}$

べて何んら遜色のないことが分かる。更に良いことは、ボード製造に際して使用する水の量が少なくてすみ、その結果ボードの乾燥に際してのエネルギー消費が少なくてすむ利点を有している。

4. 考 察

リン酸 α 型半水石膏をわずかな付着水を有する状態で放置すると一部二水石膏に水和する。充分量の水の中で生成したのではないから半水石膏の表面上にあるいは表面近くの内部に、半水石膏の結晶原形を保ったまま生成する。その一部水和した半水石膏を乾燥・脱水すると

Table 5 Gypsum board from $T_{\alpha\beta}$

	1	2	3	4	5
$T_{\alpha\beta}$	$T_{\alpha\beta}$ -26	$T_{\alpha\beta}$ -26	$T_{\alpha\beta}$ -40	$T_{\alpha\beta}$ -40	$T_{\alpha\beta}$ -40
Foaming Agent	MF	MF	MF	MF	DBS
[g/100g- $T_{\alpha\beta}$]	0.12	0.10	0.14	0.08	0.07
Water	62	61	71	70	68
[g/100g- $T_{\alpha\beta}$]					
Setting Time					
[min.-sec.]					
(Initial	0-40	0-25	0-40		
Apparent Final	3-00	2-30	2-55		
Hydration					
[%]					
(After 12min.	88		94		
(After 15min.		92		97	95
(After 30min.	95		96		
Bulk Density					
[g/cm ³]	0.69	0.75	0.70	0.74	0.74
Adhesion Degree	1-2	1-1	1-1	1-1	1-1

Table 6 Gypsum board from B_β

		1	2
Foaming Agent		MF	D B S
	[g/100g-B _β]	0.06	0.06
Water	[g/100g-B _β]	80	85
Setting Time	[min-sec.]		
	(Initial	1-35	1-15
	Apparent Final	2-50	2-15
Hydration	[%]		
	(After 15min.	97	96
	(After 30min.	99	99
Bulk Density	[g/cm ³]	0.75	0.75
Adhesion Degree		1-1	1-1

二水石膏が半水石膏に移る。その生成した半水石膏が粉砕時に脱落し、もとの半水石膏の結晶面に複雑な凹凸を形成する為、又、二水石膏の生成そして脱水の過程で結晶に亀裂を生ぜしめ粉砕時に、単なるリン酸α型半水石膏を粉砕した時とは異なる複雑な形に粉砕される為に界面活性剤の水和阻害をもはや受けにくくなり水和性が良好になるものと解釈している。

又、接着性が良好になる理由については、改質によって生成した半水石膏（恐らくはβ型半水石膏）はその生成機構からも容易に推定できるが、非常に微細である為にそのわずかな量で泥漿の状態を良くし、泡を微細な状態のまま維持し、かつ泡の分散を均一にする為に原紙と石膏部との接着を均一にそして強力にするものと考えられる。

使用水量が少ないこと理由は、改質したとは云え、まだ大半はα型半水石膏である為に標準混水量が低い

というα型の特長が生きているからであろう。

5. ま と め

湿式リン酸製造工程で副生するリン酸α型半水石膏から高密度0.75g/cm³程度で、しかも原紙接着性の良い軽量石膏ボードをつくることができなかつたが、リン酸α型半水石膏を付着水を有する状態で放置し一部を水和させ更に半水石膏にするという簡単な改質方法を行なうことによって得た改質半水石膏(T_{αβ})を使うと、(1)原紙との接着性の良い、(2)水和性の良い、(3)しかも使用する水の量がβ型半水石膏を使用した場合に比べ少なくすみ、その結果、ボードの乾燥エネルギーの低減につながる、という嵩密度0.7~0.8g/cm³の軽量石膏ボードを製造できることが分った。

付 記

本研究を行なうに当り日東石膏株式会社の御協力を得た事を付記すると共に、同社の服部敏夫氏、佐々木四郎氏に感謝の意を表します。又、当社の関係部門の方々の御協力に対して感謝致します。

文 献

- 1) 井川, 佐藤, 菊地; “東洋曹達研究報告”, 19, 55 (1975).
- 2) 井川, 佐藤, 菊地; “東洋曹達研究報告”, 19, 59 (1975).
- 3) 大本 (三井東圧化学 K. K.); “特公昭49-14526”.
- 4) 大本 (三井東圧化学 K. K.); “特公昭50-22570”.