인산부생석고로부터 결정질 이수석고 제조

이정미[1], 송영준[2], 박운경[3], 최재석[4], 신강호[2], 박찬훈[5]
1)대한광업진흥공사, 2)삼척대학교, 3)한국지질자원연구원, 4)한국건자재시험연구원,
5)인하대학교

Synthesis of crystalline calcium sulfate dihydrate from phosphogypsum

JungMi Lee[1], YoungJun Song[2],WoonKyoung Park [3], JaeSeok Choi[4], KangHo Shin[2], CharnHoon Park[5]
1)Korea institute of geoscience & mineral resources, 2)Samcheok Univ., 3)Korea Resources Corporation, 4)Korea Institute of Construction Materials, 5)Inha Univ.

1. 서론

본 연구에서는 이수석고가 결정 성장을 잘 한다는 점에 착안하여 인산부생석고 내의 석고 성분만을 선택적으로 결정성장 시켜 불순물과 분리함으로써 고순도 결정질 이수석고를 얻고자 하였다. 이수석고의 수중탈수 특성, 이수석고의 결정성장에 미치는 매정제 첨가 농도, 슬러리 농도, pH 등의 영향을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

시료

본 연구에서는 인산부생 석고의 침강 퇴적과정에서 자연분급현상에 의해 시료의 입도와 조성이 위치에 따라 서로 달라지는 현상을 피하기 위해 인산부생석고 퇴적층을 포크레인으로 3m정도의 깊이까지 파올려 쌓은 석고 더미를 균일하게 혼합한 다음 시료를 채취하여 표준시료로 하였다. 표준시료내 이수석고 함량은 약 84% 였다.

Chemical omposition of phoshpogypsum standard sample (unit : %)

CaO	SO_3	SiO_2	F	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	Na_2O	K_2O	crystal water(%)	Gypsum (%)
30.50	39.18	4.57	1.04	0.81	0.27	0.21	0.08	0.13	0.14	17.92	84.11

결정성장 실험에서는 상기 표준시료를 140℃에서 1시간 탈수 한 다음 상온의 물로 30분 동

안 충분히 수화시켜 석고 성분 만을 미세화 시킨고 325mesh로 습식사분하여 얻은 325#이하의 이수석고 슬러리를 시료로 사용하였다. 10% 슬러리를 반응장치에 넣고 Na_2SO_4를 첨가하고 승온시켜 90℃에서 시료를 채취하고 99℃에서 온도를 유지하여 일정간격으로 시료를 채취하여 XRD, TG-DTA를 이용해 탈수특성을 알아보았다. 또한 반응 장치내에서 99℃로 수중탈수하고 65℃로 2℃/min 속도로 냉각하여 결정을 성장시켜 이수석고를 얻는 과정에 첨가하는 매정제의 농도와 슬러리 농도에 의한 영향과 pH의 영향을 SEM을 통해 관찰하였다.

반응장치

Water bath는 99℃이상에서 온도유지 가능한 것으로 냉각속도가 약 2℃/min 인 것을 사용했으며 impeller는 약 15° 각도 기울기의 4 blade형의 것을 사용하고 교반속도는 400rpm으로 고정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

수중탈수

(1). 탈수 시간별 탈수율 측정

전기한 수화분쇄와 사분으로 순도가 약 97%인 미립의 부생석고를 얻을 수 있으나 보다 넓은 용도를 위해서는 순도를 더욱 높이고 입도도 40㎛이상으로 성장시킬 필요가 있다. 이를 위하여 고온의 수중에서 이수석고를 반수석고로 탈수시킨 다음 온도를 천천히 내리면 반수석고는 재차 이수석고로 수화된다. 이 과정에서 탈수율, 매정제의 종류 및 농도, 슬러리 농도, pH, 강온속도, 체류온도, seed 첨가량 등의 조건에 따라 재결정화된 이수석고의 형상과 입도가 결정된다. 본 항에서는 먼저 석고의 수중탈수에 미치는 온도와 시간의 영향을 조사하였다. 시료로는 시약급 석고와 수화 분쇄후 사분하여 얻은 325# 이하의 부생석고를 사용하여 비교 검토하였다.

시료 석고를 상온의 증류수와 혼합하여 10% 석고 슬러리를 만들고 여기에 매정제를 첨가해 99℃까지 승온시켰다. 이때 매정제로 10wt%의 Na_2SO_4를 사용하였다. 90℃에서부터 시료를 채취하고 99℃에서 온도를 유지하며 일정간격으로 시료를 채취하여 XRD와 TGA를 이용해 분석하였다.

시료 채취시 급격한 온도변화로 인한 반수석고의 수화를 막기 위해 빠르게 수분을 제거하고 알콜로 여러 차례 세척하여 45℃의 dry oven에 넣어 충분히 건조시켰다.

분석결과 두 시료 모두 95℃에서부터 탈수가 시작되고 99℃에서는 탈수속도가 급격히 빨라지는 현상을 관찰할 수 있다. 99℃에서의 탈수속도는 시약석고가 인산석고에 비하여 훨씬 빠른 경향을 보였으나 최종 탈수율은 인산석고가 높게 나타났다. 즉, 시약석고의 경우는 99℃에서 30분 정도 체류하면 결정수의 함량은 6.7%로 낮아지지만 그 후로는 더 이상 낮아지지 않는데 반하여 인산석고는 99℃에서 2시간 체류할 때까지 결정수의 함량이 꾸준히 감소하여 최종 결정수 함량은 5.5%가 된다. 이는 인산석고의 경우 99℃에서 2시간 정도 체류시키면 완전히 반수석고가 되고, 시약석고의 경우는 약 90%만이 반수석고로 됨을 의미한다.

XRD 분석 결과도 이와 동일한 결과를 보인다. 다만 이수석고의 피크가 결정수의 감소속도보다 다소 빨리 사라지는 것은 탈수과정에서 이수석고가 비정질화 되기 때문으로 보인다.

결정성장

(1). 매정제의 첨가농도 영향

이수석고의 결정성장시 첨가되는 매정제의 농도에 의한 영향을 알아보기 위해 140℃에서 1시간 가열 탈수 후 수화시킨 325# 이하의 수화된 인산부생석고(함량 97%정도)를 사용하였다. 본 실험에서는 매정제로 Na_2SO_4(Sodium Sulfate anhydrate)를 사용하여 매정제 농도별 석고 결정성장에 미치는 영향을 검토 하였다.

20%의 석고 슬러리에서 각각 0wt%, 6wt%, 8wt%, 10wt%, 15wt%의 매정제를 넣고 99℃에서 2시간 탈수 후 65℃까지 약 2℃/min 속도로 냉각시켜 성장시켰다.

325# 이하로 수화된 인산부생 석고의 석고함량과 실제 결정성장 시켰을 때 325# 이상으로 성장되어 분급되어 얻어지는 석고 회수율과 매정제 농도에 따른 영향도를 조사하였다. 매정효과가 6%에서 나타나기 시작하나 회수율이 낮게 나타난다. 또한 결정성장 후 입도 분석기를 이용해 분석한 결과 최대 85㎛까지 성장이 이루어졌으나 평균입도는 30㎛을 넘지 않았다. Na_2SO_4가 8wt%이상 첨가되었을 때부터 매정효과가 크게 향상되어 나타나며 10wt% 이상에서 되면 석고의 회수율이 99%이상으로 나타났다. 또한 첨가하는 매정제의 농도가 10%이상이 되면 크게 매정제의 효과에 의한 석고의 회수율이 크게 증가되지 않는 것을 알 수 있다. 또한 매정제 8% 첨가시와 10%이상 첨가시 석고의 회수율은 거의 비슷하게 나타나지만 결정의 크기에서 차이가 나타난다. 10%이상 첨가시에는 최대 500㎛이상까지 결정이 성장되나 8%의 경우 생성되는 결정이 200㎛을 넘지 않는 것으로 나타났다.

이것은 온도가 증가하면 용해도가 감소하는 특성을 가진 석고가 매정제를 첨가하면 탈수과정을 거치면서 석고의 용해도가 증가되어 반수석고의 전이가 일어나 반수석고 결정핵의 형성이 원활해지며 석고의 이온 확산과 성장 속도를 증가시켜 나타나는 것이라 생각되어진다. 또한 매정제로 황산염이 많이 쓰이는 것도 SO_4^{2-}의 공통이온효과에 의해 $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$ 혹은 $[Ca(SO_4)_4]^{4-}$ 등의 착물을 생성하여 용해도가 증가하게 되면서 반수석고의 결정핵 형성이 원활해지기 때문이라 생각된다.

(2). 슬러리 농도의 영향

본 실험은 석고의 슬러리 농도에 따른 결정성장에 미치는 영향을 검토하였다. 실험은 325# 이하로 수화하여 얻은 함량 97%정도의 인산부생 석고를 각각 10%, 15%, 20%, 25% 슬러리 농도에서 결정성장에 미치는 석고슬러리의 농도의 영향을 검토하였다.

매정제는 10wt%의 Na_2SO_4를 사용하였고 반응장치에서 99℃에서 2시간 탈수시키고 65℃에서 결정 성장시켰다.

슬러리 농도가 25% 이상인 석고 슬러리의 경우 탈수시 점도의 증가로 교반이 원활하지 못하며 또한 온도를 낮추어 결정성장시 응집되어 있는 석고가 풀어지지 못하는 현상이 관찰되었다. 이는 탈수 과정 중에 반응액의 물분자가 치밀한 구조의 α-hemihydrate에 부착하여

슬러리 중의 물분자의 부족에 의한 것으로 생각되어진다.

Fig. 11 (a)와 (b)는 일부 판상형태의 결정과 주상으로 결정이 생성된 것을 볼 있다. 이것은 탈수 후 수화과정에서 에너지의 전달이 용이하여 수화가 빠르게 진행되어 나타나는 것으로 생각된다.

(c)의 20% 슬러리의 경우에 주상의 결정은 보이지 않으며 판상형의 결정이 주를 이룬다. 결정상태도 다른 슬러리 농도와 비교해 뚜렷한 판상형의 결정이 생성된 것을 알 수 있다.

(d)의 25% 슬러리의 경우는 판상형, 주상형의 결정형태를 나타내는데 탈수과정에서 점도의 증가로 인해 슬러리의 교반이 원활치 못해 탈수가 균일하게 일어나지 못하고 에너지 전달이 용이하지 못해 생성된 것으로 판단된다.

실험 결과 슬러리의 농도가 너무 낮게 되면 탈수 후 수화과정이 빠르게 진행되며, 반면 너무 높은 슬러리 농도일 경우 탈수과정 중 물분자의 부족으로 인해 탈수 후 수화가 원활하게 일어나지 못하는 것을 알 수 있었다.

(3). pH의 영향

결정생성에 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나는 반응 슬러리 중의 황산농도이다. 실제 인산부생 석고가 배출되는 출수구액의 pH를 측정해보면 pH가 약 1정도로 유리 황산 농도가 매우 높게 나타난다. 실험은 325mesh 이하로 수화시킨 인산부생 석고(석고 함량 97% 정도)를 20% 슬러리농도에서 10wt% Na_2SO_4를 매정제로 하여 99℃에서 2시간 탈수하고 65℃에서 결정성장 시켰다. 황산과 수산화나트륨을 이용하여 pH를 1~11로 조절 후 반응시켜 결정성장에 미치는 pH의 영향도를 검토하였다.

실험결과 전반적으로 판상형의 결정이 생성되며 또한 pH가 높을수록 주상형 판상과 판상형의 결정이 생성되는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 14에서 볼 수 있듯이 pH가 높은 (f)에서는 결정상이 좋지 못한 것을 알 수 있다. pH가 5-7 일때 가장 결정형이 좋은 이수석고 결정이 생성됨을 알 수 있다. 또한 pH가 낮은 경우 대부분 판상형의 결정이 생성되며 평균 입도도 100㎛이상으로 성장되었다. 이것은 황산에 의한 용해도가 증가로 황산이온이 석고의 이온 확산 및 성장을 도와 반응속도를 증가시킨 것이라 생각된다.

(4) 종합실험

인산부생 석고에서 입자가 큰 조립의 불순물을 분리하기 위해서는 탈수와 수화분쇄의 공정이 필요하다. 따라서 160℃에서 탈수하여 수화분쇄하면 조립의 불순물과 미립의 인산부생 석고를 분급할 수 있게 된다. 이러한 과정을 거쳐 얻어진 325# 이하의 인산부생 석고를 반응장치에서 99℃, 2시간 탈수하고 65℃에서 결정 성장시켜 전체의 석고회수율과 성장시킨 석고의 화학조성을 XRF를 통해 분석하였다. 45℃에서 건조시킨 인산부생 석고 500g을 칭량해 결정 성장시켰다. 매정제는 10wt%의 Na_2SO_4를 사용하였다.

실험 결과 전체 조립불순물과 결정성장 석고 및 미립의 불순물을 분리할 수 있었다.

전체 공정에서 조립불순물은 약 13.5%, 미립의 불순물은 8.2%, 성장 회수한 석고는 약 78.2%를 얻을 수 있었다. 또한 전제 시료 중 석고의 회수율은 약 95.3%로 나타났으며 회수

된 석고는 순도 99% 이상이었다.

Ⅳ. 결론

본 연구는 인산부생석고에서 이수석고의 결정을 성장시켜 불순물과 석고로 분급하여 폐석고의 자원화를 검토한 것으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 인산부생석고를 140℃ 이상에서 건식탈수하면 함유된 석고는 무수화가 일어나며 수중에서 수화분쇄하면 석고는 거의 전량 미세화가 일어나 100%가까운 회수율을 나타냈다. 또한 미립의 폐석고를 99℃의 수중에서 약 2시간 동안 체류시 α형의 반수석고로 탈수가 일어나는 것을 XRD와 TG-DTA로 확인 할 수 있었다.

2. 수중에서 반수석고로 탈수시킨 미립의 폐석고를 매정제 Na_2SO_4를 10wt%이상 첨가했을 때 온도를 낮추어 결정성장을 시키면 최대 500㎛이상의 결정을 얻을 수 있었으며, 석고 슬러리 농도는 20%에서 가장 결정형이 좋은 석고결정을 얻었고 pH가 5-7일 때 결정형이 좋은 판상형의 이수석고를 얻을 수 있었다. 결정성장 방법에 의하여 인산부생석고로부터 순도가 99%이상이고 결정질인 석고를 95.3%의 수율로 회수 할 수 있었다.

Ⅴ. 참고문헌

1) A. A. Khalil, A. T. Hussein and G. M. Gad J. Aappl, chem. Biotechnol., 21, p314 (1971)

2) J. B. Taylor and J. E. Baines, J. Appl. chem, 20. p121 (1970)

3) A. A. Khalil, A. T. Hussein, trans. J. Brit, Ceram. Soc., 71(2), 67 (1972)