

가압수열 수용액중에서 인산석고로 부터 α 형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향

이구종* · 최상호

한양대학교 무기재료공학과

*공업시험원 요업과

(1987년 5월 21일 접수)

Effects of Salts on the Formation of α -Calcium Sulfate Hemihydrated from by-Product Gypsum of Phosphoric Acid Process at Hydrothermal Condition

Koo-Jong Lee* and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.

*Dept. of Ceramics, NIRI

(Received May 21, 1987)

요약

가압수열수용액중 ($123^{\circ}\sim 133^{\circ}\text{C}$)에서 인산부생석고로부터 α 형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향을 무기염으로는 황산알루미늄용액 (2~4%)을, 유기염으로는 시트르산나트륨, 타르타르산나트륨, 타르다르산나트륨칼륨, 속시산나트륨 및 젤라틴용액 (0.1%)을 사용하여 검토하였다.

황산알루미늄용액에서는 주상의 α 형 반수석고를 얻었으며 유기염에서는 첨가효과가 뚜기염에 비하여 좀 멀어졌다. 황산산성 ($\text{pH}=2$)로 하였을 경우에는 침상결정이 되었다. 또 가압수열처리는 잔존 P_2O_5 함량을 크게 감소시켰다.

ABSTRACT

The effects of salts such as aluminum sulfate as inorganic salt (2-4%), and sodium salts of citrate, tartrate, succinate, potassium tartrate and gelatin as organic salts(0.1%) on the formation of α -calcium sulfate hemihydrate from by-product gypsum of phosphoric acid process under hydrothermal condition at 123°C and 133°C were investigated.

Aluminum sulfate solution exhibited the catalytic effect on the crystallization of α -calcium sulfate hemihydrate of which was assumed in the prismatic form, and organic salts solution exhibited little effect on the catalytic action to the crystallization, than inorganic salts. In the acidic solution with sulfuric acid($\text{pH}=2$), needle like crystal of calcium sulfate hemihydrate was obtained. Hydrothermal process with aluminum sulfate solution also showed certain amounts of impurity removal such as phosphorus pentoxide from calcium sulfate hemihydrate.

1. 서 론

α 형 반수석고는 고강도 저흡수성의 반수석고로서 이 수석고로 부터 autoclave를 사용하는 가압수증기법¹⁾과 가압수용액법²⁾과 autoclave를 사용하지 않는 상압수 용액법^{3~4)} 상압수증기법^{5~6)}으로 만들어지고 있으나 공업적으로는 autoclave를 사용하는 방법만이 활용되고 있다.

가압수용액법에 의한 α 형 반수석고의 제조 특허가 Hadden에 의해 얻어진 이래 가압수용액법에 의한 α 형 반수석고 제조에서 촉매와 제조조건에 관하여 많은 연구가 이루어 졌으며, 시트르산, 숙신산, 밀론산, 탈산 등 비교적 저분자인 것, 팔미틴산, 리놀레인산 등의 칼본산과 그의 가용성염, 젤라틴, 카세인 등 단백질의 가수분해액, 또 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 등을 앙이온으로 하는 산염 또는 이들을 함유하는 복염, 및 비교적 큰 음이온군을 갖는 철폰산염 등이 촉매로서 검토되어졌다. 이들 촉매는 원료석고의 이력과 처리조건 등에 따라 반수석고의 성상에 영향을 준다.

천연석고 자원이 없는 우리나라에는 화학부생석고를 유용하게 활용하여야 할 것이며, 화학부생석고로 부터 α 형 반수석고의 제조는 자원의 활용면에서도 요청되는 것으로 원료의 특성에 맞는 공업적 제조 조건의 확립이 필요하다.

본 연구에서는 인산부생석고를 원료로 하여 가압수용액에서 반응시 무기 및 유기염 촉매가 α 형 반수석고의 생성에 미치는 영향을 구명하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료

1) 인산부생석고

3종류의 국산 인산부생석고를 원료로 하여 세 척액의 pH가 거의 7이 될 때까지 수세하고 149 μm 체를 통과시킨 다음 45°C에서 건조시킨 것을 시료로 하였다. 원료석고의 화학조성은 Table 1과 같으며, Fig. 1은 현미경 사진이다.

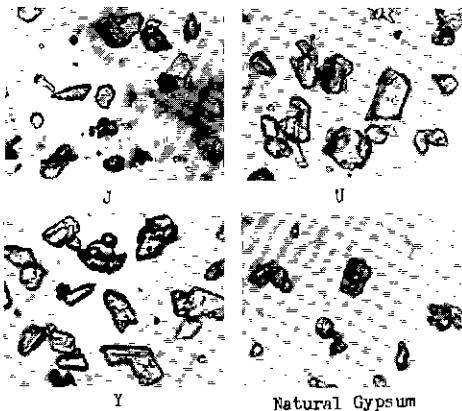


Fig. 1. Photograph of by-product gypsum and natural gypsum. (X 400)

2) 염류

촉매로 사용한 염류로는 무기염으로 청산알루미늄, 유기염으로는 시트르산나트륨, 타르타르산나트륨, 타르타르산나트륨칼륨, 숙신산나트륨 및 젤라틴등 (시약1급)을 사용하였다.

2-2. α 형 반수석고의 생성

α 형 반수석고의 생성에는 용량 10 l의 좌우로 전동할 수 있는 autoclave를 사용하였다. 수열처리는 123°C(2기압) 및 133°C(3기압)에서 1시간동안 하였으며, 이때 석고와 수용액의 비는 1:20으로 하고 촉매로 무기염을 사용하였을 때는 2%와 4%의 용액(무게), 유기염을 사용하였을 때는 0.1%의 용액(무게)로 하였다.

수열처리한 석고는 즉시 열간 여과하고 고형물을 풀는 물로 충분히 씻은 다음 알콜로 씻고 45°C의 열풍건조기에서 3시간 건조하였다. 건조후 X선회절분석, 현미경관찰, 열분석 및 결정수의 정량등으로 고성물질을 확인하였다. 또한 P_2O_5 함량의 변화를 측정하여 불순성분의 제거효과도 검토하였으며, 수열처리 전후의

Table 1. Chemical Composition of By-Product Gypsum.

Sample	Insol SiO_2	$Al_2O_3 +$ Fe_2O_3	CaO	SO ₃	Combined Water	Phosphoric Acid		(%)
						Total	Water Soluble	
J	1.8	1.1	30.9	43.6	18.3	0.6	0.1	
U	2.7	2.1	30.6	42.8	18.9	0.6	0.02	
Y	3.0	1.5	30.8	42.9	19.7	0.6	0.2	

Table 2. Results of Experiment for Crystallization of Calcium Sulfate Hemihydrate in Aluminum Sulfate Salt Solution.

Sample No.	Sort of Gypsum	Conc. of Soln. (%)	Conc. H ₂ SO ₄	Condition of Thermal Treatment		pH of Solution		Content of P ₂ O ₅ (%)		Combined Water (%)	Crystal Form
				Temp(°C)	Time(hr)	Before Treating	After Treating	Before Treating	After Treating		
U - 1	Ulsan	—	—	123	1	7.0	4.6	0.48	0.47	18.4	Uncertain
U - 2	"	—	—	133	1	7.0	3.6	0.48	0.46	6.3	"
UA- 1	"	2	—	123	1	3.5	2.7	0.48	0.26	6.2	Prismatic
UA- 2	"	2	—	133	1	3.5	2.8	0.48	0.24	6.6	"
UA- 3	"	4	—	123	1	3.5	2.6	0.48	0.06	6.3	"
UA- 4	"	4	—	133	1	3.5	2.6	0.48	0.05	6.1	"
UA- 5	"	4	2mol	123	1	2.0	2.0	—	—	6.2	Slender Prismatic
JA- 1	Jinhae	2	—	123	1	3.5	3.0	0.49	0.14	6.2	Prismatic
YA- 1	Yuchun	2	—	123	1	3.5	2.8	0.53	0.29	6.0	"
NA- 1	Natural	2	—	123	1	3.3	3.2	—	—	6.5	"

수용액의 pH 변화도 측정하였다. 한편 천연석고로 부터 같은 방법으로 얻은 α 형 반수석고와도 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 무기염 수용액중에서의 α 형 반수석고의 석출
황산알루미늄 수용액중에서 인산부생석고 및 천연석고에 대한 가압 수열처리 결과는 Table 2와 같다. 결
정수량으로 보아 순수용액중에서 반응시킨 경우에는
123°C에서는 반수석고의 전이가 일어나지 않았으며
133°C에서는 전이가 일어났다. 황산알루미늄 수용액
중에서의 처리물은 모두 반수석고로의 전이가 일어나
고 있다. 수열처리 전후의 P₂O₅ 함량 변화를 볼 때 순
수용액중에서는 변화가 없었으나 황산알루미늄 2%용
액중에서는 약 반으로 (0.23 ~ 0.26%) 감소하였으며
4% 용액에서는 0.05%로 감소하였다. 이러한 현상
은 수용액중에서의 α 형 반수석고로의 전이가 용해-석
출기구에 의하여 일어나므로 불순물의 용출에 의하여
일어나는 현상이라 볼 수 있다. 한편 처리후의 수용액
의 pH는 3 내외였다.

Fig. 2는 처리후 석고의 현미경 사진이다. 순수용액
에서 처리한것중 123°C 처리물(U-1)은 원료석고와
비슷한 결정상을 나타내고 있는데 이는 결정수 측정 및
X선 회절분석결과에서도 전이가 안되고 있는것을 보
여주고 있다. 그 외의 것은 주상결정이 주로 생성되었는데,
다만 황산산성용액에서 (pH2) 처리한 것은(U
A-5) 가느다란 주상을 나타내고 있다. α 형 반수석
고는 저 혼수성, 고 강도성의 관점에서 볼 때는 주상결
정이 바람직하다.

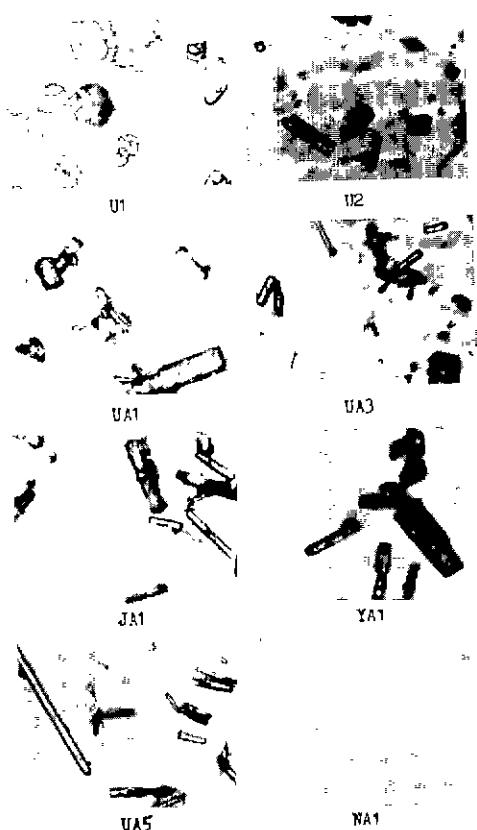


Fig. 2. Photographs of hemihydrated gypsum treated by hydrothermal process under pressure for 1 hour in inorganic salt solution. (X400)

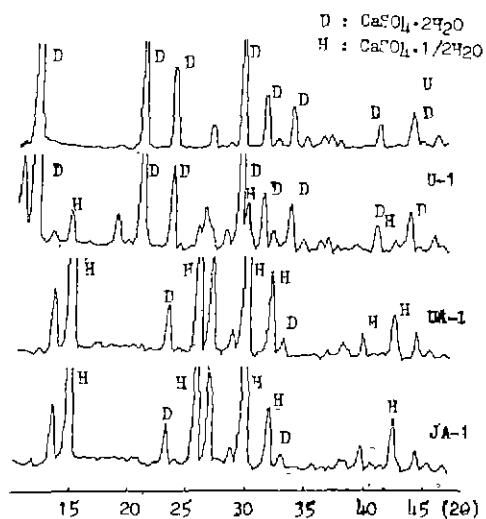


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of untreated gypsum and calcium-sulfate hemihydrate treated by hydrothermal process under 2atms, 1hour in aluminum sulfate salt solution.

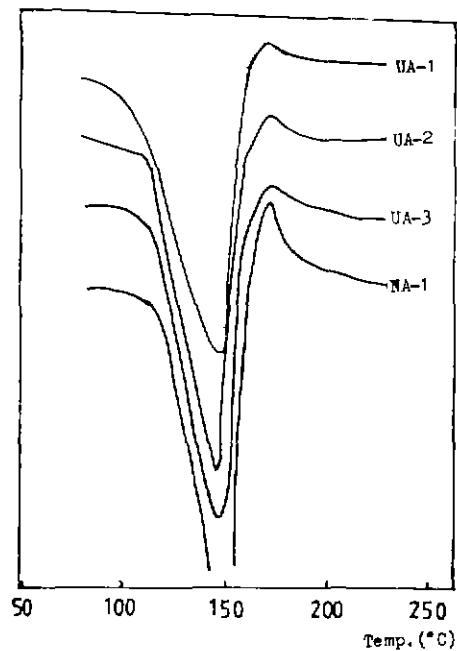


Fig. 4. DTA curves of calcium sulfate hemihydrate treated 2atms, 1 hour in aluminum sulfate salt solution.

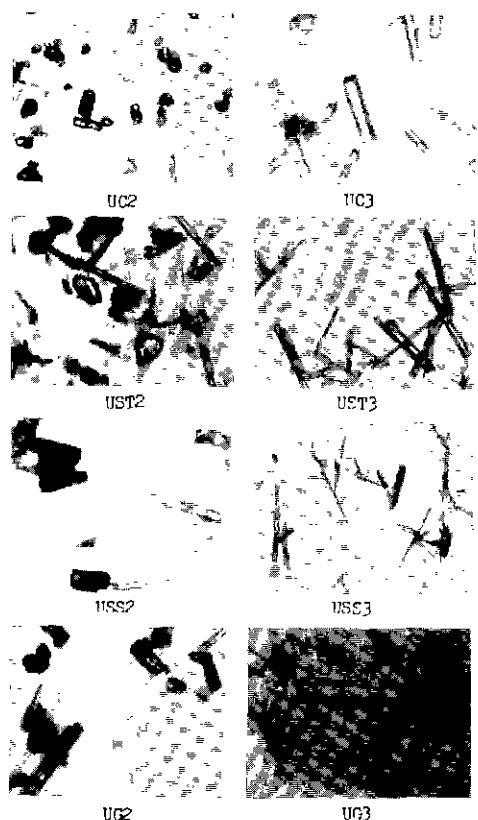


Fig. 5. Photographs of hemihydrated gypsum treated by hydrothermal process under pressure for 1 hour in organic salt solution. ($\times 400$)

이들에 대한 X선회절분석결과는 순수액 123°C 처리물을 제외하고는 반수석고로의 전이를 보이고 있다. Fig. 3은 X선회절분석의 예이다.

반수석고는 α 형과 β 형으로 구분되나 X선회절분석으로는 그 구분이 힘들고 일반적으로 열분석으로 구분하고 있다. 반수석고를 가열할 때 α 형은 탈수직후에 CaSO_4 에서 CaSO_4 로의 전이에 기인하는 발열현상을 보이는데 이는 α 형 반수석고의 특성이다. 수열처리로 얻은 반수석고는 시차열분석결과 모두 150°C 부근에서 결정수 탈수에 의한 흡열현상과 그 직후 발열을 보이고 있어 α 형으로 전이 되어 있음을 보이고 있다. 다만 인산석고에서 얻은 반수석고는 천연산석고로부터 얻은 반수석고에 비하여 발열상태는 좀 원만하였다. Fig. 4는 시차열분석의 예이다.

3-2. 유기염 용액에서의 α 형 반수석고의 석출
시트르산나트륨, 타르타르산나트륨, 타르타르산나트륨

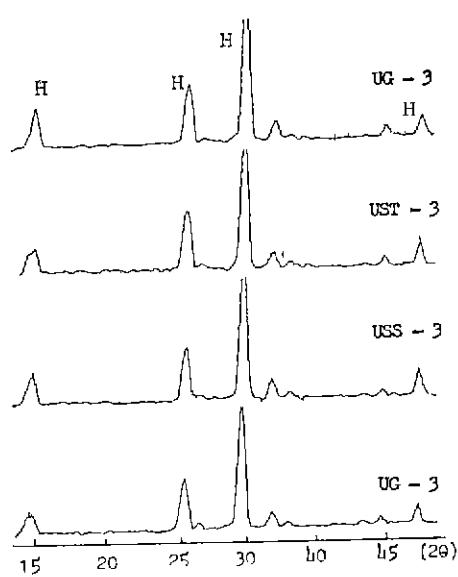


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of calcium-sulfate hemihydrated treated by hydrothermal process under 3atms, 1 hour in organic salt solution.

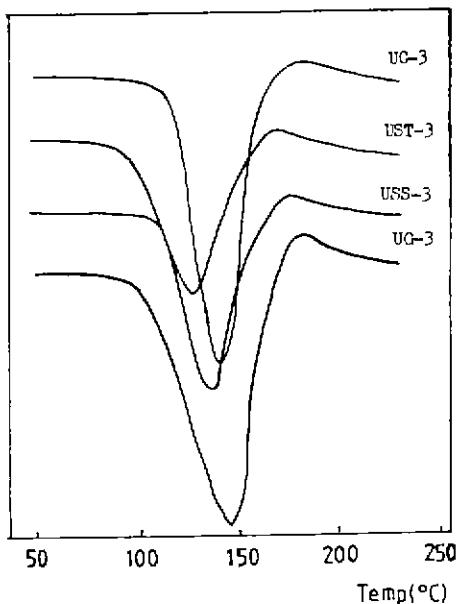


Fig. 7. DTA curves of calcium sulfate hemihydrate treated 2 atms, 1 hour in organic salts solution.

Table 3. Result of Experiment for Crystallization of Calcium Sulfate Hemihydrate in Organic Salt Solutions.

Sample No.	Catalytic Materials	Conc. of Soln. (%)	Conc. H ₂ SO ₄	Condition of Thermal Treatment		PH of Solution		Combined Water (%)	Crystal Form
				Temp (°C)	Time (hr)	Before Treating	After Treating		
UC - 1	Sodium Citrate	0. 1	—	123	1	7. 4	5. 1	18. 3	Uncertain, Partially Trans. Prismatic
UC - 2	"	0. 1	—	133	1	7. 4	4. 5	5. 6	Prismatic
UC - 3	"	0. 1	1 ml	123	1	2. 0	2. 0	7. 3	prismatic
UST - 1	Sodium Tartrate	0. 1	—	123	1	7. 3	5. 8	19. 4	Uncertain
UST - 2	"	0. 1	—	133	1	7. 3	4. 5	6. 0	Uncertain, Partially Trans. Needle
UST - 3	"	0. 1	1 ml	123	1	2. 1	2. 1	5. 9	Needle
USPT - 1	Sodium Potassium Tartrate	0. 1	—	123	1	7. 4	5. 5	19. 7	Uncertain, Partially Trans. Needle
USPT - 2	"	0. 1	—	133	1	7. 4	4. 2	5. 4	Prismatic
USPT - 3	"	0. 1	1 ml	123	1	2. 1	2. 1	6. 2	Needle
USS - 1	Sodium Succinate	0. 1	—	123	1	7. 3	5. 1	17. 7	Uncertain
USS - 2	"	0. 1	—	133	1	7. 3	4. 9	9. 0	Prismatic
USS - 3	"	0. 1	1 ml	123	1	2. 0	2. 0	6. 3	Needle
UG - 1	Gelatin	0. 1	—	123	1	7. 4	5. 1	18. 4	Uncertain
UG - 2	"	0. 1	—	133	1	7. 4	3. 8	6. 1	Uncertain, Partially Trans. Prismatic
UG - 3	"	0. 1	1 ml	123	1	1. 9	1. 9	5. 9	Needle

칼륨, 칙신산나트륨 및 젤라틴용액에서 인산부생석고의 가압수열처리 결과는 Table 3과 같다. 결정수량으로 볼 때 123°C 에서는 어느 유기염 용액 중에서나 반수석고로의 전이가 일어나지 않았으나 133°C 에서 처리시는 모든 처리물이 반수석고로 전이 되었다. 한편 123°C 에서도 용액을 황산산성($\text{pH} 2$ 내외)로 할 때는 전이가 일어났다. 또 얻어진 반수석고의 P_2O_5 함량은 $0.1 \sim 0.2\%$ 였다.

이들의 현미경 사진은 Fig. 5와 같다. 123°C 처리물에서는 전이가 거의 안된 상태로 결정형태는 출발물질과 같았으며 133°C 처리물은 주상과 일부 침상으로 되었다. 또 123°C 처리에서도 황산산성으로 하였을 경우는 침상과 가느다란 주상형을 나타내고 있다.

이들에 대한 X선회절분석 결과도 133°C 처리물과 123°C 산성용액처리물은 반수석고로 전이 뒀음을 보이고 있다. Fig. 6은 황산산성용액 중에서 처리한 것의 X선회절도이다. Fig. 7은 이들의 DTA 분석 결과로서 결정수의 탈수 후 발열현상을 보여 α 형으로의 전이를 나타내고 있으나, 역시 완만한 발열이었다.

4. 결 론

가압수용액 중에서 인산부생석고로부터 α 형 반수석고의 생성에 미치는 무기 및 유기염의 영향을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 황산알미늄용액($2 \sim 4\%$)에서 123°C 및, 133°C 로 1시간 처리하였을 경우 주상 결정의 α 형 반수석고를 얻을 수 있었다.
2. 유기염용액(0.1%)에서 133°C 1시간 처리하였을 경우 주상(일부 침상)의 α 형 반수석고를 얻을 수 있었다.
3. 가압수열처리후의 용액의 pH 는 낮아졌으며($\text{pH} = 3 \sim 4$) 황산을 증가하여 황산산성($\text{pH} = 2$)로 하였을 경우에는 침상의 α 형 반수석고를 얻을 수 있었다.
4. 생성한 α 형 반수석고의 탈수적후의 발열은 자연

산석고로부터 얻은 α 형 반수석고에 비하여 완만하였다. 한편 진존 P_2O_5 함량은 크게 감소하였다.

REFERENCE

1. S.Sukimoto, O. Matsuda, "Manufacture of High Strength Hardened Gypsum from Powdery Gypsum", *Gypsum and Lime*, No. 149, 9(1977)
2. M.Sekiya, "The Catalytic Effect of Salts and its Mechanism in Crystallization of α -Calcium Sulfate Hemihydrate", *Gypsum and Lime*, No. 51, 55(1961)
3. S.Sukimoto, N.Hara, H.Mukaiyama, "Effects of Salts on the Formation of α -Calcium Sulfate Hemihydrates in Aqueous Salts Solution under the Atmospheric Pressure", *Gypsum and Lime*, No. 199, 11(1985)
4. ibid, "Formation of α -Calcium Sulfate Hemihydrates in Aqueous Salt Solutions under the Atmospheric Pressure and Their Physical Properties", *Gypsum and Lime*, No. 200, 26(1986)
5. S.Sukimoto, H.Mukaiyama, "Production of α -Hemihydrate under the Pressure of Water Vapor at Atmospheric Pressure", *Gypsum and Lime*, No. 193, 3(1984)
6. S.Sukimoto, H.Mukaiyama, "Formation of α -Calcium Hemihydrate under the Pressure of Water Vapor at Atmospheric Pressure and their Physical Properties", Reports of the Industrial Research Institute, Kyushu, No. 35, 2263(1985)