

## 상압수용액중에서 인산석고로부터 $\alpha$ 형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향

이구종\* · 최상흠  
한양대학교 무기재료공학과  
\*국립공업시험원 요업과  
(1987년 12월 24일 접수)

### Effect of Salt on the Formation of $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate from by-Product Gypsum of Phosphoric Acid Process in Aqueous Salt Solution at Atmospheric Pressure

Koo-Jong Lec\* and Sang-Heul Choi  
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.  
\*Dept. of Ceramics, NIRI  
(Received December 24, 1987)

#### 요 약

상압수용액법으로 인산석고로부터  $\alpha$ 형 반수석고의 생성에 미치는 각종 염의 촉매효과를 용해도차 측정방법에 의하여 검토하였으며 그 결과 촉매효과가 기대되는 염화나트륨, 염화암모늄, 질산나트륨, 질산암모늄과 조촉매로 황산 또는 시트르산 나트륨으로 되는 복합수용액을 사용하여 비등온도에서  $\alpha$ 형 반수석고의 생성반응을 검토하였다.

용해도차 측정결과  $\alpha$ 형 반수석고 생성에 미치는 염의 효과는  $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$  순으로 나타났다. 질산나트륨, 염화나트륨, 그리고 염화암모늄 수용액에서 주상의  $\alpha$ 형 반수석고를 얻었으며 조촉매로 황산첨가시 그 결정이 침상으로 변화되었다. 유기염 첨가시는 염화암모늄과 시트르산 나트륨의 복합수용액에서만 효과 있었다. 또 상압수용액에서의 처리로  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 함량은 크게 감소하였다.

#### ABSTRACT

The effect of salts on the formation of  $\alpha$ -hemihydrated gypsum at boiling temperature under atmospheric pressure was studied by the solubility measurement method, and the formation of  $\alpha$ -hemihydrated gypsum from by-product gypsum of phosphoric acid process in the salts solution were investigated. The order of catalytic effect of salt on the formation of  $\alpha$ -hemihydrated gypsum are as follows:  $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$ .

In the salts solution of sodium nitrate, sodium chloride, and ammonium chloride, prismatic  $\alpha$ -hemihydrated gypsum was obtained and the crystal form was converted to needle form in complex solution with sulfuric acid. The  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in gypsum was largely decreased in this atmospheric solution process.

1. 서 론

$\alpha$ 형 반수석고는 공업적으로는 주로 autoclave를 사용한 가압법<sup>1-3)</sup>으로 제조되고 있으나 상압수용액법<sup>4,5)</sup>과 상압수증기법<sup>6,7)</sup>등도 연구되고 있으며 염화물, 황산화물 및 질화물등이 촉매로서 검토되고 있다.

상압염류 수용액법에 의한  $\alpha$ 형 반수석고의 생성에는 염류의 작용에 따른 전이점 강하와 수용액의 비점 상승등의 양조건이 기여하고 있다고 알려져 왔으나<sup>8)</sup> 이에 대하여 Sukimoto<sup>4)</sup>는 비점상승보다 전이점 강하의 영향을 강하게 받고 있으며 비등점에서 2수석고와  $\alpha$ 형 반수석고의 용해도를 측정하고 그 차로부터  $\alpha$ 형 반수석고 생성에 미치는 염류의 효과를 예측할 수 있다고 말하고 있다.

본 연구에서는 인산부생석고를 원료로하여  $\alpha$ 형 반수석고를 생성하고자 상압수용액중에서 반응시킬때 촉매가  $\alpha$ 형 반수석고 생성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 석고시료

출발물질로는 울산 인산부생석고를 사용하였으며 세척액의 pH가 거의 7이 될때까지 수세하고 149  $\mu$ m 체를 통과시킨다음 45°C에서 건조시킨 것을 사용하였다. 용해도 측정용 석고는 모로코산 천연 2수석고를 분쇄하여 149  $\mu$ m 체를 통과시킨것과 천연석고를 가압수열법(130°C, 2시간)으로 처리하여 제조한  $\alpha$ 형 반수석고를 미분쇄하여 사용하였다. 원료석고의 화학조성은 Table 1 과 같다.

2-2. 염 류

촉매로 사용한 염류로는 시약급의 염화나트륨, 염화암모늄, 염화칼륨, 황산알루미늄, 황산암모늄, 질산나트륨, 질산암모늄을 선정하고 조촉매로는 유기염인 시트르산 나트륨, 숙신산 나트륨과 산으로 황산과 염산을 선정하였다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Gypsum.

Sample	Insol SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Phosphoric Acid	
						Total	Water Soluble
Natural Gypsum	2.63	0.02	31.88	46.35	20.22		
Ulsan Gypsum	2.70	2.10	30.60	42.80	18.90	0.6	0.2

2-3. 용해도 측정

2수석고 및  $\alpha$ 형 반수석고의 용해도 측정은 Fig. 1의 반응장치를 사용하였다. 측정시간의 결정은 가열처리한 다음 생성고상을 현미경으로 그 결정상의 변화를 관찰하고 전이점전의 시간을 용해도 측정시간으로 하였다. 즉  $\alpha$ 형 반수석고는 각 염수용액에서 90분으로 하였고, 2수석고는 NaCl 수용액에서 5분, NH<sub>4</sub>Cl 수용액에서 25분, KCl 수용액에서 20분, NaNO<sub>3</sub>수용액에서 10분, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 수용액에서 33분, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 수용액에서 20분, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 18분으로 하였다.

소정농도의 염류 수용액 (Table 2)이 비등온도에 도달한 다음 2수석고 또는  $\alpha$ 형 반수석고를 투입하고 가열교반하면서 지정된 측정시간에 유리과과관으로 여액을 10 ml 흡인하여 시료를 채취하였다. 여액에 함유된 Ca<sup>2+</sup> 이온의 함량은 곧 EDTA 법으로 정량하고 이를 CaSO<sub>4</sub>로 환산하였다.

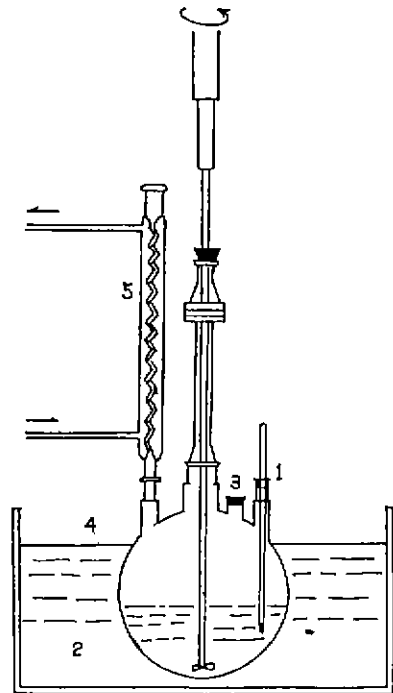


Fig. 1. Experimental Apparatus

- (1) Thermometer
- (2) Oil Bath
- (3) Sampling mouth
- (4) Four necks round bottom flask
- (5) Condenser

2-4. α형 반수석고의 제조

α형 반수석고의 생성도 Fig.1의 반응장시를 사용하였다. 소정농도의 염류수용액(190 ml)에 비등점에 달하면 2수석고를 투입하고 NaNO<sub>3</sub> 수용액에서는 2.5시간, NaCl 수용액에서는 1.5시간, NH<sub>4</sub>Cl 수용액에서는 5시간, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 수용액에서는 5.5시간 동안 교반하면서 가열한 다음 흡인시료 채취기로 시료를 채취하였다. 채취된 현탁액은 즉시 열간 여과하고 끓는 물로 충분히 세척하여 부착액을 제거한 다음 알콜로 고정하고 45°C의 열풍건조기에서 3시간 건조하였다.

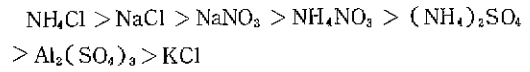
반응생성물은 X-선 회절분석, 현미경관찰, 결정수정량, 열분석등으로 고상불질을 확인하였고 또한 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량의 변화와 백색도를 측정하여 불순성분의 제거 효과도 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 용해도차 측정에 의한 염의효과 비교  
수용액중에서 α형 반수석고의 생성기구는 2수석고

가 먼저 용해하고 이어서 α형 반수석고가 생성되는 용해-석출기구에 의하므로 염류에 의한 2수석고와 α형 반수석고의 용해도가 α형 반수석고의 생성에 크게 관계된다고 할 수 있다.

실제에 있어서 Sukimoto<sup>1)</sup>는 비등온도에서 2수석고와 α형 반수석고의 염류수용액중에서의 용해도 차를 가지고 α형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 효과를 예측할 수 있고 그 용해도차가 클수록 α형 반수석고의 석출이 용이하다고 보고하고 있다. 이러한 관점에서 각종 염류수용액중에서의 α형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 효과를 가름하여 보았다. 무기염 또는 무기염에 유기염 및 산을 첨가한 염류수용액에서의 2수석고와 α형 반수석고의 용해도차 측정결과는 Table 2와 같다. 무기염 단독 수용액일때 용해도차를 보면



순으로 나타났으며 KCl의 경우는 그 차가 부의 결과를 나타내었다. 조속메로서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, 시트르산나

Table 2. Solubility Difference Between CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O in Aqueous Salts Solution at Boiling Temperature.

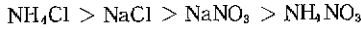
unit : CaSO<sub>4</sub>(g/100 ml)

Salts	15% Salts Soln.		15% Salt Soln. + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 ml)		15% Salt Soln. + 1% HCl (5 ml)		15% Salt Soln. + 0.1 wt.% Sodium Citrate		15% Salt Soln. + 0.5 wt.% Sodium Citrate		15% Salt Soln. + 0.1 wt.% Sodium Succinate		15% Salt Soln. + 0.5 wt.% Sodium Succinate	
	PH	Ds-Hs	PH	Ds-Hs	PH	Ds-Hs	PH	Ds-Hs	PH	Ds-Hs	PH	Ds-Hs	PH	Ds-Hs
Sodium Chloride	6	0.1525	2	0.1558	2	0.1375	6	0.1532	6	0.1593	6	0.1226	6	0.1368
Ammonium Chloride	6	0.2165	2	0.2240	2	0.0980	6	0.1164	6	0.1034	6	0.1075	6	0.2014
Potassium Chloride	6	-0.1485	2	-0.1088	2	-0.1511	6	0.1117	6	0.0749	6	-0.2124	6	0.0831
Sodium Nitrate	6	0.1307	2	0.0685	2	0.0681	6	0.0524	6	0.1055	6	0.0650	6	0.0551
Ammonium Nitrate	6	0.1268	2	0.1784	2	0.0878	6	0.1130	6	0.0592	6	0.1124	6	0.1143
Aluminium Sulfate	6	0.0176	2	0.0184	2	0.0136	6	0.0123	6	0.0191	6	0.0150	6	0.0055
Ammonium Sulfate	6	0.0578	2	0.0299	2	0.0489	6	0.0490	6	0.1124	6	0.0477	6	0.0368

\* Ds ; Solubility of CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O in Aqueous Salt Solution at Boiling Temperature.

Hs, Solubility of α-CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O in Aqueous Salt Solution at Boiling Temperature

트륨, 속신산 나트륨 첨가의 경우는 얼마간 용해도차를 증대시키는 것도 있었으나 감소현상을 보이는 것도 있어 용해도 차를 증가시키는 효과가 없음을 알았다. 따라서  $\alpha$ 형 반수석고의 생성에 효과적이라 생각되는 염의 종류와 크기는



의 순이다.

### 3-2. $\alpha$ 형 반수석고의 생성

무기염 단독 또는 이것에 산이나 유기염을 용존시킨 복합수용액중에서 인산부생석고로부터 상압미등온도에서  $\alpha$ 형 반수석고의 생성을 검토하였다. 이에 사용한 무기염으로는 용해도차 실험결과  $\alpha$ 형 반수석고 생성에 효과가 클것으로 예상되는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ , 및  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 4 종류로 하고 산으로는  $\text{H}_2\text{SO}_4$  그리고 유기염으로는 시트르산 나트륨을 사용하였다. 그 결과는 Table 3과 같다.

#### 1) 무기염 수용액중

4 종류의 무기염 단독 수용액중에서의  $\alpha$ 형 반수석고의 석출실험 결과  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  및  $\text{NaNO}_3$  수용액중에서 처리한 것은 결정수가 각각 5.2, 6.0 및 6.1로 전이가 일어났으나  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  수용액중에서는 조금밖에 일어나지 않았다.

$\text{P}_2\text{O}_5$ 의 함량은 처리전후를 비교해 볼때 1/2에서 1/10 까지 감소하였다. 이러한 현상은 2수석고로부터 용해-석출이 일어날때 결정내에 함유하고 있던  $\text{P}_2\text{O}_5$ 성분의 용출에 의한것으로 생각된다. 한편 처리전후의 백색도 변화를 보면  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  수용액에서 처리한 것은 백색도가 크게 향상되었다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  및  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  수용액에서 처리한 것은 오히려 백색도가 저하되는 현상을 나타내었다. Fig. 2는 처리후 석고의 현미경 사진이다.  $\text{NaNO}_3$  수용액 및  $\text{NaCl}$  수용액에서 처리한 것은 장주상이고  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액에서 처리한 것은 단주상이다.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  수용액중에서 처리한 것은 원료석고와 비슷한 결정상을 나타내고 있고 결정수 측정 및 X-선 회절분석 결과도 전이가 거의 일어나지 않고 있음을 보이고 있다.  $\alpha$ 형 반수석고는 단주상일때 저온수성 및 고강도를 나타내는 것으로 바람직한 결정상으로 간주할 수 있다. Fig. 3은 X-선 회절분석 결과이다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  및  $\text{NaNO}_3$  수용액에서 처리한 것은 반수석고로의 전이를 보이고 있으나  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  수용액에서 처리한 것은 일부만 반수석고로 전이하고 2수석고 상태를 나타내고 있다.

#### 2) 무기염과 산의 복합수용액중

4 종류의 무기염  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

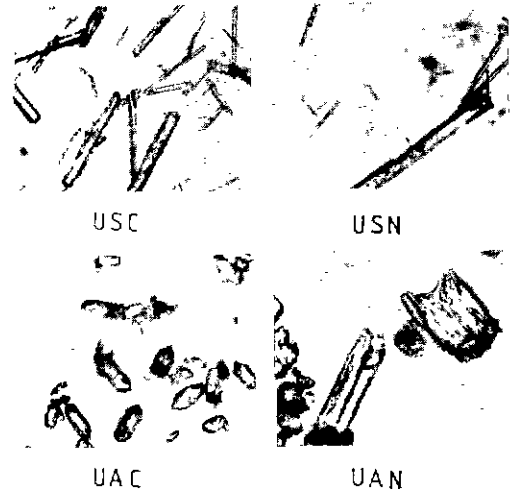


Fig. 2. Photograph of  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  treated in aqueous salts solution at boiling temperature

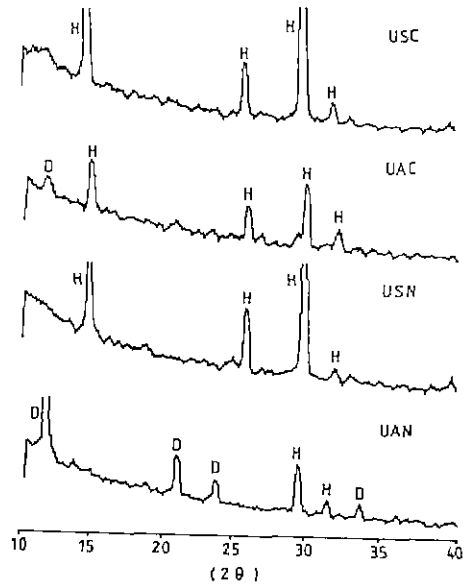


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  treated in aqueous salts solution at boiling temperature.

와 황산의 복합수용액중에서  $\alpha$ 형 반수석고의 석출실험결과 (Table 3) 결정수량으로 보아  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ 의 황산 복합수용액에서 처리한 것은 각각 5.7 및 6.4로 전이가 일어났으나  $\text{NH}_4\text{Cl}$  과 황산의 복합수용액에서

**Table 3.** Results of Experiment for Crystallization of  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O in Aqueous Salts Solution at Boiling Temperature.

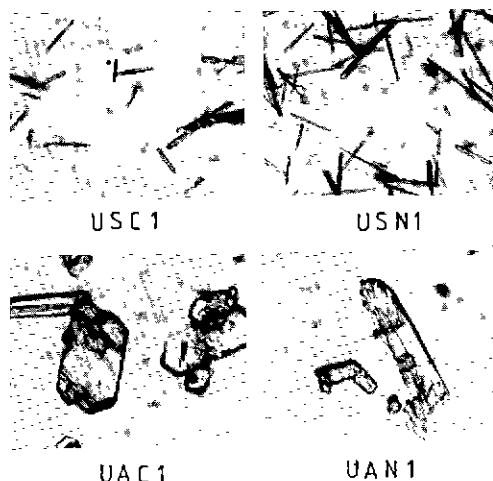
Sample No.	Conc. of Salt	Boiling Temp. (°C)	Content of P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		Whiteness		Combined Water (%)	Crystal Form
			Before Treating	After Treating	Before Treating	After Treating		
USC	NaCl 15 %	103.5	0.48	0.08	61.5	70.5	6.	Long Prismatic
USC 1	NaCl 15% + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5ml)	103.5	0.48	0.08	61.5	72.5	6.	Needle
USC 4	NaCl 15% + 0.5% Sodium Citrate	103.5	0.48	0.32	61.5	60.5	14.1	Uncertain
UAC	NH <sub>4</sub> Cl 15 %	103.5	0.48	0.28	61.5	55.5	5.2	Short Prismatic
UAC 1	NH <sub>4</sub> Cl 15% + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5ml)	103.5	0.48	0.27	61.5	60.0	8.1	Uncertain
UAC 3	NH <sub>4</sub> Cl 15% + 0.1% Sodium Citrate	103.0	0.48	0.34	61.5	63.5	5.5	Short Prismatic
USN	NaNO <sub>3</sub> 15 %	103.2	0.48	0.05	61.5	75.5	6.1	Needle
USN 1	NaNO <sub>3</sub> 15% + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5ml)	103.2	0.48	0.03	61.5	73.5	5.7	Needle
USN 4	NaNO <sub>3</sub> 15% + 0.5% Sodium Citrate	101.0	0.48	0.18	61.5	60.0	18.5	Uncertain
UAN	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 15 %	103.2	0.48	0.09	61.5	54.5	19.0	Uncertain
UAN 1	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 15% + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5ml)	103.2	0.48	0.19	61.5	54.0	14.89	Uncertain
UAN 3	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 15% + 0.1% Sodium Citrate	101.5	0.48	0.31	61.5	55.0	19.3	Uncertain

처리한 것은 8.1로 전이가 완전히 일어나지 않았으며 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 황산의 복합수용액에서 처리한 것은 전이가 미미하게 일어났다. 처리전후의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량은 1/2에서 1/10까지 감소하였는데 NaCl, NaNO<sub>3</sub>의 황산수용액에서 처리한 것이 감소현상이 크게 나타났다.

처리전후의 백색도 변화를 보면 NaCl, NaNO<sub>3</sub>의 황산복합수용액에서 처리한 것은 크게 향상되었으나 NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 황산복합수용액에서 처리한 것은 오히려 백색도가 저하되는 현상을 나타내었다. Fig. 4는 처리 후 석고의 현미경 사진이다. NaCl, NaNO<sub>3</sub>와 황산복합수용액에서 처리한 것은 침상이고 NH<sub>4</sub>Cl의 황산복합수용액에서 처리한 것은 주상 내지 판상이고 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 황산복합수용액에서 처리한 것은 원료석고와 비슷한 결정상을 나타내었다. Fig. 5는 X-선 회절분석결과이다. NaNO<sub>3</sub>, NaCl의 황산복합수용액에서 처리한 것은 반수석고로의 전이가 일어났음을 보이고 있으나 NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 황산복합수용액에서 처리한 것은 반수석고와 2수석고가 혼합된 상태를 나타내고 있다.

3) 무기염과 유기염의 복합수용액중

4 종류의 무기염 NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>



**Fig. 4.** Photograph of  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O treated in aqueous salts solution acidified by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at boiling temperature.

와 유기염인 시트르산 나트륨과의 복합수용액중에서  $\alpha$ 형 반수석고의 석출실험 결과(Table 3) 결정수량으로

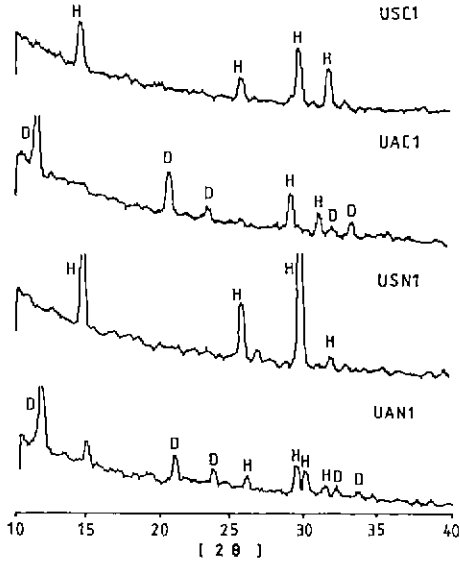


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub> ·  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O treated in aqueous salts solution acidified by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at boiling temperature.

보아 NaCl 과 시트르산 나트륨 복합수용액에서 처리한 것은 5.5로 전이가 되었으나 기타 복합수용액에서 처리한 것은 전이가 미미하게 일어났다. 처리전후의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량은 1/2 에서 1/3 로 감소하였는데 이것은 무기염 단독일때 보다 좋지 않았다. 처리전후의 백색도 변화는 NH<sub>4</sub>Cl 과 시트르산 나트륨 복합수용액에서 처리한 것은 얼마간 향상되었으나 기타 복합수용액에서 처리한 것은 오히려 저하되는 현상을 나타내었다. Fig. 6 은 처리후 석고의 현미경 사진이다. NH<sub>4</sub>Cl 과 시트르산 나트륨 복합수용액에서 처리한 것은 단주상이나 기타는 일부 장주상을 나타내고 있다. Fig.7은 처리후 석고의 X-선 회절분석결과이다. NH<sub>4</sub>Cl 과 시트르산 나트륨 복합수용액에서 처리한 것은 반수석고로의 전이를 보이고 있으나 기타는 반수석고와 2수석고가 혼합된 상태를 나타내어 결정수 측정 및 현미경 사진결과와 일치되는 결과를 나타내었다.

이상의 결과로부터 상압수용액에서 인산석고로부터  $\alpha$ 형 반수석고의 생성시, 무기염 단독 수용액에서는 2수석고와  $\alpha$ 형 반수석고의 용해도차가 클수록  $\alpha$ 형 반수석고의 생성이 용이하나 무기염과 산 또는 유기염의 복합수용액에서는 용해도차만으로  $\alpha$ 형 반수석고의 생성을 예측할 수 없으며 다른 인자가 관여하고 있는 것으로 보인다.

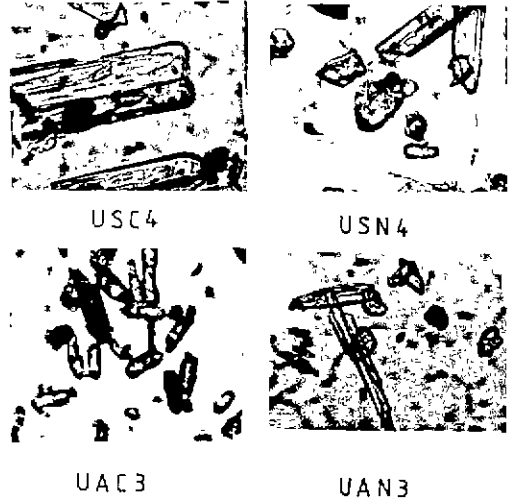


Fig. 6. Photograph of  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub> ·  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O treated aqueous salt solution with sodium citrate salt at boiling temperature.

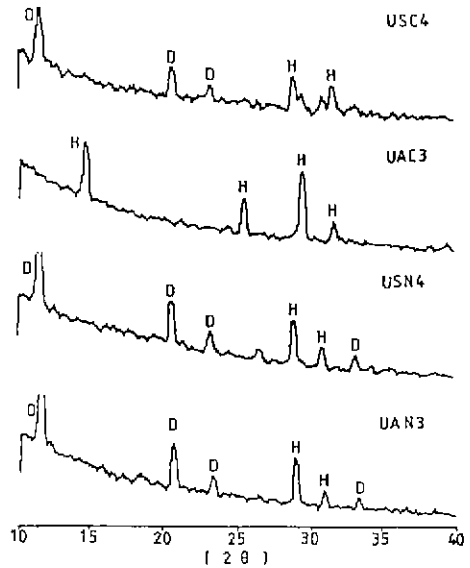


Fig. 7. X-Ray diffraction patterns of  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub> ·  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O treated in aqueous salts solution with sodium citrate salt at boiling temperature.

#### 4. 결 론

상압수용액중에서 인산부생석고로부터  $\alpha$ 형 반수석

고의 생성에 미치는 무기염, 무기염과 산 또는 유기염 복합물의 영향을 검토하였다.

1. 용해도차 측정방법에 의한  $\alpha$ 형 반수석고 생성에 미치는 염의 효과는 무기염 단독의 경우  $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$ 의 순이었다. 조축제로서 황산, 염산 시트르산 나트륨, 숙신산 나트륨 첨가시 용해도를 증가시키는 것도 있었으나 감소시키는 것이 많았다.

2. 무기염 수용액(15%)에서 비등온도에서 1.5 ~ 5.5 시간동안 처리하였을 경우  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  수용액에서 처리한 것은 장주상이고  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액에서 처리한 것은 단주상으로 생성하였다.  $\text{NaCl}$  또는  $\text{NaNO}_3$ 의 황산 복합수용액에서 처리한 것은 침상이고,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과 시트르산 나트륨 복합수용액에서 처리한 경우 단주상으로 생성하였다.

3. 상압에서 염수용액 처리로  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 함량을 처리 전의 1/2에서 1/10까지 감소시킬 수 있었다.

「감사의 글」

본 연구는 한국학술기능재단의 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 최상훈, 이구종, “가압수열 수용액중에서 인산석고로부터  $\alpha$ 형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향”, *요업학회지*, 16 (4), 343 (1987).
2. S. Sukimoto, O. Matsuda, “Manufacture of High Strength Hardened Gypsum from Powdery Gypsum”, *Gypsum and Lime*, No. 149, 9(1977).
3. M. Seikiya, “The Catalytic Effect of Salts and its Mechanism in Crystallization of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate”, *Gypsum and Lime*, No. 51, 55(1961).
4. S. Sukimoto, N. Hara, H. Mukaiyama, “Effects of Salts on The Formation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrates in Aqueous Salts Solution under The Atmospheric Pressure”, *Gypsum and Lime*, No. 199, 11(1985).
5. Ibid., “Formation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrates in Aqueous Salts Solution under The Atmospheric Pressure and Their Physical Properties”, *Gypsum and Lime*, No. 200, 261 (1986).
6. S. Sukimoto, H. Mukaiyama, “Production of  $\alpha$ -Hemihydrate under The Pressure of Water Vapor at Atmospheric Pressure”, *Gypsum and Lime*, No. 193, 3 (1984).
7. Ibid., “Formation of  $\alpha$ -Calcium Hemihydrate under The Pressure of Water Vapor at Atmospheric Pressure and Their Physical Properties”, *Gypsum and Lime*, No. 200, 26 (1986).
8. 石膏石灰 핸드ブック p. 454, 技報堂 (1972).
9. H. Miyasaki, S. Mizukuchi, “Microphotograph Observation of Calcium Sulfate Hemihydrated Formation”, *J. Ind. Chem.*, 70, (4), 423 (1967).