

## 상압 수증기중에서 인산 석고로 부터 $\alpha$ -형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향

이구종 \* · 최상호  
한양대학교 무기재료공학과  
\*국립공업시험원 요업과  
(1988년 5월 3일 접수)

Effect of Salts on the Formation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate  
from by-Product Gypsum of Phosphoric Acid Process  
under Water Vapor at Atmospheric Pressure

Koo-Jong Lee\* and Sang-Heul Choi  
Dept. of Inog. Mat. Eng., Hangang Univ.  
\*Dept. of Ceramics, NIRI  
(Received May 3, 1988)

### 요약

상압수증기 분위기에서  $\alpha$ -형 반수석고생성시 각종염의 매정효과를 검토하였으나 그중에 매정효과가 기대되는 염화암모늄 염화칼슘 염화마그네슘 질산암모늄 타르타르산나트륨을 사용하여 인산부생석고로 부터  $\alpha$ -형 반수석고의 생성반응을 검토하였다.

$\alpha$ -형 반수석고 함량 측정결과  $\alpha$ -형 반수석고 생성에 미치는 염의 효과는

염화암모늄 > 속진산나트륨 > 염화칼슘 > 타르타르산나트륨 > 염화마그네슘  
의 순으로 나타났으며 염화암모늄, 염화칼슘 및 염화마그네슘을 첨가하였을 때에는 주상결정이, 타르타르산나트륨을 첨가하였을 때에는 침상결정이 생성되었다. 인산부생석고를 원료로 하였을 때 염화암모늄이 역시 좋은 매정효과를 나타내었다.

### ABSTRACT

The catalytic effect of salts on formation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate under water vapor at atmospheric pressure was studied and the formation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from by-product gypsum of phosphoric acid process was investigated.

The order of catalytic effect of salts are as follow:

Ammonium chloride > Sodium succinate > Calcium chloride > Sodium tartrate > Magnesium chloride

The prismatic crystals was formed when ammonium chloride, calcium chloride and magnesium chloride was added, whereas the needle crystals was formed when sodium tartrate was added. Ammonium

chloride is most successful in catalytic effects in formation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate for the by-product gypsum of phosphoric acid process.

## 1. 서 론

$\alpha$ 형 반수석고는 물과 접촉한 상태 하에서 용해-석출의 기구로 생성된다. 따라서 주로 autoclave를 사용하는 가압수증기법, 가압수용액법과 그밖에 autoclave를 사용하지 않은 상압수용액법 등으로 만들어진다.<sup>1-7)</sup>

한편 상압수증기 조건 하에서도  $\alpha$ 형 반수석고의 제조가 시도 되었는데 이를 위하여 이전부터 2수석고의 탈수와 주변 수증기압과의 관계에 대하여 많은 연구가 행하여지고 있다.<sup>8-13)</sup> Kuntze<sup>9)</sup>는 각종 분위기 하에서 생성한 반수석고를 DTA로 분석하고 대기압하의 수증기 분위기 중에서 제조되는 반수석고는 모두가  $\beta$ 형이며  $\alpha$ 형은 생성하지 않는다고 하였다. 그러나 Sukimoto<sup>14)</sup>는 상압하의 수증기분위기에서  $\alpha$ 형 반수석고의 생성을 검토하고 대기압하에서도  $\alpha$ 형 반수석고가 생성함을 밝혔다.

본 연구에서는 상압 수증기에서 2수석고로 부터  $\alpha$ 형 반수석고의 제조에서 무기 및 유기염이  $\alpha$ 형 반수석고 생성에 미치는 영향을 검토하고 인산부생석고를 원료로 하였을 경우에 대하여도 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 석고시료

시료석고로는 전보<sup>10)</sup>에서와 같이 모록코산 천연석고를 분쇄하여 149  $\mu\text{m}$  채를 통과시킨 것과 또 인산부생석고를 세척액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 149  $\mu\text{m}$  채를 통과시킨 다음 45 °C에서 건조시킨 것을 사용하였다.

### 2-2 염류

축매로 사용한 염류로는 시약급 무기염의 염화나트륨, 질산나트륨, 염화암모늄, 질산암모늄, 염화바그네슘, 황산나그네슘, 염화친슘 등과 유기염으로 측신산나트륨, 타르타르산나트륨 등을 사용하였다.

### 2-3 $\alpha$ 형 반수석고의 제조

상압수증기법에 의한  $\alpha$ 형 반수석고의 제조장치는 Fig. 1과 같다. 장치는 수증기발생부(좌측)와 반응부(우측)로 구성되어 수증기 발생부의 윗부분에는 환류냉각관을 붙이고 그 윗쪽은 개방되어 있다. 따라서 장치 내의 압력은 개별온도의 변화에 불구하고 언제나 대기압에 가깝다. 온도계는 반응부와 장치(oven) 내부에 각

기 설치하였다.

반응부에 시료석고와 약간의 물 그리고 배정제를 넣고 수증기발생부에도 물을 넣고 소정온도까지 약 5 °C/min의 증온속도로 가열한다. 이때 냉각관 윗쪽에 체크밸브를 설치하고 아스파레이디나 기타 배기장치에 의하여 장치내의 공기를 빼낸다. 반응부가 100 °C 부근에 도달하면 배기기를 중지하고 장치내를 수증기만으로 채우고 그 압력이 760 mmHg가 되었을 때 역류방지용 체크밸브의 개폐로 이를 확인한 다음 체크밸브를 떼어내고 소정온도까지 가열한다. 반응플라스크내의 온도는 120 °C로 하고 가열시간은 24 시간으로 하였으며 배정제의 량은 석고에 대하여 0.5% 및 1% (충방비)로 하고 수용액량은 40% (충량비)로 하였다. 먼저 천연석고에 대하여  $\alpha$ 형 반수석고의 생성에 미치는 염의 효과를 검토하고 인산부생석고에 대하여는 효과가 있으면 5 종의 염을 사용하여 검토하였다.

얻어진  $\alpha$ 형 반수석고는 X-선 회절분석, 주사현미경판찰, 결정수 및  $\alpha$  및  $\beta$ 형 반수석고의 함량정량 등을 시험하여 확인하였다.

### 2-4 $\alpha$ 및 $\beta$ 반수석고의 성분정량

TG에 의한  $\alpha$  및  $\beta$  반수석고 혼합물의 성분정량법<sup>15)</sup>에 따라 정량하였다. 정량방법은 반수석고로 탈수전이

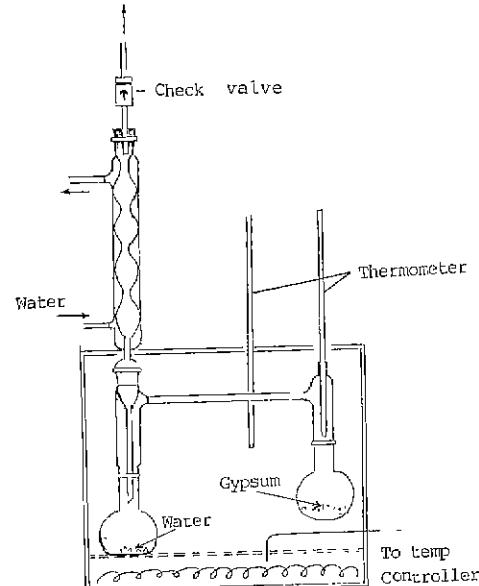


Fig. 1. Experimental apparatus.

시킨 시료 약 1g 를 200 °C 에서 24 시간 가열한다음 상대습도를 약 50 % 로 조정한 테시케이터중에서 24 시간 흡수시킨다음 250 °C 에서 다시 1시간 가열한다음 그 결정수를 구하고 경량도면에 의하여 정량하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1 상압 수증기 분위기에서 탈수 전이시 염류의 효과

$\alpha$  형 반수석고의 생성은 수분의 존재하에서 일어나게 되므로 탈수전이시 수분을 유지시키는 것은 매우 중요한 요인이라 할 수 있다. 실제로 Sukimoto<sup>12)</sup> 의 실험결과에 따르면  $\alpha$  형반수석고의 함유율이 처리조건에 따라 40 ~ 80 % 범위내에 있음을 보고하고 있다.

본 시험에서는 물과 친화성이 큰 염류<sup>13)</sup> 및 가압수용액법<sup>6)</sup>과 상압수용액법<sup>7)</sup>에서 매정효과가 있는 염류를 선정하고 이들이  $\alpha$  형생성에 미치는 영향을 검토하였다. 7 종류의 무기염과 2 종류의 유기염을 사용하여 상압수증기 조건하에서 천연석고를 사용하여 탈수처리한 결과는 Table 1. 과 같다. 결정수량으로 보아 타르타르산나트륨을 첨가한것을 제외하고는 모두 반수석고로 전이가 되었음을 보이고 있다.  $\alpha$  형 반수석고

의 함유율을 볼때 38 %에서 86 % 범위를 나타내었으며 촉매로 황산마그네슘을 첨가한것을 제외하고는 물만을 사용한 것보다  $\alpha$  형 반수석고의 생성량이 증가하는 현상을 나타내어 염류의 매정효과가 있는 것으로 나타났다.  $\alpha$  형 반수석고 함유율에 따른 염류의 매정효과를 볼때 염화암모늄 > 속신산나트륨 > 염화칼슘 > 타르타르산나트륨 > 염화마그네슘 > 염화나트륨 순으로 나타났다.

생성된 반수석고의 결정은 (Fig. 2) 촉매로써 질산나트륨, 염화암모늄, 염화마그네슘, 염화칼슘 등을 사용한것은 주상이었고 염화나트륨, 질산암모늄, 황산마그네슘 유기물 및 물만을 사용한것은 침상이었다. 결정의 모양은 대체로 2 수석고의 c 축 방향으로 평행하게 열지어져 있는 접합체로 되어 있으며 2 수석고의 외형을 그대로 유지하면서 c 축에 수직 방향으로 수축하여 공극을 만들면서 반수석고로 변화되고 있다.

상압 수증기 분위기에서 반응부내의 수증기압은 760 mmHg (1 기압)이나 가열온도는 100 °C 이상이므로 2 수석고의 해리압은 1 기압을 넘게 되어 탈수가 일어난다.<sup>14)</sup> 탈수속도는 반응부내의 수증기압과 2 수석고의 해리압과의 차에 따라 결정되는데 그 압력차가 적을때는 늦어진다. 이 실험에서 반응부 수증기압은 760

Table 1. The Effect of Catalyst for Crystallization of  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  under Water Vapor Atmospheric Pressure.

Sample No.	Catalyst		Condition of thermal treatment		Combined Water (%)	Component of hemihydrate (%)		Crystal form
	Materials	Content for Gypsum(%)	Temp. (°C)	Time (hr)		$\alpha$ form	$\beta$ form	
N <sub>1</sub>	Sodium Chloride	1	120	24	5.6	66	34	Uncertain
N <sub>2</sub>	Sodium Nitrate	1	120	24	6.5	60	40	Prismatic
N <sub>3</sub>	Ammonium Chloride	1	120	24	5.3	86	14	Prismatic
N <sub>4</sub>	Ammonium Nitrate	1	120	24	6.4	56	44	Needle
N <sub>5</sub>	Magnesium Chloride	1	120	24	6.4	68	32	Prismatic
N <sub>6</sub>	Magnesium Sulfate	1	120	24	5.8	38	62	Needle
N <sub>7</sub>	Calcium Chloride	1	120	24	4.9	71	29	Prismatic
N <sub>8</sub>	Sodium Succinate	1	120	24	5.9	84	16	Uncertain
N <sub>9</sub>	Sodium Tartrate	1	120	24	8.2	71	29	Needle
N <sub>10</sub>	-	--	120	24	6.2	50	50	Needle

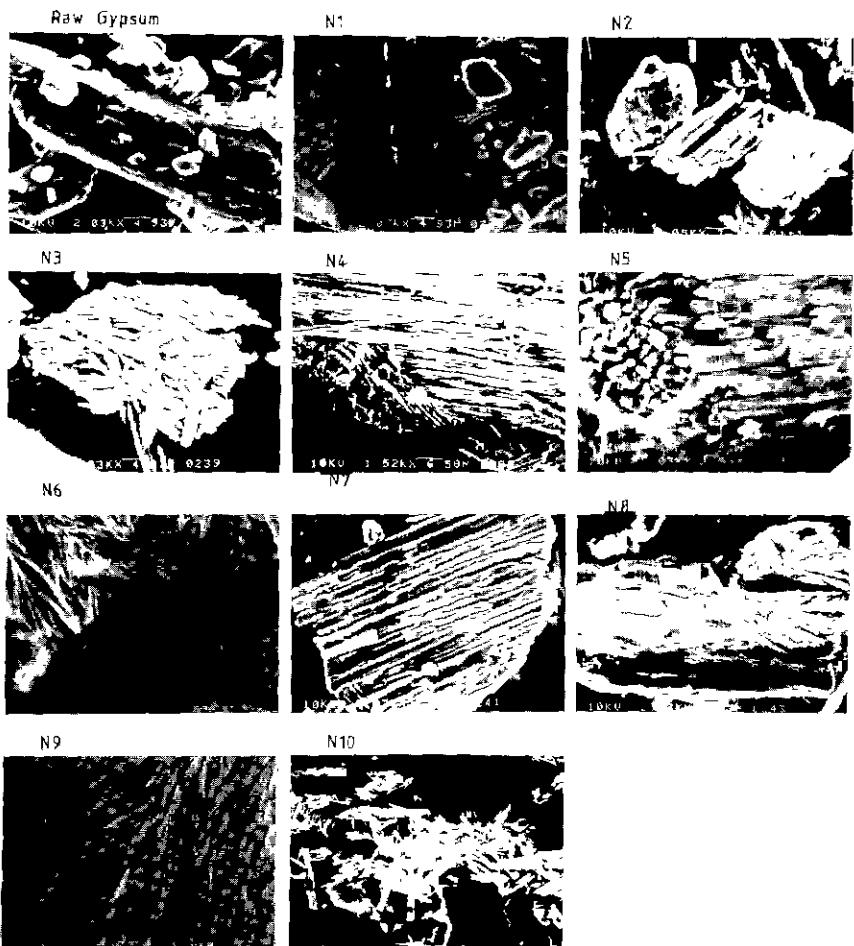


Fig. 2. SEM photographs of the growth of  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  formed in natural gypsum under water vapor ( $120^\circ\text{C}$ ) for 24 hr. at atmospheric pressure.

mmHg 이고 가열온도( $120^\circ\text{C}$ )와 탈수 개시온도(약  $100^\circ\text{C}$ )와의 온도차가 적어 탈수속도가 늦어지며,(010) 면에 평행으로 배열한 물분자 층이 물의 통로가 되어 탈수하는데 그 통로가  $3\text{\AA}$  정도로 적어 물분자가 자유로이 탈수하지 못하고, 한편 수분 보유성이 큰 염류의 첨가로 수분의 보유효과가 한층 더 증가하여 일시적으로 그 통로내는 포화상태가 되어 용해-석출 기구에 의하여  $\alpha$ 형 반수석고를 석출하게 될다고 보여진다.

### 3-2 상압수증기 분위기에서 인산석고로 부터

#### $\alpha$ 형 반수석고의 생성

상압수증기 분위기에서  $\alpha$ 형 반수석고 생성에 미치는 염의 효과가 있다고 보여지는 염화암모늄, 염화칼슘, 염화마그네슘, 질산나트륨 및 타르트라신나트륨 등 5 종류의 염을 선정하고 인산 부생석고를 원료로하여 상압수증기 분위기에서 탈수처리한 결과는 Fig. 3~4

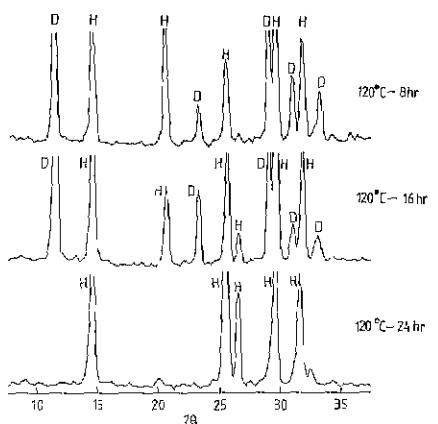


Fig. 3. XRD patterns of by-product gypsum treated under water vapor ( $120^\circ\text{C}$ ) at atmospheric pressure.

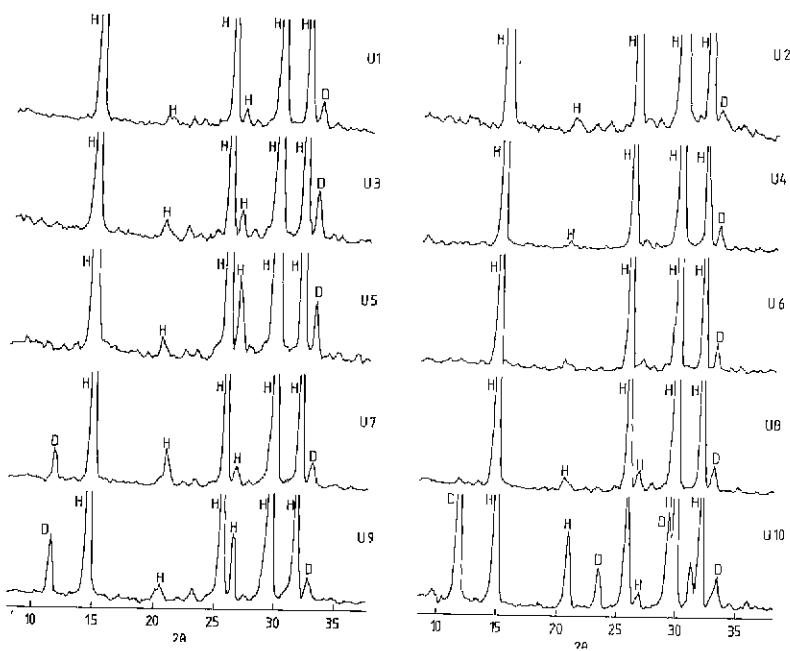


Fig. 4. XRD patterns of by-product gypsum treated under water vapor ( $120^{\circ}\text{C}$ ) for 24 hr at atmospheric pressure.

Table 2. The Effect of Catalyst on the Phosphoric Byproduct Gypsum for Crystallization of  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  under Water Vapor at Atmospheric Pressure.

Sample No.	Catalyst		Condition of thermal treatment		Combined Water (%)	Component of hemihydrate(%)		Crystal form
	Materials	Content for Gypsum(%)	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Time (hr)		$\alpha$ form	$\beta$ form	
U <sub>1</sub>	Ammonium Chloride	0.5	120	24	6.1	64	36	
U <sub>2</sub>	"	1	120	24	7.1	58	42	Prismatic
U <sub>3</sub>	Calcium Chloride	0.5	120	24	5.9	48	52	
U <sub>4</sub>	"	1	120	24	6.6	37	63	Prismatic
U <sub>5</sub>	Magnesium Chloride	0.5	120	24	6.2	50	50	
U <sub>6</sub>	"	1	120	24	6.3	58	42	Prismatic
U <sub>7</sub>	Sodium Nitrate	0.5	120	24	6.0	50	50	
U <sub>8</sub>	"	1	120	24	6.0	45	55	Prismatic
U <sub>9</sub>	Sodium tartrate	0.5	120	24	7.8	48	52	
U <sub>10</sub>	"	1	120	24	9.2	36	64	Uncertain
U <sub>11</sub>	—	—	120	24	5.7	38	62	"
U <sub>12</sub>	—	—	120	48	5.8	43	57	"

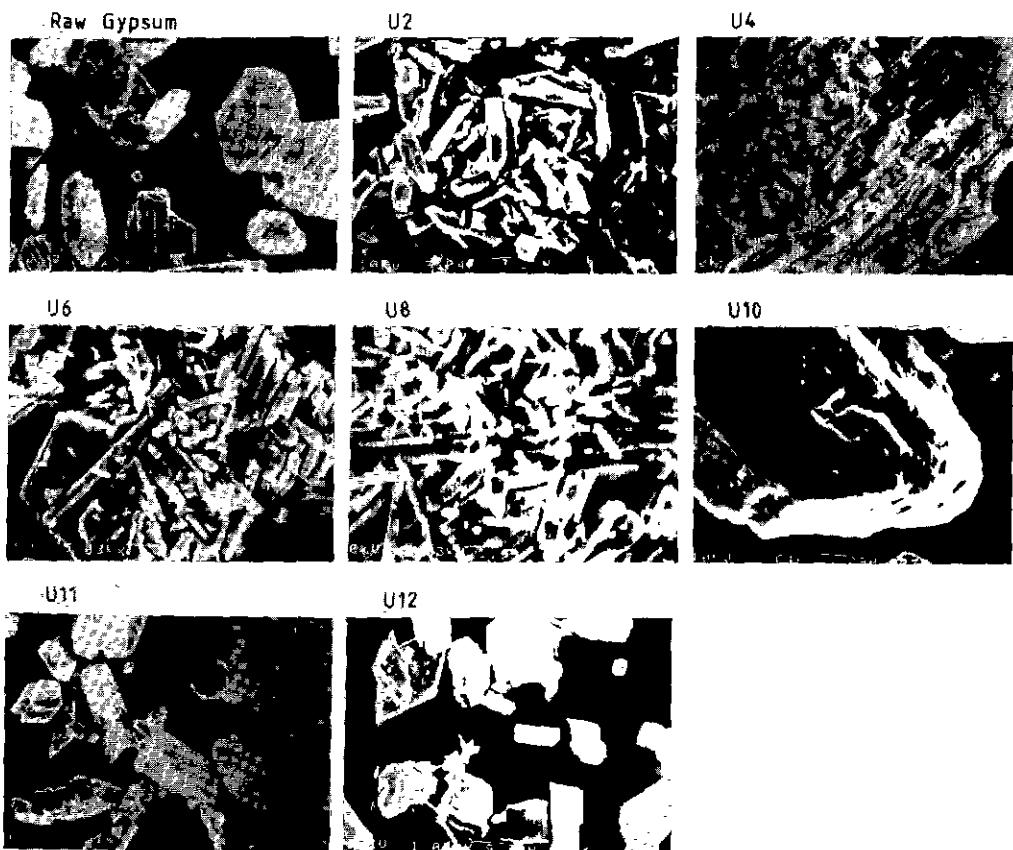


Fig. 5. SEM photographs of the growth of  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  formed in by-product gypsum under water vapor ( $120^\circ\text{C}$ ) for 24 hr at atmospheric pressure.

및 Table 2. 와 같다. 물로만 8내지 16시간 처리한 것과 타르타르산나트륨을 촉매로 사용한 것은 일부 전이가 안되었으나 다른 처리물들은 2수석고가 약간 남아 있진 하나 대체로 반수석고로 전이된 것으로 보여진다.  $\alpha$ 형 반수석고의 생성율을 볼 때 대체로 물만으로 처리한 것 보다 그 값이 상회하는 결과를 나타내고 있으나 일반적으로 천연석고를 원료로 하였을 때 보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 인산부생석고에 함유하고 있는 불순성분에 기인된 것으로 보여진다. 또 촉매로 사용된 염의 농도가 증가되면서 오히려 그 함유율이 감소하는 현상을 나타내었다. 사용된 염 중에서 매정효과가 가장 크게 나타난 것으로는 염화암모늄이었다.

Fig. 5는 이들 처리물의 주사현미경 사진이다. 물로만 처리한 것은 2수석고의 외형을 그대로 유지한 채 반수석고로 변화되고 있다. 한편 염류를 촉매로 사용한 경우 타르타르산나트륨을 사용한 것은 별 변화

를 나타내고 있지 않으나 다른 것들은 각기 주상의 결정을 나타내고 있어 염류에 의한 매정효과가 있음을 보여주고 있다. 염화암모늄을 촉매로 사용한 것을 제외하고 염화칼슘, 염화마그네슘 및 질산나트륨을 사용한 것은 2수석고의 외형을 아직 그대로 어느정도 유지하면서 주상의 결정이 c축 방향으로 평행하게 집합체로 되어 있다.  $\alpha$ 형 반수석고의 함유율 절파와 결정의 모양으로 보아 인산부생석고를 원료로 할 때 염화암모늄이  $\alpha$ 형 반수석고를 생성시키는 데에는 가장 적합한 매정제로 보인다.

#### 4. 결 론

상압수증기 중에서  $\alpha$ 형 반수석고의 생성에 미치는 유기 및 무기염의 매정효과를 검토하고 그중 매정효과가 기대되는 염화암모늄, 염화칼슘, 질산암모늄, 티로

타르산나트륨을 사용하여 인산 부생석고로 부터  $\alpha$  형 반수석고의 생성반응을 검토하였다.

1.  $\alpha$  형 반수석고의 생성비율은 38 ~ 86 %로 염의 효과는 염화암모늄 > 속신산나트륨 > 염화칼슘 > 타르산나트륨 > 염화마그네슘의 순이다.

2. 염화암모늄, 염화칼슘, 및 염화마그네슘을 첨가하였을 때는 주상결정이, 타르타르산나트륨을 첨가하였을 때는 침상결정이 생성되었다.

3. 인산 부생석고를 사용하였을 때,  $\alpha$  형 반수석고의 생성율은 36 ~ 64 %로 천연석고를 사용하였을 때보다 낮은 결과를 나타냈으며 염화암모늄이 좋은 매개효과를 보였다.

#### 「감사의 글」

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### References

- S. Sukimoto, O. Matsuda, "Manufacture of High Strength Hardened Gypsum from Powdery Gypsum," *Gypsum and Lime*, No. 149, 9 (1977)
- M. Sekiya, "The Catalytic Effect of Salt and its Mechanism in Crystallization of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate," *Gypsum and Lime*, No. 51, 55 (1961)
- S. Sukimoto, N. Hara, H. Mukaiyama, "Effect 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)
- Ibid, "Formation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate in Aqueous Salt Solution under the Atmospheric Pressure and Their Physical Properties," *Gypsum and Lime*, No. 200, 26 (1986)
- H. Miyasaki, "Dehydration Process of Gypsum," *J. Eng. Chem.*, Vol. 70, (No. 3) 261 (1967)
- 최상훈, 이구종, "가압수열 수분액 중에서 인산석고로 부터  $\alpha$  형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향," *요업학회지*, 24 (4), 343 (1987).
- 최상훈, 이구종, "상압수용액 중에서 인산 부생석고로 부터  $\alpha$  형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향," *요업학회지*, 25 (1), 66 (1988).
- H.G. Mcadie, "The Effect of Water Vapor upon the Dehydration of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ," *Can. J. Chem.*, 42, 792 (1964)
- R.A. Kuntze, "Dehydration Process," *Can. J. Chem.*, 43, 2522 (1965)
- A. Fowler, H.G. Howell and K. K. Shiller, "The Dehydrate-Hemihydrate Transformation in Gypsum," *J. Appl. Chem.*, 18, 366 (1968)
- M.C. Ball and L.S. Norwood, "Studies in the System Calcium Sulphate-Water," *J. Chem. Soc.*, (A), 1933 (1969)
- S. Matsuya, M. Ohta, M. Yamane, "Dehydration Process of Gypsum," *Gypsum and Lime*, No. 158, 10 (1979)
- S. Sukimoto, H. Mukaiyama, "Dehydration Process of Calcium Sulfate Dihydrate under the Partial Pressure of Water Vapor," *Gypsum and Lime*, No. 190, 125 (1984)
- S. Sukimoto, H. Mukaiyama, "Production of  $\alpha$ -Calcium Hemihydrate under the Pressure of Water Vapor at Atmospheric Pressure," *Gypsum and Lime*, No. 193, 329 (1984)
- 關谷道雄, 石膏, p. 52, 技報堂 (1965).
- S. Sukimoto, H. Mukaiyama, "Determination of  $\alpha$  and  $\beta$ -Calcium Sulfate Hemihydrate in their Mixture Using TG, Calorimeter and XRD," *Gypsum and Lime*, No. 195, 61 (1985)
- S. Sukimoto and Hiromu Mukaiyama, "Formation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate under the Pressure of Water Vapour at Atmospheric Pressure and their Properties," Report of Government of Industrial Research Institute, Kyushu No. 35, Nov. 1985.