

유동화 반응조에서의 인산석고의 탈수반응에 관한 연구

朴一鉉 · 印信煥 · 孫蓮秀*

한국과학기술연구소

(1980. 3. 5 접수)

Dehydration Reaction of Phosphogypsum in a Fluidized Bed Reactor

Il Hyun Park, Shin Hwan Ihn and Youn Soo Sohn*

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 132, Korea

(Received March 5, 1980)

요 약. 국산 인산 폐석고를 유동화 반응조에서 반응온도를 90~180 °C, 알칼리 첨가량을 0~5 % 로 바꾸어가며 배치식으로 탈수반응시킨 후 생성물을 X-선 회절, 시차열법분석 등으로 확인하고 혼수량, 압축강도 등 물성들을 측정 비교하였다. 유동화 반응조에서의 탈수반응은 매우 균일하게 연속적으로 진행되며 반응조의 온도가 90 °C 인 경우에는 이수석고의 탈수반응은 반수석고까지만 진행되나 그 이상의 온도에서는 무수석고까지 탈수반응이 계속됨을 알 수 있었다. 반응조의 온도를 140 °C 이상 예열 고정하고 석고를 투입하면 반응조의 온도는 일단 떨어졌다가 초기 온도인 140 °C 에 도달하게 되므로 실제 석고의 탈수반응은 이 예열 고정온도보다 낮은 온도에서 상당량이 일어나며 특히 반응조의 예열 고정온도가 160 °C 이상인 경우에는 대부분의 탈수반응이 반응조의 초기 예열 고정온도에 도달하기 이전에 일어나며 이수석고에서 반수석고로의 전환은 140 °C 부근에서, 반수석고에서 무수석고로의 전환은 160 °C 부근에서 일어남을 알 수 있었다. 인산 폐석고에 대한 수산화칼슘의 첨가효과는 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 무게비가 3.2 인 때 가장 우수한 물성을 나타내었다.

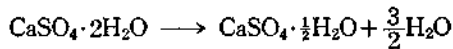
ABSTRACT. A domestic phosphogypsum was calcined in a batch type fluidized bed reactor at various reaction temperatures ranging 90~180 °C without and with an alkaline additive amounting up to 5 % of gypsum, and physical properties of the resultant products were compared following their characterization by X-ray diffraction pattern and DTA.

It has been found that dehydration reactions were uniformly carried out in the fluidized bed reactor and only hemihydrate was obtained at 90 °C whereas at higher temperatures dehydration reaction progressed further. When gypsum was charged to the reactor preheated at over 140 °C, a considerable degree of dehydration occurred before the reactant reached the initially set reactor temperature and in particular, at over 160 °C most of dehydration reaction was performed prior to the preset reactor temperature. However, it has been found that gypsum mostly transforms into hemihydrate around the reactant temperature of 140 °C while transformation into anhydrite mostly occurs around 160 °C. When calcium hydroxide was added to gypsum in the reactor, the optimum physical properties of the calcined product were obtained at the weight ratio of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{P}_2\text{O}_5=3.2$.

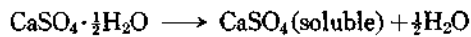
*To whom inquiry should be addressed

서 론

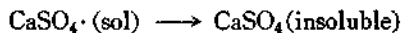
반수 및 무수석고를 얻기 위한 하소방법 및 그 생성물들의 물리적 특성에 관하여 많은 연구 보고문이 보고되었다. Kuntze¹에 의하면 정규 습도 하에서 건식으로 이수석고(gypsum)를 하소시킬 경우 β 형 반수석고가 얻어지며 이때 건식의 탈수반응은 다음 3단계로 진행된다고 보고하였다.



무게 감량 : 15.7 %



무게 감량 : 6.2 %



상기 반응 중 첫째단계의 탈수반응은 화학적으로 결합되어 있는 수분의 이탈뿐만 아니라 격자구조도 변하게 되지만 둘째 단계의 탈수반응은 단지 결정수의 이탈만 일어나고 결정 격자에

는 아무런 변화가 없다. 따라서 이수석고를 건식 탈수반응에 의하여 반수석고 및 무수석고로 변형시키는데 있어서 탈수반응온도 및 주위의 수증기압 등이 반응속도에 큰 영향을 미치게 된다.²

중전의 건식 탈수방법은 원료 석고 덩어리나 분말을 로터리 킬른(rotary kiln), 케틀(kettle), 킬른 밀(kiln mill) 등에서 하소시켰으나 이러한 하소방법은 반응조 내부의 온도 차이가 크기 때문에 실제로 반응물질이 균일하게 하소되지 못한다는 단점이 지적되면서 최근에는 유동화 반응조(fluidized bed reactor)를 이용한 하소방법이 보고되었다.^{3,4} 유동화 반응조에서는 고체 분말이 유체현상을 일으키므로 매우 신속히 균일하게 혼합되고, 반응조 전체를 등온으로 유지하기가 용이하며, 반응을 연속적으로 자동 제어하기가 수월하리라 판단되므로 본 실험에서는 이 방법을 채택하여 국내의 인산 폐석고를 여러 조건하에서 하소실험을 실시한 후 이들 하소생성물의 물리적 특성을 조사하였다.

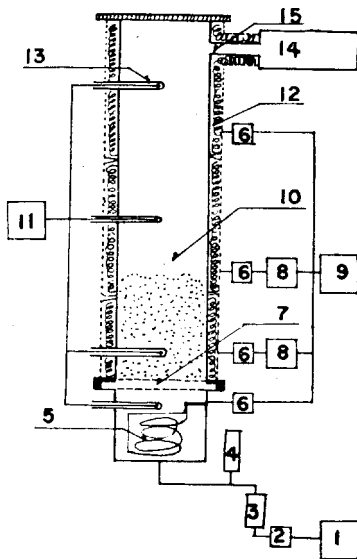


Fig. 1. Fluidized bed reactor. 1, Compressed air; 2, Regulator 3, Rotameter; 4, Manometer; 5, Air preheater; 6, Transformer; 7, Distributor; 8, Temp. controller; 9, Power; 10, Reactor; 11, Temp. recorder; 12, Heating jacket; 13, Thermocouple; 14, Filter bag; 15, Air outlet.

실 험

실험장치. 본 연구 실험에서 사용한 유동화반응조는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 예열관, 통기관(air distributor), 반응조의 세부부분으로 구분된다. 예열관 부분에서는 압축공기 파이프에 압력조절기 및 유속계를 연결하여 유압 및 유량을 조절하였으며 통기관에서 발생하는 압력 강화를 측정하기 위하여 수은 압력계를 부착시켰다. 통기관의 재질은 석면포이고 반응온도까지 예열된 공기가 이곳을 통과하므로써 미세한 공기기포로 분산되면서 반응조 내부의 고체분말을 팽창 및 유체화시키도록 하였다. 반응조는 안지름이 15 cm, 길이가 60 cm인 원통의 철판이며 상단의 기체출구에는 여과통(filter bag)을 부착시켜 기체와 함께 분출되는 미세한 석고분말을 포집하도록 하였다.

한편 반응온도 측정은 반응조의 세곳 및 예열관 등 네곳에서 크로멜-알루미늄 열전대를 사용하여 자동기록계에 기록시켰으며 탈수반응이 보

다 균일한 조건하에서 진행되도록 하기 위하여 반응조의 가열부분을 3등분 하여 실제로 원료석고가 하소되는 아래 두부분에는 자동온도조절기를 부착시켜 등온이 유지되도록 하였으며 윗부분에는 전압조절기를 부착시켜 탈수반응중 떨어져 나온 결정수가 다시 응축, 액화되는 것이 방지되도록 하였다.

실험조건. 시료 석고는 진해복합비료공장에서 부산물로 얻어지는 인산 폐석고를 사용하였으며 세척석고는 이 폐석고를 70°C 수도물로 3번 세척하고 일정무게가 될 때까지 50°C에서 건조시킨 뒤 100 mesh 통과분을 사용하였고 비세척 석고는 야적장에서 채취한 그대로 50°C에서 항량 건조한 뒤 100 mesh 통과분을 사용하였다. 한 배터당 시료의 무게는 약 1500 g으로 하였다.

세척한 인산석고를 KS 9003에 따라 분석한 결과는 Table 1과 같고 본 실험에서 사용한 인산석고의 입도분포는 Table 2와 같다.

여기서 CaO와 SO₃ 몰비 계산 결과 CaO가 크게 나오는데 이는 칼슘성분의 일부가 fluoride, phosphate 등의 음이온과 염을 형성하고 있기 때문이며 순도는 SO₃ 기준으로 계산하였다. 유리산인 H₂SO₄와 인산성분인 수용성 P₂O₅의 존재로 세척석고의 10% 슬러리의 pH는 4.8~5.0

정도의 산성을 띄우고 있었다.

압축공기 유량은 압력조절기의 압력을 2 kg/cm²로 고정시킨 뒤 wet-test meter를 사용하여 보정한 유속계로 조절하였다. 이 때 압축공기를 최저 8~9 l/min로 유출시킬 때부터 석고 분말이 25~30% 정도 팽창되면서 유체현상이 일어남을 관찰할 수 있었으나 보다 균일한 혼합과 반응이 일어나도록 하기 위하여 공기유량을 15 l/min로 고정시키고 실험하였다. 이때 15 l/min 이상의 유량에서의 실험은 미세한 석고분말이 배출공기와 함께 달려 나와 심각한 무게감량을 일으키므로 적합치 못하였다.

물성 측정 방법. 하소 생성물의 혼수량 및 응결시간은 KS L 9002에 따라 측정하였고 압축강도 시험은 만능시험기 Instron을 사용하였으며 이때의 시편은 KS P5202의 강도시험법에 의해서 제작하여 건조강도를 측정하였다. DTA는 SH-8BE2 NIZ packing type sample holder를 사용하여 Stone Tracor DTA202로 분석하였고 X-선 회절분석에는 Norelco X-ray Diffractometer를 사용하였다.

결과 및 고찰

유동화 반응조에서의 탈수반응과 물성. 원료

Table 1. Results of chemical analysis of JIN HAE phosphogypsum (%).

Crystal water	CaO	SO ₃	SiO ₂	S	F	Cl	Fe ₂ O ₃
19.6	30.7	41.2	3.00	1.81	0.43	0.33	0.084
Soluble P ₂ O ₅	Total P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	Soluble Na ₂ O	Soluble Al ₂ O ₃	Organics	Purity	
0.38	0.75	0.34	0.073	0.16	0.11	88.6	

Table 2. Particle size distribution of JIN HAE phosphogypsum (%).

Mesh	Batch 1	Batch 2	Batch 3	Average
+130	1.6	0.2	0.5	0.8
-130~+150	3.2	3.0	3.0	3.1
-150~+200	13.9	14.8	9.5	12.7
-200~+250	28.1	25.4	17.5	23.7
-250~+270	41.1	35.7	3.07	37.9
-270~+300	9.0	7.5	24.7	13.7
-300	3.1	13.5	7.8	8.1

이수석고는 탈수반응이 진행됨에 따라 반수석고를 거쳐 무수석고로 된다. Fig. 2에서 보면 90

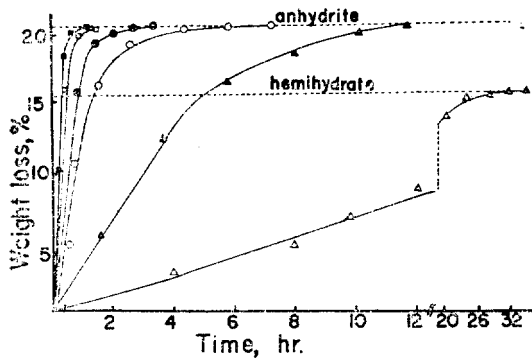


Fig. 2. Weight loss vs. time curves at various temperatures in a fluidized-bed reactor. Δ , 90°C; \blacktriangle , 105°C; \circ , 120°C; \bullet , 140°C; \square , 160°C; \blacksquare , 180°C.

°C 이하의 낮은 온도 및 정규 습도하에서 하소시킬 경우에는 탈수반응이 반수석고 생성단계에서 멈추고 더 이상의 탈수가 일어나지 않아 무수석고가 생성되지 않지만 90°C 이상의 온도에서는 탈수반응이 반수석고에서 멈추지 않고 결정수가 계속 떨어져 나가므로 탈수반응에 따른 무게 감량곡선은 반수석고 생성에서 평형을 이루는 두 단계로 나타나지 않고 직접 무수석고 생성까지 연속적으로 이어짐을 알 수 있다.⁵⁻⁷

한편 여러 온도에서 하소시간을 조절하여 얻은 반수석고가 균일한가를 확인하기 위하여 X-선 회절분석한 결과 이수석고의 주피이크(2θ , 11.7°; $d(A)$, 7.56)가 확인 한계내에서 완전히 없어졌음이 Fig. 3에서 볼 수 있었다.^{8,9} 따라서 유동화 반응조에서의 탈수반응은 매우 균일하게 진행됨을 알 수 있으며 Fig. 4의 DTA 곡선에서

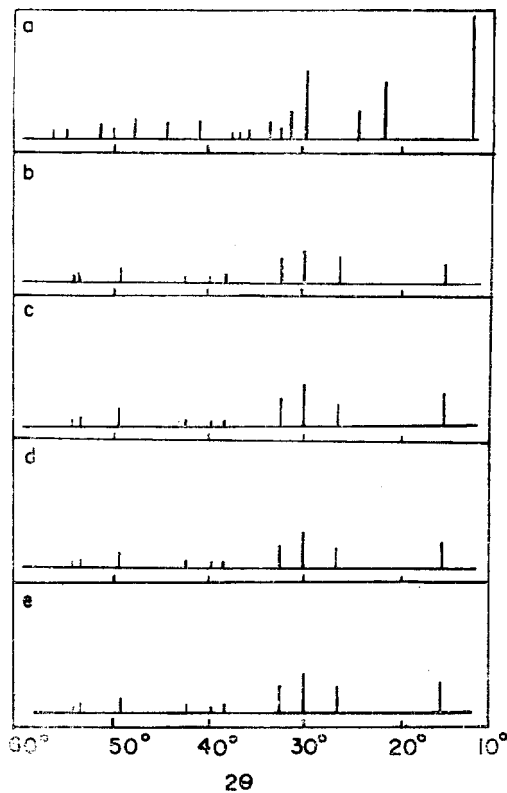


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of gypsum (a) and hemihydrates obtained at various temperatures (b, 90°C; c, 120°C; d, 140°C; e, 160°C).

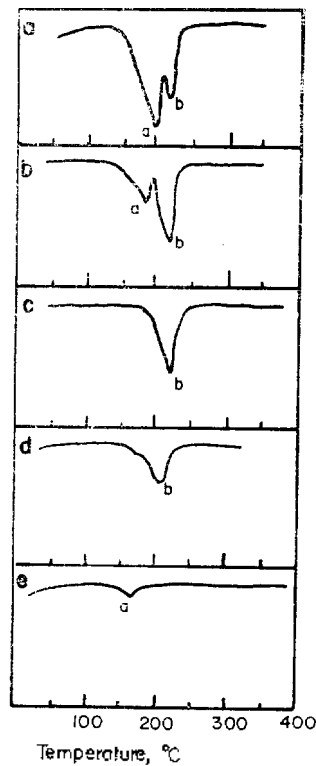


Fig. 4. DTA curves of gypsum (a) and calcined products of weight loss of 13.3% (b); 16.1% (c); 17.3% (d); 20.4% (e).

도 재차 확인할 수 있었다. 무수석고의 DTA 에 피이크가 170°C 부근에서 약하게 나타난 이유는 무수석고의 일부가 이수 및 반수석고로 수화된 성분에 기인된 것으로 생각할 수 있다.

한편 본 실험의 유동화 반응조는 배치식이므로 반응조를 미리 예열하여 일정온도로 고정(예열 고정온도) 시킨 뒤, 원료 이수석고를 투입하면 흡열탈수 반응이 일어나면서 반응조의 내부온도가 변화될 것이 분명하며 이러한 사실은 Fig. 5에서 확인할 수 있었다. 즉, 유동화 반응조의 초기 예열온도를 120°C로 고정시킨 뒤 원료 이수석고를 투입하면 (Fig. 5의 A점) 반응조 내부온도는 급격히 떨어졌다가 다시 상승하여 10여분 후면 초기 예열고정온도인 120°C에 이르고 그후 계속 유지된다. 이때 초기 10분간의 무게감량은 그림에서 보는 바와 같이 2% 정도에 불과하므로 대부분의 탈수반응은 초기예열온도인 일정 온도에서 일어난다고 볼 수 있겠으나 초기 예열 고정온도가 140°C 이상인 경우에는

반응조 내부온도가 석고투입 후 다시 이 온도에 도달할 때까지의 무게감량이 Fig. 5에서 보듯이 점차 커지므로 상당량의 탈수반응이 초기 예열 고정온도보다 낮은 온도에서 진행됨을 볼 수 있다. 특히 초기 예열온도가 160°C 이상인 경우에는 석고투입후 탈수반응이 급격히 진행되어 반응조 내부의 온도가 다시 초기 예열고정온도에 도달하기 전에 반수석고를 거쳐 무수석고 상태까지 탈수반응이 완료됨을 알 수 있다. 그러나 이들 Fig. 5의 탈수반응 곡선으로부터 알 수 있는 사실은 초기 예열온도가 160°C 이상인 경우 반응조의 내부온도는 이수석고의 탈수반응이 무수석고로 완결될 때까지 한단계등온(one step isotherm)으로 계속 유지되는 것이 아니라 대부분의 이수석고가 반수석고로 변화되는 140°C 부근에서 일차등온 상태가 유지되고 다시 반수석고가 무수석고로 변화되는 160°C 부근에서 이차 등온상태가 이루어지며 이러한 현상은 이수석고의 DTA에서 a 피이크(190°C) 및 b 피이크(215°C) 등 두 흡열피이크가 나타나는 현상과 비교할 때 탈수조건이 서로 상이하므로 각 피이크의 해당 온도와는 50°C 정도의 큰 차이를 보이나 현상자체는 서로 비슷함을 알 수 있다. 따라서 160°C 이상으로 예열 고정된 반응조에 원료 이수석고를 투입 하소시킬 경우 무게감량은 한 단계 (Fig. 1)로, 반응조 내부온도 변화는 두 단계 (Fig. 5)로 이루어지며 이러한 현상은 유동화 반응조에서의 탈수반응이 매우 균일하게 연속적으로 진행되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

초기 예열온도를 160°C로 고정시킨 반응조에 원료 이수석고를 투입하여 하소시킬 경우 이수석고에서 무수석고까지 탈수반응이 진행되는 동안에 생성되는 중간 생성물들의 탈수정도에 따른 물리적 특성을 시험한 결과 Table 3과 같다. 이 표에서 보면, 무게감량이 큰 하소생성물일수록 혼수량이 증가하며 강도가 우수하여지는 것을 알 수 있으며 이때 혼수량의 증가는 부피밀도(bulk-density), 입자의 형태, 입자의 크기 변화에 기인된 것¹⁰ 보다는 오히려 결정수의 이탈분이 가장 큰 증가요인으로 생각할 수 있다. 혼

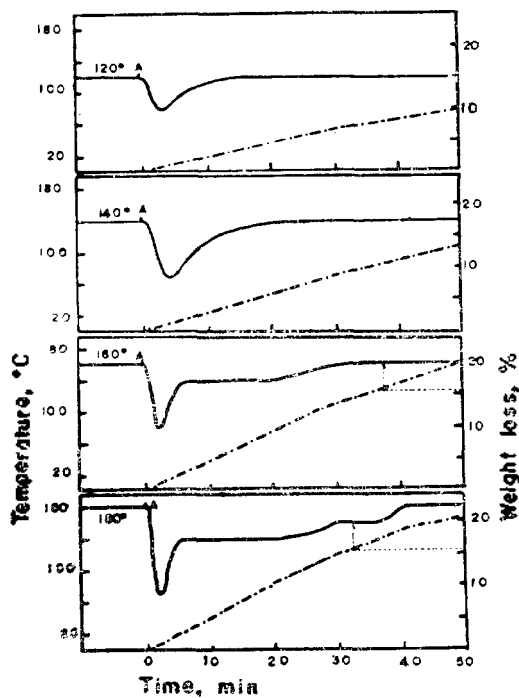


Fig. 5. Curves of reactor temperature and weight loss vs. reaction time. A; sample charging point.

Table 3. Physical properties depending on weight loss/(initial set temp. : 160 °C).

Weight loss (%)	Mixing water (%)	Compression strength (kg/cm ²)	Bulk density	Coagulation time (min : sec)	
				Initial	Final
13.3	66	23	1.08	3:00	5:30
15.0	67	43	1.09	4:00	8:30
15.9	69	48	1.07	3:40	6:45
17.3	71	73	1.07	5:15	11:00
19.9	74	87	1.13	8:30	12:00
20.4	74	92	1.10	9:45	12:15

Table 4. Compression strength depending on particle size (initial set temp. : 160 °C).

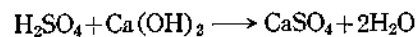
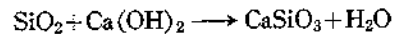
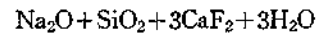
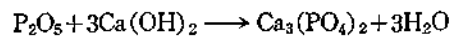
Particle size (mesh)	Mixing water 70 %		Mixing water 75 %	
	Comp. streng. (kg/cm ²)	Difference	Comp. streng. (Kg/cm ²)	Difference
Original	95	—	92	—
-100~+230	102	+7	96	+4
-230~+325	88	-7	70	-22
-325	99	+4	89	-3

수량이 큰 무수석고의 압축강도가 혼수량이 작은 반수석고의 압축강도보다 우수하게 나타나는 이유는 무수석고가 반수석고보다 응결시간이 비교적 길기 때문에 시료를(mold)에 주입시킨 뒤 기포제거가 용이하고 부피밀도가 커지므로 압축강도가 높게 나오고 또한 반수석고에는 X-선 회절분석으로 감지될 수 없을 정도의 미량의 원료 이수석고가 존재하기 때문에⁹ 반수석고의 강도가 떨어지는 것으로 생각된다.

끝으로 입자의 크기가 압축강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 160 °C에서 하소시켜 얻은 무수석고를 100, 230, 325 mesh로 거른 뒤 강도 시험한 결과를 Table 4에 나타냈으며 이때 혼수량 75%, -230 mesh~+325 mesh 시료만이 비교적 낮은 압축강도를 보일뿐 나머지는 별로 큰 차이를 나타내지 않으므로 입자 크기가 압축강도에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

첨가제와의 고체반응과 물성. 인산석고는 불순물로 포함되어 있는 잔여 인산 및 황산 등의 산 성분에 의하여 산성을 나타내는 데 여기에 수산화칼슘과 같은 알칼리를 가하여 중화시킬 경우 하소 석고의 물성에 미치는 영향을 실험적으

로 검토하여 보았다. 인산석고에는 위의 산성분 외에도 수산화칼슘과 반응할 수 있는 성분으로 불화물, 규사 등이 존재하는데 하소시 일어날 수 있는 주요 반응식은 다음과 같은 것들을 생각할 수 있다.



이들 성분들이 수산화칼슘과의 고체반응을 일으킨 정도는 pH 측정으로 정량이 가능하므로 정적인 시스템인 오븐에서 하소시킨 뒤 하소온도에 따른 적정 곡선을 그려본 결과 Fig. 6과 같다.

실험 결과 일정량의 수산화칼슘이 첨가된 하소생성물의 pH 값은 하소온도가 높아짐에 따라 산성이 강해졌으며 그 이유로는 수산화칼슘의 고체반응이 온도가 높아짐에 따라 더욱 활발하여져서 수산화칼슘의 많은 양이 수용성 및 비수용성 인산성분 그리고 불화물과 반응하여 비수

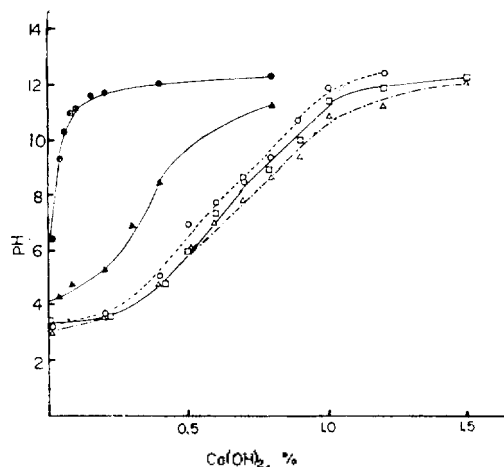


Fig. 6. Titration curves of phosphogypsum calcined at various temperatures. ●, gypsum; ▲, 120 °C; ○, 140 °C; △, 160 °C; □, 200 °C.

용성 칼슘염을 형성하기 때문이라 생각할 수 있고 이러한 효과는 하소온도 140 °C 이상에서는 매우 둔화되어 하소온도 200 °C인 경우와 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 실제 동적인 시스템인 유동화 반응조에서의 실험은 충분한 고체반응의 최저 하소온도인 140 °C보다 높은 160 °C에서 Ca(OH)₂/P₂O₅ 무게비를 변화시켜 가면서 하소시켰으며 이들 하소생성물의 pH 값들을

Table 5. pH values of calcined products.

Wt. ratio of Ca(OH) ₂ /P ₂ O ₅	pH values of products reacted in oven	pH values of products reacted in fluidized bed
0	3.0	3.0
0.8	7.0	5.0
1.6	11.2	10.3

Table 6. Physical properties depending on Ca(OH)₂ addition (initial set temp. : 160 °C).

Quantity of Ca(OH) ₂ (%)	Wt. ratio of Ca(OH) ₂ /P ₂ O ₅	Mixing water (%)	Comp. strength (kg/cm ²)	pH	Coagulation time (min : sec)	
					Initial	Final
0	0	74	92	3.0	5:10	9:45
0.6	0.8	74	98	5.0	5:50	12:15
1.2	1.6	77	68	10.3	6:40	12:50
2.4	3.2	76	118	12.3	7:40	11:45
5.0	6.8	79	109	12.5	5:55	8:50

Table 5에서 서로 비교한 결과 동적인 시스템인 유동화 반응조에서 얻은 하소생성물의 pH 값은 더 낮게 나왔다.

이러한 결과는 유동화 반응조에서 고체분말이 유체현상을 일으키면서 알칼리 첨가물과의 고체반응이 더욱 활발히 진행되므로 더 많은 양의 수산화칼슘이 소비되었기 때문에 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 수산화칼슘 첨가가 물성에 미치는 효과는 Table 6에서 보는 바와 같다.

일반적으로 CaO-P₂O₅-H₂O계에서는 세종류 고체상 즉 Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, CaHPO₄·2H₂O, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂(hydroxyapatite)가 존재 가능한데 Ca(OH)₂/P₂O₅ 무게비가 1.0~1.5 범위에서는 CaHPO₄·2H₂O나 hydroxyapatite로 침전되는 것으로 알려져 있다.¹¹ 응결에 대한 수산화

칼슘 첨가효과는 수산화칼슘이 반수석고의 표면을 오염시켜 반수석고의 용해를 지연시키거나, 이수석고의 침전을 저해시켜 응결의 핵자발생을 억제시키거나 또는 이수석고의 결정성장을 지연시키는 등 세가지 효과를 생각할 수 있는데 실제로는 이들 세가지 효과가 복합적으로 작용하리라 생각되지만 특히 이때 생성된 CaHPO₄·2H₂O 결정구조가 CaSO₄·2H₂O의 구조와 매우 유사하다는 사실로 보아¹¹⁻¹³ 수산화칼슘의 첨가는 이수석고의 결정성장에 미치는 효과가 더욱 클 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. A. A. Khalil and G. M. Gad, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **22**, 697 (1972).

2. A. Fowler, H. G. Howell and K. K. Schiller, *J. Appl. Chem.*, **18**, 366 (1968).
3. *Australia Pat.* 267044, Dec. 22, 1964, Bernard Silverstein.
4. D. Kunii and O. Levenspiel, "Fluidization Engineering" John Wiley & Sons Inc.
5. A. A. Khalil, A. T. Hussein and G. M. Gad *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21**, 314 (1971).
6. J. B. Taylor and J. E. Baines, *J. Appl. Chem.*, **20**, 121, (1970).
7. A. A. Khalil and A. T. Hussein, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **71** (2), 67 (1972).
8. E. P. Lautenschlager, J. K. HarCourt and L. C. Ploszaj, *J. Dent. Res.*, **48**, No.1, 43 (1969).
9. S. Folek and K. Kowel, *J. Thermal. Anal.*, **9**, 59 (1976).
10. M. J. Ridge, *J. Appl. Chem.*, **11**, 287 (1961).
11. E. E. Barry, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **22**, 667 (1972).
12. M. J. Ridge and G. A. King, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **27**, 125 (1977).
13. M. J. Ridge and G. A. King, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 742 (1976).