

α 형 반수석고의 수화에 미치는 염류의 영향

최상훈 · 이구중* · 홍성윤 · 이석곤

한양대학교 무기재료공학과

*국립공입시험원 요업과

(1988년 6월 30일 접수)

Effects of Salts on the Hydration of α -Calcium Sulfate Hemihydrate

Sang-Heul Choi, Koo-Jong Lee*, Seong-Yun Hong and Seok-Gon Lee

Dept. of Inorg. Mat Eng, Hanyang Univ.

*Dept. of Ceramics, NIRI

(Received June 30, 1988)

요 약

부생 인산석고의 활용을 위한 기초연구의 일환으로 인산 부생석고로부터 α 형 반수석고를 제조할때 사용되는 각종 매질제들이 α 형 반수석고의 수화에 미치는 영향을 규명하였다. 반수석고의 수화에 따르는 결정수량의 변화와 수화열 측정 등으로 α 형 반수석고의 수화반응을 검토하고, X선회절분석, 열분석, 주사전자현미경관찰 등으로 생성된 수화물을 분석하였다.

수화반응은 염화나트륨 > 염화암모늄 > 질산나트륨 순으로 촉진효과를 보였으며 농도가 증가할수록 반응도 빨라졌다. 황산알루미늄과 타르타르산나트륨칼륨은 물로만 수화시켰을 경우와 비슷한 효과를, 그리고 속신산나트륨과 젤라틴은 지연효과를 보였다. 이들 염의 존재는 수화발열시기에는 영향을 미쳤으나 총수화열은 비슷하였다.

ABSTRACT

The effects of salts which was used as a catalysis in formation of α -calciumsulfate hemihydrate from dicalcium sulfate hydrate were investigated on the hydration of α -calciumsulfate hemihydrate.

The hydration of α -calciumsulfate hemihydrate was studied by the measurements of crystalline water, heat evolution. Also the hydrates were analyzed by XRD, DSC and SEM.

The promotive effect each salts on the hydration was as follows $\text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3$, and the hydration rate was accelerated with concentration of salts. The effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and potassium sodium tartrate on the hydration was similar to water, whereas sodium succinate and gelatin retarded the hydration in comparision with water. These salts affected the hydration time but total heat evoution was similar.

1. 서 론

반수석고는 물과 반응하여 응결과정을 거쳐 2수석고로 되면서 경화한다. 이 과정에서 제 3의 물질이 존재하면 수화 응결시 영향을 받으며 경화촉진 또는 지연현상이 일어난다. 반수석고의 응결시간을 조절하기 위한 응결조절제에 대하여는 많은 연구가 있으며 실제 활용되고 있다. 응결, 경화 기구로서는 과포화설, 용해도설, 클로이드설, 이온설, 결정침전속도설 등이 있으나 어느 것도 만족스러운 설명을 못하고 있으며, 더구나 제 3물질이 존재할 경우 더욱 복잡해진다.

본 연구팀은 부생석고의 활용을 위하여 인산석고로부터 고강도의 α 형 반수석고의 제조를 여러 방식으로 검토하였으며 매정제에 대해서도 검토하였다.¹⁾ 최근 국내에서는 인산 부생석고의 활용을 위한 연구로서 인산부생석고에 함유되어 있는 불순물인 인산염이 반수석고의 수화에 미치는 영향,²⁾ 건재용 석고재료 개발연구³⁾ 등이 이루어지고 있다. 불순물의 영향에 관한 연구는 천연석고와 같은 양질의 석고가 많은 나라에서는 자원적 배경으로 거의 검토가 되지 않고 있다

본 연구는 부생 인산석고의 활용을 위한 기초연구의 일환으로 인산 부생석고로부터 α 형 반수석고를 제조할 때 사용되는 각종 매정제들이²⁻⁴⁾ α 형 반수석고의 수화에 미치는 영향을 규명한 것으로, 반수석고의 수화에 따른 결정수량의 변화와 수화말측정 등으로 α 형 반수석고의 수화반응을 검토하고 X선회절분석, 열분석, 주사전자현미경관찰 등으로 생성된 수화물을 분석하였다

2. 실험방법

2-1) 시료

1) α 형 반수석고

모로코산 천연 2수석고를 가압수용액법으로 황산알루

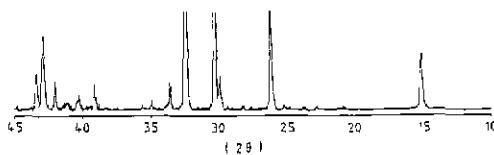


Fig.1. X-ray Diffraction pattern of α -CaSO₄ · $\frac{1}{2}$ H₂O.

미늄을 매정제로 130℃에서 2시간 처리하여 얻은 α 형 반수석고를 반수석고 시료로 사용하였다. α 형 반수석고의 생성에는 용량 10 L의 좌우로 진동할 수 있는 autoclave를 사용하였다.

수열처리하여 얻은 α 형 반수석고는 즉시 열간 이과하고 건조후 X선회절분석, 주사전자현미경관찰, 열분석 및 결정수량 등으로 확인하였다. 그림 1은 α 형 반수석고의 X선회절도로 반수석고로 되었음을 보이고 있으며 결정수량은 6.5로서 반수석고의 이론값에 가깝다. 그림 2는 DSC 곡선으로 150℃에서 $\frac{1}{2}$ H₂O의 탈수에 의한 흡열 반응후 170℃-180℃에서 α 형 반수석고 특유의 발열을 보이고 있다. 그림 3은 α 형 반수석고의 SEM사진으로 단주상 결정으로 생성되었음을 보이고 있다.

2) 염류

사용 염류로는 인산석고로부터 α 형 반수석고 생성반응에서 매정효과를 검토한 바 있는²⁻⁴⁾ 염화나트륨, 질산나트륨, 염화암모늄, 질산암모늄, 황산암모늄, 황산알루미늄 등의 무기염(시약 1급)과 타르타르산나트륨칼륨, 숙신산나트륨, 젤라틴 등의 유기염(시약 1급)을 사용하였다.

2-2) α 형 반수석고의 수화

α 형 반수석고를 각 염의 수용액(0.1, 0.5, 1.0%)으로 20℃의 항온 장치에서 수화시켰다. 수화시간에 따른 결함수의 변화는 소정의 시간 동안 수화시킨 수화물을 아세톤으로 수화를 정지시킨 다음 KSL 9003(석고의 화학분석방법)에 따라 250℃에서 1시간 유지한 다음 그 감량에서 결정수량을 측정하였으며, 수화열은 twin형 conduction calorimeter로 물/석고비 0.75로 20℃에서 측정하였다. 수화생성물은 X선회절분석, 주사전자현미경관찰 및 열분석으로 검토하였다 한편 비교를 위하여 물로만 수화한 경우도 위의 방법에 따라 행하였다.

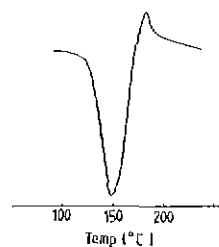


Fig.2. DSC Curve of α -CaSO₄ · $\frac{1}{2}$ H₂O



Fig.3. SEM Micrograph of α -CaSO₄ · $\frac{1}{2}$ H₂O.

3. 결과 및 고찰

반수석고에 물을 혼합하면 수화반응을 일으키면서 응결정화하게 된다. 그런데 반수석고가 수화하여 응결할 때 제 3의 물질이 존재하면 용해도의 증감이나 표면피복효과 등이 그 수화반응에 영향을 끼쳐 수화반응과 응결경화 과정에서 지연 또는 촉진현상이 나타나게 된다. 반수석고에 대한 응결지연 및 촉진제로는 다수의 무기화합물이나 유기화합물이 보고되고 있다.

본 연구에서는 α형 반수석고의 생성반응에서 매정제로 검토한 여러 염중 염화나트륨, 염화암모늄, 질산나트륨, 질산암모늄 및 황산알루미늄 등 무기염과 타르타르산나트륨칼륨과 속신산나트륨 및 젤라틴 등 유기염이 α형 반수석고의 수화반응에 미치는 영향을 검토하였다.

표 1은 이들 염의 수용액으로 수화시켰을 경우 농도별, 수화시간별로 수화 물의 결정수 변화를 보인 것이며, 그림 4는 이들 용액에서의 수화진행을 보인 것이다. 전반적으로 볼때 무기염은 수화를 촉진시키고 있는 반면 유기염은 지연시키고 있는 현상을 보이고 있다.

수화촉진 효과는 염화나트륨>염화암모늄>질산나트륨>질산암모늄 순으로 나타났으며, 일반적으로 수용액의 농도가 증가할수록 수화반응도 빨라지는 것으로 나타났다. 황산알루미늄과 타르타르산나트륨은 물만으로 수화시킨 경우와 별차이를 보이지 않으며, 속신산나트륨 및 젤라틴의 경우는 수화지연 현상을 보이며 농도가 증가할수록 지연현상은 커지고 있으며 젤라틴 1% 용액에서는 거의 수화가 진행되지 않음을 보이고 있다.

그림 5는 이들 수용액중에서 α형 반수석고의 수화발열

Table 1. Effects of Salts on Combined Water of Hydrate.

Sample No.	Salt	Conc. of Soln. (%)	Combined water (%)			
			10 min	30 min	60 min	120 min
0	—	—	6.64	9.43	16.71	20.48
1-1	NaCl	0.1	6.65	10.22	19.34	20.62
1-2		0.5	6.91	12.86	20.45	20.63
1-3		1.0	7.02	14.81	20.80	20.83
2-1	NaNO ₃	0.1	6.69	11.28	17.87	20.92
2-2		0.5	6.83	12.60	20.06	20.79
2-3		1.0	7.16	14.55	20.77	20.84
3-1	NH ₄ Cl	0.1	6.29	10.37	18.32	20.90
3-2		0.5	6.56	11.85	19.63	20.78
3-3		1.0	7.23	13.95	20.74	20.86
4-1	NH ₄ NO ₃	0.1	6.44	8.69	17.86	20.90
4-2		0.5	6.92	8.82	18.56	20.47
4-3		1.0	7.23	12.61	20.60	20.68
5-1	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.1	6.73	8.70	16.61	20.78
5-2		0.5	6.63	8.67	16.16	20.70
5-3		1.0	6.66	8.72	17.09	20.83
6-1	Potassium Sodium Tartrate	0.1	6.40	7.27	10.08	20.38
6-2		0.5	6.42	7.09	9.52	19.32
6-3		1.0	6.30	6.87	9.01	18.54
7-1	Sodium Succinate	0.1	6.27	7.04	9.58	10.98
7-2		0.5	6.27	6.49	7.50	8.62
7-3		1.0	6.27	6.47	7.28	8.33
8-1	Gelatin	0.1	6.47	6.58	6.83	8.96
8-2		0.5	6.26	6.49	6.70	7.23
8-3		1.0	6.26	6.50	6.68	6.90

곡선이다. 결정수 측정에서 보인 경향과 같이 무기염은 수화발열이 빠르고 유기염은 지연현상을 보이며, 농도가 진해질수록 그 경향은 두드러지며 젤라틴의 경우는 아주 늦게 일어나기 시작하고 있다. 이들 염의 존재는 수화열 발

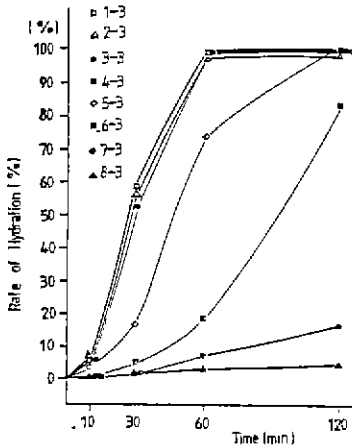


Fig. 4 Hydration Rate of $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

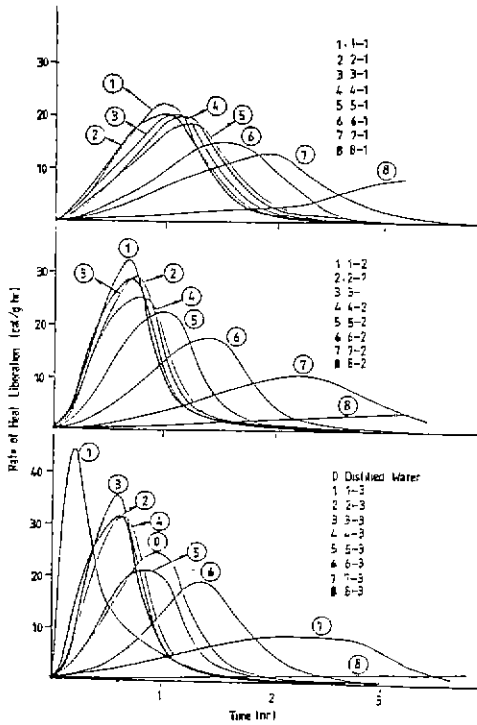


Fig. 5. Heat Liberation Curves on Hydration of $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

열시기에는 영향을 미쳤으나 총수화열은 무기염 첨가의 경우 비슷하였다.

그림 6은 각 매질에 1% 수용액에서 2시간 수화시킨 수화물의 X선회절도이다. 무기염의 경우, 황산알루미늄으로 수화시켰을 경우 약간의 미수화물의 흔적을 보이나 다른 것들은 모두 2수화물로 되었으며, 유기염의 경우, 타르타르산나트륨칼륨에서는 대부분 수화되었음을 보이고 있으나 숙신산나트륨 및 젤라틴 수용액에서는 거의 수화반응이 진행되지 않았음을 보이고 있어 역시 결정수 측정 및 수화발열측정 결과와 같은 경향이다.

그림 7은 이들 수화물의 SEM사진이다. 염의 종류에 따라 결정의 형상 크기 등은 약간 다르나 수화물은 주상 결정으로 되었으며, 수화지연을 보인 경우는 미수화물로 남아있는 등 다른 시험결과와 같은 경향을 보이며, 수화촉진 작용을 보인 염들의 존재는 물론만 수화하였을 경우보다 2수석고의 결정이 커지고 있다. 반면 지연작용을 보인 유기염들의 경우는 반수석고가 그대로 나타나 있다.

그림 8은 이들 수화물의 열분석 곡선이다. 2수석고의

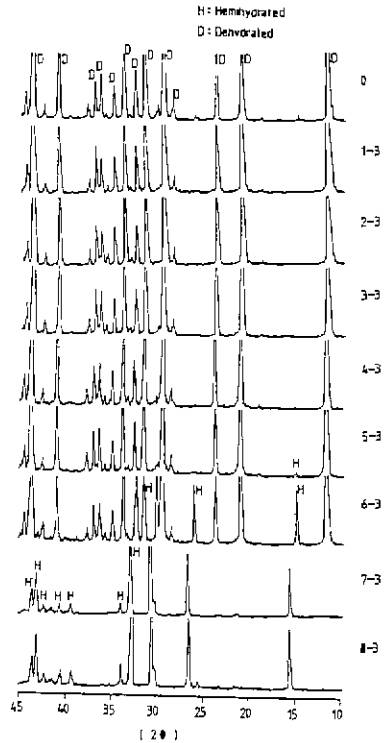


Fig. 6. X-ray Diffraction Patterns of Hydrates.

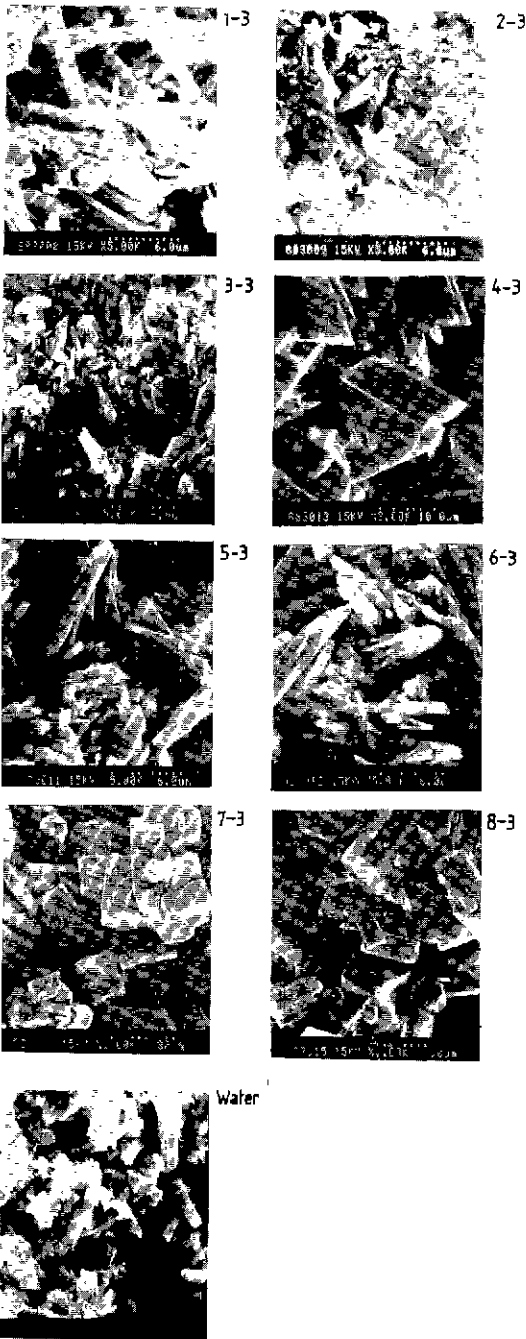


Fig. 7. SEM Micrographs of Hydrates.

분해에 의한 흡열반응은 먼저 반수석고로 분해할때의 흡열반응과 이 반수석고가 무수석고로 분해할때의 흡열반응의 두 흡열곡선을 보이는데 염화나트륨, 질산나트륨수용

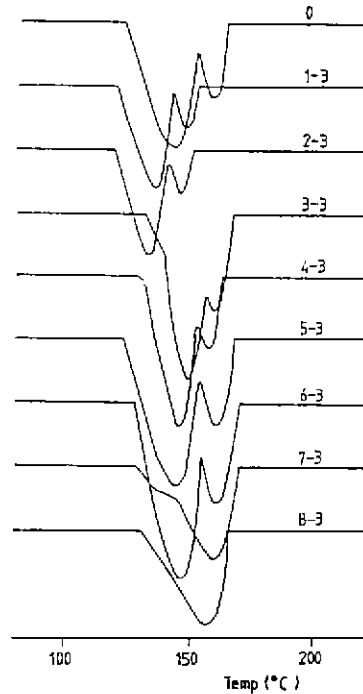


Fig. 8. DSC Curves of Hydrate.

액에서 수화한 것은 약간 낮은 온도에서 일어나고 있으며, 황산알루미늄수용액에서 수화한 것은 물로 수화한 것과 비슷한 결과를, 그리고 염화암모늄과 질산암모늄 수용액에서 수화한 것은 약간 높은 온도에서 일어남을 보여주고 있고, 타르타르신나트륨칼륨 수용액에서 수화시킨 수화물의 경우도 높아지는 경향이이며, 숙신산나트륨에서 일차흡열이 약간 보인 것과 젤라틴의 경우 하나의 흡열만 보이고 있는 것은 2수석고로의 수화가 많다고 있음을 시사하는 것이다.

계 3물질이 2수석고의 분해반응에 미치는 영향으로 나트륨, 칼륨, 마그네슘의 염화물과 인산의 가용성염은 분해온도를 저하시키고 수산화물 및 산화물 그리고 유기물은 분해온도를 높인다고 알려져 있으며⁷⁾ 한편 결정상태도 탈수현상에 영향을 주고 있다.⁸⁾

수화촉진 현상을 보인 염화나트륨, 질산나트륨, 염화암모늄 및 질산암모늄은 모두 반수석고의 용해도를 증진시키며 이들 작용에 의하여 순수한 물의 경우보다 빠르게 과포화상태로 되어 석고의 식출이 촉진된다.^{3),9),10)} 한편 황산칼슘은 극성화합물이므로 수중에서 결정입자 계면에 전기 이중층을 형성하여 여기에 전해질의 계 3물질이 존재하면

고상의 이온화산(용출) 또는 확산이온의 흡수(성장) 등에 영향을 미치는 등 계면화학적 기구도 고려하여야 할 것이다. 또 2 수석고의 결정은 전기적으로 이방성이 있어 방향에 따라 제면에서의 전하밀도가 달라 성장속도에도 영향을 미쳐 생성하는 결정의 형태가 주상으로 성장한 것으로 사료된다. 비전해질 유기물의 경우는 난용성 침전물이 생성하여 결정표면에 피복 또는 결정표면에 흡착하여 막을 형성하여 용해석출을 방해하는 것으로 보인다.

수화지연 현상을 보인 겔라틴은 수화열 측정이 완결되지 않아 알 수 없었으나, 이들을 제외한 제 3 물질의 존재는 총수화열에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 응결지연제인 구연산나트륨도 수화발열을 지연시키나 총수화 열에는 영향을 주지 않는다고 알려져 있다.¹¹⁾

반수석고의 수화에서 양이온의 첨가는 유도기간의 단축으로 결정화 속도가 빨라진다.¹²⁾ 또 Na^+ 이온의 존재는 석고중에서 망초를 석출하여 강도저하 현상을 가져올 수 있다. 그러나 NH_4Cl 을 매정제로 사용했을 때는 상당히 큰 강도를 보인다고 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 인산석고로부터 α 형 반수석고를 제조할 때 매정제의 선택이 중요하며, 적당한 매정제의 사용은 고강도 α 형 반수석고의 제조를 가능케 할 것이다.

4. 결 론

인산 부생석고로부터 α 형 반수석고를 제조할 때 매정제로 사용되는 각종염이 α 형 반수석고의 수화반응에 미치는 영향을 검토하였다.

수화반응은 염화나트륨 > 염화암모늄 > 질산나트륨 > 질산암모늄 순으로 촉진 효과를 보였으며 농도가 증가할수록 반응도 빨라졌다. 황산알루미늄과 타르타르산나트륨칼륨은 물로만 수화시켰을 경우와 비슷한 효과를, 그리고 속산나트륨과 겔라틴은 지연효과를 보였다.

α 형 반수석고의 수화반응에서 전해질의 존재는 반수석고의 수화를 촉진하는 경향을 보이며, 이들 염의 존재는 수화발열시기에는 영향을 미쳤으나 총수화열은 비슷하였다. 비전해질 유기물의 경우 결정표면에 난용성 물질의 막이 형성되어 수화를 지연시키는 것으로 보인다.

[감사의 글]

본 연구는 문교부 학술연구 조성비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENC

1. 오용수, 최상훈 "인산석고로부터 α 형 반수석고의 제조", 한양대학교 산업과학논문집, 제 15 집, 175(1983)
2. 이구중, 최상훈 "가압수열 수용액중에서 인산석고로부터 α 형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향", 요업학회지, 24 (4), 343(1987)
3. 이구중, 최상훈, "상압 수용액중에서 인산석고로부터 α 형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향", 요업학회지, 25 (1), 66(1988)
4. 이구중, 최상훈, "상압 수증기에서 인산석고로부터 α 형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향", 요업학회지, 25 (3), 300 (1988).
5. 송종택, "반수석고의 수화에 미치는 질소인산염의 영향", 단국대학교 논문집, 제 20 집 (자연과학편), 115(1986)
6. 박도순, 주명희, 정광춘, 김창해, 김동욱, "전제용 석고재료 개발에 관한 연구", 과기처 보고(1987, 1988)
7. K. Murakami, H. Tanaka, "Dehydration Temperature of Chemical Gypsum", *Gypsum & Lime*, No. 24, 1260(1956)
8. M. Sekiya, *Gypsum*, pp 48, Gihodo, (1956).
9. Institute of Gypsum & Lime Research of Japan "Gypsum and Lime Hand Book", Gihodo, (1972)
10. S Sukimoto, N. Hara, H. Mukaiyama, "Effects of Salts on the Formation of α -Calcium Sulfate Hemihydrate in Aqueous Salts Solution under the Atmospheric Pressure", *Gypsum & Lime*, No. 199, 11(1985)
11. O. Matsuda, "Heat of Hydration of Gypsum Hemihydrate", *Gypsum & Lime*, No. 177, 74(1982)
12. K. Saito, T Yamagishi, "Effects of Cations on the Hydration of Calcium Sulfate Hemihydrate", *Gypsum & Lime*, No. 156, 186 (1978)
13. S. Sukimoto, N. Hara, H. Mukaiyama, "Formation of α -Calcium Sulfate Hemihydrate in Apueous Salt Solutions under the Atmospheric Pressure and Their Physical Properties", *Gypsum & Lime*, No. 200, 26(1986)