

## 인산 석고로부터 섬유상 반수석고의 생성

배 동 식 · 이 구 종\* · 최 상 흘

한양대학교 무기재료공학과

\*국립공업시험원 요업과

(1989년 12월 19일 접수)

### Synthesis of Fibrous Gypsum from By-Product Gypsum of Phosphoric Acid Process

D.S. Bae, K.J. Lee\* and S.H. Choi

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

\*Institute of Ceramics Research, NIRI

(Received December 19, 1989)

#### 요 약

인산석고 및 이를 소성하여 얻은 반수석고로부터 섬유상 반수석고의 생성조건을 검토하였다. 숙성 온도에서의 석고 포화용액에 메탄올을 첨가함으로써 겔화하고, 메탄올을 급격히 제거함으로써 섬유상 반수석고가 생성한다. 반수석고를 출발 물질로 할 경우, 60°C의 포화용액에 메탄올 67%를 첨가하고 5분간 숙성하고 메탄올을 흡입 여과하여 제거함으로써 섬유상  $\beta$ 형 반수석고가 생성하였다. 인산석고에 함유되어 있는 불순물의 영향은 나타나지 않았다.

#### ABSTRACT

The synthesis conditions of fibrous calcium sulfate hemihydrate were investigated by using phosphogypsum and calcium sulfate hemihydrate.

The unstable organogel was deposited by adding methanol to the saturated solution with gypsum at ageing temperature, and it was crystallized to fibrous gypsum hemihydrate while methanol was removed by rapid filtrating. In case of using calcium sulfate hemihydrate, fibrous  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrate was formed by adding methanol of 67% to saturated solution at 60°C and ageing for 5 minutes and filtering with suction. Minor components in phosphogypsum did not affect the reaction.

#### 1. 서 론

석고는 용해-석출 기구에 의하여 결정을 생성하는 과정에서 석출과 성장속도의 조절로써 줄, 겔, 미분말, 섬유, 막막 등 여러 형태의 석출상태의 제어가 가능하다<sup>1,2)</sup>.

석고의 포화용액에 알콜의 첨가는 용해도를 작게하고 또 일킬기는 생성하는 핵 표면에 흡착하여 핵 성장을 억제하고 겔화하므로 이 겔에서 알콜을 제거하여 식출한 석고물 특정 방향으로 결정화시켜 섬유상으로 만들 수 있다<sup>3,4)</sup>

섬유상 석고 재료는 섬유로서의 특성과 회화적 특성 등

을 이용하여 광범위한 재료 설계를 할 수 있다<sup>4)</sup>. 즉, 합성수지, 고무, 종이 등에 보강제로서 또는 공해로 문제시 되고 있는 석면의 대응으로서의 이용 등 석고의 유효 이용에 기여할 것이다.

본 연구에서는 인산부생 석고 및 이를 소성하여 만든 반수석고로부터 섬유상 석고의 생성 과정을 연구하여 섬유상 반수석고의 생성 조건을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시 료

#### 2.1.1 석 고

J사산 인산부생석고를 세척액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 149 $\mu$ m 체를 통과시킨 다음 45 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 것<sup>5)</sup>을 시료로 하였으며, 비교를 위하여 수세하지 않은 인산부생석고도 사용하였다.

또, 반수석고를 출발물질로 할 경우에는 시약용 반수석고와 인산부생석고를 150 $^{\circ}$ C에서 소성하여 사용하였다.

사용한 인산석고의 화학성분은 CaO : 30.9%, SO<sub>3</sub> : 43.6%, H<sub>2</sub>O : 18.3%, Insol. SiO<sub>2</sub> : 1.8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

: 1.1% Phosphoric Acid : total 0.6%, water soluble 0.1%이다.

#### 2.2.2. 메타놀

메타놀은 시약용 (순도 99.85%)을 사용하였다.

### 2.2. 섬유상 석고의 생성

시료석고의 포화용액 50cm<sup>3</sup>을 250cm<sup>3</sup>의 삼각 플라스크에 넣고 항온 수조에서 일정 온도를 유지하여 교반하면서 메타놀을 첨가하여 석고 겔을 생성시켰다. 이 겔을 정해진 온도에서 숙성하고 유리 filter (G5)를 사용하여 흡입 여과하고 45 $^{\circ}$ C에서 건조하여 섬유상 석고를 얻었다. 합성 조건은 Table 1과 같다.

합성한 섬유상 석고는 X-선 회절분석, 주사현미경관찰 및 열분석으로 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

인산석고 포화용액에 20-80 $^{\circ}$ C의 온도에서 메타놀을 일정 속도로 그 농도가 33-67%가 될 때까지 첨가하여 석고겔을 생성시키고 급격히 여과하여 메타놀을 제거함으로써 섬유상 석고를 합성하였다 이때 겔화 온도, 메타놀 첨

Table 1. Condition of Crystallization.

Sample No.	Gypsum sample	Temp. of Dissol. ( $^{\circ}$ C)	Temp. of Gelation ( $^{\circ}$ C)	Add. of methanol (%)	Drop. Velocity of methanol (cm <sup>3</sup> /s)	Aging Time (min)	filtering velocity	Remark
JF-1	J.G.*	20	20	67	1	5	suction	
JF-2	"	20	40	67	1	5	"	
JF-3	"	20	60	67	1	5	"	
JF-4	"	20	80	67	1	5	"	
JF-5	"	20	60	33	1	5	"	
JF-6	"	20	60	67	1	5	"	
JF-7	"	20	70	67	1	120	"	
JF-8	"	20	60	67	1	5	non suction	
JF-9	"	20	60	50	1	5	suction	non-washing
HF-10	C.H.*	20	60	67	1	5	"	non-washing
HF-11	"	20	60	67	1	5	"	
HF-12	"	20	60	67	0.01	5	"	
HF-13	"	60	60	67	1	5	"	
HF-14	"	60	60	67	10	5	"	
HF-15	"	60	60	67	1	5	"	non-saturated
JHF-16	J.H.G.*	60	60	67	1	5	"	
JHF-17	"	60	60	67	1	5	"	non-washing
JHF-18	"	60	60	67	1	5	"	non-washing non-saturated

\*J.G. Jinhae Gypsum, C.H. Calcium sulfate hemihydrate(Chemicals), J.G.H. Calcined Jinhae Gypsum (Hemihydrate)

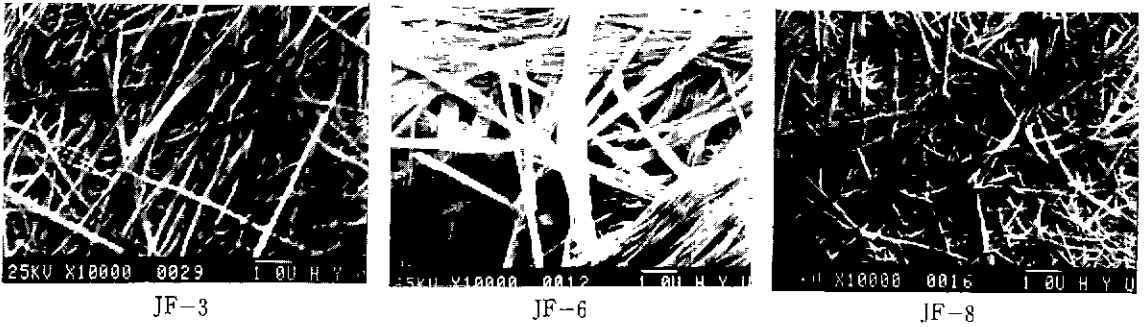


Fig.1. SEM micrographs of fibrous gypsum crystallizing of phosphogypsum gel.

가량, 숙성 온도 및 시간, 여과속도 등의 인자가 중요하다.

20°C에서 포화 용액을 만들고 20-80°C의 각 온도에서 메타놀 양을 67%로 1cm<sup>3</sup>/sec로 첨가하여 5분간 숙성하였을 때 겔화 온도에 따른 석고의 생성 상태를 보면, 낮은 온도에서는 주상의 반수석고와 일부 2수석고가 생성되었으며 온도가 높아짐에 따라 섬유상으로 되고 있으며 60°C에서는 (JF-3) 섬유상의 β형 반수 석고만이 생성하였다. β형 반수석고는 DTA로 확인하였다 메타놀 첨가량이 적으면 2수석고와 반수석고가 공존하고 있으며 섬유가 끊어지면서 다발 모양을 하고 있으며 숙성 시간을 오래하였을 때에도 (JF-6) 반수석고와 2수석고가 공존하면서 섬유상 다발이 끊어졌고, 여과 시간을 오래하였을 경우는 침상-주상의 2수석고가 되었다. 수세하지 않은 인산석고를 출발 물질로 한 경우도 (JF-8) 같은 양상을 보이고 있으며, 인산석고에 함유되어 있는 미량의 SiO<sub>2</sub>, phosphoric acid 등 불순물의 영향은 나타나지 않았다. 이

것은 석고 포화용액을 사용하므로 불용해물은 반응에 참여하지 않고 용해물은 미량이기 때문으로 생각된다. Fig 1과 Fig.2는 생성된 섬유상 반수석고의 SEM 사진과 X선 회절도의 예이다.

석고 겔은 용질의 과포화도를 높이고 석출 속도를 빨리 하여 많은 핵을 빨리 생성시킴으로써 얻을 수 있다<sup>3)</sup>. 석고의 순수중에서의 용해도는 Fig.3과 같다<sup>7)</sup>. 즉, 2수석고는 38°C에서 용해도가 가장 크며 숙성온도인 60°C 부근까지 온도에 따른 용해도의 차이는 별로 없으나, 반수석고는 2수석고보다 상온에서 약 4배 정도 용해도가 크고 온도가 높아질수록 용해도는 작아지고 있으나 60°C에서도 약 1.7배 정도 크다. 한편 25°C에서의 메타놀-물계 용액

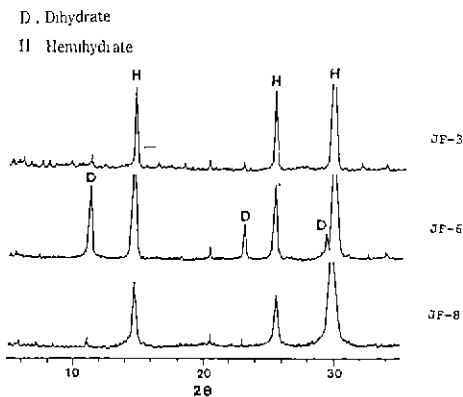


Fig 2. XRD pattern of fibrous gypsum crystallizing of phosphogypsum gel.

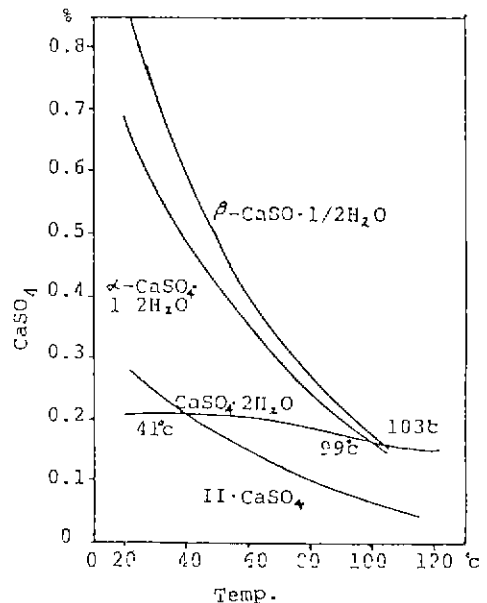


Fig.3. Solubility of calcium sulfate<sup>7)</sup>.

에서의 석고의 용해량은 메타놀 량이 30-40% 이상에서는 아주 작다<sup>3)</sup>, 따라서 석고 겔을 생성시키기 위해서는 석고의 용해량 변화를 고려할 때 메타놀 첨가량을 많이 하는 것이 좋다.

석고의 용해량을 볼때 2수석고보다 반수석고가 크므로<sup>7)</sup> 반수석고를 사용하여 겔을 생성시키기 섬유상 석고의 생성을 시도하였다. Fig.4와 Fig.5는 반수석고를 출발물질로 하여 생성시킨 석고의 SEM 사진과 X-선 회절분석 결과이다. 시약 반수석고로 인산부생석고를 출발물질로 할 때와 같이 20°C에서 만든 포화용액을 사용할 경우 섬유상 반수석고가 생성하기는 하였으나(HF-10), 주상 또는 침상의 2수석고 결정도 석출하는 등 재현성을 찾기 힘들었으며 메타놀 양이 적거나(HF-11) 침가시간을 달리하면

(HF-12) 주상의 2수석고도 생성하였다.

많은 양의 석고 겔을 생성시키기 위하여는 용해량이 많은 (20°C에서 약 4배) 반수석고의 포화용액을 출발물질로 하는 것이 유리하나 이렇듯 섬유상으로의 석출이 불안정하였다. 이것은 포화용액을 만들때의 온도(20°C)와 숙성시의 온도(60°C)에서의 용해도 차이에서 오는 결과였다. 즉 2수석고는 20°C와 60°C에서의 용해도 차이가 아주 적는데 비하여 반수석고의 경우는 60°C에서의 용해도가 20°C에서의 용해도의 약 절반으로서 20°C의 포화용액을 60°C로 가열하면서 메타놀을 가하고 숙성할 때 섬유상 반수석고가 생기기 전에 먼저 2수석고가 석출하였다.

반수석고시약의 포화용액을 60°C에서 만들어 60°C에서 메타놀을 첨가하고 숙성한 경우(HF-13) 소량의 2수석고

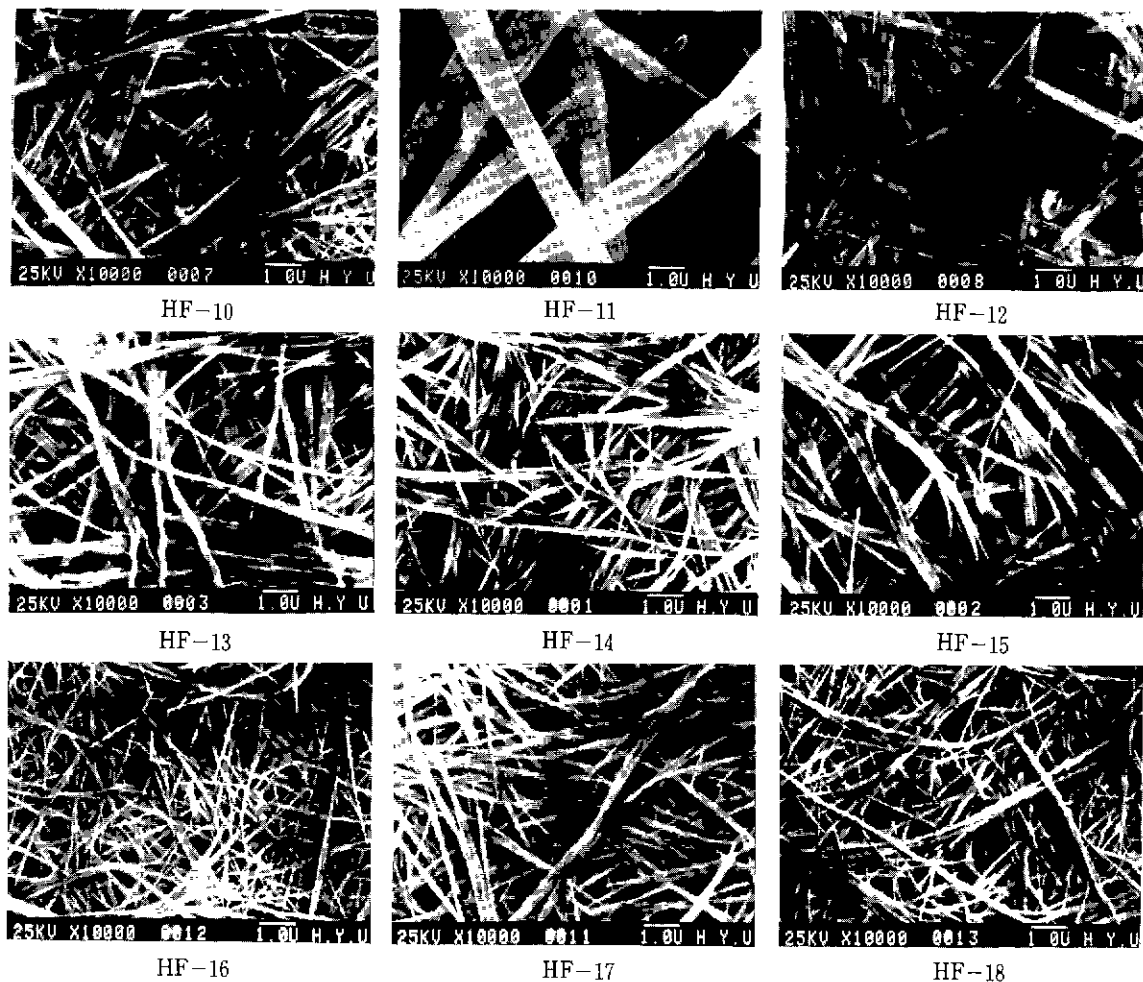


Fig 4 SEM micrographs of fibrous gypsum crystallizing of calcium sulfate hemihydrate.

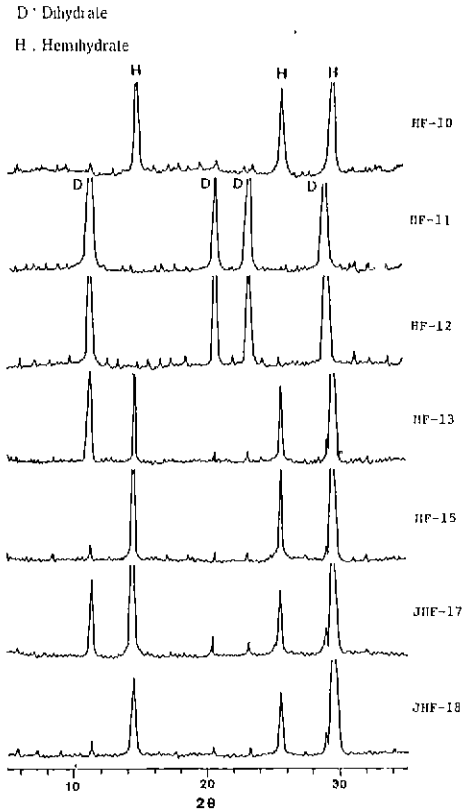
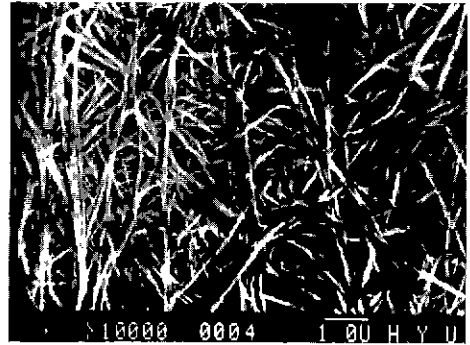


Fig.5. XRD patterns of gypsum crystallizing of calcium sulfate hemihydrate gel.

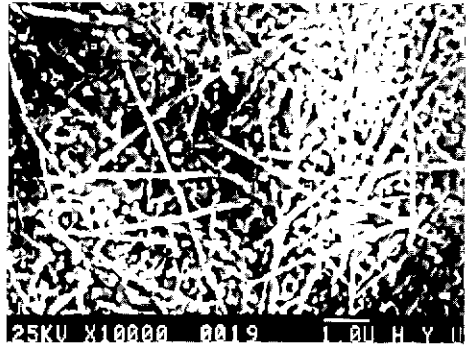
가 함께 생성하는 경우가 있기는 하나 섬유상 반수석고가 생성하였으며, 불포화용액을 사용한 경우(HF-15)는 대부분 섬유상 반수석고로 되었다. 즉 반수석고로 부터 섬유상 반수석고의 생성시에는 숙성온도에서의 포화도가 아주 예민하게 작용하고 있음을 알 수 있다.

인산부생석고를 출발물질로 한 경우, 인산석고를 수세한 다음 반수석고를 만들어 사용한 경우(JHF-16)나, 인산석고를 세척하지 않고 반수석고를 만들어 사용한 경우(JHF-17) 시약석고 사용시와 같은 양상을 보이며 불포화용액을 사용한 경우(JHF-18) 역시 대부분 섬유상 반수석고가 생성하였다. 또 인산석고에 함유되어 있는 불순물의 영향도 나타나지 않았다.

따라서 숙성온도에서의 석고 포화용액을 만들므로써 섬유상 β형 반수석고를 얻을 수 있으며, 이때 숙성온도에서의 포화도에는 세심한 주의를 요함을 알 수 있다 또 반수석고의 용해도가 2수석고보다 크므로 2수석고에 비하여



400°C



830°C

Fig 6. SEM micrographs of fibrous gypsum hemihydrate with heating.

많은 양의 섬유상 반수석고를 얻을 수 있다.

석고를 습식으로 함성할 때 과포화도를 높이고, 메타놀을 첨가하여 용해도를 급격히 저하시키면 침전의 미립자화의 결정 핵에의 알킬기의 흡착으로 성장을 억제하고 결핵화한다. 이 겔은 불인정하며 아주 약한 Van der Waals 힘에 의하여 결합되어 있으므로 이 겔에서 급격히 메타놀을 제거하면 석고겔은 결정화 하는데 이 미세한 결정핵에서 특정 방향으로 성장하여 섬유상 석고로 된다. 즉, β형 반수석고는 육방정계로 c축에 따라 H<sub>2</sub>O 분자가 배열하여 안정한 민을 만들고 있고<sup>1)</sup> c축 방향으로 결정이 성장하기 쉬운 성질을 갖고 있으며, 메타놀 공존하에서 겔을 생성시키고 급속한 메타놀 제거로 섬유화 된다.

섬유상 반수석고를 가열할 경우 II형 무수석고가 되었다. Fig.6과 Fig.7은 400°C 및 830°C에서 가열처리한 경우의 SEM과 X-선 회절분석 결과로서, 400°C에서는 II형 무수석고로서 섬유상을 유지한 채 소결되었으나 830°C

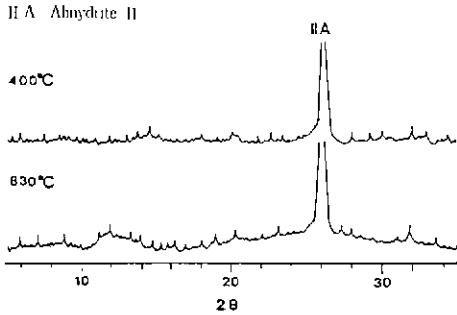


Fig.7. XRD patterns of fibrous gypsum hemihydrate with heating.

에서는 섬유상이 끊어지면서 소결된 상태를 보이고 있다.

#### 4. 결 론

인산부생석고 및 이를 150°C에서 소성하여 얻은 반수석고의 포화용액에 알콜을 첨가함으로써 겔화하고 메타놀을 급격히 제거하여 섬유상 석고의 합성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 인산부생석고의 포화용액에 메타놀을 50-67%로 첨가하고 60°C에서 5분간 숙성하였을 때 β형 반수석고가 생성되었다. 메타놀의 농도가 낮거나 겔화 온도가 낮아지거나 또는 숙성시간이 길어지면 2수석고와 반수석고가 공존하고 있으며 섬유상은 짧아지고 일부 다발모양을 하고 있었다.

2) 반수석고의 포화용액을 상온에서 만들어 60°C에서 메타놀을 첨가 숙성할 때에는 포화용액을 만들때와 숙성할 때의 온도에서의 용해도의 차이로 2수석고가 석출하여

섬유상 반수석고와 공존한다. 반수석고를 출발물질로 할 경우에는 숙성온도에서 포화용액을 만들어 사용함으로써 섬유상 β형 반수석고를 합성할 수 있었다. 반수석고의 용해도가 2수석고에 비하여 크므로 반수석고 사용시 2수석고에 비하여 많은 양의 섬유상 반수석고를 생성하였다.

3) 인산석고에 함유되어 있는 미량 불순성분의 영향은 나타나지 않았다.

#### REFERENCES

1. Y. Arai, T. Yasue, "Synthesis and Structure of Fibrous Inorganic Compounds," *Gypsum and Lime*, No.216, 257 (1988).
2. 荒井康夫, "粉體의 材料化學," 培風館 (1987).
3. T.Y. Asue, Y. Kojima, Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Fibrous Gypsum," *J. Chem. Soc. Japan*, 1988 (9), 1556 (1988)
4. T. Yasue, Y. Kojima, Y. Arai, "Synthesis and Characteristics of Fibrous II-Gypsum Anhydrite," *J. Cera. Soc. Japan*, 97 (7), 728 (1989).
5. H. Hagiwara, N. Nagata, "Gypsum Fiber," *Gypsum and Lime*, No. 216, 322 (1988).
6. 이구종, 최상훈, "가압수열 수용액 중에서 인산석고로부터 α형 반수석고의 생성에 미치는 염류의 영향," *요업학회지*, 24 (4), 343 (1987).
7. 村上惠一 監수, 關谷道雄 외 3인 편, "새로운 資源·石膏와 그 利用," 소프트 사이언스사, (1976).
8. Y. Arai, T. Yasue, "Crystal Structure of Gypsum," *Gypsum and Lime*, No. 183, 79 (1983).