

磷酸副生石膏로부터 結晶質 二水石膏의 製造[†]

朴運英 · *宋泳俊* · 李延美** · 李桂承*** · 金胤彩* · 申康浩* · 尹시내**** · 朴贊勳*****

韓國地質資源研究院, *江原大學校, **大韓鑛業振興公社, ***日本產業技術綜合研究所,
****東新大學校, *****仁荷大學校

Synthesis of Crystalline Calcium Sulfate Dihydrate from Phosphogypsum[†]

WoonKyoung Park, *YoungJun Song*, JungMi Lee**, Gye Seung Lee***,
Youn-Che Kim*, KangHo Shin*, Sinae Yoon**** and CharnHoon Park*****

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, *Kangwon Univ., **Korea Resources Corporation,
***National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(Japan),
****Dongshin Univ., *****Inha Univ.

요 약

본 연구는 인산부생석고를 결정성장시켜 고순도의 결정질 이수석고를 제조하여 다용도의 석고를 얻고자 하였다. 99°C의 수중에서 약 2시간 동안에 이수석고는 α형의 반수석고로 탈수가 완료되었다. 수중탈수된 반수석고를 매정제 Na₂SO₄를 10 wt%, 슬러리 농도는 20%, pH가 5~6, 결정성장온도 65°C의 조건에서 4시간 동안 결정성장 시키면 장경이 200 μm 정도인 결정을 얻을 수 있었다. 결정성장이 끝난 슬러리를 325#로 습식사분하여 사상산물로 고순도 결정성장 석고를 얻었으며, 이 때 석고의 회수율은 약 93.9%, 순도는 99% 정도 였다.

주제어 : 인산부생석고, 결정성장, 고순도, 수중탈수, 습식사분

Abstract

This study was carried out for to recover the purified crystalline gypsum from phosphogypsum by means of using it's crystallographical properties. The dehydration of hydrated phosphogypsum to α-hemihydrate is completed with the 2 hours treatment of it in 99°C waters. The purified crystalline gypsum having the maximum size of 200 μm was obtained by 325# wet screening after recrystallization of the α-hemihydrate gypsum at the condition of Na₂SO₄ 10 wt%, slurry density 20%, pH 5~6, 65°C and 4hr. In this process, the yield of gypsum was 93.9% and its grade was 99%.

Key words : phosphogypsum, crystal growth, recovery, dehydration, hydration, wet screening

1. 서 론

인산부생석고는 국내 화학석고 중 가장 많은 약 200 만톤/년 정도 발생¹⁾하고 있으나 이수석고 방식으로 제조되고 있어 석고의 품위가 낮고, 결정상의 불균일 및 미반응 인 성분과 다량의 불순물 함유로 인해 일부 시멘트 부원료등 저품위 용도로만 미량 사용되고 있으며

대부분 매립이나 유휴 방치되고 있는 실정이다. 본 연구에 사용되어진 시료를 제공한 N화학의 경우 현재 적치되어 있는 인산부생 석고의 규모가 약 1500만톤 정도이다²⁾. 이들의 적절한 처리방안을 모색하여 근본적인 처리가 필요한 실정이다. 적치장에 적치되어 있는 석고들은 퇴적후 시간이 경과함에 따라 상층부의 압밀작용을 받아 응집체를 형성하고 있어 불순물과 석고의 단체분리가 불량한 상태이다. 이들을 단체분리시킨 후 입도분급에 의해 석고를 회수할 경우 품위가 91% 정도인

[†] 2005년 10월 6일 접수, 2006년 1월 31일 수리

*E-mail: yjsong64@kangwon.ac.kr

석고를 85%의 수율로 회수 할 수 있다. 이와 같이 단 순 분급에 의해 얻어질 수 있는 석고의 품위와 실수율 에는 한계가 존재하여 그 용도는 제한적이다. 따라서 회 수되는 석고의 용도 제한을 최소화하기 위하여 보다 고 순도의 석고를 회수 할 수 있는 재활용 공정의 개발이 요구된다. 한편, 석고는 결정성장이 비교적 용이한 물질 로서 탈수조건, 수화조건, 매정제, 결정성장조건 등에 따 라 그 입도를 조절하는 것이 가능하다³⁾. 이에 본 연구 자 등은 인산부생석고를 반수석고 또는 무수석고로 탈 수 한 다음 적당한 조건에서 수화시킴으로써 석고 성분 만을 선택적으로 침상 미립의 이수석고로 만들고 분급 하여 순도가 95% 정도의 석고를 95% 정도의 수율로 회수하는 것이 가능하였다.

본 연구에서는 상기 미립화 공정에서 얻어지는 95% 정도의 석고를 보다 고순도화 하기 위하여 석고 성분만 을 선택적으로 결정 성장시킨 다음 사분하여 결정질 석 고를 얻고자 하였다. 이수 석고의 결정 성장에 미치는 슬러리 농도, pH, 매정제 농도 등의 영향이 검토되었고, 탈수-수화-사분-결정성장-사분으로 이어지는 전체공정의 물질수지가 조사되었다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서는 N화학의 인산부생석고를 사용하였으 며 시멘트용으로 출하하기 위하여 굴토하여 쌓아놓은 더미로부터 균일하게 혼합하여 채취하였다. 시료의 입 도분포와 화학조성을 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에는 시료의 X선 회절패턴을 나타내었다. 시료에 함유되어 있는 주요 불순물로는 미분해 인광석, SiO₂, Muscovite,

FeS₂ 등이 있다. 각 시료를 45°C에서 항량이 될 때 까 지 건조하여 그 감량으로부터 부착 수분함량을 구하고, 이 시료를 다시 300°C에서 건조시켜 결정수 함량을 분 석을 하였다. 결정수 분석이 끝난 시료는 ICP와 XRF 를 통해 화학조성을 분석하였고, 음이온의 농도는 IC를 사용하였다. 이수석고의 함량은 CaO함량에서 인광석으 로 존재하는 CaO함량을 뺀 값과 SO₃함량으로부터 계 산에 의해 구하였다. 즉, 이수석고 함량(%)={{(CaO)+(SO₃)}×1.26}로 구하였다. 이 때 CaO 함량과 SO₃ 함 량은 다음과 같이 보정하였다.

$$\begin{aligned} \text{보정 CaO 함량} &= \text{CaO함량} - (\text{인광석으로 존재하는 CaO}) \\ &= \text{CaO함량} - (\text{P}_2\text{O}_5\text{함량} \times 1.32) \end{aligned}$$

2.2. 반응장치

본 실험에 사용한 반응장치는 ±0.5°C의 정밀도로 온 도를 조절할 수 있도록 하였으며 온도계를 반응용액과

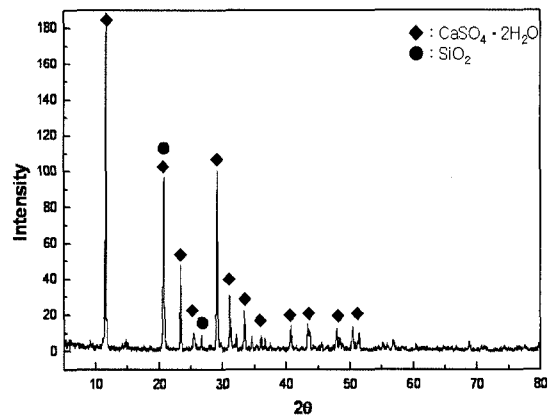


Fig. 1. XRD diffraction pattern of phosphogypsum.

Table 1. Particle size distribution & Chemical composition of phosphogypsum after disintegration (unit : wt.%)

Compound Sample	After disintegration					
	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	crystal water	Weight distribution	Gypsum content
+35#	28.3	22.5	5.43	10.9	7.44	44.2
35~70#	31.9	33.9	3.18	14.6	6.95	64.7
70~140#	31.0	44.2	0.10	19.8	16.87	94.1
140~200#	30.9	44.5	0.08	19.9	10.09	94.4
200~325#	30.2	43.6	0.14	19.4	10.30	91.7
-325#	30.7	42.4	0.49	19.1	48.35	89.9
raw material	30.6	40.9	0.90	18.4	100	86.1

접하도록 하여 반응용액의 온도를 기준으로 조절하였다. Impeller는 약 15° 각도 기울기의 4 blade형의 것을 사용하고 교반속도는 600 rpm으로 고정하였다.

2.3. 실험방법

인산부생석고를 TG-DTA로 열분석하고 인산부생석고를 140~180°C의 온도에서 건식탈수하여 각 온도와 시간에 따른 탈수 특성을 알아보았다. 상기 과정에 얻은 인산부생석고를 상온의 물과 10% 슬러리 농도가 되도록 혼합하고 교반하여 충분히 수화시키고 325#로 분급하여 석고의 회수율을 알아보았다. 또한 325# 이하로 수화된 인산부생 석고를 10% 슬러리 농도로 반응장치에 넣고 Na₂SO₄ 10 wt%를 첨가하고 승온시켜 90°C에서 시료를 채취하고 99°C에서 온도를 유지하여 일정간격으로 시료를 채취하여 XRD, TG-DTA를 이용해 탈수특성을 알아보았다. 또한 반응 장치 내에서 99°C로 수증기탈수하고 65°C로 2°C/min 속도로 냉각하고 4시간 동안 결정을 성장시켜 이수석고를 얻는 과정에 첨가하는 매정제의 농도와 슬러리 농도에 의한 영향과 pH의 영향을 SEM을 통해 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 석고의 건식탈수

3.1.1. TG-DTA

인산부생 석고의 TG-DTA 분석을 행하여 Fig. 2에 나타내었다. 시료는 불순물을 함유하는 표준시료를 140°C에서 6시간 가열하여 탈수 한 다음 이것을 상온에서 수화시켜 석고 성분만을 미세화 시키고 325#로 습식 사분하여 조립불순물을 제거한 석고함량 95% 정도의 것을 사용하였다.

TG-DTA의 승온 속도는 10°C/min으로 하였고 분위기는 N₂ 가스의 유속을 100 ml/min으로 하여 조정하였다.

그림에서 DTA 곡선 상에는 149°C와 175°C에서 흡열 피크가 나타난다. 149°C의 피크는 이수석고가 반수석고로 탈수하는 과정을 나타내며 175°C의 피크는 반수석고에서 무수석고로의 탈수과정을 나타낸다. 또한 TGA곡선으로부터 이수석고의 탈수는 110°C 정도에서 시작되고 130°C 이상의 온도에서 그 속도가 급격히 상승함을 알 수 있으며, 반수석고에서 무수석고로의 탈수 속도가 이수석고에서 반수석고로의 탈수 속도보다 느림도 알 수 있다. 최종 감량율이 19.8%로 이론 감량율

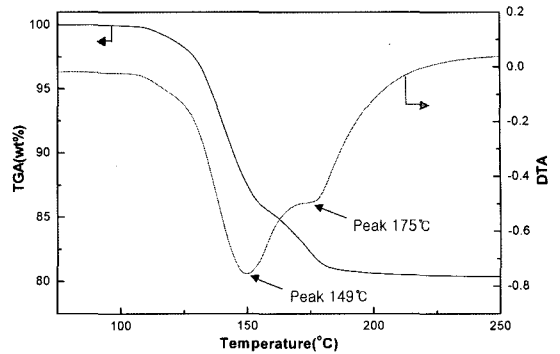


Fig. 2. TG-DTA curve of phosphogypsum.

20.9% 보다 작은 것은 시료의 순도가 떨어지기 때문이다. 이상의 결과에서 인산부생석고의 탈수에 알맞은 온도는 120°C~160°C의 범위임을 예상할 수 있다.

3.1.2. 탈수온도와 시간

온도와 시간에 따른 이수석고의 탈수특성을 알아보기 위해서 표준시료에 대하여 온도와 시간에 따른 감량율 변화를 조사하였다.

Fig. 3은 탈수 온도 및 시간에 따른 탈수감량을 나타낸 그래프이다. Fig. 3의 결과로부터 인산부생석고를 완전히 반수석고화 하는데 소요되는 시간은 160°C에서 90분, 140°C에서 3시간, 120°C에서 5시간, 100°C에서 8시간임을 알 수 있다. 또한, 무수석고화하는데 소요되는 시간은 각각 160°C에서 3시간, 140°C에서 6시간이고, 120°C와 100°C에서는 12시간 이내에는 완전한 무수화가 일어나지 않음을 알 수 있다. 문헌(4)~(6)에 의하면 이수석고는 90°C 이상의 온도에서는 탈수반응이 반

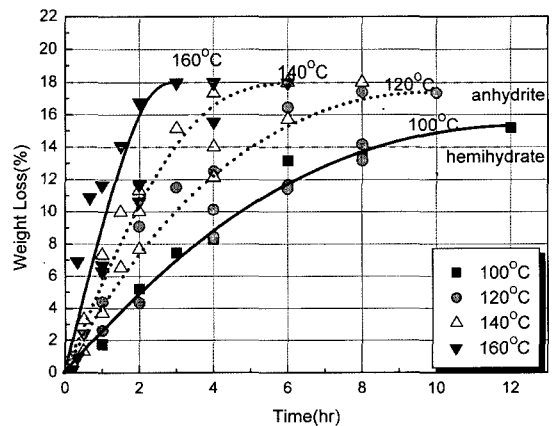


Fig. 3. Weight loss of phosphogypsum at various dehydration time and temperature.

수석고에서 멈추지 않고 결정수가 계속 제거되어 결국에는 무수석고로 전이가 일어나고, 90°C 이하의 온도에서는 탈수반응이 반수석고 생성단계에서 멈추고 더 이상의 탈수가 일어나지 않아 무수석고화가 생성되지 않는다고 보고되고 있다.

3.2. 수화분쇄

반수석고의 수화기구에 관해서는 아직까지 명확하게 이론적으로 확립되어 있지 않아 과포화설, 이온설, 콜로이드설, 용해도설, 결정화 속도설, 비과포화설 등 학자들에 따라 주장되어 왔으며⁷⁾ 현재까지 명확한 해석이 이루어지지 않고 있다.

반수석고는 수중에서 단시간 교반하면 반수석고 입자가 미립자로 붕괴하는 현상이 나타나는데 혼수량, 교반조건, 혼련 온도 등에 영향을 받아 수화응결시간 및 경화체의 성질에 영향을 나타낸다.

상기 탈수 온도와 시간에 따른 탈수를 변화 실험과정에서 일어난 다양한 탈수율의 시료들을 상온의 물과 함께 혼합하여 슬러리 농도가 10%가 되도록 한 다음 600 rpm의 속도로 2시간 동안 교반(최종 10분간은 초음파 조사도 병행)하여 충분히 수화시킨 후 325#로 분급하였다. 각 산물을 45°C로 건조시킨 다음 중량을 측정하고 화학조성을 분석하여 -325#에서 얻어지는 석고의 회수율을 계산하였다.

Fig. 4의 결과에서와 같이 석고의 회수율은 전기한 Fig. 3의 탈수 실험결과와 매우 유사한 특성을 보인다. 이는 석고의 회수율과 탈수율이 매우 밀접한 상관관계에 있음을 시사한다. 즉, 석고의 회수율은 탈수온도에

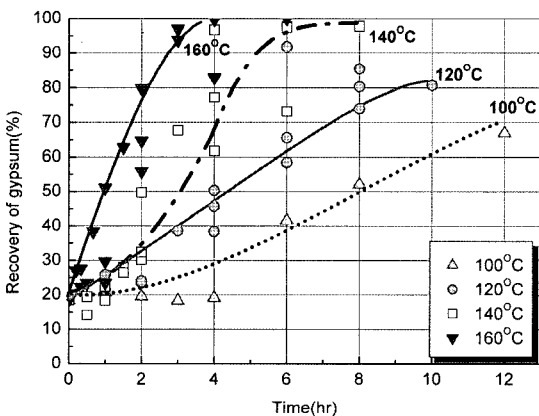


Fig. 4. Recovery of gypsum by wet screening after dehydration-hydration reaction at various condition.

관계없이 탈수율이 40% 이하에서는 그 변화가 미미하며, 이후 탈수율이 증가함에 따라 회수율도 증가하다 탈수율 100%에 이르면 회수율도 최대치인 95% 이상을 보이고 있다.

특이한 것은 천연석고, 탈황석고, 석고보드 몰타르 등의 경우는 탈수율 65~80%, 즉 반수석고 상태까지만 탈수시켜도 수화분괴 현상에 의한 미세화가 충분히 일어나는데 반해 본 연구의 시료인 인산부생 석고의 경우는 탈수율을 100%, 즉 무수석고 상태까지 탈수하여야만 충분한 미세화가 이루어져 100%에 가까운 석고 회수율을 얻을 수 있다는 점이다. 이러한 현상이 일어난 원인에 대하여는 차후 보다 심도있는 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3.3. 수중탈수

전기한 수화분쇄와 사분으로 순도가 약 95%인 미립의 이수석고를 얻을 수 있으나 보다 넓은 용도를 위해서는 순도를 더욱 높이고 입도도 40 μm 이상으로 성장시킬 필요가 있다. 이를 위하여 고온의 수중에서 이수석고를 반수석고로 탈수시킨 다음 온도를 천천히 내리면 반수석고는 재차 이수석고로 수화된다. 이 과정에서 탈수율, 매정체의 종류 및 농도, 슬러리 농도, pH, 강온속도, 체류온도, seed 첨가량 등의 조건에 따라 재결정화된 이수석고의 형상과 입도가 결정된다. 본 항에서는 먼저 90°C 이상에서 시간의 경과에 따른 석고의 수중탈수 현상을 관찰하였다. 시료로는 시약급 석고와 수화 분쇄후 사분하여 얻은 325# 이하의 부생석고를 사용하여 비교 검토하였다.

시료 석고를 상온의 종류수와 혼합하여 10% 석고 슬러리를 만들고 여기에 매정체를 첨가해 99°C까지 승온시켰다. 이때 매정체로 10 wt%의 Na₂SO₄를 사용하였다. 90°C에서부터 시료를 채취하고 99°C에서 온도를 유지하며 일정간격으로 시료를 채취하여 XRD와 TGA를 이용해 분석하였다.

시료 채취시 급격한 온도변화로 인한 반수석고의 수화를 막기 위해 빠르게 수분을 제거하고 알콜로 여러 차례 세척하여 45°C의 dry oven에 넣어 충분히 건조시켰다. 분석결과는 Fig. 5에 나타내었다.

분석결과 두 시료 모두 95°C에서부터 탈수가 시작되고 99°C에서는 탈수속도가 급격히 빨라지는 현상을 관찰할 수 있다. 99°C에서의 탈수속도는 시약석고가 인산석고에 비하여 훨씬 빠른 경향을 보였으나 최종 탈수율은 인산석고가 높게 나타났다. 즉, 시약석고의 경우는

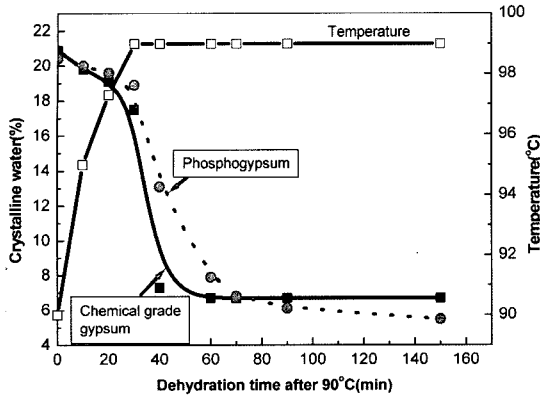


Fig. 5. Dehydrate pattern of chemical grade gypsum and phosphogypsum in hot water.

99°C에서 30분 정도 체류하면 결정수의 함량은 6.7%로 낮아지지만 그 후로는 더 이상 낮아지지 않는데 반하여 인산석고는 99°C에서 2시간 체류할 때까지 결정수의 함량이 꾸준히 감소하여 최종 결정수 함량은 5.5%가 된다. 이는 인산석고의 경우 99°C에서 2시간 정도 체류시키면 완전히 반수석고가 되고, 시약석고의 경우는 약 90%만이 반수석고로 뒀을 의미한다. 이러한 현상이 나타난 원인은 시료의 입도와 결정화도 차이에 기인하는 것으로 보인다., 즉 인산석고시료는 장경이 10 μm 정도이고 단경이 1 μm 이하인 미립, 침상입자인데 반하여 시약석고는 입도가 1~44 μm인 괴상 입자이기 때문이다.

3.4. 결정성장

3.4.1. 매정제의 첨가농도 영향

이수석고의 결정성장시 첨가되는 매정제의 농도에 의한 영향을 알아보기 위해 140°C에서 6시간 가열 탈수 후 수화시키고 사분하여 얻은 325# 이하의 이수석고(함량 95% 정도)를 시료로 사용하였다. 본 실험에서는 매정제로 Na₂SO₄(Sodium Sulfate anhydrate)를 사용하여 매정제 농도별 석고 결정 성장에 미치는 영향을 검토하였다.

20%의 석고 슬러리에서 각각 0, 6, 8, 10, 15, 20 wt.%의 매정제를 넣고 99°C에서 2시간 탈수 후 65°C 까지 약 2°C/min 속도로 냉각시켜 4시간 동안 성장시켰다. 결정성장 과정이 끝난 슬러리를 325#로 사분하여 사상산물과 사하산물의 중량 분포를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

Na₂SO₄ 첨가량이 6% 일 때 +325#로 성장한 석고는 약 30% 였으나 Na₂SO₄ 첨가량이 8% 일 때는

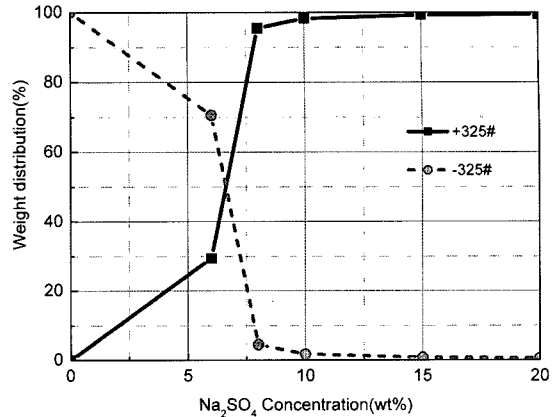


Fig. 6. Change of size distribution of phosphogypsum after recrystallization at various Na₂SO₄ concentration.

+325#의 입자들이 급격히 증가하여 96%를 나타내었고, 10 wt% 이상에서는 99% 이상으로 나타났다. SEM 관찰결과 매정제 8% 첨가시와 10% 이상 첨가시 석고의 회수율은 거의 비슷하게 나타나지만 결정의 크기에서 차이가 있음을 알았다. 10% 이상 첨가시에는 최대 500 μm까지 결정이 성장하였지만 8%의 경우는 200 μm를 넘지 않는 것으로 나타났다. 따라서 실제 공정에서 매정제로 Na₂SO₄ 첨가할 경우 적당한 농도는 10%일 것으로 생각된다.

3.4.2. 슬러리 농도의 영향

10 wt%의 Na₂SO₄, 99°C에서 2시간 탈수, 65°C에서 4시간 동안 결정성장 시키는 조건에서 슬러리 농도를 10%, 15%, 20%, 25%로 변화시켜 그 영향을 조사하였다. +325#로 얻어지는 결정질 석고의 수율은 96~99% 범위에서 거의 일정하였으므로 그에 대한 고찰은 생략한다. 슬러리의 농도는 주로 결정성장 석고의 입도와 형상에 영향을 주는 것으로 나타났으므로 여기에서는 SEM 관찰결과를 가지고 고찰한다.

Fig. 7의 SEM사진에서 슬러리 농도가 10% 일 때는 장경이 400~800 μm, 단경이 150~300 μm, 두께가 50~100 μm인 널빤지 모양의 입자들이 비교적 균일하게 성장하였다. 15% 일 때는 단경과 두께는 10%의 경우와 거의 동일 하지만 장경의 변화가 심하여 50~800 μm범위의 분균일 한 입자들이 성장하였다. 슬러리 농도가 20%가 되면 장경의 길이는 더욱 짧아져 aspect ratio (장경/단경)가 1에 가까운 마름모꼴로 입자들이 성장하고 입도는 비교적 균일한 특성을 보인다. 슬러리 농도가 25%인 경우는 형상은 유사하나 입도가 전체적으로

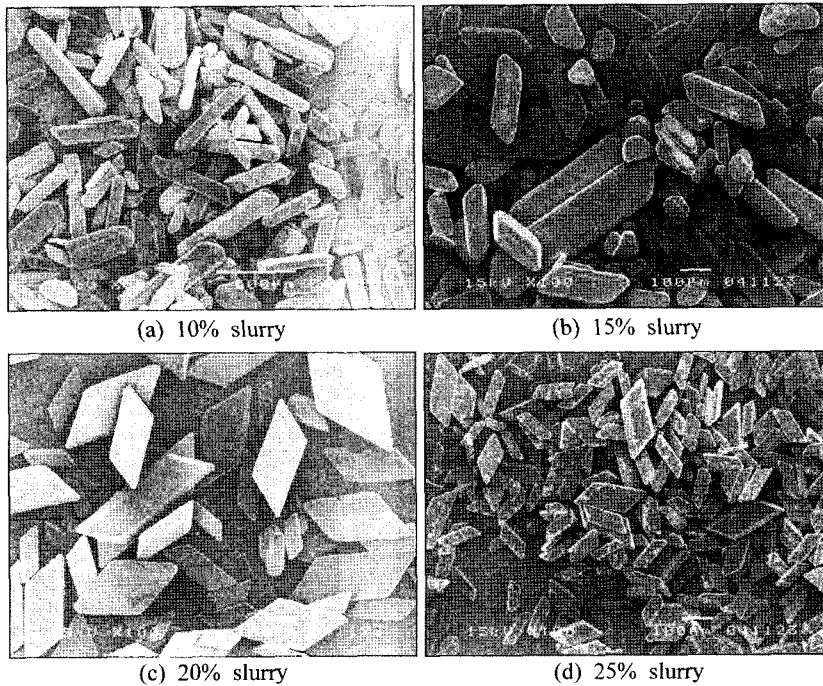


Fig. 7. Influence of slurry density on the crystal growth of phosphogypsum.

미세한 특성을 갖는다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 슬러리 농도의 증가에 따른 결정핵 생성농도의 변화와 석고농도에 대한 매정제의 농도변화($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CaSO}_4$)에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 슬러리의 농도가 높아지면 결정핵의 생성 속도가 빨라져 성장하는 입자들의 입도는 미세하게 된다. 또한 Na_2SO_4 의 농도가 충분히 높은 환경에서 이수석고 결정들은 길이(장경) 방향으로 성장하지만 슬러리 농도가 높아짐에 따라 매정제의 상대농도($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CaSO}_4$)가 낮아지면 이수 석고 결정들은 단경 방향으로 성장하는 것으로 보인다. 따라서 매정제의 농도를 결정하는 경우 그 절대 농도 뿐만 아니라 상대 농도도 고려하여야 할 것으로 보인다. 본 실험의 결과로부터 널빤지 모양의 조대 입자를 얻기 위해서는 슬러리 농도가 10% 정도가 되어야 하며 마름모꼴의 균일한 입자를 얻기 위해서는 Na_2SO_4 의 첨가량을 10%로 하고 슬러리의 농도를 20%로 하는 것이 유리할 것으로 생각된다.

3.4.3. pH의 영향

결정 생성에 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나는 반응 슬러리 층의 황산 농도이다. 실제 인산부생 석고가 배출되는 출수구액의 pH를 측정해보면 pH가 약 1 정도로 유리 황산 농도가 매우 높게 나타난다. 실험은

325 mesh 이하로 수화시킨 인산부생 석고(석고 함량 97% 정도)를 20% 슬러리농도에서 10 wt% Na_2SO_4 를 매정제로 하여 99°C에서 2시간 탈수하고 65°C에서 결정성장 시켰다. 황산과 수산화나트륨을 이용하여 pH를 1~11로 조절 후 반응시켜 결정성장에 미치는 pH의 영향을 검토하였다. pH조절제를 첨가하지 않은 이수석고 슬러리의 자연 pH는 5~6 범위의 값을 보였다. 반응 초기에 목적하는 pH가 되도록 pH를 조절하였지만 반응과정에서 pH가 변화하였으므로 여기에서는 pH 범위를 기준으로 설명한다. 여기에서도 +325#로 얻어지는 결정질 석고의 수율은 거의 일정하였으므로 그에 대한 고찰은 생략한다.

Fig. 8에 나타낸 실험 결과와 같이 pH 1~10의 범위에서는 pH의 증가에 따라 널빤지형 결정의 두께가 두꺼워 지는 경향을 보인다. pH가 11~12의 경우는 전반적으로 입도가 작은 결정들의 관찰된다. 또한 pH 1~2의 경우에는 성장한 결정의 표면에는 전위와 같은 격자결합이 거의 나타나지 않고 평활한 표면으로 성장하였음이 관찰되었고 석고의 품위는 가장 높은 99.5%를 보였다. 이와 같이 순도가 높고 격자결합이 나타나지 않은 이유는 강산성 영역에서는 혼입되어 있는 미립 불순 입자들이 결정핵으로 작용하기 어렵기 때문으로 생각된

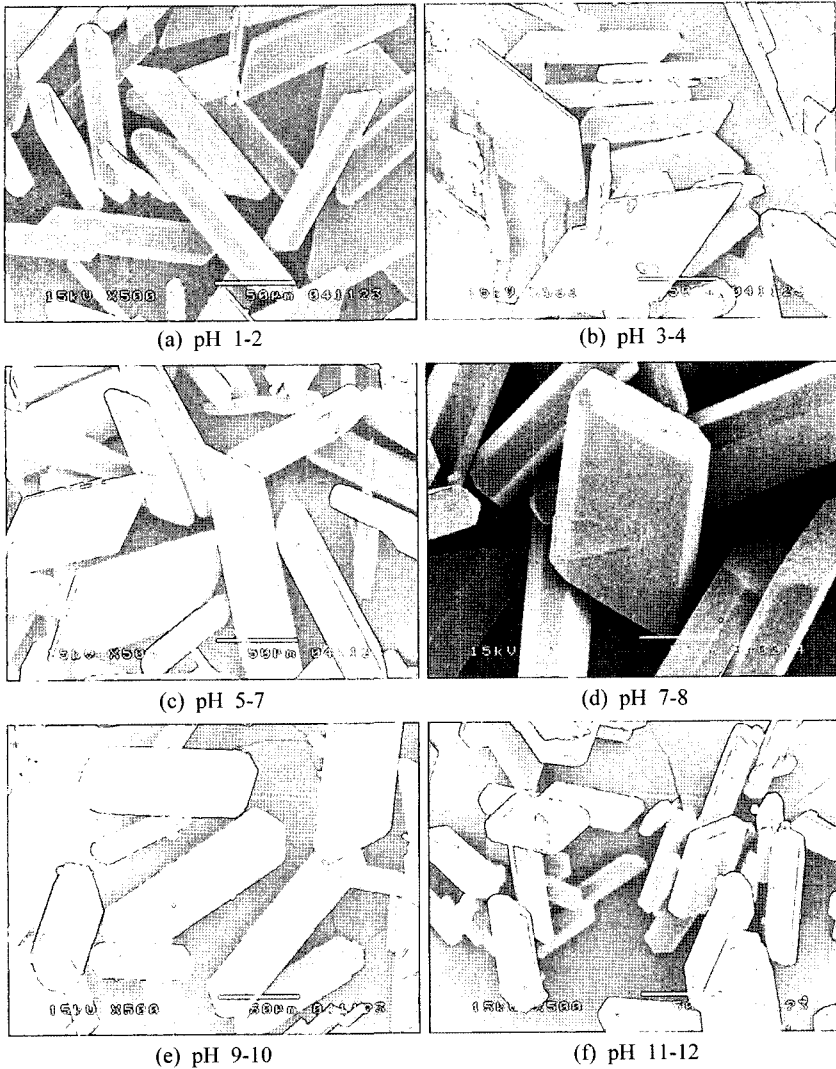


Fig. 8. Influence of pH on the crystal growth of phosphogypsum.

다. pH에 따라 두께가 변화하는 것은 H⁺농도에 따른 Ca²⁺, SO₄²⁻, Na⁺, CaH⁺, HSO₄⁻, NaSO₄⁻ 등의 활동도 변화와 관련이 있을 것으로 생각되고, 알칼리성 영역에서 입도가 작아지는 것은 수산화물의 생성이나 용해도의 변화와 관련이 있을 것으로 생각된다. 그러나 그 메커니즘을 명확히 설명하기 위해서는 보다 심도 깊은 연구가 필요하다. 본 실험의 결과로부터 초고순도의 이수석고를 얻기 위해서는 강산성영역에서 결정을 성장시키는 것이 유리하지만 범용으로 사용되는 순도가 99% 정도의 이수석고를 얻기 위해서는 별도의 pH조절 없이 결정을 성장시키는 것이 유리할 것으로 생각된다.

3.4.4. 종합실험

인산부생석고를 원료로하여 결정질 이수석고를 얻는 전체공정에 있어서 물질흐름과 형상변화 각 산물의 화학조성변화를 조사하였다. Fig. 9에 물질흐름을 나타내었다.

Table 2에는 각 단계별 산물의 화학조성을 조사하여 나타내었다.

Fig. 9와 Table 2의 결과로부터 수화분쇄 후 습식사분에서 얻어지는 -325#의 석고 품위는 95.65%이고 이때의 석고수율은 95.3%이다. 이어지는 결정성장 후 습식사분 공정에서 +325#로 얻어지는 결정질 이수석고의

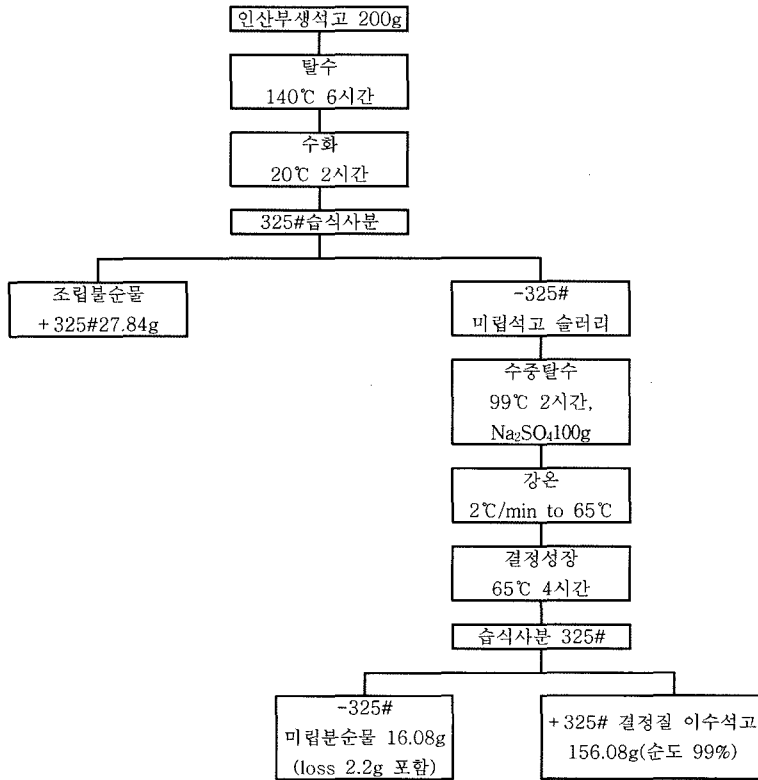


Fig. 9. Flow chart of recrystallization process for phosphogypsum.

Table 2. Chemical composition of the products of recrystallization process

(unit : %)

Sample No.	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaO	SO ₃	SiO ₂	F	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
10-a	86.40	29.58	40.06	4.67	1.06	0.81	0.27	0.21	0.13	0.14
10-b	39.71	22.87	18.47	23.8	1.45	7.53	1.11	0.63	0.36	0.64
10-c	95.65	31.62	44.68	0.98	0.15	0.14	0.05	0.05	0.11	0.01
10-e	30.33	14.26	14.11	53.84	1.61	3.32	1.69	3.25	0.15	0.18
10-f	99.07	32.36	46.08	0.14	0.22	0.08	0.05	0.04	0.10	0.03

품위는 99.07%이고 결정성장 공정에서만 석고 수율은 93.9%이다. 따라서 일련의 결정성장 과정을 거쳐 얻어지는 결정질 석고의 품위는 99.07%이고 총공정에 있어서 석고의 수율은 89.5%임을 알 수 있다.

Fig. 10에는 각 단계별 산물의 형상을 SEM으로 관찰하여 나타내었다. 각 사진을 Table 2의 결과와 함께 설명한다. 10-a는 원료인 인산부생 석고로 석고의 품위가 86.4%이고 대부분의 입자들이 100 μm 이상의 방사상 응집체로 존재함을 보인다. 10-b는 탈수-수화 후 습식사분에서 +325#로 제거되는 불순물의 형상으로 100~300 μm의 크기를 갖는 괴상 또는 다공질 입자들이

주로 보이고 석고성분의 함량은 39.71% 임에도 불구하고 그 입자들은 거의 관찰되지 않는다. 이로부터 석고 성분들은 대부분 극미립자 혹은 이온 상태로 다공질 불순물의 공극내에 존재 할 것으로 생각된다. 10-c는 -325#로 얻어지는 석고 품위가 95.65% 정도인 이수석고 미립자의 형상이다. 대부분의 입자들이 단경이 0.5~2 μm 장경이 10~20 μm인 침상을 보인다. 10-d는 수중탈수된 반수석고의 형상으로 모양은 10-c의 이수석고와 비슷하나 표면이 비교적 매끄러운 특징을 보인다. 10-e는 결정성장 후에 이루어지는 습식사분에서 -325#로 제거되는 불순물의 형상으로 1 μm 이하의 극미립

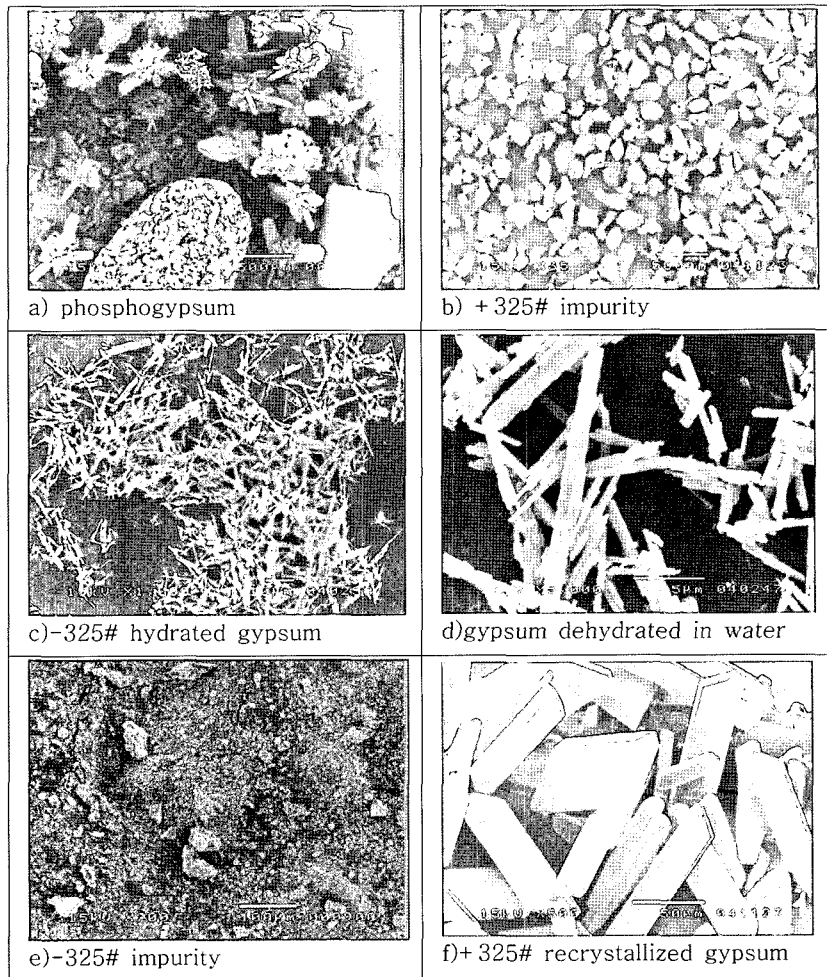


Fig. 10. SEM images on the products of recrystallization process for phosphogypsum.

입자들과 이들이 건조과정에서 응집된 것으로 보이는 50 μm 이상의 괴상 입자들도 관찰된다. 10-f는 +325#로 회수된 품위가 99.07%인 결정질 고순도 이수석고의 형상으로 대부분의 입자들이 50~150 μm 의 판상 혹은 주상을 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구는 인산부생석고에서 이수석고의 결정을 성장시켜 불순물과 석고로 분급하여 폐석고의 자원화를 검토한 것으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 인산부생석고를 140°C에서 6시간 동안 탈수시켜 무수석고로 만든 다음 수화시키면 석고성분만이 선택적

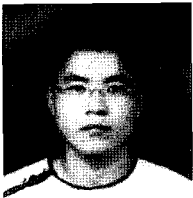
으로 미세화되어 325#의 습식사분으로 석고를 회수할 수 있으며, 이 때 회수되는 석고의 품위는 95.65%이고 수율은 95.3%였다.

2. 탈수-수화 후 습식사분에 의하여 얻어진 325# 이하의 미립 이수석고 슬러리를 99°C의 수중에서 약 2시간 반응시키면 반수석고로의 탈수가 완료되었다. 수중 탈수된 반수석고를 매정제 Na_2SO_4 를 10 wt%, 슬러리 농도는 20%, pH가 5~6, 결정성장온도 65°C의 조건에서 4시간 동안 결정성장 시키면 장경이 200 μm 정도인 결정을 얻을 수 있었다.

3. 결정성장이 끝난 슬러리를 325#로 습식사분하여 사상산물로 고순도 결정성장 석고를 얻었으며, 이 때 석고의 회수율은 약 95.3%, 순도는 99% 정도 였다.

참고문헌

1. 국립환경연구원, 2002: “2001전국 폐기물 발생량 및 처리 현황”, 환경부, p.5
2. 박운경, 2004: “인산부생 폐석고로부터 결정질 이수석고 제조에 관한 연구”, 인하대학교 석사 논문, pp.1-2.
3. Young Jun Song, Hiroki Yotsumoto, 2001: Recovery and Refining Process of Gypsum from Waste Plaster Board, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol.10, No.6, pp.43-52.
4. Salona Sebbahi et al., 1997: Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum, Thermochimica Acta, Vol. 302, pp.69-75.
5. Abdel Aziz A. Khalil, 1982: Kinetics of gypsum dehydration, Thermochimica Acta, Vol.55, pp.201-208.
6. C. A. Strydom, D. L. Hudson-Lamb, J. H. Potgieter, E. Dagg, 1995: The thermal dehydration of synthetic gypsum, Thermochimica Acta, Vol.269, pp.631-638.
7. 荒井康夫 外11, 1995: “セメント-石膏-石灰ハンドブック”, 日本無機マテリアル學會 編 pp.147-149, 技報堂出版, 日本.



朴 運 唳

- 2005년 인하대학교 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 위촉연구원



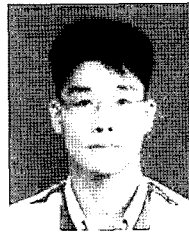
宋 泳 俊

- 1994년 삼척대학교 시간강사
- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 1998년 日本産業技術總合研究所 研究員
- 현재 강원대학교 재료금속공학과 조교수
- 본 학회지 제12권 6호 참조



李 延 美

- 2006년 인하대학교 공학박사
- 현재 대한광업진흥공사



李 桂 承

- 2002년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 日本産業技術總合研究所
- 본 학회지 제12권 6호 참조

金 胤 彩

- 1976년 전남대학교 금속공학과 학사
- 1981년 와세다대학 금속공학과 석사
- 1987년 와세다대학 금속공학과 박사
- 현재 강원대학교 재료금속공학과 부교수
- 본 학회지 제9권 4호 참조

申 康 浩

- 1981년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1983년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 강원대학교 에너지·자원공학과 교수
- 본 학회지 제8권 3호 참조



尹 時 奈

- 2006년 동신대학교 보석공학과 공학박사
- 현재 미래보석감정원

朴 贊 勳

- 1964년 인하대학교 광산공학과 공학사
- 1967년 인하대학교 대학원 공학석사
- 1977년 일본 京都대학 공학박사
- 1985년 한국동력자원연구소
- 현재 인하대학교 자원공학과 교수
- 본 학회지 제8권 3호 참조