

## 水和特性差異를 이용한 磷酸副生石膏로부터 精製石膏의 回收†

李延美\* · 宋泳俊\*\* · 朴贊勳\*\*\*

\*大韓鑛業振興公社, \*\*江原大學校, \*\*\*仁荷大學校

## Refinement of Phosphogypsum by Selective Dehydration & Hydration†

JungMi Lee\*, \*YoungJun Song\*\* and CharnHoon Park\*\*\*

\*Korea Resources Corporation, \*\*Kangwon Univ., \*\*\*Inha Univ.

### 요 약

본 연구는 불순물을 포함하는 인산부생석고로부터 정제석고를 얻을 목적으로 수행되었다. 인산부생석고를 일정조건에서 탈수하고 수화시켜 석고성분만을 선택적으로 미립화 시킨 다음 325 mesh로 습식사분하여 사하산물로 정제석고를 얻었다. 이 과정에서 석고의 회수율에 미치는 탈수온도, 탈수시간, 탈수율, aging 시간, 수화농도, 수화온도, 초음파조사시간, 첨가제 등의 영향을 조사하였다. 실험결과, 인산부생석고를 140°C에서 6시간 동안 건조하여 완전히 무수석고 상태가 되도록 탈수 한 다음, 슬러리 농도 3~10%, 20~30°C의 수화온도, 수화시간 2시간의 조건에서 수화하여 사분하면 석고회수율이 95% 이상이 됨을 알았다. 회수된 석고의 품위는 회수율이 높을수록 높아지는 경향을 보였으며 회수율이 90% 이상 일 때 품위는 94~96%를 보였다. 이 밖에도 석고회수율을 높이기 위해서는 탈수된 석고가 공기와 접촉하는 시간이 16시간을 넘어서는 아니 되며, 구연산나트륨을 0.005M 정도 첨가하는 것과, 수화반응 초기에 5~10분 동안 초음파를 조사하는 것이 매우 유용한 수단임을 알았다.

**주제어** : 인산부생석고, 탈수, 수화, 사분, 회수율

### Abstract

This study was carried out for the purpose of recovering the refined gypsum from waste phosphogypsum. The refined gypsum was recovered as a under product of 325 mesh wet screening followed by dehydration and hydration stage. The influence of dehydration temperature and time, dehydration rate, aging time, slurry density of hydration and sonication time on the yield and grade of gypsum were investigated. The refined gypsum of 94~96% grade is recovered in 95% yield by wet screening after selective dehydration and hydration process, from the phosphogypsum. For the better separation efficiency of gypsum, it is recommended to treat the phosphogypsum at the conditions of as follows; 6hr's dehydration at 140°C, hydration slurry density of 3~10%, hydration temperature of 20~30°C, hydration time of 2hr. In additions, addition of sodium citrate 0.005M and sonication of 5~10 min. are effective for increase the recovery of gypsum. On the other hand, aging the dehydrated gypsum 16 hours or longer make decrease the recovery of gypsum remarkably.

**Key words** : Phosphogypsum, Dehydration, Hydration, Screening, Yield

### 1. 서 론

현재 전국적으로 적치되어 있는 인산부생석고의 규모는 약 2,000만톤 정도이나 재활용율은 매우 낮아 재활용율을 높이기 위한 근본적인 대책이 필요한 실정이다.

한편, 한국은 석고를 전량 수입하여 사용하고 있으며, 인산부생석고의 발생량은 매년 증가하는 현실에서 인산부생석고를 수입석고 용도로 대체 사용할 수 있도록 한다면 석고의 안정적인 공급과 폐기물 매립비용 감소 등 다양한 경제적 효과를 얻을 수 있을 것이다.

석고는 β형 반수석고에서 이수석고로 급격히 수화시킬 경우 장경이 10 μm 이하인 미세입자로 재결정화 시

† 2005년 10월 5일 접수, 2006년 3월 29일 수리

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

키는 것이 가능하다고 알려져 있다<sup>1)</sup>. 따라서, 불순물을 포함하는 인산부생 석고를 적당한 온도에서 탈수시켜 β형 반수석고로 만든 다음 수화시킴으로써 석고 성분만을 선택적으로 미세화 시키고, 체가름 할 경우 석고를 회수하는 것이 가능할 것이다. 이 때, 탈수 및 수화조건에 따라 수화에 의해 생성되는 이수석고의 입도, 형상이 달라지며, 이에 따라 불순물 분리 정도, 석고회수율이 결정되므로 인산부생석고의 수화특성을 규명하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 이러한 목적을 가지고 인산부생석고를 대상으로 하여 탈수 온도 및 시간에 따른 탈수율을 변화를 조사하였고, 탈수·수화 후 습식사분에서 -325#로 얻어지는 석고의 회수율에 미치는 수화 슬러리 농도, 수화온도, 수화시간, 수화 전 시료의 Aging, pH, 첨가제, 초음파 조사시간 등의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

시료는 N사의 적치장에서 채취하였으며 채취된 장소에 따라 석고의 품위 변동이 심하였으므로 여러 시료를 균일하게 혼합하여 표준시료로 사용하였다. 표준시료는 45°C에서 항량이 될 때 까지 건조하여 사용하였으며 표 1에 표준시료의 분석치를 나타내었다.

각 실험 산물들은 45°C에서 항량이 될 때 까지 건조한 다음 칭량하고, 재차 300°C에서 탈수 시켜 칭량하여 그 감량으로 결정수 함량을 측정하였다. 결정수 분석이 끝난 시료는 ICP와 XRF를 통해 화학조성을 분석하였다. 이수석고의 함량은 CaO함량에서 인광석으로 존재하는 CaO함량을 뺀 값으로부터 계산에 의해 구하였다. 즉, 이수석고 함량(%) = {(CaO)-(인광석으로 존재하는 CaO)} × 1.26로 구하였다. 이 때 CaO 함량은 다음과 같이 보정하였다.

보정 CaO 함량 = CaO 함량 - (인광석으로 존재하는 CaO)  
 = CaO - (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> × 1.32)

탈수율은 본 실험에 사용된 건조 인산부생석고가 완전히 탈수되어 무수석고가 되었을 때의 감량율인 18.07%를 탈수율 100%로 보고 환산하였다.

조건별 실험에서는 140°C, 4시간 건조탈수, 슬러리 농도 10%, 수화온도 상온, 회전속도 600 rpm, 수화시간 2시간을 표준조건으로 해당 인자만 변화시켜 실험하였으며, 수화 후 석고포화용액으로 325#에서 분급하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 탈수 조건의 영향

탈수 온도와 시간을 달리하여 얻은 탈수율이 다른 각 시료를 슬러리 농도 10%, 600 rpm, 수화시간 2시간의 조건에서 수화시키고, 325#(mesh)로 습식 분급하여 -325#에서 회수된 석고와 +325# 산물들을 분석하여 탈수율에 따른 인산부생석고의 수화특성과 석고회수율과의 상관관계를 알아보았다. 또한, 탈수율에 따른 수화 후 이수석고의 입도변화를 알아보기 위하여 입도분석 및 SEM분석을 실시하였다.

순수한 이수석고의 경우, 이수석고에서 반수석고로의 탈수에서는 15.68%의 감량이 일어나고, 반수석고에서 무수석고로 변할 때에는 6.2%의 감량이 일어나, 이수석고에서 무수석고로의 변화 시에는 전체 20.91%의 감량이 일어난다. 그러나, 본 연구에서 시료로 사용된 인산부생석고에서의 이수석고 함량은 86% 정도이므로, 각 단계의 감량율도 14%(이수석고→반수석고), 5.3%(반수석고→무수석고), 18%(이수석고→무수석고)정도이다.

Fig. 1은 탈수 온도 및 시간에 따른 탈수감량을 나타낸 그래프이다. Fig. 1의 결과로부터 인산부생석고를 완전히 반수석고화 하는데 소요되는 시간은 160°C에서 90분, 140°C에서 3시간, 120°C에서 5시간, 100°C에서 8시간임을 알 수 있다. 또한, 무수석고화 하는데 소요되는 시간은 각각 160°C에서 3시간, 140°C에서 6시간이고, 120°C와 100°C에서는 완전한 무수화가 일어나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2는 상기 실험에서 얻어진 탈수온도와 시간을

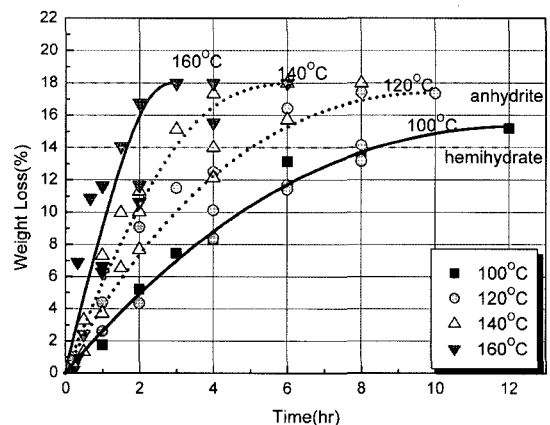


Fig. 1. Weight loss of phosphogypsum at various dehydration time and temperature.

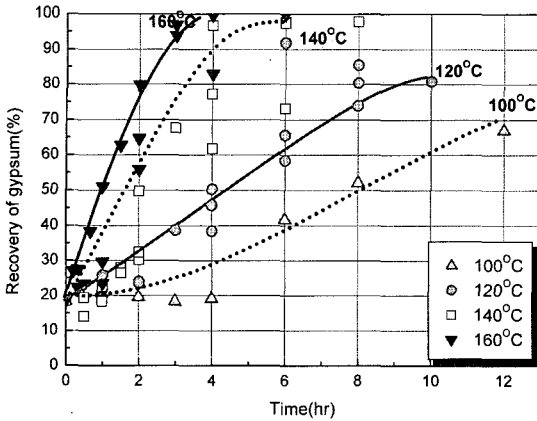


Fig. 2. Recovery of gypsum by wet screening after dehydration-hydration reaction of phosphogypsum dehydrated at various condition.

각각 달린한 시료들을 수화시켜 미세화 한 후 325#로 습식 사분하였을 때 얻어지는 석고의 회수율을 나타낸 그래프이다.

그림의 결과에서와 같이 석고의 회수율은 전기한 Fig. 1의 탈수 실험결과와 매우 유사한 특성을 보인다. 이는 석고의 회수율과 탈수율이 매우 밀접한 상관관계에 있음을 시사한다.

Fig. 3은 석고회수율과 탈수율과의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 여기서 탈수율은 본 실험에 사용된 인산부생석고가 완전히 탈수되어 무수석고가 되었을 때의 감량율인 18.07%를 탈수율 100%로 보고 환산한 값이다.

Fig. 3의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 석고의 회수율은 온도에 관계없이 탈수율이 40% 이하에서는 그 변화가 미미하며, 이 후 탈수율이 증가함에 따라 회수율도 증가하다 탈수율 100%에 이르면 회수율도 최대치인 95% 이상을 보이고 있다.

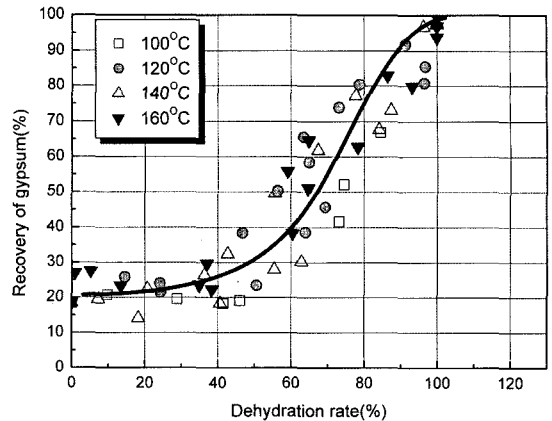


Fig. 3. Relationship between dehydration rate and recovery of gypsum from phosphogypsum in the dehydration-hydration-screening process.

이는 인산부생석고로부터 탈수-수화-분급으로 구성되는 일련의 공정에 의해 정제석고를 회수하고자 할 경우 반드시 무수석고단계까지 탈수하여야 함을 의미한다. 한편, 폐 석고보드의 경우는 탈수율이 65~80%인 반수석고 상태까지만 탈수시켜도 수화붕괴 현상에 의한 미세화가 충분히 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 이러한 차이가 나타나는 이유는 Fig. 4와 같이 석고보드의 경우 미세한 침상 이수석고 입자들의 응집체인 반면, 인산부생석고는 판상의 조립 이수석고들이 응집하여 성장한 다결정체이기 때문으로 생각된다. 즉, 인산부생석고는 완전히 무수석고화 하지 않을 경우 판상다결정체 내부에 탈수되지 않은 이수석고들이 존재하며, 이들은 수화반응 시 결정핵으로 작용하기 때문에 생성되는 이수석고 결정들은 침상의 미립 독립입자가 아닌, 밤송이 모양의 방사상 조립 다결정체로 성장하여 석고 회수율을 떨어뜨리는 요인으로 작용하는 것으로 생각된다.

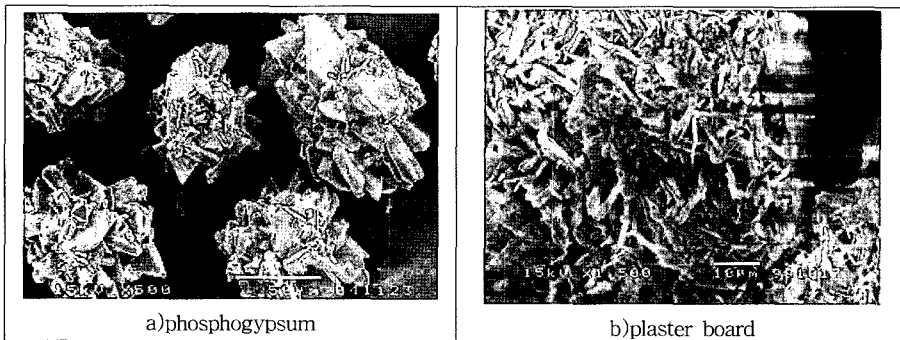


Fig. 4. SEM images of phosphogypsum and plaster board.

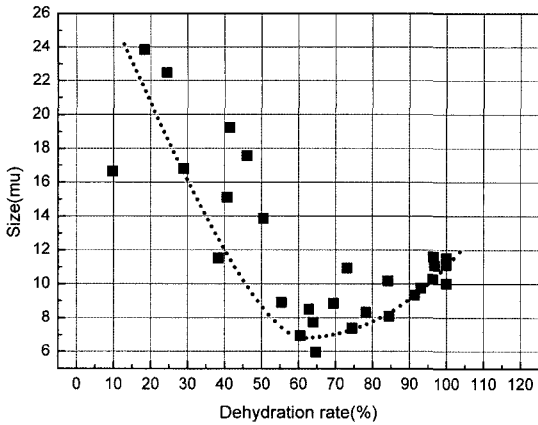


Fig. 5. Relationship between particle size of recovered gypsum and dehydration rate.

Fig. 5는 인산부생석고의 탈수율이 수화 후 생성하는 이수석고의 입도에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. 입도분석기는 레이저 조사방식인 CILAS Glanulometer 1064를 사용하였고, 석고 포화용액 환경에서 측정하였다.

탈수율이 서로 다른 시료들을 표준조건에서 수화시킨 다음 325#로 습식 사분하여 얻은 -325#의 미립분에 대하여 입도분포를 측정하고, 그 평균값인 D50을 취하여 탈수율과의 상관관계를 조사하였다. 그래프의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 회수된 이수석고의 입도는 탈수율의 증가와 함께 감소하여 60~78%의 탈수율에서 최소값인 6~8  $\mu\text{m}$ 를 나타내지만, 탈수율이 78% 이상이 되면 입도는 오히려 증가하는 경향을 보인다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 다음과 같다. 40%이하의 탈수율 영역에서는 인산부생석고의 표면 부근에서만 탈수가 일어나고, 이 때 생성하는  $\beta$ 형 반수석고들은 탈수되지 않은 인산부생석고를 둘러싸게 된다. 이들을 수화시킬 경우, 생성하는 이수석고들은 대부분 미탈수 인산부생석고의 표면에서 성장하게 되어(Fig. 6(a)) 탈수-수화 반응에 의한 인산부생석고의 미세화는 거의 일어나지 않는다. 따라서, 이 경우 -325#에서 회수되는 석고의 대부분은 원시료에 포함되어 있던 10~43  $\mu\text{m}$ 의 능면체 독립입자들이거나, 그 들의 표면부분만이 제거된 입자들(Fig. 6(b))이기 때문에 그 입도는 10~30  $\mu\text{m}$  범위를 보인다.

탈수율이 60~75%로 증가함에 따라, 비교적 미립인 능면체 독립입자들은 먼저 탈수되어 완전히  $\beta$ 형 반수석고가 되고, 이들은 수화과정에서 미립의 주상 독립입자(Fig. 6(d))가 되어 -325#로 회수된다. 그러나, 이 경우에도 아직 미탈수 이수석고의 표면에서 방사상으로 성

장한 조립입자들이 많기 때문에 석고 회수율은 그다지 높지 않다(Fig. 6(c)).

탈수율이 75% 이상이 되면 용해도가 큰 III형 무수석고가 생성하고, 미탈수 입자는 점점 사라진다. 무수석고는 수화반응 속도도 느리기 때문에, 그 함량의 증가와 함께 자연유발 핵 생성의 기회가 늘어나 미립 독립입자로 회수되는 석고도 많아진다. 그러나, 핵 생성속도도 수화반응 속도의 영향으로 느려지기 때문에, 생성되는 입자들은 단주상 혹은 판상이 되고 입도는 증가한다(Fig. 6(f)). (Fig. 6(e))는 +325#에 극히 일부분 잔류하는 이수석고로 극부적인 불균일 교반 등에 의해 생성하는 것으로 보인다.

Fig. 7은 본 연구의 여러 실험과정에서 얻어진 자료들을 회수율과 품위(이수석고 함량)와의 관계도로 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 석고의 회수율과 품위는 밀접한 상관관계를 가지고 있었다. 즉, 회수율이 20% 정도일 때 석고의 품위는 82~85%이지만 회수율이 증가함에 따라 품위도 증가하여 회수율이 90% 이상 일 때는 석고의 품위가 94~96%를 나타내었다. 그러나 동일한 회수율일 지라도 석고의 품위 변동은  $\pm 3\%$  정도의 편차를 나타냈다. 이는 인산부생 석고 내에 존재하는 미립 불순물들의 분포상태가 그 만큼 불규칙함을 의미한다.

### 3.2. 수화 슬러리 농도 영향

140°C, 4시간에서 탈수시킨 시료를 슬러리 농도가 다른 환경에서 수화시키고 사분하여 석고를 회수하고, 슬러리 농도와 회수율과의 상관관계를 조사하였다. 이 때 슬러리 농도는 3, 6, 10, 13, 16, 20, 25%, 30%로 각각 변화시켰다.

Fig. 8은 수화 시의 슬러리 농도가 석고 회수율에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다.

그래프에서 나타나듯이, 슬러리 농도 10%까지 석고 회수율은 96% 이상을 유지하나, 이후 농도부터는 석고 회수율이 떨어지기 시작하여 20%에서는 급격한 감소를 보인다. 또한, 30% 슬러리 농도에서는 교반이 불가능하여 실험을 진행할 수 없었다. 즉, 탈수율이 동일한 인산부생석고에 있어서 수화 시 슬러리 농도 10% 범위 내에서는 석고 회수율에 영향을 미치지 않지만, 10% 이상의 슬러리 농도에서는 악영향을 미침을 알 수 있었다.

이는 수화과정에서 미립 이수석고의 생성에 기인하는 점도의 상승 현상과 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다. 즉, 반수석고 또는 무수석고를 물과 반응시키면 이

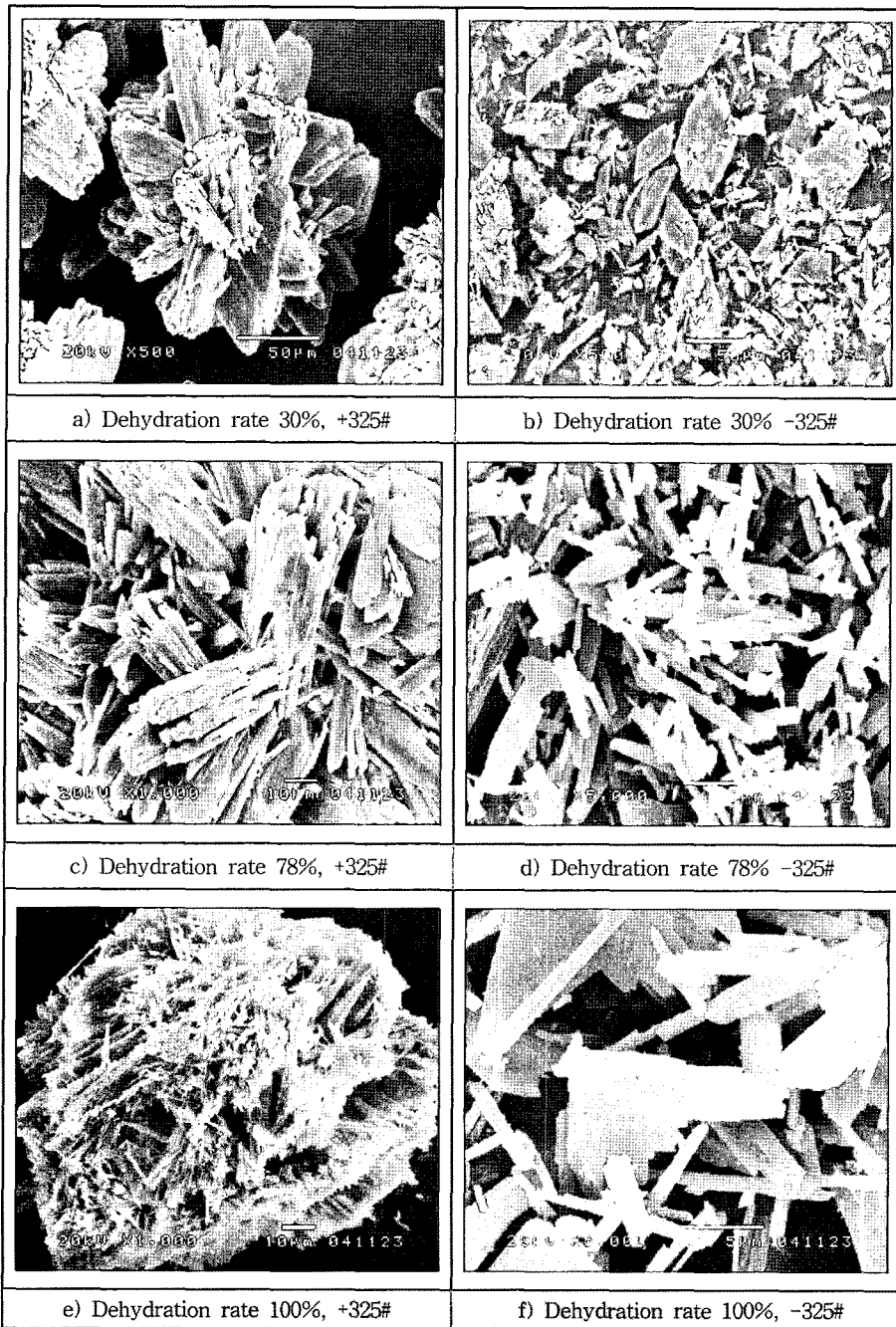


Fig. 6. SEM images of the products from wet screening after dehydration-hydration of phosphogypsum dehydrated in various rate.

들은 이수석고에 비하여 2~4배의 용해도를 가지므로 초기의 용해 단계에서 이수석고 생성을 위한 과포화용액이 되고 어느 정도의 과포화도에 달하면 핵생성단계에

접어들고 곧이어 결정성장이 시작된다. 탈수된 석고의 수화반응에 있어서 반응초기에는 이러한 각 단계가 순차적으로 나타나지만 20여분 정도의 시간이 경과하면

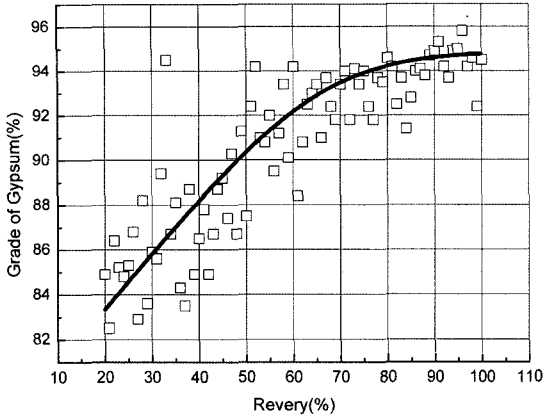


Fig. 7. Relationship between recovery and grade of gypsum obtained from phosphogypsum by dehydration-hydration-screening system.

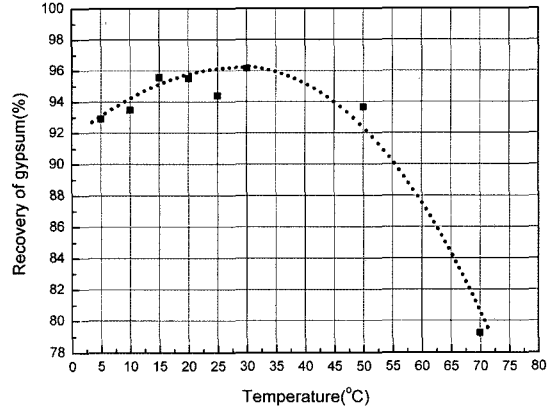


Fig. 9. Relationship between the recovery of gypsum and hydration temperature.

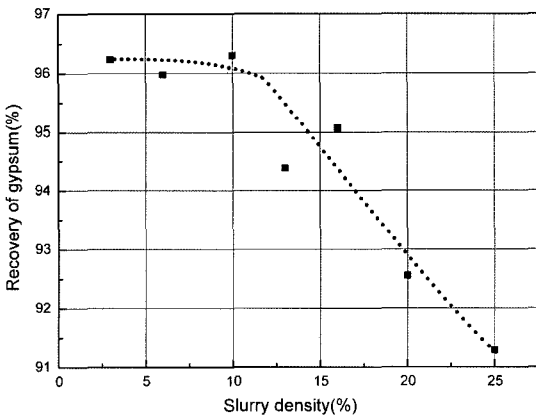


Fig. 8. Relationship between the recovery of gypsum and slurry density of hydration.

이러한 반응들은 동시다발적으로 일어나게 된다. 30여 분 정도가 경과하면 핵생성이 가장 활발하여 슬러리의 상태는 겔에 가까운 상태가 되어 점도가 급격히 상승한다. 이 때 교반이 불충분 하든지, 자유수가 부족해지면 국부적으로 미수화된 탈수석고 입자들이 겔에 완전히 포획되어 수화반응이 제한을 받게 된다. 결정성장은 그들이 표면에서만 일어나게 되고 결국 방사상의 다결정체로 성장하여 석고 회수율을 떨어뜨린다. 슬러리 농도의 증가는 이러한 자유수의 감소와 불균일 교반의 원인을 제공하는 것으로 보인다.

3.3. 수화온도 영향

수화온도와 석고회수율과의 상관관계를 알고자 수화

온도를 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 70°C로 변화시켜 그 영향을 조사하였다. Fig. 9는 수화온도 변화에 따른 석고 회수율을 나타낸 그래프이다.

Fig. 9의 결과에서, 30°C 이하의 수화온도에서는 온도증가에 따라 석고 회수율도 증가 하지만 그 이상의 온도가 되면 석고 회수율이 낮아져 70°C에서는 80% 이하의 석고 회수율을 보이고 있다. 따라서 인산부생석고로부터 석고를 회수 시 탈수 후, 수화시킬 때의 최적 온도는 상온 범위임을 알 수 있다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 각 온도에서의 습식사분 산물들에 대한 형상을 나타낸 Fig. 10과 Fig. 11로부터 다음과 같다고 생각된다. 즉 반수석고 또는 무수석고의 이수석고로의 수화반응은 발열반응이며 실험 온도영역인 5~70°C 범위에서 온도가 낮을수록 이수석고의 과포화도가 높아지고 성분이온인  $Ca^{2+}$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 활동도는 낮아지기 때문에 이수석고 결정핵의 생성은 반수석고 또는 무수석고 입자의 표면 근처에서 불균일핵생성으로 발생할 확률이 높아진다. 따라서 저온영역에서는 방사상으로 성장한 조립 다결정체가 많이 발생하여 325# 사분의 사하산물로 회수되는 석고의 회수율을 감소시킨다. 수화온도가 상승함에 따라 과포화도가 감소하고 성분이온의 활동도가 증가하여 균일핵생성의 확률이 높아지고 결정 성장 속도도 증가하여 생성하는 이수석고 결정은 조립의 주상 혹은 판상의 독립입자로 성장하게 된다. 50°C 이상의 온도가 되면 44  $\mu m$  이상의 크기로 성장한 입자들(+325#)이 많아지고 석고의 회수율은 감소한다.

Fig. 10은 -325#에서 회수되는 석고 입자들의 형상을 수화온도별로 나타낸 것이다. 5°C에서 회수된 석고입자

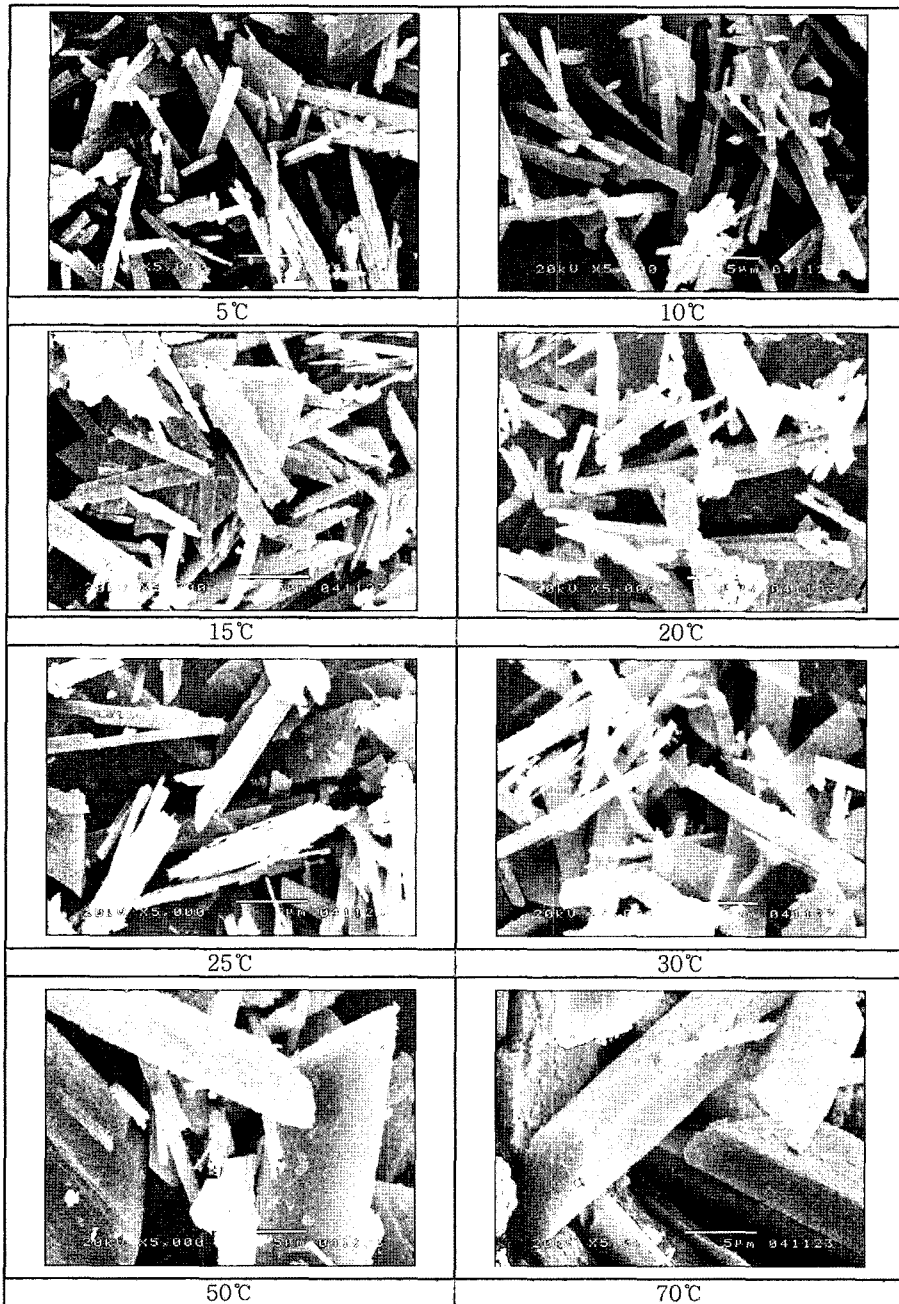


Fig. 10. SEM images of the recovered gypsum (-325#) from phosphogypsum hydrated at various temperature.

는 주상으로 단경 1 µm, 장경은 10 µm 정도이다. 그러나 온도의 증가와 함께 회수된 석고 입자의 크기는 증가하여 70°C에서는 단경이 8 µm 장경이 25 µm 정도가 된다.

Fig. 11은 회수되지 못한 +325#의 입자형태이다.

15°C 이하에서는 겔상의 결정핵들이 응집된 상태에서 결정성장이 이루어져 생긴 것으로 보이는 섬유상 극미립의 입자들로 구성된 응집체들이 다수 관찰 되었고, 20~30°C에서는 탈수되지 못한 이수석고 표면에서 성장

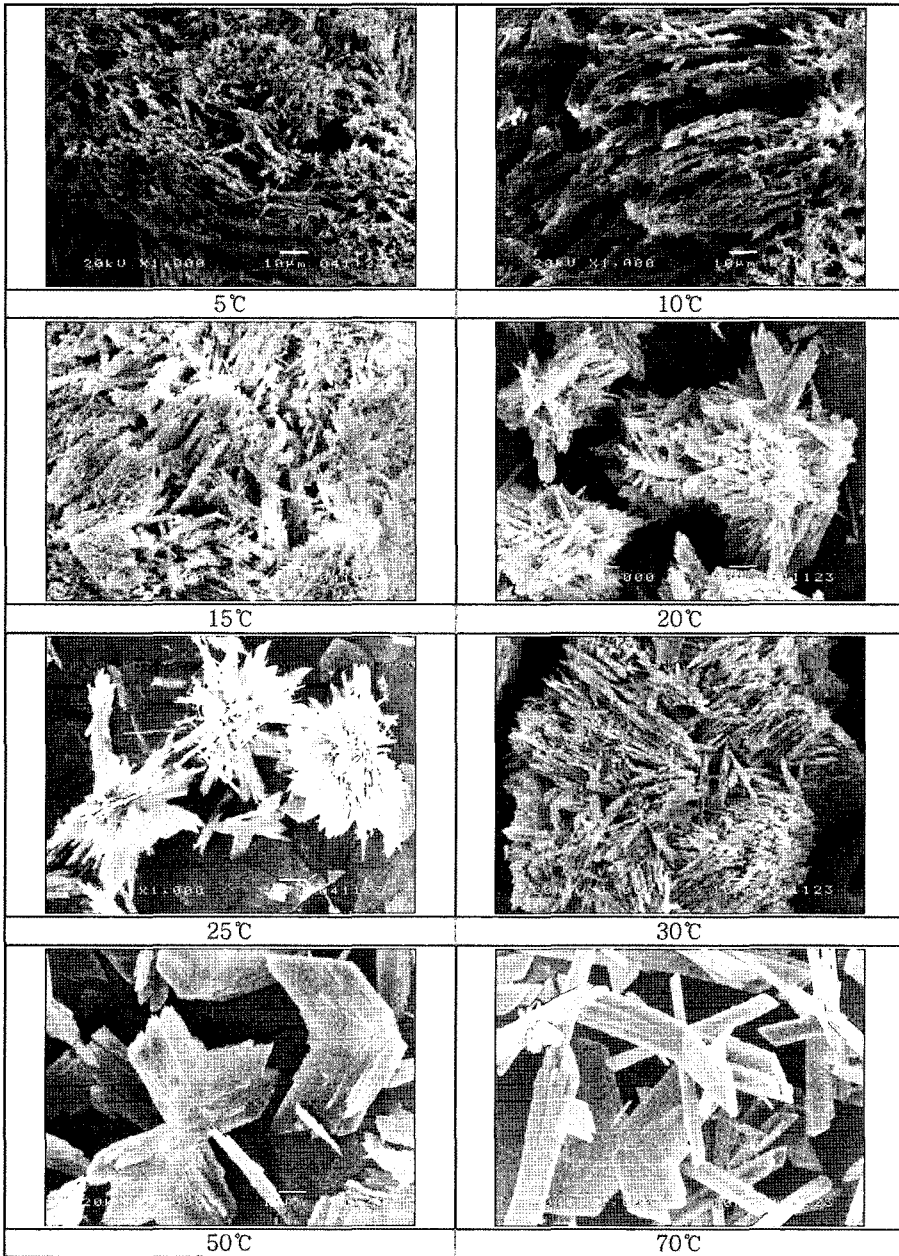


Fig. 11. SEM images of the lost gypsum (+325#) in wet screening with phosphogypsum hydrated at various temperature.

한 것으로 보이는 방사상 다결정체들이 약간 관찰되었다. 50°C 이상에서는 44 μm 이상으로 성장한 판상 또는 주상의 결정들이 다수 관찰되었다.

이러한 결과들로부터 인산부생석고를 건조탈수 후 수화시켜 불순물을 분리하는데 있어서는 별도의 가온, 냉

각장치 없이 20~30°C의 상온에서 처리함이 최적조건임을 알 수 있다.

### 3.4. 수화시간 영향

Fig. 12는 수화 시 시간변화에 따른 석고 회수율을



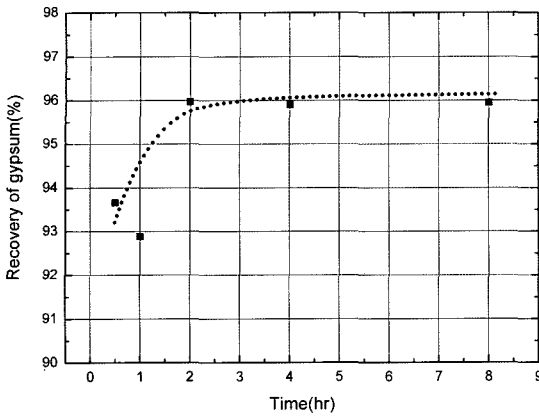


Fig. 12. Relationship between the recovery of gypsum and hydration time.

나타낸 그래프이다.

결과에 따르면, 수화시간 30분부터 2시간까지는 석고 회수율이 시간에 비례하여 증가되는 경향을 보이나, 2시간에서 최대 석고 회수율 96%를 나타내고, 그 이후는 시간이 경과되어도 석고 회수율이 증가되지 않음을 알 수 있다. 수화시간이 1시간 이내인 경우 회수율이 떨어지는 것은 수화시간이 짧은 경우 미처 수화 붕괴되지 않은 조립입자들이 +325#로 유실되기 때문으로 보인다. 수화시간이 2시간 정도가 되면 모든 탈수 석고들이 충분히 수화되어 미립화 하는 것으로 보인다. 이수 석고는 상온의 수용액 내에서도 결정이 성장하는 특성을 가진 물질임에도 불구하고 8시간의 수화시간에서 회수율이 감소하지 않은 것은 그 성장 속도가 매우 느려 아직 44 μm 이상으로 성장한 입자가 없음을 의미한다. 따라서 인산부생석고로부터 석고의 회수를 위한 수화시간은 2시간 정도가 적당할 것으로 생각된다.

3.5. 수화 전 Aging 시간의 영향

탈수직후의 β형 반수석고는 활성도가 높아 공기 중의 수분과도 반응하여 이수석고가 되는 특성이 있으며, III형 무수석고도 이러한 성질을 어느 정도 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 이러한 성질은 반수석고 또는 무수석고를 대기 중에 노출시키는 것만으로도 활성도가 떨어져 수화반응에서 생성하는 이수석고의 입도에 영향을 줄 수 있음을 시사한다. 본 연구에서는 140°C, 4시간 탈수시킨 시료를 일정시간 대기에 노출시킨 다음 수화 반응을 진행하고 노출시간에 따른 탈수시료의 무게와 수화 후 습식시분에 의해 회수되는 석고의 회수율을 조

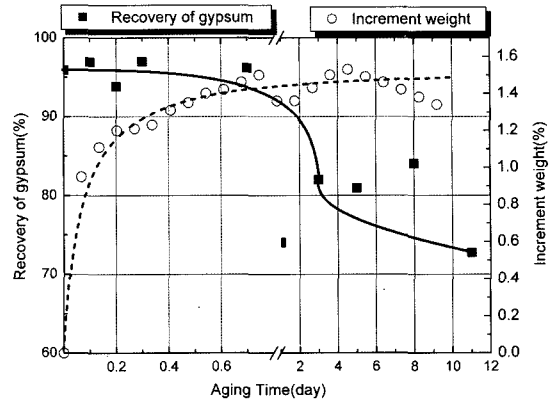


Fig. 13. Influence of aging time on the recovery of gypsum.

사하였다. 실험기간 중 기온은 최저 17.7°C, 최고 32.3°C 였으며, 습도는 최저 66.4%, 최고 96.8% 였다.

Aging 기간은 0, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 1일, 3일, 5일, 7일, 9일, 11일로 변화시켰다. 무게변화의 측정은 aging 11일 용 시료에 대하여 연속 측정하여 기록하였다.

Fig. 13에 의하면, 탈수석고의 무게는 대기노출 시간의 경과와 함께 급격히 증가하여 8시간 경과시 약 1.2%의 증가가 발생하였다. 그 후 무게 증가 속도는 완만해져 16시간 경과시 1.5%정도로 증가하였다. 16시간 이후에는 기후의 영향을 받아 건조작용이 반복되면서 무게의 감소와 증가를 반복하였다. 반면, 석고의 회수율은 16시간이 경과시까지는 별다른 영향이 나타나지 않았으나 1일 이상 경과한 시료들은 시간의 경과와 함께 급격히 감소하는 경향을 보였다.

그래프를 보면, 16시간 이내에 바로 수화시킨 시료의 석고 회수율이 약 95% 정도로 일정한 반면, 1일부터 8일 경과기간까지의 석고회수율은 서서히 감소하여 약 80% 정도로 유지되고 있으며, 11일이 경과되면 회수율은 약 72%까지 감소됨을 보인다.

이는 탈수된 인산부생석고의 표면이 대기 중의 수분과 반응하여 이수석고가 생성됨을 의미하며, 노출시간이 짧을 경우에는 생성된 이수석고 층이 치밀하지 못하여 수화반응시 물분자의 출입이 가능한 개기공(開氣孔)을 충분히 보유하지만, 노출시간이 장기화됨에 따라 표면에 생성된 이수석고층이 치밀화되어 개기공(開氣孔)의 감소를 초래하고 결국 수화반응을 방해하는 것으로 생각된다. 따라서, 수화붕괴현상을 이용하여 인산부생석고로부터 미립 이수석고를 얻기 위해서는 탈수된 시료가 대기에 노출되는 시간이 16시간 이하가 되어야 할

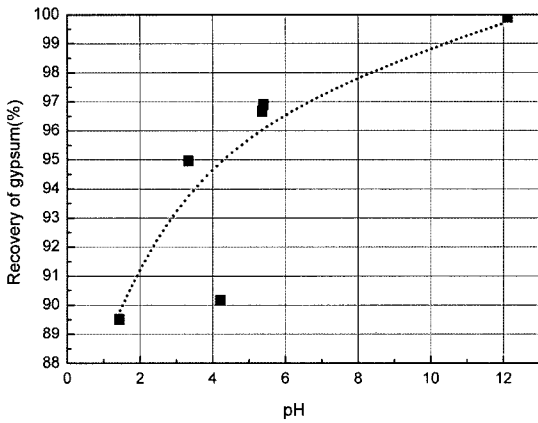


Fig. 14. Influence of pH on the recovery of gypsum.

것이다.

3.6. 수화용액의 pH 영향

탈수-수화-습식사분의 과정을 통해 석고를 회수 시, 수화용액의 pH에 따른 석고 회수율 변화를 알아보고자 하였다. pH 조절제로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>를 사용하여 pH를 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13까지 변화시켰다. pH 조절제를 첨가하지 않은 인산부생석고 10% 슬러리의 pH는 3.2 정도를 나타내었다. pH에 따른 석고 회수율 변화를 Fig. 14에 나타내었다. 반응 초기의 pH와 최종 pH는 다소 차이가 있었으므로 여기서는 수화반응 종료 후의 최종 pH를 나타내었다.

Fig. 14로부터, 수화용액의 pH가 높을수록 석고 회수

율이 증가함을 알 수 있다. 이는 pH가 높을수록 H<sup>+</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 농도가 감소함에 따른 용해도의 변화, 이수석고의 등전위점과 관련된 응집과 분산 등의 영향일 것으로 추정되지만 보다 정확한 원인을 파악하기 위해서는 더욱 심도 깊은 연구가 필요하다.

3.7. 첨가제 영향

반수석고와 무수석고는 여러 가지 첨가제들에 의해 그 수화속도가 영향을 받는 것으로 알려져 있다<sup>4,5</sup>). 본 연구에서는 응결촉진제로 알려진 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 이수석고 미분말과 응결지연제로 알려진 붕소산나트륨, 구연산나트륨, 젤라틴에 대하여 석고 회수율에 미치는 영향을 조사하였다. 첨가농도는 참고 문헌<sup>6</sup>을 참조하여 그 영향이 뚜렷이 나타나는 것으로 알려진 0.02M로 고정하였고 구연산나트륨의 경우는 0.005M, 젤라틴의 경우 1g으로 하였다. Fig. 15는 첨가제별 석고 회수율 변화를 나타낸 그래프이다.

실험결과, 응결촉진제들은 대부분 무첨가 시와 비교하여 석고회수율을 감소시켰으나 미분쇄 이수석고분말의 경우는 오히려 회수율을 증가시키는 것으로 나타났다. 응결지연제들은 모두 석고회수율을 증가시키는 경향을 보였다. 그 중에서도 구연산나트륨의 경우는 100%의 회수율로 최고의 회수율 증가를 보였다. 이러한 현상은 응결촉진제의 경우 수화반응속도를 촉진시켜 미립의 이수석고 입자들이 동시에 생성하고 이들이 서로 응집하도록 하는 역할을 하기 때문이고 지연제의 경우는 수화반응속도를 지연시킴으로써 핵생성속도를 감

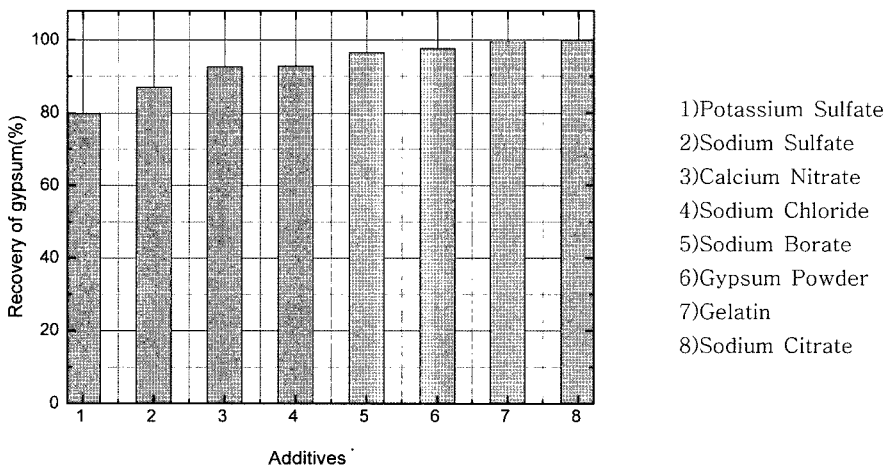


Fig. 15. Influence of additives on the recovery of gypsum.

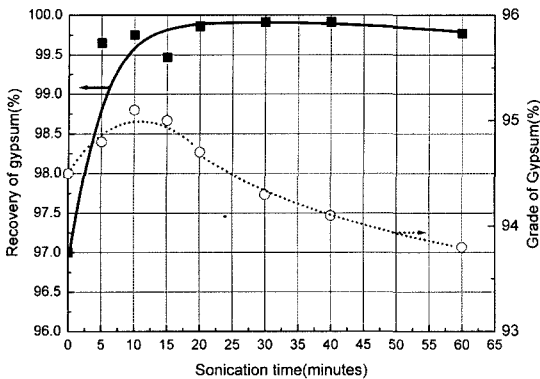


Fig. 16. Influence of sonication time on the recovery of gypsum.

소시켜 생성되는 이수 석고 입자들이 독립 입자로 성장할 수 있도록 하기 때문이라 생각된다.

따라서 탈수-수화 후의 습식사분에 의해 인산부생석고로부터 석고를 회수하고자 할 경우 구연산나트륨은 아주 좋은 첨가제가 될 수 있을 것으로 생각된다.

3.8. 초음파 조사영향

전기한 실험들에 있어서 석고의 회수율을 감소시키는 주 요인은 불충분한 교반 등에 기인하여 조립의 방사상 다결정체가 생성하는 것 이었다. 본 연구에서는 보다 완벽한 교반 조건을 부여하기 위하여 교반중의 슬러리에 초음파를 조사하여 보았다. 초음파 조사의 영향 여부를 판단하기 위하여 35 kHz의 초음파를 수화반응 개시 후 부터 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60분간으로 변화시켜 조사하고 석고회수율과 품위를 측정하였다.

Fig. 16은 초음파 조사시간과 석고 회수율 및 품위와의 상관관계를 나타낸다. 5분 이상의 초음파 조사가 이루어진 시료는 모두 석고 회수율이 99% 이상으로 나타났다. 회수된 석고의 품위는 초음파 조사시간이 10분이 하의 경우 94.5% 정도였으나 조사 시간이 길어짐에 따라 약간씩 감소하여 60분인 경우는 93.8%를 나타내었다.

이는 초음파 조사효과로 균질 수화를 유도하고 이수 석고 미립화를 촉진, 석고 회수율을 증가시키는 것으로 생각된다. 그러나 조사시간이 너무 길어지면 분산효과

보다, 반응기의 온도가 60분 조사 시 45°C까지 상승함에 따라 전기한 3)항의 수화온도의 영향에서 설명한 바와 같이 이수석고의 결정성장이 일어나 회수율이 약간 감소되는 것으로 보인다. 조사시간이 길어짐에 따라 품위가 떨어지는 것은 조립 불순물 입자들이 일부 분쇄되기 때문으로 생각된다. 따라서 탈수-수화 후의 습식사분에 의해 인산부생석고로부터 석고를 회수하고자 할 경우 수화반응 초기에 5~10분 동안 초음파를 조사하는 것이 석고의 회수율을 높일 수 있는 매우 유용한 수단이 될 수 있을 것으로 생각 된다

4. 결 론

탈수-수화 후의 습식사분에 의해 인산부생석고로부터 석고를 회수하고자 할 경우 석고의 회수율에 영향을 주는 인자들을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 인산부생석고를 140°C에서 6시간 이상 탈수하여 탈수율 100%인 무수석고 상태까지 탈수하여야만 충분한 미세화가 이루어져 석고 회수율이 증가하며, 100% 이하 탈수율에서는 일부 탈수되지 못한 이수석고들이 결정핵으로 작용하여 성장한 방사상 조립 다결정체가 발생하고 이로 인하여 석고 회수율이 감소하였다. 회수된 석고의 품위는 석고회수율이 90% 이상일 경우 94~96%를 나타내었다.
- 2) 수화 시 슬러리 농도를 변화시켜 석고 회수율을 조사한 결과, 3~10% 농도에서 가장 높은 95% 이상의 석고 회수율을 보였다.
- 3) 수화온도 변화에 따른 석고 회수율 영향에서는 20~30°C에서 95% 이상의 석고 회수율을 보여 상온에서 수화 함이 최적조건임을 나타내었다.
- 4) 수화시간 변화에 따른 석고 회수율은 2시간 수화에서 가장 높은 96%의 석고회수율을 보였으며, 그 이상의 시간에서는 더 이상의 변화가 없었다.
- 5) 수화 전 Aging에 따른 석고 회수율을 조사한 결과, 대기와의 접촉 시간이 길수록 석고 회수율은 서서히 감소하여 11일이 경과되면 회수율은 72%까지 감소됨을 보인다. 탈수율 저하를 방지하기 위해서는 탈수 후 공기와의 접촉시간을 16시간 이내로 조절하여야 한다.

Table 1. Chemical composition of standard phoshpogypsum sample.

(unit : %)

CaO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	crystal water (%)	Gypsum (%)
29.58	40.06	4.67	1.06	0.81	0.27	0.21	0.08	0.13	0.14	17.92	86.47

6) 수화용액 pH 변화에 따른 석고 회수율 영향은 알카리성 영역으로 갈수록 회수율 증가 현상을 나타낸다.

7) 수화반응 슬러리에 응결지연제를 첨가하면 석고회수율이 향상되고, 응결촉진제를 첨가하면 석고회수율이 감소하는 경향을 보인다. 석고회수율이 가장 많이 증가한 것은 구연산나트륨을 0.005M 첨가한 경우였다.

8) 탈수-수화 후의 습식사분배에 의해 인산부생석고로부터 석고를 회수하고자 할 경우 수화반응 초기에 5~10분 동안 초음파를 조사하는 것이 석고의 회수율을 높일 수 있는 매우 유용한 수단이 될 수 있을 것으로 생각 된다.

3. 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 p.152, 技報堂出版, 日本.
4. T. Yamada, K. Suzuki, K. Sato, 1976: Influences of additives specially Na-citrate upon the strength of set gypsum, Gypsum & Lime, No.144, pp.184-191
5. T. Yasue, I. Kishida, Y. Arai, 1983: Trial preparation of the hardened body by gypsum dihydrates produced from phosphoric acid and desulfowaste process, Gypsum & Lime, No.186, pp.237-242.
6. 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.143-151, 技報堂出版, 日本.

**참고문헌**

1. K. Toyokura, S. Akaishi, K. Sase, 1990: Growth and breakage of needle calcium sulfate dihydrate crystals, Gypsum & Lime, No.226, pp.127-134.
2. Y.J. Song, H. Yotsumoto, 2001: Recovery and Refining Process of Gypsum from Waste Plaster Board, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 10(6), pp.43-52.

**李 延 美**



- 2006년 인하대학교 공학박사
- 현재 대한광업진흥공사

**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

**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