

## 마이크로파 가열에 의한 부산석고(副産石膏)의 건조 특성

### Drying of By-product Gypsum by Microwave Heating

김형석 (Hyung-Seok Kim) · 채영배 (Young-Bae Chae) · 정수복 (Su-Bok Jung)\* ·  
장영남 (Young-Nam Jang)

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부  
(Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,  
Daejeon 305-350, Korea)

**요약 :** 배연탈황석고 및 인산부산석고에 함유된 부착수분을 마이크로파에 의한 직접 내부 가열 방법으로 증발시켜 건조하고자 하였다. 700 W, 1,000 W, 1,700 W의 출력인 마그네트론에서 발생된 2.45 GHz의 마이크로파로 배연탈황석고와 인산부산석고를 가열한 결과, 마이크로파 출력의 세기를 700 W에서 1,700 W로 높임에 따라 부착수의 증발시간이 10분에서 3분으로 단축되었고, 이수석고는 베타형 반수석고로 변질되었다. 그러나 베타형 반수석고는 무수석고로 변질되지 않았다.

**주요어 :** 마이크로파, 이수석고, 탈수, 건조, 반수석고

**ABSTRACT :** We tried to evaporate and dry the moisture contained Flue gas desulfurization gypsum and phosphogypsum by using the microwave directly. In the result of the heating to the Flue gas desulfurization gypsum and phosphogypsum using 2.45 GHz microwave which was created by magnetron 700 W, 1,000 W and 1,700 W, respectively. According to the increasing the microwave output intensity from 700 W to 1,700 W, the evaporate time of moisture was shortened from 10 to 3 minutes. Gypsum were changed to calcium sulfate hemihydrate. However,  $\beta$ -calcium sulfate hemihydrate were not changed to anhydrite.

**Key words :** microwave, gypsum, dehydration, dry, calcium sulfate hemihydrate

## 서론

석고의 종류는 자연에서 채광하는 천연석고와 인위적으로 합성하거나 산업체의 부산물로서 발생하는 화학석고가 있다.

천연석고는 열대성의 건조기후에서 수분의 증발로  $\text{CaSO}_4$  성분이 침전해서 생성된 것으로 비교적 광량이 많고 품위도 높다. 그러나 우리나라는 천연석고가 매장되어 있지 않다.

우리나라에서 발생하는 화학 석고는 화력 발전소의 배연탈황공정에서 발생하는 탈황석고와 화학비료 공장에서 인광석을 원료로 하여 인산 비료를 제조하는 공정에서 발생하는 인산석고로 대별되며 이들은 연간 각각 120만톤 및 170만톤 정도 발생되고 있다(배광현, 2005).

탈황석고는 배연탈황할 때 고품위의 석회석을 사용하기 때문에 불순물의 함유량이 적어 대부분 석고보드 제조용 원료나 시멘트의 첨가

\*교신저자: sbjeong@kigam.re.kr

재로 전량 재활용되고 있다. 그러나 인산석고에는 인산비료의 원료인 인광석에 불순물이 많이 함유되어 있고, 인광석을 용해하기 위해 사용한 황산과의 반응으로 생성된 인산( $H_3PO_4$ ) 및 미반응한 황산( $H_2SO_4$ )이 잔류해 있어 pH가 매우 낮다. 따라서 인산석고는 수세하거나 중화시켜 pH를 안정한 영역으로 높이고, 비중 선별로 불순물을 제거한 후 석고보드 제조 원료나 시멘트 첨가재 등으로 일부 사용된다.

인산석고를 활용하기 위해서는 상술한 바와 같이 산 및 불순물을 제거하는 전처리 공정이 필요하고, 비료공장이 지역적으로 편재되어 부대비용이 상승되어 일부만 재활용되고 있다. 따라서 현재까지 인산석고는 국내에 3,000만톤 정도 적치되어 있는 상황이다(배광현, 2005).

한편, 배연탈황공정에서 탈수공정을 거쳐 최종적으로 배출되는 탈황석고에는 약 10%의 부착수가 함유되어 있다. 그리고 인산석고를 활용할 경우에는 산의 중화 및 불순물을 제거하는 전처리를 습식 공정으로 해야 하기 때문에 최종적인 탈수 공정을 거치더라도 부득이 하게 부착수가 함유될 수밖에 없다. 이들 부산석고를 시멘트 혼합재로 사용할 경우에 결정수를 제외한 수분이 함유되어 있으면, 이들 수분이 시멘트와 반응하여 시멘트 제품의 품질을 저하시킨다. 따라서 이들 석고를 사용하는 시멘트 관련 업체에서는 석고의 수분 함유량을 1.0% 이하로 제한하고 있다.

일반적으로 분체에 함유된 수분을 제거하여 건조하는 방법으로는 외부에서 가열하는 방법이 주로 사용되고 있다. 이러한 방법은 물체의 외부의 온도가 높고 내부의 온도는 낮기 때문에 신속한 수분의 증발이 어렵고 균일한 가열이 어려워 피가열체의 품질이 변화될 수 있다. 그러나 마이크로파의 조사에 의한 가열은 피가열 물체가 외부 열원없이 발열하는 특성을 이용한 가열방법이므로 건조 시간을 단축시킬 수 있다. 그리고 물체의 내부와 외부의 발열량이 동일하여 비교적 일정하게 온도를 유지할 수 있기 때문에 제품의 품질이 균질하다. 또한, 마이크로파는 가열물에만 흡수되고 주위의 벽(금속)과 공기를 가열하지 않아 열효율이 외부 가열법에 비해 매우 높다. 따라서 마이크로파에 의한 가열은 공장 자동화 및 에너지 절감, 작업 환경의 개선, 제품의 품질향상 및 신제품의 개

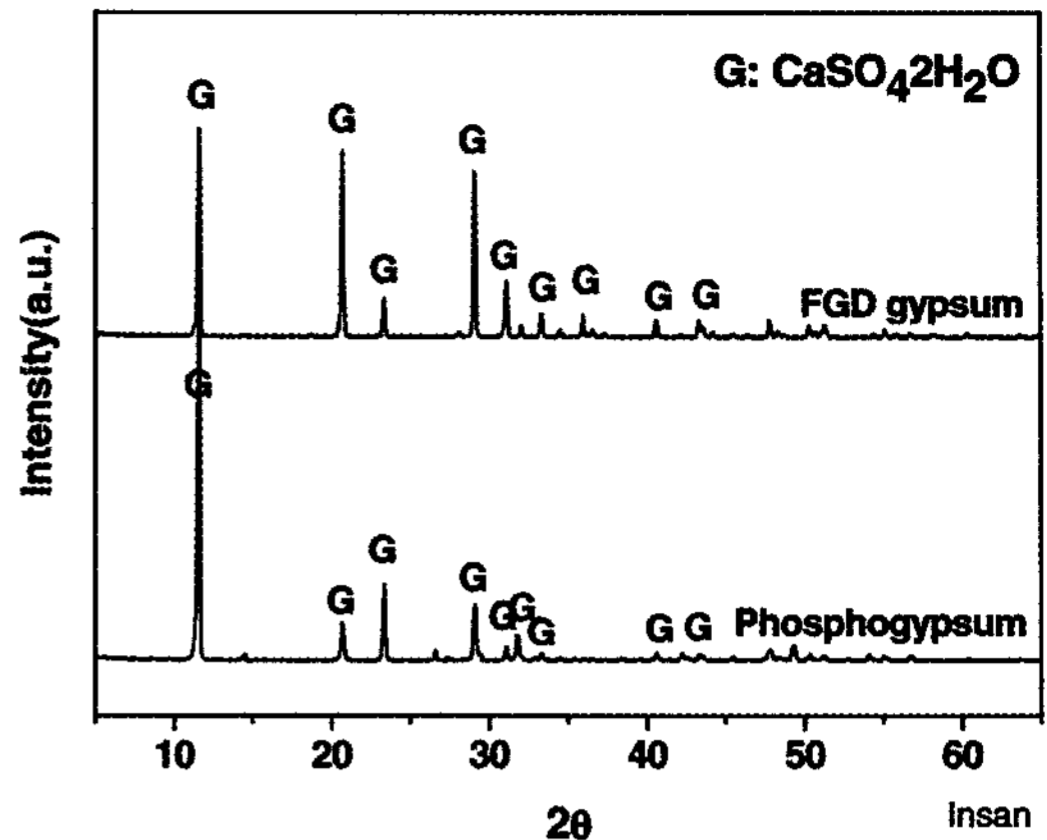


Fig. 1. XRD patterns of by-product gypsum samples.

발, 광물선별을 위한 파·분쇄시 단체분리도 의 향상 등에 폭넓게 응용되고 있다(조광한, 1997; 임지운 외, 2004; 박찬영 외, 1998; 한재길 외, 2006; 박성수 외, 2004; Kingman and Rowson, 1998).

본 연구에서는 마이크로파의 조사에 의한 내부가열로 인산부산석고와 배연탈황석고에 함유된 부착 수분의 증발 특성 및 석고에 결합된 결정수의 탈리에 의해 반수석고나 무수석고로 전이 가능성을 조사하였다.

## 실험 방법

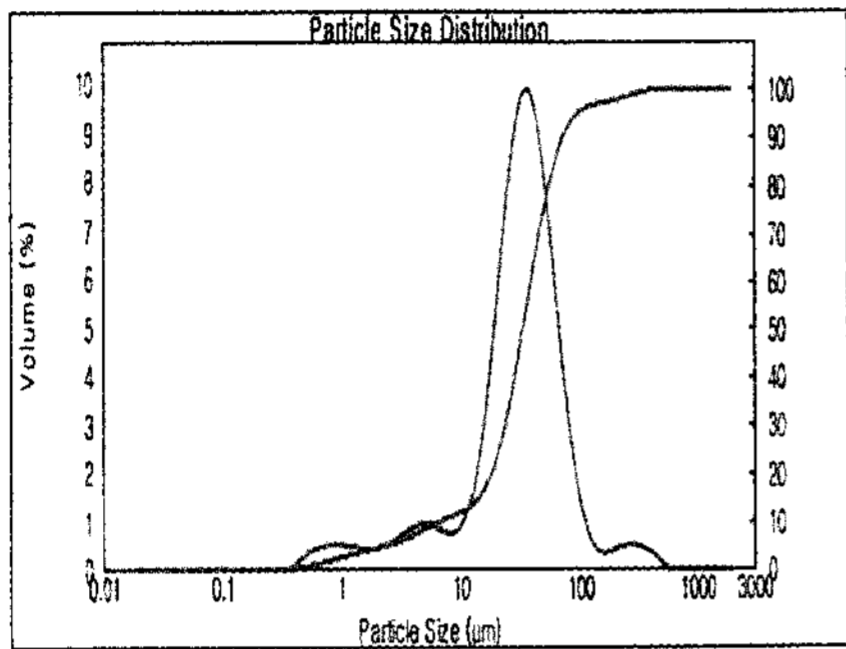
### 시료

본 연구에서 사용된 석고 시료는 화력발전소의 배연탈황공정에서 부산물로 발생하는 탈황석고(FGD gypsum) 및 인산비료 공장에서 부산물로 발생하는 인산석고(Phoshogypsum)를 사용하였다. 인산석고에는 인산 및 황산이 함유되어 있어 pH가 낮고, 인광석에서 기인한 불순물이 함유되어 있기 때문에 수세 및 비중선별 등의 전처리를 통해 정제된 것을 시료로 사용하였다.

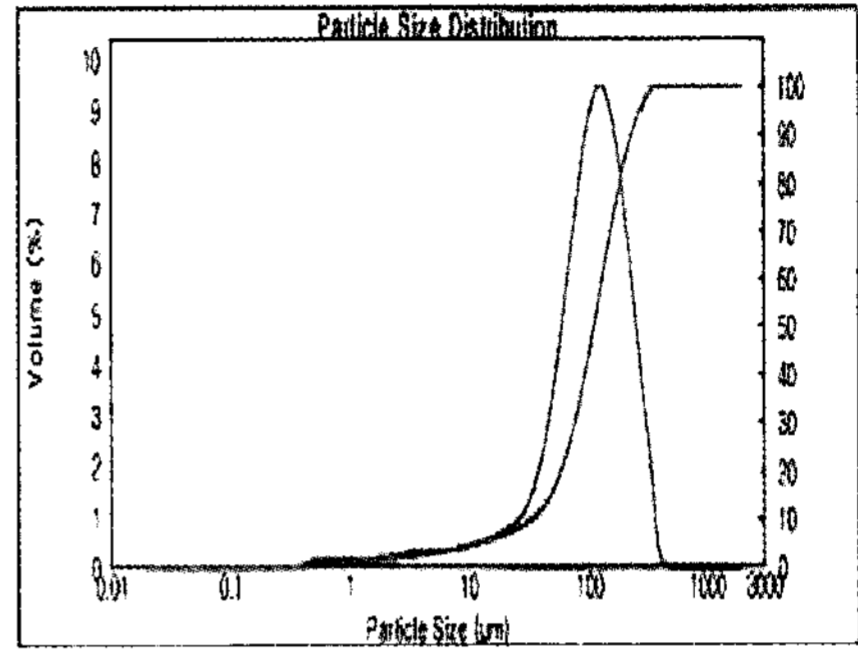
본 연구에서 사용된 탈황석고 및 인산석고의 화학성분은 표 1에 제시하였다. 화학조성 중 CaO 및  $SO_3$ 의 함유량으로 계산한 탈황석고 및 인산석고( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )의 품위는 각각 98.2% 및 96.5% 정도였다. 그리고 각 석고에 대한 입도 분석결과, 평균입도( $d_{50}$ )은 각각 약  $34 \mu m$  및  $113 \mu m$  이었다(그림 2). SEM 분석으로 각

**Table 1.** Chemical composition of by-product gypsum samples

Samples	Chemical composition (wt%)					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Flue Gas Desulfurization gypsum (FGD gypsum)	0.48	0.62	0.18	31.30	0.44	44.60
Phosphogypsum	1.93	0.40	0.03	27.25	0.19	38.83

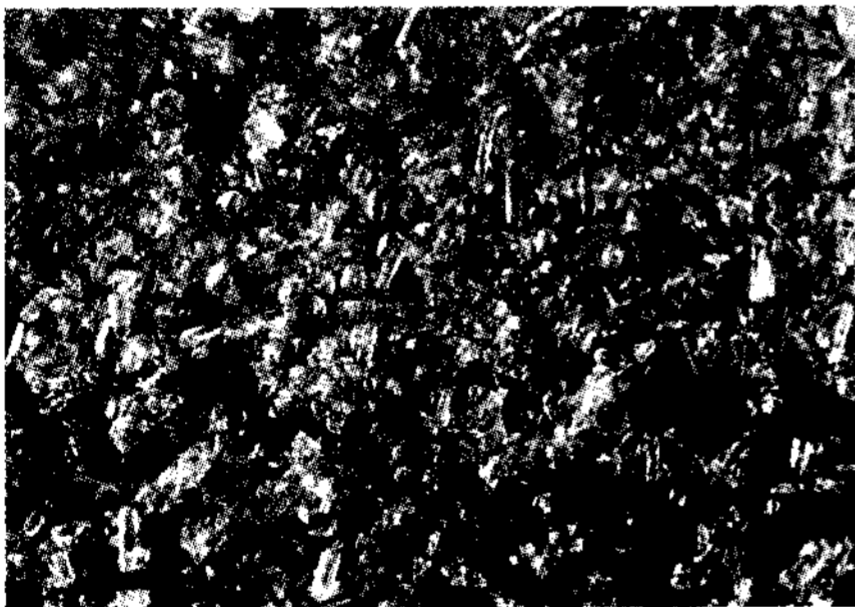


(a)

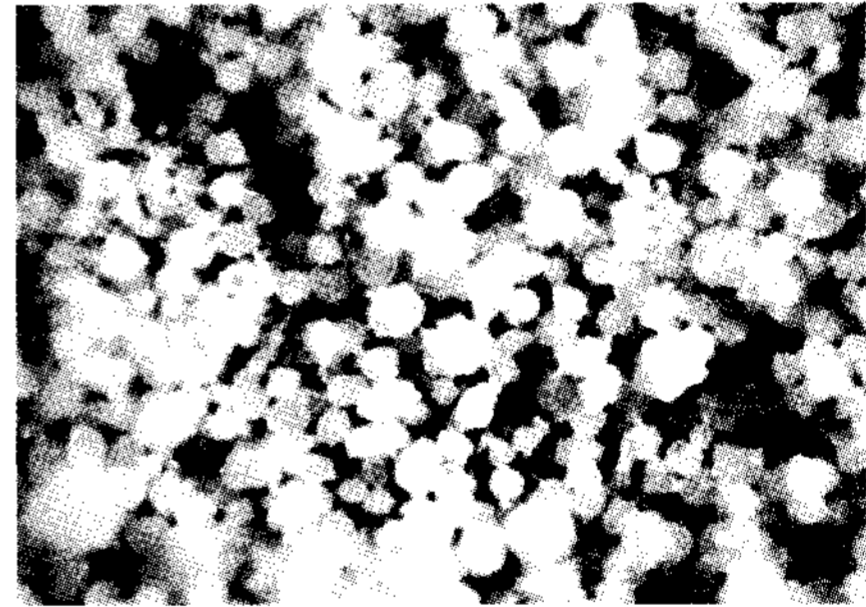


(b)

**Fig. 2.** Particle distribution of (a) FGD gypsum and (b) phosphogypsum.



(a)



(b)

**Fig. 3.** SEM images of (a) FGD gypsum and (b) phosphogypsum.

석고의 형상을 관찰한 결과, 탈황석고의 결정 모양은 주상이며, 인산석고는 대부분 이수석고(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) 결정이 응집되어 구형으로 존재하는 것으로 나타났다(그림 3). 이때 탈황석고와 인산석고의 결정모양 및 입도에서 차이를 보이는 것은 이들이 형성되는 공정의 차이에서 비롯된 것으로 판단된다.

**실험방법**

마이크로파라는 것은 주파수가 300 MHz부터 300 GHz의 교류의 전자파를 총칭하며, 방송 및

통신 등에도 사용되고 있다. 이들에 대한 방해를 피하기 위해 국제적으로 사용 주파수가 정해져 있다.

마이크로파 가열용에는 ISM (Industrial Scientific and Medical Use) 대역이 규정되어 있고, 915 MHz와 2.45 GHz가 세계적으로 널리 이용되고 있다. 우리나라에서는 전파법에 의해 2.45 GHz가 허가되어 있고, 915 MHz에 대해서는 전파법의 기초레벨을 지키는 것을 조건으로 사용이 허용되고 있다.

따라서 본 연구에서 사용한 마이크로파 발생 장치는 국내 전자회사(LS electronic Co)가 제작

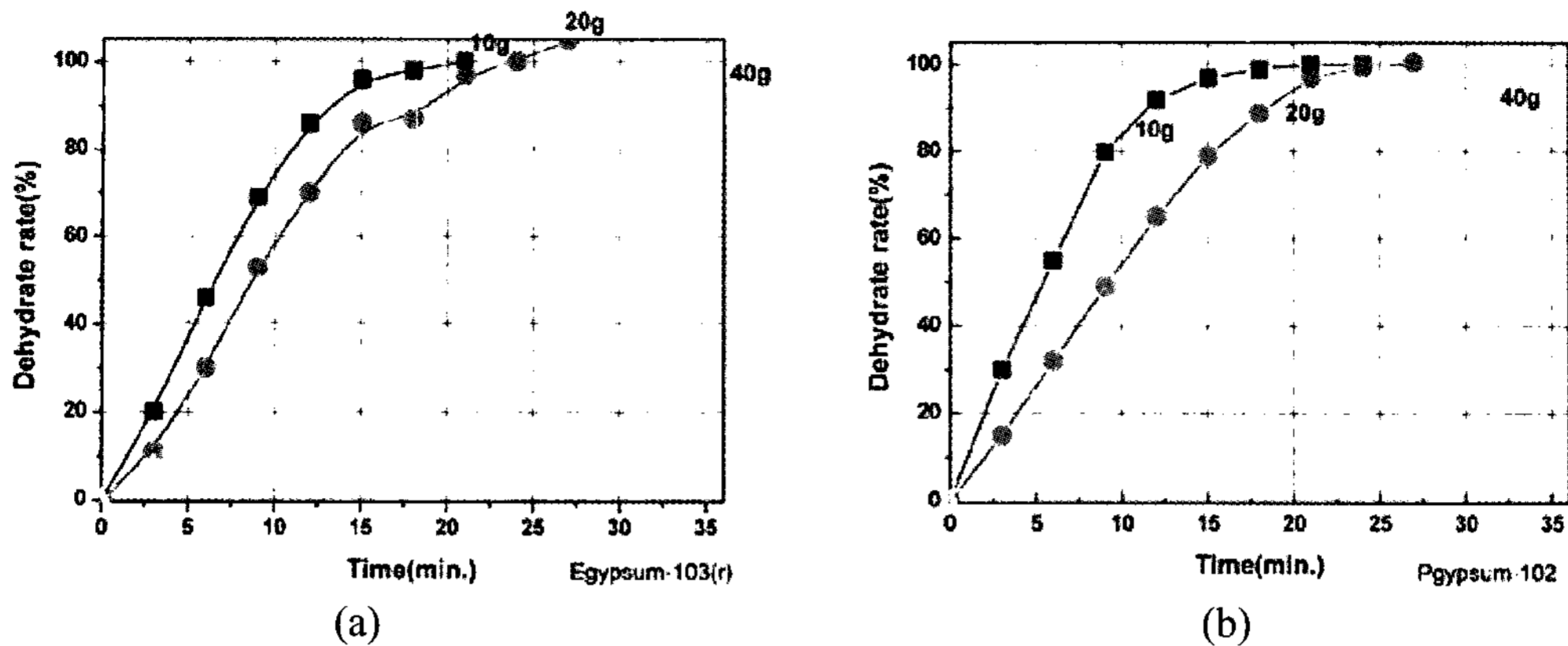


Fig. 4. Dehydrate rate of (a) FGD gypsum and (b) phosphogypsum by heating of laboratory dry oven (220 V, 1000 W).

한 마이크로파의 파장이 2.45 GHz이고, 마이크로파를 발생시키는 마그네트론의 출력이 각각 700 W, 1,000 W, 1,700 W인 것을 사용하였다. 그리고 마이크로파 가열과 외부가열 방식을 비교하기 위해 외부가열 방식인 실험용 건조기 (220 V, 1,000 W)를 사용하여 부산석고의 탈수 특성을 알아보았다. 석고에 함유된 수분의 증발량은 가열 전후의 석고의 중량의 차이로 계산하였다.

부산석고 시료 및 이들을 가열하여 형성된 구성광물은 XRD (X-Pert MPD, Philips, Netherlands)로, 화학성분은 XRF (MXF-2100, Shimadzu, Japan)로, 입자의 형상은 SEM (JEOL, JSM-5410, Japan)으로, 열분해 특성은 TG-DTA (SHIMADZU, DTG-60H, Japan)로, 그리고 입도는 광산란형 입도 분석기(Malvern Mastersizer, England)로 조사하였다.

### 결과 및 고찰

외부 가열에 의한 인산석고 및 탈황석고의 탈수특성을 알아보려고 수분이 10% 함유된 탈황석고와 인산석고를 각각 실험용 건조기에 10 g, 20 g, 40 g 정도 넣고, 건조기 내부의 온도를 150°C로 고정하여 가열하였을 때 가열시간에 따른 부산석고에 함유된 수분의 증발량을 측정 한 결과를 그림 4에 나타내었다.

탈황석고 및 인산석고에 함유된 모든 부착 수분이 증발되기 위해서는 시료양에 비례하여 증발시간이 길어져 석고 시료 40 g에 함유된

10%의 수분을 모두 증발시키기 위해서는 40분 이상 소요되는 것으로 나타났다.

건조라는 것은 열에 의해 물체중의 수분을 증발시켜 제거하는 조작이다. 물을 수증기 상태로 변화시키기 위해서는 물의 잠열량(潛熱量)인 약 600 kcal/kg를 어떠한 가열수단을 이용해서라도 피 건조물에 열을 전달시켜야 수분이 증발되어 건조된다. 그러나 건조기에 의한 가열 방식은 외부 열원으로부터 전도, 대류, 복사에 의하여 물체에 열에너지를 주어 가열하는 방식으로 열은 피 가열물체의 표면에서 내부로 전도에 의하여 전달된다. 따라서 이수석고의 결정수가 탈리되지 않도록 표면 온도를 낮게 하면, 열이 대상 물체의 내부까지 도달하는 데에 상당히 긴 가열시간을 필요로 하기 때문에 실험 결과와 같이 부산석고에 함유된 수분이 증발하기에 많은 시간이 소요되는 것으로 보인다.

그림 5는 10%의 수분을 함유한 탈황석고와 인산석고를 마이크로오븐에 각각 10 g, 20 g, 40 g (두께 : 1.0~3.5 cm)넣고 2.45 GHz, 700 W의 마이크로파에 30분 동안 조사시켰을 때 수분의 증발량을 측정한 결과이다. 그리고 그림 6은 부산석고를 가열했을 때 생성된 구성물질의 광물상을 X-선회절분석기로 분석하여 나타낸 것이다.

그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 탈황석고와 인산석고를 2.45 GHz, 700 W의 마이크로파로 조사하면 마이크로파의 조사 초기에는 시료양이 많을수록 증발율이 낮지만, 10분 정도 조사하면 시료의 양에 큰 영향을 받지 않고 부산석

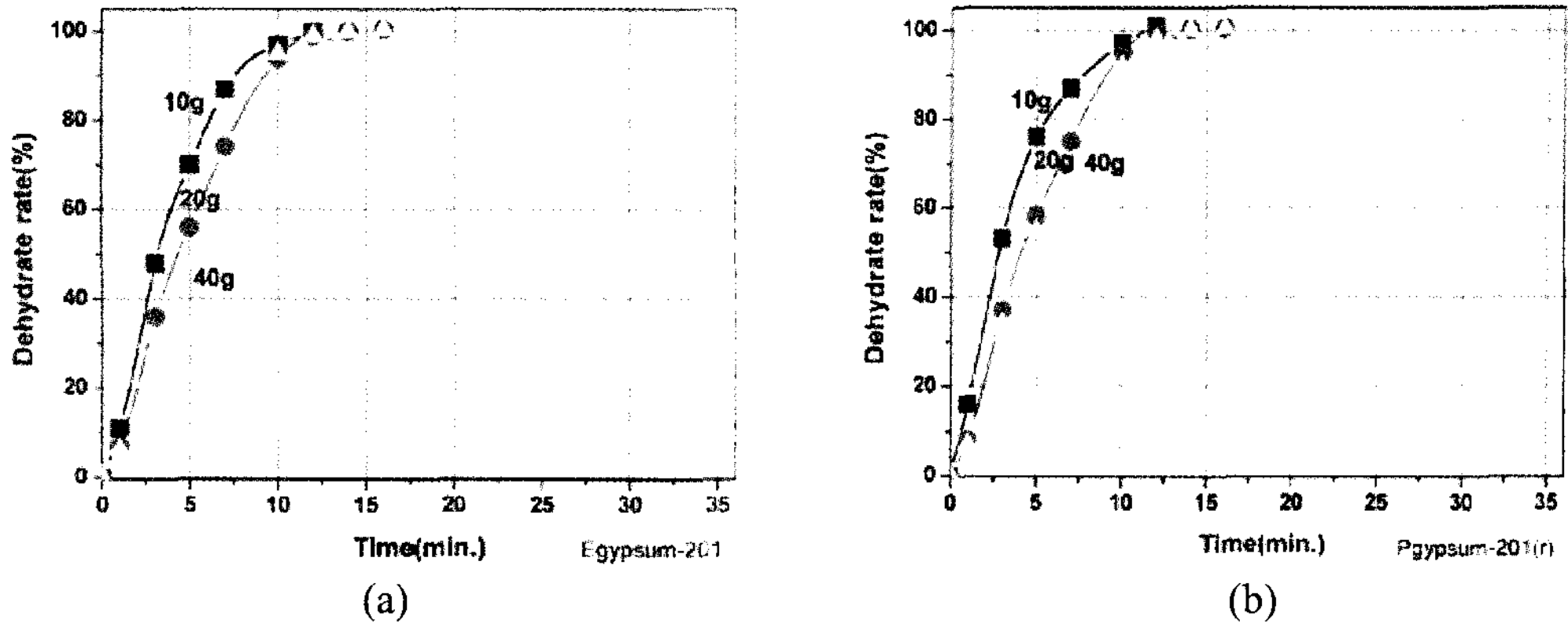


Fig. 5. Dehydrate rate of (a) FGD gypsum, (b) phosphogypsum (moisture contents: 10%) by the heating of microwave oven (2.45 GHz, 700 W).

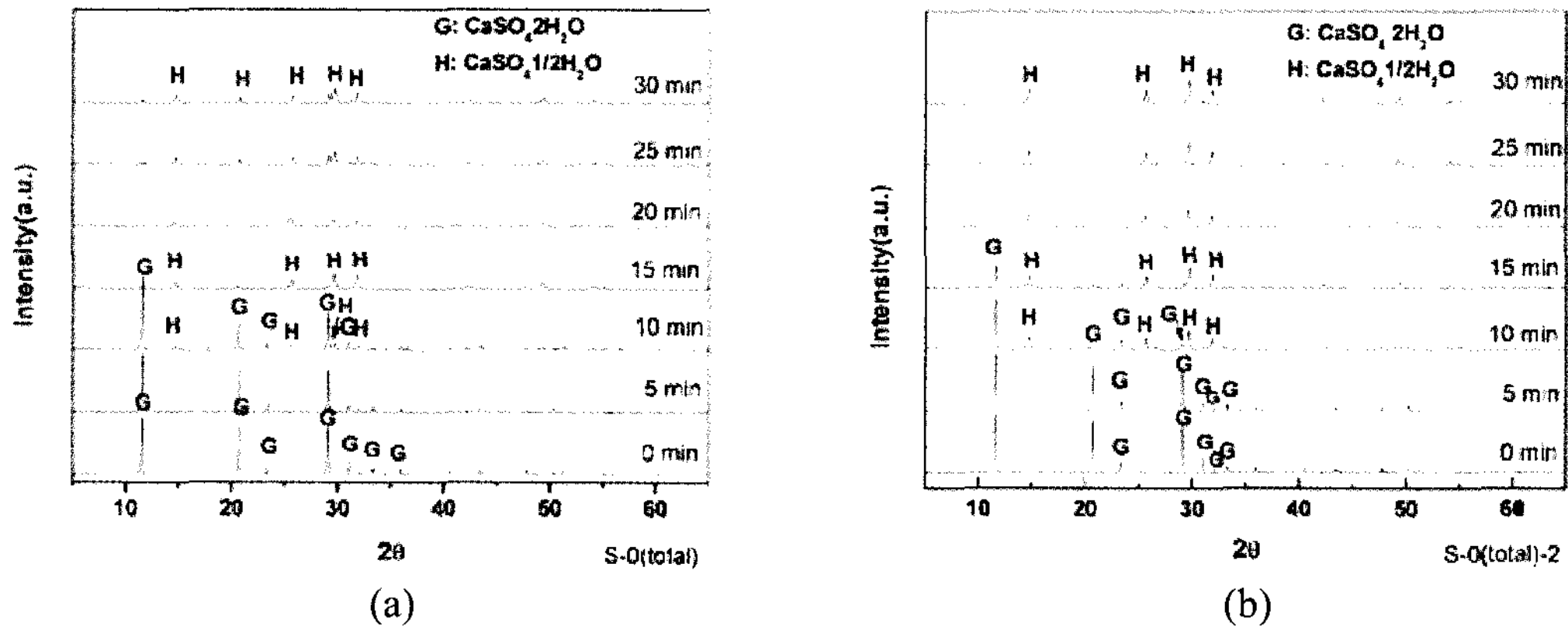


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) FGD gypsum, (b) phosphogypsum (moisture contents: 10%) dehydrated by the heating of microwave oven (2.45 GHz, 700 W).

고에 함유된 모든 수분이 증발되는 것으로 나타났다. 그러나 10분 이상 마이크로파를 조사하게 되면 그림 6과 같이 이수석고( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )에서 결정수가 탈리되어 반수석고( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )로 전이되었다. 그러나 형성된 반수석고는 무수석고( $\text{CaSO}_4$ )로 전이되지는 않았다.

일반적으로 이수석고를 공기 중에서 온도를 높이면 가열하게 되면 그림 7과 같이 이수석고( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) → 반수석고( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) → III형 무수석고(III- $\text{CaSO}_4$ ) → II형 무수석고(II- $\text{CaSO}_4$ ) → I형 무수석고(I- $\text{CaSO}_4$ )로 상전이 된다.

한편, 이수석고의 열분해로 형성된 반수석고는 대기에서는 약  $150^\circ\text{C}$  부근에서, 포화 수증기에서는 약  $200^\circ\text{C}$  부근에서 III형 무수석고로 변

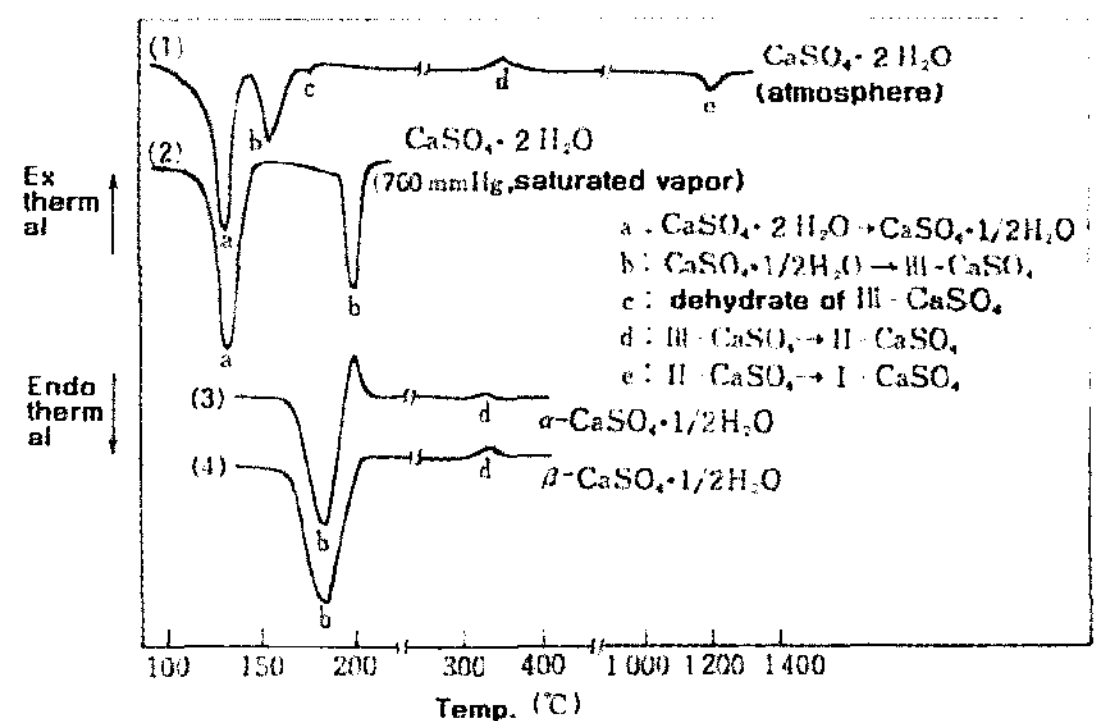


Fig. 7. DTA curves of the gypsum and hemihydrate (無機 マテリアル學會編, 1995).

화된다.

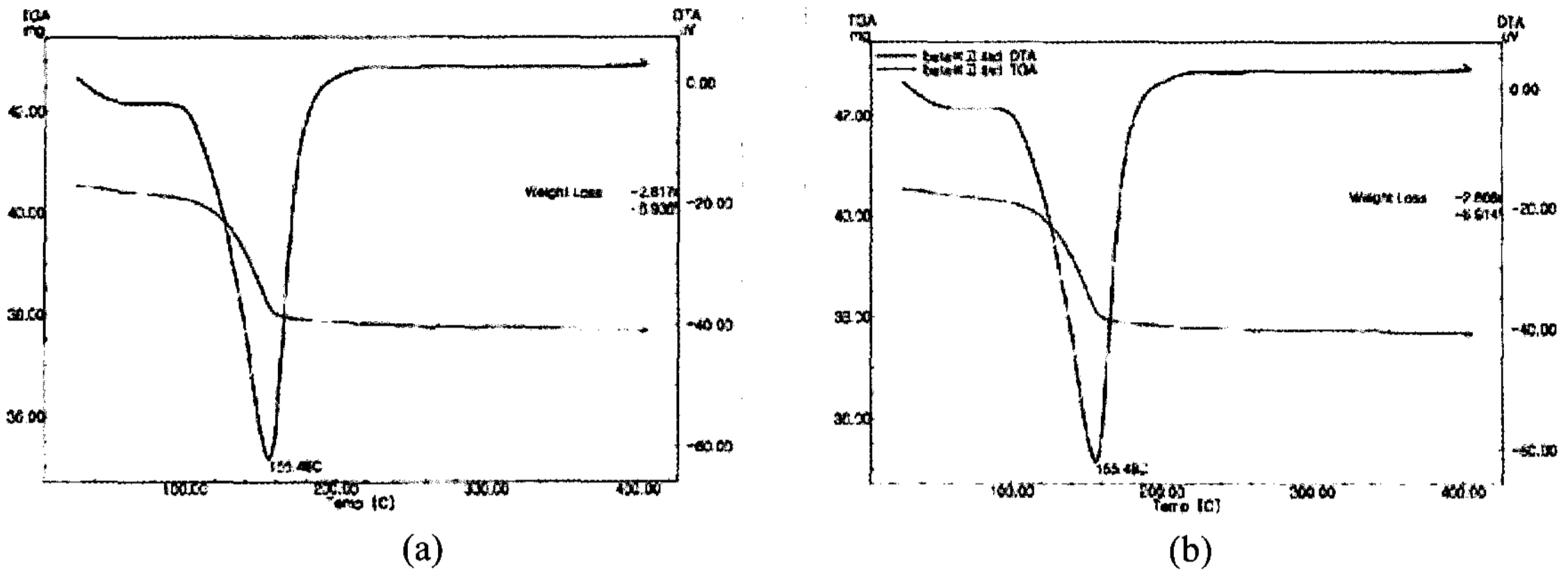


Fig. 8. DTA curves of the hemihydrate formed the dehydration of (a) FGD gypsum, (b) phosphogypsum (moisture contents: 10%) by the heating of microwave oven (2.45 GHz, 700 W).

또한, 반수석고는 알파형( $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O)와 베타형( $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)의 두 종류가 있는데, 이들은 동질이상형 물질이기 때문에 X-선 회절분석으로는 구분하기 어렵다. 따라서 이들은 그림 7에 보인 알파 및 베타형 반수석고의 DTA 분석 결과와 같이 약 200°C의 부근에서 III형 무수석고로 전이하는 과정에서 특징적으로 보이는 발열피크의 여부로 구분한다. 즉, 발열피크가 나타나면 알파형 반수석고인 것으로 보고, 발열피크가 나타나지 않으면 베타형 반수석고인 것으로 판단한다.

따라서 마이크로파 가열에 의해서 이수석고에 함유된 수분의 증발속도가 시료의 양에 큰 영향을 받지 않고 빨라진 것은 마이크로파가 시료 내부에 잘 침투하여 물체의 외부에서 산란하는 여분의 열이 거의 없이 극성분자인 물이 선택적으로 마이크로파를 흡수하여 105°C까지 가열되고(Perreux and Loupy, 2001), 또한 이수석고 자체도 발열체가 되어 물질의 내부에서 가열이 이루어지기 때문으로 보인다. 그러나 이수석고의 열분해로 형성된 반수석고는 무수석고로 전이되지 않았는데 이는 마이크로파의 조사에 의해 이수석고가 반수석고로 전이되는 온도가 150°C까지는 도달하지 못하기 때문으로 보인다.

한편, 마이크로파의 조사에 의해 이수석고의 열분해로 형성된 반수석고를 TG-DTA로 분석한 결과인 그림 8에서 볼 수 있는 것처럼 200°C 부근에서 발열피크가 관찰되지 않아 형성된 반수석고는 베타형 반수석고인 것으로 확인되었다.

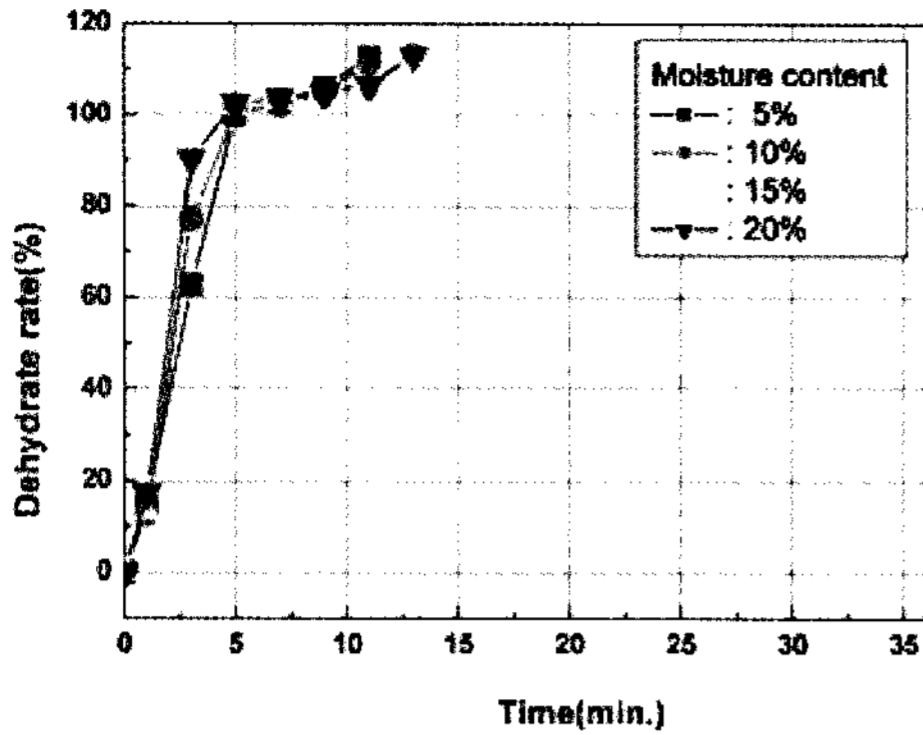
따라서 마이크로파로 이수석고를 조사하면 부착수와 이수석고의 가열에 의해 수분이 증발되어 건조시킬 수 있을 뿐만 아니라, 마이크로파의 조사시간을 길게 하면 베타형의 반수석고도 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

탈황석고와 인산석고의 시료 양을 40 g으로 고정하고 함유된 수분의 양을 변화시켜 각각 주파수가 2.45 GHz인 마이크로파 출력의 세기를 1,000 W 및 1,700 W로 증가시켜 조사하였을 때 각 부산석고에 함유된 수분의 증발량을 그림 9와 10에 나타내었다.

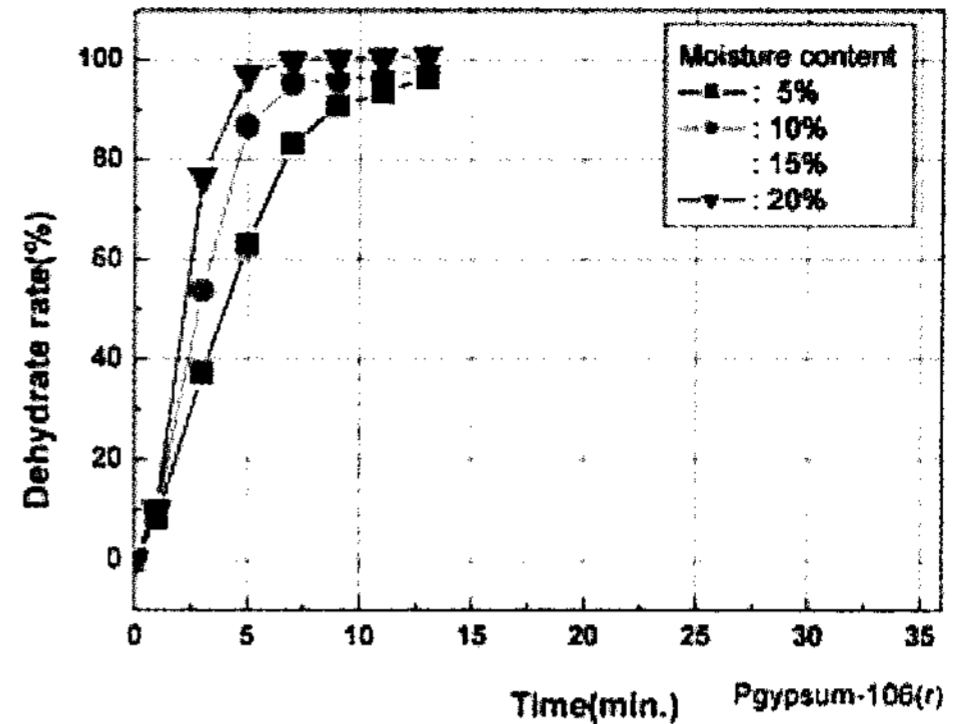
그림에서 알 수 있는 것처럼 시료에 함유된 수분의 양에 따라 마이크로파의 조사 초기에는 증발되는 수분의 양에 다소의 차이를 보인다. 그러나 최종적으로 부산석고에 부착된 모든 수분은 거의 같은 시간 내에 증발하는 것으로 나타났다. 또한, 마이크로파를 생성하는 마그네트론의 출력이 증가됨에 따라 부산석고에 함유된 수분의 증발속도가 빨라져 700 W, 1,000 W, 1,700 W에서 10분, 5분, 3분 이내에 모든 부착수가 증발되었다. 이때, 수분의 증발량이 100% 이상을 초과하게 되는 것은 그림 6에 보인 실험 결과와 같이 이수석고의 결정수가 탈리되어 베타형 반수석고로 변질되기 때문이다.

결과적으로 부산석고를 마이크로파로 조사하면 시료의 양(시료두께 3.5 cm) 및 함유율(20% 이내)에 큰 영향을 받지 않고 마이크로파에 의해 부착수와 이수석고 결정을 가열하기 때문에 외부가열보다 용이하게 함유된 부착수를 증발시켜 건조시킬 수 있다. 또한, 마이크로파의 출



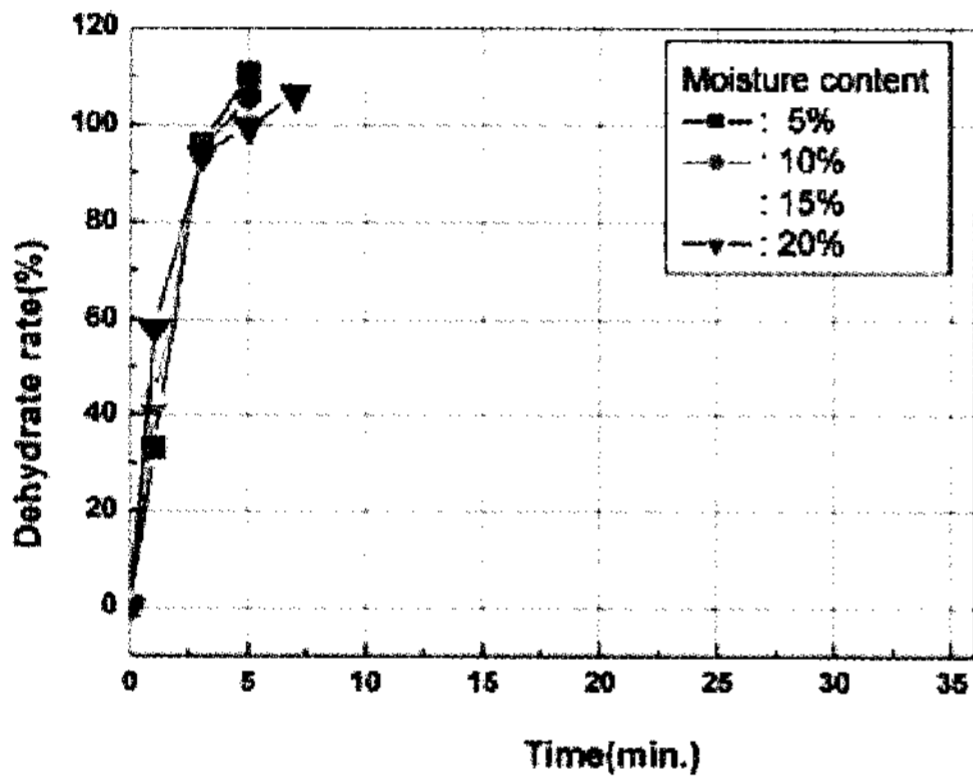


(a)

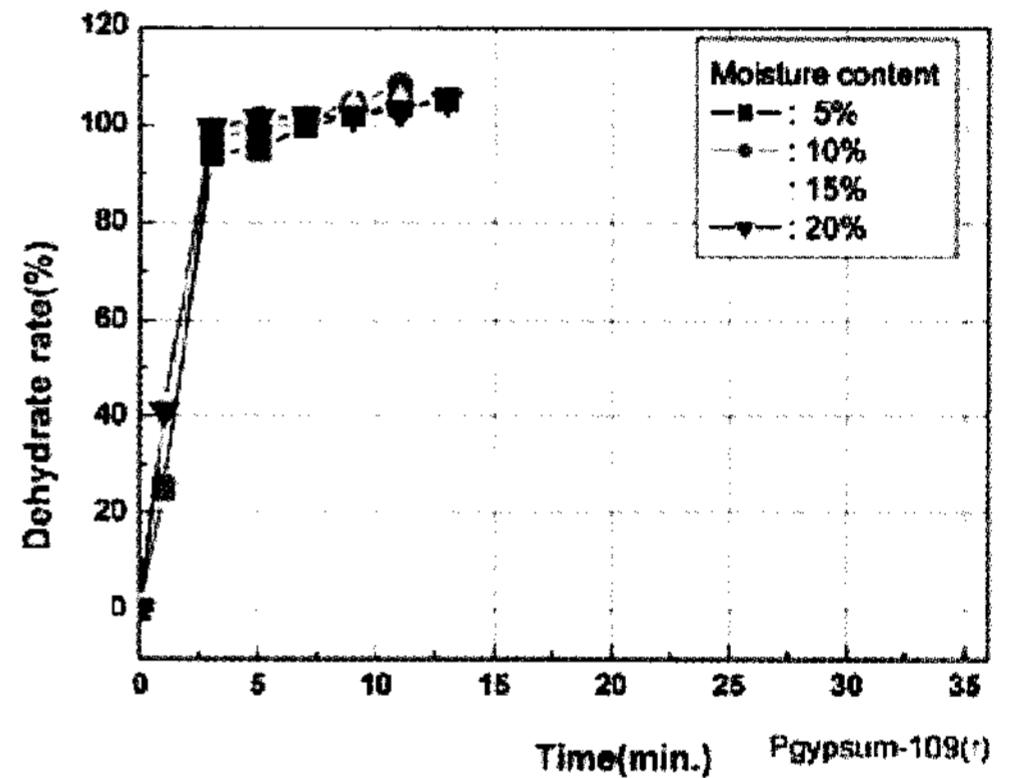


(b)

Fig. 9. Dehydrate rate of (a) FGD gypsum and (b) phosphogypsum (mass: 40 g) with the different moisture contents by the heating of microwave oven (2.45 GHz, 1,000 W).



(a)



(b)

Fig. 10. Dehydrate rate of (a) FGD gypsum and (b) phosphogypsum (mass: 40 g) with the different moisture contents by the heating of microwave oven (2.45 GHz, 1,700 W).

력을 증가시키면 건조 속도가 빨라지고, 이수석고의 결정수 탈리(脫離)에 의한 베타형 반수석고의 생성속도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

### 결론

인산비료 제조과정 및 습식 배연탈황 공정에서 부산되는 인산부산석고 및 배연탈황석고에 마이크로파로 조사하였을 때 부착수의 증발특성과 이수석고의 상전이 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 실험용 건조기에 의한 외부 가열법으로 부착수가 함유된 탈황석고 및 인산석고를 가열한 결과, 시료 및 부착수의 양에 비례하여 건조시

간이 길어져 부산석고 시료 40 g에 함유된 10% (4 g)의 수분을 모두 증발시키기 위해서는 40분 이상 소요되는 것으로 나타났다.

2) 부착수가 10% 함유된 각각 40 g (두께: 3.5 cm)의 탈황석고와 인산석고를 2.45 GHz의 주파수의 마이크로파로 마그네트론의 출력을 700 W, 1,000 W, 1,700 W로 증가시켜 조사하였을 때, 부착수는 각각 10분, 5분, 3분 이내에 모두 증발되었다.

3) 부산석고에 함유된 부착수가 모두 증발된 후 계속해서 마이크로파를 조사하면 이수석고의 결정수가 탈리하여 베타형 반수석고로 변화되었다. 그러나 형성된 베타형 반수석고는 무수석고로 변질되지 않았다.

## 감사의 글

본 연구는 “과학기술부 21C 프론티어 자원재활용 기술개발사업”의 일환으로 수행된 바, 이에 심심한 감사를 표한다.

## 참고문헌

- 박성수, 황채호, 김지경, 김동현, 이상근, 박희찬 (2004) 카올린으로부터 고분자 젤법에 의한 알루미나 나노 입자의 마이크로파 합성, 한국세라믹학회, 41(9), pp.684-689.
- 박찬영, 황은희, 민성기 (1998) 마이크로파에 의한 고 무용 충전제로서의 Alumina Powder의 제조에 관한 연구, 엘라스토머, 33(3), pp.201-209.
- 배광현 (2005) 폐석고중 중금속 및 유해오염원 안정화 처리 기술 연구 최종 보고서, 환경부, p.33.
- 임지운, 홍성수, 이근대, 박성수 (2004) 화학공학에 마이크로파 에너지의 응용, 한국화학공학회지, 42(5), pp.485-493.
- 조광한 (1997) 마이크로파 가열이론, 한국농업기계학회지, 22(1), pp.68-80.
- 한재길, 이치우, 이병택 (2006) 마이크로파-수열 합성법을 이용한 나노 수산화아파타이트 합성과 특성 평가, 한국세라믹학회, 43(2), pp.126-130.
- 無機 マテリアル學會編 (1995) セメントセッコウ石灰 ハンドブック, 技報堂出版, p.142.
- Perreux L. and Loupy A. (2001) A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations, Tetrahedron. 57, pp.9199-9223.
- Kingman, S.W. and Rowson, N.A. (1998) Microwave treatment of minerals- a review, Minerals engineering 11(11), pp.1081-1087.
- 
- 접수일(2008년 5월 19일), 수정일(1차 : 2008년 6월 10일), 게재확정일(2008년 6월 10일)