

Crystal growth of phospho-gypsum in Na₂SO₄ solution

Gye Seung Lee, JungMi Lee**, Young Jun Song*[†], Kang Ho Shin, Youn-Che Kim*, Si-Nae Yoon***, Yoon Ho Jang and Sung Riong Lee*

Department of Energy & Mineral Resources Engineering, Kangwon National University, Kangwon 245-711, Korea

**Department of Materials and Metallurgical Engineering, Kangwon National University, Kangwon 245-711, Korea*

***Co-first author, Korea Resources Coporation, Seoul 156-706, Korea*

****Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu 706-711, Korea*

(Received January 17, 2011)

(Revised February 9, 2011)

(Accepted February 11, 2011)

Abstract The re-crystallization process for recovering granular crystalline gypsum from phospho-gypsum have proposed. The process consists of two stages; at the first stage, needle-like fine gypsum is recovered with under-product of 325 mesh wet screening after the speedy hydration of dehydrated phospho-gypsum, and at the second stage, granular crystalline gypsum is recovered with upper-product of 325 mesh wet screening after dehydration and re-crystallization of the needle-like fine gypsum in Na₂SO₄ solution. This paper is mainly focused on the influence of dehydration time, cooling speed of temperature and re-crystallization temperature on the recovery of granular crystalline gypsum. And the re-crystallization velocity of needle-like fine gypsum at room temperature and the variation of Ca²⁺ concentration of gypsum slurry during over all re-crystallization process were also discussed.

Key words Phospho-gypsum, Dehydration, Re-crystallization process, Recovery, Crystalline gypsum

황산나트륨 용액에서 인산부생석고의 결정성장 특성

이계승, 이정미**, 송영준*[†], 신강호, 김윤채*, 윤시내***, 장윤호, 이성룡*

강원대학교 에너지 자원공학과, 강원, 245-711

*강원대학교 재료금속공학과, 강원, 245-711

**한국광물자원공사, 서울, 156-706

***대구산업정보대학 보석감정과, 대구, 706-711

(2011년 1월 17일 접수)

(2011년 2월 9일 심사완료)

(2011년 2월 11일 게재확정)

요 약 이수석고 상태로 존재하는 인산부생석고를 β형 반수석고가 되도록 탈수한 다음 급격히 수화시켜 석고성분 만을 미립의 침상결정이 되도록 하여 불순물과 분리하는 공정과 여기서 회수된 침상의 이수석고 슬러리에 무수황산나트륨(Na₂SO₄)을 첨가하여 용해시키고 적당한 조건에서 탈수와 결정성장 조작을 행하여 고순도 이수석고 결정을 회수하는 공정을 제안하였다. 본 고에서는 상온에서의 미립 이수석고의 결정성장속도, 전체 공정 단계별 수용액 내 Ca²⁺의 농도 변화, 결정질 석고의 입도와 회수율에 미치는 수중탈수 시간, 결정성장 온도, 강온속도의 영향에 대하여 조사하였다.

1. 서 론

2008년 우리나라의 폐석고류 발생량은 5,058.7톤/일이고, 이 중 90% 정도가 인산부생석고인 것으로 추산된다. 즉, 인산부생석고의 발생량은 4,553톤/일(166만 톤/

년)이고, 이 중 약 57%인 95만 톤 정도만 재활용되고 있다[1]. 이와 같이 재활용율이 낮은 이유는 미분해 인광석 성분과 같은 불순물들이 부생석고 내에 다량 혼재하여 그 품위가 낮기 때문이며, 따라서 재활용 되는 경우에도 그 용도는 시멘트 부원료 등 저부가가치의 용도로만 제한적으로 사용되고 있는 실정이다. 본 연구에 시료를 제공한 N화학의 경우 현재 적치되어 있는 인산부생 석고의 규모가 약 1500만톤 정도이며, 보다 적절한 처리방안의 강구 등 재활용을 제고를 위한 대책 마련에

[†]Corresponding author

Tel: +82-33-570-6416

Fax: +82-33-573-6409

E-mail: yjsong64@kangwon.ac.kr

노력을 기울이고 있다[2]. 현재 적치장에 적치되어 있는 석고들은 퇴적 후 시간이 경과함에 따라 상부 하중에 의한 압밀작용을 받아 응집체를 형성하고 있어 불순물과 석고의 단체분리가 불량한 상태이다[3]. 이들을 단체분리시킨 후 입도분급에 의해 석고를 회수할 경우 품위가 91% 정도인 석고를 85%의 수율로 회수할 수 있다[4]. 그러나 이와 같은 단순 분급에 의해 얻어질 수 있는 석고의 품위와 실수율에는 한계가 존재하여 그 용도는 제한적이다. 따라서 회수되는 석고의 용도 제한을 최소화하기 위하여 보다 고순도의 석고를 회수할 수 있는 재활용 공정의 개발이 요구된다. 한편, 석고는 결정성장이 비교적 용이한 물질로서 탈수조건, 수화조건, 매정제, 결정성장조건 등에 따라 그 입도를 조절하는 것이 가능하다[5]. 이에 인산부생석고를 반수석고 또는 무수석고로 탈수 한 다음 적당한 조건에서 수화시킴으로써 석고 성분만을 선택적으로 침상 미립의 이수석고로 만들고 입도 분급하여 순도가 95% 정도의 석고를 95% 정도의 수율로 회수하는 공정과 회수된 미립석고를 적당한 조건에서 결정성장시켜 불순물을 제거하고 고순도 결정질 석고만을 회수하는 공정에 대하여 보고한 바 있다[6, 7].

이 논문에서는 인산부생석고의 결정성장에 미치는 제인자들의 영향에 관하여 다루었다. 즉, 침상 미립 이수석고의 결정성장 속도와, Na₂SO₄ 수용액 내에서 이루어지는 미립 이수석고의 수중탈수 및 결정성장 과정에서 반응생성물들의 형상 및 X선 회절패턴 그리고 Ca²⁺의 농도 변화를 관찰하였으며, 최종 생성물인 결정질 이수석고의 입도와 회수율에 미치는 수중탈수 시간, 결정성장 온도, 강온속도의 영향을 조사 검토하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서는 N화학의 인산부생석고를 사용하였으며 시멘트용으로 출하하기 위하여 쌓아 놓은 더미로부터 균일하게 혼합하여 채취하였다. 시료의 화학조성을 Table 1에, X선 회절패턴을 Fig. 1에 각각 나타내었다. 이 결과들로부터 인산부생석고의 주성분은 함량이 86.1%인 이수석고이고, 불순물로는 SiO₂가 결정질로 존재함을 알 수 있다. 기존의 연구결과에 의하면 이 밖에도 Muscovite, FeS₂ 등이 불순물로 존재하는 것으로 보고되어 있다[3].

Table 1
Chemical composition of phospho-gypsum

Contents	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	Crystallization water	Gypsum
Content (%)	30.6	40.9	0.90	18.4	86.1

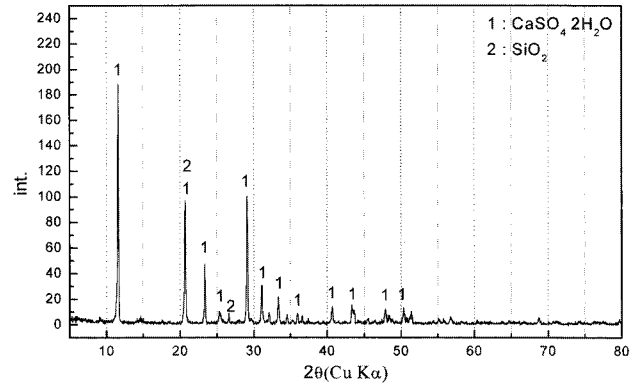


Fig. 1. XRD diffraction pattern of phospho-gypsum.

2.2. 반응장치

본 실험에 사용한 반응장치는 ±0.5의 정밀도로 온도를 조절할 수 있고, 사전에 설정된 단계별 온도에 따라 자동으로 온도조절이 가능하도록 설계되었으며 온도 센서를 반응용액과 접하도록 하여 반응용액의 온도를 직접 측정하도록 하였다. 또한, 수증기의 증발에 의한 염농도의 변화 등을 방지하기 위하여 최대한의 밀봉상태를 유지하였으며 Impeller는 약 15° 각도 기울기의 4 blade형의 것을 사용하고 교반속도는 600 rpm으로 고정하였다.

2.3. 실험방법

먼저, 인산부생석고 원시료를 건식탈수하고 급격히 재수화 시킴으로써 석고성분만을 침상의 미립자가 되도록 한 다음 325 mesh의 습식 체거름을 통하여 순도가 95% 정도인 정제인산석고 슬러리를 얻었다. 이 석고 슬러리의 농도를 측정한 다음 필요에 따라 물을 가감하여 슬러리 농도가 10%가 되도록 조절하였다. 10% 슬러리 리터를 반응장치로 옮긴 다음 이 슬러리에 100g의 Na₂SO₄를 혼합하고 20분 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 1°C/min의 속도로 99°C까지 승온하고, 99°C에서 60분 동안 체류시켜 모든 이수석고를 반수석고로 전이 시켰다. 탈수공정이 끝나면 1°C/min의 속도로 55°C까지 강온하고 55°C에서 5시간 30분 동안 체류시켜 이수석고 결정을 성장시켰다. 결정성장 공정이 끝나면 슬러리의 온도를 20°C까지 냉각시키고 1시간 동안 교반하여 잔류하는 반수석고 또는 미립의 이수석고 결정들을 용해시켜 제거하였다. 숙성공정이 완료된 후 슬러리를 325 mesh 체로 체질하여 결정성장한 조립의 이수석고 결정과 미립의 불순물 들을 분리하였다. 이 과정에서 결정질 석고의 세척 등에는 석고의 용해에 따른 입도 변화를 방지하기 위하여 미리 준비된 석고 포화용액을 사용하였다. 분리된 결정질 석고와 불순물은 40°C의 건조기에서 24시간 이상

건조하여 항량이 되도록 한 다음 무게를 측정하여 수율을 계산하고 입도분석, 형상분석 등을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 정제석고의 숙성에 의한 성장속도

과포화량의 용질 입자를 용매와 함께 혼합하여 계속 교반하면 소정의 시간이 지난 후 용해와 석출이 평형을 이루는 포화상태에 도달하게 되며, 포화상태의 용액 내 일 지라도 국부적인 용해와 석출은 계속되고 이 과정에서 불안정하거나 미세한 용질입자들은 용해하여 제거되고 안정하고 큰 용질입자들은 성장하는 소위 숙성과정인 진행된다. 본 연구에서는 선택적인 탈수와 수화 공정에서 회수된 325 mesh 이하의 정제석고 100 g을 포함하는 1리터의 슬러리를 20~25°C의 상온에서 계속하여 교

반하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 시간의 경과에 따른 이수석고의 크기와 형상을 관찰하였다.

시간의 경과에 따른 입도 변화를 나타낸 Fig. 2에서 10일의 숙성기간 동안 석고의 입도는 약 2.5 μm 정도 성장하여, 그 결정성장 속도가 매우 느림을 알 수 있다. 이의 상관관계를 식으로 도출하면 다음과 같다.

$$Y = 0.247 * X + 15.03$$

여기서, Y는 입도(μm)이고, X는 숙성기간(day)을 나타낸다. 즉, 초기입도가 15.03 μm인 이수석고는 1일의 숙성기간 동안 0.247 μm의 입도성장 함을 의미한다.

또한, 숙성기간에 따른 석고의 형상 변화를 나타낸 Fig. 3의 SEM 사진에서는 10일 간의 숙성 기간 동안 형상의 변화는 거의 나타나지 않음을 알 수 있으며, 그 모양이 대부분 침상 또는 그 응집체의 형상을 보이고 있어, 다양한 용도로 활용하기에는 입도가 너무 작고 형상도 불안정함을 알 수 있다. 따라서, 회수된 정제석고의 활용도를 높이기 위해서는 재결정화 과정이 필요함을 알 수 있다.

3.2. 재결정화 과정의 관찰

본 연구의 대상인 인산부생석고의 결정성장 공정은 아래의 5단계 공정으로 이루어진다. 즉, 인산부생석고를 건식탈수하고 재수화 및 습식체가름을 하여 얻어진 미립의 정제인산석고 슬러리에 매정제인 무수황산나트륨을 첨가하여 용해시킨 다음 99°C까지 승온하는 승온단계, 99°C에서 체류시켜 이수석고를 반수석고로 전이시키는 탈수단계, 탈수완료 후 결정성장 온도인 55°C까지 강온하는 강온단계, 55°C에서 체류시켜 이수석고 결정을 성장시키는 결정성장단계, 결정성장 종료 후 20°C까지 냉각시켜 교반함으로써 잔류하는 반수석고 또는 미립의 이수석고

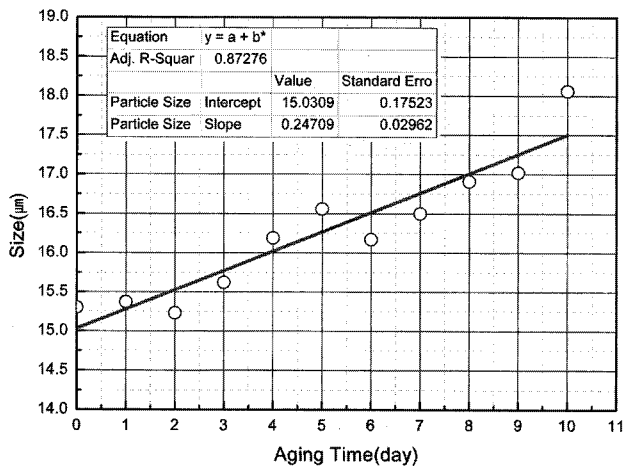


Fig. 2. The re-crystallization speed of purified gypsum at room temperature.

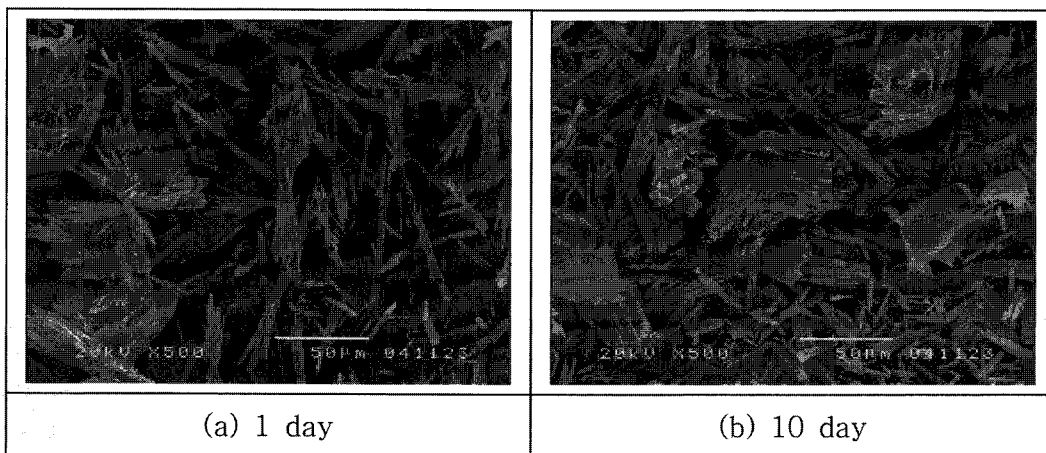


Fig. 3. SEM images of gypsum re-crystallized at the condition of room temperature, none additives, slurry density of 10% and agitation speed of 600 rpm.

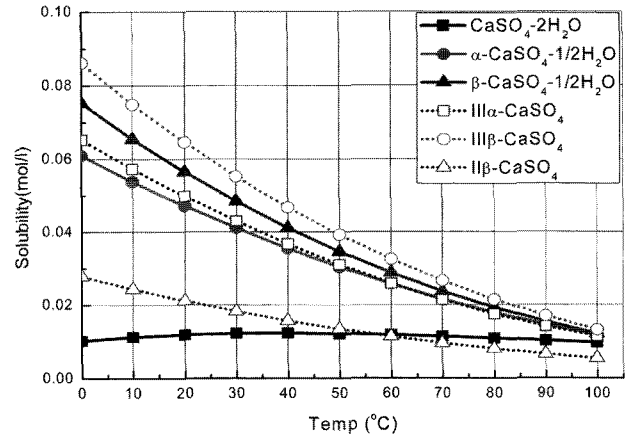
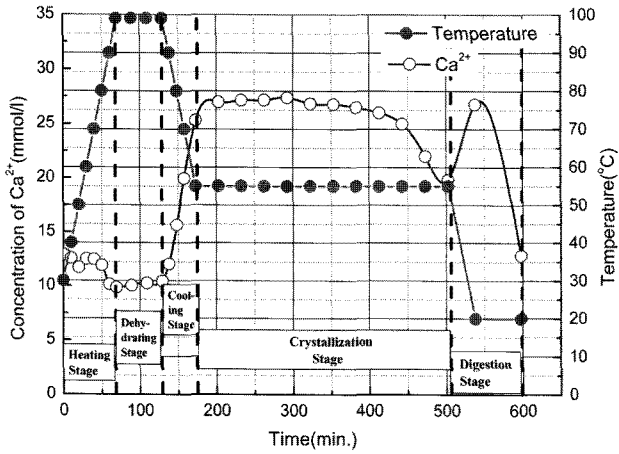


Fig. 4. The variation of temperature and concentration of calcium ion at each stage of the process for recovering re-crystallized gypsum from phospho-gypsum.

Fig. 5. Solubility of various calcium sulphate in water as a function of temperature.

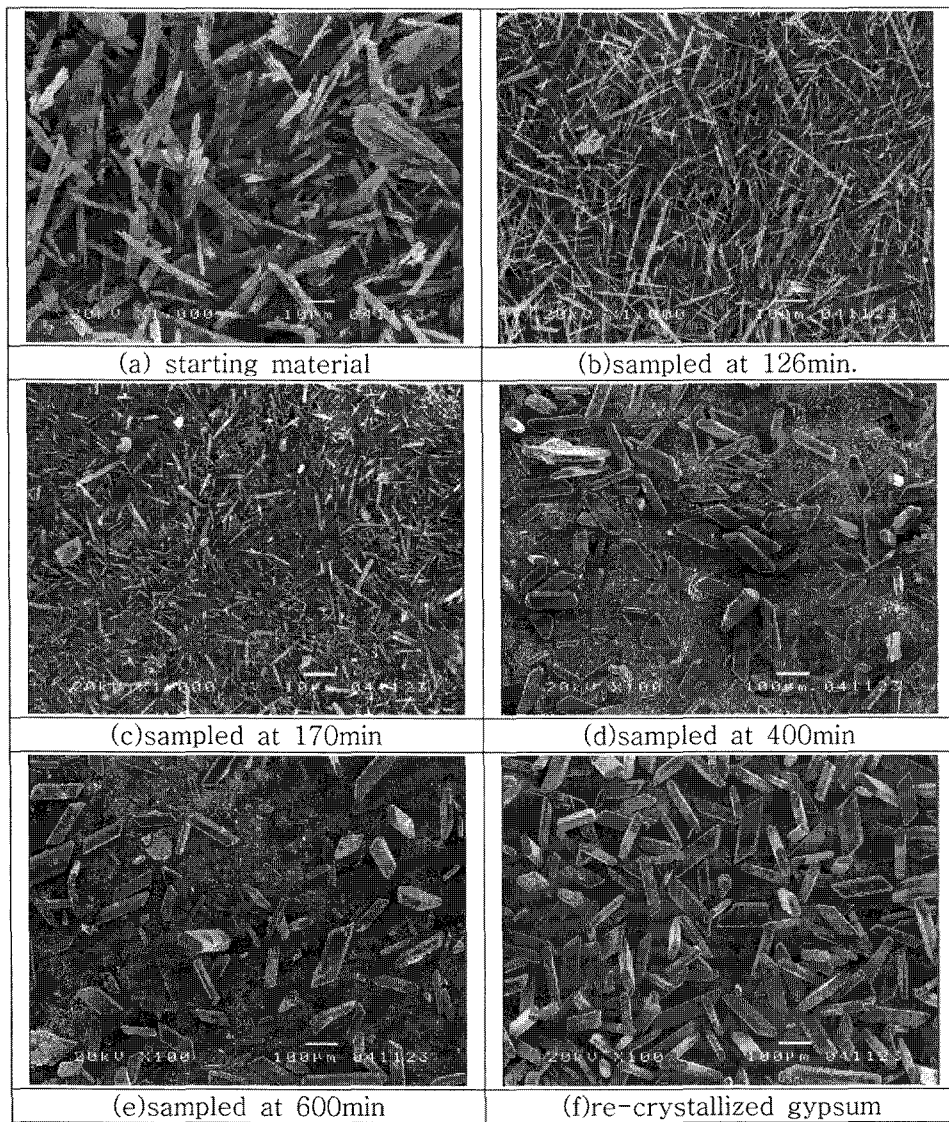


Fig. 6. SEM images of gypsum sampled at each stage of the process for recovering re-crystallized gypsum from phospho-gypsum. Slurry density: 10 %, Na₂SO₄ addition: 100 g/l, heating speed: 1°C/min, cooling speed: 1°C/min, dehydration temperature: 99°C, dehydration time: 60 min, re-crystallization temperature: 55°C, re-crystallization time: 5 hr 30 min.

결정들을 용해시켜 제거하는 숙성단계로 구성된다.

먼저 공정의 진행에 따른 각 단계별 온도와 용존하는 칼슘이온의 농도 변화를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 온도는 초기에 프로그래밍된 값이며 실측 온도와 거의 차이가 없다. 칼슘이온 농도의 측정을 위하여 0.3 μm의 공극 크기를 갖는 syringe filter를 이용하여 일정 시간 간격으로 1 ml의 용액 시료를 채취하였고 1리터가 되도록 희석한 후 ICP를 이용하여 분석하였다.

그림의 결과에서 용존하는 칼슘이온 농도는 승온단계 초기 12 mmol/l 정도에서 승온단계 종결시점에는 10 mmol/l 정도로 감소하고 탈수공정 내내 이 농도를 유지한다. 승온단계에서 온도의 증가에 따라 용존하는 칼슘이온 농도가 감소하는 것은 Fig. 5에 나타난 용해도 곡선[8]으로부터 이해 가능하다. 즉 승온 초기단계인 30°C에서 이수석고(CaSO₄·2H₂O) 용해도는 12.2 mmol/l이고 99°C에서의 용해도는 9.7 mmol/l이기 때문이다. 한편, 탈수공정에서는 이수석고(CaSO₄·2H₂O)가 α-형 반수석고(α-CaSO₄-1/2H₂O)로 전이함에 따라 용존칼슘 농도는 99°C에서의 α-형 반수석고의 용해도인 11.7 mmol/l에 수렴하는 것이 일반적임에도 불구하고 그 보다 낮은 10 mmol/l 정도를 보인다. 이는 이수석고가 반수석고로 전이될 지라도 용액내의 용존 칼슘농도가 반수석고의 용해도인 포화상태까지 상승하기 위해서는 보다 많은 시간이 필요함을 시사하는 것으로 생각된다.

강온단계에서는 온도의 감소와 함께 Ca²⁺의 농도가 증가하며 결정성장 온도인 55°C에 도달하면 그 농도는 α-형 반수석고의 용해도(28.04 mmol/l) 보다 다소 낮은 27 mmol/l를 나타낸다. 이 농도는 약 230분 정도의 결정성장 시간(총 반응시간 400분까지 유지되다가 그 이후에는 서서히 감소하기 시작하여 총 반응시간 500분에서는 20 mmol/l를 나타낸다. 이와 같이 용존 칼슘이온의 농도가 감소하는 것은 용해도가 높은 반수석고의 량이 거의 소진되고 있음을 의미한다. 슬러리의 온도를 숙성 온도인 20°C까지 내리면 칼슘이온의 농도는 일시적으로 28 mmol/l까지 증가하게 되는데 이는 미량으로 잔류하는 반수석고가 완전히 소진되는 과정으로 보이며 그 이후에는 이수석고의 용해도인 12 mmol/l까지 감소한다.

Fig. 6에는 각 단계별 생성물의 SEM사진을 나타내었고 Fig. 7에는 이들의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 이 두 그림의 결과 중 6-(a)와 7-(a)로 부터 출발물질로 사용된 정제인산 석고는 장경이 20~30 μm 단경이 2~3 μm인 주상의 이수석고임을 알 수 있다. 탈수단계의 중간쯤인 총 반응시간 126분에 채취된 시료는 출발물질 보다 더욱 가늘어져 장경이 20~30 μm 단경이 0.5~1 μm인 침상의 반수석고임을 알 수 있다. X-선 회절패턴 만으로는 이 반수석고가 α형 반수석고인지 β형 반수석고인지를 구분하기는 어렵지만 기존의 자료[9, 10]를 참조 할

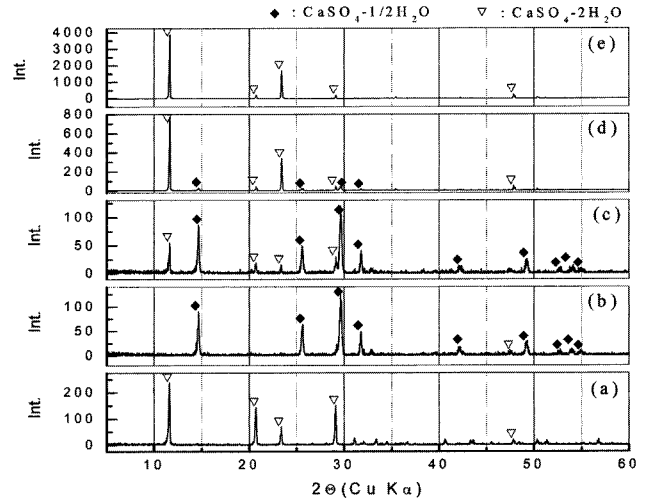


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of gypsum sampled at each stage of the process for recovering re-crystallized gypsum from phospho-gypsum. (a) starting material, (b) dehydrated gypsum sampled at 126 min (dehydrating stage), (c) gypsum sampled at 170 min (cooling stage), (d) gypsum sampled at 400 min (re-crystallization stage), (e) gypsum sampled at 600 min (digestion stage).

때 α형 반수석고일 것으로 판단된다. 6-(c), 7-(c)는 결정성장 단계가 시작되는 170분에 채취한 시료에 대한 자료이며 장경이 매우 짧아진 α형 반수석고의 입자들과 약간이 미세한 이수석고 입자들이 관찰된다. 6-(d)와 7-(d)는 결정성장이 거의 완료된 400분에 채취한 시료에 대한 자료이며 SEM 사진에서는 결정성장한 조립의 이수석고 결정과 극미립의 불순물 입자들만 관찰되지만 X-선 회절 패턴에서는 약간의 반수석고 결정들이 잔류함을 알 수 있다. 6-(e)와 7-(e)는 숙성단계 종료 후의 자료로 결정성장한 조립의 이수석고 결정과 극미립 불순물만이 관찰된다.

7-(f)는 습식 체가름하여 얻어진 45 μm 이상의 크기를 갖는 조립 이수석고 결정들에 대한 사진이며 결정의 크기가 장경 100~300 μm이고 단경 50~100 μm임을 알 수 있다.

3.3. 수증탈수시간의 영향

전기한 바와 같이 이수석고인 폐인산석고는 99°C의 수증에서 탈수되어 α-형 반수석고로 전이하며 이 때 수증 탈수 시간은 생성하는 α-형 반수석고의 물성에 영향을 주고 결과적으로 최종 산물인 결정질 이수석고의 입도와 수율에 영향을 미칠 것으로 판단되어 그 영향을 조사하였다.

Fig. 8에 탈수시간에 따른 입도와 회수율 변화를 나타내었고 Fig. 9에는 생성물들의 SEM 사진을 나타내었다. 그림의 결과들로부터 재결정화 된 석고 회수율은 탈수시

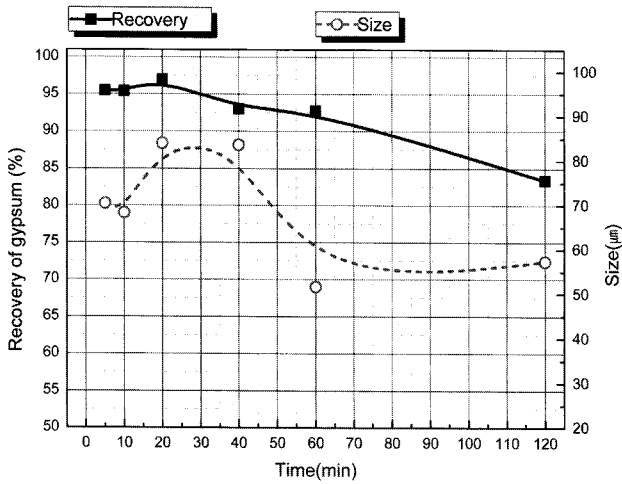


Fig. 8. The relationship among the residence time in 99°C water, recovery, and size of re-crystallized gypsum.

간의 증가와 함께 서서히 증가하여 체류시간 20분에서 최대인 약 97%의 회수율을 보였다. 그러나 40분 이상의 체류시간에서는 석고 회수율이 떨어지기 시작하였고, 생성된 석고 입도도 체류시간 20분에 약 85 μm의 최대

입도를 보이면서 40분 이상에서는 감소하기 시작하여 거의 동일한 경향을 보이고 있다.

체류시간 20분 이전에서 석고 회수율이 낮은 것은 미탈수된 이수석고가 잔존하여 결정성장 과정에서 결정핵으로 작용하기 때문으로 보이며 반면, 40분 이상의 체류 시간에서는 α-형 반수석고 뿐만 아니라, 동시에 형 무수 석고도 생성되어 불균일 결정성장을 일으켜 결정이 균일하게 커지지 못해 회수율이 감소된 것으로 생각된다.

이상의 사실들로부터 99°C의 10%의 Na₂SO₄ 용액에서 발생하는 미탈 이수석고가 반수석고로 탈수되는데 걸리는 시간은 20분 이내로 판단되며, 따라서 공정효율을 고려한 최적의 탈수 시간은 20~40분으로 판단된다.

3.4. 결정성장 온도 영향

결정성장 온도는 석고의 재결정화에 있어 중요한 영향 요소로 판단되어 결정성장 온도가 재결정화된 석고의 입도와 형상 및 수율에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10으로부터 30~40°C에서는 회수율과 입도 모두

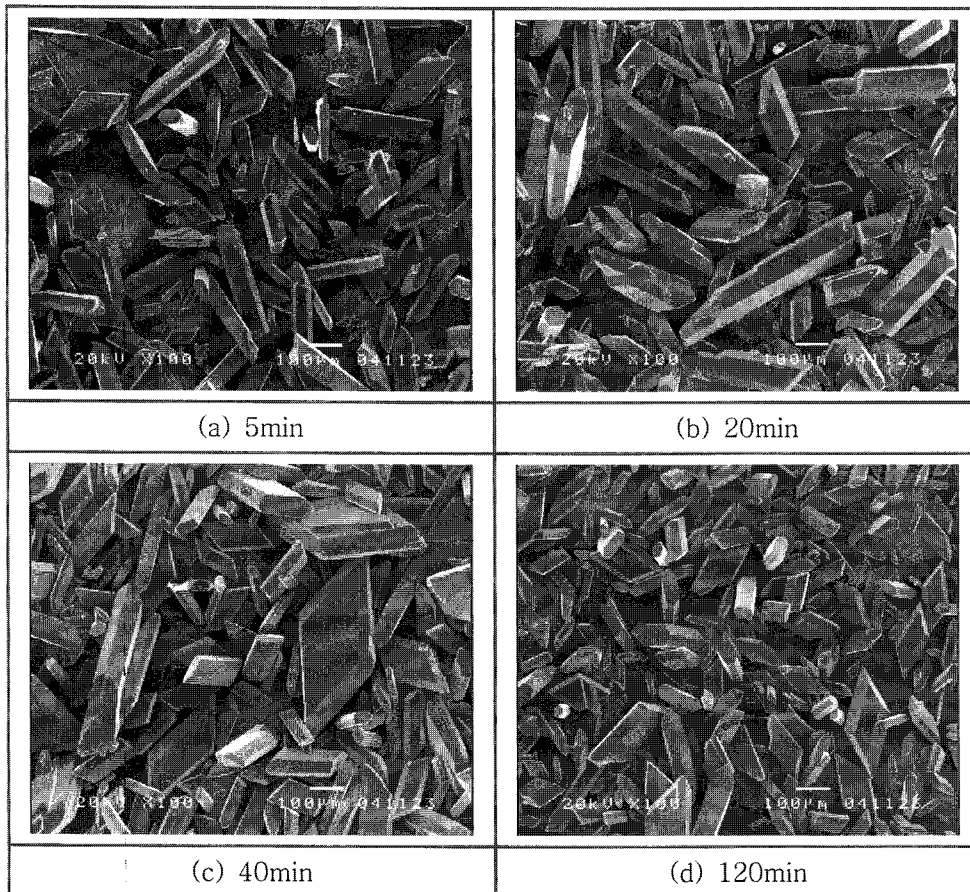


Fig. 9. SEM images of re-crystallized gypsum at various residence time during dehydrated in 99°C hot water. Slurry density: 10%, Na₂SO₄ addition: 100 g/l, heating speed: 1°C/min, cooling speed: 1°C/min, dehydration temperature: 99°C, re-crystallization temperature: 55°C, re-crystallization time: 5 hr 30 min.

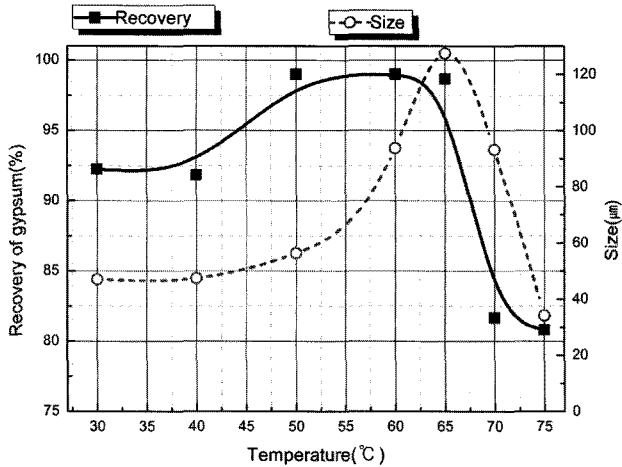


Fig. 10. The relationship among the re-crystallization temperature, recovery, and size of re-crystallized gypsum.

낮고, 50~60°C 범위에서 회수율이 98% 정도로 가장 높고, 입도도 약 50~100 μm를 보였다. 결정성장 온도가 60°C 이상이 되면서 석고 회수율은 감소하기 시작하여, 75°C에서는 회수율과 입도 모두 급격히 감소하였다. 이러한 현상이 나타난 원인은, 결정성장 온도가 낮으면 반

수석고와 이수석고의 용해도 차이인 이수석고의 과포화도가 증가함에 따라 핵 생성속도도 빨라져, 이수석고 입자가 작고 가늘어지는 것으로 보인다. 또한, 온도가 과도하게 높아지면 과포화도는 감소하지만 반수석고의 용해도 저하에 기인하는 칼슘이온의 공급 속도와 수화반응 속도의 저하가 발생하여 결국 결정성장속도의 저하를 초래하는 것으로 보인다. 따라서 결정성장을 위해 주어진 330분 동안에도 이수석고는 결정성장 초기단계에 머물러기 때문에 석고 회수율과 입도가 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 11은 결정성장 온도에 따라 생성된 석고의 SEM 사진으로 입도형상 및 크기를 살펴보면, 60°C 이상에서 성장하지 못한 석고 입자가 많이 관찰되었다. 따라서 결정성장 과정을 거쳐 제조되는 고순도 결정질 석고의 회수율과 입도를 모두 고려한 최적의 결정성장 온도는 50~60°C로 판단된다.

3.5. 결정성장 온도로의 강온속도 영향

99°C에서 탈수를 완료한 다음 결정성장 온도인 55°C까지 강온하는 속도를 0.5°C/min에서부터 4.4°C/min까지

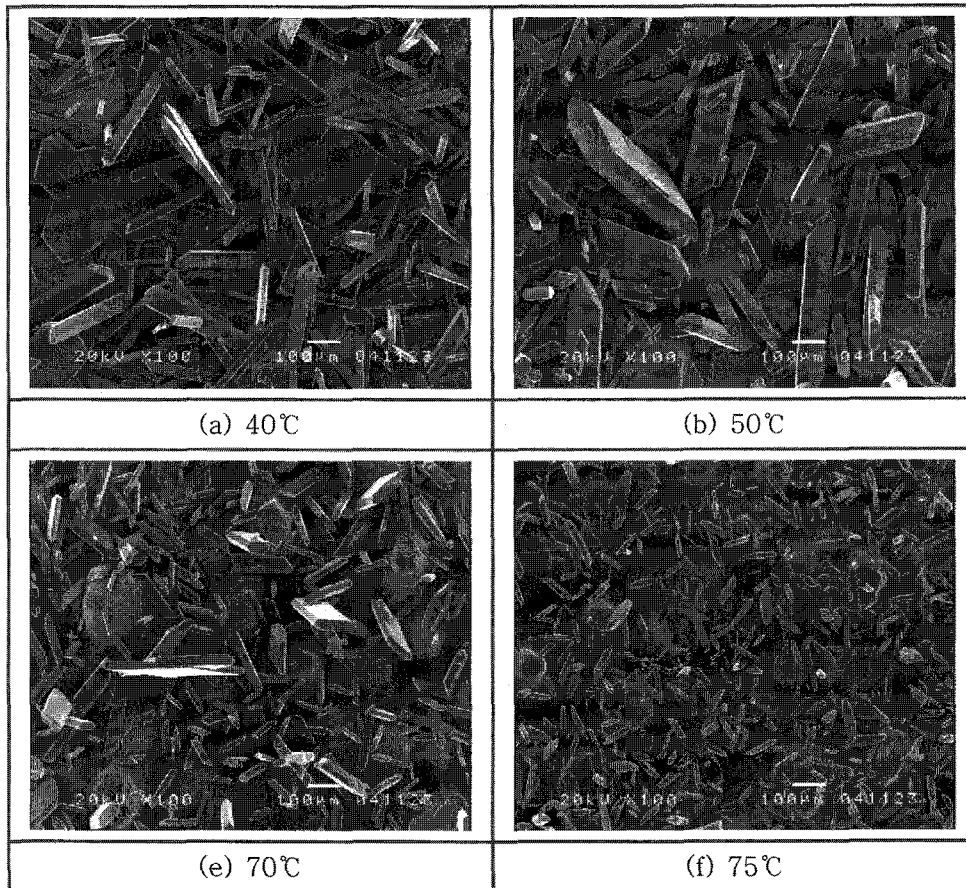


Fig. 11. SEM images of re-crystallized gypsum at various re-crystallization temperature. Slurry density: 10%, Na₂SO₄ addition: 100 g/l, heating speed: 1°C/min, cooling speed: 1°C/min, dehydration temperature: 99°C, dehydration time: 60 min, re-crystallization time: 5 hr 30 min.

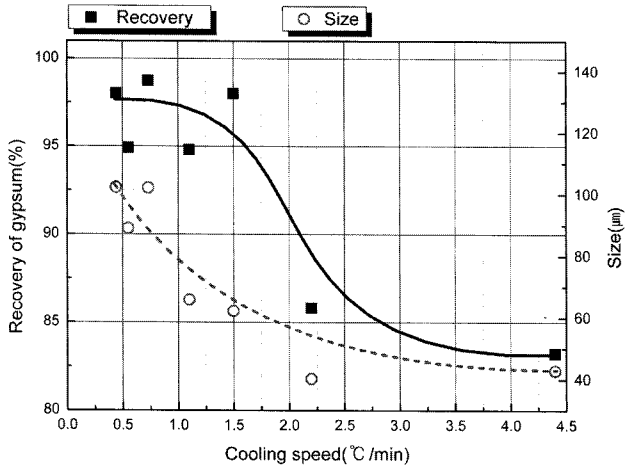


Fig. 12. The relationship among the cooling speed, recovery, and size of re-crystallized gypsum.

변화시켜 강온속도가 석고 입도 및 회수율에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. 그림의 결과들로 부터, 강온속도와 이수석고의 입도 및 회수율은 반비례하는 경향을 확인할 수 있다. 즉, 강온속도가 0.5°C/min일 때 이수석고의 입도는 약 92.5 μm이고 회

수율은 97 %로 높은 값을 보이지만 4.4°C/min 일 때는 약 50 μm의 입도와 82 %의 회수율을 만을 보인다.

이와 같은 현상은 강온속도가 빠를수록 결정핵 생성속도가 빨라지기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. Fig. 13의 SEM사진은 강온속도가 빠를수록 이수석고의 입도가 작아지는 현상을 잘 보여주고 있다. 따라서 이수석고의 수율과 입도 및 냉각에 소요되는 에너지 등을 고려할 때 실제공정에 적합한 강온속도는 0.5~1.0°C/min으로 판단된다.

4. 결 론

황산나트륨 용액속에서 인산부생석고의 결정성장 거동을 조사 검토한 본 연구를 통하여 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 초기입도가 15.03 μm인 주상 이수석고는 실온의 순수 속에서 행한 숙성기간 동안 0.247 μm/day의 속도로 성장하였으며, 형상의 변화는 나타나지 않았다.
- 2) 10%의 황산나트륨 용액속에서 행한 일련의 결정

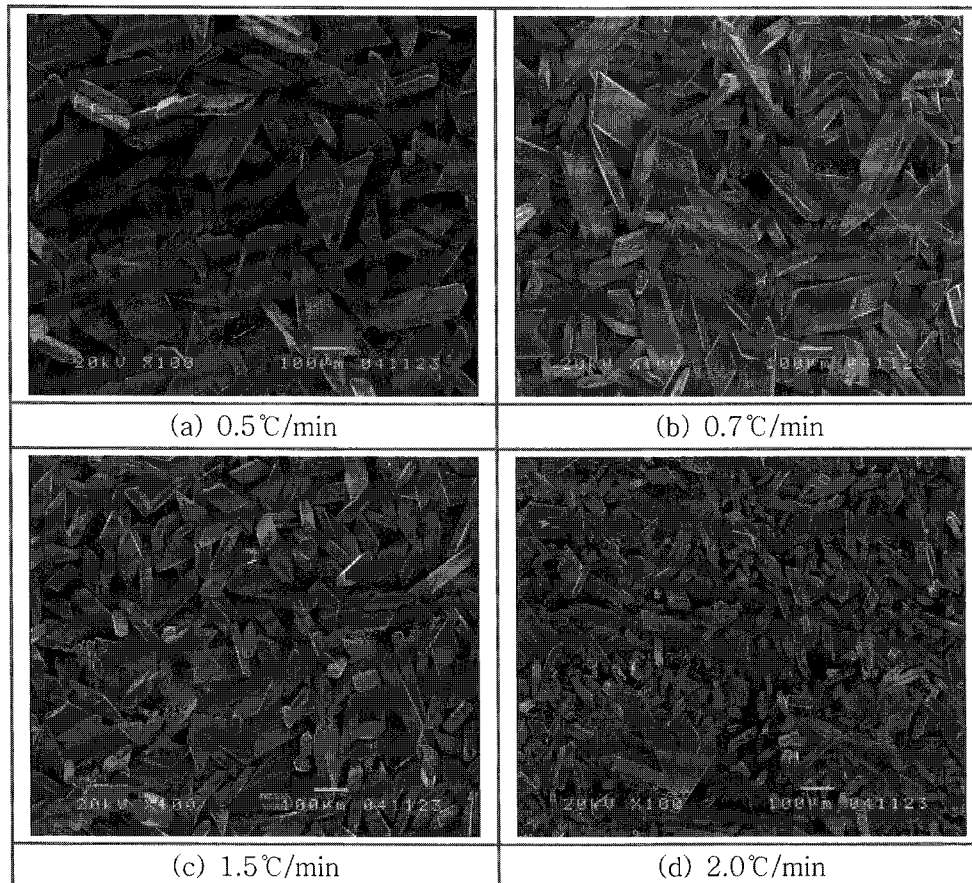


Fig. 13. SEM images of re-crystallized gypsum at various cooling speed. Slurry density: 10 %, Na₂SO₄ addition:100 g/l, heating speed: 1°C/min, dehydration temperature: 99°C, dehydration time: 60 min, re-crystallization temperature: 55°C, re-crystallization time: 5 hr 30 min.

성장 과정 중 용액내의 용존 칼슘이온 농도는 온도에 의존하여 크게 변화함을 확인하였다.

즉, 승온단계에서는 10~12 mmol/l 정도를 나타내고 99°C의 탈수단계에서는 10 mmol/l 정도를 유지하지만 반수석고로의 전이가 완료된 후인 55°C의 결정성장 단계에서는 27 mmol/l를 나타내었다.

3) 출발물질로 사용된 장경이 20~30 μm 단경이 2~3 μm 인 주상의 이수석고는 탈수단계에서 장경이 20~30 μm 단경이 0.5~1 μm 인 침상의 반수석고로 전이하고 결정성장 단계에서 장경 100~300 μm 이고 단경 50~100 μm 두께 20~30 μm 인 판상의 결정으로 성장함을 확인하였다.

4) 10 wt.%의 황산나트륨과 10 wt.%의 미립 이수석고를 포함하는 99°C의 슬러리 속에서 20분 이내에 모든 이수석고가 반수석고로 탈수되는 것으로 판단되었다.

5) 결정성장 온도와 강온속도는 이수석고의 수율과 입도에 많은 영향을 미치는 것으로 조사되었으며 실제공정에 적합한 결정성장 온도는 50~60°C이고 강온속도는 0.5~1.0°C/min으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] Ministry of Environment of Korea, "Environmental Statistics Yearbook 2008", Ministry of Environment (M.E., Gyeonggi-do, 2009) 61.
- [2] W.K. Park, "Synthesis of crystalline calcium sulfate dihydrate with phospho-gypsum", Inha Univ. (Master's thesis, Incheon, 2004) 1.
- [3] W.K. Park, Y.J. Song, J.M. Lee, G.S. Lee, Y.C. Kim, K.H. Shin, S.N. Yoon and C.H. Park, "Basic study for the recycling of phospho-gypsum", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 15(2) (2006) 58.
- [4] J.M. Lee, Y.J. Song and C.H. Park, "Refinement of phosphogypsum by selective dehydration & hydration", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 15(3) (2006) 46.
- [5] Y.J. Song and H. Yotsumoto, "Recovery and refining process of gypsum from waste plaster board", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 10(6) (2001) 43.
- [6] W.K. Park, Y.J. Song, J.M. Lee, G.S. Lee, Y.C. Kim, K.H. Shin, S.N. Yoon and C.H. Park, "Synthesis of crystalline calcium sulfate dihydrate from phospho-gypsum", J. of Korean Inst. of Resources Recycling 15(3) (2006) 20.
- [7] J.M. Lee, "Manufacture of high grade gypsum from waste phospho-gypsum by re-crystallization", Inha Univ. (Doctoral thesis, Incheon, 2006) 1.
- [8] M. Adachi and A. Tanimoto, "On super-solubility of calcium sulfate hemihydrate in pure water", Gypsum & Lime 135 (1975) 4.
- [9] K. Katayama, T. Yamada and T. Iida, "Crystal growth of α -hemihydrate gypsum by dehydration of dihydrate gypsum", Gypsum & Lime 137 (1975) 17.
- [10] H. Miyazaki, "Transformation process of calcium sulfate dihydrate into hemihydrate in liquid water", Gypsum & Lime 137 (1975) 23.