

高嶺土로부터 알루미나 추출에 관한 연구

孟中在, 金喆周, 申柄湜
漢陽大學校 工業化學科
(1980年 2月 27日 接受)

Study on the Alumina Extraction from Kaolin

Maeng Jung Jae, Kim Chul Zoo, Shin Byung Sik
Dept. of Industrial Chem., Hanyang University
(Received Feb. 27, 1980)

ABSTRACT

Alumina extraction from raw Hadong kaolin with sulfuric acid was studied to obtain relatively pure alumina. Factors as acid concentration, heating temperature and conditions of ammonium alum crystal formation from extracted solution are also surveyed and most of iron oxide in kaolin is eliminated in crystallization of ammonium alum.

Pure crystal obtained from the extracted solution with ammonium sulfate is relatively free from iron contaminant in mother liquor.

Alumina in ammonium alum crystal is converted to gibbsite form after complete hydrolysis in ammonia gas.

1. 緒 論

알루미나는 金屬알루미늄 製造原料로 使用될 뿐 아니라 高溫에서 優秀한 機械的, 電氣的性質과 化學的安定性を 지녔으므로 電子工業材料, 無機材料로 그 用途가 날로 增加되고 있다.

自然界에 存在하는 含알루미나 鑛物은 多樣하고 따라서 不純物의 種類와 含量도 一定치 않으므로 含알루미나 鑛物을 原料로 알루미나 製造方法에 對한 研究가 많았고 가장 經濟的인 方法은 質 좋은 bauxite를 原料로 한 Bayer process이다.

그러나 bauxite의 埋藏은 全世界의 一部地域에 偏在되어 있고 金屬알루미늄의 需要增加로 因하여 良質의 bauxite는 漸次 缺乏되어 가고 그 品位도 變化가甚하여 날로 需給이 어려워짐에 따라 bauxite 以外의 鑛石으로부터 알루미나 製造의 必要性이 切實하게 要求되고 있다.

더우기 우리나라에는 bauxite의 埋藏이 全히 없으므로

로 國産 含알루미나 鑛石을 原料로 한 알루미나 製造方法이 開發되어야 한다고 생각된다.

國內의 高嶺土는 埋藏量¹⁾이 많고, 알루미나의 좋은 原料라 생각되지만 高珪酸質 알루미나 鑛에서는 鐵과 珪酸이 問題이고 이들은 化學적으로 相反되는 性質이 있어 同時에 除去하기는 困難하다.

大部分의 珪酸과 鐵을 除去하기 위하여 微粉碎한 高嶺土에 石灰石 粉末과 소다灰를 混合하여 1,200°C로 加熱, 물로 浸出하여 珪酸은 不溶性 珪酸칼슘으로, 鐵은 水酸化鐵로 除去한 다음 Bayer process를 適用시키는 方法²⁾, 酸處理^{3,4)}하여 珪酸을 除去하고 抽出液中の 鐵을 除去하기 위하여 有機溶媒로 分別浸出^{5,6)}하는 方法, 黃酸알루미늄을 添加하여 溶液中の 알루미늄成分을 암모늄明礬結晶으로 析出し시키고 이를 加熱, 分解^{7,8,9)}하거나 또는 암모늄明礬 結晶을 물에 녹인 다음 암모니아수를 넣고 水酸化알루미늄을 沈澱시키는 方法⁶⁾ 등이 있다. 本研究에서는 化學試藥을 使用하여 脫鐵 및 알루미나 水和物의 結晶成長過程을 追求하고 이를 高嶺

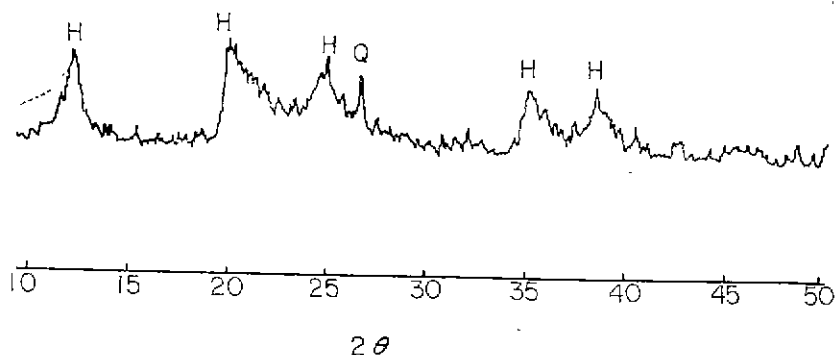


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of kaolin

土 黃酸抽出液에 適用시켰다. 卽 黃酸抽出液에 黃酸암 모늄을 넣어 암모늄明礬結晶으로 析出, 回收하고 이를 물에 녹인 溶液을 加熱, 攪拌하던시 암모니아가스를 注入하여 加水分解시켰을 때 gibbsite 結晶이 얻어짐을 알았고, 結晶의 成長條件을 追求하여 最適條件을 求하고 實際에 適用시킨 實驗結果를 報告한다.

2. 實驗方法

2.1. 試料

本研究에 使用한 試料는 河東産 淡紅色 高嶺土로서 100 mesh를 通過하도록 粉碎한 것을 110°C에서 恒溫이 될 때까지 乾燥시켜 使用하였고 化學組成은 分析結果 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of kaolin

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Loss on ignition
Kaolin (%)	43.6	39.2	3.5	1.4	1.0	12.3

X線廻折分析¹⁰⁾과 示差熱分析¹¹⁾ 結果 鑛物學的 特性으로 미루어 halloysite임을 알 수 있다.

Fig. 1은 試料의 X-線廻折圖로서 $2\theta=11.9^\circ$, $2\theta=20^\circ$, $2\theta=24.5^\circ$, $2\theta=35^\circ$, $2\theta=38.2^\circ$ 이고 ASTM card의 halloysite의 代表的인 peak와 잘 一致하고 若干의 α -quartz가 存在하고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 2는 試料에 對한 示差熱分析曲線으로 halloysite의 代表的인 吸熱 및 發熱 peak가 나타나 있다. 卽 120°C附近에서 나타나는 弱한 吸熱 peak는 吸着水가 脫着됨을 表示하고, 580°C附近에서의 強한 吸熱 peak는 TGA曲線과 比較하여 容易하게 結合水放出에 起因한 것이라 생각된다. 그러나 980°C附近的 發熱 peak는 TGA曲線과 比較하여 質量變化가 없다는 점에서

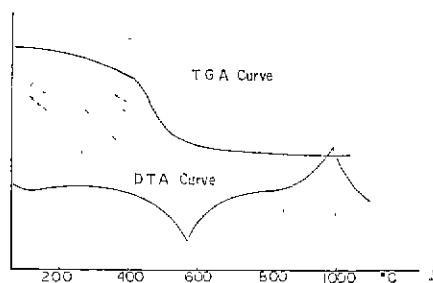


Fig. 2. DTA and TGA curve of kaolin

高嶺土分解物質의 反應 或은 相轉移에 起因되는 것으로 推測된다. 卽 高嶺土分解物인 Al₂O₃와 SiO₂가 再結合하여 silimanite, mullite¹²⁾ 등이 生成될 때, 或은 無定型인 Al₂O₃, SiO₂들이 結晶化되어 各各 γ -Al₂O₃¹²⁾, β -quartz¹²⁾로 變化될 때 거의 같은 溫度(980°C附近)에서 發熱現象이 나타난다는 事實도 알려져 있고 또 이를 究明하기 위한 X-ray分析^{11,12)} 試圖한 바도 있으나 아직도 明確한 結論을 얻지 못한 狀態에 있으므로 이상의 變化들이 綜合적으로 或은 部分的으로 일어난다고 推測된다.

2.2 實驗裝置

試料의 알루미늄을 黃酸으로 抽出할 때는 Lab-Heat Muffle furnace로 恒溫을 維持하며 實驗하였고, 암모늄明礬의 析出領域을 決定하기 위한 實驗에서는 水銀溫度調節器와 攪拌器가 附設된 恒溫裝置를 썼다.

X-線廻折分析은 島津 VD-1 X-線廻折裝置로 다음의 操作條件에 따랐다.

特性波長: CuK α , Time const. 1 sec, 30 KV, 15 mA full scale 100c/s, chart speed: 40mm/min, filter: Ni

示差熱分析은 島津 MTG11 熱天秤으로 다음의 操作

條件이었다.

heating rate 10°C/min, chart speed 1.25 mm/min,
temp. range; 100~1000°C

2.3 實 驗

1) 試料의 黃酸抽出

蒸發접시에 試料 10g 를 秤取하고 65~80% 黃酸을 當量 넣어 잘 混合한 다음 電氣爐에서 100~200°C 로 1時間 加熱하고 蒸溜水로 可溶物을 抽出하였다. 抽出物을 걸러서 찌꺼기는 蒸溜水로 씻고, 거른 液과 씻은 液을 合하여 500ml 되게 묽히고, 이 溶液 一定量을 取해서 抽出된 알루미늄을 定量하였다.

2) 溫度에 따른 암모늄明礬의 析出領域決定

黃酸알루미늄 飽和溶液에 黃酸암모늄粉末를 넣어 恒溫으로 維持된 水槽에서 24時間 자주 攪拌시킨 後 6時間 放置해 두고, 上層液 一定量을 分取해서 무게를 달고 蒸溜水로 500 ml 되게 묽히고 알루미늄과 암모니아를 定量, 各各의 分析值로 부터 黃酸알루미늄, 黃酸암모늄으로 換算하고 各 成分의 물에 對한 飽和濃度를 計算하여 암모늄明礬의 理論的인 析出領域을 決定하는 資料로 活用하였다.

3) 鐵 除去率

試料의 黃酸抽出溶液中에는 鐵鹽이 含有되어 있으므로 암모늄明礬結晶의 黃酸鐵은 다음과 같이 定量하여 鐵의 除去率을 定하였다. 알루미늄의 含量이 5%가 되도록 純粹한 암모늄明礬結晶을 秤取하여 0.01N 黃酸溶液에 녹이고 Fe_2O_3/Al_2O_3 의 mol比가 0.6~0.02가 되도록 黃酸第一鐵을 넣어 溶解시켰다. 이를 10°C의 恒溫水槽에서 充分히 放置시켜 析出된 結晶을 母液과 分離하여 물로 씻은 다음 風乾시켰다. 結晶을 달아서 鐵含量을 比色, 定量하였다.

4) 암모늄明礬의 加水分解

암모늄明礬 一定量을 取하여 Fig. 3의 裝置 a)에 넣고 蒸溜水를 넣어 加熱, 溶解시킨다. b)에는 一定量의 黃酸암모늄을 넣어 녹인 다음 c)에서 一定流速으로 石灰燐(CaO로 15%)을 b)에 넣고 黃酸암모늄을 分解시켜 發生한 암모니아가스를 a)에 注入하면서 徐徐히 攪拌하여 生成物의 結晶을 成長시킨다. 이 때 生成된 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 結晶의 生成條件을 觀察하기 위하여 암모니아가스는 1.5~3g, 黃酸알루미늄의 濃度를 5~7%, 그리고 7~25時間 反應시켜 生成된 結晶의 化學組成, X-線廻折分析, 母液中的 알루미늄殘留量을 測定하였다.

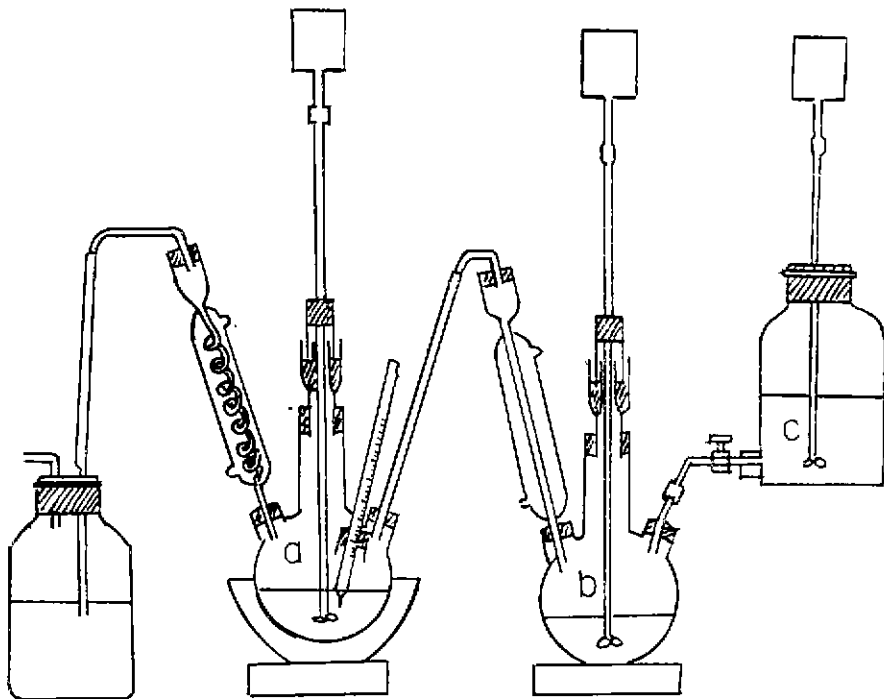


Fig. 3. Schematic diagram of preparing Al_2O_3 from ammonium alum.

2.4 化學分析

試料溶液의 알루미늄은 pH3의 弱酸性에서豫想되는 알루미늄含量에 對하여 過剩되게 EDTA 標準溶液을 加하여 끓이고 pH 5~6에서 XO 指示藥을 넣고 亞鉛標準溶液으로 逆滴定하는 chelate 法, 암모니아는 Hg-EDTA 溶液 一定過量을 넣어 미리 中和시킨 다음 NaOH 標準溶液으로 滴定하는 逆滴定法, SO₄²⁻는 弱酸性에서 끓여서 탄산가스를 쫓아내고 一定過量의 鹽化바륨標準溶液을 添加하여 生成된 黃酸바륨 沈澱物을 熟成시켜 거른 다음 거른 液에 남아 있는 Ba²⁺를 EDTA 標準溶液으로 滴定하는 chelate 法으로 定量하였다. 그리고 鐵은 α-α' dipyridyl에 依한 吸光度法에 따랐다.

3. 結果 및 考察

3.1 試料의 黃酸抽出

試料中 알루미늄의 黃酸에 依한 抽出結果를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에 따르면 試料에 70% 黃酸을 넣고 混合한 것을 200°C로 加熱한 後에 물로 抽出할 때 알루미늄의 抽出率은 93.5%로 좋은 結果를 나타낸다. 黃酸의 濃度가 70% 以上에서는 減少하는 傾向이며 85

% 黃酸에서 抽出率이 75%에 머물고 있다.

3.2 암모늄明礬의 溫度에 따른 析出領域

黃酸암모늄과 黃酸알루미늄을 물에 녹인 成分系의 溶解度를 Fig. 5에 三直角座標線圖로 나타냈다. 線分 BC는 黃酸알루미늄의 溫度에 따른 飽和曲線이고, 線分 EH는 黃酸암모늄의 飽和曲線이다. 面 ABCD와 面 EFGH는 各各 黃酸알루미늄, 黃酸암모늄結晶의 析出

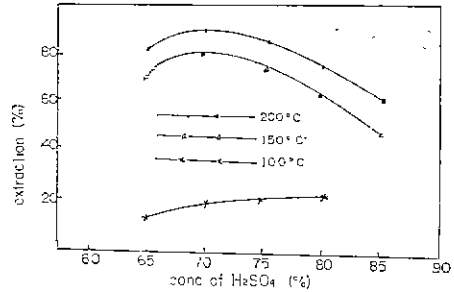


Fig. 4. Effects of sulfuric acid conc. and heating temp. on the alumina extraction for 1 hr.

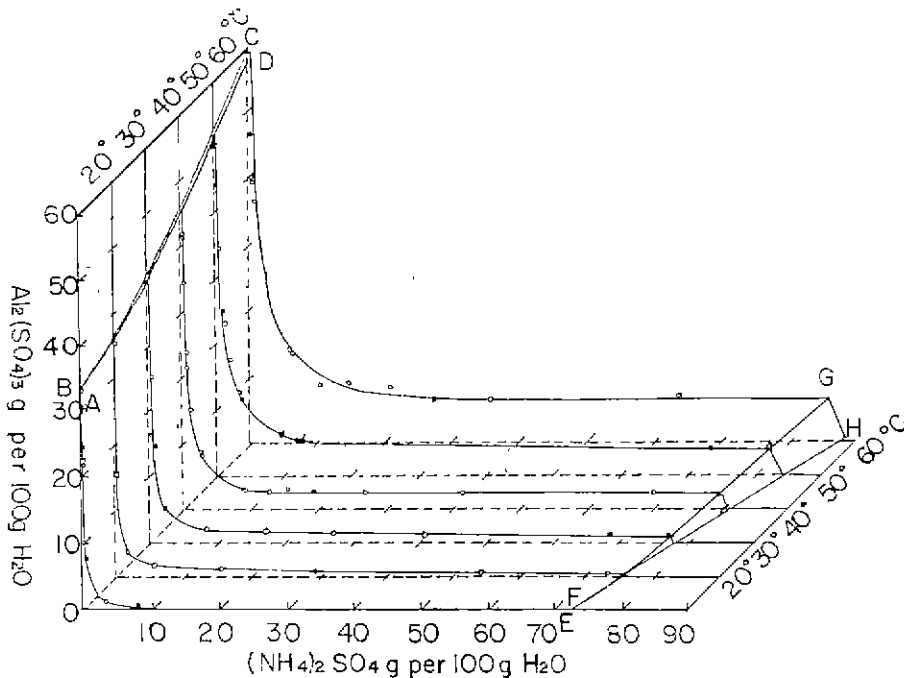


Fig. 5. Temperature dependence on the solubility of aluminum sulfate-ammonium sulfate in water

領域이고 면 ADGF는 암모늄명礬의析出領域이다. 이 상태圖에서 黃酸알루미늄 溶液中の 알루미늄을 암모늄명礬結晶으로 回收할 때 그 回收率은 溫度가 낮을수록 좋고, 또 암모늄명礬結晶이 析出된 後 母液中的 黃酸 암모늄濃도가 10%까지는 濃도에 對한 影響이 크나 그 以上에서는 極히 작다는 事實을 알 수 있다. 또 Fig. 5의 狀態圖를 利用하던 알루미늄의 回收率을 計算할 수 있다. 卽 알루미늄이 7%의 溶液에서 암모늄명礬結晶을 析出시키코저 할 때 結晶을 걷어낸 母液의 黃酸 암모늄濃도가 10% 되도록 黃酸암모늄을 넣어 加熱, 溶解시킨 다음 10°C로 冷却시키면 알루미늄의 97.6%가 암모늄명礬結晶으로 析出됨을 알 수 있다.

3.3 암모늄명礬의 鐵除去率

溶液中에 鐵鹽이 많으면 암모늄명礬結晶에는 鐵鹽이 共存된다. Table 2의 實驗結果에서 알루미늄 5%水溶液의 Fe₂O₃/Al₂O₃mol比가 0.6~0.02 範圍에서 암모늄명礬結晶을 析出시킬 때 98%以上の 鐵이 母液에 殘留된다.

Table 2. Iron contaminant in ammonium alum and percent of Fe₂O₃ remained in filtrate

Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , (mole ratio) in original solution (Al ₂ O ₃ 5%)	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , (mole ratio) in ammonium alum crystal obtained	Fe ₂ O ₃ (%) remained in filtrate
0.6	0.0079	98.68
0.4	0.0057	98.57
0.2	0.0036	98.2
0.1	0.0025	97.5
0.06	0.0012	98.0
0.04	0.0003	99.2
0.02	—	—

3.4 암모늄명礬의 加水分解

암모늄명礬溶液을 加熱, 徐徐히 攪拌하면서 암모니아가스를 注入하면 黃酸알루미늄의 加水分解反應이 進行된다. 이때의 反應機構^{2, 13, 14, 15)}는 複雜하므로 明確한 結論을 얻기는 困難하나 本實驗에서 7% 黃酸알루미늄 溶液 140ml에 암모니아가스를 注入, 反應시켜 얻은 生成物은 Fig. 6-A), Fig. 7에서 미루어 一次的으로 鹽基性黃酸알루미늄 (Al₂(SO₄)₃(OH)₄, Al₄SO₄(OH)₁₀) 라는 달리 ammonium aluminum sulfate hydroxide의 沈澱物을 認定할 수 있고 豫想되는 SO₃/Al₂O₃의 欸과 差異가 있으나 암모니아가스 注入量에 따른 pH와 鹽基度는 Fig. 7에서와 같이 거의 같은 形態로 上昇하고

있다. 또 Fig. 8은 黃酸알루미늄 10g을 5~10% 濃度の 溶液으로 만들어 여기에 3g의 암모니아가스를 7時間에 걸쳐 注入하면서 反應시킨 結果이고, Fig. 9는 7%의 黃酸알루미늄 溶液 140ml에 3g의 암모니아가스를 注入하면서 7~25時間 反應시켜 얻은 沈澱物에 對한 結果이다. Fig. 8과 9에 따르면 黃酸알루미늄의 濃도가 낮을수록, 그리고 反應時間은 길수록, 鹽基도가 增加하고, gibbsite 中の SO₃ 含量이 작아졌다.

이런 現象은 ammonium aluminum sulfate의 溶解度가 작은데 起因되는 것으로 생각된다. 卽 ammonium aluminum sulfate가 徐徐히 溶解되어 생긴 Al³⁺이 溶液中の 암모니아와 反應하게 되고 따라서 gibbsite 結晶이 成長되는 것으로 생각된다.

pH가 4.5에서 反應시켜 얻은 沈澱物에서 Fig. 6-A)의 peak를, 암모니아가스의 注入量이 많고, 反應時間이 길 때 얻은 沈澱物의 peak는 各各 Fig. 6-B 및 C)와 같다. Fig. 6-B)에서는 ammonium aluminum sulfate hydroxide의 peak는 사라지고, 識別하기 어려운 peak가 나타나고 있어서 結晶의 成長過程이라고 推測된다. Fig. 6-C)는 25時間 反應시켜 生成된 沈澱物의 peak이고 無定形水酸化알루미늄이 結晶화된 gibbsite, gibbsite syn., nordstrandite의 peak가 있고 암모늄명礬溶液을 암모니아가스 雰囲気에서 오랜 동안 加熱, 攪拌하면 aluminum oxide hydrate로 變化된다는 것을 나타낸다.

Fig. 6-C)에서 나타나는 aluminum oxide hydrate를 電氣爐에서 1100°C로 3時間 加熱後, 冷却시킨 것의 X-線廻折圖는 Fig. 6-D)와 같다. aluminum oxide hydrate는 完全히 α-Al₂O₃로 轉移되었음을 나타낸다.

3.5 高嶺土의 黃酸抽出液에서 α-Al₂O₃의 製造

알루미늄 濃도가 7%의 高嶺土 黃酸抽出液에서 암모늄명礬結晶을 析出した 後 母液中的 黃酸암모늄濃도가 10% 되도록 黃酸암모늄을 넣어 加熱, 溶解시킨 다음 10°C로 冷却시켜 얻은 암모늄명礬의 回收率은 Table 3에서와 같이 알루미늄의 回收率은 96% 以上, 鐵除去率은 98.3%였다.

分離한 암모늄명礬을 黃酸알루미늄의 濃도가 5% 되도록 蒸溜水에 녹인 溶液을 암모니아가스 雰囲気에서 gibbsite seed의 存在下에 加水分解시켜 얻은 分解生成物은 瀾過가 빨라져 gibbsite 結晶이 잘 成長되었음을 알 수 있다. 이 gibbsite를 1100°C에서 3時間 加熱하여 얻은 α-Al₂O₃의 X-線廻折圖는 Fig. 6-D)와 같고 分析값은 Al₂O₃, 99.84%, Fe₂O₃ 0.13%, MgO, 0.02%, CaO, 0.01%, 그리고 SiO₂, 0.00, TiO₂ 0.00이다. 한층 高純度の α-Al₂O₃는 암모늄명礬을 再結晶, 加水分解하면 얻을 수 있다고 생각된다.

Legend

- a; $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{OH})_9(\text{SO}_4)_2$
- 1; Gibbsite; $1/2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$
- 2; Gibbsite syn; $\text{G-Al}(\text{OH})_3$
- 3; Nordstrandite; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 4; $\alpha\text{-A}$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

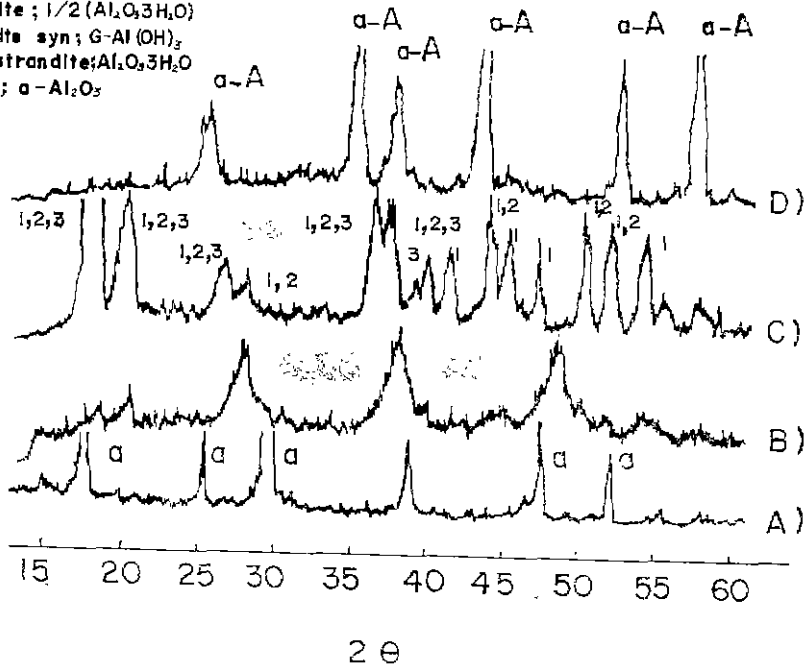


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the precipitates

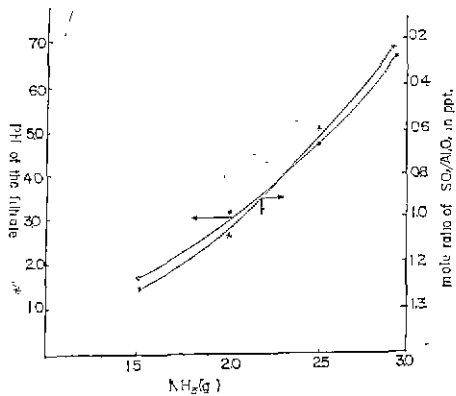


Fig. 7. pH and basicity variation upon addition of ammonia into 7% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sol'n. through 7 hrs.

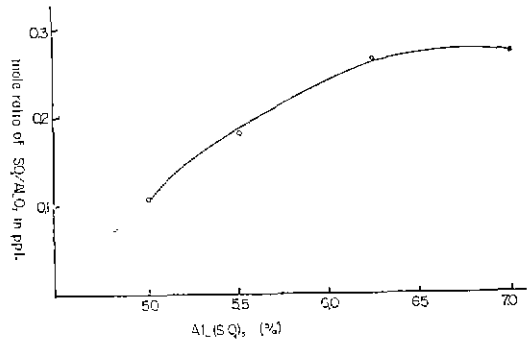


Fig. 8. Basicity dependency on the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ conc. with 3g of NH_3 for 7hrs.

Table 3. Amounts of each component in H_2SO_4 extract from kaolin and in ammonium alum

Component	Volume of Solution (ml)	Wt. of alum obtained (g)	Al_2O_3 (g)	Fe_2O_3 (g)	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (g)	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Yield of ammonium alum (%)
Extracted solution	1,000	—	72.5	6.7	—	0.0924	96.6
Ammonium alum	—	628	70	0.11	36	0.0015	

參 考 文 獻

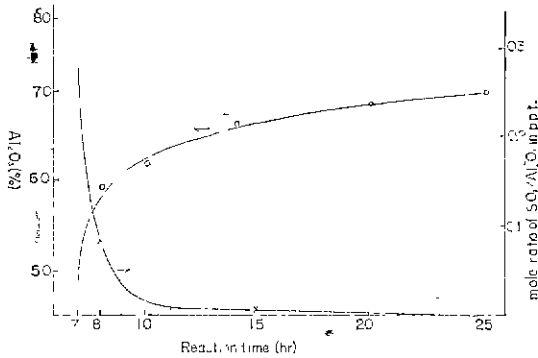


Fig. 9. Variation of basicity and Al₂O₃ content in the ppt. upon reaction time with 7% Al₂(SO₄)₃ and 3g of NH₃

4. 結 論

高嶺土에 70% 黃酸을 混合하고 電氣爐에서 200°C 로 60分間 加熱한 다음 물로 可溶物을 抽出하고 抽出液에 黃酸암모늄粉末을 넣고 녹인 溶液을 10°C 로 식혀서 암모늄明礬을 析出시키고 母液으로부터 分離한다음 암모늄明礬의 水溶液을 加熱, 암모니아가스를 注入 하던서 徐徐히 加水分解시켜 gibbsite 結晶으로 變化시켰다. 이 結晶을 1100°C 에서 3時間 加熱하여 純度가 좋은 α-알루미나로 變化됨을 알았다. 또한 酸化鐵의 除去率은 98.3% 以上이었다.

- 1) 李鍾根, 窯業, **11**, (1), 26 (1974)
- 2) 田部日出雄, 藥學雜誌, **77**, 41 (1957)
- 3) 김정국, 조영철, 고양준, 제련시험연구보고, **1**, 11 (1969)
- 4) 吳在賢, 李源海, 白雲炯, 대한광산학회지, **10**, 138 (1973)
- 5) Flood, H. W., USP, 3,586, 477 (1971)
- 6) 변수일, 이수영, 김종희, 窯業學會誌, **16**, 13 (1979)
- 7) 有森 毅, 工業化學雜誌, **42**, 52 (1939)
- 8) Henry, J. L., and Kelly, H. J., *J. of Am. Ceram. Soc.*, **48**, 217 (1965)
- 9) 井野司郎, 工業化學雜誌, **58**, 181 (1955)
- 10) Posnjak, E., and Greig, J. W., *J. of Am. Ceram. Soc.*, **16**, 569 (1933)
- 11) Roy, R., Roy, D. M., and Francis, E. E., *J. of Am. Ceram. Soc.*, **38**, 198 (1955)
- 12) 橋本謙一, 浜野健也, セラミックスの基礎, 共立出版(株) 東京, (1975) p.172
- 13) Axtman, R. C., Schuler, W. E. and Murray, B. B., *J. of Phys. Chem.*, **64**, 57 (1960)
- 14) Denk, G. and Bauer, L., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **267**, 89 (1951)
- 15) 後藤克己, 四ツ柳隆夫, 工業用水, (47), 18 (1962)