

## 세리사이드 분해에 의한 고순도 $Al_2O_3$ 의 제조 및 특성에 관한 연구

이경희\* · 박한수 · 송명신

\*명지대학교 무기재료공학과

홍익공전 요업과

(1987년 6월 25일 접수)

### Fabrication and Characterization of High Purity $Al_2O_3$ by Decomposition of Sericite

Kyung-Hee Lee\*, Han-Soo Park and Myoung-Shin Song

\*Dept. of Ceramics Eng. of Myoung-ji Univ.

Dept. of Ceramics of Hong-ik Tech. Univ.

(Received June 25, 1987)

#### 요 약

점토광물 중에서 sericite를 출발원료로 하여 2N ~ 18N- $H_2SO_4$  처리와 PH 8.5 ~ 10.0으로  $NH_4OH$  처리를하여 고순도  $Al_2O_3$  분말을 제조하고 제조원료의 소결특성을 고찰 하였다. Fe이온과 같은 금속 불순물은 NaOH 수용액으로 제거 하였으며, 황산의 농도와 반응시간의 변화에 따라  $Al_2O_3$ 가 최대량이 추출 될 수 있는 최적조건을 구하였다.

반응종료후 생성물은 DT-TG 분석, 화학분석, X-ray 회절분석을 하였으며 제조된  $Al_2O_3$  분말은 1400°C, 1600°C에서 각각 2시간 소성하여 물성시험을 하였으며, 상기 실험결과를 다음과 같다.

1.  $Al_2O_3$  최적 추출조건은 다음과 같다.

산의농도 : 14 N- $H_2SO_4$ , 처리시간 : 120 분이상, PH범위 : 8.9 ~ 9.0

2. 생성된  $Al_2O_3$  분말은 X-ray 분석결과  $\alpha-Al_2O_3$ 이며 순도는 99.97% 이었다.

3. 1600°C에서 2시간 소성한 소결체의 물성은 다음과 같다.

상대밀도 : 99%, 흡수율 : 0.26, 수축율 : 16%, 로크웰 경도 : 89

#### ABSTRACT

High purity  $Al_2O_3$  has been extracted from sericite of clayminerals, sericite was treated by  $H_2SO_4$  (2N ~ 18N) solution,  $NH_4OH$  treatment (PH8.5 ~ 10.0) and metallic impurities such as Fe were removed by NaOH treatment. The tendency of extraction yield of  $\alpha-Al_2O_3$  have been investigated by relating reaction time, acid concentration. Reaction products were analyzed by DT-TGA, chemical analysis and X-ray diffractometer.

Prepared  $\alpha-Al_2O_3$  power is fired in air at 1400°C, 1600°C 2hr.

The results are as follows;

1. The most suitable extracting conditions of  $\alpha$ - $Al_2O_3$  from Sericite were  $N-H_2SO_4$ , 120 min acid-treating time.
2. The optimum pH condition was 9.0.
3. Physical properties of sintered  $Al_2O_3$  bodies were as follows. Relative density is 99%. Water absorption is 0.26%. Rock well hardness is 89.

### 1. 서론

Alumina는 금속 Aluminum의 제조 원료로서 사용이 되어 왔으며 최근에는 고온에서의 기계적, 전기적 성질이 우수하고 열충격 저항이 높아 고성능 내화재료로 사용되며 현재 각광을 받고 있는 High Tech. ceramics의 가장 범용적인 재료로 각광을 받고 있으며 그 용도는 점차 증가 되고 있다.

일반적으로 Alumina의 제조원료는 Bauxite를 사용하고 있으며 제조 process는 Bayer process가 가장 경제적이고 대량생산에 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 Bauxite의 매장은 전 세계적으로 일부 지역에 편재 되어 있을 뿐 아니라 그 품질도 변화가 심하여 Bauxite 이외의 광물에서 Alumina를 제조하는 process가 요구, 검토 되어 왔다. Alumina 함량이 많은 원료로는 sillimanite 즉 광물, 칼리 명반석, Kaolin, Sericite 등이 있으며 이들은 Alumina의 제조 원료로 충분히 사용 가능한 원료로 생각 되어 왔다.

국내에는 Bauxite의 매장이 전혀 없고, 또한 High-Tech. Ceramics 산업의 발달로 인하여 Alumina의 소요량은 점차 증가일로에 있기 때문에 Bauxite 이외의 광물에서 Alumina의 제조에 대한 필요성은 매우 절실한 입장이다. 따라서 상기 원료를 이용한 Alumina의 제조는 원료의 매장량이 풍부하기 때문에 매우 바람직한 일이라 하겠다. 그러나 이러한 원료는 불순물인  $SiO_2$ 와  $Fe_2O_3$ 의 제거가 최대의 문제점이라 할 수 있다.  $SiO_2$ 는 제거가 용이하나  $Fe_2O_3$ 는  $Al_2O_3$ 와 같이 Fe ion과 Al ion이 III족에 속하므로 이들을 분리, 제거 하는 것이 요구된다.

과거 수년동안 고품토나 명반석을 이용하여 Alumina를 제조하는 연구보고<sup>1)~5)</sup>가 있으나 대부분이 process

가 복잡하고,  $Fe_2O_3$ 를 제거하기 위해 Cupferrin ( $C_2H_9N_3O_2$ ) 등의 유기용매의 사용 또는 석유증발 건조법 등의 이용등의 단점이 지적 되고 있다. 또한 출발원료로는 고품토나 명반석만을 이용하여 왔다.

따라서 본연구에서는 자원의 활성화의 측면에서 출발원료를 sericite로 하여 황산의 농도와 반응시간 Al ion의 용해성 등을 고찰하고 Al ion과 Fe ion의 PH 변화에 의한 침전을 고찰하여 최적 PH 범위를 구하고자 하며, 생성된  $\alpha-Al_2O_3$ 에 소결조제로 MgO를 첨가하여 소결한후 소결특성을 고찰하여 국내 Ceramics 산업에의 응용여부를 고찰하고자 한다.

### 2. 실험 결과

#### 2-1 출발원료

본 연구에서 사용한 원료는 Illite계 광물인 sericite로서 ball mill에서 습식분쇄하여 200 mesh 전통 시킨 것을 사용 하였으며 원료의 화학조성은 Table. 1과 같으며 XRD분석 및 시차 열분석 결과를 Fig.1 및 Fig. 2에 나타내었다. Fig.1의 결과원료는 sericite임을

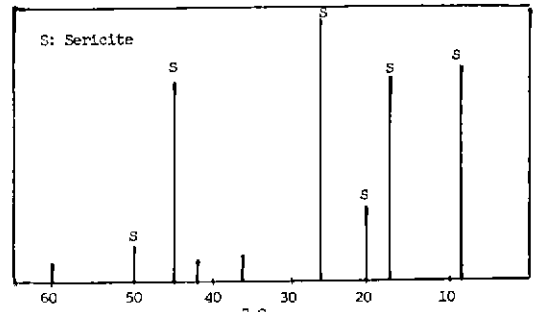


Fig. 1. XRD analysis of raw material

Table 1. Chemical Composition of Sericite.

Comp.	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$K_2O$	$Na_2O$	Ig. loss
Wt %	45.7	38.1	0.62	0.32	0.17	10.02	3.15	1.81

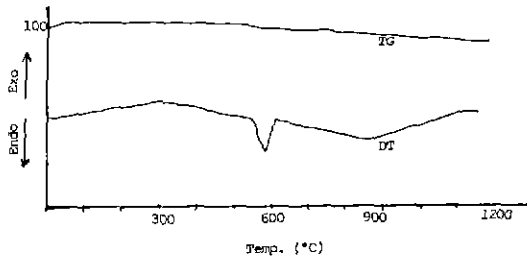


Fig. 2. DT-TG curves of raw material

확인할 수가 있으며 Fig.2에 의해 약 700°C에서 1시간 하소하여 sericite 무수물<sup>6)</sup>로 하여 황산과의 반응원료로 하였다.

2-2 황산에 의한 추출

1 l flask에 하소한 원료 10 g을 넣고 2N~18 N  $H_2SO_4$ 와 혼합한 후 15분~300분간 반응시켰으며 이때의 온도는 140°C를 유지시켜 주었으며 황산의 농도와 반응시간에 대한 Al ion의 추출량의 변화를 관찰하였다.

2-3 Al ion과 Fe ion의 침전

시료 10 g과 14N- $H_2SO_4$ 를  $Al_2O_3$ 가 최대로 추출되도록 일정시간 반응시킨후, 반응 후의 잔사는 여과 제거한 후, 잔사는 110°C에서 건조한 후에 화학분석을 하였으며, 여액에는 시료중의  $Al_2O_3$  함량의 5배의  $NH_4Cl$ 을 첨가한 후( $NH_4Cl$ 은 용액 내의 PH를 안정시키는 완충작용을 한다)<sup>7)</sup>  $NH_4OH$ 로 침전을 행하였다. 이때 PH는 10.0까지로 띄었으며 침전물은 여과지 5B로 여과하여 110°C에서 24시간 건조시킨후 화학분석용 시료로 하였다.

2-4 Fe ion의 제거

침전물에 존재하는 Al ion을 용해시킨후 Fe ion을 제거하기 위해 상온에서 6.0N NaOH를 300 cc 첨가하여 여과, 분리하였다. 분리된 여액은 6.0N Acetic acid 320 cc 첨가하여 약산성으로 한 후  $NH_4OH$ 를 가하여 Al ion을 침전시켰다. 침전물은 여과지 5c를 사용하여 여과한 후 이를 110°C에서 24시간 건조한 후 Alumina의 함량을 측정하고 시차 열분석을 하였다.

2-5  $Al_2O_3$ 의 생성 및 소결

전조된 Al ion 수화물의 분말을 1200°C에서 2시간 소성한 후 화학분석<sup>8)</sup>, XRD 분석, 및 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 소성후 생성된  $Al_2O_3$ 에 소결조제로 0.5 wt % MgO를 첨가하고, 결합제로 6.0 % dextrine 수용액을 첨가하여 homogeneous 하게 혼합하였다. 이것을 직경 1/2 inch mold에서 250 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1차 성형한 후 Isostatic press에서 1000

kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2차 성형하였다. 성형된 시편을 110°C에서 건조후 1400°C, 1600°C에서 각각 2시간 소성하여 자연 냉각시켰다. 소성 시편을 ASTM C20~74에 의해 Relative density, Shrinkage, Water Absorption을 측정하고 KSB 0806에 의해 hardness를 측정하였다. 성형 시편의 성형밀도는 68.24% 이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1 황산에 의한 추출

Fig.3에  $H_2SO_4$ 의 농도 및 반응시간에 대한  $Al_2O_3$  추출량에 대한 변화를 나타내었다. 그림에서 보면 농도가 클수록, 반응시간이 길수록 용출량이 증가함을 알 수가 있으며 특히 14N- $H_2SO_4$ , 반응시간 120분이 상에서 반응한 것이 가장 결과가 좋음을 알 수가 있는데, 반응시간이 더이상 길어져도 추출량의 변화는 일어나지 않았다.  $H_2SO_4$ 의 농도가 14N에서 가장 좋았던 것은 이 농도에서 원료광물 중의  $Al_2O_3$  성분이  $H_2SO_4$ 에 녹아서 용출되는 량과 Table.2의 용해도<sup>10)</sup>와 비교하여 거의 일치하고 있는 것으로 보아 추출량은 Aluminum Sulfate의 용해도와 관계되는 것으로 추측된다. 또한  $H_2SO_4$ 의 농도가 18N에서 추출량이 줄어든 것은 백용혁<sup>9)</sup> 등의 연구에서와 같이 Arrhenius 해리식에서 온도와 활성화 에너지가 일정하면 농도의 증가로

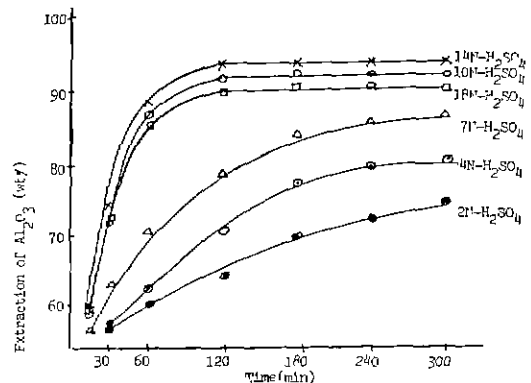


Fig. 3. Amount (wt %) of extraction  $Al_2O_3$  against  $H_2SO_4$  concentration and reaction time at 140°C

Table 2. Solubilities of Aluminum Sulfate.

Hot water	98.1 g / 100 cc $H_2O$
Cold water	38.7 g / 100 cc $H_2O$

평형상수는 커지나  $H_2SO_4$  가 발생기 산소를 발생함으로써 일어나는 강한 산화작용에 의해  $Al_2O_3$  가 자기 부동태화 하기 때문이라 하기 때문이라 생각 된다.

Fig. 4는 반응 후에 남은 잔사중의  $SiO_2$  와  $Al_2O_3$  의 변화를 나타낸 것으로서  $Al_2O_3$  성분이 완전하게 용출되지 않았음을 알 수 있는데 이는 sericite 중의  $Al_2O_3$  와 광석 중의 free  $Al_2O_3$  는  $H_2SO_4$  에 용출되나 Sericite 이외의 불순물에 함유되어 있는  $Al_2O_3$  와  $SiO_2$  와

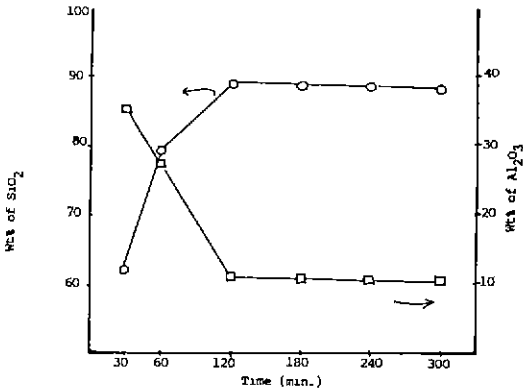


Fig. 4. Wt % of  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  in reaction residue residue against reaction time after 50%  $H_2SO_4$  treatment, 120 min.

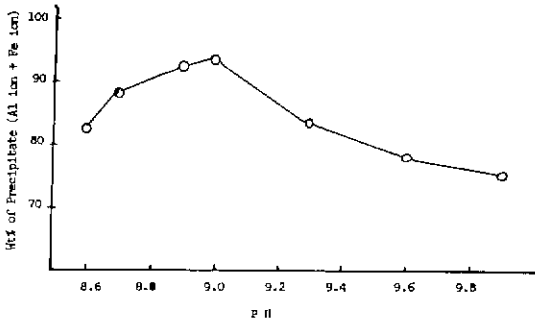


Fig. 5. Amount (Wt %) of precipitate against PH value of solution after 14N- $H_2SO_4$  treatment, 120 min,  $140^\circ C$ .

결합상태로 존재하는  $Al_2O_3$  는 본 연구의 조건으로 는 더이상 추출되지 않는 것으로 생각 된다.

### 3-2 Al ion과 Fe ion의 침전

Fig. 5에 PH에 의한 침전량의 변화를 나타내었다. 그림에서 보인 PH 8.9~9.0에서 침전량이 가장 크게 나타났으며 PH 9.3 이상에서는 침전량이 점차 감소함을 볼 수 있는데 이는  $NH_4OH$ 에 녹게 되는데 이 이러한 이유에 의해 생성된 침전의 일부가 다시 녹기 때문 인 것으로 추측 된다.

### 3-3 Fe ion의 제거

침전물 중에는 Al ion과 Fe ion이 공존하므로 이중의 Fe ion을 제거하기 위해 NaOH 처리를 하였는데 NaOH 처리를 하였는데 NaOH 처리 전과 후의 화학 분석을 Table. 3에, NaOH 처리후 Al ion 수화물의 시차 열분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Table. 3에 의하면 NaOH 처리 후에는  $Fe_2O_3$  로서의 성분이 거의 제거 되었음을 알수가 있으며  $Al_2O_3$  로서의 습도는  $H_2O$  와 Ig. loss를 제외하면 99.97% 이상이 된다는 것을 알 수가 있다. 또한 Fig. 6의 결과로 보아  $330^\circ C$  부근에서 질량감소가 거의 끝나는 것으로 보아 이 온도에서 결정수가 완전하게 제거되고  $490^\circ C$  부터 결정화가 일어난다고 추측이 된다. Hütting에 의하면  $Al_2(SO_4)_3$  를  $NH_4OH$ 로 처리하면 생성되는 Al ion 수화물은 초기에는 비정질물질로 형성된다고 하였는데 본 연구의 결과로 보아 Hütting의 연구와 잘 일치하

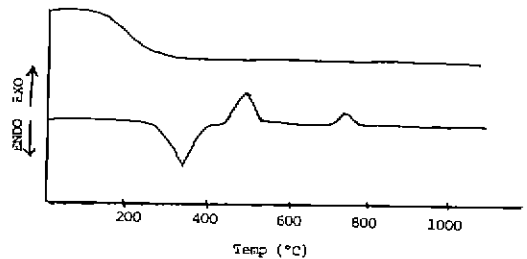


Fig. 6. DT-TG curve of Al 3t ion drying powder at  $110^\circ C$ , 5hr.

Table 3. Chemical Composition of Precipitates by PH Value.

Comp.	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$K_2O$	$Na_2O$	$H_2O + Ig. loss$
before NaOH treatment	Tr	51.21	2.11	0.02	0.06	0.06	Tr	46.52
after NaOH treatment	Tr	52.95	0.006	Tr	0.005	0.003	Tr	47.02

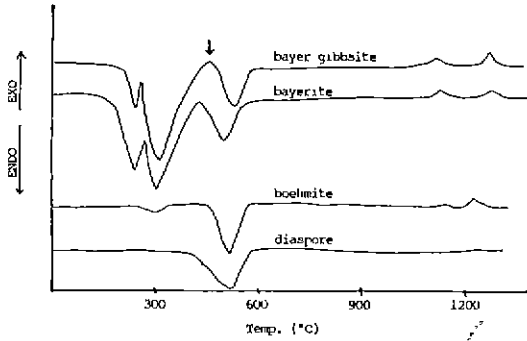


Fig. 7. DT curve of the hydrate alumina.

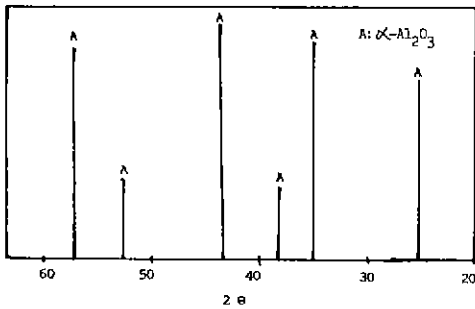


Fig. 8. XRD analysis of calcined sample at 1200°C, 2hr.

고 있음을 알 수 있다. Fig. 6에서 700°C 부근의 발열 peak는 정확한 형태는 알 수 없으나 Al ion 수화물이 부분적으로 상전이 되는 것으로 추측 된다.

Fig. 7에 gibbsite, bayerite, boehmite, diasporite의 DT곡선을 나타냈는데 Norton<sup>13)</sup> 등에 의하면 gibbsitic bauxite의 DTA 결과는 230°C, 320°C, 500°C 부근에서 endothermic peak가 나타나고 synthetic gibbsite는 310°C peak는 일정하나 230°C, 500°C 부근의 peak는 particle size에 따라 나타나지 않을 수 있으며 470°C의 exothermic peak(↓)는 일정하게 나타난다고 하였는데 본 연구에서의 Al ion 수화물도 synthetic gibbsite계 물질로 추측이 된다.

### 3-4 $Al_2O_3$ 의 생성 및 소결

Fig. 8에 생성된  $Al_2O_3$ 의 XRD 분석결과를 나타내어 있다.

그림에서 보아 1200°C에서 2시간 소성한 결과는 완전한  $\alpha-Al_2O_3$  임을 확인할 수가 있었고 SEM 관찰 결과 생성된 입자는 1 $\mu m$  이하의 구형입을 확인할 수가 있었다.

또한 Table. 4, Fig. 9에 1400°C, 1600°C에서 각 제 24 권 제 5호(1987)

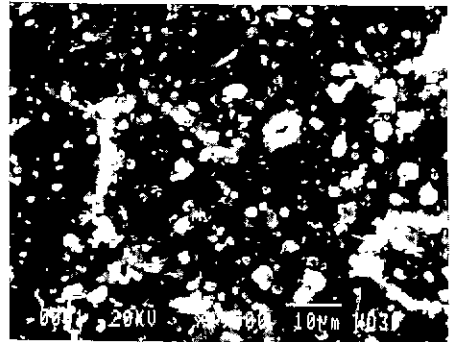
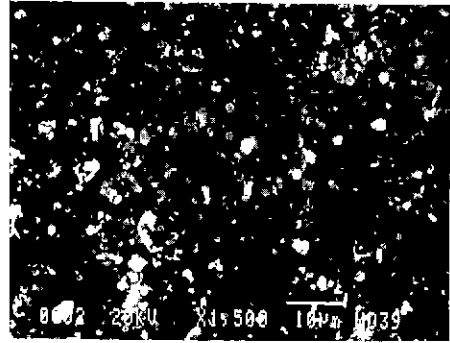


Fig. 9. SEM photographs of sintered  $Al_2O_3$  bodies at 1400°C (A), 1600°C (B), (2 hr,  $\times 1500$ )

각 2시간 소성한  $Al_2O_3$  소결체의 물성과 미세구조를 나타내었다. Table. 4에 의하면 1400°C에서 2시간 소성한 소결체는 상대밀도 85%, 수축율 11%, 흡수율 3.69%를 나타내고 있으며 Rockwell hardness tester Hr-30N으로 측정된 경도는 82를 나타내고 있다.

또한 1600°C에서 2시간 소성한 결과는 상대밀도는 99%, 수축율 16%, 흡수율 0.25%, 경도는 89를 나타내고 있으며 이는 일반적으로 High-Tech. ceramics

Table 4. Properties of Sintered  $Al_2O_3$  body at 1400°C and 1600°C

Temp.	(2 Hr)	
	1400°C	1600°C
Relative density (%)	85.6	98.7
Shrinkage (%)	11.4	16.1
Water Absorption (%)	3.69	0.26
Hardness *	82	89

\* Rockwell hardness tester, Hr 30 N

에서 요구하는  $Al_2O_3$  소결체의 물성<sup>13)</sup>과 거의 비슷함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

점토광물인 Illite계의 sericite를 원료로 하여  $H_2SO_4$ 의 농도, 반응시간 등을 변화시키고 Fe ion을 제거하기 위해 NaOH 처리하여 고순도의  $Al_2O_3$ 를 얻고, 생성된  $Al_2O_3$ 의 소결특성을 확인하기 위해 1400°C, 1600°C에서 각각 2시간씩 소성한 결과는 다음과 같다.

1. Sericite에서 최적  $Al_2O_3$  추출조건은  $H_2SO_4$ 는 반응시간은 120분 이상이 가장 좋았다.

2. Al ion 수화물의 침전은 PH 9.0에서 가장 좋았다.

3. 6.0 N-NaOH로 Fe ion을 제거한 후의  $Al_2O_3$ 의 순도는 99.97%이고 1200°C에서 하소한  $Al_2O_3$ 는  $\alpha-Al_2O_3$ 이며 입자크기는 1  $\mu m$  이하였다.

4. 생성된  $\alpha-Al_2O_3$ 에 0.5wt% MgO를 첨가하여 1600°C에서 2시간 소성한 결과 상대밀도는 99%, 수축율은 16%, 경도는 86이었다.

#### REFERENCES

1. 신 병식, 팽 중재, 김 철주 “고령토로부터 알루미나 추출에 관한 연구”, 본지 17 (1), 35(1980)
2. 신 병식, 팽 중재, “규산염 알루미나 광으로부터 알루미나 추출에 관한 연구” 본지, 18 (3), 182 (1981).
3. 백 용혁, 이 종근, “카올린으로부터  $Al_2O_3$ 용출에 관한 연구”, 본지 19 (2), 157 (1982)
4. 변 수열, 이 수영, 김 중희 “규산 명반석과 황산염으로부터 고순도의 미세한 알루미나의 제조 및 특성에 관한 연구, 본지, 16 (1) 13 (1979).
5. D. Stevens, H.O. Forberg, “Method of Treating Alunite ore” usp. 3890426. (1975).

6. 이 종근, “무기재료 원료공학” 75, 반도출판사 (1985).
7. 신 윤경 “정량분석” 196, 동명사(1977)
8. 주 종열 “분석화학” 273, 형성출판사(1979)
9. KSL-3120.
10. R.C. Weast, M.J. Astle “HB of Chem. and Phys,” B-52 CRC press (1979).
11. 손 선관 “국산 Alumite로부터 Alum과 Aluminium Sulfate 추출에 관한 연구”, 단국대 논문집 2, 12, (1968)
12. W.H. Gitzen, “Alumina as a Ceramic Materials” 16, Am. Ceram. Soc. Inc. (1970).
13. 加藤 昭夫 “ニューセラミック粉體ハンドブック 12. 5, (株)サイエスフォーラム (1983)
14. ASTM C20 ~ 74.
15. KSB 8086.
16. W.E. Worrall, “Raw Materials” 93, Maclaren and Sons London, (1964).
17. J.F. Duncan, K.J.D. Mackenzie, “Kinetics and Mechanism of High-Temperature Reaction of Kaolinite Minerals” *J. Am. Ceram. Soc.* 52(2) (1969).
18. A.J. Leonard, “Structure Analysis of the transition phases in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence” *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 1-2, (1977).
19. E. Dorre, H. Hubner, “Alumina” 49, Springer-Verlag Berlin (1984).
20. F.L. Tatabanya, “Treatment of Aluminate Digester Liquor” USP. 3738411 (1973).
21. W.M. Fish “Extraction of Alumina from Bauxite” USP. 3681013 (1970).