

명반 및 수산화 알루미늄을 이용한 α - Al_2O_3 의 합성 (I) 규산 알루미늄광으로부터 순수한 α - Al_2O_3 추출을 위한 용해도 모델 계산 및 실험적 검증

劉鍾興 · 崔珍鎬[†] · 韓奎承 · 韓良洙 · 李裨教* · 李瑛鎬*

서울대학교 자연과학대학 화학과

*충북대학교 공과대학 화학공학과

(1990. 12. 21 접수)

Alum and Hydroxide Routes to α - Al_2O_3 (I) Calculation of Solubility Diagram for Extracting the Pure Alumina from Alumino-Silicate and its Experimental Confirmation

Jong-Seok Yoo, Jin-Ho Choy[†], Kyoo-Seung Han, Yang-Su Han,
Chang-Kyo Lee*, and Nang-Ho Lee*

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chung Pook National University, Cheong-Ju 360-763, Korea

(Received December 21, 1990)

요 약. 천연규산 알루미늄광인 할로이사이트 광물로부터 고순도 α - Al_2O_3 를 합성하기 위해 황산용액을 사용한 습식합성법을 이용하였다. 추출된 황산 알루미늄 용액내에 존재하는 각종 불순물을 제거하기 위해 각 금속이온의 수산화물과 탄산화물의 형성을 고려, pH에 따른 용해도곡선을 도출하였다. 이를 기초로 α - Al_2O_3 의 전구물질인 순수한 암모늄 명반은 pH=1.5~2.5에서, 수산화 알루미늄은 pH=6~8에서 각각 합성하였으며, 이로부터 얻어진 α - Al_2O_3 의 순도는 99.7%와 99.0%였다. 여기서 불순물에 대한 정제효과는 암모늄 명반으로부터 합성된 경우(Na=0.047%, Si=0.092%)가 수산화 알루미늄으로부터 합성된 경우(Na=0.29%, Si=0.12%)보다 매우 높은 결과를 보였다.

ABSTRACT. High-purity alumina powder was prepared by extracting the natural alumino-silicate mineral (halloysite) in H_2SO_4 solution. For the selective precipitation of alum and aluminum hydroxide, the solubility diagram was prior calculated by also considering the formation of hydroxides and carbonates for all the metal ions in an aqueous solution, which allow us to control the contamination of impurities involved in the natural minerals. Ammonium aluminum sulfate (alum) and aluminum hydroxide could be successfully prepared at pH=1.5~2.5 and pH=6~8, respectively according to our solubility diagrams. The purity of alum-and hydroxide-derived α - Al_2O_3 was determined to be 99.7% and 99.0%, respectively, which indicates the former route would be more desirable for the large scale application. It is also worthy to note that the impurities like Na and Si were strongly reduced in the former (Na=0.05%, Si=0.09%) compared to the latter (Na=0.29%, Si=0.12%).

서 론

일반적으로 Al_2O_3 알루미늄을 제조하는 방법에는 bauxite광을 이용한 Bayer법, 무기 알루미늄염의 중화법¹⁻⁷, 암모늄 명반의 열분해법⁸⁻¹⁰, 암모니아

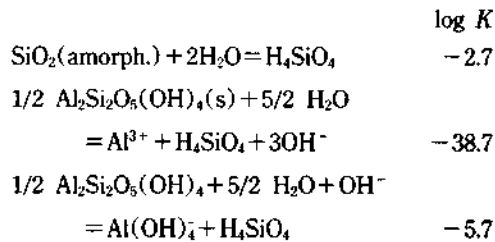
기체를 이용한 기상 반응법^{11,12} 및 금속 알콕사이드의 가수분해법¹³ 등 매우 다양하다. 최근 국내에서는 다량 매장되어 있는 규산 알루미늄계열의 halloysite 광물을 이용, 고순도의 Al₂O₃ 합성에 관해 깊은 관심들을 가지고 있는 추세에 있다¹⁵⁻¹⁸. 그러나 halloysite 광물 중에는 매우 다양한 화학 성분으로 구성되어 있으므로 순수한 Al₂O₃만을 선택적으로 추출하기에는 매우 큰 어려움이 있다. 따라서 본 연구의 목적은 이러한 불순성분을 효율적으로 제거하고 순수한 α-Al₂O₃를 재현성 있게 합성할 수 있는 실험적 모델²⁰⁻²²을 세우는데 있다. 이를 위해서 수용액상에 존재하는 각 금속이온들의 수산화물과 탄산화물의 형성에 관한 열역학적 상수값을 이용 pH에 따른 각 이온종들의 농도변화 곡선을 도시하였다. 이를 기초로 해서 순수한 수산화 알루미늄과 암모니움 명반의 전구물질을 합성하였고, 열분해 시킴으로써 최종적으로 α-Al₂O₃ 분말을 제조하였다. 이때 순도는 ICP 측정에 의한 화학분석으로 비교 검토하였다.

용해도 계산

할로사이트 원광을 황산처리한 수용액 중에는 여러 금속 이온종들이 존재하므로, 이들이 물과 반응하여 여러 형태의 착이온들을 형성하게 된다. 이때 각 이온종들의 용해도는 pH의 함수관계로 나타낼 수 있다. 그러나 용해도를 계산하기 위해서는 각 이온종들의 activity를 고려하여야 하는데, 이는 각각의 ionic strength(I), 유전상수 및 온도 등을 고려해야 함으로 매우 복잡하고 계산이 어려워지게 된다. 따라서 이를 근사적으로 계산을 단순화 하기 위해서는 25°C에서 각 이온종들의 I=0으로 하여 activity coefficient(f)=1로 해줄 필요성이 있게 된다. 설상 고려한다해도 J. Kielland²³에 의하면, 여러 이온종들에 대한 activity coefficients의 계산결과 여러 범위의 ionic strength(10⁻⁴<I<10⁻¹)에서 f=0.1~0.99임을 얻게 되었다. 이는 logarithmic scale의 용해도곡선상에는 pH에 따른 각 이온종들의 농도(-log Ci) 값이 단지 10⁻¹ order 정도 밖에 변화할 않게 됨으로 최적의 합성조건을 결정 짓는데 있어서는 별로 문제가 되질 않는다. 따라서 수용액 중에 존재하는 각종 금속 이온종들의 수산화물과

탄산화물의 형성에 관한 열역학적 평형상수값과 고체의 용해도적(Table 2)으로부터 pH에 따른 각 이온종들의 용해도 변화를 도시하였다. 이 때 본 연구에 사용한 출발물질인 halloysite의 화학조성식은 Al₂Si₂O₅(OH)₄이나 천연광물임으로 여러 가지 금속이온에 의한 이질동상치환(isomorphous substitution) 및 불순물이 존재함으로 원광을 분석하여(Table 1) 각종 불순성분들의 계도 고려하면서 용해도 곡선을 계산하였다.

금속 수산화물의 용해도 계산. Al₂Si₂O₅(OH)₄계를 예로써 설명하면 다음과 같다. 수용액내에서의 반응은 아래와 같고



이들의 식을 pH 의존성의 함수로 표시하면,

$$\begin{aligned} \log[\text{H}_4\text{SiO}_4] &= -2.7 \\ \log[\text{Al}^{3+}] &= -\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] - 3\log[\text{OH}^-] - 38.7 = 6 - 3\text{pH} \\ \log[\text{Al}(\text{OH})_4^-] &= -\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] + \log[\text{OH}^-] - 5.7 = -17 + \text{pH} \end{aligned}$$

이들을 도시하면 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 같은 방법으로 halloysite 광물 및 포함되어 있는 불순물들에 기인된 Al(OH)₃, Si(OH)₄, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, KOH·2H₂O, NaOH, Ca(OH)₂ 및 Mg(OH)₂계에 대해서 모두 도시하면 Fig. 2~9에서 보는 바와 같다.

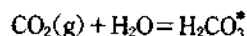
금속 탄산화물의 용해도 계산. 탄산화물계를 계산 할 때는 공기 중의 이산화탄소가 물 속에 용해되는 영향을 고려해야 한다. 따라서 CO₂ 상태로 물

Table 1. Elemental analysis for halloysite mineral (wt%)

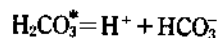
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Ig. loss
41.49	31.02	2.70	8.86	0.46	2.08	0.85	0.11	12.45

속에 용해되어 있는 것과 H₂O와 결합하여 H₂CO₃^{*} 상태로 존재하는 것을 합해서 H₂CO₃^{*}로 나타내었다.

위의 평형식과 일반적으로 대기 중에서의 P_{CO₂} = 10⁻³⁵임을 이용하면 다음과 같은 이온화도에 대한 관계식을 유도할 수 있다.



$$K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]/\text{P}_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5} (K_H; \text{Henry constant})$$



$$\log K_1 = -6.3$$

Table 2. Constants for solubility equilibria of hydroxides and carbonates at 25°C (24)

Reaction	Symbol for equilibrium constant	log K
1. Hydroxides		
H ₂ O(l) = H ⁺ + OH ⁻	K _w	-14.00
NaOH(s) = Na ⁺ + OH ⁻	K _{so}	2.25
KOH·2H ₂ O(s) + H ⁺ = K ⁺ + 3H ₂ O	K _{so}	1.54
Ca(OH) ₂ (s) = Ca ²⁺ + 2OH ⁻	K _{so}	-5.19
Ca ²⁺ + H ₂ O = CaOH ⁺ + OH ⁻	β ₁ [*]	1.15
Al(OH) ₃ (amorph.) + 3H ⁺ = Al ³⁺ + 3H ₂ O	K _{so}	10.8
Al ³⁺ + H ₂ O = Al(OH) ²⁺ + H ⁺	K ₁ [*]	-4.97
Al ³⁺ + 2H ₂ O = Al(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	β ₂ [*]	-9.3
Al ³⁺ + 3H ₂ O = Al(OH) ₃ (aq) + 3H ⁺	β ₃ [*]	-15.0
Al ³⁺ + 4H ₂ O = Al(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	β ₄ [*]	-23.00
2Al ³⁺ + 2H ₂ O = Al ₂ (OH) ₆ ³⁺ + 2H ⁺	β ₂₂ [*]	-7.7
Mg(OH) ₂ (s) = Mg ²⁺ + 2OH ⁻	K _{so}	-11.1
Mg ²⁺ + H ₂ O = MgOH ⁺ + H ⁺	K ₁	-16.6
4Mg ²⁺ + 4H ₂ O = Mg(OH) ₄ ⁺ + 4H ⁺	β ₄₄ [*]	-72.3
Fe(OH) ₂ (s) + 2H ⁺ = Fe ²⁺ + 2H ₂ O	K _{so}	-12.85
Fe ²⁺ + H ₂ O = Fe(OH) ⁺ + H ⁺	K ₁ [*]	-9.5
Fe ²⁺ + 2H ₂ O = Fe(OH) ₂ + 2H ⁺	β ₂ [*]	-20.6
Fe ²⁺ + 3H ₂ O = Fe(OH) ₃ + 3H ⁺	β ₃ [*]	-31.0
Fe ²⁺ + 4H ₂ O = Fe(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	β ₄ [*]	-46.0
Fe(OH) ₃ (s) = Fe ³⁺ + 3OH ⁻	K _{so}	-38.7
Fe ³⁺ + H ₂ O = Fe(OH) ²⁺ + H ⁺	β ₁ [*]	-2.19
Fe ³⁺ + 2H ₂ O = Fe(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	β ₂ [*]	-5.67
Fe ³⁺ + 3H ₂ O = Fe(OH) ₃ + 3H ⁺	β ₃ [*]	-12.00
Fe ³⁺ + 4H ₂ O = Fe(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	β ₄ [*]	-21.60
SiO ₂ (amorph.) + 2H ₂ O = Si(OH) ₄	K _{so}	-2.7
1/2 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (s) + 5/2 H ₂ O = Al ³⁺ + H ₄ SiO ₄ + 3OH ⁻	K _{so}	-38.7
1/2 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (s) + 5/2 H ₂ O + OH ⁻ = Al(OH) ₄ ⁻ + H ₄ SiO ₄	K _{so}	-5.7
SiO ₂ (amorph.) + 2H ₂ O = Si(OH) ₄	K _{so}	-2.7
Si(OH) ₄ = Si(OH) ₃ ⁺ + H ⁺	K ₁	-9.46
Si(OH) ₃ ⁺ = SiO ₂ (OH) ₂ ⁺ + H ⁺	K ₂	-12.56
4Si(OH) ₄ = Si ₄ O ₆ (OH) ₈ ⁴⁻ + 2H ⁺ + 4H ₂ O	K ₃	-12.57
2. Carbonates		
CO ₂ (g) + H ₂ O = H ₂ CO ₃ [*]	K _{p1}	-1.47
H ₂ CO ₃ [*] = H ⁺ + HCO ₃ ⁻	K ₁	-6.35
HCO ₃ ⁻ = H ⁺ + CO ₃ ²⁻	K ₂	-10.33
Na ₂ CO ₃ (s) = 2Na ⁺ + CO ₃ ²⁻	K _{so}	1.93
K ₂ CO ₃ (s) = 2K ⁺ + CO ₃ ²⁻	K _{so}	2.35
MgCO ₃ (s) = Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	K _{so}	-4.54
CaCO ₃ (calcite) = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	K _{so}	-8.42
CaCO ₃ (aragonite) = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	K _{so}	-8.22

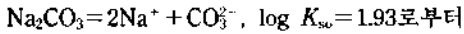


$$\alpha_0 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{A_T}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{A_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{A_T}$$

위의 식으로부터, $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H \times P_{\text{CO}_2} = 10^{-5} = A_T \times \alpha_2 = \text{Constant}$ 이므로 각 금속의 경우에 적용하면 된다. 예를 들어 Na₂CO₃의 경우를 보면,



$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= (K_{so}/[\text{CO}_3^{2-}])^{1/2} = (K_{so}/A_T \cdot \alpha_0)^{1/2} \\ &= (K_{so} \cdot \alpha_2 / K_H \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot \alpha_0)^{1/2} \\ &= (K_{so} \cdot [\text{H}^+]^2 / K_H K_1 K_2 \cdot P_{\text{CO}_2})^{1/2} \end{aligned}$$

따라서 $\log[\text{Na}^+] = 11.72 - \text{pH}$ 를 얻을 수 있고 Fig. 7과 같다. 같은 방법으로 각 금속이온의 탄산화물의 형성으로 인한 K₂CO₃, CaCO₃ 및 MgCO₃계의 용해도곡선을 도시하면 Fig. 6~9와 같은 결과를 얻을 수 있게 된다.

실 험

암모니움 명반 및 수산화 알루미늄의 합성. 먼저 산청 지역에서 채취한 규산알루미늄 계열의 halloysite 원광을 분쇄한 후 2M-H₂SO₄ 용액에 대해 약 40 wt% 첨가한 후 100°C에서 1시간 반응시키고, 여과한 후 황산 알루미늄이 주성분인 여액을 취한다²². 여기에 각종 불순물의 혼입을 방지하기 위해 전술한 각종 금속이온의 pH에 따른 용해도곡선을 도시하여 이를 근거로 순수한 암모니움 명반과 Al(OH)₃를 합성하였다.

α-Al₂O₃ 합성. 용해도의 계산결과의 타당성을 검토하기 위해 암모니움 명반과 Al(OH)₃으로부터 α-Al₂O₃를 합성하였다. α-Al₂O₃의 전구물질을 60°C에서 건조하고, SiC 발열체를 이용한 고온용 전기로 내에서 2시간 동안 하소를 행하였다. 암모니움 명반의 경우 1100°C에서, 수산화 알루미늄의 경우 1200°C에서 XRD 분석결과 α-Al₂O₃상이 발견됨으로 이

온도에서 합성을 행하였다.

순도측정. α-Al₂O₃분말의 순도는 ICP(LAB TAM사 Plasma Scan 710)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

황산 알루미늄 용액의 제조. Fig. 1에서 보는바와 같이 Al₂Si₂O₅(OH)₄(s)계의 pH에 따른 용해도곡선으로부터 알루미늄 이온의 최대 용출조건을 예측할 수 있다. 즉, pH<2의 영역에서는 Al₂Si₂O₅(OH)₄의 성분이 1 mole 이상 용해할 수 있음을 보여주고 있다. 이것은 초기농도가 10⁻¹ mole이라할 때 완전히 용해할 수 있음을 의미한다. 그러나 3<pH<14의 범위에서는 10⁻³ mole 이하만이 용해가 가능하다. 즉, 이 영역에서는 거의 용해되지 않는다는 것을 알 수 있다. 이로부터 우리는 Al³⁺이온이 최대 용출할 수 있는 적절한 pH 영역은 오로지 산성영역인 pH<2임을 알 수 있다. 따라서 이 영역에서 가능한 최대의 Al³⁺이온을 용출시키기 위해서 반응온도를 100°C로 하여 황산 알루미늄 용액을 제조하였다.

용해도곡선 계산. Fig. 2는 Al(OH)₃계의 용해도곡선으로써 pH>4의 영역에서 Al³⁺와 Al₂(OH)₇⁺의 이온종에 의한 무정형의 Al(OH)₃가 형성되기 시작

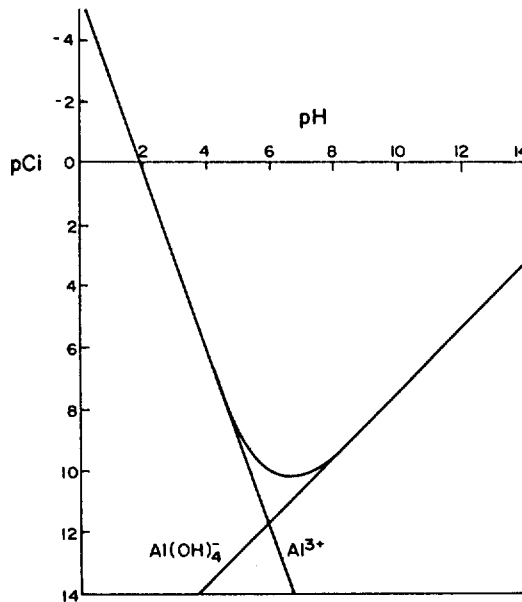


Fig. 1. Solubility diagram for Al₂Si₂O₅(OH)₄ system at 25°C.

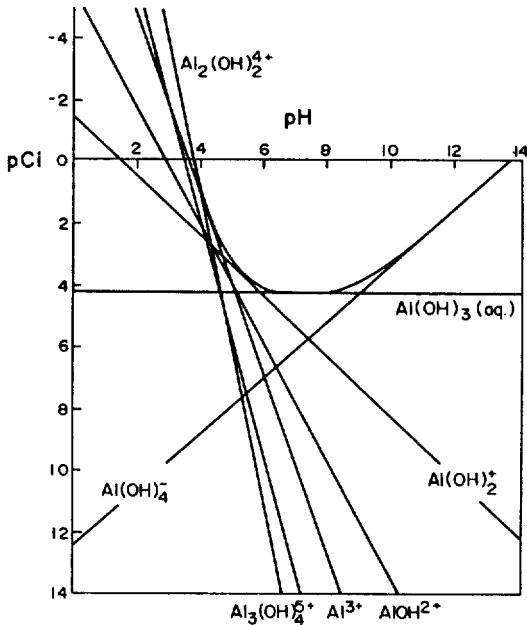


Fig. 2. Solubility diagram for Al(OH)₃ system at 25°C.

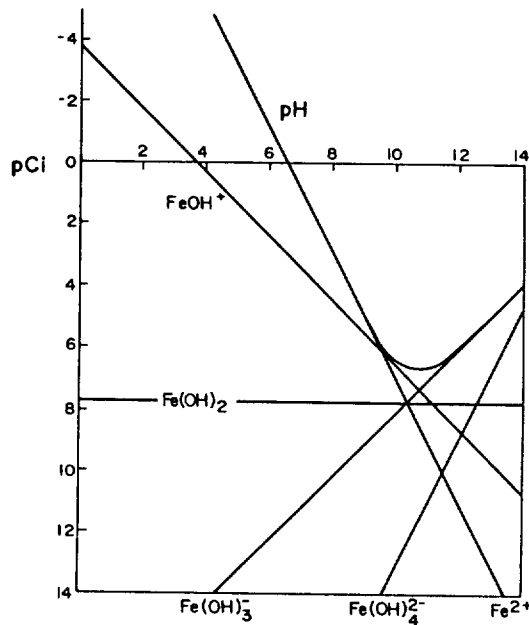


Fig. 4. Solubility diagram for Fe(OH)₂ system at 25°C.

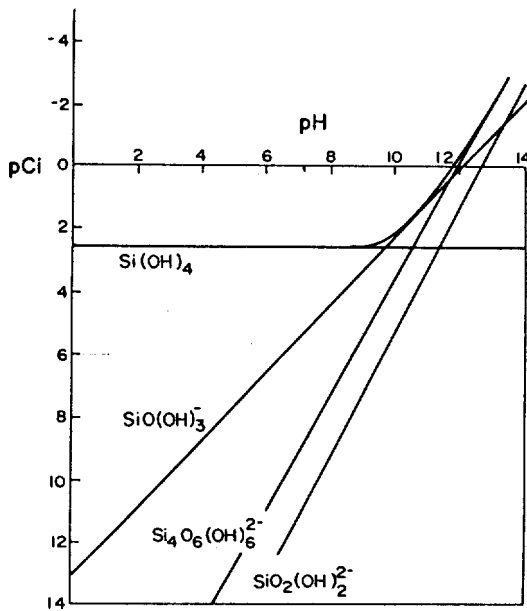


Fig. 3. Solubility diagram for Si(OH)₄ system at 25°C.

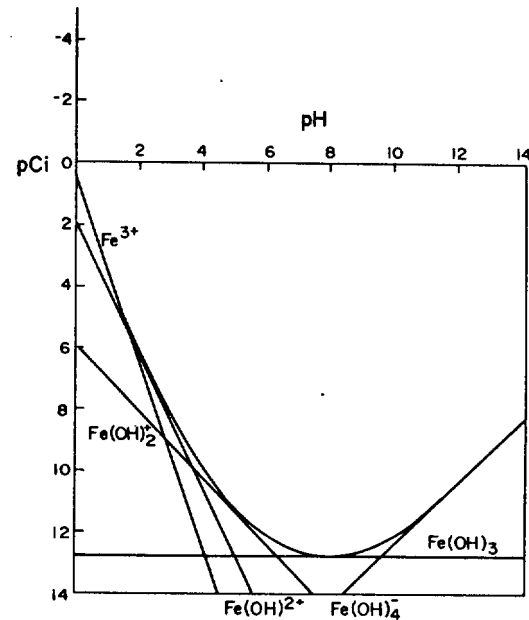


Fig. 5. Solubility diagram for Fe(OH)₃ system at 25°C.

하고 pH=6~8에서 매우 안정하고 불용성의 Al(OH)₃가 침전이 형성된다. 이것은 용액의 pH가 점차 염기성쪽으로 이동함에 따라 Al(OH)₄⁻ 이온종의 형성으로 Al(OH)₃의 재용해 현상이 일어나며, pH=13~14에서 완전히 용해된다.

Fig. 3은 Si(OH)₄계에 관한 용해도곡선을 나타내고 있으며 Al(OH)₃계와는 달리 산성용액에서 불용성인 Si(OH)₄가 형성되고 강염기성 영역에서는 완전히 용해하는 경향을 보이고 있다. Fig. 4와 5는 Fe(OH)₂와 Fe(OH)₃계에 대한 용해도곡선을 보여주고

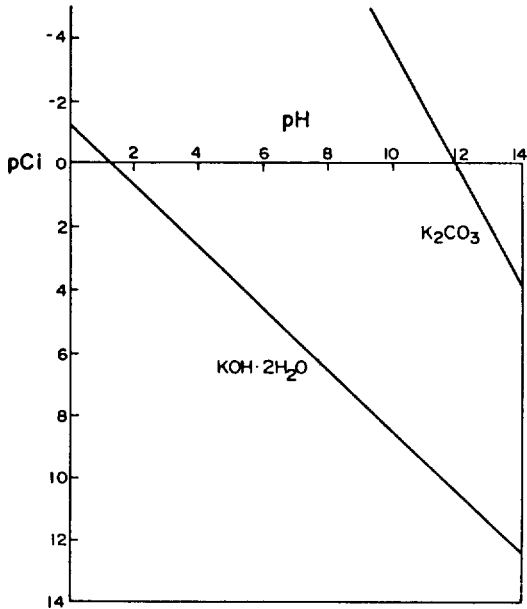


Fig. 6. Solubility diagram for $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and K_2CO_3 system at 25°C .

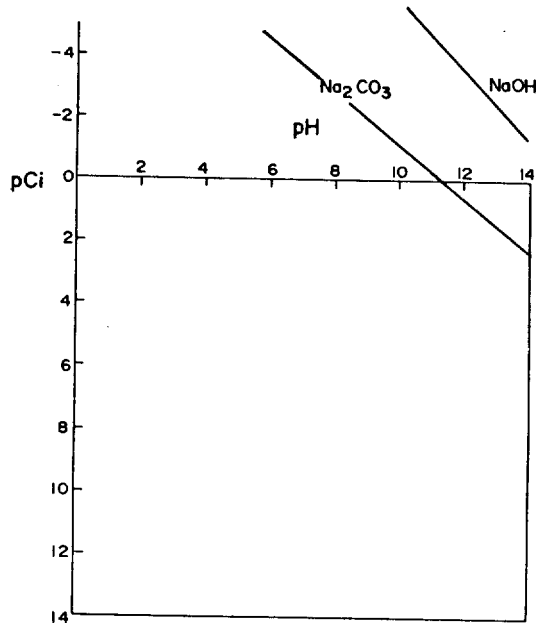


Fig. 7. Solubility diagram for NaOH and Na_2CO_3 system at 25°C .

있다. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 계의 경우 $\text{pH} > 7$ 의 영역에서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 침전물이 형성되지만 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 계의 경우에는 전 pH 영역에서 매우 안정한 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 침전물이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 6은 $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 K_2CO_3 계에 관한 용해도곡선으로써 $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 $\text{pH} > 3$ 에서 K_2CO_3 는 $\text{pH} > 13$ 에서 침전됨을 보이고 있다. Fig. 7은 NaOH 와 Na_2CO_3 계에 대한 용해도곡선으로써 Na_2CO_3 는 $\text{pH} > 12$ 에서 NaOH 는 전영역에 걸쳐 잘 용해됨을 알 수 있다. Fig. 8은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaCO_3 (calcite 혹은 aragonite)계에 관한 것으로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 인 경우 $\text{pH} > 12$ 에서 침전이 시작되나 CaCO_3 의 경우 calcite와 aragonite 모두 $\text{pH} > 8$ 에서 침전이 이루어짐을 알 수 있다. 마지막으로 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 MgCO_3 계의 경우는 모두 동시에 $\text{pH} > 10$ 에서 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 MgCO_3 형태로 침전이 이루어지고 있다.

암모니움 명반의 합성. 암모니움 명반을 합성하기 위해서는 $\text{pH} < 4$ 의 영역이 가장 적당하다. 왜냐하면 Fig. 2에서 보는바와 같이 $\text{pH} > 4$ 에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태로 침전물이 형성되기 때문이다. 물론 이 영역에서는 Fig. 3과 5에서 보는바와 같이 불순물의 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 형태로 침전이 생길 가능성을 전혀 배제 하지는 못한다. 그러나 이들을

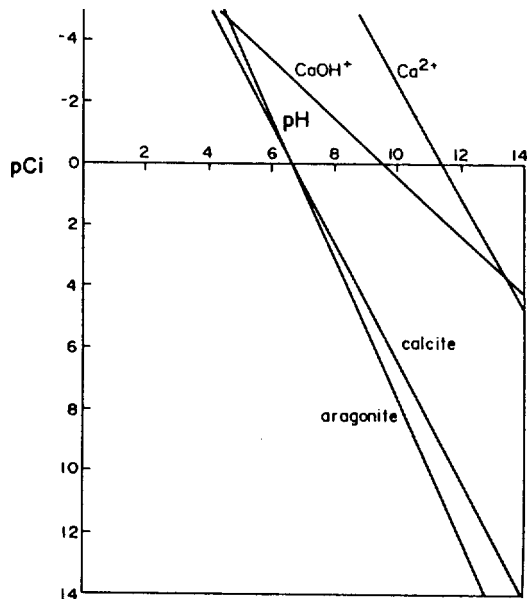


Fig. 8. Solubility diagram for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ system at 25°C .

제거하기 위해서는 암모니움 명반을 합성한 후 재 결정화 시키면 가능할 것으로 생각된다. 따라서 $\text{pH} = 1.5 \sim 2.5$ 영역에서는 SiO_2 와 Fe_2O_3 혹은 FeO 의 혼입을 완전히 제어 하기에는 곤란하지만 K_2O ,

Table 3. Elemental analysis for alum-and aluminum hydroxide-derived alpha alumina (wt%)

Compound Composition	Alum-derived alpha alumina		Al(OH) ₃ -derived alpha alumina	
	N. R.	R.	N. W.	W.
Al ₂ O ₃	98.40	99.70	96.08	99.30
Fe ₂ O ₃	0.54	0.06	0.13	0.05
SiO ₂	0.47	0.20	0.96	0.26
Na ₂ O	0.59	0.06	2.83	0.39
CaO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
MgO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
TiO ₂	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*N.R.; Not Recrystallized, R.; Recrystallized, N.W.: Not Washed, W.; Washed, and N.D.: Not Detected.

Na₂O, CaO 및 MgO 등의 제거는 매우 효과적인 것으로 생각된다.

수산화 알루미늄의 합성. Fig. 2에서 보는 바와 같이 안정한 Al(OH)₃가 형성되기 위한 pH 영역은 6~8임을 알 수 있다. 그러나 이 영역에서는 Al(OH)₃ 뿐만 아니라 Si(OH)₄, Fe(OH)₃, KOH·H₂O 및 Ca(OH)₂ 등의 여러 불순물이 혼입될 것이다. 따라서 이를 방지하기 위해서 다음과 같은 방법을 택하였다. 즉 먼저 NaOH를 사용해서 pH=14로 조절한다. 그러면 이 영역에서 Al(OH)₃와 Si(OH)₄는 Al(OH)₄⁻와 Si₂O₆(OH)₂²⁻ 이온종들의 형성으로 완전히 용해되지만 Fe(OH)₂와 Fe(OH)₃, KOH·2H₂O, K₂CO₃, Na₂CO₃, Ca(OH)₂와 CaCO₃ 및 Mg(OH)₂와 MgCO₃ 등은 완전히 침전될 것이다. 따라서 이들을 여과하고 그 여액을 다시 질산수용액을 첨가해서 pH=6~8로 조절한다. 이 때 SiO₂ 이외의 K₂O, CaO, MgO 및 Fe₂O₃ 혹은 FeO 등은 거의 제거가 가능할 것이다. 물론 pH 조절을 위해 NaOH를 사용함으로써 Na₂O의 과량 존재가 문제가 될 것이지만 수세를 여러번 반복해 줌으로써 Na₂O의 제거는 가능할 것으로 생각된다.

α-Al₂O₃ 분말의 순도측정. 암모니움 명반과 수산화 알루미늄으로부터 합성한 α-Al₂O₃ 분말의 순도측정 결과는 Table 3에서 보는 바와 같다. 여기서 알 수 있듯이 암모니움 명반을 재결정화 시키지 않고 그 자체를 열분해시켜 제조한 α-Al₂O₃의 경우가 98.40 wt%이고 재결정화 시켰을 경우가 99.70 wt%이었으며, Al(OH)₃를 수세하지 않고 이를 열분해시켜 얻어진 α-Al₂O₃는 96.08 wt%, 수세한 후 얻어진 경우 99.30 wt%였다.

Fe₂O₃의 경우는 alum을 재결정화를 시키지 않았을 때 0.54 wt%, Al(OH)₃을 수세하지 않았을 때 0.13 wt%로써 전자가 후자보다 매우 높은 결과를 얻었다. 이유는 후자의 경우 pH=14에서 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Fe(OH)₃ 형태로 거의 침전시켜 이를 제거하였으나 후자의 경우는 pH=1.5~2.5의 영역에서 합성할 때 Fe(OH)₃가 혼입될 가능성이 있음을 그림으로부터 예측할 수 있다. 이 때 암모니움 명반을 재결정화할 경우 Fe₂O₃의 제거효과가 매우 높았다(0.54→0.06 wt%). SiO₂의 경우는 alum을 재결정화를 시키지 않았을 때 0.47 wt%이고, Al(OH)₃ 수세하지 않았을 때 0.96 wt%로써 둘다 모두 높은 값을 보이고 있다. 이는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 전자의 경우 암모니움 명반의 합성영역인 pH=1.5~2.5에서 불용성인 Si(OH)₄가 존재하기 때문이고, 후자의 경우는 NaOH로 pH=14로 조절할 때 Si(OH)₄가 용해된 상태로 존재했다가 다시 pH=6~8로 조절하면서 SiO(OH)₃ 이온에 의한 Si(OH)₄가 생성되어 SiO₂가 혼입되었을 것으로 추측된다. 이 때 SiO₂의 제거효과를 재결정화와 수세를 했을 때의 경우를 보면 암모니움 명반을 재결정화 했을 경우(0.47→0.20 wt%)가 Al(OH)₃를 수세했을 경우(0.96→0.26 wt%)보다 더 높았음을 알 수 있다. 마지막으로 Na₂O의 정제효과를 살펴보면 암모니움 명반으로부터 합성한 경우가 Al(OH)₃로부터 합성한 경우보다 대체적으로 매우 높음을 알 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 전자의 경우 합성 조건에서 매우 용해도가 큰 NaOH 형태로 존재함으로써 순수한 암모니움 명반을 합성할 수가 있었고, 또한 이를 재결정화해서 더욱 높은 순도의 것을 합성할 수가

있었다. 반면에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 합성한 경우 Na_2O 가 높은 원인은 초기 NaOH 첨가로 인한 영향으로 생각되며 수세를 반복 함으로써 어느 정도 이러한 문제를 해결할 수가 있었다.

인 용 문 헌

1. W. B. Scott and E. Matijevic, *J. Coll. Int. Sci.*, **66**, 447(1978).
2. B. Cornilsen and J. S. Reed, *Ceram. Bull.*, **58**, 1199(1979).
3. L. Gordon, M. L. Salutsky, and H. N. Willard; Wiley, New York, 1959.
4. H. N. Willard and N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190(1937).
5. J. E. Blendell, H. K. Bowen, and R. L. Coble, *Ceram. Bull.*, **63**, 797(1984).
6. D. J. Bauer, U. S. Pat., 4, 107, 266(1978).
7. L. N. Leum, U. S. Pat., 3, 073, 675(1963).
8. F. W. Dynys and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 442(1982).
9. D. W. Johnson and P. K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 461(1971).
10. D. J. Pizzolato and H. A. Papazian, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 289(1970).
11. U. Takase and T. Sata, *Yogyo. Kyo. Shi.*, **87**, 495 (1979).
12. D. A. Everest, I. G. Soyce, and B. Selton, *J. Mat. Sci.*, **6**, 218(1971).
13. H. Endl *et al.*, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **54**, 105 (1977).
14. H. C. Park, W. J. Cho, H. K. Kang, and M. M. Son, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**, 81(1989).
15. Y. H. Paek and J. K. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19**, 157(1982).
16. J. H. Choy, J. S. Yoo, and Y. S. Han, *Annul Meeting of Kor. Ceram. Soc.*, Abstract, p.60, 1990.
17. D. S. Yoo, J. H. Kim, and H. S. Lee, *Annul Meeting of Kor. Ceram. Soc.*, Abstract, p.75, 1990.
18. Y. Y. Choi, J. K. Jung, and K. Y. Park, *Annul Meeting of Kor. Ceram. Soc.*, Abstract, p.90, 1990.
19. J. H. Choy, J. S. Yoo, and Y. H. Kim, *Annul Meeting of Kor. Ceram. Soc.*, Abstract, p.32, 1990.
20. J. H. Choy, J. S. Yoo, and Y. S. Han, *Annul Meeting of Kor. Ceram. Soc.*, Abstract, p.73, 1990.
21. B. W. Kim, B. Y. Kim, C. E. Kim, and J. H. Choy, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**, 91(1989).
22. J. H. Choy, J. S. Yoo, and J. T. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, in Press, 1991.
23. J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675(1937).
24. W. Stumm and J. J. Morgan, 2nd ed., pp.241-247, 540-541, John Wiley & Sons, 1981.