

수열균일 침전반응에 의한 Boehmite 합성

함 용 목 · 김 조 웅 · 최 철 호

국립공업시험원, 경기도 과천시 중앙동 2번지
(1991년 1월 31일 접수)

Synthesis of Boehmite by Hydrothermal Homogeneous Precipitation Reaction

Yong-Mook Ham, Jo-Woong Kim, and Choul-Ho Choi

National Industrial Research Institute, 2, Jungangdong, Kwacheon, Kyeonggido, Korea
(Received January 31, 1991)

요 약

암모늄명반과 요소를 수열균일 침전법으로 반응시켜 베마이트의 합성을 연구한 것으로, 암모늄명반과 요소와의 몰비를 1:2~1:5, 반응온도를 100~250 °C, 반응시간을 30분~20시간으로 변경시키면서 반응시켰다. 반응생성 침전물은 X-선 회절분석, 주사형현미경관찰, 화학분석 등의 방법으로 검토하였다.

암모늄명반과 요소와의 몰비가 1:4에서 구상의 단분산 무정형 수화황산알루미늄이 100 °C에서 생성되었고, 150 °C에서 구상의 단분산 무정형 수화황상알루미늄과 베마이트가 생성되었고, 200 °C 이상에서는 베마이트만이 생성되었다.

반응생성 침전물들은 치밀하고 침강성과 여과성이 좋았고 침전물의 입자는 평균 2~4 μm 크기였다.

Abstract : This investigation was undertaken to study the synthesis of Boehmite by the hydrothermal homogeneous precipitation reaction of alum with urea. The reactions were carried out at a temperature of 100 to 250 °C, 1:2 to 1:5 in a mole ratio of alum to urea and a reaction time of 0.5 to 20 hrs. The reaction precipitates were examined by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope, and chemical analysis.

Under the condition of mole ratio 1:4 of alum to urea, the spherical and monodispersed amorphous aluminum sulfate hydrate was formed at 100 °C, the mixture of spherical amorphous aluminum sulfate hydrate and Boehmite was formed at 150 °C, Boehmite was formed at above 200 °C, respectively. The reaction precipitates were dense, superior precipitable and filterable particle of average 2~4 μm.

1. 서 론

고순도 알루미나의 제조방법으로는 암모늄명반의 열분해법, 유기금속의 가수분해법, 암모늄알루미늄

탄산염의 열분해법, 기상산화법, 개량 Bayer 법, 알루미늄의 수중방전법 등 많은 방법이 알려져 있다. 본 연구는 고순도 알루미나를 합성하는 중간물로 베마이트를 합성하고자 수열균일 침전반응을 시도하였

다. 베마이트는 Bauxite의 주성분으로서 천연에 산출되기도 하며, 인공적으로는 Gibbsite나 Bayerite를 수열반응시켜 합성[1]하기도 하고, 수산화알루미늄을 수열반응시켜 합성[2]할 수 있다.

균일침전법은 용액내에서 침전제의 가수분해 등의 화학반응에 의하여 침전제를 서서히 생성시켜 금속이온을 불용성의 금속화합물로 침전시키는 반응이다. 용액내에서 생성된 침전제는 곧바로 소비되며 반응의 처음부터 끝까지 서서히 생성된다. 침전물은 치밀하고, 침강성과 여과성이 우수하며 불순물의 혼입이 적다. 종래의 균일침전법은 목적으로 하는 금속원소를 정량적으로 치밀한 침전물로 만들고, 공침에 의하여 오염되지 않은 물질을 만드는 것 등을 목적으로 하여 무게분석법의 한 방법으로 널리 이용되어왔다. 균일침전법 중에서 요소의 가수분해반응을 이용하는 방법이 잘 이용되고 있다. 요소의 수용액을 가열하면 90~100 °C 부근에서 다음과 같이 가수분해하여 침전제가 내부에서 생성됨이 H. H. Willard 등[3]과 R.C. Waner 등[4]에 의하여 잘 알려져 있다.



생성된 침전제는 바로 소비되며 이의 농도는 언제나 낮다.

균일침전법을 이용한 요소와 알루미늄 화합물과의 반응에 관하여는 1937년 H. H. Willard 와 N. K. Tang [3]에 의하여 보고된 이래 Fujita 등[5]에 의한 알루미나 수화물질의 합성, R. C. Cornilsen 등[12]에 의한 염기성 황산알루미늄의 균일침전, R. L. Coble 등[11]에 의한 알루미늄 용액으로부터 고순도 알루미나합성 등의 연구가 보고되어 있다.

본 연구는 암모늄명반과 요소와의 균일침전반응을 수열반응시켜 베마이트의 합성조건을 규명한 것이다.

2. 실험

2. 1. 반응장치

반응장치로는 Parr Instrument 사 제품의 교반식 고압반응장치를 사용하였다. 반응용기의 용량은 2L이고, 반응온도는 주어진 온도에서 자동온도 조절장치로 ± 5 °C로 조절하였다.

2. 2. X-선 회절분석 장치

반응생성 침전물의 동정에는 일본의 Rigaku Denki 사 제의 X-선 회절분석장치(Geiger Flex Model III-A)로 Cu Kα 선(Ni Filter)을 사용하였다.

2. 3. 전자현미경

반응생성 침전물의 모양과 치수의 관찰에는 일본의 Akasi 사 제의 주사형 전자현미경(Model ASI DS-30)을 사용하였다.

2. 4. 입도분석 장치

반응생성 침전물의 입도 측정에는 일본의 Horiba 사 제의 입도분석 장치(Model CAPA-700)를 사용하였다.

2. 5. 시약

암모늄명반[(NH₄)₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24H₂O]과 요소는 일본의 Junsei 화학사제의 시약 특급을 사용하였다.

2. 6. 실험방법

암모늄명반과 요소와의 반응은 Table 1에 나타낸 몰비에 따라 암모늄 명반과 요소와의 몰비를 1:2로부터 1:5로 변경시키면서 각각 일정량씩 취하여 고압반응 장치의 봄베 내통의 파이렉스비이커에 넣는다. 물 500 ml를 가하여 용해한 다음 파이렉스비이커를 고압반응 장치 봄베에 넣는다. 반응은 100~250 °C, 반응 시간은 30 분~2 시간 사이에서 주어진 조건으로 반응시켰다. 단 100 °C에서는 반응 시간을 20 시간으로 하였는데, 이는 예비시험에서 2 시간의 반응으로는 침전물이 생기지 않았고, 8~10 시간 이후부터 침전물이 생기기 시작하여 20 시간에서 반응이 끝나는 것으로 반응액 중의 알루미늄 분석결과로 확인되었기 때문이다.

반응생성 침전물을 거른 다음 물로 씻고 100 °C에서

Table 1. Amounts and Mole Ratio of Alum to Urea

Mole ratio (Alum:Urea)	1:2	1:3	1:3.5	1:4	1:5
Amount(g)	Alum	46	46	46	46
	Urea	6	9	10.5	12
		15			

3시간 건조하였다. 건조한 반응생성 침전물은 화학분석으로 화학성분을 분석하고, X-선 회절분석으로 침전물을 동정하고, 주사형 전자현미경으로 침전물의 모양과 크기를 관찰하고, 입도분석장치로 입도 분포를 시험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 반응온도 및 반응시간의 영향

암모늄명반과 요소와의 수열균일 침전반응에 대한 반응온도의 영향을 검토하고자 암모늄명반에 대하여 요소의 첨가량을 몰비로 1:4, 반응시간을 2시간으로 일정히 하고, 반응온도를 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C로 변경시키면서 반응시켰다. 단 100 °C에서는 20시간 반응시켰다. 반응생성 침전물은 X-선 회절분석, 화학분석, 전자현미경관찰 등으로 검토하였다.

반응생성 침전물의 X-선 회절도를 Fig. 1에 나타냈다. 100 °C의 반응생성 침전물의 X-선 회절도는 무정형을 나타내고 있으며, 150 °C의 것은 결정이 잘 발달하지 않은 베마이트 결정의 peak, 그리고 200 °C와 250 °C의 것은 결정이 잘 발달된 베마이트 결정의 peak만을 나타내고 있다.

반응생성 침전물의 모양을 관찰한 Fig. 2의 전자현미경 사진을 보면 100 °C의 것은 2 μm 정도 크기의 구상입자가 주체이며, 150 °C의 것은 구상입자와 구

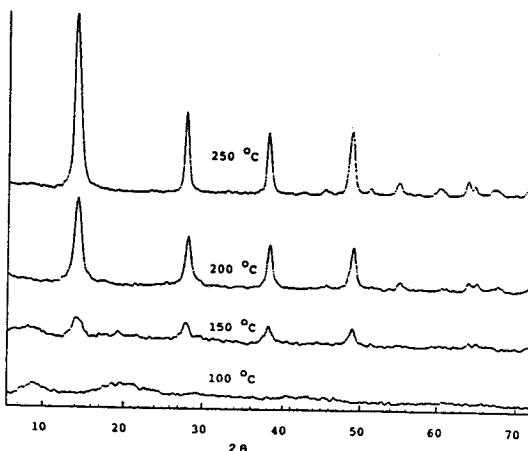


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of precipitates obtained at various reaction temperature.

상입자가 깨어져 생긴 것으로 여겨지는 부정형의 입자가 섞여있는 혼합입자로 구성되어 있고, 200 °C와 250 °C의 것은 밤송이 모양의 입자와 이들이 깨어져 생긴 것으로 여겨지는 부정형의 입자들이 섞여 있는 것을 볼 수 있다.

또한 각 온도에서 생성된 침전물의 화학분석 결과를 Table 2에 나타냈다. 100 °C에서 황산염이 7.6%, 150 °C에서 1.6% 그리고 200 °C와 250 °C에서는 없는 데, 이는 100 °C와 150 °C의 반응생성 침전물은 황산염이 존재하며 200 °C와 250 °C의 침전물은 황산염이 없음을 나타내는 좋은 증거이다.

이상의 X-선 회절분석, 전자현미경관찰 및 화학분석의 결과를 종합하여 검토하여 보면 100 °C의 구상침전물은 X-선 회절분석으로 무정형이며 화학분석 결과로는 황산염이 존재하고 있는데, R. L. Coble 등 [5]은 이 침전물은 수화황산 알루미늄(Aluminum sulfate hydrate)이라 하였다. 본 연구에서는 구상의 반응생성 침전물은 화학분석 결과로부터 Al₂O₃ 50.6%, SO₃ 7.6%, H₂O 41.8%로 구성된 무정형의 수화황산 알루미늄으로 추정된다. 150 °C의 반응생성 침전물은 X-선 회절도상으로는 결정이 잘 발달되지 않은 베마이트 결정이나 전자현미경 관찰로는 구상과 부정형의 두 종류의 입자가 혼재하여 있고, 화학분석 결과 황산염이 있는 것으로 보아 무정형의 구상의 수화황산 알루미늄과 베마이트의 혼합물로 추정된다. 200 °C와 250 °C의 것은 X-선 회절도에서 결정이 잘 발달된 베마이트 결정의 peak만을 나타내고 있으며, 전자현미경 관찰에서는 구상의 입자는 완전히 없어지고 부정형의 입자만이 있고, 화학분석 결과 황산염이 없는 것으로 보아 베마이트만이라고 추정된다. 또한 강열감량이 200 °C와 250 °C에서 각각 16.3%와 16.2%로 순수한 베마이트의 이론 강열감량 15.0%에 비하여 조금 많은 값을 나타내고 있는데, 이는 베마이트의 수소결합층에 과잉의 물이 들어 있거나[9] 또는 표면에 흡착된 물[10]에 의한 것으로 생각된다.

또한 베마이트의 생성에 미치는 반응시간의 영향을 검토하고자 암모늄명반과 요소와의 몰비를 1:4, 반응온도를 200 °C로 일정히 하고, 반응시간을 0.5, 1, 2시간으로 변경시키면서 반응시켰는데 0.5시간 이상의 반응시간에서는 베마이트가 생성됨을 X-선 회절분석과 화학분석으로 확인하였다.

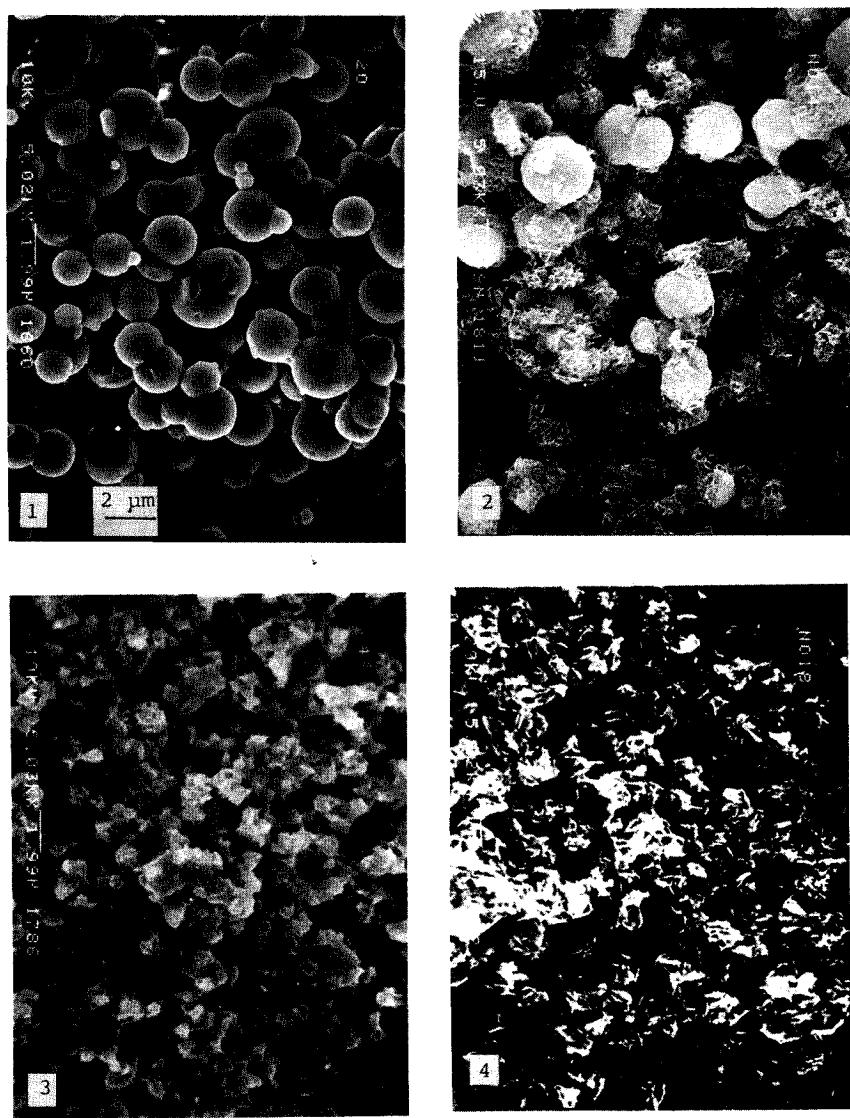


Fig. 2. SEM photographs of precipitates obtained at various reaction temperature. (1) : 100 °C (2) : 150 °C (3) : 200 °C (4) : 250 °C

3. 2. 요소 첨가량의 영향

암모늄명반과 요소와의 반응에 미치는 요소첨가량의 영향을 검토하기 위하여 암모늄명반에 대한 요소의 첨가량을 몰비로 1:2, 1:3, 1:3.5, 1:4, 1:5로 변경시키면서 200 °C에서 각각 2시간 반응시켰다.

반응시 요소첨가량의 변화에 따라 Autoclave의 압력은 첨가량의 몰비가 1:2, 1:3에서 220 psi였고,

1:3.5, 1:4, 1:5에서는 230 psi로 몰비 변화에 따라 크게 변화하지 않았다.

반응생성 침전물에 대한 X-선 회절도를 Fig. 3에, 그리고 전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타냈다. X-선 회절도로 부터 몰비가 1:3.5, 1:4, 1:5에서는 베마이트 결정만의 peak 가 나타나 있고, 1:3에서는 베마이트 결정의 peak 와 미지의 peak 들을 볼 수 있

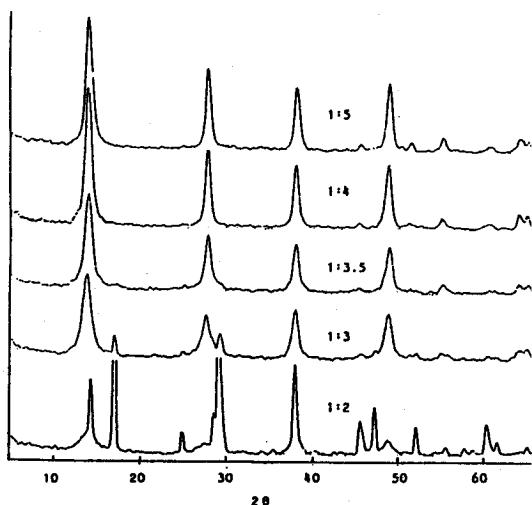


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of precipitates obtained at various mole ratio of alum to urea.

다. 미지의 peak들은 동정 결과 수화황산알루미늄 ($\text{Aluminum sulfate hydrate, } 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ [6], $\text{Al}_6\text{O}_9 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ [8])들과 염기성 황산알루미늄 [Basic aluminum sulfate, $(\text{H}_2\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$][7] 결정들의 혼합물로 확인되었으며, 1:2에서는 수화황산알루미늄 ($\text{Aluminum sulfate hydrate, } 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, $\text{Al}_6\text{O}_9 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)들과 염기성 황산알루미늄 [Basic aluminum sulfate, $(\text{H}_2\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] 결정들의 혼합물로 확인되었다. X-선 회절분석 만으로는 1:3.5, 1:4, 1:5에서는 베마이트만이 생성되고 1:3에서는 베마이트와 수화황산 알루미늄과 염기성 황산알루미늄들의 혼합물이 생성되며, 1:2에서는 수화황산 알루미늄과 염기성 황산알루미늄들이 혼재하는 혼합물이 생성되는 것으로 추정된다. 반응생성 침전물에 대하여 황산염(SO_4^-)과 강열감량을 분석하여 그 결과를 나타낸 Table 2로부터 반응물의 물비가 1:4와 1:5인 경우에는 황산염이 없고, 1:2, 1:3, 1:3.5에서는 각각 11.2%, 3.8%, 2.6%를 나타내고 있음을 볼 수 있다. X-선 회절분석 결과로는 1:3.5에서 베마이트 결정의 peak만이 나타나 있으나 화학분석 결과에서 황산염이 있는 것으로 보아 아주 적은 양의 수화황산알루미늄과 염기성 황산알루미늄이 혼재하고 있음을 알 수 있다. 또한 강열감량의 시험 결과로부터 반응물의 물비가 1:4와 1:5인 경우 베마이트의 이론 강열감량인 15.0%에 가까운 약 16%를 각각

나타내고 있음을 볼 수 있어 반응물비가 1:4 이상에서는 베마이트만이 생성됨을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 암모늄명반과 요소와의 수열균일 침전반응은 다음 3.3에서 추정하는 바와 같이 암모늄명반 1몰과 요소 3몰이 반응하여 베마이트가 생성된다고 생각되나 다음과 같은 이유로 이론양보다 많은 양의 요소가 요구된다.

암모늄명반에 대한 요소의 첨가량을 추정이론 몰비 이하인 1:2로 하였을 때는 반응 종료시 반응액의 pH가 2.0이었는데 이는 요소의 가수분해에 의하여 발생하는 OH^- 의 양이 Al^{3+} 과 반응하기 부족하여 나타난 현상이며, 이로 인하여 수화황산알루미늄과 염기성 황산알루미늄의 혼합물이 생성된다고 생각된다. 암모늄명반에 대하여 요소의 첨가량을 1:3과 1:3.5로 하였을 때는 Al^{3+} 과 반응하는 데 필요한 OH^- 의 양은 되나 암모늄명반과 요소용액의 pH가 3.2로 Al^{3+} 이 반응할 수 있는 pH로 올리는데 필요한 양의 OH^- 가 부족하여 반응종료후의 pH는 각각 5.0과 5.2로 되여 베마이트가 생성되면서 적은 양의 수화황산 알루미늄과 염기성 황산알루미늄이 생성되는 것으로 생각된다. 또한 첨가량의 몰비를 1:4와

Table 2. Analysis of Precipitates

temp.(°C) item(%) mole ratio (alum:urea)	100	150	200	250	
1 : 2	Al_2O_3	—	44.2	52.5	61.3
	SO_3	—	29.3	11.2	5.3
	1 g.loss	—	55.8	47.5	38.7
1 : 3	Al_2O_3	50.1	63.8	76.5	81.1
	SO_3	7.9	5.7	3.8	3.4
	1 g.loss	49.9	36.2	23.5	18.9
1 : 3.5	Al_2O_3	50.5	68.5	80.8	83.0
	SO_3	7.5	4.5	2.6	1.5
	1 g.loss	49.5	31.5	19.2	17.0
1 : 4	Al_2O_3	50.8	73.1	83.7	83.8
	SO_3	7.6	1.6	N.D.	N.D.
	1 g.loss	49.2	26.9	16.3	16.2
1 : 5	Al_2O_3	50.5	79.1	83.9	83.7
	SO_3	7.7	1.5	N.D.	N.D.
	1 g.loss	49.5	20.9	16.1	16.3

1:5로 한 경우는 반응종료 후 반응액의 pH가 각각 7.4와 7.5인 것으로 보아 요소의 가수분해에 의하여 생긴 OH⁻의 양이 Al³⁺과 반응하기 충분하여 베마이트만이 생성되는 것으로 생각된다.

3. 3. 암모늄명반과 요소와의 수열균일반응 고찰

암모늄명반과 요소는 다음과 같이 수열균일반응을

한다고 설명할 수 있다. 수용액의 요소는 아래와 같이 가수분해하여 침전체 OH⁻를 생성하고 Al³⁺과 수열 반응을 하여 베마이트를 생성한다.



암모늄명반과 요소수용액의 수열균일 침전반응에 있

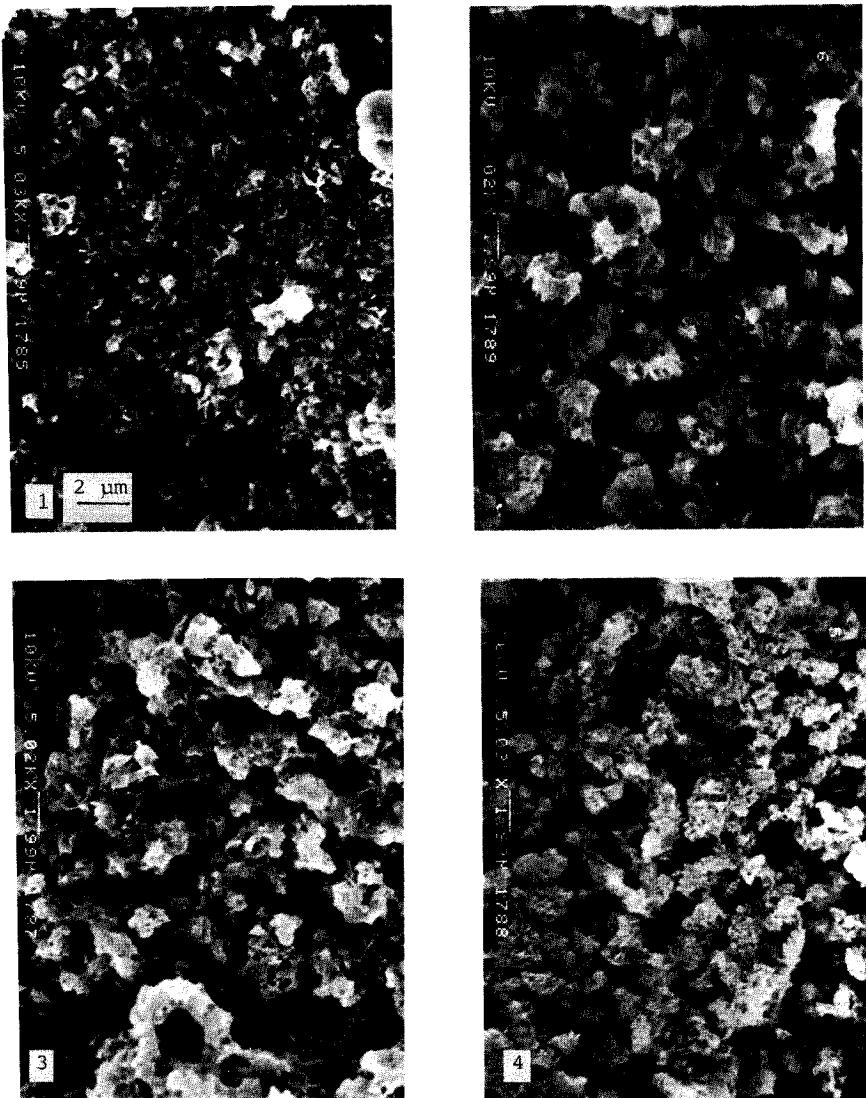


Fig. 4. SEM photographs of precipitates obtained at various mole ratio of alum to urea. (200 °C) (1) 1:3
(2) 1:3.5 (3) 1:4 (4) 1:5

어서 반응종료 후 반응용액의 pH가 7 이상인 경우는 베마이트만이 생성되고, 7 이하인 경우는 수화황산알루미늄과 염기성 황산알루미늄이 생성되는데 이는 Al^{3+} 이 베마이트로 되기 충분한 양의 OH^- 가 필요함을 나타내는 것으로 생각한다.

또한 반응온도에 따라 Autoclave의 압력은 큰 차를 나타내서 암모늄명반에 대한 요소의 첨가량이 1:4인 경우 100 °C에서는 거의 나타나지 않았고, 150 °C에서 70 psi, 200 °C에서 230 psi, 250 °C에서 590 psi를 나타냈는데 100 °C의 극히 낮은 압력에서는 중간물로 무정형의 수화황산 알루미늄이 생성되고, 230 psi, 590 psi 같이 높은 가압수열반응에서만 베마이트가 생성되는 것으로 생각된다.

수열반응 온도와 반응물간의 몰비에 따른 반응생성 침전물과의 관계를 Fig. 5로 나타낼 수 있다. Fig. 5로부터 암모늄명반과 요소와의 몰비가 1:4 이상, 그리고 반응온도가 200 °C 이상이면 베마이트만이 합성됨을 알 수 있다.

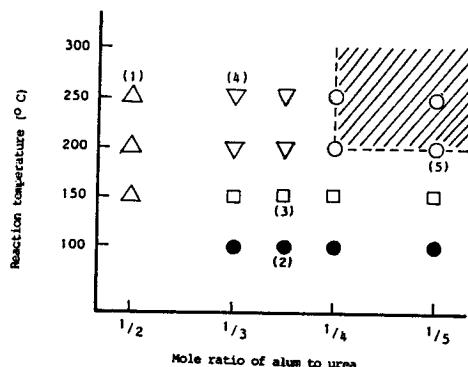


Fig. 5. Synthetic region of Boehmite by hydrothermal homogeneous precipitation reaction of alum with urea.

- (1) : Aluminum sulfate hydrate + Basic aluminum sulfate
- (2) : Spherical aluminum sulfate hydrate
- (3) : Spherical aluminum sulfate hydrate + Boehmite
- (4) : Basic aluminum sulfate hydrate + Aluminum sulfate hydrate + Boehmite
- (5) : Boehmite

3. 4. 베마이트 입자의 크기

반응조건에 따른 생성 베마이트 입자의 크기를 검토하고자 반응시간을 1시간, 2시간, 반응온도를 200 °C, 250 °C, 반응물의 농도를 0.1, 0.2 mol/l로 변경시키면서 반응시켰는데 실험한 조건의 범위에서 입자의 크기는 0.7–5 μm 범위로 반응조건의 영향을 거의 받지 않았고, 2–4 μm 크기의 입자가 60–90 %로 주체를 이루고 있었으며, 입도 분포는 대단히 좁았으며, 대표적인 입도분석결과를 Fig. 6에 나타냈다.

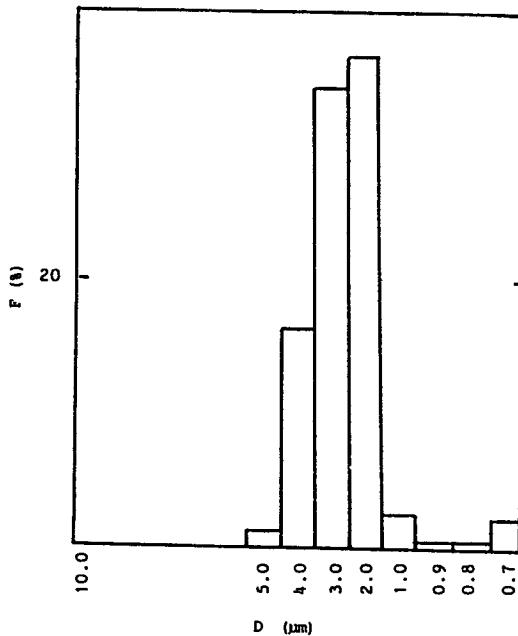


Fig. 6. Distribution of particle size.

4. 결 론

1. 암모늄명반과 요소와의 반응은 다음의 3 단계로, 첫째 단계로는 100 °C에서 구상의 무정형 수화황산알루미늄이 생성되고, 둘째 단계로는 150 °C에서 무정형 수화황산 알루미늄의 베마이트화 반응이 일어나고, 셋째 단계로는 200 °C 이상에서 베마이트 생성반응이 완료된다.
2. 베마이트의 생성반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{AlOOH} + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{CO}_2$
3. 베마이트의 합성은 암모늄명반과 요소와의 몰비가 1:4 이상, 반응온도 200 °C 이상, 반응시간 0.5 시간 이상이면 이루어진다.
4. 합성된 베마이트는 치밀하고 침강성과 여과성이 우수하며, 입자의 크기는 2~4 μm 이 주체로 입도분포가 좁다.

참 고 문 헌

1. G. Yamaguchi et al., *J. Ceram. Assoc. Japan*, **74**, 84(1966).
2. 長崎誠三, 热分析實驗技術人門(第2集), 102, 真空理工株式會社, 日本(1982).
3. H. H. Willard and N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190(1937).
4. R. C. Warner, *J. Biol. Chem.*, **142**, 705(1942).
5. K. Fujita, K. Matsuda and I. Kayama, *Yogyo-Kyōkai-Shi*, **83**, 586(1975).
6. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Card No. 12-146.
7. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Card No. 16-409.
8. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Card No. 12-144.
9. 長崎誠三, 热分析實驗技術人門(第2集), 105, 真空理工株式會社, 日本(1982).
10. 김종택, 김명철, 남우현, *화학공학*, **25**, 229(1987).
11. J. E. Blendell, H. K. Bowen and R. L. Coble, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 797(1984).
12. B. C. Cornilsen and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 1199(1979).