

## 알루미늄 에칭폐액으로부터 침전법에 의한 순수 알루미나분말의 회수

金基浩, 姜秉徹\*

충북대학교 공과대학 재료공학과

\*동 대학원생

### Recovery of Pure Alumina Powder from the Wasted Aluminum Etching Solution by Precipitation Method

Ki Ho Kim, Byung Chul Kang

Dep't. of Materials Engineering

Chung Buk National University

Cheong Ju, 360-763, KOREA

#### Abstract

A recovery process of pure alumina powder from the wasted aluminum etching solution of electrolytic condenser works was studied. The possibility of this process was considered in the basis of thermodynamic data and physico-chemical properties for the recovered materials were tested.

In order to obtain pure alumina,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$  in the solution as impurities were solvent-extracted, respectively, and then,  $Al^{3+}$  was precipitated by changing the pH of the solution. As the results, more than 99.9% of  $Al^{3+}$  in the solution was recovered by the precipitation method. The weight of the precipitate was reduced to about 65 wt.% of the original one by calcination and the sizes of the recovered powders were in order of 3-5 $\mu$ m. The precipitates were transformed to  $\alpha$ - $Al_2O_3$  at the calcination temperature about 1200 $^{\circ}C$ .

#### 1. 서 론

알루미나는 알루미늄제련의 원료로서 뿐만 아니라 내화물의 원료로서 사용된 역사가 길고, 최근에는 고순도화시켜 전자재료로서도 용도가 개발되어 있다.

그러나 알루미나의 주된 자원인 Bauxite는 지각 중 특정지역에 편재되어 있고 품위도 갈수록 낮아지고 있으므로, 근래에는 Bauxite 이외의 광물로부터 알루미나를 추출하려는 연구들이 행하여지고 있다. 우리나라에도 고품위 등 알루미나 함유 광물이 많이 있으나 경제적으로 순수 알루미나를 얻는다는 적합하지 못하며, 따라서 거의 전량을 외국으로부터 수입해 들여오고 있는 실정으로 이를 국산화할 경우 약 3000만\$/년의 수입대체효과가 있을 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup>

한편, 알루미늄성분을 함유하는 산업폐액은 알루미늄샷시 및 전해콘덴서 제에서의 에칭 및 양극산화 공정에서 배출되며, 배출sludge는 일반적으로 0.

5% 이하의 고체성분을 함유하므로 1 kg의 알루미늄 처리로 약 600 kg의 sludge가 생성되며, 폐액 중의  $Al^{3+}$  함유량은 전해콘덴서 에칭폐액의 경우 비교적 고농도로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 그런데 전해콘덴서용 알루미늄박에는 전기화학적 특성 향상을 위하여 Cu 등과 같은 합금원소를 가해주며, 이 성분도 에칭공정에서 용해되어 용액 중에 축적될 것으로 생각되고, Fe성분도 주위환경으로부터 용이하게 혼입되므로 이들을 제거하기 위한 처리를 행해야 한다. 이것과 관계되는 연구로서 Hino 등<sup>3)</sup>은 광석의 산성침출액으로부터 철과 알루미늄을 분리하여 순수알루미나를 얻는 연구를 수행하였으며, Kerosine에 20vol. %의 Tri-Butyl Phosphate(이하TBP라 함)추출제를 사용하였을 때 철이온의 추출효과가 좋았음을 보고하였다. G.M.Ritcey 등<sup>4)</sup>에 의하면 KELEX100 (7-(4-ethyl-1-methyl octyl)-8-hydroxy quinoline)은 낮은 pH용액에서 동을 추출할 수 있음을 이론적으로 제시하였다. 佐貫 등<sup>2)</sup>은 전해콘덴서 에칭폐액의 강산성용액 중에서 철성

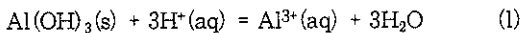
본의 분리가 가능한 Amberlite LA-1 (N-5, 5, 7, 7-tetram ethylocten-2-y 1-1, 1, 3, 3, 5, 5-hexamethylhexylamine) 등을 사용하여 우선 Fe성분을 분리하였다. 그 후 Al성분의 추출에 VA10(aliphatic mono carboxylic acid; 이하 VA10이라 함)을 사용하여 용매추출을 시도하였다.

한편 국내의 연구동향으로 차 등<sup>5)</sup>이 Bauxite의 습식 산처리에 의한 알루미늄 분체의 제조에 관한 연구로서 침출조건에 따른 회수율 및 결정성상과 불순물에 대한 내용을 다루고 있으며, 孫 등<sup>6)</sup>은 고령토로부터 염산침출에 의한 염화알루미늄의 제조에 있어 침출율과 침출조건, 반응차수, 활성화에너지 등을 구하였다. 洪 등<sup>7)</sup>은 침전법으로 제조한 알루미늄분말의 특성조사로서 수산화알루미늄의 성상과 소결거동에 관하여 연구하였다.

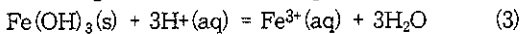
따라서 본 연구에서는 유기용매추출제를 이용하여 에칭폐액중에 공존하는 Cu, Fe, Al성분간의 분리 특성을 알아내고, 잔류 수용액으로부터 Al성분을 침전시켜 회수하는데 있어 회수율에 미치는 침전조건의 영향을 조사하고자 하였으며, 회수물의 물성 및 하소과정을 연구하여 얻어진 결과를 보고하고자 한다.

## 2. 열역학적 근거

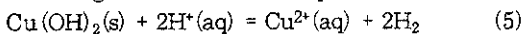
에칭폐액에 공존하는 금속이온들의 수산화물 생성 반응 및 그 평형조건을 J. A. Dean의 저서<sup>8)</sup>에 기재된 열역학데이터를 기초로 산출하면, 25℃에서는 (1)~(6)식과 같이 나타낼 수 있다.



$$\log a_{\text{Al}^{3+}} = 9.66 - 3 \text{pH} \quad (2)$$



$$\log a_{\text{Fe}^{3+}} = 4.83 - 3 \text{pH} \quad (4)$$



$$\log a_{\text{Cu}^{2+}} = 9.2 - 2 \text{pH} \quad (6)$$

따라서 용액의 pH와 에칭폐액 중에 잔존하는 금속이온농도 사이에는 정비례적 관계가 있으며 알루미늄이온은 활량을 ppm단위 정도로 적게하려고 할 경우에 용액의 pH = 5.22이어야 한다. 한편 이 pH 값에서 용액중에 공존하는 Cu이온의 활량은  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-1.24}$ 이고, Fe이온의 활량은  $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-10.83}$ 로 계산되므로 공존하는 Fe이온은 거의 전부 가수분해하여 수산화물을 생성하고 Cu이온은 공침되어 수산화알루미늄 중에 혼입될 것으로 예상된다. 따라서 침전법에 의하여 알루미늄성분을 회수하고자 할 때는 미리 불순성분이온들을 제거시켜 주어야 한다.

## 3. 실험

### 3-1. 시료의 분석

에칭폐액 및 각 처리단계의 수용액중에 함유된 Al, Cu 및 Fe성분의 농도는 원자흡광법에 의하여 정량하였으며,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $\text{BaSO}_4$ 로서 중량법에 의하여, 또한  $\text{Cl}^-$  농도는 Volhard법에 의하여 각각 정량하였다.

국내 H社로부터 에칭폐액 시료를 얻어 이를 분석하여 <표 1>과 같은 결과를 얻었다. Cu 및 Fe성분 함량은 각각  $3.5 \times 10^{-6}$  및  $6.9 \times 10^{-6}$  mol/l 정도로 적지만 Al성분의 함량은 1.5 mol/l 이므로 무시할 수 없는 농도이다.

Table 1. Contents of various ions in the wasted etching solution.

Component	Al	Cu	Fe	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	Free $\text{Cl}^-$
Conc. (mol/l)	1.5	$3.5 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$	0.2	6.14	3.6

한편 전해콘덴서용 Al박판의 조성을 분석한 결과 <표 2>와 같았다.

Table 2. Composition of Al foil for condenser.

Element	Al	Cu	Fe	Si	Zn	Mn	etc.
Conc. (ppm)	balance	38	8	6	1	1	1)

<표2>에서 Al박판 중 Cu 및 Fe는 ppm단위로 함유되어 있으며 그 단극전위가 높아 에칭시 용출되기는 어려울 것으로 생각되지만, <표1>에서 Cu 및 Fe성분이 포함된 결과는 연속적인 에칭작업으로 불순금속성분들이 에칭액에 축적되었거나, 에칭원액, 장치 및 주위로부터 용해 및 혼입되었기 때문이라고 생각된다.

### 3-2. 불순물성분의 용매추출에 의한 제거 및 알루미늄성분의 회수

알루미늄 에칭폐액 중에 존재하는  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Cu}^{2+}$ 의 분리추출을 위하여 용매추출을 행하였으며, 20vol. % TBP 및 20vol. % KELEX100을 Kerosine 및 Benzene으로 희석시킨 유기용매를 에칭폐액과 섞은 후 25℃로 유지된 항온조에서 20분간 심하게 교반시켰다. 그런다음 靜置시켜 油相과 水相을 분리시키고 水相을 채취해서 수용액 중에 잔존하는  $\text{Fe}^{3+}$  및  $\text{Cu}^{2+}$  농도를 원자흡광법에 의해 정량했다. 유기상으로 추출된 이온농도는 초기 수용액상의 농도와 완

존하는 농도와 차이로서 구했다. 추출시 수용액상의 pH는 NaOH를 이용하여 조절하여 추출물에 미치는 용액의 pH의 영향을 조사하였다.

한편, 알루미늄성분의 침전회수 관계를 조사하기 위하여 용매추출 후의 일정량의 에칭폐액을 자석교반기를 사용하여 25℃를 유지하며 공기 중에서 교반시키면서 NH<sub>4</sub>OH, NaOH 등을 침전제로 사용하여 pH변화에 따라 침전물을 얻었다. 이 침전물을 여과한 후 Cl<sup>-</sup>과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>을 제거하기 위하여 가열된 증류수로서 세척하였으며 AgNO<sub>3</sub>용액과 BaCl<sub>2</sub>용액을 사용하여 AgCl 및 BaSO<sub>4</sub> 침전반응이 일어나지 않을 때까지 반복하였다. 세척 후 110℃의 오븐에서 48시간동안 건조시켜 오븐건조된 시료를 얻거나, 침전물을 -40℃까지 동결시킨 다음 진공도 0.6 torr로 24시간 동안 유지하여 동결건조된 시료를 얻었다. 또한 침전물을 증류수에 분산시킨 후 가압분무기를 사용하여 300℃로 가열된 전기가열판 위에 분무시켜 분무건조된 시료를 얻었다.

3-3. 침전물의 물성 측정

얻어진 수산화알루미늄의 탈수온도 및 알루미늄산화물로의 하소온도 등 열적거동을 알아보기 위해 T. G., D. T. A. 시험을 했다. 사용조건은 공기 중에서 20℃/min의 승온속도로 1400℃까지 측정하였다.

또한, 침전제 및 하소온도에 따른 침전물의 상변화를 관찰하기 위하여 회절각 ( $2\theta$ ) 20°~60° 범위에서 X-선 회절분석을 하였다. 회수된 침전물의 입도분포는 오븐건조, 동결건조, 분무건조된 각 시료를 증류수와 글리세린의 비율이 1:1인 분산매에 넣어 초음파 발진기를 이용하여 24시간 분산시킨 후에 측정하였다. 그리고, 건조조건에 따라 얻어진 각 시료의 입자크기 및 형태를 알아보기 위해 주사전자현미경

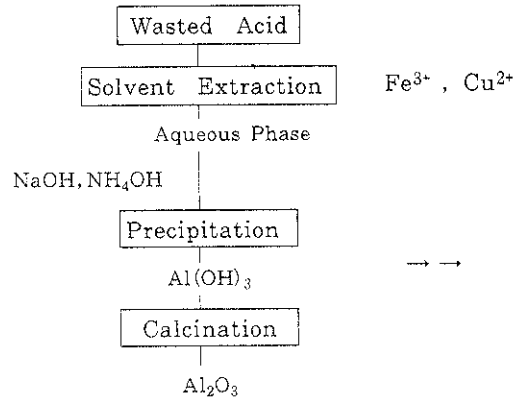


Fig.1 Flowsheet for the recovery of pure alumina from the wasted aluminum etching solution.

Table 3. Extraction ratio of metal ions by various solvent.

Solvent Element Diluent Ratio of O/A	T B P			K ELEX 100		
	Fe <sup>3+</sup>		Al <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>		Al <sup>3+</sup>
	kerosine	kerosine	kerosine benzene	kerosine	kerosine	kerosine benzene
1 : 1	96 %	94 %	0 %	93 %	95 %	0 %
1 : 5	93	91	0	90	92	0
1 : 10	91	88	0	86	90	0
1 : 20	87	81	0	85	90	0
1 : 30	84	73	0	77	84	0
1 : 40	79	56	0	66	76	0

으로 관찰하였다.

<그림 1>은 위의 실험순서를 계통도화한 것이다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4-1. 용매추출에 의한 철 및 구리성분의 분리제거

불순성분들을 용매추출에 의해 추출제거한 결과로서 추출제 및 유기상(oil phase)에 대한 수상(aqueous phase)의 체적비 즉 O/A비가 Fe, Cu 성분의 추출에 미치는 영향을 <표 3> 및 <그림 2>에 나타내었다. 전체적으로는 추출용매의 종류에 관계없이 O/A비 1:1에서 1:40으로 작아질수록 추출율은 약 95%~55%정도까지 점차적으로 감소되는 경향을 보였다. 또한 동일한 추출제에 있어서 회석제의 차이에 따른 추출율의 변화는 적었으나 O/A비가 작아질수록 그 차이는 커져 갔으며, 특히 철성분의 추출에 있어서 동유를 사용하였을 때가 벤젠의 경우보다 O/A비 1:40에서 회수율이 20%이상 큰 것을 알 수 있었다. Cu성분에 대하여는 20vol.% KELEX100으로서 O/A비 1:1~1:20 까지 90% 이상의 추출율을 나타내었다. 한편, 어느 경우의 용매추출에서도 Al성분의 추출율은 무시해도 될 정도로 낮았다.

<그림3>은 에칭폐액의 pH변화에 대하여 추출제 및 회석제의 종류에 따른 추출율의 변화를 나타낸 것이다. 에칭폐액의 pH가 높아짐에 따라서 추출율이 증가함을 알 수 있다. 또한 회석제의 종류에 따른 추출율의 변화는 작지만 용액의 pH가 높아질수록 그 차이가 커짐을 알 수 있다. 이외에도 기초실험에서 공정의 간단화 및 상승효과의 존재 여부를 알기 위하여 TBP 와 KELEX100을 혼합하여 철 및 동성분을 동시에 추출제거하려고 시도하였으나 추출율은 도리어 감소되는 경향을 나타내었으며, M. I. Stefanakis등<sup>9)</sup>이 철분의 제거에 사용한 VA10, C. G. Robinson 등<sup>5)</sup>이 동 침출액 중의 Cu<sup>2+</sup>를 추출하는데 사용한 LIX64N( hydroxy aromatic oximes과 α hydroxy aliphatic oximes의 혼합물), M. A. Hughes 등<sup>10)</sup>이 동의 산성침출액에 사용한 20vol. %의 LIX64N, 혹은 P5100(5-nonylsalicyl aldoxime), D2EHPA (di- 2-ethyl hexyl phosphoric acid), PC-88A(2-ethylhexyl phosphoric acid, mono-2-ethylhexyl ester) 등의 추출용매를 사용하여 보았는데 VA10의 경우에는 동유로 회석하였을때 pH가 높아질수록 Al의 추출율이 40%정도에 달했다. 이것은 Al의 추출율이 pH가 높아질수록 높아진다는 佐貫의 결과<sup>2)</sup>와 일치하며, 따라서 불순성분 제거용으로는 사용할 수 없었다. D2EHPA와 PC-88A의 경우에는 Fe 및 Cu성분의 추출율이 50%미

만으로 낮았다. 따라서 본 실험에선 제외시켰다.

D. S. Flett<sup>11)</sup>에 의하면, 혼합용액중에 공존하는 다원계 금속성분간에 상호작용이 없다고 가정할때 용매추출제 RH에 의한 n가금속 M<sup>n+</sup>의 추출평형 및 겉보기 평형정수 Kxm은 다음 식으로 주어진다.

$$x(M^{n+}) + x(1+m/n) (RH)_{org} = (mR_n \times mRH)_{x,org} + nxH^+ \quad (10)$$

$$Kxm = \frac{[(MR_n, mRH)_{x,org}][H^+]^{n,x}}{[M^{n+}]^x [RH]^{x(1+m/n)}} \quad (11)$$

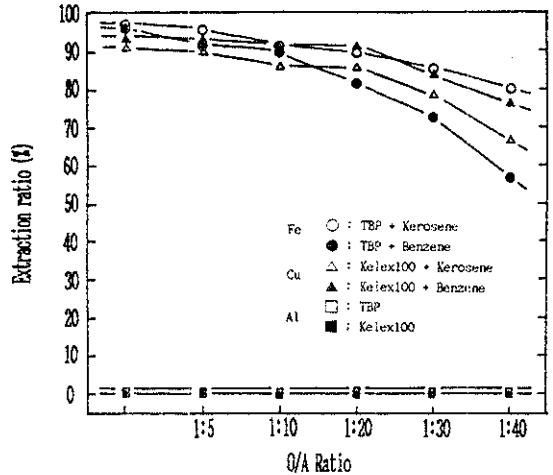


Fig. 2 Extraction ratio of metal ions from the wasted etching solution at 25°C by various extractants and diluents.

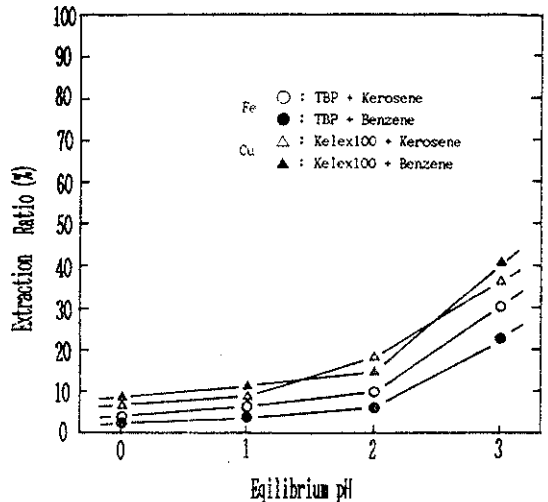


Fig. 3 Effect of solution pH on the extraction ratio of metal ions by TBP and Kelex100.

여기서  $x$ 는 평형추출종의 증합도,  $m$ 은 평형추출종에 용매화하는 카본산분자수,  $Kxm$ 은 반응의 겉보기 평형정수,  $org$ 는 유기상이다. 佐貫 등<sup>12)</sup>에 의하면 일반적으로 카본산에 의한 금속이온의 추출은  $Fe^{3+} > pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Na^+$ 순서에 따라 진행된다. 즉,  $Cu/Fe$ 의 농도비가 작은 조건에서는 처음에  $Fe$ 만의 추출이 일어나고 이어서  $Cu$ 의 추출이 진행된다고 보고되어 있다. 이러한 거동은 수상의 초기 pH값 1.5이하에서 두드러지게 나타나며, 음이온의 종류와는 관계없는 것으로 주장되었다. 따라서, 본 실험에서 사용한 강산성 에칭폐액에서는 동일한 용매추출제로서  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ 를 제거하기 위하여 O/A비를 크게하면  $Fe^{3+}$ 가 우선적으로 추출되고 뒤이어  $Cu^{2+}$ 가 추출될 것으로 예상되지만 추후의 분리회수를 위하여 별도의 용매추출제를 이용하는 것이 유리하다 하겠다.

4.2 수산화알루미늄의 침전에 의한 회수

〈그림4〉는 일정량의 에칭폐액으로부터 pH변화에 따라서 회수되는 침전물의 량을 나타낸 것이다. pH 4이하에서와 pH 10이상에서는 침전이 거의 생기지 않았으며 pH 6 ~ 7 사이에서 가장 많은 침전

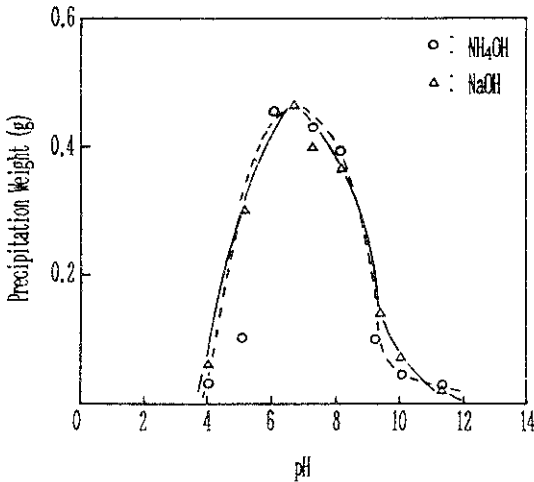


Fig. 4 Effect of solution pH on the precipitation weight from the etching solution of 10ml.

량을 나타내었다. 이는 음이온이 염기성인 물질의 용해도는 어느 정도 용액의 pH에 영향을 받는 일반적인 현상에 따라 에칭폐액이 산성이기 때문에 pH 5 이하에서는  $Al(OH)_3$ 의 용해도가 증가되는 것으로 생각된다. 또한 알루미늄은 높은 pH에서  $AlO_2^-$ 의 음이온으로서 용해되는 것은 잘 알려진 사실이다. 따라서 pH 6~7 사이에서 침전량이 가장 많았다고 생각되며  $Al(OH)_3$ 는 약염기성물질로 알려져 있다.

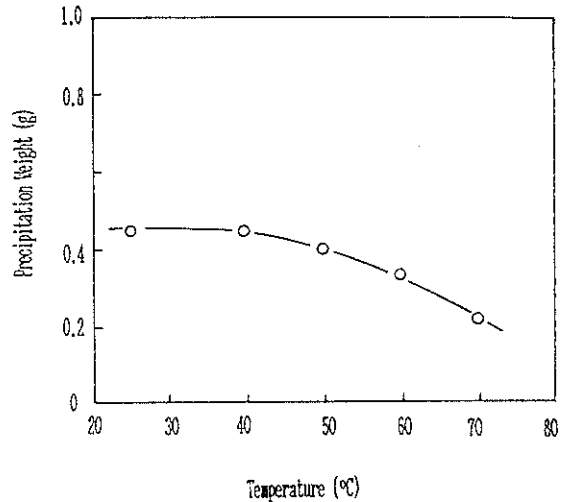


Fig. 5 Effect of solution temperature on the precipitation weight from the etching solution of 10m.

한편, 용액의 온도가 알루미늄성분의 회수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여  $Al^{3+}$  1mol/l용액 10ml에 대하여  $NH_4OH$ 로 침전시킬 때 25~75°C의 온도범위에서 침전량을 측정한 결과를 〈그림5〉에 나타내었다. 온도의 상승으로 회수율은 점차 감소되었으며 이것은 이온성물질이 온도상승으로 용해도가 증가한다는 Le Chatelier의 원리에 일치하는 결과라고 생각된다. 따라서  $Al^{3+}$ 의 회수에는 pH6~7의 범위로 실온부근에서 침전시키는 것이 유리함을 알 수 있었다.

4.3 수산화알루미늄의 열적 거동 및 물성.

〈그림6〉은  $NH_4OH$ 와  $NaOH$ 를 침전제로 사용하여

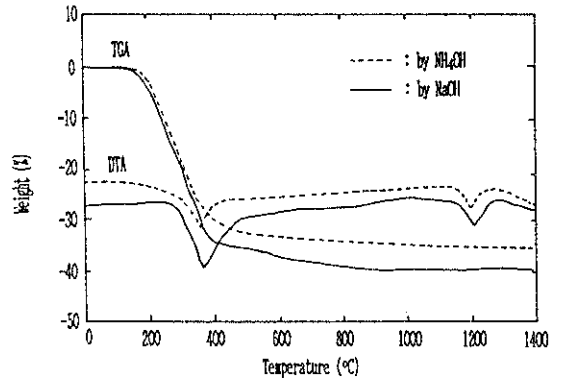


Fig. 6 DAT and TGA curves for the precipitate obtained by the addition of  $NH_4OH$  and  $NaOH$  to the etching solution.

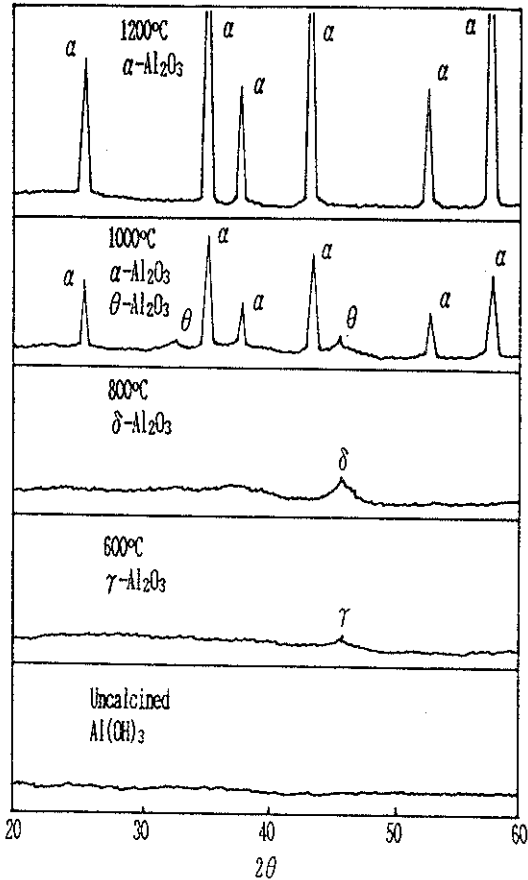


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the calined precipitate obtained by the addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

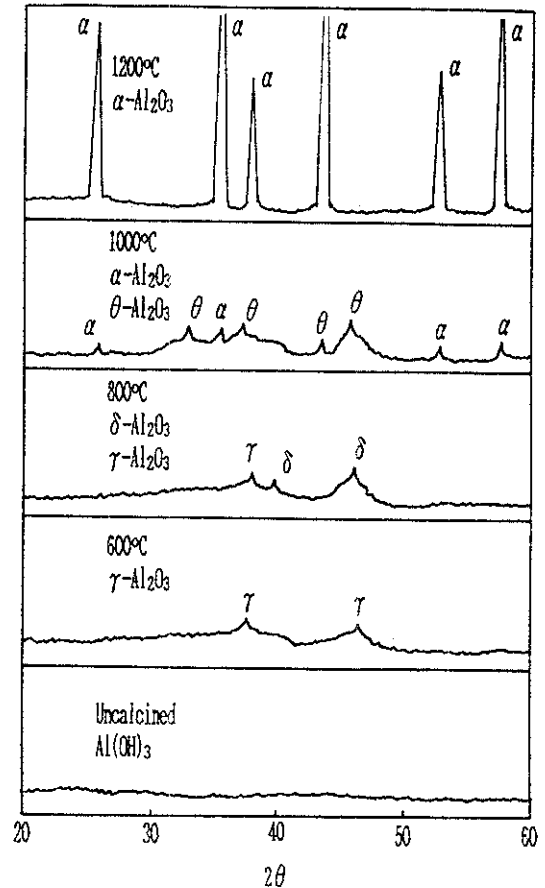


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the calined precipitate obtained by the addition of  $\text{NaOH}$ .

여 얻어진 수산화알루미늄의 열적거동을 알아보기 위해 열분석한 결과이다. 350℃부근에서 TGA선의 중량감소 및 DTA선의 흡열반응이 일치하고 있다. 즉 이 온도에서 나타나는 흡열피크는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 탈수에 기인하는 것으로 이때의 중량감소는 약 35% 정도로 이 사실을 뒷받침한다. 또한, DTA곡선에서 1200℃에서도 흡열피크를 볼 수 있는데 이것은 이 온도에서 하소한 시료를 X-선 회절 분석한 결과에서 회절피크가 전부  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 인 점으로 보아  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이되기 때문인 것으로 생각되었다. 한편, 침전제로  $\text{NaOH}$  및  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용하여 생성한 침전물을 600℃, 800℃, 1000℃, 1200℃에서 하소한 반응생성물의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절분석한 결과를 <그림 7, 8>에 나타냈다. 이들 그림에서 나타난 회절상은 JCDPS를 참조하여 확인하였고, 하소온도에 따라 상전이가 일어남을 알 수 있다.

<그림 7>은 침전제로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용한 경우로서

600℃의 온도에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 800℃인 경우에는  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 1000℃에서는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 공존하는 것을 볼 수 있으며 1200℃에서는 순수한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로만 이루어져 있다.

<그림 8>은  $\text{NaOH}$ 를 침전제로 사용한 경우로서,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용했을 때와 유사하나 800℃에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 공존함을 알 수 있고, 1000℃에서는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 공존하고 있음을 알 수 있다. 즉  $\text{NH}_4\text{OH}$ 인 경우에 이 하소온도에서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 피크가 많이 나타난 반면,  $\text{NaOH}$ 의 경우는  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 회절선이 많으며  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 생기기 시작하는 것으로 생각된다.

위의 두 그림으로부터 전체적으로는 하소온도의 상승과 더불어 회절선이 예리하게 발달하므로 결정화가 잘 이루어짐을 알 수 있었으며, 전이과정은  $\text{amorphous Al}(\text{OH})_3 \Rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 되는 것을 알 수 있었

Table 4. Phase transformation processes of the precipitate during calcination.

calcining temp. precipitant	phase transformation				
	uncalcined	600°C	800°C	1000°C	1200°C
NaOH	Al(OH) <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NH <sub>4</sub> OH	Al(OH) <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

다. 열분석 결과와 더불어 보면 정성적으로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이열은 미미하지만  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이는 비교적 큰 흡열반응임을 의미한다. 이 두과정을 비교하기 위한 것이 <표5>로서 침전제에 따른 생성물의 결정화과정에 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 생성되는 수산화알루미늄의 상태에 차이가 있음을 나타내는 것으로 생각되며, 주로는 침전입자의 크기에 의한 것으로 생각되지만 NaOH를 침전제로 사용시는 Na<sub>2</sub>O가 약 0.5%침전에 함유되기 때문<sup>13)</sup>으로도 생각되나 정량적인 확인은 못하였다. 따라서 침전제에 따른 침전입자의 형태를 알아보기 위하여 SEM관찰 및 입도분포를 측정하였다.

침전시킨 시료를 오븐건조(oven dried;O.D.),

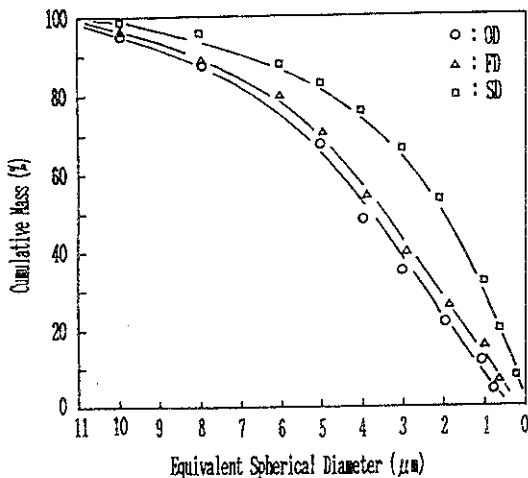


Fig. 9 The effect of drying conditions on the particle sized distribution of the precipitate (OD: oven dried, FD: freeze dried, SD: spray dried).

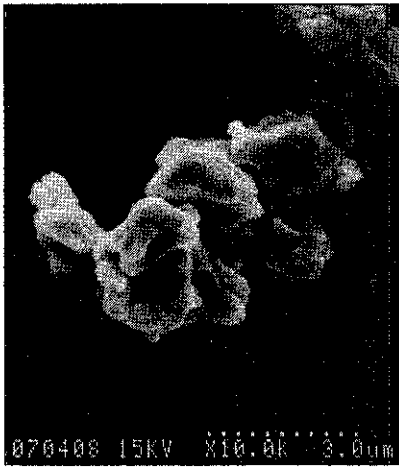
동결건조(freezing dried;F.D.), 분무건조(spray dried;S.D.)한 후 각 시료를 초음파발진기로 분산시킨 다음 입도 분석을 하여 그 결과를 <그림9>에 나타내었다. 분무건조, 동결건조, 오븐건조의 순서로 입자들이 커져가는 것을 알 수 있는데, 이것으로 보아 A.Roosen 등<sup>13)</sup>이 보고한 것처럼 건조할 때도 표면화학의 영향을 받는 것으로 생각된다. 분무건조시 1-3μm의 입자가 약 50% 정도로 가장 많았으며, 동결건조와 오븐건조의 경우는 입도분포는 3-6μm의 입자가 50%정도로 큰 차이는 없었다.

침전된 gel상태의 수산화 알루미늄을 건조방법에 따라 입자들의 전자현미경 사진을 <사진1>에 나타내었다. (a)는 오븐건조하여 얻어진 분말을 나타낸다. 사진에서 보는 바와 같이 0.5μm정도의 입자들이 응집되어 있는 것을 볼 수 있다. (b)는 동결건조시킨 분말의 사진이다. (c)는 분무건조하여 얻어진 분말들이다. 이 사진들의 결과에서 얻어진 시료의 입자크기는 분무건조시에 가장 미세하게 나타났고, 동결건조, 오븐건조 순서로 입자가 커졌으며 입자들의 형태는 모두 피상이었으며, 침전제 및 건조방법에 따른 입자像의 차이를 발견할 수 없었다.

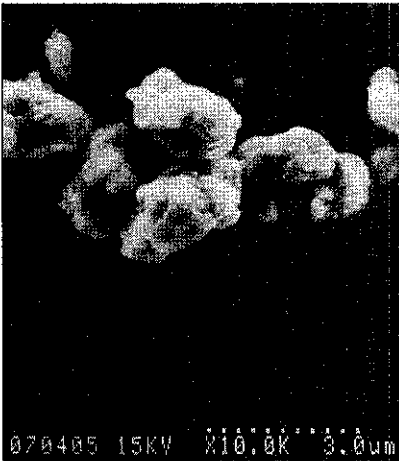
### 5. 결 론

알루미늄 에칭폐액으로부터 용매추출에 의거 불순 성분을 제거하고, 순수알루미늄을 회수하기 위한 연구를 행하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

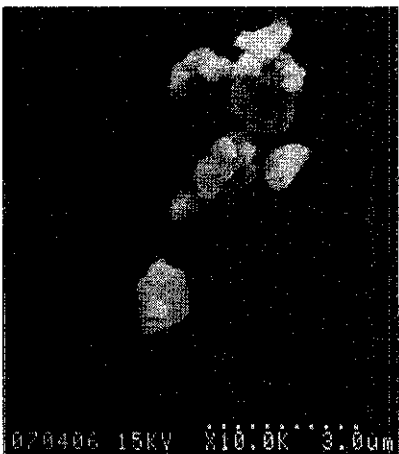
- 1) 불순금속성분 중 Fe<sup>3+</sup>는 TBP를 용유로 회석시킨 용매추출로 최고 96%까지, Cu<sup>2+</sup>는 KELEX100을 벤젠으로 회석시킨 용매추출로 최고 95%까지 제거되었다.
- 2) 불순성분 제거 후 Al<sup>3+</sup>의 회수에는 용액의 pH를 6~7범위로 변화시켜 줌에 따라 Al(OH)<sub>3</sub>로서



(a) Oven dried



(b) Freeze dried



(c) Spray dried

99% 이상 회수되었으며 실온부근에서 침전 시키는 것이 유리함을 알았다.

3) 회수된 침전물을 350℃ 부근에서 탈수가 완료되었고, 그 후 상전이에 따른 흡열반응을 보였다. 그리고 침전물은 주로 0.5~10μm의 크기를 가지며, 건조방법에 따라 오븐건조, 동결건조, 분무건조의 순서로 입도가 작아지는 것을 알 수 있었다.

4) 침전회수물은 약 1200℃ 까지의 하소에 의해 amorphous Al(OH)<sub>3</sub>로부터 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 순수 알루미늄으로 상전이 되었으며 침전제에 따른 회수물의 상전이 과정에서 약간의 차이가 있음을 알았으나, 전자현미경사진으로부터 형상의 차이는 발견할 수 없었다.

#### 후 기

본 연구는 '90년도 과학재단 기초연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 시료를 제공하여 주신 한국JCC(주)에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- 1) 유 재영: "高純度알루미늄", 산업연구원, (1991) 7.
- 2) 佐貫須美子, 長谷川昌弘, 眞嶋 宏, 等: 日本金屬學會誌 52卷 11號 (1988) 1080.
- 3) A.Hino, J.Shibata and S.Nishimura: Tech. Reports of Kansai Univ., 23(1982) 87.
- 4) G.M.Ritcey, A.W.Ashbrook: "Solvent Extraction; Principles and Applications to Process Metallurgy", part 1, Elsevier, New York (1984) 61.
- 5) 박민준, 조철구, 배원태: 대한요업학회지 27권 6호 (1990) 747.
- 6) 손용운, 김대수, 임섭중: 대한금속학회지 24권 3호 (1986) 227.
- 7) 홍기곤, 이홍립: 대한요업학회지 25권 5호 (1988) 465.
- 8) J.A.Dean: Lang's Handbook of Chemistry, 12th ed., 5-7, McGraw Hill. New York.
- 9) M.I.Stefanakis, A.J.Monhemius: Hydrometallurgy, 19(1987) 187.
- 10) M. A. Hughes and N. Parker: Separation process in Hydrometallurgy, Ellis Horwood Limited, England(1987) 161.
- 11) D.S.Flett, D.N.Okuhara, D.R.Spink: J.inorg. nucl. Chem., Vol.35 (1973) 2471.
- 12) 佐貫須美子, 安川豊司, 位崎敏南: 日本金屬學會誌 42卷 10號 (1978) 1007.
- 13) A.Roosen, H.Hausner: Advanced Ceramic Materials, Vol.3 No.2 (1988) 131.

Photo. 1. Microstructures of the products.