

반토혈암으로부터 α - Al_2O_3 제조에 관한 연구*

한오형·마등철·최경수**

조선대학교 자원공학과

**대한광업진흥공사 연구소

Manufacture of α - Al_2O_3 from Aluminous Shale

Oh Hyung Han, Dong Chul Ma and Kyung Soo Choi**

Dept. of Mining & Mineral Eng., Chosun Univ.

**Korea Mining Promotion Corporation.

요 약

국내에서 산출되고 있는 반토혈암으로부터 고순도 α - Al_2O_3 를 얻기 위하여 황산암모늄을 사용한 염배소와 황산을 이용한 추출 그리고 하소 실험을 하였다. 황산의 농도, 반응시간, 온도 등이 알루미늄 추출에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며 반응산물은 X-ray, DTA-TG, 화학분석, SEM 등으로 분석하였다. 추출조건은 전처리 조건으로 황산암모늄의 농도가 0.6M, 배소온도가 650°C 였으며, 황산추출은 황산농도 10%로 240분간 추출할 경우 96%의 수율을 나타내었다. 생성된 Al_2O_3 분말을 X-ray 분석한 결과 α - Al_2O_3 였으며 그 순도는 99.23% 였다.

ABSTRACT

In present study an attempt has been made to extract the high purity Al_2O_3 from domestic aluminous shale. The processes of the salt roasting with ammonium sulfate, extraction with sulfuric acid and calcination were adopted. In the extraction of alumina, the effects of the sulfuric acid concentration, the reaction time and the temperature has been investigated. The reaction products were analyzed by X-ray diffraction, DTA-TG, chemical analysis and SEM. The results are summarized as follows: 1)The pretreatment conditions were 0.6M-(NH_4)₂ SO_4 and 650°C in sintering temperature. 2)The optimum extraction conditions were 10%- H_2SO_4 and 240 minutes in acid treating time. 3)Physical properties of sintering materials were confirmed as α - Al_2O_3 by X-ray diffraction method and the purity of α - Al_2O_3 was 99.23%.

1. 서 론

알루미늄은 산화광물 중에서 가장 높은 경도를 나타내며 강도도 높아 구조재료로 이용된다. 또 열전도성이나 절연성이 좋아 전자 공업재료로 그 사용량이 급격히 증가되고 있는 엔지니어링 세라믹중의 하나^{1,2)}이다.

이러한 알루미늄 분말은 대부분 외국에서 수입되고 있으며 그 수입단가가 45~50 \$/Kg 정도로 매우 높은 가격을 형성하고 있다³⁾.

알루미늄 제조는 Bauxite를 원료로 하여 Bayer법에 의해 공업적으로 제조되고 있으나, 국내에서는 Bauxite

광의 부존자원이 없어 다른 국내 부존광물을 대상으로 이들을 처리하기 위한 연구들이 이루어진 바 있다⁴⁻⁶⁾. 이들 연구들은 대부분 국내산 카올린을 대상으로 염산이나 황산처리 방법을 적용하여 알루미늄을 제조하는 연구를 수행하였는데 염산법이나 황산법에 의한 알루미늄 제조에는 별 문제가 없는 것으로 발표되고 있다⁷⁾.

본 연구에서는 국내 화순지역에 풍부하게 매장^{7,8)}되어 있는 것으로 알려진 고 알루미늄 반토혈암을 대상으로 일련의 실험을 실시, 그 활용방안과 이로부터 알루미늄 추출 가능성을 조사하였다. 그 결과 황산법에 의해 반토혈암으로부터 알루미늄 성분 추출이 가능하였으며 알

*본 연구는 1993년도 조선대 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

루미나 세라믹으로 이용될 수 있는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 제조도 가능하였다.

아울러 아직도 반토혈암의 일부만이 요업업체에 공급되고 대부분이 사장되고 있으나, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 제조 기술이 적용될 경우 자원화가 가능하며 세라믹 분야에도 천연 광물로서 그 활용이 가능할 것으로 보인다.

2. 실험

2.1. 시료

반토혈암은 전남 화순군 소재 천운광산에서 채취하였으며 원광을 Jaw crusher로 1차 파쇄후 Jar mill로 -325 mesh가 되도록 습식 분쇄 건조하여 실험시료로 사용하였다.

2.2. 시약

추출실험에 사용된 황산암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 황산 (H_2SO_4)은 일본 shinyou사 제품으로 순도 99%인 1급 시약이었다.

2.3. 실험방법

추출실험은 일정한 온도로 소성한 산물을 대상으로 하였으며 Al_2O_3 와 SiO_2 등의 결합을 약화시키기 위해 일정한 시간 동안 열분해 반응을 실시하였다. 또 시료에 함유된 알루미늄의 1M에 해당하는 황산암모늄을 첨가(황산암모늄 0.1M은 시료 1g에 황산암모늄 0.0528 g 첨가함을 뜻함)하여 혼합한 후 각 배소온도에서 1시간 동안

유지시켜 원료내의 알루미늄 성분과 황산암모늄의 반응이 일어나도록 한 다음 자연 냉각한 후 추출을 하였다.

알루미나 추출은 열처리한 분말에 일정한 농도의 황산용액을 첨가하여 Al이온을 추출하였다. 추출에 사용된 가열 mantle은 그림 1에서 볼 수 있듯이 400°C 까지 승온이 가능하며 교반과 온도조절이 가능하였다. 추출이 완료되면 여과를 하고 철분 제거를 위해 NaOH(3N)용액을 사용하여 여과 분리시킨 후 여액에 암모니아수를 가하여 pH 9 부근에서 알루미늄 수산화물($\text{Al}(\text{OH})_x$)로 침전시키고 이를 여과 세척한 후 얻어진 침전물을 다시 건조 하소시켜 알루미나 분말을 얻었다. 또 산출율은 여액을 분석하여 구하였다.

열분석은 일본 Rikagu사제 thermoflex model을 이용하여 10°/min조건으로 1000°C 까지 DTA-TG분석을 하였으며, X-선 회절분석은 일본 Rikagu 사제 x-ray diffractometer를 이용하여 CuK α , Ni filter, 30 kV, 10 mA, scanning speed 8°/min 조건으로 실시하였다.

또한 SEM관찰은 JEOL, JSM-840A를 이용하여 알루미나 분체의 morphology를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광물특성조사

원광에 대한 화학분석 결과 Table 1에서 볼 수 있듯이 Al_2O_3 의 함량이 37.6%로 비교적 High alumina 광물이었으며 현미경조사^{7,8)} 결과에 의하면 납석, 석영, 반토혈암이 주 구성광물이었으며 견운모, 점토류가 소량 수반

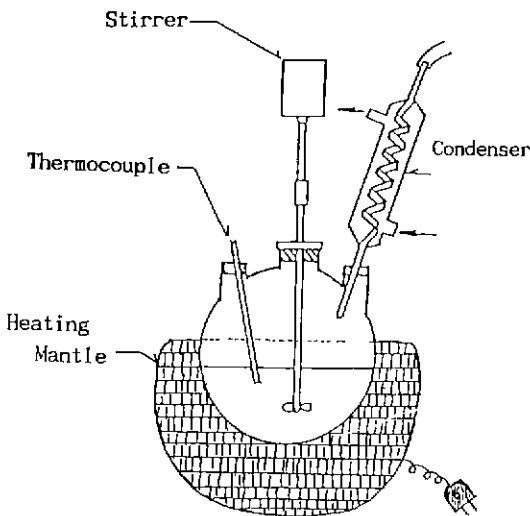


Fig. 1. Experimental apparatus of extraction.

Table 1. Chemical composition of the sample.

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	S.K
45.8	37.6	1.91	0.22	0.11	0.64	0.44	36

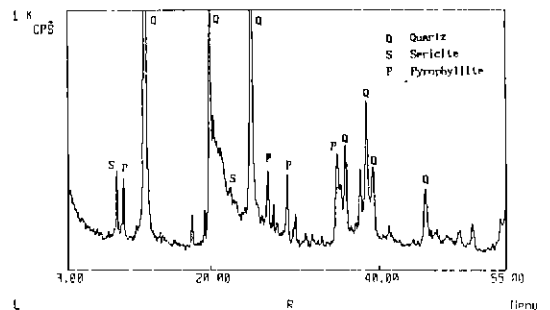


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of raw ore.

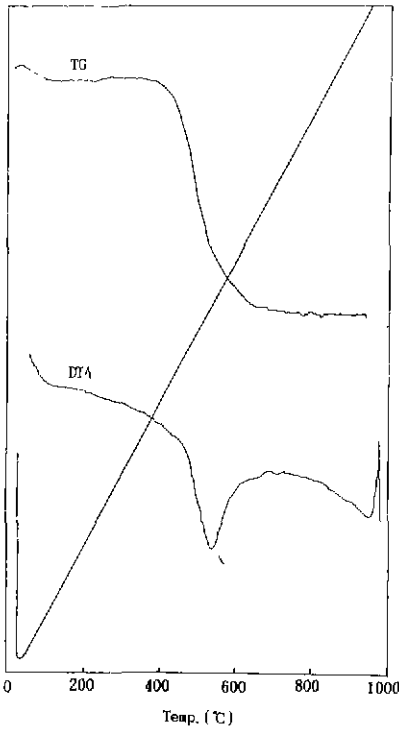


Fig. 3. DTA-TG curves of raw ore.

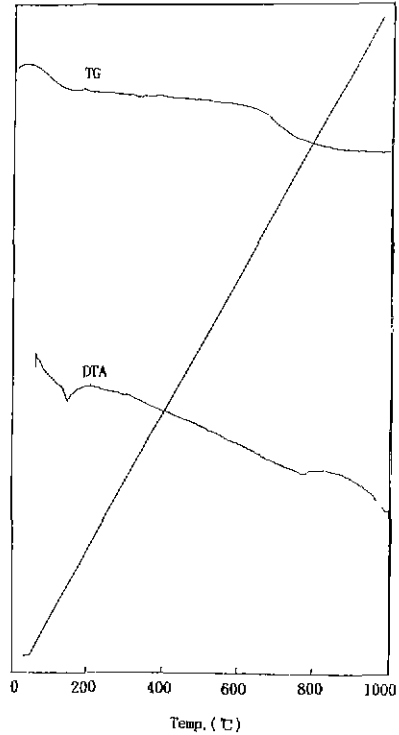


Fig. 4. DTA-TG curves of pre-treated sample using the ammonium sulfate(0.6M, 600°C).

되고 있었다. 또 X-ray 회절분석에서도 Fig. 2와 같이 석영, 납석이 주로 나타나고 있었으며 소량의 견문모가 존재함을 확인할 수 있다.

또한 원광의 열분석 결과 Fig. 3의 450°C 부근에서부터 감량이 이루어지고 있으며 550°C 부근에서 결정수의 탈수에 의한 흡열 peak가 나타나고 980°C 부근에서 물라이트 생성에 의한 발열 peak가 나타나고 있다.

3.2. 염배소

시료로부터 그 구성성분을 효율적으로 분해하기 위해서는 주 구성성분인 SiO_2 와 Al_2O_3 의 결합을 약화시키는 것이 바람직하므로 이를 위해 실험과정 중 추출의 전 처리로써 황산암모늄을 첨가하여 열분해 반응을 실시한 결과 Fig. 3에서 나타난(550°C 부근) 결정수 방출에 의한 결정수 peak가 Fig. 4에서는 거의 사라지고 있다. 이는 시료중의 알루미늄 성분과 황산암모늄이 반응하여 생성된 산물의 분해 때문으로 보인다⁶⁾.

즉, 황산암모늄을 시료중에 첨가하여 배소하면 열분해반응에 의해 황산알루미늄이 형성되며 황산알루미늄은 다시 다음과 같이 분해⁶⁾되는 것으로 보인다.

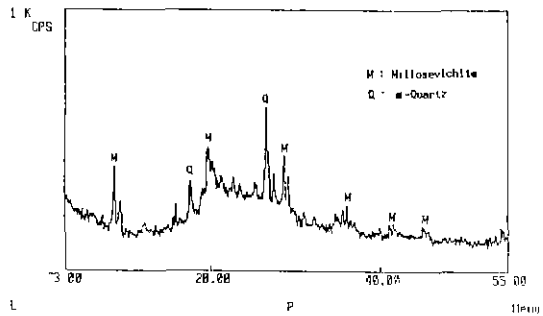
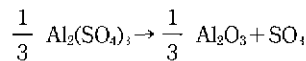


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of salt roasted sample at 600°C, 1 hr.



그러므로 결정수 방출이 일어나기 시작하는 550°C에서부터 700°C 부근을 배소 온도로 하여 배소를 하였다.

Fig. 5는 황산암모늄 0.4M을 첨가하여 600°C에서 1시간 동안 배소한 시료에 대한 X-ray 회절분석을 한 결과이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 시료에 황산암모늄을 첨가하여 배소를 하면 그 반응 생성물이 황산알루미늄에

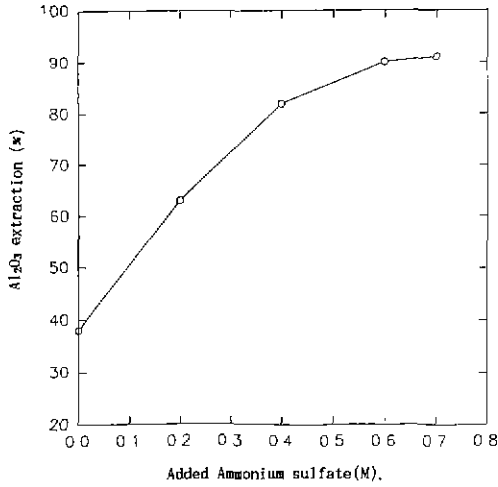


Fig. 6. Extraction effect of Al₂O₃ as a function of ammonium sulfate addition(M).

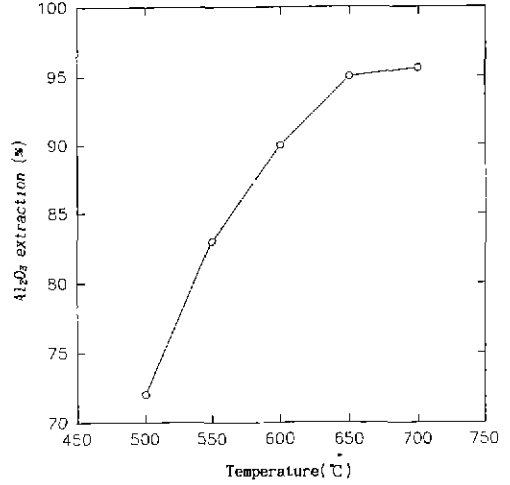


Fig. 7. Extraction effect of Al₂O₃ as a function of calcination temperature.

속한 millosevichite(Al₂(SO₄)₃)임을 확인할 수 있었다.

3.3. 추출

가) 황산암모늄 농도 변화에 따른 알루미늄 추출

황산암모늄의 농도에 따른 알루미늄 추출 수율을 조사하기 위해 시료중에 함유된 Al성분 1M에 대하여 황산암모늄 양을 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7M 비율로 변화시키면서 첨가하여 600°C에서 1시간 동안 배소를 실시하였다. 배소가 완료된 후 5g의 배소된 시료에 황산 10%용액을 사용하여 4시간 동안 반응시켜 Al₂O₃를 추출하였으며 이때 추출온도는 93°C였다. 이러한 방법에 의해 실시한 실험결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 황산암모늄의 첨가량이 증가할수록 Al₂O₃의 추출 수율은 증가하고 있다. 그러나 0.6M 이상에서는 거의 일정한 수율을 나타내고 있었다. 따라서 알루미늄 추출과정에서 Al₂O₃수율을 높이기 위해서는 황산암모늄 농도를 0.6M로 하는 것이 효과적으로 생각된다.

나) 배소 온도변화에 따른 알루미늄 추출

시료의 전처리인 배소 온도가 알루미늄 추출에 미치는 영향을 조사하기 위해 시료에 황산 암모늄을 0.6M 첨가한 후 배소온도를 500, 550, 600, 650, 700°C로 변화시키면서 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 단, 이때 온도에 따른 배소가 완료되면 황산 10% 용액을 이용하여 4시간 동안 알루미늄을 추출하여 그 수율을 계산하였다.

그림에서 볼 수 있듯이 황산암모늄 0.6M를 사용하여 배소 온도를 변화시키면서 실험한 결과 배소온도가 증

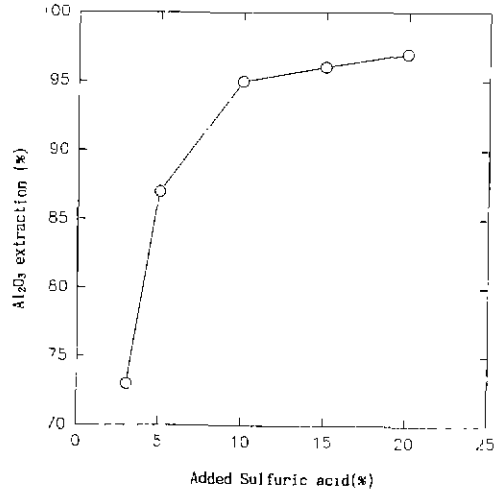


Fig. 8. Extraction effect of Al₂O₃ as a function of sulfuric acid addition.

가됨에 따라 Al₂O₃의 추출효과가 증가되어 95%에 이르게됨을 알 수 있으며 Al₂O₃ 추출은 배소온도가 650°C로 할 경우 가장 높은 상승율을 보이고 700°C에서는 거의 비슷한 수율을 나타내므로 650°C로 하는 것이 효과적인 것으로 보인다.

Fig. 6,7에서 볼 수 있듯이 알루미늄 추출은 배소온도, 황산암모늄의 농도 등 전처리 조건에 따라 큰 변화를 나타내고 있다.

이러한 실험 결과로 볼때 본 시료의 전처리 조건은 황산암모늄 0.6M로 650°C에서 4시간 동안 하소하는 것이

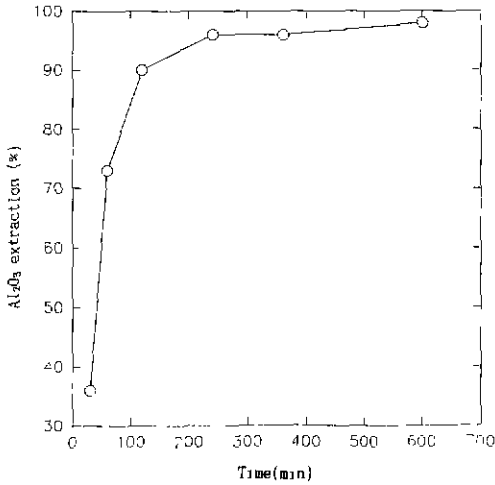


Fig. 9. Extraction effect of Al_2O_3 as a function of reaction time.

가장 이상적인 결과를 나타내는 조건이었기 때문에 이후 실험은 이상의 조건에서 실시하였다.

다) 황산농도에 따른 Al_2O_3 추출

전술한 바와 같이 황산암모늄으로 전처리한 시료 5g을 추출액 100 ml에 넣고 추출액인 H_2SO_4 의 농도를 변화시키면서 Al_2O_3 추출을 실시하였다.

Fig. 8은 황산농도를 3, 5, 10, 20%로 변화시키면서 Al_2O_3 의 추출결과를 나타낸 것으로 Al_2O_3 의 수율은 황산농도가 증가함에 따라 증가되어 황산농도가 10%일 경우 Al_2O_3 수율은 95%를 나타내었으며 황산농도가 그 이상으로 증가하여도 Al_2O_3 추출은 큰 변화가 없었다. 따라서 Al_2O_3 추출을 위한 황산의 적정농도는 10%가 이상적이라 생각된다.

라) 추출시간에 따른 Al_2O_3 추출

알루미나 추출시 황산용액과 반응하는 시간이 Al_2O_3 추출에 미치는 영향을 조사하기 위해 추출시간을 변화시키면서 실험을 실시하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 황산과 반응시간이 길수록 추출효과는 증가되고 있으며 추출시간이 30분일 경우 36%의 수율에 불과하나 추출시간이 240분으로 증가되면 96%까지 증가하고 있다. 그러나 그 이상의 시간에서는 증가율이 완만하여 결국 반응시간은 4시간(240분)이 이상적일 것으로 본다.

3.4. 하소

가) 추출물과 하소산물의 비교분석

알루미나를 추출한 침전물 즉, 알루미늄 수산화물의

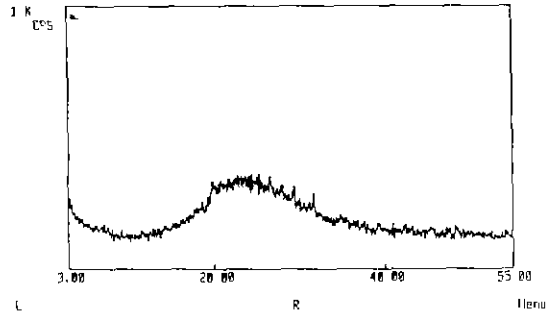


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of sintered product.

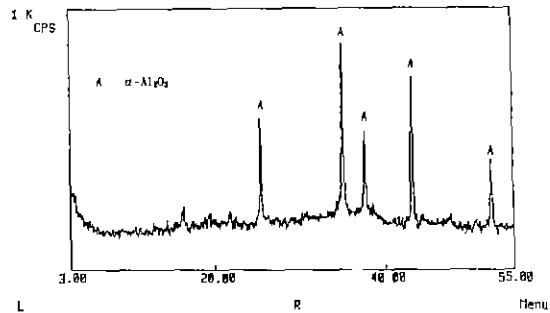


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of calcinated product at 1200°C .

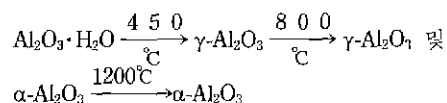
Table 2. Chemical compositions of extracted Al_2O_3

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
0.04	99.23	0.01	tr	0.08	0.07	0.05

최대 침전은 pH값이 7~9부근에서 나타난 것으로 알려져¹⁰⁾ 있으므로 본 실험에서도 pH 9에서 알루미늄 침전물을 얻어 그 침전물을 건조하여 X-ray 회절분석한 결과 Fig. 10과 같이 거의 비정질 상태임을 알 수 있었다.

그러나 이 침전물을 대상으로 하소를 실시하면 하소온도가 낮을 때는 비정질상태에 있다가 하소온도가 1200°C 에 이르면 Fig. 11에서와 같은 결정질의 α - Al_2O_3 로 됨을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 하소실험에서 나타나는 열분해의 전이 과정이 다음과 같이 진행된 것으로 볼 수 있다^{3,11,12)}.



한편 이 과정에서 얻은 알루미나 분체의 화학적 조성을 분석한 결과 Table 2와 같으며 Al_2O_3 품위는 99.23%임을 알 수 있었다.

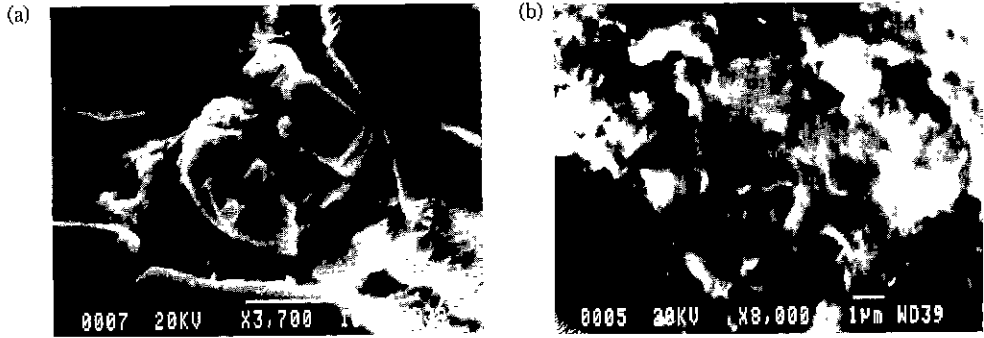


Fig. 12. SEM photographs of α - Al_2O_3 . (a) The SEM photograph of α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3700$.
(b) The SEM photograph of region marked by arrow in figure(a), $\times 8000$.

나) 전자현미경에 의한 morphology 관찰

제조된 α - Al_2O_3 의 결정 구조를 관찰하기 위해 SEM에 의해 관찰한 결과 Fig. 12(a)와 같이 α - Al_2O_3 의 크기가 10 μm 전후의 육각 내지 사각판상의 결정 구조를 나타내고 있으며 이들의 보다 더 미세한 구조 확인을 위하여 그림(a)의 화살표 부분을 확대 조사한 결과 (b)와 같이 다공성 구조를 이루고 있다. 이와 같이 다공성을 이루면서 입자가 비교적 큰 것은 온도 상승에 의한 입자 성장¹²⁾때문으로 보인다.

또한 입자모양은 불규칙한 모습을 띄고 있으나 주로 육각내지 사각판상 구조를 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 또 입자 크기는 승온온도, 및 유리시간에 의해 조절이 가능한 것으로 알려져¹³⁾ 있어 큰 문제는 되지 않을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험결과 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. 원광의 분석결과 Al_2O_3 함량이 37.6%로 비교적 High alumina 광물이었다.
2. 알루미늄 추출을 위해 황산암모늄을 첨가한 후 배소시킨 결과 배소 온도가 650°C 일 때 가장 효과적이었다.
3. 추출 전처리 과정으로 황산암모늄을 첨가하면 분해반응이 촉진되어 알루미늄 추출이 용이하였으며 이때 황산암모늄의 농도는 0.6M이 가장 효과적이었다.
4. 알루미늄 추출시 황산 농도는 10%의 경우 가장 높은 수율의 증가율을 나타내며 그때의 수율은 95%를 나타내었다. 또 추출시간이 증가할수록 수율이 증가하여 240분의 경우 가장 높은 증가율을 나타내 96%의 수율을 나타내었다.
5. 알루미늄을 추출한 침전물을 하소시킬 경우 하소

온도가 1200°C 에 이르면 비정질 산물이 결정질로 바뀌어 α - Al_2O_3 를 제조할 수 있었으며 최종산물의 품위는 99.23%로 나타났다.

참고문헌

1. 홍기훈, 이홍정: "침전법으로 제조한 Alumina분말의 특성", 한국요업학회지 25(2), 111-116(1988).
2. "고령토로부터 알루미늄 추출에 관한 연구": 도자기 시험소 연구 보고서 255-263(1992).
3. 상공자원부: "고순도산화 알루미늄개발에 관한 연구", (1993).
4. 한국동력자원연구소: "국내 저품위 고령토로부터 염산법에 의한 알루미늄 제조", "제1회 첨단 광물 소재 및 분석 Workshop", 70-85 (1989).
5. J.E. Blendell, H.K. Bowen: "High purity alumina by controlled precipitation from Aluminium sulfate solutions". *Am. Ceram. soc. Bull.*, 63(6) 797-802 (1984).
6. B.K. Jang: "Synthesis of β -sialon from Wando pyrophyllite and mechanical propretics", 연세대 석사학위논문 (1985).
7. 박홍봉외 3인: "평안계 고Alumina 탄질 shale에 관한 연구", 대한광산학회지 23(2) 81-86 (1986).
8. 박홍봉외 3인: "Alumina 광석광물의 성인과 분포", 대한광산학회지 21(2), 73-80 (1984).
9. 박희찬, 조원제, 최경남: "점토광물로부터 백키분, 실리카겔 및 황산탄토개발에 관한 연구". 한국요업학회지 24(5), 437-446 (1987).
10. 이경희, 박한수, 송면신: "새리사이트 분해에 의한 고순도 Al_2O_3 의 제조 및 특성에 관한 연구", 한국요업학회지. 24(5), 431-436 (1987).
11. 이홍림, 오한식, 김경룡: "Boehmite Sol-Gel법에 의한 α - Al_2O_3 분말 제조시 Seeding효과", 한국요업학회지, 24(5), 447-452 (1987).
12. 이종근: "무기재료원료공학", 박도출판사, 101 (1990)
13. 한국동력자원연구소: "고순도 알루미늄 산화물 제조기술개발(II)", (1989).