

저품위 Bauxite로부터 고순도 Al_2O_3 의 합성 (I) - Bauxite의 황산암모늄분해에 의한 Al 성분의 추출 -

권 공 택 · 송 연 호* · 이 철 태

단국대학교 공과대학 화학공학과

*조선대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 12월 6일 접수, 1994년 3월 29일 채택)

Synthesis of High Purity Al_2O_3 from Low Grade Bauxite Ore (I) - Extraction of Al Component by the Decomposition of Bauxite Ore with Ammonium Sulfate -

Kung-Taek Kwon, Yon-Ho Song*, and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

(Received December 6, 1993, Accepted March 29, 1994)

요 약 : 저품위 bauxite로부터 직접 고순도 Al_2O_3 의 제조를 위한 Al함유용액을 제조키 위해 $(NH_4)_2SO_4$ 에 의한 bauxite의 분해를 조사하였다. $(NH_4)_2SO_4$ 에 의한 bauxite의 분해반응에 의해 bauxite중의 Al성분은 $NH_4Al(SO_4)_2$ 및 $Al_2(SO_4)_3$ 로 황산화되었다. Bauxite의 분해조건은 반응온도 425°C, 반응시간 40분, bauxite에 대한 $(NH_4)_2SO_4$ 의 무게비 7.0 그리고 bauxite의 입도 -200mesh였다. 황산화된 bauxite로부터 Al성분의 침출조건은 침출온도 100°C, 침출시간 1시간 그리고 침출용매인 물의 양은 1g bauxite의 황산화생성물당 200ml였다. 이상의 조건하에서 bauxite중에 94%의 Al성분이 침출 회수되었다.

Abstract: A decomposition reaction of bauxite ore with $(NH_4)_2SO_4$ was investigated to prepare Al component pregnant solution for the direct product of high purity Al_2O_3 from low grade bauxite ore. Al component in the bauxite was sulfated to $NH_4Al(SO_4)_2$ or $Al_2(SO_4)_3$ in this decomposition. The optimum conditions of the decomposition for bauxite ore were reaction temperature of 425°C, reaction time of 40min, $(NH_4)_2SO_4$ weight ratio to bauxite of 7.0 and particle size of bauxite ore of -200mesh. The optimum leaching conditions of sulfated bauxite ore were leaching temperature of 100°C, leaching time of 1hr and pulp density of 200ml H_2O to sulfated ore of 1.0g bauxite. Under the above mentioned decomposition and leaching conditions, 94% of Al component in the bauxite ore was extracted.

1. 서 론

고순도 알루미늄은 고순도가 지니는 물리·화학적 특성으로 투광성 세라믹스, 나트륨램프의 tube, 연마재, lubby, 인공뼈 등 electronic 및 bioceramic의 재

료로서 저순도 알루미늄에 비해 상대적으로 부가가치가 높으며 다양한 용도를 지니고 있어 그 수요가 날로 증가되고 있다[1, 2]. 이러한 고순도 알루미늄은 여러 가지 합알루미늄광물인 bauxite, 명반석, 고품도 등으로 제조되어지는 기존의 저품위 알루미늄의 제조

방법인 Bayer process, Pedersen process, Alton process, Goldschmidt process, 전증법, 강택법, 주우법 등에 의해서는 그 제조가 어려우며 특별한 방법이 요구되고 있다[3~7].

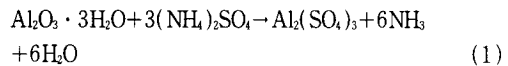
이에 따라 고순도 Al₂O₃의 제조법은 현재 많은 연구자들의 특별한 관심의 대상이며 이에 따라 개량 Bayer process, 명반열분해법, 유기금속가수분해법, 수중화화방전법등의 여러방법이 제안된 바 있다[8]. 그러나 이들 공정의 경우 대부분 성공적으로 고순도 Al₂O₃가 제조될 수 있음에도 불구하고 어느것도 경쟁력 있는 상업적공정이 되지 못하고 있다. 이러한 이유는 개량 Bayer process의 경우 불순물의 제거가 곤란하며, 명반열분해법, 유기금속가수분해법, 수중화화방전법등 이들 방법은 공통적으로 그 출발원료 물질이 순수한 시약인 알루미늄염이나 순수한 금속 알루미늄인 까닭에 원료물질이 차지하는 비용이 너무나 큰데에 있다. 그러므로 상업성 있는 고순도 Al₂O₃의 공정개발은 이 분야의 당면한 과제인 것이다. 경제성 있는 고순도 Al₂O₃의 제조공정의 접근은 여러측면에서 검토될 수 있겠으나 무엇보다 가능하다면 그 원료면에서 저렴한 원료물질로 부터의 출발이 가장 바람직할 것이며 그러한 측면에서 저순도 알루미늄의 제조공정에서처럼 직접원료광에서 Al성분을 분리추출하여 고순도 Al₂O₃를 얻는 것이 바람직할 것이다. 따라서 본 연구는 이러한 관점에서 기존의 순수시약 또는 금속 Al로 부터 고순도 알루미늄을 제조하는 방법과는 달리 직접 함알루미늄광물로부터 고순도 Al₂O₃를 제조할 수 있는 방안을 조사하고자하며 함알루미늄광물로서는 명반석, 고령토에 비해 Al의 품위가 높으나 저순도 Al₂O₃의 제조원료로서는 이용도가 낮은 저품위 bauxite광(Al₂O₃ 45~50%)를 선정하였으며 이 광물의 분해제로서는 저자가 제안한 바 있는 황산암모늄을 사용하였다[9]. 본 연구에서 (NH₄)₂SO₄를 분해제로 사용한 것은 함알루미늄의 분해를 위한 기존의 공정에서 산·알칼리의 사용으로 인한 폐산·폐알칼리의 발생으로 인한 환경오염 문제해소함과 아울러 화학공업에서 이 (NH₄)₂SO₄는 coke oven gas, caprolactum 제조공정 및 SO₂ 제조공정에서 부산물로 다량생산되고 있으나 현재 낮은 질소함유율(20~21%)과 토양의 급속한 산성화를 유발시킴으로 비료로서 가치가 상실되어 새로운 용도개발이 시급히 요구되는 물질이기 때문이다. 그러나 (NH₄)₂SO₄를 사용하여 bauxite를 황산화 분해시키는 중요한 이유

는 반응생성물을 침출해서 얻어지는 Al함유용액이 Al함유용액의 침전반응시 반응조건 및 여과분리가 ammonium aluminium nitrate 및 ammonium aluminium chloride용액에 비해 훨씬 용이한 ammonium aluminium sulfate용액으로 얻어질 것으로 기대되기 때문이다[10, 11].

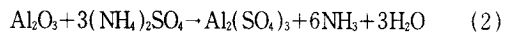
본 보는 자연광물로부터 직접 고순도 Al₂O₃의 제조라는 궁극적인 목적하에 진행된 일련의 연구 중 그 첫번으로서 황산암모늄에 의해 저품위 bauxite를 황산화 분해시켜 Al성분을 추출시키는 공정에 관한 것으로서 bauxite의 황산화 반응조건 및 Al성분의 효율적인 최적 침출조건을 조사하여 저품위 bauxite의 고순도 Al₂O₃의 제조를 위한 원료로서의 사용가능성 및 (NH₄)₂SO₄에 의한 bauxite의 분해가능성과 그리고 이 (NH₄)₂SO₄의 분해제로서의 사용가능성을 함께 타진하였다.

2. Bauxite-(NH₄)₂SO₄ 반응계에 대한 이론적 고찰

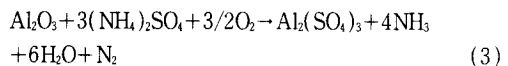
Bauxite의 주성분인 gibbsite(Al₂O₃ · 3H₂O)와 (NH₄)₂SO₄의 총괄반응식은



이며 gibbsite중의 결정수(3H₂O)가 반응결과 분리되고 다른 부반응이 없는 것으로 고려한다면 Bauxite-(NH₄)₂SO₄반응계는 Al₂O₃-(NH₄)₂SO₄의 반응계로 단순화하여 bauxite성분중의 Al₂O₃를 중심으로 황산화 반응을 생각할 수 있으며 이에 대한 총괄반응은 inert 분위기에서



그리고 산소존재하에서



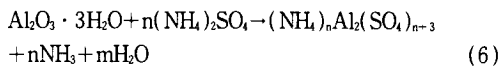
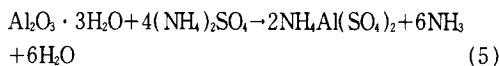
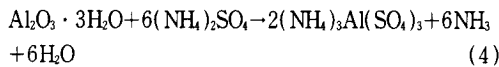
으로 표현 가능하며 각 반응에 대한 표준자유에너지 변화량을 계산한 결과 (2)반응의 경우 반응온도 400°C 이상에서 그 전화가 열역학적으로 가능하며 (3)반응의 경우는 상온에서도 그 전화가 가능할 뿐 아니라 O₂ 분위기하에서는 반응의 가능성이 훨씬 높을 것으로 추정하였다. 그리고 이러한 황산화반응은 Hals-tead,

Kiyoura 등이 제시한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해 특성에 따라 직접 영향을 받을 것으로 고려된다.

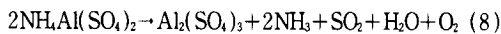
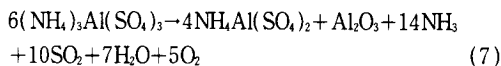
이러한 방식으로 반응계의 검토는 이미 저자들의 연구[12]에서 이루어진 형태의 반응계이며 같은 방식으로 예측될 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 고순도 Al_2O_3 의 제조를 목적으로 하는 본 반응계에서 Al 성분은 ammonium aluminium sulfate로 생성되어야 함이 가장 바람직하다[10].

Bauxite중의 gibbsite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응결과 생성될 수 있는 ammonium aluminium sulfate는 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 및 $(\text{NH}_4)_n\text{Al}_m(\text{SO}_4)_{2n}$ 로 표현 될 수 있는 형태의 것이다.

이를 기준으로 하여 이들의 물질생성반응을 표현하면



으로 표현 될 수 있을 것이다.



또한 반응 생성물의 부반응을 생각할 수 있으며 그 중 생성물인 H_2O 에 의한 ammonium aluminium sulfate의 가수분해와 ammonium aluminium sulfate의 자체분해반응이 가능하다. 특히 bauxite와 반응시 Al_2O_3 에 비해 3mol의 H_2O 가 더 발생 가능하므로 생성된 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 가수분해의 가능성은 더욱 더 클 것으로 판단된다.

따라서 고순도 Al_2O_3 를 제조하기 위해 bauxite를 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 황산화 분해시키는 본 반응에서는 ammonium aluminium sulfate의 생성수율이 가장 높은 반응조건의 선정에 주의를 기울여야 할 것으로 사료된다.

3. 시료 및 실험

3.1. 시 료

본 실험에 사용한 함알루미늄 광물시료는 자연광물인 호주 Gove산 gibbsite형 저품위 bauxite로 입도분

포는 Table 1과 같으며, Al 성분은 화학분석 결과 Table 2에서와 같이 26.2%이다. 황산화제인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 순도 99.0%의 시판용 1급 시약이다.

3.2. 실험장치 및 방법

황산암모늄을 분해제로 사용하는 경우 본 연구에서 사용된 bauxite의 황산화 실험장치와 방법은 저자들의 황산암모늄을 분해제로 사용한 황산화 연구관련 전보의 경우와 동일한 실험장치와 방법을 이용하였다. 또한 침출실험에 사용한 장치와 방법도 저자들의 황산암모늄을 분해제로 사용한 황산화연구 관련 전보의 경우와 동일한 실험장치와 방법을 이용하였으며 침출실험으로부터 얻어진 여액을 1ℓ의 volumetric flask에 담아 표선까지 증류수로 묽혔다. 이중에 일정량(200ml)을 분취하여 용액중에 함유되어 있는 Al 및 Fe성분을 화학분석에 의한 각 성분의 침출율을 결정하였다. 이 실험에서 침출용액의 온도조절은 oil bath의 온도를 조절함으로써 유지시켰으며 각각의 침출율은 다음과 같이 정의하였다.

각 성분의 침출율(%)=

$$\frac{\text{용액중에 남아 있는 해당성분의 량}}{\text{Bauxite중에 함유된 각 성분의 량}} \times 100$$

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 황산암모늄에 의한 Bauxite의 황산화 반응

4.1.1. 전체적인 경향성

본 연구는 aluminium의 황산염인 aluminium sulfate 또는 ammonium aluminium sulfate를 urea로 수열균일침전시켜 고순도알루미나를 합성하는 기본적인 원리를 이용하고 있으므로 bauxite를 황산암모늄

Table 1. Sieve Analysis of Sample Bauxite

Mesh	35/60	60/100	100/150	150/200	200/270	270/325	-325	Total
%	4.6	36.8	13.6	31.6	8.2	1.6	3.6	100

Table 2. Chemical Analysis of Sample Bauxite(wt %)

Comp.	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
%	26.2	0.004	0.04	0.013	11.988	0.065	0.0086
Comp.	Mo	Ni	Pb	Si	Ti	V	Zn
%	0.046	0.018	0.107	1.688	1.338	0.031	0.033

과 반응시키는 경우 Al 성분이 황산화되어 aluminium sulfate 또는 ammonium aluminium sulfate로 생성되어야 하는 것이 첫째의 요건이며 아울러 이렇게 생성된다면 bauxite로부터 Al 성분이 추출됨과 아울러 추출된 Al함유 수용액의 조성이 시약용 aluminium sulfate 또는 ammonium aluminium sulfate를 녹인 수용액의 조성과 유사하게 되어 urea와 수열균일 침전반응하게 되는 것이다.

이에 따라 먼저 $(NH_4)_2SO_4$ 와 bauxite의 반응에서 반응생성물의 형태 및 반응생성물로부터 Al 성분의 추출여부를 먼저 조사하였다.

가. Al 성분의 추출

Bauxite는 여러 종류의 성분들(Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 등)을 함유하고 있는 까닭에 본 실험에서는 황산알루미늄의 양을 시료 bauxite에 대한 무게비로 정하였으며 이러한 시료 bauxite와 황산암모늄의 반응에 대한 여러 반응변수 중 비교적 반응에 커다란 영향을 미칠 것으로 사료되는 황산암모늄의 양과 반응온도의 두 반응변수를 동시에 변화시키며 Al 성분의 추출에 대한 전체적인 경향성을 조사하였다.

Fig. 1은 그 결과로서 bauxite 1.0gr, 반응시간 40분을 고정하고 bauxite에 대한 황산암모늄의 양을 무게비로서 3.0부터 9.0까지 변화시키면서 동시에 반응

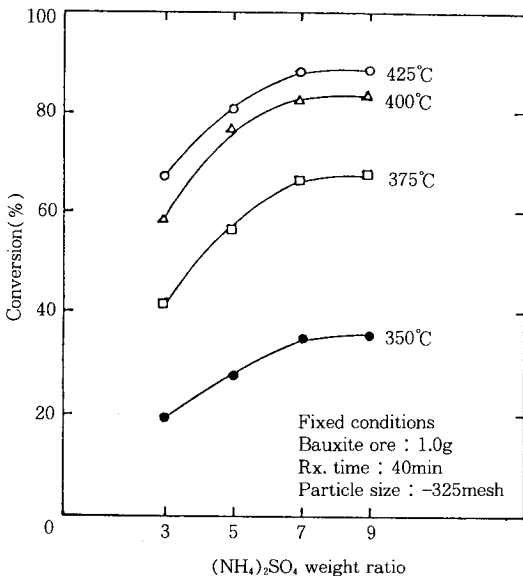


Fig. 1. Total tendency of the sulfation of bauxite ore with $(NH_4)_2SO_4$.

온도는 325°C부터 425°C까지 변화시키며 Al 성분의 추출량을 조사한 것이다. 실제 여기서 Al 성분의 추출은 bauxite 중의 Al 성분과 황산암모늄과 반응하여 수용성의 황산염으로 전화되는 경우 물에 추출될 것이며 이 Al성분의 황산염의 형태로 전화되는 경우 Al이외의 타성분인 Fe 및 Ti 또한 황산화되어 8-hydroxy quinoline에 의한 Al의 추출량 결정시 Fe 및 Ti도 함께 정량될 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 bauxite로부터 Al성분의 추출은 각각의 반응조건에서 황산암모늄의 양이 많아질수록 추출량이 증가되어 무게비 7.0 이상에서는 더이상 크게 증가되지 않았다. 또한 반응온도도 325°C에서 425°C까지 증가함에 따라 Al성분의 추출률은 모두 증가하는 경향을 나타내고 있다. 425°C 이상의 경우는 본 실험의 반응계에서는 반응물이 넘쳐 나오는 까닭에 실험의 진행이 불가능하였다.

나. 반응생성물의 형태

Fig. 2는 bauxite와 $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응시 그 생성물이 원하는 형태인 ammonium aluminium sulfate 및 aluminium sulfate로 되는지를 조사하기 위해 반응시간 40분, bauxite에 대한 황산암모늄의 무게비 7.0의 조건에서 각각 반응온도 325°C, 350°C, 375°C, 400°C 및 425°C까지 황산화시킨 생성물을 X-선회절 분석한 것이다.

Fig. 2의 X-선회절분석도에 나타난 바와 같이 325°C에서는 $(NH_4)_2SO_4$ 의 중간생성물인 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 회절선과 함께 $NH_4Al(SO_4)_2$ 및 $Al_2(SO_4)_3$ 의 회절선이 같이 나타나고 있으며 350°C~400°C의 영역에서는 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 회절선이 사라지고 단지 $NH_4Al(SO_4)_2$ 및 $Al_2(SO_4)_3$ 의 회절선만이 나타났다. 425°C의 경우는 $NH_4Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 감소되고 $Al_2(SO_4)_3$ 의 회절선이 크게 성장하고 있음을 볼 수 있으며 이는 $(NH_4)Al(SO_4)_3$ 가 $Al_2(SO_4)_3$ 로 분해되고 있음을 의미하는 것이다. 반응온도 전범위에 걸쳐 반응생성물은 원하는 형태인 ammonium aluminium sulfate 및 aluminium sulfate로 얻어지는 것이다.

따라서 bauxite와 $(NH_4)_2SO_4$ 의 반응에서 bauxite 중의 Al 성분은 황산암모늄에 의해 황산화되어 ammonium aluminium sulfate 및 aluminium sulfate로 되며 그 결과 bauxite 중의 Al 성분은 효과적으로 물에 의해 추출될 수 있음을 알 수 있었다.

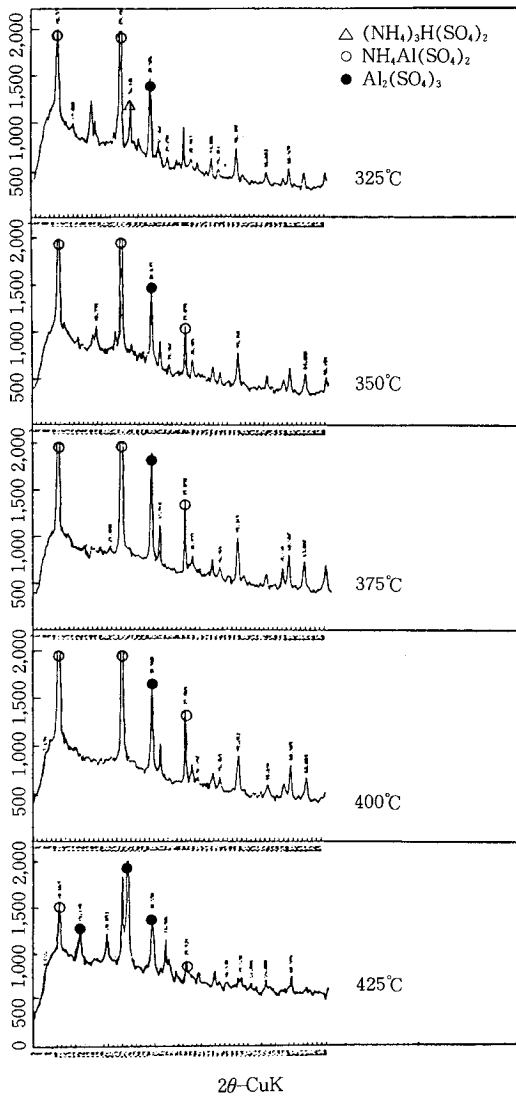


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sulfated products at various reaction temperatures (Fixed cond.: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio=7.0, Rx. time=40min).

4. 1. 2. 황산화 생성물의 침출실험

앞서 4. 1. 1에서 검토된 바와 같이 bauxite 중의 Al성분은 aluminium sulfate 및 ammonium aluminium sulfate로 전화되어 수용액의 성질로 추출되며 이 경우 Fe 및 Ti 등 불순물도 황산화되어 추출 가능할 것이다. 이들 불순물의 추출은 최종생성물인 고순도 alumina의 제조를 위해선 반드시 제거되어야

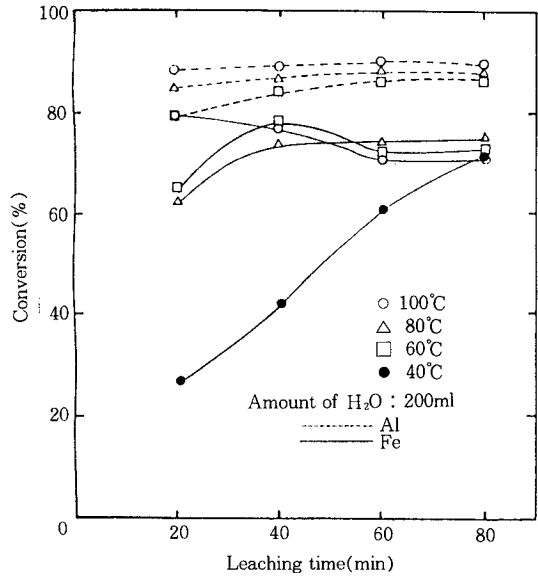


Fig. 3. Effect of leaching time and temperature on the leaching of sulfated products.

할 물질이며 또한 반응 주요 관심의 대상성분인 Al 성분이 황산염으로서의 전화를 결정하기 위해서는 먼저 Al 성분과 타성분의 추출여부가 결정되어야 할 것이다. Bauxite의 구성성분 중 본 실험에서 시료로 사용한 bauxite의 경우 Fe 함량이 매우 많으므로 별도의 침출실험을 통해 Al 성분의 추출과 아울러 Fe 성분의 추출여부를 조사하여 추출방법에 의한 Fe의 제거여부를 검토해 보고자 하였다. 이를 위해 앞서 4. 1. 1의 결과에 따라 반응온도 425°C, bauxite에 대한 황산암모늄의 무게비 7.0, 반응시간 40분의 조건 하에서 얻어진 반응생성물을 침출실험의 대상시료로 결정하였다.

가. 침출온도의 영향

침출온도가 황산화 생성물로부터 유효성분의 침출에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 3은 bauxite 1.0gr을 반응온도 425°C, bauxite에 대한 황산암모늄의 무게비 7.0, 반응시간 40분의 반응조건하에서 황산화시켜 얻은 반응생성물을 물 200ml에 넣고 침출온도 60°C, 80°C 및 100°C로 변화시키면서 각각 시간에 따라 Al 및 Fe 성분의 침출률을 조사한 것이다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 Al 성분은 침출온도가 증가하고 침출시간이 길어짐에 따라 침출률도 증가하는 경향을 보이고 있으며 침출온도 100°C, 침출시간

60분에서 가장 높은 침출률을 나타내고 있다. 반면 침출시간 80분에서는 오히려 침출률이 감소된 결과를 나타내며 이것은 Al 성분의 물에 대한 가수분해 반응이 진행되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Fe 성분도 Al 성분의 경향성과 유사하여 침출초기에는 침출온도가 높아질수록 높은 침출률을 보이나 침출시간이 길어짐에 따라 침출온도 80°C, 100°C의 경우에는 급격히 침출률의 감소현상이 나타나고 있다. 이 역시 Fe의 황산염이 물에 의한 가수분해가 이루어져 Fe산화물로 전환되기 때문이며 이러한 가수분해 반응은 침출온도가 높을수록 침출시간이 길어질수록 더욱 커질 것으로 사료된다.

나. 침출액량(Pulp Density)의 영향

침출액량이 황산화 생성물로부터 유효성분의 침출에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4는 bauxite 1.0gr을 반응온도 425°C, bauxite에 대한 황산암모늄의 무게비 7.0, 반응시간 40분의 반응조건하에서 황산화시켜 얻은 반응생성물을 침출온도 100°C, 침출시간 1시간의 침출조건 하에서 침출액량을 100ml, 150ml, 200ml 및 250ml로 변화시키면서 각 성분에 대한 침출률을 조사한 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Al 및 Fe성분은 공히 침출액량이 증가할수록 침출률은 큰 차이없이 증가되지만 일정량 이상의 물량은 오

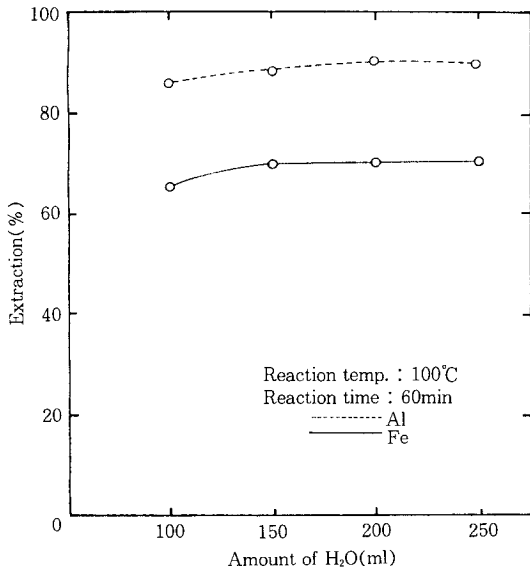


Fig. 4. Effect of amount of H₂O on the leaching of sulfated products.

히려 그 용액의 산성도가 감소되어 침출률 역시 미소하나 감소함을 볼 수 있다. 따라서 본 실험의 조건에서는 bauxite 1.0gr의 황산화 생성물에 대해 물 200ml가 적당한 것으로 사료되며 이 조건에서 얻어진 Al 함유용액의 pH값은 2.6이었다. 따라서 이상의 실험결과 Al 성분의 추출시 상당량의 Fe 성분도 추출되므로 Al 성분에 대한 반응의 전화를 결정지에는 Fe성분을 제거한 후 그 전화율이 결정되어야 함을 알 수 있으며 침출실험조건을 조절을 통한 Fe 성분의 효과적인 분리제거는 기대할 수 없으므로 별도의 Fe 및 불순물의 제거를 위한 공정이 필요할 것으로 생각된다. 이후의 반응 전화율결정을 위해서는 침출액량 200ml, 침출온도 100°C, 침출시간 1시간의 조건을 적용하였다.

4.1.3. Al 성분의 황산화 전화율에 대한 반응 변수들의 영향

반응시간에 따른 반응온도의 영향

앞에서 언급한 4.1.1에 따라 bauxite 중의 Al 성분은 황산암모늄에 의해 황산화가 이루어지며 그 결과 Al성분은 aluminium sulfate 또는 ammonium aluminium sulfate로 전화되는 것이다. 효과적인 Al 성분의 추출을 위해서는 aluminium sulfate 및 ammonium aluminium sulfate형태의 수용성염으로 전화가 매우 중요하다. 따라서 침출실험조건을 적용 각각의 황산화 반응변수들이 반응전화율에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 5는 이에 따라 시료 bauxite 1.0gr에 대해 황산암모늄의 무게비 7.0을 고정시키고 반응온도 325°C, 350°C, 375°C 및 425°C까지 변화시키면서 각각의 온도에서 반응시간에 따른 전화율을 조사하였다.

Fig. 5는 그 결과를 조사한 것으로 반응온도의 변화에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 상승함에 따라 그 전화율도 모두 증가하는 경향을 나타내고 있으며 이러한 현상은 bauxite의 황산화반응이 일단 황산암모늄의 분해가 진행되어야만 가능한 것으로 반응온도가 고온이 될수록 황산암모늄의 분해속도가 빨라지며 이 황산암모늄의 분해속도 증가는 곧바로 전체반응을 빠르게 진행시키기 때문이다. 특히 425°C 경우에 가장높은 전화율을 나타내고 있으며 그 이상의 온도에서는 반응물이 분해되어 반응관 밖으로 넘쳐 흘러나오기 때문에 본 반응기 특성상 반응온도 425°C가 가장 바람직할 것으로 사료되며 이러한 반응온도 425°C 및 반응시간 40분에서의 경우 반응평형치에

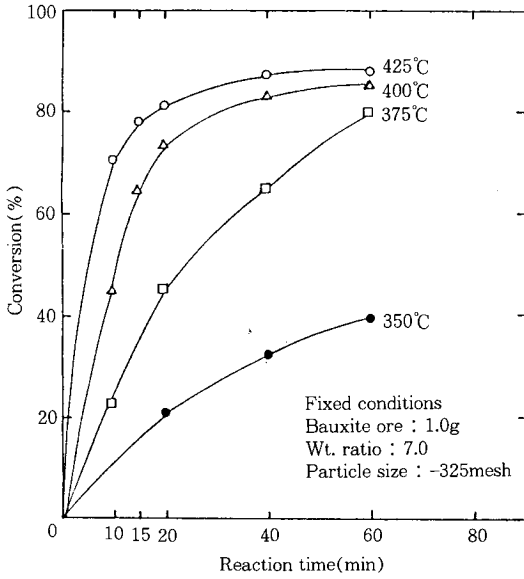


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the sulfation of bauxite ore with $(NH_4)_2SO_4$.

도달하고 있음을 알 수 있었다.

또한 Fig. 6은 이러한 반응의 경향성에 대해 전화율과 반응생성물과의 상관성을 조사하고자 bauxite 1.0gr에 대한 황산암모늄의 무게비 7.0, 반응온도 425°C의 조건하에서 반응시간 10분부터 60분까지 반응시켜 얻은 반응생성물의 X-선회절분석한 결과이다.

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 반응시간 10분에서는 미반응된 $(NH_4)_2SO_4$ 의 회절선과 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $NH_4Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 나타나며 반응시간 15분부터는 미반응된 $(NH_4)_2SO_4$ 및 $(NH_4)_2SO_4$ 의 중간 분해생성물인 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 회절선이 사라짐을 알 수 있었다. 반응시간 40분에서는 $NH_4Al(SO_4)_2$ 의 분해형태인 $Al_2(SO_4)_3$ 의 회절선이 나타났으며 주생성물로서 $NH_4Al(SO_4)_2$ 및 $Al_2(SO_4)_3$ 가 존재하는 것을 볼 수 있다. 또한 반응시간 60분에서는 $NH_4Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 거의 사라지고 $Al_2(SO_4)_3$ 의 회절선이 강하게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 즉 주생성물이 $Al_2(SO_4)_3$ 가 되어 이후의 균일침전반응시 침전반응성, 여과성등에 영향을 주므로 바람직하지 못할 것으로 사료된다. 따라서 반응 주생성물이 $NH_4Al(SO_4)_2$ 및 $Al_2(SO_4)_3$ 가 공존하는 반응시간 40분이 적당할 것으로 사료된다.

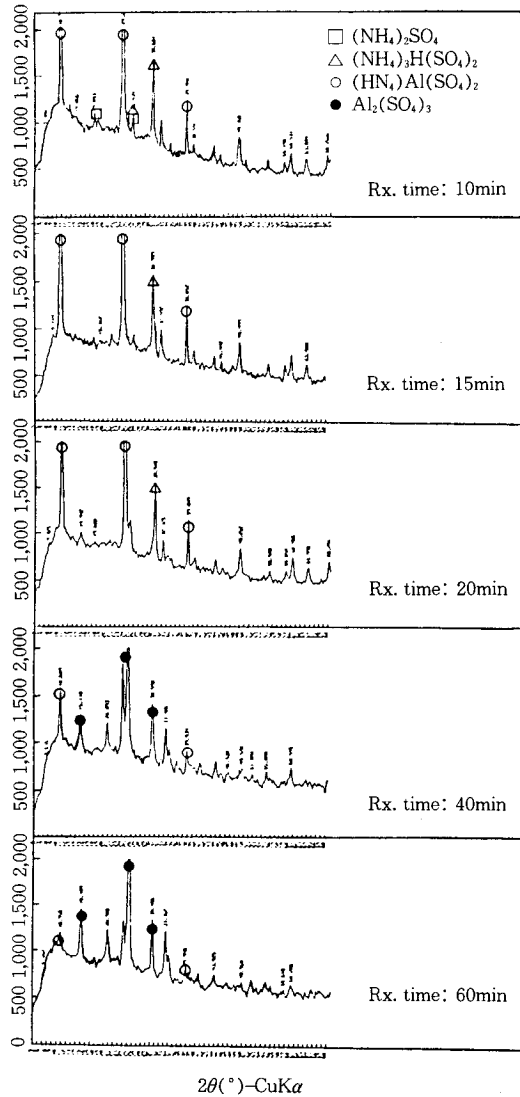


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of sulfated products at various reaction time(Fixed cond.: $(NH_4)_2SO_4$ weight ratio=7.0, Rx. temp.=425°C).

나. 황산암모늄의 무게비 영향

황산암모늄의 양이 반응에 어떠한 영향을 미치는가를 좀더 자세히 검토하고자 반응온도를 425°C로 고정시키고 bauxite 1.0gr에 대한 황산암모늄의 무게를 1.0에서 9.0까지 변화시키면서 반응시간에 따른 그 전화율을 조사하고 아울러 황산암모늄의 무게비를 달리한 각각의 조건에서 반응생성물에 대한 X-선 회절

분석을 하였다.

Fig. 7은 bauxite의 황산화 반응에 있어서 황산암모늄의 무계비 영향을 나타낸 결과이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 황산암모늄의 무계비 변화에 따른 전반적인 경향은 무계비가 증가할수록 또한 반응시간이 길수록 전환율은 증가하고 있으며 황산암모늄의 무계비 7.0인 경우와 9.0인 경우 반응시간 40분에서 거의 비슷한 전환율을 나타내고 있다. 황산암모늄의 무계비 7.0의 경우 반응시간 40분에서 거의 반응평형치에 도달하였으며 황산암모늄의 무계비 9.0의 경우 역시 반응시간 40분에서 반응평형치에 도달하였으나 반응시간 60분 이상에서는 전환율이 감소하고 있음을 볼 수 있는데 이는 이론적 고찰에서 언급하였듯이 황산화반응 중에 생성되는 H₂O에 의한 가수분해로 전환율이 감소한 것으로 사료된다. 이와 같이 황산암모늄의 양은 그 무계비로 7.0 및 9.0의 경우 bauxite를 황산화시키는데 대해 충분히 이론적인 양일 것으로 사료되며 따라서 경제적인 측면을 고려할때 bauxite의 황산화반응에서 황산암모늄의 무계비 7.0이 적절할 것으로 사료된다.

Fig. 8은 bauxite에 대한 황산암모늄의 무계비를 1.0에서 9.0까지 변화시키면서 얻은 황산화 생성물의 X-선회절분석결과이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 무계비 1.0에서는 aluminium sulfate의 단독상이 생

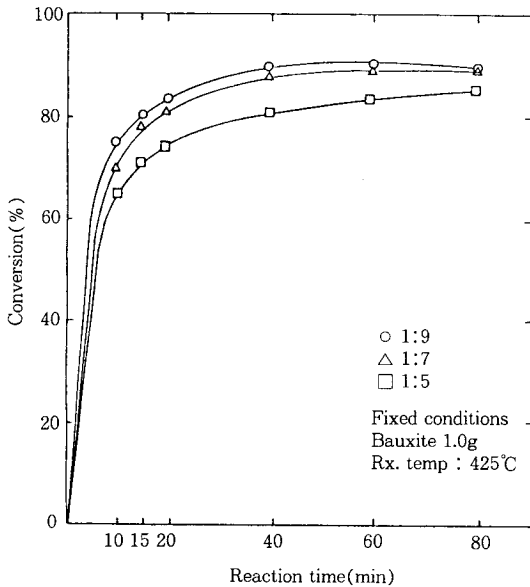


Fig. 7. Effect of (NH₄)₂SO₄ weight ratio on the sulfation of bauxite ore with (NH₄)₂SO₄.

성되며 무계비가 증가함에 따라 ammonium aluminium sulfate의 회절선이 점차 강하게 나타나며 무계비 7.0 및 9.0에서는 뚜렷이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

다. Bauxite의 입도 영향

Fig. 9는 시료의 입도가 반응 전환율에 미치는 영향을 고찰하고자 반응온도 425°C, 반응시간 40분, bauxite 1.0gr에 대한 황산암모늄의 무계비 7.0의 조

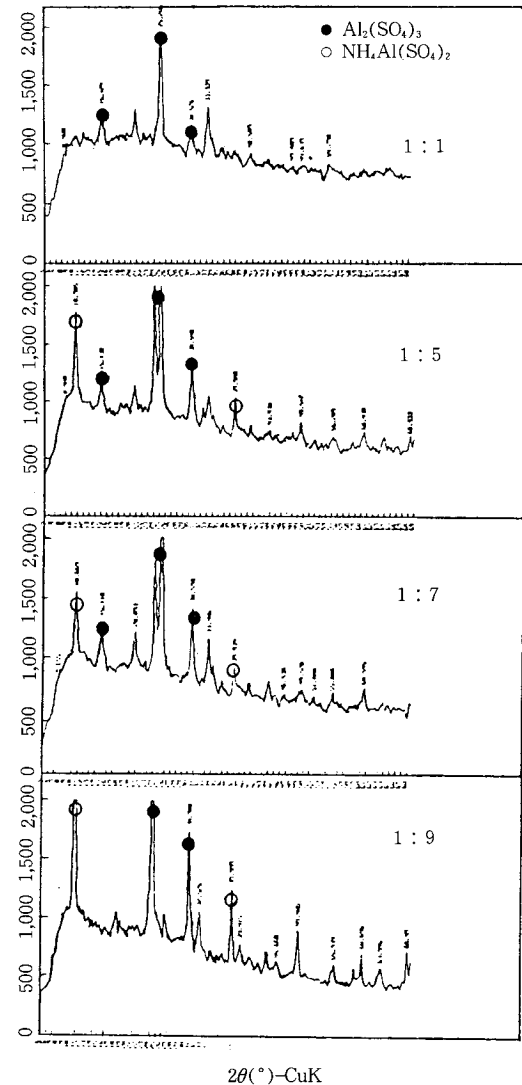


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of sulfated bauxite ore at various weight ratios (Fixed cond.: Rx. temp. = 425°C).

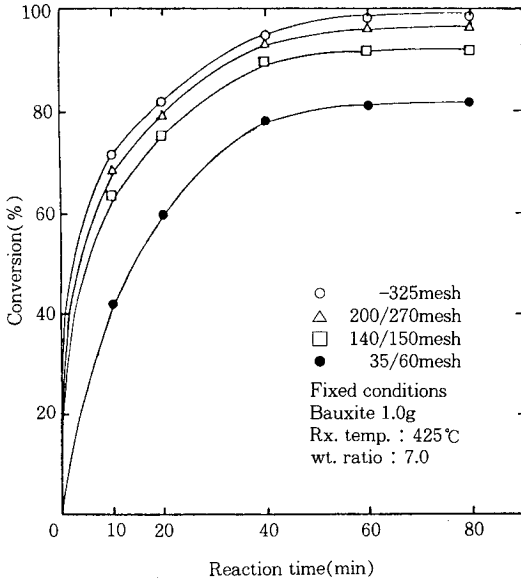


Fig. 9. Effect of particle size of bauxite on the sulfation of bauxite ore.

건하에서 bauxite의 입도를 35/60mesh, 140/150mesh, 200/270mesh, -325mesh로 선정하여 각 시간에 따른 전환율을 조사한 것이다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 bauxite의 입도가 미세할수록 전환율이 증가함을 알 수 있다. 특히 200/270mesh는 35/60mesh 및 140/150mesh와 비교해서 현저한 추출률의 차이를 보이고 있으나 입도 -325mesh의 추출률과는 그다지 커다란 차이를 나타내지 않고 있다.

따라서 공업적인 측면에서 경제적인 알루미늄 추출을 위해서는 bauxite의 -200mesh가 바람직할 것으로 사료된다.

5. 결 론

이상의 저품위 bauxite와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와의 황산화 반응에 의한 Al 성분 추출에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 bauxite의 황산화 분해시 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 효과적인 분해제로 작용하였다.

2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 저품위 bauxite와의 황산화 반응에서 주반응생성물은 고순도 Al_2O_3 의 생성에 적합한 물질형태인 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 형태로서

물에 쉽게 용출되어졌다.

3. Bauxite의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화 반응으로 철분도 황산화 반응에 의해 침출되어지며 침출조건에서 철분과 Al 성분의 분리효과는 낮으므로 고순도 Al_2O_3 를 제조키 위해서는 별도의 Fe성분의 분리조작이 필요하다.

4. Bauxite의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화 반응조건은 반응온도 425°C, 반응시간 40분, bauxite에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 무게비 7.0 및 bauxite의 입도 -200 mesh였다.

5. 이 조건하에서 Al 성분의 황산화전환율은 94%였으며 bauxite 1g의 황산화 생성물에 대한 침출조건은 침출액량 200ml, 침출온도 100°C, 침출시간 1시간이 적절하였다.

참고문헌

1. C. Misra, "Industrial Alumina Chemicals", American Chemical Society, Washington D. C (1986).
2. B. Dorre and H. Hubner, "Alumina", Springer-Verlag, Berlin(1984).
3. 輕金屬協會, "アルミニウム 핸드ブック", 朝倉書店, 東京都(1968).
4. Kirk and Othmer, "Encyclopedia of Chem. Eng.", 12, 533, John Wiley & Sons, New York (1980).
5. C. T. Lee, Y. S. Park and Y. H. Ryoo, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, 25, 193(1987).
6. Y. H. Baik and C. K. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 19, 157(1982).
7. H. C. Park, H. K. Kang, and M. M. Son, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 26, 81(1989).
8. 足立也, 紫山恭一, 南努: "先端材料の新技術", 化學同人(1987)
9. C. T. Lee and Y. H. Ryoo, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, 28, 480(1987).
10. J. H. Blendell, H. K. Bowen, and R. L. Coble, *Ceramic Bulletin*, 63, 797(1984).
11. K. Fujita, K. Matsuda, and I. Kayama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 83, 586(1975).
12. C.T. Lee, Y. S. Park, and Y. H. Ryoo, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, 24, 291, 399(1987).