

저품위 Bauxite로부터 고순도 Al_2O_3 의 합성(II)

권금택 · 송연호* · 이철태

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(II)

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., Kwaungju 501-759, Koera

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

요 약 : $(NH_4)_2SO_4$ 와 저품위 bauxite의 황산화 반응에 따라 얻어진 ammonium aluminium sulfate로부터 수열균일 침전을 통해 무정형 alumina gel 수화물 및 결정형 boehmite를 합성하고 이로 부터 고순도 Al_2O_3 를 제조하는 새로운 공정 개발을 시도하였다. 이 공정은 ammonium aluminium sulfate 용액 중의 Fe 성분을 제거하기 위한 용매추출공정과 정제된 ammonium aluminium sulfate 용액으로부터 균일침전에 의한 Al 함유 침전물의 생성에 관한 것으로 이루어져 있다. 추출제 Alamine 336에 의한 적절한 용매추출조건은 shaking time 4분, 수상에 대한 유기상의 비 0.25였다. Urea를 이용한 수열균일 침전반응은 Al 함유용액 중의 Al에 대한 urea의 당량비 6.0의 조건에서 반응온도 100°C 이하에서는 무정형 alumina gel 수화물, 120°C 이상 150°C 이하에서는 pseudo boehmite 그리고 150°C 이상에서는 결정형 boehmite가 합성되었다. 이 합성된 무정형 alumina gel 수화물은 소성시간 2시간, 소성온도 1000°C 이상에서 그리고 결정형 boehmite는 소성시간 2시간, 소성온도 1250°C 이상에서 $\alpha-Al_2O_3$ 로 전이되며 얻어진 $\alpha-Al_2O_3$ 의 순도는 99.97%의 고순도였다.

Abstract: A new process for the production of high purity $\alpha-Al_2O_3$ from ammonium aluminium sulfate solution obtained through the sulfation of low grade bauxite ore with $(NH_4)_2SO_4$ and leaching of the sulfated product was investigated. This process is consisted of solvent extraction for Fe component removal from ammonium aluminum sulfate solution and homogeneous precipitation of Al containing precipitate from the refined ammonium aluminium sulfate solution by using urea as precipitator. The optimum conditions of solvent extraction with Alamine 336 as extractant were shaking time of 4min, organic phase ratio to aqueous phase of 0.25. The types of precipitation products from this precipitation were amorphous alumina gel, pseudo-boehmite and crystalline boehmite in the lower temperature of 100°C, in the range from 125°C to 150°C, and above 150°C, respectively. And also amorphous alumina gel hydrate in 1000°C and crystalline boehmite in 1250°C were transferred to $\alpha-Al_2O_3$, respectively. This alumina was identified as $\alpha-Al_2O_3$ of purity 99.7%.

1. 서 론

고순도 알루미늄은 고순도이기 때문에 지나는 물리·화학적 특성으로 그 부가가치가 높아서 많은 연구자의 관심의 대상이 되고 있으며 그 용도 및 수요가 계속늘어 가고 있는 추세에 있다[1]. 이러한 고순도 알루미늄 제조에 대해 많은 연구결과가 보고된 바 있으며 그 중 명반열분해법, 유기금속가스분해법, Ethylene chlorohydrin법, 수중화화방전법, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2$ 열분해법 및 개량 Bayer법 등이 가능성 있는 주요공정으로 생각되고 있으나 어느 것도 획기적인 제조공정이 아니며 문제점이 있다[2-5]. 명반열분해법은 불순물(K, Ca) 제거가 용이하나 열분해가스(NH_3 , SO_2) 발생, 정제 및 원료($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 가격이 높으며, 유기금속가스분해법은 고순도 미립화가 용이하나 원료(AlR_3 , $\text{Al}(\text{OR})_3$) 가격이 높다. Ethylene chlorohydrin법은 열성용 boehmite생성시 입도조절이 용이하나 원료로 NaAlO_2 를 사용하므로 Na이 혼입되며, 수중화화방전법은 고순도 금속알루미늄을 사용하므로 미반응 알루미늄이 잔존하며 입자경이 불균일하다. Ammonium aluminium carbonate hydroxide 열분해법은 입도조절이 용이하나 원료로 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 를 사용하므로 생산원가가 높다. 원료로 bauxite를 사용하는 개량 Bayer법은 입도 분포 및 형상이 꽤 광범위하게 조정되나 불순물(Fe, Si, Ti, Na) 제거가 곤란하며 특히 Na 제거를 위해서 유리성분을 용출제거하는 방법, 휘산이 쉬운 염을 형성시켜 제거하는 방법 또는 기타 물질에 흡착시켜 제거하는 방법 등 여러 공정이 수반된다. 개량 Bayer법을 제외한 나머지 제조법들의 가장 큰 단점은 시약 및 고순도 알루미늄금속을 사용함으로써 생산원가가 높다는 것이다. 이러한 원료가 갖는 고가의 문제점을 해결하기 위해 직접 함알루미늄광물로부터 고순도 알루미늄을 제조하려는 일련의 연구로 명반석 및 고령토 등을 출발원료로 수행한 연구결과도 제안된 바 있다. 그러나 전자의 방법이 생산원가가 높은 단점이 있으나 후자의 경우는 알루미늄이 풍부하게 상대적으로 매우 낮아 생산성이 낮고 공정상의 여러 문제점이 제기되고 있다[6, 7, 8].

저자들은 이러한 이유로 본 연구에서 함알루미늄 광물로 국내 부존자원인 명반석, 고령토에 비해 알루미늄이 풍부하며 국제거래가격이 낮은 저품위 bauxite(Al_2O_3 45~50%)를 이용하여 고순도 알루미늄

을 제조하고자 하였다. 종래의 침전반응은 침전제 첨가시 용액 내의 부분적인 농도, pH값, 온도 등의 불균일화가 일어나 침전물의 성상이 균일치 못하였다. 따라서 이러한 불균일한 침전반응의 원인이 되는 NaOH, NH_4OH 등의 침전제 대신에 pregnant liquor의 가열에 따라 가수분해되서 NH_3 를 발생하는 약한 유기염을 이용하는 균일침전이 요구된다. 생성된 알루미늄 수화물입자의 monosized spherical particle을 얻기 위하여 가열함에 따라 서서히 NH_3 와 CO_2 를 발생하는 요소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)를 이용한 수열균일침전법을 이용하여 고순도, 초미립의 알루미늄의 합성을 시도하였다[9, 10, 11].

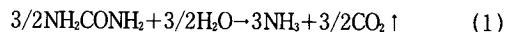
본 보는 이러한 연구의 제2보로서 전보[12]의 연구에서 bauxite를 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 황산화시켜 얻어진 ammonium aluminium sulfate용액을 대상으로 Alamine을 이용한 용매추출에 의해 Ti, Fe 등 불순물의 제거 및 용액의 정제과정을 거쳐 요소를 이용한 균일침전법에 의해 고순도 알루미늄을 제조하고자 한다.

2. 수열균일침전

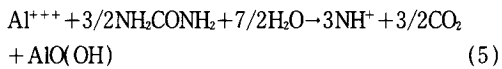
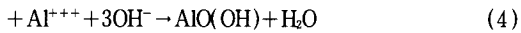
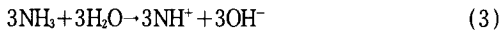
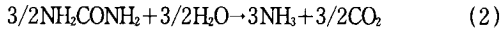
기존의 알루미늄수화물의 합성에서 침전제로서 NH_4OH 등의 첨가시에 용액 내에서 부분적인 농도, pH값, 온도 등의 불균일화가 발생함으로써 생성되는 침전물의 성상이 상이하고 침전물의 재현성에 있어 매우 어려운 점이 있다. 또한 침전제의 빠른 첨가는 구상의 입자보다는 침상의 입자가 생성된다.

따라서 본 연구에서는 종래의 불균일 침전법과는 달리 urea를 이용한 균일침전법으로 알루미늄수화물의 합성을 시도하고자 한다. 이 방법은 알루미늄용액에 가수분해하는 urea를 용해시켜 균일하게 한 후 가열하고 이에 따라 발생하는 NH_3 로 인해 pH값이 서서히 상승하므로 알루미늄 수화물의 수열균일침전이 이루어져 구형의 입자가 생성되는 것이다.

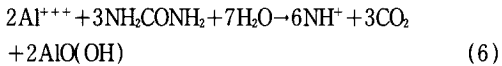
Urea는 가열온도에 따라 분해속도가 달라지며 그 분해반응식은 다음과 같다.



(3)과 같이 분해되는 urea는 Al 함유용액에서 균일침전제로 작용하여 알루미늄 수화물을 생성하고 이의 총괄반응식은



즉 (7) X 2



이 된다.

따라서 ammonium aluminium sulfate 또는 aluminium sulfate 용액중의 Al 성분을 urea를 이용하여 수열균일침전법에 따라 균일한 입도를 갖는 구상의 알루미늄 수화물을 얻게 되는 것이다.

3. 시료 및 실험

3.1. 시 료

본 실험에 사용한 Al 함유용액은 전보의 연구에서 호주 Gove산 저품위 bauxite와 시약급(NH₄)₂SO₄의 황산화 반응에서 얻어진 시료로 Al 함유용액의 화학 분석결과는 Table 1과 같다.

3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. 용매추출 장치 및 방법

추출실험용 seperatory funnel의 shaking용으로 자체 제작한 기계적인 seperatory funnel shaker로 10개의 seperatory funnel을 동시에 장착하여 shaking할 수 있고, 왕복운동 횟수는 분당 100~300회이고 왕복운동 길이는 6cm로 하였다. Al 함유용액에 선택적인 용매추출제인 Alamine 336을 함유한 용액을 일정비율로 각각 취하여 seperatory funnel에 넣고 shaking time을 일정하게 shaking한다. 일정시간의 shaking이 끝나면 수상과 유상이 완전히 분리되도록 정지한 후 분리하여 정량하였다.

Table 1. Chemical Analysis of Pregnant Liquor (by ICP)

Component	Al	Mo	Cr	Fe	Cu	Mg	Pb	Si	Ti
mg/ml × 1000	1231	1.03	0.99	461	0.44	2.01	3.5	36.2	42.3

(pH=2.6)

3.2.2. 균열침전장치 및 방법

수열균일 침전실험에서 침전반응온도 100℃ 이하에서는 전보의 침출실험장치를 이용하였으며 침전반응온도 100℃ 이상에서는 압력반응장치인 autoclave를 사용하였다. 100℃ 이하의 균열침전은 일정량의 Al 함유용액을 일정온도까지 승온시킨 후 urea를 투입하여 반응시켰으며, 100℃ 이상의 균열침전은 먼저 일정량의 Al 함유용액과 별도로 urea를 담은 capsule을 autoclave에 넣은 다음 이 용액의 온도가 일정온도에 이르게 한후 urea를 담은 capsule을 꺼뜨려 반응시켰으며 반응종료 후 반응기에 장착 drain valve로 반응액 및 생성물을 빼내어 여과분리하고 반응액과 생성물에 대한 물리, 화학적 분석을 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. Al 함유용액의 용매추출에 의한 불순물 제거

4.1.1. 용매 추출 개요

Table 1에서 시료용액으로 사용된 Al 함유용액의 분석치에서 보는 바와 같이 Fe, Ti, Si 등이 주된 불순물로서 이들이 고순도 알루미나 제조에 있어서 순도저하의 원인이므로 이들의 분리제거는 반드시 이루어져야 한다. 따라서 본 연구의 선택적인 용매추출제로 tertiary amine인 Alamine 336과 Iso-decanol, 희석제로 Kerosene을 사용하여 Al 함유용액 중의 불순물(Fe, Ti, Si 등)을 제거하고자 실험하였다. 그리고 Al이온의 침전이 일어나는 pH조건이 pH 3.5 이상이며 본 연구에서 얻어진 bauxite의 황산화 생성물의 침출여액의 pH값이 pH 2.6이므로 별도의 pH를 조절함이 없이 그대로 사용하였다.

4.1.2. Shaking time의 결정

Fig. 1은 용매추출시 Al 함유용액 중의 불순물(Fe, Ti, Si 등)의 평형추출에 도달하는 시간을 결정하기 위해 추출제로 Alamine 336 15%, 상안정제인 Iso-decanol 10%, 희석제인 Kerosene 75%의 유기 용매와 pH2.6의 Al 함유용액으로 수상에 대한 유상의 부피비 2.0으로 하여 shaking time에 따른 불순물의 추출률을 조사한 것이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 shaking time이 길어짐에 따라 추출률은 증가하고 있고 shaking time 4분에서는 불순물인 Fe, Ti, Si 등은 평형치에 도달하고 있으며 Al 성분은 시간이 경과함에 따라 계속 증

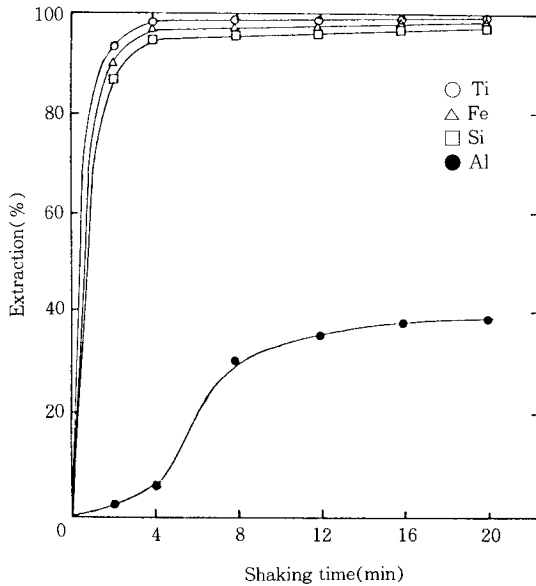


Fig. 1. Effect of shaking time on the extraction of impurities (Fixed cond.: $V_{org}/V_{aq}=0.5$, Alamine 336 15%, Iso-decanol 10%, Kerosene 75%, pH=2.6).

가함을 알 수 있었다. 그러므로 shaking time은 4분 이상이 되어야 하므로 본 실험에서는 shaking time을 4분으로 고정하였다.

4. 1. 3. 수상에 대한 유기상의 부피비의 영향

Fig. 2는 수상에 대한 유기상의 부피비가 추출물에 미치는 영향을 보기 위해 shaking time 4분, 수상의 pH2.6의 조건하에서 수상의 부피비를 40ml로 일정하게 유지하고 유기상의 부피를 각각 10ml, 20ml, 30ml 및 40ml로 변화시켜 Al 함유용액중의 불순물의 추출률을 조사한 것이다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 수상에 대한 유기상의 부피비가 증가할수록 추출률은 증가하며 불순물인 Fe, Ti, Si 등은 V_{org}/V_{aq} 의 비 0.25에서 평형치에 도달함은 물론 Al 성분은 V_{org}/V_{aq} 의 비가 증가할수록 급격히 증가함을 알 수 있었다. 따라서 V_{org}/V_{aq} 의 비는 0.25가 적절한 것으로 사료된다. Table 2은 이상의 용매추출조건인 Alamine 336 15%, Isodecanol 10% 및 Kerosine 75%의 유기용매와 shaking time 4분, 수상에 대한 유기상의 부피비 0.25의 조건하에서 용매추출하여 얻어진 Al 함유용액의 정량 분석치

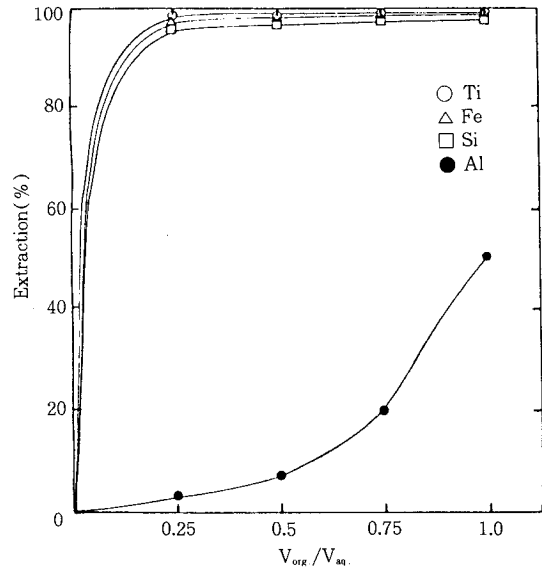


Fig. 2. Effect of volume fraction of organic phase/ aqueous phase on the solvent extraction (Fixed cond.: Alamine 336 15%, Isodecanol 10%, Kerosene 75%, pH=2.6).

이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 Al 함유용액 중 Al 성분은 3.3% 정도 추출 제거된 반면 주된 불순물인 Fe, Ti, Si는 용매추출 후 각각 Fe 98.86%, Ti 99.9%, Si 94.6% 추출 제거되었으며 그 결과 정제된 Al 함유용액 중의 농도는 Ti 및 Si의 경우 5ppm 이하로 낮아 졌으며 또한 Fe는 5ppm 정도가 잔존하였다. 이후 urea에 의한 수열균일 침전반응의 시료로서 이 정제된 Al 함유용액을 사용하였다.

4. 2. Al 함유용액의 수열균일침전

앞서 이론적 고찰에서 언급한 바 있듯이 본 연구에서의 수열균일 침전반응은 urea에 의해 진행되는 것이다. 일반적으로 ceramic분체를 제조하기 위한 공정 의 하나인 액상법 중의 침전법은 출발물질의 종류,

Table 2. Chemical Analysis of Pregnant Liquor (by ICP)

Component	Al	Mo	Cr	Fe	Cu	Mg	Pb	Si	Ti
mg/ml × 1000	1190	0.045	0.092	5.25	0.0300	0.046	0.095	1.95	0.054

(pH=2.6)

용액의 pH, 침전체의 농도, 온도, mixing되는 정도 등 여러 변수의 영향을 받는다. 그 중 pH조건은 특히 중요한 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 고찰에서는 pH의 영향을 검토하며 침전반응의 전반적인 경향성을 예측한 다음 urea의 농도, 침전반응온도 등의 영향을 검토하고자 한다.

4. 2. 1. 침전시 용액의 pH변화 및 침전생성 거동

Fig. 3 및 Fig. 4는 수열균일 침전반응시 urea의 첨가량에 따른 pH변화와 침전반응의 평형조건을 고찰하기 위하여 균일침전온도 각각 90°C, 100°C에서 urea의 첨가량을 용매추출된 Al 함유용액중의 Al에 대한 urea의 당량비 4.0, 6.0 및 8.0의 비로 첨가하여 조사한 것이다.

Fig. 3 및 Fig. 4에서 보는 바와 같이 urea를 이용한 균일침전반응시 침전온도 및 urea의 첨가량에 관계없이 Al이온의 침전은 pH 3.7~4.0의 범위에서 일어나며 침전반응이 평형에 도달하는 시간은 반응온도가 높을수록 urea의 당량비가 높을수록 빨리 도달함을 알 수 있었다. Al 함유용액의 pH값은 pH 2.6에서 시작하여 서서히 증가하다가 pH 3.5~4.0을 지나면서 급격히 변화하면서 침전이 시작되었고 pH 6.0~6.5부근에서 침전이 완결되었으며 일정한 pH값을 유지하

였다. Al이온의 침전이 일어나기전까지의 pH 변화의 완만한 증가는 용액 내의 Al이온과 황산이온이 urea의 가수분해에 의해 발생하는 암모늄이온과의 완충용액에 기인하며 Al이온의 침전과 함께 pH값의 급격한 증가는 이러한 완충작용의 균형이 무너지기 때문이라고 사료된다.

4. 2. 2. Urea의 양이 침전반응에 미치는 영향

앞서 pH변화에 따른 침전생성거동은 육안을 통해 조사하였기 때문에 침전의 생성반응에 대한 정확한 자료를 얻을 수 없었다. 이에 따라 각각의 반응시 반응시간경과에 따라 각 용액중에 잔존하는 Al량을 정량하여 그 침전반응거동을 조사하였다. Fig. 5는 용매추출된 Al 함유용액을 대상으로 urea를 이용한 수열균일 침전반응시 반응온도 100°C에서 반응시간과 urea의 첨가량에 따른 Al이온의 침전에 대한 전화율을 조사한 것이다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 Al 함유용액 중에 Al에 대한 urea의 당량비는 4.0의 경우는 반응시간 120분에서 전화율 40%에도 못미치나 urea의 당량비 6.0 및 8.0의 경우에는 반응시간 90분 및 120분에서 Al이온의 침전이 평형점에 도달함을 알 수 있었다. 그러므로 urea의 양은 당량비 6.0의 경우가 적당할

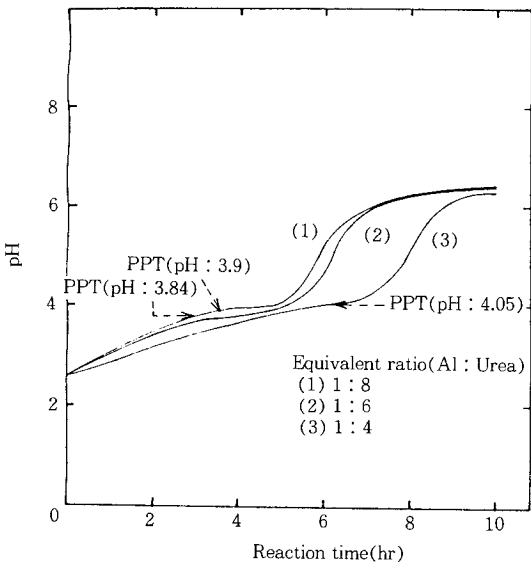


Fig. 3. Effect of pH and reaction time on the homogeneous precipitation I (Fixed cond.: Rx. temp. 90°C).

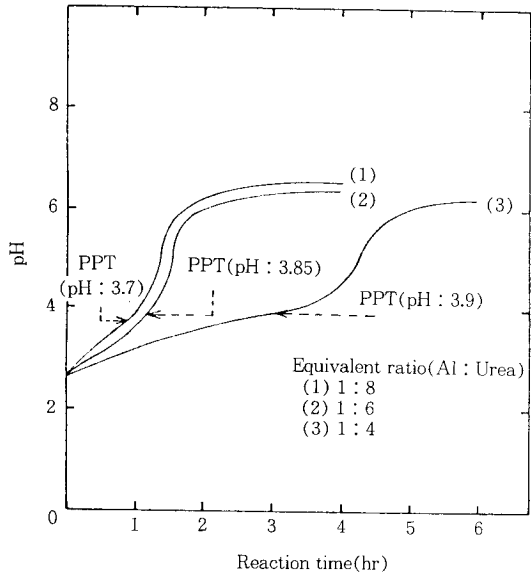


Fig. 4. Effect of pH and reaction time on the homogeneous precipitation II (Fixed cond.: Rx. temp. 100°C).

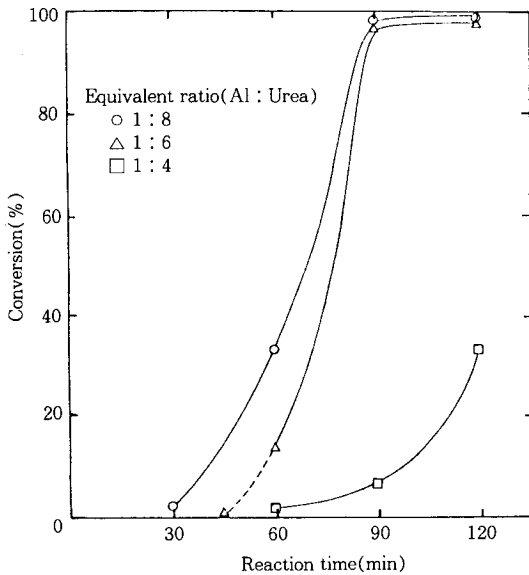


Fig. 5. Effect of equivalent ratio and reaction time on the homogeneous precipitation (Fixed cond.: Rx. temp. 100°C).

것으로 보며 앞서 Fig. 4의 실험과 동일한 조건, 동일한 분위기 하에서 진행된 점을 감안할 때 침전생성 pH는 육안으로 조사된 pH 3.7~3.9보다 더 낮을 수도 있을 것으로 사료된다. 또한 Fig. 6 및 Fig. 7은 urea의 당량비의 변화에 따라 얻어진 생성물의 aluminium 수화물인 X-선 회절분석결과와 전자현미경 사진이다.

Fig. 6 및 Fig. 7에서 보는 바와 같이 균일침전 반응 온도 100°C에서 urea의 당량비에 관계없이 각 생성물은 무정형 alumina gel 수화물임을 알 수 있었으며 생성물의 형태는 1 μ m 이하의 구상입자로 나타났다.

4.2.3. 반응온도가 침전반응에 미치는 영향

Fig. 8은 반응온도가 Al³⁺이온의 침전반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Al 함유용액 중에 Al에 대한 urea의 당량비 6.0의 조건 하에서 반응온도를 90°C, 100°C, 125°C, 150°C로 변화시켜 Al³⁺이온의 전하율을 조사한 것이며 반응 온도 125°C, 150°C는 압력 반응장치인 autoclave를 사용하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 Al³⁺이온의 전하율이 증가하며 반응 온도 90°C에서는 반응시간

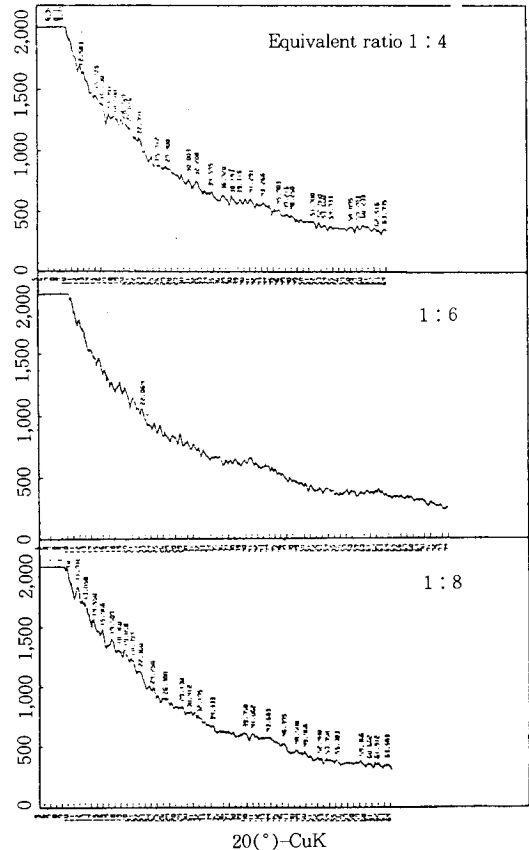


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of sample obtained from homogeneous precipitation at various equivalent ratio (Fixed cond.: Rx. temp. 100°C).

480분, 반응 온도 100°C에서는 반응 시간 90분에서 침전이 완결이 되나 반응 온도 125°C 및 150°C에서는 반응 시간 5분 후에 침전이 완결됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 반응 온도가 증가함에 따라 urea의 분해 속도가 빨라 다음과 같은 급속한 수산기의 제공에 기인하는 것으로 사료된다.

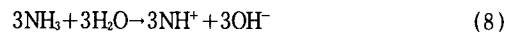
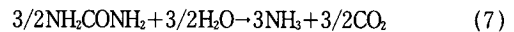
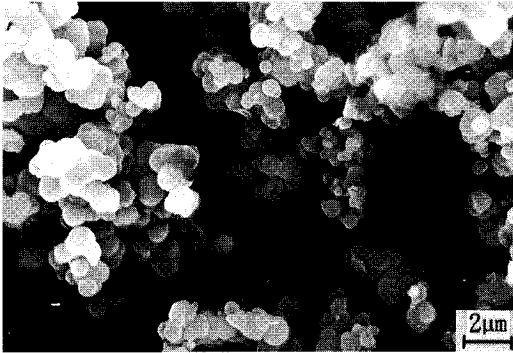
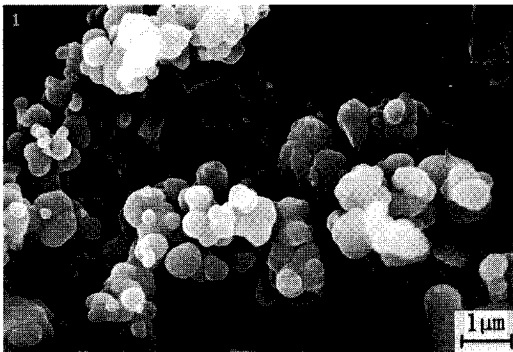


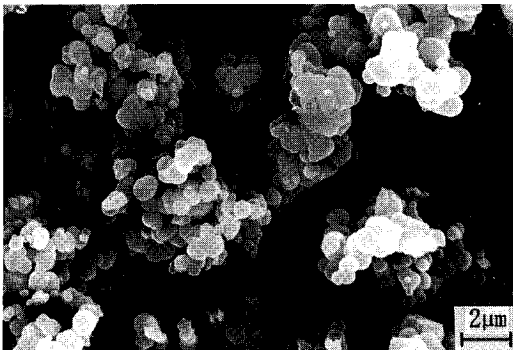
Fig. 9 및 Fig. 10은 상기의 반응 조건과 반응 시간 4시간에서 균일침전에 의해 얻어진 생성물의 X-선 회절분석결과와 전자현미경 사진이다. Fig. 9와 Fig. 10에서 보는 바와 같이 균일침전 반응 온도 100°C 이하에서는 무정형 alumina gel 수화물 및 구형의 입



(a) Al: Urea=1:4, pH 6.2



(b) Al: Urea=1:6, pH 6.3



(c) Al: Urea=1:8, pH 6.5

Fig. 7. Scanning electron micrographs for the hydrated alumina by the homogeneous precipitation with the change of equivalent ratio (Fixed cond.: Rx. temp. 100°C, Rx. time 4hrs).

자가 얻어지며 균일침전 반응 온도 125°C에서는 pseudo boehmite 및 구형입자가 깨어진 형태의 입자로 생성

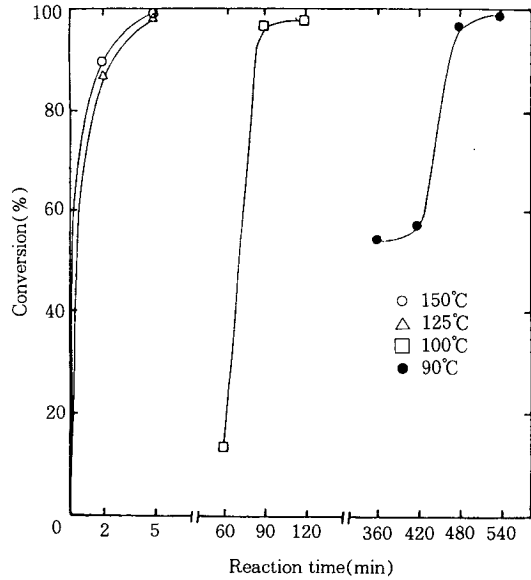


Fig. 8. Effect of reaction temperature on the homogeneous precipitation (Fixed cond.: Al/Urea =1/6).

되었다. Boehmite의 회절선이 나타나는 균일침전 반응 온도 150°C에서는 결정형 boehmite 및 무정형의 입자가 생성되는데 이러한 125°C 이상에서의 구형입자가 아닌 무정형 형태인 입자가 생성되는 것은 urea의 급속한 분해로 인한 염의 빠른 증가로 사료된다.

4. 2. 4. 반응압력이 전화에 미치는 영향

Fig. 11은 균일침전반응시 같은 반응 온도에서 반응 압력 10psi를 가한 상태와 반응 압력을 가하지 않은 상태에서의 Al이온의 전화를 변화를 조사한 것이다.

Fig. 11에서 보는 바와 같이 반응 온도 100°C에서 상압의 경우는 반응 시간 90분에서 Al이온의 침전이 평형치에 도달하나 10psi의 압력을 가하는 경우 urea의 급속한 분해로 인해 반응 시간 60분에서 Al이온의 침전반응이 평형에 도달하고 있다. 따라서 urea를 이용한 수열균일 침전반응시 가압은 Al이온의 침전에 유리할 것으로 사료된다.

4. 2. 5. 반응시간이 입자의 성장에 미치는 영향

Fig. 12는 균일침전반응시 반응 시간에 따라 생성된 입자의 성장을 관찰하기 위하여 반응 온도 100°C, Al

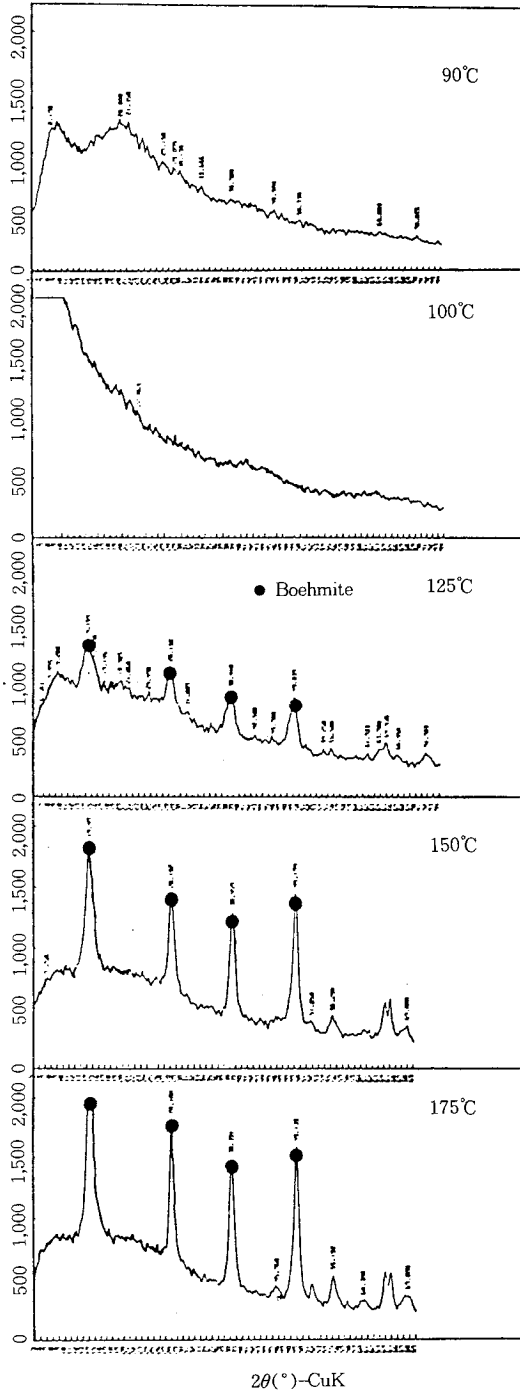
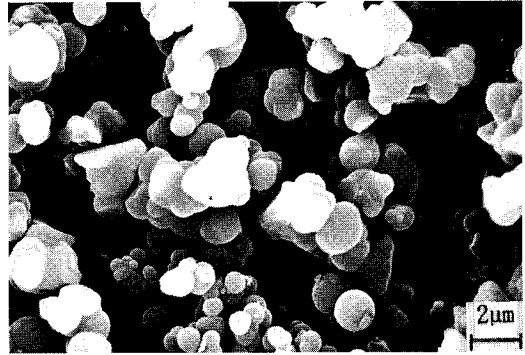
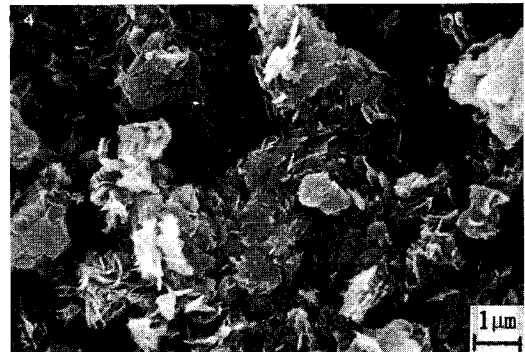


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of sample obtained from homogeneous precipitation at various temperatures.



(a) Rx. temp.=100°C, Rx. Pressure=10psig



(b) Rx. temp.=125°C, Rx. Pressure=45psig



(c) Rx. temp.=150°C, Rx. Pressure=210psig

Fig. 10. Scanning electron micrographs for the hydrated alumina by the homogeneous precipitation at various temperatures (Fixed cond.: Al/Urea=1/6).

함유용액중의 Al에 대한 urea의 당량비 6.0의 조건 하에서 반응시간을 60분, 90분 및 120분으로 변화시켜 얻어진 무정형 alumina gel 수화물의 전자현미경

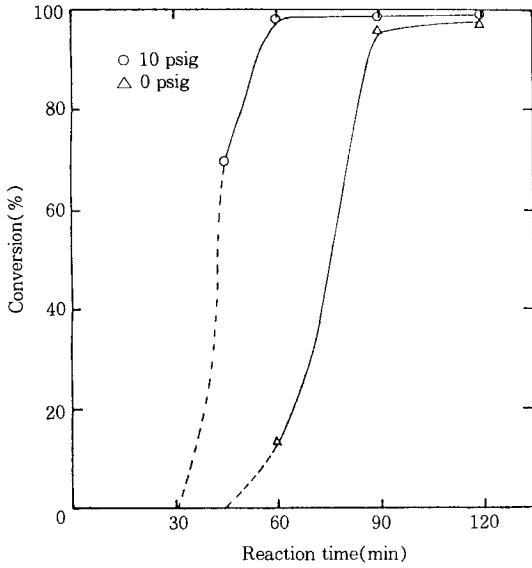


Fig. 11. Effect of reaction pressure on the homogeneous precipitation (Fixed cond.: Al/Urea =1/6, Rx. temp. 100°C).

사진이다.

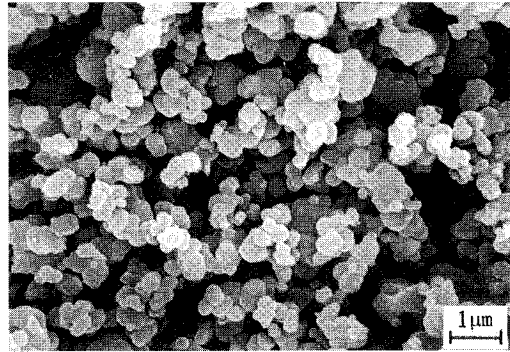
Fig. 12에서 보는 바와 같이 반응시간 60분, pH 3.9에서 생성된 입자의 크기는 0.2~0.3 μ m이며, 반응시간 90분, pH 5.8 및 반응시간 120분, pH 6.3에서 생성된 입자들의 크기는 약 1 μ m로 반응시간 60분에서 생성된 입자들이 반응시간 90분 및 120분으로 길어짐에 따라 결정성장이 이루어진 것으로 사료된다.

4. 3. 생성물로부터의 α -Al₂O₃ 제조

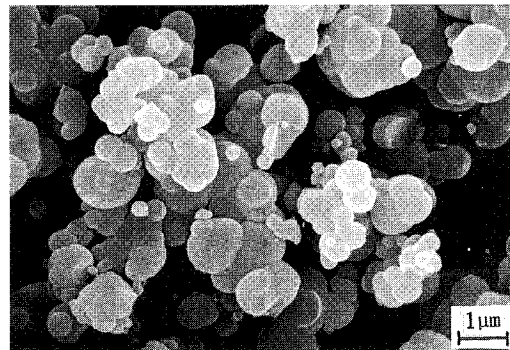
앞서의 수열균일 침전반응에서 생성된 무정형 alumina gel 수화물, pseudo boehmite 및 결정형 boehmite는 열처리에 따라 고유의 전이과정을 거쳐 α -Al₂O₃로 전이 된다.

Fig. 13은 균일침전온도 150°C, Al 함유용액 중의 Al에 대한 urea의 당량비 6.0 및 반응시간 4시간의 조건하에서 얻어진 결정형 boehmite을 소성온도 1000°C, 1100°C 및 1250°C에서 각각 2시간씩 소성한 것의 X-선 회절분석결과로 소성온도 1000°C 및 1100°C에서 θ -Al₂O₃가 얻어지며 소성온도 1250°C에서는 α -Al₂O₃가 얻어진다.

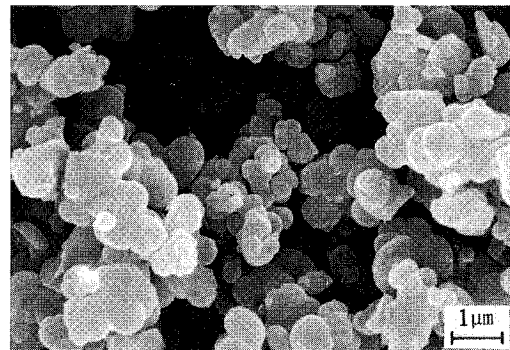
Fig. 14는 균일침전온도 100°C, Al 함유용액 중의 Al에 대한 urea의 무게비 6.0 및 반응시간 4시간의



(a) Rx. time 60min, pH 3.0



(b) Rx. time 90min, pH 5.8



(c) Rx. time 120min, pH 6.3

Fig. 12. Scanning electron micrographs for the hydrated alumina by the homogeneous precipitation with time change (Fixed cond.: Al/Urea=1/6, Rx. temp. 100°C).

조건 하에서 얻어진 무정형 alumina gel 수화물을 소성온도 1000°C, 1100°C 및 1250°C에서 2시간 소성한 것의 X-선 회절분석 결과로 결정형 boehmite와는

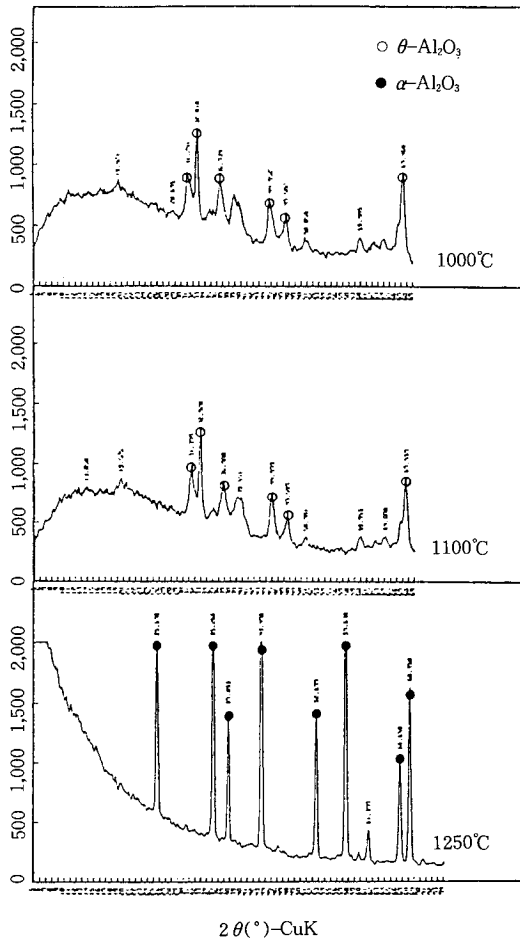


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of samples obtained from homogeneous precipitation by sintering at various temperatures. (Crystalline boehmite) (fixed cond.: sintering time; 2hrs).

달리 소성온도 1000°C에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 얻어졌다. 이러한 이유는 무정형 alumina gel수화물이 결정수의 탈수 후에 무정형 alumina로 전이될 때 급격한 비표면적의 감소를 나타냄으로써 기공이 감소되어 전이 alumina의 존재영역을 감소시켜 특히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전이를 방해하는 pore network구조를 갖는 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 존재영역을 감소시켰기 때문이라고 사료된다.

Fig. 15는 균일침전 반응온도 100°C, Al함유용액 중의 Al에 대한 urea의 당량비 6.0, 균일침전시간 4시간에서 생성된 무정형 alumina gel수화물을 소성

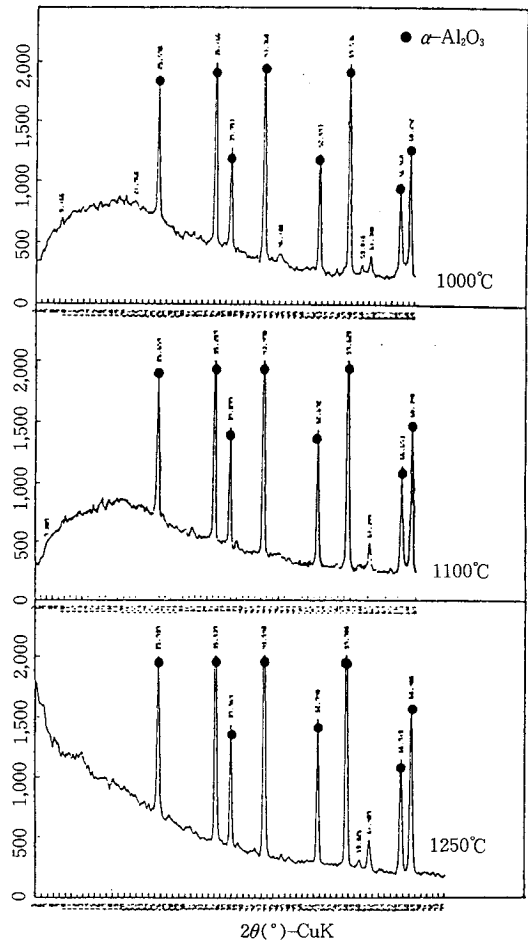


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of samples obtained from homogeneous precipitation by sintering at various temperatures. (Amorphous boehmite) (fixed cond.: sintering time; 2hrs).

온도 1250°C에서 2시간 소성시켜 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전자현미경 사진이다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 구형입자로 0.2~0.3 μm 의 초미립이며 EDS분석결과 99.97%의 고순도 Al_2O_3 가 얻어졌다.

5. 공정의 검토

이상의 실험결과로부터 황산암모늄에 의한 호주 Gove산 저품위 bauxite의 황산화 반응의 적정조건은 425°C, 반응시간 40분, bauxite에 대한 황산암모늄의

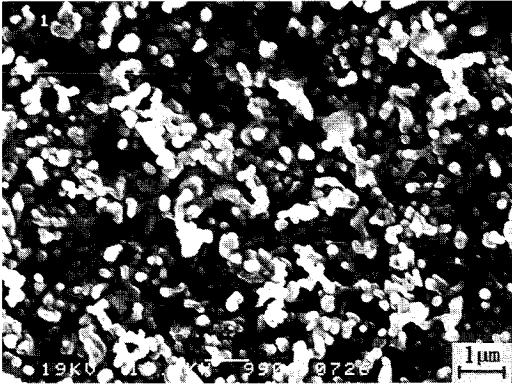


Fig. 15. Scanning electron micrographs of Al₂O₃ produced by sintering (Fixed cond.: Sintering temp. 1250°C, Sintering time 2hrs).

무게비 7.0, bauxite의 입도 -200mesh이었음을 알 수 있었으며 이 조건 하에서는 94%의 Al 성분이 추출되었다. 황산화반응으로부터 얻어진 Al 함유용액에는 Fe, Ti, Si 등의 불순물이 있으며 이들 불순물은 분리 제거되어야 한다. 따라서 불순물 제거를 위해서 Alamine 336 15%, Iso-decanol 10% 및 Kerosine 75%의 추출 용매 조건 하에서는 shaking time 4분, 수상에 대한 유기상의 부피비 0.25에서 주된 불순물인 Fe는 99.86%가 제거되었다. 이 정제된 Al 함유용액을 대상으로 urea를 이용한 수열균일 침전반응을 통해 얻어진 alumina gel을 소성한 결과 초미립, 구형의 고순도 alumina를 얻을 수 있었다.

Fig. 16은 이에따라 황산암모늄을 분해제로 사용하여 bauxite로부터 Al 성분을 추출하고 추출된 Al 함유용액으로부터 urea를 이용 균일 침전시켜 alumina gel 수화물을 합성하고 이로부터 고순도 Al₂O₃를 제조하는 개략적인 공정도이다. 이를 기존공정과 비교해 보면 첫째, 기존의 aluminium염 열분해법 및 유기금속 가수분해법 등은 출발물질로 순수한 금속 aluminium을 사용함으로써 원료 cost가 높은 단점이 있으나 본 공정에서는 출발물질로 저품위 bauxite를 사용함으로써 생산원가를 낮출 수 있을 것이다.

둘째, 기존의 aluminium염 열분해법 등은 소성공정에서 NH₃ 및 SO₂ 등의 유해가스가 발생하여 환경오염의 문제점을 지니고 있으나 본 공정에서는 소성공정에서 유해가스의 발생이 없으며 또한 광물분해제로 사용하는 (NH₄)₂SO₄나 균일침전제로 사용하는 CO(NH₂)₂는 재순환되어 다시 사용가능하므로 환경

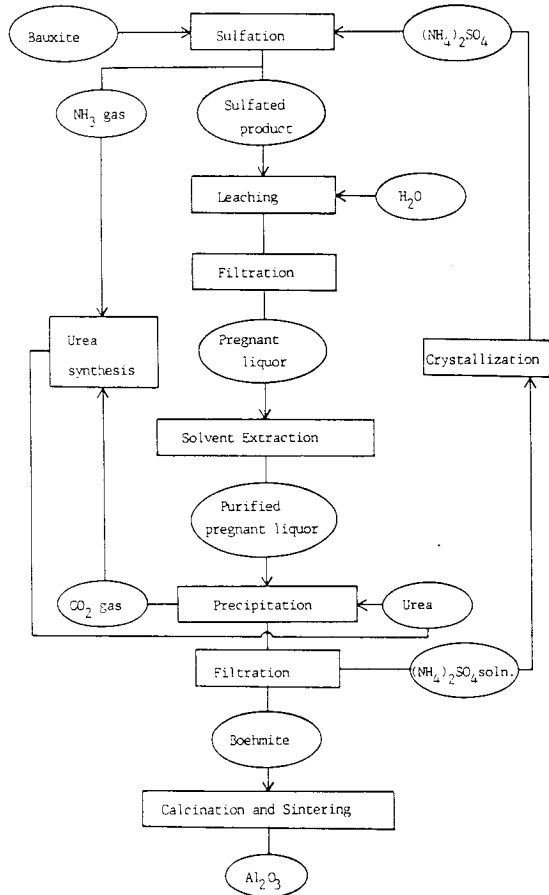


Fig. 16. A conceptual process flow diagram for the high purity Al₂O₃ manufacturing proposed in this study.

오염문제의 해소와 생산원가를 낮출 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 황산화제로 사용하는 (NH₄)₂SO₄의 새로운 용도개발과 경쟁력을 갖춘 제조공정개발을 통해 초미립, 구형의 고순도 Al₂O₃의 생산으로 이에 관련된 산업의 기술개발과 경쟁력 제고에 기여할 것으로 사료된다.

6. 결 론

이상의 bauxite의 황산화 반응에 따라 얻어진 ammonium aluminium sulfate용액의 용매추출반응과 수열균일침전반응에 의한 고순도 알루미늄 제조에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 추출액의 불순물을 제거하기 위한 용매추출 적정조건은 용매추출제로서 Alamine 336 15%, Iso-decanol 10%, Kerosine 75%의 혼합비와 shaking time 4분, 수상에 대한 유기상의 부피비 0.25의 조건이었으며 이 조건에서 Al 함유용액 중의 불순물(Fe, Ti, Si)들은 효과적으로 제거되었다.

2. Urea를 이용한 수열균일 침전반응은 Al 함유용액 중의 Al에 대한 urea의 당량비 6.0의 조건 하에 반응온도 100°C 이하에서 무정형 alumina gel 수화물, 120°C 이상 150°C 이하에서 pseudo boehmite 그리고 150°C 이상에서 결정형 boehmite가 합성되었다.

3. 무정형 alumina gel 수화물은 소성시간 2시간, 소성온도 1000°C 이상에서 α -Al₂O₃로 전이되었고 결정형 boehmite는 소성시간 2시간, 소성온도 1250°C 이상에서 α -Al₂O₃로 전이되었다.

4. 상기 소성에 의해 얻어진 α -Al₂O₃의 순도는 99.97%의 고순도였다.

참고문헌

1. E. Dorre, and H. Hubner, "Alumina", Springer-Verlag, Berlin(1984).
2. 足立 也, 紫山恭一, 南努: "先端材料の 新技術", 化學同人(1987).
3. 石橋渡, 荒木徹也, 岸本勝利, 久野春夫: セラミックス, **6**, 461(1971).
4. S. Kato, T. Iga, S. Hatano, and Y. Isawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 215(1976).
5. S. Kato, T. Iga, S. Hatano, and Y. Isawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 255(1976).
6. S. I. Pyun, S. Y. Lee, and C. H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **16**, 13(1979).
7. K. H. Lee, H. S. Park, and M. S. Song, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**, 431(1987).
8. H. N. Paik, M. K. Lee, C. H. Kwak, and T. S. Suh, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**, 445(1989).
9. K. Fujita, K. Matsuda, and I. Kayama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **83**, 586(1975).
10. H. H. Willard and N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190(1937).
11. J. E. Blendell, H. K. Bowen, and R. L. Coble, *Ceramic Bulletin*, **63**, 797(1984).
12. K. T. Kwon, Y. H. Song, and C. T. Lee, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 588(1994).