

수산화알루미늄 입자성장에 미치는 석출조건의 영향(I)

김대웅 · 백용혁

전남대학교 세라믹공학과, 신소재 기술연구소
(2000년 7월 22일 접수)

Effect of Precipitation Conditions on the Particle Growth of Aluminium Trihydroxide (I)

Dae-Woong Kim and Yong-Hyuck Baik

Department of Ceramic Eng. Advanced Materials Research Institute
Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea
(Received July 22, 2000)

초 록

Bayer 공정은 보오크사이트로부터 수산화알루미늄을 추출시키는 가장 일반적인 방법으로서 공정 조건에 따라 수산화알루미늄의 1차입자경, 입도분포도 및 생산효율등이 달라지게 된다. 이러한 수산화알루미늄의 특성에 영향을 미치는 석출인자로는 가성소다 농도, 석출온도, 종자투입량 및 알루미늄과 가성소다 농도비등이 있다. 본 실험에서는 이러한 각각의 인자들이 수산화알루미늄 석출시 입자성장에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 입자성장에 가장 큰 영향력을 미치는 인자는 석출온도와 종자 투입량이며 A/C비 및 가성소다 농도는 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Bayer process is based on the extraction of aluminium trihydroxide from bauxite. The process is operated with the several criteria such as primary crystal size, particle size distribution and yield etc. The properties of aluminium trihydroxide are mainly depend on precipitation conditions, namely caustic concentration, temperature, seed amount, alumina and caustic concentration. Aims of this study are to identify the effects of different precipitation conditions on particle growth of aluminium trihydroxide. As a result, the precipitation temperature and seed amount have strong effect on the particle size of aluminium trihydroxide but the A/C ratio and caustic concentration have little effect.

Key words : Bayer process, Aluminium trihydroxide, Sodium aluminate

1. 서 론

Bauxite 광석중에는 알루미늄이 약 50~70 wt% 함유되어 있으며 Bauxite 종류에 따라 수산화알루미늄은 3수화물인 깁사이트(Gibbsite), 1수화물인 베마이트(Boehmite) 및 다이아스포어(Diaspore) 상태로 존재한다.¹⁾ 우리가 사용하는 대부분의 수산화알루미늄은 이러한 Bauxite광으로부터 Bayer process²⁾ 방법으로 추출하여 얻고있다. 이 방법에 의해 제조된 수산화알루미늄은 크게 제련용과 화학제품용 원료로서 대별하고 있다. 제련용은 금속알루미늄 제조에 사용하는 원료로서 미국 및 유럽 국가 등 주로 생산규모가 큰 공장에서 생산되며 제품입도가 큰 반면 화학제품용은 상·하수 응집제인 황산반토, 폴리염화알루미늄, 제오라이트 및 치약, 난연제, 의약품, 세라믹 제조원료로 사용되며 이들은 반응성이 좋아야 하기 때문에 제련용에 비해 입도가 작으며 일본등 생산규모가 비교적 작은 공장에서 생산하고 있다.

Bayer process는 Bauxite를 고농도의 가성소다로 고온고압

에서 용해시킨 후 용해된 알루미늄산나트륨(Sodium aluminate, NaAlO_2) 용액에 종자를 투입하여 수산화알루미늄을 석출. 제조하는 공정으로 석출조건에 따라 수산화알루미늄의 입도 및 물리적 특성 등이 변하게 되며, 이들 특성에 따라 알루미늄의 특성 또한 변하게 된다.³⁾ 따라서 금속제련용과 화학제품용을 병행하여 생산 할 때에는 석출조건의 엄격한 제어가 필요하다.

본 실험에서는 알루미늄산나트륨 용액으로부터 수산화알루미늄을 석출할때 석출조건에 영향을 주는 가성소다의 농도, 석출온도, 석출시간, 투입되는 종자량 및 알루미늄과 가성소다 농도비 등의 조건에 따른 수산화알루미늄의 특성을 검토하여 금속제련용 및 화학제품용 원료를 제조하기 위한 석출조건을 확립코자 하였다.

2. 실험방법

본 연구의 석출실험을 위하여 알루미늄산나트륨 용액(NaAlO_2) 조제용으로 사용한 수산화알루미늄은 일본 소화

전공의 H-10 일반제품을 사용하였으며 가성소다는 한화중합화학의 공업용 50%액상 가성소다를 이용하였다. 이들을 소정의 A/C비(Al_2O_3/Na_2CO_3 , 무게비) 및 가성소다 농도에 부합하게끔 배합하여 autoclave에서 150°C로 용해하여 알루미늄산 나트륨액을 얻은 후, stainless steel로 제조된 석출조에서 72시간 동안 반응시켜 여과, 세척하여 수산화알루미늄 제품을 제조하였다. 이때 사용한 종자는 출발원료를 체가름하여 -61 μm 의 입도를 가진 종자를 사용하였으며, 반응전·후의 알루미늄과 가성소다 농도측정은 산·염기중화 방법으로, 석출된 제품에 대한 입도분석은 Laser 방식 Particle Size Analyzer(Analysette-22, Fritsch), 미세구조는 Stereoscan SEM, Na_2O 함량은 Philips사 X-선회절분석기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가성소다 농도에 따른 특성변화

Table 1의 Test 1 조건과 같이 알루미늄산나트륨 용액의 조성비(A/C ratio)를 0.65로 하고 석출온도 70°C, Seed 투입량 20 wt% 조건에서 가성소다 농도 변화에 따른 석출시간 별 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 석출시간이 경과됨에 따라 전반적으로 A/C비는 감소하는 경향을 나타내며 가성소다 농도가 낮을수록 A/C비 감소율은 크게 나타났다. 특히 반응시간 초기에 A/C비 감소가 급격히 일어남을 알 수 있었다. 이와 반대로 석출율은 시간이 경과 될수록, 가성소다 농도가 낮을수록 증가하였으며 반응초기 24시간 내에서 석출율은 급격히 증가하였으나 그 이후에는 증가율이 둔화되는 현상이 나타났다. 이러한 원인은 과포화 상태로 있는 알루미늄산나트륨 용액이 종자 투입과 함께 급격하게 석출이 일어나기 때문인 것으로 판단되며 이와 같은 현상을 Kanehara⁴⁾가 제시한 석출속도 구동력(driving force)에 의해 보완 설명할 수 있다.

$$\text{석출속도 구동력 (driving force)} = (L_0 - X) - (L_0 - X_\infty) \quad (1)$$

여기서 L_0 는 초기 알루미늄산 용액내의 알루미늄 농도

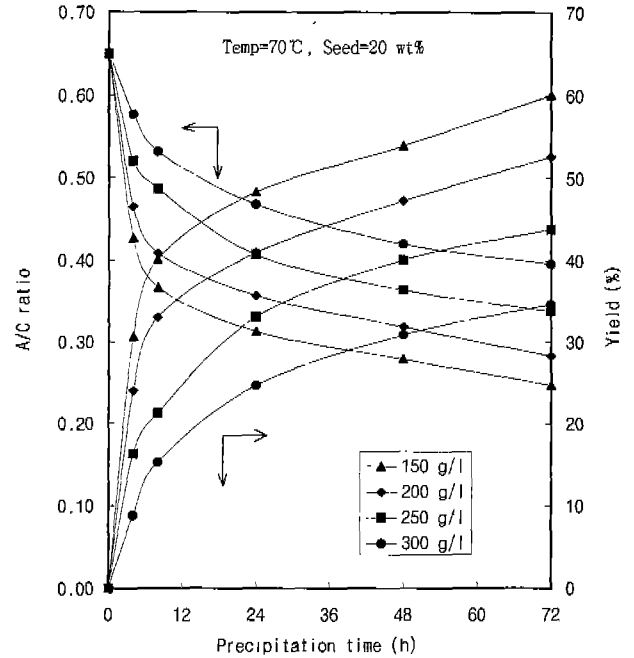


Fig. 1. The change of A/C ratio and yield according to caustic concentration.

(Al_2O_3 g/l)

X는 현재시간에서의 석출물(Al_2O_3 g/l)

X_∞ 는 시간 ∞ 에서의 석출물(Al_2O_3 g/l)을 나타낸다.

즉 구동력은 초기 반응용액의 알루미늄 농도가 높을수록 증가하기 때문에 석출초기에는 어떤 소다농도 조건에서도 과포화도가 크기 때문에 결정석출에 대한 구동력 즉 석출속도가 크기 때문에 상대적으로 석출율이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 C.Misra⁵⁾가 제시한 알루미늄 평형용해도 관계식 Eq.(2)을 이용하여 가성소다 농도별 과포화도 차이(Supersaturation gap)를 나타낸 것으로 평형농도는 반응시간 72시간후의 값을 나타낸 것이다. 과포화도 차이는 실 용해된 알루미늄 농도와 평형상태에서의 알루미늄 농도비의 차이로서 가성소다 농도가 낮을수록 크게 나타나며 이 차이가 클수록 석출율은 증가하는 경향을 나타낸다. 본 결과에서도 석출시

Table 1. Condition for Precipitation of Aluminium Trihydroxide.

Series	Factor	Caustic concentration (g/l) (as Na_2CO_3)	Precipitation temp.(°C)	Amount of seed(wt%)	Initial A/C ratio
Test 1	A		70	20	0.65
Test 2		200	B	20	0.65
Test 3		200	70	C	0.65
Test 4		200	70	20	D

A : Caustic concentration (as Na_2CO_3) - 150, 200, 250, 300 (g/l)

B : Precipitation temperature - 50, 60, 70, 80 (°C) ($\Delta T=30$)

C : Amount of seed - 10, 20, 40, 60, 80, 100 (wt%)

D : Initial A/C ratio - 0.45, 0.55, 0.65, 0.75

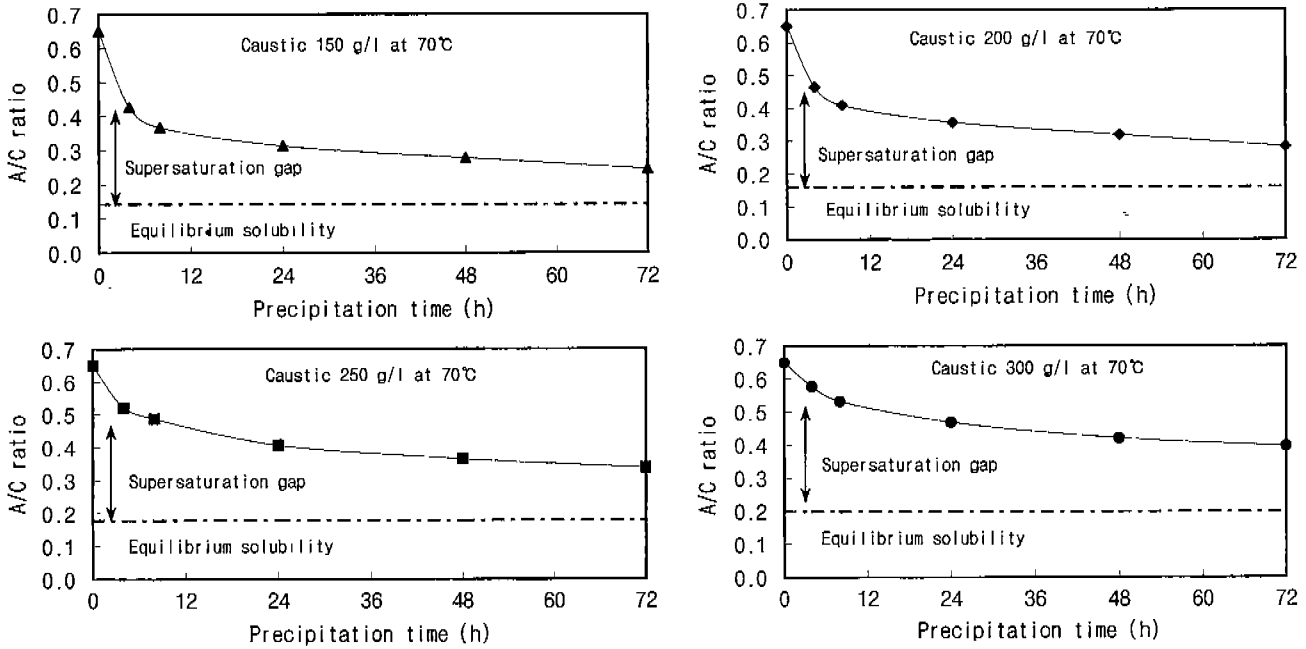


Fig. 2. Changes in supersaturation gap according to caustic concentration.

간이 경과됨에 따라 점차 평형농도에 근접해 가는 경향을 나타내며 특히 가성소다 농도가 낮을수록 이러한 경향이 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다.

$$\ln Re = 6.2106 - 2486.7/(t+273) - 1.0875C/(t+273) \quad (2)$$

여기서 Re는 Al_2O_3/Na_2O 무게비, t는 온도, C는 Na_2O 농도(g/l)이다

반응시간 72시간후 석출된 제품의 입자크기를 살펴보면 가성소다 농도가 높을수록 석출된 제품의 입자 size는 약간 작아지는 경향을 나타내나 큰 변화는 나타나지 않았으며 특히 가성소다 농도가 200-250 g/l의 범위에서는 입자크기의 영향은 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 따라서 가성소다 농도에 따른 입자크기 영향은 거의 없음을 알 수 있었다 (Fig. 8-(a) 참조).

3.2. 석출온도에 따른 특성변화

Table 1의 Test 2 조건과 같이 알루미늄나트륨 용액의 조성비(A/C ratio)를 0.65로 하고 가성소다 농도 200 g/l, Seed 투입량 20 wt% 조건에서 석출온도 변화에 따른 A/C 비 및 석출율 특성변화를 검토한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 석출시간이 경과됨에 따라 전반적으로 A/C비는 감소하는 경향을 나타내며 석출온도가 낮을수록 A/C비 감소율은 더 크게 나타났다. 석출율은 반응시간이 경과됨에 따라 증가 하였으며 특히 석출온도가 낮을수록 반응율이 높게 나타나는데 이러한 현상은 Fig. 4에서 볼수있듯이 석출온도가 낮을수록 석출속도 구동력인 과포화도가 크기 때문으로 판단

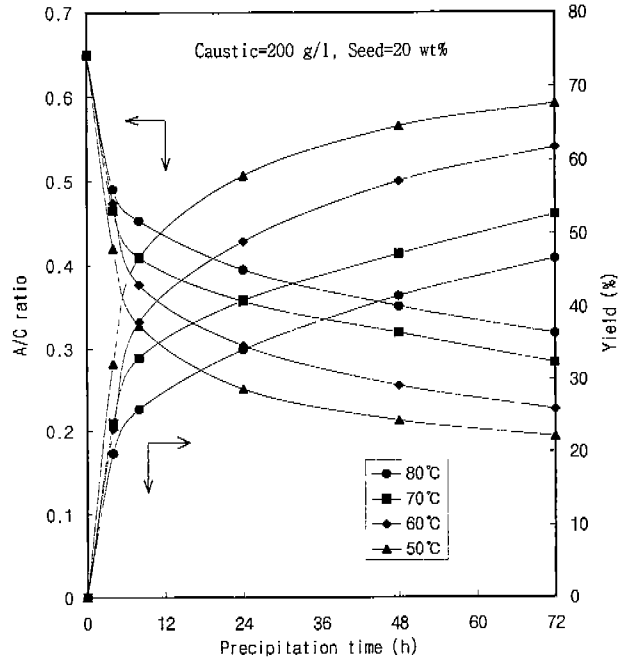


Fig. 3. The change of A/C ratio and yield according to precipitation temp.

된다. 석출온도에 따른 입자크기를 보면 온도에 따라 입자 크기 변화는 현저하게 나타나 석출온도 50°C에서는 수 μm 에 불과하던 것이 석출온도가 증가 할 수록 급격히 수십 μm 까지 증가되며 70°C 이상에서는 성장율이 점차 둔화되는 현상을 나타낸다(Fig. 8-(b) 참조). 이러한 현상은 온도가 낮을수록 과포화도가 크기 때문에 새롭게 생성된

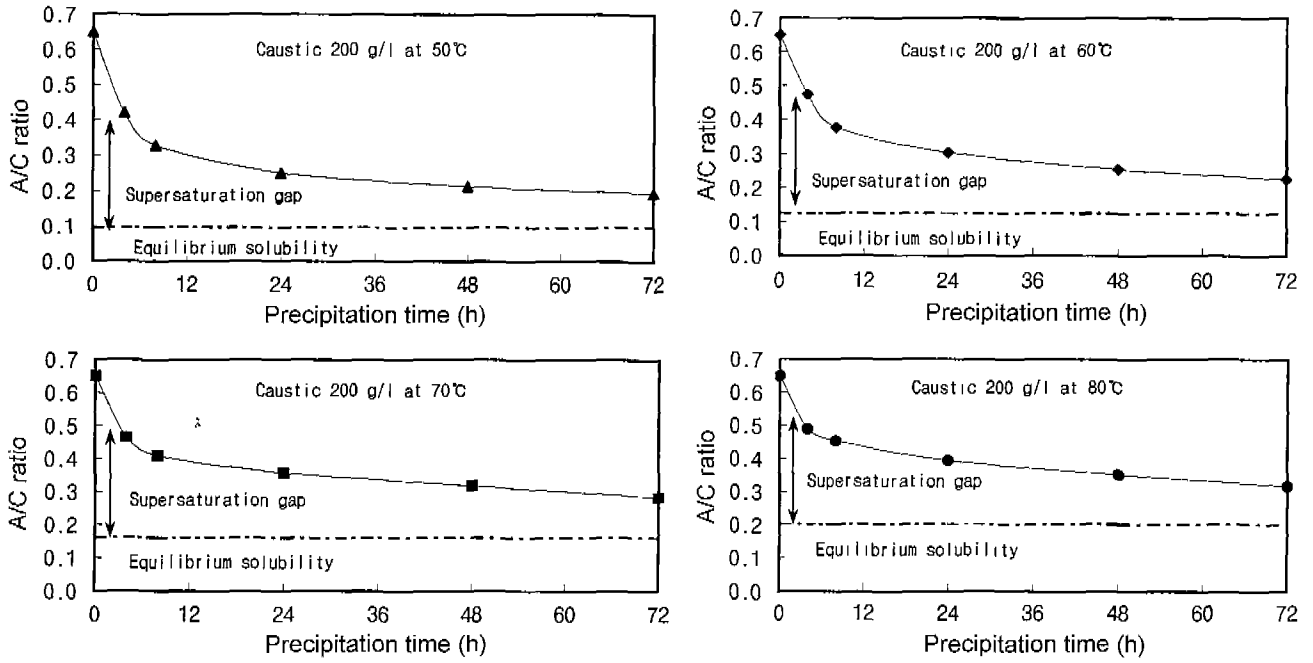


Fig. 4. Changes in supersaturation gap according to precipitation temp.

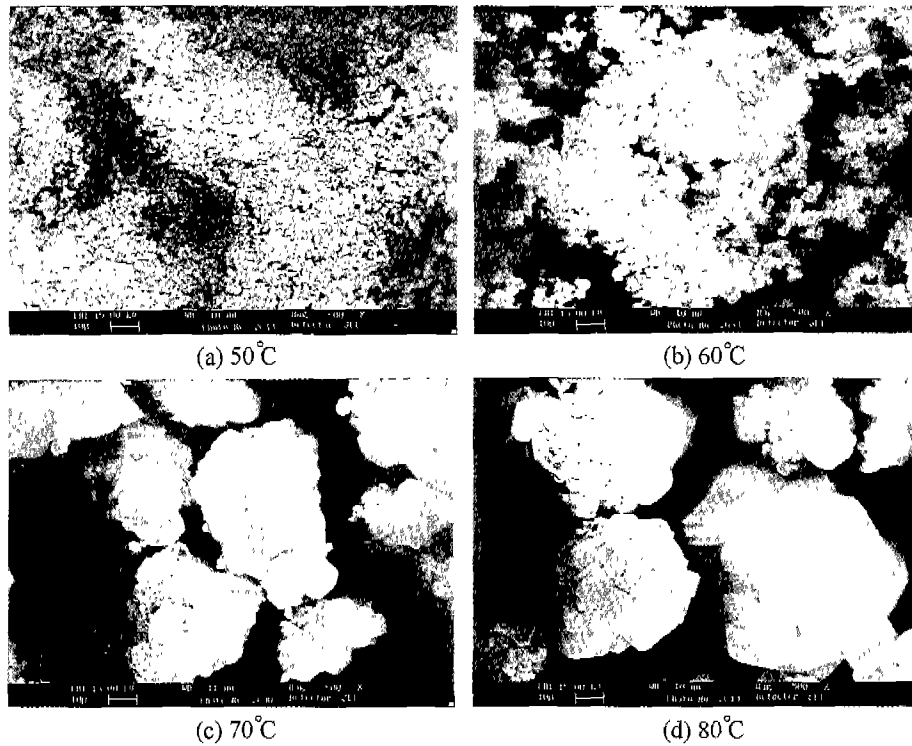


Fig. 5. Microphotograph of aluminum trihydroxide according to precipitation temp.

결정 수가 증가했기 때문이며 이것은 N.Brown⁶⁾이 실험한 결과와 동일한 경향을 나타내며 또한 C.Misra⁵⁾가 제안한 순수 수산화알루미늄 용액에서의 핵형성을 식Eq.(3)에서도 확인 할 수 있다.

$$Bo = K_N A_N S^2 \tag{3}$$

여기서 K_N : 핵형성 상수 (순수 알루미늄산 용액의 경우는 온도함수)

A_s : 입자의 비표면적

S^2 : 용액의 과포화도 이다.

이와같이 용액의 과포화도가 클수록 핵형성율은 증가하기 때문에 이로인해 입자크기는 감소하는 것으로 판단되며 이에 대한 미세구조 사진을 Fig. 5에 나타냈다.

3.3. 종자 투입량에 따른 특성변화

Table 1의 Test 3 조건과 같이 알루미늄산나트륨 용액의 조성비(A/C ratio)를 0.65로 하고 가성소다농도 200 g/l, 석출 온도 70°C에서 종자투입량에 따른 A/C비 및 석출율 특성변화에 대한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 전반적으로 종자투입량이 증가할수록 A/C비는 감소하고 석출율은 증가하는 경향을 나타내나 종자투입량이 40 wt% 이상이 되면은 종자 투입량에 의한 영향은 거의 미미하게 나타났다. 이러한 원인은 종자투입량이 증가할수록 비표면적이 증가하여 이로인한 초기 핵발생량이 증가하기 때문에 종자 1개당 석출되어 응집할수 있는 량이 적기 때문에 종자투입량이 증가할수록 입자는 작아지는 경향을⁷⁾ 나타낸다고 판단된다. 이에 대한 것은 Eq.(3)의 핵형성을 식에서도 나타나 있듯이 핵형성율은 입자의 비표면적에 비례함을 알수있으며 또한 T.G. Pearson⁸⁾의 반응속도식 Eq.(4)에서도 알 수 있다.

$$-dC_d/d\theta = K_1 \cdot A_0 \cdot (m_0/m_\theta)^{2/3} \cdot ((C_a - C_{as})/C_n)^2 \quad (4)$$

여기서 K_1 는 반응속도 상수, A_0 는 종자 비표면적, m_0 는 종자부가량, m_θ 는 석출시간 θ 에서의 액중 수산화알루미늄 량, C_a 는 액중 알루미늄농도, C_{as} 는 액중 알루미늄의 평형농도, C_n 는 액중 가성소다 농도로서 반응속도 역시 종자 비표

면적에 의존함을 알 수 있다. 종자투입량에 따른 입자크기는 (Fig. 8-(c) 참조) 종자투입량이 증가 할 수록 입자는 작아지는 경향이 나타나나 투입량이 40% 이상이 되면은 A/C비와 마찬가지로 입자변화는 거의 일어나지 않음을 알수 있었다.

3.4. A/C비 변화에 따른 특성변화

Table 1의 Test 4 조건과 같이 알루미늄산나트륨 용액의 가성소다농도 200 g/l, 석출 온도 70°C, 종자투입량 20 wt%에서 A/C비에 따른 A/C비 및 석출율 특성변화에 대한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. A/C비가 높을수록 A/C비 감소율은 크게 나타나며 이에따른 석출율은 증가하는 현상을 나타낸다. A/C비가 낮은 0.45의 경우는 평형 A/C비와의 과포화도 차가 크지 않기 때문에 A/C비 감소율 및 석출율이 극히 작은 반면 A/C비가 높은 경우에는 과포화도 차가 크기 때문에 A/C비 감소율 및 석출율이 상당히 크다. 또한 A/C비가 높은 경우에는 과포화도가 크기 때문에 석출온도에 상당히 민감하여 석출온도가 낮아지게 되면 종자를 투입하기도 전에 자체적으로 핵이 형성된다. 이 생성된 핵은 자촉매작용(auto-catalytic action)을 하게되어 미립제품을 형성하기 때문에 원하고자 하는 제품의 입자를 조절하는데 상당한 어려움이 있다. 그러나 A/C비가 높을수록 석출율은 증가하기 때문에 생산성을 향상시키기 위해서는 높은쪽이 유리하다. A/C비에 따른 입자특성을 살펴보면 A/C비가 가장낮은 0.45에서는 입자가 작지만 A/C비가 증가하게 되면 입자크기도 증가한다. 그러나 A/C비가 0.55 이상에서는 A/C비 차이에 의한 입자크기 변화는 그리 크지 않음을 알수있었다(Fig. 8-(d) 참조).

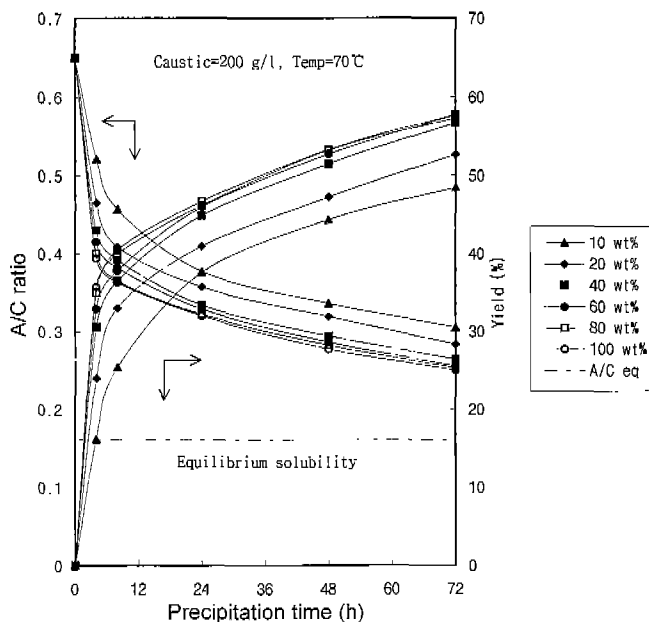


Fig. 6. The change of A/C ratio and yield according to amount of seed.

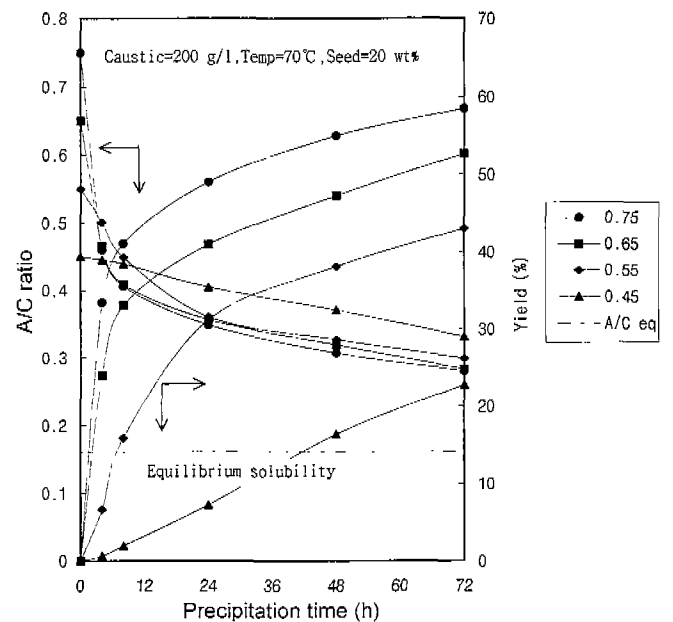


Fig. 7. The change of A/C ratio and yield according to A/C ratio.

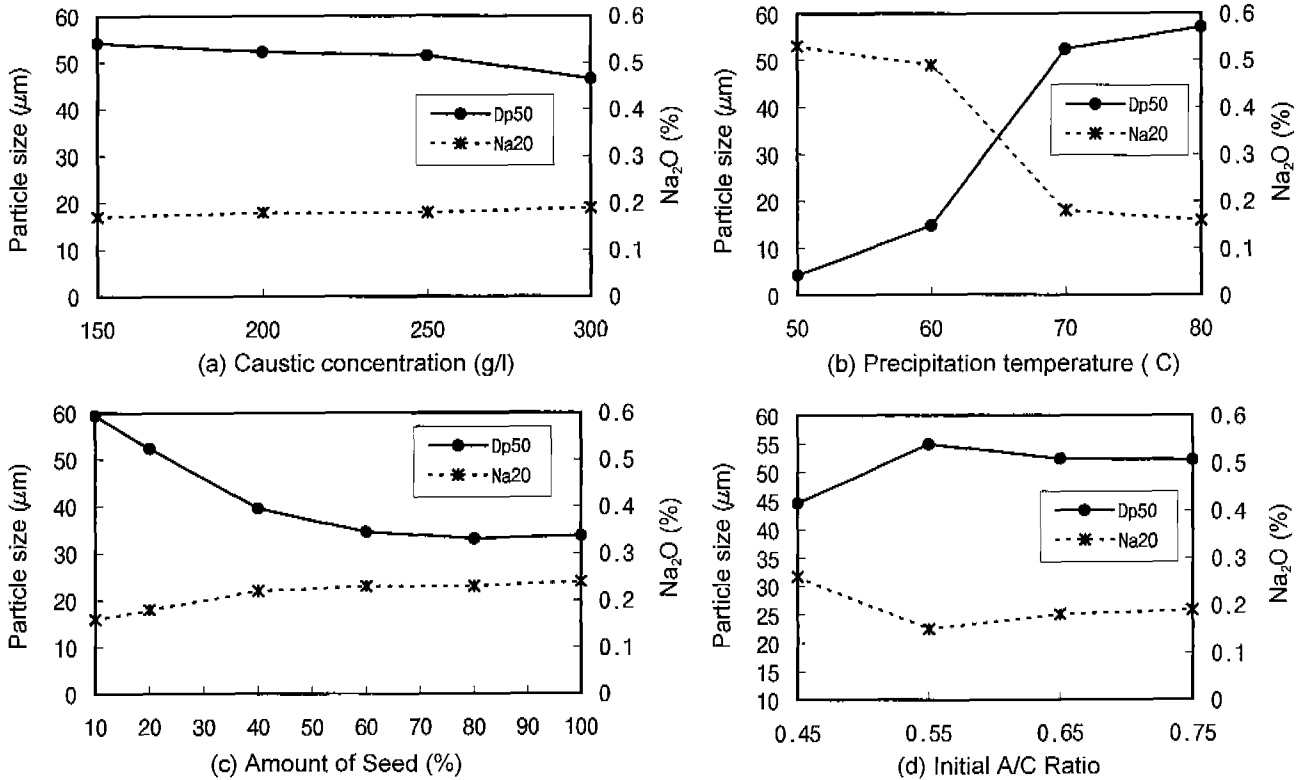


Fig. 8. The change of particle size and soda contents.

3.5. 석출공정 조건에 따른 입자크기 및 불순물 소다 (Na₂O)함량 변화

Bayer 공정에 의해 생산된 제품 특성중 중요한 것중의 하나가 제품에 함유된 불순물 함량이다. 이중 소다 함량은 Bayer 공정에 있어서 피할수 없는 불순물로서 이의 함량이 많을 경우에는 알루미늄 제련공정에서는 알루미늄플로라이드(AlF₃)의 소비량이 증가하게 되며 전자세라믹 및 내화물 등에서는 물성저하의 원인이 되고, 또한 Bayer 공정에 있어서는 가성소다 원단위를 증대시키는 요인이 되어 여러가지 면으로 악영향을 주기 때문에 이의 유입을 최소화 시키는 것이 가장 좋은 방법이며, 석출시 어느정도 소다함량이 유입되었는가는 J.Ohkawa etc.⁹⁾가 제안한 다음식 Eq.(5)를 이용하여 계산이 가능하다.

$$N_p = \frac{(N_{s+p} * W_{s+p}) - (N_s * W_s)}{W_p} \quad (5)$$

- 여기서 N_p : 석출제품에 유입된 소다함량 (Na₂O %)
- N_s : 투입된 종자의 소다함량 (Na₂O %)
- N_{s+p} : 석출후 제품의 소다함량 (Na₂O %)
- W_p : 새롭게 석출된 제품량 (Al(OH)₃ g/l)
- W_s : 투입된 종자량 (Al(OH)₃ g/l)
- W_{s+p} : 석출후 제품량 (Al(OH)₃ g/l)을 나타낸다.

Fig. 8은 석출조건에 따른 입자와 소다함량 변화를 나타낸 것으로 모든 조건에서 소다함량은 석출제품의 입자크기와는 반비례 관계가 나타나 입자가 클수록 소다함량은 적어지며 입자가 작을수록 소다함량은 증가하는 경향이 나타난다. 일반적으로 석출제품의 입자가 작을수록 세라믹 및 화학적으로 재용해 공정에서는 사용하기가 용이하기 때문에 입자가 적은 것이 유리하나 Na₂O 함량이 증가하기 때문에 이들 관계를 적절히 고려하여 사용해야 한다

4. 결 론

알루미늄산나트륨 용액으로 부터 수산화알루미늄을 석출시킬때 가성소다의 농도, 석출온도, 석출시간, 투입종자량 및 알루미늄과 가성소다의 농도비 등의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 가성소다 농도가 높을수록 석출율 및 입자크기는 감소하며, 석출온도에 의한 영향은 민감하여 석출온도가 높을수록 석출율은 감소하며 입자크기는 증가한다.
2. 또한 종자 투입량이 많을수록 비표면적이 증가되어 석출율은 증가하나 입자크기는 감소하게 되며, A/C비가 높을수록 석출율 및 입자크기는 증가한다.

따라서 각 조건별 입자성장에 가장 큰 영향을 주는 조건은 석출온도, 종자투입량, A/C비, 가성소다 농도 순으로 나

타났으며 금속제련용 수산화알루미늄 제품을 생산하기 위한 공정조건은 석출온도 80°C에서 종자투입량 10~20 wt%의 조건이며, 화학제품용 수산화알루미늄 제품을 생산하기 위한 공정조건은 석출온도 70°C 이하에서 종자투입량 40 wt% 이상 조건임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Wefers and G. M. Bell, "Oxides and Hydroxide of Aluminium," Alcoa Research Laboratories, Technical paper No.19, 1972.
2. L. D. Hart, "Alumina Chemicals," Published by The American Ceramic Society Inc. 1990.
3. E. T. White, "The Effect of Precipitation Conditions on Alumina Quality," International Aluminium Quality Workshop, 15-23 (1988).
4. M. Kanehara, "Formulation of Alumina Hydrate Precipitation Rate in Bayer Process for Plant Design and Operation," *Light metals*, 87-105 (1971).
5. C. Misra, "Solubility of Aluminium Trihydroxide in Sodium Hydroxide Solutions," *Chemistry and Industry*, **9**, 619-623 (1970).
6. N. Brown, "A Quantitative Study of New Crystal Formation in Seeded Caustic Aluminate Solutions," *J. of crystal growth*, **29**, 309-315 (1975).
7. 下里純一郎, "アルミン酸ナトウム溶液からの水酸化アルミニウムの析出物粒度に對する 種子の種類および量の影響," *工業化學雜誌*, **65**(11), 1800-1803 (1962).
8. T. G. Pearson, "The Chemical Background of the Aluminium Industry," Royal Institute of Chemistry London, 28-33 (1956).
9. J. Ohkawa, T. Tsuneizumi and T. Hirao, "Technology of Controlling Soda Pickup in Alumina Trihydrate Precipitation," *Light metals*, 345-366 (1985).
10. J. V. Sang, "Factors Affecting Residual Na₂O in Precipitation Products," *Light metals*, 147-155 (1988).