

가성소다를 이용한 α - Al_2O_3 의 소결반응

김재용 · 이진수 · 서완주 · 박수길* · 엄명현**

충북대학교 환경공학과 · 충북대학교 공업화학과* · 천안공업대 공업화학과**

Sintering of α - Al_2O_3 with NaOH

Jae-yong Kim · Jin-su Lee · Wan-ju Seo · Soo-gil Park* · Myoung-heon Um**

Dept. Environmental Engineering, Chungbuk National University

*Dept. Industrial Chemistry, Chungbuk National University**

*Dept. Industrial Chemistry, Cheonan National Tech. College***

Abstract

This study was investigated to the reaction of alumina sintering with alkaline. The soluble NaAlO_2 was made after the commercial α - Al_2O_3 was calcinated with NaOH. The reaction of alumina was carried out to be based on the effects of calcination temperature, time, and the mixing ratio of α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$.

The alumina was calcined over 500°C with NaOH powder after it was sieved with 170/270 mesh. The calcined alumina with NaOH powder was dissolved into 25°C distilled water and filtrated, and HCl was added to adapt pH 6.5~7.5. The residue was separated with vacuum pump for filtration after it was adapted to proper pH, and aluminum compound was precipitated with $\text{Al}(\text{OH})_3$.

The investigation was carried out with the variables; the calcination temperature(500~900°C), the calcination time (30~90 min), and the concentration of HCl when leaching(0.5~3.0 N) respectively. In this investigation, the main product of α - Al_2O_3 and NaOH was NaAlO_2 and the maximum conversion ratio was 91.4% under the optimum conditions as followed ; the ratio of NaOH/α - Al_2O_3 was 1.5 and the calcination conditions were 800°C and 90 min.

Key words : sintering, alkaline, sodium hydroxide, aluminum, calcination

I. 서론

알루미나(alumina)란 Al_2O_3 형태의 산화알루미늄을 말하며 포괄적으로 γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , gibbsite, bayerite, boehmite, diaspora 등을 포함한다.^{1,2)} 알루미늄은 지구표면(지각)을 구성하는 원소들 중 세 번째로 많은 원소로서 지각의 8%를 차

지하는 풍부한 물질이며 양적으로 지구상에 존재하는 가장 중요한 비철금속이다.³⁾ 그럼에도 불구하고, 공업적인 알루미나 생산은 bauxite를 원료로 한 Bayer process에 전적으로 의존하고 있다. 이러한 이유는 bauxite가 지구상에 많이 존재하는 광물 중 하나이며 γ - Al_2O_3 나 α - Al_2O_3 에 비해 산이나 알칼리에 용출이 잘되는 gibbsite, boehmite,

diaspore 등의 aluminum hydroxide를 많이 함유하고 있고 알루미늄의 추출 및 분리에 방해 작용을 하는 물질인 SiO₂ 함량이 매우 적기 때문이다.⁴⁾⁵⁾

그러나 bauxite는 세계적으로 특정지역에 편재되어 있고 그 품질이 저하되어 가고 있으며 또한 높은 운송비와 인건비 때문에 가격이 상승하는 등 여러 가지 이유로 인하여 bauxite의 수급 상황이 점차 어려워지고 있는 실정이다. 이러한 이유에서 aluminum을 함유하고 있는 지구상에 다량 존재하는 다른 광물로부터 알루미늄을 추출하여 고순도의 제품을 생산할 수 있는 공정을 개발하여 bauxite를 대체하기 위한 연구가 세계 각국에서 활발히 진행되고 있다.^{6)~8)} 특히 우리 나라의 경우 알루미늄 생산을 위한 bauxite를 전량 수입에 의존하고 있는 실정이어서 bauxite 대체 광물로부터 고순도의 알루미늄을 제조하기 위한 연구가 절실히 필요하다 하겠다.

본 연구에서는 폐도자기, 제올라이트, 맥반석, 카올린 등과 같이 aluminum hydroxide 형태뿐만 아니라 γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃의 형태로 존재하는 알루미늄 함유 광물 및 폐기물에 폭넓게 적용할 수 있는 보다 경제적인 알루미늄 회수 공정을 개발함을 목적으로 이를 위한 기초실험을 수행하였다. 시판용 α -Al₂O₃와 NaOH의 알칼리 소결 반응을 통해 소성온도, 소성시간, 혼합비(NaOH/ α -Al₂O₃ 무게비)에 따른 영향을 검토하였고, NaOH의 소결 반응에 의한 알루미늄 회수에 있어서 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.

II. 반응이론

NaOH는 318°C에서 용융되어 α -Al₂O₃는 NaOH melt 속에서 분해되어 빠르게 반응하고 NaAlO₂ 및 Al(OH)₃를 생성하며 반응은 다음과 같다.

- ① Al₂O₃ + 2NaOH → 2NaAlO₂ + H₂O
- ② NaAlO₂ + 2H₂O → Al(OH)₃ + NaOH
- ③ Al₂O₃ + 6NaOH → 2Al(OH)₃ + 3Na₂O
- ④ Na₂O + H₂O → 2NaOH
- ⑤ Al(OH)₃ + NaOH → NaAlO₂ + 2H₂O
- ⑥ 2Al(OH)₃ → Al₂O₃ + 3H₂O

α -Al₂O₃와 NaOH의 반응은 위의 6가지로 생각할 수 있으며 이들의 온도에 따른 경향성을 알아보기 위해 Gibbs free energy의 변화를 검토하였다.

$$-\Delta G = RT \ln K$$

또한 다음의 열역학적 반응식으로부터 임의의 온도 T에서의 ΔG 값을 계산할 수 있으며 온도에 따른 반응의 경향성을 예측할 수 있다.

$$\left[\frac{\delta(\Delta G^\circ/RT)}{\delta T} \right] = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

위의 식을 온도 T에 대해 적분하면 다음의 유용한 식을 얻을 수 있다.

$$d(\Delta G^\circ/RT) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\frac{\Delta G^\circ_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G^\circ_{T_1}}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

$$\frac{\Delta G^\circ_T}{T} = \frac{\Delta G^\circ_{298}}{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta H^\circ_T}{T^2} dT \dots\dots \text{③}$$

한편 $\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p = C_p$ 로부터

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p dT \dots\dots \text{④}$$

두 식 ③, ④로부터 표준온도 298°K에서의 enthalpy 및 Gibbs free energy를 기준으로 임의의 온도 T에서의 ΔG 값을 계산할 수 있다. 이의 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

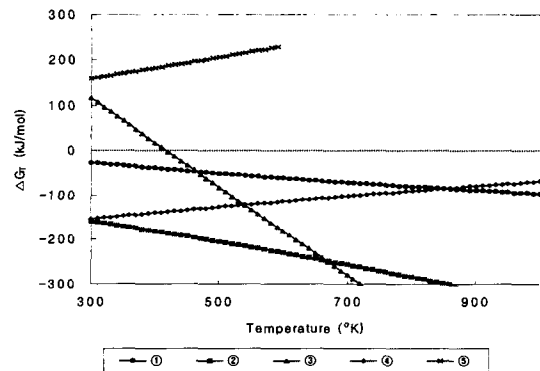


Fig. 1. Standard Gibbs free energy changes for the alkaline sintering between α -Al₂O₃ and NaOH powder

III. 실험방법

본 연구에서는 순도 99.5%의 시판용 α - Al_2O_3 (Junsei Chemical Co., Ltd)와 NaOH(순도 98% ACS grade, Tedia Co., Inc., USA)의 알칼리 소결 반응 매커니즘을 고찰함과 동시에 α - Al_2O_3 를 함유하는 많은 여러 다른 광물로부터 알루미늄을 회수하는 방안을 모색하였다.

- ① 시판용 α - Al_2O_3 와 가성소다 분말을 혼합하여 furnace에서 소성하였다.
- ② 시판용 α - Al_2O_3 와 가성소다의 소성된 분말 혼합을 꺼내어 desiccator에 넣어 상온으로 냉각하고 소성과정에서 시료의 중량감량을 측정했다.
- ③ 소성된 시료를 증류수 100ml에 넣어 용해시켰다.[교반속도 250rpm (교반단면적 5cm^2), 300ml 삼각플라스크]
- ④ 용해액을 ICP로 분석하여 용출된 알루미늄

의 농도를 측정하였다.

- ⑤ HCl을 이용하여 용출액의 pH를 6.5~7.5로 조절한 후 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전을 생성시키고 진공 여과하여 알루미늄을 회수했다. 본 실험의 공정도는 Fig. 2에 나타내었다.

IV. 결과 및 고찰

본 연구에서는 α - Al_2O_3 와 가성소다의 소결반응에 있어서 혼합비, 소결 온도, 소결 시간 등이 반응 전환율에 미치는 영향을 고찰하였다. α - Al_2O_3 의 소결 전·후의 모양을 SEM (scanning electron microscope, Hitachi S-2500C)으로 500배 확대하여 분석한 결과를 Fig. 3, 4에 나타냈다.

Fig. 3은 순도 99.5%의 시판용 α - Al_2O_3 (Junsei Chemical Co., Ltd.)의 입자 모양을 나타낸 것이고, Fig. 4는 α - Al_2O_3 와 가성소다를 1 : 1의 무게비로 혼합하여 800°C, 60min 소결한 후의 입자 모양

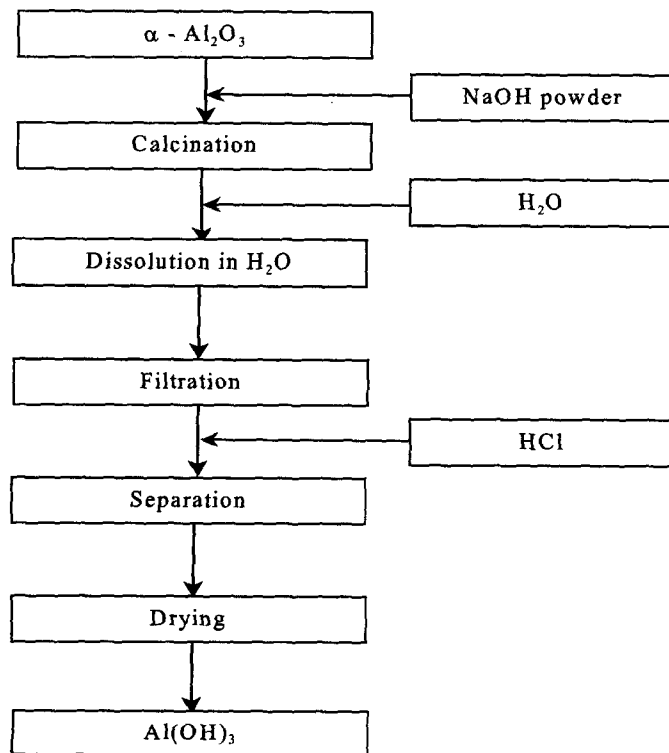


Fig. 2. Flow diagram of alkaline sintering between α - Al_2O_3 and NaOH

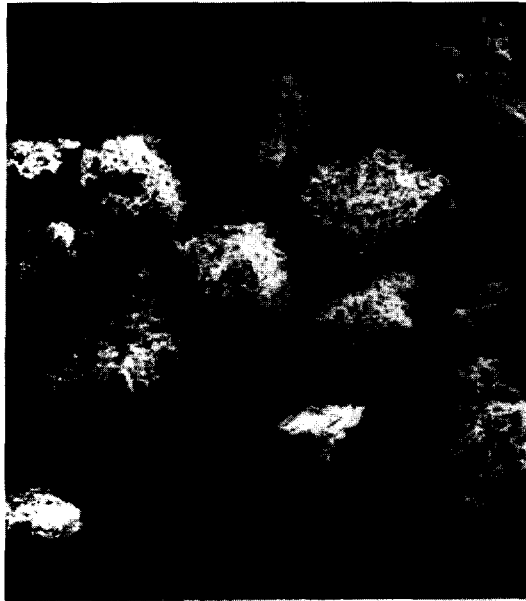


Fig. 3. SEM photograph of α - Al_2O_3

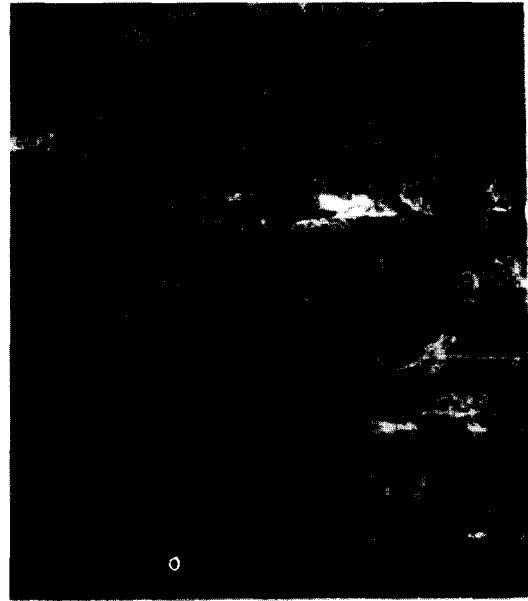


Fig. 4. SEM photograph of products by alkaline sintering between α - Al_2O_3 and NaOH

을 나타낸 것이다. 소결 전에는 입자가 따로 떨어져 있으나, 소결 후에는 반응물이 용융된 후 굳은 듯한 모양을 띄고 있다. 또한 α - Al_2O_3 와 가성소다의 반응 생성물이 NaAlO_2 임을 XRD에 의해 확인하였다.

1. α - Al_2O_3 와 가성소다의 혼합비 및 소결온도에 따른 영향

혼합비(NaOH/α - Al_2O_3 의 무게비)를 0.5~1.5로 하고 소결 온도를 500~800 $^\circ\text{C}$ 로 하였으며 소성시간을 30~90min으로 하여 반응시켜 얻은 생성물을 증류수에 용해시키고 ICP로 알루미늄의 농도를 측정하여 α - Al_2O_3 로부터 알루미늄의 추출률을 다음의 Fig. 5, 6, 7에 나타냈다. 혼합비를 1, 1.5로 했을 때에는 온도가 높을수록 알루미늄 추출률이 증가하는 반면, 혼합비를 0.5로 했을 때에는 온도가 높을수록 알루미늄 추출률이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서서도 설명했듯이 가성소다와 α - Al_2O_3 의 알칼리 소결반응의 메커니즘에서 그 원인 찾을 수 있다. 가성소다의 용융 온도인 318 $^\circ\text{C}$

이상의 온도에서 α - Al_2O_3 는 가성소다 melt 속에서 결정구조가 분해되어 NaAlO_2 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 생성한다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 300 $^\circ\text{C}$ 이상에서 α - Al_2O_3 로 결정 형태가 전이되며 이 때의 반응 속도는 온도가 높을수록 빨라지며 α - Al_2O_3 는 가성소다와 반응하여 NaAlO_2 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 생성하며 반응은 순환하게 된다. 반응의 순환이 진행됨에 따라 반응 생성물은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 보다는 NaAlO_2 로 수렴하게 된다. 온도가 높을수록 반응의 순환 주기는 짧아질 것이고 반응의 순환은 가성소다가 모두 소모될 때까지 계속될 것이다. 또한 반응 온도가 높을수록 Na_2O 와 H_2O 의 접촉시간이 짧아지게 되어 Na_2O 와 H_2O 의 반응에 의한 가성소다 생성률이 낮아지므로 전체적인 반응에 있어서 보다 많은 가성소다를 소모하게 된다. 따라서 반응온도를 높게 할수록 반응속도가 빨라지기는 하지만 $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 혼합비를 증가시켜야 한다. 혼합비가 낮을 경우에는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 생성된 α - Al_2O_3 가 가성소다와 반응하지 못하여 그대로 잔류하게 되므로 혼합비가 낮아 가성소다가 부족한 상태에서는 반응 온도를

높게 할수록 Al_2O_3 의 반응 전환율이 감소하게 되는 것이다. Fig. 6, 7에서 혼합비를 1.0, 1.5로 한 경우에는 소결온도가 높을수록 알루미늄의 추출률이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 반응에 필요한 NaOH가 어느 정도 충분히 존재하는 상태에서 온도가 높을수록 NaAlO_2 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 생성 속도가 증가하고 반응의 순환 주기가 짧아지면서 반응 생성물이 NaAlO_2 로 수렴하기 때문이다.

2. α - Al_2O_3 와 가성소다의 소결 온도 및 소결시간에 따른 영향

각각의 소결온도에서 소결시간에 따른 영향을 Fig. 8, 9에 나타냈다.

Fig. 8, 9로부터 소결온도가 높을수록 혼합비에 의한 영향을 크게 받으며 혼합비를 1.0, 1.5로 하면 혼합비 0.5일 때 보다 알루미늄 추출률이 크게 증가하고, 혼합비 1.0과 1.5에서는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 소결온도가 높을수록 보다 많은 가성소다를 소모하며, 가성소다가 충분히 존재할 경우에는 소결온도가 높을수록 NaAlO_2 를 생성하는 속도가 증가하기 때문이며, 혼합비 0.5에서는 가성소다가 부족하고, 혼합비 1.0 이상에서는 가성소다가 어느 정도 충분하기 때문인 것으로 보인다. 소결온도 500, 600°C의 경우 혼합비가 0.5일 때, 반응시간을 30, 60, 90min으로 증가시키면 따라 알루미늄 추출률은 60min에서 감소하고, 90min에서 다시 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 혼합비가 0.5인 경우에는 가성소다가 부족하여 반응이 느리게 진행되고 반응시간 30min에서는 NaAlO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 많이 생성되나 60분에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 α - Al_2O_3 로 전이되어 추출률이 감소하고, 90min에서는 α - Al_2O_3 의 일부가 다시 가성소다와 반응하여 NaAlO_2 를 생성하기 때문에 추출률이 증가하는 것으로 보인다.

Fig. 9에서 반응온도 800°C에서 혼합비 1.0인 경우에는 반응시간이 증가함에 따라 추출률이 점차 감소하고, 혼합비 1.5인 경우에는 700°C, 800°C에서 반응시간이 증가함에 따라 추출률이 증가하는 대조적인 경향을 보이고 있다. 이는 혼합비 1.5인 경우에는 가성소다가 충분하게 존재하여 반응시간이

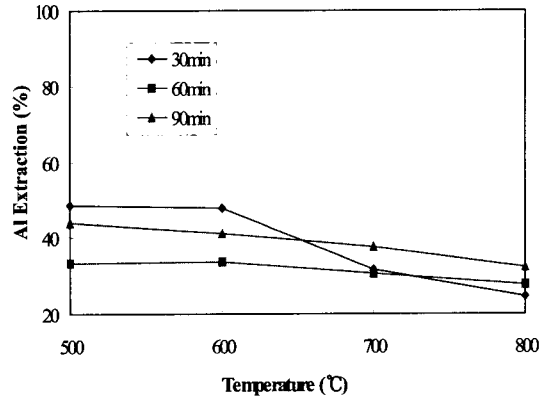


Fig. 5. Aluminum extraction according to temperature at NaOH/ α - Al_2O_3 0.5

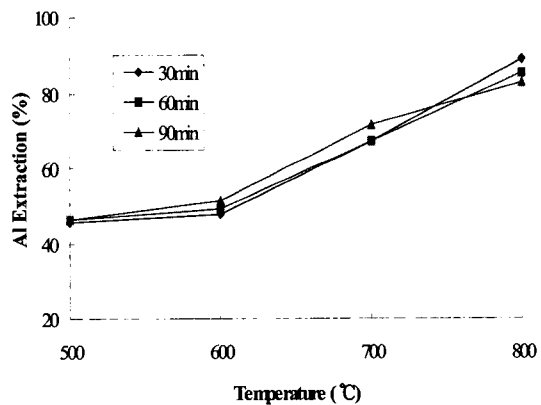


Fig. 6. Aluminum extraction according to temperature at NaOH/ α - Al_2O_3 1.0

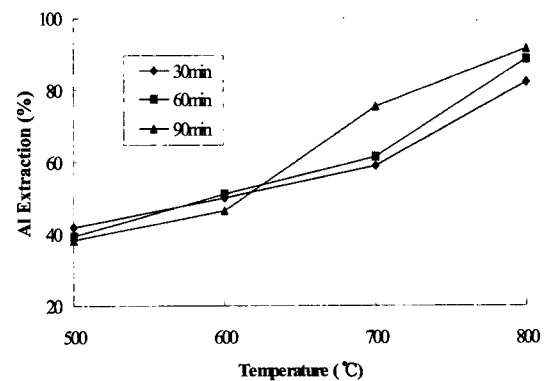


Fig. 7. Aluminum extraction according to temperature at NaOH/ α - Al_2O_3 1.5

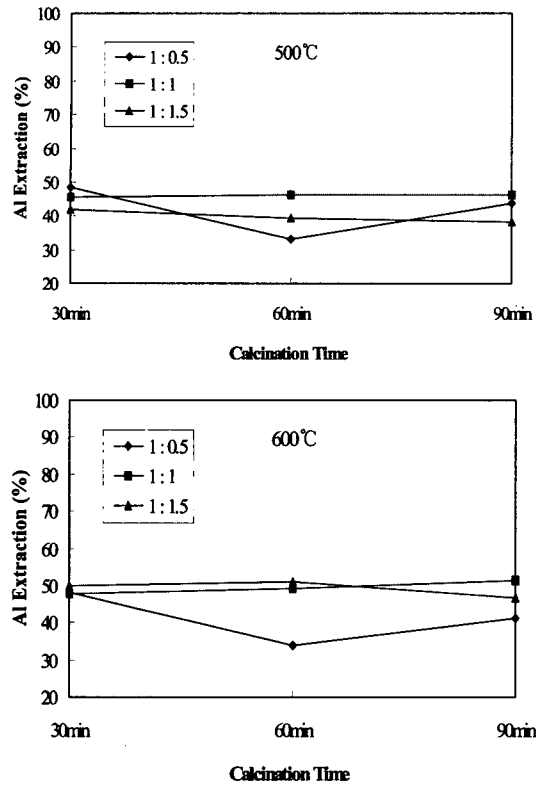


Fig. 8. Aluminum extraction according to calcination time at each temperature

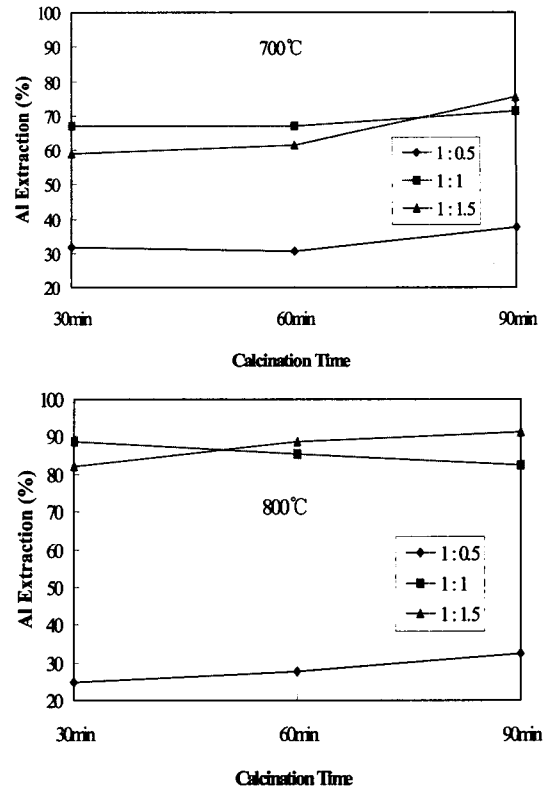


Fig. 9. Aluminum extraction according to calcination time at each temperature

길어짐에 따라 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2$ 로 이어지는 반응의 순환이 반복되면서 점차 NaAlO_2 의 생성률이 증가하기 때문에 추출률이 증가하지만, 혼합비 1.0인 경우에는 특히 반응온도가 800°C로 높은 경우 이미 앞에서 설명했듯이 가성소다 소모량이 크기 때문에 반응시간이 증가함에 따라 점차로 NaOH 가 부족해져 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 잔류량이 증가하여 추출률이 감소하는 것으로 보인다.

V. 결 론

본 연구결론은 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 와 NaOH 의 소결반응 결과 주 생성물은 NaAlO_2 이고 최대 반응 전환율은 $\text{NaOH}/\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 1.5, 800°C, 90min에서 91.4%를 나타냈다. 그러나 경제성을 고려할 경우 $\text{NaOH}/\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 1.0, 800°C, 60min이 가장 적절할

것으로 생각된다. 소결시간 30~90min에서 알루미늄 추출률에 미치는 영향은 10% 내외로서 비교적 적으나 최적의 효율을 얻기 위해서는 소결시간을 잘 조절해야 한다.

본 연구결과 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 높은 추출률(91.9%)을 나타냈으며 따라서 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 및 SiO_2 를 함유하는 다른 광물에도 충분히 적용할 수 있을 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. Annual Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol.74, No.6, 1995
2. Annual Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol.75, No.6, 1996
3. Bauxite and Alumina, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, Jan.1999

4. Industrial Inorganic Chemistry, K. H. Büchel, VCH Inc. 1988
5. Karl. A. Smith, Steven C. Riemer, Carbochlorination of Aluminum from Non-Bauxite Sources, Journal of Metals, Sep. 1982
6. 김재용 · 김재환, 페도자기의 황산화 반응에 의한 α - Al_2O_3 의 제조, 대한환경공학회지, Vol. 16, No.7, pp819~828, 1994
7. Yousry L. Sidra, Dynamic Simulation Approach the Digester Ratio Control in Alumina Production, American Chemical Society, February, 1998
8. G. Bombara and R. Tanzi Prospects for Carbochlorination in Aluminum Recovery from Italian Leucitites, Journal of Metals, January, 1984