Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 3, pp. 267~273 2001.

수산화알루미늄 입자성장에 미치는 석출조건의 영향 (II)

김대웅† · 백용혁
전남대학교 세라믹공학과 · 신소재 기술연구소
(2001년 1월 18일 접수, 2001년 2월 22일 승인)

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

Dae-Woong Kim† and Yong-Hyuck Baik
Department of Ceramic Eng. Advanced Materials Research Institute, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju, 500-757, Korea
(Recevied January 18, 2001, Accepted February 22, 2001)

초 록

Bayer process는 보오크사이트로 부터 수산화알루미늄을 추출시키는 가장 일반적인 방법으로서 공정 조건에 따라 수산화알루미늄의 1차입자경, 입도분포도 및 생산효율등이 달라지게 된다. 이러한 수산화알루미늄의 특성에 영향을 미치는 석출인자로는 석출시간, 석출온도차(ΔT), 종자 첨가시 함께 투입되는 공정순환액 (spent liquor) 및 종자크기 등이 있다. 본 실험에서는 이러한 각각의 인자들이 수산화알루미늄 석출시 입자성장에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 석출시간이 길수록, 정온석출 보다는 냉각석출의 경우가, 또한 공정순환액이 첨가되지 않을수록 석출율은 증가하나 입자크기에는 영향을 주지 않았으며 입자성장에 가장 큰 영향력을 미치는 인자는 투입 종자크기로 나타났다.

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 precipitation time, difference of precipitation temperature, amount of spent liquor and seed size. Aims of this study are to identify the effects of different precipitation conditions on particle growth of aluminium trihydroxide. As a result, the precipitation time, difference of precipitation temperature and amount of spent liquor have little effect on the particle size of aluminium trihydroxide but the seed size have strong effect.

Key words : Bayer process, Aluminium trihydroxide, Sodium aluminate

1. 서 론

Bayer process[1]는 bauxite를 고농도의 가성소다로 고온고압에서 용해시킨 후 용해된 알루민산나트륨(sodium aluminate, $NaAlO_2$) 용액에 종자를 투입하여 수산화알루미늄을 석출, 제조하는 공정으로 석출조건에 따라 수산화알루미늄의 입도 및 물리적 특성 등이 변하게 되며, 이들 특성에 따라 알루미나의 특성 또한 변하게 된다.[2]

이 방법에 의해 제조된 수산화알루미늄은 크게 제련용과 화학제품용 원료로서 대별하고 있다. 제련용은 금속알루미늄 제조에 사용하는 원료로서 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 작다.

본 연구에서는 이러한 수산화알루미늄 제품을 생산 할 때 생산효율 및 입자성장에 영향을 주는 석출인자를 검토하기 위하여 제I보[3]에서 설정된 가성소다 농도 200 g/l, 알루민산나트륨 용액의 조성비(A/C비) 0.65, 종자 투입량 20 wt% 및 석출온도 70°C 조건하에서 석출시간, 석출온도차(ΔT), 종자 첨가시 함께 투입되는 공정순환액(spent liquor) 및 종자크기에 따른 석출특성을 검토하여 금속제련용 및 화학제품용 원료 제조조건을 확립코자 하였다.

석출시간은 석출조 첫단에 유입된 알루민산나트륨 용액이 석출조 마지막단을 거쳐 제품으로 나오기까지 석출조내에서 유지하고 있던 시간으로 이는 제품의 특성뿐 아니라 설비활용 면에서 생산효율에 영향을 미친다.[4] 석출온도차는 석출조 첫단에 유입된 알루민산나트륨 용액의 온도(석출초온)와 석출이 완료된 석출조 마지막단 용액의 온도(석출종온)와의 온도차를 나타내며, 상용공장에서는 생산효율 및 입자조절

†Corresponding author : ji9566@hanmail.net

을 위하여 석출 중간단계에 냉각기를 설치하여 인위적으로 온도차를 조절하기도 하며 또한 자연적인 외부기온에 의해 영향을 받기도 한다. 공정 순환액은 석출조 마지막단까지 반응이 완료되고 남은 알루민산나트륨 용액으로서 이 용액은 공정내로 순환되어 재 사용되는데 이것이 Bayer process 장점이기도 하다. 그러나 이 양의 일부는 종자와 함께 석출조로 투입되기 때문에 이 양이 다량으로 첨가되면 석출조 첫단으로 유입된 과포화용액이 희석되기 때문에 생산효율 및 제품특성에 영향을 미치게 된다. 종자는 과포화 알루민산나트륨 용액으로부터 수산화알루미늄을 석출시키기 위해 투입하게 되는데 이때 사용되는 종자의 크기가 제품 입자크기에 직접적인 영향을 미치게 된다.

2. 실험방법

본 연구의 석출실험을 위하여 알루민산나트륨 용액($NaAlO_2$) 조제용으로 사용한 수산화알루미늄은 일본 소화전공의 H-10 일반제품을, 가성소다는 한화종합화학의 공업용 50% 액상 가성소다를 이용하였다. 사용한 종자는 출발원료를 체가름하여 평균입경 41 μm와 61 μm의 입도를 가진 종자를 사용하였으며 공정순환액(spent liquor)은 상용공장에서 발생하는 조건과 유사하게 가성소다 농도 200 g/l, A/C비 0.35 용액을 실험실에서 제조하여 사용하였다. 이들을 A/C비(Al_2O_3/Na_2CO_3, 무게비) 및 가성소다 농도에 맞게 끔 배합한 후 autoclave에서 150°C로 용해시켜 알루민산나트륨 용액을 제조하였다. 이렇게 제조한 용액을 stainless steel로 만들어된 석출조에서 72시간 동안 반응시킨 후 여과, 세척하여 수산화알루미늄 제품을 제조하였다. 이에 대한 분석은 알루민산나트륨 용액중의 반응전·후 알루미나와 가성소다 함량분석은 산 · 염기중화 방법으로, 석출된 제품에 대한 Na_2O 함량과 입도분석은 Philips사의 X-선 회절분석기와 laser방식의 입도 분석기(Analysette-22, Fritsch)로 분석하였으며 미세구조는 stereoscan 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석출시간에 따른 특성변화

Table 1의 Test 1 조건과 같이 가성소다 농도 200 g/l, 알루민산나트륨 용액의 조성비(A/C비) 0.65, 종자 투입량 20 wt% 조건에서 석출시간을 24, 48, 72, 96시간으로 하고 석출초온은 70°C, 석출종온은 40°C로 ΔT=30°C의 온도조건으로 석출시켰을 때 석출시간에 따른 A/C비 및 석출율 특성변화를 검토한 결과 Fig. 1과 같다. 석출초기에는 모든 조건에서 A/C비가 급격히 감소하고 석출율은 급격히 증가하는 경향이 나타나며 석출시간에 따라서는 석출시간이 길수록 석출율이 증가하는 경향이 나타난다.

Table 1. Condition for Precipitation of Aluminium Trihydroxide

Factor / Series	Precipitation time (hr)	Precipitation temperature (°C)	Amount of spent liquor (%)	Seed size (μm)
Caustic	200 g/l (as Na_2CO_3)			
A/C ratio	0.65			
Seed	20 wt%			
Test 1	A	70 (ΔT=30°C)	0	41
Test 2	72	B	0	41
Test 3	72	70 (ΔT=30°C)	C	41
Test 4	72	70 (ΔT=30°C)	0	D

A : Precipitation time - 24, 48, 72, 96 (hr)
B : Precipitation temperature - 50, 60, 70, 80 (°C) (ΔT=0°C)
C : Amount of spent liquor - 0, 60, 100 (%)
D : Seed[$Al(OH)_3$] size - 41, 61 μm

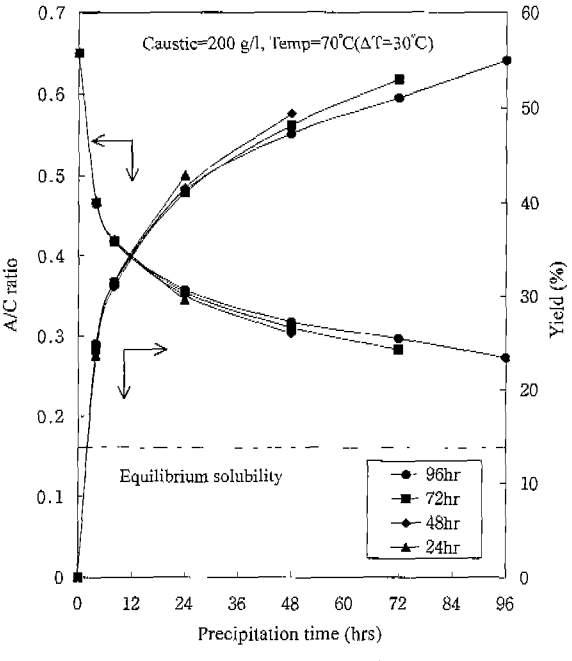
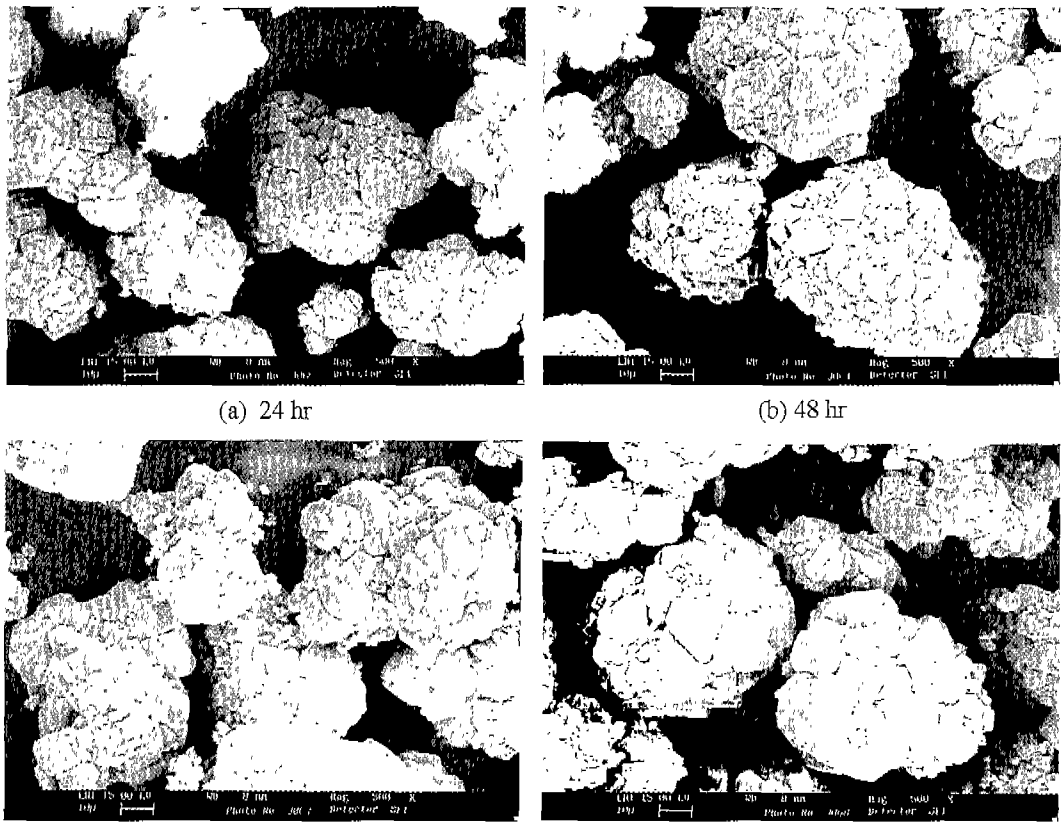


Fig. 1. The change of A/C ratio and yield according to precipitation time.

이러한 원인은 앞서 제1보에서 설명했듯이 알루민산나트륨 용액중에 실 용해된 알루미나 농도와 평형상태에서의 알루미나 농도비의 차이인 과포화도차가 석출초기에는 크기 때문에 이에 따라 석출율이 급격히 증가한 것으로 판단되며, 석출시간에 따라서는 석출시간이 짧은 경우에는 아직 석출반응이 완료되지 않았기 때문에 석출시간이 긴 조건에 비해 석출율이 떨어진 것으로 판단된다. 그러나 석출시간 96



(a) 24 hr (b) 48 hr

(c) 72 hr (d) 96 hr

Fig. 2. Microphotograph of aluminium trihydroxide according to precipitation time.

시간의 경우에는 72시간에 비해 24시간이 더 길었음에도 불구하고 석출율은 약 2%밖에 증가되지 않은 것으로 보아 석출시간 72시간 정도면 이미 반응은 거의 완료되었음을 알 수 있다. 따라서 생산효율을 고려하면 석출시간 96시간보다는 72시간이 더 바람직 한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 석출시간에 따른 미세구조 사진으로서 입자크기는 거의 변화되지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 석출시간은 석출율에만 영향을 줄뿐 입자크기에는 무관함을 알 수 있다. 그러나 석출시간이 길수록 제품입자의 1차입자(primary crystal size) 크기가 석출시간이 짧은 것에 비해 좀더 크게 성장하였음을 알 수 있다. 이러한 원인은 석출시간이 길수록 입자의 응집보다는 입자성장에 더 큰 영향을 주기 때문이라고 판단된다.

3.2. 석출온도차에 따른 특성변화

대부분 상용공장 석출시스템에는 석출초기 과포화상태의 알루민산나트륨 용액 및 투입종자의 온도조절이 가능하며 또한 석출조 중간단계에 2~3단의 냉각시스템이 있어 인위적으로 석출종온을 낮추어 생산효율 향상 및 입자조절 역할을 한다. 그러나 그러한 조절에도 불구하고 자연현상인 여름철과 겨울철의 외기온 차이에 따라 석출조내 온도가 변화되어 이로 인한 제품의 입자크기가 달라지는 현상이 나타난다. 이러한 영향을 고려하여 下뵤[5]는 외기온에 따라 석출서냉온도 곡선을 다음식 Eq.(1) 로 나타냈다.

$$t = t_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot \theta) \quad (1)$$

여기서 t : Precipitation temperature at time θ ($^{\circ}C$)
t_0 : Initial precipitation temperature ($^{\circ}C$)
θ : Precipitation time (hr)
α : Temperature constant (1/hr)

본 실험에서는 이러한 석출조내 온도차이가 제품의 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 검토하기 위하여 석출초온을 70°C로 하고 석출종온을 40°C(냉각석출, ΔT=30°C)와 70°C(정온석출, ΔT=0°C)로 하여 이들에 따른 특성변화를 비교·검토해 보았다.

Table 1의 Test 2 조건과 같이 알루민산나트륨 용액의 조성비(A/C비)를 0.65로 하고 가성소다 농도 200 g/l, 종자 투입량 20 wt% 조건에서 냉각석출과 정온석출에 따른 A/C비 및 석출율 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다.

석출온도가 낮은 50°C와 60°C에서는, 석출시간 24시간까

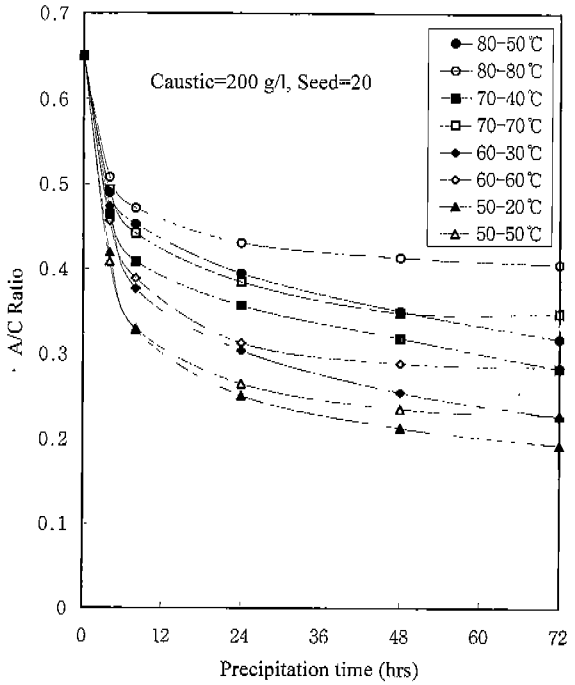


Fig. 3. The change of A/C ratio according to constant and linear cooling of precipitation temperature.

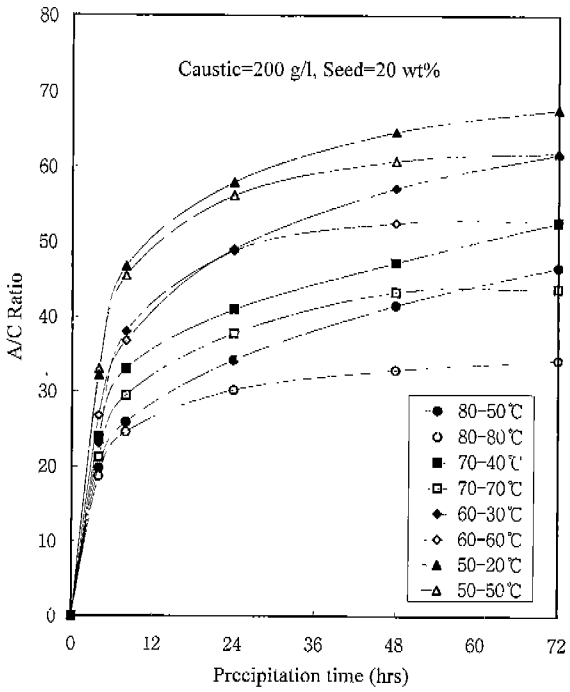


Fig. 4. The change of yield according to constant and linear cooling of precipitation temperature.

지는 냉각석출 및 정온석출에 관계없이 거의 동일하게 A/C 비가 감소하나 48시간 이상이 되면은 냉각석출의 경우가 정온석출 보다 A/C비가 더 낮아져 이에 따른 석출율이 증가되는 경향이 나타난다. 반면 석출온도가 상대적으로 높은 70°C와 80°C의 경우에는 석출초기부터 냉각석출의 경우가 정온석출 보다 A/C비 감소율이 크게 나타났으며 석출시간이 경과될수록 이 차이는 더 크게 나타났다.

이러한 원인은 C.Misra[6]가 제시한 알루미나 평형용해도 관계식 Eq.(2)를 이용하여 나타낸 Fig. 5와 Fig. 6의 과포화도 차이(supersaturation gap) 그림에서 볼 수 있듯이 정온석출의 경우는 냉각석출에 비해 평형용해도가 높아 과포화도 차가 적기 때문에 석출효율이 떨어지는 것으로 판단된다.

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

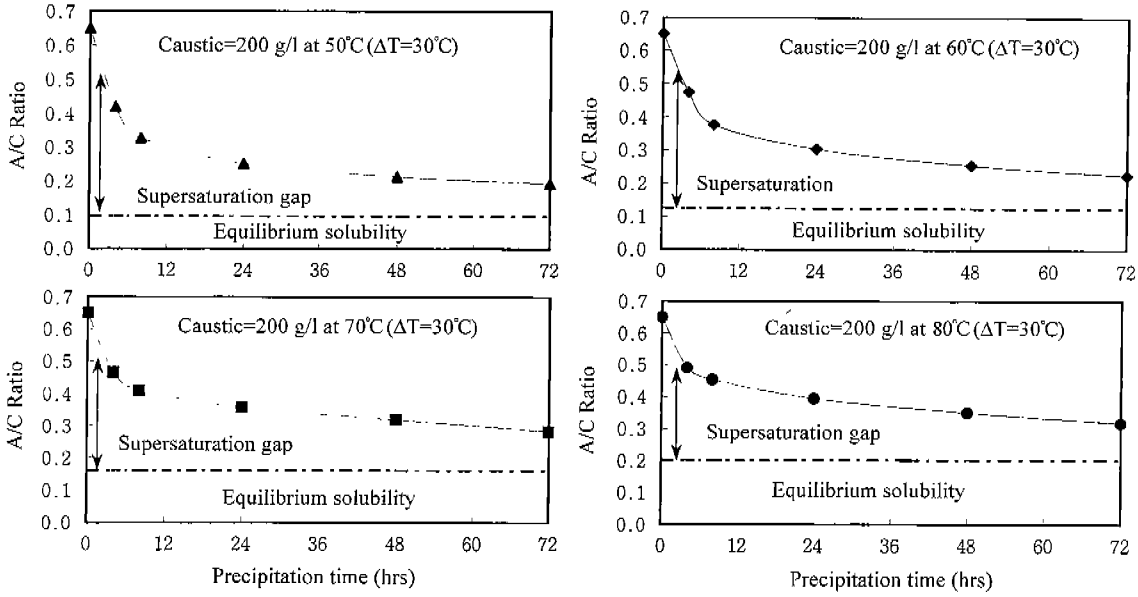


Fig. 5. Changes in supersaturation gap according to linear cooling precipitation temperature (ΔT=30°C).

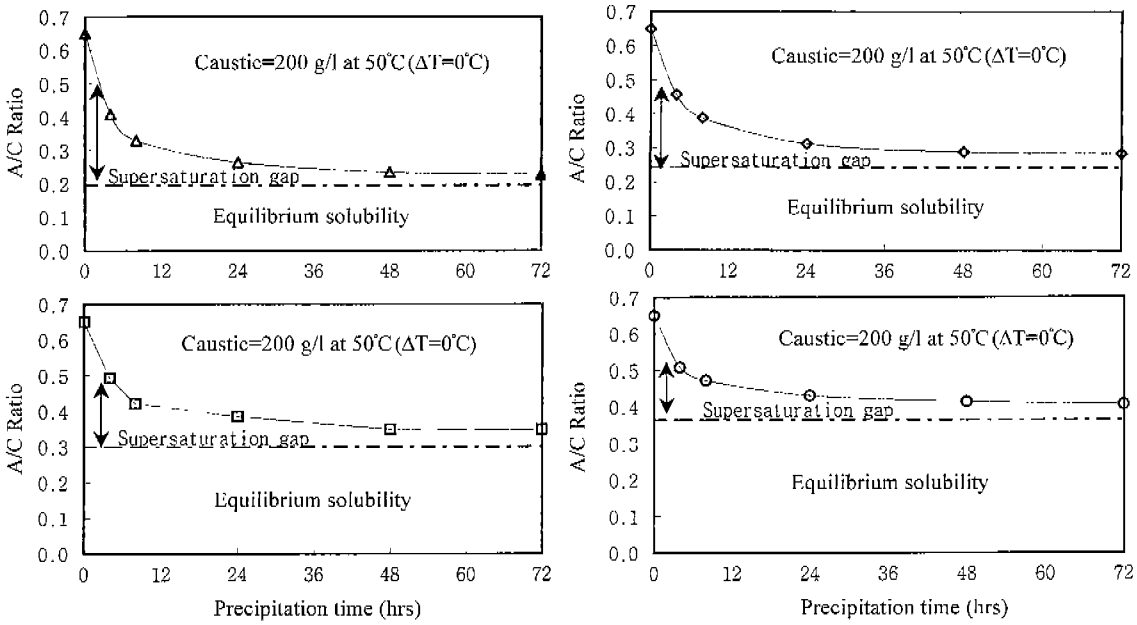


Fig. 6. Changes in supersaturation gap according to constant precipitation temperature ($\Delta T=0^{\circ}C$).

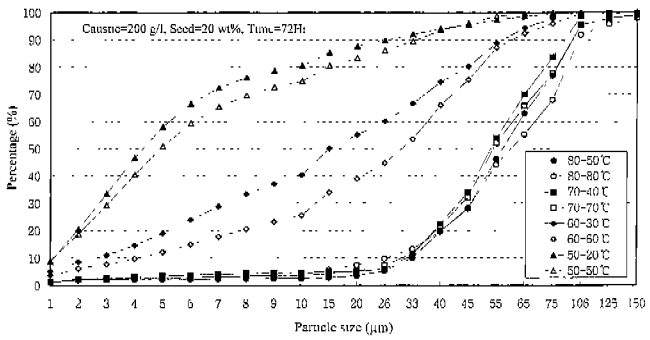


Fig. 7. Particle size distribution of aluminium trihydroxide according to constant and linear cooling of precipitation temperature.

여기서 Re : Al_2O_3/Na_2O (wt%)
t : Temperature
C : Na_2O Concentration (g/l)

이들의 입자크기를 비교해 보면 Fig. 7에서 보는바와 같이 석출온도가 낮은 50°C와 60°C에서는 냉각석출의 경우가 입자크기가 더 작지만 석출온도가 높은 경우에는 냉각 및 정온에 의한 입자크기는 거의 유사하게 나타났다. 이러한 결과로 보아 입자크기에 영향을 주는 요인은 석출초온과 석출종온과의 온도차보다는 석출초온에 의한 영향이 더 크다는 것을 알 수 있다.

3.3. 공정 순환액 첨가량에 따른 특성변화

Bayer 공정에 있어서 공정 순환액(spent liquor)은 과포화된 알루민산나트륨 용액으로부터 수산화알루미늄을 석출

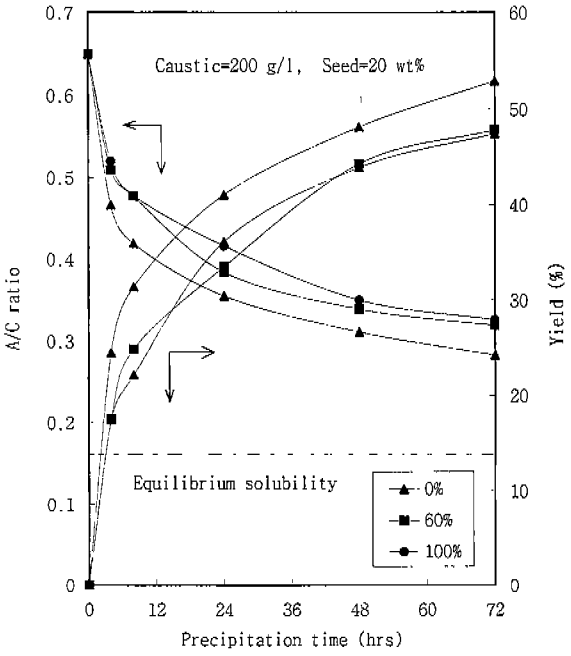


Fig. 8. The change of A/C ratio and yield according to amount of spent liquor.

후 남은 반응후의 알루민산나트륨 용액으로 제품의 원 단위를 절감하기 위하여 공정내로 재순환 되어 사용된다. 그 중 석출조로 유입되는 공정 순환액은 종자를 slurry 상태로 투입하기 위하여 종자와 함께 혼합하여 석출조로 투입되는 량으로서 종자 첨가량에 따라 유입되는 량이 달라지게 된다. 그러나 공정 순환액 보다는 종자첨가량에 대한 연구[7] 만이 이루어져 공정 순환액이 석출조에 유입될때 제품특성

에 어떠한 영향을 미치는가에 대해서는 알려져 있는 바가 없다.

본 실험에서는 Table 1의 Test 3 조건과 같이 알루민산나트륨 용액의 조성비(A/C비)를 0.65로 하고 가성소다 농도 200 g/l, 종자 투입량 20 wt% 조건에서 공정 순환액을 알루민산나트륨 용액대비 0, 60, 100%를 종자와 함께 혼합하여 첨가시 첨가량에 따른 특성변화를 검토하였다. 이때 사용한 공정 순환액은 가성소다 농도 200 g/l, A/C비 0.35 용액으로 실험실에서 제조하여 사용하였다.

실험결과 Fig. 8에서 보는바와 같이 공정 순환액을 첨가하지 않았을 경우가 A/C비 감소율 및 석출율이 크게 나타났으며 공정 순환액이 60%와 100% 첨가된 경우에는 석출율이 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 과포화상태의 알루민산나트륨 용액에 공정 순환액이 첨가되면서 액의 농도가 희석되어 과포화도가 떨어져 석출 될 수 있는 량이 적어졌기 때문으로 판단된다.

Fig. 9는 공정 순환액 첨가량에 따른 입자크기를 나타낸 것으로 이에 따른 입자크기 변화는 나타나지 않는다. 따라서 공정 순환액 첨가는 석출율에만 영향을 주기 때문에 석출효율을 향상시키기 위해서는 최대한으로 공정 순환액을 적게 투입하는 것이 바람직하다고 판단된다.

3.4. 종자크기에 따른 특성변화

본 실험에서는 투입되는 종자의 크기가 석출 특성에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 검토하였다. 실험조건은 Table 1의 Test 4 조건과 같이 알루민산나트륨 용액의 조성비(A/C ratio)를 0.65로 하고 가성소다 농도 200 g/l, 종자 투입량 20 wt% 조건에서 평균입자 41 μm와 61 μm 두 종류의 종자를 이용하였다.

본 실험결과 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 종자입자가 작은 41 μm의 경우가 61 μm 경우보다 A/C비 감소율 및 석출율이 크게 나타났다. 이는 종자 크기가 작을수록 표면적이 크기 때문에 이로 인한 반응속도가 증가했기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Misra와 White[8]식 Eq.(3)에서 볼 수 있듯이 핵형성율은 표면적에 비례하기 때문에 표면적이 클수록

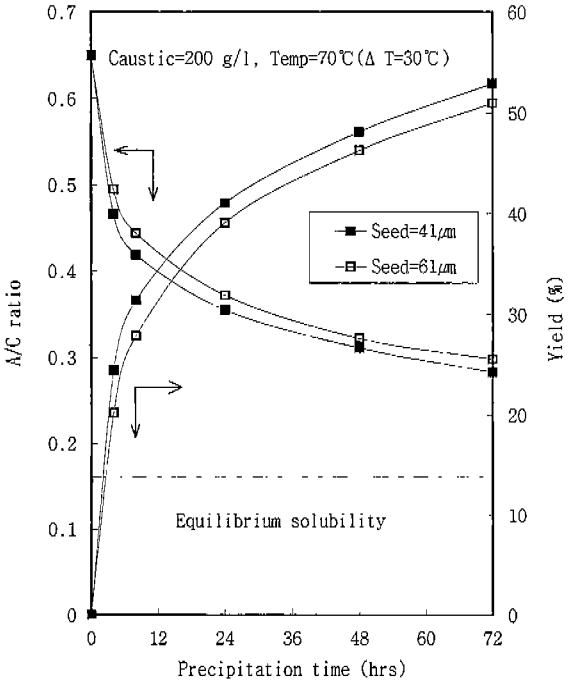


Fig. 10. The change of A/C ratio and yield according to seed size.

핵형성율이 증가하여 이로인한 석출율이 증가한 것으로 생각된다

$$Bo = K_N A_s S^2 \quad (3)$$

여기서 K_N : Nucleation rate constant which depends on process conditions

A_S : Surface area of the particles per unit volume of precipitation

S : Liquor supersaturation (Al_2O_3/Na_2O)

Fig. 11은 이들의 입도분포를 나타낸 것으로 투입된 종자

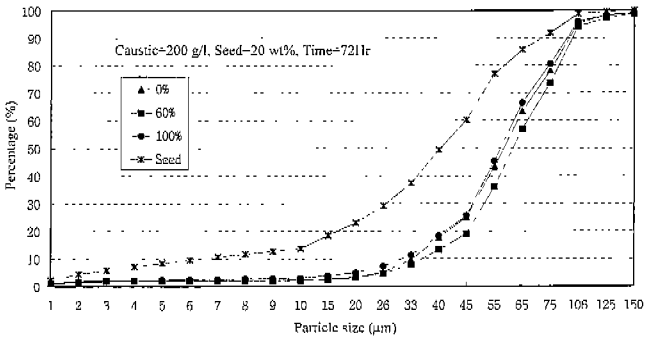


Fig. 9. Particle size distribution of aluminium trihydroxide according to amount of spent liquor.

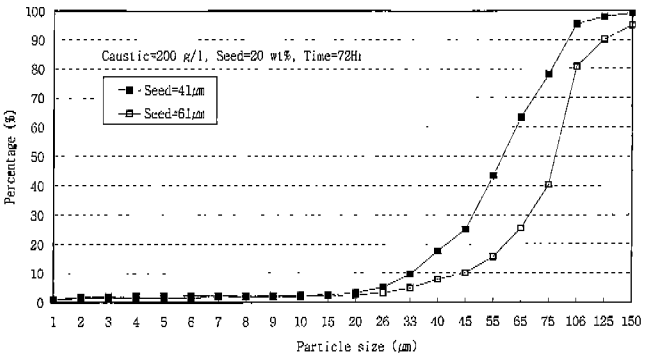


Fig. 11. Particle size distribution of aluminium trihydroxide according to seed size.

크기에 따라 석출물의 입자크기는 비례하고 있다. 즉 투입된 입자크기가 클수록 석출된 제품의 입자크기가 증가하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 상용공장에서 사용하는 종자는 석출된 제품 중에서 가장 작은 제품을 종자로서 사용하게 되는데 초기종자가 클 경우에는 석출조 내 제품이 커지게 되어 이에 따라 재 순환되는 종자도 초기종자보다 점점 커지게 되어 결국 종자 부족현상이 발생된다.[9] 따라서 금속제련용 원료[10]로서는 입자가 커도 문제는 없으나 화학제품용 원료[11]로서는 좋지 않기 때문에 이를 병행하여 생산할 때에는 초기 종자를 큰것을 사용하는 것은 바람직하지 않다.

4. 결 론

알루민산나트륨 용액으로 부터 수산화알루미늄을 석출시킬 때 석출시간, 석출온도차, 공정순환액 및 투입종자 크기에 따른 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 석출시간이 길수록, 정온석출 보다는 냉각석출의 경우가, 또한 공정순환액이 첨가되 지 않을수록 석출율은 증가하나 입자크기에는 영향을 주지 않았다.

2. 투입되는 종자의 크기는 종자가 클수록 입자가 큰 제품을 생산 할 수 있으나 입자 가 클수록 표면적이 작아지기 때문에 석출율은 감소하였다.

따라서 석출효율을 고려한다면 석출시간 72시간(석출 72시간 이후는 효과가 없음), 공정 순환액이 첨가되지 않을수록, 또한 정온석출 보다는 냉각석출 방법을 사용했을 때가 가장 바람직한 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. L. D. Hart, "Alumina Chemicals," Published by The American Ceramic Society Inc. 1990.
2. E. T. White, "The Effect of Precipitation Conditions on Alumina Quality," International Aluminium Quality Workshop, 15-23 (1988).
3. 김대웅, 백용혁, "수산화알루미늄 입자성장에 미치는 석출조건의 영향(I)," 한국세라믹학회지, **37**(10), 987-993 (2000).
4. B. K. Satapathy and P. Vidyasagar, "Effect of Temperature, Impurities, Retention Time and Seeding on the Rate of Crystal Growth, Nucleation and Quality of Alumina Hydrate During Precipitation," *Light metals*, 105-113 (1990).
5. 下里, 古川晶久, 高橋一太 "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 速度に對する溫度および液組成の影響," 工業化學雜誌, **65**(11), 1787-1791(1962).
6. C. Misra, "Solubility of Aluminium Trihydroxide in Sodium Hydroxide Solutions," *Chemistry and Industry*, **9**, 619-623 (1970).
7. 下里, "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. C. Misra and E. T. White, "Kinetics of Crystallization of Aluminum Trihydroxide from Seeded Caustic Aluminate Solutions," Chemical Engineering Program Symposium, **67**(109), 53-65 (1971).
9. 서태수 "충전제용 수산화알루미늄 제조기술개발에 관한연구," 화학연구소 연구보고서 (1997).
10. S. Hamano, T. Furubayashi, O. Yamanishi and K. Yamada, "Properties of Smelting Grade and Specialty Aluminas," *Light Metals*, 125-131 (1991).
11. K. Yamada, "Present Situation and Future Technology of Alumina Chemicals in Japan," Alumina Chemicals, 561-567 (1990).