

화학제품용 및 금속제련용 수산화알루미늄 제품 특성

김대웅[†] · 백용혁

전남대학교 세라믹공학과 · 신소재 기술연구소
(2001년 6월 4일 접수; 2001년 8월 1일 승인)

Properties of Chemical Grade and Smelting Grade Aluminium Trihydroxide

Dae-Woong Kim[†] and Yong-Hyuck Baik

Department of Ceramic Engineering Advanced Materials Research Institute,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received June 4, 2001; Accepted August 1, 2001)

초 록

Bayer process는 보오크사이트로부터 수산화알루미늄을 추출시키는 가장 일반적인 방법으로 공정 조건에 따라 수산화알루미늄의 1차입자경, 입도분포도 및 생산효율등이 달라지게 된다. 본 실험에서는 앞선 석출실험 결과를 기준으로 화학제품용 및 금속제련용 수산화알루미늄 제조조건을 설정하여 석출제품의 특성을 검토하였다. 그 결과 석출율은 화학제품용 원료 제조조건이 높게 나타났으며 입자크기는 화학제품용은 42~44 μm , 금속제련용은 74~77 μm 로 금속제련용 원료 제조조건이 입자크기가 크게 나타났다. 산용해 실험결과는 화학제품용 원료가 금속제련용 원료보다 용해성이 좋게 나타났으며, 금속제련용 제품의 마모도는 상업용 금속제련용 제품에 비해 다소 떨어지는데 이러한 이유는 타사제품에 비해 1차입자가 작기 때문인 것으로 판단된다.

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.. In this study basing on the previous results, an investigation on the effect of chemical grade and smelting grade aluminium trihydroxide precipitation condition were undertaken. As a result, particle size was 42-44 μm for chemical grade product and 74-77 μm for smelting grade product. The yield and solubility by acid of chemical grade product was higher than smelting grade product. The attrition index of smelting grade product was lower than that of other commercial product because primary crystal size of the smelting grade product was small.

Key words : Aluminium trihydroxide, Sodium aluminate, Attrition index

1. 서 론

알루미늄산나트륨(sodium aluminate, NaAlO_2) 용액으로부터 수산화알루미늄을 제조하는 공정에 있어서, 석출공정은 제품의 특성에 가장 큰 영향을 주는 인자로서 석출조건에 따라 수산화알루미늄 및 알루미늄의 특성이 변하게 된다.¹⁾

이러한 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 기 실험결과를 기준으로^{2,3)} 가성소다 농도

200 g/l, A/C비 0.65 및 석출시간 72시간 조건하에서 화학제품용 원료 제조조건으로 석출초온 70°C, 종자 투입량 40 wt%로, 금속제련용 원료 제조조건으로 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt% 조건을 설정하여 석출조건에 따른 제품의 물리적 특성 및 1차 입자 변화와 석출된 제품의 산에 대한 용해성을 분석하여 화학제품용 원료로서 황산반토 및 폴리염화알루미늄을 제조 할 때 사용 가능성을 연구·검토하였다. 또한 내마모성에 대한 실험을 함으로서 금속제련용 원료로 사용 할 때 소성로에서 입자간의 마찰에 의해 분쇄되는 정도를 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 알루미늄산나트륨 용액(NaAlO_2) 조제용으로 사용한 수산화알루미늄은 일본 소화전공의 H-10 일반제품을 사용하였으며 가성소다는 한화종합화학의 공업용 50% 액상

[†]Corresponding author : ji9566@hanmail.net

가성소다를 이용하였고 종자는 출발원료인 소화전공 H-10을 230 mesh로 체가름하여 평균입경 41 μm의 입도를 가진 종자(seed)를 사용하였다.

이들을 가성소다 농도 200 g/l 및 A/C비(Al₂O₃/Na₂CO₃, 무게비) 0.65로 배합한 후 autoclave에서 150°C로 용해시켜 알루미늄나트륨 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 용액을 stainless steel로 만들어진 석출조에서 72시간 동안 반응시킨 후 여과, 세척하여 수산화알루미늄 제품을 제조하였다.

이에 대한 분석방법으로는 알루미늄나트륨 용액의 반응 전·후 알루미늄과 가성소다 함량분석은 산·염기중화 방법으로 하였고 석출물은 석출조기 액중 알루미늄농도(g/l)에 대한 액중 알루미나농도 감소량(g/l)의 100분률로 계산하였다. 석출된 제품에 대한 Na₂O 함량과 입도는 Philips사의 X-선회절분석기와 laser 방식의 입도분석기(Analysette-22, Fritsch)로 분석하였으며 미세구조는 stereoscan 주사전자현미경으로 관찰하였다.

또한 석출제품에 대한 산용해 실험은 일본 소화전공사의 산용해 조건에 따라 반응온도 95°C, 염산 12.5% 용액에서 수산화알루미늄을 당량 첨가하여 시간에 따른 용해도를 측정하였으며 내마모도는 pyrex 실험관에 원료를 넣은 후 일정시간, 일정압력을 붙여넣어 입자간의 상호충격에 의해 분쇄시키는 방법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석출온도 및 종자량에 따른 석출특성

Table 1의 조건으로 가성소다 농도 200 g/l, 알루미늄나트륨 용액의 조성비(A/C비)를 0.65로 하고 석출시간 72시간 조건에서 석출온도, 석출온도차 및 종자 투입량에 따른 특성변화를 검토하였다. Test 1과 2는 석출조내 온도차이에 따른 제품의 특성을 검토하기 위하여 석출초온을 70°C로 석출종온은 40°C(냉각석출, ΔT=30°C)와 70°C(정온석출, ΔT=0°C)로 하였으며 Test 3과 4는 석출초온을 85°C로 석출종

Table 1. Condition for Precipitation of Aluminium Trihydroxide

| Series | Factor | Precipitation temp. (°C) | Amount of seed (wt%) | ΔT (1 st - last precipitation temp.) |
|--------|--------------------|---|----------------------|---|
| | Caustic | 200 g/l (as Na ₂ CO ₃) | | |
| | A/C ratio | 0.65 | | |
| | Precipitation time | 72 h | | |
| | Seed size | 41 μm | | |
| Test 1 | 70°C | 40 | ΔT=30°C | |
| Test 2 | | | ΔT= 0°C | |
| Test 3 | 85°C | 10 | ΔT=30°C | |
| Test 4 | | | ΔT= 0°C | |

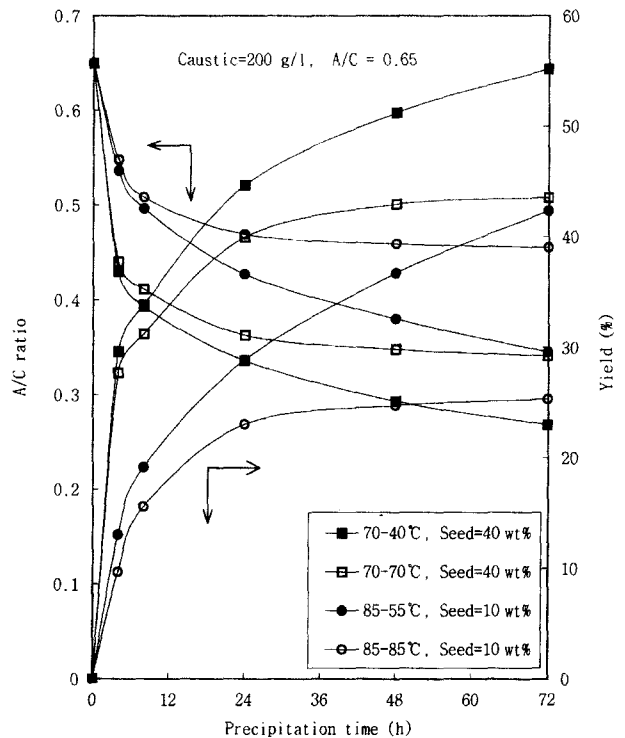


Fig. 1. The change of A/C ratio and yield according to precipitation temperature and seed amount.

온은 55°C(냉각석출, ΔT=30°C)와 85°C(정온석출, ΔT=0°C)로 하여 이에 따른 특성을 비교하였다.

Fig. 1은 이들 변화에 따른 A/C비 변화 및 석출물 특성을 나타낸 것으로 석출초온 70°C, 종자투입량 40 wt%일 경우가 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt%일 경우보다 A/C비 감소율 및 석출율이 크게 나타났으며, 냉각석출과 정온석출을 비교하면 석출시간 12시간까지는 A/C비 및 석출율 차이는 크지 않았으나 석출시간이 경과될수록 그 차이는 더 커져 석출온도에 의한 차이만큼이나 석출율 차이가 발생함을 알 수 있다.

또한 석출초온 70°C, 종자투입량 40 wt%로 정온석출의 경우에는 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt%로 냉각석출한 경우와 석출율이 거의 일치함에 따라 냉각석출의 경우가 석출율 향상에 큰 영향을 줌을 알 수 있다. 이러한 이유는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 석출초온이 낮을수록 또한 정온석출에 비해 냉각석출의 경우가 석출중온을 기준으로한 평형 용해도 값이 낮기 때문에 과포화도차가 커 새롭게 생성될 수 있는 결정수가 증가했기 때문이다.

Fig. 3은 석출된 제품에 대한 입도분포를 나타낸 것으로 석출온도 70°C, 종자투입량 40 wt% 조건에서 생산된 제품의 평균입경은 냉각석출시 42 μm, 정온석출시 44 μm를 나타내며, 석출온도 85°C, 종자투입량 10 wt% 조건에서 생산된 제품은 냉각석출시 74 μm, 정온석출시 77 μm로서 냉각석출과 정온석출에 의한 입자크기 변화는 거의 없으나 석출

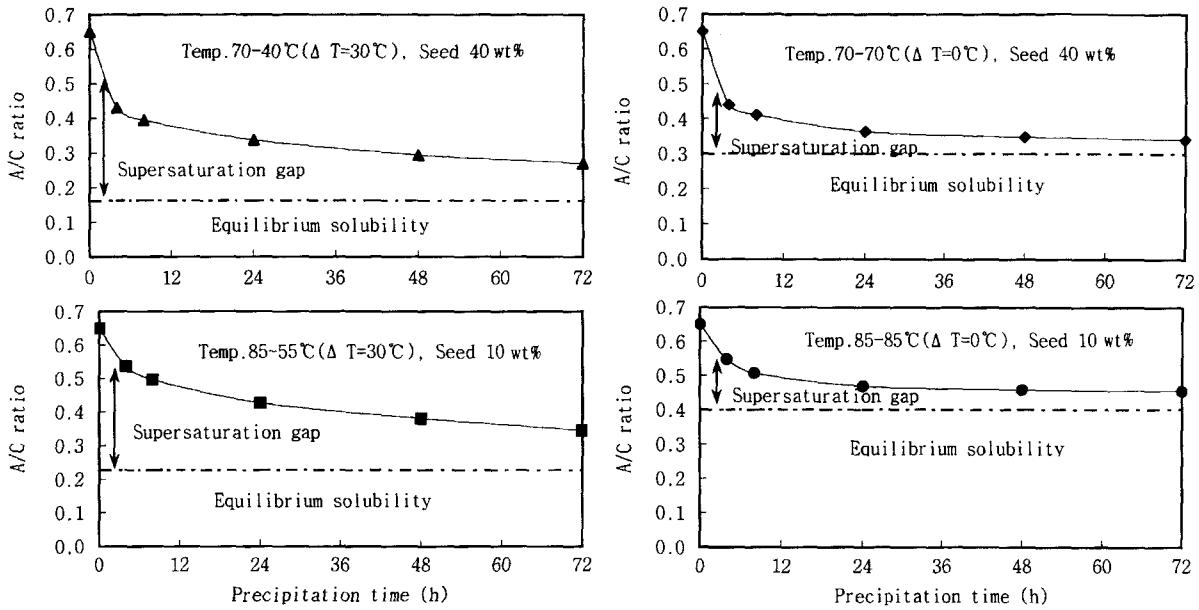


Fig. 2. Changes in supersaturation gap according to precipitation temperature and seed amount.

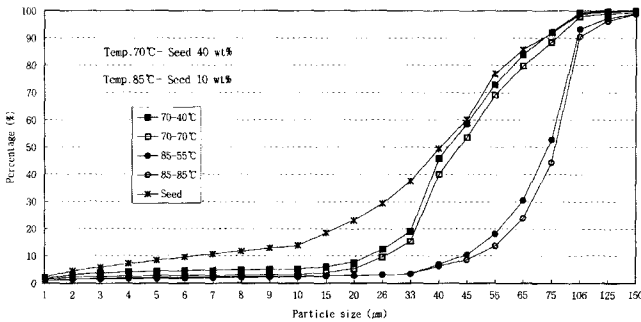


Fig. 3. Particle size distribution of aluminium trihydroxide according to precipitation temperature and seed amount.

초온에 따른 평균입경 차이는 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4는 이들 입자에 대한 미세구조 사진으로 석출초온 85°C로 높은 경우가 평균입경뿐 아니라 1차 입자경이 크게 나타났으며 냉각석출보다는 정온석출의 경우가 1차 입자경이 좀 더 발달해 있음을 확인 할 수 있다. 이러한 이유는 석출온도가 높을수록 입자 성장이 촉진되기 때문으로 판단되며 이러한 현상에 대하여 Misra와 White⁴⁾는 1차 입자성장이 가장 활발한 Radial 제품의 입자성장율을 다음 식(1)과 같이 나타냈다.

$$G = 1.96 \times 10^6 \exp(-14.3 \times 10^3/RT) (C-C^*)^2 \quad (1)$$

- 여기서 G : Growth rate (μm/hr)
- R : Gas constant (8.3143 J · mol⁻¹ · K⁻¹)
- T : Final precipitation temperature (°C)
- C : Alumina concentration (g/l)
- C* : Equilibrium alumina concentration (g/l)

Fig. 5는 식(1)을 본 실험 결과에 적용하여 작성한 온도 및 과포화도에 따른 입자성장율 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 입자성장율이 가장 좋은 조건은 석출초온이 높고 석출온도차가 적은 경우로서 본 실험에서는 석출초온 85°C, 정온석출인 경우로 나타났다. 또한 석출초온이 70°C로 낮지만 정온석출시는 석출초온이 85°C로 높으나 냉각석출인 경우보다 입자성장율이 더 좋을 수 있다. 이러한 이유로 인해 정온석출의 경우가 1차 입자경이 냉각석출에 비해 발달되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 석출온도 및 종자량에 따른 산용해 특성

Fig. 6은 Table 1의 조건에 의해 생산된 제품을 산에 용해시킨 용해도 곡선이다. 앞서서도 언급했듯이 화학제품용 원료로서는 산 및 염기에 대한 용해성이 좋을수록 생산효율이 증가하기 때문에 수공업체에서는 이에 대한 관심이 상당히 높다. 본 실험에서 사용한 용해조건은 소화전공사의 용해조건에 따라 반응온도 95°C, 염산 12.5% 용액에 수산화알루미늄을 당량 첨가하여 시간에 따른 용해도를 측정하였다. 이러한 용해도 실험에 대해 Yamada등⁵⁾은 염산을 이용하여 수산화알루미늄을 용해시킬때 반응율을 다음 식(2)와 같이 나타냈다.

$$- dw/dt = k \cdot W^{2/3} \quad (2)$$

- 여기서 k : Rate constant
- W : Weight of Al(OH)₃ (g/l)
- t : Time

이러한 반응율은 수산화알루미늄의 량이 같은 경우 반응

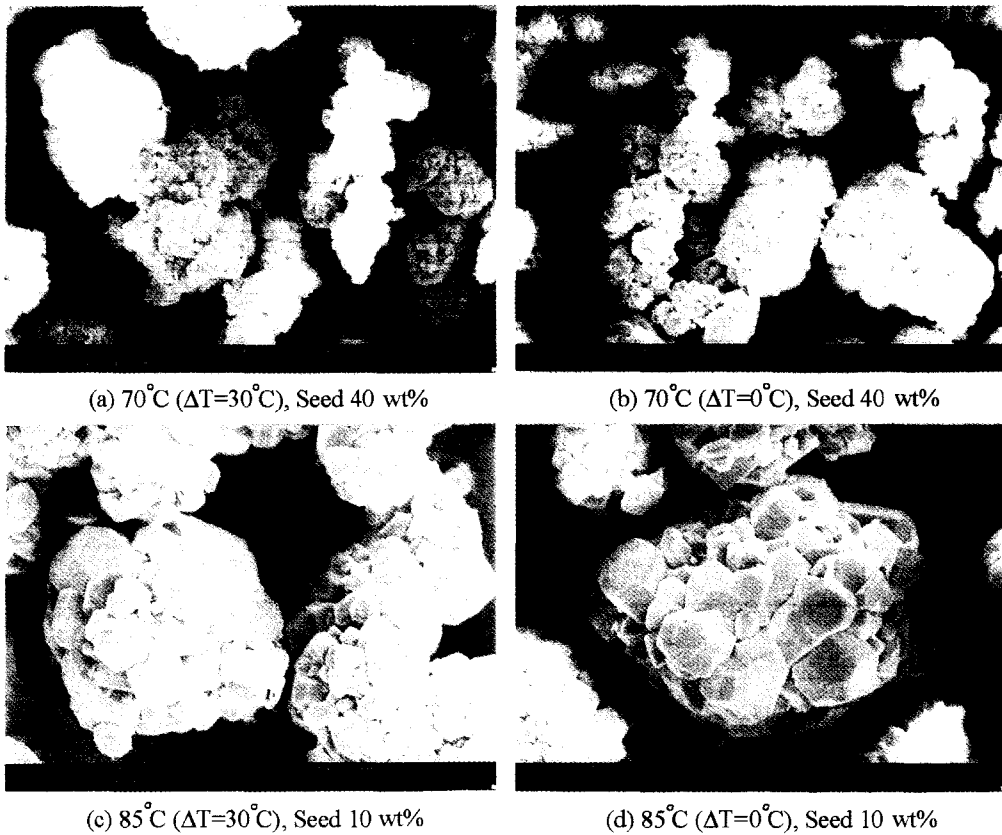


Fig. 4. Microphotographs of aluminium trihydroxide according to precipitation temperature and seed amount.

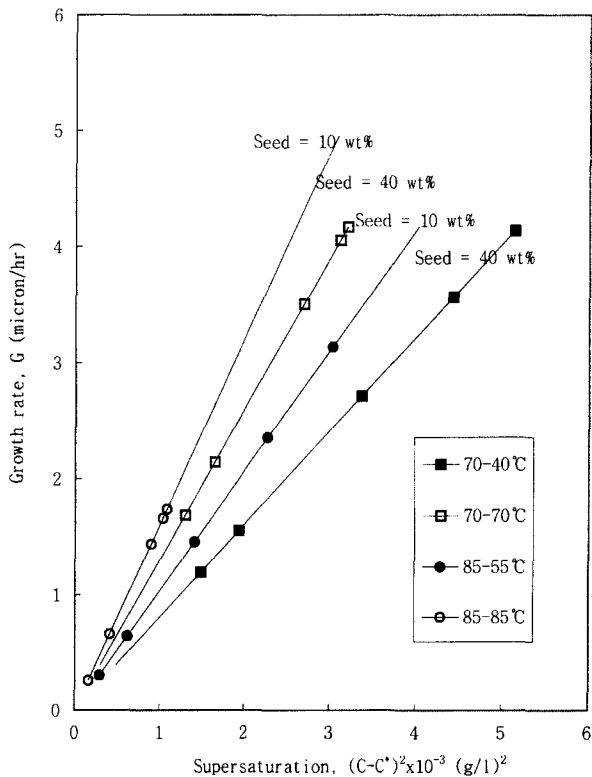


Fig. 5. The change of growth rate according to precipitation temperature and seed amount.

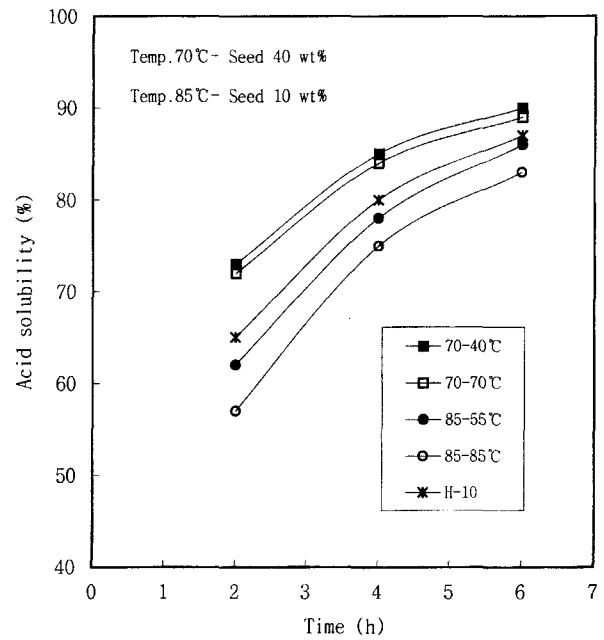


Fig. 6. The change of acid solubility according to precipitation temperature and seed amount.

상수 k에 비례하며 반응상수 k는 1차 입자가 적을수록 증가하나 상용공장에서 생산하는 수산화알루미늄은 1차입자가

최소 3 μm 이상으로 이를 석출방법으로 1 μm 보다 적게 만드는 것은 불가능하다고 하며 평균입자 보다는 1차 입자가 적을수록 산 용해성이 좋다고 하였다.⁶⁾

본 실험에서도 석출초온이 낮은 경우, 즉 석출초온 70°C, 종자투입량 40 wt% 조건에서 석출된 제품이 평균입경 및 1차 입자가 작아 용해도가 높게 나타났으며 또한 석출방법에 있어서는 냉각석출한 경우가 정온석출에 비해 높게 나타났다. 또한 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt% 조건에서 석출된 제품은 화학제품용 원료로 사용되는 평균입경 55 μm, 1차 입자경 약 5-15 μm를 가진 일본 소화전공사의 H-10 제품에 비해 용해도가 낮지만 석출초온 70°C, 종자투입량 40 wt%로 생산된 제품은 H-10 제품보다 용해도가 높음을 알 수 있다.

이러한 실험결과 석출초온 70°C, 종자투입량 40 wt% 조건에서 제조한 제품의 경우는 화학제품용 원료로서 적합하나, 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt% 조건에서 생산된 제품은 화학제품용 원료로서는 적합하지 않음을 알 수 있다.

3.3. 석출온도 및 종자량에 따른 마모특성

용융알루미늄이나 알루미늄계 금속을 만드는 공정에서는 입자가 작을 경우에는 용융로에 투입할때 분진이 많이 발생하여^{7,8)} 원료손실이 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 입자의 분진을 최소화하기 위하여 원료에 광화제를 투입하는 등 안식각을 높여 이를 방지하는 방법을 사용하기도 하지만⁹⁻¹¹⁾ 이러한 첨가방법은 제품의 원가상승 및 불순물로 작용하기 때문에 바람직한 방법은 아니다.

이러한 미세 입자의 생성은 수산화알루미늄 원료 조건에 따르기도 하지만 수산화알루미늄으로부터 알루미늄을 제조할 때 회전식 소성로(rotary kiln)의 회전에 의한 입자간의 마찰 및 소성로 벽면과의 마찰에 의해 생성되기도 하며 또한 air에 의한 원료 이송단계에서도 입자간의 마찰 및 배관 벽면과의 마찰에 의해 미세 입자들이 생성되게 된다. 따라서 이러한 미세 입자를 최소화시키기 위해서는 수산화알루미늄의 1차 결정입자가 크거나 1차 입자간의 결합력이 높아야 한다. Fig. 7은 Forsythe-Hertwig¹²⁾가 제안한 방법으로 수산화알루미늄의 1차 입자간의 결합력을 측정 할 수 있는 마모도 측정장치이다.

본 실험에서도 이러한 실험장치를 이용하여 Table 1의 조건으로 석출된 제품에 대해 마모도를 측정하였으며 측정조건은 실험관(pyrex pipe)에 원료를 넣은 후 15분간 일정하게 4 Kg/cm² 공기압력을 넣어 입자를 분쇄한 후, 분쇄된 양을 계산하였다. 이때 사용한 계산식은 다음 식(3)과 같다.¹³⁾

$$AI(\text{Attrition Index}) = \frac{(X - Y)}{100 - Y} \times 100 \quad (3)$$

여기서 AI : Attrition Index

X : % -45 μm after attrition

Y : % -45 μm before attrition

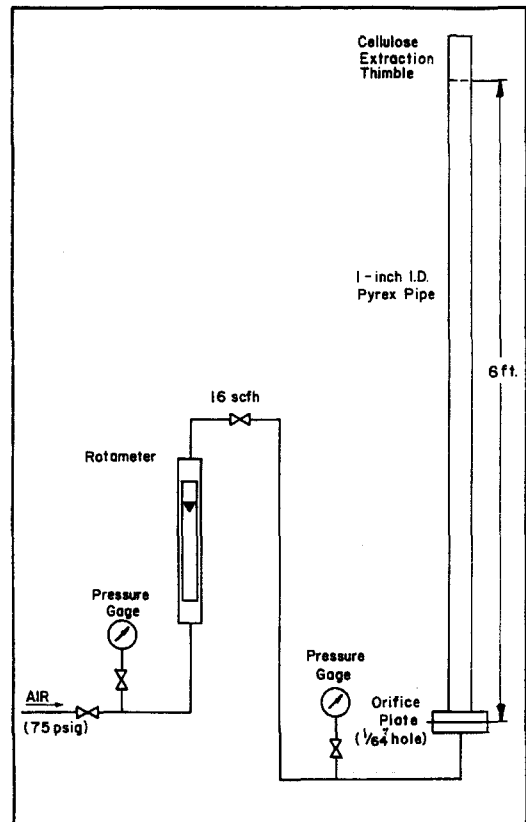


Fig. 7. Attrition test apparatus.

Table 2. Attrition Index of Aluminium Trihydroxide

| Factor | Precipitation temp. (°C) | Amount of seed (wt%) | ΔT | Attrition index (%) |
|--------|--------------------------|----------------------|---------|---------------------|
| Test 1 | 70°C | 40 | ΔT=30°C | 7.6 |
| | | | ΔT= 0°C | 6.6 |
| Test 3 | 85°C | 10 | ΔT=30°C | 22 |
| | | | ΔT= 0°C | 19 |

- Air pressure : 4 Kg/cm²

- Air flow : 2 l/min

- Time : 15 min

Table 2에는 이러한 조건으로 측정된 제품의 마모도를 나타냈다. 마모도는 석출초온 70°C 제품보다 85°C 제품이 더 높게 나타났다. 이러한 이유는 70°C 석출제품은 평균입경이 42~44 μm로서 투입된 종자의 평균입경 41 μm와 비교 할 때 거의 유사한 것으로 보아 석출공정에서 발생한 핵은 종자와 결합하여 입자성장을 이루기보다는 새롭게 생성된 핵이나 미세종자 입자와의 응집이 더 많이 일어났다고 판단된다. 따라서 새롭게 생성된 입자의 크기는 대부분 45 μm 이하인 반면 본 실험에 적용한 마모도는 45 μm 이상의 입자에 대한 마모도를 계산하기 때문에 마모도가 작게 나타난

것으로 판단되어 입자가 작은 경우에 대해서는 식(3)은 적용되지 않음을 알 수 있었다.

반면에 석출초온 85°C 제품의 경우는 마모도가 19~22%를 나타내는데 이 값은 평균입경 80 μm, 1차 입자경 15-20 μm를 가진 Alcoa사 B-30 제품의 마모도 14~15%에 비해 다소 높게 나타났다. 이러한 이유는 평균입경은 비슷하나 1차 입자가 작은 것이 원인이라고 판단된다. 즉 1차 입자가 작을수록 입자 한 개당 응집된 1차 입자수는 증가하게 되는데 이러한 응집보다는 결정성장의 경우가 앞서 산용해 실험에서도 알 수 있듯이 결합력이 강하기 때문에 본 실험에

서 석출된 제품이 타사제품에 비해 내마모도가 떨어지는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 마모전·후의 입도분포 곡선으로 마모후 45 μm 이하의 미세 입자들이 많이 발생하였음을 알 수 있으며 또한 Fig. 9 마모후의 미세구조 사진에서도 입자간의 충격에 의해 미세 입자들이 많이 발생하였음을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

알루미늄산 나트륨 용액으로부터 수산화알루미늄을 제조하는 일련의 실험결과를 이용하여 화학제품용 수산화알루미늄 제조조건으로 석출초온 70°C, 종자 투입량 40 wt%로 설정하고, 금속제련용 수산화알루미늄 제조조건으로 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt% 조건을 설정하여 석출온도, 석출온도차 및 종자투입량에 따른 특성변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 석출초온 70°C, 종자투입량 40 wt%일 경우가 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt%일 경우보다 석출율이 높게 나타났으며, 수산화알루미늄 입자크기는 석출초온 70°C인 경우는 42~44 μm, 석출초온 85°C인 경우는 74~77 μm로 나타났으며 1차 입자 성장은 석출초온이 높은 경우가 더 발달

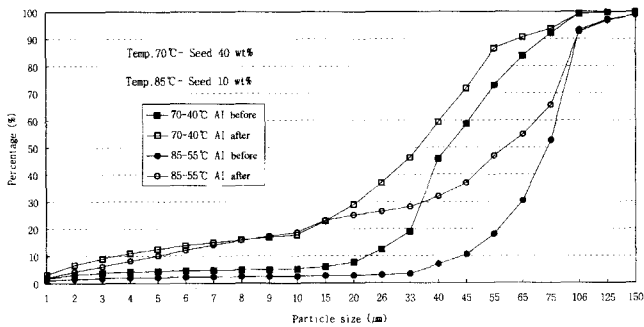


Fig. 8. Particle size distribution of aluminium trihydroxide before and after attrition.

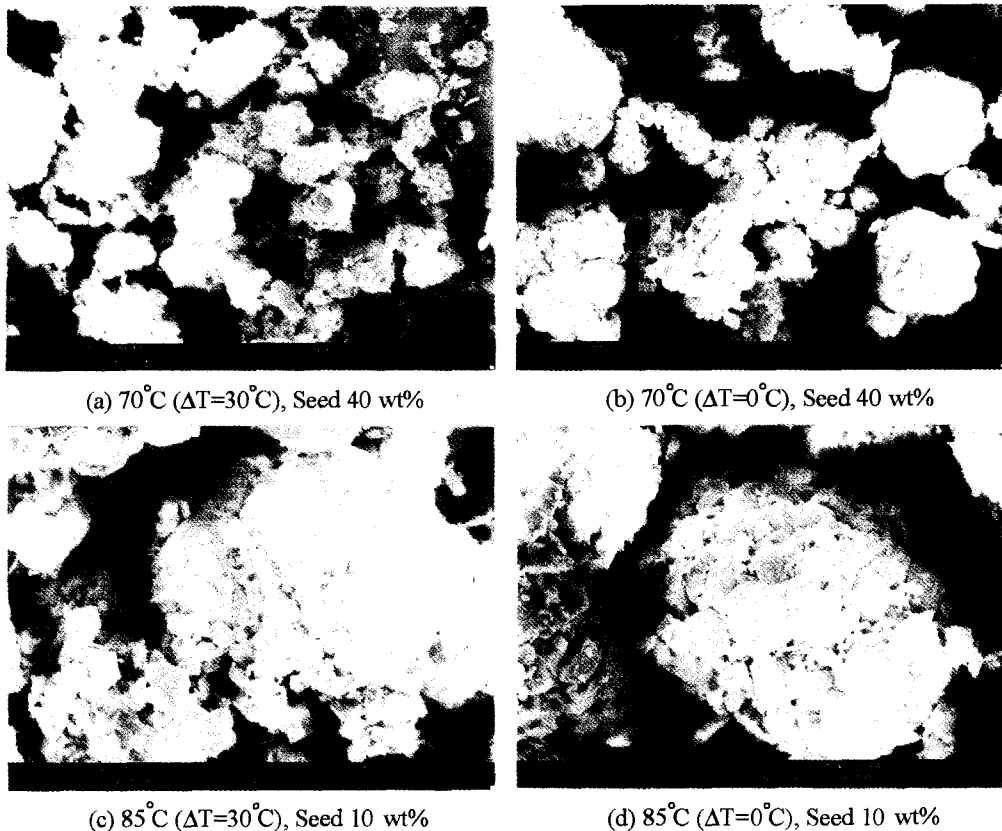


Fig. 9. Microphotographs of aluminium trihydroxide after attrition.

됨을 알 수 있었다.

2. 산용해 실험결과 석출초온이 낮은 70°C 경우의 수산화알루미늄 용해도가 일본 H-10 제품에 비해 우수한 반면 석출초온이 85°C로 높은 경우에는 용해도가 좋지 않았다.

3. 수산화알루미늄 माम모도는 평균입자가 큰 석출초온 85°C 제품이 상업용 제품에 비해서 다소 떨어지는데 이러한 이유는 상업용제품에 비해 1차 입자가 작기 때문인 것으로 판단되었다.

이러한 실험결과, 석출초온 70°C, 종자투입량 40 wt% 조건은 화학제품용 수산화알루미늄을 생산하기 위한 석출조건에 충족함을 알 수 있었으며, 석출초온 85°C, 종자투입량 10 wt% 조건은 내마모도가 Alcoa사 B-30 제품에 비해 다소 떨어지기는 하나 금속제련용 수산화알루미늄 생산을 위한 석출조건으로는 가능한 것으로 판단되었다.

REFERENCES

1. L. D. Hart, "Alumina Chemicals," Published by The American Ceramic Society Inc. 1990.
2. D-W. Kim and Y-H. Baik, "Effect of Precipitation Conditions on the Particle Growth of Aluminium Trihydroxide (I)," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37**(10), 987-993 (2000).
3. D-W. Kim and Y-H. Baik, "Effect of Precipitation Conditions on the Particle Growth of Aluminium Trihydroxide (II)," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **38**(3), 267-273 (2001).
4. C. Misra and E. T. White, "Kinetics of Crystallization of Aluminum Trihydroxide from Seeded Caustic Aluminate Solutions," *Chem. Eng. Program Symposium*, **67**(109), 53-65 (1971).
5. K. Yamada, "Present Situation and Future Technology of Alumina Chemicals in Japan," *Alumina Chemicals*, pp. 561-567, The American Ceramic Society, Inc. 1990.
6. K. Yamada, M. Yoshihara and T. Harato, "Reactivities of Aluminium Hydroxide with Acid and Caustic Soda," 115th AIME Annual Meeting, 69-73 (1986).
7. O. M. Bakkerud, J. A. Larsen and B. Lillebuen, "Evaluation of Alumina Quality Parameters," *Alumina Quality Workshop* pp. 46-47 (1994).
8. M. Guisasola, F. Campa and A. Gomez, "Effect of Variation of the Minus 20 Micron Fraction on the Properties of Smelter Grade Alumina," *Alumina Quality Workshop* pp. 56-61 (1994).
9. M. Wojcik and M. Pyzalski, "Investigation of the Enrichment of Metal Grade Alumina for the Ceramic Industry," *Light Metals*, pp. 22-26 (1992).
10. A. Derdacka-Grzymek, Z. Konik, A. Stok and J. Iwanciw, "The NaF₂ and AlF₃ Influence on α -Al₂O₃ Formation as well as Form and Size of Grain in Calcination Process," *Light Metals*, 115-119 (1990).
11. S. Hamano, T. Furubayashi, O. Yamanishi and K. Yamada, "Properties of Smelting Grade and Specialty Aluminas," *Light Metals*, 125-131 (1991).
12. W. L. Forsythe and W. R. Hertwig, "Attrition Characteristics of Fluid Cracking Catalysts," *Ind. and Eng. Chem.*, **41**, 1200-1206 (1949).
13. J. L. Anjier and D. F. G. Marten, "Particle Strength of Bayer Hydrate," *Light Metals*, 199-209 (1982).