

Aluminum Hydroxide의 有無機酸에 의한 溶解特性 研究[†]

[†]李 華 永

韓國科學技術研究院 二次電池研究센터

A Study on the Dissolution of Aluminum Hydroxide with Mineral and Organic Acid[†]

[†]Hwa-Young Lee

Battery Research Center, Korea Institute of Science & Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

요 약

알루미늄 화합물을 합성하기 위한 전단계 연구로써, 국산 99.7% 순도의 수산화알루미늄을 대상으로 무기산 및 유기산을 이용한 용해실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 수산화알루미늄의 평균입도는 각각 14.4 μm , 22.9 μm 및 62.3 μm 이었으며, 반응온도, 산농도, 반응시간에 따른 수산화알루미늄의 용해율을 조사하였다. 실험결과 염산에 의한 용해시 염산농도가 증가할수록 용해율은 증가하였으며, 70°C에서 4시간 용해시 염산농도 5 mole/l의 경우 70% 이상의 용해율을 보였다. 또한, 황산을 사용하여 수산화알루미늄을 용해하고자 하는 경우 적정 황산농도는 6 mole/l 부근으로 유지하는 것이 바람직하였다. 옥살산을 사용하는 경우 반응온도는 90°C가 적절하며, 옥살산농도 1.0 mole/l, 고체농도 20 g/l의 조건에서 16시간 용해하였을 때 거의 100%에 근접하는 용해율을 얻을 수 있었다.

주제어 : 염산, 황산, 용해, 무기산, 유기산

Abstract

The dissolution of domestic aluminum hydroxide of 99.7% purity has been performed with mineral and organic acid prior to the synthesis of aluminum compounds from aluminum solution. Mean particle size of aluminum hydroxide used in the work was 14.4 μm , 22.9 μm and 62.3 μm , respectively and the effect of reaction temperature, concentration of acid and reaction time on the dissolution of aluminum hydroxide has been examined. As a result, the dissolution of aluminum hydroxide was increased with the concentration of HCl and more than 70% dissolution was obtained with 5 mole/l HCl at 70°C for reaction time of 4 hr. As far as the dissolution of aluminum hydroxide with sulfuric acid was concerned, it was found that the optimum concentration of sulfuric acid was about 6 mole/l for the effective dissolution of aluminum hydroxide. When oxalic acid was used for the dissolution of aluminum hydroxide, nearly complete dissolution could be obtained by the dissolution for 16 hr with 1.0 mole/l oxalic acid at 90°C.

Key words : hydrochloric acid, sulfuric acid, dissolution, mineral acid, organic acid

1. 서 론

알루미늄은 지각에 분포되어 있는 여러 금속원소 가운데 가장 풍부한 양을 지닌 원소중의 하나로써, 공업적으로는 알루미늄 금속을 비롯하여 산화물인 알루미늄

및 각종 유무기 알루미늄 화합물들이 다양한 용도로 사용되고 있다.^{1,2)} 특히, 수산화알루미늄과 이를 소성한 알루미늄산화물, 촉매, 각종 수처리제 및 고급 세라믹 원료로써 필수적인 기초 소재로 활용되고 있으며, 국내에서도 그 사용량은 지속적으로 증가하고 있다.

알루미늄 자원으로부터 알루미늄을 회수하기 위한 제련기술은 우선 산 및 알칼리 용액에 의한 원료물질의

[†] 2008년 12월 9일 접수, 2009년 3월 5일 수리

[†]E-mail: hylee@kist.re.kr

용해³⁻¹⁰⁾로부터 출발하게 되며, 그 중 대표적인 것이 오래전부터 이용되어 온 Bayer Process이다. 주지하는 바와 같이 Bayer Process는 보오크사이트 등의 원료를 가성소다 및 소다회와 고온 고압으로 반응시켜 sodium aluminate 용액으로 만든 다음 이를 농축하여 aluminum hydroxide 결정을 침전시키는 공정으로 구성되어 있으며, 국내에서는 전남 영암군 소재의 KC(주)에서 연간 약 140,000 톤의 생산능력을 가지고 Bayer Process를 통하여 수산화알루미늄을 생산하고 있다. Bayer Process 이외의 상업적 보오크사이트 분해공정으로는 lime 및 lime-soda sintering 법을 사용하는 경우도 있으며, 이외에 또 다른 알칼리 분해법으로는 불밀에 보오크사이트와 가성소다를 혼합하여 투입하고 130°C 부근에서 mechanochemistry 법을 이용하여 반응시키는 방법도 있다. 한편, 알칼리 분해법으로써 가성소다와 보오크사이트를 고체상태로 혼합하여 400°C 부근에서 반응시키는 alkali fusion법과 비교적 저온인 300°C 부근에서 가성소다와 반응시키는 alkali fritting법이 있다.

알칼리 분해법과는 별도로 보오크사이트 혹은 점토로부터 황산 및 염산 등의 무기산을 사용한 용해법에 대한 연구도 활발히 진행되어 왔으며, 황산용해법의 경우 우선 원료를 소성하여 황성도를 높인 다음 농황산으로 직접 용해하거나 고온고압 반응을 통해 알루미늄을 용출한다. 염산용해법의 경우에는 ACH(aluminum chloride hexahydrate)를 얻기 위한 방법으로 응용되기도 한다. 이외의 무기산 용해법으로써 황산과 염산의 혼산을 사용하는 경우도 있다.

본 논문에서는 공업용 등급의 수산화알루미늄(순도 99.7%)을 원료로 사용하여 고순도 알루미늄 유기화합물^{11,12)}을 합성하기 위한 연구의 일환으로써, 우선 원료물질인 수산화알루미늄의 산용해 특성을 조사하고자 하였다. 수산화알루미늄 용해를 위한 산용액으로는 염산 및 황산의 무기산과 함께 유기산인 옥살산을 사용하였으며, 각각의 산성 용액에 의한 수산화알루미늄의 용해 특성과 용해율에 대한 실험변수의 영향을 조사함으로써 향후 고순도 알루미늄 유기화합물을 합성하기 위한 수산화알루미늄의 적정 용해조건을 제시하고자 하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1. 수산화알루미늄 시료 및 화학분석

본 실험에서는 고순도 알루미늄 유기화합물 합성을 위한 원료물질로써 공업용 순도(99.7%)의 수산화알루미늄

을 사용하였으며, 이를 대상으로 염산 및 황산과 같은 무기산과 함께 유기산인 옥살산(oxalic acid)을 이용하여 용해실험을 수행하였다. 용해실험에 사용한 원료물질은 국내 시판되고 있는 수산화알루미늄 및 알루미늄 제조회사에서 생산된 공업용 규격의 수산화알루미늄 3 종류로써(Sample Code: DH-50, KH-25R, KH-17R), 이에 대한 화학분석 및 입도측정(Particle size analyzer, Model: Beckman Coulter LS PSA) 결과는 전보¹⁾에 발표한 바와 같다. 입도분석 결과에 의하면 DH-50의 경우 10 µm 미만의 입자는 매우 적으며, 대부분 30~150 µm 범위에 분포하고 있음을 알 수 있었다. 반면, KH-17R의 경우 수 µm 입도의 수산화알루미늄 입자가 상당히 많은 부분을 차지하고 있었으며, 입도분포는 bimodal 형태의 분포를 보여 주었다. 이들 3종류의 수산화알루미늄 평균입도는 각각 62.3 µm, 22.9 µm 및 14.4 µm로 나타났다. 한편, 수산화알루미늄에 함유된 불순물중 가장 함량이 높은 성분은 Na로써 이는 원료인 bauxite를 Bayer process를 통해 처리하는 과정에서 불가피하게 투입되는 NaOH 혹은 Na₂CO₃로 인하여 Na 성분이 혼입되었기 때문으로 풀이된다. 또한, Na 이외의 불순물로써 미량의 Fe, Si, Ca 등이 원료물질에 함유되어 있음을 알 수 있었다.

2.2. 실험 방법

수산화알루미늄의 유기무기산에 의한 용해실험은 전보¹⁾에서 사용한 실험장치와 동일하며, 실험방법은 온도 제어기가 부착된 heating mantle에 1 L 비이커를 삽입한 다음 염산(EP grade, Daejung Chemicals, Co.), 황산(EP grade, Daejung Chemicals, Co.) 및 oxalic acid (H₂C₂O₄ · 2H₂O, M.W. 126.07, EP grade, Yakuri Pure Chemicals, Co.)를 소정 농도로 조절한 용해액 500 ml를 채우고 대상 원료인 수산화알루미늄 분말을 고체농도를 맞추어 첨가하는 방법으로 용해실험을 실시하였다. 이때 비이커 내부에 Impeller를 장착하여 회전속도를 700 rpm으로 고정하고 온도 제어기를 통하여 용액의 온도를 소정 온도로 유지하도록 하였다. 반응이 시작된 후 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, Centrifuge 5416)를 통하여 고형분을 제거하고 상등액중의 Al 이온농도 분석(ICP Spectrophotometer, Perkin Elmer, OPTIMA 5300DV)을 실시하였다. 한편, 용해액중의 Al 이온농도 분석결과를 토대로 한 용해율과 잔류 고형분 무게를 측정하여 계산한 용해율을 상호 비교한 결과 ±3% 범위 이내에서 일치하는 것으로 나타났으며, 따라

서 본 실험에서의 용해율은 용해액중의 Al 이온 분석치를 토대로 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 무기산에 의한 용해 특성

Fig. 1은 DH-50 시료를 염산농도 1~5 mole/l 범위에서 변화시키면서 고체농도 20 g/l, 반응온도 70°C에서 용해한 결과를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 염산농도가 증가할수록 수산화알루미늄 용해율은 증가하는 것으로 나타나고 있으며, 4시간 용해시 염산농도 1 mole/l의 경우 용해율은 약 22% 인 반면 5 mole/l의 경우 70% 이상인 것을 알 수 있었다. 일반적으로 산성 용액에 의한 점토 혹은 알루미늄 광물로부터 알루미늄 용출시 자연상태의 원료를 그대로 용출하는 것 보다는 600~800°C에서 소성하여 용출하게 되면 용출율이 더욱 증가하는 것으로 보고되고 있다.¹³⁾ 이와 같이 알루미늄 광물을 소성하여 산처리할 경우 용출율이 증가하는 이유는 확실히 밝혀지지는 않았으나, 탈수화(dehydroxylation) 및 격자파괴(lattice destruction) 현상에 기인하는 것으로 추론되고 있다. 본 실험에서 사용한 수산화알루미늄의 경우 별도의 소성 공정을 거치지지는 않았지만 문헌에 나타난 것처럼 전처리 단계로써 고온소성한 다음 염산 용해를 하는 경우 용해율이 증가할 가능성은 있는 것으로 판단된다. 수산화알루미늄의 염산용해는 공업적으로는 ACH(aluminum chloride hexahydrate, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 제조에 필수적으로 수반되는 공정이기 때문에 중요한 의미를 갖는다. ACH는 각종 알루미늄 유무기 화합

물 제조에 출발원료로 사용되는 화합물로서, 이의 제조법은 알루미늄이나 혹은 수산화알루미늄을 염산용해하고 용해액을 증발시켜 결정으로 얻게 된다.

Fig. 2는 KH-17R을 대상으로 염산농도 1~5 mole/l 범위에서 용해시간에 따른 용해율을 측정한 결과를 보여주고 있다. 앞에서와 마찬가지로 KH-17R의 경우에도 염산농도가 증가할수록 수산화알루미늄의 용해율은 증가하여, 염산농도 5 mole/l로 하여 4시간 용해할 경우 용해율은 약 80%에 도달하는 것으로 나타났다. 또한, 전반적으로 DH-50을 대상으로 한 염산 용해특성과 유사한 결과를 보이고 있으나, 동일한 조건에서의 용해율에 있어서는 KH-17R의 용해율이 DH-50 보다 높은 것을 알 수 있다. 이것은 수산화알루미늄의 평균입도에 있어서 차이가 나기 때문으로써, DH-50의 평균입도는 62.3 μm 입에 비해 KH-17R의 평균입도는 14.4 μm 으로 염산 용액과의 반응에 있어서 KH-17R이 보다 유리하기 때문으로 해석된다. 따라서, 수산화알루미늄을 염산 용해하는 경우에 있어서 용해율을 향상시키기 위해서는 미분쇄를 통하여 초기 입도를 낮추고 염산농도를 가능한 한 높여서 용해시키는 것이 바람직할 것으로 판단되었다.

Fig. 3은 황산 용액을 사용하여 KH-17R을 용해하였을 때의 황산농도 변화에 따른 용해율을 도시한 것이다. 그림에서 보는 것처럼 황산농도 3 mole/l로 하여 4시간 용해하였을 때 수산화알루미늄 용해율은 약 42%로 나타났으며, 황산농도를 6 mole/l로 증가시키는 경우 4시간 용해시 80% 이상의 용해율을 보이고 있다. 그러나, 황산농도 9 mole/l에서는 오히려 용해율이 감소하여 4시

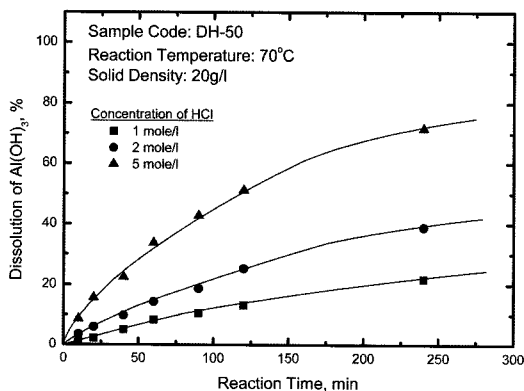


Fig. 1. Variation of dissolution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with reaction time depending on concentration of HCl for DH-50.

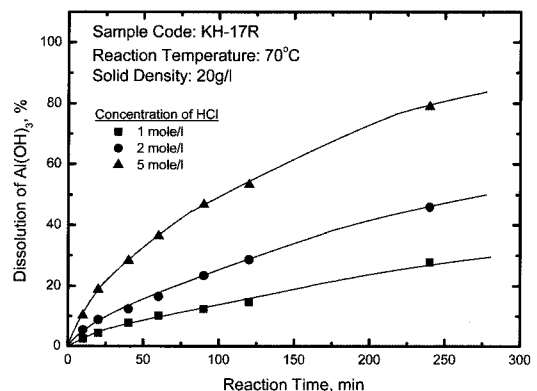


Fig. 2. Variation of dissolution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with reaction time depending on concentration of HCl for KH-17R.

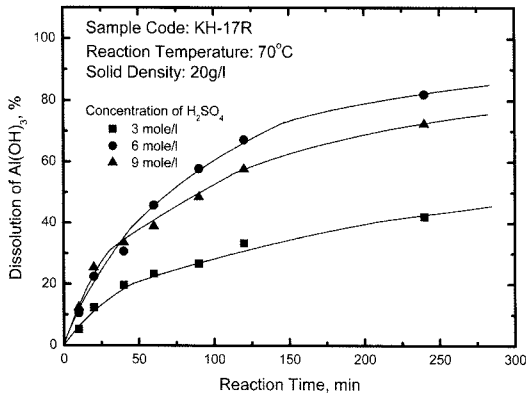
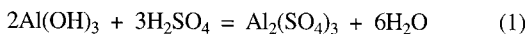


Fig. 3. Variation of dissolution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with reaction time depending on concentration of H_2SO_4 for KH-17R.

간 용해시 약 73% 정도인 것으로 나타났다. 대부분의 경우 산농도가 증가하면 용해율이 따라서 증가하는 것이 일반적이지만 이와 같이 수산화알루미늄의 황산 용해에 있어서는 산농도가 어느 수준 이상으로 증가하게 되면 오히려 용해율이 감소하는 현상을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 수산화알루미늄이 반응식 (1)에 나타나 바와 같이 황산에 용해되었을 때 생성된 황산알루미늄(aluminum sulfate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)의 용해도가 농황산으로 갈수록 떨어져 침전물로 형성되기 때문이다.¹³⁾



즉, 황산농도가 높을수록 산도가 증가하여 수산화알루미늄 용해율을 높이는 하나 sulfate 이온농도도 따라서 증가하기 때문에 생성된 황산알루미늄의 침전을 유발하게 된다. 본 실험의 결과로 볼 때 수산화알루미늄 용해를 위한 적정 황산농도는 6 mole/l 부근으로 판단되며, 그 이상의 황산농도는 오히려 용해율을 저하시키는 결과를 초래하는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 황산농도 6 mole/l에서 반응온도와 고체농도 변화에 따른 용해율을 나타낸 것으로써, 반응온도 50~90°C 범위에서 수산화알루미늄 용해율은 반응온도가 증가할수록 높아지는 것으로 나타나 고체농도 20 g/l, 반응온도 90°C에서 4시간 용해시 용해율은 90%에 도달하였다. 또한, 고체농도를 50 g/l로 높이는 경우 용해율은 다소 낮아지는 경향을 보였다.

3.2. 옥살산에 의한 수산화알루미늄 용해특성

Fig. 5는 DH-50을 대상으로 유기산인 옥살산을 사용

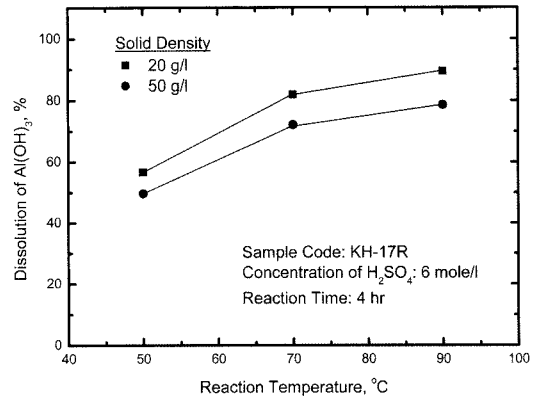


Fig. 4. Effect of reaction temperature on dissolution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ for KH-17R.

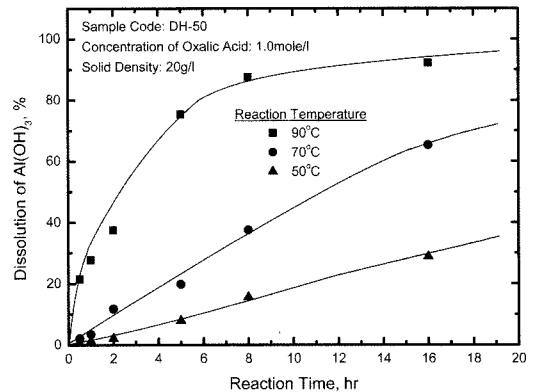


Fig. 5. Dissolution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with oxalic acid depending on temperature(DH-50).

하여 용해 실험한 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 옥살산농도 1.0 mole/l 및 고체농도 20 g/l로 조정하여 수산화알루미늄을 용해하였을 때 반응시간이 경과함에 따라서 지속적으로 용해율이 증가하는 모습을 확인할 수 있었으며, 반응온도가 높을수록 용해율도 큰 폭으로 증가하였다. 16시간 용해시 반응온도 50°C의 경우 수산화알루미늄 용해율은 약 30%이고, 반응온도 70°C 및 90°C에서는 각각 66% 및 93%의 용해율을 보였다. 수산화알루미늄 혹은 알루미늄을 옥살산으로 용해시키기 위한 문헌보고는 현재까지 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 본 실험의 결과로부터 수산화알루미늄이 옥살산에 매우 효과적으로 용해될 수 있음을 확인하였다. 즉, 유기산이 염산 혹은 황산에 비해서는 비교적 산도(acidity)가 낮기 때문에 무기화합물 용해에는 적합하지 않고, 따라서 상대적으로 많이 사용되지는 않고 있

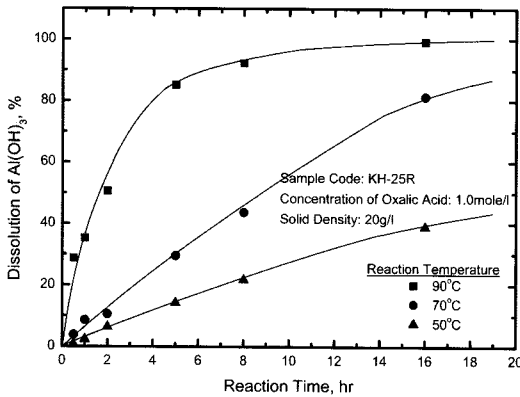


Fig. 6. Dissolution of Al(OH)_3 with oxalic acid depending on temperature (KH-25R).

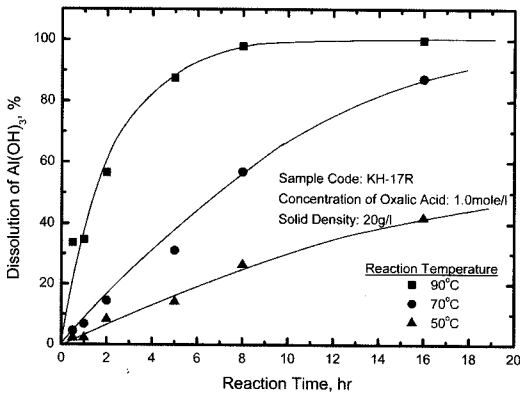


Fig. 7. Dissolution of Al(OH)_3 with oxalic acid depending on temperature (KH-17R).

으나 Fig. 5의 결과는 수산화알루미늄 용해에 있어서 옥살산을 사용할 경우 상당히 높은 용해율을 얻을 수 있는 것으로 나타나고 있다. 특히, 본 실험의 목적과 같이 알루미늄 유기화합물을 합성하기 위한 전단계로써 알루미늄 수용액을 제조하는 경우에 있어서 유기산 용해액은 무기산 용해액에 비해서 여러 가지로 유리한 면을 가지고 있다.

Fig. 6 및 Fig. 7은 앞에서와 마찬가지로 옥살산농도 1.0 mole/l 및 고체농도 20 g/l의 조건에서 KH-25R과 KH-17R을 대상으로 50~90°C 온도범위에서 용해한 결과를 각각 보여주고 있다. 이들 시료의 용해특성을 살펴보면 DH-50의 결과와 마찬가지로 반응온도가 증가할수록 용해율이 증가하는 것으로 나타나고 있으며, 반응온도 90°C에서 16시간 용해할 경우 수산화알루미늄 용해율은 거의 100%에 근접함을 알 수 있었다. 또한, 동일

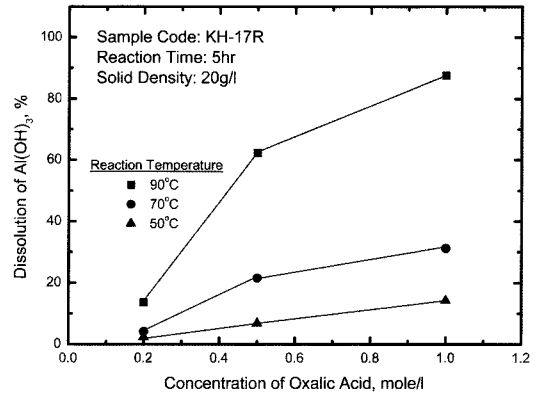


Fig. 8. Effect of concentration of oxalic acid on dissolution of Al(OH)_3 depending on temperature.

한 조건의 경우 용해율 크기는 $\text{KH-17R} > \text{KH-25R} > \text{DH-50}$ 의 순서로 나타났는데, 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 시료의 평균입도에 있어서 각각 14.4 μm , 22.9 μm 및 62.3 μm 로써 입자크기가 작을수록 반응속도가 향상되기 때문이다. 따라서, 미분쇄 등의 전처리 공정을 거치는 경우 옥살산에 의한 용해율은 더욱 향상될 것으로 예상된다.

Fig. 8은 옥살산농도 변화에 따른 KH-17R의 용해특성을 도시한 것이다. 그림에서 보는 것처럼 옥살산농도 0.2 mole/l에서는 반응온도 50~90°C 범위에서 5시간 용해시 15% 이하의 매우 낮은 용해율을 보이나 옥살산농도를 0.5 및 1.0 mole/l로 증가시키면 큰 폭으로 용해율이 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 용해율에 대한 반응온도의 영향도 매우 큰 것으로 나타났는데, 옥살산농도 1.0 mole/l의 경우 70°C에서의 용해율은 약 30% 수준이나 반응온도를 90°C로 증가시키게 되면 90%에 가까운 용해율을 보였다. 따라서, 수산화알루미늄을 옥살산으로 용해시키는 경우 반응온도는 90°C가 적절하며 옥살산농도는 1.0 mole/l 내외로 조정하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

4. 결 론

국산 99.7% 순도의 수산화알루미늄을 대상으로 하여 염산 및 황산의 무기산과 유기산인 옥살산을 사용하여 각각의 용해특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(1) 염산에 의한 수산화알루미늄의 용해시 염산농도가 증가할수록 용해율은 증가하였으며, 70°C에서 4시간 용해시 염산농도 1 mole/l의 경우 용해율은 약 22%인

반면 5 mole/l의 경우 70% 이상의 용해율을 보였다. 또한, 동일한 조건에서 수산화알루미늄의 평균입도가 작을수록 용해율이 높은 것으로 나타났다.

(2) 황산에 의한 수산화알루미늄의 용해시 황산농도 6 mole/l까지는 용해율이 증가하나 9 mole/l에서는 오히려 감소하는 현상을 보였다. 이것은 반응생성물인 황산알루미늄이 황산농도가 높아짐에 따라 침전되었기 때문으로 풀이되며, 따라서 황산을 사용하여 수산화알루미늄을 용해하고자 하는 경우 적정 황산농도는 6 mole/l 부근으로 유지하는 것이 바람직하였다.

(3) 유기산인 옥살산을 사용하여 수산화알루미늄을 용해하는 경우 옥살산농도 1 mole/l에서 16시간 용해시 반응온도 50°C의 경우 용해율은 약 30%이고, 반응온도 70°C 및 90°C에서는 각각 66% 및 93%의 용해율을 보여 반응온도의 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 또한, 수산화알루미늄이 염산 및 황산 등의 무기산뿐만 아니라 옥살산에도 매우 효과적으로 용해될 수 있음을 확인하였다.

(4) 옥살산에 의한 수산화알루미늄의 용해에 있어서도 입자크기가 작을수록 용해율이 증가하는 모습을 보였으며, 따라서 미분쇄 등의 전처리 공정을 거치는 경우 옥살산에 의한 용해율은 크게 향상될 것으로 기대되었다.

(5) 옥살산을 사용하는 경우 반응온도는 90°C가 적절하며, 옥살산농도 1.0 mole/l, 고체농도 20 g/l의 조건에서 16시간 용해하였을 때 거의 100%에 근접하는 용해율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. 이화영, 조성백, 2008 : 유기산을 이용한 Aluminum Hydroxide의 미량원소 제거연구, 한국자원리사이클링학회지, **17**(5), pp. 44-51.

2. Martin, E. S. and Weaver, M. L., 1993 : *Synthesis and properties of high-purity alumina*, American Ceramic Society Bulletin, **72**, pp. 71-77.
3. Cameselle, C., Nunez, M. J. and Lema, J. M., 1997 : *Leaching of kaolin iron-oxides with organic acids*, J. Chem. Tech. Biotechnol., **70**, pp.349-354.
4. P. Liu, et al., 2008 : *Preparation of high purity spherical alumina using a reduction-magnetic separation process*, Journal of Physics & Chemistry of Solids, **69**, pp. 799-804.
5. Hernandez, C., Banza, A. N. and Gock, E., 2007 : *Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation*, Journal of Hazardous Materials, **B139**, pp. 25-30.
6. Teir, S. et al., 2007 : *Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids*, Int. J. Miner. Process., **83**, pp. 36-46.
7. U. S. Patent 4,428,912, 1984 : *Regeneration of chloridizing agent from chlorination residue*.
8. U. S. Patent 4,650,653, 1987 : *Production of alumina from gibbsite-bearing bauxite of low reactive silica content*.
9. U. S. Patent 4,789,485, 1988 : *Clarification of Bayer process liquors*.
10. U. S. Patent 6,447,738, 2002 : *Coproducing alumina, iron oxide, and titanium dioxide from aluminum ore bodies and feedstocks*.
11. C. Clar, A. N. Scian, and E. F. Aglietti, 2003 : *Synthesis and characterization of aluminum carboxylate gels*, Thermochimica Acta, **407**, pp. 33-40.
12. L. Weng, D. Huang, and X. Jiang, 1993: *Synthesis of aluminum nitride from aluminum citrate precursor*, Materials Letters, **18**, pp. 159-162.
13. B. Dash, et al., 2008: *Acid dissolution of alumina from waste aluminum dross*, Hydrometallurgy, **92**, pp. 48-53.

李 華 永

- 현재 한국과학기술연구원 이차전지연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제10권 4호 참조