

Bauxite 로 부터 습식 산처리법에 의한 알루미늄 분체의 제조 및
그 이용에 관한 연구 (I) :
Bauxite 로 부터 Aluminum Hydrate Gel 의 제조

박민준 · 조철구 · 배원태
경상대학교 무기재료공학과
(1990년 7월 2일 접수)

A Study on the Preparation of Alumina Powders from Bauxite
by Wet Acid Process and Their Utilization (I) :
Preparation of Aluminum Hydrate Gels from Bauxite

Min-Jun Park, Chull-Koo Cho and Won-Tae Bae
Dept. of Inorganic Materials Eng., Gyeong Sang National Univ.
(Received July, 2, 1990)

요 약

보옥사이트에 황산암모늄을 첨가한 혼합물을 하소한 후 습식 산처리 하여 겔상의 알루미늄 수산화물을 얻었다. 같은량의 보옥사이트로부터 최대량의 알루미늄 수산화물을 얻기 위한 조건은 ① 보옥사이트 1mole 에 대하여 25 mole%의 황산암모늄을 첨가한 후 ② 350°C에서 1시간 하소시킨 다음 ③ 1% 황산용액에서 95°C로 90분간 용출시킨 후 불용해 잔분을 제거하고 ④ 용액에 pH가 6.5-7이 되도록 암모니아수를 기하여 침전시키는 것으로 밝혀졌으며, 이때의 수율은 약 99%였다.

침전용액의 pH가 8.5이하에서 침전된 알루미늄 수산화물은 비정질이었으나 pH가 10에서 침전된 알루미늄 수산화물은 Bayerite 결정상을 포함하고 있었다. 알루미늄 수산화물을 1300°C에서 1시간 하소시켜 평균입경이 0.2μm 이하인 α-Al₂O₃ 분체를 얻을 수 있었으며, EDS 분석결과 불순물은 주로 SiO₂임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Aluminum hydrate gels were prepared from the mixtures of bauxite and ammonium sulfate by wet acid process. Optimum conditions for obtaining the maximum yield(≅99%) of aluminum hydrates from the same amount of bauxite were confirmed as follows,

1. Mixing ratio, addition of 25mole% of ammonium sulfate to 1mole of bauxite
2. Calcination; heated at 350°C for 1hr.
3. Extraction; leached at 95°C in 1% H₂SO₄ for 90min.
4. pH of precipitating solution; slight below 7.0

Amorphous aluminum hydrates were precipitated at the pH lower than 8.5, but the precipitates crystallized to bayerite at the pH was 10. Mean diameter of α - Al_2O_3 powders which were obtained by calcining the aluminum hydrates was below $0.2\mu\text{m}$, and EDS analysis revealed that SiO_2 was its primary impurity.

1. 서론

Al_2O_3 는 산화물 중에서 가장 높은 강도를 가지며, 강도도 매우 높을뿐만 아니라, 화학적으로도 안정하여 내식성이 크다. 또한 열전도성 및 전기 절연성도 큰편이어서 기재적인 용도와 함께 IC 기판 등의 전자공업용 및 투광성을 이용한 광학적인 용도로도 사용되고 있는 등 엔지니어링 세라믹스 중에서는 가장 널리 사용되고 있는 재료이다.

이러한 우수한 성능을 갖는 고순도, 고밀도, 고정밀도의 알루미늄나 소결체를 제조하기 위해서는 소결능이 뛰어난 고순도, 초미분체의 제조가 선결 요건이다 일반적인 세라믹 분체의 제조법¹⁾에는 고상생성법, 액상생성법, 기상생성법 등이 있으나 그 중에서도 액상생성법²⁾은 입자크기 및 분포의 조절이 용이하고 첨가제나 2차상의 균일분산이 가능하기 때문에 분체의 특성을 제어하기 쉽다는 장점이 있어 분체의 개조시에 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 알루미늄나 분체의 가장 보편적인 제조방법인 Bayer 법으로 제조된 분체는 입도가 크고 알칼리 함량이 높다는 단점을 극복하고 액상생성법의 장점을 이용하여 고순도 미분체의 알루미늄나를 얻을 수 있는 가능성에 대하여 검토하였다

보오크사이트 원광에 황산암모늄을 첨가한 후 하소하여 분해시킨 다음 연한 황산용액으로 용출시킨 후, 여과하여 불용해 잔분을 제거하고, 여액에 암모니아수를 가하여 알루미늄 수산화물 겔상으로 침전시킨 후 여과, 세척, 건조, 하소하여 알루미늄나 분체를 얻기위한 최적조건을 규명하고 얻어진 겔상의 특성을 조사하였다. 원료로부터 겔상을 얻기위한 최적조건을 찾기 위하여 황산암모늄의 첨가량, 하소온도, 황산농도, 용출용액의 농도, 온도 및 용출시간, 용액의 pH 변화에 따른 침전량의 변화 및 상변화 등을 TG-DTA, XRD, EDS, SEM 등을 이용하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 알루미늄 수산화물의 제조방법

2.1.1. 출발물질

보오크사이트 원광을 pot mill에서 습식분쇄하여 $44\mu\text{m}$

Table 1. Chemical Composition of Bauxite*.

Component	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	CaO
wt(%)	98.96	0.65	0.07	0.05	0.20

*Calcined at 1300°C for 1hr.

Result of EDS analysis

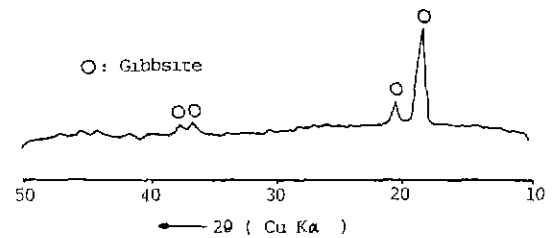


Fig.1. X-ray diffraction pattern of bauxite.

체를 통과시켰으며 통과분을 건조하여 시료로 하였다 Table 1에 나타낸 시료의 화학조성은 시료를 1300°C 에서 1시간 하소한 후 EDS 분석을 행한 결과이다. 첨가제로 사용한 황산암모늄은 일본 Shinyo pure chemical Co. 제품으로 순도 99%인 1급 시약이다.

Fig.1에 보오크사이트 원광의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었으며 gibbsite 가 주 결정상임을 확인하였다.

2.1.2. 원료조합 및 하소방법

보오크사이트에 들어있는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1mole 에 대하여 각각 0.15, 0.20, 0.25mole 의 황산암모늄을 첨가하고 자체 유발에서 2시간 동안 균일혼합 하였다. 혼합된 시료를 보오크사이트 4.5g 을 기준으로 정량하여 알루미늄제 도가니에 담고 SiC 발열체를 사용한 Box 로에서 각 하소온도 까지 가열하여 1시간동안 유지시킨 후 로내에서 자연냉각시켰다

2.1.3 산치리 및 용출량의 정량

비이커에 하소된 시료와 0.5, 1.0, 1.5%의 황산 500cc 를 넣고 각각 가일핀이 달린 자력식 교반기에서 65°C 에서 95°C 까지 10°C 간격으로 용출온도를 변화시키 가열하면서 30분에서 120분까지 30분 간격으로 용출시켰다. 용출이 끝난 후 불용해 잔분은 여과하여 세척하고 건조시켜 잔사

량을 정량하였다. 여액은 암모니아수를 가하여 pH=10
5까지 0.5간격으로 변화시키면서 침전시켰으며 pH 값은
pH meter로 측정하였다. 침전물은 반복하여 세척하고 건
조시킨 다음 알루미늄 도가니에 담아 1300°C에서 1시간 동
안 강열하여 α -Al₂O₃로 전이시킨 후 정량하였다. 알루미
늄 수산화물의 용출수율은 보오크사이트에 포함된 알루미
나의 중량에 대한 침전물로부터 얻어진 알루미늄의 중량
을 백분율로 나타내었다.

2.2. 시험 및 관찰

2.2.1. 열분석

일본 Rigaku 사제 model Thermoflex model 을 사용하
여 공기중에서 10°C/min의 승온속도로 1300°C까지 TG-
DTA 분석을 행하였다.

2.2.2. X-선 회절분석

일본 Rigaku 사제 model D-max 3 X-선 회절분석 장
치를 사용하여 분말법에 의한 X-선 회절분석을 하였으
며, 이때의 분석조건은 다음과 같다.

Cu α , Ni filter, 30Kv 10mA, Scanning speed 8°/
min, Full scale : 1000cps, Time constant 0.5sec

2.2.3. 비표면적 측정

알루미늄 수산화물을 하소하여 얻은 α -Al₂O₃ 분체의
비표면적을 측정하기 위하여 Quanta Chrome 사 제품의
QS-16 model 을 사용하여 N₂ gas 를 흡착시켜 비표면적
을 구하였다.

2.2.4. SEM 관찰

알루미늄 수산화물 겔상을 건조시킨 후 1300°C에서 1시
간 하소시켜 얻은 알루미늄 분말을 SEM 으로 입자크기 및
형태를 관찰하였으며, 이때 사용한 기기는 국산 I.S I 제
model SX 40-A 이다.

2.2.5. EDS 분석

보오크사이트 및 알루미늄 수산화물 겔상의 화학조성을
알기 위하여 1300°C에서 1시간 동안 하소시켜 얻은 알루미
나 분말을 EDS 분석 하였으며 기기는 영국의 LINK
SYSTEM 을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소온도 범위의 결정

보오크사이트 단미의 보오크사이트에 0.25mole 의 황산
암모늄을 첨가한 두가지 시료를 열 분석한 결과를 Fig 2
에 나타내었다.

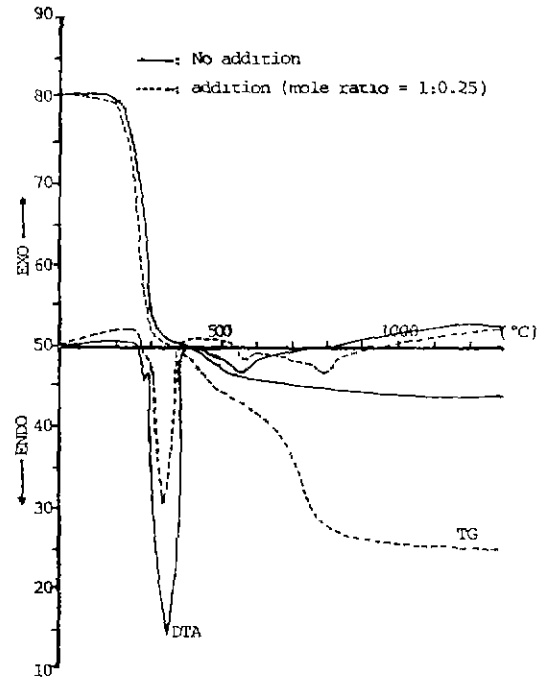


Fig. 2. TG-DTA curves of bauxite and 0.25mole of ammonium sulfate added bauxite.

보오크사이트 단미의 경우 280°C 및 350°C에서 2중 흡
열 peak 가 나타나며 560°C 부근에서 다시 흡열 peak 가
나타난다. 이것은 전형적인 gibbsite 의 열분석곡선과 일
치하고 있으며, 앞부분의 2중 흡열 peak 는 gibbsite 가
boehmite 로 전이 되는 것으로 생각되며, 뒷부분의 2차 흡
열 peak 는 boehmite 의 탈수 peak 로 판단된다. 한편,
TG 에 의한 중량감소는 약 35% 정도가 되며 이는
gibbsite 의 이론 함유량과 일치된 값을 보인다.

0.25mole 의 황산암모늄이 첨가된 경우에도 보오크사이
트 단미의 열분석 곡선과 일치하고 있으나, 보오크사이트
단미에서는 존재하지 않는 790°C 부근의 흡열 peak 는 보
오크사이트와 황산암모늄의 반응에 의하여 생성된 황산암
모늄알루미늄 등이 분해하는 것에 기인하는 것으로 생각
된다. 이 분해 반응은 600°C 이상에서 일어나는 것으로 판
단되어 하소온도는 600°C 이하로 하는 것이 좋다고 판단
하였다. 한편, boehmite 의 분해는 300°C 부근에서 시
작, 500°C 정도가 되면 γ -Al₂O₃로 전이되기 시작하는 것
으로 알려져 있으며 본 실험결과에서도 400°C 이상에서는
전이가 시작되는 것으로 판단된다. 따라서 이 온도 이상

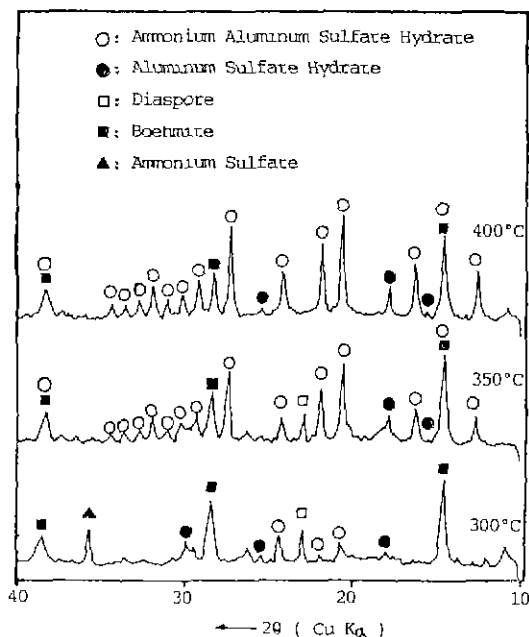


Fig.3. X-ray diffraction patterns of ammonium sulfate added bauxite calcined at various temperature for 1hr.

에서는 황산암모늄과 반응하지 못한 과잉의 boehmite가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이하게 되면 안정화되어 용출이 어려워질 것으로 생각되었으며 하소온도는 400°C 이하로 하는 것이 효과적일 것으로 생각되었다. 본 연구자²⁾ 등은 카올린과 황산암모늄의 반응에 의한 황산알루미늄 등의 생성은 약 350°C 부근일 것으로 확인한 바 있으며, 본 실험에서도 보

오크사이트와 황산암모늄의 반응은 350°C 부근일 것으로 추정되므로 황산암모늄의 첨가효과는 300°C 이상에서 나타날 것으로 보아 하소온도를 300°C, 350°C, 400°C의 3가지로 하였다.

1mole의 브오크사이트에 0.25mole의 황산암모늄을 첨가하여 각각 300, 350 및 400°C에서 1시간 하소한 후 X-선 회절분석한 결과를 Fig.3에 나타내었다. 300 및 350°C에서는 gibbsite에서 긴이된 것으로 보이는 boehmite와 diaspore가 잠존하고 있으며 미반응 황산암모늄과 함께 반응 생성물로서 황산알루미늄과 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 가 잠존하고 있음을 확인할 수 있었다. 400°C에서 diaspore는 완전히 사라진 것으로 보이나 boehmite는 잠존하고 있다. 500°C 이상에서는 diaspore는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이되며 boehmite는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이²⁾되는 것으로 미루어 볼때 400°C 이상의 온도에서 하소한다면 용출량이 감소될 것으로 판단되며, 예비실험 결과 450°C 이상에서 하소하면 용출량이 현저히 감소함을 확인할 수 있었다.

3.2. 하소온도, 황산농도 및 황산암모늄의 첨가량에 따른 용출량의 변화

Fig.4는 각각 0.15, 0.20, 0.25mole의 황산암모늄을 첨가한 시료들을 0.5, 1, 1.5%의 황산용액에서 용출시킨 후 일어난 용출량을 나타낸 것이다. 하소온도 350°C인 경우가 다른 하소온도에서 하소한 경우보다 많은 용출이 일어난 것을 알 수 있으며, 이는 DTA 분석이나 (Fig.2) X-선 회절분석 (Fig.3) 결과에서도 나타난 바와 같이 황산암모늄의 첨가 효과가 가장 좋은 온도이기 때문인 것으로 생각된다.

황산의 농도는 1%의 용액을 사용한 경우가 다른 농도

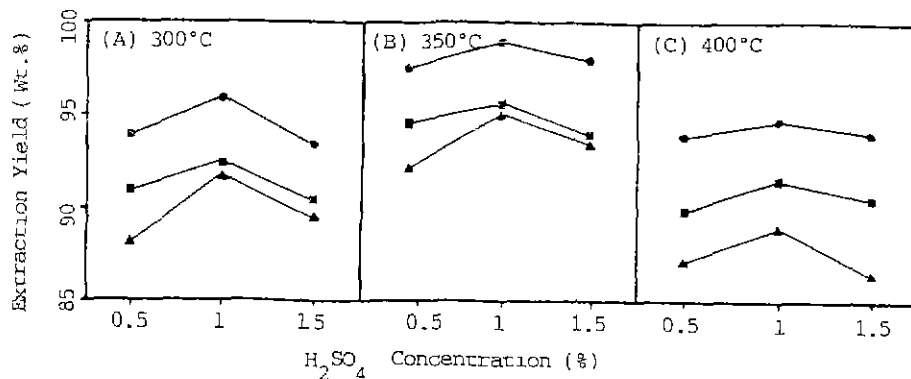


Fig.4. Extraction yield as function of calcining temperature, H_2SO_4 concentration, and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ addition. (mole ratio: $\blacktriangle=1:0.15$, $\blacksquare=1:0.20$, $\bullet=1:0.25$).

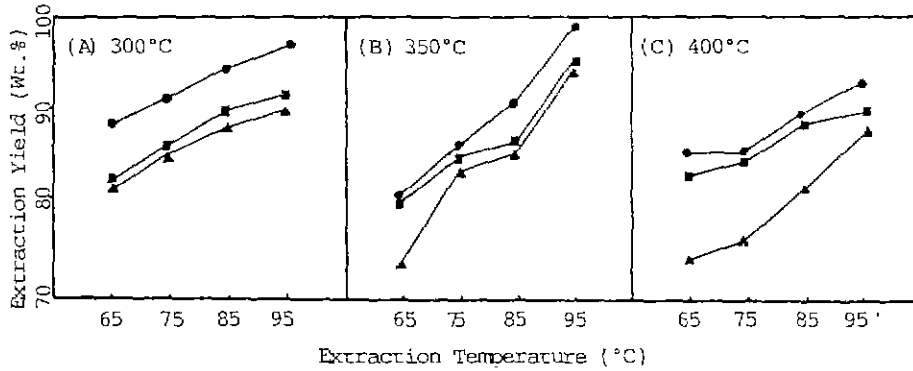


Fig. 5. Extraction yield as a function of calcining temperature, extraction temperature, and $(NH_4)_2SO_4$ addition in 1% H_2SO_4 solution (mole ratio $\blacktriangle=1:0.15$, $\blacksquare=1:0.20$, $\bullet=1:0.25$).

의 황산을 사용한 경우보다 모두 높게 나타났다. 황산의 농도가 낮은 경우에는 용출 효과가 낮을 것으로 생각되나, 황산의 농도가 높은 경우에도 용출효과가 낮은 것은 용출된 Al^{3+} 이온이 황산의 강한 산화작용에 의하여 Al_2O_3 로 산화되면서 용출량을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다.

황산암모늄의 첨가량이 증가하면 용출량도 증가하게 되며, 이는 황산암모늄과 보오크사이트간의 반응에 의하여 용출되기 쉬운 황산알루미늄 등으로의 진이가 많아지기 때

문인 것으로 보인다. 황산암모늄을 0.25mole 첨가하여 350°C에서 하소한 시료를 1% 황산용액으로 95°C에서 용출시킨 경우 거의 대부분(>99%)이 용출되는 것으로 보이며 더 이상의 황산암모늄을 첨가할 필요는 없는 것으로 보인다.

3.3. 용출온도에 따른 용출량의 변화

앞서 살펴본 바에 따르면 황산의 농도는 1%가 적당한 것으로 판단되었다. 1%의 황산용액으로 용출시킬 때 용출온도의 영향을 알아보기 위하여 앞서와 같은 방법으로

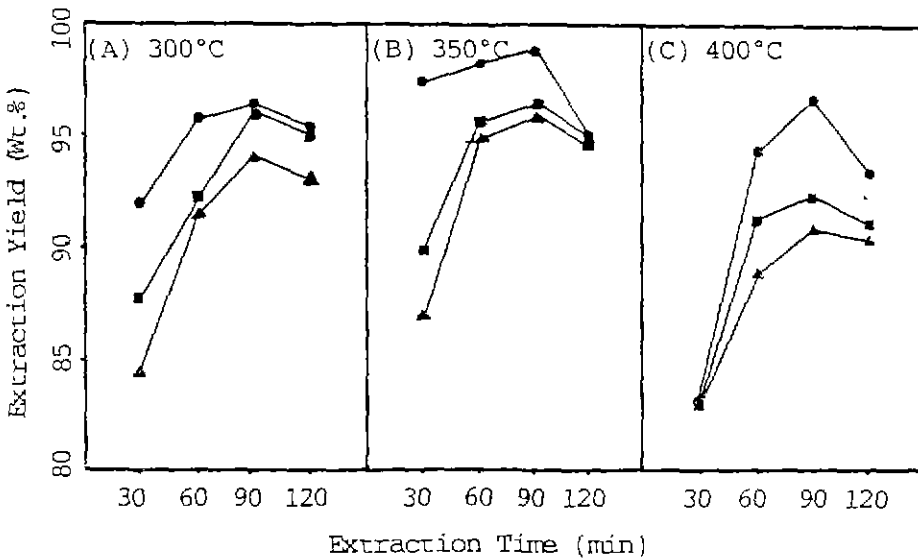


Fig. 6. Extraction yield as a function of calcining temperature and $(NH_4)_2SO_4$ addition in 95°C, 1% H_2SO_4 solution (mole ratio $\blacktriangle=1:0.15$, $\blacksquare=1:0.20$, $\bullet=1:0.25$).

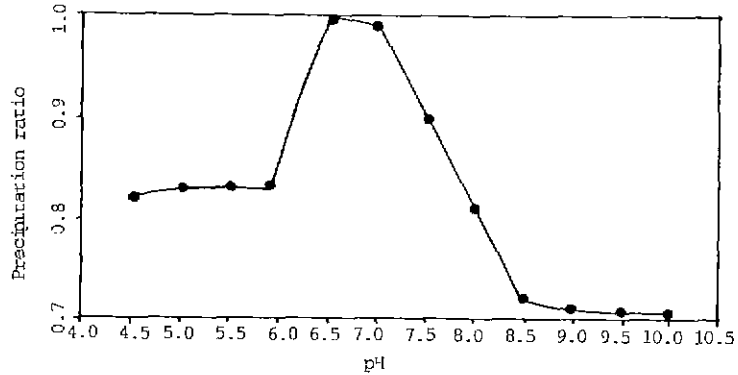


Fig. 7. Precipitation ratio as function of pH.

준비한 시료를 용출온도를 65°C에서 95°C까지 10°C 간격으로 변화시켜 얻어진 용출량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 용출용액의 온도가 상승하면 용출량은 증가함을 알 수 있었으며, 이러한 현상은 온도상승에 따른 용해도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 95°C 이상에서는 증발이 심하여 실험에서 제외시켰다.

3.4. 용출시간에 따른 용출량의 변화

용출시간을 30분에서 120분까지 30분 간격으로 변화시키면서 용출한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 90분까지는 시간이 지남에 따라 용출량은 증가하다가 그 이후에는 점차 용출량이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 시간이 길어지면서 증발이 많아지는 요인 뿐만 아니라 황산의 산화작용에 의하여 Al³⁺ 이온이 Al₂O₃로 불용화되면서 용출량이 감소하게 되는 것으로 생각된다.

0.25mole의 황산암모늄을 첨가하여 350°C에서 하소한 시료를 1% 황산으로 95°C에서 용출시키면 약 30분이면 98% 정도의 용출을 보이며, 60분에서 98.8%, 90분이면 99% 정도 용출되는 것으로 나타났으며, 95°C에서는 약 60분이면 거의 용출되는 것으로 판단된다.

3.5. 용액의 pH에 따른 침전량의 변화

용출이 끝난 용액을 여과하여 불용해 잔분을 제거한 후 여액에 침전제로 암모니아수를 가하여 0.5 간격으로 pH 값을 변화시키면서 각 pH에서 침전시킨 침전물을 여과하여 세척, 건조, 하소하였다.

본 실험에서 가장 높은 침전량을 나타내는 pH=6.5를 1.0으로 보았을 때 각 pH에서의 침전량을 무게비로 나타낸 결과를 Fig. 7에 도시하였으며 pH=4.0 이하에서와 pH=10.5 이상에서는 침전이 거의 생기지 않기 때문에 그

림에서는 생략하였다. pH=6.5-7.0 사이에서 가장 높은 침전량을 나타내고 있으며, 이는 pH=7보다 약간 낮은 값에서 알루미늄 수산화물의 용해도가 가장 낮기 때문에 최대 침전량을 나타내는 것으로 생각된다⁵⁾.

3.6. 알루미늄 수산화물의 특성

3.6.1. 용액의 pH에 따른 침전상의 변화

용액의 pH 변화에 따른 침전상의 변화를 알기 위하여 각 pH에서 생성된 침전물을 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

pH=8.5까지는 비정질의 형태이며 pH=10에서 생성된

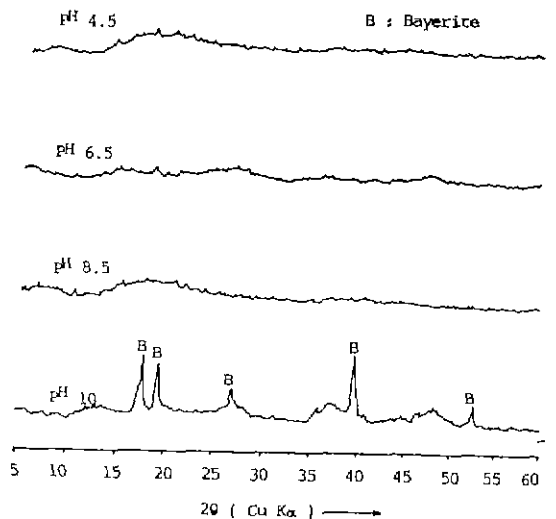


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of aluminum hydrate gels precipitated at various pH.

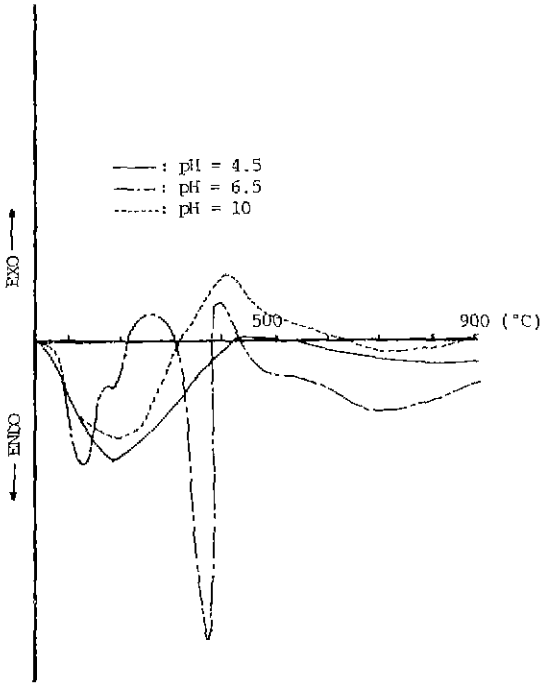


Fig. 9. DTA curves of aluminum hydrate gels precipitated at various pH.

침전물은 주로 bayerite 로 결정화함을 알 수 있었다. 이는 pH 가 증가함에 따라 OH⁻ 이온의 양이 증가하게 되므로 Al(OH)₃의 결합형태로 결정화하기 때문인 것으로 판단된다.

3.6.2. 알루미늄 수산화물의 열간변화

앞서 X-선 회절분석한 침전물들에 대한 DTA 곡선을 Fig.9에 나타내었다. pH=10에서 침전된 겔상은 120°C 및 200°C 부근에서 broad 한 흡열 peak 를 나타내며 350°C 부근에서 sharp 한 3차 흡열 peak 를 나타낸다.

미세한 입자로 이루어진 bayerite 는 150°C 부근에서 분해되며 300°C 가 되면 η-Al₂O₃로 전이¹²⁾하기 시작하는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 얻어진 겔상도 미세결정상(<10μm)이기 때문에 이러한 경로를 통하여 전이하는 것으로 판단된다. 따라서 120°C 부근의 흡열 peak 는 bayrite 의 분해에 의한 것이며 350°C 부근의 흡열 peak 는 η-Al₂O₃로의 전이에 의한 것으로 판단된다. pH=4.5와 6.5에서 침전된 비정질의 겔상은 약 200°C 부근에서 broad 한 큰 흡열 peak 를 나타내며 이는 알루미늄 수산화물 겔의 결합형태가 OH 이온의 농도가 낮기 때문에 Al(OH)₃의 형태를 이루지 못하고 Al-OH 형태로 존재¹³⁾한다고 미루어 볼때 Al-OH 결합의 분해에 의한 탈수현상으로 생각할 수 있다. 따라서 비정질상은 η-Al₂O₃로 전이하지 않고 γ-Al₂O₃로 전이¹⁴⁾될 것으로 보인다



Fig.10. SEM photograph of alumina powders obtained from aluminum hydrate gels by calcining at 1300°C for 1hr.

Table 2. Chemical Composition of Alumina Powders.

Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO
wt(%)	99.80	0.16	—	0.01	0.03

Result of EDS analysis

3.6.3. 알루미늄 수산화물로 부터 얻어진 알루미나 분체의 특성

겔상을 1300°C에서 1시간 하소시키 알루미나 분말을 얻었다. 이 분말을 SEM 으로 관찰한 결과를 Fig.10에 나타내었다. 구상에 가까운 형태를 유지하고 있으며 평균 입경도 0.2μm 이하로 나타났다. 또한 하소된 알루미나 분체의 비표면적을 측정¹⁵⁾한 결과 8.615-8.630m²/g으로 나타났으며, α-Al₂O₃의 이론밀도가 3.97-3.99g/cm³이므로 알루미나 분체의 입자크기를 계산한 결과¹⁶⁾ 시료의 평균 입경이 약 0.175μm로서 SEM 으로 관찰한 값과 같은 값을 나타내었다. 한편 이 알루미나 분체를 EDS 분석한 결과는 Table 2와 같다. 주 불순물은 SiO₂인 것을 알 수 있으며 이 SiO₂를 제거¹⁷⁾한다면 고순도 알루미나를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

보오크사이트로부터 습식 산처리에 의한 알루미늄 분체의 제조에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수산화알루미늄에 1:0.25mole의 황산암모늄을 첨가하여 350°C에서 1시간 하소한 후 1%의 황산용액에서 95°C로 90분간 용출하여 여과하고 여액에 pH=6.5-7이 되도록 NH₄OH를 가하여 알루미늄 수산화물의 침전을 얻는 것이 최적 조건이었으며 수율은 약 99%였다.

2) 알루미늄 수산화물 침전상은 pH8.5이하에서는 비정질이었으나 pH10에서는 Al(OH)₃ 형태의 bayerite로 결정화하였다.

3) 겔상을 건조, 하소시키 평균입경 0.2μm 이하의 구형에 가까운 알루미늄 분체를 얻을 수 있었으며, EDS 분석결과 SiO₂가 주불순물임을 확인하였다.

[감사의 글]

이 연구는 1989년도 문교부 학술연구조성비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다

REFERENCES

1. 日本セラミツクス協會, セラミツク工學 ハントブック, 847-853, 技報堂, 東京, 1989.
2. W.H Gitzen, Alumina as A Ceramic Material, 14-19, American Ceramic Society, Columbus Ohio, 1970.
3. 배원태, 심영재, 황규홍, "황산암모늄의 첨가가 산침 백색카올린으로부터 알루미늄의 용출에 미치는 영향," 경상대학교 생신기술연구소보, 1 (1) 11-16 (1985).
4. 백용혁, 이종근, "카올린으로부터 Al₂O₃의 용출에 관한 연구," 요업학회지, 19 (2) 157-161(1982)
5. I.M. Kolthoff, et al., Quantitative Chemical Analysis, 596-601, The Macmillan Co. London, 1969
6. 홍기관, 이홍림, "침전법으로 제조한 알루미늄 분말의 특성(I): 알루미늄 수산화물," 요업학회지, 25 (2) 111-116 (1988)
7. Microelectronics Co, "Porosi 9300" Manual.
8. 최영문, 박균열, "국내 지품위 고령토로부터 염산법에 의한 알루미늄 제조," 한국동력자원연구소 제1회 첨단광물 소재 및 분석 워크샵, 70-85(1989)