

카오린으로부터 Al_2O_3 의 용출에 관한 연구

백용혁 · 이종근
한양대 무기재료공학과
(1982년 3월 18일 접수)

A Study on the Extraction of Alumina from Kaolin

Yong-Hyuck Baik and Chong-Keun Lee
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.,
(Received March 18, 1982)

ABSTRACT

The possibility of extraction of alumina from domestic Ha-dong kaolin was studied by sulfuric acid treatment. Raw kaolin was calcined at various temperature (500–1100°C) and calcined kaolin were treated with sulfuric acid.

The tendency of extraction yield of alpha alumina have been investigated by relating reaction time, temperature, and acid concentration. After reaction, precipitates were analyzed by DTA, TGA, and identified the alpha alumina by X-ray diffractometer with calcined sample at 1200°C.

The results were as follows;

1. The optimum calcination temperature was 800–860°C.
2. The most suitable extracting conditions of alpha alumina were 40 wt % H_2SO_4 , 2–3 hours acid-treating time and 80°C acid-treating temperature.
3. Precipitates were composed of $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2SO_4(OH)_2$, 5–7 H_2O and $Al(OH)_3$.

1. 서 론

Al_2O_3 는 열충격저항, 기계적강도, 전기적절연성이 우수하며 내화도 및 내식성이 높아 spark-plug, electronic tube, 강유전체¹⁾ 등의 원료로 사용되고 있다.

이 Al_2O_3 의 제법은 Bauxite를 원료로 한 Bayer 법²⁾을 비롯하여 알루미나 석회법 및 소다석회법³⁾ 등이 알려져 있으나 공업적으로 가장 경제적인 방법은 Bayer 법으로 알려져 있다. 그러나 Bauxite의 산출은 전세계적으로 극히 제한된 지역에 국한되어 있으며 날로 그 수급상황이 어려워짐에 따라 Bauxite가 산출되지 않는 우리나라에서도 국내산 알루미나 함유광물 원료로 하여 Alumina 제조방법에 대한 연구가 일부 진행되고 있으나 평판석(Alunite)을 이용한 것이 대부분이다.

그러나 경남 하동지방 일대에는 Kaolin의 매장량이 많으며 그 질도 우수하여 40~50%의 Al_2O_3 를 함유하고 있으므로 본 연구는 이 Kaolin의 열처리 온도에 따른 구조적 변화에 의한 Al ion의 산에 대한 용해성을 이용하여 Al_2O_3 의 제조 가능성을 연구 검토 하였다.

2. 실험 방법

1. 使用 原料

河東産 kaolin을 ball mill에서 습식으로 분쇄하여 200mesh 通過分을 시료로 하였으며 그 化學組成, 熱分析(시료 20mg full scale 10mg, 승온속도 10°C/min) 및 X-선회절분석(CuK α , Ni-filter, 35Kv-15mA) 결과를 Table 1 및 Fig.1, Fig.2에 각각 나타 내었다.

2. 熱處理

Table 1. Chemical composition of raw kaolin.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Ig.loss
wt	45.2	37.5	2.02	0.97	0.51	0.42	13.5

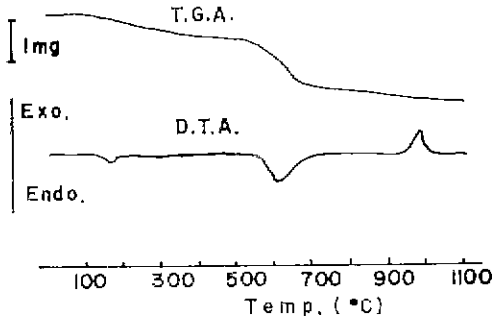


Fig. 1 DTA and TGA curves of Hadong kaolin.

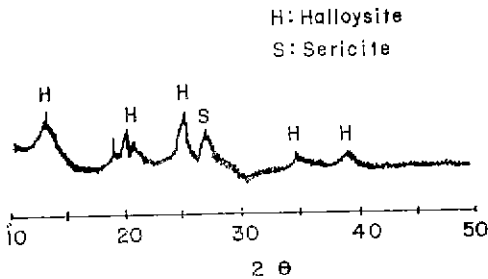


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Hadong kaolin.

시료 kaolin을 500°C에서 60°C 간격으로 1100°C까지 加熱하고 각 온도에서 1시간, 2시간, 4시간 및 10시간씩 유지 시킨 후 爐內에서 자연냉각하여 酸處理 시료로 하였다.

3. 賁酸溶液에 의한 溶出

熱處理된 시료를 3g씩 Alkali 溶出시험기³⁾에 넣고 황산의 농도를 10~50wt%의 범위에서 10% 간격으로 용액을 만들어 각 농도의 용액 100cc를 넣은후 산처리 시간을 변화시키면서 산의 농도 및 산처리 시간에 따른 Al₂O₃ 용출량의 변화를 보았으며 또한 황산의 농도를 40wt%, 산처리 시간을 3시간으로 하고, 산처리 온도를 25°C, 50°C, 60°C, 80°C, 100°C, 까지 변화시켜 산처리 온도에 따른 용출량의 변화를 보았다.

4. Alumina 定量

위에서 산처리가 끝나면 이를 더과하여 잔사와 여액으로 분리하고 각 여액을 methyl red를 지시약으로 NH₄OH 용액으로 中和적정⁴⁾한 후 침전물을 여과하였다. 여과된 침전물은 磁鉢도가니에 넣고 전기로에서 1200°C로 1시간 가열한 다음 냉각된것을 秤量하여 전

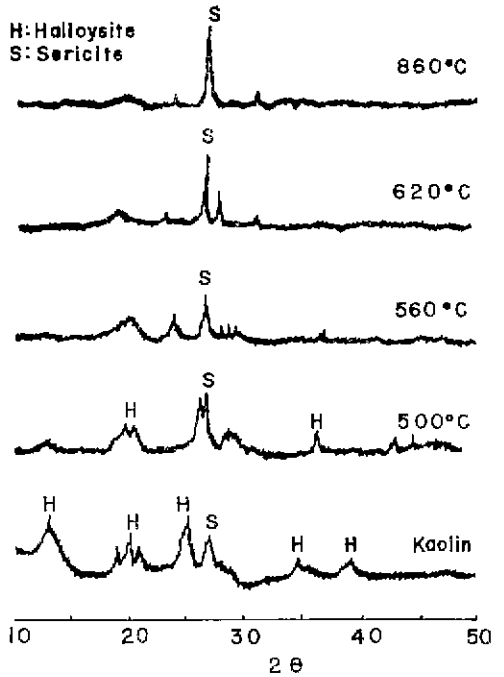


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of calcined kaolin at various temperatures.

체시료량(3g)에 대한 백분율로 용출량을 나타내었으며 X-선회절분석으로 α-Al₂O₃임을 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

1. Kaolin 의 하소

각 하소온도에서 10시간 유지시킨 kaolin 에 대하여 X-선회절분석한 결과를 Fig. 3에 나타 내었다.

Fig. 1~3에서 보던 시료로 사용한 Kaolin은 halloysite가 주광물이며 여기에 소량의 sericite가 불순물로 함유되어 있는 것으로 생각된다. 이 halloysite는 120°C부근에서 층간수의 일부가 탈수된후 620°C에서 meta-halloysite로 되며⁷⁾ 860°C, 920°C까지 계속 하소온도를 상승시켜도 X-선회절분석결과에는 변화가 없었다.

2. 산의 농도 및 산처리시간의 영향

각 온도에서 하소된 시료에 대하여 황산의 농도 및 산처리시간에 따른 Al₂O₃ 용출량의 변화를 Fig. 4~6에 나타 내었다.

이 결과에서 보던 산처리시간이 1시간일때는 산의 농도에 따른 용출량에 큰 차이가 없었으나 2~3시간으로 산처리시간이 길어짐에 따라 산의 농도차에 따른

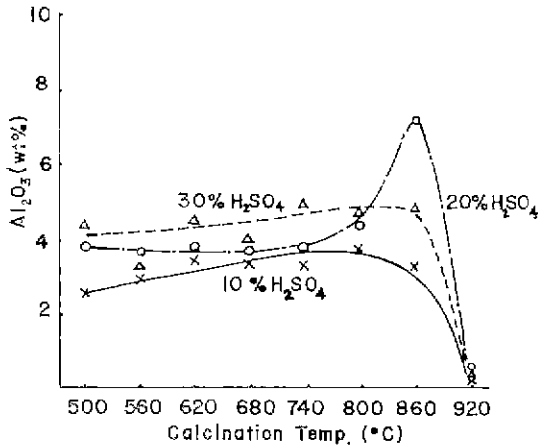


Fig. 4 Amount of extracted Al_2O_3 against calcination temperatures and concentrations of H_2SO_4 . Acid-treated for 1 hour.

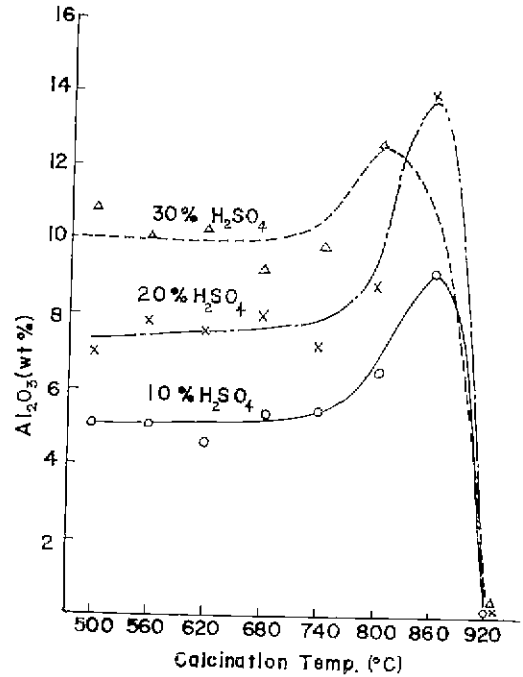


Fig. 6 Amount of extracted Al_2O_3 against calcination temperatures and concentrations of H_2SO_4 . Duration of acid treatment, 3 hrs.

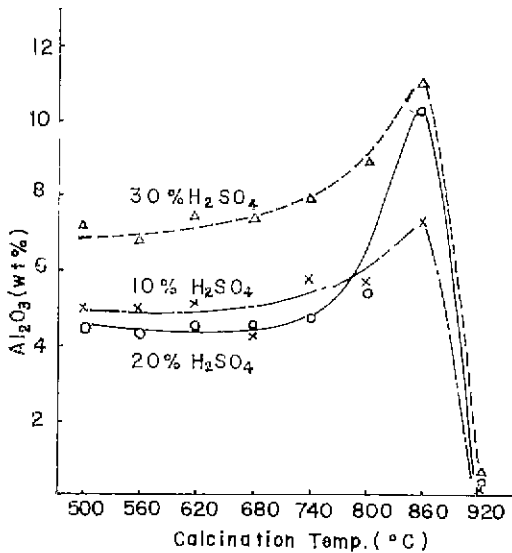


Fig. 5 Amount of extracted Al_2O_3 against calcination temperatures and concentrations of H_2SO_4 . Duration of acid-treatment, 2 hrs.

용출량도 그 차이가 뚜렷해졌다. 즉, 2시간 산처리된 경우는 산의 농도가 10~20%에서는 거의 비슷하였으나 30%에서는 현저한 차이를 나타내었으며 3시간 산처리된 경우에는 산의 농도가 10%에서 20%, 30%로 증가할때 그에 따라 용출량은 뚜렷한 차이를 나타내고 있다.

또한 하소온도의 영향을 보면 500~800°C 사이에서

의 용출량은 거의 변화가 없었으나 800~860°C에서는 용출량이 급격히 증가되었으며 그 이상으로 하소온도가 상승되면 도리어 급격히 감소되어 거의 용출되지 않고 있다. 이는 halloysite 광물이 620°C에서 분해되어 meta-halloysite로 된후⁷⁾⁸⁾ 온도가 더욱 상승되어 800°C를 지나게 되면 Spinel로 되어 $\gamma-Al_2O_3$ 가 생성되므로 황산에 대한 Al ion의 용해도가 증가되기 때문이라 생각되며 그 이상으로 온도가 상승되면 mullite가 생성되기 시작하므로 용출량이 급격히 감소한다고 생각된다.

3. 산의 농도 및 하소시간의 영향

Fig. 7은 하소온도 860°C에서 1시간, 2시간, 4시간 및 10시간씩 열처리한 시료에 대하여 산처리 시간을 3시간, 산처리 온도를 50°C로 일정하게 하고 처리황산의 농도를 변화시켜 가면서 Al_2O_3 용출량의 변화를 검토한 것이다. 여기에서 보면 황산의 농도가 40%까지는 용출량이 급격히 증가하나 그 이상으로 되면 도리어 약간 감소하는 경향이 있으며, 860°C에서 하소시간의 변화에 따른 Al_2O_3 용출량의 변화는 큰 차이가 없었다. 이는 시료를 하소시킬때 자제도가나에 소량의 시료(약 30g씩)를 넣어 전기로에서 열처리 하였

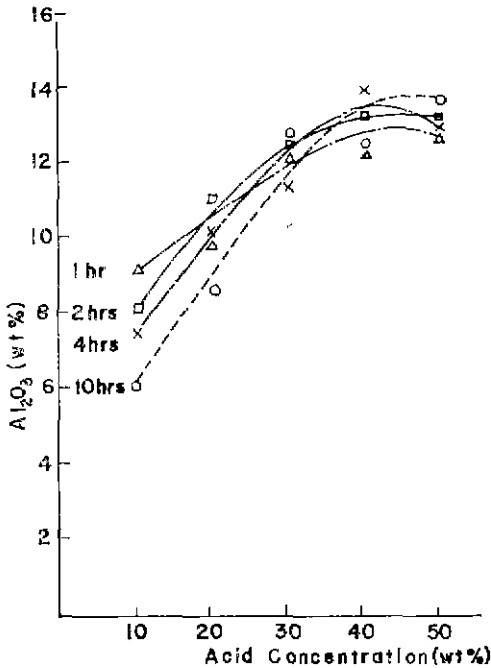


Fig. 7 Amount of extracted Al₂O₃ against concentration of H₂SO₄ and soaking times at 860°C.

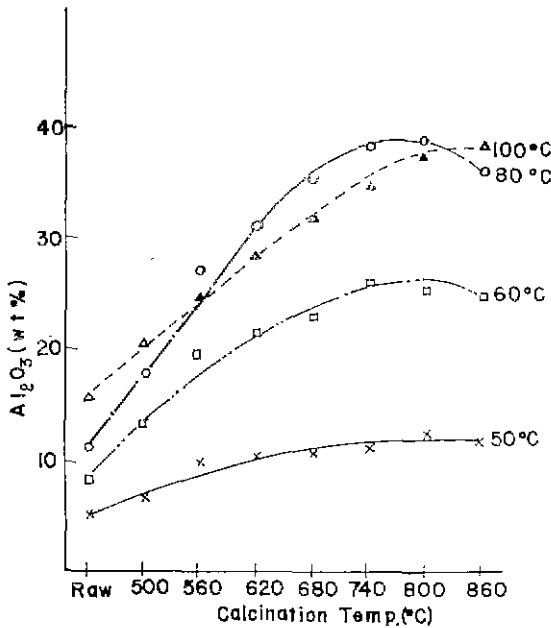


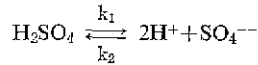
Fig. 8 Amount of extracted Al₂O₃ against acid-treating temperatures and calcination temperatures. (Duration of treatment with 40% H₂SO₄, 3hrs.)

으므로 하소온도에서의 유지시간 변화에는 큰 영향이 없는 것으로 생각된다.

4. 하소온도 및 산처리 온도의 영향

Fig 8은 황산의 농도를 40%, 산처리 시간을 3시간, 각 하소온도에서의 유지시간을 2시간으로 하였을 때 산처리 온도에 따른 Al₂O₃ 용출량의 변화를 나타낸 것이다.

여기에서 보면 산처리 온도가 50°C, 60°C, 80°C로 상승 할수록 Al₂O₃ 용출량이 급격히 증가하고 있으나 80°C와 100°C에서의 차이는 근소하였다. 이는 산이 가열되면 Arrhenius의 解離理論에 따라



에서 평형정수 $K = k_1/k_2$ 이므로 반응성을 양호케 하기 위해서는 K의 값이 커야 한다. 즉 Arrhenius의 解離理論式인

$$K = \frac{4C^2\alpha^3}{1-\alpha} = Ae^{-4E/RT}$$

에 의하여 농도(C)와 E 가 일정할때 온도를 상승 시켜야 K의 값이 커지기 때문에 산처리 온도가 상승될수록 용출량이 급격히 증가된 것으로 생각된다.

또한 80°C와 100°C에서는 H₂SO₄의 온도가 상승되던 해리도는 증가하나 H₂SO₄의 강한 酸化작용(발생기 산소 발생으로 인한)으로 시료중의 Al이 Al₂O₃로 이미 부동태화 되기 때문에 용해도가 저하되는 것으로 생각된다.

또한 Al₂O₃ 용출량이 가장 양호 하였던 하소온도 860°C, 황산농도 40%, 산처리온도 80°C에서 3시간 반응시킨 후 증화적정하여 얻은 침전물에 대하여 열분석(시료 20mg, full scale 20mg, 승온속도 10°C/min) 및 X-선회절분석을 하고, 침전물을 1200°C로 가열한 후 X-선회절분석한 결과를 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타 내었다.

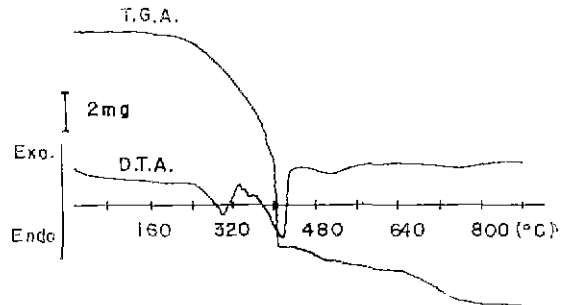


Fig. 9 DTA and TGA curves of precipitate.

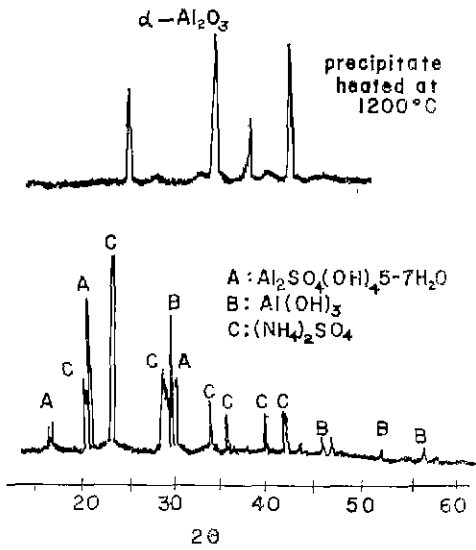


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of precipitate and calcined sample at 1200°C.

Fig. 9에서 침전물의 가열감량은 약 80%를 나타내고 있으며, Fig. 10에서 중화적정하여 얻은 침전물은 (NH₄)₂SO₄, Al₂SO₄(OH)₄·5~7H₂O 및 Al(OH)₃의 혼합물로 나타나 있다. 이는 시료중의 Al₂O₃와 H₂SO₄의 反應式에서 황산 Aluminium 염으로 반응후 미반응된 H₂SO₄가 다량 남게 되며 이러한 여분의 H₂SO₄가 중화적정시 NH₄OH와 반응하여 (NH₄)₂SO₄가 황산 aluminium 염에 비해 다량 생성된 것으로 생각된다. 1200°C로 가열된 것은 α-Al₂O₃로 확인 되었다.

4. 결 론

Kaolin을 하소시킨 후 H₂SO₄의 농도, 산처리 온도 및 산처리 시간을 변화 시켜가면서 Al₂O₃ 용출 실험을 행한 결과는 다음과 같다.

1. kaolin의 최적 하소온도는 800~860°C였다.
2. Al₂O₃의 용출조건은, H₂SO₄의 농도는 40%, 산처리 온도는 80°C, 산처리 시간은 2~3시간 일때가 가장 적당하였다.
3. 중화적정 후의 침전물은 (NH₄)₂SO₄, Al₂SO₄(OH)₄·5~7H₂O 및 Al(OH)₃의 혼합물이었다.
4. 침전물을 1200°C에서 하소하여 α-Al₂O₃를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. H. Gitzen, "Alumina as a ceramic material", *American Ceramic Society, Special Publication No. 4* (1970)
2. W. E. Worrall, "Raw Materials" p. 93, MacLaren and Sons London, 1964.
3. 吉木文平, "鑛物工學" p. 184-186, 技報堂.
4. " " " p. 174, " "
5. JIS (R 3501-1953)
6. 朱忠烈, "分析化學", p. 290, 螢雪出版社, 1973.
7. 李鍾根, "窯業原料學" p. 38, 進明文化社, 1977.
8. J. F. Duncan, K. J. D. Mackenzie, "Kinetics and Mechanism of High-Temperature Reaction of Kaolinite Minerals" *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**,(2) 1969.
9. A. J. Leonard "Structure Analysis of the transition phases in the Kaolinite-Mullite thermal sequence" *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 1-2, 1977.
10. Gordon M. Barrow "Physical Chemistry" 3rd Ed., p49. 1975
11. Octave Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering 2nd Ed., p21, 28 1975
12. 崔錫珍外 "國內産 高嶺土로 부터 活性 알루미나의 製造" 全南大. 燭煤研究所 論文集 Vol 1, 47-58. 1979.