

알루미나 정제공정의 분체공학적인 연구

백행남 · 서태수 · 곽중협

한국화학연구소 무기화학부

(1988년 9월 28일 접수)

A Study on the Purification Process of Alumina by Powder Technics

Hang - Nam Paik, Tae - Soo Suh and Chung - Heop Kwak

Inorganic Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received September 28, 1988)

요 약

Fine ceramics 용 고순도 알루미나분체의 공업적인 제조방법을 확립하기 위한 연구의 일부로서, 우선 수산화알루미늄을 출발원료로 하여 그중에 함유되어 있는 Na 성분을 Silica 질 광물에 흡착시켜 제거하는, 소위 흡착법에 기인하여 알루미나 정제시험을 수행하였다. 그 결과, 본 정제공정에서는 분체의 1차적인 물성, 즉 출발원료 및 Silica 질 광물의 입자경이 Na 제거율에 지대한 영향을 미치고 있음을 보여 주었다.

ABSTRACT

As a part of study to establish the industrial process for manufacturing high purity alumina powder which is largely used as fine ceramics, an adsorption method using a silica-containing material which can adsorb to eliminate a major impurity, Na in aluminum hydroxide as a raw material has been studied. It is confirmed that the primary property of powder such as the particle size of raw material and that of silica-containing material plays a great important role in the purification process.

1. 서 론

알루미나는 가장 일반적인 금속산화물중 하나이고, 물성적으로도 다양한 특성을 지니고 있기 때문에 여러 분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 예를 들면 그 내열성을 이용하여 내화물에, 경도를 이용하여 연마재에, 표면활성을 이용하여 흡착제나 촉매담체등에 사용되고 있다. 또한 최근에는 ruby 나 YAG 레이저, SOS 소자용 기판, 고압나

트롬랩프용 투광관, 고속절삭공구등 소위 fine ceramics 분야에서도 널리 사용되고 있다. 그러나, 이와 같은 고기능재료에 알루미나가 이용되기 위해서는, 이들 재료의 가공기술의 진보뿐만 아니라, 원료분체인 알루미나의 고순도와 및 미립화가 필요하다.

알루미나 분체의 제조기술은 순도레벨 및 순화하고자 하는 불순물의 종류에 따라 다르지만, 가장 중요시되는 불순물은 electronics 용 각종 부품의 전기특성에 악영향을

미치는 Na이다. Bayer 법에 의하여 제조된 수산화알루미늄(Gibbsite, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$)은 입자의 형성이 10~20% 정도의 가성소다 용액중에서 행해지므로, 1차입자의 결정내부 또는 2차입자(응집입자)간격에 Na가 포함하게 되며, 그 함유량은 통상 2000 ppm 전후로 보고되고 있다.¹⁾ 따라서, 순도적으로 3Nine 급 이상의 알루미늄을 얻기 위해서는 먼저 Na 함유량의 저감을 꾀할 필요가 있다.

본 연구의 목적은, fine ceramics 용 고순도알루미늄을 경제적으로 제조하기 위한 연구의 일환으로서, 우선 수산화알루미늄을 출발원료로 하여 3Nine 급 알루미늄에의 전환시험을 실험실적 규모로 수행, 정제기술에 대한 기초데이터를 축적하고, 최종적으로 알루미늄 원료본체의 국내 생산 기반을 확립하는 데 있다.

본 실험에서 채택한 정제방법은 수산화알루미늄에 함유되어 있는 Na 성분을 silica 질 광물에 흡착시켜 제거하는 소위 흡착법에 기인하였으며, silica 질 광물은 국내에서 산출되고 있는 규석광물을 분쇄처리하여 사용했다. 본 연구에서는, 우선 세부공정에 개재된 영향인자의 검출과 제어에 착안하여 실험을 추진하고, 시제품의 특성분석 결과를 시판품의 특성치와 대비하여 기술성을 조사하였다.

2. 실험

2. 1. 출발원료

알루미늄 정제시험에 사용한 출발원료는 공업용 수산화알루미늄, Al(OH)_3 (sumitomo 화학공업사제)이며, 그 입도분포를 Table 1에 나타내었다.

수산화알루미늄의 대표적 SEM 사진은 Fig.1과 같다. 결정수의 개재등으로 인하여 대부분 응집입자 형태를 취하고 있으나, 1차입자의 형상은 구형에 가까울 것으로 추찰된다. 또한 ICPES에 의한 화학분석 결과, 본 원료에 함유된 Na량은 Na_2O 로 환산하여 약 0.2%였다.

한편, 출발원료 및 제품 알루미늄의 입도분포 측정에는 원심침강식 입도분포 측정장치(shimadzu 사제, SA-CP 3)를 이용하였다.

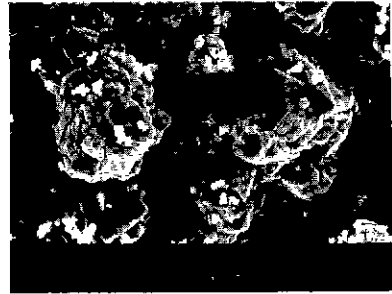


Fig.1. Scanning electron micrograph of aluminum hydroxide.

2. 2. 시약 및 기기류

실험에 사용한 시약은 공업용 HCl로서, 그 첨가량은 수산화알루미늄중의 알루미늄 성분량 100 중량퍼센트에 대하여 염소환산량으로 2 중량퍼센트를 선용했다.

주된 사용기기는 소형 Ball Mill, Sieve Shaker, Micro Filter, Drying Oven, Electric Furnace, Mechanical Stirrer 등이다.

2. 3. 실험방법

Silica 질 광물을 이용한 알루미늄 정제공정의 개요를 Fig.2에 나타내었다. 각 공정에 따른 사용기기 및 실험방법의 상세는 다음과 같다.

2. 3. 1. 시료의 작성

시료는 Al(OH)_3 의 분급품 3종과 비분급품(Table 1 참조)의 4종류를 사용하였다. 분급품은 Al(OH)_3 를 Sieve Shaker(제일과학사제)에 의해 평균입자경 $18\mu\text{m}$ (43 μm 체 통과분), $57\mu\text{m}$, $81\mu\text{m}$ 의 3등급으로 건식체분리하여 작성했다. 이상 4종의 선별품을 각 100g씩 평량해서 시료로 사용하였다.

2. 3. 2. 세 정

세정매체는 염산수용액으로서, Al(OH)_3 중 Al 성분량 100 wt.%에 대하여 HCl중 Cl 환산량 2 wt.%로 설정한 다음, 이것을 5% 용액상태로 조제하여 사용했다. 세정기기는 Mechanical Stirrer(東京理化學機械사제)를 이용하

Table 1. Size Distribution of Aluminum Hydroxide($D_{p50} \approx 53\mu\text{m}$).

Micrometer	90	80	70	60	50	40	30	20	10	7	4
Cumulative undersize (%)	92.9	86.5	75.3	63.4	44.4	34.2	24.2	16.5	8.6	6.1	3.4

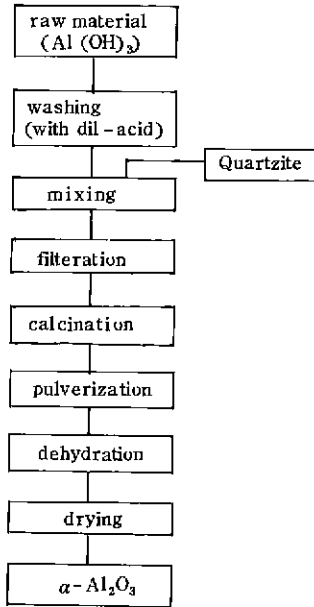


Fig. 2. Flow-diagram of the process for the purification of alumina using silica-containing material.

였으며, 실험에 임해서는 시료를 20°C에서 1시간 세정한 경우, 100°C에서 1시간 세정한 경우 및 400°C에서 1시간 가열처리후 100°C에서 1시간 세정한 경우의 세가지 방법을 채택하였다. 단 Stirrer의 회전속도는 400 rpm, 세정회수는 1회이다.

2. 3. 3. 탈수 및 Slurry 조제

탈수에 이용된 기기는 Micro Filter(Nalgene 사제)이며, 매체로서 증류수를 사용했다. 다음 단계의 혼합조작은 습식에서 수행되기 때문에, 혼합정도를 향상하기 위해서는 slurry(Al(OH)₃+H₂O)농도의 선정이 중요시되는 경우가 많다. 본 실험에서는 문헌³⁾에서 제시하고 있는 범위, 즉 10% slurry 농도를 책정하여 혼합시료로 사용했다.

2. 3. 4. 탈수다제의 혼합

흡착법의 경우, 탈수다제로서 규석, 규사, 점토질 광물 등 여러가지 silica 질 광물이 권장되고 있으나, 본 실험에서는 우선 취급상 비교적 트러블이 적고 입수용이한 점을 감안하여, 규석(경북 김천산)을 분쇄처리하여 사용하였다. 혼합조작에 적용된 규석분들의 크기 및 첨가량은 다음과 같다.

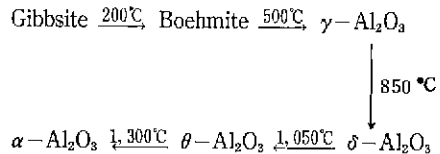
크 기 : 0.32 mm, 0.71 mm, 1.41 mm

첨가량 : $\frac{\text{규석량}}{\text{Al(OH)}_3\text{전량}} = 2 \text{ wt. \%}, 5 \text{ wt. \%}, 10 \text{ wt. \%}$

이상의 크기와 첨가량 범위에서 규석분을 미리 조제한 혼합시료에 주입하여, Mechanical stirrer를 이용, 30분간 혼합·교반하였다. 또한, 혼합완료후 탈수 cake는 Drying Oven(제일과학사제)속에 넣어 90°C에서 3시간 건조시켜 하소시료로 사용하였다.

2. 3. 5. 하 소

알루미나 제조프로세스중 하소공정은 핵심기술로 알려져 있으며, 가열온도, 가열시간 및 가열분위등이 주된 인자로 지적되고 있다. 하소공정에서의 알루미나의 상변화는 다음과 같다.⁴⁾



Gibbsite, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ 에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 이르기까지는 여러 단계의 상변화를 거치게 되나, 상형성에 결정적인 역할을 하고 있는 것이 가열온도임을 알 수 있다. 특히 흡착법은 silica 질 광물이 遊離한 Na와 반응하여 안정한 화합물(예를 들면 Nepheline ; Na-Si-Al 화합물등)을 형성하는 것을 이용하고 있기에, Nepheline의 생성조건까지 고려하지 않으면 안된다. Nepheline 생성온도는 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 시스템에서 이들 화합물간의 각 조성비에 따라 다소 차이가 나지만, 통상 800~1,300°C범위로 보고되고 있다.⁵⁾ 한편, 상변화 패턴을 볼 것 같으면 alpha 결정은 1,300°C 전후에서 형성되나, 그 이상의 온도에서 더욱 가열하면 alpha 결정의 입자성질을 초래하여 바람직한 세라믹원료가 될 수 없다. 따라서 본 하소과정에서는, alpha 결정에의 상전환과 더불어 Na 제거, 결정입자경의 조정등 세가지 요인을 동시에 고려치 않으면 아니되므로, 하소시험은 광범위한 온도범위(1,000~1,500°C) 및 시간 범위(0.5~4 hrs)에서 실시하여 최적조건을 검출, 설정하기로 했다.

하소시험에 이용한 장치는 Electric Furnace(the-rmolyne 사제)이다. 하소산물중에 혼입되어 있는 규석분은 일단 53 μm standard sieve에 의해 체분리하고, 그 체집분(sieve 통과분)을 분쇄시료로 사용하였다.

2. 3. 6. 분쇄

분쇄기는 소형의 회분식 Ball Mill(대한이화학기계사제)을 이용하고, mill의 크기 및 분쇄조건을 Table 2에 나타내었다. 사용한 ball은 Table 3에 나타내었다. 분쇄시간은 원칙적으로 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 24시간 간격으로 취하였다. 또한 분쇄방법은 건식법을 채택하였으며, 첨가제로서 0.8 중량퍼센트의 naphthenic acid를 사용했다.

이상의 제반 조건을 적용하여 하소알루미늄의 입도분포경시변화를 관찰하고, 나아가 입도제어 조건설정에 대한 기초데이터를 확보하였다.

이상, silica 질 광물로서 규석을 이용한 알루미늄아 정제공정의 주요조작을 개관해 왔으나, 공정자체가 매우 복잡하고 또한 많은 영향인자를 내포하고 있어, 각 조작에 따른 최적조건 설정에는 많은 시간이 할애될 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는, 우선 진술한 조건범위에 국한하여 실험결과를 정리하고, 본 정제공정의 기술적 타당성을 조사해 보았다.

Table 2. Mill Dimensions and Conditions.

Mill diameter	Mill length	Revolution speed	Ball fillingness	Sample fillingness
133mm	144mm	70 rpm	45 vol. %	35 vol. %

Table 3. Ball Used.

Specification Ball series	Specific gravity $\times 10^{-3}(\text{kg}/\text{m}^3)$	Diameter (mm)	Weight (g)
Alumina ball	3.6	10	2.6

Table 4. Effect of Washing Methods on Reduction Ratio of Na_2O .

Sample	Washing method	Na_2O remained after calcination (%)	Na_2O removed (%)
Al(OH) ₃ (median diam.: 81 μm , Na_2O content: 0.183%)	20°C, 1 hr.	0.053	71
	100°C, 1 hr.	0.013	93
	100°C, 1 hr., after heat-treatment at 400°C for 1 hr.	0.006	97

3. 결과 및 고찰

3. 1. 세정방법

입자경 81 μm 의 Al(OH)₃ 100g을 5% 염산수용액하에서 세정한 결과를 Table 4에 나타내었다. 단, Table 4에 기재한 Na_2O 값은 모두 1, 350°C에서 90분간 하소한 제품(Al₂O₃)의 분석치로서, 염산에 의한 Na성분의 용출이나 가열처리에 따른 Na성분의 휘발등에 의한 Na_2O 제거율은 별도로 측정하지 않았으며, 본 실험에서는 오직 알루미늄아 정제공정 전반에 따른 Na_2O 의 총합적인 제거율만을 측정하였다. 또한, 탈소다제로서의 규석분의 크기는 0.71mm, 첨가량은 5 wt. %이다.

Na_2O 제거율을 비교해 보면, 그 제거율이 20°C에서 세정한 경우 71%에 불과하나, 100°C의 경우에는 93%에 달하고 있어, 알루미늄아의 고순도화를 지향한 정제시험에 있어서는 우선 세정을 비등점 부근에서 시행하는 것이 유효함을 알 수 있다. 특히, 400°C에서 가열처리하여 세정했을 경우 Na_2O 제거율이 97%라는 높은 값을 보이고 있으나, 알루미늄산화물에 있어서 400°C 전후라는 온도는 비표면적이 가장 커지는 온도이다.⁴⁾ 일반적으로 비표면적은 입자경의 함수로서 양자간에는 반비례관계를 유지하고 있으며, 입자경이 감소할수록 비표면적은 증대하는 경향이 있다. 지금 이러한 상호관계를 Na_2O 제거율과 결부시켜 약간의 고찰을 시도해 본다.

진술의 Fig.1에서도 볼 수 있는 것처럼, Bayer 법에 의하여 제조된 수산화알루미늄은 1차입자 형태로 존재하는 경우는 매우 드물고, 대부분이 비교적 강한 응집체를 형성하고 있다. 응집입자 형성의 영향인자로서 입도, 형상, 유동성등의 분체로서의 물성도 생각할 수 있겠으나, 이 경우에는 무엇보다도 재료로서의 특성인 화학조성이 응집입자 형성에 크게 기여할 것으로 생각된다. 즉 수산화알루미늄의 화학조성은, 분자식 Al₂O₃ · 3H₂O로부터 알 수 있듯이, Al₂O₃와 H₂O가 1 : 3비율로 결합된 형태를 취하고 있다. 이는 곧 수산화알루미늄 생성시 과잉의 H₂O가 반드시 필요함을 말해주고 있으며, 한편으로는 그 H₂O가 강화제 역할을 하고 있을 것으로 추정된다. 따라서 생성된 입자에는 항상 결정수 및 부착수등이 존속하게 되는데, 이 결정입자 상호간의 수분에 의한 모세관력으로 인하여 강한 응집체가 형성된 것으로 생각된다.

응집입자의 분쇄방법에는, 통상 ball milling 등 기계적 분쇄법이 다용되고 있으나, 경우에 따라서는 열적인 분쇄

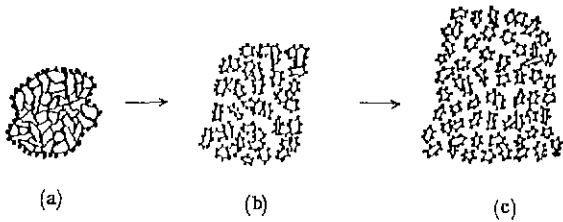


Fig. 3. Schematic sketch shows the change of exposed amount of Na with decreasing particle size of gibbsite.

법도 채택되고 있다. 열적 분쇄방법의 전형적인 예가 상술한 400°C에서의 가열처리 조작이다. 이 온도에서 비표면적 값이 커졌다는 것은, 곧 분쇄가 진행되어 입자경이 작아졌음을 의미한다. 즉, 입자간에 가교역할을 하고 있는 수분이 증발되어 응집입자의 분산이 이루어짐과 동시에, 결정입자에 개재되어 있는 수분증발로 인한 수축력에 의하여 입자자체의 붕괴가 진척되었음을 뜻한다.

한편, 세정의 근본적인 목적은 입자표면에 노출, 부착되어 있는 불요물질을 물 또는 산수용액을 이용하여 씻어 내는 것이라고 함축할 수 있겠다. 세정시험에 있어서 세정조건 및 방법도 중요한 변수로 진제되고 있으나, 그에 앞서 시료자체의 입도 형성패턴이 세정 성격에 크게 영향을 미칠 것으로 본다. 즉 1차입자 형태에 가까운 미립자일수록 불순물 제거확률이 높아지고, 이는 선광공정의 전처리로서 가능한 한 원광을 미세하게 분쇄하는 일이 유효하다는 Wakamatzu의 보고⁷⁾에서도 지적되고 있다. 그 이유를 다음의 모델 그림을 이용해서 설명해 본다.

Fig.3은 Gibbsite의 분쇄 진행과정을 modeling하여 나타낸 것이다. 그림에서 (a)는 Fig.1의 현미경사진중 거대입자를 모식하여 나타낸 응집체이며, (b) 및 (c)는 분쇄작용으로 인하여 이 응집체가 점차 미분화되어 가는 과정을 나타낸 것이다. 입자 내·외면에 걸쳐 칠한 작은 점들은 불순물(주로 Na 성분)에 상당하지만, 일단 입자의면에 노출되어 있는 Na에 착안하여 관찰해 볼 때, Na 노출량은 (a)<(b)<(c)임을 알 수 있다. 이 미분화과정에 따른 Na 노출량의 관계를 상술한 세정원리와 결부시켜 생각해 보면, 400°C에서 가열처리한 시료쪽이 Na 제거율이 훨씬 높은 값을 띠고 있음을 쉽게 이해할 수 있으며, 나아가 세정매체도 냉수(20°C)보다는 온수(100°C)를 사용하는 것이 Na 제거면에서 보다 유효함을 인지할 수 있을 것이다.

이상, 세정조작에 있어서 세정성적에 크게 영향을 미칠

것으로 생각되는 시료의 입도 형성패턴에 착안하여, Na 제거율과 입자경의 관계를 정성적으로 규명·개관해 왔다. 다음에는, 본 실험과 관련하여 알루미늄 정제공정에서의 입도 의존성을 재조사하고, 이를 기초로 하여 세정조건을 설정해 본다.

3. 2. 출발원료의 입도 의존성

출발원료(Al(OH)₃)의 각 입도별 정제시험한 결과를 Table 5에 나타내었다. 단, 세정시험은 Al(OH)₃의 가열처리없이 20°C에서 실시하였으며, 하소시간, 하소온도 및 탈소다제의 크기, 첨가량은 3.1항과 동일하다.

Table 5에서 각 입도별 Na₂O 제거율을 관찰해 보면, Na₂O 제거율은 출발원료의 입자경에 의존하고 있음을 볼 수 있고, 양자간에는 일정한 함수관계가 성립하고 있는 것 같다. 그러나, 본 실험범위내에서는 이에 대한 정량적인 관계를 구하기 어렵고 결과만을 기술하는데 그친다. 한편, 3.1항의 세정시험에서 세정온도 및 시료의 가열처리 여하에 따라 Na₂O 제거율은 지대한 차이를 보였지만, 본 실험에서는 가열처리를 생략하고 20°C의 일정한 조건하에서 세정을 진행하였음에도 불구하고, 입자경이 미세한 18 μm의 경우 Na₂O 제거율이 90%이상의 높은 값을 얻을 수 있었다.

이상을 미루어 볼 때, 알루미늄 정제공정에서는 출발원료의 입자경이 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있고, 아울러 세정시험은 시료의 입자경만 적정 크기로 제어해 주면 세정방법에는 그다지 구애받지 않음을 확인했다.

Table 5. Effect of Particle Size of Al(OH)₃ on Reduction Ratio of Na₂O.

Median diameter (μm)	Na ₂ O remained after calcination (%)	Na ₂ O removed (%)
18	0.005	97
53	0.048	74
57	0.041	78
81	0.053	71

3. 3. 탈소다제의 입도 및 첨가량

흡착법에 의한 Na 제거시험에 있어서 탈소다제는 silica 질 광물이 함유되고 있으나, 특히 그 첨가량 및 크기가 중요한 영향인자로 작용할 것으로 생각된다. 한편으로 이

silica 질 광물의 첨가는 세정후 습식 혼합공정에서 수행되기 때문에, slurry 조제 및 slurry 상에서의 균일 혼합기술 또한 중요한 변수로 여겨진다. 그러나, 본 연구에서는 혼합조건을 일정하게 고정시키고, 탈소다제(규석)의 크기와 첨가량에 착안하여 실험을 진행하였다. 실험결과와 대표적인 예를 Table 6, Table 7에 나타내었다.

먼저 Table 6의 규석입도에 따른 Na₂O 제거율 관계를 비교해 보면, 0.71 mm 및 1.41 mm의 경우 양자 모두 80% 미만의 비슷한 제거율을 보이고 있으나, 입도가 비교적 미세한 0.32 mm의 경우에는 약 90%에 가까운 높은 제거율을 나타내고 있다. 이와같이, 규석의 입도가 미세할수록 Na₂O 제거효과가 향상되는 주된 원인으로서 혼합도도 생각할 수 있겠지만, 이 경우에는 전술한 비표면적과 입자경의 관계를 지적할 수 있겠다. 즉 입자경이 미세할수록 비표면적은 증대되고, 따라서 일정한 첨가량 주입하에서의 원료

대비 규석분의 분포범위가 넓어져서 원료와 규석간의 접촉면적이 커진 탓으로, 결국 Na₂O 제거율이 향상되었을 것으로 생각된다. 이와 같은 경향은 Table 7에서 보다 명확히 관찰할 수 있다.

Table 7은 규석 첨가량에 따른 하소알루미나의 화학조성 변화, 특히 Na₂O 제거율 변화관계를 나타낸 것이지만, 양자간에는 양호한 직선관계가 성립함을 인정할 수 있다. 즉 규석 첨가량이 증가함에 따라, 바꾸어 말해서 원료와 규석간의 접촉면적이 넓어짐에 따라, Na₂O 제거율이 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서, 규석분에 의한 탈소다 시험에서는 입도가 미세할수록 첨가량이 많을수록 Na 제거효과가 향상됨을 알았다.

한편, silica 질 광물을 이용한 알루미나 정제공정에서 가장 우려시되는 것은 Si 및 Fe의 혼입이다. 그 혼입여부를 확인하기 위하여 Table 6, Table 7에서는 Fe 분과 Si 분의 분석결과도 정리해 보았다. 먼저 출발원료(Al(OH)₃)중에 포함되어 있는 SiO₂ 및 Fe₂O₃량을 화학분석한 결과, 양자 모두 0.010~0.013% 범위 값을 얻게 되었다. 이 분석결과를 Table 6, 7의 결과와 비교해 보면, Fe₂O₃는 비교적 안정한 값을 유지하고 있으나, SiO₂값은 2배 정도로 증가해 있음을 알 수 있다. 그러나 시판 저소다알루미나의 경우, SiO₂값은 제법에 따라 다소 차이가 있지만 대개 0.02~0.04% 범위에 속해 있으므로, 이 점을 고려하면 본 실험에서의 SiO₂의 증가분도 그다지 문제되지 않을 것으로 본다. 또한 SiO₂의 증가양상은, 규석 첨가량에 대해서는 어느 경우에서든 일정한 SiO₂값을 나타내고 있으나(Table 7), 규석 입도에 대해서는 SiO₂값에 일정한 변화가 보이지 않고 그 절대치만이 Table 7에 비하여 증가된 경향을 나타내고 있다(Table 6). 그 원인으로서, 하소시 열적 작용에 의한 규석의 입도별 거동상태를 비롯하여 체분리 조작상의 문제점등 여러가지 전체할 수 있겠으나, 이는 금후 실험데이터를 보완하여 재검토해야 할 사항으로 사료된다.

Table 6. Effect of Particle Size of Silica on the Chemical Composition of Calcined-Alumina.

Chemical composition (%) Particle size of silica (mm)	Al ₂ O ₃	Na ₂ O (reduction ratio)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
0.32	>99.9	0.021 (89%)	0.028	0.010
0.71	>99.9	0.041 (78%)	0.020	0.013
1.41	>99.9	0.043 (77%)	0.027	0.013

* raw material: Al(OH)₃ 57 μm, amount of silica : 5wt.%, calcination at 1350°C for 90 min.

Table 7. Effect of Amount of Silica on the Chemical Composition of Calcined-Alumina.

Chemical composition (%) Amount of silica (wt.%)	Al ₂ O ₃	Na ₂ O (reduction ratio)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
2	>99.9	0.051 (72%)	0.020	0.011
5	>99.9	0.041 (73%)	0.020	0.013
10	>99.9	0.026 (86%)	0.020	0.011

* raw material: Al(OH)₃ 57 μm, particle size of silica : 0.71 mm, calcination at 1350°C for 90 min.

3. 4. 하소온도 및 하소시간

Table 8은 하소시간에 따른 알루미나의 화학조성 변화를 나타낸 것이다. 각 하소시간별 화학조성을 비교해 보면, 양자간에 일정한 관계는 보이지 않는 것 같다.

Table 9는 하소온도에 따른 알루미나의 화학조성 변화를 나타낸 것이다. 각 하소온도별 화학조성을 관찰해 보면, 하소온도가 높아질수록 Na₂O 제거효과는 향상되는 반면, SiO₂의 혼입이 증가되는 경향을 나타내고 있다. 여

기서 하소온도와 Na₂O 제거율 관계는, 2.3.5.항에서 언급된 바 있는 Nepheline 생성기구와 결부시켜 고찰해야 할 사항으로 판단되나, 본 실험범위내에서는 그 명료한 해를 구하기 어렵고 결과만을 제시하는데 그친다.

한편, 하소온도가 상승함에 따라 SiO₂분이 증가되는 한 가지 원인으로서는, 열적 작용에 의한 규석입자의 붕괴현상(미립화현상)을 지적하고 싶다. 즉 규석의 용융점은 1,700°C부근으로 알려져 있으나, 일반적인 통례로 용융과정에 앞서 제 1단계로 입자의 균열이 발생하고, 이 균열이 더욱 발달하여 제 2단계로 붕괴를 야기시킨다. 또한, 이 붕괴현상으로 인하여 결정입자 크기 정도로 미세해지면,

반응성이 향상되어 용융점이 더욱 낮아질 가능성도 배제할 수 없을 것이다. 따라서 이상의 사실을 감안해 볼 때, 본 결과로부터는 1,500°C를 전후하여 이미 규석입자의 균열 및 붕괴가 야기되어 미립화가 진전될과 동시에, 그 중 결정입자 크기로 분쇄된 일부 입자는 화학반응에 의하여 알루미나 입자표면에 용착되기도 하여, 결국 SiO₂량의 증가를 초래한 것으로 상정된다.

이상의 고찰로부터 하소공정에 있어서는, 하소시간에 비하여 하소온도가 알루미나의 화학조성 변화에 중요한 변수로 작용하고 있음을 확인했다.

3. 5. 미분쇄조작

하소알루미나는 1차입자(0.3~10 μm)의 응집체 형태

Table 8. Effect of Calcination Time on the Chemical Composition of Alumina.

Calcination time (min)	Chemical composition (%) Al ₂ O ₃	Na ₂ O (reduction ratio)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
30	>99.9	0.045 (76%)	0.024	0.012
60	>99.9	0.036 (81%)	0.019	0.011
90	>99.9	0.041 (78%)	0.020	0.013
120	>99.9	0.024 (87%)	0.020	0.012
180	>99.9	0.038 (79%)	0.027	0.012
240	>99.9	0.031 (83%)	0.023	0.013

* Calcination temp. : 1350°C, raw material : Al(OH)₃, 57 μm, addition of 5 wt. % silica (Dp = 0.71 mm)

Table 9. Effect of Calcination Temperature on the Chemical Composition of Alumina.

Calcination temp. (°C)	Chemical composition (%) Al ₂ O ₃	Na ₂ O (reduction ratio)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
1,000	>99.9	0.084 (55%)	0.019	0.011
1,200	>99.9	0.037 (80%)	0.019	0.012
1,350	>99.9	0.041 (78%)	0.020	0.013
1,500	>99.9	0.012 (94%)	0.028	0.011

* Calcination time : 90 min, raw material : Al(OH)₃, 57 μm, addition of 5 wt. % silica (Dp = 0.71 mm).

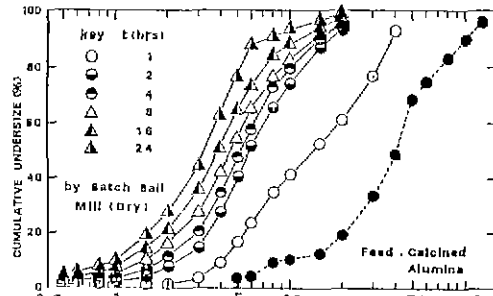


Fig.4. Particle size distributions of ball milled-products at various time.

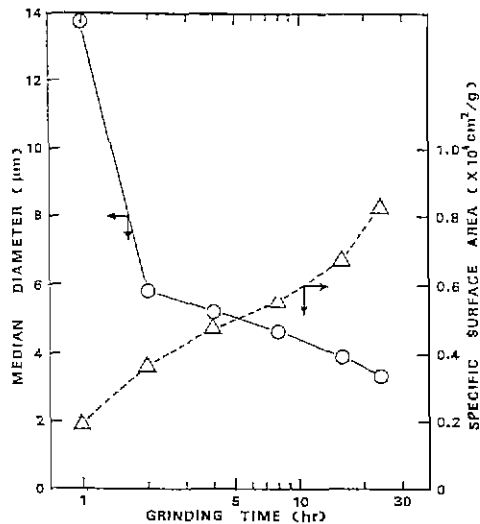


Fig.5. Specific surface area and median diameter with grinding time.

를 띠고 있으며, 통상 30~80 μm의 2차입자를 형성해 있다. 따라서 하소알루미나의 미분쇄조작은 30~80 μm의 2차입자를 1차입자 크기로 분쇄하는 조작이라고 표현할 수 있겠다. 1차입자까지의 완전한 분쇄를 지향할 경우 습식 분쇄가 다용되고 있으나, 본 실험에서는 편이상 건식분쇄를 실시하여 분쇄생성물의 입도분포 경시변화를 조사하였다.

Fig. 4에 건식 ball mill에 의한 하소알루미나 분쇄생성물의 입도분포를 나타내었다. 단 ●표시는 피분쇄물의 입도분포로서, 1,350°C에서 90분간 하소한 알루미나(D_{P50}≒41 μm)이다. 각 분쇄시간에 따른 분쇄생성물의 입도분포를 관찰해 보면, 분쇄초기에 해당하는 2시간 분쇄까지 입도분포가 급진적인 변화를 보이고 있으나, 그후 24시간 분쇄까지는 분포의 변화양상이 매우 미약하다.

Fig. 5에 분쇄시간과 평균입자경, 비표면적의 관계를 나타내었다. 여기서, 비표면적 값은 다음식⁴⁾에 의하여 구한 계산치이다.

$$Sw = \frac{6}{\rho_p} \sum_{x=1}^n \frac{\Delta W_x}{\bar{D}_{p_x}} \dots\dots\dots(1)$$

$$\bar{D}_{p_x} = \frac{(D_{p_{x-1}} + D_{p_x})}{2} \dots\dots\dots(2)$$

단 D_p는 입자경, \bar{D}_p 는 산술평균경, Sw는 비표면적, W는 입자의 중량분율, ρ_p는 입자의 밀도이다. 본 결과와 Fig. 4의 입도분포 및 하소알루미나의 1차입자의 정의를 결부시켜 생각해 볼 때, 분쇄시간 2시간까지 1차입자에의 분쇄가 이루어지고, 2시간 이후부터 분쇄된 1차입자의 파괴가 진행됨을 예측할 수 있을 것이다.

이상, 건식 ball mill을 이용하여 하소알루미나의 분쇄

시험한 결과를 제시해 왔으나, 일반적으로 ball mill분쇄에서의 분쇄한계입도는 3 μm으로 인지되어 있다. 따라서 3 μm 이하의 소위 submicron 영역의 분쇄품을 얻기 위해서는, 그에 적합한 분쇄기구의 설정이 불가피할 것으로 사료된다.

3. 6. 기술성 검토

세라믹분체의 평가방법에 임해서는, 분체의 기본적인 성질인 화학적인 성질과 물리적인 성질이 이용되고 있다. 화학적인 성질로서는 순도와 불순물 조성이, 물리적인 성질로서는 입도 및 입도분포, 형상등이 주목되고 있다. 따라서, 본 알루미나 정제공정에서의 기술성 검토는 이상의 특성을 기초로 하여 시도해 보았다.

Table 10은 시제품의 특성과 시판품의 특성⁴⁾을 비교하여 나타낸 것이다. 현재 시판되고 있는 2 Nine 급 이상 3 Nine 급 알루미나 제품은 용도에 따라 저소다알루미나, 미립알루미나, 이소결성알루미나로 3대별되고 있으며, 또한 제품별로 화학조성 및 입자경에 다소 차이가 나고 있다. 시제품의 경우 광범위한 입도범위 및 화학조성 범위를 나타내었으나, 이것은 실험조건에 따른 그 절대치의 변화구간을 의미한다. 양 특성치를 비교해 보면, 시제품은 매우 안정된 값을 띠고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 시제품(α-Al₂O₃)의 X-ray 회절 분석결과를 나타낸 것이다. 본 결과에서의 X-ray 회절 특성 peak는, ASTM card(No-173)에서 제시된 α-Al₂O₃의 peak 값과 양호한 일치율을 보이고 있다.

α-Al₂O₃의 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 (c)는 시제품이고, (a)와 (b)는 시판품(Showa Denko 사재)이다. 입자형성 패턴을 관찰·비교해 보면 어느 경우에서나 1차입자는 구형에 가까운 모양을 취하고 있지만

Table 10. Comparison of Laboratory Products with Commercial Products.

Specification Property & application		Commercial products			Laboratory products
		Low soda alumina	Fine particle alumina	Easy sinterable alumina	
Chemical composition (%)	Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.010~0.013
	SiO ₂	0.04	0.02	0.02~0.04	0.019~0.028
	Na ₂ O	0.03~0.04	0.03	0.03	0.005~0.051
	Al ₂ O ₃	> 99.8	> 99.4	> 99.8	99.8~99.9+
Median diameter (μm)		40	2.5~5.0	0.4~2.5	0.6~41

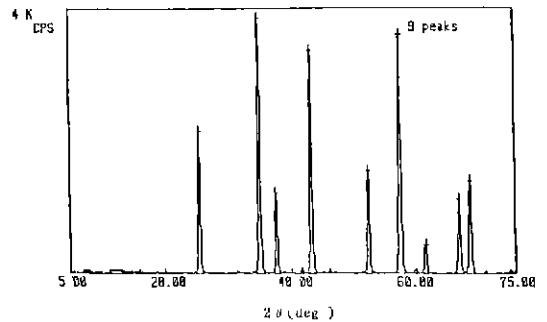


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of α-Al₂O₃ prepared in this study.

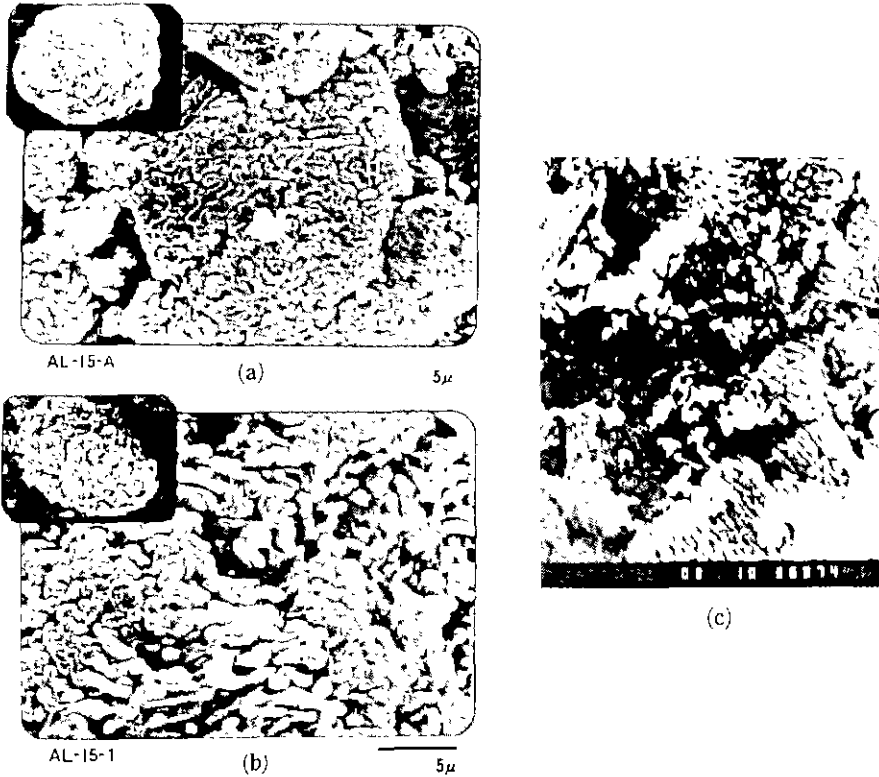


Fig. 7. Scanning electron micrographs of $\alpha - Al_2O_3$.

완전히 분쇄되어 있지 않고, 1차입자가 몇개인가 모여서 큰 입자단위(응집체)를 만들어 존재하고 있음을 알 수 있다.

이상 세라믹분체의 기본적인 특성, 즉 화학적인 성질로서 화학조성을, 물리적인 성질로서 입자경, 입자형상 및 결정상을 전제하여, 시제품의 특성을 시판품의 특성과 대비하여 평가해 왔다. 그 결과, 시제품의 제반 특성치는 시판품과 양호한 일치를 보이고 있고, 따라서 본 정제방법의 기술적 타당성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

고순도알루미나를 경제적으로 제조하기 위한 연구의 일부로서, silica 질 광물을 이용하는 촉착법에 착안하여 알루미나의 정제시험을 행한 결과 다음의 지견을 얻었다.

(1) 알루미나 정제공정에서는 출발원료($Al(OH)_3$)의 입자경이 중요한 역할을 하며, 입자경이 미세할수록 Na 제거율은 향상된다.

(2) 3Nine 급 알루미나를 안정하게 얻기 위해서는, 세정은 비등온도 부근에서 수행하는 것이 유리하다. 또한, 세정시험에 있어서 시료의 입자경만 적정 크기로 제어해 주면, 세정방법에는 그다지 구애받지 않음을 알았다.

(3) 규석분배에 의한 탈소다 시험에서는 특히 규석의 입도가 중요한 영향인자로 작용하며, 규석의 입도가 작을수록 첨가량이 많을수록 Na 제거율은 향상된다.

(4) 하소온도가 높아짐에 따라 Na 제거율은 향상되는 반면, SiO_2 의 혼입이 야기된다.

(5) 하소알루미나의 건식 ball mill 분쇄의 경우, 본 실험 조건하에서는 분쇄시간 2시간까지 1차입자에의 분쇄가 이루어지고, 2시간 이후부터는 분쇄된 1차입자의 파괴가 진행됨을 확인했다. 이는 분쇄생성물의 입도분포(Fig.4) 및 분쇄시간과 비표면적 관계(Fig.5)로부터 예측할 수 있다.

(6) 알루미나 원료분체의 기본적인 성질(화학조성, 입자의 크기 및 형상, 결정상등)에 착안하여, 시제품의 특성과 시판품의 특성을 비교·검토한 결과, 시제품의 제반 특

성치는 시판품과 양호한 일치를 보였고, 따라서 본 정제 방법의 기술적 타당성을 확인할 수 있었다.

「感謝」

본 연구는 1987년 과학기술처 정밀화학 연구분야 연구 조성금의 보조를 받아 행하여졌다. 부기하여 감사의 뜻을 표하는 바이다.

REFERENCES

1. 橋本忠紀, 中野和彦, 浜正明, “高純度アルミナの製法と應用について”, 化學經濟, No. 6, 63~70 (1984).
2. 特公昭, 47-5744.
3. 特公昭, 60-131825.
4. 山田興一, “セラミックス原料としてのアルミナ”, セラミックス, 17(10), 810~816 (1982).
5. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, “Phase Diagrams for Ceramists”, Vol. 1, pp. 181~183, The American Ceramic Society, Ohio (1964).
6. 昭和輕金屬(株)社内報.
7. 若松貴英, “破碎・粉砕とその應用に関するシンポジウム豫告集”, 日本材料學會, pp. 14~24 (1980).
8. 高坂彬夫, “微粉體の粒度分布および比表面積測定技術”, 粉砕, No. 32, 54~63 (1988).