Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 26, No. 1, pp. 81 ~ 90, 1989.

점토광물로 부터 알루미나 및 비정질 실리카 제조에 관한 연구

박희찬 · 조원제* · 강효경 · 손명모**
부산대학교 무기재료공학과
*부산대학교 고분자공학과
**대구공업전문대학 요업과
(1989년 1월 6일 접수)

Preparation of Alumina and Amorphous Silica from Clay Minerals

H.C.Park, W.J.Cho*, H.K.Kang and M.M.Son**
Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University
*Dept. of Polymer Scince & Eng., Pusan National University
**Dept. of Ceramics, Tae-Ku Technical Junior College
(Received January 6, 1989)

요 약

점토광물로부터 황산처리법을 이용하여 고순도 알루미나와 비정질 실리카를 제조하였다. 하동카올린에 황산을 처리하였을때 황산알루미늄 형성에 미치는 황산의 농도, 반응온도, 및 반응시간의 영향을 조사하였다. 또한, C_2H_5OH와 NH_4OH를 각기 침전제로 사용하여 황산처리된 용액으로부터 황산알루미늄이 석출되는 최적조건을 구하였다. 최적조건하에서 카올린중의 알루미나가 황산알루미늄으로 생성되는 전화율은 85.0%였고, 생성된 황산알루미늄을 1200℃에서 하소시켰을때 생성되는 알루미나 분말의 순도는 99.0%였다.

카올린으로부터 알루미나 조제시 분리된 filter cake로 부터 습식 또는 건식법에 의하여 규산나트륨 용액을 조제하고 이 규산나트륨 용액에 황산을 처리하여 비정질 실리카분말을 조제하였다. filter cake로 부터 비정질 실리카분말로 생성되는 전화율은 95.0%였다.

ABSTRACT

High purity alumina and amorphous silica were prepared from Ha-dong kaolin by means of appliance of sulfuric acid. The effect of sulfuric acid concentration, reaction temperature and reaction time on the formation of aluminum sulfate was investigated. The precipitation conditions of aluminum sulfate from the sulfuric acid solution with ethanol and ammonium hydroxide were determined. In the optimum condition, the conversion of aluminum oxide in kaolin to aluminum oxide powder was 85.0 percent. Alumina powder was prepared by calcination of the precipitates, and its purity was 99.0 percent.

*이 논문은 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

Amorphous silica was obtained by reacting sulfuric acid with liquid sodium silicate. The liquid sodium silicates were obtained by wet and dry processes from filter cake separated from kaolin during the preparation of alumina powder. The conversion of filter cake to amorphous silica powder was 95.0 percent.

1. 서 론

산화물 세라믹스로는 Al_2O_3, ZrO_2 및 MgO, 기타 금속 산화물등을 들 수 있다. 이들중 Al_2O_3는 Si_3N_4, SiC 등과 함께 고순도를 요하는 고도기술 세라믹스로서 기술발전과 더불어 그 수요가 급증하고 있다.

Al_2O_3는 열적성질, 기계적강도, 전기적 절연성이 우수하고 내화도 및 내식성이 높아 전자재료, 고온재료, 절연재료 및 광학재료등에 사용되고 있다. 알루미나는 bauxite로 부터 Bayer 법에 의하여 전통적으로 제조되어 왔다. 그러나 bauxite는 세계적으로 품위가 저하되어 가고 있고 특정지역에 편재되어 있어 그 수급상황이 어려워지고 있다.[1]

따라서 bauxite 이외의 광물인 명반석, 다이아스포아 및 점토광물인 카올린으로부터 알루미나의 제조법이 요구되고 있는 실정이고 이에 대한 연구가 각국에서 활발히 진행되고 있다.[2~10]

그러나 우리나라에서는 점토광물인 카올린을 주로 전통적인 도자기, 내화물원료 등에 사용하고 있다.[11~13]

명반석 및 다이아스포아 매장량이 매우 적고 bauxite가 산출되지 않는 우리나라에서는 국내에 다량 매장되어 있는 카올린 광물로부터 알루미나 추출법을 개발하여야 할 것이다.

함알루미늄 광으로부터 알루미나 제조방법에 대한 연구 논문[6~9]이 발표되고 있으나 그 제조조건이 일정하지 않다.

본 연구의 목적은 하동지방에 풍부하게 매장되어 있는 카올린으로부터 고순도 알루미나분말을 제조하고 알루미나분말 조제과정에서 부산물로 분리된 실리카로부터 비정질 실리카를 제조하는데 있다. 황산처리법을 이용하여 황산알루미늄염을 석출시키고 이 황산알루미늄염을 하소하여 알루미나를 제조하여 보았다. 알루미나 생성에 미치는 황산의 농도[12], 반응온도 및 반응시간의 영향을 조사 연구하여 알루미나 제조에 대한 최적조건을 제시하였다.

비정질 실리카 제조에서는, 알루미나분말 제조과정에서 분리된 실리카로부터 습식법과 건식법을 이용하여 각기 규산나트륨용액을 제조하였다. 이 규산나트륨용액에 각기 황산을 처리하여 비정질 실리카를 제조하였다. 결정질 실리카로부터 비정질 실리카로 전환되는 전화율을 규산나트륨용액 제조법과 관련시켜 비교하여 보았고, 비정질 실리카 제조에 대한 효과적인 조건을 제시하였다.

2. 실 험

2. 1. 사용원료

경남하동산 백색 카올린을 원료로 사용하였다. 이 원료를 습식분쇄하여 표준체로 200 mesh 통과분을 건조시킨 후 반응성을 높이기 위하여 하소시켰다. 사용된 천연 카올린의 화학분석, X-선 회절시험과 열분석 시험결과는 Table 1 및 Fig.1, Fig.2와 같다. Fig.1에서 이 kaolin을 구성하는 주 광물은 halloysite로 분석되었다. Fig.1의 특성 peak 중 2θ=11.9°, 20.0°, 24.5°, 35.0°, 38.2°, 45.3°, 55.0°, 62.2°는 ASTM card의 meta-halloysite

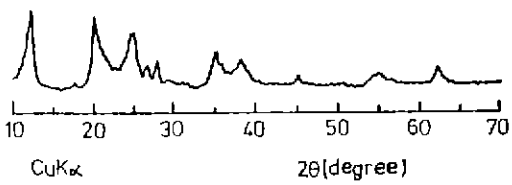

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of kaolin

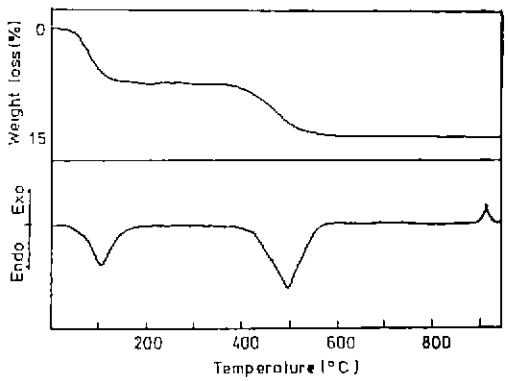

Table 1. Chemical Composition of Kaoli

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_2	CaO	Na_2O	Ig.loss
Wt.%	45.0	38.50	0.49	0.98	0.48	13.78

특성 peak 값과 일치하였다. Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 500℃부근에서 결정수 탈수반응에 의해 급격한 흡열반응을 볼 수 있고, 920℃부근에서 알루미나와 실리카가 반응하여 Al-Si 스피넬이 형성됨을 알 수 있다.

2.2 실험방법

2. 2. 1 카올린으로부터 알루미나의 추출

하소된 시료 6g에 황산 200ml를 가하고 항온조에서 반응 처리하였다. 이것을 여과하여 주성분이 황산반토인 여과용액과 주성분이 실리카인 불용성 잔사로 분리하였다. 이 여액 20ml를 90ml의 암모니아수와 에탄올에 각각 넣고 24시간 침전유지한 후 얻은 침전물을 60℃에서 건조시켰다. 이 시료를 1000℃에서 1시간동안 하소하여 알루미나를 제조하였다. 알루미나 제조과정에서 카올린의 하소온도, 황산농도, 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 알루미나 추출량을 조사하였다. 또한 여액의 침전제로서의 암모니아수와 에탄올의 역활을 알루미나 추출량과 관련하여 비교하여 보았다. 제조된 황산 알루미늄염 및 알루미나에 대하여 X-선 회절시험, SEM, DTA 및 TG시험등을 행하였다. 반응장치는 Fig.3과 같이 냉각기와 온도계가 부착된 플라스크에 카올린, 황산 및 교반기를 같이 넣어 항온조에서 가열하여 반응하도록 제작하였다.

카올린으로부터 알루미나 추출량은 다음과 같이 표시하였다.

$$\text{추출율}(\%)=\frac{\text{황산처리에 의하여 추출된 알루미나량}}{\text{카올린중의 알루미나의 함량}}\times 100$$

2. 2. 2 비정질 실리카의 제조

카올린으로부터 알루미나 추출조건에 따라 800℃에서 하소된 카올린을 10%황산에 넣어 80℃에서 3시간동안 반응시켰다. 이것을 여과하면 황산알루미늄을 포함한 여과용액과 주성분이 실리카인 filter cake로 분리된다.

이 filter cake로부터 습식법과 건식법에 따라 각기 비중이 1.14인 규산나트륨 용액을 제조하였다. 습식법에서는 filter cake에 NaOH 수용액을 가하고 SiO_2/Na_2O 몰비가 3.3이 되도록 혼합하였다.[15] 이 혼합물을 오토크레이브 내에서 3시간 반응시켜 규산나트륨 용액을 제조하였다. 건식법에서는 습식법과 같은 SiO_2/Na_2O 몰비율로 filter cake와 Na_2CO_3를 혼합하여 1400℃에서 용융시킨 유리용융물을 수중 급냉시켜 cullet로 만들고 이것을 80 mesh 이하로 분쇄하고 오토크레이브에 넣고 150℃의 물로 3시간 용해시켜 규산나트륨용액을 제조하였다.

습식법과 건식법으로 조제된 규산나트륨 용액(비중 1.14)을 각기 80℃로 유지시키고 여기에 5.0% 황산을 가하면서 반응을 진행시켜 비정질 실리카를 제조하였다.

황산주입은 pH=6~7에서 중단하고 반응과정에서 생성된 Na_2SO_4의 제거를 위하여 반복수세하였다. 수세후 150℃에서 함량이 될때까지 건조시켰다.

2. 2. 3 사용기기

열분석은 표준물질로 $\alpha-Al_2O_3$를 사용하여 Rigaku사제의 DTA, TG분석기를 사용하였다. X-선 회절시험은 Rigaku사제를 사용하여 행하였다. 특정조건은 CuKα, 40kV, 200mA, scanning speed 1°/min으로 행하였다. 입도분포측정은 Simadzu사제의 partiele size analyer를 이용하였다. Simadzu사제 AA-660 원자흡광분석기를 사용하여 추출된 알루미나중의 불순물을 측정하였다. 또한 침전물 및 추출된 알루미나를 관찰하기 위하여 ISI사제의 전자 현미경을 사용하였다.

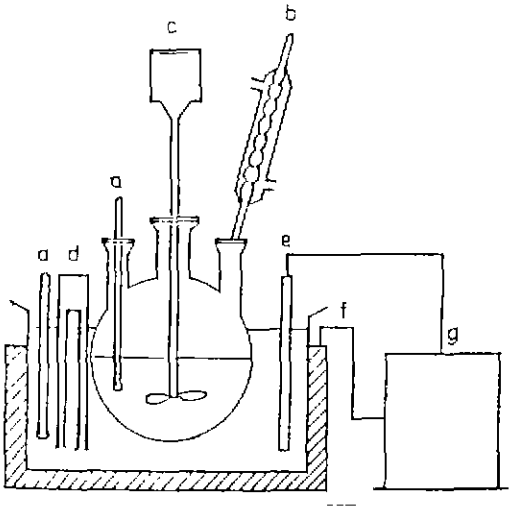

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

a Thermometer　b Condenser
c Stirrer　d Water circulator
e Heater　f Thermocouple
g Controller

3. 결과 및 고찰

3. 1 카올린 하소온도에 따른 알루미나의 추출량

카올린을 하소하여 활성화 시켰으며, 하소 온도에 따른 알루미나의 추출량을 조사하였다. 각각의 온도에서 하소시간은 3 시간으로 고정하였고, 알루미나 추출조건은 황산농도 10 wt.%, 반응시간 2 시간, 반응온도 80℃로 고정하였다.

하소온도에 따른 알루미나 추출량의 영향은 Fig.4 와 같다. 알루미나의 추출량은 800℃부근에서 최대값을 보였고, 800℃를 기준으로 하여 온도가 낮거나 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.

카올린의 주성분인 halloysite 가 500℃부근에서 분해하면서 활성화되기 시작하여 700℃부근에서는 halloysite 일부가 불완전하게 활성화되고 800℃부근에서는 halloysite의 활성화가 완전히 일어난다고 생각된다. 따라서 800℃에서 알루미나의 추출량은 최대값을 그 이하의 온도에서는 낮은 값을 보인다고 생각된다. 800℃이상에서는 활성화된 알루미나가 상전이 온도인 900 부근에 접근하므로 알루미나의 추출량이 감소된다고 생각된다.

3. 2 알루미나 추출량에 미치는 반응온도의 영향

반응온도 50~90℃범위[16]에서 알루미나 추출량에 미치는 반응온도의 영향을 조사하였다. 이 실험결과는 Fig.5 와 같다. 이 실험에서 카올린 하소온도는 모두 800℃로 하였다. 황산농도는 10 wt.%로 하였고 반응시간은 2 시간으로 하였다.

Fig.5 에서 알 수 있는 바와같이 알루미나의 추출량은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하고 있으나 90℃에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 H_2SO_4가 H^+와 SO_4^{2-}로 해리되는 Arrhenius의 해리 이론식[6]으로부터 일부 설명될 수 있을 것이다. 온도가 80℃까지 증가할수록 평형상수 값이 커져서 추출량이 증가하고 90℃에서는 H_2SO_4의 해리도는 증가하나 발생기 산소발생으로 인한 황산의 강한 산화작용으로 Al 이 Al_2O_3로 산화하여 용해도가 저하되기 때문에 알루미나 추출량이 감소되는 것으로 생각된다.

알루미나 추출과정에서 생성되는 침전물에 대한 침전제로 NH_4OH와 C_2H_5OH를 사용하였다. NH_4OH와 C_2H_5OH에 의한 알루미나 추출량의 변화는 유사하나 NH_4OH에 의한 알루미나의 추출량은 에탄올에 의한 것보다 더 많았다.

3. 3 황산농도에 따른 알루미나 추출율

알루미나 추출율에 미치는 황산농도의 영향을 조사하였다. 이 실험결과는 Fig.6 과 같다. 이 실험에서 황산농도를 10 wt.%에서 50 wt.%까지 변화시켰고 80℃에서 각각 3 시간 동안 반응시켰다. 알루미나 추출율에 미치는 반응온

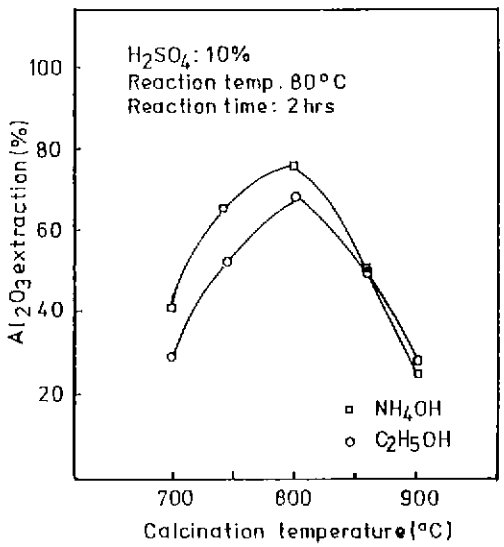

Fig.4. Effects of calcination temperatures of kaolin on alumina extraction in NH_4OH and C_2H_5OH as precipitating agents.

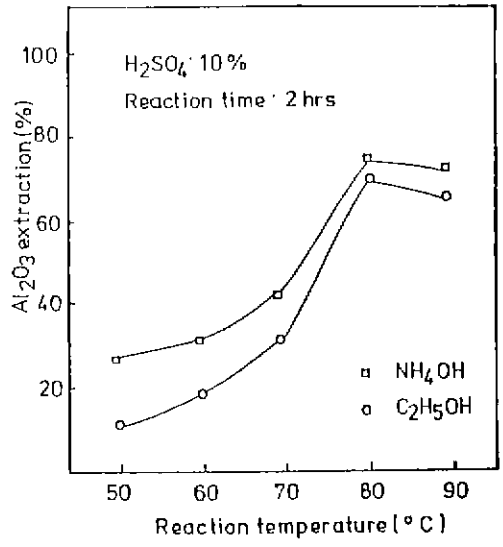

Fig.5. Effects of reaction temperatures on alumina extraction in NH_4OH and C_2H_5OH as precipitating agents.

도의 영향을 조사 연구한 결과 반응온도가 80℃일때 알루미나 추출율이 최대였으므로 이 실험에서는 반응온도를 80℃로 고정하였다. Fig.6에서 알 수 있는 바와같이 NH_4OH를 침전제로 사용하였을 경우 황산농도 30 wt.% 까지는 알루미나 추출율이 증가하였다. 그러나 황산농도가 30 wt.%이상 50 wt.%범위에서는 알루미나 추출율이 감소함을 보이고 있다. C_2H_5OH를 침전제로 이용하였을 경우 황산농도 10 wt.%일때 최대의 알루미나 추출율을 보였다. 그러나 황산농도 30 wt.%이상 50 wt.% 범위에서는 NH_4OH를 사용했을 경우와 유사한 추출 결과를 보인다. 알루미나 추출에 미치는 황산농도의 영향은 앞서 설명한 Arrhenius의 황산해리 이론[6]과 황산의 산화작용으로 설명될 수 있을 것이다.

3.4 반응시간 및 침전제 첨가량에 따른 알루미나 추출율

황산농도를 10wt.%로 고정시키고 80℃에서 반응시간을 변화시켜 알루미나 추출율을 조사하였다. 이 실험결과는 Fig.7과 같다. 반응시간이 길어짐에 따라 알루미나의 추출율은 증가하고 3시간 반응시켰을때 최대추출량을 보이고 있으나 반응시간이 3시간 이상 4시간에 이르러 감소하는 경향을 보이고 있다. 적합한 반응시간은 2~3시간으로 나타났다.

황산 알루미늄염의 침전을 위한 침전제로 NH_4OH와 C_2H_5OH를 사용하였다. 침전제의 첨가량에 따른 알루미나 추출율 변화는 Fig.8과 같다. 상기 황산농도 변화실험에서 NH_4OH에 대하여 황산농도가 30 wt%일때 C_2H_5OH에 대하여는 황산농도가 10 wt%일때 알루미나 추출율이 가장 높은값을 보였으므로 이 실험에서 황산농도는 침전제인 NH_4OH와 C_2H_5OH에 대하여 각기 30 wt%와

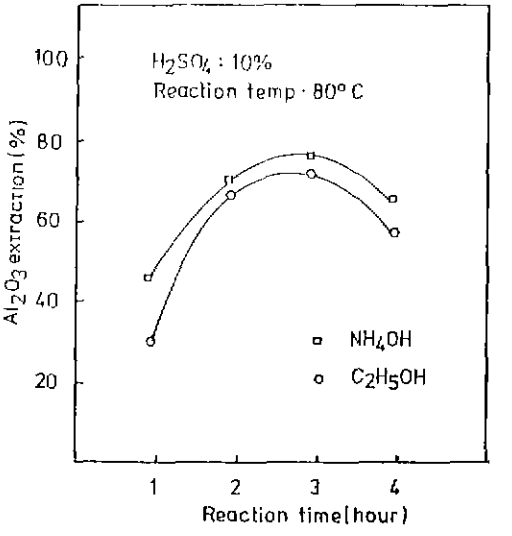

Fig.7. Effect of reaction time on alumina extraction in NH_4OH and C_2H_5OH as precipitating agents.

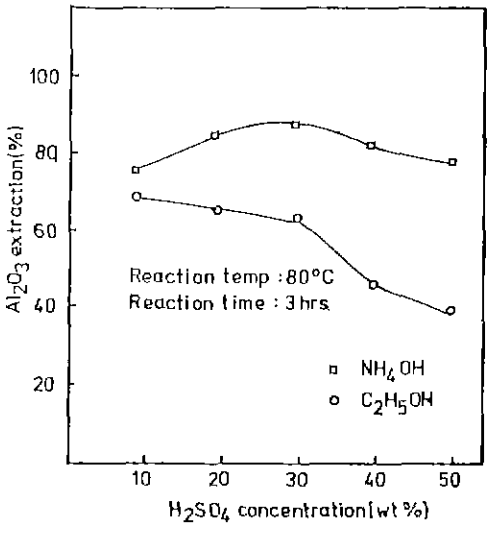

Fig.6. Effects of H_2SO_4 concentrations on alumina extraction in NH_4OH and C_2H_5OH as precipitating agents.

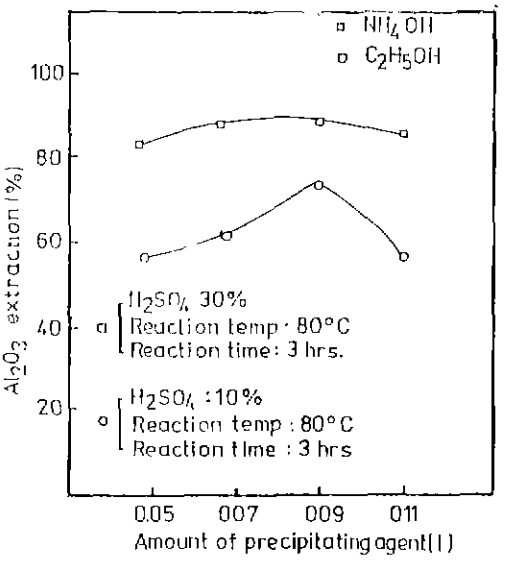

Fig.8. Effect of amount of precipitating, agents, NH_4OH and C_2H_5OH on alumina extraction.

10 wt%로 하였다. NH_4OH의 경우 반응여액 20 ml에 각기 50, 70, 90, 110 ml의 NH_4OH를 첨가하였을때 모든 범위에서 알루미나 추출율은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. C_2H_5OH의 경우 90 ml의 C_2H_5OH를 첨가하였을 때 최대추출율 값을 보였으나 90 ml 이외의 범위에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

3. 5 침전물의 열분해

카올린으로부터 Al_2O_3 추출에 대한 최적조건은 에탄올을 침전제로 사용하였을 경우 카올린의 하소온도 800℃, 반응온도 80℃, 반응시간 3시간 및 황산의 농도 10 wt%이고, NH_4OH를 침전제로 사용하였을 경우 카올린의 하소온도, 반응온도 및 반응시간은 에탄올의 경우와 같고 황산농도 30 wt%일때 였다. 이러한 조건하에서 얻은 침전물에 대하여 열분석 및 X-선 회절분석을 행하여 보았다.

NH_4OH 및 에탄올에서 얻은 침전물에 대한 DTA와 TG곡선은 Fig.9 및 Fig.10과 같다. NH_4OH쪽의 DTA 곡선을 보면 300℃ 및 400℃에서 흡열피크를 나타내며, 또한 TG곡선에서는 300~400℃사이에서 급격한 중량감소가 있으며 이 감소현상은 800℃까지 서서히 진행되다가 그 이상의 온도에서는 큰 변화가 없다. 이러한 결과는 박용성[17]과 백용력[6]등에 의해 조사된 $(NH_4)_2SO_4$ 및 황산알루미늄염을 포함한 황산알루미늄의 열분해영향과 거의 일치한다. 이러한 경향으로 보아 시료중의 Al_2O_3와 H_2SO_4의 반응과정에서 여분의 H_2SO_4가 NH_4OH와 반응하여 Fig.11의 X-선회절시험 결과에서 추정될 수 있는 바와같이 $(NH_4)_2SO_4$가 다량 생성되어 이것의 열분해가 지배적인 것으로 생각된다.

에탄올쪽에서의 TG곡선에 의하면 두 단계로 중량감소가 진행됨을 알 수 있다. 즉 제1단계는 100℃부근에서 일어나며 제2단계는 700℃부근에서 급격한 중량감소가 시작되어 800℃까지 진행되다가 그 이상의 온도에서는 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 DTA곡선에서는 150℃와 770℃부근에서 각기 흡열 피크를 보이고 있다. 이 침전물은 X-선 회절시험결과 Fig.11과 같이 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$로 확인되었다. 이 침전물의 열분해 과정은 수화된

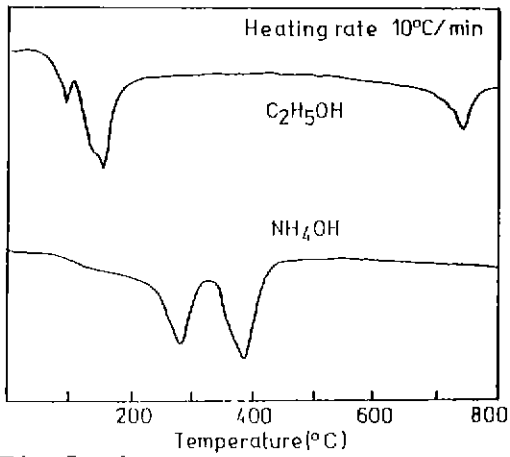

Fig.9. DTA curves of precipitates prepared by precipitating agents, C_2H_5OH and NH_4OH

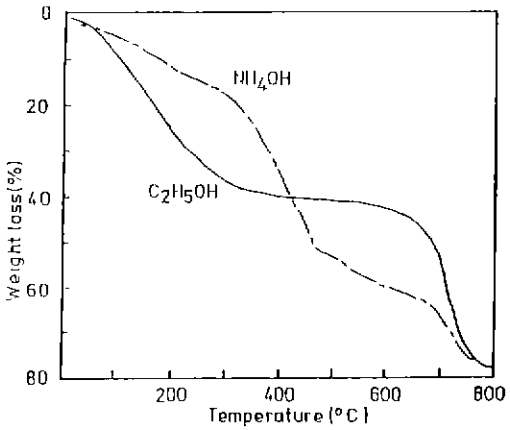

Fig.10. TG curves of precipitates prepared by precipitating agents, C_2H_5OH and NH_4OH.

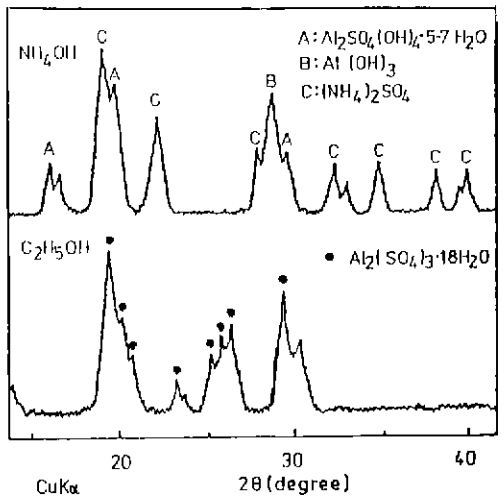

Fig.11. X-ray diffraction pattern of precipitates prepared by different precipitating agents, C_2H_5OH and NH_4OH.

황산알루미늄으로 부터 각기 H_2O와 SO_3의 방출에 의한 열분해 반응임을 알 수 있다.

3. 6 Al_2O_3의 생성

앞서 기술한 Al_2O_3의 최적추출 조건하에서 얻어진 침전물로 부터 Al_2O_3생성에 대하여 고찰하였다. NH_4OH를 침전제로 사용하였을 경우 Fig.11과 Fig.12에서 알 수 있는 바와같이 $Al_2(SO_4)(OH)_4$ 5~7 H_2O, $Al(OH)_3$ 및 $(NH_4)_2SO_4$의 혼합침전물이 1200℃까지 가열되는 동안 열분해반응과 하소반응으로부터 $\alpha-Al_2O_3$가 생성됨을 알 수 있다. 침전물과 $\alpha-Al_2O_3$의 전자현미경 사진은 Fig.13과 같다. 침전물은 약 10 μm의 입자크기를 보이고 $\alpha-Al_2O_3$의 입도는 1.5 μm 정도의 크기를 보이며 작은 입자들의 응집상태를 이루고 있다. Al_2O_3의 순도는 97.2%였다.

침전제로 C_2H_5OH를 사용하여 얻어진 침전물은 Fig.11과 같이 수화황산알루미늄으로 확인되었다. 이 침전물은 1200℃까지 가열되는 동안 열분해 반응과 $\gamma-Al_2O_3\rightarrow\alpha-Al_2O_3$전이 반응을 하여 1200℃에서 $\alpha-Al_2O_3$가 생성되었다. 이 반응을 확인하기 위하여 침전물을 1000℃, 1100℃ 및 1200℃에서 각기 1시간 유지한 후 X-선 회절시험을 하였다. 이 시험결과는 Fig.12와 같다. 1000℃에서 $\gamma-Al_2O_3$피크, 1100℃에서 $\alpha-Al_2O_3$피크 일부를 보였고, 1200℃에서 $\alpha-Al_2O_3$만의 피크를 보였다.

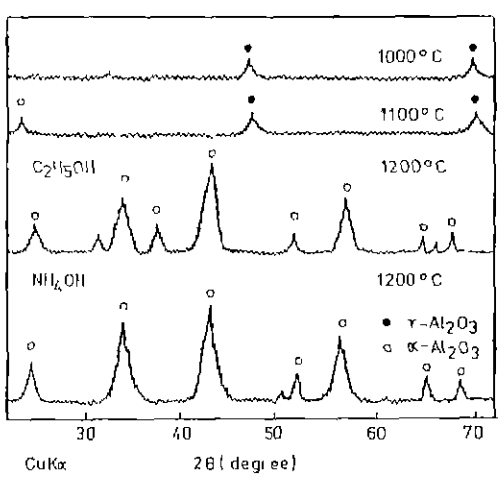

Fig.12. X-ray diffraction pattern of Alumina prepared by calcination of precipitates at different temperatures. Ethanol and ammonium hydroxide were used as precipitating agents.

침전물과 $\alpha-Al_2O_3$의 평균입도는 Fig.14와 같이 각기 3.0 μm와 1.5 μm의 크기를 보이고 있다. 여기서 얻어진 $\alpha-Al_2O_3$중의 불순물을 원자흡광분석기를 사용하여 측정하였다. 그 결과 Fe 0.173, Ca 1.100 및 Na 7.200 ppm으로 나타났다.

3. 7 비정질 실리카의 생성반응

알루미나 제조과정에서 얻어진 filter cake로부터 습식법과 건식법을 이용하여 규산나트륨용액을 조제하고 이 규산나트륨용액에 각기 황산을 처리하여 비정질 실리카를 제조하였다. 이 비정질 실리카 조제방법은 본 논문 2.2.2항에 기술하였다. 비정질 실리카 생성에 대한 이상적 주반응식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

습 식 : $nSiO_2+NaOH\cdot aq\xrightarrow{\text{오토크레이브}}Na_2O\cdot nSiO_2\cdot aq\cdot$ ……(1)

건 식 : $nSiO_2+Na_2CO_3\xrightarrow{\text{용 융}}Na_2O\cdot nSiO_2\xrightarrow{H_2O}Na_2O\cdot nSiO_2\cdot aq\cdot$ ……(2)

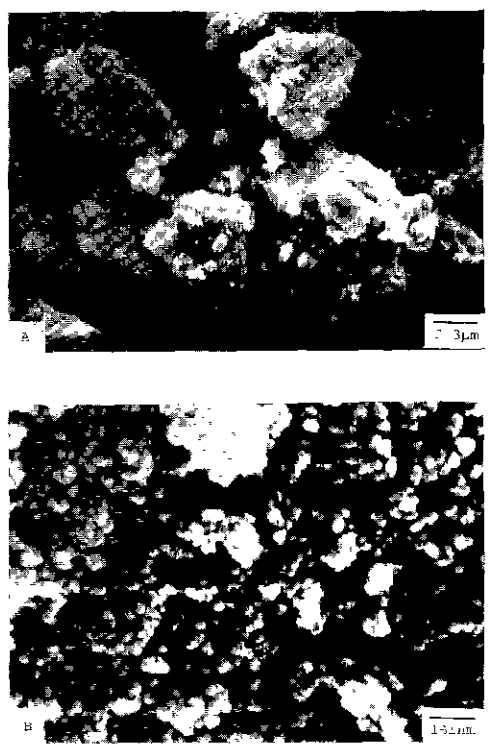

Fig.13. SEM micrographs of precipitate (A) and its calcined alumina (B). Ammonium hydroxide was used as precipitating agent.

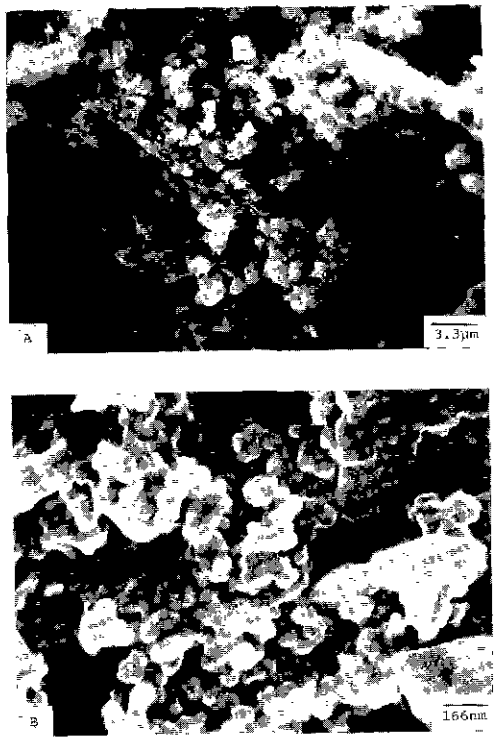

Fig.14. SEM micrographs of precipitate (A) and its calcined alumina (B). Ethanol was used as precipitating agent.

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + H_2SO_4 + (m-1)H_2O \rightarrow nSiO_2 \cdot mH_2O + Na_4SO_4 \quad \cdots\cdots(3)$$

습식법과 건식법으로 조제된 규산나트륨용액으로 부터 생성되는 비정질 실리카 생성에 대한 전화율을 조사하여 보았다. filter cake중의 실리카로부터 비정질 실리카로 생성되는 전화율은 다음과 같이 표시된다.

$$\text{전화율}(\%) = \frac{\text{규산나트륨용액과 황산이 반응하여 생성된 비정질실리카의양}}{\text{filter cake 중의 } SiO_2\text{함량}} \times 100$$

습식법에서, 온도변화에 따른 전화율은 Fig.15와 같다. 여기서 온도는 규산나트륨용액 조제시 오토크레이브내의 반응온도이다. 이 반응온도를 140℃부터 20℃ 간격으로 200℃까지 변화시켜 보았다. 온도가 증가할 수록 비정질 실리카 생성에 대한 전화율이 증가함을 보이고 있다. 건식법으로 조제된 비정질 실리카 생성에 대한 전화율은 95.0%였다. 이 값은 200℃에서 습식법으로부터 조제된

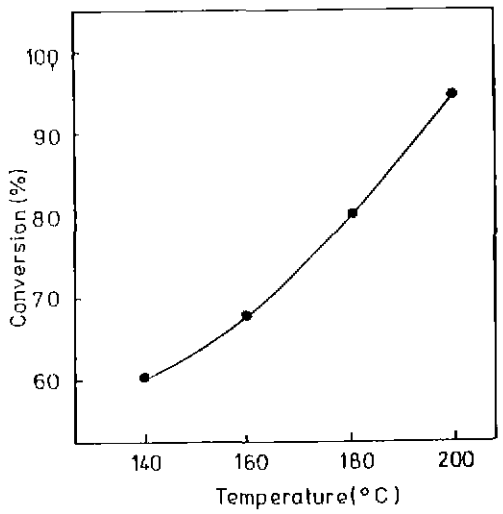

Fig.15. Effect of temperature on conversion of silica to amorphous silica. Where, the temperature indicates the autoclaving temperature for the sodium silicate solution.

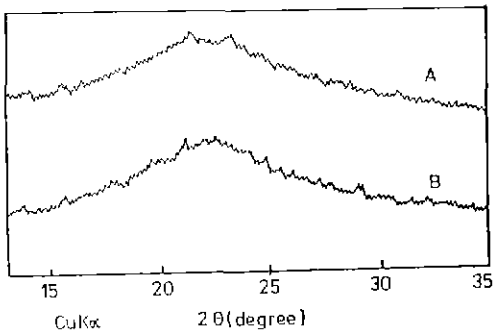

Fig.16. X-ray diffraction patterns of amorphous silica obtained by wet process (A) and dry process(B).

비정질 실리카 생성전화율과 동일한 값이다. filter cake의 불순물 화학분석값은 무게백분율로 Al_2O_3 2.30, Fe_2O_3 0.40, 기타 1.40 wt.%인데 이 불순물이 비정질 실리카 생성전화율 95%로 하는 원인이 된다고 생각된다.

최대 전화율 조건하에서 습식법과 건식법으로부터 조제된 비정질 실리카의 X-선 회절도는 Fig.16과 같이 무정형으로 형성되어 있음을 알 수 있다.

또한, 최대전화율 조건하에서 입도는 건식과 습식공정에서 거의 같은 입도분포를 보였다. 건식공정에 의한 입

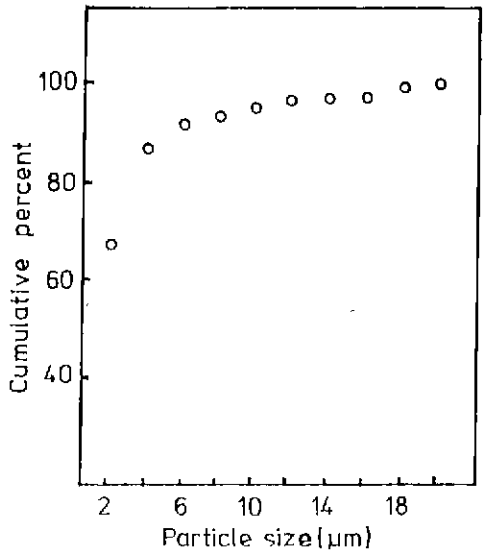

Fig.17. Cumulative particle size analysis of amorphous silica.

도분포곡선은 Fig.17과 같이 최대입자크기는 18 μm이며 10 μm미만이 약 95%임을 알 수 있다. 이 비정질 실리카의 순도는 SiO_2 95.72%였다.

4. 결 론

점토광물로 부터 알루미나 및 비정질 실리카 제조에 관한 연구결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 하소된 카올린에 황산을 처리하고 침전제로 NH_4OH 또는 C_2H_5OH를 사용하여 고순도 알루미나를 제조할 수 있었다.

2. 알루미나 조제를 위한 카올린의 활성화 최적조건은 800℃에서 3시간 정도였다. 하소된 카올린으로부터 알루미나 추출에 대한 최적조건은, NH_4OH를 침전제로 사용할 경우 하소된 카올린 1.0 g에 30%황산용액 0.0331 l 비율로 혼합, 반응온도 80℃, 반응시간 3시간이고, C_2H_5OH를 침전제로 사용하였을 경우에는 NH_4OH를 침전제로 사용하였을 경우와 조건이 동일하나 황산용액의 농도는 10%였다. 알루미나 생성을 위한 침전물의 가열온도는 1200℃였다.

3. 카올린에 황산처리후 분리된 filter cake로부터 습식법 또는 건식법에 의하여 규산나트륨용액을 조제하고 이 규산나트륨 용액에 황산을 처리하여 비정질 실리카를 제조할 수 있었다.

4. 비정질 실리카조제를 위한 효과적인 규산나트륨 조제조건은, 습식법에서는 분리된 실리카와 NaOH의 혼합몰비 SiO_2/Na_2O=3.3, 반응온도 200℃, 반응시간 3시간이었다. 건식법에서는 실리카와 Na_2CO_3의 혼합몰비 SiO_2/Na_2O=3.3, 용융온도 1400℃, 물에 의한 cullet의 용해온도 150℃였다. 습식법과 건식법으로 제조된 규산나트륨용액(비중 1.14)을 각기 80℃로 유지시키고 여기에 5.0% 황산을 가하면서 반응을 진행시켜 비정질 실리카를 제조할 수 있었다.

5. 최적조건하에서 제조된 알루미나와 비정질 실리카의 순도는 각각 99.9%와 95.7%였다.

REFERENCE

1. 손용운, 김대수, 임석중, "고령토로부터 염산침출에 의한 염화 알루미늄제조에 관한 연구", 대한 금속학회지, **24**(3), 227-232 (1986)
2. Y. S Kim and F. R. Monforte, "Theoretically Dense(99.9%) Polycrystalline Alumina Prepared from Cryochemically Processed Powders", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **50**(6), 532-535 (1971).
3. K. S. Maxdiyasni, C. T. Lynch, and J. S. Smith, "Preparation of Ultra-High Purity Submicron Refractory Oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(7), 372-375 (1965).
4. L. Berrin, D. W. Johnson, and D. J. Nitti, "High Purity Reactive Alumina Powders", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **51**(11), 840-849 (1972).
5. 홍기곤, 이홍림, "침전법으로 제조한 Alumina 분말의 특성(1) : 알루미늄 수산화물", 요업학회지, **25**(2), 111-116 (1988).
6. 백용혁, 이종근, "카올린으로부터 Al_2O_3의 용출에 관한 연구", 요업학회지, **19**(2), 157-161 (1982).
7. E. kato, E. Daimon, and M. Nanbu, "Decomposition of Two Aluminum Sulfates and Characterization of the Resultant Aluminas", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8), 436-443 (1981).
8. 신병식, 맹중재, "규산염 알루미나 광으로부터 알루미나 추출에 관한 연구", 요업학회지, **18**(3), 182-186 (1981).

9. 변수일, 이수영, 김종희, "국산 명반석과 황산염으로부터 고순도의 미세한 알루미나의 제조 및 특성에 관한 연구", 요업학회지, **16**(1), 13−20 (1979).
10. 이헌수, 손명모, 박희찬, "국내산 다이아스포아의 열분해에 관한 연구", 요업학회지, **24**(4), 307−312 (1987).
11. 정형진, 강일구, 심문택, "Brick Clay를 이용한 경량골재 제조에 관한 연구", 요업학회지, **8**(2), 113−120 (1971).
12. 이종근, 한상목, 조항근, 김철영, "고령토를 이용한 샤못트 및 내화벽돌 제조에 관한 연구", 요업학회지, **10**(2), 61−68 (1973).
13. 박희찬, 손명모, "하동 카올린의 열분해 속도에 관한 연구", 요업학회지, **18**(1), 35−40 (1981).
14. J. Halavac, "The Technology of Glass and Ceramics", p. 192, Elsevier, NY (1983).
15. 박희찬, 조원제, 최경남, "점토광물로부터 백카본, 실리카겔 및 황산반토 개발에 관한 연구", 요업학회지, **24**(5), 437−446 (1987).
16. 박용성, 이철태, 유영홍, "황산암모늄에 의한 $\alpha-Al_2O_3$의 황산화반응−1", 화학공학, **24**(4), 291−298 (1986).