

고령토 침출용액으로부터 고순도 염화알루미늄 결정화 분리

김우식, 장희동*

경희대학교 화학공학과, 재료과학연구소, 수원, 441-709

* 한국자원연구소 소재개발부, 대전, 305-350

Crystallization and high purification of aluminium chloride hexahydrate from kaolin leaching solution

Woo-Sik Kim and Hee-Dong Chang*

Department of Chemical Engineering, Institute of Material Science and Technology, Kyunghee University, Suwon 441-709, Korea

** Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-350, Korea*

요 약 본 연구에서는 고령토 침출용액으로부터 고순도의 염화알루미늄 결정을 분리하고자 침출용액의 용존 염화알루미늄의 농도, 결정화 온도 및 염소가스 주입속도 등의 결정화 조건이 염화알루미늄 결정의 순도에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 결정의 순도는 침출용액의 염화알루미늄의 과포화 농도 수준에 크게 영향을 받았다. 결정화의 조건에 따라 염화알루미늄의 과포화 농도가 낮게 형성되면 철이온의 함유가 낮은 고순도의 염화알루미늄 결정이 생성되었다. 침출용액 내의 과포화 농도 수준은 용액 내의 용존 염화알루미늄의 농도, 염산 농도, 결정화 온도 등에 의해 결정되었다. 그러나 이와 같은 결정화 조건의 변화에도 불구하고 염화알루미늄의 결정 모양은 침상형으로 일정하게 나타났다. 고령토 침출용액의 염산농도 측정을 위하여 Shank [9]가 제시한 Oxalate 적정법을 적용하였으며 고령토 침출용액과 같이 다성분 이온 용액에서도 정확한 염산 농도 측정이 이루어질 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract For the separation and purification of aluminium chloride hexahydrate crystals from Kaolin leaching solution the effects of crystallization conditions, such as crystallization temperature, concentration of aluminium chloride concentration in the leaching solution and gas flow rate of HCl into the leaching solution, on purity of the aluminium chloride hexahydrate crystals were investigated. The supersaturation level of aluminium chloride in the leaching solu-

tion gave great influence on the purity of the crystals. When supersaturated concentration of the aluminium chloride in the leaching solution was generated in low level, the aluminium chloride hexahydrate crystals were produced with high purity ; that is, the crystals having a low Fe³⁺ ion concentration. The supersaturation level of aluminium chloride in the leaching solution was mainly determined by crystallization temperature, concentrations of aluminium chloride and hydrochloric acid in the solution. However, in spite of changes of the above crystallization conditions, a needle shape morphology of aluminium chloride hexahydrate crystals did not modified. To measure hydrochloric acid concentration in the Kaolin leaching solution, we applied the oxalate titration method, which was suggested by Shank [9] and it was proven that this method could titrate hydrochloric acid concentration in multi-component ionic solution such as Kaolin leaching solution.

1. 서 론

결정화는 가장 오래된 분리 공정 가운데 하나이며 세라믹등의 무기재료 분말을 제조하는 공정 중에 중요한 역할을 하는 공정이다[1-3].

현재 공업용 알루미나를 대량으로 제조하는 방법에는 보크사이트를 원료로 가성소다 침출에 의한 Bayer법이 널리 사용되고 있으나 이 방법의 경우 원료가 국내에 존재하지 않으므로 새로운 방법으로 개발된 것이 염산 침출법이다. 이 방법은 국내에 흔히 존재하는 고령토를 원료로 염산 침출에 의해 알루미늄 성분을 침출하여 결정화에 의해 염화알루미늄의 고체 결정으로 분리한 후 열분해법으로 산화알루미늄의 분말을 제조하는 공정이다[4-8].

염산 침출용액으로부터 염화알루미나 결정을 석출하는 과정은 염화알루미늄이 녹아 있는 침출용액에 염소가스를 주입 용존시켜 용해도를 낮추어 결정화를 유도하는 방법을 사용하고 있다[9,10]. 침출용액 중에 용해되어 있는 염화알루미늄의 용해도는 침출용액의 염산농도에 따라 용해도가 크게 의존한다.

즉, 염산 농도가 증가할수록 염소의 공통이온효과에 의해 용해도가 감소한다. 따라서, 용액 중의 염산농도가 높을수록 더 낮은 용해도를 유지하여 더 많은 염화알루미늄의 결정 석출을 유도할 수 있다.

침출용액으로부터 염화알루미늄의 결정화를 유도하기 위하여 염소가스를 주입하는데 이것은 염산용액이 22.25 wt%에서 Azeotropic point를 형성하기 때문에 염산용액을 이용하면 침출용액의 염산농도를 증가시키는데 한계가 있기 때문이다[4].

염산침출법으로 고령토로부터 산화알루미늄을 제조시에 고령토에 함유되어 있는 철, 마그네슘 등의 불순물로 인해 최종 제품에 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있으며 제조과정에서 이들 불순물을 제거하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다[4,9,10]. 그러나 기존의 연구에서는 고령토 침출용액을 용매 추출공정을 거쳐 철, 마그네슘 등의 불순물을 제거한 후 결정화 공정에 투입하여 염화알루미늄을 결정화하거나 침출액으로부터 직접 석출된 결정을 다시 염산용액에 녹여 재결정화하는 과정을 반복함으로써 불순물의 농도를 낮추어 고순도의 염화 알루미늄 결정

을 분리하고자 하였다.

본 연구에서는 기존의 염산침출법에서 고순도의 염화알루미늄의 결정을 얻기 위하여 용매추출 공정이나 재결정화 공정이 존재함으로써 발생하는 생산 단가의 상승과 공정의 복잡성을 줄이기 위하여 침출용액으로부터 직접 고순도의 염화알루미늄의 결정을 얻고자 결정화 조건들이 결정의 순도 및 크기 모양에 미치는 영향에 대해 연구하고자 한다.

결정화 과정에서 조업조건이 결정의 모양 및 크기에 대해서 조사한 연구는 많이 시행되어 왔다[11-15]. 그러나 대부분의 연구는 순수한 용액 내에서 농도 온도등이 결정화에 미치는 영향에 대한 연구였으며, 특히 불순물이 존재하는 경우에서 염화알루미늄의 결정화 연구는 그리 많이 수행되어 있지 못하고 있다.

일부에서는 선택적으로 불순물 혹은 첨가제를 첨가하여 이들이 결정화에 미치는 영향에 대한 연구를 수행 바 있으나[16-20] 본 연구에서 처럼 고령토의 침출용액에 존재하는 임의의 다성분의 불순물이 존재하는 용액에서의 결정화는 거의 보고되고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 임의의 다성분 이온이 존재하는 고령토 침출용액에서의 염화알루미늄의 결정화 실험을 통해 결정화 과정을 통한 물질의 고순도 분리 가능성도 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 장치 및 방법

고령토로부터 염산 침출된 용액에 염소가스를 용해시킴으로서 염산이온 농도를 증가시켜 공통이온 효과에 의해 염화알루미늄 결

정이 생성되게 하였다. 고령토 침출용액의 염산 이온농도 증가를 위해 주입되는 염소가스는 강산성으로 금속물질에 대한 부식성이 강하므로 본 실험에서는 1ℓ 용량의 pyrex로 만들어진 반응기를 사용하여 염화알루미늄 결정화 실험을 수행하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 밀봉된 결정화 반응기내에 고령토 침출용액 500 mℓ가 담겨져 있는 상태에서 염소가스(메디슨사 제품, 미국)를 용액내로 주입시켰다. 염소가스를 주입하기 전에 침출용액 중에 용존하는 산소, 이산화탄소 등의 용존기체를 제거하기 위하여 알곤가스를 이용하여 Purge시켜 주었다. 주입되는 염소가스 유량의 fluctuation을 억제하기 위해 regulator와 flow damper를 이용하였으며 유량계를 사용하여 유량 측정을 하였다. 염소가스 주입시 주입구 부근에서의 부분적 결정화 현상에 의해 주입구가 막히는 것을 방지하기 위하여 pyrex로 제작된 노즐을 주입구에 설치하였다. 구멍이 작은 노즐을 이용하는 것이 주입된 염소가스가

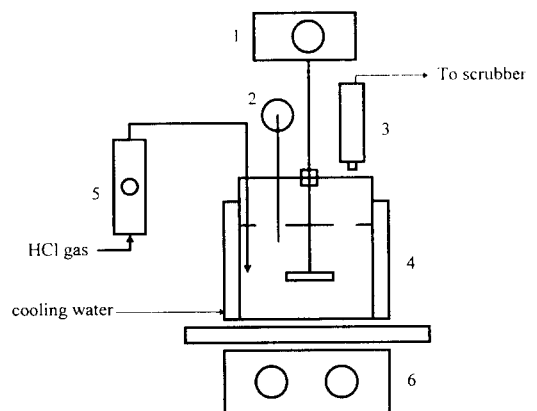


Fig. 1. Schematic diagram of experiment system for aluminium chloride hexahydrate crystallization. (1) agitator, (2) thermocouple, (3) condenser, (4) reactor, (5) flowmeter and (6) heating Plate.

작은 기포로 분산되는데 효과적이었다. 주입된 염소가스가 침출용액 내에서 용해되는 것을 촉진시키기 위하여 교반기를 이용하여 교반시켜 주었다. 교반기는 테플론으로 만들어진 2 blade turbine 형태로서 blade는 60도의 pitched angle을 가지고 있었다. 주입된 염소가스 중 용해되지 않은 염소가스의 대기 유출을 방지하기 위하여 밀폐된 반응기 상단에 수냉식 냉각기를 설치하여 유출 가스를 포획하였으며 이를 통과한 염소가스는 수산화나트륨 용액을 통과시켜 중화시켰다. 염소가스의 주입위치가 결정화에 미치는 영향을 배제하기 위하여 모든 실험에서 염소가스의 주입구는 교반기 부근에 일정하게 위치시켰다.

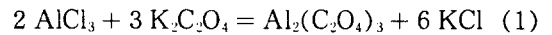
염화알루미늄 결정화 과정 중에 반응기 내의 온도를 제어하기 위하여 hot plate를 이용하여 가열하였으며 반응기 외벽의 jacket을 이용하여 냉각시켜 주었다. 결정화 반응기 내의 온도는 thermocouple을 이용하여 연속적으로 관찰되고 일정하게 유지되었다. 교반기에 의한 용액교반은 염소가스의 용해속진 뿐만 아니라 반응기 내의 용액이 균일한 온도 구배를 이루는데에도 많은 도움을 주었다.

결정화가 완료된 후 teflon membrane filter를 사용하여 침출용액으로부터 결정을 분리하였으며 이것을 35.5 % 순수 염산용액 100 ml를 이용하여 세척하였다. 세척된 결정은 흡습제를 설치한 건조기에서 50°C로 건조되었다.

2.2. 실험 분석

본 실험에 사용된 고령토 침출용액의 조성 과 결정화에 의해 얻어진 염화알루미늄 결정의 순도는 ICP(Inductively coupled plasma)를 사용하여 분석하였다. 또한 염화알루미늄

결정화 현상은 고령토 침출용액 내에서 염소이온의 공통이온 효과에 의해 발생하는 것이므로 침출용액 내의 염산 농도를 정확히 측정하는 것이 중요하다. 침출용액 내에서 알루미늄이온과 공존하고 있는 염산의 농도는 Shank등[9]이 제시한대로 Potassium Oxalate($K_2C_2O_4$)를 용액에 첨가하여 알루미늄이온을 복합물(complex)로 전환시킨 후 수산화나트륨으로 염산농도를 중화 적정하는 방법으로 측정하였다. 참고로 Potassium Oxalate가 알루미늄 이온과 반응하여 복합물을 형성하는 반응식은 다음과 같다.



Shank등[9]이 제시한 염산농도 분석방법의 정확성은 순수 염산용액을 이용하여 모델용액을 만들어 검증할 수 있었다.

고령토 침출액으로부터 얻어진 염화알루미늄 결정의 모양(morphology)를 관찰하기 위하여 전자현미경(Scanning electron microscope)을 이용하였으며 높은 해상도를 위해 탄소 코팅을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

고령토를 고농도의 염산용액을 이용하여 침출한 용액의 조성을 분석한 결과가 Table 1에 나타나 있다. 고령토로부터 침출된 금속이온 가운데 알루미늄이 대부분을 차지하며 철, 마그네슘 등의 물질과 공존하고 있다. 알루미늄이온은 침출용액 내에서는 염화 화합물 형태로 존재하고 있다. 또한 침출용액 내에서 철 성분이 대표적인 불순물로서 매우 높은 농도를 가지고 있음을 알 수 있다.

고령토 침출용액으로부터 염화알루미늄을

Table 1
Composition of extracted kaolin solution

Composition	Si	Fe	Ca	Mg	Na	K	Al
Concentration (wt%)	0.0005	0.42	0.37	0.07	0.17	0.10	10.35

Table 2
Analysis of HCl concentration in the model solution

Run #	Volume of model solution	Addition of $K_2C_2O_4$ (1.0 mol/l)	Volume of titrated NaOH (0.5 mol/l)
1	5 ml	No addition	15 ml
2	5 ml	5 ml	7.5 ml
3	5 ml	10 ml	5.0 ml
4	5 ml	15 ml	2.5 ml
5	5 ml	25 ml	1.5 ml

Concentration of Model solution = 0.5 mol/l of $AlCl_3$ and 0.5 mol/l of HCl.

Concentration of $K_2C_2O_4$ = 1.0 mol/l.

Concentration of NaOH = 0.5 mol/l.

고순도로 분리하기 위해 침출용액에 순수한 염소가스를 주입 용해시켜 용액 내의 염산의 농도를 증가시킴으로서 공통 이온효과에 의해 용존 염화알루미늄의 용해도를 저하시켜 고체 결정으로 석출하고자 하였다. 이 과정에서 원료인 고령토 침출용액의 염산농도를 정확히 측정하는 것이 결정화 과정에서 매우 중요하다. 염산농도를 측정하기 위해서 분석 방법에서 언급한 것과 같이 Shank[9]가 제시한 방법을 사용하였으며 이에 앞서 고령토 침출용액에 포함되어 있는 염화알루미늄이 염산농도 측정에 미치는 영향을 평가하기 위해 Table 2에서 보는 바와 같이 모델용액을 만들어 시험하였다. 모델용액은 0.5 mol/l의 염화알루미늄과 0.5 mol/l의 염산을 혼합하여 제조하였으며 여기에 1 mol/l의 Po-

tassium Oxalate를 첨가하여 0.5 mol/l의 수산화나트륨 용액으로 중화 적정하였다. 먼저, 모델용액에 Potassium Oxalate를 첨가하지 않은 경우 적정에 필요한 수산화나트륨 용액은 15 ml로 나타났다. 이것은 모델용액 내의 염화알루미늄으로부터 해리되어 존재하는 염소이온이 수산화나트륨과 적정반응을 하기 때문에 나타난 결과로서 모델용액의 정확한 염산농도를 측정하기 위해서는 Potassium Oxalate의 첨가가 필수적인 것을 알 수 있다. 모델용액에 Potassium Oxalate를 첨가할수록 용액 중의 염화알루미늄이 적정에 미치는 영향이 감소되었으며 Potassium Oxalate 용액이 10 ml 정도 첨가되었을 때 가장 정확한 적정치를 보여 주었다. 그러나 Potassium Oxalate 용액이 15 ml 이상 첨

Table 3
Analysis of HCl concentration in extracted kaolin solution

Run #	Volume of kaolin solution	Addition of KCO	Volume of titrated NaOH	Concentration of HCl
6	1 ml	No addition	12.1 ml	6.05 mol/l
7	1 ml	2 ml	5.3 ml	2.65 mol/l
8	1 ml	3 ml	5.3 ml	2.65 mol/l

Concentration of $K_2C_2O_4 = 1.0 \text{ mol/l}$.

Concentration of NaOH = 0.5 mol/l.

가 되었을 때에는 Potassium Oxalate가 적정에 영향을 미쳐 부정확한 적정치를 나타내게 하였다. 이것은 과량으로 첨가된 Potassium Oxalate가 용액내의 염화알루미늄과 반응하고 남은 양이 염산과 반응하여 여러가지 형태의 알루미늄 복합물을 생성하였기 때문인 것으로 판단된다. 여기서 한가지 언급해야 할 사항은 식 (1)에 보는바와 같이 염화알루미늄과 Potassium Oxalate의 이론적 농도비는 2:3이나 실제 모델용액의 적정에서는 1:4 정도의 농도비에서 가장 정확한 적정이 이루어졌다는 것이다. 이것은 염화알루미늄과 Potassium Oxalate의 반응이 매우 느리며 평형에 도달하는데 오랜시간이 걸리기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3은 실제 고령토 침출용액으로 염산 농도를 측정한 결과이다. Potassium Oxalate를 2~3 ml 첨가하였을 때 안정적인 염산 농도적정이 이루어졌으며 침출용액 내에서의 염산농도는 2.65 mol/l로 나타났다. 이때 침출용액 내의 염화알루미늄과 Potassium Oxalate의 농도비가 1:4~1:5 정도로 앞서 시행한 모델용액 적정에서와 일치하는 결과가 나타났다.

고령토 침출용액으로부터 염화알루미늄 결정화를 유도하기 위하여 침출용액 500 ml

를 반응기에 담고 염소가스를 500 ml/min으로 일정하게 주입하면서 결정 석출을 하는 과정에서 반응기 내의 온도변화를 측정하였다. 반응기 내의 침출용액 온도는 주입되는 염소가스의 용해도와 밀접한 관계가 있으므로 염화알루미늄 결정화 과정에 많은 영향을 미치리라 예상된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응기 내의 온도는 염소가스가 주입되어

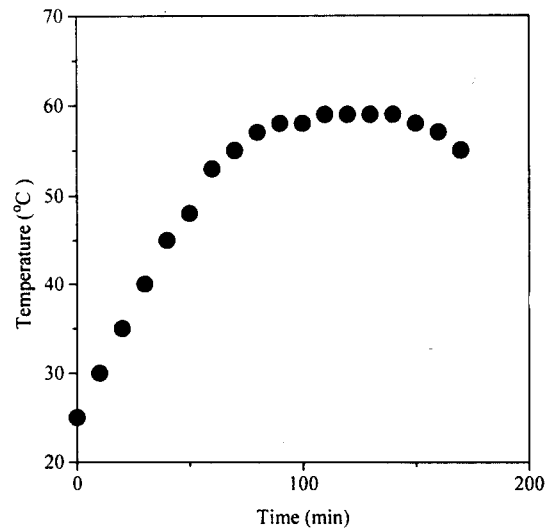


Fig. 2. Temperature variation in crystallization of aluminium chloride hexahydrate. (Agitation : 550 rpm, HCl feed rate : 500 ml/l and leaching solution : 500 ml)

결정화가 진행될수록 증가하다가 주입시간 125분에서 60°C를 최고점으로 그 이후에는 감소하는 분포를 나타내었다. 이것은 염화알루미늄의 결정화 과정이 발열반응이어서 초창기 결정화가 활발히 진행됨에 따라 반응기 내의 온도가 상승하지만 침출용액내의 염화알루미늄이 거의 결정으로 석출되고난 이후(125분 경)에는 반응기가 외부와의 온도차로 인해 열이 방출되어 온도가 감소하기 때문이다.

Fig. 3에는 반응기 내의 온도 변화가 염화알루미늄 결정의 순도에 미치는 영향에 대해 측정된 결과가 나타나 있다. 고령토 침출용액에 염소가스를 주입하여 결정화를 유도하는 과정에서 결정화 온도가 증가할수록 침출용액에 대한 염소가스의 용존 용해도가 감소하며 이것은 용액 내의 염산농도를 감소시켜 염화알루미늄의 용해도를 증가시키며 상대적

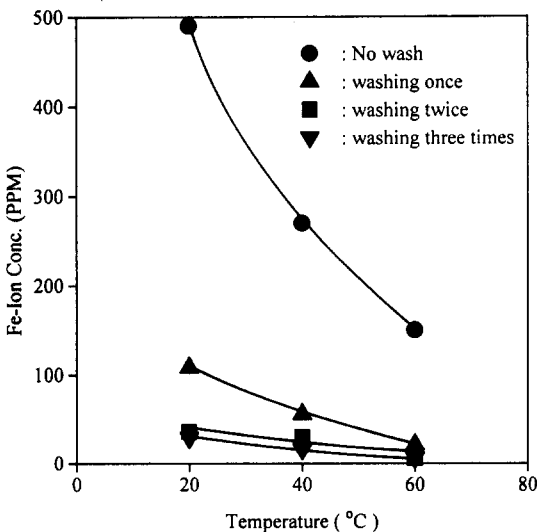


Fig. 3. Effect of crystallization temperature on the purity of aluminium chloride hexahydrate crystal (Agitation : 550 rpm, HCl feed rate : 500 ml/l and leaching solution : 500 ml).

으로 염화알루미늄의 과포화 농도(Super-saturated concentration)를 낮추게 된다. 따라서, 낮은 과포화 농도에서는 적은 갯수의 결정이 생성되어 지속적으로 성장함으로서 결과적으로 입자크기가 큰 결정이 석출되게 된다. 이와 같이 적은 갯수의 큰 결정이 석출되면 결정입자의 표면적이 상대적으로 감소하여 침출용액 내에 공존하는 철이온과 같은 불순물이 결정에 흡착될 여지가 감소하여 보다 순도 높은 결정화 분리가 이루어질 수 있다. 그러므로 반응기 내의 결정화 온도가 증가할수록 석출된 염화알루미늄 결정에 함유된 철이온의 농도가 감소하는 것으로 나타났다.

결정화에 의해 석출된 염화알루미늄 결정을 용액으로부터 분리하여 35.5 % 염산용액 100 ml로 세척하였다. 1차 세척을 거치면서 염화알루미늄 결정의 철이온 농도는 급격히 감소하였으며 2차 세척 이후에는 철이온 농도가 매우 낮게 유지되었다. 세척과정에 의해 철이온 농도가 급격히 감소하는 것은 Jenkins and Sinha[10]등이 관찰한 결과와도 잘 일치하였다. 용액에서 분리된 결정은 처음 황갈색을 나타내었으나 세척과정을 거치면서 백색으로 변하였다. 이와같은 결과로부터 염화알루미늄 결정에 함유되어 있는 철이온은 염화알루미늄 결정 내부에 존재하는 것이 아니라 결정 표면에 물리적으로 흡착되어 있다는 것을 추론할 수 있었다.

한편, 반응기 내의 온도를 제어하지 않은 경우(Fig. 2 참조)에 석출된 결정의 철이온 농도도 반응기 온도가 60°C로 일정하게 제어된 상태에서 석출된 결정에서의 철이온 농도와 유사하게 나타났으며 세척과정에서도 철이온이 쉽게 제거되었다.

Fig. 4에는 고령토 침출액으로부터 생성된 염화알루미늄 결정 입자의 모양(morpho-



Fig. 4. Typical morphology of aluminium chloride hexahydrate (agitation : 500 rpm, HCl feed rate : 500 ml/l and crystallization temperature : 60°C).

gy)이 나타나 있다. 결정화 온도가 60°C에서 생성된 결정의 크기는 단축의 길이가 0.3 mm, 장축의 길이가 1.0 mm인 침상형의 모양을 나타내었다. 결정화 온도가 감소함에 따라 생성되는 결정의 크기는 감소하였으나 입자의 모양은 침상형으로 모두 일정하였다.

윗 실험에서 보듯이 결정화 온도가 60°C로 유지되었을 때 철이온의 농도가 가장 낮았고 세척과정에서도 철이온의 제거가 효과적이었으므로 결정화 온도를 60°C로 고정한 후 염소가스 주입속도가 염화 알루미늄 결정의 순도에 미치는 영향에 대해 관찰하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 고령토 침출용액에 주입되는 염소가스의 속도가 낮은 경우에는 생성된 염화 알루미늄 결정이 매우 높은 농도의 철이온을 함유하고 있으며, 염소가스의 주입속도가 증가함에 따라 철이온의 농도가 감소하였다. 이러한 현상은 낮은 염소가스 주입속도에서는 염소가스의 반응기 체류시간이 상대적으로 길어 침출용액에 용해될 수 있는 시간이 더 많이 주어지며 그로 인해 침출용액의 염산농도를 증가시켰으며 증가된

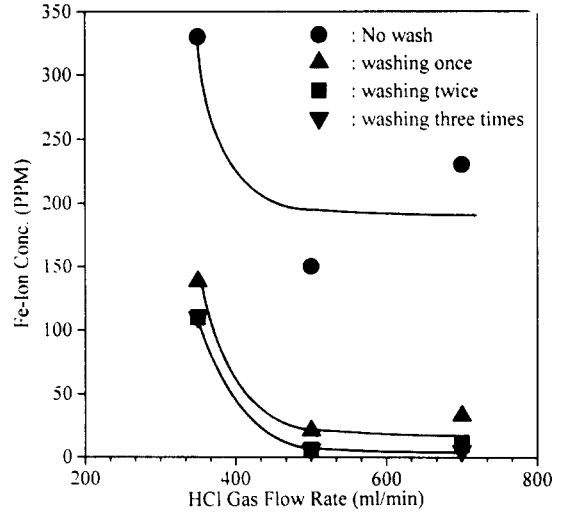


Fig. 5. Effect of HCl gas feed rate on the purity of aluminium chloride hexahydrate crystals (Temperature : 60°C, Agitation : 550 rpm and Leaching solution : 500 ml).

염산 농도는 침출용액 내에서 염소이온의 공통이온 효과를 향상시켜 용존 염화알루미늄의 용해도를 저하시켰기 때문이다. 염소가스의 주입속도가 낮을수록 반응기 체류시간이 길어지는 것은 Saravanan and Joshi등[21]이 관찰한 결과와 일치하는 것이며 교반상태에서 기체 체류시간의 증가에 따라 기-액의 물질전달이 증가하는 것은 Yoshida등[22]이 산소 기체의 물질전달 연구에서 보여준 결과와 일치하는 현상이다. 따라서 염소가스의 주입속도가 낮은 상태에서는 침출용액 내에서 상대적으로 염화알루미늄의 과포화 농도를 증가시키는 효과를 나타내어 결국 많은 갯수의 작은 결정입자가 생성되어 결정의 표면적의 증가로 결정에 흡착된 철이온이 증가하게 되었다.

Table 4 및 Fig. 6에서는 고령토 침출용액 내의 용존 염화알루미늄 농도, 염화알루미늄 결정 seed 주입 등의 결정화 조건이 결정성

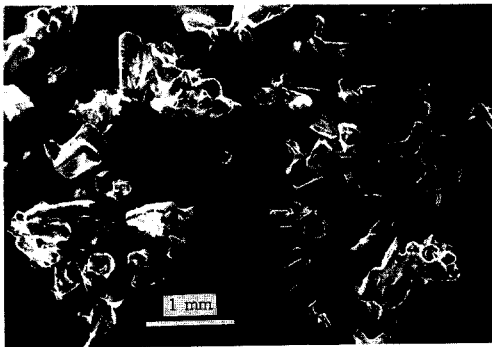
Table 4

Iron concentration in aluminium chloride hexahydrate crystals ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Run #	No washing	Once	Twice	Three times
9	900 ppm	126 ppm	35 ppm	35 ppm
10	300 ppm	45 ppm	13 ppm	13 ppm



(a)



(b)

Fig. 6. Typical morphology of aluminium chloride hexahydrate crystallization (Temperature : 60°C , Agitation : 550 rpm, HCl feed rate : 500 ml/l). (a) 25.5 % riching solution and (b) seeded crystallization.

장 및 결정순도에 미치는 영향에 대해 실험하였다. 용존 염화알루미늄 농도를 25.5 % 증가시킨 고령토 침출용액 500 mℓ가 담긴 반응기에 염소가스를 500 mℓ/min로 주입하

고 결정화 온도를 60°C 로 유지한 경우(Table 4, Run 9 참조)에 석출된 염화알루미늄의 결정은 매우 높은 농도의 철이온을 함유하고 있었다. 이것은 침출용액 내에서 높은 염화알루미늄의 과포화 농도가 형성되어 많은 갯수의 작은 결정입자(Fig. 6 (a) 참조)를 석출시켜 결정 표면적을 증가시켰기 때문이다. 이와 같은 결과는 앞에서 언급한 염화알루미늄의 과포화 농도와 결정의 순도와의 관계와 일치하는 것이다.

한편, 고령토 침출용액 500 mℓ에 염화알루미늄 결정 10 g을 seed로 첨가한 경우 석출된 결정에 함유된 철이온의 농도(Table 4, Run 10 참조)는 결정 seed를 첨가하지 않은 경우보다 훨씬 높게 나타났다. 또한 석출된 결정 입자의 크기도 단축길이 0.2 mm 장축길이 0.75 mm로 seed를 첨가하지 않은 경우보다 더 작게 나타났다 (Fig. 5 (b) 참조). 이와 같은 결과는 일반적으로 seed를 과포화 용액에 첨가시키면 이것이 용액 내에서 지속적으로 성장하여 더 큰 입자로 석출된다는 결정화 이론과는 상반된 현상이나 이것은 첨가된 염화알루미늄 seed가 침출용액에서 원래의 결정으로 존재하지 못하고 용액에 용해되어 오히려 용액의 용존 염화알루미늄의 농도를 높여주는 효과를 나타내었기 때문이다. 이와같은 설명은 결정화 실험과정에서 첨가된 염화알루미늄 seed가 침출용액에 녹아 균일 용액을 이룬뒤 결정입자가 다시 생성되는

현상에서 분명히 관찰될 수 있었다. 따라서 많은 갯수의 작은 크기의 결정입자가 석출되었으며 그로 인해 결정의 표면적 증가로 높은 농도의 철이온을 함유하게 되었다.

4. 결 론

고령토로부터 알루미늄 성분을 추출하여 침단 세라믹용 고순도 알루미나 분말을 제조하는 과정에서 결정화 공정은 분말의 순도를 결정하는 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

본 연구에서 보는 바와 같이 염화알루미늄 결정화 공정에서 결정화 온도, 침출용액의 농도, 염소가스의 주입속도 등의 결정화 조건이 결정 입자의 순도에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 결정화 온도가 증가할수록 생성되는 염화알루미늄의 결정 크기는 증가하였으며 결정에 함유된 철 이온의 농도는 감소하였다. 또한 염소가스 주입속도의 증가에 따라 철 이온의 함유 농도가 감소하였다. 이러한 경향을 나타낸 주요 원인은 침출용액에 대한 염소가스의 용해량과 직접적 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 고령토의 염산 침출용액에 존재하는 염화알루미늄 성분을 고체 결정으로 석출하기 위해서는 침출용액의 용해도를 변화시켜야 한다. 침출용액에서 염화알루미늄 용해도는 용액의 염산농도가 증가하면 감소하고 염산 농도가 감소하면 염화알루미늄의 용해도는 증가한다. 따라서 침출용액의 염산농도를 증가시키기 위하여 주입한 염소가스가 침출용액의 온도 및 주입속도에 따라 용존속도 및 양에 많은 영향을 받아 침출용액의 염산농도에 변화를 주었으며 결국 이것은 염화알루미늄의 용해도 및 상대적 과포화 농도의 변화로 이어져 염화알루미늄의 결정화에 대한 영향으로 나

타난 것이다.

이 과정에서 침출용액에서 형성된 염화알루미늄의 과포화 농도의 수준에 따라 석출된 고체 결정의 크기와 결정의 표면적이 크게 영향을 받았으며 이에 따라 결정의 순도가 변한 것으로 보여진다. 즉, 결정화 공정에서 생성된 염화알루미늄 결정 입자의 갯수가 적고 크기가 커서 전체 표면적이 작을수록 철이온의 불순물이 적은 고순도의 결정입자가 얻어졌다.

여러 결정화 조건에서 형성된 결정의 모양은 모두 침상형으로 결정화 조건 변화에 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

Shank[9]가 제시한 Oxalate 적정법을 이용해 고령토 침출용액과 같이 복합 이온 용액에서도 염산농도를 정확히 측정할 수 있었다.

국내에서 산출되는 고령토는 외국산에 비해 철이온 같은 불순물이 다량 함유되어 있어 이것을 원료로 전자 산업용 고순도 알루미나 분말을 제조하려면 불순물 제거에 많은 신경을 써야한다. 현재 전자 산업용 알루미나 분말로서 요구되는 불순물의 농도 한계는 100 ppm 이내이다. 이와 같은 기준을 만족시키기 위해 기존의 공정에서는 고령토 침출용액을 유기용매(Alamin 336) 등을 이용한 철 성분을 제거 공정을 거친 후 결정화 공정을 통해 염화알루미늄 결정을 석출하게 된다.

그러나 본 연구에서 보는 바와 같이 결정화 조건에 따라 염화알루미늄의 불순물의 농도를 크게 낮출 수 있으며 간단한 세척만으로도 매우 높은 순도의 염화알루미늄 결정을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 염산 침출법에 의해 고령토로부터 고순도 알루미나 분말을 제조하는 공정을 단순화할 수 있는 큰 이점을 제공하는 것이다.

감사의 글

본 연구는 통산자원부의 공업기반기술개발 사업에 의해 연구비 지원을 받아 수행한 연구입니다.

참 고 문 헌

- [1] W.L. McCabe and J.C. Smith, Unit Operatios of Chemical Engineering, 3rd ed. (McGraw-Hill, Kogakusha, LTD, Tokyo, 1976) p. 852.
- [2] J.W. Mullin, Crystallization, 3rd ed. (Butterworth Heinemann, Oxford, 1993) p. 264.
- [3] A. Mersmann, Crystallization Technology Handbook, (Marcel Dekker, NY, 1995) 215.
- [4] 박균영외, 고순도 알루미늄 산화물 제조 기술개발 (I)-(V), 한국자원연구소, 연구보고서 (1988)-(1992).
- [5] D. Elsner, D.H. Jenkins and H.N. Sinha, Proceeding of 113th TMSiAUME Annual Meeting, LA, CA (1984) 411.
- [6] D.H. Jenkins and Sinha, Chemeca 83 The 11th Australian Chemical Engineering Conference, Brisbane, Sept (1983) 501.
- [7] K.B. Bengston, P. Chuberka, L.E. Malm, A.E. McLaughlin, R.F. Nunn and D.E. Stein, USBM (1077) OFR 18 -78.
- [8] A. Pechiney, U.S. Patent 3 862 293 (1975).
- [9] D.E. Shank, J.A. Eisle and D.J. Bauer, USBM (1981) 8595.
- [10] D.H. Jenkins and H.N. Sinha, Industrial Crystallization 84, Elsevier Science Publisher (1984) 159.
- [11] R. Frank, R. Davis and J. Villermax, Chem. Eng. Sci. 43(1) (1988) 69.
- [12] D.E. Fitchett and J.M. Tarbell, AIChE. J. 36(4) (1990) 511.
- [13] Woo-Sik Kim and J.M. Tarbell, Chem. Eng. Comm. (1996) in press.
- [14] B. Marcant and R. Davis, AIChE. J. 37(11) (1991) 1698.
- [15] J.W. Mullin and M.M. Daman, Kristal und Technik 4(4) (1973) 471.
- [16] Woo-Sik Kim and J.M. Tarbell, Chem. Eng. Comm. 120 (1993) 119.
- [17] S.T. Liu and G.H. Nancollas, J. of Collid & Interface Sci. 44(3) (1973) 422.
- [18] S.T. Liu and G.H. Nancollas, J. of Collid & Interface Sci. 52(3) (1975) 582.
- [19] C. Liteanu and H. Lingner, Reviews in Analytical Chemistry 3(2) (1976) 108.
- [20] W.H. Leung and G.H. Nancollas, J. of Crystal Growth 44 (1978) 163.
- [21] K. Saravanan and J.B. Joshi, Cana. J. of Chem. Eng. 74(1) (1996) 16.
- [22] M. Yoshida, A. Kitamura and A. Ohkawa, Cana. J. of Chem. Eng. 74(1) (1996) 31.