

1차소성 폐도자기로부터 알루미나 회수

김재용 · 서완주 · 이진수 · 박수길* · 엄명현**
충북대학교 환경공학과 · *충북대학교 공업화학과 · **천안공업대 공업화학과,

Recovery of Alumina from the First Calcined Waste Pottery

Jae-Yong Kim · Wan-Ju Seo · Jin-Su Lee · Soo-Gil Park* · Myeong-Heon Um**

Dept. of Environmental Engineering, Chungbuk National University

*Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University**

*Dept. of Industrial Chemistry, Cheonan National Tech. College***

Abstract

This study was investigated to the recovery of alumina from the first calcined waste pottery using alkaline sintering. This study was based on calcination result of a commercial α - Al_2O_3 with NaOH powder. NaAlO_2 was formed by calcination of α - Al_2O_3 with NaOH and conversion of NaAlO_2 from α - Al_2O_3 was 91.4% at calcination condition; weight ratio of NaOH/ α - Al_2O_3 1.5, 800°C, and 90min.

The first calcined waste pottery from the manufacturing procedure of H Ltd. was grinded to 170/270mesh by a ball mill and calcined over 500°C with NaOH powder. The calcined sample was dissolved in 25°C water and sodiualuminosilicate solid was formed. After filtration, the contained aluminum was leached out by dissolving sodiualuminosilicate solid in 1N HCl. We estimated the efficiency of Al extraction from waste pottery by ICP analysis and NaOH was added to the filtrate and then aluminum compound was precipitated with $\text{Al}(\text{OH})_3$ and recovered.

The investigation was carried out with the variables; the calcination temperature(500~900°C), the calcination time(30~90min), and the weight ratio of NaOH/waste pottery(0.5~1.5). The treatment efficiency of the waste pottery and the recovery of Al as 97.9%, 91.9% were obtained under the optimum conditions as followed; the weight ratio of NaOH/waste pottery was 1.5 and the calcination conditions were 900°C and 60min.

Key word: waste pottery, alumina, alkaline sintering, sodium hydroxide, recovery

I. 서 론

알루미나란 Al_2O_3 형태의 산화알루미늄을 말하며

포괄적으로 γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , gibbsite, bayerite, boehmite, diaspore 등을 포함한다.^{1)~5)} 알루미늄은 지구표면을 구성하는 원소들 중 세번째로 많은 원

소로서 지각의 8%를 차지하는 풍부한 물질이며 양적으로 지구상에 존재하는 가장 중요한 비철금속이다.⁶⁾ 알루미늄은 SiO₂, Na₂O, K₂O, FeO, F₂O₃, CaO, TiO₂ 등과 함께 aluminum oxide, aluminum hydroxide의 형태로 존재하며 anorthosite (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂), orthoclase(K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂), cryolite(Na₃AlF₆), clay[montmorillonite(Al₂O₃ · 4SiO₂ · H₂O), kaolinite(Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O)], mica, bauxite, laterite, alunite(37% Al₂O₃), dawsonite(35% Al₂O₃), coal 등의 광물 및 fly ash, 폐도자기, 정수장 슬러지 등의 폐기물에 많이 함유되어 있다.^{6)~8)} 알루미늄은 녹는점이 약 2000°C로서 비교적 높고 내식성, 내마모성, 연성, 가공성이 우수할 뿐 아니라 비중이 비교적 작고 전기 절연성, 열전도성이 뛰어나 건축자재, 내화재료, 연마재료, MMC의 강도 보강을 위한 첨가제, ceramic재료, 자동차 엔진부품, LCD 재료, 비정질 섬유, 첨단소재 등으로서 많이 사용되고 있는 매우 유용한 금속재료이다.^{5), 9), 10)}

알루미늄은 지구상에 풍부하게 존재하고 있음에도 불구하고, 현재의 공업적인 알루미늄 생산은 전적으로 bauxite를 원료로 한 Bayer process^{4), 6), 10)}에 의해 raw bauxite로부터 SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 등의 불순물을 제거함으로써 제조되고 있다. 그 이유는 bauxite는 α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃에 비해 산이나 알칼리에 용출이 잘되는 gibbsite, boehmite 등의 aluminum hydroxide를 많이 함유하고 있고 알루미늄의 추출 및 분리에 방해 작용을 하는 물질인 SiO₂ 함량이 매우 적기 때문이다. 1997년 현재 Bayer process에 의한 전 세계적 알루미늄 생산량은 43.4 million ton에 이르고 있으며 이중 85~90%는 Hall-Heroult process에 의해 Aluminum metal 제조에 사용되고 있다. 최근 10년간 전 세계적인 알루미늄 생산량은 다음의 Table 1.^{5), 11), 12)}과 같다.

Bauxite의 전세계 매장량은 저품위 bauxite를

Table 1. World alumina production(million tons)

1987년	1989년	1990년	1992년	1993년	1995년	1997년
34.5	38.9	40.1	41.5	42.7	42.8	43.4

포함하여 55~75billion tons 정도로 추정되고 있으며 1997년 전세계 bauxite mine production은 123million ton이었다. 최근의 bauxite 생산량을 고려할 때 향후 200년 이내에는 bauxite가 고갈되지 않을 것으로 여겨지나 고순도 알루미늄 생산에 사용될 수 있는 고품위 bauxite의 매장량은 전체 매장량에 비해 훨씬 적은 형편이고 주로 적도 지방에 편재되어 있으며 인건비 및 운송비 문제로 인하여 bauxite의 수급현황이 점차 나빠지고 있다는 측면에서 알루미늄의 최대 생산국이자 bauxite의 최대 수입국인 미국을 중심으로 non-bauxite 광물로부터 알루미늄 resource를 찾기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 특히 우리나라의 경우 알루미늄 생산을 위한 원료인 bauxite를 전량 수입에 의존하고 있는 실정이어서 bauxite 대체 광물로부터 고순도의 알루미늄을 제조하기 위한 연구가 절실히 필요하다 하겠다.

도자기 제조과정에서 파쇄되어지는 도자기 편류는 25~30%의 Al₂O₃와 60~70%의 SiO₂를 함유하고 Fe, K, Ca 등의 불순물을 거의 함유하지 않은 고품위 알루미늄 자원임에도 불구하고, 도자기 원료로의 재사용이 어렵고 현재로서는 특별한 용도가 없어 폐기물로만 취급될뿐 자원화를 위한 연구는 극히 저조하다. Bauxite의 수입가격이 \$24~27/ton(1998년 미국 기준)^{11),12)}인 점을 감안한다면 폐도자기로부터 알루미늄을 회수하여 알루미늄 자원으로 활용함으로써 폐기물 처리와 동시에 자원화 할 수 있는 기술 개발에 대한 연구가 요구된다. 따라서 본 연구에서는 도자기 편류를 알루미늄 자원으로 활용하기 위한 방안을 모색하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서는 (주)H의 도자기 제조공정에서 발생하는 1차 소성 폐도자기를 채취하여 ball-mill로 분쇄하고 170/270mesh로 체분리 한 후 105°C에서 24시간 건조시킨 것을 알루미늄 추출원료로 사용하였다. 폐도자기를 ICP(Inductively Coupled Plasma, Lap 8440, Labtam Co.)로 분석하여 화학조성을 Table 2.에 나타냈다.

Table 2. Chemical composition of first calcined waste pottery under 170/270mesh (weight%)

Com.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃
(%)	67.9	25.8	1.86	0.71	0.57	0.32	0.23

폐도자기 및 시판용 α-Al₂O₃(순도 99.5%)를 furnace에 넣어 대기압 공기 분위기에서 800℃ 1시간 소성하여 중량감량을 측정한 결과 색 변화 등의 육안상의 변화는 전혀 없고 폐도자기와 α-Al₂O₃는 각각 중량이 0.25%, 0.15% 감소했다. 따라서 폐도자기에 함유되어 있는 알루미늄은 대부분 α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃로 존재하며 gibbsite, bayerite, boehmite 등은 거의 존재하지 않음을 알 수 있다.

2. 폐도자기와 가성소다의 소결반응

도자기 제조 공정 중 700~900℃의 온도에서의 1차 소성공정 후 발생하는 폐도자기에는 25~30%의 알루미늄이 함유되어 있고 대부분 내산성 및 내알칼리성이 뛰어난 γ-Al₂O₃, α-Al₂O₃등의 oxide 형태로 존재하므로 가성소다와 함께 혼합하여 소성하는 것이 가장 효과적인 방법중의 하나이다.

NaOH는 318℃에서 용융되고 폐도자기 내의 실리카 및 알루미늄은 NaOH melt 속에서 분해되어 빠르게 반응하고 NaAlO₂ 및 Al(OH)₃를 생성하며 반응은 다음과 같다.

- ① Al₂O₃ + 2NaOH → 2NaAlO₂ + H₂O
- ② NaAlO₂ + 2H₂O → Al(OH)₃ + NaOH
- ③ Al₂O₃ + 6NaOH → 2Al(OH)₃ + 3Na₂O
- ④ Na₂O + H₂O → 2NaOH
- ⑤ SiO₂ + 2NaOH → Na₂SiO₃ + H₂O
- ⑥ 2SiO₂ + 2NaOH → Na₂Si₂O₅ + H₂O
- ⑦ 2Al(OH)₃ → Al₂O₃ + 3H₂O
- ⑧ NaAlO₂(s) + Na₂SiO₃(s) + H₂O(g) → NaAlSiO₄(s) + 2NaOH(l)
- ⑨ NaAlO₂(s) + Na₂Si₂O₅(s) + H₂O(g) → NaAlSi₂O₆(s) + 2NaOH(l)

폐도자기와 가성소다의 소결반응은 Al₂O₃와 가성소다의 순환반응과 SiO₂와 가성소다의 반응이 복합된 형태로 구성된다. 반응 ①~⑨를 Fig. 1에 도식화했다. 또한 소결온도에 따른 반응의 경향성을 예측하기 위해 다음의 열역학적 기초식③, ④ 및 Langes handbook of chemistry, Perrys chemical engineers handbook, CRC handbook of chemistry and physics 등의 자료를 이용하여 반응 ①~⑥의 온도에 따른 Gibbs free energy의 변화를 Fig. 2에 나타냈다.

Fig 1.에서, '-NaOH'는 NaOH가 소모되는 것을 의미하고, '+NaOH'는 NaOH가 생성되는 것을 나타낸다.

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^\circ / RT)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p dT \dots\dots\dots \text{③}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{\Delta G_{298}^\circ}{298} - \int_{298}^T \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2} \dots\dots\dots \text{④}$$

폐도자기와 가성소다를 중량비 1:1.5로 혼합하여 알칼리 소결반응에 있어서 중량 변화를 N₂ 분위기에서 TGA(SDT2960, TA Instrument)로 분석했으

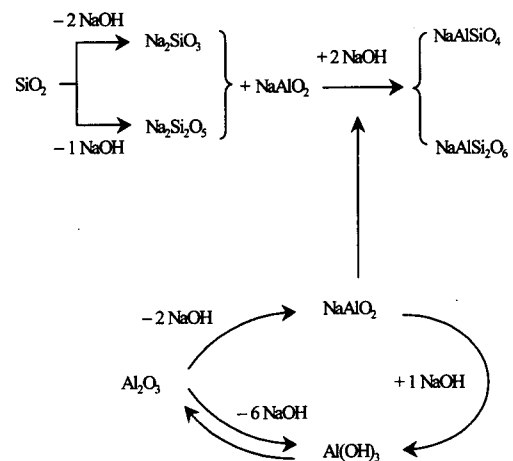


Fig. 1. Reaction cycle of waste pottery with NaOH.

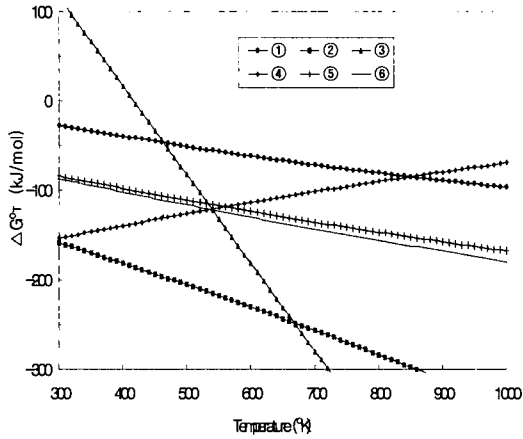


Fig 2. Standard Gibbs free energy changes.

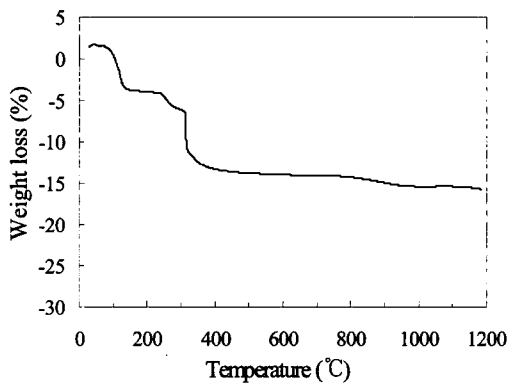


Fig 3. TGA curve of alkaline sintering between waste pottery and NaOH .

며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. TGA 분석 조건은 승온범위 25~1200°C, 승온률 10°C/min, N₂ 100 ml/min, 혼합시료의 초기 질량은 각각 7.0342 mg으로 하였다. Fig 3.에서 폐도자기와 가성소다의 반응에 의해 300°C에서 급격한 중량감량이 발생하는 것을 볼 수 있는데 이는 가성소다의 melting point인 300°C 이상의 온도에서 폐도자기에 함유되어 있는 SiO₂ 및 Al₂O₃가 가성소다 melt 속에서 결정구조가 빠르게 분해되어 Na₂SiO₃, NaAlO₂를 형성하면서 부산되는 H₂O가 탈기되기 때문이다.

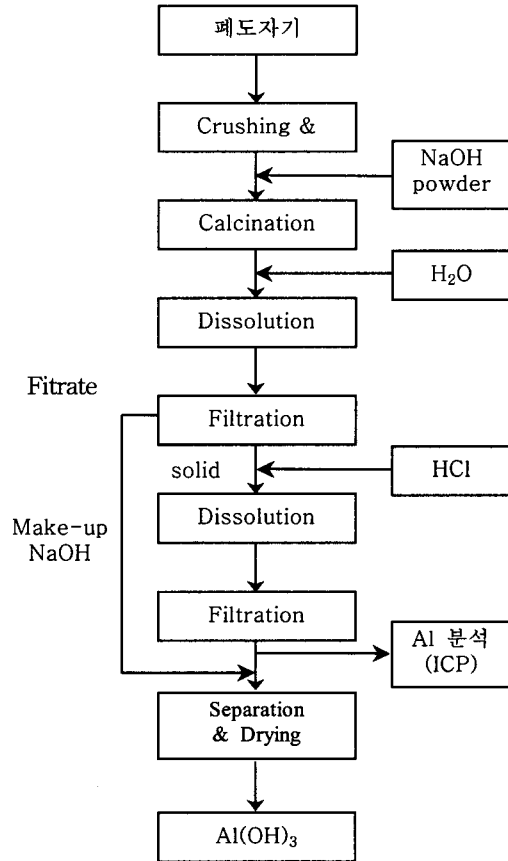


Fig 4. Flow diagram of recovering aluminum from the first calcined waste pottery.

3. 실험방법

본 연구에서는 H도자기(주) 청주공장에서 발생하는 도자기 편류를 채취하여 170/270mesh로 체분리한 후 가성소다 분말과 혼합하여 500~900°C에서 소결하고 증류수에 용해하여 생성된 고형물(aluminosilicate solid)을 1N HCl에 용해시켰다. 진공여과하여 용액 중에 Al 농도를 ICP로 분석함으로써 알루미늄 추출률을 계산했다. 또한 반응공정 후 폐도자기 잔류물의 질량을 측정하여 폐도자기 처리율을 계산했다. 실험의 flow diagram을 Fig 4.에 나타냈다.

III. 결과 및 고찰

폐도자기로부터 알루미늄을 추출하기 위한 본

연구는 순도 99.5%의 시판용 α - Al_2O_3 (Junsei Chemical Co., Ltd.)와 가성소다의 소결반응에 있어서 반응조건(혼합비, 온도, 시간)에 따른 영향을 고찰하고 그 결과를 바탕으로 하여 수행되었다. α - Al_2O_3 와 NaOH의 소결반응 후 XRD 분석결과 반응 생성물은 NaAlO_2 임을 알 수 있었고, NaOH/ α - Al_2O_3 weight ratio 1.5, 800°C, 90min에서 NaAlO_2 로의 전환율은 91.4%를 나타냈다.

170/270mesh 폐도자기를 가성소다 분말과 혼합한 후 알칼리 소결반응을 실행하였고 혼합비(가성소다/폐도자기 무게비), 소결온도, 소결시간에 따른 영향을 검토하였다. 알루미늄 추출률을 Fig. 5, 폐도자기 처리율을 Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 5 및 Fig. 6에서 폐도자기와 NaOH의 소결반응에 의한 Al 추출물 및 폐도자기 처리율은 NaOH/폐도자기 1.5, 900°C, 60min에서 최대를 나타냈으며 각각 91.9%, 97.9% 임을 알 수 있다.

Fig 4에서 소결 온도 및 혼합비가 증가할수록 폐도자기로부터 알루미늄 추출률은 크게 증가하는 결과를 보이고 있으나 소결 시간에 따른 추출률의 변화폭은 10% 내외로서 비교적 그 영향이 작은 것으로 보인다. 소결온도가 낮은 경우에는 소결 시간이 길수록 추출률이 증가하지만, 소결 온도 900°C의 경우 혼합비 0.5, 1.0, 1.5에서 모두 소결시간 60분에서 최대치를 나타내고 90분에서는 추출률이 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다.

폐도자기에 함유된 Al_2O_3 가 NaOH와 반응하여 NaAlO_2 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 생성되고 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 다시 공기 중의 산소 및 알칼리 소결반응으로 생성되는 H_2O 와 반응하여 다시 γ - Al_2O_3 를 생성하게 되는데 소결온도가 900°C 정도로 높을 경우 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 γ - Al_2O_3 이 생성되는 반응이 빠르게 진행되고 γ - Al_2O_3 중 일부는 α - Al_2O_3 로 전환된다. 소결 온도를 900°C로하고 소결 시간을 30분에서 60분으로 증가시킬 때에는 Al_2O_3 로부터 NaAlO_2 로의 전환율이 증가하여 알루미늄 추출률이 증가하지만, 소결 시간을 90분으로 하면 소결시간이 길어짐에 따라 NaAlO_2 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 다시 γ - Al_2O_3 및 α - Al_2O_3 의 생성량이 점차로 증가하기 때문에 알루미늄의 추출률은 오히려 감소하게 되는 것이다.

폐도자기와 NaOH의 반응 메커니즘을 찾기 위

해서는 다음의 몇몇 반응식을 고찰할 필요가 있다.

- ① $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NaAlO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- ② $\text{NaAlO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{NaOH}(\text{l})$
- ③ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{NaOH}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$
- ④ $2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- ⑤ $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- ⑥ $\text{NaAlO}_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{NaAlSiO}_4(\text{s}) + 2\text{NaOH}(\text{l})$

본실험의 전단계로서 진행된 α - Al_2O_3 와 NaOH의 소결반응으로부터 주 생성물은 NaAlO_2 이었으므로 반응①이 ②, ③ 보다 반응속도가 빠름을 예측할 수 있다. Fig. 5, 6에서 대체적으로 폐도자기의 처리율이 알루미늄 추출률 보다 높은 것으로부터 NaAlO_2 의 생성속도 보다 Na_2SiO_3 의 생성 속도가 더 빠르다고 볼 수 있다. 반응식 ⑥에서 NaAlO_2 는 Na_2SiO_3 와 반응하여 NaAlSiO_4 를 생성하므로 반응 ⑥의 속도가 반응① 보다 빠르다면 생성되는 NaAlO_2 가 즉시 Na_2SiO_3 와 반응하여 NaAlSiO_4 를 생성할 것이므로 반응 시간을 길게 할수록 NaAlSiO_4 의 생성량은 증가하게 되고 HCl에 의한 알루미늄 추출률은 선형적으로 증가하게 될 것이다. 그러나 실험결과 반응시간 60분 이상에서 추출률은 감소하는 경향을 나타내므로 ⑥의 반응속도는 ①보다 빠르지 않음을 예측할 수 있다. 따라서 반응 시간을 필요 이상으로 길게 하면 $\text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ 를 생성하게 되므로 반응 효율을 저해할 수 있으며, 또한 반응 온도가 높을수록 반응③에서 ΔG 값이 감소하므로(119kJ/mol at 298K, 16.5kJ/mol at 400K, -182kJ/mol at 600K, -377kJ/mol at 800K, -569kJ/mol at 1000K) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 생성하는 반응속도가 증가하게 되어 필요 이상의 NaOH를 소모하게 되고 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 다시 Al_2O_3 로 전환되므로 반응 온도를 높게 할 경우에는 반응 시간을 잘 조절해야 효율을 최적화시킬 수 있다.

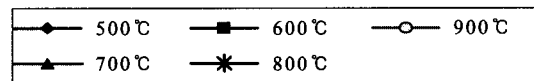
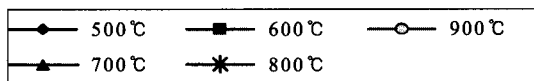
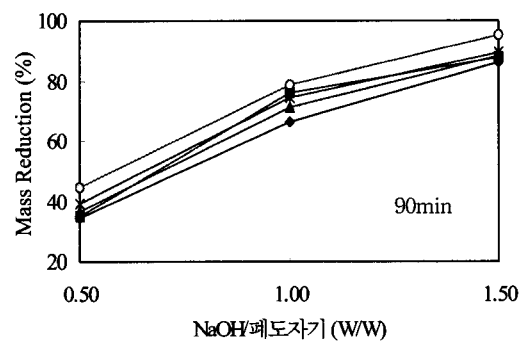
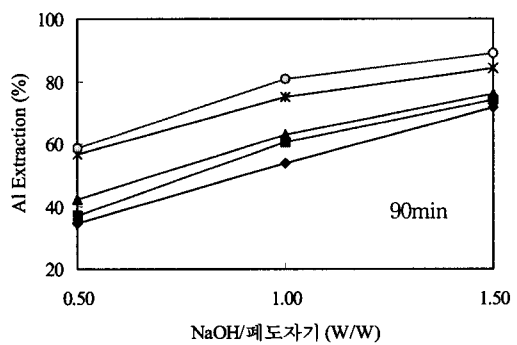
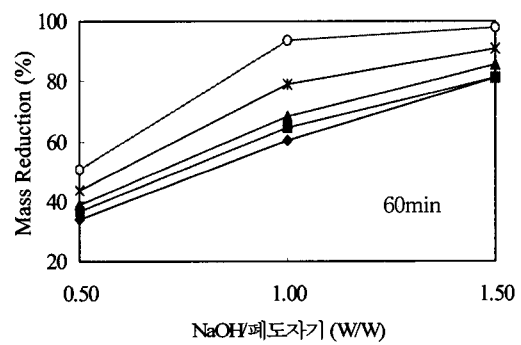
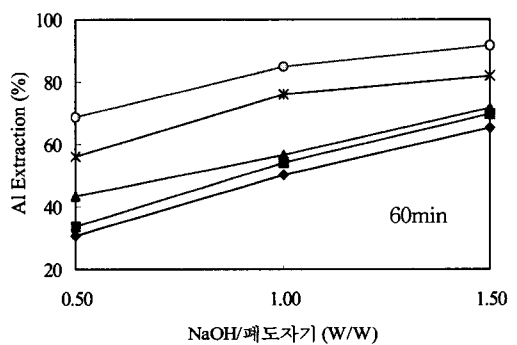
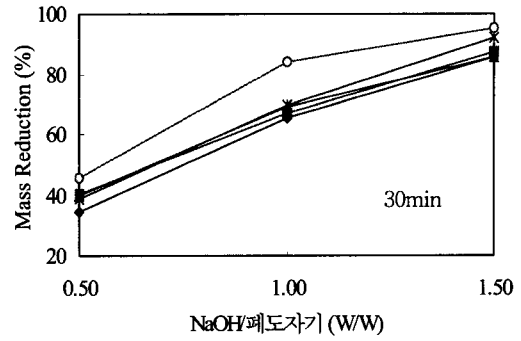
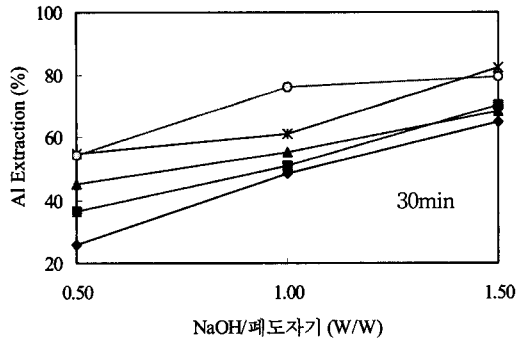


Fig 5. Alumina extraction according to NaOH/waste pottery, sintering temperature and time.

Fig 6. Mass reduction of waste pottery in Al extraction process by alkaline sintering.

IV. 결론

1. 폐도자기와 NaOH의 소결 반응에 의한 Al 추출률 및 폐도자기 처리율은 NaOH/폐도자기 1.5, 900°C, 60min에서 최대를 나타냈으며 각각 91.9

- %, 97.9% 였다.
2. 경제성을 고려할 경우 NaOH/폐도자기 1.0, 800°C, 60min이 가장 적절할 것으로 생각된다.
 3. 폐도자기 처리율 및 폐도자기로부터 알루미늄 추출률은 폐도자기와 NaOH의 혼합비 및 소결 온도에 가장 큰 영향을 받는다.

4. 폐도자기처리율은 Al_2O_3 의 반응 전화율과 SiO_2 의 반응 전화율의 합에 비례하며 Al의 추출률이 증가할수록 폐도자기 처리율로 함께 증가하는 경향을 보인다.
5. 본 연구결과 $\alpha-Al_2O_3$ 및 SiO_2 를 함유하는 다른 광물에도 충분히 적용할 수 있을 것으로 보인다.
6. 본 연구에 사용된 방법은 오염물 발생이 없고 반응 후 남은 폐도자기 잔류물이 거의 없는 장점이 있다.

사 사

본 연구는 1998년도 충북대학교 발전기금재단 일반학술과제 연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Annual Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 67, No.5, 1988
2. Annual Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 68, No.5, 1989
3. Annual Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 71, No.5, 1992
4. Annual Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 74, No.6, 1995
5. Annual Minerals Review, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 75, No.6, 1996
6. K. H. Büchel, Industrial Inorganic Chemistry, VCH Inc., 247-254, 1988
7. Karl A. Smith, Steven C. Riemer, Carbochlorination of Aluminum from Non-Bauxite Sources, Journal of Metals, September, 1982
8. G. Bombara and R. Tanzi, Prospects for Carbochlorination in Aluminum Recovery from Italian Leucitites, Journal of Metals, January, 1984
9. 김재용 · 김재환, 폐도자기의 황산화반응에 의한 $\alpha-Al_2O_3$ 의 제조, 대한환경공학회지, Vol. 16, No. 7, pp. 819~828, 1994
10. 전병진, 염화암모늄을 이용한 정수장 슬러지로 부터 알루미나 회수, 충북대학교 공학석사학위 논문, 1998
11. Bauxite and Alumina, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, January, 1998
12. Bauxite and Alumina, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, January, 1999