

고령토로부터 거짓무른알루미늄석의 제조

류동혁, 박철민

거짓무른알루미늄석($\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.08\sim 0.62$)은 약간 무질서한 결정구조를 이루고 있으며 분자채측매합성에서 알루미늄원료로, 측매 및 측매담체로 리용되는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 합성의 원료로 쓰인다.

한편 고령토에는 Al_2O_3 이 35~50%, SiO_2 이 40~45%, 기타 Fe, Na, K, Mg, Ca 등이 들어있는데 이것을 일정하게 처리하면 분자채합성에 직접 리용하거나 폴리염화알루미늄을 합성하여 침전제로 리용할수 있다.[1-4]

이로부터 우리는 고령토로부터 알루미늄의 침출조건과 거짓무른알루미늄석합성에서 결정화도에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 연구하였다.

실험 방법

실험에서는 수과분리, 건조를 진행하여 얻은 고령토를 리용하였다. 실험에서 리용한 고령토의 화학조성은 다음과 같다.

Al_2O_3 38.12%, SiO_2 45.23%, Fe_2O_3 1.56%, CaO 0.13%, MgO 0.14%, Na_2O 0.12%, K_2O 0.87%, 작열감량 13.83%

고령토로부터 거짓무른알루미늄석을 얻기 위한 과정은 다음과 같다.

열처리 → 산침출 → NaAlO_2 합성 → 거짓무른알루미늄석합성

구체적인 실험방법은 다음과 같다.

먼저 고령토를 100~200 μm 크기로 분쇄한다. 일정한 량의 고령토를 취하여 750℃에서 3h동안 소성한다. 소성과정에 고령토속의 알루미늄노규산염형태로 존재하는 산화알루미늄이 무정형구조로 넘어가면서 산침출되기 쉬운 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 형으로 된다.

다음 시료 30g을 취하여 환류랭각기와 자석교반기, 온도계가 설치된 플라스크에 넣고 염산(20%)을 일정한 비율로 넣은 다음 가열침출한다.

침출이 끝나면 리과하여 누른색의 침출액을 얻는다. 리과과정에 SiO_2 이 제거된다.

EDTA적정법으로 침출액중 Al의 농도를 측정하고 침출률을 결정한다.

용액을 잘 저어주면서 가성소다용액을 천천히 첨가하여 pH를 11~12로 맞춘다. 이때 Fe를 비롯한 중금속들이 침전된다. 일정한 시간동안 방치하였다가 리과하여 무색투명한 용액을 얻는다. 이때 얻어진 용액은 NaAlO_2 용액이며 여기에 K, Ca, Mg 등이 불순물로 들어있다.

자석교반기가 설치된 플라스크에 증류수를 일정한 량 넣고 가열한다. 설정한 반응온도와 pH를 보장하면서 20% 질산과 우에서 얻은 용액을 동시에 천천히 적하한다. 적하가 끝나면 계속 가열교반하면서 2h동안 숙성시킨다. 얻어진 흰색의 침전물을 Cl^- 이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척한다. 세척과정에 K, Ca, Mg 등 불순물이 제거된다.

120℃에서 3h 건조하여 목적인 생성물을 얻는다.

이 생성물에 대하여 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)에서 X선회절분석을 진행하여 결정상태를 분석한다.

실험결과 및 고찰

1) 고령토로부터 알루미늄의 침출

고액비의 영향 침출온도 90℃, 침출시간 4h인 조건에서 고령토와 20% HCl의 질량비를 1:3~1:6사이에서 변화시키면서 알루미늄의 침출률변화를 고찰하였다.(그림 1)

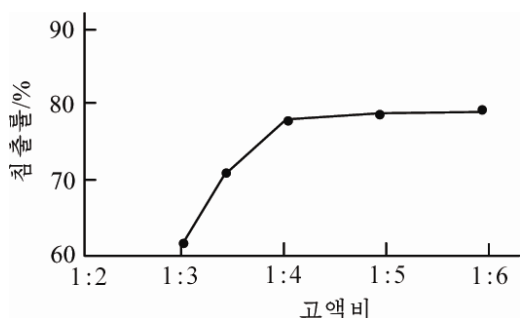


그림 1. 고액비에 따르는 침출률변화

그림 1에서 보는바와 같이 고액비가 증가함에 따라 알루미늄의 침출률은 높아지다가 1:4이상부터는 78~79%정도로 거의 변하지 않는다. 이로부터 고령토와 20% HCl의 비를 1:4로 정하였다.

침출온도의 영향 고령토와 20% HCl의 비 1:4, 침출시간 4h인 조건에서 침출온도를 60~100℃에서 변화시키면서 침출온도에 따르는 침출률변화를 고찰하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 침출온도가 높아짐에 따라 침출률은 높아지며 90℃이상에서는 78~79%정도로 거의 변하지 않는다. 이로부터 침출온도를 90~100℃로 정하였다.

침출시간의 영향 고액비 1:4, 침출온도 90℃인 조건에서 침출시간에 따르는 침출률변화를 고찰하였다.(그림 3)

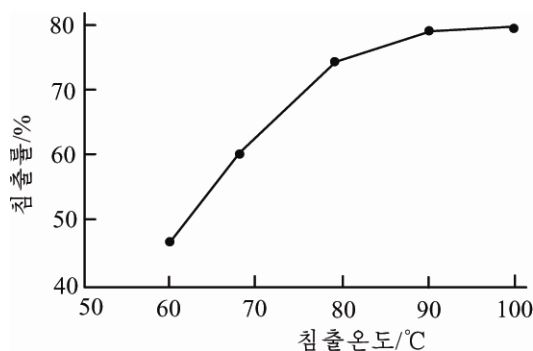


그림 2. 침출온도에 따르는 침출률변화

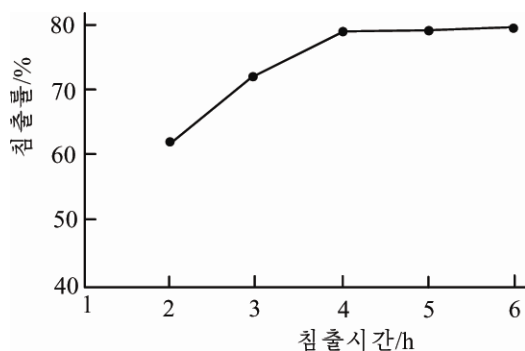


그림 3. 침출시간에 따르는 침출률변화

그림 3에서 보는바와 같이 침출시간이 길어짐에 따라 침출률은 높아지다가 4h이상에서는 78~79%정도로 거의 변하지 않았다. 이로부터 침출시간을 4h으로 정하였다.

2) 거짓무른알루미늄옥석의 합성

pH의 영향 NaAlO₂용액의 적하속도를 10mL/min으로 유지하고 20% 질산의 적하속도를 조절하여 반응계의 pH를 일정하게 유지하였다. 반응온도는 70℃, 교반속도는 600r/min으로 보장하였다. 계의 pH를 5~10까지 변화시킬 때 각이한 pH조건에서 얻어진 수산화알루미늄에 대한 XRD분석을 진행하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 각이한 pH에서 얻어지는 수산화알루미늄의 상에서는 뚜렷한 차이가 있다.

pH가 6이하에서는 거짓무른알루미늄옥석의 특성봉우리가 약하게 나타나고 봉우리가

넓다. 이것은 얻어진 생성물의 결정화도가 낮다는것을 의미한다. 특히 pH 5에서는 뚜렷한 특성봉우리를 찾아보기 힘들다. 이것은 무정형의 수산화알루미늄이 대부분 얻어졌다는것을 의미한다. pH가 7이상일 때에는 $2\theta=13.97, 27.53, 37.88, 48.68^\circ$ 에서 뚜렷한 특성봉우리가 나타났는데 이것은 전형적인 거짓무른알루미늄옥석의 특성봉우리이다. pH 8에서 얻어진 봉우리는 세기가 크고 폭은 좁다. 이것은 결정화도가 매우 높고 결정립자의 크기가 고르롭다는것을 의미한다.

pH가 9이상일 때에는 4개의 거짓무른알루미늄옥석의 특성봉우리외에 $2\theta=18.59, 20.33^\circ$ 에서 2개의 특성봉우리가 더 나타나는데 이것은 수산화알루미늄3수화물에 해당하는 특성봉우리이다. pH가 커질수록 이 봉우리의 세기는 더욱 커진다.

이것은 pH가 낮을(6이하) 때에는 무정형수산화알루미늄의 생성이 위주로 진행되고 pH가 높을(9이상) 때에는 거짓무른알루미늄옥석의 생성과 함께 수산화알루미늄3수화물의 생성도 일어난다는것을 의미한다.

보통 촉매원료로 리용하는 거짓무른알루미늄옥석에서 수산화알루미늄3수화물의 함량이 5%이상이면 촉매원료로 리용할수 없다고 볼 때 3수화물의 생성을 될수록 억제하여야 한다. 이로부터 반응에서 계의 pH를 7~8로 보장하는것이 적당하다고 볼수 있다.

반응온도의 영향 반응계의 pH를 7로, 교반속도를 600r/min으로 보장하면서 50~80°C의 각이한 반응온도에서 얻은 거짓무른알루미늄옥석의 XRD도형은 그림 5와 같다.

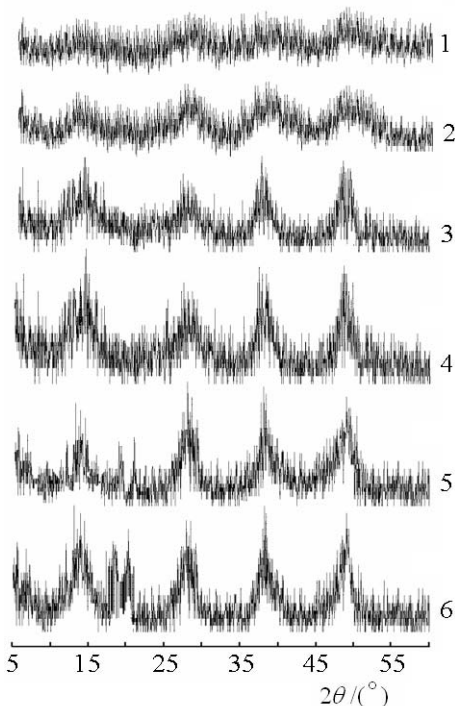


그림 4. 각이한 pH에서 거짓무른
알루미늄옥석의 XRD도형
1-6은 pH가 각각 5, 6, 7, 8, 9, 10인 경우

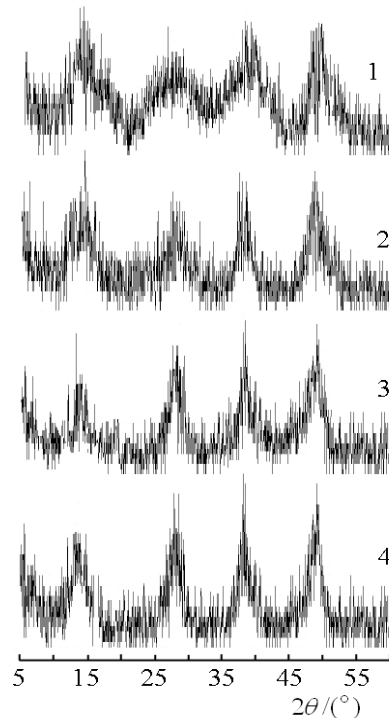


그림 5. 각이한 반응온도에서 얻은 거짓무른
알루미늄옥석의 XRD도형
1-4는 온도가 각각 50, 60, 70, 80°C인 경우

그림 5에서 보는바와 같이 각이한 반응온도에서 얻은 물질에서 거짓무른알루미늄옥석의 특성봉우리들이 모두 나타나는데 온도가 높을수록 봉우리의 폭이 좁아지고 예리해

진다. 이것은 얻어지는 결정의 크기가 온도가 높아짐에 따라 커지고 결정화도가 높아진다는것을 의미한다. 반응온도 70°C이상부터는 큰 변화가 없었다. 이로부터 반응온도를 70°C로 정하는것이 적당하다고 볼수 있다.

맺 는 말

고령토로부터 알루미늄의 침출조건과 거짓무른알루미늄석의 합성에서 결정화도에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하였다. 고령토로부터 알루미늄의 침출조건은 고령토 : 20% 염산=1 : 4, 침출온도 90°C, 침출시간 4h이며 이때 침출률은 78~79%였다. pH 7~8, 반응온도 70°C에서 결정화도가 높고 순수한 거짓무른알루미늄석이 얻어졌다.

참 고 문 헌

- [1] R. Bessa et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 245, 64, 2017.
- [2] P. Alaba et al.; Advanced Powder Technology, 28, 5, 1, 2017.
- [3] Ning Li et al.; Applied Clay Science, 144, 150, 2017.
- [4] 徐树英 等; 非金属矿, 36, 6, 49, 2013.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

Preparation of Pseudo-Boehmite from Kaolin

Ryu Tong Hyok, Pak Chol Min

The effect of several factors on the leaching conditions of aluminum from kaolin and the crystallinity of pseudo-boehmite in the gelation reaction was investigated. The leaching rate was 78~79% when aluminium was leached for 4 hours under the conditions of kaolin : 20% hydrochloric acid 1 : 4 and the temperature 90°C. When pH is 7~8 and the temperature is over 70°C, the crystallinity is high and the pure pseudo-boehmite is prepared.

Keywords: kaolin, pseudo-boehmite