

Alunite로부터 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 합성

이철태 · 김영안 · 엄명현 · 유영홍*

단국대학교 공과대학 화학공학과

*고려대학교 공과대학 화학공학과

(1990년 2월 13일 접수, 1990년 6월 14일 채택)

Synthesis of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ from the Alunite

C.T. Lee, Y.A. Kim, M.H. Um and Y.H. Ryoo*

Department of Chemical Engineering, Dankook University

*Department of Chemical Engineering, Korea University

(Received 13 February 1990; accepted 14 June 1990)

요 약

Alunite를 분해 침출시킴으로써 용출된 Al성분과 석고를 이용하여 공침법에 의해 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하는 새로운 공정을 조사하였다. 합성된 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 공침물인 $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 1000°C 에서 소성함으로써 얻어지며, 이 공침물 $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 pH : 7.5의 조성하에서 정량적으로 공침되었다. 얻어진 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 고균질도를 유지하였으며 내화도 SK 35의 성능을 나타내었다.

Abstract—This study was carried out to find a new process for the production of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ from the Al containing solution which was obtained from domestic alunite and gypsum by the co-precipitation method.

Synthetic $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ could be produced by calcining the co-precipitate $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ at 1000°C and the pH for co-precipitation of $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ was 7.5.

Synthetic $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ from this study had good homogeneity and refractoriness of this material was SK 35.

1. 서 론

Calcium alunite를 주성분으로 하는 alunina cement는 내화성, 속경성, 내화학적 등의 특성을 가지고 있으며 이들 중 특히 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 내 spalling성 및 내식성 등이 우수한 부정형 내화물의 일종으로 고내화도용 알루미늄 시멘트이다[1, 2].

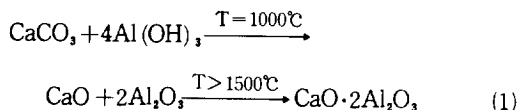
이의 제조방법에 있어서는 각 나라마다 약간씩의 상이한 제조공정들[3, 4]을 채택하고 있으나 원료면에서는 alumina의 원으로서 거의 모두 bauxite를 사용하고 있다. 그러나 이 bauxite의 매장이 편재되어 있을

뿐 아니라 부존량이 적은 까닭에 aluminum 원료공급을 위해 비 bauxite계의 함알루미늄 광물을 이용하는 것이 세계적인 추세이다[5]. 우리나라의 경우도 bauxite 광은 전혀 산출되고 있지 않으나 alunite와 kaoline 등의 aluminum의 자원이 부존되어 있으므로 이들로부터 alumina cement를 제조하기 위한 수 편의 연구[6-8]가 발표된 바 있다. 그러나 아직 공업화에 이르지 못하고 있으며 더욱이 alunite는 아무런 활용방안도 마련되지 못한 채 방치되고 있어 이들 부존자원의 활용을 위한 방안은 많은 연구자의 관심의 대상이 되고 있다. 저자들도 이러한 연구의 일환으로서, alunite를 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

로써 황산화시켜 alunite로부터 Al 및 K성분의 추출을 위한 alunite의 황산화반응[9] 및 그 기초연구로서 Al_2O_3 의 황산화[10]반응 과정을 조사한 바 있다. 따라서 본 연구는 앞서의 이러한 연구의 결과에 따라 alunite로부터 용출된 Al성분을 이용하여 공침법[11]에 의해 alumina cement의 주요성분인 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 를 제조할 수 있는 합성조건을 조사함으로써 alumina cement의 제조에 국내 부존의 미활용 자원 alunite를 이용할 수 있는 새로운 공정개발의 기초자료를 얻고자 한다.

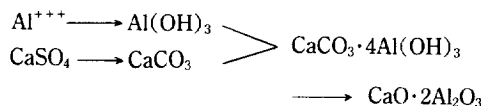
2. 이론적 고찰

Alumina cement인 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 를 제조하는 기존의 방법인 소성법 또는 용융법은 $CaCO_3$ 와 $Al(OH)_3$ 를 양론비로 잘 혼합하여 이를 소성 또는 용융시키므로 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 를 얻는다.

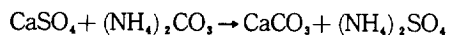


그러나 소성법은 소성온도 범위가 좁아 미반응 물질이 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 에 잔존하거나 용융법의 경우 $1500^\circ C$ 이상의 고온이 요구되고 최종제품의 혼합도와 균질성에 문제점을 가지고 있는 까닭에 이의 해결을 위한 방법으로 공침법이 제안되었다.

본 연구에서도 이러한 공침법으로 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 를 제조코자 하며 단지 그 원료공급에 있어 Al_2O_3 의 원료로서는 alunite로부터 추출된 Al성분을 이용하고 CaO 원료로서는 거의 이용가치가 없는 공업부산물 석고($CaSO_4$)를 이용하는 새로운 공정을 찾고자 하는 것이다. 그러므로 본 이론적 고찰에서는 $CaCO_3$ 대신 $CaSO_4$ 가 사용되므로 시료용액 내에서 $CaSO_4$ 로부터 $CaCO_3$ 의 생성반응과 이 생성된 $CaCO_3$ 가 소성 후 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 가 될 수 있도록 $Al(OH)_3$ 와 정량적으로 공침될 수 있는지 또는 이러한 반응이 생성가능한 기타 물질의 생성여부가 검토되어야 할 것이다.

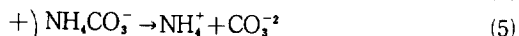
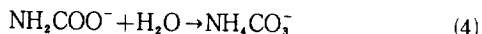
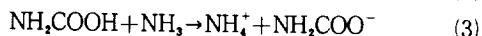
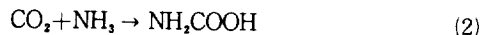


$CaSO_4$ 로부터 $CaCO_3$ 의 생성은 중탄산 암모늄에 의한 복분해 반응으로 진행된다[12].



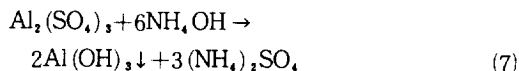
그러나 이 반응은 Al을 함유한 시료용액내에서 진

행되어야 하며 결과적으로 이러한 반응이 진행되기 위해서는 먼저 Al 함유 시료용액 중에서 $(NH_4)_2CO_3$ 의 생성이 이루어져야 할 것이다. $(NH_4)_2CO_3$ 의 생성은 CO_2 가 포화된 수용액에 NH_3 가스를 도입하므로써 이루어지며 그 반응기구는 Faurholt와 Pinsent[13]에 의해 다음과 같이 제안되었다.



즉 이러한 반응들이 Al 함유시료 내에서 이루어져야 하므로 Al 함유시료 내의 어떤 성분도 이의 생성에 영향을 주지 말아야 할 것이다.

본 연구에 사용되는 Al 함유시료용액은 전보[14]의 연구결과에 따라 alunite를 $(NH_4)_2SO_4$ 로 황산화 분해 시킴으로 얻어지는 용액으로 주된 성분은 Al^{+++} , SO_4^{--} , NH_4^+ 이며 K^+ , Fe^{++} , Fe^{+++} 들도 존재한다. 실제 용액 속에 다량 존재하는 성분은 NH_4^+ 와 SO_4^{--} 로서 NH_4^+ 는 $(NH_4)_2CO_3$ 의 생성을 유리하게 할 것이며 SO_4^{--} 는 $(NH_4)_2CO_3$ 에 의해 분해되는 $CaSO_4$ 에서 생성될 수 있는 성분과 동일하므로 사용될 Al 함유시료 용액 중의 성분은 $(NH_4)_2CO_3$ 의 생성에 영향을 미치지 않을 것이다. 그러므로 용액의 구성성분으로 볼 때 시료용액 내에 CO_2 가스가 도입되지만 하면 $(NH_4)_2CO_3$ 의 생성은 충분히 가능할 것으로 사료된다. 그러나 CO_2 가스를 직접 시료용액에 포화시킨다고 하더라도 Al 함유시료 용액의 pH가 1.5-1.6 정도 밖에 되지 않으므로 $(NH_4)_2CO_3$ 가 생성되기에는 NH_4^+ 의 양이 절대적으로 부족할 것이므로 별도의 NH_3 공급이 이루어져야 할 것이며 NH_3 를 도입하는 대신 NH_4OH 를 공급하는 것이 더욱 효과적일 것이다. 이러한 NH_4OH 공급은 $(NH_4)_2CO_3$ 의 생성에 관여하게 되며 아울러 Al 함유시료용액 중의 Al^{+++} 와 반응하여 $Al(OH)_3$ 침전이 생기게 된다.



그리고 이 때 생성되는 $Al(OH)_3$ 는 Al이 양쪽성 금속이기 때문에 용액의 pH는 매우 중요한 변수일 것이며 pH=9 이상에서나 산성 조건하에서는 $Al(OH)_3$ 의 생성은 어려울 것이다. 그러므로 $Al(OH)_3$ 와 $CaCO_3$ 와의 공침을 이루기 위해서는 NH_4OH 를 공급하여 $(NH_4)_2CO_3$ 를 생성하기에 앞서 먼저 $CaSO_4$ 를 Al 함유시료용액 속에 도입하여 용액의 조성을 Ca^{++} , Al^{+++} , SO_4^{--} ,

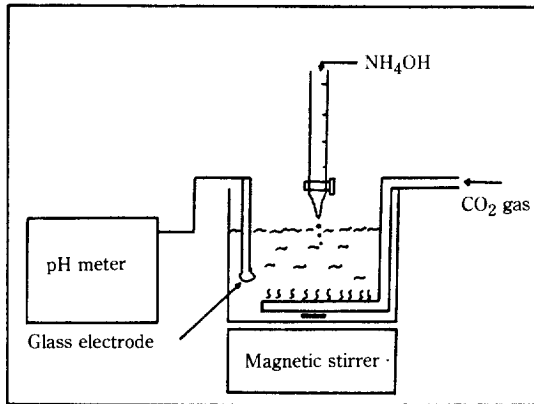
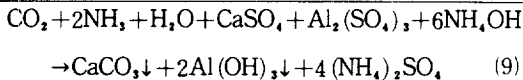
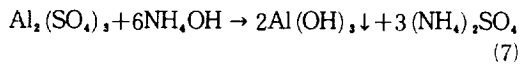
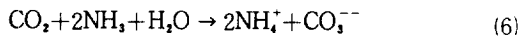


Fig. 1. Apparatus for co-precipitation of CaCO_3 and Al(OH)_3 from the sample solution obtained by leaching of sulfated alunite.

NH_4^+ 로 만든 다음 CO_2 가스를 흡수시키고 이 상태에서 NH_4OH 를 도입해야 할 것이다. 이러한 과정을 거치는 경우 수용액에서 진행되는 총괄적인 반응들은 다음과 같은 것으로 생각된다.



따라서 이상의 반응에 따라 CaCO_3 와 Al(OH)_3 가 공침되며 공침되는 양을 소성 후 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 되도록, 즉, 공침이 $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{Al(OH)}_3$ 로 침전되도록 조절해 준다면 최종 생성물인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조는 가능할 것이며 이러한 반응의 부산물로 생성되는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 철분 등 기타 불순물이 섞여 들어가지 않는 순수한 상태로 제조되므로 alunite의 분해에 재사용될 수 있다.

3. 시료 및 실험

3-1. 시료 및 장치

본 실험에 사용한 광물시료 alunite 및 alunite 황산화, Al성분의 침출장치는 전보[9]에 사용한 것과 동일하다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 시판용 특급시약으로서 데시케이터 속에서 72시간 건조시킨 것을 사용하였으며 본 실험의 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하기 위한 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

3-2. 실험방법 및 분석

이론적 고찰에서 언급된 바와 같이 최종 생성물인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 얻기 위해 Ca와 Al_2O_3 의 mole비가 1 : 2가 될 수 있도록 Al 함유 침출용액에 시약용 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 혼합용액을 만들고 CO_2 가스를 세공을 통해 혼합용액 중에 흡수시켜 CO_2 가스가 용액 중에서 계속 포화상태가 유지되도록 하면서 NH_4OH (1 : 10) 용액을 뷰렛을 통해 서서히 적가시켜 일정한 pH 조건하에서 침전물을 생성시킨다. 이러한 각각의 pH 조건하에서 생성된 침전을 여과, 세척, 건조한 후 소성의 온도에서 일정시간 소성한 후 각 소성물에 대한 화학분석, X-선 회절분석 및 전자현미경 관찰을 통해 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성 및 그 조건을 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 황산화된 alunite로부터 Al 함유 용액의 제조

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조를 위한 첫단계는 alunite로부터 Al 함유 용액을 제조하는 일이다. Alunite로부터 Al을 비롯 K성분의 침출에 대해서는 전보[9]에 이미 언급한 바 있다. 그러나 alunite 중에는 Al 및 K 이외에도 Fe성분이 존재하며 이 Fe성분이 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조를 위한 Al 함유 용액 속에 존재하는 경우 이는 최종물질인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 속에 Fe-Oxide로 존재해 되어 spalling의 원인이 되므로 가능한 한 Fe성분이 존재치 않도록 하여야 한다. 그러나 아직까지는 이 Fe성분의 분리 제거에 대한 획기적인 방법이 제안되지 못한 상태로 현재는 선택적인 유기 침전제를 사용하고 있으나 고가인 까닭에 실용화에 이르지 못하고 있다. 특히 비 bauxite계의 함알루미늄 광물로부터 Al성분의 침출이 산 또는 알칼리 침출방법으로 이루어지는 경우 Fe성분의 제거는 더욱 어렵다. 그러나 본 연구에서의 경우는 Al성분의 황산화와 아울러 Fe성분도 FeSO_4 혹은 $\text{Fe}_2^-(\text{SO}_4)_3$ 로 황산화[14]되며 이 Fe의 황산염은 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 Al 성분의 침출시 침출조건을 적절히 조절하므로써 Al 함유 용액 중 Fe 함량을 최소화시킬 수 있을 것이므로 다음의 침출 실험은 이러한 목적을 위해 진행된 것이다.

4-1-1. 침출온도의 영향

Fig. 2는 침출온도가 황산화 생성물로부터 유효성분의 침출에 미치는 영향을 조사하고자 전보[9]에서 결정된 황산화 조건 반응온도 375°C , alunite에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 무게비 9.0, 반응시간 2 hr, Ar gas 유량

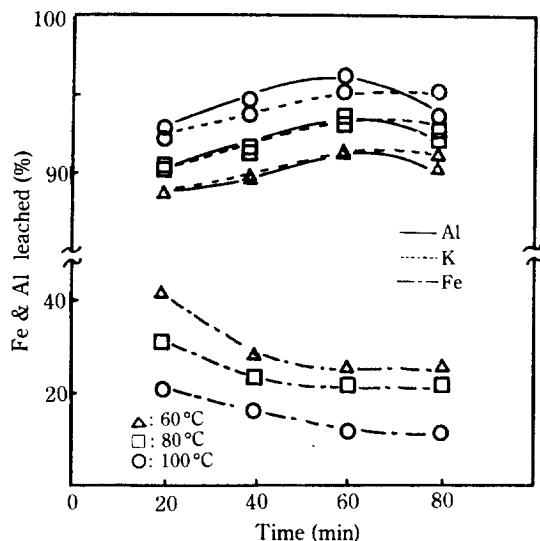


Fig. 2. Effect of leaching temperature and leaching time on the leaching of Fe, Al components from the sulfated alunite.
(fixed conditions; leaching amount of H_2O : 200 ml)

30 cm^3/min 하에서 생성된 반응 생성물을 alunite 1.0g을 기준으로 물 200 ml에 넣고 침출온도를 60°C, 80°C, 100°C로 변화시키면서 시간에 따른 침출율을 조사한 것이다. 여기서 각 성분의 침출율(%)은 다음과 같다.

침출율(%) =

$$\frac{\text{일정 침출 조건에서 침출된 해당성분의 양}}{\text{시료 중의 해당성분의 양}} \times 100$$

Fig. 2에 나타난 바와 같이 Al성분 및 K성분은 공히 침출온도 100°C에서 가장 높은 침출율을 나타내며 침출시간이 길어짐에 따라 그 침출율도 증가하고 있으나 Al성분의 경우는 침출시간 80분에서는 오히려 감소된 결과를 나타내었다. 이것은 Al성분의 물에 대한 가수분해 반응이 진행되기 때문이다. 그러나 Fe성분은 침출온도가 높아질수록 또한 침출시간이 길어질수록 침출율은 감소되는 경향을 나타내었다. 이러한 경향성은 Fe의 황산염이 물에 의한 가수분해가 이루어져 Fe 산화물로 전화[14]되기 때문이며 이러한 가수분해 반응은 침출온도가 높아질수록 침출시간이 길어질수록 더욱 뚜렷하였다.

4-1-2. 침출액량의 영향

Fig. 3은 침출액량이 황산화 생성물로부터 유효성분의 침출에 미치는 영향을 조사하고자 앞서 침출온도의 영향에서 사용된 시료와 같은 조건하에서 황산화시켜

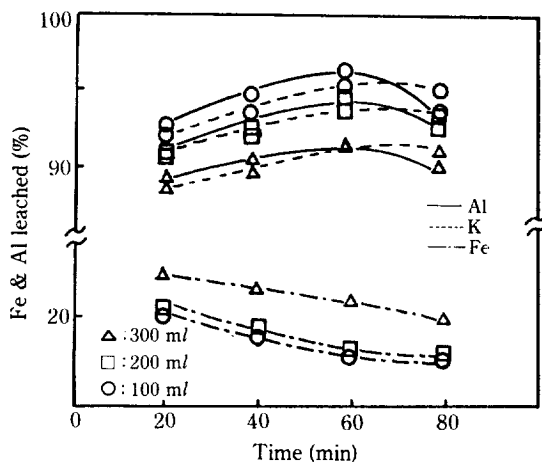


Fig. 3. Effect of leaching amount of H_2O and leaching time on the leaching of Fe, Al components from the sulfated alunite.

Table 1. Yields and amounts of various component in leached solution

	Al	K	Fe
추출율(%)	96.3	95.2	10.1
용액 200 ml	0.3092g	0.085g	0.015g
중 함량	(Al_2O_3 Basis)	(K_2O Basis)	(Fe_2O_3 Basis)

얻은 반응생성물을 침출온도 100°C, 침출시간 1.0 hr의 침출조건하에서 침출액량을 100 ml, 200 ml, 300 ml로 변화시키면서 각 성분에 대한 침출율을 조사한 것이다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 침출액량은 Al성분 및 K성분 공히 물의 양이 증가할수록 침출율은 조금씩 증가되지만 200 ml 이상의 경우는 거의 변화가 없었다. 또한 Fe성분도 물의 양이 증가함에 따라 높은 침출율을 보이고 있다. 이것은 주어진 범위내에서 물의 양의 증가에 따라 용해도에 의한 용해량의 증가로서 알 수 있다.

4-1-3. 침출조건결정 및 Al 함유 용액의 조성

앞서 두 침출조건에 따른 각 성분의 침출결과로부터 침출조건을 결정함에 있어 얻고자 하는 조건은 높은 Al의 침출과 낮은 Fe분의 침출조건이 되어야 한다. 이러한 기준하에 침출온도 100°C, 침출시간 60분으로 되어야 하며 침출액량은 100-200 ml의 경우 Fe의 침출율은 거의 같으나 Al분의 경우 그 차이가 많으므로 침출액량은 200 ml로 정하였다. 다음의 Table 1은 이 침출조건 하에서 얻어진 각 성분의 수득율 및 용액 중 각 성분의 함량을 나타낸 것이다. Table 1에 나타난

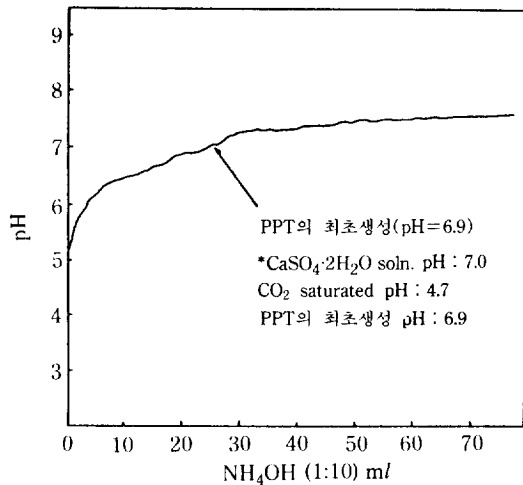


Fig. 4. pH curve of CO_2 gas saturated CaSO_4 solutions with NH_4OH .

바와 같이 각 성분의 함량은 Al_2O_3 로서 0.3092 g/200 ml, K_2O 로서 0.085 g/200 ml, Fe_2O_3 로서 0.015 g/200 ml로 분석되었다. 본 연구에서는 이 용액을 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합성하기 위한 시료용액(이하 alunite 시료용액으로 칭함)으로 사용할 것이다.

그리고 이 분석치를 기준으로 시료용액 200 ml 중 Al_2O_3 0.3092g이 모두 최종 생성물인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성에 충당된다면 원료 중 SiO_2 의 존재를 고려할 때 Fe_2O_3 의 함량은 3% 이하로 될 것이다. 따라서 비 bauxite계의 광물을 aluminum의 원료로 사용하는 경우 특히 alunite속에 포함된 Fe성분의 제거가 문제이나 본 황산화 반응에 의해 Al분을 추출하는 경우 Fe성분이 Fe 황산염으로 존재하여 침출시 그 용해도가 감소하게 되므로 기존의 연구에서 사용하는 고가의 선택성 유기침전제를 사용하지 않고서도 효과적인 Fe성분의 제거를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

4-2. $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 합성

4-2-1. 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로부터 CaCO_3 의 생성

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합성하기 위해서는 CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 공침시켜야 하며 본 연구에서는 CaCO_3 의 원으로서 석고를 이용코자 하므로 석고로부터 CaCO_3 의 제조조건을 먼저 조사코자 하였다. Fig. 4는 이를 위해 앞서 4-1-3에서 결정된 시료용액 중의 Al분을 기준으로 이론량의 CaO가 생성되는데 필요한 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 일정량을 물 200 ml에 용해시키고 이를 CO_2 가스로 포화시킨 상태에서 1:10의 NH_4OH 용액을 적가하면서 pH 변화 및 침전생성 여부를 조사한 결과이다.

Table 2. Amount of CaO by calcination of precipitate obtained at various pH

pH	생성된 CaO	Conversion to CaCO_3 (%)
7.0	0.07842g	$0.07842/0.08530 \times 100 = 92\%$
7.5	0.08428g	$0.08428/0.08530 \times 100 = 98.8\%$
8.5	0.08436g	$0.08436/0.08530 \times 100 = 98.9\%$
9.0	0.08460g	$0.08460/0.08530 \times 100 = 99\%$

*생성 CaO의 양/ CaSO_4 의 당량에 해당하는 CaO의 양 $\times 100$

Fig. 4에 나타난 바와 같이 pH 7.0인 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액에 CO_2 가스를 주입시켜 포화 상태로 유지되는 최초의 pH는 4.7로 이 용액의 pH는 NH_4OH 가 첨가되면서 점점 증가하여 pH 6.9에서 최초로 침전이 생성되었으며 pH 7.2에서 NH_4OH 의 증가량에 따라 서서히 일정하게 증가하여 pH 7.5에서부터는 변화없이 거의 일정한 상태를 나타내었다. 이러한 경향은 pH 7.5에서 CaCO_3 의 생성이 거의 완결되었음을 의미하는 것으로 사료되며 이러한 사실은 침전물 중의 CaO를 정량함으로써 입증될 수 있을 것이다. 이에 따라 다음 Table 2는 NH_4OH 을 계속 다량 가하여 pH를 증가시키며 각각의 pH 조건에서 얻어진 침출물을 건조 소성시켜 얻어진 CaO를 정량한 결과이다. Table 2의 "conversion to CaCO_3 "란에 있는 0.08530은 alunite 시료용액 중의 Al함량 0.3226g이 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 되는 경우 필요한 CaO의 양이다. Table 2에 나타난 바와 같이 CaO의 양은 pH의 증가에 따라 증가하고 있으며, 이는 앞서의 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액의 농도에 따른 pH곡선의 변화와 일치되는 현상으로 pH=7.5에서는 98.8%로서 거의 모든 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 CaCO_3 로 복분해되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 이상의 결과에 따라 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하기 위한 CaO의 생성은 pH=9.0 이상으로 유지하면 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 100% CaCO_3 로 전화 가능하겠으나 pH=9 이상의 알칼리 용액 하에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 생성이 어려울 것이므로 석고의 복분해에 대한 CaCO_3 의 침전을 pH 7.5-8.5로 유지되어야 할 것이다.

4-2-3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 생성

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조를 위해서는 CaCO_3 침전과 아울러 반드시 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전이 양론적으로 잘 이루어져야 하므로 Al 함유 시료용액에 NH_4OH 를 적가할 때 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 양론적 생성은 매우 중요하다. Fig. 5는 이의 생성 및 생성시 CO_2 의 영향 그리고 Al 함유용액 중 타 이온의 영향 등을 조사하기 위해 alunite 시료용액과 특급시약 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 로 조제한 Al 함유용액을 각각 CO_2

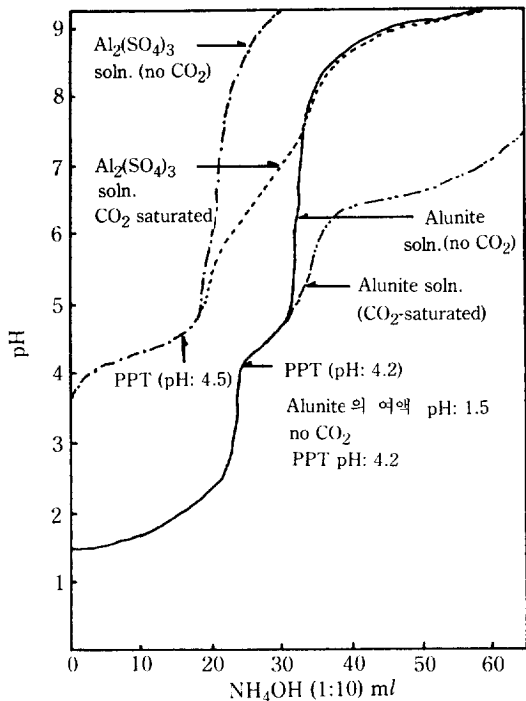


Fig. 5. pH curves of alunite solution and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution with NH_4OH .

가스가 포화된 경우와 CO_2 gas가 존재치 않는 경우의 4가지 형태로 만든 다음 이 시료용액들에 1:10 NH_4OH 용액을 가하면서 시료용액들의 pH변화를 조사한 것이다.

Fig. 5에 나타난 전체적인 경향성은 CO_2 가 포화된 용액이나 CO_2 가 존재치 않는 경우의 두 시료용액 공히 NH_4OH 의 증가에 따른 pH 변화가 alunite 시료용액 산도 때문에 시작점의 pH가 다를 뿐 거의 동일한 경향성을 나타낼 뿐 아니라 최초의 침전이 생성되는 pH 조건도 Al_2SO_4 용액과 alunite 시료용액 사이에 약간의 차이가 있을 뿐 CO_2 의 존재 여부에는 관계없이 동일 pH 점에서 나타났다. 이러한 결과는 CO_2 의 존재여부는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 생성에 거의 영향이 없음을 의미하며 이는 바꾸어 말해서 본 시료용액 내에서 진행되는 중탄산 암모늄의 생성반응이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 생성에 거의 영향을 미치지 않음을 나타내는 것이다. 그리고 또한 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액과 시료용액의 경우 이들의 pH 변화곡선이 거의 동일한 것은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 생성에 불순물의 영향이 거의 없음을 의미하며 여기서 최초 침전생성의 pH 조건이 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액보다 alunite 시료용액에서 약간 낮게 나타나는 이유는 용액 중 미량의 Fe성분이 존재하기

Table 3. Amount of Al_2O_3 obtained from sample solutions under various pH conditions

Al_2O_3	pH	4.5	6.0	7.5	9.0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soln.		0.2390 /77.30	0.2960 /95.70	0.3091 /99.90	0.2895 /93.60
Alunite solution		0.2649 /85.60	0.2929 /94.70	0.3088 /99.80	0.2597 /84.00

A / A = amount of Al_2O_3 (g)

/ B B = A/ Al_2O_3 theoretically obtained $\times 100$ (%)

때문으로 사료된다. Table 3은 이러한 결과에 따라 각각의 pH조건에 따라 조사된 시료용액으로 얻어지는 침전으로부터 Al_2O_3 의 양을 정량한 결과이다. 본 Table 3에 단지 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액과 alunite 시료용액으로 구분할 뿐 CO_2 존재에 따른 각각의 경우를 나타내지 않은 것은 CO_2 의 존재에는 상관없이 거의 유사하게 얻어졌기 때문에 생략하였다.

Table 3에 나타난 바와 같이 얻어진 Al_2O_3 의 양은 두 용액의 경우 공히 pH의 증가에 따라 증가되어 pH 7.5의 경우 이론값의 99% 이상 침전이 생성된 것을 나타내는 것이다. 그러므로 이러한 결과 또한 앞서 설명한 용액 중 중탄산암모늄의 생성 및 Al 함유 시료용액 중 불순물의 존재는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전생성에 거의 영향을 미치지 않음을 나타내는 것이다.

따라서 alunite 시료용액 중 Al성분은 CO_2 존재하에서 정량적으로 NH_4OH 에 의해 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 침전될 것이다.

4-2-4. CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 공침

앞서의 검토된 결과에 따르면 alunite 시료용액(pH = 1.5)에 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하고 CO_2 gas와 NH_4OH 를 동시에 가하면 alunite 시료용액 중의 Al 이온은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 용액 중에 생성된 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 에 의해 CaCO_3 로 복분해되어 각각 침전으로 공침되게 될 것이다. Fig. 6은 이에 따라 CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 각각 침전으로 공침되는 조건의 범위를 조사하기 위하여 CaSO_4 를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 alunite 시료용액에 각각 CO_2 gas를 포화시킨 상태로 유지하면서 NH_4OH 를 가하여 그 pH 변화 및 침전생성 조건을 조사한 결과이다. 두 시료용액은 시작점과 pH 8.5 이상에서는 동일한 pH 변화를 나타내었으나 pH 1.8부터 pH 8.0 사이에는 뚜렷한 차이를 나타내었다. 즉, CaSO_4 가 첨가된 시료용액은 pH 1.8부터 CaSO_4 가 첨가되지 않은 용액에 비해 증가가 둔화되었으며 pH 4.0에서

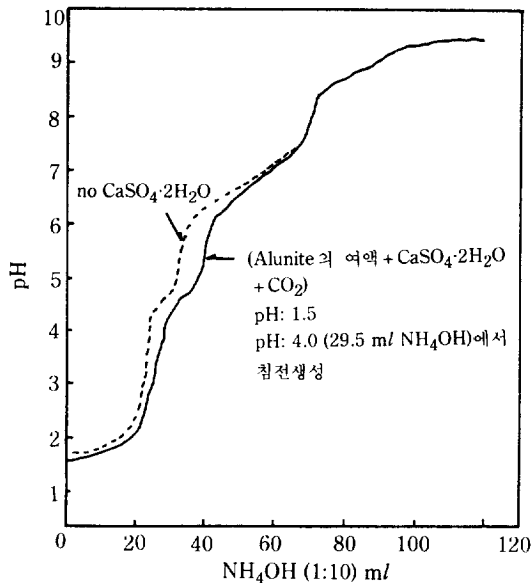


Fig. 6. pH curves of alunite soln. (no CaSO_4) and alunite soln. (added CaSO_4).

최초의 침전이 석출되고 pH 7.5까지 pH 변화가 다른 양상을 보이다가 pH 8.0에서 다시 첨가되지 않은 용액과 동일한 pH 변화를 나타내기 시작하였다. 이러한 결과는 pH 7.5에서 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 CaCO_3 로의 복분해가 거의 완결되어 용액 중 생성되는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 는 CaSO_4 의 복분해에 소모되지 않고 pH의 변화는 단지 NH_4OH 에 의해 변화됨을 나타내며 CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 적절한 공침조건은 pH 7.5-pH 8.0 사이가 됨을 의미한다.

4-2-5. 소성법에 의한 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조

공침된 CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 제조된 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 비교기 위한 자료를 얻기 위해 먼저 기존의 소성법에 따라 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하였다. Fig. 7은 특급시약 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 CaCO_3 를 소성 후 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 되도록 혼합한 혼합물을 muffle furnace에서 900-1500°C 사이의 온도에서 1시간 동안 소성시킨 후 얻어진 각 성분의 X-선 회절분석[15] 결과이다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 CaCO_3 의 혼합물은 900-1000°C에서는 비결정상태로 존재하며 1100°C 소성에서는 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 존재가 약간 인정되나 CaCO_3 는 CaO 로 Al_2O_3 와의 미반응 상태로 남아 있고 소성온도가 높아짐에 따라 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 회절선이 커짐을 알 수 있다. 그러나 1200-1400°C의 소성온도에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 CaO 가 공존되어 있으며 1300-1400°C의 소성온도에서는 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 도 공존하고

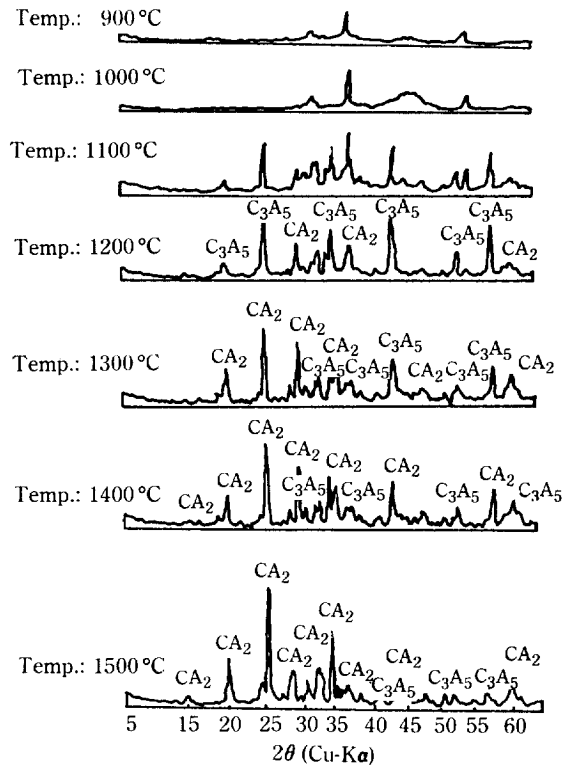


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of calcination products of mixture CaCO_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ at various temperatures.

있음을 알 수 있으며 1500°C의 소성에서는 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 회절선이 증가하지만 $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 공존하고 있다. 이들 결과는 内川[16] 등의 연구 결과와 일치되는 경향으로 이는 소성법에 의해 1500°C까지의 소성온도로는 고내화도용 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 단일화합물을 얻을 수 없다는 사실을 의미하는 것이다.

4-2-6. 공침물 $\text{CaCO}_3 + 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 소성에 의한 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조

Fig. 8 및 9는 앞서 4-2-4의 결과에 따라 alunite 시료용액으로부터 최종 생성물인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 얻고자 pH 조건에 따른 CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 정량적인 공침 여부 및 소성온도가 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 먼저 Fig. 8은 각각의 pH 조건에 따라 침전을 얻은 다음 이를 1200°C에서 소성시켜 얻은 최종 생성물의 X-선 회절분석도이다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 공침은 pH=7.0 이상에서 가능함을 알 수 있으며 pH=7.5를 제외하고는 결정의 형태가 얻고자 하는 최종 생성물인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 외에 $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 회절선도 함께 존재함을 나타내고

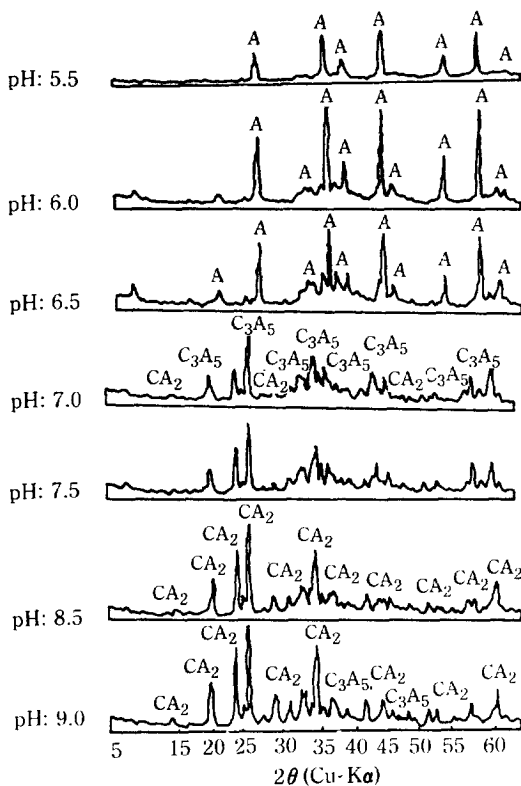


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of samples obtained from co-precipitate at various pH conditions.

(sintering temp. = 1200°C).

있다. 이는 CaCO_3 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 공침이 pH=7.5를 제외하고는 의도하는 대로 양론적인 침전이 이루어지지 않음을 나타낸다. 그러므로 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형태로 alumina cement를 얻기 위해서는 pH 조건을 7.5로 유지해야 할 것이다.

Fig. 9는 pH=7.5에서 얻어진 공침물을 각각 소성온도를 달리하면서 얻어진 최종 생성물의 X-선 회절분석도이다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 소성온도 900°C에서는 결정화가 이루어지긴 하였으나 어떤 회절선도 확인될 수 없었으며 소성온도 1000°C부터는 단지 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 회절선을 확인할 수 있었다. 이러한 회절선의 성장은 더욱 온도가 올라갈수록 많아져 1200°C에서 결정의 성장이 거의 이루어진 상태를 나타내었다. 그러므로 공침물 $\text{CaCO}_3 + 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 로부터 분해되어 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 결정화가 이루어지기 위해서는 소성온도는 최소한 1000°C 이상이 되어야 하며 1200°C 정도이면 충분하리라 사료된다.

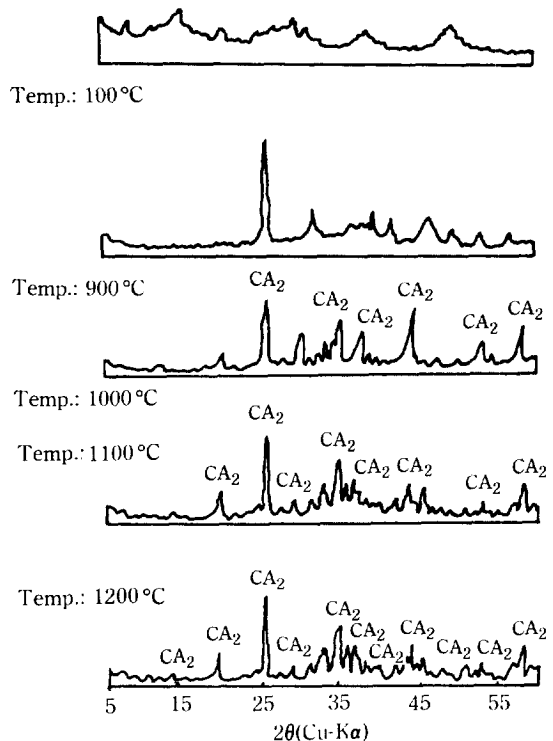


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of samples obtained from co-precipitate by sintering at various temperature this co-precipitate was obtained under pH=7.5.

Table 4. Chemical analysis of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ obtained

Comp.	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
%	19.1	69.3	3.2	1.2

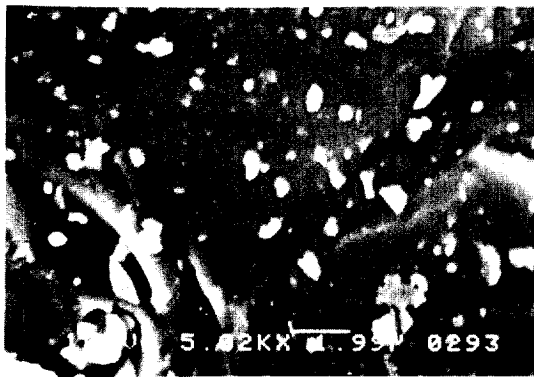
4-2-7. 제조된 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물성분석

제조된 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 화학분석, 전자현미경사진 및 기타 물성조사를 통하여 alumina cement로서의 성능을 조사하였다.

4-2-7-1. 화학분석

제조된 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 어느 정도 정량적으로 합성되었는지의 여부와 철분 등 불순물의 정도를 조사하기 위해 최종 생성물 중의 CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 SiO_2 의 성분을 정량[17]하였으며 그 결과는 Table 4와 같다.

얻어진 alumina cement는 CaO의 양과 Al_2O_3 의 양을 기준으로 볼 때 $\text{CaO} \cdot 1.99\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 표현되어 얻고자 하는 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 일치하였으며 더욱이 철분의 함량이 선택성 유기침전제를 사용치 않고서도 Fe_2O_3 의 형태로



(a) Co-precipitation

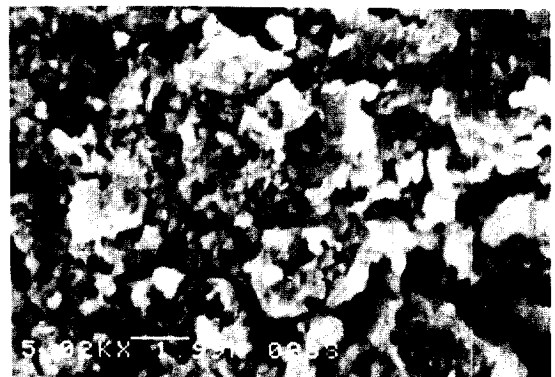
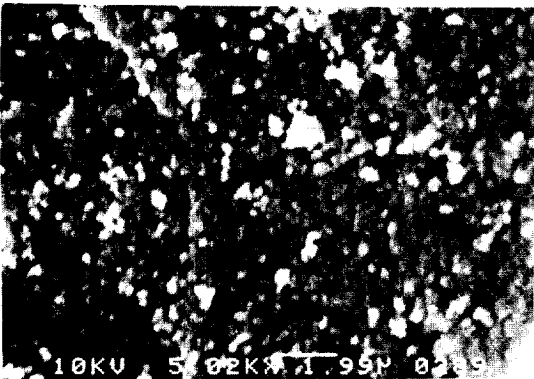
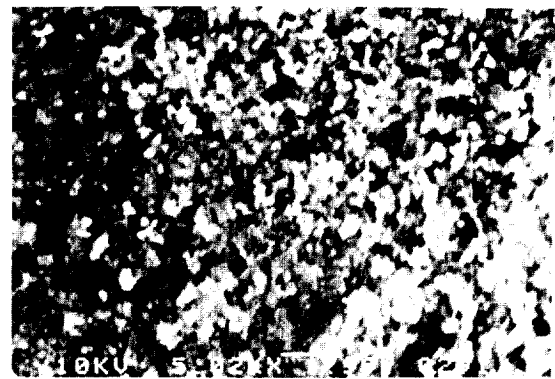
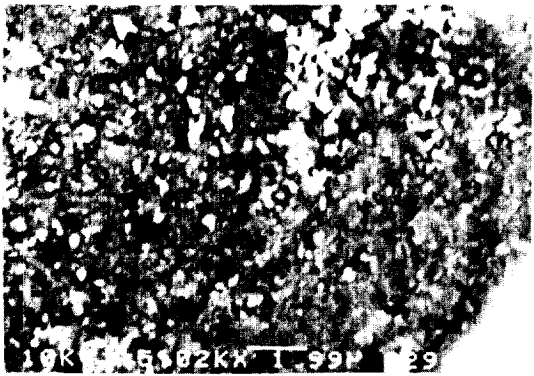
(b) $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ by sintering method(c) $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ by co-precipitation method ($T = 900^\circ\text{C}$)(d) $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ by co-precipitation method ($T = 1100^\circ\text{C}$)(e) $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ by co-precipitation method ($T = 1000^\circ\text{C}$)(f) $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ by co-precipitation method ($T = 1200^\circ\text{C}$)

Fig. 10. Scanning electron microscopic photographs of $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared under various conditions.

1.2%라는 사실은 지극히 고무적인 결과가 아닐 수 없다.

4-2-7-2. 공침물과 소성물의 전자현미경 관찰

본 연구의 방법에 의해 제조된 alumina cement $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 균질성을 조사하기 위해 얻어진 공침물과 그 소성물, 그리고 비교를 위해 앞서 소성법에 의해

1500°C에서 제조된 시료 등을 전자주사현미경을 통해 그 입자들을 조사하였으며 그 결과는 Fig. 10에 나타난 바와 같다. Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 공침물 (Fig. 10a)을 소성한 900°C (Fig. 10e)부터 1200°C (Fig. 10f)까지의 최종 생성물을 보면 그 입자들이 균일하게 분산되었고 입자의 크기나 분포도가 치밀함을 볼 수

Table 5. Physical properties of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_2)$ synthesized by co-precipitation method

Properties Sample	Refractoriness (SK)	Fineness (%)	Compressive strength (kg/cm ²)
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2)	35	0.9	1 day 3 days 258 384

있다. 그러나 소성법에서 제조된 시료(Fig. 10b)의 경우 본래의 입자의 크기가 커서 소성온도가 1500°C인 높은 온도에서도 입자의 분포도나 균질도, 결정입자·상태 등의 미세구조 면에서 공침법에 의한 소성물에 비해 많은 차이가 나타남을 알 수 있다. 그러므로 입자의 균질도 면에서 공침법은 월등히 나은 결과를 나타내며 공침법에 의해서 기존의 용융법 및 소성법에서의 문제점인 최종시료의 혼합도와 균일성도 해결할 수 있을 것이다.

4-2-7-3. Alumina cement의 일반 물성조사

본 연구에서 제조한 alumina cement인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 일반적인 물성측정[18]으로서 내화도, 분말도, 압축강도를 조사하였으며 그 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서 보는 바와 같이 내화도는 SK 35로서 우수하였으며 압축강도는 1일과 3일 사이에 강도면에서 많은 차이로 증가하였다.

5. 공정에 대한 검토

이상의 결과로부터 국내 부존의 alunite 및 부산석고로부터 alumina cement $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 합성이 이루어졌으며 또한 그 성능면에서도 우수하였다.

Fig. 11은 미활용 alunite의 활용방안을 위해 전보의 연구에서 제안되었던 공정도에 본 연구의 결과를 첨가함으로써 제시될 수 있는 가상적인 공정도이다.

국내 부존의 alunite는 함알루미늄 광물임에도 불구하고 현재까지 경제성 있는 효과적인 공정이 개발되지 못하여 국내의 aluminum 관련 산업에서는 그 전량을 수입에 의존하고 있는 실정을 고려할 때 alunite는 Al_2O_3 의 원료물질 또는 다른 Al 화합물 형태인 alumina cement의 내화물 등에 대한 Al 성분의 원료로서 사용성 등이 강구되어야 할 것으로 사료된다.

6. 결 론

이상의 alunite를 대상으로 이를 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 황산

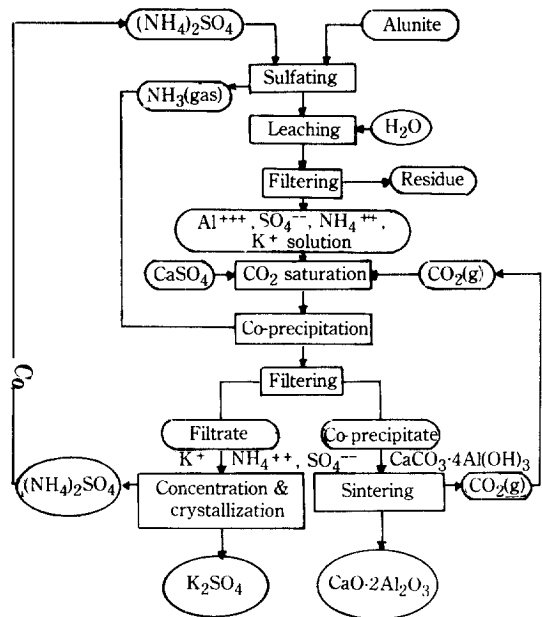


Fig. 11. A hypothetical flow diagram for the beneficiation of domestic alunite by sulfating with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

화시키고 물로 침출시킴으로서 용출된 Al 성분을 이용하여 고균질도의 인공 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하려는 일련의 실험결과는 다음과 같다.

1. 국내산 alunite로부터 추출된 Al 성분과 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)의 혼합용액에 CO_2 gas로 포화시켜 $\text{NH}_4\text{-OH}(1:10)$ 용액으로 공침물 $\text{CaCO}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 얻었으며 그 pH 조건은 7.5이다.

2. 얻어진 공침물은 소성온도 1000°C 이상에서 단일 화합물의 $\text{CaO} \cdot 1.99\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 소성되었으며 고균질도를 유지하였다.

3. 얻어진 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 내화도 SK 35의 alumina cement로서의 성능을 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 1987년도 전반기 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다. 당 재단에 대해 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Robson, T.D.: "High-Alumina Cements and Concretes", p. 232, John Wiley & Sons Inc. (1962).

2. Lea, F.M.: The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd. ed., Chemical Publishing Co. Inc., p. 490 (1970).
3. 近藤 連一: "알루미나세멘트의現状と將來", 세라믹스 **4**(5), 371(1969).
4. 杉浦 孝三: "알루미나세멘트", 別冊 化學工業社, **14**, 286(1970).
5. 최형섭: "광석처리공학", 탑출판사, 1st.ed. (1981).
6. Han, K.S., Choi, S.U. and Song, T.U.: *J. Kor. Cer. Soc.*, **16**(3), 164 (1979).
7. Park, C.O.: *J. Kor. Cer. Soc.*, **10**(2), 74 (1973).
8. Kim, B.H. and Byun, J.D.: *J. Kor. Cer. Soc.*, **17**(2), 96 (1980).
9. Lee, C.T., Nam Kung, Y. and Yoo, Y.H.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**(3), 295 (1988).
10. Lee, C.T., Park, Y.S. and Yoo, Y.H.: *HWAHAK KONGHAK*, **24**(4), 291 (1986); **24**(5), 399 (1986).
11. 寶地戸 雄幸: "共沈法によるセラミックス複合材料の合成", 세라믹스, **12**(5), 420(1977).
12. 최한석: "무기공업화학", 동명사, 355(1983).
13. Faurholt, C.: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1(1925); Pinsent, B.R.W., Pearson, L. and Roughton, F.J.W.: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1594 (1956).
14. 홍상의, 이철태, 유영홍: "생기연논문집", 고려대학교, 22(1986).
15. A.S.T.M. Card 10-173, 23-1037, 1-0572, 2-0392, 28-775.
16. 内川 浩, 津曲 明, 小池 英樹: "알루미늄산칼슘의生成機構", 세멘트技術年報, **18**, 50(1963).
17. K.S.L. 5209.
18. K.S.L. 5207.