

염산법에 의한 고령토 광물 중의 Al 성분 추출에 관한 연구

조준형 · 이종만 · 김효중* · 서태수*

강원대학교 임과대학 제지공학과

*한국화학연구소 분체공학연구실

(1995년 4월 21일 접수, 1995년 12월 15일 채택)

Extraction of Al Component from Kaolin by the Hydrochloric Acid Leaching

Jun-Hyung Cho, Jong-Man Lee, Hyo-Joong Kim* and Tae-Soo Suh*

Department of Paper Science & Engineering, College of Forestry, Kangwon National University

*Powder Technology Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 21 April 1995; accepted 15 December 1995)

요 약

고령토에 함유되어 있는 Al 성분을 염산용액으로 추출해 내고, 추출모액(AlCl_3 용액)을 이온교환법에 의해 정제한 후, 공동이온 효과에 의한 용해도 차 원리를 이용하여 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 결정을 석출한 다음 소성해서 알루미늄 분체를 제조하였다. 그 결과, Al 성분의 최적 추출조건은 염산용액 농도 8 N, 추출온도 110°C , 추출시간 3 hrs 및 반응몰비 1.0임이 검출되었고, 이 조건하에서 Al 성분의 추출률은 약 90 wt%에 달하였다. 또한 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 결정을 물성적으로 안정한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 형태로 상전이하는데 필요한 소성온도는 1200°C 이상임을 검출하였으며, 특히 정제모액으로부터 제조한 알루미늄의 경우 약 99.8 wt%의 순도값을 보였다.

Abstract—To obtain alumina by the hydrochloric acid leaching, calcined kaolin was leached with hydrochloric acid, and the leach liquor was treated by ion exchange resin to remove iron. Aluminum chloride hexahydrate was crystallized from the purified leach liquor by the injection of hydrochloric gas. The crystals of aluminum chloride hexahydrate were calcined to alumina. As the results, it was found that the optimum conditions of extraction of Al component from calcined kaolin were as follows; concentration of hydrochloric acid was 8 N, temperature was 110°C , extraction time was 3 hrs and stoichiometric molar ratio of reaction between kaolin and hydrochloric acid was 1.0. The extraction yield of Al component was about 90% by weight under this conditions. Furthermore, transition temperature from the aluminum hexahydrate to well-crystallized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was observed above 1200°C . Especially, the quality of produced alumina from the purified leach liquor was about 99.8% by weight.

Key words: Alumina, Mineral Dressing, Extractive Crystallization, Purification Process

1. 서 론

알루미늄은 금속알루미늄의 제조원료로 사용될 뿐만 아니라, 특히 고온에서 우수한 기계적 및 전기적 성질과 화학적 안정성을 갖고 있어, 구조재료, 전자재료, 생체재료 등 소위 뉴세라믹스 분야로 그 응용이 더욱 확산되고 있다. 알루미늄의 대표적인 제조방법으로서, 보크사이트 광물을 원료로 하는 Bayer법[1-3]과 알루미늄 함유 비보크사이트 광물을 원료로 하는 염산법[4], 황산법[5] 및 질산법[6] 등이 제안되어 있으나, 현재 공업적으로 생산되고 있는 알루미늄 분체의 대부분은 Bayer법에 의해 만들어지고 있다. 그러나, Bayer법의 주원료인 보크사이트 광물은 기니아, 호주, 자마이카, 수리남 등 소수지역에 편재되어 있어, 보크사이트 광물이 매장되어 있지 않은 영국, 독일, 일본 등 일부 선진국을 중심으로 비보크사이트 광물(고령토, 납석, 반토혈암 등)을 원료로 하여 알루미늄을 제조하려는 시도가 20세기 중반부터 개진되어 왔다. 더욱이 보크사이트 자원이 전무

한 우리 나라 역시 비보크사이트 광물로부터 알루미늄 성분을 효과적으로 추출할 수 있는 요소기술의 확보가 절실히 요망되어, 그에 부응한 연구사례[7-11]가 발표되고 있다.

국내의 비보크사이트 광물, 특히 고령토는 매장량이 많고 알루미늄의 좋은 원료로 생각되지만, 비교적 철과 규산의 함유량이 많아 이들을 동시에 제거하는 일이 난제로 봉착되고 있다. 철과 규산을 제거하기 위한 방법으로서, 미분쇄한 고령토를 산처리하여 규산을 제거하고 추출용액 중의 철을 제거하기 위하여 유기용매로 분별추출하는 방법[8-10, 12], 고령토에 황산알루미늄을 첨가하여 추출용액 중의 알루미늄 성분을 암모늄염 결정으로 석출시키고 이를 가열 및 분해하거나[13, 14], 또는 암모늄염 결정물을 물에 녹인 후 암모니아수를 넣고 수산화알루미늄을 침전시키는 방법[11] 등이 있다.

본 실험에서 채택한 Al 성분의 추출방법은, 고령토에 함유되어 있는 Al 성분을 염산용액으로 추출해 내는 소위 염산법[4]에 기인하였으며, 고령토는 국내에서 산출되고 있는 고규산질 고령토 원광을 분

Table 1. Chemical composition of kaolin sampled in Sanchaeng

Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Others	Ig-loss
wt%	34.77	48.55	1.41	1.49	1.87	11.91

쇄처리하여 사용했다. 한편, 추출모액(AlCl₃ 용액)의 정제에 임해서는 이온교환법을 도입하였으며, AlCl₃·6H₂O 결정석출에 임해서는 공통이온 효과에 의한 용해도 차 원리를 도입하였다. 본 연구에서는, 우선 세부공정에 개재된 영향인자의 검출과 제어에 착안하여 실험을 추진하고, 시제 알루미늄의 특성분석을 실시해서 본 추출방법의 기술성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

경남 산청지역에서 산출되고 있는 고규산질 고령토 원광을 방냉 건조시킨 다음, 소형 ball mill을 이용해서 건식 분쇄처리하여 43 μm 체 통과분을 시료로 사용했다. 시료의 화학조성은 Table 1과 같다.

Fig. 1은 시료의 X선 회절도(CuKα, Ni-filter, 35 Kv-15 mA)를 나타낸 것이다. 시료의 X선 회절피크는, ASTM Card의 halloysite의 특성피크인 2θ=11.7°, 20.1°, 25.0°, 35.2°, 36.0°, 38.3° 및 55.0°와 일치하고 있으며, halloysite 이외에 약간의 quartz, gibbsite 등의 광물이 혼재되어 있음을 보여준다.

Fig. 2는 시료의 시차열분석 결과를 나타낸 것으로서, halloysite의 대표적인 흡열 및 발열피크를 보여주고 있다. 즉 100°C 부근의 흡열 피크는 흡착수가 탈착됨을 나타내고, 300°C에서의 약한 흡열피크는 불순물(gibbsite)의 결정수 이탈에 기인된 것으로 생각된다. 또한 500°C 부근에서의 강한 흡열피크를 보이고 있으나, 이는 halloysite 결정격자의 결정수 방출로 생긴 것으로 추측된다. 그러나, 950°C 부근의 발열피크는 문헌에 따라 설명이 다양하지만, α-Al₂O₃의 생성 혹은 Al-Si 결합의 spinel 구조로의 상전이에 기인되는 것으로 추측된다[8, 9]. 따라서 알루미늄 성분의 추출실험에 선행하여 시료의 전처리 조작인 하소조작에 임해서는, 일단 Fig. 2의 시차열분석 결과를 감안하여 하소온도는 500-900°C, 하소시간은 0.2-3.0 hrs 범위로 각각 책정했다.

2-2. 실험방법

2-2-1. Al 성분의 추출

하소 고령토로부터 Al 성분의 추출에 사용한 반응장치는 내용적 20l 규모로 설계·제작한 batch형 반응기로서, 그 단면도의 개략을 Fig. 3에 나타내었다.

본 반응기는 가압(max.15 kg/cm²) 하에서도 조작이 가능하도록 설계되어 있는데, 반응기의 재질은 SUS-316이며, 그 내부는 산에 의한 부식을 방지하기 위하여 일단 테플론으로 라이닝하였다. 또한 가열 방식은, 반응용기 외부에 heating band(3 Kw)를 장착하여 열원을 공급하는, 소위 간접가열 방식을 채택하였다. 그리고 추출반응 후 슬러리를 냉각하기 위한 목적으로 용기 외부에 냉각관을 설치했으며, 또한 교반기 형상은 6-blades 터빈형으로서 교반속도는 최대 1,000 rpm으로 설정되어 있다.

한편 Al 성분의 추출반응 조건으로서, 반응용액(HCl 용액)의 농도는 4-9 N, 반응몰비(Al₂O₃/HCl)는 0.8-1.2, 반응온도는 70-110°C, 반응시간은 0.2-3.0 hrs 범위를 각각 설정했다. 추출반응 종료후 슬러리를 50°C 이하로 냉각시킨 다음, 감압여과기를 이용해서 불용성 잔사와 AlCl₃ 수용액(추출모액)을 각각 분리하였다. 여기서 Al 성분의

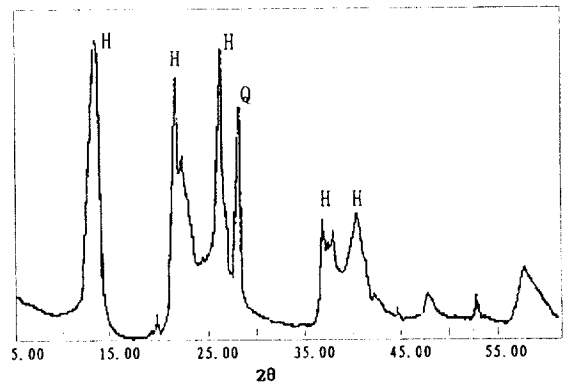


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of kaolin.

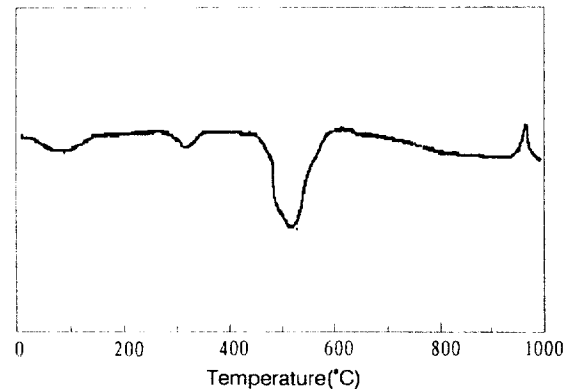


Fig. 2. DTA curve of kaolin.

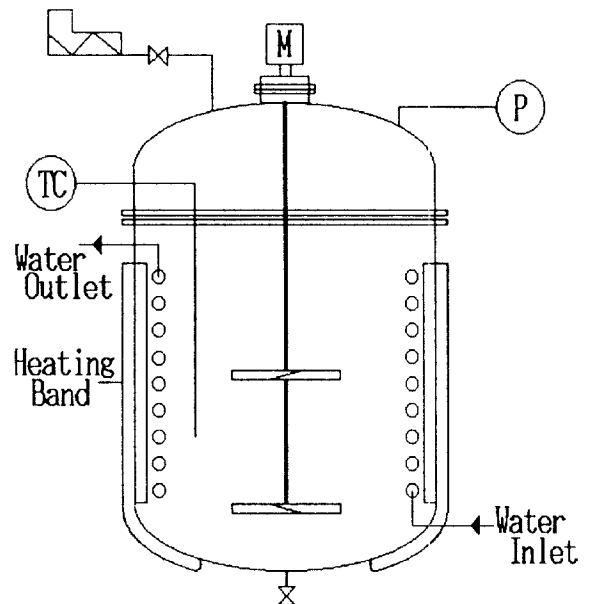


Fig. 3. Schematic diagram of a model extractor.

추출물은, 추출모액 중에 함유되어 있는 Al 양을 원자흡광법으로 분석하여, 이 분석치를 시료 중에 함유된 Al 양과의 중량비(추출모액 중 Al 함량/시료 중 Al 함량)로 환산하여 구하였다. 나아가 회수한 추출모액은, 일단 세척 및 정제하여 AlCl₃·6H₂O 결정 석출시의 모액으로 사용했다.

2-2-2. 추출모액의 정제

Table 2. Chemical composition of the leach liquor, aluminum chloride solution

Component	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂
g/l	61.16	2.01	0.95	0.38	0.03

Table 3. Sorts of ion exchange resin and specifications

Sorts of resin	Diaion WA 30	Diaion PA 408
Specification		
Type	Weakly basic anion exchanger	
Structure		
Active group	Tertiary amine	Tertiary amine

추출모액의 정제는 이온교환법[15, 16]에 준하여 실시하였으며, 그 화학조성은 Table 2와 같다.

한편, 정제실험에 사용한 이온교환수지의 종류 및 특성을 정리하여 Table 3에 나타내었다.

추출모액의 정제에 앞서 각 이온교환수지를 glass column 내에 150 g씩 장진하였으며, 특히 OH형인 Diaion WA 30을 Cl형으로 전환시키기 위하여 일단 그것을 glass column 내에 장진한 다음, 80°C 0.1 N 염산용액을 micro tube pump를 이용해서 10 ml/min의 속도로 8시간 이상 유입·접촉시켰다.

이온교환법에 의한 추출모액의 정제실험에 임해서는, 다음의 세 가지 사항에 주안하여 실시하였다. 그 첫째로, 우선 pH=0.5인 추출모액을 2배로 희석한 다음, 희석용액을 이온교환수지(Diaion WA 30)가 장진된 glass column 내에 micro tube pump를 이용해서 13 ml/min의 속도로 1차용리시키고, 다른 한편으로는 1차용리한 Diaion WA 30을 80°C 0.1 N 염산용액으로 세척·재생하여 추출모액을 상술과 여히 2차용리시킨 후, 이들 용리액과 추출모액을 채취해서 원자흡광법에 의해 각 Fe 농도 값을 측정하여 이온교환수지의 재생활성도를 조사해 보았다. 둘째로, 추출모액을 3.5-91 ml/min의 속도로 이온교환수지(Diaion WA 30 및 PA 408)에 용리시켜, 각 용리속도 및 이온교환수지에 따른 용리액의 Fe 제거율 변화를 조사해 보았다. 셋째로, 추출모액을 15-64°C의 온도로 Diaion WA 30에 용리시켜, 각 정제온도에 따른 용리액의 Fe 제거율 변화를 조사해 보았다. 단, 각 용리액의 Fe 제거율은 C/C₀로 환산한 값을 이용하였으며, 여기서 C₀는 추출모액의 Fe 농도 값이고 C는 용리액의 Fe 농도 값이다.

2-2-3. AlCl₃·6H₂O 결정의 석출 및 소성

AlCl₃·6H₂O 결정의 석출반응에 임해서는 공통이온 효과에 의한 용해도 차 원리를 이용하였는 바, 우선 정제모액 500 ml를 가스 세척병에 주입하고 자석 교반봉을 이용하여 교반하면서, 시약급 NaCl과 C-H₂SO₄ 용액을 부가·반응시켜 발생하는 HCl 가스를 용해시켰다. 이 때 HCl 가스의 용해로 인하여 높은 발열반응이 일어나므로, 일단 가스 세척병을 수조에 넣고 냉각수를 이용하여 반응온도를 25°C 정도로 유지시켰다. 여기서 HCl 용해량은 35 wt%로 책정하였으며, HCl 농도는 AlCl₃·6H₂O 결정 석출후의 여액을 중화적정법으로 분석해서 구하였다. 이상 AlCl₃ 용액의 용해도 차에 의해 석출된 AlCl₃·6H₂O 결정은, whatman glass microfibre filter를 이용해서 분취한 다음 시약급 35.4% HCl 용액으로 4회 세척하여 진공 건조기에 넣어 100°C 하에서 충분히 건조시켰다. 건조상의 AlCl₃·6H₂O 결정은, 일단 desiccator 내에서 일정분위기로 상태로 보관하여 소성시료로

Table 4. The change of extraction yield of Al component according to conditions for calcination

Calcination temp.(°C)	500	600	700	800	900	calcination time : 60 min
Extraction yield of Al components(wt%)	23	62	81	83	65	
Calcination time(min)	0	30	60	180	calcination temp. : 700°C	
Extraction yield of Al components(wt%)	70	75	81	82		

사용했다.

한편 AlCl₃·6H₂O 결정의 소성실험에 임하여, 소성온도는 1000-1300°C 범위로 설정했으며, 소성시간은 각 소성온도별 30분으로 고정시켰다.

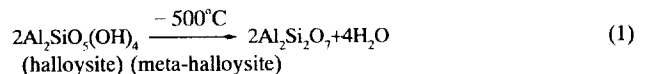
3. 결과 및 고찰

3-1. Al 성분의 추출

3-1-1. 고령토의 하소조건별 Al 성분의 추출률 관계

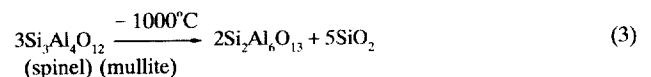
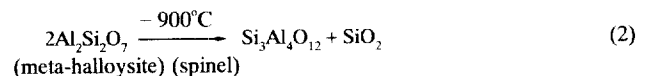
고령토의 하소조건별 Al 성분의 추출률 관계를 Table 4에 나타내었다. 단, Al 성분의 추출반응에 임하여 반응용액으로서 8N 염산용액을 사용하였고, 반응물비는 1.0, 반응온도는 100°C, 반응시간은 30분으로 각각 고정시켰다.

고령토의 각 하소온도에 따른 Al 성분의 추출률을 살펴보면, 하소온도 800°C까지는 증가경향을 보이다가, 그 이상의 온도에서는 감소경향을 띠고 있다. 먼저, Al 성분의 추출률이 하소온도 800°C까지 증가경향을 나타내는 한 가지 이유로, 고령토의 하소온도에 따른 물성변화(상전이)를 지적하고 싶다. 즉, 일반적으로 고령토를 열처리하면 Fig. 2 및 식 (1)과 같이, 500°C 부근에서 결정수가 이탈되어 고령토의 결정상이 무정형인 meta-halloysite로 전이된다[17, 18].



이와 같은 상전이는 700°C에서 하소한 고령토의 X선 회절분석 결과, 즉 halloysite의 고유피크가 소멸된 X선 회절도인 Fig. 4에서도 확인할 수 있다. 이 때 생성된 meta-halloysite는 보편적으로 halloysite에 비해 반응성이 양호하기 때문에, 결과적으로 고령토의 상전이에 따른 반응성 향상이 Al 성분의 추출률 증대를 가져 온 계기로 작용한 것으로 생각된다.

다음 하소온도 800°C 이상의 경우는 식 (2), (3)에서와 같이, meta-halloysite가 비교적 안정한 결정형태인 spinel 및 mullite형으로 상전이된다[9, 19].



이러한 상전이 과정은, 900°C에서 하소한 고령토의 X선 회절분석 결과(Fig. 4)에서도 관찰할 수 있다. Fig. 4의 800°C 및 900°C에서 각각 하소한 고령토의 X선 회절피크의 강도를 상호 비교해 보면, 900°C에서 하소한 고령토의 경우 특정피크(→ 표시)의 강도가 800°C에서 하소한 고령토의 강도에 비하여 커졌음을 알 수 있다. 따라서 이상을 감안해 볼 때, 고령토를 800°C 이상으로 하소하면

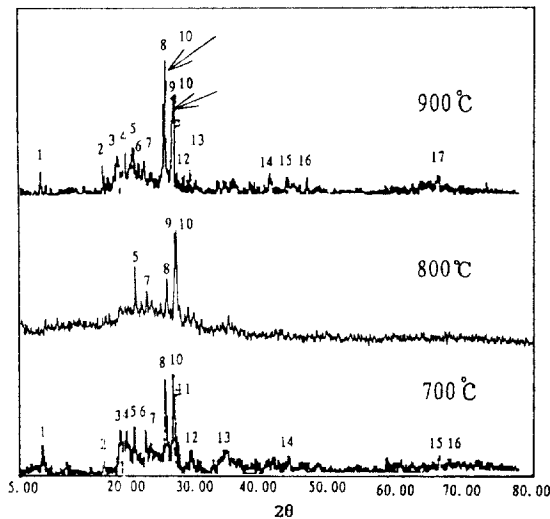


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of kaolin calcined at 700°C, 800°C and 900°C.

meta-halloysite(무정형)가 비교적 안정한 결정형태인 spinel 및 mulite형으로 상전이되고, 이 상전이에 따른 반응성 저하가 결국 Al 성분의 추출률 감소를 가져 온 계기로 작용한 것으로 생각된다.

한편, Table 4의 고령도의 각 하소시간에 따른 Al 성분의 추출률을 살펴보면, 하소시간 1hr까지는 직선적으로 증가하는 경향을 보이다가, 그 이후 3hrs까지 거의 일정한 추출률을 띠고 있다. 이는 본 실험범위 내에서 하소시간 1hr를 임계로 하여, 전술한 고령도의 결정상이 halloysite(결정형)→meta-halloysite(무정형)로 충분히 전이되어, 그 결과 하소시간 1hr 이후는 일정한 추출률 양상을 띠게 된 것으로 상정된다.

이상의 결과를 종합해 보면, 출발원료인 고령토로부터 Al 성분을 효율적으로 추출하기 위한 원료의 전처리 조작에 임하여, 하소온도는 800°C, 하소시간은 1hr로 채택함이 적정조건임을 확인했다.

3-1-2. 염산용액 농도 및 반응물비별 Al 성분의 추출률 관계

800°C에서 1시간 하소한 고령토를 시료로 하여 염산용액 농도 4-9N 범위, 반응물비 1.0, 반응온도 100°C, 반응시간 30분의 조건하에서 추출반응하여 얻은 Al 성분의 추출률 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Al 성분의 추출률은 전체적으로 염산용액의 농도가 높아질수록 증가하는 경향을 띠고 있다. 그러나, 염산용액의 농도 8N을 분기점으로 하여, 그 이상의 범위에서는 오히려 추출률이 감소하는 경향을 띠고 있는데, 이는 곧 추출반응시 Al 성분의 추출률이 최대치를 나타내는 어느 염산용액의 농도가 존재함을 시사해 준다. 따라서 본 추출반응 조건에 있어서는, 염산용액의 농도가 8N을 초과할 경우 염화알루미늄의 포화도가 과대해지는 까닭에, 결국 그 이상의 농도 범위에서는 Al 성분의 추출률이 상대적으로 감소하는 경향을 띠게 된 것으로 여겨진다[8].

Fig. 6은 800°C에서 하소한 고령토를 시료로 하여 염산용액 농도 8N, 반응물비(Al_2O_3/HCl) 0.8-1.2 범위, 반응온도 100°C, 반응시간 30분의 조건하에서 추출반응하여 얻은 Al 성분의 추출률 관계를 나타낸 것이다. Al 성분의 추출률은 반응물비 0.8-1.0 범위까지 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 그러나, 이 경우에서도 반응물비 1.0을 분기점으로 하여 그 이상의 범위에서는 추출률이 오히려 감소하는 경향을 띠고 있는데, 이는 반응물비의 정의(Al_2O_3/HCl)로부터 예측할 수 있듯이, 본 추출반응 조건의 경우 반응물비가 1.0을 초과하게 되면 염화알루미늄의 용해도가 작아지는 경향에 있어, 따라서 그 이상의 반응물비 범위에서는 Al 성분의 추출률이 감소하는 결과를 자

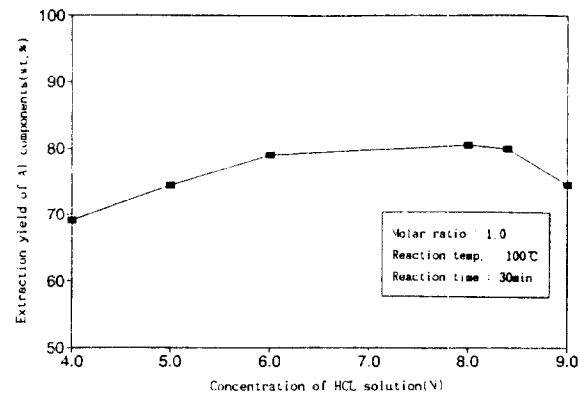


Fig. 5. The relationship between concentration of hydrochloric acid and extraction yield of Al component.

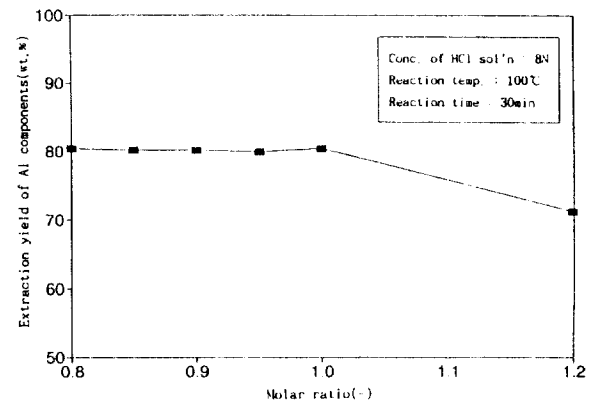


Fig. 6. The relationship between molar ratio of reactant and extraction yield of Al component.

Table 5. The change of extraction yield of Al component according to conditions for extraction

Calcination temp.(°C)	70	80	90	100	110	extraction
Extraction yield of	20	61	63	80	85	time: 1 hr
Al components(wt%)						
Extraction time(hrs)	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	extraction
Extraction yield of	81	83	85	87	90	temp.: 110°C
Al components(wt%)						

아닌 것으로 상정된다.

이상을 고려해 볼 때, 하소고령토를 염산용액의 농도 8N 조건하에서 추출반응시킬 경우, Al 성분의 추출률을 최대로 높일 수 있는 적정 반응물비는 1.0임을 확인했다.

3-1-3. 추출반응 조건별 Al 성분의 추출률 관계

800°C에서 1시간 하소한 고령토를 시료로 하여, 추출반응 조건별 Al 성분의 추출률 관계를 Table 5에 나타내었다. 단, Al 성분의 추출반응에 임하여 반응용액으로서 8N 염산용액을 사용하였으며, 반응물비는 1.0으로 고정시켰다.

먼저, 각 추출반응 온도에 따른 Al 성분의 추출률을 살펴보면, 반응온도가 높아질수록 Al 성분의 추출률이 증가하는 경향을 띠고 있으나, 이와 같은 양상은 Blazek[20]의 반응속도식과도 일치한다. 한편, 본 반응온도 범위내에서 Al 성분의 최대 추출률은, 반응온도 110°C에서 약 85 wt%에 달하였다.

다음, 각 추출반응 시간에 따른 Al 성분의 추출률을 살펴보면, 전

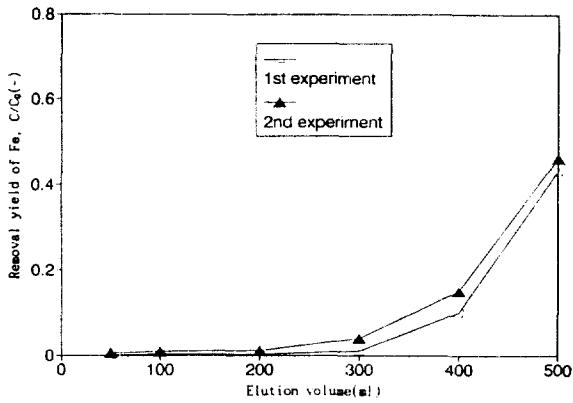


Fig. 7. The relationship between elution volume of leach liquor and removal yield of Fe.

체적으로 반응시간이 길어짐에 따라 추출률이 증가하는 경향을 띠고 있으나, 그 변화양상은 매우 미약하다. 본 반응시간 범위내에서 Al 성분의 최대 추출률은, 반응시간 3 hrs에서 약 90 wt%에 달하였다.

3-2. 추출모액의 정제

3-2-1. 이온교환수지의 재생활성도에 미치는 용리액량의 영향

본 고찰의 취지는, 우선 추출모액을 이온교환수지(Diaion WA 30)가 장진된 glass column 내에 1차용리시키고, 나아가 1차용리에 사용한 Diaion WA 30을 80°C 0.1N 염산용액으로 세척·재생하여 추출모액을 2차용리시킨 후, 각 용리액의 Fe 제거율(C/C_0)을 측정·비교하여 이온교환수지의 재생활성도를 조사하는데 있다.

Fig. 7은, 추출모액의 용리액량에 따른 각 용리액의 Fe 제거율을 상호 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 7 중 □ 표시는 추출모액의 상당량을 Diaion WA 30에 1차용리시켜 회수한 용리액의 Fe 제거율에 해당하고, ▲ 표시는 추출모액의 상당량을 재생 Diaion WA 30에 2차용리시켜 회수한 용리액의 Fe 제거율에 해당한다. 추출모액의 각 용리액량에 따른 Fe 제거율을 살펴 보면, Diaion WA 30을 재생하지 않은 경우의 1차용리액이나 그것을 재생한 경우의 2차용리액의 어느 경우에서든, Fe 제거율은 용리액량이 300 ml를 초과하면 급격히 감소하는 추세를 띠고 있다. 그 주된 이유는, Fe 성분을 흡착할 수 있는 이온교환수지의 활성기 자리(active site)가 추출모액의 용리액량이 많아짐에 따라 상대적으로 줄어든 데 기인한 것으로 여겨진다. 한편, 추출모액을 재생 Diaion WA 30에 용리시켜 회수한 2차용리액과 1차용리액의 Fe 제거율을 상호 비교해 보면, 양자간의 절대치에는 그다지 차이가 나지 않음을 인정할 수 있으나, 이는 Gudczas[16]의 실험 데이터와도 일치한다. 이상의 결과를 미루어 보면, 추출모액의 정제시 이온교환수지는 최소한 2회 정도 재생처리하여 사용해도 정지성적에 큰 지장을 주지 않음을 검증했다.

3-2-2. 용리액의 Fe 제거율에 미치는 용리속도와 이온교환수지의 영향

추출모액의 용리속도와 이온교환수지의 종류에 따른 각 용리액의 Fe 제거율 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 먼저, 추출모액을 이온교환수지 Diaion WA 30에 용리시켜 회수한 용리액의 Fe 제거율은, 용리속도 65 ml/min까지는 완만한 감소경향을 띠다가, 그 이상에서는 급격한 감소경향을 띠고 있다. 그에 반하여, 추출모액을 이온교환수지 Diaion PA 408에 용리시켜 회수한 용리액의 Fe 제거율은, 용리속도가 커짐에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 띠고 있다. 이와 같이 추출모액의 용리속도가 커짐에 따라 각 용리액의 Fe 제거율이 감소하는 이유는, 일단 이온교환수지와 추출모액간의 접촉시간에 기인한 것으로 추정된다. 한편, 추출모액을 Diaion WA 30과 Diaion PA

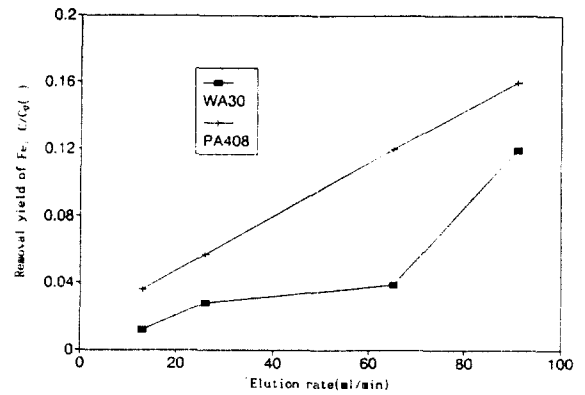


Fig. 8. The relationship between elution rate of leach liquor and removal yield of Fe of ion exchange resin.

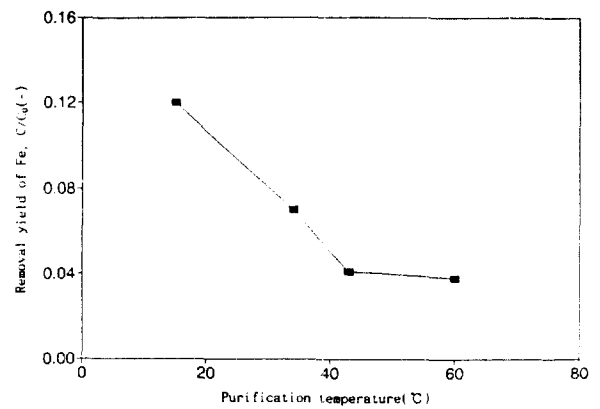


Fig. 9. The relationship between purification temperature of the leach liquor and removal yield of Fe.

408에 각각 용리시켜 회수한 용리액의 Fe 제거율을 살펴 보면, 그 절대치는 전 용리속도 구간에 걸쳐 전자의 경우가 후자의 경우에 비하여 작은 값을 띠고 있는데, 이는 곧 이온교환수지로서 Diaion WA 30이 Diaion PA 408보다 Fe 흡착능력이 양호함을 시사해 준다.

3-2-3. 용리액의 Fe 제거율에 미치는 정제온도의 영향

추출모액의 정제온도와 용리액의 Fe 제거율 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 용리액의 Fe 제거율은, 추출모액의 정제온도 43°C까지는 급격한 증가추세를 보이다가, 그 이상의 온도에서는 거의 일정한 경향을 유지하고 있다. 그러나, 본 실험범위 내에서 용리액의 Fe 제거율은 정제온도와 무관하게 90% 이상의 비교적 높은 값을 얻을 수 있었다.

3-3. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 결정의 석출 및 소성

제 2-2-3절에서 언급된 바 있는 공통이온 효과에 의한 용해도 차를 이용하여 석출한 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 결정의 전자현미경 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 석출결정의 형상은, 수십 마이크로미터 정도의 1차결정이 무수히 응집된 2차결정 형상을 취하고 있다. 한편, 결정의 석출률($AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 중 Al_2O_3 양/추출모액 중 Al_2O_3 양)을 산출해 본 결과, 염산용액 농도 8N에서 99% 이상이였다.

Fig. 11은 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 결정을 1000-1300°C 범위에서 30분간 소성하여 얻은 알루미늄의 X선 회절도를 나타낸 것이다. 각 소성온도별 알루미늄의 결정상을 분석해 본 결과, 1000°C의 경우는 γ 와 χ 상이 공존해 있고, 1100°C의 경우는 χ 와 α 상이 공존해 있는 반면, 1200°C 및 1300°C의 경우는 α 상만이 존재함을 확인했다. 따라서, 석출

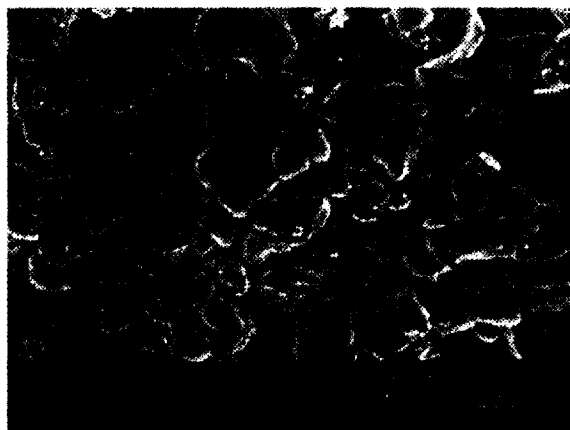


Fig. 10. Scanning electron micrograph of crystals, aluminum chloride hexahydrate.

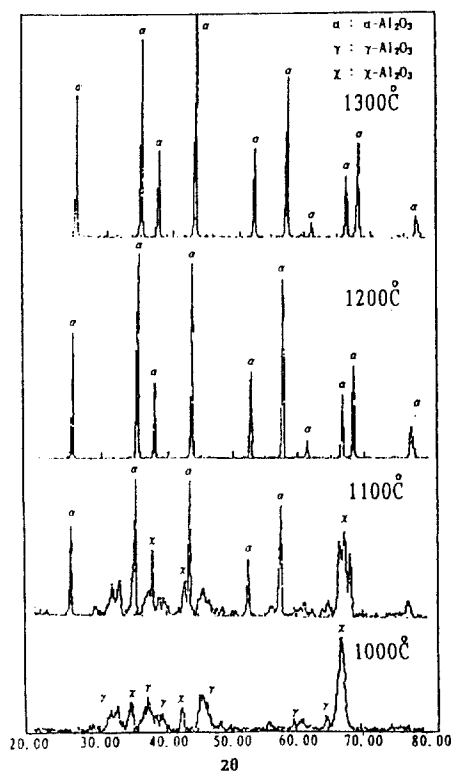


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of alumina at various calcination temperature.

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 결정을 물성적으로 안정한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 형태로 상전이하는데 필요한 소성온도는 1200°C 이상이어야 함이 검정되었다.

Table 6은 추출모액과 이를 정제해서 얻은 정제모액으로부터 각각 제조한 알루미늄($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)의 화학조성을 상호 비교하여 나타낸 것이다. 양자 공히 99.6wt% 이상의 순도 값을 보이고 있으며, 특히 정제모액으로부터 제조한 알루미늄의 경우 99.8wt% 정도의 비교적 높은 순도 값을 보여주었다.

4. 결 론

고령토를 하소시킨 후 추출용액(HCl 용액)의 농도, 추출온도 및 추출시간 등을 변화시키면서 Al 성분의 추출실험을 행한 결과 다음

Table 6. Chemical composition of produced alumina($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Composition(wt%)	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	SiO_2	CaO	Others
Specification						
Alumina, produced from the leach liquor	99.620	0.009	0.002	trace	0.090	0.279
Alumina, produced from the purified leach liquor	99.760	0.001	0.002	trace	0.050	0.187

의 지점을 얻었다.

(1) 산청산 고령토(halloysite)의 최적 하소온도는 800°C , 하소시간은 1 hr이었다.

(2) Al 성분의 추출조건은 염산용액의 농도 8N, 추출온도 110°C , 추출시간 3 hrs 및 반응물비 1.0일 때가 가장 적당하였으며, 이 조건 하에서 Al 성분의 추출률은 약 90%에 달하였다.

(3) 이온교환수지(Diaion WA 30)의 재생활성도 비교실험에서, 추출모액을 Diaion WA 30에 용리시켜 회수한 1차용리액과 추출모액을 재생 Diaion WA 30에 용리시켜 회수한 2차용리액의 Fe 제거율을 각각 산출해 본 결과, 양자간의 절대치에는 그다지 차이가 나지 않았으며, 따라서 추출모액의 정제시 이온교환수지는 최소한 2회 정도 재생처리하여 사용해도 정제성적에 큰 지장을 끼치지 않음을 검정했다.

(4) 추출모액의 용리속도와 이온교환수지의 종류에 따른 각 용리액의 Fe 제거율 관계를 관찰해 본 결과, Fe 제거율은 전 용리속도 구간에 걸쳐 Diaion WA 30의 경우가 Diaion PA 408의 경우에 비하여 작은 값을 띠었으며, 따라서 이온교환수지의 Fe 흡착능은 Diaion WA 30 > Diaion PA 408임을 알았다.

(5) 추출모액의 정제온도와 용리액의 Fe 제거율 관계를 관찰해 본 결과, Fe 제거율은 정제온도와 무관하게 90% 이상의 비교적 높은 값을 보였다.

(6) 공통이온 효과에 의한 용해도 차이를 이용하여 석출한 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 결정의 석출률은 염산용액 농도 8N에서 99% 이상이었다.

(7) 석출 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 결정을 소성하여 얻은 알루미늄의 결정상을 분석해 본 결과, 1000°C 의 경우는 γ 와 χ 상이 공존해 있고, 1100°C 의 경우는 χ 와 α 상이 공존해 있는 반면, 1200°C 및 1300°C 의 경우는 α 상만이 존재함을 확인했다. 따라서, 석출결정을 물성적으로 안정한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 형태로 상전이하는데 필요한 소성온도는 1200°C 이상이어야 함이 검정되었다.

(8) 추출모액과 이를 정제해서 얻은 정제모액으로부터 각각 제조한 알루미늄의 화학조성을 분석·비교해 본 결과, 양자 공히 99.6wt% 이상의 순도 값을 보여주었으며, 특히 정제모액으로부터 제조한 알루미늄의 경우 99.8wt% 정도의 비교적 높은 순도 값을 나타내었다.

참고문헌

- Gould, R. F.: *Industrial and Engineering Chemistry*, **37**, 797 (1945).
- 알루미늄기술便覽編集委員會: "알루미늄기술便覽", 輕金屬協會, 東京(1985).
- 백행남, 서태수, 박중협: *요업학회지*, **25**, 655(1988).
- Bengston, K. B.: *Light Metals*, 269(1979).
- Bengston, K. B.: *ibid.*, 237(1979).
- Bengston, K. B.: *ibid.*, 246(1979).
- 맹중재, 김철주, 신병식: *요업학회지*, **17**, 35(1980).
- 손용운, 김대수, 임석중: *대한금속학회지*, **24**, 227(1986).

9. 백용혁, 이종근: 요업학회지, **19**, 157(1982).
10. 오재현, 이원해, 백운형: 대한광산학회지, **10**, 138(1979).
11. 변수일, 이수영, 김중희: 요업학회지, **16**, 13(1979).
12. Messerner and Georg: U.S. Patent, 3,959,438(1976).
13. Henry, J. L. and Kelly, H. J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 217(1965).
14. 井野司郎: 工業化學雜誌, **58**, 181(1955).
15. Karus, K. A. and Moore, G. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5792 (1950).
16. Gudeczauskas, D.: *Hydrometallurgy*, **14**, 369(1985).
17. 이종근: "요업원료학", 진명문화사, 서울(1977).
18. Duncan, J. F. and Mackenzie, K. J. D.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 74(1969).
19. Leonard, A. J.: *ibid.*, **60**, 37(1977).
20. Blazek, A.: "Thermal Analysis", Van Nostrand Reinhold Co., New York(1973).