

Synthesis of boehmite powder from aluminum etching solution

Young-Soo Park, In-Hee Wui, Woo-Seok Cho, Jin-Ho Kim and Kwang-Taek Hwang[†]

Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received October 16, 2012)

(Revised November 2, 2012)

(Accepted November 16, 2012)

Abstract Boehmite (AlOOH) powder was synthesized using waste aluminium etching solution. In waste solution, precipitated phase was gibbsite (Al(OH)₃), and boehmite (AlOOH) phase was obtained at pH of 7 and 8 controlled by addition of acid. Boehmite powder was obtained by washing process to remove the Na ion in precipitated solution. Mean particle size of obtained powder was 40 nm. Boehmite phase transformed to α -Al₂O₃ phase via γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, and θ -Al₂O₃.

Key words Aluminum etching, Boehmite, Alumina, Precipitation

알루미늄 에칭액으로부터 베마이트 분말 합성

박영수, 위인희, 조우석, 김진호, 황광택[†]

한국세라믹기술원, 이천분원, 467-843

(2012년 10월 16일 접수)

(2012년 11월 2일 심사완료)

(2012년 11월 16일 게재확정)

요약 알루미늄 에칭 폐액으로부터 boehmite(AlOOH) 분말을 합성하였다. 폐액에서 침전되어 있는 결정상은 gibbsite (Al(OH)₃)였으며, 산을 이용하여 pH를 조절한 결과 pH가 7~8 영역에서 boehmite 결정상이 얻어졌다. 침전 분말에 남아 있는 Na 이온을 제거하고자 세척공정을 진행하여 boehmite 분말을 얻었다. 합성한 분말의 평균입경은 약 40 nm이었다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 boehmite는 γ -Al₂O₃와 δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃를 거쳐 α -Al₂O₃ 결정상으로 상전이가 일어났다.

1. 서론

알루미나(Al₂O₃)는 여러 가지 세라믹스 원료 중에서 내열성, 내식성이 우수하고 고강도의 물리적 성질 등을 가지고 있기 때문에, 내마모제, 스파크 플러그, 절연체, 연마제, 절삭공구, 생체재료, 촉매담체 등 광범위한 용도로 쓰이고 있다[1, 2]. 알루미나 분말은 열처리 온도가 높아짐에 따라 γ -알루미나, δ -알루미나, θ -알루미나, α -알루미나로 상전이가 일어나며, α -알루미나는 높은 강도를 요하는 구조세라믹 소재로 적합하다[3-6]. 알루미나는 주로 보크사이트(bauxite) 광물을 정제하여 제조(Bayer process)하고 있으며, 분말 크기는 나노미터에서 밀리미터 크기의 다양한 분말이 개발되고 있다[7-10].

금속 알루미늄은 도로용, 교량용의 가드레일, 건축물,

자동차 부품 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 이들 산업자재로 사용되는 알루미늄은 압출방법을 통해 제조되는데 압출공정에서 묻어나오는 표면 성분 제거나 표면 산화방지 코팅을 위해 표면을 에칭하게 된다[11, 12]. 가장 많이 사용하는 에칭물질은 수산화나트륨(NaOH)으로 물에 용해하여 용액으로 사용된다. 이 공정에서 에칭된 알루미늄의 농도가 점차 증가하면 에칭속도가 감소하여 에칭액을 폐기하게 된다.

수산화알루미늄은 결정 내부에 포함된 구조수의 양에 따라 gibbsite, bayerrite와 같은 3수화물, boehmite, diaspore와 같은 1수화물, 그리고 Al₂O₃ 1 mole 당 1 mole 이하의 물 분자를 포함하는 무수화물이 있다[13]. 이 중 1수화물 형태인 boehmite는 γ -Al₂O₃의 전구체로 촉매담체에 많이 사용되며, 배기가스 정화촉매와 에틸렌산화물 제조 촉매 등 화학촉매, 그리고 흡착제 및 세라믹 제품의 전구 물질로 많이 사용되고 있다[14, 15]. Boehmite는 온도가 상승함에 따라 γ -Al₂O₃에서 δ -Al₂O₃로 다시 θ -Al₂O₃로 그리고 마지막으로 α -Al₂O₃로 전이하는 것으로

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1431

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: kthwang@kicet.re.kr

로 알려져 있다[13].

본 논문에서는 폐기되는 에칭용액으로부터 수산화알루미늄의 하나인 베마이트(boehmite) 분말을 정제하고자 하였다. 합성한 베마이트는 열처리 공정에 의하여 γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 결정 분말로 상전이 되며, 합성된 분말들의 특성은 SEM 및 XRD를 통해 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 폐액은 알루미늄을 NaOH 용액으로 에칭한 용액으로 pH 측정결과 13.5의 강한 염기성이었다. 우선 실험에 앞서 용액상의 부유물들은 필터링에 의해 분리하였으며 침전반응 시 용액의 온도는 80°C로 유지하였다. 침전 반응은 질산(HNO₃)을 첨가하여 각각 반응시의 pH를 4, 7, 8, 9, 12로 바꾸기며 반응시켜 얻어진 침전물을 서로 비교하였다. 가장 많은 boehmite 침전물을 얻은 pH = 8 조건에 대해 반응시간에 따른 침전물의 양과 pH 조절에 사용된 산의 양에 따른 침전물의 결정상을 X-ray diffraction(XRD, D/MAX2500VL/PC, Rigaku Japan)로 동정하였다. 이때 침전된 분말을 증류수에 3회 세척하여 얻어진 분말에 대해 결정상 분석을 진행하였다.

생성된 boehmite 침전물에 남아있는 Na를 세척하기 위해 filter paper가 장착된 vacuum funnel에 투입하고 2차 증류수를 이용하여 세척을 진행하였다. 필터링하여 분리된 boehmite를 증류수에 넣고 교반한 후 다시 필터링하는 방법으로 Na를 제거하고자 하였고 3회 실시하였다. 필터링 후 얻어진 분말의 성분을 조사하기 위해 ICP 분석(OES 5300DV, RF power 1300W)를 사용하여 성분을 측정하였다. 이후 건조하여 얻어진 boehmite 분말에 대해 입도분석기(LA-950V2, HORIBA Corporation, Japan)로 평균입경을 측정하였고, SEM(JSM-6701F, JEOL, Japan)을 통하여 입자의 형상을 관찰하였다. 열처리 시 잔존물의 유무와 결정상변화를 알기 위해 TGA(TA instrument, SDTQ600)를 이용하여 분당 10°C의 승온속도로 1200°C까지 측정하였다. 얻어진 분말을 각각 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C 열처리하여 결정상의 변화를 XRD로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄 에칭 폐액에서 발생하는 침전물의 결정상을 XRD로 분석하여 다음 Fig. 1에 나타내었다. 침전물의 결정상은 알루미늄 수화물인 gibbsite(Al(OH)₃)이었다. 따라서 boehmite 결정상을 얻기 위해서 에칭폐액에 대해서 후처리가 진행되었다.

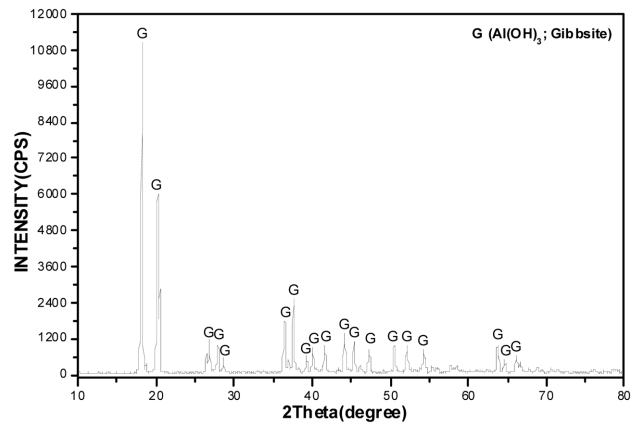


Fig. 1. XRD peak of precipitated powder in aluminum etching solution.

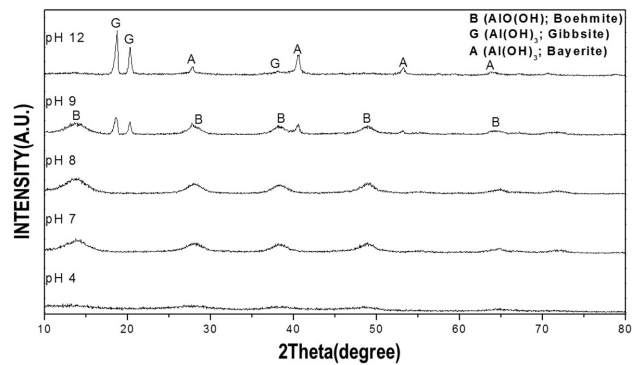


Fig. 2. XRD peaks of dried powders synthesized under different pH condition.

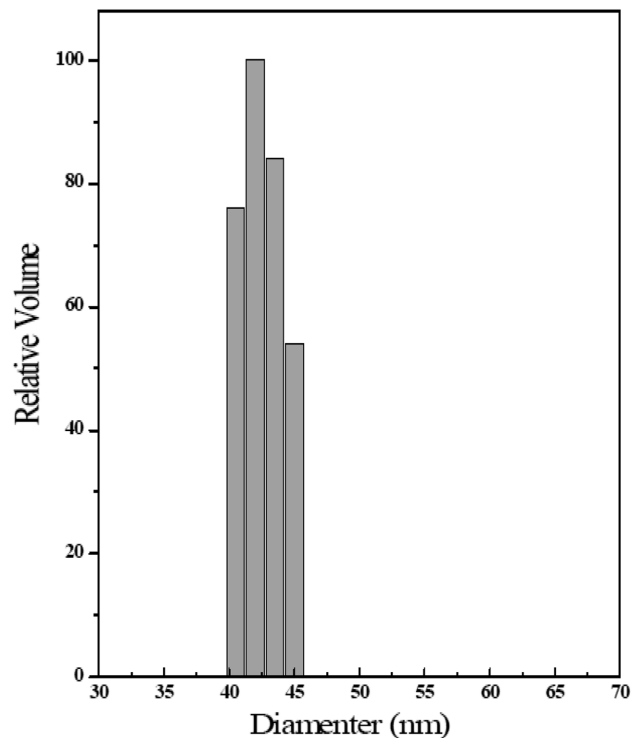


Fig. 3. Particle size of boehmite powder synthesized at pH = 8.

Boehmite 결정상 형성을 위하여 알루미늄 에칭 폐액의 pH를 HNO₃를 이용하여 조절하였으며, 80°C로 8시간 교반 후 얻어진 분말의 pH 농도에 따른 결정상은 Fig. 2의 XRD에 나타내었다. 첨가한 산에 의해 생성되는 결정상의 피크를 제거하고자 얻어진 분말을 증류수로 세척하여 분석을 진행하였다. 초기 에칭액 pH가 13.5에서 산의 첨가에 따라 pH가 점점 낮아지면서 pH = 12에서는 gibbsite(Al(OH)₃)와 bayerite(Al(OH)₃) 결정상이 나타난다. 산의 첨가량 증가에 따라 이들 결정상의 피크는 감소하고 pH = 9에서 boehmite상이 나타나기 시작하며, pH 8, 7에서는 boehmite peak만 나타난다. 강산에 가까운 pH = 4에서는 결정 peak가 보이지 않았으며, boehmite 결정상을 얻기 위한 pH는 7~8 범위이었다.

합성한 분말중에서 pH = 8 조건에서 형성된 boehmite의 입자 크기는 Fig. 3에 나타내었으며 평균입경이 40~45 nm의 크기를 나타내고 있다.

산 첨가에 의해 pH 조절에 사용된 질산은 NO₃ 이온과 Na⁺ 이온이 반응하여 NaNO₃가 생성되어 세척작업이 필요로 하였다. Vacuum funnel과 filter paper를 사용하여 3번을 반복 세척하였으며 Fig. 4에서 보는 바와 같이 세척 후에는 XRD 분석에서 NaNO₃상이 검출이 되지 않았다. 하지만 피크가 검출되지 않을 정도의 소량남아 있을 수 있는 상에 대해서 ICP 분석을 진행 하였다. 세척이 2번 이루어졌을 때의 NaNO₃의 양이 6.57 % 였고 3번 이루어졌을 때의 NaNO₃의 양이 3.40 %로 줄어들었다. 세척의 회수를 증가 시키면 NaNO₃의 양이 거의 줄어들 것으로 판단된다. 세척이 완료된 분말을 건조 시킨 후 얻어진 분말의 SEM 관찰 결과가 Fig. 5이다. 작은 입자들이 응집되어 있는 형태이며, 고배율로 확대하여 보면 나노 크기의 입자들이 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. ICP로 pH = 8에서 얻어진 침전물을 3회 세척한 최종 분말의 성분을 분석한 결과가 Table 1이다. SiO₂와 기타 성분들이 각각 0.1 wt%, 0.2 wt%이었으며

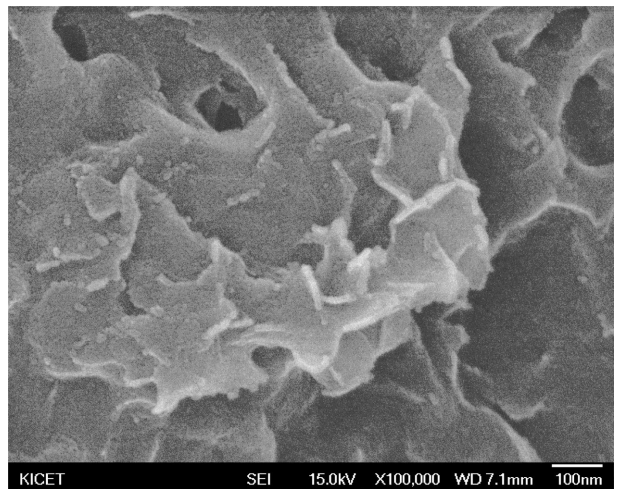
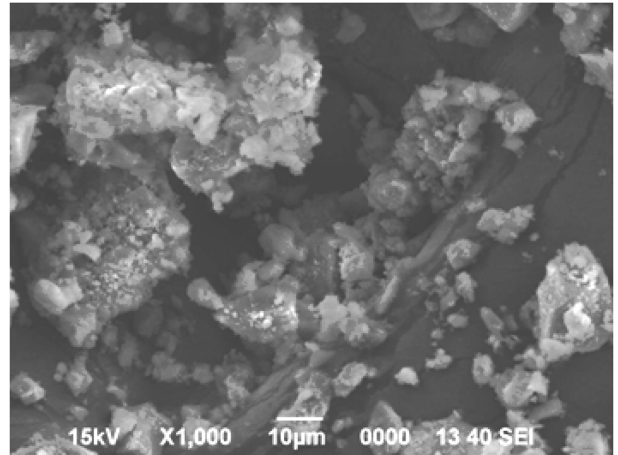


Fig. 5. SEM micrograph of washed boehmite powder.

Table 1
Elemental analysis of boehmite powder by ICP

Element	AlOOH	NaNO ₃	SiO ₂	Others	Ig. loss
Weight (%)	68.8	3.4	0.1	0.2	27.5

Na 성분을 제외한 베마이트는 68.8 wt%이었다. 분말 열처리시 잔존물과 결정상 전이과정을 분석하기 위해 열분석을 하였으며 그 결과가 Fig. 6이다. 100°C 부근에서의 흡열피크는 수분의 건조에 의한 것이며 450°C 부근의 발열피크는 베마이트에서 γ-Al₂O₃의 전이에 기인한 것으로 판단된다.

건조한 boehmite 분말을 각각의 온도에서 열처리한 분말에 대한 XRD 결정상 분석이 Fig. 7이다. Boehmite 결정상은 700°C에서 γ-Al₂O₃로 상전이 되었다. 온도가 상승함에 따라 800°C에서는 δ-Al₂O₃가 나타나기 시작하였으며, 1000°C에서는 θ-Al₂O₃ 상이 나타났다. α-Al₂O₃ 결정상은 1100°C에서 피크가 보이기 시작하여 1200°C에서는 α-Al₂O₃ 결정상만이 나타났다. XRD 피크를 확대하여 보면 900°C에서는 γ와 δ상이 공존하고 있으며,

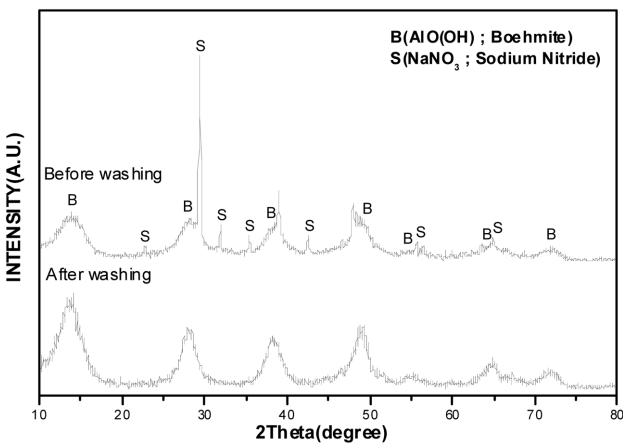


Fig. 4. XRD peaks for as-synthesized powder and washed powder.

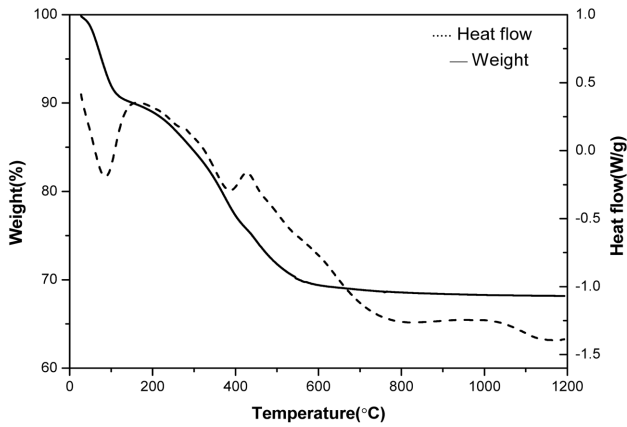
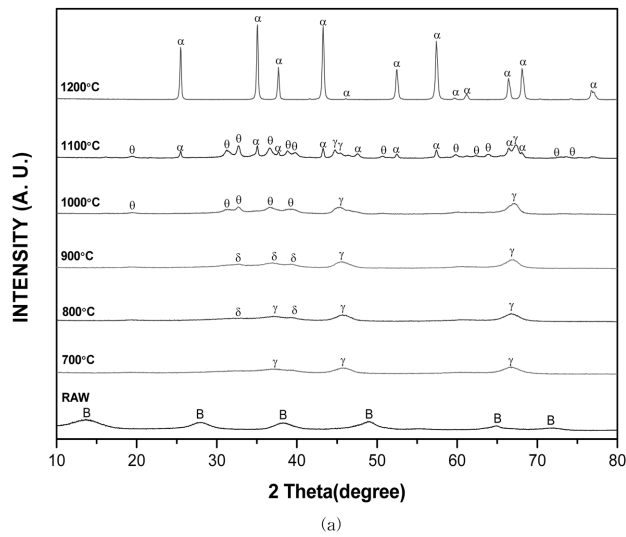
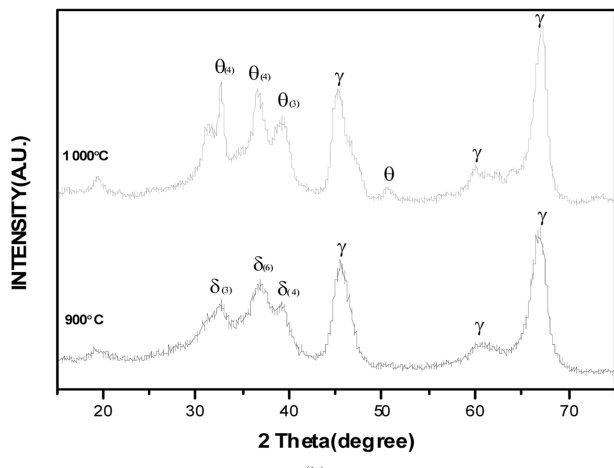


Fig. 6. TG/DTA peak of boehmite powder.



(a)

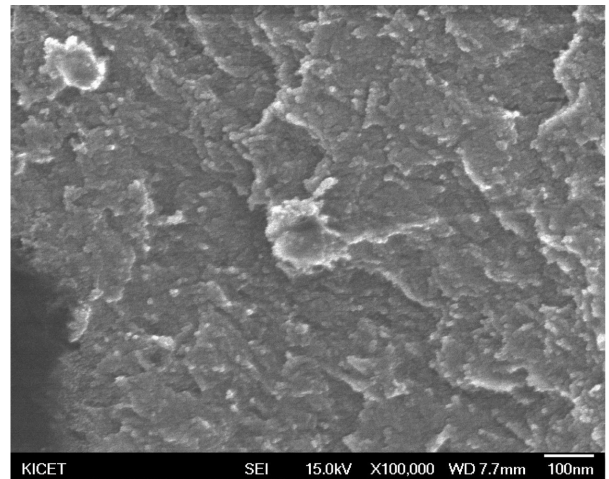


(b)

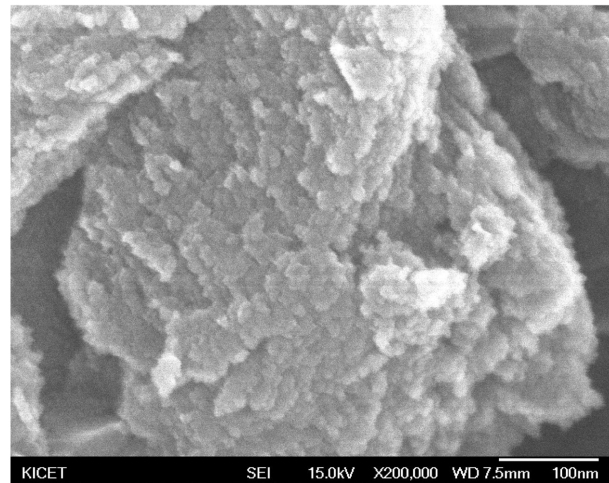
Fig. 7. XRD peaks of dried and calcined powders: (a) at different temperature and (b) enlarged peaks at 900°C, 1000°C.

1000에서는 γ 상 피크는 남아 있고 δ 상이 θ - Al_2O_3 상으로 상전이 될 수 있다.

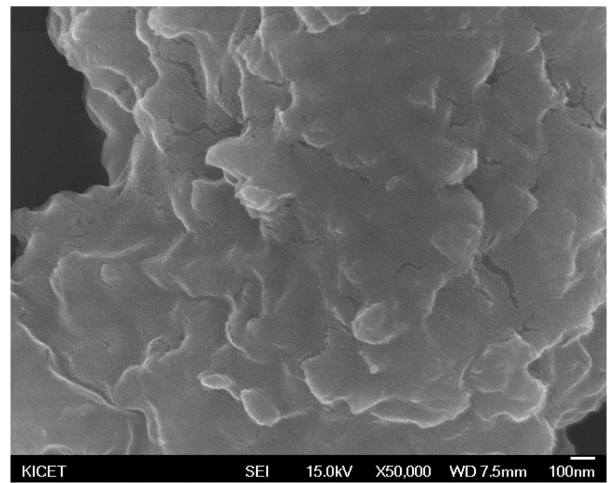
각각의 온도에서 열처리한 분말의 미세구조 관찰결과는 Fig. 8에 나타내었다. 700°C에서 얻어진 γ - Al_2O_3 상



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM micrographs of heat treated powders at (a) 600°C (γ -alumina), (b) 900°C (δ -alumina) and (c) 1200°C (α -alumina).

은 미세한 분말이 응집되어 있으며, 900°C에서 얻어진 분말의 입자가 커져서 1200°C에서 열처리한 α - Al_2O_3 결정상의 입자가 가장 커져 있다.

열처리 공정을 통해서 출발물질인 boehmite와 촉매로 사용되는 γ - Al_2O_3 상이나 알루미늄 원료에서 가장 많은 α - Al_2O_3 결정상을 얻을 수 있어 응용에 필요한 결정상을 얻을 수 있는 조건을 찾을 수 있었다[14, 15]. 합성한 boehmite 분말을 이용하여 알루미늄 sol을 합성하거나 γ - Al_2O_3 상을 이용하여 촉매 기능에 대한 연구가 필요하다[16].

4. 결 론

알루미늄 에칭공정에서 발생하는 폐액으로부터 정제공정을 통해 boehmite 분말을 합성하고자 하였다. 폐액에서 침전되어 있는 결정상은 gibbsite($\text{Al}(\text{OH})_3$)였으며, 산을 이용하여 pH를 조절할 결과 pH가 7~8 영역에서 boehmite 결정상이 얻어졌다. 침전 분말에 남아 있는 Na 이온을 제거하고자 증류수와 종이필터를 이용하여 세척공정을 진행하여 boehmite 분말을 얻었다. 합성한 분말의 평균입경이 약 40 nm의 미세분말로 알루미늄 졸의 출발원료로 사용이 가능할 것이다. 또한 열처리 조건에 따라 boehmite는 γ - Al_2O_3 와 α - Al_2O_3 결정상으로 상전이 발생이 일어나 촉매나 세라믹스의 원료로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션사업(글로벌 탑 환경기술개발사업)”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 GT-SWS-11-01-004-0).

참 고 문 헌

- [1] H. Cho and B.W. Lee, “High temperature properties of surface-modified Hastelloy X alloy”, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 22/4 (2012) 183.
- [2] H.J. Jeong, J.H. Lee and S.J. Boo, “Investigation of aluminium-induced crystallization of amorphous silicon and crystal properties of the silicon film for polycrystalline silicon solar cell fabrication”, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 20/6 (2010) 254.
- [3] B.C. Lippens and J.H. de Boer, “Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction”, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 1312.
- [4] H.C. Stumpf, A.S. Russell, J.W. Newsome and C.M. Tucker, “Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates”, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 1398.
- [5] G.W. Brindley and I.R. Haya, “Crystallographic aspects of some decomposition and recrystallization reactions”, *Progress in Ceramic Science Oxford Pergamon Press* 3 (1963) p. 3.
- [6] R.K. Oberlander, “Aluminas for catalysts: their preparation and properties”, *Applied Industrial Catalysis* 3 Chapter 4, Academic Press (1984) p. 63.
- [7] F. Habashi, “Bayer’s process for alumina production : A historical perspective”, *Bull. Hist. Chem* 17/18 (1995) 15.
- [8] A. Al Sadi, E. Bonetti, P. Mattioli and G. Valdré, “Internal friction, thermal and structural analysis of nanocrystalline aluminium”, *J. Alloys Compounds* 211-1 (1994) 489.
- [9] E. Bonetti, G. Scipione, G. Valdré, S. Enzo, R. Frattini and P.P. Macri, “A study of nanocrystalline iron and aluminum metals and fe-al intermetallic by mechanical alloying”, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 2220.
- [10] Dariusz Oleszak and Paul H. Shingu, “Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling”, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2975.
- [11] H.H. Jo, S.K. Lee, C.S. Jung and B.M. Kim, “A non-steady state fe analysis of al tubes hot extrusion by port-hole die”, *J. Mat. Process Tech.* 173 (2006) 223.
- [12] S.G. Woo and H.R. Lee, “Tungsten wire tip sharpening by electrochemical etching”, *J. Kor. Institute of Information Sci. and Eng.* 31 (1998) 45.
- [13] K. Wefers and C. Misra, “Oxides and Hydroxides of Aluminum”, ALCOA Laboratories, Pennsylvania, USA (1987) p. 20.
- [14] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, R.D. Hart, K. Winter, A.J. Studer, B.A. Hunter and J.V. Hanna, “Boehmite derived γ -alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ -alumina”, *Chem. Mater.* 16 (2004) 220.
- [15] X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toulhoat, “Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina”, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5121.
- [16] S.J. Wilson, “The dehydration of boehmite, AlOOH , to Al_2O_3 ”, *J. Solid State Chem.* 30 (1979) 247.