

燒成 Alunite 粉末과 물의 不均一反應速度와 機構

이 희 철

인하대학교 공과대학 화학공학과

(접수 74. 6. 24)

Heterogeneous Reaction of Calcinated Alunite Powder with Distilled Water: Kinetics and Mechanism

Hee-Chul Lee

Department of Chemical Engineering

Inha University, Incheon, Korea

요 약

燒成 alunite 粉末(比表面積 $0.47 \sim 0.51 \text{ m}^2/\text{g}$)과 증류수의 不均一反應을 분말의 粒度가 서로 다른것을 써서 온도 25°C 로 부터 60°C 사이에서 실험한 결과를 解析 檢討하였다.

이 결과는 추출속도가 Jander 式에 따르고 粒度가 적으면 적을수록, 온도가 높으면 높을수록 擴散定數가 커져서 쉽게 추출되고 粒子內로의 擴散이 律速段階임을 밝혔다.

Abstract

The leaching kinetics of calcinated alunite powders (surface area: $0.47 \sim 0.51 \text{ m}^2/\text{g}$) with distilled water has been studied for various particle sizes over a temperature range from 25°C to 60°C .

The leaching rate follows Jander's equation; that is, the conversion is proportional to the square root of the concentration of the solution and inversely to the initial particle diameter.

The result of the experiments showed that, the smaller the particle size and the higher the temperature, the greater the diffusion coefficient and the conversion was accordingly increased.

It was found that the internal diffusion was the rate controlling step of the process and this conclusion was confirmed by measuring the aromatic adsorption index.

1. 서 론

Alunite 鑛石으로부터 카리成分과 alumina를 추출하여 내는 것은 理論的으로나 實際的인 兩面에서 매우 흥미로운 일이다. alunite로부터 複合肥料^{1),2)}를 얻기 위하여 또 alumina를 얻기 위하여 많은 연구가 보고되었다³⁾.

본인도 이 목적을 위해 工業化學的 研究 結果를 發表한바 있다. 이 실험도중 alunite의 可溶性 성분중의 Al^{+++} 이 pH의 영향으로 水酸化物이 되거나 AlO_2^- 이 되어 녹아 나오는 것을 보았다⁴⁾.

이 사실이 工業化學的인 의미에서나 理論的인 面에서 매우 중요하게 생각되었다. 그래서 우선 Al^{+++} 이 水酸化物이 되는 領域에 反應速度와 그 기구를 알아보기 위해 증류수로 可溶成分이 抽出되어 반응되는 관계를 온도 $25^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ 사이에서 그리고 粉末粒度別로 조사하고 논의했다.

2. 實 驗

2-1 試 料

여기에 사용한 alunite는 전라도 옥매산의 것이며 잘게 분쇄한 것을 手選하여 품질이 좋은것 (色相으로 區分)을 모았다. 이것을 粉末로 분쇄하기 전에 0.001N HCl-용액에 담그어 하룻동안 방치한 후 꺼내어 물로 씻고 건조한 다음 자체 유발에서 갈아 분말로 함으로써 분쇄과정에서 들어올수 있는 철분을 제거하였다⁵⁾. 이렇게 한 이유는 장차 암모니아 水溶液으로 이 분말과 반응시키는 실험에서 철분과 암모니아수의 반응을 최소로 줄이기 위함이었다.

그 다음 분쇄된 것을 $-80 \sim +115$ mesh 인것과 -200 mesh 인것으로 나누었다. 이후 전자를 粉末A로 후자를 粉末B로 표시한다.

이 두 분말의 比表面積을 측정하기 위하여 각각의 眞比重을 측정하니 분말A는 2.6918 이고 분말B는 2.7030 이었다. 측정은 透過法인 Blain 法을 썼으며 그 결과 분말A가 $0.47m^2/g$ 이고 분말B는 $0.51m^2/g$ 이었다.

그리고 이 試料에 대해 X-선 분석, DTA 분석, 화학분석을 하였다.

ㄱ) X-선 분석; 시료가 천연광물이므로 잘 수선해도 他鑛物이 섞일것이므로 X-선 분석을 하였다.

그 결과는 주로 alunite 이었으나, dickite 도 있음이 판명되었으며 아주 작은 피크의 검토는 하지않았다. Fig. 1은 X-선 분석 결과이며 D는 dickite 를 표시한다.

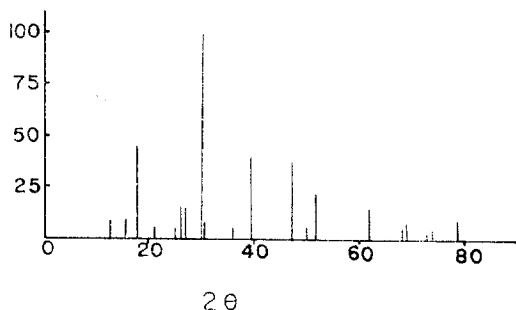


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural alunite ore.

ㄴ) DTA 분석; 이것은 alunite의 結晶水를 脫水하기 위한 온도를 확인하려고 행하였다. 그 결과 탈수 피크가 $580^{\circ}C$ 에서 그리고 탈황 피크는 $790^{\circ}C$ 에서 나타났다. alunite 분말을 자체 접시에 얇게 깔아 $580^{\circ}C$ 에서 30 분씩 소성하여 시료로 썼다.

ㄷ) 화학분석; alunite의 분석은 철만을 제외하고는 濕式重量法에 의했다. 카리 성분은 Tetra Phenyl Borate 로 하였고 철은 比色法에 의했다.

분석결과와의 계산에서 이 시료가 alunite와 dickite 로된 사실을 감안하여 그 比를 계산하니 alunite 80.43%와 dickite 19.66%이었다. 그 결과는 Table. 1과 같다.

Table 1. Chemical compositions

Composition	Al_2O_3	K_2O	SO_3	SiO_2	Fe_2O_3	H_2O
Wt. %	38.97	10.82	34.75	4.29	0.01	9.67

2-3 實驗方法

恒溫槽 내에서 250 ml 후라스크에 2g의 시료를 넣고 증류수 100 ml를 가하여 可變 기어裝置 定速攪拌機를 써서 200 rpm을 유지하며 일정 시간후 반응혼합물을 유리필터 G-4로 즉시 분말과 액을 분리하여 여액속의 SO_4^{--} 을 定量하였다.

여기서 얻은 결과를 다음 식(1)에 의해 추출율을 계산하였다.

$$\text{추출율}(\%) = \frac{\text{실출량}}{\text{시료정량량} \times \text{SO}_4^{--} \text{의 전함량}} \times 100 \quad (1)$$

필터에서 分離한 분말은 結晶水의 부착을 없애기 위해 580°C 로 다시 가열하고 데시케이터에서 식힌 다음 吸着實驗에 썼다.

2-4 芳香族 吸着 實驗

이 반응이 진행됨에 따라 입자의 表面積이 커지던 이 반응은 추출형임을 뒷받침하는 것이 된다. 그러나 수산화알루미늄과 혼합되어 있는 상태이므로 이 방법은 경향성을 알아보는 데 그쳤다. 용량비가 toluene 30 과 iso-octane 70 이 되도록 섞은 용액 2 cc 를 시료 1 g 에 부어 하루동안 방치하면 시료의 선택성에 의해 흡착 되므로 그 비율이 처음 용액과 달라진다. 이 원리는 Rescorla⁶⁾가 silica-alumina 를 주로 가지고 있는 물질에 대해 두가지 방법 즉, 이 흡착실험과 B. E. T. 法으로 실험한 결과가 직선적인 관계를 가진다는 보고를 토대로 널리 쓰인다. 추출전 시료가 2 성분 용액을 흡착한 후의 屈折率과 추출후의 시료가 2 성분 용액을 흡착한 후의 굴절율을 가지고 吸着指數(A. A. I.)를 다음 식(2)에 의해 계산한다.

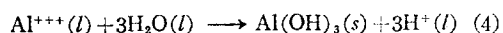
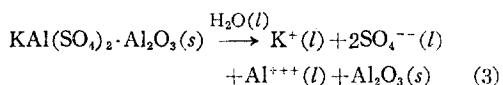
$$\text{A. A. I.} = (n_B^0 - n_B') \times 10^4 \quad (2)$$

여기서 n_B^0 은 추출전 분말이 2 성분 용액을 20°C 에서 흡착한 다음의 굴절율이고 n_B' 은 20°C 에서 추출한 것을 흡착시킨 후의 굴절율이다. A. A. I. 가 증가할수록 表面積이 커지는 것이다.

3. 結果 및 考察

이 반응은 alunite 에서 K^+ , Al^{+++} , SO_4^{--} 가 물에 추출되며 Al^{+++} 은 수산화물로 된다.

즉 다음 식(3), (4)와 같다.



이 반응계에서 물의 OH^- 이 소비 되므로 pH는 중성에서 산성으로 변하며 본실험에서는 pH4.2 까지 내려

왔으나 이영역에서는 Al^{+++} 은 $Al(OH)_3(s)$ 로 된다.

분말 A와 분말 B의 실험결과는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타났다.

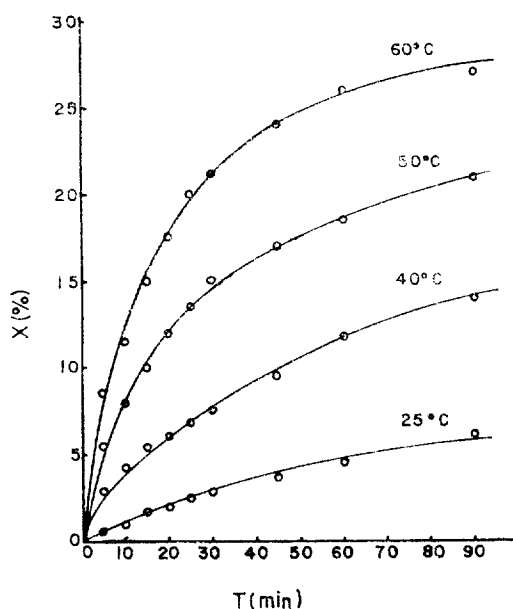


Fig. 2. Variations of leached fractions with reaction time for the leaching reaction of alunite powder A at various temperature.

不均一反應에서 다음과 같은 形들을 생각할 수 있으므로 데이터를 各型에 대해 검토했다.

外形不變 抽出型中 内部擴散이 律速인것, 즉, Jander의 式은 식(5)와 같다.

$$[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = \frac{2DC}{r_0^2} t \quad (5)$$

여기서 x : 변화분율

D : 擴散定數

C : 液相의 濃度

r_0 : 初期 粒子的 반지름

t : 시간

外形不變 抽出型中 外部擴散이 律速인型은 식(6)과 같다.

$$1 - (1-x)^{1/3} = \frac{k}{3} W_0^{-1/3} t \quad (6)$$

여기서 W_0 는 初期시료의 무게이다. 外形變化 溶解

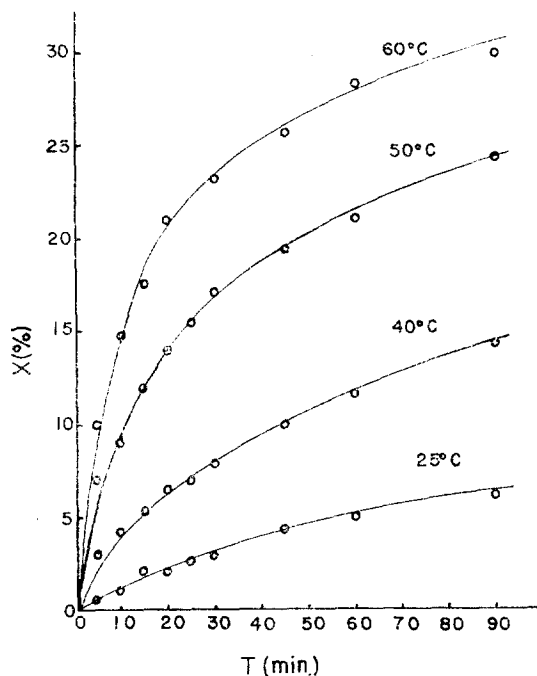


Fig. 3. Variations of leached fractions with reaction time for the leaching reaction of alunite powder B at various temperature.

형은 Nernst의 式으로 알려진것으로 식(7)과 같다.

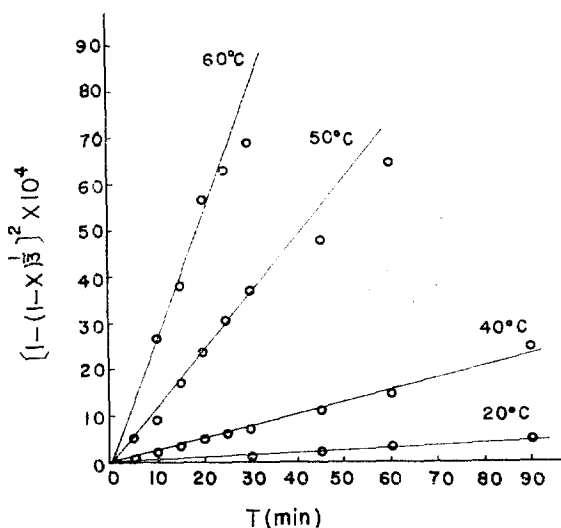


Fig. 4. Plots of Jander's equation for alunite powder A at various temperature.

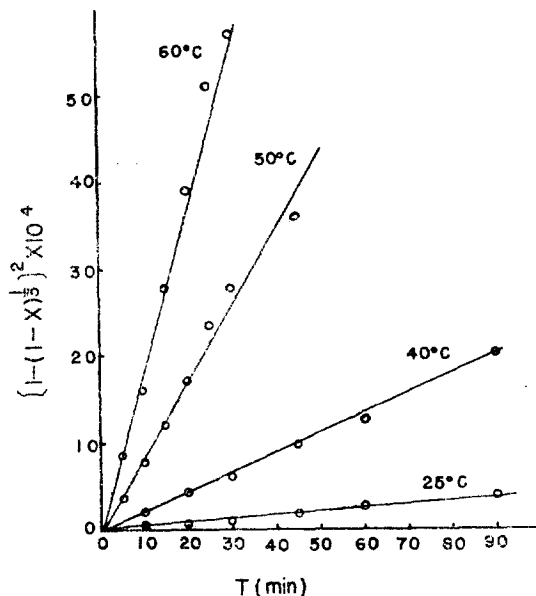


Fig. 5. Plots of Jander's equation for alunite powder B at various temperature.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - C} \quad (7)$$

여기서 C_0 는 용액의 초기농도이다.

이상 세 식으로 실험결과를 검토하였다. 이 식들 중에서 식(5)에 의한 plot가 60분 이내에서 그리고 추출을 약 20% 이내에서 直線을 보이므로 이 실험 범위내에서 Jander의 式에 그 속도가 따른다고 할 수 있다. 모든 不均一反應에서 그렇듯이 추출율이 높아지면 이 속도식에서 이탈을 보인다.

Fig. 4, Fig. 5의 직선의 기울기를 m 이라하면

$$m = \frac{2DC}{r_0^2} \quad (8)$$

이되며 抽出速度定數라 할 수 있다. 기울기 m 은 액상 성분의 농도에 비례하고 고체 입자의 반지름에 제곱에 逆比例함을 의미한다.

이 직선들의 기울기를 Table. 1에 적었다.

Table. 1에서 볼때 입자가 추출율에 미치는 영향이 큰 것을 알수있으며 분말B의 확산정수 D 가 분말A의 것보다 크다. 그러므로 작은 입자일수록 内部擴散이 잘 되며 쉽게 추출됨을 알수있다. 그리고 온도별로 볼 때 입자A와 B 모두가 온도가 높을수록 D 의 값이 크

Table 2. Leaching rate constants of powder A and B

Temp.	Powder A $\times 10^4$	Powder B $\times 10^4$
20°C		0.0417
25°C	0.0500	
40°C	0.2625	0.2250
50°C	1.2000	0.8667
60°C	2.750	1.8182

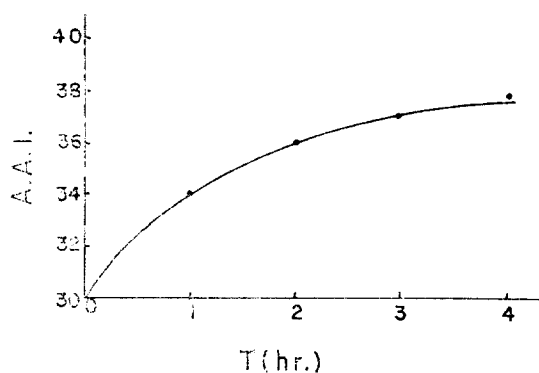


Fig. 6. Plot of aromatic adsorption index vs. time.

고 추출이 잘됨을 알수있다. 이 결과로 부터 식(3)이 律速段階 즉, 内部擴散抽出이 律速이고 식(4)는 이온 반응이므로 빠른 반응임을 안다.

추출반응후의 입자를 써서 방향족 흡착실험을 한 결과는 다음과 같다.

Fig. 6 으로 부터 表面積의 변화가 반응이 진행됨에 따라 증가하는 양상이 Fig. 3, Fig. 4의 결과에 부합되므로 이 반응이 外形不變 抽出型임을 뒷받침한다.

본 연구에 재정지원을 하여주시는 仁荷産業科學 技術 研究所에 감사한다.

참 고 문 헌

1. H. C. Lee, B. S. Min, *HWAHAK KONGHAK* **7**, 149(1969).
2. 최한석, 고대 생산기술연구소 연구보고, 제 1 권, 제 1 호, 19(1970).
3. 이승무, 연세총론, 제 6 집, 439(1968).
4. Latimer, Hiderand, Reference Book of Inorganic Chem., pp.95, Mcmillan, NewYork.
5. A. Packter, H. S. Dillon, *J. Chem. Soc. (A)*, 2588(1969)
6. A. R. Rescorla. J. H. Other, R. S. Freeman, *Anal. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938)

