

# 明礬石의 Ammonia 抽出處理殘渣로부터 Alumina 의 製造

趙 哲 衡 · 金 二 炫 · 金 崧 平

朝鮮大學校 工科大学 化學工學科

Potash-ammonia fertilizer  $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$  is prepared from the uncalcined alunite treated with ammonia water. The residue containing a large amount of alumina treated by alkali solution may be regarded as a resource of alumina of high purity. The residue treated with ammonia contains 45~50% alumina, 25~30% silicate, 10~15% moisture and iron. After extracting the alumina which was reacted into the soluble sodium aluminate, carbon dioxide is blown to precipitate aluminium hydroxide. The slurry is then filtered, to produce alumina.

## 1. 緒 言

國內產 特히 海南玉埋山에 多量 埋藏되어 있는 明礬石을 原料로 하여 alumina를 製造함으로써 明礬石의 工業化를 試圖하기 위한 基本資料를 作成함을 本 研究의 目的으로 하였다.

alunite는 原礬石 그대로는 물에 難溶性일 뿐아니라 酸이나 alkali에 對한 溶解作用도 大端히 작다. 그러나 alunite를 煨燒하여  $K_2SO_4$ 와  $Al_2(SO_4)_3$ 간의 結合을 파괴시키면 容易하게 酸이나 alkali에 溶解한다는 것은 오래전부터 알려져 왔다. <sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)</sup>

本 實驗에서는 煨燒하지 않은 alunite를 粉碎한 후에 ammonia 水로 處理하여  $K_2SO_4$ 成分을  $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$  狀態로 抽出하여 potash-ammonia fertilizer로 사용하고<sup>9, 10)</sup> 多量의 alumina를 含有하고 있는 殘渣는 alkali로 處理, 물에 易溶性인 sodium aluminate 溶液으로 溶出하여 alumina를 製造한다. 이 處理에 依하여 Fe, Ca 등의 不純物을 alkali 溶液에 溶解하지 않으므로 泥狀 不溶解物中에 移行하여 除去된다. 여기에서 silicate는 alkali에 作用하여 大部分이 不溶性인 sodium aluminum silicate ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot 2H_2O$ )로 除去되나 一部分은 不純物로서 可溶性인 sodium silicate로 混入되므로 alumina 工業에서는 silicate가 적은 原礬石을 使用함이 原則으로 되어 있는 바 本 實驗에서는 多量의 silicate를 含有하는 殘渣를 alkali 溶液에 作用시킬 때 alumina의 溶出에 影響을 주는 alkali 濃度, 反應時間, 反應溫度 및 sodium aluminate 溶液의 稀釋比 등에 따른 變化를 調査檢討하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1. 試 料

試料은 海南玉埋山에서 採取한 礬石을 150 mesh의 sieve에 通過시킨 것을 使用하여 auto-clave 內에서 ammonia 水濃度 7mol/l, 反應溫度 240°C, 反應時間 3 hrs으로 處理한 後 filter paper No. 6를 使用하여 얻어진 殘渣이다. alunite 및 ammonia 水 處理殘渣의 分析値는 다음 Table 1 및 Table 2와 같다.

Table 1. Analysis of alunite

成分	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
%	6.76	1.16	32.24	0.97	0.74	0.36	17.71	32.36	7.46

Table 2. Analysis of the residue treated with ammonia water

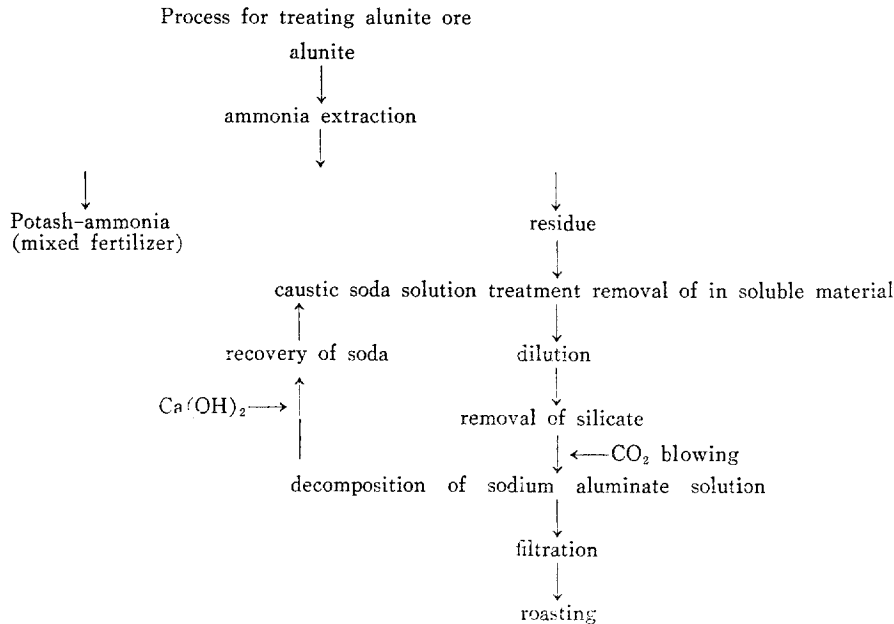
成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
%	50.8	27.9	1.5	1.16	0.56	7.5	10.45

### 2.2. 實驗方法

明礬石의 ammonia 水抽出處理殘渣를 取하여 alkali 溶液의 濃度, 溶出溫度, 溶出時間, sodium aluminate 溶液의 稀釋比의 變化에 따른 alumina를 溶出하고 溶出液은 脫珪酸處理後 75°C 이하로 유지시켜 CO<sub>2</sub>를 吹込하

여 sodium aluminate 溶液을 分解, 結晶性的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  를 沈澱시킨 後 濾過하여 沈澱物을  $900^\circ\text{C}$  로 灼熱하여  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  를 얻었다. 水酸化 aluminium 을 析出し킨 後의 母液은 石灰乳로 處理하여 苛性 soda 水溶

液을 얻은 다음 濃縮시켜 alumina 溶出에 다시 使用한다. 本 實驗에서 行한 分析方法은 重量法과 容量法을 併用하였으며  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  는 重量法으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  는 容量法으로 定量하였다



### 3. 實驗結果 및 考察

a) alkali 溶液의 濃度가 alumina 의 收率에 미치는 영향

明礬石의 ammonia 抽出處理殘渣 5g 을 sample 로 取하여 反應溫度  $100^\circ\text{C}$ , 反應時間 3 hrs 에서 alkali 濃度의 變化에 따른 結果는 Fig. 1 과 같다. Fig. 1 에서 alumina 의 溶出率은 alkali 溶液의 濃度가 增大하면 溶出率도 增加하지만 不純物인  $\text{SiO}_2$  의 溶出率도 역시 增加함을 알 수 있다. 殘渣中에 含有되어 있는 alumina 는 苛性 soda 와 反應하여 大部分이 可溶性인 sodium meta aluminate 로 進行됨을 알 수 있었다. 珪酸은 sodium aluminum silicate ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )를 生成 沈澱하고 一部는 sodium silicate 가 되어 sodium aluminate 溶液에 混入된다. 故로 不純物인  $\text{SiO}_2$  의 溶出率을 줄이고 純粹한 alumina 를 얻기 위한 alkali 의 濃度는  $S.G=1.3(348\text{ g/l})$ 의 것이 가장 좋은 效果를 얻을 수 있다.

b) 溶出時間이 alumina 의 收率에 미치는 영향

明礬石의 ammonia 處理殘渣 5g 을 sample 로 取하

여 alkali 濃度  $S.G=1.3(348\text{ g/l})$ 인 溶液 50 cc 를 加하여 反應溫度  $100^\circ\text{C}$  에서 反應時間이 미치는 영향을 檢討한 結果는 Fig. 2 와 같다. 그림에서 溶出時에 溶液에 移行하는 alumina 의 量은 溶出時間에 比例하여 溶液中의 alumina 의 濃度는 時間의 經過와 함께 增加하나 4 시간후에는 거의 一定하게 된다. 반대로 珪酸 含有量은 時間의 經過에 따라 增加하다가 4 시간 후에는 急激히 減少하는데 그 原因은 sodium aluminate 溶液中에 含有되어 있는 sodium silicate 가 sodium aluminum silicate 形으로 遊離沈澱하여 除去되는 것이다.

c) 溶出溫度가 alumina 의 收率에 미치는 영향

明礬石의 ammonia 處理殘渣 5g 을 sample 로 取하여 alkali 濃度  $S.G=1.3$  인 溶液 50 cc 를 注加하여 反應時間 5 hrs 에서 反應溫度가 收率에 미치는 영향은 Fig. 3 와 같다. 그림에서 溶出되는 alumina 의 量은 初期에는 反應溫度에 따라 增加하나 4 時間後에는 急激히 減少하게 된다. 그 理由는 sodium aluminate 溶液

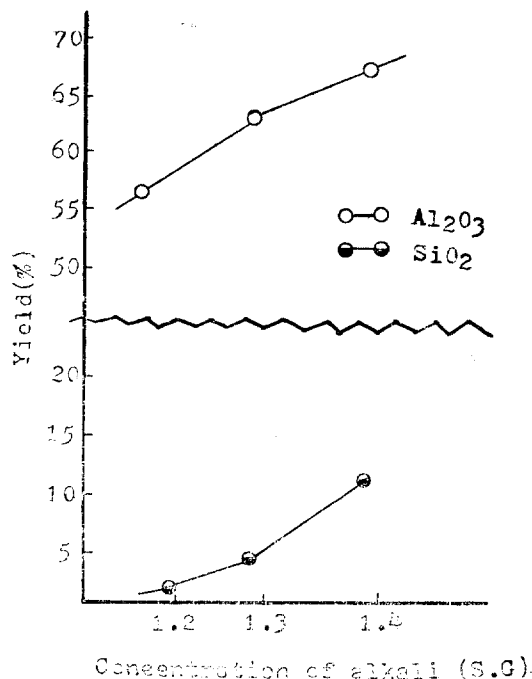


Fig. 1. The yield of alumina and the concentration of alkali.

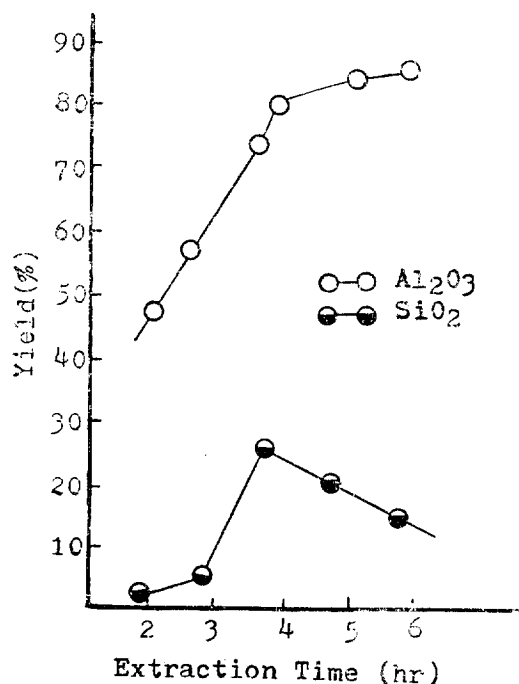


Fig. 2. The yield of alumina and the treated extraction time.

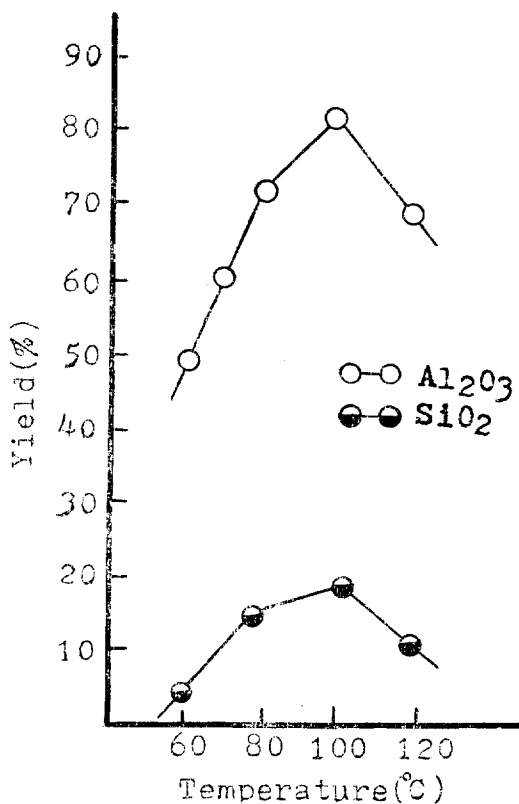


Fig. 3. Temperature dependence of the alumina yield.

중에 함유되어 있는 sodium silicate가 aluminum silicate 形으로 沈澱됨으로써 溶液中의 alumina가 減少되는 것이다.

d) sodium aluminate 溶液의 稀釋比가 alumina의 收率에 미치는 영향

明礬石의 ammonia 處理殘渣 5g을 sample로 取하여 反應時間 5 hrs, 反應溫度 80~100°C에서 反應시킨 後에 稀釋한다. 이때 alumina의 yield에 미치는 영향은 Fig. 4와 같다. 그림에서 稀釋에 依한 alkali 溶液濃度の 減少는 溶液의 化學的인 活性을 減少시키며 또한 sodium aluminate 溶液의 安定度도 減少하여 alumina 溶出率의 低下를 招來한다. 그 理由는 sodium silicate가 sodium aluminum silicate의 生成이 中止되고 sodium aluminate의 加水分解가 일어나 泥狀不溶性殘渣로서 alumina가 移行한다.

e) 脫珪酸處理時 反應溫度 및 反應時間이 alumina의 純度에 미치는 영향

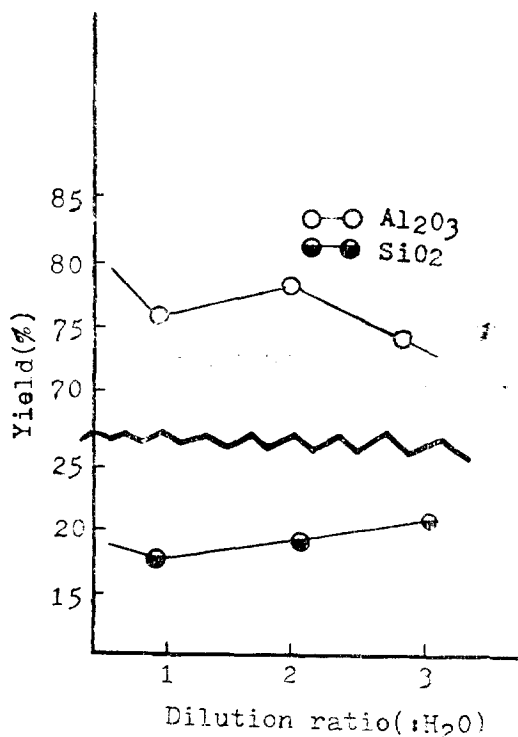


Fig. 4. The yield of alumina and the dilution ratio of sodium aluminate solution.

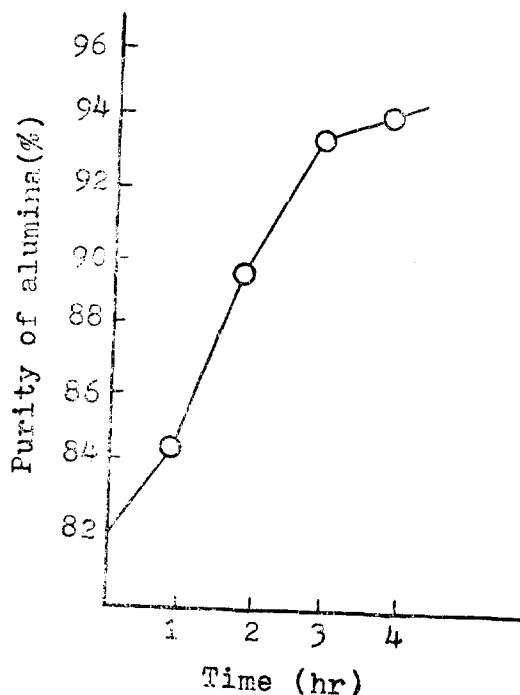


Fig. 5. The relation between the purity of alumina and the reaction time with silicate removal.

溶出된 sodium aluminate 溶液 10 cc(稀釋比 1:2)를 各各 取하여 脫珪酸處理時 反應溫度 및 反應時間이 alumina의 純度에 미치는 영향은 Fig. 5 및 Fig. 6와 같다. 그림에서 sodium aluminate 溶液을 長時間에 걸쳐 加熱하게 되면 sodium meta silicate 또는 sodium disilicate와 sodium meta aluminate가 相互反應하여 不溶性의 sodium aluminum silicate 結晶을 生成하여 沈澱한다. 그러나 sodium aluminate 溶液의 稀釋비가 alumina의 收率에 미치는 영향에서 밝힌 바와같이 稀釋비가 커지면 alkali 濃도가 低下하여 高溫에서 長時間 加熱시켜야하는 難點이 생긴다.

f) 水酸化 aluminium 製造時 CO<sub>2</sub>의 吹込이 alumina의 純度에 미치는 영향

위에서 얻어진 sodium aluminate 溶液 10 cc를 取하여 溶液을 20°C로 유지시킨 후에 CO<sub>2</sub>를 吹込시켜 얻어지는 alumina의 純度を 檢討한 結果는 Fig. 7와 같다. 그림에서 sodium aluminate의 溶液이 分解하여 水酸化 aluminium을 沈澱시킬 때 SiO<sub>2</sub>의 混入으로 因한 alumina의 純度が 減少함을 나타내어 주고 있다.

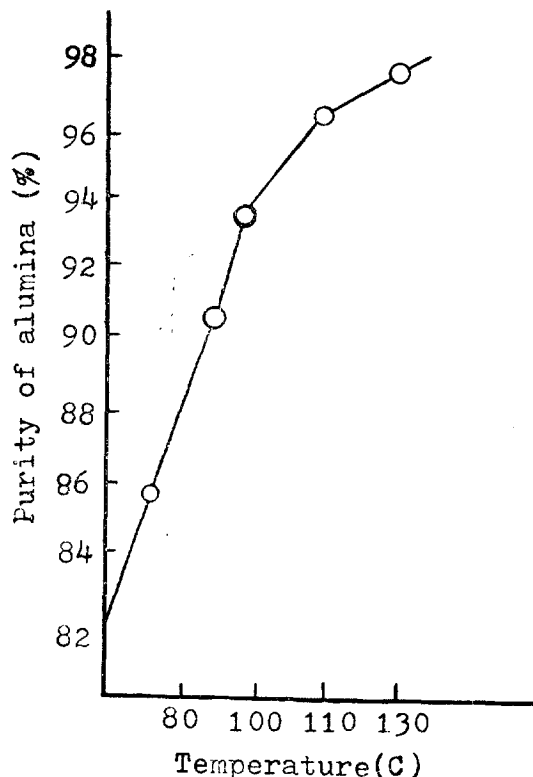


Fig. 6. The relation between the purity of alumina and the reaction temperature with silicate removal.

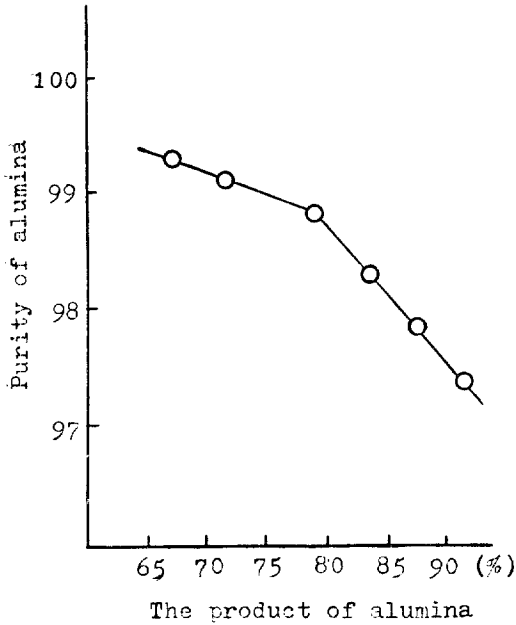
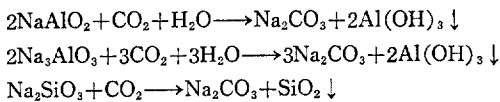


Fig 7. The relation between blowing carbonic acid gas as aluminium hydroxide is prepared and the purity of alumina.

이 原因은 sodium aluminate 溶液이  $\text{CO}_2$ 에 依하여 다음과 같은 反應이 일어나기 때문이다.



#### 4. 結 論

本 研究實驗을 綜合하면 다음과 같은 結果를 알 수

있었다.

- 1) alunite를 煨燒하지 않고 ammonia 水로 處理한 殘渣에 alkali 溶液을 作用시켜서 Al 成分의 약 82%를 溶出해 낼 수 있다는 事實을 알았다.
- 2) alumina 抽出에 가장 좋은 反應條件은 alkali 溶液 濃도가  $S.G=1.3(348\text{g/l})$ 이며 反應時間 5 hrs, 反應溫度  $80\sim 100^\circ\text{C}$ 이었으며 sodium aluminate 溶液의 稀釋比(sodium aluminate: $\text{H}_2\text{O}$ )는 1 : 2 이다.
- 3) 脫珪酸處理時 反應時間 3 hrs, 反應溫度  $110^\circ\text{C}$ 에서 가장 純도가 좋은 結果를 얻었다.
- 4) 以上과 같은 最適條件에서 明礬石의 ammonia 處理 殘渣로부터 alumina 溶出量 82%中 75%를 얻었을 경우의 純도가 99.066%로서 工業化할 수 있을 것으로 期待된다.

#### Reference

1. G. S morgan, *met. Chem. Eng.*, **17**(1917), 787; **18**(1918), 391; **19**(1920), 461.
2. 淺田彌平, 理化學 研究所 軍報, **18**(1939), 10.
3. 田中弘, 東京工業研究所 報告, **4**(1939), 23.
4. 井上義一, 永井影一郎, 日本工業化誌 **52**(1949), 176.
5. 井上義一, 永井影一郎, 日本工業誌, **52**(1949), 229.
6. W. P Chang and C. H Cheug. 高等物試驗報告, **4**(1964), 218.
7. 河英龜, 楊文烈, 國立工業研究所 報告, **16**(1966), 28.
8. 이희철, 민병선, 화학공학, **7** (1969), 149.
9. 孫仙官, 高明元 : DAEHAN HWAHAK HWOET-EE, **13** (1969), 171.
10. 謝牧謙, et al., 工業化學雜誌, **70** (1967), 12.

