

## 명반석의 이용에 관한 연구 (I) ——有效成分 抽出에 對하여——

申 柄 湜 · 金 晁 璧\*

漢陽大學校 工業化學科

\*漢陽大學校 化學工學科

(接受 1979. 4. 15)

## Studies for Utilization of Alunite (I) (For the Extraction of Available Component)

Byung-Sik Shin and Myun-Sup Kim\*

*Department of Industrial Chemistry*

*\*Department of Chemical Engineering*

*Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received April 15, 1979)

### 要 約

明礬石의 有效成分 抽出에 있어서는 明礬石을 700~800°C 로 煨燒하고 酸으로 分解시키는 것이 常例로 되어 있다. 그러나 本 研究에서는 酸抽出에 對하여 여러 方法을 試圖하였던 바 200mesh 로 粉碎한 明礬石을 約 當量의 85% 黃酸과 混合하여 電氣爐中에서 200°C 로 1時間 加熱하고 물로 抽出하면 有效成分의 97%以上이 抽出되었음을 알았다.

### Abstract

The common method for extracting the available components from alunite is to roast the ore between 700~800°C and to decompose the calcined alunite thus obtained with acid. In this study, a different extraction technique was tried and was found the fact that preliminary baking of the grinded alunite(200mesh) being mixed with the required amount of 85% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 200°C for an hour in an electric furnace could yield over 97% of the available components in the ore by extracting the baked ore only with water.

하도록 粉碎한 것을 試料로 하였다.

## 1. 序 論

明礬石은 알루미늄, 加里 및 黃의 有效成分을 含有한 鑛石으로서 純粹한 것이라면  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ 의 化學式으로 表示되고 各成分의 理論含量은  $K_2O$  11.37%,  $Al_2O_3$  36.92%,  $SO_3$  38.66%이다. 그러나 一般的으로 珪酸鹽等의 不純物을 含有하고 있어 有效成分의 含量은 若干 低下되지만 加里肥料 및 金屬알루미늄의 原料가 되는  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ 가 많이 含有된 資源이라 할 수 있다.

우리나라 明礬石은 全南地方에 集中 埋藏되어 있으며 그 質이 좋고 量이 많음은 잘 알려져 있다. 國內에 埋藏된 明礬石은 產地에 따라 化學組成에 多少 差異가 있으며 全南地方의 鑛石은  $K_2O$  6~10%,  $SiO_2$  15~25%,  $Al_2O_3$  30~35%,  $SO_3$  25~35%이고 少量의 不純物을 含有하고 있어 이를 利用하고자 國內에서도 明礬石의 熱分解 및 抽出效果에 對한 數編의 研究報文<sup>1)~5)</sup>이 既히 發表된 바 있다.

이미 發表된 報文內容들은 加熱處理한 明礬石의 有效成分 抽出效果<sup>7)~11)</sup>에 對한 것들이므로 本 研究에서는 加熱處理한 明礬石의 有效成分 抽出效果와 加熱處理하지 않은 明礬石의 有效成分 抽出效果를 比較 檢討하여 加熱處理하지 않고도 有效成分을 抽出할 수 있는 最適處理方法을 研究하였다.

## 2. 實 驗

### 2-1 試 料

本研究에서는 埋藏量이 많은 옥매산, 가사도 및 성산 鑛山에서 採取한 鑛石을 200 mesh 通過

### 2-2 實驗方法

#### a. 物理試驗

明礬石의 鑛石組成을 알기 위하여 原鑛石에 對한 X-線 試驗과 熱處理溫度에 따른 構造變化를 究明하기 위한 D.T.A., T.G.A 試驗 및 400~1200°C까지 5時間 煅燒한 明礬石의 X-線 試驗을 實施하였으며, 그 結果는 Fig. 1, 2, 3에 圖示하였다.

D.T.A., T.G.A.는 島津 MTG 11 熱天秤으로 Heating time 10°C/min. Standard Sample  $Al_2O_3$ , Chart Speed 100 mm/hr, Range T.G.A.는 100 mgr, D.T.A.는 50 mV로 얻었고 X-線 回折圖은 島津 VD-1 X-線 回折機로  $CuK\alpha$ , 3.5kV, 15mA, G.M. 1.5 kV, Full Scale 1000c/s, time const. 2, Fe Filter로 얻었다.

#### b. 原料分析 및 抽出試驗

所定の 溫度에서 5時間 煅燒시킨 試料 10 gr과 蒸溜水 100 ml을三口 flask에 넣고 80°C에서 60分間 攪拌抽出한 後 濾過하여 分析하였다. 또 煅燒하지 않은 明礬石 10 gr을 磁製접시에 取하고 該當量의 75~90%  $H_2SO_4$ 을 加하여 充分히 混合한 것을 電氣爐에서 一定時間 所定溫度로 加熱한 後, 꺼내어 常溫으로 冷却시킨 것을 上記와 同一한 操作으로 抽出濾過하고 分析하였다.

明礬石의 化學成分 및 上記 抽出物中の 有效成分인  $Al_2O_3$ 와  $SO_3$ 는 E.D.T.A. 滴定法,  $Fe_2O_3$ 는 比色法으로 測定하고 또  $K_2O$ 는 Sodium tetraphenyl borane을 使用한 重量法,  $SiO_2$ 는 常用되는 重量法을 採用하였으며 그 分析結果는 Table 1에 提示하였다.

Table 1. Analysis of Alunite Ores

	$H_2O$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$K_2O$	$SO_3$
Ockmaesan	13.53	21.03	33.70	0.29	6.40	25.60
Kasado	11.05	14.90	31.88	0.65	9.54	30.45
Sungsan	11.80	20.90	31.34	0.36	6.56	28.93

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3-1 鑛物組成 및 化學組成

Fig. 1의 X-線圖에서 볼 수 있는 바와 같이 明礬石中에는  $(K, Na)Al_3(OH)_6(SO_4)_2$ 型과  $(K, Na)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ 型 2種類의 結晶型이 混在되어 있고 가사도 및 성산産은 隨拌物質로 石

英을 含有하고 옥매산産은 高嶺土가 含有되어있음을 表示하고 있다. 그러므로 化學組成에서도 表示되는 바와 같이 不純物로 珪酸을 含有하고 그 量은 14~22%가 되며 有效成分은  $Al_2O_3$  31~34%,  $K_2O$  6~10%,  $SO_3$  25~31%가 되고 옥매산産은  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 成分이 若干 많은 反面 가사도 産은  $K_2O$ 成分이 많음을 볼 수 있다.

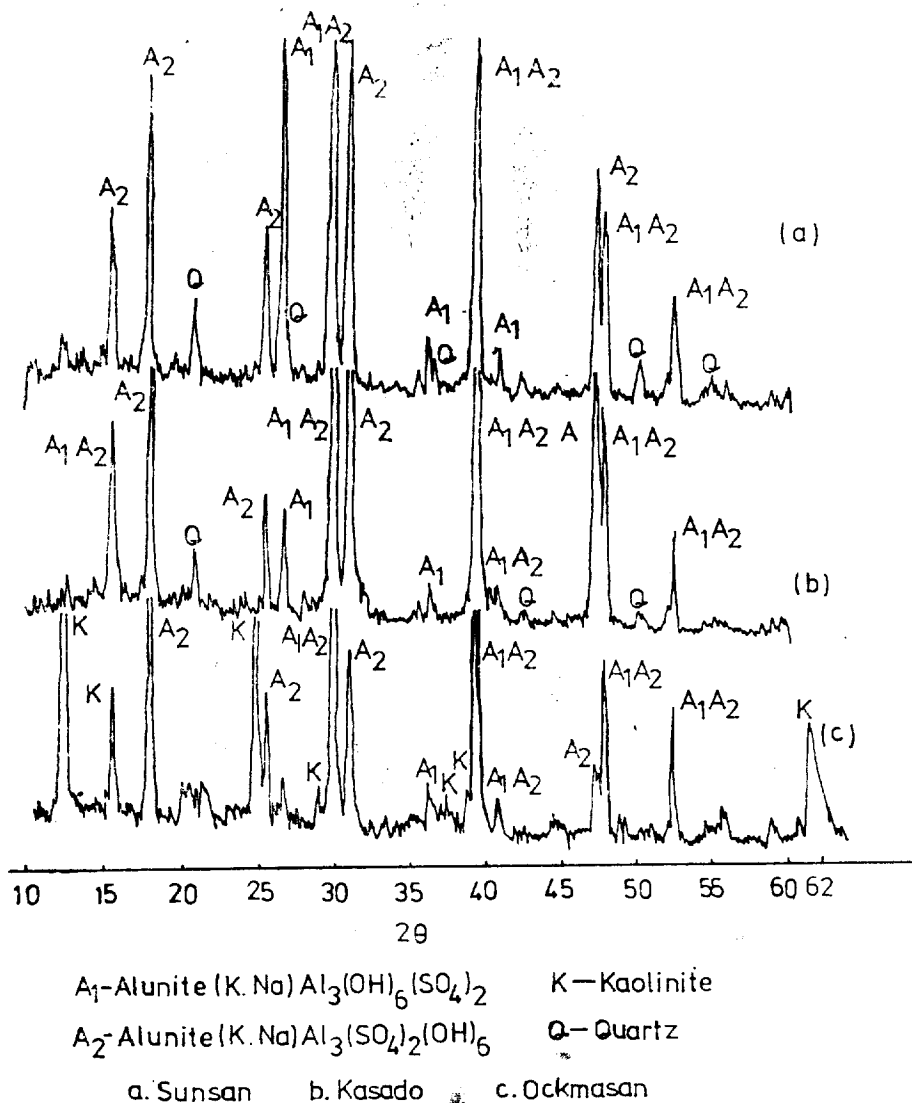


Fig. 1. X-Ray Diffraction Patterans of Alunites

### 3-2 D.T.A. 및 T.G.A. 試驗

Fig. 2는 明礬石(옥매산)의 熱分析結果로서 500~600°C에서 結晶水의 脫出에 의한 吸熱과 重量減少 또 800~900°C에서 亞黃酸가스 脫出에 의한 吸熱과 重量減少를 보이고 있음은 既히 研究報告된 바 있으나 740°C 近處에서의 發熱現象<sup>6)</sup>은 究明되바 없어 本 實驗에서는 750°C에서 5時間 煨燒한 試料의 X-線 分析結果(Fig. 3)에서 發熱現象의 理由는 다음과 같다고 생각된다. 即 500~600°C에서 明礬石의 結晶構造가 崩壞되어 遊離狀態로 된  $K_2SO_4$ 와  $Al_2(SO_4)_3$ 가 700~750°C에서 再結合하여  $KAl(SO_4)_2$  혹은  $K_3Al(SO_4)_3$ 가 形成되는데 起因된다고 思慮된다.

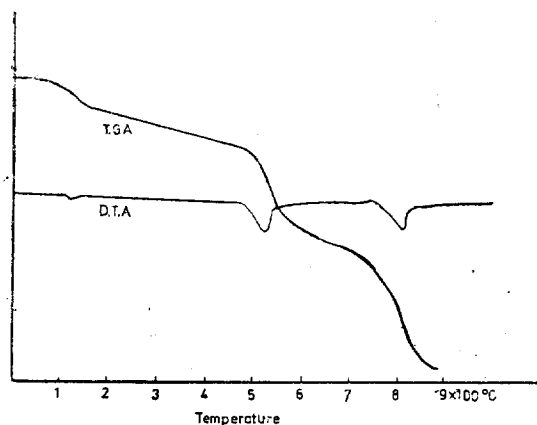


Fig. 2. Thermal Analysis of Alunite(Ockmaesan)

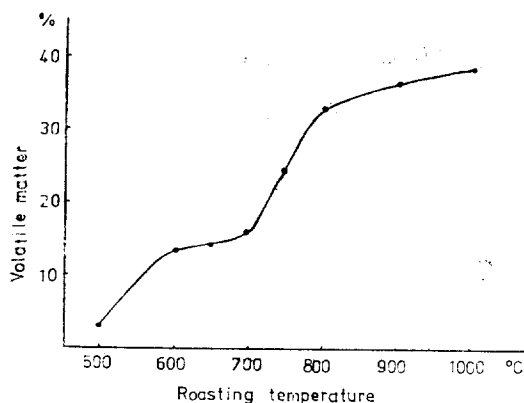


Fig. 3. Effect of Temperature on Decomposition

또 試料(옥매산) 10 gr을 各 溫度에서 3時間 煨燒시킨 것의 減量結果를 圖示하면 Fig. 3과 같고  $SO_3$ 의 脫出은 1000°C까지 加熱되었을때도 24.02%에 不過하고  $K_2SO_4$ 의 分解는 勿論  $Al_2(SO_4)_3$ 에 結合된  $SO_3$ 도 全部 脫出되지 못함을 알 수 있으며 1300°C 以上으로 加熱되었을때도  $SO_3$  脫出이 完全히 못하다고 報告<sup>6)</sup>되어 있다.

### 3-3 煨燒溫度에 따른 物性變化和 有效成分의 抽出率

Fig. 4는 各 溫度에서 煨燒한 燒成試料의 X-線 回折圖인데 400°C에서는 原礬石과 同一한 X-線圖를 表示하고 있으나 500~600°C에서는 脫水現象이 일어나 明礬石 結晶構造가 破壞되고 700~750°C로 煨燒된 것에서는  $P, P_1$ 이 檢出되는데 이것은 試料中の  $K_2SO_4$ 와  $Al_2(SO_4)_3$ 가 再結合하여  $KAl(SO_4)_2(P)$ ,  $K_3Al(SO_4)_3(P_1)$ 가 生成되었음을 表示하고 D.T.A.線圖에서의 發熱現象 結果와 一致한다고 본다. 다시 溫度가 上昇하여 800~900°C에서는 上記 物質이 分解하여  $SO_3$ 을 放出함과 同時에  $K_2SO_4$ 와 無定型的  $Al_2O_3$ 로 變化하고 1000~1200°C에서는 無定型的  $Al_2O_3$ 가 再結晶化하여  $\alpha-Al_2O_3$ 로 變化됨을 알 수 있다.

各 溫度에서 煨燒된 試料의 물에 의한 抽出率은 Fig. 5와 같고  $K_2O$ 의 抽出率은 750°C에서 98.56%가 되어 大部分이 抽出된다. 이 溫度는  $KAl(SO_4)_2$ ,  $K_3Al(SO_4)_3$ 가 生成되는 溫度이다. 煨燒溫度가 增加됨에 따라 抽出率은 急降下한다 即 900°C 以上에서는 알카리분이 Glass 狀態로 變化되는데 起因되는 것으로 생각된다. 또  $Al_2O_3$ 의 抽出率은 700~750°C에서 最高值 7.8%이고 溫度上昇에 따라 점차 減少되고 1200°C에서는 痕跡程度에 不過하다. 그 理由는 900°C 以上에서는 Glass 狀態로 된다는데도 原因이 있겠으나 750°C 以上の 溫度에서는  $SO_2$ 의 脫出이 始作되고 黃酸알루미늄의 鹽基度가 增加되므로 물에 不溶性이 되고 1000°C 以上에서는 不溶性인  $\alpha-Al_2O_3$ 로 變化되는데 起因된다고 본다.

또  $K_2O$ 의 抽出殘渣를 15%  $H_2SO_4$  溶液으로 抽出했을때  $Al_2O_3$ 의 抽出率은 Fig. 6에서 볼

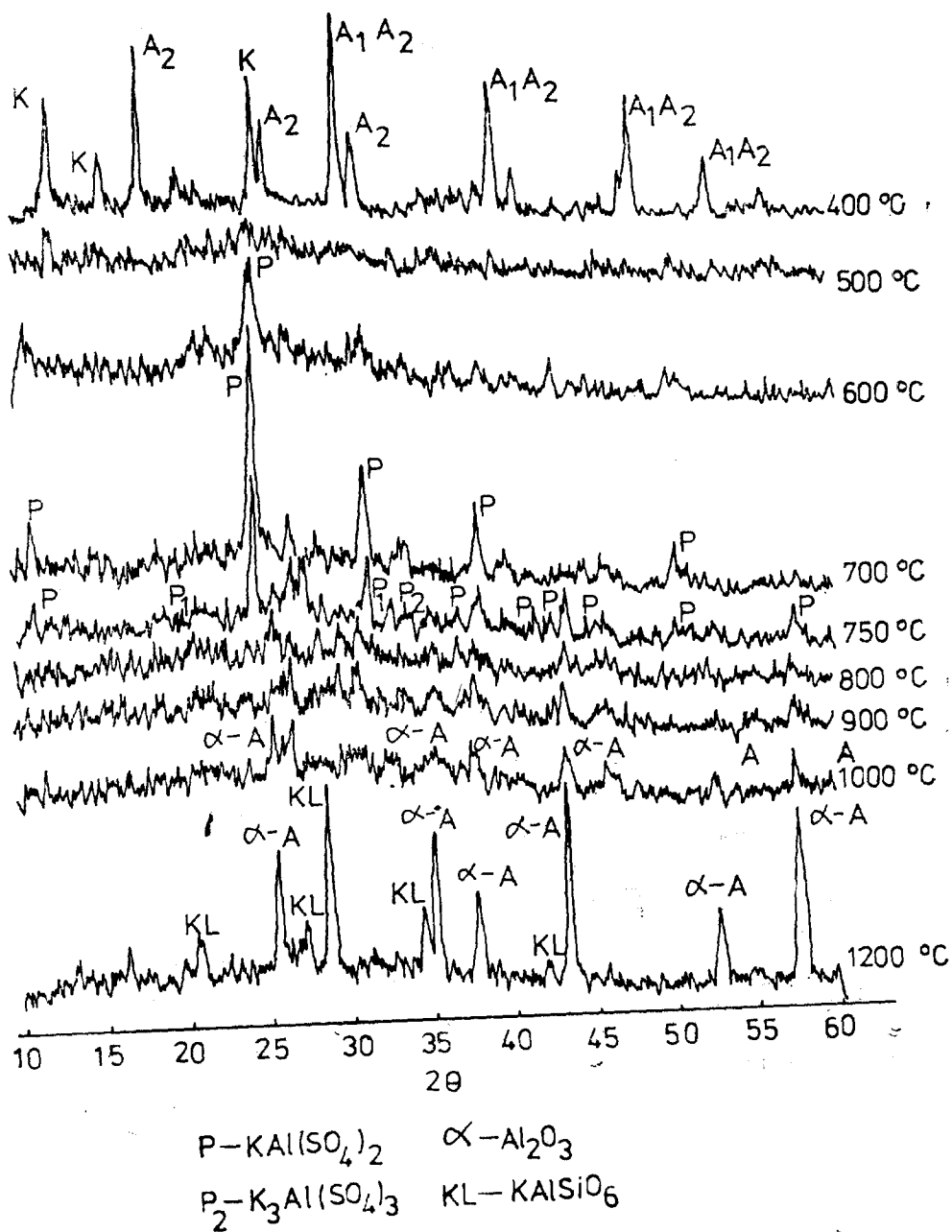


Fig. 4. X-Ray Diffraction Patterns of Calcined Alunite. (Ockmaesan)

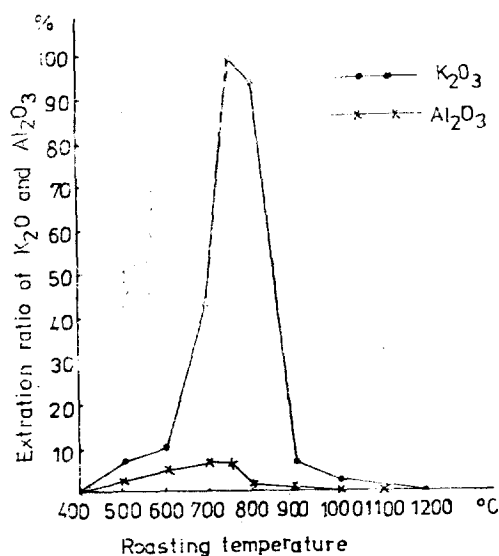


Fig. 5. Effect of Roasting Temperature on the Extraction of K<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

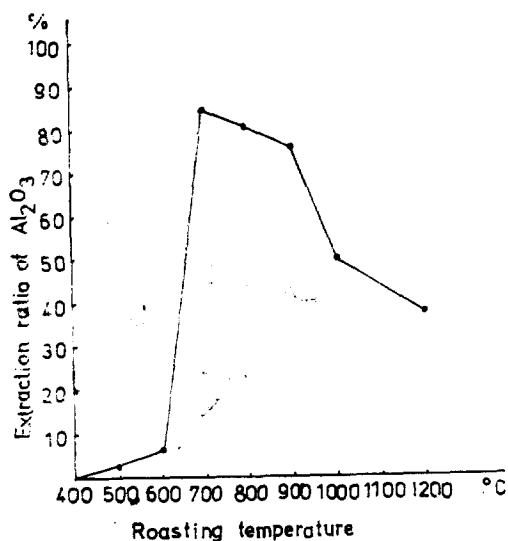


Fig. 6. Extraction Rate Between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Roasting Temperature When Residue without K<sub>2</sub>O was Treated in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution.

수 있는 바와 같이 700°C로 燒成된 것에서 最高値 83%가 되고 蒸溜水로 抽出된 量을 合한다면 90%가 되나 400°C 燒成物에서는 거의 抽出되지 않는다. 이것은 燒成하지 않은 明礬石이 稀

薄한 酸에는 作用하지 않는다는 것을 말해준다.

그러나 燒成하지 않은 明礬石도 濃黃酸과 混合하여 低溫加熱處理한 것은 물로 抽出되고 그 抽出率은 Fig. 7, 8, 9와 같다. 즉 溫度가 높을수록 抽出率은 增加하고 溫度 200°C에서는 黃酸濃度 85%까지는 濃度에 따라 抽出率이 增加하여 98%에 이르나 90%에서는 若干 減小한다. 또 酸濃度和 溫度를 固定시켰을때는 時間이 길어질수록 抽出率이 增加함을 알 수 있다.

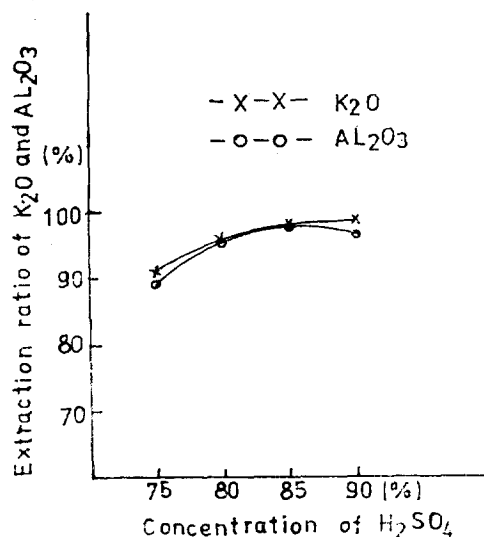


Fig. 7. Extraction Effect of K<sub>2</sub>O and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Raw Ores in Concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution at 200°C

以上과 같이 未燒成 明礬石을 濃黃酸과 混合하여 低溫加熱處理하였을 때 分解되는 것은 濃黃酸 自體의 脫水性質로서 明礬石中の 水分이 除去되고 그 分子構造가 破壞됨과 同時에 遊離된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과의 反應이 進行되고 이 反應은 外部에서 低溫加熱해 줌으로서 促進되어 完結되는 것으로 思慮된다.

#### 4. 結 論

a. 明礬石을 加熱處理하면 物性的 變化를 가져 오고 D.T.A., 및 X-線 試驗結果에 의하면 500~600°C에서는 脫水現象이 일어나서 結晶構造

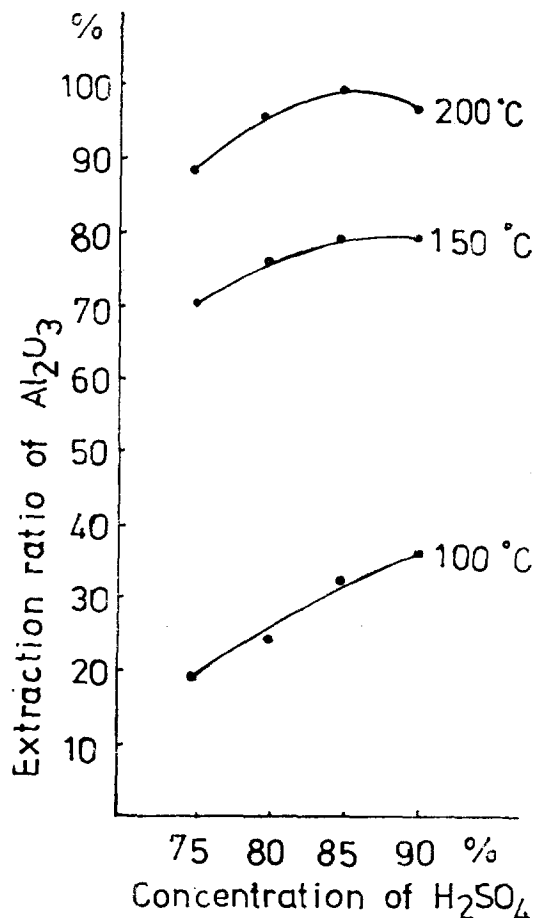


Fig. 8. Effect of Heating Temperature for an Hour and Concentration of  $H_2SO_4$  Solution on the Extraction of  $Al_2O_3$

가 破壞되고  $700 \sim 750^\circ C$ 에서는 遊離된  $K_2SO_4$ 와  $Al_2(SO_4)_3$ 가 再結合하여  $KAl(SO_4)_2$ 와  $K_3Al(SO_4)_3$ 가 形成되나  $800^\circ C$ 以上에서는 이들 複合化合物 및  $Al_2(SO_4)_3$ 는 다시 分解하여  $SO_2$ 가스를 發生한다.

b. 明礬石中の  $K_2SO_4$ 의 抽出率은 上記複合化合物이 形成될때의 溫度 即  $750^\circ C$  程度로 加熱處理되었을 때 가장 좋은 結果를 가져왔다.

c. 煅燒되지 않는 明礬石일지라도 85%  $H_2SO_4$ 와 混合하여 低溫加熱( $200^\circ C$ )하면 有效成分  $K_2O$  및  $Al_2O_3$ 가 거의 100%에 가깝게 抽出됨을 알았다.

d. 煅燒된 明礬石中の  $K_2SO_4$ 을 抽出한 殘渣를 15%  $H_2SO_4$ 으로 抽出하였을때도  $700 \sim 800^\circ C$

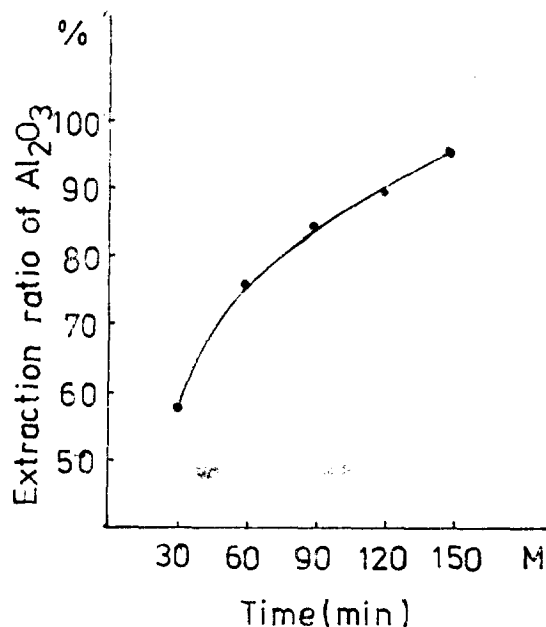


Fig. 9. Effect of Heating Time in 85%  $H_2SO_4$  Solution at  $150^\circ C$ .

로 煅燒된 明礬石에서  $Al_2O_3$ 의 抽出效果가 좋았다.

(c)의  $K_2SO_4$  및  $Al_2(SO_4)_3$ 의 混合溶液中の  $K_2SO_4$ 와  $Al_2O_3$ 의 分離는 계속 研究할 豫定이다

本 研究를 위해 物心兩面으로 協助하여 주신 牙山財團에 感謝하는 바이다.

## 참고 문헌

1. 閔丙璇, 化學工學, 7(1969) 51.
2. 孫仙宮, 高明元, 大韓化學會誌, 13(1969) 171.
3. 이희철, 민병선, 化學공학, 7(1969) 149.
4. 崔相紇, 白龍赫, 朴哲元, 窯業學會誌, 9(1972) 43.
5. 孟中在, 國立工業研究所 報告, 13(1963) 41.
6. 素木洋一, 鈴木早惠子, 日本 窯業協會誌, 74(1966) 166.
7. 井上義一, 永井彰一郎, 日本工業化學雜誌, 52(1946) 176.
8. J. Richard Adams, *Ind. Eng. Chem.*, 27 (1935) 780.

9. W.L. Fink, K.R. Van Horn, and H.A. Pazour, *Ind. Eng. Chem.*, **23**(1931) 1248.
10. S.C. Ogburn, Jr., and H.B. Stere, *Int. Eng. Chem.*, **24**(1932) 288.
11. G.M. God, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(1950) 209.