

明礬石의 利用에 關한 研究 (Ⅲ)

明礬溶液으로부터 gibbsite 의 晶出

申 柄 湜 · 金 冕 燮*

漢陽大學校 工業化學科

*漢陽大學校 化學工業科

(접수 1979. 10. 10)

Studies for Utilization of Alunite (Ⅲ)

(For the crystalization of gibbsite in the
potassium ammonium alum solution)

Byung-Sik Shin and Myun-Sup Kim*

Department of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133 Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133 Korea*

(Received October 10, 1979)

要 約

칼륨암모늄明礬 溶液中の 黃酸알루미늄이 암모니아가스 雰圍氣에서 加水分解될 때는 反應이 2段階로 進行되고 一次的으로는 알루미늄의 鹽基性黃酸鹽이 生成되고 繼續해서 암모니아가스를 注入하면서 攪拌하여 주면 알루미늄의 鹽基性鹽은 酸化알루미늄水和物인 gibbsite 로 轉位됨을 알았다. 이때 알루미늄 濃도가 적을수록 또 反應時間이 길수록 gibbsite 中の 黃酸基含有量이 적어지고 明礬溶液中的 黃酸알루미늄 濃도 9%일 때 25時間 以上이 되면 黃酸基가 包含되지 않은 gibbsite 를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

In the solution of potassium ammonium alum the hydrolysis of aluminium sulfate with ammonia gas was found to take place in two steps. In the first, basic salt of aluminium sulfate was formed. In the ensuing step this was transformed into gibbsite, one type of the aluminium

oxide hydrate.

Experimental results showed that the gibbsite of the lower content of sulfate radical could be formed, the longer the reaction time and the lower the concentration of aluminium in the alum solution. In case with the alum solution 9% a gibbsite practically free from sulfate radical was obtained in 25 hours of reaction time.

1. 緒 論

알루미늄제조에 사용되는 酸化알루미늄은 1894년부터 現在에 이르기까지 bauxite를 原料로 Bayer process¹⁾를 適用하여 製造되고 있으나 近來에 와서는 莫大한 量의 알루미늄 消費로 因하여 良資의 bauxite 採掘量은 急激히 減退되고 있는 實情이다.²⁾

Bauxite에서 問題가 되는 不純物은 鐵分과 珪酸分이고 珪酸分을 除去하기 爲하여는 酸處理方法이 便利하나 鐵分 除去는 알칼리處理方法이 便利하다는 相反되는 理由때문에 珪酸分이 적은 bauxite에는 알칼리處理法 即 Bayer process가 採用되었다. 그러나 珪酸分이 많은 低資의 bauxite에 Bayer process를 適用시키면 鐵分은 勿論 容易하게 除去되지만 알루미늄의 一部는 珪酸과 反應하여 不溶性인 Sodium aluminium silicate (red mud; $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)가 生成되어 Al_2O_3 와 NaOH의 損失을 가져오고 그 損失量은 bauxite 中の 珪酸分의 量에 比例하여 增加하게 된다. 따라서 珪酸分의 含有量이 많은 鑛石을 原料도 使用코저 할때는 事前에 微粉碎한 鑛石에 石灰石 粉末과 曹達灰를 混合하고 1200°C 로 加熱하여 珪酸分을 不溶性인 珪酸칼슘로 變化시켜 大部分을 除去한 다음 Bayer process를 適用시키는 方法도 있으나,^{3,4)} 經濟的으로 現在 이 方法이 採用되는 例는 적다.

그러므로 本 研究에서는 第1報⁵⁾ 第2報¹⁴⁾에서 提示한 바와 같이 明礬石의 黃酸處理溶液에서 加里암모늄明礬을 析出し켜 鐵分을 濾過不離하고 여기서 얻어진 明礬을 다시 물에 넣어 加

熱溶解시키고 徐徐히 攪拌하면서 암모니아가스를 注入하여 加水分解시키면 gibbsite의 結晶을 얻을 수 있음을 알았고 이때 結晶의 成長條件을 追求하여 最適條件을 얻고 이를 實際에 適用시킨 實驗結果를 報告한다.

2. 實 驗

2-1. 實驗裝置, 試料 및 試藥

實驗裝置는 Fig. 1에 圖示한 바와 같다. 化學試藥은 日本關東化學製 1級品을 試料는 第2報에서와 같이 明礬石(옥매산)으로 부터 만들어진 加里암모늄明礬을 使用하였다.

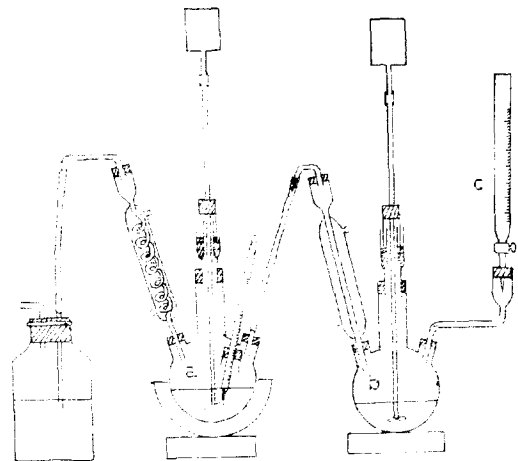


Fig. 1. Apparatus for Precipitating Gibbsite

2-2. 實驗方法

(A) 理論값에 의해 만든 明礬溶液으로부터 알루미늄의 製造實驗

明礬石의 黃酸 抽出溶液에 黃酸암모늄을 넣어
 칼륨암모늄明礬 結晶을 析出시켰을 때의 組成과
 同一하게 되도록 Table 1에 提示된 대로 化學試

藥을 秤量하여 Fig. 1의 (a)에 넣고 蒸溜水를
 넣어 加熱溶解한다. (b)에는 所定量의 黃酸암모
 뉘를 넣어 溶解시킨 다음(c)에서 一定流速으로

Table 1. The composition of precipitation and filtrate from the hydrolysis of alum with ammonia gas

Composition of sol.		Reaction time (hr)	Quantity of am- monia (g)	Prospected com- ponent of pre- cipitate	Component of precipitate			Ig. loss (%)	Quality of filtrate	
Solute (g)	Water (ml)				Al ₂ O ₃ (wt%)	SO ₃ (wt%)	Al ₂ O ₃ : SO ₃ mol ratio		pH	Unreacted ratio of Al ₂ O ₃ (wt%)
Al ₂ (SO ₄) ₃ 10.0	140	9	1.5	Al ₂ O ₃ 1.5SO ₃	36.50	33.50	1 : 1.17	61.4	2.0	26.2
	140	9	2.0	Al ₂ O ₃ 1.0SO ₃	48.45	31.93	1 : 0.84	50.16	3.7	10.3
	140	9	2.5	Al ₂ O ₃ 0.5SO ₃	55.56	27.85	1 : 0.64	43.71	4.7	3.6
	140	9	3.0	Al ₂ O ₃	59.99	13.20	1 : 0.28	38.01	6.7	0.0
K ₂ SO ₄ 1.0	160	9	3.0	Al ₂ O ₃	58.92	10.90	1 : 0.24	42.10	6.5	0.0
	180	9	3.0	Al ₂ O ₃	60.02	7.12	1 : 0.15	40.20	6.5	0.0
	200	9	3.0	Al ₂ O ₃	62.90	4.20	1 : 0.05	38.60	6.8	0.0
	220	9	3.0	Al ₂ O ₃	64.50	1.20	1 : 0.02	37.21	6.9	0.0
(NH ₄) ₂ SO ₄ 3.9	140	10	3.0	Al ₂ O ₃	66.15	11.05	1 : 0.21	33.90	7.0	0.0
	140	15	3.0	Al ₂ O ₃	65.07	0.25	1 : 0.00	34.97	7.2	0.0
	140	20	3.0	Al ₂ O ₃	67.02	0.0	1 : 0.00	33.30	7.3	0.0
	140	25	3.0	Al ₂ O ₃	68.45	0.0	1 : 0.00	31.60	7.3	0.0

7.5% NaOH 溶液을 注加하여 (b)中の 黃酸암모
 뉘를 分解시켜 發生한 암모니아가스를 (a)에 注
 入하면서 徐徐히 攪拌하여 黃酸암모늄을 加水分
 解시킨다. 그러나 이때 生成되는 알루미늄의 結
 晶은 溶液의 濃度, 反應時間 및 암모니아가스 注
 入量에 따라 달라질 것임으로 Al₂O₃·3H₂O의 生
 成過程을 觀察하기 위하여 Table 1과 같은 條
 件으로 암모니아가스를 注入反應시켜 沈澱物을
 濾過分離하고 沈澱物 中の Al₂O₃와 SO₃의 比 및
 濾液中的 알루미늄의 殘留量을 測定하였다. 또
 이들 沈澱物의 型態를 알기 위하여 X-線分析 및
 D.T.A., T.G.A. 試驗을 하였으며, 한편 gibbsite
 結晶은 電氣爐中에서 1100°C로 3時間 加熱하
 고 X-線分析하여 그 結晶型을 檢査하였다. 이
 때 操作條件은 X-線分析에서는 CuKα(Ni-filter)
 30KV 15mA, Time const 1, Full scale 1000
 c/s로 하였고 D.T.A 및 T.G.A는 鳥津 MTG
 11 熱天秤으로 Heating rate 10°C/min, Stan-
 dard sample Al₂O₃, Chart speed 100mm/hr로
 1000°C까지 分析하였다.

(3) 明礬石의 處理溶液으로 부터 알루미늄의

製造實驗

第1報 第2報에 提示한 바와 같이 明礬石을
 黃酸分解시킨 溶液에 黃酸암모늄을 넣어 얻어진
 加里암모늄明礬(K₂O_{0.21}(NH₄)₂O_{0.79} Al₂O₃·4SO₃
 24H₂O)를 試料로 加水分解시켜 生成된 沈澱物의
 物性試驗 및 成分分析을 하였다. 이때의 加水分
 解實驗條件은 前記 實驗에서의 最適條件을 擇하
 여 實施하였으며, 鹽基性鹽의 沈澱物이 生成하
 기 始作하였을 때 gibbsite 結晶의 成長을 促進
 시키기 위하여 seed로서 gibbsite 2.0g을 넣어
 주었다.

2-3. 分 析

本 實驗結果에서 얻어진 알루미늄中の SiO₂,
 Fe₂O₃, MgO, CaO 및 TiO₂의 分析은 Emission
 Spectrograph(model 40100, Ebert, Jarrell Co.)
 로 행하였으며, 기타 實驗은 前報에 준하였다.

3. 實驗結果 및 考察

明礬溶液을 加熱하고 徐徐히 攪拌하면서 암모

니아가스를注入하였을 때의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 NH_3 의反應機構는大端히複雜하고,^{6,7,8,9,10,11}明確히結論내리기는困難하나本實驗에서의反應生成物은Table 1 및Fig. 2-a에서 미루워 볼때一次的으로鹽基性黃酸알루미늄鹽인 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$ 등의水和物과는 달리 potassium ammonium aluminium sulfate hydroxide $[(\text{KNH}_4)_2\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ 의沈澱物의生成을認定할 수 있고豫想하였던 바와 같은 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의理論値와는差異를 가져왔다. 이때 암모니아가스注入量을增加시키면 pH는增加되어沈澱物도 많아지며(Fig. 4),鹽基性알루미늄의鹽基度도比例하여增加된다(Fig. 6). 이때鹽基도는 암모니아가스注入量에는正比例하지 않으나 pH에는 거의正比例함을 알았다.明礬溶液의濃도가 적었을 때 혹은反應時間이 길었을 때는 pH增加에比例하여鹽基性알루미늄의鹽基度도增加率이 커짐을 볼 수 있다(Fig. 6, 7). 이와 같은現象은 potassium ammonium aluminium sulfate hydroxide의溶解도가 적어서 미처溶解되지 못하는데反하여 암모니아가스는溶液中에溶存되어 있음에起因된다고 본다. 따라서 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 NH_3 와의反應은明礬溶液의濃도를 적게 하고反應時間을延長시키면 potassium ammonium aluminium sulfate hydroxide는溶解되면서 aluminium hydroxide로變化되고 잠시동안 2個成分이共存하게 되나結局鹽基性鹽은溶解되어澈進的으로酸化알루미늄結晶體로轉位된다고 생각된다.上記反應過程에對한推測은Table 1과Fig. 2에서 볼 수 있고Table 1에서 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의比는時間이 길수록澈進的으로 적어지고, 또 pH=6.8까지反應시켜 얻어진沈澱物에서는Fig. 2-(a)의 X-線 peak를, 암모니아가스注入量이 많아지고反應時間을 길게하여 얻어진沈澱物의 peak에서는Fig. 2-(b), Fig. 2-(c)의 X-線 peak를 볼 수 있다.即 알루미늄鹽溶液에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가沈澱될 때의 pH는 4.5~6.5이나 pH=6.8에서 얻어진沈澱物에서도 potassium ammonium aluminium sulfate hydroxide의 peak가 있다는 것은 NH_3 가溶

液중에溶存되어 있고 미처 Al^{+++} 라反應하지 않았다는 것을 말해 준다. Fig. 2-(b)에서는 potassium ammonium aluminium sulfate hydroxide의 peak는 없어지고識別하기 어려운 peak를 나타내고 있어鹽基性鹽은 없어지고 aluminium hydroxide의結晶成長過程이라 볼 수 있다. Fig. 2-(c)는反應時間을延長시켜 얻어진 X-線 peak이고無定型水酸化알루미늄이結晶化되어 gibbsite의 peak를 나타내고 있으며, Fig. 3의 D.T.A 및 T.G.A線圖에서 볼때 250°C附近에서 $2\text{H}_2\text{O}$ 의放出에 의한質量減少와吸熱 500°C附近에서 H_2O 의放出에 의한質量減少와吸熱 peak는 gibbsite→boehmite→ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로轉位될^{11,12}때의 peak와一致하는 것으로 보아沈澱物의 거의大部分은 gibbsite임을表示하여 주며結局 칼륨암모늄明礬溶液을 암모니아가스霧圈氣에서長時間加熱攪拌하여 주면 gibbsite로變化된다는 것을 말하여 준다. 또 Fig. 2-(c)에서表示되는 aluminium oxide hydrate를電氣爐中에서 1100°C로 3時間加

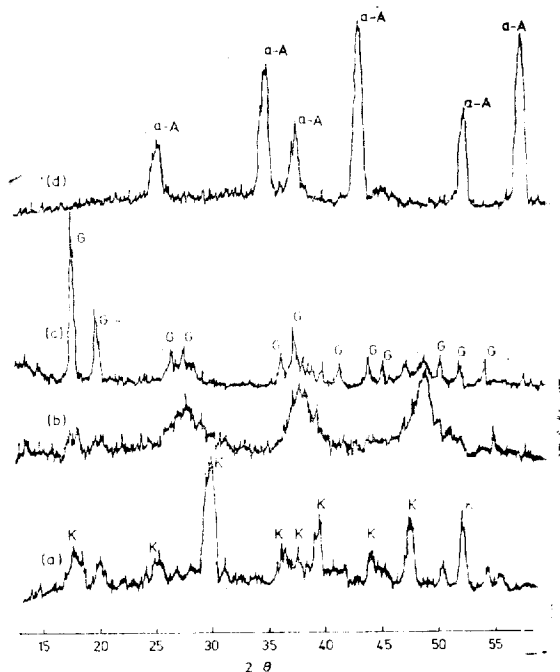


Fig. 2. X-Ray Diffraction Patterns of Prepared in the Hydrolysis Process. K; Potassium ammonium sulfate hydroxide, G; Gibbsite, A; Al_2O_3 , a; Alumina)

熱한 物質의 X-線 peak가 Fig. 2-(d)이고 aluminium oxide hydrate는 完全히 α - Al_2O_3 로 轉位되었음을 表示하여 준다.

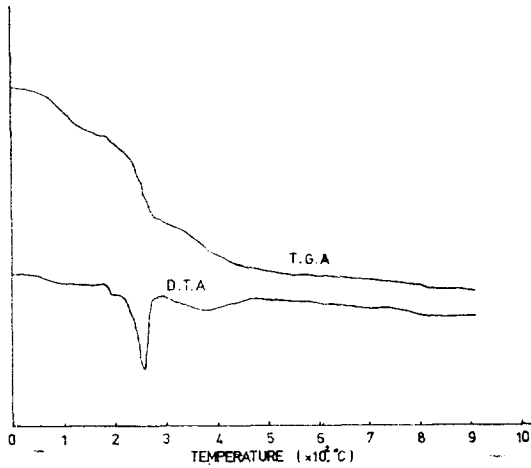


Fig. 3. Thermal Analysis of the Gibbsite Prepared in the Hydrolysis Process

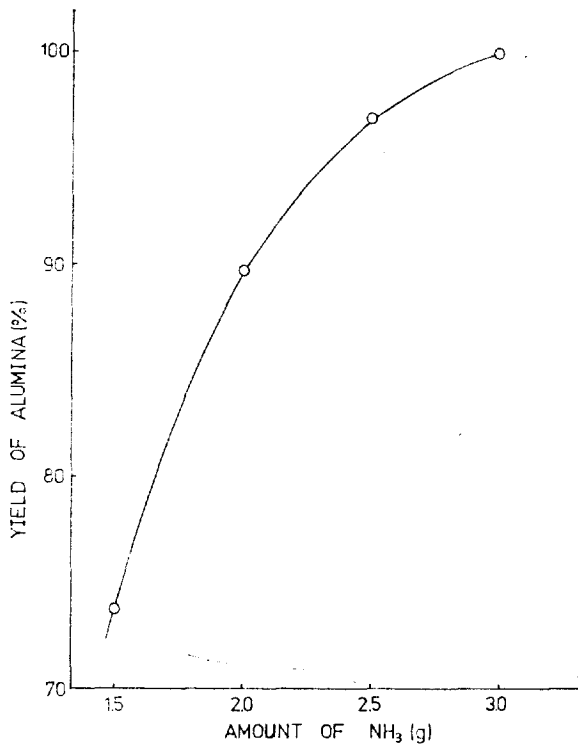


Fig. 4. Yield of Alumina for Amount of Ammonia When Aluminium Sulfate in 9.0% of Alum was Hydrolysed with Ammonia

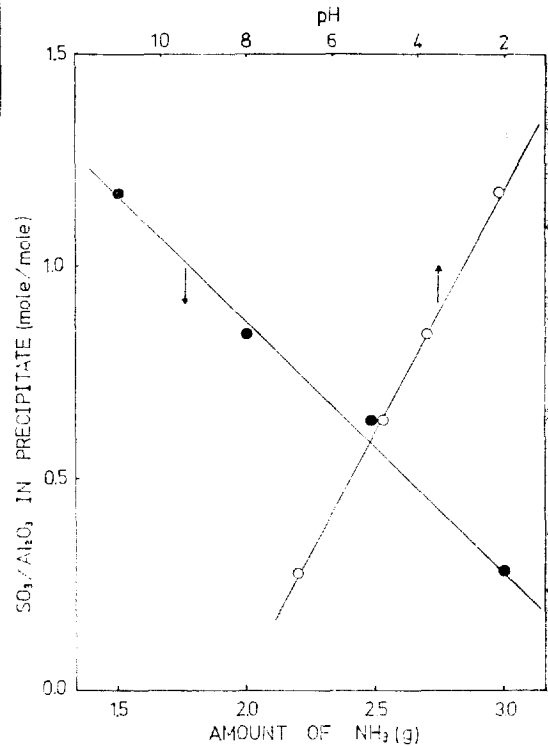


Fig. 5. $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the Precipitate and pH in Solution for Amount of Ammonia in 9.0% Solution of Alum

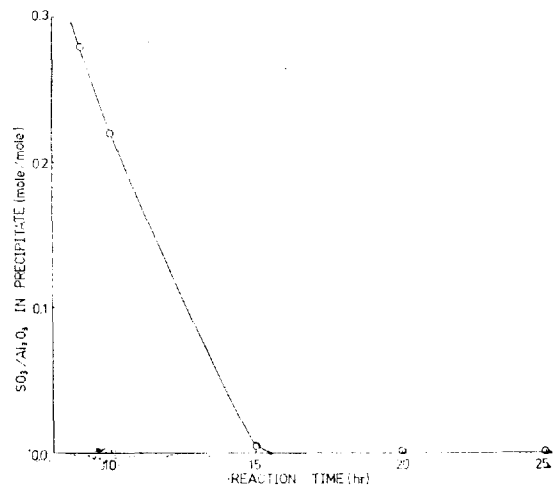


Fig. 6. Relation of $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the Precipitate and Reaction Time When Aluminium Sulfate in 9.0% Solution of Alum was Hydrolysed with Ammonia Gas

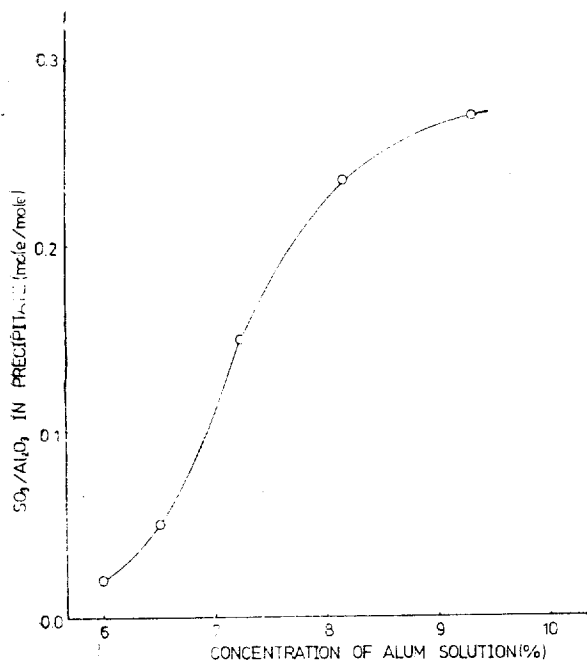


Fig. 7. SO₃/Al₂O₃ in the Precipitate for the Concentration of Alum Solution Hydrolised with Ammonia Gas

또 明礬石에서 얻어진 칼륨암모늄明礬을 암모니아가스 雰圍氣에서 加水分解시켰을 때는 gibbsite seed 를 넣어준 關係로 slurry 의 濾過速度가 훨씬 빨랐고 結晶이 一層 成長되었음을 證明하여 주었다. 여기서 얻어진 gibbsite 및 α -Al₂O₃ 의 X-線回折圖는 Fig. 2 의 c, d 와 同一하였고 또 gibbsite 를 1100°C 로 3時間 加熱하여 만들어진 α -Al₂O₃ 의 組成은 Table 2 와 같고 純度가 좋았음을 알았다.

Table 2. Composition of the alumina product

Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)
99.96	trace	0.03	0.01	0.000	0.00

4. 結 論

明礬 水溶液에 암모니아가스를 注入하여 加水分解하는 實驗에서 다음의 結果를 얻었다.

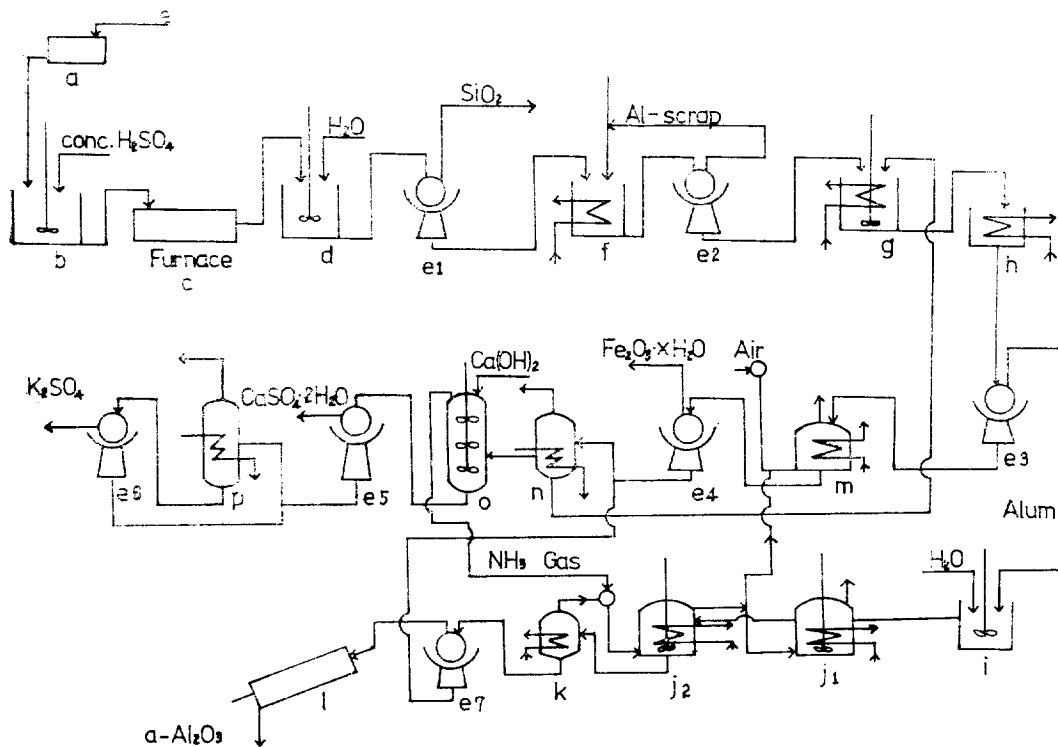


Fig. 8. Schematic Flow Diagram of Manufacturing of Alumina from Alunite

1. 암모니아가스 雰圀氣에서 칼륨암모늄明礬 溶液中의 黃酸알루미늄가 加水分解될 때는 一次的으로 黃酸암모늄의 鹽基性鹽이 만들어진 다음에 이것이 다시 알루미늄나 水和物인 gibbsite로 變化되고 이때의 反應條件은 (a) 反應時間을 길게하고 (b) 알루미늄 濃도가 적을수록 黃酸基 含量이 적은 gibbsite가 만들어지고 明礬溶液 中の 알루미늄濃度 2%일 때 25時間 以上이 되면 黃酸基는 包含되지 않음을 알았다.

2. 이와 같이하여 얻어진 gibbsite를 1100°C로 3時間 加熱하여 純度 99.96%의 α - Al_2O_3 를 얻을 수 있었다.

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

참고 문헌

1. B. Neuman and O. Reinsch, *Z. angew. chem.*, **39**(1927) 1543.
2. 関丙璇, 化學工學, **7**(1969) 51.
3. 鈴木篁, 日本工業化學雜誌, **15**(1953) 302.
4. 鈴木篁, 日本東京工業試驗所報告, **43**(1949) 2.
5. 申柄湜, 金冕燮, 化學工學, **17**(1979) 179.
6. R.C. Axtman, W.E. Shuler and B.B. Murray, *J. phys. chem.* **64**(1960) 57.
7. G. Denk and L. Eauer, *Z. allgem. chem.*, **267**(1951) 89.
8. 田部日出雄, 日本藥學誌, **77**(1957) 41.
9. 後藤克己, 回栖隆夫, 日本工業用水, **47**(1962) 18.
10. T.H. Whitehead, *Chem. Rev.*, **21**(1937) 113.
11. R.K. Shofield and A.W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **4**(1954) 445.
12. H.C. Slumpf, A.S. Russell, J.W. Newsome and C.M. Tucker, *Ibid* **42**(1950) 1398.
13. D.E. Gorbunova and L.I. Vaganova, *Khim. Referat. Zhnr.*, **2**(1939) 31.
14. 化學工學會誌에 提出中

