

## 明礬石의 利用에 關한 研究(第2報)

——黃酸處理溶液으로부터 칼륨암모늄明礬의 結晶化——

申 柄 湜·金 晁 燮\*

漢陽大學校 工業化學科

(접수 1980. 12. 25)

## Studies for Utilization of Alunite

(For the crystalization of potassium-ammonium  
alum in the extracted solution with sulfuric acid.)

Byung-Sik Shin and Myun-Sup Kim\*

*Department of industrial Chemistry, Hanyang University,*

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

(Received December 25, 1980)

### 要 約

明礬石을 黃酸으로 處理한 抽出溶液에 黃酸암모늄을 加하면 溶存 알루미늄成分이 明礬結晶으로 回收되며 礬石內에 存在하였던 鐵成分은 溶液內에 殘留하여 分離된다. 이때 黃酸암모늄을 過剩 添加하면 위와 같이 만들어진 明礬의 溶解度가 더욱 減少되는 利點이 있다. 이러한 方法으로 알루미늄成分을 回收하였을 때 經濟的인 回收條件은 黃酸암모늄의 添加量을 抽出溶液에서 明礬結晶을 濾過한 뒤 濾液內의 黃酸암모늄 濃도가 10%含有하도록 調節하여 넣고 抽出液을 加熱, 10°C로 冷却하여 明礬結晶을 얻은 경우이었으며 이때 明礬의 回收率은 97%, 鐵分의 除去率도 97%에 到達하였다.

### Abstract

The dissolved aluminium component extracted from alunite ore by sulfuric acid could be reco-

\* 漢陽大學校 化學工學科

vered as alum crystal by the addition of ammonium sulfate into the extracted solution, in which the iron component being separated from the one still dissolved. Addition of ammonium sulfate in excess appeared profitable through it decreasing the solubility of alum once formed. The economic recovery of the dissolved aluminium was accomplished when the excess amount of ammonium sulfate addition was adjusted such that the concentration of the unreacted ammonium sulfate remaining in the filtrate would be about 10%. Heating the extracted solution was necessary after the addition of ammonium sulfate as crystal to dissolve the latter, and in the ensuing step the solution was cooled down to 10°C to crystallize the alum. In such a procedure 97% of the dissolved alum was recovered, also 97% of the iron component being left in the solution separated from the aluminium component.

## 1. 緒 論

第1報<sup>1)</sup>에서는 明礬石의 熱處理溫度에 따른 有効成分의 抽出과 熱處理하지 않은 明礬石을 濃黃酸과 混合하고 이를 低溫加熱하여 有効成分 即  $K_2O$ 와  $Al_2O_3$ 의 同時 抽出效果에 對한 研究을 하였고 그 最適條件을 決定하였다.

그러나 明礬石의 黃酸抽出溶液中에는 原礬石中の 有効成分인 칼륨, 알루미늄 以外에 不純物의 黃酸鹽이 若干 含有되어 있고 그中에서 鐵分除去가 難題로 되어 있다. 그림으로 純度높은 알루미늄을 얻기 위하여는 黃酸抽出液에 黃酸칼륨, 黃酸암모늄을 添加하여 明礬을 折出시키고 이를 加熱分解하는 方法,<sup>2)3)4)</sup> 有機溶媒를 使用하여 鐵分을 分液浸出 除去하는 方法,<sup>5)6)</sup> 或은 煅燒한 明礬石中の 알루미늄成分을 pH 7~10의 緩後溶液으로 抽出하는 方法,<sup>7)</sup> 煅燒된 明礬石을 물로 浸出시켜 알루미늄成分의 一部를 칼륨明礬으로 結晶化시켜 回收하고 나머지 殘渣를 알카리로 消化하고 Sodium aluminiumsilicate의 Seed를 넣어 珪酸成分을 結晶시켜 除去한 다음  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 를 回收하는 方法<sup>8)</sup> 등이 있으나 本 研究에서는 黃酸抽出液中的 鐵分을 除去하고 알루미늄成分의 回收率을 增加시키기 위한 基礎實驗으로서 過剩의 黃酸칼륨 혹은 黃酸암모늄溶液中에서의 칼륨明礬과 암모늄明礬의 溶解度와 鐵分 除去率을 試驗하였고 이를 明礬石 黃酸抽

출液에 適用시켰던바 잘 一致되었으므로 그 實驗結果를 報告한다.

## 2. 實驗 및 結果

### 2-1. 實驗裝置, 試料 및 試藥

溶解度 測定 實驗裝置로서는 正確度  $\pm 0.5^\circ C$ 의 恒溫水槽를 使用하였다. 試料은 明礬石(목매산)을 200 mesh 通過하도록 粉碎한 것을 또 化學試藥은 日本關東化學製 1級品을 使用하였다.

### 2-2. 黃酸칼륨 및 黃酸암모늄溶液中에서의 明礬의 溶解度

黃酸鹽溶液의 濃度 및 溫度에 따른 明礬의 溶解度 變化를 보기 위하여 250 ml 유리병에 各 所定濃度の 黃酸칼륨, 黃酸암모늄溶液을 넣고 여기에 다시 칼륨明礬, 암모늄明礬을 各 各 餘分으로 넣은 것을 一定溫度로 維持시킨 恒溫水槽에 넣어두고 때때로 攪持하면서 24時間 放置한 다음 各 유리병중의 上澄液 一定量을 取하여 秤量하고 第1報에서와 같은 方法으로 溶液中の 알루미늄을 定量하여 明礬의 溶解度を 計算하고 Fig. 1 및 Fig. 2에 表示하였다.

### 2-3. 明礬結晶中の 鐵分 含有量

鐵分이 含有된 黃酸알루미늄溶液에 黃酸칼륨 혹은 黃酸암모늄을 넣어 明礬을 晶出시키고자

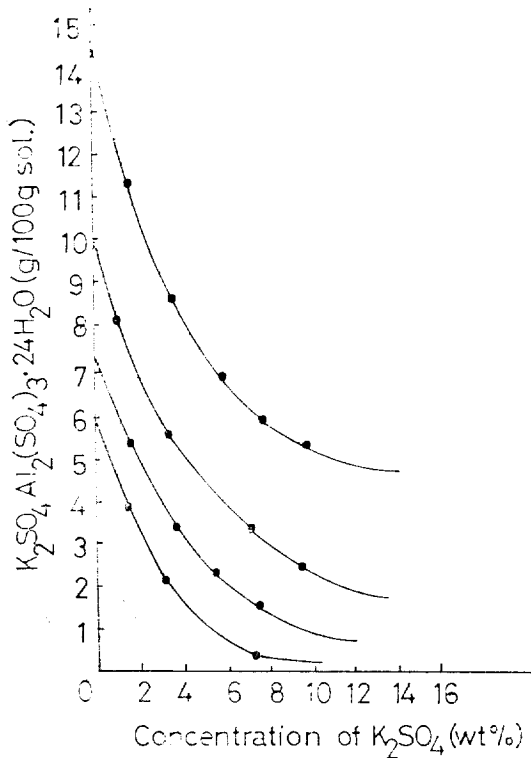


Fig. 1. Solubility of  $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  in  $K_2SO_4$  solution.

할때 溶液中의 鐵分이 晶出되는 明礬에 어느정도 包含되어지는 가를 알기 위한 基礎實驗으로 알루미늄 含量이 5%가 되도록 칼륨明礬 및 암모늄明礬을 각각 0.01 N  $H_2SO_4$  溶液에 녹인것에  $Fe_2O_3/Al_2O_3$ 의 몰비가 0.6~0.02 含有하도록  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  試藥을 넣은 다음 加熱하여 完全히 溶解시킨다. 이것을  $10^\circ C$ 로 維持한 恒溫水槽中에서 24時間 放置하여 析出된 明礬結晶을 濾過分離하고  $10^\circ C$ 의 蒸溜水를 洗滌한後 風乾시킨다.

여기서 얻어진 明礬 一定量을 秤量하여 100 ml의 메스플라스크에 넣고 10%  $H_2SO_4$  溶液 5 ml와 蒸溜水를 넣어 溶解한 것을 spectro 20 (simatz 製)를 사용하여 比色法으로 明礬結晶에 含有된 鐵分을 定量하고 Table 1에 提示하였다.

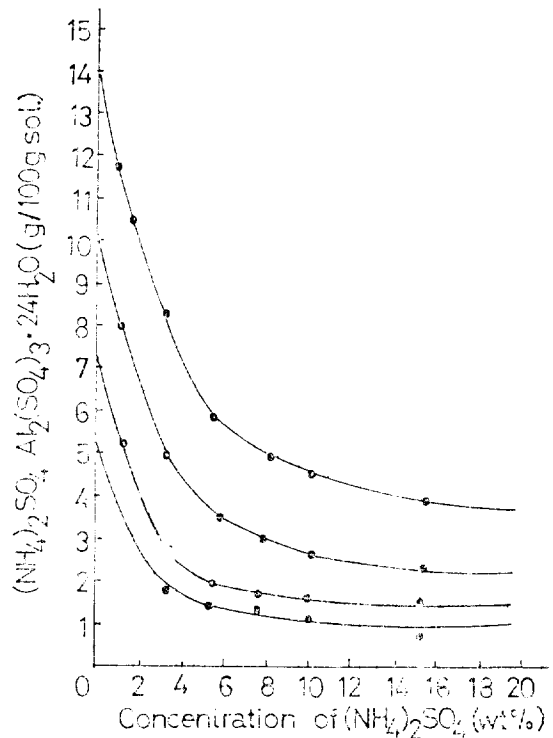


Fig. 2. Solubility of  $(NH_4)_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  in  $(NH_4)_2SO_4$  solution.

#### 2-4. 明礬石으로 부터 칼륨암모늄明礬 製造 實驗

明礬石의 黃酸處理法은 第1報에서 提示된 最適條件을 採擇하였다. 即 200 mesh 通過한 明礬石 100 g을 磁製접시에 取하고 85%  $H_2SO_4$ 를 化學當量보다 0.5% 過剩 넣어 잘 混合한 것을 電氣爐內에서  $200^\circ C$ 로 1時間 加熱한 다음 꺼내서 蒸溜水로 抽出 濾過하였다. 이 溶液에 0.3 g의 알루미늄箔을 넣어 加熱하고 第2鐵을 第1鐵로 還元시킨 후 蒸溜水를 添加하여 알루미늄 濃度 7%로 調節하고 이를 다음 實驗의 試料로 하였다.

이 溶液中에는 分析結果  $K_2O/Al_2O_3$ 의 몰비가 2.1:7.9로 含有되어 있음으로 抽出液에 黃酸

Table 1. Decreasing ratio of iron in Alum

Quality of sol.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in solution (g/g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in crystallized Alum (g/g)	Decreasing ratio of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%)	0.6	0.0080	98.66
	0.4	0.0056	98.60
	0.2	0.0037	98.15
	0.1	0.0013	98.70
	0.06	0.0012	98.00
	0.04	Trace	.....
	0.02	Trace	.....
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%)	0.6	0.0079	98.68
	0.4	0.0057	98.57
	0.2	0.0036	98.20
	0.1	0.0025	97.50
	0.06	0.0012	98.00
	0.04	0.0003	99.20
	0.02	Trace	.....

암모늄을 넣어 칼륨암모늄 명礬으로 晶出시키고 저 할 때 抽出液中的 칼륨이 어느 程度까지 明礬結晶 生成에 關與되는지를 알기 위하여 칼륨 明礬結晶을 各 一定 濃度の 黃酸암모늄 溶液에 넣어 加熱溶解시킨 후 10°C로 冷却시켜 明礬結晶을 折出시키고 溶液에서 分離한 후 蒸溜水로 洗滌하고 風乾시켰다. 이 明礬結晶의 一定量을 取하여 알루미늄과 암모니아를 定量하고 Al에 對한 K<sup>+</sup>는 (1-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)로 하고 K<sup>+</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 比를 計算하여 置換度로 하고 Fig. 3에 表示하였다.

이 實驗結果에서 明礬石 黃酸 抽出液中的 칼륨은 全量 칼륨암모늄 明礬結晶 生成에 關與됨을 알았으므로 抽出液 100 ml에 對하여 明礬結晶 形成에 不足된 黃酸칼륨量에 該當된 黃酸암모늄 6.6g와 結晶 折出후 溶液中的 黃酸암모늄 濃도가 10% 되도록 黃酸암모늄 7.8g(計 14.4g)

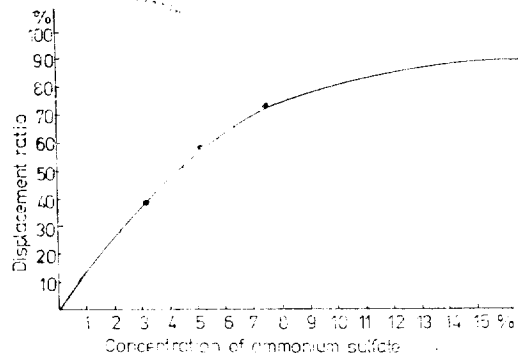


Fig. 3. The displacement ratio of K<sub>2</sub>O to (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O when Potassium alum recrystallized in ammonium sulfate solution.

를 넣어 다시 加熱溶解시킨 것을 10°C의 恒溫 水槽에 넣어 칼륨암모늄 明礬 結晶을 抽出시켰다. 抽出된 結晶은 Aspirator로 迅速히 濾過하고 10°C로 冷却된 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液으로 3回 洗滌 風乾시킨 다음 그 純度와 回收率을 測定하고 Table 2에 表示하였다.

### 3. 考 察

#### 3-1. 明礬의 溶解度

黃酸칼륨溶液에서의 칼륨明礬의 溶解度 및 黃酸암모늄溶液에서의 암모늄明礬의 溶解度는 Fig. 1 및 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 溫度에 對한 影響과 共通이온에 對한 影響이 크고 溫度가 低下될수록 또 黃酸鹽의 濃도가 클수록 低下됨을 알 수 있다.

上記 溶解度曲線을 利用하면 一定溫度에서 既知 濃度の 黃酸알루미늄溶液에 【黃酸칼륨 또는

Table 2. Composition of the extracted solution and purity of alum obtained from its solution

Composition in extracted sol.					Quantity and purity of Potassium-ammonium alum				
Vol. of ext. sol.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	K <sub>2</sub> O (g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/g)	Wt. of atom	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	K <sub>2</sub> O (g)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O (g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recovering rate
400 ml	32.4	6.2	0.29	8.95/1000	282	31.4	6.0	12.3	— 96.9%

黃酸암모늄을 넣어 明礬結晶으로 折出し시켰을 때 結晶 折出量을 計算할 수 있다. 따라서 上記 實驗結果를 明礬石의 黃酸抽出液에 適用시켜 알루미나 成分을 칼륨明礬 或은 암모늄明礬結晶으로 回收코저 할 때 그 回收率을 다음과 같이 計算하였다.

A. 過剩의 黃酸칼륨을 넣어 칼륨明礬으로 晶出し킬 때의 理論回收率

$Al_2O_3 : H_2O = 7 : 100$  인 明礬石의 黃酸抽出液 100 ml에 黃酸칼륨을 넣어 칼륨明礬을 抽出시키고자 할 때 抽出液中的 黃酸알루미늄量에 比하여 不足한 黃酸칼륨 8.8g와 明礬結晶 折出後 溶液中的 黃酸칼륨濃度 8%되도록 過剩넣어야 할 黃酸칼륨 5.7g(計 14.5g)를 넣어 加熱溶解한 후  $10^{\circ}C$ 를 冷却시켜 칼륨明礬으로 晶出し킬 때 알루미나 回收率은 Fig. 1에서 97.9%로 算出된다.

B. 過剩의 黃酸암모늄을 加하여 칼륨암모늄明礬으로 折出し킬 때의 理論回收率

實際 明礬石中에는  $Al_2O_3$ 에 比하여  $K_2O$ 의 當量數가 적고 따라서 明礬石의 黃酸 抽出液中的  $K_2O/Al_2O_3$  値는 Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 6.2g/32.4g 即 2.1/10.0 몰비가 된다. 그러므로 實驗에서 記述한 바와 같이  $Al_2O_3 : H_2O = 7 : 100$ 의 明礬石 抽出液 100 ml에 黃酸암모늄 14.4g를 넣어 加熱 溶解시킨 후  $10^{\circ}C$ 로 冷却하여 칼륨암모늄 明礬을 晶出し킬때 Fig. 3에서 미루워 보아 抽出液中的  $K_2O$ 는 全量이 칼륨암모늄明礬 結晶에 含有되고 이때 明礬 結晶의 分子式은  $0.21 K_2SO_4 \cdot 0.79 (NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ 로 表示할 수 있으며, 그 理論回收率은 97.8%로 算出된다. 이 數値는 Table 2의 實驗에서 얻어진 96.9%와 거의 一致한다.

上記와 같은 理論的인 根據는 實際 工業化에서도 一致하게 될 것이다. 即 明礬石의 黃酸 抽出液에 黃酸암모늄을 넣어 加熱溶解시킨 후  $10^{\circ}C$ 로 冷却시키면 96% 以上の 回收率로 칼륨암모늄 明礬을 얻을 수 있고 따라서 純度 높은 알루미나도 容易하게 얻어질 것이다.

### 3-2. 明礬結晶中の 鐵分 含有量

不純한 黃酸알루미늄溶液에 칼륨 或은 암모늄의 黃酸鹽을 넣어 明礬結晶을 折出し시키고자 할 때 溶液中的 鐵이온의 含有量이 많을 때는 鐵明礬( $KFe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) 或은 黃酸암모늄과 黃酸鐵의 複鹽( $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ )의 形態로 鐵分도 같이 折出하여 明礬結晶에 包含될 것으로 생각되나 Table 1의 實驗結果에서 보면  $Al_2O_3$  含量이 5%이고  $Al_2O_3 : Fe_2O_3 = 10 : 0.6 \sim 1.0 : 0.02$  몰비 範圍의 溶液에서 알루미나 成分을 明礬結晶으로 折出し킬 때 明礬中の 鐵含量은 많이 減少되고 그 減少率은 98% 以上됨을 알았다.

이러한 事實은 鐵이 含有된 黃酸알루미늄 溶液에 黃酸칼륨 或은 黃酸암모늄을 넣어 明礬結晶으로 折出し시키면 純度 높은 알루미나成分이 回收된다는 것을 말해준다.

### 3-3. 明礬石으로 부터 칼륨암모늄明礬 製造 實驗

明礬石 黃酸抽出溶液의 成分 및 이 溶液에 알루미나箔을 넣어 第2鐵을 第1鐵로 還元시킨 후 黃酸암모늄을 넣어 加熱溶解 시킨 것을  $10^{\circ}C$ 로 冷却시켜 折出된 칼륨암모늄明礬의 純度는 Table 2와 같으며, 實驗結果 明礬의 回收率은 96.9%이고 또 原液中에서는 鐵分 含量이  $Fe_2O_3/Al_2O_3 = 8.95/1000(g/g)$ 이던 것이 折出된 칼륨암모늄明礬中에서는 鐵分의 存在를 檢知할 수 없고 이는 實驗 3-2의 結果와 一致한다.

## 4. 結 論

明礬石을 黃酸으로 抽出한 溶液에서 純度높은 알루미나成分을 얻기 위하여 明礬의 理論的 回收率과 鐵分의 除去率을 研究한 結果를 綜合하면

1. 明礬의 溶解度는 溫度和 共通이온 效果에 對한 영향이 크고 明礬을 黃酸칼륨 1%溶液 或은 黃酸암모늄 10%溶液에 넣어 加熱溶解시킨後  $10^{\circ}C$ 로 冷却하였을 때는 明礬의 97% 以上이 結晶으로 다시 折出됨을 알았다.

2. 明礬에 黃酸 第1鐵을 混合하여 加熱溶解시킨 다음 10°C로 冷却시켰을 때 析出되는 明礬中の 鐵分은 97% 以上이 減少되었다.

3. 實際 明礬石을 黃酸으로 抽出한 溶液에 上記 實驗操作을 適用시켰을 때 잘 一致되었다.

本 研究를 爲해 物心 兩面으로 協助하여 주신 峨山財團에 感謝드리는 바이다.

### 參考 文獻

1. 申柄湜, 金冕燮, 化學工學, 17(1979), 179.

2. Jack L., Henry and Hal J. Kolly, J. Am. Ceram. Soc., 48(1965), 217.
3. Shiro Ino, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect, 58(1955), 181.
4. 有森毅, 日本工業化學雜, 6(1939), 52.
5. 변수일, 이수영, 김중희, 窯業學會誌, 16(1979), 13.
6. Flood, Harold W., U.S.P., 3,586,477(1971).
7. 李熙哲, 金哲永, 李益春, 大韓化學會誌 19(1975), 381.
8. Sleevens et al., U.S.P. 3,890,426(1975).