

## 黄酸암모늄에 의한 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 黄酸化反應 -I

朴容成 · 李鐵泰\* · 柳榮鴻

고려대학교 공과대학 화공과

\*단국대학교 공과대학 화공과

(1986년 2월 27일 접수, 1986년 4월 18일 채택)

## Reaction of $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ with Ammonium Sulfate -I

Y. S. Park, C. T. Lee\*, Y. H. Yoo

Dept. of Chem. Eng., Korea University

\*Dept. of Chem. Eng., Dankook University

(Received 27 February 1986; accepted 18 April 1986)

### 요 약

새로운 황산화제로서 황산암모늄의 사용가능성과 삼알루미늄광물로부터  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 추출할 수 있는 새로운 공정개발을 시도하고자 그 기초자료로서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응을 조사하고, 아울러 반응생성물로부터 Al분의 침출조건을 조사하였다. 실험결과, 반응온도 300~400°C,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의량은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 mole비 6.0~12.0의 조건하에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  및  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 로의 전화가 가능하였으며, 이 황산화된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 침출실험결과 황산화된 Al분은 침출온도 100°C,  $\text{H}_2\text{O}$ 의량 200ml/1g  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfated, 침출시간 1h의 조건에서 99% 이상의 침출이 가능하다.

**Abstract**—The reactions between  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were investigated in order to find the possibility of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  being an alternative sulfating source and of the new process of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extraction from aluminum ores.

Also the study was made to search the leaching conditions of aluminum component from sulfated products.

As the results,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was converted to  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  in the ranges of reaction temperature: 300-400°C,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mole ratio to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 6.0~12.0 and over the 99% of aluminum component was leached under the conditions of leaching temp. 100°C, amount of  $\text{H}_2\text{O}$  200ml/1g  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfated and leaching time 1h.

### 1. 서 론

질소비료로 사용되어 오던 황산암모늄은 coke oven gas 중의  $\text{NH}_3$ 의 회수[1],  $\text{SO}_2$ 의 공해제거[2], 또는 nylon 생산을 위한 caprolactam의 제조공정에서

부산물[3]로 다량 생산되고 있어 이의 생산량은 계속 증가되고 있으나 이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 他비료에 비해서 질소함유율(20~21%)이 낮을 뿐 아니라 급속한 토양의 산성화를 유발시키는 생리적산성으로 인하여 비료로서의 사용이 회피되고 있으며 더우기

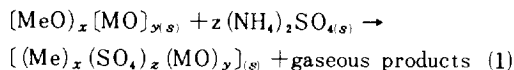
이의 부가가치가 낮고 용도가 적은 까닭에 공급과잉상태를 초래하고 있으므로 부산물에 의한 원가절감에 큰 도움을 주지 못하고 있는 실정이다. 그러므로  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 새로운 용도개발은 이 분야산업의 활성화를 위한 당면 과제인 것이다.

한편 aluminum 산업에 있어 alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )는 Bayer process에 의해 bauxite로부터 제조되고 있으나 bauxite 광의 편재와 매장량의 부족[4]등으로 인해 非 bauxite 자원으로부터 순수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조에 관한 연구[5~7]가 최근 50년간 계속되고 있으나 아직 Bayer process에 버금가는 공정의 개발은 이루어지지 못하고 있는 상태이다. 따라서 저자는 이러한 양면적 관점에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응을 시도하여  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 황산화제로 사용하는 새로운 용도개발의 가능성과 아울러 非 bauxite 계의 솜알루미늄광물을 대상으로 Al성분을 추출하는 새로운 공정개발에 대한 기초 자료를 얻고자하여 그 일련의 연구로서 本報에서는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 황산화제로서의 사용가능성과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화의 가능성 그리고 그 생성물의 형태등을 조사하고 이  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화생성물로부터 물을 용매로 하는 Al분의 침출실험도 조사하였다.

## 2. 열역학적 고찰

### 2-1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 황산화제로서 사용가능성 및 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화

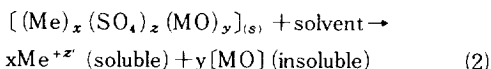
황산화공정은 광물중 유효성분의 분리 및 품위향상공정으로 제안[8,9]된바 있으며 본 연구는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응을 시도하는 것이므로 광물중 금속산화물을 중심으로 황산화공정을 표현하면



여기서 Me : 분리 추출코자하는 유효성분

M : 기타 금속성분

으로되고 황산화된  $[(\text{Me})_x(\text{SO}_4)_z(\text{MO})_{y(g)}]$ 를 적당한 용매에 용해시켜



얻고자하는 유효성분(Me)의 추출이 가능하게 된다. 따라서 (1)반응에 따라 금속산화물이 해상 금속황

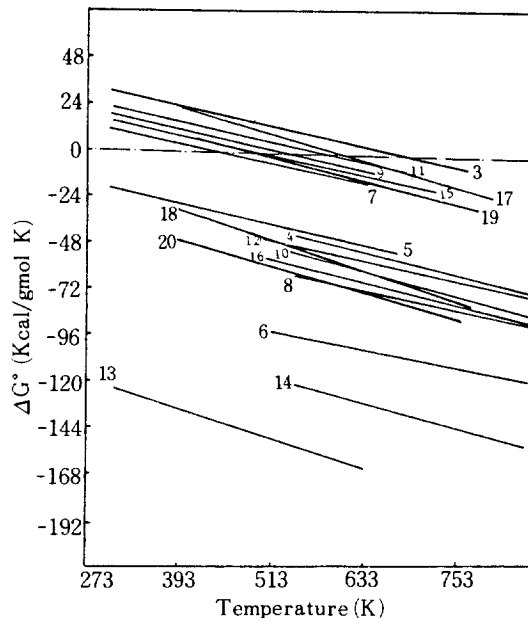
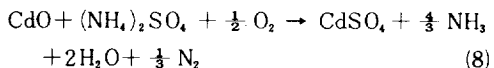
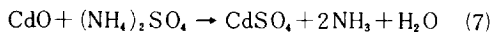
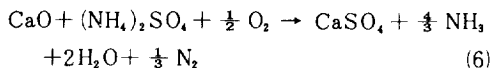
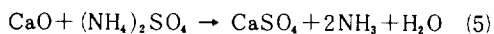
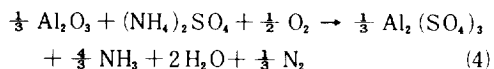
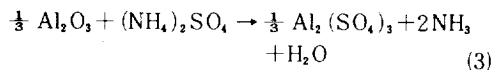
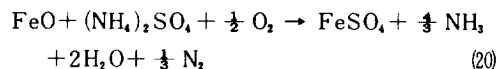
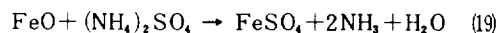
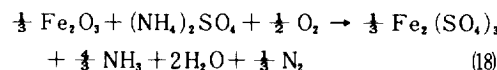
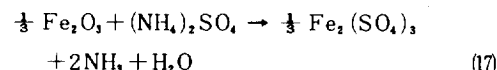
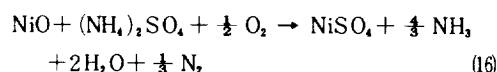
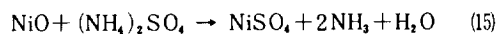
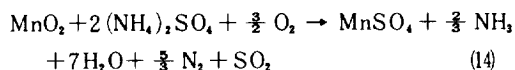
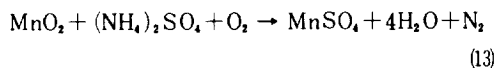
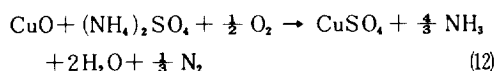
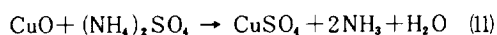
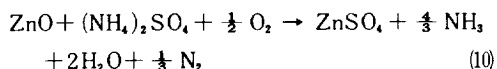
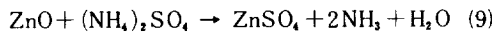


Fig. 1. Standard free energy changes for the reactions between metal oxides and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

산화물로의 황산화가 이루어 진다면 황산화된 금속산화물은 침출 가능할 것으로 사료된다. 본 고찰에서는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 황산화제로서 사용가능성을 검토코자하므로 (1)반응식으로 표현될 수 있는 여러 가지 금속산화물과  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 총괄반응식을 기준으로 각각 온도에 따른 금속황산화물의 전화가능성을 열역학적으로 검토하였다. Fig. 1은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 여러가지 금속산화물들간의 반응에 대하여 산소분위기와 inert분위기에서 온도에 따른 standard free energy change를 계산한 결과치이다[10, 11]. 이때의 반응식들은 총괄적으로 다음과 같이 가정한다.





이 결과에 의하면 조사된 금속산화물들은 온도차이는 있으나 모두  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의하여 해당 금속의 황산염으로의 전화가 가능하며, 산소 존재하에서의 황산화 가능성은 더욱 더 큼을 알 수 있다. 따라서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 새로운 황산화제로서 충분한 가능성을 갖고 있는 것으로 볼 수 있으며 본 연구에서의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  또한  $380^\circ\text{C}$  이상에서, 그리고 산소 존재 하에서는 상온에서도 그 황산화가 이루어지는 것으로 나타났다.

### 3. 시료 및 실험

#### 3-1. 시료

본 실험에 사용한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 시판용 특급시약이다.

#### 3-2. 실험장치

##### 3-2-1. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 반응관은 내경이 2.8cm 길이 100cm인 투명한 quartz tube로 관상로(길이: 30cm)의 내부를 자유

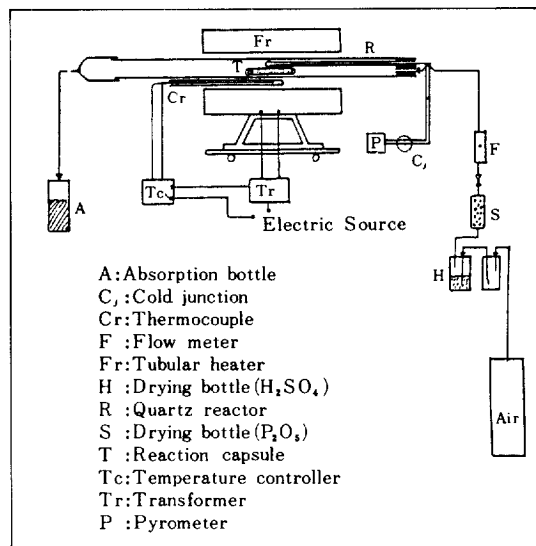


Fig. 2. Schematic flow diagram for the reaction between  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

로이 움직일 수 있도록 하고, 반응시료는 좌우에 작은 구멍 ( $\text{ID}=0.8\text{cm}$ )이 있는 pyrex capsule ( $\text{OD}=2\text{cm}$ ,  $\text{L}=10\text{cm}$ ) (이하 반응 capsule로 칭함)에 담고 반응 capsule 입구와 출구에 glass wool로 packing하여 반응시료가 튀어 나오지 못하도록 한 뒤 관내의 소정위치에 올 수 있도록 하였다. 그리고 반응 분위기는 air분위기를 유지하였으나 거의 air의 흐름이 없는 상태로 유지키 위해 air의 유량을  $5\text{cm}^3/\text{min}$  이하로 조절하였다.

3-2-2. 황산화된 생성물로부터 Al분의 침출  
황산화된 반응생성물의 Al분의 침출장치는 Fig. 3에 나타낸 바와 같다.

#### 3-3. 실험방법 및 분석

##### 3-3-1. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응

각각 일정량씩 취해진  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 혼합물을 반응 capsule에 담아 반응관의 정해진 위치에 집어 넣고 소정온도에서 소정시간 반응시키며  $\text{BaCl}_2$ 산성용액 및 phenolphthalein 용액을 사용하여 발생가스를 정성분석한다. 그리고 반응이 종료되면 반응관 중심부를 가열부로 움직여 급냉시킨다. 반응 capsule부분이 실온까지 냉각된 다음 온수 ( $300\text{ml}$ )로 반응 capsule내부의 반응물을 용해시켜 삼각 flask에 담고 이 삼각 flask를 oil bath속에서 일정

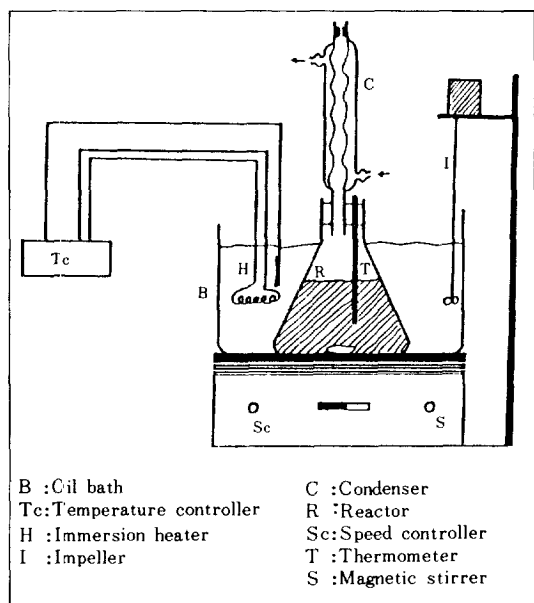


Fig. 3. Apparatus for the leaching of sulfated alumina.

온도 (100°C) 로 일정시간 (2 시간) 교반시켜 황산화된 Al 분을 침출시킨 다음 glass filter 로 여과시켜 여액과 잔사를 분리한다. 여액중의 침출된 Al 분을 화학분석 [12] 에 의해 정량하여 반응의 전화율을 다음과 같이 정하였다.

$$\text{전화율 (\%)} = \frac{\text{용액중에 녹아 있는 Al의 량}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 중의 total Al의 량}} \times 100$$

3-3-2. 황산화된 생물로부터 Al의 침출실험  
실험방법은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응에서 전화율을 결정하는 방법과 동일하다. 다만 본 실험을 수행한 것은 전화율의 결정을 위한 Al분의 침출시 반응온도, 물의량 및 침출시간등이 충분한 침출 조건이므로 보다 적절한 침출조건을 조사하기 위하여 본 침출실험에서는 침출온도, 물의량 및 침출시간등을 달리하면서 침출율을 조사하였다. 이 실험에서 물의 온도조절은 oil bath의 온도를 조절함으로써 유지되도록 하였다. 여기서 침출율은 다음과 같이 정하였다.

$$\text{침출율 (\%)} = \frac{\text{일정 침출조건에서 침출된 Al의 량}}{\text{황산화된 total Al 성분 (일정 전화율에서)}} \times 100$$

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 황산화반응

#### 4-1-1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에 대한 열분석

먼저  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에 대한 반응 온도 영역을 결정하기 위해서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 혼합물에 대한 열분해반응을 시도하였다. Fig. 4는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  1.0g에 대해  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole비 10.0으로 맞춘 혼합물 9.2mg을 승온율 10k/min의 조건 하에서 D.T.A 및 T.G.A curve를 조사한 것이다.

먼저 D.T.A curve를 보면 300°C에서의 작은 흡열 peak를 비롯하여, 400°C 부근에서 가장 큰 흡열 peak, 그리고 500°C 근처의 작은 흡열 peak등이 나타나고 있다. 또한 T.G.A curve에서는 250°C부터 서서히 중량감소가 시작되어 300~400°C 사이에 급격한 중량감소가 있었으며 이 감소현상은 800°C까지 서서히 진행되다가 그 이상의 온도에서는 큰 변화가 없었다. 이러한 결과는 Halstead [13]와 Kiyoura [14] 등에 의해 조사된  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 만의 열분해 특성의 경향성과 거의 일치되는 결과이다. 따라서 이러한 동일 경향성으로 보아  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 열분해 특성은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해에 큰 영향을 받는 것으로 볼 수 있으며,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응은 대체로 300~400°C의 온도영역에서 잘 진행될 것으로 사료된다.

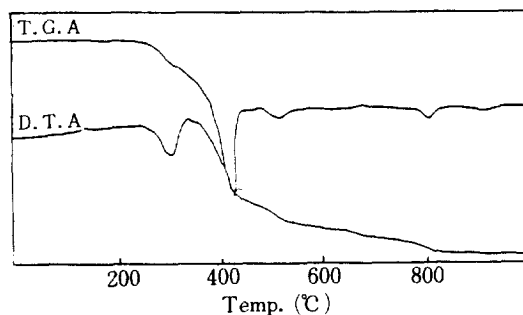


Fig. 4. DTA and TGA curves of reaction between  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

#### 4-1-2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화에 대한 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 량과 반응온도의 영향

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 량 및 반응온도의 두 반응변수가  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화 및 반응생성물의 형태에 미치는

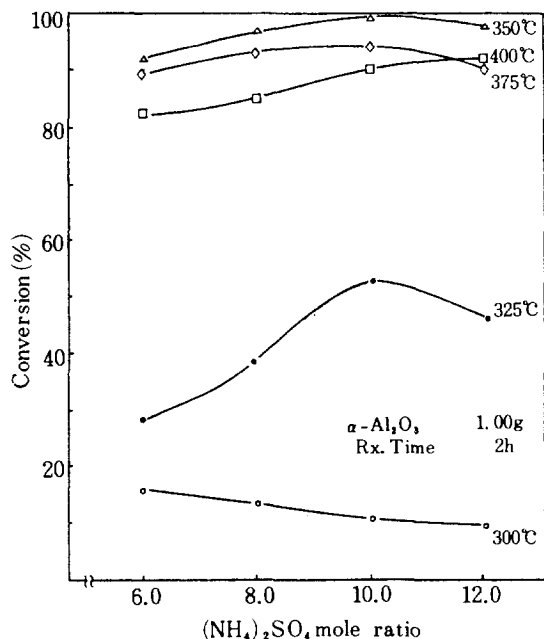


Fig. 5. Effect of temperature and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mole ratio on the sulfating of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

영향을 조사하였다. Fig. 5는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.0g에 대해 반응시간 2h의 고정조건에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 량을  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한 mole비로 6.0에서 12.0까지, 반응온도를 300°C에서 400°C까지 변화시키며 각 조건하에서의 전환율을 조사한 것이고, Fig. 6은 반응시간 2h,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole비 10.0에서 온도를 달리한 것이며 Fig. 7은 반응온도 350°C, 반응시간 2h의 조건하에서 mole비를 달리한 각각의 조건하에서 얻어진 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과이다. 그리고 Table 1은 생성가스를 정성분석한 결과이다. 먼저 Fig. 6, 7에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화된 반응생성물의 형태를 보면 각 조건에서 생성되는 량의 차이는 있으나  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 황산화되어  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  및  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 형태로 전화되어지며, 반응온도 및  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 량에 따라 많은 영향을 받고 있다. 즉  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole비 10.0의 경우 반응온도 350°C 이하에서는  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 만이 생성가능하며 375°C 이상에서는  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 만 생성가능하지만 반응온도 350°C 이하라도  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 량이 적게 존재하는 경우 즉 mole비 6.0이하에서는

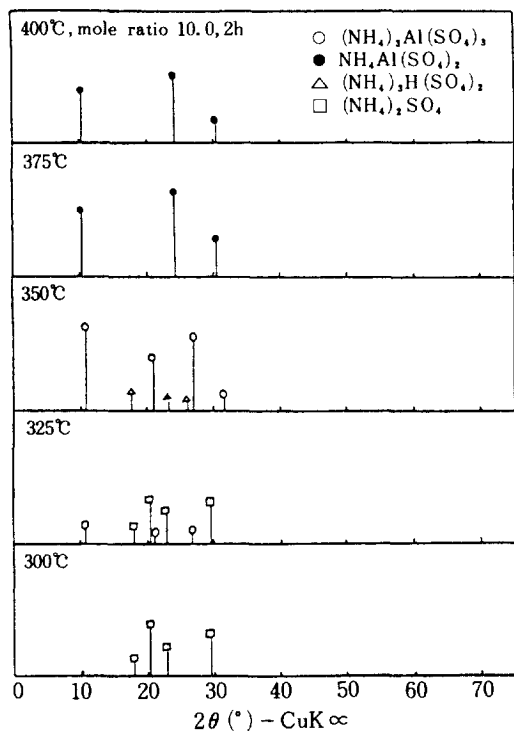


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the products at various reaction temperature.

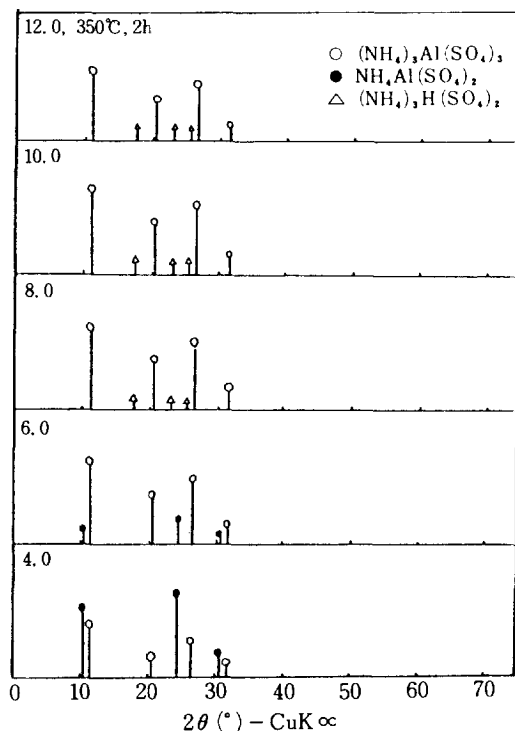
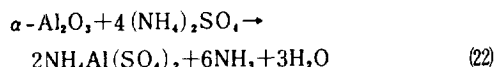
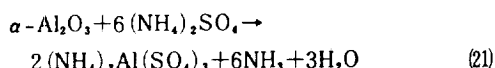


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of the products at various  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mole ratio.

Table 1. Qualitative analysis of produced gas.

indicator Temp. (°C)	acidified BaCl <sub>2</sub> Solu.	phenolphthalein	remarks
300~350	only vague milkyiness	color changed to violet	SO <sub>2</sub> was not detected
350~400	"	"	SO <sub>2</sub> was detected over 400°C

NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 생성이 가능하였다. 이러한 경향성은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>보다 불안정한 까닭에 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 충분히 존재치 않는 경우는 온도가 높아지면 그 분해로 인해 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 형태로 존재하기 어렵기 때문으로 보인다. 따라서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의해 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 황산화는 충분히 가능하며 생성물의 형태는 반응온도와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 량에 상관관계가 있음을 알 수 있다. 그리고 Table 1의 발생가스를 정성분석한 결과에 따르면 산성의 BaCl<sub>2</sub>용액에는 옅은 우유빛외에 흰색의 침전등은 확인되지 않았으며 이는 이 반응에서 sulfur-oxide 계의 가스가 주로 SO<sub>2</sub>의 형태로 이루어짐을 말하며, phenol-phthalein이 보라빛으로 변하는 것은 많은 량의 NH<sub>3</sub>가스의 발생을 의미하는 것이다. 그러므로 반응생성물들의 형태를 기준으로 볼때 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 황산화반응은 다음과 같은 반응으로 진행될 것으로 추측할 수 있다.



그리고 이들 두 변수가 전화율에 미치는 영향을 보면 반응 전화율은 본 실험의 조건하에서 황산암모늄의 mole 비에 대한 영향보다 반응온도에 더 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 즉 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 량은 반응온도 325°C~375°C의 영역에서는 mole 비 10.0의 경우가 비교적 나은 결과를 나타내지만 일정 온도 조건하에서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 mole 비가 변함에 따라 전화율에 큰 변화를 나타내지 않고 있다. 이러한 까닭은 본 실험의 조건하에서 가해진 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 량은 가장 적은 량이 mole 비 6.0 조건이므로 앞서의 반응 (21), (22)을 기준으로 하는 경우 (21), (22)의 양론식의 량에 비해 어떤 온도 조건에서도 excess re-

actant로 작용하고 있기 때문으로 보인다. 그러나 반응온도의 경우에는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 어떤 mole 비의 조건에서도 반응온도가 증가함에 따라 그 전화율이 뚜렷한 증가현상을 나타내어 350°C의 경우 가장 높은 전화율에 이를 수 있으며 375°C 이상의 온도에서는 오히려 감소현상까지도 나타나고 있다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 황산화반응에 대한 반응온도의 영향이 크다는 사실은 반응생성물의 형태에도 큰 영향을 준 사실로서 짐작할 수 있으며 이 X-선 회절분석 결과로부터 375°C 이상에서는 오히려 전화율이 감소되는 까닭을 고려할 수 있다. 즉 350°C에서는 가장 많은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 회절선을 나타내지만 375°C 이상의 경우는 다만 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 회절선을 나타내고 있다. 이와 같이 회절선이 달라지는 현상과 반응온도 375°C 이상에서 전화율이 감소되는 현상은 상관있는 경향성으로 볼 수 있으며 그 원인은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 불안정한 까닭에 375°C 이상의 고온이 되면 생성된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 분해되어 그 일부분은 다시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 되돌아가기 때문에 전화율 감소현상이 초래하게 되는 것으로 사료된다. 이러한 반응의 가능성 및 그 경향성은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 열분해반응을 조사한 Nakaishi [15] 등의 연구결과와 일치되는 결과이며 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 량이 mole 비 6.0 이상의 과량으로 존재하는 본 실험의 조건하에서 375°C 이상에서의 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 생성은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 직접반응에서 생성되었다기 보다는 생성된 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 분해에 의해 생성된 것으로 보아야 할 것으로 사료된다.

#### 4-2. 황산화된 반응생성물로부터 Al분의 침출실험

앞서 4-1의 실험결과에서 볼때 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 황산화된 반응생성물로부터 물에 의한 Al분의 침출이 가능하였으며 반응 전화율의 결정을 위해서 황산화된 Al분이 모두 침출되도록 충분한 조건(물의 량 : 300ml / H<sub>2</sub>O/1g의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sulfated, 침출온도 : 100°C, 침출시간 : 2h) 하에서 침출을 시도하였다. 그러나 실제 숯알루미늄광물에 sulfating 공정을 적용하여 Al분을 추출하는 경우 경제적인 측면에서 보다 효과적인 침출조건이 필요할 것으로 사료되어 침출시 침출액량, 침출시간, 침출온도를 변수로 하여 이 변수들이 침출반응에 미치는 영향을 간단히

조사하였다. 그리고 본 실험의 황산화반응시 반응 생성물은 반응 capsule 속에 존재하게 되고 그 생성량 또한 적은량이기 때문에 침출시 반응 capsule 전체를 물로 세척하여 반응물을 반응 capsule로부터 분리하였다. 그러므로 반응생성물을 반응 capsule로부터 입도별로 분리하는 작업이 매우 까다롭기 때문에 반응물의 입자 크기에 따른 침출실험은 하지 않았다.

#### 4-2-1. 침출액량의 영향

Fig. 8은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.0g을 반응온도:  $350^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole비 10.0, 반응시간: 2h의 조건하에서 황산화반응시켜 얻은 반응생성물에 대해 침출온도를  $100^\circ\text{C}$ 로 고정시키고 침출액량을 100ml에서 250ml까지 변화시키면서 시간의 변화에 따른 침출율을 조사한 것이다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 물의 량 및 침출시간이 증가함에 따라 침출율이 증가하였으나 액량 200ml 이상, 침출시간 1h 이후부터는 큰 차이를 내지는 않았다. 따라서 본 실험의 조건하에서는 액량 200ml, 침출시간 1h이면 충분하리라 사료된다.

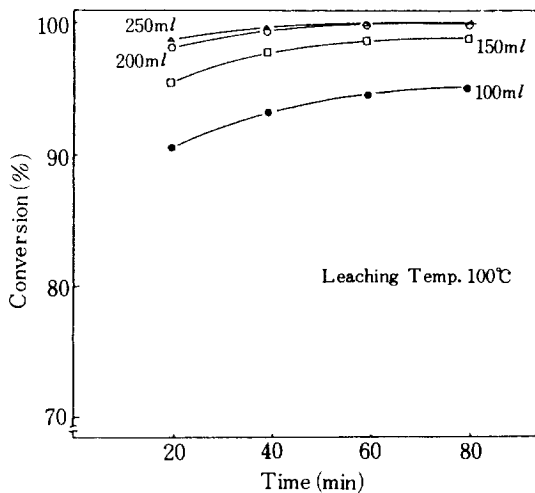


Fig. 8. Effect of amount of  $\text{H}_2\text{O}$  on the leaching of sulfated alumina.

#### 4-2-2. 침출온도의 영향

Fig. 9는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.0g을 반응온도:  $350^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole비: 10.0, 반응시간: 2h의 조건하에서 황산화반응시켜 얻은 반응생성물에 대해, 물의량을 200ml로 고정시키고 침출온

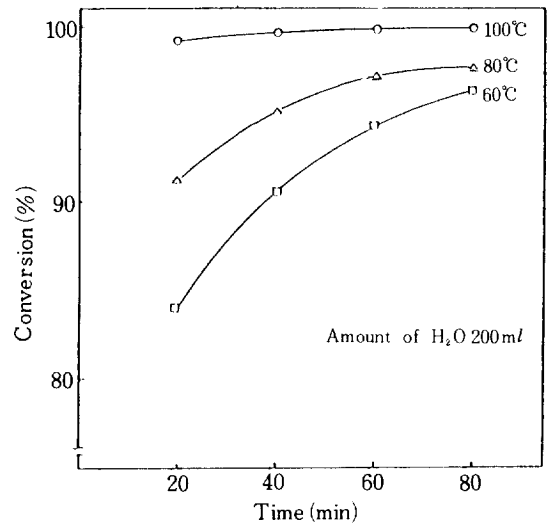


Fig. 9. Effect of leaching temperature on the leaching of sulfated alumina.

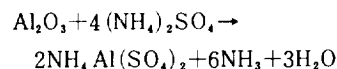
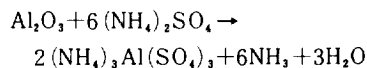
도를  $60^\circ\text{C}$ 에서  $100^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 각 시간에 따른 침출율을 조사한 것이다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 침출온도가 높아짐에 따라 또 침출시간이 경과함에 따라 그 침출율도 증가하여 침출온도  $100^\circ\text{C}$ 에서는 침출시간 1h이면 평형치에 도달하여 그 이상은 증가되지 않았다.

따라서 앞서 4-1 실험에서와 같은 전화율의 결정에서 2시간까지의 침출시간 및 물의 량 300 ml까지의 조건은 필요치 않음을 알았으며 추후 황산화반응에서의 전화율의 결정을 위한 Al분의 침출을 위해서는 침출액량 200ml, 침출온도  $100^\circ\text{C}$ , 침출시간 1h이면 충분하리라 사료된다.

## 5. 결 론

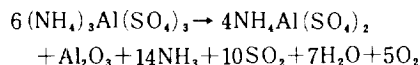
1. 황산암모늄은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대해  $300\sim 400^\circ\text{C}$ 의 비교적 저온에서 황산화제로서의 반응이 진행되었으며, 이때 얻어진 반응생성물로부터 물에 의한 Al분의 침출이 가능하였다.

2.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 황산암모늄의 mole비에 따라서 반응온도  $300\sim 400^\circ\text{C}$ 의 온도영역에서는



의 반응에 의해  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  및  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 가 생성되어지며

3.  $350^\circ\text{C}$  이하의 온도에서는  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 생성이 유리하게 진행되나  $375^\circ\text{C}$  이상에서는 생성된  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 분해반응이 다음의 형태로 진행된다.



4. 반응생성물중에서 황산화된 Al분의 침출에 대한 적당한 침출조건은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  1g이 황산화된 생성물에 대하여 물의 량 200ml, 침출온도  $100^\circ\text{C}$ , 침출시간 1h이었으며 이 경우 황산화된 Al분의 99% 이상이 침출되었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 1985년도 후반기 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다. 당재단에 대해 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. 최한석 : “무기공업화학”, p. 348 (1984).
2. Hein, L.B., Phillips, A.B., Young, R.D. : “Problems and Control of Air pollution”, Reinhold, p. 155 (1955).
3. 1974 Annual Fertilizer Review, F.A.O.U.N. Rome (1975).
4. Kirk-Othmer : “Encyclopedia of Chem. Tec. Vol. 12, p. 533.
5. Fernandez, V.L., Sancho, M.J.P. : *Spain Pat.* 477348 (1980).
6. McDowell, W.J., Seeley, F.G. : *U.S. Pat. Appl.* 934762 (1980).
7. Starczewski, M., Zaremba, T. : *Zesz. Nank. Politech. Slask., Chem.*, 740, 105, 17 (1983).
8. Veltman, H., Pellegrimi, S., Mackiw, V.N. : *J. Metals*, 19, 2, 21 (1967).
9. Nadol'skill, A.P., Lapan, A.A., Anfilogova, L.A. : *Izu. Vyssh. Ucheb. Zaved. Tsvet. Met.*, 1, 82 (1973).
10. Kubaschewski, O., Evans, E.L.I. Alcock, C. B. : “Metallurgical Thermochemistry”, Vol. 1, Pergaman, Oxford, (1967).
11. Keller, A.R. : “Basic Tables in Chemistry” pp. 299.
12. Kolthoff, Sandell, Meehan, “Quantitative Chemical Analysis”, Macmillan (1969).
13. Halstead, W.D. : *J. Appl. Chem.*, 20, 129 (1970).
14. Kiyoura, R., Urano, K. : *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 9, 529 (1973).