

黄酸암모늄에 의한 α - Al_2O_3 의 黄酸化反応(Ⅱ)

朴容成 · 李鐵泰* · 柳榮鴻

고려대학교 공과대학 화학공학과

*단국대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 2월 27일 접수, 1986년 4월 18일 채택)

Reaction of α - Al_2O_3 with Ammonium Sulfate(Ⅱ)

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

Department of Chemical Engineering, Korea University

**Department of Chemical Engineering, Dankook University*

(Received 27 February 1986; accepted 18 April 1986)

요 약

황산암모늄을 황산화제로 한 α - Al_2O_3 의 황산화반응에 대하여 연구하였다. 본 실험에서 이들 반응은 boat-batch system에서 수행되었으며 반응변수로서 반응온도, 황산암모늄의 양, 반응시간, α - Al_2O_3 의 입도 및 air의 유량등을 선정하여 이들이 α - Al_2O_3 의 황산화반응에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과 본 황산화반응의 적당한 반응조건은 반응온도 350℃, α - Al_2O_3 에 대한 황산암모늄의 mole비 10.0, 반응시간 2h, α - Al_2O_3 의 입도 -200 mesh였으며 이 조건하에서 α - Al_2O_3 의 98.92%가 Ammonium Aluminum Sulfate로 전화되었다.

Abstract—The reaction of α - Al_2O_3 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was studied. These reactions were carried out in the boat-batch system under air atmosphere with such variables, reaction temperature, mole ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to α - Al_2O_3 , reaction time, particle size of α - Al_2O_3 , and air flow rate.

The proper conditions for the reaction were that reaction temperature 350℃, mole ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to α - Al_2O_3 , 10.0, reaction time 2h, and particle size of α - Al_2O_3 , -200mesh. Under those conditions, conversion of α - Al_2O_3 to Ammonium Aluminum Sulfate was 98.92%.

1. 서 론

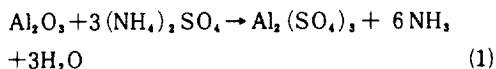
금속 알루미늄의 제조원료인 Al_2O_3 는 Bayer process에 의해 bauxite로부터 제조되어진다. 그러나 bauxite는 그 매장이 편재되어 있을 뿐 아니라, 부존량도 적은 까닭에 금속알루미늄의 수요증가에 따른 양질의 bauxite는 날로 공급이 어려워지고 있어

非 bauxite 계의 함알루미늄 광물로부터 순수한 Al_2O_3 의 제조에 관한 연구들이 최근 50년간 우리 국내를 비롯하여 세계적으로 계속되고 있으나 아직 Bayer process에 버금가는 공정의 개발이 이루어지지 못하고 있다(1-6). 그러므로 非 bauxite 광물인 kaolin이나 alunite 등으로부터 Al_2O_3 를 제조할 수 있는 방법에 대한 연구는 이 분야산업에서 시급

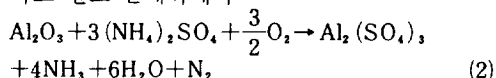
히 해결되어야 할 당면과제인 것이다. 前報 [7] 에 이어 본 연구에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 황산화 반응에 있어서 반응온도, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양, 반응시간, 시료 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 입도 및 carrier gas로서의 air의 유량등을 반응변수로 하여 이들이 반응전 화물에 미치는 영향을 검토하여 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 적정조건을 조사하고 아울러 이 반응계에 대한 반응기구를 고찰하고자 한다.

2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 반응계에 대한 이론적 고찰

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화에 대한 총괄반응은 inert 분위기에서

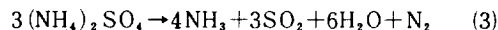


그리고 산소 존재하에서

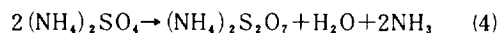


로 표현되며 각 반응에 대한 표준 자유에너지 변화량을 계산한 결과 (1)반응의 경우 반응온도 400 °C 이상에서 (2)반응은 상온에서도 각각 그 전화가 열역학적으로 가능하며, O_2 분위기하에서 그 반응의 가능성이 훨씬 높을 것으로 추정되었다. 그러나 前報의 연구결과에 따르면 air 분위기하에 반응온도 300~400°C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole비 6.0~12.0사이의 조건에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화가 가능하였으나 그 생성물의 형태는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 가 아니라 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 및 $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 형태로 확인되었으며 그외에 미반응의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 그리고 그 중간 생성물로 보이는 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 존재가 확인되었다. 그러므로 본 실험의 반응계에 대한 고찰은 반응식 (1)과 (2)의 형태로 고려되어야 할 것이 아니라 생성가능한 물질을 기준으로 하는 반응기구가 고찰되어야 할 것이다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 반응계에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 주된 반응물이며 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 단독으로 존재하는 경우 본 실험온도 영역인 500 °C 이하에서는 매우 안정한 형태로 존재한다. 그러나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 500°C 이하의 온도에서 이의 분해가 진행되며, 이 분해가 진행됨에 따라 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화가 진행되는 것으로 볼 수 있으므로 생성

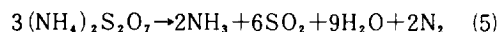
물인 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 및 $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 생성, 그리고 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해반응을 기준으로 본 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 반응계를 고찰하고자 한다. 먼저 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해반응을 Halstead [8], 및 Kiyoura [9]의 연구결과를 종합해 보면 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 총괄 분해반응을



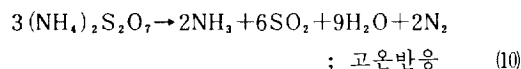
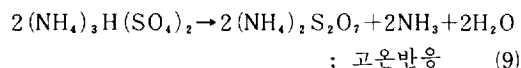
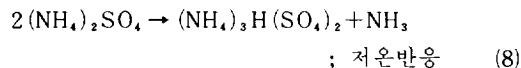
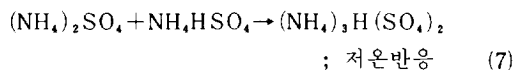
으로 표현하였고 이들의 반응은 온도조건에 따라서 300 °C 부근에서



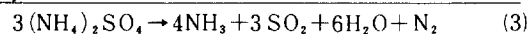
400°C 영역의 부근에서는



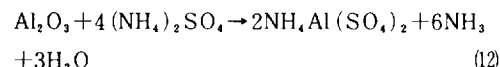
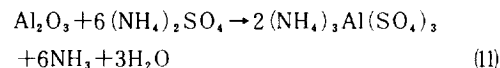
으로 된다고 하였으며 그의 중간 생성물로서 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4HSO_4 등을 확인할 수 있다고 하였다. 이의 결과에 따라 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해반응은 다음과 같은 단계반응들로서 진행 가능하다고 고려할 수 있을 것이다.



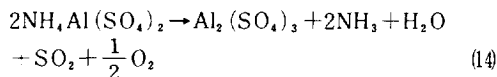
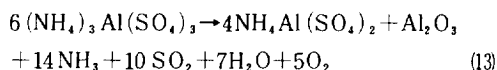
+))



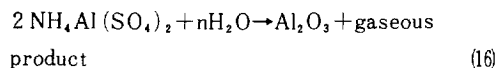
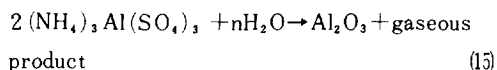
따라서 300~400°C 반응계는 중간 생성물로서 NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$, NH_3 , SO_2 , H_2O 등이 존재가능하며 이들 성분과 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 반응이 고려되어야 할 것이다. 먼저 주 생성물의 형태로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응은 전보의 결과에 따라 다음과 같이



으로 표현될 수 있을 것이다. 그리고 이들 각 생성물은 고온에서 분해되어 질수도 있으므로 이때의 반응도 고려될 수 있다.



그러나 (14)의 반응은 前報 [7]의 300~400℃의 온도 영역에서 생성물의 X-선 회절분석 결과 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 존재가 확인되지 않으므로 이 반응은 본 실험조건하인 300~400℃에서는 진행되지 않는 것으로 고려된다. 그리고 또 하나의 생성물인 H_2O 가 주반응 생성물과 반응하여



의 반응을 고려할 수도 있다. 그러나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해과정으로 부터 H_2O 의 생성은 고온에서 유리하게 진행될 수 있는 점(반응 (9), (10))으로 보아 이 반응 (15), (16) 또한 고온에서 유리하게 진행될 것으로 보이며 분해 결과 Al_2O_3 를 생성케 되므로 이 반응은 전환율 감소를 일으킬 수 있을 것이다.

따라서 이상의 반응 전반에 대한 고찰에서 α - Al_2O_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응은 여러 실험조건에 따라 다양한 반응들이 전개될 것으로 사료되며 각각의 반응조건하에서 확인되어야 할 것이다.

3. 시료 및 방법

본 실험에 사용한 시료 및 실험방법은 前報 [7]와 동일하다. 그리고 본 실험에서의 전환율의 결정을 위한 Al분의 침출은 前報의 결과에 따라 1.0g α - Al_2O_3 의 황산화 생성물에 대해 물의량 200ml 침출 온도 100℃, 침출시간 2h의 조건하에서 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 반응온도와 반응시간의 영향

반응온도 및 반응시간이 반응전환율에 미치는 영향을 검토하고자 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양을 前報 [7]의 결과를 기준으로 α - Al_2O_3 의 황산화에 충분한 양이 될 수 있는 양으로서 α - Al_2O_3 1.0g에 대해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole 비 10.0으로 고정하고 반응온도를 300

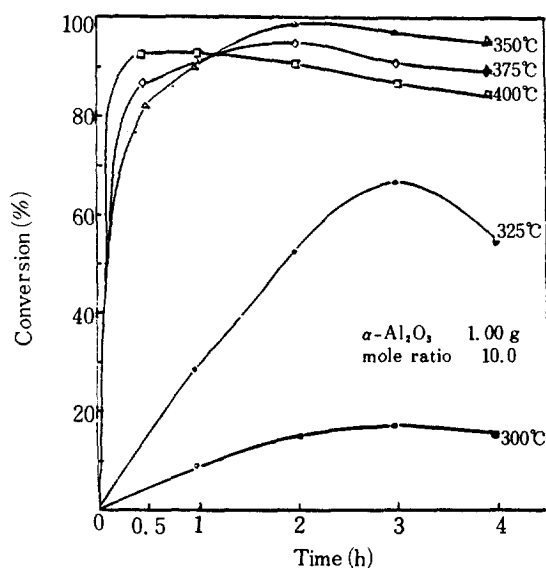


Fig. 1. Effect of temperature on the sulfating of α - Al_2O_3 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

℃에서 400℃까지 변화시키면서 시간에 따른 전환율을 조사하였다. 그 결과는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 이 결과에 따르면 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 전반적인 경향은 반응온도가 높아짐에 따라, 반응시간이 경과함에 따라 전환율이 증가되어 모두 각각의 반응조건에서 도달할 수 있는 최고 전환율에 도달하며 온도가 높을수록 최고 전환율에 이르는 시간이 짧아진다. 그러나 일정 반응온도 이상의 조건 및 일정 반응시간 이상이 경과하는 경우 그 최고 전환율은 오히려 감소되어지는 결과를 나타내고 있다. 반응온도가 높아짐에 따라 최고점에 도달하는 시간이 짧아지는 현상은 반응온도가 고온이 될수록 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해속도가 빨라져 전체 반응을 빠르게 하기 때문으로 이는 前報 [7]에서 α - Al_2O_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 혼합물의 열분해 특성이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 만의 열분해 특성 [8, 9]과 동일하게 나타나는 것으로서 알 수 있다. 한편 일정시간에 반응전환율이 최고점에 이른 후 다시 그 전환율이 감소하는 경향성의 원인은 Fig. 2의 시간변화에 따른 각 조건에서의 반응생성물에 대한 X-선 회절분석의 결과로부터 검토될 수 있다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응시간 2시간에서는 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선만이 나타나지만 반응시간 3시간 이후에는 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 와 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의

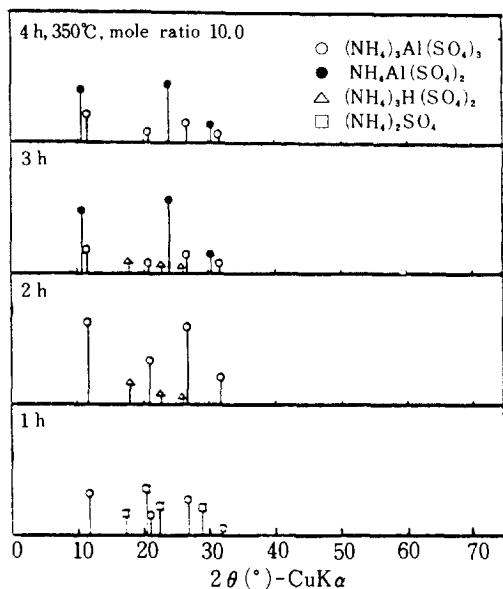


Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of the products at various reaction time.

회절선이 동시에 나타나며 3 시간의 경우 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선이 감소되고 4 시간에서는 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 반응 system에서 일정 반응시간 이후의 최고 전하율 감소의 원인이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해 및 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 생성에 기인하는, 즉 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응의 특성 때문으로 사료된다. 다시 말해서 앞서 이론적 고찰에서의 300~400°C에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해반응을 고려해 볼때 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해가 (6), (7), (8) 반응으로 진행되어 반응계는 NH_3 가 풍부한 반응분위기인 까닭에 (11)의 반응에 의해 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 생성이 유리하겠으나 시간이 경과함에 따라 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 회절선의 감소 및 이 회절선이 나타나지 않는 것은 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 분해반응인 (9), (10)에서 H_2O 가 생성되며 본 반응계는 흐름이 거의 없는 관계로 NH_3 의 생성량에 비해 H_2O 의 생성량은 급격히 증가하게 되고 그 결과 반응분위기에 잔류하게 되는 이 H_2O 는 생성된 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 와 반응하여 반응식 (15), (16)의 반응에 의해 생성물 $(\text{NH}_4)_3\text{-Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 일부분을 다시 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 되돌아가게 할 것이다. 즉 각각의 조건에

서 최고점에 도달하는 시간 이후에는 잔존하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양이 적어지므로 반응분위기는 NH_3 의 양에 비하여 H_2O 의 양이 많아지게 되어 일정시간 이후의 전하율감소를 초래하게 되는 것으로 사료된다. 그리고 일정 온도 350°C 이상의 온도, 즉 375°C 및 400°C의 경우에서의 최고전하율이 350°C의 경우에 이르지 못하는 현상은 앞서 설명한 바와 같이 반응결과 생성된 H_2O 에 의한 생성물 $(\text{NH}_4)_3\text{-Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 가수분해 반응에 기인함과 아울러 Fig. 3의 온도변화에 따른 X-선 회절 분석도에서 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 는 375°C 이상에서 존재하지 않는 바와 같이 375°C 이상의 고온에서는 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 가 불안정하기 때문에 반응식 (13)에 의해 이 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 가 자체 분해되고 이 $(\text{NH}_4)_3\text{-Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 분해반응에서 또한 H_2O 가 생성되어지기 때문이다. 고온에서 이의 분해반응은 $(\text{NH}_4)_3\text{-Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 열분해에 대한 Nakaishi [10]의 연구에서도 잘 입증되고 있는 사실이다. 이 분해반응은 고온일수록 더욱 잘 진행되므로 600°C의 경우

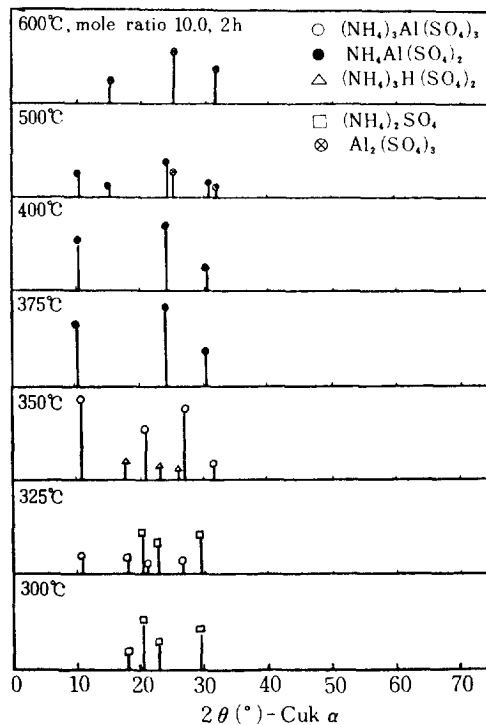
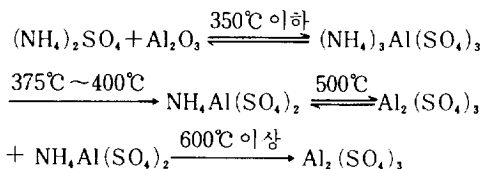


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of the products at various reaction temperature.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 까지 분해되어지므로 H_2O 의 양은 더욱 늘어나 반응계에서 H_2O 의 분압은 크게 늘어나게 된다. 그 결과 이 H_2O 는 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{NH}_4 - \text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 모두를 가수분해시키게 되어 반응의 전환율을 감소하게 되는 결과를 초래하게 되어 375°C 이상의 경우가 350°C 경우의 최고전환율에 이르지 못하는 것이다. 이상의 고찰을 통해서 볼때 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 mole 비 10.0의 일정량 존재하는 경우 온도 변화에 따른 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Al_2O_3 계의 평형은 다음과 같이 고려할 수 있을 것이다.



따라서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 α - Al_2O_3 의 황산화반응은 너무 고온이나 또는 장시간의 반응은 적당치 못함을 알 수 있으며 본 실험의 범위내에서 반응온도는 350°C , 반응시간 2 hr의 조건이 적당한 것으로 본다.

4-2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양의 영향

Fig. 4는 황산암모늄의 양이 반응에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위해 반응온도를 350°C 로 고정하고 α - Al_2O_3 1.0 gr에 대해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양

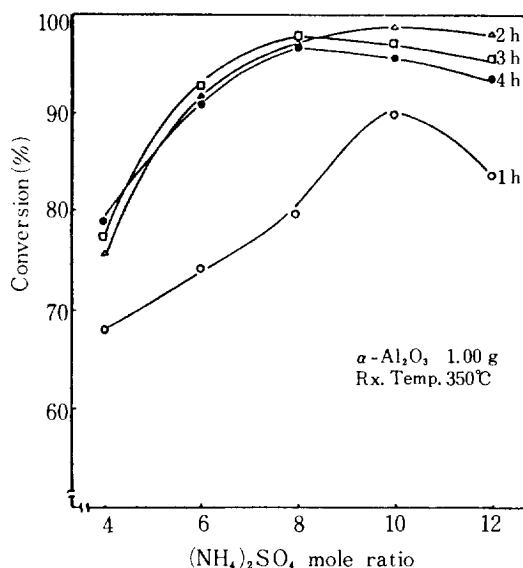


Fig. 4. Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mole ratio on the sulfating of α - Al_2O_3 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

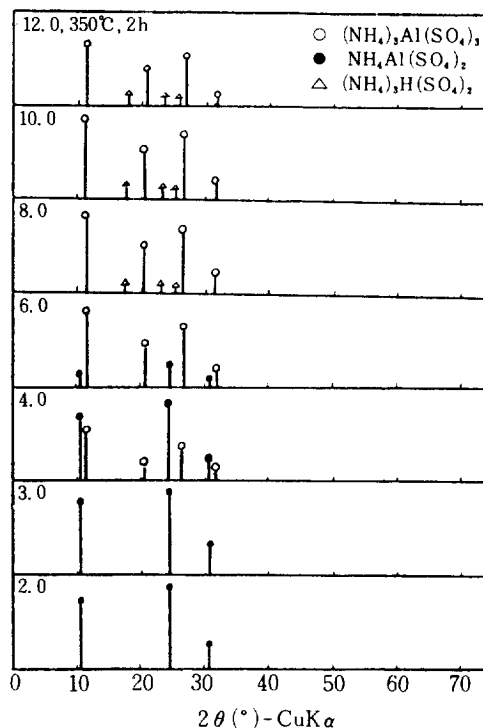
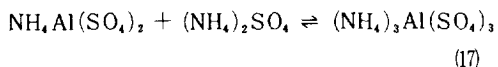


Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of the products at various $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mole ratio.

을 mole 비로써 4.0에서 12.0까지 변화시키면서 반응시간에 따른 그 전환율을 조사한 것이며, Fig. 5는 반응온도 350°C , 반응시간 2 h, 조건하에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole 비를 2.0에서 12.0까지 변화시킨 반응생성물의 X-선 회절분석도이다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole 비가 증가함에 따라 그 전환율도 증가하여 mole 비 10.0에서 최고전환율에 이른 후 다시 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이 경우에도 일정시간 이후의 조건에서 최고점에 도달했던 전환율이 다시 감소하였으며 그 원인은 앞서 4-1에서 고찰한 바와 같은 원인으로 사료된다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 일정량이상 존재하는 경우 그 전환율이 감소하는 원인은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체분해에 기인하는데 있다. 앞서 이론적 고찰에서 언급한 바와 같이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해는 반응 (6), (7), (8)에 의해 진행되어지고 아울러 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 생성이 유리하게 진행되어지나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 과량존재하는 경우 α - Al_2O_3 를 황산화시키고 남은 양의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 반응 (9), (10)으로 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ 까지 분해되며 이는 NH_3 및 H_2O 로 분해되어 많은 양의 물을 만들

어내게 된다. 따라서 이 H_2O 가 이미 생성된 주생성물인 $(NH_4)_3Al(SO_4)_2$ 및 $NH_4Al(SO_4)_2$ 를 가수분해시키기 때문으로 사료된다. $(NH_4)_2SO_4$ 의 양의 변화에 따른 반응물의 형태를 도시한 Fig. 5를 고찰해 보면 본 반응계의 반응기구 및 일정량 이상의 $(NH_4)_2SO_4$ 가 존재하는 경우 그 전화율의 감소 원인을 알 수 있다. Fig. 5의 X-선 회절분석 결과 mole 비 4.0 및 6.0의 경우에는 나타나지 않는 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 회절선이 mole 비 8.0에서 12.0까지의 경우에는 존재하고 있다는 사실과 mole 비 10.0의 경우는 이미 $\alpha-Al_2O_3$ 가 거의 황산화 되었다는 점에서 $(NH_4)_2SO_4$ 는 과량 존재하고 있음은 확실한 사실이며 이 과량 존재하는 $(NH_4)_2SO_4$ 는 이론적 고찰에서의 반응 (6), (7), (8), 및 (9), (10)으로 분해가 진행되어 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 가 존재하는 것이며 이는 계속 분해되어 총괄반응 (3)의 반응에 따르면 1 mole NH_3 에 대해 3 mole의 H_2O 가 생성되어 가수분해의 영향이 커지므로 과량의 $(NH_4)_2SO_4$ 의 첨가는 반응의 전화율에 나쁜 영향을 주게 되는 것이다. 그리고 6.0과 8.0의 경우를 비교해 보면 6.0의 경우 $NH_4Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 있으나 8.0 및 그 이상의 경우는 단지 $(NH_4)_3Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 나타나고 있다. 이는 $350^\circ C$ 이하의 $NH_4Al(SO_4)_2 \sim (NH_4)_2SO_4 - (NH_4)_3Al(SO_4)_2$ 계에는 다음과 같은 평형을 고려할 수가 있을 것이다.



3.0 이하의 경우 $(NH_4)_2SO_4$ 의 양이 충분치 않은 상태로서 $NH_4Al(SO_4)_2$ 의 존재가 안정하여 (17)의 정반응은 일어날 수가 없다. 그러나 이 경우 $(NH_4)_3Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 나타나지 않음이 $(NH_4)_3Al(SO_4)_2$ 의 생성이 되지 않음이 아니라 $(NH_4)_2SO_4$ 의 양이 작은 까닭에 NH_3 분위기가 지속되지 못하고 생성된 $(NH_4)_3Al(SO_4)_2$ 가 곧 분해되는 결과로 사료된다. 따라서 본 실험에서 높은 전화율을 얻기 위해서는 반응온도 $350^\circ C$ 의 조건하에서 반응시간 2 h, $(NH_4)_2SO_4$ 의 mole 비 10.0이 적합한 것으로 볼 수 있다.

4 - 3. $\alpha-Al_2O_3$ 의 입도의 영향

Table 1은 시료의 입도가 전화율에 미치는 영향

Table 1. Effect of particle size.

Particle size	80/100	140/170	200/250	250/270	-325
Conversion (%)	91.10	95.24	98.29	99.08	99.53

을 조사하기 위해 반응온도 $350^\circ C$, $(NH_4)_2SO_4$ 의 mole 비 10.0, 반응시간 2 hr의 조건에서 $\alpha-Al_2O_3$ 의 입도를 80/100, 140/170, 200/250, 250/270, -325 mesh의 5가지를 선정하여 이에 따른 각각의 전화율을 조사하였다.

반응의 전화율은 입자의 크기가 작을수록 증가하며 이는 예측할 수 있는 바와 같다. 즉 140/170 mesh의 경우 그 전화율이 95.24%, 250/270 mesh 이상의 경우 98% 이상에 이르고 있다. 그러므로 앞서의 실험의 전반적인 추세와 이의 결과를 비추어 볼때 $\alpha-Al_2O_3$ 의 황산화반응의 결과를 광물에 적용하는 경우 공업적인 견지에서 광물의 입도는 대체로 -200 mesh 이상을 유지해야 할 것으로 사료된다. 따라서 이상의 실험결과를 통해서 볼때 $\alpha-Al_2O_3$ 의 $(NH_4)_2SO_4$ 에 의한 황산화반응의 적절한 반응조건은 air flow rate $5\text{ cm}^3/\text{min}$ 의 air 분위기에서 반응온도 $350^\circ C$, $(NH_4)_2SO_4$ mole 비 10.0, 반응시간 2 h, 시료 $\alpha-Al_2O_3$ 의 입도 -200 mesh로 볼 수 있다.

4 - 4. air 유량의 영향

앞서의 4 - 1, 4 - 2, 4 - 3에서의 반응은 air flow rate $5\text{ cm}^3/\text{min}$ 으로서 air의 흐름이 거의 없는 경우이므로 $\alpha-Al_2O_3 - (NH_4)_2SO_4$ 의 반응계에서 air의 흐름이 있는 경우 그 유량 및 흐름현상이 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도 $350^\circ C$, $(NH_4)_2SO_4$ 의 mole 비 10.0의 조건하에서 air의 유량을 $30\text{ cm}^3/\text{min}$ 에서 $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 까지 변화시키면서 시간에 따른 그 전화율을 조사하였다. 그 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 air의 유량변화는 반응전화율에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타나고 있으나, air의 흐름이 있는 경우는 air의 흐름이 없는 경우에 비하여 반응시간 2 h 전에는 약간 낮은 전화율을 나타내었으며 최고전화율에 이르면 전화율 감소현상이 나타나지 않고 반응시간 2 h에서 얻어진 전화율을 그대로 유지하고 있는 것이다. 이러한 사실은 앞서 고찰한 바 있는

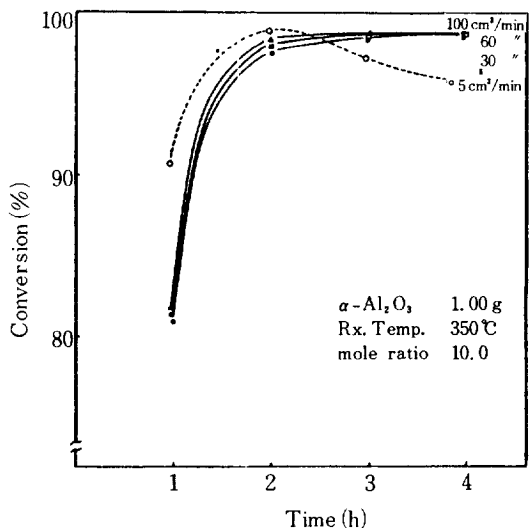


Fig. 6. Effect of flow rate of air on the sulfating of α - Al_2O_3 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

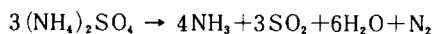
흐름이 거의 없는 경우에 전환율이 최고점에 이른 후 전환율이 다시 감소하는 이유가 H_2O 에 의한 반응생성물의 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 가수분해라는 반응기구를 확실히 입증해 주는 결과라고 보아야 할 것이다. 즉 흐름이 없는 경우의 반응계는 과잉으로 존재하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해반응(6) - (10)과 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 및 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 생성반응(11), (12) 및 생성된 반응생성물의 분해반응(13)에 의해 많은 양의 H_2O 가 생성될 수 있으며 흐름이 거의 없는 까닭에 반응분위기중의 H_2O 의 양은 더욱 증가되어 H_2O 의 가수분해 반응을 일으키게 되지만 흐름이 있는 경우는 생성된 H_2O 가 air의 흐름에 의해 반응분위기 밖으로 purge 되기 때문에 H_2O 에 의한 가수분해 반응은 일어날 수 없으며 아울러 최고 전환율에 이룬 후 반응시간이 경과됨에 따라 전환율 감소경향도 일어나지 않는 것이다. 이러한 air의 흐름이 반응분위기에 영향을 미친다는 사실은 반응시간 2h 전의 air의 흐름이 있는 경우의 전환율이 흐름이 없는 경우에 비해 거의 차이는 없으나 약간 낮게 나타나는 원인으로도 설명될 수 있다. 즉 반응의 전환율 및 초기 반응속도는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 분해에 직접적으로 영향을 받으며 이 분해반응에서 NH_3 의 생성이 α - Al_2O_3 의 황산화를 유리하게 하지만 반응 초기에 air의 흐름은 다른 gas 상의 반응물과 아울러 NH_3 까지도 purge 시키는 결과가 되어 α

- Al_2O_3 의 황산화반응에 영향을 주기 때문에 사료된다.

5. 결 론

1. 적정 반응온도는 반응시간에 따라 차이가 있으나 350°C가 바람직하며 그 이상의 온도에서는 생성물인 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 의 분해반응이 우세하여 지므로 적합하지 못하다.

2. 황산암모늄의 양은 mole 비로 10.0이 적합하며 그 이상은 황산암모늄의 자체 열분해에 의해 H_2O 가 생성되고



이 H_2O 에 의해 반응생성물의 가수분해반응이 일어나므로 적합치 못하다.

3. 시료 α - Al_2O_3 의 입자가 작을수록 전환율은 증가하며 -200 mesh이면 충분한 효과를 기할 수 있다.

4. air의 유량은 전환율 자체에는 큰 영향을 주지 않으나 생성 gas 중 가수분해반응의 주된 원인인 H_2O 를 밖으로 배출시킴으로써 가수분해반응을 억제시킨다.

5. 이상의 결론에서 총괄적으로 α - Al_2O_3 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응에 대한 적정반응조건은 반응시간 2h의 경우 반응온도 350°C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 mole 비 10.0이며 이때의 전환율은 98.92%이다.

감 사

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

REFERENCES

1. Semenko, N.P.: French Pat. 1519413 (1968).
2. Constantinescu, I.Gh. and Barca, Fr.: Bul. Inst. Politeh., 37, 29 (1975).
3. Westwood, W. and MacGregor, J. J.: Ger. Offen. 2530719 (1976).
4. Ejima, T., Shimakage, K. and Hoshi, M.: Keikinzoku, 27, 19 (1977).

5. 맹중재, 김철주, 신병식: *요업학회지*, **17**, 35 (1980).
6. 백용혁, 이종근: *요업학회지*, **19**, 2, 157 (1982).
7. 박용성, 이철태, 유영홍: *화학공학*, **24**, 291 (1986).
8. Halstead, W.D.: *J. Appl. Chem.*, **20**, 129 (1970).
9. Kiyoura, R. and Urano, K.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 529 (1973).
10. Nakaishi, T., Ishiyama, S., Yoshimura, J., Matsumoto, M. and Yoshinaga, S.: *J. Therm. Anal.*, **23**, 207 (1982).