

황산암모늄에 의한 alunite의 황산화로부터 Al 및 K 성분의 추출

李鐵泰·南宮棟·柳榮鴻*

단국대학교 공과대학 화학공학과

* 고려대학교 공과대학 화학공학과

(1988년 2월 5일 접수, 1988년 4월 28일 채택)

Extraction of Al and K Components from Alunite by the Sulfating with Ammonium Sulfate

C.T. Lee, Y. Namgoong and Y.H. Yoo*

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University

* Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University

(Received 5 February 1988; accepted 28 April 1988)

요 약

황산암모늄을 새로운 황산화제로서의 사용가능성과 alunite로부터 유효성분 Al 및 K분을 효과적으로 추출할 수 있는 새로운 공정개발을 시도하고자 alunite와 황산암모늄의 반응을 조사하였다.

Argon 가스 기류중의 batch system에서 alunite의 황산화에 대한 적정반응조건은 반응온도 375°C, alunite에 대한 황산암모늄의 무게비 9.0, 반응시간 2h, 그리고 시료 alunite의 입도 -200 mesh였으며, 이러한 조건하에서 얻어진 황산화 생성물을 물로 침출한 결과 alunite 중의 Al분은 96.3%, K분은 95.2%가 각각 추출되었다.

Abstract—The sulfating of alunite with ammonium sulfate was investigated in order to find the possibility of ammonium sulfate being an alternative sulfating source and a new process for the extraction of Al and K components from the alunite.

The proper conditions for the sulfating of alunite in the batch system under argon gas atmosphere were that reaction temperature 375°C, weight ratio of ammonium sulfate to the alunite 9.0, reaction time 2h and particle size of alunite -200 mesh.

Under above mentioned conditions, 96.3% Al and 95.2% K in the alunite were extracted from the alunite ore by the water leaching, respectively.

1. 序 論

Alumina는 금속 aluminum, alumina-cement 등, 오늘날 aluminum化合物의 주된 제조원료로서 이는 Bayer法에 의해 bauxite로부터 제조되고 있다. 그러

나 이 bauxite는 그 매장이 편재되어 있을 뿐 아니라 부존량도 적어 양질의 bauxite공급은 더욱 더 어려워지고 있다. 이에 따라 非bauxite계의 舍aluminum鑛物로부터 alumina의 제조에 관한 연구들이 최근 50년간 전세계적인 추세이다[1-4].

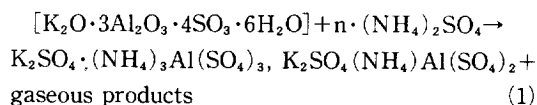
우리 국내의 경우도 국내부존의 非bauxite계의 舍 aluminum광물인 kaolin 및 alunite 등을 대상으로 aluminum 자원으로서의 이용가능성에 대한 많은 연구 [5-7]가 진행된 바 있으며 특히 alunite의 경우 alumina의 제조, 비료로서의 사용가능성, 유효성분의 추출 등 많은 연구결과[8-10]가 제시된 바 있으나 아직도 이의 효과적인 활용방안은 제안되지 못하고 있다. 따라서 국내부존의 舍aluminum광물인 alunite에 대한 효과적인 활용방안의 수립은 우리의 당면과제인 것이다.

본 연구는 이러한 연구의 일환으로서, 궁극적으로 alunite를 alumina-cement의 aluminum원으로 이용할 수 있는 방법을 조사코자하는 목적하에, 이를 위해 우선 alunite로부터 유효성분인 Al 및 K성분을 효과적으로 추출할 수 있는 방법을 조사코져 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 alunite의 황산화반응을 시도하였다. 저자들은 본 alunite의 황산화를 위한 기초자료를 얻기 위하여 먼저 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응[11, 12]을 조사한 바 있으며 본 실험에서 alunite의 황산화제로서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용한 것은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 황산화반응[11, 12]에서 언급한 바와 같이 심각한 공급과잉의 상태에 있으나[13] 별다른 이용가치가 없는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 새로운 용도 개발을 기함으로서 관련산업의 활성화를 기하고자 함이다.

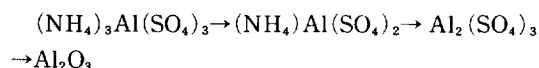
2. Alunite- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 반응계에 대한 이론적 고찰

본 연구에서의 황산화는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 alunite의 여러 성분중 Al분 및 K분을 수용성의 황산화물 형태로 전하시켜 추출하는 것이 주된 목적이나 alunite중에는 Al 및 K 성분 외에 다른 성분도 함께 존재하므로 alunite의 황산화에 대한 본 고찰은 타 성분의 영향도 함께 고려되어야 할 것이다. 그러나 alunite의 열분해를 조사한 연구결과들에 의하면 alunite는 600°C 이상에서 광물중 조성의 변화 등 그 분해가 가능한 것으로 보고[14]되어 있으므로 alunite와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 반응을 500°C 미만의 온도에서 진행시킨다면 alunite자체의 분해로 인한 영향은 거의 없을 것이므로 Al분을 기준으로 하는 본 고찰은 前報[11, 12]인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우와 전체적 경향성 및 반응기구에 큰 차이가 없을 것으로 예측된다. 그러나 본 연구의 목적이 alunite중의 Al 및 K성분의 효과적 추출에 있으므로

황산화 결과 생성물이 쉽게 용해될 수 있는 수용성의 반응생성물 형태로 얻어져야 하므로 반응생성물의 형태는 중요한 사항이다. 前報[11, 12]의 결과에 따르면 400°C 이하에서 Al분의 황산화 생성물은 $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 또는 $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 로 됨을 확인한 바 있다. 그러므로 alunite를 $[\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 로 표현한다면 alunite의 황산화에 대한 총괄반응은



와 같이 되고 Al 및 K성분의 추출이 가능해진다. 그러나 K_2SO_4 로 표현된 K의 황산화물은 그 비점이 1670°C로서 안정하므로 일단 생성된 형태가 그대로 유지되겠으나 Al분의 반응생성물들은 열적으로 불안정하므로 온도가 높아지면 이들의 분해가 일어날 수 있으며 그 분해는 먼저 NH_3 가 떨어져 나가 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 로 되고 일부는 Al_2O_3 로 전화되어질 수도 있을 것이다.



이 경우 Al_2O_3 로 전화된 경우 전화율의 감소는 물론이지만 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 로 전화되는 경우도 물에 대한 용해성은 ammonium aluminum sulfate에 비해 크게 떨어지게 된다. 따라서 본 황산화에서 얻고자 하는 최종생성물은 ammonium aluminum sulfate 형태로 되어야 하며 일단 생성된 생성물의 분해가 일어나지 않도록 다양한 반응조건들이 조사되어야 하며 적정조건의 설정에 유의해야 할 것이다.

3. 試料 및 實驗

3-1. 試料의 성분분석 및 준비

본 실험에 사용된 광석시료 alunite는 전남 해남군 옥매산産으로서 주요성분의 화학분석 결과는 Table 1과 같으며 X-선 회절분석 결과는 $(\text{K} \cdot \text{Na})\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, $(\text{K} \cdot \text{Na})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 의 복염형태임이 확인되었다. 그리고 시료의 입도는 -200 mesh의 것을 사용하였으며 그 입도분포는 Table 2와 같다.

이 광물시료 alunite를 air-bath 속에서 110°C로 1시간 동안 건조시킨 후 dessicator에서 냉각 보관하여 이후의 실험에 사용하였으며 황산암모늄은 시판용 특급 시약으로 dessicator에서 48시간 건조시킨 것을 사용하였다.

Table 1. Chemical analysis of sample ore.

Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O
%	17.13	32.26	0.19	8.96	29.51	1.15

Table 2. Sieve analysis of sample ore.

mesh	200/250	250/270	270/325	-325	Total
%	52.5	17.8	8.0	21.7	100.0

3-2. 實 驗

본 실험에 사용한 황산화반응의 장치 및 황산화생성물로 부터 유효성분의 침출을 위한 침출장치는 α -Al₂O₃의 황산화반응[11, 12]에서 사용한 것과 동일하며 실험방법은 본 실험이 air를 사용함으로써 야기될 수 있는 O₂의 영향을 배제하기 위하여 Argon 분위기에서 이루어진 것 외에는 동일하다. 본 alunite의 황산화반응시 전화율은 Al 성분을 기준으로 다음과 같이 정하였으며

$$\text{전화율(\%)} = \frac{\text{용액중 녹아 있는 Al의 양}}{\text{alunite중의 total Al의 양}} \times 100$$

이를 정하기 위한 침출조건은 前報[11, 12]의 침출조건을 기준으로 침출액량은 alunite 1g의 황산화생성물에 대해 200 ml가 되게 하였으며 침출온도 100°C, 침출시간 2 h의 조건하에서 실험하였다.

4. 結果 및 考察

4-1. 전체적인 경향성

4-1-1. 轉化率

Fig. 1은 α -Al₂O₃의 황산화반응[11, 12]시 황산암모늄의 양 및 반응온도가 반응에 비교적 큰 영향을 미치는 결과에 따라 본 alunite의 황산화에서도 먼저 이들 두 변수에 대한 영향을 조사하고자 alunite 1.0g, 반응시간 2 h, Ar gas의 유량, 30 cm³/min으로 고정하고 반응온도와 황산암모늄의 양의 변화에 따른 전화율을 조사한 것이다. 여기서 황산암모늄의 양은 alunite가 여러 성분을 함유하는 자연광물이므로 alunite에 대한 무게비로 나타내었다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 황산암모늄의 양 및 반응온도가 alunite의 황산화에 미치는 전체적인 경향성은 반응온도가 높을수록 (NH₄)₂SO₄의 양이 많을수록 alunite의 황산화에 유리하긴 하나 일정한 조건 이상에서는 오히려 반응전화율에 불리한 영향을 미치고 있음

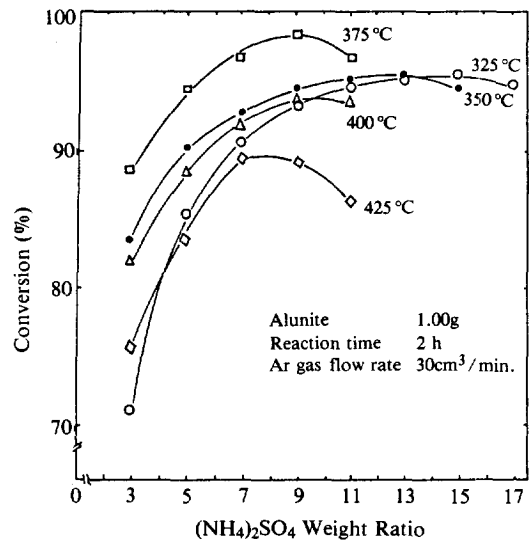


Fig. 1. Effects of reaction temperature and (NH₄)₂SO₄ weight ratio on the sulfating of alunite.

을 나타내었다. 이러한 경향성은 α -Al₂O₃의 경우와 거의 유사한 것으로 이에 따라 본 alunite의 황산화에 서도 전화율을 높이기 위해서는 적절한 반응조건이 필요하며 그 조건은 (NH₄)₂SO₄의 양의 경우 반응온도에 따라 차이는 있으나 무게비 7.0~11.0이고 반응온도는 (NH₄)₂SO₄의 무게비에 따라 다르기는 하지만 400°C 이상의 고온은 부적당할 것으로 사료된다.

4-1-2. 반응생성물의 형태

Fig. 2는 앞서 가장 높은 전화율이 얻어졌던 (NH₄)₂SO₄의 무게비 9.0을 기준으로 반응온도에 따른 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과이다. Fig. 2에 나타나는 결과는 alunite만을 열분해시키면 600°C 이상에서 구조적인 변화를 나타내었던 것[14]과는 달리 300°C에서 이미 alunite의 결정구조는 거의 나타나지 않고 (NH₄)₃Al(SO₄)₃의 회절선이 나타나 alunite의 황산화가 진행되었음을 뜻하며 이 Al분의 황산화물은 300~425°C의 전 영역에서 존재하고 있음을 나타내었다. 그리고 이 Al의 황산화물은 350°C 이하에서는 (NH₄)₃Al(SO₄)₃의 형태로, 375°C 이상에서는 (NH₄)Al(SO₄)₂의 형태로 확인되었다. 그러나 K 성분에 대한 회절선은 확인되지 않았다. 이는 K분의 황산화가 이루어지지 못한 것이 아니라 그 양이 Al분 및 (NH₄)₂SO₄에 비해 너무 소량인 까닭에 회절되어 나타나지 않은 것으로 사료된다. 왜냐하면 황산화생성물의 침출액으로 부터 K분의 존재를 확인할 수 있었기

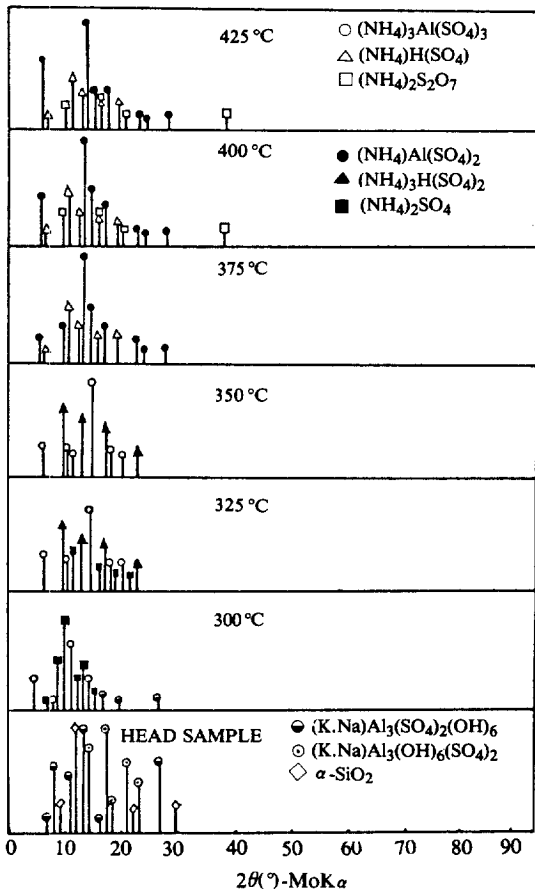
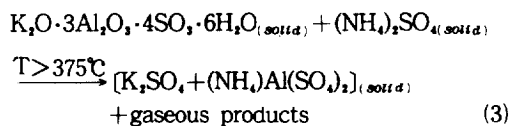
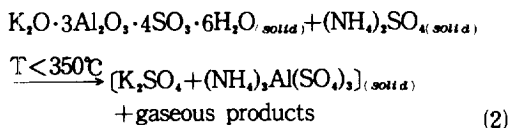


Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of the sulfated alunite at the various temperature (Fixed $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weight ratio: 9.0).

때문이다.

따라서 alunite의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화반응에서 반응생성물은 다음과 같은 형태로 얻어진다고 볼 수 있다.



4-2. 반응시간에 따른 반응온도의 영향

Fig. 3은 앞서의 반응온도에 대한 영향을 구체적으로

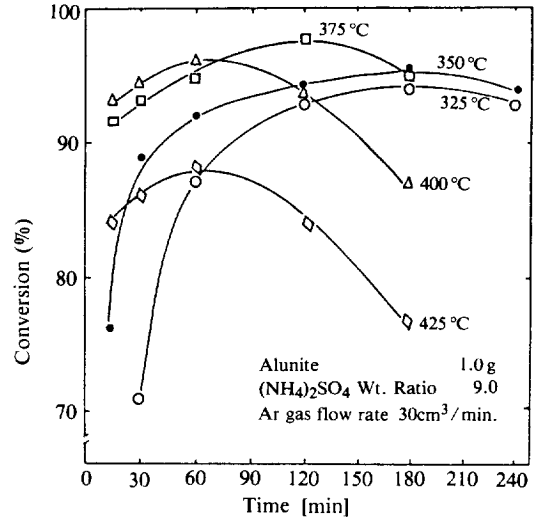
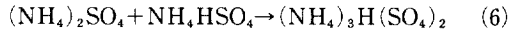
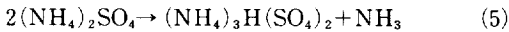
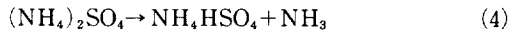


Fig. 3. Effects of reaction temperature and reaction time on the sulfating of alunite.

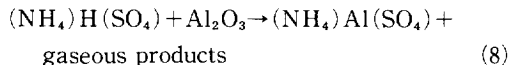
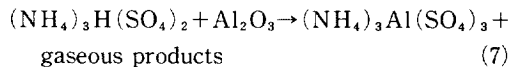
조사하고자 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 무게비 9.0, Ar gas의 유량 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 조건하에서 반응온도를 변화시키며 반응시간에 따른 전환율을 조사한 것이다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 반응온도가 전환율에 미치는 영향은 반응온도가 높아짐에 따라 그 전환율도 증가하여 각 온도에서 얻을 수 있는 최고전환율에 도달하는 시간이 단축되고 있다. 그러나 최고점에 도달하는 시간 이후 전환율의 감소현상이 나타나며 또한 400°C 이상의 조건에서 얻어진 최고전환율은 375°C 의 경우에 얻어지는 최고전환율에 이르지 못하는 것이다. 이상의 이러한 결과는 前報[11, 12]인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 조사된 것과 동일한 경향성이며 이는 바로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 황산화반응의 특성을 나타내는 것이다. 따라서 alunite의 황산화도 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우와 마찬가지로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체열분해에 직접적인 영향을 받고 있으며 나타난 경향성의 원인 또한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 검토된 바와 같이 황산화생성물인 ammonium aluminum sulfate의 고온에서 분해 및 반응계의 존재하는 H_2O 에 의한 가수분해에 기인하는 것으로 사료된다. Alunite와 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 두 황산화반응에서 나타난 이러한 결과에 대해 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 이용한 이들의 황산화는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의해 직접 이루어지지 않고, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 자체 분해시 생성되는 ammonium hydrogen sulfate인 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{SO}_4)$ 에 의해 황산화가 이루어진다는 반응기구를 고려할 수 있다. 다시 말해서 alunite의 황산화는 먼저 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 분해되어 다

음과 같이 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 이루어지며



여기서 생성된 ammonium hydrogen sulfate와 금속 산화물과 반응이 진행된다.



즉 반응초기 $(NH_4)_2SO_4$ 가 충분히 존재하는 경우 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해는 반응 (4), (5), (6)과 같이 ammonium hydrogen sulfate가 생성됨과 아울러 NH_3 가스가 생성되며 반응분위기에 일정한 NH_3 분압이 유지되는 한 반응의 평형상 ammonium hydrogen sulfate는 더 이상의 계속적인 분해는 억제될 것이다. 그러나 반응시간이 길어짐에 따라 반응계에 잔존하는 $(NH_4)_2SO_4$ 의 양이 줄어들므로 반응분위기 중 NH_3 의 일정분압 유지가 어려우며 이는 곧 중간생성물인 ammonium hydrogen sulfate의 분해가 진행되게 하므로 반응계에 H_2O 의 생성이 증대케되어 앞서 최고전화를 이후의 전화를 감소 및 고온에서 전화를 저조 등의 원인이 되는 것이다. 이러한 반응기구는 앞서 Fig. 2의 온도에 따른 생성물의 X-선 회절분석 결과 및 다음 Fig. 4의 반응시간에 따른 생성물의 X-선 회절분석 결과에서도 고찰될 수 있으며 각 조건에서 생성된 가스의 분석에서도 가능하다. 앞서 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응온도 $350^\circ C$ 이하에서는 $(NH_4)_2SO_4$ 의 중간생성물인 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 회절선과 $(NH_4)_3Al(SO_4)_3$ 회절선이 함께 나타나고 $375^\circ C$ 이상에서는 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 회절선과 $(NH_4)Al(SO_4)_2$ 의 회절선을 나타내었다.

즉 NH_4-H-SO_4 의 결합형태와 $NH_4-Al-SO_4$ 의 결합형태가 같은 것끼리 해당되는 온도조건에서 나타났으며 이러한 사실은 alunite의 황산화 반응시 그 주성분인 Al분의 황산화가 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해로부터 NH_3 생성 및 그 중간생성물의 생성 및 분해에 직접적으로 영향을 받고 있음을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 그리고 $400 \sim 425^\circ C$ 의 영역에서는 $(NH_4)H(SO_4)$ 가 더욱 분해된 형태인 $(NH_4)_2S_2O_7$ 의 회절선이 나타나고 있다. 이는 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해로 반응계에 H_2O 의 생성이 이루어졌음을 의미하는 것이며 이러한 결과는 $(NH_4)_2$

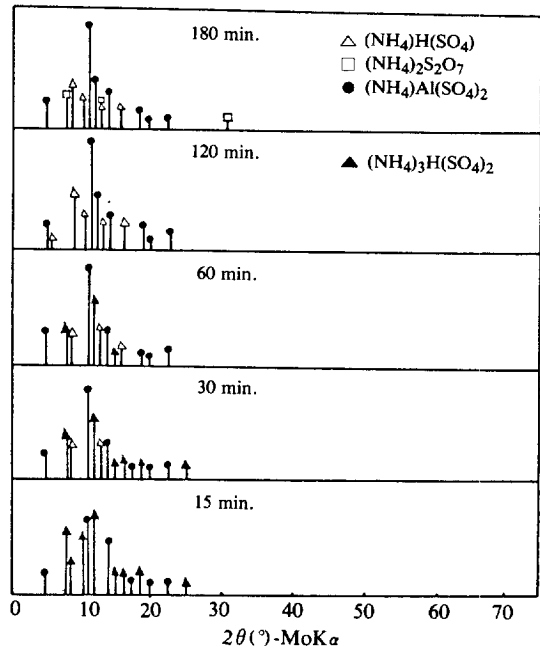


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the sulfated alunite at the various reaction time (Fixed reaction temperature : $375^\circ C$).

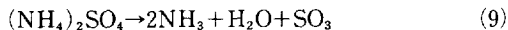
SO_4 의 자체분해를 조사한 Halstead[15]의 연구결과와도 일치되는 것이다. $425^\circ C$ 에서의 $(NH_4)Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 $400^\circ C$ 의 경우보다 적게 나타나는 것은 H_2O 에 의한 가수분해가 진행되었음을 나타내는 것이다. 그리고 Fig. 4의 시간에 따른 X-선 회절분석도에서는 본 반응계의 온도가 $375^\circ C$ 이므로 alunite의 황산화생성물로서 단지 $(NH_4)Al(SO_4)_2$ 회절선만이 나타나고 있으며 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해 중간생성물은 시간변화에 따라 반응초기 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 에서 반응시간이 경과됨에 따라 $(NH_4)H(SO_4)$ 로 바뀌었으며 반응시간 3시간 후에는 $NH_4H(SO_4)$ 가 더욱 분해되어진 $(NH_4)_2S_2O_7$ 의 회절선이 나타나고 있다. 이 $(NH_4)_2S_2O_7$ 의 회절선의 존재는 앞서 언급한 바와 같이 반응계에 H_2O 의 생성을 뜻하며 반응시간 3시간에서 $(NH_4)Al(SO_4)_2$ 의 회절선이 2시간에서의 경우보다 적게 나타나는 것은 곧 H_2O 에 의한 생성물의 가수분해 반응이 진행되었음을 나타내는 것이다.

다음의 Table 3은 $(NH_4)_2SO_4$ 의 무제비 9.0, Ar gas 유량 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 조건하에서 반응온도를 $325^\circ C$ 부터 $425^\circ C$ 까지 변화시키며 반응시간 2h 동안의 생성가스를 흡수시켜 생성된 gas의 성분 및 그 양을 조사한 것이다.

Table 3. Analyses of produced gases in the reactions between alunite and ammonium sulfate.

Temp. (°C)	NH ₃ (g)	SO ₂ (g)	SO ₃ (g)
325	0.63	0.05	—
350	0.77	0.18	—
375	0.99	0.23	—
400	1.13	0.27	trace
425	0.86	0.27	1.62

Table 3에 나타난 바와 같이 NH₃ 및 SO₂의 생성량은 온도가 높아질수록 증가하였으나 375°C 이하에서는 SO₃는 생성되지 않았다. 그러나 반응온도 425°C의 경우 특히 NH₃의 생성량이 적게 정량되었는데 이는 SO₃의 생성량이 증가하여 흡수용액의 암모니아를 중화시키기 때문으로서 이 SO₃는 400°C의 조건에서도 발생되기 시작하였다. 즉 (NH₄)₂SO₄의 분해시 저온에서의 분해는 (4), (5)반응처럼 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 이루어져 NH₃의 생성이 유리하나 400°C 이상의 고온에서는 (NH₄)₂SO₄가 직접 분해되어



과 같이 되는 반응이 진행됨을 나타내는 것이다. 여기서 SO₂ 및 SO₃의 생성이 많아짐은 (NH₄)₂SO₄의 자체분해로 부터 H₂O가 생성되었음을 의미하여 이 H₂O에 의한 ammonium aluminum sulfate의 가수분해로 인해 alunite의 황산화전환율이 감소하게 되는 것이다.

이상의 고찰로 부터 (NH₄)₂SO₄에 의한 alunite의 황산화반응은 너무 고온이나 또는 장시간의 반응은 적당하지 못함을 알 수 있으며 본 실험의 범위내에서 반응온도는 375°C, 반응시간은 2시간의 조건이 적당할 것으로 본다.

4-3. 황산암모늄 무게비의 영향

Fig. 5는 황산암모늄의 양이 반응전환율에 미치는 영향을 알고자 반응온도 375°C, Ar gas 유량을 30cm³/min에 고정시키고 (NH₄)₂SO₄의 무게비를 변화시키면서 반응시간에 따른 전환율을 조사한 것이다.

(NH₄)₂SO₄의 무게비가 증가함에 따라 반응전환율은 증가하여 무게비 9.0에서 최고 반응전환율을 보이고 그 이상의 무게비에서는 전환율이 감소됨을 알 수 있었다. 일정량 이상의 (NH₄)₂SO₄가 존재하는 경우 전환율이 감소하는 이러한 경향성의 원인에 대해 前報[11, 12]인 α-Al₂O₃의 경우와 같이 (NH₄)₂SO₄의 자체분

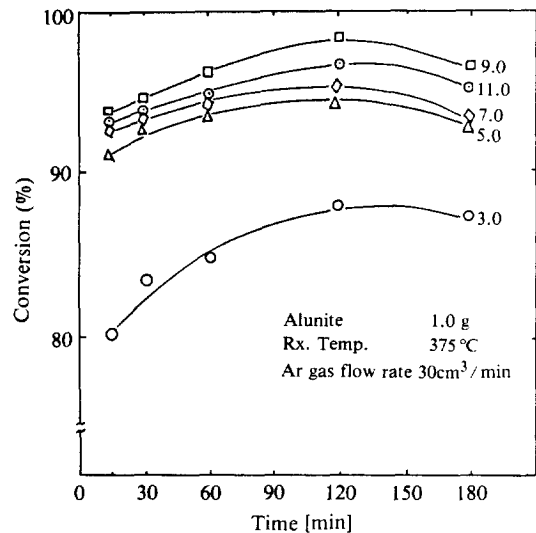


Fig. 5. Effects of (NH₄)₂SO₄ weight ratio and reaction time on the sulfating of alunite.

해시 생성되는 H₂O의 양이 (NH₄)₂SO₄가 과량이 되므로 H₂O의 생성도 많아져 가수분해의 가능성이 더 크게 된다는 탓으로도 볼 수 있으나 이는 앞서 언급한 바와 같이 황산화를 주도하는 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 (NH₄)₂SO₄가 지나치게 많아지면 방해로 받게 되는 본 실험의 장치상에 그 원인이 있음을 알 수 있었으며 이러한 결과는 본 황산화반응이 (NH₄)₂SO₄ 분해의 중간생성물 ammonium hydrogen sulfate에 의해 이루어짐을 입증하는 또 하나의 사실이라 사료된다.

다음의 Fig. 6은 본 반응장치의 반응시료가 담긴 capsule을 도해한 것이다. (NH₄)₂SO₄의 분해에서 ammonium hydrogen sulfate의 생성은 반응 (4), (5), (6)에 의해 이루어지며 이 반응에서 NH₃의 신속한 제거는 ammonium hydrogen sulfate의 생성을 촉진시

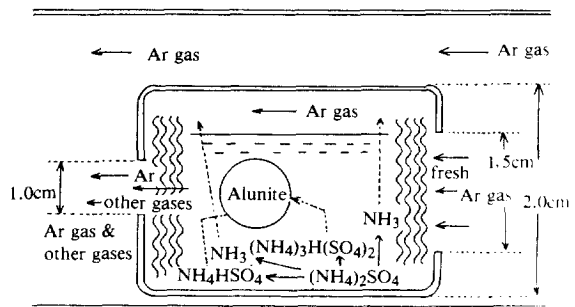


Fig. 6. Sketch of reacting sample in capsule.

킬 수 있으나 NH_3 를 제거치 못하는 경우 반응평형상 ammonium hydrogen sulfate의 생성은 억제된다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 ammonium hydrogen sulfate의 생성은 capsule 전체에서 진행되며 이때 생성된 NH_3 가스는 H_2O 등의 다른 gas와 함께 capsule에 들어오는 Ar gas에 의해 capsule밖으로 배출된다. 그러므로 반응시료[alunite와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 혼합물]의 층이 두꺼울수록 NH_3 가스의 외부로의 배출이 늦어지며 이에 따른 ammonium hydrogen sulfate의 생성이 느리게 되어 반응속도가 둔화되는 것이다. 이러한 반응기구에 따라 Ar gas 유량 $30\text{ cm}^3/\text{min}$ 의 조건하의 무게비 11.0의 경우를 Ar gas의 유량을 $150\text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 증가시켜 전화를율 조사한 결과 그 전화율은 무게비 9.0의 경우와 거의 같은 값을 나타냄을 확인하였다. 따라서 황산화제인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 양은 일정량 이상이면 평형전화를율 얻을 수 있으나 본 실험장치의 반응계에서는 alunite에 대한 무게비로서 9.0이 가장 적당할 것으로 사료된다.

4-4. Carrier gas의 유량의 영향

Fig. 7은 carrier gas인 Ar gas의 유량이 반응전화율에 미치는 영향을 조사하고자 반응온도 375°C 황산암모늄의 무게비를 9.0으로 고정하고 Ar gas의 유량을 변화시키면서 각 시간에 따른 전화를율을 조사한 것이다.

Carrier gas인 Ar gas의 유량이 반응전화율에 미치는 영향은 Ar gas는 불활성가스이므로 예측한 바와 같

이 반응전화율에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나 Ar gas의 유량이 증가할수록 큰 차이는 없으나 반응전화율이 90% 이상에 이르는 반응초기 30분간의 반응속도가 조금씩 빨라졌으며 반응시간 2시간 이후의 전화를 감소현상은 완화되어 Ar gas 유량 $150\text{ cm}^3/\text{min}$ 에서는 최고점 이후의 전화를 감소현상이 나타나지 않았다.

이와같은 현상은 앞서 일정반응시간 이후의 전화를 감소의 원인이 H_2O 에 의한 가수분해라는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우와 일치되는 결과이며 일정량 이상의 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 존재하는 경우 전화를 감소의 원인이 중간생성물 ammonium hydrogen sulfate의 생성시 발생하는 NH_3 가 반응관 밖으로의 배출이 용이하지 못한 까닭임을 입증해 주는 결과이기도 하다.

따라서 carrier gas인 Ar gas의 유량은 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 에 의한 alunite의 황산화반응의 평형전화율에 직접적인 영향을 미치지 않는으나 초기반응속도에 영향을 미칠 수 있으며 특히 생성물의 가수분해를 일으키는 반응분위기 중의 H_2O 를 제거시켜 주는 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 그러므로 본 반응계에서 최고점 이후 전화를 감소현상이 나타나지 않기 위해서는 Ar gas 유량을 $150\text{ cm}^3/\text{min}$ 으로 유지시키는 것이 좋을 것이다.

4-5. Alunite의 입도의 영향

Fig. 8은 광물시료 alunite의 입도가 반응전화율에 미치는 영향을 조사하고자 반응온도 375°C $(\text{NH}_4)_2$

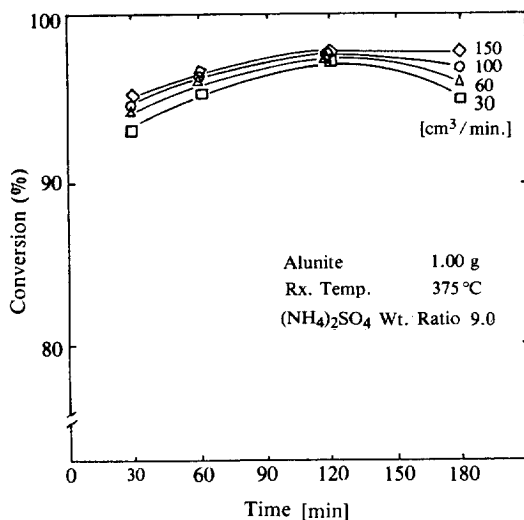


Fig. 7. Effect of carrier gas on the sulfating of alunite.

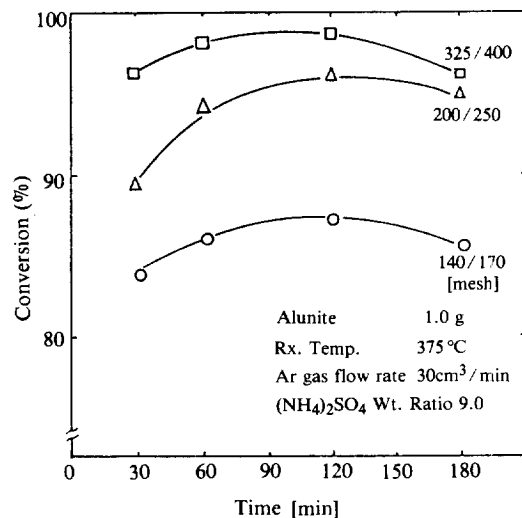


Fig. 8. Effect of particle size of sample ore on the sulfating of alunite.

SO₄의 무게비 9.0 Ar gas의 유량 30 cm³/min의 조건하에서 alunite의 입도를 140/170, 200/250, 325/400 mesh의 3가지를 선정하여 반응시간에 따른 전화율을 나타낸 것이다.

Alunite의 입도별 전화율 측정은 경제적인 측면에서 가장 유리한 조건을 택하기 위함으로서 Fig. 8에서 알 수 있듯이 전화율은 alunite의 입도가 작아질수록 증가하고 있으며 각각의 조건에서 최고전화율에 도달하는 시간이 단축되고 있으며 이는 예측할 수 있는 바와 같다.

140/170 mesh의 그 전화율은 86.8%이나 200/250 mesh에서는 95.5%, 325/400 mesh의 전화율은 98.8%에 이르고 있다. 그러므로 alunite의 입도가 전화율에 미치는 영향은 -200 mesh 이상이면 큰 차이가 없을 것으로 보며 따라서 공업적인 측면에서도 alunite의 시료의 입도는 -200 mesh이면 적합할 것으로 사료된다.

4-6. 공정에 대한 검토

이상의 결과로 부터 alunite로부터 Al 성분 및 K 성분의 추출을 위한 황산화반응의 적정조건은 시료 alunite 1.0g에 대한 황산암모늄의 무게비 9.0, 반응 온도 375°C Ar gas의 유량 150 cm³/min, 반응시간 2h, alunite 시료의 입도 -200 mesh로 사료되며 이 조건하에서 황산화전화율은 96.3%였으며 이때 alunite 중의 K 성분의 추출량에 대해 정량한 결과 K 성분 또한 alunite 시료중의 95.2% 이상이 추출됨을 확인하였다.

따라서 본 반응계의 황산화공정으로 alunite로부터 유효성분인 Al 및 K 성분의 효과적인 추출이 가능하였으며 Fig. 9는 이러한 결과에 따라 제시될 수 있는 가상적인 공정이다. 이러한 공정은 황산암모늄의 새로운 용도개발로서도 기대할 수 있으나 기존의 alunite로부터 Al분의 침출공정에서 사용되었던 산, 알칼리를 사용하지 않고 유효성분을 물로 쉽게 침출시킬 수 있다는 점이 강조될 수 있으며 특히 현대의 에너지 절약 추세에 맞추어 볼 때 기존의 연구결과와의 경우 Al분의 추출을 위해 700~1100°C의 열분해 온도가 유지되어야 하였던 점을 고려한다면 본 반응계에서 요구된 400°C 미만의 반응온도는 매력적인 장점이 아닐 수 없다.

따라서 저자들은 이러한 추출공정에서 추출된 Al 및 K 함유용액을 대상으로 경제성 있는 alumina의 제조방안 또는 alumina-cement의 제조와 K 성분의 이용에 관한 연구가 계속될 것이며 Fig. 9에 나타난 Al₂O₃는 alunite의 황산화반응시 생성되는 NH₃가스를 이용한

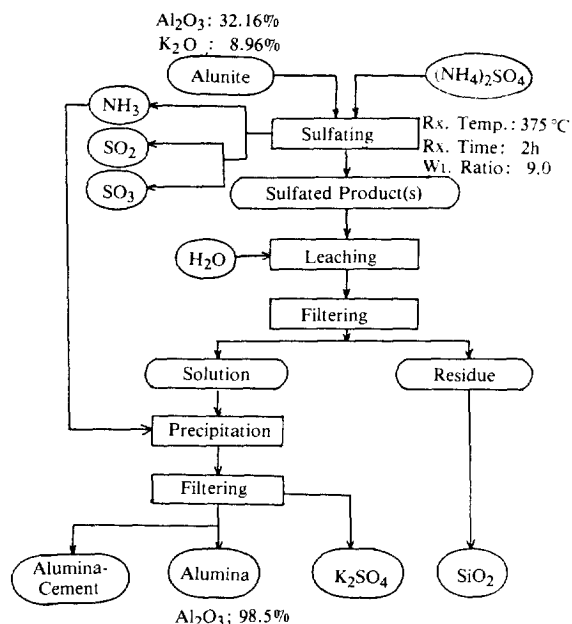


Fig. 9. Flow diagram for the beneficiation of the alunite and for the extraction of Al and K components from the alunite ore.

이 본 실험에서 얻어진 추출용액으로 제조된 것으로 그 순도는 98.5%였다.

5. 結 論

1. Alunite의 황산화는 (NH₄)₂SO₄의 분해중간생성물인 ammonium hydrogen sulfate에 의해 진행된다.
2. 반응온도가 높아질수록 초기반응속도 및 반응전화율은 증가하며 반응온도 375°C가 적당하다.
3. (NH₄)₂SO₄의 양이 증가할수록 반응전화율이 증가하며 (NH₄)₂SO₄의 양은 alunite에 대한 무게비 9.0이면 충분하다.
4. Carrier gas인 Ar gas는 평형전화율에는 영향이 없으나 반응계에서 가수분해의 원인인 H₂O를 purge시키는 기능을 가지며 초기반응속도에 영향을 미칠 수 있다.
5. Alunite 시료의 입도는 -200 mesh가 적당하다.
6. 이상의 조건하에서 얻어진 황산화생성물을 물로 침출시킨 결과 alunite중의 Al분은 96.3%, K분은 95.2% 각각 추출되었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 1987년도 전반기 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다. 당 재단에 대해 감사사를 드립니다.

REFERENCES

1. 최형섭 : "광물처리공학", 탐출판사, (1981).
2. Wyndham, R.: U.S. Patent, 4083927 (1978).
3. Fernandez, V.L. and Sancho, M.J.: Spain Patent, 477348 (1980).
4. Grob, B. and Richarz, W.: Metal. Trans. B, **15B**, 529 (1984).
5. Lee, H.L., Kim, S. and Lim, H.J.: *J. Kor. Cer. Soc.*, **24**(4), 349 (1987).
6. Shin, B.S. and Kim, M.S.: *J. KICHe*, **18**(2), 101 (1980).
7. Kim, C.Y., Lee, H.C. and Lee, I.C.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **19**(5), 381 (1975).
8. Pyun, S.I., Lee, S.U. and Kim, C.H.: *J. Kor. Cer. Soc.*, **16**(1), 13 (1979).
9. Sohn, S.G. and Go, M.Y.: *J. Kor. Chem. Soc.*, **13**(2), 171 (1969).
10. Shin, B.S. and Kim, M.S.: *J. KICHe*, **17**(3), 197 (1979).
11. Park, Y.S., Lee, C.T. and Yoo, Y.H.: *J. KICHe*, **24**(4), 291 (1986).
12. Park, Y.S., Lee, C.T. and Yoo, Y.H.: *J. KICHe*, **24**(5), 399 (1986).
13. Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
14. Choi, H.S.: *J. Eng. Sci. & Tech.*, **15**, 63 (1974).
15. Halstead, W.D.: *J. Appl. Chem.*, **20**, 129 (1979).