

염산에 의한 고령토 중의 알루미늄 추출반응에 관한 속도론적 연구

박균영 · 정진기 · 최영윤 · 강태원

한국자원연구소 공정개발연구그룹
(1992년 5월 25일 접수, 1992년 7월 25일 채택)

A Kinetic Study on the Extraction of Aluminum from Clay by Hydrochloric Acid

Kyun Young Park, Jinki Jeong, Young-Youn Choi and Tae-Won Kang

Process Development Lab., Korea Institute of Geology, Mining and Materials,
P.O. Box 14, Daedok Science Town, Taejeon, Korea
(Received 25 May 1992; accepted 25 July 1992)

요 약

산청, 하동지역의 저품위 고령토에 포함되어 있는 알루미늄 성분을 염산에 의해 추출하는 반응에 대하여 반응온도, 반응시간, 염산농도, 고령토의 예비가열 온도 등의 변수가 알루미늄의 추출율에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. 또한, 반응조건에 따른 알루미늄의 추출율을 예측할 수 있는 모델을 제안하였으며, 실험결과와 모델에 의한 예측치를 비교한 결과 잘 맞는 것으로 나타났다.

Abstract—For a low-grade clay from Hadong and Sancheong area, experiments have been made on the extraction of aluminum from the clay by hydrochloric acid. The effects of various variables such as reaction temperature, reaction time, hydrochloric acid concentration and pretreatment temperature of the clay on the extraction yield of aluminum were investigated experimentally. A mathematical model is proposed, which can predict the extraction yield of aluminum for varying reaction conditions. The results predicted by the model showed good agreement with experimental data.

1. 서 론

현재 알루미늄 금속 제조의 원료 또는 정밀요업의 원료로서 사용되는 알루미늄(Al_2O_3)의 상업적인 생산은 보오크사이트(bauxite)를 원료로 하는 Bayer법에 의존하고 있다. 그러나, 보오크사이트 자원이 빈약한 나라를 중심으로 하여 보오크사이트 이외의 알루미늄 광물, 예를 들면 고령토 등을 원료로 하여 알루미늄을 만들 고자 하는 연구가 꾸준히 수행되어 왔다. 고령토로부터 알루미늄 제조의 첫 단계는 산 또는 알칼리를 사용하여 고령토 내에 포함되어 있는 알루미늄 성분을 추출해

내는 일이다. 그동안 알루미늄 추출 연구에 사용되었던 산, 알칼리는 염산, 황산, 황산암모늄, 석회(lime) 등인데 그 중에서 염산을 사용하는 것이 가장 경제적인 것으로 알려져 있다[1]. 염산에 의한 고령토로부터 알루미늄 추출 연구 결과는 Eisele 등[2], Gajam과 Raghaven[3], Aglietti 등[4]에 의해 발표되었다.

고령토의 결정구조는 카올리나이트(kaolinite)와 할로이사이트(halloysite)의 두 종류가 있는데 할로이사이트는 카올리나이트에 비해 보다 불규칙한 구조를 갖고 있는 것으로 알려져 있다[5]. 고령토는 산지에 따라 결정구조에 많은 차이를 보이며 이에 따라 반응성에도

Table 1. Chemical composition of clay, wt%

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	H ₂ O
38.26	44.50	1.48	0.02	0.86	0.79	0.33	0.20	0.09	1.55	11.92

상당한 차이가 있는 것으로 나타났다. Eisele 등, Gajam과 Raghaven의 실험에 사용된 고령토는 카올리나이트가 주성분이었으며, Aglietti 등이 사용한 고령토에는 카올리나이트와 할로이사이트가 혼합되어 있었는데 염산과의 반응성에 있어서 두 고령토 사이에 상당한 차이가 있는 것을 알 수 있다. 한편, 본 연구에서 대상으로 하는 산청, 하동 지역의 고령토는 대부분 할로이사이트로 구성되어 있다[6]. 손 등[7]에 의해 산청, 하동 지역의 고령토를 염산과 반응시켜 알루미늄을 추출하는 연구가 수행된 바 있다. 손 등은 고령토를 예비 가열하지 않고 직접 염산과 반응시키는 경우에 대한 반응 특성을 연구하였다. 그러나, Gajam과 Raghaven에 의하면 고령토를 염산과 반응시키기 전에 700°C 정도로 예비 가열하면 결정구조가 파괴되고 알루미늄 추출성이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 산청, 하동 지역의 고령토를 염산과 반응시키기 전에 700°C 에서 1시간 가열시켜 할로이사이트 결정구조를 파괴한 후 염산과 반응시키는 경우에 대하여 알루미늄 추출율에 미치는 여러 가지 반응변수의 영향을 실험적으로 알아보고 또한, 알루미늄 추출율을 예측할 수 있는 모델을 제시하고자 한다. Gajam과 Raghaven에 의해 알루미늄 추출율을 예측하는 모델이 발표된 바 있으나 이것은 추출율과 반응시간의 지수항(exponential term)을 간단한 1차식으로 표시하고 실험에서 얻어진 결과에 맞도록 반응시간 앞의 상수를 결정한 형태로써 사용된 범위 밖에서의 신뢰성에 문제가 있을 것으로 생각된다. 이에 반해 본 연구에서 제시되는 모델은 보다 체계적인 반응공학적 접근 방법을 사용하였기 때문에 비교적 광범위한 반응조건에서의 알루미늄 추출율 예측이 가능할 것으로 생각된다.

2. 실험방법

실험에 사용된 고령토의 주성분은 알루미늄(38.26 wt%), 실리카(44.50 wt%)이며 그 밖에 철, 칼슘, 마그네슘 산화물들이 소량 포함되어 있다(Table 1). 고령토의 입자크기 분포는 Fig. 1과 같으며 평균 입자크기는 17.1 마이크론이다. 고령토의 예비가열이 알루미늄 추출율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 100, 426, 540, 700°C 에서 각각 1시간동안 예비 가열하였다. 염산과의 반응에 사용된 고령토의 양은 1회에 200그램이며 반응

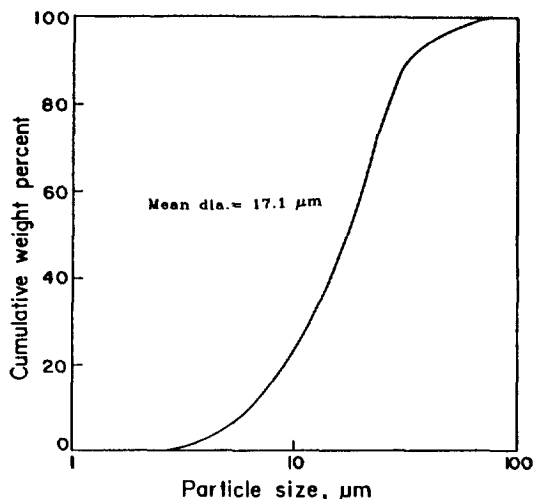


Fig. 1. Particle size distribution of the clay.

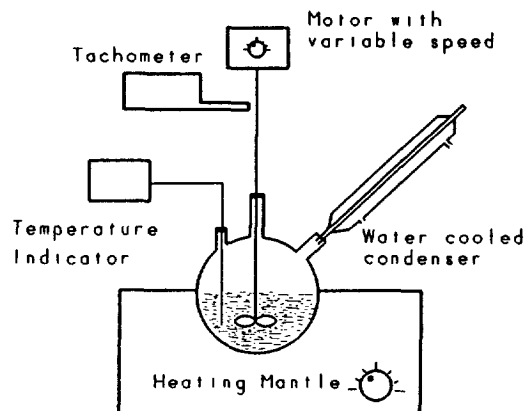


Fig. 2. Schematic drawing of the experimental apparatus.

장치는 Fig. 2와 같다. 반응기는 유리로 된 1리터 짜리 3구 플라스크이며 반응온도를 30-105°C 범위에서 조절할 수 있도록 되어 있다. 반응 중 증발하는 염산은 반응기 상부에 부착된 응축기에서 회수되어 반응기 내로 되돌려 보내진다. 반응기에는 프로펠라형 교반기가 설치되어 있으며 교반속도는 500 rpm으로 일정하게 유지시켰다. 손 등[7]에 의한 실험결과 고령토와 염산과의 반응에서 입자크기의 영향이 크지 않은 것으로 나타난 점으로 미루어 입자 내부의 확산이나 입자의 외부 경계

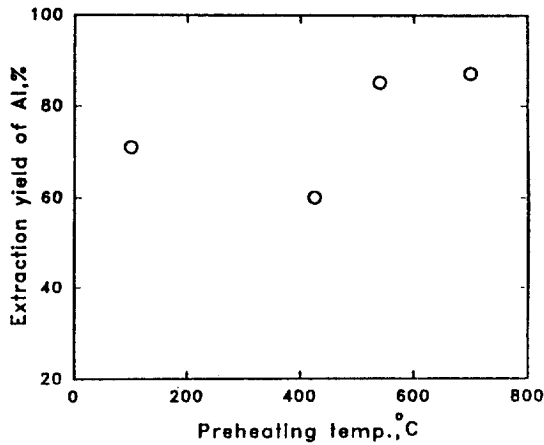


Fig. 3. Effect of preheating temperature of the clay on the extraction yield of aluminum.

막을 통한 물질 전달 저항의 영향은 크지 않은 것으로 생각되기 때문에 교반기의 회전 속도의 변화는 시도되지 않았다. 알루미늄 추출율은 반응전 고령토 내 알루미늄 함량과 반응 후 염산 수용액 중에 존재하는 알루미늄의 함량으로부터 계산하였다. 고령토 내 알루미늄 함량분석은 고령토를 lithium metaborate(LiBO_2)로 용융시킨 후 질산으로 용해하여 ICP(모델: Labtest 3000)로 분석하였으며 반응후 염산 수용액 중의 알루미늄은 그대로 ICP를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과

3-1. 고령토 예비가열 온도의 영향

Fig. 3은 고령토와 염산의 반응에 있어서 고령토의 예비가열 온도가 알루미늄 추출율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 추출반응에 사용된 염산의 농도는 26 wt%, 반응온도는 105°C, 반응시간은 1시간이었다. Fig. 3에서 보면 100°C에서 예비 가열된 고령토의 알루미늄 추출율은 71%, 425°C에서 예비가열된 것의 추출율은 60%, 540°C, 700°C로 예비 가열된 고령토는 각각 85%, 87%의 알루미늄 추출율을 나타내었다. 425°C 근처에서 추출율이 떨어지는 현상은 Lin과 Chen[8]에 의해서도 보고된 바 있으나 그 원인에 대해서는 언급되지 않았다. 고령토의 예비가열에 따른 알루미늄 추출율의 변화는 고령토의 광물학적 구조변화와 관련이 있을 것으로 생각되어 예비가열 온도에 따른 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 예비가열 온도가 100°C와 425°C로 변화함에 따라 할로이사이트를 나타내는 peak의 위치는 변하지 않고 있으나 peak의 강도가 줄어들었음을 알 수 있다. Brindley[5]에 의하면

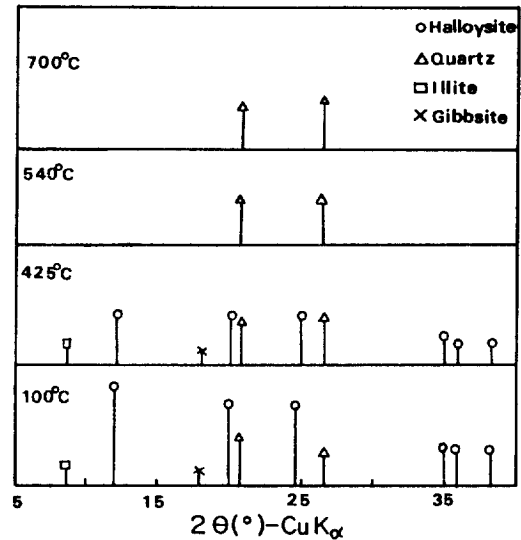


Fig. 4. X-ray diffraction analysis for various preheating temperatures.

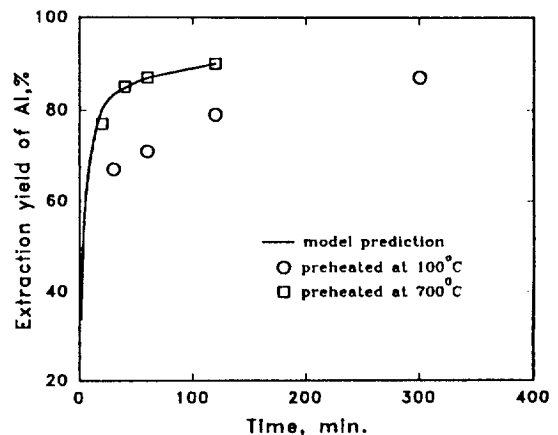


Fig. 5. Effect of reaction time on the extraction yield of aluminum for two different preheating temperature.

할로이사이트에는 [001] 결정면 사이의 거리가 10 Å인 것과 7 Å인 것이 있는데 10 Å에서 7 Å으로 전이되면 peak의 위치는 변하지 않으나 강도가 현저히 줄어드는 것으로 되어 있다. 따라서 예비가열 온도가 425°C로 되면서 물의 이탈과 함께 할로이사이트의 결정면 사이의 거리가 10 Å에서 7 Å으로 바뀌고 이에 따라 염산과의 반응이 상대적으로 어렵게 되는 것으로 추론할 수 있다.

Fig. 5는 100°C, 700°C에서 각각 예비가열시킨 고령토를 26 wt% 염산과 반응시켰을 때 반응시간에 따른 알루미늄의 추출율을 보여주고 있다. 700°C에서 예비가열된 경우 1시간 이내에 추출율이 87%에 달하며 그 이

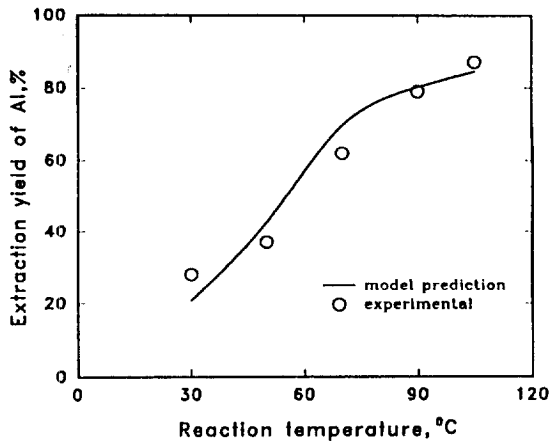


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the extraction yield of aluminum.

후에는 증가 속도가 둔화되어 2시간이 지난 후 90%가 되었다. 한편, 100°C에서 예비가열된 고령토는 시간에 따른 추출율의 증가율이 상대적으로 완만하며 반응 시작 2시간후의 알루미늄 추출율은 79%, 5시간후의 추출율은 87%이다. Fig. 4의 XRD 분석 결과로부터 700°C로 가열된 고령토는 할로이사이트 결정구조가 파괴되어 무정형의 불규칙한 구조로 변환되었기 때문에 반응성이 향상되었다고 생각된다. 100°C에서 예비가열된 산청, 하동 지역 고령토의 알루미늄 추출율은 비슷한 조건에서 Gajam과 Raghaven[3]이 카올리나이트를 결정구조로 갖는 미국 고령토에 대해서 얻은 알루미늄 추출율(반응시간 2시간후 10%)보다 상당히 높은 것을 알 수 있는데 그 원인은 산청, 하동 지역 고령토의 결정구조가 카올리나이트에 비해 불규칙한 할로이사이트 구조이기 때문으로 생각된다.

3-2. 반응온도의 영향

Fig. 6은 700°C에서 1시간 예비가열시킨 고령토를 26 wt% 염산 수용액과 1시간 동안 반응시킨 경우 반응온도와 알루미늄 추출율의 관계를 보여주고 있다. 반응온도가 30°C일 때의 추출율은 28%이며 반응온도에 따라 증가하여 105°C에서는 87%가 되었다. 반응온도와 추출율의 관계는 통상적으로 활성화에너지의 계산에 이용된다. Fig. 6에 나타난 반응율을 반응시간으로 나누어 평균 반응속도를 구한 후 이것의 상용대수값과 절대온도의 역수를 plot하여 얻어진 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구하면 3,834 cal/gmol이다. 그러나, 이 활성화에너지는 겉보기 활성화에너지로서 반응에 따라 염산농도와 반응에 참여하는 표면적의 변화에 기인하는 반응속도의 변화를 고려하지 않은 것이다. 실제로 Fig. 7

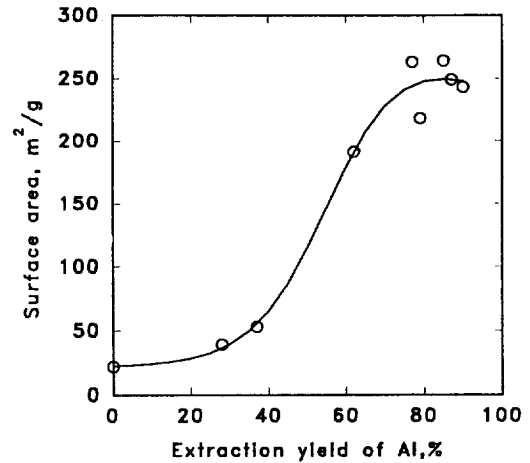


Fig. 7. Surface area of the clay particles vs. extraction yield of aluminum.

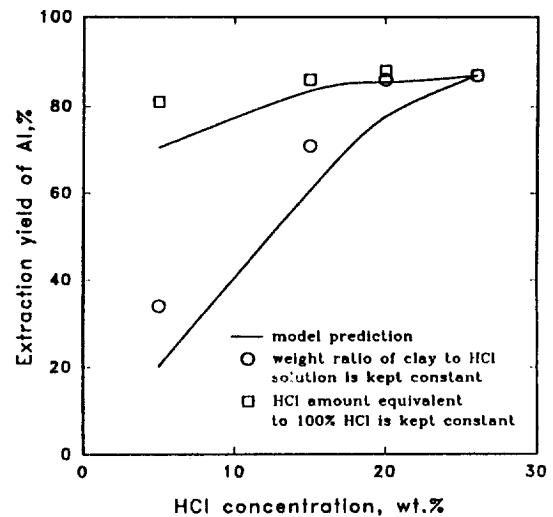


Fig. 8. Effect of HCl concentration on the extraction yield of aluminum.

에서 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 고령토 입자의 비표면적이 상당히 변화하는 것을 알 수 있다. Fig. 7에 나타난 비표면적의 전부가 반응에 참여하는 면적이라고 할 수는 없겠지만 반응 유효면적이 추출율에 따라 상당히 변화할 것이라는 점은 쉽게 짐작이 간다. 뒷 부분에서 제시될 모델을 이용함으로써 이러한 염산농도 변화 및 반응면적 변화의 영향을 배제한 고유 활성화에너지를 구할 수 있다.

3-3. 염산농도의 영향

Fig. 8은 염산농도가 알루미늄 추출율에 미치는 영향

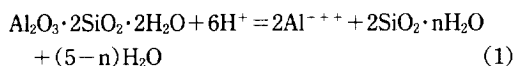
을 나타낸 것이다. 고령토는 700°C에서 1시간 예비가열한 것이며 반응온도는 105°C, 반응시간은 1시간이다. Fig. 8에서 동그라미로 표시된 것은 고령토 대 염산수용액의 무게비를 0.27:1로 고정시킨채 염산수용액의 농도를 변화시킨 것이고, 네모꼴로 표시한 것은 100%로 환산한 염산의 양을 일정하게 한 것으로서 염산농도가 낮아질수록 염산수용액의 양이 늘어나는 경우이다. 전자의 경우에는 염산의 농도가 낮아지면 염산의 절대량의 부족으로 100% 알루미늄 추출이 이론적으로 불가능하며 후자의 경우에는 염산농도가 낮아짐으로서 추출속도에 영향을 받을지는 모르나 100% 알루미늄 추출에 필요한 염산당량은 확보된 상태이다.

고령토 대 염산수용액의 무게비를 일정하게 유지한 경우(Fig. 8에 동그라미로 표시됨) 염산농도가 감소하면 추출율이 상대적으로 큰 폭으로 떨어지는 것을 알 수 있는데, 그 이유는 알루미늄 추출에 필요한 염산의 절대량이 모자라기 때문이다. 한편, 100%로 환산한 염산의 양을 일정하게 한 경우(Fig. 8에 네모꼴로 표시됨)에는 염산농도가 26 wt%에서 5 wt%로 감소하여도 1시간후의 염산 추출율이 87%에서 81%로 떨어지는 정도로서 염산농도의 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 손 등[7]에 의해 염산농도에 대한 반응차수가 1차라고 보고된 것과 표면상으로 차이를 보이고 있다. 그 원인으로는 염산농도가 5 wt%로 낮아도 반응시간 1시간이면 반응이 대부분 진행되기 때문으로 생각된다. 반응의 초기에는 염산농도의 영향이 분명하게 드러날 것으로 생각되며 이것은 뒷 부분의 모델에 의한 계산 결과에 의해 뒷받침되고 있다.

4. 반응 모델

4-1. 모델식의 전개

염산에 의한 고령토로부터 알루미늄 추출 반응은 다음과 같이 표시할 수 있다.



상기 반응은 염산 수용액 중의 수소 이온이 고령토 입자 내부로 침투하여 고체표면의 알루미늄과 반응하는 일종의 고-액(solid-liquid) 반응이다. n은 알루미늄이 떨어져 나간 후 실리카에 결합되어 있는 물의 물수를 나타낸다. 고령토 내에는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 많은 기공(pore)이 존재하기 때문에 고령토와 염산의 반응은 입자 표면 뿐만 아니라 입자 내부에서도 일어난다.

상기 반응에서 수소이온이 반응에 의해 소모되는 속도를 식 (2)의 형태로 표시한다.

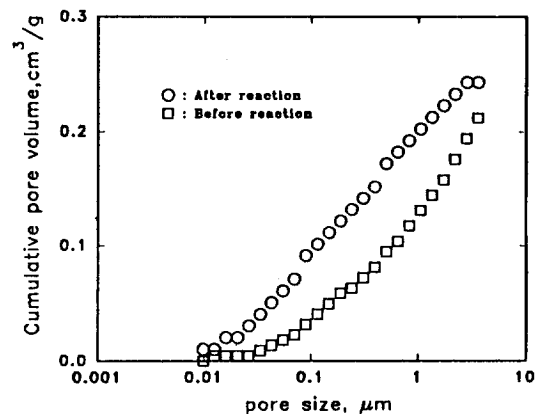


Fig. 9. Change of pore size distribution with reaction(○: pore size distribution of the clay after one hour of reaction at 700°C and with 26 wt% HCl).

$$r_H = akC_H \quad (2)$$

손 등[7]의 실험결과로부터 수소이온 농도의 반응차수는 1차로 가정하였다. a는 어느 순간에서의 반응 유효면적을 반응이 시작되는 시점에서의 반응 유효면적으로 나눈 값으로서 추출율에 따라 달라지는 반응 유효면적이 반응속도에 미치는 효과를 반영하기 위한 상수로서 추출율에 따른 고령토 입자의 비표면적을 나타내는 Fig. 7의 데이터와 관련이 있다. 그러나, 반응 유효면적이 Fig. 7의 비표면적과 동일하지는 않을 것으로 생각된다. 알루미늄의 추출율이 증가할수록 고령토 입자의 비표면적 중에서 수소이온과 반응하는 알루미늄 원자가 차지하는 비율이 줄어들기 때문에 입자의 비표면적 중에서 실제 반응 유효면적의 비율은 줄어들게 될 것이다. 이러한 점을 고려하여 a는 식 (3)에 의해 계산되는 것으로 가정한다.

$$a = A(1-f)^m \quad (3)$$

A는 어느 순간에서의 비표면적값이고, f는 추출율, m은 상수이다. A는 Fig. 7로부터 식 (4)에 의해 결정된다.

$$A = 1 + 0.0016 * f / [0.00015 * f + \exp(-0.09177 * f)] \quad (4)$$

입자 표면에서의 수소이온 농도는 수용액 bulk에서의 수소이온 농도(C_H^0)와 같다고 가정하고 구형의 고령토 입자 내에서의 무차원화된 반응 및 물질 전달식을 세우면 식 (5)와 같다. 식 (5)와 같은 정상상태의 가정은 수소이온의 확산속도가 반응속도에 비해 상대적으로 매우 클 경우에 한해서 유효한데, 17.1 미크론 직경의 고령토 입자에 대하여 입자의 표면으로부터 중심부까지

수소이온의 확산에 걸리는 시간을 계산해 보면(수소이온 확산계수 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 사용) 1초 미만으로서 정상상태를 가정하여도 무리가 없음을 말해준다.

$$\frac{\partial^2 C_H^*}{\partial r^{*2}} + \frac{\partial C_H^*}{r^* \partial r^*} = \phi^2 a C_H^* \quad (5)$$

$$r^* = r/R, \quad C_H^* = C_H/C_H^0, \quad \phi^2 = (R^2 k)/D_e$$

$$\text{at } r^* = 0, \quad \frac{\partial^2 C_H^*}{\partial r^*} = 0$$

$$\text{at } r^* = 1, \quad C_H^* = 1.0$$

Carberry[9]에 의하면 식 (5)의 해는 식 (6)과 같다.

$$C_H^* = \frac{\sinh[\phi a^{0.5} r^*]}{r^* \sinh[\phi a^{0.5}]} \quad (6)$$

식 (6)을 r^* 에 대해서 1차 미분하고 $r^* = 1.0$ 에서의 값을 구한 후 유효확산 계수, 입자의 표면적을 곱하면 식 (7)과 같은 단위시간당 수소이온의 반응 몰수를 계산하는 식을 얻을 수 있다.

$$N_H = -4\pi R D_e C_H^0 \left[\frac{\phi a^{0.5}}{\tanh(\phi a^{0.5})} - 1.0 \right]$$

고령토 내 Al_2O_3 의 단위시간당 추출되는 몰수 N_{A1} 는 식 (1)로부터 $1/6N_H$ 가 됨을 알 수 있다. N_{A1} 를 반응전 고령토 내 Al_2O_3 의 총 몰수로 나누면 단위시간당 Al_2O_3 의 추출율이 된다. 반응전 알루미늄의 추출율은 0이며 고령토 내 알루미늄이 수소이온에 의해 전부 용액 중으로 빠져 나오면 추출율이 1.0이 된다. 단위시간당 알루미늄 추출율은 식 (8)에 의해 계산된다.

$$\frac{df}{dt} = \frac{N_H}{6M_{A1}} \quad (8)$$

여기서 M_{A1} 은 반응전 고령토 입자 내 Al_2O_3 의 총 몰수이다. 반응시간에 따른 추출율을 계산하기 위해서는 식 (8)을 적분하면 된다.

$$f = \int_0^t \frac{N_H}{6M_{A1}} dt \quad (9)$$

N_H 는 f 의 함수이기 때문에 계산을 간편하게 하기 위하여 짧은 시간간격 Δt 동안 f 를 일정하다고 가정하면

$$f = \sum_i \left(\frac{N_H}{6M_{A1}} \right)_{i-1} \cdot \Delta t \quad (10)$$

여기서 i 는 침출시간을 k 개의 일정한 시간간격 Δt 로 나누었을 때 i 번째의 시간간격을 말한다. $i=1$ 에서의 N_H 의 계산은 반응전의 추출율, 즉 $f=0$ 의 가정하에 이

루어지며 $i=2$ 에서의 계산은 $i=1$ 에서 계산된 추출율을 사용한다. 이와 같은 방법을 순차적으로 적용하면 어느 주어진 시간에서의 추출율을 계산할 수 있다.

추출율 계산에 필요한 데이터로서는 입자의 반경(R), 반응 속도상수(k), 입자 내에 존재하는 반응전 Al_2O_3 의 총 몰수(M_{A1}), 수용액 bulk에서의 수소이온 농도(C_H^0), 수소이온의 유효확산계수(D_e), 반응 유효면적을 나타내는 a 의 값이다. 이 중에서 R , k , M_{A1} 은 추출율에 관계없이 일정한 값을 가지며 C_H^0 , D_e , a 의 값은 추출율에 따라 변한다. C_H^0 는 추출율에 따라 다음과 같이 변한다.

$$C_H^0 = (C_H^0)_i - \frac{6fW}{VM_w} \quad (11)$$

수소이온의 유효확산계수 D_e 는 추출율이 증가하면 Fig. 9에서 보는 바와 같이 기공의 크기가 증가하기 때문에 증가될 것으로 생각된다. 염산 수용액 단일체에서의 수소이온 확산계수는 12°C 에서 $2.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 인 것으로 알려져 있다[10]. 그러나, 알루미늄 등의 금속이온들이 공존하는 복합 전해질계에서의 수소이온 확산계수를 정확히 구하는 일은 쉬운 일이 아니다. 본 연구에서는 D_e 를 일정하다고 가정하였는데 이러한 가정은 D_e 가 반응속도에 미치는 영향이 적은 화학반응 율속(chemical reaction control) 영역에서 가능한 것으로서 뒷 부분에서 본 가정의 타당성을 밝히고자 한다. 반응 유효면적을 나타내는 a 의 값은 이미 설명한대로 식 (3)에 의해 계산된다.

4-2. 모델 계산결과

상기 모델에 의한 알루미늄 추출율의 예측을 위해서는 속도상수 k 와 식 (3)의 상수값 m 을 결정하여야 한다. k , m 의 값은 Fig. 5에 나타난 실험데이터와의 오차를 최소화 하도록 Rosenbrock 알고리즘[11]을 사용하여 구했으며 그 결과 각각 $0.01341 \text{ cm}^2/\text{sec}$, 2.984의 값을 얻었다. 본 계산에 사용된 수소이온의 유효확산계수는 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 인데 이것을 1.0×10^{-4} 에서 $1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 범위에서 변화시켜도 추출율에 미치는 영향이 아주 미미한 것으로 나타났다. 이것은 반응이 화학반응 율속 영역에 있음을 말해주는 것으로서 수소이온의 유효확산계수를 추출율에 무관하게 일정한 값으로 가정하여도 무리가 없음을 말해준다.

위에서 구한 $m=2.984$ 의 값을 사용하여 Fig. 6의 각 반응온도에서의 추출율을 만족시키는 k 값을 구한 후 k 값의 상용대수와 반응온도의 역수를 plot하면 Fig. 10과 같다. 기울기로부터 활성화에너지를 구하면 9.476 cal/gmol 로서 앞에서 구한 결보기 활성화에너지값 3.834 cal/gmol 과는 큰 차이를 보이고 있다. 또한, 이 값은 손

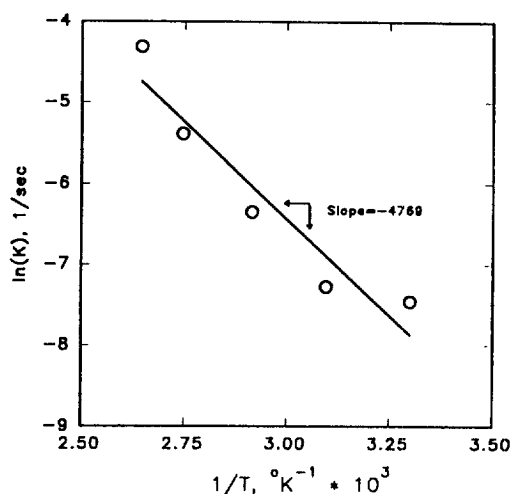


Fig. 10. Arrhenius plot for extraction of aluminum from clay preheated at 700°C using HCl.

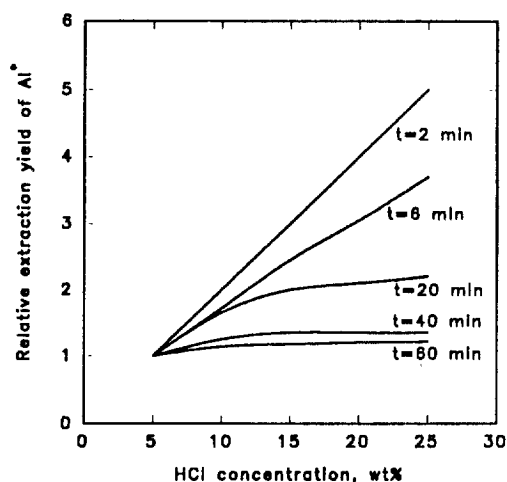


Fig. 11. Effect of HCl concentration on extraction yield of aluminum with reaction time as parameter(* Relative extraction yield of alumina is defined as the ratio of extraction yield at a particular HCl concentration to that at a HCl concentration of 5 wt%).

등[7]이 예비가열하지 않은 고령토에 대해 발표한 값 7,700 cal/gmol보다 높으며 Gajam과 Raghaven[3]이 미국 고령토에 대해 구한 활성화에너지 9,600-21,400 cal/gmol보다는 낮다.

본 반응모델을 이용하여 계산된 알루미늄 추출율을 실험결과와 비교한 결과, 잘 맞는 것으로 나타났다(Fig. 5, 6, 8). Fig. 8의 염산농도변화 실험 데이터는 본 모델의

m, k를 결정하는데 사용되지 않았음에도 불구하고 모델이 염산농도의 영향을 잘 예측한다는 것은 본 모델의 신뢰성을 보여주는 것이라고 생각된다. Fig. 8에서 보면 100%로 환산한 염산의 양이 일정한 경우(내모폴로 표시)에 대하여 반응 1시간후의 알루미늄 추출율이 염산 농도에 따라 큰 차이를 보이지 않는다. 그 이유로서 반응시간이 1시간이 지나면 이미 반응이 상당히 진행되어 염산농도의 영향이 잘 나타나지 않은 것이라고 앞의 실험결과 토의 부분에서 언급한 바 있다. 이 점을 좀 더 명확하게 하기 위하여 모델을 사용하여 염산농도를 parameter로 하여 반응시간에 따른 알루미늄 추출율의 변화를 살펴본 결과 Fig. 11에서 보는 바와 같이 반응초기에는 염산농도의 영향이 크며 반응시간이 지남에 따라 그 영향이 줄어드는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

산청, 하동 지역 고령토 내에 들어있는 알루미늄을 염산에 의해 추출하는 반응에 대하여 고령토의 예비가열 온도, 반응온도, 염산농도가 알루미늄 추출율에 미치는 영향을 실험적으로 관찰하였으며 알루미늄 추출율을 예측할 수 있는 모델을 제안하였다.

고령토의 예비가열온도가 540°C 이상이 되면 할로이사이트 결정구조가 파괴되어 반응성이 현저히 상승되며 100°C 보다 425°C의 예비가열온도에서 반응성이 오히려 떨어지는 현상이 나타났는데 그 원인으로는 할로이사이트 결정면 사이의 거리가 10 Å에서 7 Å으로 축소되면서 보다 안정한 구조로 변환되기 때문으로 생각된다.

염산농도 26 wt%, 반응시간 1시간의 조건에서 반응 온도를 변화시킴으로써 얻어진 실험결과로부터 활성화 에너지를 구하였다. 단순히 1시간동안의 평균 반응속도를 이용하여 구한 결보기 활성화에너지는 3,834 cal/gmol이며 모델에 의해 추출율에 따른 반응 유효면적의 변화와 수용액 중 수소이온 농도 변화가 반응속도에 미치는 영향을 배제하고 계산된 고유의 활성화에너지는 9,476 cal/gmol로 나타났다.

모델의 예측결과와 실험결과가 비교적 잘 맞는 것으로 나타났으며 본 모델은 고령토로부터 염산에 의해 알루미늄을 추출하는 반응기의 설계에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 동력자원부에서 지원한 연구의 일부로서 수행된 것으로서 이에 감사드립니다.

사용기호

a	: ratio of instantaneous reaction surface to initial reaction surface area
A	: ratio of instantaneous BET surface area to initial BET surface area
C_H	: concentration of hydrogen ion in the clay particle [gmol/cm ³]
C_H^0	: concentration of hydrogen ion in the bulk liquid-phase [gmol/cm ³]
$(C_H^0)_i$: initial concentration of hydrogen ion in the bulk liquid-phase [gmol/cm ³]
D_e	: effective diffusivity of hydrogen ion [cm ² /sec]
f	: fraction of aluminum dissolved
k	: reaction rate constant [l/sec]
m	: constant in Eq. (3)
M_{Al}	: total moles of alumina initially present in one batch of clay sample [gmol]
M_W	: molecular weight of alumina [g/gmol]
N_{Al}	: moles of alumina dissolved per unit time [gmol/sec]
N_H	: moles of hydrogen ion consumed per unit time by Eq. (1) [gmol/sec]
r	: radial distance from the center of clay particle [cm]
r_H	: consumption rate of hydrogen in Eq. (1) [gmol/cm ³ /sec]
R	: radius of clay particle [cm]
t	: reaction time [sec]
V	: volume of hydrochloric acid solution in one batch [cm ³]
W	: weight of alumina in one batch of clay sample [g]

그리스 문자

ϕ	: dimensionless group defined by Eq. (3)
--------	--

상첨자

*	: dimensionless variable
---	--------------------------

참고문헌

1. Kaiser Engineers, Inc.: "Alumina Process Feasibility Study and Preliminary Pilot Plant Design. Task 3 Report: Preliminary Design of 25-Ton-Per-Day Pilot Plant. Volume 1: Process Technology and Costs", BuMines OFR 122-80(1), (1979).
2. Eisele, J. A., Bauer, D. J. and Shanks, D. E.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 105(1983).
3. Gajam, S. Y. and Raghaven, S.: *Trans. Instn. Min. Metall.*, **94**, C115(1985).
4. Aglietti, E. F., Tavani, E. L., Tedesco, P. H. and Porto Lopez, J. M.: *Hydrometallurgy*, **17**, 167(1987).
5. Brindley, G. W.: "Order-Disorder in Clay Mineral Structures, Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification", ed. by Brindley, G. W. and Brown, G., Mineralogical Society, London, England(1980).
6. 황기엽, 오종기, 이동휘: *대한광산학회지*, **15**, 315 (1978).
7. 손용운, 김대수, 임석중: *대한금속학회지*, **24**, 227 (1986).
8. Lin, C. H. and Chen, T. S.: "A Study for the Extraction of Alumina from Alumina-Containing Minerals", Proceeding of Bilateral Workshop of Low Grade Ores, Korea Research Institute of Geoscience and Mineral Resources, Seoul(1979).
9. Carberry, J. J.: "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, New York, NY(1976).
10. Sherwood, T. K., Pigford, R. L. and Wilke, C. R.: "Mass Transfer", McGraw-Hill, NY(1975).
11. Kuester J. L. and Mize, J. H.: "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, NY(1973).