

煨燒 Alunite 粉末과 암모늄鹽 緩衝溶液과의 不均一反應

李熙哲 · 金哲永 · 李益春

仁荷大學校 工科大學 化學工學科

(1974. 11. 3 接受)

The Heterogeneous Reaction of Calcinated Alunite Powder with Ammonium Buffer Solution

Hee Chul Lee, Chul Young Kim and Ikchoon Lee*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Inha University, Incheon, Korea

(Received Nov. 3, 1974)

要約. Alunite 鑛으로부터 칼륨과 알루미늄 成分을 完全히 分離하여 내는 方法으로 pH 8.0 인 緩衝溶液과의 反應에서 反應速度와 反應機構를 究明했다.

ABSTRACT. Calcinated alunite powder (surface area 5100 cm²/g) was found to react with well stirred ammonium buffer solution (pH 8.0) following Jander's equation. The rate constants increase with the amount of solid and temperature of reaction system. The energy of activation for the reactions (at 30~60 °C) was 15.7 kcal/mole. The rate-determining step appears to involve ionization of alunite.

1. 緒論

煨燒 alunite (KAl(SO₄)₂Al₂O₃)로부터 칼륨 成分을 抽出하여 複合肥料을 만드는데 있어 最適條件은 이미 여러 研究者^{1~3}에 의해 보고된 바가 있다. 文獻⁴에 依하면 알루미늄 이온이 水酸化物로 되는 pH 범위가 3.5~10임을 알았다. 그러므로 이 鑛物로부터 칼륨과 알루미늄을 完全히 分離抽出하며 이 目的에 맞도록 하기 위해서는 pH 7 이상 10 사이에서 反應을 시킴이 좋을 것으로 생각 됐다. 그래서 증류수로 抽出한 實驗法⁵을 擇하였던 바 收得率이 적을 뿐더러 OH⁻이 소비되어 산성 영역으로 용액이 變함을 알았다.

여기서는 OH⁻을 충분히 공급할 수 있도록하며 pH를 一定하게하기 위해 암모늄緩衝溶液을 만들어 反應시켰으며 그 結果를 解析, 검토하였다.

2. 實 驗

여기서 쓴 試料은 옥매산에서 채취한 것이며 이것을 粉碎한 다음 色彩에 依해 品質이 좋은 것만을 골라내고 0.001 N HCl에 담그어 分쇄과정에서 들어올 수 있는 鐵分을 제거하고 세척 건조후 자재 막자사발에서 다시 세분하여 체로써 粒度別로 나누었다. 이 실험에서는 Tyler型 -150~+250 mesh (105μ~63μ) 比表面積 5100 cm²/g의 것을 택하여 DTA 결과에 의해 580°C에서 煨燒하여 試料로 하였다.

암모늄緩衝溶液은 여기서 쓰이는 固體試料로

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

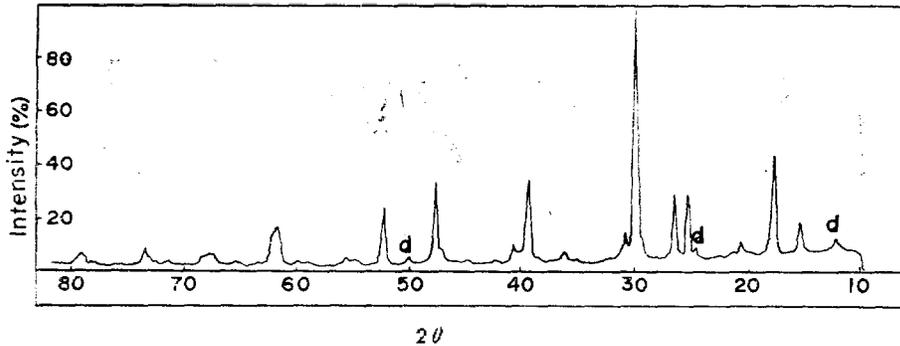


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the alunite sample. Mark "d" indicates dickite and the other peaks are alunite.

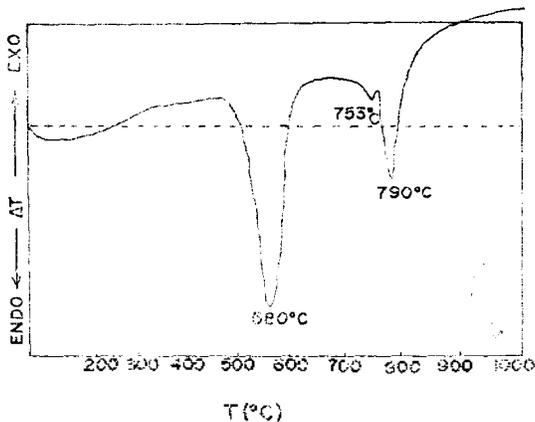


Fig. 2. DTA curve for the sample alunite.

Table 1. Chemical composition of the sample.

| Component | Wt % |
|--------------------------------|-------|
| K ₂ O | 10.82 |
| Al ₂ O ₃ | 38.97 |
| SiO ₂ | 4.29 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.01 |
| SO ₃ | 34.75 |
| H ₂ O | 13.02 |

부터 抽出에 쓰일 OH⁻의 量을 고려하여 NH₄Cl (3 mole) 溶液에 NH₄OH를 加하여 pH를 8.0에 맞추었다.

2.1. 試料의 分析

X-線廻折 分析. 이 分析에 의하면 大部分이 alunite (KAl₃(OH)₆(SO₄)₂)이며 dickite (Al₂O₃·2

SiO₂·2H₂O)도 약간 있음이 밝혀졌다. 그 結果가 Fig. 1 이다. 그림 중 d는 dickite를 表示하는 것이며 나머지 피크는 alunite이다.

DTA 分析. 使用한 DTA 장치는 Dupont model 900으로 昇溫率 4°C/min로 一定하게 하고 30°C로부터 1000°C까지 加熱하며 調査하였으며 그 結果는 다음 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 脫水吸熱 피크가 580°C에서 나타났고 753°C에서 dickite의 吸熱 피크가 그리고 脫氫吸熱 피크가 790°C에서 나타났다. 본 실험에서는 試料를 磁製접시에 얇게 깔고 alunite sample의 脫水溫度인 580°C에서 30分間 加熱하였다.

化學分析. 이 結果는 Table 1과 같고 重量法에 의해 分析 되었다.

2.2. 실험방법

恒溫으로 유지시킨 反應기를 一定 回轉速度 (300 rpm)를 유지하는 자석젓개 위에 놓고 反應기 내의 용액이 目的溫度에 도달한 후에 試料를 넣고 一定時間 反應후 유리필터 (G-4)로 固體와 液體를 分離하였다.

反應의 進行度는 抽出液中の SO₄²⁻을 定量함으로서 測定하였으며 反應溫度는 30°C로부터 60°C 사이에서 變化시켰다.

3. 實驗結果 및 考察

이 反應은 일단 固體粒子內의 可溶成分이 녹은 다음 OH⁻과 Al³⁺이 結合하여 水酸化物로 피

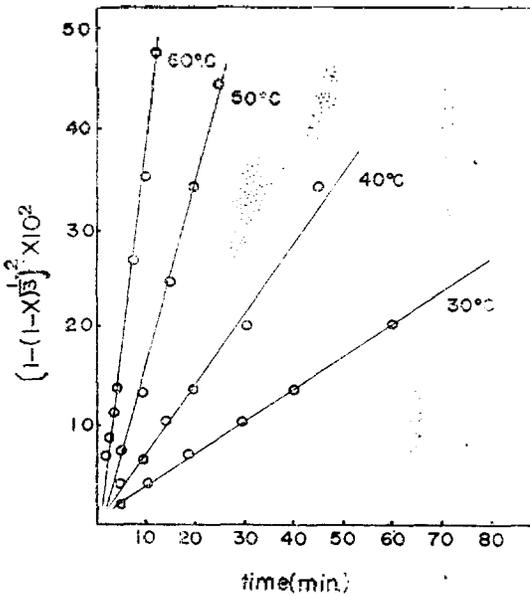


Fig. 3. The rate of leachings on 1g of the sample with 100ml of the buffer solution at various temperatures(No. 1).

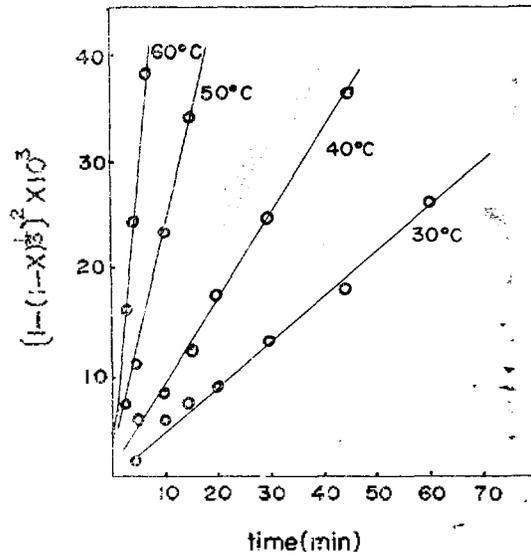


Fig. 5. The rate of leachings on 1g of the sample with 1000ml of the buffer solution at various temperatures(No. 3).

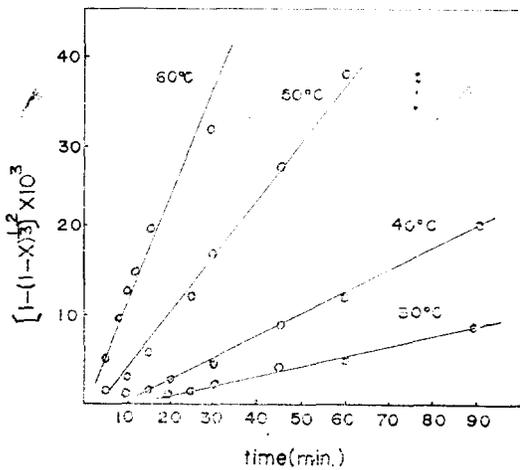
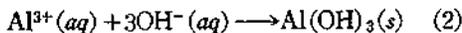
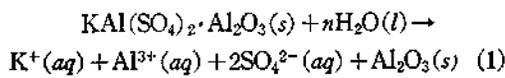


Fig. 4. The rate of leachings on 1g of the sample with 200 ml of the buffer solution at various temperatures(No. 2).

므로 다음 식과 같이 쓸수 있을 것이다.



이 실험에서 얻은 data 를 速度論的으로 解析

한 결과 가장 만족스럽게 代表할 수 있는 모델은 Jander⁶의 식이었다.

그 결과는 다음 Figs. 3~5와 같다

Jander의 식은 球型인 試料가 外形은 變치 않고 可溶成分이 抽出될 때의 速度式으로 다음과 같다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3DC(1-x)^{2/3}}{r_0^2(1-(1-x)^{1/3})} \quad (3)$$

t=0 일때 x=0 인 조건에서 積分한 식은 다음과 같다.

$$[1-(1-x)^{1/3}]^2 = \frac{2DC}{r_0^2} t \quad (4)$$

여기서 x; 抽出物의 分率

D; 沈積層內의 液相成分의 擴散定數

C; 溶液의 濃度

r₀; 初期 球狀固體의 반지름

t; 時間

Figs. 1~3에서 얻은 기울기는 식 (4)의 상수 항에 해당한다. 이것을 K라 놓고 식 (3)의 상수 항을 K_D라 놓으면 식 (5), (6)과 같고

$$K = \frac{2DC}{r_0^2} \quad (5)$$

$$K_D = \frac{3DC}{r_0^2} \quad (6)$$

反應速度定數 K_D 의 抽出速度定數 K 의 관계는 다음 (7)식과 같다.

$$K_D = 1.5K \quad (7)$$

이 관계로부터 反應速度定數를 계산한 것이 Table 2 이다.

이 결과로부터 생각할 때 Jander 의 모델에 맞는 것으로 보아 이 反應은 外形不變抽出型이며 内部擴散이 律速인 反應機構임이 自明해진다. 그러므로 식 (1)이 律速段階이며 식 (2)는 이온反應임으로 빠른 反應으로 생각된다. 식 (3)에 의하면 反應速度는 粒子의 반지름의 제곱에 反比例하며 液體成分의 濃도에 比例하고 沈積層內로의 擴散定數에 比例한다.

Fig. 3, 4에서 보면 反應速度가 固體의 量에 比例했고 本著者의 實驗報告의 粒度別實驗⁵에서 粒度가 작을 수록 反應速度가 컸었다.

또 溫度別로 볼 때 溫度가 높을 수록 反應速度가 크다. 그러므로 擴散定數 D 가 크고 抽出이 잘됨을 알 수 있다. 또한 使用 용액이 아주 過量일 때 즉 Fig. 4, 5을 비교하면 反應速度가 용해도와도 관계가 있음을 알 수 있다.

모든 不均一反應에서 그렇듯이 反應初期와 反應이 많이 進行되었을 때에는 편차가 있는데 여기서도 그런 現象을 볼 수 있다. 反應初期의 편차는 空氣吸着에 依한 誤差⁷ 및 이런類의 反應이 自動接觸인 性格을 가지는 것⁸ 등에 기인된다고 풀이하고 있는 사람도 있다.

또 생각할 것은 alunrite 분말이 球狀인 것으로 여기서는 假定하고 解析한 것이나. 실체는 全部가 球狀이 아닐 것이다. 그래서 板狀인 固體에 適用되는 拋物線法測⁹에 따라 解析하였던 바 더 큰 편차를 가져왔었다. 이 실험에서 使用한 정도의 粒子群은 球狀으로 取扱된다고 본다.

反應速度定數와 溫度의 逆數와의 關係를 도식한 것이 다음 Fig. 6과 같다.

Arrhenius 式으로 부터 計算한 結果가 活性化 에너지와 頻度因子 그리고 活性化 엔트로피는 다음 Table 3과 같다.

이 결과로부터 反應速度가 큰 것은 충돌빈도가

Table 2. Specific rate constants of the reactions (K_D).

| Temp. (°C) | Systems | | |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 |
| 30 | 3.0×10^{-5} | 1.0×1.0^{-5} | 1.3×10^{-5} |
| 40 | 6.3×10^{-5} | 2.0×10^{-5} | 2.3×10^{-5} |
| 50 | 16.5×10^{-5} | 5.0×10^{-5} | 5.5×10^{-5} |
| 60 | 32.0×10^{-5} | 10.5×10^{-5} | 12.5×10^{-5} |

NO 1: System of 1g alunite powder with 100 ml of the buffer solution.

NO 2: System of 1g alunite powder with 200 ml of the buffer solution.

NO 3: System of 1g alunite powder with 1000 ml of the buffer solution.

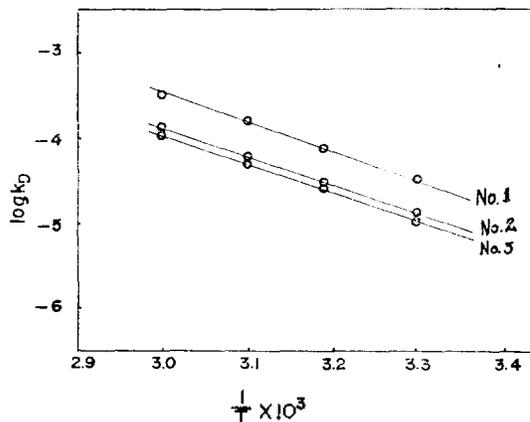


Fig. 6. Arrhenius plots for the reactions.

Table 3. Activation energy, activation entropy and frequency factors.

| ample No. | Items | | |
|-----------|-----------------------------|-------------------|----------------------------------|
| | Activation energy kcal/mole | Frequency factor | Activation entropy cal/mole · °K |
| No. 1 | 15.7 | 6.8×10^6 | -29.4 |
| No. 2 | 15.7 | 2.2×10^6 | -31.7 |
| No. 3 | 15.7 | 2.6×10^6 | -31.3 |

크므로 速度가 커짐을 알 수 있었으며 活性化 에너지는 比較的 작고 각 反應에서 變化가 거의 없음을 알 수 있었다. 이것은 擴散이 律速인 他反應^{8,9}에서 얻은 결과와 거의 같다. 活性化 엔트로피

피가 큰 負의 값을 가지고 있음은 electrostriction 이 전이상태에서 많이 일어난 것임을 나타낸다. 이것은 律速段階가 식(1)이므로 이온 形成過程 이어서 당연한것이라 말할 수 있다.

4. 結 論

本 研究에서 다음과 같은 事實을 究明하였다.

1. 이 反應의 反應速度는 Jander式에 따르며 이 反應은 外形不變抽出型으로서 固體粒子 內部로 液體反應物의 擴散 卽, 內部擴散에 의하여 固體成分이 이온化 하는 過程이 律速段階이고 水酸化 알루미늄 形成反應은 빠른 반응이다.

2. 이 反應에서 결보기 活性化에너지는 15.7 kcal/mole 이었으며 活性化엔트로피는 $-29.4 \sim -31.3$ e. u. 인 엔트로피 支配反應이다.

附 記

本 研究를 遂行할수 있도록 財政支援을 하여 주신 仁荷大學校 付設 産業科學技術研究所 當局

에 感謝드립니다.

引 用 文 獻

1. Chin-Shan Sun, *J. Chem. Eng. China*, **2**, 117 (1935).
2. Kenichi Uchida, *J. Electrochem. Assoc. Japan*, **3**, 288(1935).
3. H. C. Lee, B. S. Min, *J. KICChE*, **7**, 149(1969)
4. Letimer, Hilderand, "Reference Book of Inorganic Chem.," P. 95, Mc Millan, New York.
5. H. C. Lee, *J. KICChE*, **12**, 303(1974).
6. W. Jander, *Z. anorg. allgen. Chem.*, **163**, 1 (1927).
7. 村田義史, 笠岡成光, 工化誌, **61**, 1442.
8. N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals*, **29**, (529(1923); *Decis. Faraday Soc.* No. 4, 231 (1948); W. J. Moore, *J. Chem. Phys.*, **18**, 231(1950).
9. W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases," P. 305, Academic Press, 1952.