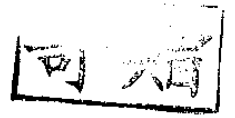


AHA01M119030



工学碩士學位請求論文

煨燒 Alunite粉末과 黃酸의 不均一反應에 관하여

Studies on the Heterogeneous Reaction of Calcinated Alunite Powder and Sulfuric Acid.

指導教授 李 熙 哲

本 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

1979年 一 月 日

仁荷大學校 大學院




化学工学科

李 峰 漢

29954

84. 5. 24

本 論文은 李峰漢의 碩士學位 論文으로 認定함

主審委員	<u>權 利 點</u>	
委 員	<u>孫 南 煥</u>	
委 員	<u>李 世 哲</u>	

仁荷大学校 大学院

1979年 2月 日

目 次

要 約	
Abstract	
第1章 序 論	4
第2章 実 験	17
2 - 1 試 料	
2 - 1 - 1 試料의 採取 및 煨燒	17
2 - 1 - 2 試料의 真比重 및 此表面積	17
2 - 1 - 3 試料의 分析	20
2 - 2 実験装置 및 実験方法	22
第3章 実験結果	25
第4章 考 察	30
4 - 1 反応速度式과 反應速度定數	30
4 - 2 活性化 파라미터	37
第5章 結 論	38
附 記	39
Nomenclature	40
References	42

要 約

煏燒한 alunite 粉末 ($-100 \sim +150$ mesh, 比表面積 $0.47 \sim 0.51$ m^2/g) 과 과량의 황산용액과의 ($4 \sim 8 N$) 不均一反應을 $20^\circ C$ 로부터 $40^\circ C$ 사이에서 速度論적으로 檢討하였다.

反應速度는 抽出되고 남은 잔류물을 정량 함으로서 測定하였고, 용출물중의 알루미늄의 정량으로 確認하였다.

反應速度는 反應物の 무게에 대하여 1 차로 나타났으며 表面積에 대하여는 1.5 차이었다. 反應速度定數는 溫度가 높아짐에 따라서 그리고 황산의 농도가 높아짐에 따라 직선적으로 增加하였다.

Arrhenius 圖示에서 직선이 얻어졌고 이것으로부터 計算한 결과 活性化 에너지는 6 Kcal/mole 이었으며 活性化 엔트로피는 $-9.50 \sim -10.0 \text{ e.u.}$ 이었다.

이 反應은 酸촉매 反應으로 進行되며 中性의 물分子가 관여 反應이 進行됨이 律速段階인 것으로 생각된다.

A B S T R A C T

The kinetics of heterogeneous reaction of calcinated alunite powder (-100mesh - +150mesh, surface area $0.47 - 0.51\text{m}^2/\text{g}$) with excess of sulfuric acid (4 - 8N) have been studied over a range of temperature from 20°C to 40°C .

The rate of reaction was determined by measurement of weight of residue during the course of reaction, and conformed to the data by analysis of aluminum in the solution.

The rate follows first order kinetics with respect to powder weight (i.e., three-second in powder surface area).

The rate constants vary linearly with acid concentration and with temperature.

The energy of activation for the reaction between alunite powder and sulfuric acid was 6 Kcal/mole.

The entropy of activation for the reaction was $-9.5 - -10.0$ e.u.

This is an acid catalyzed reaction and the rate determining-step appears to involve ionization as water diffused into alunite.

第 1 章 序 論

Alunite는 알루미늄과 칼륨을 함유하는 鉍物로서 그 化学式이 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ 으로 알려져 있다. ⁸⁾

이것은 오래전부터 칼륨 및 알루미늄의 원료로서 중요시 되어 왔다. Alunite는 여러나라에서 산출되고 있으나 韓國産이 品位가 높은 것으로 알려져 있다.

國內의 산지로는 全南 声山 鉍山, 玉埋山 鉍山, 加沙島 鉍山, 慶南 忠武 鉍山 등이 있고 기타 여러 지역에서도 少量씩 산출되고 있다. 韓國産 Alunite는 나트륨 成分이 적은 칼륨 明礬石이다.

Alunite는 칼륨비료 및 Alumina의 제조원료로 쓰이는데 水酸化 암모늄이나 無機酸에 의해 비교적 쉽게 有用成分이 抽出된다.

이에 관한 研究¹⁻⁶⁾도 많이 있으나 韓國産과 같이 칼륨成分이 많이 들어 있는 것은 일단 水酸化 암모늄으로 抽出하여 얻은 용액으로부터 칼륨-질소 複合肥料를 제조하고 잔사로부터 Alumina를 만드는 研究¹⁻¹⁶⁾가 많이 發表되었다.

Alunite는 結晶이므로 유용성분의 抽出을 위해서는 대개 다음의 두가지 方法이 採択되고 있다.

그 하나는 Alunite를 定溫下에서 煨燒하여 結晶水를 제거한 $KAl(SO_4)_2 \cdot Al_2O_3$ 로 만든 다음 抽出工程으로 들어가는 것이며 또 다른 方法은 加圧 溶(약 20~25 atm)에서 직접 抽出하는 것이다.

抽出工程을 생각할 때 前者는 常壓下에서 처리하므로 操作이 쉬우나 後者는 加壓操作이므로 반드시 回分式이어야 한다는 點이 短點이다.

文獻¹⁵⁾에 의하면 하소조건이 추출수율에 重要한 영향을 미친다는 것이 알려져 있고 또한 탈수시킨 것 보다 탈황이 될 수 있는 온도에서 탈수시키고 1~2%의 SO₃가 감소되도록 하소한 것이 추출수율이 좋다고 밝혀져 있다.

上記와 같은 공업화학적인 면도 중요하지만 하소과정 및 추출과정의 理論的인 면도 考察해 볼 必要性을 느끼게 되었다.

本 研究에서는 하소 Alunite [$KAl(SO_4)_2 \cdot Al_2O_3$]를 황산용액으로 추출하는 不均一反應의 速度論的인 규명을 하고자 計劃하고 不均一反應에 대한 反應速度式과 反應速度 定數의 결정, 反應速度에 미치는 온도, 용액의 농도, 시료의 중량에 대한 영향을 조사하고 활성화 파라미터를 구함으로서 이 反應의 特徵을 考察하였다.

不均一反應에 대한 報文은 均一反應 혹은 均相反應에 대한 것 보다는 드무나 金屬炭酸鹽의 酸에 의한 용해반응에 관한 速度論的인 研究¹⁷⁻²⁰⁾와 水和된 金屬珪酸鹽의 酸에 의한 용해반응에 관한 速度論的인 研究²¹⁻²⁶⁾등은 比較的 많이 있고, 금속의 산화 및 환원²⁴⁻²⁶⁾에 관한 것과 금속산화물 혹은, 水酸化物과 용액과의 反應도 더러 있으나 本 研究와 같이 天然鉍物의 粉末과 용액의 反應³⁰⁾은 매우 드물다.

이와 같은 不均一反應은 均一反應의 速度論的인 解釋方法으로 解決될 수 있는 경우는 매우 드물다.

一般的인 方法으로는 이 反應이 보이는 特徵을 觀察하고 고체반응물의 형상에 따라 설정한 모델에 의한 理論的 速度式에 의하여 實驗置를 解釋한다. 이와 같은 不均一反應의 取扱에 대해 아래에 記述한다.

不均一反應의 特徵을 分類하면 Table 1 과 같다.

Table 1. Classification of the feature of heterogeneous reactions

Types	Examples
(1) No changing external shape, dissolution type	Dissolution of metal plate
(2) No changing external shape, leaching type	Reduction of ferric oxide
(3) Changing external shape, dissolution type	Dissolution of particle of metal
(4) Changing external shape, tarnishing type	Electroplating

Table.1의 네 形式을 그림으로 보이면 Fig 1과 같다.

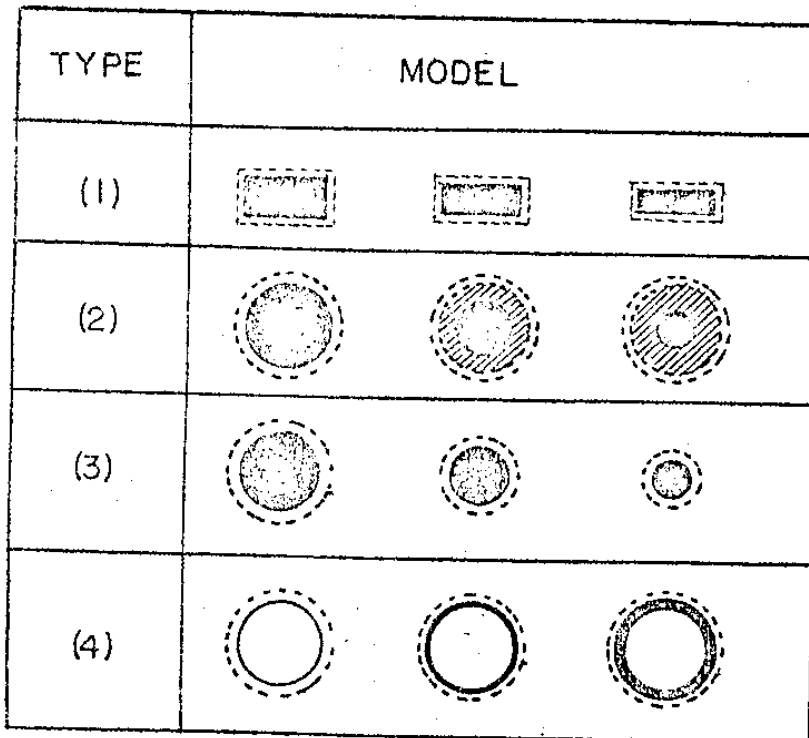


Fig 1. Figure of heterogeneous reaction models.

In type (1), (2), (3) ; Black part : reactant.
Dotted line: interface.
Oblique lined part : internal diffusion layer.

In type (4) Black part : tarnishing layer.
Dotted line: interface
White part: reactant

上記의 각 形式에 대한 不均一反應의 特徵과 速度論的 特徵 및 理論的 反應速度式의 유도에 관하여 記述하면 다음과 같다.

(1)形式 (1)인 용해형은 板狀 벤조酸이 물에 녹는 경우와 같이 용해하여도 그 外形은 變하지 않고 反應速度는 生成物의 量에 관계가 없는 것이 特徵이다. 이 경우에 대해 反應速度的인 特徵을 反應에 따르는 표면적의 變化에 주목하여 檢討하면 反應時間에 따라 變하기 표면적은 거의 變化하지 않는다.

그러므로 反應速度는 時間에 관계없이 一定할 것이다. 즉 變化率은 時間에 正比例한다. 이 경우 反應速度가 流体의 유속 또는 교반속도 등 兩相의 相對運動速度가 커질 때 流体가 高체표면으로 확산 하는 것, 즉 外部擴散 (external diffusion)이 律速段階이고 相對運動速度에 의해 變하지 않으면 高체표면에서 일어나는 化學反應이 律速段階인 것이 된다.

이 類型의 反應系에서는 生成物이 용액內로 移動하게 되므로 物質이동이 매우 빠른 蒸發이 하나의 모델이 될 수 있으나, 一般적으로 物質移動이 느려 物質移動過程이 律速段階인 경우가 많다. 이와 같은 경우의 모델은 固体가 液体에 용해하는 것을 들 수 있다. 固体의 溶解速度 또는 固体界面의 形狀이나 교반방법 등에 의해 달라지므로 速度式의 유도에 앞서 이에 대한 假定이 必要하다.

界面이 平面이고 충분히 교반되고 있는 경우를 생각하자. Noyes는 板狀의 벤조酸이나 鹽化납이 물에 녹을 때 溶解速度는 飽和溶液濃度 C_0 와 任意時間에서의 溶液內 濃度 C 와의 差에 比例한다고 생각하였고, Brunner는 그後 界面의 크기 S 에도 比例한다고 主張

했다. 즉, 표면적이 S인 표면으로부터 dt 시간에 용출하는 固体의 量 dw는 다음式으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dw}{dt} = k_s S (C_0 - C) \dots\dots\dots(1)$$

여기서 k_s 는 溶解速度定数이다. 式(1)은 固体의 무게의 變化를 測定하는 方法으로 實驗할 수 있는 式이다.

W.Nernst는 固体의 무게를 測定하는 대신 溶液의 濃度變化를 測定하여 反應速度를 決定하는 理論式을 發表하였다.

이 理論은 化學反應이 界面에서 急速히 일어나기 때문에 生成物이 界面近處에 쌓이고 이것이 溶液內로 擴散하는 것이 律速段階가 되는 것으로 생각하는 것이다.

α 인 두께의 확산층을 境界로 濃도차가 생긴다고 가정하고 式(1)을 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$\frac{dw}{dt} = DS \frac{C_0 - C}{\alpha} \dots\dots\dots(2)$$

여기서 D는 沈積層內로 反應物이 확산할 때의 擴散定数이다. 一定 부피(V)의 溶媒에 W인 量의 溶質이 녹았을 때의 溶質濃度 C는 W/V 이므로 $dw = Vdc$ 를 代入하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{V\alpha} (C_0 - C) \dots\dots\dots(3)$$

윗式은 Nernst 式으로 알려져 있다.

D와 α 가 反應期間中 一定하면 溶液內의 溶質의 濃度增加速度,

즉, 固体의 溶解速度는 다음과 같이 된다.

$$\frac{dc}{dt} = k (C_0 - C) \dots\dots\dots(4)$$

$$k = \frac{DS}{V\alpha} \dots\dots\dots(5)$$

式(4)를 積分하면 式(6)이 얻어진다.

$$l_n \frac{C_0}{C_0 - C} = kt \dots\dots\dots(6)$$

위의 式들은 均一反應에 있어서의 一次 反應速度式과 같다. (적분 형과 같다.) 固体의 표면적이 무게에 比例하는 경우, 固体의 溶解速度는 그 무게에 比例하고 溶解速度는 溶液内の 溶質濃度의 一次式으로 表示된다.

(2) 形式(2)인 抽出型은 酸化鐵이 還元될 때와 같이 反應이 進行되어도 그 外形과 겉보기 表面적 (外部表面積)은 變하지 않지만 실제로 流体反應物과 接觸하는 面積이 (内部表面積) 차차 작아진다.

따라서 細孔이 많아져서 固体의 比表面積이 차차 增加하게 된다. 이러한 反應에 있어서는 ㄱ) 外部擴散이 律速段階인 경우 ㄴ) 内部表面과 外部表面과의 사이의 擴散 즉, 内部擴散 (internal diffusion) 이 律速段階인 경우 ㄷ) 内部表面에서의 化學反應이 律速段階인 경우 등으로 区分할 수 있다.

ㄱ) 의 경우 겉보기 表面적 혹은 兩相의 相對運動速度가 크면 反應速度가 빨라질 것이고, ㄴ) 과 ㄷ) 에서는 反應速度가 兩相의 相對運動速度에는 關係가 없을 것이다. 反應 進行에 따라 反應速度의

變化를 추적할 때 각 時間에서의 速度가 그 時間에서의 内部表面積에만 比例할 때는 表面化學反應이 律速段階이고, 内部表面과 内部擴散層의 두께의 比에 比例하는 경우는 内部擴散이 律速段階가 된다.

形式(2)와 形式(3)은 다같이 反應이 進行함에 따라 界面 面積이 減少한다. 이 두形式의 速度論的인 特徵은 다르나, 모두 界面의 面積 變化를 考慮하여 速度式을 유도해야만 하며 여기서 두形式에 대한 速度式을 같이 取扱한다.

우선, 内部擴散이 律速段階인 것을 생각한다. 流体反應物の 濃度 C 가 一定하다고 가정하면 固體의 抽出速度式은 다음과 같이 유도된다. 반지름이 r_0 이고 부피가 v_0 인 球狀固體가 t 시간후 반지름이 α 만큼 감소한다고 하면 未反應固體의 부피는 $\frac{4}{3}\pi(r_0 - \alpha)^3$ 이 된다.

또, 變化率을 x 라 하면 未反應部의 부피는 $\frac{4}{3}\pi r_0^3(1-x)$ 가 된다. 따라서 다음의 관계가 成立한다.

$$\frac{4}{3}\pi(r_0 - \alpha)^3 = \frac{4}{3}\pi r_0^3(1-x) \dots \dots \dots (7)$$

$$= [1 - (1-x)^{1/3}] r_0 \dots \dots \dots (8)$$

이 관계와 $S = 4\pi(r_0 - \alpha)^2$ 을 生成物의 부피의 增加率을 나타낸 다음 速度式에 代入하면 變化率의 함수로서 나타낸 다음 速度式이 얻어진다.

$$v_0 \frac{dx}{dt} = \frac{DSC}{\alpha} \dots \dots \dots (9)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3DC(1-x)}{r_0^2 [1-(1-x)^{1/3}]^3} \dots\dots\dots (10)$$

式(10)으로부터 反應速度는 粒子의 반지름의 자승에 反比例하고 反應이 進行됨에 따라 複雜한 速度變化가 나타난다. 이 式을 積分하면 다음의 式(11)이 얻어진다.

$$[1-(1-x)^{1/3}]^2 = \frac{2DC}{r_0} t \dots\dots\dots (11)$$

즉, $[1-(1-x)^{1/3}]^2$ 을 t 에 대해서 圖示하면 原点을 지나는 직선이 얻어지고 그 기울기는 流体反應物의 濃度에 比例하고 固体反應物의 반지름의 자승에 反比例한다. 式(11)은 Jander의 식으로 알려져 있다.

Jander는 炭酸바륨과 無水珪酸으로부터 珪酸바륨을 生成하는 反應(900℃)에서 위의 式이 成立됨을 確認하였다. 이밖에도 酸化마그네슘과 二酸化 티탄으로부터 티탄酸 마그네슘의 生成, 酸化칼슘과 無水珪酸으로부터 珪酸칼슘의 生成反應 等 固体反應의 反應速度도 이 式으로 表現된다.

(3) 다음은 形式(2)에 있어서 固体表面上의 反應이 律速인 경우와 形式(3)에서 外部擴散이 律速인 경우의 反應速度式을 생각한다. 表面積이 S_0 이고, 무게가 W_0 인 球狀固体가 反應物일 때, 表面反應이 律速인 反應速度

$$dw/dt \text{ 는 } - \frac{dw}{dt} = k_0 S C \dots\dots\dots (12)$$

여기에서 w 는 反應時間 t 에서 粒子의 무게이고 S 는 시간 t 에

서의 粒子的 表面積이며, k_0 는 速度定數이다.

지금 固體의 比重을 ρ_s , 粒子的 반지름을 r 이라 하면 粒子 한 개의 表面積 S 와 부피 V 및 무게 W 는 각각 $S = 4\pi r^2$, $v = 4\pi r^3/3$, $W = 4\pi r^3 \cdot \rho_s/3$ 이다. 그러므로 表面積과 무게 사이에는,

$$S = (36\pi)^{1/3} (W/\rho_s)^{2/3} \dots\dots\dots(13)$$

의 關係가 成立한다.

式(13)을 式(12)에 代入하면 한개의 粒子에 대한 反應速度式은 다음과 같이 된다.

$$-\frac{dw}{dt} = (36\pi)^{1/3} \frac{k_0 C}{\rho_s^{2/3}} w^{2/3} \dots\dots\dots(14)$$

粒子的 半徑이 같은 n 개의 粒子的 全무게를 W_0 라고 하면,

$$n = W_0/w_0 (= 3 W_0 / 4\pi r_0^3 \rho_s) \dots\dots\dots(15)$$

가 되고,

式 (15)를 式 (14)에 代入하면, 半徑이 r_0 인 球狀粒子群 $W_0 g$ 에 대한 速度式이 얻어진다.

$$-\frac{dw}{dt} = 3 k_0 \frac{W_0^{1/3} \cdot C}{r_0 \rho_s} \cdot W^{2/3} \dots\dots\dots(16)$$

여기서,

$$k = 3 k_0 \cdot \frac{W_0^{1/3} C}{r_0 \rho_s} \dots\dots\dots(17)$$

라고 놓으면,

$$-\frac{dw}{dt} = k W^{2/3} \dots \dots \dots (18)$$

이 된다.

이 식은 反應速度가 固体反應物의 무게의 2/3 승에 比例하고 比例定數는 反應物 무게의 1/3 승에 比例하며, 粒子의 반지름에 反比例함을 의미한다. 式(18)을 적분하고 $t = 0$ 일 때, $W = W_0$ 를 代入하면,

$$W_0^{1/3} - W^{1/3} = \frac{1}{3} k t \dots \dots \dots (19)$$

을 얻는다.

變化率 (x) 를 써서 $W = W_0 (1 - x)$ 를 代入하면,

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{k}{3} W_0^{-1/3} t = \frac{k_0 C}{r_0 \rho_s} t \dots \dots \dots (20)$$

이 된다.

이 식은 内部擴散이 律速인 式(11) 과 類似하나 時間 및 濃度 의 존차수가 다르다.

또 反應한 固体反應物의 무게 $\Delta W = W_0 - W$ 와 流体 反應物의 變化量 (몰분율, n) 과의 사이에는 일정한 量論的인 關係가 成立된다.

예를 들면 $vn = \Delta W$ 로 表示되는 경우 式(18) 은,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k}{a} (W_0 - vn)^{2/3} \dots \dots \dots (21)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k}{a} W_0^{2/3} (1 - v'n)^{2/3} \dots \dots \dots (22)$$

여기서 $v' = v/W_0$ 이다. 위의 式을 積分하면,

$$1 - (1 - v'n)^{1/3} = \frac{k}{3} W_0^{-1/3} t \dots\dots\dots (23)$$

이 된다.

酸化第 2 鉄의 수소에 의한 환원 반응속도는 式 (20) 에 잘 맞는다. 이 뜻은 反應이 抽出型이며 内部表面反應이 律速段階라는 것을 의미한다.

(4) 形式(3)인 溶解型의 速度式 유도는 形式(2)에서 論議하였으므로 중복을 피해 不均一反應의 特徵과 反應速度論的인 特徵만을 여기서 論議한다. 이 形式(3)은 球狀固体反應物이 液体에 녹아서 차차 작아지는 경우로서 固体의 반지름이 反應이 進行됨에 따라 減少하게 된다. 이 形式의 速度論的 特徵을 생각하면 外部擴散이 律速일 때 粒子가 작을수록 反應速度가 빨라질 것이며, 兩相의 相對運動速度가 클수록 反應速度가 빨라질 것이다. 또, 表面化學反應이 律速인 경우의 反應速度는 表面積에만 比例할 것이다.

(5) 形式 (4)인 造膜型은 反應이 進行되어도 界面面積은 거의 變하지 않고, 界面에 치밀한 피막이 생기는 경우로서 電氣鍍金 혹은, 金屬의 酸化保護膜 生成反應이 代表的인 例이다.

造膜型에서 外部擴散이 律速段階인 경우, 粒子의 반지름이 작을수록, 그리고 相對運動速度가 클수록 反應速度가 빠르다. 또한, 生成物 속으로의 擴散이 律速段階인 경우의 反應速度는 반지름이 작을수록 빠르나 相對運動速度와는 관계가 없고 生成物의 量이 增加할수록 느려진다.

造膜反應의 生成물은 一般的으로 치밀한 固体이기 때문에 生成物 속으로 流体反應物이 擴散되는 것이 律速段階일 경우가 많다.

이러한 이유로 반응은 定量的으로 進行되지 않고 一定한 값으로 收斂되는 特徵을 가진다.

造膜反應의 速度式을 유도함에 있어 界面의 넓이가 反應期間中 一定 하도록 平板과 같은 形상의 固体反應物을 썼다고 가정하고 이것이 流体와 反應하는 것으로 생각하자. 流体反應物의 濃度를 C 라 하고 表面積이 S 인 固体表面에 W 인 量의 沈積物이 生成되는 경우 沈積物의 生成速度 dw/dt 는 流体反應物의 濃度에 比例하고 沈積層의 두께 α 에 反比例한다. 이것은 다음式 (24) 로 나타내어진다.

$$\frac{dw}{dt} = \frac{DC}{\alpha} \dots\dots\dots (24)$$

沈積層의 밀도를 d_s 라면 무게는 $W = \alpha d_s S$ 이다. 式 (24) 를 다음과 같이 고쳐 쓰면,

$$\frac{dw}{dt} = \frac{D d_s S C}{W} \dots\dots\dots (25)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{k C}{W} \dots\dots\dots (26)$$

$$k = D d_s S \dots\dots\dots (27)$$

이 되고,

固体의 表面積은 反應物의 무게에 比例하므로 이 경우의 反應速度는 固体反應物의 量에 比例하고 生成物의 量에 反比例하는 것이 된다. 流体反應物의 濃度가 一定하다면 式 (26) 을 적분하여,

$$W^2 = \frac{1}{2} k C t + \text{const} \dots\dots\dots (28)$$

을 얻는다.

式(28)은 拋物線 法則 (parabolic law)이라고 불리울 때가 있으나 一般的으로 $t = 0$ 일 때 $W_0^2 = k''$ 라 놓고 $\frac{1}{2} k C = k'$ 로 나타낸 다음의 式(29)를 拋物線 法則이라고 한다.

$$W^2 = k' t + k'' \dots\dots\dots (29)$$

流体反應物의 濃度가 反應이 進行됨에 따라 減少하는 경우는, $dw = -a dc$ (a 는 兩者의 量論的 關係를 나타내는 定數)인 關係를 써서,

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kc C}{C_0 - C} \dots\dots\dots (30)$$

로 나타내진다.

여기서 C_0 는 $t = 0$ 에 있어서 流体反應物 濃度이고 kc 는 反應速度 定數이다.

式(30)을 積分하면,

$$\frac{C}{C_0} + l_n \frac{C_0}{C} = \frac{kc}{C_0} t + 1 \dots\dots\dots (31)$$

을 얻는다.

이 式을 써서 反應速度式의 檢證을 할 수 있으나 濃度가 一定한 경우의 結果를 解釋해 볼 必要가 있다.

以上과 같이 네形式에 대해 記述하였으나 이외에도 吸着反應, 侵蝕反應, 自体触媒的反應³¹⁾ 등이 있으며, 理論的 速度式으로 Langmuir의 吸着等溫式, Wicke의 吸着速度式,³²⁾ 立方法則³³⁾ (cubic law), 逆對數法則 (reciprocal logarithmic law), 對數法則 (logarithmic law), 直線法則 등이 있다.

第 2 章 實 驗

2-1-1. 試料의 採取 및 煨燒

本 實驗에 使用한 Alunite는 全南 海南郡 声山 鉞山産이다. 天然 Alunite [$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$]는 분홍색의 광석으로서 유백색인 납석과 섞여 있다.

本 實驗에서는 분쇄를 용이하게 하기 위하여 일단 D.T.A. 分析에 앞서 얻어진 탈수온도 580 °C보다 약간 높은 온도인 600 °C에서 1시간 하소하였고 분쇄과정에서 철분이 섞여 들어가는 것을 막기 위하여 자갈로 만들어진 Ball Mill에 넣어 -100 mesh ~ + 150 mesh의 Alunite Powder를 얻었다.

2-1-2. 試料의 眞比重과 比表面積

比表面積을 측정하려면 진비중을 알아야 하므로 우선 소성 Alunite의 진비중을 측정³⁴⁾하였다. 本 實驗에서는 Pycnometer와 Toluene을 사용하여 다음式으로 진비중 G_s 를 계산하였다.

$$G_s = \frac{(W-P) \rho_t}{(W-P) - (W_2 - W_1)} \dots\dots\dots (32)$$

여기서 G_s ... 진비중, W ... Pycnometer와 시료의 무게, P = Pycnometer만의 무게, W_1 ... Toluene을 채운 Pycnometer의 무게, W_2 ... Pycnometer와 시료 및 Toluene의 무게, ρ_t ... Toluene의 20 °C에서의 밀도이다.

이때 증류수 대신 Toluene 을 사용한 것은 Alunite 가 물과 反應을 일으키므로 Alunite 와 反應을 하지 않는 것을 택하기 위해서 이며 또한 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 계의 물질은 芳香族 물질을 선택 吸着하기 때문이다.

그리고 분말에 液이 完全히 침투할 때까지 10시간 이상 진공 메시케이더 내에 방치하여 공기 및 습기를 完全히 除去하였다. 여기에 측정한 결과는 진비중이 2.6918 이었다.

文献³⁵⁾에 의하면 Alunite 의 비중이 2.65 이다. 대개의 경우 진비중 測定은 -100 mesh 의 것을 쓰므로 상기 실험치는 신빙성 있는 값으로 생각된다.

比表面積의 측정은 空氣透過法中 Blaine 法³⁶⁾을 使用하였다. 空氣透過法은 분말 充填層을 透過하는 流體의 透過性을 測定하는 方法이며 이 方法은 操作이 간편한 편이고 빠른 測定이 可能하므로 널리 이용된다. 粉體充填系의 空隙率은 粉體粒度에 關係되므로 充填系를 통과하는 空氣의 流速을 測定하면 粉體의 比表面積 S_w 를 구할 수 있다.

$$S_w = \frac{14}{\rho(1-\epsilon)} \sqrt{\frac{\epsilon^3 A \cdot t \Delta P}{\eta \cdot L \cdot Q}} \dots \dots \dots (33)$$

여기서 S_w ...분체의 비표면적 (cm^2/g), ρ ...분체의 밀도 (g/cm^3), ϵ ...시료층의 空隙率, A ...시료층의 단면적 (cm^2), t ... Q ml의 공기가 透過하는 時間 (sec), ΔP ...시료층 양단의 압력차 (g/cm^2), η ...공기의 점성계수 ($g/cm \cdot sec$), L ...시료층의 두께 (cm), Q ...시료층을 透過한 공기량 (ml)이다.

ϵ 는 실험條件의 選擇方法에 따라 定數로 되며 透過時間 t 를 測定하여 S_w 를 계산한다.

Blaine 法에서는 式(33)의 Q 와 ΔP 를 一定하다고 보고, t 를 測定하여 S_w 를 구한다. 空隙率은 다음式 (34) 로 계산한다.

$$W = \rho V (1 - \epsilon) \dots\dots\dots (34)$$

여기서, W = 秤量한 시료의 무게, ρ = 시료의 비중, V ... 시료층이 차지하는 부피, 시료를 Fig.2 에서 보는 Blaine gauge 에 장진하고 시료층의 하부에 직결한 Manometer 의 액을 A 點까지 빨아 올리고 콕크를 달아 액면의 B 點에서 C 點까지 강하하는데 걸리는 時間을 測定하여 式(34)에 의해 계산한다.

$$S_w = S_0 \cdot \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \sqrt{\frac{t}{t_0}} \cdot \frac{1 - \epsilon_0 \cdot \sqrt{\epsilon_0}}{\sqrt{\epsilon_0} \cdot (1 - \epsilon_0)} \dots\dots (35)$$

여기서, S_0 ... 표준시료의 比表面積 (cm^2/g), 이것은 既知의 Portland Cement 를 사용한다. t_0 ... 표준시료를 충진하였을 때, Manometer 의 液面이 B에서 C까지 降下하는데 소요된 時間, ϵ_0 ... 표준시료의 空隙率 (portland cement이면 0.500), ρ_0 ... 표준시료의 비중 (portland cement, 3.15)이다.

이 실험에서 測定한 比表面積은 $0.49 \sim 0.51 m^2/g$ 이었다.

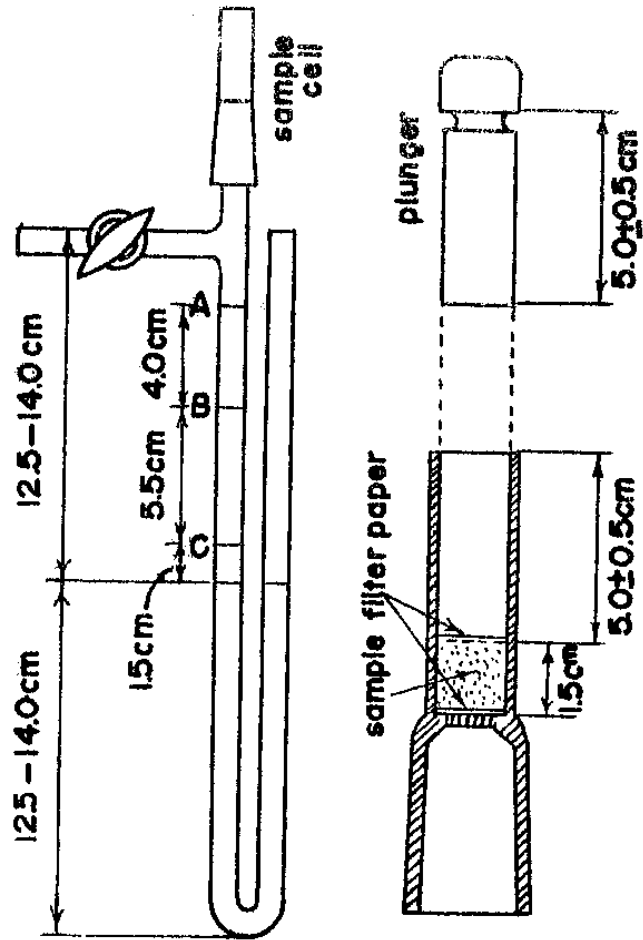


Fig. 2. Blaine gauge.

2-1-3. 試料의 分析

(1) X線廻折

X線 회절 장치는 Shimadzu model No. Type VD-1이며, $\text{CuK}\alpha$ X線廻折 圖는 Fig. 3와 같다.

이 결과는 A.S.T.M. Card에 의해 調査한 結果 이 試料은 Al-unite인 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_2 \cdot 4Al(OH)_3$ 와 Quartz의 피크가 確認되었다.

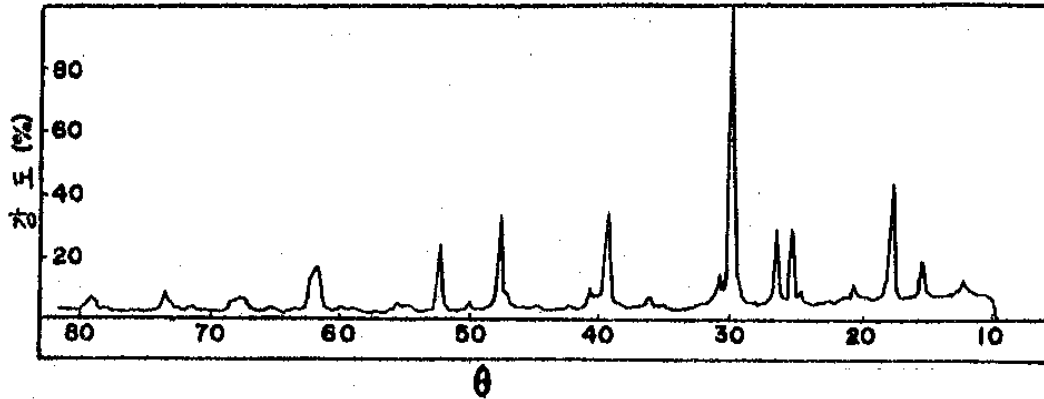


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sample alunite.

(2) D.T.A. 分析

使用한 D.T.A. 装置은 Dupont model 900으로 昇温率은 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 一定하게 하고 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하며 調査하였다. 그 結果는 Fig.4와 같다.

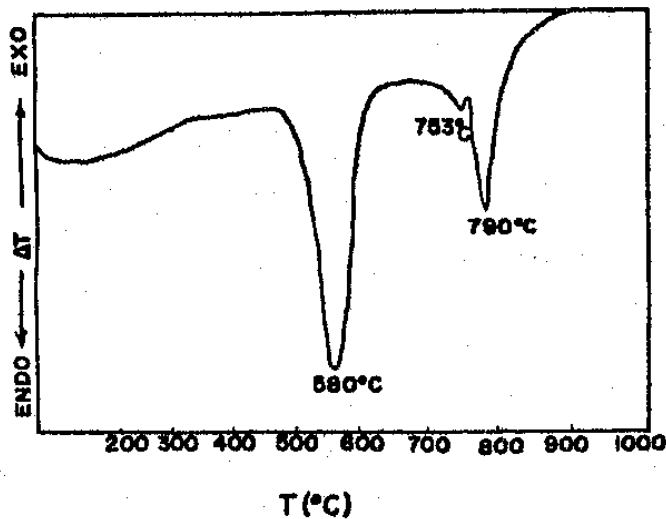


Fig. 4. D. T. A. curve for the sample alunite.

(3) 化学分析

化学分析은 湿式重量法에 의하였으며 칼륨成分만은 Tetrapenyl borate 法을 利用하였다. 그 結果는 Table. 2와 같다.

Table 2. Chemical analysis of alunite

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na
Wt. %	34.41	33.47	27.81	3.8	2.5

2-2. 实验装置 및 实验方法

实验装置는 Fig. 5에 보여지는 바와 같이 反应期는 2중 벽의 원통형 유리 그릇으로 내벽과 외벽사이의 물 순환장치로 一定 温度의 물을 순환시켜서 반응기의 온도를 一定하게 固定 ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$) 했으며 이 反应기를 Synchronous motor로 된 자석교반기 위에 설치하여 교반속도는 300 rpm으로 고정시켰다.

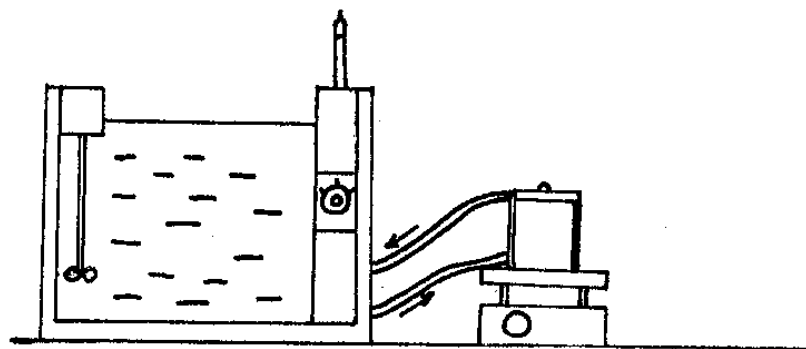


Fig.5 Reactor

먼저 반응기에 유입할 황산용액은 반응기內的 온도와 一定하게 유지시키기 위하여 항온조內的 유리병에 담아 一定 溫度로 고정시켰다. 그리고 本 實驗에 使用한 Alunite Powder는 건조기內에서 (100℃) 2시간 이상 건조시킨 후 데시케이터에 넣어 흡습에 의한 무게 變化를 막았으며 이를 使用할 때마다 꺼내어 $10^{-4}g$ 까지 正確히 잴수 있는 Balance를 使用하여 무게를 재었다. (W_0g)

그리고 여과시에 使用된 정량용 여과지 (No. 5B) 역시 100℃에서 30分 건조시킨 후 데시케이터에 넣어 30分 방치 하였다가 흡습에 의한 중량변화를 최대한으로 막기 위하여 可能限한 빨리 무게를 재었다.

이 때에도 역시 $10^{-4}g$ 까지 잴수 있는 Balance를 사용하였다. 이러한 試料 및 여과지의 준비가 끝난 후 반응기에, 준비된 황산용액 20 ml를 넣고 試料를 넣어 反應을 개시한다.

그리고 反應이 끝난 후에는 즉시 비이커에 옮겨 담아 反應을 중지시킬 目的으로 과량의 증류수를 혼입하여 즉시 Aspirator를 使用한 여과장치에 옮겨 담아 反應物을 여과한다.

여과가 끝난 후에는 이를 건조기 (100℃)에 넣어 1시간 30분 동안 건조시키고 이를 다시 데시케이터에 넣어 30분간 방치한 후에 평량하여 잔류물의 무게 ($Wt g$)을 구한다.

그리고 ion化되어 나간 成分中 Aluminum ion을 칩전시켜 평량하여 위에서 구한 잔류물의 무게가 精確인하였다.

그리고 濃度變化 (황산용액의) 와 시료의 重量變化에 따르는 反應의 비교, 考察을 위하여 황산용액은 4N, 8N, 試料는 3.5 g, 4 g에 대한 實驗을 하였는데 實驗方法은 上記한 바와 마찬가지로 行하였다.

第 3 章 實 驗 結 果

Alunite powder 3 g 과 6N-H₂SO₄ 20ml 와의 시간별 온도별 반응결과를 Table. 3 와 Fig.6 에 나타내었다.

그리고 시료의 중량을 변화시킨 결과를 Fig.7 에 나타내었다.

또한 시료의 중량을 일정하게 (3 g) 하고 황산용액의 농도를 변화시킨 결과를 Fig.8 에 나타내었다.

Temp. (°C)	Time (min)	W	Wt	ln W	ln W ₀ /Wt
20	3	0.083	2.917	-2.489	0.028
	6	0.141	2.857	-1.945	0.049
	9	0.189	2.811	-1.666	0.065
	12	0.227	2.773	-1.483	0.079
	15	0.257	2.743	-1.359	0.089
	18	0.282	2.718	-1.266	0.099
	21	0.312	2.688	-1.165	0.110
30	3	0.131	2.869	-2.033	0.045
	6	0.195	2.805	-1.635	0.067
	9	0.248	2.752	-1.394	0.086
	12	0.290	2.710	-1.238	0.102
	15	0.321	2.679	-1.136	0.113
	18	0.347	2.653	-1.058	0.123
	21	0.372	2.628	-0.989	0.132
40	3	0.192	2.808	-1.650	0.066
	6	0.279	2.721	-1.277	0.098
	9	0.335	2.665	-1.095	0.118
	12	0.396	2.604	-0.926	0.142
	15	0.441	2.559	-0.819	0.159
	18	0.483	2.517	-0.728	0.176
	21	0.516	2.484	0.662	0.189

Table. 3 Some Valuse of reaction between alunite powder and sulfuric acid.

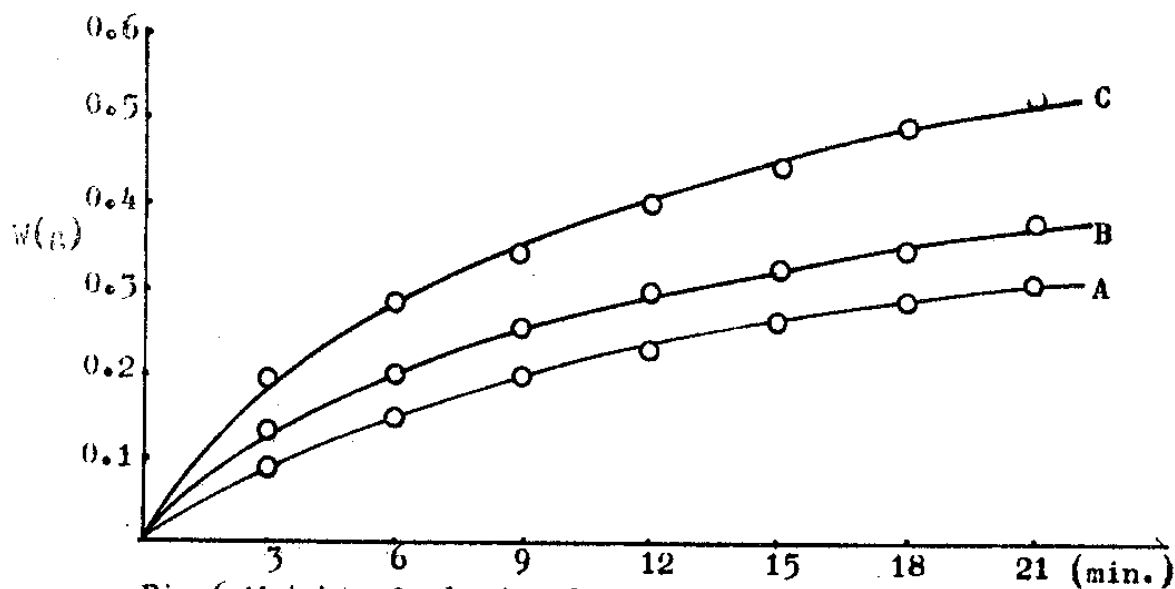


Fig.6 Weight of alunitic leached Vs. Time for reaction between 3g alunitic powder and 20ml 6N-H₂SO₄ at various temperatures.
 A: 20°C, B: 30°C, C: 40°C

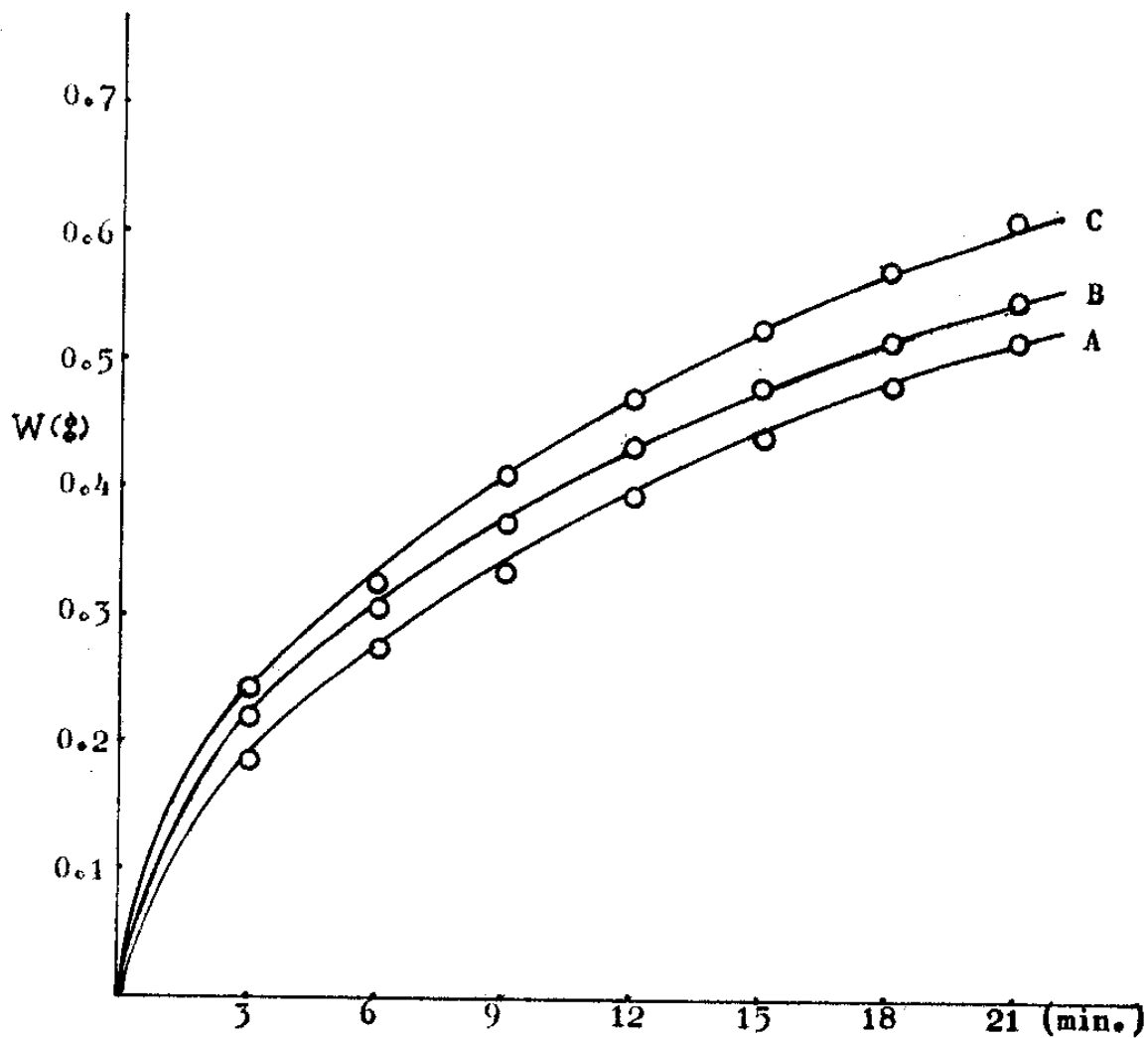


Fig.7 Weight of alunitic leached Vs. Time for reaction between alunitic and 20ml 6N- H_2SO_4 at various weight of alunitic powder, at 40°C.
A; 3g, B; 3.5g, C; 4g.

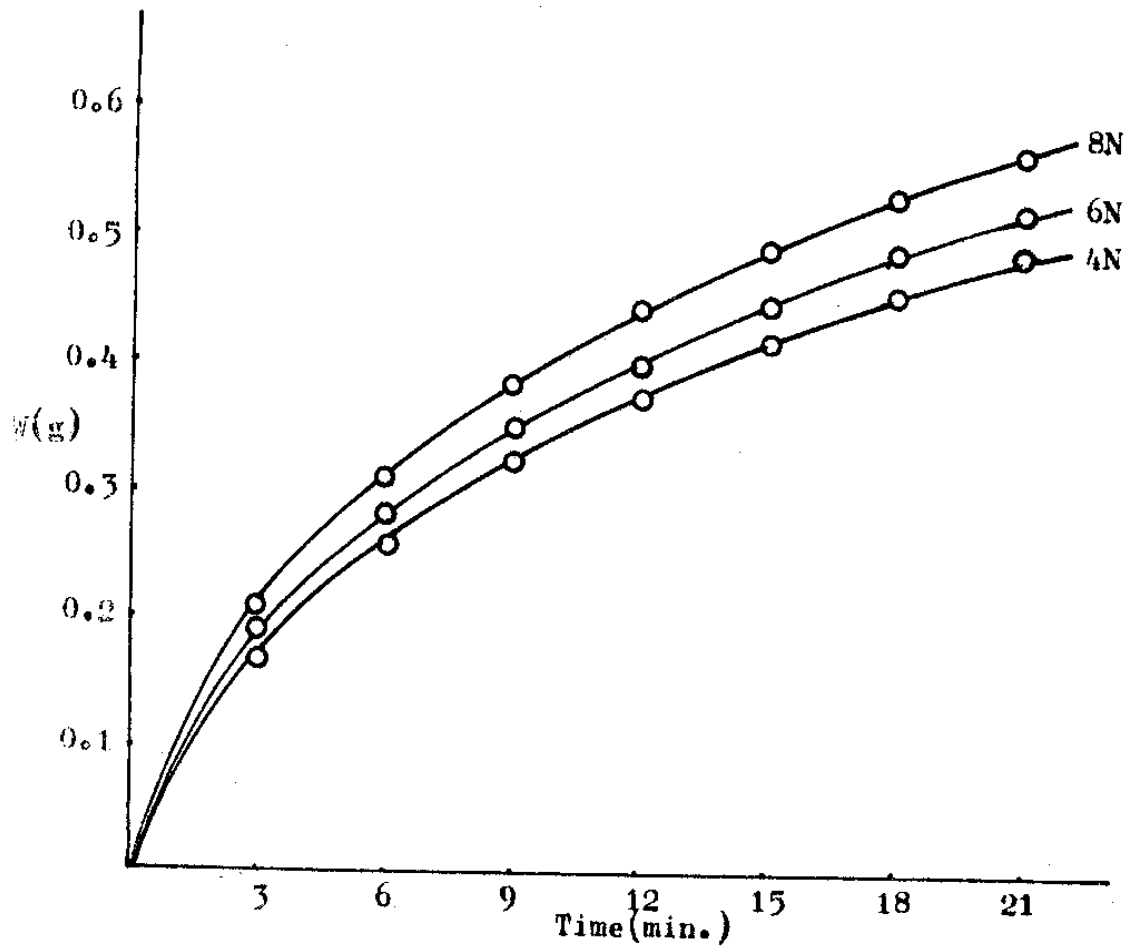


Fig.8 Weight of alunite leached Vs. Time for reaction between 3g alunite and 20ml 6N- H_2SO_4 at various concentration of sulfuric acid, at $40^\circ C$.

第 4 章 考 察

이 反應에 대한 結果로부터 反應速度式과 反應速度定數를 결정하고 활성화 參數를 구함으로서 反應次數 및 그 機構를 考察해 보고자 한다.

4-1 反應速度式과 反應速度定數

以上과 같은 實驗結果를 反應速度論的인 特徵을 考慮하여 不均一反應의 여러 모델에 맞추어 보았으나 Data와 잘 一致되지 않았다.

따라서 다음과 같은 方法으로 速度式을 유도하고 反應速度定數를 구하였다.

즉, 처음 反應物의 무게를 W_0 , t 時間이 經過한 후 殘留物의 무게를 W_t 라 하면 t 시간동안 액상반응물로 溶解 이동한 무게는 W 가 된다.

이로부터 Semi-log graph에서 $\ln w$ 對 t 의 도사가 직선으로 얻어짐을 확인한 것이다.

즉, $\frac{dw}{dt} = k w t$ 임을 확인한 것이다.

이것의 도사는 Fig. 9과 같다.

그러므로 이 反應은 무게에 대해 1차임을 알 수 있다.

또한 위의 式을 Conversion x ($= \frac{W_0 - W_t}{W_0}$)를 사용하여 다시 쓰면,

$$W_0 \cdot \frac{dx}{dt} = W_0 \cdot k (1-x) \dots\dots\dots (36)$$

이로부터

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \dots\dots\dots (37)$$

이를 적분하면

$$-\ln(1-x) = Kt \dots\dots\dots (38)$$

$x = 1 - \frac{Wt}{W_0}$ 이므로 정리하면,

$$-\ln\left(\frac{Wt}{W_0}\right) = Kt \dots\dots\dots (39)$$

이것은

$$\ln\left(\frac{W_0}{Wt}\right) = Kt \dots\dots\dots (40)$$

이것의 도시는 Fig.10 와 같다.

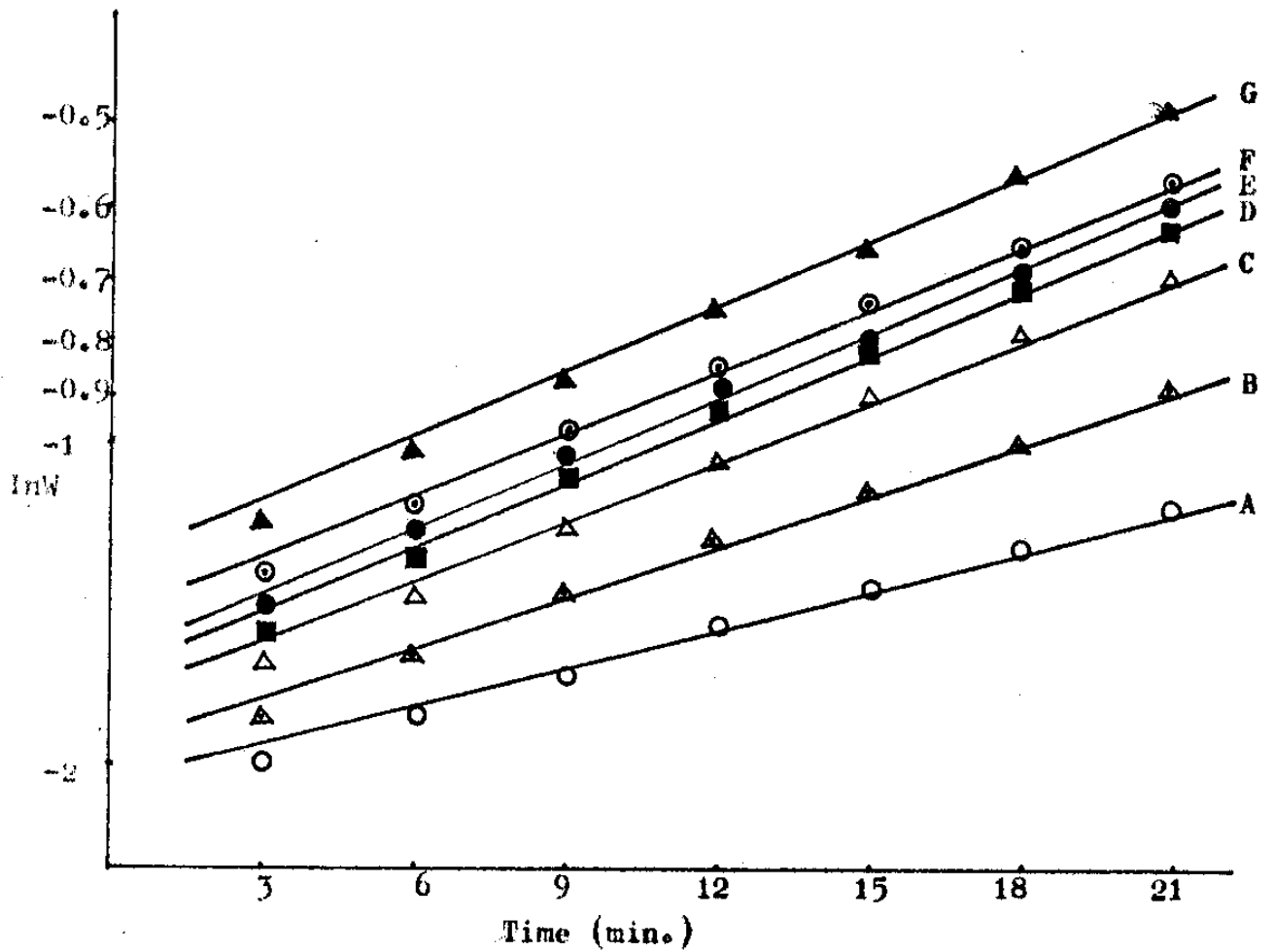


Fig.9 lnW Vs. Time for reactions between alunite and 20ml Sulfuric acid. Various temperature($^{\circ}$ C), acid concentration(N) and weight of alunite powder(g).
 A(20,6,3), B(30,6,3), D(40,6,3).
 C(40,4,3), E(40,8,3),
 F(40,6,3.5), G(40,6,4).

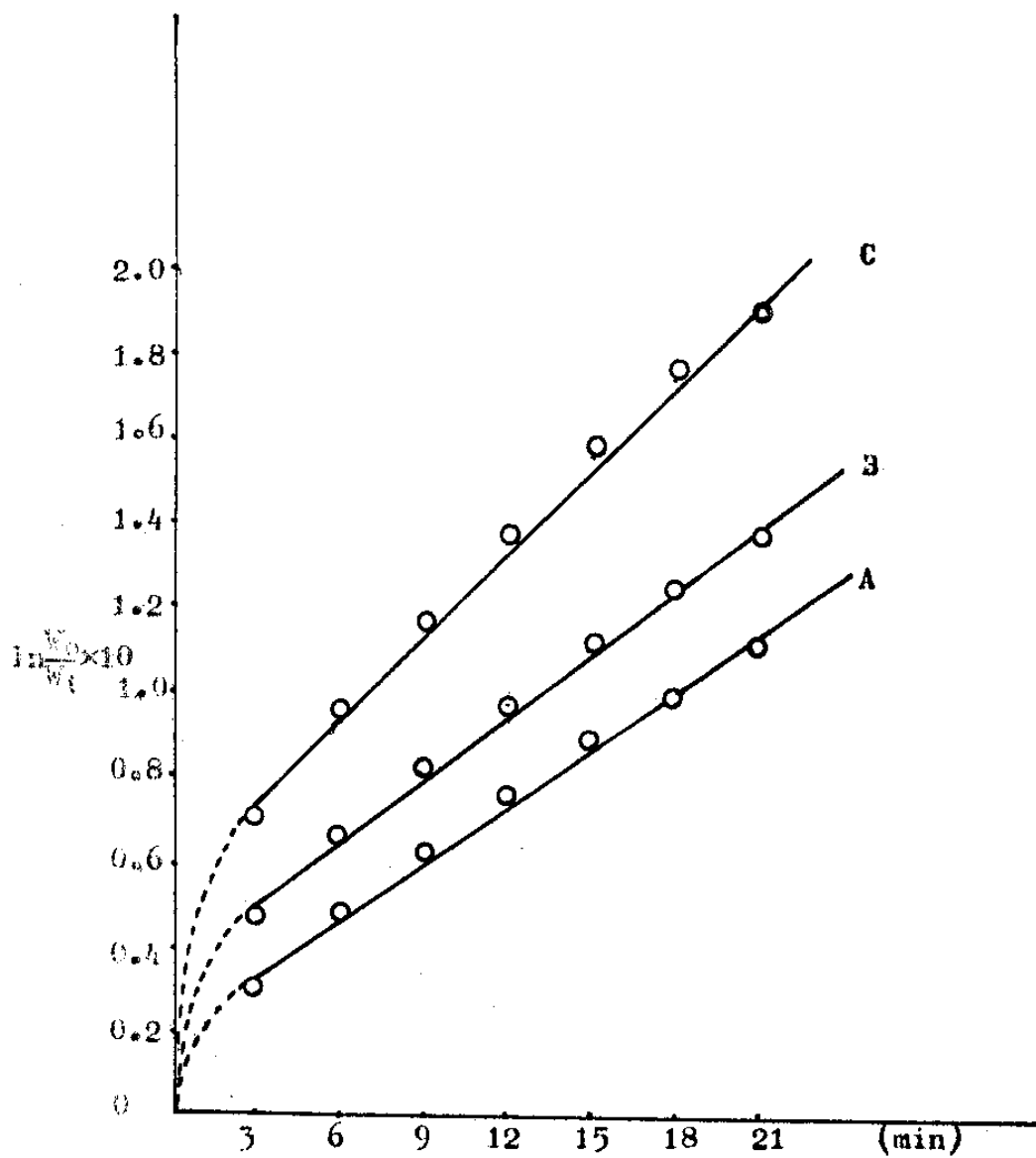


Fig.10 For reaction between 3g alunite and 20ml 6N-H₂SO₄ at various temperatures. A; 20°C, B; 30°C, C; 40°C

이러한 방법으로 얻어진 속도식이 固体反應物의 중량변화, 액상반응물인 酸의 농도변화에 의하여 변화하는가의 여부를 알아보기 위하여 실험한 결과는 Fig.7, Fig.8에 도시하였고 그로부터 $\ln W$ vs. time의 도시는 Fig.9에 도시하였다. 그 결과는 다같이 1차로 反應이 進行됨을 確認하였다.

以上과 같은 結果로서 固体反應物의 중량변화나 액상반응물인 酸의 濃度變化에 關係없이 Alunite Powder의 황산에 의한 抽出은 1次 速度論에 支配된다. 그리고 固体反應物의 表面積과의 關係를 알아 보기 위하여 다음과 같이 무게와 表面積과의 關係를 쓰면,

구의 표면적 $S = \pi \left(\sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} \times \sqrt[3]{V} \right)^2$ 로 나타낼 수 있고 $V = \frac{W}{\rho}$ 이므로 $S = (36\pi)^{1/3} \cdot \left(\frac{W}{\rho}\right)^{2/3} = \bar{A} W^{2/3}$ ($\bar{A} = (36\pi)^{1/3} \cdot \rho^{-2/3}$)

따라서

$$-\frac{dw}{dt} = k_w W_t = k_w \left(\frac{S}{\bar{A}}\right)^{3/2} = k_a S^{3/2} \dots\dots\dots (41)$$

여기서 $k_a = k_w \bar{A}^{-3/2}$ 의 關係가 얻어진다.

또한 $-\frac{dw}{dt} = k_w W_t$ 로부터 이 式을 積分하여

$$\ln \frac{W_0}{W_t} = k_w t \dots\dots\dots (42)$$

$$k_w = \text{Grad.} \left(\ln \frac{W_0}{W_t} \text{ Vs. } t \text{ Plots} \right) \text{min}^{-1} \dots (43)$$

이로서 k_w (중량에 대한 속도정수)는 $\ln \frac{W_0}{W_t}$ 와 t 의 Plot에서의 기울기를 구함으로써 얻어질 수 있으며 $k_a = k_w \bar{A}^{-3/2}$ 의 關係로부터

$$k_a = \text{Grad. } \bar{A}^{-3/2} \dots \dots \dots (44)$$

다시, $\bar{A} = S \cdot W^{-2/3}$ 으로부터 $\bar{A}_0 \cdot S_0 \cdot W_0^{-2/3} \cdot \bar{A}_0^{-3/2} = S_0^{-3/2} \cdot W_0^{-1}$ 위의 관계식을 式(44)에 代入하면,

$$k_a = \frac{\text{Grad.}}{W_0 S_0^{3/2}} g^{-1} (m^3/g)^{3/2} \text{ min}^{-1} \dots \dots \dots (45)$$

따라서 k_a 의 값은 $\ln \frac{W_0}{W_t}$ 와 t 의 도시에서의 기울기를 구함으로써 결정될 수 있다.

이러한 방법으로 얻어진 k_w 와 k_a 의 값은 Table.4, Tale.5와 같다.

특히 황산의 濃度變化에 의한 k_a 의 값을 濃度에 대해 도시한 결과 一般산촉매 반응의 特徵을 나타내는 직선적인 增加를 보였다. 그의 도시는 Fig.11와 같다.

결과적으로 황산용액에 의한 Alunite Powdr의 반응은 Alunite가 陽性子和 (Protonization)하고난 다음 中性인 물分子와의 反應이 律速段階로 反應이 進行되는 것으로 說明할 수 있다.

Alunite $\xrightarrow{\text{fast}}$ 陽性子和 Alunite $\xrightarrow{\text{slow}}$ Ionization of Alunite로서 나타내어 진다.

Table.4 Specific rate of reaction with sulfuric acid (6N)

Temp(°C)	20 °C	30 °C	40 °C
k_w (min ⁻¹)	4.28×10^{-3}	4.80×10^{-3}	6.55×10^{-3}

Table.5 Specific rate of reaction with various concentration of Sulfuric acid. $g^{-1} (m^2 / g)^{1.5} min^{-1}$, k_a

4 N	6 N	8 N
5.75×10^{-3}	6.40×10^{-3}	6.80×10^{-3}

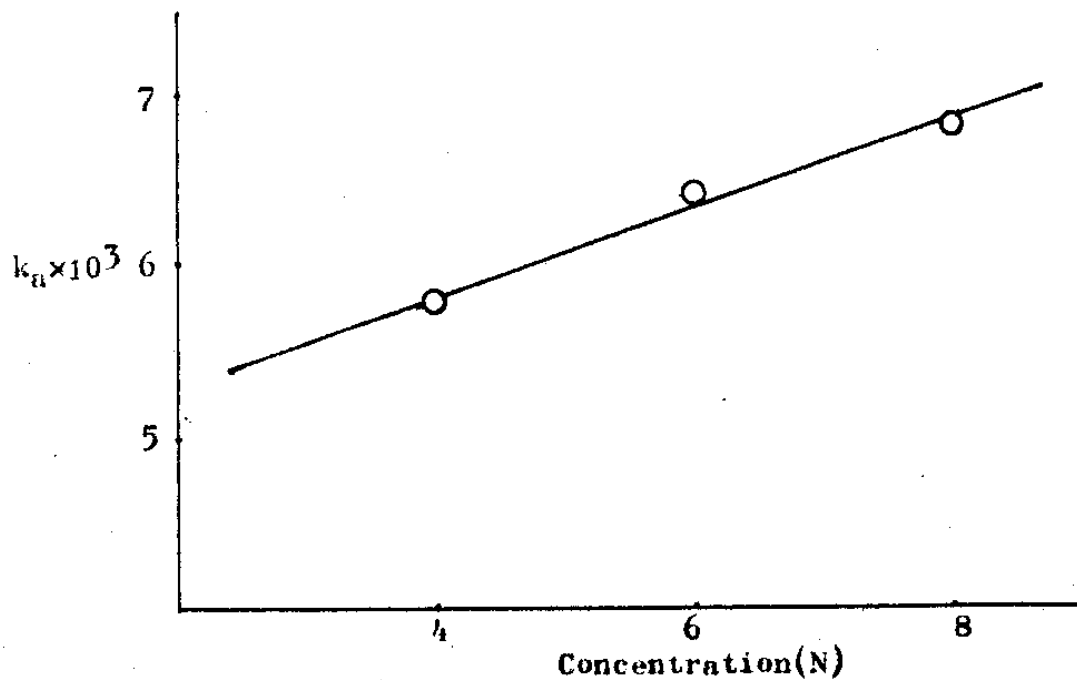


Fig.11 Acid concentration Vs. k_a for reactions between 3g alunite powder and various concentrations of sulfuric acid.

4-2. 活性化 파라미터

4-1에서 얻은 反應速度定數의 對數와 反應溫度의 逆數와의 관계를 Alunite 분말과 황산의 反應에 대하여 나타낸 것이 Fig. 12이다. 여기서 직선이 얻어졌으며 이 직선의 기울기로부터 活性化 에너지를 Arrhenius 式으로 계산하였다.

그리고 式 (46)³⁷⁾에 의해서 活性化 엔트로피를 구하였다.

$$k_{act.} = e \frac{kT}{h} e^{-E_{act}/RT} e^{\Delta S. \ddagger / R} \dots\dots\dots (46)$$

여기서 계산된 Activation energy 는 6 Kcal/mole이며, 活性化 엔트로피는 -9.50 ~ -10.0 cal/mole.°k이다.

이것은 Alunite와 물과의 반응에서 얻어진 活性化 에너지가 14.8 Kcal/mole³⁸⁾인 사실과 비교해 볼 때 이 反應이 酸촉매 反應으로 진행되는 것이 確實해 진다.

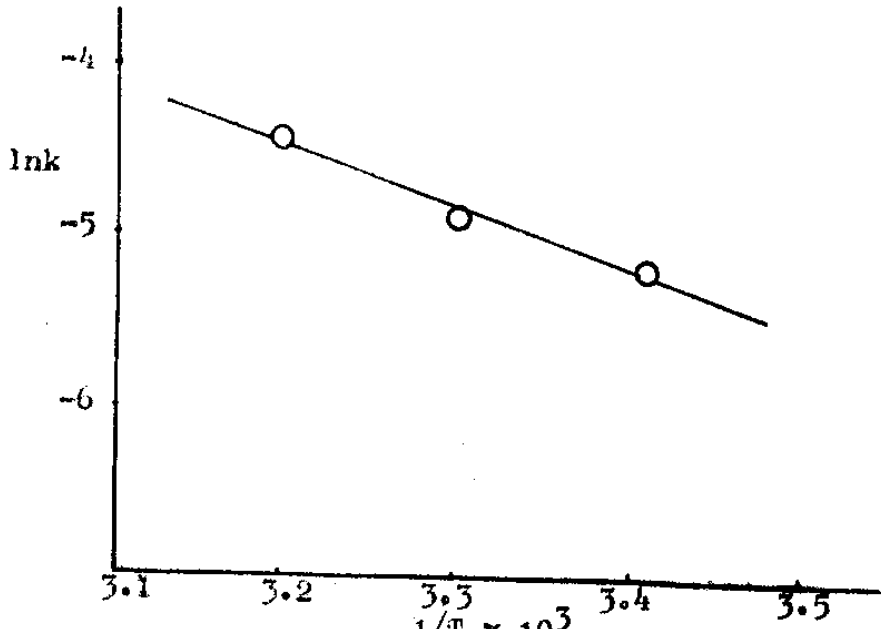


Fig.12 Arrhenius plot for reaction between alunite powder and sulfuric acid.

第 5 章 結 論

황산과 Alunite 粉末과의 反應에 대하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 이 反應의 反應次數는 試料의 重量에 대하여 1次이고 表面에 대하여 1.5 차인 反應이다.
2. 이 反應은 一般酸촉매반응으로 밝혀졌으며 Proton 和한 成分이 中性의 水分子와 關여하여 反應이 進行되는 것이 律速段階인 反應이다.
3. 활성화 엔트로피는 $-9.50 \sim -10.0 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ\text{k}$ 이며 활성화 에너지는 6 Kcal/mole 이다.

이것은 Alunite 粉末과 水과의 反應에서 활성화 에너지가 14.8 Kcal/mole ³⁸⁾ 인 것과 비교하여 볼 때, 본 反應이 酸촉매 反應으로 進行됨을 뒷받침 해주는 사실이다.

附 記

本 研究를 指導하여주신 李熙哲 教授님께 感謝드리오며 始終一貫
助言을 해주신 化学工学科 教授님들께 感謝드립니다.

N O M E N C L A T U R E S

- ACross-Sectional area, cm^2
- aStoichiometrical coefficient.
- CInstantaneous concentration of fluid reactant, mol/l
- DDiffusion constant, cm^2/sec .
- d_s Density of diffusive layer, g/cm^3
- E_a Activation energy of reactant, Kcal/mol .
- eNatural logarithm, 2.718
- G_t The true specific weight, dimensionless
- hPlank constant, $6.624 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{sec}$
- KBoltzmann constant, $1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$
- kRate constant of reaction mol/(l)(sec)
- k_a Rate constant of reaction with respect to surface area,
 $\text{g}^{-1}(\text{m}^2/\text{g})1.5\text{min}^{-1}$
- k_w Rate constant of reaction with respect to weight, min^{-1}
- K_{soln} Rate constant of reaction in solution, mol/(l)(sec)
- LThickness of the sample in Blaine gauge, cm
- nNumber of moles, mole
- PWeight of the stoppered pycnometer, g
- ΔP Pressure drop, g/cm^2
- QAmount of air passed through the sample bed, ml
- RThe ideal gas constant, $\text{cal/(mol)}(^\circ\text{K})$
- r_0 Initial radius of solid particle, cm
- SSurface area of solid reactant, cm^2
- S_0 Specific surface area of standard sample, cm^2/g
- ΔS^\ddagger Entropy of activation, $\text{cal/(mol)}(^\circ\text{K}), \text{e.u.}$
- TAbsolute temperature, $^\circ\text{K}$
- tTime, sec

t_0 Time need to drop liquid level in manometer from line B
to line C
 V Volume, cm^3
 V_0 Volume of diffusion layer increased, cm^3
 W Weight of sample, $(W_0 - W_t)$, g
 W_0 Initial weight of sample, g
 W_t Weight of sample after time t , g
 W Weight of the stoppered pycnometer and sample, g
 W_1 Weight of the stoppered pycnometer and toluene, g
 W_2 Weight of the stoppered pycnometer, toluene and sample, g
 x Conversion, fraction
 α Thickness of diffusion layer, cm
 ξ Porosity of the sample bed, cm
 ξ_0 Porosity of the standard sample bed, cm
 ρ Density of particles, g/cm^3
 ρ_0 Density of the standard particles, g/cm^3
 ρ_t Density of toluene at 20°C , g/cm^3

R E F E R E N C E

1. O. A. Bruck, *Am. Cerams. Soc., Bull.*, 41, 779, 1962.
2. A. R. Carr, *Proc. Symp. Chem. Eng. Met. Ind.*, Edinburgh, 65, 1963.
3. P. T. Davey, T. R. Scott, *Australian J. Appl. Sci.*, 13, 229, 1962.
4. A. P. Frank, P. W. Johnson, R. C. Kirby, *U.S. Bureau of Mines, Rept of Investigation*, No. 6, 229, 1963.
5. S. M. Lee, *Yonsei Ronchong*, 6, 439, 1968.
6. J. h. Oh, *Yonsei Ronchong*, 8, 301, 1970.
7. W. I. Fink, K. R. Van Horn, H. A. Payour, *I. E. & C.*, 23, 1248, 1931.
8. S. C. Ogburn, Jr., H. B. Stere, *I. E. & C.*, 24, 288, 1932.
9. J. R. Adams, *I. E. & C.*, 780, 1935.
10. K. Uehida, *J. Electro Chem. Assoc. (Japan)*, 3, 228, 1935.
11. Chin-Shan Sun, *J. Chem. Eng. (China)*, 2, 117, 1935.
12. J. H. Walthall, P. Miller, M. M. Striplin, Jr., *Trans, Am. Inst. Chem. Eng.*, 41, 53-140, 1945.
13. Mu-Chang Shieh, T. Okabe, *Kogyo Kagka Zasshi*, 70, 2244, 1967; *Ibid.* 70, 2239, 1967.
14. S. K. Son, M. W. Koh, *J. Korean Chem. Soc.* 18, 2, 1969.
15. H. C. Lee, B. S. Min, *J. KICHE*, 3, 1969.
16. Giich Inoue, Shoichiro Nazai, *J. Chem. Soc. Japan*, 52, 176, 1949.
17. J. Brunner, *Z. Phys. Chem.*, 47, 56, 1904.
18. W. Jacek, *Bull. Acad., Bolon. Sci.*, a. 374, 1933.
19. A. Ferrari, *Gazzeta*, 67, 501, 1937.
20. Th. Jannacopoulos, *Chem. Chromica*, 25, 147, 1960.
21. B. B. Osthaus, *Proc. 2nd Matl. Conf. Clay Minerals*, 1954.
22. A. Packter, *Chem. and Ind.*, 1384, 1955.
23. W. T. Grangist, *Pro. 6th Matl. Conf. Clay Minerals*, 292, 1959.
24. M. C. Gastouche, 'Science of Ceramics', P. 1-12, Academic Press, New York, 1962.
25. R. Turner, *Thesis, Berkely*, 1966.
26. B. Semmens, *J. Appl. Chem.*, 16, 125, 1966.

27. W. J. Moore, *J. Chem.*, 66, 1308, 1962.
28. J. Shi. Chi, *J. Phys. Chem.*, 18, 231, 1950.
29. Murada, *Mogyo Kagaku Zasshi*, 61, 52, 1958.
30. A. Pacter, H. S. Phillon, *J. Chem. Soc.*, (a), 2588, 1969.
31. E. Wicke, *Kollid-Z*, 86, 167, 1939.
32. J. K. Lee, G. Parravane, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 501, 1954.
33. Hashimodo, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 63, 471, 1960.
34. A. I. Andrew, 'Ceramic test and Calculations'. P. 33, John Wiley & Sons, Inc. New York.
35. A. H. Taggart, 'Handbook of mineral dressings', P. 22-67, John Wiley & Sons, Inc, New York.
36. R. L. Blaine, *A.S.T.M. Bull.*, 108, 17, 1941; 123, 51, 1943.
37. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, 'The theory of rate processes' P. 199, McGraw Hill Book Co., Inc, New York.
38. H. C. Lee, 'The Heterogeneous Reaction of Calcinated Alunite Powder'. Dept of Chem. Eng. INHA Univ., 1975.