

## 蛇紋石의 利用에 관한 研究 [ I ]

### 蛇紋石의 化學的 方法에 依한 肥効檢討

國立工業研究所 無機化學科

成 鎔 默 · 田 海 秀 · 金 容 培

(1963. 11. 28 受理)

Studies on Utilizations of Serpentine [ I ]  
Chemical Studies on the Fertilizer of Ignited Serpentine  
by  
Yong Mook Ham, Hai Soo Chun and Yong Bai Kim  
National Industrial Research Institute, Seoul  
(Received in Dec. 28, 1963)

#### ABSTRACT

In order to investigate the availability of serpentines occurring in Korea as fertilizer, the dissolving rates of Magnesia and Silicate contents in 0.5N HCl solution after heat treatment of the serpentines, have been studied. It was found that calcination of the serpentines at 700°C for 30 min. was the best condition for utilization of serpentines as fertilizer. The weight decrease on calcining has also been discussed from the chemical point of view.

#### 1. 緒 言

最近 外國에서는 珪酸과 마그네슘이 副要素肥料로 認定되어 珪酸分 및 마그네슘을 含有하고 있는 肥料의 需要가 增加하고 있으며 우리나라에도 珪酸質肥料가 補給되어 이의 必要性이 切實하게 되었다. 珪酸質肥料로서는 珪酸石灰肥料, 珪酸苦土石灰肥料, 珪酸苦土肥料로서 알려져 있다.

珪酸質肥料의 製造方法으로는 金屬工業에서 副生하는 鑛滓를 利用하는 方法<sup>(1)</sup>, 低品位炭에 CaO를 加하고 高溫에서 處理하는 方法<sup>(2)</sup> 등이 있다. 本研究者들은 珪酸과 마그네슘을 含有하고 있는 鑛石인 蛇紋石을 利用하는 것으로 最近에 이르기 까지 蛇紋石은 主로 燒成苦土磷肥<sup>(3,4,5)</sup>, 蛇紋石過磷酸石灰<sup>(6)</sup>, 耐火物<sup>(7)</sup>, 마그네슘의 化合物 製造<sup>(8,9,10)</sup>에 널리 利用되어온 것으로 우리나라에서는 아직껏 利用되지 않고 있는 鑛石이다.

本研究는 蛇紋石을 利用하여 珪酸質肥料(珪酸苦土肥料)를 單獨고져 蛇紋石을 加熱處理하여 苦土分과 珪酸分을 有効한 可溶性分으로 만드는 工業的인 基礎資料를 얻고자 焙燒溫度, 焙燒時間, 熱天秤에 依한 加熱減量을 檢討하고, 蛇紋石에 對하여 化學的인 方法으로 肥効를 檢討한 것을 報告한다.

#### 2. 試 料

實驗에 使用한 蛇紋石은 京畿道 加平 및 忠南 洪城 地方에서 產出되는 것을 擇하였다.

試料 I ..... 加平產 蛇紋石

" II ..... " "

" III ..... 洪城產 "

上記 試料들의 化學成分表는 다음 Table I 과 같다.

Table 1. Chemical composition of serpentine samples.

Sample	Ignition Loss (%)	MgO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)
I	15.08	41.46	30.09	7.25	0.75	0.71
II	12.90	39.14	33.35	10.50	2.50	0.72
III	13.17	35.35	33.90		13.20	0.65

本實驗에 使用한 試料의 粒度는 40~60 mesh 의 것이다.

#### 3. 試驗方法 및 分析法(肥効檢討法)

(1) 試驗方法: 原試料를 粉碎하여 40~60 mesh 의 試料를 選擇한다. 試金用 도가니에 約 5g 을 넣고 電氣 마플爐에서 試驗焙燒時間(15分, 30分, 45分, 60分)

및 試驗焙燒溫度(550~900°C)로 分別焙燒하였다. 溫度上昇은 60分에 200°C, 焙燒한 試料은 全部가 100 mesh를 通過하도록 粉碎하여 化學分析(肥効檢討)을 하였다.

(2) 分析方法(肥効檢討法) (1) (i) 可溶性 珪酸의 定量法——焙燒한 試料 1g을 250ml 容量플라스크에 取하고 25~30°C의  $\frac{N}{2}$  HCl 150 ml를 加하여 1分間 30~40회 回轉하는 振盪器로 한時間 振盪한 다음 標線까지 물로 加하여 잘 混合하고 乾燥濾紙로 濾過하여 試驗液으로 한다.

試驗溶液 一定量을 蒸發접시에 取하여 溫浴上에서 蒸發乾固한 後 이것에 鹽酸(1:1)을 加하여 蒸發乾固를

返復하고 110~120°C의 空氣浴에 넣어 充分히 乾燥脫水하여 放冷한다.

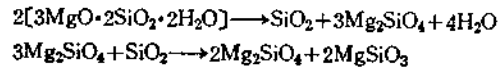
다음에 鹽酸(1:1) 約 50ml를 加하고 加熱 溶解한 것을 濾過하고, 沈澱物을 溫鹽酸(1:10)으로 2회 씻고, 다음에 熱水로 充分히 洗滌한다. 沈澱物은 乾燥 強熱하여  $SiO_2$ 로서 重量을 求한다.

(ii) 可溶性(有效) 苦土의 定量法——(i)의 實驗에서 珪酸分을 除去한 濾液을 250ml 容量 플라스크에 넣고 물을 加하여 標線까지 채운다음 이溶液 一定量을 取하여 EBT를 指示藥으로 하여 EDTA로 滴定 定量하여 可溶性 苦土分을 計算한다.

4. 實驗結果 및 考察

(1) 焙燒溫度에 따른  $SiO_2$  및  $MgO$ 의 可溶率檢討: 各試料 蛇紋石을 試驗溫度 550~900°C의 範圍에서 30分間 加熱焙燒하여 珪酸分 및 苦土分의 可溶率을 檢討하였다. 이들의 試驗結果는 다음 Fig 1 및 Fig 2와 같다.

蛇紋石은 加熱함에 따라 結晶水를 喪失하는데 이의 加熱分解機構(7·8·12·13)는 잘 알려진 것으로 700°C 附近에서 結晶水를 喪失하여 非結晶質狀態로 되고 溫度가 上昇함에 따라 800~900°C 附近에서는 다시 安定한 結晶格子를 形成하는 것이다. 이 變化의 反應을 表示하면 아래와 같다.



$MgO$ 의 可溶率을 나타낸 Fig. 1을 보면 各試料가 모두 700°C에서 最高의 可溶率을 나타내나 產地에 따라 可溶率이 다른 것을 볼 수 있다. 試料 I은 94%, 試料 II는 89%, 試料 III은 88%란 可溶率을 나타내는데 이것은 產地에 따라 結晶의 特性에 關係되는 것으로 生覺된다.

$SiO_2$ 의 可溶率을 나타낸 Fig 2를 보면 各試料의 可溶率은 다르나 最高의 可溶率을 나타내는 溫度인 700°C는 同一하다. 即 試料 I은 63%, 試料 II는 43%, 試料 III은 39%를 나타낸다. 試料 I III을 比較하여 보면 試料 I이 다른 試料에 比較하여  $MgO$  및  $SiO_2$  可溶率이 가장 높은 것이다. 700°C 以下の 低溫에서 可溶率이 적은 것은 蛇紋石의 一部가 非晶質狀이고 나머지 一部는 結晶狀態를 維持하고 있기 때문이라 生覺되며 700°C에서 最高의 可溶率을 나타내는 것은 結晶狀의 蛇紋石이 거의 完全히 非晶質狀으로 되어 可溶率이 좋은 것이고 700°C 以上の 溫度에서 可溶率이 低下하는 것은 700°C 附近에서 非晶質狀으로 되었던 것이 溫度가 上昇함에 따라 다시 安定한 結晶格子를 形成하기 때문이라 生覺한다.

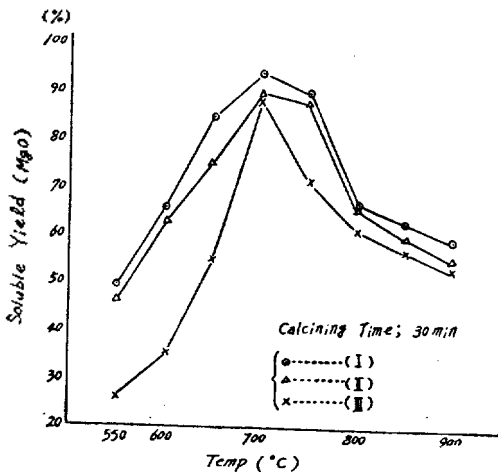


Fig 1. Effect of calcining temperature on the yield of soluble MgO.

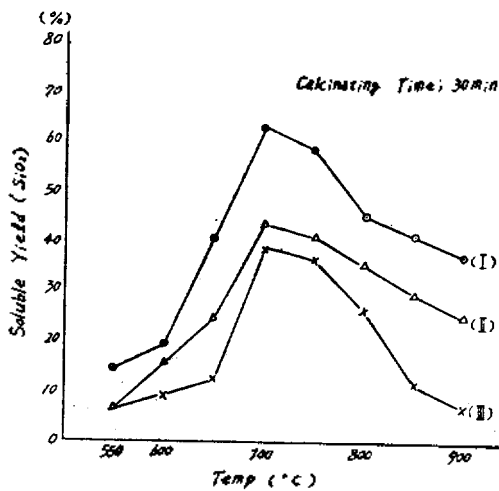


Fig 2. Effect of calcining temperature on the yield of soluble SiO2.

(2) 焙燒時間에 따른 MgO 및 SiO<sub>2</sub>의 可溶率: 蛇紋石의 焙燒에 對한 時間의 影響을 檢討하고자 焙燒溫度를 700°C로 一定히 하고 焙燒時間을 15分, 30分, 45分, 60分으로 變更시키면서 焙燒試驗한바 다음 Fig 3 및 Fig 4와 같은 結果를 얻었다.

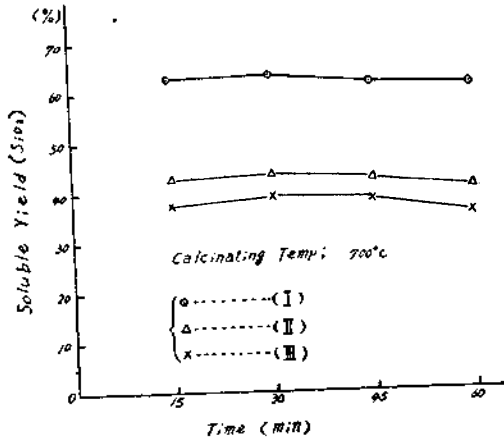


Fig 3. Effect of calcining time on the yield of soluble SiO<sub>2</sub>.

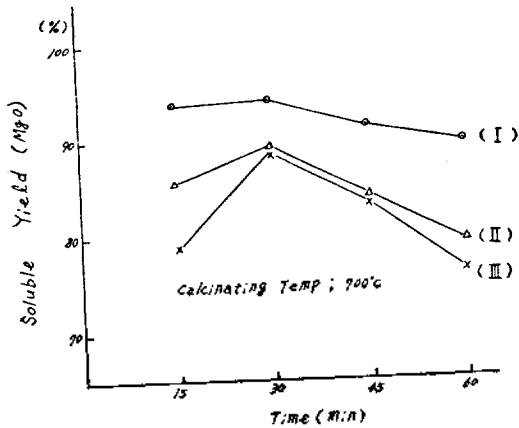


Fig 4. Effect of calcining on the yield of soluble MgO.

Fig. 3 및 Fig. 4에 依하면 30分間 焙燒할 때 MgO 및 SiO<sub>2</sub>가 最高의 可溶率을 나타내고 이 以上의 時間이 經過함에 따라 MgO와 SiO<sub>2</sub>의 可溶率은 漸次로 減少하는 傾向을 나타내고 있다. 이것은 30分間에서 蛇紋石이 脫水되어 非晶質狀態로 되었던 것이 時間이 經過함에 따라 非晶質狀態로부터 部分的으로 再結晶이 進行되어 可溶率이 低下하는 것으로, 30分 以上의 時間으로 焙燒하는 것은 非晶質의 것을 再結晶化하게 돕는 것 밖에 되지 않는다. 그러므로 焙燒時間을 延長하는 것은 再結晶化만 돕지, 可溶率을 增加시키지는 못

한다.

SiO<sub>2</sub>의 可溶率을 보면 試料 I은 30分에서 最高의 可溶率 63%로 時間이 經過함에 따라 60分에서는 61%로 減少하고 있으며 試料 II도 역시 30分에서 最高의 可溶率 43%로 時間延長과 더불어 60分에서는 41%로 減少하고 있으며 試料 III도 역시 30分에서 最高의 可溶率 39%로 부터 時間延長과 더불어 60分에서는 36%까지 減少하고 있다.

(3) 熱天秤에 依한 加熱減量曲線: 蛇紋石을 焙燒하여서 일어나는 溫度變化에 따른 加熱減量과 可溶性의 MgO 및 SiO<sub>2</sub>間에 어떠한 關係가 있는가를 檢討하기 爲하여 熱天秤을 使用하여 加熱減量曲線을 作成한 바 加熱減量曲線은 Fig 5와 같다.

蛇紋石의 焙燒時에 생기는 加熱減量은 結晶水 放出에 依한 것으로 500°C를 前後해서 結晶水 放出이 始作하여 700°C附近에서는 結晶水 放出이 急激하여 大部分의 結晶水를 放出하고 900°C 以上의 溫度에서는 結晶水 放出이 끝난 것으로 生覺된다.

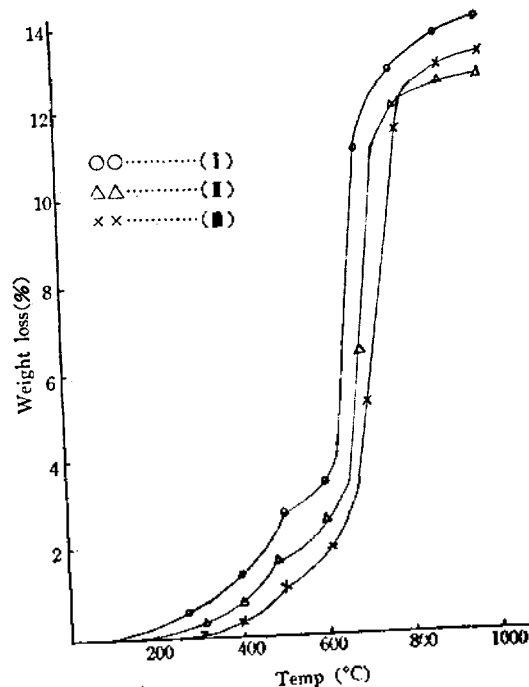


Fig 5. Weight decrease curves on heating.

Fig 5를 보면 試料 I은 500°C에서 3% 減量이 생기 기 始作하여 700°C에서 10%의 急激한 減量을 나타내고 있으며 900°C附近에서부터는 一定值를 나타내고 있다. 試料 II는 500°C에서 1.8%의 減量이 始作하여 700°C에서 7%의 急激한 減量을 나타내고 850°C附近 부터는 漸次 一定值를 나타내고 있다. 試料 III은 500°C

에서의 1.5% 減量이 始作하여 700°C에서 5%의 急激한 減量을 나타내고 900°C 附近에서부터 漸次 一定值를 나타내고 있다. 試料 I II III을 綜合的으로 보면 모두 700°C 附近에서 急激한 減量을 나타내고 있다. 이것을 (1)의 結果에서 얻은 焙燒溫度 700°C와 比較하여 보면 加熱減量率이 急激한 溫度 700°C 附近이 MgO와 SiO<sub>2</sub>의 可溶率을 最高로 하는 溫度라 볼 수 있다.

### 5. 結 論

蛇紋石에 對한 肥効을 化學的인 方法으로 考察한 것으로, 蛇紋石을 500~900°C의 溫度에서 焙燒하여 可溶性의 MgO 및 SiO<sub>2</sub>와 焙燒溫度와의 關係, 可溶性 MgO 및 SiO<sub>2</sub>와 焙燒時間과의 關係, 加熱減量과 MgO 및 SiO<sub>2</sub>의 可溶率과의 關係를 試驗한 바 다음과 같은 結果를 얻었다.

① 蛇紋石을 700°C의 溫度에서 30分間 加熱焙燒함으로써 可溶性의 MgO 및 SiO<sub>2</sub>를 含有하는 珪酸質肥料 및 珪酸苦土肥料로 使用할 수 있다.

② 蛇紋石을 焙燒하여 MgO 및 SiO<sub>2</sub>의 可溶率을 最高로 함에는 700°C의 溫度로 焙燒함이 適當하다.

③ 蛇紋石을 700°C의 溫度에서 30分間의 焙燒가 適當하며 焙燒時間 延長은 可溶率을 低下시킨다.

④ 加熱減量과 MgO 및 SiO<sub>2</sub>의 可溶率과는 密接한 關係를 가지는 것으로 加熱減量率이 높은 點附近의 溫

도가 蛇紋石의 焙燒時 MgO 및 SiO<sub>2</sub>의 可溶率이 最高로 나타난다.

⑤ 蛇紋石의 焙燒溫度 決定은 加熱減量曲線으로부터 加熱減量率이 높은 點의 溫度 附近으로 擇하는 것이 좋으리라 思料된다.

### 參 考 文 獻

- (1) 珪酸石灰肥料協會, 農耕と園藝, 14 (No 12), 194 (昭 34).
- (2) 阿部良文助, 燃料協會, 37, 379 (1958)
- (3) Caldwell, Paul, *Chem. Eng.*, 53, 212 (1946).
- (4) Caldwell, Paul, *Chem. Eng.*, 54, 214 (1947).
- (5) Tah-ho Huing, *J. Agr. & Food Chem.*, 1, 63 (1953).
- (6) W. H. Macintire, L. J. Hardin, and H. S. Johnson, Jr, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1079 (1949).
- (7) Raymond E. Birch and Fred A. Harvey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 18, 176 (1935).
- (8) 芒井康天, 永井彰一郎, 工化, 64, 1897 (1961).
- (9) 安藤淳平, 工化, 63, 83 (1960).
- (10) 坂本千秋, 工化, 63, 1172 (1960).
- (11) 京都大學農學部, 農藝化學實驗書, p. 305 (1957).
- (12) Heraldson, *Zemtr. Min., Geol., A.* 297 (1928).
- (13) 問瀨判藏, 工化, 59, 337 (1956).