

國產明礬石을 原料로 한 肥料製造에 관한 研究

檀國大學校 工業技術研究所

孫 仙 官 · 高 明 元

(1968. 12. 18. 接受)

A Study on Extraction of $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ from the Demestic Alunite ore for Production of Potash-Ammonia Fertilizer

ABSTRACT

This study was attempted to extract the Potash-Ammonia Fertilizer in most satisfactory yield from the Uncalcined Domestic Alunite ore applying an optimal reaction conditions (Ammonia water concentration and applicable reaction pressure, etc.),

It was found that almost all amount of K_2SO_4 was extracted in the forms of $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ mixture under such conditions.

The experimental data to note are as follows:

1. The optimal pressure applied to the reaction was 600 to 700 Psig.
2. The optimal concentration of Ammonia water was 7 Mol/L.
3. The reaction time needed was 3 hours.
4. The extraction rate and degree were not at variance with sorts and occurrences of Alunite ore.

1. 緒 論

現在 韓國의 加里肥料 需給實績을 보면 1960年度에 7,090%에서 1965年度에는 81,995%으로 急增하였으며 第2次經濟開發5個年計劃이 達成되는 1971年度의 需給計劃은 148,000%으로 되어 있으나 現在까지 여기에 所要되는 加里肥料은 全量 外國으로 부터 導入 充當하고 있는 實情이다. 水稻作을 爲主로 한 韓國의 農業條件下에서는 앞으로 農業技術의 發達과 農産物의

生産增加를 爲하여 加里肥料의 施肥量이 漸次 增加할 것으로 思料되는 바 本研究에서는 國內에 多量 埋藏되어 있는 明礬石^{1,2}을 原料로 하여 加里 Ammonia 混合肥料을 製造하는 研究를 行함으로서 그 結果가 加里肥料生産을 工業化하기 爲한 基本資料를 作成함을 研究의 目的으로 하였다.

Alunite를 600°C로 煨燒하면 Alunite 中에 結合되어 있는 結晶水가 飛散하고 K_2SO_4 와 $Al_2(SO_4)_3$ 間的 結合이 破壞되어³ Ammonia水 같은 Alkali溶液에 依하여

K_2SO_4 成分이 $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ 狀態로 容易하게 抽出되는²⁸ 樣相은 오래전부터 이미 알려진 事實이며 그밖에도 여러 가지 方法²⁹이 提案되었다. 그러나 煨燒하지 아니한 Alunite 에 Alkali 溶液을 作用시켰을 때 Alunite 로부터 K_2SO_4 成分이 抽出되어 나오는 樣相에 對하여는 現在까지 詳細히 報告된 바 없다.

그러므로 本研究에서는 煨燒하지 아니한 Alunite 를 粉碎한 다음 Ammonia 水로 處理하여 K_2SO_4 成分을 $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ 狀態의 混合肥料狀態로 抽出함에 있어 作用壓력과 抽出率과의 關係를 細密히 調査하였다. 特別히 抽出方法에 있어서 Autoclave 內의 壓力의 變化가 作用 Ammonia 의 量에 따라 또는 加熱 時間에 따라 如何히 變化하는 가를 同時에 追究하였다.

2. 實 驗

2.1 試 料

本 研究에 使用한 原料는 黃山鑛山, 加沙島 鑛山 및 玉埋山에서 採取한 鑛石을 粉碎하여 200 Mesh 체로 쳐서 通過된 것을 試料로 하였으며 Ammonia 는 國產 試藥을 使用하였다.

2.2 分析方法

本 實驗을 수행하기 위한 分析은 重量法과 容量法을 併用하였으며 Al_2O_3 및 SiO_2 는 重量法으로 Fe_2O_3 는 容量法으로 定量하였으며 SO_3 는 10% $BaCl_2$ 溶液으로 沈

澱시키고 암모늄—알칼리성에서 E. D. T. A 에 녹이고 $MgCl_2$ 로 역적정하는 간접법으로 定量하였다.

試料의 分析値는 Table 1 과 같다.

2.3 實驗裝置와 實驗方法

A. 實驗裝置

抽出實驗에 使用한 裝置는 Stainless 製 Autoclave 로서 內部容量이 1l 의 크기이며 Safety Valve, 壓力計, 교반기 및 溫度計가 設置되어 있으며 加熱은 電熱로 行하였다.

B. 實驗方法

Autoclave 에 試料 100 g 을 넣고 濃도가 各各 다른 Ammonia 水를 注加한 다음 加熱과 교반을 同時에 行하였다. Autoclave 內부의 壓을 一定한 壓力까지 높인 後 一定時間 抽出을 行한 다음 內容物을 冷却한 後 濾過하고 抽出物의 溶液을 蒸發하여 $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ 의 混合肥料結晶을 얻었다.

3. 實驗結果

3.1 低壓實驗結果

黃山鑛石試料 100 g 에다 濃도 6Mol/l 의 NH_4OH 수 용액을 Ammonia 의 理論的 所要量 보다 3 倍量에 該當하는 量을 注加한 다음 Autoclave 의 內部壓力을 300 psig 로 유지하고 100 rpm 으로 교반하면서 抽出한 結果는 Table 2 와 같다.

Table 1. ANALYSIS OF ALUNITE SAMPLE

(unit: %)

| Sample No | Location of Mine | Component | | | | | | | |
|-----------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| | | H ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ |
| 1 | Kasado | 13.91 | 5.90 | 28.76 | 0.71 | 37.29 | 11.29 | 2.17 | — |
| 2 | Hwangsan | 3.50 | 27.40 | 30.18 | 0.44 | 28.57 | 7.10 | 2.73 | 0.04 |
| 3 | Okmaisan | 6.84 | 9.18 | 36.25 | 0.27 | 35.56 | 10.80 | 1.41 | — |

Table 2. RESULTS OF LOW PRESSURE LEACHING

| Experimental No. | Reaction Time hr. | Amount of leached product g. | Amount of residue g. | Yields % |
|------------------|-------------------|------------------------------|----------------------|----------|
| 1 | 2 | 3.15 | 95.08 | 5.1 |
| 2 | 2 | 2.84 | 97.03 | 4.6 |
| 3 | 1 | 1.38 | 98.25 | 2.2 |
| 4 | 3 | 3.63 | 96.18 | 5.9 |
| 5 | 3 | 1.85 | 48.91 | 6.0 |
| 6 | 2 | 1.27 | 49.08 | 4.1 |

3.2 高壓抽出實驗

3.1 의 低壓實驗에서 그 結果가 좋지 않았으므로 同一 鑛石을 3.1 의 實驗方法에 따라 壓力을 變化시키면서 高壓下에서 抽出한 結果는 Table 3 과 같다.

3.3 其他 反應條件과 抽出率과의 關係

實驗 3.2 에서 處理壓力과 抽出率과의 關係가 明白히 나타났으므로 本實驗에서는 作用壓力을 700 psig 로 固定시킨 다음 反應條件을 變化시키면서 抽出한 結果는 Table 4, 5, 6. 과 같다.

Table 4 는 Ammonia 의 使用倍率을 3 으로 固定하

Table 3. RESULTS OF HIGH PRESSURE LEACHING

| Experimental No. | Leaching pressure psig. | Reaction Time hr. | Leaching product g. | Amount of residue g. | Yield % |
|------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------|
| 11 | 500 | 1 | 16.38 | 35.14 | 53.9 |
| 12 | 600 | 2 | 27.45 | 29.94 | 90.46 |
| 13 | 700 | 3 | 28.01 | 30.81 | 92.61 |
| 14 | 500 | 3 | 11.49 | 22.40 | 63.1 |
| 15 | 600 | 3 | 16.49 | 17.93 | 91.6 |
| 16 | 700 | 3 | 16.54 | 18.04 | 92.6 |

고 3時間의 同一한 條件下에서 反應시켜서 反應溶液의 Ammonia 濃度の 變化에 따라 抽出率이 如何히 變動하는 가를 追求한 結果이며, Table 5는 Ammonia의 濃度を 7mol/l로 하고 3時間의 同一한 條件下에서 反應시켜서 Ammonia의 使用倍率과 抽出率과의 關係를 調査한 結果이다.

Table 6은 Ammonia의 倍率을 3으로 固定하고 Ammonia의 使用濃度を 7mol/l로 一定히 하면서 抽出하여 反應時間과 抽出率과의 關係를 檢討한 結果이다.

Table 4 RELATION BETWEEN CONCENTRATION OF AMMONIA AND LEACHING YIELD.

| Experimental No. | Concentration of NH ₃ (mol/l) | Yield (%) | | |
|------------------|--|-------------------|-------------------|----------------|
| | | Hwang San Alunite | Okmai San Alunite | Kasado Alunite |
| 101 | 2 | 50.13 | 57.38 | — |
| 102 | 3 | 70.12 | 70.59 | — |
| 103 | 4 | 70.36 | 70.16 | — |
| 104 | 5 | 80.17 | 80.08 | — |
| 105 | 6 | 96.39 | 96.12 | 97.23 |
| 106 | 7 | 97.08 | 97.37 | 98.65 |
| 107 | 8 | 97.12 | 97.46 | 98.76 |
| 108 | 9 | 97.22 | 97.51 | 98.83 |

Table 5. RELATION BETWEEN MULTIPLE RATE OF APPLIED AMMONIA AND LEACHING YIELD.

| Experimental No. | Multiple rate of added NH ₃ | Yield (%) | | |
|------------------|--|-------------------|--------------------|----------------|
| | | Hwang San Alunite | Ok mai San Alunite | Kasado Alunite |
| 201 | 1 | 62.03 | 63.24 | 71.05 |
| 202 | 2 | 80.35 | 81.22 | 83.32 |
| 203 | 3 | 97.08 | 97.37 | 98.65 |
| 204 | 4 | 97.65 | 97.13 | 98.75 |
| 205 | 5 | 97.85 | 97.25 | 98.82 |

Table 6. RELATION BETWEEN TREATED TIME AND LEACHING YIELD.

| Experi- mental No. | Treated time (hr) | Yield (%) | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| | | Hwang San Alunite | Okmai San Alunite | Kasado Alunite |
| 301 | 1 | 82.16 | 73.34 | 76.42 |
| 302 | 2 | 85.23 | 87.26 | 91.35 |
| 303 | 3 | 97.08 | 97.37 | 98.65 |
| 304 | 4 | 97.45 | 98.06 | 98.79 |
| 305 | 5 | 98.02 | 98.35 | 98.93 |

Fig 1은 Table 4, 5, 6의 抽出內容을 綜合檢討한

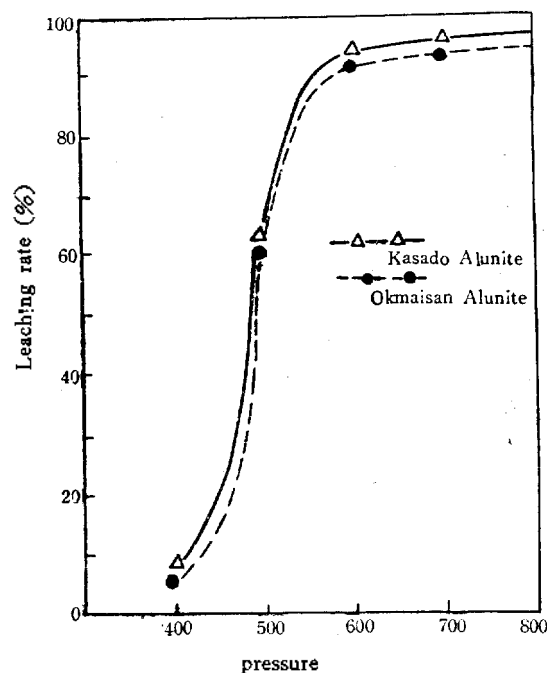


Fig 1. Relation between applied pressure and leaching rate

結果에서 가장 合理的이라고 思料되는 條件 卽 Ammonia의 倍率은 3, Ammonia의 濃度를 6 Mol/l로 一定히 한 다음 3時間 동안 壓力을 變化시키면서 抽出한 結果로써 作用壓力과 抽出率과의 關係를 나타낸 것이다.

4. 考 察

4.1 低壓實驗結果의 檢討

Table 2를 檢討하건대 未煨燒 Alunite 試料를 低壓(300 psig)下에서 Ammonia 水로 處理한 結果 抽出率이 大端히 低調하며 理論的인 抽出量보다 훨씬 적은 量이 抽出되었으므로 未煨燒 Alunite는 低壓下에서는 Ammonia 水로 抽出할 수 없다는 事實을 알았다.

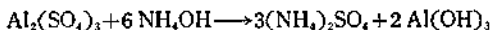
4.2 高壓抽出實驗結果의 檢討

Table 4, 5, 6 및 Fig. 1을 檢討하건대 여러 가지 抽出條件 중에서도 抽出率에 支配的인 影響을 주는 因子는 作用壓力이며 作用壓力을 600 psig 以上으로 維持하지 않으면 滿足할만한 抽出結果를 얻을 수 없다는 事實을 알았다.

Table 4, 5, 6은 作用壓力을 700 psig 以上으로 一定히 維持하면서 壓力 以外의 反應條件을 變化시키면서 抽出한 結果를 나타내었으며 가장 좋은 抽出條件은 Ammonia 水의 濃度를 6~7 Mol/l로 維持하고 Ammonia의 使用倍率은 3~4로 하여야 하며 反應時間은 3時間 以上으로 해야 한다는 事實을 알았다.

4.3 實驗結果의 綜合的 考察

Alunite를 煨燒하지 않고 Ammonia 水로 處理하여 K_2SO_4 成分을 $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ 의 混合肥料狀態로 抽出함에 있어서 Ammonia 水가 Alunite와 作用하는 樣相을 檢討한다면 Alunite 中에 含有되어 있는 $Al_2(SO_4)_3$ 가 NH_4OH 와 作用하여



로 變化하는 同時에 Alunite 中에 存在하는 K_2SO_4 가 遊離되어 나오는 것이다.

그러므로 이 反應을 促進시키는 要因은 Ammonia 水가 Alunite 粒子의 內部에 急速히 浸透되어서 서로 反應하여야 할 것이며 反應速度를 빠르게 하자면 必然的으로 Alunite 粉末의 粒度를 微細하게 하여 表面積을 크게 하여 주어야 할 것이나 工業的으로 타당성 있는 粒度는 200 Mesh 程度라고 思料되므로 Alunite의 粒子를 적게 하는 代身 作用壓力을 높임으로써 Ammonia 水의 Alunite 粒子에 對한 浸透速度를 加速시키는 以外의 道理가 없을 것 같다. 이 外의 可變條件으로서는

NH_3 의 濃度를 높이고, NH_3 의 使用倍率을 크게하여 줌으로써 抽出率을 增加시킬 수 있으나 4.2에서 論議한 內容 以外의 條件改良은 考慮하기 困難하며 다만 反應時間은 길게 할수록 抽出率은 增加되나 反應時間이 3時間을 超過하면 抽出率의 上昇率은 완만하다. 한편 工業的인 處理條件으로서 反應時間을 3時間 以上 維持한다는 것은 困難하다. 鑛石의 種類과 抽出率과의 關係는 Table 4, 5, 6에서 보는 바와 같이 鑛石의 產地別 種類가 다르다고 해서 抽出率에 影響을 미치지 않는 않으며 다만 同一 鑛種에 있어서 鑛石의 品位가 높을수록 抽出率은 좋아진다는 事實을 알았다.

4.4 工業化의 檢討

Alunite에서 肥料成分을 抽出하는 工業化에 關한 問題를 檢討하건대 Alunite를 煨燒한 다음 Ammonia 水로 處理할 때는 抽出作業은 比較的 容易하나 鑛石의 煨燒作業이 複雜할 뿐더러 많은 燃料가 所要되는 同時에 煨燒裝置로써 Rotary Kiln의 施設費의 負擔이 커질 것이다.

그러나 鑛石을 煨燒하지 않았을 경우에는 抽出溶液中에서 Ammonia의 回收方法은 煨燒하였을 때와 같은 方法으로서 行하여 질 것이므로 이때 Ammonia의 損失量은 그다지 크지 않은 反面 Autoclave의 施設費가 要求될 것이나 이것은 Rotary Kiln의 施設費 보다는 적을 것이므로 結果的으로 이 方法을 採擇한다면 煨燒作業에 所要되는 燃料費의 節約으로 因한 生産原價의 大幅的인 節減이 期待된다.

특히 高壓抽出法에 있어서는 Continuous Process에 依한 Autoclave를 使用함으로써 作業效率을 높여줄 수 있는 利點이 있다.

5. 結 論

本 研究實驗結果를 綜合하건대

1. Alunite에 Ammonia 水를 作用시켜서 K_2SO_4 成分을 抽出함에 있어서 作用壓力을 爲始하여 適切한 反應條件下에서는 未煨燒 Alunite 일지라도 K_2SO_4 成分의 거의 全部를 $K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ 의 混合肥料 狀態로 抽出해 낼 수 있다는 事實을 알았다.
2. 作用壓力의 最適條件은 600~700 psig이며
3. 作用 Ammonia 水의 最適濃度는 7 mol/l 이고 最適倍率은 3-4 배가 가장 좋았다.
4. 反應時間은 3時間이면 足하다는 結論을 얻었으며
5. 鑛石의 產地別 種類에 따라 抽出率이 變化하지 않는다는 事實을 알았다.

參 考 文 獻

- 1) 木野崎吉郎 朝鮮鑛床 調査要報 第8卷 (1934)
- 2) David Galliger, *Mineral Resources of Korea*
Vol. A (1963)
(Mining Branch Industrial and Mining Division
USOMK)
- 3) 孫仙官 “國產 Alunite 로 부터 Alum 과 Aluminium
Sulfate 의 抽出에 관한 研究” 檀大論文集, Vol. 2,
pp. 121~138 (1968)
- 4) 鈴木篁 “低溫燒成 明礬石을 使用하여 完全化成肥
料의 試製”, 工化, Vol. 57, pp. 802~805 (1954)
- 5) 寺崎義男, “明礬石에서 K_2SO_4 및 $(NH_4)_2SO_4$ 의 混
合肥料와 $(NH_4)_2SO_4$ 의 製造法” Jap. pat. p. 372
(1955)
- 6) 鈴木篁, “鐵明礬石 利用에 관한 研究” 工化, Vol.
56, pp. 228~230 (1953)
- 7) 永井彰一郎, “明礬石에서 加里-Ammonia 肥料鹽
肥料와 Alumina Cement 의 製造法” 工化, Vol.
56, pp. 573~576 (1953)