

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE

(Journal of the Korean Chemical Society)

Vol. 13, Number 2, 1969

Printed in Republic of Korea

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 Domestic 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는 全量 外國으로부터 導入充當하고 있는 實情이다. 水稻作을 為主로 한 韓國의 農業條件下에서는 앞으로 農業技術의 發達과 農產物의

生產增加를 為하여 加里肥料의 施肥量이 漸次 增加할 것으로 料되는 바 本研究에서는 國內에 多量 埋藏되어 있는 明礬石¹²을 原料로 하여 加里 Ammonia 混合肥料를 製造하는 研究를 行함으로서 그 結果가 加里肥料生產을 工業化하기 為한 基本資料를 作成함을 研究의 目的으로 하였다.

Alunite를 600°C로 煙燒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의 結合이 破壞되어¹³ 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되는³⁵ 樣相은 오래전부터 이미 알려진 事實이며 그밖에도 여러 가지 方法³⁶이 提案되었다. 그러나 煙燒하지 아니한 Alunite에 Alkali 溶液을 作用시켰을 때 Alunite로부터 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.

그리므로 本研究에서는 煙燒하지 아니한 Alunite를 紛碎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 作用壓力과 抽出率과의 關係를 細密히 調査하였다. 特히 抽出方法에 있어서 Autoclave 內의 壓力의 變化가 作用 Ammonia의 量에 따라 또는 加熱 時間에 따라 如何히 變化하는 가를 同時に 追究하였다.

2. 實驗

2.1 試料

本研究에 使用한 原料는 黃山礦山, 加沙島 鎌山 및 玉埋山에서 採取한 鎌石을 紛碎하여 200 Mesh 체로 쳐서 通過된 것을 試料로 하였으며 Ammonia는 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

濾시키고 암모늄—알칼리성에서 E. D. T. A에 녹이고 $MgCl_2$ 로 역적정하는 간접법으로 정량하였다.

試料의 分析值는 Table 1과 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 Autoclave로서 內部容量이 1l의 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

Autoclave에 試料 100 g을 넣고 濃度가 각각 다른 Ammonia水를 注加한 다음 加熱과 교반을 同時に 行하였다. Autoclave 內部의 壓力を 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

黃山鎌石試料 100 g에다 농도 6Mol/l의 NH_4OH 수용액을 Ammonia의 理論的 所要量 보다 3倍量에 該當하는 量을 注加한 다음 Autoclave의 內部壓力을 300 psig로 유지하고 100 rpm으로 교반하면서 抽出한 結果는 Table 2와 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
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
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

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

3.3 其他 反應條件과 抽出率과의 關係

實驗 3.2에서 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 psig로 固定시킨 다음 反應條件를 變化시키면서 抽出한 結果는 Table 4, 5, 6. 과 같다.

Table 4는 Ammonia의 使用倍率을 3으로 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씩同一한條件下에서反應시켜서反應溶液의 Ammonia濃度의變化에 따라抽出率이如何히變動하는가를追求한結果이며, Table 5는 Ammonia의濃度를 7mol/l로하고 3時間씩同一한條件下에서反應시켜서 Ammonia의使用倍率과抽出率과의關係를調查한結果이다.

Table 6은 Ammonia의倍率을3으로固定하고 Ammonia의使用濃度를7mol/l로一定히하면서抽出하여反應時間과抽出率과의關係를檢討한result이다.

Table 4 RELATION BETWEEN CONCENTRATION OF AMMONIA AND LEACHING YIELD.

Experi-mental No.	Concentration of NH ₃ (mol/l)	Hwang San Alunite	Okmai San Alunite	Kasado Alunite	Yield (%)
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.

Experi-mental No.	Multiple rate of added NH ₃	Hwang San Alunite	Okmai San Alunite	Kasado Alunite	Yield (%)
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

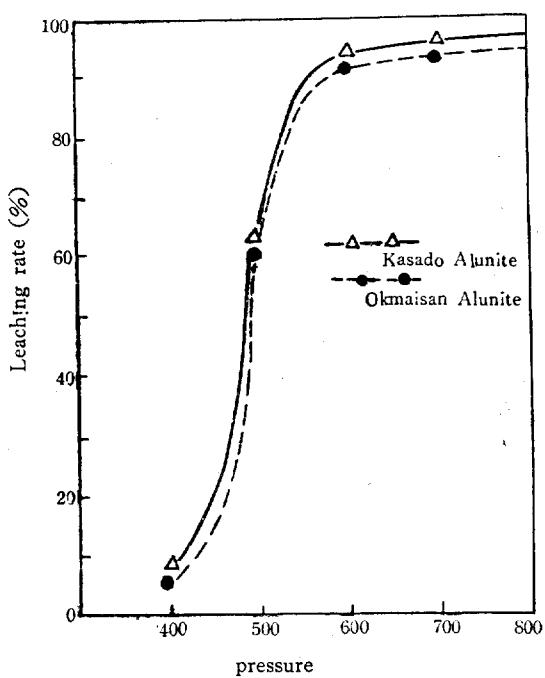


Fig 1. Relation between applied pressure and Leaching rate

結果에서 가장合理的이라고思料되는條件即 Ammonia의倍率을 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 나타낸것이다.

4. 考察

4.1 低壓實驗結果의 檢討

Table 2를 檢討하건대 未煅燒 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 複雑한 것은抽出되었으므로 未煅燒 Alunite는 低壓下에서는 Ammonia水로抽出할 수 없다는事實을 알았다.

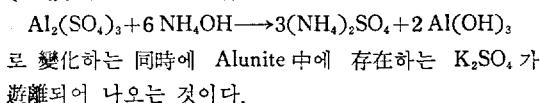
4.2 高壓抽出實驗結果의 檢討

Table 4, 5, 6 및 Fig. 1을 檢討하건대 여러 가지抽出條件 중에서도抽出率에支配적인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를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 3~4로하여야 하며反應時間은 3時間以上으로해야한다는事實을 알았다.

4.3 實驗結果의 綜合的 考察

Alunite를 煅燒하지 않고 Ammonia水로處理하여 K₂SO₄成分을 K₂SO₄·(NH₄)₂SO₄의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 Al₂(SO₄)₃가 NH₄OH와作用하여



그리므로 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 reaction速度를 빠르게 하자면必然적으로 Alunite粉末의粒度를 微細하게 하여表面積을 크게하여 주어야 할 것이나 工業的으로 타당성 있는粒度는 200 Mesh程度라고思料되므로 Alunite의粒子를 적게하는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

NH₃의濃度를 높이고, NH₃의使用倍率을 크게하여 중으로써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in處理條件으로서는反應時間은 3時間以上維持한다는 것은困難하다. 鑽石의種類와抽出率과의關係는 Table 4, 5, 6에서 보는 바와같이 鑽石의產地別種類가 다르다고해서抽出率에影響을 미치지는 않으며 다만同一鑽種에 있어서鑽石의品位가높을수록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 煅燒한 다음 Ammonia水로處理할 때는抽出作業은比較的容易하나 鑽石의煅燒作業이複雜할뿐더러 많은燃料가所要되는同時に煅燒裝置로써 Rotary Kiln의施設費의負擔이커질 것이다.

그러나 鑽石을煅燒하지 않았을 경우에는抽出溶液中에서 Ammonia의回收方法은煅燒하였을 때와 같은方法으로서行하여질 것이므로 이때 Ammonia의損失量은그다지크지않은反面 Autoclave의施設費가要求될것이나이것은Rotary Kiln의施設費보다는적을것이므로結果的으로이方法을採擇한다면煅燒作業에所要되는燃料費의節約으로因한生產原價의大幅의인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. Aluite에 Ammonia水를作用시켜서 K₂SO₄成分을抽出함에 있어서作用壓力을爲始하여適切한反應條件下에서는未煅燒 Alunite일지라도 K₂SO₄成分의거의全部를 K₂SO₄·(NH₄)₂SO₄의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/l이고最適倍率은 3~4倍가 가장 좋았다.
- 4.反應時間은 3時間이면足하다는結論을 얻었으며
- 5.鑽石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 朝鮮礦床 調査要報 第8卷 (1934)
- 2) David Gallgher, *Mineral Resources of Korea* Vol. A (1963)
(Mining Branch Industrial and Mining Division USOMK)
- 3) 孫仙官 “國產 Alunite 로부터 Alum 과 Aluminium Sulfate 의 抽出에 關한 研究” 檢大論文集, Vol. 2,
- 4) 鈴木笙 “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 $(NH_4)_2SO_4$ 的 混合肥料와 $(NH_4)_2SO_4$ 的 製造法” Jap. pat. p. 372 (1955)
- 6) 鈴木笙, “鐵明礬石 利用에 關한 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 的 製造法” 工化, Vol. 56, pp. 573~576 (1953)