

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C01D 1/28
C01D 5/16

(45) 공고일자 1987년03월 18일
(11) 공고번호 87-000541

(21) 출원번호	특1982-0000064	(65) 공개번호	특1983-0008925
(22) 출원일자	1982년01월09일	(43) 공개일자	1983년12월16일
(30) 우선권주장	92015 1981년06월15일 일본(JP)		
(71) 출원인	짓소 가부시키 가이샤 노기 사다오		
	일본국 오오사카후 오오사카시 기다꾸 나가노지마 3쵸메 6반 32고		

(72) 발명자 야마시다 요시다쓰
일본국 구마모도 켩 미나마다시 오오쵸노쵸 2쵸메 4-6
이노우에 마사노부
일본국 구마모도켩 미나마다시 시라하마쵸 20-40
후가쓰 히로이찌
일본국 지바켄 아찌요시 오오와다 921-16

(74) 대리인 이병호

심사관 : 강석주 (책자공보 제1272호)

(54) 변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 감소 처리방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 감소 처리방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 제거방법에 관한 것이며 더욱 상세하게는 본 발명은 건식 변성황산칼륨의 100메시온 이상의 부분을 분쇄하여 소성하는 상기 황산칼륨중의 미량의 염소분의 제거방법에 관한 것이다.

건식법에 의한 변성황산칼륨은 이론적으로는 전체로서 2몰의 염화칼륨과 1몰의 황산을 혼합 가열하여 하기(1) 및 (2)식에 의하여 2몰의 염화수소를 부생하여 수득된다.



그런데 KHSO_4 는 200℃ 이상에서 용융하며, 또, 유리황산도 액체이므로 이들이 많이 존재하는 상태에서는 반응기 즉 변성로 내에서는 반응 혼합물이 로내벽 혹은 교반기 등에 점착하기 쉽고 유효한 교반, 나아가서는 충분한 반응율의 달성이 곤란하다. 이 곤란을 해결하기 위해서는, 본원 출원인이 출원을 한 특개소 56-17921호(이하 공지 방법이라 함)에서는, ㉑ 황산 1몰에 대하여 당량이상 즉 2.0 내지 2.2몰의 염화칼륨을 사용하여, ㉒ 제1단계의 반응을 100℃ 이하에서 행하고 이어서 제2단계의 반응에 있어서 미반응의 황산이 극히 적고 또한 최종 생성물인 황산칼륨(K_2SO_4)의 존재하에 KCl 와 KHSO_4 와를 혼합 가열되게 하여 상기한 점착을 방지했다.

그러나, 상기 공지 방법에서는, 황산(혹은, 황산수소칼륨)에 대하여 당량이상의 염화칼륨을 사용하므로 제품 황산칼륨중에, 예컨대 2.0 내지 4.0중량% 정도의 잔류 염소분(주: KCl 의 형태로 잔존)을 함유하는 경우가 많다. 그 때문에 이러한 변성법 황산칼륨은, 예컨대 염소분 2중량% 이하, 특히 1중량% 이하를 요구하는 용도(주: 예컨대, 담배용 칼리비료)에는 사용할 수 없었다. 여기서 본 발명자들은 상기 공지 방법으로 수득된 변성법 황산칼륨중의 잔류염소분에 대하여 ㉓ 잔존하는 유리황산에서는 당량으로 부족되는 분의 농황산을 추가하고 혹은 ㉔ 상기 ㉑항의 추가량의 2배량의 황산을 추가하여 혼합하고, 상기 공지 방법의 제2단계(주: 상기식(2))의 반응을 반복하여 보았다. 그런데, 그들의 결과는 하기 제1표에 표시되는 것과 같이, 재처리제품(황산칼륨)중의 잔류염소분을 ㉕ 2.0중량% 미만으로 한다는 것은 곤란하며, 혹은 ㉔ 잔류염소분을 1.0중량% 전후로 한다하여도, 상당량(3 내지 4중량%)의 유리황산이 재처리제품중에 혼입하는 결과로 되었다.

[제1표]

농황산 첨가에 의한 변성반응 실시 결과

참고예번호	조건	시료번호		
		I	II	III
원 료	유리황산%	2.5	3.0	2.8
	잔류염소분%	3.5	4.0	3.8
	첨가농황산%	2.33	2.53	2.44
1	반응후 잔류염소분%	2.0	2.5	2.2
	첨가농황산%	4.66	5.06	4.88
	반응후 잔류염소분%	0.9	1.1	1.0
2	반응후 잔류황산분%	3.55	4.03	3.80

제1표에 있어서, 참고예 1과 같이 반응후의 잔류염소가 예기한 정도까지 저하하지 않는 이유는, a. 잔존하거나 추가하는 농황산의 양이 제품(황산칼륨)의 양에 비하여 적으므로, 그들의 농황산의 제품 중에서의 충분균일한 혼합이 곤란하다는 것과, b. 잔존 유리황산이 피로황산의 화학구조를 취하고 있는 까닭에 잔류 염소분을 화학적으로 보유하고 있는 염화칼륨과 용이하게 반응하지 않는 것으로 생각된다.

또한, 참고예 2의 경우는, 잔류염소분의 저하와 아울러 재처리전보다 대량의 유리황산을 함유하는 것으로 되어, 이것의 제거 또는 중화에 또한 별개의 공정이 필요하게 되어, 능률적 및 경제적이 못 된다.

한편, 상기 공지방법을 바꿔, 염화칼륨 2몰에 대하여 황산을 과잉으로, 즉 1몰이상 사용하면, 상기 식(2)의 반응에 있어서 미반응 황산의 혼재량이 증가하므로 반응 혼합물의 반응기 내벽등에의 정착과 반응혼합물의 과산화가 심해지고, 결국 미반응 염화칼륨의 양은, 예상에 반하여 감소하지 않는다.

이상의 어느쪽이든 비교적 다량(주:예컨대 3내지 5중량%)이 유리황산의 잔존을 허용하는 일 없이 잔류염소분이 적은(2.0중량% 미만, 바람직하기로는 1.0중량% 이하) 건식법 변성황산칼륨을 공업적으로 능률 좋게 제조하는 것은 곤란하다는 것이 판명되었다.

본 발명자들은, 상기 기술 문제를 해결하고자 예의 연구하였다. 그 결과, a. 공지방법의 제2단계의 반응로에서 수득되는 황산칼리의 과상 내지 조대입 부분과 분말상 부분에서 잔류염소 농도중량%(이하%는 전부 중량%를 의미함)가 대폭으로 상이하고, 또한 b. 상기 과상 내지 조대입 부분은, 양적으로는 20 내지 25% 정도이며, c. 이 부분은 용이하게 일정한 분말상의 것으로 분쇄할 수 있으며, d. 이 분쇄물을 그대로 또는 이에 소량의 물 또는 희황산을 혼합하여 300° 내지 500°에서 단시간 소성하면, 용이하게 잔류염소를 3.5% 미만(주:소성만 한 경우) 혹은 2.5% 이하(물 또는 희황산 첨가)로 수득되며, 또한 e. 상술한 a에 관계하는 황산칼리제품(분말부분)의 잔류염소 농도는 1.0% 미만이며, 유리황산 농도도 극히 낮아, 그대로 저염소분 변성황산칼리 제품으로서 수득할 수 있다는 것을 알고 본 발명을 완성했다.

이상의 기술에서 명백히 된바와 같이, 본 발명의 목적은, 첫째, 잔류염소분 농도 3.5% 미만, 특히 2% 미만의 건식 변성황산칼륨을 2KCl/H₂SO₄=2.0 내지 2.2로 제조한 건식 변성황산칼륨으로부터 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 둘째, 상기 황산칼륨 제품중의 과상 내지 조입부분을 분리하여 처리하는 방법을 제공하는 것이다. 기타의 방법은 이하의 기술로서 명백히 된다. 본 발명은,

(1) 염화칼륨을 황산 또는 산성황산칼륨과 건식으로 혼합 가열하여 수득된 미량의 염소분을 함유하는 변성황산칼륨을 체질(篩別)하지 않거나 또는 60메시 또는 100메시(타일러)의 체로 체질한 불통과 부분을 모두 분쇄하여 60메시에 통과되도록 하고, 상기 피분쇄물을 300° 내지 500°에서 5분 내지 1시간 소성하는 것을 특징으로 하는 변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 감소처리방법인 제1의 발명과,

(2) 염화칼륨을 황산 또는 산성황산칼륨과 건식으로 혼합가열하여 수득된 미량의 염소분을 함유하는 변성 황산칼륨을 체질하지 않거나 또는 60메시 내지 100메시(타일러)의 체로 체질한 불통과 부분을 모두 분쇄하여 60메시에 통과되도록 하고, 피분쇄물에 대하여 ㉔ 3내지 18중량%의 수분과 ㉕ 피분쇄물중의 염소분에 대하여, 상기 피분쇄물중의 황산분과 새로 첨가하는 황산분과의 합계가 0.96 내지 1.00몰당량이 되도록 상기 ㉔+㉕로부터 이루어진 희황산을 첨가혼합하여, 300° 내지 500°에서 5분 내지 1시간 소성하는 것을 특징으로 하는 변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 감소 처리방법인 제2의 발명과,

(3) 염화칼륨을 황산 또는 산성황산칼륨과 건식으로 혼합 가열하여 수득된 미량의 염소분을 함유하는 변성황산칼륨을 체질하지 않거나 혹은 60메시 내지 100메시의 체(타일러)로 체질한 불통과 부분을 모두 분쇄하여, 60메시에 통과되도록 하여 상기 피분쇄물에 대하여, 3내지 20중량%의 물을 첨가 혼합하고, 300° 내지 500°에서 5분 내지 1시간 소성하는 것을 특징으로 하는 변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 감소처리 방법인 제3의 발명과,

(4) 상기(3)에 있어서, 피분쇄물에 대하여 5내지 15중량%의 물을 첨가혼합하는 방법인 실시양태로 된다.

이하에 본 발명의 구성과 효과에 대하여 상세히 설명한다.

가. 본 발명에서 사용하는 변성황산칼륨 : 염화칼륨 2.0 내지 2.2몰을 1몰의 농황산과 건식으로 혼합가열하여 수득한 미량의 염소분을 함유한 변성황산칼륨 혹은 이것을 후술하는 바와 같이 체질한

체상(上)의 것이다. 상술한 황산 대신에 황산수소칼륨을 사용할 수도 있고, 그 경우에는 염화칼륨 1.0 내지 1.1몰을 1몰의 황산수소칼륨과 건식으로 혼합가열하여 수득한 황산칼륨이면 좋다(주:상기 식(2) 참조).

본 발명자들은 특개소 56-17291호의 방법을 추가로 시험하여 수득한 하기 A,B 및 C의 3종의 변성황산칼륨을 10,20,32 및 60메시(어느 것이나 타일러)의 4단계로 체질하여 수득한 각 단계의 시료의 중량백분율과 단계(입도별)마다의 염소분%를 분석하여 하기 제2표의 결과를 수득했다.

[제2표]

시료기호 분석값%	A		B		C	
	중량%	염소분%	중량%	염소분%	중량%	염소분%
10메시온	4.0	4.0	4.2	5.7	3.0	5.4
10메시패스 20메시온	10.0	4.2	10.5	5.2	9.2	5.0
20메시패스 32메시온	2.0	3.4	2.3	3.1	1.2	2.5
32메시패스 60메시온	9.5	2.3	8.7	1.9	6.3	1.5
60메시패스	74.5	0.6	74.7	0.48	80.3	0.75
(60메시온 이상의 소제)	25.5	3.5	25.3	4.0	19.7	3.8
전 계	100.0	1.33	100.0	1.37	100.0	1.35

상기표에서 본 발명의 처리대상이 되는 건식 변성황산칼륨은, 60메시패스를 제외한 다른 구분으로, 염소분 1.0%를 초과하는 것이다.

따라서 대표적으로는(60메시온 이상의 소제)부분이 적절하나, 다른 부분 예컨대, 10메시온의 부분도 독립적으로 본 발명의 처리대상이 될 수 있다. 이에 반하여, 상기 표에서 60메시패스의 부분은, 실질적으로 본 발명의 처리대상이 될 수 없다. 왜냐하면 염소분이 1.0%보다 충분히 낮게 염소분을 더 이상 낮추는 것은 본 발명의 목적이 아니기 때문이다.

본 발명에서 사용하는 변성황산칼륨은, 입도로 하여 60메시온 이상의 조립 내지 괴상부분을 함유하며 염소분 1.0%를 초과하는 것이다. 따라서, 염소분 1% 미만의 분말부분을 체질하기 위해서는, 60메시 혹은 60메시보다 가는 체를 사용할 수 있으나, 100메시보다 가는 체를 사용하여도, 체질되는 분상부분은 극히 적으므로, 가는 체를 사용하는 의의가 없어진다. 따라서 그와 같은 경우에는, 변성황산칼륨을 체질하지 않고 사용한다. 반대로 60메시보다 거칠은 체를 사용하면 체를 패스한 부분의 염소분 함유율이 1%를 대폭 초과하게 되고, 이 부분에 대해서도 본 발명의 처리방법을 적용할 필요가 생겨, 결국 전술한 경우와 같이 변성황산칼륨을 체질하지 않고 사용하는 편이 간명하게 된다.

나. 변성황산칼륨의 분쇄 :

본 발명에서 사용하는 변성황산칼륨은 상술한 바와 같이 60메시온 이상의 조립 내지 괴상부분을 함유하므로, 이것을 분쇄하여 전량이 60메시패스가 되도록 한다. 분쇄방법은 공지방법에 따른다. 예컨대, 볼밀, 롤밀, 진동밀 등의 분쇄기를 사용할 수 있다. 분쇄 혹은 분쇄후의 체질이 불충분하여 60메시온의 부분이 상당량 함유되어 있는 경우에는, 후술의 소성공정에서 더욱 고온, 더욱 장시간을 요하며, 혹은 소성의 효과 즉 피처리황산칼리움의 염소분의 감소 정도가 충분하지 못한 우려가 있다. 상술한 분쇄기를 사용할 경우의 분쇄조건은, 한정되지 않으나 실온 내지 100°C에서 볼밀의 경우 5분 내지 1시간, 진동밀의 경우 1분 내지 30분이다.

다. 소성전의 회황산 혹은 물의 혼합 :

본 발명의 제2 및 제3의 발명(주:전술(2) 및 (3))에 있어서는 비분쇄 혹은 분쇄후의 변성 황산칼륨에 일정의 회황산 혹은 물을 혼합한다.

회황산중의 수분 혹은 물의 사용량은, 분쇄후의 황산칼륨에 대하여 3내지 20%이다. 3%미만의 물첨가로는 실질적으로 본 발명의 제1의 발명(주:전술(1))과 차이가 없어지고, 변성황산칼륨중의 염소분을 제1의 발명의 경우의 효과를 추가하여 대폭으로 감소시키는 것이 불가능하다. 한편, 20%를 초과하여 사용하여도 각별하게 염소분의 감소효과가 향상되지 못한다. 본 발명의 제2의 발명에 있어서 사용하는 회황산중의 황산분은 상기 피분쇄후의 황산칼륨중의 염소분(주:KCl로서 존재)에 대하여 황산칼륨중의 미반응 황산분과 합해서 0.96 내지 1.0몰 당량이 되도록 공급한다. 황산칼륨중의 황산분은 산성도로 용이하게 정량분석할 수 있고, 염소분의 정량도 공지방법으로 용이하다. 상기 황산분의 합계 값이 0.96몰 미만의 경우는 단지 수분만을 공급한 경우(주:본 발명의 제3의 발명)와 효과적으로 차이가 없어지고 1.0몰을 초과하여 사용하여도 염소분의 감소효과가 향상되지 않는 반면, 최종제품중의 유리 황산분이 증가한다. 본 발명의 제2의 발명에 있어서 황산분의 보급은 상당량의 물과 동시에, 즉 회황산으로 하여 사용하지 않으면 안된다. 회황산의 농도는, 15 내지 65%, 바람직하기로는 20 내지 50%이다. 15%미만의 농도로는,(수분/분쇄후의 변성황산칼륨)의 상한이 18%인 까닭에 바람직한 양의 황산분의 공급이 불가능하게 되고, 수분만을 혼합하는 경우(주:본 발명의 제2의 발명)와 효과적으로 차이가 없게 되고, 65%를 초과한 농도의 것을 공급하면 전술의(수분/분쇄후의 변성황산칼륨)의 상한이 3%이므로, 추가 공급된 황산분 및 잔존황산분과 잔존염화칼륨과의 충분한 접촉에 의한 반응이 곤란하게 된다.

상술한 분쇄후의 변성황산칼륨과 회황산 혹은 물과의 혼합은 공지방법에 따른다. 즉, 예컨대, 리본 블렌더 혹은 V형블렌더에 변성황산칼륨을 넣어, 교반 혹은 회전하면서 회황산 혹은 물을 연속적 혹은 간헐적으로 공급한다. 혼합조건은 전술의 혼합비율 외에는 한정되지 않으나, 실온 내지 50°C에서 5분 내지 1시간으로 호적하게 실시된다. 이 혼합공정은 후술의 소성공정에 있어서 소성 반응로중에

서 소성전 혹은 소성중에 실시할 수도 있다.

라. 소성공정 :

전술한 바와 같이 물 혹은 희황산과 혼합된 분쇄후의 변성 황산칼륨은 이어서 소성공정에 넘어간다. 역시 물, 희황산의 어느쪽도 첨가하지 않은 본 발명의 제1의 발명에 있어서는 혼합공정은 당연히 불필요하다. 소성로의 재질은, 후술의 반응온도와 반응재료에서 생기는 부식에 견딜 수 있으면 좋고, 500℃ 이하, 특히 400℃ 이하의 소성온도를 사용할 경우는, 통상의 내산연와로 충분한다. 소성로의 기계적 구조로서는 공지의 것이 좋고, 예컨대 횡형의 맛풀로 혹은 로터리키른 등이 사용된다. 소성은, 배치식이나 연속식으로 실시할 수 있고, 소성온도 유지를 위한 가열방법은, 간접가열이나 직접가열도 좋다. 소성조건은, 300℃ 내지 500℃, 바람직하기로는 300℃ 내지 400℃로 5분 내지 1시간이다. 500℃ 또는 1시간을 초과하여 소성을 행하여도 소성효과는 각별히 향상하지 않는다. 한편, 300℃ 미만 또는 5분 미만에서는 소성 효과가 크게 감소한다. 소성중에 발생하는 HCl, 수증기, 황산칼리의 미스트 등으로 이루어진 배출가스는 닥트 등으로 도입하여 포집하고, 수세중화 등에 의해 무공해화 한다.

상술한 본 발명의 제조방법에 의할때는 건식 변성황산칼륨(주:미반응의 KCl를 염소분으로 하여 1.0 내지 5.0%, 많아야 2.0 내지 4.5% 함유하고, 동시에 많은 경우 미반응의 황산분을 H₂SO₄로 하여 1 내지 4% 함유함)을 일정량의 물 혹은 희황산을 첨가혼합하여, 또는 첨가하는 일 없이 일정한 소성반응을 행하여, 물 혹은 희황산을 첨가하지 않은 경우에도 처리후의 황산칼륨중의 염소분 및 유리황산분을 대폭 감소시키고, 물 혹은 희황산을 적절하게 첨가한 경우에는, 처리후의 황산칼륨중의 염소분을 1.0% 이하 0.4% 정도까지 유리 황산분을 1.0% 이하 0.2% 정도까지 저하시킬 수 있다. 본 발명에 의해 소성처리된 변성황산칼륨은 염소분 2.0% 이상(혹은 1.0% 이상), 유리황산 2.0% 이상(혹은 1.0% 이상)의 변성황산칼륨에 비교하여, 비료용, 기타 화학공업용에 넓은 용도가 있다.

다음 실시예는 본 발명을 상세히 설명한다.

[실시예 1 내지 9, 비교예 1 내지 3]

원료로서는 전술한 제2표에 제시한 A,B 및 C의 3종의 건식 변성황산칼륨의 각각(60메시온 이상의 부분을 모아 분쇄하여 60메시패스로 한것)을 사용하고 처리제로서 각각 소정량의 농황산(비교예 1 내지 3). 물 (실시예 1,4,7), 20% 희황산(실시예 2,5,8) 또는 50% 희황산(실시예 3,6,9)를 사용했다.

상기 A 내지 C의 건식 변성황산칼륨 각각 100kg에 대하여, 후술 제3표에 표시한 비율의 농황산, 물 또는 희황산(2종류)을 용량 200l의 스테인레스제 리본블렌더에 넣어 실온에서 10분간 교반하여 혼합했다. 혼합물을 내경 30cm 길이 3m의 실험용 로터리키른에 연속적으로 공급하여, 내부 최고온도 350℃, 체류시간 30분으로 소성했다. 원료의 분석값(유리황산, 염소분 %), 처리제의 분석값(황산농도, 황산순분 %, 처리제/원료 %) 및 소성후의 잔류염소 및 황산농도는 다음의 제3표에 표시하였다.

[제3표]

건식 변성황산칼륨의 물, 희황산, 농황산 첨가소성결과

실시예 또는 비교예 번호 (반응번호)	(소 성 전)		첨가황산 또는 물			로터리키른으로 소성후	
	유리황산%	잔류염소%	황산농도%	첨가량%	H ₂ SO ₄ 분%	잔류염소농도%	잔류황산%
비교예 1(1)	2.5	3.5	98	2.37	2.33	2.0	2.72
실시예 1(4)	2.5	3.5	0.0	10.0	0.0	1.8	0.14
실시예 2(5)	2.5	3.5	20	11.65	2.33	0.20	0.27
실시예 3(6)	2.5	3.5	50	4.66	2.33	0.41	0.55
비교예 2(2)	3.0	4.0	98	2.58	2.53	2.5	3.42
실시예 4(7)	3.0	4.0	0.0	10.0	0.0	2.3	0.64
실시예 5(8)	3.0	4.0	20	12.65	2.53	0.26	0.30
실시예 6(9)	3.0	4.0	50	5.06	2.53	0.46	0.64
비교예 3(3)	2.8	3.8	98	2.49	2.44	2.2	2.99
실시예 7(10)	2.8	3.8	0.0	10.0	0.0	2.0	0.31
실시예 8(11)	2.8	3.8	20	12.2	2.44	0.25	0.33
실시예 9(12)	2.8	3.8	50	4.88	2.44	0.43	0.58

주* 대건식 변성황산칼륨 %

제3표로부터 명확한 것과 같이 비교예의 경우도 실시예의 경우도 소성의 전후에 잔류염소농도는 대폭으로 저하하나, 비교예(농황산 첨가)의 경우는, 역시 2.0% 이상의 잔류염소분을 소유하므로, 소성후의 변성황산칼륨은 잔류황산이 오히려 증가하는 결점이 생긴다. 이에 대하여, 본 발명의 제3의 발명(물 첨가의 경우)의 경우는, 소성후의 잔류염소분은 비교예의 경우보다 조금 적은 정도이나 잔류염소분의 저하의 정도에 응해서 잔류황산분이 격감한다. 더욱 본 발명의 제2의 발명(희황산 첨가)의 경우는, 첨가한 H₂SO₄에 기대이상의 잔류염소분이 감소하므로 아울러 원료중의 유리황산분도 대폭 감소하게 되어 극히 효과적이다.

[실시예 10]

상기식(2)의 반응을 행하여 건식 2단계 변성로(제2단계)로부터, 1,200kg/hr의 비율로 수득되는 변성 황산칼륨을 60메시(타일러)로 체질하여 320kg/hr의 60메시온의 괴상물을 수득한다. 이것을 불밀로

분쇄하여 전량 60메시패스로 만들고 그중 80kg/hr에 대하여 부족 H_2SO_4 분에 상당한다. 4kg/hr의 50% 황산을 첨가하여 리본 블렌더 중에서 혼합하고, 혼합물을 로터리키른중에 연속적으로 공급하여 350℃(키른내 피소성물의 최고온도)에서 체류시간 30분으로 소성했다. 소성을 4시간반 행하고, 소정시간마다 피소성물중의 잔류염소분과 유리황산분을 측정했다. 결과는 제4표와 같다.

[제4표]

	잔류염소 %	유리황산 %
소성전 평균	4.0	3.0
소성개시		
1 시간 후	0.63	0.85
2 시간 후	0.71	0.90
3 시간 후	0.59	0.79
4 시간 후	0.65	0.87

상기표로 명확한 것과 같이 염소분, 유리황산분이 함께 대폭 감소한다.

[실시에 11]

실시에 10의 경우와 같이 하여 440kg/hr의 60메시온의 과상물이 수득되었다. 과상물의 양이 실시에 10의 경우보다 많은 것은 건식변성로(제2단계)내의 미묘한 반응상황의 차이에 의한 것이다. 이 과상물을 불밀로 분쇄하여 전량 60메시패스로 되게하여, 그중 110kg/hr에 대하여 부족 H_2SO_4 분에 상당하는 12.8kg/hr의 20% 황산을 첨가하여 리본블렌더 중에서 혼합하고, 혼합물을 로터리키른중에서 연속적으로 공급하고, 실시에 10의 경우와 같이 소성하여, 피소성물중의 잔류염소분과 유리황산분을 측정했다. 그 결과는 제5표와 같다.

[제5표]

	잔류염소 %	유리황산 %
소성전 평균	3.5	2.5
소성개시		
1 시간 후	0.43	0.57
2 시간 후	0.39	0.51
3 시간 후	0.30	0.41
4 시간 후	0.40	0.53

상기 표에서 명확한 것과 같이 염소분, 유리황산분이 함께 대폭 감소한다.

[실시에 12 내지 14]

원료로서는 전술의 제2표에 표시한 A, B 및 C의 3종의 건식 변성황산칼륨을 사용하고, 처리제를 전혀 첨가하지 않은 이외는 실시에 1 내지 9와 같이 실시했다.

원료의 분석값 및 소성후의 잔류염소 및 황산농도는 다음의 제6표에 표시하였다.

[제6표]

건식 변성황산칼륨의 무첨가 소성 결과

	(소성전)		(소성후)	
	유리황산 %	잔류염소 %	잔류황산 %	잔류염소 %
실시예 12	2.5	3.5	1.52	2.8
실시예 13	3.0	4.0	1.85	3.2
실시예 14	2.8	3.8	1.69	3.0

상기 표에서 명확한 것과 같이, 잔류황산, 잔류염소는 함께 분쇄소성에 의하여 대폭 저하하고 있다.

[실시에 15 내지 17, 비교예 5]

원료로서는 전술의 제2표에 표시한 A의 건식 변성황산칼륨(전체에 대하여 분쇄처리하여 전량 60메시패스로 되게한 것)을 사용한 이외는 실시에 1 내지 3과 같이 실시했다. 또한, 비교예로서, 상기 A의 황산칼륨을 분쇄처리하지 않고, 황산 또는 물의 어느쪽도 첨가하지 않은 이외는 실시에 1 내지 3과 같이 실시했다(비교예 5). 분쇄처리하지 않고, 황산 또는 물의 어느쪽도 첨가하지 않은 원료, 처리제 및 소성후의 제품의 분석값은 제7표에 표시하였다.

[제 7 표]

건식 변성황산칼륨의 체질하지 않은 것의 소성결과

실시예 또는 비교예	(소 성 전)		첨가황산 또는 물				포타시킴으로소성후	
	유리황산%	잔류염소%	황산농도%	첨가량%	H ₂ SO ₄ 분%	잔류염소농도%	잔류황산%	
비교예 5	0.97	1.33	0.0	0.0	0.0	1.2	0.83	
실시예 15	0.97	1.33	0.0	10.0	0.0	0.70	0.08	
실시예 16	0.97	1.33	20	4.25	0.85	0.15	0.22	
실시예 17	0.97	1.33	50	1.7	0.85	0.34	0.50	

상기 표에서 명확한 것과 같이, 체질하지 않은 변성황산칼륨일지라도 본 발명의 분쇄처리와 물 또는 희황산 첨가후의 소성을 행한것은 소성후의 잔류 염소농도 및 잔류 황산농도가 대폭 저하하였다. 그러나, 무분쇄, 무첨가의 비교예 5에 있어서는, 소성효과는 극히 근소하며, 소성후에도 소성전의 상기 제농도와 별 차이가 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

염화칼륨을 황산 또는 산성황산칼륨과 건식으로 혼합가열하여 수득된 미량의 염소분을 함유하는 변성황산칼륨을 체질하지 않거나 60메시 내지 100메시(타일러)의 체로 체질한 불통과 부분을 모두 분쇄하여 60메시에 통과 되도록 하고, 상기의 피분쇄물을 300℃ 내지 500℃에서 5분 내지 1시간 소성하는 것을 특징으로 하는, 변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 감소처리 방법.

청구항 2

염화칼륨을 황산 또는 산성황산칼륨과 건식으로 혼합가열하여 수득된 미량의 염소분을 함유하는 변성황산칼륨을 체질하지 않거나 60메시 내지 100메시(타일러)의 체로 체질한 불통과 부분을 모두 분쇄하여 ①60메시에 통과되도록 하고, 상기의 피분쇄물에 대하여, ② 3내지 18중량%의 수분과 상기의 피분쇄물중의 염소분에 대하여, 상기의 피분쇄물중의 황산분과 새로 첨가하는 황산분과의 합계가 0.96 내지 1.00몰 당량이 되도록 상기 ②+④로 이루어진 희황산을 첨가 혼합하여, 300℃ 내지 500℃에서 5분 내지 1시간 소성하는 것을 특징으로 하는 변성황산칼륨 중의 미량의 염소분의 감소처리 방법.

청구항 3

염화칼륨을 황산 또는 산성황산칼륨과 건식으로 혼합가열하여 수득된 미량의 염소분을 함유하는 변성황산칼륨을 체질하지 않거나 60메시 내지 100메시(타일러)이 체로 체질한 불통과 부분을 모두 분쇄하여 60메시에 통과되게 하고 상기 피분쇄물에 대하여, 3 내지 20중량%의 물을 첨가 혼합하여, 300℃ 내지 500℃에서 5분 내지 1시간 소성하는 것을 특징으로 하는, 변성황산칼륨중의 미량의 염소분의 감소처리방법.

청구항 4

상기(3)에 있어서, 피분쇄물에 대하여 5 내지 15중량%의 물을 첨가 혼합하는 방법.