

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C01D 5/00

C01D 5/02

(21) 출원번호

(22) 출원일자

(30) 우선권주장

(71) 출원인

(45) 공고일자 1991년 11월 21일

(11) 공고번호 특 1991-0009576

(65) 공개번호

(43) 공개일자

특 1985-0007048

1985년 10월 30일

일본국 오오사까후 오오사까시 기따꾸 나가노지마 3죠메 6반 32고

(72) 발명자

시바따 도요아끼

일본국 구마모또肯 미나마따시 하찌만죠우 2죠메 6-10

하야까와 쇼우사꾸

일본국 구마모또肯 미나마따시 하마마쓰죠우 2반 16고

나까무라 세이야

일본국 구마모또肯 미나마따시 진나이 2죠메 11-1

가네다 시게오

일본국 구마모또肯 미나마따시 쓰끼지 4-217

세마하라 가쓰노리

일본국 구마모또肯 미나마따시 하마 4093반지

야마시따 요시사또

일본국 구마모또肯 미나마따시 오오죠노죠우 2죠메 4반지 6

(74) 대리인

이병호

심사관 : 정상섭 (책자공보 제2573호)**(54) 변성 황산칼륨의 건식중화방법****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

변성 황산칼륨의 건식중화방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 황산칼륨의 건식중화방법에 관한 것이다. 더욱 상세히는, 본 발명은 미반응 황산을 함유하는 변성 황산칼륨에, 소정량의 수산화칼슘과 같은 중화제와 극히 소량의 물 또는 수증기를 혼합시켜서, 압축 조립(造粒)중화시키는 중화방법에 관한 것이다.

최근 입상(粒狀) 화학비료를 주원료로 하여 대량 혼합비료가 제조되어 사용되고 있다. 이미 알려진 바와 같이, 대량 혼합비료는, 각종 비효(肥效)성분을 입상 그대로 혼합시켜 소정의 비료 성분 비율로 하여 보조 및 사용하는 비료이다. 따라서, 칼륨비료 원료로서도 입상의 것이 요구된다.

칼륨비료 원료로서 사용되는 황산칼륨은 통상 염화칼륨과 황산을 건식으로 반응시켜서 제조하지만, 이와 같이 하여 수득한 변성 황산칼륨에는 통상 몇 %의 황산이 미반응 황산(후술함)으로서 함유되어 있다. 대량 혼합용의 칼륨비료로서 이러한 변성 황산칼륨을 그대로 조립시키면, 그후 조립물 중의 미반응 황산을 중화시키는 것이 불가능해진다. 따라서, 종래는 조립전에 변성 황산칼륨에, 중화제로서의 알칼리성 자재와 중화를 유효하게 시키기 위한 상당 다량의 물(예를 들면 5 내지 8종량%/변성 황산칼륨)을 혼합시켜 중화반응을 완결시킨 후, 중화 후의 변성 황산칼륨을 먼저 건조기등으로 건조시켜서 수득된 입상물을 조립시키고 있다.

또, 변성 황산칼륨은, 다른 비효성분과 달라서, 유효한 조립법이 개발되어 있지 않다. 이 때문에 압축조립법이 사용되고 있다. 이와 같은 종래의 방법에서는, 따라서, 변성 황산칼륨을 제조하기 전에, 중화공정 및 건조공정이 필요하다.

그래서, 변성 황산칼륨(미중화품)에 대해서, 중화와 조립을 동시에 실시할 수 있으면, 전술한 중화공정 및 건조공정을 생략할 수 있으며, 에너지 절약 및 제조 공정의 간략화가 가능해진다.

그러나, 변성 황산칼륨과 중화제만을 혼합하여 직접 조립 또는 조립 분쇄시켜서 제조한 입상 또는

분상(粉狀) 변성 황산칼륨은, 그후 보존중에 중화반응이 서서히 진행하며, 중화반응열의 고열에 의해 결정수로 되어 있는 수분의 일부가 유리되며, 이 수분의 존재에 의해 더욱 중화반응이 촉진되어 이 사이에 입상 황산칼륨이 서로 부착되는 소위 고결(固結)현상을 수반함이 알려졌다. 이러한 고결품은 물론 대량 혼합용으로 사용할 수 없다.

본 발명자들은, 중화공정과 건조공정을 생략할 수 있고 조립 분쇄 후의 중화 진행에 따르는 고결이 없는 변성 황산칼륨의 건식중화방법에 대해 예의 연구하였다. 그 결과, 이외에도 종래의 조립전 건식중화공정에서 사용한 것보다 더욱 적은 물 또는 수증기를 미반응 황산을 함유하는 변성 황산칼륨에 혼합시키면, 혼합시의 중화반응 및 발열은 현저하지 않고, 변성 황산칼륨 분말의 유동성도 훼손되지 않으므로, 단시간에 용이하게 균일하게 혼합시킬 수 있고 즉시 조립 분쇄시킬 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

또한, 전술한 경우의 중화반응은 조립 분쇄 공정중에 비교적 빨리 진행되며, 분쇄 종료시에는 거의 종료하므로, 이러한 분쇄에 의해 수득된 입상품 및 분상품의 이후 저장중의 고결도 생기지 않는다.

이상의 설명에서 명백하듯이, 본 발명의 목적은, 변성 황산칼륨의 조립품의 제조(주:분말도 함께 생산)를 전제로 한 변성 황산칼륨의 신규한 건식중화법을 제공함에 있다. 다른 관점에서, 본 발명의 목적은, 중화공정 및 건식공정이 필요없는 변성 황산칼륨의 압축조립법을 제공하는 것이다.

본 발명은, 하기(1)의 주요구성과 하기(2) 내지 (4)의 실시양태적 구성으로 이루어진다.

(1) 황산과 염화칼륨을 건식으로 반응시켜서 수득되는 미반응 황산을 함유하는 변성 황산칼륨에, 미반응 황산에 대해 0.5 내지 2배 당량의 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 수산화마그네슘, 산화마그네슘 또는 탄산마그네슘 중에서 선택된 1종 이상의 분말상 중화제 및 변성 황산칼륨에 대해 0.03 내지 1종량%의 물 또는 수증기를 혼합시키고, 이 혼합물을 압축조립시킨 후 분쇄시킴으로써 이루어지는 변성 황산칼륨의 건식중화방법.

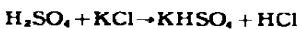
(2) 분쇄품을 체로 선별하여 입도 50메쉬(다이라)보다 큰 입상을과 50메쉬 이하의 분상을로 만드는 제(1)항의 방법.

(3) 혼합을 0°C 내지 200에서 1분 내지 1시간 수행시키는 제(1)항의 방법.

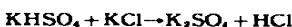
(4) 압축 조립을 를 프레스(Roll Press), 브리케트 머신(brquette machine), 압출기(extruder) 또는 정제용 기계(tablet machine)로 수행시키는 제(1)항의 방법.

본 발명의 구성 및 효과에 대해 하기에 상세히 설명한다.

본 발명에 사용하는 변성 황산칼륨은, 황산과 염화칼륨을 대략 전자 1을 후자 2물의 비율로 수분의 부재하에 전단계[주:하기식 (1)] 약 100°C, 후단계[주:하기식 (2)] 약 300 내지 400°C에서 반응시켜 제조한다.



(제 1 단계) (1)



(제 2 단계) (2)

각 단계의 반응은 불균일 상반응(相反應)이므로, 100% 진행하는 것은, 없고, 제2단계의 반응물 중에 H_2SO_4 , KCl 및 KHSO_4 가 각각 소량 함유되어 있다. KCl 및 KHSO_4 는 H_2SO_4 와 2KCl 을 반응시켰을 경우에도 각각 1 내지 5종량% 정도 함유하는 경우가 많다.

미반응 황산으로서는, 전술한 H_2SO_4 및 KHSO_4 외에, 하기식 (3)에 의해 생성되는 피로황산칼륨이 있다. 피로황산칼륨은, 다음식과 같이 산성 황산칼륨의 열 분해에 의해 생성된다.



(3)

피로황산칼륨은 물과 반응하여 KHSO_4 로 되돌아간다.

본 발명에 사용하는 중화제로서는, 미중화 황산칼륨중의 미반응 황산과 0 내지 200°C에서 반응가능 하며 반응 후의 생성물(황산염)이 비효성분으로서의 황산칼륨에 유해한 영향을 끼치지 않는 것이면 사용할 수 있다. 구체적으로는, 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 또는 탄산마그네슘과 같은 칼슘 또는 마그네슘 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있다. 그 형태는, 예를 들면 입도 100메쉬(다이라, 이하 같음) 바스와 같은 분말이 바람직하며, 예를 들면 200메쉬온과 같은 입상품은 바람직하지 않다. 또, 그 사용량은, 미리 정량된 변성 황산칼륨중의 미반응 황산에 대해, 0.5 내지 2배 당량, 바람직하게는 0.8 내지 1.5배 당량이다. 0.5배 당량 미만에서는, 중화 후의 황산칼슘의 산성도가 현저하여(pH 가 낮아서) 대량 혼합 비료용으로서 부적당하며, 2배 당량을 넘으면 중화 후 황산칼륨중의 비효성분(K_2O)의 농도가 저하되는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

본 발명의 중화에 사용하는 물 또는 수증기는, 변성 황산칼륨에 대해 0.03 내지 1종량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5종량%를 사용한다. 이상과 같은 변성 황산칼륨, 중화제 및 물 또는 수증기의 혼합방법은, 제한되지 않지만, 개방 또는 밀폐형의 혼합기중에 3종의 혼합원료를 동시에 또는 축차 투입하여 0 내지 200°C, 바람직하게는 15 내지 110°C에서 1분 내지 1시간, 바람직하게는 5분 내지 30분 혼합한다. 사용하는 수증기의 온도는, 반드시 100°C 이상으로 한정되지 않고, 밀폐형 혼합기내를 예를 들면 100mmHg와 같은 감압으로 유지하는 경우는, 100°C 미만 예를 들면 90°C의 수증기를 사용할

수 있다. 혼합기로서는, 단시간에 분말과 같은 물질의 혼합이 가능한 것이면 한정되지 않고, 예를 들면, 리본 혼합기, X형 혼합기, 교반기 부착 조형(槽型) 혼합기 등을 사용할 수 있다.

혼합중, 미반응 황산 일부와 중화제 반응이 시작하지만, 혼합시간이 다음 공정의 압축조립 및 분쇄 소요시간에 비하여 예를 들면 1/5 내지 1/100과 같이 짧기 때문에 중화열에 의한 혼합기내의 온도상승도 현저하지 않다. 혼합공정은 뱃처법 뿐만 아니라 연속적으로 실시할 수 있다.

수득된 혼합물(변성 황산칼륨, 중화제 및 물)은, 본 발명의 방법의 주요 공정인 압축조립 및 분쇄 공정에 공급된다. 이 혼합물은 유동성이 좋은 분말상 물질이므로 공급은 원활히 실시될 수 있다.

변성 황산칼륨은, 다른 비효성분 또는 복합비료 원료와 같이 반 또는 플렌저에 의해 조립할 수 없기 때문에, 룰 프레스, 브리케트 머신, 압출기, 정제용 기계 등의 압축 성형기를 사용하여 조립한다. 예를 들면 룰 프레스로 처리되는 상기 혼합물의 체류시간은 20초 내지 1분과 같이 극히 짧으므로, 이 혼합물중의 미반응 황산과 중화제와의 중화반응은, 오히려 조립성형 후 분쇄까지 및 분쇄 후의 처리(체로 분류 등)중에 실질적으로 진행한다. 조립 성형 후 분쇄하여 체로 분류시키는 시간은 30분 내지 5시간, 바람직하게는 1시간 내지 3시간이다.

이 동안에, 중화반응은 실질적으로 종료한다. 수분이 극히 적음에도 불구하고 중화시간이 짧은 것은, 압축조립에 의하여 전술한 혼합물중의 외연밀도가 커지는 결과 수분 및 황산의 이동속도가, 분말상의 이 혼합물중의 수분 및 황산의 이동속도보다 현저히 빠르기 때문이라고 추측된다. 이 동안의 중화열에 의해 수분의 일부는 브리케트의 표면에서 증발하고, 다른 일부는 임의의 염의 결정수로 된다.

성형된 압축 조립품은, 예를 들면 분쇄기에 의해 분쇄되며, 분쇄물을 체로 처리하여, 예를 들면 50 메쉬온의 입상품과 50메쉬 바스의 분상품으로 분리하고, 분상품은 필요시 다시 룰 프레스로 처리하거나 정제용 기계로 처리하여 입상품으로 만든다. 물론, 대량 혼합 비료용이 아니고 복합 비료용에는 분말상 그대로도 된다.

사용하는 분쇄기, 체의 종류 및 조작조건은 공자의 방법에 따른다. 전술한 압축 조립품 또는 분쇄품의 처리조건은, 실온 30°C, 5분 내지 1시간(공급된 것의 체류시간)이다. 수득된 입상품 또는 분상품(중화원료 변성 황산칼륨)은, 통상 사일로내에 저장하며, 필요시 꺼내어 자루에 채운다.

본 발명의 건식중화방법에 의하면, 중화공정이 불필요하므로 중화장치 및 그 운전에 필요한 동력이 필요없다. 또, 중화품의 건식장치 및 그 운전에 필요한 열에너지를 절약할 수 있다. 또, 약간의 수분을 보유하는 중화반응 진행중의 중화용 혼합물을 룰 프레스에 공급하므로, 브리케트 성형이 원활하며, 분쇄 후 입상품의 수율도 양호하다.

또한, 수득한 입상품, 분상품의 그 후 저장중의 발열 또는 고결이 없으므로, 이러한 것은 대량 혼합 비료용 또는 재조립용으로서 지장없이 사용할 수 있다. 하기 실시예에서 본 발명을 설명한다.

[실시예]

미반응 황산(H_2SO_4 황산) 2.8중량%를 함유하는 변성 황산칼륨 100톤에 대해 2.3중량%의 소석회 $[Ca(OH)_2]$ 90중량% 이상 함유]를 혼합기를 사용하여, 실온에서 혼합시킨다. 이 사이, 변성 황산칼륨에 대해 중량비로 0.2%의 물을 분무기를 사용하여 분무시켜 혼합한다. 수득된 중화처리 혼합물을 룰 프레스로 실온에서 압축시켜 플레이크 형태로 만든다.

수득된 플레이크상 물질을 분쇄기로 실온하에서 분쇄시키고, 계속하여 분쇄물을 진동체를 사용하여 입상품과 분상품으로 분리시킨다.

이 입상품(50ton)과 분상품(50ton)을 각각 사일로($3m \times 4m \times 10mH$)에 넣고 실온에서 1주일간 방치시킨다. 이 동안, 어떠한 사일로도 중화열에 의한 온도상승은 없고, 또, 후술하는 추출에서도 고결은 확인되지 않는다.

상기의 방치기간 후 전술한 입상품 및 분상품을 각각 30kg 자루에 충진하여, 실내에서 3m 높이로 쌓아 올려 6개월간 방치한다. 이어서, 각각으로부터 시료 자루를 꺼내어, 쌓아올린 높이별로 고결상황을 검사한다. 그러나, 입상품, 분상품의 어느 것도 어떠한 높이에 대해서도 고결은 확인되지 않았다.

[비교예]

분무기에 의한 물의 혼합을 수행하지 않는 외는, 실시예와 동일하게 수행한다. 그 결과, 당초 30°C 인 사일로내의 분상품의 온도가 1일 후에는 80°C로 상승함과 동시에 수증기가 발생하고, 1주일 후의 추출에서는 현저한 고결이 확인되었다. 한편, 입상의 황산칼륨(당초 30°C)를 넣는 사일로내 입상품의 온도는, 1일 후에 약 10°C 상승하였지만, 그 후 서서히 저하하며, 1주일 후의 추출에서는 특히 고결은 확인되지 않았다.

또, 30kg 자루에 넣고, 3mH 높이로 쌓아 올려서, 6개월간 방치시킨 후의 고결상황은, 일부 고결이 확인되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

황산과 염화칼륨을 건식으로 반응시켜 수득되는 미반응 황산을 함유하는 변성 황산칼륨에, 미반응 황산에 대해 0.5 내지 2배 당량의 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 수산화마그네슘, 산화마그네슘 또는 탄산마그네슘 중에서 선택된 1종 이상의 분말상 중화제 및 변성 황산칼륨에 대해 0.03 내지 1 중량%의 물 또는 수증기를 혼합시키고, 이 혼합물을 압축조립시킨 후 분쇄시킴을 특징으로 하는, 변

성 황산칼륨의 건식증화방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 분쇄물을 체로 선별하여 입도 50미리(다이라)보다 큰 입상을과 50미리 이하의 분상을로 만드는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 혼합을 0 내지 200°C에서 1분 내지 1시간 수행시키는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 압축 조립을 를 프레스, 브리케트 머신, 압출기 또는 정제용 기계로 수행시키는 방법.