

Dolomite 로 부터 苦土磷安肥料 製造의 基礎的 研究

金 昌 殷*

A Studies on Magnesium Ammonium Phosphate Fertilizer from Dolomite

*Chang-Eun Kim

Dept. of Ceramic Eng., College of Sci. & Eng., Yonsei Univ.

Abstract

This investigation was carried out to produce a high quality magnesium compounded fertilizer by initially dissolving calcined dolomite in sea water to form the intermediate $Mg(OH)_2$ precipitate, and reacting this intermediate with phosphoric acid and ammonia thereafter.

The experimental results were obtained as follows;

- 1) The optimum calcination temperature of dolomite was about 950°C for 30 minutes operation and in the displacement of the calcined dolomite in sea water, the optimum mole ratio of calcium hydroxide to magnesium chloride is 1:1.2 for 4 hours of the dissolution time.
- 2) The high yield of the magnesium compounded fertilizer was obtained, when the precipitate was reacted with 20% phosphoric acid and neutralized with 28% ammonium hydroxide thereby obtaining the alkalinity of the solution to pH 9.
- 3) By the results of X-ray diffraction and chemical analysis, the major component of the product was magnesium ammonium phosphate at the above condition and the fertilizing effect was also good.

1. 緒 論

近年에 와서 多成分複合肥料로서 magnesium ammonium phosphate M. A. P. 가 注目되고 있다.

이미 報告된 M. A. P. 의 제조에 關한 研究로서 水酸化 magnesium 이나 苦汁 등에 인산과 ammonia 를 加하는 方法^{1,2,3,4,5)}이 大部分이며, dolomite 를 利用하는 方法으로서는 過磷酸石灰를 ammonia 로 中和하여 dolomite 를 加하는 方法⁶⁾과 dolomite 半假物에 CO_2 를 高壓處理하여 M. A. P. 6 水鹽을 얻는 特許⁷⁾가 있을 뿐으로 別다른 報告를 찾을 수가 없다.

그러므로 本 研究에서는 우리나라에 富藏된 苦土磷安肥料

있는 遊休資源인 dolomite 中の magnesia 를 原料로 하여 M. A. P. 가 主成分인 비료를 제조하는 方法을 基礎적으로 檢討하고자 目的하였다.

Dolomite 에 인산과 ammonia 를 處理하여 M. A. P. 를 生成反應함에 있어서는 dolomite 成分 中の 相當量을 找이하는 calcium 이 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 生沈함으로서의 非經濟性이 問題된다. 따라서 本 研究에 있어서는 dolomite 를 假燒한 다음 海水로 處理하여 calcium 을 溶去하고 새로히 海水 中の magnesium 을 添加하여 M. A. P. 를 主成分으로 生成시키는 方法을 組合하여 反應條件을 檢討하였으며, 生成品에 對한 X-ray 廻折시험과 化學的 方法에 依한 肥効測定으로서 그 肥料價値가 優良함을 判定하였다.

*延世大 理工大 窯業工學科

2. 實驗 方法

1) 試 料

江原道 平昌郡 大和面産의 風化度가 높은 黃色 粉末狀 dolomite 와 京畿道 永宗島産 白色 塊狀의 dolomite 를 採取하여 150~200 mesh 로 粉碎하고 各各 S₁, S₂ 로 하여 供試하였다.

Table 1. Chemical Composition of Dolomite taken

Sample No.	Ig. loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
S-1	41.23	6.02	1.32	1.92	30.62	18.45
S-2	45.86	0.90	0.32	0.48	31.09	20.85

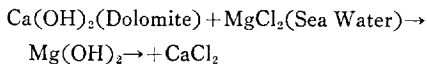
2) Dolomite 의 假燒

供試된 dolomite 의 燒成性狀을 알기 위하여 D. T. A. 에 依한 熱分析을 하였으며, dolomite 原鑛에 對한 假燒條件이 溶解性에 미치는 影響을 검토하기 위하여 다음 方法에 따른 實驗을 하였다.

D. T. A. 시험結果에 依한 分解溫度인 800°C, 950°C 와 報文⁸⁾에 依한 燒成溫度 1050°C 로 各各 電氣爐에서 假燒한 試料 dolomite 를 150~200 mesh 의 粒度로 粉碎하고 1 gr 씩을 取하여 20% H₃PO₄ 20 cc 에 溶解시켜 溶去된 MgO 및 CaO 의 比率을 比較하였다. 또한 假燒時間과의 關係를 찾기 위하여 위 溶去率 比較에서 最適 溫度인 950°C 에서 試料 dolomite 를 各各 30 分, 60 分, 180 分 間 假燒하고 같은 方法으로 溶去率을 比較 檢討하였다.

3) 海水處理

假燒 dolomite 를 海水에 溶解處理하면 다음의 置換反應에 따라 dolomite 의 calcium 成分은 溶解되고 海水中的 magnesium 이 새로히 添加되는 利點이 따른다.



이러한 着眼에 따라 海水 處理條件을 찾기 위한 實驗을 하였다. 使用한 海水는 直接 仁川 앞바다에서 採取한 것으로 Mg, Ca 의 含量은 Table 2 와 같다.

Table 2. Chemical Composition of Sea Water

Composition	MgO	CaO
%	2.356	0.532

實驗方法은 950°C 로 30 分間 假燒된 dolomite 시료

를 150~200 mesh 로 粉碎하고 假燒 dolomite 에 含有된 CaO 와 海水에 含有된 MgO 를 各各 1:1, 1:1.2, 1:1.5, 1:2.0 의 mole 比로 圓型水槽內에 混合하여 電動機로 攪拌하고, 또한 溶解時間을 2, 4, 6, 8, 時間 別로 變化시켜 decantation 한 다음 E. D. T. A. 滴定法으로 容量分析하여 比較하였다.

4) 製造反應

假燒白雲石을 最適條件으로 海水處理한 Mg(OH)₂ 가 主成分인 沈澱物을 原料로 하여 磷酸과 ammonia를 作用시킴에 있어서의 反應條件을 實驗하였다.

生成品에 對하여는 X-ray 廻折試驗과 함께 化學的 方法에 依한 肥効測定을 함으로서 M. A. P. 의 生成率과 肥料로서의 品位를 判別하도록 하였다.

X-ray 廻折은 Shimadzu GX-2B X-ray diffractor meter 를 使用하였으며 化學的 肥効測定에 있어 水溶性 成分은 200 mesh 通過試料 5 gr 에 200 cc 의 물을 加하여 30 分間 교반하여 溶解된 것이고 拘溶性 成分은 200 mesh 通過試料 1 gr 에 2% citric acid 150cc 를 加하여 60 分間 교반하여 溶解된 成分을 E. D. T. A. 滴定法으로 容量分析한 것이다.

實驗方法은 原料 7 gr 을 3口 flask 에 取하여 20% H₃PO₄ 65 cc 를 加하고 계속 교반하면서 溶液의 液性이 pH 4 에 이를 때까지 28% NH₄OH 를 滴加하여 30 分間 反應시킨 生成品을 prod. A 로 하고 이에 對比하여 20% H₃PO₄ 45 cc 에 28% NH₄OH 를 混合하여 pH 4 로 되도록 한 溶液에 原料 7 gr 을 加한 生成品을 Prod. B 로 하였다.

또한 同一한 條件에서 ammonia 添加量만을 pH 9 가 되도록 變化시킨 實驗生成品을 各各 prod. C, prod. D, 로 하였으나 prod. D 는 實驗中 관찰로서 全然反應이 不振하였으므로 그 結果를 略하였다.

3. 結果와 考察

1) 假燒條件과 溶解性

供試된 dolomite 의 D. T. A. 試驗結果는 Fig. 1 및 Fig. 2 와 같으며 假燒溫度와 假燒時間에 따른 MgO 및 CaO 의 磷酸에 依한 溶去率은 Fig. 3, Fig. 4 와 같다.

D. T. A. curve 에 있어 2次 curve 는 다같이 950°C 附近에 있어 CaCO₃ 分解溫度와 一致하나 1次 curve 에 있어서는 S₁ 은 750~800°C, S₂ 는 800~850°C 에 나타나 있어 MgCO₃ 의 分解溫度에 比하여 약간 높은 溫度를 갖음은 dolomite 假燒時 初期에 있어서 MgCO₃ 의 分解는 抑制되고 一旦 分解가 始發된 後의 CaCO₃ 의 分



Fig. 1. D.T.A. Curve of Dolomits S-1

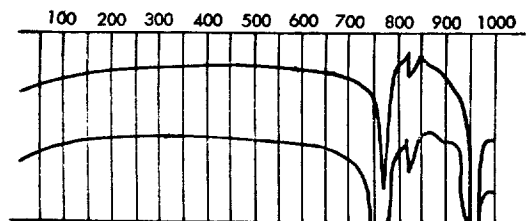


Fig. 2. D.T.A. Curve of Dolomite S-2

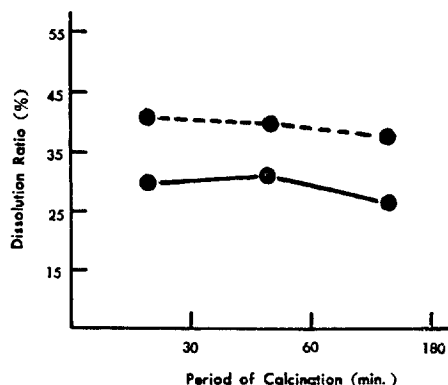


Fig. 4. Dissolution Ratio for each Calcination Period

타나 있지 않으며 Fig. 4.의 結果로 볼 때 一但 分解溫度에 이르면 30分 以內의 假燒時間으로 充分한 것으로 判斷 되게 한다.

溶解實驗에 있어 20% -H₃PO₄을 擇하였음은 濕式磷酸에 基準한 것이다.

2) 海水處理에 依한 Mg-Ca 置換

假燒 白雲石을 海水處理함에 있어 海水量을 mole比에 따라 變化시킨 沈澱物 中の MgO, CaO의 分析含量

Table 3. Chemical Composition of the Precipitate treated with Various Mole Ratio of Sea Water

Ca(OH) ₂ Fmole ratio in Dolomite	MgCl ₂ mole ratio in sea water	MgO in precipitate	CaO in precipitate
1	1	772.16	60.8
1	1.2	845.12	60.7
1	1.5	808.64	60.7
1	2.0	750.00	60.8

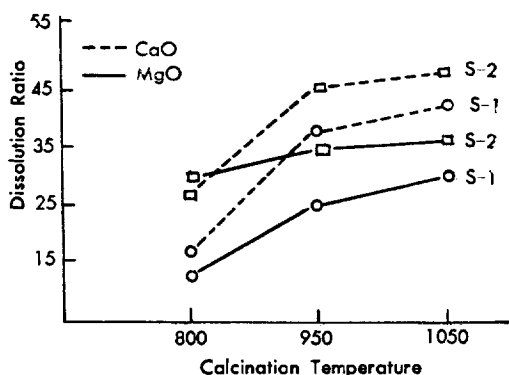


Fig. 3. Dissolution Ratio for each Calcination Temperature

解는 促進되는 것으로 해석하게 된다.

따라서 Fig. 3에 있어서 假燒溫度를 850°~950°C로 設定하였으며 1050°C는 消化性이 良好한 것으로 報告된 假燒溫度이나, 950°C에 比하여 커다란 增加가 나

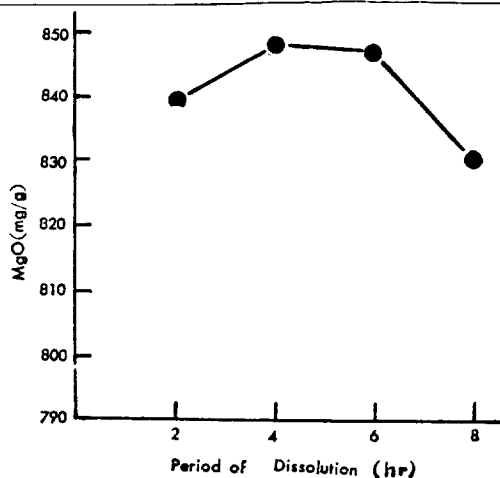


Fig. 5. MgO Contained in Precipitate for each Dissolution Period

은 Table 3와 같으며 溶解時間의 變化에 따른 MgO의 含量은 Fig. 5와 같다.

원칙적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 MgCl_2 가置換함에 있어化學量으로는 1:1의 mole比로對應할 것이나 Table 3에서 볼 때 白雲石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 mole에對하여海水中的 MgCl_2 가 1.2 mole의比로若干過剩가할 경우가 가장良好한分離率을 나타내며 Fig. 5에서 볼 때溶解時間은 4時間으로充分하고 6時間以上에서 오히려減少되는傾向이 있음은大氣中の점촉으로 CaCO_3 가生成됨이 원인으로推定된다.

假燒 dolomite의海水와의置換反應에서는 calcium의活性에支配될 것이므로假燒實驗結果에根據하여 950°C 의假燒 dolomite를供試한 것으로 1050°C 假燒에對하여도同一한實驗을하여比較을하였으나역시優良한結果를 얻지 못하였다.

3) M. A. P.의生成反應과肥効

製造實驗에서의生成物인 prod. A, prod. B, 및 prod.

Table 4. Chemical Composition of Product

Composition Product	MgO	CaO	NH_4	PO_4	C-MgO	C-CaO	W-MgO	W-CaO	Yield
Prod. A	12.70	3.86	4.97	34.97	11.01	4.25	6.22	0.31	20.699/7 g
Prod. B	12.78	3.94	3.09	29.86	8.03	1.78	3.92	0.30	14.128/7 g

Remark; C: Ingredient of citric acid soluble
W: Ingredient of water soluble

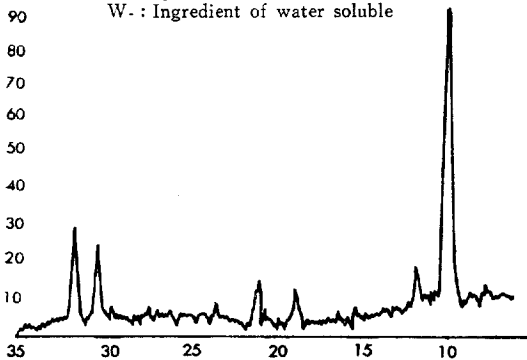


Fig. 6. The X-ray Diffraction Diagram of the Product A

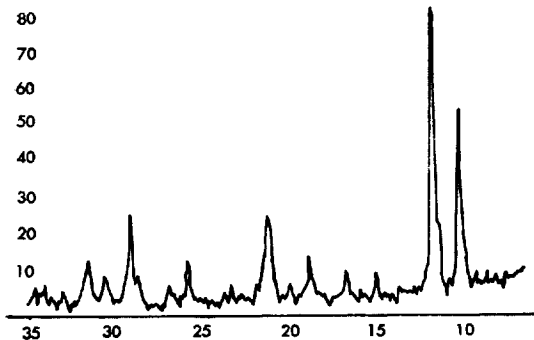


Fig. 7. The X-ray Diffraction Diagram of the Product B

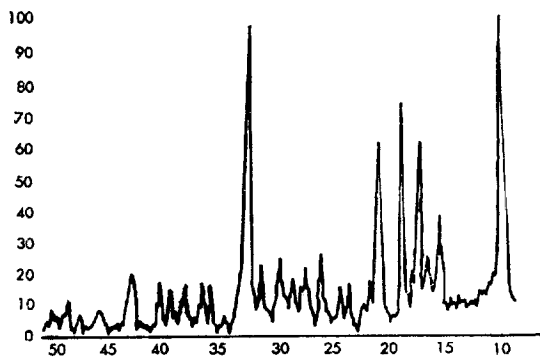


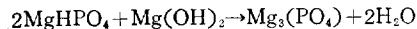
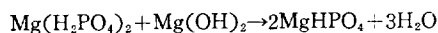
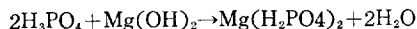
Fig. 8. The X-ray Diffraction Diagram of the Product C

C의化學分析한結果와 X-ray 回折圖를各各 Table 4, Fig. 6, 7, 8에記載하였다.

製造實驗에 있어 20%- H_3PO_4 를使用한 것은역시

濕式磷酸의低濃度磷酸에基準한 것이고磷酸의添加量은原料의溶解에따라調整한 것으로原料中に含有된 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 에對하여約2當量에該當된다.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 H_3PO_4 에溶解되어 다음과 같이 3種의鹽을形成한다.



그러므로水溶性의 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 로溶解되기 위하여서는2當量의 H_3PO_4 를必要로하게되며 H_3PO_4 의量이不足한 경우에는構溶性의 MgHPO_4 나不溶性의 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 가되어反應의活性이低下될 것이므로過量의磷酸을使用하게 된다.

Prod. B는磷酸의過量使用을피하기 위하여實驗한 것으로磷酸을當量보다若干過剩으로使用하고,磷酸 ammonium을形成하여反應시킨 것이다.

Table 4에서比較할 때 prod. B에比하여 prod. A가良好하며 ammonia 添加量을增加시킨 prod. C에 있어 더욱優良함을 찾을 수 있다. prod. C에 있어서는

거의 M. A. P. $6H_2O$ 에 恰似한 組成比를 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 結 論

Dolomite 中の magnesia 는 M. A. P. 製造의 原料로 利用하려는 경우 原料 成分 中の calcium 이 문제된다.

그러므로 假燒 dolomite 을 海水에 溶解시켜 $CaCl_2$ 를 溶別하고 海水 中の magnesium 을 함께 使用하여 인산과 ammonia 를 使用시켜 M. A. P. 를 製造하는 方法을 基礎的으로 研究한 結果 M. A. P. 가 高濃度로 含有되고 肥料效果에 充足한 生成物을 얻을 수 있었다.

Dolomite 를 假燒함에 있어서는 $950^{\circ}C$ 以上の 溫度에서 30 分을 초과할 경우 CaO , MgO 의 磷酸不溶率에 有効한 增加가 없었으며 假燒 dolomite 를 溶解시켜 $Ca(OH)_2$ 와 海水 中の $MgCl_2$ 를 置換함에 있어서도 1:1.2 mole 比로 對應함이 効果的이었고 溶解時間은 4 時間이 適合하였다.

假燒 dolomite 의 海水處理物의 M. A. P. 生成反應에 있어서는 H_3PO_4 로 던져 溶解시킨 다음 溶液의 液性이 pH 9 에 이르도록 ammonia 를 添加하는 方法이 生成物의 M. A. P. 含有率과 肥料效果에 있어 가장 優秀한 方法으로 判定되었으나 過量의 磷酸을 使用함이 可러

되어야 하겠다.

參 考 文 獻

1. Ando; *Kagaku Kogaku* 17. 209(1964).
2. Nakamura; *Japan Patent* 40-3245 (1995, 2, 20).
3. Ewada; *Japan Patent* 35-1774 (1957, 11, 8).
4. Okajima; *Japan Patent* 33-1861 (1958, 3, 19).
5. Okajima; *Japan Patent* 244-931 (1958).
6. K. C. Beeson; *Ind. Eng. Chem.* 29 1178 (1937).
7. Constantin D., Asseev. B. P.; 603-794 (1948).
8. Jong-Jea Maing; *Daehan Hwahak Hwojee* 9, 1. 49(1965).
9. Arei; *Kogyo Kagaku Zasshi* 65 1945 (1962).
10. Kanezawa; *Kogyo Kagaku Zasshi* 64. 1897 (1961).
11. Yong-Mug Han; *Daehan Hwahak Hwojee* 8. 1. 5. (1964).
12. R. D. Young G. C. Hicks & G. P. Davis; *J. Agr. & Food Chem.* 10 442 (1962).
13. Julius Silverberg. J. R., Rehr & George Hoffmeaster; *J. Agr. & Food Chem.* 6 442 (1958).
14. Julius Silverberg & F. G. Heil; *J. Agr. & Food Chem.* 5 436 (1957).

