

## 국산 명반석의 공업화를 위한 기초 연구 (제 I 보) (광석 소성에 대하여)

이 희 철\* · 민 병 선\*

### Studies for Development of the Korean Alunite (I) (On Calcination of Alunite)

#### ABSTRACT

A study of the thermal decomposition of alunite is positively contributed to increase the efficiency of useful matter extraction from the ore.

The thermal decomposition of the ore must necessarily include both the effect of temperature of calcination and the time of heating at selected temperature.

From the experimental results,

1. The optimum temperature of the ore dehydration was 600°C to 650°C.
2. The optimum heating time of the ore dehydration at 650°C was 7 minutes to 10 minutes.
3. The optimum particle size of the ore was—100 mesh.
4. The rate equation of decomposition at 650°C is as follows:

$$(dw/dt = b W^a)$$

Where W is the amount of volatile matter decreased from the ore and a & b are constants.

5. With the calcination equipments as fluidized bed or pneumatic system, the heating time of calcination would be shortened.

#### 1. 서 론

국산 명반석 개발의 필요성은 전회지에 기술하였다<sup>12)</sup>. 명반석으로부터 유용성분을 추출(extract ion) 하는때는 일반적으로 소성(calcination) 과정을 거친다.

명반석의 탈수(dehydration)를 위한 소성은 적당한 온도 범위와 시간을 유지하프로서 유황분의 손실을 최대한 억제하고 추출 효율이 좋은 소성 광석을 얻을 수 있다. 이와 같이 명반석의 탈수는 일정한 온도 범위를 벗어나거나 또는 광석 입자의 체류시간이 연장되면 유용성분인 유황분의 손실이 커지므로 명반석의 소성은 매우 까다로운 공정이다.

이와 같은 광석의 소성 방법은 Fixed Bed의 소성로 보다는 fluidized bed 나 pneumatic cyclone system에 의한 소성 방식이 효율적일 것이다.

이 실험은 Fixed bed에서 행하였으나, 최대의 전열 효율을 갖도록 노력하였다.

이 실험에서는 명반석의 소성 특성을 규명하고, 탈수 시간을 최소로 유지하는 온도와 탈황(desulfurization)을 최대한 억제할 수 있는 optimum point를 찾고 또한 이 광석의 성질이 pneumatic 방식에 의한 소성에 적용할 수 있는가를 검토하는데 목적을 두었다.

#### 2. 실 험

##### 2.1 시 료

이 연구에 사용한 시료는 매장량이 풍부한 가사도 광

\*인하공대 화공과

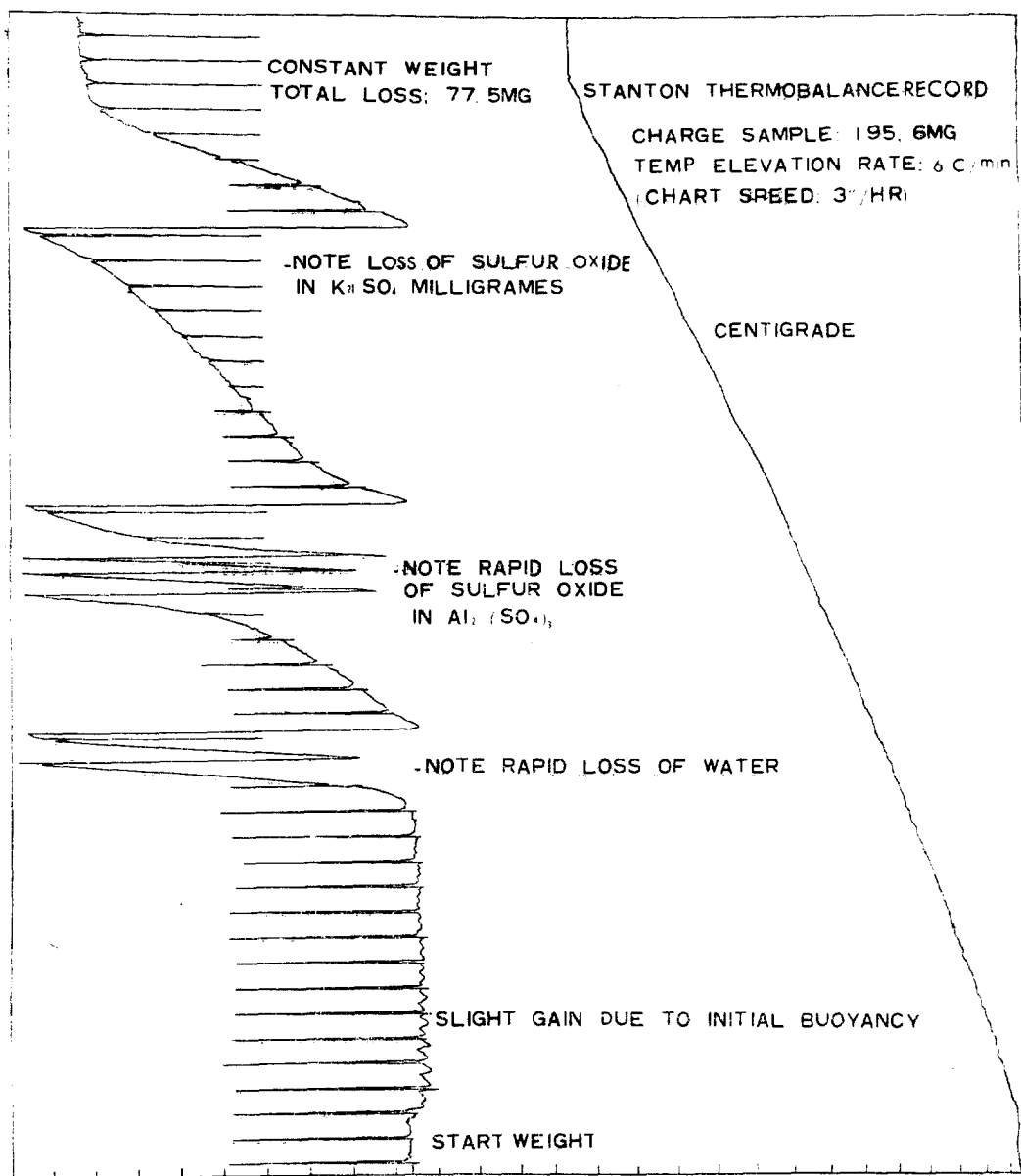


Fig. 1.

산과 옥매산에서 채취한 광석을 이용하였다.<sup>12)</sup> 시료의 품질과 입도는 시험 목적에 따라 달리하였다.

## 2.2 실험 장치

소성 실험에 사용한 장치는 Stanton Instrument Ltd, 의 Automatic Thermo Recording Balance (Model No. HT-D)를 사용하였다.

## 2.3 실험 방법

① 이 실험에 사용한 시료량은 주로 100mg씩 취

하였으며 목적에 따라 그 양을 달리 하였다.

② 이 실험에 사용한 용기는 4g. porcelain crucible (O.D 16 mm×height 20 mm, Vol. 1.1 cm<sup>3</sup>)을 사용하였으며, 목적에 따라 8g porcelain (O.D 23.2 mm×height 27.4 mm, Vol. 2.4 cm<sup>3</sup>)과 1g platinum (O.D 12 mm×height 8.2 mm, Vol. 0.25 cm<sup>3</sup>) crucible을 사용하였다.

③ 온도 상승에 의한 광석중 휘발 성분의 분해 온도 측정은 상온으로부터 목적하는 온도에 이르기까지 6°C/min. 속도로 온도를 상승시키며 감량을 정량적으로 측

정하였다. 이때 Thermo Recording Balance 에 기록되는 휘발성 물질의 감량과 Electric Mettler Balance( $1.0 \times 10^{-5}g$ )에 의한 오차는  $\pm 1mg$  이내였다.

④ 광석중 휘발성 물질의 감량 속도 측정은 일정한 온도가 유지되어 있는 Thermo Balance 의 Platinum/rhodium bifilar wound furnace 에 시료를 가볍게 뿌린 crucible 을 놓고 wt. loss/min. 단위로 측정하였다. 이때 온도차로 일어나는 부력(buoyancy)에 의한 무게 증가는 보정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 광석의 일반적 소성 성질

가사도 광석 195.6 mg 을 「실험 방법 ③」의 방법으로 소성하였을 때 Recorder 에 표시되는 곡선이 Figure 1 이며, 이것을 백분율로 알기 쉽게 풀이한 것이 Figure 2 이다.

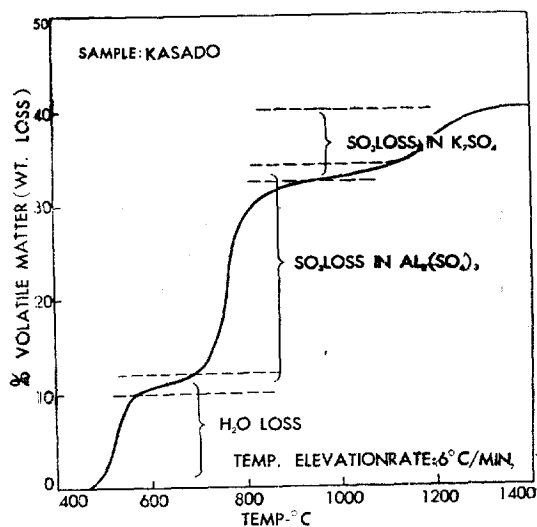


Fig. 2. Effect of Temp. on Decomposition

Figure 3은 휘발성 성분인  $H_2O$ 와  $SO_3$ 를 분리하여 plot 한 것이다.

Figure 4는 산지와 성분 조성이 다른 각각의 시료를 위와 같은 방법으로 소성하였을 때 성질을 비교한 것이다.

Figure 1, 2, 3, 4에 사용한 시료의 성분 조성과 산지는 Table 1과 같다.

일반적은  $300 \sim 500^\circ C$ 에서 구조상의 변화가 일어나기 시작하는 것으로 보며  $500 \sim 600^\circ C$ 에서  $Al(OH)_3$ 로부터  $H_2O$ 가 분리 휘발되고  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + Al_2O_3$

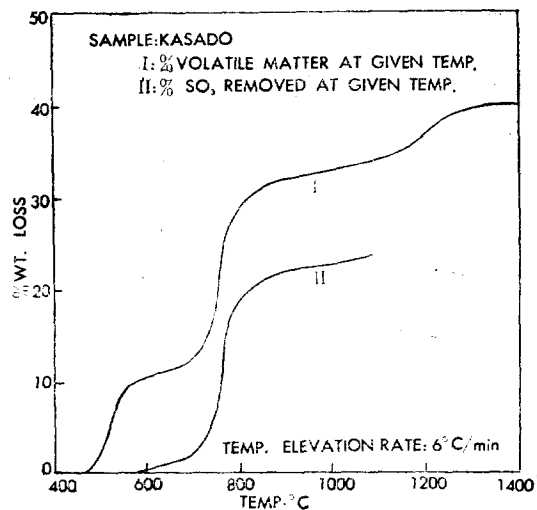


Fig. 3. Effect of Temp. on Decomposition.

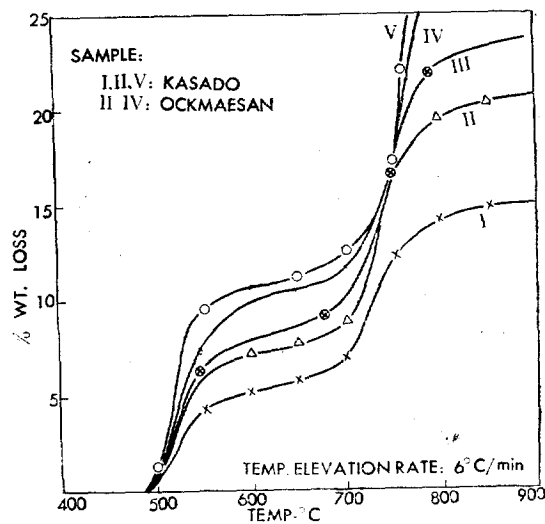


Fig. 4. Effect of Temp. on Decomposition

로 된다.  $600 \sim 700^\circ C$ 에서  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ 의 결합력이 약화되어  $700^\circ C$  전후로부터  $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$ 로 분리되기 시작하며  $Al_2(SO_4)_3$ 는  $Al_2O_3 + SO_3$ 로 분해되어  $SO_3$ 는 휘발하는 것으로 되어 있다.  $1100^\circ C$ 로부터  $K_2SO_4$ 의  $SO_3$ 가 분리 휘발하기 시작하며 모든 휘발성 물질은 완전히 제거되고  $K_2O + Al_2O_3 + SiO_2$  등의 비휘발성 물질만 남게 된다.<sup>7),8),9)</sup>

Figure 2, 3을 고찰하면  $470^\circ C$  전후에서 휘발하기 시작한 수분( $H_2O$ )은  $570^\circ C$  전후까지는 온도 상승에 의한 급격한 감량률을 나타내고 있으나  $700^\circ C$  전후까지는

TABLE 1. Analysis of Alunite Sample.

Sample	Location of Mine	H <sub>2</sub> O,	SiO <sub>2</sub> ,	%, Component		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	K <sub>2</sub> O
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	SO <sub>3</sub> ,		
Fig. 1, 2, 3	Kasado	10.2	15.0	35.0	29.7	0.6	7.8
Fig. 4							
I	Kasado	5.3	61.3	16.0	12.1	1.1	3.8
II	Kasado	7.5	44.6	22.5	14.8	0.7	7.7
III	Ockmaesan	8.4	33.2	29.4	18.6	1.0	7.7
IV	Ockmaesan	8.8	23.8	32.6	25.8	0.3	7.2
V	Kasado	10.2	15.0	35.0	29.7	0.6	7.8

감량 속도가 매우 느리다.

이 범위는 수분과 유황분이 서로 결합되어 있는 성분이 휘발하는 온도 범위로서 수분을 완전히 제거 하는 데는 반드시 미량이나마 유황분의 손실이 따른다.<sup>1)</sup>

Figure 4 에서 명반석은 산지 및 성분 조성에는 별로 구애받지 않고 온도에 의한 분해 곡선이 유사함을 알 수 있다.

### 3.2 Temperature 와 Dehydration.

Figure 5 는 품질이 같은 옥매광석 100 mg (100~115 mesh)을 「실험 방법 ④」의 방법으로 온도를 각각 달리 하며 소성 시간과 감량 관계를 plot 한 것이다.

Figure 5 를 이용하여 주어진 가열 시간에 대한 가열 온도와 감량관계로 plot 한 것이 Figure 6 이다.

Figure 5 를 고찰하면, 시료의 함수량 10.2%를 휘발시키는데 600°C에서는 약 15분, 650°C의 경우는 약 9분, 700°C의 경우는 약 7분이 소요된다.

Figure 6 은 주어진 어떤 온도에서 시간에 대한 감량 속도를 표시한 것으로, 700°C로 소성할 경우 7분이 경과하면 10.6%, 10분의 경우는 13%, 15분의 경우는 16.5%의 감량을 나타내고 있다.

이와 같은 경우 함수량 10.2%를 제한 6.3%는 8분만에 탈황된 양으로 탈수를 위한 소성 온도로는 적당하지 않다.

반대로 550°C의 경우는 탈황 속도가 매우 느려 유황 손실의 염려는 없으나 탈수에 이르는 소성 시간이 40분 이상 소요되므로 이 실험 목적에 위배된다.

Figure 2, 5, 6 을 동시에 고찰할 때 소성 온도로는 600~650°C가 적당하다는 것을 알 수 있다.

명반석의 소성 목적은 최대의 추출 효율을 얻기 위한 것으로 소성 과 추출 관계를 알아야 한다. 추출 실험 결과에 의하면 약 2%의 탈황이 일어난 상태의 소성 광석이 추출 효율이 가장 좋았으며 그 때의 소성 온도는

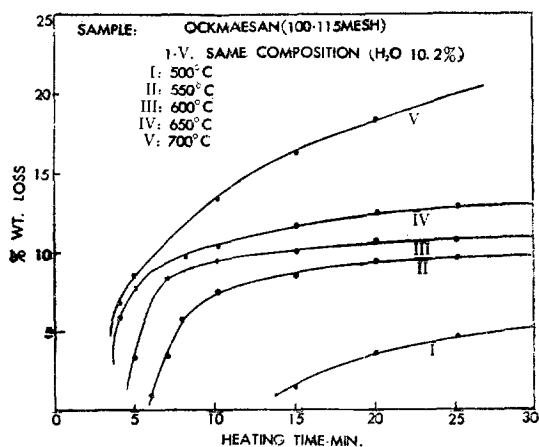


Fig. 5. Effect of Heating Time on Dehydration at various Temperature given

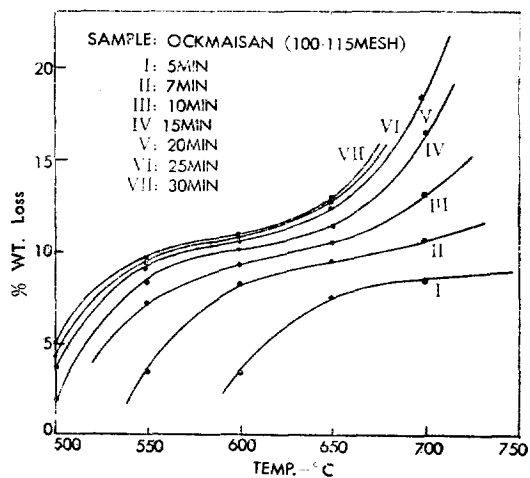


Fig. 6. Effect of Temperature at various Heating Time given.

650°C 전후였다.<sup>13)</sup>

### 3.3 Particle size 와 Dehydration

Figure 7은 입자의 크기가 다른 옥매 광석의 시료 각각을 650°C에서 「실험 방법 ④」의 방법으로 소성하였을 때 나타난 곡선을 plot 한 것이며 시료의 함수량 측정은 중량 분석으로 구한 값이다.

Figure 7을 주어진 소성 시간에 대한 감량을 입자별로 plot 한 것이 Figure 8이다.

Figure 8을 고찰하면 +60 mesh의 경우는 일정한 소성 시간에 대한 탈수율이 현저한 차를 보이나 -100 mesh의 경우는 5분간 소성하였을 때 0.7%, 10분의 경우 0.5%, 15분의 경우는 거의 차이가 없는 것으로 보아 -100 mesh의 경우 감량에 미치는 다른 요인에 비교

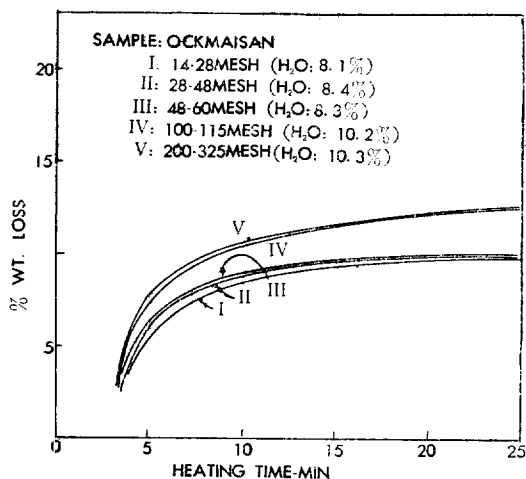


Fig. 7. Effect of Heating Time on Various Particle Size at 650°C

할 때 무시할 정도임을 알 수 있다.

입자의 크기는 소성 뿐만 아니라 추출 및 여과(filtration)에도 관계된다<sup>13)</sup>.

-100 mesh는 이들의 관계를 동시에 만족하는 입자의 크기라 생각한다.

### 3.4 Time 과 Dehydration

Figure 9는 650°C에서 광석의 품질별로 소성 시간에 대한 휘발성 물질의 감량 관계를 「실험 방법 ④」의 방법으로 각각 소성하였을 때 나타난 곡선을 plot 한 것이며 각 시료의 함수량 측정은 중량 분석으로 구하였다<sup>6)</sup>.

Figure 9를 고찰하면, 품질이 다른 각각의 곡선이 거의 비슷한 곡선을 그리고 있다. 또한 각 시료가 함화공학 제7권 제3호 1969년 9월

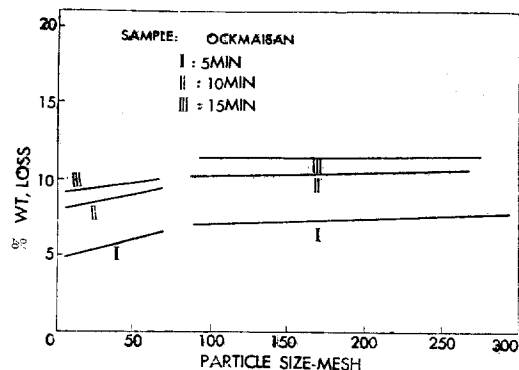


Fig. 8. Effect of Particle Size at Various Heating Time Given.

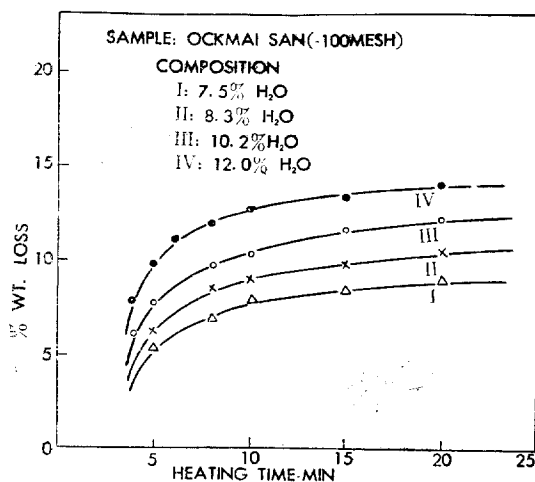


Fig. 9. Effect of Heating Time on Various Ockmae san Alunite at 650°C

유하고 있는 수분이 탈수되는 시간은 시료 I의 경우 약 9분, 시료 II의 경우 약 8분, 시료 III의 경우 약 9분, 시료 IV의 경우 약 8분으로, 실제로 각 시료가 함유하고 있는 수분이 탈수되는데 요하는 시간은 품질에 관계없이 8~9분 내의 어느 일점에 일치하거나 또는 품질에 따라 약간의 차이가 있거나 하는 예측을 할 수 있겠다. 이와 같이 두 가지로 생각할 수 있는 것은 함수량 측정의 오차를 생각할 수 있기 때문이다.

또한 Figure 5의 III, IV의 곡선과 비교하면 Figure 5의 경우 온도차에 의한 감량 속도에 현저한 차를 받

견할 수 있으나 Figure 9의 경우 각 시료의 감량 속도가 거의 유사함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 소성 온도가 다른 요인에 비하여 휘발성 물질의 감량 속도에 가장 큰 영향력을 끼치는 결과라고 생각할 수 있겠다.

### 3.5 종합적 고찰

지금까지의 실험에서 광석중 수분을 효율적으로 제거하기 위한 주 변수로서 소성 온도, 소성 시간, 광석의 입자료를 생각해 보았다.

실험 결과로 소성 온도를 650°C로 정하고 광석의 입자료를 -100 mesh로 하였을 때 differential method에 의하여 각 시료의 감량, W와 소성 속도  $dw/dt$  관계를 Figure 9에서 구하여 log-log graph에 plot 하고 실험식

$$\frac{dW}{dt} = bW^a \quad (1)$$

을 얻었다. 위의  $a$ 와  $b$ 는 각 시료의 품질에 따른 상수이다. 이 식을 실제 각 시료에 적용시킬 수 있도록 하기 위하여 Figure 9의 품질이 다른 각 시료에서  $a$ 와  $b$ 를 구하고 Figure 10으로 나타내었다.

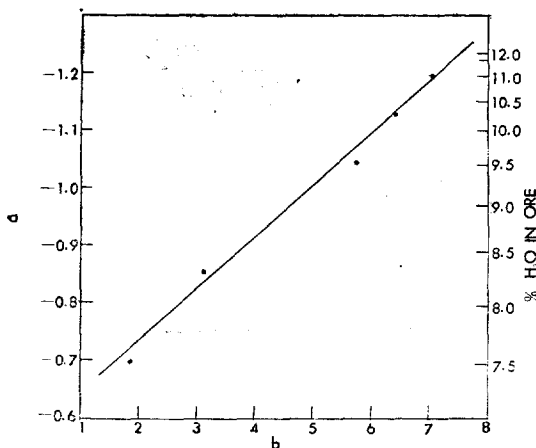


Fig. 10. Standard Curve for Determination of  $a$  and  $b$ .

이 실험식의 적용 여부를 검토하기 위하여 9.5%의 수분을 함유하고 있는 광석을 650°C에서 7분간 소성하고 그 감량을 측정하여 본 결과 8.5%의 감량을 나타냈다(Figure 9의 ·표).

이를 실험식으로 검토하여 보면

$$\int_0^{9.5} \frac{dW}{W^a} = b \int_0^t dt \quad (2)$$

Figure 10에서 9.5% 함수 광석의  $a$ ,  $b$ 를 구하면

$$a = -1.035,$$

$$b = 5.35$$

이를 식 2에 대입 적분하고, 8.5%가 감량하는데 요하는 시간,  $t$ 를 구하면 7.1 분으로 실험치와 극히 일치함이 판명되었다.

지금까지의 실험 결과에 대한 검토에서 소성 속도에 대한 Graph의 최초 4분간의 해명은 하지 않았다.

650°C가 유지되어 있는 furnace에 시료를 담은 crucible을 넣었을 때 광석이 휘발하기 시작할 때까지 요하는 시간을 이 실험에서는 다음과 같이 생각할 수 있을 것 같다. 첫째 입자 하나 하나가 휘발 상태에 도달할 때까지 예열되는데 요하는 시간, 둘째 Fixed bed에서 시료량에 따라 달라지는 두께로 인한 영향, 셋째 crucible에 의한 영향 등이다.

이 실험에서 현저히 발견할 수 있는 영향은 crucible에 의한 것이었다.

Figure 11은 소성 속도와 감량 관계에서 사용한 crucible에 따라 변하는 곡선과 부력(buoyancy) 관계를 plot한 것이다.

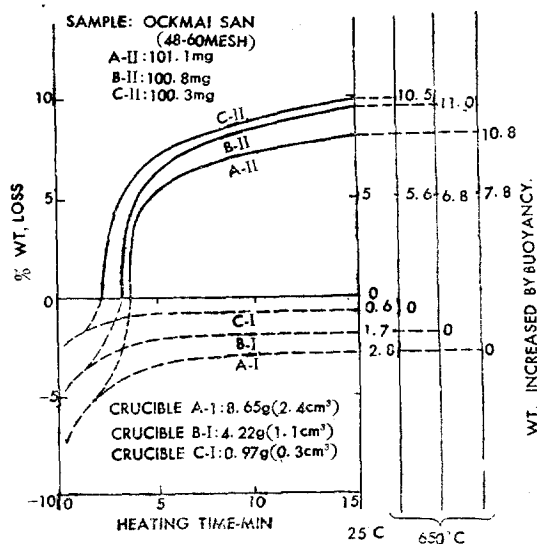


Fig. 11. Relationship between Dehydration Curve and Crucible used

Figure 11을 고찰하면, 0.97 g의 백금 crucible을 사용할었을 때 약 2.2분, 4.22 g의 경우 3.3분, 8.65 g의 경우 3.7분이 요하였다. 고로 이 실험에서 사용한

4g crucible의 경우 보다 1분 이상의 시간을 fixed bed에서도 단축할 수 있었다. Figure 11의 접선은 사용한 crucible에 따라 변하는 부력에 의한 무게 증가를 표시한 것이다.

이상의 결과로서 fluidized bed나 pneumatic system을 사용하면 보다 짧은 시간 내에 소성이 가능함을 예측할 수 있다.

### 3.6 공업화에 응용

구산 명반석의 공업화 문제는 비료 공업 및 비철금속 공업 육성에 있어서 구산 원료 대체에 직결되는 것으로 당면 과제로 되어 있다.

명반석은 비가용성 광물로서 소성을 거치거나 또는 고온·고압에 의한 추출을 시도해야 할 것이다. 그러나 고온·고압에 의한 부식, 특수 기기장치의 선정과 수명, 운전 상의 애로 등을 감안할 때 소성을 거치는 것이 두난한 방법이라 생각한다.

rotary kiln을 사용하여 명반석을 소성하면 광석의 분말은 마치 유체와 같이 행동하므로 전열효율이 균일치 못하고 소성 온도와 광석 입자의 체류 시간을 일정히 유지하기 힘들어 황산기의 손실이 크며 장치의 대형화는 불가피하다.

비교적 저온에서 소성하는 명반석은 fluo-solid roasting system이나 pneumatic cyclone roasting system을 이용하므로써 비교적 정확한 온도 범위와 짧은 소성 시간 내에 소성이 가능하고 황산기의 손실을 최대한 피할 수 있으며 작은 장치로 대량의 광석을 소성할 수 있을 것이다.

이 실험은 fixed bed 장치를 이용한 것이기는 하나 최대의 전열효율을 주어 광석의 특성이 pneumatic system에 이용 가능함을 타진하는데 노력하였다.

이 실험 결과에서 얻은 소성 속도 식은 광석 특성에 가장 접근하는 것으로 생각되며 유동화에 의한 적절한 소성 장치를 설계하면 보다 짧은 시간 내에 소성이 가능할 것을 기대할 수 있을 것 같다.

## 4. 결 론

이 연구 실험 결과를 종합하면,

- 1) 명반석의 탈수 속도 및 탈황 속도는 각각 650°C 전후와 900°C 전후에서 가장 빠르고, 1300°C 전후에서 모든 휘발성 물질은 완전히 제거된다.
- 2) 명반석의 산지 및 품질에 따른 휘발성 물질의 감량 속도는 같은 온도에서 거의 유사하나 품질이 좋고 입자가 작을수록 감량 속도는 다소 증가한다.

3) 명반석의 탈수를 목적으로 할 때는 600~650°C 사이에서 소성하는 것이 탈황 손실을 최대한 줄일 수 있고, 짧은 시간 내에 탈수시킬 수 있다. 완전 탈수하는 데는 결합 상태에 있는 황산기 1~2%의 탈황이 동시에 일어나는 것은 불가피하다.

4) 입자의 크기가 소성에 미치는 영향은 다른 요인에 비하여 매우 약하고 -100 mesh에서는 거의 영향이 미치지 않는다.

5) 650°C를 유지하고 있는 Automatic Thermo Recording Balance에서 -100 mesh, 시료 100 mg을 소성할 때 감량 속도 식은

$$dW/dt = bW^a$$

이다. 이때  $a$ 와  $b$ 는 광석의 품질에 따른 상수이다. 이 식에 적용되는 광석은 옥매 광석과 그와 특성이 유사한 광석 전반에 한한다.

6) 명반석은 600~650°C의 저온 소성이며 짧은 시간 내에 소성이 가능하므로 장치 설계에 큰 장애 없이 pneumatic system을 이용할 수 있을 것 같다.

## 참 고 문 헌

1. S. C. Ogburn, Jr., and H. B. Stere. *IE & C.* Vol. 24, No. 3, p. 288-290 (1932)
2. W. L. Fink, K. R. Van Horn, and H. A. Pazour. *IE & C.* Vol. 23, No. 11, p. 1248-1250 (1931)
3. J. Richard Adsam. *IE & C.* Vol. 27, No. 7, p. 780-782 (1935)
4. T. V. A. Report. No. 67. *moftat Process* (1935)
5. Yehei Asada, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo) Vol. 21, p. 1274-1319 (1942)
6. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.*
7. Giichi Inoue and Shoichiro Nazai, *J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.* 52, 176-8 (1949)
8. *Ibid.* 52, 229-31.
9. *Ibid.* 52, 231-3.
10. F. P. Vereschagin and V. V. Baranovskii. *Tsv etn. Metal.* 35 No. 10, p. 78-80 (1962)
11. G. Z. Nasyrov *U. S. S. R.* 151, 030, oct, 25, (1962)
12. 민 병선, 화학공학, Vol. 7, No. 1, p. 51-56 (1969)
13. 민 병선, 명반석으로부터 유용성분 추출에 관하여 (미발표)