

## 인산제조공정에 있어서의 용매추출법과 재래식습식법의 비교 및 기술

### Comparison solvent extraction process with conventional wet phosphoric acid process and their technology

김 영 호\*

#### 서 론

황산 분해법은 생산되는 석고의 형태에 따라 dihydrate, hemihydrate-dihydrate, hemihydrate, Anhydrate process 등이 있고 그외에 solvent extraction process, cation exchange resin process 등이 개발되고 있는데 여기서는 dihydrate의 wet process와 solvent extraction process에 대해서 고려 하고자 합니다.

#### 1) Conventional wet phosphoric acid process

국내에서 생산되고 있는 공정은 dihydrate process인데 인광석의 분해온도를  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  생성영역에서 진행시키고 생성된 석고를 분리하는 방법인데 대표적인 공정은 Dorr, Chemico, Prayon, St. Gohain 공정이 있는데 국내에서 채택되고 있는 prayon 공정에 대해서 말하고자 합니다.

반응 탱크는 9 칸으로 되어 있으며 반응물질은 under, overflow로 이동하면서 반응이 완결됩니다. 인광석은 -200 mesh 약 60% 정도로 분쇄된 분말로 분해조에 공급되며 냉각탱크로 부타의 순환 slurry와 혼합하고 55%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 반응합니다. 그리고 여기에 약 22%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 가 공급되며 반응열로 인하여 온도가 약 75~80°C에 이른 slurry는 냉각탱크를 통하여 냉각되며 결정속성조에 들어간후 prayon 여과기에 공급되며 석고와 분리 됩니다. 여과기는 4구분 되었으며 제 1구분에서  $\text{P}_2\text{O}_5$  약 30%가 여액으로 나오며 제 2구분에서 약

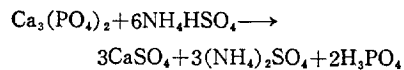
22%, 제 3구분에서 약 15%, 제 4구분에서 약 5%가 세척되어 나옵니다. 분해율은 약 97%, 전수율은 약 96%가 됩니다. 이와 같이 제조된  $\text{P}_2\text{O}_5$  약 30% 인산은 불순물을 함유하고 있습니다.

#### 2) Solvent extraction process

##### A) The BESA Processes

##### ① BESA-RABS Process (Gypsum recycle)

이 공정은 wet process와 경제적으로 경쟁이되며 64%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 생산하는 장점을 가지며 ammonium Polyphosphate의 생산에 직접 이용하기에 적합하며 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 54%로 농축시키는 wet-process와 비교하면 72%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 위해서 적합한 공업입니다. Acidulating agent는 ammonium sulphate의 열분해로서 만들어지는 ammonium bisulphate인데 Fig. 1에서 보는바와 같이 인광석과 ammonium bisulphate는 분해단계에서 혼합되며 혼합물은 다음반응의 평형상태를 막기위해 반응 products가 형성되자마자 이들을 제거할 목적으로 methanol과 처리됩니다.



추출액은 증류단계를 통과하여 solvent를 제거하고 순환됩니다. 그반면 64%  $\text{P}_2\text{O}_5$  인산이 회수되며 72%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 로 농축됩니다. 추출단계로부터 solid는 잔존溶劑를 제거한후 ammonia와  $\text{CO}_2$ 로 처리되며 이것은 calcium carbonate와 ammonium sulphate로 전환됩니다. Calcium carbonate와 불순물 sludge는 cement

\*진해화학공장 생산부 산과

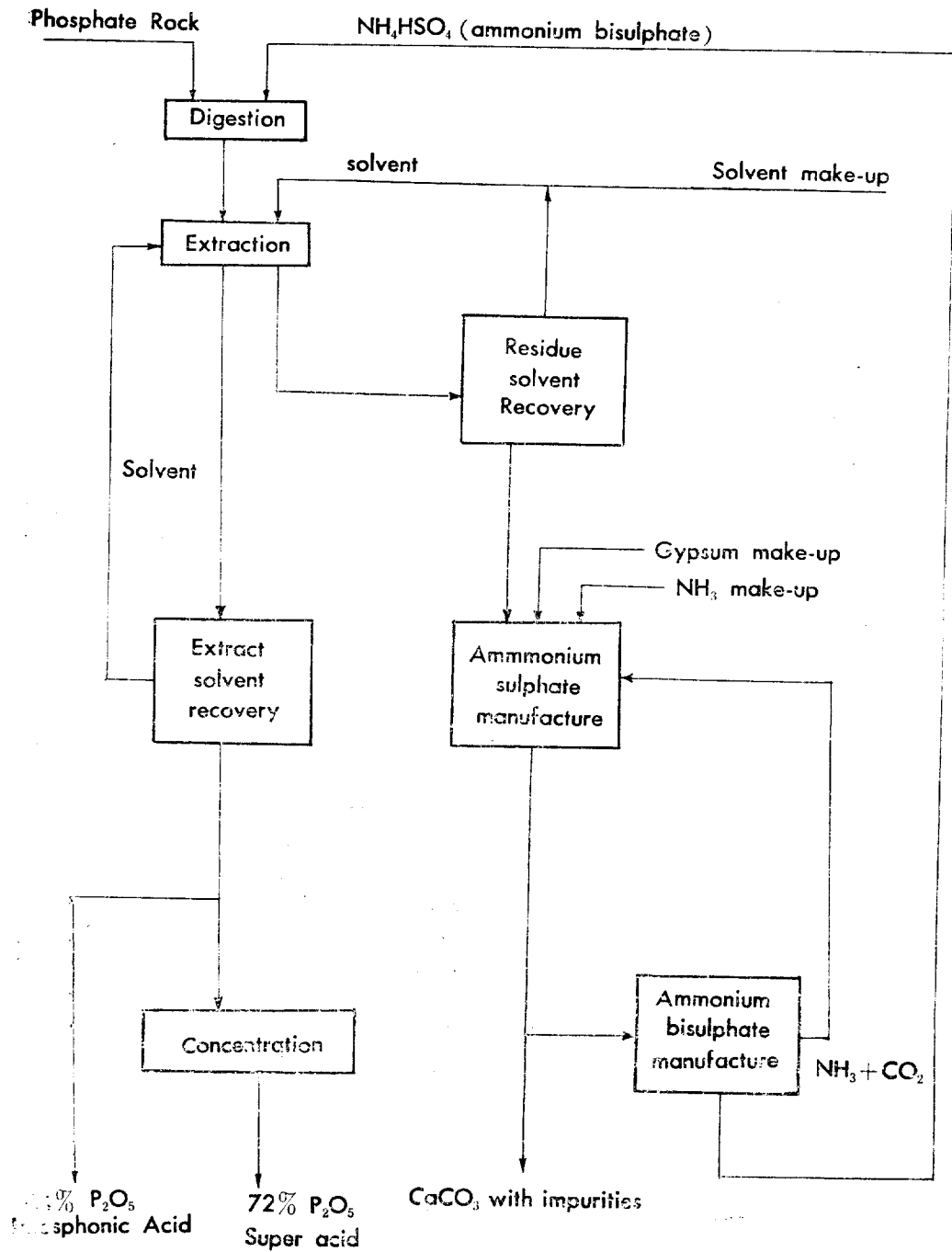


Fig. 1. BESA-RABS Process

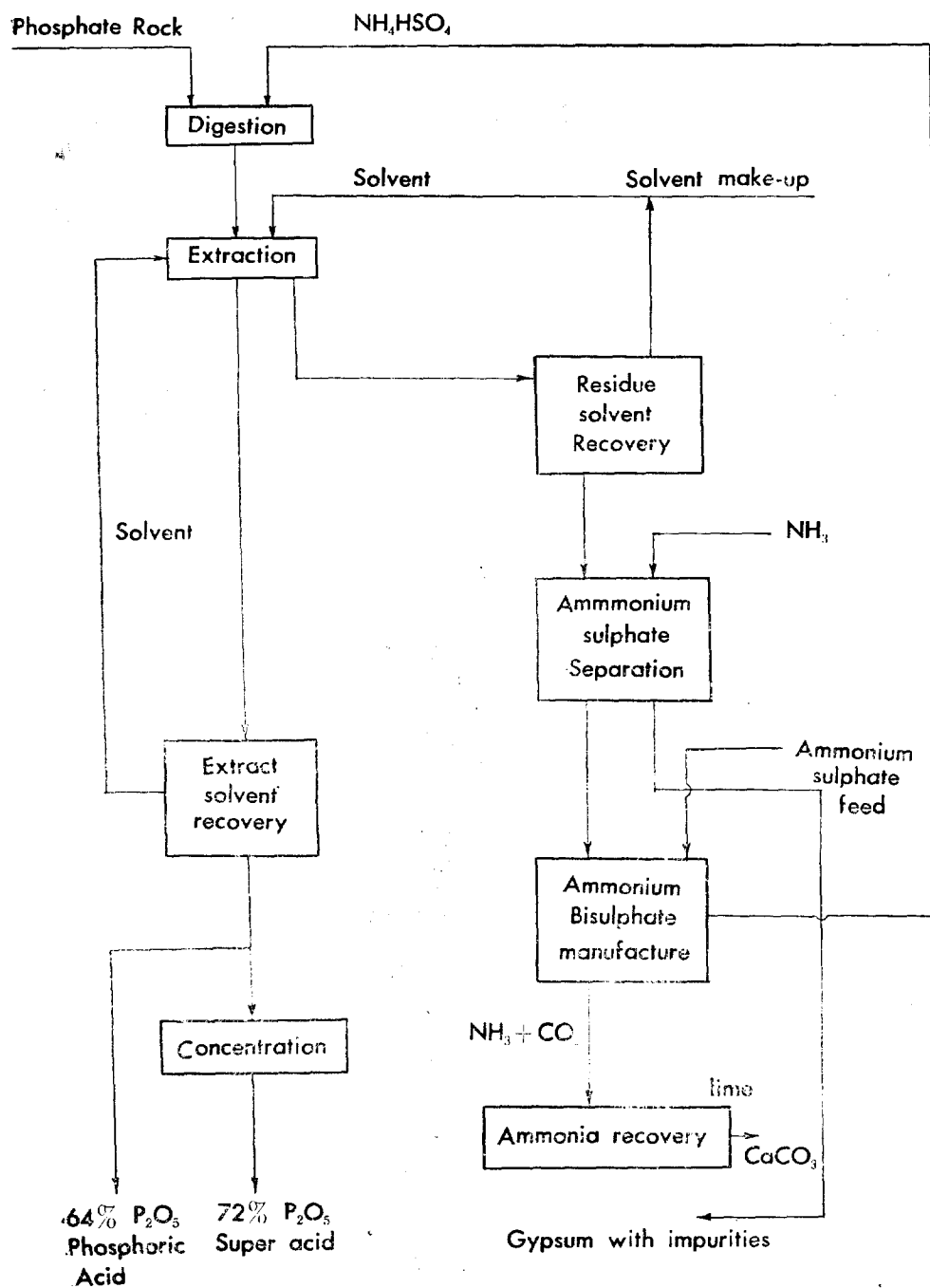


Fig. 2. BESA-RABS Process

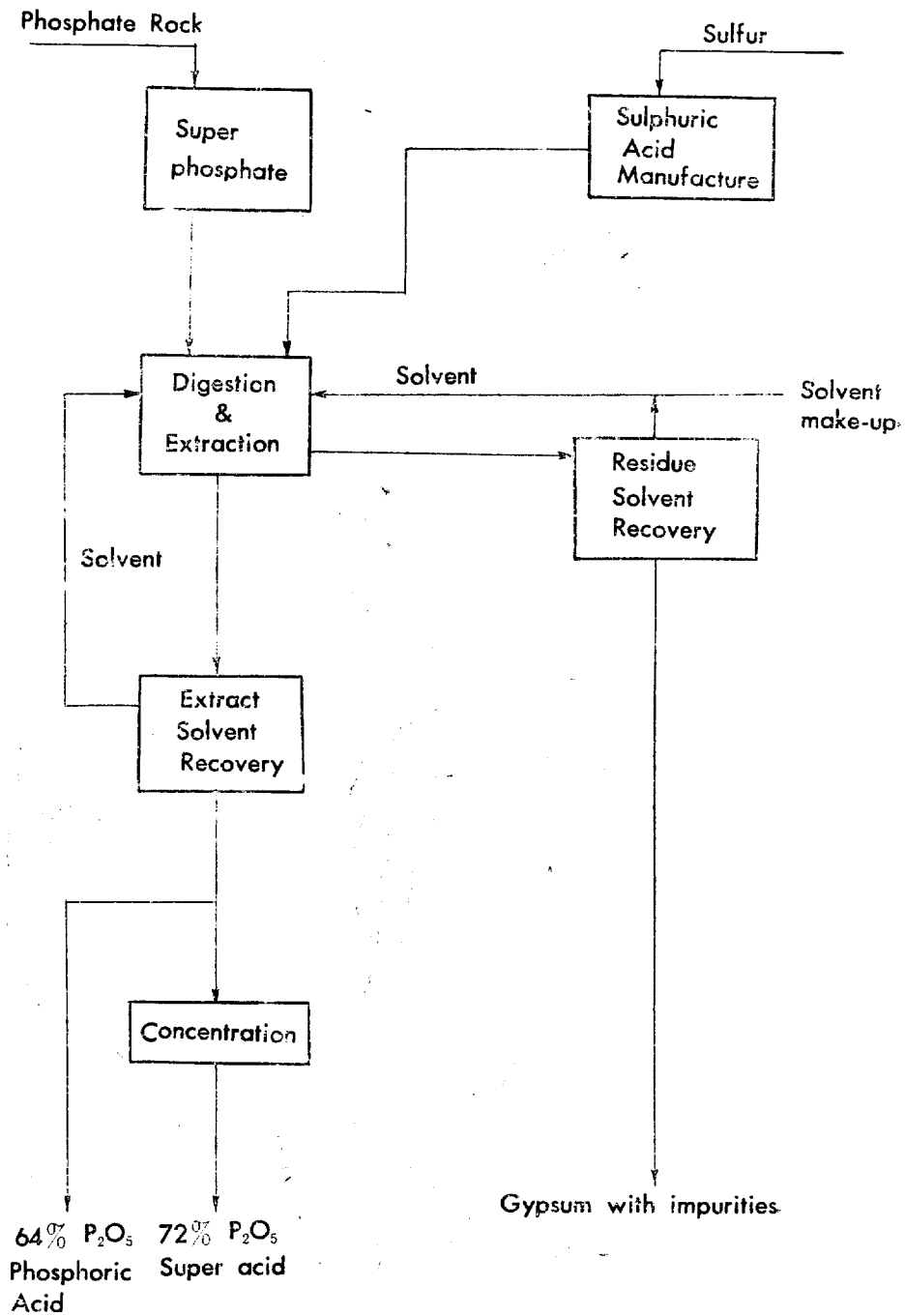


Fig. 3. BESA-2 Process

제조에 사용되며 ammonium sulphate는 열처리되어 bisulphate로 전환되며 분해조로 순환됩니다. 열분해로부터의  $\text{NH}_3$ 는 ammonium sulphate 전환단계에서 석고와 순환됩니다. 그리고  $\text{CO}_2$ 는 열분해를 위한 열 공급원으로부터의 연소 gas로부터 공급됩니다. 인광석을 제외하고는 이공정에 요구되는 원자재는 소량의 ammonia와 용劑, 그리고 손실을 보충하는 정도의 석고입니다. 이공정은 기초원료로서 유향을 필요로 하지 않는 것이 주목할만합니다. 그밖에 열분해 단계는 다량의 연료 gas를 필요로 합니다.

#### ⑥ BESA-RABS Process (Ammonium sulfate feed)

RABS 공정은 기초원료로서 ammonium sulfate를 쓸수있도록 변경 할수 있는데 nylon 제조의 副産物을 다량 이용할수 있는 곳에서 경제적이 되겠습니다. Fig. 2에서 보는바와 같이 副産物로서 石膏를 생산하는데 ammonia 회수 단위가 선택되어야하며 요소생산을 예로 들것같으면  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CO}_2$  stream을 받아 들일수 있으며 그결과 석회 흡수단계를 가질 필요는 없습니다. 이 공정의 ammonium sulphate의 가격은 석고순환 공정에서의 재생된 40%용액 대신에 건조된 ammonium sulphate를 쓰기 때문에 적은 연료비에서 어느정도 상대됩니다.

$\text{P}_2\text{O}_5$  short ton 당 필요한 원료와 동력은 다음 table I에서 보는바와 같습니다.

Table I.

| Raw Materials                           | Gypsum Recycle | Ammonium Sulphate feed |
|---|----------------|------------------------|
| Phosphate rock S. tons (Flonda 68% TPL) | 3.55           | 3.55                   |
| Ammonia, S. tons                        | 0.66           | —                      |
| Ammonium sulphate, S. tons              | —              | 3.51                   |
| Gypsum, S. tons                         | 0.73           | —                      |
| Lime, S. tons                           | —              | 0.71*                  |
| Methanol, S. tons                       | 0.04           | 0.04                   |
| Utility                                 |                |                        |
| Electricity, KWH                        | 247            | 153                    |
| Process Water, imp. gal                 | 1,900          | 2,250                  |
| Cooling Water, imp. gal                 | 47,500         | 48,500                 |
| Steam, lb                               | 16,560         | 16,160                 |
| Fuel gas, mm Btu                        | 38.2           | 25.6                   |
| By-products                             |                |                        |
| Calcium carbonate, S. tons              | 2.66           | 1.26*                  |
| Gypsum, S. tons                         | —              | 4.29                   |
| Ammonia, S. tons                        | —              | 0.86                   |

\*Optional

#### ⑦ The BESA-2 Process

RABS 공정에 비교하여 64%  $\text{P}_2\text{O}_5$  제품이 생산되며 공정은 경제적인 면에서 황산이 이용되는 wet-process 인산제조공정이 용제추출 개념이 어떻게 이용될수있는가를 보여줍니다. 이공정은 인산생산의 확장 사업을 위해서 superphosphate 제조를 고려하기 위해서 설계된 것입니다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 처음 단계에서 single superphosphate는 인광석과 황산에 의해 만들어지며 이것은 미리 만들어진 single 혹은 triple superphosphate에 의해 치환됩니다. 이공정의 다음단계는 산분해 과정과 single 혹은 triple superphosphate의 용劑抽出 과정입니다. 폐황산을 농축하여 사용할수 있으며 예로 들것 같으면 methyl methacrylate 제조시의 폐황산을 들수 있습니다.

용劑抽出단계는 RABS 공정에서와 같이 동일하며 잔여 용제를 분리한후 석고는 부산물로 이용됩니다. 이공정은 물론 석고순환 혹은 ammonium sulphate/bisulphate 전환과정이 없으며 그결과 열소비량이 아주 적습니다.  $\text{P}_2\text{O}_5$  72% short ton에 대한 원료와 동력요구량은 다음 table II와 같습니다.

Table II.

#### Raw material Consumed

|  |      |
|--|------|
| Phosphate rock, S. tons (Flonda 68% TPL) | 3.47 |
| Sulphm, S. tons                          | 0.92 |
| Methanol, S. tons                        | 0.04 |

#### Utility

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| Electricity, KWH        | 268    |
| Process water, imp. gal | 250    |
| Cooling water, imp. gal | 58,300 |
| Cleam, lb               | 13,700 |

#### By-products

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| Gypsum, S. tons (dry basis) | 4.34 |
|-----------------------------|------|

#### ⑧ BESA-process의 기술적 장점

BESA 공정이 목적하는 바 가장 뚜렷한 장점은 생산되는 인산의 순도인데 RABS와 BESA-2 제품의 분석치는 같은 농도로 농축된 wet-process의 제품 분석치와 다음과 같이 table III에 비교됩니다.

Table III.

(68% TPL Florida 인광석 기준)

| Component                         | BESA-RABS | BESA-2 | Wet-process |
|-----------------------------------|-----------|--------|-------------|
| Total $P_2O_5$                    | 72%       | 72%    | 72%         |
| Ortho $P_2O_5$                    | 36        | 36     | 32.50       |
| Non-ortho $P_2O_5$                | 36        | 36     | 39.60       |
| Conversion                        | 50        | 50     | 55.00       |
| $SO_3$                            | 2.90      | 2.30   | 1.20        |
| F                                 | 0.01      | 0.06   | 0.08        |
| CaO                               | 0.01      | 0.06   | 0.08        |
| MgO                               | 0.02      | 0.34   | 0.82        |
| $Fe_2O_3$                         | 0.18      | 0.70   | 1.71        |
| $Al_2O_3$                         | 0.01      | 0.70   | 1.92        |
| $SiO_2$                           | 0.03      | 0.03   | 0.08        |
| Total impurities                  | 3.16      | 4.19   | 6.18        |
| Total impurities less $SO_3$      | 0.26      | 1.89   | 4.98        |
| P/F ratio                         | 3,100     | 520    | 85          |
| Viscosity @ 40°C<br>(Centipoises) | 550       | 1,200  | 11,500      |

兩 BESA 工程의 인산은 wet-process 인산보다 sul-

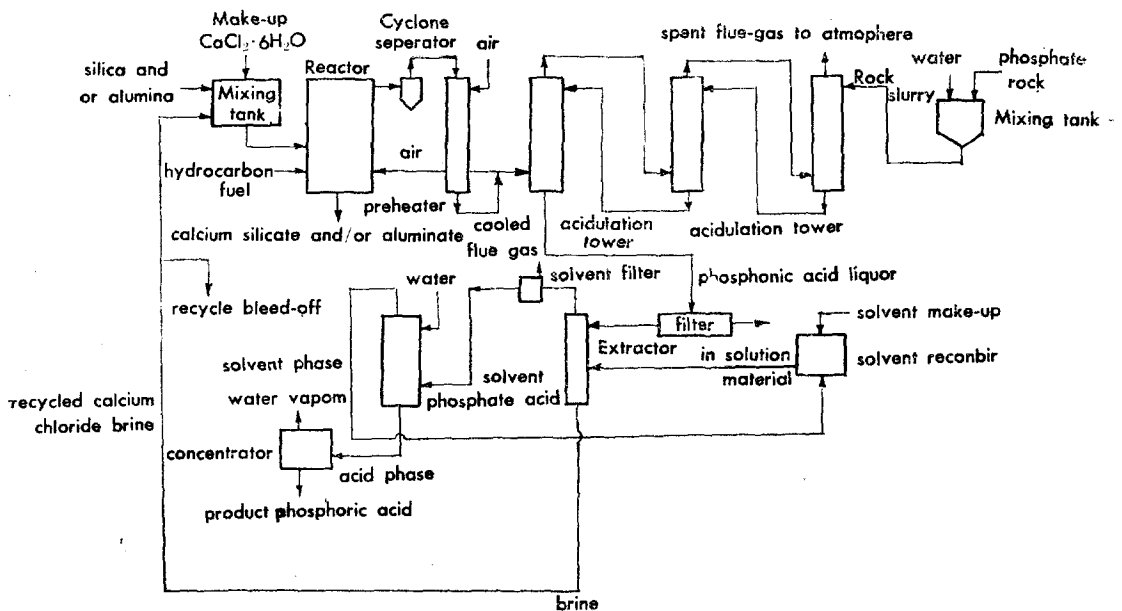
phate이 은을 더 많이 함유하지만 sludge 상태의 불순물은 훨씬 작습니다. 이조인한 인산의 점도는 정상보다 낮고 저장중에 scaling 이나 sludge 형성이 문제가 되지 않습니다. 또한 액체 ammonium phosphate 제조에 이용됩니다. 또한 초기 제품의 농도(64%  $P_2O_5$ )가 wet-process 30%  $P_2O_5$ 와 비교하면 훨씬 높다는 점입니다. 또 이工程의 주요장점은 single superphosphate 제조 공장을 순도높은 Superphosphate acid 공장으로 전환하는데 적합하다는 것입니다.

## ② Economic factors

Bohna Engineering에 의한 최근평가는 RABS 工場의 장치가격 자본금은 72% 600 S.ton/day에 약 18백만 달러에 달한다고 합니다. 또한 BESA-2 工場은 RABS의 같은규모와 비교할때 13,200,000 달러에 달한다고 하며 BESA-RABS (Gypsum 순환)工程은  $P_2O_5$  S.ton 당 80\$로 생산가능하며 부산물 판매를 감안하면 75달러로 추산합니다. 또한 BESA-2 工程은  $P_2O_5$  S.ton 당 77불로 추산하고 있습니다.

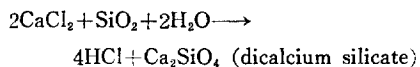
## B) Allied Chemical Corp. process

인산제조업의 염산분해공정은 부산물로 calcium chloride brine을 주며 염화수소도 분해제조를 위한 완전히 통합된 순환공정이 allied chemical에 의해 개발되



Flow Diagram of system proposed by allied chemicals

왔으며 이 공정은 flow diagram 에서 보는 바와 같이 calcium chloride brine 을 silica 혹은 alumina 와 함께 반응시키므로써 염화수소를 재생하는 것입니다. 물 존재 하에 silica 혹은 alumina 와 calcium chloride 반응이 매때로 알려져 왔지만 대규모로 운전수행에 성공을 거두지 못했습니다. Allied chemical 은 효과적이고 경제적인 면에 목제를 두고 있으며 calcium silicate 혹은 calcium aluminate 가 공정부산물이라는 장점을 가지며 이들 양쪽은 portland 나 다른 타입의 cement 의 기본 성분이 되는것입니다. 공정의 key 로 silica 나 alumina 혹은 양쪽 혼합물이 calcium chloride brine 과 반응 되게끔 유동성있는 bed reactor 라는 것입니다. 여러가지의 calcium silicates 와 aluminates 가 다음 반응식의 형태로 생산됩니다.



동시에 방출되는 염화수소는 인광석을 분해 하기 위해서 gas 형태로 계속하여 사용됩니다. 분해반응은 인광석 slurry 흐름에 역류로 acid gas 를 통과시키는 연속 적열탑에서 일어납니다. 분해단계가 끝난후 인산은 용제추출로서 회수되고 용존하는 calcium chloride brine 은 염화수소 재생을 위해 순환됩니다. 유동성있는 bed reactor 는 carbon steel 로 만들어지며耐火벽돌로 lining 되고 운전온도는 700~950°C 에 달합니다. 또한 최적 반응 조건은 반응기의 calcium chloride 의 비율이 무게 비로 15% 이하도 되고 retention time 이 2시간 이상이 될때 입니다. 반응기로부터 煙道 gas 는 cyclone 분

리기 에서 미립자로 분리되며 반응기의 밑부분으로의 공정공급 air 를 예열하기 위해 보급됩니다. 예열기는 약 400°C 에서 운전되며 약 10% 염화수소를 함유하는 일부 냉각煙道 gas 는 耐酸性벽돌로 lining 되있는 제 1 분해탱크로 feed 됩니다. 여기서 인광석 slurry 의 분해는 완료되며 gas 흐름은 약 100°C 로 냉각됩니다. 분해탱크들은 실제적으로 대기압과 90~100°C 에서 운전되며 반응은 탱크내부에 rubber lining 과 polypropylene 으로 입혀진데서 이루어 집니다. 분해는 역류로 일어나며 대략 20~40%의 인광석 slurry 는 top 으로 들어가고 bottom 으로 나오게되며 그반면에 gas 흐름은 bottom 으로 들어가고 top 으로 나갑니다. 최종 분해탑에서 방출되는 煙道 gas 는 염화수소를 완전히 고갈시켜 대기로 직접배출 시킵니다. 용제추출에 의해 분해 slurry 로부터 분리된 인산은 물로 세척하여 회수하며 calcium chloride brine 으로부터 인산은 분리하기 위한 적당한 溶劑는 C<sub>4</sub>나 C<sub>6</sub>의 알콜 그리고 triethyl phosphate, amidee 이며 iso-amyl 알콜이 최적합 합니다.

## Reference

- 1) Phosphorus and its compounds Vol. II. Technology, Biological Functions & Applications Edited by John R. Van Wager
- 2) Phosphorus and potassium P-26, No. 59. May/June 1972.
- 3) Phosphorus and potassium No. 60 & 61, July/Aug, Sept/Oct 1972.