

## 磷酸製造에 있어서 二水石膏工程

金 榮 鎬

남해화학 주식회사 여수공장

## Dihydrate Process of Phosphoric Acid Manufacture

Young Ho Kim

Namhae Chemical Corp., Ryosoo 500, Korea

### 1. 緒 論

인광석과 황산을 反應시키는 과정에서 反應 slurry의 溫度를 일정한 영역까지 변화시킴에 따라 다음의 3가지 형태의 석고가 副産物로서 生成되며, 아울러 反應 slurry의 條件을 일정한 범위까지 變化시킴에 따라 요구하는 濃度の 인산을 얻을 수 있다. 즉 石膏(Gypsum:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 半水石膏(Hemihydrate:  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) 그리고 無水石膏(anhydrate:  $\text{CaSO}_4$ )로 區分되는데 여기서의 Dihydrate Process라 함은 副産物이 石膏로 生産되는 工程을 말한다. 현재 國內의 인산공장은 모두 Dihydrate Process로써 嶺南化學, 鎭海化學 그리고 금년 6월에 性能保障을 成功리에 끝낸 南海化學이 二水石膏工程으로 인산을 生産하고 있다.

### 2. 原 料

인산제조의 Raw material로서는 황산과 인광석이 反應物質로서 사용되며, 여기에 反應過程에서 生成되는 氣泡를 除去하기 위한 목적으로 Antifoam reagent를 注入하게 된다. 황산은 Contact Process에 의하여 生産되는 93% 황산을

회석 혹은 93% 그대로 사용하게 되는데 인산반응에 있어서 황산 자체의 문제성은 거의 야기되지 않기 때문에 황산에 대하여서는 생략하기로 하고, 인산반응에 복합적인 영향을 주는 인광석에 대하여 설명하고자 한다. 편의상 인광석은 Florida 68 BPL로 선정하여 설명하고자 한다.

#### Florida 68 BPL 인광석의 조성

BPL% : 68.24	$\text{P}_2\text{O}_5$ % : 31.26
$\text{CaO}$ % : 45.96	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ % : 1.38
$\text{Al}_2\text{O}_3$ % : 1.30	$\text{CO}_2$ % : 3.67
$\text{SiO}_2$ % : 9.55	F% : 3.70
$\text{Na}_2\text{O}$ % : 0.22	$\text{K}_2\text{O}$ % : 0.15
$\text{MgO}$ % : 0.37	$\text{SO}_3$ % : 0.82
Cl% : 0.012	Organic Carbon : 0.6

기타 화합물 : V, Cd, Cu, Pb, Cr, Mn, U 약간량

#### (1) $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ Ratio

황산소비량을 결정하는데 중요한 factor가 되며 인산생산에 있어서의 황산소비 cost의 주요 factor가 된다. 이 Ratio는 인광석 산지에 따라 대략 1.4~1.6 범위에 들게된다.

#### (2) Fluorine

기계장치 Corrosion에 심한 영향을 초래하며 Scale과 Sludge를 형성하게 되므로 여과에 영

향을 미치게 된다. 또한 이에 대한 중요한 문제는 大氣오염과 아울러 弗素 Scrubbing 장치에 막대한 비용이 들게 된다.

### (3) Iron and Aluminum( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Wet-process에서의 최대 허용범위는 약 3.0~4.0%이며 이들 화합물은 phosphate와 반응하여  $(\text{Fe}, \text{Al})\text{PO}_4$ 와  $(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{KH}_{14}(\text{PO}_4)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  형태로 침전되어 석고와 함께 여과되어  $\text{P}_2\text{O}_5$  손실을 초래하게 된다. 또한 sludge 형성을 초래하여 여과에 영향을 미치게 되며 아울러 석고결정 성장에 영향을 미치게 된다. 그리고 Diammonium phosphate(DAP) 제조에 있어 grade를 결정하는데 중요한 요소가 된다.

### (4) Carbonates and Organic Matters

Carbonate의 함량이 증가할수록 인광석의 grade는 저하되며, 반응과정에서 심한 foam을 형성하게 되어 Effective Tank의 Capacity를 감소시키게 된다. 결과 황산과 인광석 입자의 반응접촉을 방해하게 되며 또한 이들 foam은 slurry pump에 air lock을 형성하여 Cavitation을 일으키게 된다. 유기물질들은 foam을 형성함과 아울러 여과포를 막아 여과를 방해함은 물론 Filter cake의 porosity를 감소시키게 된다.

### (5) Silica

Active silica의량이 작을경우 인산에 존재하는  $\text{SiF}_4$ 나 HF에 의하여 Alloy 화합물 장치에 심한 Corrosion이 일어나게 되며  $50\mu$  이상의 입자 Silica는 산과 반응하지 않고 Process를 통과하게 되지만 이보다 작은 입자 Silica는 산과 반응하여 gelatinous한 침전을 형성하여 여과에 영향을 초래하게 된다.

### (6) Sodium and Potassium

$\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$ 는 Fluorine과 반응하여 Fluosilicate를 형성하게 되며, 이들 Sodium(potassium) silico fluoride는 각 기계장치에 Hard scale을 형성시키는 원인이 되며 여과포를 blinding시키게 된다. 또한 인산농축과정에서 sludge를 형성하게 된다.

### (7) Magnesia( $\text{MgO}$ )

$\text{MgO}$ 의량이 증가할수록 final 제품산의 점도에 영향을 주게되며 gramlar 비료 grade를 얻는데 문제가 된다.

### (8) Chloride

0.05% 이하에서는 문제가되지 않지만 그 이상에서는 chloride에 의하여 Alloy계통의 기계장치에 심한 Corrosion이 일어나게 된다.

### (9) Inorganic impurities

인광석중의 무기불순물들은 매우 미세한 결정을 형성하게 되는데, 이들 미세한 결정들은 여과포를 막게되고 또한 여과 Cake의 투과성을 감소시킨다. 또한 이들 불순물들은 복염:  $\text{Ca}_4\text{SO}_4\text{SiF}_6\text{AlF}_6\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 을 형성하여 여과계통의 여과포를 Blind시키게 된다. 또한 이들 화합물들은 회수율에 영향을 초래하게 된다.

## 3. 反 應

### (1) Phosphate rock preparation

황산과의 반응에있어 인광석의 접촉면적을 증가시켜 digestion의 속도를 증가시키기 위해 Tyler-200mesh 60% 이상으로 分碎되어야 한다.

### (2) 反應器

反應槽로서는 Single tank와 Multicompartement Tank 두가지가 사용되고 있으며, Multi-tank에 있어서의 종래의 under/overflow의 slurry 흐름이 근래에 와서는 side flow pass로 바뀌어 가고 있다.

### (3) 반응온도와 인산농도

요구하는 농도(약 26.5%~32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ )의 인산을 생산하기 위해서는 反應 slurry의 온도를 일정하게 유지하여 여과에 알맞는 석고결정을 성장시키도록 해야하는데 최적온도는 약  $71\sim 85^\circ\text{C}$ 가 된다. 온도를 높일 경우에 反應 slurry의 점도가 낮아짐으로 확산에따른 국부적인 overconcentration이 배제되어 결정성장에 도움을 줄뿐

만 아니라 반응효율에 큰 영향을 주게 된다. 그렇지만 必要이상 온도를 올릴 경우 Hemihydrate의 석고가 형성되어 여과에 영향을 초래하게 된다. 그 반면에 온도를 낮출 경우 下級의 결정이 형성되어 반응시간을 증가시킨다. 반응 slurry의 순환율은 대략 15 : 1이 된다.

Calcium Sulfate hydration에 따른 반응온도의 영향

온도	Dihydrate(%)	Hemihydrate(%)
71° C	95%	5 %
82° C	70%	30%
99° C	0 %	100%

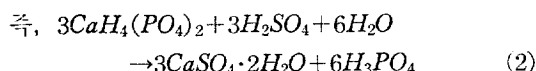
#### (4) 인광석의 Digestion

기본반응은 인광석과 황산을 반응시켜 인산용액과 불용성인 석고를 생성하는 반응으로서 다음과 같이 두단계의 주요반응으로 일어난다.

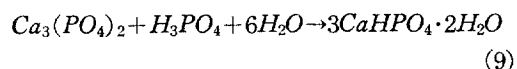
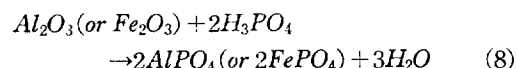
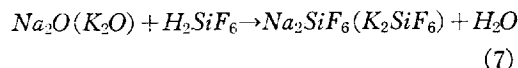
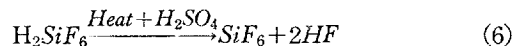
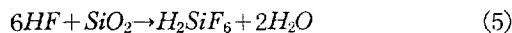
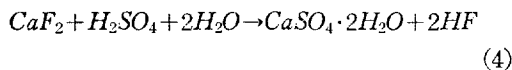
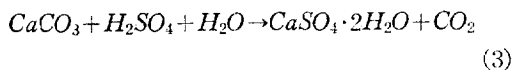
첫째반응은 인광석중의  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 인산과 반응하여 monocalcium phosphate,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 를 생성한다.



둘째반응은 1차에서 생성된  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ 가 황산과 반응하여 Calcium sulfate와 인산을 생성하는 반응이다.



이상의 주요반응 이외에 다음과 같은 부수적인 반응이 일어나게 된다.



#### (5) Retention time

반응 slurry 중의 유리황산농도를 적절히 하고 여과하기에 알맞는 결정조기와 높은 회수율을 얻기위해 적절한 Retention time이 요구되는데 대략 4 ~ 8 시간이 필요하다. 그런데 인산반응에서 이시간은 운전조건과 Reactor 内部에 형성되는 Scale의 量에 따라 變하게 되며 이와 관련하여 복합적인 반응결과가 초래되게 된다.

#### (6) 유리황산농도의 변화에 따른 결정형성

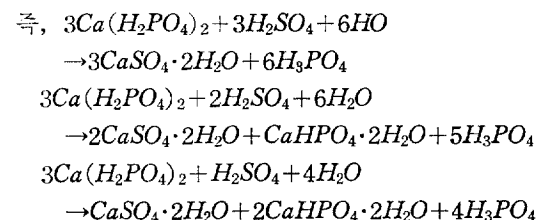
結晶에 영향을 미치는 요소중에 제일 중요한 Factor는 반응 slurry 中の 유리황산농도 조절이다. 최적유리황산농도는 대략 1 ~ 4 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 나타나게 되나 인광석의 조성 및 공장설계양상에 따라 변하게 된다. Dihydrate 工程에서 약 2 ~ 3 % 선의 유리황산농도가 경험치로서 최적선이 된다. 결정크기에 있어 반응온도 및 조건에 따라 20 ~ 150  $\mu$  범위에서 변하게 되나 최적조건에서의 크기는 80 ~ 100  $\mu$ 에 이른다. 또한 유리황산농도의 범위는 인광석의 종류와 등급에 따라 변하게 되는데 일반적인 농도에 대하여는 다음과같이 설명될 수 있다.

가. 약 3 % 이상 : 結晶核中心에서 바늘모양이 사방으로 뻗히는 별과 같은 석고결정 형성

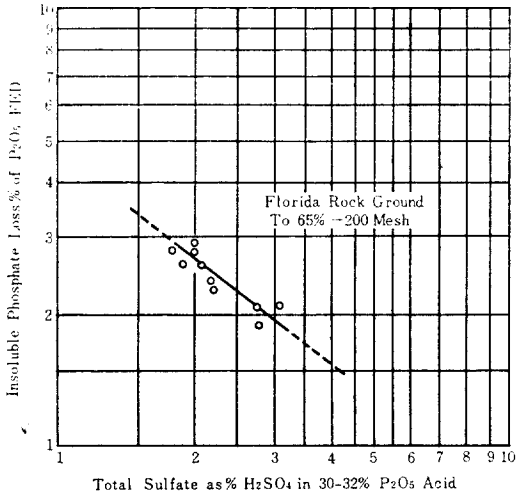
나. 약 2 ~ 3 % : 길이가 폭의 약 2 ~ 3배 되는 마름모꼴의 석고결정 형성

다. 약 0.5 ~ 1.5 % : 덩어리로 되거나 결정의 주요축이 제멋대로의 방향으로 향하고, 4개의 결정이 한두면을 향하여 성장한다.

라. 0.5 % 이하일 경우 : 작고 얇은 형태의 결정 다음 반응식으로 유리황산농도의 중요성을 알 수 있다.



유리황산농도가 낮을 경우 dicalcium phosphate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )의 量이 증가하여 손실로 나타나게 된다.



유리황산농도에 따른 phosphate 손실

### (7) Extraction loss

반응계통에서 나타나는 추출손실과 여과계통에서 일어나는 수용성  $P_2O_5$  손실로 구별될 수 있다. 추출손실은 분해되지 않거나 반응되지 않은 상태로 나타나는 손실이며 Citrate insoluble loss라 한다. 이 형태의 loss는 불충분하게 분쇄된 인광석이나 황산과의 불충분한 접촉으로 일어나게 된다. 유리황산농도가 너무 높을 경우 인광석표면이 석고로 피막되기 때문에 손실로 나타나게 된다. 둘째 형태의 세척손실은 석고중에 固液相의 dicalcium phosphate( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ )가 형성되기 때문이다. 석고가 결정화 될때 양간량의 phosphate 이온( $HPO_4^{2-}$ )이 결정격자(crystal lattice) 속에서 sulfate 이온( $SO_4^{2-}$ )을 치환시키기 때문에 순수한 석고를 형성하지 못한다. Dicalcium phosphate가 석고와 같은 형태로 결정화되는 손실을 말한다.

## 4. 濾 過

여과의 목적은  $P_2O_5$  손실을 최소로 줄이고 가장 빨리 석고로부터 인산을 분리해 내는데에 그 목적이 있으며, 여과하기에 가장 알맞는 크기의 석고결정을 형성시킴으로써 세척손실을 최소한

으로 감소시킬 수 있다.

### (1) 여과포(Filter Cloth)

현재 일반적으로 이용되고 있는 여과포의 재질로서는 saran, polyethylene, polypropylene, terylene, dacron 등이 있다. Filter cloth의 공기 투과량은 대략  $225 \sim 250 \text{ CFM/Ft}^2$ 로서 工程에 따라 cloth의 선택은 變하게 된다.

### (2) Active Filtration Area and Rate

인산제조에 있어 slurry 중의 석고와 인산을 분리하는 여과부분은 매우 중요한 운전부분이며, 실제여과면적(active filtration area)은 대략  $2.5 \sim 3.3 \text{ ft}^2/\text{MT } P_2O_5\text{-day}$ 가 되며, 여과 Rate는 양  $45 \sim 73 \text{ Gal/hr-ft}^2$ 가 된다. 또한 여과 Rate는 대략  $0.35 \sim 0.8 \text{ MT } P_2O_5/\text{ft}^2\text{-day}$  ( $157 \sim 359 \text{ kg/m}^2\text{-hr}$ )로 표현된다.

### (3) Slurry 성질에 따른 영향

여과율과 세척효율은 반응조건과 사용된 인광석에 따라 폭넓게 변하게 되는데 이러한 변화는 結晶의 質(크기 및 두께)과 용액중에 不純物 및 인산의 점도에 따라 주로 변하게 된다.

경험에 의하면 여과율은 calcium sulfate 결정의 모양과 크기 보다는 결정두께에 따라 크게 변하게 된다. 사용된 인광석의 산지 및 구성에 따른 불순물의 성질은 석고결정화 및 slurry 質에 중요한 영향을 미치게 된다.  $32\% P_2O_5$  인산농도에서 각 產地로부터의 인광석으로 반응된 slurry의 여과율은 다음과 같다.

인광석 產地에 따른 여과율

Phosphate Rock	BPL%	Specific Filter Production Rate, kg $P_2O_5$ /m <sup>2</sup> -hr
Moroccan	75	300
Floride	75	140
Kola	85	320
Gafsa	69	70
Nanru	85	90

석고결정화는 slurry 중에  $P_2O_5$  농도에 따라 큰 영향을 받게되며 결정두께는 인산농도가 증가될 때 얇아진다.

인산농도에 따른 여과율(kg-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/m<sup>2</sup>-hr)

Phosphate Rock	BPL %	P <sub>2</sub> C <sub>5</sub> 농도 (%)					
		27.5	30	32.5	35	37.5	40
Togo	80	>1000	750	520	350	220	140
Calcined Florida	78	>1000	600	350	210	—	—
Moroccan	75	600	410	280	170	100	—

Slurry의 온도를 높일경우 점도가 떨어지고 여과가 향상된다. Reactor의 설계, 인광석의 분쇄, slurry 중에 석고함량, 그리고 교반기의 혼합방법등은 결정으로 인한 여과성질에 중요한 영향을 미친다.

#### (4) Filtration Condition 에 따른 영향

가. Vacuum(眞空) : 高眞空度는 여과율을 증가시킬 뿐만아니라 세척효율을 증가시켜주고 아울러 석고 Cake 中에 잔류수분을 감소시켜준다. 석고표면에 Crack이 생길 정도로 진공을 형성하면 다량의 세척액이 Crack된 부분으로 흘러들어가 세척효율이 떨어지게 된다.

나. 석고 Cake의 두께 : Cake의 최적두께는 운전조건에 따라 결정되며 정상두께는 대략 50~70mm가 되고 20~40mm가 될때 세척 효율이 가장좋다.

다. 세척수의 온도 : 세척수의 온도가 올라 갈수록 cake를 통과하는 세척수의 속도가 증가하게 된다. 그런데 석고 cake에 따라 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>와 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>의 함량이 다른데 이들 함량이 많을경우 세척수의 온도를 40°C로 제한하는 편이 바람직하며 만일 온도를 높이 유지할 경우 Fluosilicate의 가수분해와 Silica의 형성 및 젤라틴질의 Calcium fluoride 형성을 촉진하게 되어 여과포의 Blinding과 석고 cake의 투과성을 감소시키게 된다. Dihydrate 工程에서 세척수의 최적온도는 경험상 50~65°C로 조절하는 편이 바람직하다.

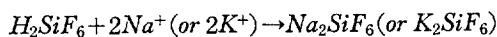
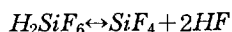
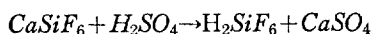
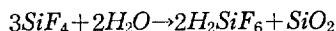
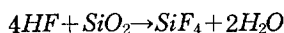
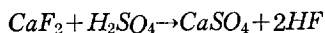
## 5. Waste Disposal

인산제조에 사용된 인광석과 황산의 약 2/3가 副産物로 生産되며 처리에 심각한 문제가 대두된다.

(1) Sludge : 제품인산중에 용해되어 있는 Fe, Al, Ca 화합물들이 sludge로써 침전될때 Waste가 되며 인산의 質을 저하시키게 된다. 이 sludge의 함량이 수준이상에 도달하면 Diammonium phosphate(D. A. P)를 만드는데 큰 곤란을 초래하게 된다.

(2) 석고 : 인산제조에 있어 석고생산량은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> MT 당 양 4.6~5.2MT이 부산물로 생산되며 이는 또한 인광석 소비 MT 당 1.5~1.6MT에 해당된다. 석고처리를 위한 요구면적은 공장의 입지조건에 따라 적절히 變하겠지만 planning에 있어 적어도 2,000M<sup>2</sup>/MT P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-day의 면적이 준비되어야 한다.

(3) Fluorine : 인광석중에는 대략 3~4%의 弗素가 포함되어 있는데 이들중 양 25%는 제산산에 함유되고, 양 5%는 반응탱크로부터 방출되어 scrubber에서 흡수된다. 그리고 약 30%는 석고에 함유되며 나머지 40%는 증발과정에서 Cooling water에 의해 완전 흡수되어 석고장으로 흘러들어가게 된다. 이들 弗素는 fluosilicic acid(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)와 fluosilicate salts(Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> or K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)로 회수될 수 있으며 다음과 같은 반응식으로 설명될 수 있다.



현재 국내의 비료공장중에 弗素를 가성소다(NaOH)로 처리하여 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>를 생산 해외로 수출하고 있다.

## References

1. Phosphoric Acid Part I & II by A. V. SLACK Fertilizer Science & Technology Series Vol I. Dekker Inc. N. Y.
2. Innisbrook Phosphate Users Seminar, May 1977.

