

# 燐酸副産石膏로부터 포틀랜드 시멘트 및 黃酸 製造工程에 關한 小考

全 宗 協

〈太原物産(株) 品質室長〉

- ◇……筆者註：石膏의 分子式  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 보면 포틀랜드 시멘트의 主成分인  $\text{CaO}$ 와 黃酸의 主
- ◇……成分인  $\text{SO}_2$ 가 함께 含有되어 이것으로 부터 포틀랜드 시멘트와 黃酸을 同時に 製造할 수 있다
- ◇……는 것을 알 수 있다. 燐酸副産石膏를 利用한 포틀랜드 시멘트와 黃酸의 製造工法은 이미 Chemie
- ◇……Linz AG (前의 Österreichische Stickstoff - Werke Aktiengesellschaft)와 Krupp - Ko -
- ◇……ppers GmbH 에 의하여 개발돼 實用工場으로 Chemie Linz AG, Linz/Austria와 Chemi -
- ◇……cal Industries of South Africa Ltd. Phalaborwa/South Africa工場이 1970년 前後부터
- ◇……稼動되고 있다. 이의 개발배경 및 가동실적 등을 資料에 依하여 살펴 보고자 한다.

## I. 序 言

시멘트 크링카 製造에 있어서 原料로부터 얻어  
져야 하는 필수인 化學成分은  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 이며 이중 시멘트 크링카의 主成分인  $\text{CaO}$   
는 일반적으로 石灰石에서 얻어 진다. 이  $\text{CaO}$   
성분의 源으로서 燐酸副産石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
도 꼽을 수 있다. 燐酸副産石膏로부터 시멘트 크  
링카를 製造할 경우 콕스와 같은 還元劑를 사용  
하는데, 즉 炭素에 依한 燐酸副産石膏의 還元反  
應에서  $\text{SO}_2$  gas가 발생되어 시멘트 크링카 副  
産과 더불어 黃酸을 製造할 수 있다는 것이다.  
이렇게 얻어지는 시멘트 크링카와 黃酸의 量的  
인 비는 1:1이다.

이 製造工法이 개발된 배경은 제 1차 세계대전  
중 獨逸이 스페인으로 부터 수입하던 유화철광석  
의 공급이 어려워지자 석고로부터 황산을 제조하  
는 공법이 1916년 Küchenne에 의하여 개발 되었  
다. 이 Müller-Küchne工法은 石膏 또는 無水  
石膏로부터 시멘트 크링카와 黃酸을 제조하는  
것인데, 이 工法은 Leverkusen (獨), ICI Billing-

ham (英), Miramas (佛), I. G. Farben Combin  
(獨)工場 등에 채용 되었다. 그후 全世界적으로  
燐酸비료의 수요가 증가 되면서 燐酸副産石膏의  
副産은 환경오염 문제를 유발 시키게 되었고 이  
의 活用方案에 대한 研究가 活發해 지게 되었다.

ÖSW (현재의 Chemie Linz AG)는 Müller-  
Küchne 工法을 기초로한 연구끝에 燐酸副産石膏  
로부터 시멘트 크링카와 黃酸을 製造하는 實用  
性 있는 ÖSW工法을 개발 하였다. 이 工法의 채  
용은 1969년 ÖSW 自信이 Linz 에 工場을 건  
설하여 稼動시킨데 이어, 1972년 ÖSW, Krupp  
兩社에 依하여 Chemical Industries of South  
Africa社가 Phalaborwa 에 工場을 건설 稼動중  
에 있다.

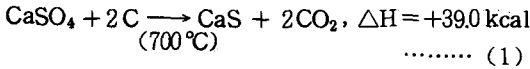
## II. 製造工程

### 1. Müller - Küchne 工法

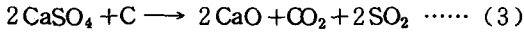
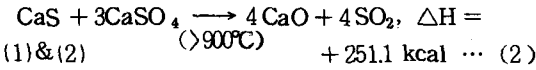
一定配合比(보통포틀랜드시멘트 製造를 위한  
조합원료의 化學成分이 될수있는 배합비)의 石  
膏 또는 無水石膏, 콕스, 점토, 모래, 철광석 등

보통시멘트크링카 製造를 위한 조합원료(raw meal)와 같은 정도의 분말도로 만들어 시멘트 크링카 및 황산 제조용 조합원료로 쓴다. 이 조합원료는 키른으로 공급되어 소정의 溫度에서 reduction, decomposition, sulfurization, clinking의 과정을 거치게 된다.

**reduction**



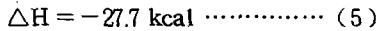
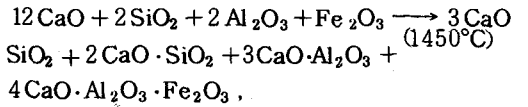
**decomposition**



**sulfur formation**



**clinker formation**



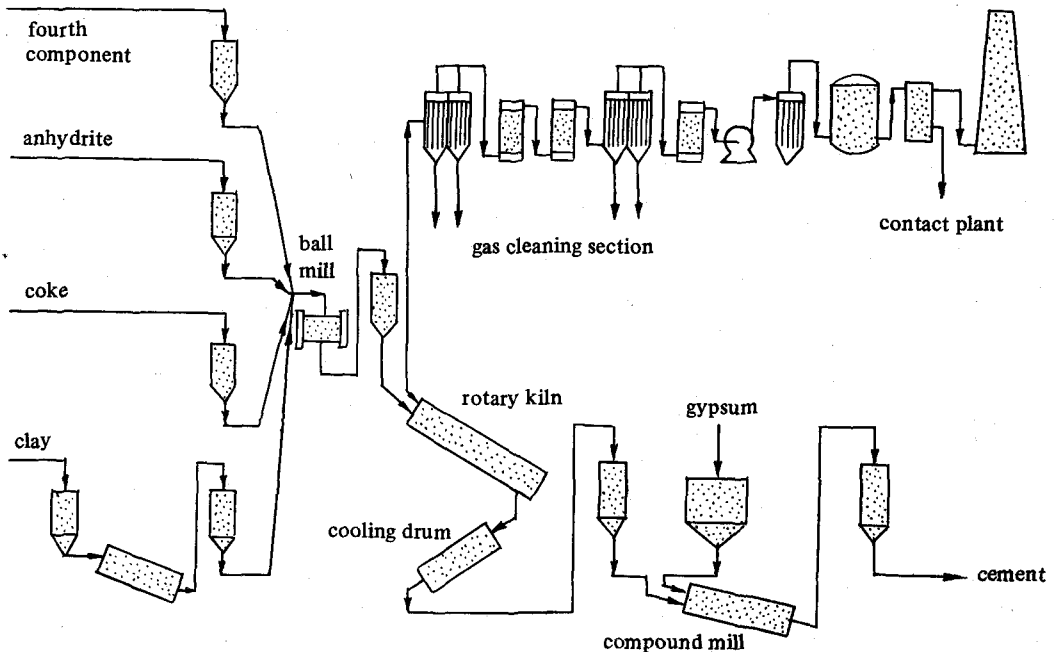
소성된 크링카는 냉각기를 통하여 크링카치장에 저장되는데 이크링카에 4~6%의 석고와 무수 석고를 混合, 분말도 3,000~3,500 cm<sup>2</sup>/g(blain

value)로 분쇄하여 포틀랜드 시멘트를 얻는다 (<그림-1>參照). SO<sub>2</sub>를 含有한 키른 排 gas는 gas 중 dust를 제거시키기 위하여 cyclone, dry electrostatic precipitator, wet scrubber/cooler, wet electrostatic precipiator를 거치게 된다. 이렇게 dust 및 불순물이 제거된 SO<sub>2</sub> gas는 contact reactor에서 酸化시켜 SO<sub>3</sub>로 되며, 이 SO<sub>3</sub>를 물에 吸收시켜 高濃度의 黃酸을 얻는다.

**2. ÖSW 工法**

磷酸副産石膏 活用の 한方案으로 시멘트-황산의 製造는 환경오염 문제를 해결할 뿐만 아니라 유흥을 수입에 의존하는 나라에서는 황산으로 다시 재생시켜 인산제조공장으로 되돌려 보낼 수 있다는 경제적인 큰의미를 가지고 있다. 그러나 이것은 경제적인 수익성을 얻고 환경오염을 해결할 수도 있지만 이의 실현에는 문제점이 따른다.

인산석고중의 인산분은 크링카제조공정에서 1~3%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>성분이 크링카에 混入되는데 이는 시멘트의 강도를 저하 시키는 요인이 된다. 이를 해결하기 위하여 크링카분쇄시 무수석고를 부가 함



< 그림 - 1 > basic cement/sulphuric acid process (Müller-Kühne process)

Effect of Phosphogypsum on Compressive Strength of Portland Cement

<表-1>

Feed to process	Phosphogypsum	Phosphogypsum	Anhydrite
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in clinker, %	2	1	0
F	0.10-0.15	0.10-0.15	0
Compressive strength, kg/cm <sup>2</sup> :			
after 1 day	70	100	120
after 3 days	190	200	220
after 7 days	250	320	320
after 28 days	420	450	400

으로써 다소의 초기강도는 보완할 수 있는 방법이 알려져 있다. 또 인산부산석고중의 불소분은 0.15%까지의 불소농도에서는 크링카의 소성을 촉진시키는利點이 있으나 연속적인 운전에서는 키른内的 내화면와 손상과 SO<sub>2</sub> converter에서의 vanadium촉매독현상을 일으켜 촉매수명과 활성도를 떨어뜨린다. 이러한 이유로 키른에 공급되는 인산부산석고의 불소함량은 0.15%이하이어야한다. (<表-1>參照)

磷酸副産石膏중의 인산분이나 불소분은 인산공장의 製造process, 인광석의 種類에 따라 많은 차이가 있는데 그 대표적 process에 依한 인산부산석고의 化學成分은 <表-2>와 같다.

인산부산석고중 적은 量의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>성분을 함유한 석고를 얻는 방법은 二水석고로 부터 半水석고로 전환시키는 方法이다. 二水석고에서 半水石膏로 전환할때 석고의 결정격자 사이에 끼어있는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>분이 제거되기 때문이다.

불소분은 200~400°C로 加熱함으로써 황산과의 反應에 의하여 불소화합물을 분해 휘발시킬 수 있다. 그러나 이 方法은 높은 溫度에서의 設備 부식을 유발하고 많은 설비투자를 要하게 된다.

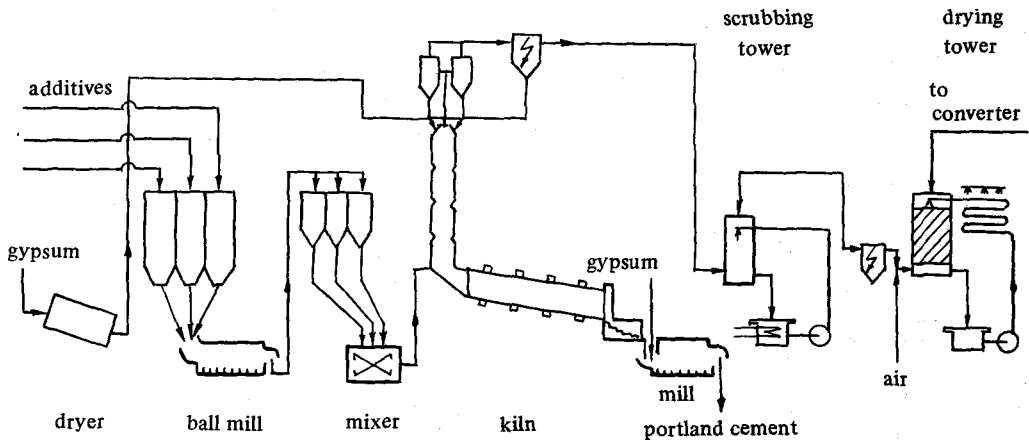
ÖSW는 1966년 오랜 研究끝에 suspension heat exchanger (preheater)로서 인산부산석고의 불소분을 減감시킬 수 있는 경제적인 實用設備의 개발에 성공하였다. (<그림-2>參照)

즉, 인산부산석고를 500~900°C의 SO<sub>2</sub>를 함유한 furnace waste gas로서 豫熱하여 이豫熱과정에서 휘발성 불산화합물을 제거시키고, 불산화합물이 제거된 높은 溫度의 인산부산석고는 열손실 없이 바로 분쇄된 煤, 점토, 矽粉석과 혼합하여 예열기에 送입하는 것이다. 예열기에서의 체류시간은 전체의 물질을 충분히 가열 처리하는 것이 중요한데 사이크론型 예열기인 경우 체류시간은 수초만이라도 可能하다.

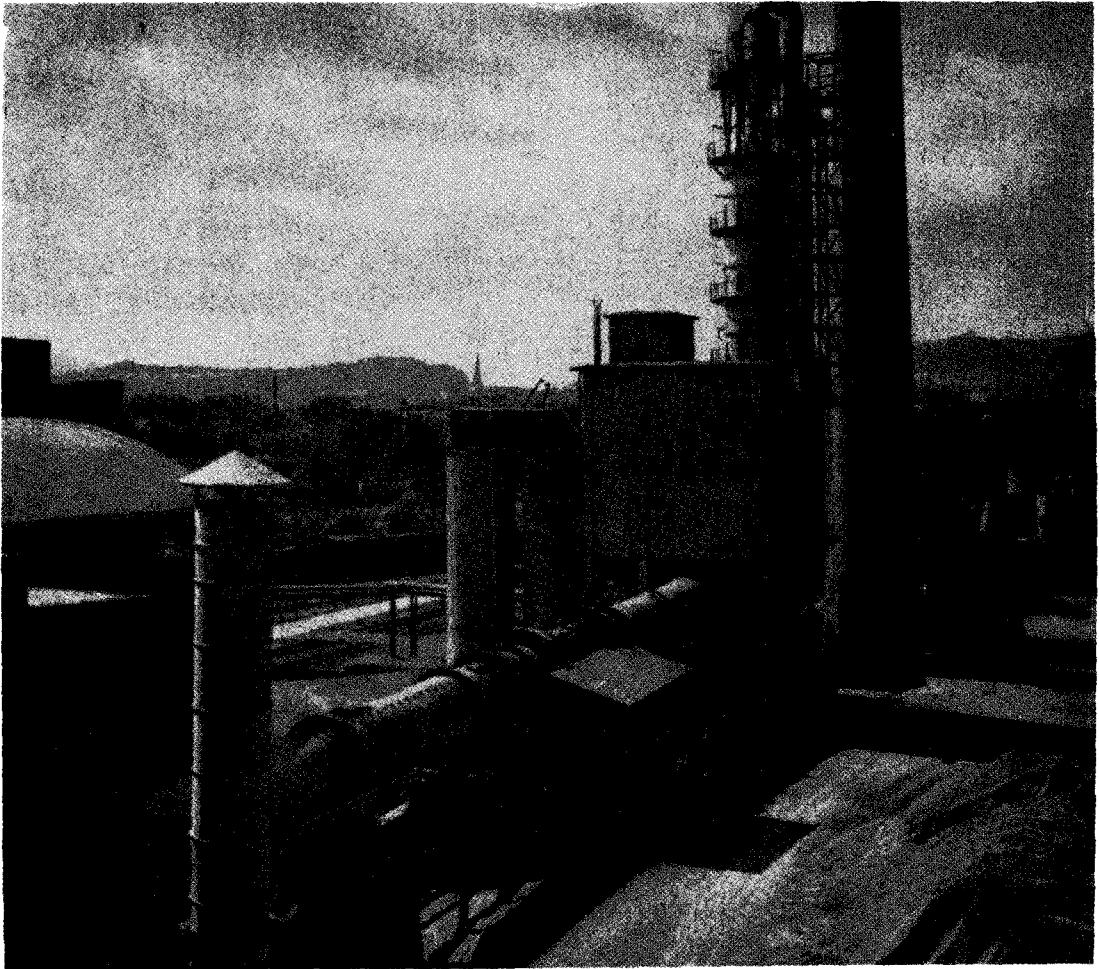
Chemical Composition of Different Phosphogypsum from Phosphoric Acid Production

<表-2>

Chemical Composition	Wet Process			Florida Rock	
	Morocco Rock	Kola Rock	Florida Rock	Nissan Hemi-Dihy Process	Wet Process
CaO %	31.0	31.5	31.0	31.76	31.6
SO <sub>3</sub> %	44.0	44.2	45.0	44.9	44.7
Comb. Water %	20.0	19.5	20.0	19.53	19.7
SiO <sub>2</sub> %	1.3	1.1	2.4	3.57	2.1
F %	2.0	2.0	0.73	0.56	0.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	0.7	1.6	0.52	0.46	0.78
Na <sub>2</sub> O %	1.2	1.0	0.12	0.30	0.35
K <sub>2</sub> O %				0.16	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0.06	0.07	0.12	0.04	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01



< 그림 - 2 > OSW process for producing sulfuric acid and portland cement



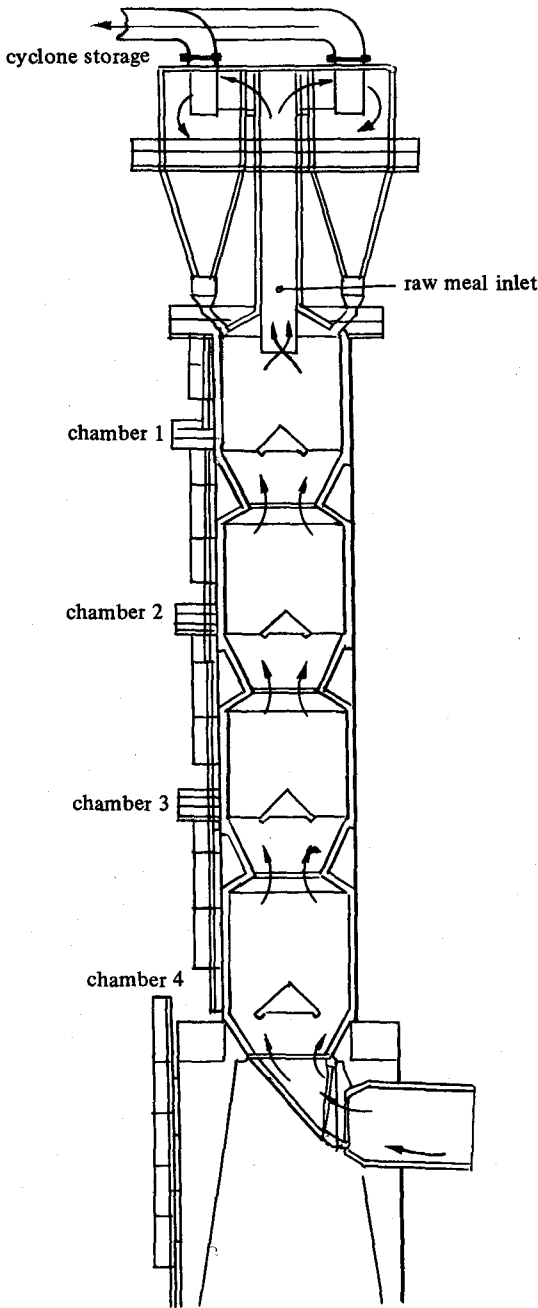
< 사진 - 1 > Plant of Chemie Linz AG

이 工法은 OSW(現在의 Chemie Linz AG) / Linz / Austria 工場에 채택되어 實用化되었다. (〈사진-1〉參照)

### 3. ÖSW-Krupp 工法

Chemie Linz AG(前 ÖSW)는 인산부산석고로부터 시멘트-황산 製造工法의 개발에 선도적 역할을 해왔으며 1966년에는 ÖSW 工法에 대한 實用설비를 確定짓고 1969년에는 이 工法에 의한 Linz / Austria 工場을 건설 가동시켰다. 그후 South African Federale Kunsmis는 그들의 prayon process의 인산공장에서 副産되는 인산부산석고로서 Chemie Linz 工場에 1주일간의 實驗生産을 遂行하였다. Chemie Linz 工法에 의한 實驗生産은 Phalaborwa / South Africa 工場 건설을 실현하는 동기가 되었다. 이 공장은 시멘트와 황산을 각각 日産 350톤 생산할 수 있는 시설용량으로 熱效率을 높이기 위하여 Krupp 社의 countercurrent heat exchanger(〈그림-3〉)가 ÖSW process에 채용한 ÖSW-Krupp의 절충식工法을 채택하였다. 이 공장은 1972년 Krupp Chemieanlagenbau(現在의 Krupp-Koppers GmbH)의 기술로서 건설 가동중이다.〈그림-4〉

이 예열기는 시멘트産業에서 채용되고 있는 예열기와 유사한 것으로써 시멘트-황산 製造設備로 채용되기전에 많은 개조와 보완이 必要하였다. 예열기의 밑쪽으로 떨어지는 調合原料는 키 큰끝에서 부터 올라오는 高温의 gas와 접촉하게 되고 이 경우 열소모량을 감소시킬 수 있었다. 최적의 예열기와 키 큰의 설계를 위하여 ÖSW 工

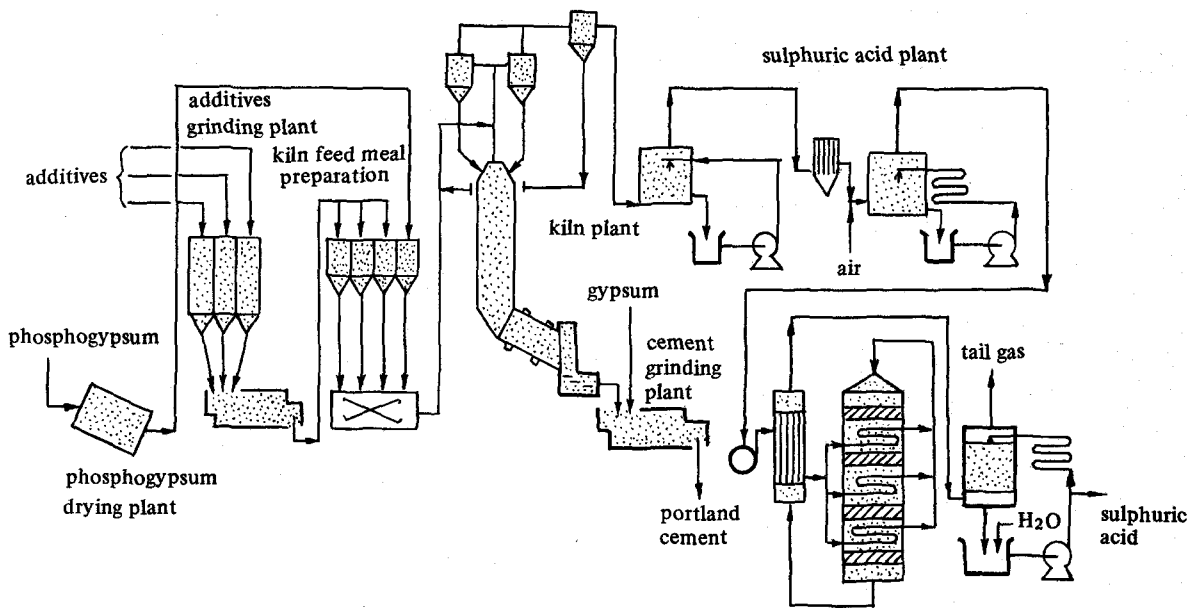


〈그림-3〉 Krupp counterflow heat exchanger

Analyses of Raw Meal and Clinker in ÖSW-Krupp Process

〈表-3〉 (wt-%)

	Raw meal	Clinker
SiO <sub>2</sub>	9.33	19.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	5.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	1.94
CaO	30.45	63.19
MgO	0.32	0.66
SO <sub>3</sub>	42.86	2.00
F	0.15	0.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50	1.00
C	4.50	0
H <sub>2</sub> O	5.26	0



〈그림-4〉 ÖSW-Krupp process (conventional contact acid section)

법에 Krupp의 counterflow heat exchanger를 채용하는데에는 많은 절충과 고려가 따랐다.

ÖSW-Krupp工法에서 SO<sub>2</sub>로부터 SO<sub>3</sub>의 전환 효율보증치는 99.5%이고 미립자의 방산은 50 ppm 이하이다. 인산부산석고로부터 시멘트-황산製造를 위한 調合原料 및 크링카의 化學成分은 〈表-3〉과 같다.

#### 4. 他 工 法

上記 外의 工法으로 1970년 Düngemittelkombinat VEB Stickstoffwerk Piesteritz에 의하여 개발된 VEB Chemiewerk Coswig 工法이 있는데 이는 Müller Kühne 工法과 ÖSW工法을 절충한 것이다.

### III. utilities 및 燃·原料 原單位

인산부산석고로부터 시멘트-황산 製造를 위한 utilities 및 燃·原料 原單位는 〈表-4〉와 같다.

### IV. 製品의 品質

#### ÖSW-Krupp Process: Raw Materials and Utilities Consumption

〈表-4〉 (per 1 tonne monohydrate/1 tonne clinker)

Raw materials	
Phosphogypsum (dried)	2.05 tonnes
Clay	0.07 tonne
Sand	0.07 tonne
Coke	0.10 tonne
Gypsum (additive for clinker)	0.04 tonne
Utilities	
Cooling water (25°C)	80m <sup>3</sup>
Electric power	230 kWh
Fuel	2.8 x 10 <sup>6</sup> kcal

#### 1. 포틀랜드시멘트

DIN Standard 1164와 Austrian Standard B 3310을 만족 시킴.

#### 2. 황 산

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 98 %  
 SO<sub>2</sub> : 0.01 %  
 Fe : 0.0035 %

## V. 工場 建設費

Chemie Linz 의 算定基準에 의하면 시멘트-황산 각각 日産 500 톤인 경우가 가장 경제적인 생산시설용량으로 시설비는 <表-5>와 같다.

## VI. 稼動中인 工場

石膏 또는 인산부산석고로부터 시멘트-황산을 製造 하고 있는 工場들은 <表-6>과 같다.

## VII. 問題點

인산부산석고로 부터 시멘트-황산 製造를 위한 ÖSW 工法이나 ÖSW-Krupp 工法이 實用設備로서 産業에 채용된 年輪은 이제 10여년이 지났을 뿐이다. 물론 이 이전에 천연석고나 천연무수석고를 利用한 공장도 많지만 인산부산석고를 原料로 하였을 때는 경제성, 시멘트의 品質, 황산제조량의 均衡, 인산부산석고의 전처리, 제조설비의 유지 등 아직 많은 문제점이 남아있다고 할 수 있다.

첫째, 경제성면에서 큰의미를 지닌 인산부산석고로 부터의 재생된 황산은 인산공장으로 되돌아 가게 되는데, 특히 고려 되어야 하는것은 인

산공장과 製造量的인 면에서 緊密한 均衡을 유지해야 한다. 만약 인산공장이 運休하게 되면 이에 상당하는량의 황산을 저장해야하고 때에 따라서는 시멘트-황산공장도 같이 運休해야 하는 作業상의 문제가 있다.

둘째, 시멘트-황산製造工程은 대개가 인산공장의 황산제조설비 一部를 利用하게 되는데 역시 이때도 兩工場間에 緊密한 協助가 있어야 하는 作業상의 문제가 있다. (만약 황산수요시장을 인산공장 이외의 目的으로 개척하고, 다소의 설비투자가 증가하더라도 전체의 황산공장시설을 갖추었을 때는 上記한 첫째, 둘째의 문제를 배제할 수 있다.)

셋째, 인산부산석고중의 불순물인  $P_2O_5$  나 F 는 시멘트의 品質 및 키르내 내화연와의 내구성 에 영향을 주며 非gas의 환경오염에 관한 문제

### Total Investment Cost of a Plant of 500 t.p.d. Capacity Sulfuric Acid/Portland Cement each.

<表-5>

(Basis : West Europe, 1976)	
Licence fee, engineering, equipment(battery limits):	70.5% US\$35.25 million
Building and foundations	15.0% US\$ 7.50 million
Erection	13.0% US\$ 6.50 million
Start-up	1.5% US\$ 0.75 million
	100.0% US\$50.00 million

### Plants built to produce sulfuric acid and Portland cement in equal amounts from calcium sulfate.

<表-6>

Location	Year	Feed	Capacity, ton/day
Leverkusen, Ger.	1916	Gyp./Anh.	40
Wolfen, Ger.	1938	Anhydrite	400
Billingham, U.K.	1929	Anhydrite	500
Widnes, U.K.	1955	Anhydrite	580
Whitehaven, U.K.	1955	Anhydrite	1075
Miramas, Fr.	1937	Gypsum	70
St. Chamas, Fr.	--	---	--
*Linz, Austria	1969	Phos. gypsum	230
*Phalaborwa, S. Af.	1972	Phos. gypsum	350
Coswig, E. Ger.	1970	----	850
Wizow, Poland	1952	----	520

도 있다. 이들 불순물은 인산공장의 process 사용인광석의 種類에 따라 많은 차가 있는데 기존 prayon process 의 二水工法은 前처리를 要한다.

네째, 製造設備가 완전한 시멘트와 황산 등 2개의 공장을 건설해야 되므로 상당한 시설비를 要하게 되며 製品製造費面에서도 많은 燃料費와 電力費의 부담이 있다. 또 原料의 수급 및 製品 공급이 각각 균형을 이루지 않을 경우 正常操業이 어려워져 기업채산면에서의 깊은 검토를 要하게 된다.

다섯째, 시멘트-황산製造는 인산부산석고의 누적으로 인한 환경오염을 배제한다는데 큰의의를 가지고 있다. 이 경우 인산부산석고 自體는 처리 될 수 있으나 미량의 유해元素에 對한 제거는 不可能하므로 完全한 환경오염의 배제라고는 볼 수 없다.

## VIII. 結 言

인산부산석고를 이용한 포틀랜드시멘트-황산 製造工法은 인산부산석고의 누적으로 인한 환경오염의 배제와 황산을 재생하여 다시 사용할 수 있다는 점에서 다소 많은 시설투자가 따른다 하여도 검토의 대상이 될 것이다.

現在까지 알려진 工法으로 몇개의 實用工場이 가동을 하고 있지만 아직 개선해야 할 設備유지의 문제, 排gas 및 미량유해 元素로 인한 환경오염의 문제점이 남아있다. 어쨌든 우리나라도 인산부산석고의 량이 누적추세에 있고 보면 관심을 가져야할 製造工法으로 사료된다.

### 〈 參 考 文 獻 〉

- 1) Shri J.P. Kapur, Production of Sulphuric Acid and Cement from Phosphogypsum Using The ÖSW Process, Chemical Age of India, Vol. 27, No. 12, December 1976.
- 2) Gupta, P.B. et al. Sulphuric Acid from Gypsum/Anhydrite, Chemical Processing and Engineering Dec. 1967.
- 3) Gutt and Smith, The use of phosphogypsum as a Raw Material in the Manufacture of portland Cement, Cement Technology, 2(3) 1971.
- 4) Binder, W, The use of By-product Gypsum for Making SO<sub>2</sub> Gas and portland Cement, Chemie Linz (Austria)

- 5) T.D. Wheelock, Desulfurization of Phosphogypsum, International Symposium on phosphogypsum, Lake Buena Vista/Florida, NoV.5-7, 1980.
- 6) The British Sulphur Corp. Ltd. Getting Rid of Phosphogypsum-II (Portland cement and Sulphuric Acid), Phosphorus & Potassium No. 89, May/June 1977.
- 7) Gutt, W and Smith, M.A., Studies of Phosphatic portland Cement, Building Research Establishment current paper No. CP95/74, Oct. 1974.
- 8) Gutt, W, Manufacture of Portland Cement from phosphatic raw Materials, 5th Int. Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.
- 9) Miroslaw Kunecki, Some aspects of Sulfuric acid and Clinker Cement production from Phosphogypsum, International Symposium on phosphogypsum, Florida, NoV. 5-7, 1980.
- 10) Krupp-Koppers, GmbH, Production of Sulphuric Acid and Portland Cement from Gypsum, Krupp-Koppers GmbH company Brochure.
- 11) Robert D. Austin, Sulfur from Gypsum, International Symposium on Phosphogypsum, Florida, NoV. 5-7, 1980.
- 12) J.M. Stinson and C.E. Mumma, Regeneration of Sulfuric Acid from By-Product Calcium Sulfate, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 46.
- 13) Chemie Linz AG, Chemie Linz Gypsum-Sulfuric Acid Process, Company Brochure.
- 14) Nissan Chemical Industries, Ltd., Utilization of By-Product Gypsum in Cement-Sulphuric Acid Process, Company Brochure.
- 15) Mandelik and Pierson, New Source for Sulphur, Chemical Engineering Progress, 64(11) 1968.
- 16) Belting, K.W., Processing of Phosphogypsum to Anhydrite for the Gypsum-Sulphuric Acid Process, Zement-Kalk-Gips, No. 8, 1972.
- 17) Binder, W. Chemie Linz AG, Private Communication, Oct. 1982.
- 18) Martin, D.A., Decomposition of Gypsum in a Fluidized-Bed Reactor, Report of Investigation RI-6286, 1963, U.S. Bureau of Mines.
- 19) Gutt, W. and Smith, M.A., Utilization of By-Product Calcium Sulphate, Chemistry and Industry, No. 13, July 1973.
- 20) Duda, W.M., Simultaneous Production of Cement Clinker and Sulfuric Acid, Minerals Processing, Vol. 7, No. 8, 1966.
- 21) Wheelock T.D. and Boylan, D.R., Reductive Decomposition of Calcium Sulfate, USP 3087790.

