

海外資料

磷酸石膏의用途

(Phosphorus & Potassium No. 172. March ~ April 1991)

溫式磷酸工程은 P_2O_5 1톤을 生產하는데 5톤 以上의 副產物石膏를 發生하며 이石膏는 天然石膏의 전통적 응용(주로 건축자재제조)과 같이 使用하기에는 不純物이 너무 많다. 磷酸工業은 低級磷礦石을 점점 더 많이 사용하고 있기 때문에 副產物石膏의 發生量이 더增加하고 있다. 磷酸石膏를 自然環境에 폐기하는 것은 이제 法的規制를 받기 때문에 生產業者들은 費用이 더 많이 들게되며 특히 그것을 어떤 특정한 장소에 쌓아 둘수 있을 것인가 문제로 되었다.

모든 磷酸工場들이 사실상 순수한 磷酸石膏를 生產하는 Hydro 社의 HDH工程과 같은 二重結晶式 磷酸工程으로 다시 장치를 한다 할지라도 建築資材製造業者들이 自然石膏를 原料로 사용하는 한 磷酸石膏의 消費量은 生產量의 극히 일부분만이 建築資材生產에 수용될 수 있는 것이다. 石膏를 黃酸으로 轉化하고 副產物은 시멘트 클린커로 사용하는 代案이 있으나 經濟的으로 적합하지 않은 것이다.

매우 순수한 白色石膏를 생산할 수 있는 새로운 磷酸工場의 技術特許를 가지고 있는 플로리다의 Bromwelle Carrie 社(BCI)는 磷酸製造, 黃酸과 시멘트生產 그리고 發電等이 종합적으로 필요한 지역에 특히 적합한 統合工程設計(Integrated Scheme)를 제안하고 있다. 그리고 버려야할 소량의 나머지 磷酸石膏는 石灰로 中和한후 廢礦口에 埋立해 버린다.

磷酸石膏는 磷礦石을 黃酸으로 처리하는 溫式磷酸生產에서 필연적으로 나오는 黃酸 칼슘成分의 副產物이다. 磷酸石膏의 黃酸칼슘은 플라스터나 석고보드등의 다양한 建築資材製造에 사용하기 위하여 상업적으로 採礦되는 天然礦產石膏중의 黃酸칼슘과 마

찬가지로 2水化物로 되어 있다. 그러나 磷酸石膏는 잔류유리인산, 弗素化合物 및 重金屬 이온들을 포함한 많은 不純物들은 함유하고 있어서 그것은 天然石膏의 모든 전통적인 용도에 대한 磷酸石膏製品의 용도를 化學的으로나 또는 視覺的으로 부적합하게 하는 것이다. 石膏建築資材는 값이 싼것이지만 化學的 그리고 毒素的 純度나 白色度標準의 要求條件에 대하여 필요한 綜合的인 處理費用을 수용해야 하는 不充分한 여지가 있는 것이다. 그래서 磷酸石膏는 일반적으로 自然環境에 버리는데 江이나 바다에 버리거나 陸地의 人工湖에 버리는 것이다.

美國에서는 통상적으로 대부분의 磷酸石膏를 못(池)이나 石膏더미를 쌓아 두는 人工湖에 버리는데 이 方法의 實際는 磷酸石膏를 슬러리로하여 거대한 沈澱池로 펴 넣고 넘치는 물을 모아서 다시 또다른 磷酸石膏의 輸送을 위하여 磷酸工場의 石膏放出호퍼로 再순환시키는 작업이 필연적으로 따르게 된다. 그 결과 현재 플로리다에 쌓여 있는 廢磷酸石膏만 해도 5億屯이 넘는다. 그리고 이 量은 매년 3千萬屯의 比率로 蓄積되고 있는 것이다.

● 磷酸石의 用途

磷酸工業은 磷酸石膏를 再循還하는 方法(석고를 生產한 黃酸을 磷礦石을 녹이는데 再使用하는 방법) 또는 유용한 用途開發을 위하여 상당기간동안 고심하여 왔다.

主로 西歐國家들의 알카리성 土壤改良材로서 農業的사용은 아마도 磷酸石膏의 용도에 대하여 가장 많이 개발한 美國의 市場인것 같다. 플로리다에서는 磷酸石膏를 장차 道路바닥재로서 대규모의 사용하게 될것으로 보고 있다. 그러나 이 用途는 플로리다의 磷酸工業에 상당한 收入을 올려주지는 않을것 같다.

● 시멘트와 黃酸

黃酸칼슘은 技術的으로 시멘트와 黃酸生產用 原資材로 사용될 수 있는데 前에 어떤

유럽 국가들과 南阿에서는 磷酸石膏가 아닌 無水石膏 (Anhydrite)로 시멘트와 黃酸을 제조한 바가 있다. 이 工程은 현재 經濟性때문에 사용하지 않고 있다. 現代式 環境標準에 적합한 工場을 建設하는데 드는 資本的 費用은 엄청난 金額이며 그리고 黃의 化學에너지 放出로 부터 다량의 에너지를 얻는 黃煙燒式 黃酸工場과 對比하여 매우 많은 燃料를 소비하게 된다. 이 두가지 타입의 工場에 대한 資本的 費用間의 不利한 關係나 그리고 과거 15 ~ 20 年間의 燃料費와 黃의 價格間의 不利한 關係를 볼 때 不純物때문에 복잡한 磷酸石膏를 사용하지 않고 天然黃酸칼슘을 바로 사용한다 할지라도 시멘트 / 황산工程을 經濟性만의 기준으로 정당화하기는 불가능하다.

그렇지만 磷酸工業에 대한 확실한 매력은 유용한 黃을 널리 사용되는 黃酸형태로 회수해야 한다는 것인데 그렇지 않으면 폐기물로 되기 때문이다. 黃 供給不足이 지속적으로 심화되고 값이 놀랄정도로 상승했던 1980 年代에 플로리다의 磷酸研究所 와 Davy McKee 는 소위 “서큘러 그레이트 (Circular Grate)”라는 石膏환원계통에 관해서 상당히 많은 研究를 하였다. 그러나 그 原리는 프리포트 (Freeport) 현장에 파이로트 장치를 설치하여 試驗을 實施할 수 있게 될 즈음에 黃의 價格이 安定되어 더 이상 開發을 속행할 經濟的 자극이 없게 되었다. 磷酸石膏를 사용하여 시멘트 크린커를 生產하는 것은 좀더 곤란한 사정이 있는데 그것은 磷酸石膏에는 라듐 (Ra)이 함유되어 있기 때문이다. 센트럴 플로리다의 代表的인 磷酸石膏는 25 ~ 30 PC/gr 의 Ra-226 을 함유하고 있다. Ra-226 은 붕괴하여 라돈 (Rn) 가스로 된다. 라돈가스에 露出되면 폐암을 일으키게 되며 美國에서는 현재 建築資材中의 Ra-226 함량을 10 PC/gr. 으로 제한하고 있다. 시멘트 1 톤을 생산하는데 石膏 2 톤이 소요되므로 磷酸石膏中의 Ra-226 함량은 5 PC/gr. 이하가 되는 것이다.

● 파인레벨 프로젝트

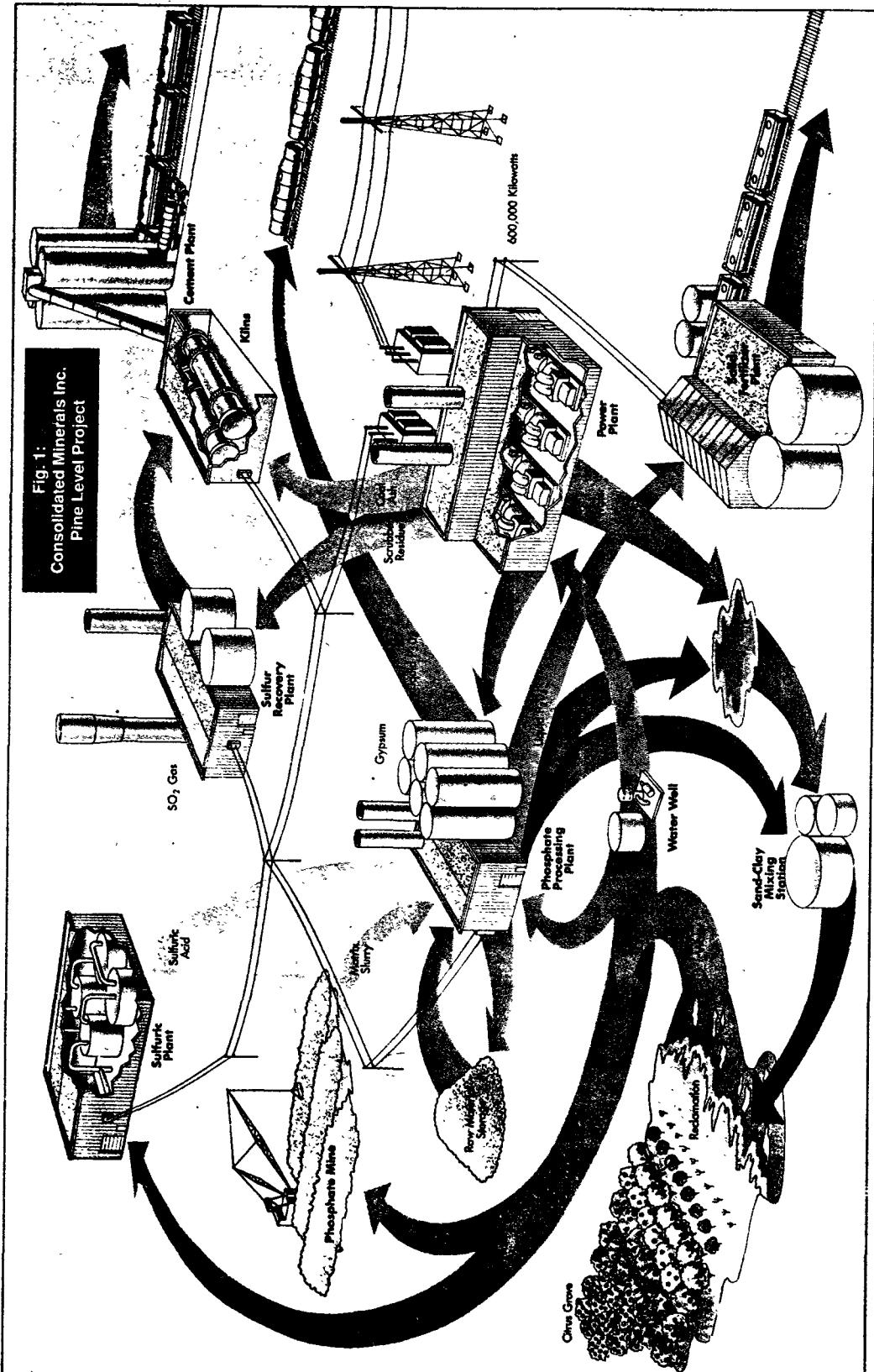
이와같은 어려움에도 불구하고 시멘트 / 黃酸工場 설치가 Desoto 군에 있는 Pine

Level 프로젝트에 提案되고 있는데 그것은 P_2O_5 基準 110 萬吨 / 면의 磷酸鹽化學工場, 250 萬吨 / 면의 시멘트工場, 650 MW의 發電所 및 17,000 에이커의 磷礦石礦產 (Table I/Fig. 1) 으로 된 綜合工場의 일부가 된다. 綜合工場으로 구성하는 것은 黃循還工程의 이러한 시멘트 / 黃酸 형태가 經濟的妥當性이 있다는데 사실상 重要性이 있기 때문이다. 그 概念은 石炭火力發電所, 시멘트 및 磷酸工業은 하고 있는 한 회사가 提案하였던 것인데 지금은 엔지니어링회사인 BCI가 開發하고 있다.

**Table I
Pine Level Project Capacities**

System	Capacity
Power station	660 MW, coal-fired
Mine	20 million s.tons/a matrix
Phosphate products	5 million s.tons/a preconcentrate 1.1 million s.tons/a P_2O_5 fertilizer products
Cement	2.6 million s.tons/a Portland cement
Sulphur recycle	1 million s.tons/a sulphur equivalent recycled

파인레벨礦床은 세가지 獨特한 鑛體 즉 Bone Valley, Lower Pleistocene 및 Hawthorn層으로 되어 있다. 鑛石의 品質이 서로 다르므로 工程單位를 調整해야 하기 때문에 이 프로젝트의 磷酸工場을 統合運轉하는데 어떤 不利한 영향이 없이 低級礦石를 취급할 수 있게 하는것은 매우 重要한 것이다. 이 프로젝트에서 主題로 삼은 磷酸工場은 Ecophos 라고 알려진 新化學工程에 기초를 두고 있다. BCI가 開發한 이 工程은 石膏가 만들어지기전에 대부분의 不純物이 제거되며 몇가지 구식 공정과 연계하여 수립한 技術이다. 結果的으로 이 工程으로 만든 石膏는 대부분의 天然石膏보다 더 희고 純度가 높게 되는 것이다. 파인레벨에서 生產되는 재래식 磷酸石膏의 約 80 ~ 90 %는 石膏더미로 쌓아 두는 대신에 매우 純度가 좋은 石膏로 轉化될 것이다. 이 純度가 좋은 石膏는 石灰와 이산화황으로 分解된 다음 石灰는 시멘트를 만드는데



사용되고 二酸化黃은 磷酸鹽化學工場으로 再循還된다.

약간의 모래부스러기와 비정상적인 不純物이 섞여 있는 10~20%의 잔여石膏에 대해서 BCI는 溶滓는 재래식 磷酸石膏와 유사한 것이며 적용할 수 있는 洲 또는 聯邦規程에 따라 처리된다.

美國 環境廳 (EPA)은 磷酸石膏를 더미로 쌓아 두거나 廢礦口에 버리는 것을 허용하고 있다. 만일 溶滓를 쌓아 둔다면 수백에이커의 땅을 영구히 잊게되며 自然生態系나 또는 農業用으로 이용할 수 없게된다. 그리고 연합광산회사는 無期限的으로 그 인광석더미를 유지관리할 의무가 있게 된다. 따라서 BCI는 溶滓를 버리는 場所로 廢礦口를 선택하였다. 이 方法은 北캐롤라이나에 있는 磷礦石 礦產에서 사용되고 있으며 플로리다의 다른 礦產에서도 과거 사용한바가 있다.

美國 環境廳과 플로리다의 環境調整局 (DER)은 地表水나 地下水의 汚染에 대해서 磷酸石膏와 그 잠재성에 관한 標準을 마련하였다. 파인레벨현장의 水地質學的 條件은 礦口의 바닥이 치밀하고 점토의 침투성이 낮게되어 있으므로 溶滓를 버리기에 매우 적합하게 되어 있다. 그렇지만 BCI는 南阿에 있는 磷酸鹽 化學工場에서 얻은 한 아이디어를 가지고 溶滓에 石灰를 추가해 주는 工法을 사용하기로 결정하였다. 南阿의 磷酸鹽工場은 石膏더미의 重要한 後尾를 보호하기 위하여 더미를 쌓기 직전에 磷酸石膏에 石灰를 混合한다. 石灰는 遊離酸을 中和하여 不溶性의 金屬鹽으로 바꾸어 주는 경향이 있다. 따라서 磷酸石膏로 부터 溶出되어 나오는 不純物을 훨씬 적게 할 수 있다.

파인레벨은 溶滓에 石灰를 混合함으로서 溶滓를 항구적으로 安定시키고 無期限의 으로 보수할 필요가 없게 된것이다. 그리고 廢礦口에 埋立하면 그들은 自然環境으로부터 고립되게 됨으로 汚染의 잠재성이 크게 감소되는 것이다. 사실에 있어서 溶滓에 들어 있는 不純物들은 원래 採礦하기 전에 있었던 것과 거의 똑같은 條件의 땅으로 되돌아 가게되는 것이다.

- 統合工場의 長點

統合工場은 資本費 및 運轉費의 견지에서 해석될 수 있다. 파인레벨 프로젝트의 資本費는 約 9 億\$ (1990 年價格)로 추정되었다. 統合工場의 設計에 의한 資本費의 節約은 다음과 같다.

1. 輸送

發電所는 輸送, 道路 및 鐵道連結을 위한 社會基盤施設費를 吸收한다. 이러한 社會基盤施設은 獨립形의 시멘트工場, 發電所와 磷酸工場 및 磷礦石 鑛產을 따로 分離해서 개발하면 約 1億 2千萬\$의 費用이 더 들게 된다.

2. 에너지

發電所는 대부분의 電氣線路費와 石炭操作費(구매, 취급, 저장등)를 吸收한다. 만일 石炭취급설비를 별도로 한다면 石炭을 때는 시멘트工場이 마련되어야 하며 約 2千萬\$의 또다른 費用이 들게 된다.

3. 기타 社會基盤施設

統合工場에 대한 통상의 기타 社會基盤施設의 절약액은 約 1億 6千萬달러가 되는 것으로 추정된다.

統合工場을 통해서 절약되는 모든 資本費는 3億달러로 추정된다. 統合工場으로 달성되는 가장 큰 節約은 아마도 關聯工程인 것이다. 파인레벨 프로젝트에 있어서 1개工場으로부터 발생되는 낭비는 다른 한 工場에 대한 原料가 될만하다. 예를 들면 여러방면에 걸쳐 사용하는 用水도 재순환하여 사용할 수가 있는 것이다.

시멘트 製造用 原資材의 約 80%는 獨립形 發電所와 磷酸工場에서 버리는(낭비) 폐물로 마련되는 것이다. 다시 말하면 黃의 約 80%도 再循還原資材 (Table II)에 의해서 마련된다.

Table II
Use of Process Waste Materials Through Integration in the Pine Level Project

Wastes used by the cement plant	Volume (s.tons/a)
Power station fly ash	250,000
Power station plant flue gas scrubber effluent	460,000
Gypsum from phosphate plants	3,500,000
Sulphur recycle equivalent	S (s.tons/a)
From FGD scrubber	80,000
From gypsum	640,000

더우기 統合工場의 重要한 長點은 工業用水의 供給과 排出의 兩面에 있어서 밸런스를 맞추어 주는 것이다. 用水를 다방면에 걸쳐 재순환시키는 현재의 設計는 鐳產, 發電所, 시멘트工場 및 化學工場이 한 鐳產의 選鎳工場에서 사용하는 것과 대략 같은 量의 補充水를 消費한다는 것을 보여준다.

마찬가지로 한 獨立性의 工場群은 冷却塔의 블로우다운, 純水장치의 재생 등에 3,000 ~ 4,000 Gal/min의 물을 방출하게 될것으로 기대될 수 있다. 파인레벨의 工場은 各 單位工場이 다른 單位工場의 廢水를 사용할 수 있도록 設計함으로서 “제로방출 (Zero-discharge) ” 설계 (Table III) 가 가능하게 된것이다.

Table III
Magnitude of Water Recycling in the Pine Level Project

Water import	US gallons/min
Mine and beneficiation only	8,900
Integrated complex	8,900
Water discharge	
Stand-alone plants	3,000-4,000
Integrated complex	0

4. 에코포스

파인레벨 프로젝트의 妥當性에 영향을 미치는 두번째 主要 要素는 再循還할 수 있는 石膏의 生產能力이다. 시멘트 제조용 再循還性 石膏의 定義는 石膏中에 총 P_2O_5 함량이 0.5%이하, 불소 0.1%이하, 라듐 5pc/gr. 이하 이어야 하는 것이다.

이들 目標에 부기해서 BCI는 인광석의 경제적 節約을 위하여 부분적으로 選鑄된 低級磷礦石을 사용할 수 있는 工程開發과 處理費用 節減을 추구하였다. 磷礦石 採鑄을 化學工場과 統合하기 위한 이 研究는 磷酸工業에 의하여 長間期 실시되어 왔다.

Ecophos 工程에 관해서는 현재 特許신청을 하고 있으므로 상세한 工程說明은 할 수 없으며 이 工程의 基本的인 특징은 다음과 같다.

Ecophos 工程은 低級磷礦石를 原料로 사용할 수 있으며 광범위한 磷礦石의 品質에 적응성이 있다. 生產된 정제석고 (Clean Gypsum) 는 시멘트 제조의 要求條件에充分한 것이며 天然石膏보다 더 순수하여 여러가지 高級用途로 사용할 수 있다 (Table IV).

**Table IV
Composition of the Gypsum Produced by the Ecophos Process**

Composition	%, dry basis
Total P_2O_5	< 0.5
F	0.02
CaO	31.6
SO_4^{2-}	55.8
Fe_2O_3	0.02
Al_2O_3	0.04
MgO	0.02
Ra-226	< 2 picocurie/g

P_2O_5 회수율은 재래식 2 水磷酸工程 (Table V) 의 回收率과 같거나 더 양호하다.

Table V
P₂O₅ Losses in the Ecophos Process

Type of loss	% of rock P ₂ O ₅
Water-soluble	< 1.0
Citrate-soluble	< 0.5
Citrate-insoluble	< 0.5
Total	< 2.0

파인레벨 프로젝트에서 石膏를 시멘트로 轉化하는 것은 經濟的으로 重要한 利點이 있기 때문이기도 하지만 BCI가 目的하는 바는 좀더 유익한 用途가 있는 石膏를 생산하고자 하는데 있는 것이다. Ecophos 技術로 생산한 石膏의 純度는 天然石膏나 또는 煙道가스 脫黃슬러지로 만든 石膏等 其他 副產物石膏의 순도보다 더 높다. 어쨌든 新素材의 長點을 利用할 새 市場과 製品은 必然的으로 만들어질 것이다.

너와나의 통신보안 국가기밀 보호한다.