

海外資料

Nitrophosphates의 環境上 有利한 點

〈Fertilizer International No.334 June 1994.〉

Nitrophosphates의 生産採算性이 磷鑛石을 黃酸으로 分解하여 製造한 肥料의 採算性보다 좋았던 때도 있었지만 두 肥種이 世界的인 生産量에서 均衡이 바뀐것이 現實이다.

그러나 磷鑛石을 黃酸으로 分解하는 生産方式이 製造原價의 上昇과 環境에 미치는 影響으로 이에 對한 再考가 必要한듯 하다.

磷鑛石을 窒酸으로 分解시켜 만든 肥料製品은 모두 Nitrophosphates肥料로 알려져 있다. 비록 이 肥料는 磷鑛石을 黃酸으로 分解하여 만든 肥料(例: DAP等)의 代替方法이긴 하지만 全世界 生産量은 現在 少量에 지나지 않는다.

Nitrophosphates 肥料의 製造工程은 歷史的으로 硫黃의 利用이 制限되고 價格이 비쌌던 유럽에서 70年前에 開發되었다.

이技術에 對한 처음의 妥當性은 經濟的이고 效果的인 複合肥料 製造工程이라는 것이다.

Nitrophosphates製造工程의 또다른 利點은 酸分解用 窒酸이 植物의 營養分인 窒素

質이 함유되어 있다는 점이며 이 성분은 황산을 첨가하여 만들때 발생하는 磷酸石膏가 廢棄物로 處理되는 것과는 달리 製品가운데 함유되고 있다.

이같이 Nitrophosphates의 利點에도 不拘하고 磷鑛石에서 磷酸을 거쳐 만드는 製法이 全世界的인 NP 및 NPK 製法으로 자리잡고 있다. 副産物로 發生되는 磷酸石膏는 最近 몇年동안에 엄중한 감시속에서 廢棄物로 處理된 量이 增加해왔다.

一部 地域에서는 磷酸石膏가 實際로 主要 制限對象이 되었고 또한 新規工場의 設立과 既存工場의 運營에서도 制限을 받고 있다. 그래서 오늘날 Nitrophosphates의 肥料價値를 決定하는데는 이와같은 環境要因과 硫黃의 價格等이 考慮해야될 問題點이다.

Nitrophosphates製造方法을 選擇하기 爲한 事業決定은 製造原價및 廢棄物또는 汚染物質 排出側面에서 黃酸添加 磷酸製造方式을 통한 技術과 比較하여 競爭力이 立證될때에 이루어질수 있다.

오늘날 Nitrophosphates의 製造特許를 가진 Norsk Hydro(노르웨이)와 BASF(獨逸)두 會社는 最尖端의 Nitrophosphates 製造技術에 依한 複肥製造工程을 開發하였는데 이 技術은 가장 嚴格한 環境基準을 充足하고 있다.

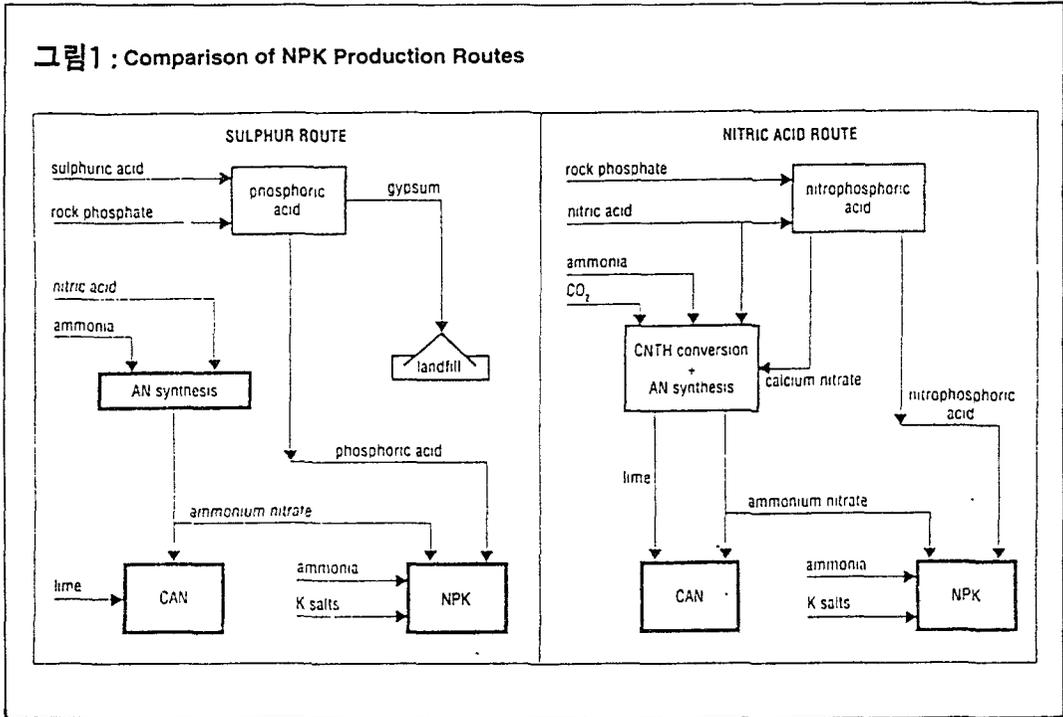
또한 낡은 Nitrophosphates工場들이 效率性を 높이고 汚染物質排出을 줄이기 爲해 이 技術을 利用, 完全 改造시킨 例도 있다.

○ Nitrophosphates技術의 發展

黃酸을 添加하여 磷酸製造를 통한 複合肥料製法은 1927年 獨逸의 I.G. Farben(現在의 BASF)에 依해 처음으로 導入되었다. 한편 Norway人 E.B.Johnson이 Nitrophosphates製造方法을 導入하여 特許를 받은 것은 그 다음해였으며 이 方式은 Odda方式으

로 알려지게 되었고 그 후 BASF, Hoechst, DSM 및 Hydro가 認可를 받았다.

그림 1은 두 製法の 基本的인 差異를 나타낸 것이다.



磷鑛石이 窒酸으로 酸分解되면, 黃酸으로 酸分解하여 磷酸을 製造하는 것과 같은 方式으로 磷酸溶液이 生成된다.

그러나 磷酸石膏(濕式製造時 副産物인 石膏)와는 對照的으로 Nitrophosphates 製造工程에서 生成된 窒酸石灰(CN)는 水溶性으로써 磷酸石膏가 濕式製法에서 分離되는 것처럼 磷酸溶液으로부터 濾過시켜 分離시킬수 없다.

凝固된다고 하여도 매우 축축한 鹽으로써 固體處理하기가 어렵다.

이러한 理由때문에 1960年代까지 窒酸石灰 處理方法의 다른 몇가지 Nitrophosphates 製造技術이 開發되었다.

原來의 Odda 工程과 그 改善된 工程에서는 冷却에 依해 相當量의 窒酸石灰가 溶液에서 結晶된다. 주로 磷酸이 含有된 合成溶液은 氨모니아를 反應시켜 磷安이 包含된 슬러리를 生成시키고 反面에 分離된 窒酸石灰는 窒素質 單肥로 處理된다. 成分含量이 서로다른 複肥製造는 窒酸石灰의 量을 調節하거나 유리窒酸을 슬러리에 添加하고, 또다른 窒素質 單肥를 追加하거나 또는 必要時에는 加里를 添加하여 造粒하기전에 다른 여러가지 工程을 거쳐 만들 수 있다.

Odda製造工程은 全體 N과 P成分의 生産比率이 2:1의 범위에 있는 데 이 比率은 대다수의 경우 平均肥料成分消費 比率이기도 하지만, 이런것을 근거로 할때 伸縮性이 적다는 批判을 받고 있다.

또다른 Nitrophosphates 工程으로는 反應溶液속에 窒酸石灰가 相當량이 남아있게 되는 工程이 開發되었다.

이 경우 窒酸石灰는 氨모니아와 反應하여 窒安과 磷酸2 石灰가 된다.

磷酸과 石灰는 水溶性磷酸의 供給源이라기 보다는 枸溶性磷酸의 供給源으로 이는 磷酸質 肥料의 溶解度를 모두 만족시키지는 못하나 作物에 依한 吸收力이 적은 것이 아니다.

이 製造方法에서는 磷酸成分이 낮은 P_2O_5 가 許容하고 있는 물에 對한 溶解度는 N:P가 1:1인 製品을 더 많이 生産하게 하지만 溶液中에 남아있는 石灰의 量이 많을수록 石灰를 묽게 하는 作用때문에 만들려고 하는 肥料의 全體 成分含量은 낮아질 것이다. 全體 N:P比率이나 生産製品 範圍를 伸縮性있게 調節하기 爲해 몇몇 다른 工程이 開發되었는데 여기에는 磷酸, 黃酸심지어 炭酸까지도 磷鑛石에 窒酸을 反應시키는 方法과 함께 또는 세가지를 모두 조합하여 사용하는 所謂 混合酸 工程이 包含된다. 이와같이 成分含量이 다른 肥種이나 製品範圍의 伸縮性을 決定하는데 水溶解

도를 適用하는 것이 可能하다.

前에는 製造工程이 多様하여 特定한 方式에 맞추어 製造工程을 選擇할 수 있었다. 오늘날에는 많은 舊式工程들이 빛을 잃었는데 이는 너무 機械的이거나 原料供給與件과 製品需要가 變했기 때문이다.

最近의 BASF 및 Hydro 工程은 둘다 典型的인 Odda工程을 開發시킨 것이다.

두 技術은 唯一하게 酸分解하기 爲해 窒酸을 使用하고 溶液中에 있는 窒酸石灰를 大部分 分離해 낸다. 이는 암모니아工場이 있는 窒素質 肥料工業團地에서 利用할 수 있는 암모니아와 CO₂로 轉換시켜 窒安으로 만들수 있다. 그래서 主要 固體副產物로 窒酸石灰의 轉換過程에서 炭酸石灰가 生産된다. 이것은 在來의 磷酸製造方式을 거쳐 만드는 複肥製造過程에서 發生한 石膏보다 훨씬 더 有用한 副產物이다. 實際로 이 石灰는 가끔 CAN을 生産하기 爲해 窒酸암모늄과 같이 使用되거나 그렇지 않으면 土壤添加劑로서 農業에 使用할 수 있다.

現在 이들 두 技術은 Nitrophosphates市場을 支配하고 있기 때문에 이 技術들은 가장 現代的인 工場에서 採擇되고 있으며 嚴格한 環境保護 裝置가 되어 있다.

Nitrophosphates 工程에서 汚染防止을 爲한 大部分의 情報는 이들 두會社와 Uhde와 같이 工場建設에서 經驗을 쌓은 컨트랙터에서 나온 것이다.

○ Nitrophosphates의 環境上의 利點

現代的인 Odda型 Nitrophosphates 技術의 主要利點은 다음과 같이 要約할수 있다.

- 硫黃이나 黃酸과는 無關하기 때문에 이工程 어느部門에서도 SO_x 汚染物質을 發生시키지 않는다.
- CAN와 같은 窒素質 單肥를 生産하는데 天然石灰대신에 副產物인 CO₂를 使用한다.

- 石膏와 같은 부피가 많은 固型폐기물을 發生시키지도 않으며, 슬러리로서 運搬하는데 必要한 많은 물을 汚染시키지 않는다.

現代的인 黃酸工場들은 매우 限定된 量의 SOx 汚染物質을 放出하고 있지만 이들 原資材의 利用과 環境에 對한 危險負擔이 複合肥料 生産에 전혀 不必要한 것이라고 主張할수도 있다.

더욱이 磷酸製造過程을 거쳐 만든 複合肥料에는 이들 硫黃이 植物의 營養을 供給하기 爲해 전혀 利用되지 않고 있다.

處理가 끝난後에는 모두 廢棄物으로써 버리고 있다. 이 廢棄物의 量은 相當한 것으로 P₂O₅(磷酸) 1톤 生産에 적어도 5톤의 石膏가 副産物로 生成되며 이는 다른 方法으로 處理되어야 한다.

石膏더미를 管理하고, 石膏를 磷酸에서 分離하여 最終 處分支點까지 運搬하는데 使用된 再循環用 물을 處理하는 일은 磷酸工業의 主要 關心事이다.

實際로 1992年末에 美國環境保全局(EPA)은 磷酸工場에서 發生하는 廢棄物이 人間의 健康 및 環境에 미치는 影響을 알리고 處理方法의 變更可能性을 確認하기 爲해 磷酸生産廢棄物 諮問委員會를 構成하였다. 한편 Florida 環境規制部가 提案한 磷酸石膏管理法은 磷酸石膏의 影響과 環境을 고려한 取扱에 對한 公共의 關心을 反映한 것이다.

窒酸石灰가 反應溶液에서 實際로 除去되고 그다음에 窒酸암모늄으로 處理되는 Odda 型 工程에서는 石灰를 含有한 固體副産物인 炭酸石灰가 生成된다. 그러나 이것은 廢棄物이 아닌 副産物로 看做하며 여러面에서 磷酸石膏보다는 바람직하다. 무엇보다도 먼저 Odda工程에서는 P₂O₅(磷酸) 生産에 단지 2.5톤만의 炭酸石灰가 生成되는데 이는 黃酸으로 酸分解할때 5톤의 磷酸石膏가 發生하는 것의 半이 된다. 둘째, 이 工程에

서는 더 이상의 공정을 거치지 않고도 利用할 수 있는 形態로 生産된다. 그리고 마지막으로 廢棄物으로써 버려져야 하는 드문 경우에는 炭酸石灰가 環境에 긍정적인 影響을 미치는 풍부한 自然資源으로 看做될수 있다. 石灰石(天然 炭酸石灰)은 窒酸 암모늄으로부터 CAN을 生産하기 爲한 原料으로써 뿐만 아니라 土壤改良劑으로써 農業에 廣範圍하게 使用되고 있다.

Nitrophosphates 生産은 다른 天然鑛物資源에서 보다는 磷鑛石으로 부터 이들 製品을 爲한 石灰를 얻는 方法으로 생각할 수 있으며 그렇게 함으로써 環境破壞結果를 가져오는 더 이상의 採鑛事業을 막을수 있다.

물론 Nitrophosphates 工程에서 汚染物質이 放出되지 않는 것은 아니며 주로 NOx가 排出된다. 이것은 窒酸生産過程에서 發生할뿐만 아니라 磷鑛石을 窒酸으로 酸分解할때나 또는 造粒할때 窒酸암모늄의 蒸發에서도 發生한다.

在來의 濕式磷酸 生産에서 처럼 磷鑛石을 窒酸으로 酸分解할때 弗素混合가스가 放出된다. 그러나 보통은 1~2%의 弗素가 含有된 磷鑛石을 Nitrophosphates 化할때 反應器의 蒸發機體속에 섞여 放出되는데 이는 黃酸 酸分解時보다 적은 量이다. 그리고 磷酸製造時에 자주 發生하는 경우와 같이 冷却水 塔에서 弗素가 沈出되지 않는다. 窒酸이 岩石에 스며드는 동안 岩石中에 있는 大部分의 실리카는 모래로 沈澱되는데 Odda型 工程에서는 이모래가 反應液으로부터 窒酸石灰가 結晶分離되기 前에 除去된다. 이 모래는 一部 肥料의 充填劑로 使用되거나 그밖에 建築業界로 販賣된다.

IFDC는(美 Alabama州 所在, 國際肥料開發센터) 磷酸質肥料生産方法의 環境影響評價를 爲한 研究에서 磷酸製造를 통한 生産方式이 어느 程度까지는 거의 直接的으로 環境에 影響을 미치고 있다고 主張한다(表1)

이는 Nitrophosphates工程이 一般的으로 磷酸이나 磷安에 基礎한 在來式 肥料製造

表1: Incremental Cost of Environmental Compliance
(f.o.b. factory gate)

Product ^a	P ₂ O ₅ derived from wet-process phosphoric acid (% of total)	Estimated range incremental cost of environmental compliance	
		(US \$/tonne product)	(US \$/tonne P ₂ O ₅) ^b
Direct-application phosphate rock (PR), 30% P ₂ O ₅	0	1.2	4.0
Single superphosphate (SSP), 20% P ₂ O ₅ , 10% S	0	0.8	4.0
Partially-acidulated phosphate rock (PAPR – sulphuric acid based), 22% P ₂ O ₅ , 6% S	0	0.9	4.0
Nitrophosphate (Odda process), 26% N, 13%P ₂ O ₅	0	0.5	4.0
Nitrophosphate (mixed-acid process), 20% N, 20% P ₂ O ₅	50 ^c	3.8-18	19-90
Enriched superphosphate, 30% P ₂ O ₅ , 5% S	50 ^c	5.7-27	19-90
Partially-acidulated phosphate rock (PAPR – phosphoric acid based), 40% P ₂ O ₅	50 ^c	7.6-36	19-90
Triple superphosphate (TSP), 46% P ₂ O ₅	70 ^c	12-57	25-124
Diammonium phosphate (DAP), 18% N, 46% P ₂ O ₅	100	16-81	34-175
Monoammonium phosphate (MAP), 11% N, 52% P ₂ O ₅	100	18-91	34-175

a. Total P₂O₅ for PR and PAPR, available P₂O₅ for other products, as determined by normal commercial test methods

b. Credit for nitrogen or sulphur, where present, not included

c. Quantity of WPA may vary according to rock and WPA properties

Source: IFDC

보다 환경에 미치는 영향이 상당히 적다는 것을 의미한다. 이는 또한 모든 Nitrophosphates 工程 가운데 Odda型工程이 混合酸製造方式과 比較하여 환경에 미치는 영향이 가장 적다는 것을 의미한다.

國家 및 地域當局이 磷酸製造時에 發生하는 廢棄物에 對하여 우려를 나타내는 것

은 美國뿐만이 아니고 유럽의 一部 工場들도 점점 增加하는 排出量과 廢棄物處理의 어려움때문에 工場間을 다했다. 反面에 Nitrophosphates 製造工程은 環境上의 觀點에서 받아들일 수 있는 製造工程으로 보고 있다.

○ BASF 및 Hydro 技術의 汚染防止狀況

現代的인 Odda型 工程에 있어서 典型的인 Nitrophosphate 製品은 水溶性 磷酸(磷安에서도 必修的임) 75~80%를 含有하고 있으며 그나머지는 主로 枸溶性인 磷酸2 石灰이다.

이러한 水準의 溶解度는 反應溶液으로부터 段階的인 方法으로 Calcium nitrate tetrahydrate(CNTH)形態로써 窒酸石灰를 結晶시켜 얻는다.

典型的인 工場에서 磷鑛石은 60~70°C에서 60% 窒酸으로 反應시켜 不溶性인 모래는 選別, 洗滌되고 그다음에 CNTH 結晶과 選別이 처음에 23°C에서 -5°C까지 낮추는 점진적인 冷却을 거쳐 이루어진다. 이렇게 한 다음에 남아있는 溶液의 N:P 比率은 만들려고 하는 肥料의 種類에 따라 選別된 CNTH로부터 만든 窒酸암모늄을 加하거나 암모니아를 반응시켜 調節한다.

그런다음에 一定한 크기의 粒子를 形成시키기 爲해 造粒하고 사별한후 冷却시킨다.

BASF와 Hydro 工程은 共히 이러한 基本的인 段階를 거치는데 汚染物質 排出을 最少化시키기 爲한 細部 方法은 다르다 全般的인 工程은 다음과 같은 네部分으로 나눌 수 있다.

- 酸分解
- 中和
- 造粒

- 乾燥(체로치기와 冷却)

○ 酸分解

Hydro 工程은 NO_x 生成을 抑制하기 爲하여 尿素를 使用한다.

이것은 反應하여 窒酸암모늄, 窒素가스, 炭酸가스를 生成하는데 最終製品에서는 찾아볼수 없다.

P_2O_5 1吨當 尿素가 9kg까지 使用되는데 Hydro側은 이 方法이 NO_x 發生을 $1\text{kgNO}_x\text{-N/t P}_2\text{O}_5$ 未滿으로 減少시킬수 있다고 主張한다. Hydro 工程에서 酸分解와 結晶過程에서 물로 處理된다. 400t/d 規模의 P_2O_5 工場의 경우 酸탱크와 結晶器에서 나오는 排出空氣는 約 $20,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 에 達하고 反面에 濾過器에서 나오는 排出空氣는 約 $60,000\text{Nm}^3$ 에 이른다.

酸分解時 發生하는 窒酸濃霧中 94%와 弗素가스중 98%가 除去되고 反面에 NO_x 의 約 25%가 吸收되거나 選別된다.

BASF 工程에서는 流體가스가 역시 2段으로 연속 運轉되는 가스 洗淨器에서 混合 處理된다.

200t/d 規模의 P_2O_5 工場에서 處理된 全體가스量 $30,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 에 達하며 가스 洗淨液으로써는 冷却水가 利用된다. 正常的으로 運轉時 處理될 廢가스는 $300\text{mg}/\text{Nm}^3$ (146 ppm)의 NO_x 와 $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下の 弗素를 含有하고 있다.

두 工程에서 廢가스 洗淨時 나오는 廢水는 放出液으로 取扱된다. BASF側은 200t/d 規模의 P_2O_5 工場의 경우 約 $40\text{m}^3/\text{h}$ 의 廢水가 發生되고 이 廢水에는 $80\text{kg}/\text{h N}$ 와 約 $2\text{kg}/\text{h}$ 弗素가 들어있다고 말하고 있다. 이 廢水는 암모니아로 含有된 酸을 中和시키고 窒素가 들어있는 酸을 分解하여 完全히 除去시킬수 있다고 主張한다. 이 물게된

窒酸암모늄溶液은 量대신에 NO₂를 洗淨하는데 利用될 수 있으며 一定比率을 窒酸암모늄工程 部門으로 돌려서 一定한 濃度를 維持시킨다.

○ 中 和

Hydro 工程設計上에서는 結晶/濾過後 NP溶液의 中和가 150~180°C, 約 2氣壓下에서 일어나는 反面에 BASF 工程에서는 2段階의 中和器가 95°C에서 運轉된다.

두 工程에서 造粒하기前의 蒸發段階에서는 中和反應中에 나오는 熱을 利用한다.

Hydro 工程에서는 中和反應爐에서 나오는 蒸氣에는 2~8%의 암모니아와 一部 移轉된 P₂O₅ 그리고 不溶性 物質이 含有되어 있다.

製造과정은 흔히 使用하는 方法인데 이경우 NP 溶液은 最終 水分含量이 0.5%가 될 때까지 蒸發시킨다. 이蒸發에서생기는 蒸氣는 또한 7%의 암모니아를 包含하고 있다.

中和 및 蒸發部門은 凝縮器에 連結되어 있어 처음에 蒸氣中에 있는 암모니아를 凝縮시키고 그다음에는 5氣壓의 水蒸氣를 使用하여 凝縮器를 나온 암모니아를 더욱 分離한다. 分離된 蒸氣는 90以上の 암모니아 濃度를 가지고 있는데 이는 中和工程部門으로 되돌아 간다. 이 過程에 나오는 最終凝縮物은 2~8%의 암모니아를 含有하고 있으며 그다음 廢水處理段階로 보내진다.

BASF 設計에서는 中和 및 蒸發過程에서 나오는 암모니아를 含有한 廢가스는 窒酸암모늄溶液으로 洗淨되는데 이 窒酸암모늄溶液은 流出되는 溶液을 中和部門으로 되돌아 가게 함으로써 濃度를 계속 維持시킬수 있다.

○ 造 粒

製粒과정은 Hydro 工程에서 製粒을 爲해 使用되고 있으며 製粒塔에서 放出되는 먼

지는 窒酸암모늄이나 尿素와 같은 窒素質肥料을 製粒할때 나오는 먼지와 比較하면 훨씬 적은 量이라고 말한다.

製粒塔의 出口에서 나오는 찬空氣에 섞인 먼지의 量이 $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ 未滿이기 때문에 空氣處理는 不必要하다고 Hydro側은 말하고 있다. 따라서 $400\text{t}/\text{d}$ 規模의 工場의 먼지 放出量은 $5\text{kg}/\text{h}$ 未滿이다. 이와는 對照的으로 BASF工程에서는 濃縮된 NP Slurry rotary Durm granulator에 뿌려서 造粒하고 있다. 통풍되는 空氣가 Granulation 될 때 나오는 水蒸氣를 除去해주고 먼지와 其他物質도 除去해 준다. 이 空氣는 뒤이어 冷却과 乾燥過程時에 나오는 空氣와 함께 處理된다.

○ 乾 燥

Hydro 工程에서는 Prilling tower를 거친製品은 체로치고 그리고 40°C 以下에서 冷却, 倉庫로 나가기 前에 固結防止劑로 코팅된다. 流體床 冷却器를 除外한 乾燥部門의 모든裝備는 한개의 백필터에 連結되어 있는데 이 필터는 大氣에 $0.5\text{kg}/\text{h}$ 未滿의 매우 적은 먼지만을 放出하는데 보통 $150,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 以上の 空氣가 處理되어 最終的으로는 $1\text{kg}/\text{h}$ (또는 $5\text{mg}/\text{Nm}^3$)未滿의 먼지가 放出된다. 過少 혹은 過大사이즈의 粒子를 再循環시키는 工程은 BASF의 造粒部門이 Hydro의 製粒技術보다 더 길다 따라서 먼지 發生可能性이 더 크다. 체로치고, 분쇄하고 그리고 製品과 再循環物質을 輸送하기 爲한 裝備는 이들 裝備를 통해 製粒器속으로 空氣를 送風시킴으로써 먼지를 모두 除去시킬수 있다.

乾燥드럼內에서는 NPK製品을 乾燥시키는데 뜨거운 空氣를 利用하며 水分含量을 1% 以下로 낮춘다.

製粒器와 乾燥드럼을 通過하는 많은 量의 空氣는 水蒸氣를 包含하고 있으며 암모

니아, 먼지 및 少量의 弗素混合物과 NO_x 가 포함되어 있다. 이것은 처음에 원심분리기에서 處理되는데 이 원심분리기는 먼지함량을 $50\text{-}100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 으로 줄여준다. 먼지를 效率的으로 除去할 必要가 있는곳에서는 Venturi세정기가 利用된다. 正常的인 狀態에서 그래놀레이션에서 發生되는 廢가스에 들어 있는 암모니아 含量은 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下인데 BASF의 말에 依하면 더 以上の 세정이 항상 必要한 것이 아니라고 한다.

BASF는 廢水를 蒸發시키기 위해 工場의 모든 運轉과정에서 배출되는 廢개스에 舍 有된 熱에너지를 利用하는 統合洗淨體系를 開發하였다.

그結果 더 많은 成分이 回收되고 廢水放出은 줄어지거나 完全히 없어질 수도 있다. 마찬가지로 分離 및 재순환을 包含하는 Hydro의 廢水處理體系는 公장에서 나오는 成分含有 폐기물의 량을 줄이도록 設計된 것이다.

○ 印度의 工場

上述한 여러가지 汚染減少措置들을 하나로 統合하는 世界的 規模의 最近 例는 Uhde 社가 印度 Gujarat州 Bharuch市の Gujarat Narmada Valley Fertilizers Company(GNFC)를 爲하여 建設한 Nitrophosphate 公場이다. 이公장은 BASF/Uhde의 設計에 따라 建設한것인데 1990년 7월에 完工되었다. 이公장은 1991년 3월에 商業的인 生産을 開始하였고 一日生産能力은 Ammonium Nitrophosphate 475톤($23 : 23 : 0$ 혹은 $20 : 20 \cdot 0$)과 CAN 475톤이다.

그외로 농질산 $100\text{t}/\text{d}$ 이 다른 用途로 生産된다. 이 Nitrophosphate公장은 水溶性 磷酸 85%인 $23 : 23 : 0$ 을 生産하기 爲하여 設計되었으나 當時에 使用되고 있었던 磷 鑛石의 品位때문에 現在 DAP형태의 水溶性 磷酸을 추가로 첨가하지 않으면 단지 $22 : 22 : 0$ 만을 生産할 수 있다.

물은 窒酸암모늄溶液은 BASF와 Uhde가 共同으로 設計한 세척시스템의 反應部門에서 나오는 NO_x를 含有한 증기를 세정하기 위하여 使用된다. 이공장의 또다른 特徵은 CN轉換部門으로써 여기에서는 세정용액으로서 질산암모늄을 利用하는 自體 폐가스세정기를 가지고 있다. NP乾燥器 및 造粒器로 부터 나오는 폐가스는 원심분리기 및 백필터를 함께 使用해서 먼지를 제거한다.

다섯가지의 相異한 類型의 액체放出物이 복합적으로 생기는데 그것은 암모니아 性 窒素, 磷酸, 弗素化合物, 窒酸性 窒素 및 黃酸과 窒酸을 含有한 酸 放出物이다.

인산과 弗素化合物은 두단계로 放出物로부터 除去된다. 첫번째는 磷酸石膏와 弗化칼슘을 침전시키기 위하여 石灰를 使用하고 두번째로는 弗化알루미늄을 침전시키는데 명반과 기타 슴처럼 膿치는 약제를 使用한다. 窒素化合物은 박테리아가 아질산염과 질산염을 질소와 산소로 전환시키는 生化學的 過程에 依하여 除去된다. 主로 농질산 公장에서 發生되는 酸 放出物은 其他의 여러가지 放出物 處理過程에서 PH를 낮추기 위하여 使用된다.

Nitrophosphate工程에서 發生되는 固體폐기물은 炭酸石灰와 모래가 있는데 이 두물질은 公장에서 利用되거나 팔려나가며 또한 化學的 및 生化學的인 슬러지가 된다. 化學的 슬러지는 인산 및 弗素貨物의 침전으로부터 發生하고 反面에 生化學的슬러지는 질산염을 含有한 放出物의 處理에서 나온다.Uhde에 依하면 一日 50kg의 生化學的인 슬러지가 GNFC의 試驗農場에서 使用되며 反面에 化學的 슬러지는 業者에게 팔린다고 한다.

○ 強化된 汚染基準에 맞추기 위한 남은 工場의 改造

다른 형태의 肥料生產施設과 마찬가지로구식技術에 따라 오래前에 建設된 Nitrop-

phosphates 공장들은 生産能力과 效率性を 높이기 위하여 改造할 수 있으며 同時に 汚染物質의 排出을 줄일 수 있다.

이러한 境遇, 最近의 例는 콜롬비아 Cartagena에 있는 Abonos Colombianos SA (ABOCOL)가 運營하는 混合酸 Nitrophosphate 공장을 IFDC가 改造한 것이다. 이 공장은 原來(1963年 프랑스의 Potasse et Engrais Chimiques(PEC)가 設計 生産容量 150,000t/a으로 建設하였다.

改造의 主된 焦點은 原料의 效率性を 向上시키고 製品等級의 범위를 變化시키기 위하여 特히 오늘날 需要가 많은 높은 窒素質製品을 生産하기 위하여 生産能力을 240,000t/a로 增加시키는 것이었다. 同時に 大氣汚染과 오염된 液體유출물을 實質的으로 줄일 수 있었다.

傳統的인 PEC工程의 酸分解部門에서는 16개의 U-官 반응로가 U字形 배열로 運轉되며 酸分解를 조심스럽게 조절하고, 그리고 제조되고 있는 肥種에 따라 여러가지를 참가할 수 있는 기회가 생기게 된다.

磷鑛石은 질산으로 여전히 酸分解되는데 이질산은 目的하는바에 따라 충분히 만들어진다. 높은 成分含量의 窒素質을 얻기 위해서 別途의 生産施設에서 여분의 窒素가 질산암모늄용액에 첨가된다. 製品을 伸縮적으로 維持하고 窒酸 石灰를 처리하기 위하여 若干의 P_2O_5 가 外部供給源에서 첨가된다.(前과 같이). 이것은 磷酸이나 MAP가 될 수도 있다.

공장의 乾燥造粒 部門에서는 原來 設置했던 Spherodizers가 여전히 쓰이지만 이들은 여분의 生産能力을 늘리기 위해 改造되었다.

原來의 공장에서는 Spherodizers, 냉각기 및 코팅드럼에서 나오는 먼지가 원심분리기에서 모아져서 처리과정으로 되돌아가는 反面에 먼지가 除去된 空氣는 大氣에

放出된다. 酸分解와 中和과정에서 發生된 가스와 증기를 洗淨하기 위하여 별도의 시스템이 설치되었다.

그외로 工場의 造粒部門의 製品 冷却裝置 및 其他 器機에서 나오는 가스 역시 中和 洗淨시스템을 通過한다.

1992年 6월에 本格稼動된 改造工場은 1000t/d 規模로 運轉되며 14 : 14 : 14, 16 : 20 : 0 및 20 : 20 · 0와 窒素質이 높은 30 : 9 0도 만들고 있다.

反應爐 數와 動力消費를 크게 減少시켜 運轉을 單純하게 만들었다.

表2 : Performance of ABOCOL Nitrophosphate Plant Before and After Revamping

	Before revamping	After revamping
Nitrogen recovery (%)	85	90-94
P ₂ O ₅ and K ₂ O recovery (%)	94	96-98
NOx generation (kg/h)	18	0.8
Liquid effluent (m ³ /day)	7.0	<1.0
Particulate matter (kg/h)	7.0	<1.0

建設自在의 改善으로 부식문제를 줄여서 반응시스템의 維持負荷를 크게 줄였다. 表2는 改造前과 改造後의 工場稼動實態를 比較한 것이다.

洗淨시스템의 改善 結果로 前에 보였던 NO_x증기가 사라지고 NO_x放出量이 시간당 17.5kg/h에서 1kg/h以下로 減少되었다. 同時에 미립자放出은 시간당 20kg에서 6kg으로 줄었고 反面에 액체의 放出은 一日 7m³으로부터 1m³以下로 줄었다. 附帶的인 窒

酸암모늄工場이 完全稼動되므로써 放出液體物質은 長期間에 걸쳐 實質的으로 없어질 것으로 豫想된다.

○ 參考文獻

1. "Producers Clean Up their act"

Fertilizer International(33), 32-29 (1994년 4月)

2. Polo, J.R, 등이 발표한 "Modifications bring technology of the 1990s to a nitrophosphate plant of the 1960. The ABOCOL Case." Florida palm Beach에서 개최된 제4차 Fertilizer Latin America International Conference(1993년 4月)

