

이산화탄소생산과정에 나오는 폐류산을 리용한 린산제조방법

전국성, 김광민, 김룡남

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

본문에서는 류산법에 의한 이산화탄소생산과정에 나오는 폐류산을 리용하여 린산을 제조하는 방법에 대하여 서술하였다.

1. 폐류산속의 류산철분리

이산화탄소생산과정에 나오는 18~20%정도의 폐류산속에는 각이한 류산염들이 10% 정도 들어있다.(표 1)

표 1. 폐류산의 주요성분함량

성분	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	TiOSO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
함량/%	20.16	8.74	0.914	0.022	0.164	0.705

폐류산으로 린회석을 처리하여 린산칼시움을 만들기 위하여서는 먼저 폐류산과 린회석을 반응시켜 린산을 만들어야 한다. 그런데 폐류산속에 들어있는 8.7%정도의 류산철은 농도가 낮은 린산철로 넘어가 린의 손실을 가져오게 된다. 따라서 폐류산속의 철을 제거하는것은 폐류산에 의한 린산칼시움생산에서 반드시 거쳐야 할 공정으로 된다.

폐류산속의 철을 제거하는 합리적인 방법은 류산농도를 높여 류산철농도를 낮추는 방법으로 분리하는것이다. 더우기 이수석고법에 의한 린산생산에서 류산의 농도는 50%

이상이어야 하므로 진공농축이나 농류산을 일정하게 혼합하여 류산의 농도를 높이는것은 류산철을 제거하거나 린산을 제조하는데서 합리적인 방법이라고 볼수 있다.

10~30℃에서 류산속에 풀릴수 있는 류산철 농도는 그림과 같다.[1, 4]

그림에서 보는바와 같이 온도가 낮을수록 그리고 류산의 농도가 높을수록 류산철의 농도는 작아진다.

류산소비량을 낮추면서 류산철을 제거하는 효과를 높이기 위하여 진공농축한 폐류산(50%이하)온도를 10℃이하로 낮추면서 류산철농도를 측정하였다.

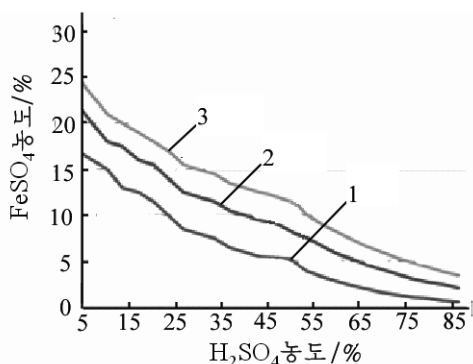


그림. 류산속에 풀릴수 있는 류산철농도
1-10℃, 2-20℃, 3-30℃

실험에 의하면 10℃이하의 온도에서 류산속에 풀릴수 있는 류산철농도는 표 2와 같다.

표 2. 10℃이하의 온도에서 류산속에 풀릴수 있는 류산철농도(%)

H ₂ SO ₄ 농도/%	온도/℃			
	10	5	0	-5
20	8.51	6.43	4.42	3.84
30	5.54	4.74	3.26	2.29
40	4.06	3.26	2.81	1.98
50	2.83	2.07	1.19	0.62

표 2에서 보는바와 같이 류산농도가 높아지고 온도가 낮을수록 류산철의 농도는 명백히 낮아진다. 특히 농도가 50%인 류산을 -5℃에서 12h 유지하면 류산철의 농도가 0.62%까지 낮아져 린산생산에 충분히 리용할수 있다는것을 알수 있다.

2. 습식린산제조

농도가 50%인 폐류산과 P₂O₅함량이 31%인 영유린회석정광을 리용하여 습식린산을 제조하였다. 반응온도를 보장하기 위하여 류산속에 직접 5×10⁵Pa의 증기를 붙여넣는 방법으로 가열을 진행하였다. 회석열과 증기열에 의하여 폐류산의 온도는 50℃로 가열되는데 이때 폐류산의 농도는 44%로 희석된다.

실험에 리용한 영유린회석의 조성은 표 3과 같다.

표 3. 영유린회석의 조성

조성	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	F
함량/%	31.6	2.7	1.3	1.9	50.4	1.1	8.3	2.7

표 3에서 보는바와 같이 린회석은 CaO함량이 높으므로 반응에 필요한 류산량을 잘 고려하여야 한다.

생산시험에 리용한 린회석정광의 린도별함량은 표 4와 같다. 린산생산시험은 공정관리가 단순한 한 탱크식[2, 3]으로 진행하였다. 반응탱크의 용적은 6m³이고 교반기의 회전수는 20r/min, 내산격막펌프를 리용하여 6m³/h의 속도로 린산을 순환시킨다.

시험방법은 다음과 같다.

류산(44%) 1 000kg에 린회석정광(P₂O₅ 31%) 500kg을 작용시키는데 린회석정광을 100kg씩 5min 간격으로 공급하여 끓어서 넘는 현상을 방지한다. 원료공급을 진행하면서 2h동안 교반시킨다. 이때 앞공정에서 분리된 순환린산 500kg을 10min동안 공급하고 다시 1~4h동안 계속 교반시킨다. 다음 반응물을 배출하면서 진공력파기로 교액을 분리한다. 교반시간에 따르는 린산의 농도와 린석고의 린함량은 표 5와 같다.

표 4. 린회석정광의 린도별함량

립자크기/mm	함량/%
<0.1	70
0.1~0.15	20
0.15~0.5	10

표 5. 시간에 따르는 린산의 농도와 린석고의 린함량

교반시간/h	린산농도(H ₃ PO ₄)/%	린석고의 린함량(P ₂ O ₅)/%
1	12.5	5.2
2	19.3	3.8
3	21.2	1.3
4	21.6	1.3

표 5에서 보는바와 같이 교반시간이 증가함에 따라 린산의 농도는 21.6%까지 높아지며 린석고의 린함량은 1.3%로 낮아진다. 즉 린산생산에서 린산의 농도를 높이기 위하여서는 교반시간을 3h이상 보장하여야 한다.

생산한 습식린산의 화학조성은 표 6과 같다.

표 6. 린산의 화학조성

조성	H ₃ PO ₄	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	F
함량/%	21.6	2	1.2	1.3	2	0.1

진공여과기에서 세척분리한 린석고의 화학조성은 표 7과 같다.

표 7. 린석고의 화학조성

조성	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	H ₂ O
함량/%	29.6	1.3	42.4	3.2	19.2

표 7에서 보는바와 같이 린석고에서 P₂O₅의 함량이 1.3%로서 린회석정광속의 P₂O₅의 함량(31.6%)과 대비해볼 때 매우 적다. 이것은 이수석고법에 의한 린산거둬들이 95%이상이라는것을 보여준다.

이로부터 이산화티탄생산과정에 나오는 폐류산으로 생산한 린산은 불순물함량이 일정하게 높지만 비료나 린산칼시움생산에 충분히 리용할수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

50%의 폐류산을 -5℃에서 12h동안 유지하면 류산철의 농도가 0.62%까지 낮아져 린산생산에 충분히 리용할수 있다는것을 알수 있다.

농도가 50%인 폐류산과 P₂O₅함량이 31%인 린회석정광을 리용하면 21.6% 린산을 얻을수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 이정훈 등; 화학공업전서 5, 과학백과사전출판사, 640~644, 1982.
- [2] 박성협; 린비료생산, 공업종합출판사, 84~99, 1991.
- [3] 박혜경; 외국과학기술통보, 3, 18, 주체97(2008).
- [4] S. Kim et al.; Metals Mater Int, 10, 171, 2004.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

The Manufacturing Method of the Phosphoric Acid Using the Waste Sulfuric Acid in the Manufacturing Process of the Titanium Dioxide

Jon Kuk Song, Kim Kwang Min and Kim Ryong Nam

We manufactured 21.6% phosphoric acid by using 50% waste sulfuric acid and apatite concentrate which the content of P₂O₅ is 31%.

Keywords: phosphoric acid, waste sulfuric acid