

## 비료공장의 인산 슬러리로부터 규불산 제조

김세원<sup>1</sup>, 문우균<sup>2</sup>, 박흥석<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>울산대학교 친환경건자재사업단, <sup>2</sup>한국산업단지공단, <sup>3</sup>울산대학교 건설환경공학부

### Production of Fluorosilicic Acid from Phosphoric Acid Slurry of a Fertilizer Manufacturing Plant

Se-Won Kim<sup>1</sup>, Woo-Kyun Moon<sup>2</sup> and Hung-Suck Park<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Center for Green Construction Material, University of Ulsan

<sup>2</sup>Korea Industrial Complex Corp.

<sup>3</sup>Department of Civil & Environmental Engineering, University of Ulsan

**요약** 일반적으로 비료용 인산은 황산과 인광석의 분해반응에 의해 생산되는데 이 반응은 발열반응으로써 온도가 상승하게 되면 생산수율 저하의 문제점이 따른다. 이를 해결하기 위해 인산제조공정에서는 불산(HF)과 사불화규소(SiF<sub>4</sub>)가 함유된 증기(vapor, 80°C)를 배출시키는 진공냉각기(vacuum cooler)를 운영하고 있으나, 이 과정에서 냉매 및 폴리실리콘 원료로 활용가능한 귀중한 자원(불소 & 규소)들이 버려지고 있다. 본 연구는 인산제조공정 부산물인 규불산(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)으로 회수하기 위한 기초 실험연구로서, 불소회수 후 인산슬러리 내 불소 농도변화를 분석하여 규불산 회수가능량을 예측하였다. 회수 후 불소농도는 약 0.12wt% 감소하였고, 대상 비료공장의 생산규모를 고려할 경우 불소 회수가능량은 약 5,509 톤/년이었다. 한편 현장에서, 규불산의 농도는 0.35wt%에서 7.33wt%까지 농축되었고, 진공냉각기로부터 배출되는 증기유량은 51,000 m<sup>3</sup>/hr이었다. 또한 Pilot실험을 통한 불소 회수효율은 76.74%로 나타나, 실제 회수할 수 있는 규불산량은 5,340 톤/년으로 추정되었다.

**Abstract** Phosphoric acid used for the production of phosphate fertilizers is synthesized by the reaction of phosphate rock and sulfuric acid. As the reaction is exothermic, yield of phosphoric acid is poor at elevated temperature. Therefore, enhancement in its yield requires the process temperature be maintained by releasing the vapor (80°C) containing HF and SiF<sub>4</sub> through a vacuum cooler. However, these valuable resources; F and Si, which can be utilized for the manufacture of refrigerant and polysilicon, respectively, are being wasted in the treatment process. We performed lab-scale experiments to estimate the amount of recoverable H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, a by-product of phosphoric acid manufacturing process. The experimental results showed a decrease of fluorine concentration by 0.12wt% in the liquid phase. Preliminary estimation showed a possible recovery of 5,509 ton/yr of fluorine considering the scale of the fertilizer manufacturing plant. Furthermore, field-scale experiment showed that H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> could be enriched in liquid phase from 0.35wt% to 7.33wt% and the vapor flow-rate from vacuum cooler was estimated at 51,000 m<sup>3</sup>/hr. Anew, the efficiency of fluorine recovery in the pilot-scale experiment was found to be 76.74% and the production of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> was estimated at 5,340 ton/yr.

**Key Words** : Fluorine, Phosphoric acid, Fluorosilicic acid, Vacuum cooler, Multiple volute scrubber

본 연구는 2009년도 지식경제부에서 시행한 한산업단지 공단의 생태 산업단지 구축사업(2009-03-00005)에 의하여 수행되었으며, 실험과 분석에 협조해 주신 D기업 임직원분들께 감사드립니다.

\*교신저자 : 박흥석(parkhs@ulsan.ac.kr)

접수일 11년 10월 27일

수정일 (1차 12년 01월 20일, 2차 12년 02월 03일)

게재확정일 12년 02월 10일

### 1. 서론

인산질 비료의 기본 원료인 인광석은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 35wt%, CaO 50wt%를 비롯하여 F 2~4 wt%, SiO<sub>2</sub> 1~5 wt% 등을 함유하고 있다[1,2]. 인광석 내 성분원소 중 하나인 불소는 냉매제조, 반도체 플라즈마 에칭 등의 공정에 사용되는데[3] 불산(HF)의 생산원료로 활용가능하고, 규소는 태양전지의 재료 중 하나인 폴리실리콘의 원료로 사용[4-6]될 수 있다. 태양전지의 재료는 규소뿐만 아니라 Cu, In, Ga, Se 등도 사용할 수 있으며 현재 이와 같은 화합물 태양전지에 대한 연구도 활발히 진행 중에 있다[7]. 이러한 인광석은 중국, 모로코, 남아공, 미국 등에 세계매장량의 약 80%가 편재되어 있으며[8] 국내에서는 전량(100%) 수입에 의존하고 있어 수입원자재 가격 상승에 따른 제품생산가 상승을 피할 수 없는 실정이다.

본 연구의 대상기업인 D기업의 인산공정은 그림 1과 같이 수입 원자재인 인광석을 93 wt% 황산과 반응/분해시켜 비료의 제조에 소요되는 인산을 생산하고 있다[1,9]. 이 반응은 발열반응으로써 반응이 진행됨에 따라 인광석 분해 반응기 내의 온도를 상승시키고 이는 곧 제품생산수율 저하의 원인이 된다. 이를 방지하기 위하여 인산생산 공정에서는 공정 내 슬러리의 일부를 냉각시키기 위한 진공냉각기를 설치하고 냉각된 슬러리를 다시 반응기로 순환시키는 시스템을 갖추어 전체 공정온도를 유지하고 있다. 이때 순환되는 슬러리로부터 증기압차에 의하여 불산과 사불화규소를 함유한 증기(80℃)가 발생되는데

현재 이 증기는 공정폐수로 유입되고 다시 중화공정을 거쳐 석고(CaSO<sub>4</sub>) 슬러지 형태[10,11]로 최종 처분되고 있어 귀중한 자원들이 낭비되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 D기업의 인산제조공정에서 배출되어 현재 폐기처리 되고 있는 수입자원인 불소와 규소를 회수하여 금속표면처리 및 수돗물 불소화 사업의 불소첨가제로 활용할 수 있는 규불산(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)의 생산 가능성과 그 양을 조사하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

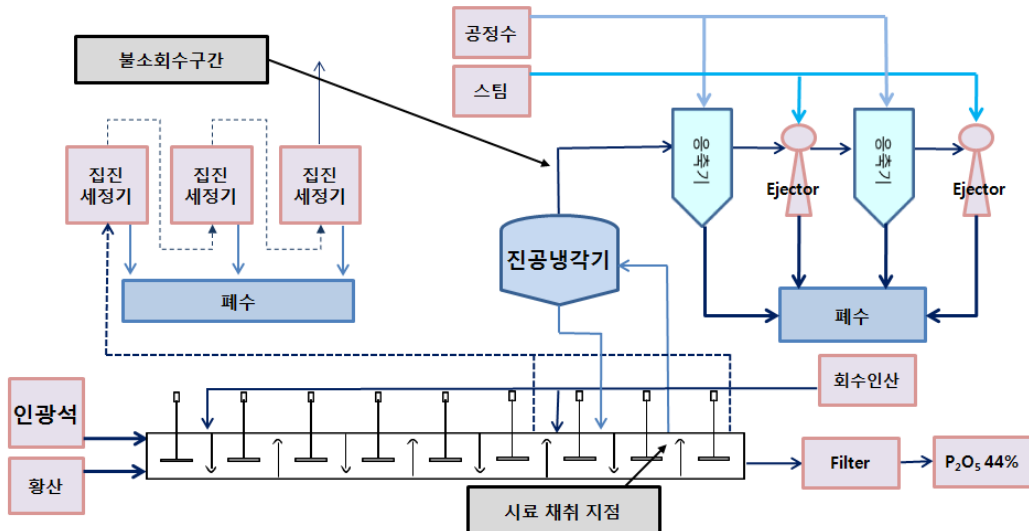
#### 2.1 실험실 실험

##### 2.1.1 인산 슬러리

그림 1과 같이 현재 D기업 인산제조공정에서는 인광석:황산:인산(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 36 wt%)의 비율을 1:0.8:1.7로 배합하여 인광석을 분해시켜 슬러리 상태로 만든 뒤 여과하여 최종제품인 인산(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 44 wt%)을 생산하고 있으며, 대상 공정 중 진공냉각기로 유입되는 슬러리의 일부(회당 약 1kg, 95℃)를 채취하여 실험을 실시하였다.

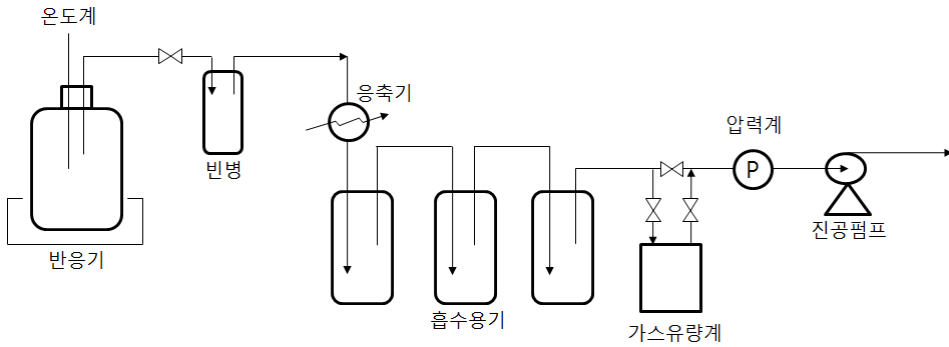
##### 2.1.2 배출불소 측정

시료(슬러리)를 채취하기 전 시료를 담은 용기는 미리 약 105℃로 가열하여 용기온도에 의해 시료온도 변화가 발생되지 않도록 준비하였고 채취한 시료는 밀봉한 후



[그림 1] 인산제조 공정도.

[Fig. 1] Flow diagram of phosphoric acid manufacturing process.



[그림 2] 규불산양을 측정하기 위한 실험 장치도.  
 [Fig. 2] Experimental apparatus to estimate the amounts of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

보온박스에 담아 온도를 유지하면서 실험실로 이동시킨 후 그림 2와 같이 구성된 장치의 반응기(Reactor)에 투입 하였다. 반응기에는 시료의 온도변화를 파악하기 위한 온도계(Thermometer)를 설치하였고 반응기와 흡수용기(Absorbing vessel) 사이에는 음압에 의해 슬러리 자체가 흡수용기로 유입되는 것을 방지하기 위하여 빈 유리병과 흡수효율 상상을 위한 응축기(Condenser)를 차례로 연결 하였다. 응축기 후단에는 시료로부터 발생하는 증기를 흡수하기 위해 증류수 각각 250ml씩을 채운 흡수용기 3개를 직렬로 연결하였고 흡수용기 후단에 유량계(Gas flowmeter)와 압력계(Pressure gauge) 및 진공펌프(Vacuum pump)를 설치[12] 하였다.

실험 조건은 공정조건과 마찬가지로 장치 내의 압력을 -450mmHg로 유지하였으며 반응기 내의 슬러리 온도는

최초 95℃에서 온도차가 10℃될 때까지 진공펌프를 작동 시키고 난 후 슬러리 내 불소 농도변화를 조사하였으며, 다른 실험적 변수를 적용시키지 않은 이유는 조건 변화에 따른 제품의 생산수율 변화에 대한 사항을 고려했기 때문이다.

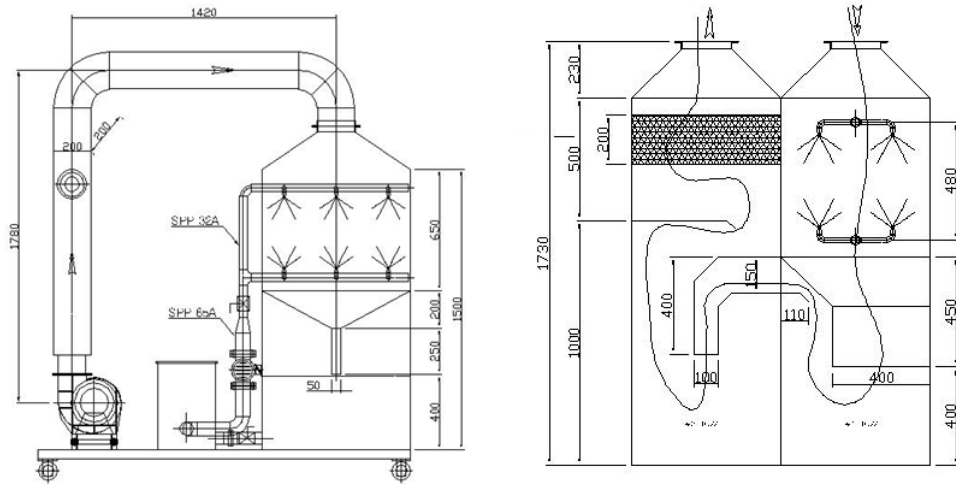
실험 전 슬러리 내의 불소 농도를 먼저 분석하고 실험이 끝난 후 즉, 감압/냉각된 슬러리 내의 불소 농도를 분석하여 그 농도차이로써 슬러리 단위부피당 증기 상태로 배출된 불소의 양을 파악하였다. 이와 같은 방법으로 실제 인산제조공정의 진공냉각기로 이송되는 슬러리 내의 불소의 양과 진공냉각기로부터 배출되는 슬러리 내의 불소의 양과의 차로부터 년 간 D기업에서 배출되는 불소의 양과 규불산 생산 가능량을 계산하여 표 2에 나타내었다. 슬러리내의 불소 농도 분석방법은 이온-전극법[13]을 이

[표 1] 인산 슬러리내의 불소 및 규소의 농도와 증류수로 회수된 불소와 규소의 농도  
 [Table 1] Concentrations of slurry and recovered amounts of F and Si into the distilled water

실험 차수	실험전 슬러리			실험후 슬러리			온도(℃)		압력 -mmHg
	무게 (g)	불소농도 (wt%)	규소농도 (wt%)	무게 (g)	불소농도 (wt%)	규소농도 (wt%)	최고	최저	
1	1017.1	1.5567	0.1118	979.11	1.4672	0.0943	95	85	450
2	840.49	1.5459	0.1112	802.57	1.3998	0.0888	95	85	450
3	981.88	1.3692	0.0868	942.19	1.2406	0.0651	95	85	450
평균	946.49	1.4906	0.1033	907.96	1.3692	0.0827	95	85	450
실험 차수	1차 흡수용기			2차 흡수용기			3차 흡수용기		
	무게 (g)	불소농도 (wt%)	규소농도 (wt%)	무게 (g)	불소농도 (wt%)	규소농도 (wt%)	무게 (g)	불소농도 (wt%)	규소농도 (wt%)
1	23.89	2.8411	0.3181	0.08	0.3062	0.0537	-	-	-
2	21.07	2.6874	0.2503	2.81	0.3799	0.0024	0.09	N/D	N/D
3	24.76	3.1754	0.3589	5.82	0.3837	0.0011	0.07	N/D	N/D
평균	23.24	2.9013	0.3091	2.90	0.3566	0.0191	0.08	N/D	N/D

[표 2] 실험결과를 D-기업의 운전조건(300일/년)으로 적용(Scale-up)하여 계산된 규불산 생산 가능량  
 [Table 2] Application of experimental result at D-corporation based on operation time (300 day/year)

	진공냉각기로 유입되는 슬러리	진공냉각기로부터 배출되는 슬러리
슬러리 량 (ton/hr)	432.00	414.41
슬러리 내 불소량 (ton/hr)	6.44	5.68
증기 내 불소량 (ton/hr)		0.7593
년간 불소 배출량 (ton/yr)		5,467
100 wt% 규불산 생산 가능량 (ton/yr)		6,906
25 wt% 규불산 생산 가능량 (ton/yr)		27,624



[그림 3] 현장실험에 사용되었던 다단와류식 스크러버의 설계도.  
 [Fig. 3] Blueprint of multiple volute scrubber used in field experiment.

용하였다. 분석기기는 Ion-analyzer(Orion, Model No. 960)를 사용하였으며, TISABIII 용액을 완충용액으로 하여 시료의 이온강도 및 분석 pH를 조절한 다음 불소이온의 활동도를 측정 한 후 이를 농도로 전환하였다. 용액 내 규불산의 농도분석은 습식분석법[14,15]을 이용하였다. 먼저 불산과 규불산이 섞여 있는 용액 내에 질산칼륨(KNO<sub>3</sub>)을 일정량 넣어 모든산을 질산(HNO<sub>3</sub>)로 전환시키고 수산화나트륨(NaOH) 표준용액으로 적정하여 전체산의 농도를 분석하였다. 이 용액을 다시 80℃로 가열하여 헥사플루오르화규소포타슘(K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)을 사수산화규소(Si(OH)<sub>4</sub>)로 전환시키고 이때 생성되는 불산(HF)을 수산화나트륨 표준용액으로 적정하여 규불산의 농도를 분석하였다. 그리고 규소를 포함한 다른 중금속의 분석에는 HORIBA사의 ICP를 이용하였다.

## 2.2 현장 실험

### 2.2.1 규불산 농축 가능성 및 증기 유량

D기업의 생산현장에서 진공냉각기를 통해 증기가 배출되고 있는 배관은 30인치 카본스틸 배관으로써 내부에 스케일(scale) 생성 방지 및 부식 방지를 위해 고무코팅이 되어 있다. 공정여건(Vacuum) 및 구조상 이 배관에는 유량계를 설치하는 작업이 불가능했기 때문에 공정 운전상태 확인을 위해 기존 설치되어 있는 압력게이지 3개 중 1개를 제거하고 밸브, 유량계 및 진공펌프 등을 설치한 후 증기를 포집하여 포집량 증가에 따른 규불산 농축 가능성을 알아보았다. 공정현장에서 실측된 증기 회수량과 증기 회수를 통해 생산된 규불산의 농도를 분석하여 증기 단위부피(m<sup>3</sup>)당 생산 가능한 규불산양을 현장실험을 통해 알아보았고, 이 결과와 Lab.실험결과 산정된 규불산 발생량을 비교하여 실제 배관을 통과할 것으로 예상되는 공정유량을 산출하였다.

### 2.2.2 다단와류식 스크러버 효율 및 규불산 생산 가능량

규불산의 대량 생산을 위해 본 연구에서는 그림 3과 같은 40m<sup>3</sup>/min 용량의 소규모 다단와류식 스크러버를 제작하여 불소 회수 효율을 알아보았다. 본 실험에서 스크러버를 통해 흡수한 가스는 D기업의 반응기 상부의 황산과 인광석과의 반응에 의해 발생된 흠(fume)으로서 고압호스를 통해 스크러버로 흡입하였다. 흡입된 가스는 블로워(blower)를 지나 스크러버 내부로 이송되고, 스크러버 내부로 이송된 가스는 스프레이 되는 물과 1차 접촉을 거친 후 노즐(nozzle)을 통해 스크러버 내부 1차 수조의 흡수액과 2차 접촉을 하고, 2차 접촉을 한 가스는 다시 다른 노즐을 통해 2차 수조의 흡수액과 3차 접촉을 한 뒤 수분제거장치(demister)를 거쳐 외부로 배출시켰다. 흡수액은 공정수를 사용하였고 1차 수조, 2차 수조 및 제3 수조의 수위는 스크러버 하단에서 400mm 높이에 있는 노즐의 말단부까지 채웠다. 그 뒤 모터를 작동시켜 제3 수조의 물을 스프레이 노즐로 분사시키기 위해 펌핑하고 블로워를 구동시켜 인산슬러리 흠을 흡입시켰다. 1차 및 2차 수조의 압력차가 차압계로 볼 때 일정하게 유지되면 모터로 펌핑되는 물의 유량을 조절하여 압력차를 줄이므로써 각 노즐들이 2차수조의 흡수액에 잠기도록 하였으며 전체 흡수액의 불소농도, 온도, pH 그리고 흡입가스의 동압 및 정압 등을 측정하였다. 또한 스크러버의 전단과 후단에서 흡입 및 배출가스 내 불소의 농도를 측정하여 본 실험에 이용된 다단와류식 스크러버의 제거 효율을 계산하였고 불소 배출량과 취합하여 규불산 생산 가능량을 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 불소 배출량

채취한 시료의 실험 전과 후 불소 및 규소의 농도 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 실험 후 슬러리내의 불소와 규소의 평균농도는 초기 1.49 wt%, 0.10 wt%에서 각각 0.12 wt%, 0.02 wt%씩 감소하였다.

감압에 따른 증기압차에 의해 발생되어 배출되는 증기의 포집은 3차까지 진행해 보았으나 3차 흡수용기에서는 포집된 불소의 농도분석 결과가 N/D수준으로 나타났고 1차와 2차 흡수용기에서 거의 대부분의 불소성분이 포집되었으며 평균 946.49g의 슬러리로 실험을 수행한 결과 감압 전 14.09g의 불소 중 1.66g이 배출되고 12.43g의 불소가 남아 있었다. 본 실험 장치를 통해 1차와 2차 흡수

용기 모두에 포집된 불소의 양은 0.69g이었고 전체양의 약 98%인 0.67g이 1차 흡수용기에 흡수되었으며, 불소 회수율은 배출된 불소 전체양인 1.66g의 41.71%였다. 실험 도중 유리재질의 응축기와 유리도관 벽에는 백색의 스케일이 생성되었고 3차 흡수용기 이후로는 불소가 배출되지 않았으므로 반응기로부터 배출된 불소 중 약 58%는 생성된 스케일 내에 포함되어 있을 것으로 판단된다. 또한 수분을 포함한 총 증기는 38.53g이 배출되었고 26.14g이 회수되어 전체 증기 회수율은 67.85%로 산출되었다.

표 2에 나타낸 바와 같이 D기업에서는 진공냉각기로 시간당 432톤의 인산슬러리가 유입되고 있으며 Lab.실험 결과를 스케일-업하여 인산제조공정에 적용시키면 D기업에서 배출되는 불소량은 년 간 약 5,467톤(가동시간 300일, 7,200시간 기준)으로 산정되었다. 일반적인 인산제조공정의 최종 생성물 내 불소분포를 설명한 EFMA의 보고내용[2]에 따르면 최초 투입되는 인광석 내에 존재했던 불소의 양을 100%라 할 경우 인산석으로 50%, 인산으로 12%, 오프가스로 8% 그리고 진공냉각기를 통해 30%의 불소가 배출된다. 이와 같은 불소 분포를 토대로 계산한 D기업의 이론적인 불소 배출량은 5,457톤/년으로 본 실험을 통해 산출된 값은 이와 비교해 볼 때 아주 유사한 결과를 보였다.

참고로, 실제 인산제조공정에서 슬러리 증기가 이송되는 배관 내부에 발생하는 백색 스케일의 분석 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3] 인산제조공정 증기배관 내 생성된 스케일의 구성 성분

[Table 3] Vapor duct scale's components of phosphoric acid manufacturing process

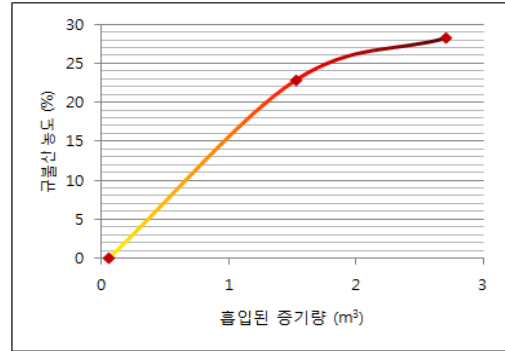
	단위	농도
H <sub>2</sub> O	wt%	36.45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	wt%	0.22
F(이온전극법)	wt%	15.87
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (전환)	wt%	20.05
HF(적정법)	wt%	0.94
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (적정법)	wt%	17.75
Si	ppm	11,037
SO <sub>4</sub>	ppm	N/D
Ca	ppm	1,054
Al	ppm	17
Fe	ppm	68
Mg	ppm	185
Na	ppm	255
K	ppm	92
As	ppm	N/D

스케일 분석 결과 규불산의 농도는 습식분석[9,10]할 경우 17.75 wt%였고 이온전극법에 의해 측정된 불소의 농도는 15.87 wt%였다. 습식분석으로는 규불산의 농도를 정량적으로 알 수 있었지만 이온전극법에서는 불소 이온의 농도만을 알 수 있기 때문에 분석된 불소이온이 전량 규불산으로 전환되었다고 가정하여 회수 가능한 규불산의 농도를 계산하였으며 이때 계산된 규불산의 농도는 20.05 wt%로 나타났다. 현재 D기업에서 인산 제조시 사용하는 인광석 내 불소농도는 2.67 wt%였고 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)의 농도는 4.36 wt%로써 불소와 규소의 반응에 의해 생산 가능한 규불산량은 불소의 농도에 의해 지배되므로 본 실험에서는 불소농도를 기준으로 규불산량을 환산하였다. 이온전극법과 습식분석을 통해 나온 결과를 비교해 보면 약 2%의 편차를 보이며 이온전극법이 높게 나타났다으며 이는 분석된 불소이온이 전량 규불산으로 전환되었다는 가정 때문인 것으로 예상된다. 하지만 그 편차가 크지 않았기 때문에 시간적 제약 및 분석상의 편의를 위해 이온전극법에 의해 회수가능한 규불산량을 산출하였다.

### 3.2 규불산 농축 가능성 및 증기 유량

현장 실험에서는 Lab. 실험에서의 회수율을 적용하기 위하여 Lab. 실험과 같은 방식으로 실험을 실시하였다. 최초 흡수용기 내에는 증류수 100g을 채우고 실제 배관인 30인치 카본스틸 배관을 흐르고 있는 슬러리 증기를 흡수하였으나 배관 내부에 생긴 스케일에 의해 흡입이 잘 되지 않았으며 흡입된 양은 0.05m<sup>3</sup>이었고 응축수를 포함한 흡수용기 내 무게 증가량은 16g이 증가하였다. 2차와 3차 실험에서는 배관 내 스케일이 제거되고 난 뒤 200g의 증류수를 채운 흡수용기를 이용하여 각각 1.52m<sup>3</sup>과 2.70m<sup>3</sup>의 증기를 흡입하였으며 무게 증가량은 각각 55g과 70g이었다. 또한 흡수용기에 생성된 용액의 규불산 농도는 증기 흡입량을 증가시킴에 따라 7.33 wt%까지 증가

시킬 수 있었다. 이로써 규불산의 농축가능성을 실험적으로 확인할 수 있었으며 그림 4에 나타낸 바와 같이 최초 흡수용기 내에 있던 증류수의 양을 보정하면 28.27 wt%의 규불산을 생산할 수 있는 결과를 얻었다.



[그림 4] 증기 흡입량 증가에 따른 규불산 농도 변화  
[Fig. 4] Change of concentration of fluorosilicic acid according to increase of inhaled vapor volume.

Lab. 실험결과로부터 나온 흡수율을 바탕으로 하여 산출된 실제 공정에서 증기 단위 부피당 배출되는 규불산의 양은 평균 18.92 g/m<sup>3</sup>이었고, 총 규불산 생산 가능량인 6,906톤/년을 적용시켜 계산한 결과를 표 4에 나타내었으며, 30인치 배관을 흐르는 증기의 유량은 약 51,000 m<sup>3</sup>/hr일 것으로 예상되었다.

### 3.3 다단와류식 스크러버 효율 및 회수가능량

흡입가스량의 증가에 따라 1차와 2차 각각의 수조에서 미립화(atomizing) 현상이 원활하게 잘 이루어졌으며 표 5에 나타낸 것과 같이 제 3의 수조 내 공정수의 불소 농도는 반응시간 90분 후 8,078 ppm까지 증가하였으며 흡수액의 온도는 최초 20℃에서 58℃증가하였고 pH는 초기 7.0에서 1.1로 감소하였다.

[표 4] 실험실내 실험결과와 현장실험 결과로 계산된 증기 유량  
[Table 4] Calculated result of field test on the basis of Lab. test

실험 차수	현장실험			Lab. 실험		
	흡수용기의 용액무게 (g)	규불산(H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ) 농도 (wt%)	흡입된 증기량 (m <sup>3</sup> )	단위부피당 배출된 규불산량 (g/m <sup>3</sup> )	규불산 생산량 (ton/yr)	증기 유량 (m <sup>3</sup> /hr)
1	116	0.35	0.05	19.37		49,513.42
2	255	4.94	1.52	19.80	6,906	48,434.43
3	270	7.33	2.70	17.57		54,579.59
평균				18.92		50,842.48

[표 5] 흡수시간에 따른 증기 흡수액의 상태

[Table 5] The condition of absorbent for vapor according to sorption time

시간 (분)	불소농도 (ppm)	온도 (°C)	pH
0	11	20	7.0
30	5006	-	1.8
60	7545	58	1.1
90	8078	58	1.1

[표 6] 다단와류식 스크러버를 이용한 현장 실험 결과

[Table 6] The result of field test by multiple volute scrubber

	온도 (°C)	정압, $P_s$ (mmHg)	동압, $P_d$ (mmAq)	불소 농도 (ppm)	가스유속, $v$ (m/s)	가스유량, $Q$ (m <sup>3</sup> /min)
흡입 가스	59			96.32		
		0.29	3.5		6.72	13.28
배출 가스	53			22.40		

표 6에 나타낸 바와 같이 흡입가스 내 불소농도( $C_i$ )는 96.32 ppm, 배출가스 내 불소농도( $C_o$ )는 22.40 ppm으로 분석되었으며 (1)식을 통하여 계산된 다단와류식 스크러버의 불소 제거효율( $\eta$ )은 76.74%이었다.

$$\eta = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

또한 관내 유체의 유속 및 유량을 알아보기 위해 피토(Pitot)관을 이용하여 흡입가스와 배출가스의 정압과 동압을 측정하였으며 이때 사용된 피토관의 관계수( $\epsilon$ )는 0.84였다. 실험도중 흡입가스와 배출가스 각각의 정압( $P_s$ )과 동압( $P_d$ )은 차이가 없었으며, 정압은 0.29 mmHg, 동압은 3.5 mmAq를 읽을 수 있었다. 흡입가스의 STP상태에서의 비중량( $\gamma$ )은 1.3 kg/m<sup>3</sup>으로 가정하였으며, 계 내에서의 전압을  $P_t$ 라 할 때 (2)식으로부터 계산된 가스의 속도( $v$ )는 6.72 m/s이었고, 온도와 압력을 보정하여 구한 유량( $Q$ )은 13.28 m<sup>3</sup>/min 이었다.

$$\frac{P_t - P_s}{\gamma} = \frac{v^2}{2 \cdot g}, \quad v = \epsilon \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot g \cdot P_d}{\gamma}} \quad (2)$$

앞서 불소 배출량 실험에서 밝힌 바와 같이 D기업의

불소 배출량은 5,467톤/년 이었다. 따라서 D기업에서 본 연구에서 사용된 다단와류식 스크러버를 사용하여 규불산의 형태로 불소 및 규소를 회수할 경우 5,300톤/년의 규불산을 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결론

인산제조공정에서 발생하는 불소자원의 회수를 위해 인산슬러리 감압에 따른 슬러리 내 불소 농도차를 조사하였고, 현장실험을 통해 공정 증기유량을 알아보았으며, 다단와류식 스크러버의 효율 및 규불산 생산가능량을 산정해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 실험 전 D기업의 인산슬러리 내 불소 농도는 1.49 wt%였으며 -450mmHg의 압력조건에서 대상 시료를 95°C에서 10°C만큼 감압/냉각시킬 경우 증기압 차에 의해 슬러리의 일부(4 wt%)가 증기상태로 배출되고 불소농도는 1.37 wt%로 감소하였다.
- 2) 상용공정 규모에 맞추어 증기 최대발생량에 근거하여 불소 배출량을 산정한 결과 D기업에서는 연간 약 5,509톤의 불소가 배출되고 있는 것으로 산정되었다.
- 3) 현장 실험을 통해 7.33 wt%의 규불산을 농축하였고, 최초 흡수액으로 이용된 물양을 보정한다면 28.27 wt%의 규불산을 생산 가능할 것으로 보인다. 또한 30인치 카본스틸 배관을 통해 배출되는 증기의 공정유량은 약 51,000m<sup>3</sup>/hr로 산정되었다.
- 4) 다단와류식 스크러버를 적용하여 본연구에 사용된 스크러버 시스템의 불소 제거효율은 76.74%였으며, 이 시스템을 이용하여 불소 및 규소를 규불산의 형태로 회수할 경우 D기업에서는 연간 5,340톤의 규불산을 생산 가능할 것으로 판단된다.

## References

- [1] Jae On Kim, Jae Hyun Nam, Do Su Kim, Bae Su Khil and Byoung Ki Lee, "Changes in Hydration and Watertightness of Cement Containing Two-Component Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture," J. Kor. Ceram. Soc., 41(10), 479-755, 2004.
- [2] European Fertilizer Manufacturers' Association, "Production of phosphoric acid," Booklet No. 4 of 8, 2000.

[3] Eun I Kim, Wan Hyup Kang and Joo Yang Park, "Fluoride Wastewater Treatment using Waste Concrete Powder," J. Kor. Soc. Water and Wastewater, 19(2), 125-134, 2005.

[4] Jet propulsion laboratory, "Flat-plate solar array project final report," JPL publication 86-31, 1986.

[5] J. Wohlgemuth, S. Shea, "PVMaT improvement in the BP solar photovoltaic module manufacturing technology," National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-520-32066, 2002.

[6] L. Wang, S. Tomura, M. Suzuki, F. Ohashi, K. Inukai, M. Maeda, "Synthesis of mesoporous silica material with sodium hexafluorosilicate as silicon source under ultra-low surfactant concentration," J. Mater. Sci. Lett., 20, 277-280, 2001.

[7] Kyoung Hun Yoon, "Development of polycrystalline thin-film silicon solar cells," Korea Institute of Energy Research 2004.

[8] Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, "Resources Statistics," 281-287, 2005.

[9] Yeong Koo Yeo, "An Intelligent Simulation of a Phosphoric Acid plant," The Korea Society for Simulation, 3(1), 167-178, 1994.

[10] Mbarka Gouider, Mongi Feki, Sami Sayadi, "Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HF and/or H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>," J. Hazard. Mater., 170, 962-968, 2009.

[11] Barbara Grzmil, Jaroalaw Wronkowski, "Removal of phosphate and fluorides from industrial wastewater," desalination, 189, 261-268, 2006.

[12] Ministry of Environment Republic of Korea, Official Test Method for Air Pollution Control, ES 01311.1, 2007.

[13] Young Im Kim, "Study on the precipitation of fluoride and phosphate in wastewater," Master's thesis, Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul, Korea, 2002.

[14] Standard for test and analysis of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, UCC-C-3404, FOOSUNG Co., Ltd.

[15] Jörg Acker, Antje Henßge, "Chemical analysis of acidic silicon etch solutions II. Determination of HNO<sub>3</sub>, HF, and H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> by ion chromatography," Talanta 72, 1540-1545, 2007.

**김 세 원(Se-Wom Kim)**

[정회원]



- 1999년 2월 : 성균관대학교 성균관대학원 화학공학과 (화학공학 석사)
- 2009년 10월 ~ 2011년 6월 : 청정자원순환연구센터 연구원
- 2011년 7월 ~ 현재 : 친환경건설자재사업단 선임연구원

<관심분야>

자원순환, 친환경건설자재, 가스

**문 우 균(Woo-Kyun Moon)**

[정회원]



- 1983년 2월 : 울산대학교 화학공학과(학사)
- 1984년 4월 ~ 2008년 1월 : 동부한농유화공장(공장장역임)
- 2008년 6월 ~ 현재 : 한국산업단지 울산 EIP사업단 수석코디네이터

<관심분야>

생태산업단지, 3R기술, 환경과 에너지

**박 흥 석(Hung-Suck Park)**

[정회원]



- 1990년 2월 : 한국과학기술원(KAIST) 토목공학과(환경공학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 울산대학교 공과대학 건설환경공학부 교수
- 2005년 11월 ~ 현재 : 한국산업단지공단 울산EIP사업단 단장

<관심분야>

산업생태, 환경과 에너지, 자원순환