

肥料의 基本中間製品인 磷酸암모늄(燐安)

= 多目的의 濃縮 P_2O_5 供給源 =

(Source:Fertilizer International No. 280 Dec. 1989)

〈編輯者註〉

오늘날 磷酸암모늄(燐安)의 生産과 用途는 모두가 肥料製造와 直結되어 있다. 이 磷酸암모늄은 그自體가 肥料로서 直接 使用될 뿐만 아니라 液體肥種, 造粒된 NPK 複合肥料 및 벌크配合物을 비롯한 여러 肥料製品의 製造에 使用된다. 肥料에 P_2O_5 가 含有되는 때에는 大部分의 境偶 어떤 經路를 通하든 磷酸암모늄의 形態가 存在하게 된다.

그러나 磷酸암모늄이라고 使用되는 用語는 廣範圍한 特異用途에서 多様な 形態의 物質을 意味하는데, 이中 몇가지는 잘 알려져 있지만 잘알려지지 않은 것도 더러있다.

磷酸암모늄이란 用語는 肥料業界에 從事하는 사람에게는 누구에게나 親熟하게 알려져있다. 이것은 또한 磷酸과 암모니아와의 反應으로 製造하는 全製品을 網羅하는데, 말하자면 製造工程의 條件에 따라서 多様な 比率의 燐—安과 더욱 複雜하게 縮合된 磷酸鹽(폴리磷酸鹽)을 包含한다. 一般的으로, 磷酸암모늄을 말할때에는, 通常的으로 燐—安(MAP)과 燐二安(DAP)과 같은 오르토磷酸鹽의 固體를 주로 意味한다.

粉粒, 슬러리 또는 粒子形態로된 이 物質은 全世界의 固體 NPK 肥料製品의 生産에 使用된다. 폴리인산염等 含量이 높은 인산암모늄은 많은 맑은 液體肥料과 流體懸濁液의 基劑로서 使用된다.

인산암모늄은 溶解도가 높으며 또한 이 分子의 非一인산염部分도 肥效性分을 가진다. 이와같이 이의 總肥效性分은 높다. 이러한 理由로 因하여, 이들 인산은 인산質肥料의 基本成分이 된다. 勿論 다른 인산鹽物質도 肥料로서 또는 肥料製造用으로서 使用된다. 過인산石灰(SSP)와 重過인산石灰(TSP)도 直接施肥用으로서 또는 粒子 NPK 製造用 基劑로서 使用된다. 嚴密히 말하면, 인산은 主要인산質肥料의 中間製品이지만, 이의 大部分은 인산암모늄을 基劑로하는 製造工程에 使用한다. 鹽基性 鎔滓와 인산칼륨과 같은, 다른 인산質物質은 別로 重要치 않다.

○ 짧은 歷史

인산肥料製造의 初期段階에는 SSP와 TSP의 製造가 主種을 이루었다. 實際에 있어서, 過인산石灰는 農業用으로 使用할 化學적으로 溶解되는 인산質肥料의 嚆矢를 이루었으며 1843年으로 거슬러 올라가 런던에서 뼈로 製造한 것이었다. 인산암모늄은 比較的 最近까지도 大量으로 使用되지는 않았다. MAP는 實際에 있어서 1917年에 이미 産業規模로 製造되었으며 1940年代에는 유럽으로 輸出되었지만, 인산암모늄의 肥料로 널리 製造하기 始作한 것은 1960代가 된다.

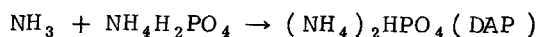
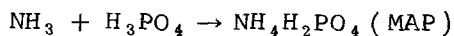
肥料用 DAP의 生産은 1956年代 中盤에 美國에서 始作되었다. 그後로 옥수수 作物에 對한 直接施肥用으로 그리고 벌크-配合肥種에 對한 本製品의 適用이 急速히 增加되어 美國은 施設容量을 急히 增加시켰다. 1960年代 中盤까지, DAP는 美國에서 基盤을 잘 잡았고, 이의 製造는 유럽과 日本으로도 導入되었다.

遠距離運搬과 國際間貿易에서 그 重要性이 增大됨에 따라서 高濃度 인산암모늄 製品은 漸次로 그 重要性을 더하게 되었다 成分비가 18:46:0인 DAP는 64%의 肥效成分(N 및 P₂O₅)을 包含하고 成分비가 11:50:0인 MAP도 類似하다. 이 有效成

분은 尿素와 TSP의 有效成分 46%, 窒酸암모늄의 35% 및 SSP의 18% (硫黃量을 減한 境遇)와 比較가 된다. 더우기, 造粒 磷酸암모늄은 必須的으로 非一腐蝕性이고 取扱이 容易하여서, P_2O_5 의 輸送에 最適形態가 되게한다. 磷酸암모늄은 물에 잘 녹으며 또한 어떠한 環境에서도 植物에 잘 吸收되는 P_2O_5 形態를 갖고있다.

○ 製造方法

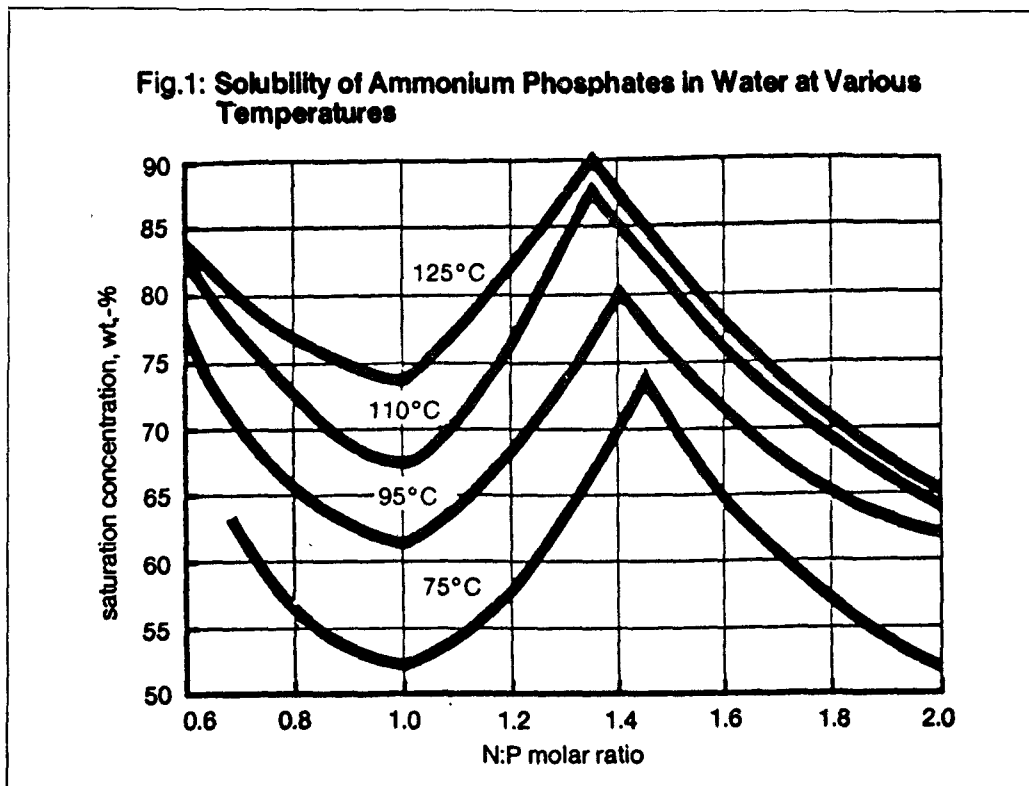
磷酸암모늄은 磷酸과 암모니아를 反應시켜 製造한다. 形態와 含量은 反應을 實施하는 條件에 따라서 變한다. 例를들면 40~45% P_2O_5 와 같은 희석 磷酸을 使用하면, 主로 오르토 磷酸鹽을 包含하는 製品인 MAP, DAP 또는 이들의 混合物이 中和反應時에 採擇하는 $NH_3 : H_3PO_4$ 의 물比에 따라서 生成된다.



肥料用으로는, 이들이 化學的으로 純粹할 必要는 없고 다만 N와 P_2O_5 含量에 對한 商品의 品質만 充足시키면 된다. 市販되는 造粒 製品은 傳統的으로 中和와 製粒의 2段階로 製造한다. 第1段階는 磷酸을 암모니아로 中和시키는 것으로 되고 한편으로 第2段階는 部分的으로 中和된 슬러리- 通常的으로 高溫 回轉式 드럼造粒機에서-를 追加의 암모니아로 造粒하는 것으로 構成된다.

MAP 生産時에는, 磷酸을 中和槽에서 部分的으로 中和하여 $NH_3 : H_3PO_4$ 의 물比가 0.5 乃至 0.7로 濃縮되면서도 펌프질이 可能한 슬러리를 만든다. 다음에 이 슬러리를 造粒機에 注入하는데 여기서 循環된 固體와 追加의 암모니아를 添加하여 $NH_3 : H_3PO_4$ 의 物比가 MAP에 相應하는 1.0이 되게한다. 이 狀態는 溶解度도 最少로 되어서 (Fig 1 參照) 粒子製品으로의 固形化가 增大된다.

DAP 製造에 있어서도, 類似하게 酸을 最大溶解度點 (Fig 1)에 相應하는 物比인



1.3乃至 1.4가 되도록 中和한다. 中和된 슬러리는 造粒機에서 追加로 암모니아를 添加하지만 DAP ($\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2.0$)가 암모니아의 損失 可能性이 매우 크므로, 약 1.8의 몰비까지만 取한다. 이 몰비로서도 DAP가 磷酸質肥料의 成分比를 가지게 하는데는 充分하다.

두가지 모두의 境遇에서, 大部分의 肥料에서 처럼, 造粒機를 떠나는 大部分의 造粒 製品이 乾燥되고, 체질되고, 冷却되어 貯藏庫로 보내진다. 粒度超過物質은 粉碎하고 固體微粉粒과 함께 造粒機로 되돌려진다. 通常적으로, 造粒磷酸암모늄 特히 DAP의 製造는 流動性を 維持하기 爲하여 슬러리에 多量의 물을 必要로 하므로, 規格 粒度의 製品도 또한 循環시켜서 이 水分을 吸收시킨다.

○ 造粒 肥料製造에서 使用

磷酸암모늄 용액이나 슬러리는 植物에 必要한 다른 有效成分도 適切히 維持하면서 造粒 NPK 肥料의 基劑로서 使用한다. 使用된 슬러리는 어떤 몰比를 가지든간에 願하는 肥種에 가장 適切하게 될수 있다.

造粒 MAP와 DAP는 直接 施肥 肥料로서 그리고 벌크 配合 中間製品으로서 廣範圍하게 使用된다. 特히 DAP는 國際貿易에서 主要 固體 磷酸質肥料으로서 浮上하였다. 그러나 印度에서 廣範圍하게 使用되는 乾燥-成分 NPK 造粒法과 같은, 特別한 境遇를 除外하고는 이러한 造粒物質은 一般的으로 NPK 造粒工程에는 使用되지 않는다.

造粒用 中間製品으로서 주로 使用하기 爲하여 固體 磷酸암모늄製品을 生産하는 概念은 1970 年代에 많은 關心이 集中되었었다. 特히, 固定된 現場이나 長距離貿易 양 쪽 모두에 使用하기 위한, 必須的으로 乾燥하고, 非-造粒性的 製品인 MAP 粉粒을 만들기 위해 많은 製法이 開發되었었다.

가장 通常的으로는 몇 種類의 분무乾燥裝置를 導入하고, 多數의 技術을 使用하여, 粉粒形態의 MAP를 암모니아와 磷酸의 中和反應에 依해서 直接生産할 수 있었다. 이러한 粉末은 粉砕를 必要로 하지않고 또한 主要 目的이 水分을 排出시키게되는 工程에서 追加의 固體層을 提供할 必要도 없으므로 因하여, 슬러리 造粒法에서 造粒中間 製品으로서의 分명한 長點을 가진다. 循環比를 減少시킬수 있고, 通過量을 增加시키며 投資費의 負擔을 輕減시킬수가 있다. 國內 用途로는 短期間에 對해서 最高 10% 까지의 水分含量을 가지는 製品을 貯藏하여서 다음에 NPK 製造用的 標準드럼 造粒工程에 固體注入物로서 直接 使用할 수가 있다. 輸出用으로는 케이크 發生과 기타 取扱上의 困離을 避하기 爲하여 水分含量이 낮은 製品이 바람직하다.

비록 이러한 概念이 얼마동안은 相當한 興味를 불러일으켰지만, 粉末 MAP는 國際貿易에서 固體 P_2O_5 中間製品으로서 결코 廣範圍하게 使用되지 않았다. 그러나, 이러한 基礎를 이루었던 많은 基本原理를 工程技術의 後續的 開發에 廣範圍하게 使用되었었다. 粉末 MAP法은 磷酸質 肥料 製造에서 처음으로 노즐裝置나 파이프反應裝置가 使用되

었다. 비록 粉末 MAP가 現在도 使用되기는 하지만 主로 國內造粒用 中間製品으로서 만 使用되고, 좀더 새로운 技術開發은 別途의 固體中間製品을 生成시키지 않고, 오히려 造粒工程에서 일관된 파이프 反應器시스템을 包含하고 있다.

○ 液體肥料에 使用

또한 오르토 磷酸암모늄의 溶液을 液體肥料의 製造에 使用할 수가 있다. 이러한 境遇에 最大한 溶解度點에 相應하는 濃도를 가지는 溶液이 一般的으로 가장 有用한데, 이 溶液은 MAP나 DAP의 그 어느 것에도 該當되지 않는 것이다. 또한 폴리 磷酸암모늄을 液體肥料, 特히 맑은 液體 NPK 製品의 製造에 상당량이 使用된다. 폴리 磷酸암모늄은 原來 過磷酸(폴리 磷酸)을 암모니아와 中和시켜 만들지만, 값이 高價이며 現在는 거의 20年間이나 肥料用의 폴리 磷酸암모늄 大部分의 製品은 普通濃度(商用等級)의 濕式磷酸으로 製造한다.

液體肥料의 製造時에 오르토 磷酸鹽代身에 폴리 磷酸암모늄을 使用하는 特別한 利點은 폴리 磷酸鹽 溶液의 隔離力이라 하겠다. 이런 隔離力은 몇몇 原材料나 中間製品에 存在할 수도 있는 難溶性 不純物을 溶液中에 維持시켜주는 能力이 있어서, 均質하게 貯藏을 可能케 하고, 施肥에도 別어려움이 없게한다. 1970年代에는 懸濁液肥料과 流體肥料의 技術이 發達하여, 오늘날에는 맑은 液體製品의 重要性이 減少되었다. 本質적으로 이 技術은 運搬이나 貯藏中에 可性物質이 液體에서 沈澱되는 것을 防止하도록 粘土와 其他 質化劑를 使用하는 것을 內包한다. 이 製法에서는 特別한 品質의 原料보다는 오히려 中間製品으로서 通常의 固體肥料을 使用하여 液體肥料을 製造할 수 있다. 이런 關點에서, 液體肥料用 中間製品으로서 造粒 MAP를 特異하게 使用하는 것을 學論할 價値가 있다.

1970年代 中盤에 美國의 肥料市場에서 液體肥料가 가장 急成長하던 때에, 所謂 混合液體肥料(例컨대 液體 NPK 製品)의 主要製品은 폴리 磷酸鹽을 基劑로한 溶液이나

懸濁液이었으며, 製造된 MAP 中 少量은 直接施肥用으로 使用되기도 하였다. 다음 1975 年에 Agrico는 MAP 를 使用함을 根本으로 하는 適當한 液體混合肥料시스템을 導入하였다. 이러한 造粒製品은 高價의 폴리磷酸鹽과 比較하여 製造가 容易하고 흐름이 잘되면서 腐蝕性이 없는 磷酸에 比해서도 運搬과 貯藏이 容易하다.

이 概念은 流體處理操作中에 固體 MAP 를 암모니아와 添加하여 10:30:0 의 比率로 된 液體配合物을 基劑로 한 製品으로 轉換시키는 것을 包含한다. MAP 를 물로서 슬러리로 만든 다음에 암모니아를 添加하여 磷酸암모늄을 分解시킨다. 다음에 特別히 設計한 高剪斷 混合시스템을 使用하여 懸濁液肥料를 만들며 이 懸濁液에는 各種 NPK 肥種은 勿論 點性度の 調節로서 懸濁液속에 維持되는 모든 不純物과 不溶性物質과 함께 微量成分을 包含하고 있다.

1980 年初에 美國에서 이 方法으로 製造한 液體肥料는 大略 2.5 百万屯에 이를 것으로 推算되며, 이에는 當時 이나라에서 生産된 大略 1.5 百万屯의 MAP 中 半을 使用한 것이다.

○ 最近의 開發狀況

磷酸암모늄技術의 새로운 開發은 大部分이 磷酸鹽을 基劑로 한 造粒 肥料製法과 關聯된다. 앞에서 言及했듯이, 磷酸質肥料製造의 新紀元初期에 粉末MAP 의 發達과 이에 따라 야기되는 各種製造와 技術에 對해서 論한다.

고전적인 슬러리 造粒法에서, 稀釋되어 濾過力이 있는 磷酸을 大氣壓에서 中和시키는데, 取得되어 造粒機에 들어가는 슬러리는 多量의 물을 含有한다. 乾燥한 造粒製品을 만들려면 이물을 除去해야함은 勿論 多量의 熱을 必要로 하며, 또한 造粒劑形에 適當한 條件을 維持하기 爲하려는 매우 多量의 固體를 造粒機에 循環시켜야 한다. 1960 年代에는 TSP 와 DAP 의 造粒에 10:1 과 같은 높은 循環比를 維持하는 것은 非正常이었다 (말하자면, 最絡製品每屯當 10 屯을 造粒機로 再循環시켜야 하는)

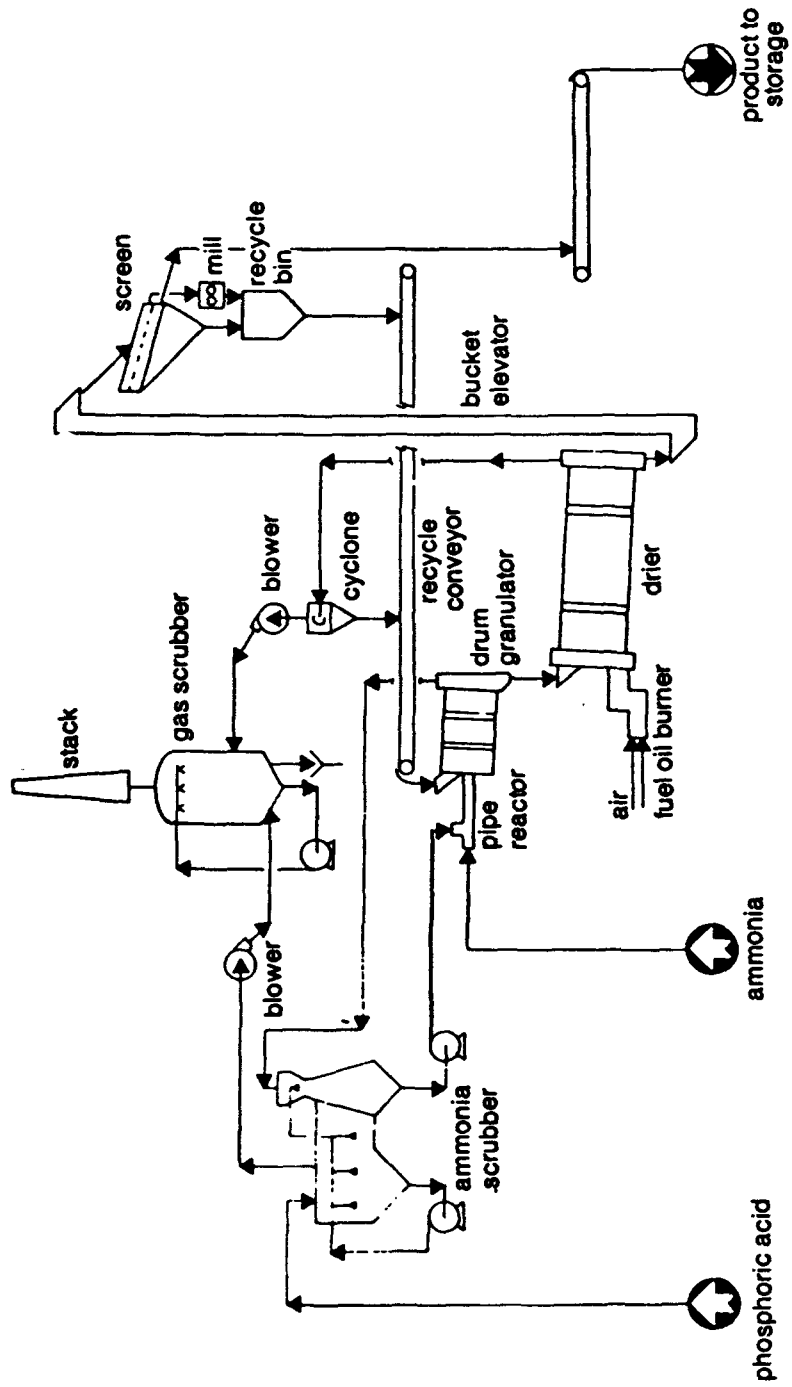
이 製法은 「制限된 循環(Recycle limited)」이라 稱한다.

물의 注入量은 보다 濃縮된 酸을 使用함으로써 減少시킬수 있으며, 그렇지만 例컨대 DAP 生産에서 시스템의 流動性을 維持하기 爲하여 酸의 濃度는 40~45%로 制限해야하였다. 結果적으로 70年代에 磷酸處理의 主眼點은 造粒에서 循環比를 줄이는 것이었다. 分明히 이런 觀點은 通過量과 裝置의 側面에서 뿐만아니라 에너지節約의 面에서도 利益을 가져온다. 에너지意識은 1970年代의 에너지波動때 惹起되었으며, 그後 1980年代에도 生産者의 利潤이 漸次로 壓迫받게 되었다.

1960年代 後盤부터 造粒中間製品으로서 粉末MAP를 使用하는 것은 同時에 많은 論難을 가져왔다. 시스템은 後壓이 걸리며 滯留時間이 짧게된, 노즐形 反應裝置가 開發되었다. 노즐을 通하여 磷酸암모늄溶液을 排出시킬때 壓力降下가 隨伴되어서 反應에너지만을 使用하는 大量의 물을 脫水시킨다. 노즐 反應器 또는 파이프反應器는 反應容積이 적어서 大形의 교반탱크 反應器에 比하면 非經濟적이다. 粉末 中間製品을 生産하면 造粒機에 注入되는 물의 量을 相當히 減少시켜서 물의 балан스를 改善하고 循環比를 減少시킨다. 1:1 以下의 循環比는 몇 種類의 NPK에 對해서 可能하고(이 劑形에 다른 乾燥成分도 또한 必要한 境遇) 그리고 DAP 生産時에는 2:1이나 3:1의 範圍도 可能하다.

本質적으로, 最近의 磷酸質肥料 製造의 모든 開發에 같은 原理를 適用하였다. 약간 높은 壓力을 使用하면 磷酸암모늄溶液의 沸點을 上昇시켜서, 中和反應熱로서 減壓시킬때의 水分除去에 큰 效果를 내게 한다. 一般的으로 反應溶液을 2 bar gauge 壓力에서 흐르게 하면 製品은 固體MAP 粉末로서 收得되지만 1 bar에서 흐르게하면 低水分의 溶融物을 얻는다. 分明히, 固體와 低-水分 溶融을 生成하는 파이프 反應器를 造粒器內部에 設置하여 造粒器 源料 注入을 直接으로 할수가 있다. 現代의 低-循環造粒法은 모두 이러한 시스템의 變形에 根據하고 있다.

Fig.2: The ERT-ESPINDESA Low-Recycle DAP Process



凝心の餘地없이, 파이프反應器는 最近의 磷酸質肥料製造의 가장 重要한 發展이 되었으며, 이러한 시스템의 多數가 實際로 使用되게 되었다. 파이프反應器 概念으로 比較的 複雜한 교반탱크시스템을 작고 簡單한 裝置로 代替가 可能케된 關係로, 이 技術은 理想的으로 改造에 適合케 되었으며, 多數의 改造가 이루어졌다.

전형적으로는 암모니아와 磷酸의 中和가 일어나는 짧은 길이의 파이프보다 약간 길게 되어 있다. MAP는 通常적으로 이 파이프속에서 形成된다. 그러나 파이프反應器의 性能이 意味하는 것은 이 反應器로 부터의 암모니아 損失이 커서 이 理由로 因하여 스크러빙 媒體로서 磷酸의 反應注入物을 使用하는 高效率의 암모니아 스크러빙裝置를 모든 工業用시스템에 設置한다.

파이프反應器시스템은 드럼이나 반죽(퍼그밀)造粒機에서 MAP, DAP 또는 多成分肥料을 만드는 製造工程에도 改造裝置로서 成功的으로 設置하였다. 이러한 技術을 使用하면, 40~45% 磷酸이 아닌 54%의 高濃度 磷酸을 反應器에 直接 注入하는 것도 可能케 된다. 現在 各各의 特徵을 가지는 여러 시스템이 實際工業界에서 使用되고 있다. 一般的인 說明을 하기 爲하여 여기서는 이 中에서 세 製法만 例를 들어서 簡略히 說明한다.

스페인의 SA Cros 社(最近에는 ERT의 肥料工場과 合併하여 ERcros를 設立하였다)가 開發한 이 시스템은 豫備中和槽가 있는 파이프反應器 技術을 造粒機속에 設置된 特別히 開發된 plough-type 암모니아添加裝置를 結合시키는 것이다. 파이프反應器를 떠나는 슬러리는 大略 4~5% 水分(豫備中和槽의 12~14%와 比較됨)을 含有한다. 만들어야할 製品에 따라서, 파이프反應器와 豫備中和槽를 같이 使用하거나 또는 別途로 使用하거나 한다. DAP를 生産할 때에는 슬러리中の $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ 의 몰비가 約 1.45~1.5가 된다. 造粒機에서 이것은 液體암모니아와 암모니아添加裝置를 使用하여 이 시스템으로부터의 암모니아 損失없이 最高 1.97까지 암모니아 添加을 할수가 있다.

赤是 스페인의 ESPINDESA 와 협동으로 ERT 가 開發한 技術 (Fig 2 參照) 의 主要特徵은 中和反應의 全部가 파이프 反應器에서 일어나서 造粒過程中에 後續的인 암모니아 添加가 不必要하다는 것이다.

MAP 나 DAP 그 어느 것이든 이 파이프 自體에서 生産할 수 있어서 結果的으로 後續的 造粒을 容易하게 한다. 파이프 反應器自體에서의 암모니아 損失은 MAP 製造時에는 無視할 程度이고 DAP 生産時에는 10 ~ 15 % 線으로 낮다. DAP 製造時의 파이프 反應器를 操作하는 能力은 中間製品으로서 非一粒子狀 DAP 의 製造를 可能케 하였다. 會社에 따라서, 粉末 MAP 를 DAP 의 바람직한 組成과 結合시킨다. 이 製法은 모로코의 商業的인 工場에서 使用하고, 造粒機 注入物로서 이 物質을 使用하여 1:1 以下의 낮은 循環比로서 粒子狀 DAP 를 製造할 수가 있다.

블란서의 La Grande Paroisse 社(前에는 CdF Chimie AZF) 가 開發한 파이프 反應器는 造粒루프에 2 基의 파이프 反應器를 設置하는데 1 基는 造粒器에 그리고 다른 1 基는 건조기에 設置한다. 造粒機에 設置된 파이프 反應器는 最終製品에 따라서 0.6 乃至 1.4 의 물比로서 一部分 암모니아화된 슬러리를 生成하고 追加의 암모니아 添加는 造粒機自體內에서 遂行된다. 乾燥器에 設置된 파이프 反應器에서는 물비를 MAP 에 相應하는 約 1.05 內外로 調節한다. 反應器는 3 乃至 5bar 의 高壓으로 操作되고 乾燥注入物로서 添加時에는 粉末 MAP 를 造粒系統으로 排出한다.

磷酸암모늄 技術은 開發 初期段階以來 效率面에서와 製品品質面에서 刮目할 만한 發達을 이룩하였다. 將來에도 이러한 實質的인 發達이 繼續될수 있을 것인지의 如否는 두고볼 문제이다.

아껴쓰는 에너지 내 집 크고 나라 크다