

醋酸, 窒酸, 磷酸을 함유한 三元系 廢混酸으로부터 磷酸 回收에 관한 기초 研究†

李香淑 · 慎昶燾 · 金俊永 · 金柱燁 · 安在禹

大一開發株式會社 附設技術研究所, *大眞大學教 新素材工學科

A Study on the Recovery of Phosphoric acid from Waste acid containing Acetic acid, Nitric acid and phosphoric acid†

Hyang-Sook Lee, Chang-Hoon Shin, June-Young Kim, Ju-Yup Kim and Jae-Woo Ahn

Daeil Development R&D center

*Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Dae Jin University

요 약

초산, 질산, 인산이 함유된 폐혼산으로부터 인산을 분리하여 재활용하기 위한 방법으로 용매추출법을 이용하였다. 폐혼산에서 초산과 질산을 선택적으로 분리하고, 추출 잔류액에서 인산을 회수하고자 하였다. 주요 실험 변수로는 추출제 농도, 교반시간, 교반속도 등의 변화에 따른 초산, 질산, 인산의 추출거동을 조사하였다. 또한, McCabe-Thiele diagram으로부터 초산, 질산 성분의 추출 및 탈거에 필요한 이론적 단수를 조사하였다. 실험결과 인산염계 추출제를 사용할 경우 초산과 질산을 선택적으로 분리 추출이 가능하였으며, 추출제의 함량은 유기상의 50%가 적합하였다. 교반속도와 교반시간의 영향은 크게 없었으며, 상비(A/O)=1/3, 6단에서 초산과 질산을 완전히 추출·분리하여 인산을 추출잔류액에서 회수가 가능하였다.

주제어 : 용매추출, 초산, 질산, 인산

Abstract

Recovery of phosphoric acid from waste acid mixture of acetic, nitric and phosphoric acid has been attempted by using solvent extraction method. In this work, organic phosphate was used as an extraction agent. The effect of phosphate concentration, agitation speed and time on the solvent extraction of acetic and nitric acids has been investigated. The optimum concentration of phosphate for preferential extraction of acetic and nitric acids from waste acid was found to be about 50% irrespective of agitation speed and time. Purified phosphoric acid was recovered from extraction residue at 1/3 of A/O ratio and 6th stage of extraction stage, which is well consistent with the value calculated by using McCabe-Thiele diagram.

Key words : solvent extraction, acetic acid, nitric acid, phosphoric acid

1. 서 론

액정 제조 공정에는 증착, 레지스트 도포, 노광, 에칭, 현상, 레지스트 제거, 세정과 같은 많은 공정을 거치게

되는데 이러한 공정 중 유리판에 회로구성을 위해서는 알루미늄-몰리브덴 합금이나 은 등의 금속성분을 증착시킨 후 산으로 에칭하여 용해시키고 있는데 이때 사용하는 에칭액으로 아세트산-질산-인산이 혼합된 산을 사용한다. 이러한 에칭공정에서 배출되는 폐액은 강산성이며, 반응조건 및 반응상태에 따라 구성성분의 함량에 차

† 2005년 7월 15일 접수, 2005년 8월 31일 수리

* E-mail: hstee@dacilgaebal.co.kr

이가 있기는 하지만 평균적으로 인산 50~70 wt%, 초산 2~10 wt%, 질산 1~10 wt% 그리고 기타 성분으로 구성되어 있다. 또한 폐액중에는 알루미늄, 폴리브덴 등의 금속 이온을 포함하기 때문에 적절한 처리법이 개발되어 있지 않고 대부분 위탁처리업체에서 중화처리 되고 있거나 혹은 단순 증발농축 처리 기술을 통해 초산 등이 완전히 제거되지 않은채 비료용으로 사용되고 있다. 인산은 칼슘과 난용성 염을 형성하기 때문에, 탄산칼슘이나 수산화칼슘을 사용하여 중화 침전으로 제거하고, 중화에 의해 제거되지 않는 아세트산 이온이나 질산이온은 활성오니로 처리하여 분리하고 있다. 그러나 중화 처리법은 중화에 요구되는 알칼리나 침전물의 처리비용이 비싼 단점이 있다. 중화처리법 외에 폐산중의 산을 회수하여 재활용 하는 방법으로는 막분리법이나 이온교환법, 용매추출법 등이 알려져 있다. 이중 막분리법은 산의 회수율이나 회수한 산의 순도가 높은 장점이 있으나, 막이나 장치 재료의 문제가 있으며 설비비가 많이 투자되고 조작이 복잡하다는 단점이 있다. 이온교환법은 음이온 교환수지¹⁾ 혹은 칼슘형 제올라이트²⁾ 등을 사용하여 산을 분리하지만, 이들 이온교환수지는 일반적으로 교환용량이 작아, 저 농도의 산에만 적용할 수 있는 문제점이 있다. 한편, 용매추출법은 밀폐시스템(closed system)이며 연속처리가 가능하고 설비비가 저렴하다는등의 장점이 있어, 강(steel)의 산세(pickling)공정에서 발생하는 폐산의 처리기술에 응용되고 있는데 대표적으로 일본의 日新제강(주)의 日新공정³⁾, 그리고 스웨덴의 AX공정⁴⁾ 등이 있다. 아세트산, 질산 및 인산의 단일성분계 혹은 질산-인산의 2성분계의 용매추출에 관한 연구⁵⁾는 일부 보고되고 있으나 극히 기초적인 연구에 그친 상태이다.

본 연구에서는 반도체 액정 공정에서 배출되는 폐혼산에서 용매추출 기술을 이용하여 정제산으로 재활용하

고자 인산, 초산 및 질산의 3성분계 혼산에서 인산염계 추출제인 TOP (Tri-octyl-phosphate)를 이용하여 초산과 질산을 추출·분리하고 추출잔류액으로 인산을 회수하고자 하였다. 이에 대한 기초 연구로 초산 및 질산의 추출 거동에 미치는 추출제농도, 교반시간등의 영향에 대해 고찰하였으며 McCabe-Thiele diagram으로부터 초산, 질산 성분의 추출 및 탈거에 필요한 이론적 단수를 조사하여 공업화를 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 폐혼산은 반도체 액정공정에서 배출되는 에칭폐액을 직접 입수하여 사용하였는데 성분 분석 결과 주성분으로 초산127 g/L(6 wt%), 질산124 g/L(6 wt%), 인산 1020 g/L(60 wt%)였다. 이런 조성의 폐혼산에서 질산, 초산을 선택적으로 분리 추출하기 위해 인산염계 추출제인 TOP(Tri-octyl-phosphate)를 희석제인 kerosene에 희석하여 유기상으로 사용하였다. 이러한 유기상과 폐혼산을 실험변수에 따라 수상과 유기상을 혼합, 교반한 다음 상분리가 되도록 정치시켜 분리한 후 수상 중의 인산, 질산, 초산 농도를 Ion Chromatography (Metrohm사)를 사용하여 측정하여 추출 거동을 조사하였다. 주요 실험 변수인 추출제 농도, 교반시간, 교반속도에 따른 영향을 고찰하였고 또한 이로부터 추출과 탈거를 하는데 있어 최적 조건을 찾아 이론적인 조업 단수를 조사하였다. Fig. 1은 본 실험의 개략도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 추출제 농도 변화에 따른 영향

용매추출반응의 경우 추출제의 농도에 따라 추출되는

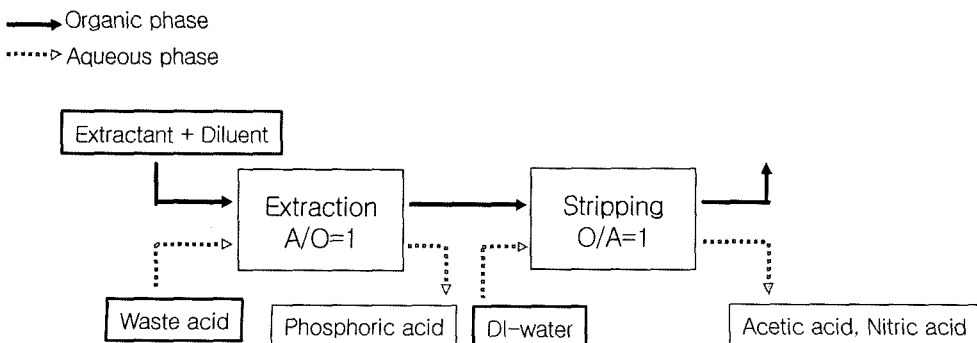


Fig. 1. Flowsheet of solvent extraction method.

양이 달라지기 때문에 유기상중의 추출제인 TOP의 농도 변화에 따른 초산, 질산과 인산의 농도 변화를 고찰하였다. 상비(A/O)가 1.0에서 10분간 600 rpm으로 추출반응을 실시한 결과를 Fig 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 초산의 경우 추출제의 농도 증가와 함께 추출량이 소량 증가하나 질산의 경우는 추출제의 농도

증가와 함께 추출량이 크게 증가함을 알 수 있었으며 추출제 함량이 80% 이상에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 반면에 인산의 경우는 유기상 으로 추출되지 않았다. 따라서 초산과 질산을 추출한 후 인산을 추출잔액으로 남김으로써 인산의 분리·회수가 가능하다는 것을 확인하였다.

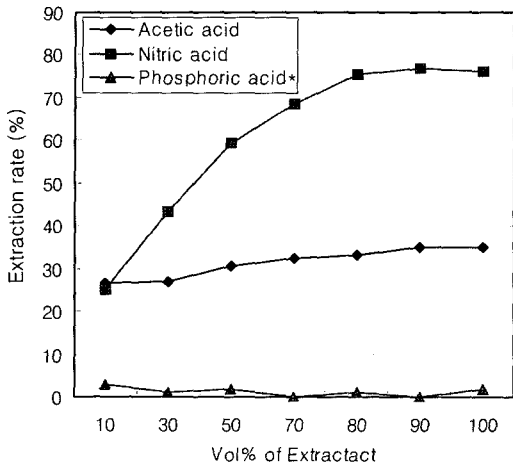


Fig. 2. Change of concentration of acids in aqueous phase at various extractant concentrations. (Mixing time : 10 min., Agitation speed : 600 rpm, A/O=1)

또한 유기상중 TOP의 농도변화에 따라 추출반응 후 유기상과 수상의 상 분리 시간을 측정된 결과를 Fig 3.에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 추출제 농도의 증가와 더불어 상 분리시간이 증가하는 현상을 보이고 있다. 이것은 유기상중 TOP양이 증가함에 따라 유기상의 점성이 증가하기 때문인데, 이러한 상 분리시간이 길어질 경우 Mixer settler에 의한 실 조업시 체류 시간이 길어져 단효율이 떨어지기 때문에 가급적 상 분리 시간은 짧을수록 바람직하다. 본 실험 결과 유기상중의 추출제의 농도가 50 vol.% 이상에서는 상 분리 시간이 급격히 증가하는 현상을 보이고 있어 추출제인 TOP농도는 유기상의 50 vol.%가 적당하다는 것을 알 수 있었다.

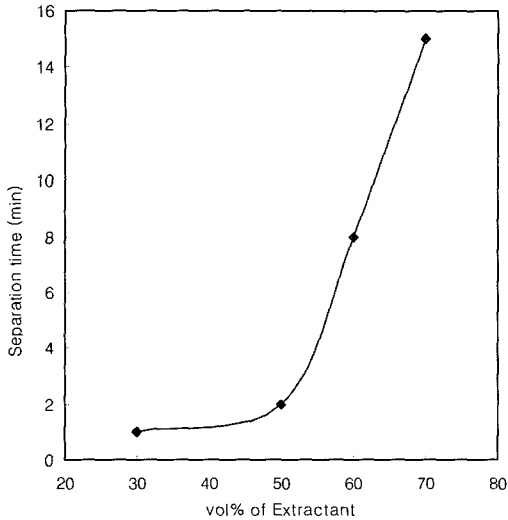


Fig. 3. Phase separation time at various extractant concentrations. (Mixing time : 10 min., Agitation speed : 600 rpm, A/O=1)

3.2. 교반시간 및 교반속도 변화에 따른 영향

Fig. 4는 유기상중 TOP 농도가 50 vol.%이고 상비(A/O)가 1.0인 조건하에서 교반시간의 영향에 따라 수용액상의 초산, 질산, 인산의 농도 변화를 나타낸 그림이다. 그림으로부터 인산은 교반 시간에 영향 없이 추출반응이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 질산과 초산의 경우는 교반시간 1분내에 추출반응이 급

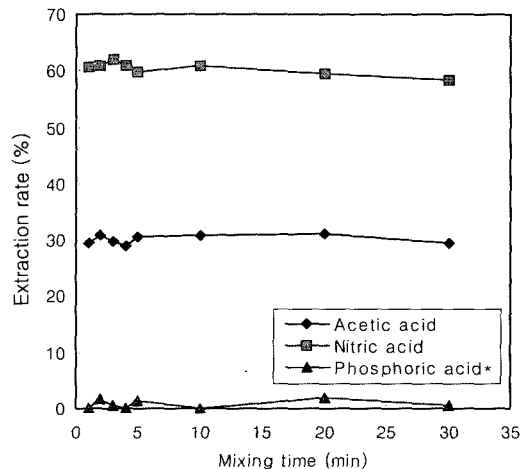


Fig. 4. Effect of mixing time on the extraction of acids. (Agitation speed : 600 rpm, A/O=1)

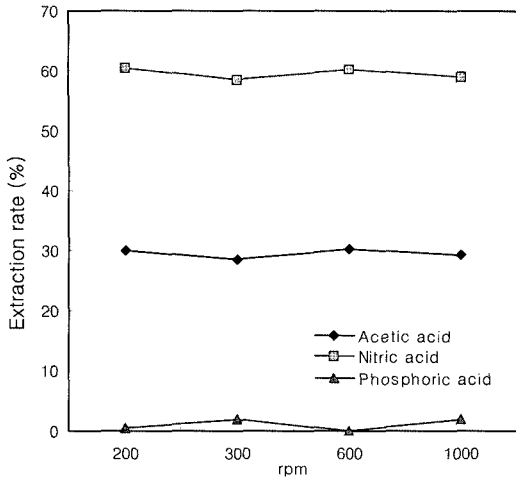


Fig. 5. Effect of rpm on the extraction of acids. (Mixing time : 10 min., A/O=1)

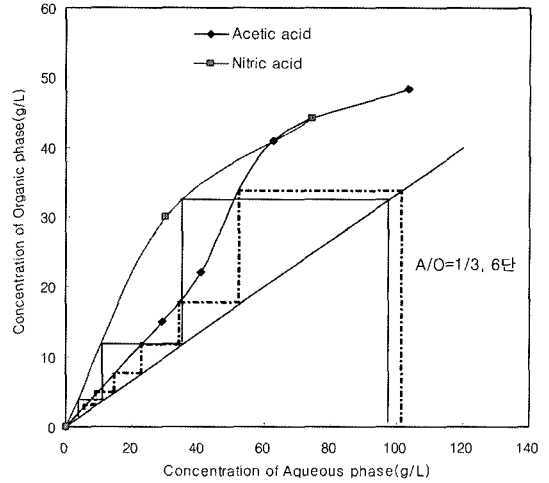


Fig. 6. The extraction isotherm of acetic acid and nitric acid.

Table 1. Extraction results of acids from acid mixture.

(A/O=1, 600 rpm, Mixing time : 10 min)

	Extraction percentage (%)	Distribution ratio (D) of Extraction	Separation factor (β) of Extraction
Phosphoric acid	-	0.02	-
Acetic acid	30	0.41	(DA/DP) 20.5
Nitric acid	60	1.43	(DN/DP) 71.5

격히 일어나고 이 후에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. Fig. 5는 유기상중 TOP 농도가 50 vol.%이고 상비(A/O)가 1.0인 조건하에서 200 rpm에서 1,000 rpm 까지 교반속도를 변화시켜 각 산의 추출경향을 도시한 그림으로 교반속도에는 큰 영향이 없다는 것을 보여주고 있다. 한편, 상비(A/O) 1.0에서 600 rpm으로 10분 동안 교반하여 추출실험의 결과 각 산에 대하여 분배계수(Distribution coefficient : D)와 분리계수(Separation factor : β)값을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 분배계수의 경우 질산이 1.43이고 초산이 0.41으로 TOP에 의해 질산이 더 잘 추출된다는 것을 알 수 있고, 분리계수의 값의 경우 질산이 71.5이고 초산이 20.5로 인산에 대하여 초산보다 질산의 분리성이 좋다는 것을 알 수 있었다.

3.3. McCabe-Thiele diagram으로부터 추출단수 결정
수용액상으로부터 유기상으로의 초산과 질산의 이동은 두 액상간의 상대적인 부피와 분배계수(distribution coefficient)에 의하여 좌우되는데, 이 두 인자를 같이

도표에 나타낸 것이 McCabe-Thiele diagram이다. 본 실험에서는 Mixer settler에 적용하기 위한 실험으로 폐산을 80%정도 회석하여 사용하였다. Fig. 6에서 곡선으로 표시된 것이 초산과 질산의 추출등온곡선을 나타낸 것이며, 직선은 수용액상과 유기상의 비(상비)를 나타낸 것으로 공정선(operating line)이라 하며 임의로 변화시킬 수 있다. 공정선을 변화시키면서 초산과 질산을 원하는 추출률까지 추출하는데 필요한 이론적인 추출단수를 구할 수 있다. 그림으로부터 초산의 초기 농도가 100 g/L인 경우 A/O=1/3에서 6단으로 99% 이상의 초산을 추출할 수 있으며, 질산의 경우는 초기 농도 99 g/L인 경우 A/O=1/3에서 3단으로 95% 이상을 추출할 수 있다.

3.5 McCabe-Thiele diagram으로부터 탈거단수 결정

유기상으로 추출된 초산과 질산을 수용액상으로 탈거하여 유기상을 재사용하기 위하여 탈거 실험을 실시하였다. 본 실험에서는 2차 탈이온수를 사용하여 O/A=1에서 실험을 하였는데 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 추출시와 유사한 방법으로 이론적인 탈거 단수를 구하

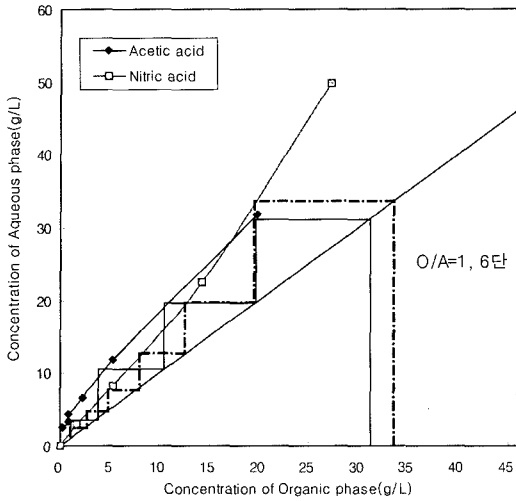


Fig. 7. The stripping isotherm of acetic acid and nitric acid.

였다. 초기 유기상의 초산 농도가 34 g/L인 경우, O/A=1에서 6단 조업으로 99%의 탈거가 가능하고, 질산의 경우도 초산과 마찬가지로 O/A=1에서 4단 조업으로 초기 유기상의 질산농도가 31 g/L인 경우 99%의 질산이 수용액상으로 탈거가 가능하다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 액정(LCD)제조 시 발생하는 초산, 질산 및 인산이 함유된 폐혼산에서 초산과 질산을 TOP를 이용하여 초산과 질산을 제거하여 조인산(crude phosphoric acid)을 제조하고자 하였다. 실험 결과 추출 및 탈거를 거쳐 얻은 조인산의 경우 질산은 대부분 제거되고 1%이하의 초산만이 존재하기 때문에 공업용으로서의 용도는 충분하리라 생각된다. 그러나 LCD급에 재활용하기 위해서는 200-300 ppm 정도 용해되어 있는 알루미늄 및 폴리브덴을 1 ppm이하로 제거하는 기술이 필요하며 이에 대해서는 여러 가지 방법을 이용하여 현재 연구를 진행하고 있다.

4. 결 론

인산염계인 추출제인 TOP와 회석제인 Kerosene을 사용하여 초산, 질산, 인산을 포함한 폐혼산으로부터 초산, 질산 그리고 인산의 추출 거동을 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 3성분계 폐혼산으로부터 인산염계 추출제를 사용

할 경우 초산과 질산을 선택적으로 추출하고 추출잔류액으로 인산의 회수가 가능함을 확인하였다.

- 2) 추출제의 농도가 증가함에 따라 초산과 질산의 추출률은 증가하나 유기상 점성의 증가로 분리 시간이 증가하기 때문에 추출제는 유기상의 50%가 적절하였다.

- 3) 초산과 질산의 추출반응은 교반시간 1분 이내에 반응이 일어나고, 교반속도는 큰 영향이 없음을 확인하였다.

- 4) McCabe-Thiele diagram으로부터 수용액상의 초산 농도 100g/L, 질산농도 99g/L인 경우, A/O=1/3에서 6단으로 초산과 질산을 99%이상 추출할 수 있다.

- 5) McCabe-Thiele diagram으로부터 O/A=1에서 초산 6단, 질산 4단으로 초기 유기상으로 추출된 농도의 99%를 물로 탈거할 수 있다.

참고문헌

1. Seida, Y. and Nakano, Y., 2001: Removal of Phosphate in Dissolution Coagulation Process of Layered Double Hydroxide, *Journal of Chmical Engineering of Japan*, **34**, pp. 906-911.
2. Takami. Y., et al., 2000: Water Purification Property of Zeolite Synthesized from coal Fly Ash, *Shigen To Sozai*, **116**, pp. 789-794.
3. Yamamoto. A., et al., 1979: Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for stainless steel, *Nissin steel Gihou*, **40**, pp. 49-54.
4. Kuylerstierna. U. and Otteryun H., 1974: Solvent Extraction of HNO₃-HF from Stainless Pickling Solutions, *Proceedings from the International Solvent Extraction Conference*, **3**, pp. 2803-2816, Lyon, France.
5. Yu. Z., Valiente M. and Muhammed M., 1989: Extraction of Nitric and Phosphoric Acids with Tributyl Phosphate, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **7**, pp. 173-200.

李 香 淑



- 2003년 군산대학교 화학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 연구원



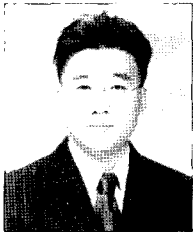
慎 昶 焄

- 1998년 고려대학교 금속공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 과장



金 俊 永

- 1984년 전남대학교 화학공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설기술연구소 소장



金 柱 燁

- 2000년 고려대학교 금속공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 기획이사

安 在 禹

- 1986년 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 대진대학교 신소재공학과 교수
- 본 하피지 제11권 6호 참조

학회지 광고게재 안내

격월 년간 6회로 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	170 만원	120 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.