

## 溶媒抽出法을 이용한 粗磷酸 精製<sup>†</sup>

\*尹裕美 · 愼和焄 · 金柱燁 · 金顯翔 · 安在禹\*

大一開發株式會社 附設技術研究所, \*大眞大學校 新素材工學科

### Purification of Crude Phosphoric Acid by Solvent Extraction

\*Yu-Mi Yoon, Chang-Hoon Shin, Ju-Yup Kim, Hyun-Sang Kim and Jae-Woo Ahn\*

*Daeil Development Co., Ltd. R&D center*

*\*Dept. of Advanced Material Sci. & Eng. Daejin University*

#### 요 약

초산, 질산 및 인산이 함유된 폐혼산에서 초산과 질산을 1차 분리하고 남은 조인산으로부터 에칭액의 원료로 재활용하기 위하여 용매추출 기술을 적용하였다. 알루미늄 및 몰리브덴 불순물이 함유된 조인산을 인산염계 추출제를 이용하여 인산을 추출한 후, 세정공정과 탈거공정을 거쳐 알루미늄과 몰리브덴을 분리하기 위한 최적 분리 조건을 도출하고자 하였다. 실험 결과 추출공정과 세정공정, 그리고 탈거공정을 통하여 알루미늄 및 몰리브덴의 함량을 1 ppm이하로 분리 제거하여 정제 인산으로 회수할 수 있었다.

**주제어** : 조인산, 용매추출, 탈거, 세정, Mo, Al

#### Abstract

The purified phosphoric acid was recovered from crude phosphoric acid with high contents of aluminium and molybdenum ions to reuse the acid as an etchant. In this work, solvent extraction was applied to recover the phosphoric acid from crude phosphoric acid. Phosphate was used as an extractant. Further cleaning and removing processes on the recovered phosphoric acid were conducted to eliminate the metallic ion impurities in the acid. The process parameters were successfully optimized, so that the finally purified acid contained less than 1 ppm of aluminium and molybdenum ion.

**Key words** : crude phosphoric acid, extraction, stripping, scrubbing, molybdenum, aluminium

#### 1. 서 론

최근 국내외적으로 환경오염의 관심이 고조되고 있는 가운데 폐혼산(폐에칭액)을 단순 중화침전 후 매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환경오염 방지 및 자원재활용을 할 수 있는 기술개발에 많은 관심이 고조되고 있다. 이중 하나가 액정(LCD) 및 반도체 제조공정에서 나오는 인산계 폐에칭액이다. 이러한 폐에칭액으로부터 인산을 회수하여 재활용하기 위한 방법으로 여러 가지가 제안되고 있는데 대표적인 방법으로는 증발농축법, 막

분리법, 이온교환수지법, 결정화법 그리고 용매추출법 등을 열거할 수 있다. 이 중에서 폐혼산 용액에서 인산을 효과적으로 그리고 경제적으로 분리·회수 할 수 있는 방법으로 특정 추출제를 사용하여 산을 추출·분리할 수 있는 용매추출방법이 최근에 새로운 대안으로 떠오르고 있다.<sup>1-4)</sup>

액정(LCD)제조시 발생하는 폐에칭액의 경우 초산, 질산 및 인산이 혼합된 3원계 혼산에 알루미늄 및 몰리브덴이 에칭되어 금속이온 상태로 존재하고 있다. 이러한 폐에칭액을 재활용하기 위해서는 혼합되어 있는 불순물을 제거하여야 한다. 폐에칭액에서 초산과 질산을 제거하는 기술에 대해서는 이미 본 연구실에서 용매추출법

<sup>†</sup> 2005년 7월 15일 접수, 2005년 9월 6일 수리

\*E-mail: ymyoon@dacilgaebal.co.kr

을 이용하여 초산과 질산을 제거하고 조인산을 회수하는 공정을 개발하였다.<sup>5)</sup> 그러나 조인산의 경우 비료용으로는 사용이 가능하나 알루미늄 및 몰리브덴이 존재하기 때문에 액정공정의 에칭액으로 재사용이 어렵다. 액정공정의 에칭액으로 재사용하기 위해서는 불순물인 알루미늄과 몰리브덴을 1.0 ppm 이하로 제거하여야 하나 이러한 불순물을 제거하는 정제 방법은 매우 어려운 기술로 인식되고 있다. 현재까지 알려진 방법으로는 조인산에 황화수소(H<sub>2</sub>S)가스를 취입한 후 황성탄층을 통과시켜 제거하는 방법이 있으나 황화수소가스의 독성이 강하여 안전성면에서 문제가 있고 공정관리가 어렵고 부식에 견딜 수 있는 고가의 재료를 선택해야 하는 등 여러 문제가 있다.<sup>6)</sup> 또한 Nanofiltration법에 의한 정제 방법도 소개되어 있으나 막 수명 및 회수율, 그리고 시설 투자비의 과다 등이 문제점으로 지적되고 있으며,<sup>7)</sup> 이 외에 이온교환수지 방법<sup>8)</sup> 등도 소개되어 있으나 인산을 20% 정도로 회석을 해야 하고 또한 이온교환수지의 수명 등의 문제점으로 아직까지 실용화된 기술이 개발되어 있지 않아 기술개발이 시급하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 액정(LCD)제조 시 발생하는 초산, 질산 및 인산이 함유된 폐혼산에서 초산과 질산을 분리하여 제거한 조인산(crude phosphoric acid)을 출발 물질로 해서 용매추출 기술을 적용하여 고순도의 정제산으로 제조하기 위한 기초 연구를 실시하였다. 먼저 인산염계 추출제인 TBP(Tri-butyl phosphate)를 사용하여 인산을 추출한 후 세정 및 탈거 공정을 거쳐 알루미늄 및 몰리브덴을 제거하여 고순도의 정제산으로 회수하고자 하였다. 이를 위하여 조인산 중 인산의 추출에 미치는 제인자의 영향에 대해 조사하였고, 특히 불순물로 존재하는 몰리브덴 및 알루미늄을 효과적으로 분리·제거할 수 있는 최적 조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 조인산은 인산, 초산, 질산이 함유된 폐혼산(에칭폐액)에서 1차적으로 초산과 질산을 용매추출법으로 추출·분리하고 남은 추출여액을 조인산으로 사용하였는데 이에 대한 화학적 조성은 Table 1과 같다. 표에서 알 수 있듯이 인산이 832 g/L이고, 알루미늄 및 몰리브덴이 각각 0.4 g/L 함유되어 있다. 한편, 조인산에서 인산을 추출하기 위해 추출제로는 인산염계 추출제인 TBP(Tri-butyl phosphate)를 희석제인 등유(kerosene)와 혼합하여 사용하였다. 실험은 분액여두(Separatory funnel)를 이용한 일반적인 Shake-out 실험 방법으로 실시하였으며 추출 및 세정 공정을 거친 후 수용액상 중의 인산, 알루미늄, 몰리브덴의 농도 변화를 관찰하여 불순물의 거동을 고찰하였다. 탈거공정에서 사용한 탈거액으로는 2차 증류수를 사용하였고, 수용액상과 유기상의 비(A/O)를 조절하면서 탈거액 중의 인산, 알루미늄 및 몰리브덴의 농도 변화를 조사하여 탈거율을 조사하였다. Fig. 1에 본 실험의 개략도를 도시하였다. 한편 수용액상의 인산농도는 Ion Chromatography (Metrohm사)를 사용하여 측정하였고, 알루미늄 및 몰리브덴의 농도는 ICP-AES(Perkin-Elmer사의 OPTIMA 4300DV)를 사용하여 분석하였다.

Table 1. Chemical composition of crude phosphoric acid.

Elements	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mo	Al
Conc.(g/L)	832	0.4	0.4

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 추출공정 (Extraction)

추출공정에서 유기상과 수용액상의 상 분리 시간은

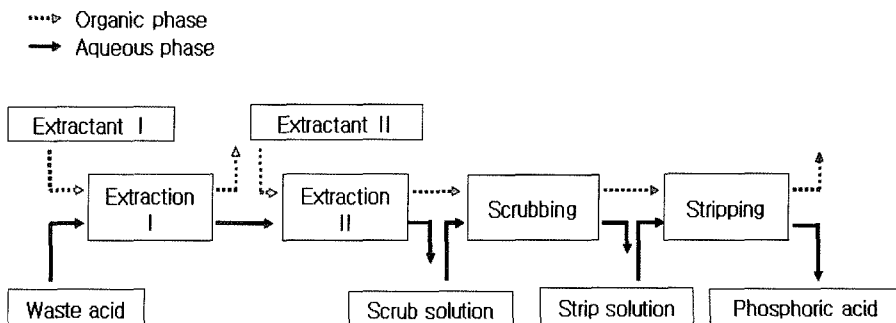


Fig. 1. Flowsheet of solvent extraction method.

실제 반응기 설계 시 중요한 요소가 되며 이러한 상 분리 시간은 추출제의 농도와 밀접한 관계가 있다. 따라서 유기상중의 인산염계 추출제인 TBP의 농도에 따라 상분리 시간을 조사하였다. 상비(A/O)가 1/3인 조건 하에서 추출제의 농도를 40 vol.%에서 70 vol.%까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림으로부터 추출제 농도가 40 vol.%인 경우 상 분리에 요하는 시간이 5분으로 가장 빨랐으며 추출제 농도의 증가와 함께 상 분리 시간은 증가하여 50 vol.%인 경우는 10분, 60 vol.%인 경우는 50분으로 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 따라서 추출제 농도를 가급적이면 40 vol.%이하로 유지하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 추출제 농도가 40 vol.%보다 더 낮아질 경우 상 분리시간은 더 빨라지겠지만 인산의 추출율이 감소하기 때문에 추출제 농도는 40 vol.%로 유지하는 것이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

한편, 인산 및 알루미늄 그리고 몰리브덴의 추출 거동을 조사하기 위해 40% TBP를 이용하여 A/O=1/3에서 1단 추출 실험을 실시하였는데 이에 대한 결과를

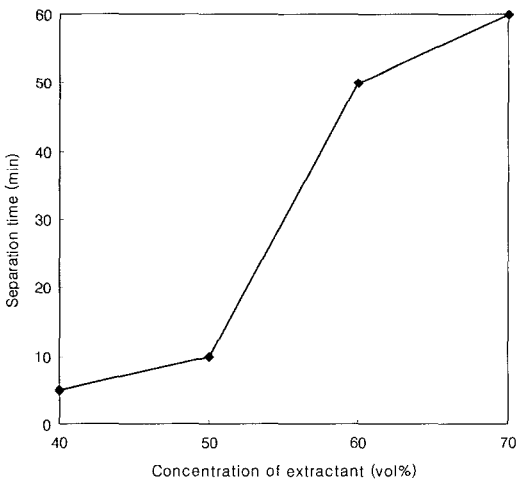


Fig. 2. Separation time according to extractant concentration. (A/O=1/3, 1stage)

Table 2. Concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mo, Al after extraction of crude phosphoric acid. (A/O=1/3, 1stage)

Conc.	Crude Phosphoric acid	Raffinate	Extraction %
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g/L)	832.3	565.9	32.0
Mo(mg/L)	404.6	342.2	15.4
Al(mg/L)	402.0	653.4	-

Table 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 추출 실험 결과 인산과 몰리브덴 이온은 각각 32.0% 및 15.4%의 추출율을 나타내고 있으나 알루미늄 이온은 거의 추출되지 않고 오히려 추출여액에 일부 농축되는 현상이 나타났다. 따라서 인산염계 추출제인 TBP를 사용할 경우 조인산에서 인산과 몰리브덴 이온을 선택적으로 추출·분리할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2. 세정공정 (Scrubbing)

일반적으로 용매추출 공정에서 유기상에 공추출된 불순물을 제거하기 위하여 세정공정을 거치게 되는데 적절한 세정액을 사용함으로써 불순물을 효과적으로 제거할 수 있다. 본 연구에서는 조인산에서 추출제로 TBP를 이용하여 인산 및 몰리브덴 그리고 미량의 알루미늄을 추출한 유기상을 탈거 공정을 거치기 전에 불순물인 몰리브덴과 알루미늄을 제거하기 위하여 상비(O/A)가 6/1에서 576 g/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하여 6단으로 유기상의 세정 실험을 실시하였다. 이에 대한 결과를 Fig. 3에 도시하였는데 그림에서 인산과 알루미늄의 경우에는 농도에 큰 변화가 없으나 몰리브덴의 경우는 세정 2단부터 농도가 급격히 감소하여 세정 5단 이후에는 농도가 1 ppm 이하로 낮아져 세정후액의 농도 분석 결과 몰리브덴 0.1 ppm, 알루미늄이 0.2 ppm 정도 남아있는 것으로 보아 세정이 완료되었음을 알 수 있었고, 유기상중의 몰리브덴과 알루미늄은 1 ppm 이하로 제거되었다는 것을 알 수 있었다.

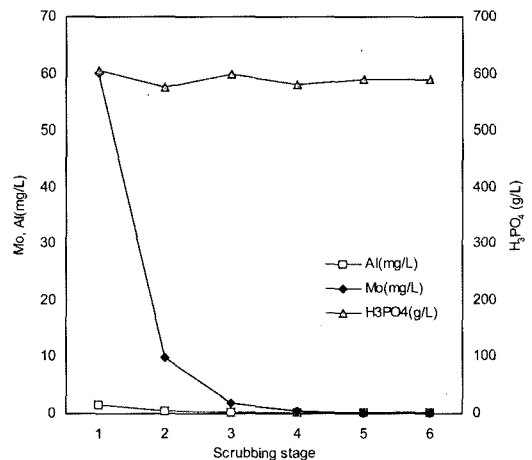


Fig. 3. Concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mo, Al after each scrubbing stage. (O/A=6/1, Scrubbing solution : 576 g/L of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 6stages)

**Table 3.** Concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mo, Al after stripping of loaded organic phase with phase ratio(O/A).

O/A ratio	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g/L)	Mo(mg/L)	Al(mg/L)
20/1	431.4(35%)	0.1	0.2
10/1	331.8(28%)	0.1	0.1
3/1	114.8(10%)	0.1	0.1

**3.3. 탈거공정 (Stripping)**

추출 및 세정공정을 거친 유기상중에 loading된 인산을 회수하기 위해서는 탈거 공정을 거쳐야 한다. 본 실험에서는 세정공정을 거쳐 몰리브덴과 알루미늄이 1 ppm 이하로 제거되고 인산만 loading된 유기상을 고농도의 인산으로 회수하기 위하여 2차 증류수를 이용하여 탈거 실험을 실시하였다. 이 경우에도 상비(O/A)에 따라 회수되는 인산의 농축율에 큰 차이가 있기 때문에 상비(O/A) 변화에 따라 탈거 실험을 실시하였는데 이에 대한 결과를 Table 3에 나타내었다. 여기에서 예측할 수 있듯이 O/A비가 증가할수록 인산의 농축효과는 증가하여 O/A=3/1인 경우 10% 인산으로 회수할 수 있으나 O/A=20/1로 증가할 경우 35%의 인산으로 회수가 가능하다는 것을 확인하였으며 이때 알루미늄 및 몰리브덴의 농도는 각각 0.2 ppm 이하로 나타났다.

**4. 결 론**

초산, 질산 및 인산이 함유된 폐혼산에서 초산과 질산을 1차 분리하고 남은 조인산 으로부터 인산염계 추출제인 TBP를 이용하여 인산을 추출한 후 세정공정과 탈거공정을 거쳐 정제실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 폐혼산으로부터 얻은 조인산을 TBP로 추출할 경우 A/O=1/3에서 추출제의 농도는 40 vol.%가 적합하였다.
- 2) 추출후 유기상을 O/A=6/1, 576 g/L의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>으로 세정 실험을 실시한 결과 알루미늄 및 몰리브덴이

1 ppm이하로 제거됨을 확인 할 수 있었다.

3) 유기상에 loading된 인산을 O/A=20/1에서 2차 증류수로 탈거할 경우 알루미늄 및 몰리브덴이 0.2 ppm 이하이고 인산농도가 35%인 정제인산으로 회수가 가능하였다.

**참고문헌**

1. 안재우, 1998 : 窒酸 Etching 廢液으로부터 溶媒抽出法에 의한 窒酸의 回收에 관한 研究, 한국자원리사이클링학회지, 7(5), pp. 46-51.
2. Shibata, J., Morikawa, M. and Yamamoto, H., 2002: Separation and Recovery of Acid from waste acid mixture in silicon wafer manufacturing industry, 化學工學論文集, 28(3), pp. 339-344.
3. Nishimura, S. and Shibata, J., 1976: Treatment of Waste Water Containing Heavy Metal Ions by Solvent Extraction, Flotation, 23, pp. 64-73.
4. Nishimura, S., 1983: Application of solvent extraction in Iron and Steel making industry, 鐵과 鋼, 69(14), pp. 26-36.
5. 이항숙, 신창훈, 김준영, 안재우, 2005 : 초산, 질산, 인산을 함유한 삼원계 폐혼산으로부터 인산 회수에 관한 연구, 제25회 한국자원리사이클링학회 학술발표대회 5월 19일 pp. 162-167
6. 特開平6-48711 : 磷酸의 精製法
7. M. P. Gonzales, R. Navarro, I. Saucedo, M. Avila, J. Revilla, Ch. Bouchard, 2002 : Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration, Desalination 147, pp. 315-320.
8. 한국공개특허, 10-2004-0105553 : 인산 함유 폐식각액의 재생 방법.

尹 裕 美

- 2004년 경기대학교 화학과 학사
- 현재 대일개발(주) 부설 기술연구소 연구원



慎 飛 焄

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



金 柱 煥

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

## 安 在 禹

- 1986년 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수

## 金 顯 翔

- 1999년 연세대학교 화학공학과 석사
- 현재 대일개발(주) 부설 기술연구소 대리

## 신간 안내

- 제 목 : 오재현의 자동차리사이클링기행
- 지 자 : 吳 在 賢
- 발행처 : MJ 미디어
- 4\*6 배판, 312P
- 정 가 : 20,000원



경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리사이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돕기도 하지만 생생한 우리의 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

- 제1장 「자연과 환경과 리사이클링」,
- 제2장 「자동차의 수명과 리사이클링」,
- 제3장 「자동차의 리사이클링 시스템」,
- 제4장 「자동차 해체의 실제」,
- 제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」,
- 제6장 「자동차 리사이클링의 국제동향」,
- 제7장 「自動車 리사이클링의 꿈」