

## 염화 제2철 농축 수용액으로부터의 액-액 추출에 의한 철과 니켈의 분리

박무룡<sup>†</sup>, 김영욱, 박재호<sup>†</sup>, 박진호<sup>\*</sup>

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부  
712-749 경북 경산시 대동 214-1

<sup>†</sup>(주)LG미크론 생산기술팀  
730-713 경북 구미시 구포동 624

(2007년 11월 12일 접수 2007년 12월 11일 채택)

### Separation of Iron and Nickel from Heavily Concentrated Aqueous Ferric Chloride Solution by Liquid-liquid Extraction

Mooryong Park<sup>†</sup>, Young Wook Kim, Jaeho Park<sup>†</sup>, and Chinho Park<sup>\*</sup>

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,  
214-1 Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Rep. of Korea

<sup>†</sup>LG Micron, Co., Ltd.,  
624 Gupo-dong, Gumi 730-713, Rep. of Korea

(Received for review November 12, 2007; Revision accepted December 11, 2007)

#### 요 약

본 연구에서는 염화 제2철 수용액의 재생 공정에 주로 쓰이고 있는 철환원법을 대체하기 위한 방법으로, 액-액 용매 추출법을 사용하여 수용액 내에 잔존해 있는 중금속인 Fe와 Ni을 분리 회수하는 공정을 개발하였다. Lab 실험을 통해 우선 염화 제2철 수용액으로부터 선택적으로 염화 제2철만을 추출할 수 있는 용매조건을 개발하였고, 그 결과를 사용하여 액-액 추출공정의 상업화 추진을 위한 pilot 공정 및 장치를 개발하였다. 또한 pilot test를 통하여 추출단과 역추출단의 단수를 결정할 수 있었고, 양산 공정에 적용할 수 있는 공정 데이터를 확보하였다.

**주제어** : 용매추출, 염화 제2철 수용액, 새도우 마스크, 식각, 인바 합금

**Abstract**—A liquid-liquid solvent extraction process was developed in this study to recover Fe and Ni from heavily concentrated aqueous ferric chloride solution, in an effort to substitute the conventional iron reduction method. Solvent composition and extraction conditions were first developed from the laboratory experiments, and the pilot system was designed and built for commercialization. Stage numbers for extraction and stripping were determined from pilot plant runs, and other operation data were obtained for mass production.

**Key words** : Solvent Extraction, Aqueous Ferric Chloride Solution, Shadow Mask, Etching, Invar Alloy

#### 1. 서 론

염화 제2철 농축 수용액은 강한 산화력을 가지고 있으며 유독 가스와 냄새의 발생이 적어 브라운관용 shadow mask, PCB (printed circuit board), lead frame 등 정밀 전자 부품의 제조

공정에서 식각용액(etchant)으로 널리 사용되고 있다[1]. 상업적으로 주로 사용되고 있는 shadow mask의 식각(etching) 공정은 노광공정을 통해 감광성 고분자인 PR(photoresist) 사이사이에 선택적으로 노출된 철판 위로 염화 제2철 수용액을 균일하게 분사시켜 철판을 식각하는 spray etching 공정으로서, 이는 균일

\* To whom correspondence should be addressed:  
E-mail: chpark@ynu.ac.kr

한 공경(etch profile)의 형성에 적합한 기술이다[2-3].

Spray etching 공정은 shadow mask의 품질과 원가에 직접적인 영향을 미치는 중요한 제조공정으로서, 공정 조건(etching 온도, etchant의 농도, 비중 및 유리산도, spray 압력, 식각용액 중의 Ni 농도 등)의 미세한 변화에 따라 제품의 품질이 현격히 변화될 수 있다. 한편 shadow mask의 생산량이 증가함에 따라 식각공정에서 배출되는 염화철 폐액의 양도 증가되고 있다. 이는 폐액 처리비용의 증가를 야기하여 제품단가의 상승요인으로 작용할 뿐만 아니라 환경적인 문제도 발생시키고 있다. 따라서 염화철 폐액의 재생에 의한 지속적 재사용이 요구되고 있는 실정이다.

Shadow mask의 생산량을 증대시키면서도 폐액 배출량을 감소시킬 수 있는 방안의 하나로서, 산소, 과산화수소, 오존과 같은 산화제를 사용하여 etchant 내의 염화 제1철의 농도(피로도)를 감소시키고 1철을 2철로 환원시키는 연구를 본 연구진이 수행한 바 있다[4]. 그 결과에 따르면, 산화제와 etchant가 접촉할 경우 etchant의 피로도가 감소함을 알 수 있었고, 이 때 etchant의 피로도 강하는 산화제와  $\text{FeCl}_2$ 의 반응에 의한  $\text{FeCl}_3$ 의 생성 반응, 식각 용액 내의 수분 감소에 의한  $\text{FeCl}_3$  생성반응의 촉진, 그리고 etchant 내의 슬러지 형성 방지를 위해 투입되는 HCl에 의한 피로도 강하 효과 등으로 해석될 수 있었다. 이 결과는 또한 pilot 연구를 통해 양산공정에 적용되어 etchant를 재사용하는데 기여하였고 경제적인 이익을 창출하기도 하였다[5]. 그러나, etchant로의 산화제 투입과 이에 따른 etchant의 재사용은 철-니켈 합금인 Invar강을 식각하는 경우에는 식각액 내에 Ni 농도가 점점 증가하는 또 다른 문제가 야기되었다. 지속적인 etchant의 재사용에 따라 액 내의 제1철은 환원되어 재생되나 Ni은 액 내에 점점 농축되기 때문이다. 따라서 식각용액의 사용주기를 보다 높이기 위해서는 식각용액 중에 존재하는 Ni 이온의 농도를 제어하는 기술의 개발이 요구된다고 하겠다.

수용액 상에 존재하는 Ni 이온을 제거하는 기술에는 철환원법, 고분자 membrane을 사용한 Ni 이온 분리 기술, 전기화학적 Ni 이온 제거 기술, 이온교환수지법, 유기 첨가제를 사용한 침전법, 그리고 액-액 추출에 의한 Ni 이온 분리 기술 등 크게 여섯 가지로 구분할 수 있다. 철 환원법은 Ni의 제거율은 뛰어나지만 공정이 완료된 후 염화 제2철 수용액의 부피가 40% 증액된다는 단점을 가지고 있다. 고분자 membrane 법은 에칭 품질은 좋지만, 에칭 환경의 변화에 민감하고 양산 운전시 많은 어려움을 가지고 있으며, 전기화학적 방법은 양산시 운전비용과 설비투자 비용이 크다는 단점을 가지고 있다. 또한 이온교환법은 Ni 제거율과 운전의 어려움을 갖고 있으며, 유기 첨가제를 이용한 Ni의 제거 기술은 에칭 품질에 악영향을 줄 수 있다는 단점을 지니고 있다. 그러나 액-액 용매추출법은 용매의 지속적 재사용에 의한 운전비용의 감소와 정상적으로 운전될 경우 재생된 etchant의 품질도 크게 바뀌지 않는다는 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 브라운관용 shadow mask의 재료인 Invar강의 식각에 사용되는 염화 제2철 농축 수용액의 재활용을 위하여 액-액 용매추출법을 적용하는 연구를 수행하였다.

수용액 내의 Ni 이온은 염기성 분위기에서  $\text{D}_2\text{EHPA}$ ,  $\text{PC88A}$ ,

Cyanex272 등의 상업 용매로 액-액 추출이 가능하다. 그러나 염화 제2철 수용액의 경우는 강한 염산 환경(유리산도 0.8~1.0%)에서 존재하기 때문에 이러한 용매들로는 수용액 내의 니켈을 선택적으로 추출할 수 없다[6]. 또한 본 연구에서 재생하고자 하는 식각 폐액의 염화 제2철 농도는 220 g/L로서 매우 농축된 수용액이다. 따라서 이러한 산성의 농축된 염화 제2철 수용액으로부터 금속 이온을 추출하기 위해서는 산성 추출제인 TBP가 적합하다고 하겠다. 금속이온의 용매추출에 있어서는 또한 용매의 선택에 있어 다른 여러 가지를 고려하여야 하는데, 이 중 특히 환경오염과 관련하여 추출용제와 물 사이의 상호 용해도도 매우 중요한 요인이 된다. TBP는 물에 대한 용해도가 약 0.4 g/L로서 다른 추출용제들의 용해도 범위인 2~3 g/L 비하여 용해도가 비교적 낮은 장점을 가지고 있고[7], 또한 단순히 물로써 탈거를 쉽게 할 수 있다는 장점도 가지고 있다. TBP는 그러나 추출반응 후에 분리가 어려운 계면 혼합상(third phase)이 생성되는 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 third phase를 방지하기 위해 추출제의 농도를 적절히 조절하거나 n-octanol 등의 third phase 방지제를 소량 첨가할 필요가 있다[8].

TBP에 의한 염산용액으로부터의 철 이온의 용매추출에 관한 연구로서는, Specker 등[9]의 기초연구를 시작으로 Haggag 등[10]의 연구결과가 발표되었고 이들은 추출기구의 규명에 관한 기초연구 결과를 보고한 바 있다. 이 외에 Ichijo 등[11]은 철 이온 추출제로서  $\text{D}_2\text{EHPA}$ (di-2 ethylhexyl phosphoric acid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$ )를 사용하였는데, 이 경우 역추출이 어려워 상업 공정으로 개발하기에는 많은 어려움이 있음을 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 선행연구 결과들을 참조하여, 농축된 염화 제2철을 추출할 수 있는 대표적인 용매인 TBP (tri-n-butyl phosphate,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ )와 희석제로서 kerosene, 그리고 액-액 추출 공정에서 나타나는 계면 혼합층(third phase)의 방지제로서 n-octanol( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OH}$ )을 각각 사용하여 강산 용액 분위기로부터 철을 추출하기 위한 실험을 우선 수행하였다.

Lab 실험에서는 최적의 용매 조성, 최적의 추출제 농도, 그리고 최적의 유기용매/수용액 비(O/A비)를 얻고자 하였고, 각 운전조건에 따른 추출 효율을 측정하였다. 또한 실험결과를 McCabe-Thiele 선도로 분석하여 철 이온의 추출과 역추출에 필요한 이론단수를 구하였다. 또한 이러한 실험을 기초로 하여 pilot plant를 설계, 제작하였고 이어 pilot test를 실시하였다. Pilot plant는 연간 300톤의 etchant를 처리할 수 있는 규모로서, 테스트 운전을 통해 추출과 역추출의 단수를 구하고 용매 조성 및 O/A비 등이 공정에 미치는 영향을 종합적으로 고찰함으로써 양산 운전을 위한 최적조건을 확보할 수 있었다.

## 2. 실험

실험에 사용된 에칭액은 염화 제2철 수용액으로서 질량비로 철 43%, 니켈 2.5%, 염산 1%, 그리고 미량의 금속들이 함유된 수용액이다. 염화 제2철 수용액의 조성은 Table 1에 나타내었다. 또한 용매추출을 위하여 사용한 추출제인 TBP와 희석제인 kerosene 그리고 n-octanol은 모두 일급 시약을 사용하였다.

**Table 1. Concentration of elements in aqueous ferric chloride solution**

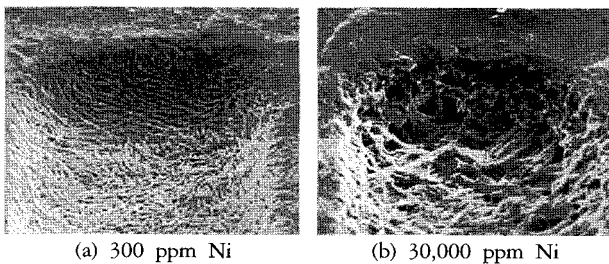
Element	Fe	Ni	Mn	Co	Zn	Cd	Cr	Al	Cu	Pb
Concentration	212,000	15,000	473	56.2	72.8	19.9	13.5	14.2	7.3	6.5

Unit: ppm

실험기기로는 Mettler사의 전자저울(HR-200)과 pH meter (MP 220K), DMS사의 hot plate, Jisico사의 Separatory Funnel Shaker(J-SFS), Perkin Elmer사의ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, Optima 3000)를 사용하였으며, pilot test에 사용된 장비는 자체적으로 설계, 제작하였다.

우선 shadow mask의 식각액으로 사용되는 염화 제2철 수용액에 대하여, Ni 이온의 농도가 증가함에 따라 etch profile에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다. Etchant내 Ni 이온이 20,000 ppm 이상일 때 shadow mask 공경의 undercut 현상이 일어남을 확인 할 수 있었다. Figure 1은 Ni 이온 농도가 각각 300 ppm과 30,000 ppm일 때의 etch profile을 서로 비교한 그림이다. 그림에도 나타났듯이 Ni 이온의 농도가 높을 경우 undercut 현상이 심하고 에칭된 면의 거칠기도 매우 증가함을 알 수 있다. 이는 shadow mask의 품질을 저하시키는 원인이 되므로 사전에 방지되어야 한다.

용매추출 실험은 1 L 크기의 분액 깔때기에 100~200 mL의 농축된 염화 제2철 수용액과 100~500 mL의 용매를 혼합하여 J-SFS로 400 rpm을 유지하며 2분 동안 교반함으로써 실시하였다. 이렇게 교반된 액은 유기상과 수용액상이 충분히 분리될 때까지 정제시켰다. 두 상이 분리된 후 수용액상에서 일정량의 시료를 채취하여 철의 농도를 ICP로 측정하였고 그 측정결과와 초기 수용액상의 철의 농도 사이의 차이로부터 유기상으로의 철 추출량을 구하였다. 우선 단일 용매로 n-octanol과 TBP를 각각 선택하여 액-액 추출 실험을 수행하였으며, 복합용매 추출제로는 TBP, kerosene, 그리고 n-octanol의 혼합용매를 사용하였다. 이로부터 철과 니켈을 함유하는 고농도의 염산 수용액으로부터 철을 선택적으로 추출하기에 적합한 추출용매의 조성과 최적의 수용액상(aqueous phase) 대 유기상(organic phase)의 상비를 구할 수 있었다. 또한 양산 공정의 개발을 위한 이상적인 추출과 역추출 단수를 McCabe-Thiele 선도를 사용하여 구하였다. 한편 Lab 실험 데이터를 기초로 하여 pilot 장비를 자체적으로 설계, 제작하였으며, pilot 장치는 농축 염화 제2철 수용액을 연간 300톤 정도 처리할 수 있는 규모로 제작



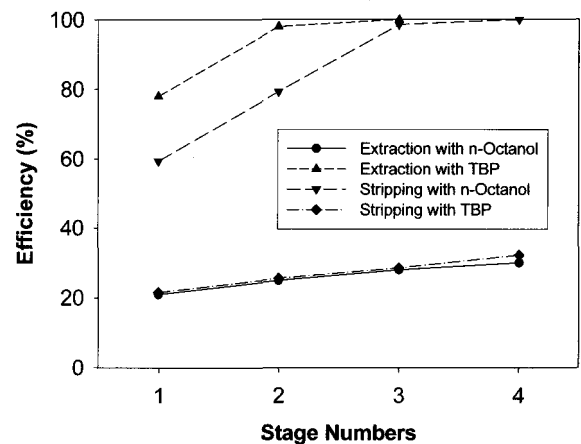
**Figure 1. Etch profiles obtained with different concentrations of Ni ion: (a) 300 ppm Ni, (b) 30,000 ppm Ni.**

하였다. Pilot test 결과로부터 실제 양산에 적용이 가능한 양산 장치의 설계 및 운전을 위한 기초 데이터를 확보할 수 있었으며, pilot test는 Lab 실험(cross current) 방식과는 달리 향류(counter current) 방식을 사용함으로써 실제 양산에 효과적으로 적용될 수 있도록 하였다. Lab 실험과 pilot test의 모든 운전은 상온에서 실시하였다.

### 3. 결과 및 토의

Figure 2는 단일 용매를 사용한 추출실험 결과로서, n-octanol과 TBP의 경우, 추출과 역추출 효율이 용매의 종류에 크게 의존하며, 추출 효율과 역추출 효율이 서로 반비례함을 보여주는 결과이다. 또한 두 종류의 서로 다른 용매의 추출과 역추출은 상반된 경향을 나타내었다. 즉, n-octanol의 추출은 1단과 4단에서 효율이 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 역추출은 3단에서 급격히 증가하여 99%에 도달하였다. 한편 TBP의 경우는, 추출효율이 1단에서 59%로 시작하여 4단에서는 99.5%의 효율을 나타낸 반면, 역추출은 n-octanol의 추출효율 변화와 비슷한 양상을 띄고 있음을 알 수 있었다. 특히 4단에서의 역추출 효율이 32%로서 이는 더 이상의 단수 늘임이 무의미함을 나타내는 결과이다. 즉, 이러한 결과는 TBP 단일 용매를 사용할 경우 추출조업단수는 최소화할 수 있지만 역추출 조업단수는 무한대로 늘어날 수 있는 치명적인 단점을 가지고 있음을 보여주는 결과이다. 따라서 추출과 역추출 효율을 모두 균형 있게 만족시키기 위해서는 새로운 추출용매 조성의 개발이 필요함을 알 수 있다.

적절한 혼합용매를 선정하기 위해 TBP를 추출제로 그리고 kerosene을 희석제로 선정하여 혼합용매를 조제하였고, 이때 TBP 농도를 각각 20%, 40%, 60%, 80%, 100%로 변화시킴에



**Figure 2. Efficiency of extraction and stripping vs. stage numbers using single solvent.**

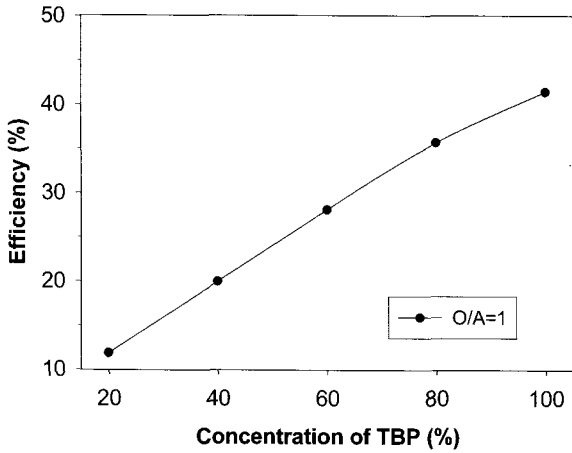


Figure 3. Effect of TBP concentration on the extraction efficiency.

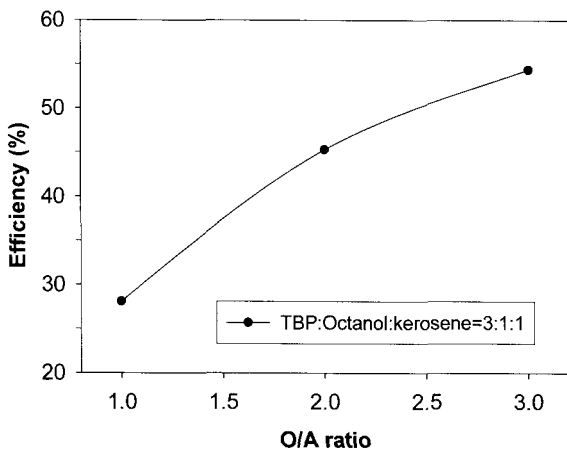


Figure 4. Effect of O/A ratio on the extraction efficiency using ternary solvent.

다른 철 이온의 추출 효율 변화를 측정하였다. Figure 3에 그 결과를 나타내었다. O/A비를 1로 고정한 경우, TBP의 농도가 증가함에 따라 추출효율이 각각 12%, 20%, 28%, 36%, 41%로 증가함을 알 수 있었고, 추출 효율의 측면으로만 고려할 경우 TBP의 농도가 높을수록 좋은 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 역추출 효율 측면을 고려해보면 반대로 TBP의 농도는 가능한 한 낮아져야 한다. 한편 TBP의 농도가 60% 이하 일 경우 third phase가 관찰되기 때문에 third phase 억제제인 n-octanol을 첨가할 필요성도 대두되었다. 이러한 일련의 실험 연구를 통해 철 이온 농도가 220 g/L인 염화 제2철 수용액에 가장 적합한 최적의 혼합용매 비율은 TBP : n-octanol : kerosene = 3 : 1 : 1 임을 알 수 있었다.

다음은 선정된 혼합용매를 사용하여 양산공정에 적용가능한 O/A비를 얻기 위해 O/A 비를 1에서 3까지 변화시켜 가면서 추출/역추출 실험을 수행하였다. Figure 4에 O/A비에 따른 추출 효율의 변화를 나타내었다. 그림에 나타났듯이 O/A비가 증가할수록 추출효율이 28%, 45%, 54%로 각각 증가함을 알 수 있었

다. 이는 일반적으로 예상되는 결과로서, 액-액 추출이 평형에서 진행되는 경우, 금속 이온의 유기상과 수용액상에서의 상대적 용해도 즉, 분배계수는 평형농도와 유기용매의 종류에 의존하며 이들이 같을 경우 평형조성은 일정하므로, 보다 큰 부피의 유기상이 존재하는 경우 유기상으로의 추출량은 증가할 수 밖에 없다. 한편 Figure 5에는 O/A비에 따른 역추출 효율과 재생된 수용액상의 철 이온의 농도를 나타내었다. O/A비가 증가함에 따라 역추출 효율은 96%, 68%, 57%로 감소하나 재생 수용액상의 철 이온의 농도는 60 g/L, 68 g/L, 69 g/L로 증가함을 알 수 있었다. 이는 유기용매 층의 부피에 비해 수용액 층의 부피가 커질수록 역추출 효율은 증가하나 재생되는 염화 제2철 수용액 내의 철 이온의 농도는 낮아져 재생수용액을 양산에 바로 적용하기는 어렵다는 것을 보여주는 결과이다. 왜냐하면 재생 수용액에 철 이온을 첨가하여 농축된 에칭액을 제조하는 추가 공정이 수반되어야 하기 때문이다. 본 연구에서는 O/A비가 2에서 3으로 증가할 때 수용액상의 농도 변화가 작은 것으로 관찰되었기 때문에 최적의 O/A비로서 2.5를 선택하였다. 이 후 최적의 혼합용매 조성과 O/A비를 사용하여 연속추출 실험을 수행하였고 그 결과는 Figure 6에 나타내었다. 이러한 다단실험의 결과, 추출은 7단 그리고 역추출은 5단에서 99% 이상의 효율을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 이렇게 구한 Lab 실험의 단수는 본액갈때기의 cross current 방식을 사용한 결과이므로 실제 양산 운전에서 바로 적용하기에는 여러 가지 문제가 있다. 왜냐하면 실제 공정은 생산성 향상 및 운전의 용이성 때문에 일반적으로 향류(counter current) 방식을 사용하기 때문이다.

파일럿 추출 시스템은 양산에 적용이 용이하도록 향류 방식으로 설계하여 제작하였으며, pilot test에 앞서 추출 등온곡선과 역추출 등온곡선을 구하기 위한 실험을 수행하였다. 철 이온 농도를 7 g/L~ 220 g/L로 변화시켜가면서 추출에 따른 용매상의 철 이온 농도의 변화를 측정하여 추출 등온곡선을 구하였으며 이를 Figure 7에 나타내었다. 추출 및 역추출 등온 곡선은 미리 정량하여 제조한 철 이온을 포함하는 수용액을 최적 혼

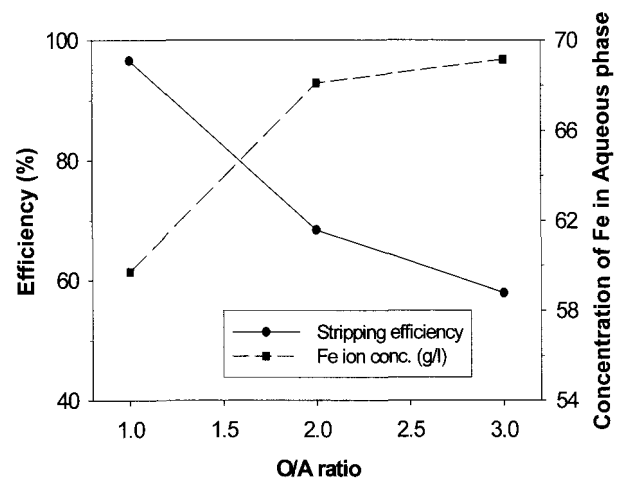
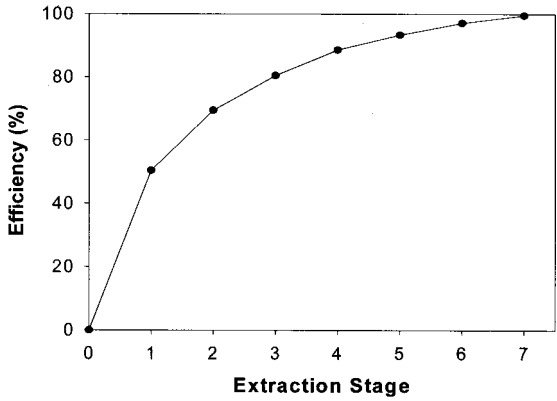
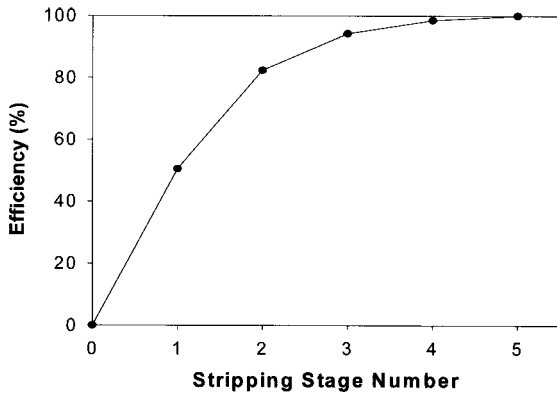


Figure. 5 Effect of O/A ratio on the stripping efficiency and Fe ion concentration in the aqueous phase using ternary solvent.



(a)



(b)

Figure 6. Effect of stage number on the efficiencies of extraction and stripping using ternary solvents.

합용매 조성과 O/A비를 사용하여 상온에서 추출 및 역추출하여 측정된 데이터로부터 구할 수 있었다. 추출 및 역추출 실험

과정은 실험 부분에서 설명한 바와 같다. 한편 추출 등온곡선과 O/A비 직선을 그림으로 나타낸 McCabe-Thiele 선도를 통해 연속 추출에 필요한 이론적인 단수를 구하였다. 초기 철 이온의 농도가 218 g/L이고 조작선의 O/A비가 2.5인 경우, 12단에서 98% 이상의 추출이 가능함을 알 수 있었다. 그러나 철 이온 농도가 90 g/L 이하가 되면 평형선이 조업선 아래로 떨어지게 됨을 알 수 있었는데, 그 이유는 TBP가 일반적으로 고농도의 염산 분위기에서 추출하는 용매이어서, 철 이온 농도가 낮은 수용액상에서는 염산의 농도가 낮아 추출이 진행되지 않기 때문이다. 따라서 철 이온 농도가 90 g/L 이하인 경우에는 염산을 5~10% 추가로 첨가하여야 함을 알 수 있었고 그 결과, 평형선이 조업선 위로 올라가게 되어 추출이 지속적으로 가능함을 알 수 있었다. 이 때 용매의 추출능력을 나타내는 loading capacity는 91 g/L로 나타났다.

용매상의 철 이온 농도를 1 g/L ~ 80 g/L로 변화시키면서 수용액상의 철 이온 농도의 변화를 측정된 실험으로부터 역추출 등온곡선을 구할 수 있었고, 이를 Figure 8에 나타내었다. 그림에 나타났듯이, 용매의 loading capacity는 91 g/L이고 조작선의 O/A비가 2.5인 경우, 11단에서 98% 이상의 철 이온이 역추출 가능함을 알 수 있었다. 이 때 용매상의 철 이온 농도는 71 g/L, 수용액상의 철 이온 농도는 201 g/L이었다. 수용액상의 철 이온 농도를 증가시키기 위해 역추출시 염산을 소량 첨가하였고, 그 결과 수용액상의 철 이온 농도가 208 g/L로 증가함을 알 수 있었다.

양산 공정에 쓰이는 대부분의 연속 추출장치는 가벼운 액체와 무거운 액체로 된 두 상들 간의 향류(counter current) 접촉을 이용한다[12]. 추출단은 기본적으로 두 상을 혼합하는 반응기(mixer)와 혼합된 상을 분리하는 분리기(separator)로 구성되어 있고, 이러한 mixer와 separator가 여러 단으로 연결되어 연속 추출을 가능하게 하는 것이다. 본 연구에서는 추출 10

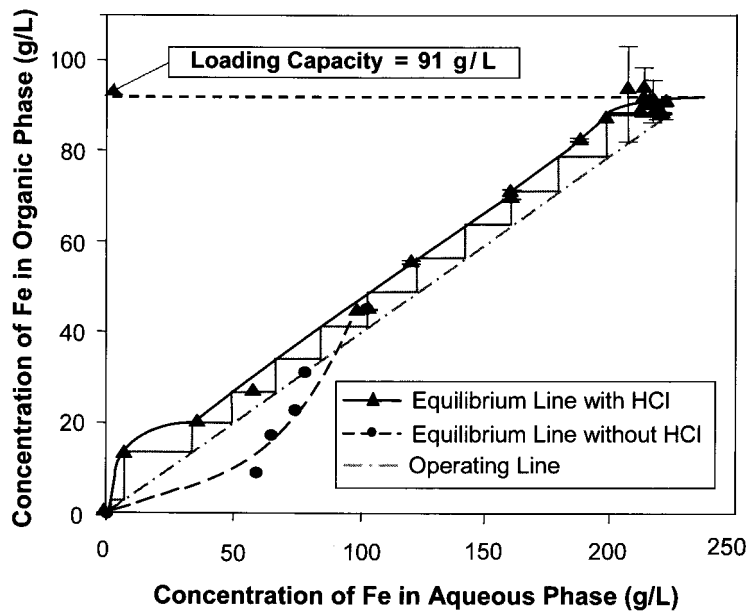


Figure. 7 Extraction isotherm for Fe.

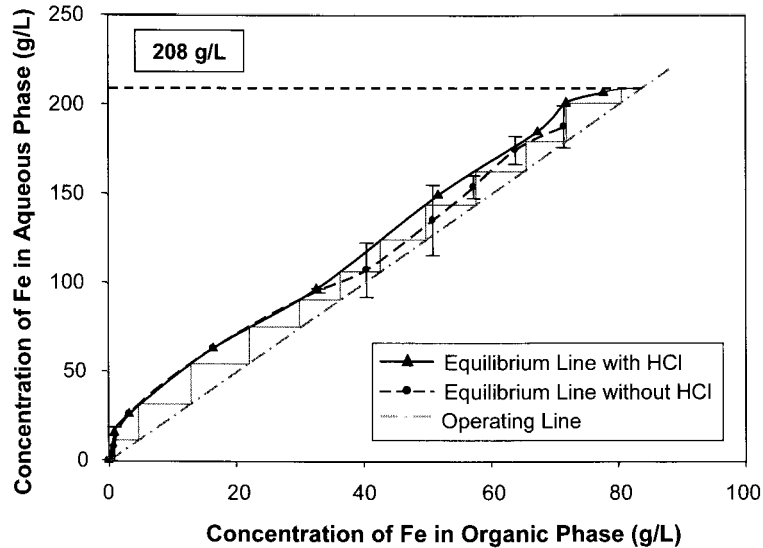


Figure. 8 Stripping isotherm for Fe.

단 그리고 역추출 10단이 가능하도록 pilot 장치를 설계하여 제작하였으며, 장치의 처리용량은 염화철 폐액을 연간 300톤 가량 처리할 수 있는 규모로 설계하였다. 파일럿 실험조건으로 O/A 비 2.5 그리고 mixer 회전속도 700 rpm을 사용하였고 온도는 상온으로 유지하였다. 먼저 파일럿 운전이 정상상태에 이를 때까지 기다린 후 추출 단수에 따른 raffinate의 함량과 비중을 측정하여 그래프로 나타내었다. Raffinate는 추출단의 경우 수용액상이므로 철 이온 농도의 측정이 용이하여 이를 기준으로 파일럿 테스트를 진행하였다. Figure 9에 나타난 바와 같이 추출단에서의 초기 철 함량은 43.5%인데 추출 10단에서는 7.2%로 감소하고 있고, 그래프 모양이 S자형을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그래프상의 추출예상 단수(98% 이상 추출에 필요한)는 14단으로서 추출 등온곡선 실험에서 예상하였던 12단과 비슷한 결과이다. 또한 raffinate의 비중을 측정해 본 결과, 철 함량 그

래프와 경향성이 일치한다는 사실도 알 수 있었다. 철 함량이 높다는 것은 결국 용액의 비중도 높다는 것을 의미하는 것이므로, 차후 양산 공정 적용시 각 단의 비중을 측정하여 그 단의 철 함량을 예측할 수 있는 도구를 제공하는 결과라 하겠다.

역추출단은 단수의 결정도 중요하지만 재생 염화철의 함량이 어느 정도 되는 가도 매우 중요하다. 철 함량에 따라 양산시 공정의 복잡성이 틀려지고 이에 따라 투자비가 결정되기 때문이다. 만약 재생 염화철의 함량이 43.5%가 되지 않는다면 재생 염화철 용액으로부터 수분을 다시 증발시키거나 철 이온을 추가로 투입해야 한다. 증발시스템은 비용면에서 상당히 큰 부분을 차지할 수 있으므로 추출에 의한 액 재생시 기존의 염화철 함량에 근접한 추출-역추출 공정을 개발하는 것이 보다 바람직하다고 하겠다. 철을 추가로 투입하는 방법 또한 기존의 철환원법에서 문제되었던 증액 문제를 유발하기 때문에 좋은 방법이

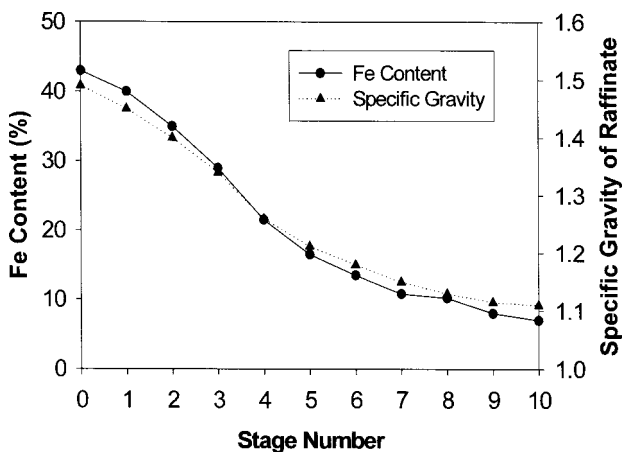


Figure 9. Variation of Fe content along the extraction stages in the pilot test.

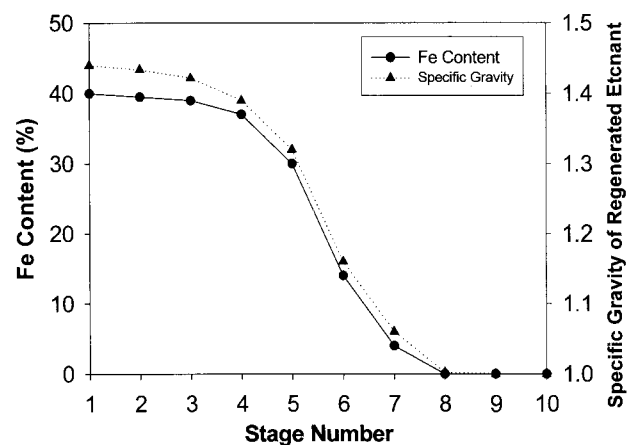


Figure 10. Variation of Fe content along the stripping stages in the pilot test.

아니다. 따라서 이러한 이유로 역추출단의 파일럿 실험은 우선적으로 재생 염화철의 철 함량을 높이는데 중점을 두고 실시하였다. 또한 유리산도의 범위도 현재 공정에서 쓰고 있는 신액 수준에 맞도록 초점을 맞추었다. Figure 10에 그 결과를 나타내었는데, 이 경우 1~5단은 역추출단으로 사용하였고 나머지 6~10단은 용매 재생을 위한 scrubbing 단수로 사용하였다. 실험 결과 최대 재생 염화철 함량으로 39%를 얻을 수 있었고 이는 기존 신액의 농도인 43.5%와 근접한 결과이다. 6단부터 그 래프가 가파른 것은 용매재생을 위한 scrubbing 단수로서 물의 투입량이 용매의 투입량과 동일하게 했기 때문이다. 8단에서부터 용매층의 염화 제2철이 모두 수용액 층으로 빠져 나와 완전한 scrubbing이 이루어짐을 알 수 있었다.

역추출과 scrubbing을 거친 재생용매는 저장탱크를 거쳐서 다시 추출단으로 들어가게 함으로써 연속 추출/역추출 공정을 완성하였으며, 재생 염화철의 유리산도는 1.03으로 측정되어 신액의 라인 조건을 만족하였다. 즉, 이러한 일련의 test로부터 식각액 내의 Fe와 Ni의 분리/회수를 성공적으로 완성할 수 있었고, 재생 염화철 수용액도 신액 조건과 유사한 특성을 갖도록 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 철환원법을 대체하여 염화 제2철 수용액을 재생할 수 있는 방법으로서 액-액 용매추출법을 새로이 개발하였다. 단일 용매인 n-octanol과 TBP를 사용한 실험의 결과, 단일용매로는 염화 제2철 수용액의 재생이 불가능함을 알 수 있었다. 따라서 TBP를 추출제로, kerosene을 희석제로 그리고 n-octanol을 third phase 방지제로 사용한 혼합용매 추출제를 개발하였고, 실험을 통해 최적 조성과 O/A비가 TBP : n-octanol : kerosene = 3 : 1 : 1, 그리고 O/A비 = 2.5임을 알 수 있었다. 이어서 최적 용매 조성과 최적 O/A비에서 cross current 방식으로 추출/역추출 실험을 수행한 결과, 추출은 7단 그리고 역추출은 5단에서 99% 이상의 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 한편 Lab 실험 결과를 바탕으로 수행한 counter current 방식의 파일럿 운전 결과, 추출 10단에서 철 함량이 초기 값인 43.5%로부터 7.2%로 감소함을 알 수 있었고, 역추출을 통해서 최종적으로 철 함량이 39%인 재생 염화 제2철 수용액을 얻을 수 있었다. 또한 최종적으로 양산 공정에 적용할 수 있는 운전 데이터를 확보할 수 있었다. 본 개발연구를 통해 수용액 상에 잔존해 있는 중금속인 Fe와 Ni를 선택적으로 분리/회수하고 염화 제2철 수용액을 재생하는 양산기술을 개발할 수 있었다. 용매 추출법의 사용에 따라 염화 제2철 수용액은 재생 후 약 5% 정도 감액될 것으로 예상되는데, 이는 환경친화적인 공정기술이라 할 수 있다.

#### 감 사

본 연구는 (주)LG미이크론의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 일부 연구자들은 2단계 BK21 영남대학교 디스플레이소재

공정 고급인력 양성 사업단의 지원을 받았다. 이에 감사드린다. 또한 본 연구에 수행에 있어 많은 도움을 준 강동협씨에게 감사의 말을 전한다.

#### 참고문헌

- Lewis, R. J., Sr., *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 8th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- Maynard, R. B., Moscony, J. J., and Saunders, M. H., "Ferric Chloride Etching of Low Carbon Steels," *RCA Review*, **45**, 73 (1984).
- Ueda, R. B., Asakura, S., Tanozaki, Y., and Sugiura, T., "Polarization Behavior of Metal Etching in Ferric Chloride Etchants," *Hyomen Gijutsu*, **43**(2), 121 (1992).
- Park, C., Lee, M. Y., Jung, J. H., Lee, J. H., Lee, T. J., Kim, H. S., Kim, B. C., Park, T. Y., Seo, M. K., Chun, K. T., and Lee, J. G., "Development of the Cleaner Production Technology : Reducing the Consumption of Shadow Mask Etchant," *R&D Report* (2000).
- Yoon, M. K., Koo, K. K., and Lee, M. Y., "Improvement of Reaction Yield in the Shadow Mask Green Recycling Process," *Clean Tech.*, **13**(3), 188 (2007).
- Devi, N. B., Nathsarma, K. C., and Chakravorty, V., "Separation and Recovery of Cobalt(II) and Nickel(II) from Sulphate Solutions Using Sodium Salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, **49**(3), 47 (1998).
- Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc-Graw Hill, New York, 1992, p.308.
- Ahn, J. W., and Park, K. H., "Extraction of Iron(3) from a Synthetic Leaching Solution of Manganese Nodules by TBP," *KIME*, **35**(6), 588 (1998).
- Specker, H., and Cremer, M.Z., "Über Eisen(III)-Verbindungen in Chloridhaltigen Verteilungssystemen," *Anal. Chem.*, **167**, 110 (1959).
- Haggag, A., Sanad, W., Alian, A., and Tadros, N., "Extraction Studies on Iron," *J. Radioanal. Chem.*, **35**(2), 253 (1977).
- Ichijo, M., U.S. "Process for the Selective Removal of Ferric Ion from an Aqueous Solution Containing Ferric and Other Metal Ions," U.S. Patent No. 4,317,804 (1982).
- McCabe, L., Smith, C., and Harriott, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7th ed., McGraw-Hill, 2005.