

## 파일럿 규모에서 철-니켈 합금 에칭폐액 재생

채병만<sup>1</sup>, 김대원<sup>2,\*</sup>, 황성옥<sup>1</sup>, 김득현<sup>1</sup>, 이상우<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(주)케이엠씨

39414 경북 구미시 3공단3로 40

<sup>2</sup>고등기술연구원 신소재공정센터

17180 경기 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

(2017년 2월 27일 접수; 2017년 5월 30일 수정본 접수; 2017년 7월 4일 채택)

## Recovery of Iron-Nickel Alloy Etching Waste Solution in Pilot Scale

Byungman Chae<sup>1</sup>, Dae-Weon Kim<sup>2,\*</sup>, Sung-Ok Hwang<sup>1</sup>, Deukhyeon Kim<sup>1</sup>, and Sangwoo Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup>R&D center, KMC CO., LTD,

Gumi, 39414, Korea

<sup>2</sup>Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE),

Yongin 17180, Korea

(Received for review February 27, 2017; Revision received May 30, 2017; Accepted July 4, 2017)

### 요약

본 연구에서는 염화제이철의 재생공정으로 기존 용매추출법에서 사용하고 있는 용매인 TBP 및 Alamine336 대신에 새로운 용매를 통해 용액 내에 존재하는 Ni과 Fe를 분리 및 회수하는 공정을 개발하였다. Lab 실험을 통하여 실험조건을 최적화하였으며, 이를 바탕으로 상업화를 위한 10 L h<sup>-1</sup>급 파일럿 설비를 구축하였다. 또한 파일럿 실험을 통하여 양산을 위한 공정 데이터를 확보하였으며, 제조된 염화제이철의 부식실험을 통하여 사용할 수 있는 제품 품질에 문제없음을 확인하였다.

**주제어** : 용매추출, 염화제이철 용액, 재생, 에칭, 부식속도

**Abstract** : In this study, we have developed a process for separating and recovering Ni and Fe in solution through a new solvent instead of TBP and Alamine336, which are solvents used in the conventional solvent extraction method. Experimental conditions were optimized through lab test and a 10 L h<sup>-1</sup> pilot plant was constructed for commercialization. In addition, the process data for mass production were obtained through pilot experiment and it was confirmed that there is no problem in product quality that can be used through the corrosion test of ferric chloride.

**Keywords** : Solvent extraction, Ferric chloride solution, Regeneration, Etching, Corrosion rate

### 1. 서론

염화제이철(ferric chloride, FeCl<sub>3</sub>) 농축 수용액은 다른 산 용액에 비해 작업성 및 유해성 측면에서 많은 장점을 가지고 있기 때문에 organic light emitting diode (OLED) shadow mask와 printed circuit board (PCB), lead frame 등의 정밀 전자 부품 제조 시 다양한 금속을 식각하는데 널리 사용되고 있다[1-3].

그러나 식각 공정이 진행됨에 따라 염화제이철의 성분인 Fe<sup>3+</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 환원되면서 식각 효율이 저하되고, 또한 금속식각으로 인한 여러 가지 중금속 이온들이 용출되어 나오기 때문에 더 이상 사용하지 못하고 염화철 에칭용액은 폐액으로 배출된다.

이러한 금속불순물을 포함한 염화철 폐액은 재생을 위하여 황산치환법, 증발증류법, 이온교환수지법, 용매추출법 등 다

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdsimul@iae.re.kr; Tel: +31-330-7458; Fax: +31-330-7116

doi: 10.7464/ksct.2017.23.4.393 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

양한 연구들이 진행되고 있으며, 일부는 실용화 단계를 통하여 산업적으로 재활용되고 있다[4-6]. 그 중에서도 유가자원을 회수하고 염화철 용액을 재생하는 방법으로 용매추출법을 통한 분리/회수 공정은 산업적으로 매우 유용하게 사용되며, 관련 연구들이 다수 보고되고 있다. 1997년 Ahn and Yang [7]은 Alamine336에 의한 염산에칭폐액으로부터 구리에 대한 용매추출 연구를 하였으며, 2005년 Lee and Kim [8]은 Alamine336에 의한 FeCl<sub>3</sub>에칭폐액으로부터 용매추출과 화학침전에 의한 니켈금속 회수에 대한 연구를 수행하였다. 또한, 2008년 Lee and Chae [9]는 Alamine336에 추출된 염화제이철의 무기산용액에 의한 탈거 연구를 수행하였으며, Lee and Kwak [10]은 등온추출곡선에 의한 염산용액에서 TBP와 Alamine336의 철추출 비교연구를 수행하였다.

그러나 염화철을 재생하기 위하여 기존 용매추출제로서 많은 사용된 TBP와 Alamine336의 용매는 실제 산업적으로 사용하기에는 여러 가지 문제점을 가지고 있기 때문에 본 연구에서는 기존 용매를 이용한 용매추출 실험을 비교하기 위하여 새로운 용매를 통해 염화철 재생실험을 실시하였으며, 나아가 산업적으로 활용하기 위하여 파일럿 규모의 용매추출 실험을 실시하였다. 또한 제조된 염화제이철 용액이 에칭용액으로서 사용이 가능한지 부식실험을 실시하였으며 그 결과를 보고하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 사용된 시료는 염화철 에칭 용액을 통하여 니켈계 합금에 대한 에칭공정을 통하여 배출된 에칭폐액을 산화하여 사용하였다. 산화는 Equation (1)과 같이 염소가스를 이용하였으며, 이에 대한 기본적인 분석 결과는 Table 1에 나타났다. 또한 니켈을 회수하기 위한 용매추출 실험은 기존에 여러 논문[7-10]에서 사용하였던 용매추출제인 TBP와 Alamine336을 이용하여 비교실험을 하였으며, 또한 새로운 용매추출제로서 Organophosphorus acid계인 KMC-P ((주)케이엠씨 명명)와 희석제(Kerosene)를 질량비로 희석하여 제조하였다.



추출공정 실험은 250 mL 분액깔때기를 이용하였으며, 또한 용매와 희석제 비, 유기상과 수상의 비에 따른 실험을 통하여

기본적인 조건을 도출하였다. 그리고 새로운 용매인 KMC-P를 이용한 파일럿 실험은 본 연구진의 수행한 최적화 실험을 통하여 도출된 조건을 활용하여 실시하였다.

용매추출에 따른 효율은 염화철용액의 함량측정법(KS M 1118)을 이용하여 Fe<sup>3+</sup> 함량을 분석을 분석하였다. Fe<sup>3+</sup>의 함량의 분석은 염화철 용액을 약 1 g의 시료를 분취하여 50 mL의 증류수로 희석시킨 후, KI (DAEJUNG, 99.5%)를 3 g과 HCl (DAEJUNG, 35%) 3 mL를 첨가하여 2시간 동안 교반하였다. 제조한 시료 용액이 투명해질 때까지 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DUKSAN, 0.1 M)용액을 첨가하고, Equation (2)에 따라 Fe<sup>3+</sup> 함량을 계산하였다.

$$A = \frac{0.1622 \times C \times 100}{S} \quad (2)$$

여기서, A는 Fe<sup>3+</sup>의 함유량(%), C는 0.1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액 소비량(mL), S는 시료량(g)을 나타낸다. 그리고 Fe 이온을 제외한 불순물로 존재하는 Ni, Cr, 및 Cu는 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, Varian, Liberty RL)를 이용하여 분석하였다.

또한, KMC-P 용매와 Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>로 모두 산화된 에칭폐액의 Fe<sup>3+</sup>에 대한 평형등곡선을 측정하여 O/A ratio = 6에서 MaCabe-Thiele 작도를 통해 KMC-P를 이용한 용매추출의 이론단수를 구하고 파일럿 시설을 설계하였다.

그리고 파일럿 실험에 의해 제조된 염화제이철 용액을 이용하여 에칭용액으로서 사용이 가능한지 부식실험을 실시하였다. 실험방법은 (주)케이엠씨에서 제조한 에칭용 염화제이철 약 40% 용액과 본 파일럿 용매추출 설비를 이용하여 제조한 염화제이철을 각 600 mL씩 비커에 넣고, 항온조에서 45 °C로 유지하고 용액을 700 rpm으로 교반 하며, Invar (Ni 약 36%, Fe 약 64% 그리고 Mn 약 0.3%의 조성을 가짐) 시편을 2 cm × 2 cm 로 가공하여 무게 측정 후, 용액 흐름의 직각 방향으로 고정하여 5분 동안 에칭을 한 뒤, Invar 시편을 꺼내 세척하여 건조 후 무게를 측정하는 방법으로 진행하였다. 부식속도는 Equation (3)을 이용하여 염화제이철 용액의 부식속도를 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Corrosion rate} = & \\ & \frac{(\text{Sample weight before corrosion} - \text{Sample weight after corrosion})}{(\text{Surface area}) \times (\text{Corrosion time})} \end{aligned} \quad (3)$$

**Table 1.** Component of the iron chloride waste solution

| Analysis item     | Unit | Waste solution | Oxidation solution | Test method |
|-------------------|------|----------------|--------------------|-------------|
| FeCl <sub>3</sub> | %    | 29             | 38                 | KS M 1118   |
| FeCl <sub>2</sub> | %    | 10             | 0.1                | KS M 1118   |
| Ni                | ppm  | 17,300         | 18,600             | ICP         |
| Cr                | ppm  | 243            | 244                | ICP         |
| Cu                | ppm  | 17             | 15                 | ICP         |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 여러 가지 용매추출제의 비교실험

Figure 1에 기존 연구[7-10]에 많이 이용되고 있는 용매인 TBP와 Alamine336과 새로운 용매추출제로서 Organophosphate acid계인 KMC-P를 사용하여 추출 및 탈거 후 분리 사진을 나타냈다. 3가지 용매를 사용한 염화철의 추출은 육안으로 확

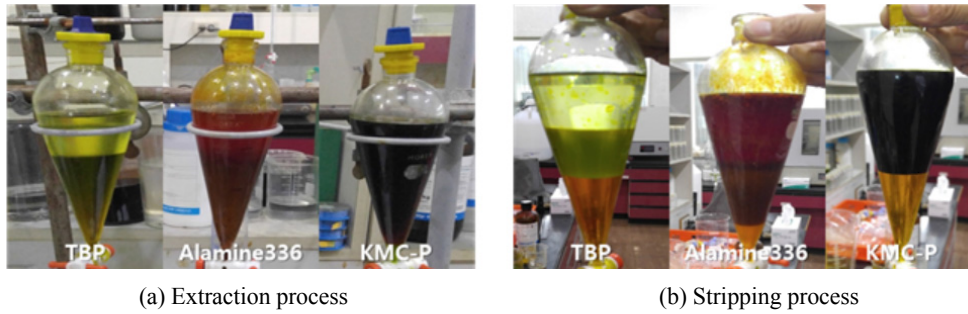


Figure 1. Solvent extraction experiment by TBP, Alamine336 and KMC-P solvents.

인할 수 있었으며, 원료인  $Fe^{3+}$ 가 용매 쪽으로 로딩되어 용매의 색이 짙어지게 되었고,  $Fe^{3+}$ 의 색은 수용액에 포함되었을 때 황색과 적색을 포함한 갈색임을 확인할 수 있었다.

TBP 용매를 사용하여 추출한 결과에서 Figure 1(a)와 같이 제3상의 생성으로 유기상과 수용액상의 가운데  $Fe^{3+}$ 를 머금은 새로운 층이 생성되었다. 이는 Park et al. [11]의 보고에서도 추출반응 후에 분리가 어려운 계면 혼합산(third phase)이 생성과 이를 방지하기 위한 추출제의 농도 및 n-octonal과 같은 제3상 방지제의 첨가가 필요하다고 언급하였다. 이와 같이 TBP 용매를 이용할 경우 제3상의 생성으로 mixer & settler type의 파일럿 공정으로 투입되었을 때 유기상의 이동이 순조롭지 못하여 적용하는데 어려움이 많을 것으로 판단된다.

Alumine336 용매를 사용한 경우, 유기상과 수용액 상의 계면에서부터 수산화철( $Fe(OH)_3$ )이 생성되어 추출을 방해하며, TBP와 같이 층 분리의 문제가 야기되었다. Lee et al. [12]의 연구에서도 Alumine336에 의해 염산이 선택적으로 추출되면서 수상의 pH가 증가하기 때문에 3가의 철 이온의 침전반응이 일어나므로 염산과 Alumine336을 미리 반응시켜야 한다고 보고하였다. 그러나 KMC-P를 사용하여 용매추출을 한 경우, 제3상이 생성되지 않고, 층 분리가 잘되고 있음을 확인할 수 있었다.

이와 같이 TBP와 Alumine336 용매를 사용할 경우, 제3상과 수산화철의 생성을 막기 위하여 첨가제 및 산 처리 방법은 공정이 추가됨에 따른 공정비용의 발생 및 그 공정에 의한 부수적인 문제들이 발생하기 때문에 실제 산업에 대한 적용은 어렵다고 판단된다. 그러나 본 연구에서 선택한 KMC-P 용매의 경우 추가적인 처리 없이 추출 및 탈거가 이루어짐에 따라 산업적으로 매우 유용할 것이라 판단된다.

### 3.2. KMC-P 용매추출제의 최적화 실험

산업적 적용선 측면에서 기존에 연구된 TBP와 Alumine336 용매보다 KMC-P 용매의 유용성을 확인되어 KMC-P 용매에 의한 용매추출 실험을 실시하였으며, Figure 2와 3에 추출효율과 6단에 걸친 추출실험에 대한 사진을 나타냈다.

Figure 2와 Figure 3은 KMC-P : kerosene = 0.35 : 0.65로 희석한 용매 180 mL를 투입한 뒤, 산화된 철-니켈합금에칭구액을 각 30 mL씩 투입하여 O/A ratio = 6으로 하여 5분 정도 진탕한 후 10분 정지하여 염화철용액 함량 측정법(KS M 1118)을 이용하여 염화철 함량을 분석한 결과를 나타내었다. 1단에서 약 44%의 추출효율을 보이며 2단에서 약 27%, 6단에서

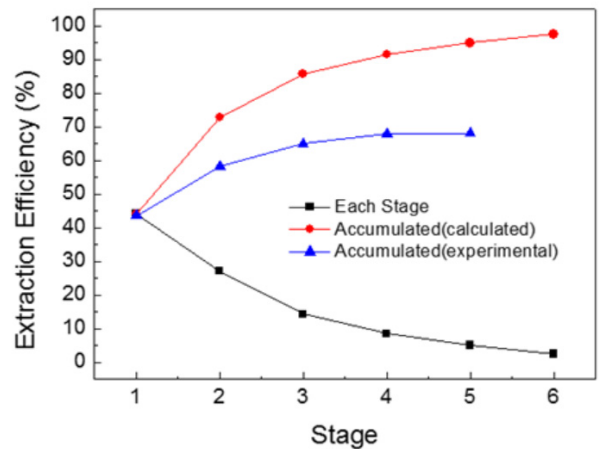


Figure 2. The results for extraction efficiency using KMC-P solvent.

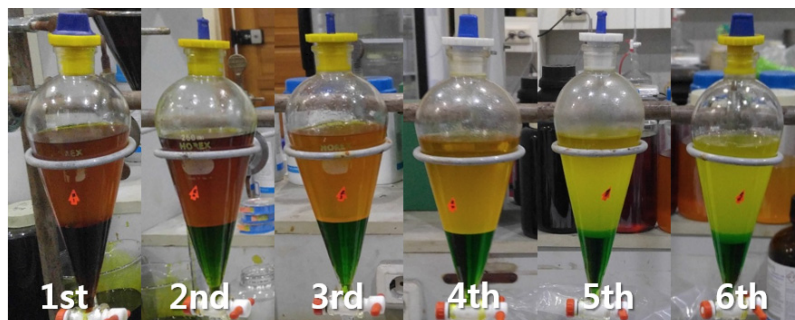
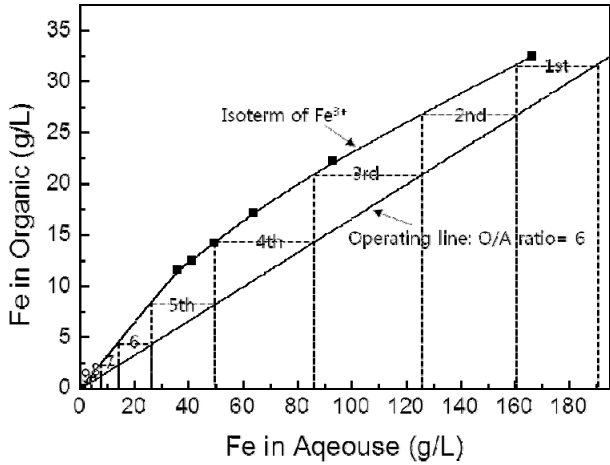


Figure 3. The photographs of six-stage extraction using KMC-P solvent.



**Figure 4.** The extraction isotherm about  $Fe^{3+}$  ion between KMC-P and oxidized waste  $FeCl_3$  etchant solution and theoretical steps calculated by McCabe-Thiele method.

약 2.5%로, 각 단계에서의 추출률은 단수가 증가할수록 감소하였고 이를 연속적인 공정으로 누적 추출률을 계산하게 되면 1단에서 약 44%, 2단에서 약 72%, 3단에서 약 85%, 6단에서 약 98%까지 추출됨을 알 수 있었다.

Figure 4는 KBC-P 용매와 산화된 에칭폐액의  $Fe^{3+}$ 에 대한 McCabe-Thiele 작도 결과를 나타냈다. 에칭 폐액 중  $Fe^{3+}$ 의 농도에 따라 KMC-P를 이용하여 1단 추출하여  $Fe^{3+}$ 의 실험적 평형등온곡선을 작도하고, 이때의 O/A 비를 직선으로 작도하여 McCabe-Thiele을 이용하여 이론단수를 측정하였다. 이를 통해  $190\text{ g L}^{-1}$ 의 Fe 함량을 가진 산화된 에칭폐액으로부터 O/A 비 6으로 9단의 추출을 수행하면 이론적으로  $Fe^{3+}$  함량이  $2\text{ g L}^{-1}$ 만 남아있게 되며, 1 L 중의 188 g의  $Fe^{3+}$ 의 추출효율 약 99%로 KMC-P에 추출되었다.

본 실험은 실험실 규모 실험으로서, 분액깔때기를 사용하여 수행되었으며, Mixer-Settler로 실험할 시, 분액깔때기 실

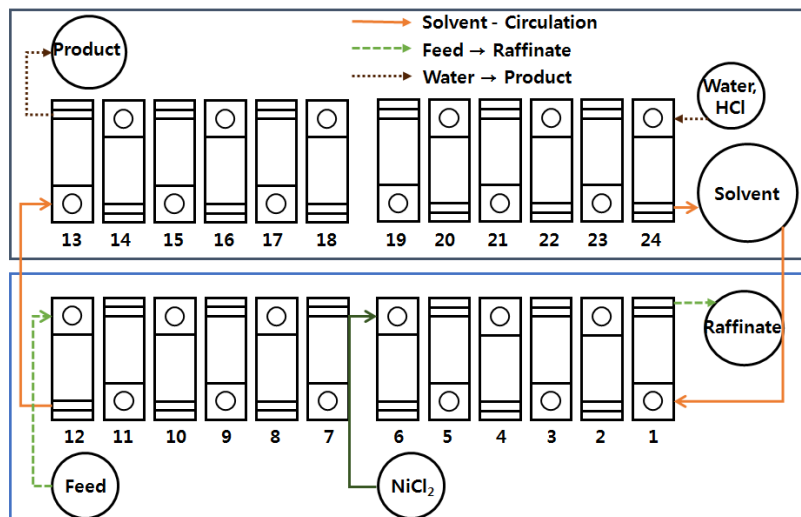
험에 비해 최소 80%의 효율을 가지므로 추출 및 탈거 각 12단의 파일럿으로 설계하여 구축하였다[13].

### 3.3. 10 L/HDR급 용매추출 파일럿 시스템 실험 결과

KMC-P를 활용한 용매추출 파일럿 시스템의 구성은 추출 12단, 탈거 12단으로 이루어진 Mixer-Settler type이며, 기본적으로 원료와 용매를 교반하는 교반조와 이를 층 분리하는 침전조로 이루어져 있다. 각 단계에서 두 상을 교반하여 추출이 이루어진 후에 각각의 유체 방향으로 층 분리가 되어지고 다음 단계로 넘어가는 구조로 되어 있다. 좀 더 자세히 설명하면, 용매의 경우 1단으로 투입되어 12단까지 추출이 이루어지며, 원료는 12단에서 투입되어  $Fe^{3+}$ 를 추출하게 되면 1단에서  $NiCl_2$  형태로 배출되게 된다. 그리고 희석된 염산용액이 24단에서 투입되어 용매에 로딩된  $Fe^{3+}$ 를 탈거하여 13단에서 염화제이철 제품으로 배출되는 형태이다. 전체적으로 용매의 경우 전 단계 걸쳐 순환하도록 되어 있으며, 원료는 추출단, 희석 염산 액은 탈거단을 통과하여 테프론 탱크에 저장되도록 구축되어 있다.

특히, 추출단의 6단 이후부터 seed Ni chloride 용액을 투입함으로써 수용액상의 비중을 높여, 추출이 원활히 이루어지도록 설계하였다. 제조되는 제품의 양은 펌프의 유량에 의해 정해지며, 본 용매의 펌프 속도는  $1,040 \sim 1,250\text{ mL min}^{-1}$ 이며, 본 설비에서는  $62\text{ L h}^{-1}$ 로 하여 유기성/수상의 비는 조절하여 최대  $18\text{ L h}^{-1}$ 까지 생산할 수 있도록 하였다. 그리고 교반기는 220 V, 180 W, 1.4 A 최고 1700 rpm의 모터를 사용하여 기어비 5:1 감속기를 설치하여 최고 340 rpm의 교반속도를 낼 수 있게 설계하였으며, Figure 5와 Figure 6에 용매추출 설비의 전체 공정 흐름도와 각 단계에서의 유체 흐름 상세도를 나타냈다.

연속적인 공정으로 진행되는 Mixer-Settler type의 용매추출 파일럿 시설의 경우, 실험실 규모의 실험과는 달리 변수의 조정으로부터 결과가 나타나는 데 소요되는 시간이 비교적 길고 온도 등의 주변 환경의 영향에 민감한 편이므로 오랜 기간 동안 pilot시설을 가동하며 변수의 조정에 따른 결과를 분석



**Figure 5.** Flow diagram of solvent extraction equipment.



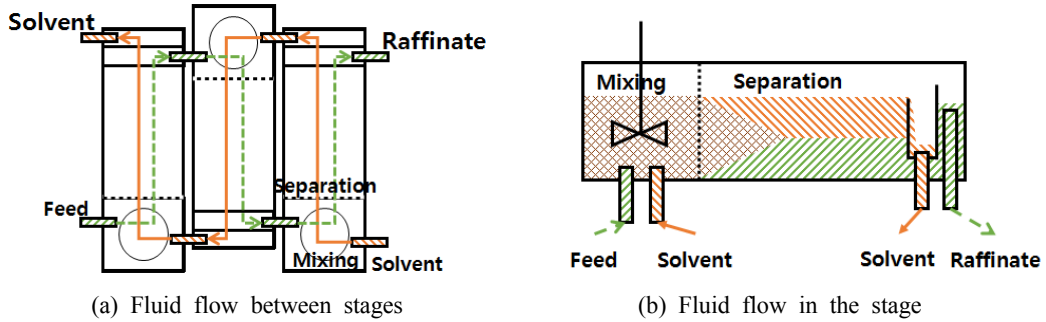


Figure 6. The detailed flow diagram of Mixer-Settler type solvent extraction equipment.

해야 되는 것이 중요하기 때문에 본 실험의 경우 파일럿 시설 가동 1일차부터 35일차까지의 실험을 실시하였다.

용매의 경우, 테프론 용기에서부터 1단으로 투입되어 24단에서 배출되며, 1단에서부터 12단까지의 추출단에서 Fe<sup>3+</sup>를 추출하여, 13단부터 24단까지의 탈거 단에서 Fe<sup>3+</sup>를 배출하며 재생되어 다시 테프론 용기로 배출되게 된다.

원료의 경우, 12단에서 투입되어 1단으로 이동하는 동안 Fe<sup>3+</sup>가 용매에 빼앗겨 1단에서 Fe<sup>3+</sup>가 함유되지 않은 추잔액(Raffinate)으로 배출된다. 특히, 원료에서 추잔액으로 이동하는 동안 수용액 상의 비중이 낮아져 상분리가 잘 이루어지지 않는 현상이 발생하는데, 6단에서 약 14%의 염화니켈 용액을 seed로 투입하여 수용액상의 비중을 높여 상분리가 원활하도록 하여 수용액 내의 니켈 함량을 증가시킴으로 용액의 금속

이온 용해도를 감소시켜 잔여 Fe<sup>3+</sup>의 추출효율이 증가 하는 효과를 얻을 수 있었다. 본 용매추출 파일럿 설비를 10일 가동하여 약 32%의 염화제이철 용액을 제조 할 수 있었으며, 불순물로서는 Ni이 약 58 ppm, 그리고 Cr은 약 2 ppm 그리고 Cu는 검출되지 않았다. 그리고 수상에 존재하는 Ni액은 약 11%였으며, 그 분석 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2. The results of analysis for Ni solution separated by solvent extraction

| Item    | Ni   | Fe   | Al  | Ca  | Co   | Cr  | Cu  | Mg  | Mn   | Na  | Zn  |
|---------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| Unit    | %    | ppm  | ppm | ppm | ppm  | ppm | ppm | ppm | ppm  | ppm | ppm |
| Content | 10.9 | 3399 | 38  | 387 | N.D. | 326 | 44  | 10  | 1270 | 238 | 174 |

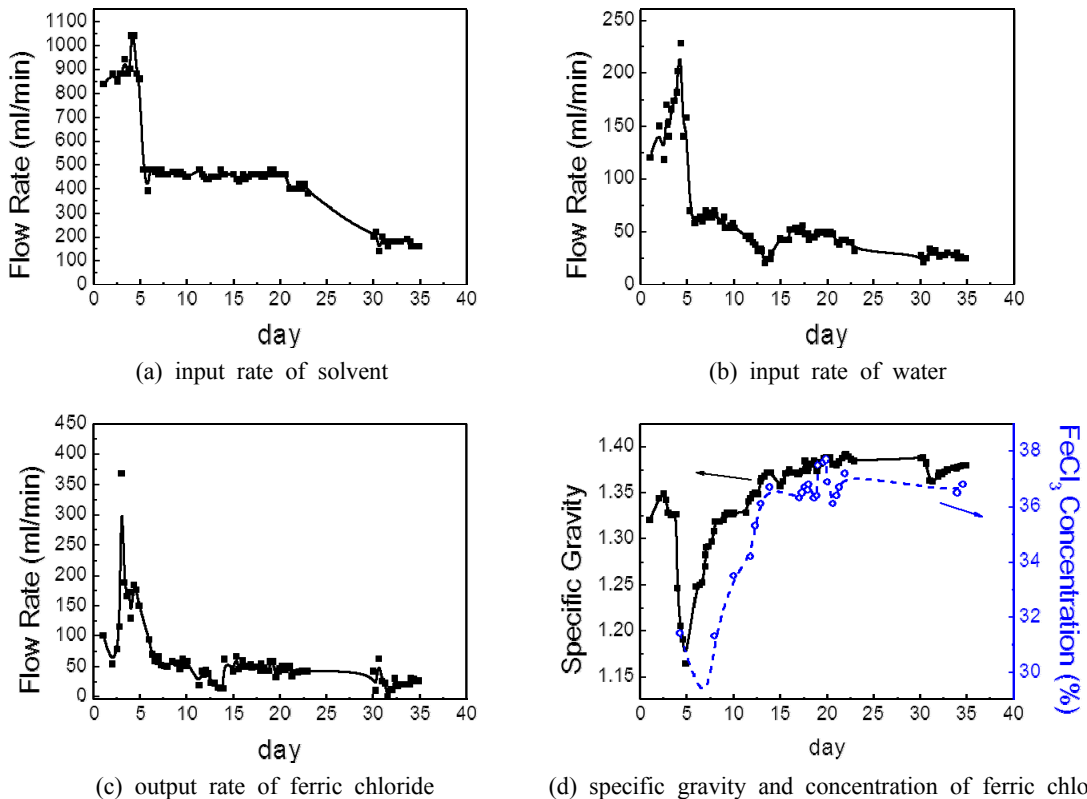


Figure 7. The results of solvent extraction experiment for pilot facility.

Figure 7은 35일간 용매추출 파일럿 설비를 가동하여 조절된 용매 및 용수 투입속도와 이에 따른 염화철 배출량, 염화제이철 함량변화 및 비중을 측정한 결과를 나타내었다. 일반적으로 용매추출공정에 투입되는 용매와 용수의 비율을 유지하되 전체적인 유량을 증가시키면 시간당 제조량이 늘어나게 되지만, 유량의 증가로 인해 층 분리가 미처 이루어지지 않은 수 용액상이 유기성에 함유되어 다음 단으로 넘어가는 현상이 발생하게 된다. 이를 “Entertainment”라고 하며, Entertainment의 유입으로 인해 불순물 함량이 증가하거나, 탈거단의 제품인 염화철 용액이 희석되어 함량이 감소하게 되는 문제가 발생한다. Figure 4의 결과를 보면 용매 및 용수의 투입량이 증가할수록 제조되는 염화제이철 용액 제품의 비중과 함량이 감소하는 것을 볼 수 확인할 수 있다. 이는 앞서 서술한 entertainment의 유입으로 인한 결과이며, 용매 및 용수의 투입량을 감소시켜 entertainment의 유입을 방지하여 유지하면서 운용하였을 경우에는 염화제이철의 함량이 증가함을 확인할 수 있었다. 유량을 감소시켜 염화제이철 용액 제품의 함량을 약 37%까지 증가시킬 수 있었으나, 약 15일차부터 염화제이철 함량의 증가가 포화에 이르는 것을 알 수 있었다. 약 37% 이상으로 염화제이철을 농축시키기 위해서는 여러 가지 방법이 있는데 첫 번째로는 진공(열)농축으로 수분을 증발시켜 함량을 증가시키는 방법과 두 번째로는 용매추출 공정 중 탈거하여 나온 제품을 계속 순환하여 농축하는 방법이 있다. 이 외에도 염화철에 순수 철을 용해시켜 염화제이철을 제조하고, 다시 산화시

켜 염화제이철을 제조하는 방법이 있으나, 공정이 복잡하고 산화와 환원을 반복하여 공정효율이 낮을 것으로 예상되며, 진공(열)농축법의 경우에는 에너지 비용이 발생하기 때문에 현재의 조건에서는 비효율적으로 용매추출 순환 농축 법을 사용하여 염화제이철 용액의 함량 증가 연구를 실시하였다.

용매추출 순환 농축 공정 실험은 용매추출 공정에서 제조된 37% 염화제이철 용액을 이용하였으며, 기존 설비의 13번 단을 농축 단으로 변경하였으며, 탈거 단(13번 - 24번)까지 중물의 흐름을 24번 단부터 14번 단까지 하여 30%이상의 염화제이철을 제조하고, 이 제품을 13번 단으로 옮겨 계속해서 순환시켜 순환 농축하였다. 순환하는 염화제이철 용액의 유량을 조절함으로 농축되는 염화제이철 농축제품의 염화제이철 함량을 조절 할 수 있었으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 초기 약 37%의 염화제이철 용액을 이용하여 파일럿 시설 가동 15일부터 약 25일간 순환하였으며, 유량을 최고 약 80 mL min<sup>-1</sup>의 속도로 순환하였을 경우, entertainment에 의해 비중과 함량이 감소하였지만, 유량조절을 감소시킴으로 해서 약 40%의 염화제이철을 제조할 수 있었다.

3.4. 재활용 공정으로 제조 염화제이철 에칭용액의 부식 실험

금속의 에칭가공에 사용되는 에칭 용액의 경우, 주로 인산, 질산, 초산 등의 산을 베이스로 이용하며, 이러한 산 베이스의 에 천트는 부식속도가 빠른 장점이 있다. 그러나 보다 정밀한 가공을 위해서는 부식속도가 빠른 것에 그치지 않고 적

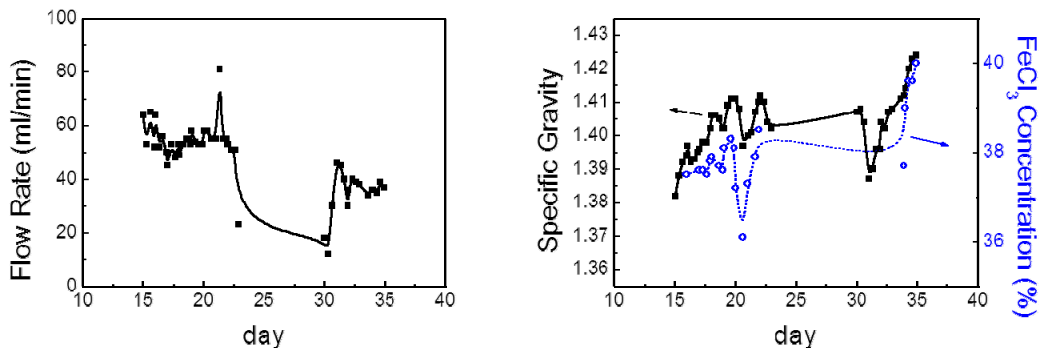


Figure 8. The results of concentration of ferric chloride using solvent extraction experiment for pilot facility.

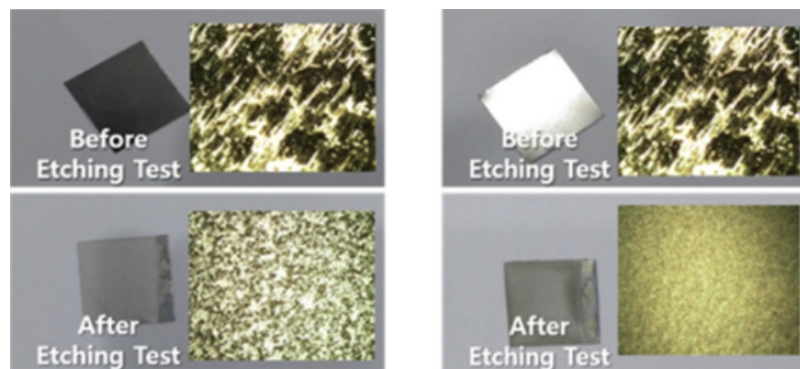


Figure 9. The results of corrosion test of invar plate using ferric chloride solutions.

**Table 3.** The results of corrosion rate of ferric chloride

|                                       | Invar specimen weight before etching (g) | Invar specimen weight after etching (g) | Corrosion rate (mg cm <sup>-2</sup> ·min) |
|---------------------------------------|--|---|---|
| Ferric chloride solution              | 0.4439                                   | 0.2871                                  | 3.98                                      |
|                                       | 0.4205                                   | 0.2665                                  | 3.85                                      |
|                                       | 0.4438                                   | 0.2866                                  | 3.93                                      |
|                                       | Average                                  |   | 3.92                                      |
| Ferric chloride regeneration solution | 0.4377                                   | 0.2689                                  | 4.22                                      |
|                                       | 0.4293                                   | 0.2645                                  | 4.12                                      |
|                                       | 0.4437                                   | 0.2781                                  | 4.14                                      |
|                                       | Average                                  |   | 4.16                                      |

절한 부식속도를 가져 에칭정도의 조절이 가능하여야 한다. 염화제이철의 경우, 염화제이철 함량으로 부식속도의 조절이 가능한 장점이 있으며, 본 연구를 통해 재활용한 염화제이철 용액과 기존 (주)케이엠씨에서 제조한 에칭용 염화철을 비교하여 용매추출 파일럿을 통해 재활용한 염화제이철 용액이 에칭용액로서 사용이 가능한지 확인하였다.

Figure 9은 기존 공정으로 제조한 염화제이철 용액을 이용해 에칭한 Invar plate의 부식 test 전/후 표면 사진과 용매추출 파일럿 설비를 통해 제조한 염화제이철 재생 용액을 이용해 에칭한 Invar plate의 부식 test 전/후 표면 사진을 나타내었다. Invar plate의 경우, 압연 및 polishing 공정 후, 표면에 길게 스크래치가 있었으며, 두 가지 염화제이철 용액으로 부식 테스트 후 스크래치 부분이 사라짐을 확인할 수 있었다. (주)케이엠씨의 기존 공정으로 제조한 염화제이철 용액으로 부식 테스트를 수행한 Invar plate가 용매추출 파일럿 장치 및 공정 개발을 통해 제조한 염화제이철 재생 용액으로 부식 테스트를 수행한 Invar plate보다 부식 효율이 떨어져 되어 표면이 조금 더 거칠게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3에 기존 공정으로 제조한 염화제이철 용액과 용매추출 파일럿 설비를 통해 제조한 염화제이철 재생용액을 이용하여 부식속도 측정한 결과를 나타내었다. 기존 공정으로 제조한 염화제이철 용액의 부식속도가 평균 3.92 mg cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>이었으며, 용매추출 파일럿 설비를 통해 제조한 염화제이철 재생 용액의 부식속도 4.16 mg cm<sup>-2</sup>·min<sup>-1</sup>로 분석되었다. 재생 염화제이철 용액이 기존 염화제이철 용액보다 부식속도가 약 6% 정도 향상됨을 확인할 수 있었으며, 이는 재생 염화제이철이 용매추출 공정을 거치면서 불순물이 많이 제거되어 에칭효율에 영향을 미친 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 염화제이철 폐액을 재생하기 위하여 기존에 용매추출로 많이 연구되고 있는 TBP 및 Alamine336의 경우 제3상과 수산화철의 생성으로 안정적인 파일럿 설비 운영이 불가능하지만 새로운 용매인 KMC-P의 경우 제3상이 생성되

지 않고, 층 분리가 잘되고 있음을 확인할 수 있었다. KMC-P를 이용한 용매추출 실험을 통한 최적화 실험으로 용매와 희석제의 비가 약 0.54, 그리고 유기상과 수상의 비가 약 6의 조건임을 알 수 있었다[14]. 또한 최적 용매조성 및 유기상/수상 조건에서 McCabe-Thiele 작도를 통하여 99% 추출을 위한 이론 추출 단수가 9단임을 확인하여 추출, 역추출 각 12단, 총 24단의 10 L h<sup>-1</sup>급 Mixer-Settler type 파일럿 설비를 구축하여 약 40% 염화제이철의 함량을 가진 용액을 재생할 수 있었다. 또한 본 연구개발을 통하여 제조한 염화제이철의 용액을 이용하여 부식실험을 한 결과 기존 염화제이철 신액보다 우수한 품질의 제품을 얻을 수 있었다.

#### 감사

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20165020301150).

#### References

- Lee, K. J., "Separation of FeCl<sub>3</sub> from Spent Etching Solutions Containing Nickel by Solvent Extraction," M.S. Dissertation, University of Mokpo, Mokpo (2003).
- Lee, H. M., Park, M., Park, G. H., and Park, C., "Wet Etching of Stainless Steel Foil by Aqueous Ferric Chloride Solution," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(2), 211-216 (2012).
- Allen, D. M., and Almond, H. J. A., "Characterisation of Aqueous Ferric Chloride Etchants Used in Industrial Photochemical Machining," *J. Mater. Proc. Technol.*, **149**, 238-245 (2004).
- Allen, D. M., and Ler, L. T., "Increasing Utilisation Efficiency of Ferric Chloride Etchant in Industrial Photochemical Machining," *J. Environ. Monit.*, **1**, 103-108 (1999).
- Lee, H. Y., Ahn, E. S., Park, C. H., and Tak, Y. S., "Regeneration of Waste Ferric Chloride Etchant Using HCl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 67-71 (2013).
- Yoo, K. G., Jha, M. K., Kim, M. S., Yoo, J. M., Jeong, J. K., and Lee, J. C., "Separation of Ni and Fe from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Leaching Solution of Scrapped Fe-Ni Alloy," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **17**(1), 80-87 (2008).
- Ahn, J. W., and Yang, J. W., "Solvent Extraction for the Recovery of Copper from Hydrochloric Etching Solutions by Alamine336," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **6**(3), 9-14 (1997).
- Lee, M. S., and Kim M. S., "Recovery of Nickel Metal from the Spent FeCl<sub>3</sub> Etching Solution by Solvent Extraction and Chemical Reduction," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **14**(3), 48-54 (2005).
- Lee, M. S., and Chae, J. G., "Stripping of Ferric Chloride by Mineral Acid Solution from the Loaded Alamine336 Phase," *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **17**(5), 37-43 (2008).
- Lee, M. S., and Kwak, Y. K., "Comparison of Solvent Ex-

traction of Iron(III) from Chloride Solution between Alamine336 and TBP by Using Extraction Isotherm,” *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **17**(3), 29-34 (2008).

11. Park, M. Y., Kim, Y. W., Park, J. H., and Park, C. H., “Separation of Iron and Nickel from Heavily Concentrated Aqueous Ferric Chloride Solution by Liquid-liquid Extraction,” *Clean Technol.*, **13**(4), 274-280 (2007).
12. Lee, M. S., and Lee, K. J., “Solvent Extraction Equilibria of FeCl<sub>3</sub> with Alamine336 Salt,” *J. Korean Inst. Met. & Mater.*, **42**(2), 205-211 (2004).
13. Perry, R. H., and Don, W. G., “Perry's Chemical Engineers Handbook,” McGraw-Hill Professional, 15-29 (1999).
14. Park, I. J., Kim, D. W., Kim, G. H., Chae, H. J., Lee, S. W., and Jung, H. C., “The Optimization of Solvent Extraction Process of Iron Chloride Etching Waste Solution,” *Clean Technol.*, **23**(3), 279-285 (2017).