

# 초산, 질산, 인산을 함유한 삼원계 폐혼산으로부터 인산 회수에 관한 연구

이향숙, 신창훈, 김준영, 안재우\*  
대일개발 부설기술연구소, 대진대학교\*

## 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, Jae-Woo Ahn\*  
Daeil Development R&D center, 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.

### 1. 서론

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 차이가 있기는 하지만 평균적으로 인산 50~70wt%, 초산 2~10wt%, 질산 1~10wt% 그리고 기타 성분으로 구성되어 있다. 또한 폐액중에는 알루미늄, 몰리브덴 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 문제

가 있으며 설비비가 많이 투자되고 조작이 복잡하다는 단점이 있다. 이온교환법은 음이온 교환수지<sup>1)</sup> 혹은 칼슘형 제올라이트<sup>2)</sup> 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 저렴하다는 등의 장점이 있어, 강(steel)의 산세(pickling)공정에서 발생하는 폐산의 처리기술에 응용되고 있는데 대표적으로 일본의 日新제강(주)의 日新공정<sup>3)</sup>, 그리고 스웨덴의 AX공정<sup>4)</sup> 등이 있다. 아세트산, 질산 및 인산의 단일성분계 혹은 질산-인산의 2성분계의 용매추출에 관한 연구<sup>5)</sup>는 일부 보고되고 있으나 극히 기초적인 연구에 그친 상태이다.

본 연구에서는 반도체 액정 공정에서 배출되는 폐혼산에서 용매추출 기술을 이용하여 정제산으로 재활용하고자 인산, 초산 및 질산의 3성분계 혼산에서 인산염계 추출제를 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 초산127g/L(6%), 질산124g/L(6%), 인산1020g/L(60%)였다. 이런 조성의 폐혼산에서 질산, 초산을 선택적으로 분리 추출하기 위해 인산염계 추출제를 희석제에 희석하여 유기상으로 사용하였다. 이러한 유기상과 폐혼산을 실험변수에 따라 수상과 유기상을 혼합, 교반한 다음 상분리가 되도록 정치시켜 분리한 후 수상중의 인산, 질산, 초산 농도를 Ion Chromatograph(Metrohm사)를 사용하여 측정하여 추출 거동을 조사하였다. 주요 실험 변수로는 추출제 농도, 교반시간, 교반속도에 따른 영향을 고찰하였고 또한 이로서 추출과 탈거 하는데 있어 최적 조건을 찾아 이론적인 조업 단수를 조사하였다. Fig. 1은 본 실험의 개략도를 나타내었다.

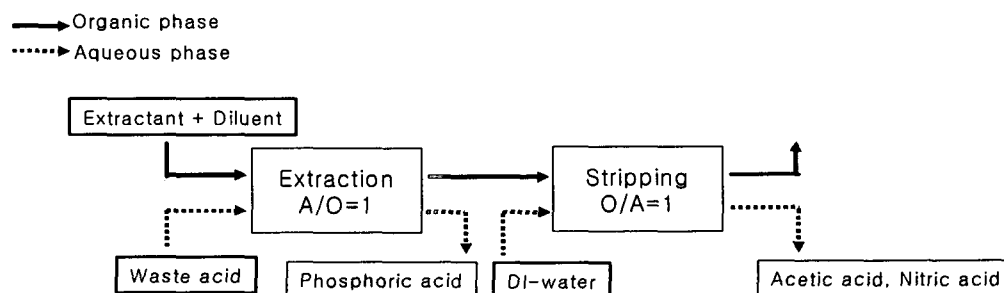


Fig 1. Flowsheet of Solvent Extraction Method.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 추출제 농도 변화에 따른 영향

유기상중의 인산염계 추출제 농도 변화에 따른 초산, 질산과 인산의 농도 변화를 고찰하

고자 상비(A/O)가 1.0에서 실험한 결과를 Fig 2.에 나타내었다. 또한 추출반응 후의 유기상과 수상의 상분리 시간을 측정한 결과를 Fig 3. 에 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 유기상으로 추출되지 않음을 알 수 있다. 따라서 초산과 질산을 추출한 후 인산을 추출잔액으로 남김으로써 인산의 회수가 가능하다는 것을 확인하였다.

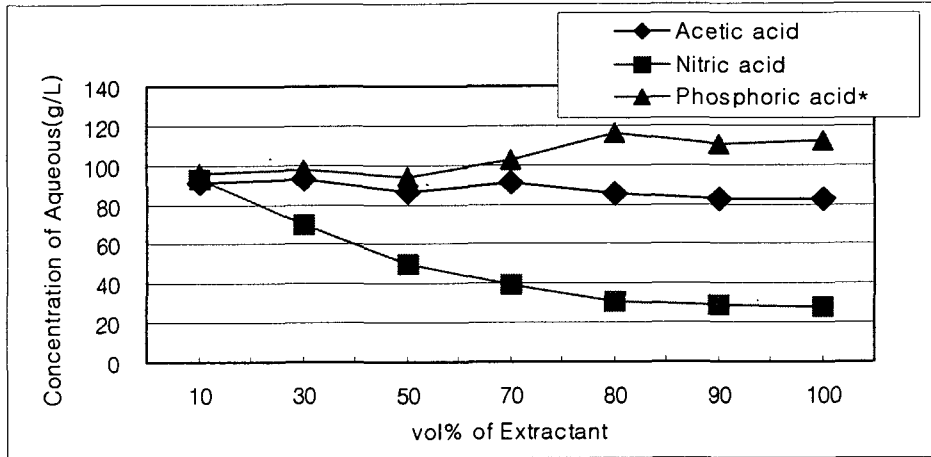


Fig 2. Change in concentration of acids in aqueous phase at various extractant concentrations.(Phosphoric acid : Phosphoric acid\* × 10)

한편, 추출제 농도가 증가할수록 인산과 초산 및 질산의 분리성은 증가하나 Fig. 3에서 알 수 있듯이 추출제 농도의 증가와 더불어 유기상의 점성이 증가하기 때문에 상 분리시간이 증가하는 현상이 보였다. 이러한 상 분리시간은 실 조업 시 고려하여야 할 중요한 사항으로 가급적 짧으면 바람직한데 본 실험 결과 유기상중의 추출제의 농도가 50% 이상에서는 상 분리 시간이 급격히 증가하는 현상을 보이고 있어 추출제 농도는 50% 부근이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

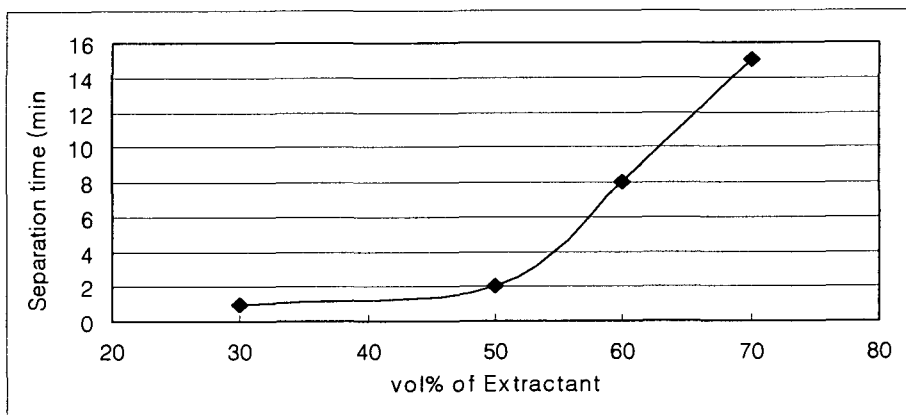


Fig 3. Phase separation time at various extractant concentrations.

### 3.2 교반시간 및 교반속도 변화에 따른 영향

Fig. 4 및 Fig. 5는 유기상중 추출제 농도가 50vol%이고 상비(A/O)가 1.0인 조건하에서 교반시간 및 교반속도의 영향을 따라 수용액상의 초산, 질산, 인산의 농도 변화를 나타내었다. 그림으로부터 인산은 교반 시간 및 교반속도에 영향 없이 추출반응이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 질산과 초산의 경우는 교반시간 1분내에 추출반응이 급격히 일어나고 이 후에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

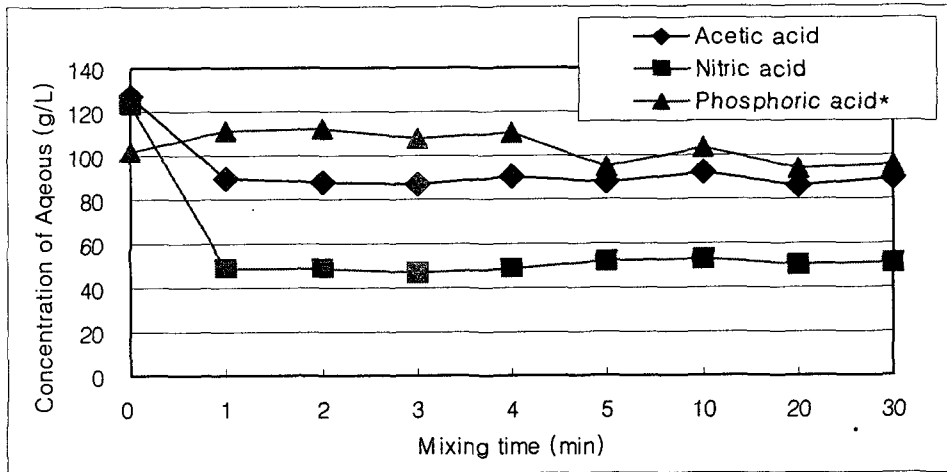


Fig 4. Effect in mixing time(Phosphoric acid : Phosphoric acid\* × 10)

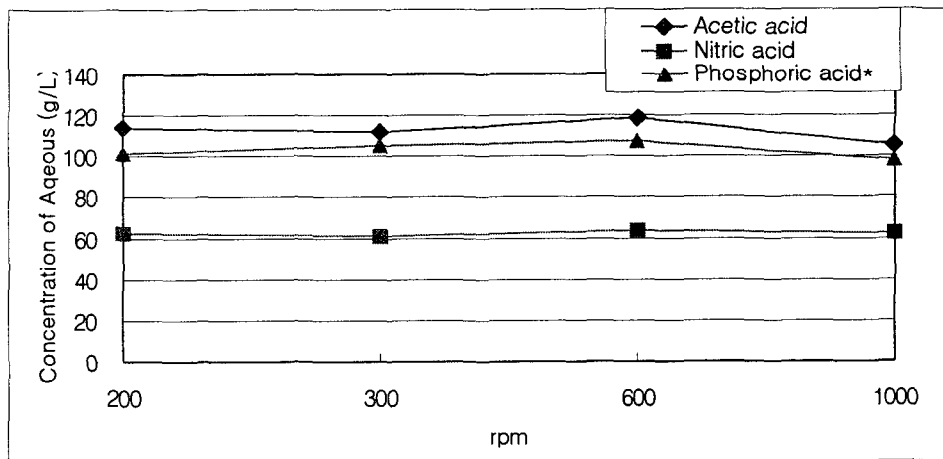


Fig 5. Effect in rpm(Phosphoric acid : Phosphoric acid\* × 10)

### 3.3 McCabe-Thiele diagram으로부터 추출단수 결정

수용액상으로부터 유기상으로의 초산과 질산의 이동은 두 액상간의 상대적인 부피와 분배계수(distribution coefficient)에 의하여 좌우되는데, 이 두인자를 같이 도표에 나타낸 것이 McCabe-Thiele diagram이다. Fig 6.에서 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 질

산을 원하는 추출률까지 추출하는데 필요한 이론적인 추출단수를 구할 수 있다. 그림으로부터 초산의 초기 농도가 100g/L인 경우 A/O=1/3에서 6단으로 99% 이상의 초산을 추출할 수 있으며, 질산의 경우는 초기 농도 72g/L인 경우 A/O=1/3에서 3단으로 95% 이상을 추출할 수 있다.

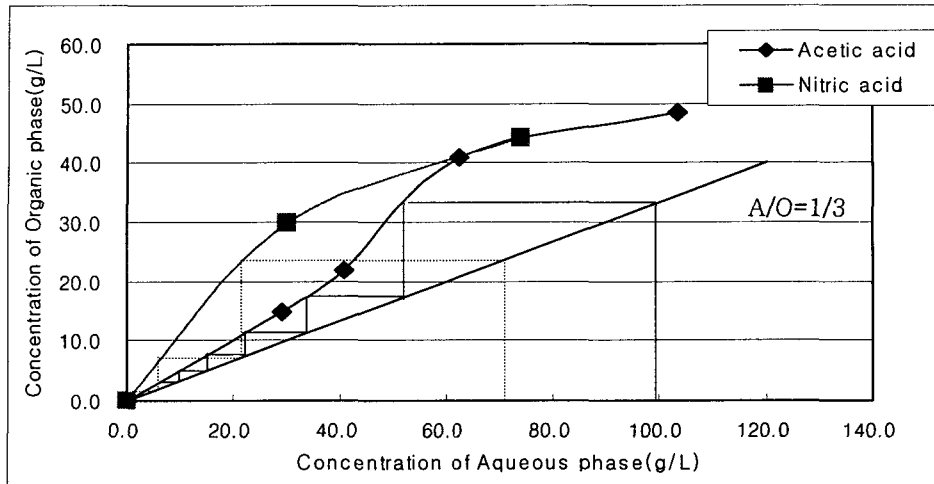


Fig 6. The Extraction Isotherm of acetic acid and nitric acid

### 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 7.에 도시하였다. 추출시와 유사한 방법으로 이론적인 탈거 단수를 구하였다. 초기 유기상의 초산 농도가 12g/L인 경우, O/A=1에서 3단 조업으로 99%의 탈거가 가능하고, 질산의 경우도 초산과 마찬가지로 O/A=1에서 3단 조업으로 초기 유기상의 질산농도가 14.2g/L인 경우 99%의 질산이 수용액상으로 탈거가 가능하다는 것을 알 수 있다.

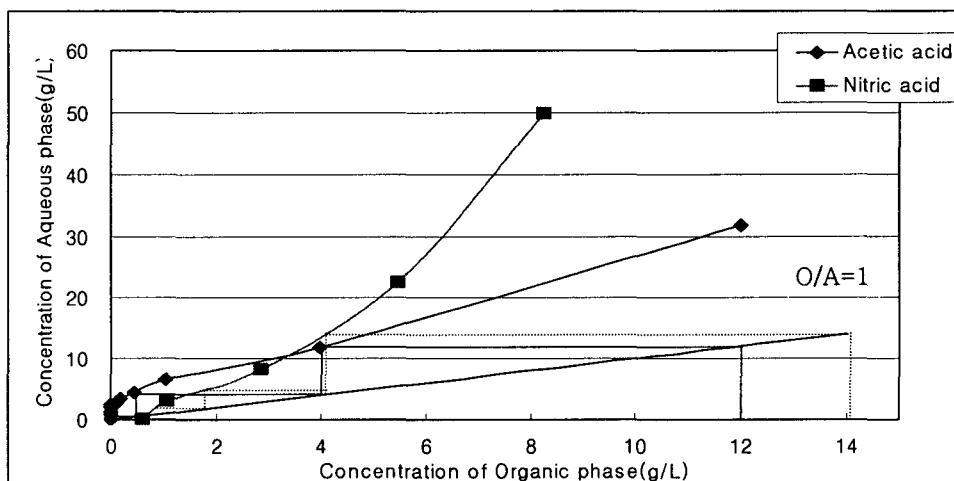


Fig 7. The Stripping Isotherm of acetic acid and nitric acid

#### 4. 결론

인산염계인 추출제와 회석제를 사용하여 초산, 질산, 인산을 포함한 폐혼산으로 부터 초산, 질산 그리고 인산의 추출 거동을 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 3성분계 폐혼산으로 부터 인산염계 추출제를 사용할 경우 초산과 질산을 선택적으로 추출하고 추출잔류액으로 인산의 회수가 가능함을 확인 하였다.
- 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 초산농도 100g/L, 질산농도 72g/L 인 경우,  $A/O=1/3$ 에서 6단으로 초산과 질산을 99%이상 추출할 수 있다.
- 5) McCabe-Thiele diagram으로부터 초산과 질산 두 성분 모두  $O/A=1$ 에서 3단으로 초기 유기상으로 추출된 농도의 99%를 물로 탈거할 수 있다.

#### 후기

본 연구의 산농도 분석과 관련하여 많은 도움을 주신 경기 테크노파크 송준일 연구원 및 관계자 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. Seida. Y. and Y, Nakano : "Removal of Phosphate in Dissolution Coagulation Process of Layered Double Hydroxide." : Journal of Chmical Engineering of Japen, 34,906-911(2001)
2. Takami. Y., N. Murayama, K. Ogawa, H. Yamamoto and J. Shibata : "Water Purification Property of Zeolite Synthesized from coal Fly Ash." : Shigen To Sozai, 116,789-794(2000)
3. Yamamoto. A., T. Fujita, E. Doi and Y. Fujikawa : "Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for stainiess steel." : Nissin steel Gihou, 40,49-54(1979)
4. Kuylerstierna. U. and H. Otteryun : "Solvent Extraction of HNO<sub>3</sub>-HF from Stainless Pickling Solutions." : Proceedings from the International Solvent Extraction Conference. 3, pp. 2803-2816, Lyon, France(1974)
5. Yu. Z., M. Valiente and M. Muhammed : "Extraction of Nitric and Phosphoric Acids with Tributyl Phosphate." : Solvent Extraction and Ion Exchange, 7,173-200(1989)