

용매 추출법을 이용한 조인산 정제에 관한 연구

윤유미, 김주엽, 신창훈, 김현상, 안재우*

대일개발 부설 기술 연구소

* 대전대학교 신소재공학과

A Study on the Purification of Crude Phosphoric acid using Solvent Extraction Method

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

Daeil Development 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 정제인산으로 회수한 후 에칭액의 원료로 재활용하기 위하여 용매 추출 기술을 검토하였다. 알루미늄(Al) 및 몰리브덴(Mo) 불순물이 함유된 조인산을 인산염 추출제를 이용하여 인산을 추출한 후 세정공정과 탈거공정을 거쳐 알루미늄과 몰리브덴을 분리하기 위한 최적 분리조건을 도출하고자 하였다. 실험 결과 추출공정과 세정공정, 그리고 탈거 공정을 통하여 알루미늄 및 몰리브덴의 함량을 1ppm이하로 분리 제거하여 정제 인산으로 회수가 가능하였다.

1. 서론

최근 국내외적으로 환경오염의 관심이 고조되고 있는 가운데 특정폐기물을 단순매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환경오염 방지 및 자원재활용을 할 수 있는 기술개발에 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 이중 하나가 액정(LCD) 및 반도체 제조공정에서 나오는 에칭폐액이다. 이러한 폐에칭액으로 부터 산을 회수하여 에칭액으로 재활용하는 방법으로는 증발농축법, 막분리법, 이온교환수지법, 결정화법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 그러나 증발농축법의 경우 개별 산으로의 분리에 한계가 있으며, 막분리법은 산의 회수율이나 회수한 산의 순도가 높은 장점이 있으나, 막이나 장치 재료의 문제가 있으며 설비비가 많이 투자되고 조작성이 복잡하다는 단점이 있다. 이온교환수지법은 음이온교환수지 등을 사용하여 산을 분리하지만, 이들 이온교환수지는 일반적으로 교환용량이 작아, 저농도의 산에만 적용할 수 있는 문제점이 있다. 또한 결정화법의 경우도 기술 및 경제성 문제로 실용화에는 많은 어려움이 예상된다. 이러한 폐혼산을 효과적으로 그리고 경제적으로 처리할 수 있는 방법 중 하나는 특정 성분만을 선택적으로 추출할 수 있는 추출제를 사용하여 특정 성분의 산을 추출·분리한 후 에칭액으로 재활용 할 수 있는 방안으로 최근 용매추출방법이 새로운 대안으로 떠오르고 있다.²⁾

따라서 본 연구에서는 액정(LCD)제조 시 발생하는 초산, 질산 및 인산이 함유된 폐혼산

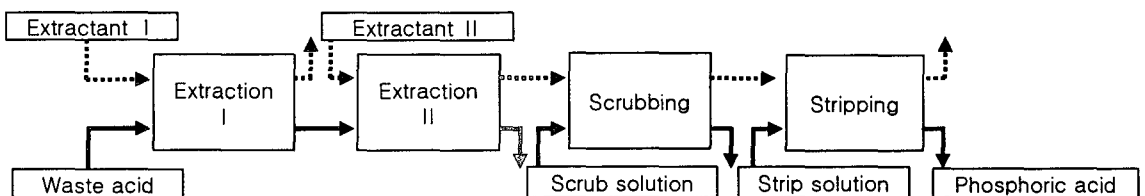
에서 초산과 질산을 추출·분리하고 남은 조인산으로부터 고순도의 정제산으로 제조하여 에칭액으로 재활용할 목적으로 기초 연구를 실시하였다. 먼저 특정 추출제를 사용하여 인산을 추출한 후 세정 및 탈거 공정을 거쳐 고순도의 정제산으로 회수하는 기술을 개발하고자 하였다. 조인산중의 인산의 추출에 미치는 제인자의 영향에 대해 조사하였고 특히 불순물로 존재하는 몰리브덴(Mo) 및 알루미늄(Al)을 효과적으로 분리·제거할 수 있는 최적 공정 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 조인산은 인산, 초산, 질산이 함유된 폐혼산(에칭폐액)에서 1차적으로 초산과 질산을 용매 추출법으로 추출·분리하고 남은 추출여액을 조인산으로 사용하였는데 화학적 조성은 Table 1과 같다. 표에서 알 수 있듯이 인산이 832g/L이고, Al 및 Mo가 각각 0.4g/L 함유되어 있다. 조인산에서 인산을 추출하기 위해 인산염계 추출제에 희석제를 혼합하여 사용하였으며, 추출 및 세정 공정에서 인산, Al, Mo 변화를 관찰하였다. 탈거액으로는 2차수를 사용하여 수상과 유기상의 비를 조절하면서 탈거액 중의 인산, Mo, Al의 농도를 조사하였다. 본 실험의 개략도를 Fig 1.에 도시하였다. 한편 수용액상의 인산농도는 Ion Chromatography(Metrohm사)를 사용하여 측정하였고, Mo, Al의 농도는 ICP-AES(Perkin-Elmer사의 OPTIMA 4300DV)를 사용하여 분석하였다.

Table 1. Chemical composition of crude phosphoric acid.

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



Organic phase
Aqueous phase

Fig 1. Flowsheet of solvent extraction method

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 추출공정 (Extraction)

추출공정에서 유기상과 수용액상의 상 분리 시간은 실제 반응기 설계 시 중요한 요소가 되며 이러한 상 분리 시간은 추출제의 농도와 밀접한 관계가 있다. 따라서 유기상중의 인산염계 추출제의 농도에 따라 상 분리 시간을 조사하였는데 A/O비가 1/3에서 추출제의 농도를 40%에서 70%까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림으로부터 추출제 농도가 40%인 경우 상 분리에 요하는 시간이 5분으로 가장 빨랐으며 추출제 농도의 증

가와 함께 상 분리 시간은 증가하여 50%인 경우는 10분, 60%인 경우는 50분으로 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 따라서 추출제 농도를 가급적이면 40%이하로 유지하는 것이 바람직하며 추출제 농도가 40%보다 더 낮아지면 상 분리시간은 더 빨라지겠지만 인산의 추출률이 감소하기 때문에 추출제 농도는 40%로 유지하는 것이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

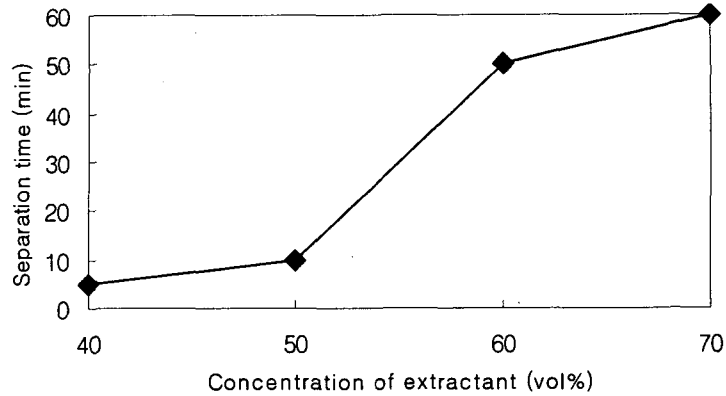


Fig 2. Separation time according to extractant concentration(A/O=1/3)

한편, 인산 및 Mo 그리고 Al의 추출 거동을 조사하기 위해 40%추출제를 이용하여 각각 1단씩 추출 및 탈거 실험을 실시하였는데 이에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 인산과 Mo는 추출제에 추출되나 Al은 추출되지 않고 오히려 추출여액에 농축되는 현상이 나타났다. 따라서 인산염계 추출제를 사용할 경우 인산과 Mo을 선택적으로 추출·분리가 가능함을 확인하였다.

Table 2. Concentration of H_3PO_4 , Mo, Al

Conc.	Extraction		Stripping
	before	after	after
H_3PO_4 (g/L)	832.3	565.9	249.9
Mo(mg/L)	404.6	342.2	97.8
Al(mg/L)	402.0	653.4	5.3

3.2. 세정공정 (Scrubbing)

추출공정을 통해 인산 및 Mo 그리고 미량의 Al이 loading된 유기상을 탈거 공정을 거치기 전에 Mo와 Al를 제거하기 위하여 고순도 인산을 이용하여 유기상의 세정공정을 실시하였다. O/A=6/1에서 6단 세정 실험을 실시하였는데 이에 대한 실험 결과를 Fig. 4에 도시하였

다. 세정 5단과 6단 후액에 Mo 0.1ppm, Al 0.2ppm 이 남아있는 것으로 보아 세정공정이 완료되었음을 알 수 있었고, 유기상 중의 Mo 과 Al 이 1ppm 이하로 제거되었음을 예상 할 수 있었다.

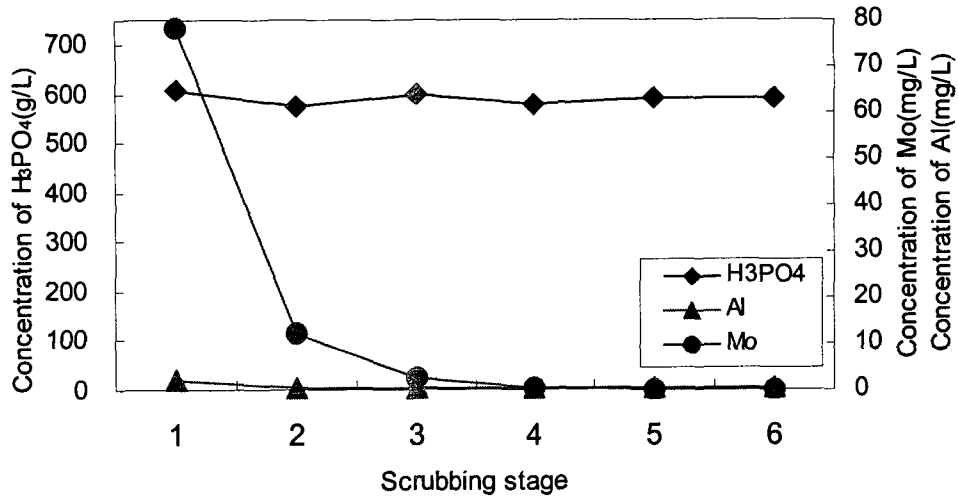


Fig 4. Concentration. of H₃PO₄, Mo, Al after each scrubbing stage

3.3 탈거공정 (Stripping)

세정공정을 거쳐 Mo 과 Al이 1ppm 이하로 제거되어 인산만 함유된 유기상을 고농도의 인산으로 회수하기 위하여 2차수를 이용하여 탈거 실험을 실시하였다. Table 3에 O/A비 변화에 따른 인산의 농축효과를 고찰하였다. 표의 결과에서 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 정제인산으로 회수가 가능하다는 것을 확인하였다.

Table 3. Concentration of H₃PO₄, Mo, Al after stripping

O/A ratio	H ₃ PO ₄ (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

4. 결론

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

- 1) 폐혼산으로부터 얻은 조인산을 인산염계 추출제로 추출할 경우 A/O=1/3에서 추출제의 농도는 40vol%가 적합하였다.
- 2) 세정 공정에 의해 Mo, Al이 1ppm이하로 제거됨을 확인 할 수 있었다.
- 3) 유기상에 loading된 인산을 O/A=20/1에서 2차수로 탈거할 경우 Al 및 Mo가 0.2ppm 이하이고 인산농도가 35%인 정제인산으로 회수가 가능하였다.

참고문헌

1. 안재우: "窒酸 Etching 廢液으로부터 溶媒抽出法에 의한 窒酸의 回收에 관한 研究", 한국 자원리싸이클링학회지, 7(5), pp46-51(1998).
2. S. Nishimura: "Application of solvent extraction in Iron and Steel making industry", 鐵과 鋼, 69(14), pp26-36(1983)
3. Pierre.Becker ; "Phosphates and Phosphoric acid" Marcel Dekker, Inc.