

» 研究論文 «

## 컬럼식 연속추출장치에 의한 산세폐액중 질산 및 불산의 회수

金成奎 · 李華永 · 吳鍾基

韓國科學技術研究院 金屬硏究部

### Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions with Column Extractor

Sung-Gyu Kim, Hwa-Young Lee and Jong-Keek Oh

Korea Institute of Science and Technology Division of Metals

#### 요 약

컬럼식 연속추출장치에 의해 산세폐액으로부터 질산 및 불산을 정제산으로 회수하기 위한 연속실험을 행하였다. 먼저 컬럼식 연속추출장치에 의한 조업시 조업특성을 살펴보면 Pulse Velocity(AxF)가 증가함에 따라 추출율 및 탈거율이 증가하고 있으나 AxF가 임계치 이상으로 증가하게 되면 수상과 유기상의 강력한 혼합에 의해 분리층이 형성되지 못하고 컬럼전체가 혼합형태가 되어 효율이 낮아지고 HETS가 길어지게 된다. 또 총유량이 있어 너무 느리게 되면 Backmixing 효과가 나타나게 되고, 반대로 총유량이 매우 빠르게 되면 수상과 유기상의 접촉시간이 불충분하여 효율이 떨어지게 된다. 산세폐액을 컬럼식 연속추출장치로 처리할 경우 추출시에는 70% TBP를 사용하여 상비 A/O=1/2에서 추출하고, 증류수로 상비 1에서 탈거하면 질산 및 불산의 최종회수율은 각각 90.7% 및 75%정도이고 정제산 중 질산농도는 102 g/l 그리고 불산은 8.8 g/l정도가 된다.

#### ABSTRACT

A study on the recovery of nitric and hydrofluoric acids is carried out with pulsed column extractor in order to the industrial application of this process. Firstly, from the continuous experiments about the recovery of acids using domestic stainless steel pickling solution, it is found out that the free nitric and hydrofluoric acids are only extracted by 70% TBP and the heavy metals such as Fe, Cr and Ni are not extracted. The effectiveness of extraction and stripping generally improves as the pulse velocity(product of amplitude and frequency)is increased, optimum performance typically occurring slightly below an amplitude-frequency product which results in flooding the column because of excessive emulsification. When the pickling solution is treated by 70% TBP at a phase ratio of A/O=1/2 in the extraction and by distilled water at a phase ratio of O/A=1 in the stripping, the concentration of refined acids are 102 g/l HNO<sub>3</sub> and 8.8 g/l HF, respectively and the recovery of HNO<sub>3</sub> and HF are 90.7% and 75.2%, respectively.

#### 1. 서 론

스테인레스 산세공정에서는 황산, 질산, 염산 및 질산과 불산의 혼산 등이 사용되며 산세공정 후 이들은 Ni, Cr 및 Fe 등의 중금속을 함유하는 폐산으로 나오게 된다. 지금까지 국내에서는 이들 폐산의 처리법으로 석회에 의한 단순중화법이 적용되고 있으나 이경우 다량의 복합금속 수산화물 슬러지가 발생되어 이로 인한 2차 공해문제가 대두되고 있는 실정이다. 한편 선진 외국의 경우는 자국실정에 따라 독자적인 폐산처리기술<sup>1-3)</sup>을

개발하여 수질오염방지와 함께 산회수에 의한 폐자원의 재활용 효과를 거두고 있으나, 국내에서는 아직까지 효과적인 폐산처리기술이 개발되어 있지 않으며 더우기 선진 외국기술을 국내에 그대로 적용할 경우에는 폐산 방출량, 성분 및 각종 원소의 함량이 일치하지 않아 많은 위험이 뒤따르게 되고 또 이들 기술이 산회수만을 주목적으로 한 것이기 때문에 유기금속 성분이 그대로 폐기되는 문제점이 있다. 이에 따라 2차년도에 걸쳐 국내에서 산출되는 산세폐액을 대상으로 산 및 유기금속을 효과적으로 회수하기 위한 처리기술을 개발하고자 하였

으며 정제산 회수에 대한 기초연구<sup>9)</sup>와 산이 회수 제거된 폐액으로부터 유가금속 회수에 대한 기초연구<sup>10)</sup>가 이미 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 TBP를 사용하여 정제산 회수에 대한 기초실험 결과를 토대로 산업화에 필요한 기술자료를 얻기 위해 컬럼식 연속추출장치에 의한 질산 및 불산의 연속실험을 행하고자 하였다.

일반적으로 용매추출법의 연속조업을 위한 적용에는 크게 교반-분리기(Mixer-Settler)방식과 컬럼식 연속추출방식(Column Extractor) 등이 있다<sup>8)</sup>. 교반-분리기 방식은 기존에 산업화된 방법으로 각 단마다 교반조와 분리조로 구분되어 있으며 두상이 교반조에서 평형에 도달한 후 분리조에서 분리되어 정제된다. 대부분의 경우 분리되는 속도가 느려서 분리조가 커야 하며 이에 따라 장비 설치면적도 상당히 크게 되고 또 각 단마다 level을 조절해야 하는 등 조업이 복잡하며 처리용량도 그리 크지 않은 것이 단점으로 지적되고 있다. 이에 반해 컬럼식 연속추출방식은 그 모양이 수직으로 되어 있어 설치면적이 상당히 줄어들 뿐만 아니라 추출율도 양호하고 처리용량도 많아 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다<sup>9-12)</sup>.

본 연구에서는 국내에서 산출되는 산세폐액중 질산 및 불산을 컬럼식 연속추출장치에 의해 추출, 탈거할 경우 조업특성을 조사하고 회수율과 정제산의 농도를 고려한 적정조건을 확립하고자 하였다. 이와 함께 각 조업조건으로부터 얻어진 추출율 및 탈거율로부터 몇단의 효과가 있으며 이에 따른 HETS(1단추출에 대한 이론적인 컬럼길이)도 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

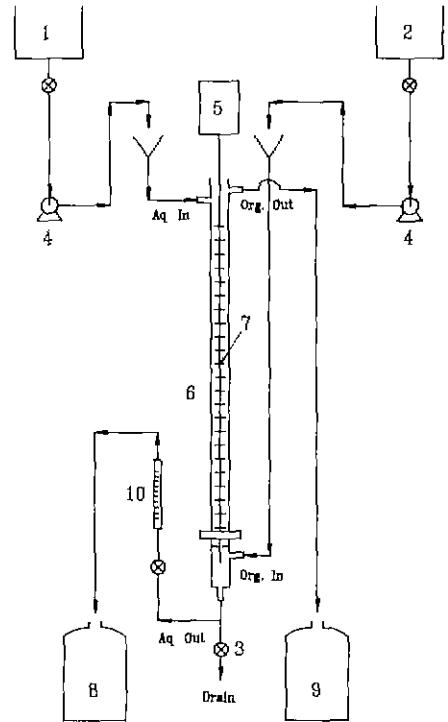
산세폐액 중 질산 및 불산 회수실험에 사용한 폐산은 국내업체의 스테레스 산세공정에서 채취한 것으로 그 화학조성은 Table 1과 같다. 이 표에서 보면 폐산 중 질산은 164.6 g/l 그리고 불산은 79.1 g/l 정도가 함유되어 있으며 이와 함께 Fe가 41.6 g/l 정도 그리고 Ni과 Cr이 각각 8.9 g/l 및 7.6 g/l 정도 함유되어 있다. 이들 중 Fe는 대부분  $FeF_2^-$ 의 형태로 존재하고, Ni과 Cr도  $Ni(NO_3)_2$

및  $Cr(NO_3)_3$ 의 형태로 존재하기 때문에 폐산 중 유리질산 및 유리불산으로 존재하는 양은 위의 분석치보다 적으며 실제 산세폐액을 적정하여 유리산만을 분석한 결과 유리질산은 112.5 g/l 정도이고 불산의 경우에는  $F^-$ 와 복합물을 형성하는 Fe함량이 많아 유리불산은 11.67 g/l 정도로 적게 나타나고 있다.

이와 함께 폐산 중 질산 및 불산의 추출실험에 사용한 추출제로는 TBP(Tri-butyl Phosphate)를 사용하였으며 회석제로는 등유를 사용하였다.

2.2. 실험방법

Fig. 1은 본 실험에 사용한 컬럼식 연속추출장치를 나타낸 것으로 컬럼은 직경이 3 cm의 아크릴관을 사용하였으며 컬럼길이는 100 cm로 제작하였다. 또한 컬럼내에서 수상과 유기상을 혼합해주기 위한 원판(plate)은 직경 26 mm, 두께 2 mm의 아크릴 원판에 직경 2 mm의 구멍을 여러개 뚫었으며 원판면적에 대한 구멍의 총면



- 1. Aqueous Feed Tank
- 2. Organic Feed Tank
- 3. Stopcock
- 4. Masterflex Pump
- 5. Cam-motor
- 6. Column
- 7. Sieved-plate
- 8. Raffinate Tank
- 9. Organic Extract Tank
- 10. Flowmeter

Fig. 1. Schematic diagram of column extractor.

Table 1. Chemical composition of waste pickling solution (wt. %)

HNO <sub>3</sub>	HF	Fe	Ni	Cr	Mn	Mo	Cu	Co
16.46	7.91	4.16	0.89	0.76	0.043	0.021	0.021	0.014

적비는 25% 정도이다. 이때 원판간의 간격은 4 cm로 하였으며 연속실험시 왕복거리(Pulse Amplitude)와 왕복횟수(Pulse Frequency)는 특수 제작한 Cam-motor를 사용하여 조절하였다. 한편 실험방법은 컬럼내에 수상과 유기상을 일정상비로 채운 후 Amplitude와 Frequency를 일정하게 조절한 다음 Masterflex Pump를 사용하여 수상과 유기상의 유속을 상비와 같은 비로 하여 실험하였으며 일정시간 간격으로 수상을 채취하여 질산 및 불산의 농도를 Ion Chromatography(DIONEX사, DX-100)를 이용하여 분석하였다. 이때 유기상중 질산 및 불산농도는 폐산중 초기 질산 및 불산농도와 추출후의 농도차에 의해 계산하였다. 한편 탈거실험은 탈거액으로 증류수로 추출시와 동일한 방법으로 행하였다.

3. 결과 및 검토

산세폐액을 TBP를 사용하여 추출할 경우 유리산으로 존재하는 질산과 불산만이 추출되고 있으며, FeF<sub>2</sub>나 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 복합물 형태로 존재하는 금속성분들은 전혀 추출되지 않는 것으로 보고되고 있다<sup>6)</sup>. 이와 함께 컬럼식 연속추출장치에 의한 조업시 각 조업조건에 따른 추출 및 탈거효과는 전보에<sup>6)</sup> 보고된 질산 및 불산의 추출등온곡선과 탈거등온곡선으로부터 추출율 및 탈거율에 따른 이론적인 단수를 구할 수 있으며 이에 따라 HETS(1단 추출(탈거)에 대한 이론적인 컬럼길이)는 1) 식에 의해서 계산할 수 있다.

$$HETS = \frac{\text{컬럼길이}}{\text{이론적인 추출(탈거)단수}} \quad 1)$$

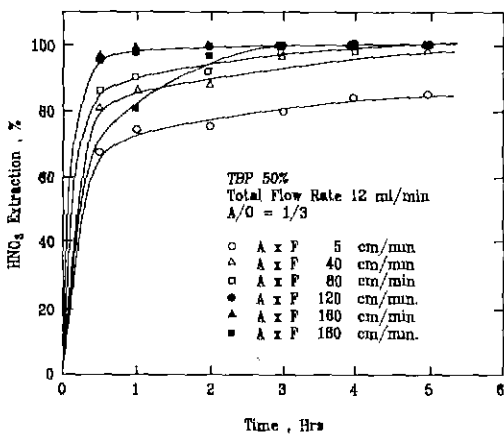


Fig. 2. Effect of pulse velocity on the extraction of free HNO<sub>3</sub> from waste pickling solution.

3.1. 산세폐액중 유리질산 및 불산의 추출

가) Pulse Velocity의 영향

Fig. 2와 3은 TBP농도를 50%(이하 부피비임)로 하여 수상과 유기상의 총유량 12 ml/min(수상 3 ml/min, 유기상 9 ml/min)에서 Pulse Velocity를 변화시켜가면서 산세폐액을 추출할 경우 유리질산과 유리불산의 추출율을 각각 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 유리질산의 경우 Pulse Velocity (Amplitude와 Frequency와의 곱, 이하 AxF로 칭함)가 증가함에 따라 추출속도와 추출율이 향상되지만 AxF가 120 cm/min 이상으로 증가하게 되면 추출율이 100%정도로 일정하게 나타나고 있다. 이와 함께 유리불산의 경우도 AxF의 증가에 따라 추출속도와 추출율이 향상되고 있으나 AxF가 매우 빨라지게 되면 추출속도와 함께 추출율이 감소하고 있다. 즉 AxF가 5 cm/min일 경우에는 추출율이 60%정도이나 AxF가 160 cm/min에서는 추출율이 80%정도로 증가하다가 AxF가 180 cm/min으로 빨라지게 되면 추출율은 75%정도로 다소 감소하고 있다. 대체로 질산과 불산의 추출특성을 살펴보면 질산의 추출이 훨씬 양호하게 나타나고 있으며 이와 함께 추출율에 따른 추출단수는 질산의 경우 100%가 추출되어 이는 수상과 유기상의 상비가 A/O=1/3 일때 약 8.3단의 추출효과를 보이고 있으며 불산의 경우는 약 2.2단의 추출효과를 보이고 있다. 한편 이같은 추출효과로부터 Pulse Velocity 변화에 따른 질산과 불산의 HETS를 검토하면 Fig. 4에서와 같이 질산의 경우는 AxF가 5 cm/min에서는 약 2.8단의 추출효과를 보여 HETS가 35 cm정도이나 이후 AxF가 증가함에 따라 HETS가 감소하여 AxF 120 cm/min 이상에서는 13 cm 정도로 일정하게 나타나고 있으며, 불산의 경우는 추출율이 낮아 AxF가 5 cm/min에서 HETS가 100 cm로 1

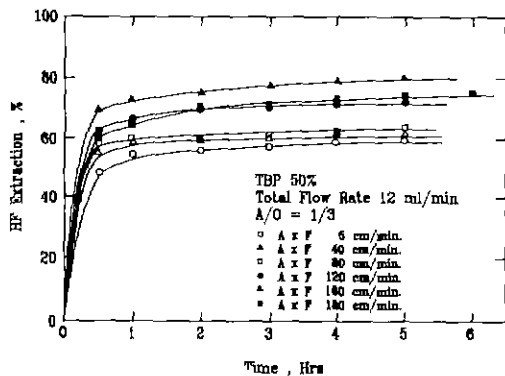


Fig. 3. Effect of pulse velocity on the extraction of free HF from waste pickling solution.

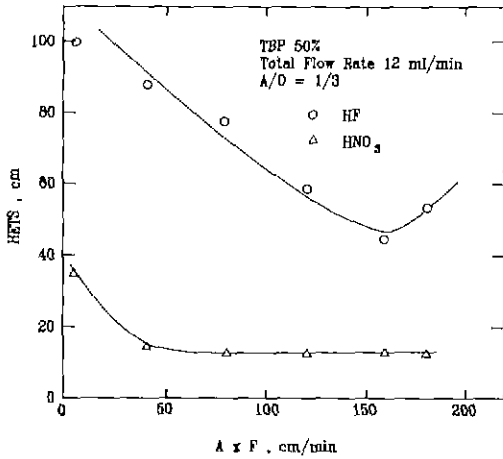


Fig. 4. Effect of pulse velocity on the HETS in the extraction of free  $\text{HNO}_3$  and HF.

단의 추출효과만 보이고 있고 160 cm/min에서는 45 cm 정도로 가장 낮게 나타나고 이후 Ax F의 증가에 따라 다시 길어지고 있음을 알 수 있다. 이것은 어느정도까지는 Ax F가 증가함에 따라 수상과 유기상의 혼합(Mixing)효과가 증대되어 산의 추출율이 높아지고 이에 따라 HETS도 감소하고 있으나, Ax F가 임계치 이상으로 증대되면(본 실험의 경우 160 cm/min 이상) 수상과 유기상의 강력한 혼합에 의해 원판과 원판사이에 분리층(Separation Zone)이 형성되지 못하고 컬럼전체가 완전한 혼합형태가 되기 때문에 추출율도 낮아지고 HETS도 길어지는 것으로 사료된다. 따라서 산세폐액중 유리질산 및 불산을 효과적으로 추출하기 위해서는 Pulse Velocity를 160 cm/min으로 하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

#### 나) 상비의 영향

Fig. 5는 Pulse Velocity 120 cm/min, 총유량 12 ml/min으로 하여 50% TBP로 산세폐액을 추출할 경우 상비변화에 따른 유리질산과 유리불산의 추출율을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 질산의 경우 상비가 A/O=1/3(0.33)일때까지는 추출율이 100%에 달하고 있으나 상비가 A/O=1/2(0.5)로 커지게 되면 추출율은 69%로 급격히 감소하고 있으며 이에 따라 HETS는 A/O=1/3일때 약 7.7단의 추출효과를 보여 13 cm정도로 가장 짧게 나타나고 상비가 커짐에 따라 HETS가 다시 길어지게 된다. 한편 불산의 경우는 상비증가에 따라 추출율의 감소가 뚜렷이 나타나고 있으며 각 상비에 따른 추출효과는 A/O=1/3.7(0.27)에서는 약 0.97단의 효과가 있고 A/O=1/

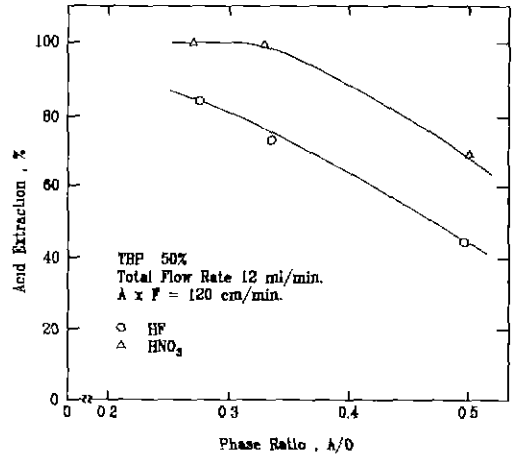


Fig. 5. Effect of phase ratio on the extraction of free  $\text{HNO}_3$  and HF from waste pickling solution.

3(0.33)에서는 약 1.72단의 효과가 있어, HETS는 A/O=1/3.7에서 103 cm정도이나 상비 A/O=1/3 이상에서는 약 55~57 cm정도로 감소하고 있다. 이상의 결과에서 보면 추출시 상비가 낮으면 추출율은 높아지게 되나 유기상중에 함유되는 질산 및 불산의 농도가 낮아지게 되며, 또 상비가 높으면 유기상중 질산 및 불산의 농축효과는 커지나 추출율이 떨어지는 문제점이 있으므로 회수율과 정제산의 농도를 고려하여 효과적으로 상비를 조절하여야 한다.

#### 다) 총유량의 영향

Fig. 6과 7은 추출제로 70% TBP를 사용하여 Pulse Velocity 150 cm/min 및 수상과 유기상의 상비 A/O=1/2에서 산세폐액중 유리질산과 유리불산을 추출할 경우 총유량 변화에 따른 추출율을 각각 나타낸 것이다. 먼저 질산의 경우를 보면 총유량이 증가함에 따라 추출속도와 평형에 도달하는 시간이 짧아지고 있으며 모두 100%의 추출율을 보이고 있다. 이와 함께 불산의 경우는 수상과 유기상의 총유량이 24 ml/min(수상 8 ml/min, 유기상 16 ml/min)일때까지는 유량의 증가에 따라 추출속도가 상당히 빨라지고 추출율도 증가하여 유량 24 ml/min에서는 100%에 달하고 있으나, 유량이 36 ml/min정도로 빨라지게 되면 추출속도와 함께 평형에 도달한 후 추출율도 93%정도로 감소하게 된다. 이상의 결과에서 보면 어느 정도까지는 유량이 증가함에 따라 추출속도와 추출율이 증가하고 있으며 특히 유량이 너무 빠르게 되면 불산의 경우에 있어 추출율이 도리어 감소하고 있는데, 이것은 유량이 너무 느리면 수상과 유기상의 접촉시간은 충분

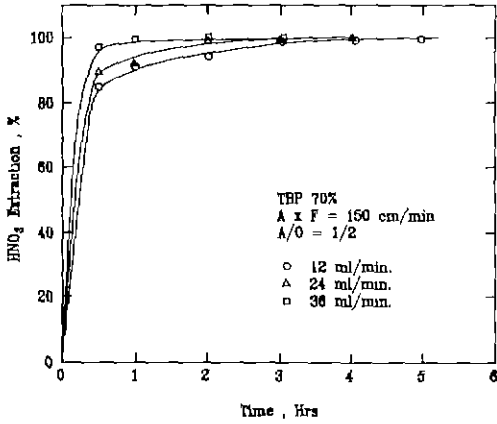


Fig. 6. Effect of total flow rate on the extraction of free HNO<sub>3</sub> from waste pickling solution.

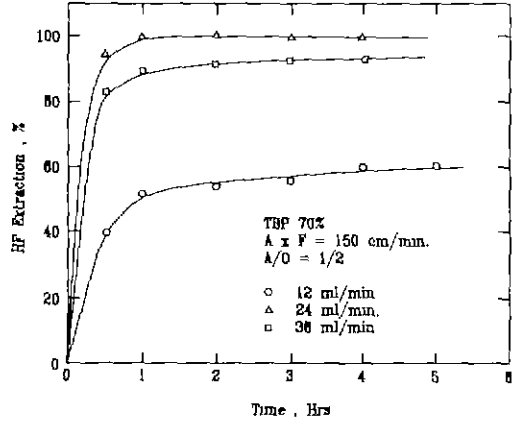


Fig. 7. Effect of total flow rate on the extraction of free HF from waste pickling solution.

하나 Backmixing 효과가 크게 되어 추출율이 떨어지게 되며 반대로 유량이 상당히 빨라지게 되면 Backmixing 효과는 감소하게 되나 접촉시간이 불충분하여 질산보다 추출효과가 낮은 불산에 있어서는 추출율이 감소하는 것으로 사료된다.

한편 유량변화에 따라 평형에 도달되는 시간은 질산 및 불산 모두 유량이 12 ml/min에서는 3~4시간 정도, 24 ml/min에서는 2시간 그리고 36 ml/min에서는 약 1시간 정도가 소요되고 있는데 이는 컬럼용적의 3~4배에 해당하는 유량으로 일반적으로 컬럼식 연속추출장치에서 반응이 평형에 도달하기 위해서는 컬럼용적의 3~4배에 해당하는 유량이 흘러야한다는 결과와 일치하고 있다. 이상에서 보면 컬럼식 연속추출장치에 의해 산세폐액중 질산 및 불산을 추출할 경우에 유량이 빨라지게 되면 단위시간당 조업량이 많아져 컬럼의 Capacity가 작아지

는 장점이 있으나 산의 추출율이 낮아지는 문제점이 있으며 본 실험에서 상비율 A/O=1/2로 할 경우 수상과 유기상의 총유량은 24 ml/min으로 하는 것이 적절하다.

지금까지의 결과로부터 컬럼식 연속추출장치에 의해 산세폐액중 유리질산 및 유리불산을 효과적으로 추출하기 위한 적정조건을 살펴보면 Table 2에서와 같이 Pulse Velocity(AxF)는 150~160 cm/min으로 하고 총유량과 상비는 TBP농도가 50%일때는 각각 12 ml/min 및 A/O=1/3으로 하여야 하고, TBP농도가 70%일때는 24 ml/min 및 A/O=1/2로 하여도 효과적인 추출이 가능하다. 이때 TBP농도가 50%일 경우에 질산은 100% 추출되어 유기상에는 37.5 g/l가 함유되며 불산은 80%정도만이 추출되어 유기상중 불산농도는 3.1 g/l에 그치고 있으나, TBP농도를 70%로 하면 상비 A/O=1/2에서 질산 및 불산의 추출율이 100%에 달하여 유기상중 질산농도는

Table 2. Results for the extraction of free HNO<sub>3</sub> and HF from waste pickling solution according to the TBP concentrations.

TBP Conc. (%)	Results						Conditions
	HNO <sub>3</sub>			HF			
	Effi. (%)	Conc. (g/l)	HETS (cm)	Effi. (%)	Conc. (g/l)	HETS (cm)	
50	100	37.5	12.9	80	3.11	44.4	AxF=160 cm/min Total Flow Rate 12 ml/min A/O=1/3
70	100	56.3	10.8	100	5.84	6.7	AxF=150 cm/min Total Flow Rate 24 ml/min A/O=1/2

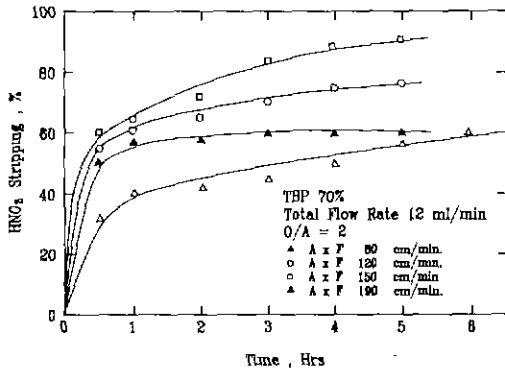


Fig. 8. Effect of pulse velocity on the stripping of  $\text{HNO}_3$  from TBP.

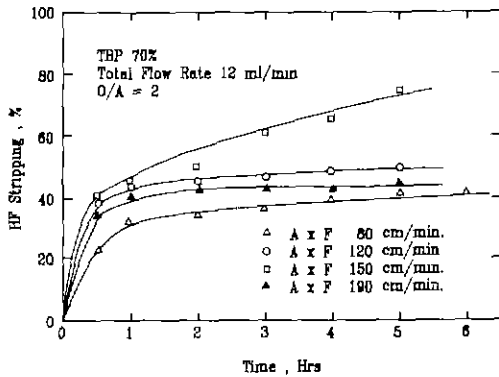


Fig. 9. Effect of pulse velocity on the stripping of HF from TBP.

56.3 g/l 그리고 불산은 5.84 g/l로 농축되고 있음을 알 수 있어 추출시 TBP의 농도는 70%로 하는 것이 효과적이다. 이때 HETS는 질산의 경우 약 9.3단의 추출효과를 보여 10.8 cm 정도로 나타나고 있고 불산은 14.9단의 추출효과를 보여 6.7 cm 정도로 상당히 낮게 나타나고 있다.

### 3.2. 유리질산 및 불산의 탈거

컬럼식 연속추출장치에 의해 유기상으로 추출된 유리 질산 및 불산을 증류수로 탈거할 경우 각 조업조건에 따른 탈거특성을 조사하였다.

#### 가) Pulse Velocity의 영향

Fig. 8과 9는 질산 및 불산이 함유된 유기상(TBP 70%)을 총유량 12 ml/min으로 하여 유기상과 수상의 상비  $O/A=2$ 에서 탈거할 경우 Pulse Velocity변화에 따른 질산과 불산의 탈거율을 나타낸 것이다. 먼저 질산의

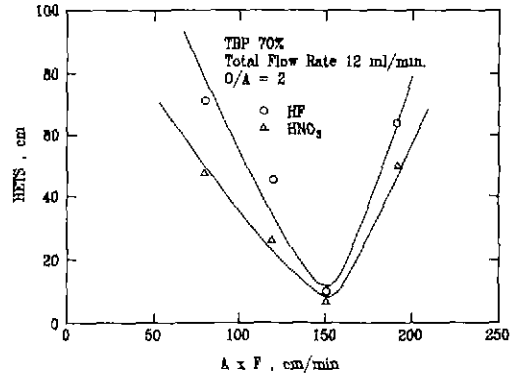


Fig. 10. Effect of pulse velocity on the HETS in the stripping of  $\text{HNO}_3$  and HF.

경우를 보면 Ax F가 150 cm/min일때까지는 Ax F의 증가에 따라 탈거율이 증가하여 5시간 경과 후 탈거율이 90%에 달하고 있으나, Ax F가 190 cm/min에서는 반응이 2시간만에 평형에 도달하여 탈거율은 60%에 그치는 등 탈거효과가 낮아지고 있다. 이와 함께 불산의 경우도 질산과 마찬가지로 Ax F의 증가에 따라 탈거속도와 탈거율이 증가하고 있으며 특히 Ax F가 150 cm/min에서는 시간이 경과하여도 탈거가 지속적으로 진행되고 있으나 Ax F가 190 cm/min으로 증가하면 탈거율은 40% 정도로 상당히 감소하고 있다. 대체로 추출에 있어서와 마찬가지로 질산의 경우가 불산보다는 탈거가 양호하게 나타나고 있으며 Pulse Velocity에 의한 영향도 크게 나타나고 있다. 한편 탈거율로부터 질산과 불산의 탈거시 HETS를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 10에 나타내었는데 Ax F가 80 cm/min에서는 질산과 불산의 탈거율이 낮아 탈거단수는 각각 2.1단 및 1.4단 정도로 HETS는 각각 45 cm 및 71 cm로 나타나고 있으나 Ax F가 150 cm/min로 빨라지게 되면 탈거율이 증가하여 HETS는 약 6 cm 및 10 cm 정도로 급격히 짧아지다가 Ax F 190 cm/min에서는 다시 50 cm 및 65 cm 정도로 상당히 길어지는 등 Pulse Velocity에 따라 그 증감폭이 크게 나타나고 있다. 이상의 결과에서 보면 유기상으로 추출된 질산과 불산을 컬럼식 연속추출장치로 탈거할 경우에는 pulse Velocity(Ax F)를 150 cm/min으로 하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.

#### 나) 상비의 영향

TBP농도 70%로 추출한 유기상중 질산 및 불산을 탈거할 경우 상비변화에 따른 영향을 Pulse Velocity 150 cm/min 그리고 총유량 12 ml/min에서 조사하였으며 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 그림에서 보면 질산이나

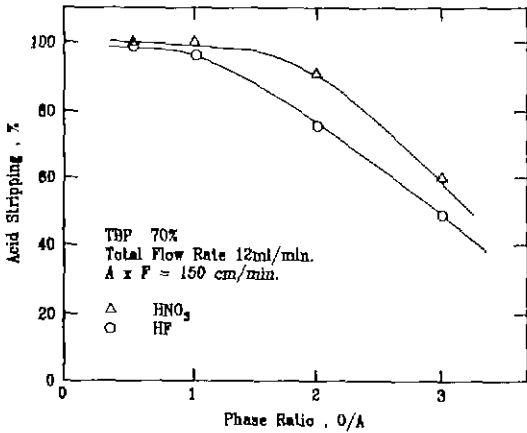


Fig. 11. Effect of phase ratio on the stripping of HNO<sub>3</sub> and HF from TBP.

불산 모두 상비가 커질 수록 탈거율이 감소하는 것으로 나타나고 있다. 즉 상비 O/A=1에서 질산은 100% 그리고 불산은 96%정도가 탈거되고 있으나 O/A=2에서는 질산은 90.7%, 불산은 75.2% 정도로 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이같이 유기상과 수상의 상비(O/A)가 높게 되면 수상으로의 농축효과는 있으나 탈거율이 감소하게 되며 특히 질산보다는 불산의 경우가 탈거효과가 저조하게 나타나고 있다. 따라서 질산 및 불산의 효과적인 탈거를 위해서는 TBP농도에 따라 적절한 상비조절이 필요하며 대체로 상비는 O/A=1 내지 2로 하여 탈거하는 것이 효과적이다.

다) 총유량의 변화

유기상(70% TBP)으로 추출된 질산과 불산을 증류수로 탈거할 경우 유기상과 수상의 총유량 변화에 따른 영향을 Pulse Velocity 150 cm/min 그리고 O/A=2로 하여 조사하였으며 그 결과는 Fig. 12에 나타내었다. 먼저 질산의 경우는 유량이 12 ml/min일때까지는 탈거율이 증가하여 약 90% 정도에 달하고 있으나 그 이상으로 유량이 빨라지게 되면 탈거속도와 함께 탈거율도 감소하여 유량이 24 ml/min에서는 탈거율이 65%정도로 감소하고 있다. 이와 함께 불산의 경우도 유량이 12 ml/min까지는 탈거율이 증가하고 있으나 그 이상으로 유량이 빨라지게 되면 탈거율이 감소하여 유량이 24 ml/min에서는 40% 정도에 그치고 있다. 이같이 유량이 너무 느리거나 또는 매우 빠른 경우 탈거율이 낮게 나타나는 것은 앞서 설명한 바와 같이 유량이 느린 경우에는 Backmixing의 효과 때문에 그리고 유량이 빠른 경우에는 수상과 유기상의 접촉시간이 불충분하기 때문인 것으로 사료된다.

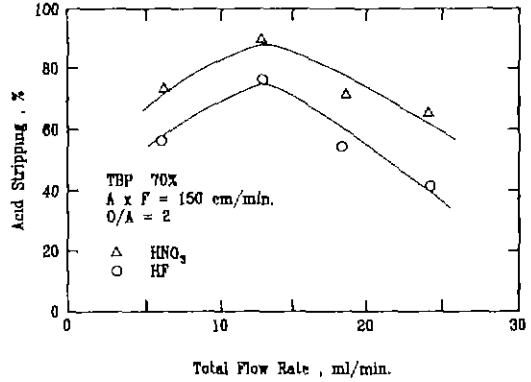


Fig. 12. Effect of total flow rate on the stripping of HNO<sub>3</sub> HF from TBP.

이때 유량변화에 따른 HETS는 질산 및 불산 모두 유량이 12 ml/min일 때가 탈거율이 가장 양호하여 각각 15단 및 11.4단의 탈거효과를 보여 HETS는 질산은 6.7 cm 그리고 불산은 9.1 cm 정도로 나타나고 있다.

이상과 같이 컬럼식 연속추출장치에 의한 유기상중 질산 및 불산의 탈거시 탈거효과는 추출의 경우와 마찬가지로 Pulse Velocity, 수상과 유기상의 상비 그리고 유량 등에 따라 크게 영향을 받고 있으며, 대체로 유기상중 질산 및 불산을 효과적으로 탈거하기 위해서는 Pulse Velocity 150 cm/min 그리고 총유량은 12 ml/min으로 하는 것이 적절하다. 이 경우 추출시 TBP농도에 따른 유기상중 질산 및 불산의 탈거효과를 살펴보면 Table 3과 같다. 이 표에서 보면 추출시 TBP농도가 50%일 경우 질산 및 불산이 추출된 유기상(Table 2 참조)를 상비 O/A=1로 탈거하면 유기상중 질산 및 불산은 전부 회수되나, 최종 회수되는 정제산중 질산 및 불산 농도가 각각 37.5 g/l 및 3.11 g/l 정도로 산세폐액중 유리질산 및 불산의 농도 112.5 g/l 및 11.67 g/l에 비해서는 너무 낮아 이를 재사용하는 데는 문제가 있으며 수상중 산의 농도를 농축하기 위해 상비를 O/A=2로 하면 질산 및 불산의 탈거율은 100% 및 66.5%정도로 정제산으로 회수되는 산의 최종회수율은 질산은 100% 그리고 불산은 53%정도로 불산의 손실이 많게 된다. 한편 TBP농도를 70%로 하여 질산 및 불산이 추출된 유기상(Table 2 참조)을 상비 1로 하여 탈거하면 질산과 불산의 최종회수율은 100% 및 96%에 이르나 정제산중 질산농도는 56.3 g/l로 산세폐액중 유리질산농도에 비해 반으로 줄어들고 있으며, 상비를 O/A=2로 하여 탈거하면 최종회수율은 질산은 91% 그리고 불산은 75.2%로 다소 낮아지기는 하나

Table 3. Results for the stripping of HNO<sub>3</sub> and HF from organic phase

TBP Conc. (%)	Phase Ratio (O/A)	Results						Conditions
		HNO <sub>3</sub>			HF			
		Effi. (%)	Conc. (g/l)	HETS (cm)	Effi. (%)	Conc. (g/l)	HETS (cm)	
50	1	100	37.5	20	100	3.11	6.25	AxF=150 cm/min
	2	100	75	10	66.5	4.14	30.1	Total Flow Rate 12 ml/min
70	1	100	56.3	11.1	96	5.6	6.7	AxF=150 cm/min
	2	90.7	102.1	6.7	75.2	8.78	9.1	Total Flow Rate 12 ml/min

정제산중 질산농도는 102 g/l 그리고 불산은 8.8 g/l가 되어 산세폐액중 유리산의 농도와 근접하게 정제산을 회수할 수 있다. 따라서 이상에서 보는 바와 같이 실조업시에는 회수율과 정제산의 산농도를 적절히 고려하여야 하며 본 실험의 결과 추출시에는 TBP농도를 70%로 하여 추출한 다음 탈거시에는 유기상과 수상의 상비를 O/A=1내지 2로 하여 탈거하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1. 컬럼식 연속추출장치에 의해 산세폐액중 질산 및 불산을 추출·탈거할 경우 Pulse Velocity(AxF)가 증가함에 따라 추출 및 탈거율이 증가하고 있으나, AxF가 임계치 이상으로 증가하게 되면 수상과 유기상의 강력한 혼합에 의해 분리층이 형성되지 못하고 컬럼전체가 Emulsion 형태가 되어 효율이 낮아지고 HETS가 길어지게 된다.
2. 컬럼식 연속추출장치에 의해 질산 및 불산을 추출·탈거할 경우 수상과 유기상의 총유량이 너무 느리면 Backmixing 효과가 나타나게 되고 또 총유량이 매우 빠르게 되면 Backmixing 효과는 적어지나 수상과 유기상의 접촉시간이 불충분하여 추출 및 탈거효율이 떨어지게 된다.
3. 컬럼식 연속추출장치에 의해 조업할 경우 반응이 평형에 도달하기 위해서는 컬럼용적의 3~4배에 해당되는 유량이 흘러야 한다.
4. 컬럼식 연속추출장치에 의해 질산 및 불산을 정제산으로 회수할 경우 적정조건은 추출시에는 TBP 농도를 70%로 하고 Pulse Velocity 150 cm/min 및 총유량 24 ml/min으로 하여 상비 A/O=1/2에서 추출하면 질산 및 불산을 100% 추출할 수 있고, 탈거시에는 증류수를 사용하여 Pulse Velocity 150

cm/min, 총유량 12 ml/min에서 탈거하는 것이 효과적이다. 이때 유기상과 수상의 상비를 1로 하면 회수율은 100%에 이르며 정제산중 질산농도는 56.3 g/l 그리고 불산은 5.6 g/l가 되며, 상비를 O/A=2로 하면 질산 및 불산의 회수율은 각각 90.7% 및 75% 정도로 감소되나 정제산중 질산농도는 102 g/l 그리고 불산은 8.8 g/l 정도로 농축할 수 있다.

#### 참고문헌

1. H. Reinhardt: "Solvent Extraction for Recovery of Metal Waste", Chemistry and Industry, 1, March, 210-213 (1975).
2. G. Casamatta et al.: "Liquid Membrane Separation: Modeling and Development of A Continuous Counter-Current Pilot Scale Contactor", Chemical Engineering Science, 33, 145-152 (1978).
3. T. Yamamoto: "Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for Stainless Steel", 日本鐵鋼技報, 40, June, 49-54 (1979).
4. S. Nishimura: "Application of Solvent Extraction in Iron and Steel Making Industry", 鐵과 鋼, 69(14), 1556-1566 (1983).
5. J. Sato: "Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acid from the Pickling Solution by Diffusion Dialysis", 實務表面技術, 32(5), 220-226 (1985).
6. 조용주, 김성규, 이동휘: "스텐레스강 산세폐액으로부터 용매추출법에 의한 질산 및 불산의 회수", 한국자원공학회지, 29(2), 83-90 (1992).
7. 김성규, 이화영, 오종기, 이동휘: "스텐레스 산세폐액으로부터 산 및 유기금속의 회수", 자원리싸이클링학회지, 1(1), 23-28 (1992).
8. H.F. Wiegandt and R.L. Von Berg: "Key to Better Extraction", Chemical Engineering, July, 183-188 (1954).
9. G. Sege and F.W. Woodfield: "Pulse Column Variables", Chemical Engineering Progress, 50(8), 396-402 (1954).



10. A.E. Karr: "Performance of a Reciprocating-Plate Extraction Column", A.I. Ch. E. Journal, **5**(4), 446-452 (1959).
11. R.H. Sobotik and D.M. Himmelblau: "The Effect of Plate Wetting Characteristics on Pulse Column Extraction Efficiency", A.I. Ch. E. Journal, **6**(4), 619-624 (1960).
12. A.E. Karr and S. Ramanujam: "Scaleup and Performance of 5 ft(1.52 m) Diameter Reciprocating Plate Extraction Column", Solvent Extraction and Ion Exchange, **6**(2), 221-231 (1988).