

## 窒酸 Etching 廢液으로부터 溶媒抽出法에 의한 窒酸의 회收到에 관한 研究

安 在 禺

大眞大學校 材料工學科

### A Study on the Recovery of Nitric Acid from Spent Nitric Etching Solutions by Solvent Extraction

Jae-Woo Ahn

Department of Materials Sci. & Eng., Dae-Jin University

#### 요 약

질산계 에칭폐액으로부터 질산과 유기금속을 분리하여 재활용하기 위하여 용매추출법을 이용하여 질산성분을 회수하기 위한 기초 연구를 수행하였다. 주요 실험내용으로는 추출제의 종류와 농도에 따라 질산의 추출거동을 조사하였고, 질산의 추출시 구리, 납, 철, 주석 등의 금속이온들과의 분리성을 고찰하였다. 또한 McCabe-Thiele 그림으로부터 질산성분을 추출과 탈거에 필요한 이론적 단수를 분석하였다. 실험 결과 TBP가 Alamine336에 비하여 질산의 회수에는 유리하였으며 TBP는 유기상의 60~70%가 적합하였으며 폐액상의 질산농도가 0.1N 이상인 경우에는 각 금속성분들이 추출되지 않았으며 60%TBP를 사용하여 O/A비가 3인 경우 5단으로 95% 이상의 질산이 추출되었다. 한편, 질산이 추출된 유기상으로부터 탈거실험의 경우 초기농도가 80 g/l일 때 증류수에 의해 O/A비가 2에서 4단으로 98% 이상의 탈거율을 나타내었다.

**주제어:** 용매추출, 에칭폐액, 질산, 회수, 재활용.

#### ABSTRACT

A study has been made on the recovery of nitric acid and valuable metals such as Fe, Cu, Sn, Pb from the spent nitric etching solutions. The effects of extractant type, concentrations, phase ratios and selectivity from Fe, Cu, Sn, Pb on nitric acid extraction were studied. The results showed that TBP as an extractant for recovering of nitric acid was more effective than Alamine336, and the optimal concentration of TBP was found to be 60~70% of organic phase. Also, the nitric acid were only extracted by TBP from the spent etching solutions and the heavy metals such as Fe, Cu, Sn, Pb were not extracted above 0.1N nitric acid in spent etching solutions. From the analysis of McCabe-Thiele diagram, the extraction of 95% nitric acid is attained at a ratio of O/A=3 with five stages by 60% TBP and the stripping of 98% nitric acid from 80 g/l nitric acid in organic phase is attained at a ratio of O/A=1 with four stages by distilled water.

**Key words:** Solvent extraction, Spent etching solution, TBP, Nitric acid, Recovery.

#### 1. 서 론

최근 국내외적으로 환경오염에 대한 관심이 고조되고 있어 특정폐기물을 단순매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환

경오염방지 및 자원재활용을 할 수 있는 청정기술개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 중금속이 함유된 폐기물(폐액)의 경우 중금속의 함유량에 따라 재자원화할 수 있는 양이 다량으로 단순폐기되고 있어 이에 대한 근본적인 대책이 요구되고 있다.

이중 온하나가 PCB(인쇄회로기판)업체에서 생산공정 중

\* 1998년 9월 25일 접수, 11월 5일 수리

\* E-mail: jwahn@road.daejin.ac.kr

다량 발생되고 있는 질산계 에칭폐액<sup>1)</sup>이다. 이 폐액중에는 구리(Cu), 납(Pb), 주석(Sn) 등의 중금속과 질산성분이 다량 함유되어 있는 특정폐기물이다. 이러한 폐기물은 PCB업체에 처리하지 못하고 톤당 20~25만원 정도의 비용을 지불하고 위탁처리업체에 맡겨야 하기 때문에 업체로서는 원가상승의 부담이 되고 있다. 또한 수거를 해가는 특정폐기물업체에서도 단순 중화침전법 등에 의해 처리하고 있으나 복합 금속슬러지의 발생으로 인하여 오히려 또다른 환경오염을 유발할 수 있기 때문에 큰 문제로 지적되고 있다. 더욱이 이러한 폐기물 중에는 구리성분이 30~40 g/l, 주석 30~40 g/l, 납 30~40 g/l, 철 20~25 g/l 정도의 고농도로 함유되어 있으며, 질산농도도 250 g/l 이상 함유되어 있기 때문에 단순 폐기한다는 것은 환경오염 측면 뿐만 아니라 자원재활용 측면에서 바람직하지 않다. 이미 선진국에서는 이에 대한 처리방안으로 황산치환법에 의하여 질산을 회수하고 나머지 금속성분을 분리회수하는 방법<sup>2)</sup>과 폐에칭액을 130°C 이상의 고온으로 가열증발시켜 질산을 회수하고 남은 액 중의 금속을 회수하는 공정이 일부 상용화되어 있다. 또한 이온교환수지(Ion-exchange resin)를 이용하여 질산을 재생하는 방법<sup>3)</sup>과 Alamine계 유기용매를 이용하여 질산을 추출한 후 KCl 용액으로 탈거한 후 KNO<sub>3</sub> 결정으로 회수하는 방법<sup>4)</sup> 등이 소개되고 있으며, 전기분해방법에 의해 금속성분을 전착시키고 질산을 재생하는 방법<sup>5)</sup>도 소개되고 있고 또한 최근에는 전기투석법(Electrodialysis)에 의해 질산 및 중금속을 동시에 회수하려는 연구가 진행중이다. 한편 이와 유사한 철강산세폐액중에 존재하는 산 및 유기금속을 회수하기 위한 공정으로 Republic steel process 및 Soderfors process, Nisshin process, SIR process 등의 용매추출공정<sup>6)</sup>과 전기투석막과 bipolar막을 사용한 Aquatech process가 있다. 이들 방법들은 나름대로의 장점과 단점을 지니고 있기 때문에 폐액의 성분과 농도 그리고 처리량 등을 고려하여 효과적인 처리법을 선택해야 한다. 최근 용매추출법이 지니고 있는 특성 때문에 용매추출법이 많이 응용<sup>7)</sup>되고 있고 국내에서도 일부 연구가 진행<sup>8)</sup>된 바 있으며 앞으로 산업폐기물처리 분야로의 응용이 기대되고 있다.<sup>9)</sup> 그러나 유사 폐액인 PCB에칭폐액의 경우 알칼리계 폐액은 이미 국내에서 용매추출공정이 개발되어 구리성분 및 에칭액을 회수하고 있으며<sup>10)</sup> 염산계 폐액의 경우도 연구가 진행된 바 있으나<sup>11)</sup> 질산계폐액의 경우는 아직까지 연구조차 미진한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 질산계 PCB에칭폐액중에 존재하는 질산성분과 다량 함유되어 있는 Fe, Cu, Sn, Pb 등의 유기금속 성분들을 효율적으로 분리회수하기 위한 공정개발할 목적으로 이에 대한 첫단계로 먼저 폐에칭액중의 질산

성분을 유기용매를 이용하여 추출시에 미치는 여러 인자에 대한 영향을 고찰하였다. 또한 추출 및 탈거 등은곡선으로부터 상비에 따른 이론적인 조업단수를 구하였고 금속성분들과 분리성 등을 고찰하여 폐에칭액으로부터 질산 회수에 관한 최적 조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시약 및 실험기기

본 실험에 사용된 폐에칭액은 PCB업체에서 직접 입수한 것을 사용하였는데 성분분석 결과는 Table 1과 같다.

추출용매로 용매추출제(Solvating Extractant)인 TBP(tri-n-butylphosphate)와 음이온 교환제인 Alamine336(tri-n-octylamine)를 사용하였는데 구조식과 제조회사는 Table 2와 같다. 희석제인 등유(kerosene)와 첨가제인 n-Octanol 그리고 기타 약품은 모두 특급시약을 사용하였다. 주요 실험기기로는 Mettler사의 전자저울, Orion사의 pH meter, Thermolyne사의 Multi-Hot plate stirrer 및 제품인 Shaking machine을 사용하였다.

### 2.2 실험방법 및 분석

폐에칭액(이하 수용액)에서 질산의 분리추출을 위해 사용된 유기용매로 TBP와 음이온교환제인 Alamine336을 등유(kerosene)에 희석하여 사용하였으며 Alamine336의 경우 제3상의 생성을 방지하기 위하여 일정량의 n-Octanol을 첨가하여 유기상으로 사용하였다. 이와 같이 합성된 유기상과 glass filter를 이용하여 여과시킨 후 준비한 폐에칭액(수용액상)을 각각 30 ml씩을 취하여 상온(25°C)에서 분액여두(Separatory funnel)를 이용하여 shaking을 한 다음 상분리가 되도록 방치시켰다. 이 경우 예비실험 결과 10분 정도면 추출평형에 도달하기 때문에 본 실험에서는 20분간 shaking을 하였으며 두상이 완전히 분리되도록 1시간 정도 정치시

Table 1. Chemical composition of waste PCB solution

Elements	Cu	Pb	Sn	Fe	HNO <sub>3</sub>
Conc. (g/l)	33.5	40.1	44.5	21.4	3.5~4.5N

Table 2. Structure and manufacture of extractants

	TBP	Alamine336
Structure	R3-P=O (R=CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	R <sub>2</sub> N (R=CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> )
Manufacture	Yakuri Pure Chemical. Co. (Japan)	Henkel. Co.

킨 후 여과하여 추출여액중의 질산성분은 0.1N NaOH 표준 용액으로 적정하여 분석한 후 초기수용액의 농도와 차이로써 유기상으로 추출된 질산양을 구하였다. 이 경우 물분자의 공추출에 의한 수용액상의 부피가 감소하여 농도변화가 있을 수 있으나 예비실험결과 추출 후의 수용액상의 부피의 변화에 큰 차이가 없어 부피 보정없이 농도를 구하였다. 또한 추출여액중의 Fe, Cu, Sn, Pb의 성분은 플라즈마 분광분석법(ICP-AES)을 이용하여 분석한 후 같은 방법으로 유기상으로의 추출량을 구하였다. 한편 유기상으로 추출된 질산성분의 탈거실험은 추출실험과 같은 방법으로 실험하여 탈거율을 구하였다. 주요 실험변수로는 추출제농도, 수용액상의 산도( $\text{HNO}_3$  농도), 유기상과 수용액상의 비, 수용액상의 질산농도의 변화에 따른 영향으로부터 추출등온곡선을 작성한 후 상비에 따른 이론적인 조업단수를 조사하였다. 한편 유기용매에 의해 질산성분이 추출된 유기상층을 증류수( $\text{H}_2\text{O}$ )로써 온도변화에 따라 추출실험과 같은 방법으로 탈거(striping) 실험을 행하였으며 탈거등온곡선으로부터 질산성분의 탈거에 관한 최적조건을 찾고자 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 합성용액으로부터 질산 및 구리, 철, 주석, 납성분의 추출거동

실제 폐액성분과 유사하게 합성용액을 제조하여 추출제의 종류 및 농도에 따른 질산의 추출거동에 대하여 조사하기 위한 실험을 수행하였다. 유기용매인 TBP와 Alamine 336을 Kerosene에 희석하여 사용했으며, Alamine336의 경우 제3상의 생성을 방지하기 위해 10% 정도의 Octanol을 유기상에 첨가하여 실험하였다.

Fig. 1은 25°C에서 상비(O/A)가 1인 경우의 실험결과를 나타내었다. 두 추출제의 경우 모두 농도가 증가할수록 질산의 추출률이 증가현상을 보이고 있으며 유기상중의 40% 이하인 경우에는 TBP의 경우가 질산의 추출률이 높으나 그 이상의 농도에서는 Alamine336의 경우가 질산의 추출에 더 효과적이었다. 또한 이 두 추출제를 혼합하여 사용할 경우에는 상승효과에 의해 질산의 추출률이 향상됨을 알 수 있다. O/A(유기상/수용액)비가 1인 경우 초기 폐액 중 질산농도가 250 g/l일 경우에 70% TBP에서 37% 정도의 추출률을 보이고 있고 70% Alamine336의 경우에는 40% 정도의 추출률을 보이고 있다. 그러나 질산을 추출실험한 후 유기상과 수용액상의 상분리시에는 TBP가 Alamine336에 비해 훨씬 효과적으로 분리되었다. 따라서 질산의 추출공정면에서 Alamine336이 추출효과는 크나 추출후의 상분리가 양

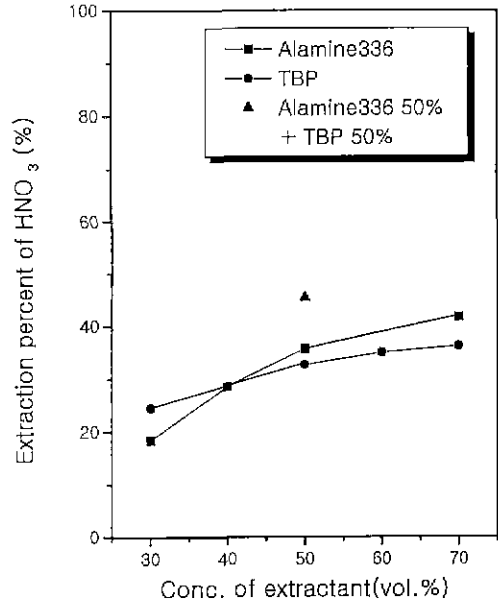


Fig. 1. Effect of concentration of extractant in the extraction of  $\text{HNO}_3$  (O/A=1, 25°C, 4.0N  $\text{HNO}_3$ ).

호하지 않은 단점이 있기 때문에 TBP가 질산의 추출제로 적합하였다

한편 TBP에 의하여 질산을 추출할 경우 일반적인 추출 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>11,15)</sup>



Fig. 2는 50%TBP를 이용하여 25°C에서 O/A비가 1인 경우 폐액 중에서 질산의 연속추출을 위하여 batch식으로 연속추출실험을 실시한 결과이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 O/A비가 1인 경우 4단까지 추출할 경우 초기농도 250 g/l 질산을 약 65%까지 추출할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 실제로 Mixer settler에 의해 연속조업을 할 경우에는 상비의 변화에 따라 목적농도까지 추출하는데 필요한 이론적인 추출단수 분석과 아울러 질산이 추출분리된 여액에서 Cu, Pb, Sn 등의 금속분리를 효과적으로 하기 위해 추출여액 중의 질산농도를 조절해야 할 필요성이 있다 따라서 이 두 가지 인자를 이론적으로 분석하기 위해 추출등온곡선과 O/A비를 조합하여 나타낸 그림이 McCabe-Thiele Diagram으로 이를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서와 같이 초기 폐액상의 질산농도가 250 g/l인 경우(약 4N) O/A비가 3일 때 50%TBP에 의해 5단 추출로 추출여액중의 질산농도를 약 13 g/l(0.2N)으로 낮출 수 있으며 이 경우 95% 정도의 질산성분을 유기상으로 추출할 수 있

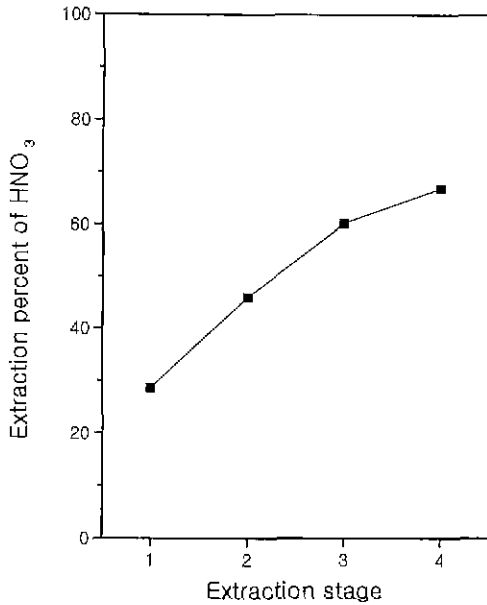


Fig. 2. Extraction percent of HNO<sub>3</sub> at each stage (O/A=1, 25°C, 50%TBP).

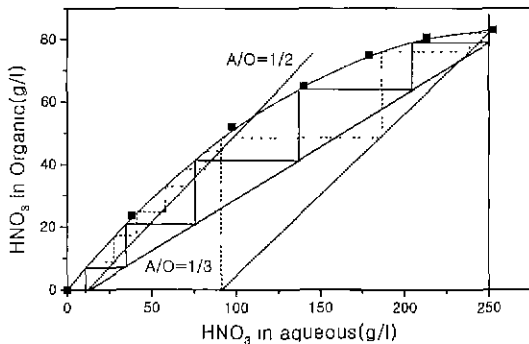


Fig. 3. McCabe-Thiele Diagram of HNO<sub>3</sub> extracted by TBP (25°C, 50%TBP).

다. 또한 O/A비를 2로 할 경우 9단 추출에 의해 역시 95% 정도 질산을 추출할 수 있으며 추출여액상의 질산농도는 13 g/l(약 0.2N) 정도로 유지시킬 수 있다. 따라서 실조업시에는 이러한 질산의 추출률과 추출여액상의 산농도를 고려하여 O/A비를 적절히 조절해야 한다.

Fig. 4는 TBP에 의한 질산 추출시에 실제 폐액상에 존재하는 구리, 철, 납, 주석이온들의 추출거동을 살펴보기 위하여 30 g/l 구리, 40 g/l 납, 40 g/l 주석, 20 g/l 철이온을 질산농도 0.01N에서 2N까지 변화시키면서 50%TBP에 의해 금속이온의 추출실험 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 질산농도가 높을 경우에는 구리, 주석, 납이온들이 유기상으로

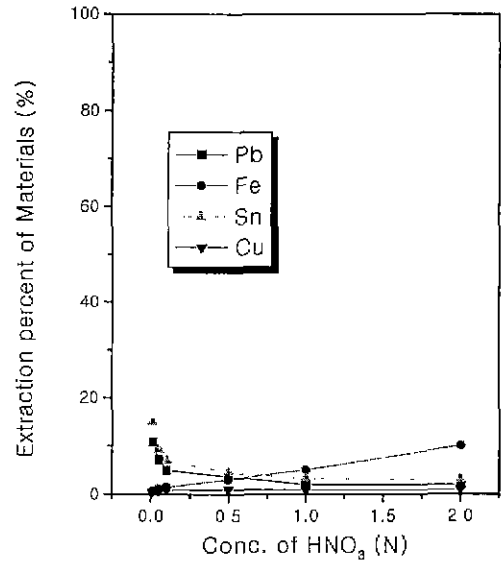


Fig. 4. Effect of HNO<sub>3</sub> on the extraction of metal ions (O/A=1, 25°C, 50%TBP).

로 거의 추출되지 않는 경향을 보이고 있으나 철이온의 경우는 오히려 약간 증가현상을 보이고 있다. 그러나 질산농도가 0.05N 이하로 낮아짐에 따라 납이온과 주석이온의 추출률이 조금씩 증가하고 0.01N 농도에서는 20% 정도 유기상으로 추출되는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 유기질산이 금속이온보다 경쟁적으로 추출제에 추출되기 때문이며 질산성분이 어느정도 추출이 되고 난 후에 금속성분들이 추출되기 때문으로 생각되는데 이러한 현상은 질산용액 중 크롬, 철, 니켈 추출시<sup>9)</sup>나 우라늄 추출시<sup>12)</sup>에도 보고되고 있다. 따라서 이 결과로부터 폐액상의 질산농도가 0.1N 농도가 될 때까지 질산성분을 추출하는 것이 순수한 질산성분을 회수할 수 있음을 알 수 있다.

### 3.2 폐액상에서 질산 및 구리, 철, 주석, 납성분의 추출 거동

PCB업체에서 직접 입수한 폐액상으로부터 질산성분을 회수하기 위하여 O/A=1인 경우 TBP농도 변화에 따른 질산 및 각금속이온들의 추출거동을 실험하였는데 이에대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 질산액첨폐액 중에서 TBP에 의해 질산성분을 추출할 경우 질산의 추출률은 합성용액의 실험결과와 비슷하게 나타났으며 TBP농도가 증가함에 따라 추출률은 증가현상을 보이고 있고 70%TBP로 추출할 경우 37% 정도의 추출률을 보이고 있다. 그러나 철, 주석, 납, 구리 등의 금속이온들은 추출제에 거의 추출

이 되지 않음을 알 수 있다.

Fig. 6은 60%TBP를 이용하여 폐에칭액을 batch식으로 연속추출한 결과를 나타내었는데 역시 연속공정실험에서도 질산의 추출율은 합성용액 실험결과와 유사하며 각금속

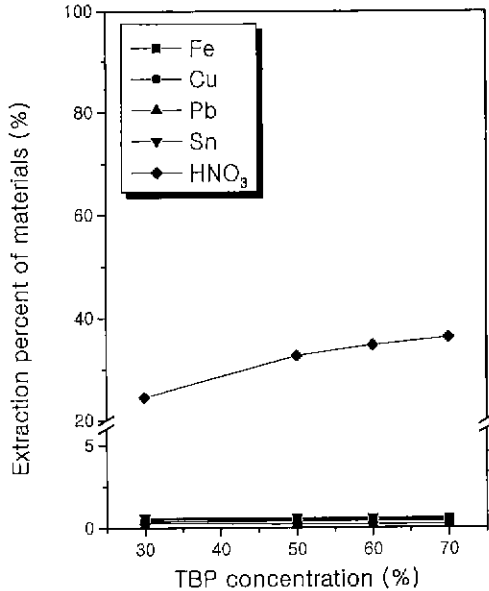


Fig. 5. Effect of TBP concentration on the extraction of metal ions (O/A=1, 25°C, 4.0N HNO<sub>3</sub>).

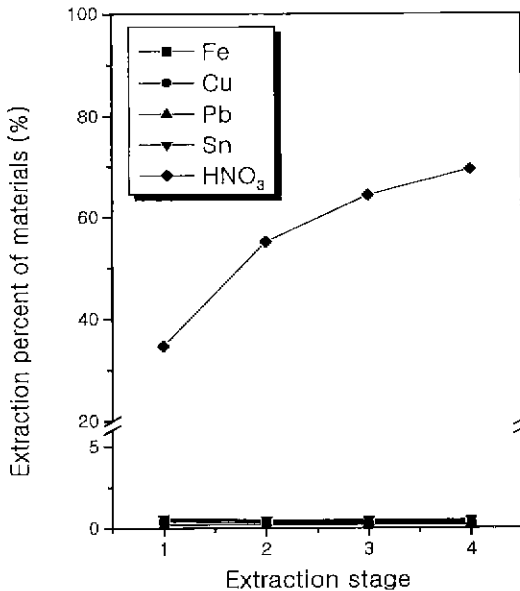


Fig. 6. Extraction percent of metal ions after each stage (O/A=1, 25°C, 60%TBP, 4.0N HNO<sub>3</sub>).

성분들은 TBP에 추출되지 않음을 알 수 있었다. 한편 4단 추출후의 추출여액의 질산농도를 측정한 결과 약 1.2N 농도이기 때문에 Fig. 4의 결과에서 예측할 수 있듯이 각 금속이온들은 유기상으로 거의 추출되지 않았음을 알 수 있다. 따라서 폐에칭액으로부터 4단 추출로 TBP에 의해 용매추출을 할 경우 Cu, Fe, Pb, Sn 등의 금속성분은 추출되지 않고 질산 성분만이 선택적으로 분리 추출이 가능함을 확인하였다.

3.3 탈거(Stripping) 실험

폐액상에서 질산성분을 추출한 후 유기상중에서 질산성분을 회수하기 위하여 탈거공정을 거치게 되는데 탈거제(stripping agent)에 따라서 질산화합물로 직접 제조를 하던지 또는 증류수로 탈거한 후 농축하여 정제질산으로 재사용할 수 있다.

폐액상에서 질산성분이 추출된 유기상중의 질산성분을 정제산으로 만들기 위하여 추출제로 TBP와 Alamine336을 이용하여 질산이 추출된 유기상을 증류수 및 NaCl용액을 이용하여 탈거 실험을 행하였는데 이에 대한 결과를 Table 3에 나타냈다.

Table 3에서 알 수 있듯이 TBP의 경우는 탈거율이 1단에서 O/A비가 1인 경우 상온에서 80% 이상의 탈거률을 보이는데 반해 Alamine336의 경우는 40%를 약간 넘는 탈거률을 나타내고 있다. 또한 탈거액으로 증류수 대신 0.5M NaCl 수용액을 사용한 경우에도 Alamine336의 경우는 탈거율이 높지 않고 거의 일정하였다. 따라서 TBP를 추출제로 사용하는 것이 탈거면에서 훨씬 유리함을 알 수 있었다. 한편 Fig. 7은 여러 농도의 질산을 함유한 유기상을 증류수로 탈거할 경우 이론적인 탈거 단수를 분석하기 위하여 McCabe-Thiele Diagram을 나타낸 것이다. 유기상에 질산이 80 g/l 함유된 경우에 그림에서와 같이 O/A비가 2에서 4단으로 탈거할 경우 유기상중의 질산이 거의 탈거되어 수용액상은 160 g/l(2.5N) 정도의 질산이 함유된다. 그러나 O/A비가 2.5에서 6단으로 탈거할 경우 유기상중 질산농도는 1 g/l 이하로 되고 수용액상의 질산농도는 195 g/l 이상이 된

Table 3. The stripping of HNO<sub>3</sub>

Organic	O/A	Temp.	Stripping sol.	Stripping percent (%)
50%TBP	1	25°C	Distilled water	85.8
70%TBP	1	25°C	Distilled water	81.3
40% Alamine336	1	25°C	Distilled water	42.9
40% Alamine336	1	50°C	Distilled water	42.9
40% Alamine336	1	25°C	0.5M NaCl	42.9

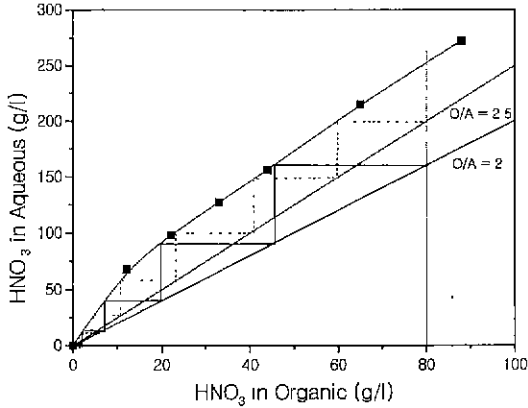


Fig. 7. McCabe-Thiele Diagram of HNO<sub>3</sub> stripped by water (25°C).

다. 한편 O/A비를 증가시키에 따라 탈거액 중의 질산농도는 증가하기 때문에 탈거 실험에 있어서도 실조업시에는 유기상의 질산의 함량과 탈거 후 탈거액 중의 질산농도 등을 고려해 상비를 적절히 조절하여야 한다.

4. 결 론

1. TBP와 Alamine336을 이용하여 에칭폐액에서 질산을 추출할 경우 추출제의 농도가 높을수록 질산의 추출율이 증가하며, 고농도인 경우에는 Alamine336이 더 높은 추출율을 보이나 40% 이하의 농도에서는 TBP가 더 높은 추출율을 보인다. 그러나 추출 후의 상분리면과 탈거면에서 TBP를 사용할 경우가 양호하기 때문에 질산의 추출제로 TBP가 적합하며 유기상의 60~70%로 사용합이 바람직하다.
2. 폐액상의 질산농도가 250 g/l인 경우 60%TBP에 의해 A/O비가 1/3에서 5단추출로, A/O비가 1/2인 경우 9단추출로 95% 이상의 질산의 추출이 가능하다. 이 경우 폐액상의 질산농도가 0.2N이기 때문에 폐에칭액중에 존재하는 철, 납, 주석 등의 금속이온은 거의 추출되지 않아 순수한 정제 질산을 제조할 수 있었다.

3. TBP에 의해 질산이 추출된 유기상을 증류수를 이용하여 탈거실험을 행한 결과 상온에서도 쉽게 탈거가 가능하며, 유기상의 질산농도가 80 g/l인 경우 O/A비가 2에서 4단에 의해 98% 이상의 탈거율을 나타내며 이 경우 160 g/l의 질산이 증류수에 농축된다.

참고문헌

1. D. Pletcher and F.C. Walsh : Industrial Electrochemistry, pp. 468-477, 2nd ed., Chapman & Hall, New York (1990).
2. Norvell J. Nelson : "Regenerative copper etching process and solution", U.S. Patent, 4,545,850.
3. C.J. Brown, D. Davy and P.J. Simmons : "Recovery of nitric acid from solutions used for treating metal surface", Plating and Surface Finishing, 2, 60-62 (1980).
4. T.K. Mattila : "Nitrate removal from waste solutions by solvent extraction", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16(4), 469-472 (1977).
5. I. Mockrin, Martin A. Hobin : "Recovery of copper from waste nitrate liquors by electrolysis", U.S. Patent, 4,033, 838 (1977).
6. M. Hoshino : "Nitric-hydrofluoric acid recovery process of solvent extraction method", Aromatics, 38(9,10), 217-222 (1986).
7. S. Nishimura : "Application of solvent extraction in Iron and Steel making industry", 鐵과 鋼, 69(14), 26-36 (1983)
8. 오종기, 이화영, 김성규 : "산업폐수중 산 및 유기금속 회수에 관한 연구", 한국과학기술연구원 연구보고서 UCN 1025-4891-1 (1993).
9. 안재우, 안중관 : "産業廢棄物 處理를 위한 溶媒抽出 技術", 한국자원리싸이클링학회지, 6(4), 48-54 (1997).
10. 오기식 : "인쇄회로기판 에칭폐액의 재생 및 등회수 공정", 한국특허93-17722호 출원중.
11. 안재우, 양재웅 : "염산에칭廢液으로부터 Alamine336에 의한 구리의 溶媒抽出에 관한 연구", 한국자원리싸이클링학회지, 6(3), 9-14 (1997).
12. F. Habashi : Principles of extractive metallurgy, Vol. 2, pp. 371-375, Gordon & Breach, Science Publisher, Inc., New York (1969)