

LCD 제조공정의 혼합폐산으로부터 일인산암모늄 제조 기술

이하영, 이상길, 박성국*, 김주한[†], 김주엽[†], 김준영[†]

포항산업과학연구원 환경연구실
790-330 경북 포항시 남구 효자동 산32

[†](주)엔아이티
573-882 전라북도 군산시 소룡동 1662

(2009년 11월 12일 접수; 2009년 12월 8일 수정본 접수; 2009년 12월 10일 채택)

Manufacture Technology of Monoammonium phosphate from LCD Waste Acid

Ha-young Lee, Sang-gil Lee, Sung-Kook Park*,
Ju-han Kim[†], Ju-yup Kim[†], and Jun-young Kim[†]

Environment Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology
32 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungbuk 790-330, Korea

[†]NIT Co., Ltd.
1662 Soryong-dong, Gunsan, Jeonbuk 573-882, Korea

(Received for review November 12, 2009; Revision received December 8, 2009; Accepted December 10, 2009)

요 약

LCD 제조공정에서 배출되는 질산과 초산, 인산, 그리고 Al과 같은 금속이온을 함유한 폐액으로부터 진공증발과 확산투석을 이용하여 고순도 인산을 회수하여 일인산암모늄을 제조하고자 하였다. 진공증발을 이용하여 질산과 초산을 제거하였다. 진공도가 -650 mmHg인 경우에는 온도 413 K 이상에서 완전 분리되었고, 진공도가 -700 mmHg인 경우에는 온도 393 K 이상의 영역에서 완전히 분리되었다. 그리고 진공도 -730 mmHg의 경우는 온도 383 K 이상에서도 완전 분리가 가능하였다. 99%의 질산과 초산을 제거하였으며, 확산투석을 이용하여 약 97.5% 이상의 Al을 제거하였다. 이렇게 얻어진 고순도 인산과 수산화암모늄을 이용하여 일인산암모늄을 제조하는 공정에서 급격한 발열반응을 제어하고 안정된 적정조건을 도출하기 위하여 수산화암모늄의 농도, 적정 몰비, pH, 온도 등의 반응인자를 조절하여 회수율 약 90%의 일인산암모늄을 제조하였다.

주제어 : 질산, 초산, 인산, 진공증발, 확산투석, 일인산암모늄

Abstract : The waste solution discharged from the LCD(Liquid Crystal Display) manufacturing process contains phosphoric acid, nitric acid, acetic acid and metal ions such as Al and other impurities. In this study, vacuum evaporation and diffusion dialysis was developed to commercialize an efficient system for recovering the high-purity phosphoric acid and manufacturing monoammonium phosphate. By vacuum evaporation, almost 99% of nitric and acetic acid was removed. Also, by diffusion dialysis, about 97.5% of Al was removed. Monoammonium phosphate was manufactured from purified phosphoric acid and ammonium hydroxide. In order to get the optimum manufacturing condition, the molar ratio of ammonium hydroxide and phosphoric acid, pH and temperature was controlled. Using this optimum condition, we obtained the recovery rate of monoammonium phosphate of about 90%.

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: skpark@rist.re.kr

Keywords : Nitric acid, Acetic acid, Phosphoric acid, Vacuum evaporation, Diffusion dialysis, Monoammonium phosphate

1. 서론

최근 액정표시장치의 생산량이 급격하게 증가함에 따라 이와 관련한 혼합폐산의 발생량도 급격히 증가하고 있지만, 이러한 혼합폐산에 대한 재활용 기술은 아직 확립되어 있지 않다. 이러한 폐액에 대한 재활용기술은 2003년 1월 1일부터 총질소규제(청정지역 30 ppm, 일반 산업지역 60 ppm)가 시행됨에 따라 혼합폐액을 단순히 중화침전 후 매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환경적 문제 및 자원소비 감축을 동시에 도모하는 경제적 기술개발에 많은 관심이 쏟아지고 있다[1-3].

LCD식각공정에서 배출되는 폐액에는 웨이퍼를 구성하는 금속성분과 인산, 질산 및 초산 등을 함유하고 있다. 이러한 폐액은 환경적으로 매우 유해한 물질이며, 친환경적 방법으로 처리하거나 불순물을 분리하여 인산을 재활용하는 공정을 개발할 필요가 있다 [4-6].

본 연구에서는 LCD 제조공정에서 발생하고 질산, 초산, 알루미늄을 불순물로 함유하는 혼합 인산폐액으로부터 일인산암모늄을 제조하는 기술에 관한 것으로, LCD 제조공정으로부터 나오는 인산폐액중의 질산 및 초산을 BP(Boiling Point) 차이를 이용한 진공증발법으로 분리, 제거하고, 증발기 내부 반응기에 잔류한 알루미늄을 함유한 인산용액에서 확산투석법으로 알루미늄을 분리, 제거하면 순수한 정제 인산용액 된다. 정제 인산에 수산화암모늄을 투입하여 토양영양경작제, 분말소화제, 방화제, 탄화제, 염료분산제, 각종 약품원료 및 식품재료로 사용되고 있는 일인산암모늄을 제조하는 기술을 제시하였다.

2. 실험방법

Figure 1은 LCD제조공정에서 발생하는 인산, 질산, 초산 및 금속 불순물로 이루어진 혼합폐액으로부터 인산을 정제하고 정제인산과 수산화암모늄을 이용하여 일인산암모늄을 제조하는 연속공정을 나타낸 것이다. 본 시험에서 사용되는 LCD 혼합폐액은 LCD 제조공정중 다층 회로기판의 금속회로를 형성하는 과정에서 발생하는 폐액으로 이 폐액에는 인산, 질산, 초산, 알루미늄이 함유되어 있다.

첫번째 공정인 진공증발 단계에서 인산, 질산 및 초산의 BP(Boiling Point) 차이를 이용하여 인산과 알루미늄은 잔류시키고 초산과 질산은 증발시켜 분리한다. 진공증발장치는 진공펌프, 반응기, 냉각관, 산화수조, Heating mantle등으로 구성되었으며, 반응기 내부 온도와 진공도를 조절하여 적정 조건을 도출하였다. 저비점의 질산과 초산이 먼저 증발되고 증발된 질산과 초산은 냉각수가 순환되는 응축기를 통해 액화되어 분리되도록 하였다.

두 번째 단계로서 진공증발과정에서 잔류한 알루미늄, 인산용액에서 알루미늄을 분리, 제거하여 고순도 인산을 회수하기 위하여 확산투석법을 이용하였다. 1차 확산투석과정에서 정제된 인산용액 중에 남아 있는 수십 ppm 정도의 금속성분을 1 ppm 이하로 정제하기 위하여 2차 확산투석공정을 고려할 수 있다. 마지막으로 확산투석과정에서 인산농도가 낮아지는 경향이 있으므로 진공증발법으로 농축하여 일인산암모늄 제조공정에 적절한 85% 정도의 고농도 인산용액으로 조절할 필요가 있다.

정제인산의 분석 방법으로는 이온 크로마토그래피 (ICS-2500, DIONEX) 분석기를 이용하여 인산, 질산, 초산의 농도를 측정하였고 전 공정의 물질흐름을 분석하고 인산회수율을 계산하였다. Al, Mo 등의 금속 불순물은 플라즈마 분광분석법(ICP-AES)를 이용하여 분석하였다.

85%의 정제인산에 수산화암모늄을 투입하여 일인산암모늄을 제조하는 공정에서 급격한 발열반응을 제어하고 안정된 적정조건을 도출하기 위하여 수산화암모늄 농도, 적정 몰비, pH, 온도 등의 반응인자를 조사하였다. 이러한 적정 조건하에서 제조된 반응액을 313~333 K 정도로 냉각하여 일인산암모늄을 석출시킨 후 일인산암모늄중의 수분을 여과, 건조하는 단계를 거친다.

3. 결과 및 토의

3.1. LCD 식각폐액으로부터 질산과 초산의 분리

질산, 초산 및 인산이 포함된 혼합폐액으로부터 진공도 및 온도변화에 따른 비등점 차이를 이용하여 질산과 초산을 분

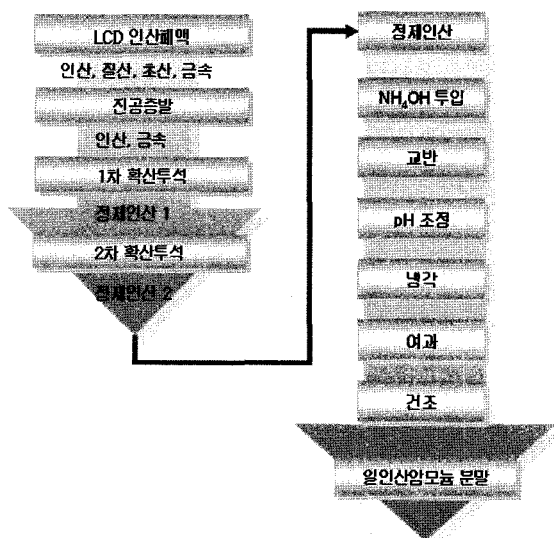


Figure 1. The manufacturing process of monoammonium phosphate from LCD waste water.

Table 1. Results of analysis of separation products by vacuum evaporation

Degree of vacuum (mmHg)	Temp. (K)	Concentration (%)		
		CH ₃ COOH	HNO ₃	H ₃ PO ₄
650	393.15	1.28	1.45	87.6
	413.15	0	0	88.5
	433.15	0	0	85.5
700	373.15	1.33	1.58	78.8
	383.15	0.71	0	81.4
	398.15	0	0	81.7
730	373.15	0.92	0	79.6
	383.15	0	0	82.8
	423.15	0	0	84.9

리, 제거하고 인산을 회수하는 최적의 조건을 확보하고자 하였다. Table 1은 진공증발법으로 LCD 식각폐액을 증발시켜 질산, 초산을 제거하여 잔류액과 증발액을 IC (ICS-2500, DIONEX)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

실험조건은 진공도를 -730, -700, -650 mmHg로 각각 고정하고 온도는 433.15 K까지 높혀 나가면서 온도 구간별로 용액을 샘플링하고 분석하였다. 그 결과로부터 질산과 초산이 인산으로부터 분리되는 조건과 거동을 조사하였다.

진공도가 클수록, 증발온도가 높을수록 분리는 용이하게 일어났으며, 진공도가 -650 mmHg인 경우에는 온도 413.15 K 이상에서 완전 분리되었고, 진공도가 -700 mmHg인 경우에는 온도 393.15 K 이상의 영역에서 완전히 분리되었다. 그리고 진공도 -730 mmHg의 경우는 온도 383.15 K 이상에서도 완전 분리가 가능하였다.

3.2. 확산투석에 의한 금속이온의 제거

진공증발 혹은 용매추출 공정에서 질산, 초산이 분리된 조인산으로부터 금속이온을 1 ppm 이하로 제거하기 위한 공정으로서 농도차에 의한 확산력을 이용한 확산투석을 적용하였다. 확산투석(diffusion dialysis method)은 특히 산 폐액으로부터 고농도의 산을 회수하는데 많이 사용되고 있으며, 이러한 확산투석에 사용되는 이온교환막은 음이온교환막으로서

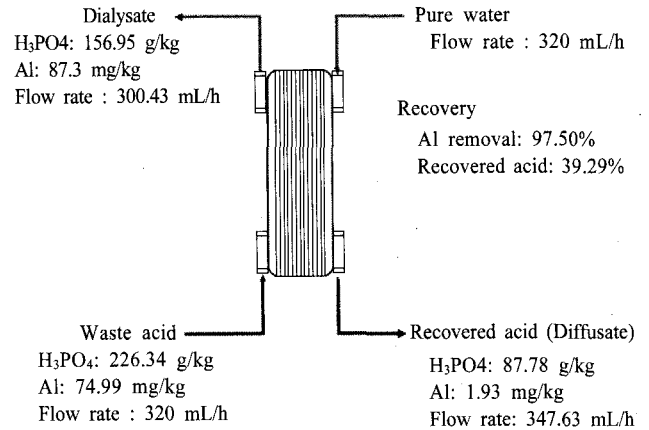


Figure 2. Material balance for the recycling process of waste acid by using diffusion dialysis method.

산용액만 통과시키고 금속염은 통과시키지 않는 선택적 투과성을 이용하여 산업폐수에 있는 고농도의 산을 금속염으로부터 분리시킬 수 있다.

본 실험에서 사용된 확산투석장치는 ASAHI GLASS Co.의 T-Ob Selemion dialyzer이며, 이온교환막은 일본의 ASAHI GLASS Co.에서 제조한 APS-4를 사용하였다.

Figure 2에 나타낸 바와 같이 인산농도 226.34 g/kg이고 Al 74.99 mg/kg인 폐액을 대상으로 확산투석을 수행한 결과 회수산 중의 인산농도는 87.78 g/kg이고, Al 농도 1.93 mg/kg으로 Al 97.5%이상 제거되는 것을 알 수 있었다. 이것은 이온교환공정에서 인산농도가 낮을수록 금속이온 제거효율이 증가되는 이온교환의 처리 특성 상 확산투석에 의해 이온교환공정에서 요구되는 적정 인산농도로의 조절이 가능하고 금속이온을 수백 ppm에서 수십 ppm으로 제거함으로써 이온교환처리용량을 감소시키는 효과를 기대할 수 있다.

Table 2는 진공증발단계에서 질산 및 초산을 증발, 제거시키고 잔류한 금속, 인산용액을 보다 고순도 정제인산으로 만들기 위하여 금속성분을 확산투석법으로 1차적으로 5.4 ppm까지 제거하고 다시 2차 확산투석단계를 거침으로서 1 ppm 이하로 완벽하게 제거한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 보는 바와 같이 확산투석과정에서 알루미늄농도 290 ppm이 0.41 ppm으로 낮아진 것을 알 수 있다. 반면에 인산의 농도가

Table 2. Results of analysis of solution treated by vacuum evaporation and diffusion dialysis

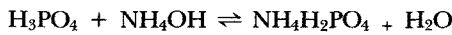
Process	Concentration (%)			Metal ion (ppm)	Remarks
	CH ₃ COOH	HNO ₃	H ₃ PO ₄	Al	
LCD Waste acid	6.2	6.4	63.1	214	Separation of nitric acid and acetic acid
First vacuum evaporation	-	-	85.8	290	Removal Al
First diffusion dialysis	-	-	61.3	5.43	Removal Al
Second diffusion dialysis	-	-	46.8	0.41	Concentration
Second vacuum evaporation	-	-	85.1	0.74	Concentrate

85.8%에서 약 46.8%로 낮아졌다. 이것은 다시 진공증발로 85.1%로 농축하였다.

3.3. 일인산암모늄 제조실험

3.3.1. 정제 인산과 수산화암모늄 투입 몰비 변화 실험

Figure 3은 인산과 수산화암모늄의 투입 몰비, pH 및 일인산암모늄의 석출량의 상호 관계를 정량적으로 조사한 결과이다. 이 시험에서는 85% 인산수용액을 1 mol로 일정하게 투입하고 22.5% 수산화암모늄수용액을 투입하여 일인산암모늄을 제조하였다. 반응식은 다음과 같다. 이 반응식에 의하면 인산과 수산화암모늄의 당량비는 1:1이다.



이에 따라 인산과 수산화암모늄의 투입량을 당량비 1:1로 하여 시험하였으나, Figure 3에서 보는 바와 같이 인산 1 mol에 수산화암모늄 1mol을 투입하였을 경우 pH 6까지 상승하고 일인산암모늄이 생성되지 않았다. 그러나 인산 1 mol 기준에 수산화암모늄 0.5~0.7 mol을 투입했을 경우 일인산암모늄 회수량이 가장 많았으며 이 때 pH는 3~5 정도로 가장 적정하였다.

3.3.2. 수산화암모늄 농도변화 실험

Figure 4에서는 반응에 투입되는 수산화암모늄수용액의 적정농도를 알기 위하여 시험한 결과를 나타낸 것으로, 85% 인산수용액을 1 mol로 일정하게 투입하고 pH를 3.8 부근으로 일정하게 유지하여 수산화암모늄 수용액의 농도를 15%에서 30%로 변화시키면서 일인산암모늄의 석출량을 조사하였다. 수산화암모늄은 0.6~0.8 mol 사이에서 투입되었고, 일인산암모늄의 회수율은 수산화암모늄 농도가 22.5% 부근에서 약 90% 가까이 가장 높게 나타남을 알 수 있다.

3.3.3. 수산화암모늄 농도 변화에 따른 반응온도와 석출 온도 비교 실험

수산화암모늄과 인산을 이용한 일인산암모늄의 생성반응은

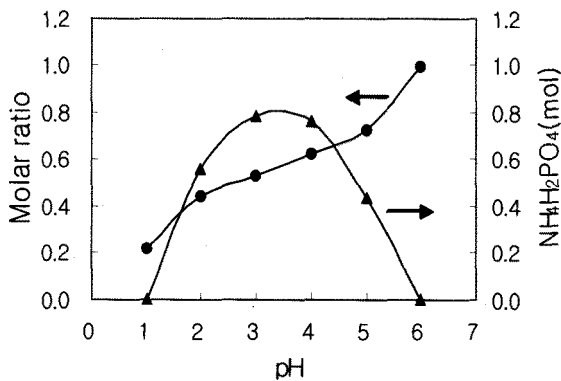


Figure 3. Relationship between pH and the molar ratio of $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_3\text{PO}_4$ and the precipitation amount of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

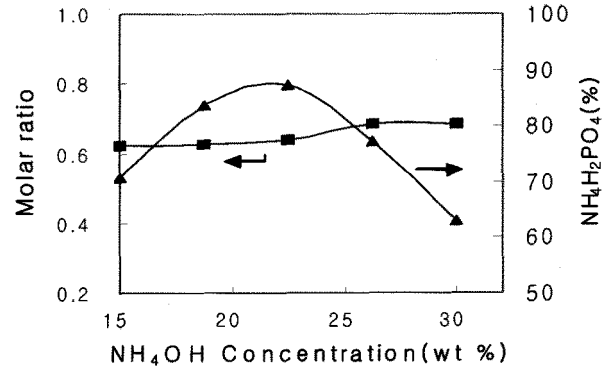


Figure 4. Relationship between NH_4OH concentration and the molar ratio of $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_3\text{PO}_4$ and the precipitation ratio of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

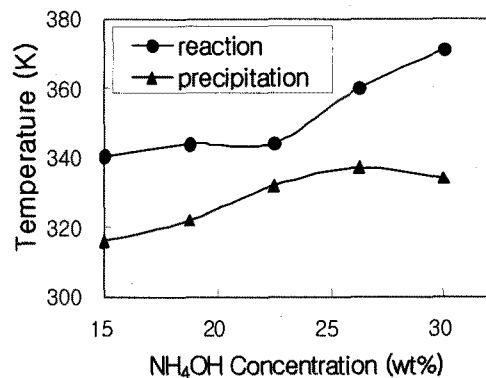


Figure 5. Relationship between reaction temperature and NH_4OH concentration.

매우 급격한 발열반응이다. 이 발열로 인하여 석출되는 일인산암모늄의 분말형태가 변화하며, 폭발반응이므로 반응을 제어하기가 어렵다. 따라서 폭발적 발열반응을 제어하기 위하여 수산화암모늄의 농도를 변화시키면서 반응용액의 온도를 조사하였다. Figure 5에서는 85% 인산수용액 28.82 g을 사용하고 pH를 3.8로 일정하게 조정하면서 수산화암모늄의 농도에 따라 변화하는 반응온도 및 석출온도를 조사하였다. 수산화암모늄 농도가 22.5%가 될 때까지는 반응온도가 약 343.15 K 이었으나, 30%까지 상승하면 반응온도도 373.15 K 부근까지 상승하였고, 한 번에 많이 투입하면 정상적으로 온도를 측정하기 어려운 폭발적 발열반응을 일으켰다. 따라서 22.5%의 수산화암모늄을 사용하는 것이 가장 적절함을 알 수 있다. 또한 일인산암모늄이 석출하는 온도를 조사하여 나타내었는데, 그 결과를 보면 약 333.15 K에서 가장 안정적으로 석출되는 것을 알 수 있다.

4. 결론

LCD 제조공정에서 발생하는 혼합 인산폐액과 수산화암모늄을 이용하여 일인산암모늄을 제조하는 시험에서 도출한 결

과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 진공증발단계에서 진공도 -650 mmHg에서는 413.15K 이상, -700 mmHg에서는 398.15 K 이상, -730 mmHg에서는 383.15 K 이상의 조건에서 질산과 초산이 완전히 분리된 인산을 얻을 수 있었다.
- 2) 확산투석단계에서는 회수산 중의 인산농도는 87.78 g/kg, Al 1.93 mg/kg이었고, 인산은 39.29 %, Al 97.5 % 이상의 회수율로 제거할 수 있었다.
- 3) 일인산암모늄의 석출조건으로는 인산 1 mol에 수산화암모늄 0.5 ~ 0.7 mol을 투입하고, pH는 3.8 부근으로 조절하는 것이 가장 적정하였다.
- 4) pH를 3.8 부근에서 고정시키고 수산화암모늄의 투입 농도를 변화시킨 실험 결과 일인산암모늄의 회수율은 수산화암모늄 농도 22.5% 부근에서 약 90% 정도의 최대 회수율을 나타냈다.

감 사

본 논문은 21세기프론티어연구개발사업 자원재활용기술개발사업단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. National Institute of Environmental Research, Ministry of

Environment, "The designation waste occurrences and process present situation," National Institute of Environmental Research (2008).

2. Kwon, K. S., Kang, K. H., and Kim, M. K., "Method and Apparatus for Separatin Acetic Acid and Nitric Salts," Korean Patent No. 100550829 B1 (2006).
3. Yoon, Ch, J., Park, B, K., and Choi, S, J., "Method for Preparing Sodium Nitrate Using Waste Nitric Acid" Korean Patent No. 10008603 B1 (2003).
4. Park, S. K., Roh, Y. M., Lee, S. G., Kim, J. Y., Shin, C. H., Kim, J. Y., and Ahn, J. W., "Recovery of High-Purity Phosphoric Acid from the Waste Acids in Semiconductor Manufacturing Process," *J. Korean Inst. of Resour. Recycl.*, **15**(5), 26-32 (2006).
5. Lee, H. S., Shin, C. H., Kim, J. Y., Kim, J. Y., and Ahn, J. W., "A Study on the Recovery of Phosphoric Acid from Waste Acid Containing Acetic Acid, Nitric Acid and Phosphoric Acid," *J. Korean Inst. of Resour. Recycl.*, **14**(5), 18-23 (2005).
6. Park, S. K., and Lee, S. G., "Method for Recovering High Purity Phosphoric Acid from Mixed Waste Occupied in Preparing Process of Liquid Crystal Display," Korean Patent No. 1020070068204 A (2007).