

LCD용 편광필름제조廢溶液으로부터 高純度 KI結晶 回收에 관한 研究†

‡金大原 · 張成太 · 崔珣鈴

다운마이닝컴파니(주)

Recovery of High Purity KI Crystal from Aqueous Waste of Polarizing Film Manufacturing Process†

‡Dae Weon Kim, Seong Tae Jang and Soon Ryung Choi

Townmining Company Ltd., 260 Gongdandong, Kumi, Gyeongsangbukdo, 730-340, Korea

요 약

LCD용 편광필름에 핵심적으로 사용되어진 KI (Potassium Iodide) 폐용액으로부터 정제과정을 통해 KI 고농축액 및 고순도 결정을 회수하는 실험을 행하였다. 본 연구에서는 B 및 PVA 등의 불순물을 포함한 1~4% KI 폐액에서 농축 분별결정을 통해 최대 불순물인 붕소화합물을 제거하여 약 50%의 KI 농축액 및 순도 약 95% 이상의 KI 결정을 얻을 수 있었다. 이 결정물을 용매로 세정함으로써 잔량의 불순물을 제거함으로써 약 99.5% 이상의 고순도 KI결정을 얻을 수 있었다. 그리고 전 과정의 농축과정에서의 KI 회수율은 약 90% 이상의 결과를 얻었다.

주제어 : 자원재활용, 요오드화칼륨, 붕소화합물, 분별농축, 진공증발

Abstract

A laboratory study was carried out to recover KI crystals with high purity from a waste solution generated from the production of polarizing film for LCD industry. The waste solution contains 1 to 4% KI, and other impurities such as B, PVA and etc. More than 95% purity of KI crystals were produced through refining process such as vacuum evaporation and fractional crystallization. Most of B compounds and impurities were removed by concentrating the waste solution until KI content reached about 50%. The KI crystals were washed with solvents to remove most of PVA which gave result in producing 99.5% purity of crystals. The overall recovery of KI was about 90% during the concentration process.

Key words: Resources recycling, Potassium iodide, Boron compound, Fractional concentration, Vacuum evaporation

1. 서 론

최근, 현대인들의 필수품으로 자리 잡고 있는 첨단 IT제품들이 개발되어 제품으로 출시되고 있다. 대표적인 제품으로는 휴대폰, 디지털카메라, 모니터류 등의 디스플레이 장치를 활용한 제품으로 특히, LCD의 수요가 폭발적으로 증가하고 있는 추세이다.

LCD (Liquid Crystal Display)는 액정에 전압을 인

가하여 그 분자배열을 변화시킴에 따라 액정 셀의 복굴절성, 선광성, 2색성, 광산란 등의 광학적 성질의 변화를 시각적으로 변환한 수광형 표시장치로서, LCD 모듈에서 광투과 특성을 결정짓는 핵심소재로서 편광필름이 제공되는데, 이러한 편광필름은 PVA (Poly Vinyl Alcohol) 필름에 가시광 영역의 광흡수 능력을 부여하기 위하여 높은 2색성을 갖는 요오드를 사용하게 된다¹⁾.

상기 요오드(I₂)를 원료로 하는 요오드화칼륨(KI : Potassium Iodide)을 순수한 물에 녹여서 적정한 농도의 요오드화칼륨 용액으로 조정 한 후, 이 용액에 PVA 필름을 통과시키면 PVA 필름에 요오드 이온이 흡착되며,

† 2012년 1월 3일 접수, 2012년 2월 14일 1차수정

2012년 2월 27일 수리

‡E-mail: mdsimul@yahoo.co.kr

이 상태로 PVA 필름을 연신하게 되면 요구되는 편광특성을 얻게 된다.

상기와 같이 PVA 필름에 편광특성을 부여하기 위하여 사용된 요오드화칼륨 용액에는 각종 유기질, 무기질, 기타 먼지 등의 오염물질이 포함되어 있어 사용된 요오드화칼륨 용액은 공정 완료 후 폐기처분하게 된다.

요오드 함유 폐용액으로부터 요오드를 회수하는 방법에 대한 학문적 연구는 거의 없으며, 특허를 통하여 몇 건 소개된 자료가 있으나²⁻⁷⁾, 구체적인 데이터는 부족한 실정이다.

요오드화칼륨의 재이용은 범국가적으로 중요성이 높아지고 있으며, 특히 요오드는 전 세계적으로 자원매장량이 적고 일부 국가에 편재되어 있어 안정적인 공급량 확보에 어려움이 뒤따라 요오드자원이 절대적으로 부족한 우리나라의 산업발전 및 안정적 유가광물 확보를 위한 요오드화칼륨 폐자원의 재생사업은 그 중요성이 높아지는 추세이다.

LCD 산업에 있어서 공정 중에서 발생하는 요오드화칼륨폐액으로부터 불순물을 제거하여 정제/회수하여 요오드화칼륨화합물로 재탄생시키는 것은 대부분 수입에 의존하고 있는 산업핵심소재를 국내에서 안정적으로 공급할 수 있는 점에서 매우 중요하다.

이에 본 연구에서는 LCD용 편광막 제조에 있어서 PVA필름에 편광막 형성과정에서 발생하는 KI 함유 폐액으로부터 불순물을 제거하여 고농도의 KI농축액 및 고순도의 KI 결정을 회수하는 실험을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 실험 방법

본 연구에서 사용된 시료는 편광필름 제조 공정 폐액에서 발생하는 것으로 회수하고자 하는 요오드 성분과 불소성분이 함유되어 있다. 구체적인 성분의 농도 및 자세한 화합물의 종류는 편광필름을 제조하는 회사에 따라 약간씩 다르게 구성되어 있다. 구체적으로는 통상 요오드 성분은 0.4~3.0중량%, 칼륨성분은 0.1~1.0중량%, 불소성분은 0.1~0.8중량%로 함유되어 있으며, 성분 분석의 결과, 요오드 성분은 요오드칼륨 이외에 요오드 이온 성분으로 통상 함유되어 있다. 그리고 상기 폐액의 pH는 4.0~6.5 정도이며, 비중은 1.008~1.026 이다.

Fig. 1에 고순도 KI 결정으로 회수하기 위한 공정을 간략히 나타내었다. 먼저 KI 폐액에 함유되어 있는 부유물을 제거하여 제 1차, 제 2차, 제 3차에 걸친 농

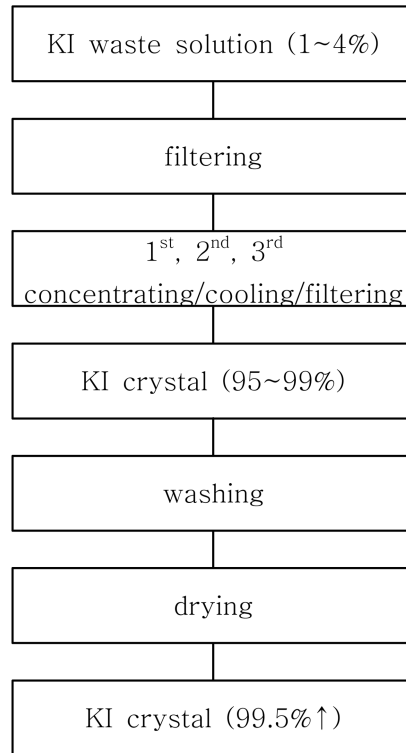


Fig. 1. The flow sheet of the recycling process for KI waste solution.

축/냉각/여과공정을 걸쳐 약 95% 정도의 KI 결정을 회수한 후, 용매세정 및 건조공정을 통하여 고순도의 KI 결정을 회수하였다.

회수과정 과정에서 KI 농축액의 함량은 전위차 적정(Metrohm사, 848 Titrino plus)을 이용하여 측정하였으며, 불순물은 ICP(GBC Integra XL)를 사용하여 측정하였다. Fig. 2에 본 연구에서 사용된 실험장치의 사진을 나타내었다. 농축과정 시 사용된 온도 및 압력은 약 55, 약 100 mmHg로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고농도 KI 농축액 제조

사용된 KI 함유 폐액은 4%의 KI와 약 0.3%의 B가 들어 있는 것을 원료로 사용하였다. 분별결정방법으로 KI를 회수하기 위하여 요오드화칼륨과 불소로 이루어진 화합물과의 용해도 차이를 먼저 분석하였다. Fig. 3에 온도에 따른 KI와 B화합물의 용해도 곡선을 나타내었다.

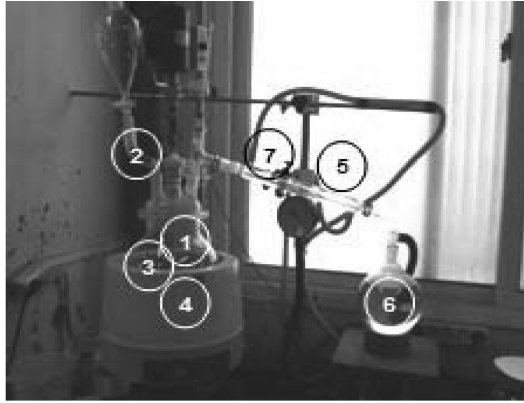


Fig. 2. The photograph of experiment apparatus(① glass reactor ② thermometer ③ stirrer ④ bath ⑤ pressure gauge ⑥ condensation water ⑦ condensation tube).

농축공정에서 사용한 온도 55에서는 B화합물의 농도는 42%, KI의 농도 63.5%로 용해도의 농도 차이가 약 22% 정도 차이가 나기 때문에 먼저 B화합물이 석출되어져 나오게 되어 고농도 KI 농축액을 만들 수 있다. Table 1에 3차에 걸친 농축공정에 대한 결과를 나타내었다.

4%의 KI 폐용액 15,000ml를 1차로 농축하여 28.7%의 KI 농축액을, 2차로 농축하여 48.6%의 KI 농축액을, 3차로 농축하여 54.5%의 농축액을 제조하였다. KI는 처음 함량에 비하여 약 92.3%의 회수율을 나타내었으며, 붕소의 제거는 원료에 포함되어 있는 양 51.58g을 3번에 걸친 농축/여과 공정을 통하여 8.47g까지 제거하였다. 제거율로서는 약 84% 이었다. Fig. 4에 농축 횟수에 대한 KI 및 B의 농도를 표시하였으며, Fig. 5

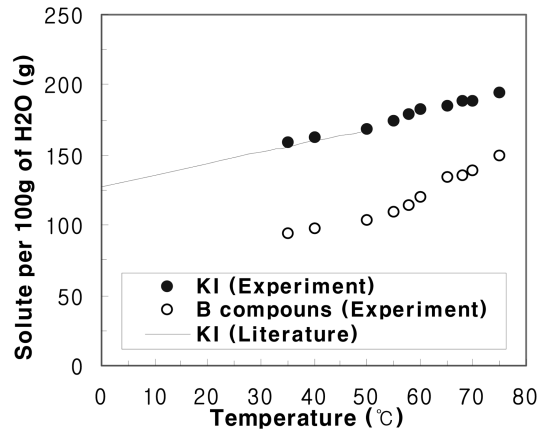


Fig. 3. The solubility curves of KI and B compounds.

에는 KI농도와 B의 농도와의 관계를 표시하였다. KI와 B의 농도비를 비교하여 보면 처음 원료 상태에서는 약 12배에서 3차 농축에서는 약 68배로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 농축되어 가는 과정에서 B의 농도는 처음 0.33%에서 최종 3차 농축에서는 0.80%로 점점 농축되어져 거의 증발/농축 공정으로는 한계 값에 달한 것으로 판단된다.

3.2. B 화합물에 대한 분석

1차, 2차, 3차에 걸친 농축 및 각각의 냉각 단계에서 얻어진 불순물 결정을 회수하여 100°C에서 3시간 건조한 결과 및 이 결정을 다시 400°C에서 3시간 열처리한 결과를 Table 2에 나타내었다. 붕소화합물을 회수 직후 B의 농도를 분석하여 보면 약 19%이었으며, 100°C, 3시간 건조 후의 약 16%의 무게 감량으로 인하여 약

Table 1. The results of concentration process for KI waste solution

process	element	used solution (ml)	concentration (%)	specific gravity	content (g)	recovery (%)	boron removal ratio (%)
raw material	KI	15,000	4.00	1.042	625.20	-	
	B		0.33		51.58		
first concentrate	KI	1,550	28.70	1.416	629.91	100.7	2.1
	B		2.30		50.48	97.9	
second concentrate	KI	820	48.60	1.534	611.33	97.8	73.9
	B		1.07		13.46	26.1	
third concentrate	KI	620	54.50	1.708	577.13	92.3	83.6
	B		0.80		8.47	16.4	

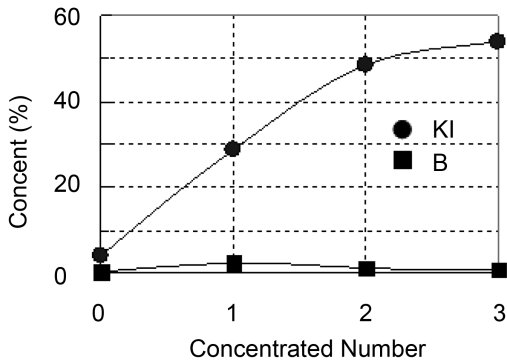


Fig. 4. The content of KI and B according to the concentration number.

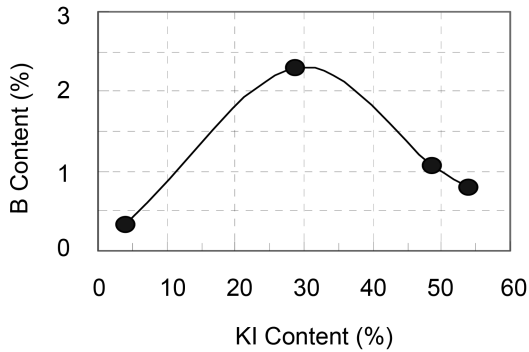


Fig. 5. KI content vs B content.

Table 2. The results of B compounds

element	after recovery	100°C, 3 h	400°C, 3 h
B	18.7%	19.3%	23.6%
KI	0.4%	0.4%	0.6%
loss by weight	-	16.3%	23.2%

19%로 높아졌다. 400°C에서 3시간 열처리한 결과, 약 23%의 무게감량으로 인하여 B의 농도는 약 24%정도 높아졌다.

Fig. 6과 Fig. 7에 100°C, 3시간 건조 후의 결정 및 400°C, 3시간 열처리 후의 결정에 대한 XRD 결과를 나타내었다. 100°C에서 3시간 건조한 결정은 주로 $KB_5O_6(OH)_4(H_2O)_2$ 결정상이 생성된 것을 확인할 수 있었으며, 400°C에서 3시간 열처리한 결정은 주로 B_2O_3 로 변환되었으며 약간의 $KB_5O_6(H_2O)_4$ 결정상과 미지의 결정상이 혼재되어 있음을 알 수 있었다.

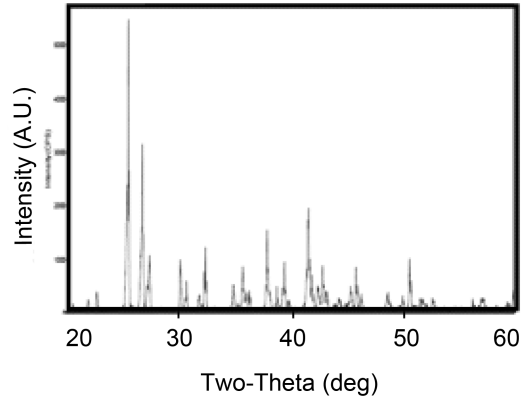


Fig. 6. XRD peak of B compounds at dry condition (100°C and 3 hrs).

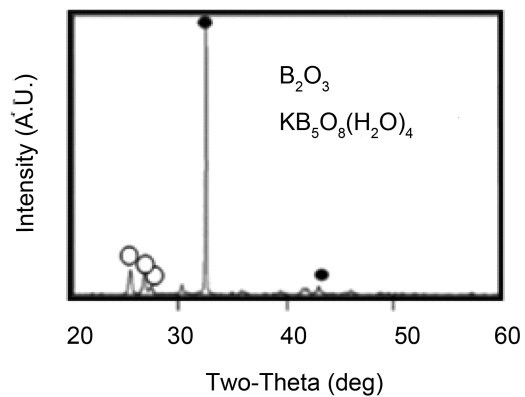


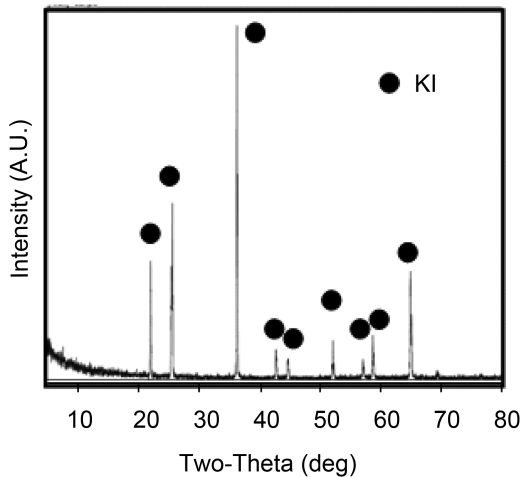
Fig. 7. XRD peak of B compounds at heat treatment condition (400°C and 3hrs)

3.3. 고순도 KI 결정의 제조

3차에 걸친 농축과정을 거친 후에 KI 결정을 제조하였다. 결정제조는 결정에 잔존하여 있는 PVA를 제거하기 위하여 용매를 사용하였으며, 용매는 에탄올 및 메탄올을 이용하였다. 결정 제조 및 용매 세정 후의 불순물 및 순도를 Table 3에 나타내었다. 수세 전 KI 결정의 순도는 98.21%의 결정이었으며, PVA가 약 1.4%가 존재하였으며, B는 약 1300 ppm 정도 측정되었다. 에탄올 및 메탄올 수세 후의 KI 결정의 순도는 99.61% 및 99.86%로 향상되었으며, 불순물로서 제일 많이 존재하였던 PVA는 0.01%~0.02%로 감소하였다. 그리고 KI 결정 중에 존재하는 붕소는 수세 전 3700 ppm에서 에탄올 수세에 의해서는 별 변화가 없었으나, 메탄올 수

Table 3. The results of KI crystals.

element (unit)	before washing	ethanol washing	methanol washing
KI (%)	98.21	99.61	99.86
B (ppm)	1312	1376	1060
Mg (ppm)	3	5	6
Ca (ppm)	5	10	10
Na (ppm)	647	715	427
S (ppm)	205	209	249

**Fig. 8.** XRD peak of KI crystal.

세의 경우에는 약 20% 감소한 1060ppm 수준이었다. 그러나 수세 시에는 KI결정도 일부 용해되며, 통상적으로 에탄올의 경우, KI의 용해도는 20°C에서 4g/100g이며, 메탄올의 경우, KI의 용해도는 20°C에서 14.4g/100g으로 알려져 있다.

본 실험에서는 용매 세정 후 세정액의 KI의 함량을 분석한 결과 에탄올의 경우, 약 1.8%정도 이었으며, 메탄올의 경우, 약 14.5% 이었다. 그리고 최종적으로 회수한 KI의 결정상은 XRD로 확인하였으며, Fig. 8에 나타내었으며, 아주 양호한 결정상임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

LCD용 편광막 제조에 있어서 PVA필름에 편광막 형

성과과정에서 발생하는 KI 함유 폐액으로부터 불순물을 제거하여 고농도의 KI농축액 및 고순도의 KI결정을 회수하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론은 얻었다.

1. 저농도 KI 폐용액으로부터 진공증발 농축공정 및 분별결정법을 통하여 상온에서 최대 농축 농도인 약 54%까지 농축하였다.

2. 3차에 걸친 농축/냉각/여과 공정을 통하여 KI의 회수율은 약 92% 정도로 회수하였으며, 붕소제거율은 약 84%였다.

3. 제거된 붕소화합물은 100°C에서 3시간 건조 시, $KB_3O_6(OH)_4(H_2O)_2$ 결정상이었으며, 400°C에서 3시간 열처리 시에는 주로 B_2O_3 로 변환되었으며 약간의 $KB_3O_6(H_2O)_4$ 결정상과 미지의 결정상이 함께 존재하였다.

4. 제조된 KI 결정은 용매세정에 의하여 약 99.5% 정도의 고순도 결정으로 회수하였다.

5. 용매의 경우, 에탄올과 메탄올을 이용하여 세정하였으며, 두 가지 경우 모두 결정 내에 잔존한 PVA 제거에는 탁월한 효과가 있었으나, B의 제거에는 메탄올이 약 20%의 효과가 있었다.

사 사

본 연구는 한국에너지기술평가원에서 시행하는 2011년도 지식경제기술혁신사업에 의하여 “LCD용 편광필름제조폐용액으로부터 고순도KI결정 회수기술개발”에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 미야자키 마나부 외, 2009: 요오드계 편광필름 및 그의 제조 방법, 한국특허, 10-2009-087811.
2. 이원교 외, 2006: 요오드화칼륨 폐용액의 재생처리 장치 및 방법, 한국특허, 10-2006-0109976.
3. 사쿠마 아키라 외, 2008: 편광필름 제조 약액의 순환사용 방법 및 시스템, 한국특허, 10-2008-0062506.
4. 서진수, 2008: 폐액에서 요오드화칼륨을 회수하는 방법, 한국특허, 10-2008-0109462.
5. 新明子 外, 2000: 偏光版製造液の理方法, 일본특허, P2000-134909.
6. 江晴雄 外, 2006: 偏光フィルム製造液からのヨウ素回方法, 일본특허, P2006-183249.
7. 佐久間昭, 2006: 偏光フィルム製造液の循環使用方法及びシステム, 일본특허, P2007-190634.

金大原

- 현재 타운마이닝컴파니(주) 연구소장
- 당 학회지 제20권 4호 참조

張成太

- 현재 타운마이닝컴파니(주) 부설연구소 선임연구원
- 당 학회지 제20권 4호 참조

崔珣鈴

- 현재 타운마이닝컴파니(주) 대표이사
- 당 학회지 제20권 4호 참조

《광 고》 본學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I~VIII 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제62호, VII: 통권 제63호~제74호, VIII: 통권 제75호~제86호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월) 395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년) 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2009년) 592쪽, 價格 : 30,000원, 발행처-淸文閣
- * EARTH 2009 Proceeding (2009) 911쪽, 價格 : 100,000원
(The 10th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)