



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0051943
(43) 공개일자 2021년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 11/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 11/0434 (2013.01)

B01D 2221/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0137875

(22) 출원일자 2019년10월31일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

노성희

광주광역시 동구 필문대로 309 조선대학교

정호영

광주광역시 북구 용봉로 77 전남대학교

(74) 대리인

한양특허법인

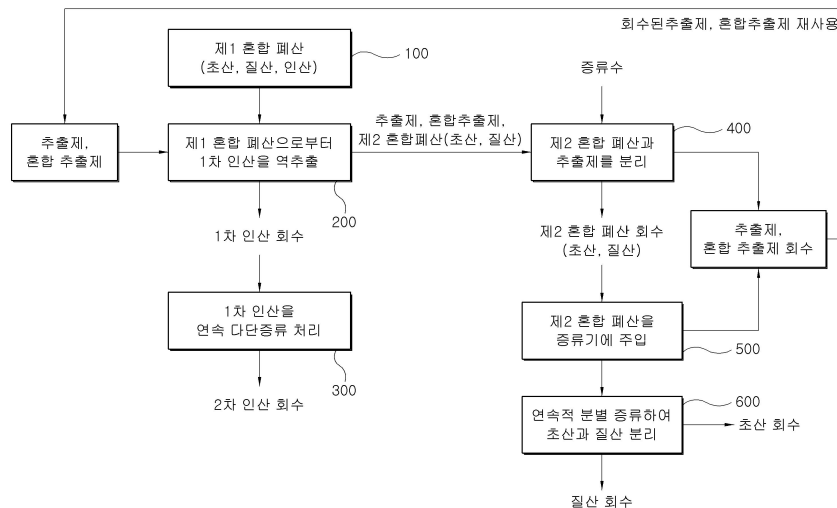
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 혼합 폐산으로부터 인산을 분리, 회수하기 위한 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치 및 이를 이용한 혼합 폐산의 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 초산, 질산, 인산의 혼합 폐산으로부터 인산을 고농도로 분리 회수하는 연속 다단처리장치 및 이의 처리 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 혼합 폐산에 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate) 및 트리옥틸포스페이트와 함께 케로젠(Kerosene)이나 노말헥산(n-hexane)을 함유하여 이루어지는 추출제를 반응시킴으로써 그 추출제 중에 상기 초산 및 질산을 선택적으로 용해시켜 추출하는 반면에, 추출공정에서 나온 추출 잔액으로부터 상기 인산을 역추출 회수하는 공정과 회수된 인산을 진공 증발시켜 고농도로 회수하는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

폐산으로 초산, 질산, 및 인산을 혼합하여 제1 혼합 폐산을 형성하는 혼화조;

상기 혼산조로부터 나온 상기 제1 혼합 폐산에 추출제를 넣고 연속 다단으로 역추출하여 1차 인산을 분리하는 용액 교반 추출기;

상기 용액 교반 추출기로부터 나온 상기 1차 인산을 증발하여 2차 인산을 회수하는 증발기;

상기 용액 교반 추출기에서 추출된 1차 인산을 제외한 초산과 질산을 포함하는 제2 혼합 폐산과 추출제에 증류수를 넣고 세정하여 제2 혼합 폐산과 추출제를 분리하는 세정기;

상기 세정기를 거쳐 분리된 제2 혼합 폐산을 연속적 분별 증류하여 초산과 질산으로 분리하고 회수하는 증류기; 및

상기 세정기로부터 나온 제2 혼합 폐산을 상기 증류기로 주입하는 스트리퍼;를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼화조에서는 질산:초산:인산이 1:1:8 내지 2:2:1의 중량비로 혼합되어 제1 혼합 폐산을 형성하는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용액 교반 추출기는 온도가 10℃ 내지 80℃인 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연소 다단처리장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 추출제는 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate)이거나, 트리옥틸포스페이트와 희석제가 혼합된 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 희석제는 케로젠(kerosene) 또는 노말헥산(n-hexane)인 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 추출제가 트리옥틸포스페이트와 희석제가 혼합된 것인 경우에는 상기 트리옥틸포스페이트와 상기 희석제가 1:9 내지 9:1의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 용액 교반 추출기에서는,

추출제의 유기상(O)과 제1 혼합 폐산의 수상(A)은 1 내지 10의 상비(O/A)로 혼합되는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 세정기는 상기 제2 혼합 폐산과 상기 증류수가 1:9 내지 9:1의 중량비가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 스트리퍼로 공급되는 상기 제2 혼합 폐산은 질산 및 초산이 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리장치.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 용액 교반 추출기 또는 상기 증류기는 1개 내지 20개로 연속 다단 구성된 것을 특징으로 하는 혼합 폐산용 연속 다단처리 장치.

청구항 11

(a) 혼화조에서 폐산으로 초산, 질산, 및 인산을 혼합하여 제1 혼합 폐산을 형성하는 단계;

(b) 용액 교반 추출기에서 상기 제1 혼합 폐산에 추출제를 넣고 연속 다단으로 역추출하여 1차 인산을 분리하는 단계;

(c) 증발기에서 상기 분리된 1차 인산을 증발하여 2차 인산을 회수하는 단계;

(d) 상기 (b) 단계에서 상기 분리된 1차 인산을 제외한 초산과 질산을 포함하는 제2 혼합 폐산, 및 추출제를 세정기에 넣고 증류수 제2 혼합 폐산과 추출제를 분리하는 단계; 및

(e) 상기 세정기로부터 분리된 제2 혼합 폐산을 스트리퍼를 통해 증류기로 주입하고, 상기 증류기에서 제2 혼합 폐산을 연속적 분별 증류하여 초산과 질산으로 분리하고 회수하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

질산:초산:인산이 1:1:8 내지 2:2:1의 중량비로 혼합되어 제1 혼합 폐산을 형성하는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 용액 교반 추출기를 10℃ 내지 80℃ 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 추출제는 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate)이거나, 트리옥틸포스페이트와 희석제가 혼합된 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 회석제는 케로젠(kerosene) 또는 노말헥산(n-hexane)인 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 추출제가 트리옥틸포스페이트와 회석제가 혼합된 것인 경우에는 상기 트리옥틸포스페이트와 상기 회석제가 1:9 내지 9:1의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 제2 혼합 폐산과 상기 증류수가 1:9 내지 9:1의 중량비가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 (e) 단계에서

상기 스트리퍼로 공급되는 상기 제2 혼합 폐산은 질산 및 초산이 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 혼합 폐산의 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초산, 질산, 인산계 혼합 폐산으로부터 인산을 장기간에 걸쳐 고농도, 고효율로 분리 회수하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 혼합 폐산으로부터 인산을 고농도로 역 추출하는데 추출제를 순환 재사용하여 회수율을 향상시키는 용매추출법에 따른 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리 장치 및 이를 이용한 혼합 폐산의 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양광 폐모듈, 폐전지, 반도체 공정 및 LED 제조 공정 등에서 희유금속의 회수 기술개발을 위해 혼산에 의한 산세 처리 공정이 적용되고 있다. 또한, 상기 폐자원의 재활용기술에서 유가 금속(Pt, Au, Ag, Cu, Sn, Ti, Pb, Al) 성분을 혼산에 용해해 불용성 용매에 유가금속 성분을 침전시켜 재회수하는 기술에 예칭액으로서 초산, 질산, 인산이 혼합된 산이 이용되고 있다. 상기 혼산은 초산과 인산, 질산 및 도전성 금속 물질로 이루어진 폐에칭액으로써, 현재 국내의 혼산 발생량은 연간 약 10만 톤에 이르고 있으며, 관련 산업 분야의 발달과 해당 제품의 생산량 증가에 따라 매년 급격히 증가하는 경향을 보인다. 이러한 에칭 공정에서 배출되는 폐액은 강산성으로 반응조건, 반응상태에 따라 평균적으로 인산 50 중량% 내지 70 중량%, 초산 2 중량% 내지 10 중량%, 질산 1 중량% 내지 10 중량% 및 기타성분으로 구성되어있다.

[0003] 한편, 상기 혼산 처리 과정에서 발생하는 환경오염물질의 처리를 위해 인산은 칼슘과 난용성 염을 형성하기 때문에 탄산칼슘이나 수산화칼슘과 같은 알칼리를 사용하여 중화침전법으로 처리하고 있으나, 이러한 처리 과정에서 사용되는 알칼리나 침전물의 처리비용이 고가이며, 가용성 질산염 등에 의한 환경오염 등 해결해야 할 문제들이 남아있다.

[0004] 2003년부터 총질소규제가 시행되어 청정지역에 소재한 업소의 총질소 배출 허용기준은 30ppm이하, 기타 일반산업 지역은 60ppm이하로 규제됨에 따라 혼산 폐액을 단순히 중화침전 후 매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환경오염 방지 및 자원 소비 감축을 동시에 도모하는 경제적 기술개발에 많은 관심이 집중되고 있다.

[0005] 따라서 상기 혼합 폐산 에칭액으로부터 산을 회수하여 재활용하는 방법으로 여러 가지 기술들이 제안되고 있는

데 대표적인 방법으로는 막분리법, 이온교환수지법, 결정화법, 증발농축법, 용매추출법 등 다양한 방법들이 제시되고 있다. 상기 방법 중에서 막분리법은 산 회수율이나 회수산의 순도가 높은 장점이 있으나 막분리 시스템의 설비비가 고가로 비경제적이라는 단점이 있다. 또한, 결정화법 및 증발농축법은 기술 및 경제성 문제로 실용화에 걸림돌이 많은 어려움이 있다. 음이온 교환수지, 칼슘형 제올라이트 등을 사용하는 이온교환법은 교환용량이 작고 저농도의 산에만 적용하는 단점이 있다. 이러한 상기 기술들은 비료용 혹은 공업용 인산으로의 회수는 가능하지만, 고순도 인산으로의 실용화 기술은 현재까지 국내외적으로 실현되지 못하고 있다.

[0006] 한편, 용매추출법에 따른 산의 회수 기술은 설비비가 저렴하고 밀폐시스템(closed system)으로 연속 공정이 쉽고, 고효율로 회수하는 이점과 운전비용이 저렴한 장점이 있다. 대표적인 용매추출법으로는 대한민국 공개특허 제10-0738506호에 개시되어 있다. 이 용매추출법에 따르면 초산, 질산, 불산의 혼합 폐산으로부터 각 산을 분리 회수하기 위한 유기용매 추출제로 초산에 대해서는 탄소수 4 내지 12의 알코올을 사용하고, 질산에 대해서는 아민계 추출제를 사용하며, 불산에 대해서는 탄소수 4 내지 12 알코올과 아민계 등을 사용하였다. 그러나 상기 유기용매 추출제는 그 추출효율이 낮아 당 업계에서는 더욱 효과적인 추출제와 이를 이용한 추출공정의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-0738506호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 점을 감안한, 본 발명은 반도체, 태양광 패널, LCD 등의 에칭 과정의 초산, 질산, 인산계 혼합 폐산 액으로부터 인산을 역추출하는데 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate, TOP), 케로젠(Kerosene), 및 노말헥산(n-hexane)을 함유한 추출제를 이용하여 장기간에 걸쳐 인산을 고농도, 고효율로 분리 회수하는 용매추출법 수 있으며, 또한 상기 공정에서 혼합 폐산으로부터 분리 회수된 인산을 제외한 초산, 질산, 추출제와 세정액을 혼합하여 초산, 질산을 분리되는 것으로 혼합 폐산으로부터 인산을 분리, 회수하기 위한 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치를 전량 폐기 처분 내지는 저농도로 재활용되었던 혼합 폐산으로부터 인산을 고농도, 고효율로 선택성 좋게 분리, 회수가 가능한 혼합 폐산의 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 혼합 폐산용 연속 다단처리장치는 폐산으로 초산, 질산, 및 인산을 혼합하여 제1 혼합 폐산을 형성하는 혼화조, 상기 혼산조로부터 나온 상기 제1 혼합 폐산에 추출제를 넣고 연속 다단으로 역추출하여 1차 인산을 분리하는 용액 교반 추출기, 상기 교반 추출기로부터 나온 상기 1차 인산을 증발하여 2차 인산을 회수하는 증발기, 상기 용액 교반 추출기에서 분리된 1차 인산을 제외한 초산과 질산을 포함하는 제2 혼합 폐산과 추출제에 증류수를 넣고 세정하여 제2 혼합 폐산과 추출제를 분리하는 세정기, 상기 세정기를 거쳐 분리된 제2 혼합 폐산을 연속적 분별 증류하여 초산과 질산을 분리하고 회수하는 증류기, 및 상기 세정기로부터 나온 제2 혼합 폐산을 상기 증류기로 주입하는 스트리퍼를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 혼합 폐산용 연속 다단처리장치에서 상기 혼화조는 폐산으로 질산:초산:인산을 1:1:8 내지 2:2:1의 중량비로 혼합하여 제1 혼합 폐산을 형성할 수 있다.

[0012] 상기 용액 교반 추출기에 투입되는 상기 추출제는 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate, TOP)이거나, 트리옥틸포스페이트(TOP)와 희석제가 혼합된 혼합 추출제일 수 있다.

[0013] 상기 희석제는 케로젠(kerosene) 또는 노말헥산(n-hexane)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 추출제가 트리옥틸포스페이트와 희석제가 혼합된 것인 경우에는 상기 트리옥틸포스페이트와 상기 희석제가

1:9 내지 9:1의 부피비로 혼합된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0015] 상기 용액 교반 추출기에서는, 상기 추출제의 유기상(O)과 상기 제1 혼합 폐산의 수상(A)은 1 내지 10의 상비(O/A)로 혼합될 수 있다.
- [0016] 상기 용액 교반 추출기는 10℃ 내지 80℃ 온도로 가열될 수 있다.
- [0017] 상기 세정기는 상기 제2 혼합 폐산과 상기 증류수가 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0018] 상기 세정기를 거쳐 상기 스트리퍼로 공급되는 상기 제2 혼합 폐산은 질산 및 초산이 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합된 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 용액 교반 추출기 또는 상기 증류기는 1개 내지 20개로 연속 다단 구성된 것이 바람직하다.
- [0020] 또 다른 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치를 이용한 혼합 폐산의 처리 방법은, (a) 혼화조에서 폐산으로 초산, 질산, 및 인산을 혼합하여 제1 혼합 폐산을 형성하는 단계, (b) 용액 교반 추출기에서 상기 제1 혼합 폐산에 추출제를 넣고 역추출하여 1차 인산을 분리하는 단계, (c) 용액 교반 추출기에서 상기 분리된 1차 인산을 연속 다단 증류 처리하여 2차 인산을 회수하는 단계, (d) 상기 (b) 단계에서 상기 분리된 1차 인산을 제외한 초산과 질산을 포함하는 제2 혼합 폐산, 및 추출제를 세정기에 넣고 증류수 제2 혼합 폐산과 추출제를 분리하는 단계, 및 (e) 상기 세정기로부터 분리된 제2 혼합 폐산을 스트리퍼를 통해 증류기로 주입하고, 상기 증류기에서 제2 혼합 폐산을 연속적 분별 증류하여 초산과 질산으로 분리하고 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 혼합 폐산의 처리 방법에서 상기 (a) 단계는, 질산:초산:인산이 1:1:8 내지 2:2:1의 중량비로 혼합되어 제1 혼합 폐산을 형성할 수 있다.
- [0022] 상기 (b) 단계에서 상기 용액 교반 추출기에 투입되는 상기 추출제는 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate)이거나, 트리옥틸포스페이트와 희석제가 혼합된 혼합 추출제인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 희석제는 케로젠(kerosene) 또는 노말헥산(n-hexane)인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 추출제가 트리옥틸포스페이트와 희석제가 혼합된 것인 경우에는 상기 트리옥틸포스페이트와 상기 희석제가 1:9 내지 9:1의 부피비로 혼합된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 (b) 단계는 10℃ 내지 80℃ 온도에서 제1 혼합 폐산과 추출제를 반응시켜 1차 인산을 역추출하여 분리할 수 있다.
- [0026] 상기 (d) 단계는, 상기 제2 혼합 폐산과 상기 증류수가 1:9 내지 9:1의 중량비가 되도록 혼합된다.
- [0027] 상기 (e) 단계에서, 상기 스트리퍼로 공급되는 상기 제2 혼합 폐산은 질산 및 초산이 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합된 것을 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따르면 태양광 폐모듈, 폐전지, 반도체 공정, LED 제조 공정에서 유가금속의 회수 공정에서 발생하는 혼산의 폐액으로부터 인산을 고효율로 분리정제하고 재자원화함으로써 경제적 가치를 창출할 수 있다. 또한, 용매를 재활용함으로써 2차 폐수의 발생을 최소화할 뿐만 아니라, 청정 재활용기술의 실용화를 극대화할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 높은 인산의 회수율과 추출제 재활용률을 갖는 폐산처리용 연속 다단처리 장치는 저비용으로 구성할 수 있어 상용화 기술로 활용될 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate, TOP), 케로젠(Kerosene), 노말헥산(n-hexane)을 추출제로 이용하고 있으므로, 상기 혼산 폐액으로부터 초산과 질산을 동시에 선택성 좋게 추출할 수 있고, 추출 잔액으로부터 인산을 고효율로 회수하는 것이 가능하며, 추출제의 재순환공정에 의해 장기간 고효율로 인산을 분리, 회수하는 것이 가능하다. 본 발명으로 회수된 인산은 화학공업, 제지업, 고급 비료 등의 원료로 재이용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치를 이용하여 혼합 폐산으로부터 인산을 분리, 회수하는 공정을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에 의한 용액 교반 추출기에서 교반시간에 따른 산의 추출 거동을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 5 내지 실시예 8에 따라 추출제 함량비율에 따른 상분리 시간을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 9 내지 실시예 12에 따라 용액 교반 추출기에서 추출 반응 후 정치 시간에 따른 산의 거동을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 13에 따른 용액 교반 추출기에서 교반속도에 따른 산의 추출 거동을 나타낸 그래프이다.

도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예 14에 따른 용액 교반 추출기 내 유기상(O)과 수상(A)의 상비(O/A)가 1인 조건에 따른 산의 추출 거동을 나타낸 결과이다.

도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예 15에 따른 용액 교반 추출기 내 유기상(O)과 수상(A)의 상비(O/A)가 2인 조건에 따른 산의 추출 거동을 나타낸 결과이다.

도 10 및 도 11은 본 발명의 실시예 16에 따른 용액 교반 추출기 내 유기상(O)과 수상(A)의 상비(O/A)가 3인 조건에 따른 산의 추출 거동을 나타낸 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 태양광 폐모듈로부터 희유금속의 회수 기술 공정에서 발생하는 다성분계 혼합 폐산을 개별 산으로 분리하여 재활용하기 위한 용매추출 공정을 이용한 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치 및 이를 이용한 혼합 폐산의 처리 방법을 제공한다.
- [0033] 특히 본 발명의 기술적 특징은 혼화조, 용액 교반 추출기, 증발기, 세정기, 스트리퍼, 및 증류기를 포함하여 구성되어 질산, 초산, 인산으로 구성된 혼합 폐산으로부터 인산, 질산, 인산을 개별 산으로 분리 정제할 수 있는 역추출 기술의 용매 추출 장치로써 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리 장치에 관한 기술을 제공하는 것이다.
- [0034] 이하 본 발명의 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치 및 이를 이용한 혼합 폐산의 처리 방법을 첨부된 예시도면을 참조로 상세히 설명하며, 이는 일례로서 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으므로, 여기에 설명하는 것에 한정되지 않는다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리장치를 이용하여 혼합 폐산으로부터 인산을 분리, 회수하는 공정을 나타내는 순서도이다.
- [0036] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 혼합 폐산용 연속 다단처리장치는 혼화조(100), 용액 교반 추출기(200), 증발기(300), 세정기(400), 스트리퍼(500), 및 증류기(600)를 포함하며, 이를 이용하여 초산, 질산 및 인산을 포함하는 혼합 폐산으로부터 추출제를 혼합하여 초산과 질산을 동시에 추출하고, 추출 잔액으로부터 인산을 고농도로 회수하는 것이다.
- [0037] 구체적으로 혼화조(100)에서 폐산으로 초산, 질산, 인산을 혼합하여 제1 혼합 폐산을 형성한다.
- [0038] 상기 혼화조(100)에서 제1 혼합 폐산의 중량비는 질산:초산:인산 = 1:1:8 내지 4:4:2의 중량비로 혼합될 수 있으며, 이들 제1 혼합 폐산의 중량비 기준으로 몰수는 0.1 몰 내지 10몰의 범위에서 제공되는 것이 바람직하다.
- [0039] 만약 제1 혼합 폐산이 상기 제시된 중량비 범위를 벗어나거나, 이들 제1 혼합 폐산의 중량비 기준으로 몰수가 10 몰 이상인 경우이면, 이후 용액 교반 추출기(200)에서 진행되는 질산 및 초산의 추출 효율이 감소할 수 있다.
- [0040] 또한, 혼화조(100)의 온도는 10℃ 내지 80℃ 범위를 만족하는 것이 바람직하며, 만약 혼화조의 온도가 10℃ 이하일 경우 이후 용액 교반 추출기(200)에서의 반응이 제대로 일어나지 않아 추출효율이 감소할 수 있으며, 80℃를 초과할 경우 질산 및 초산의 표면증발이 유도되어 추출효율이 감소할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 혼합 폐산에 있어서, 각각의 질산, 초산, 인산이 가지는 물리 화학적 특징으로 분자량(Molecular weight), 끓는점(Boiling point), 인화점(Flash point), 밀도(Density), 증기압(vapor pressure)은 하기 표 1과 같다.

표 1

구분	질산(HNO_3)	초산(CH_3COOH)	인산(H_3PO_4)
분자량(g/mol)	63.01	60.05	97.99
끓는점(°C)	86	118	158
인화점(°C)	비가연성	40	비가연성
밀도(g/mL)	1.5129	1.049	1.885
증기압(mmHg)	48	-	0.03

그 다음 용매추출 교반기(200)에 상기 혼화조(100)로부터 나온 상기 제1 혼합 폐산과 추출제를 공급하고 교반하여 혼합시켜 유상인 추출액상과 수상인 추출잔상을 분리함으로써, 상기 제1 혼합 폐산으로부터 인산의 역추출을 통해 고농도의 인산 회수를 수행한다.

본 발명의 추출제로는, 인산을 역추출 하기 위한 다단 설계 공정에서 분리정제 효율을 높이기 위해 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate, TOP)를 단독 사용하거나, 추출제인 트리옥틸포스페이트에 추출제의 희석제로 케로젠(Kerosene) 또는 노말헥산(n-hexane)가 혼합된 혼합 추출제로 이루어지는 추출제를 사용할 수 있으며, 이 중에서 트리옥틸포스페이트와 희석제가 혼합된 혼합 추출제를 바람직하게 사용한다.

상기 추출제로 트리옥틸포스페이트(TOP)의 물리 화학적 특징으로 분자 화학식(Molecular formula), 분자량(Molecular weight), 끓는점(Boiling point), 인화점(Flash point), 밀도(Density)는 아래 표 2에 나타난 바와 같다.

표 2

구분	트리옥틸포스페이트
분자 화학식	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$
분자량(g/mol)	434.6331
끓는점(°C)	216
인화점(°C)	110
밀도(g/mL)	0.93

추출제로 트리옥틸포스페이트계 및 혼합 추출제를 이용함으로써, 초산, 질산, 인산계 혼산 폐액으로부터 초산과 질산을 동시에 선택성 좋게 추출하는 것이 가능하다.

특히, 추출제로 혼합 추출제를 사용할 경우 추출제인 트리옥틸포스페이트와 희석제인 노말헥산 또는 케로젠의 비율은 각각 50:50 vol%의 부피비의 조성으로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 인산을 역추출하기 위한 추출제로 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate)와 추출제의 희석제로서 금속염 대신 노말헥산(n-hexane) 또는 케로젠(Kerosene)의 혼합액으로 이루어지는 혼합 추출제를 이용함으로써 추출제의 유기상과 제1 혼합 폐산의 수상의 분리성을 향상시키며, 이러한 혼합 추출제는 초산 및 질산에 대한 추출 선택성이 뛰어나지만, 인산에 대해서는 선택성이 없으므로 인산, 초산 및 질산 혼산 폐수로부터 상기 추출제를 사용하여 초산 및 질산을 선택적으로 용해하여 유상인 추출액상으로 추출하는 용매추출 공정을 수행하며, 또한 상기 추출제는 초산, 질산 추출공정에 다시 공급하여 재순환 등 연속사용이 가능하여 저비용으로 고농도 인산을 역추출하여 분리 회수할 수 있다. 이러한 다단 추출법은 초산과 질산의 추출을 충분히 장시간에 걸쳐 충분히 행할 수 있어 결과적으로 고순도의 인산을 회수할 수 있다.

상기 용액 교반 추출기(200)에서는, 상기 추출제의 유기상(O)과 상기 제1 혼합 폐산의 수상(A)은 1 내지 10의 상비(O/A)로 혼합될 수 있다.

용액 교반 추출기(200)에서 5분 내지 10분 동안 교반한 다음 20분 이상 충분히 정치하여 추출제의 유기상과 제1 혼합 폐산의 수상에 대한 상 분리를 수행할 수 있다. 상기 제시된 시간 이상의 교반 및 정치 과정을 수행할 수 있으나, 경제성 및 분리정제 효율 측면에서 기대효과를 극대화하기 어려울 수 있으므로, 상기 제시된 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

또한, 용매 교반 추출기(200)의 온도는 10°C 내지 80°C 범위로 설정된다. 만약 용액 교반 추출기의 온도가 10°C 이하일 경우 이후 용액 교반 추출기(200)에서의 추출 반응이 제대로 일어나지 않아 추출효율이 감소할 수 있으

며, 반대로 용매 교반 추출기의 온도가 80℃ 이상인 경우, 질산 및 초산의 표면증발이 유도되어 추출효율이 감소할 수 있다.

- [0053] 용매 교반 추출기(200)의 교반 속도는 10 rpm 내지 10,000 rpm, 교반 시간은 1 분 내지 100분의 범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 교반 속도 및 교반 시간이 제시된 범위를 미달하거나 초과하면 추출효율 및 경제성이 저하된다.
- [0054] 용액 교반 추출기(200)에서 상기 초산, 질산 추출공정에서 나온 수상의 추출 잔액에는 인산이 잔존하고 있으므로, 이 추출 잔액을 그대로 인산 수용액으로서 수하여 이용할 수도 있고, 더욱 바람직하기로 상기 과정을 1단 내지 20단으로 제공함으로써 연속적으로 인산의 순도를 높이는 다단 역추출 처리를 통해 고순도화 조작을 한 후 1차 인산을 회수한다.
- [0055] 상기 용액 교반 추출기(200)의 다단 역추출을 위한 설치 단수는 한정된 것이 아니고 제공단가 및 회수하는 인산의 농도 또는 경제성을 기반으로 조정이 가능하다.
- [0056] 상기 용액 교반 추출기(200)에서 수행되는 용매추출법에 따른 인산 분리 공정은 사용되는 추출제의 농도, 수상과 유기상의 비, 반응시간 등의 반응조건에 따른 인산 회수율에 미치는 결과는 경제성을 바탕으로 다양하게 조합하여 설계 내용이 제공될 수 있으며, 본 발명에서 제공되는 구체적 설명에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.
- [0057] 상기 용액 교반 추출기(200)에서 역추출을 통해 추출되지 않고 수상에 포함되어 분리된 1차 인산은 회수하여 증발기(300)로 투입된다. 증발기(300)에서는 회수된 1차 인산의 농도를 높이기 위해 증발을 통해 고농도의 인산을 회수할 수 있으며, 바람직하게는 2, 3차의 다단 증발을 통해 고농도의 인산을 회수할 수 있다.
- [0058] 상기 용액 교반 추출기(200)에서 용매추출 공정 이후에 얻어진 초산과 질산이 포함하는 제2 혼합 폐산과 추출제가 포함된 추출액을 세정기(400)에 투입되고, 이 세정기(400)에 증류수를 공급하여 교반 혼합시키면, 제2 혼합 폐산의 초산과 질산이 수상으로 이행하므로, 추출제인 유상과 초산, 질산 수용액으로 구성된 수상으로 분리된다.
- [0059] 상기 용액 교반 추출기(200)로부터 세정기(400)로 도입되는 제2 혼합 폐산의 추출제인 트리옥틸포스페이트 또는 트리옥틸포스페이트와 회석제가 혼합된 혼합 추출제에 대한 부피비는 혼산:추출제 = 1:9 내지 9:1의 부피로 제공된다. 상기 범위에 미달하거나 초과하면, 추출제 또는 혼합추출제에 대한 재생 효율이 저하된다. 특히, 상기 혼합 추출제의 비율은 추출제:회석제로 트리옥틸포스페이트:케로젠 또는 노말헥산은 1:9 내지 9:1의 범위에서 선택된다. 상기 범위에 미달하거나 초과할 경우, 트리옥틸포스페이트의 추출제 비용 증가에 의한 공정 처리비용 증가 및 용매추출 효율이 저하되어 공정의 경제성이 저하된다.
- [0060] 또한, 세정기(400)의 온도는 10℃ 내지 80℃ 범위에서 선택된다. 만약 세정기의 온도가 80℃ 이상인 경우, 질산 및 초산의 표면증발이 유도되어 추출효율이 감소할 수 있다.
- [0061] 상기 용액 교반 추출기(200)로부터 세정기(400)로 도입되는 제2 혼합 폐산 및 추출제 또는 혼합 추출제의 공급 속도는 100 ml 분별 용기 기준으로 10 ml/min 내지 100 ml/min의 속도로 제공될 수 있다. 상기 공급 속도 범위를 벗어나게 되면, 추출제의 재생 효율이 저하된다.
- [0062] 또한, 상기 용액 교반 추출기(200)로부터 세정기(400)로 도입되는 제2 혼합 폐산 및 추출제 또는 혼합추출제의 공급 압력은 100 ml 분별 용기 기준으로 50 kgf/cm² 내지 100 kgf/cm²의 압력으로 제공될 수 있다. 상기 범위를 벗어나게 되면, 추출제 또는 혼합 추출제의 재생 효율이 저하된다.
- [0063] 상기 세정기(400)를 거쳐 분리된 제2 혼합 폐산은 스트리퍼(500)를 통해 증류기(600)에 투입한다.
- [0064] 본 발명의 혼합 폐산용 연속 다단처리장치에서 추출제의 재활용을 위해 상기 세정기(400)와 스트리퍼(500)를 연속 공정으로 설계하여 추출제의 효과적으로 회수하고, 회수된 추출제를 다시 용액 교반 추출기(200)로 이송함으로써 재활용 추출제로 도입되어 사용될 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 스트리퍼(500)로부터 증류기(600)로 도입되는 상기 세정기(400)를 거쳐 나온 제2 혼합 폐산의 증류수에 대한 중량비는 제2 혼합 폐산:증류수 = 1:9 내지 9:1의 중량비이다. 만약 제2 혼합 폐산과 증류수의 혼합 중량비가 상기 제시된 범위를 벗어나게 되면, 이후 제2 혼합 폐산에서 질산과 초산의 분리정제 효율이 저하된다.
- [0066] 특히, 상기 제2 혼합 폐산의 비는 질산:초산 = 1:9 내지 9:1의 범위에서 선택된다. 상기 제2 혼합 폐산에서 질

산 및 초산의 혼합비가 상기 제시된 범위를 미달하거나 초과할 경우, 이후 증류기(600)에서 질산 및 초산의 분리정제 비용 증가에 의한 공정 처리비용 증가 및 용매추출 효율이 저하되어 공정의 경제성이 저하된다.

- [0067] 상기 스트리퍼(500)로부터 증류기(600)로 도입되는 제2 혼합 폐산 및 증류수의 공급 속도는 100 ml 분별 용기 기준으로 50 ml/min 내지 100 ml/min의 속도이고, 제2 혼합 폐산 및 증류수의 공급 압력은 100 ml 분별 용기 기준으로 50 kgf/cm^2 내지 100 kgf/cm^2 의 압력으로 제공될 수 있다. 만약 상기 공급 속도 및 공급 압력이 제시된 범위를 미달하거나 초과하면, 제2 혼합 폐산의 분리정제 효율이 저하된다.
- [0068] 본 발명의 혼합 폐산용 연속 다단처리장치 초산과 질산을 분리정제하기 위해 연속적 분별 증류하는 증류기(600)를 구성하고, 상기 증류기(600)는 끓는점(boiling point) 차이를 이용한 분별 증류탑에서의 상단을 통하여 초산과 증류수가 증발로 회수되고, 증류기의 하단을 통하여 질산이 액상으로 회수됨으로써 분리 정제한다.
- [0069] 상기 증류기(600)는 단수를 1단 내지 20단의 다단으로 제공할 수 있으며, 바람직하게 증류기(600)에서 제2 혼합 폐산의 분리 공정은 공급 압력, 온도, 추출제의 비용 등의 조절 변수에 따라 증류기(600)의 단수를 10단으로 제공한다. 만약 증류기(600)에서 상기 제시된 단수를 초과하면 분별 및 추출효율을 증가하나 경제성이 떨어질 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 증류기(600)의 온도는 80°C 내지 150°C 인 것이 바람직하다. 만약 상기 증류기의 온도가 제시된 범위를 벗어나게 되면 질산과 초산의 분리정제 효율이 떨어진다.
- [0071] 한편, 본 발명의 혼합 폐산용 다단처리장치는 공정 과정에서 수상 중의 각각의 산 성분의 농도로 초산, 질산, 인산을 분석하기 위해 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography)를 부가하여 장비를 구성할 수 있다.
- [0072] 앞서 설명한 바에 따른 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리 장치를 통한 폐산처리 실시예를 아래와 같이 구체적으로 제시한다. 아래 실시예는 본 발명에서 제공하는 혼합 폐산 처리용 연속 다단처리 장치의 성능 및 효율을 확인하기 위함이 목적이며, 상기 장치의 성능을 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다.
- [0073] 실시예 1은 혼화조(100)에서 질산:초산:인산=1:1:8의 중량비로 혼합되어 제1 혼합 폐산이 형성되고, 이때, 제1 혼합 폐산의 중량비 기준으로 1mol이며, 혼화조의 온도는 30°C 이다. 용액 교반 추출기(200)에 상기 혼화조(100)에서 나온 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate, TOP):노말헥산(n-hexane)을 50vol%:50vol%로 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30°C 온도, 350rpm의 교반속도, 1분 동안의 반응시켜 혼합 폐산으로부터 역추출하여 1차 인산을 분리하고, 상기 용액 교반 추출기(200)에서 분리된 1차 인산을 증발기에 투입하고 증발(distillation)을 거쳐 2차 인산을 회수를 수행한다. 이때 증발기는 10단으로 구성되어 연속 다단 증류처리 방법을 통해 고농도로 인산을 회수한다.
- [0074] 상기 용액 교반 추출기에서 분리된 1차 인산을 제외한 추출된 초산, 질산을 포함하는 제2 혼합 폐산과, 추출제가 9:1의 부피비로 혼합되어, 100ml 용기 기준으로 20ml/min의 주입속도로 세정기에 투입된다. 제2 혼합 폐산과 추출제가 투입된 세정기에 제2 혼합 폐산과 증류수가 9:1의 중량비가 되도록 증류수를 투입하고, 30°C 온도, 100ml 용기 기준으로 15 kgf/cm^2 의 압력 조건하에서 운전하여, 제1 혼합 폐산과 추출제를 분리하여 회수한다.
- [0075] 상기 세정기를 거쳐 분리된 제2 혼합 폐산은 스트리퍼(stripper)로 도입되며, 세정기로부터 스트리퍼로 도입되는 제2 혼합 폐산과 증류수는 9:1의 중량비로 제공되고, 상기 제2 혼합 폐산의 질산과 초산은 1:1 부피비 범위이며, 스트리퍼의 온도는 30°C 이 바람직하다. 상기 세정기로부터 스트리퍼로 도입되는 제1 혼합 폐산 및 증류수의 공급 속도는 100 ml 분별 용기 기준으로 25 ml/min의 속도로 제공되며, 제2 혼합 폐산 및 증류수의 공급 압력은 100 ml 분별 용기 기준으로 15 kgf/cm^2 의 압력으로 제공된다.
- [0076] 그 다음 상기 스트리퍼를 통해 증류기로 투입되며, 증류기로 도입되는 제2 혼합 폐산의 증류수에 대한 중량비는 제2 혼합 폐산(질산:초산):증류수 = 9:1의 중량비로 제공되며, 제2 혼합 폐산의 비는 질산:초산 = 1:1의 범위에서 선택된다. 증류기는 10단으로 제공되고, 상기 스트리퍼로부터 증류기로 도입되는 제2 혼합 폐산 및 증류수의 공급 속도는 100 ml 분별 용기 기준으로 25 ml/min의 속도로 제공될 수 있으며, 제2 혼합 폐산 및 증류수의 공급 압력은 100 ml 분별 용기 기준으로 15 kgf/cm^2 의 압력으로 제공된다.
- [0077] 실시예 2는 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP)와 노말헥산(n-hexane)이 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30°C 온도, 350rpm의 교반속도로 3분 동안의 반응시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

- [0078] 실시예 3은 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP)와 노말헥산(n-hexane)이 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃온도, 350rpm의 교반속도로 5분 동안의 반응시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0079] 실시예 4는 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP)와 노말헥산(n-hexane)이 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃온도, 350rpm의 교반속도로 10분 동안의 반응시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0080] 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에 의한 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 추출제의 교반시간에 따른 산의 추출 거동을 나타낸 그래프이다.
- [0081] 도 2에서처럼 용액 교반 추출기에서 교반시간에 따른 수용액 상의 초산, 질산, 인산의 추출 거동을 확인한 결과 질산(Nitric acid)과 초산(Acetic acid)의 경우, 반응시간 2분 이내에 추출 반응이 급격히 일어나 질산은 추출율이 20%이상으로 나타나고, 초산은 추출율이 60%이상으로 나타난다. 반면에 인산(Phosphoric acid)은 반응시간이 지나도 추출반응이 일어나지 않고 수용액 상에 잔전하여 효과적으로 인산 분리를 위한 역추출 반응을 수행하였다.
- [0082] 도면에는 도시되지 않았으나, 용액 교반 추출기에서 반응시간 0 내지 60분까지 교반을 진행한 데이터로부터, 반응시간에 따른 산 성분 각각의 추출 거동은 20분 이내로 안정화되었음을 확인하였으며 20분 이상의 교반 시간은 추출반응에 크게 영향을 미치지 않음을 확인하였다.
- [0083] 실시예 5는 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 30vol%:70vol%로 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0084] 실시예 6은 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 50vol%:50vol%로 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0085] 실시예 7은 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 60vol%:40vol%로 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0086] 실시예 8은 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 70vol%:30vol%로 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시킨 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0087] 도 3은 본 발명의 실시예 5 내지 실시예 8에 의한 추출제 함량비율에 따른 상분리 시간을 나타낸 그래프로, 용액 교반 추출기에서 추출제로 혼합 추출제인 트리옥틸포스페이트(TOP)와 노말헥산(n-hexane)의 혼합비 변화에 따른 추출반응 후의 유기상과 수상의 상 분리시간을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- [0088] 도 3에 도시된 바와 같이, 추출제 농도의 증가에 따라 상 분리시간이 증가하였으며, 추출제(TOP)를 50 vol% 이상으로 증가시킨 실시예 7과 실시예 8의 경우에는 상 분리시간이 각각 8분과 14분으로, 상 분리 시간이 2분 이내인 실시예 5와 실시예 6보다 상 분리시간이 급격히 증가함을 확인하였다. 이러한 상 분리시간이 길어지면 폐산분리를 위한 용매추출 연속 다단처리 장치 내에서 체류 시간이 길어져 분리효율이 떨어질 수 있으므로 상 분리시간을 짧게 하는 것이 바람직하다. 또한 추출제인 트리옥틸포스페이트(Tri-octyl phosphate)는 고가이므로 상대적으로 저가격인 노말헥산(n-Hexane)을 희석제로 사용하여 용매추출공정의 경제성을 확보할 수 있다. 따라서 이러한 결과를 고려할 때 추출제와 희석제의 농도는 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane) = 50vol%:50vol% 정도로 최적화하여 상분리 시간을 짧게 하는 것이 바람직함을 확인할 수 있었다.
- [0089] 실시예 9는 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 50vol%:50vol%로 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시킨 다음, 교반 반응 후 정지 시간을 1분으로 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0090] 실시예 10은 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 혼합추출제를 교반 반응 후 정지 시간을 3분으로 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 수행하였다.

- [0091] 실시예 11은 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 혼합추출제를 교반 반응 후 정치 시간을 5분으로 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0092] 실시예 12는 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 혼합추출제를 교반 반응 후 정치 시간을 10분으로 수행한 것을 제외하고 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0093] 도 4는 본 발명의 실시예 9 내지 실시예 12에 의한 추출 반응 후 정치 시간에 따른 산의 거동을 나타낸 그래프이다.
- [0094] 용매추출 공정에서 교반 반응 후 정치 시간은 분리 효율을 결정하는데 중요한 조건이며, 이와 같은 점을 토대로 도 4의 결과를 살펴보면, 교반 후 정치는 1분 이내에 충분히 상분리가 일어나는 것으로 확인되었고, 더욱 안정적인 분리를 위해서는 10분 정도의 정치시간으로 혼합 폐산의 상분리 과정을 진행하는 것이 바람직함을 확인할 수 있었다.
- [0095] 실시예 13에서는 교반 속도에 따른 각 산의 추출 거동을 알아보려고 용액 교반 추출기에서 제1 혼합 폐산과 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 50vol%:50vol%로 혼합된 혼합추출제를 9:1의 부피비로 투입하고, 30℃ 온도, 5분 동안 교반속도로 각각 200rpm, 250rpm, 300rpm, 및 350rpm로 반응시킨 후 산의 추출 거동 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타낸 것처럼 용액 교반 추출기에서 교반 속도에 따른 추출율에 대한 영향이 크지 않음을 확인하였다.
- [0096] 실시예 14는 용액 교반 추출기 내에서 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 50vol%:50vol%로 혼합된 혼합추출제의 유기상(O)과 제1 혼합 폐산의 수상(A)의 상비(O/A)가 1인 조건으로 투입하고, 30℃ 온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시켜 1차 인산을 분리하였으며, 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.
- [0097] 도 6과 도 7에 도시된 바와 같이, 초산(Acetic acid)의 경우 추출 6단계(Stage)에서 추출이 완료되었고, 질산(Nitric acid)은 추출 8단계에서 약 40%의 추출률을 보였다. 인산(Phosphoric acid)은 초산 및 질산의 추출이 진행됨에 따라 상대적으로 수상의 농출된 결과를 나타냈다.
- [0098] 실시예 15는 용액 교반 추출기 내에서 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 50vol%:50vol%로 혼합된 혼합추출제의 유기상(O)과 제1 혼합 폐산의 수상(A)의 상비(O/A)가 2인 조건으로 투입하고, 30℃ 온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시켜 1차 인산을 분리하였으며, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다.
- [0099] 도 8과 도 9에 도시된 바와 같이, 초산(Acetic acid)의 경우 추출 4단계(Stage)에서 추출이 완료되었고, 질산(Nitric acid)은 추출 8단계에서 약 45%의 추출률을 보였다. 인산(Phosphoric acid)은 초산 및 질산의 추출이 진행됨에 따라 상대적으로 수상의 농출된 결과를 나타냈다.
- [0100] 실시예 16은 용액 교반 추출기 내에서 트리옥틸포스페이트(TOP):노말헥산(n-hexane)을 50vol%:50vol%로 혼합된 혼합추출제의 유기상(O)과 제1 혼합 폐산의 수상(A)의 상비(O/A)가 3인 조건으로 투입하고, 30℃ 온도, 350rpm의 교반속도, 5분 동안의 반응시켜 1차 인산을 분리하였으며, 그 결과를 도 10 및 도 11에 나타내었다.
- [0101] 도 10과 도 11에 도시된 바와 같이, 초산(Acetic acid)의 경우 추출 3단계(Stage)에서 추출이 완료되었고, 질산(Nitric acid)은 추출 7단계에서 추출이 완료되었다. 용매 추출 7 단계에서 아세트산 및 질산의 추출이 완료됨에 따라 상대적으로 인산(Phosphoric acid)만이 수상에 잔존하게 되어 혼합 폐산으로부터 인산을 분리할 수 있다.
- [0102] 상기 실시예 14 내지 실시예 16에서 혼합산 폐액으로부터 인산 분리를 위한 용매추출 공정에서 혼합추출제로서 트리옥틸포스페이트(TOP)와 노말헥산(n-hexane)을 혼합하여 사용한 경우, 초산 및 질산을 선택적으로 추출해낼 수 있었으며, 초산 및 질산을 선택적으로 추출하고 남은 추출 잔류액으로부터 인산의 분리가 가능하였다.
- [0103] 혼합산 폐액으로부터 인산 분리를 위하여 트리옥틸포스페이트(TOP)와 노말헥산(n-hexane)을 혼합하여 추출제로 사용한 용매추출 공정에서 용매추출 반응조 내 상비(O/A) 3인 반응조건에서 인산 분리능이 가장 우수하였다.
- [0104] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 설명하였으나, 상기한 실시예 및 실험예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정을 할 수 있을 것이다.

부호의 설명

- [0105] 100 : 혼합조

200 : 용액 교환 추출기

300 : 증발기

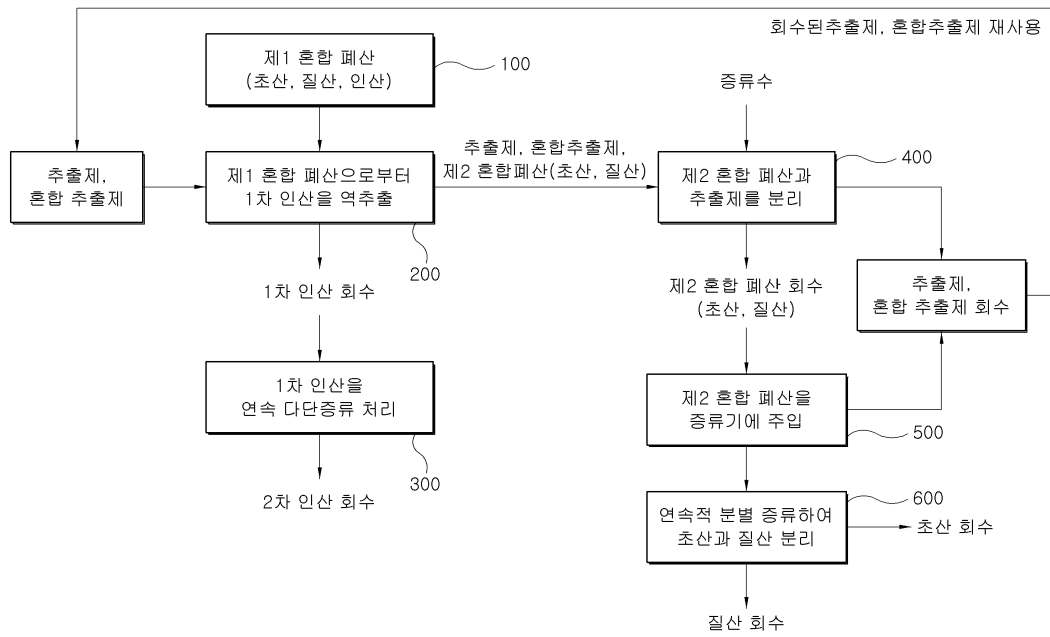
400 : 세정기

500 : 스트리퍼

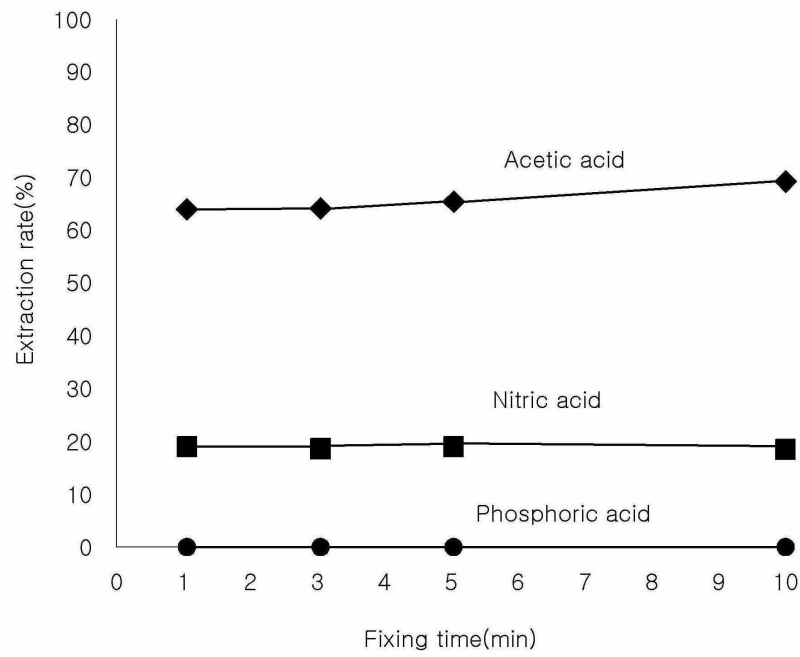
600 : 증류기

도면

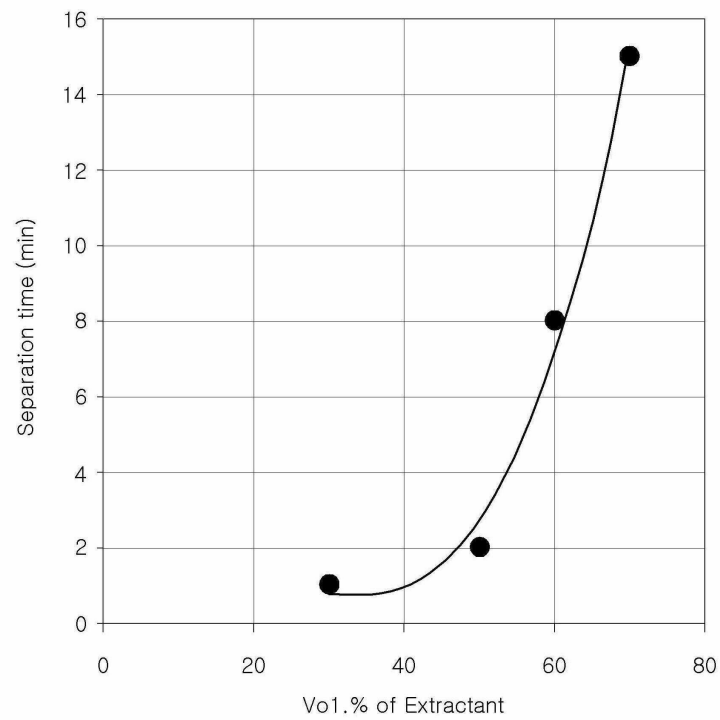
도면1



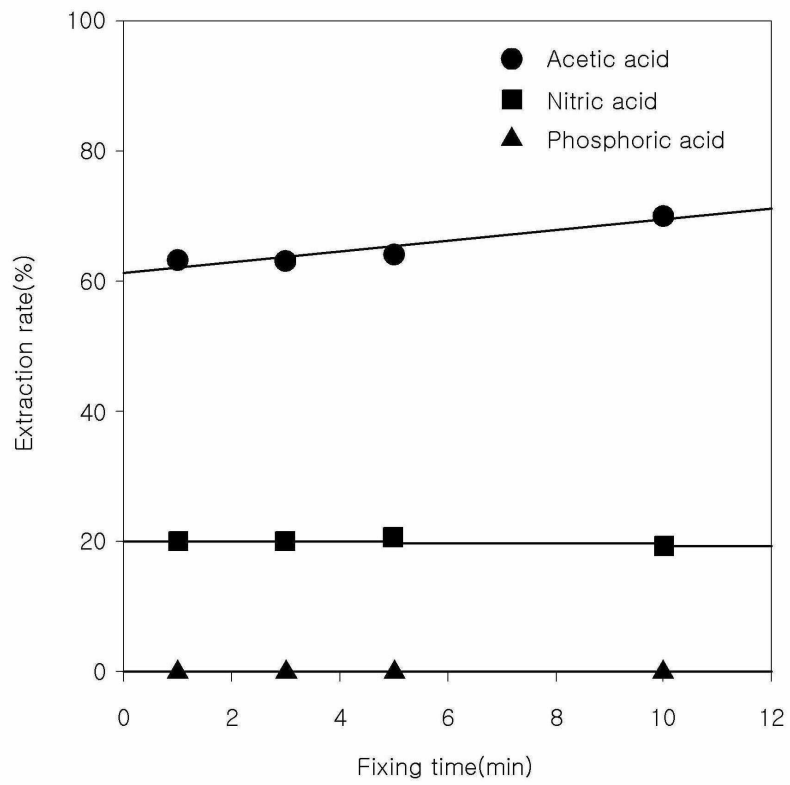
도면2



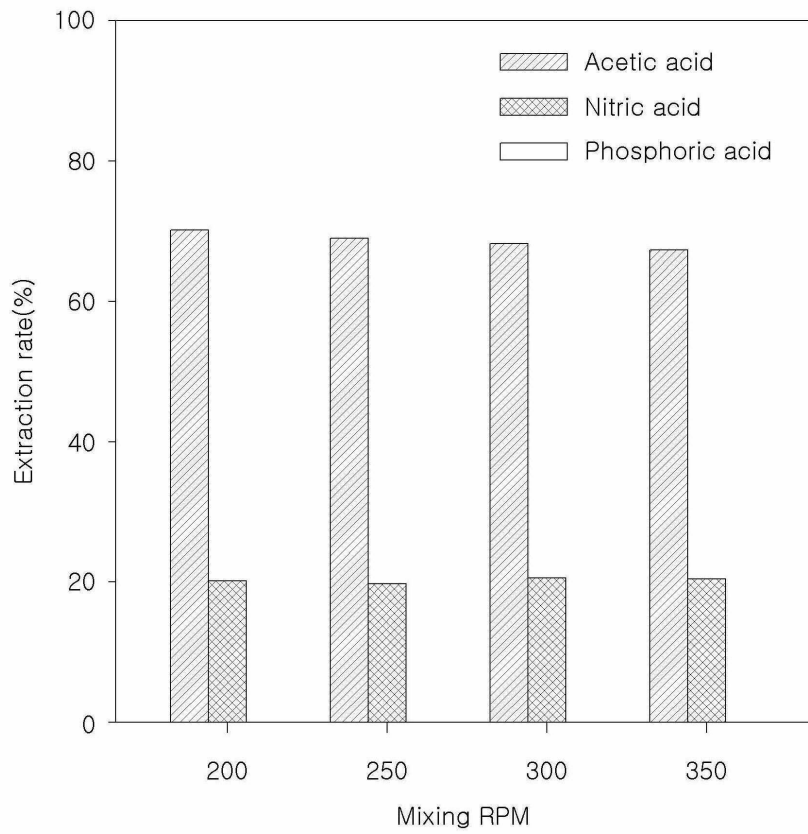
도면3



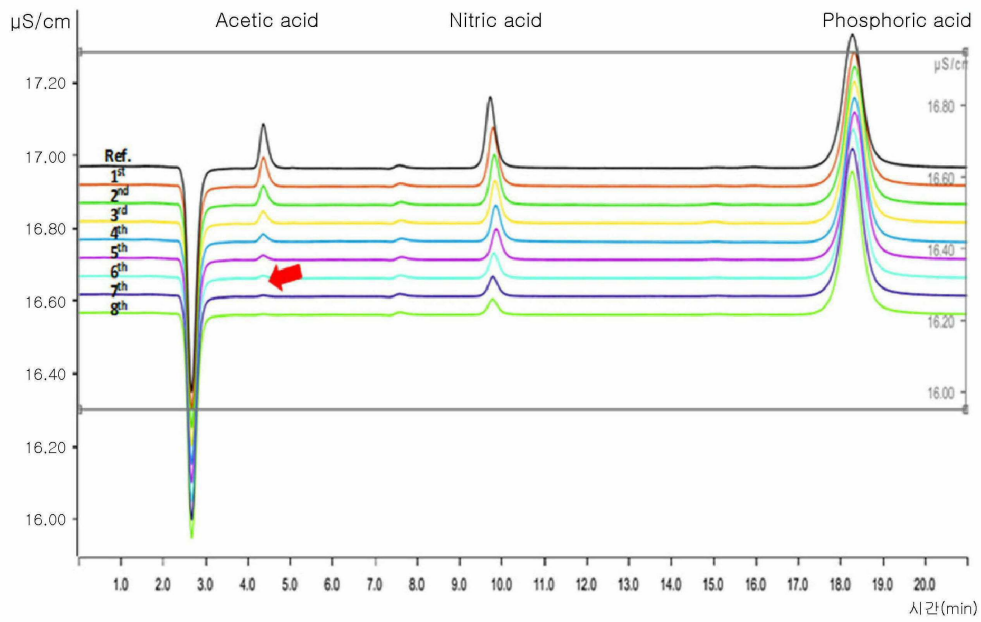
도면4



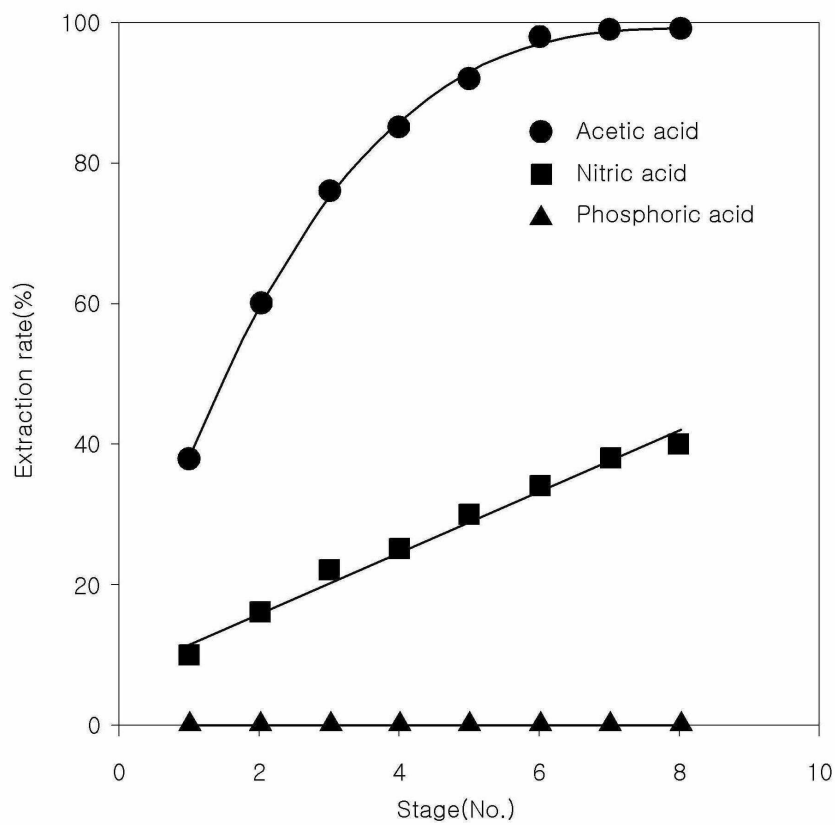
도면5



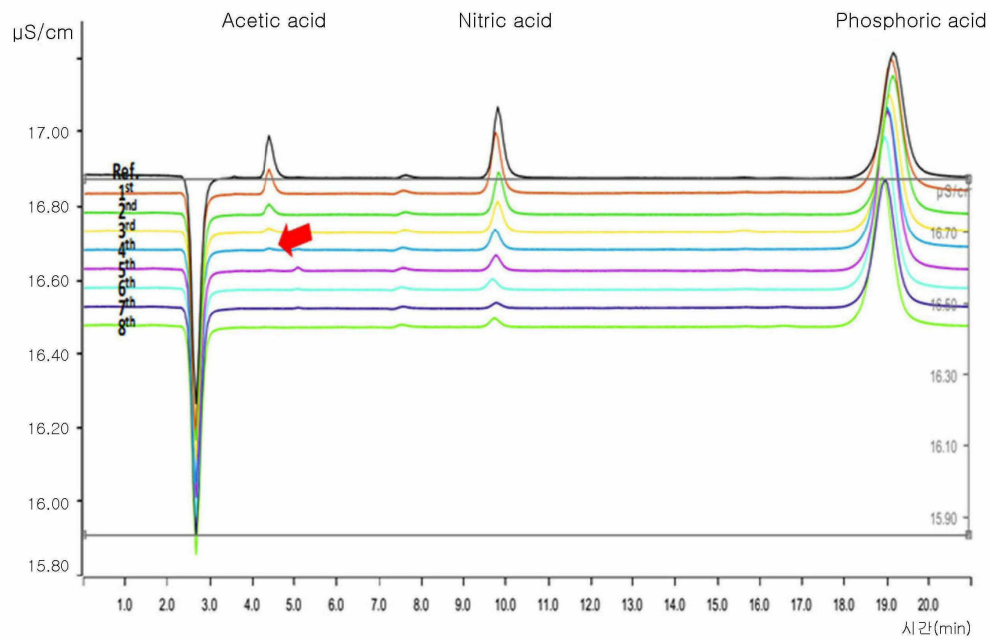
도면6



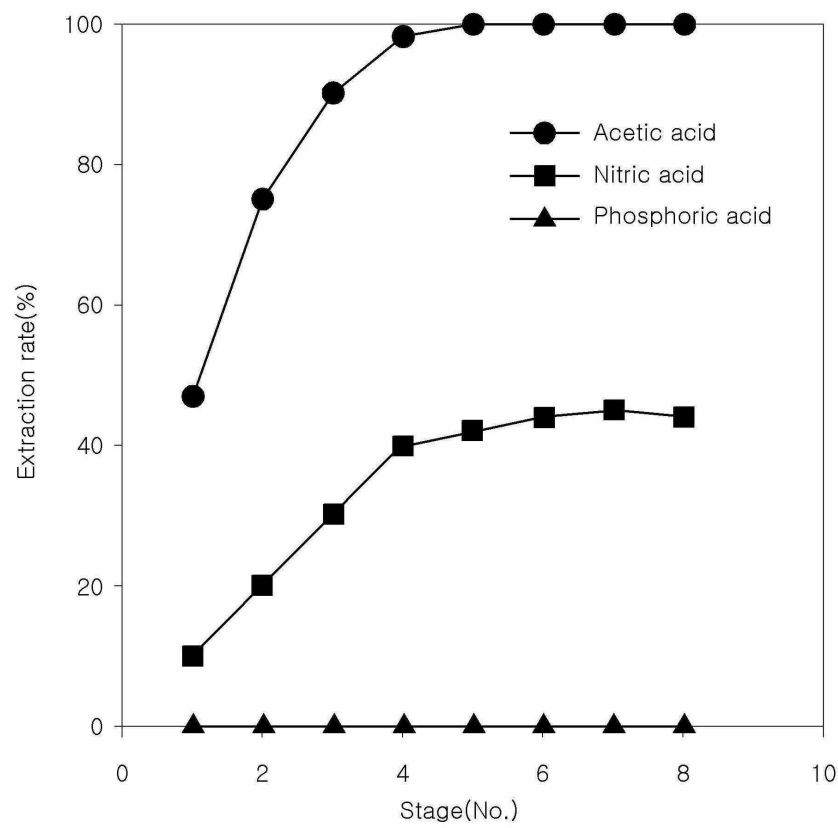
도면7



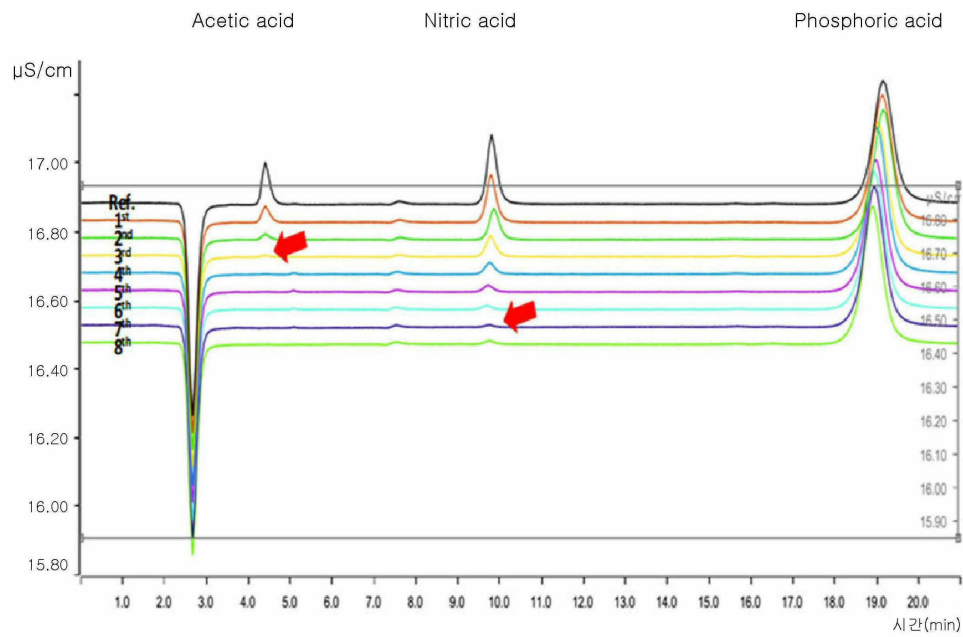
도면8



도면9



도면10



도면11

