

## Gravity wash column을 이용한 인산결정의 정제

심경재, 김광주

한국화학연구원 화학공정연구센터 결정화공정연구실

### Purification of phosphoric acid crystals by gravity wash column

Gyeong-Jae Sim, Kwang-Joo Kim

National Research Lab. for Crystallization Process & Engineering,  
Chemical Process Engineering Center,  
Korea Research Institute of Chemical Technology

#### 서론

최근 고순도 유기물은 정밀화학, 식품, 제약뿐만 아니라, 일용품에 이르기까지 수요가 급증하고 있다. 고순도 물질이 요구될 경우 용융결정화가 분리기술로 이용되고 있다. 이 기술은 용매의 사용과 회수가 필요 없고 제품이 용매에 오염되지 않으므로 고순도의 제품을 얻을 수 있다. 또한 분리 후에 잔여물질은 용매에 오염되지 않으므로 고순도의 제품을 얻을 수 있다. 하지만, 산업현장에 있는 결정화기에서 만들어진 결정들은 결정표면에 달라붙은 모액(mother liquor)과 결정 속에 포획(entrapping)된 과량의 불순물들에 의해 오염이 되어있다. 불순물은 결정층의 결정성장 조건을 조절함으로써 어느 정도까지 감소시킬 수 있지만 결정화의 마지막 단계에서 남아있는 불순물은 부수적인 정제 공정 조작에 의해서 제거되어야 한다. 특히 반도체의 에칭 공정에 사용되는 인산은 초고순도를 요하기 때문에 회로의 성능은 에칭용액의 불순물에 크게 좌우된다. 따라서 결정을 고순도로 정제하기 위해서는 washing, sweating, migration과 같은 부가적인 정제가 반드시 필요하다. Washing에 의한 결정의 정제는 결정표면에 불순물이 부착되어 있을 때 효과적으로 제거할 수 있는 방법이며, 결정내부의 불순물 제거는 기대할 수 없다. 반면에 sweating 조작은 결정속에 포획된 불순물을 온도구배에 의해 이동시켜 제거하므로 결정순도의 향상을 기대할 수 있다. 이러한 공정들이 결정화 공정과 연속공정으로 이루어진다면 더욱더 효과적일 것이다[1].

본 연구에 이용된 용융결정화는 용매의 회수가 필요 없는 공정이지만, 결정의 표면에 부착된 모액을 제거하기 위해선 부가적인 정제공정이 필요하게 된다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 결정화 공정과 gravity wash column을 이용한 연속공정에 의해 인산결정의 정제효과와 column의 성능을 조사하였다.

#### 이론

Column에 주입된 slurry는 느슨하게 충전층을 형성하도록 천천히 침강하게 된다. Column에서 인산결정은 sweating, 재결정화, 세척에 의해 정제가 되어진다. 용융물은 인산결정의 침강에 따라 위쪽으로 흐르는 향류흐름이 생기게 된다. 물질의 이동이 침강속도보다 적을 때, column을 통한 인산결정의 이동은 scraper의 교반속도에 의해 결정이 된다. 부착액의 세척은 계면물질전달로 고려될 수 있다. 물질전달의 추진력은 부착액과 모액의 조성 차이

이다. 이 연속적인 세척은 정제부에서 축방향 농도(axial composition)구배를 형성하게 한다. 모액에서 축방향 분산(axial dispersion)은 분리도를 낮추는 역할을 한다. 축방향 분산은 농도 구배에 의해 지배되며, column 내의 수력학적 조건에 민감하다. 결정의 순도는 불순물의 포획(entraping), 흡착 및 고용성(solid solubility) 등에 의해 결정된다. 단열관에서 결정은 약간의 모액을 재결정하여 액체와 현열교환하지만 이런 형태의 재결정은 무시할 만하다. 그러므로 열전달 효과는 무시할 수 있으며 고체유량(solid flux)과 액체유량(liquid flux)은 정제부에서 일정하다고 가정할 수 있다. 그러나 비단열관에서 결정은 column 외부의 온도조건에 따라 재결정과 용해가 일어날 수 있다. 비단열 모델은 정제부에서 열전달에 의해 분리도가 결정된다. 따라서 solid flux와 liquid flux는 column 내부에서 일정하지 않으며 복잡한 형태로써 모델이 제시된다.

단열계에서 물질전달은 정제부의 미분구간에서 축방향 분산(axial dispersion)에 의한 물질전달( $M_k$ )에 의해 지배된다. Fig. 1은 정제부에서 column의 미분구간에 대한 내부 유통도를 나타낸 것이다.

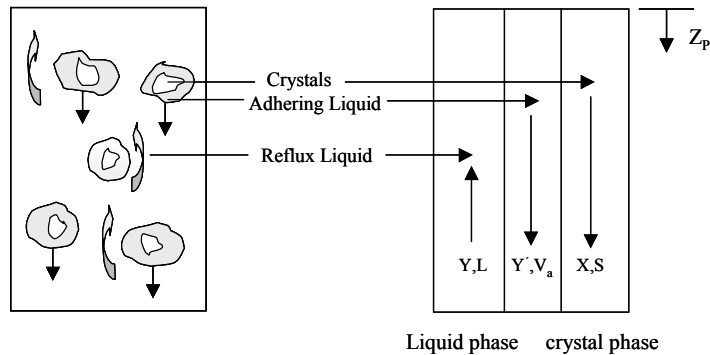


Fig. 1. Schematic of solid phase and the reflux liquid in counter current in purification zone.

불순물의 물질수지로부터 얻어진 공용계의 불순물 분포식은 다음과 같다[2].

$$\alpha \frac{d^2 Y}{dZ^2} + \beta \frac{dY}{dZ} + Y - \chi = 0 \tag{1}$$

여기서,  $\alpha = RD / K_a$

$$\beta = \frac{R(R+1)S}{K_a \rho A \eta} + \frac{D \rho A \eta}{S}$$

$$R = \frac{L_a}{S}$$

이다. 식 (1)은 ODE(ordinary differential equation)이며 이 식의 해로부터 실험결과를 이용하여 D,  $K_a$  값을 추산한다. 공용계에 대한 불순물 분포식은 다음과 같다[3].

$$\frac{d^2 Y}{dZ^2} + R_1 \frac{dY}{dZ} + R_2 R_3 Y = b R_2 / m \tag{2}$$

여기서,  $R_1 = S / \rho D A \eta + \rho K_a A / S m$

$$R_2 = K_a / D \eta$$

$$R_3 = 1 / m - 1$$

식 (2) 또한 식 (1)과 같이 파라미터 추산에 의해 D,  $K_a$  값이 얻어진다. 정제 메카니즘의 지배적인 요인이 세척이라고 가정할 때 식 (1)의 해는 다음과 같이 나타난다.

$$\frac{Y-\chi}{Y_o-\chi} = \exp\left(\frac{-S}{\rho\eta DA} Z\right) \quad (3)$$

Column 결정화기의 성능은 이전의 연구자들에 의해 축방향 분산계수의 크기로부터 결정되었다. 열혼합(back mixing)의 정도를 나타내는 축방향 분산계수는 식 (3)의 양대수로부터 아래의 식으로 나타난다.

$$\ln(Y-\chi) = \ln k_1 - \left(\frac{S}{\rho\eta DA} Z\right) \quad (4)$$

여기서  $k_1$ 는  $Z=0$ 에서 형성된 농도에서 본체 모액 농도와 결정 농도의 차이이다. 식(4)의  $\ln(Y-x)$  vs.  $Z$ 에 대한 plot는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 기울기는  $S/\rho\eta DA$ 을 나타내며, 이로부터 장치의 성능을 예측할 수 있는  $D$ 를 계산할 수 있다.

### 실험

Lab-scale column은 gravity wash column의 potential purification을 정하는데 이용이 되어져 왔다. 본 연구에 사용된 column의 차원은 높이가 48 cm 이고 내부지름이 5 cm이다. 정제부와 용융부분은 이중자켓으로 만들어졌고, slurry는 peristaltic pump에 의해 주입이 된다. 교반장치는 인산결정의 엉김(clugging)과 상승하는 세척액의 channeling을 형성하도록 한다. 실험에 이용된 시료는 85 wt% 공업용 인산을 이용하였다.

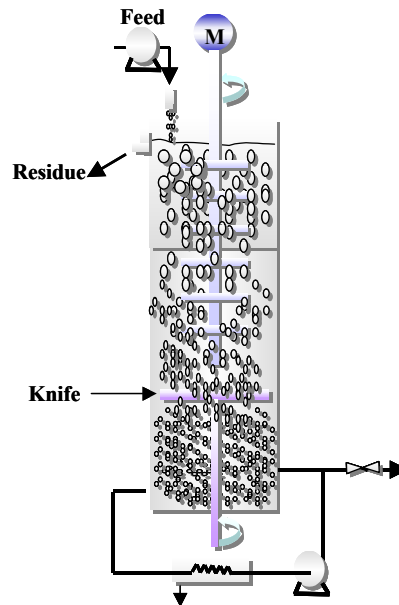


Fig. 2. Schematic of gravity wash column.

### 결과 및 고찰

본 연구는 결정화 공정과 gravity wash column을 이용한 연속공정으로, 인산결정의 정제 효과와 column의 성능을 알아보았다. 주요 불순물(Fe, Mg, Na)의 분배계수값은 각각, 0.172, 0.041, 0.045이었다. Column의 성능을 알아보기 위해 식 (4)의  $\ln(Y-x)$  vs.  $Z$ 에 대해 도식하였다. 그래프의 기울기는  $S/\rho\eta DA$ 를 나타내며, 이로부터 장치의 성능을 예측할 수 있는  $D$ 값을 계산할 수 있다. 이로부터 계산된 축방향 분산계수는  $0.23 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 이

를 문헌에 나와있는 단열계 실험에서 얻어진 값들과 비교했을 때, 정상적인 특성을 보이고 있음을 알 수 있었다.

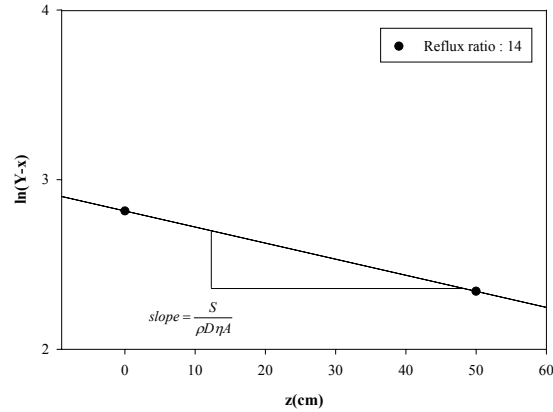


Fig. 3. Modified plot of the impurity content of reflux liquid

Table 1. Comparison of axial dispersion coefficient.

Authors	Dispersion coefficient(cm <sup>2</sup> /sec)
Gates(1970)	1.3-1.7
Albertins(1969)	1.6-3.5
Henrys(1970)	1.5-3.3
Cutts(1974)	0.25-0.63
This study	0.23-0.27

### 참고문헌

1. M. A. van der Gun, O. S. L. Bruinsma, G. M. van Rosmalen, Chem. Eng. Sci., 56, 2381, 2001.
2. Gates, W. C., AIChE J., 4(16), 648(1970).
3. Henry, R., AIChE J., 16(6), 1055(1970).