

# 초산, 불산 및 질산을 함유한 혼산의 분리를 위한 기초 연구

이향숙, 신창훈, 김준영, 김주엽  
\*이용희, 안재우  
대일개발 부설기술연구소  
\*대진대학교

## A Basic Research on the Separation of Mixed acid containing Acetic acid, Hydrofluoric acid and Nitric acid.

Hyang-Sook Lee, Chang-Hoon Shin, June-Young Kim, Ju-Yup Kim  
\*Yong-Hee Lee, Jae-Woo Ahn  
Daeil Development R&D center  
\*Dae Jin University

### 요 약

실리콘웨이퍼 제조공정에서 발생하는 초산, 불산 및 질산을 함유한 폐혼산으로부터 각 산을 분리한 후 재활용하기 위하여 기초 실험을 실시하였다. 용매추출법을 이용하여 초산, 불산 및 질산을 분리하기 위해 최적 추출제를 선정 하였고, 단일 성분에서의 추출 및 탈거특성에 관해 조사하였다. 또한, 이성분계 혼합산에서 분배비를 조사하여 상호 분리성에 대해 검토하였다.

실험 결과 인산염계 추출제는 고급 알코올에 비해 각 산의 추출 능력이 높다는 것을 확인하였다. 초산과 질산의 이성분 혼합액에서는 고급 알코올을 사용하면 초산이 분배비가 높아 선택적으로 추출되는 것을 확인하였고, 초산과 불산의 이성분 혼합액에서도 인산염계 추출제 보다 고급 알코올 사용시 초산의 분배비가 높아 선택적으로 추출됨을 확인하였다. 한편, 질산과 불산의 혼합액에서는 인산염계 추출제를 사용하여 질산이 선택적으로 추출됨을 확인하였다.

### 1. 서론

최근 반도체/LCD 산업의 급성장에 따라 에칭 및 세정 공정중 발생하는 폐혼산의 양이 급격히 증가하고 있다. 실리콘웨이퍼 제조 단계에서는 실리콘 단결정으로부터 웨이퍼 절단, 기계연마, 화학에칭, 기계·화학적 연마, 세정등의 공정을 거치게 된다. 화학에칭은 전공정의 기계연마시에 발생하는 표면의 가공변질층을 제거하는 공정이다. 가공변질층은 30~40 $\mu$ m 정도의 두께인데 이 변질층을 질산, 불산, 초산으로 구성된 3성분계 혼합산에 의해 제거하고 있다. 또한 스테인리스의 제조 공정중에 질산 및 불산의 혼산을 이용하여 스테인리스 표면을 산세처리하고 있다. 이러한 불산계 에칭폐액의 경우 연간 약 20,000톤정도 발생 추정을 하고 있으며, 실리콘 웨이퍼의 수요증가와 함께 그 발생량도 증가하고 있다.

현재 이러한 에칭폐액(혼합산 폐액)을 처리하기 위해 알칼리에 의해 중화처리하고 있으나 독성이 강한 불산이온의 경우 탄산칼슘이나 수산화칼슘을 이용하여 불용성 화합물인 불화칼슘으로 중화·침전하여 제거하고 있다. 그러나 중화에 의해 제거되지 않는 초산이나 질산이온은 활성오니로 처리하여 제거하고 있으나 중화에 요하는 약품인 알칼리나 침전물의 처리

비용이 고가이며 대량의 슬러지가 발생하는 것이 경제적으로나 2차 폐기물 발생측면에서 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 경제적이고 환경 측면에서 볼 때 폐산중의 산을 분리/회수하여 재활용하는 방안은 매우 중요하다고 할 수 있다. 폐산에서 산을 회수하여 재이용하는 단위 조작으로는 확산투석, 전기투석과 같은 막분리법이나 이온교환법<sup>1)</sup>, 용매추출법 등이 있다. 용매추출법에 의한 산의 회수 공정으로는 일본의 Nisshin Process와 Kawasaki Steel Process, 스웨덴의 Ax Process<sup>2)</sup>등이 있으나 이들은 강(steel)의 산세(picking)공정에서 발생하는 폐산 즉 질산 및 불산의 혼합산의 처리 기술이다. 국내에서는 상용 plant가 없어 비교적 기술이 취약한 단위공정이라고 할 수 있으나 최근 자원 재활용 분야에서 새롭게 부각되고 있는 기술 중 하나이다.

따라서 본 연구에서 용매추출을 이용하여 초산, 질산, 불산이 함유된 폐산을 재활용 하고자 이에 맞는 추출제를 선정하고 추출제에 따른 각 산의 추출거동 및 2성분 혼합산의 분리 특성에 대한 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 실리콘 에칭시 사용되는 초산, 질산, 불산의 폐혼산 농도를 바탕으로 단일산, 2성분 혼합산 및 3성분 혼합산을 제조하여 사용하였다. 추출제는 인산염계 추출제와 고급 알코올을 사용하였으며, 회석제는 Kerosene을 사용하였다. 교반시간은 20분, 교반속도는 600rpm으로 하여 교반시킨 후 20분간 정치시켜 수상과 유기상을 분리하였다. 분리된 수상의 산 농도를 Ion Chromatography (Metrohm사)를 사용하여 측정하였다.

산의 추출율, 분배비 D는 다음과 같이 정의하고 실험을 통한 값을 계산하였다..

$$\text{추출율(\%)} = (C_{A,i} \times V_{A,i} - C_{A,f} \times V_{A,f}) / (C_{A,i} \times V_{A,i}) \times 100$$

$$\text{분배비(Distribution ratio : D)} = C_{O,f} / C_{A,f}$$

$D_x$  : X성분의 분배비

$D_y$  : Y성분의 분배비

$C_{A,i}$  : 초기 수상중의 산 농도

$C_{A,f}$  : 평형 후 수상중의 산농도

$V_{A,i}$  : 초기 수상의 부피

$V_{A,f}$  : 평형 후 수상의 부피

$C_{O,f}$  : 평형 후 유기상중의 산농도

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 추출제 선정

용매추출의 특징인 다성분 혼합용액중의 목적 성분을 선택적으로 추출하기 위해서는 그 목적성분을 추출할 수 있는 추출제의 선정이 중요하다. 추출제의 종류에는 산성 추출제, 염기성 추출제, 중성 추출제로 구분되며, 일반적으로 유기산의 추출제는 탄소수 4~8 정도의 알코올류, 케톤류 및 에스테르류가 효과가 있고 이중 알코올류가 우수하다고 보고되어 있다. 또한 무기산의 추출제는 유기염기의 성질을 가진 아민계나 인산염계 추출제가 양호한 추출 능력을 가지고 있다고 알려져 있다.<sup>3,4)</sup>

본 연구에서는 이를 바탕으로 17가지의 추출제를 검토하였으며 각 산의 추출율을 Fig. 1에 나타내었다. 상비(A/O)는 1.0이며 질산(40wt%), 불산(15wt%), 초산(10wt%)의 제조

혼산을 사용하였다. 추출제50(v/v)%에서 반응 후 색의 변화를 확인하였는데 이는 회석제의 영향임을 알 수 있었으며, 추출제는 회석하지 않고 사용해야 함을 알 수 있었다. 또, 회석제를 사용하지 않은 추출제중 색의 변화가 있는 추출제와 반응이 격렬하게 발생한 Cyanex 추출제는 적합한 추출제가 아님을 알 수 있었다. 추출제의 분리시간은 대체로 1분 이내로 양호하였다. 추출제 특성 검토결과 TBP와 EHA가 양호하였으며, 질산은 추출율이 가장 높은 TBP가 초산은 반응시 색의 변화가 없으며 높은 추출율을 보이는 EHA가 적합함을 알 수 있었다.

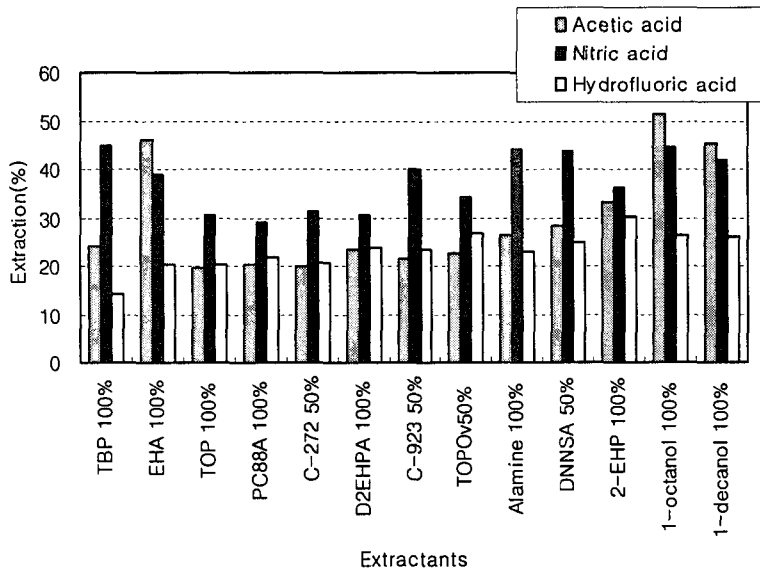


Fig. 1 Extraction rate of acids  
(A/O=1.0, 600rpm, mixing time 20min)

### 3.2 단일 성분의 추출 거동 조사

단일 성분계에서 각 산의 추출 거동에 대한 기초 자료를 얻기 위해 초산, 질산 및 불산의 추출 등온선을 작성하였다. 상비(A/O)는 1.0이며 600rpm으로 20분 동안 교반하였다. TBP와 EHA를 사용시 초산에 대한 추출 등온선을 Fig. 2에 나타내었다. EHA 보다 TBP의 추출능력이 더 좋음을 알 수 있었다. 질산을 사용하였을 때도 TBP의 추출능력이 좋음을 Fig. 3에서 확인 할 수 있었다. 또한, 불산에 대한 추출 등온선을 Fig. 4에 나타내었다. TBP의 추출능력이 EHA보다 좋음을 확인할 수 있었으며 EHA를 사용시 불산의 구배가 낮은 것으로 보아 불산의 분리에는 적합하지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 TBP는 EHA보다 추출능력이 양호함을 알 수 있었다.

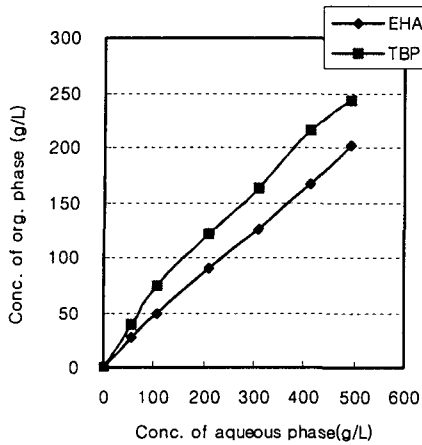


Fig. 2 Extraction isotherms of acetic acid

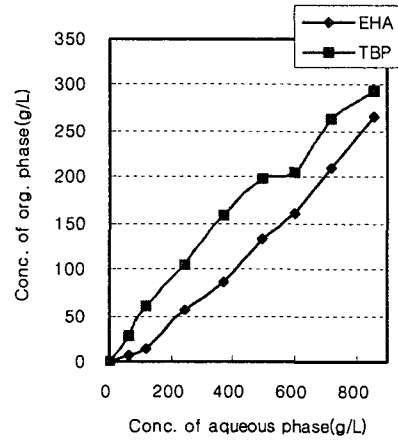


Fig. 3 Extraction isotherms of nitric acid

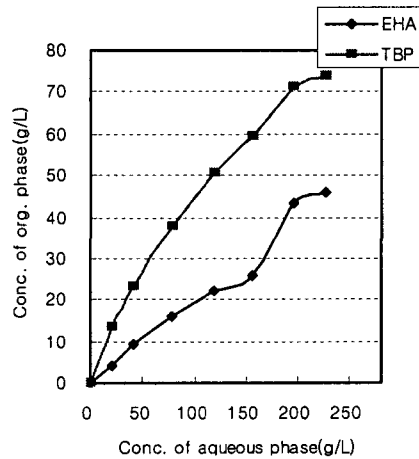


Fig. 4 Extraction isotherms of hydrofluoric acid

### 3.3 단일 성분의 탈거 거동 조사

단일 성분계에서 각 산의 탈거 거동에 대한 기초 자료를 얻기 위해 초산, 질산 및 불산의 탈거 등온선을 작성하였다. 초산이 loading된 TBP와 EHA의 물에 대한 탈거 등온선을 Fig. 5에 나타내었다. TBP보다 EHA의 탈거가 더 양호함을 알 수 있었다. 질산과 불산의 물에 대한 탈거등온선을 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 초산에서와 마찬가지로 EHA가 TBP보다 탈거능력이 양호함을 확인 할 수 있었다. 따라서 높은 추출능력의 추출제는 탈거 조작이 어려움을 알 수 있었으며, Shin-Jon J.등은 목적물의 회수 측면을 고려할 경우 TBP가 더 적합한 추출제라고 할 수 없다고 하였다.<sup>5)</sup>

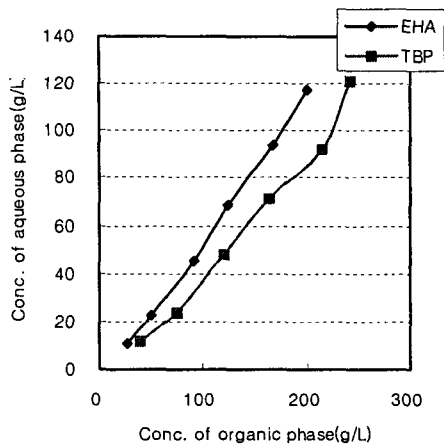


Fig. 5 Stripping isotherms of acetic acid

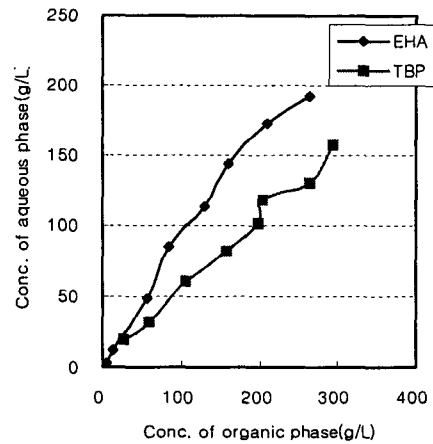


Fig. 6 Stripping isotherms of nitric acid

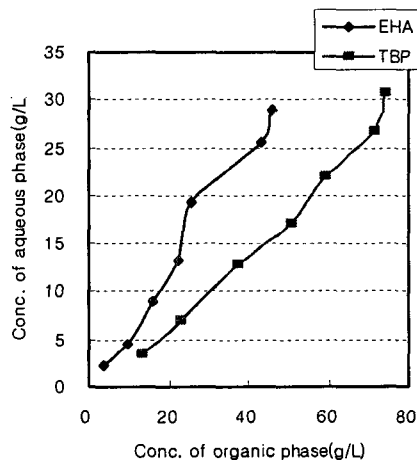


Fig. 7 Stripping isotherms of hydrofluoric acid

### 3.4 이성분 혼합산의 추출 거동 및 세정

이성분 혼합산에서의 각 산의 거동을 알아보기 위해 두 산의 분배비를 통해 분리 효과를 알아보았다. 또, 세정을 통하여 순수 목적성분을 회수 할 수 있는지에 대한 여부도 조사하였다.

#### 3.4.1 초산 및 질산의 상호 분리

추출제로 TBP를 사용할 경우 초산의 농도가 2.1mol/L이고 질산의 농도를 변화시킬 때 추출시 초산과 질산의 분배비를 Fig. 8에 나타내었다. 초기 질산의 농도가 낮을 경우 초산의 분배비가 높으며 질산의 농도 증가와 함께 초산과 질산의 분배비는 동시에 감소함을 알 수 있었다. 또, 초산은 질산에 비해 분배비가 현저히 낮음을 알 수 있었다. 따라서 초기 질산의 농도가 낮을때는 초산의 추출 선택성이 높고 농도가 증가 할수록 질산의 추출 선택성이 높음을 확인할 수 있다.

추출제로 EHA를 사용할 경우 초산의 농도가 2.1mol/L이고 질산의 농도를 변화시킬 때 추출시 초산과 질산의 분배비를 Fig. 9에 나타내었다. 질산의 증가와 함께 초산, 질산의 분배비는 증가하며 초기 질산의 농도가 낮을 경우 초산과 질산의 분배비 차이가 크므로 이 경우 초산과 질산의 분리가 더 용이함을 알 수 있다. 또, 농도와 관계없이 초산의 분배비가 질산보다 높으므로 초산의 유기상중의 회수 성분으로, 질산을 불순물로서 유기상중에서 제거하여 분리가 가능함을 예상 할 수 있다.

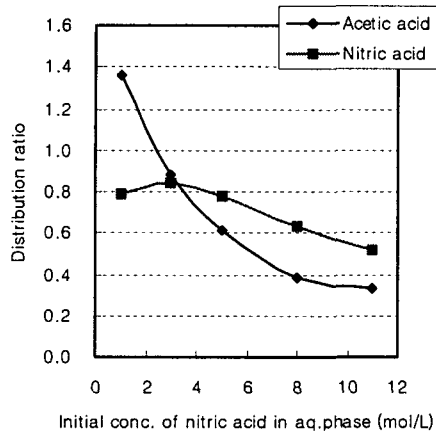


Fig. 8 Effect of initial concentration of nitric acid on distribution ratio

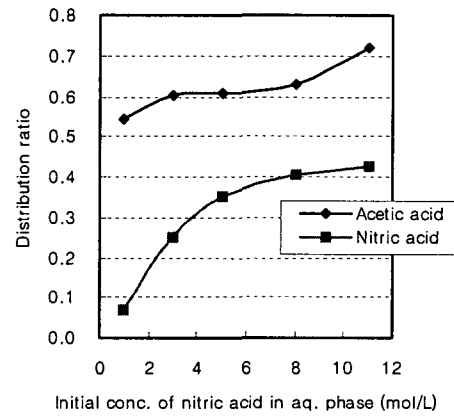


Fig. 9 Effect of initial concentration of nitric acid on distribution ratio

### 3.4.2 초산 및 불산의 상호 분리

초산의 농도가 2.1mol/L이고 불산의 농도를 변화시킬 때 TBP로 추출시 초산과 불산의 분배비를 Fig. 10에 나타내었다. 초산의 분배비가 불산의 분배비보다 높으며 불산의 농도가 증가할수록 초산과 불산의 분배비는 동시에 감소함을 알 수 있었다. 따라서 추출제로 TBP를 사용했을 시 초산의 추출 선택성이 높으나 분배비가 감소하므로 TBP가 최적의 추출제는 아님을 확인 하였다.

초산의 농도가 2.1mol/L이고 불산의 농도를 변화시킬 때 EHA로 추출시 초산과 불산의 분배비를 Fig. 11에 나타내었다. 불산의 증가와 함께 불산의 분배비는 증가하며 초산은 초기 불산의 낮은 농도에서는 증가하나 불산 농도 5mol/L에서부터 감소함을 보였다. 초기 불산의 농도가 낮을 경우 초산과 불산의 분배비 차이가 크므로 이 경우 초산과 불산의 분리가 용이함을 알 수 있었다. 또, 농도와 관계없이 초산의 분배비가 불산보다 높으므로 초산을 유기상중의 회수 성분으로, 불산을 불순물로서 유기상중에서 제거하여 분리가 가능함을 예상 할 수 있었다.

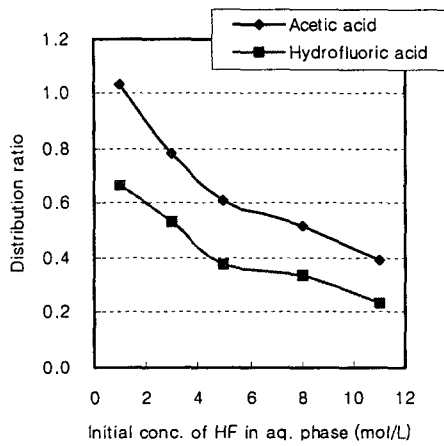


Fig. 10 Effect of initial concentration of Hydrofluoric acid on distribution ratio

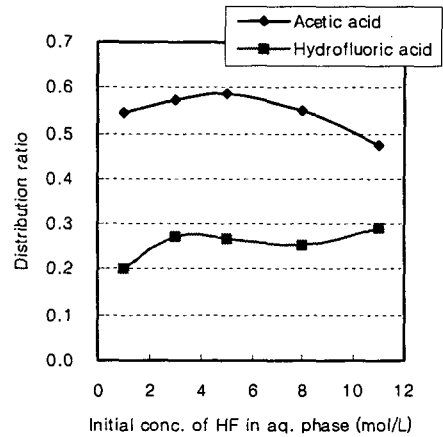


Fig. 11 Effect of initial concentration of Hydrofluoric acid on distribution ratio

### 3.4.3 질산 및 불산의 상호 분리

추출제로 TBP를 사용하고, 불산의 농도가 9.6mol/L이고 질산의 농도를 변화시킬 때 추출 시 질산과 불산의 분배비를 Fig. 12에 나타내었다. 질산의 농도가 2mol/L이상에서 질산의 분배비가 불산의 분배비보다 높으며 질산의 농도가 증가할수록 질산과 불산의 분배비는 동시에 감소하나 질산이 현저히 큼을 알 수 있었다.

상비(O/A)가 1.0 이고 세정액을 질산 8.0mol/L를 사용하여 유기상중의 산농도 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 유기상중의 질산 농도의 증가와 함께 불산 농도는 감소하는 경향을 보였으며 2단의 세정조작으로 제거 할 수 있었다.

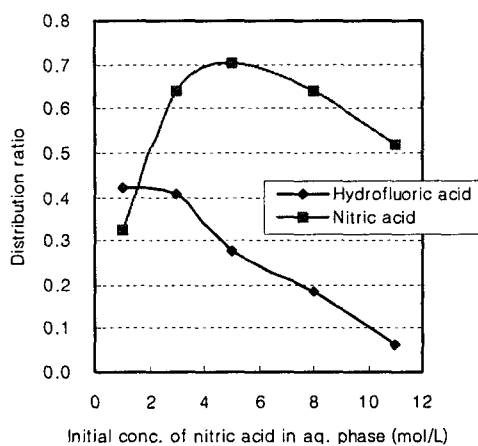


Fig. 12 Effect of initial concentration of nitric acid on distribution ratio

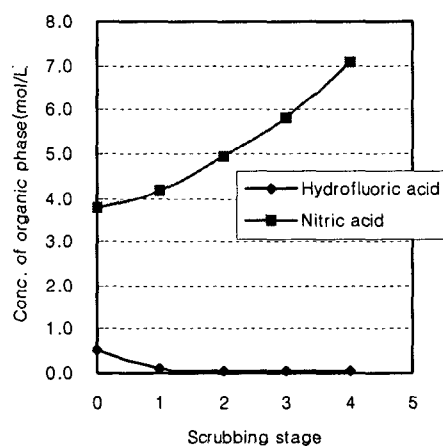


Fig. 13 Scrubbing of hydrofluoric acid with 8.0mol/L nitric acid

#### 4. 결론

질산, 불산, 초산을 함유한 혼산을 분리하기 위해 각 산의 단일산과 이성분 혼합산에 대해 기초 자료를 얻고자 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 추출제 특성 검토 결과 초산은 추출율이 가장 높은 EHA가 질산은 TBP가 적합함을 알 수 있었다.
- 2) 초산 및 질산의 이성분 혼합산에서 추출제로 EHA를 사용하면 초산의 분배비가 높아 선택적으로 추출됨을 알 수 있었다.
- 3) 초산 및 불산의 이성분 혼합산에서도 추출제로 EHA를 사용하면 초산의 분배비가 높아 선택적으로 추출됨을 확인 할 수 있었다.
- 4) 질산 및 불산의 이성분 혼합산에서는 추출제로 TBP를 사용하여 추출하고 2단 정도의 세정조작으로 분리가 가능함을 확인 하였다.

#### 후기

본 연구는 차세대 환경기술 개발 사업의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Seida, Y. and Nakano, Y., 2001: Removal of Phosphate in Dissolution Coagulation Process of Layered Double Hydroxide, Journal of Chemical Engineering of Japan, 34, pp. 906-911.
2. Kuylerstierna. U. and Otteryun H., 1974: Solvent Extraction of HNO<sub>3</sub>-HF from Stainless Pickling Solutions, Proceedings from the International Solvent Extraction Conference. 3, pp. 2803-2816, Lyon, France.
3. Aharon M. Eyal, 1989 : Solvent Extraction and Ion Exchange, 7(6), pp. 951-986
4. Donald R. Manson B., 1962: Nuclear Science and Engineering, 14, 159-178
5. Shin-Jon J. and Tai-Ming Ch., Processing of Symposium on Solvent Extraction ,