

초산, 불산 및 질산을 함유한 폐혼산의 분리 연구

김준영, 이향숙, 신창훈, 김주엽, 김현상

*안재우

대일개발 부설기술연구소

*대전대학교 신소재공학과

The study on the Separation of Waste acid containing Acetic acid, Hydrofluoric acid and Nitric acid.

Jun-Young Kim, Hyang-Sook Lee, Chang-Hoon Shin, Ju-Yup Kim, Hyun-Sang, kim

* Jae-Woo Ahn

Daeil Development R&D center

*Department of Advanced Materials Sci. & Eng. Daejin University

요 약

실리콘웨이퍼 제조공정에서 발생하는 초산, 불산 및 질산을 함유한 3성분계 폐혼산으로부터 각 산을 분리하여 무기산으로 재활용하기 위하여 용매추출법을 적용하였다. 이러한 산을 선택적으로 분리하기 위해 추출제로 초산의 경우는 EHA(2-Ethylhexl alcohol)를 사용하였으며 질산과 불산의 경우에는 TBP(Tri-butlyphosphate)를 사용하여 추출과정과 탈거과정에 대한 공정설계를 위한 기초 실험을 실시하였다.

3성분계 폐혼산에서 먼저 초산을 추출·분리하고, 추출여액중 질산 및 불산을 순차적으로 연속 분리 할 수 있는 공정개발을 위하여 McCabe-Thiele 해석을 통해 최적 투입유량비(O/A), 소요단수(Stage) 등을 결정하였다. 분석 결과 혼산으로부터 초산의 회수율은 90% 이상 이었으며 초산추출여액에서 질산의 회수율은 90% 이상, 최종 추출잔류액에서 불산의 회수율은 67% 이상 이었다.

주제어 : 용매추출, 초산, 불산, 질산, EHA(2-Ethylhexl alcohol), TBP(Tri-butly phosphate)

Abstract

Recovery of acids from the waste etching solution of containing nitric, hydrofluoric and acetic acid discharged from silicon wafer manufacturing process has been attempted by using solvent extraction method. With EHA(2-Ethylhexl alcohol) for acetic acid and TBP(Tri-butly Phosphate) for nitric and hydrofluoric acid as extraction agent was carried on experiment to obtain the process design data in separation procedure.

From the McCabe-Thiele diagram analysis, we obtained the optimum conditions of phase ratio(O/A) and stages to separate the each acid sequently from the mixture acids. The recovery yield was obtained 90% above for acetic acid from the acid mixtures, 90% above for nitric acid from acetic acid extraction raffinate and then 67% above for hydrofluoric acid from final extraction raffinate.

key word : solvent extraction, acetic acid, nitic acid, hdrofluoric acid, EHA (2-Ethylhexl alcohol), TBP (Tri-butly phosphate)

1. 서론

질산, 불산 및 초산이 혼합된 에칭폐액에서 EHA를 추출제로 사용하여 초산을 분리 후 남은 질산 및 불산을 재활용하기 위해 각각의 개별산으로 분리하기 위한 기초 연구를 실시하였다.

따라서 본 연구에서는 실리콘에칭폐액으로부터 1차적으로 초산을 추출·분리하고 남은 추출여액에서 질산 및 불산을 각각의 개별산으로의 분리·회수하기 위해 용매추출 연속공정을 적용하였으며 추출 및 탈거에 필요한 이론적인 단수를 McCabe-Thiele diagram으로부터 결정하여 상용화 공정에 필요한 기초 data를 제공하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

가. 시료

수상으로 사용한 폐혼산은 실제 국내 L사 실리콘웨이퍼 제조공정중에 발생하는 Si 에칭폐액 과 모의합성용액을 적용하였으며 그 조성은 Table 2-1과 같다. 유기상의 추출제로서 TBP, EHA는 회석하지 않고 사용하였다.

Table 2-1. Composition of waste etching solution(g/l).

	Acids			Metal
	HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	Si
Real	487	113	230	19.6
Synthetic	487	113	230	-
	221.9	51.5	-	-

나. 실험방법

서로 농도가 다른 수상 과 유기상을 Teflon재질의 비이커에 넣고 자력교반기로 약 500rpm으로 일정시간 교반하였다. 교반한 후 혼합된 액을 Teflon제 분액깔때기에서 일정시간 정지 후 두상을 분리하였다. 수상중에 잔류하고 있는 산농도는 IC(Ion chromatography : Metrohm사)분석기기를 이용하여 측정하여 유기상으로의 추출된 양을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출속도 조사

3성분이 혼합된 용액에서 각 산의 추출율을 조사한 결과를 EHA경우는 Fig. 3-1에서 초산, 질산, 불산의 순서로 TBP경우는 Fig. 3-2에 질산, 초산, 불산의 순서로 나타냈다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 3성분 모두 추출속도가 빠르고 1분 이내로 추출평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 따라서 반응시간은 1분 정도면 충분히 평형상태에 도달한다는 것을 확인하였다.

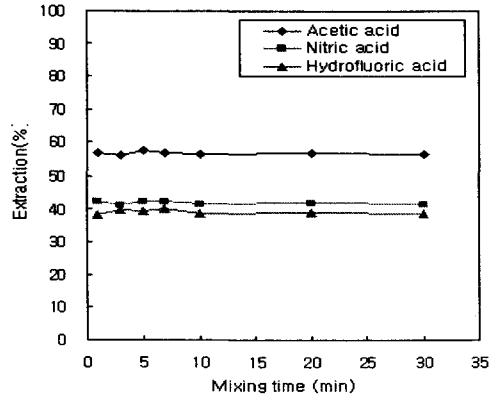


Fig.3-1 Extraction rate of acids with EHA(O/A=1.0).

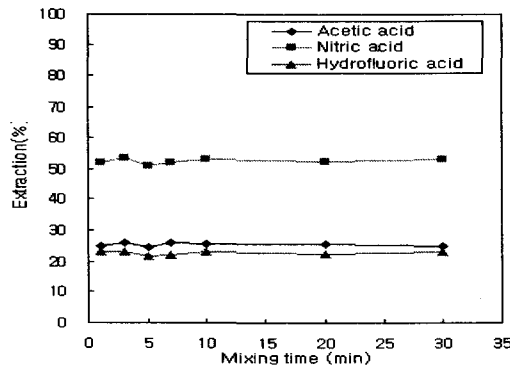


Fig.3-2 Extraction rate of acids with TBP(O/A=1.0).

3-2 추출률 및 분리계수

상비(O/A)변화에 따라 각산의 추출률 및 분리계수(separation factor:β)값의 변화를 조사하였다. EHA와 TBP에 대해 Fig. 3-3와 Fig 3-5에 상비변화에 따른 추출률의 변화를 나타낸 그림으로 초산, 질산 및 불산 모두 상비를 증가시키기에 따라 추출율도 증가하는 현상을 보이고 있다. 추출율은 EHA경우 초산이 가장 높으며 질산, 불산의 순이었다. TBP 경우 초산보다는 질산의 추출율이 높다는 것을 보여주고 있다. Fig. 3-4는 EHA를 이용한 경우 각각 산의 분리성에 대해 조사하기 위해 분리계수를 이용하여 표시한 그림이다. 질산및 불산에 대한 초산의 분리계수값은 상비(O/A) 증가에 따라 증가하다가 상비 3에서 가장 높고 다시 낮아지는 경향을 보이고 있다. 따라서 이러한 결과로부터 추출상비(O/A)는 3으로 설정하는 것이 올바른 것으로 사료된다. Fig. 3-6은 TBP를 사용한 경우 각 산의 분리성에 대해 조사하기 위해 분리계수를 이용하여 표시한 그림이다. 그림에서 질산과 불산의 분리가 상대적으로 유리하며 대체적으로 상비(O/A)가 증가함에 따라 분리성이 증가하다가 상비 2를 기점으로 다시 약간 낮아지는 경향이 있어 TBP의 경우 추출상비(O/A)를 2로 하는 것이 적당하다고 사료된다.

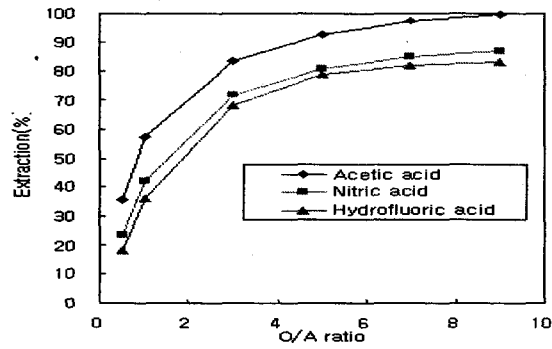


Fig.3-3 The effect of phase ratio on the extraction of acids with EHA.

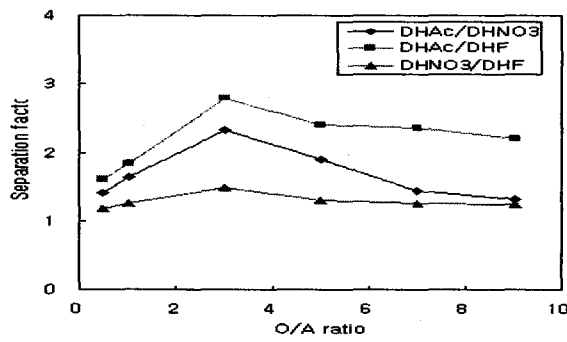


Fig.3-4 The effect of phase ratio on the separation factor of acids with EHA.

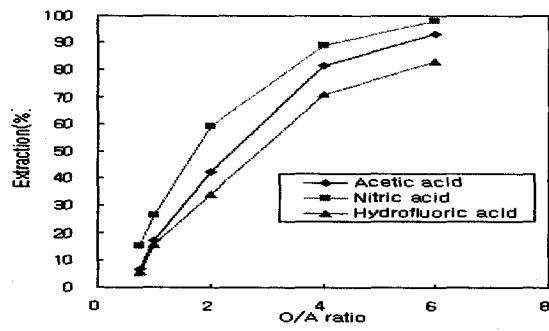


Fig.3-5 The effect of phase ratio on the extraction of acids with TBP.

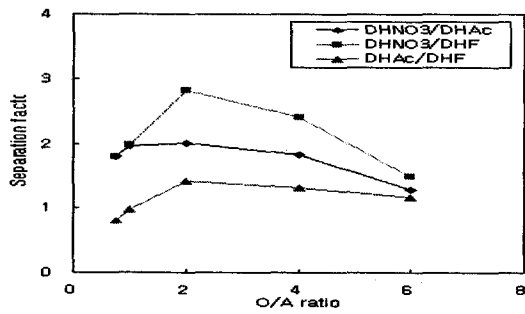


Fig.3-6 The effect of phase ratio on the separation factor of acids with TBP.

3.3 초산의 회수

100% EHA를 이용하여 초산, 질산, 불산의 3성분의 추출등온선에 대해 실험한 결과를 Fig. 3-7에 나타내었다. 그림에서 초산의 추출등온선이 가장 크므로 초산이 모두 추출될 동안 질산 및 불산은 일부 잔류하게 됨을 알 수 있다. Fig. 3-7에서 공정선은 O/A변화에 의한 추출거동조사에서 확인된 유량비 3을 적용하여 McCabe-Thiele 해석을 적용한 결과를 표3-1에 나타내었다.

Table. 3-1 Concentration result of McCabe-Thiele analysis (g/ℓ).

	Initial conc.	Conc. of extraction(A/O=1/3, 6stage)	
		Aquous	Organic
Acetic acid	230	0	66.2
Nitric acid	487	222	108
Hydrofluoric acid	113	51.5	25.2

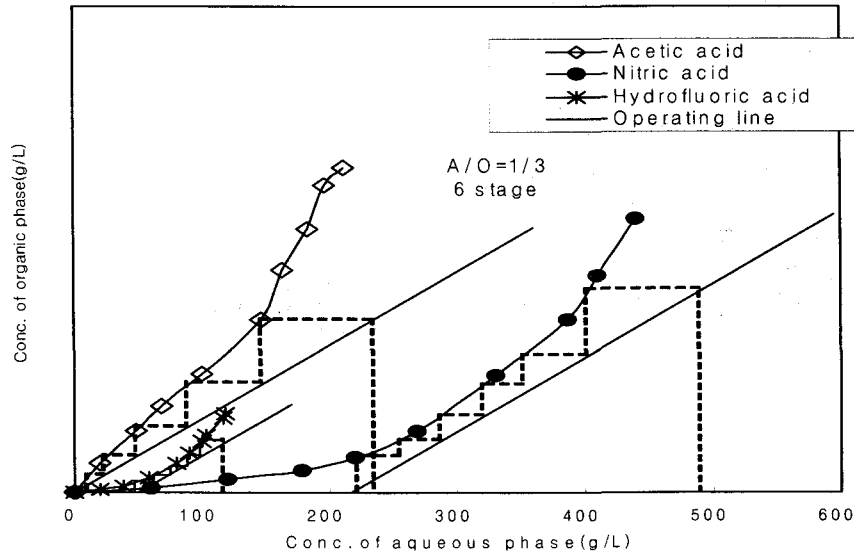


Fig.3-7 Extraction isotherms in acid mixture with EHA.

이러한 결과로부터 초산은 완벽히 추출되어 추출잔액에는 질산과 불산만 남게 되었지만, 유기상중에는 질산과 불산이 공 추출이 되어있다. 따라서 유기상중에 초산만을 남기고 질산과 불산을 제거하기 위하여 세정(Scrubbing)공정을 적용하였다. 세정공정에서 세정액의 농도에 따른 질산 및 불산의 제거율의 영향을 고려하였는데 EHA로 추출한 유기상을 4mol, 6mol, 10mol의 초산용액을 각각 이용하여 세정실험을 실시한 수상의 농도로부터 산출한 유기상의 농도 결과를 Table. 3-2 에 나타내었다.

Table 3-2. Removal of acid in EHA by scrubbing test.

	Before (g/l)	After 4 stage (g/l) O/A=7		
		4mol	6mol	10mol
HNO ₃	107.8	35	22.0	28.5
HF	25.0	7.0	3.7	5.4
impurity total	132.8	42	25.7	33.9
Removal of HNO ₃ ,HF(%)		68.4	80.6	74.5

실험결과 초산 세정 농도는 6mol의 경우 불순물 제거율이 가장 높음을 확인하였으며 세정액으로 6mol의 초산용액을 12단의 연속 세정조작을 실시한 결과를 Fig. 3-8에 나타내었다. 이때의 유기상중의 초산의 농도는 약 73g/l이 되었다.

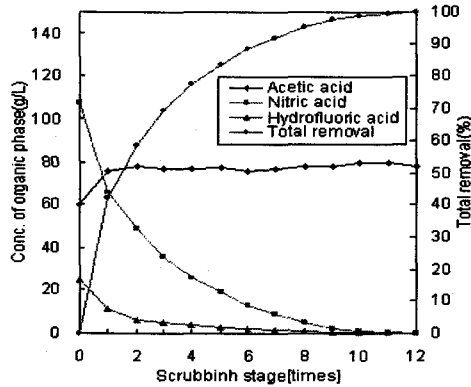


Fig. 3-8 Scrubbing test for recovery of acetic acid with EHA.
(O/A=7, 12 stages)

세정과정을 거친 유기상으로부터 초산을 회수하기 위한 탈거공정에서는 물을 이용하여 초산의 탈거등온선에 대해 실험한 결과를 Fig. 3-9에 나타내었다. 그림에서 세정된 유기상중의 초산의 농도를 73g/l로부터 McCabe-Thiele 해석을 적용한 결과 유량비(O/A) 1/1에서 7단정도의 향류조작으로 68 g/l 정도의 초산을 회수할 수 있음을 확인할 수 있다. 이러한 과정을 초산 분리 공정도 Fig.3-10에 나타내었다.

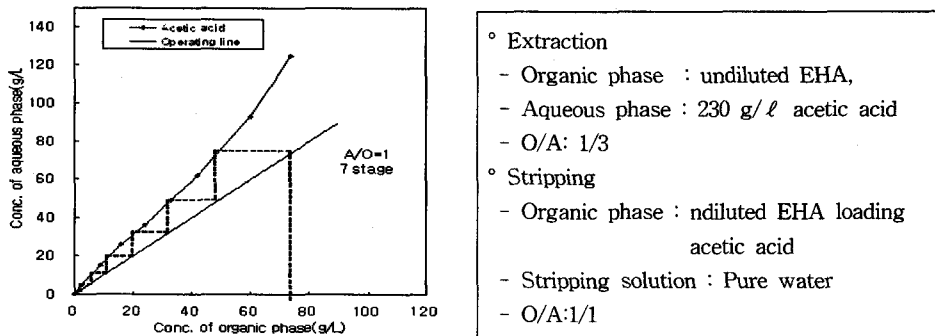


Fig. 3-9 Stripping isotherms of acetic acid from EHA with water.

Extraction

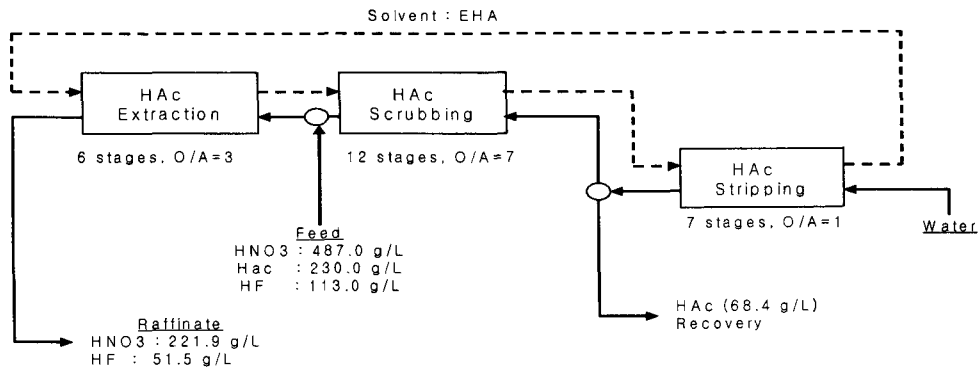


Fig.3-10 Flowsheet of the acetic acid recovery process from waste liquor.

3.4 질산 및 불산의 분리회수

Fig. 3-11에는 질산 및 불산이 혼합된 용액에서 질산을 추출·분리하기 위하여 TBP를 이용한 추출등온선으로부터 McCabe-Thiele diagram을 작성한 그림이다. 초산 추출이 완료된 3성분 추출잔류액의 질산, 불산의 농도와 추출율과 분리계수가 양호한 상비를 공정선으로한 결과 Table 3-3와 같음을 확인하였다.

Table 3-3 Concentration result of McCabe-Thiele Analysis(g/l)

	Initial conc.	Conc. of extraction (A/O=1/2, 4stage)	
		Aquous	Organic
Nitric acid	221.9	0	100.6
Hydrofluoric acid	51.5	34.3	10

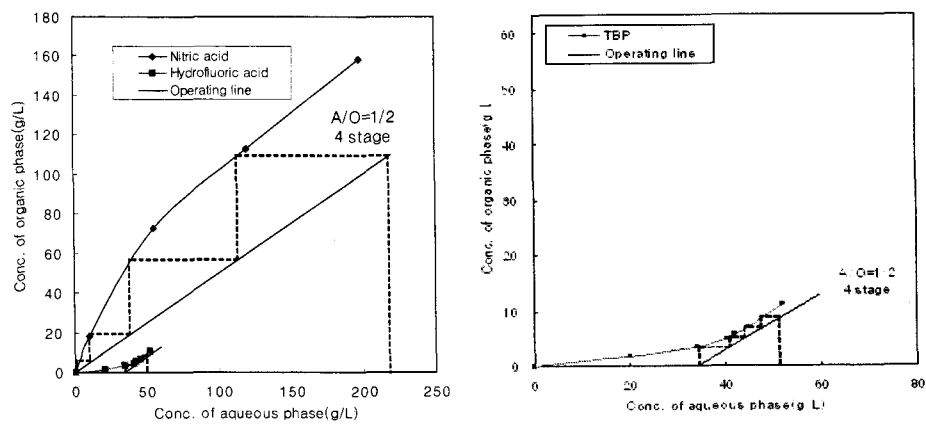


Fig. 3-11 Extraction isotherm of HNO₃, HF in acid mixture with TBP.

TBP에 의해 질산 추출시 일부 공 추출된 불산을 유기상으로부터 제거하기 위해 질산용액에 의한 세정(Scrubbing)공정이 필요하다. Fig. 3-12는 질산 및 일부 불산이 공 추출된 유기상을 12.0mol 질산용액을 세정액으로 하여 세정실험을 실시한 후 그 결과를 나타낸 그림이다.

일부 공 추출된 불산은 세정단수의 증가와 함께 감소하여 불산을 제거할 수 있음을 알 수 있었다. 추출 및 세정 공정을 거친 유기상에 순수한 물을 이용하여 상온에서 질산의 탈거실험을 실시한 결과를 Fig. 3-13에 나타내었다. 그림으로부터 탈거등온선 및 공정선으로부터 초기 유기상중 질산농도 101.6g/l 에서 상비(O/A)를 2.0으로 유지할 경우 4단의 향류다단 탈거조작에 의해 약 183.6g/l 질산으로 회수가 가능하다. 이때 질산의 회수율은 90%를 나타내었다. 이에 대한 공정도를 Fig. 3-14에 나타내었다.

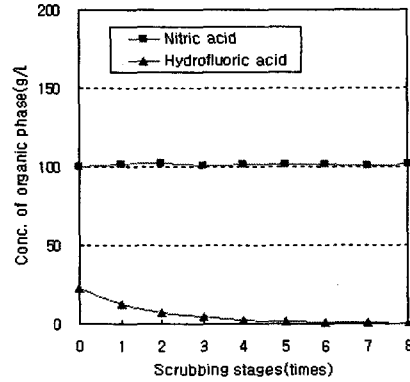


Fig. 3-12. Scrubbing test for recovery of HNO₃ with TBP.
(Scrubbing solution : 12.0mol HNO₃, O/A=5.5)

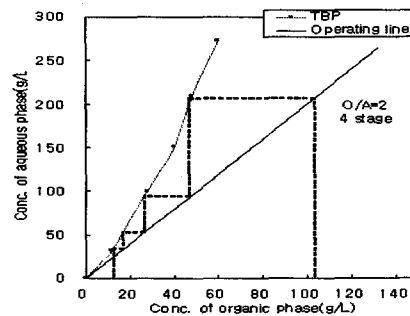


Fig. 3-13 Stripping isotherm of HNO₃ with water.

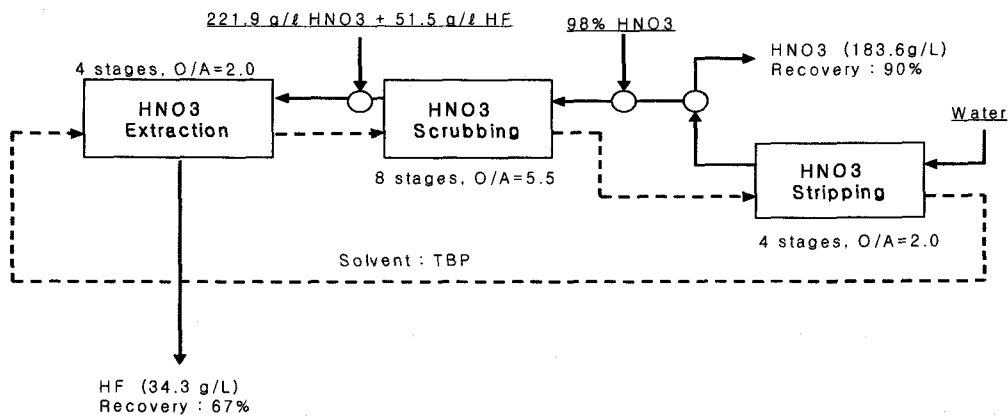


Fig. 3-14. Flowsheet of the acids recovery process from the mixed acids containing HNO₃ and HF.

4. 결 론

폐산중 초산의 농도 230g/l 인 경우 EHA를 이용한 추출분리의 각과정의 실험에서 McCabe-Thiele 해석을 적용한 결과 상비(A/O) 1/3에서 6단 추출조작과 상비(O/A)7에서 12 단 세정조작, 그리고 상비(O/A)1에서 물을 이용하여 7단 탈거조작을 통해 약 68g/l 의 초산으로 회수가 가능하다는 것을 확인 하였다. 이에 따른 초산회수율은 90%이상 나타났었다.

EHA에 의해 초산이 분리된 추출여액중에는 질산 221.9g/l, 불산 51.5g/l 이 혼합된 상태로 존재하는데 이 용액에서 TBP를 이용하여 상비(O/A) 2.0, 3단의 추출조작과 상비(O/A) 5.5, 8 단의 98% 질산을 사용한 세정조작, 순수를 이용한 상비(O/A) 2.0에서 4단의 탈거조작으로 질산을 회수할 수 있는데 이때 질산의 농도는 183.6g/l 이고, 회수율은 약 90% 정도이다.

한편, 질산을 추출하고 남은 여액을 상비(O/A) 2.0에서 2단 추출, 상비(O/A) 4.2에서 5단 불산 농도 4.5g/l 으로 세정, 상비(O/A) 2.0으로 2단 탈거공정 거친 회수 유리불산은 약 3.1g/l 농도로 회수율은 67% 이상이다.

감사의 글

본연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다.

참고 문헌

1. Nishimura, S. and J. Shibata ; " Treatment of Waste Water Containing Heavy Metal Ions by Solvent Extraction " Flotation, 23, 64-73 (1976)
2. Shibata, J ; "Chemistry in Solvent Extraction" Short Course on Materials Processing, Sept. 2001, Shigen To Sozai, 32-77 (2001)
3. Tanaka, M. and H. Akaiwa ; Solvent Extraction Chemistry, pp. 109 111 Shokabo Tokyo, Japan (2002)
4. Eyal, A. M. ; "Hydrofluoric Acid Extraction by TBP and by Amines, "Solvent extraction and ion exchange, 7, 951-986(1989)
5. Hesford, E. and H. A. C. Mckay ; "The Extraction of Mineral Acids by Tri-n-Butyl Phosphate(TBP), "Journal of inorganic and nuclear chemistry, 13, 156-164 (1960)
6. King, C. J ; Handbook of solvent extraction, pp. 567. 573 A Wiley-Interscience Publication (1983)
7. Yu, Z., M. Valiente and M. Muhammed ; "Extraction of Nitric and Phosphoric Acids with Tributyl phosphate," Solvent extraction and ion exchange, 7, 173-200 (1989)
8. Jeaneth dos S. Benedetto, Carlos A. Morais and Percy A. Bocardo; "Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acids from Industrial Waste." Proceedings from the International Solvent Extraction Conference, 485-489.(2005)
9. Yamamoto, A., T. Fujita, E. Doi and Y. Fujiwaki ; "Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for Stainless Steel." Nissin Steel Gihou, 40, 49-54 (1979)
10. 이향숙외 " 초산,불산및 질산을 함유한 혼산의 분리를 위한 기초연구",한국자원리사이클링 학회 제26회 춘계학술발표논문집, pp. 281-288.(2005)
11. 오종기의 " 난분해성 특정산업 폐수처리 기술" 과학기술처 연구보고서, 1993