

LCD 제조공정에서의 폐용매 분리처리를 위한 공정 설계

윤문규, 이문용*

영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2008년 11월 26일 접수; 2008년 12월 16일 수정본 접수; 2008년 12월 17일 채택)

Design of Waste Solvent Treatment Process from LCD Manufacturing Process

Munkyu Yoon and Moonyong Lee*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong Gyeongsan-si Gyeongsangbuk-do 712-749, Korea

(Received for review November 26, 2008; Revision received December 16, 2008; Accepted December 17, 2008)

요 약

연구에서는 LCD 제조 공정에서 배출되는 스트리퍼와 디벨로퍼 혼합 폐액(SD폐액)과 스트리퍼 폐수의 효과적 분리 및 처리를 위한 가능한 기술로서 추출공정과 증류공정의 기술적/경제적 타당성을 검토하였다. SD 폐액과 스트리퍼 폐수의 추출분리를 위한 용매로 CHCl_3 가 여러 가지 관점에서 가장 적절한 용매로 확인되었다. 또한 SD폐액 분리 회수를 위한 공정으로서 추출공정과 증류공정의 두 가지 공정에 대하여 정밀 전산 모사를 수행한 결과 CHCl_3 를 이용한 추출분리공정이 단순증류공정보다 6배 정도 에너지 소비비용이 적게 소요됨을 확인할 수 있었다.

주제어 : SD폐액, 분리처리공정, LCD 제조공정, 청정분리, 추출공정, 증류공정

Abstract : In this study, we carry out economic and technical feasibility study for treatment process of waste solvent such as SD waste solution and stripper solution from LCD manufacturing process. Extensive screening work has been done for selecting the best extraction solvent. As a result, it is shown that CHCl_3 is the most adequate extraction solvent for separation and recovery of both SD waste solvent and stripper waste. Rigorous simulation study has been carried out for extraction process and distillation process as a candidate of waste solvent treatment. The result shows that the solvent extraction process is more beneficial than the simple distillation process.

Key words : SD waste solution, Recovery process, LCD manufacturing process, Clean separation, Extraction process, Distillation process

1. 서 론

최근 IT산업 및 반도체 산업은 비약적인 발전으로 인하여 TFT-LCD 등 디스플레이 소재 관련 제품의 제조 물량증대와 함께 각종 제조 공정에서 사용한 폐액량 또한 급속히 증가하고 있다. 특히 LCD 제조공정의 수많은 단위 공정들 중에는 LCD 판의 포토레지스터(PR) 성분들을 세척하기 위한 세정공정이

포함되어 있는데 이 세정공정에서는 LCD판의 PR 성분을 스트리퍼로 세척한 후 다시 디벨로퍼(현상액)를 사용하여 LCD판에 남은 잔류 스트리퍼를 씻어내게 된다. 이때 스트리퍼와 디벨로퍼 성분이 혼합된 다량의 폐액이 배출되게 된다.

이 SD (stripper+developer) 폐액은 배출량이 매우 크고(L사의 경우, $60 \text{ m}^3/\text{day}$) 고농도 폐액(COD기준 540,000 ppm, BOD기준 320,000 ppm)이기 때문에 폐수처리장에서의 직접적인 처리가 어렵기 때문에 현재는 전량 소각으로 보내어 소각

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : mynlee@yu.ac.kr

처리하고 있다. 그러나 현재와 같은 소각에 의한 처리 방식은 폐액의 대부분을 차지하고 있는 막대한 양의 물을 증발시키는데 따르는 과도한 에너지 비용과 소각로 용량의 한계에 따른 처리능력 부족으로 심각한 문제점을 가지고 있다[1]. 또한 폐액을 회석하여 폐수처리장으로 보내는 방안도 강구될 수 있으나 폐수처리장의 처리능력 한계와 추가 부지 확보 상의 문제로 인하여 현실적으로 적용이 불가능한 상황이다. 이와 같은 폐액 처리 문제는 LCD 생산공정에서의 총 생산량과 경제성에 심각한 영향을 끼치고 있기 때문에 이러한 폐액을 얼마나 효율적이고도 경제적으로 처리하느냐에 따라 현재와 같은 LCD 시장의 자유경쟁 상황에서 경쟁 우위를 확보할 수 있는 필수 인자 중의 하나가 될 것이 확실시 되고 있다. 따라서 SD폐액에 대한 효과적이고도 경제적인 처리 방안에 대한 다각도에서의 면밀한 검토가 시급히 요구되고 있는 상황이다. 이러한 이유로 LCD 제조공정에서 발생하는 SD폐액의 분리 제거를 위한 상용공정의 개발 연구가 시급한 상황이다. 그러나 폐액 속에 함유된 유기용제들의 열역학적 물성이 잘 알려져 있지 않고 LCD 폐액의 분리 공정에 대한 국내외의 사례가 전무하여 최적의 분리기술 선정과 상용 공정의 설계에 어려움이 많은 실정이다. 또한 신규 스트리퍼의 개발로 인하여 폐액의 양은 더욱 증가될 것으로 예상되어 이 폐수의 효과적인 처리를 위한 공정의 개발 및 적용도 매우 필요한 상황이다.

본 연구의 목적은 이러한 문제점을 해결하기 위해 SD폐액 분리 및 처리를 위한 공정기술로서 (1) 추출분리를 위한 최적의 추출용매를 찾아내고 (2) 이를 이용한 추출분리공정과 단순증류공정의 두 경우를 대상으로 엄밀 공정모사 연구를 통하여 기술적/경제적 타당성을 검토하는 것이다.

2. 폐액 분리처리를 위한 추출 용매 선정

가스크로마토그래피를 통한 SD폐액의 성분 분석을 수행한 결과 SD폐액은 0.6 wt% MEA (Monoethanol amine), 2.5 wt% NMP (N-methyl-pyrrolidione), 5.7 wt% BDG (Butyldiglycol), 2.0

wt% IPA (Isopropyl alcohol), 89.2 wt% 물 등으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. SD폐액의 분리를 위한 추출용매는 물속에 녹아 있는 이러한 SD 성분을 최대한 많이 선택적으로 추출할 수 있으면서 물과의 용해도가 무시할 정도로 낮아야 한다. 또한 경제적인 용매 재생을 위해서는 SD 성분과의 상대 휘발도차이가 충분히 크면서도 공비점이 형성되지 않는 것이 필수적이다. 이러한 조건을 최대한 만족하는 용매를 구하기 위하여 분배계수(K), 분포차이를 예측할 수 있는 활동도계수, 분자간의 용해성을 추정해주는 Hildebrand 용해변수(δ), 극성분자들을 특성화 지어주는 쌍극모멘트(μ) 등 열역학적 특성치, 용매 부류를 8 가지로 나누고 이들에 대한 상호간의 용해성 정도를 파악하는 Francis 이론(Figure 1 참고) 등을 기초로 하여 일차적으로 18개의 후보군을 선정하였다[2-6].

선정된 18개의 용매 일차 후보군은 Table 1에 수록된 바와 같다. 상세실험에 사용될 이차 후보군을 선정하기 위하여 18개

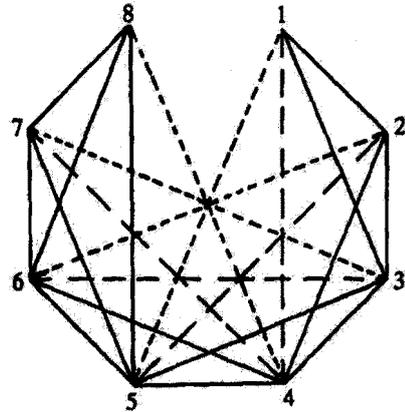


Figure 1. Mutual Solubility of each class (-: complete miscibility; --: high mutual solubility; ...: low mutual solubility ; no line: very low mutual solubility).

Table 1. Concentration of NMP and BDG in aqueous solution treated with organic solvents (ppm, wt/wt)

Solvent	Waste-solution	CHCl ₃	EA	CyC ₆	2,4-PD	CyC ₆ O	PC
NMP	25000	3621	21563	17571	12932	9730	12758
BDG	57000	3204	12995	43034	13681	6551	194999
Solvent	CCl ₄	C ₆ H ₆	CyC ₅	C ₆	DIPE	MIBK	p-Xy
NMP	18617	15250	22113	21925	26154	23854	19773
BDG	21614	18044	48420	50800	45276	23694	32845
Solvent	Toluene	TBP	1-Octanol	EB	CB		
NMP	21101	20282	17172	20815	18370		
BDG	33733	15566	12280	31366	20102		

Abbreviations: CHCl₃: chloroform, EA: ethyl acetate, CyC₆: cyclohexane, 2,4-PD: 2,4-pentadiene, CyC₆O: cyclohexanone, PC: propylene carbonate, CCl₄: carbon tetrachloride, C₆H₆: benzene, CyC₅: cyclopentane, C₆: n-hexane, DIPE: diisopropyl ether, MIBK: methylisobutyl ketone, p-Xy: p-Xylene, TBP: tributyl phosphate, EB: ethyl benzene, CB: chlorobenzene)

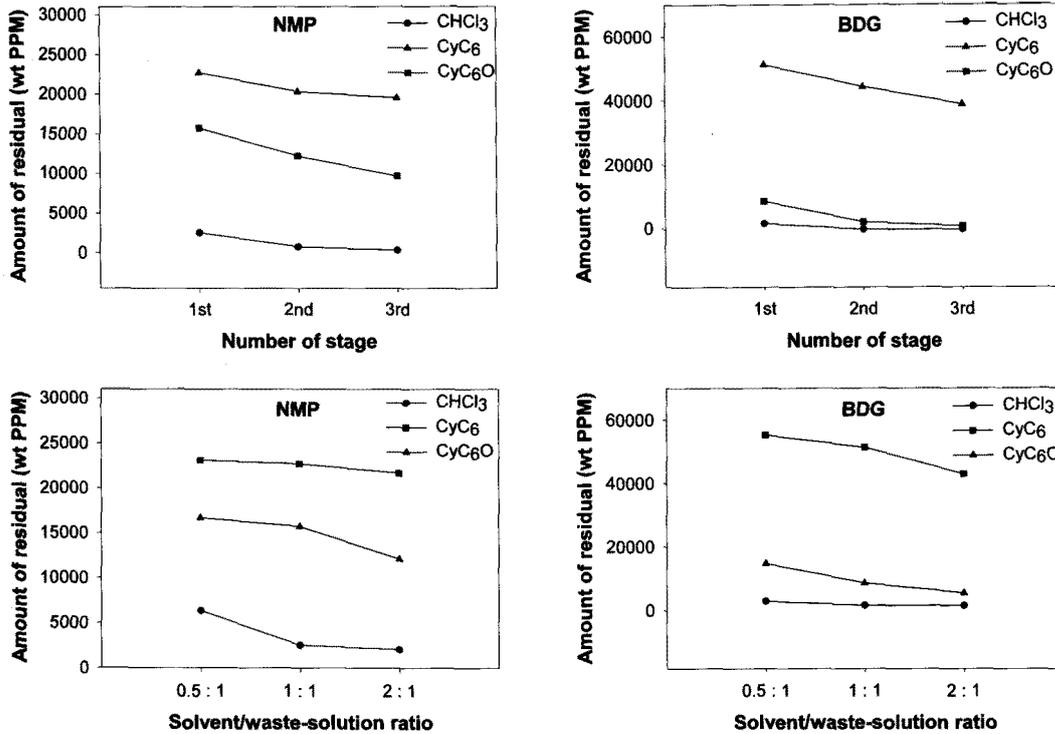


Figure 2. Experimental results for various stage numbers and solvent/waste-solution ratio.

용매 후보군에 대한 단단 추출혼합 실험을 수행한 결과 Table 1에서 볼 수 있듯이 탄화수소류의 용매들은 별다른 추출효과를 보이지 않았던 반면에 CHCl₃를 포함한 3개의 용매가 상대적으로 우수한 추출능력을 보였으며 이들 3개 용매를 상세 추출 실험을 위한 최종 후보군으로 선정하였다. 특히 CHCl₃는 다른 두 용매와 비교해서 월등한 추출능력을 보였으며 물에 대한 용해도도 폐액의 유기성분 농도와 비교하면 무시할 만한 정도여서 추출용매로서 바람직한 성상을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이들 3개 용매에 대하여 추출공정의 경제성 검토를 위한 단단 추출혼합 실험과 용매/원료폐액 비에 대한 실험을 수행하였다. 단단 추출혼합 실험에서는 용매/폐액의 부피비를 1:1로 고정하였으며 Figure 2에 실험 결과를 나타내었다.

실험 결과에서 볼 수 있듯이 CHCl₃는 팔복할 만한 추출능력을 보여주어 2단 만으로도 NMP와 BDG 농도를 무시할 정도로 떨어뜨려주고 있음을 알 수 있다. 다른 두 용매도 단을 늘릴수록 NMP와 BDG농도를 떨어뜨리나 그 감소 정도가 CHCl₃의 경우보다는 훨씬 작음을 확인할 수 있다. 또한 용매/폐액 비의 추출능에 대한 영향은 CHCl₃의 경우 유기 성분 추출 능력이 용매/폐액 비가 1:2에서 1:1로 변할 때 큰 폭으로 향상되며 1:1에서 2:1의 범위에서는 추출 포화 범위에 근접하게 되어 상대적으로 적은 향상 정도를 보였다. 따라서 상용공정의 경우 용매/폐액 비는 0.5:1에서 1:1의 범위가 적절할 것으로 추정되었다.

용매의 추출능에 영향을 주는 주요 인자로서 용매/폐액 혼합 정도와 층 분리를 위한 안정화 시간이 있다. 일반적으로 추출 성능 향상을 위해서는 용매와 용질 간의 물질전달이 원활히

일어날 수 있도록 충분한 혼합이 이루어져야 한다. 어느 정도의 기계적 혼합이 원하는 물질전달 수준을 달성하게 하느냐는 용매에 따라 다르다. 어떤 용매는 용매와 용질 성분 간의 만족할 만한 혼합을 위해서 극히 강한 혼합을 필요로 하는 경우가 있는데 이러한 경우 상용 공정 시에 혼합에 드는 비용으로 경제성이 크게 저하 될 수 있다. 이러한 혼합 민감도를 알아보기 위하여 혼합 강도와 시간에 따른 추출능을 실험한 결과 SD 폐액의 경우 용매와의 혼합 방식과 시간에 따라서 추출 정도의 차이가 큼을 확인할 수 있었고 층 분리를 위한 안정화 시간은 CHCl₃의 경우는 비교적 짧은 시간 내에 완전한 층 분리를 보인 반면 사이클로헥산의 경우에는 매우 긴 안정화 시간이 필요했다. 이와 같은 결과를 종합해 볼 때 CHCl₃가 추출용매로서 가장 바람직한 결과를 보이기 때문에 상용공정 타당성 검토를 위한 최종 후보로 선정하였다.

3. 추출분리공정 설계를 위한 전산모사 연구

추출분리공정의 전산모사를 위한 도구는 상업용 전산모사기인 Aspen사의 AspenHYSYS를 사용하였다. 상분리를 위한 평형상수 계산은 NRTL 식과 Peng-Robinson 식을 적용하였다. SD폐액 성분들에 대한 NRTL 이성분 상수는 HYSYS 데이터베이스와 Texas대학의 TRC 데이터베이스를 이용하여 확보하였으며 누락되어 있는 이성분 상수 값들은 UNIFAC 식을 사용하여 추정하였다. 공정은 SD폐액 60 m³/day을 처리하는 용량을 기준으로 하였다.

추출기술을 이용한 SD폐액의 분리회수공정은 SD폐액을 적

Table 2. Composition of each stream in extraction process (wt%)

stream\component	MEA	NMP	BDG	IPA	H ₂ O	CHCl ₃
Solvent recycle	0	0	0	0.0103	0	0.9897
SD waste solution	0.006	0.025	0.057	0.02	0.892	0
Extractor top	0.006	0	0	0.022	0.972	0
Extractor bottom	0	0.016	0.036	0.01	0	0.938
Distillation top	0	0	0	0.7	0.27	0.03
Distillation bottom	0.006	0	0	0.002	0.992	0
Solvent recovery top	0	0	0	0.011	0	0.989
Solvent recovery bottom	0.004	0.29	0.662	0	0	0.044
Solvent make-up	0	0	0	0	0	1

절한 추출용매를 이용하여 폐액 중의 유기성분을 용매층으로 추출하는 추출공정과 용매 재생탑에서 용매와 추출된 유기성분을 분리하여 처리하는 용매 재생공정으로 구성된다. 이러한 공정의 경제적/기술적 타당성을 살펴보기 위하여 앞서 언급한 추출용매 선정 실험을 통하여 선정된 CHCl₃를 추출용매로 사용하는 추출분리공정을 구성하여 전체 공정의 전산모사를 수행하였다. SD폐액의 분리 및 회수를 위한 추출분리공정은 Figure 3과 같다.

추출탑의 하단부로 추출용매가 들어가며 상단부로는 SD폐액이 들어간다. 추출용매와 SD폐액은 추출탑 내부에서 향류 방식으로 흐르면서 유기성분은 용매층으로 추출되어 탑저생산물로 나오게 되며 유기성분이 제거된 폐액층은 탑정생산물로 나오게 된다. 추출탑에서 나온 용매는 예열기를 거쳐서 용매재생탑으로 유입되어 용매와 유기성분이 분리되며 재생된 용매는 보충용 용매와 합쳐져서 다시 추출탑으로 재순환되며 재생탑의 탑저에 나온 농축 SD 성분은 회수 또는 소각처리 된다. 한편 추출탑에서 나온 폐액층은 대부분의 유기성분이 제거된 물로 구성되게 되므로 일반적인 폐수 처리 공정으로 방출되거나, 필요한 경우 요구 순도를 맞추기 위하여 플레쉬 드럼이나 증류탑을 이용한 후처리를 거친 후 최종적으로 방출되게 된다. 전산모사를 위하여 SD폐액과 CHCl₃의 부피비는 1:1로 고정하

였으며 추출 특성은 NRTL 이성분 상수 값을 적용하였다. 이 경우 CHCl₃는 물에 거의 용해되지 않으며 SD성분 중 MEA는 MEA 유입량의 93.8 wt%가 CHCl₃에 추출이 되지 않고 물에 섞여서 나가며 IPA는 IPA 유입량의 54 wt%가 물에 섞여 나가게 된다. 재생탑의 단수는 10단, 원료 유입단은 5단으로 고정하였고 환류비는 0.3으로 산정하였다. 한편 물과 IPA를 분리하기 위한 후처리 증류탑의 단수는 10단, 원료 유입단은 5단, 환류비는 2.0으로 고정하였다. 탑정흐름은 CHCl₃와 IPA 혼합물은 60.25℃에서 공비점을 형성하기 때문에 추가적인 증류탑을 사용하여 CHCl₃와 IPA를 분리하고자 시도하는 대신에 그대로 추출탑으로 재순환시킴으로써 최종적으로는 공비조성으로 재순환되도록 하는 것이 훨씬 경제적이다. 따라서 이 경우 투입되는 원료 SD폐액 속의 순 IPA 양은 대부분 후처리 증류탑의 탑정흐름으로 배출되어 회수 또는 소각 처리된다.

4. 연속 2기 증류공정을 이용한 폐액처리

SD폐액의 분리처리를 위한 가장 간단하면서도 직접적인 방법은 물과 SD 성분 간의 상대 휘발도 차이를 이용한 단순증류를 통하여 분리하는 것이라 할 수 있다. Figure 4에 이러한 단순증류공정의 흐름도를 나타내었다. SD폐액은 예열기를 거쳐

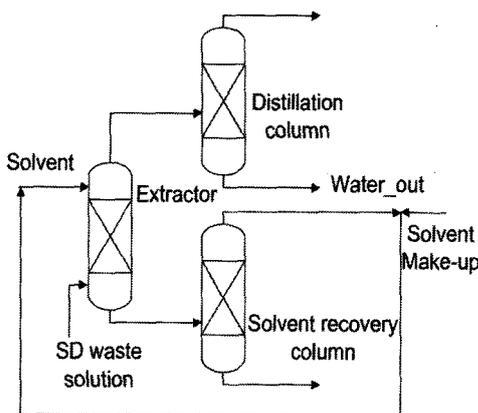


Figure 3. Process flow diagram of solvent extraction process.

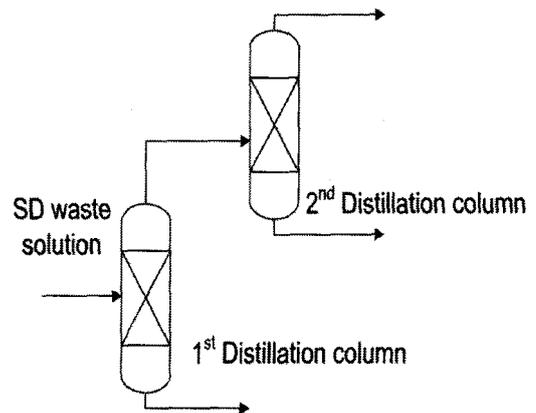


Figure 4. Process flow diagram of simple sequential distillation.

Table 3. Comparison of energy consumption in extraction process and distillation processes

		Distillation process		Extraction process		
		The 1 st distillation column	The 2 nd distillation column	Extractor	Solvent recovery column	Cooler
Preheater	Duty (KJ/h)	7.2e+05	-	1.47e+05	4.64e+05	1.3e+05
	Cost (₩/day)	182,400	-	38,400	120,000	5,100
Condenser	Duty (KJ/h)	1.11e+07	4.8e+06	1.65e+06	2.2e+05	
	Cost (₩/day)	432,500	187,700	64,400	8,600	
Reboiler	Duty (KJ/h)	1.11e+07	4.8e+06	1.4e+06	4.6e+05	
	Cost (₩/day)	2,817,600	1,219,200	355,200	116,700	
Total	Cost (₩/day)	4,839,400		820,000		

주 증류탑으로 유입되어 물과 SD성분으로 분리된다. 탑저생산물인 농축 SD액은 소각처리 된다. 탑정에서 나오는 SD성분이 제거된 물에는 IPA성분이 딸려가게 되므로 필요하다면 후처리 증류탑에서 IPA성분을 제거해야 한다.

이렇게 최종 분리 처리된 물은 방출하거나 재이용하게 된다. 증류탑의 단수는 10단, 원료 유입단은 6단, 환류비는 1.2로 고정하고 탑저생산물 중의 SD성분 순도는 99%로 정하였다. 폐액 중의 SD성분은 주 증류탑에서 만족스럽게 분리되어 탑저생산물로 나오게 되며, 탑정생산물에는 폐액 중의 물과 IPA로 구성되어 나오게 된다. 만약 탑정생산물의 물의 순도가 IPA로 인하여 방출기준에 미치지 못한다면 IPA성분을 회수할 필요가 있다면 물과 IPA성분의 분리를 위한 후처리 증류탑이 필요하게 된다. 전산모사를 위한 후처리 증류탑의 단수는 10단, 원료 유입단은 5단으로 하였으며 탑정생산물 유량을 IPA와 물과의 공비점을 고려한 양으로 고정하였다. 물과 IPA는 80℃에서 최소공비점을 형성하므로 순수한 IPA의 분리 회수는 불가능하고 공비점 부근 순도의 IPA를 탑정에서 분리할 수 있다.

5. 단순증류공정과 추출분리공정의 경제성 비교

앞서 논의한 단순증류공정과 추출분리공정의 경제성 비교를 위하여 에너지 소요량의 상대 비교를 수행하였으며 그 결과는 Table 3에 나타낸 바와 같다. 경제성 계산을 위하여 응축기의 냉각수는 27℃로 들어와서 32℃로 나가는 것으로 가정하였으며 단가는 34 ₩/ton 이 된다. 재비기의 스팀 단가는 다음 식을 이용하였다.

$$\text{Steam Cost/ton} = \left(\frac{B - C \text{ Oil Consumption/ton of Steam}}{\text{Thermal Efficiency}} \right) \times \text{Cost of B - C Oil/l} \times (\text{Water and Operation Cost})$$

여기서 B-C유의 열량 Q는 9,500 Kcal/L, 열효율은 0.85, B-C유 단가는 320 ₩/L, 용수비와 운전비 할증은 1.1을 사용하였다. 재비기에서의 스팀은 증류탑과 재생탑의 탑저 운전온도를 고려하여 20 KG 스팀을 산정하였으며 스팀의 단가는 20,000

₩/ton으로 하였다.

또한 CHCl₃은 일단 초기에 투입되면 자연적인 손실분만 보충을 해주면 되는 데 본 연구의 경우 7,280 ₩/day (650 ₩/kg x 11.2kg/day) 정도로 전체 비용에 미치는 영향을 무시할 만하다. Table 3의 에너지 사용 비용을 합산하여 비교하면, 단순증류공정에서 소요되는 에너지 비용보다 추출 분리공정에서의 에너지 소요 비용이 약 6 배 정도로 월등히 작음을 볼 수 있다. 이 결과는 추출분리공정의 경우 용매 대 폐액 비율 1:1로 한 경우로서 용매 대 폐액비가 줄어들면 경제성 차이는 더욱 커질 것이다. 추출탑의 단수를 적절한 수준 내에서 유지하면서 용매 대 폐액 비율 1:1 이하로 줄일 수 있는지에 대한 가능성은 추출 실험과 전산모사를 통하여 어느 정도 그 타당성을 추정할 수 있었다.

6. 결 론

LCD 제조공정 중의 SD폐액의 효과적 분리처리를 위하여 단순증류공정과 추출분리공정의 두 가지 경우에 대하여 기술적/경제적 검토를 수행하였다. 추출용매의 선정을 위하여 여러 가지 용매후보군에 대하여 다단 및 단단 추출실험을 수행하였으며 그 결과 CHCl₃를 추출분리공정을 위한 가장 적합한 추출용매로 선정할 수 있었고 추출공정에서 운전비를 결정짓는 중요한 요인 중 하나인 용매/폐액의 비에서는 0.5:1, 1:1의 범위에서 최적의 운전조건을 유지할 수 있는 것으로 추정 된다. 실험결과와 모사연구를 통하여 추출분리공정이 단순증류공정과 비교하여 우수한 경제성을 가짐을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2008년 영남대학교에서 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kang, S. H., Cho, H. J., and Park, H. S., "Regeneration of PR

- Stripper,” Korean Patent Publication Number 10-2004-9100 (2004).
2. Thornton, J. D., Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction, Vol. 1, Oxford Science Pub., Oxford, 1992.
 3. Schweitzer, P. A., Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
 4. Kai, F., and Gmehling, J., “P-x and γ^∞ Data for the Different Binary Butanol-Water Systems at 50°C,” *J. Chem. Eng. Data.*, **39**(2), 309-315 (1994).
 5. Barton, A. F. M., Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
 6. Redelius, P., “Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter,” *Energ. Fuel.*, **18**, 1087-1092 (2004).