

## 반도체 웨이퍼 製造工程 중 發生混合廢酸으로부터 불산, 질산 및 초산의 각 산 回收에 관한 研究<sup>†</sup>

金柱燁\*\* · <sup>†</sup>金顯翔\* · 裴佑根\*\*

\*(株)엔아이티, \*\*漢陽大學校

## Study on Recovery of Separated Hydrofluoric Acid, Nitric Acid and Acetic Acid Respectively from Mixed Waste Acid Produced during Semiconductor Wafer Process<sup>†</sup>

Ju-Yup Kim\*\*, <sup>†</sup>Hyun-Sang Kim\* and Woo-Keun Bae\*\*

\*R&D center, NIT Co., Ltd

\*\*Dept. of civil engineering, Hanyang University

### 요 약

반도체 웨이퍼 제조 공정 중 발생하는 질산, 불산, 초산으로 구성된 혼합폐산을 재활용하기 위한 연구를 수행하였다. 초기에  $\text{NaNO}_3$ 와 Si powder를 사용하여 불산을  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 로 침전시켜 불소화합물을 제조하였고, 이 때 혼산 중 불산의 농도는 초기 127g/L에서 0.5g/L로 낮아져 불산 회수율은 99.5%였다.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  제조 후 남은 혼산의 질산과 초산의 농도는 각각 502g/L, 117g/L였고, 이 혼산에 NaOH를 투입하여 pH=4로 맞춘 후 -440 mmHg, 95°C에서 증발농축을 하여 초산을 분리·회수하였다. 회수된 초산의 농도는 약 15%였고, 회수율은 85.3% 이상이었다. 또한, 농축여액을 20°C까지 냉각하여  $\text{NaNO}_3$  결정을 석출시킴으로 질산나트륨을 제조하였고, 그 회수율은 약 93%이상이었다. 제조된  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{NaNO}_3$ 를 90°C에서 건조시킨 후, XRD 분석한 결과, 순수  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{NaNO}_3$ 만 합성된 것을 확인하였고, 그 순도는 각각 약 97%, 98%로 시판용과 유사하였다.

주제어 : 혼합폐산,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaNO}_3$ , 침전, 초산

### Abstract

We researched separation of mixed waste acids with HF,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$  that were produced during a semiconductor wafer process to recycle these acids. At first, we manufactured the fluoride compound in form of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  by precipitating HF using  $\text{NaNO}_3$  and Si powder. The concentration of HF was reduced from the initial concentration of 127 g/L to 0.5 g/L with an HF recovery ratio of 99.5%. After the manufacture of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , the concentration of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  demonstrated 502 g/L and 117 g/L respectively. Following these findings we added NaOH in this  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$  mixed acid in order to obtain pH=4. Next we separated the  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and recovered it through the use of vacuum evaporation at -440 mmHg, 95°C. The concentration of the recovered  $\text{CH}_3\text{COOH}$  was approximately 15% and the recovery ratio of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  was over 85%. We precipitated the  $\text{NaNO}_3$  by cooling the concentrated solution to 20°C with a  $\text{HNO}_3$  recovery ratio of over 93%. We confirmed that only  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{NaNO}_3$  were manufactured by XRD analysis after drying these precipitants at 90°C. The precipitants demonstrated a purity of approximately 97% and 98% respectively. Therefore, the purity of the precipitants proved to be similar to that of commercial products.

**Key words** : Mixed waste acid,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Precipitation, Acetic acid.

<sup>†</sup> 2009년 2월 17일 접수, 2009년 4월 9일 1차수정,

2009년 6월 17일 2차수정, 2009년 6월 30일 수리

\* E-mail: flyguy99@empal.com

## 1. 서 론

반도체나 액정 등과 같은 전자 부품의 제조 공정에서는 산 혼합물을 이용한 에칭처리를 하고 있으며, 최근 반도체/LCD 산업의 급성장에 따라 에칭 및 세정 공정 중 발생하는 폐혼산의 양이 급격히 증가하고 있다. 실리콘 웨이퍼의 제조 공정에서는 실리콘 단결정에서 웨이퍼 절단 및 기계 연마하는 경우에 발생하는 가공 변질층을 제거하기 위해 주로 혼합산을 사용한 화학적 에칭이 이루어지고 있으며, 실리콘 웨이퍼의 수요증가와 함께 그 발생량도 증가하고 있다.

현재 이러한 혼합산 폐액을 처리하기 위해 알칼리로 중화하는 방법이 사용되고 있지만, BOD, COD 성분이 높아 배수기준에 적합하지 않는 경우가 많고 중화처리, 염폐기, 폐수처리 등 환경대책에 많은 비용이 들고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 용매추출법<sup>1-3)</sup> 및 이온교환수지법,<sup>4,5)</sup> 막분리법<sup>6)</sup> 등의 기술을 이용한 재활용 기술개발 연구가 이루어져 왔고, 질산/인산/초산으로 구성된 LCD 에칭 혼합폐산으로부터 인산을 회수하는 기술이 일부 상용화되기도 하였으나, 반도체 실리콘 웨이퍼 공정에서 발생하는 질산/불산/초산으로 구성된 혼합폐산은 아직 확립된 재활용 기술이 없다. 또한, 폐수나 반도체 폐산으로부터 추출증류<sup>7-8)</sup> 및 반응증류<sup>9-10)</sup>를 통해 저농도의 초산을 농축하는 연구는 수행된 바 있으나, 3성분계 혼산으로부터 다른 산을 선택적으로 침전시켜 초산을 회수하는 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 반도체 실리콘 웨이퍼 공정에서 발생되는 초산, 질산, 불산이 함유된 폐혼산에서 1차적으로 불산을  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 로 침전시켜 회수하고, 잔류하는 질산, 초산의 혼산에  $\text{NaOH}$ 를 투입한 후 진공증발농축을 통하여  $\text{NaNO}_3$ 를 함성하여 질산을 회수하는 동시에 초산을 증류시켜 회수하는 연구를 수행하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 불소화합물 제조를 통한 불산 회수

#### 2.1.1. $\text{NaNO}_3$ 와 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 비교

불산을 수처리제 등으로 사용하고 있는  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 의 형태로 침전시키기 위해 Si source로는 Si powder를 사용하였고, Na source로는  $\text{NaNO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 사용을 고려하였다. 먼저 IC 분석을 통해 원액의 불산 농도를 조사하고, 원액을 각각 200 ml씩 취한 후, 원액 200ml에 함유되어 있는 불산을  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 의 형태로 침전시키기

위한 Si powder의 양을 계산(HF 6mol 당 Si powder 1mol 투입 계산)하여 폐산에 투입하여 용해시킨다. 그 후,  $\text{NaNO}_3$ (HF 6mol 당  $\text{NaNO}_3$  2mol 투입 계산)와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (HF 6mol 당  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1mol 투입 계산)의 투입량을 계산하여 100 ml의 증류수에 각각 용해시킨 후, 상기 폐산에 각각 투입하여 10분간 교반하였다. 침전 반응이 일어나 흰색 분말이 침전되면, 여과하여 침전물은 90°C에서 건조한 후 XRD(DMAX-1400, RIGAKU) 분석을 하고 여과여액은 IC(metrohm compact 761)분석을 하여 각 산의 조성변화를 조사하였다.

#### 2.1.2. 실제 혼합폐산 적용실험

국내 L사의 반도체 웨이퍼 공정에서 발생하는 실제 혼합폐산에 적용실험을 수행하였다. 혼합폐산을 IC 분석하여 불산농도를 조사하고, ICP 분석을 통해 혼합폐산 내의 Si 농도를 조사한 후, 혼합폐산 200 ml에 함유되어 있는 불산을  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 의 형태로 침전시키기 위한 Si의 투입량을 계산하고, 이 양에서 혼합폐산에 이미 존재하는 Si의 양을 빼서 투입량을 결정하였다.  $\text{NaNO}_3$ 의 투입량은 불산의 농도를 고려하여 계산하였고, 역시 100 ml의 증류수에 용해 후 투입하여, 10분간 교반하였다. 침전 반응이 일어나 흰색 분말이 침전되면, 여과하여 침전물은 90°C에서 건조한 후 XRD(DMAX-1400, RIGAKU) 및 순도 분석을 하고 여과여액은 IC(metrohm compact 761) 분석을 하여 각 산의 조성변화를 조사하였다.

## 2.2. 질화화합물 제조 및 초산회수

질산/불산/초산 혼합폐산에서 불소화합물을 제조한 후 배출된 혼산으로부터 질화화합물 제조 및 초산회수를 위한 증발농축 실험을 수행하였다. 강산인 질산과 불산이 초산보다 알칼리에 먼저 반응하기 때문에, 혼산에  $\text{NaOH}$ 를 투입하여 질산과 미량 잔류하는 불산을 먼저 고정화시킨 후, 증발농축하여 초산을 증발시켜 초산을 회수하는 실험을 수행하였다. 폐산은 L사에서 실제 발생하는 혼합폐산에서 불소화합물을 제조한 후 배출된 폐산을 사용하였다.

#### 2.2.1. 증발량에 따른 유동성 조사

질산, 초산과 미량의 불산이 혼합된 혼산으로부터 질화화합물을 제조하고, 초산을 회수하는 과정에서, 증발농축하여 초산을 회수한 후 농축액에서 질화화합물을 제조하기 위해 실제 설비에서는 농축액을 증발농축 설비로부터 배출시켜 냉각탱크로 이송하여야 한다. 이 때, 증발농축과정에서 이송이 가능한 조건에서 최대로 초산

을 증발시켜야 초산의 회수율을 높일 수 있고, 질화화합물의 회수율도 높일 수 있다. 따라서, 투입량 대비 얼마만큼을 증발시켰을 때, 이송이 가능한 최대 증발조건이 되는지 알아보기 위해 증발량에 따른 농축액의 유동성 테스트를 수행하였다. Fig. 1은 본 실험을 수행한 실험장치이다. 질산/불산/초산으로 구성된 혼산으로부터 불소화합물을 제조한 후의 여과여액에 질산의 당량과 같은 당량의 NaOH(50%용액)를 투입한 후, 300 ml씩 취하여 1000 ml 둥근플라스크에 담은 후 heating mantle를 이용하여 가열하였다. 증발된 기체는 유리관을 따라 응축기로 이송되어, 응축시켜 회수하였다. 응축기 하부의 메스실린더에 원하는 만큼의 회수초산이 모이면 실험을 중단하고, 그 때의 농축액의 유동성을 확인하였다. 유동성은 농축액 속의 마그네틱바(magnetic bar)의 회전 여부로 판단하였다. 회수초산은 IC(metrohm compact 761)분석을 통해 질산과 불산의 검출여부를 확인하였다.

#### 2.2.2. pH에 따른 초산회수 영향 조사

NaOH의 투입량을 증가시키면서 pH에 따른 회수초산 중의 질산과 불산의 검출여부를 조사하였다. 진공도는 -440 mmHg로 고정한 상태에서 heating mantle를 이용하여 가열하였다. 상기한 증발량에 따른 유동성 조사 실험에서 최적 조건으로 도출된 투입량 대비 60% 증발이 이루어지면 증발농축을 멈추고 유동성을 확인하였고, 여과하여 침전물은 90°C에서 건조하여 XRD(DMAX-1400, RIGAKU) 분석을 하였고, 응축하여 회수된 회수초산은 IC(metrohm compact 761)분석을 통해 질산과 불산의 검출여부를 확인하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1. 3 성분계 (질산 / 불산 / 초산) 혼합폐산으로부터 불소화합물 제조

##### 3.1.1. NaNO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 비교

질산/불산/초산으로 구성된 혼합폐산으로부터 Si powder와 NaNO<sub>3</sub>용액이나 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액을 이용한 불소화합물 제조공정과 그 결과를 Fig. 2와 Table 1에 나타내었다.

NaNO<sub>3</sub>용액을 사용했을 때보다 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액을 사용했을 때, 1차 처리여액 중 질산의 농도가 원액보다 매우 낮아짐을 알 수 있었는데, 이는 초기에 질산/불산/초산의 혼합폐산에 Si powder를 투입하였을 때 식 (1), (2)와 같은 반응으로 Si와 F가 반응하기 때문에, 이 과정 중에 질산이 반응하여 NO<sub>2</sub>가스로 손실되기 때문이라 생각된다. 이후에 NaNO<sub>3</sub>용액을 투입하였을 때는 식 (3)과 같은 반응으로 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>가 침전하면서 질산이 생성되기 때문에 1차 처리 여액에서 질산의 농도가 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 이용했을 경우보다 더 높게 되었다. 반면에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액을 투입하였을 경우에는 식 (4)와 같은 반응을 통해 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>가 형성되기 때문에, 반응 중에 CO<sub>2</sub>가스와 열이 많이 발생하였고, 그 과정 중에 초산도 상당량 공비(共飛)되는 것으로 판단된다. Fig. 3은 NaNO<sub>3</sub>용액과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액을 사용하였을 때 각각의 불산과 초산의 제거율을 나타낸 것인데, 불산의 제거율은 높을수록 초산의 제거율은 낮을수록 유리하다. 그림에서 보는 바와 같이 불산의 제거율은 똑같지만, 초산의 제거율에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 약 55%정도로 나타나 NaNO<sub>3</sub>용액을 사

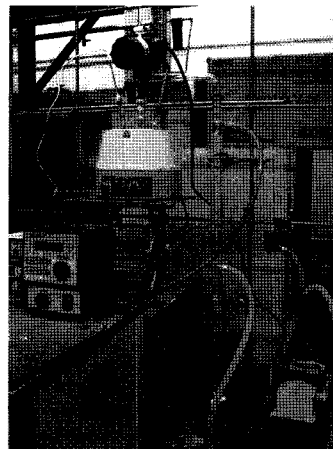
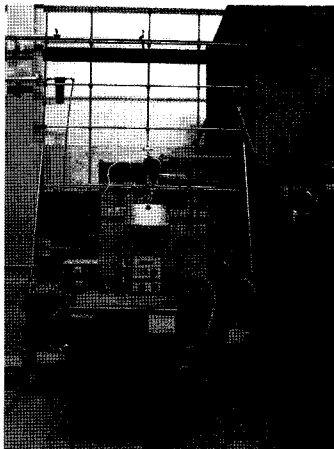
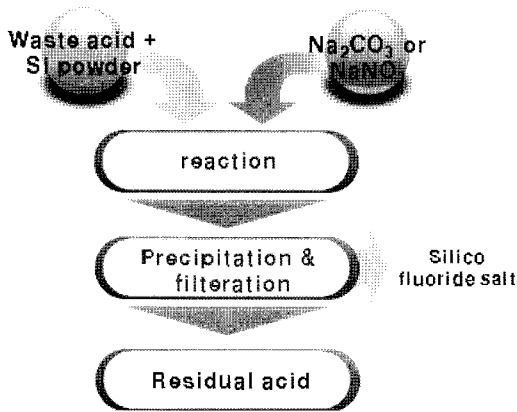


Fig. 1. Apparatus for synthesis of NaNO<sub>3</sub> and recovery of CH<sub>3</sub>COOH.

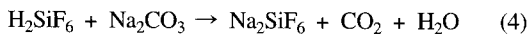
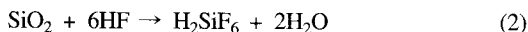
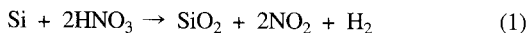
**Table 1.** Comparison between  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to manufacture  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  by precipitating HF in 3-component mixed waste acid

Component	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HNO}_3$	HF
Raw material	300 g/L (23.9%)	406 g/L (32.4%)	115 g/L (9.3%)
Si powder+ $\text{NaNO}_3$	206 g/L (16.8%)	390 g/L (31.7%)	0.5 g/L (0.04%)
Si powder+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	187 g/L (16.4%)	221 g/L (19.4%)	0.5 g/L (0.05%)

**Fig. 2.** Flow chart of experiment to manufacture  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  by precipitate HF from mixed waste acid.

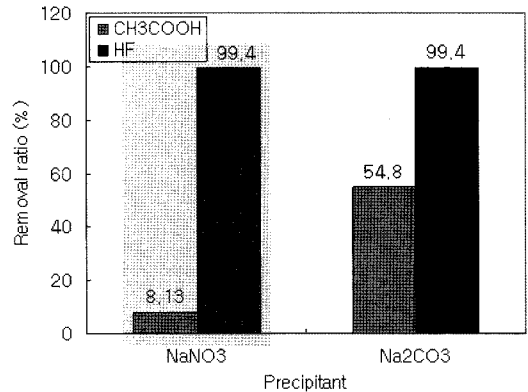
용했을 때보다 불소화합물 제조공정에서 초산의 손실율이 훨씬 높음을 알 수 있었다.

따라서, 질산/불산/초산의 혼합폐산으로부터 불소화합물을 제조하는 공정에서 Si powder와  $\text{NaNO}_3$  용액을 사용하는 것이 불소화합물 제조 이후에 이어지는 초산 회수 공정에 유리하다는 결론을 내릴 수 있었다.



### 3.1.2. 실제 혼합폐산 적용 실험

불소화합물 제조공정을 실제로 적용해 보기 위해 L사의 실리콘웨이퍼에서 배출되는 실제 폐액을 이용하여 불

**Fig. 3.** Comparison between  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaNO}_3$  through the removal ratio of HF and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

소화합물 제조실험을 수행하였고, Table 2에 그 실험 결과를 나타내었다. L사에서 배출된 실제 폐액은 당사에서 기초 실험시 제조하였던 모의폐산보다 질산, 불산의 농도가 조금 더 높았고, 초산의 농도가 조금 낮았다. 이 실제 폐산을 이용하여 불소화합물 제조 실험을 수행한 결과, 처리여액의 불산 농도가 약 0.5 g/L로 나타나 모의폐산에서의 처리 후 불산 농도와 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 질산의 농도는 오히려 원액보다 약간 높게 나타났는데, 이는 실제 폐산은 모의 폐산과는 다르게 폐산 속에 이미 10~15 g/L의 Si가 존재하고 있기 때문에, 모의 폐산보다는 적은 양의 Si powder를 첨가하게 되었고, 그에 따라 위의 식 (1)에 의한 Si powder 용해 시 질산의 소비가 적었다. 그러나,  $\text{NaNO}_3$ 는 모의폐산처럼 필요한 당량을 그대로 투입하였기 때문에, 식 (3)에 의해  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 가 침전하면서 생성되는 질산의 양이 Si powder를 용해할 때 소비된 질산의 양보다 더 많았기 때문이라 사료된다.

질산/불산/초산의 혼합폐산으로부터 제조한  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 를

**Table 2.** Result of the experiment of manufacturing  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  with mixed waste acid produced by L company

Component	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HNO}_3$	HF
Raw material (from L company)	236 g/L (18.3%)	441 g/L (34.3%)	127 g/L (9.9%)
Treated acid	177 g/L (13.1%)	502 g/L (37.2%)	0.5 g/L (0.04%)

분석한 결과를 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. XRD는 포항산업과학연구원(RIST)에 의뢰하여 분석하였고, 순도분석은 한국화학시험연구원에 분석을 의뢰하여 KS M 1809 시험법에 의해 분석하였다.

Fig. 4는 합성된  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 의 XRD 분석 결과이다.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 의 특성 피크만이 나타나 합성된 powder 모두  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 이며 다른 물질은 합성되지 않았음을 알 수 있었다. 따라서, 질산/불산/초산의 혼합폐산으로부터 불산만을 선택적으로 침전시켜 고순도의  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 를 합성해 낼 수 있음을 확인하였다.

Table 3은 합성된 powder와 현재 시판중인 시약급  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 의 순도를 분석한 결과이다. 시약급과 동일하게 97%정도의 순도를 나타낸 것도 있었고, 약간 못 미치는 경우도 있었다. 그러나, 이것은 건조의 차이이지 다른 물질이 불순물로 합성된 것은 아님을 XRD 결과를 통해 알 수 있다.

## 3.2. 질화화합물 제조 및 초산회수

### 3.2.1. 증발량에 따른 유동성 조사

질산/불산/초산으로 구성된 혼합폐산으로부터 불소화

합물을 제조한 후 배출되는 질산/초산의 혼합폐산의 조성은 Table 4와 같다. 이 혼합폐산에 NaOH를 투입하여 질화화합물을 제조하고, 증기를 응축시켜 초산을 회수하는 증발농축공정에서, 실제 설비 가동시 문제될 수 있는 농축액의 증발량에 따른 유동성을 조사하였고, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 유동성은 증발량이 투입 원액 대비 65% 이상이 되면 농축액 속의 마그네틱바(magnetic bar)가 회전하지 않아 이송이 어려운 것으로 판단되었다. 60% 증발시켰을 때는 용액 중에  $\text{NaNO}_3$  침전물이 일부 발생하였으나 마그네틱바(magnetic bar)의 회전에는 영향을 주지 않아 이송이 가능하였고, 50% 증발시켰을 때는 침전물이 발생하지 않고 액이 투명하여 이송에 전혀 문제가 없었다. 따라서 보는 바와 같이 회수초산의 IC분석 결과를 보면 모든 조건에서 질산과 불산이 검출되었고, Fig. 5처럼 증발량이 많을수록 그 농도도 높아졌다. 이는 질산의 당량만큼만 NaOH를 투입하였을 때는 질산과 불산이 완전히 고정화되지 않기 때문이며, 따라서 NaOH를 더 투입하여야 함을 알 수 있었다.

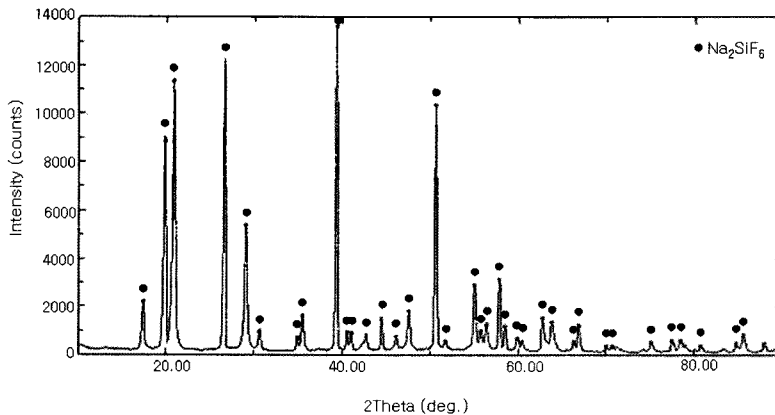


Fig. 4. XRD analysis result in manufactured  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

Table 3. Purity analysis of manufactured  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$

	sample 1	sample2	commercial
Purity (%)	96.2	97.3	97.0

Table 4. Composition of filtrate solution after manufacturing  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$

component	$\text{HNO}_3$	HF	$\text{CH}_3\text{COOH}$
concentration (g/L)	502	0.5	177

**Table 5.** Composition of recovered acetic acid by the amount of vacuum evaporation from HNO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH mixed waste acid and fluidity of residual solution after vacuum evaporation

amount of vaporization (%)		50	60	65	70
concentration (%)	HNO <sub>3</sub>	2.06	2.01	2.48	2.77
	HF	0.006	0.006	0.012	0.014
	CH <sub>3</sub> COOH	16.07	15.68	15.2	15.1
fluidity		◎	○	X	X

### 3.2.2. pH에 따른 초산화수 영향 조사

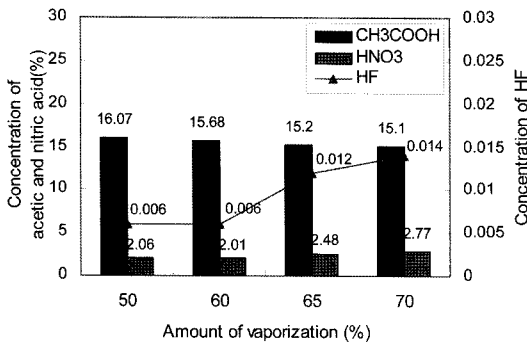
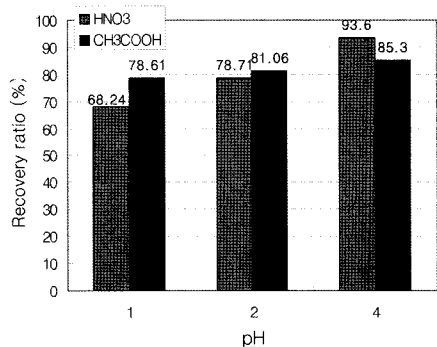
폐산에 존재하는 질산의 당량만큼만 NaOH를 투입하였을 때, 회수초산에서 질산과 불산이 모두 검출되었기 때문에, NaOH의 투입량을 증가시키면서 pH에 따른 회수초산 중의 질산과 불산의 검출여부를 조사하였고, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. -440 mmHg에서 95°C까지 농축하였고, 이는 투입량 대비 증발량이 약 60%가 되는 조건이었다. pH 1과 2에서는 불산이 모두 고정화되어 회수초산 중에 검출되지 않았으나 질산은 미량 검출되었다. 그러나 pH 4에서는 질산과 불산이 모두 고정화되어 회수초산 중에 검출되지 않았고, 순수 초산만 회수되었다. 유동성은 모든 조건에서 양호하였다. Fig. 6은 pH에 따른 질산 및 초산의 회수율을 나타낸 것이다. pH가 높을수록 질산과 초산의 회수율이 증가하였으

며, pH 4일 때 질산은 93.6%, 초산은 85.3%가 회수되는 것을 알 수 있었다.

질산/초산 혼합폐산으로부터 질산을 회수한 질화합물을 분석하였다. XRD는 포항산업과학연구원(RIST)에 의뢰하여 분석하였고, 순도분석은 한국화학시험연구원에 분석을 의뢰하였다.

Fig. 7은 합성된 NaNO<sub>3</sub>의 XRD 분석 결과이다. NaNO<sub>3</sub>의 특성피크만 나타나 합성된 powder는 모두 NaNO<sub>3</sub>이며 다른 물질은 합성되지 않았음을 알 수 있었다. 따라서, 질산/초산의 혼합폐산으로부터 선택적으로 질산을 침전시켜 고순도의 NaNO<sub>3</sub>를 합성해 낼 수 있음을 확인하였다.

Table 7은 합성된 powder와 현재 시판중인 시약급 NaNO<sub>3</sub>의 순도를 분석한 결과이다. 합성된 powder는 약

**Fig. 5.** Composition of recovered CH<sub>3</sub>COOH through the amount of vaporization from mixed waste acid.**Fig. 6.** Recovery ratio of CH<sub>3</sub>COOH and HNO<sub>3</sub> through the various pH from mixed waste acid.**Table 6.** Composition of recovered acetic acid through the various pH and fluidity of residual solution after vacuum evaporation

pH		1	2	4
concentration (%)	HNO <sub>3</sub>	0.058	0.058	0
	HF	0	0	0
	CH <sub>3</sub> COOH	15.16	15.52	15.18
fluidity		○	○	○

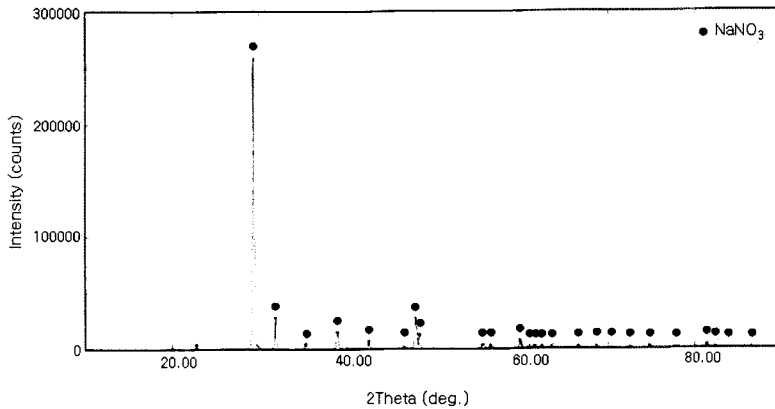


Fig. 7. XRD analysis result in synthesized NaNO<sub>3</sub>.

Table 7. Purity analysis of synthesized NaNO<sub>3</sub>

	sample 1	sample 2	sample 3	commercial
purity (%)	93.5	94.4	98.3	98.0

94~98%의 순도를 나타내어 시약급 NaNO<sub>3</sub>보다는 순도가 약간 떨어지나 공업용으로는 충분히 사용 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

반도체 웨이퍼 공정에서 발생하는 질산/초산/불산의 혼합폐산으로부터 1차적으로 불산을 선택적으로 침전시켜 불소화합물을 제조하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Si powder 와 NaNO<sub>3</sub> 용액을 이용하여 혼산 중 불산을 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 화합물로 침전·회수할 수 있었고, 그 회수율은 약 99.5%정도였으며, 잔류 불산의 농도는 0.5 g/L로 매우 낮았다.

2) 침전물로 얻어진 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>의 XRD 분석결과, 선택적으로 불산만 침전하여 Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>만 침전하였으며 다른 화합물은 검출되지 않았고, 순도는 약 97%로 시판제품과 거의 동일하였다.

1차적으로 불산이 제거된 질산/초산의 혼합폐산으로부터 질산을 NaNO<sub>3</sub> 화합물로 침전시키고, 초산을 회수하기 위한 진공증발농축 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 농축액의 유동성을 고려하였을 때 총 투입량의 60%까지 증발농축시키는 것이 양호하였고, 실험경험상

-440 mmHg, 95°C가 이를 위한 적정 운전조건이었으며, pH 4의 조건에서 질산/불산이 없는 초산만을 회수할 수 있었다. 회수된 초산의 농도는 약 15%였고, 회수율은 85.3%였다.

2) 침전된 NaNO<sub>3</sub>의 XRD 분석결과, NaNO<sub>3</sub>의 특성 피크만이 관찰되었고, 그 순도는 94~98% 였고, 질산의 회수율은 93.6%였다.

3) 회수된 초산과 침전된 NaNO<sub>3</sub>에서 불산이 검출되지 않아, 불산은 아직 농축 액 속에 잔존하는 것으로 예상된다. 따라서, Filtering을 통해 합성된 NaNO<sub>3</sub>를 분리하고 배출된 농축·여과여액은 실제 공정에서는 다시 원액과 혼합하여 처리하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 차세대 핵심 환경기술 개발사업의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Yamamoto, A., et al., 1979: *Recovery Process of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickling Solutions for stainless steel*, Nissin steel Gihou, **40**, pp. 49-54.

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.
3. 이항숙, 김준영, 김주엽, 안재우, 소순섭, 정동화, 2006: 반도체 생산 공정에서 배출되는 폐산중 초산과 질산의 혼합산 분리를 위한 기초 연구, 한국자원리사이클링학회 추계학술대회 (2006.11), P137-141.
4. Yu, L., Guo, Q., Hao, J., Jiang, Weihua, Y., 2000: *Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis*, Desalination, **129**(3), pp. 283-288.
5. Anasthas, H. M., and Gaikar, V. G., 2001: *Adsorption of acetic acid on ion-exchange resins in non-aqueous conditions*, Reactive & functional polymers, **47**(1), pp. 23-35.
6. Tongwen, X., and Weihua, Y., 2003: *Industrial recovery of mixed acid (HF + HNO<sub>3</sub>) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes*, Journal of membrane science, **220**, pp. 89-95.
7. Hu Xinglan, Miao Wenjun, and Zhou Rongqi, 2004: *Simulation of extrative distillation of acetic acid-water*, Computers and applied chemistry(China), **21**(6), pp828-830.
8. Zhigang Lei, Chengyue Li, Yingxia Li, and Biaohua Chen, 2004: *Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation*, Separation and Purification Technology, **36**, pp131-138.
9. Bock Heiko, Jimoh Mohammed, and Wozny Guenter: *Analysis of reactive distillation using the esterification of acetic acid as an example*, Chemical engineering& technology, **20**(3), pp182-191.
10. Saha B., Chopade S.P., and Mahajani S.M., 2000: *Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column*, Catalysis Today, **60**, pp147-157.

---

### 金 柱 燁

- 현재 대일개발(주) 부설연구소 기획이사  
한양대학교 박사과정
  - 당 학회지 제17권 5호 참조
- 

---

### 金 顯 翔

- 현재 (주)엔아이티 연구원
  - 당 학회지 제17권 5호 참조
- 

---

### 裴 佑 根

- 현재 한양대학교 토목환경공학과 교수
  - 당 학회지 제17권 5호 참조
-