

폐식각액 재생공정 설계를 위한 최적단수계산 프로그램 개발

소원섭, 박진수, 정재학*, 서길수

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부

712-742 경북 경산시 대동 214-1

(2009년 8월 4일 접수; 2009년 8월 25일 수정본 접수; 2009년 8월 26일 채택)

Development of Optimal Stage Calculation Program for the Design of Waste Etchant Recovering Process

Wonshoup So, Jin Soo Park, Jae Hak Jung*, and Gil-Soo Sur

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University

214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review August 4, 2009; Revision received August 25, 2009; Accepted August 26, 2009)

요 약

본 연구에서는 전자산업에서 주로 사용되는 invar 강판재료를 식각한 후 생성되는 $FeCl_2$ 을 $FeCl_3$ 로 환원하여 회수한 후 재사용하기 위한 식각액 재생공정에서 $FeCl_3$ 의 회수 농도와 재생공정의 단수와의 관계를 규명하고 원하는 $FeCl_3$ 회수 농도를 얻기 위한 공정의 최적단수를 얻어낼 수 있는 simulation program을 개발하였다. 이 프로그램을 위한 여러 가지 parameter는 pilot 실험을 통해 얻었다. 개발된 프로그램에 의한 공정 모사는 폐액의 발생량 및 처리비용을 극소화할 수 있다. 또한 개발된 프로그램은 원하는 $FeCl_3$ 의 농도를 얻기 위한 식각액 재생시스템의 최적단수와 공정시간을 계산할 수 있다. 개발된 프로그램은 실제 전자산업에서 식각액 재생 장치의 최적 용량 산정과 식각액 회수 시스템 최적단수 계산에 활용되었다.

주제어 : 환원, 피로도, 시뮬레이션, 분리

Abstract : In this study, we found out the relation between $FeCl_3$ recovering-concentration and stage number of extraction process for invar ($Fe+Ni$) etching process. In order to get the desired $FeCl_3$ recovering-concentration economically, we developed the simulation program for designing the optimal $FeCl_3$ extraction process. We got the key parameter for this simulation program through pilot scale experiments. The process simulation by the developed program could reduce the emission of waste etching solution as well as the treatment costs. In addition, the developed program could calculate the number of stage of the etchant recovering system and the process time to get the desired concentration of $FeCl_3$. This program was used to compute the optimal capacity of the etchant recovering system and applied to the optimization of the stage of the etchant recovering system in real IT industry.

Keywords : Reduction, Fatigue ratio, Simulation, Abstraction

1. 서 론

최근 반도체 및 디스플레이 제품과 관련한 전자산업이 빠르

게 성장하고 있다. 우리나라의 경우 IT 및 디스플레이 관련 전자산업은 성장동력산업으로서 정부와 기업에서 많은 투자와 기술개발을 통해 세계 정상급 기술을 보유하고 있다. 그리

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : jhjung@ynu.ac.kr

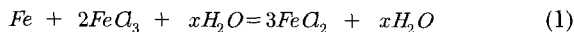
고 디스플레이관련 전자산업의 급진적인 성장과 함께 디지털 콘텐츠 산업의 발전은 디스플레이 관련제품의 소비량은 증대시켰으며, 이로 인한 제품의 생산량 증대는 공정 후 많은 폐기물의 발생을 유발하였다. 특히, 전자산업에서 핵심공정 중 하나가 식각공정으로 강한 산화력을 가진 식각용액을 금속이나 합금의 표면에 균일하게 분사하여 금속이나 합금의 표면을 부식시키는 공정이다. 여기에 사용되는 식각액도 산업의 발전과 함께 사용량이 급증하고 있는 추세이다. 또한 이로 인해 발생하는 폐식각액의 배출량 증가는 환경적, 경제적 문제를 발생시키고 있다. 특히, 디스플레이산업과 IT산업에서 많이 사용하는 invar 강판재료($Fe:Ni = 7:3$)를 식각하기 위한 식각액으로 $FeCl_3$ 용액을 사용한다. 식각액이 invar 강판 재료를 식각한 후 배출되는 용액을 폐식각액(고농도의 $FeCl_2$)이라 한다 [1,2]. Ueda[1]와 Allen and Hegarty[2] 등 많은 사람들이 식각용액으로서 $FeCl_3$ 용액의 특성 및 성능에 대한 연구를 수행하였다. Moxcony et al.[3]은 shadow mask 공정의 식각을 위해 $FeCl_3$ 용액을 이용하였다. 이처럼 식각액으로서 $FeCl_3$ 용액에 대한 연구 및 산업에의 적용은 이미 많이 수행되었다. 특히, Yoon et al.[4]은 폐식각액을 식각액으로 재생하는 공정을 개발하여 실제현장에 적용하였다. 이러한 연구들은 식각액의 사용량을 절감시키는 효과를 가져왔으나, 식각공정과 폐식각액 재생공정의 반복은 Ni 이온의 농축을 유발하였으며 이는 식각액의 식각속도를 저하시킴으로써 제품의 생산성 및 품질을 저하시키는 요인으로 작용하였다. 따라서 식각액 중 Ni 이온 농도의 관리가 매우 요구되었다. 그러나 식각액 재생공정에서 Ni 이온 농도 관리 공정에 대한 연구는 국내외 사례가 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 기존의 연구결과에서 얻어내지 못한 폐식각액에서의 Ni 이온 농도의 효과적인 관리를 중심으로 폐식각액을 재생할 수 있는 공정을 개발 및 설계하고 설계된 공정을 최적화할 수 있는 simulation program을 개발하는 것이 목적이다.

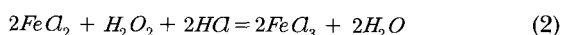
2. 이론 및 공정설계

2.1. 이론

폐식각액은 invar 강판 재료의 철(Fe)과 식각액($FeCl_3 + H_2O$)간의 반응에 의해 생성되며 반응식은 다음과 같다.



실제로 다량의 $FeCl_3$ 용액이 $Fe+Ni$ 의 invar 강판 재료를 만나 식각이 일어난 후 발생하는 폐식각액은 $FeCl_3$, $FeCl_2$, Ni , H_2O 의 혼합물이 된다. 이렇게 발생한 폐식각액을 과산화수소와 산화반응을 시킬 경우 폐식각액(고농도의 $FeCl_2$)이 식각액(고농도의 $FeCl_3$)으로 재생되며, 그 반응식은 다음과 같다.



이러한 과정을 통하여 폐식각액을 식각액으로 재생함으로써 식각액의 사용량을 감축과 생산성을 향상시킬 수 있다. 하지만 invar 강판 재료의 식각공정과 폐식각액 재생공정의 반복은 Ni 이온의 농축이 일어나고, 이러한 Ni 이온은 일정 농도 이상 식각액에 존재할 경우 식각액의 식각속도를 저하시킴으로써 제품에 악영향을 미칠 수 있어 식각액 중 Ni 이온 농도의 관리가 필요하다. 여기서 실제 산업에서는 조업을 위한 소량의 HCl 등을 사용하나 매우 소량으로 본 연구에서는 무시하기로 한다[4-7]. 즉 폐식각액의 조성은 식각액의 성분 중 잔여물인 $FeCl_3$ 와 H_2O 그리고 Ni 과 $FeCl_2$ 의 혼합물이 된다. 이 용액을 배출하게 되면 심각한 환경문제를 야기하게 되어 적절한 방법을 통해 식각액의 재생처리를 하여야 하며 또 처리 후 잔여물인 Ni 을 농축하여 활용할 수 있어야 한다. 우선 invar 강판 재료($Fe+Ni$)와 만난 식각액이 만드는 폐식각액은 적절한 산 처리에 의해 다시 $FeCl_3$ 로 전환할 수 있으므로 폐식각액의 산 처리를 거친 용액은 $FeCl_3$, Ni , H_2O 의 조성을 갖는다 [5-7]. 여기서 이론적으로 적절한 용매를 이용하여 $FeCl_3$ 를 회수하고 H_2O 를 증발시킬 경우 Ni 이 회수되고, 공정 후의 용매 + $FeCl_3$ 에서 다시 $FeCl_3$ 를 회수하면 식각액의 재생이 가능하게 된다. 다만 경제성을 갖는 $FeCl_3$ 농도를 얻어내는 공정이 실제공정에서 요구된다.

2.2. 공정설계

앞에서 말한 것처럼 식각액 재생시스템은 추출공정과 역추출 공정으로 나뉜다. 추출공정은 적절한 산 처리공정에 의해 재생된 현장 식각액(대부분 $FeCl_3$ 용액이며 약 0.02~0.05% 정도의 $FeCl_2$ 가 남아 있고, 12,000~15,000 ppm의 Ni 이 섞여 있는 용액; 이하 본 논문에서는 etchant라 함)에서 특정용매(이하 본 논문에서는 solvent라 함)를 사용하여 최대한 $FeCl_3$ 를 etchant에서 solvent 층으로 뽑아내는 공정을 말하며, 역추출공정은 추출공정에서 얻어진 용액(solvent + $FeCl_3$)에 H_2O 를 가하여 H_2O 층으로 $FeCl_3$ 를 다시 추출하여 Ni 이 제거된 다소 묽어진 $FeCl_3$ 용액을 얻는 공정이다.

결국 이러한 두 공정을 통해 식각액을 재활용하여 사용할 수가 있게 된다. 추출공정에서는 Ni 이 농축되어 배출되고 다음으로 역추출 공정에서는 H_2O 층이 $FeCl_3$ 를 뽑아내어 현장에서 재사용 가능한 식각액을 재생산하는 원리에 의해 폐기물 처리와 유가 금속회수 및 식각액의 재생을 동시에 이룰 수 있다.

이 공정은 semi-batch 형태의 각 단인 batch stage내에 일정한 체류시간동안 두 용매가 접촉을 한 후 다음 공정으로 흐르는 count-current 흐름방식의 연속, 반연속공정들로 이루어져 있다. 단(batch)과 두 흐름 층의 흐름방향을 보여주는 pilot 실험공정을 Figure 1에 나타내었다.

본 연구에서는 주어진 실험 환경에서 얻은 pilot 실험 data를 통하여 주어진 액 흐름 조건에서 공정의 흐름량이 어떻게 이루어지는지를 알 수 있는 simulation program을 개발하고, 이 simulation program에 의해 최종 기초설계의 공정흐름량과 각 batch의 크기가 결정되었다.

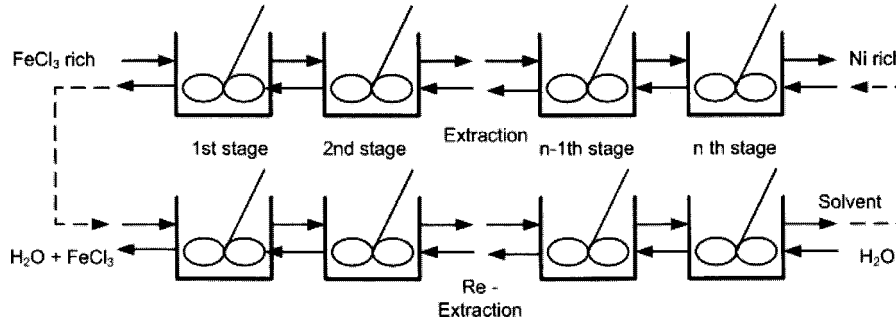


Figure 1. Flow diagram of the pilot scale process.

3. 분배계수 산정

Simulation program을 개발하기 위해 주어진 solvent 및 etchant 조건에서의 두 액상간의 $FeCl_3$ 의 분배계수를 얻어내어야만 각 단에서의 $FeCl_3$ 의 농도를 계산할 수 있고, 이 data가 기초가 되어 최적단수를 얻어낼 수 있다.

그래서 본 연구에서는 개발단계를 두 단계로 접근하였다. 그 첫 단계는 pilot실험을 통해 분배계수를 얻어내는 단계의 개발이며, 그 두 번째 단계는 여기서 구한 분배계수를 활용하여 재생공정을 simulation할 수 있는 program을 개발하는 일이다.

첫 번째 단계로 총 2차례의 pilot 실험을 수행하였으며, 2차례의 실험 data를 기반으로 먼저 단수에 따른 solvent와 etchant에 각각 흐르는 $FeCl_3$ 의 농도를 가지고 분배계수를 계산하였다. 본 연구를 위한 pilot 실험은 Figure 1의 공정으로 각각 10개의 추출 stage와 역추출 stage로 실험을 수행하였으며, batch의 크기는 각 단이 모두 30 liter 이고, 공정의 flow rate는 1.4 liter/min 이었다.

분배계수(K)란 크로마토그래피에서 이동상과 정지상 사이에 분석물이 이동하는 속도 차이를 보여주는 것으로 주어진 온도, 압력에서 두 용액에 녹아있는 물질 M 의 총량이 주어질 때 분배계수는 어떤 물질 M 이 두 용액의 사이에서 녹았을 경우 각각의 용액에 녹아 들어간 양의 비가 된다. 따라서 어떤 물질 M 에 대하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$M_{mobile} \leftrightarrow M_{stationary} \quad (3)$$

이 반응에서 평형상수(K)를 분배계수(partition coefficient)라고 하며 다음 식 과 같이 정의 한다.

$$K = \frac{c_s}{c_m} \quad (4)$$

여기서 c_s 는 정지상 속 용질의 몰농도이고, c_m 은 이동상 속

Table 1. The result of pilot scale experiments

1st experiment (input etchant $FeCl_3$ 4.1 mol/l)		Stage				
		Input	1st	2nd	9th	10th
Etchant	Fatigue-ratio (A)	20.5	15	10.8	3.7	3.5
	Concentration (mol/l)	4.1	3	2.16	0.74	0.7
Solvent	Fatigue ratio (A)		17	11.5	0.7	0.2
	Concentration (mol/l)		3.4	2.3	0.14	0.04
Partition coefficient (K)			1.1333	1.064815	0.189189	0.057143
Fatigue-ratio difference (A)			5.5	4.2	0.5	0.2
Concentration difference (mol/l)			1.1	0.84	0.1	0.04
2nd experiment (input etchant $FeCl_3$ 4.1 mol/l)		Stage				
		Input	1st	2nd	9th	10th
Etchant	Fatigue-ratio (A)	20.5	18.9	16.5	4	3.4
	Concentration (mol/l)	4.1	3.78	3.3	0.8	0.68
Solvent	Fatigue ratio (A)		17.1	15.5	1	0.6
	Concentration (mol/l)		3.42	3.1	0.2	0.12
Partition coefficient (K)			0.9047	0.939394	0.25	0.176471
Fatigue-ratio difference (A)			1.6	2.4	0.4	0.6
Concentration difference (mol/l)			0.32	0.48	0.08	0.12

용질의 몰농도이다. 이상적으로 K 는 넓은 범위에 걸쳐 상수이다. 즉 c_s 는 c_M 에 정비례한다.

본 연구에서는 어떤 물질 M 이 $FeCl_3$ 이며 분배계수 K 는 각 단에서 평형이 유지되었을 때 solvent쪽으로 들어가 $FeCl_3$ 의 양과 etchant쪽의 $FeCl_3$ 의 양의 비가 되는 것이다. 이것을 수식으로 표현하면 다음 식과 같이 된다.

$$Partition\ coefficient(K) = \frac{FeCl_3\ concentration\ in\ solvent}{FeCl_3\ concentration\ in\ etchant} \quad (5)$$

2차례의 pilot 실험 data를 Table 1에 나타내었다. 여기서 유량의 비는 etchant : solvent = 0.4 : 1 이다. 또 피로도 A는 etchant 내의 $FeCl_2$ 와 $FeCl_3$ 의 질량비를 환산한 값으로 다음과 같이 정의된다.

$$Fatigue\ ratio(A) = \frac{FeCl_2}{FeCl_2 + FeCl_3} \times 100 (\%) \quad (6)$$

피로도(A)는 실제공정에서 산 처리 과정을 통해 재생된 etchant 내의 $FeCl_2$ 의 농도를 제품생산에 피해를 주지 않는 일정한 수준으로 유지하기 위해 관리하는 중요한 parameter이다. 또한 재생된 etchant의 $FeCl_3$ 의 양을 나타내 것으로 공정 설계에서 공정의 흐름량 및 batch의 크기를 결정하는 기본 data로 사용된다. 여기서 분배계수를 그래프로 나타내면 먼저 1차 pilot 실험 data에 대하여 각 단의 분배계수를 Figure 2, 2차 pilot 실험 data에 대하여서는 Figure 3에 나타내었다.

각 단별로 분배계수의 값이 떨어지는 이유는 단수가 증가할수록 etchant에 남아있는 $FeCl_3$ 양이나 solvent내의 $FeCl_3$ 양이 감소하기 때문이다. 즉 농도가 감소하기 때문에 접촉하는 물질들의 양이 감소하므로 반응의 양이 줄어드는 것이다. 이 data의 그래프로는 일정한 함수에 의한 분배계수의 추세를 찾아 낼 수가 없다. 또한 먼저 추세를 찾기 위해서는 농도 vs. 분배계수의 그래프가 필요로 한다. 이에 반해서 위의 그래프는 단수가 증가할수록 농도가 줄어드는 그래프이므로 먼

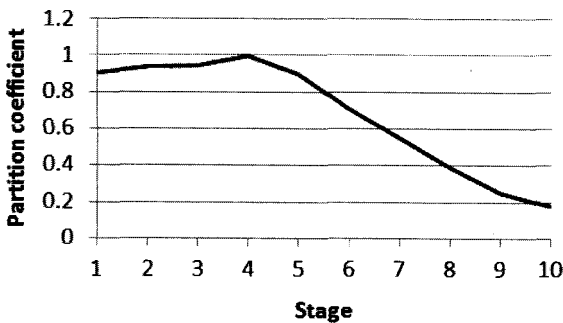


Figure 2. Partition coefficient at each stage in the 1st pilot scale experiment.

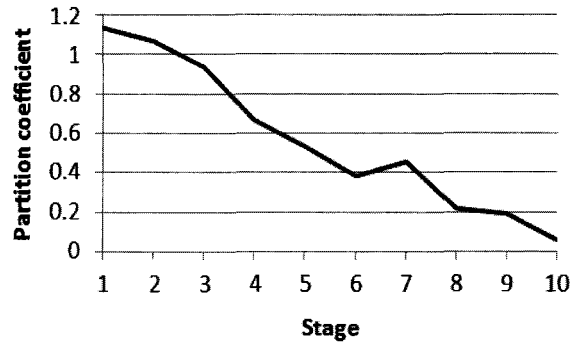


Figure 3. Partition coefficient for each stage in the 2nd pilot scale experiment.

저 data의 위치를 바꾸어 놓아야하고 또한 일정한 농도간격으로 그래프를 그려 농도 vs. 분배계수의 그래프를 얻어야 한다.

그리고 다음으로 x축의 data의 넓이는 기존의 피로도 A값인 20.5가 최대이지만 여기서는 1단에서의 평형관계를 가지고 etchant와 solvent의 각각의 $FeCl_3$ 의 농도를 합산을 하게 되면 피로도 A값이 36이 최대가 된다. 즉 어느 한 용액 쪽의 $FeCl_3$ 농도를 대표농도로 사용하기 보다는 두 쪽에 녹아있는 $FeCl_3$ 의 농도 합 즉 $FeCl_3$ 총량을 기준으로 사용할 경우 매우 합리적인 분배계수 값을 갖는 분배계수함수를 얻을 수 있었다. 그 이유는 식각액 도입을 1단으로 보고, 용매 도입을 10단으로 보면 10단에서의 $FeCl_3$ 총 농도는 매우 높고 1단에서의 $FeCl_3$ 총 농도는 매우 높다. 반면 10단에서의 분배계수 (Solvent 내의 $FeCl_3$ / Etchant 내의 $FeCl_3$)는 매우 낮고 1단에서의 분배계수는 거의 1에 가까운 값을 가지며, 그 중간에서는 어느 정도 중간 값을 가짐을 알 수 있기 때문이다.

Figure 4에서 실선이 1차 pilot 실험 data이고 점선은 2차 pilot 실험 data이며, 이는 농도에 따른 분배계수를 나타내고 있다. 따라서 x축을 두 물질의 총 농도에 대한 피로도로 두고 y축을 그 때의 분배계수로 나타낸 것이다. 이렇게 보면 로그선과 매우 흡사하게 나타나게 된다. 먼저 1차 pilot 실험 data인 실선에서는 불규칙한 부분이 있으나, 그에 반해서 2차 pilot 실험 data인 점선에서는 안정적으로 값이 나타남을 알 수 있다. 이것은 1차 pilot 실험은 5시간동안 counter flow 형태로

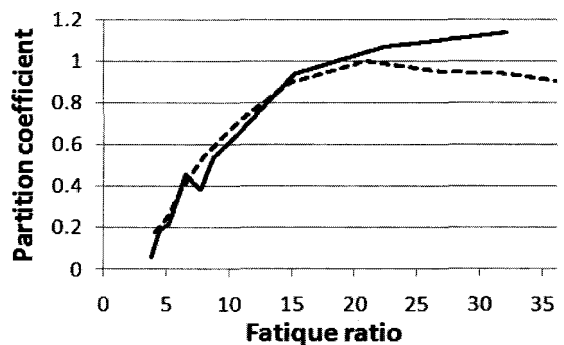


Figure 4. Partition coefficient as a function of fatigue ratio.

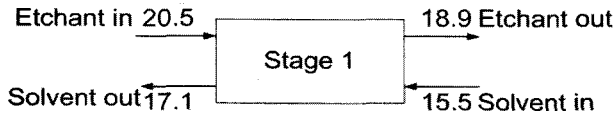


Figure 5. Comparison of fatigue ratio of etchant and solvent at the 1st stage.

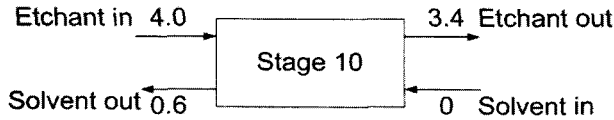


Figure 6. Comparison of fatigue ratio of etchant and solvent at the 10th stage.

pilot scale 실험 공정을 운전한 data이고, 2차 pilot 실험은 14 시간동안 pilot scale 실험 공정을 운전한 data이기 때문에 시간이 갈수록 steady state에 가까워져간다고 볼 수가 있다. 위 실험 결과로 볼 때 5시간 동안 실험한 결과의 경우 steady state에 도달하지 않았다고 볼 수 있으므로 본 연구의 프로그램에서는 두 번째의 14시간동안 실험한 data를 가지고 $FeCl_3$ 총 농도별 분배계수를 순수한 solvent가 흐를 때의 분배계수를 찾았다. 이 data가 순수한 solvent에서의 분배계수가 될 수 있는 것은 1단에서의 data를 보면 etchant의 피로도 A값은 18.9이고 solvent는 17.1이다. 이것을 설명하면 Figure 5와 같다.

여기 1단에서의 $FeCl_3$ 농도를 나타내는 피로도 A 값이 etchant는 20.5, solvent는 15.5로 도입되어 총 농도에 대한 피로도 A는 36이 되며, 일정 체류시간을 경과한 후 배출 흐름의 분배계수 K 는 $\frac{17.1}{18.9} = 0.905$ 가 된다. 그리고 제 10단의 경우는 Figure 6에 나타내었다.

제 10단에서는 etchant 와 solvent의 도입흐름에서 $FeCl_3$ 의 총 농도에 대한 피로도 A값은 4.0이다. 일정시간 체류 후 배출흐름에 대한 분배계수 K 값은 $\frac{0.6}{3.4} = 0.1764$ 가 된다.

이러한 data 들에 의해 얻어진 총 농도의 피로도 A값 vs. 분

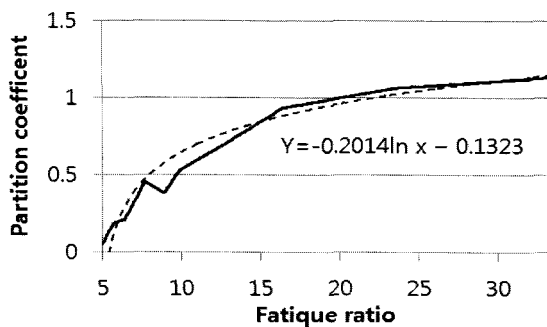


Figure 7. Partition coefficient as a function of concentration - log type.

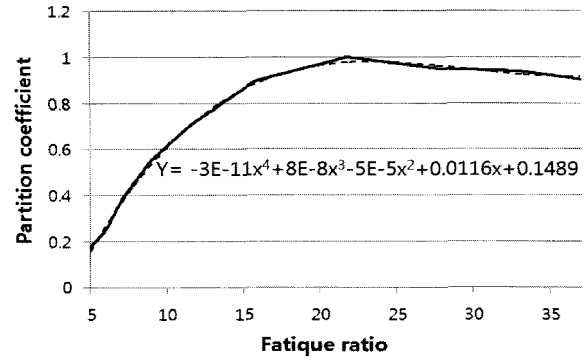


Figure 8. Partition coefficient as a function of concentration - power series type.

배계수 그래프 및 함수식이 Figure 7과 Figure 8에 나타내었다. 여기서 Figure 7은 지수log형 추세선이며, Figure 8은 멱급수형 추세선이다.

Figure 7과 같이 지수log형 추세선을 구하면 정확도(즉, 실험치와의 error정도의 표현)가 87.82%가 된다. 그러나 같은 data로 Figure 8과 같이 4차 방정식의 추세선을 그리면 정확도가 99.7%로 훨씬 정확한 값을 가지게 된다. 다만 Figure 7에서의 지수log 방정식 추세선은 36 이상의 피로도 A값의 data에 대해 보다 강건하며 어느 정도 분배계수의 추측이 가능한 반면, Figure 8의 추세선은 피로도 A값이 36 이하에서 정확도가 높지만 방정식이 4차인 관계로 피로도 A값이 36보다 큰 값을 가질 경우 분배계수 값이 급격히 증가하여 현실적으로 전혀 맞지 않는 data를 갖게 한다. 멱급수형의 식은 data가 커지게 되면 기하급수적으로 늘어나는 경향을 보이게 된다.

하지만 1단에서 들어가는 etchant쪽의 피로도 A값이 20이상인 경우는 매우 드물며, 이러한 현상이 나타날 경우 로 그 그래프로 잠시 변환이 가능하도록 program을 작성하여 일반적인 공정에서는 피로도 A값($FeCl_3$ 의 농도) vs. 분배계수의 그래프 방정식은 다음의 식을 사용하도록 하였다.

$$Y = -3 \times 10^{-11}x^4 + 8 \times 10^{-8}x^3 - 5 \times 10^{-5}x^2 + 0.016x + 0.1489 \quad (7)$$

여기서 Y 는 분배계수를 x 는 피로도 A값을 의미한다. 공정의 최적단수 계산을 위해 MatLab을 이용하여 프로그램을 작성을 하였다. 기본적으로 data로 입력되는 것은 초기에 1단으로 들어가는 etchant내의 $FeCl_3$ 의 농도를 피로도 A값으로 환산한 값이다. 그 이유는 pilot 실험에서 측정하는 값이 피로도 A값이며 이것을 다시 $FeCl_3$ 의 농도로 다시 나타내는 번거로움을 없애기 위함이다. 따라서 $FeCl_3$ 농도와 피로도 A값의 관계식은 다음 식과 같다.

$$FeCl_3 \text{ concentration} = \text{fatigue ratio}(A) \times 0.05 \times 162.2 \times 4 \quad (8)$$

그리고 단수를 미리 주어야한다. 실험을 할 단수를 입력함으로써 각 단계에서의 $FeCl_3$ 의 농도변화를 볼 수 있게 하기 위함이다. 이 data를 입력하고 프로그램을 수행할 때 terminal condition인 다음 iteration에서의 각단의 농도 A값과 현재의 각단의 농도 A값의 error차이가 거의 없을 때까지 각단계에서의 농도 변화로 볼 수 있도록 하였고 전체 단의 농도변화도 볼 수 있도록 하였다. 한 단만을 볼 경우 전체적으로 변화하는 시간대 별로 관찰이 가능하지만 전체적으로 그래프의 변화를 알 수가 없다. 그리고 전체 단을 볼 경우 각 단계에 대한 그래프를 총괄적으로 변화하는 모습을 관찰을 할 수 있으나 data가 너무 조밀한 관계로 한 단을 집중적으로 볼 수 없는 단점이 있다.

4. Simulation program 결과

재생공정의 최적단수를 계산하기 위한 Simulation program의 구성은 다음 Figure 9와 같다.

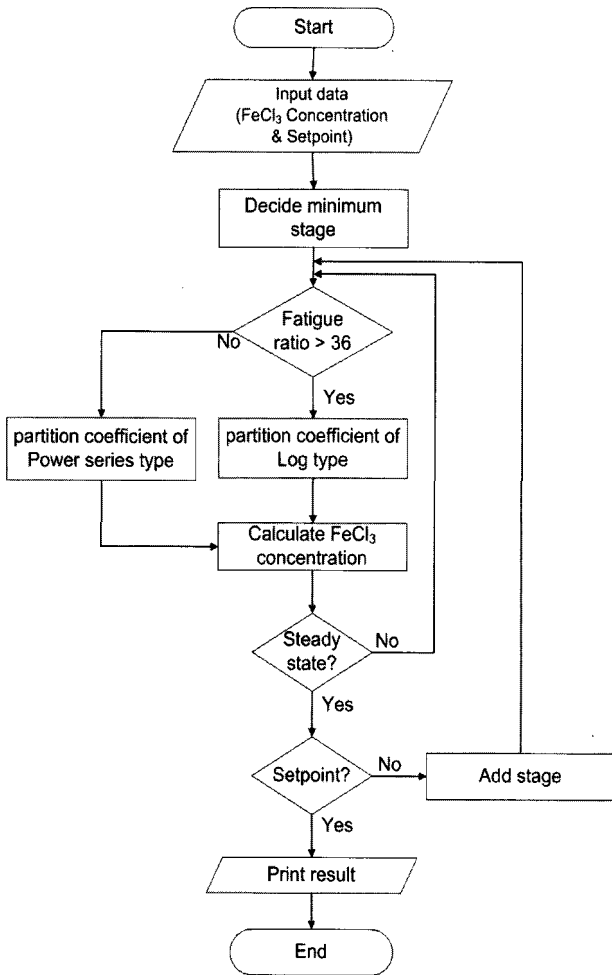


Figure 9. Flow chart to calculate the optimum number of stages.

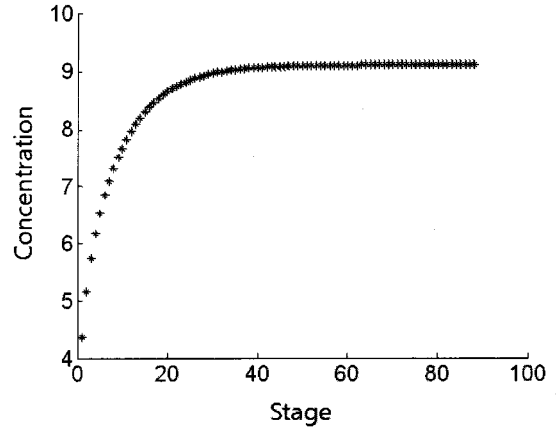


Figure 10. Concentration variation as a function of time at the 3rd stage (Input A = 20.5).

Simulation program 은 MatLab을 이용하여 작성되었으며 총 4개의 프로그램으로 구성되어있다. Figure 9에 나타내었듯이, $FeCl_3$ 의 초기 농도와 원하는 단수를 직접 입력해줌으로써 각 단의 농도변화와 최적단수를 확인할 수 있으며, 각 단계에서의 정상상태에 대한 농도 및 농도변화를 graph를 통해 확인할 수 있도록 하였다. Figure 10에는 simulation program에 입력되는 피로도 A값이 20.5이고 단수는 10단으로 하였을 때, 제 3단계에서의 농도변화를 나타낸 것이다. 또 전체 단간의 시간대별 농도변화 추이(dynamics)는 Figure 11에 나타내었다.

실제공정에서 steady-state 상태까지의 걸린 시간은 실험을 통해 알 수 있고, 이 시간에 program의 steady-state도달시의 iteration수만큼 나눈 값을 통해 1회 iteration이 실제 공정에서의 걸린 시간을 계산할 수 있으므로 이 값으로 바뀐 input 및 단수에서의 최종 steady-state 까지 걸린 시간을 알아 낼 수 있을 것이다. 프로그램의 종료는 계속적인 루프의 연속 속에서 각단계에서의 현재의 data와 다음의 data의 변화량(error)이 거의 0이 될 경우(이 terminal condition은 program operator가

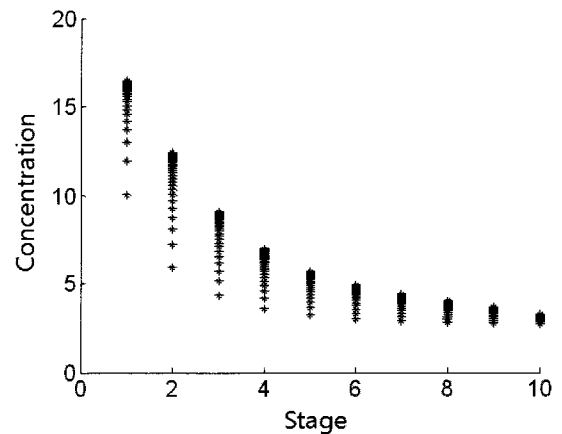


Figure 11. Concentration variation at each stage (Input A = 20.5).

1 stage -> etchant FeCl ₃ =	15.737224
1 stage -> solvent FeCl ₃ =	4.262776

2 stage -> etchant FeCl ₃ =	12.613873
2 stage -> solvent FeCl ₃ =	3.123351

3 stage -> etchant FeCl ₃ =	10.281195
3 stage -> solvent FeCl ₃ =	2.332678

4 stage -> etchant FeCl ₃ =	8.508559
4 stage -> solvent FeCl ₃ =	1.772636

5 stage -> etchant FeCl ₃ =	7.140096
5 stage -> solvent FeCl ₃ =	1.368462

6 stage -> etchant FeCl ₃ =	6.068350
6 stage -> solvent FeCl ₃ =	1.071746

7 stage -> etchant FeCl ₃ =	5.217878
7 stage -> solvent FeCl ₃ =	0.850473

8 stage -> etchant FeCl ₃ =	4.534816
8 stage -> solvent FeCl ₃ =	0.683062

need stage	8

Figure 12. Concentration of each stage and necessary stages.

임의로 입력할 수 있음. 본 예의 terminal condition은 0.0001 임.)자동적으로 멈추도록 program하였다.

다음으로 추출 단수계산을 위해서는 program 단수를 1단씩 늘려가면서 operator가 입력한 농도까지 회수가 여러 번의 iteration을 통해서도 불가능 할 경우 한 단씩 늘려가면서 가장 근접한 농도까지 접근했을 때를 최적의 단수로 결정을 하도록 program하였다. 한 예로서 입력 피로도 A값을 20, 원하는 피로도 최소값을 5라고 program에 입력하였을 때 단수를 계산하도록 실행을 시킬 경우 Figure 12와 같은 결과를 보이게 된다.

5. 결 론

Simulation program을 통해서 원하는 $FeCl_3$ 회수 농도를 위한 설계단수에 따른 농도 변화의 형태와 그에 소요되는 시간을 예측 할 수 있다. 이것을 통해서 설치비용과 공정의 걸리는 시간 등을 예측하면 공장의 설계에 도움이 될 것이고 경제성을 분석할 수 있다. 많은 단수를 이용할 경우 고농도의 식각액

을 얻어 낼 수 있고 더 많은 Ni 회수가 가능하게 될 것이다. 이것은 새로운 식각액의 사용을 줄이고 구매하고 부수적으로 얻어지는 Ni의 활용을 통한 더 많은 이익을 얻을 수 있다. 또한 폐식각액을 재생함으로써 발생하는 폐식각액의 배출량 및 처리비용을 줄일 수가 있다. 하지만 단수가 늘어나는 것은 설치비용이 많이 든다는 단점과 좀 더 많은 유량으로 인해 공정 비용이 증가하는 것을 나타낸다.

따라서 본 연구에 의해 개발되어진 program을 이용한다면 원하는 $FeCl_3$ 회수 농도까지 필요한 가장 최적의 경제성을 가지는 단수를 계산할 수 있을 것이다. 또한 공정에 필요한 시간을 예측하여 생산성 향상에도 도움을 주게 될 것으로 기대된다. 본 연구의 결과인 simulation program은 실제 전자산업의 폐식각액 재생공정 설계에 적용되었다.

참고문헌

1. Ueda, R., "Chemical Machining by Ferric Chloride Etchant," *Corrosion Eng.*, **38**(4), 231-237 (1989).
2. Allen, D. M., and Hegarty, A. J., "Surface Textures of Annealed AISI 304 Stainless Steel Etched by Aqueous Ferric Chloride-hydrochloric Acid Solutions," *T. I. Met. Finish.*, **59**(1), 25-29 (1981).
3. Moscony, J. J., Maynard, R. B., Wetzel, C. M., Eshleman, C. C., and Saunders, M. H., "Optimization of the Ferric Chloride Etching of Shadow Masks," *Journal of the Society for Information Display*, **4**(4), pp. 231-240 (1996).
4. Yoon, M., Koo, K.-K., and Lee, M., "Improvement of Reaction Yield in the Shadow Mask Green Recycling Process," *Clean Tech.*, **13**(4), 257-256 (2007).
5. Richard, J., and Lewis, Sr., *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 7th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
6. Robert, H. P., and Green, D., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
7. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 7th ed., W. H. Freeman & Co. Ltd., New York, 2006.