

LCD 식각폐액으로부터 질산과 초산의 분리

전희동, 노유미, 박성국*, 김주한[†], 신창훈[†], 김주엽[‡], 안재우[§]

포항산업과학연구원 환경연구실
790-330 경북 포항시 남구 효자동 산 32

[†](주)엔아이티
573-882 전라북도 군산시 소룡동 1662

[‡]한양대학교 공과대학 토목공학과
133-791 서울특별시 성동구 행당동 17

[§]대진대학교 공과대학 신소재공학과
487-711 경기도 포천시 선단동 산 11-1

(2008년 2월 26일 접수; 2008년 5월 31일 채택)

Separation of Nitric Acid and Acetic Acid from the Waste Acid in LCD Etching Process

Hee-Dong Chun, Yu-Mi Roh, Sung-Kuk Park*,
Ju-han Kim[†], Chang-hoon Shin[†], Ju-yup Kim[‡], and Jae-woo Ahn[§]

Environment Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology
#32 Hyoja-Dong, Nam-Ku, Pohang 790-330 Kyungbuk, Korea

[†]NIT Co., Ltd
1662 Soryong-Dong, Gunsan 573-882 Jeonbuk, Korea

[‡]Department of Civil Engineering, Hanyang University
17 Han dang-Dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

[§]Department of Advanced Material Science and Engineering, Daejin University
11-1 San, Sundan, Pochon 487-711 Kyungggido, Korea

(Received for review February 26, 2008; Revision accepted May 31, 2008)

요 약

LCD 제조공정에서 배출되는 폐에칭액으로부터 조(粗)인산 회수 후 잔류하는 질산, 초산 혼산폐액을 분리하여 자원화함으로써 고부가가치화하고 2차 폐수의 발생이 없는 친환경적인 청정 재활용기술을 개발하고자 진공증발을 이용하여 혼산폐액을 분리하였다. 진공도 -760 mmHg 조건에서 온도의 따른 진공증발 결과 33℃ 이하에서는 초산만 증발되었으나 33℃ 이상에서는 초산과 함께 질산이 미량 증발되었다. 초산 회수율을 높이고 질산 증발을 억제하기 위하여 -760 mmHg, 40℃ 조건으로 증발시간에 따른 증발거동을 조사하고 회수되는 증발량을 고려하여 추가로 물과 원액을 공급하였다. 또한 질산만 선택적으로 반응하도록 20 g/L NaOH를 소량씩 단계적으로 공급하였다. 질산 증발은 batch type 에서는 7%이었으나, 물 추가 시 0.78%, 원액 추가 시 0.25%까지 감소하였다. 20 g/L NaOH를 소량씩 단계적으로 공급한 결과 초산 회수율은 100%까지 증가하였으며, 질산은 6.22%까지 증발하였다.

주제어 : LCD 에칭폐액, 질산, 초산, 진공증발, 분리

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: skpark@rist.re.kr

Abstract : The waste solution, which was discharged from the recovery process of LCD etching solution, consists of 15 wt% nitric acid and 20 wt% acetic acid. In this study, it was conducted to separate acid individually from the mixed acid by vacuum evaporation under -760 mmHg gauge and at 40°C. We have investigated evaporation behavior of acid as a function of temperature. There have been problems that tiny amount of nitric acid were evaporated simultaneously above 33°C. Thus, efforts were conducted to recover acetic acid by vacuum evaporation with adding H₂O, waste mixed acid and 20 g/L NaOH for a curb on evaporation of nitric acid. By adding H₂O, evaporation of nitric acid was reduced from 7% to 0.78%. However, it was reduced from 7% to 0.25% by adding mixed acid. In view of the results achieved so far, we may expect to separate the etching solution individually by controlling vacuum conditions.

Key words : LCD waste acid, Nitric acid, Acetic acid, Vacuum evaporation, Separation

1. 서 론

국내 반도체 액정표시장치(Liquid Crystal Display, LCD) 제조 산업에서 배출되는 혼산폐액의 배출량은 현재 연간 약 11 만톤에 이르며 관련 제품의 생산량 증가에 따라 매년 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다[1]. 현재 이 혼산폐액은 알칼리를 투입하여 중화하고 침전시키는 중화침전법으로 폐수처리되고 있다. 이러한 폐액에 대한 재활용기술은 2003년 1월 1일부터 총 질소규제(청정지역 30 ppm, 일반산업지역 60 ppm)가 시행됨에 따라 혼산폐액을 단순히 중화침전 후 매립방법이 아닌 재활용을 통하여 환경적 문제 및 자원소비 감축을 동시에 도모하는 경제적 기술개발에 많은 관심이 쏟아지고 있다. 하지만 이러한 처리과정에서 다량의 약품이 사용되고 있어 폐수처리 비용이 증가하고 제품의 가격 경쟁력에 영향을 미치게 된다[2,3]. LCD 식각 공정에서 배출되는 폐액에는 웨이퍼를 구성하는

금속성분과 인산, 질산 및 초산 등의 무기산의 산도가 높아서 환경적으로 매우 유해한 물질로서 본 연구원에서는 이 폐액으로부터 진공증발법을 이용하여 조인산을 회수하여 재활용하는 공정을 개발하였다[4-6]. 하지만 인산을 분리한 후 질산과 초산이 혼산폐액으로 잔류하여 1차 제거된 질산과 초산이 혼합된 상태가 됨으로써 2차 폐수가 발생하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 질산 및 초산을 분리하여 재자원화 함으로써 고부가가치화와 동시에 2차폐수의 발생이 없는 친환경적인 청정 재활용기술을 개발하고 경제적인 실용화기술을 확립하고자 한다.

2. 실험방법

Figure 1 은 액정제조공정에서 발생하는 인산, 질산 및 초산으로 이루어진 혼산폐액으로부터 조인산을 회수하는 처리공정을 나타낸 것이다. 질산과 초산 혼산액은 1차 진공증발에 의해 조인산

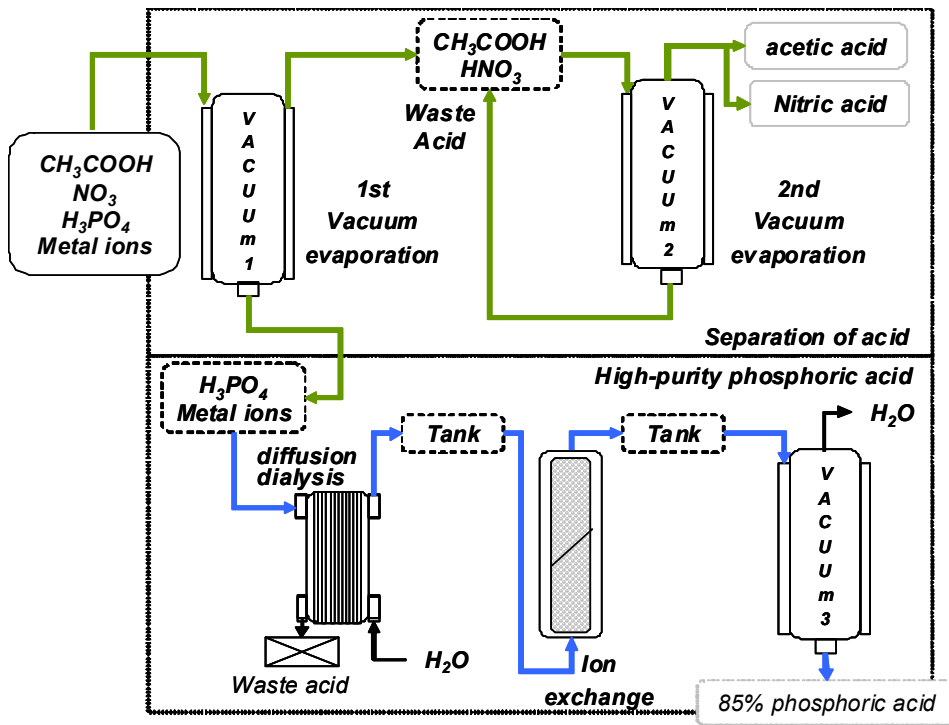


Figure 1. Schematic of the process for the recovery of waste LCD etching solution.

Table 1. Analysis results after the first vacuum evaporation

Pressure (mmHg gauge)	Temp. (°C)	Conc. of vapor (wt%)			Acid recovery (%)	
		CH ₃ COOH	HNO ₃	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	HNO ₃
	100	1.16	1.19	79.66	86	86.3
-700	110	0.69	0.00	81.04	92	100
	125	0.00	0.00	80.73	100	100
-730	100	0.87	0.00	79.01	89	100
	110	0.00	0.00	82.49	100	100
	125	0.00	0.00	84.18	100	100

을 분리, 회수한 후 잔류하게 된다. 이 때 발생하는 폐액은 질산 15 wt%, 초산 20 wt% 로 이루어져 있다. 진공증발은 반응기, 냉각관, 산화수조, Heating mantle 로 구성된 진공증발 장치를 이용하여 일정 온도까지 유지하고, 진공펌프를 이용하여 반응기 내부압력을 최대 진공도 -760 mmHg 조건에서 일정하게 유지하였다. 반응기 내부에서는 대기압보다 낮은 조건으로 감압하여 저비점의 초산이 먼저 증발되고 증발된 초산은 냉각수가 순환되는 응축기를 통해 액화되어 분리되도록 하였다. 본 연구에서는 온도에 따른 질산과 초산의 증발거동을 조사하고 질산이 증발되지 않는 최적 조건을 확보하고자 하였다. 진공증발한 후 증발액과 잔류액은 이온크로마토그래피 (ICS-2500, DIONEX) 를 이용하여 증발액과 잔류액 중 질산과 초산의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. LCD 식각폐액으로부터 질산과 초산의 분리

Table 1 은 진공증발법으로 LCD 식각폐액으로부터 질산과 초산을 증발시키고 인산을 회수하는 시험 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 소각로 폐열의 이용을 고려하여 진공도를 -700 mmHg, -730 mmHg로 일정하게 두고 증발온도를 100, 110, 125 °C로 변화시키면서 각 물질의 분리 거동을 조사하였다.

진공도가 클수록, 증발온도가 높을수록 분리는 용이하게 일어났으며, -700 mmHg, 125 °C 조건과 -730 mmHg, 110 °C 이상의 조건에서 인산, 질산 및 초산 혼산폐액으로부터 질, 초산 혼산액으로 분리되는 것으로 나타났다. 이때의 인산농도는 80 wt% 이상이였으며, 질산과 초산은 각각 100% 회수되었다.

3.2. 온도변화에 따른 질산과 초산의 증발 거동

본 시험에서는 20 wt% 초산과 15 wt% 질산으로 이루어진 질산, 초산 조제 폐액을 사용하였으며 진공도 -760 mmHg에서 온도에 따른 증발·농축시험으로서 질산과 초산의 최적 분리회수 조건을 확보하고자 하였다. Figure 2 는 상기 질산, 초산 혼합조제 폐액을 진공도 -760 mmHg 조건에서 온도변화에 따라 진공증발한 시험결과를 나타낸 것이다. (a)는 증발온도 변화에 따른 증발된 초산과 잔류하는 질산의 농도 관계를 나타낸 것이며 (b)는 분석된 산의 농도로부터 증발온도 변화에 따른 각 물질의 증발량을 나타낸 것이다.

진공도 -760 mmHg에서 30~40°C 온도범위에서 증발·농축하여 초산의 회수율 및 질산 증발 거동을 확인, 시험한 결과 33°C 이하에서는 초산의 증발량보다 물의 증발량이 많기 때문에 초산의 농도가 약 27 wt% 로 낮았다. 33°C 이상의 경우 초산과 물의 증발량이 일정비로 증가함에 따라 회수되는 초산의 농도는 약 30 wt% 정도로 일정해지며, 반응온도가 높아짐에 따라 초산의 회수율이 증가하는 경향을 보였다. 하지만 질산이 미량 증발되었고 증발 농도 또한 증가하였다. 진공도 -760 mmHg, 33°C 이하에서는 27 wt% 초산을 약 56% 정도 분리, 회수할 수 있으나 초산 회수율을 높이기 위해서는 33°C 이상의 조건에서 질산 증발을 억제시킬 방안이 필요한 것으로 판단된다.

3.3. 증발시간에 따른 질산과 초산의 증발 거동

진공도 -760 mmHg에서 온도에 따른 진공증발 결과 33°C 이상에서는 질산이 증발되는 것이 확인되었다. 따라서 질산이

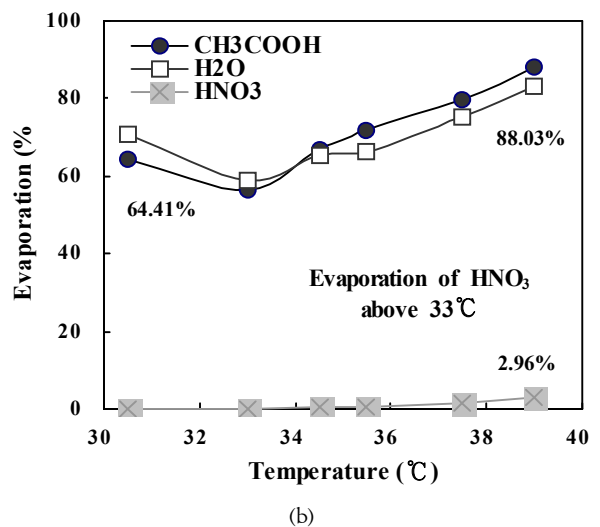
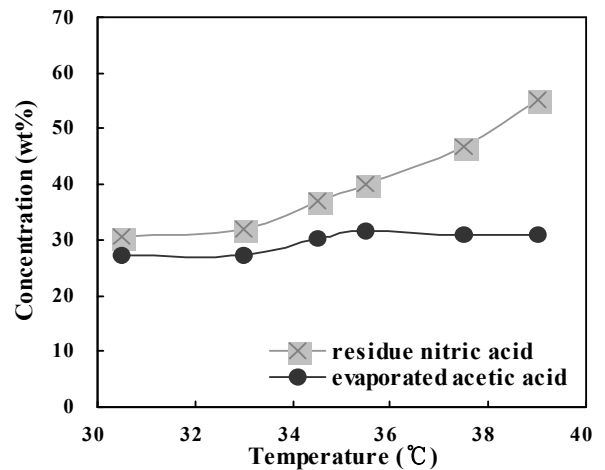


Figure 2. The evaporation behavior of mixed acid as a function of temperature at -760mmHg: (a) acid concentration and (b) percentage evaporated.

Table 2. Analysis results after the second vacuum evaporation

Time (min.)	Conc. of vapor (wt%)		Conc. of residue (wt%)		% Evaporated	
	CH ₃ COOH	HNO ₃	CH ₃ COOH	HNO ₃	CH ₃ COOH	HNO ₃
0			24.67	17.38		
20	28.29	0.00	24.42	18.63	7.68	0.00
40	28.01	0.00	23.73	22.20	24.72	0.00
60	31.71	0.00	21.55	28.28	46.33	0.00
86	32.31	0.23	16.84	39.68	70.82	2.40
107	29.29	6.22	14.41	46.23	79.13	4.91
130	26.66	8.46	13.07	50.33	82.91	6.61
160	26.43	12.59	12.85	50.97	83.49	7.00

증발되는 시점을 확인하기 위하여 진공도 -760 mmHg에서 40℃로 유지하면서 초산과 질산이 증발되는 거동을 확인하였다. 진공증발 결과 Figure 3 에서 나타난 바와 초산 회수율은 83%, 질산이 7% 증발됨을 알 수 있다.

Table 2는 -760 mmHg, 40℃ 조건에서 진공증발 후 증발액과 잔류액 중 초산과 질산의 농도를 분석한 결과이다. 잔류하는 질산 농도는 증발액의 질산과 초산 농도를 분석하여 계산하였다. 질산은 86분이 경과하면서 증발하기 시작하였는데, 이때의 초산 회수율은 50% 정도이며, 잔류액 중 질산의 농도는 30 wt% 이하일 것으로 추정된다.

3.4 질산농도 조절에 의한 질산증발 억제

3.4.1. 질산증발 억제를 위한 물 투입 시험

진공도 -760 mmHg와 온도 40℃에서 질산과 초산의 증발 거동을 확인한 결과, 잔류액 중 질산의 농도가 30 wt% 이상일 때 질산 증발이 예상되었다. 따라서 질산농도를 30 wt% 이하로 유지하기 위하여 회수되는 초산의 양을 고려하면서 추가로 물

을 공급하였다. Figure 4 는 진공도 -760 mmHg, 40℃ 조건에서 물을 회수되는 양만큼 단계적으로 투입하면서 진공증발한 결과이다. 질산 증발은 7% 에서 0.78% 까지 감소하였으며 초산의 회수율은 83% 로 batch 식 증발 결과와 일치하였다. 하지만 물을 추가함에 따라 회수된 초산의 농도가 약 12 wt%로 매우 낮았으며, 많은 양을 물을 추가 공급하여 초산과 함께 증발시킴으로써 소요되는 에너지가 매우 높다는 문제점이 있다.

3.4.2. 질산증발 억제를 위한 제조폐액 투입 시험

물 추가공급에 따른 시험 결과 질산 증발이 감소하는 효과가 있었으나 초산농도가 낮아지는 문제가 있었다. 따라서 회수되는 증발량을 고려하여 단계적으로 원액을 추가 공급하는 연속식 분리시험을 하였다. Figure 5 에 나타난 바와 같이 총 초산회수율은 63% 로 batch type의 결과 보다는 낮아졌다. 질산은 batch type 에서는 7% 증발되었으나 원액 추가 시 0.25% 까지 감소하는 효과가 있었다.

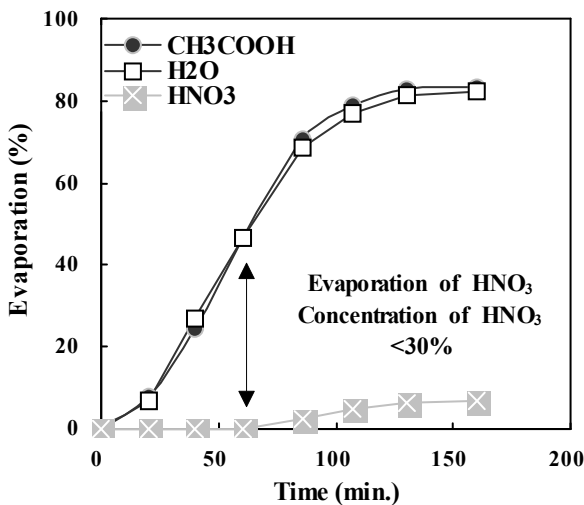


Figure 3. The evaporation behavior of mixed acid at -760mmHg and 40℃.

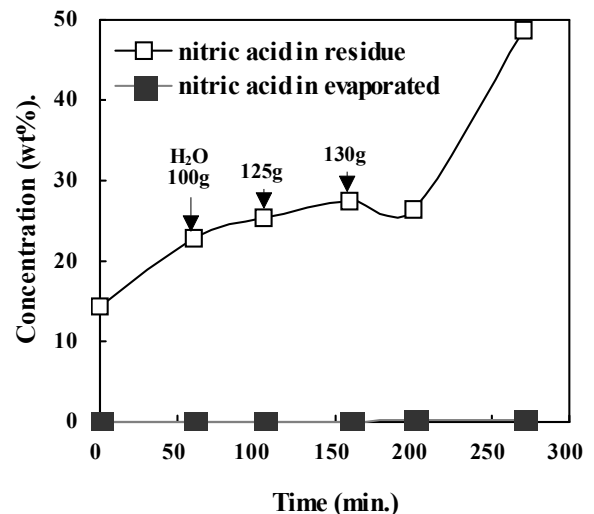


Figure 4. The effect of water addition on the concentration and evaporation rate of HNO₃.

4. 결 론

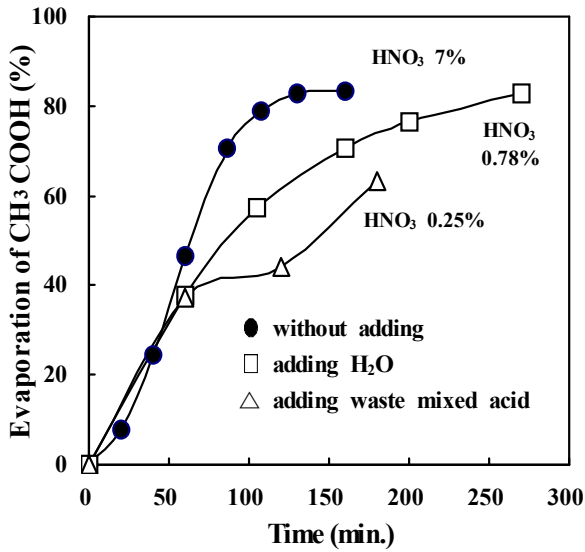


Figure 5. The effect of water or waste mixed acid addition on the evaporation of acids at vacuum (-760 mmHg) and 40°C.

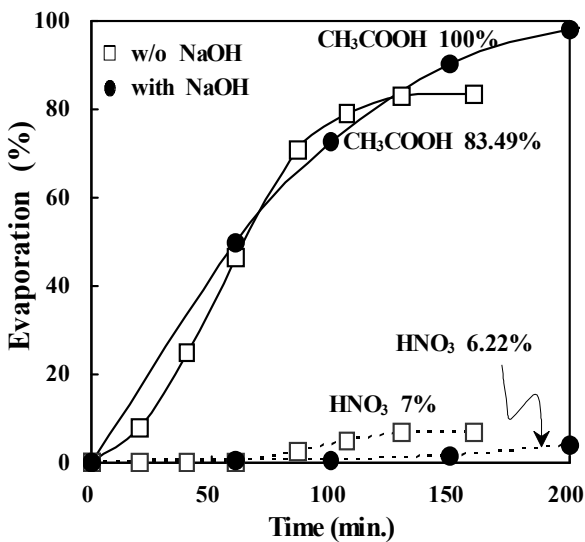


Figure 6. The effect of NaOH addition on the evaporation rate of acids. (□ : without NaOH, ● : with 20 g/L NaOH)

3.4.3. 질산 증발억제를 위한 NaOH 투입

질, 초산 혼산폐액 중 질산만 선택적으로 반응하도록 소량의 NaOH 를 첨가하여 질산 증발을 억제하고 초산을 회수하고자 하였다. 진공도 -760 mmHg에서 온도 40 °C 조건에서 20 g/L NaOH 수용액을 회수된 증발량만큼 소량씩 단계적으로 투입 하면서 증발이 일어나지 않는 시점까지 서서히 가열하였다. Figure 6 에서 보는 바와 같이 20 g/L NaOH 수용액을 소량씩 첨가한 결과 초산 회수율은 83.49% 에서 100% 까지 증가하였으나 질산은 6.22% 증발하였다.

LCD 제조공정에서 발생하는 인산 혼산폐액으로부터 조인산 회수 후 잔류하는 질, 초산 혼산폐액을 재이용하고자 진공 증발을 이용하여 질산과 초산으로 각각 효율적으로 분리하고자 하였다.

- 1) 진공도가 클수록, 증발온도가 높을수록 분리는 용이하게 일어났으며, -700 mmHg, 125 °C의 조건과 -730 mmHg, 110 °C 이상의 조건에서 질, 초산이 인산과 완벽하게 분리되는 것으로 나타났다. 이 때의 인산농도는 80 wt% 이상이였으며, 질, 초산의 회수율은 거의 100% 이었다.
- 2) 진공도 -760 mmHg 조건에서 온도의 따른 진공증발 결과 온도가 높아짐에 따라 초산 회수율이 증가하는 경향을 보였으며, 33°C 이상에서는 초산과 함께 질산이 미량 증발되었다. 33 °C 이하에서 운전했을 때 27 wt% 농도의 초산을 약 60% 정도 분리 회수할 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 진공도 -760 mmHg에서 온도 40°C에서 증발 거동을 확인한 결과 회수 초산농도는 약 30 wt%, 회수율은 80% 이상이며 질산이 증발되는 시점은 초산 회수율 50%일 때 잔류액 중 질산의 농도가 30 wt% 이하일 때로 예상되었다.
- 4) 질산 증발을 억제하기 위하여 회수되는 증발량을 고려하여 추가로 물을 공급한 결과 초산의 회수율은 83% 이었으나 회수된 초산의 농도는 약 12 wt% 로 낮아졌다. 질산 증발은 batch type에서는 7% 이었으나 물 추가 시 0.78% 까지 감소하였다.
- 5) 회수되는 증발량을 고려하여 추가로 원액을 공급하는 연속식 분리 시험 결과 회수된 초산의 농도는 약 29 wt% 로 유지되었으며, 초산회수율은 63%로 batch type 의 회수율과 비교했을 때 83% 보다 낮아졌으나 질산 증발은 batch type에서는 7%, 원액 추가 시 0.25% 까지 감소하는 효과가 있었다. 따라서 진공도 -760 mmHg, 33°C 이상의 조건에서 잔류하는 질산의 농도를 고려하여 원액을 추가함으로써 초산 증발량을 높이고 질산 증발을 억제하는 것이 가장 효과적인 것으로 판단된다.
- 6) 질산만 선택적으로 반응하도록 소량의 20 g/L NaOH 를 단계적으로 공급한 결과 초산은 100% 까지 회수되었으나 질산은 6.22% 증발되었다.

감 사

본 논문은 21세기 프론티어연구개발사업 중 자원재활용기술 개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. http://www.recycle.re.kr/recycle_webzine/webzine_no_15/story_2.htm.
2. Kwon, K. S., Kang, K. H., and Kim, M. K., "Method and

- Apparatus for Separatin Acetic acid and Nitric Salts," *Korean Patent No.* 100550829 B1 (2006).
3. Chol, S. J., Park, B. K., and Yoon, C. J., "Method for Preparing Sodium Nitrate Using Waste Nitric Acid," *Korean Patent No.* 1020030086031 A (2003).
 4. Park, S. K., Roh, Y. M., Lee, S. G., Kim, J. Y., Shin, C. H., Kim, J. Y., and Ahn, J. W., "Recovery of High-Purity Phosphoric Acid from the Waste Acids in Semiconductor Manufacturing Process," *J. Korean Inst. of Resour. Recy.*, **15**(5), 26-32 (2006).
 5. Lee, H. S., Shin, C. H., Kim, J. Y., Kim, J. Y., and Ahn, J. W., "A Study on the Recovery of Phosphoric Acid from Waste Acid Containing Acetic Acid, Nitric Acid and Phosphoric Acid," *J. Korean Inst. of Resour. Recy.*, **14**(5), 18-23 (2005).
 6. Park, S. K., and Lee, S. G., "Method for Recovering High Purity Phosphoric Acid from Mixed Waste Occupied in Preparing Process of Liquid Crystal Display," *Korean Patent No.* 1020070068204 A (2007).