

태양광용 웨이퍼 실리콘 폐슬러지로부터 절삭유의 재생

엄명현¹, 이종집¹, 하범용^{2,*}

¹국립공주대학교 화학공학부

31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

²영진전문대학 신재생에너지전기계열

39966 경북 칠곡군 지천면 금송로 60 글로벌캠퍼스

(2016년 8월 8일 접수; 2016년 11월 4일 수정본 접수; 2016년 11월 4일 채택)

Recycling of Cutting Oil from Silicon Waste Sludge of Solar Wafer

Myeong-Heon Um¹, Jong-Jib Lee¹, and Beom Yong Ha^{2,*}

¹Division of Chemical Engineering, Kongju National University

1223-24, Cheonandae-Ro, Seobuk-Gu, Cheonan-Si, Chungnam, 31080, Korea

²Department of Renewable & Electrical Engineering, Yeungjin College

Global Campus, 60, Geumsong-Ro, Jicheon-Myeon, Chilgok-Gun, Gyeongsangbuk-Do, 39966, Korea

(Received for review August 8, 2016; Revision received November 4, 2016; Accepted November 4, 2016)

요 약

본 연구에서는 태양광용 웨이퍼를 제조하는 과정에서 발생하는 실리콘 폐슬러지의 함유물질 중 공정원가의 25% 가량을 차지하고 있는 절삭유를 화학적으로 재생하기 위한 방법을 개발하고자 하였다. 이를 위해 아세톤, HCl, NaOH, KOH, Na₂CO₃, 불산, 염화메틸렌 등 7종류의 시약이 이용되었으며 다양한 농도로 폐슬러지와 반응을 실시하고 3000 rpm의 속도로 60분간 원심분리를 수행하였다. 그 결과, 실리콘분말 및 금속분말과 같은 고형물과 액상의 절삭유를 분리하기 위한 최적 시약 및 조건이 0.3 N NaOH로 확인되었다. 시판되는 절삭유의 약산성 특성에 맞게 pH 조절이 요구되어 금속분말 제거에 효과적인 0.1 N HCl과 폐슬러지를 먼저 반응시킨 후 0.3 N NaOH로 후처리 한 재생 절삭유의 pH가 6.05로 나타났으며 0.3 N NaOH 단독으로 폐슬러지에 적용하였을 때 보다 우수한 탁도를 나타내었다. 시판용 절삭유와의 특성을 비교하고자 FT-IR 분석을 실시한 결과, 재생유로서의 가능성이 확인되었으며 실험을 통하여 얻어진 절삭유 회수율은 86.9%로 나타났다.

주제어 : 실리콘 폐슬러지, 절삭유, 재생, 태양광 웨이퍼

Abstract : In this study, it was to develop a chemical method that can recycle the cutting oil which accounts for about 25% of the cost of the process among containing materials of silicon waste sludge generated in the process for producing a solar cell wafer. The 7 types of reagents have been used, including acetone, HCl, NaOH, KOH, Na₂CO₃, HF, CH₂Cl₂, etc. for this experiment. And It was carried out at a speed of 3000 rpm for 60 minutes centrifugation after performing a reaction with a waste sludge at various concentrations. As a result, the best reagents and conditions for separating the solid such as a silicon powder and a metal powder and liquid cutting oil were identified as 0.3 N NaOH. It is found to be pH 6.05 in a post-processing recycled cutting oil with 0.3 N NaOH after reaction of waste sludge and 0.1 N HCl which is effective to remove metal powder in order to adjust the pH to suit the properties of the weak acid is a commercially available cutting oil and it showed excellent turbidity than when applied to sludge with 0.3 N NaOH alone. The results of FT-IR analysis which can compare the properties of the commercially available cutting oil shows it has a possibility of recycling oil. The cutting oil recovery rate obtained through the experiment was found to be 86.9%.

Keywords : Silicon waste sludge, Cutting oil, Recycling, Solar wafer

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hby1732@naver.com; Tel: +82-54-970-9460; Fax: +82-54-970-9469

doi: 10.7464/kset.2016.22.4.274 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

최근 정보통신 및 반도체 산업이 발전하고, 화석연료의 고갈 및 지구 온난화 방지를 위한 태양광 산업의 발전에 따른 실리콘 웨이퍼의 수요가 증가하고 있는 추세이다. 반도체 산업과 반도체 산업으로부터 파생되어 나온 태양광 산업에서 사용되는 웨이퍼는 주로 고순도의 폴리실리콘을 이용하여 초크랄스키 제조 방법을 거쳐 고순도의 잉곳을 매우 얇게(태양광 웨이퍼의 경우 약 0.2 mm) 슬라이싱 한 후 제조한다. 잉곳을 슬라이싱하여 웨이퍼를 제조할 때에는 연마재와 절삭유(오일), 미분 등이 첨가되고 있다. 슬라이싱할 때, 절삭와이어(wire saw)를 이용하여 슬라이싱 하고 있기 때문에 연마재로 사용되는 탄화규소(SiC) 입자와 절삭와이어로부터 유래된 금속 성분, 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG)과 같은 절삭유 등이 혼입되어 슬러지 형태의 폐기물로 잔존한다[1-4].

이러한 슬러지 폐기물은 50 wt% 이하의 탄화규소, 20 wt% 이하의 절삭유, 10 wt% 이하의 절삭 금속불순물과 유리질, 20 wt% 이하의 실리콘으로 구성되어 있으며 절삭유는 파라핀계 오일(80~90%), 물, 계면 활성제, 분산제, 점도 조절제 등을 혼합한 물질로 구성되어 있다. 절삭유는 실리콘 웨이퍼 제조과정으로부터 발생하는 폐기물인 분말과 연마재, 금속 성분물질 등과 혼합되어 높은 점성의 슬러지로 형성되며 단순한 물리적 조작으로는 각각 분리되기 매우 어려운 특성을 갖고 있다.

태양광용 실리콘 웨이퍼 절삭 공정에서 사용되는 수용성 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG) 또는 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol, PPG) 등을 함유하는 절삭유는 많은 양의 폐기물로서 발생되며 부가적으로 폐수가 발생하는 문제점도 안고 있다. 더욱이 그 재활용률은 30% 이하로 매우 낮고 또한 낮은 순도를 가지고 있다. 따라서 대규모의 취급이 용이한 절삭유 재활용 공정이 요구되고 있으며, 이를 통해 재활용률이 높아짐에 따른 단가절감과 같은 가격경쟁력 또한 기대할 수 있다[5].

최근 태양광용 잉곳 웨이퍼링 업체들은 원가 경쟁에서 살아남기 위해서 탄화규소 슬러리 및 실리콘 재생뿐만 아니라 냉각제인 오일의 재생을 필수 공정으로 채택하고 있다. 슬러리를 사용하지 않고 다이아몬드와이어를 채택한 웨이퍼링 공정의 경우에도 냉각제로써 절삭유를 사용하는데 슬러리 방식에서 사용하는 절삭유에 비하여 가격이 월등히 고가로서 2배 이상의 가격으로 거래되고 있다.

한편, 웨이퍼 제조 후 슬러리와 절삭유, 실리콘 등이 혼합되어 폐기되는 폐슬러지에서 오일을 재생하여 재활용할 수 있게 하는 방법은 필터방식과 증류방식 두 가지가 대표적으로 채택되고 있다. 그러나 필터방식의 경우에는 대규모 필터장치를 갖추어야 하지만 투자대비 수율이 낮고 슬러리의 평균 입자가 1 μm 이하로 작아서 필터의 공극이 짧은 시간에 쉽게 막혀 자주 역세척을 해야 하는 등 유지보수 비용이 많이 소요되는 문제점을 안고 있다. 반면, 증류방식은 국내에서도 1~2개 업체 정도가 사용하고 있으나 대규모의 증류탑이 필요하

다. 이러한 방식은 고가의 설비 및 에너지 비용이 들어가며 증류 공정의 후반부에 나노 크기의 입자들이 증류오일과 함께 끌려올라가는 현상이 발생하여 순도에 문제가 있다. 이것은 순도를 높이기 위해서는 재생율을 떨어뜨려야하는 단점을 안게 된다. 이 두 가지 방식 모두 태양광 시장이 성장하는 과정으로부터 정착된 것으로서 현재와 같은 저 원가 구조가 요구되는 시장의 니즈에 맞추기는 한계가 있다.

본 연구에서는 폐슬러지 내에 함유되어 있는 금속 입자와 실리콘 입자, 슬러리 같은 고형물 입자들과 오일을 용이하게 분리하여 오일을 선택적으로 획득할 수 있는 화학적 최적 반응조건을 실험을 통해 확인하고자 하였다. 이를 통해 기존 고가의 필터 장치 또는 증류탑을 사용하지 않고 간단한 반응조건을 이용하여 화학적으로 높은 수율로 오일을 얻을 수 있으며 기존의 방식대비 월등한 가격 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 및 시약

본 실험에서 사용된 실리콘 폐슬러지 원시료는 천안 소재 T사로부터 공급받아 사용되었으며 태양광용 웨이퍼 제조과정에서 발생하는 폐슬러지이다. 이러한 폐슬러지는 웨이퍼 제조과정 중에서 절삭와이어에 의해 슬라이싱되어 발생되는데 폐슬러지 내 함유성분은 실리콘과 탄화규소(SiC), 유분, 그리고 기타 불순물로 구성되어 있다. 오일 분리공정 실험에 사용된 시약은 아세톤, HCl, NaOH, KOH, Na₂CO₃, 불산, 염화메틸렌 등으로서 모두 국내에서 구입한 일반시약이며 각각의 실험방법에 따라 증류수에 희석하여 사용하여 폐슬러지 원료에 적용하였다.

2.2. 실험장치 및 기구

실리콘 폐슬러지 원료에 대한 분리실험은 산 또는 휘발성 물질 등을 사용하여야 하기 때문에 부식 저항성을 갖고 안전성에 강한 재질의 반응기가 요구되며 이에 따라 Pyrex Glass 소재의 반응기를 제작하여 실험을 수행하였다. 반응기는 Figure 1과 같이 500 mL의 유효부피 용량을 가지며 실험 중 화학적

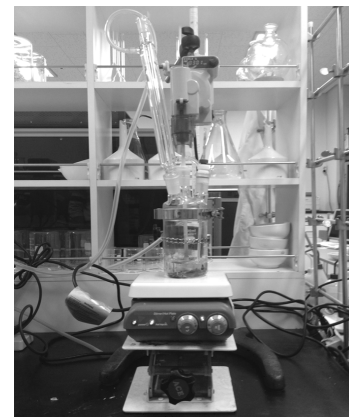


Figure 1. Reactor for oil separation.

반응에 의해 발생하는 유독가스의 배기를 위한 통로와 반응 용액 내 온도측정을 위한 통로 등을 고려하여 3구를 갖는 반응기로 제작하였다. 또한 유독가스가 새어나오지 못하도록 반응기를 밀봉하는 금속링을 설치하여 안전사고를 예방하도록 하였다. 또한 오일의 분리를 위한 부가적 실험장치로 원심분리기(한국과학상사, VISION Centrifuge VS-4000, Korea)를 이용하여 일정한 회전속도에서 고-액 분리를 수행하였다.

2.3. 오일 분리실험

실리콘 폐슬러지 원시료는 태양광용 잉곳으로부터 웨이퍼를 제조하는 과정에서 배출되는 폐슬러지로서 고형물과 점도성 액상이 완전히 혼합되어 있는 일체형 용액이다. 고형물과 액상을 분리하여 절삭유(오일)를 추출, 재사용하고자 하는 실험은 다음과 같은 절차로 수행되었다.

먼저, 고-액 분리되지 않은 실리콘 폐슬러지 원시료와 고-액분리를 위한 시약을 각각의 시약 농도에 대해 1:1 부피비로 혼합하였으며 시약과 원시료의 완전한 혼합반응을 위해 반응기에 유입시킨 후 약 30분간 저속 및 고속 교반 후 약 30분간 정지하였다. 이후 시료를 원심분리기에 장착한 후 3000 rpm의 속도로 60분간 수행하여 최종적으로 탁도 분석 결과를 중심으로 상등액과 침전물의 부피 및 질량변화를 확인하여 분리효과가 우수한 시료를 선정하였다. 분리실험을 통해 얻어진 재생오일은 상용 절삭유의 특성과 유사한 pH로 조절하는 실험을 추가로 진행하였으며 적외선분광광도계(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)와 같은 기기분석을 통하여 이 재생오일이 상용화되어 사용할 수 있는지 여부를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리콘 폐슬러지 원시료 기기분석

실리콘 폐슬러지 원시료는 고형분과 액상으로 분리되어지며 본 연구에서 분리하려는 액상 성분은 폐슬러지의 고형분의 일부가 용출 또는 떨어져 나와 액상으로 혼입되므로 고형분의 성분 확인이 필수적이며 이에 따른 기기분석을 실시하였다.

고형분의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)

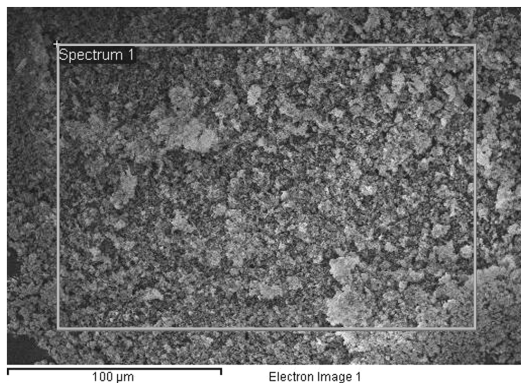


Figure 2. FE-SEM analysis result of waste silicon sludge.

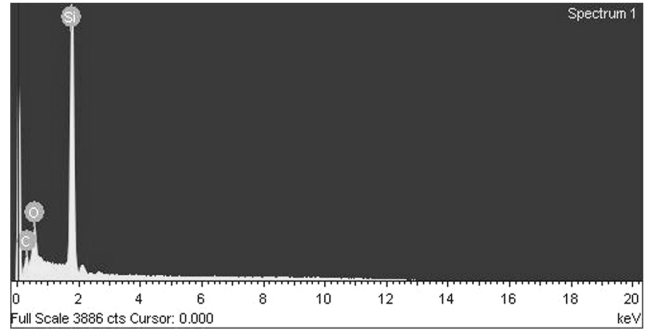


Figure 3. EDS analysis result of waste silicon sludge.

분석결과는 Figure 2에 나타나 있듯이, 실리콘과 기타 불순물들이 실리콘 표면에 산소와 결합한 형태로 하얀색 및 회색빛 색상을 띄고 있으며 사이사이에 웨이퍼 가공 시 혼입되는 탄화규소가 고루 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 3의 에너지 분광분석기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 분석결과에서는 원시료 내 실리콘과 탄소, 그리고 산소가 주성분으로 분포하고 있는 것을 확인하였으며, 분리하고자 하는 오일 내에 다량 분포하고 있어 이러한 고형물들의 분리가 필수적이라 하겠다.

3.2. 오일 분리 실험 결과

3.2.1. 아세톤(acetone) 첨가에 따른 분리특성 결과

아세톤은 유기성 용매로서 유용성 오일을 용출하고 비중선별에 의해 상대적으로 비중이 큰 탄화규소 입자를 실리콘 입자로부터 분리하는 능력을 보유하고 있는 물질로 알려져 있다. 이러한 아세톤을 이용하여 폐슬러지에 0.1, 0.5, 1%의 농도로 혼합한 후 3000 rpm의 속도로 60분간 원심분리를 수행하였다.

Table 1은 아세톤의 농도에 따른 탁도의 변화를 나타낸 것으로서 아세톤의 농도가 높을수록 탁도는 높아졌으며 0.1% 농도의 아세톤이 가장 적합한 혼합량이 되는 것으로 확인되었다. 0.1% 이하의 농도는 실험실 규모의 실험상 매우 작은 양을 주입하게 되어 재현성 시 오차가 발생할 것으로 생각되어 최하 농도를 0.1%로 설정하였다. 한편, 아세톤 혼입량이 많아질수록 탁도가 높아지는 이유는 절삭유(오일)와의 반응을 통해 절삭유의 유기물 분해와 이에 따른 고형물과의 혼합에 의해 탁도가 높아지는 것으로 사료된다.

Table 1. The results of supernatant volume, precipitate weight and turbidity according to each acetone concentration

Acetone concentration [%]	Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)
0.1	6.37	3.59	3.17
0.5	3.50	2.67	27.74
1.0	4.37	2.84	20.09

Table 2. The results of supernatant volume, precipitate weight and turbidity according to each HCl concentration

HCl concentration [N]	Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)
0.1	7.22	3.26	4.306
0.3	7.10	3.17	4.561
0.5	6.54	2.68	5.435
1	6.95	3.14	4.995

3.2.2. 염산(HCl) 첨가에 따른 분리특성 결과

대한민국 특허 10-2012-0059857에서는 폐실리콘 슬러지 재생을 위해 고-액분리를 실시하였으며 이때 염산을 이용하였다[6]. 이러한 선행기술에 의거하여 염산을 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 N의 농도로 제조하여 폐슬러지 원시료에 혼입하고 원심분리하여 그 결과를 확인하였다. 특히, 웨이퍼 제조과정에서 절삭 와이어나로부터 철과 같은 불순물들이 함께 혼입되어 폐슬러지 내에 존재하는데 염산은 이러한 철과 같은 금속성 물질과 반응하여 제거시키는 것으로 잘 알려져 있다.

Table 2에 나타난 결과를 보면, 0.1, 0.3, 0.5, 1 N 각각의 염산 농도에 대해 상등액 및 침전물의 차이는 거의 없으나 탁도의 결과를 보면, 각각의 염산농도 중 0.1 N 농도의 염산이 가장 탁도를 감소시키는 것을 알 수 있었다. 따라서, 염산 시약에 대해서는 0.1 N의 농도가 폐슬러지의 고-액 분리를 위한 최적인 농도임이 확인되었다. 상기의 아세톤 실험과 마찬가지로, 0.1 N 이하의 실험을 실시하지 않은 것은 적은 주입량에 의한 오차를 줄이기 위해 최하 농도를 0.1 N로 설정하였다. 향후 실험규모를 다소 크게 확대하여 더 낮은 농도까지 실험을 진행하고자 한다.

3.2.3. 불산(HF) 첨가에 따른 분리특성 결과

불산은 염산과 더불어 웨이퍼 제조과정으로부터 발생하는 철과 같은 금속성 물질과 반응하여 제거시키는 것으로 잘 알려져 있다. 이에 따라 불산을 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 N의 농도로 제조하여 폐슬러지 원시료에 혼입하고 원심분리하여 그 결과를 확인하고자 실험을 수행하였다. 그러나 불산은 실리콘과 반응성이 매우 높았으며 특히 실리콘 원료의 입자크기가 작을수록 더욱 반응성이 증가하는 특성이 있어 본 실험에 사용된 원시료와 혼합하였을 시 매우 큰 반응성에 의해 유독성 기체의 다량 발생 및 넘쳐 흐르는 상황이 발생되었다. 이러한 상황은 대량 생산 시, 폭발이나 유해가스 대량유출에 따른 안전성 문제 발생, 장치의 부식 등 바람직하지 않은 결과를 초래할 수 있어 적절한 분리시약이 아니라 판단하였다.

3.2.4. 가성소오다(NaOH) 첨가에 따른 분리특성 결과

NaOH를 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 N의 농도로 제조하여 폐슬러지 원시료에 혼입하고 원심분리하여 그 결과를 확인한 결과, Table 3과 같이 나타났다. 결과 값을 보면, 0.1 N과 0.3 N NaOH

Table 3. The results of supernatant volume, precipitate weight and turbidity according to each NaOH concentration

NaOH concentration [N]	Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)
0.1	5.46	3.78	3.808
0.3	6.47	4.34	2.075
0.5	No separation	No separation	163.897
1	No separation	No separation	237.083

Table 4. The results of supernatant volume, precipitate weight and turbidity according to each KOH concentration

KOH concentration [N]	Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)
0.1	4.42	2.79	7.063
0.3	6.82	3.62	1.701
0.5	7.72	3.12	3.747
1	2.37	2.44	55.418

농도에 대해 고-액 분리 효과를 나타내는 탁도의 탁월한 감소 효과를 확인할 수 있었다. 그러나 0.5 N를 상회하는 농도에서는 탁도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이것은 NaOH의 과잉첨가에 따라 철 성분 등의 금속성 물질과의 반응에 의해 콜로이드 형태의 반응물(Fe(OH)₃ 등)이 생성되어 탁도를 증가시키는 것으로 사료된다.

3.2.5. 수산화칼륨(KOH) 첨가에 따른 분리특성 결과

본 실험에서는 KOH를 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 N의 농도로 제조하여 폐슬러지 원시료에 혼입하고 원심분리(3000 rpm, 60분)하여 고-액 분리 결과를 확인하고자 하였다. 0.3 N과 0.5 N을 혼합한 시료에서만 육안으로도 확인 가능한 맑은 상등액이 고형물과 현저히 분리되어 있는 모습을 확인할 수 있었는데, 이러한 결과는 측정된 탁도의 값과도 유사한 경향성을 나타내고 있으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

그러나 KOH는 폐슬러지와 매우 반응성이 커 혼합 시 다량의 기체가 발생하여 안전상에 문제가 발생할 수 있는 가능성이 있으며 또한 점도가 매우 높아져 대량 생산 시 공정상 취급 용이성에 문제점들이 예상되므로 최적의 조건으로서는 바람직하지 않다는 결론에 이르렀다.

3.2.6. 탄산나트륨(Na₂CO₃) 첨가에 따른 분리특성 결과

탄산나트륨을 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 N의 농도로 제조하여 폐슬러지 원시료에 혼입하고 원심분리하여 Table 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 0.5 N Na₂CO₃ 농도에 대해 육안으로도 고-액 분리가 현저히 나타났으며 탁도의 탁월한 감소효과 또한 확인할 수 있었다. 그러나 0.1 N 농도에서는 완전반응이 일어나지 않아 미반응된 고형물에 의한 탁도가 나타났으며 1.0 N에서는 과잉의 반응에 의한 탁도가 혼탁하게 발생되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Table 5. The results of supernatant volume, precipitate weight and turbidity according to each Na₂CO₃ concentration

Na ₂ CO ₃ concentration [N]	Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)
0.1	6.02	3.162	5.174
0.3	6.65	4.270	2.682
0.5	6.75	4.196	2.643
1	4.90	3.122	11.584

Table 6. The results of supernatant volume, precipitate weight and turbidity according to each CH₂Cl₂ concentration

CH ₂ Cl ₂ concentration [N]	Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)
0.1	5.03	3.27	4.143
0.5	5.41	3.04	4.741
1.0	6.45	4.21	2.590

3.2.7. 염화메틸렌(CH₂Cl₂) 첨가에 따른 분리특성 결과

Park et al. [7]은 “실리콘 슬러지로부터 실리콘의 전해회수”의 연구논문에서 염화메틸렌이 절삭유와 잘 혼합되어 선택적으로 용해할 수 있는 물질로 제안하였다. 이에 근거하여, 본 실험에서는 염화메틸렌을 0.1, 0.5, 1 N 농도별로 조제하여 폐슬러지 원시료에 혼합하고 원심분리하여 그 결과를 확인하였다.

0.1 및 0.5 N 농도에서는 고-액분리가 완전히 일어나지 않은 모습이 나타났으나 1 N의 염화메틸렌을 혼합한 원시료에서 육안으로도 확인 가능한 맑은 상등액이 고형물과 현격히 분리되어 있는 모습이 관찰되었으며 고-액 분리 및 탁도의 결과인 Table 6의 데이터에서도 이러한 결과를 확인할 수 있었다.

각각의 시약별로 실리콘 폐슬러지 시료에 적용하여 얻은 탁도 분석값을 중심으로 결과를 비교하였을 때 가장 우수한 탁도 제거효과(절삭유와 고형물의 분리 지표)가 나타난 것은 0.3 N 농도의 KOH를 폐슬러지 시료에 혼합한 것이었다. 그러나 상기에서 이미 언급하였듯이 KOH와 폐슬러지의 반응성이 매우 커 다량의 기체가 발생하여 안전상에 다소 문제가 발생할 수 있는 가능성이 있었다. 또한 점도가 매우 높아져

대량 생산 시 공정의 안정성과 취급 용이성 등의 문제점들이 예상되므로 최적의 조건으로서는 바람직하지 않다는 결론을 내렸다. 따라서 차순위인 NaOH 0.3 N 농도의 시약이 2.075 NTU의 탁도를 보여 최적의 고-액 분리 시약으로 선정되었다. 즉, 0.3 N 농도의 NaOH는 실리콘 폐슬러지 내 고형물과 절삭유를 가장 효과적으로 분리할 수 있을 것이며 절삭유를 가장 많이 회수할 수 있을 것으로 기대된다. Figure 4는 시약별 최적농도에서의 탁도값을 정리한 것이다.

한편, NaOH는 알칼리성이기 때문에 폐슬러지와 반응하여 분리된 분리액 또한 알칼리성을 띄고 있다. 시판되는 분리액(절삭유)은 약산성(pH 5.8 내외)이기 때문에 분리액 또한 약산성으로 제조되어야 할 것으로 판단되었다. 따라서 NaOH 시약을 중화시킬 수 있는 산성시약이 적정 수준에서 첨가되어야 할 것으로 사료되었으며 이에 따라 산성시약인 HCl을 혼합하는 단계가 추가되었다. HCl의 첨가는 NaOH를 폐슬러지에 적용하기 전, 후 2가지로 실험을 진행하였으며 탁도의 변화를 확인하여 최종 첨가시점을 결정하였다. 첨가된 HCl과 NaOH 각각의 농도는 상기의 실험에서 가장 탁도제거에 효과적이었던 조건인 0.1 N, 0.3 N로 적용, 중화하였다.

3.2.8. NaOH 적용 후 HCl 첨가 실험 결과

먼저 NaOH만 주입하였을 경우에는 고-액분리가 효과적으로 잘 이루어졌으나, 약산성화를 위해 NaOH 반응 후 HCl을 첨가하고 원심분리 한 후에는 고-액 분리 효과가 오히려 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 HCl이 실리콘계 물질과 만나면 표면을 중심으로 식각하는 특성을 갖고 있어 실리콘 일부가 용해되어 상등액 내에 잔류되는 것으로 사료된다. Table 7은 NaOH 처리 후 HCl을 처리한 시료의 고-액분리 및 탁도 변화를 나타낸 것으로서, 결과에 나타났듯이 상등액 부피와 침전물 무게 모두 감소하였으며 탁도가 매우 혼탁한 것을 확인할 수 있었다.

Table 7. The characteristics of samples applied HCl after NaOH treatment

Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)	pH
1.24	2.31	7.584	6.22

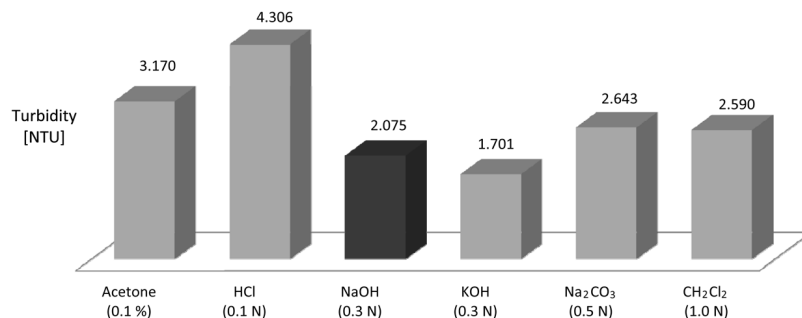


Figure 4. The results of turbidity with each reagent.

3.2.9. HCl 첨가 후 NaOH 적용 실험 결과

웨이퍼 제조 공정 시 절단기로부터 금속성 물질이 유입되는데 이러한 금속성 물질을 제거하기 위해서는 HCl의 적용이 반드시 요구된다. 그러나 상기의 실험에서 나타났듯이 HCl은 실리콘과도 반응을 하여 용출, 탁도의 상승에 기인하기 때문에 마지막 단계로서 적용하는 데는 적절하지 않았다. 따라서 NaOH 적용 후 HCl로 약산성화하는 공정보다는 HCl을 먼저 폐슬러지에 적용하여 실리콘을 용출하고 금속성 물질을 제거한 후 마지막 공정으로 NaOH를 이용하여 약산성화 시킨다면 보다 효과적인 고-액 분리가 이루어질 것으로 판단되어 HCl을 가하고 이후 NaOH로 적정하도록 설정, 수행하였다.

이렇게 수행된 실험 결과, 고형물과 상등액의 분리가 현저하게 구분되어진 것으로 볼 수 있었으며 또한 상등액의 맑은 정도가 매우 맑게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Table 8은 HCl 처리 후 NaOH로 적정한 폐슬러지 시료의 고-액분리 및 탁도 변화를 나타낸 것이다. 고-액분리가 NaOH 0.3 N 시약 단독으로 적용하였을 때 보다 우수하여 분리된 상등액 부피와 침전물 무게가 증가한 것을 확인할 수 있었으며 특히 탁도에서는 현재까지의 실험 중 가장 낮은 탁도를 보였다. 이러한 결과는 HCl의 선처리에 의해 금속성 물질을 제거했을 뿐만 아니라 더불어 용출된 실리콘까지 NaOH가 분리했기 때문으로 사료된다. 따라서 폐슬러지가 함유하고 있는 절삭유는 0.1

N의 HCl 처리 후 0.3 N의 NaOH로 약산성화하는 공정을 통해서 대부분 회수할 수 있을 것으로 기대된다.

이러한 실험을 통해 얻어진 오일과 상용화되고 있는 절삭유 오일과의 비교를 위해 FT-IR 분석을 실시하여 Figure 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Figure 5(a)는 상용 절삭유의 FT-IR 분석결과이며 (b)는 본 실험을 통하여 분리, 얻어진 오일의 FT-IR의 분석결과인데, 1100 cm^{-1} 부근에서의 C=O 결합이 미량 감소된 것이 보이는 것 외에는 거의 상용 절삭유와 실험을 통해 얻어진 오일과 동일한 값을 나타내고 있어 본 실험을 통해 얻어진 오일의 상용화가 가능함을 더욱 잘 나타내고 있는 지표라 하겠다.

4. 결론

본 연구에서는 태양광용 잉곳을 절단하여 태양광용 웨이퍼를 제조하는 과정에서 발생하는 실리콘 폐슬러지에 함유된 절삭유(오일)를 고-액 분리하여 재생할 수 있는 반응시약과 최적 조건을 확립하고자 하였다. 절삭유는 태양광용 웨이퍼링 공정의 전체 원가 중 약 25%를 차지하고 있기 때문에 원가절감을 위해 재활용 되어야 하며 기술적으로도 절삭유에 대한 재활용 기술이 낮아 기술개발이 절실한 분야이다. NaOH 포함 7가지 종류의 다양한 시약을 폐슬러지에 첨가하여 고형물과 절삭유의 고-액 분리를 수행하여 0.3 N 농도의 NaOH가 절삭유의 분리, 재생을 위한 최적조건으로 확인되었으며 상용 시판되고 있는 절삭유의 특성에 맞게 약산성으로 변화시키고자 HCl을 첨가하여 FT-IR 분석을 실시한 결과 거의 유사한 특성을 나타내어 상용화 할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다. 자체적으로 실시한 폐슬러지로부터 얻은 절삭유의 회수율은 86.9%로 나타나 높은 재생율을 보이고 있으며 부가적으로도 고-액 분리된 절삭유 외에 고형물인 실리콘, SiC 등을 재생할 수 있는 가

Table 8. The characteristics of samples applied NaOH after HCl treatment

Supernatant volume [mL]	Precipitate weight [g]	Turbidity (NTU)	pH
7.02	4.92	1.574	6.05

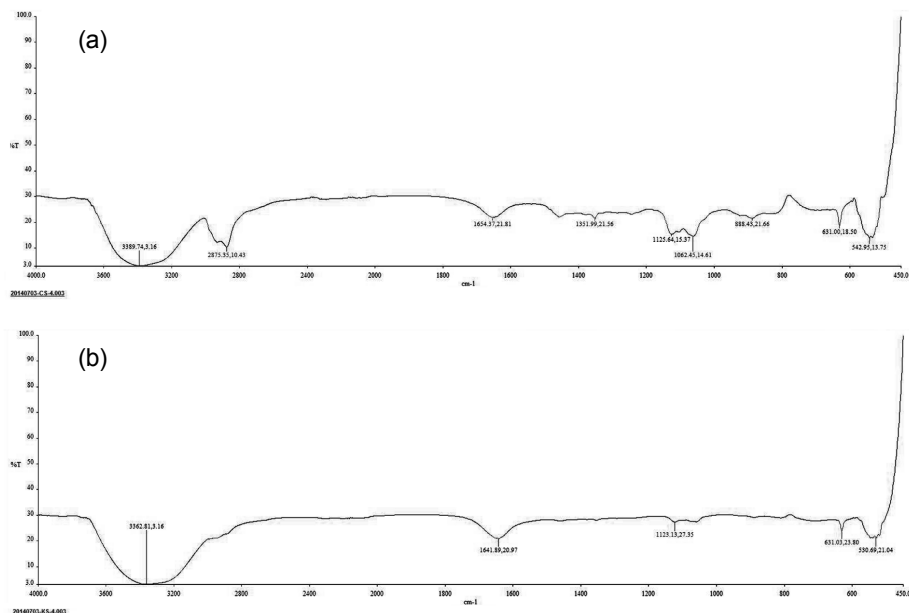


Figure 5. FT-IR spectrum results with (a) common use cutting oil and (b) cutting oil obtained from experiment.

능성을 갖고 있어 향후 실험이 전개될 고형물 분리 및 재활용까지 포함한다면 원가절감에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

References

1. Kim, J. Y., Kim, U. S., Hwang, K. T., Cho, W. S., and Kim, K. J., "Recovery of Metallurgical Silicon from Slurry Waste," *J. Korean Ceram. Soc.*, **48**(2), 189-194 (2011).
2. Jang, H. D., Jang, H. K., Cho, K., Gil, D. S., "Synthesis of TMOS and Silica Nano Powders from Silicon Sludge Waste," *J. of Korean Inst. Resources Recycling*, **16**(5), 41-45 (2007).
3. Park, K., and Park, S. E., "Apparatus and Recycling Method of Silicon Sludge Waste," Korea Patent, No. 10-0837346 (2008).
4. Jeong, G., Jang, H. D., and Lee, C. K., "Synthesis of Si-SiCCuO-C Composite from Silicon Sludge as an Anode of Lithium Battery," *J. of Korean Inst. Resources Recycling*, **19**(4), 51-57 (2010).
5. Heo, M. S., Lee, S. G., and Heo, I. R., "Method of Waste Silicon Slurry," Korea Patent No. 10-0948612 (2010).
6. Seo, J. I., "Apparatus and High Efficiency Recycling Method of Waste Silicon Sludge," Korea Patent No.10-2012-0059857 (2012).
7. Park, J. S., Jang, H. D., and Lee, C. K., "Recovery of Silicon from Silicon Sludge by Electrolysis," *J. of Korean Inst. Resources Recycling*, **21**(5), 31-37 (2012).