

### 3D3) 산업시설에서 발생하는 악취처리기술

## Technology of Order Treatment for Industrial Process

한영욱 · 남연우 · 김영수

신도건공(주)

#### 1. 서 론

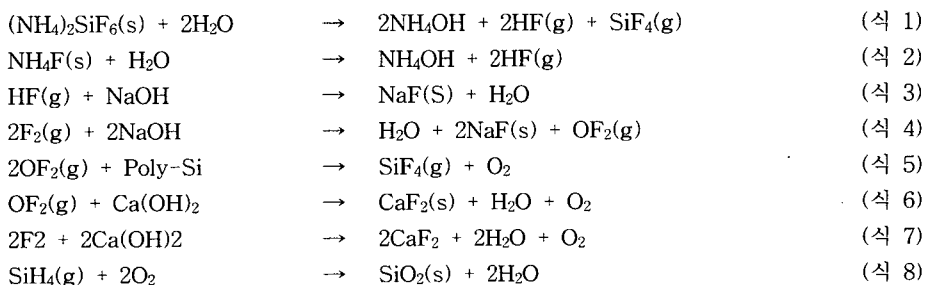
최근 산업공정이 발전하면서 폐수처리설비 등과 같은 정화설비 이외에도 생산공정에서도 악취를 유발하는 다양한 오염물질이 발생되고 있으며, 특히 반도체 생산공정이나 정밀유리 가공공정 등에서는 정밀한 제품의 정밀한 부식을 위하여 HF와 같은 강력한 화학약품을 사용하면서, 다양한 형태의 오염물질이 배출되고 있으며, 이러한 물질은 작업환경에 커다란 악취향을 주는 물질로 작용한다. 더욱이 HF 또는 F<sub>2</sub>에 의하여 발생하는 오염물질은 주위의 환경에 따라 입자상 오염물질과 가스상 오염물질로의 변환이 빠르게 이루어지고 있어 오염물질의 제어가 매우 어려워지고 있어 HF 또는 F<sub>2</sub>의 사용으로 인하여 발생하는 문제점에 대하여 정확한 고찰이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 반도체 산업에서 부식제로 이용되는 HF 및 F<sub>2</sub>에 의하여 나타나는 다양한 오염물질에 대하여 고찰하고, 이를 제어하는 방법 및 설비에 대하여 검토하고자 한다.

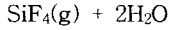
본 연구를 수행한 신도건공(주)에서는 반도체 생산공정 및 조립공정 등에서 발생하는 VOCs, 악취 및 각종 산성가스를 정화하기 위하여 많은 노력을 하고 있으며, 1998년 반도체 생산공정에서 발생하는 다양한 유해가스에 의하여 발생하는 악취를 제거하기 위하여 RTO(Regenerative Thermal Oxidizer)와 Wet Scrubber를 조합한 악취방지설비의 설치를 시작으로 현재까지 다양한 형태의 방지설비를 반도체 생산 및 조립공정에 적용하고 있으나, 많은 반도체 생산 및 조립공정에서는 생산수율을 향상시키기 위하여 보다 강력한 부식제를 사용하고 있다. 특히 불소화합물은 주위의 환경조건 또는 함유되어 있는 물질의 성상 등에 따라 입자상 물질과 가스상 물질로 바뀐 전환이 일어나고 있어, 배가스에 대한 정확한 분석을 통하여 방지설비를 설계하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 불소화합물에 의하여 발생하는 다양한 오염물질의 변화에 대한 연구와 오염물질 제거설비에 대한 성능을 개선방안 연구 및 개선된 기술을 산업설비로의 적용성에 대한 검토를 하여 새로운 기술개발에 대한 대안을 제시하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

본 연구는 반도체 생산공정, 정밀유리 가공공정 및 철강산업의 산세공정에서 설비의 부식 또는 세척을 위하여 사용하는 불소화합물의 처리과정에서 발생하는 문제점을 최소화하면서 제거효율을 극대화 하기 위한 연구이다. 불소화합물은 SiF<sub>4</sub>, HF, F<sub>2</sub>, OF<sub>2</sub>와 같은 가스상 물질과 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, CaF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F, NaF와 같은 입자상 물질이 있으며, 이러한 물질은 아래의 반응식에 의하여 환경조건에 따라 입자상 물질과 가스상 물질로 전환이 빠르게 일어난다.





따라서 본 연구에서는 입자상 물질과 가스상 물질에 대한 정확한 분석을 위하여 환경오염 시험법 대기편 제 3장 2절 12항의 불소화합물 흡광광도법(란탄-알리자린콤플렉스법)을 이용하여 불소화합물을 분석하였으며, 흡광기기로는 UV Visible Spectrometer(M301, United Kingdom)를 사용하였으며, GC/MS(HP6890/5973, USA)를 이용하여 다양한 가스성분의 분석을 하였으며, 입자분석을 위하여 외부 기관에서 보유하고 있는 SEM(Scanning Electron Microscope)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

철강산업의 산세공정에서는  $\text{HNO}_3$ 를 세척제로 많이 사용하였지만, 세척과정에서 다량의  $\text{NO}_x$ 가 발생되며, 공정의 특성상  $\text{NO}_x$ 를 습식으로 제거함으로 폐수에 질산성 질소가 증가하여 T-N을 증가시키는 문제를 발생시켜, 공정개선을 통하여  $\text{HNO}_3$ 를 사용하지 않는 공정이 개발되어 사용되고 있다. 그러나 새로운 공정에서는 세척력 향상을 위하여 다량의 HF를 사용하고 있어, 세척과정에서 HF 가스가 다량 발생되어 HF를 제거하기 위한 설비를 사용하고 있다. 철강산업의 산세공정에서 발생하는 HF는 Packed Tower에 중화제로 NaOH를 주입하여 HF를 제거하며, (식 3)의 반응과 같은 중화반응이 이루어짐으로 HF에 의한 다른 부산물이 생성되지 않아 HF 제거공정에서 다른 문제는 발생되지 않는다.

그러나 반도체 생산 또는 가공공정에서는  $\text{NH}_4\text{OH}$ , HF,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiF}_4$  및 다양한 유기용제가 사용되고, 일부의 가스상 물질이 배출되면서 주위의 환경조건에 의하여 다양한 반응이 이루어지면서 가스상 물질이 입자상 물질로 전환되고, 입자상 물질이 또 다시 가스상 물질로 전환되면서 입자상 물질과 가스상 물질이 공존하여 오염물질의 정화를 어렵게 한다. 또한 공정 중에 사용되는 각종 가스가 용수에 흡수되면서 폐수에는  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ , DMS, DMDS와 같은 오염물질에 의하여 심한 악취를 유발한다. 또한 정밀유리 가공공정에서는 유리가 갖고 있는 Si 성분과 부식제로 사용하는 불소화합물이 (식 3), (식 4), (식 5), (식 8), (식 9)에 의한 반응이 진행되면서 가스의 정화에 많은 어려움을 갖게 된다.

따라서 배가스에서 복잡한 반응이 일어나는 물질을 제거하기 위해서는 오염물질을 가능한 안정된 물질로 변화시켜 물질의 특성변화가 일어나지 않도록 하면서, 부반응을 최대한 억제시키면서 제거하여야 하며, 가능한 기준에 다양하게 활용하는 신뢰성 있는 제거공정을 활용하여 개발에 따른 위험성을 최소화하여야 한다. 신도건공(주)에서는 이러한 점을 고려하여 각각의 생산공정을 정확하게 분석하여 다음과 같은 기준으로 악취방지설비를 설계·제작하였다. HF 및  $\text{F}_2$ 를 부식제로 사용하는 공정에서는 공정 중에서 반응하지 않은 HF 및  $\text{F}_2$ 를 전처리로 제거하도록 하여 본 설비를 최대한 활용하도록 하였으며, 입자상 물질과 가스상 물질의 변화가 빠르게 일어나는 공정에서는 입자상 물질을 전처리로 제거하고, 가스상 물질을 반응제를 이용하여 고형화시켜 오염물질을 제거하는 공정을 적용하였으며, 최근 가스상 물질과 입자상 물질의 전환조건에 관계없이 제거하는 기술을 개발 중에 있다.

HF 및  $\text{F}_2$ 의 처리는 Lamellar Scrubber 또는 Marble Scrubber와 같은 Wet Scrubber에 NaOH를 반응제로 주입하여 (식 3) 및 (식 4)와 같은 반응을 유도함으로써 HF 99%,  $\text{F}_2$  50% 이상 제거한다. 또한 Wet Scrubber에서 처리되지 않은  $\text{F}_2$  및 부반응 물질로 생성되는  $\text{OF}_2$ 를 제거하기 위하여 Dry Scrubber 또는 Bag House에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주입하여 (식 6), (식 7)에 의한 반응을

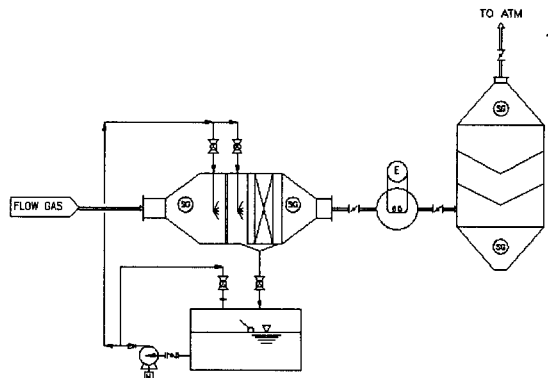


Fig. 1. HF 및  $\text{F}_2$  전처리설비의 P&ID.

유도하여 F<sub>2</sub> 제거효율을 98% 이상으로 향상시키고, 부반응물질로 생성되는 OF<sub>2</sub>를 100% 제거한다. 전처리를 통하여 HF 및 F<sub>2</sub>가 제거되면 Packed Tower와 같은 본 설비를 이용하여 다른 가스상의 오염물질을 제거할 수 있다. 그림 1은 HF 및 F<sub>2</sub>의 처리에 대한 P&ID이며, 표 1은 전처리 처리 설비에서의 HF 및 F<sub>2</sub>의 농도이다.

Table 1. 각각의 방지설비에서의 HF 및 F<sub>2</sub> 농도

방지시설	입구농도 (PPM)		출구농도 (PPM)		비 고
	HF	F <sub>2</sub>	HF	F <sub>2</sub>	
Wet Scrubber	HF	150	HF	300	Wet Scrubber로 유입되는 배가스에 F <sub>2</sub> 가 함유되지 않으면, HF 제거율은 99%이지만, F <sub>2</sub> 가 함유되면 F <sub>2</sub> 가 HF로 전환되면서 HF 농도가 증가한다.
	F <sub>2</sub>	600	F <sub>2</sub>	220	
Dry Scrubber	HF	300	HF	3	
	F <sub>2</sub>	220	F <sub>2</sub>	10	
Main Scrubber	HF	3	HF	<0.5	
	F <sub>2</sub>	10	F <sub>2</sub>	<0.9	

HF, F<sub>2</sub>의 전처리 과정에서 Wet Scrubber에서 배가스의 온도감소로 인하여 Dry Scrubber에서 응축수가 생성되면, 또 다른 부반응이 일어나므로 Wet Scrubber를 통과한 배가스의 온도를 높여 주어야 한다.

Si와 HF 또는 F<sub>2</sub>가 공존하는 배가스에서는 가스상 물질과 입자상물질의 공존하고, 주위환경에 따라 빠르게 물질의 특성이 변화하면서 방지설비의 공극을 막으면서 급속한 차압증가를 유발한다. 따라서 Si와 HF 또는 F<sub>2</sub>가 공존하는 배가스에서는 (식 8), (식 9)의 화학반응으로 고체상물질인 Si를 SiO<sub>2</sub>로 바꾸

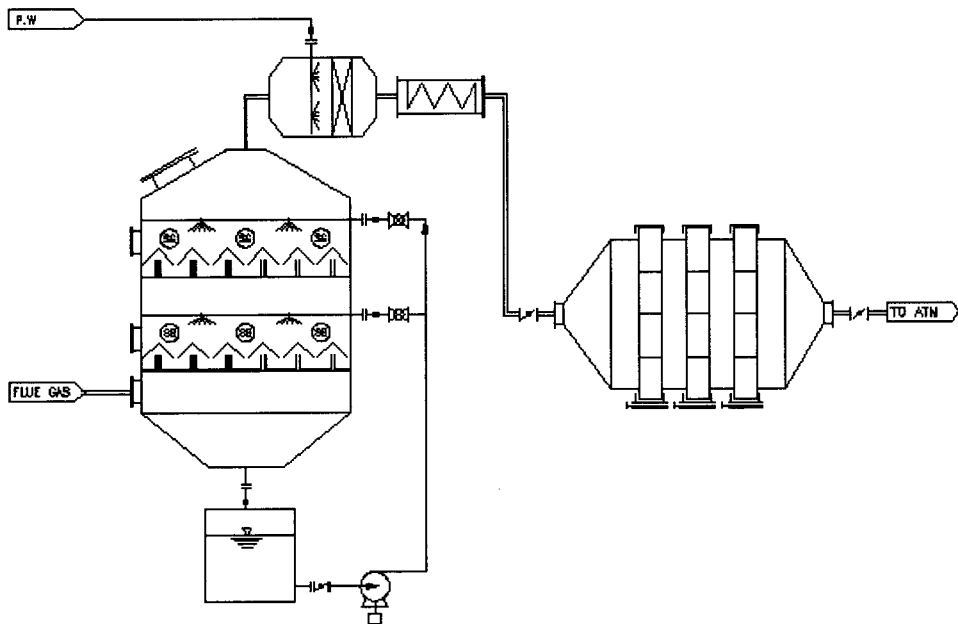


Fig. 2. Wet Scrubber를 조합한 HF 및 F<sub>2</sub> 제거설비.

어 제거하고, 이 과정에서 발생하는 불소화합물은 배가스의 성상을 정확하게 분석하여 처리하여야 한다.

또한  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , IPA(Iso Propyl Alcohol),  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  등의 오염물질이 발생되는 반도체 생산공정은  $\text{HF}$ 와  $\text{Si}$ 가 공존하지만, 유기물질에 의한 2차 반응을 고려하여 RTO를 이용하여 유기물질을 소각하면,  $\text{SiH}_4$ 가 연소과정에서 수분과 반응하여 고형물질로 전환되고,  $\text{HF}$  및 다른 산성가스는 Packed Tower 또는 그림 2와 같이 Wet Scrubber 조합을 이용한 설비를 설치함으로써 불소화합물에 의한 문제를 방지할 수 있다.

그림 3은 본 기술에서 적용한 방지설비의 도면이다.

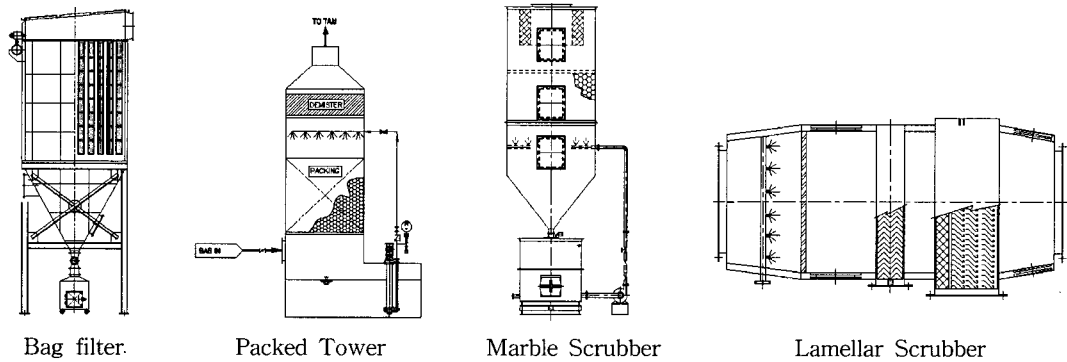


Fig. 3. HF 및  $\text{F}_2$  전처리 설비에 사용되는 방지설비.

### 참 고 문 헌

黒田大介 (1995) 溶液吸收/イオンワロマトウラフ法によるワリプトンガス中微量フシ素の定量, Bunseki Kagaku, 44(7), 575-578.