

# 반도체 제조공정 미세먼지-질소산화물 동시 저감을 위한 오존 고속산화공정 최적화 연구

엄성현<sup>†</sup> · 이승준\* · 고은하\* · 홍기훈 · 황상연

고등기술연구원 플랜트공정개발센터, \*(주)플라즈마텍 부설연구소  
(2021년 10월 14일 접수, 2021년 11월 8일 수정, 2021년 11월 8일 채택)

## Optimization of an Ozone-based Advanced Oxidation Process for the Simultaneous Removal of Particulate Matters and Nitrogen Oxides in a Semiconductor Fabrication Process

Sunghyun Uhm<sup>†</sup>, Seung Jun Lee\*, Eun Ha Ko\*, Gi Hoon Hong and Sangyeon Hwang

Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea  
\*R&D Center, Plasma Technology Co. Ltd., Pyeongtek 17716, Korea  
(Received October 14, 2021; Revised November 8, 2021; Accepted November 8, 2021)

### 초 록

반도체 제조공정에서 발생하는 미세먼지와 질소산화물 동시처리를 위하여 오존산화, 습식중화 및 습식전기집진 기술들을 직접화한 10 CMM급 복합오염물질 제거시스템을 개발하였으며, NOx 제거효율 증대를 위한 공정변수 제어 및 최적화를 진행하였다. 특히, 전원공급장치를 포함한 습식전기집진장치 핵심부품 안정성 평가를 위해 30일 동안의 장기운전도 병행하였다. 오존산화 기반 DeNOx 공정에서 가장 중요한 운전변수인 O<sub>3</sub>/NO 비율은 1.5 부근에서 최적화되었으며, 습식중화 공정의 운전변수를 최적화하여 중화반응에 의한 제거효율 기여도를 확인하였다.

### Abstract

10 m<sup>3</sup>/min (CMM) multi-pollutants abatement system was successfully developed by effectively integrating ozone oxidation, wet scrubbing, and wet electrostatic precipitation for the simultaneous removal of particulate matters (PMs) and NOx in a semiconductor fabrication process. The sophisticated control and optimization of operating parameters were conducted to maximize the destruction and removal efficiency of NOx. In particular, the stability test of a wet electrostatic precipitator was carried out in parallel for 30 days to validate the reliability of core parts including a power supply. An O<sub>3</sub>/NO ratio, which is the most important operating parameter, was optimized to be about 1.5 and the optimization of wet scrubbing with a reducing agent made it possible to analyze the contribution of neutralization reaction.

**Keywords:** Air pollution control, Ozone oxidation, Wet electrostatic precipitation, NOx, Particulate matters

## 1. 서 론

반도체 제조공정에서는 산성가스, 알칼리가스, 유기성가스를 비롯한 여러 특수가스를 복합적으로 취급하기 때문에 복합대기오염물질 처리가 가능한 통합시스템이 지속적으로 요구되고 있으며[1], 이러한 복합 대기오염물질을 처리하는 과정에서 대기오염물질이 추가적으로 발생하는 문제점까지도 발생하고 있다. 특히, 대표적인 특수가스인 과불화합물(Perfluorocompounds, PFCs)은 비약적인 반도체 산업 성장으로 생산량이 증대되어 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 이에 따라 생산성 및 품질향상을 위한 제조설비와 함께 대기오염 제어도 중요한 사안으로 부각되고 있다. PFCs 가스 처리를 위해서 다양한 방법이 도

입되고 있지만[1,2], 대용량 처리를 위해서는 여전히 연소방식을 주로 채택하고 있고, 이에 따라 질소산화물(NOx)이 자연적으로 발생하게 된다.

질소산화물 저감에 대한 필요성은 화력발전소, 폐기물처리시설 등 대표적인 다량 배출시설에서 특히 요구된다. 단순 질소산화물의 경우에는 제거효율이 높은 SCR (selective catalytic reduction) 공정이 효과적이지만 대부분 미세분진이 더불어 존재하며 습도가 높고 온도가 낮은 환경에서는 효율성이 매우 낮기 때문에 오존산화 기술을 이용한 고속산화 공정을 점차 도입하고 있다[3-8]. 특히 공간적 제약에 대한 부담이 적고 오존에 대한 부식문제, 대용량, 다단계 스크러버 장치 투자에 대한 비용을 감당할 수 있는 대단위 화력발전소 및 석유화학공정에서 검증되어 점차적으로 보급되고 있는 추세이다.

오존산화 기술은 특히 물에 대한 용해도가 낮은 NOx 및 휘발성 유기화합물(volatile organic chemicals, VOCs)을 수세공정(water scrubbing)으로 처리하기 위한 전처리 공정으로 효과적이다. NH<sub>3</sub>와 SOx는 일반적인 수세공정만으로도 60~70% 정도 제거할 수 있는 것으로 알려져

<sup>†</sup> Corresponding Author: Institute for Advanced Engineering, Plant Process Development Center, Yongin 17180, Korea  
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: elektrik@iae.re.kr

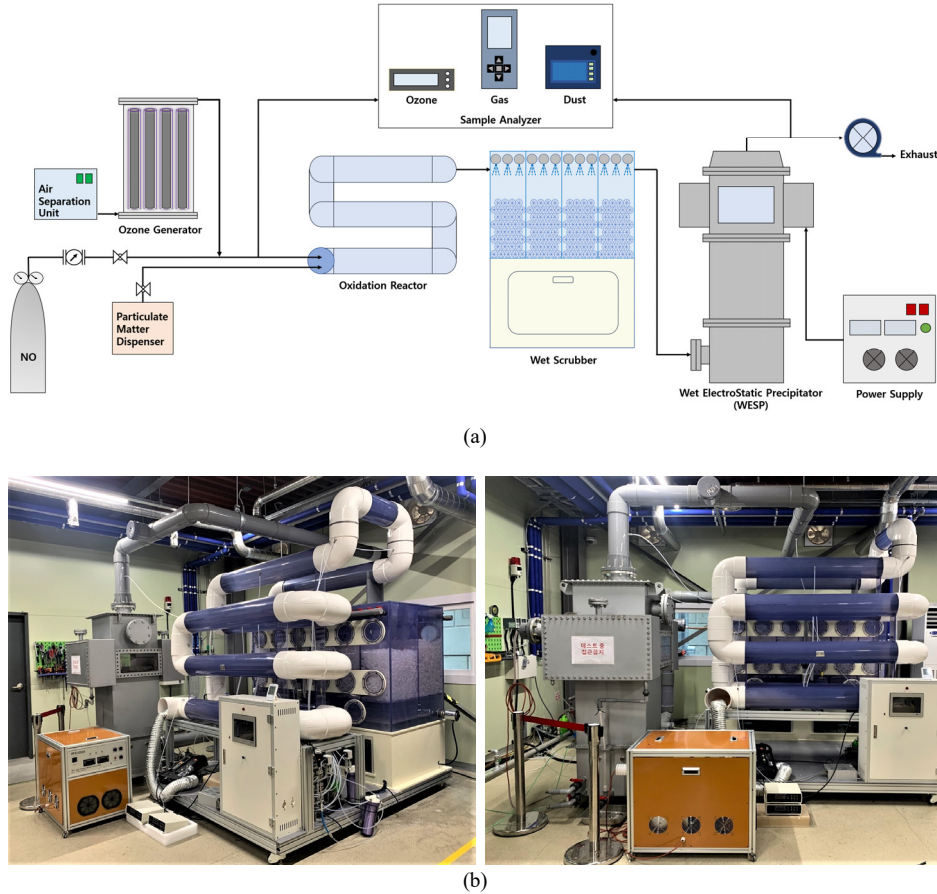


Figure 1. (a) Schematic diagram and (b) photograph of the experimental setup.

있다. 하지만 물에 대한 용해도가 낮은 NOx(특히, NO) 및 VOC 등은 10% 이하의 제거율 밖에 보이지 않기에 제거율을 상승시키기 위해서는 별도의 전처리 공정 및 화학수용액들을 이용해야 한다.

본 연구에서는 반도체 제조공정에서 발생하는 NOx 포함 복합대기 오염물질 저감을 위한 핵심 요소기술인 오존산화 기술에 대한 현장적용 가능성을 검토하고자 10 m<sup>3</sup>/min (CMM) 유량의 습식전기집진기를 중심으로 최적화에 기반을 둔 성능 검증을 진행하였다. 특히 NOx 처리 관점에서 제거효율을 극대화시킬 수 있는 운전변수 선정 및 최적화를 중점적으로 수행하였다.

## 2. 실험방법

미세먼지 및 NOx 동시 저감효율 평가를 위한 장치는 Figure 1과 같이 오염물질 공급시스템, 오존발생부(ozone generator & air separation unit), 오존산화반응기(oxidation reactor), 중화반응기(wet scrubber), 습식전기집진기(wet electrostatic precipitator), 가스/미세먼지 분석시스템 및 흡기시스템으로 구성되어진다.

복합 오염물질 구성을 위해서 미세먼지는 황토분말(2000 mesh, ㈜고창황토)을 이용하여 모사하였으며 실제 반도체 산업현장에서 배출되는 미세먼지 농도와 유사한 200~300 mg/m<sup>3</sup> 농도 범위로 설정하였으며, NO 가스(99%, N<sub>2</sub> balance, 한국노블가스(주))는 ball flow meter를 이용하여 약 100~120 ppm 범위에서 희석하여 공급하였다.

오존발생부는 컴프레서, 드라이어, 산소발생기(pressure swing absorption 방식), 산소탱크 및 오존발생기(OZQ-500, 오존텍)로 구성되며, 최대 시간당 500 g의 오존 생산이 가능하다.

오존산화반응기는 오존발생부로부터 공급된 오염물질을 오존을 이용하여 효과적으로 산화시키며 시각적으로도 반응 진행사항을 파악하기 위하여 투명 PVC 재질의 원통파이프(φ 200 A, 8 t, C-PVC)로 제작하였으며, 반응기 길이 조절을 통해 오염물질과 오존의 반응 체류시간을 최적화하였다.

중화반응기는 산화된 NOx를 흡수 및 중화반응을 통해 제거하기 위하여 충전재(PP pall ring)로 채워진 노즐분사 반응부와 중화액 수조부로 구성하였다. 중화액 수조부에는 NaOH (98% Sodium hydroxide, 삼전순약주식회사) 중화액을 약 300 L 채워 넣어 액상펌프(PM-2205PI, 윌로펌프)를 이용하여 노즐분사 반응부로 순환되며, 분사반응부에는 충전재를 채워 가스와 중화액의 접촉면적을 극대화시키고 분사노즐(HW41FF-SS10W, 한미노즐)을 통해 분사형태, 용량, 속도 및 방향을 조절하여 오염물질과의 반응속도를 제어하였다.

습식전기집진기는 최대 10 m<sup>3</sup>/min (CMM) 유량을 고려하여 제작된 집진부와 전원공급장치(HFID-2000, ㈜플라즈마텍)로 구성되어 있으며, 상시 습식환경에서도 안정적인 방전분위기가 지속되어 최적 집진 성능을 발휘할 수 있도록 집진부 내의 아크 발생을 효과적으로 제어할 수 있는 최적화된 전원공급장치 설계조건과 운전조건을 도출하였다. 이때 스파크 및 아크의 발생 횟수 측정은 자체적으로 설계, 제작

된 센싱 프로그램을 이용하여 모니터링하였다.

가스/미세먼지 분석시스템은 후처리 가스 내 NOx 농도를 측정하는 가스분석기와 미세먼지 농도 측정을 위한 미세먼지 분석기(DustTrak II aerosol monitor 8530, TSI)로 구성하였다. 특히 가스분석은 2기의 분석기[(1) NOVA9K, MRU, (2) 350K, TESTO]를 병렬 구성하여 교차 검증하였다.

흡기시스템은 처리가스 유량을 제어하기 위해 블로워(DR-TE750TP, 대륜산업주식회사)에 인버터를 적용하여 유량을 조절하였다.

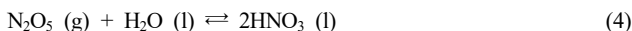
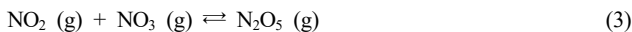
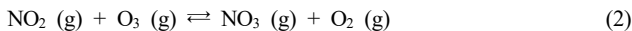
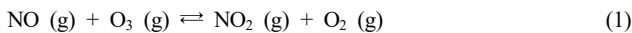
### 3. 결과 및 고찰

과불화합물 등 고위험군 화학약품을 다량 취급하는 반도체 제조공정의 안정적 운영을 위해서는 고효율, 고안정성 대기오염 방지시설이 매우 중요하다. 이것은 시설의 유지관리편의성을 향상시켜 전체적으로 제품의 가격경쟁력 향상에도 도움을 줄 수 있다.

Figure 2는 30일에 걸친 DSS (daily start-up & shut-down) mode 운전을 통해 미세먼지 제거를 위한 습식전기집진장치 중심의 복합오염물질 제거효율을 평가한 결과이다. 초기 15일에 경우에는 NOx 제거 효율 향상을 위한 운전변수 최적화 수행에 앞서 미세먼지 제거를 위한 습식전기집진장치 안정성 평가를 우선적으로 진행하였다. 특히, 습식전기집진장치 운전 안정성에 절대적인 영향을 미칠 수 있는 전원공급장치(power supply)의 운전 성능 및 안정성 확보를 위해 설계인자 및 운전조건 조정을 진행하였다. 고농도의 미세먼지 뿐만 아니라 다량의 수분이 함께 공존하는 환경에서 전기집진기 내부에는 스파크(spark) 현상이 빈번히 발생하게 되는데, 이에 대한 적절한 제어가 수반되지 않으면 아크(arc) 발생으로 이어져 전기집진 효율 저하 및 전극소재 내구성 저하까지 유발하여 궁극적으로 습식전기집진장치의 연속 운전을 저해하게 된다.

Figure 3에서 볼 수 있듯이 전원공급장치 설계인자 조정 및 습식전기집진장치와의 운전 호환성 최적화를 통해 스파크가 아크로 전이되는 현상을 근본적으로 억제할 수 있는 조건을 확보하였다. 동시에 미세먼지 제거효율은 96~98% 부근에서 형성되어 안정적인 성능을 보여주고 있다.

오존산화공정에서 오존 투입량은 NOx 제거효율 및 공정의 에너지 효율 유지 관점에서 매우 중요하다[3,9].



식(1)에서 알 수 있듯이 O<sub>3</sub>/NO 비율 1 이상이면 모두 NO<sub>2</sub>로 전환이 가능하다. 하지만, NO<sub>2</sub>의 물에 대한 용해도가 충분히 높지 않기 때문에 추가적으로 오존을 투입하여 용해도가 약 2.5배 높은 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 전환시킴으로써 식(4)로 유도할 필요가 있다[5]. 이론적으로는 식(1)-(3)의 관계에 의해서 O<sub>3</sub>/NO 양론비율 1.5가 적절하지만 실제 공정에서는 그 이상이 요구된다. 결과적으로 오존 투입비율 2 이상이 필요하게 되는데, 이렇게 되면 투입되는 에너지 비용이 과다하게 되며 실질적으로는 운전변수에 영향을 받아 적절한 체류시간이 확보되지 않으면 식(3)과 같이 가역 반응이 발생하기도 하기 때문에 최적의 투입 조건을 찾는 것이 필요하다.

Figure 4에서는 오존 투입량에 따른 NOx 제거효율을 보여주고 있

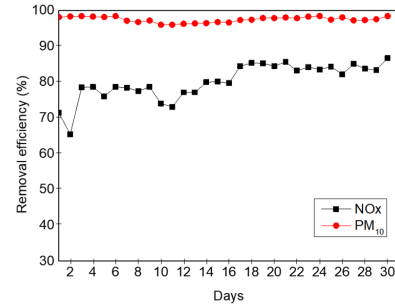


Figure 2. Removal efficiency of PM and NOx as a function of time. Volume flow rate = 10 CMM, O<sub>3</sub>/NO ratio = 1.5, and reducing agent = 50 °C, 30 wt% NaOH.

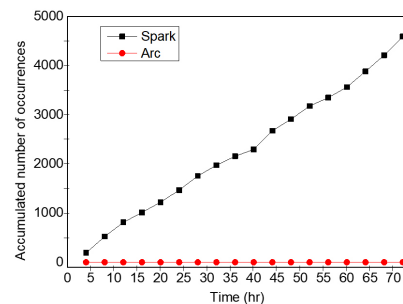


Figure 3. Accumulated number of occurrences of spark and arc as a function of time during the stability test of a wet electrostatic precipitator.

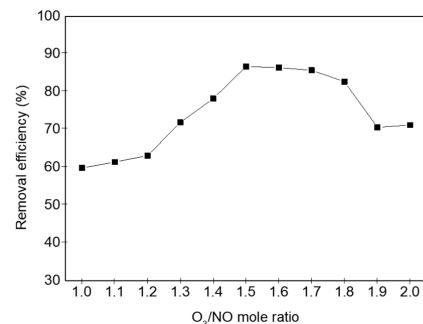
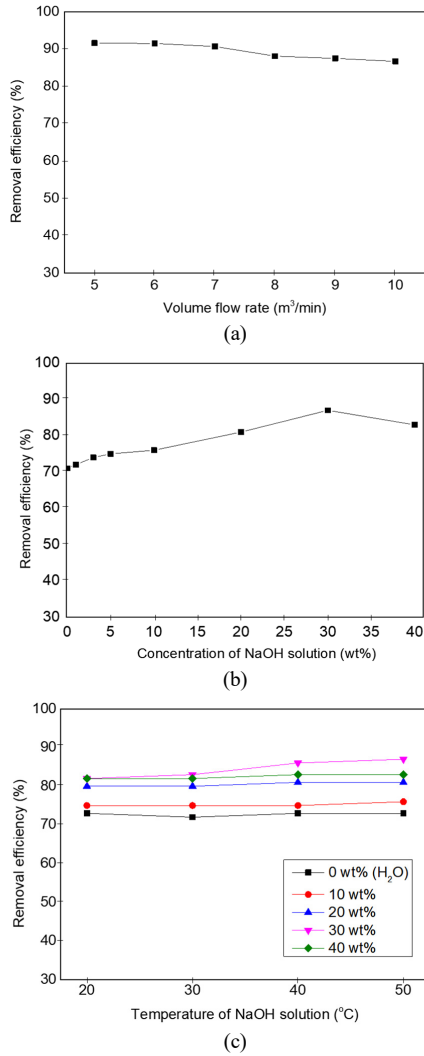


Figure 4. Removal efficiency of NOx with varying O<sub>3</sub>/NO ratio. Volume flow rate = 10 CMM, and reducing agent = 50 °C, 30 wt% NaOH.

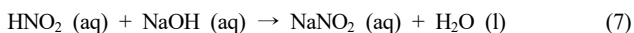
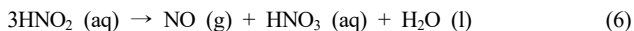
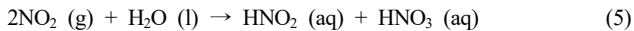
다. 이론값과 유사하게 O<sub>3</sub>/NO 비율 1.5 부근에서 최적의 제거효율을 보여주고 있다. 하지만, 오존 투입량이 증가하게 되면 오히려 제거 효율이 감소하게 된다. 다양한 경로의 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 형성 메커니즘이 동반되는 반응의 특성으로 인해 제거효율 특성에 대한 분명한 원인 규명은 어려우나, 10 CMM 이상의 대용량 공정에서 발생할 수 있는 시공간적 편차에 의한 것으로 유추할 수 있으며 유체역학적인 고찰이 동반되어야 해석이 가능할 것으로 판단된다. 이 결과는 또한 Figure 5(a)의 체류시간에 대한 영향과 비교하여 유추할 수 있다. 유량을 절반으로 줄였음에도 불구하고 NOx 제거효율 증가는 5% 정도에 그치는 것을 볼 수 있듯이 오존산화반응기 및 습식중화장치의 유체역학적 관점에서의 최적화가 동반되어야 설명이 가능하다.

또한, 식(1)-(3) 및 (5)-(7)에서 알 수 있듯이 각 반응들에 대해서 적절한 체류시간이 유지되어야 NOx 제거효율을 극대화할 수 있다. 오존 투입량에 대한 식(3)의 영향과 같이 중화제 투입조건이 적절하지



**Figure 5. Removal efficiency of NO<sub>x</sub> with (a) volume flow rate of waste gas (b) the concentration of NaOH solution, and (c) the temperature of NaOH solution, respectively. O<sub>3</sub>/NO ratio = 1.5 in all experimental conditions.**

않다면 식(6)과 같이 NO가 재발생할 수 있는 조건이 형성될 수 있기 때문에 Figure 5(b),(c)와 같이 농도와 온도 조건을 최적화하여 식(7)과 같이 효과적인 반응을 유도함으로써 제거효율을 적절히 제어할 필요가 있다.



또한, Figure 5(b)에서 볼 수 있듯이 NaOH 중화제가 없는, 즉 흡수에 의한 NO<sub>x</sub> 제거 의존도가 100%인 경우에도 제거효율이 72%인 반면 중화제 농도와 온도를 최적화하더라도 제거효율이 87% 정도로 15% 정도밖에 제거효율 상승이 발생하지 않는다. 즉, 흡수반응과 중화반응의 기여도를 효과적으로 제어할 수 있는 유체역학적 관점에서 공정설계 및 공정최적화가 동반되어야 제거효율을 극대화시킬 수 있

음을 알 수 있다. 또한, 산업현장에서 사용할 수 있는 중화제의 종류나 농도범위 등을 고려할 필요가 있다. 문헌에서 제시한 수 wt% 농도 범위의 NaOH를 사용해서는 높은 제거효율을 기대할 수 없으며 Figure 5(b)에서 볼 수 있듯이 30% 이상의 고농도 중화제가 필요하게 된다[11]. 하지만 이러한 경우 산업현장에 실질적 적용에 제약이 따르는 경우가 빈번히 발생하기 때문에 적절한 중화제 선정이 별도로 요구된다[2].

## 4. 결 론

오존산화, 습식중화 및 습식전기집진 기술들을 직접화하여 반도체 제조공정에서 발생하는 미세먼지와 질소산화물 동시처리를 위한 10 CMM급 복합오염물질 제거시스템을 개발하여 성능평가를 실시하였다. 미세먼지 제거를 위한 습식전기집진장치 중심의 복합오염물질 제거시스템으로써 NO<sub>x</sub> 제거효율 증대를 위한 공정변수 제어 및 최적화를 진행하였다. 특히, 습식전기집진장치 안정적인 운전을 위해 전원공급장치 설계인자 및 운전조건 조절을 기반으로 30일 동안의 핵심부품 안정성 평가를 병행하였다.

오존산화 기반 DeNO<sub>x</sub> 공정에서는 오존 투입량 제어가 제거효율 및 에너지효율 관점에서 매우 중요하며 O<sub>3</sub>/NO 비율 1.5 이하에서 최적화하는 것이 필요하다. 또한 적절한 중화제 선정 및 운전변수를 최적화하여 흡수공정과 중화공정 기여도를 효과적으로 제어함으로써 산업적으로 효율성이 높은 공정 개발이 수반되어야 할 것이다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)의 재원으로 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구결과입니다. (No. 20009414)

## References

1. H-W. Park, W. B. Cha, and S. Uhm, Highly Efficient Thermal Plasma Scrubber Technology for the Treatment of Perfluorocompounds (PFCs), *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 10-17 (2018).
2. H. Yamasaki, Y. Koizumi, T. Kuroki, and M. Okubo, Plasma-Chemical Hybrid NO<sub>x</sub> Removal in Flue Gas from Semiconductor Manufacturing Industries Using a Blade-Dielectric Barrier-Type Plasma Reactor, *Energies*, **12**, 2717 (2019).
3. S. Uhm, G. H. Hong, and S. Hwang, An Ozone-based Advanced Oxidation Process for an Integrated Air Pollution Control System, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 237-242 (2021).
4. H-W. Park, and S. Uhm, Various Technologies for Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from Flue Gas, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 607-618 (2017).
5. F. Lin, Z. Wang, Z. Zhang, Y. He, Y. Zhu, J. Shao, D. Yuan, G. Chen, and K. Cen, Flue gas treatment with ozone oxidation: An overview on NO<sub>x</sub>, organic pollutants, and mercury, *Chem. Eng. J.*, **382**, 123030 (2020).
6. R. Ji, J. Wang, W. Xu, X. Liu, T. Zhu, C. Yan, and J. Song, Study on the Key Factors of NO Oxidation Using O<sub>3</sub>: The Oxidation Product Composition and Oxidation Selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 14440-14447 (2018).
7. Z. Han, T. Zou, J. Wang, J. Dong, Y. Deng, and X. Pan, A Novel Method for Simultaneous Removal of NO and SO<sub>2</sub> from Marine

- Exhaust Gas via In-Site Combination of Ozone Oxidation and Wet Scrubbing Absorption, *J. Mar. Sci. Eng.*, **8**, 943 (2020).
8. M. S. Kang, J. Shin, T. U Yu, and J. Hwang, Simultaneous removal of gaseous NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> by gas-phase oxidation with ozone and wet scrubbing with sodium hydroxide, *Chem. Eng. J.*, **381**, 122601 (2020).
  9. Z. Han, J. Wang, T. Zou, D. Zhao, C. Gao, J. Dong, and X. Pan, NO<sub>x</sub> Removal from Flue Gas Using an Ozone Advanced Oxidation Process with Injection of Low Concentration of Ethanol: Performance and Mechanism, *Energ. Fuels*, **34**, 2080-2088 (2020).
  10. F. Lin, Z. Wang, Q. Ma, Y. He, R. Whiddon, Y. Zhu, and J. Liu, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formation mechanism during the ozone-based low-temperature oxidation deNO<sub>x</sub> process, *Energ. Fuel*, **30**, 5101-5107 (2016).
  11. J. Kuroпка, Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column, *Environ. Prot. Eng.*, **37**, 13-22 (2011).

#### Authors

- Sunghyun Uhm; Ph.D., Principal Research Engineer, Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea; [electric@iae.re.kr](mailto:electric@iae.re.kr)
- Seung Jun Lee; M.Sc., Assistant manager, R&D Center, Plasma Technology Co. Ltd., Pyeongtek 17716, Korea; [sjlee891@plasma-tech.co.kr](mailto:sjlee891@plasma-tech.co.kr)
- Eun Ha Ko; M.Sc., Administrative manager, R&D Center, Plasma Technology Co. Ltd., Pyeongtek 17716, Korea; [rhmsgk@plasma-tech.co.kr](mailto:rhmsgk@plasma-tech.co.kr)
- Gi Hoon Hong; Ph.D., Research Engineer, Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea; [run1600@iae.re.kr](mailto:run1600@iae.re.kr)
- Sangyeon Hwang; Ph.D., Senior Research Engineer, Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea; [syhwang@iae.re.kr](mailto:syhwang@iae.re.kr)