

## 태양광전지 관련 DEG회수를 통한 자원순환 네트워크

박성순<sup>1†</sup> · 국광호<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국산업단지공단 전북EIP사업단, <sup>2</sup>(주)유광드럼

### A Construction Materialization of the Poly Silicon Manufacturing Process Byproduct

Seong-soon Park<sup>1†</sup> and Kwang-ho Kook<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jeonbuk EIP Development Division, Korea Industrial Complex Corp, Gunsan 573-540, Korea

<sup>2</sup>Yu Gwang Drum CO., LTD., Iksan 570-998, Korea

Received November 9, 2012/Revised December 20, 2012/Accepted December 31, 2012

As the solar energy industry, IT industry and semiconductor industry have consistently and remarkably developed, the demand for single crystal silicon wafer increases rapidly. Thus, more than 25,500 ton/year (as of 2012) of silicon sludges are generated from the manufacturing processes. Although DEG is recovered from some of them, most of them are commissioned for treatment or used for landfill, which leads to the waste of resources. Therefore, it was intended to develop the technology to recover the cutting oil DEG as well as the cutting agent, ceramic component for reuse. In particular, this project was aimed to develop a dry process technology to prevent the secondary waste unlike previous studies. A pilot study was conducted to recover DEG from the silicon sludge using the laboratory vacuum evaporator in order to develop the technology to recover DEG from the silicone sludge generated in Jeonbuk Industrial Complex. Based on the study results, a pilot plant was installed and operated to obtain the engineering data. As for the goal of R&D efforts in this project, the quantitative value from the perspective of process exceeded the target value. However, the purity level of DEG was 96.1% at maximum, which was slightly below the target value. This result may be attributed to the absorption of 3%~4% of moisture to the silicone sludge used for test during the summer season.

**Key words:** Cutting oil, Cutting agent, Diethyleneglycol (DEG), Solar energy industry, Silicone sludge

### 1. 서 론

태양광 및 반도체 산업에 사용되는 실리콘 잉곳의 절단과정에서 연간 10,000톤 이상의 폐 슬러지가 발생하고 있으며, 관련 기업에서 태양전지용 웨이퍼의 증산계획이 수립 진행됨에 따라 2012년 기준으로 연간 25,000톤의 실리콘 슬러지가 발생될 것으로 예상된다.

태양광 전지 제조용 웨이퍼제조 공정 중, 실리콘 잉곳을 절단하는 과정에서 냉각제로 사용되는 절삭유인 DEG(디에틸렌글리콜)와 절삭제로 사용되어지는 SiC(실리콘카바이드)와 절삭과정에서 발생하는 Si(실리콘)미립자, 와이어쇼우에서 탈리되어 나오는 금속성분의 미립

자가 혼합되어 점성이 높은 슬러지 상태의 실리콘슬러지가 발생한다.

폐 슬러지는 물이나 용매에 의해 쉽게 용해되어 절삭유를 분리할 수 있으나, 건조나 증류과정에서 절삭유에 포함된 유화첨가제가 변화되어 재 사용시 절삭제가 분산되지 않고 침전되는 문제를 야기시키기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위하여 실리콘웨이퍼로부터 발생하는 절삭유로 사용되는 디에틸렌글리콜(DEG)와 같은 절삭유를 안전하고 효율적으로 회수하기 위한 공정 개발이 절실히 필요하다.

자원순환시스템과 관련된 기반시설도 취약하여 일부의 재활용 가능한 유기용제 중 일부는 Recycle 시장이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ssnpark@hanmail.net

**Table 1.** Jeonbuk main companies waste organic solvents emission and recovery available assessment

재순환 물질명	업체명	폐기물 발생량(톤/년)	폐기물 내 함유량(%)	처리 방법			자원회수 가능 예상량(톤/년)
				재생	연료화	소각	
DEG	D1 업체	17,280	85	17,280	-	-	14,100
DEG	D1 업체	3,600	30	600	3,000	-	1,382
톨루엔 등	M 업체	3,400	60	800	-	2,600	1,958
Methanol	A 업체	1,800	70	1,800	-	-	1,210
아세톤 등	D2 업체	840	50	840	-	-	403
메탄올 등	Y1 업체	834	50	300	134	400	400
톨루엔 등	K 업체	860	40	258	-	602	330
자일렌 등	H 업체	830	30	-	130	700	239
자일렌 등	D3 업체	396	70	220	-	76	199
자일렌 등	D4 업체	386	70	220	-	66	192
자일렌 등	Y2 업체	324	50	122	-	203	156
합 계	-	30,350	-	22,440	3,264	4,647	20,570

활성화된 타지역에 유출되어 원료로 사용되고 있어, 전북지역의 자체적인 원료 수급의 어려움은 더 가중되고 있다. 그러므로, 전북지역 내 폐자원의 재활용을 높이고, 일부의 원료(친환경적인)를 전북지역에서 자체 수급할 수 있는 폐 유기용제(DEG 등)의 자원순환시스템 구축이 필요하다.

전라북도 지역 내 발생하는 DEG 및 폐 유기용제 발생업체 중 본 사업 성공 시 바로 이용 가능한 원료량 및 업체는 Table 1과 같이 30,350 ton/yr로 총 10개 업체로 폐 DEG 및 폐 유기용제 30,350 ton/yr를 회수·재생 공정에 의하여 20,570 ton/yr 공정원료로 재사용 할 수 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1. DEG의 발생특성 및 물리·화학적 특성 평가

절삭유로 사용되는 DEG는 절삭과정에서 불순물과 혼합된 형태로 발생된다. 불순물의 혼합율에 따라 회수율이 결정되므로, 발생특성의 평가가 1차적으로 필요하다. 또한, DEG 및 기타 불순물의 물리·화학적 특성은 분리 및 회수과정에서의 증류 온도와 부산물의 후처리 방법을 결정하게 되었다. 그러므로, 본 연구에서는 폐 DEG(기타 폐유기용제 포함)의 발생공정에 따른 발생특성(혼합율, 불순물 성분, 발생공정 등)을 평가하고, 대상물질과 혼합물질의 물리·화학적 특성을 평가하였다.

Table 2에서 보는 바와 같이 디에틸글리콜의 함량은 각각 40 wt%와 20 wt%이다. 이는 웨이퍼 생산 공정에서 초기에 발생하는 DEG 슬러지는 약 40 wt%의

**Table 2.** Contents and occurrence quantity of waste sludge

구 분	40% 슬러지	20% 슬러지
발생량(월)	300톤	600톤
DEG(wt%)	40	20
SiC 함량(wt%)	50	65
Si 함량(wt%)	10	15

DEG와 60 wt%의 고형분이 포함되어 있다. 이러한 슬러지를 중력을 이용하여 정치시키면 약 20 wt%의 DEG와 80 wt%의 고형분이 포함된 슬러지가 된다. 상층액은 여과 공정을 통하여 웨이퍼 제조 공정에 다시 투입되고, 나머지는 폐 슬러지로 외부로 반송된다. 본 연구에서는 이러한 20 wt% DEG함량을 갖는 시료를 유기물과 무기물의 분석을 위하여 500°C에서 유기 성분을 날려보내고, 나머지 고형물의 함량을 측정하였고, 또한 고형물의 성분을 확인하기 위하여 XRD 분석을 통하여 물질의 종류를 확인하였다. 또한 슬러지에 포함된 DEG 성분의 순도 및 함량을 측정하기 위하여 가스 크로마토그래프(GC, DS Science, DS 6200)에 FID를 이용하여 분석하였다.

### 2.2. 파일럿 규모(Pilot-scale) 특성 평가

Lab-scale에서 얻어진 결과를 기초로 하여 박막 증류장치를 Fig. 1과 같은 도면으로 설계하였다. 기초적인 증류 인자는 lab-scale에서 얻어진 결과를 기초로 제공하였다. Pilot-scale에서 가장 중요한 공정 설계 요소는 향후 사업화 과정에서 발생할 오류를 미연에 방지하

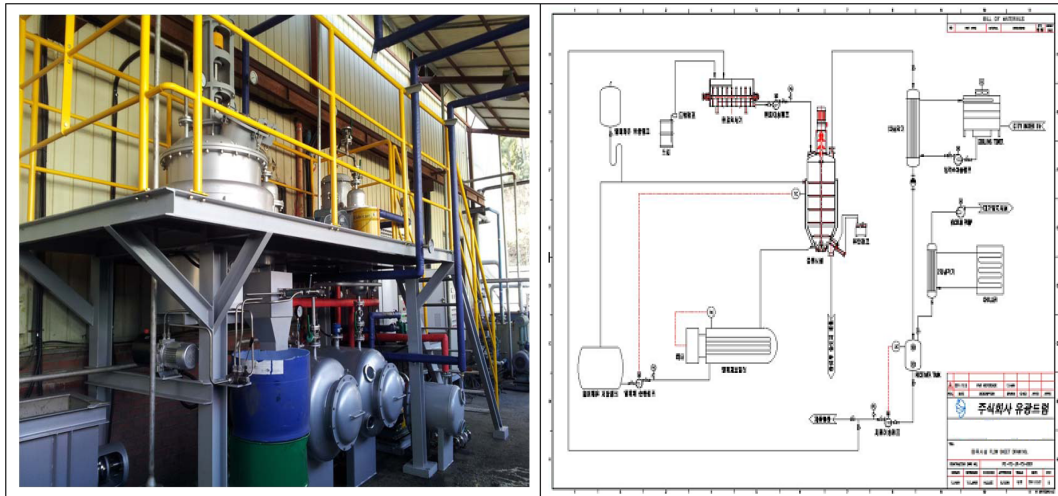


Fig. 1. DEG for recovery rotary type thin-film distillation equipment.

고, 최적의 조건을 도출하기 위한 중간 과정이라고 판단된다. 그렇기 때문에 520 L의 박막 증류 장치에서 발생하는 많은 문제점들을 효과적으로 제어하기 위한 연구가 진행되었다. 20 wt% DEG 함유 슬러지는 비중이 2.08로 매우 크기 때문에 증류가 진행되면서 차츰 점도도 증가된다. 이러한 현상은 곧 교반기를 회전시키는 모터에 큰 무리를 주어서 회전이 매우 어렵다는 것을 확인하였다. 또한 순간적인 큰 부하를 감소시키기 위하여 회전속도를 감소시키는 방법을 선택하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. DEG의 발생특성 및 물리·화학적 특성 평가

Fig. 2과 같이 보여주는 것은 DEG 증류 후 얻어진 분말을 일정한 화학적 처리를 한 후에 얻어진 입자크기 분포를 보여주고 있다. D50이 약 1.74  $\mu\text{m}$ 로 매우 작은 입자임을 확인할 수 있다. 보통의 절삭 용도로 사용되는 SiC의 입경은 5  $\mu\text{m}$  내외인 반면에 아래 그림 8에서 보여주는 것은 1  $\mu\text{m}$  내외가 상당히 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 이러한 분포의 원인은 SiC는

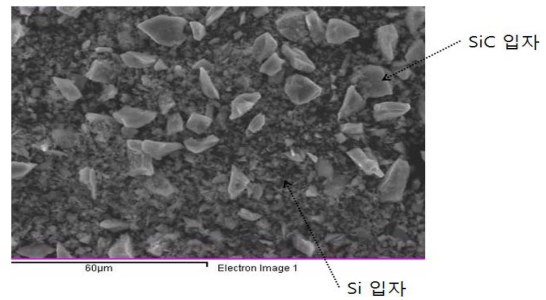


Fig. 2. Through a scanning electron microscope, the shape of the particles of SiC and Si.

5  $\mu\text{m}$  내외로 존재하지만, 실리콘 웨이퍼에서 발생되는 실리콘이 SiC보다 훨씬 작은 크기로 나누어지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 입도크기 분포를 이용한 침강법을 물질분리 방법으로 활용하는 경우도 있다.

Lab-scale에서 증류 실험을 하기 전에 100°C, 150 torr에서 전처리 조건을 통하여 수분과 메탄올 등의 저비점 불순물을 먼저 제거하였다.

Table 3와 같이 알 수 있듯이, 온도가 200°C에서는 진공도가 150 torr이었으며, 용제 회수율은 50%에 지나

Table 3. The results obtained through the Rotary evaporator

구 분	온도 (°C)	시간 (hr)	진공도 (torr)	교반 (rpm)	용제 회수율 (%)	용제 순도 (%)	분말 회수율
L1	200	4	150	120	50	81.0	112.5
L2	210	2.5	110	120	100	96.1	100
L3	220	2	100	120	100	95.2	100
L4	230	2	100	120	100	95.1	100

지 않았다. 이러한 원인으로 DEG 분말 회수율이 112.5%까지 높아졌는데, 이는 분말에 아직 증발하지 못한 DEG가 포함되어 있기 때문이다. 용제의 순도가 81.0%였다. DEG의 끓는점이 249°C인 것을 고려하면 물리화학적으로 타당한 결과라는 것을 알 수 있다. 좀 더 높은 회수율을 위하여 온도를 210°C를 상승시키면 진공도가 110 torr까지 낮아지면서 DEG 회수율이 100%에 도달하였고, 순도 또한 96.1%로 200°C에서의 81.0%보다 상당히 높게 나타났다. 이처럼 순도가 높은 것은 200°C에서 DEG가 덜 회수되면서 상대적으로

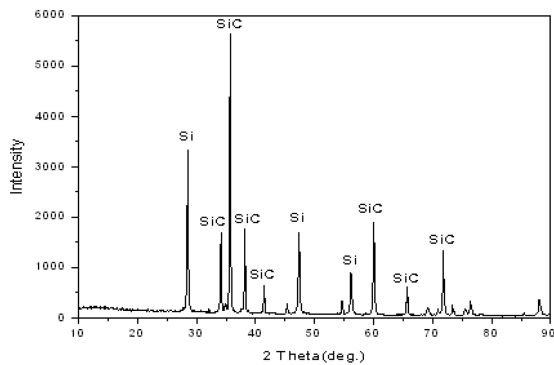


Fig. 3. Solid matter XRD diffraction analysis of DEG distillation and chemical treatment processes.

DEG보다 비점이 낮은 물질의 함량이 높은 것으로 판단된다.

Fig. 3에서 보는 것은 DEG 증류 후에 얻어진 분말의 XRD 회절 분석을 통한 상분석이다. 회절 분석의 결과에서 알 수 있듯이 연마제로 사용되는 SiC와 slicing 과정에서 실리콘 잉곳으로부터 발생하는 Si가 대부분인 것을 알 수 있다. 이러한 분말의 효과적인 이용은 Si와 SiC를 효과적으로 분리하는 기술이 개발되어지면 훨씬 더 부가가치가 향상된 제품을 얻을 수 있으리라 사료된다.

### 3.2. 파일럿 규모(Pilot-scale) 특성 평가

제작된 증류장치에서 알 수 있듯이 박막 증류를 위

하여 가장 중요한 factor는 반응기 내벽과 교반기와의 거리이다. 통상의 교반 반응기는 내벽과 교반기 사이의 공차가 크지만, 회전식 박막 증류 장치는 5 mm 이내로 매우 작은 것을 알 수 있다. 이러한 공차를 유지해야 하는 이유는 외부 이중 자켓에서 공급되는 열원이 가급적 효과적으로 증류되는 DEG 슬러지와 열전달을 극대화시키기 위해서 필수적이다. 진공장치를 가동시킴으로서 끓는점이 249°C인 DEG의 비점을 감소시킴으로써 에너지 소비를 저감시켰다. 열교환 공정을 거친 냉각수는 냉각탑으로 보내져서 대기 온도로 냉각되는 과정을 거쳤다. 진공공정을 통하여 증발된 DEG 증기는 상부를 통하여 콘덴서에서 냉각되어 저장탱크로 이송된다. 두 개의 저장 탱크에서 저장된 DEG를 회수하여 분석을 통하여 성분 및 순도를 확인하였다.

슬러지는 상부에서 공급하고, 증류가 끝난 후에 하부로 배출하는 방식으로 제작하였다. 내부의 진공을 유지하기 위하여 로타리 진공펌프를 설치하여 끓는점을 저하시키는 용도로 사용하였다. 또한 증류기 내부의 온도를 상승시키기 위하여 실리콘 열매체를 사용하여 최대 270°C까지 승온시킬 수 있는 보일러를 사용하였다.

Pilot-scale 실험결과 Table 4와 같이 보여주고 있다. 불순물의 대부분은 수분이 차지하고 있으며, DEG만의 순도는 96.12%를 보이고 있어, 실험실 실험결과와 유사한 결과임을 알 수 있다. 분말 회수율이 P1과 P2에서 100을 초과하는 것은 소량의 DEG가 증발하지 않고 남아있기 때문이다. 증류시간을 증가시키거나 온도를 높게 하면 충분한 분말 회수율을 확보하는 것이 가능하다. 교반속도는 60 rpm으로 일정하게 유지시켰으며, 또한 진공도도 일정하게 유지되었다. 향후 고체 분말의 재이용을 위하여 많은 시도가 진행되고 있다. 한 가지 문제점은 얻어진 DEG의 색도가 일정시간이 지나면 거의 검정색에 가까운 것을 아래의 Fig. 4에서 보여주고 있다. DEG의 색도가 검정색에 가까운 이유는 실리콘과 실리콘 카바이드의 미세 분말이 증류 과정에서 진공펌프에 의해서 일부가 같이 이동하기 때문이다. 이러한 부분의 문제점을 해결하기 위하여 멤브레인 필터

Table 4. Pilot-scale experimental results

구분	시간 (hr)	진공도 (torr)	교반 (rpm)	용제 회수율 (%)	용제순도 (%) (2차처리)	분말 회수율
P1	200	2	250	60	79.2	110
P2	210	2	250	85	93.1	103.7
P3	220	2	250	100	95.7	100
P4	230	2	250	100	96.1	100

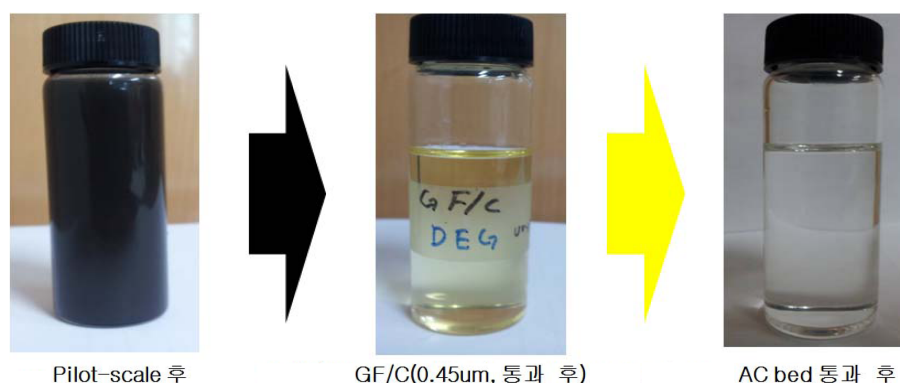


Fig. 4. Stage DEG chromativity.

를 사용하여 여과를 하면, 가운데의 약한 노란색을 띠는 DEG를 얻을 수 있었다. 약한 노란색의 DEG를 다시 활성탄소 흡착층을 통과시키면 무색의 DEG를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

폐 슬러지는 물이나 용매에 의해 쉽게 용해되어 절삭유를 분리할 수 있으나, 건조나 증류과정에서 절삭유에 포함된 유화첨가제가 변화되어 재 사용시 절삭재가 분산되지 않고 침전되는 문제를 야기시키기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위하여 실리콘웨이퍼로부터 발생하는 절삭유로 사용되는 디에틸렌글리콜(DEG)와 같은 절삭유를 안전하고 효율적으로 회수하기 위해 회전형 박막 증류장치를 통한 pilot-scale하여, 산업에서 발생하는 태양광전지 제조공정 부생 슬러지로부터 절삭제인 DEG(기타 폐 유기용제 포함)를 회수하여, 고부가가치 원재료로 재사용이 가능하도록 자원순환네트워크를 구축하였다.

DEG 회수를 위한 회전형 박막 증류장치를 통한 pilot-scale 실험에서 온도가 200°C에서는 진공도가 150 torr이었으며, 용제 회수율은 50%에 지나지 않았다. 이러한 원인으로 DEG 분말 회수율이 112.5%까지 높아졌는데, 이는 분말에 아직 증발하지 못한 DEG가 포함되어 있기 때문이다. 용제의 순도가 81.0%였다. DEG의 끓는점이 249°C인 것을 고려하면 물리·화학적으로 타당한 결과라는 것을 알 수 있다. 좀 더 높은 회수율을 위하여 온도를 210°C를 상승시키면 진공도가 110 torr까지 낮아지면서 DEG 회수율이 100%에 도달하였고, 순도 또한 96.1%로 200°C에서의 81.0%보다 상당히 높게 나타났다.

따라서 발생 폐 실리콘 슬러지 중에 있는 절삭유를 분리 회수할 수 있는 기술을 개발함과 동시에 부생되는 절삭제(실리콘카바이드, 실리콘, 메탈 혼합)도 동시에 분리회수가 가능함으로써 절삭유의 재활용은 물론 절삭제 등의 고부가가치 품목으로 용도 개발함으로써 폐기물 발생이 전혀 없는 Zero-emission을 기대할 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 지식경제부에서 시행한 한국산업단지공단 생태산업단지구축사업(2011-08-1049)지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Yasuhito, K., Yoshiyuki, A., Yoichi, Y., Naohiro, M., Akimasa, O., Norio, I., Yoshitaka, M., Solvent Recovery Apparatus and Solvent Recovery Method, Japan Patent Publication Number 2005-288329, 2005.
2. Kapteina, S., Slowik, K., Verevkin, S. P., and Heintz, A., Vapor pressures and Vaporization Enthalpies of a Series of Ethanolamine, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 398-402, 2005.
3. 국립환경과학원, 유해폐기물 목록화 및 배출특성조사연구(I), 2009.
4. 지식경제부, 생태산업단지구축사업(1단계 보고서), 2010.
5. 김대진, 오한상, 김재경, 박명준, 이문용, 구기갑 : 포토리시스트 스트리퍼 폐액으로부터 고순도 유기용제 회수, 한국정기기술학회, 제13권 제4호 통권 제39호 pp. 257-265, 2007.
6. 박성순, 녹색성장을 위한 생태산업단지 네트워크 구축, *참좋은환경*, 70-73, 2011. 3.