

## 한외여과막에 의한 미립자 함유폐수의 재이용 공정 시스템

최 호 상, 이 석 기\*

경일대학교 화학공학과, \*동일시마즈(주)

### Process System for Recycling of Wastewater Contained with Fine Particles through Ultrafiltration Membrane

H. S. Choi, \*S. K. Lee

Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea

\*Dongil Shimadzu Co. Ltd., Seoul 133-120, Korea

#### 1. 서 론

경제발전에 의한 산업공장의 증가와 도시화로 인한 인구증가에 따라 물에 대한 수요의 급속한 증가로 인하여 수자원의 부족현상과 산업폐수 및 생활폐수의 증가로 인한 수자원의 오염문제는 국. 내외적으로 해결되어야 할 선두과제이다. 수자원에 대한 오염문제를 해결하고, 수자원을 안정적으로 공급하기 위하여 정책적으로 각종 폐수의 방출기준에 대한 규제를 강화하는 한편 수자원의 합리적 이용방안과 새로운 수자원의 개발 및 용수의 절약 및 재사용이 절실히 요구되고 있으며, 환경문제에 대한 의식의 향상과 환경오염에 대한 규제가 강화됨에 따라 폐수처리에 대한 기술적 대책이 강구되어야 한다.

생활폐수 및 산업폐수의 처리는 일반적으로 침강법, 응집법, 활성슬러지법 등이 널리 사용되고 있으며, 최근 고도 수처리 방법으로 오존처리, 막분리법 등의 사용이 증가하고 있다. 분리막을 이용하여 수용액으로부터 유기물과 무기물을 선택적으로 분리시키는 막분리 공정은 에너지 절약과 공정의 단순화 및 소형화 특성에 의해 분리, 농축공정 등에 다양하게 이용되고 있다.

산업공정에서 발생하는 폐수 중에는 많은 양의 미세한 고체 입자가 함유되어 있어서 사전에 전처리나 응집처리 등의 과정을 거치는 공정이 활용되고 있다. 특히 반도체 제조공정이나 웨이퍼의 가공공정에서는 많은 양의 RO 초순수가 1차 세정에 의하여 공정폐수로 방류되고 있는데, 웨이퍼의 표면가공 공정에서 발생하는 세정폐수 중에는 미세한 silicon 콜로이드 입자가 대부분을 차지하고 다른 불순물은 거의 포함하고 있지 않으나

현재 전량 회석되어 폐기되고 있다. 이러한 세정폐수를 분리막 공정을 이용하여 Si 입자를 분리, 회수하면 양질의 처리수를 얻을 수 있고, 얻어진 처리수를 재이용 함으로써 용수의 효율성 증대를 도모할 수 있으며, 분리/회수된 silicon도 고부가가치화 하여 재활용할 수 있다.

분리막을 이용한 폐수처리기술의 개발은 다음의 세 가지 관점에서 그 필요성이 매우 강조되고 있는데, 1)막분리에 의한 처리기술이 환경보존 차원에서 매우 효과적인 청정기술, 2)처리시설 설치면적이 매우 적고, 경제성이 높은 처리기술, 3)수자원의 확보측면에서 공업용수를 재이용할 수 있는 고도의 분리기술이라는 장점을 지니고 있다. 또한 분리막 공정은 상변화가 없는 분리공정이므로 에너지의 소모가 적고, 공정 중 약품사용을 거의 배제시킬 수 있으므로 전체 슬러지 발생량을 줄일 수 있으며, 분리막 공정을 거친 처리수는 원수로 사용되거나 수질에 따라 직접 제조공정에 사용될 수 있고, 농축된 폐수의 용량은 전체 발생폐수의 10% 미만으로 줄일 수 있는 특성을 지닌다. 특히 국내에서는 공장밀집지역에서 수자원이 부족하고 생산시설의 증가에 따른 수질오염의 가속화 및 용수시설 설치면적확보가 어려운 실정에서 막분리에 의한 폐수처리공정의 도입은 필수적인 기술인 동시에 매우 유망한 기술로 판단된다.

본 연구는 반도체 제조공정에서 물리적 세정 중에 발생하는 Si 미립자가 함유된 폐수를 한외여과막 공정으로 처리하여 처리수를 재활용하고, 농축된 Si의 활용도를 증대시킬 수 있는 방안을 강구하기 위하여 중공사막과 관형막을 사용하여 공정시스템에 대한 막의 오염특성과 역세공정을 검토하고, 세정폐수의 재활용 공정에서 재활용율에 따른 경제성을 검토하였다.

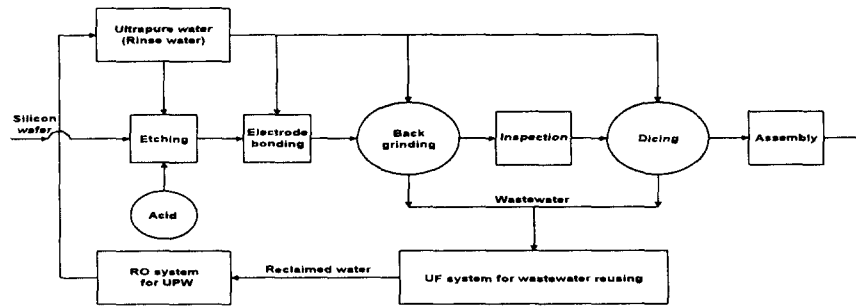


Fig. 1. The flow chart of wafer processing contained with fine particles.

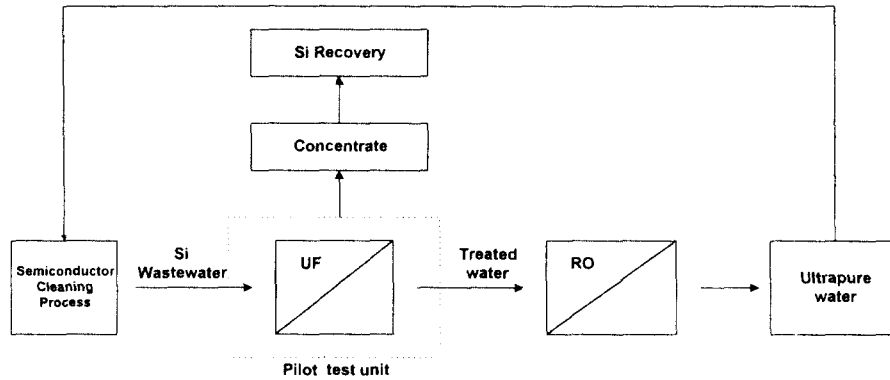


Fig. 2. The planning of Si particle recovery and water reusing in the semiconductor cleaning process.

## 2. 한외여과막의 오염

한외여과막 공정에서 투과유속 저하의 원인은 막세공의 막힘현상이나 용질의 막으로의 흡착, gel층 등의 부착층 형성 등에 기인하는 것으로 판단된다. 또 막의 열화현상이나 삼투압의 변화도 막성능 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 한외여과막의 투과유속은 특히 고농도 영역에서는 Fig. 3과 같은 특성적 거동을 나타내게 되는데, 이것은 압력증가에 따라 유속이 일정한 값 이상은 증가하지 않는 현상이다. 이와 같은 일정한 값을 임계유속이라 하며, 그 값은 유량이 감소하거나 농도가 증가할수록 작아진다. 한외여과에서 임계유속은 Fig. 4와 같이 원액 농도의 대수값과 직선관계를 나타내는 것이 특징이다.

투과유속은 순수투과계수  $L_p$ , 대신에 투과 저항을 이용하면 삼투압 성분에 대한 배제율이 충분히 ( $r \geq 1$ ) 높은 경우에 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v = \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{R_t} \quad (1)$$

$$R_t = R_m + R_p + R_{as} + R_{ap} - R_g \quad (2)$$

여기서,  $R_m$ 은 막투과저항으로  $1/L_p$ ,  $R_p$ 는 막세공의 plugging에 의한 막투과 저항,  $R_{as}$ ,  $R_{ap}$ 는 막표면과 세공의 용질흡착에 의한 저항,  $R_g$ 는 막표면의 gel 층에 의한 저항이다.

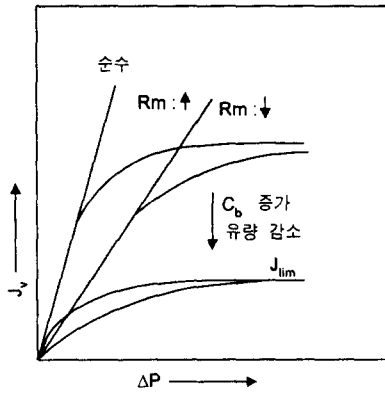


Fig. 3. Dependence of permeate flux on TMP.  
( $R_m$ : membrane resistance)

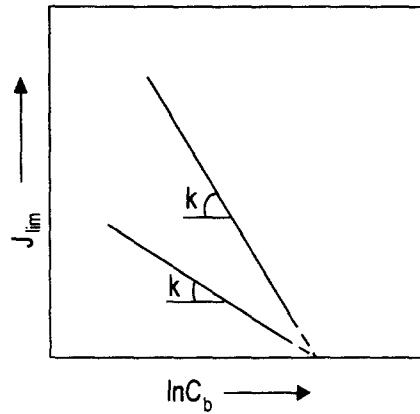


Fig. 4. Dependence of limit permeate flux on feed concentration.

### 1. 막오염 및 저항

압력을 기동력으로 하여 액상 혼합물을 분리, 농축시키는 막분리 공정에는 한외여과를 비롯한 미세여과 및 역삼투공정이 있다. 이들 공정의 차이는 각 공정에 사용되는 막의 세공크기와 분리되는 용질의 크기 및 기동력으로 부과되는 압력의 크기에 의해 특징적으로 구분된다. 막분리 공정의 응용에 제한을 주는 가장 큰 요인이 막의 성능에 급격한 저하를 발생시키는 막의 오염현상이다. 막의 성능을 저하시키는 막오염 현상은 가역적 오염과 비가역적인 오염으로 구분할 수 있다. 일반적으로 비가역적인 오염 현상은 막과 투과용액간의 상호작용에 의한 열화로 인하여 막의 성능을 저하시키거나 또는 용질이 막의 세공을 막아버려 구조적 변화를 가져오는 현상이다. 한편 투과되지 않은 수용액상의 용질이 막 표면에서 젤층을 형성하여 막의 투과저항을 증가시키는 경우가 있는데, 이것은 물리적인 세척에 의하여 쉽게 제거시킬 수 있으므로 가역적인 오염으로 분류한다. 막 분리법에서 오염은 여러 가지 복합적인 요인이 동시에 작용하여 발생하며, 막-용질간의 상호작용에 따라 영향을 미치고 투과액과 막 간의 자유에너지의 차에 따라 발생하게 되고, 그 과정은 다음과 같이 정리할 수 있다.

농도 분극층의 생성 ---> gel층의 형성 ---> 막과 용질의 상호작용  
 ---> 용질의 막표면 흡착 ---> 막세공 막힘

이러한 현상으로 투과유속이 감소하고 배제율이 증가되면서 정상 상태에 도달하게 된다. 정상상태에 도달하는 시간은 수용상의 용질농도와 투과압력에 따라 다르지만 투과압력이 낮고 농도가 0.05~0.5%인 경우 약 10분 정도이며, 농도와 압력이 높은 경우는 1분내에 정상상태에 도달되며 겔층의 형성은 10초 이내에 일어나고 표면흡착은 수 분내에 일어난다. 투과유속이 저하하는 현상은 삼투압에 의한 투과압력의 저하, 막저항( $R_m$ ), 농도분극저항( $R_c$ ), 겔층저항( $R_g$ ), 흡착층저항( $R_a$ ) 등을 복합적으로 고려해야 한다.

## 2. 오염형태

### 가. Gel층과 케익층

다공성막에 의해 여과가 진행될 때 개념적으로 서로 다른 영역이 존재하며, 이는 농도 분극층이다. 농도 분극층은 배제된 용질이 누적된 영역의 경계층이다. Gel 층은 농도 분극층의 한 부분이며 거대분자가 임계 용해도에 도달되었다고 가정되는 부분을 의미한다. 막표면에 누적되거나 흡착되어 구분되는 최종 용질층은 cake층, 즉 막오염이며, 투과성을 저하시킨다. 투과량은 시간이 지남에 따라 감소하여 정상상태에 도달하게 되며, 투과량은  $J_{olim}$ 으로 균일하게 된다.  $J_{olim}$ 은 공급액의 농도가 증가함에 따라 감소하며, 이는 gel 층이 형성될 때 대표적인 현상이지만 삼투압이 투과량을 지배하는 경우에도 나타난다.

### 나. 농도분극 모델

농도분극은 막표면의 농도가 공급액의 농도보다 높은 부분에서 일어나는 현상이다. 농도분극은 gel 분극과 삼투압 model의 기초이다.

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (3)$$

여기서,  $C_p$ 는 투과액 중의 용질의 농도,  $k$ 는 물질전달계수이다.

### 다. Gel polarization model

Gel 분극도 UF의 투과량을 감소시킨다. 농도분극의 결과, 용질의 한계 농도에 도달될 때 비유동성 gel-cake층이 막표면에 형성된다. Gel층이 형성되면 배제율은 최대가 되며  $C_p$ 는 무시된다.

$$J_v = k \ln \frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} = k \ln \frac{C_g}{C_b} \quad (4)$$

라. Osmotic pressure model

농도가 낮은 경우 UF에서는 공급압에 비해 삼투압이 너무 작을 때는 무시할 수 있다. 농도가 높으면 삼투압도 높다. Gel층이 형성되지 않아도 막표면에 고농도의 용액이 형성된다.

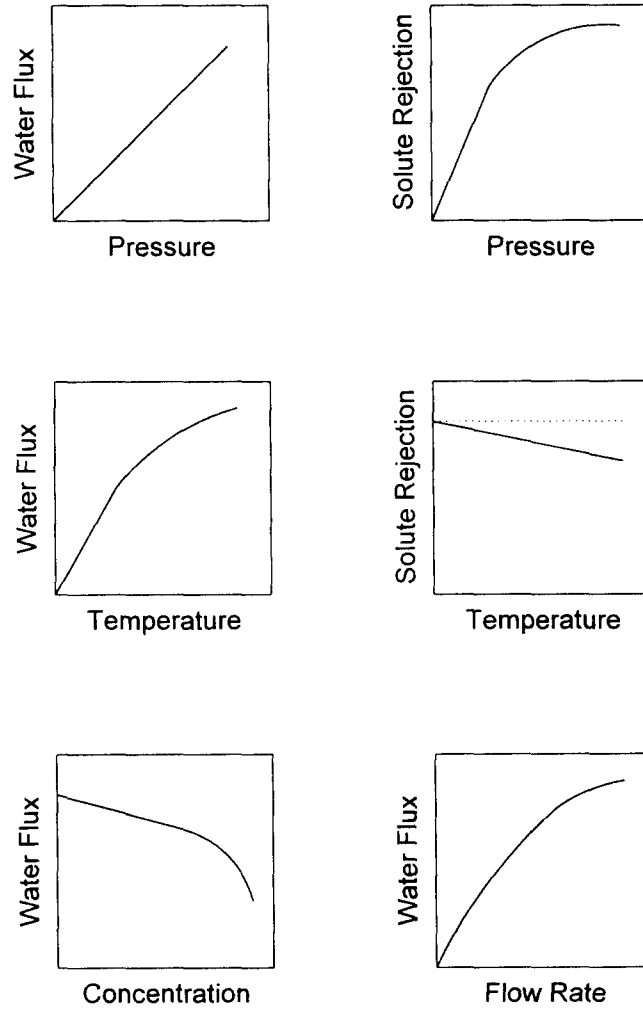


Fig. 5. Curves showing effect of variables on UF membrane.

### 3. 한외여과막의 세정

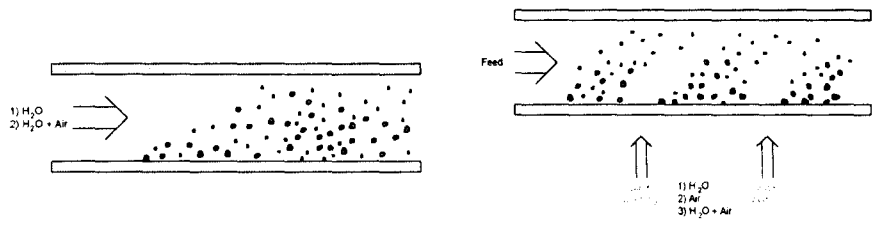
막이 오염되면 막의 투과성능은 저하되고, 장기간 지속된 오염은 막의 열화를 야기시켜 수명에 악영향을 미친다. 막분리 공정의 운용에 있어서 막오염 및 오염의 세정기술은 막성능에 영향을 미치는 중요한 기술로 인식되고 있다. 막세정 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 구분하고 수류세정, 기계적 세정, 화학적 세정 등이 있으며, 세정법은 막모들의 형태, 막의 화학적 안정성, 막오염의 원인물질과 오염형태에 따라 적절하게 선택하여 사용하여야 한다.

#### 1. 물리적 세정

물리적 세정 방법에 관한 사항을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. 물리적 세정방법 및 특성

방 법	특 성
Sweeping	막투과수 또는 초순수를 이용하여 운전하던 압력보다 고속, 저압으로 막표면을 세정하여 막표면에 흡착 또는 누적된 오염물질을 효과적으로 제거시키며, 운전압력저하 및 순환유량의 증가에 따른 막표면에서의 농도분극제거.
Back flushing	운전중 일정주기를 간격으로 투과액 방향에서 공급액 방향으로 순수 또는 투과수를 역투과시켜 막표면의 오염물을 제거.
Air injection	Sweeping나 back flushing 방법을 사용하는 중, 세정흐름과 더불어 동일한 방향이나 공기를 주입하여 세정하거나sweeping시 투과액 방향에서 공기를 역투과시켜 막표면의 오염물질을 제거.
Scrubbing	기계적세정법의 대표적인 방법으로 sponge ball 또는 pole 세정법으로 관형모들에 사용한다. 관형막 속으로 적절한 크기의 sponge ball을 고속으로 순환시키거나 sponge가 달린 붓을 관속에 삽입하여 막표면의 오염물을 제거.
Electronic field	막부근에 전기장을 형성시켜 하전을 띤 입자나 서로 응결되어 막표면에 누적거나 또는 입자들 자체가 표면에 부착되어 형성되는 gel 형태의 케익층을 방지 제거하는 방법으로 공정을 중단시키지 않고 막세정을 시행할 수 있으나 막이 금속과 같은 전도성이거나 특별한 막모들에서만 시행된다는 단점이 있다.



(A) Sweeping with the water and the water+air mixture (B) Back washing with the water and the water+air mixture

Fig. 6. Schematics of membrane cleaning for removing the foulant.

## 2. 화학세정

막표면 및 막세공 내부의 오염을 제거하기 위하여 화학약품을 사용하는 화학적 세정법에 있어서 중요한 점은 막의 특성을 손상시키지 않아야 한다는 점이다. 화학약품을 단독 또는 복합적으로 사용하여 막을 세정할 경우에는 막의 화학적 강도에 따라 사용약품의 농도와 세정시간을 적절히 조정하여야 한다. 일반적으로 사용되는 세정용 화학약품에는 산성류(인산, 사이트릭산)와 알칼리류(가성소다), 계면활성제(음이온, 비이온성), 효소류 및 소독제류(과산화수소, 염소산나트륨) 등이 주로 사용된다.

Table 2. 화학적 세정방법 및 특성

방 법	특 성
유기물 제거	NaoH 등의 알칼리 용액으로 단백질, 지방, 사카라이드 계통의 물질을 용해, 가수분해시켜 막표면의 오염층을 효과적으로 제거하며, sodium laurylsulfate나 Trisodium polyphosphate 등과 함께 사용한다.
무기물 제거	무기물제거에는 산세가 가장 효과적이거나 대부분의 단백질이 산에 침전되므로 유기물 제거 후에는 반드시 산세정을 시행한다. 또한 인산이나 사이트릭, 구연산이 많이 사용되며, pH조정이 필요한 경우에는 암모니아수를 첨가하여 조절하고, 철분제거에는 sodium hydrosulfate, 중금속제거에는 sodium EDTA가 효과적이다.



#### 4. Process System

본 공정 시스템의 중점 사항은 막분리 공정의 여러 가지 장점을 충분히 활용할 수 있도록 하며, 다각적인 test를 수행하면서 각각의 운전 변수에 따른 실험결과를 정확하게 monitoring 하여 전체 장치 시스템을 일괄적으로 제어할 수 있도록 하였다. 따라서 한외여과 막분리 system을 현장 도입할 때 요구되는 운전관리 문제를 해결할 수 있도록 전 공정을 data monitoring이 가능하게 하였다. 전체 시스템의 공정흐름의 개략도를 Fig. 7에 도시하였다.

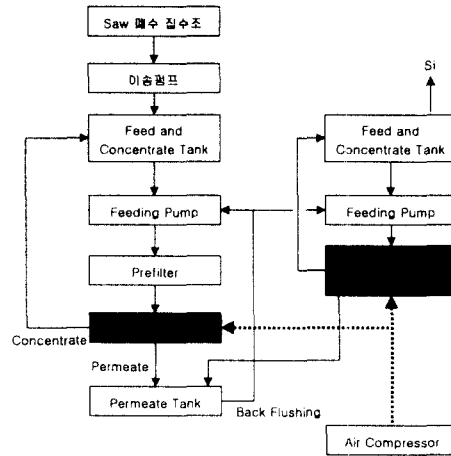


Fig. 7. The process flow diagram.

#### 5. 결과 및 고찰

Fig. 8은 관형막의 운전압력 변화에 따른 투과유속의 변화를 나타내었으며, 여기서  $J_0$ 와  $J_1$ 은 각 압력에서 순수의 투과유속과 유량 1 L/min의 조건에서 폐수의 투과유속을 나타낸다. 운전압력이 증가함에 따라  $J/J_0$  값은 감소하는 경향을 보였으며, cross flow는 0.73~0.37 범위에 dead end flow는 0.42~0.25 사이의 값을 나타냈다. 이와 같이 운전압력이 증가함에 따라  $J/J_0$  값이 감소하는 현상은 압력이 증가함에 따라 투과저항이 증가함을 의미한다.

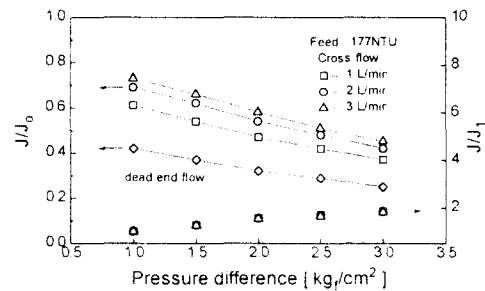


Fig. 8. Effect of TMP on the relative permeate flux for tubular membrane.

Fig. 9에 Si 미립자 함유 폐수의 한외여과막 공정 전후의 입자분포 특성변화의 결과를 나타내었다. 실험에 사용된 한외여과막 공정을 거친 투과수 중의 미립자는 완전에 가깝게 제거됨을 알 수 있다. 세정폐수 중에

포함된 Si 미립자의 평균 입자크기는 196~207 nm의 분포를 나타내었으나, 한외여과막 공정을 거친 투과수 중의 Si 미립자는 10~50 nm의 분포를 나타내고 있으며, 입자분포의 강도도 원폐수의 강도에 비하여 상대적으로 낮았고 투과수 중의 평균입자 크기는 약 20 nm 이었다.

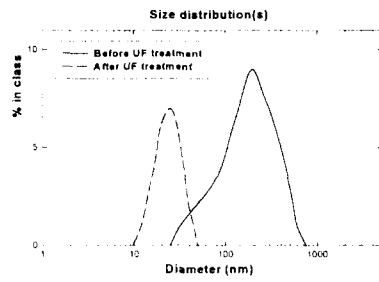


Fig. 9. The particle size distribution of silicon in wastewater before and after UF treating through pilot system.

Fig. 10은 중공사막의 폐수 공급유량에 따른 막오염 형태를 나타내었다. 운전초기의 막오염 형태는 유량에 따라 약간 다른 형태를 나타냈다. 폐수의 공급유량이 증가함에 따라 케익에 의한 오염은 감소하고 기공막힘에 의한 오염이 증가하였다. 폐수의 공급유량이 1 L/min 와 2 L/min 인 경우에는 초기에 케익층의 형성에 의한 오염이 나타난 후 기공막힘에 의한 오염형태를 보이는데 반하여 공급유량이 3 L/min 인 경우에는 케익오염이 없이 기공막힘에 의한 오염이 지배적이었다.

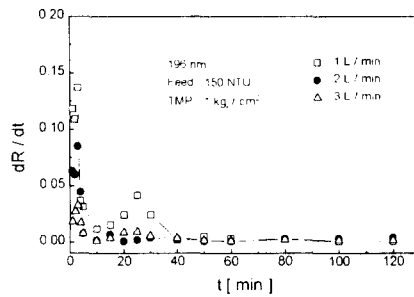


Fig. 10.  $dR/dt$  analysis with time for various feed flow rates.

공정시스템의 장시간 운전시험의 결과를 Fig. 11에 도시하였다. 장시간 운전 시 발생할 수 있는 막 성능의 저하와 막의 손상, fouling의 효과적 제어에 의한 막 수명의 연장 및 안정적인 투과유속 확보 면에서 중요하다. 실제 운전 결과 초기 flux는 중공사막 module 이나 관형막 module 모두 약  $140 \text{ L/m}^2\text{hr}$  로 비슷하였으나 시간이 지남에 따라 중공사막 module에서는 급격히 투과유속의 저하가 발생하였고, 투과유속의 저하가 완만해지는 point 인 critical flux point가 약 4 시간 정도 관형막 module 보다 빨리 나타났으며, 그것은 막 세정주기를 짧게 하는 원인이 되기도 하였다. 또한 critical flux 도 약  $20 \text{ L/m}^2\text{hr}$  정도 관형막 module 보다 낮게 나타났다. 물리적 세정으로는 회복이 불가능한 것으로 판단되는 비가역적 fouling도 중공사막 module에서 쉽게 일어나는 것을 알 수 있었다. 관형막 module에서는 비가역적 fouling이 일어

남을 알 수 있는 곡선의 기울기가 중공사막 module에서 보다 완만하게 나타났다. 이러한 결과는 중공사막 module에서의 농축한계를 관형막 module에서 보완할 수 있음을 나타내는 결과로 추정할 수 있다.

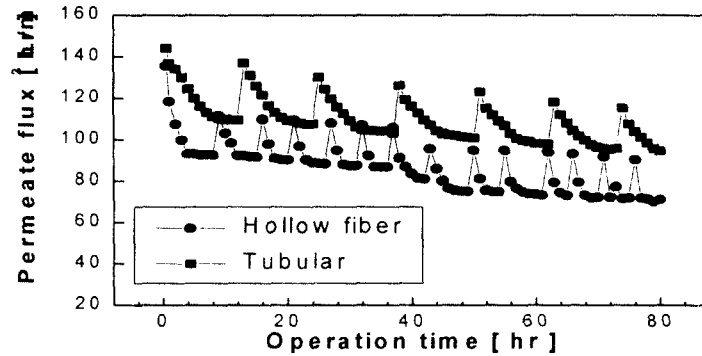


Fig. 11. Long term variation of permeate flux with backflushing for different modules.

#### 참 고 문 헌

1. Chin, K. K. : Pretreatment to produce ultra-pure water from reclaimed sewage, *Desalination*, 106, 269(1996).
2. Fane, A. G. : Membrane for water production and wastewater reuse, *Desalination*, 106, 1(1996).
3. Okada T. and Osamu O. : Recycling of waste water from buildings by application of membrane technology, *Desalination*, 98, 335(1994).
4. Yokomizo. T. : Ultrafiltration membrane technology for regeneration of building wastewater for reuse, *Desalination*, 98 : 319~326, (1994).
5. R. Rautenbach and G. Schock, *J. Memb. Sci.*, 36, 231(1995).
6. M. G. Goemans, F. M. Tiller, L. Li, and E. F. Gloyna, *J. Memb. Sci.*, 124, 129 (1997).
7. S.I. Vasin et al., *Colloid Journal*, 59, 278 (1997).