

진동막분리장치에 의한 반도체폐수처리와 재이용에 관한 연구

강 경 환
조선대학교 환경공학부
(2005년 2월 24일 접수; 2005년 3월 25일 채택)

A Study on the Semiconductor Wastewater Treatment and Recycling by VSEP system

Gyung-Hwan Kang
Division of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 500-757, Korea
(Manuscript received 24 February, 2005; accepted 25 March, 2005)

The objective of this research is to evaluate a feasibility of wastewater reuse by membrane treatment with vibrating membrane separation equipment. Molecular weight of compounds in wastewater, permeability of membrane and retentate characterization after membrane filtration were investigated in order to determine appropriate membrane pore size and materials for wastewater treatment. Selected membrane was evaluated with vibration membrane separation equipment to optimize operating conditions.

The following conclusion are drawn.

1. We got as following test results after the distribution of particles in the semiconductor wastewater, are made up of 1~20 μ m. Si, gold and Al in turn are contained in semiconductor wastewater.
2. Recovery rate is changeless under increasing recovery rate in operation. Though a value can be if pressure can be changed, the highest value of permeate rate is presented in 150 psi.
3. The AS-100(polysulfone) was selected as the most appropriate membranes for the treatment of semiconductor wastewater to VSEP system. The fouling almost did not occur during this experiments. The analyses of treated water with VSEP system showed conductivity : 0.059 μ S/cm, TDS : 40mg/ℓ, COD : 20mg/ℓ, SS : 5mg/ℓ, n-Hexane : 8.3mg/ℓ. Comparing previous systems, operating expenses is decreased by more 50%.

Key Words : VSEP(vibratory shear enhanced process), Semiconductor, Membrane, Recycling

1. 서 론

미국, 일본 등 선진국에서는 각종 폐수를 사전에 방치하기 위한 청정기술을 개발하여 실용화함으로써 많은 양의 처리수를 재활용하고 있다¹⁻⁶⁾. 청정 기술중 팔목할만한 것은 막분리 기술로서, 국내에서도 반도체 산업체나 원자력발전소의 초순수제조, 식품제조업체에서의 농축분리, 자동차산업의 전착도료 회수, 해수와 해변 지하수의 담수화와 제지, 전자,

도금업체 등에서 유가물 회수와 폐수처리등 여러 분야에서 1980년대 초부터 적용하여 왔으나, 막의 표면에 오염물질이 흡착되거나 스케일, 겔 및 케이크등의 부착층이 형성되고, 기공의 흡착, 석출 및 폐쇄에 의한 막힘, 가수분해와 산화에 의한 화학적 노화, 건조나 압밀화에 의한 물리적 노화 그리고 미생물학적 노화에 의하여 막기능이 저하됨으로서 처리 유량이 감소되고 저해물질을 제거하기 어렵기 때문에 이용에 한계가 있었다.

대부분의 반도체공장에서 발생하는 폐수는 사후 처리기술(End-of-pipe Treatment Technology)로서 운영하므로 높은 처리비용, 설치면적과다, 다량의 폐기물처리를 위한 많은 시간과 비용이 소요되며,

Corresponding Author : Gyung-Hwan Kang, Division of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 500-757, Korea
Phone: +82-62-230-3555
E-mail: 6061300@hanmail.net

처리된 물을 방류할 때 안정된 수질관리 우려로 항상 불안감이 내포되어 있다.

반도체산업의 공정중에서 SS, 불소화합물, 유기물질, 과산화수소, 질소 및 인이 함유된 공정내 폐수에 대한 절감방향 즉 처리된 물의 재이용을 위한 청정기술을 도입함으로써 물의 재이용 최대화, 에너지 절감, 용지확보문제해결, 안전한 수자원확보, 쾌적한 작업환경조성 및 기업의 인지도를 실현시키고자 노력하고 있다⁷⁾.

기존의 막분리의 한계를 극복하고자 하는 방안으로 진동형막분리장치가 연구되어지고 있다⁸⁾. 기존의 관형, 증공사형, 나관형 및 평판형 등 4가지 형태의 막 모듈의 설계를 변경하거나 운전방법을 달리함으로써 경계층의 불안정성을 유발시켜 물질전달계수를 증가시키기 위한 연구들이 다양하게 진행되어 왔다. 즉 동심 이중관의 내관에 막을 부착하고 이 내관을 회전시켜 Taylor vortex 불안정 흐름을 유발시키는 회전 막모듈, 막의 표면을 주름지게 함으로써 불안정 흐름을 유발하는 주름막형, 막의 표면을 곡선화시켜 Dean vortex 불안정 흐름을 유발하는 굴곡형, 막모듈의 도입액을 펄스흐름으로 도입시켜 불안정 흐름을 유발시키는 펄스흐름형과 Torsion스프링을 이용하여 평판형 모듈을 격렬하게 진동시킴으로서 불안정 흐름을 유발하는 진동형 막모듈 등이 있다^{9~16)}.

진동형 막모듈은 막 표면에 전단파를 일으킴으로써 막의 오염을 억제한다. 진동막 분리의 핵심 기술

은 전단파를 생성시키는 진동장치로서 기존의 막분리장치에서는 전체 에너지의 10% 정도가 막표면에서 전단파로 전환되지만, 진동막 분리장치에서는 전체 에너지의 99% 이상이 전단파로 전환된다. 이와 같이 진동막 분리장치에서는 막표면에 오염물질이 부착되지 않기 때문에 기존의 막분리장치로서 처리하기 어려웠던 점성 유체나 고농도 폐수의 분리·농축이 가능하다. 이는 torsion spring을 이용하여 원형진동 막모듈 자체를 좌우로 1인치까지 움직여서 막표면에 강렬한 진동을 줌으로써 막표면 오염물질의 퇴적을 효과적으로 억제할 수 있기 때문이다. 십자형 흐름 여과법등 기존의 막분리 장치에 비해 여과 속도가 10배 이상이며, 원심 분리장치와 같이 제품이 손상되지 않으며, 회전 드럼 여과기나 필터 프레스와 같이 응집 보조제를 첨가할 필요가 없다.

따라서 본 연구에서는 기존의 막분리장치로서 처리하기 어려운 반도체 폐수를 효과적으로 처리하기 위하여, 진동막분리장치를 도입하여 폐수의 특성에 맞는 막선정 실험을 실시하고, 선정된 막을 모듈화한 진동막 분리장치를 이용하여 처리한 후 성능을 평가하고, 처리수의 재이용성을 검토하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험장치

연구에 사용된 진동막분리장치는 미국의 New Logic International 사의 series L이며, 처리 계통도를 Fig. 1에 나타낸 것이다.

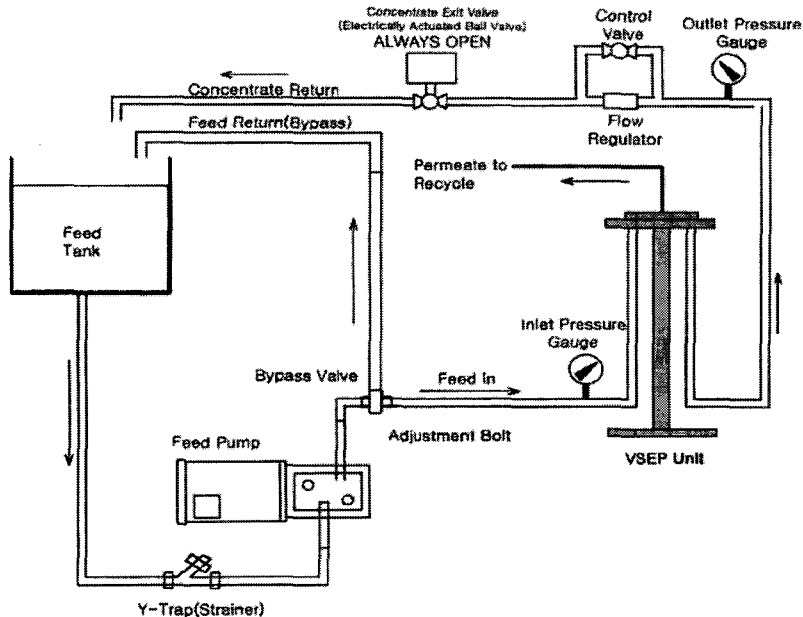


Fig. 1. Schematic diagram of VSEP system.

진동막 분리장치는 원수탱크, 원수공급펌프, VSEP (Vibratory Shear Enhanced Process) 몸체 및 순환 배관장치로 구성되어 있다. VSEP본체는 편심륜, 진동관, 비틀림 스프링과 필터팩^{9,18)}으로 조립되어 있다. 시료는 원수탱크에 주입된 후 스테이너(stainless steel, 400 mesh size)를 통과하여 원수공급펌프(2HP, 1725 rpm, Wanner Eng., Inc., USA)를 통해 VSEP상부로 이송된다. 투과수는 VSEP본체 밖으로 유출되고 농축수는 원수탱크로 반송시킨다.

Fig. 1에서 VSEP unit에서 투과되지 못한 물질은 농축수로 나오게 되는데, 이때 농축배관에 자동 밸브를 설치하여 항상 열려 있게 하고, 콘트롤 밸브로 농축수의 유량을 조절한다. 실험하고자 하는 막의 종류에 따라 적용압력을 한외여과막은 분획 분자량이 50,000이상은 120 psi, 그리고 분획 분자량이 50,000이하는 200 psi 이내로 하였다. 또한 나노여과막은 NaCl 염배제율이 50%이상일 때는 압력을 250~350 psi로 하고 NaCl 염배제율이 50%이하일 때는 압력을 350~400 psi로 하며, 역삼투막은 압력을 450~600 psi가 되도록 조절하여 실험을 하였다.

처음 공급펌프를 가동할 때 초기 압력이 약 30 psi가 유지되게 by-pass 밸브를 열고, 진폭은 1.25 cm로 조정하여 유입수가 3,000~8,000 ml/min 범위로 유지하여야 한다. 이때 유량이 너무 적으면 막의 오염이나 막힘이 일어날 수 있으며, 공급압력이 없는 상태에서 진폭을 주지 않도록 하였다.

공급펌프를 통하여 VSEP unit에 내장된 막표면으로 공급액을 유입하면 막을 투과하는 유체와 투과치 못한 유체가 VSEP본체로 나오는 소위 십자형 흐름(crossflow)이 발생되면 막에 따라 허용된 압력을 조정하여 농축수가 3,000~8,000 ml/min로 되게 하고, 진폭을 주파수가 60Hz에서 1.9~2.54 cm까지 도달하도록 조정하였다.

실험장치 구성후 실험시에는 pH meter, 전도도계, 스톱워치, 시료병, pH 조정제 및 온도계를 준비하였으며, 예비실험이나 본 실험에 사용한 막재질과 종류, 압력, 유량, 진폭 및 수분 분석기(MA30, Sartorius Co.)로 고형물의 농도와 온도 등을 조사하였다.

2.2. 실험방법

반도체 웨이퍼 제조 공정에서 발생한 폐수중에는 실리콘 파우더가 다량 함유되어 있고 이소프로필알콜과 계면활성제가 함유된 슬러리를 사용하기 때문에 알코올류, 암모니아 및 세제류가 함유되어 있으며, TOC값이 수만 ppm을 나타낸다.

웨이퍼제조공정에서 발생하는 고농도 실리카 함유 폐수처리장치 및 VSEP 장치시스템의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 선정된 나권형 역삼투막 분리장치는 폐수중에 이온성물질과 유기성물질등을 제거하기 위하여 설치하였고, 여기서 발생된 농축수중에는 제조공정에서 슬러리상태의 약품과 함께 세제류(계면활성제)를 사용하기 때문에 유기성 COD 오염물질이 포함되므로, 자외선 램프를 석영관에 장착하여 석영관 표면으로 농축수를 흐르게 하고 여기에 과산화수소를 주입하면 하이드록실기(OH·)에 의해 COD물질이 제거되는 고도산화장치(UV/H₂O₂)를 설치하여 처리하였다.

또 비재생용 이온교환수지 장치는 순수 속에 함유된 미량의 무기물질을 제거하며, 사용형태는 혼합형으로 양·음이온교환수지를 각각 충진하여 설치하였다. 그리고 한외여과막 장치는 초순수 속의 미립자 및 박테리아 등을 제거하기 위하여 설치하였다.

진동막 분리장치의 전처리공정으로 한외여과막을 사용한 것은 부유성 실리카 함유 폐수의 비중이 크고 흡착성이 매우 높기 때문에 나권형 막분리장치에 유입하기 전에 제거^{17,19,20~24)}하여야 막의 오염을 예방할 수 있기 때문이다. Fig. 2는 직접 제작 설치한 장치의 flow diagram으로, 전체 system은 VSEP 공정과 처리수를 다시 초순수의수준으로 제조하기 위한구성으로 되어있다.

막의 선정은 친수성이 좋으면서 단위면적당 처리 유량이 높고 산화성 물질에 강한 막인 Regenerated cellulose과 Polysulfone의 2종류의 한외여과막을 선정하였다.

특히 반도체폐수의 특성상 점성(10~100 cP at 25℃)이 있고, SS가 수백 ppm 함유되어 있기 때문에 정밀여과막을 적용하기는 어렵고, 역삼투막이나 나노여과막의 적용은 고려하지 않았다. 그 이유는 부유물질과 유기성 고분자물질이 주된 제거물질이므로 이온성 물질까지 제거할 필요는 없기 때문이다. 따라서 반도체산업의 웨이퍼 생산 공정에서 발생하는 고농도 부유성 물질 폐수를 진동막 분리장치로 실험하기 위해서 막제조회사의 자료를 참고하여 Table 1에서 나타낸 바와 같이 4종류의 막을 선정하여 예비실험을 실시하였다.

진동막의 막면적은 0.046m²으로, 막의 종류에 따라 투과플럭스는 0.54~0.71m³/m²·hr의 값을 보였다.

폐수처리를 위한 최적의 막선정 절차는 먼저 폐수 성상을 파악한 후 선정하고자 하는 막의 투과유속, 강도, 막분리 효율과 해당오염물질에 대한 용화성 등을 막의 필요조건으로 조사하여 선정한다. 폐수중의 제거 성분과 따라 정밀여과막, 한외여과막, 나노여과막 및 역삼투막 등 막의 종류를 결정한 후 폐수의 특성, 처리목적, 처리수의 품질 및 재질의 적합성을 검토하여 막재질을 선정한다. 평판형, 나권형,

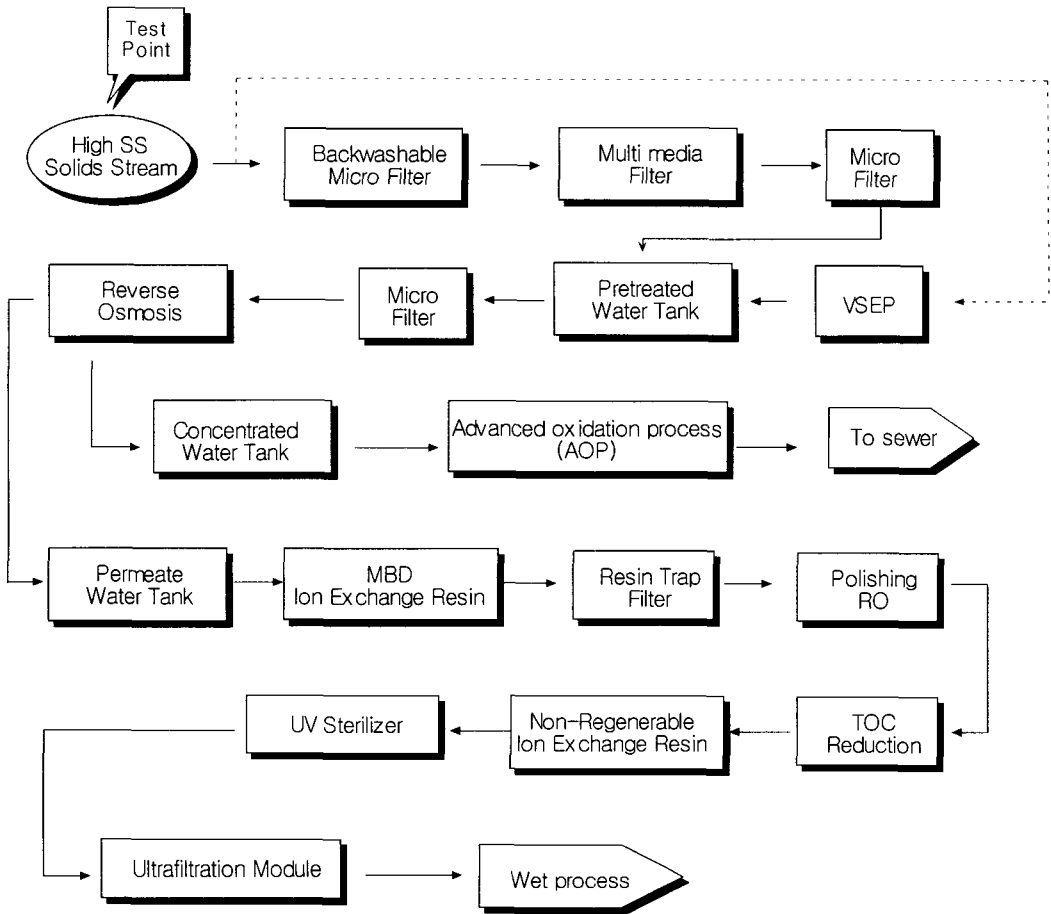


Fig. 2. The water recycling system with VSEP unit for semiconductor wafer manufacturing process.

Table 1. Characteristics of membranes used for semiconductor wastewater

Membrane	MWCO* Rating	Material	Permissible temp.(°C)	Water flux (m ³ /m ² · hr)	Cl ₂ permissible conc. (ppm/hr)	Maker
AS-100	40,000	Polysulfone	90	0.71	200	AMT
C-100F	100,000	Regenerated Cellulose	60	0.46	20	Celgard
PS-100H	100,000	Polysulfone	90	0.66	200	Celgard
AES-500	250,000	Polysulfone	90	0.54	400	AMT

*MWCO : molecular weight cut off

관형, 중공사형, 회전막형 및 진동막 등 막모듈을 선정하고, 설계조건을 검토한 후 공정에 맞는 막제조회사 및 막제품을 결정해서 평가실험을 수행하였다.

2.3. 분석방법

COD, SS, pH, DO, 대장균 및 이온분석은 수질오염공정시험법에 따라 실시하였으며, 이온분석은 HPLC

(ALLTECH 550, USA), 전기전도도는 TOA(HI-8033, Japan)를 사용하였다.

입도분석은 Laser diffraction light scattering의 원리를 이용한 입도분석기(Malvern Inst.)를 이용하였으며, 이 분석기의 측정범위는 0.1~600microns이다. TOC 분석은 Dohman DC-180을 이용하였다. 막의 오염물질을 성분과 성상을 관찰하기 위하여 EDX

(Energy dispersive X-ray micro-analysis, Model : Incaenergy, Jeol, Japan) 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막 선정

3.1.1. 입도분석에 의한 막선정

막 분리에 있어서 유체속에 함유되어 있는 미립자 등의 부유성 물질은 막의 성능에 큰 영향을 주기 때문에 입도분석은 막의 선정과정에서 중요한 인자이다. 본 연구에서는 반도체 폐수의 입도분석을 실시하였고, 이를 기초로 적합한 막을 선정하고자 하였다.

Fig. 3은 반도체폐수에 대한 입도분포를 나타낸 것이다. 입경이 0.2~148.72 μm 인 입자가 분포되어 있고, 1.0~20 μm 의 입자가 약 80%를 점유하고 있다. 폐수내 대부분이 이온성 및 부유성 실리콘 입자로부터 기인된 것으로 사료된다. 이를 기초로 본 측정에서 검출이 불가능한 0.1 μm 이하의 입도와 막의 경제성 및 안정성을 고려하여 0.01 μm 이상의 입자를 제거할 수 있는 한외여과막을 선정하였다.

3.1.2. 막의 오염 성분 실험

막은 고액 분리에 있어서 많은 역할을 하고 있으며, 막의 성능에 영향을 주는 가장 주된 인자는 막의 오염이라 할 수 있다. 막의 오염은 유기물질과 무기물질이 막 표면에 퇴적되어 유량 감소, 압력 상승 및 염 제거율 저하를 가져온다. 오염물질이 막의 표면에 부착된 오염물질의 성분을 EDX로 분석하였다.

막 표면에서 탄산칼슘, 황산칼슘 및 용해성 실리카 등의 무기물이 오염되면 유량 감소와 압력상승 등으로 인하여 막의 성능이 저하되고 노후화가 가속된다. 이와 같은 성분들에 의한 오염을 제어하기

위해서 온도, pH 조절, 스케일 억제용 약품 사용, 이온교환 및 석회 연수화법 등이 사용되고 있다.

본 연구에서는 반도체 제조공장에서 발생하는 고농도 부유성 폐수를 48시간 처리한 후 막표면에 부착된 물질을 EDX로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

EDX 분석결과 주 오염물질은 실리카이며, 전체 오염물질중 41.4%, 염소이온은 10.4%를 차지함을 알 수 있다. 따라서 반도체 웨이퍼 제조공정에서 발생한 폐수를 막분리 할 때 막의 성능에 가장 큰 영향을 주는 것은 실리카임을 알 수 있다.

3.1.3. 막의 세정

막의 세정방법으로는 깨끗한 물로 flushing하거나 또는 오염성분에 적합한 약품을 사용하는 화학 세정이 사용된다. 본 연구에서는 반도체 폐수를 막분리한 후 막 세정을 실시하였다. 세정 전후의 투과유량을 비교함으로써 막의 기능이 얼마만큼 원래 상태로 회복되는가를 판별하고자 하였다.

세정방법은 산 세정을 약 2시간 실시하였다. 이때 사용된 약품은 붕불산 나트륨과 구연산이고, 사용된 장비는 세정약품탱크, 세정약품공급펌프, 마이크로필터이며, 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 kg/cm^2 압력을 가하며 순환시켰다. 세정후 투과실험 결과 막의 기능은 95% 이상 회복되었다.

3.2. 진동막 분리 특성

3.2.1. 막 선정

Table 2는 반도체 폐수를 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 진동막 분리장치에 4종류(AS-100, C-100F, PS-100H, AES-500)의 막을 각각 장착하여 막분리한 결과를 나타낸 것이다.

AS-100막은 시작할 때와 종료할 때의 투과유량

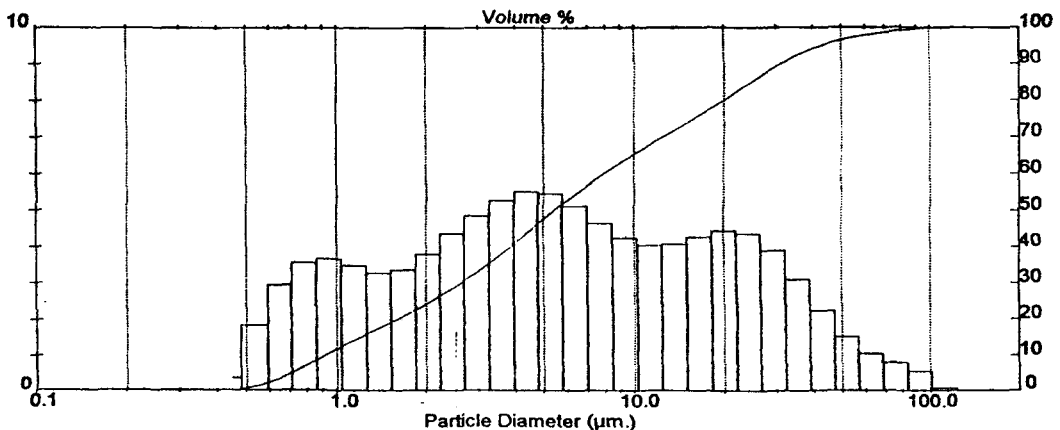


Fig. 3. The distribution of particles in the semiconductor wastewater.

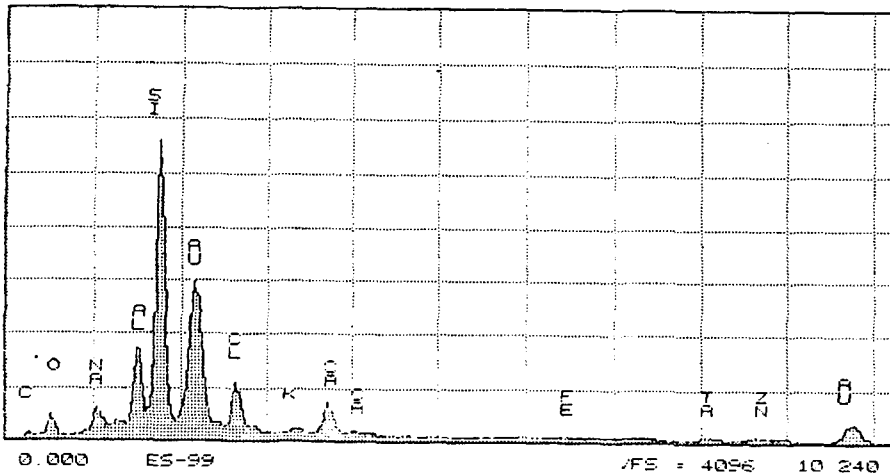


Fig. 4. EDX analysis of inorganic matter fouled membrane surface.

Table 2. The test results of membrane performance for semiconductor wastewater using VSEP system with four different membrane

Membrane	Initial flow (ml/min)	Ending flow (ml/min)	Application pressure (psi)	pH	Conductivity (μS/cm)	TDS (%)
AS-100	261.7	183.6	50	10.5	1,586	0.16
C-100F	284.6	186.1	50	10.4	1,655	0.09
PS-100H	241.3	76.6	50	9.9	1,613	0.16
AES-500	235.4	197.3	50	9.9	1,662	0.10

차가 78.1 ml/min으로 가장 작고, 처리수의 전기전도도가 1,586 μS/cm로 가장 낮은 반면, 농축수의 TDS는 0.16%로 비교적 높은 편이다. 따라서 4종류의 막중 AS-100막이 투과유량이 가장 안정적이고 투과수의 수질이 가장 양호하여 본 실험에서 사용한 반도체 폐수의 막분리에 가장 적합한 것으로 사료된다. 또한 AS-100막에 대하여 농축 실험을 실시한 결과를 Table 3에 나타내었다.

본 농축실험에서 회수율은 94.2%까지 얻을 수 있었으며, 그 이상의 회수율에서는 유량감소, 압력상승 및 막의 오염이 발생되었다.

Fig. 5는 반도체 폐수를 25°C로 유지하면서 진동막 분리장치에 AS-100막을 장착하여 막분리한 결과를 처리시간과 순간 flux의 관계로 나타낸 것이

다. 처리시간에 따라 순간 flux는 거의 직선적으로 감소되었다.

Fig. 6은 반도체 폐수를 25°C로 유지하면서 진동막 분리장치에 AS-100 막을 장착하여 막분리한 결과를 회수율과 평균 flux의 관계로 나타낸 것이다. 운전초기에 평균 flux가 43GFD로 시작되어 약간씩 감소하는 경향을 보이다가 회수율이 46%일 때 평균 flux가 37GFD로 가장 낮은 값을 나타낸 후 다시 증가하였는데, 이와 같은 현상은 한외여과막의 flux가 막에 형성된 기공에 의해 좌우되므로 인위적으로 회수율을 적게 하여도, 투과유량은 큰 영향을 받지 않는 특성에 기인한다고 생각된다.

Fig. 7은 반도체 폐수를 25°C로 유지하면서 진동막 분리장치에 AS-100막을 장착하여 막분리한 결

Table 3. The results of concentration test by VSEP system with AS-100 membrane

Avg. flux (GFD)	Initial flux (GFD)	Ending flux (GFD)	Pressure (psi)	Initial solid (%)	Ending solid (%)	Recovery (%)	lbs. permeate	lbs. concent-rate
36.8	39	26.1	100	0.23	0.55	94.18	81.1	5

과를 운전압력과 순간 flux의 관계로 나타낸 것이다. 압력이 증가함에 따라 60 psi까지는 순간 flux가 급격히 증가하고, 이후 150 psi까지 완만하게 증가한 후 감소하는 추세이다. 순간 flux를 240GFD 이상 유지하기 위해서는 운전압력을 90~150 psi 범위로 조정하여야 함을 알 수 있다.

3.2.2. 처리수의 재이용성 평가

반도체 폐수를 진동막 분리장치에 AS-100막을 장착하여 막분리한 처리수를 재이용 가능성을 평가

하기 위해 RO막을 통과하여 투과수를 Fig. 2의 계통도에 나타나 있는 polishing RO와 UV소독 및 UF 등을 거친 후의 수질을 분석하여 Table 4에 나타내었다.

처리된 폐수의 pH는 9~10.5 이었으나, 처리수의 pH는 6.5~7.5이었고, 막분리 전후의 전기전도도 차이가 300~7,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 변동폭이 심하였지만, 부가적인 장치를 거친 최종처리수의 전기전도도는 0.056 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하 즉, 비저항 값이 18,000,000 ohms/cm이다. 또한 TOC와 용해성 실리카는 각각 5 ppb 이하였고, 박테리아는 불검출 되었으며, 미립자는 0.05~0.1 μm 의 것이 5개/ml 이고, 1 μm 이상의 것은 검출되지 않았다. 따라서 본 연구의 처리수를 ASTM의 IC 세정용 초순수의 수질기준과 비교 할 때 초순수로서 충분히 사용²⁷⁾할 수 있다고 사료된다.

ASTM의 IC 세정용 초순수의 수질기준(Type E-1)은 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 비저항 18M $\Omega \cdot \text{cm}$ 이상, 미립자 1 μm 이상이 2개/ml 이하, TDS는 10ppb 이하, 총용해성 실리카는 5ppb 이하, DO는 5 ppb 이하, TOC는 50ppb 이하, 박테리아는 100CFU/100ml, Na⁺은 1ppb 이하, Cl 10ppb 이하로 규정하고 있다.

처리된 폐수의 TDS의 값이 3,000 mg/l 이상이었던 것이 진동막 분리로 처리한 후 약 40 mg/l 이하

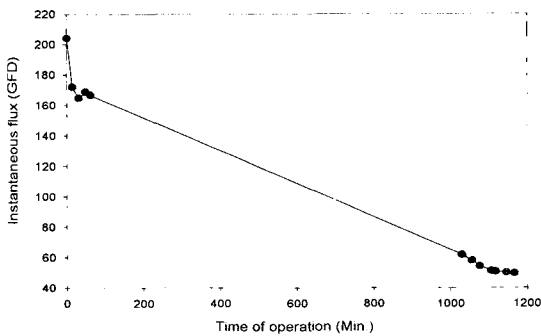


Fig. 5. The variation of instantaneous flux with operation time by VSEP system with AS 100 membrane at 25 $^{\circ}\text{C}$.

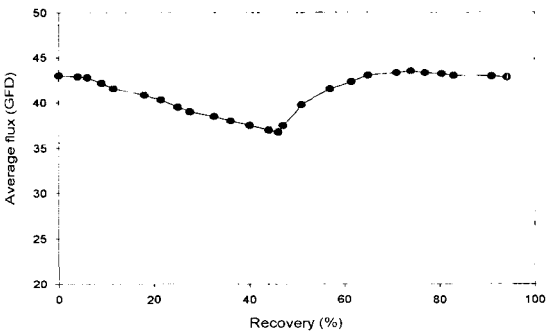


Fig. 6. The variation of average flux with recovery by VSEP system with AS 100 membrane at 25 $^{\circ}\text{C}$.

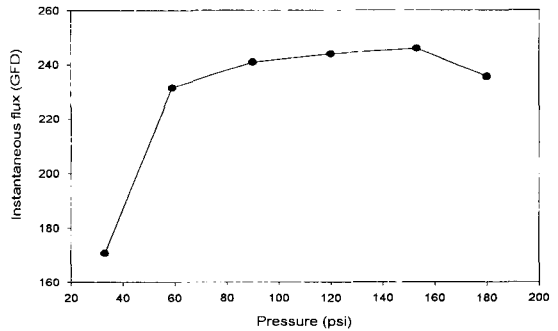


Fig. 7. The variation of instantaneous flux with pressure by VSEP system with AS-100 membrane at 25 $^{\circ}\text{C}$.

Table 4. The analysis results of treated water by VSEP system with AS-100 membrane in the semiconductor wastewater

Items	Before treatment	After treatment (VSEP)	Established treatment
pH	9~10.5	6.5~7.5	6.5~7.5
Conductivity($\mu\text{S}/\text{cm}$)	300~7,000	0.056	2,700~3,750
TDS(mg/ℓ)	3000이상	40	1,500~2,000
COD(mg/ℓ)	200~250	20	29.6
SS(mg/ℓ)	500~600	5	16
n Hexane(mg/ℓ)	8.3	0.6	0.87

Table 5. The operation cost comparisons of conventional and VSEP system

Cost item	Conventional system	VSEP system
Electricity	2,125,000	6,480,000
Replacement	7,500,000	1,787,700
Labor and Overhead	6,000,000	4,500,000
Chemicals	6,666,675	2,112,500
Filters	N/A	3,714,250
Waste	3,750,000	125,000
Total operating costs	26,041,675	18,719,450
₩/m ³	2,604.1	1,247.9

로 떨어졌으며, COD 역시 처리된 폐수가 200~250 mg/l 이었으나, 20 mg/l 이하로 떨어졌다. 또한 처리된 SS농도가 500~600 mg/l 이었으나, 처리후 5 mg/l 로 낮아졌다. 특히 n-Hexane의 값은 처리된 폐수가 8.3 mg/l 이상인 것이 처리후 0.6 mg/l 의 농도를 보였다. 이는 부유성 물질과 세제류 성분의 유기물질들이 진동막분리에서 대부분 제거되어 진동막의 점성유체나 고농도유기물질의 농축·분리가 가능함을 보여주었다.

또한, 반도체 폐수를 재이용하기 위하여 진동막 분리장치의 처리수를 추가적인 장치 즉 Fig. 2에 도시된 바와 같이 polishing RO와 UV소독 및 UF를 연결하여 초순수에 가까운 물을 얻어내었다.

진동막 분리장치에서 발생된 농축수는 공급액의 약 5.8%로 고형물이 약 5,000 ppm 함유되어 기존의 화학적 폐수공정의 농축조로 보내어 탈수시켜 제거하였다.

Table 5는 반도체 산업에서 발생하는 폐수를 처리함에 있어서 기존에 방법인 사후처리기술과 본 연구를 통해 실제로 관련 현장공정에 진동막 분리장치(1600ft²)를 1년간 운영하는 동안 소요된 유지비를 분야별로 비교한 것이다.

기존의 처리 방법은 화공약품 비용과 처리 후 폐기물을 재처리하는 비용이 대부분이었으며, 진동막 분리장치를 이용하여 처리할 경우에는 주로 막과 고도산화처리의 전력 비용이 대부분이었다.

처리용량을 기준으로 본다면 기존의 방법인 경우 처리용량은 400 m³/d 기준으로 하였으며, 진동막 분리장치가 설치된 청정기술인 경우 처리용량이 600 m³/d를 기준으로 하였고, 가동 일수는 각각 25일/월을 기준으로 하였다.

Fig. 8은 실제로 기존의 반도체 원폐수에 대하여 진동막 분리장치와 추가적인 장치를 이용하여 가동을 한 결과로 재이용수로 사용하는 양을 나타내었다. 원폐수 발생량은 1,000 m³/d일때 진동막분리장치를 전처리공정으로 설치하여 청정기술의 재이용시설을 통하면 900 m³/d의 초순수품질의 등급인 재이

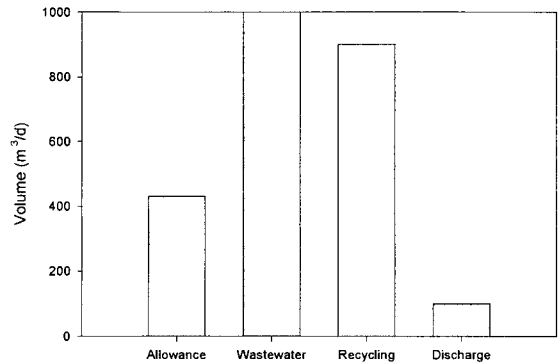


Fig. 8. Volume vs. allowance, wastewater, recycling and discharge after the wastewater treatment with VSEP system.

용수를 생산하여 공정에 재사용하였고, 나머지 10%인 100 m³/d를 방류하게 되었다. Fig. 8에서 왼쪽의 allowance의 의미는 법적으로 허가 받은 방류 허용기준으로 1000 m³/d의 폐수가 발생될 경우 배출허용기준을 넘어서고 있음을 나타낸 것이다.

4. 결 론

본 논문의 목적은 폐수에 존재하는 오염물의 분자량을 분석하여 막의 분리 사이즈를 결정하고, 그 조건에서 막의 투과성과 오염물의 농축수 수질을 통하여 막의 재질을 선정하고, 선정된 막을 진동막 분리장치로 운영하여 최적의 운영조건을 선정하였다. 또한 이 조건에서 운전한 결과 폐수의 재이용가능성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 반도체폐수를 입도분석한 결과 1~20 μm의 입자가 약 80%를 차지하고 있었으며, 오염 물질은 실리카가 가장 많았으며 금과 알루미늄순으로 나타났다.
- 2) 한외막장치에서 막의 재질을 다양하게 하여 실험한 결과 Polysulfone막인 AS-100에서 농축수의 TDS 값이 가장 높게 나타났으며, 처리수의 전도도도 가장 낮게 나타났으며 투과유량의 변화도

적은 것으로 나타나 가장 우수한 막으로 선정하였다.

- 3) 운전조건에서는 회수율을 증가시킨 결과 46%에서 약간 감소하였으나 회수율의 변화는 크게 없는 것으로 나타났으며, 압력을 변화시킨 결과 약 150 psi에서 가장 높은 투과율을 나타내었다.
- 4) 반도체폐수를 AS-100막과 진동막분리장치를 이용하여 처리한 결과 처리수의 수질은 전도도 0.056 $\mu\text{s}/\text{cm}$, TDS 40 mg/l, COD 20mg/l, SS 5 mg/l, n-Hexane 0.6 mg/l로서 기존의 처리공장 수질 전도도 2,700~3,750 $\mu\text{s}/\text{cm}$, TDS 1,500~2,000 mg/l, COD, 29.6 mg/l, SS 16 mg/l, n-Hexane 0.87mg/l 과 비교할 때 우수한 것으로 나타났다. 또한 기준이 시스템과 비교할 때 운영비에 있어서도 절반이상이 감소되었다.

참 고 문 헌

- 1) Sanks, R. L., 1979, Water Treatment Plant Design, Ann arbor science, 623-649pp.
- 2) Cheremisinoff, P. N., 1987, wastewater Treatment, 338-339pp.
- 3) Degremont, 1979, Water Treatment Handbook, Degrement Company, 349-361pp.
- 4) Jay, H. L., E. G. Tyler and A. P. J. Wayne, 1988, Domestic Water Treatment, Natl Water Well Assn, 182-185pp.
- 5) James, M. M., 1985, Water Treatment Principles and Design, Consulting Engineers, Inc., 4-34pp.
- 6) Robert, E. L., 1979, Industrial Processing with Membranes, 123-189pp.
- 7) UOP INC, 1983, Zero Discharge Industrial wastewater Treatment at R.D. Nixon Power Plant.
- 8) McGregor, W. C., 1986, Membrane Separations in Biotechnology, Marcel Dekker, Inc., 201-203pp.
- 9) Robert, E. L. and L. Sidney, 1972, Industrial Processing with Membranes, Robert E. Krieger Publishing Company, 123-190pp.
- 10) Nitto, D., 1997, Handbook of Membrane Products, Nitto Denko Corp..
- 11) Nobice, R. D. and S. A. Stern, 1995, Membrane separation technology principles and applications, Elsevier, 5-141pp.
- 12) Parekh, B. S., 1988, Reverse Osmosis Technology, Marcel Dekker, 1-49pp.
- 13) Fair, G. M., 1971, Elements of Water Supply and wastewater Disposal, John Wiley & Sons, Inc., 451-453pp.
- 14) Arcadio, P. and A. Gregoria, 1996, Environmental Engineering A Design Approach, Prentice Hall, Upper saddle River, 416-427pp.
- 15) Casey, T. J., 1997, Unit Treatment Processes in Water and wastewater Engineering, John Wiley & Sons Inc., 81-99pp.
- 16) Jakob, M. and G. C. Claes, 1989, Crossflow Filtration, John Wiley & Sons Inc., 127-129pp.
- 17) DOE, 1990, Membrane Separation Systems, U.S. Department of Energy, 1-9pp.
- 18) Cho, J. W., 1998, Natural organic matter (NOM) rejection by, and flux-decline of nanofiltration(NF) and ultrafiltration(UF) membranes, Ph D thesis, University of Colorado at Boulder, 18-24pp.
- 19) Yun, C. H., 1992, Removal of pollutants and recovery of toxic heavy metals from wastewater using microporous hollow fiber modules, Stevens Institute of Technology, 41-62pp.
- 20) 大午晴彦, 1989, 逆浸透膜による低分子量有機物水溶液の分離特性の研究, 日本膜學會, 14(6), 407-414pp.
- 21) 浦山豊, 1991, 限外過ろ膜分割特性の標準化, 日本膜學會, 16(4), 119-203.
- 22) Nakagawa, T. and Y. Sugisaki, 1992, Transport properties of synthetic membranes having hydrophilic and hydrophobic structures, 日本膜學會, 16(4), 204-211.
- 23) 山中博之, 1990, 中空糸型 限外過膜の物質移動係數を用いた除去率の補正, 日本膜學會, 15(4), 203-209.
- 24) 木村尚史, 1988, 卵白 アルブミン吸着の限外濾過膜特性に及ぼす影響, 日本膜學會, 13(1), 51-57.
- 25) 佐藤啓久, 1993, 水處理, 技報堂出版, 148-151pp.
- 26) 妹尾 學, 高木 誠, 武田邦彦, 1998, 分離科學ハンドブック, 共立出版株式會社, 103-117pp.
- 27) 中恒正幸, 1987, 膜物理化學, 喜多見書房, 1-7pp.