

한외여과에 의한 Si 미립자 함유폐수 재이용 공정개발(Ⅲ) - Pilot-Scale 중공사막 모듈에 의한 투과 특성 -

전 재 홍 · 함 용 규 · 이 석 기 · 박 영 태* · 남 석 태* · 최 호 상*

동안엔지니어링(주) 부설연구소, *경일대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 12월 15일 접수, 1999년 10월 8일 채택)

Process Development of Wastewater Containing Silicon Fine Particles by Ultrafiltration for Water Reuse - III. Permeation Characteristics of Pilot Scale Hollow Fiber Membrane Modules -

Jae-Hong Jeon, Yong-Gyu Ham, Seok-Ki Lee,
Young-Tae Park*, Suk-Tae Nam*, and Ho-Sang Choi*

R&D Center, DongAhn Engineering Co., Ltd., Seoul 133-123, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

(Received December 15, 1998, Accepted October 8, 1999)

요 약 : 반도체 산업의 wafer 가공공정에서 발생하는 폐수를 재활용하고자 한외여과 공정을 이용한 막분리 공정의 도입 가능성을 검토하였다. Pilot 규모의 장치에 분획분자량이 각각 10,000, 20,000, 30,000인 한외여과막 모듈을 이용하여 투과유속 및 제거율 등을 측정하였다. 투과수의 성상은 SDI₁₅, 탁도, 전기전도도, 실리콘 농도분석을 통해 공정수로 재이용이 가능함을 확인할 수 있었다. 투과유속 저하를 막기 위한 역세척 방법으로는 압축공기와 물을 sweeping 하는 방법이 가장 효과적이었고, 이때 투과유속의 회복율이 높게 나타났다. 분획분자량 30,000인 한외여과막에서 가장 높은 투과유속을 나타내었다. 또한 폐수의 평균 실리콘 입자 평균 함량은 3.8~5.6 mg/ℓ 이고, 투과수의 실리콘 입자 함량은 0.2 µg/ℓ 이하로 나타나 제거율은 약 96% 이상으로 나타났다.

Abstract : The ultrafiltration characteristics of wafer processing wastewater produced from semiconductor industry was investigated for wastewater reuse. Using the pilot-scale ultrafiltration system containing polysulfone hollow fiber membranes (MWCO : 10,000, 20,000, 30,000), the membrane performance, such as flux, rejection rate and concentration factor for flux was examined. The SDI₁₅, turbidity, electrical conductivity and concentration of Si particles were measured, and the possibility of permeate reuse was validated from the experimental results. It was shown that the flux was recovered by the sweeping with air and water effectively. The permeate flux of 30,000 MWCO membrane was about 5 times higher than that of 10,000 and 20,000 MWCO membranes. The concentration of Si particle in the saw wastewater was analyzed 3.8~5.6 mg/ℓ and that of Si particle in the permeate was analyzed less than 0.2 µg/ℓ. This means the rejection of silicon particle was over 96%.

1. 서 론

산업구조가 고도화됨에 따라 많은 분야에서 순수 및 초순수의 사용이 증가하고 있다. 그 중 반도체 분야에서의 초순수의 중요성은 생산수율과도 직접적인 연관이 있다. 따라서 반도체 소자의 고집적화로 인해 초순수가 요구되며 그로 인해 초순수 생산 단가와 용수 부족 현상이 날로 심각해져 가고 있다[1-4].

반도체 제조공정 중의 wafer 가공 공정은 sawing 공정과 wafer 표면을 연마, 절단하는 dicing 공정이 있다. 이 공정에서 세정수로 초순수가 사용되고 진량 폐수처리 되고 있다. Fig. 1에 간략한 반도체 제조공정중 세정공정을 모식화하였다[5].

Wafer 가공에 사용하는 물은 초순수를 사용하므로 발생하는 폐수는 silicon 입자가 대부분을 차지하고, silicon 입자만 제거하면 사용이 가능한 원수를 얻을 수 있으며, 회수된 silicon 입자는 다른 산업에 활용이 가능할 것이다. 반도체 산업에서의 폐수 재활용 연구는 국내에서도 최근에 활발히 이루어지고 있다. 특히 분리막을 이용한 처리방법이 안정적인 처리수질 확보가 가능하며, 경제적 측면과 청정기술(clean technology)이라는 점에서 많이 이용되고 있다[6, 7]. 한외여과 분리공정에서는 압력을 추진력으로 하여 막의 기공크기에 따라 용질과 용매를 분리하므로 막의 기공크기보다 크기가 큰 용질은 투과되지 않고 순환, 농축된다. 또한 한외여과공정은 특별한 화학약품의 첨가나 상변화가 동반되지 않으므로 수용액 중에 용해, 분산된 단백질이나 효소의 분리 및 정제에 주로 이용되어

왔다. 한외여과막을 이용한 분리공정에서 막표면의 오염현상은 막분리 공정의 효율성을 결정하는 중요한 변수이다. 분리막을 이용하여 폐수를 처리할 경우 처리시간이 경과함에 따라 투과유속이 급격히 감소하는 막오염 현상이 발생한다[12]. 이와 같은 현상은 폐수에 함유된 부유물질이나 분리막 표면에 쉽게 흡착하는 성질을 가진 물질들이 막표면과 기공에 축적되어 유체의 흐름을 감소시키기 때문이다. 막오염의 원인은 분리대상 물질과 막재질간의 상호작용, 투과물질의 크기와 막기공 크기와의 관계, 막형태 및 운전조건에 의해 상당히 좌우된다. 따라서 이러한 오염을 제거하기 위해서는 막의 구조 및 module의 형태, 공급원수 및 운전조건을 변화시킴으로써 감소시킬 수 있다[8-11].

본 연구에서는 wafer 가공공정의 세정폐수로부터 양질의 처리수를 얻기 위한 pilot-scale의 한외여과막 분리특성에 대한 자료를 구하였다. 한외여과막의 분획 분자량에 따른 처리수 수질과 flux 변화, fouling 억 제방안 및 역세척 효율 등을 비교 검토하여 한외여과 막 공정의 적용 가능성 및 silicon 회수공정의 단순화 가능성을 검토하고, scale up에 필요한 작업변수가 한 외여과 성능에 미치는 영향에 대한 기초연구를 수행 하였다[12, 13].

2. 실험

2.1. 실험 장치 및 공정

Fig. 2에 UF를 이용한 Si 미립자의 농축 및 회수, 투과수의 공정 재이용을 모식화 하였다. 막분리 공정

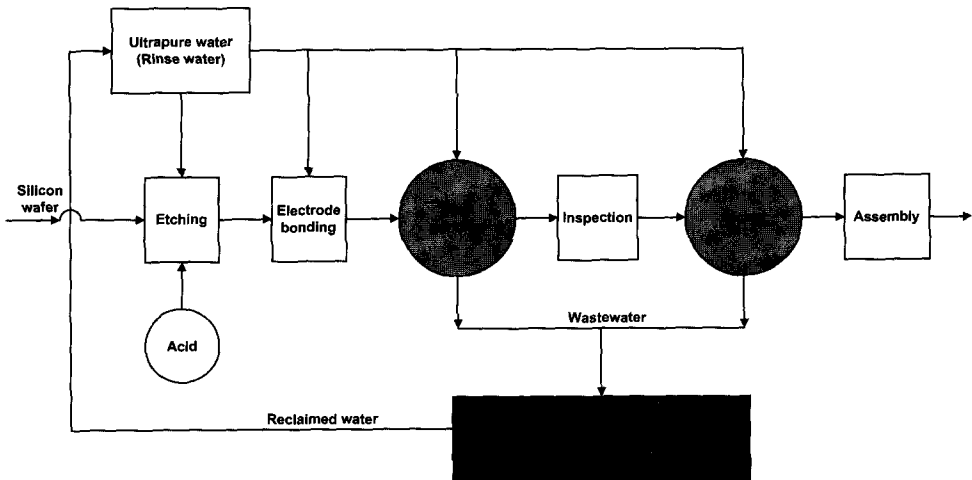


Fig. 1. The flow chart of semiconductor cleaning process.

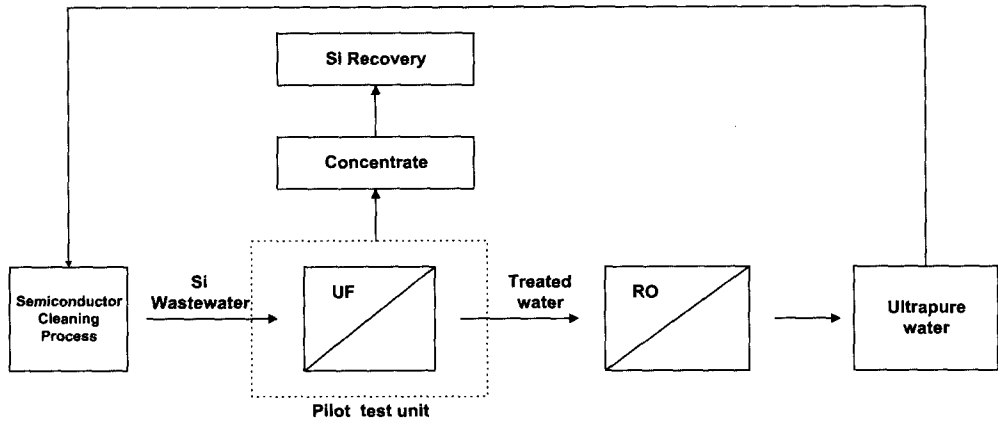


Fig. 2. The planning of Si particle recovery and water reusing in the semiconductor cleaning process.

Table 1. The specification of ultrafiltration membrane modules

Items	Hollow fiber UF Membrane		
	GU-4024-0820	SKUC-312-0810	SKUC-312-0830
Model No.	GU-4024-0820	SKUC-312-0810	SKUC-312-0830
MWCO	20,000	10,000	30,000
Module Size(O.D.×L)	10×62 cm	8.9×112.6 cm	8.9×112.6 cm
Fiber internal diameter	0.8 mm	0.8 mm	0.8 mm
Membrane area	3.8 m ²	4.9 m ²	4.9 m ²
pH range	1~14	2~13	2~13
Membrane material	Polysulfone	Polysulfone	Polysulfone

에 사용된 한외여과막 모듈은 hollow fiber type의 폴리설폰(polysulfone) 재질이며, 분획분자량이 각각 10,000, 30,000(SK Chemical 社)과 20,000(Sambo Globe 社)을 사용하였으며, hollow fiber의 내경은 0.8mm, 막 면적은 분획분자량이 20,000인 것은 3.8 m², 10,000과 30,000인 것은 4.9 m²인 것을 사용하였다. 각각의 한외여과막 특성은 Table 1과 같다.

연속식 한외여과막 pilot-scale test 장치는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 폐수 원수조(polypropylene), 공급펌프(centrifugal pump), 전처리 microfilter(5 μm), 한외여과막 모듈, 압축공기 공급장치(oiless type air compressor), 투과수조(polyethylene) 등으로 구성되어 있다. 또한 장치의 밸브를 포함한 모든 배관재는 PVC를 사용하여 장시간 운전시 용출 및 부식에 의한 수질변화 등을 최소화하였다. 폐수 원수조에는 부유식 수위 조절계를 달아 공급펌프와 연동시켰으며, 압력계와 유량계를 이용하여 운전조건을 조절할 수 있게 하

였다.

2.2. 투과유속 측정 및 수질분석

Silicon 미립자를 함유한 원수는 A社의 sawing 공정 폐수를 채취하여 각각의 막에 대한 투과도(permeate flux) 및 투과유속의 변화를 측정하였으며, 이때의 실험조건은 공급수의 압력을 2 kg/cm²로 고정시킨 상태에서 1시간 간격으로 투과수의 유속을 측정하였고, 투과수를 채취한 즉시 silicon 미립자 및 탁도 제거율 등을 측정하였다.

투과유속 실험에서 얻어진 결과를 이용하여 분획분자량 20,000인 한외여과막을 공급수 압력 2 kg/cm² 하에서 농축하였고, 이때 투과유속 변화와 silicon 농축수의 입자 농도를 1시간 간격으로 채수하여 유도결합 플라즈마 분광광도계(ICPS-8000 model, Shimadzu)를 이용하여 측정하여 그때의 농축배수를 구하였다.

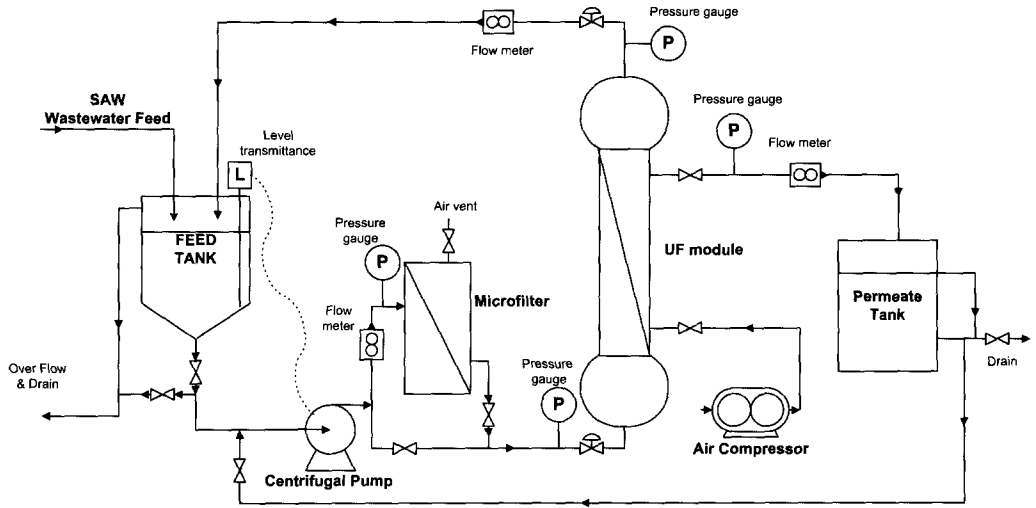


Fig. 3. The schematic diagram of UF pilot test unit for SAW wastewater reuse.

Table 2. Analytical data of wastewater containing silicon fine particles

Analytical items	Range
pH	6.5~7.2
Turbidity(NTU)	162~182
Silicon(mg/ℓ)	3.8~5.6
Particle size distribution (mean size, nm)	196~207
SS(> 0.1 μm, mg/ℓ)	4.8~5.6
Total metal impurity(mg/ℓ)	< 0.7

막분리 공정 처리수와 폐수의 수질을 측정하기 위한 분석항목은 실리콘 미립자 함량, 탁도, 입도분포이고, 실리콘 미립자 함량은 ICPS를 이용하여 ppb 단위까지 정량 분석하였으며, 탁도는 HACH社의 2100P model을 이용하여 측정하였고, 입도분포는 입도분포계(Melburn社, Zetasizer 3000)를 이용하여 폐수와 각 membrane의 투과수를 측정하여 투과수내의 입자 존재 및 분포를 통해 각각의 막의 silicon 미립자 투과성능을 측정하였다. 또한 투과수의 재이용을 위한 분석항목으로는 silicon 미립자 농도와 탁도 뿐만 아니라 Silt Density Index₁₅(AutoSDI™, Purification Products Co.)와 전기전도도(μS/cm²)를 측정하였다. Table 2에 나타난 항목 이외의 폐수의 분석항목으로는 양이온 및 음이온 성분, 그리고 metal 성분을 이

온크로마토그래프(IC)와 유도결합플라즈마 분광광도계(ICPS)로 측정하였고, COD_{Mn}, TOC, 전기전도도 등을 측정하였다. 공정상 실리콘 미립자 함유 폐수는 다른 폐수와 배관이 분리되어 섞이지 않고, 공정에 사용되는 초순수(ultrapure water)로 세척하는 공정에서 발생되므로 다른 측정항목에서의 농도는 이온성분과 metal 성분이 0.7 mg/ℓ으로 미량이었으며, COD_{Mn}은 1 mg/ℓ 이하, TOC는 10 ppb 이하, 전기전도도는 3 μS/cm² 이하로 나타나 Table 2에 나타내지 않았으며 이후 실험에서도 측정을 생략하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Silicon 미립자를 함유한 폐수의 특성분석

폐수에 포함된 silicon 입자의 형태는 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 측정하였다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 silicon 입자는 약 200 nm size의 부정형의 판상구조의 입자임을 알 수 있었다. 폐수의 분석 결과는 Table 2에서와 같이 pH는 6.5~7.2 정도로 중성이며, 탁도는 162~182 NTU, silicon 미립자 함량은 3.8~5.6 mg/ℓ이었다. 또한 silicon 미립자의 입자크기를 측정한 결과 평균입도 분포는 196~207 nm로 나타났다.

3.2. Silicon 미립자를 함유한 폐수의 UF 투과 특성

폐수를 2 kg/cm²의 일정 압력 조건하에서 공급하



Fig. 4. The SEM photograph of silicon fine particles in saw wastewater.

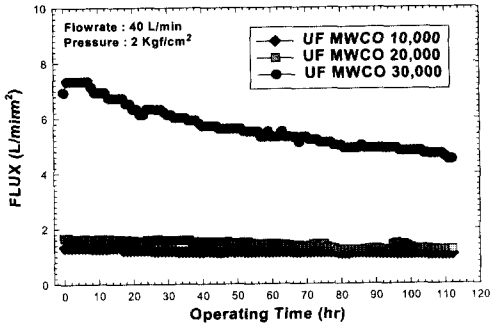


Fig. 5. The comparison of permeate flux in silicon wastewater.

여 투과유속의 변화를 실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 분획분자량(molecular weight cut off, MWCO)이 20,000인 경우와 10,000인 경우를 비교한 결과 분획분자량 20,000인 경우가 초기 투과유속에서는 다소 높았으며 시간이 지날수록 flux 저하가 나타나 실험 후기에는 20,000과 10,000 모두 flux의 변화가 거의 나타나지 않았다. 또한 분획분자량 30,000인 막의 경우는 실험초기에서부터 끝나는 시점까지 계속적인 감소만을 보였다. 이것은 막에 의해 배제된 Si 입자에 의하여 막표면에 형성된 케익층의 증가나 분획분자량 차이에 따른 막 기공의 크기 차이에 의하여 배제된 Si 입자가 막 표면의 기공을 막거나 또는 기공 속으로 침투되어 기공 속에 흡착되어 투과 경로를 감소시킴에 따라 막투과저항이 증가되면서 투과유속의 감소가 발생되는 것으로 사료된다.

본 실험에서 사용한 한외여과막의 분획분자량에 따른 투과유속의 차이는 앞서 살펴본 Fig. 5에서의 결과와 같이 분획분자량이 큰 30,000 > 20,000 > 10,000

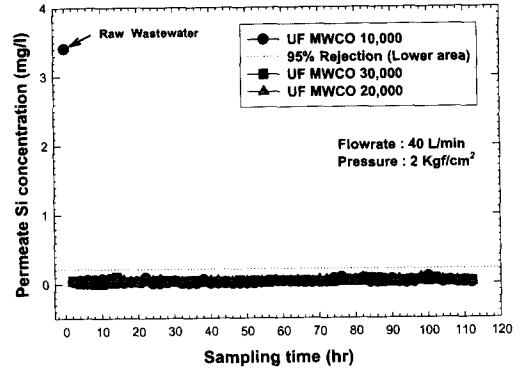


Fig. 6. The rejection of silicon fine particles in UF membrane.

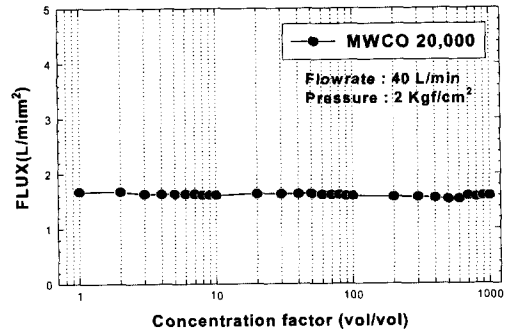


Fig. 7. The concentration factor of silicon fine particles in MWCO 20,000 UF membrane.

순으로 나타났으나, Si 미립자 제거율의 척도인 투과수 중의 Si 미립자 농도는 Fig. 6에 도시한 바와 같이 운전시간이 분획분자량의 크기에 관계없이 일정한 값을 나타내었으며, 본 실험에서 사용한 한외여과막의 Si 배제율은 모두 95% 이상의 높은 결과를 얻었다. 투과유속이 7.8 L/m²·min인 분획분자량 30,000의 한외여과막으로도 silicon 미립자의 배제율이 분획분자량이 작은 10,000, 20,000의 막과 같이 95% 이상을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 분획분자량 30,000의 투과유속이 10,000, 20,000의 투과유속보다 약 5배 이상의 효과가 있음을 알 수 있었다.

Si 함유폐수의 농축에 따른 투과유속의 변화는 앞에서 보았듯이 분획분자량의 차이에도 불구하고 Si 미립자의 배제율은 큰 차이점이 없었다. 그래서 MWCO가 10,000의 경우보다 투과유속이 좋은 20,000의 경우에 농축실험을 수행하고, 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 실험의 조작압력은 2 kgf/cm²으로 동일한 조건

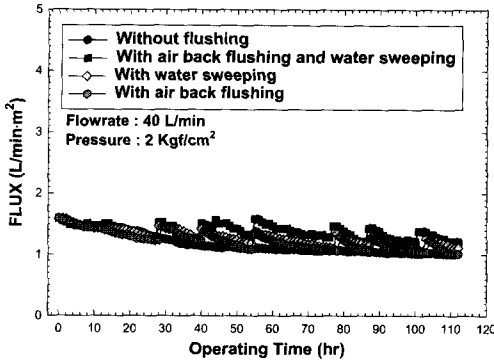


Fig. 8. The comparison of back flushing methods through UF treatment.

에서 수행하였다. 농도 증가에 따라 초기에 투과유속은 약간 감소하였으나, 농도인자(vol/vol)가 증가하여도 투과 유속에는 큰 변화를 보이지 않았다.

본 연구에서는 시간경과에 따른 투과유속의 감소를 회복시키기 위한 실험으로 fresh water에 의한 sweeping법, 공기에 의한 back flushing법 및 앞의 두 가지 방법을 병행한 air back flushing and water sweeping법의 3가지를 기초 실험을 통해 수행하여, 그 중 flux회복 성능이 가장 뛰어난 방법인 air back flushing and water sweeping법을 이용하여 역세척 효율 및 장시간 운전시 flux 회복실험을 실시하였다. 이때의 공기 압력은 약 4 kg/cm²이었다. 한외여과막 공정을 실제 재활용 공정에 도입시 필요한 몇 가지 운전조건의 조절은 공정의 안정성과 직결된다. 따라서 역세척 및 막의 오염을 야기시킬 수 있는 요인의 제거가 중요하다. 실험초기의 투과유속 변화실험과 동일한 조건하에서 투과유속이 초기 투과유속의 90% 이하로 저하할 경우 air back flushing and water sweeping 방법으로 역세척하여 투과유속 회복율을 관찰하였다. 기초 실험에서는 공기 또는 순수만을 사용하였으나, Fig. 8에 나타난 바와 같이 회복율이 약 70%로 낮게 나타났기 때문에 두 가지 방법을 동시에 이용하였을 때 Fig. 9에서와 같이 가장 효율적이었으며, 90% 이상의 투과유속 회복율을 관찰할 수 있었다. 따라서 전체적인 flux 변화 그래프와 비교하면 back flushing을 하지 않았을 경우는 초기 투과유속보다 최종 투과유속이 약 20% 정도 감소한 반면에 back flushing을 수행한 경우는 초기 투과유속과 비교할 때 거의 차이가 없었다. 이러한 결과로 한외여과막의 투과유속 저하는 막기공과 용질의 크기차에 의한 체분리 효과에 기인한 기공 막힘 현상과 cake 층

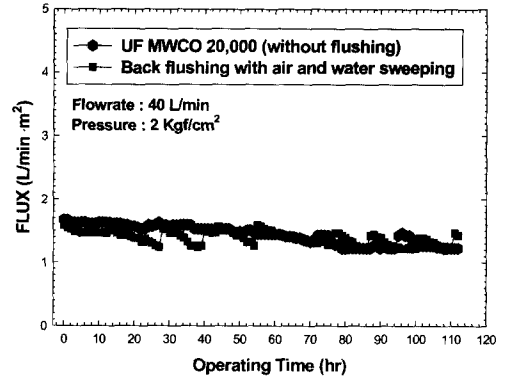


Fig. 9. The comparison between "without flushing and back flushing operations" and "with air and water sweeping" for MWCO 20,000 UF membrane.

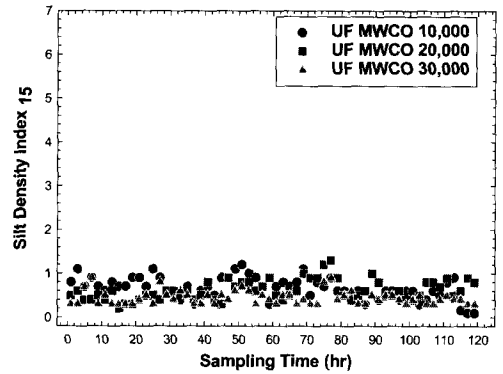


Fig. 10. The silt density index₁₅ test results in UF membrane.

의 형성에 의한 투과저항 증가로 일어날수 있으며, back flushing time을 주기적으로 수행한다면 투과유속 저하는 막을 수 있고 안정적인 투과수 확보를 기대할 수 있는 좋은 결과임을 알 수 있었다.

3.3. UF 투과수의 수질 특성

Si 미립자를 함유한 폐수의 수질분석 결과자료에서도 나타났듯이 Si 미립자 이외에는 불순물을 거의 함유하고 있지 않지만, 투과수에서 우려되는 Si 미립자 및 RO 원수로 재이용시 요구되는 SDI₁₅ test를 수행하여 재이용수로서의 안정성을 검토하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 한외여과막의 분획분자량과 관계없이 모든 막에서 UF 투과수의 SDI₁₅는 RO 원수 제한값인 5 이하를 나타냈으며, 약간의 data 편차는 투과

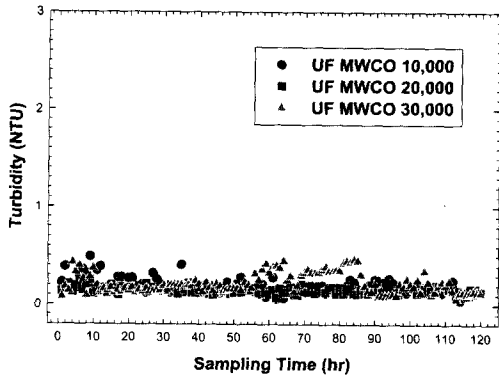


Fig. 11. The turbidity(NTU) test results in UF permeate.

수 수질이 매우 깨끗하여 SDI₁₅가 1 이하인 경우가 많아 약간의 차이만으로도 그래프 상에서 큰 data 편차로 나타나므로 투과수 자체의 수질변화라고는 할 수 없다. 또한 Si 미립자의 leak가 생기는지 여부를 조사하기 위해 투과수의 탁도를 계속해서 관측한 결과 Fig. 11에 나타난 바와 같이 약간의 data 편차는 있으나 한외여과막이 모두 1.00 NTU 이하의 안정된 수질을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 위의 결과로 보면 수질이 안정되고 깨끗한 투과수를 얻을 수 있었으며, 물의 순도를 간접적으로 알 수 있는 전기전도도 ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)는 $3 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ 이하로 나타났다. 일반적으로 A공장의 초순수 제조공정의 1차 RO membrane 투과수의 전기전도도가 $5\sim 7 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ 인 것을 감안하면 매우 좋은 수질임을 알 수 있다.

Fig. 12에 Si 미립자를 함유한 폐수의 한외여과막 공정 전후의 입자분포를 나타내었다. Si 미립자를 함유한 폐수중의 평균 입자크기는 196~207 nm이었고, 실험에 사용된 한외여과막을 거친 투과수 중의 미립자는 거의 다 제거된 것으로 나타났다. 투과수는 Si 입자 및 오염물이 분산입자의 분포를 찾을 수 없을 만큼 그래프상에 거의 intensity가 나타나지 않았다. 따라서 제거율은 분획분자량의 차이에 관계없이 UF의 경우에는 96% 이상으로 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 대부분의 반도체 제조공정에 공급되는 초순수의 제조공정중 1차 RO 원수의 전기전도도가 약 $60 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ 이고, SDI₁₅가 5 이하이며, RO 투과수의 전기전도도가 약 $5 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ 인 수질 특성과 비교하여 볼 때 매우 양질의 재이용수를 얻을 수 있음이 입증되었다.

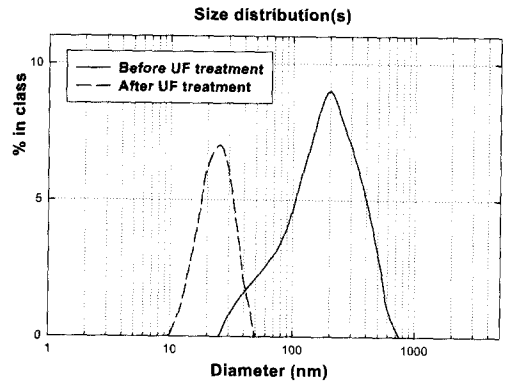


Fig. 12. The particle size distribution of silicon in water before and after UF treatment through pilot system.

4. 결 론

(1) Silicon 미립자 함유폐수의 UF 투과유속은 분획분자량 30,000, 20,000, 10,000의 순으로 나타났고, 분획분자량 10,000, 20,000에 비하여 30,000의 투과유속이 5배 이상을 보였다. 한편, 투과유속의 경시변화에 따른 안정성은 분획분자량이 작을수록 우수하였다.

(2) Back flushing을 하지 않았을 경우는 초기 투과유속보다 최종 투과유속이 약 20% 정도 감소한 반면에 back flushing을 수행한 경우는 초기 투과유속의 90%까지 회복되었으며, 주기적인 air back flushing and water sweeping 법으로 투과수량을 안정적으로 확보할 수 있었다.

(3) 투과수 회복율에서는 fresh water에 의한 sweeping 법과 공기에 의한 back flushing 법은 약 70% 정도의 회복율을 보였으나 두가지 방법을 병행한 air back flushing and water sweeping 법이 90% 이상의 회복율을 나타냈다.

(4) Si 미립자를 함유한 폐수의 평균 입자크기는 196~207 nm이었으며, 한외여과막을 투과한 투과수에서는 Si 미립자 및 오염물의 분산입자 분포 intensity가 10% 이하로 입자가 대부분 제거되었다.

(5) UF 투과수의 SDI₁₅는 대부분 1 이하로 나타났으며, 탁도는 1.00 NTU 이하, 전기전도도는 $3 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ 이하로, 초순수 제조공정의 RO 원수로 사용할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국생산기술연구원 청정생산기술사업의 연구비지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K. K. Chin, *Desalination*, **106**, 269 (1996).
2. A. G. Fane, *Desalination*, **106**, 1 (1996).
3. T. Okada and O. Osamu, *Desalination*, **98**, 335 (1994).
4. T. Yokomizo, *Desalination*, **98**, 319 (1994).
5. 코오롱엔지니어링(주), (주)포스코홀스 방류수 재 활용 Test 결과 보고서 (1996).
6. 환경부, 분리막을 이용한 난분해성 특정산업폐수 처리기술개발 (1995).
7. 환경부, 처리수 재이용 시스템 기반기술개발 (1996).
8. A. D. Levine, G. Tchobanoglous and T. Asano, *J. WPCF*, **57**, 805 (1985).
9. J. S. Chang, L. J. Tsai and S. Vigneswaran, *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 133 (1996).
10. J. Altman and S. Ripperger, *J. Membrane Sci.*, **124**, 119 (1997).
11. M. G. Goemans, F. M. Tiller, L. Li, and E. F. Gloyna, *J. Membrane Sci.*, **124**, 129 (1997).
12. M. Cheryan, "*Ultrafiltration Handbook*", Technomic Lancaster Publishing Co., Inc. (1986).
13. G. B. Vandenberg and C. A. Smolders, *Desalination*, **77**, 101 (1990).
14. 박순철, 이석기, 전재홍, 남석태, 최호상, *멤브레인*, **8**, 102 (1998).
15. 전재홍, 이석기, 함용규, 최호상, 도갑수, *한국폐기물학회지*, **14**, 801 (1997).
16. 남석태, 여호택, 전재홍, 이석기, 최호상, *멤브레인*, **9**, 36 (1999).