

Si 입자를 함유한 반도체 세정폐수의 한외여과 특성(Ⅱ) - Polyolefin 관형막에 의한 투과분리 -

남 석 태·여 호 택·전 재 홍*·이 석 기*·최 호 상

경일대학교 공과대학 화학공학과, 동안엔지니어링 부설연구소*
(1998년 11월 16일 접수, 1999년 3월 25일 채택)

Permeation Behavior of Semiconductor Rinsing Wastewater Containing Si Particles in Ultrafiltration System - II. Permeation Characteristics of Tubular Membrane

Suk-Tae Nam, Ho-Taek Yeo, Jae-Hong Jeon*, Seok-Ki Lee*, and Ho-Sang Choi

Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea
*R & D Center, Dong-Ahn Engineering, Seoul 133-120, Seoul
(Received November 16, 1998, Accepted March 25, 1999)

요 약 : 본 연구는 Si미립자를 함유한 반도체 세정폐수의 관형막을 이용한 한외여과특성을 검토하였다. 관형막의 시간변화에 따른 투과유속의 감소현상은 막표면에 형성된 케익층의 증가 및 기공막힘에 기인하며, cross flow는 케익여과에 의한 막오염 형태를 보였으나 dead-end flow는 기공막힘과 케익여과에 의한 혼합형태를 보였다. Cross flow의 케익저항의 크기는 $3.16 \times 10^{12} \sim 4.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 였고, dead-end flow는 $6.6 \times 10^{12} \sim 12.19 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 였다. 운전초기의 흐름형태에 따른 투과유속은 cross flow가 dead-end flow의 약 1.7배였다. Cross flow 투과유속은 약 $42 \text{ l/m}^2 \text{ hr}$, 용질배제율은 약 96 % 였으며, 분리막공정을 거친 투과수 중의 Si 입자의 평균크기는 20 nm 였다.

Abstract : Permeation behavior of the semiconductor rinsing wastewater containing Si particles was examined by ultrafiltration using the polyolefin tubular membrane. Flux decline with time was due to the growth of Si cake deposited on the membrane surface and the pore plugging by Si particles. Cake filtration from the cross flow application is compared to the combination of pore blocking and cake filtration from the dead-end application. The cake resistance is $3.16 \times 10^{12} \sim 4.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ for the cross flow and $6.6 \times 10^{12} \sim 12.19 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ for the dead-end flow, respectively. At the initial stage of operation, permeation flux of cross flow type was 1.7 time higher than that of the dead end flow type. Permeation flux of cross flow was about $42 \text{ l/m}^2 \text{ hr}$ and the rejection rate of Si particles was about 96 %. The average particle size of Si particle in the permeate was 20 nm.

1. 서 론

한외여과공정은 콜로이드나 현탁입자의 분리정제

능력이 우수하나 농도분극, 흡착, 케익형성 및 기공폐쇄 등의 막오염에 의해 투과유속의 감소가 심하다는 단점이 있다. 막오염에 의한 투과유속의 감소를 줄이

기 위하여 흐름의 형태를 변화시켜 막오염을 감소시키는 방안이 선택되고 있다[1, 2].

흐름특성 변화에 의한 투과유속을 향상시키는 방법으로는 회전원판이나 회전실린더 모듈을 사용하거나 막모듈에 펄스를 가하거나 또는 난류발생 촉진기를 부착시키는 방법 등이 있다. 막모듈 중 관형막은 유로가 넓어 흐름특성을 변화시킬 수 있는 장치의 설치가 가능하므로 막표면에서 농도분극현상을 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 레이놀즈수가 30,000 이상의 난류에서도 운전이 가능하므로 타 장치에 비해 고체 부유물과 입자가 큰 공급액을 처리할 수 있고, 스폰지불 등에 의한 오염물의 제거가 용이하다. 한편, 투과면적을 넓혀 투과유속을 향상시키기 위해 중공사막을 사용하기도 하지만, 중공사막은 관형막 등의 여타 막모듈에 비하여 투과면적은 넓으나 압력손실 및 막오염이 심한 단점이 있다[3-7].

한외여과막을 이용한 미세입자의 분리에 관한 연구는 막오염을 감소시키는 작업에 중점을 두어 왔고, 이는 역확산에 의한 입자들의 부착을 방지하거나 케익층으로부터 입자를 제거하는 원리에 근간을 두고 미립자들은 거대분자와 같이 거동한다는 가정에서 출발하였다[8]. Alena 등[9]은 케익표면에서 제거된 입자들이 케익표면과 평형하게 흐르는 흐름에 동승하여 제거된다는 수평이동모델을 도입하여 관의 반경방향으로 이동하는 속도를 입자의 크기와 유동특성과 상관지었다. Leonard 등[10]은 막표면을 지속적으로 흐르는 흐름에서는 배제된 입자의 누적에 의해 농도분극이 발생하지만, 농도분극층내의 배제된 입자는 수세에 의해 제거되며, 여과저항은 단지 막저항에 의해 지배된다고 보고한 바 있다. 또한 Rautenbach 등[11]은 흐름속도에 의한 접선력이 투과에 기인한 항력보다 적으면 케익의 두께는 항력에 의해 제한된다고 하였다. 최근 Gourgues 등[12]이 관형막을 이용한 bentonite 현탁액의 분리에서 흐름속도가 낮은 현탁입자들의 여과는 케익여과에 의하며, 흐름속도를 증가시킴으로써 케익저항을 감소시켜 높은 배제율을 유지하면서 투과유속을 향상시킨 바 있다.

반도체 제조공정에서 사용되는 역삼투 초순수는 1차세정에 의하여 공정폐수로 전량 방류되고 있으나 미세한 silicon 입자 외에는 불순물은 거의 없다. 막분리법을 이용하여 세정폐수중의 미세 silicon 입자를 분리함으로써 환경오염을 감소시키고, 회수된 silicon 입자의 재 이용 및 공업용수의 원활한 공급을 도모할 수 있으며, 초순수제조시 UF 처리수를 RO의 원료수로 공급함으로써 RO에 대한 부하를 감소시키고, 초순수 제조공정을 단축시킬 수 있다.

본 연구에서는 관형막을 이용하여 흐름형태(cross flow형, dead-end flow형)에 따른 반도체 세정폐수의 투과특성 및 막투과 특성을 저해하는 영향인자를 케익모델을 도입하여 검토하였다.

2. 실험

본 연구에서는 Si를 함유한 반도체 세정폐수의 투과특성을 검토하기 위하여 내경이 11.5 mm, 분획분자량이 20000인 Nitto사의 polyolefin 한외여과용 관형막을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 관형막의 모듈은 SUS 304로 제작하여 사용하였고, 유효 막투과면적은 180.55 cm²였으며, 관형막 모듈의 단면을 Fig. 1에 도시하였다. 또한 한외여과장치의 공정은 전보[13]에서 보고된 장치에 관형막 모듈을 장착하여 사용하였다. 전처리용 여과막으로는 정밀여과막을 사용하였으며, 공급액은 냉각과 가열조절이 가능한 항온조를 이용하여 25°C로 일정하게 유지시켜 공급하였다. 공급액의 유량과 투과압력은 투과셀 전후에 설치된 needle valve로 조절하였으며, 압력은 0~3.5 kg/cm², 유량은 0~4 l/min 범위에서 실험하였다. 투과실험에 사용된 silicon 함유폐수의 특성중 Si의 농도는 약 5.6 ppm, 입자의 평균지름은 0.196 μm, 탁도는 약 450 NTU 였고, SS는 약 5.8 mg/l 였다. 폐수중 Na, K, Ca 등의 금속이온성분의 농도는 ppb 수준이었고 COD는 1 ppm 이하, TOC는 10 ppb 이하, 비저항은 0.3 MΩcm 이하로 분석되었다. 공급액과 투과액의 특성은 원자흡광광도계(AAS 6701, Shimadzu) 및 탁도계(Turbidimeter 965, Oberco)로 분석하였으며, 입자의 크기분포는 입도계(Zetasizer 1000, Melburn)로 측정하였다.

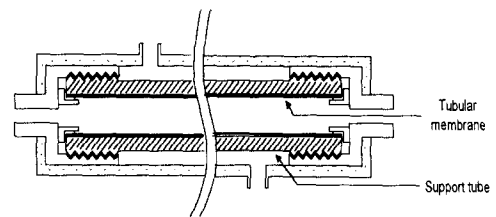


Fig. 1. Tubular membrane module.

3. 결과 및 고찰

한외여과 관형막의 투과특성을 살펴보기 위해 순수와 반도체 세정폐수의 압력변화에 따른 투과유속의

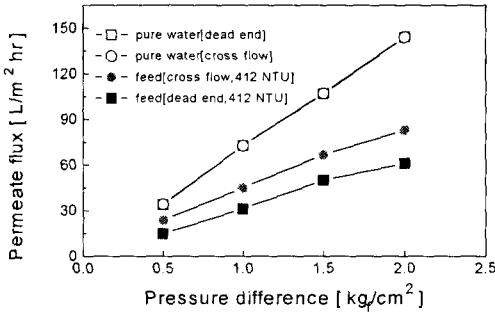


Fig. 2. Permeate flux with the variation of pressure difference.

변화를 Fig. 2에 도시하였다. 막모듈에 도입되는 폐수의 흐름형태는 cross flow와 dead-end flow로 하였다. 투과압력이 1 kg/cm² 일 때 순수의 투과유속은 약 73 l/m² hr였고, 막저항은 4.945×10¹² m¹였으며, 투과압력이 증가함에 따라 순수 및 Si 함유폐수의 투과유속은 cross flow와 dead-end flow 모두 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 한편, 폐수의 흐름형태에 따른 투과유속은 cross flow가 dead-end flow 보다 높은 경향을 나타내었으며, 이는 전보[13]의 평판막의 흐름형태에 따른 투과특성의 결과와 같은 경향을 보였다. 또한, 투과압력이 증가하여도 폐수의 투과유속이 일정한 값을 나타내는 한계투과유속 현상은 나타나지 않았다. 폐수의 투과유속이 순수의 투과유속보다 적고, 도입되는 폐수의 흐름형태에 따라 투과유속이 변하는 현상은 폐수에 함유된 Si 입자가 막표면에 침적되면서 투과유속의 저하현상을 일으켰으며, 이는 흐름속도, 투과압력, 폐수의 농도 및 온도 등의 운전조건 변화에 따라 상당한 영향을 받을 수 있음을 의미한다.

한외여과공정에 있어서 투과유속의 급격한 감소현상은 대부분 운전초기에 발생하므로 본 실험에서는 폐수처리를 6hr 동안 한 단기운전영역에서 폐수의 처리시간 변화에 따른 cross flow와 dead-end flow의 투과유속 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 폐수의 처리시간이 증가함에 따라 투과유속은 초기투과유속에 비하여 cross flow와 dead-end flow 각각 15%와 35% 감소하였으며, cross flow의 투과유속이 dead-end flow의 투과유속보다 큰 경향을 나타내었다. 또한, cross flow의 투과유속은 처리시간이 60분을 지난 이후에 거의 일정한 값을 나타내지만 dead-end flow의 투과유속은 계속 감소하였다. 처리시간이 경과함에 따라 투과유속이 감소하는 현상은 막의 체분리효과와 막표면의 구조적인 불균형성 및 Si입자와 막재질 간의 상호작용 등의 복합적인 영향에 의하여 배제된 Si

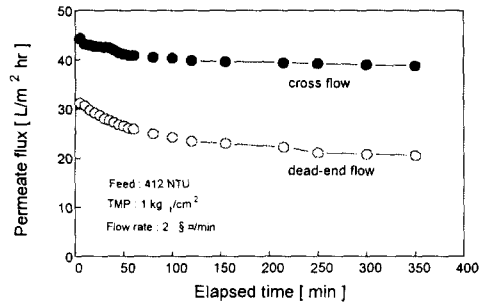


Fig. 3. Permeate flux with the variation of elapsed time.

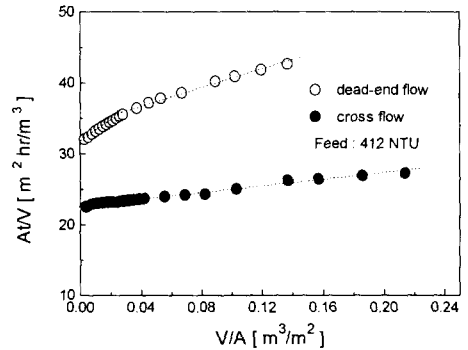


Fig. 4. Correlation between V/A and At/V.

입자가 막표면에 쌓여 케익층을 형성함으로써 투과저항이 증가하기 때문이다. Cross flow의 경우, 폐수의 순환에 의한 관성력 등의 영향을 받아 막두께 방향으로 용질의 확산과 용액영역(bulk region)으로의 역확산이 일정해지므로 일정 처리시간 후에는 투과저항인 케익층의 두께가 더 이상 증가하지 않기 때문에 투과유속은 일정한 값을 나타냈다. Koltuniewicz 등 [14]은 오일 에멀전의 투과실험에서 순환흐름속도 증가에 따른 투과유속의 증가는 순환흐름에 의한 동력학적 효과로 막표면에서 투과저항이 감소되기 때문이라 하였으며, Jiratananon 등[15]도 파인애플 주스의 한외여과실험을 통하여 순환흐름속도의 증가는 막표면에서 전단속도를 증가시켜 막표면으로의 입자누적을 감소시킴에 따라 투과유속은 증가한다고 보고했다. 한편, dead-end flow의 경우에는 cross flow에서와 같이 순환흐름이 없으므로 배제된 Si입자가 계속적으로 막표면에 누적되어 케익층의 두께는 점차 두꺼워지며, 또한 용매의 투과방향과 투과압력이 미치는 방향이 동일하므로 막표면에 형성된 케익이 투과압력에 의해 막두께 방향으로 cross flow의 경우보다 가

중된 힘을 받아 케익이 보다 치밀하여짐에 따라 투과 유속은 점진적으로 감소하는 현상을 나타낸 것이라 판단된다. 순환흐름에 의해 투과저항이 감소된 cross flow의 투과유속은 dead-end flow에 비하여 1.7배 큰 값을 얻을 수 있었다.

막표면에 형성된 케익층에 의한 투과저항성을 살펴 보기 위하여 Fig. 3의 dead-end flow의 결과를 아래 식(1)과 같이 표현되는 케익여과모델[3,6,16]을 이용하여 V/A 와 At/V 의 상관관계를 Fig. 4에 도시하였으며, 상대적인 비교를 위해 cross flow의 결과도 같이 나타내었다.

$$\frac{At}{V} = \frac{\eta_0 R_c \phi_s}{2(\phi_c - \phi_s)} \left(\frac{V}{A} \right) + \frac{\eta_0 R_m}{\Delta p} \quad (1)$$

케익여과모델은 막표면에 형성된 케익층이 막표면에서 투과저항으로 작용하는 경우에 적용되며, 식(1)이 의미하는 바와 같이 단위면적당의 여과부피(V/A)와 이에 대한 부피속도의 역수(At/V)는 선형적 관계를 나타내며, 절편으로부터 막저항을, 기울기로부터 케익의 비저항을 산출할 수 있다. Dead-end flow의 V/A 와 At/V 의 상관관계를 살펴보면 V/A 가 증가함에 따라 At/V 는 선형적으로 증가하는 경향을 보이나 V/A 값이 0.03 부근에서 증가율이 둔화되는 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 증가율이 둔화된 현상은 투과저항이 막표면에 형성된 케익층에 의한 표면저항 이외에 또 다른 형태의 저항이 존재함을 의미하며, 이는 막표면에 존재하는 기공입구의 요철부위에 Si 침적 또는 Si의 침투에 의한 막기공의 폐쇄 등에 의한 기공막힘에 의한 것으로 해석할 수 있다. 막오염에 의한 투과저항의 형태는 크게 기공막힘(pore blocking) 모델과 케익여과(cake filtration)모델이 있다. 기공막힘에는 용질입자가 기공을 완전히 막아 투과경로를 폐쇄시키는 완전막힘(complete blocking), 용질입자가 기공의 크기보다 작아 기공의 내벽에 흡착되어 투과경로를 감소시키는 표준막힘(standard blocking), 그리고 용질입자가 기공을 직접 막고, 또 다른 입자 위에 중첩되어 투과경로를 감소시키는 중간막힘(intermediate blocking) 등이 있다. 케익여과모델은 용질입자에 의해 기공이 막히는 것이 아니라 용질입자들이 막표면에 공간을 형성하며 불규칙하게 누적됨으로써 형성된 경계층이 투과저항으로 작용하고, 이들 저항은 실험조건에 따라 단독 또는 복합적으로 발생한다[16,17]. Cross flow의 변곡 없는 선형성은 cross flow에 작용하는 투과저항들 중에 케익층에 의한 영향이 기공막힘에 의한 영향보다 월등히 지배적임을

의미하며, dead-end flow의 경우에는 케익층에 의한 저항과 더불어 기공막힘에 의한 저항도 함께 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 이는 dead-end flow의 경우에는 흐름방향과 투과방향이 동일하므로 배제된 용질입자들이 투과방향으로 빠르게 이동되어 막표면에 존재하는 기공을 차폐하는 것으로 사료된다.

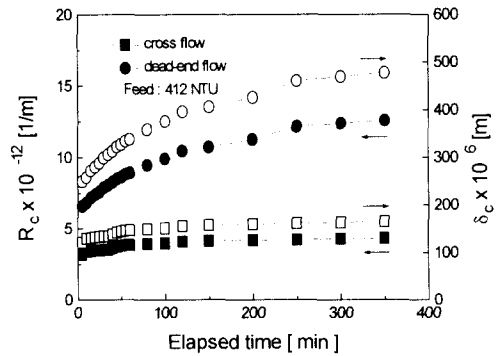


Fig. 5. R_c and δ_c with the variation of elapsed time.

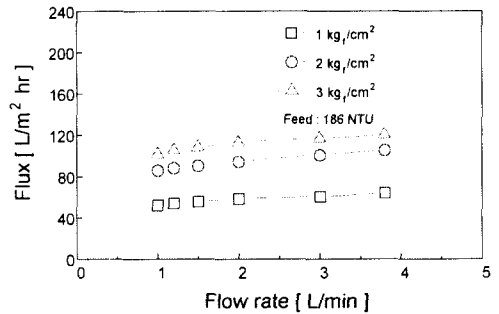


Fig. 6. Permeate flux with various feed flow rates for cross flow system.

배제된 Si의 표면누적에 의해 형성된 케익저항의 크기와 두께를 알아보기 위하여 아래의 식(2)와 (3)으로 표현되는 Darcy's law와 Kozeny-Carman식을 도입하여 케익저항과 케익의 두께를 산출하여 Fig. 5에 나타내었다. 케익저항(R_c)은 폐수의 투과유속을 식(2)에 대입하여 총관저항($R_c + R_m$)을 구한 후, 순수의 투과유속을 동일 식에 대입하여 구한 막저항(R_m)을 총관저항에서 뺀 값이다. 또한 케익의 두께(δ_c)는 계산된 R_c 값을 식(3)에 대입하여 산출한다. 식(3)에 사용된 상수들 중에서 입자의 비표면적(S_v)은 용질입자를 구형강체로 가정하여 $3/r$ 를 사용하고, 공극률(ϵ_c)은 불규칙하게 충전된 케익층의 경우 0.4를 사용하며,

K값은 Grace 등이 제안한 5를 사용하였다[4].

$$J \equiv \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p}{\eta_0(R_m + R_c)} \quad (2)$$

$$R_c = \frac{K(1 - \epsilon_c)^2 S_c^2 \delta_c}{\epsilon_c^3} \quad (3)$$

Cross flow의 케익저항은 시간이 지남에 따라 큰 변화를 보이지 않았으나 dead-end flow의 케익저항은 크게 증가하였다. Dead-end flow의 저항 증가율은 cross flow 보다 컸으며, 특히 초기 증가율이 높았다. 식(2)에 의해 산출된 dead-end flow의 저항은 $6.6 \times 10^{12} \sim 12.19 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$, cross flow의 저항은 $3.16 \times 10^{12} \sim 4.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 였다. 또한 식(3)에 의해 산출된 dead-end flow에 의한 케익의 두께는 250~480 μm 였고, dead-end flow를 기준으로 한 cross flow 케익의 두께는 120~165 μm 였다. 이와 같은 현상은 dead-end flow에서 막오염의 형태가 케익층의 형성과 더불어 기공 막힘이 함께 발생하기 때문으로 사료된다.

Cross flow의 유량변화에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 투과모듈에 도입되는 폐수의 유량이 증가함에 따라 투과유속은 약간 증가하는 경향을 보여주고 있으나 그 값은 그리 크지 않다. 일반적으로 막표면을 지나는 폐수의 유속이 빠를수록 막표면에 누적되는 케익층의 두께는 감소되어 투과유속은 증가하는 결과를 보이지만, 본 실험에서와 같이 흐름속도가 2 ℓ/min 에서 레이놀즈수가 3700임을 감안할 때, 흐름속도에 의해 투과저항의 감소가 큰 난류영역에서도 투과유속의 증가가 크지 않는 이유는 Si 입자의 농도가 유속의 영향을 받을 정도로 높지 않기 때문이라 사료된다. 폐수의 도입유량이 일정할 때, 투과압력이 증가함에 따라 투과유속은 증가하는 경향을

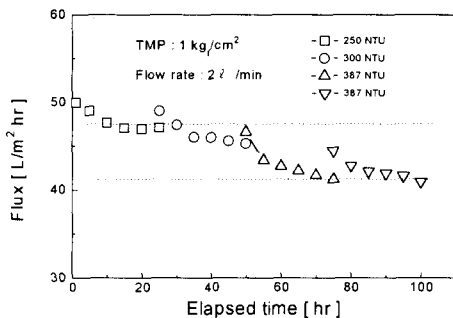


Fig. 7. The variation of permeate flux with the elapsed time for various NTU.

보였으나 투과유속의 증가율은 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이는 압력증가에 따른 막표면에서 용질의 농도증가, 케익의 압밀화 및 기공막힘 등에 의한 투과저항이 증가하기 때문이라 사료된다.

한외여과막을 이용한 수처리공정을 장시간 가동하였을 때의 막오염에 의한 투과성능의 변화를 관찰하고자 cross flow의 운전시간 변화에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 폐수의 교환은 25시간을 주기로 하였으며, 폐수의 농도를 점차 증가시켰다. 그리고, 폐수를 교환할 때마다 30분간 물로 sweeping하여 막을 세척하였다. 관형막을 사용한 한외여과공정을 100시간 가동시켰을 경우, 투과유속은 전체적으로 감소하는 경향을 나타냈지만 최소한 40 $\ell/\text{m}^2 \text{ hr}$ 이상의 투과량을 나타내었으며, 초기투과유속에 비하여 약 6 $\ell/\text{m}^2 \text{ hr}$ 정도 감소하였다. 또한, 폐수의 농도가 증가함에 따라 투과유속은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 폐수를 교환할 때마다 물로 sweeping하여 막을 세척하면 초기에는 투과유속이 어느 정도 회복되지만 처리 시간이 경과함에 따라 막표면에 케익층이 다시 증가하여 투과유속은 다시 감소하는 경향을 보였다. 또한, 탁도가 387 NTU인 폐수의 경우에 운전시간이 길어짐에 따라 막오염에 의한 투과저항은 증가하였고, 막세척을 하여도 투과저항의 감소가 낮아 투과유속의 회복율은 낮았으며, 순수 투과유속의 약 55%의 투과능을 나타냈다.

Fig. 8은 cross flow로 운전한 관형막의 단면 SEM 사진이다. SEM사진에서 보여주는 바와 같이 막표면에는 분리대상물질인 silicon입자가 균일하게 분포되어 있으며, 부분적으로 큰 덩어리가 부착되어 있음을 볼 수 있다. 또한 막단면 사진에서는 silicon의 적층된 형태가 흐름방향과 동일한 방향으로 적층되어 있음을 볼 수 있



Fig. 8. SEM photograph of cross-section for tubular membrane.

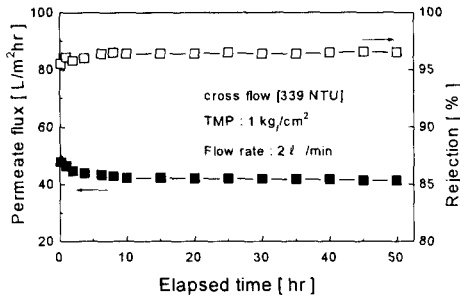


Fig. 9. Variation of Permeate flux and rejection with the elapsed time.

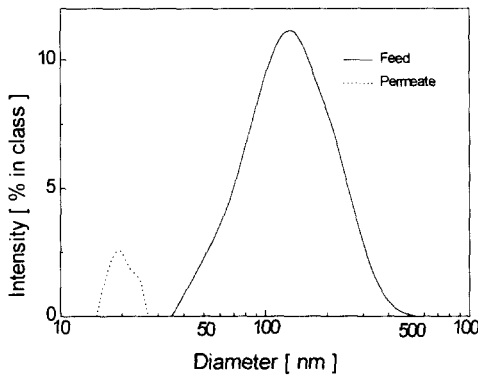


Fig. 10. Particle size distribution of Si in feed and permeate.

다. 한편, 막표면에 약 2.5 μm 두께로 silicon이 적층되어 있음을 보여주며, Fig. 5에 나타난 cross flow의 계산된 케익두께의 약 1/50-1/70 정도로서, 이는 투과저항으로 작용하는 케익층이 폐수처리시 막표면에 수분에 의해 상당히 팽윤된 상태의 케익층과 고농도의 경계층으로 이루어져 있는 것으로 해석할 수 있다.

관형막의 내구성을 알아보기 위하여 탁도가 339 NTU인 폐수를 1 kg/cm², 2 l/min에서 50시간 연속 운전한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 공급액의 탁도를 일정하게 조정하여 한외여과를 수행하였으며, 투과유속 및 배제율을 매시간 마다 측정하였다. 투과유속은 운전초기 2시간 까지는 감소하였으나 이후에는 약 42 l/m² hr로 일정한 값을 유지하였다. 또한 배제율도 초기 3시간 까지는 약간 증가하다가 약 96%의 높은 값을 유지하였다. 이와 같은 현상은 운전초기에 Si 입자가 용액영역에서 막표면 쪽으로 급격히 이동되어 막표면에 누적되면서 역확산은 작게 작용하기 때문이다. 이후 막표면으로 입자의 이동속도와 용액영

역으로의 역확산속도가 균형을 이루어 투과저항이 일정해져서 투과유속과 배제율은 일정한 결과를 나타냈다.

막분리공정을 통해 Si가 제거된 투과수의 수질은 폐수의 수질과 거의 차이가 없었다. 처리수중의 이온성 물질이나 금속성분의 농도는 ppb 수준이었고, COD는 1 ppm 이하, TOC는 10 ppb 이하로 나타나 세정공정에 COD나 TOC를 유발시키는 유기물의 유입이 거의 없음을 알 수 있으며, 비저항은 0.3 MΩ cm 이하로 나타나 폐수 중에 콜로이드 입자로 존재하는 Si는 전기전도도에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 또한 막분리공정 처리전후의 폐수 및 투과수 중에 분산되어 있는 미립자의 크기를 알아보기 위하여 Fig. 10에 폐수와 투과수에 함유된 Si 입자의 크기분포를 나타내었다. 막분리공정 처리전의 폐수 중에 함유되어 있는 Si 미립자의 크기는 196 nm 였으나, 본 실험의 관형막 분리공정을 거친 투과수중에 분산된 Si 미립자의 평균 크기는 20 nm 정도로서 분획분자량이 20000인 관형막을 사용한 한외여과공정을 거친 투과수는 용수 및 초순수제조시 RO 원료수로 충분히 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험실에서 Nitto 관형막을 사용하여 반도체 세정폐수의 Si 회수 및 용수 재이용을 위한 투과특성 실험을 한 결과는 다음과 같다.

- (1) 관형막의 순수 투과유속은 25°C, 1 kg/cm² 하에서 약 73 l/m² hr 였으며, Darcy's law에 의해 산출된 막저항은 4.945×10¹² m⁻¹ 였다. 투과압력이 증가함에 따라 흐름형태에 관계없이 순수 및 폐수의 투과유속은 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈다.
- (2) 관형막의 시간경과에 따른 투과유속의 감소현상은 막표면에 형성된 케익층의 증가 및 기공막힘에 기인하며, cross flow는 케익여과에 의한 막오염 형태를 보였으나 dead-end flow는 초기에 기공막힘현상이 발생한 후, 케익여과형태가 이어서 나타나는 혼합형태를 보였다. 또한, 단기운전에서 흐름형태에 따른 투과유속은 cross flow가 dead-end flow의 약 1.7배 였다.
- (3) 막표면에 형성된 Si 케익저항의 크기와 두께는 Darcy's law와 Kozeny-Carman식을 도입하여 산출하였으며, 산출된 저항과 케익의 두께는 침투저항 및 경계층저항을 포함한 값이다. Dead-end flow의 저항크기 및 증가율이 cross flow보다 컸으며, dead-end flow의 저항은 6.6×

$10^{12} \sim 12.19 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 였고 cross flow의 저항은 $3.16 \times 10^{12} \sim 4.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 였다. 한편 dead-end flow의 케이크두께는 $250 \sim 480 \mu\text{m}$ 였고 cross flow의 케이크두께는 $120 \sim 165 \mu\text{m}$ 였다.

- (4) 폐수의 탁도 339 NTU, 투과압력 1 kg/cm^2 유량 2 l/min 에서 50시간 내구실험을 한 결과, 투과유속은 약 $42 \text{ l/m}^2 \text{ hr}$, 배제율은 약 96 %을 유지하였으며, 투과수중의 Si 입자의 크기는 20nm로 관측되었다.

감 사

본 연구는 통산산업부 생산기술연구원 청정생산기술개발자금 및 경일대학교 교내연구비지원에 의해 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다. 본 실험에 사용된 관형막을 지원해주신 Nitto 사에 감사드립니다.

기 호 설 명

- A : membrane area [m^2]
 K : hydrodynamic factor [-]
 Δp : pressure difference [kg/cm^2]
 R_c : cake resistance [m^{-1}]
 R_m : membrane resistance [m^{-1}]
 S_c : specific surface area [m^2]
 t : time [hr]
 TMP : trans-membrane pressure
 V : permeate volume [m^3]

그리스 문자

- δ_c : cake thickness [m]
 ϵ_c : void fraction of cake
 η_0 : viscosity [Pa · S]
 ϕ_c : solid volume fraction in suspension
 ϕ_s : solid volume fraction in cake

참 고 문 헌

1. D. R. Lloyd, Material Science of Synthetic Membranes, ACS (1985).
2. 大村, 分離膜に関する調査, 大阪 Chemical marketing center, 大阪 (1981).
3. 西村正人, 最新の膜處理技術とその應用, Fuji Tech., 東京 (1984).
4. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
5. 木村尚史, 膜學實驗 シリクス"-日本膜學會編, 共立出版社, 東京 (1993).
6. G. Grund et al., *J. Membrane Sci.*, **70**, 177 (1992).
7. V. Mavrov et al., *J. Membrane Sci.*, **75**, 197 (1992).
8. M. C. Potter, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **11**, 234 (1972).
9. F. T. Altena and G. Belfort, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 343 (1984).
10. E. F. Leonard and C. S. Vassilief, *Chem. Eng. Commun.*, **42**, 209 (1984).
11. R. Rautenbach and G. Schock, *J. membrane Sci.*, **36**, 231 (1995).
12. C. Gourgues, P. Aimar and V. Sanchez, *J. membrane Sci.*, **74**, 51 (1992).
13. S. C. Kwak et al., *Membrane(Korea)*, **8(2)**, 102 (1998).
14. A. B. Koltuniewicz, R. W. Field and T. C. Arnot, *J. Membrane Sci.*, **102**, 193 (1995).
15. R. Jiraratananon, D. Uttapap, and C. Tangamornsuksun, *J. Membrane Sci.*, **129**, 135 (1995).
16. W. R. Bowen, J. I. Calvo, A. Hernandez, *J. Membrane Sci.*, **101**, 153 (1995).
17. Y. K. Benkahla et al., *J. Membrane Sci.*, **98**, 107 (1995).