

나노여과에 의한 중금속 함유 산성 폐에칭액의 재생(I): 상용 나노여과 막의 산 안정성 평가

신 화 섭 · 진 천 덕* · 염 경 호†

충북대학교 공과대학 공업화학과, *(주)에스씨티 기술연구소
(2009년 12월 7일 접수, 2009년 12월 22일 수정, 2009년 12월 22일 채택)

Recycling of Acidic Etching Waste Solution Containing Heavy Metals by Nanofiltration (I): Evaluation of Acid Stability of Commercial Nanofiltration Membranes

Shin Hwa-Sup, Jin Cheon-Deok*, and Youm Kyung-Ho†

Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Research & Development Center of SCT Co. Ltd., Cheoksan-ri, Cheongwon-gun, Chungbuk 368-813, Korea

(Received December 7, 2009, Revised December 22, 2009, Accepted December 22, 2009)

요 약: 본 연구는 전자 및 반도체 산업의 각종 에칭공정에서 발생하는 중금속 함유 산성 폐에칭액을 NF 막분리법을 이용하여 에칭액 회수와 중금속 처리를 효율적으로 수행하기 위한 NF 막공정의 운전조건을 설정하기 위한 기본 자료를 확보하는데 있다. 이를 위해 3가지 종류의 상용 NF 막(General Electric Co. Duraslick NF-4040 막, Dow Co. Filmtec LP-4040 막 및 Koch Co. SelRO MPS-34 4040 막)을 대상으로 Pb^{+2} 중금속을 함유한 모의 질산 폐에칭액의 회분식(dead-end) 막여과 실험을 수행하여 폐에칭액의 투과 플럭스와 Pb^{+2} 중금속 이온의 총괄 배제도를 측정하여 폐에칭액 처리에 우수한 NF 막을 선정하였다. 실험결과 질산용액에의 막 보관기간이 길수록, 질산용액의 pH가 낮을수록 산에 의한 막의 손상이 심해졌으며, 질산에 의한 막의 손상은 SelRO MPS-34 4040 < Duraslick NF-4040 < Filmtec LP-4040 막의 순서로 심하게 일어났다. 또한 질산용액에의 막 보관기간이 길수록, 질산용액의 pH가 낮을수록 Pb^{+2} 이온의 배제도가 낮아졌으며, 배제도 값은 Duraslick NF-4040 막의 경우에는 95% 수준의 초기 배제도 값에서 질산용액에의 4달 보관 후에는 20% 수준으로, SelRO MPS-34 4040 막의 경우에는 초기 85% 수준에서 4달 후 65% 수준으로, Filmtec LP-4040 막의 경우에는 초기 90% 수준에서 4달 후 10% 이하 수준으로까지 감소하였다. 3종류의 상용 NF 막 중 내산성 용도로 개발된 SelRO MPS-34 4040 막이 중금속 함유 산성 폐에칭액의 재생에 가장 적합하였다.

Abstract: In this study the nanofiltration (NF) membrane treatment of a nitric acid waste solutions containing Pb^{+2} heavy metal ion discharging from the etching processes of an electronics and semiconductors industry has been studied for the purpose of recycling of nitric acid etching solutions. Three kinds of NF membranes (General Electric Co. Duraslick NF-4040 membrane, Dow Co. Filmtec LP-4040 membrane and Koch Co. SelRO MPS-34 4040 membrane) were tested for their separation efficiency (total rejection) of Pb^{+2} ion and membrane stability in nitric acid solution. NF experiments were carried out with a dead-end membrane filtration laboratory system. The membrane permeate flux was increased with the increasing storage time in nitric acid solution and lowering pH of acid solution because of the enhancing of NF membrane damage by nitric acid. The membrane stability in nitric acid solution was more superior in the order of Filmtec LP-4040 < Duraslick NF-4040 < SelRO MPS-34 4040 membrane. The total rejection of Pb^{+2} ion was decreased with the increasing storage time in nitric acid solution and lowering the pH of acid solution. The total rejection of Pb^{+2} ion after 4 months NF treatment was decreased from 95% initial value to 20% in the case of Duraslick NF-4040 membrane, from 85% initial value to 65% in the case of SelRO MPS-34 4040 membrane and from 90% initial value to 10% in the case of Filmtec LP-4040 membrane. These results showed that SelRO MPS-34 4040 NF membrane was more suitable for the treatment of an acidic etching waste solutions containing heavy metal ions.

Keywords: membrane filtration, nanofiltration, acidic etching solution, recycling of etching solution, rejection of heavy metals

†주저자(e-mail : khyoum@cbnu.ac.kr)

1. 서 론

광업, 철강공업, 금속공업 등에서 배출되는 중금속을 함유한 산성 폐수뿐만 아니라 최근 전자 및 반도체 산업의 성장에 따른 각종 에칭공정에서 배출되는 중금속을 함유한 산성 폐에칭액의 발생량이 크게 증가하고 있다. 우리나라 전자 및 반도체 산업에서 방출되는 폐에칭액의 정확한 배출량에 대한 통계자료는 없으나, 인쇄회로기판(PCB) 및 다층회로기판(MLB) 제조공정에서 배출되는 구리가 포함된 황산 폐에칭용액의 발생량이 500톤/월 이상인 점을 고려하면 폐에칭액의 배출량 총계는 상당한 규모에 달할 것으로 추산되고 있다. 현재 전자 및 반도체 산업에서 대량 배출되고 있는 중금속을 함유한 폐에칭액의 효율적·경제적인 재활용을 위한 처리기술의 개발은 에칭액의 재사용에 따른 에칭액 구입비용의 절감과 더불어 폐수처리 시설 부하량 감소에 따른 환경처리 비용의 절감을 기대할 수 있어 처리기술의 개발 필요성이 매우 크다.

일반적으로 중금속을 함유한 산폐수의 처리법으로는 산폐수에 화학약품 응집제를 투여하여 중금속을 응집시켜 침전시키는 응집침전법과 산폐수 내에 활성탄 또는 이온교환수지 등의 흡착제를 투여하거나 산폐수를 흡착탑에 통과시켜 중금속을 제거하는 흡착법이 대표적이다 [1,2]. 그러나 응집침전법과 흡착법을 전자 및 반도체 산업에서 배출되는 산성 폐에칭액의 재활용에 적용시킬 경우, 응집제와 흡착제의 강산에의 용해로 인해 유발되는 2차적 오염으로 에칭액으로의 재활용이 곤란할 수 있다. 폐에칭액의 재활용을 위한 처리에 막분리법의 일종인 전기투석(electro-dialysis; ED)법의 적용을 고려해 볼 수도 있다. 도금폐수의 처리에 널리 활용되고 있는 ED법은 이온교환막을 사용한 중금속 제거기술로서 화학약품의 추가 없이 양이온(중금속)과 음이온(산)의 막을 통한 확산과정으로 산화수가 가능하기 때문에 전자 및 반도체 산업 폐에칭액의 재활용 기술로서 주목되어 왔다 [3,4]. 그러나 ED에 사용되는 이온교환막은 세공이 없는 막으로서 원리상 확산에 의한 양이온과 음이온의 교환을 통해 분리가 이루어지므로 처리속도가 낮아 대량의 폐에칭액을 처리하는데 문제가 있다. 따라서 전자 및 반도체 산업 폐에칭액의 재활용 기술과 관련된 기존 기술들의 현실적인 적용제한 요소를 고려할 때 기존의 방법보다 기술적·경제적으로 폐에칭액을 효과적으로 재활용할 수 있는 새로운 처리기술의 개발이 시급히 요구되고 있다.

막분리(membrane separation)법은 고도 수처리(폐수 및 정수처리) 분야에서 핵심 기술로 인식되면서 환경오염 처리 및 미래 물 부족 문제를 해결해 줄 수 있는 기술로 주목을 받고 있다. 막여과 수처리법은 일본, 유럽 및 북미 지역의 선진국에서 이미 널리 적용되고 있는 기술로서 1990년대 이후부터 정수처리 및 물 재활용 분야에 대한 분리막의 활용성을 다년간 평가하여, 현재 막분리법을 이용한 대규모의 폐수 및 정수처리 설비가 보편적인 시설로 자리를 잡아 가는 중이다. 일반적으로 막분리법은 이온성 물질로부터 콜로이드성 부유입자에 이르기까지 분리대상 물질의 범위가 넓으며, 장치 및 조작이 간단하고, 분리과정에서 열을 사용하지 않으며, 또한 적절한 세공크기를 갖는 분리막을 선택하여 사용하면 고순도의 분리, 정제 및 농축이 가능하다는 장점 때문에 폐수 및 정수처리 공정을 비롯하여 가정용 분리막 정수기, 식·음료품 및 각종 생물제품들의 농축과 정제 등 다양한 산업분야에서의 실용화가 빠르게 이루어지고 있다 [5-7].

압력차를 구동력으로 사용하는 나노여과(nanofiltration; NF) 막분리법은 역삼투(reverse osmosis; RO) 막과 한외여과(ultrafiltration; UF) 막의 중간 영역에 해당되는 1 nm 근방의 세공을 갖는 막을 사용하여 분자량 1,000 이하인 유기물과 이온성 물질(특히 Ca^{+2} 와 같은 2가 이온)의 제거에 적용되는 막분리법이다. NF 막분리법은 UF의 물질분리 원리인 막 세공에 의한 유기물 거름효과(sieving effect)와 RO의 원리인 용액확산효과(solution-diffusion effect)를 동시에 이용한 분리기술로서 RO와 UF의 장점을 겸비하고 있다. 즉, NF는 RO와 비교할 때 보다 낮은 구동 압력으로 운전이 가능하고, 세공을 통한 흐름으로 인해 투과량을 크게 유지할 수 있으며, UF와 비교할 때 막의 세공크기가 작으므로 유기물 및 다가 이온의 제거율(rejection; 배제율)을 높게 유지할 수 있다.

NF 막이 갖는 또 다른 특징은 막 세공에 의한 저분자 유기물 및 다가 중금속 염의 배제와 더불어 막 전하에 의한 중금속의 배제가 가능하다는 것이다 [8-10]. 일반적으로 NF 막의 활성층(능동층, active layer)은 폴리아미드로 이루어져 있고 막표면은 중성 및 알칼리 조건에서 음전하를 띠게 되며, 산성 조건에서는 양전하를 띠게 되어 이는 중금속 이온의 제거율에 크게 영향을 미친다. 막의 표면이 양전하를 띠면 막은 음전하를 잡아당겨 세공을 통해 투과시키고, 반대로 양전하는 배제시키게 된다. NF 막에서의 이러한 현상을 Donnan 효과라 한다. 따라서 NF 막분리법을 산성 폐에칭액의 재활용처리에 적용한

Table 1. NF Membrane Modules Used in the Treatment of Waste Acidic Etching Solutions Containing Heavy Metals

Module Model	Flux	Rejection (%)	Max. Operating Pressure (psi)	pH Range
General Electric Co. Duraslick NF-4040 4" × 40" Module	2,200 GPD at 100 psi	96 (MgSO ₄)	600	2~11
Dow Co. Filmtec LP-4040 4" × 40" Module	2,700 GPD at 145 psi	99.2 (NaCl)	-	2~11
Koch Co. SelRO MPS-34 4040 4" × 40" Module	2,100 GPD at 100 psi	35 (NaCl)	510	0~14

* GPD = gallon per day

다면 폐에칭액이 산성 조건이므로 Donnan 효과에 의해 막 표면은 양전하를 띠게 되고, 이로 인해 중금속 다가 양이온(ex. Cu⁺², Pb⁺² 등)은 막에 의한 배제가 증가되고 동시에 막의 세공을 통한 산(질산 및 황산 음이온 등)의 투과량은 증가하게 된다. 전자 및 반도체 산업에서 대량 배출되고 있는 중금속 함유 산성 폐에칭액의 재활용 기술 개발의 필요성과 이에 적용시킬 기술의 효율성과 경제성을 고려할 때 기존의 방법과 비교하여 상당한 장점을 갖고 있는 NF 막분리법을 이용한 중금속 함유 산성 폐에칭액의 처리기술은 시급히 개발되어야 한다. 국내의 경우 강산성 용액의 수처리에 막분리법을 적용한 사례는 Choi 등[11]이 산성용액의 수처리 시 발생하는 PAN 계열 UF 막의 막오염 연구 외에는 거의 찾아보기 힘들다.

본 연구의 목적은 금속산업, 철강산업 등의 분야에서 배출되는 중금속 함유 산폐수, 특히 전자 및 반도체 산업의 각종 에칭공정에서 대량으로 발생되고 있는 중금속 함유 산성 폐에칭액을 NF 막분리법을 이용하여 에칭액 회수와 중금속 처리를 효율적으로 수행하기 위한 NF 막공정의 운전조건을 설정하기 위한 기본 자료를 확보하는 데 있다. 이를 위해 2가지 종류의 일반 NF 막과 1가지 종류의 내산성 NF 막을 대상으로 Pb⁺² 중금속을 함유한 모의 질산 폐에칭액의 회분식(dead-end) 막여과 실험을 수행하여 폐에칭액의 투과 플럭스와 중금속 이온의 총 배제도를 측정하여 폐에칭액 처리에 적합한 최적의 NF 막을 선정하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

중금속 함유 산성 폐에칭액의 처리에 사용된 3가지 중

류 상용 NF 막은 복합막(TFC) 형태의 평판 막으로 제작된 직경 4 in × 길이 40 in 크기의 나선형(spiral-wound) 막 모듈[미국 General Electric Co.의 Duraslick NF-4040, 미국 Dow Co.의 Filmtec LP-4040, 미국 Koch Co.의 SelRO MPS-34 4040]을 구입하고 이들 막모듈을 해체시켜 얻어진 NF 막을 사용하였다. 실험에 사용된 3가지 종류 NF 막의 특성을 Table 1에 나타내었다. Duraslick NF-4040 막은 일반적 용도의 NF 막으로 개발된 것이며, Filmtec LP-4040 막은 저압의 RO용으로 SelRO MPS-34 4040 막은 내산성 및 내알칼리성 용도로 개발된 막이다. 모의 산성 폐에칭액의 제조는 Milli-RO⁺/Q⁺ 장치(미국, Millipore Co.)로부터 얻어진 초순수에 질산(한국, Samchun Co.)을 혼합하여 pH 1, pH 2 및 pH 3의 질산 용액을 제조한 후 여기에 lead nitrate (Junsei Co., 일본)를 녹여 Pb⁺² 양이온이 500 ppm 농도로 함유된 용액을 제조하였다.

2.2. 실험장치

중금속 함유 산성 폐에칭액의 처리에 사용된 회분식(dead-end) NF 막여과 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 용액 저장조와 막모듈 및 배관 등 모든 장치는 강산에 견딜 수 있는 SUS 316 재질로 된 것을 사용하였다. 회분식 NF 막여과 실험장치의 가동 시 구동력인 압력차는 용액 저장조 상단에 압축질소를 가하여 조절하였으며, 투과 셀(dead-end cell)의 용액 도입부와 투과부에 각각 압력 전달계(pressure transducer; Model CB 1020, 독일 Labom Co.)를 설치하여 도입부와 투과부의 압력을 PC에 실시간으로 기록하여 구동력인 압력차를 측정하였다. 막 투과량은 전자저울(Model FX-3000, 일본 AND Co.)을 사용하여 PC에 실시간으로 시간에 따른 투과 액량의 질량변화를 기록하여 측정하였다.

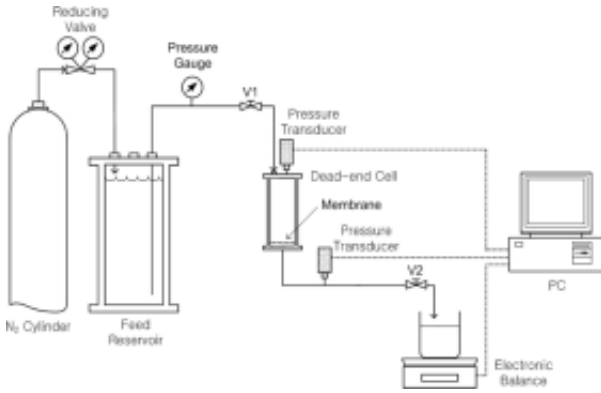


Fig. 1. Set-up for dead-end NF membrane filtration system.

2.3. 실험방법

나권형 막모듈로부터 해체시켜 얻어진 3가지 종류 NF 막들의 순수 투과 플럭스(pure water flux)를 측정하였으며, 또한 이들 NF 막을 A4 용지 크기로 절단하여 pH 1, pH 2 및 pH 3을 유지하고 있는 각각의 질산용액에 보관하였다. NF 막들을 강한 질산용액에 보관한 이유는 강산에 의한 NF 막의 손상 정도에 따른 막성능 변화를 측정하기 위해서이다. pH 1, pH 2 및 pH 3의 각 질산용액에의 NF 막 보관기간은 최대 4개월을 유지하였으며, 각각의 질산용액에 보관된 NF 막은 보관 시의 pH와 동일한 pH를 유지하고 있는 Pb⁺² 중금속 함유 폐에칭액의 처리 실험에 사용되었다.

각각의 질산용액에 보관된 NF 막을 1 month, 2 month 및 4 month째에 꺼내 보관된 pH와 동일한 pH를 유지하고 있는 500 ppm의 Pb⁺² 이온이 들어 있는 폐에칭액을 대상으로 막투과량과 중금속 배제특성을 측정하였다. 막투과량(플럭스)은 전자저울로 측정된 막투과액량을 막면적과 투과 시간으로 나누어 아래의 식 (1)로부터 계산하였다.

$$\text{플럭스(Flux)} = \frac{\text{막투과액량(L)}}{\text{막면적(m}^2\text{)} \times \text{단위시간(hr)}} \quad (1)$$

NF 막에 의한 중금속의 제거정도는 총괄 배제도로 나타내었는바, 총괄 배제도는 막모듈 도입부 용액의 중금속 농도와 투과부 용액의 중금속 농도를 ICP로 측정하여 아래의 식 (2)에 의해 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{총괄배제도(Total rejection)} & \quad (2) \\ & = \left(1 - \frac{\text{투과부용액 중 중금속농도}}{\text{도입부용액 중 중금속농도}}\right) \times 100 \end{aligned}$$

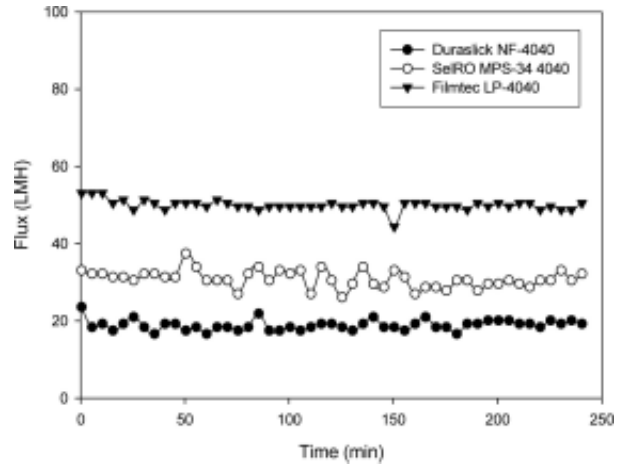


Fig. 2. Pure water flux for three type NF membranes ($\Delta P = 10 \text{ bar}$).

사용된 3가지 종류 상용 NF 막의 실험 전후 막 표면의 변화는 FE-SEM (Model LEO-1530, Carl Zeiss Co.) 으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NF 막의 투과 플럭스

나권형 막모듈로부터 해체시켜 얻어진 3가지 종류 상용 NF 막들의 순수 투과 플럭스(pure water flux)를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 순수 투과 플럭스는 막모듈을 해체시켜 얻어진 초기 상태의 막(오염되지 않은 막)을 대상으로 압력차 10 bar 하에서 약 240 min 동안 측정하였다. 이 결과 Duraslick NF-4040 막의 순수 투과 플럭스는 평균 20 L/m² · hr (LMH) 수준이었으며, SelRO MPS-34 4040 막의 경우는 평균 35 LMH, Filmtec LP-4040 막의 경우는 평균 50 LMH로서 Duraslick NF-4040 < SelRO MPS-34 4040 < Filmtec LP-4040 NF 막의 순서로 순수 투과 플럭스가 높았다.

Duraslick NF-4040 막을 pH 2의 질산용액 내에 0개월(초기 상태의 막), 1개월, 2개월 및 4개월 보관한 후 꺼내 보관 용액과 동일한 pH를 유지(pH = 2)하고 있는 중금속 (Pb⁺²) 함유 폐에칭액을 대상으로 압력차 10 bar 하에서 약 240 min 동안 폐에칭액의 투과 플럭스를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 Duraslick NF-4040 막의 폐에칭액 투과 플럭스는 초기 상태 막의 플럭스 값 약 20 LMH에서 pH 2의 질산용액 내의 보관기간이 1개월 경과 후에는 약 40 LMH로 2배, 2개월 경과 후에는

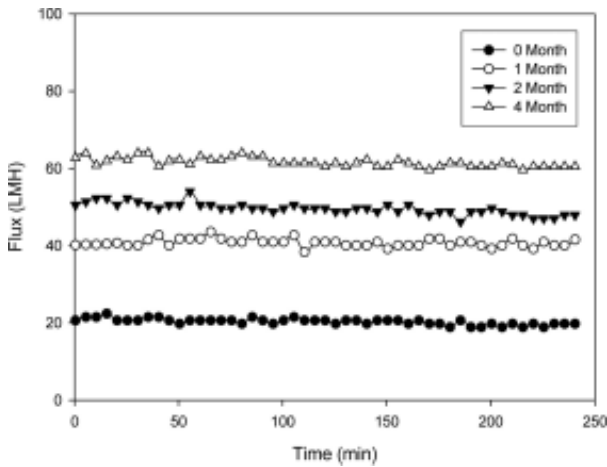


Fig. 3. Flux-time trends of waste etching solution for Duraslick NF-4040 membrane with the change of storage time in HNO_3 solution ($\text{pH} = 2$, $\Delta P = 10$ bar).

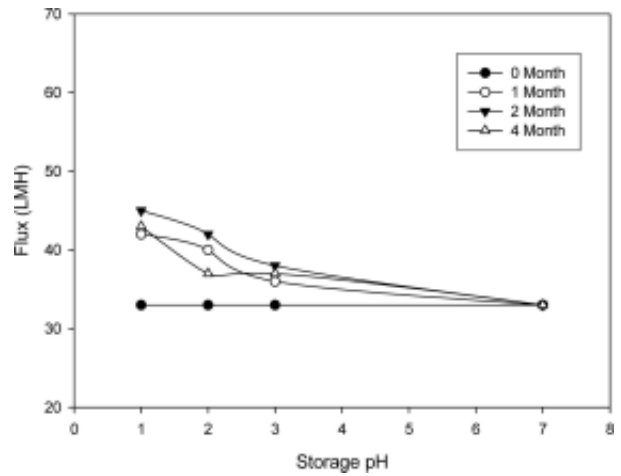


Fig. 5. Flux of waste etching solution for SelRO MPS-34 4040 membrane with the change of storage time and pH in HNO_3 solution ($\Delta P = 10$ bar).

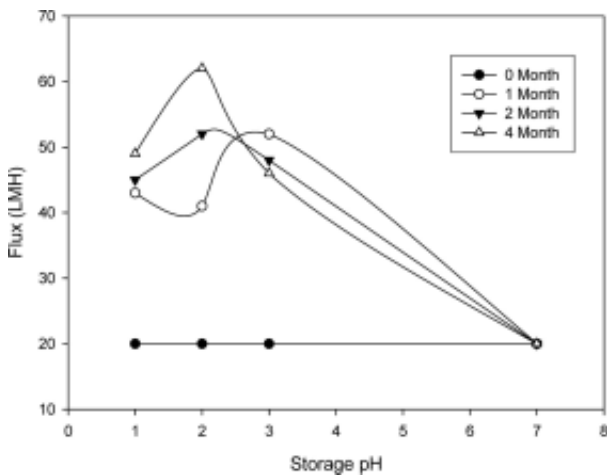


Fig. 4. Flux of waste etching solution for Duraslick NF-4040 membrane with the change of storage time and pH in HNO_3 solution ($\Delta P = 10$ bar).

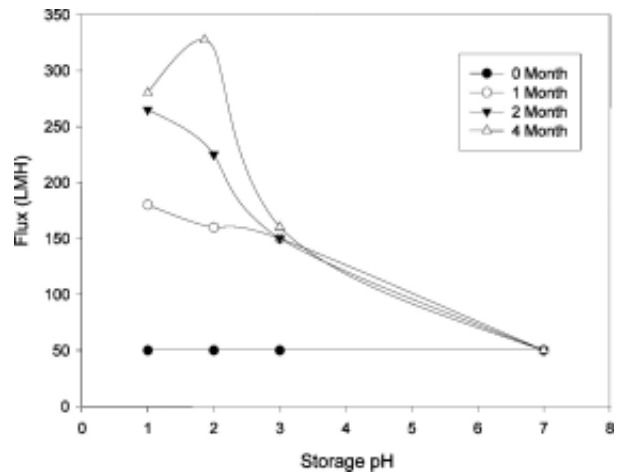


Fig. 6. Flux of waste etching solution for Filmtec LP-4040 membrane with the change of storage time and pH in HNO_3 solution ($\Delta P = 10$ bar).

약 50 LMH로 2.5배, 4개월 경과 후에는 약 60 LMH로 3배 증가하였다.

pH 1, pH 2 및 pH 3을 유지하고 있는 각각의 질산용액 내에 0개월, 1개월, 2개월 및 4개월 보관한 후 꺼내 보관 용액과 동일한 pH를 유지하고 있는 폐에칭액을 대상으로 압력차 10 bar 하에서 측정된 투과 플럭스를 3가지 종류 NF 막에 대해 종합적으로 정리하여 이를 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과 질산용액에의 보관기간이 길수록, pH가 낮을수록 폐에칭액의 투과 플럭스가 증가하였다. 이는 질산용액에의 보관기간이 길수록, pH가 낮을수록 산에 의한 막의 손상(노화)이 심해짐을

의미한다. Fig. 4에 나타낸바와 같이 Duraslick NF-4040 막의 경우에는 4개월 경과 후의 플럭스 값은 초기 플럭스의 3배 정도까지 증가하였으며, Fig. 5에 나타낸바와 같이 SelRO MPS-34 4040 막의 경우에는 4개월 경과 후 최대 1.5배, Fig. 6에 나타낸바와 같이 Filmtec LP-4040 막의 경우에는 4개월 경과 후 최대 6.5배 증가하였다. 따라서 산에 의한 막의 손상이 SelRO MPS-34 4040 < Duraslick NF-4040 < Filmtec LP-4040 막의 순서로 심하게 일어났다.

Fig. 7에 Duraslick NF-4040 막과 Filmtec LP-4040 막의 pH 1의 질산용액 내에 4개월 보관한 후의 막 표면

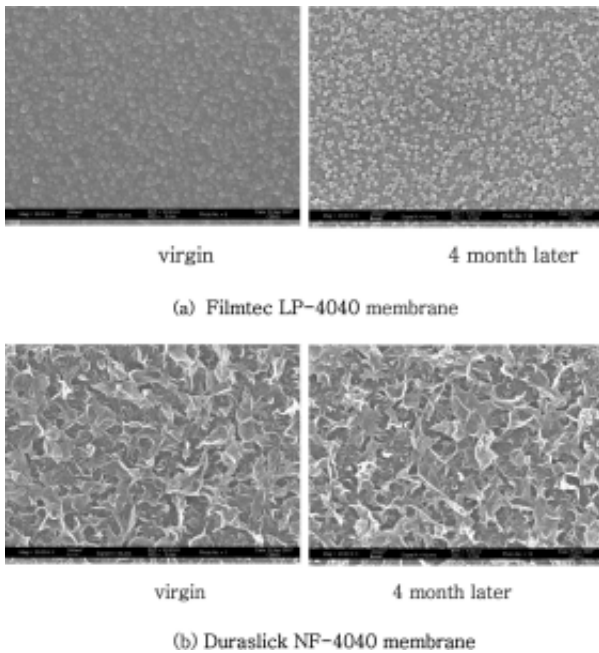


Fig. 7. SEM photographs of the NF membranes stored in pH 1 HNO₃ solution.

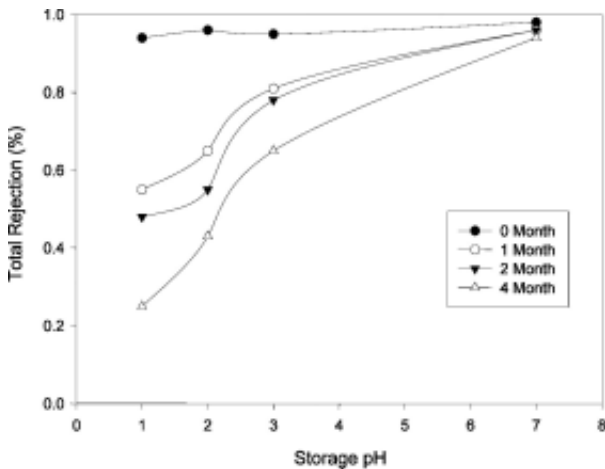


Fig. 8. Total rejection of Pb⁺² in waste etching solution for Duraslick NF-4040 membrane with the change of storage time and pH in HNO₃ solution ($\Delta P = 10$ bar).

SEM 사진을 나타내었다. 이 결과 Filmtec LP-4040 막의 경우에는 산에 의한 표면 손상으로 막 표면에 핀홀(pin-hole)이 다수 형성된 것을 관찰할 수 있었으며, Duraslick NF-4040 막의 경우에는 핀홀 형성은 관찰할 수 없었으나 막 표면의 상태가 초기의 구조보다 다소 느슨(bulky)해진 것을 관찰할 수 있었다. SelRO MPS-34 4040 막의 경우에는 SEM 사진 상 막 표면의 변화 등 특이 점이 관

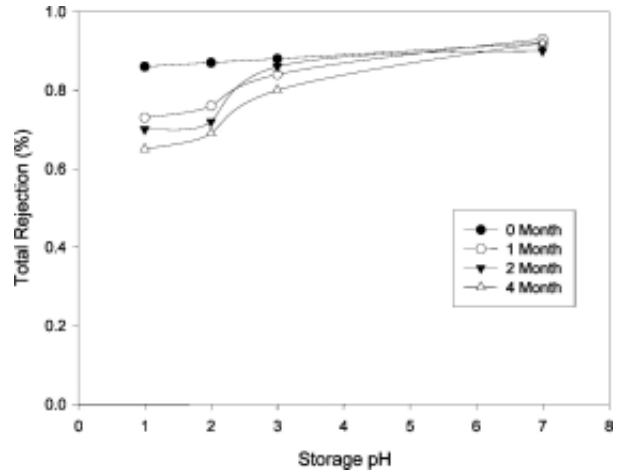


Fig. 9. Total rejection of Pb⁺² in waste etching solution for SelRO MPS-34 4040 membrane with the change of storage time and pH in HNO₃ solution ($\Delta P = 10$ bar).

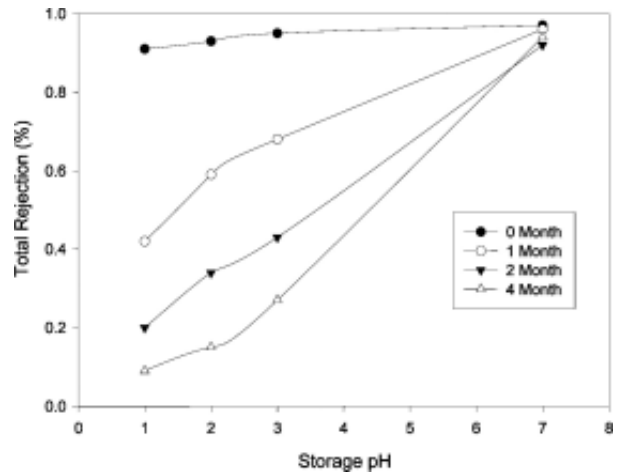


Fig. 10. Total rejection of Pb⁺² in waste etching solution for Filmtec LP-4040 membrane with the change of storage time and pH in HNO₃ solution ($\Delta P = 10$ bar).

찰되지 않았으나, 플럭스 값이 최대 1.5배 증가된 것으로 보아 어느 정도의 막 손상은 발생하는 것으로 판단된다.

3.2. NF 막의 Pb⁺² 중금속 총 배제도

pH 1, pH 2 및 pH 3을 유지하고 있는 각각의 질산 용액 내에 0개월(virgin한 막), 1개월, 2개월 및 4개월 보관한 후 꺼내 보관 용액과 동일한 pH를 유지하고 있는 중금속 함유 폐에칭액을 대상으로 압력차 10 bar 하에서 측정된 Pb⁺² 중금속 이온의 총 배제도를 3가지 종류 NF 막에 대해 종합적으로 정리하여 이를 Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과 질산용액에의 보관기간이

길수록, pH가 낮을수록 Pb^{+2} 이온의 배제도가 낮아졌다. 이는 질산용액에의 보관기간이 길수록, pH가 낮을수록 산에 의한 막의 손상(식각)이 심해짐을 의미한다. Fig. 8에 나타낸바와 같이 Duraslick NF-4040 막의 경우에는 4개월 경과 후의 배제도 값은 95% 수준의 초기 배제도에서 20% 수준으로 감소하였으며, Fig. 9에 나타낸바와 같이 SelRO MPS-34 4040 막의 경우에는 4개월 경과 후의 배제도 값은 초기 85% 수준에서 65% 수준으로 감소하였으며, Fig. 10에 나타낸바와 같이 Filmtec LP-4040 막의 경우에는 4개월 경과 후의 배제도 값은 초기 90% 수준에서 10% 이하 수준으로까지 감소하였다. 이 결과는 중금속 이온의 배제도 관점에서 보더라도 산에 의한 막의 손상이 SelRO MPS-34 4040 < Duraslick NF-4040 < Filmtec LP-4040 막의 순서로 심하게 일어남을 알 수 있다.

4. 결 론

Duraslick NF-4040 및 Filmtec LP-4040의 2가지 종류 일반 NF 막과 SelRO MPS-34 4040 내산성 NF 막을 대상으로 500 ppm의 Pb^{+2} 이온을 함유한 모의 질산 폐에칭액의 회분식 막여과 실험을 수행하여 3가지 종류 NF 막의 투과 플럭스와 중금속 배제도 변화를 질산용액의 pH와 질산용액에의 막 보관기간 변화에 따라 측정한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 질산용액에의 막 보관기간이 길수록, pH가 낮을수록 산에 의한 막의 손상이 심해졌다. 4개월 경과 후의 플럭스 값은 Duraslick NF-4040 막의 경우에는 초기 플럭스의 3배, SelRO MPS-34 4040 막의 경우에는 최대 1.5배, Filmtec LP-4040 막의 경우에는 최대 6.5배 증가하였다. 즉, 질산에 의한 막의 손상이 SelRO MPS-34 4040 < Duraslick NF-4040 < Filmtec LP-4040 막의 순서로 심하게 일어났다.

2) 질산용액에의 막 보관기간이 길수록, pH가 낮을수록 Pb^{+2} 이온의 배제도가 낮아졌다. 4개월 경과 후의 배제도 값은 Duraslick NF-4040 막의 경우에는 95% 수준의 초기 배제도에서 20% 수준, SelRO MPS-34 4040 막의 경우에는 초기 85% 수준에서 65% 수준, Filmtec LP-4040 막의 경우에는 초기 90% 수준에서 10% 이하 수준으로까지 감소하였다.

3) 이상의 결과로부터 3종류 상용 NF 막 중 내산성 용

도로 시판되고 있는 SelRO MPS-34 4040 막이 중금속 함유 산성 폐에칭액의 처리에 가장 적합하였다.

감 사

본 연구는 한국생산기술연구원의 2008년도 에너지 및 자원순환기술개발 보급사업(과제번호: 2008-K011-00)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Patterson, "Industrial waste reduction", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1032 (1989).
2. N. Meunier, J. Laroulandie, J. F. Blais, and R. D. Tyagi, "Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions", *Bioresource Technol.*, **90**, 255 (2003).
3. J. Wisniewski and S. Suder, "Water recovery from etching effluents for the purpose of rinsing stainless steel", *Desalination*, **101**, 245 (1995).
4. T. Mohammadi, A. Razmi and M. Sadrzadeh, "Effect of operating parameters on Pb^{+2} separation from wastewater using electrodialysis", *Desalination*, **167**, 379 (2004).
5. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers (1996).
6. K. H. Lee, "Design and application of membrane separation processes", *Membrane Journal*, **3(2)**, 14 (1993).
7. R. W. Baker, Membrane Technology and Applications, 2nd Ed., John Wiley & Sons (2004).
8. A. E. Childress and M. Elimelech, "Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **199**, 253 (1996).
9. A. E. Yaroshcuk, "Rejection mechanisms of NF membranes", *Membrane Technol.*, **100**, 9 (1998).
10. J. Tanninen, S. Platt, A. Weis, and M. Nyström, "Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions", *J. Membr. Sci.*, **240**, 11 (2004).
11. C. M. Choi, Y. H. Choi, J. H. Lee, H. J. Kim, N. J. Kim, B. J. Park, Y. K. Joo, J. S. Kang, and Y. K. Paik, "A Study on the fouling of ultrafiltration membranes used in the treatment of an acidic solution in a circular cross-flow filtration bench", *Membrane Journal*, **19(3)**, 252(2009).