

광촉매 반응과 침지형 정밀여과를 이용한 자연산 유기물의 제거

박 경 원* · 추 광 호[†]* · 김 문 현**

*경북대학교 환경공학과, **대구대학교 건설환경공학부
(2004년 5월 29일 접수, 2004년 6월 18일 채택)

Use of a Combined Photocatalysis/Microfiltration System for Natural Organic Matter Removal

Kyong-Won Park*, Kwang-Ho Choo[†]*, and Moon-Hyun Kim**

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

**Department of Architectural, Civil, and Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Received May 29, 2004, Accepted June 18, 2004)

요 약: 본 연구에서는 광촉매 반응과 막분리 기술을 접목시킨 혼성 고도 정수처리 공정에서 소독 부산물의 전구체로 알려진 자연산 유기물을 효과적으로 제거하고자 하였고 다양한 운전 조건에서 시스템의 성능을 비교 평가하였다. 자연산 유기물은 흡입여과 방식의 분리막과 TiO₂ 광촉매를 이용하여 광분해하였을 때 광촉매 투입량의 증가에 따라 반응속도가 증가하였지만 과량의 촉매 주입시에는 반응 속도 향상에 오히려 부정적으로 작용하였다. 자연산 유기물을 보다 효과적으로 제거하기 위해 산화철 주입, TiO₂ 표면처리, 분리막 표면코팅을 시도하여 제거특성 및 운전에 따른 막여과 특성을 평가하였다. 산화철 주입은 초기에 흡착작용으로 인해 제거율 증가를 보였으나 반응이 진행됨에 따라 산화철 입자에 의한 광산란으로 광분해 효율이 오히려 감소되었다. 산화철 입자에 의한 광산란을 제어하고자 TiO₂ 표면을 광처리와 열처리 방법을 이용해 철을 직접 부착시킨 경우 긍정적인 효과를 얻지 못했다. 그러나 산화철로 막표면을 코팅하여 광산란 효과를 배제시킨 경우에는 향상된 결과를 보였다. 막투과 플럭스 15 L/m²-h에서 정밀여과를 수행하였을 때 TiO₂나 산화철에 의한 막오염은 거의 일어나지 않았고 안정된 막투과도를 나타내었다.

Abstract: This work focused on the degradation of natural organic matter (NOM) present in lake water using a combined photocatalysis/microfiltration (MF) process. The system performances were investigated in terms of organic removal efficiency and membrane permeability. The addition of iron oxide particles (IOP) into the photocatalytic membrane reactor improved initial NOM removal by sorption, but during photocatalysis the removal efficiency was reversed, probably due to the scattering of UV light by IOP. The modification of TiO₂ surfaces by IOP deposition was conducted to enhance the photocatalytic NOM removal efficiency. A minimal amount of impregnation of IOP on TiO₂ surfaces was required to prevent the light scattering effect as well. The coating of MF membranes with IOP helped to improve the NOM removal efficiency while sorbing NOM by IOP. Regardless of the operating conditions and particles addition examined, no significant fouling was occurring at a flux of 15 L/m²-h during entire MF operation.

Keywords: photocatalysis, TiO₂, microfiltration, natural organic matter, advanced water treatment

1. 서 론

TiO₂ 광촉매를 이용한 광분해 기술은 정수 및 폐수 중의 난분해성 유기물의 제거를 위한 가장 효과적인 방법 중의 하나로 최근 주목받고 있다[1]. 이것은 광분

해 반응에 의해 상온 및 상압의 조건하에서 유기오염 물질을 쉽게 제거할 수 있기 때문이다[2]. TiO₂ 입자가 적절한 파장의 자외선으로 조사될 때, 전하수송체(전자, 전공)가 광촉매 입자에서 발생되고 이 발생된 전하수송체는 유기 및 무기 물질을 산화 혹은 환원시킬 수 있다[3-7]. 특히 알칸, 알켄 및 방향족 화합물의 할로젠 유도체는 TiO₂를 이용한 광분해반응에 의해 거의 완전

주저자(e-mail : chookh@knu.ac.kr)

한 분해가 가능한 것으로 알려지고 있는데 최종적으로 CO₂ 혹은 산 형태로 전환된다[8,9]. 그러나 테트라클로로에텐의 분해속도는 자연산 유기물인 휴믹산이 존재할 경우 감소하였는데[10] 이것은 광촉매에 의해 야기된 산화제의 작용을 감쇄(scavenging)시키기 때문으로 추정되었다[11]. 휴믹산은 산화종 및 환원종 모두를 감쇄시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있지만 다른 한편으로 휴믹산의 첨가가 질산염이온을 아질산염이온으로의 환원을 매우 효과적으로 촉진시키는 것으로 보고되었다. 더욱이 펠빅산이나 휴믹산과 같은 자연산 유기물질의 존재는 정수 및 폐수의 광분해 처리 동안 광분해 반응경로를 변경시킬 수도 있는 것으로 알려졌다. 한편, TiO₂를 이용한 광촉매 반응은 최근 대체살균법으로 시험되어오고 있으며 소독부산물의 전구체가 되는 휴믹산의 분해에도 적용되고 있다[12,13].

비록 TiO₂가 유기물질의 제거를 위해 매우 우수한 광촉매로 알려져 있지만 TiO₂ 입자의 분리는 공정의 실제 적용과정에서 해결되어야 할 중요한 과제로 대두되고 있다[4]. 처리수로부터 TiO₂ 입자를 분리하는데 있어서 가장 큰 난제는 TiO₂ 입자가 너무나 미세하여 중력침강에 의해 쉽게 제거될 수 없다는 것이다. 다른 연구자들에 의하면 TiO₂ 입자의 분리문제가 촉매입자를 적절한 지지체에 부착하여 사용함으로써 극복될 수 있었다고 보고되었지만 이 경우에 반응에 관여하는 TiO₂ 입자의 유효표면적이 크게 감소할 것으로 예상된다. 실제로 부유 상태에 있는 광촉매 입자들이 부착상태에 있는 입자들보다 좋은 효율을 나타내는 것으로 보고되었다[5].

최근, TiO₂ 광촉매 입자를 효과적으로 분리하기 위한 시도들이 진행되어 오고 있는데 예를 들면 응집, 막분리 등이 그 대표적인 사례이다. 알루미늄 염을 이용한 응집/침전 방법이 적용될 경우 TiO₂ 입자는 입자들 상호간의 결합으로 입자크기의 성장이 촉진되어 쉽게 침강이 일어났고 침강된 입자들은 침전물로부터 회수가 가능하였다. 그러나 TiO₂ 입자를 재사용하기 위해서는 몇 가지 추가적인 처리단계가 요구되며 또한 화학응집법은 화학슬러지의 발생 및 처분이라는 부차적인 문제를 야기한다[2]. 최근 한 연구자 그룹은 4-니트로페놀과 같은 유해유기물질의 제거를 위해 광분해 막반응조의 사용을 시도하였는데, 이때 TiO₂ 입자를 서로 다른 고분자 분리막 표면에 고정시켜 사용하는 방법으로 시스템을 구성하여 성능을 평가하였다[6]. 5 h 가

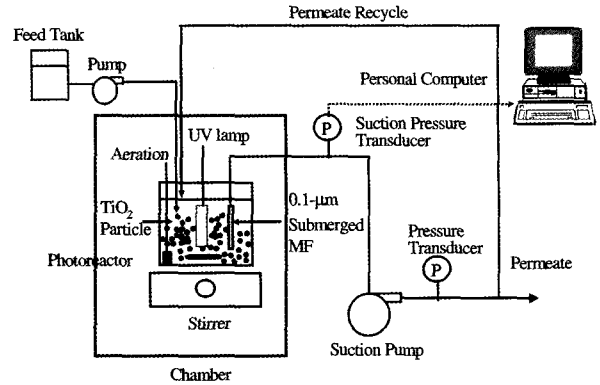


Fig. 1. Schematic of a lab-scale photocatalysis/submerged MF system.

량의 조사에 의해서 거의 완전한 유기오염물질의 제거가 가능하였으나 사용된 분리막들은 분리막의 재질에 따라 다소 차이가 있긴 했지만 자외선 조사에 의해 약간 파괴되는 현상이 발견되었다. 다른 연구자들은 회분순환식 광반응조와 중공사 한외여과막으로 구성된 시스템을 이용하여 메틸렌 블루를 처리하였는데 운전 조건, TiO₂ 입자의 투입량, 막투과압력, 순환속도 등이 막투과도에 미치는 영향을 조사하였다[14,15]. 그러나 침지형 막모듈과 광촉매 혼성공정에 대한 연구는 아직 상당히 미비한 상태이고 막투과 성능평가의 주요 인자인 TiO₂ 입자와 유기오염물 및 분리막과의 상호작용에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 또한 광촉매 분해 과정에서 유기물의 흡착능 변화에 따른 제거율 향상 방법의 개발 등의 연구도 여전히 미진한 상태에 있다.

따라서 본 연구에서는 정수처리 공정에서 소독 부산물의 전구체로 알려진 자연산 유기물(natural organic matter)을 제거하기 위해 광촉매 반응과 침지형 정밀여과 기술을 접목시킨 신공정에 대하여 고찰하였다. 자연산 유기물 처리의 경우 제거율 향상을 위한 산화철 흡착제의 주입, TiO₂ 표면개질, 산화철을 이용한 분리막 표면코팅과 그에 따른 유기물 제거특성 및 막여과 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 혼성 광촉매 막반응기

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험장치를 나타내며 광촉매 분해가 일어나는 반응기와 광촉매를 분리하는 막

Table 1. Quality of Muncheon Lake Water

pH	Turbidity NTU	Conductivity $\mu\text{S/cm}$	DOC mg/L	UV ₂₅₄ cm^{-1}	Alkalinity mg/L as CaCO ₃	Hardness
8.1	5.6	552	5.75	0.082	118	37.6

모듈로 크게 구성되며 반응기 내부에는 자외선램프 (F8T5.BLB, Sankyo, Japan)를 중앙에 설치하였고 자석 교반기를 이용하여 반응조를 완전혼합상태로 유지하였다. 반응기 부피는 1 L(운전부피 800 mL)이고 용액에서 처리수와 광촉매를 분리하기 위해 사용된 막모듈은 흡입방식의 중공사막(Mitsubishi, Japan)으로 내부직경 270 μm , 외부 직경 410 μm , 세공크기 0.1 μm 이다. 흡입펌프의 유량은 1.5 mL/min로 막투과 플럭스로 15 $\text{L/m}^2\text{-h}$ 에 해당하며, 운전 동안 일정 투과 유속을 유지하였다. 흡입펌프를 통해 나온 처리수(투과수)는 소량의 시료채취를 제외하고는 반응조로 재순환하는 회분식 방식으로 실험을 수행하였다. 막투과도의 변화는 정유량을 얻기 위해 요구되는 흡입펌프의 압력을 디지털압력센서(ZSE40F, SMC, Japan)로 측정하였고 신호값을 연속적으로 컴퓨터에 기록하였다. 광촉매 입자의 효과적인 부유와 막표면에서의 부착을 제어하기 위해 운전동안 분리막 하부에 산기관을 설치하여 연속적으로 공기를 공급하였다.

2.2. 유입 원수 및 실험 재료

실험에 사용된 원수는 호소수로 대구대학교 경산캠퍼스 인근 문천지의 물을 사용했으며 원수의 DOC (dissolved organic carbon) 농도는 5~6 mg/L, 경도와 알칼리도는 각각 37.6, 118 mg/L as CaCO₃, pH는 8.1, 탁도는 5.6 NTU, 전기전도도는 552 $\mu\text{S/cm}$ 이었다(Table 1). 광촉매 입자는 Degussa P25를 사용하였고 실험 조건에 따라 0.1~5.0 g/L의 범위에서 반응조에 1회 주입하였으며 반응 동안 추가적인 주입은 없었다. 용액 중에 존재하는 광촉매 입자의 크기는 1~10 μm 범위에 해당하였고 평균크기는 약 2.7 μm 이었다. 첨가제로는 산화철(iron oxide particles)의 한 종류인 ferrihydrite (IOP_F)를 1~50 mg/L 범위에서 주입하였다[16].

2.3. 광촉매 표면 개질

광촉매의 표면에 철을 직접 부착시키기 위해 광처리법과 열처리법 두 가지의 표면개질법을 적용하였다. 광처리법은 자외선 조사에 의한 TiO₂ 광촉매 표면에

생성된 전자 혹은 전공과 철 이온이 반응하면서 광촉매 표면에 부착되는 원리를 이용해서 만드는 방법이다. 이 방법은 백금(Pt)을 광촉매에 붙이는 방법을 응용하여 만들었으며[17], 이 외에도 다양한 방법들이 개발하고자 하는 목적에 따라 소개되고 있다[18,19].

열처리에 의한 표면개질법은 수용액 상태에서 TiO₂ 광촉매와 3가 철을 장시간(2일) 흡착반응 시킨 후 120°C에서 일차적으로 건조시키고 다시 500°C에서 소성시켜 제조하였다[20].

2.4. 분석방법

본 실험에서는 자연산 유기물의 제거율을 평가하기 위해 총용존유기탄소와 흡광도의 변화를 조사하였고 [21] 실험 중에는 pH, 용존산소, 흡입펌프의 압력을 각각 측정하였다.

물 속의 용존 유기 탄소량은 총유기탄소분석기(Sievers, Model 8200, USA)를 사용하여 분석하였다. 원수의 경우 막세공 크기가 0.45 μm 인 필터(Millipore, USA)로 전처리를 하였고 처리수 경우는 세공 크기가 0.1 μm 인 분리막을 통과하므로 모두 용존 유기탄소로 간주하였다. 표준 용액으로는 1000 mg/L의 potassium hydrogen phthalate를 사용하였고 이 용액을 500배 희석하여 탄소농도 2.0 mg/L에서 총유기탄소분석기를 검량하였다. 용존성 유기물을 신속하게 측정하는 지표로 254 nm에서의 UV 흡광도를 분석하였고 HACH사의 DR/4000U의 분광 광도계를 이용하여 측정하였다. 시료의 비흡광도를 나타내는 지표인 SUVA (specific UV absorbance)는 UV 흡광도(cm^{-1}) 값을 DOC (mg/L)로 나눈 뒤 100을 곱하여 구했다. 용존산소는 Orion 810 용존산소 메타(USA)를 사용하여 측정하였고 pH는 WTW 330i pH 메타(Germany)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 주입량에 따른 자연산 유기물 제거효율

우선 적정 광촉매 주입량을 결정하기 위하여 TiO₂ 주입량에 따른 자연산 유기물의 제거율을 살펴보았다.

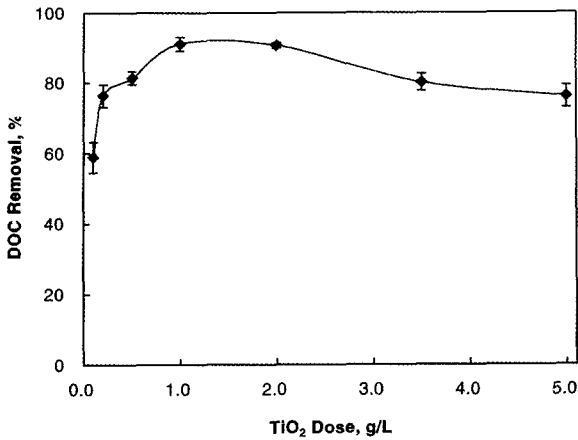


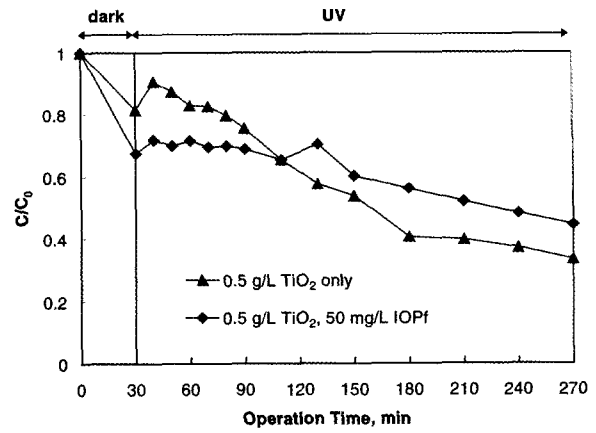
Fig. 2. Effect of TiO₂ doses on NOM degradation efficiency: reaction time, 3 h.

TiO₂ 주입량이 증가함에 따라 DOC 제거율이 최대 90%까지 증가함을 볼 수 있다(Fig. 2). TiO₂ 주입량 0.5 g/L 정도에서 이미 증가율이 크게 완화된 시작했고 1.0 g/L에서 유기물 제거율이 최대값에 도달하였으며 과다하게 주입할 경우 오히려 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 지나치게 많은 촉매가 오히려 용액 내의 빛의 투과를 방해하기 때문에 광분해 효과가 저하되기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 광촉매가 광 에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 반응효율이 증가하지만 그 이상에서는 반응 속도의 증가 효과가 없거나 오히려 감소하는 경향을 보인다고 하겠다.

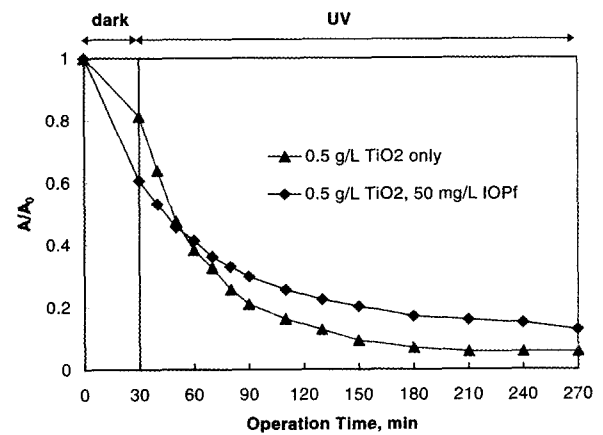
한편, 과량의 광촉매 입자 주입은 정밀여과 과정에서 케이크층 형성으로 인해 막오염의 원인이 될 수 있으므로 본 연구의 이후 실험에서 TiO₂ 주입량 0.5~1.0 g/L의 범위에서 실험을 수행하였다.

3.2. 광촉매와 산화철 흡착제 혼성시스템에 의한 자연산 유기물 제거특성

광촉매 반응은 표면 반응으로 광촉매 표면에서의 흡착능에 크게 의존할 수 있다. 최근 다른 연구결과에 의하면 광촉매 반응초기에 유기물이 분해되면서 유기물의 탈착이 일어나 제거율이 감소하는 현상이 보고되었다. 따라서 본 실험에서는 탈착된 유기물이 분리막을 통과하는 것을 제어하기 위해 광촉매보다 흡착능이 우수하고 광촉매 반응에 의해 분해가 일어나지 않는 무기물 흡착제인 산화철을 주입한 광촉매와 흡착제의 혼성시스템을 구성하였다. 즉, 유기물의 제거율을 향



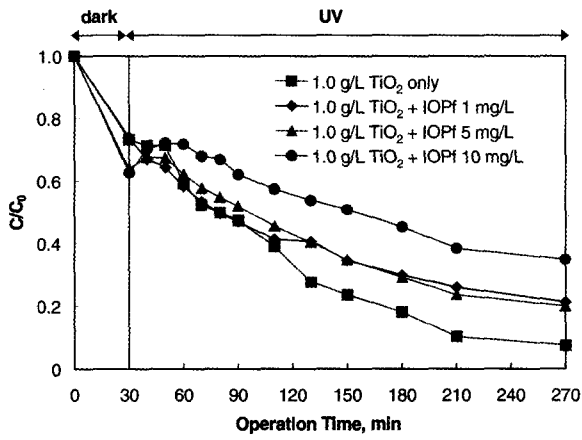
(a)



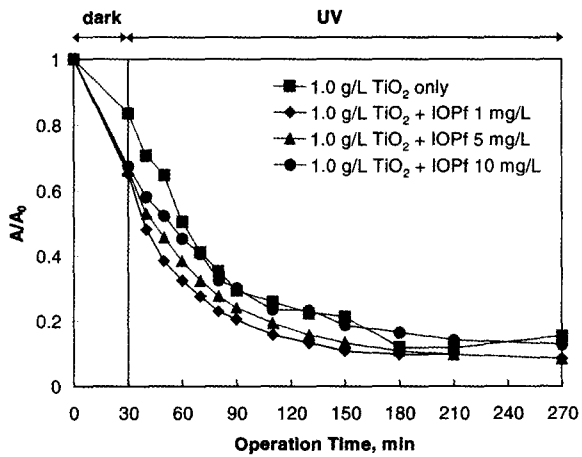
(b)

Fig. 3. Variation of (a) DOC and (b) UV removal efficiencies with and without IOP addition in a TiO₂-mediated photocatalytic membrane reactor.

상시키기 위해 광촉매 입자와 함께 산화철 입자를 동시에 투입하였다. Fig. 3a는 수산화철(IOP_f)을 50 mg/L as Fe 주입했을 때 반응시간에 따른 DOC, UV₂₅₄ 제거율을 나타낸다. 광조사가 없는 초기 30 min 간은 흡착을 위한 혼합 과정인데, 산화철을 주입하지 않은 경우와 비교하여 주입한 경우에 DOC 제거율은 약 15%, UV₂₅₄ 제거율은 약 20%의 향상된 제거율을 나타내었다. 그러나 광분해가 진행되면서 오히려 유기물 제거율이 역전되는 현상을 발견하였다. 이것은 흡착제 제거를 위해 투입된 산화철 입자가 오히려 자외선을 차단시켜 광효율을 감소시키기 때문으로 사료되었다. 즉, 예상과는 달리 산화철의 높은 흡착력이 광반응의 진행과 함께 그 중요성이 상대적으로 약화되고 있음을 시사해 주었다. UV 흡광도의 경우도 전체적으로 DOC



(a)



(b)

Fig. 4. Effect of IOP dosages on (a) DOC and (b) UV₂₅₄ removal efficiency.

제거율의 변화와 비슷한 경향성을 보였고 역전현상이 빠르게 일어났다(Fig. 3b). 이것은 고분자인 자연산 유기물이 광촉매 산화 반응에 의해서 저분자화로 전환되고 무기화되는 과정에 흡광도를 강하게 나타내는 이중 결합 부분이 우선적으로 분해되기 때문인 것으로 보인다.

광분해 효과의 영향이 빛의 산란으로 판단되어 빛의 산란을 최소화하기 위해 산화철의 양을 1~10 mg/L로 보다 소량으로 첨가하여 실험을 수행하였다(Fig 4a). 실험 결과에서는 보듯이 산화철 첨가량이 작을수록 제거 효율이 증가하였으며 TiO₂만의 경우와 비교하여 여전히 DOC 제거율은 낮게 나타났다. 그러나 UV 흡광도의 경우는 산화철을 첨가한 경우가 TiO₂만의 경우에 비해 제거율이 다소 향상된 것을 발견하였다(Fig.

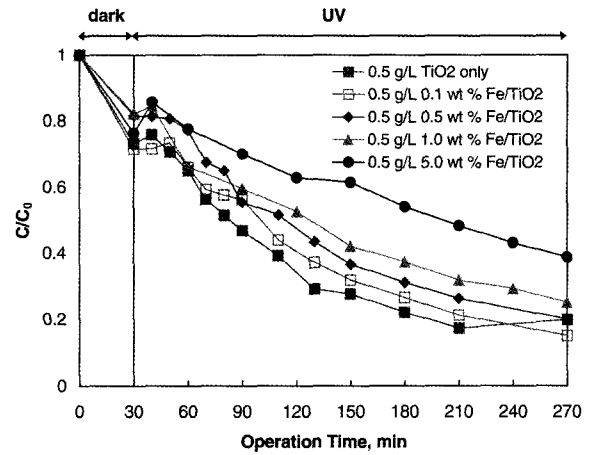


Fig. 5. Variation of DOC removal efficiency with time using photo-deposited Fe/TiO₂ photocatalysts.

4b). 산화철 흡착제를 소량 첨가한 경우 상대적으로 광산란 효과는 감소되고 흡착효과가 우세하게 유지되기 때문으로 판단되었다.

그러나 이와 같이 광촉매와 흡착제의 혼성 입자 시스템은 물리적으로 광산란 효과를 배제하는데 한계가 있는 것으로 판단되어 광촉매 표면에 흡착력이 강한 산화철을 직접 부착시키고자 시도하였으며 다음 절에서 토의될 것이다.

3.3. 광촉매 표면개질에 따른 자연산 유기물의 광분해 특성 평가

광촉매의 표면을 개질하기 위한 방법으로 크게 광처리법과 열처리법이 적용되었는데, Fig. 5는 광처리로 개질된 광촉매 단위 질량 당 철의 함량에 따른 유기물 제거율을 보여준다. 철의 함량이 작으면 작을수록 DOC 제거율은 높게 나타났으며 마지막 광반응 후 제거율은 0.1 wt% Fe/TiO₂가 0.5 g/L 첨가되었을 때 가장 높게 나타났다. 그리고 0.1 wt% Fe/TiO₂의 경우 유기물 제거속도가 TiO₂를 첨가한 경우와 비교하여 거의 유사한 상태를 나타내었다. 따라서 0.1 wt% Fe/TiO₂ 시스템의 경우 산화철에 의한 광산란 효과가 최소화되어 장기 연속운전시 흡착에 의한 제거율 상승을 기대할 수 있음을 시사해 준다고 하겠다. UV₂₅₄ 제거율도 거의 유사한 경향성을 나타냈다.

광촉매 표면의 개질 방법에 따른 효과를 살펴보기 위해 열처리법을 적용하여 광촉매 표면에 산화철을 부착시키고자 시도하였다. Fig. 6은 철 함량이 0.1~0.2 wt% 조건에서 열처리법으로 개질된 광촉매에 의한 자연산

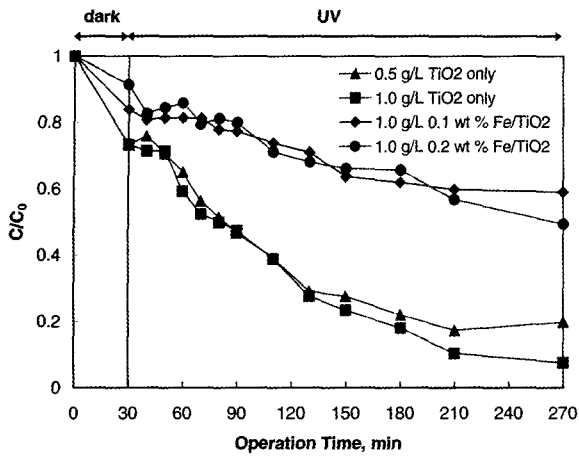


Fig. 6. Variation of DOC removal efficiency with time using heat-treated Fe/TiO₂ photocatalysts.

유기물의 분해 결과를 나타낸다. 광처리법과는 달리 제거율이 크게 감소하는 경향성을 보였다. 이것은 표면개질을 위해 500°C에서 소성시키는 동안 광촉매 입자의 크기가 커지고 비표면적이 감소하였기 때문이며 입자크기의 변화는 전자 현미경 관찰을 통해 확인할 수 있었다. 그러므로 광촉매 개질 방법으로는 저온에서 표면처리가 가능한 광처리법이 보다 유용한 것으로 판단되었으며, 유기물 제거율 향상과 관련하여 장기적인 성능평가가 추가적으로 요구된다고 하겠다.

3.4. 분리막 표면 코팅 효과

산화철의 우수한 흡착능력에도 불구하고 광촉매와 혼합하거나 광촉매 표면을 개질한 경우 단시간에 즉각적인 제거율 향상이 관찰되지 않았다. 따라서 액상에 산화철을 부유하게 하거나 광촉매 표면에 부착시키는 방법이 광산란 효과를 줄이는데 한계가 있는 것으로 판단하고 산화철을 분리막 표면에 직접 코팅하는 방법을 시도하였다. 결국, 광촉매 반응에 의해 제거되지 않은 액상 유기물을 분리막 표면에 코팅된 산화철 흡착제에 의해 제거함으로써 처리효율 향상 및 막오염 예방을 기대할 수 있었다. 이와 같은 방법은 다른 와류형성 등의 막오염 제어법에 비해 경제적인 것으로 판단된다 [22]. Fig. 7은 산화철을 분리막 표면에 코팅한 후 광촉매 반응이 진행되는 동안의 유기물 농도변화를 나타낸다. 코팅된 산화철 총 질량은 3 mg로 용액부피 대비 3.75 mg/L에 해당하였다. 이전의 실험결과와 비교하여 빛의 산란에 의한 유기물 제거의 저해현상은 전혀 발견되지 않았고, 혼합 및 광분해 과정에서 TiO₂만

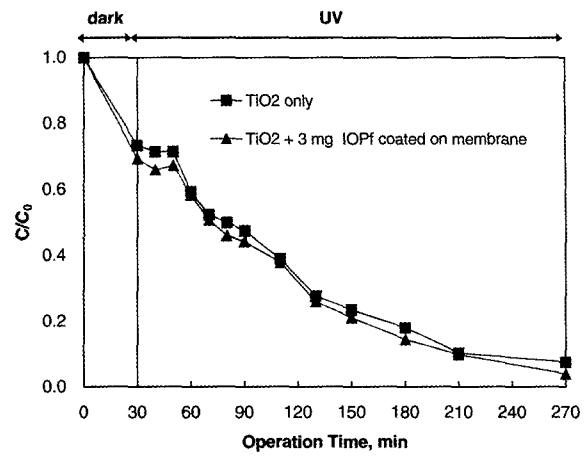


Fig. 7. Variation of DOC removal efficiency with time using TiO₂ photocatalysts with IOP coated on the membrane surface in the photocatalytic membrane reactor: TiO₂ dose, 1.0 g/L.

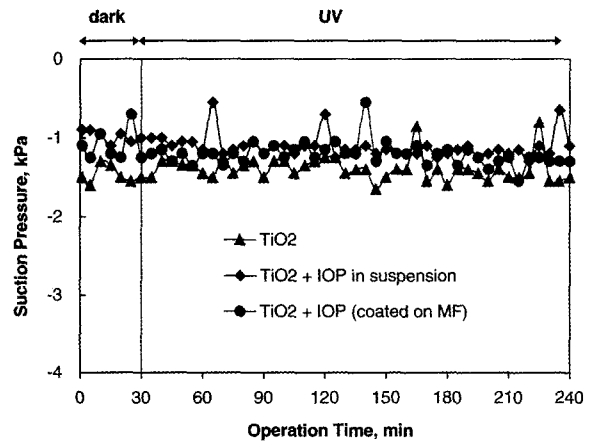


Fig. 8. Variation of the suction pressure under different operating conditions: flux, 15 L/m²-h.

을 경우에 비해 차이가 작긴 하지만 항상 높은 제거율을 보여주었다. 산화철의 양을 증가시켜 분리막 표면에 코팅할 경우 보다 양호한 제거율을 보일 것으로 추측된다.

3.5. 막여과 특성 평가

Fig. 8에서 보듯이 광반응기 내에 설치된 침지형 정밀여막의 막투과 압력은 막투과 플럭스를 15 L/m²-h로 일정하게 운전했을 때 4 h의 운전 동안 -1~-2 kPa 사이의 낮은 값을 항상 유지하였다. 결국, 플럭스 15 L/m²-h에서 운전했을 때 TiO₂나 산화철에 의한 막오염은 거의 일어나지 않음을 보여준다고 하겠다. 앞의 유기물 제거율에서 살펴보았듯이 비록 광촉매 단독공정,

광촉매 및 흡착제 혼성공정, 흡착제 막표면 코팅 등 다양한 방법의 접근이 제거율 측면에서는 다소 차이가 있었지만 그것이 막오염에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

TiO₂ 광촉매를 이용해 유기물 분해하고 광촉매 분리막을 분리하는 혼성 시스템을 구성하여 살균부산물의 전구체가 되는 자연산 유기물의 제거특성 및 막여과 특성을 고찰하였다. 특히, 흡착능이 큰 산화철을 다양한 방법으로 첨가함에 따른 유기물 제거특성을 비교 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) TiO₂ 광촉매 투입량을 증가시키에 따라 자연산 유기물의 분해율은 증가하였지만 2.0 g/L이상으로 과량 투여하는 것은 오히려 다소 부정적 영향을 나타내었다.

2) 자연산 유기물의 제거율 향상을 위해 산화철을 첨가하였을 때 초기 흡착에 의해 제거율이 상승되었으나 광반응이 진행되면서 산화철이 자외선을 산란시켜 광분해 효율이 오히려 저하되었다.

3) 산화철의 광산란 영향을 최소화하면서 표면 흡착능력을 증가시키기 위해 광처리법과 열처리법에 의한 광촉매 표면 개질을 시도하였다. 광처리법에 의해 TiO₂ 질량당 0.1 w% 정도로 소량의 철을 담지한 경우 UV 흡광도 제거에 긍정적인 효과를 보였다.

4) 분리막 표면에 산화철 흡착제를 직접 코팅한 경우 광반응이 진행되는 동안 항상 자연산 유기물 제거율이 다소 우수하게 나타났는데 이것은 산화철의 막표면 코팅으로 인해 광산란을 억제하면서 흡착작용을 활용할 수 있었기 때문으로 판단된다.

5) 막투과 플럭스 15 L/m²-h로 운전했을 때 TiO₂나 산화철에 의한 막오염 현상은 거의 일어나지 않았고 -1~-2 kPa의 매우 낮은 흡입압력에서 안정된 막투과도를 유지할 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구과제(R01-2002-0000-00524-0)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, and J. M. Laine, "Effect of Ionic Strength and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorobenzoic Acids in Water", *Appl. Catal. B*, **26**, 153 (2000).
2. S. Kagaya, K. Shimizu, R. Arai, and K. Hasegawa, "Separation of Titanium Dioxide Photocatalyst in Its Aqueous Suspensions by Coagulation with Basic Aluminum Chloride", *Wat. Res.*, **33**, 1753 (1999).
3. E. Selli, D. Baglio, L. Montanarella, and G. Bidoglio, "Role of Humic Acids in the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Tetrachloroethene in Water", *Wat. Res.* **33**, 1827 (1999).
4. K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, "Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water with TiO₂ Supported on Polythene Films", *J. Photochem. Photobiol. A*, **87**, 177 (1995).
5. D. Robert and A. Gauthier, "Prospects for a Supported Photocatalyst in the Detoxification of Drinking Water", *Wat. Qual. Int. Nov./Dec.*, 27 (1998).
6. R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. D. Paola, V. Loddo, L. Palmisano, and M. Schiavello, "Study on a Photocatalytic Membrane Reactor for Water Purification" *Catal. Today*, **55**, 71 (2000).
7. D. C. Schmelling, K. A. Gray, and P. V. Kamat, "The Influence of Solution Matrix on the Photocatalytic Degradation of TNT in TiO₂ Slurries", *Wat. Res.*, **31**, 1439 (1997).
8. A. L. Pruden and D. H. Ollis, "Photoassisted Heterogeneous Catalysis: the Degradation of Trichloroethylene in Water", *J. Catal.*, **82**, 404 (1983).
9. D. F. Ollis, C. Hsiao, L. Budiman, and C. Lee, "Heterogeneous Photoassisted Catalysis: Conversions of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes", *J. Catal.*, **88**, 89 (1984).
10. C. Minero, E. Pelizzetti, M. Sega, S. E. Friberg,

- and J. Sjoblom, "The Role of Humic Substances in the Photocatalytic Degradation of Water Contaminants", *J. Dispersion Sci. Technol.*, **20**, 643 (1999).
11. B. Bems, F. C. Jentoft, and R. Schlogl, "Photoinduced Decomposition of Nitrate in Drinking Water in the Presence of Titania and Humic Acids", *Appl. Catal. B*, **20**, 155 (1999).
 12. S. A. Lee, K. H. Choo, C. H. Lee, H. I. Lee, T. Hyeon, W. Choi, and H. H. Kwon, "Use of Ultrafiltration Membrane for the Separation of TiO₂ Photocatalysts in Drinking Water Treatment", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1712 (2001).
 13. B. R. Eggins, F. L. Palmer, and J. A. Byrne, "Photocatalytic Treatment of Humic Substances in Drinking Water", *Wat. Res.* **31**, 1223 (1997).
 14. K. Sopajaree, S. A. Qasim, S. Basak, and K. Rajeshwar, "An Integrated Flow Reactor-Membrane Filtration System for Heterogeneous Photocatalysis Part I: Experiments and Modeling of a Batch-Recirculated Photoreactor", *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 533 (1999).
 15. K. Sopajaree, S. A. Qasim, S. Basak, and K. Rajeshwar, "An Integrated Flow Reactor-Membrane Filtration System for Heterogeneous Photocatalyst Part II: Experiments on the Ultrafiltration Unit and Combined Operation", *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1111 (1999).
 16. K. H. Choo and S. K. Kang, "Removal of Residual Organic Matter from Secondary Effluent by Iron Oxides Adsorption", *Desalination*, **154**, 139 (2003).
 17. E. Y. Bae and W. Y. Choi, "Highly Enhanced Photoreductive Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-sensitized Metal/TiO₂ under Visible Light", *Environ Sci. Technol.*, **37**, 147 (2002).
 18. C. Ooka, H. Yoshida, M. Horio, K. Suzuki, and T. Hattori, "Adsorptive and Photocatalytic Performance of TiO₂ Pillared Montmorillonite in Degradation of Endocrine Disruptors having Different Hydrophobicity", *Appl. Catal. B*, **1270**, 1-9 (2002).
 19. 이태규, 김종순, 최원용, "나노 광촉매의 제조와 전망", *공업화학 전망*, **4(6)**, 28 (2001).
 20. J. Araña, O. González Diaz, M. Miranda Saracho, and J. M. Doña Rodriguez, "Maleic Acid Photocatalytic Degradation Using Fe-TiO₂ Catalysts Dependence of the Degradation Mechanism", *Appl. Catal. B*, **36**, 113 (2002).
 21. K. H. Choo and C. H. Lee, "Cleaner Production Options in a Food (Kimchi) Industry", *Kor. Membr. J.*, **2(1)**, 1-8 (2000).
 22. S. H. Lee and R. M. Lueptow, "Rotating Reverse Osmosis Membrane Filtration", *Membr. J.*, **13(3)**, 131-142 (2004).