

자연유기물을 처리하는 혼합 오존-세라믹 한외여과 시스템에서 물리화학적 특성이 투과플럭스에 미치는 영향

김정환[†]

인하대학교 사회기반시스템 공학부 환경공학과
(2008년 11월 20일 접수, 2008년 12월 30일 수정, 2008년 12월 30일 채택)

Physicochemical Effect on Permeate Flux in a Hybrid Ozone-Ceramic Ultrafiltration Membrane Treating Natural Organic Matter

Jeonghwan Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Inha University, Nam-gu, Yonghyun-dong 253, Incheon 402-751, Korea
(Received November 20, 2008, Revised December 30, 2008, Accepted December 30, 2008)

요약: 자연유기물을 처리하는 혼합 오존-세라믹 한외여과 수처리 시스템에서 막의 운전조건과 처리수의 화학적 조성이 세라믹 막의 투과플럭스에 미치는 영향을 연구하였다. 오존주입량, 막간압력 그리고 교차흐름속도를 포함한 운전조건의 영향을 관찰한 결과, 막의 투과플럭스는 오존주입량과 교차흐름속도가 증가할수록 그리고 막간압력이 감소할수록 증가하였다. 오존주입으로 인한 막오염의 감소는 교차여과에서 오존기체방울에 의해 발생하는 오염물질의 물리적인 역수송보다는 촉매 금속산화물로 이루어진 세라믹막 표면에서 발생하는 오존과 자연유기물간의 화학반응에 의한 영향에 더욱 의존할 수 있음을 확인하였다. 그러나 이와 같은 막오염의 감소는 상대적으로 높은 막간압력을 적용 시 줄어드는 경향을 나타내었다. 모델 자연유기물을 이용하여 실험한 결과, 높은 pH에서는 칼슘의 첨가로 인해 투과플럭스가 급격하게 감소하였으나 상대적으로 낮은 pH에서는 투과플럭스 감소에 대한 칼슘의 효과는 저하되었다. 혼합 오존-세라믹만 시스템에서 연속적인 오존주입은 세라믹막 표면에서 발생하는 촉매오존산화에 의한 자연유기물의 분해로 운전 초기 막의 투과플럭스의 감소 후 궁극적으로는 막의 투과플럭스를 회복시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract: Effects of operational conditions and solution chemistry on permeate flux in a hybrid ozone-ceramic ultrafiltration (UF) membrane system treating natural organic matter (NOM) were investigated. Results showed that the extent of permeate flux decline was higher at higher cross-flow velocity and ozone dosage, but it was higher at lower transmembrane pressure (TMP). The mechanism of fouling mitigation was found to be more dependent upon reaction between ozone and natural organic matter at/near catalytic membrane surface than scouring effect due to ozone gas bubbles. Addition of calcium into model NOM solution at high pH led to significant decline in permeate flux while the calcium effect on permeate flux decline was less pronounced at lower pH. After permeate flux decline during the early stage of filtration, the flux started recovering and approached fully to the initial value of it due to degradation of NOM by catalytic ozonation at ceramic membrane surface in the hybrid ozone-ceramic membrane system.

Keywords: ozone, ceramic membrane, natural organic matter, catalytic ozonation

1. 서론

수처리에서 막분리 기술은 부유입자들과 미생물, 그리고 다양한 유기 오염물질 등을 제거하기 위해 널리

적용되고 있다. 비록 재래식 처리공법들도 유사한 처리 목적을 달성시킬 수 있겠으나 기존의 공법과 비교했을 때 막분리 기술은 적은 화학약품의 주입, 높은 처리수질의 달성, 적은 부지공간의 소요, 그리고 시스템 운전과 운영의 용이성으로 그 적용범위는 더욱 확대되어 나

[†]주저자(e-mail : jeonghwankim@inha.ac.kr)

아가고 있는 추세이다[1]. 또한 막의 공극크기에 따라 제거하고자 하는 특정물질을 효과적으로 분리할 수 있으므로 처리수의 이용목적에 부합될 수 있는 시스템의 설계가 기존의 처리공법들에 비해 상대적으로 수월하다[2].

막분리 기술의 이와 같은 장점과 다양한 적용역량에도 불구하고 처리수 내 존재하는 오염물질들이 막표면에 축적되거나 막내부로 흡착되어 발생하는 막오염(membrane fouling)은 막분리 기술의 수처리 적용에 있어서 현재까지 큰 장애가 되어오고 있다[3]. 막오염은 수리학적 저항을 증가시켜 막의 투과플럭스를 감소시키고 이로 인해 막의 효율을 감소시켜 궁극적으로는 막을 교체해야 함으로 전체비용을 증가시키게 된다. 따라서 수처리 막분리 기술의 적용에 있어서 막오염의 제어 및 감소방안에 관한 연구는 매우 중요하다 할 수 있다[2-5].

자연수 중에 존재하는 자연유기물질(NOM, natural organic matter)은 막분리 기술의 수처리 적용 시 막오염을 유발시키는 주요 물질들 중 하나이다. 특히 자연유기물은 처리장의 염소소독 시 trihalomethanes (THMs) 과 haloacetic acids (HAAs)와 같은 발암성 소독부산물들을 생성하는 대표적인 전구물질로서 그동안 자연수 중 자연유기물 처리를 위한 막분리 기술적용에 관한 많은 연구들이 진행되어 왔다[6-8].

오존은 유기분자의 탄소 이중결합을 효과적으로 산화시킬 수 있는 산화제로 널리 알려져 있다. 따라서 오존은 방향성을 지닌 자연유기물과 같은 복잡한 거대분자와 함께 높은 반응성을 나타낸다[9]. 오존의 이와 같은 특성을 이용하는 것은 막분리 기술의 수처리 적용 시 자연유기물에 의해 발생하는 막오염을 효과적으로 감소시킬 수 있는 매력적인 접근방법이 될 수 있다. 최근에는 오존과 막분리 기술을 결합하는 혼합 막분리 기술에 관한 연구들이 제안되어져 오고 있으나 사용되는 대부분의 고분자 막들은 강력한 산화제인 오존에 대한 화학적 저항력이 없으므로 오존을 막분리 공정의 전처리로서 적용해 오고 있다[10,11]

기존의 고분자막과는 달리 세라믹막은 화학적 저항력이 우수하다. 세라믹막은 고분자막에 비해 공극분포가 균일하고 높은 투과도를 갖는다. 또한 세라믹막은 강력한 산화제인 오존에 대한 저항이 크므로 혼합 오존-막분리 시스템에 적합하다고 할 수 있다[12]. 무엇보다도 전처리 오존공정의 적용과는 달리 오존을 촉매특성

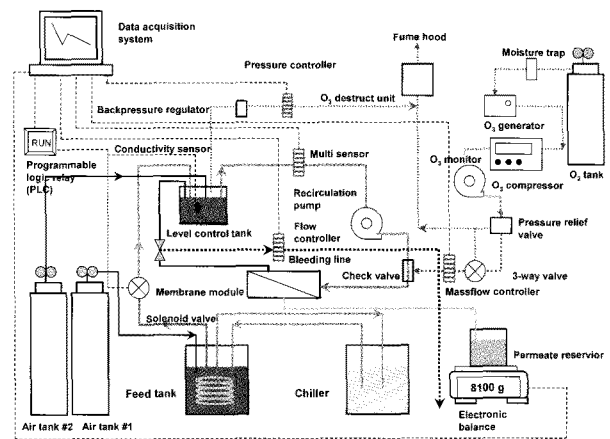


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid ozone-ceramic UF membrane water treatment system.

을 지닌 금속산화물(TiO_2 , Al_2O_3 등)로 이루어진 세라믹 막 표면에 직접 주입함으로써 막표면에 촉매오존산화를 유발시키고 이로 인해 자연유기물을 세라믹 막 표면에서 직접분해시킴으로써 막오염의 효과적인 감소를 기대할 수 있다[13,14].

본 연구에서는 자연유기물을 처리하는 혼합 오존-세라믹 막 시스템에서 오존주입량과 막의 운전조건, 그리고 NOM 처리 대상 액의 pH, 그리고 칼슘의 존재와 같은 화학적인 특성이 막의 투과플럭스에 미치는 영향을 체계적으로 관찰하였다. 본 연구의 목적은 다양한 물리화학적 인자들이 막의 투과플럭스에 미치는 영향을 관찰함으로써 혼합 오존-세라믹 막 시스템의 자연유기물에 의한 막오염 현상을 근본적으로 이해하고, 이를 바탕으로 혼합 오존-세라믹 막 시스템의 효과적인 운영을 위한 물리화학적 인자를 도출해 내는 데 있다.

2. 실험

2.1. 혼합오존-세라믹 막 시스템

본 실험에 사용된 실험실 규모의 혼합 오존-세라믹 막 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서는 미국 Attaxx사 제품인 단일 채널 관형한외여과 세라믹막을 이용하였다. 관형 여과 막의 내부지름은 0.6 cm, 길이는 25 cm로서 투과유효단면적은 약 15 cm^2 이었다. 세라믹막의 지지층과 여과 층은 aluminum oxide (Al_2O_3)와 titanium dioxide (TiO_2)로 각각 구성되어 있으며 분획분자량은 약 50 kDa이다. 혼합 오존-세라믹 막 시스템은 정압여과 하에서 교차여과방식으로 운전

Table 1. Typical characteristics of Lake Lansing water (Haslett, Michigan)

TOC (mg/L)	8.6~11.6
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.16~0.18
Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	145~157
Nitrate (mg/L)	0.44
Total phosphorous (mg/L)	0.06
Hardness (mg/L as CaCO ₃)	190~198

하였다. 압력용기를 통해 압축공기를 이용하여 유입수를 막모듈로 일정한 압력으로 주입하였고 압축공기의 압력은 압력조절밸브를 이용하여 조절하였다. 막의 투과유량은 전자저울을 이용하여 LabView 데이터 수집 시스템으로 연속적으로 수집하였고 정압여과 하에서 시간에 따른 투과플럭스의 감소를 막오염의 평가지표로 삼았다. 시스템 내에 설치된 기어펌프를 이용하여 교차흐름속도를 조절해 주었다. 오존기체는 산소기체를 이용하여 오존발생기(AC500 Ozone Solution)를 통해 세라믹 막 모듈의 처리 대상액 유입부분에 직접 주입하였다. 오존기체유량은 200 mL/min로 유지하였고 막의 농축흐름내의 용존 오존의 농도는 용존 오존센서(AMT GmbH, Germany)로 측정하였다. 본 실험에서는 시스템 내 오존과 반응하는 처리수의 부피를 일정하게 유지하기 위하여 부피조절장치를 설치하였다. 투과수로 인해 감소되는 시스템 내의 부피는 솔레노이드 밸브를 이용하여 유입탱크로부터 시스템으로 자동적으로 주입될 수 있도록 하였다. 유입탱크는 항온조를 이용하여 약 20°C의 일정온도를 유지할 수 있도록 하였고 시스템 내 처리수의 유속, 온도, 그리고 압력은 multi-flow-meter (Alicat, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 유입수의 특성

본 실험에서는 미시간 주 Haslett에 위치한 렌싱호수를 이용하였다. 렌싱호수의 일반적인 수질특성을 Table 1에 나타내었다. 자연수와 함께 용액의 pH와 칼슘의 효과를 관찰하기 위하여 Suwannee River Natural Organic Matter (SRNOM)의 모델 자연유기물을 이용하였다. SRNOM은 International Humic Substances Society (Colorado, USA)로부터 구입하였고 모델 자연유기물은 자연수를 역삼투압막으로부터 농축하여 제조된 제품을 사용하였다. 초순수를 이용하여 제조한 약 20 mg/L의 자연유기물 용액의 총유기탄소농도(TOC)는 약 10 mg/L

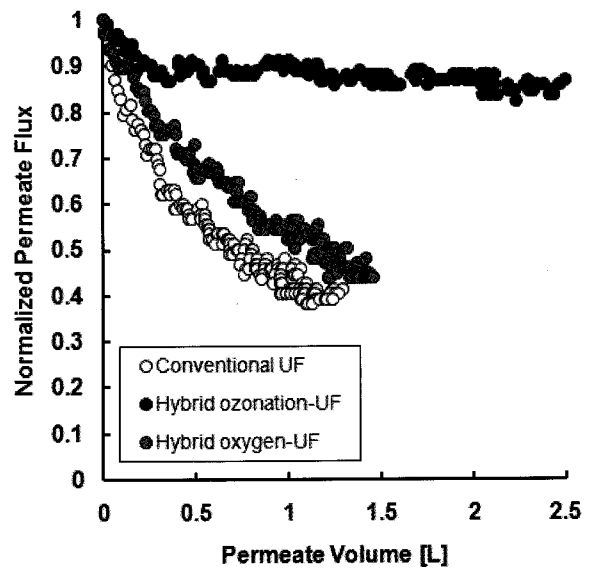


Fig. 2. Ozonation vs. Oxygen sparging in a hybrid ozonation-ceramic UF membrane treating natural water (ozone dosage = 9.5 mg/L, cross-flow velocity = 0.47 m/s and TMP = 0.68 bar).

이었다. 자연유기물 용액은 4°C의 시료냉장고에 보관하고 최대 저장기간은 7일로 하였다. 용액의 pH는 HCl, NaOH, 그리고 Borate Buffer를 이용하여 3, 그리고 8로 각각 조절하였으며 칼슘의 농도는 0.01 M CaCl₂ 용액을 이용하여 1 mM로 하였다. 비록 pH 3은 정수처리시 존재하기 어려운 pH 영역이나 본 실험에서는 자연유기물과 TiO₂ 표면사이의 화학적 상호작용을 좀 더 근본적으로 이해하기 위해 다양한 pH 영역에서 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존주입과 산소주입의 비교

오존을 세라믹 막 표면에 직접 주입하여 측정한 시간에 따른 투과플럭스의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 오존기체농도는 9.5 mg/L, 막간압력은 0.68 bar, 그리고 교차흐름속도는 0.47 m/s로 일정하게 유지하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 세라믹 막 표면에 대한 오존의 직접주입은 여과초기 약 10% 이내의 투과플럭스 감소 이후 운전기간 동안 초기플럭스의 90% 이상 플럭스에서 유사 정상상태를 유지할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 오존을 주입하지 않았을 때 순수 세라믹막을 이용하여 여과실험을 수행하였을 경우 유사 정상상태의

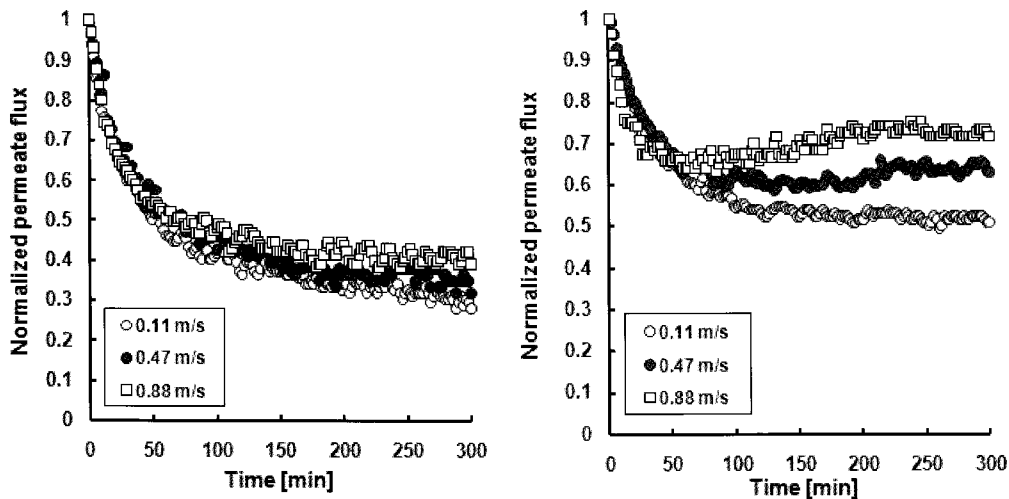


Fig. 3. Effect of cross-flow velocity on permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic UF membrane system at ozone dosage of 1.5 mg/L (left) and of 9.5 mg/L (right) under TMP = 0.68 bar.

투과플럭스는 초기플럭스의 약 50%로 감소 유지되었다.

오존에 의한 막오염 감소기작을 확인하기 위하여 오존발생기를 중단시키고 순수 산소기체만을 이용하여 오존과 동일 기체유량(200 mL/min)과 막의 운전조건으로 혼합 세라믹막 시스템을 운전하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 산소기체방울을 막표면에 직접 주입하여 여과실험을 수행한 결과, 투과플럭스는 오존기체방울을 주입하였을 때보다 약 80% 이상 더 감소함을 확인할 수 있었다. 결과를 바탕으로 혼합 오존-세라믹 막 시스템에서 막오염 감소의 기작은 오존기체방울에 의해 발생하는 전단력으로 인한 막 오염물질의 물리적인 역수송보다는 세라믹 막 표면에서 산화제인 오존과 자연유기물과 같은 막오염 물질들 간에 발생할 수 있는 화학적인 산화반응이 더욱 지배적일 수 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 교차흐름속도가 투과플럭스에 미치는 영향

Fig. 2에 나타난 결과를 바탕으로 혼합 오존-세라믹 한외여과막 시스템에서 막오염이 운전조건에 따라 어떤 영향을 받을 수 있는지를 체계적으로 관찰하였다. 먼저 교차흐름속도가 막의 투과플럭스에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 본 실험에서는 일정 오존주입량에서 교차흐름속도를 0.11, 0.47, 그리고 0.88 m/s로 변환시켜 막의 투과 플럭스 변화를 측정하였으며 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다.

혼합 오존-세라믹 막 시스템에서 투과플럭스의 감소 형태는 교차흐름속도에 상당한 영향을 받을 수 있음을

실험결과 확인할 수 있었다. 그러나 교차흐름속도의 투과플럭스에 대한 기여도는 오존주입량에 상대적으로 의존하는 경향을 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이, 0.68 bar의 일정 막간압력에서 오존주입량을 9.5 mg/L로 하였을 때 교차흐름속도가 증가할수록 투과 플럭스는 증가하였으나 투과플럭스의 교차흐름속도에 대한 영향은 오존주입량을 감소시킬수록 상대적으로 감소할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이, 용액 중 용존 오존의 농도는 교차흐름속도와 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 다시 말해, 교차흐름속도를 증가시킬수록 시스템 내의 용존 오존농도는 증가하였으며 이와 동시에 투과플럭스도 증가하는 것으로 관찰되었다. 자연수를 처리하는 혼합 오존-세라믹 막 시스템에서 투과플럭스의 증가 혹은 막오염의 감소는 교차흐름속도를 증가시킬수록 세라믹 막 표면에서 발생하는 난류가 오존기체의 자연수 내(액상)로 물질전달을 증대시키고 이로 인하여 막표면에서 용존 오존과 자연유기물 간의 산화반응이 증가할 수 있었던 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 오존주입량을 감소시켰을 때 용존 오존농도에 대한 교차흐름속도의 영향은 크게 감소하는 것으로 관찰되었다.

3.3. 오존주입량과 막간압력이 투과플럭스에 미치는 영향

일정한 막간압력(0.68 bar)과 교차흐름속도(0.47 m/s)에서 오존의 주입량이 투과플럭스에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이, 오존주입량

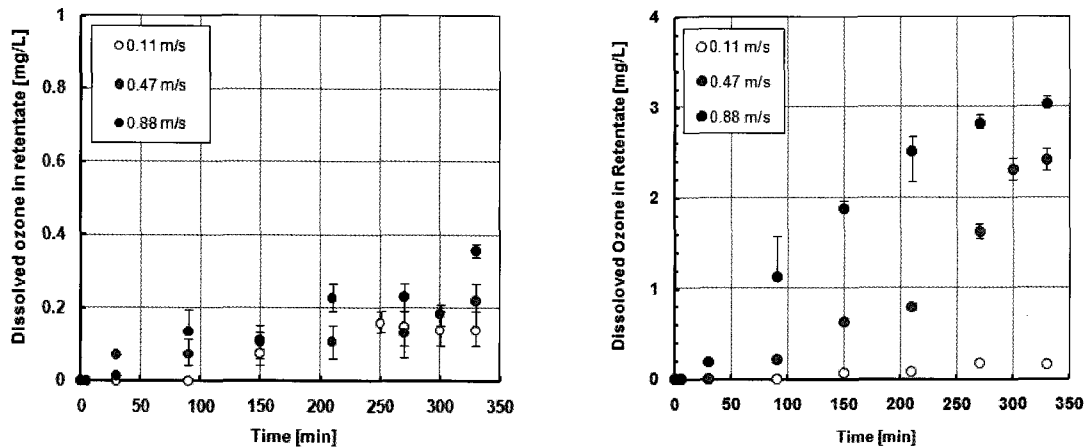


Fig. 4. Effects of cross-flow velocity on dissolved ozone concentration under ozone dosage of 1.5 mg/L (left) and 9.5 mg/L (right) (TMP = 1.36 bar).

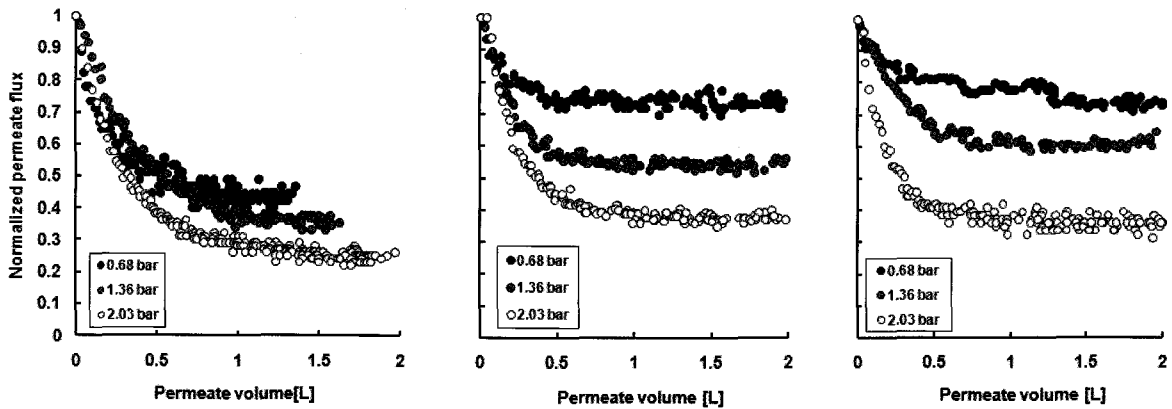


Fig. 5. Effects of transmembrane pressure on permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic UF membrane system at ozone dosage of 1.5 mg/L (left) and 5.5 mg/L (middle) and 9.5 mg/L (right) (cross-flow velocity = 0.47 m/s).

을 증가시킬수록 투과플럭스도 증가하였으나 일정 값 (5.5 mg/L) 이후에서는 오존의 주입량을 증가시켜도 더 이상의 투과플럭스 증가는 관찰되지 않았다. 이와 같은 혼합 오존-세라믹 막 시스템의 한계오존주입량 혹은 threshold value의 존재는 기존의 연구에서도 확인할 수 있었으며, 이는 처리대상수의 특성에 따른 오존요구량과 시스템 내부 오존 흡수속도 등에 기여하는 것으로 판단된다[12].

막간압력이 투과플럭스에 미치는 영향에 관한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이, 0.68에서 2.03 bar로 막간압력의 증가는 투과플럭스의 급격한 감소를 초래하였고 오존주입량을 증가시켜도 투과플럭스의 회복이 상대적으로 높은 막간압력에서는 효과적이지 않았다. 또한 막간압력을 증가시켰을 때 용존 오존의 농도가 다소 증가함에도 불구하고 투

과플럭스의 증가에는 그다지 효율적이지 못하였다. 상대적으로 높은 압력으로 혼합 막분리 시스템을 운영 시 막표면에 압축성이 있는 막오염층이 형성되고 이로 인해 수리학적 저항이 증가하여 투과플럭스를 급격히 감소시킨 것으로 판단되며 막오염층 저항의 증가는 오존과 오염층간의 반응성을 감소시킬 수 있는 것으로 사료된다.

3.4. 총유기탄소(TOC) 제거율

혼합 오존-세라믹막의 운전조건이 총유기탄소 제거율에 미치는 영향을 Table 2에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이, 오존을 주입하였을 때 전반적으로 총유기탄소의 제거율은 오존을 주입하지 않았을 때보다 약 10~15% 높게 나타났다. 총유기탄소 제거율은 교차흐름속도를 증가시킬수록 증가하였고 오존주입량의 영향

Table 2. Combined Effects of Operational Conditions Including TMP (bar), Cross-flow Velocity (m/s) and Ozone Dosage (mg/L) on the TOC Removal (%)

	0.68 bar			1.36 bar		
	0.11 m/s	0.47 m/s	0.88 m/s	0.11 m/s	0.47 m/s	0.88 m/s
0 mg/L	13.7%	18.0%	20.1%	20.7%	17.2%	18.8%
1.5 mg/L	20.6%	25.5%	31.0%	26.5%	32.6%	26.7%
5.5 mg/L	18.5%	23.5%	33.2%	35.3%	27.9%	34.3%
9.5 mg/L	13.5%	20.9%	37.5%	29.9%	40.7%	35.8%

은 높은 교차흐름속도에서 총유기탄소 제거율에 더욱 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 막간압력의 총유기탄소 제거율에 대한 영향은 상대적으로 낮은 것으로 관찰되었다. 유기물 제거율의 증가는 앞서 언급한 바와 같이 높은 교차흐름속도에서 시스템 내 용존 오존농도의 증가로 인해 기인된 것으로 판단된다. 그러나 오존과의 반응으로 인해 자연유기물이 저분자로 분해되면서 막의 공극을 통과할 수 있으므로 세라믹막 표면에서 촉매산화능력을 최대화시킬 수 있도록 운전조건을 최적화하는 것이 필요하다 사료된다.

3.5. pH와 Ca²⁺이 투과플럭스에 미치는 영향

혼합 오존-세라믹 막 시스템에서 자연유기물의 화학적 조성이 투과플럭스에 미치는 영향을 관찰하였다. 이를 위해 본 실험에서는 Suwannee River 모델 자연유기물을 이용하였으며 화학적 영향인자는 용액의 pH와 자

연수 중에 널리 존재하는 칼슘 2가 양이온을 선택하였다. pH 3과 8에서 칼슘이온이 세라믹 막 투과플럭스에 미치는 영향에 관한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 앞서 설명한 유체역학적 특성에 대한 효과를 최소화하기 위하여 본 실험에서는 막간압력과 교차흐름속도를 일정하게 유지시키고 pH와 칼슘의 혼합효과를 관찰하였다.

Fig. 6에 보는 바와 같이 막의 투과플럭스 변화는 자연유기물의 화학적 조성에 크게 의존할 수 있음을 확인할 수 있었다. 낮은 pH에서는 오존주입과 상관없이 칼슘에 의한 자연유기물을 처리하는 세라믹막의 투과플럭스 변화는 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 상대적으로 높은 pH에서는 칼슘이 존재하는 경우 여과초기 상당한 투과플럭스의 감소가 발생할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 칼슘이 존재하지 않는 경우 낮은 pH에서 오존화된 자연유기물은 높은 pH보다 막의 초기기간 투과플럭스를 더욱 감소시킬 수 있는 것으로 관찰되었다.

세라믹막의 여과 층을 이루고 있는 TiO₂는 산성 pH에서 양전하를 띠고 등정전점 전하 pH (약 4.5) 이상에서는 음전하를 띠는 양면성 표면전하 특성을 갖는다 [11]. 자연유기물이 오존화되는 경우 자연유기물의 기능기를 이루고 있는 카르복실기, 그리고 페놀기의 가용성이 증가하므로 자연유기물의 표면전하가 더욱 음의 전하를 갖게 되고 높은 pH에서 음의전하를 띠는 세라믹 막 표면과 정전기적인 반발력으로 막의 오염이 감소할 수 있다. 상대적으로 높은 pH에서는 자연유기물과 칼슘간의 착물 형성이 증가하면서 자연유기물의 표면

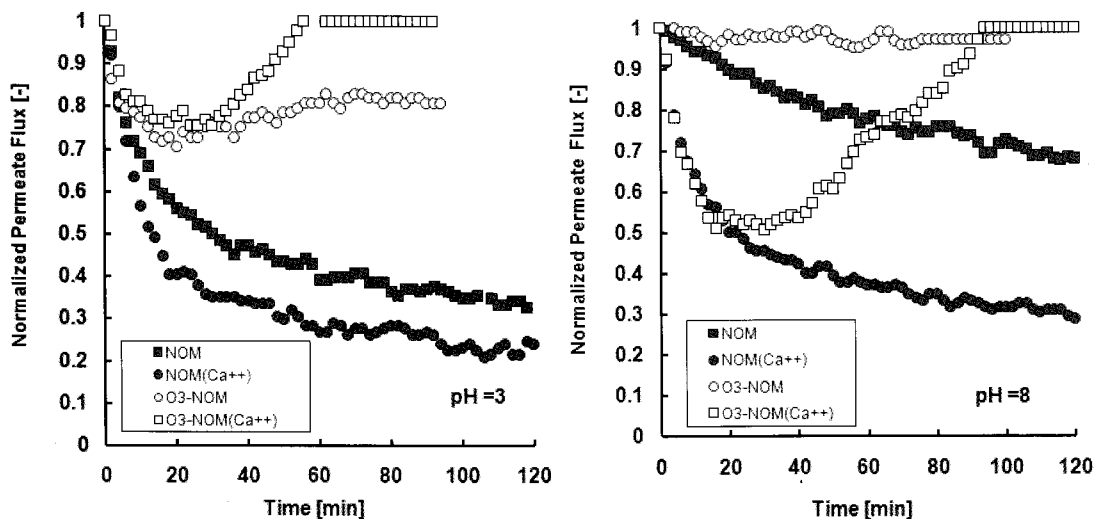


Fig. 6. Combined effects of solution pH and calcium on permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic UF membrane treating Suwannee River Natural Organic Matter.

전하가 중성화 혹은 감소하게 되고 상대적으로 음의 전하를 띠는 TiO_2 표면과 정전기적인 인력이 발생하면서 막의 오염은 증가할 수 있다. 그러나 정전기적인 인력 이외에 이들 세 가지 물질들(자연유기물, 오존, 그리고 세라믹 막 표면) 사이에 작용하는 상호작용에 관한 연구는 좀 더 면밀히 관찰될 필요가 있으며 현재 이 부분에 대한 연구가 진행 중에 있다.

본 실험결과에서 관찰한 바와 같이 자연유기물과 세라믹 막표면 사이 화학적 상호작용은 여과초기기간의 투과플럭스 감소를 결정짓는 것으로 확인할 수 있었다. 그러나 연속적인 오존주입은 투과플럭스를 회복시켜 궁극적으로는 초기플럭스에 도달할 수 있는 것으로 관찰되었다. 이는 초기기간에 형성된 자연유기물에 의한 막 오염이 오존산화에 의해 분해되었기 때문인 것으로 사료된다. 서로 다른 두 pH 값에서 용존 오존농도를 측정 한 결과 pH 8에서 용존 오존의 농도는 pH 3에서의 농도보다 약 4배 정도 낮았으며 실험 후 측정된 농축수의 총유기탄소의 농도는 pH 3과 비교 시 pH 8에서 약 30% 더 감소하는 것으로 나타났다. 자연유기물의 분해에 의한 투과플럭스의 회복은 촉매특성을 지닌 세라믹 막 표면에 오존을 주입 시 높은 pH에서 오존 분해가 촉진되면서 수산화 라디칼과 같은 라디칼 산화제들을 생성시키고 이로 인해 세라믹 막 표면에서 자연유기물을 더욱 분해시킬 수 있었던 것으로 판단된다[10].

4. 결 론

자연유기물을 처리하는 혼합 오존-세라믹막의 투과플럭스는 교차흐름속도, 막간압력, 그리고 오존주입량과 같은 운전조건, 용액의 pH, 그리고 칼슘과 같은 화학적 조성에 의해 큰 영향을 받을 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구결과, 혼합 오존-세라믹 막 시스템에서 막의 투과플럭스는 첫째, 오존에 대한 혼합 막분리 시스템에서 오존의 물질전달, 둘째 오존과 세라믹 막 표면에 형성되는 자연유기물 사이의 반응성, 셋째 자연유기물과 세라믹 막 표면 사이 발생하는 물리화학적 상호작용에 의존할 수 있음을 확인할 수 있었다. 오존의 물질전달은 교차흐름속도가 증가할수록 증가하였으나 이와 같은 효과는 오존 주입량을 감소시킬수록 감소하는 것으로 나타났다. 상대적으로 높은 압력으로 운전 시 혼합 오존-세라믹 막 시스템에서 막오염의 감소에는 그다지 효과적이지 못하였다. 투과플럭스 감소에 대한 칼슘의 효과

는 상대적으로 높은 pH에서 더욱 증가하는 것으로 관찰되었다. 세라믹 막 표면으로 연속적인 오존의 주입은 궁극적으로 투과플럭스를 회복할 수 있었고 이는 촉매 특성을 지닌 세라믹막 표면에서 발생하는 촉매오존산화에 의해 자연유기물이 분해되었기 때문으로 판단된다.

감 사

본 연구는 National Science Foundation 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. AWWA Membrane Technology Research Committee, "Committee Report: Recent advances and research needs in membrane fouling", *J. AWWA.*, **97**, 8 (2005).
2. R. D. Reardon, S. V. Pranjape, X. J. Fousereau, F. A. DiGiano, M. D. Aitken, J. H. Kim, S. Y. Chang, and R. Cramer, "Membrane treatment of secondary effluent for subsequent use", WERF final report, IWA Publishing ISBN:1-84339-738-2 (2005).
3. A. Braghetta and F. A. DiGiano, "Nanofiltration of natural organic matter: pH and ionic strength effects", *J. Environ. Eng.*, **123(7)**, 628 (1997).
4. 이혁찬, 박진용, "세라믹 정밀여과 및 활성탄 흡착 혼성공정에 의한 고탁도 원수의 고도정수처리", *멤브레인*, **18(3)**, 191 (2008).
5. 박진용, 최성진, 박보름, "제지폐수 처리를 위한 다채널 세라믹 정밀여과 시스템에서 질소 역세척 효과", *멤브레인*, **16(1)**, 31 (2006).
6. J. E. Kilduff, S. Mattaraj, and G. Belfort, "Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring developed organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, cake formation", *J. Membr. Sci.*, **239**, 39 (2004).
7. A. Rubia, M Rodriguez, and D. Prats, "pH, ionic strength and flow velocity effects on the NOM filtration with TiO_2/ZrO_2 membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **52**, 325 (2006).
8. K. J. Howe and M. M. Clark, "Fouling of micro-

- filtration and ultrafiltration membranes by natural waters”, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3571 (2002).
9. U. Gunte, “Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation”, *Water Res.*, **37**, 1443 (2003).
 10. S. Lee, K. Lee, W. M. Wan, and Y. Choi, “Comparison of membrane permeability and a fouling mechanisms by preozonation followed by membrane filtration and residual ozone in membrane cells”, *Desalination*, **178**, 287 (2005).
 11. M. Hashino, Y. Mori, Y. Fujii, N. Motoyama, N. Kadokawa, and H. Hoshikawa, “Pilot plant evaluation of ozone-microfiltration system for drinking water treatment”, *Water Sci. Technol.*, **41(10)**, 17 (2000).
 12. B. S. Karnik, S. H. R. Davies, K. C. Chen, D. R. Jagłowski, M. J. Baumann, and S. J. Masten, “Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes”, *Water Res.*, **39**, 728 (2005).
 13. 이미선, 염경호, “PES-TiO₂ 복합막의 제조 및 막 특성 평가”, *멤브레인*, **17(3)**, 219 (2007).
 14. F. J. Beltran, F. J. Rivas, and R. Montero-de-Espinosa, “Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**, 221 (2002).