

세라믹 한외여과 및 광촉매 혼성공정에 의한 고탁도 원수의 고도정수처리: 2. 광산화와 흡착의 영향

고사총* · 박진용***,†

*한림대학교 환경생명공학과, **한림대학교 에너지·환경연구소
(2011년 5월 30일 접수, 2011년 6월 25일 수정, 2011년 6월 25일 채택)

Advanced Water Treatment of High Turbidity Source by Hybrid Process of Ceramic Ultrafiltration and Photocatalyst: 2. Effect of Photo-oxidation and Adsorption

Gao Si Cong* and Jin Yong Park***,†

*Dept. of Environmental Sciences & Biotechnology, Hallym University, Gangwon 200-702, Korea

**Institute of Energy & Environment, Hallym University, Gangwon 200-702, Korea

(Received May 30, 2011, Revised June 25, 2011, Accepted June 25, 2011)

요약: 본 연구에서는 정수처리용 세라믹 한외여과 및 광촉매의 혼성공정에서 휴믹산 농도 및 광산화, 흡착의 영향을 알아보았다. 휴믹산 농도 각각 2 mg/L와 4 mg/L일 때 UF 단독 공정 및 광촉매를 투입한 공정, UV를 조사한 공정을 막오염에 의한 저항(R_f) 및 투과선속(J), 총여과부피(V_T) 측면에서 고찰하였다. 휴믹산 농도가 낮아질수록 R_f 는 급격히 감소하고 J 는 증가하여, 휴믹산 농도 2 mg/L에서 V_T 는 가장 높았다. 탁도의 평균 처리효율은 휴믹산 농도가 증가할수록 감소하였으나, 4 mg/L에서 휴믹산의 처리효율이 가장 높았다. 이러한 결과는 낮은 휴믹산 농도에서 휴믹산 대부분이 분리막에 의해 제거되고 막을 통과한 일부 휴믹산은 광촉매에 흡착 산화되어, 처리수의 수질이 휴믹산 2 mg/L와 4 mg/L에서 거의 같고 원수의 수질은 4 mg/L에서 더 높기 때문이다. 광산화와 흡착의 영향 실험에서 UF + TiO₂ + UV 공정의 J 가 가장 높게 유지되어, 180분 운전 후 V_T 가 가장 높았다. 휴믹산 및 탁도의 처리효율을 비교한 결과, 휴믹산 농도가 2 mg/L에서 4 mg/L로 증가하였을 때 광산화 보다 광촉매 흡착이 더 주요한 역할을 하였다.

Abstract: The effects of humic acid (HA), photo-oxidation and adsorption were investigated in hybrid process of ceramic ultrafiltration and photocatalyst for drinking water treatment. UF, photocatalyst, and UV radiation processes were investigated in viewpoints of membrane fouling resistance (R_f), permeate flux (J), and total permeate volume (V_T) at 2 and 4 mg/L of HA respectively. As decreasing HA, R_f decreased dramatically and J increased, and finally V_T was the highest at 2 mg/L HA. Average treatment efficiencies of turbidity decreased as increasing HA, but treatment efficiency of HA was the highest at 4 mg/L HA. It was because most of HA was removed by membrane and some HA passing through the membrane was adsorbed or photo-oxidized by photocatalyst at low HA, and therefore treated water quality was almost same at 2 and 4 mg/L HA, but feed water quality was higher at 4 mg/L. At effect experiment of photo-oxidation and adsorption, J of UF + TiO₂ + UV process was maintained at the highest, and ultimately V_T after 180 minutes' operation was the highest. As results of comparing the treatment efficiencies of turbidity and HA, photocatalyst adsorption had more important role than photo-oxidation when HA increased from 2 to 4 mg/L.

Keywords: ceramic membrane, photocatalyst, hybrid process, ultrafiltration, photo-oxidation

†주저자(e-mail: jypark@hallym.ac.kr)

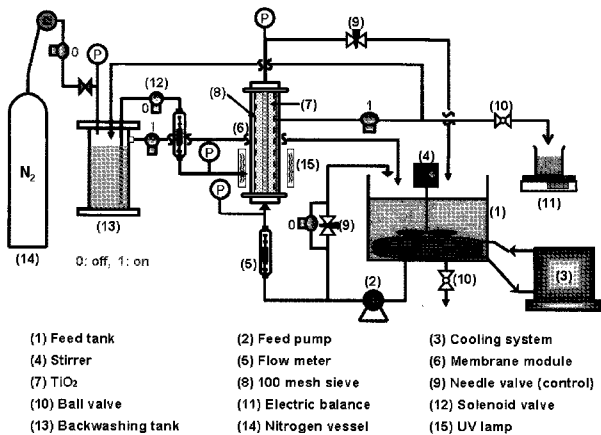


Fig. 1. Apparatus of advanced water treatment system using hybrid module of ceramic ultrafiltration and TiO₂ adsorption with periodic water-back-flushing.

1. 서 론

광촉매를 이용한 광분해 기술은 공기, 정수 및 폐수 중의 난분해성 유기물의 제거를 위한 가장 효과적인 방법 중의 하나로 최근 주목받고 있다[1,2]. 이것은 광분해 반응에 의해 상온 및 상압의 조건하에서 유기오염물을 쉽게 제거할 수 있기 때문이다[3]. 광촉매 반응은 또한 유기염소화합물, 유기산, 중금속, 유해미생물 및 NO_x 등과 같은 다양한 형태의 오염물 처리에도 효능이 있는 것으로 알려져 있다. 특히, 최근에는 TiO₂ 광촉매의 특성을 제어하여 가시광(visible light)에서 광촉매 활성을 가질 수 있도록 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 지난 수십 년 동안, 정밀여과 및 한외여과, 나노여과, 역삼투에 대한 연구[5,6]가 진행되어 왔고, 최근 광촉매와 분리막의 혼성공정에 대하여 활발한 연구가 이루어지고 있다[7,8].

TiO₂ 광촉매 반응 메커니즘은 TiO₂가 UV 에너지를 흡수하면 전위대(conduction band, CB)로 전자(e⁻)가 전도되고 균형대(valance band, VB)에 양공(hole, h⁺)이 생성되며, 후속적으로 매우 반응성이 큰 라디칼(특히 수산화기, OH[·])이 형성되어 오염물을 산화시키는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 대량의 OH[·] 라디칼이 생성되면 촉매제 및 산화제가 필요 없다[10]. 광촉매 반응효율은 조건에 따라 매우 다양한 형태로 보고되고 있으며, 광촉매의 특성(입자크기, 결정형태, 비표면적), 오염물의 특성(용해도, 종류), 반응조건(농도, 전구, 반응조 형태 및 규격, pH, 보조제 등)에 의해 큰 영향을 받는다.

것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 탁질의 안정적인 제거를 위한 관형 세라믹 한외여과막과 휴믹물질과 같은 용존성 유기물 제거를 위한 광촉매를 하나의 모듈 형태로 구성하여, 고도정수처리를 목적으로 사용하였다. 휴믹산 농도를 변화 시키면서 유기물질의 영향을 알아보았다. 또한, 휴믹산 농도가 각각 2 mg/L와 4 mg/L인 모사용액으로, 한외여과 단독 공정(UF) 및 광촉매를 투입한 공정(UF + TiO₂), UV를 조사한 공정(UF + TiO₂ + UV)에서 광촉매의 흡착 및 광산화의 영향을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 장치

2.1.1. 세라믹 분리막[11,12]

본 연구에서 사용한 세라믹 한외여과막은 관형 분리막인 NCMT-5231 (pore size : 0.05 μm)이다. 관형 분리막(NCMT-5231)은 α-alumina 지지층에 같은 재질인 α-alumina로 코팅 한 것으로 나노기공소재(주)에서 구입하였다[13].

2.1.2. 광촉매 및 UV lamp

본 연구에서 사용한 광촉매는 4~6 mm 직경의 PP (polypropylene) 구(bead)에 TiO₂ 분말을 플라즈마 화학 증착(Plasma Chemical Vapor Deposition) 공정으로 코팅시켜 이용하였다. 파장 352 nm의 UV 램프(8 W)를 막 모듈 외부에 두개 설치하였다[13].

2.1.3. 모사용액

정수처리의 대상이 되는 자연산유기물 중 상당 부분을 차지하는 휴믹물질과 탁도를 유발하는 점토성 무기물과 같은 미세 무기 입자를 모사하기 위하여 카올린과 휴믹산을 사용하였다. 모사용액은 카올린(Kaolin, Sigma-Aldrich)과 휴믹산(Humic acid sodium salt, Aldrich) 일 정량을 증류수에 녹여 일정한 농도로 조제하여 사용하였다[14,15].

2.1.4. 실험장치[13]

Fig. 1은 본 연구에 사용한 십자흐름(cross-flow) 여과 방식의 처리수로 역세척이 가능한 한외여과 장치를 나타내었다. 탁질 및 용존유기물 제거를 위하여, 세라믹 분리막 외부와 모듈(Module) 내부 사이에 TiO₂ 분말을

코팅시킨 PP (polypropylene) 구(7)로 채워 하나의 막 모듈(6) 형태로 구성하였다. 또한 세라믹 분리막과 TiO₂ 코팅 PP구를 통과한 처리수를, PP구의 크기보다 훨씬 작은 공경을 갖는 100 mesh (0.150 mm) 크기의 망(8)을 설치한 모듈 출구를 통과시켜, 막모듈 안의 PP구가 처리수의 관로로 유실되는 것을 방지하였다. 2개의 UV 램프(15)를 모듈의 외부 양측에 설치하여, 실험하는 동안 조사하였다.

공급탱크(1)는 스테인레스 재질로 20 L의 용량이며, 향운순환기(3) (Model 1146, VWR, U.S.A)와 연결된 동관 코일을 설치하여 공급수의 온도를 일정하게 유지하였다. 또한 공급탱크에는 교반기(4)를 설치하여 연속적으로 교반시켜, 공급수가 균질한 상태를 유지할 수 있도록 하였다. 공급수는 펌프(2) (Procon, Standex Co., U.S.A.)에 의해 공급탱크로부터 막 모듈 안으로 유입되며, 유입유량은 유량계(5) (NP-127, Tokyo keiso, Japan)를 이용하여 측정하였다. 분리막 모듈의 입구와 출구부에는 각각 6.8 bar까지 측정할 수 있는 압력계를 설치하여 막 내에서의 압력차를 측정하였다. 막 모듈에서의 유량과 압력은 펌프 우회관과 농축수라인의 밸브(9)를 조절하여 일정하게 하였으며, 세라믹 막과 TiO₂에 의해 처리된 투과수의 부피는 전자저울(11) (Ohaus, U.S.A.)로 무게를 측정하여 투과선속을 산정하였다. 투과선속을 측정하지 않을 때에는, 처리수가 역세척조(13)로 이동되어지도록 하였으며, 역세척조에 일정량 이상의 처리수가 모아지면 다시 공급탱크로 순환되어 실험하는 동안 공급수의 수질을 일정하게 유지하도록 하였다. 한편, 위쪽 막모듈 고정용 집게의 높이 조절이 가능하게 설계되어, 모듈의 크기가 바뀌어도 장착이 가능하다.

여과 시간 및 역세척 시간 조절을 위하여 투과액 배출구와 역세척조의 처리수 배출구, 그리고 질소 투입구 및 역세척수의 모듈 내 투입구에 각각 솔레노이드 밸브(12) (Solenoid valve : CKD, JPN)를 설치하였다. 또한, 원활한 역세척이 이루어질 수 있도록 역세척 동안 막 내부의 압력을 낮추기 위하여 막 모듈의 우회관에 솔레노이드 밸브를 장착하여, 역세척시 공급수는 막 모듈 내로 공급되지 않고 우회관을 통해 공급탱크로 순환되게 하였다. 이들 다섯 개의 솔레노이드 밸브는 모두 하나의 시간 제어계(Twin timer : OMRON, JPN)에 연결 부착되어 밸브의 개·폐가 동시에 일어나며, 역세척시 처리수는 질소탱크의 압력에 의해 막 모듈의 하단부를 통하여 역세척이 수행된다.

2.2. 실험운전방법

관형 세라믹 한외여과막(NCMT-5231) 및 TiO₂ 혼성 공정에서 TiO₂ 광촉매 코팅 구의 농도는 40 g/L, 모사용액은 카올린 농도를 30 mg/L로 일정하게 유지하고, 휴믹산 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 변화시키면서 유기물질의 영향을 알아보았다. 그리고 각 조건에서 180분 여과하는 동안 막오염에 대한 저항(R_f) 및 투과 선속(J), 무차원화한 투과선속(J/J₀), 총여과부피(V_T)의 변화를 살펴보았다. 한편, 휴믹산 농도가 각각 2 mg/L와 4 mg/L인 모사용액으로, 한외여과 단독 공정 및 광촉매를 투입한 공정, UV를 조사한 공정에서 광촉매의 흡착 및 광산화의 영향을 고찰하였다. 모든 실험에서 막간압력차(TMP)는 1.80 bar, 역세척 압력은 2.50 bar, 유입유량은 1.0 L/min, 공급수의 온도는 20 ± 1.0°C, 물역세척 주기(FT, filtration time)는 10 min, 물역세척 시간(BT, back-flushing time)은 10 sec로 일정하게 하였다.

2.3. 막세척 및 수질분석[13]

각각의 실험이 종료된 후 공급수로 사용한 모사용액을 배수한 다음, 15분 동안 수돗물을 순환시키면서 실험장치 및 분리막을 세척하였다. 그 다음 혼성모듈에서 TiO₂를 분리한 후, 분리막을 탈착하였다. NCMT-5231 분리막의 경우 탈착 후 550°C에서 30분간 강열한 다음, 15% 질산 수용액과 0.25 N 수산화나트륨 수용액에 각각 1일 및 3시간 동안 화학세정을 실시하였다. 새로운 조건에서 운전하기 전에 막을 모듈에 설치한 후, 1차 증류수로 정상 운전하면서 투과량을 측정하여 막의 성능 회복여부를 확인하였다[16].

혼성모듈을 통한 탁질 및 용존유기물질의 처리효율을 알아보기 위하여 공급수 및 처리수의 수질을 분석하였으며, 실험장치의 운전 후 30분 간격으로 공급탱크와 처리수 라인에서 시료를 채취하였다. 탁도(Turbidity)는 Turbidity meter (2,100 N, Hach, U.S.A.)를 사용하여 직접 측정하였다. 휴믹산과 같은 용존유기물질의 지표로 사용되는 UV₂₅₄ 흡광도는 UV Spectrophotometer (GENESYS 10 UV, Thermo, U.S.A)를 이용하여 측정하였다[17]. 또한, 총용존고형물(TDS)은 Conductivity meter (Model 162, ATI ORION, U.S.A.)로 측정하였다.

Table 1. Effect of humic acid concentration on filtration factors for hybrid process of ultrafiltration (NCMT-5231) and TiO₂ photocatalyst

Humic acid (mg/L)	2	4	6	8	10
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.416	0.416	0.430	0.417	0.415
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.005	0.000	0.000	0.004	0.024
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	1.152	1.818	2.110	3.044	3.485
J_0 (L/m ² hr)	1508	1524	1474	1510	1448
J_{180} (L/m ² hr)	404	284	250	183	162
J_{180}/J_0	0.268	0.186	0.170	0.121	0.112
V_T (L)	11.87	8.65	7.17	5.48	4.12

Table 2. Water quality and treatment efficiency of turbidity in the hybrid process of ultrafiltration (NCMT-5231) and TiO₂ photocatalyst for effect of humic acid concentration

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	34.1~37.5	35.4	0.197~0.365	0.304	99.1
	4	32.1~34.5	33.3	0.273~0.378	0.324	99.0
	6	36.0~39.3	37.5	0.417~0.677	0.518	98.6
	8	23.4~28.7	26.2	2.02~2.24	2.14	91.8
	10	27.4~30.5	28.8	2.78~3.32	3.10	89.2

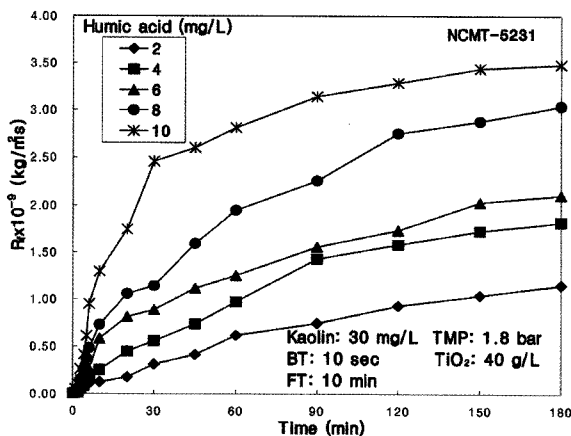


Fig. 2. Effect of humic acid concentration on resistance of membrane fouling for NCMT-5231.

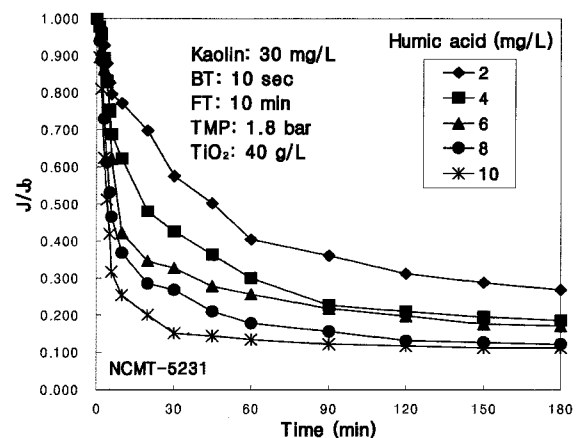


Fig. 3. Effect of humic acid concentration on dimensionless permeate flux for NCMT-5231.

3. 결과 및 토의

3.1. 유기물 농도의 영향

모사용액의 카올린 농도는 30 mg/L, TiO₂ 광촉매 코팅 구의 농도는 40 g/L, FT 10 min, BT 10 sec로 일정하게 유지하고, 휴믹산 농도를 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로

변화시키면서, 유기물질에 따른 영향을 R_f 및 J , J/J_0 , V_T 측면에서 고찰하였다. R_f 및 J , J/J_0 , V_T 는 기존의 투고한 논문[13]에서 언급한 바와 같이 직렬여과저항 모델[18]을 이용하여 계산하였다. Fig. 2는 휴믹산 농도의 변화에 따른 R_f 의 변화를 운전시간에 따라 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 휴믹산 농도를 2 mg/L에서

Table 3. Water quality and treatment efficiency of UV₂₅₄ absorbance in the hybrid process of ultrafiltration (NCMT-5231) and TiO₂ photocatalyst for effect of humic acid concentration

Experimental condition		UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Kaolin (mg/L)	Humic acid (mg/L)	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
30	2	0.021~0.043	0.032	0.002~0.005	0.003	89.4
	4	0.053~0.083	0.069	0.003~0.005	0.004	94.9
	6	0.087~0.134	0.110	0.008~0.020	0.017	84.5
	8	0.126~0.159	0.141	0.017~0.037	0.029	79.3
	10	0.157~0.223	0.198	0.038~0.059	0.049	75.1

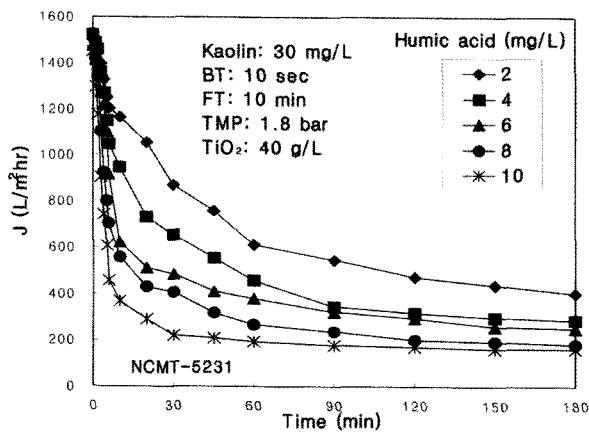


Fig. 4. Effect of humic acid concentration on permeate flux for NCMT-5231.

10 mg/L로 증가시킬수록, R_f가 급격하게 증가하였다. 특히, 운전 10분 후 R_f는 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 현저히 격차를 보이는 것을 알 수 있었다. Table 1에 휴믹산 농도의 변화에 따른 여과인자 R_m 및 R_{f,180}, J₀, J₁₈₀, J₁₈₀/J₀, V_T를 정리하였다. 180분 운전 후의 막오염 저항(R_{f,180})은 2 mg/L 휴믹산 농도에서 1.152 × 10⁻⁹ kg/m²s인 것에 비해, 10 mg/L에서 R_{f,180}값이 3.485 × 10⁻⁹ kg/m²s로 크게 증가한 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 휴믹산 농도의 변화에 따른 J/J₀의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 휴믹산 농도가 증가할수록 J/J₀의 값이 감소하였다. 2 mg/L 휴믹산 농도에서 J/J₀가 가장 높게 유지되었다. 한편, Table 1에서 보는 바와 같이, 180분 운전 후 휴믹산 농도가 증가할수록 J₁₈₀/J₀의 값이 증가하였으며, 2 mg/L의 J₁₈₀/J₀값이 10 mg/L의 값보다 약 2.4배 높게 나타났다.

Fig. 4는 휴믹산 농도의 변화에 따른 J의 변화를 운전 시간에 따라 나타낸 것이다 그 결과, J는 휴믹산 농도

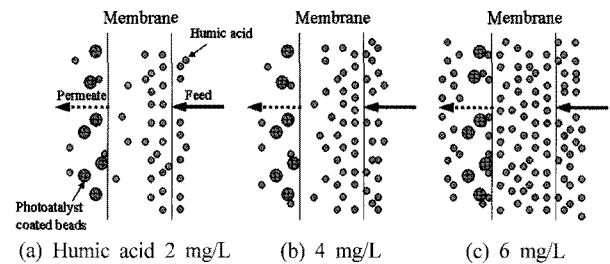


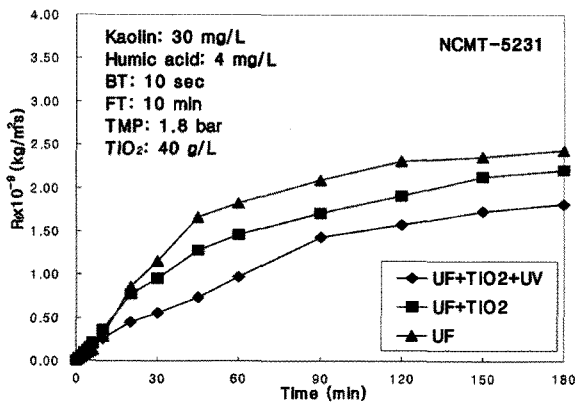
Fig. 5. Treatment mechanism of humic acid in our hybrid process of ceramic ultrafiltration and photocatalyst.

가 높아짐에 따라 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, 휴믹산 농도를 2 mg/L에서 10 mg/L로 증가시켰을 때 J₁₈₀은 상당히 감소하였으며, 2 mg/L의 J₁₈₀값이 10 mg/L의 값보다 약 2.5배 향상되었다. 한편, Table 1에서 보는 바와 같이, V_T는 휴믹산 농도가 높아짐에 따라 감소하였다. 휴믹산 농도 2 mg/L에서 가장 많은 V_T인 11.87 L을 얻을 수 있었다.

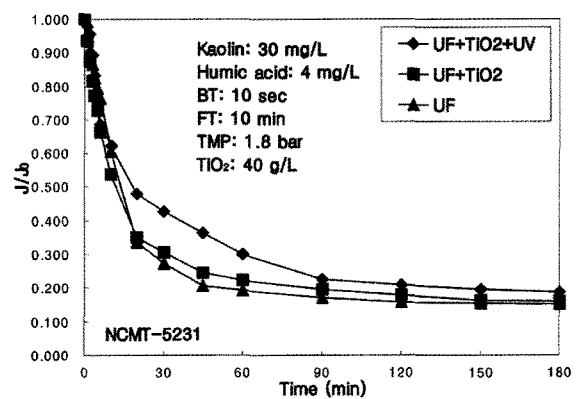
Table 2와 Table 3은 탁도 및 유기물의 수질분석을 통하여 휴믹산 농도에 따른 공급수와 처리수의 수질 및 처리효율을 정리한 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이, 평균 공급수의 탁도는 26.2~37.5 NTU이고, 처리수의 평균 탁도는 0.304~3.10 NTU이었다. 정밀여과막을 사용한 본 연구팀의 결과[19]와는 달리, 탁도의 평균 처리효율은 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 정밀여과막보다 기공이 더 작은 한외여과막을 사용하였으므로, 휴믹산의 농도가 6 mg/L 이상에서 높은 휴믹산의 농도의 영향으로 카울린 입자가 막 내부까지 침투하지 못하고 주로 막표면에 누적되어 물역세척으로 쉽게 제거되므로, 막오염에 의한 저항이 정밀여과보다 작게 나타났기 때문이다. UV₂₅₄ 흡광도는 Table 3에서 알 수 있듯이, 모사용액의 휴믹산 농도가 높아짐에 따라 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도

Table 4. Roles of TiO₂ photocatalyst adsorption and photo-oxidation on filtration factors for NCMT-5231 at HA 4 mg/L

Process	UF+TiO ₂ +UV	UF+TiO ₂	UF
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.416	0.414	0.433
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.000	0.003	0.000
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	1.818	2.205	2.437
J_0 (L/m ² hr)	1524	1521	1466
J_{180} (L/m ² hr)	284	242	221
J_{180}/J_0	0.186	0.159	0.151
V_T (L)	8.65	7.01	6.28

**Fig. 6.** Roles of adsorption and photo-oxidation on resistance of membrane fouling for NCMT-5231 at humic acid 4 mg/L.

는 0.032 cm⁻¹에서 0.198 cm⁻¹로 증가하였다. 반면에 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.003~0.049 cm⁻¹범위로, 평균 처리효율은 각각 89.4, 94.9, 84.5, 79.3, 75.1%로 나타났다. 휴믹산 농도 4 mg/L에서 유기물의 처리효율이 가장 높게 나타났고, 휴믹산 농도가 4 mg/L에서 10 mg/L로 증가할수록 유기물의 처리효율이 감소하였다. 이러한 결과는 Fig. 5에 제시한 세라믹 한외여과 및 광촉매 혼성공정의 처리 기작으로 설명될 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이, 2 mg/L와 4 mg/L와 같이 휴믹산 농도가 낮은 경우에 유기물이 분리막 내부에 대부분 흡착되고 분리막을 통과한 일부 휴믹산은 광촉매에 의해 흡착되거나 산화되어, 처리수에는 UV₂₅₄ 흡광도 0.04 이하로 존재한 것이다. 따라서 휴믹산 농도 4 mg/L인 경우 2 mg/L보다 농도가 2배임에도 불구하고 처리수의 농도가 거의 같기 때문에, 4 mg/L에서 휴믹산의 처리효율이 가장 높게 나왔다. 휴믹산 농도가 6 mg/L 이상으로 증가하는 경우 상당히 양의 휴믹산이 분리막을 통과한 후 광촉매의 흡착과 산화에 의해서도 처리되지 못

**Fig. 7.** Roles of adsorption and photo-oxidation on dimensionless permeate flux for NCMT-5231 at humic acid 4 mg/L.

하여, 휴믹산의 농도가 증가할수록 처리수의 휴믹산 농도가 증가하게 되어 처리효율이 감소한 것으로 판단된다.

3.2. 휴믹산 농도 4 mg/L에서 한외여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 영향

모사용액의 카올린 농도는 30 mg/L, 휴믹산 농도는 4 mg/L, TiO₂ 광촉매 코팅 구의 농도는 40 g/L, FT 10 min, BT 10 sec로 일정한 조건에서 한외여과 단독 공정(UF) 및 광촉매를 투입한 공정(UF + TiO₂), UV를 조사한 공정(UF + TiO₂ + UV)에서 한외여과 및 광촉매의 흡착, 광산화의 영향을 고찰하였다. Fig. 6은 각각 공정의 변화에 따른 R_f 의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다. 공정이 단순화 될수록 R_f 의 값이 급격히 증가하였다. 한편, 여과인자를 정리한 Table 4에서 보는 바와 같이, 180분 운전 후 UF 및 UF + TiO₂, UF + TiO₂ + UV의 막오염 저항 ($R_{f,180}$)은 각각 2.437, 2.205, 1.818×10^{-9} kg/m²s로 나타내었다. 이러한 결과는 광촉매의 흡착과 광산화에 의하여 유기물이 효과적으로 제

Table 5. Water quality and treatment efficiency of turbidity in the hybrid process of ultrafiltration (NCMT-5231) and TiO₂ photocatalyst for roles of ultrafiltration, adsorption, and photo-oxidation at HA 4 mg/L

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
4	UF + TiO ₂ + UV	32.1~34.5	33.3	0.273~0.378	0.324	99.0
	UF + TiO ₂	31.6~33.4	32.3	1.06~1.52	1.30	96.0
	UF	21.0~27.7	25.0	4.04~10.3	7.02	71.9

Table 6. Water quality and treatment efficiency of UV₂₅₄ absorbance in the hybrid process of ultrafiltration (NCMT-5231) and TiO₂ photocatalyst for roles of ultrafiltration, adsorption, and photo-oxidation at HA 4 mg/L

Experimental condition		UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
4	UF + TiO ₂ + UV	0.053~0.083	0.069	0.003~0.005	0.004	94.9
	UF + TiO ₂	0.053~0.078	0.066	0.007~0.016	0.012	81.6
	UF	0.071~0.099	0.083	0.028~0.046	0.037	55.2

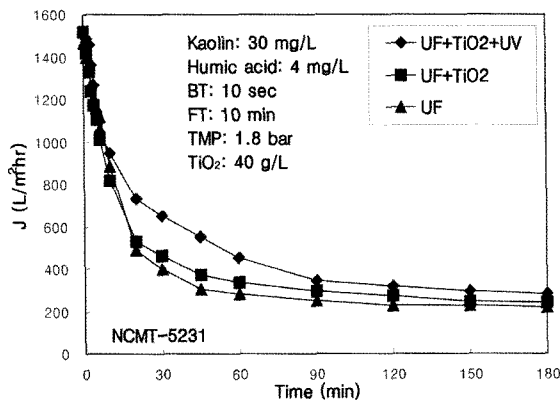


Fig. 8. Roles of adsorption and photo-oxidation on permeate flux for NCMT-5231 at humic acid 4 mg/L.

거되어 막오염이 감소되었기 때문이다.

Fig. 7은 각각 공정의 변화에 따른 J/J₀의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이, UF + TiO₂ + UV에서 J/J₀은 가장 높게 유지되었으며, 공정이 단순화 될수록 180분 운전 후 J₁₈₀/J₀값이 각각 0.186, 0.159, 0.151로 감소하였다.

Fig. 8은 각각 공정의 변화에 따른 J의 변화를 운전시간에 따라 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있듯이, UF 공정보다 UF + TiO₂ 공정에서 J가 더 높게 유지되는 것을 볼 수 있었으며, UF + TiO₂ + UV 공정에서 J가 가장 높게 나타났다. 180분 운전 후 J₁₈₀값이 각각 284,

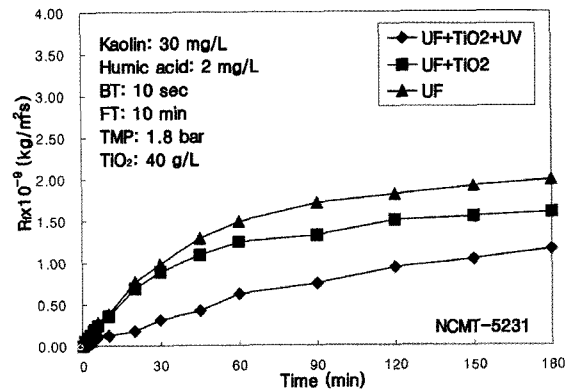


Fig. 9. Roles of adsorption and photo-oxidation on resistance of membrane fouling for NCMT-5231 at humic acid 2 mg/L.

242, 221 L/m²hr로 나타났다. 한편, 여과인자를 정리한 Table 4에서 보는 바와 같이, UF + TiO₂ + UV공정에서 V_T는 8.65 L로 가장 많게 나타났다.

Table 5와 Table 6은 휴믹산 농도 4 mg/L에서 탁도 및 유기물의 수질분석을 통하여, UF 및 UF + TiO₂, UF + TiO₂ + UV의 공정에서 공급수와 처리수의 수질 및 처리효율을 정리한 것이다. Table 5에서 보는 바와 같이, 공급수의 평균 탁도는 25.0~33.3 NTU이고 처리수의 탁도는 0.324~7.02 NTU이었으며, 공정이 단순화 될수록 탁도의 평균 처리효율은 각각 99.0, 96.0, 71.9%

Table 7. Roles of TiO₂ photocatalyst adsorption and photo-oxidation on filtration factors for NCMT-5231 at HA 2 mg/L

Process	UF + TiO ₂ + UV	UF + TiO ₂	UF
$R_m \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.416	0.414	0.421
$R_b \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	0.005	0.003	0.009
$R_{f,180} \times 10^{-9}$ (kg/m ² s)	1.152	1.599	1.994
J_0 (L/m ² hr)	1508	1522	1477
J_{180} (L/m ² hr)	404	315	262
J_{180}/J_0	0.268	0.207	0.177
V_T (L)	11.87	7.93	6.97

Table 8. Water quality and treatment efficiency of turbidity in the hybrid process of ultrafiltration (NCMT-5231) and TiO₂ photocatalyst for role of ultrafiltration, adsorption, and photo-oxidation at HA 2 mg/L

Experimental condition		Turbidity (NTU)				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
2	UF + TiO ₂ + UV	34.1~37.5	35.4	0.197~0.365	0.304	99.1
	UF + TiO ₂	30.9~32.2	31.6	1.11~1.41	1.25	95.6
	UF	28.5~31.8	30.1	3.35~5.86	4.43	85.3

Table 9. Water quality and treatment efficiency of UV₂₅₄ absorbance in the hybrid process of ultrafiltration (NCMT-5231) and TiO₂ photocatalyst for effect of ultrafiltration, adsorption, and photo-oxidation at HA 2 mg/L

Experimental condition		UV ₂₅₄ absorbance (cm ⁻¹)				Average treatment efficiency (%)
Humic acid (mg/L)	Process	Feed water		Treated water		
		Range	Average	Range	Average	
2	UF + TiO ₂ + UV	0.021~0.043	0.032	0.002~0.005	0.003	89.4
	UF + TiO ₂	0.033~0.042	0.037	0.008~0.014	0.011	71.0
	UF	0.030~0.042	0.035	0.008~0.018	0.014	59.2

로 감소하였다. UV₂₅₄ 흡광도는 Table 6에서 알 수 있듯이, 공급수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.066~0.083 cm⁻¹로 비교적 일정하였으나, 처리수의 평균 UV₂₅₄ 흡광도는 0.004~0.037 cm⁻¹로 점차 증가하였다. 따라서 공정이 단순화 될수록 UV₂₅₄ 흡광도의 평균 처리효율은 각각 94.9, 81.6, 55.2%로 급격히 감소하였다. 이러한 결과로부터 광촉매의 흡착과 광산화에 의하여 탁도 유발물질도 상당히 제거되었고, 휴믹산과 같은 유기물질도 효과적으로 제거될 수 있음을 알 수 있었다.

3.3. 휴믹산 농도 2 mg/L에서 한외여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 영향

3.2.절의 실험 조건과 동일한 조건에서 휴믹산 농도를 2 mg/L로 낮춘 후, 한외여과 단독 공정 및 광촉매를 투입한 공정, UV를 조사한 공정에서 한외여과 및 광촉

매의 흡착, 광산화의 영향을 고찰하였다. Fig. 9는 각각 공정의 변화에 따른 R_f의 변화를 운전시간에 따라 나타낸 것이다. UF에서 R_f는 가장 높게 유지되었으며, UF + TiO₂에서 R_f는 소폭 감소하고 UF + TiO₂ + UV에서 감소가 더욱 뚜렷하게 나타내었다. 한편, 여과인자를 정리한 Table 7에서 보는 바와 같이, 180분 운전 후 각 공정의 막오염 저항(R_{f,180})이 휴믹산 농도 4 mg/L의 경우 보다 급격히 감소하였다.

Fig. 10은 각각 공정의 변화에 따른 J/J₀의 변화를 운전시간에 따라 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이, UF + TiO₂ + UV에서 J/J₀는 가장 높게 유지되었다. Table 7에서 보는 바와 같이, 180분 운전 후 각 공정의 J₁₈₀/J₀값이 휴믹산 농도 4 mg/L의 경우 보다 증가하였으며, 특히 공정이 복잡해질수록 휴믹산 농도에 의한 J₁₈₀/J₀의 차가 크게 나타났다.

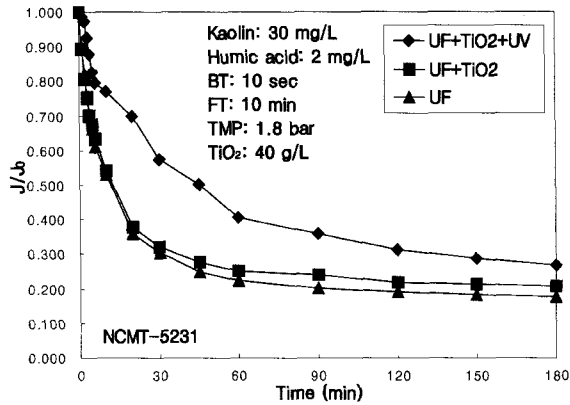


Fig. 10. Roles of adsorption and photo-oxidation on dimensionless permeate flux for NCMT-5231 at humic acid 2 mg/L.

Fig. 11은 각각 공정의 변화에 따른 J의 변화를 운전 시간에 따라 나타낸 것이다. Fig. 11에서 알 수 있듯이, UF공정보다 UF + TiO₂ 공정에서 J가 더 높게 유지되는 것을 볼 수 있었으며, UF + TiO₂ + UV 공정에서 J가 가장 높게 나타났다. 180분 운전 후 J₁₈₀의 값이 휴믹산 농도 4 mg/L의 경우보다 증가하였으며 UF + TiO₂ + UV의 J₁₈₀값이 가장 많이 증가하였다. 한편, 여과인자를 정리한 Table 7에서 보는 바와 같이, UF + TiO₂ + UV공정에서 휴믹산 농도 4 mg/L의 경우와 비교하였을 때 V_T도 가장 많이 증가하였다.

Table 8과 Table 9는 휴믹산의 농도 2 mg/L에서 탁도 및 유기물의 수질분석을 통하여 UF 및 UF + TiO₂, UF + TiO₂ + UV의 공정에서 공급수와 처리수의 수질 및 처리효율을 정리한 것이다. Table 8과 Table 9에서 보는 바와 같이, 탁도의 처리효율은 한외여과 단독공정인 경우는 85.3%, 광촉매가 투입되면 95.6%로 증가하였고, UV를 조사하여 광산화를 발생시키면 99.1%로 증가하였다. 한편, 휴믹산의 처리효율을 나타내는 UV₂₅₄ 흡광도의 처리효율은 한외여과 단독공정인 경우는 59.2%이지만, 광촉매가 투입되면 71.0%로 증가하였고, UV를 조사하여 광산화가 발생시키면 89.4%로 급격히 높아졌다. 이러한 결과는 광촉매에 의한 흡착 및 광산화가 탁도 및 휴믹산과 같은 유기물 처리에 효과적이라는 것을 보여주는 것이다.

휴믹산 농도 4 mg/L의 결과와 비교하여 보면, 2배 농도 차이로 인하여 휴믹산 농도 2 mg/L의 한외여과 단독공정에서 탁도 및 유기물의 처리효율이 4 mg/L의 경우 보다 높게 나타났다. 하지만 광촉매를 투입한 공

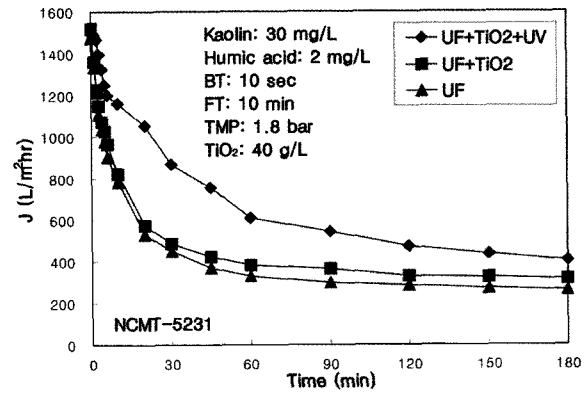


Fig. 11. Roles of adsorption and photo-oxidation on permeate flux for NCMT-5231 at humic acid 2 mg/L.

정과 UV를 조사한 공정에서는 탁도의 처리효율이 비슷하게 나타났다. 휴믹산 농도가 절반인 2 mg/L에서 UF 단독공정의 경우만 제외하고 UF+TiO₂ 공정과 UF + TiO₂ + UV 공정의 유기물의 처리효율이 상당히 감소하였다. 이러한 결과로부터 유기물의 농도가 높을 경우 광촉매에 의한 흡착 및 광산화가 유기물의 처리에 더 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

휴믹산 2 mg/L과 4 mg/L에서 운전한 UF 공정 및 UF+TiO₂ 공정, UF+TiO₂+UV 공정의 탁도 및 휴믹산 처리효율 결과인 Table 5 및 Table 6, Table 8, Table 9로부터 각 공정의 처리효율을 순차적으로 차감하여 계산한 막여과 및 광촉매 흡착, 광산화의 처리 분율을 정리한 것이 Table 10이다. 탁도의 처리 분율은 휴믹산 2 mg/L에서 광촉매 흡착 10.3%이고, 광산화 3.5%로 나타났다. 휴믹산 4 mg/L에서 광촉매 흡착 24.1%로 휴믹산 2 mg/L인 경우 보다 증가하였으나, 광산화에 의한 휴믹산 처리 분율은 3.0%로 조금 감소하였다. 전체적인 탁도의 처리효율은 두 농도에서 모두 비슷하게 나타났다. 반면에 휴믹산의 처리를 나타낸 UV₂₅₄ 흡광도의 처리 분율은 휴믹산 2 mg/L에서 광촉매 흡착 11.8%이고, 광산화 18.4%로 나타났다. 휴믹산 4 mg/L에서 광촉매 흡착 26.4%로 휴믹산 2 mg/L인 경우보다 많이 증가하였으나, 광산화에 의한 휴믹산 처리 분율은 13.3%로 감소하였다. 하지만 전체적인 휴믹산 처리효율은 휴믹산 2 mg/L 보다 4 mg/L에서 5.5% 증가하였다. 이러한 결과로부터 유기물의 농도가 높을수록 광산화 보다 광촉매 흡착이 더 주요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결론은 정밀여과막을 사용한 본 연구팀의 결과 [19]와 일치한다.

Table 10. Portion of treatment efficiency in the experiments using hybrid module of NCMT-5231 and TiO₂ for role of ultra-filtration, adsorption, and photo-oxidation

Humic Acid concentration (mg/L)	2		4	
Portion of Treatment Efficiency	Turbidity	UV ₂₅₄ absorbance	Turbidity	UV ₂₅₄ absorbance
Membrane Filtration (%)	85.3	59.2	71.9	55.2
Adsorption (%)	10.3	11.8	24.1	26.4
Photo-oxidation (%)	3.5	18.4	3.0	13.3
Total Treatment Efficiency (%)	99.1	89.4	99.0	94.9

4. 결 론

본 연구에서는 고탁도 원수의 고도정수처리를 위하여 탁질 제거를 위한 관형 세라믹 한외여과와 용존유기물 제거를 위한 광촉매를 하나의 모듈로 구성하여, 모사용액을 대상으로 휴믹산 농도의 영향을 살펴보고, 휴믹산 농도 각각 2 mg/L와 4 mg/L에서 한외여과 단독 공정 및 광촉매를 투입한 공정, UV를 조사한 공정의 막여과 특성 및 처리효율을 알아 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 모사용액의 휴믹산 농도가 낮아짐에 따라 R_f는 급격하게 감소하였으며, 이로 인해 J/J₀와 J는 향상되어 휴믹산 농도 2 mg/L에서 가장 높게 나타났다. 모사용액의 휴믹산의 농도가 높아짐에 따라 탁도의 처리효율은 감소하였으며, UV₂₅₄ 흡광도의 처리효율은 4 mg/L에서 가장 높게 나타났다. 휴믹산 농도가 4 mg/L에서 10 mg/L로 증가할수록 유기물의 처리효율이 감소하였다. 휴믹산 농도 4 mg/L인 경우 2 mg/L 보다 농도가 2 배임에도 불구하고 처리수의 농도가 거의 같기 때문에, 4 mg/L에서 휴믹산의 처리효율이 가장 높게 나왔다. 휴믹산 농도가 6 mg/L 이상으로 증가하는 경우 상당히 양의 휴믹산이 분리막을 투과한 후 광촉매의 흡착과 산화에 의해서도 처리되지 못하여, 휴믹산의 농도가 증가할수록 처리수의 휴믹산 농도가 증가하게 되어 처리효율이 감소한 것으로 판단된다.

2) 한외여과 단독 공정(UF) 및 광촉매를 투입한 공정(UF + TiO₂), UV를 조사한 공정(UF + TiO₂ + UV)을 비교하여 보면, UF + TiO₂ + UV의 R_f가 가장 낮게 유지되었으며, J와 J/J₀은 가장 높게 유지되었다. R_{f,180} 및 J₁₈₀, V_T는 가장 우수하게 나타났다. 또한, 탁도 및 UV₂₅₄ 흡광도의 처리효율도 UF + TiO₂ + UV 공정에서 가장 높은 나타냈으며 각각 99.0%, 94.9%로 나타났다.

3) 휴믹산의 농도 2 mg/L와 4 mg/L의 여과인자

R_{f,180} 및 J₁₈₀/J₀, V_T의 값이 UF + TiO₂ + UV 공정에서 가장 우수하게 나타났다. UF + TiO₂ + UV의 R_f은 가장 낮게 유지하였으며, J와 J/J₀은 가장 높게 유지하였다. 탁도 및 UV₂₅₄ 흡광도는 각각 99.2%, 86.3%로 높게 나타났다. 휴믹산 농도 2 mg/L의 한외여과 단독공정에서 탁도 및 유기물의 처리효율이 4 mg/L의 경우보다 높게 나타났지만, 광촉매를 투입한 공정과 UV를 조사한 공정에서는 탁도의 처리효율이 비슷하게 나타났다. 또한, 휴믹산 농도가 2 mg/L에서 UF 단독공정의 경우만 제외하고 UF + TiO₂ 공정과 UF + TiO₂ + UV 공정의 유기물의 처리효율이 4 mg/L의 경우보다 상당히 감소하였다. 전체적인 탁도의 처리효율은 비슷하게 나타났으나, 유기물의 처리효율은 휴믹산 2 mg/L의 경우보다 4 mg/L에서 5.5% 증가하였다. 이러한 결과로부터 유기물의 농도가 높을 경우 광촉매에 의한 흡착 및 광산화가 유기물의 처리에 더 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0090428).

참 고 문 헌

1. H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, and Y. Zhao, "Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water", *Sep. Pur. Tech.*, **50**, 147 (2006).
2. H. Yamashita, H. Nakao, M. Takeuchi, Y. Nakatani, and M. Anpo, "Coating of TiO₂ photocatalysts on

- super-hydrophobic porous teflon membrane by an ion assisted deposition method and their self-cleaning performance”, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **206**, 898 (2003).
3. K. W. Park, K. H. Choo, and M. H. Kim, “Use of a combined photocatalysis/microfiltration system for natural organic matter removal”, *Membrane Journal*, **14**, 149 (2004).
 4. H. C. Oh, “Photocatalytic degradation characteristics of organic matter by highly pure TiO₂ nanocrystals”, Master Dissertation, Kangwon National Univ., Chuncheon, Korea (2006).
 5. J. U. Kim, “A study on drinking water treatment by using ceramic membrane filtration”, Master Dissertation, Yeungnam Univ., Daegu, Korea (2004).
 6. C. K. Choi, “Membrane technology”, *Chem. Ind. & Tech.*, **3**, 264 (1985).
 7. R. Molinari, F. Pirillo, M. Falco, V. Loddo, and L. Palmisano, “Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor”, *Chem. Eng. Proc.*, **43**, 1103 (2004).
 8. T. H. Bae and T. M. Tak, “Effect of TiO₂ nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration”, *J. Membr. Sci.*, **249**, 1 (2005).
 9. R. Molinari, C. Grande, and E. Drioli, “Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water”, *Cata. Today*, **67**, 273 (2001).
 10. K. Azrague, E. Puech-Costes, P. Aimar, M. T. Maurette, and F. Benoit-Marquie, “Membrane photoreactor (MPR) for the mineralisation of organic pollutants from turbid effluents”, *J. Membr. Sci.*, **258**, 71 (2005).
 11. J. H. Park, “Technology and applications of ceramic membranes”, *NICE*, **21** 33 (2003).
 12. S. H. Hyun, “Present status and preparation technology of ceramic membranes”, *Membrane Journal*, **3**, 1 (1993).
 13. S. C. Gao and J. Y. Park, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of ceramic ultrafiltration and photocatalyst: 1. Effect of photocatalyst and water-back-flushing condition”, *Membrane Journal*, **21**, 127 (2011).
 14. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, “Effect of N₂-back-flushing in multichannels ceramic microfiltration system for paper wastewater treatment”, *Desalination*, **202**, 207 (2007).
 15. J. Y. Park and S. H. Lee, “Effect of water-back-flushing in advanced water treatment system by tubular alumina ceramic ultrafiltration membrane”, *Membrane Journal*, **19**, 194 (2009).
 16. H. C. Lee, “Hybrid process development of ceramic microfiltration and activated carbon adsorption for advanced water treatment of high turbidity source”, Master Dissertation, Hallym Univ., Chuncheon, Korea (2008).
 17. J. Y. Yun, “Removal of natural organic matter in Han River water by GAC and O₃/GAC”, Master Dissertation, Univ. of Seoul, Seoul, Korea (2007).
 18. M. Cheryan, “Ultrafiltration Handbook”, Technomic Pub. Co, Lancaster, PA (1984).
 19. J. Y. Park and G. S. Lee, “Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of photocatalyst and ceramic microfiltration: effect of organic materials in water-back-flushing”, *Membrane Journal*, **21**, 72 (2011).